

11-巯基十一烷酸包裹的金纳米颗粒薄膜的 二次电子发射

程振东^{1,2} 季庚午^{1,2} 王菲^{1,2} 张晓楠^{1,2} 杨迎国^{1,2} 李吉豪¹ 文闻^{1,3} 高兴宇^{1,3}

1 (中国科学院上海应用物理研究所 张江园区 上海 201204)

2 (中国科学院大学 北京 100049)

3 (中国科学院微观界面物理与探测重点实验室 上海 201800)

摘要 采用改进的 Peterk 合成法合成 11-巯基十一烷酸(Mercaptoundecanoic Acid, MUA)包覆的金纳米颗粒。通过调控 MUA 与氯金酸质量比, 得到分布均匀且稳定性较好的不同粒径(<3 nm)的纳米金颗粒前驱体溶液, 进而滴加该溶液形成薄膜。扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观测到薄膜中具有大量微米级的块状集团。同步辐射掠入射 X 射线衍射(Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXRD)揭示其具有面外长程有序的超晶格结构; X 射线光电子谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)证实薄膜中 Au-S 键的形成。通过紫外光电子能谱(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS)进一步发现常温下 1.5 nm 粒径的薄膜具有比单晶金样品强 10 倍的优异二次电子发射能力, 且发射峰半高宽是单晶金样品的 1/4。本研究表明, MUA 包覆的金纳米薄膜在电子发射源以及光电探测上具有应用前景。

关键词 11-巯基十一烷酸包裹的金纳米颗粒, 超晶格结构, 光电发射

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2017.hjs.40.060101

Enhanced secondary electron emission from 11-mercaptopundecanoic acid-stabilized Au nanoparticle film

CHENG Zhendong^{1,2} JI Gengwu^{1,2} WANG Fei^{1,2} ZHANG Xiaonan^{1,2} YANG Yingguo^{1,2} LI Jihao¹
WEN Wen^{1,3} GAO Xingyu^{1,3}

1(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Zhangjiang Campus, Shanghai 201204, China)

2(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3(Key Laboratory of Interfacial Physics and Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Background: Functionalized gold nanoparticles with unique localized surface plasmon resonance (LSPR) effects can be used as building blocks for constructing 3D structures towards novel nanoscale electronic or electro-optic devices. **Purpose:** In this work, we aim to study the structure and photoemission property relationship of the film of 11-mercaptopundecanoic acid-stabilized Au nanoparticles with a diameter less than 3 nm. **Methods:** Au nanoparticles stabilized by 11-mercaptopundecanoic acid (MUA) with a diameter less than 3 nm are prepared

国家自然科学基金(No.11175239、No.11405257、No.U1332205、No.21203235、No.21303147)、上海市科委项目(No.14DZ2261200)资助
第一作者: 程振东, 男, 1990 年出生, 2014 年毕业于河南科技大学, 现为硕士研究生, 主要从事纳米金颗粒薄膜的制备以及性能测试研究
通信作者: 高兴宇, E-mail: gaoxingyu@sinap.ac.cn; 文闻, E-mail: wenwen@sinap.ac.cn
收稿日期: 2017-02-21, 修回日期: 2017-03-17

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.11175239, No.11405257, No.U1332205, No.21203235, No.21303147), Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (No.14DZ2261200)

First author: CHENG Zhendong, male, born in 1990, graduated from Henan University of Science and Technology in 2014, master student, mainly engaged in the preparation of nano-gold particles thin film and performance testing

Corresponding author: GAO Xingyu, E-mail: gaoxingyu@sinap.ac.cn; WEN Wen, E-mail: wenwen@sinap.ac.cn

Received date: 2017-02-21, accepted date: 2017-03-17

following a modified Peterk's method which is deposited on Cu substrate to prepare thin film. The as-prepared films are characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS), transmission electron microscopy (TEM), and grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD). **Results:** As shown by the scanning electron microscope (SEM) images, the obtained films of Au nanoparticle with a diameter of 1.8 nm are consisted of micron size blocks. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and XPS indicate that Au-S bonds are successfully formed. Moreover, GIXRD studies show that superlattice structure with strong preferred out-of-plane orientation is formed in the obtained 1.8-nm Au nanoparticle film. While the secondary electron peaks observed in UPS spectrum of all these Au nanoparticles films (with a diameter less than 3 nm) are much stronger than that of Au(111) reference sample, the peak of the 1.5-nm nanoparticle film is the strongest, and is about 10 times of that of Au(111) reference sample. **Conclusion:** In this study, the film of 1.5-nm MUA-stabilized Au nanoparticles exhibited most enhanced photoemission intensity and had the potential applications in electron sources and photo detectors.

