

**РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОДИСПЕРСНОГО СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННОГО ХИМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ И КОНДЕНСАЦИЕЙ ИСПАРЕННОГО МЕТАЛЛА**  
*А. Л. Юдин, Н. С. Звиденцова, И. Л. Швайко, Е. С. Дурягина*

**XPS ANALYSIS OF THE SURFACE OF SILVER NANOPARTICLES OBTAINED BY CHEMICAL REDUCTION AND EVAPORATING OF METAL**  
*A. L. Yudin, N. S. Zvidentsova, I. L. Shvayko, E. S. Duryagina*

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследован химический состав поверхности наноразмерных частиц серебра, полученных испарением исходного металла и химически восстановленных из солей. Выявлены отличия в электронном состоянии атомов дисперсного серебра в зависимости от способа их получения. Установлено, что атомы серебра наночастиц, полученных восстановлением, находятся в ковалентном состоянии. Зафиксировано положительное смещение энергии связи  $Ag3d$  уровня наночастиц серебра по сравнению с массивным металлом. Обнаружено отклонение электронных свойств химически синтезированных наночастиц серебра от свойств нанесенных частиц в виде ухудшения проводимости, изменения структуры валентной зоны, кинетической энергии Оже-линии и параметра Вагнера. В спектрах линий серебра наблюдались малые изменения, связанные с воздействием кислорода на состояние поверхностных атомов серебра. Изучена природа сорбционных состояний кислорода на поверхности наночастиц в зависимости от их типа и температуры. Продемонстрировано, что в нормальных условиях на наночастицах серебра стабилизируются молекулярные формы кислорода. Повышение температуры адсорбции до 450 К, а также переход к нанесенным испарением частицам серебра приводят к появлению в спектре линий атомов кислорода с ионным характером связи с атомами серебра.

The chemical composition of silver nanoparticles surface obtained by initial metal evaporation and chemical reduction from silver salts was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy method. Differences in electronic state of atoms of silver nanoparticles depending on the method of obtaining them are shown. The authors revealed that silver atoms of nanoparticles obtained by reduction from salts are in the covalent state. Positive chemical shift of the binding energy of  $Ag3d$  core level of silver nanoparticles in comparison with a bulk metal is fixed. The deviation of electronic properties of chemically synthesized silver nanoparticles from the properties of evaporated nanoparticles in the form of decrease of conductivity, the changes of valence band, kinetic energy of Auger lines and Wagner parameter was discovered. Small changes related to the influence of oxygen on the state of superficial silver atoms were observed in silver core level spectra. The nature of different adsorption states of oxygen on silver nanoparticles surface depending on their type and temperature was investigated. It is shown that molecular oxygen forms stabilize on silver surface in normal conditions. The increase of adsorption temperature up to 450 K and the use of evaporating nanoparticles leads to the appearance of O 1s lines of oxygen atoms with more ion character of bonds with silver atoms in spectrum.

**Ключевые слова:** серебро, наночастицы металлов, химическое восстановление, поверхность, химический состав, рентгенофотоэлектронные спектры.

**Keywords:** silver, metal nanoparticles, chemical reduction, surface, chemical composition, X-ray photoelectron spectroscopy, XPS.

### **Введение**

Актуальность изучения свойств наночастиц вызвана перспективой получения материалов с принципиально новыми уникальными характеристиками. Наноразмерные материалы являются объектом растущего интереса для фундаментальной и прикладной науки. На их основе разрабатываются компоненты вычислительных и оптических устройств, их широко используют в катализе, микроэлектронике, медицине, химической и пищевой промышленности.

Особое место среди наночастиц занимают металлческие наночастицы. Это вызвано особенностями их электронной структуры, относительной простотой получения для экспериментальных исследований и уникальными свойствами. Большой интерес привлекается к изучению серебра в ультрадисперсном состоянии. Параметры серебряных частиц, характеризующие их электронное состояние, изменяющиеся в процессе термической обработки, адсорбции на их поверхности газов, требуют изучения.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) позволяет комплексно исследовать химическое состояние поверхностных слоев, а мягкое рентгеновское излучение не создает повреждений на поверхности образца. Фотоэлектронные спектры обладают высокой поверхностной чувствительностью к химическому состоянию атомов вещества, что позволяет изучать состав как образца, так и адсорбентов. Методом РФЭС успешно исследуются поведение серебряных катализаторов при адсорбции кислорода и процессах окисления углеводородов, что позволяет получать данные о механизмах их каталитического действия [2 – 4].

