

ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

М. В. Гришин, А. К. Гатин, С. Ю. Сарвадий, Б. Р. Шуб*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия,

*e-mail: mvgrishin68@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.11.2018 г.

Аннотация – Представлены результаты исследований адсорбционных свойств единичных наночастиц золота, нанесенных на подложки различной природы – графит, оксиды кремния, алюминия и титана, по отношению к H_2 , O_2 и H_2O . Определены формы адсорбции, а также значения коэффициентов прилипания и энергии связи для указанных выше реагентов. Установлено, что на взаимодействие водорода и кислорода с частицами золота природа подложки не оказывает существенного воздействия. При этом золотые частицы, покрытые адатомами водорода, становятся химически активными. В то же время влияние подложки на синтез молекул воды на поверхности наночастиц золота является определяющим.

Ключевые слова: наночастицы золота, подложка, адсорбция, коэффициент прилипания, энергия связи.

EFFECT OF SUPPORT ON ADSORPTION PROPERTIES OF GOLD NANOPARTICLES

M. V. Grishin, A. K. Gatin, S. Yu. Sarvadii, and B. R. Shub*

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,

*e-mail: mvgrishin68@yandex.ru

Received November 07, 2018

Abstract – The results of studying adsorption properties of single gold nanoparticles deposited on substrates of different nature (i.e. graphite, silicon, aluminum and titanium oxides) in regard to H_2 , O_2 and H_2O molecules are presented. Adsorption forms, as well as the values of adhesion coefficients and binding energy for the above reagents have been determined. Substrate nature does not appear to have a significant impact on interaction of hydrogen and oxygen with gold particles. However, gold particles covered with hydrogen adatoms become chemically active. At the same time, the substrate influence on the synthesis of water molecules on the surface of gold nanoparticles is found to be a key factor. The unique properties of coatings based on gold nanoparticles make it possible to use these materials for ensuring chemical safety, i.e. for decontamination of hazardous industrial and consumer wastes, applying them in sensors or diagnostic devices for toxic substances, etc.

Keywords: gold nanoparticles, support, adsorption, adhesion coefficient, binding energy.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что наночастицы могут обладать нелинейными оптическими свойствами, увеличенной механической прочностью, высокой диффузионной подвижностью, специфическими магнитными и электрическими свойствами [1]. В связи с этим открывается широкая перспектива их использования в биотехнологиях [2], в качестве сенсоров [3], медицинских диагностических материалов [4], в различных областях электроники [5–7] и т.д. Уникальные свойства покрытий на основе наночастиц золота позволяют использовать их, например, для дезактивации опасных промышленных и бытовых отходов, т.е. обеспечивать химическую безопасность деятельности человека.

В настоящее время значительный интерес, как для практического применения, так и для решения фундаментальных задач, представляет определение строения, электронной структуры и химических свойств единичных наночастиц и наноструктур на их основе. Изучению характеристик наночастиц посвящены многочисленные работы, например, обзор [8]. В ряде работ [9–11] изучена зависимость физических характеристик (строение и электронная структура) химических, в т.ч. адсорбционных свойств наночастиц от таких параметров как геометрические размеры, форма, элементный состав, а также влияние подложки и температуры. Большое влияние на свойства наночастиц может оказывать природа подложки, на которую они наносятся [12]. Интенсивно изучаются физико-химические свойства наночастиц золота, которые, в отличие от массивного золота, являющегося химически инертным, принимают участие в ряде химических реакций в качестве катализатора [13–19].

При исследовании свойств наноразмерных объектов необходимо использовать методы анализа, позволяющие получать максимально подробную и достоверную информацию о структуре и электронных свойствах единичных наночастиц. Этому требованию отвечает метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), применяемый совместно другими методами [20–22]. Ниже представлены результаты экспериментальных исследований структуры и свойств наночастиц золота, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита, оксидов алюминия, кремния и титана с помощью СТМ. Цель настоящей работы состояла в определении влияния природы подложки на адсорбционные свойства наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были выполнены в условиях сверхвысокого вакуума (давление остаточных газов $P \leq 2 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст.). Это обстоятельство позволило исключить неконтролируемое изменение химического состава поверхности наночастиц во время экспериментов и обеспечило достоверность получаемой информации.

В работе использовались следующие подложки: высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ, англ. HOPG, highly oriented pyrolytic graphite), окисленные кремний (НТ-МДТ, Россия), алюминий и титан (MaTeck,

Нидерланды). Для формирования наночастиц на подложки наносили водный раствор HAuCl_4 с концентрацией металла $2,4 \cdot 10^{-5}$ г/мл, сушили и прокачивали при $T=750-850$ К в вакууме. Таким образом нами исследованы образцы Au/ВОПГ, Au/Si, Au/Al и Au/Ti, соответственно.