Key words MUA-stabilized Au nanoparticles thin film, Superlattice, Photoemission

近几十年来,由于金纳米颗粒(Au Nanoparticles, Au NPs)在催化、纳米微电子、药物载体、信息储存、光学等方面有很好的应用前景,引起了广泛研究^[1-3]。纳米金颗粒多利用其等离子体共振效应(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR),用来做生物传感器^[4]。纳米金颗粒电子发射效应的研究却鲜有报道。虽然体相金的费米能级附近有大量的自由电子,但其 4.5-5.2 eV 的功函数^[5]不利于电子的发射。通过 Au 纳米粒子与其它配体,比如烷烃复合,可以降低材料的功函数,从而促进来自金表面的二次电子发射。烷烃虽具有低(或者负)的电子亲和能(Low Electron Affinity, LEA; Negative Electron Affinity, NEA)^[6],但较大的 HOMO-LUMO (Highest Occupied Molecular Orbital - Lowest Unoccupied Molecular Orbital)间隙(>8 eV^[7])使这种小分子表现出电绝缘性质,因而没有利用烷烃直接作为电子发射体的报道。烷烃硫醇是修饰金纳米粒子最常见的配位体,它很容易通过 Au-S 键^[8]自组装在金纳米颗粒球上。Au-S 键的存在降低了有机分子包覆的纳米金颗粒的 HOMO-LUMO 间隙,进而增强电子从配体包裹的纳米金颗粒发射到真空中的能力^[9]。

有机配体包覆的金纳米颗粒球,在液态中具有很好的分散性和稳定性。在干净的 Si₃N₄ 基底上,通过滴加 5.5 nm 有机包覆的金颗粒前驱体溶液可以自组装得到长程有序的超晶格(Superlattice, SL)结构的薄膜^[10],而薄膜的连续完整性有利于电子的传输^[11]。前期工作发现烷烃包裹的 3 nm 金纳米颗粒具有增强二次电子发射的现象^[9],然而针对更小尺寸的纳米金颗粒发射二次电子的研究并没有相关报道。这主要是因为小于 3 nm 以下的纳米金颗粒具有比较差的单分散性^[12],很难得到单分散性较好的前驱体溶液。

为了研究影响金纳米颗粒薄膜的电子发射的因素,此文选择采用液-液两相法在还原氯金酸溶液中加入 11-巯基十一烷酸(Mercaptoundecanoic Acid, MUA)。我们通过调控 Au:S 的摩尔比例制备了 1.5 nm、1.8 nm、2.4 nm 粒径的单分散金纳米颗粒,进而采用滴加的方法制得长程有序的金纳米颗粒薄膜。在常温下,通过紫外光电子能谱发现 1.5 nm 粒径的金纳米颗粒薄膜有远强于单晶 Au(111)样品的二次电子发射能力。这表明 3 nm 粒径以下 MUA 包覆的金纳米薄膜在电子发射源以及光电探测器上具有应用前景。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

MUA 和 氯 金 酸 (HAuCl₄·4H₂O) 均 购 自 美 国 Sigma-Aldrich 公 司 。 四 正 丁 基 溴 化 铵 (Tetrabutylammonium Bromide, TOAB) 购 自 于 美 国 Alfa Aesar 公 司 。 优 级 纯 甲 醇 和 甲 苯 购 自 国 药 集 团 化 学 试 剂 有 限 公 司 。 硼 氢 化 钠 (NaBH₄) 购 自 中 国 阿 拉 丁 (Aladdin) 有 限 公 司 。 去 离 子 水 来 自 MilliQ 水 系 统 (Millipore Corp, 电 阻 率 在 298 K 时 为 18.2 MΩ·cm)。

1.2 样品制备

MUA 包覆纳米金颗粒是采用文献^[9]中描述的方法进一步改进制备的。实验中,新鲜制备的四氯金酸四水合物(100 mg, 0.24 mmol, 10 mL 水)与甲苯试剂(30 mL)快速搅拌混合于圆底烧瓶,并加入相转移试剂 TOAB (360 mg, 0.66 mmol)。上述过程后甲苯相变成深橘色。AuCl₄⁻ 离子相完全转移到甲苯相后除去水相。MUA (43 mg, 30 mg, 13 mg) 分别加入上述的甲苯混合溶液中,逐滴加入新鲜制备

的 NaBH_4 (120 mg, 3.17 mmol, 30 mL 水) 水溶液, 快速搅拌中使 $\text{Au}(111)$ 还原成 $\text{Au}(0)$, 并观察到甲苯相立即变成黑色。得到的黑色溶液搅拌 2 h 以上分离出有机相, 三次水清洗。在旋转蒸发仪中蒸干得到黑色粘稠的纳米金颗粒原料。为了提纯, 上述原料溶解在甲醇:正己烷(V:V=0.1)混合溶液中, 以 $8000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 20 min, 除去上清液。重复上述提纯过程 4 次以上。分离出纯度较高的纳米金颗粒, 并置于通风橱里自然干燥以备用。在手套箱干燥氮气环境中制备金溶胶的前驱体溶液, 并滴加金溶胶于铜箔上自然干燥得到表面较为平整的金纳米颗粒薄膜。

