

03,13

Влияние адсорбции атомов натрия и прогрева на наночастицы золота, адсорбированные на вольфраме

© П.А. Дементьев¹, Е.В. Иванова¹, М.Н. Лапушкин¹, Д.А. Смирнов², С.Н. Тимошнев³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Institut für Festkörper- und Materialphysik, Technische Universität Dresden,
01062 Dresden, Germany

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 27 марта 2020 г.

В окончательной редакции 27 марта 2020 г.

Принята к публикации 2 апреля 2020 г.

Проведены исследования методом фотоэлектронной спектроскопии *in situ* в сверхвысоком вакууме электронной структуры наночастиц золота, напыленных на поверхность вольфрама, до и после адсорбции атомов натрия Na с последующим прогревом при $T = 630$ К. Изучены спектры фотоэмиссии из валентной зоны и остовных уровней Au 4*f* и Na 2*p* при синхротронном возбуждении в диапазоне энергий фотонов 80–600 eV. Показано, что изменения в спектрах валентной зоны и остовных уровней Au 4*f* и Na 2*p* связаны с изменением топографии поверхности, вызванным адсорбцией атомов натрия и прогревом, которые привели к увеличению площади поверхности в несколько раз. Исследованы топография поверхности и катодоллюминесценция слоя золотых наночастиц, напыленных на поверхность вольфрама.

Ключевые слова: наночастицы золота, адсорбция, натрий, фотоэмиссия, АСМ, катодоллюминесценция.

DOI: 10.21883/FTT.2020.08.49597.071

1. Введение

Современные достижения в области нанотехнологий базируются на многочисленных исследованиях различных наноразмерных объектов: графена, нанотрубок, нанопроволок, квантовых точек, металлических наночастиц. Необычные электронные и оптические свойства металлических наночастиц, которые вызваны размерными эффектами, нашли применение в катализе [1], создании биосенсоров [2], медицине [3,4], датчиках газов [5] и т.д.

Одним из популярных объектов для исследований являются золотые наночастицы, история применения которых насчитывает уже не одно столетие. Первые золотые наночастицы были получены в коллоидном растворе. В настоящее время наночастицы на поверхность наносят, например, при напылении золота на поверхность металлов [6–8] и полупроводников [9–11]. Исследованию и различным аспектам применения золотых наночастиц посвящены многочисленные публикации [1,2,4–13]. Так, например, в [13] продемонстрировали изготовление наноотверстий с диаметром ~ 20 nm в сапфировой подложке посредством термической обработки с использованием наночастиц Au в качестве катализаторов процесса создания наноотверстий. Процесс окисления бензилового спирта на адсорбированных пленках наночастиц на поверхностях (ZnO, Al₂O₃, TiO₂ и SiO₂) с размером ~ 3 nm был исследован в [11].

Исследования посвящены не только влиянию размерных эффектов на физико-химические свойства золотых наночастиц, но и тому, как происходит формирование наночастиц, их термической стабильности, как изменяются спектры валентной зоны и остовных уровней в зависимости от размера наночастиц или усредненной толщины золотой пленки наночастиц. Формирование спектра валентной зоны, характерной для массивного золота происходит при напылении более 3 монослоев золота на Mo(110) [7], TiO₂ [10], что связано с малыми значениями глубины выхода фотоэлектронов [14]. В [10] было показано, что чем больше размер золотой наночастицы нанесенной на кварцевую подложку, тем спектр валентной зоны ближе к спектру для массивного золота. В [15] был исследован спектр валентной зоны вблизи уровня Ферми золотых наночастиц, напыленных на SiO₂, в зависимости от размера наночастиц (0.3–2.9 nm) и показано, что переход металл-изолятор происходит при размере золотых наночастиц более 0.6 nm.

Одним из распространенных методов создания наночастиц заданного размера является прогрев золотой пленки. Так, в [16] показано, что прогрев толстой пленки золота на кварцевой подложке приводит к формированию золотых наночастиц высотой 20 nm и диаметром 40 nm за счет поверхностной диффузии. В [17] исследовано влияние температуры отжига и условий формирования пленок золота толщиной 1–100 nm на GaN-подложке. Показано, что при отжиге в диапазоне

температур 200–850°C можно получить различные наноструктуры от наностержней до нанотреугольников и других полиэдральных структур. В [18] было показано, что нагрев до 700°C приводит к увеличению размеров наночастиц Au в зависимости от подложки: в 1.5 раза для Au/Al₂O₃ и в 5 раз для Au/TiO₂. Похожий результат был получен в [19], где было показано, что наночастицы золота более термически стабильны на Al₂O₃, чем на Fe₂O₃. С другой стороны, в [20] показано, что тип подложки (окисленные алюминий, титан, кремний и HOPG) не влияют на размеры создаваемых наночастиц.

В спектрах рассеяния и поглощения наночастиц золота наблюдаются резонансные пики в видимом и ИК-диапазоне, связанные поверхностными плазмонными состояниями. Такое свойство делает золотые наночастицы одним из важнейших объектов современной нанобиотехнологии [21,22]. Положение резонансного пика зависит от ближайшего диэлектрического окружения, формы и размера золотых частиц [23].

В работе была поставлена задача исследования адсорбции небольших (менее долей монослоя атомов натрия) и прогрева на электронную структуру, топографию поверхности и катодоллюминесценцию для лучшего понимания процессов трансформации золотых наночастиц.