Для анализа особенностей структуры и электронного строения наночастиц, а также результатов адсорбции на них газообразных реагентов применялся метод сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС). Острия СТМ изготавливались по стандартным методикам из PtIr-проволоки; в экспериментах использовались те из них, которые во время сканирования бездефектного участка ВОПГ демонстрировали воспроизводимые S-образные кривые зависимостей туннельного тока от напряжения на наноконтакте СТМ (вольтамперные характеристики, ВАХ) [23]. В результате адсорбции и химического взаимодействия молекул на поверхности наночастиц ВАХ туннельных контактов, включающих наночастицы (далее – ВАХ наночастиц), могли претерпевать качественные изменения: появление участков нулевого тока (запрещенной зоны), серий локальных максимумов и т.п. [24, 25].

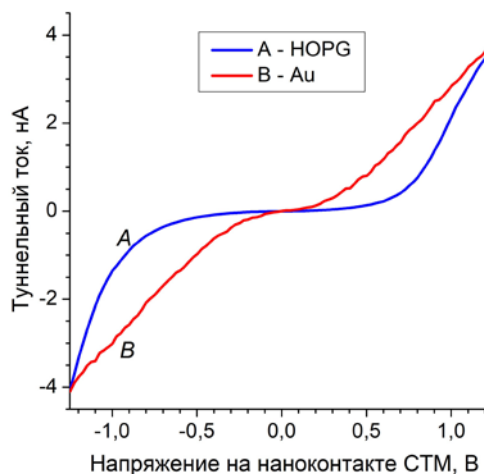
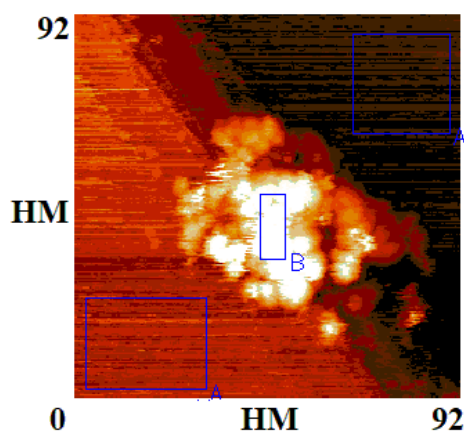
Контроль элементного состава поверхности образца осуществлялся с помощью Оже-спектроскопии. Контроль химического состава газовой среды сверхвысоковакуумной камеры на всех этапах работы, включая синтез наночастиц и напуск газообразных реагентов, осуществлялся с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Экспозиция образцов в газах проводилась при $P = 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. в течение 2000 секунд.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

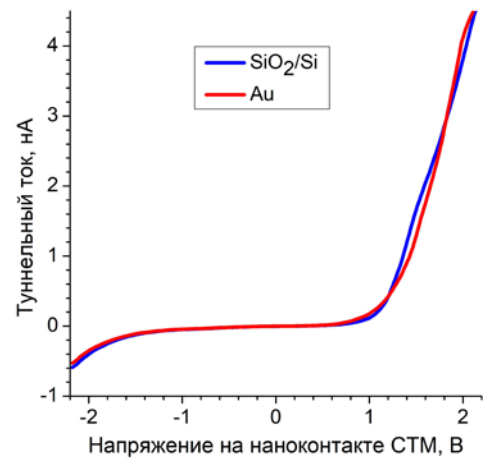
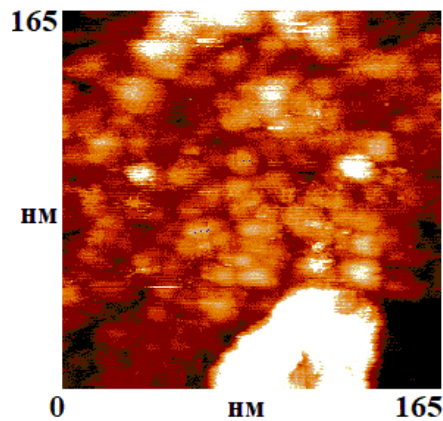
Влияние природы подложки на структуру и электронные свойства наночастиц

На рисунке 1 представлены изображения наночастиц, нанесенных на подложки различной природы, а также усредненные ВАХ наночастиц в сравнении с усредненными ВАХ подложек.