2 测试方法

MUA 与 MUA 包裹的纳米金颗粒的红外光谱是用 Bruker Tensor 72 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 光谱仪的传输模块测试, 扫描范围 $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$; 其中 MUA 与溴化钾(KBr)粉末研磨压成圆片进行测量, 而金纳米颗粒甲醇溶液滴加在纯的溴化钾(KBr)圆片上, 并形成一层薄膜, 真空干燥 2 h 以上后进行测量。透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 和高分辨透射电子显微镜 (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) 是采用 FEI Tecnai G2 F20 显微镜 (200 kV) 进行的测试。同步辐射掠入射 X 射线衍射测试是在上海同步辐射装置衍射线站 BL14B1 完成的^[13]; 束线上来自光源的 X 射线用 Rh/Si 镜面准直, 入射到 Si(111) 双晶单色仪单色化, 接着用 Rh/Si 镜面进一步聚焦为 $0.2 \text{ mm}\times 0.3 \text{ mm}$ 光斑; 一维面外掠入射 X 射线衍射 (Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXRD) 信号使用 BEDE (Huber9910 闪烁晶体) 点探测器收集, 测试步长为 0.02° , 采集时间每步 1 s, 测量范围为 $20^\circ\text{--}70^\circ$ 。二维 GIXRD 则在衍射站采用 MX225 二维探测器收集衍射图。样品到探测器的距离为 433 mm, 掠入射角度为 1.5° , 曝光时间为 20 s。为了消除波长的影响, GIXRD 图谱的坐标通过 Q2D 软件处理采用衍射矢量 q ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$)^[14]。X 射线光电子谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 用的是 $\text{Al } K_\alpha$ (1486.61 eV) 作为 X 射线靶源, 由 SPECS PHOIBOS 100 半球分析器采集, 能谱数据用 XPSPEAK ver. 4.1 软件进行拟合分析。紫外光电子能谱用 He I (21.20 eV) 灯激发, 同样由 SPECS PHOIBOS 100 半球分析器进行采集。参考样品单晶 $\text{Au}(111)$ 的清洁方法: 氩离子束溅射 10 min, 退火处理 30 min, 500°C , 如此重复三次以上, 得到干净的单晶金

$\text{Au}(111)$ 样品。高分辨场发射扫描电子显微镜 (High-resolution Field Emission Scanning Electron Microscopy, HR-FESEM) 采用日本日立公司的 SEM-JSM 6700, 分析是在 12 kV、焦距为 19.7 mm 条件下进行。

3 结果与分析

图 1(a) 的 TEM 结果展示了制备的一种纳米金颗粒, 其大小分布在 0.5–3 nm 之间, 具有比较好的单分散性。图 1(a) 中插图 of HRTEM, 显示了面心立方结构金的 (111) 晶面 (晶面间距为 0.233 nm)。图 1(b) 为金纳米颗粒德拜电子衍射环, 表明金主要为面心立方结构。宽化的电子衍射环说明了纳米金颗粒结晶度较弱。这些观察的结果与后面 GIXRD 计算的结论一致, 下文将进一步讨论。根据图 1(b) 可以计算出半径 R_i 与 $3R_i^2/R_1^2$ ^[15] 比值以及晶面间距 d , 结果如表 1 所示^[16]。从计算结果可以得知, 面心立方金相结构是金纳米颗粒的主要相。粒径大小的统计分布如图 1(c) 所示, 纳米金颗粒的平均尺寸为 $(1.80\pm 0.39) \text{ nm}$, 纳米颗粒有比较窄的尺寸分布。

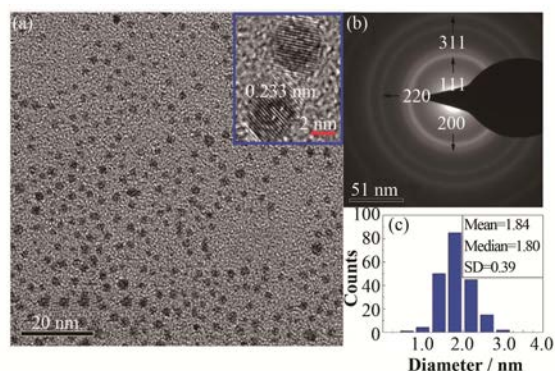


图 1 MUA 包裹纳米金颗粒的 TEM (a) 和选区电子衍射图 (b) 以及粒径大小的统计 (c)

Fig. 1 TEM-bright field images (a) and the corresponding electron diffraction in selected-area (b) of Au nanoparticles coated with MUA, respectively, and the size distribution of these Au nanoparticles (c).

表 1 计算的晶面间距 d 与 JCPDS-ICDD, 4-784 卡片上报道晶面间距的对比

Table 1 Comparison of the d -spacing obtained in the present study and those reported in the JCPDS-ICDD, 4-784 card.

