

**Электронно-микроскопические исследования
наночастиц серебра, полученных
вакуумно-термическим испарением**

**Я.С. Гришина, Н.И. Боргардт, Р.Л. Волков,
Д.Г. Громов, А.И. Савицкий**

*Национальный исследовательский университет МИЭТ, г. Москва,
Россия*

lemi@miee.ru

Наночастицы металлов – перспективный объект исследования, так как их свойства существенно отличаются от объемного материала. При анализировании наночастиц важным является изучение их размера, стабильности, особенностей структуры, а также пространственного расположения. В работе методом высокоразрешающей электронной микроскопии изучены исходные и отожженные наночастицы серебра, сформированные на углеродной подложке вакуумно-термическим испарением и имеющие размеры от ~2 до 10 нм. Проведена классификация их формы и структуры. Среди исследованных выявлены наночастицы в виде ограниченного эллипсоида с поликристаллической структурой, крупные с монокристаллической структурой и двойниками, икосаэдрические и декаэдрические с множественным двойникованием, а также маленькие монокристаллические наночастицы размером менее 3,5 нм. Установлено, что в результате отжига общее количество наночастиц становится меньше примерно в 1,3 раза, число маленьких наночастиц уменьшается приблизительно в 2 раза, а доля наночастиц с икосаэдрической и декаэдрической ограниками увеличивается примерно в 1,5 раза. Показано, что наночастицы размером менее 5 нм являются нестабильными уже после нескольких секунд воздействия на них высокоэнергетическими электронами. Для маленьких монокристаллических наночастиц размером менее 3,5 нм найдены средние значения параметра кристаллической решетки на основе прецизионного определения центров атомных колонок на их изображениях и вычисления локальных расстояний между атомами, расположенными во взаимно перпендикулярных плоскостях (200) и (022). Показано, что в таких наночастицах как до отжига, так и после него отсутствуют заметные искажения кристаллической структуры и их параметр решетки близок к значению, характерному для массивного серебра.

Ключевые слова: наночастицы серебра; вакуумно-термическое испарение; высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия; параметр кристаллической решетки

Благодарности: работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Диагностика и модификация микроструктур и нанообъектов» при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект № 3.7829.2017/8.9).

Для цитирования: Электронно-микроскопические исследования наночастиц серебра, полученных вакуумно-термическим испарением / Я.С. Гришина, Н.И. Боргардт, Р.Л. Волков и др. // Изв. вузов. Электроника. – 2018. – Т. 23. – № 6. – С. 543–556. DOI: 10.24151/1561-5405-2018-23-6-543-556

Electron Microscopy Studies of Silver Nanoparticles Obtained by Vacuum Thermal Evaporation

Ya.S. Grishina, N.I. Borgardt, R.L. Volkov,
D.G. Gromov, A.I. Savitskiy

National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia

lemi@miee.ru

Abstract: Metal nanoparticles are promising objects of research, since their properties are significantly different from the bulk material. When analyzing nanoparticles, it is important to study their size, stability, structural features and spatial arrangement. The initial and annealed nanoparticles of silver, formed on a carbon substrate by vacuum-thermal evaporation and having dimensions from 2 nm up to 10 nm, have been studied by using the high resolution electron microscopy method. The classification of their form and structure has been carried out. Among the studied ones the nanoparticles in the shape of a faceted ellipsoid with a polycrystalline structure, coarse nanoparticles with a monocrystalline structure and twins, icosahedral and decahedral nanoparticles with multiple twinning, and also, small single crystalline nanoparticles with dimensions less than 3.5 nm, have been revealed. It has been found that a result of annealing the number of small nanoparticles has been about 2 times decreased and the fraction of nanoparticles with icosahedral and decahedral shapes has been approximately 1.5 times increased. It has been shown that the nanoparticles with sizes less than 5 nm are unstable after a few seconds of exposure to high-energy electrons. For small initial and annealed single crystalline nanoparticles of less than 3 nm size the mean values of the lattice constant have been found by the precise determination of the atomic column centers on their images and the calculation of the local interplanar spacing values between the atoms located in mutually orthogonal (200) and (022) planes. It has been shown that in such nanoparticles both prior and after annealing there had been no noticeable distortions of the crystal structure and their lattice constant had been close to the value, characteristic for bulk silver.

Keywords: silver nanoparticles; vacuum thermal evaporation; high resolution; high resolution electron microscopy; lattice parameter

Acknowledgements: the study has been funded by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project № 3.7829.2017/8.9) and using the equipment of CSRF «Diagnostics and modification of microstructures and nanoobjects».

For citation: Grishina Ya.S., Borgardt N.I., Volkov R.L., Gromov D.G., Savitskiy A.I. Electron microscopy studies of silver nanoparticles obtained by vacuum thermal evaporation. *Proc. Univ. Electronics*, 2018, vol. 23, no. 6, pp. 543–556. DOI: 10.24151/1561-5405-2018-23-6-543-556

Введение. Структура и физико-химические свойства наночастиц металлов существенно отличаются от массивных кристаллов из-за размерного эффекта, приводящего к увеличению доли атомов на их поверхности. Благодаря своим особым каталитическим свойствам, наночастицы могут использоваться как катализаторы роста углеродных наноматериалов [1] или нитевидных нанокристаллов из кремния и других полупроводников [2]. Наночастицы являются перспективными материалами для применения в фотонике [3, 4], плазмонике [5, 6] и электронных приборах, основанных на квантово-размерных эффектах [7, 8].

Наночастицы металлов с гранецентрированной кубической решеткой, в том числе серебра, изучались во многих работах [9, 10]. Для них характерно многообразие геометрических форм, среди которых наиболее часто встречаются усеченный октаэдр, икосаэдр и декаэдр. Для поверхностных энергий $\gamma_{\{hkl\}}$ граней таких наночастиц, образованных различными кристаллографическими плоскостями, справедливы неравенства $\gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{100\}} < \gamma_{\{110\}}$ [11], из которых следует, что при наличии граней $\{111\}$ наночастицы наиболее стабильны.