В настоящей работе была поставлена цель методом РФЭС исследовать химический состав наночастиц серебра, полученных в виде нанесенных испарением слоев и химически синтезированных коллоидов, до и после адсорбции кислорода и прогрева.

**Метод и объекты исследования**

Свойства наноматериалов, в том числе и наночастиц металлов, во многом зависят от метода их получения. Выделяют два основных подхода к получению наноразмерных частиц металлов: физический, включающий испарение и конденсацию металла, и химический, состоящий в получении частиц восстановлением из соответствующих соединений металлов, например, солей. Для установления отличительных особенностей были выбраны для исследования объекты обоих способов получения.

Нанесение металлического серебра методом вакуумного испарения происходило непосредственно в камере подготовки РФЭС-спектрометра на подложку никеля при вакууме не хуже  $10^{-5}$  Па. Это позволяет избежать нежелательного контакта образца с атмосферой. Толщина напыления контролировалась экспериментально по уменьшению интенсивности остовой 2р линии подложки никеля.

Химический метод получения серебряных частиц заключался в восстановлении нитрата серебра гидрехиноном в присутствии тетрабората натрия и гидроксида натрия в качестве буферного раствора. Растворы серебра получали при комнатной температуре. Были приготовлены образцы водных коллоидов двух рецептов: № 1, при синтезе которой вначале добавлялся нитрат серебра, а затем проводилось установление нужного рН раствора, и № 2, когда добавление нитрата серебра происходило после установления нужного рН раствора. Выделение частиц из водных коллоидов осуществлялось высушиванием на золотых подложках.

Электронно-микроскопический анализ позволил установить средний размер синтезированных серебряных частиц в 800 Å (синтез № 1) и 1000 Å (синтез № 2). При этом для образца № 2 наблюдалась большая вариация в размерах частиц.

Химический состав поверхности наночастиц изучался на РФЭС-спектрометре ЭС-2401 с использованием немонахроматичной Al K $\alpha_{1,2}$  рентгеновской линии возбуждения с энергией 1486,6 эВ. Вакуум в камере энергоанализатора во время измерений составлял не более  $1,5 \cdot 10^{-6}$  Па. Учет статической зарядки (калибровка энергетических уровней элементов) осуществлялся по линии C1s углеводородов, адсорбированных на поверхности образцов. Предполагается, что адсорбция углеводородов носит физический характер, и энергия связи уровня C1s остается постоянной независимо от природы образца и условий его обработки. Значения энергии связи основного пика C1s в этих условиях принимались равным 285,0 эВ [5]. Количественный анализ выполнялся по стандартной методике с использованием справочных значений по коэффициентам атомной чувствительности [5].

В конструкции РФЭС-спектрометра имеется независимый контролируемый нагрев образца до 200°C в вакууме в камере подготовки, а также система напуска газов в камеру подготовки с использованием дополнительной линии откачки. Для всех образцов наночастиц серебра проводился анализ РФЭС-спектров в следующих режимах: 1 – первичный, в исходном состоянии, 2 – после выдерживания в атмосфере кислорода при нормальной температуре, 3 – после по-

следующего прогрева при 420 – 450 К в камере подготовки, 4 – после отжига в муфельной печи при 570 К. После каждого этапа обработки образец вводился в камеру энергоанализатора и проводилась запись РФЭС-спектров.

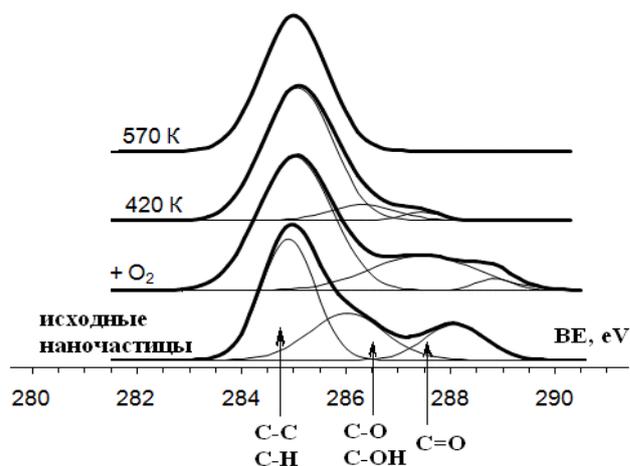
Для сопоставления результатов в работе были использованы массивные эталонные серебряные образцы: поликристаллическая серебряная фольга и пластина (чистотой 99,99 %).