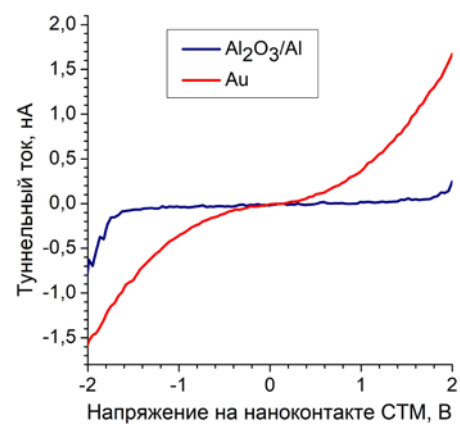
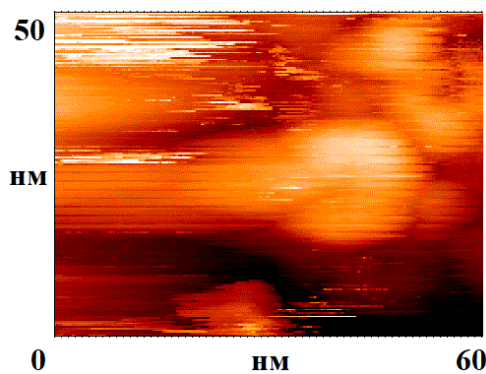
а) Образец Au/ВОПГ



б) Образец Au/Si



в) Образец Au/Al



г) Образец Au/Ti

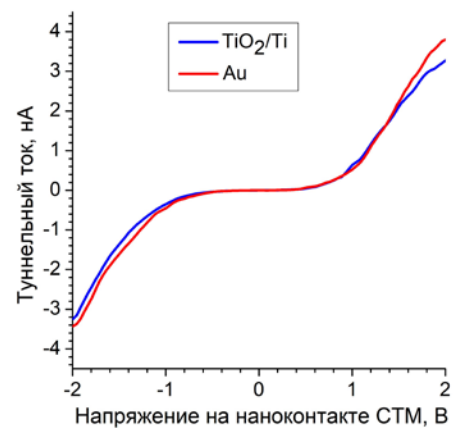
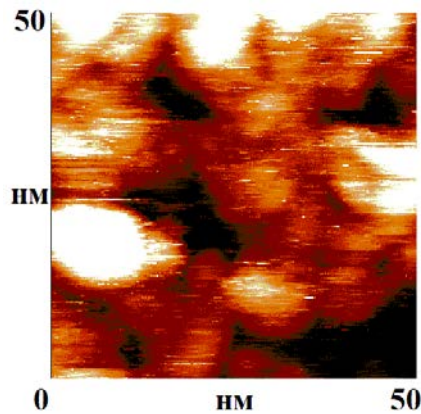


Рис. 1. Топографические изображения и вольтамперные характеристики наночастиц золота, нанесенных на подложки различной природы.

В образце Au/ВОПГ формирование сферических наночастиц Au диаметром 4–5 нм происходит преимущественно вблизи границ террас и атомных вакансий – дефектов поверхности ВОПГ, причем наблюдаются как изолированные наночастицы, так и их скопления с латеральным размером 40 нм, состоящие из отдельных наночастиц размером 4-5 нм (рисунки 1а). ВАХ золота и ВАХ ВОПГ (т.е. наноконтакта СТМ без наночастиц) близки по форме и соответствуют контакту острия СТМ с металлом [7, 26]. В диапазоне напряжений от -1,2 В до +0,8 В абсолютные значения туннельного тока,

протекающего между острием СТМ и наночастицами Au, оказываются больше абсолютных значений туннельного тока, текущего между поверхностью ВОПГ и острием СТМ, поскольку плотность электронных состояний в золоте выше, чем в графите [7]. Свойства изолированных и входящих в кластеры наночастиц тождественны.

Диаметр единичных наночастиц Au в составе образца Au/Si также составляет 4–5 нм (рисунок 1б). ВАХ подложки и ВАХ золота совпадают между собой и резко отличаются от ВАХ наночастиц, находящихся на ВОПГ. По своей форме они соответствуют ВАХ для диода типа металл–диэлектрик–полупроводник (МДП-диод). Этот факт можно объяснить тем, что на границе раздела золото–оксид кремния–кремний (материалов, имеющих различную работу выхода электронов: $\phi = 4,8\text{--}4,9$ эВ [27] для кремния и $\phi = 5,1\text{--}5,5$ эВ [28] для золота) происходит перераспределение электронной плотности [29]. Причем область положительного пространственного заряда локализуется в кремнии, а отрицательного – в наночастицах золота, т.е. наночастицы Au заряжаются отрицательно.

В системе Au/Al на поверхности окисленного алюминия образовались как единичные наночастицы золота, так и их скопления. Форма наночастиц близка к сферической, а диаметр составляет 6–8 нм (рисунок 1в). Вольтамперные характеристики, измеренные на подложке и наночастицах, существенно различаются: ВАХ подложки характеризуются значительным участком с нулевой проводимостью – запрещенной зоной шириной 2,8 эВ, а ВАХ наночастиц соответствуют металлу. По-видимому, такое различие обусловлено тем, что оксид алюминия содержит большое количество дефектов и наночастицы образуются именно на них. Следует также учесть, что оксид алюминия образует достаточно тонкую пленку (толщина порядка 1 нм) на поверхности металла. В этом случае возможен прямой контакт между золотом и алюминием – металлами, что и проявляется в туннельных спектрах.