При формировании наночастиц на подложках из различных материалов наблюдаются существенные отличия в их форме (габитусе), структуре и размерах, которые могут приводить к вариациям параметра их кристаллической решетки. Дифракция рентгеновских лучей [12–14] и электронная дифракция [15] используются для определения усредненного значения параметра решетки наночастиц в зависимости от их размера. В результате исследований обнаружено, что у небольших по размеру наночастиц наблюдается как увеличение [13], так и уменьшение [14] значения параметра решетки, а у больших наночастиц оно сопоставимо с объемным материалом [12]. Причина изменений объясняется условиями взаимодействия наночастиц с поверхностью подложек, эволюцией наноструктур в процессе формирования [12]. Подробную информацию о структуре отдельной наночастицы на ее локальных участках можно получить с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРЭМ) [16]. В частности, ВРЭМ используется для выявления деформаций, возникающих в наночастице из-за ее взаимодействия с атомами углеродной подложки [17].

В настоящей работе метод ВРЭМ применяется для изучения структуры и определения среднего параметра кристаллической решетки наночастиц серебра, сформированных вакуумно-термическим испарением [18] на поверхности тонкой пленки аморфного углерода.

Объекты и методы исследования. Для получения подложек, на которых формировались наночастицы серебра, магнетронным распылением в установке Cressington 208HR на монокристаллы NaCl размером $5 \times 5 \times 5$ мм осаждался слой аморфного углерода (a-C) толщиной около 5 нм. Затем кристаллы NaCl растворялись в деионизованной воде, и углеродные пленки, всплывшие на поверхность жидкости, с применением стандартной процедуры [19] поочередно переносились на медные предметные сетки диаметром 3 мм и с 200 отверстиями на дюйм. На приготовленную углеродную фольгу методом вакуумно-термического испарения осаждались наночастицы серебра в количестве 1,2 мг. Молибденовый тигель находился на расстоянии 20 см от подложек. Остаточное давление в камере составляло $1,5 \cdot 10^{-5}$ торр [18]. Вследствие небольшой массы

серебра на поверхности фольги образовались не сплошные пленки, а отдельно расположенные наночастицы. Для изучения температурного воздействия на них одна углеродная фольга отжигалась в вакууме при температуре 230 °С в течение 30 мин.

Исходные и отожженные наночастицы исследовались методом ВРЭМ на приборе Titan Themis 200, оснащенном корректором сферической аберрации объективной линзы. Его использование позволило уменьшить эффект делокализации при визуализации проекций колонок атомов изучаемого материала и более точно определить их позиции. Высокоразрешающие изображения наночастиц формировались при ускоряющем напряжении 200 кВ, одинаковых условиях освещения и почти точной фокусировке объективной линзы. Прецизионное определение коэффициента увеличения микроскопа, т.е. размера пиксела на микрофотографиях, проводилось с помощью ВРЭМ-изображений нескольких образцов монокристаллического кремния.

Электронная микроскопия наночастиц серебра. Высокоразрешающие микрофотографии наночастиц, встречающихся как в исходном, так и в отожженном образцах, представлены на рис.1 и 2,а. На них на фоне аморфного углерода отчетливо выявляются наночастицы с характерным периодическим контрастом, который свидетельствует об их кристаллической структуре и соответствует ВРЭМ-изображениям в оси зоны $[01\bar{1}]$.

Анализ микрофотографий, полученных при существенно меньшем увеличении (в 130 000 раз) с одинаковых по размерам участков образца и позволивших визуализировать 364 исходных и 280 отожженных наночастиц, показал, что занимаемая ими доля площади подложки приблизительно одинакова и близка к 30 %. Размер наночастиц в обоих образцах находился в интервале от ~2 до 10 нм, и его среднее значение примерно равно 5,3 и 5,8 нм до и после отжига соответственно.

В ходе регистрации высококонтрастных изображений замечено, что наночастицы размером больше 5 нм оставались стабильными при непродолжительном воздействии на них пучком электронов. Это подтверждалось сохранением ориентации их атомных плоскостей и неизменностью параметра решетки во время облучения. Наночастицы небольших размеров были нестабильны уже после нескольких секунд воздействия на них высокоэнергетическими электронами, что проявлялось в размытии и смещении изображений колонок атомов и, как следствие, в перемещении и исчезновении рефлексов на фурье-образах, полученных от соответствующих микрофотографий. Вследствие этого при получении изображений таких наночастиц выбиралось минимально возможное время экспозиции, в течение которого они не претерпевали структурных изменений.

В целом кристаллическая структура исследованных наночастиц достаточно совершенна. Однако в них возможно множественное двойникование, характерное для подобных нанообъектов [9, 10], благодаря которому они могут иметь различные внешние формы и структуру. На изображениях обнаружены наночастицы в виде ограниченного эллипсоида с поликристаллической структурой, крупные с монокристаллической структурой и двойниками, икосаэдрические и декаэдрические с множественным двойникованием, а также маленькие монокристаллические наночастицы размером менее 3,5 нм. Перечисленные виды наночастиц выявлены в исходных и отожженных образцах, однако их доли заметно различались (таблица). В частности, в исходном образце доля маленьких монокристаллических и поликристаллических наночастиц относительно велика. После отжига их число сокращается примерно в 2 раза и более чем в 1,5 раза увеличивается их доля с декаэдрической и икосаэдрической огранками. Отметим, что для распознавания декаэдрических и икосаэдрических наночастиц проводилось сравнение их экспериментальных микрофотографий с расчетными ВРЭМ-изображениями наночастиц с аналогичной огранкой, полученными в результате моделирования [20].

