Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 538.971

Оригинальная статья

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА, ВЫЗВАННЫЕ НАГРЕВОМ

П.А. Дементьев, М.Н. Лапушкин

ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

194021, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Lapushkin@ms.ioffe.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.053

Аннотация: Исследовано формирование наночастиц золота на поверхности вольфрама и влияние прогрева на их структуру. Найдено, что термическое напыление атомов золота на поверхность вольфрама при комнатной температуре приводит к формированию хаотично расположенных наночастиц. Средняя площадь наночастиц составляет 10210 нм^2 . Прогрев в течение 30 минут при температуре 600 К приводит к слиянию наночастиц, что находит отражение в увеличении средней площади наночастиц до 19520 нм^2 . Дальнейший прогрев в течение 30 минут при температуре 600 К не приводил к увеличению средней площади наночастиц. Анализ формы наночастиц показал, что они являются эллипсоидами. Непрогретые наночастицы имеют большую полуось $110 \pm 30 \text{ нм}$ и эксцентриситет $1,5 \pm 0,4$. Прогрев золотых наночастиц приводит к увеличению полуоси до $200 \pm 120 \text{ нм}$ и эксцентриситета до $1,8 \pm 0,6$. Показано, что наночастицы после прогрева приобретают форму обрезанного эллипсоида.

Ключевые слова: наночастицы, атомно-силовая микроскопия, топография поверхности, золото, вольфрам.

1. Введение

Современный прогресс в области нанотехнологий основываются, в том числе, и на широком использовании металлических наночастиц. Физические и химические свойства наночастиц определяются не только материалом, из которых они сделаны, но их размером. Наночастицы нашли широкое применение в катализе [1], создании биосенсоров [2], медицине [3], датчиках газов [4, 5] и т.д.

История применения золотых наночастиц ($AuNP$) насчитывает не одно столетие. Кроме классического нанесения на поверхность $AuNP$ для из растворов, можно использовать и другие методы нанесения $AuNP$, например, при напылении золота на поверхность металлов [5,6] или полупроводников [7]. Исследованию и различным аспектам применения $AuNP$ посвящены многочисленные публикации, например, [1-8].

Следует отметить, что из-за наноразмерных эффектов частицы золота имеют температуру плавления ниже, чем для массивного золота, поэтому даже сравнительно низкотемпературный нагрев $AuNP$ приводит к изменению их размера. На увеличение размера наночастиц при нагреве влияет подложка: например, в [9] найдено, что наночастицы увеличиваются в 1,5 раза для Au/Al_2O_3 и в 5 раз для Au/TiO_2 при нагреве до 700°C .

2. Материал и методика исследования

Целью настоящей работы было получение золотых наночастиц при напылении золота на поверхность вольфрама, изучение топографии поверхности, формы и размеров наночастиц, а также определить, как влияет прогрев на золотые наночастицы.

Формирование $AuNP$ на поверхности W производили в вакуумной установке. Давление остаточных газов в установке не превышало 5×10^{-8} Торр. На предварительно очищенную поверхность вольфрамовой фольги толщиной 200 мкм при температуре 1500 К напылялось золото из золотой навески, расположенной на прямонакальной вольфрамовой спирали. Напыление золота производили при комнатной температуре. Прогрев образца с напыленной золотой пленкой производили в течении 30 мин при подогреве образца косвенным накалом при температуре 600 К.

Морфология поверхности образцов была исследована при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ) на атомно-силовом микроскопе NTegra-Aura (NT-MDT, г. Зеленоград, г. Москва). Использовались стандартные АСМ-зонды типа NSG11 с типичной кривизной острия иглы менее 10 нм. Анализ параметров наночастиц производился на участках поверхности размером 1×1 мкм².