Как видно из рисунка 1г, в образце Al/Ti на поверхности окисленного титана образовались наночастицы диаметром 4–9 нм, причем значительная часть наночастиц входит в состав скоплений. Как и в случае нанесения наночастиц золота на окисленный алюминий, формы ВАХ наночастиц и подложки существенно различаются. По-видимому, это также связано с формированием наночастиц на дефектах оксидной пленки.

Таким образом, исследования показали, что размер наночастиц золота, а также их распределение на поверхности подложки слабо зависят от природы последней.

Влияние природы подложки на адсорбционные характеристики наночастиц

На втором этапе работы были проведены исследования адсорбции различных газообразных реагентов (H_2 , O_2 и H_2O) на описанных выше образцах.

Адсорбция водорода не сопровождается изменением формы и/или размеров наночастиц в образце Au/ВОПГ. ВАХ наночастиц после их

экспозиции в H_2 (рисунок 2, кривая 2), существенно отличаются от зависимостей, полученных на чистых наночастицах Au (рисунок 2, кривая 1). А именно, на ВАХ наночастиц Au после выдержки в водороде присутствует участок с нулевой проводимостью шириной $\sim 0,8$ В. При этом ВАХ ВОПГ не претерпели изменений. Согласно данным [30], диссоциация водорода на поверхности кластеров золота сопровождалась разрывом связи Н–Н и образованием гидрида с энергией связи Au–Н, равной 1,6 эВ. Действительно, измеренная нами с помощью метода термодесорбции нижняя граница энергии связи между адсорбатом и золотом составила 1,7 эВ. В совокупности описанные выше факты позволяют заключить, что произошла диссоциативная адсорбция водорода на золоте.

Кислород на чистых наночастицах золота в системе Au/ВОПГ не адсорбируется. Однако его адсорбция возможна, но только после предварительной экспозиции образца в водороде. ВАХ наночастиц золота с последовательно адсорбированными водородом и кислородом (рисунок 2, кривая 3) качественно не отличаются от зависимостей, полученных на наночастицах, покрытых только водородом (рисунок 2, кривая 2).

Образец Au/ВОПГ, покрытый сначала водородом и затем кислородом, вновь экспонировался в водороде. ВАХ некоторых наночастиц, измеренные после удаления газа из камеры СТМ, представлены на рисунке 2, кривая 4. На них наблюдаются локальные максимумы, обозначенные латинскими цифрами I–IV. Расстояния по оси абсцисс между максимумами I–II и III–IV равны $\sim 0,2$ В, а расстояние между максимумами I–III составляет $\sim 0,43$ В.

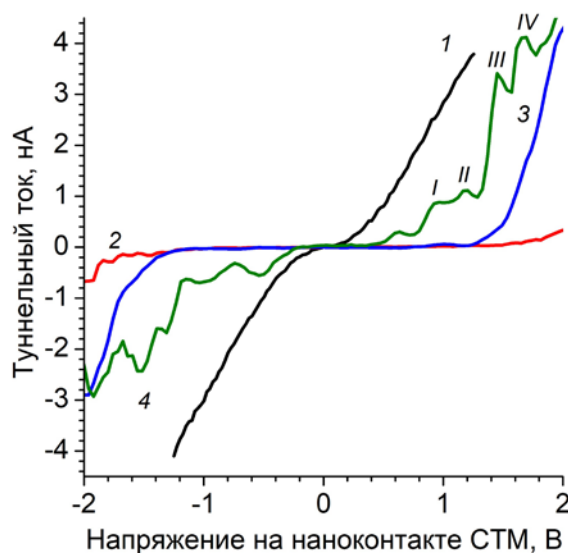


Рис. 2. Вольтамперные характеристики наночастиц в образце Au/ВОПГ: 1 — исходная, 2 — после экспозиции в водороде, 3 — после экспозиции в кислороде, 4 — после повторной экспозиции в водороде.

Появление особенностей I–IV на ВАХ наночастиц объясняется резонансным туннелированием электронов через уровни электронно-колебательного возбуждения адсорбированных молекул [31, 32]. Анализ ВАХ позволил обнаружить образование молекул воды, имеющих характерные

значения квантов валентного ($E_{\text{OH}} = 0,45$ эВ) и деформационного колебаний ($E_{\text{деф}} = 0,2$ эВ), на единичных наночастицах Au.