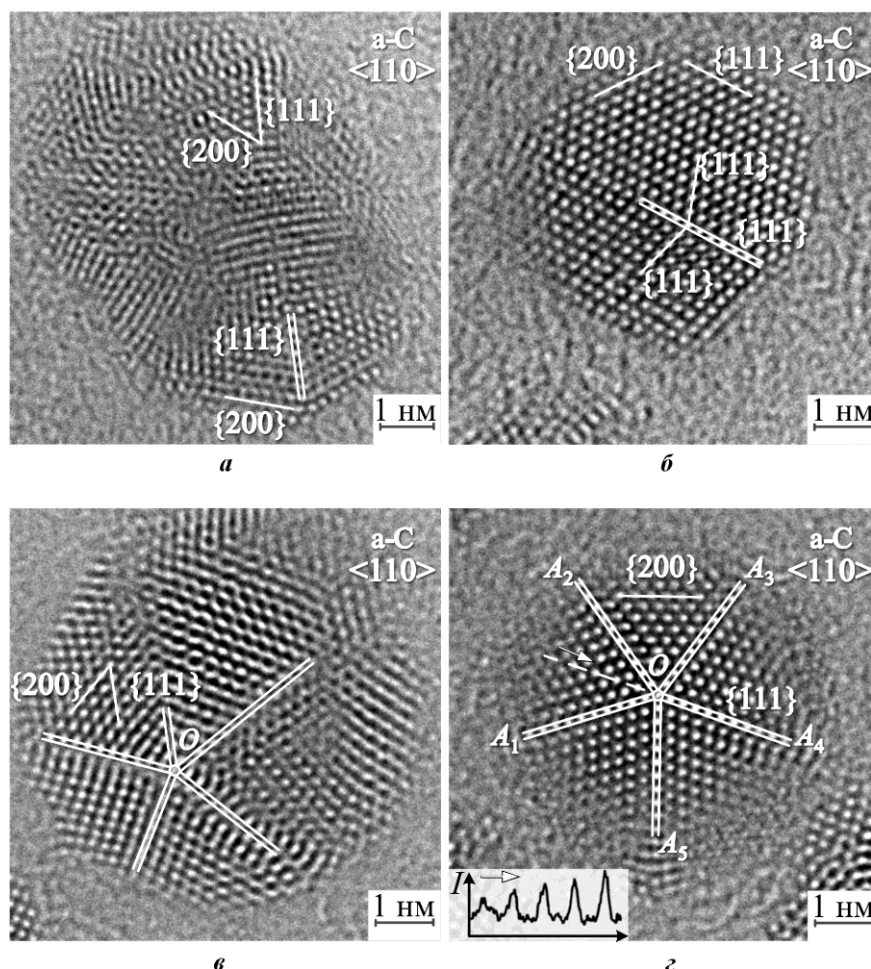


Рис.1. ВРЭМ-изображения наночастиц серебра с поликристаллической структурой (а), монокристаллической структурой и двойниками (б) в исходном образце; с двойниковой структурой и осями симметрии пятого порядка в виде икосаэдра (в) и декаэдра (г) в отожженном образце. На вставке – профиль распределения интенсивности вдоль белой линии

Fig.1. High-resolution images of silver nanoparticles: with a polycrystalline structure (a) and a crystalline structure and twins (b) in the original sample, with a twin structure and symmetry axes of the fifth order in the form of an icosahedron (c) and a decahedron (d) in the annealed sample. In the inset the intensity distribution profile along the white line is shown

На рис.1,а представлено изображение исходной эллипсоидальной наночастицы размером около 8 нм. Один из образующих ее нанокристаллов содержит двойники с плоскостью двойникового (см. рис.1,а, двойные белые линии). Изображение исходной наночастицы с монокристаллической двойниковой структурой, близкой к сферической формой и размером около 5 нм, представлено на рис.1,б. В ее кристаллической решетке явно выражено нарушение упаковки семейства плоскостей {111}, показанных сплошной белой линией. Плоскость двойникового {111} разделяет наночастицу на две области различных размеров. На рис.1,в показана отожженная наночастица размером около 7 нм и формой, близкой к икосаэдрической. Она имеет двойниковую структуру и, по-видимому, содержит шесть осей симметрии пятого порядка [21]. Границы между несколькими двойниками показаны на рис.1,в двойными белыми линиями, пересекающимися на одной из осей симметрии, проекция которой отмечена точкой О. Сложный характер контраста, наблюдаемого на изображении, обусловлен рассеянием падающих электронов на атомах двойников, имеющих различную ориентацию.

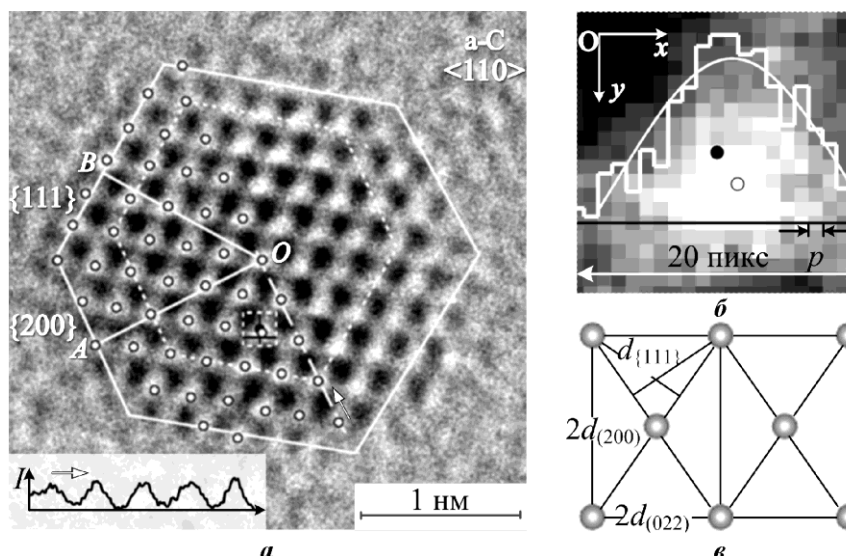


Рис.2. ВРЭМ-изображение наночастицы серебра (а), увеличенное изображение области на рис.2,а, ограниченной пунктиром (б), и схема проекции элементарной ячейки в ГЦК-решетке серебра (в). На вставке – профиль распределения интенсивности вдоль белой линии

