

01,08

Спектроскопия остовных уровней при адсорбции атомов натрия на поверхности золотых наночастиц

© П.А. Дементьев¹, Е.В. Дементьева¹, М.Н. Лапушкин^{1,¶}, С.Н. Тимошнев²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: Lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 1 августа 2024 г.

В окончательной редакции 2 августа 2024 г.

Принята к публикации 3 августа 2024 г.

Проведены исследования методом фотоэлектронной спектроскопии *in situ* в сверхвысоком вакууме электронной структуры наночастиц Au, напыленных на поверхность W с естественным окислом, до и после адсорбции атомов Na. Проведен анализ спектров фотоэмиссии из остовных уровней Au 4*f*, Na 2*s* и Na 2*p* при синхротронном возбуждении в диапазоне энергий фотонов 80–600 eV. Показано, что прогрев пленки наночастиц Au приводит к увеличению фотоэмиссии из уровня Au 4*f*, что связано с увеличением размеров наночастиц золота. Напыление атомов Na приводит к образованию адсорбированного слоя Na и диффузии атомов Na вглубь золотой пленки с образованием интерметаллида Na_xAu_y. Обнаружены два состояния: Na⁰ и Na⁺, которые связаны с адсорбированным слоем Na и интерметаллидом Na_xAu_y соответственно.

Ключевые слова: адсорбция, натрий, золото, реконструкция поверхности, фотоэмиссия.

DOI: 10.61011/FTT.2024.09.58768.206

1. Введение

Золотые наночастицы имеют многовековую историю изучения и применения, уходящую корнями в эпоху Древнего Рима. В последние годы золотые наночастицы вновь стали предметом многочисленных исследований благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и универсальному применению [1–3]. Свойствами золотых наночастиц можно контролируемо управлять благодаря регулируемому размеру, форме и составу. Наночастицы нашли широкое применение в создании биосенсоров [4], медицине [5–8], датчиках газов [9], микроэлектронике [4], катализе [9–12] и т.д.

Синтез золотых наночастиц и функционализация поверхности являются предметом многочисленных исследований. Были разработаны различные химические и физические подходы для синтеза золотых наночастиц с желаемым размером, формой и характеристиками поверхности, например, золь-гель-процессы или электроосаждение. Таким образом, можно получать золотые наночастицы размером от единиц до сотен нанометров, что облегчает их применение в различных областях.

Отметим, что наночастицы золота существенно отличаются от своих объемных аналогов. При уменьшении размеров материала изменяются термодинамические характеристики. Благодаря большому отношению поверхностных атомов к объемным происходит понижение температуры плавления у наночастиц по сравнению с объемным материалом. Поэтому даже сравнительно низкотемпературный нагрев золотых наночастиц приводит к изменению их размера. Также на термическую ста-

бильность наночастиц Au оказывают влияние подложка и газовая атмосфера. В работе [13] было обнаружено, что при обработке до 700°C на SiO₂ наночастицы Au выросли с 4 до 6 nm, а на TiO₂ — с 3 до 13 nm.

В работе [14] была исследована адсорбция натрия на поверхности золотой пленки толщиной не более 5 монослоев (ML) методом электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) атомов натрия. Показано, что при субмонослойных покрытиях натрия не происходит формирования интерметаллида Na_xAu_y, а при больших дозах напыления натрия образуется интерметаллид Na_xAu_y, и полученный 2D-слой является полупроводниковым. При энергии бомбардирующих электронов менее 100 eV ЭСД атомов наблюдается только с поверхности полупроводников и диэлектриков. С поверхности металлов, вследствие быстрой диссипации энергии, ЭСД не наблюдается [15–16].

В работе [17] с помощью термодесорбционной спектроскопии изучена адсорбция атомов Na на поверхности нанесенной пленки золота с дозой напыления более 3.3 ML на поверхность W(100). Показано, что атомы Na десорбируются из трех фаз: монослойной пленки Na, многослойной пленки натрия и интерметаллида Na_xAu_y.

Интерметаллид Na_xAu_y образуется при взаимодействии натрия и золота уже при комнатных температурах. Стехиометрия соединения зависит от условий его образования [18–20].