Образец Au/Si экспонировался сначала в водороде, а затем в кислороде. Анализ форм кривых ВАХ наночастиц, аналогичный описанному выше, показал, что в отличие от Au/ВОПГ, экспонирование образца Au/Si в водороде, а затем в кислороде сразу приводит к образованию воды, адсорбированной на поверхности наночастиц. Причины наблюдаемого различия в реакционной способности могут быть связаны с химическими свойствами поверхности подложки – окисленного кремния. Известно [12], что гидроксильные группы оксидных подложек (CeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 и др.) принимают активное участие в активации наночастиц золота и благоприятствуют превращениям адсорбированных на наночастицах золота субстратов реакции.

Адсорбционные свойства образца Au/Al вначале определялись по отношению к водороду, поскольку именно адсорбция водорода активирует золото и позволяет адсорбироваться на нем другим реагентам из газовой фазы. На рисунке 3 представлены ВАХ, измеренные перед экспозицией (сплошные кривые) в водороде и после нее (кривые из точек) для подложки и наночастиц.

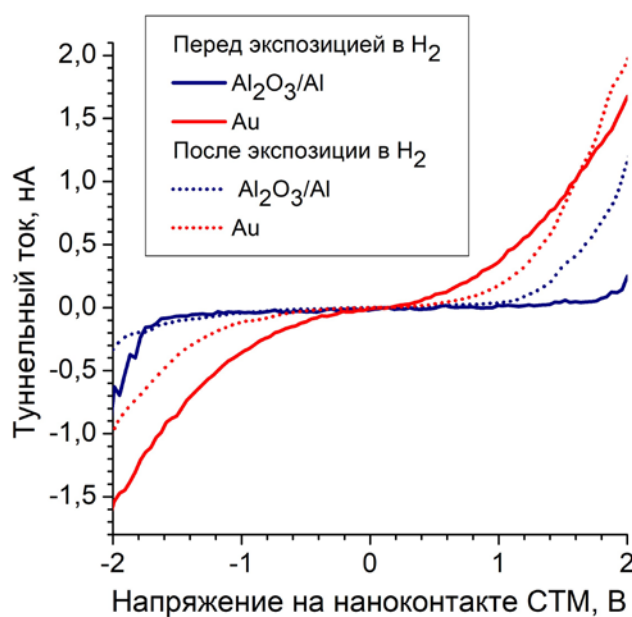


Рис. 3. Взаимодействие образца Au/Al с водородом.

Взаимодействие тестируемого образца с водородом привело к следующим результатам. Во-первых, произошло частичное восстановление подложки, что привело к уменьшению ширины запрещенной зоны ВАХ, полученной на ней с 2,8 эВ до 1,8 эВ. Возможно, в результате экспозиции в водороде подложка потеряла значительное количество слабосвязанных атомов кислорода – адсорбированных и находящихся в низкокоординированных состояниях.

Во-вторых, как и в случае с образцом Au/ВОПГ адсорбция водорода на золоте привела к заметному снижению проводимости наночастиц, хотя, в отличие от образца Au/ВОПГ, ВАХ наночастиц из системы Au/Al не имеют запрещенной

зоны. По-видимому, это различие обусловлено тем фактом, что в последнем образце имеется достаточное количество кислорода (в оксиде) и значительная доля водорода была израсходована на его устранение. Оставшегося водорода не хватило для того, чтобы его адсорбция привела к преобразованию типа проводимости наночастиц.

Адсорбционные свойства образца Au/Ti по отношению к водороду близки к таковым образца Au/A: изначально ВАХ наночастиц не содержит запрещенной зоны, см. рисунок 4. На этом рисунке приведены ВАХ, измеренные на участке подложки, свободной от наночастиц, и ВАХ, измеренные на наночастицах до и после выдержки в водороде. После экспозиции в водороде на ВАХ наночастиц запрещенная зона отсутствует, однако величина туннельного тока значительно снизилась. При этом в отличие от оксида алюминия, состояние оксида титана не изменилось.

Взаимодействие образца Au/Ti с парами воды

Результаты взаимодействия наночастиц золота, нанесенных на окисленный титан, с парами воды также приведены на рисунке 4. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что кривые, измеренные на наночастицах золота перед экспозицией в водороде и после экспозиции в парах воды, практически совпадают. Кроме того, на кривых нет характерных особенностей (локальных максимумов), которые связываются с электронно-колебательным возбуждением адсорбированных частиц - молекул воды и/или гидроксильных групп. Результат воздействия водорода на подложку и наночастицы описан выше. Взаимодействие образца с водой следует рассматривать как взаимодействие подложки с водой и наночастиц с продуктами адсорбции воды на оксиде титана.