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 а приведена топография поверхности исходной золотой пленки. Видно, что золотая пленка после нанесения представляет собой ансамбль большого количества наночастиц различной формы: как разной высоты, так и разной площади. Поэтому, чтобы произвести дальнейшую обработку, необходимо было выделить границы наночастиц. Использование традиционных методов выделения наночастиц для данной поверхности работают некорректно в силу сложности поверхности, что является актуальной проблемой при использовании туннельной и атомно-силовой микроскопии [10]. Например, наиболее распространенный метод водораздела выделяет много ложных частиц. Одна из проблем заключается в том, что наночастицы могут находиться на разной высоте. Поэтому нами был разработан достаточно простой алгоритм, который позволяет выделять частицы расположенные на разной высоте, а также показывать дефекты на поверхности наночастиц (локальные ямы и овраги). Достоинство данного алгоритма заключается в том, что он не использует параметров. Алгоритм заключается в следующем: находятся все локальные минимумы по каждой строке данных (ось x) и каждому минимуму и двум соседним точкам по оси x присваивается значение равное нулю. Процедура повторяется по каждому столбцу данных (ось y) и по диагоналям. Результаты такой обработки представлены на рис. 1 г.

Рис. 1. Контурное АСМ изображение исходной поверхности золотой пленки (а), после первого прогрева (б), после второго прогрева (в). Выделенные наночастицы исходной поверхности (г), после первого прогрева (д), после второго прогрева (е).

Дополнительная ручная обработка позволяет выделить еще 3 наночастицы к 49 полученных автоматически, что указывает на хорошее качество обработки результатов. Сразу видно, что имеются как малые частицы разной площади, так и большие частицы, имеющие локальные овраги, свидетельствующие, скорее всего, о составном характере больших

частиц. На локальные минимумы в наночастицах мы внимания не обращали. Наночастицы можно охарактеризовать площадью по основанию, объемом и высотой относительно границы частицы. Средняя площадь с учетом отброса частиц площадью менее 300 нм^2 равна 10210 нм^2 . Большинство частиц имеет площадь менее 4000 нм^2 , однако присутствуют также наночастицы с площадью в районе $15000\text{--}20000 \text{ нм}^2$ и более. Прогрев в течение 30 минут при температуре 600 К приводит к «слипанию» частиц с формированием больших по площади частиц, что уменьшает число наблюдаемых частиц почти вдвое, что хорошо видно на рис. 1 б. Также видна одна очень крупная частица, которая является слиянием нескольких средних по площади частиц, на что указывает наличие ряда оврагов на ней, которые заметны на рис. 1 д, но их не видно на рис. 1 б. В результате средняя площадь без учета частиц площадью менее 300 нм^2 и самой большой возрастает вдвое и составляет 19520 нм^2 . Гистограмма становится более «правильной» и выпадает всего 2 частицы с большой площадью более 72000 нм^2 . Дальнейший прогрев в течение 30 минут при температуре 600 К не приводит к увеличению средней площади частиц. Топография поверхности представлена на рис. 1 в. Уменьшение количества оврагов и локальных минимумов на рис. 1 е, по сравнению с рис. 1 д указывает на сглаживание поверхности при втором прогреве. Это может указывать на стабилизацию поверхности при прогреве при температуре 600 К. Однако стоит отметить, что исследованы произвольные характерные участки поверхности, а не один и то же участок поверхности.

Детальное рассмотрение наночастиц позволило предположить, что наночастицы представляют собой усеченный эллипсоид. Мы не можем утверждать, что частицы представляют эллипсоиды, расположенные на подложке, так как метод АСМ позволяет видеть наночастицу только сверху. Определение геометрических параметров наночастиц площадью по основанию менее 2500 нм^2 не производили, так как в этом случае частицу на изображении представляют лишь 10–12 точек измерения в каждом направлении. При анализе таких наночастиц вклад погрешностей измерений становится слишком высоким. Для остальных частиц эллипсоид характеризовался следующими параметрами: величиной полуосей a и b , полувысотой h , углом γ относительно оси x , наклон эллипсоида относительно плоскости поверхности не учитывался. Поиск параметров осуществляли методом Монте-Карло. После подбора параметров можно было рассчитать площадь S , объем V , эксцентриситет e и отношение $R_h = h_{\text{exp}} / h$, где h_{exp} – высота наночастицы относительно границы наночастицы. Расчет показал, что наночастицы достаточно хорошо описываются усеченным эллипсоидом. Полученные параметры

представлены в Таблице 1. Частицы расположены на поверхности хаотично и нет выделенного направления, которое могло бы ожидаться относительно направления проката вольфрамовой фольги, что может указывать на то, что на поверхности вольфрама присутствует подложка из золота, на которой выращены золотые наночастицы.