РФЭС-спектры проходили математическую обработку и представлены после процедур сглаживания, вычитания фона и разложения на гауссовы элементарные компоненты.

**Результаты и обсуждение**

Обзорные РФЭС спектры позволили выявить следующие основные линии Ag 3d, C 1s, O 1s, Оже-серии M $_{4,5}$ VV и валентную 4d полосу серебра. В спектрах образцов синтезированных наночастиц обнаружено следовое присутствие примесей натрия и азота, отвечающих нитрогруппе.

Для исходных наночастиц, полученных химическим восстановлением, характерно большее присутствие соединений углерода и кислорода. Особенно для образца, полученного по синтезу № 2. Также в спектре C 1s линии синтезированных порошков выявлены компоненты, отвечающие различным функциональным органическим группам углерода, вероятно являющимися продуктами реактора синтеза и составляющие стабилизирующий органический слой. Пример идентификации пиков C 1s линии после разложения, согласно данным [5 – 6], показан на рис. 1. Отжиг в вакуумных условиях до 180°C увеличивает отношение атомарных поверхностных концентраций [Ag]/[C] и приводит к вырождению пиков кислородосодержащих соединений углерода. Для нанесенных испарением частиц серебра наоборот содержание углерода и его окислов на поверхности с отжигом увеличивается.



**Рис. 1. РФЭС-спектр линии C 1s синтезированных частиц серебра (синтез № 1) на различных стадиях обработки. Выделены компоненты соответствующие различным группам:**  
 1) 284,8 – 285 эВ - C-C, C-H; 2) 286 – 286,5 эВ - C-O, C-OH; 3) 287,5 – 288 эВ - C=O

По энергии связи линии Ag 3d<sub>5/2</sub> равной 368,3 ± 0,2 эВ термически распыленные и химически восстановленные частицы серебра идентифицируются как металлические [5 – 6] (рис. 2). Энергия связи 3d-уровня наночастиц превосходит на 0,3 – 0,5 эВ значения, характерные для массивного серебра. Это могло бы быть объяснено малыми размерами частиц, однако "размерный эффект" для низкоразмерных систем частиц металлов в виде положительных сдвигов фото-

электронных линий относительно массивного металла начинается с размеров менее 15 – 20 нм [1]. Подобные химические сдвиги могут проявляться и за счет эффекта дифференциальной подзарядки, связанного с разницей в проводимости наночастиц серебра и подложки. Величина спин-орбитального расщепления 3d-уровня для серебряных частиц составила примерно 6 эВ, что характерно металлического состояния.