2. Эксперимент

В настоящей работе напыление наночастиц золота на поверхность вольфрамовой фольги толщиной 200 μm было проведено на установке VOC Edwards Auto 500, предназначенной для вакуумного напыления металлических пленок и покрытий различного функционального назначения.

Фотоэмиссионные исследования были выполнены в Российско-Германской лаборатории на синхротроне HBZ BESSY II (Берлин, Германия) с использованием метода фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) при возбуждении в диапазоне энергий фотонов 80–600 eV. Регистрировались фотоэлектроны по нормали к поверхности, возбуждающий пучок падал на поверхность образца под углом 45°. Исследования золотых наночастиц, напыление атомов натрия проводились *in situ* в вакууме $P < 5 \cdot 10^{-10}$ Торг при комнатной температуре. Регистрировались спектры фотоэмиссии в области валентной зоны, а также спектры остовных уровней Au 4*f* и Na 2*p*. Полное энергетическое разрешение было 50 meV. Для всех приведенных ниже спектров фон был вычтен по методу Ширли.

Спектры катодоллюминесценции (КЛ) были получены на электронно-зондовом микроанализаторе SAMЕВАХ (Самеса, Франция), оснащенный оптическими спектрометрами оригинальной конструкции. Условия эксперимента: энергия электронов 5 keV, ток электронного пучка 50 nA, диаметр пучка 5 μm. При такой энергии пер-

вичных электронов катодоллюминесценция возбуждается на глубине до 20 nm.

Морфология поверхности образцов была исследована при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ) на атомно-силовом микроскопе NTegra-Aura (NT-MDT, Зеленоград, Москва). Использовались стандартные АСМ-зонды типа NSG11 с типичной кривизной острия иглы 10 nm.

3. Экспериментальные результаты

Было исследовано изменение морфологии золотой пленки непосредственно после ее нанесения и после напыления натрия и прогрева. На рис. 1, *a* приведено характерное АСМ-изображение поверхности вольфрама после нанесения золотой пленки. Видно, что поверхность полностью покрыта золотыми наночастицами. При этом их размер в латеральном направлении составляет порядка 40 nm, а высота может быть оценена на уровне 4–6 nm. На рис. 1, *b* приведено характерное изображение аналогичной пленки после напыления Na и прогрева. Неоднородность поверхности сильно выросла, произошло объединение наночастиц в зерна с линейными размерами порядка 80 nm и высотой около 10–20 nm.

Перед фотоэмиссионными исследованиями образцы не прогревались. В спектре при энергии возбуждения $h\nu = 600$ eV кроме пиков золота был зарегистрирован небольшой пик углерода. Фотоэмиссии из вольфрамовой подложки не наблюдалось. Атомарно-чистый Na напылялся на чистую поверхность образца из стандартного источника. Отметим, что за один монослой (ML) Na принимается концентрация $1.0 \cdot 10^{15}$ atom/cm², при которой формируется укомплектованный слой атомов Na. Покрытие атомов натрия определялось по ослаблению остовных пиков подложки из нержавеющей стали, к которой крепился исследуемый образец, при энергии возбуждения фотоэмиссии $h\nu = 150$ eV по известным значениям глубины выхода фотоэлектронов в работе [14]. Определение величины напыленного покрытия по ослаблению остовных пиков золота приводит к заниженным оценкам, так как известно, что атомы натрия диффундируют в слой золота при напылении [24].

На рис. 2 представлены спектры фотоэмиссии из остовных уровней Au 4*f* для чистой поверхности золотых наночастиц на поверхности вольфрама при энергиях возбуждения $h\nu = 140$ и 600 eV. Полная ширина линий $\Gamma = 0.70$ eV для обеих линий возбуждения. Отметим, что спектры фотоэмиссии из остовных уровней Au 4*f* при $h\nu = 140$ eV соответствуют поверхностной фотоэмиссии, так как кинетическая энергия фотоэлектронов близка к минимуму выхода на универсальной кривой выхода фотоэлектронов от кинетической энергии [25]. А спектр фотоэмиссии при энергии возбуждения $h\nu = 600$ eV остовного уровня Au 4*f* отражает выход из глубины пленки, т.н. объемной фотоэмиссии.