Fig.2. High-resolution image of a silver nanoparticle (a), the enlarged image of the square region enclosed by a white dashed line (b), projection of the ball-and-stick model of the FCC silver lattice unit cell (c). In the inset the intensity distribution profile along the white line is shown

Классификация исходных и отожженных наночастиц Classification of the initial and annealed nanoparticles

Тип наночастицы	Доля наночастиц в образце, %	
	исходный	отожженный
Поликристаллические	30	8
Монокристаллические двойниковые	11	8
Икосаэдрические с множественным двойникованием	29	45
Декаэдрические с множественным двойникованием	20	35
Маленькие монокристаллические (<3,5 нм)	10	4

Отожженная наночастица с декаэдрической огранкой размером около 5 нм на рис.1,2 в соответствии с [21] представляет собой усеченный декаэдр (пятиугольную бипирамиду) и имеет одну ось симметрии пятого порядка, которая параллельна электронному пучку и отмечена точкой O. На изображении наночастицы двойными белыми линиями OA_i показаны плоскости двойникования {111}, разделяющие наночастицы на сегменты. Вероятно, вершина декаэдра, находящаяся со стороны подложки, усечена, и поэтому наночастица устойчиво расположена на углеродной фольге. В исходном и отожженном образцах также выявлены подобные наночастицы, но наклоненные относительно направления падения пучка электронов и лежащие одной из граней на аморфной пленке. Для подтверждения предполагаемого габитуса наночастицы на рис.1,2 по направлению стрелки вдоль белой пунктирной линии, проходящей вблизи центров изображений атомных колонок, получено распределение интенсивности (см. вставку). Практически линейное возрастание интенсивности пиков по мере приближения к цен-

тру наночастицы на этом распределении свидетельствует об увеличении протяженности атомных колонок и указывает на ее декаэдрическую форму.

Электронно-микроскопическое изображение отожженной монокристаллической наночастицы размером около 3 нм показано на рис.2,а. Вид ограниченной белыми линиями проекции наночастицы на плоскость изображения позволяет заключить, что она представляет собой усеченный октаэдр [21]. В соответствии с конструкцией Вульфа [22] для частиц оптимальной формы должно выполняться условие

$$\frac{\gamma_{\{200\}}}{\gamma_{\{111\}}} = \frac{b_{\{200\}}}{b_{\{111\}}}, \quad (1)$$

где $\gamma_{\{200\}}$ и $\gamma_{\{111\}}$ – поверхностные энергии граней, образованных плоскостями $\{200\}$ и $\{111\}$; $b_{\{200\}}$ и $b_{\{111\}}$ – расстояния от этих граней до центра наночастицы.

После вычисления $b_{\{200\}}$ и $b_{\{111\}}$ как средних значений отрезков, аналогичных OA и OB (см. рис.2,а), найдено их отношение, которое оказалось равным 1,071. Сравнение этого значения согласно формуле (1) с отношением поверхностных энергий, составляющим 1,076 по данным [23], позволило установить, что маленькие наночастицы имеют близкую к оптимальной форму.

Форму наночастицы на рис.2,а можно также оценить с использованием одномерных профилей распределения интенсивности, построенных вдоль прямых, которые проходят вблизи центров проекций атомов. Один из таких профилей показан на вставке на рис.2,а. Его вид указывает на увеличение протяженности атомных колонок по мере перемещения от периферийных участков наночастицы к ее центру. Однако по сравнению с частицами декаэдрической формы (см. рис.1,з) это увеличение не столь существенно.

Маленькие монокристаллические наночастицы, подобные представленным на рис.2,а, использовались для определения параметра их кристаллической решетки. Они выявлялись с помощью светлопольных микрофотографий, полученных при небольшом увеличении в 100 000 раз. На них для последующего получения ВРЭМ-изображений выбирались наночастицы, которые по сравнению с другими имели пониженную и почти однородно распределенную интенсивность, что свидетельствует об их высокосимметричной ориентации относительно электронного пучка.

Измерение параметра решетки наночастиц. Средний параметр кристаллической решетки a_{Ag} определялся для 11 наночастиц серебра размером менее 3,5 нм. Для этого в два этапа на ВРЭМ-изображениях наночастицы находились центры проекций атомных колонок. На первом этапе с помощью программного пакета ImageJ выявлялись точки на изображениях с максимальными значениями интенсивности, одна из которых показана на рис.2,а (черный кружок внутри области, ограниченной пунктиром). На втором этапе с помощью компьютерной программы, разработанной в среде Matlab, через несколько точек, найденных на первом этапе, проводились горизонтальные и вертикальные прямые (оси x и y соответственно), вдоль которых строились профили интенсивности. Они аппроксимировались функциями Гаусса (см. рис.2,б), по обе стороны от их максимумов находились точки с близкой к нулю интенсивностью и измерялось расстояние между ними. Его среднее значение, равное 20 пикселям, определяло размер стороны квадратов, центры которых совмещались с найденными точками с максимальными значениями интенсивности. В пределах каждого из таких квадратов распределение интенсивности на изображениях атомных колонок аппроксимировалось двумерны-

ми симметричными функциями Гаусса с применением метода наименьших квадратов [24]. Положения максимумов этих функций принимались за центры атомных колонок (белые кружки на рис.2,а,б).

С использованием координат центров колонок (рис.2,в) определены локальные межплоскостные расстояния $d_{(200)i}$ и $d_{(022)i}$ между атомами, расположенными во взаимно перпендикулярных направлениях. Для выявления возможных искажений кристаллической решетки наночастиц на их основе независимо вычислялись средние значения параметра решетки $\langle a_{\text{Ag}(200)} \rangle$ и $\langle a_{\text{Ag}(022)} \rangle$. С целью уменьшения влияния поверхностной релаксации атомов на величины $\langle a_{\text{Ag}(200)} \rangle$ и $\langle a_{\text{Ag}(022)} \rangle$ межплоскостные расстояния определялись только для колонок, расположенных в центральной части наночастицы, которая на рис.2,а ограничена белой пунктирной линией.