德拜圆环半径 R_i ($i=1,2,3,4$) Radii of the Debye rings / nm^{-1}	$3R_i^2/R_1^2$	晶面间距 d d -spacing / nm	Au 标准晶面间距 Au standard d -spacing / nm
4.270	3.000	0.234 2	0.235 5/(111)
4.818	3.819	0.207 6	0.203 9/(200)
7.008	8.080	0.142 7	0.144 2/(220)
8.139	10.900	0.122 9	0.123 0/(311)

图 2(a)是 1.8 nm 金纳米颗粒薄膜的扫描电镜图, 可以看到实验制备的金纳米颗粒薄膜的表面形貌。从图 2(a)可以看出, 金纳米颗粒薄膜由边长为微米级的形状和大小不一的块状集团组成。图 2(a)插图为放大标尺 8 μm 的扫描电镜图, 可以较清楚地看到金纳米颗粒薄膜组成的一个微小方块的情况。为了进一步定量研究纳米金颗粒薄膜的微观结构, 我们将二维掠入射 X 射线衍射谱 (图 2(b)) 积分并得到衍射强度随 q 分布的一维 X 射线衍射谱 (图 2(c)), 同时测得一维面外掠入射 X 射线衍射谱 (图 2(d))。二维掠入射 X 射线衍射谱表明, 在 $q_{x,y}$ (面内) 方向上没有明显的信号, 而在 q_z (面外) 方向上有等间距的尖峰。因此纳米金颗粒薄膜在面内方向有序性较弱, 而在面外方向具有很好的有序性。面外取向上存在三个衍射环 $q \approx 3.3 \text{ nm}^{-1}$ 、 6.7 nm^{-1} 、 10.4 nm^{-1} (分别对应 $(001)_{\text{SL}}$ 、 $(002)_{\text{SL}}$ 、

$(003)_{\text{SL}}$ 衍射峰), 表明金纳米颗粒薄膜具有 SL 结构。由 $d=2\pi/q$ 可以计算出颗粒间的间距 d 值, 将 $q=3.3 \text{ nm}^{-1}$ ($(001)_{\text{SL}}$) 代入, 得出颗粒间距 $d=1.9 \text{ nm}$ 。TEM 观察到的粒径为 1.8 nm, 根据贝恩给出的经验公式 $L=0.25+0.127n^{1.17}$ (L 为烷基硫醇的长度, 此处为分子 MUA 的长度约为 1.6 nm; n 为 CH_2 的个数), 理论计算得到的颗粒间距为 5 nm。理论计算的颗粒间距要比 XRD 测试的结论大 2.5 倍, 这是由于包裹在金颗粒上的配体小分子不是竖直排列, 而且颗粒表面的小分子彼此之间存在大量的交叉耦合^[18]造成的。我们可以肯定薄膜的面外方向由单个纳米颗粒组成了长程有序超晶格结构。这种面外有序的超晶格结构, 引起了薄膜的连续不间断性, 很可能有利于增强电子的传输^[11], 进而增强 Au 纳米粒子薄膜电子发射的能力。

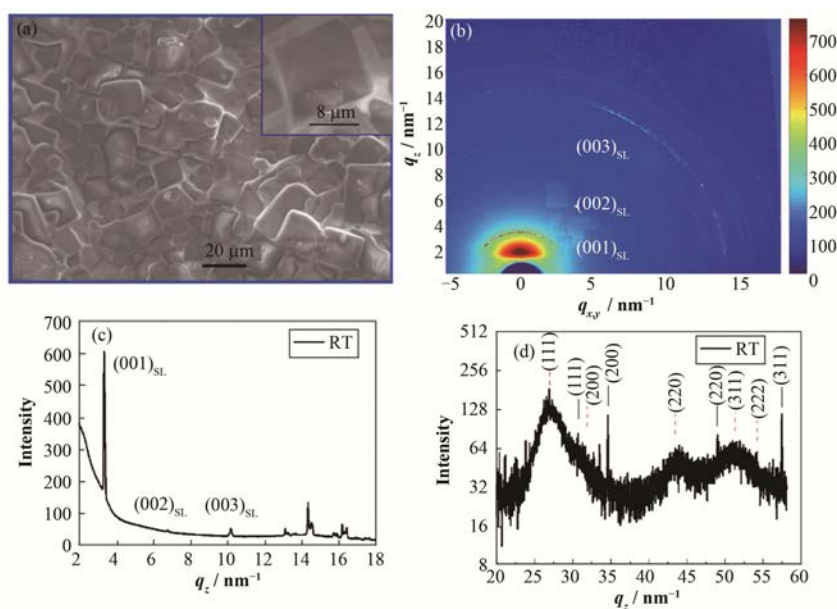


图 2 金纳米颗粒的甲醇溶液在氮气中沉积在铜箔上后自然蒸干 5 min 形成薄膜的 SEM (a)、金纳米颗粒薄膜的二维 GIXRD (b) 二维积分的一维 XRD (c) 以及金纳米颗粒薄膜面外 GIXRD (d)

Fig.2 SEM image of Au NP film on copper substrate (a), 2D-GIXRD image (b), the integrated diffraction pattern (c), out-of-plan GIXRD of Au NP film on Cu substrates (d).