Таблица 1. Параметры наночастиц золота на поверхности вольфрама.

Условия эксперимента	a , нм	e	R_h
Чистая поверхность	110 ± 30	$1,5 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,4$
После первого прогрева	200 ± 80	$1,6 \pm 0,4$	$0,70 \pm 0,15$
После второго прогрева	200 ± 120	$1,8 \pm 0,6$	$0,7 \pm 0,2$

Для исходной поверхности зависимость числа $N(a)$ наночастиц от размера большой полуоси a имеет колоколообразный вид и она отражает случайный характер формирования частиц, причем чем больше размер полуоси a , тем больше эксцентриситет e . Прогрев при температуре 600 К приводит к увеличению вдвое значения полуоси a , минимальное значение параметра a увеличивается в полтора раза, что приводит к ассиметричной колоколообразной зависимости $N(a)$, затянутой в сторону больших длин a .

Рис. 2. Изменение распределения числа частиц от значения R_h в зависимости от прогрева слоя золотых частиц.

Также возрастает эксцентриситет эллипсоида. Это указывает на объединение мелких наночастиц и рост размеров наночастиц происходит в длину по длинной оси эллипса, т.е. не наблюдается объединение частиц с

формированием круглых наночастиц. Дальнейший прогрев при температуре 600 К приводит только к дальнейшему возрастанию эксцентриситета эллипсоида, что продолжает тенденцию роста наночастиц вдоль большой оси эллипса.

Рассмотрим, как происходит изменение величины R_h . Для исходной поверхности значение $R_h=1$ может означать, что на поверхности находится наночастица, разрезанная пополам. Чем меньше значение R_h , тем более плоская наночастица, т.е. на поверхности только верхушка эллипсоида.

На рис. 2 представлено распределение числа частиц от значения R_h . Для чистой поверхности видно, что на поверхности представлены частицы от почти плоских $R_h < 0,2$ до разрезанных пополам и даже начинающие образовывать несмачиваемые капли $R_h > 1$. Нагрев приводит не только к уменьшению числа наночастиц на поверхности, но к формированию более выпуклых частиц с максимумом при $R_h \approx 0,7$. Дополнительный прогрев приводит незначительному увеличению выпуклости частиц.

4. Заключение

Исследовано формирование золотых наночастиц на поверхности вольфрама, топография поверхности и влияние прогрева на наночастицы золота. Показано, что при термическом напылении золота на чистую поверхность вольфрама при $T=300$ К формируется слой усеченных эллипсоидальных наночастиц. Наночастицы золота имеют форму от почти плоских до начинающих формировать нанокapли. Прогрев при температуре 600 К приводит к сокращению числа наночастиц за счет их слияния, образованию более крупных наночастиц, форма частиц становится более вытянутым эллипсоидом, на что указывает увеличение эксцентриситета со значения $1,5 \pm 0,4$ для сформировавшихся наночастиц до $1,8 \pm 0,6$ после прогрева в течении 60 минут при $T=600$ К. Форма наночастиц становится близкой к срезанному наполовину эллипсоидом.