Средние значения параметра решетки наночастицы находились по формулам

$$\langle a_{\text{Ag}(200)} \rangle = \frac{2}{N_{\text{Ag}(200)}} \sum_{i=1}^{N_{\text{Ag}(200)}} d_{(200)i}, \quad \langle a_{\text{Ag}(022)} \rangle = \frac{2\sqrt{2}}{N_{\text{Ag}(022)}} \sum_{i=1}^{N_{\text{Ag}(022)}} d_{(022)i}, \quad (2)$$

где $N_{\text{Ag}(200)}$ и $N_{\text{Ag}(022)}$ – количество значений $d_{(200)}$ и $d_{(022)}$ для каждой из 11 наночастиц.

Описанная процедура позволила получить значения $\langle a_{\text{Ag}(200)} \rangle$ и $\langle a_{\text{Ag}(022)} \rangle$ в пикселах. Для их перевода в нанометры получены 12 ВРЭМ-изображений от нескольких образцов поперечного (011) сечения монокристаллической подложки (100) Si. На них значения $d_{\{111\}i}^{\text{Si}}$ определялись как две высоты в треугольнике (рис.2,б), образованном после объединения найденных центров атомных колонок с использованием функции триангуляции Делоне [25]. С помощью выражения, полученного таким же способом, как (2), рассчитывались средние значения параметра кристаллической решетки $a_{\text{Si}}^{(l)}$ в пикселах для каждого изображения и средний размер одного пиксела $\langle p \rangle$ в нанометрах:

$$\langle p \rangle = \frac{a_{\text{Si}}^*}{L} \sum_{l=1}^L \frac{1}{a_{\text{Si}}^{(l)}},$$

где $L = 12$; $a_{\text{Si}}^* = 0,5430$ нм – табличное значение параметра решетки кремния [26].

Найденная величина $p = 0,01081$ нм/пиксел позволила вычислить параметры решетки наночастиц серебра $\langle a_{\text{Ag}(200)} \rangle$ и $\langle a_{\text{Ag}(022)} \rangle$ в нанометрах.

Погрешности измерения параметра решетки каждой из наночастиц серебра, которые включают случайную и систематическую составляющие, находились с использованием ГОСТ Р 8.736-2011 [27] и ГОСТ Р 8.697-2010 [28]. Поскольку процедура их вычисления полностью идентична для $\langle a_{\text{Ag}(200)} \rangle$ и $\langle a_{\text{Ag}(022)} \rangle$, то в последующих формулах индекс, обозначающий атомные плоскости, будет опускаться. Погрешности измерений a_{Ag} включают случайную и систематическую составляющую. Первая из них – среднее квадратическое отклонение S'_{Ag} среднего значения параметра решетки a_{Ag} – находи-

лась на основе отклонений значений a_{Agi} , вычисленных с помощью измеренных значений d_i , от $\langle a_{Ag} \rangle$ в соответствии с выражением [27]

$$S'_{Ag} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(a_{Agi} - \langle a_{Ag} \rangle)^2}{N_{Ag}(N_{Ag} - 1)}}.$$

Систематическая составляющая погрешности обусловлена возможными отклонениями размера пикселя на каждой микрофотографии от его номинального значения, задаваемого коэффициентом увеличения микроскопа. Для ее нахождения аналогично S'_{Ag} определялась величина S'_{Si} с использованием размеров пикселей p_i , вычисленных для каждой микрофотографии монокристаллического кремния. Отношение $S'_{Si}/\langle p \rangle$, необходимое для дальнейшего вычисления суммарной погрешности S_{Ag} , составило 0,2 %. На основе данных о случайной и систематической составляющих погрешностей определялось суммарное среднее квадратическое отклонение S_{Ag} для каждой из наночастиц [28]:

$$S_{Ag} = \sqrt{(S'_{Ag})^2 + \left(\langle a_{Ag} \rangle \frac{S'_{Si}}{\langle p \rangle} \right)^2}. \quad (3)$$

Используя (3), доверительную границу суммарной погрешности Δa_{Ag} измерения параметра решетки наночастиц при доверительной вероятности $P = 0,95$ можно получить на основе выражения [28]

$$\Delta a_{Ag} = 4,47 S_{Ag}. \quad (4)$$

Вариация параметра решетки наночастиц серебра. Полученные средние значения параметров решеток для 6 исходных и 5 отожженных маленьких наночастиц вместе с соответствующими суммарными погрешностями измерений представлены на рис. 3. Из приведенных графиков видно, что для каждой наночастицы величины $\langle a_{Ag(200)} \rangle$ и $\langle a_{Ag(022)} \rangle$ мало отличаются от табличного значения $a_{Ag}^* = 0,40855$ нм для массивного серебра [29]. Близость $\langle a_{Ag(200)} \rangle$ и $\langle a_{Ag(022)} \rangle$ друг к другу свидетельствует о том, что в них практически отсутствуют искажения кристаллической решетки. Изменения размера наночастицы в рассматриваемом диапазоне значений от 1,75 до 3,1 нм почти не сказываются на величине их среднего параметра кристаллической решетки. Из рис.3 также следует, что отжиг мало влияет на структуру маленьких наночастиц, которая является совершенной непосредственно после их осаждения на углеродную пленку. Из рис.3 видно, что погрешность измерения параметра решетки в основном близка к 15 % и несколько варьируется для различных наночастиц. Эти вариации главным образом обусловлены разным количеством измерений $d_{(200)i}$ и $d_{(022)i}$ из-за размытости изображений некоторых атомных колонок на микрофотографиях отдельных наночастиц.