图 2(d)为平均 1.8 nm 纳米金颗粒薄膜的一维面外 GIXRD, 图中虚线标注衍射峰 (26.6 nm^{-1} 、 30.8 nm^{-1} 、 43.7 nm^{-1} 、 51.2 nm^{-1} 、 53.6 nm^{-1}) 来源于纳米金颗粒, 分别对应面心结构金核的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面。图 2(d) 中实线标注为铜基底的衍射峰。1.8 nm 金纳米颗粒展示的衍射峰 q 约为 26.6 nm^{-1} , 与文献^[19]报道的 1.5 nm THPC-Au 面心立方结构一致。平均粒径大小用德拜谢乐公式 $D=0.9\lambda/B\cos(\theta)^{20-21}$ 计算得到 D 约为 1.78 nm, 其中: D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度, nm; B 为实

测样品衍射峰半高宽度, rad; θ 为衍射角, rad; λ 为 X 射线波长, 本文为 0.1239 nm。我们计算的 D 值与之前 TEM 的结果吻合。

选取纳米金颗粒 (111) 晶面由 $1/d^2=(h^2+k^2+l^2)/a^2$ 计算出 Au 晶格常数约为 0.409 nm, 与标准面心结构金的晶格常数 0.401 nm 吻合得很好。纳米金颗粒 Au(111) 面间距为 0.236 nm, 与金 (111) 晶面一致。XRD 数据证明了 1.8 nm Au 粒子是面心结构的晶核, 晶格常数约为 0.409 nm。

为了进一步研究包覆在纳米金颗粒上的配体, 图3展示了MUA-Au纳米颗粒与纯净的MUA分子傅里叶变换红外光谱图。MUA-Au纳米颗粒红外光谱包含亚甲基部分峰位为 2920 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} , 分别为亚甲基(CH_2)的C-H不对称伸缩(ν_{as})与对称伸缩(ν_{s})振动模式^[22]。从图3(a)、(b)看出, MUA-Au

NPs 光谱中的S-H伸缩振动的特征峰位 900 cm^{-1} 、 $2550\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ 缺失, 这个结果表明在金核的表面形成了Au-S键^[23-24]。从图3(c)可以看出, MUA-Au NPs与MUA的光谱图中包含的亚甲基部分峰位 2920 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 一致, 表明MUA包覆在Au NPs上。

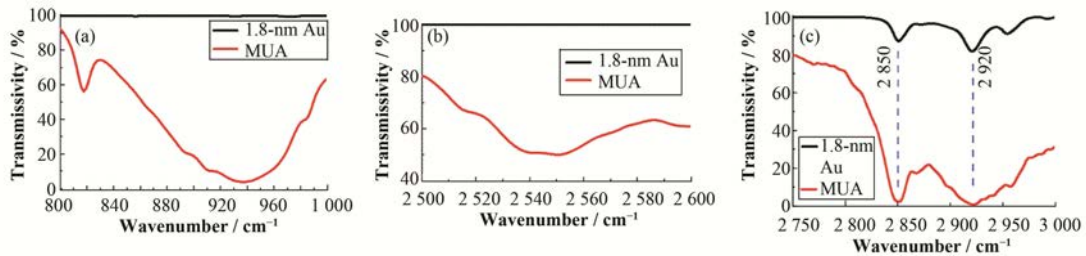


图3 MUA-Au纳米颗粒与纯净的MUA傅里叶变换红外光谱图对比
Fig.3 Comparison of FT-IR spectrum between 1.8-nm MUA-Au NPs and that of pure MUA.

Au 4f 以及 S 2p 的 XPS 谱如图4所示。用高斯-洛伦兹拟合, 扣除 Shirley 背景, Au 4f 与 S 2p 双峰耦合的自旋轨道劈裂分别为 3.65 eV、1.2 eV, 并且对应的分裂强度比为 0.75、0.5。图4(a)中, Au $4f_{7/2}$ (约 83.86 eV) 与 Au $4f_{5/2}$ (约 87.51 eV) 的峰归属为无化学键链接的金核。而位于约 84.6 eV 和 88.25 eV 的峰具有更大的束缚能, 显示这部分 Au 失去了电子, 应该是由于纳米金表面形成了金硫键所致^[25]。Au $4f_{7/2}$ 与 Au $4f_{5/2}$ 峰的半高宽都为 0.88 eV,

Au-S 峰的半高宽为 1.88 eV。图4(b)中, 样品的 S 2p 的峰较宽, 并由两个峰(162.4 eV、163.6 eV)组成, 半高宽为 1.46 eV。通过查找 XPS 手册^[26]知, MUA 中的 S 元素是 0 价, 而样品中 S 2p 峰位 162.4 eV 对应的 S 元素的化学价是 -2 价, S 元素化学价的变化, 主要是由于硫原子组成了金硫键造成的^[27]。更能说明 MUA 分子是通过金硫键链接在纳米金核上, 这和红外分析的结果一致。