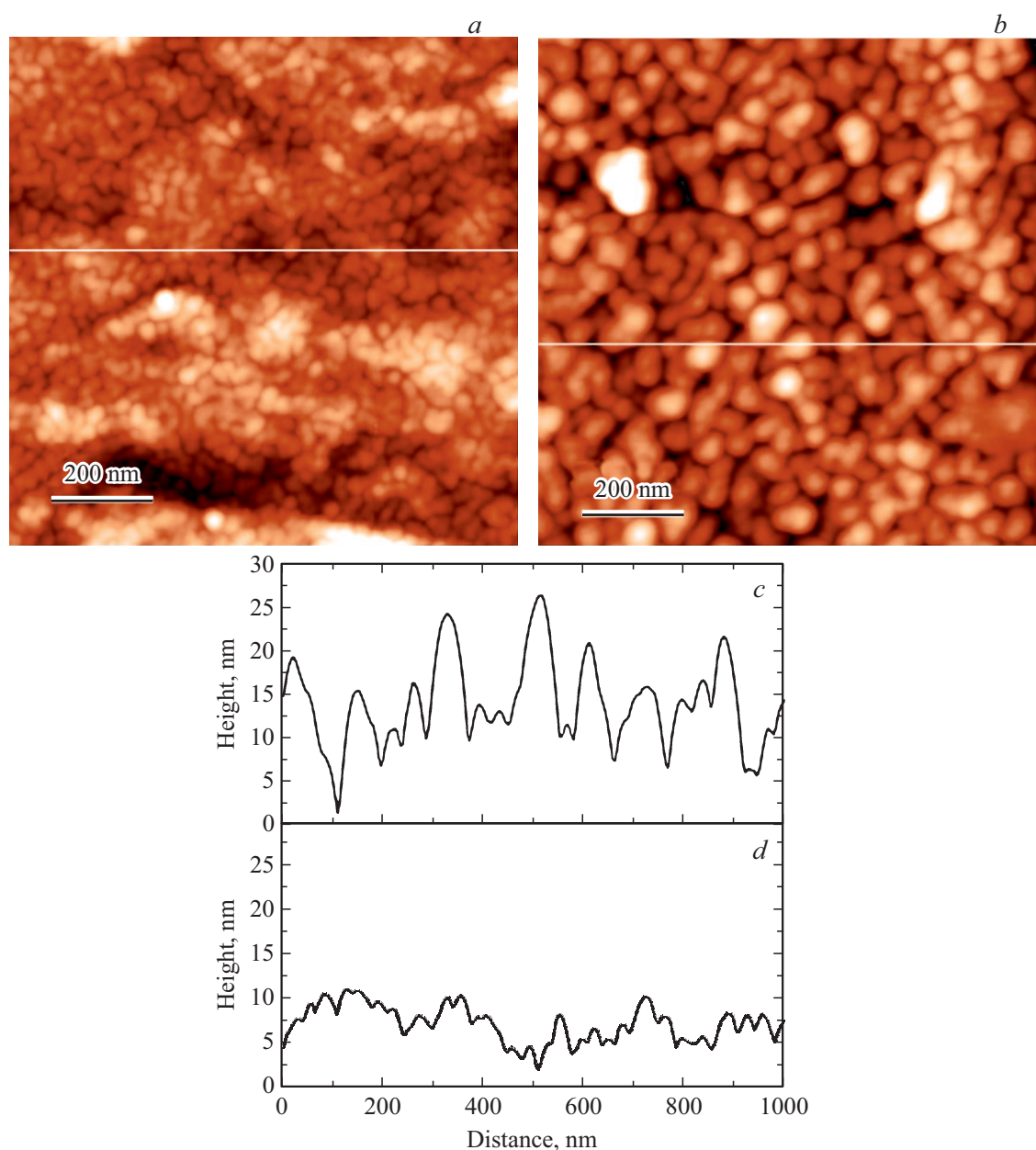


Рис. 1. АСМ-изображение исходной поверхности золотой пленки (*a*), соответствующий профиль вдоль белой линии (*d*) и после напыления атомов натрия и прогрева (*b*) и соответствующий профиль (*c*).

Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны золотых наночастиц на вольфраме представлены на рис. 3 для энергий возбуждения в диапазоне от 80 до 600 eV. Спектры приведены к энергии относительно уровня Ферми E_F . В области валентной зоны спектр имеет два четко выраженных максимума при энергиях связи $E_b = 3.0$ и 6.3 eV. Форма спектров для всех используемых энергий близка друг к другу, и лишь небольшое отличие спектра при $h\nu = 120$ eV можно связать с особенностями спектральной зависимости возбуждения электронов валентной зоны. Отличается лишь интенсивностью, за исключением небольшой особенности при $E_b = 6$ eV для $h\nu = 600$ eV. Полученные

нами результаты хорошо соответствуют результатам, полученным для массивного слоя золота и наночастиц [6–11].

После напыления 0.05 ML натрия на поверхность золотых наночастиц нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны представлены на рис. 4 для энергий возбуждения в диапазоне от 80 до 600 eV. Форма спектров на первый взгляд остается неизменной. Однако, это не так. Она не изменяется для $h\nu = 600$ eV, что является логичным, так как при этой энергии возбуждения происходит выход фотоэлектронов с большого диапазона расстояний, т. е. объемной фотоэмиссии. Для остальных энергий возбуждения происходит увели-