В работе [18] исследована реконструкция поверхности Au(111) при адсорбции атомов Na с помощью сканирующей туннельной микроскопии. Установлено, что

при адсорбции натрия 0.23 ML на поверхности золота образуется плохо упорядоченная доменная структура с гексагональной симметрией и еще более высокой плотностью атомов Au. Это происходит из-за ослабления связи между двумя верхними слоями Au, вызванного взаимодействием атомов натрия и поверхностных атомов золота. В [19] исследована адсорбция атомов натрия на поверхности Au(111) в субмонослойном режиме покрытий при различных температурах. Показано, что при $T = 300$ K при покрытии Na более 0.25 ML образуются смешанные поверхностные слои Na и Au. При больших дозах напыления натрия формируется смешанная структура NaAu в верхнем слое. При адсорбции нескольких монослоев атомы Na проникают в более глубокие слои подложки, и образуется тонкая пленка интерметаллида Na-Au. В работе [20] показано, что натрий и золото реагируют при комнатной температуре и образуют 4 интерметаллические фазы соединения Na-Au под высоким давлением. Объемное соотношение Au к Na составляло 1–2%, и, следовательно, система находилась в условиях, богатых Na. При давлении менее 0.83 GPa обнаружено формирование соединения Na_2Au . При давлении выше 0.83 и 3.6 GPa образуются еще две другие фазы соединения Na_3Au . Наконец, при высоком давлении 54 GPa обнаружена четвертая фаза с сильно разупорядоченной структурой.

Образование интерметаллида на пленке золота на вольфраме (Au|W), используемой при исследовании ЭСД, может отличаться от образования интерметаллида на массивном образце Au, а также зависеть от выхода грани золота на поверхности [21].

В настоящей работе была поставлена задача исследовать влияние прогрева напыленной пленки золотых наночастиц на спектр остовных состояний золота и исследовать адсорбцию атомов натрия при больших дозах напыления атомов натрия на наночастицах золота.

2. Детали эксперимента

Фотоэмиссионные исследования были выполнены в российско-германской лаборатории на синхротроне HZB BESSY II (Берлин, Германия) с использованием метода фотоэлектронной спектроскопии при возбуждении в диапазоне энергий фотонов 80–600 eV. Регистрировались фотоэлектроны по нормали к поверхности, возбуждающий пучок падал на поверхность образца под углом 45° . Образец вольфрама размером 8×8 mm и толщиной 0.15 mm, покрытый естественным окислом, предварительно отжигался при температуре $T = 850$ K в течение 10 min в вакууме. Затем на поверхность была напылена золотая пленка толщиной более 2 nm. Далее на золотую пленку было напылено покрытие натрия толщиной несколько монослоев, после чего дополнительно была напылена золотая пленка толщиной более 2 nm. Исследования такого 2D-слоя проводились *in situ* в вакууме $P < 5 \cdot 10^{-10}$ Torr при комнатной температу-

ре. Дополнительно на поверхность 2D-слоя напыляли натрий равными порциями. Регистрировались спектры остовных уровней Au 4*f*, W 4*f*, Na 2*s* и Na 2*p*. Полное энергетическое разрешение составляло 50 meV. Спектры приведены к энергии относительно уровня Ферми E_F , положение которого было определено по низкоэнергетическому спаду фотоэлектронного спектра нержавеющей подложки, с которой образец был в омическом контакте. Для всех приведенных ниже спектров фон был вычтен по методу Ширли. Атомарно-чистый Na напылялся на чистую поверхность образца из стандартного источника. Отметим, что за один монослой Na принимается плотноупакованный слой атомов Na. Глубина зондирования зависит от кинетической энергии фотоэлектронов: чем больше кинетическая энергия фотоэлектронов, тем больше глубина выхода фотоэлектронов. Следует отметить, что основной вклад в фотоэмиссию при $h\nu = 80$ eV вносят фотоэлектроны из приповерхностной области, и по мере роста энергии возбуждения возрастает вклад в фотоэмиссию фотоэлектронов из глубины образца по сравнению с фотоэлектронами, вылетающими с поверхности образца.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры остовного уровня Au 4*f*_{7/2} исследуемого образца при энергии возбуждения 140 и 600 eV. Пик при $h\nu = 140$ eV имеет больший вклад от поверхности и приповерхностной области, чем при $h\nu = 600$ eV. Форма пика асимметрична, с за-