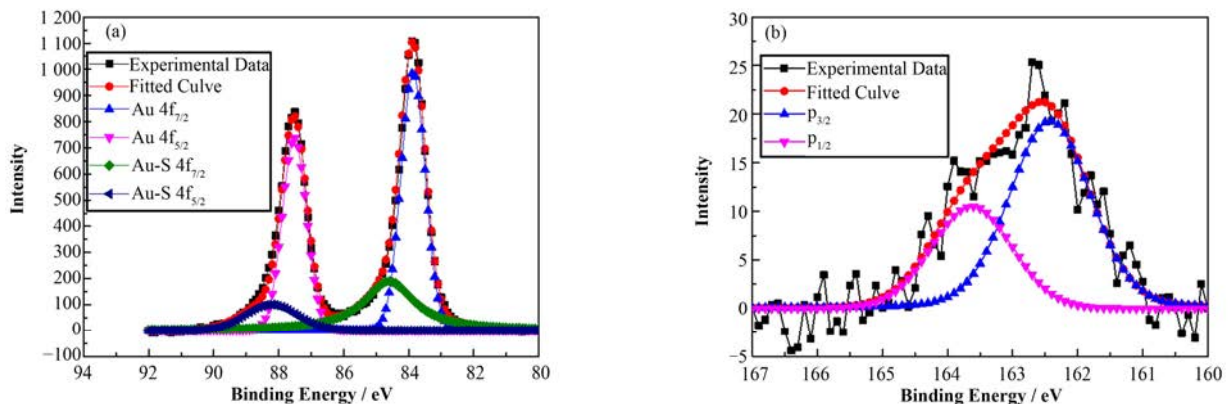


图4 金纳米颗粒薄膜 Au 4f (a)、S 2p (b) 的 XPS
Fig.4 XPS spectra in the Au 4f (a) and S 2p (b) regions of film sample, respectively.

图5是三种不同粒径(1.5 nm、1.8 nm、2.4 nm)的金纳米薄膜室温下测试得到的紫外光电子能谱(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS)。为了能测量到样品的二次电子发射峰, 测量中在样品与地之间加上了-10 V 的电压。图5的电子动能值已经扣除了此偏压与仪器功函数(约 4.3 V)的影响。各个样品二次电子发射峰低能端的截止边对应该材

料自身的功函数。为了与标准样品对比, 图5也报告了在相同的测试条件下得到的参考样品单晶金(111) UPS 能谱, 我们可以看出对于单晶金参考样品, 二次电子发射峰低动能的截止边位于 4.83 eV, 和报道的固态纯金功函数 W_F (4.5-5.2 eV) 一致^[5]。为了便于定量对比, 我们将不同粒径金纳米薄膜的功函数以及二次电子发射峰的展宽和归一化的强度

汇总于在图 6。在图 6(a)中, 1.5 nm、1.8 nm、2.4 nm 金纳米薄膜的功函数分别为 3.86 eV、3.92 eV、2.99 eV, 可以发现修饰的纳米金颗粒薄膜的功函数都要比金参考样品低 0.9–1.9 eV, 这和文献[9]报道一致, 不仅是由于 Au-S 键的存在降低了纳米金颗粒薄膜的表面功函数, 而且与金颗粒表面较大的电子密度存在 push back 效应^[28]导致薄膜的功函数降低有关。功函数最小的是 2.4 nm 金纳米薄膜。修饰小分子的纳米颗粒薄膜小于金参考样品的功函数, 表明这些薄膜二次电子发射需要克服的逸出功较小, 有利于其二次电子的发射。我们同样可以发现, 图 5 中修饰过的金纳米颗粒薄膜的二次电子发射峰的强度是参考样品单晶金(111)的数倍。而图 6(b)进一步表明随着粒径的变小, 其峰强度变强, 特别是 1.5 nm 的金纳米颗粒薄膜发射强度达到参考样品的近 10 倍。同时, 有意思的是 1.5 nm、1.8 nm、2.4 nm 金纳米颗粒薄膜的半高宽 (Full Width Half Maximum, FWHM) 要比参考金样品的 FWHM 窄, 分别为 0.51 eV、1.61 eV、1.92 eV。表明粒径变小时, 其二次电子发射峰半高宽亦有变小的趋势。我们的结果表明, 1.5 nm 金纳米颗粒薄膜具有优异的二次电子发射能力。虽然配体小分子的低亲和能或者负的亲和能^[6]有利于电子的发射, 但 1.5 nm 金纳米颗粒薄膜的功函数却不是不同粒径薄膜中最低的。由于二次电子发射的电子来源于费米面以上的导带 (未占据态), 其发射的峰宽度反应了未占据态的能量分布情况, 亦即峰越窄, 其对应电子态越孤立, 而峰越宽, 其能量态越分散^[29]。因此, 由 1.5 nm 薄膜的最窄的发射峰可以推断其粒径最小导致导带电子态最孤立, 而其发射强度最好。文献[9]已经讨论了 MUA 包裹的金纳米颗粒得益于 Au 吸收光子

发射的电子可以通过 Au-S 键有效进入到有机配体, 而有机配体电子传输自由程远大于固体金属。这样可以使得能够发射电子到真空中的 Au 纳米粒子数目大大增加, 导致 MUA 包裹的金纳米薄膜有优于固体金样品的二次发射能力, 而 1.5 nm 薄膜最强的二次电子发射能力很可能是由于颗粒的粒径变小。纳米颗粒的比表面积变大, 纳米金颗粒表面形成的 Au-S 键相对就会变多, 进而增加电子导出的通道, 二次电子的强度就会进一步变强。同时, 之前报道的研究表明观测到的纳米金颗粒薄膜会形成的面外超晶格结构也很有可能会有助于增加其发射二次电子的发射强度, 这和 BN/C 纳米管超晶格结构能增强场发射的性质^[30]报道有一定相似。综上所述, 1.5 nm 金颗粒薄膜在常温下远强于固体金的二次电子发射能力, 有可能在电子发射源以及光电探测方面具有很好的应用潜力。