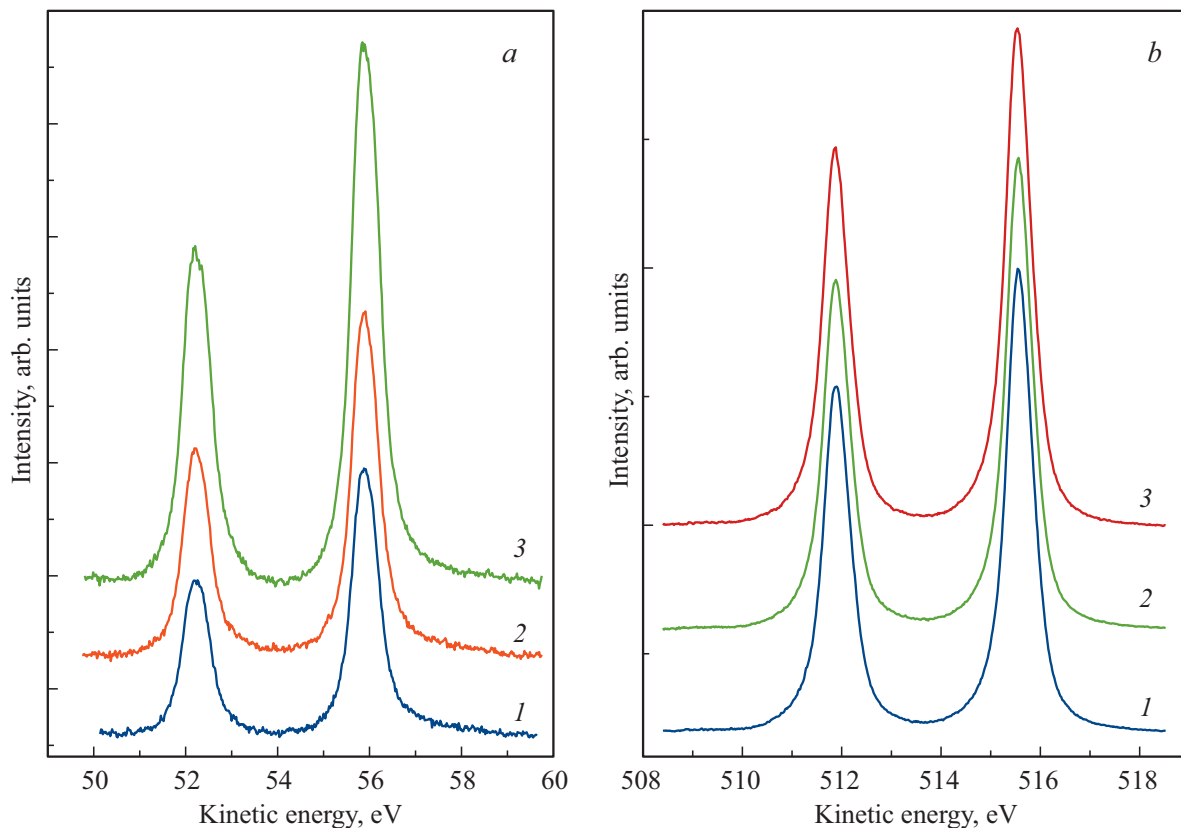


Рис. 2. Спектры нормальной фотоэмиссии остовных уровней Au 4*f*. Энергии возбуждения $h\nu = 140$ (а) и 600 eV (б). 1 — чистая поверхность, 2 — с напыленным слоем натрия, 3 — после прогрева при $T = 630$ К.

чение фотоэмиссии в области наблюдаемых максимумов до 20%.

Наиболее заметно фотоэмиссия возрастает в области энергий связи $E_b = 3.3$ и 6.8 eV, эти значения близки к максимумам в спектрах валентной зоны для чистой поверхности золотых наночастиц. Это указывает на то, что дополнительный вклад можно связать с увеличением поверхностной фотоэмиссии. Однако, такое увеличение фотоэмиссии при напылении столь малых покрытий атомов щелочного металла ранее не наблюдалось. Поэтому мы связываем это увеличение с перестройкой поверхности, индуцированной адсорбцией натрия, которая приводит к увеличению отношения поверхность/объем относительно исходной пленки. Также на 35% возрастает интенсивность пика уровней Au 4*f* при энергии возбуждения $h\nu = 140$ eV (рис. 3), которая соответствует минимальной глубине выхода фотоэлектронов, и совершенно незначительно для энергии фотонов $h\nu = 600$ eV, при которой фотоэмиссия происходит из глубины образца, что подтверждает предположение об увеличении отношения поверхность/объем.

На следующем этапе работы слой наночастиц золота с напыленным натрием был прогрет в течение 10 min при $T = 630$ К, при этом к образцу было приложено внешнее запирающее положительное ионы электрическое поле 100 V/cm. Ранее было показано, что такое

поле приводит к диффузии положительно заряженных ионов натрия вглубь слоя NaAu₂ [24]. Прогрев привел к уменьшению интенсивности пика Na 2*p* в 3 раза при энергии возбуждения $h\nu = 150$ eV, которая соответствует возбуждению поверхностной фотоэмиссии (рис. 5). Также в 3 раза уменьшился пик Na 2*p* при энергии возбуждения $h\nu = 300$ eV, которая соответствует возбуждению фотоэмиссии в объеме образца. Это означает, что атомы натрия диффундировали вглубь слоя, и лишь малая часть атомов натрия могла десорбироваться.

Совершенно противоположная картина наблюдалась для фотоэмиссионного пика остовных уровней Au 4*f* (рис. 2). Так пик Au 4*f* при энергии возбуждения $h\nu = 600$ eV (объемная фотоэмиссия) остался практически неизменным, что было логично ожидать для исследуемого слоя наночастиц золота и небольшого количества напыленного натрия. Однако пик при энергии возбуждения $h\nu = 140$ eV (поверхностная фотоэмиссия) возрос и превысил значения для чистой поверхности в 2 раза, что указывает на увеличение площади поверхности.