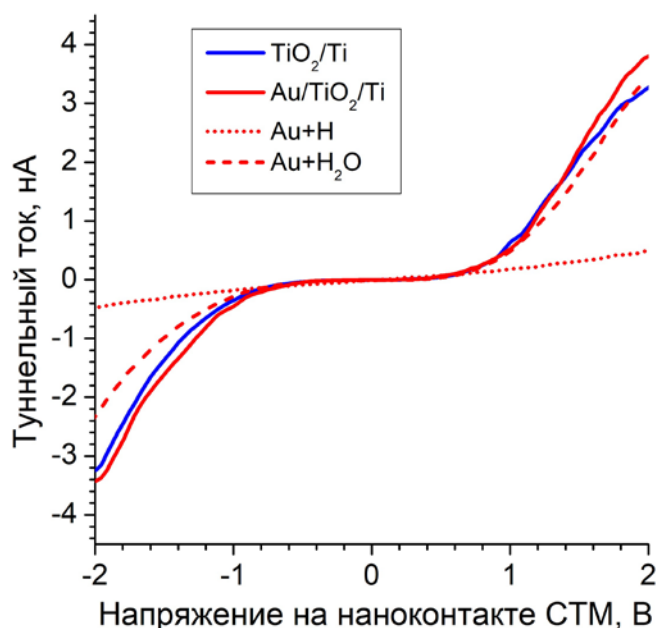
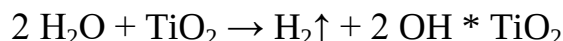
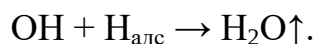


Рис. 4. Взаимодействие H_2 и H_2O с наночастицами золота, входящими в состав образца Au/Ti.

Известно [33, 34], что вода адсорбируется на оксиде титана диссоциативно с образованием ОН-групп. Это свойство позволяет использовать оксид титана при изготовлении сверхчистых стекол, в частности, для солнечных батарей. В нашем образце после разложения воды согласно реакции:



образовавшиеся гидроксильные группы вступают во взаимодействие с водородом, адсорбированным на золоте, и образуют воду, которая затем покидает поверхность образца:



Именно этот процесс отвечает за высвобождение связанного с золотом водорода и восстановление электронных свойств наночастиц. Это объясняет отсутствие признаков адсорбции воды и/или ОН-групп на наночастицах золота и подложке, на которую они нанесены – оксиде титана.

Оценка значений коэффициентов прилипания и энергии связи

Для оценки коэффициента прилипания в условиях нашего эксперимента, k , можно воспользоваться соотношением $k = N_{\text{МОД}} / 2N_{\text{БАЗ}} \times 10^{-3}$, где $N_{\text{МОД}}$ – число ВАХ наночастиц, изменивших свою форму после экспозиции в газообразном реагенте, $N_{\text{БАЗ}}$ – число ВАХ наночастиц, оставшихся неизменными. Оценка энергий связи адсорбатом и золотом проводилась по формуле Френкеля:

$$t = t_0 \times \exp(E/RT),$$

где t – время пребывания адатома на поверхности при температуре T , t_0 – предэкспоненциальный множитель порядка 10^{-13} – 10^{-12} с, E – энергия связи.

В таблице 1 приведены полученные значения k и E .

Таблица 1. Значения коэффициента прилипания k и энергии связи E для некоторых газов, адсорбированных на нанесенных наночастицах Au

Молекула → Подложка ↓	H ₂	O ₂	H ₂ O
ВОПГ	$k = 1,5 \cdot 10^{-6}$, $E=1,6$ эВ	$k = 0$, $E = 0$ эВ	$k = 1 \cdot 10^{-3}$, $E = 1,8$ эВ
SiO ₂ /Si	$k = 1,5 \cdot 10^{-6}$, $E=1,7$ эВ		$k = 8 \cdot 10^{-4}$, $E = 1,9$ эВ
Al ₂ O ₃ /Al	$k = 5 \cdot 10^{-7}$, $E=1,7$ эВ		$k = 5 \cdot 10^{-7}$, $E \leq 0,03$ эВ
TiO ₂ /Ni	$k = 5 \cdot 10^{-7}$, $E=1,2$ эВ		$k = 0$, $E = 0$ эВ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в результате исследования адсорбционных свойств образцов Au/ВОПГ, Au/Al, Au/Si, Ti по отношению к водороду, кислороду и воде, установлено, что адсорбция водорода существенно влияет на электронное строение наночастиц золота независимо от природы подложки, на которую они нанесены. При этом водород адсорбируется на наночастицах диссоциативно и активирует наночастицы золота, позволяя адсорбироваться на них другим

реагентам из газовой фазы. Показано, что наночастицы золота, нанесенные на ВОПГ и окисленный кремни, катализируют процесс синтеза воды. Установлено, что значения коэффициентов прилипания и энергий для водорода и кислорода слабо зависят от природы подложки.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0082-2014-0011 «Нанохимия», (АААА-А17-117111600093-8).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was performed in accordance with Government Task No. 0082-2014-0011, “Nanochemistry”, Government Registration no. АААА-А17-117111600093-8.