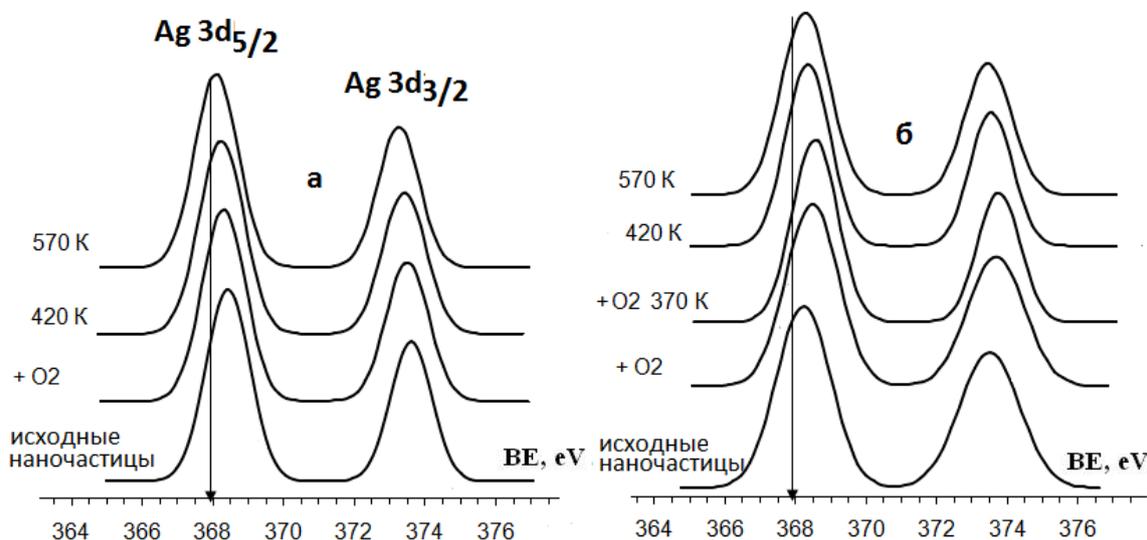


Рис. 2. РФЭ-спектр линии Ag 3d синтезированных частиц серебра (синтез № 1 – а, рецепт № 2 – б) на различных стадиях обработки. Стрелкой выделено положение линии для массивного металла

В РФЭС при определении валентного состояния атомов в основном учитывается положение остовных линий, однако серебро – это один из элементов, химический сдвиг остовных линий которого в окисленном состоянии незначителен. Для оксида Ag<sub>2</sub>O и некоторых других соединений серебра также наблюдаются энергии связи 3d уровня близкие к 368,3 эВ [5]. При этом в РФЭ-спектрах присутствуют Оже-линии, обусловленные электронными оже-переходами, вызванными фотоэмиссией электронов. При этом Оже-линии более чувствительны к изменению валентного состояния атома и проявляют заметный химический сдвиг, а также изменяют свою форму. За счет этого, в дополнение к данным по фотоэмиссии с остовных уровней привлекают диагностическую информацию по Оже-параметру или параметру Вагнера α'(1).

$$\alpha' = E_{кин}(Ag M_5NN) + E_{св}(Ag 3d_{5/2}) \quad (1)$$

Оже-параметр Вагнера α' для серебра равен сумме кинетической энергии самой интенсивной Оже-линии Ag M<sub>5</sub>NN и энергии связи остовной линии Ag 3d<sub>5/2</sub> [5]. Он свободен от изменения уровня Ферми и влияния зарядки поверхности образца.

Как следует из рис. 3 параметр α' для нанесенных испарением частиц серебра по сравнению с массивным металлом больше на 0,3 – 0,4 эВ, но по-прежнему соответствует нуль-валентному состоянию атомов серебра. Оже-параметр синтезированных наночастиц, наоборот, меньше на 0,2 – 0,5 эВ значений металла, что указывает на "ковалентно-ионный" характер состояния атомов серебра частиц, полученных

восстановлением из солей. Особенно для образца синтеза № 2, что свидетельствует о качестве данной методики химического восстановления.

Ширина Ag 3d линии синтезированных частиц превосходит ширину линий напыленных частиц и массивного металла. Проявление подобных качеств определяется условиям получения образцов и существованием в коллоидном растворе синтезированных частиц нескольких валентных форм атомов серебра, включая металлическую и ионную.

Из-за химической неоднородности для восстановленных частиц также выявлены значительные различия в ширине и симметрии верхней валентной зоны 4d-электронов серебра и Оже-полосы по сравнению с напыленными частицами и массивным металлом.

В процессе адсорбции кислорода и термообработки (отжига до 300<sup>o</sup>C с целью удаление органических компонент) химическое состояние серебряных частиц не претерпевает существенных изменений в используемых температурных режимах и не происходит их окисление. Отмечается уменьшение параметра Вагнера для нанесенных частиц на 0,3 эВ, в основном за счет сдвига остовной 3d линии в сторону меньших энергий связи. Изменение параметра α' для образцов восстановленных частиц серебра разнонаправленное и не превышает 0,5 эВ. Адсорбция кислорода и термообработка приводят к дополнительному расширению 3d линии и более существенным изменениям в форме Оже-спектра и валентной зоны восстановленных частиц, в отличие от напыленных.