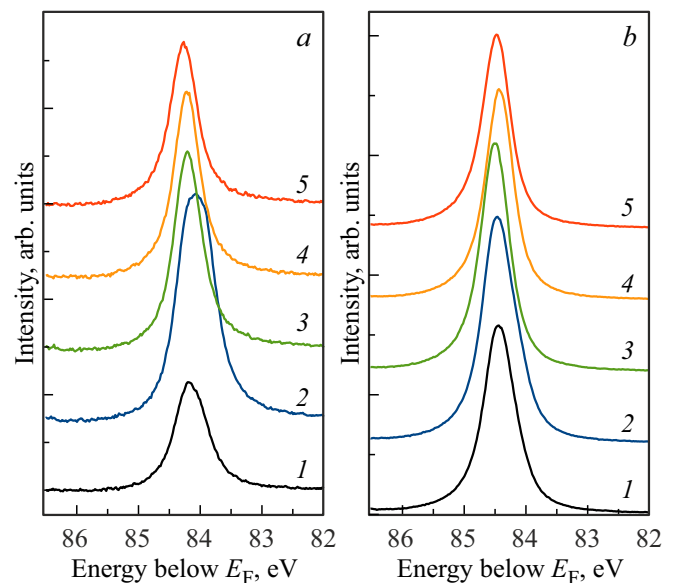


Рис. 1. Спектры нормальной фотоэмиссии остовного уровня Au 4*f*_{7/2} исследуемого образца при энергии возбуждения $h\nu$, равной а) 140 eV и б) 600 eV: кривые 1 — приготовленный образец, 2 — после 10 min прогрева при $T = 850$ K, 3 — после напыления Na в течение 2.5 min, 4 — после напыления Na в течение 5.0 min и 5 — после напыления Na в течение 7.5 min.

тянутостью в сторону меньших энергий связи. Такая форма пика характерна для металлов и связывается с возбуждением электронов в континуум незанятых состояний [22], однако на данный момент нет единого мнения о природе этого эффекта [23–26]. Форма спектра хорошо описывается функцией Дониаха–Шунича (Doniach–Šunjić). Полная ширина пика на полувысоте равна $\Gamma = 0.70$ eV для $h\nu = 140$ eV и $\Gamma = 0.72$ eV для $h\nu = 600$ eV. Как показано в [27], напыление золота на вольфрамовую подложку с естественным окислом приводит к формированию наночастиц золота, имеющих форму эллипсоида вращения с обрезанной нижней частью. Оценим усредненную толщину золотой пленки золота. Для зависимости выхода всех фотоэлектронов с пленки толщиной x можно записать следующую формулу:

$$N(x) = N_0(\lambda - \exp(-x/\lambda))/\lambda, \quad (1)$$

где $N(x)$ — число регистрируемых фотоэлектронов, N_0 — число фотоэлектронов, вышедших с бесконечно толстого образца, λ — длина свободного пробега электрона в твердом теле. При глубине сбора 4.5λ выход электронов равен 99%. При кинетической энергии фотоэлектронов 570 eV для золота $\lambda = 0.93$ nm [28]. Так как в спектре для приготовленной поверхности при энергии возбуждения $h\nu = 600$ eV не наблюдается пика соответствующего $W 4f_{7/2}$, который имеет энергию связи 31.4 eV, можно считать, что толщина исследуемого образца заведомо больше, чем 4.2 nm. Для образца, помещенного в камеру, не регистрируется сигнал от пика Na $2s$ при энергии возбуждения 150 и 300 eV, что указывает на толщину золотой пленки над ним не менее 2.5 nm.

Также после прогрева при $T = 850$ K в течение 10 min происходит уменьшение толщины золотой пленки, на это указывает регистрация пика $W 4f_{7/2}$ при энергии возбуждения $h\nu = 600$ eV. Оценить точно усредненную толщину пленки невозможно, однако регистрация пика $W 4f_{7/2}$ указывает на то, что толщина пленки Au|Na|Au стала меньше 4.2 nm. После прогрева происходит увеличение интенсивности пика Au $4f_{7/2}$ при энергии возбуждения 140 и 600 eV, площадь под пиком (A) возрастает в 2.4 раза для $h\nu = 140$ eV, а для $h\nu = 600$ eV A возрастает в 1.3 раза (см. рис. 1, кривые 2). Такое поведение можно объяснить изменением формы наночастиц золота. Прогрев приводит к увеличению размеров наночастиц и к большей гладкости поверхности [21], а также к уменьшению их количества и уменьшению оврагов между наночастицами золота. Напомним, что наночастицы лучше всего описываются эллипсоидами вращения [27]. Следовательно, происходит увеличение общей площади поверхности, с которой возможно наблюдать фотоэмиссию. Стоит отметить, что происходит регистрация фотоэлектронов по нормали к поверхности держателя образца, т. е. по нормали к поверхности вольфрамовой подложки. Фотоэлектроны в центре эллипсоида вылетают по нормали к поверхности эллипсоида,

а по мере приближения к краю эллипсоида фотоэлектроны вылетают под углом к поверхности эллипсоида. Следовательно, им придется преодолевать большее расстояние, и поэтому их выход будет меньше, так как λ заменяется на $\lambda \cos(\alpha)$, где α — угол вылета относительно нормали к поверхности эллипсоида. Поэтому количество вылетающих фотоэлектронов для небольших наночастиц будет меньше, чем в случае больших наночастиц. Отметим, что вклад поверхности в общий сигнал для $h\nu = 140$ eV больше, чем для $h\nu = 600$ eV. Ширина пика Γ равна 0.76 eV для $h\nu = 140$ eV и 0.74 eV для $h\nu = 600$ eV.