На рис. 6 представлены спектры валентной зоны после прогрева при $T = 630$ К. На них четко видно, что общий вид спектра валентной зоны не изменился. Однако спектры претерпели изменения по-разному: для $h\nu = 600$ eV (объемная фотоэмиссия) произошли лишь

незначительные изменения вблизи и ниже E_F на 2 eV, а в остальном остался спектр неизменным. Это отражает, что значительных изменений элементного состава в объеме наночастиц не произошло. Однако для поверхностной фотоэмиссии ($h\nu = 80\text{--}120\text{ eV}$) зарегистрированы значительные изменения в спектре валентной зоны в диапазоне энергий связи меньших 8.0 eV, причем в наибольшей степени эти изменения происходят в области особенностей с максимумами $E_b = 3.3$ и 6.8 eV. И чем меньше энергия возбуждения, тем больше изменений претерпевает вид спектра валентной зоны. Для $h\nu = 80\text{ eV}$ изменения спектра валентной зоны наиболее заметны, так как фотоэлектроны вылетают из области минимального зондирования по глубине образца от поверхности. Фотоэмиссия возрастает в 2 раза, как и для пика остовных уровней Au 4*f* (рис. 2, кривая 3) при энергии возбуждения $h\nu = 140\text{ eV}$, которая соответствует минимальной глубине выхода фотоэлектронов с уровня Au 4*f*.

Чтобы понять причину увеличения фотоэмиссии после прогрева рассмотрим, как изменилась морфология поверхности. Как видно из рис. 1, при напылении Na и последующем прогреве образца происходит значитель-

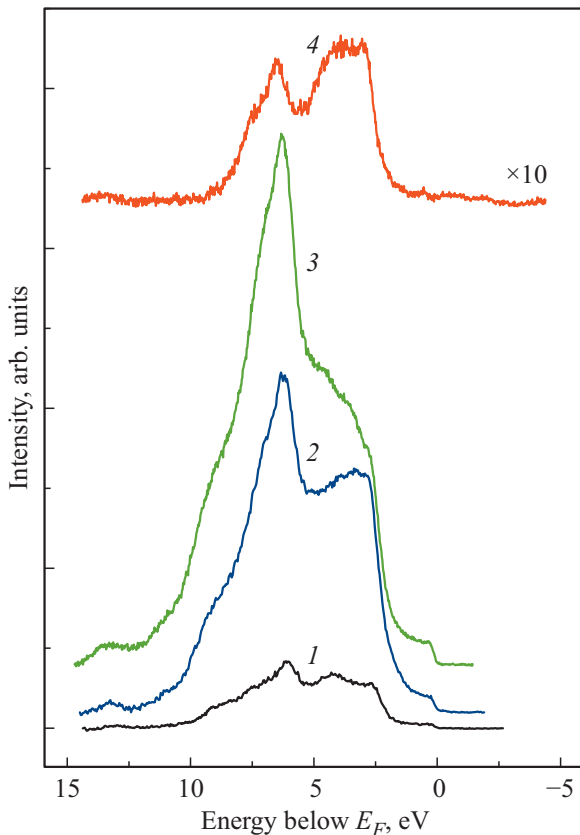


Рис. 3. Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны для чистой поверхности золотых наночастиц на поверхности вольфрама при различных энергиях возбуждения: 1 — $h\nu = 80\text{ eV}$, 2 — $h\nu = 100\text{ eV}$, 3 — $h\nu = 120\text{ eV}$, 4 — $h\nu = 600\text{ eV}$.

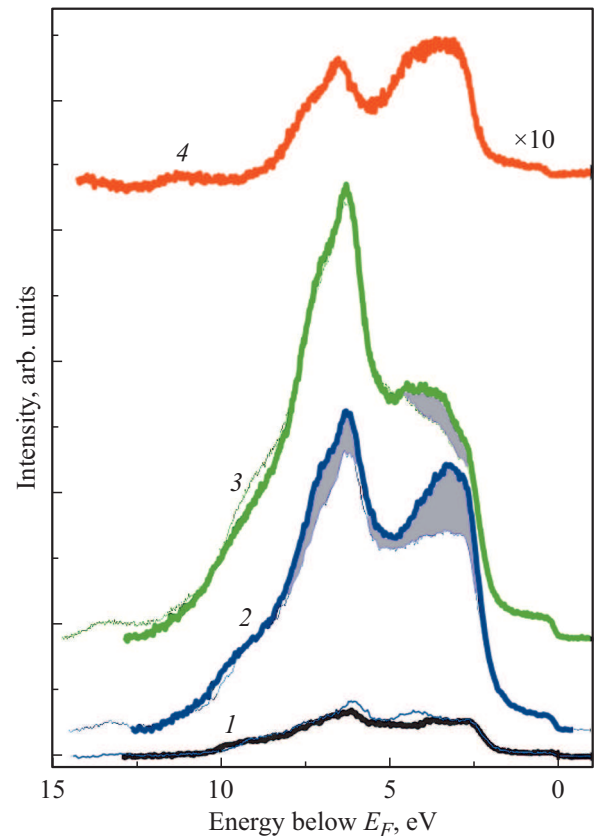


Рис. 4. Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны для поверхности золотых наночастиц на поверхности вольфрама после напыления 0.05 ML натрия при различных энергиях возбуждения: 1 — $h\nu = 80\text{ eV}$, 2 — $h\nu = 100\text{ eV}$, 3 — $h\nu = 120\text{ eV}$, 4 — $h\nu = 600\text{ eV}$.

ное укрупнение частиц — их латеральные размеры и высота увеличиваются в 2–4 раза. При этом между частицами начинает наблюдаться свободная поверхность, возможно, покрытая несколькими монослоями золота.