Список литературы:

1. Gleiter H. // Acta Materialia. 2000. V. 48. P. 1.
2. Mirkin C.A., Letsinger R.L., Mucic R.C., Storhoff J.J. // Nature. 1996. V. 382. P. 607.
3. Taton T.A., Mirkin C.A., Letsinger R.L. // Science. 2000. V. 289. P. 1757.
4. Storhoff J.J., Elghanian R., Mucic R.C., Mirkin C.A., Letsinger R.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V.120. P. 1959.
5. Dagani R. // Chem. Eng. News. 1999. V.77. P. 54.
6. Hamilton J.F., Baetzold R.C. // Science. 1979. V. 205. P. 1213.
7. Schmid G. // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 1709.
8. Cuenya B.R. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 3127.
9. Mostafa S., Behafarid F., Croy J.R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 15714.
10. Narayana R., El-Sayed M.A. // Nano Letters. 2004. V. 4. P. 1343.
11. Miyazaki A., Balint I., Nakano Y. // J. Nanopart. Res. 2003. V. 5. P. 69.
12. Manzoli M., Vindigni F., Boccuzzi F. // Catal. Today. 2012. V. 181. P. 62.
13. Deng W., Frenkel A.I., Si R., Flytzani-Stephanopoulos M. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 12834.
14. Rodriguez J.A., Ma S., Liu P., Hrbek J., Evans J., Perez M. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2007. V. 46. P. 1329.
15. Aguilar-Guerrero V., Gates B.C. // Catal. Lett. 2009. V. 130. P. 108.
16. Haruta M. // Chem. Rec. 2003. V. 3. P. 75.
17. Haruta M. // Catal. Surv. Asia. 1997. V. 1. P. 61.
18. Ono L.K., Cuenya B.R. // Catal. Lett. 2007. V. 113. P. 86.
19. Ростовицкова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. // Рос. Нанотехнол. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47.
20. Гатин А.К., Гришин М.В., Кирсанкин А.А., Трахтенберг Л.И., Шуб Б.Р. // Рос. Нанотехнол. 2012. Т. 7. № 1–2. С. 20.
21. Кирсанкин А.А., Гришин М.В., Колченко Н.Н., Шуб Б.Р. // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Т. 22. С. 613.
22. Гатин А.К., Гришин М.В., Колченко Н.Н., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 8. С. 1815.
23. Scanning Tunnelling Microscopy I. General principles and applications to clean and absorbate-covered surfaces. / Ed. by H.-J. Guntherodt, R. Wiesendanger. Berlin: Springer-Verlag, 1992. P. 246.
24. Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2018. № 3. С. 48.
25. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Кулак А.И., Николаев С.А., Шуб Б.Р. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 4. С. 539.

26. *Миронов В. Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии: учеб. пособие. Н. Новгород: Изд-во РАН, Ин-т физики микроструктур, 2004. С. 114.
27. Автоматизация и проектирование матричных КМОП БИС. Под ред. А. В. Фомина. М.: Радио и связь, 1991. С. 256.
28. Физические величины. Справ. под ред. Н. С. Григоровой, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 1232.
29. *Родерик Э. Х.* Контакты металл–полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. С. 208.
30. *Stromsnes H., Jusuf S., Schimmelpfennig B., Wahlgren U., Gropen O.* // J. Mol. Struct. 2001. V. 567-568. P. 137.
31. *Гришин М.В., Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А., Шуб Б.Р., Гатин А.К.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 8. С. 33.
32. *Kovalevskii S., Dalidchik F., Grishin M., Kolchenko N., Shub B.* // Appl. Phys. A. 1998. V. 66. P. S125.
33. *Fahmi A., Minot C.* // Surf. Sci. 1994. V. 304. No. 3. P. 343.
34. *De Pauw E., Marien J.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. No. 24. P. 3550.