Напыление натрия в течение 2.5 min приводит к изменениям в спектре Au $4f_{7/2}$ (рис. 1, кривые 3). Площадь под пиком Au $4f_{7/2}$ уменьшается в 0.67 и 0.88 раза для $h\nu = 140$ и 600 eV, соответственно. Можно оценить номинальную толщину напыленного слоя натрия по уменьшению площади пика Au $4f_{7/2}$ для $h\nu = 140$ eV, которая равна 0.22 nm. Ширина пика Γ уменьшается до значений 0.62 eV для $h\nu = 140$ eV и 0.64 eV для $h\nu = 600$ eV.

Следующее напыление натрия в течение 2.5 min приводит к дальнейшим изменениям в спектре Au $4f_{7/2}$ (рис. 1, кривые 4). Площадь под пиком Au $4f_{7/2}$ уменьшается на 10% как для $h\nu = 140$ eV, так и для $h\nu = 600$ eV. Ширина пика увеличивается до значений 0.70 eV для $h\nu = 140$ eV и остается неизменной ($\Gamma = 0.64$ eV) для $h\nu = 600$ eV.

Последующее напыление натрия в течение 2.5 min приводит к незначительным изменениям в спектре Au $4f_{7/2}$ (рис. 1, кривые 5). Площадь под пиком Au $4f_{7/2}$ уменьшается на 6 и 8% для $h\nu = 140$ и 600 eV соответственно. Ширина пика Γ уменьшается до значений 0.62 eV для $h\nu = 140$ eV и 0.76 eV для $h\nu = 600$ eV.

Прогрев золотой пленки приводит не только к резкому слету атомов золота, но и к появлению в спектре пиков остовных состояний атомов натрия. Поведение пика Na $2p$ при энергиях возбуждения 120, 300 и 600 eV не рассматривается, так как пик расположен рядом с пиком $W 4f$, что затрудняет интерпретацию данных. Обратим внимание на спектры остовных состояний Na $2p$ (рис. 2) и Na $2s$ (рис. 3) при энергиях возбуждения 80 и 150 eV соответственно. Отметим, что пик Na $2s$ не наблюдается при энергии возбуждения 300 eV, и фоновый спектр не показан на рис. 4. Следует отметить, что сечение возбуждения пика Na $2s$ при $h\nu = 300$ eV на порядок меньше, чем при $h\nu = 80$ и 150 eV. Как и в предыдущей работе [29], наблюдающийся пик Na $2s$ можно разделить на два: Na^0 и Na^+ . Пик Na^0 связывается с пленкой адсорбированного натрия на поверхности, пик иона Na^+ связывается с формированием соединения Na_xAu_y в результате диффузии атомов натрия вглубь золотой пленки с последующей реакцией атомов натрия и золота. Чем меньше кинетическая энергия фотоэлектронов, тем меньше глубина зондируемой области и больше вклад от поверхностного слоя. Соотношение площадей под пиками Na^0 (A^0) и Na^+ (A^+) для остовного уровня Na $2p$