Библиографический список:

1. **Priecel, P.** Anisotropic gold nanoparticles: Preparation and applications in catalysis / P. Priecel, H.A. Salami, R.H. Padilla, Z. Zhong, J.A. Lopez-Sanchez // Chinese Journal of Catalysis. – 2016. – V. 37. – I. 10. – P. 1619-1650. DOI: 10.1016/S1872-2067(16)62475-0.
2. **Ma, X.-M.** progress of visual biosensor based on gold nanoparticles / X.-M. Ma, M. Sun, Y. Lin, et al. // Chinese Journal of Analytical Chemistry. – 2018. – V. 46. – I. 1. – P. 1-10. DOI: 10.1016/S1872-2040(17)61061-2.
3. **Jamkhande, P.G.** Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications / P.G. Jamkhande, N.W. Ghule, A.H. Bamer,

- M.G. Kalaskar // Journal of Drug Delivery Science and Technology. – 2019. – V. 53. – Art. № 101174. – 11 p. DOI: 10.1016/j.jddst.2019.101174.
4. **Korotcenkov, G.** Conductometric gas sensors based on metal oxides modified with gold nanoparticles: a review / G. Korotcenkov, V. Brinzari, B.K. Cho // Microchimica Acta. – 2106. – V. 183. – I. 3. – P. 1033-1054. DOI: 10.1007/s00604-015-1741-z.
5. **Salmerón, M.** Core- and valence-band energy-level shifts in small two-dimensional islands of gold deposited on *Pt*(100): The effect of step-edge, surface, and bulk atoms / M. Salmerón, S. Ferrer, M. Jazsar, G.A. Somorjai // Physical Review B. – 1983. – V. 28. – I. 2. – P. 1158-1160. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.1158.
6. **Rodriguez, J.A.** Electronic properties of gold on *Mo*(110): $d \rightarrow s, p$ charge redistribution and valence band shifts / J.A. Rodriguez, M. Kuhn // Surface Science. – 1995. – V. 330. – I. 1. – P. L657-L664. DOI: 10.1016/0039-6028(95)00431-9.
7. **Balamurugana, B.** Evidence of an enhanced interband absorption in *Au* nanoparticles: Size-dependent electronic structure and optical properties / B. Balamurugana, T. Maruyama // Applied Physics Letters. – 2005. – V. 87. – I. 14. – P. 143105-1-143105-3. DOI: 10.1063/1.2077834.
8. **Дементьев, П.А.** Влияние адсорбции атомов натрия и прогрева на наночастицы золота, адсорбированные на вольфраме / П.А. Дементьев, Е.В. Иванова, М.Н. Лапушкин, Д.А. Смирнов, С.Н. Тимошнев // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – Вып. 8. – С. 1171-1178. DOI: 10.21883/FTT.2020.08.49597.071.
9. **Masoud, N.** Thermal stability of oxide-supported gold nanoparticles / N. Masoud, T. Partsch, K.P. de Jong, P.E. de Jongh // Gold Bulletin. – 2019. – V. 52. – I. 2. – P. 105-114. DOI: 10.1007/s13404-019-00259-9.
10. **Сдобняков, Н.Ю.** Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Д.В. Иванов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2019. – 168 с.

Reference:

1. **Priecel, P.** Anisotropic gold nanoparticles: Preparation and applications in catalysis / P. Priecel, H.A. Salami, R.H. Padilla, Z. Zhong, J.A. Lopez-Sanchez // Chinese Journal of Catalysis. – 2016. – V. 37. – I. 10. – P. 1619-1650. DOI: 10.1016/S1872-2067(16)62475-0.
2. **Ma, X.-M.** progress of visual biosensor based on gold nanoparticles / X.-M. Ma, M. Sun, Y. Lin, et al. // Chinese Journal of Analytical Chemistry. – 2018. – V. 46. – I. 1. – P. 1-10. DOI: 10.1016/S1872-2040(17)61061-2.
3. **Jamkhande, P.G.** Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications / P.G. Jamkhande, N.W. Ghule, A.H. Bamer, M.G. Kalaskar // Journal of Drug Delivery Science and Technology. – 2019. – V. 53. – Art. № 101174. – 11 p. DOI: 10.1016/j.jddst.2019.101174.
4. **Korotcenkov, G.** Conductometric gas sensors based on metal oxides modified with gold nanoparticles: a review / G. Korotcenkov, V. Brinzari, B.K. Cho // Microchimica Acta. – 2106. – V. 183. – I. 3. – P. 1033-1054. DOI: 10.1007/s00604-015-1741-z.
5. **Salmerón, M.** Core- and valence-band energy-level shifts in small two-dimensional islands of gold deposited on *Pt*(100): The effect of step-edge, surface, and bulk atoms / M. Salmerón, S. Ferrer, M. Jazsar, G.A. Somorjai // Physical Review B. – 1983. – V. 28. – I. 2. – P. 1158-1160. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.1158.