References:

1. *Gleiter H.* // Acta Materialia. 2000. V. 48. P. 1. doi: 10.1016/S1359-6454(99)00285-2.
2. *Mirkin C.A., Letsinger R.L., Mucic R.C., Storhoff J.J.* // Nature. 1996. V. 382. P. 607. doi: 10.1038/382607a0.
3. *Taton T.A., Mirkin C.A., Letsinger R.L.* // Science. 2000. V. 289. P. 1757.
4. *Storhoff J.J., Elghanian R., Mucic R.C. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V.120. P. 1959. doi: 10.1021/ja972332i.
5. *Dagani R.* // Chem. Eng. News. 1999. V.77. P. 33. doi: 10.1021/cen-v077n006.p033.
6. *Hamilton J.F., Baetzold R.C.* // Science. 1979. V. 205. P. 1213. doi: 10.1126/science.205.4412.1213.
7. *Schmid G.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 1709. doi: 10.1021/cr00016a002.
8. *Cuenya B.R.* // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 3127. doi:10.1016/j.tsf.2010.01.018.
9. *Mostafa S., Behafarid F., Croy J.R. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 15714. doi: 10.1021/ja106679z.
10. *Narayana R., El-Sayed M.A.* // Nano Letters. 2004. V. 4. P. 1343. doi: 10.1021/nl0495256.
11. *Miyazaki A., Balint I., Nakano Y.* // J. Nanopart. Res. 2003. V. 5. P. 69. doi:10.1023/A:1024451600613.
12. *Manzoli M., Vindigni F., Boccuzzi F.* // Catal. Today. 2012. V. 181. P. 62. doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.029.
13. *Deng W., Frenkel A.I., Si R., Flytzani-Stephanopoulos M.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 12834. doi: 10.1021/jp800075y.
14. *Rodriguez J.A., Ma S., Liu P. et al.* // Angew. Chem. Intern. Ed. 2007. V. 46. P. 1329. doi: 10.1002/anie.200603931.
15. *Aguilar-Guerrero V., Gates B.C.* // Catal. Lett. 2009. V. 130. P. 108. doi: 10.1007/s10562-009-9906-1.
16. *Haruta M.* // Chem. Rec. 2003. V. 3. P. 75. doi: 10.1002/tcr.10053.
17. *Haruta M.* // Catal. Surv. Asia. 1997. V. 1. P. 61. doi: 10.1023/A:1019068728295.
18. *Ono L.K., Cuenya B.R.* // Catal. Lett. 2007. V. 113. P. 86. doi: 10.1007/s10562-007-9027-7.
19. *Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Kozhevnikov V.M. et al.* // Rossijskie nanotekhnologii [Nanotechnologies in Russia]. 2007. V. 2. No. 1–2. P. 47 [in Russian].
20. *Gatin A.K., Grishin M.V., Kirsankin A.A. et al.* // Nanotechnologies in Russia. 2012. V. 7. No. 3-4. C. 122. doi: 10.1134/S1995078012020085.
21. *Kirsankin A.A., Grishin M.V., Kolchenko N.N., Shub B.R.* // Khimia v interesah ustojchivogo razvitiya [Chemistry for sustainable development]. 2014. V. 22. P. 613 [in Russian].

22. *Gatin A.K., Grishin M.V., Kolchenko N.N. et al.* // Russian Chemical Bulletin. 2014. V. 63. No. 8. C. 1815. doi: 10.1007/s11172-014-0671-y.
23. Scanning Tunnelling Microscopy I. General principles and applications to clean and absorbatecovered surfaces. / Ed. by H.-J. Guntherodt, R. Wiesendanger. Berlin: Springer-Verlag, 1992. P. 246.
24. *Gatin A.K., Grishin M.V., Sarvadai C.Y., Shub B.R.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019 (in press).
25. *Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V. et al.* // Kinetics and Catalysis. 2015. V. 56. No. 4. P. 532. doi: 10.1134/S0023158415040084.
26. *Mironov V.L.* Fundamentals of scanning probe microscopy: manual. Nizhnii Novgorod: Institute for Physics of Microstructures, RAS, 2004. P. 114 [in Russian].
27. Automatization and design of matrix KMOP BIS. Ed. by A.V. Fomin. M.: Radio I sviaz', 1991. P. 256 [in Russian].
28. Physical values. Reference book. Ed. by N.S. Grigorov, E.Z. Meilikhov. M.: Energoatomizdat, 1991. P. 1232 [in Russian].
29. *Roderick E.* Metal-semiconductor contacts. Oxford: Clarendon Press, 1978. 208 p.
30. *Stromsnes H., Jusuf S., Schimmelpfennig B. et al.* // J. Mol. Struct. 2001. V. 567-568. P. 137. doi: 10.1016/S0022-2860(01)00542-7.
31. *Grishin M.V., Dalidchik F.I., Kovalevskii S.A. et al.* // Khimicheskaya Fizika. 2007. V. 26. No. 8. P. 33 [in Russian].
32. *Kovalevskii S., Dalidchik F., Grishin M., Kolchenko N., Shub B.* // Appl. Phys. A. 1998. V. 66. P. S125.
33. *Fahmi A., Minot C.* // Surf. Sci. 1994. V. 304. No. 3. P. 343. doi: 10.1016/0039-6028(94)91345-5.
34. *De Pauw E., Marien J.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. No. 24. P. 3550. doi: 10.1021/j150624a002.