Увеличение размера наночастиц означает, что поверхность образца изменяется после адсорбции атомов натрия и прогрева. Для представленных фрагментов АСМ-изображения поверхности на рис. 1 были рассчитаны общая площадь для чистого образца (S_{clean}) и после напыления атомов натрия и прогрева (S_{after}). Тогда изменение площади наночастиц можно выразить через следующее отношение:

$$R = \frac{S_{after} - S}{S_{clean} - S},$$

где S — площадь проекции поверхности, равная $1\ \mu\text{m}^2$. В нашем случае $R = 5$.

Наблюдается четкая корреляция между увеличением площади поверхности наночастиц и увеличением поверхностной фотоэмиссии. Следует отметить, что глубина выхода фотоэлектронов (λ) из золота при кинетической энергии 80 eV составляет 0.47 nm, при кинетической энергии 600 eV — 0.95 nm [13]. Считая, что наи-

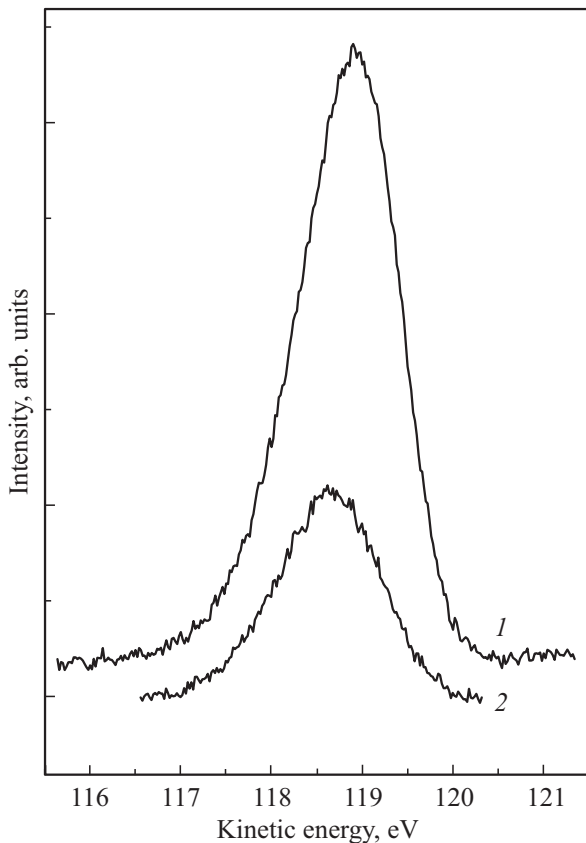


Рис. 5. Спектры нормальной фотоэмиссии остовных уровней Na $2p$. Энергия возбуждения $h\nu = 150$ eV. 1 — с напыленным слоем натрия, 2 — после прогрева при $T = 630$ K.

большой вклад в фотоэмиссию вносят фотоэлектроны с глубины λ , при малых кинетических энергиях глубина зондирования составляет 2 слоя атомов золота, т.е. с поверхности и первого приповерхностного слоя атомов золота, а при больших кинетических энергиях глубина зондирования составляет 4 слоя атомов золота, тогда можно сделать вывод, что глубина зондирования намного меньше, чем характерный размер наночастиц. Отсутствие в фотоэмиссионных спектрах пиков, связанных с возбуждением остовных уровней вольфрама, указывает на то, что золотые наночастицы расположены на пленке золота толщиной более 4 атомных слоев или между наблюдаемыми наночастицами в АСМ, располагаются более мелкие наночастицы, которые не видны в АСМ.

На рис. 7. приведены спектры катодоллюминесценции исходного образца вольфрама, пленки золота и пленки после нагрева до 630 K и напыления субмонослойной пленки натрия 0.05 ML. По наличию люминесценции в видимом диапазоне можно утверждать, что на поверхности образца наблюдается естественный окисел. Спектр исходного образца вольфрама состоит из двух широких полос с максимумами 2.0 и 2.5 eV. Вероятно эти полосы люминесценции связаны с собственными дефектами в пленке естественного окисла вольфрама.

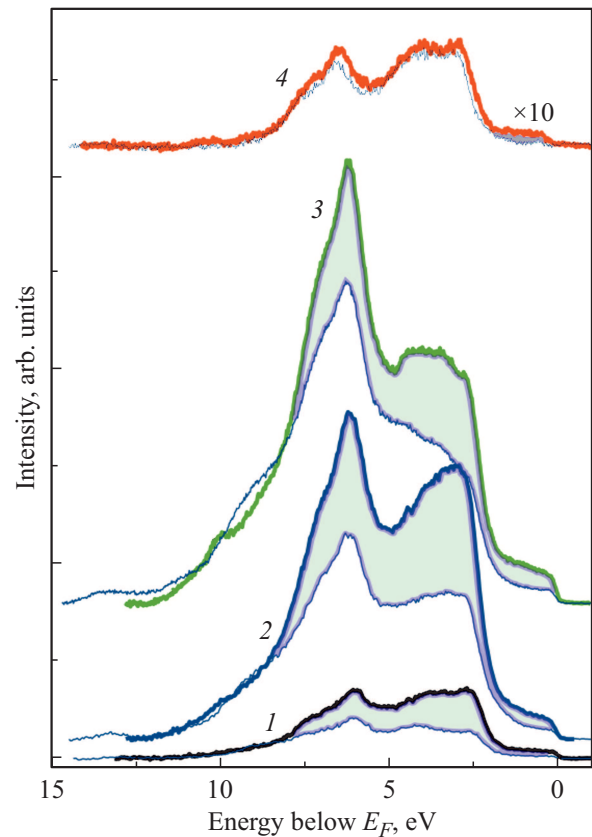


Рис. 6. Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны для поверхности золотых наночастиц на вольфраме после напыления 0.05 ML натрия и прогрева при $T = 630$ K при различных энергиях возбуждения: 1 — $h\nu = 80$ eV, 2 — $h\nu = 100$ eV, 3 — $h\nu = 120$ eV, 4 — $h\nu = 600$ eV. Заливкой выделены изменения в спектре относительно чистой поверхности.