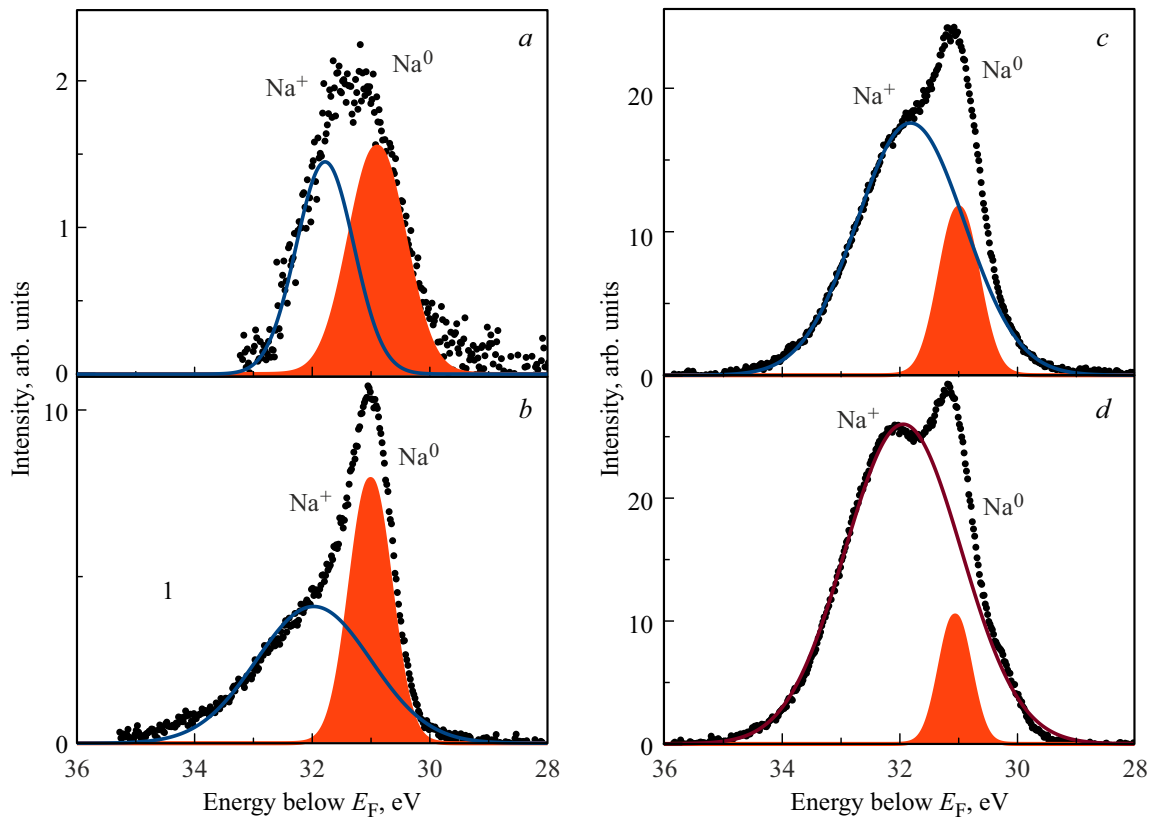


Рис. 2. Анализ спектров фотоэмиссии остовных уровней Na 2*p* *a*) после прогрева при $T = 850$ К в течение 10 min, *b*) после напыления Na в течение 2.5 min, *c*) после напыления Na в течение 5.0 min и *d*) после напыления Na в течение 7.5 min, при энергии возбуждения $h\nu = 80$ eV. Точками показан экспериментальный спектр, жирными сплошными линиями — вклад состояний Na^0 и Na^+ .

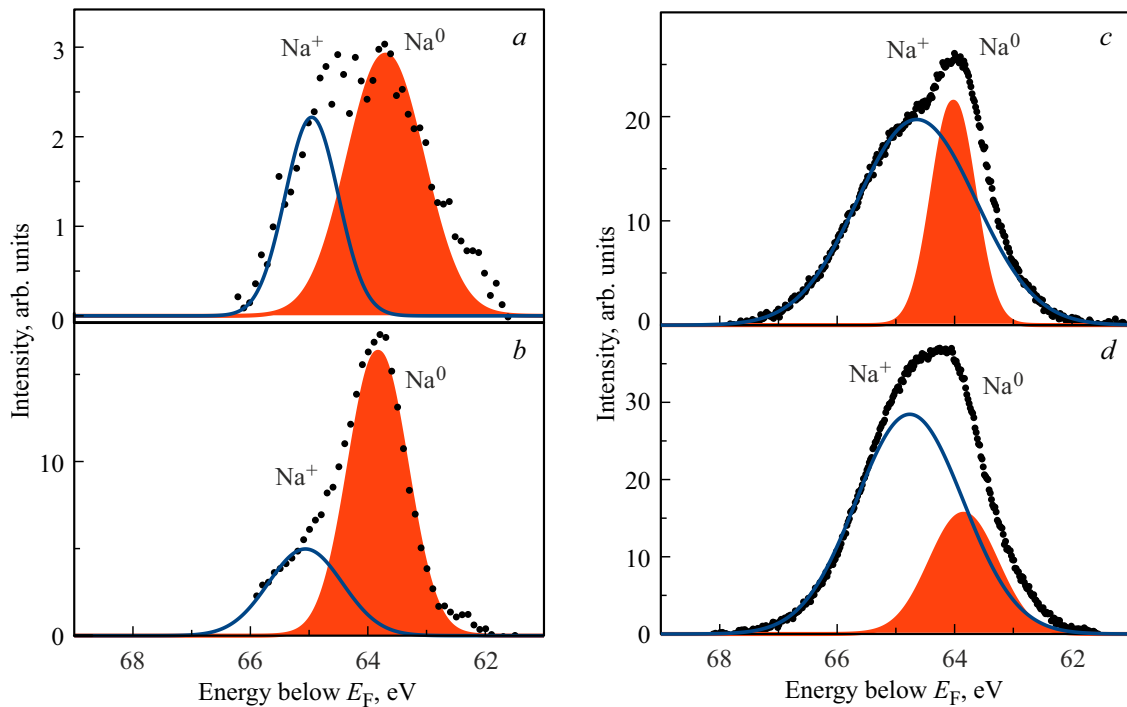


Рис. 3. Анализ спектров фотоэмиссии остовных уровней Na 2*s* *a*) после прогрева при $T = 850$ К в течение 10 min, *b*) после напыления Na в течение 2.5 min, *c*) после напыления Na в течение 5.0 min и *d*) после напыления Na в течение 7.5 min, при энергии возбуждения $h\nu = 150$ eV. Точками показан экспериментальный спектр, жирными сплошными линиями — вклад состояний Na^0 и Na^+ .