Хорошо известно, что хемосорбированный кислород может оказывать большое воздействие на электронное состояние атомов поверхности, в том числе серебряных частиц [1 – 4]. Поэтому отдельное внимание было уделено изучению методом РФЭС природы состояний кислорода на поверхности серебряных наночастиц после его адсорбции и в процессе отжига. Присутствие довольно интенсивной, широкой и асимметричной линии кислорода O 1s в области 532 эВ характерно как для напыленных слоев, так и для син-

тезированных наночастиц серебра. При том, что интерпретация РФЭ данных по спектру кислорода затрудняется тем, что по литературным данным одному и тому же значению энергии связи 1s уровня могут соответствовать различные химические соединения с участием кислорода, в спектре O 1s поверхностного слоя наночастиц, полученных восстановлением, после разложения было выделено несколько гауссиан, отвечающих за различные кислородные группы [5 – 6] (рис. 4).

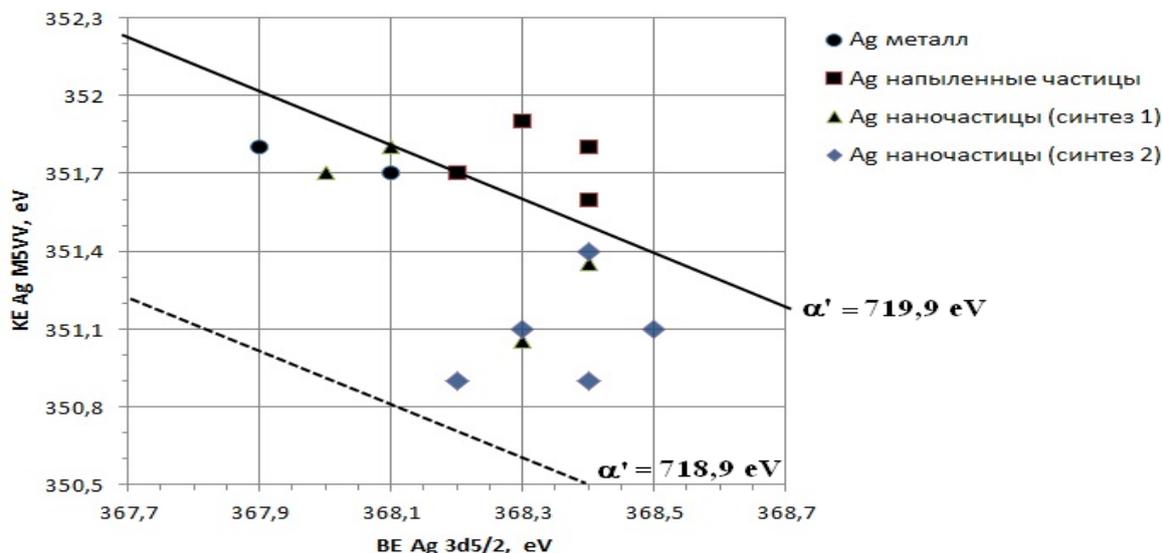


Рис. 3. Значения энергии связи Ag 3d<sub>5/2</sub> линии, кинетической энергии Оже-линии Ag M<sub>5</sub>NN и Оже-параметра α' для образцов серебра. Сплошной линией показан уровень Оже-параметра серебра для нулевой степени окисления, пунктиром – верхняя граница для ионных соединений, согласно [5 – 6]