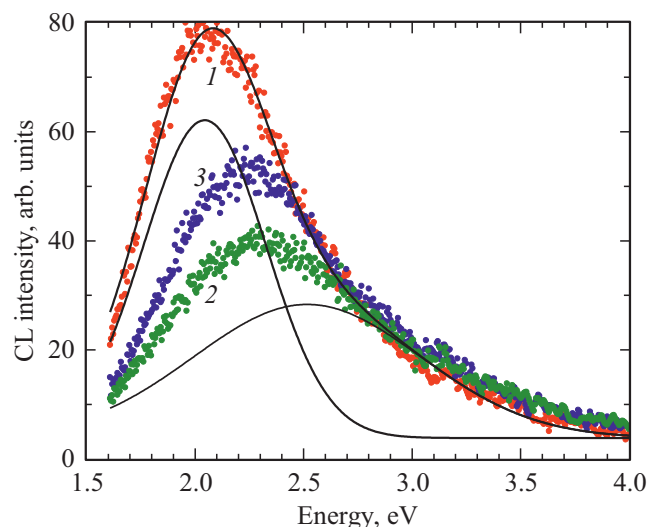


Рис. 7. Спектры катодоллюминесценции 1 — исходный образец вольфрама, 2 — пленка золотых наночастиц на вольфраме, 3 — пленка после напыления натрия и нагрева до 630 K. Сплошная линия — аппроксимация спектра катодоллюминесценции (1) суммой гауссовых кривых.

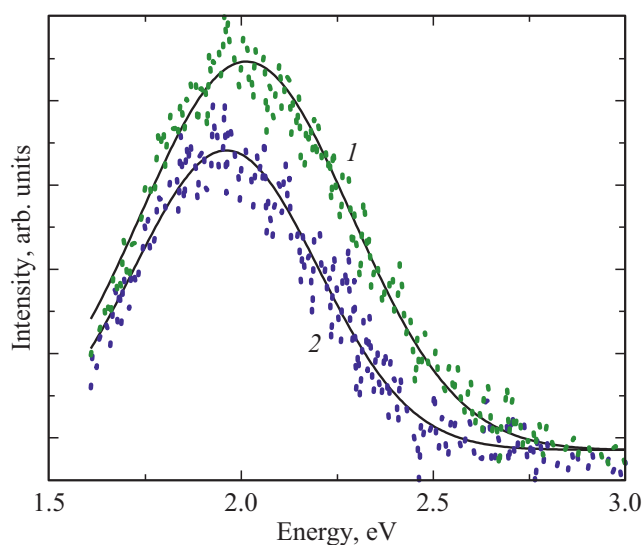


Рис. 8. Рассчитанные спектры поглощения золотой пленки: 1 — пленка золотых наночастиц на вольфраме, 2 — пленка после напыления натрия и нагрева до 630 К. Сплошные линии — аппроксимация соответствующих спектров гауссовой кривой.

После напыления пленки золота, существенно уменьшается интенсивность катодолуминесценции образцов, что возможно связано с поглощением пленки золота. Были рассчитаны спектры поглощения в предположении, что изменения люминесценции связаны именно с поглощением пленки золота (рис. 8).

Как видно из рис. 8 полоса поглощения хорошо аппроксимируется гауссовой кривой, что подтверждает предположение, что изменение спектра связано с поглощением пленки золота. Максимум поглощения в исходной пленке золота приходится на 2.0 eV (617 nm), после нагрева до 930 К в вакууме максимум смещается на 1.96 eV (633 nm) и уменьшается поглощение. Уменьшение поглощения хорошо согласуется с результатами АСМ, которые показывают уменьшение площади пленки. В работах [26,27] приведены зависимости максимума полосы поглощения пленки золота в зависимости от размера золотых частиц и агломерации. Такие полосы соответствуют либо частицам с размерами более 150 nm, либо крупным агломератам частиц. Причем сдвиг максимума поглощения в сторону меньших энергий соответствует увеличению размера частиц или агломератов, что согласуется с данными АСМ.

4. Заключение

Таким образом, в данной работе, впервые исследована электронная структура поверхности наночастиц золота на вольфраме до и после адсорбции атомов натрия и прогрева при $T = 630$ К. Анализ формы спектров остовных уровней Au 4*f* и Na 2*p* при синхротронном возбуждении в диапазоне энергий фотонов 80–600 eV

показал, что происходит изменение в интенсивности фотоэмиссии, так что эмиссия из остовных уровней Au 4*f* возрастает после прогрева при $T = 630$ К, эмиссия из остовных уровней Na 2*p* уменьшается. Также происходят очень заметные изменения в спектре валентной зоны после прогрева образца: наблюдается резкий рост поверхностной фотоэмиссии до 2 раз. Это связано с увеличением площади поверхности в несколько раз (до 5) после прогрева образца. Наблюдается прямая корреляция между увеличением площади поверхности наночастиц и поверхностной фотоэмиссией. Обнаружено, что прогрев и напыление Na приводит к заметному увеличению размеров наночастиц и частичному освобождению пространства между ними. Показано, что в спектрах КЛ наблюдаются полосы, связанные с люминесценцией естественного окисла вольфрама. Сделано предположение, что изменение спектров связано с поглощением люминесценции пленкой золота. Полученные спектры поглощения полностью согласуются с результатами, полученными методом АСМ.