при энергии возбуждения $h\nu = 80$ eV приблизительно равное, а для остовного уровня Na $2s$ при энергии возбуждения $h\nu = 150$ eV площадь под пиком Na^0 почти в два раза больше, чем под пиком Na^+ . Это означает, что натрий в основном сконцентрирован на поверхности. Можно приблизительно оценить покрытие натрия по соотношению площадей под пиками Na^0 и $\text{W}^0 4f$ для энергии возбуждения $h\nu = 120$ eV по имеющимся данным, полученным в работе [29], которое приблизительно равно 0.3–0.4 ML.

Напыление натрия в течение 2.5 min приводит к изменениям в фотоэмиссионных спектрах (см. рис. 2, *b*, 3, *b* и 4, *a*). Интенсивность пика Na $2p$ при энергии возбуждения 80 eV возросла в 5 раз, а пика Na $2s$ при энергии возбуждения 150 eV возросла в 3.5 раза. Также стал регистрироваться пик Na $2s$ при энергии возбуждения 300 eV.

Отношение площадей $A^0 : A^+$ для $h\nu = 80$ eV уменьшилось до отношения 2 : 3, отношение площадей $A^0 : A^+$ для $h\nu = 150$ eV увеличилось до отношения 3 : 4, и отношение площадей $A^0 : A^+$ для $h\nu = 300$ eV равно 2 : 3. Рост пика Na^0 для $h\nu = 80$ eV в 3.5 раза и рост пика Na^+ в 6 раз указывает на то, что происходит образование адсорбированной пленки натрия на формируемом 2D-слое Na_xAu_y , который создается в результате диффузии атомов натрия вглубь золотой пленки с последующей реакцией атомов натрия и золота. Можно произвести оценку толщины адсорбированной пленки Na, которая равна приблизительно 1.0–1.4 ML. Напомним, что толщина пленки натрия, рассчитанная по уменьшению пика Au $4f_{7/2}$, равна 0.22 nm. Если предположить, что натрий находится в ковалентном состоянии в пленке (ковалентный радиус равен 0.15 nm), тогда получается, что за 2.5 min было напылено 0.7 ML, и это достаточно хорошо совпадает с приведенной выше оценкой. Так как с увеличением энергии возбуждения возрастает глубина зондирования, то вклад от поверхности уменьшается, поэтому наблюдаемая зависимость роста A^+ свидетельствует об эффективной диффузии атомов натрия в пленку золота с образованием интерметаллида Na_xAu_y .

Следующее напыление натрия в течение 2.5 min (общее время — 5 min) увеличивает дозу напыления натрия в два раза (см. рис. 2, *c*, 3, *c* и 4, *b*). Интенсивность пика Na $2p$ при энергии возбуждения 80 eV возросла в 3 раза, а пика Na $2s$ при энергии возбуждения 150 eV возросла в 2.6 раза. Пик Na $2p$ при энергии возбуждения 300 eV возрос в 1.5 раза. Отношение площадей $A^0 : A^+$ для $h\nu = 80$ eV уменьшилось до отношения 1 : 4, для $h\nu = 150$ eV уменьшилось до отношения 1 : 3, и для $h\nu = 300$ eV — до 1 : 5. Все это указывает на то, что вклад от поверхности, где локализован адсорбированный слой натрия, уменьшается, и продолжается увеличение толщины формируемого 2D-слоя Na_xAu_y . Рост пика Na^0 для $h\nu = 80$ eV в 1.5 раза позволяет оценить толщину адсорбированной пленки Na, которая приблизительно равна 1.5–2.1 ML. О росте толщины формируемого 2D-слоя Na_xAu_y свидетельствует рост пика Na^+ для