6. **Rodriguez, J.A.** Electronic properties of gold on *Mo*(110): $d \rightarrow s, p$ charge redistribution and valence band shifts / J.A. Rodriguez, M. Kuhn // *Surface Science*. – 1995. – V. 330. – I. 1. – P. L657-L664. DOI: 10.1016/0039-6028(95)00431-9.
7. **Balamurugana, B.** Evidence of an enhanced interband absorption in *Au* nanoparticles: Size-dependent electronic structure and optical properties / B. Balamurugana, T. Maruyama // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 87. – I. 14. – P. 143105-1-143105-3. DOI: 10.1063/1.2077834.
8. **Dement'ev, P.A.** Gold nanoparticles adsorbed on tungsten: effect of sodium atom deposition and heating / P.A. Dement'ev, E.V. Ivanova, M.N. Lapushkin, D.A. Smirnov, S.N. Timoshnev. // *Physics of the Solid State*. – 2020. – V. 62. – I. 8. – P. 1317-1324. DOI: 10.1134/S1063783420080119.
9. **Masoud, N.** Thermal stability of oxide-supported gold nanoparticles / N. Masoud, T. Partsch, K.P. de Jong, P.E. de Jongh // *Gold Bulletin*. – 2019. – V. 52. – I. 2. – P. 105-114. DOI: 10.1007/s13404-019-00259-9.
10. **Sdobnyakov, N.Yu.** Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография [Morphological characteristics and fractal analysis of metal films on dielectric surfaces: monograph] / N.Yu. Sdobnyakov, A.S. Antonov, D.V. Ivanov. – Tver: Tverskoï gosudarstvennyi universitet, 2019. – 168 p.

Original paper

CHANGES IN THE STRUCTURE OF GOLD NANOPARTICLES ON THE TUNGSTEN SURFACE CAUSED BY HEATING

P.A. Dementev, M.N. Lapushkin

Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.053

Abstract: The formation of gold nanoparticles on the tungsten surface and the effect of heating on their structure are studied. It was found that the thermal deposition of gold atoms on the tungsten surface at room temperature leads to formation of randomly located nanoparticles. The average area of nanoparticles is 10210 nm². Heating for 30 minutes at a temperature of 600 K leads to the fusion of nanoparticles, which is reflected in an increase in the average area of nanoparticles to 19520 nm². Further heating for 30 minutes at temperature 600 K did not lead to an increase in the average area of nanoparticles. An analysis of the shape of the nanoparticles showed that they are elongated ellipsoids. Unheated nanoparticles have a semi-major axis of 110 ± 30 nm and eccentricity 1.5 ± 0.4 . Heating of gold nanoparticles leads to an increase in the semi-major axis to 200 ± 120 nm and an eccentricity to 1.8 ± 0.6 . It is shown that the nanoparticles after heating become a cropped ellipsoid.

Keywords: nanoparticles, atomic force microscopy, surface topography, gold, tungsten.

Дементьев Петр Александрович – младший научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Лапушкин Михаил Николаевич – к.ф.-м.н., доцент по специальности, старший научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Petr A. Dementev – Junior Researcher, Ioffe Institute

Mikhail N. Lapushkin – Ph. D., Docent, Senior Researcher, Ioffe Institute

Поступила в редакцию/received: 20.08.2020; после рецензирования/revised: 10.09.2020; принята/accepted 18.09.2020.