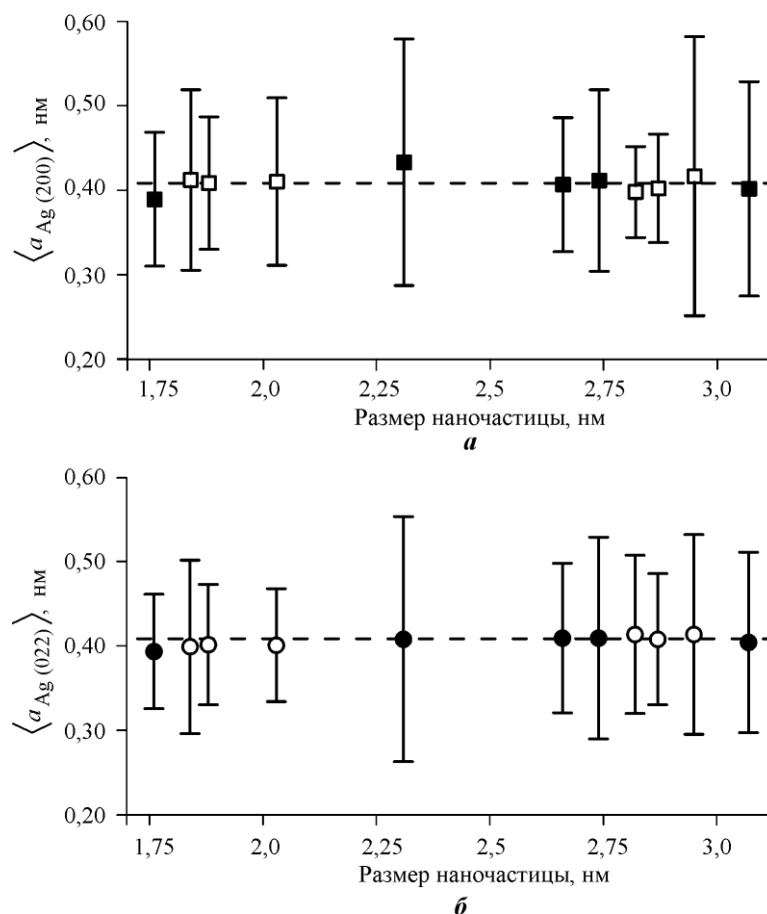


Рис.3. Вариации среднего параметра кристаллической решетки $\langle a_{Ag(200)} \rangle$ (a) и $\langle a_{Ag(022)} \rangle$ (б) исходных \square , \circ и отожженных \blacksquare , \bullet монокристаллических наночастиц

Fig.3. The average lattice constant $\langle a_{Ag(200)} \rangle$ (a) and $\langle a_{Ag(022)} \rangle$ (b) of the initial and annealed single crystalline nanoparticles

Закключение. Результаты исследования методом ВРЭМ исходных и отожженных наночастиц серебра, полученных вакуумно-термическим осаждением на углеродную пленку, показали, что они имеют размеры от ~ 2 до 10 нм, различную форму и структуру. Для монокристаллических наночастиц размером менее 3,5 нм найдены локальные расстояния между колонками атомов, расположенными в плоскостях (200) и (022). Полученные относительно них средние значения параметра кристаллической решетки $\langle a_{Ag(200)} \rangle$ и $\langle a_{Ag(022)} \rangle$ близки друг к другу, имеют небольшое отличие от параметра решетки массивного серебра, что указывает на структурное совершенство наночастиц размером менее 3,5 нм.

Литература

1. Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles / *D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino et al.* // Nano Lett. – 2006. – Vol. 6. – No. 12. – P. 2642 – 2645. DOI: 10.1021/nl061797g
2. *Gromov D.G., Pavlova L.M., Savitskii A.I., Trifonov A.Yu.* Investigation of the early stages of condensation of Ag and Au on the amorphous carbon surface during thermal evaporation under vacuum // Surface Physics and Thin Films. – 2015. – Vol. 57. – P. 173 – 180.