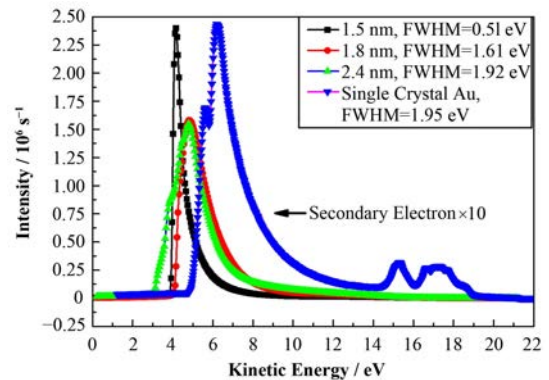


图 5 制备的 1.5 nm、1.8 nm、2.4 nm 薄膜样品与单晶金(111) UPS 能谱 (强度 $\times 10$) 的对比

Fig.5 UPS spectra of the as-prepared 1.5 nm, 1.8 nm, 2.4 nm Au NP thin films. The intensity of a Au(111) reference spectrum is multiplied by 10 for clarity.

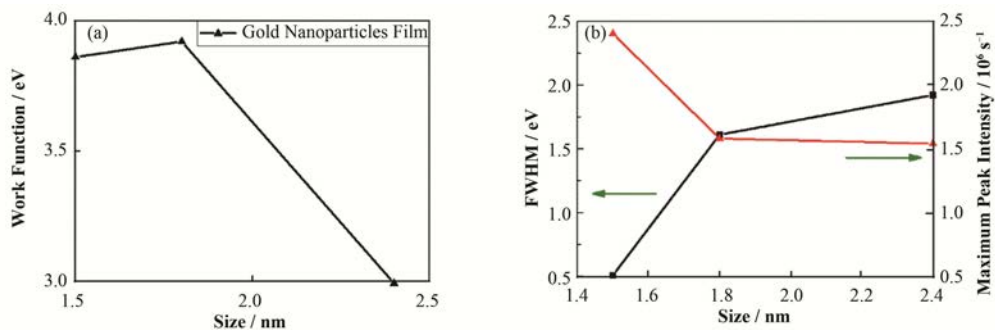


图 6 不同尺寸粒径 Au NP 薄膜的功函数(a)、二次电子发射峰半高宽和最高峰强度(b)的对比
Fig.6 Work function (a), FWHM and maximum peak intensity (b) of Au NP film secondary photoemission peak derived as functions of the Au NP size.

4 结语

本文用改进的两相法合成分散性比较好且尺寸大小为 1.5 nm、1.8 nm、2.4 nm 的 MUA-Au NPs, 并进一步制备成薄膜。FT-IR、XPS 等分析结果显示有机硫醇分子可以通过形成 Au-S 化学键连接在金纳米颗粒上。SEM 测试可以看出纳米金颗粒薄膜由微米级的块状集团组成。2D-GIXRD 分析显示该薄膜样品沿面外方向有较强取向性的超晶格结构。我们的 UPS 研究发现粒径小于 3 nm 的纳米金颗粒薄膜有优异的二次电子发射能力, 且随着粒径变小, 其二次电子发射强度变得更强。这表明尺寸在 3 nm 以下纳米金颗粒薄膜在电子源以及光电探测上具有巨大的应用前景。而进一步研究纳米金颗粒的超晶格结构与电子发射能力之间的关联, 不仅可能揭示其电子发射机制, 也有较强的应用意义。