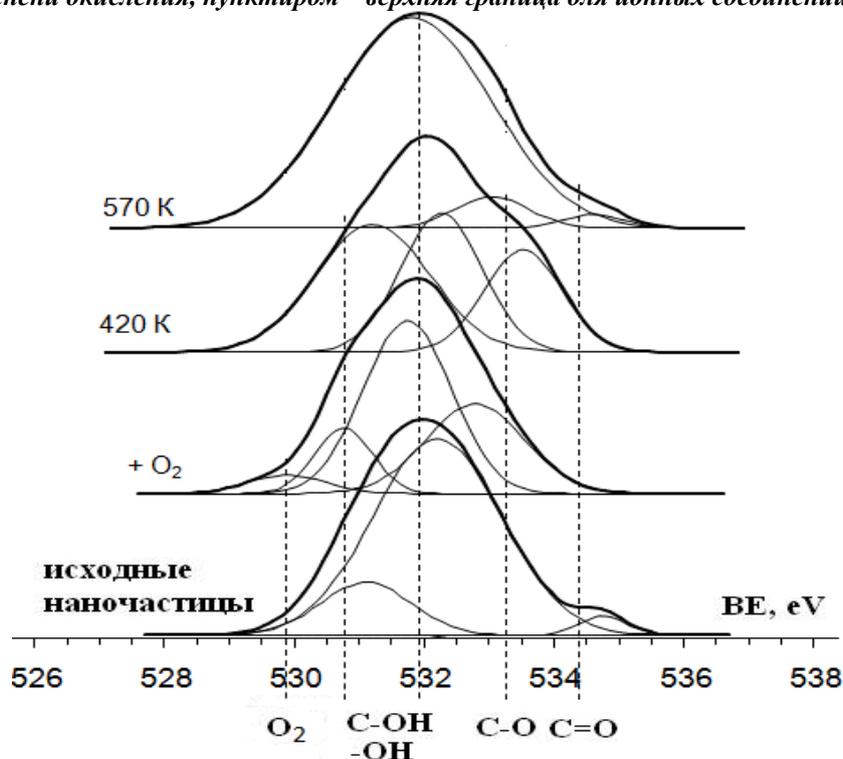


Рис. 4. РФЭ-спектр линии O 1s синтезированных частиц серебра (синтез № 1) на различных стадиях обработки. Выделены положения компонент соответствующие отдельным кислородсодержащим группам

Основная форма кислорода на поверхности имеет энергию связи 531,5 – 532,5 эВ. Пиками в этой области характеризуется кислород в составе гидроксидных, гидроксильных структур и ОН-групп адсорбированной воды. В небольшом количестве зарегистрированы фенольные (533 эВ), карбонильные (534) и карбоксильные группы (535 эВ), что скорее всего связано с присутствием на поверхности перекисных форм углерода за счет адсорбции продуктов синтеза или взаимодействия с адсорбированным кислородом воздуха. Низкоэнергетическое плечо линии О 1s в области 530 – 530,5 эВ характерно для слабозаряженных, молекулярных форм адсорбированного кислорода на серебре [1 – 2]. Отсутствие оксида серебра на поверхности синтезированных частиц подтверждается отсутствием в спектре О 1s заметного пика с энергией связи 529 эВ, который, согласно данным [1 – 4], отвечает атомарной или ионной форме кислорода в составе оксида Ag<sub>2</sub>O.

Необходимо отметить, что даже при прогреве образцов в вакууме не удалось полностью избавиться от вклада в спектр О 1s примесей "остаточного кислорода вакуумных камер" спектрометра. В выбранных условиях напуска O<sub>2</sub> (до давление порядка атмосферного) последующая откачка, как правило, приводит к возможности ухудшения состава поверхности. Также затрудняют процесс интерпретации данных кислородсодержащих соединения, попавшие на поверхности образцов во время подготовки образцов в атмосфере.

Анализ линии О 1s наночастиц серебра, полученных напылением металла, также не показал наличие отдельной оксидной фазы. Несмотря на исключительную химическую активность их поверхность практически не окислена, хотя после нагрева до 180 °С в вакуумной камере увеличивается общее количество кислорода на поверхности нанесенных частиц. В динамике термообработки оно растет за счет взаимодействия поверхностных атомов серебра с кислородсодержащими адсорбатами, которое носит ковалентный характер связи с поверхностными атомами серебра наночастиц. Для восстановленных наночастиц, напротив, наблюдается более эффективное удаление соединений кислорода при отжиге до 450 К в камере спектрометра.

### Заключение

В работе методом РФЭС охарактеризован химический состав поверхности серебряных дисперсий в сравнении с массивным серебром, до и после адсорбции кислорода в вакууме и отжига.

В образцах серебряных наночастиц, как нанесенных конденсацией испаренного металла, так и полу-

ченных из коллоидного раствора после химического восстановления, серебро находится преимущественно в ковалентном состоянии (Ag<sup>0</sup>). Результаты экспериментов позволяют принять для энергии связи уровня 3d<sub>5/2</sub> наночастиц серебра в области размеров 50 – 100 нм значение равное 368,4 эВ. Отсутствие на поверхности металлических частиц оксидной фазы Ag<sub>2</sub>O подтверждается анализом Оже-параметра Вагнера для серебра и О 1s сигнала. Поверхность наночастиц, полученная восстановлением из солей, по-видимому, покрыта тонким слоем органических соединений, который, с одной стороны, предотвращает процесс агломерации, а с другой – приводит к замедлению процесса окисления.