3. **Asgar M., Hasan M., Huq Md., Mahmood Z.H.** Metal assisted synthesis of single crystalline silicon nanowires at room temperature for photovoltaic application // *J. Nanomed. Nanotechnol.* – 2014. – Vol. 5. – P. 4 – 7. – URL: <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7439.1000221> (дата обращения: 13.05.18).
4. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide / **K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl et al.** // *Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – P. 1676 – 1680. DOI: 10.1021/ja076503n
5. **Cobley C., Skrabalak S., Campbell D., Xia Y.** Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles for plasmonic and sensing applications // *Plasmonics.* – 2009. – Vol. 4. – P. 171 – 179. DOI 10.1007/s11468-009-9088-0.
6. Optical impedance matching using coupled plasmonic nanoparticle arrays / **P. Spinelli, M. Hebbink, R. Waele et al.** // *Nano Lett.* – 2011. – Vol. 11. – No. 4. – P. 1760 – 1765. DOI: 10.1021/nl200321u
7. **Maheshwari V., Kane J., Saraf R.F.** Self-assembly of a micrometers-long one-dimensional network of cemented au nanoparticles // *Adv. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – P. 284 – 287. DOI: 10.1002/adma.200700999
8. Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications / **U. Jeong, X. Teng, Y. Wang et al.** // *Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – P. 33 – 60. DOI: 10.1002/adma.200600674
9. **Yacaman M.J., Ascencio J.A., Liu H. B., Gardea-Torresdey J.** Structure shape and stability of nanometric sized particles // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 19. – P. 1091 – 1103. DOI: 10.1116/1.1387089
10. **Wang Z.L.** Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies // *J. Phys. Chem.* – 2000. – Vol. 104. – P. 1153 – 1175. DOI: 10.1021/jp993593c
11. **Cleveland C.L., Landman U.** The energetics and structure of nickel clusters: size dependence // *J. Chem. Phys.* – 1991. – Vol. 94. – P. 7376 – 7396. – URL: <https://doi.org/10.1063/1.460169> (дата обращения: 13.05.2018).
12. Structural deformation, melting point and lattice parameter studies of size selected silver clusters / **I. Shyjumon, M. Gopinadhan, O. Ivanova et al.** // *Eur. Phys. J.* – 2006. – Vol. 37. – P. 409 – 415. DOI: 10.1140/epjd/e2005-00319-x
13. **Onodera S.J.** Lattice parameters of fine copper and silver particles // *J. Phys. Soc.* – 1992. – Vol. 61. – P. 2190 – 2193. – URL: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.61.2190> (дата обращения: 13.05.2018).
14. **Cai W., Hofmeister H., Dubiel M.** Importance of lattice contraction in surface plasmon resonance shift for free and embedded silver particles // *Eur. Phys. J.* – 2001. – Vol. 13. – P. 245 – 253.
15. **Wassermann H.J., Vermaak J.S.** On the determination of a lattice contraction in very small silver particles // *Surf. Sci.* – 1970. – Vol. 22. – P. 164 – 172.
16. Expansion of interatomic distances in platinum catalyst nanoparticles / **K. Du, F. Ernst, M.C. Pelsozy et al.** // *Acta Mater.* – 2010. – Vol. 58. – P. 836 – 845. DOI:10.1016/j.actamat.2009.09.061
17. **Sneed B.T., Young A.P., Tsung C.** Building up strain in colloidal metal nanoparticle catalysts // *Nanoscale.* – 2015. – Vol. 7. – P. 12248 – 12265. DOI: 10.1039/x0xx00000x
18. Investigation of condensation of small portions of Ag at thermal evaporation in vacuum / **D.G. Gromov, E.A. Lebedev, A.I. Savitskiy et al.** // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2015. – Vol. 643. – P. 012014-1 – 012014-6. DOI:10.1088/1742-6596/643/1/012014
19. Sample preparation handbook for transmission electron microscopy / **J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil et al.** // New York: Springer, 2009. – 338 p.
20. **Koga K., Sugawara K.** Population statistics of gold nanoparticle morphologies: direct determination by HREM observations // *Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 529. – P. 23 – 25.
21. **Hofmeister H., Tan G. L., Dubiel M.** Shape and internal structure of silver nanoparticles embedded in Glass // *J. Mater. Res.* – 2005. – Vol. 20. – P. 1551 – 1562. DOI: 10.1557/JMR.2005.0197
22. **Marks L.D.** Experimental studies of small particle structures // *Rep. Prog. Phys.* – 1994. – Vol. 57. – P. 603 – 649.
23. **Baletto F., Ferrando R., Fortunelli A., Mottet C.** Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 116. – P. 3856 – 3863. DOI: 10.1063/1.1448484
24. **Guo H.** A simple algorithm for fitting a gaussian function // *IEEE Signal Process. Mag.* 2011. – V. 28. – No. 5. – P. 134 – 137. DOI: 10.1109/MSP.2011.941846
25. Analysis of low-field isotropic vortex glass containing vortex groups in YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films visualized by scanning SQUID microscopy / **F.S. Wells F.S., A.V. Pan, X.R. Wang et al.** // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5. – P. 8677-1 – 8677-5. DOI: 10.1038/srep08677
26. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns / **M.C. Morris, H.F. McMurdie, E.H. Evans et al.** // *Natl. Bur. Stand. Circ.* – 1976. – Vol. 13. – P. 35.

27. ГОСТ Р 8.736–2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. – М.: Стандартинформ, 2013. – 24 с.

28. ГОСТ Р 8.697–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Межплоскостные расстояния в кристаллах. Методика выполнения измерений с помощью просвечивающего электронного микроскопа. – М.: Стандартинформ, 2010. – 12 с.

29. *Swanson H.E., Tatge E.* Standard X-ray diffraction powder patterns // Natl. Bur. Stand. Circ. – 1953. – Vol. 1. – P. 23 – 24.

Поступила 15.05.2018 г.; принята к публикации 25.09.2018 г.

Гришина Яна Сергеевна – младший научный сотрудник Центра коллективного пользования «Диагностика и модификация микроструктур и нанообъектов» Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1), lemi@miee.ru

Боргардт Николай Иванович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1), lemi@miee.ru

Волков Роман Леонидович – старший научный сотрудник Центра коллективного пользования «Диагностика и модификация микроструктур и нанообъектов» Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1), lemi@miee.ru

Громов Дмитрий Геннадьевич – доктор технических наук, профессор Института перспективных материалов и технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1), gromadima@gmail.com

Савицкий Андрей Иванович – аспирант Института перспективных материалов и технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1.), andr.savitskiy@gmail.com

References

1. Takagi D., Homma Y., Hibino H., Suzuki S., Kobayashi Y. Single-Walled Carbon Nanotube Growth from Highly Activated Metal Nanoparticles. *Nano Lett.*, 2006, vol. 6, no. 12, pp. 2642–2645. DOI: 10.1021/nl061797g

2. Gromov D.G., Pavlova L.M., Savitskii A.I., Trifonov A.Yu. Investigation of the Early Stages of Condensation of Ag and Au on the Amorphous Carbon Surface during Thermal Evaporation under Vacuum. *Surface Physics and Thin Films*, 2015, vol. 57, pp. 173–180.

3. Asgar M., Hasan M., Huq Md, Mahmood Z.H. Metal Assisted Synthesis of Single Crystalline Silicon Nanowires at Room Temperature for Photovoltaic Application. *J. Nanomed. Nanotechnol.*, 2014, vol. 5, pp. 4–7. Available at: <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7439.1000221> (accessed 13.05.2018).

4. Awazu K., Fujimaki M., Rockstuhl C., Tominaga J., Morakami H., Ohki Y., Yoshida N. Watanabe T. J. A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide. *Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, pp. 1676–1680. DOI: 10.1021/ja076503n

5. Cogley C., Skrabalak S., Campbell D., Xia Y. Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles for Plasmonic and Sensing Applications. *Plasmonics*, 2009, vol. 4, pp. 171–179. DOI 10.1007/s11468-009-9088-0

6. Spinelli P., Hebbink M., Waele R., Black L., F. Lenzmann F., Polman A. Optical Impedance Matching Using Coupled Plasmonic Nanoparticle Arrays. *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, no. 4, pp. 1760–1765. DOI: 10.1021/nl200321u

7. Maheshwari V., Kane J., Saraf R. F. Self-Assembly of a Micrometers-Long One-Dimensional Network of Cemented Au Nanoparticles. *Adv. Mater.*, 2008, vol. 20, pp. 284–287. DOI: 10.1002/adma.200700999