参考文献

- Schmid G, Corain B. Nanoparticulated gold: syntheses, structures, electronics, and reactivities[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, (17): 3081–3098. DOI: 10.1002/ejic.200300187.
- Rodriguez-Rivera G J, Kim W B, Evans S T, *et al.* Hydrogenation of benzene using aqueous solution of polyoxometalates reduced by CO over gold catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(31): 10790–10791. DOI: 10.1021/ja052453f.
- Yan W, Mahurin S M, Chen B, *et al.* Effect of supporting surface layers on catalytic activities of gold nanoparticles in CO oxidation[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(32): 15489–15496. DOI: 10.1021/jp052006m.
- Li X, Jiang L, Zhan Q, *et al.* Localized surface plasmon resonance (LSPR) of polyelectrolyte-functionalized gold-nanoparticles for bio-sensing[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, **332**(2): 172–179. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.09.009.
- Koch N. Organic electronic devices and their functional interfaces[J]. *ChemPhysChem*, 2007, **8**(10): 1438–1455. DOI: 10.1002/cphc.200700177.
- Righi M C, Scandolo S, Serra S, *et al.* Surface states and negative electron affinity in polyethylene[J]. *Physical Review Letters*, 2001, **87**(7): 076802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.076802.
- Boulas C, Davidovits J V, Rondelez F, *et al.* Suppression of charge carrier tunneling through organic self-assembled monolayers[J]. *Physical Review Letters*, 1996, **76**(25): 4797–4800. DOI: 10.1103/PhysRevLett.76.4797.
- Sham T K, Kim P S G, Zhang P. Electronic structure of molecular-capped gold nanoparticles from X-ray spectroscopy studies: implications for coulomb blockade, luminescence and non-Fermi behavior[J]. *Solid State Communications*, 2006, **138**(10): 553–557. DOI: 10.1016/j.ssc.2006.03.021.
- Xie X N, Gao X, Qi D, *et al.* Chemically linked Au NP-alkane network for enhanced photoemission and field emission[J]. *ACS Nano*, 2009, **3**(9): 2722–2730. DOI: 10.1021/nn9005335.
- Lin X M, Jaeger H M, Sorensen C M, *et al.* Formation of long-range-ordered nanocrystal superlattices on silicon nitride substrates[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**(17): 3353–3357. DOI: 10.1021/jp0102062.
- Dong A, Jiao Y, Milliron D J. Electronically coupled nanocrystal superlattice films by *in situ* ligand exchange at the liquid-air interface[J]. *ACS Nano*, 2013, **7**(12): 10978–10984. DOI: 10.1021/nn404566b.
- Brust M, Walker M, Bethell D, *et al.* Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system[J]. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 1994, **7**(7): 801–802. DOI: 10.1039/C39940000801.
- Yang T Y, Wen W, Yin G Z, *et al.* Introduction of the X-ray diffraction beamline of SSRF[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2015, **26**(2): 020101. DOI: 10.13538/j.1001-8042/nst.26.020101.
- Yang Y, Feng S, Li M, *et al.* Structure, optical absorption, and performance of organic solar cells improved by gold nanoparticles in buffer layers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(44): 24430–24437. DOI: 10.1021/acsami.5b07983.
- Chen H C, Cao G Q, Liu R D, *et al.* Ion irradiation induced element-enriched and depleted nanostructures in Zr-Al-Cu-Ni metallic glass[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, **118**(3): 035308. DOI: 10.1063/1.4927157.
- JCPDS-ICDD, 4-784 card[S]. America: National Institute of Standards and Technology, 1953.
- Motte L, Pileni M P. Influence of length of alkyl chains used to passivate silver sulfide nanoparticles on two- and three-dimensional self-organization[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**(21): 4104–4109. DOI: 10.1021/jp9808173.
- Wang Z L. Structural analysis of self-assembling

- nanocrystal superlattices[J]. *Advanced Materials*, 1998, **10**(1): 13–30. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10:13.3.CO;2-N.
- 19 Vogel W, Duff D G, Baiker A. X-ray structure of a new hydrosol of gold clusters[J]. *Langmuir*, 1995, **11**(2): 401–404. DOI: 10.1021/la00002a005.
- 20 Borchert H, Shevchenko E V, Robert A, *et al.* Determination of nanocrystal sizes: a comparison of TEM, SAXS, and XRD studies of highly monodisperse CoPt₃ particles[J]. *Langmuir*, 2005, **21**(5): 1931–1936. DOI: 10.1021/la0477183.
- 21 Ning J, Banin U. Magic size InP and InAs clusters: synthesis, characterization and shell growth[J]. *Chemical Communications*, 2017, **53**(17): 2626–2629. DOI: 10.1039/C6CC09778B.
- 22 Asanuma H, Noguchi H, Uosaki K, *et al.* Structure and reactivity of alkoxycarbonyl (ester)-terminated monolayers on silicon: sum frequency generation spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(10): 4892–4899. DOI: 10.1021/jp056131+.
- 23 Pandey P, Singh S P, Arya S K, *et al.* Application of thiolated gold nanoparticles for the enhancement of glucose oxidase activity[J]. *Langmuir*, 2007, **23**(6): 3333–3337. DOI: 10.1021/la062901c.
- 24 Brust M, Fink J, Bethell D, *et al.* Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles[J]. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 1995, **16**(16): 1655–1656. DOI: 10.1039/C39950001655.
- 25 Zhang P, Sham T K. X-ray studies of the structure and electronic behavior of alkanethiolate-capped gold nanoparticles: the interplay of size and surface effects[J]. *Physical Review Letters*, 2003, **90**(24): 245502. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.109601.
- 26 Wagner C D. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in X-ray photoelectron spectroscopy*[M]. USA: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- 27 Bain C D, Biebuyck H A, Whitesides G M. Comparison of self-assembled monolayers on gold: coadsorption of thiols and disulfides[J]. *Langmuir*, 1989, **5**(3): 723–727. DOI: 10.1021/la00087a027.
- 28 Terentjevs A, Steele M P, Blumenfeld M L, *et al.* Interfacial electronic structure of the dipolar vanadyl naphthalocyanine on Au(111): “Push-back” vs. dipolar effects[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(43): 21128–21138. DOI: 10.1021/jp204720a.
- 29 Xie X N, Wang Y, Gao X, *et al.* Embedded organic hetero-junction and negative-differential-resistance photocurrent based on bias-assisted natural-drying of organic drops[J]. *Organic Electronics*, 2010, **11**(9): 1543–1548. DOI: 10.1016/j.orgel.2010.06.014.
- 30 Meunier V, Roland C, Bernholc J, *et al.* Electronic and field emission properties of boron nitride/carbon nanotube superlattices[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, **81**(1): 46–48. DOI: 10.1063/1.1491013.