Благодарности

Этот исследовательский проект был поддержан русско-немецкой лабораторией на BESSY II. Мы благодарим HZB за выделение времени пучка синхротронного излучения. Авторы выражают благодарность К.П. Котляру за помощь в подготовке образцов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Priece, H.A. Salami, R.H. Padilla, Z. Zhong, J.A.L. Sanchez. *Chin. J. Catal.* **37**, 1619 (2016).
- [2] X.-M. Ma, M. Sun, Y. Lin, Y.-J. Liu, F. Luo, L.-H. Guo, B. Qiu, Z.-Y. Lin, G.-N. Chen. *Chin. J. Anal. Chem.* **46**, 1 (2018).
- [3] P.G. Jamkhande, N.W. Ghule, A.H. Bamer, M.G. Kalaskar. *J. Drug Delivery Sci. Technol.* **53**, 101174 (2019).
- [4] Y. Kumari, G. Kaur, R. Kumar, S.K. Singh, M. Gulati, R. Khurshed, A. Clarisse, K. Gowthamarajan, V.V.S.N.R. Karri, R. Mahalingam, D. Ghosh, A. Awasthi, R. Kumar, A.K. Yadav, B. Kapoor, P.K. Singh, K. Dua, O. Porwal. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **274**, 102037 (2019).
- [5] G. Korotcenkov, V. Brinzari, B.K. Cho. *Microchim. Acta* **183**, 1033 (2016).
- [6] M. Salmeron, S. Ferrer, M. Jassar, G.A. Somorjai. *Phys. Rev. B* **28**, 1158 (1983).
- [7] J.A. Rodriguez, M. Kuhn. *Surf. Sci.* **330**, L657 (1995).
- [8] J.J. Kolodziej, T.E. Madey, W. Keister, J.E. Rowe. *Phys. Rev. B* **62**, 5150 (2000).
- [9] B. Balamurugana, T. Maruyama. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 143105 (2005).
- [10] A. Howard, D.N.S. Clark, C.E.J. Mitchell, R.G. Egdell, V.R. Dhanak. *Surf. Sci.* **518**, 210 (2002).

- [11] G. Kumar, L. Tibbitts, J. Newell, B. Panthi, A. Mukhopadhyay, R.M. Rioux, C.J. Pursell, M. Janik, B.D. Chandler. *Nature Chem.* **10**, 268 (2018).
- [12] C.D. De Souza, B.R. Nogueira, M.E.C.M. Rostelato. *J. Alloys Comp.* **798**, 714 (2019).
- [13] M. Sui, P. Pandey, M.-Yu Li, Q. Zhang, S. Kunwar, J. Lee. *Appl. Surf. Sci.* **393**, 23 (2017).
- [14] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn. *Surf. Interf. Anal.* **43**, 689 (2011).
- [15] H.S. Kim, S.Y. Shin, S.H. Uhm, J. Han, H.N. Hwang, B. Kim. *Chem. Phys. Chem.* **10**, 1270 (2009).
- [16] S. Mao, J. Liu, Y. Pan, J. Lee, Z. Yao, P. Pandey, S. Kunwar, Z. Zhu, W. Shen, L.A. Belfiore, J. Tang. *Appl. Surf. Sci.* **495**, 143575 (2019).
- [17] S. Mao, P. Pandey, M.-Y. Li, Q. Zhang, S. Kunwar, J. Lee. *J. Mater. Sci.* **52**, 391(2017).
- [18] N. Masoud, T. Partsch, K.P. de Jong, P.E. de Jongh. *Gold Bull.* **52**, 105 (2019).
- [19] М.Ю. Смирнов, Е.И. Вовк, А.В. Калинин, Е.Ю. Герасимов, В.И. Бухтияров. *Изв. АН. Сер. хим.* **12**, 2733(2014).
- [20] М.В. Гришин, А.К. Гатин, С.Ю. Сарвадий, Б.Р. Шуб. *Хим. безопасность* **2**, 23 (2018).
- [21] H. Liao, C.L. Nehl, J.H. Hafner. *Nanomedicine* **1**, 201(2006).
- [22] D.A. Schultz. *Curr. Opin. Biotechnol.* **14**, 13 (2003).
- [23] L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz. *J. Phys. Chem. B.* **107**, 668(2003).
- [24] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин. *ЖТФ* **83**, 51 (2013).
- [25] Lindau, W.E. Spicer. *J. Electr. Spectroscopy* **3**, 409 (1974).
- [26] V. Chegel, O. Rachkov, A. Lopatynskyi, S. Ishihara, I. Yanchuk, Y. Nemoto, J.P. Hill, K. Ariga. *J. Phys. Chem. C* **116**, 2683 (2012).
- [27] Blakey, Z. Merican, K.J. Thurecht. *Langmuir* **29**, 8266 (2013).

Редактор К.В. Емцев