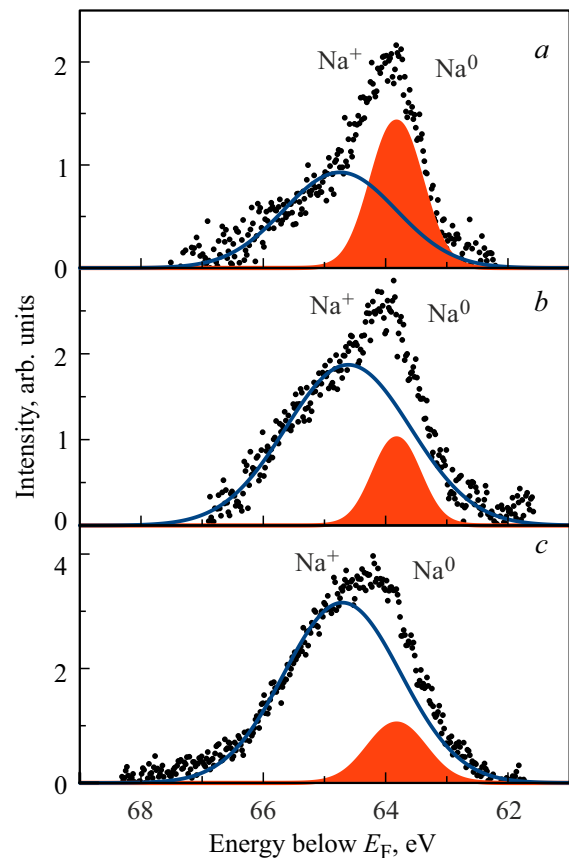


Рис. 4. Анализ спектров фотоэмиссии остовных уровней Na $2s$ а) после напыления Na в течение 2.5 min, б) после напыления Na в течение 5.0 min и в) после напыления Na в течение 7.5 min, при энергии возбуждения $h\nu = 300$ eV. Точками показан экспериментальный спектр, жирными сплошными линиями — вклад состояний Na^0 и Na^+ .

$h\nu = 150$ eV в 6 раз и рост пика Na^+ для $h\nu = 300$ eV в 2.2 раза.

Дальнейшее напыление натрия в течение 2.5 min (общее время — 7.5 min) увеличивает суммарную дозу напыления натрия в три раза (см. рис. 2, *d*, 3, *d* и 4, *c*). Интенсивность пика Na $2p$ при энергии возбуждения 80 eV возросла в 1.4 раза, а пик Na $2s$ при энергии возбуждения 150 eV возрос в 1.45 раза. Пик Na $2p$ при энергии возбуждения 300 eV возрос в 1.5 раза. Отношение площадей $A^0 : A^+$ для $h\nu = 80$ eV уменьшилось до отношения 1 : 10, отношение площадей $A^0 : A^+$ для $h\nu = 150$ eV сохранилось равным 1 : 3, и отношение площадей $A^0 : A^+$ для $h\nu = 300$ eV равно 1 : 6. Следовательно, вклад от поверхности, где локализован адсорбированный слой натрия, уменьшается, и продолжается увеличение толщины формируемого 2D-слоя Na_xAu_y . Уменьшение пика Na^0 для $h\nu = 80$ eV в 1.4 раза позволяет оценить толщину адсорбированной пленки Na, которая приблизительно равна 1.0–1.4 ML. Такое поведение указывает на то, что толщина адсорбированной пленки натрия стремится к монослойной, и весь напыляемый

натрий идет на образование 2D-слоя Na_xAu_y . О росте толщины формируемого слоя Na_xAu_y свидетельствует рост пика Na^+ для $h\nu = 150 \text{ eV}$ и для $h\nu = 300 \text{ eV}$ в 1.6 раза. Замедление роста пика Na^+ для $h\nu = 150 \text{ eV}$ свидетельствует о том, что толщина 2D-слоя Na_xAu_y близка к глубине зондирования в нашем эксперименте.

4. Выводы

Исследована адсорбция атомов натрия на предварительно напыленную золотую пленку, состоящую из наночастиц, на поверхность вольфрама с естественным слоем окисла. Показано, что прогрев золотой пленки при температуре $T = 850 \text{ K}$ приводит к десорбции атомов золота и к увеличению площади поверхности. Напыление атомов натрия приводит к формированию адсорбированного слоя атомов натрия, и за счет происходящей диффузии атомов натрия в золотую подложку происходит формирование 2D-слоя Na_xAu_y . Найдено два состояния атомов натрия: Na^0 , которое связывается с состояниями натрия в адсорбированном слое Na , и Na^+ , которое связывается с состояниями натрия в интерметаллиде Na_xAu_y .