Отклонение электронных свойств нанопорошков серебра, полученных восстановлением, от свойств напыленных частиц и массивного металла проявляется в ухудшении проводимости, эффекте дифференциальной подзарядки, изменении структуры валентной зоны и Оже-сигнала, а также уширении и положительном смещении энергии связи основного 3d-уровня.

Показано, что при комнатных температурах адсорбции на наночастицах серебра стабилизируются молекулярные формы кислорода. При отжиге с температурой более 400 К указанные адсорбционные состояния исчезают.

Проблема химической интерпретации РФЭ-спектров серебра, даже при использовании Оже-параметра Вагнера, значительно усложняется, если в системе присутствуют соединения в наноразмерном состоянии. Установление степени окисления для металлических наночастиц является не простой задачей. В наблюдаемый химический сдвиг основного уровня и Оже-линий между металлическим серебром и наночастицами серебра могут давать вклад эффекты как начального, так и конечного состояния. На соотношение вкладов этих эффектов оказывают влияние степень скоординированности атомов серебра на поверхности частиц и размер частиц. С уменьшением размеров частиц увеличивается вклад поверхностных атомов в ином заряженном состоянии. Учитывая, что наночастицы при химическом восстановлении, по всей видимости, формируются из совокупности заряженных кластеров, очень вероятно, что поверхностные атомы серебра несут заряд, что оказывает значительное влияние на РФЭ-спектры. Эффекты конечного состояния обусловлены различием во внеатомной релаксации в металле и наночастицах, которое усиливается с уменьшением размера частиц серебра. Правда, в нашем случае мы имели дело с более крупными наночастицами.

### Литература

1. Бухтияров В. И., Слинко М. Г. Металлические наносистемы в катализе // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167 – 181.
2. Каичев В. В., Просвирин И. П., Бухтияров В. И. Применение метода РФЭС для *in situ* исследований механизмов гетерогенных каталитических реакций // Журнал структурной химии. 2011. Т. 52. С. 94 – 105.
3. Стадниченко А. И., Кошев С. В., Боронин А. И. Окисление поверхности массивного золота и исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии состояний кислорода в составе оксидных слоев // Вестник Московского университета. (Серия 2: Химия). 2007. Т. 48. № 6. С. 418 – 426.

4. Стадниченко А. И., Сорокин А. М., Боронин А. И. Исследование наноструктурированных пленок оксида меди CuO методами РФЭС, УФЭС и СТМ // Журнал структурной химии. 2008. Т. 49. № 2. С. 353 – 359.
5. Wagner C. D. et al. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation. 1979. 200 p.
6. X-ray Photoelectron Spectroscopy Database of the National Institute of Standards and Technology. 2015. Режим доступа: <http://srdata.nist.gov/xps> (дата обращения: 29.03.2009).

**Информация об авторах:**

**Юдин Андрей Леонидович** – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией фотоэлектронной спектроскопии кафедры экспериментальной физики КемГУ, [andrey\\_yudin@mail.ru](mailto:andrey_yudin@mail.ru).

**Andrey L. Yudin** – Candidate of Physics and Mathematics, Head of the Laboratory of XPS at the Department of Experimental Physics, Kemerovo State University.

**Звиденцова Надежда Семеновна** – кандидат химических наук, доцент кафедры экспериментальной физики КемГУ, [pluskova@kemsu.ru](mailto:pluskova@kemsu.ru).

**Nadezhda S. Zvidentsova** – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Experimental Physics, Kemerovo State University.

**Швайко Ирина Львовна** – кандидат химических наук, заведующая лабораторией кафедры экспериментальной физики КемГУ, [irina\\_lk@mail.ru](mailto:irina_lk@mail.ru).

**Irina L. Shvayko** – Candidate of Chemistry, Head of the Laboratory at the Department of Experimental Physics, Kemerovo State University.

**Дурягина Елена Сергеевна** – студент 4 курса физического факультета Кемеровского государственного университета, [aghniia.fors@mail.ru](mailto:aghniia.fors@mail.ru).

**Elena S. Duryagina** – student at the Faculty of Physics, Kemerovo State University.

(Научный руководитель – А. Л. Юдин).

Статья поступила в редколлегию 06.04.2015 г.