8. Jeong U., Teng X., Wang Y., Yang H., Xia Y. Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications. *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, pp. 33–60. DOI: 10.1002/adma.200600674
9. Yacaman M. J., Ascencio J. A., Liu H. B., Gardea-Torresdey J. Structure shape and stability of nanometric sized particles. *J. Vac. Sci. Technol.*, 2001, vol. 19, pp. 1091–1103. DOI: 10.1116/1.1387089
10. Wang Z. L. Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies. *J. Phys. Chem.*, 2000, vol. 104, pp. 1153–1175. DOI: 10.1021/jp993593c
11. Cleveland C.L., Landman U. The energetics and structure of nickel clusters: Size dependence. *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 94, pp. 7376–7396. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.460169> (accessed 13.05.2018).
12. Shyjumon I., Gopinadhan M., Ivanova O., Quaas M., Wulff H., Helm C.A., Hippler R. Structural deformation, melting point and lattice parameter studies of size selected silver clusters. *Eur. Phys. J.*, 2006, vol. 37, pp. 409–415. DOI: 10.1140/epjd/e2005-00319-x
13. Onodera S.J. Lattice Parameters of Fine Copper and Silver Particles. *J. Phys. Soc.*, 1992, vol. 61, pp. 2190–2193. Available at: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.61.2190> (accessed 13.05.2018).
14. Cai W., Hofmeister H., Dubiel M. Importance of lattice contraction in surface plasmon resonance shift for free and embedded silver particles. *Eur. Phys. J.*, 2001, vol. 13, pp. 245–253.
15. Wassermann H.J., Vermaak J.S. On the determination of a lattice contraction in very small silver particles. *Surf. Sci.*, 1970, vol. 22, pp. 164–172.
16. Du K., Ernst F., Pelsozy M. C., Barthel J., Tillmann K. Expansion of interatomic distances in platinum catalyst nanoparticles. *Acta Mater.*, 2010, vol. 58, pp. 836–845. DOI:10.1016/j.actamat.2009.09.061
17. Sneed B.T., Young A.P., Tsung C. Building Up Strain in Colloidal Metal Nanoparticle Catalysts. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, pp. 12248–12265. DOI: 10.1039/x0xx00000x
18. Gromov D.G., Lebedev E.A., Savitskiy A.I., Trifonov A.Yu., Rubcov V.V., Borgardt N.I., Grishina Ya.S. Investigation of condensation of small portions of Ag at thermal evaporation in vacuum. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2015, vol. 643, pp. 012014-1–012014-6. DOI:10.1088/1742-6596/643/1/012014
19. Ayache J., Beaunier L., Boumendil J., Ehret G., Laub D. *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy*. New York, Springer, 2009. 338 p.
20. Koga K., Sugawara K. Population statistics of gold nanoparticle morphologies: direct determination by HREM observations. *Surf. Sci.*, 2003, vol. 529, pp. 23–25.
21. Hofmeister H., Tan G. L., Dubiel M. Shape and Internal Structure of Silver Nanoparticles Embedded in Glass. *J. Mater. Res.*, 2005, vol. 20, pp. 1551–1562. DOI: 10.1557/JMR.2005.0197
22. Marks L.D. Experimental studies of small particle structures. *Rep. Prog. Phys.*, 1994, vol. 57, pp. 603–649.
23. Baletto F., Ferrando R., Fortunelli A., Mottet C. Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters. *J. Chem. Phys.*, 2002, vol. 116, pp. 3856–3863. DOI: 10.1063/1.1448484
24. Guo H. A Simple Algorithm for Fitting a Gaussian Function. *IEEE Signal Process. Mag.*, 2011, vol. 28, no. 5, pp. 134–137. DOI: 10.1109/MSP.2011.941846
25. Wells F.S., Pan A. V., Wang X. R., Fedoseev S.A., Hilgenkamp H. Analysis of low-field isotropic vortex glass containing vortex groups in YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films visualized by scanning SQUID microscopy. *Sci. Rep.*, 2015, vol. 5, pp. 8677-1–8677-5. DOI: 10.1038/srep08677
26. Morris M.C., McMurdie H.F., Evans E.H., Paretzkin B., Groot J.H., Hubbard C.R., Carmel S.J. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. *Natl. Bur. Stand. Circ.*, 1976, vol. 13, p. 35.
27. GOST R 8.736-2011. State system for ensuring the uniformity of measurements. Multiple direct measurements. Methods of measurement results processing. Main principles. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 24 p. (in Russian).
28. GOST R 8.697-2010. State system for ensuring the uniformity of measurements. Interplanar spacing in crystals. Method for measurement by means of a transmission electron microscope. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 12 p. (in Russian).
29. Swanson H. E., Tatge E. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. *Natl. Bur. Stand. Circ.*, 1953, vol. 1, pp. 23–24.

Submitted 15.05.2018; Accepted 25.09.2018.

Information about the authors:

Yana S. Grishina – Research Assistant of the Center of Shared Research Facilities «Characterization and Modification of Microstructures and nanoobjects», National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), lemi@miee.ru

Nikolay I. Borgardt – Dr. Sci. (Phys.-Math.) Prof., Head of the General Physics Department, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), lemi@miee.ru

Roman L. Volkov – Senior Researcher of the Center of Shared Research Facilities «Characterization and Modification of Microstructures and Nanoobjects», National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), lemi@miee.ru

Dmitriy G. Gromov – Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), gromadima@gmail.com.

Andrey I. Savitskiy – PhD student of the Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), andr.savitskiy@gmail.com

Вниманию читателей журнала

«Известия высших учебных заведений. Электроника»

Подписку на печатную версию журнала можно оформить:

- по каталогу «Газеты, журналы» АО Агентство «Роспечать» в любом почтовом отделении. Подписной индекс 47570
- по прямой подписке в АО Агентство «Роспечать»: www.press.rosr.ru
- по каталогу АО «МК-Периодика»: www.periodicals.ru; info@periodicals.ru
- по объединенному каталогу «Пресса России» ООО «Агентство «Книга-Сервис» в любом почтовом отделении. Подписной индекс 38934
- через редакцию - с любого номера и до конца года