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.A. Ahire, A.A. Bachhav, T.B. Pawar, B.S. Jagdale, A.V. Patil, P.B. Koli. *Results. Chem.* **4**, 100633 (2022).
- [2] R. Sardar, A.M. Funston, P. Mulvaney, R.W. Murray. *Langmuir* **25**, 24, 13840 (2009).
- [3] I. Hammami, N.M. Alabdallah, A. Al Jomaa, M. Kamoun. *J. King Saud University Sci.* **33**, 7, 101560 (2021).
- [4] M.M. Ghobashy, S.A. Alkhursani, H.A. Alqahtani, T.K. El-Damhougy, M. Madani. *Mater. Sci. Eng. B* **301**, 117191 (2024).
- [5] D.A. Giljohann, D.S. Seferos, W.L. Daniel, M.D. Massich, P.C. Patel, C.A. Mirkin. In: *Spherical Nucleic Acids*. Jenny Stanford Publishing (2020). Pp. 55–90.
- [6] E.O. Mikhailova. *J. Funct. Biomat.* **12**, 4, 70 (2021).
- [7] X. Gu, Z. Xu, L. Gu, H. Xu, F. Han, B. Chen, X. Pan. *Environ. Chem. Lett.* **19**, 24, 167 (2021).
- [8] M. Falahati, F. Attar, M. Sharifi, A.A. Saboury, A. Salihi, F.M. Aziz, M.A. El-Sayed. *Biochimica et Biophysica Acta* **1864**, 1, 129435 (2020).
- [9] R. Camposeco, R. Zanella. *Environ. Sci. Pollution Res.* **29**, 51, 76992 (2022).
- [10] D. Astruc. *Chem. Rev.* **120**, 2, 461 (2020).
- [11] M. Sankar, Q. He, R.V. Engel, M.A. Sainna, A.J. Logsdail, A. Roldan, D.J. Willock, N. Agarwal, C.J. Kiely, G.J. Hutchings. *Chem. Rev.* **120**, 8, 3890 (2020).
- [12] W. Wang, R. Lemaire, A. Bensakhria, D. Luart. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **163**, 105479 (2022).
- [13] N. Masoud, T. Partsch, K.P. de Jong, P.E. de Jongh. *Gold Bulletin* **52**, 2, 105 (2019).
- [14] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. *ФТТ* **50**, 2, 365 (2008). [V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov. *Phys. Solid State* **50**, 2, 379 (2008)].
- [15] V.N. Ageev. *Prog. Surf. Sci.* **47**, 1–2, 55 (1994).
- [16] T.E. Madey. *Surf. Sci.* **299–300**, 824 (1994).
- [17] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева. *ФТТ* **48**, 12, 2217 (2006). [V.N. Ageev, E.Yu. Afanas'eva. *Phys. Solid State* **48**, 12, 2347 (2006)].
- [18] J.V. Barth, R.J. Behm, G. Ertl. *Surf. Sci.* **341**, 1–2, 62 (1995).
- [19] K. Takemura, H. Fujihisa. *Phys. Rev. B* **84**, 1, 014117 (2011).
- [20] J.V. Barth, R.J. Behm, G. Ertl. *Surf. Sci. Lett.* **302**, 3, L319 (1994).
- [21] П.А. Дементьев, Е.В. Иванова, М.Н. Лапушкин, Д.А. Смирнов, С.Н. Тимошнев. *ФТТ* **62**, 8, 1171 (2020). [P.A. Dement'ev, E.V. Ivanova, M.N. Lapushkin, D.A. Smirnov, S.N. Timoshnev. *Phys. Solid State* **62**, 8, 1317 (2020)].
- [22] F.A. Stevie, C.L. Donley. *J. Vac. Sci. Technol. A* **38**, 6, 063204 (2020).
- [23] G.H. Major, T.G. Avval, D.I. Patel, D. Shah, T. Roychowdhury, A.J. Barlow, P.J. Pigram, M. Greiner, V. Fernandez, A. Herrera-Gomez, M.R. Linfood. *Surf. Interface Anal.* **53**, 8, 689 (2021).
- [24] S. Doniach, M. Sunjic. *J. Phys. C* **3**, 2, 285 (1970).
- [25] D. Cabrera-German, G. Molar-Velazquez, G. Gomez-Sosa, W. de la Cruz, A. Herrera-Gomez. *Surf. Interface Anal.* **49**, 11, 1078 (2017).
- [26] A.C. Simonsen, F. Yubero, S. Tougaard. *Phys. Rev. B* **56**, 3, 1612 (1997).
- [27] П.А. Дементьев, М.Н. Лапушкин. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов* **12**, 53 (2020). [P.A. Dement'ev, M.N. Lapushkin. *Phys. Chem. Aspects. Study Clusters Nanostruct. Nanomater.* **12**, 53 (2020)].
- [28] H. Shinotsuka, S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn. *Surf. Interface Anal.* **47**, 12, 871 (2015).
- [29] П.А. Дементьев, Е.В. Иванова, М.Н. Лапушкин, С.Н. Тимошнев. *ФТТ* **65**, 9, 1482 (2023). [P.A. Dement'ev, E.V. Ivanova, M.N. Lapushkin, S.N. Timoshnev. *Phys. Solid State* **65**, 9, 1423 (2023)].

Редактор Е.В. Толстякова