

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

ПЛЕНКИ ИЗ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ОСАЖДЕННЫХ НА ПОДЛОЖКИ
ИЗ ОБРАТНОМИЦЕЛЛЯРНОГО РАСТВОРА BR1J 30: ФОРМИРОВАНИЕ,
ОБРАБОТКА, ХАРАКТЕРИСТИКА¹

© 2020 г. В. В. Татарчук^а, *, И. А. Дружинина^а, Е. А. Максимовский^а,
С. А. Громилов^а, П. Н. Гевко^а

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: tat@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 24.12.2019 г.

После доработки 20.02.2020 г.

Принята к публикации 27.02.2020 г.

Изучены процессы послойного формирования и свойства пленок из наночастиц золота, нанесенных из обратномиецеллярных растворов ПАВ Br1j 30 на жесткие стеклянные и гибкие полимерные (ПЭТ) подложки. Эти пленки представляют интерес для прозрачной электроники и оптической сенсорики. В результате спектрофотометрических исследований формирования пленок установлены линейные зависимости в координатах экстинкция наращиваемой пленки на фиксированной длине волны—число циклов нанесения наночастиц и определены их параметры, а также охарактеризованы закономерности влияния на прирост пленок концентраций золота и 1,2-этандитиола как межслоевого линкера в применявшихся растворах. Методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, УФ-видимой спектроскопии и измерением электрического сопротивления получены данные о составе, морфологии, оптических спектрах и поверхностном сопротивлении пленок наночастиц золота и их изменении при термообработке на воздухе и в кипящем этаноле.

Ключевые слова: пленки, наночастицы золота, мицеллярный раствор

DOI: 10.31857/S0044457X20070211

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы (НЧ) золота благодаря своим электронно-оптическим свойствам являются функциональными структурными блоками многих существующих и разрабатываемых простых, композитных и гибридных инновационных материалов для микроэлектроники и оптической сенсорики [1–4]. Металлическая природа НЧ Au предопределяет возможности использования их поверхностных структур для изготовления микро(нано)контактов и токопроводящих элементов в микроэлектронных устройствах, а также гибких, прозрачных сетчатых микроэлектродов для солнечных элементов [5]. Сенсорные возможности НЧ Au базируются на наличии у них локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ППР) и его чувствительности к составу окружающей среды [6–8]. Параметры локализованного ППР индивидуальных НЧ Au можно целенаправленно регулировать за счет

размера и формы частиц, а также состава защитных оболочек [6]. В системах со множеством близко расположенных НЧ – концентрированных дисперсиях, агломератах, ансамблях, структурированных линкерами и матрицами, пленках – происходят плазмонные взаимодействия, на которые влияет величина и морфология нанозазоров между НЧ [9–12]. По сравнению с индивидуальными частицами ансамбли НЧ показывают большую чувствительность ППР-сенсора к взаимодействию с определяемыми компонентами окружающей среды. Еще одно приложение структур НЧ Au, помимо электроники и сенсорики, может быть связано с материалами для фотоанодов на основе композитов с полупроводниковыми оксидами, фотоэлектрохимическая активность которых увеличивается за счет более эффективного сбора света видимого диапазона благодаря пленке НЧ Au [13]. В связи с практической значимостью организованные ансамбли НЧ в виде пленок, периодических (сетки, решетки и т.п.) и локальных островковых 2D–3D структур типа агломератов НЧ или их кластеров на различных подложках (неор-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна на сайте <https://link.springer.com/journal/11502>

ганических и полимерных, жестких и гибких, прозрачных и непрозрачных) интенсивно исследуются последние 20 лет. В качестве материалов подложек применяются неорганические – стекло, кварц, кремний, слюда и GaAs [14–17], полимерные – полистирол, полиэтилентерефталат (ПЭТ) и полиэтилен [18–20], а также комбинированные – полидиметилсилоксан [21, 22] и полиимид [23], нанесенные на стеклянные или кремниевые пластинки.

Существуют различные подходы к иммобилизации слоев металлов на поверхностях. В настоящее время к основным подходам можно отнести физическое напыление и химическую металлизацию, а также осаждение из газовой фазы. В качестве альтернативы этим достаточно дорогостоящим и сложным в реализации подходам рассматривается метод нанесения слоев наночастиц из растворов [24, 25].

Целью данной работы было исследование процессов формирования пленок НЧ Au на подложках из стекла и ПЭТ предложенным ранее способом послойного осаждения из капиллярного слоя (ОКС) коллоидного раствора НЧ [26], а также характеристика полученных пленок до и после термической обработки в кипящем этаноле и на воздухе. Источником НЧ Au служил обратномиецеллярный раствор на основе неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) Brij 30 в декане, в котором и синтезировали НЧ. Применение такого раствора непосредственно после синтеза НЧ Au без их выделения и дополнительных операций очистки существенно упрощает процесс получения пленок. Достоинством этой коллоидной системы является ее высокая стабильность и узкое размерное распределение (6.8 ± 1.6 нм) для золотых ядер НЧ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали металлическое золото (+99.95%, проволока), ПАВ Brij 30 (Brij® L4, Sigma-Aldrich), (3-аминопропил)триэтоксисилан ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), 1,2-этандитиол ($\geq 90\%$, Technical Grade, Aldrich), ацетон “ос. ч.”, толуол “ос. ч.”, ацетонитрил “ос. ч.”, *n*-гексан “ос. ч.”, четыреххлористый углерод “ос. ч.”, хлороформ “х. ч.”, этилацетат “х. ч.”, изоамиловый спирт “ч.”, *орто*-ксилол “ч.”, декан (99.9%), этанол (ректификат), концентрированные водные растворы кислот (HCl, HNO₃) “ос. ч.” и гидразина (~ 20 М) “х. ч.”.

Обратномиецеллярные растворы НЧ Au ($c_{Au} = 0.6\text{--}9.9$ моль/л, концентрация Brij 30 $c_{Surf} = 0.25$ моль/л, отношение объема дисперсной водной фазы к объему мицеллярного раствора $V_w/V_o = 0.01$, дисперсионная среда – декан) получали из мицеллярных растворов HAuCl₄ и гидра-

зина аналогично тому, как это было в работе [26]. Раствор 20 ммоль/л (3-аминопропил)триэтоксисилана (АПС) в толуоле для модификации поверхности подложек аминогруппами и этанольные растворы 5–20 ммоль/л этандитиола (ЭДТ) в качестве межслоевого линкера готовили по навескам реагентов.

Подложками служили прямоугольные пластинки размером $40 \times 8 \times 0.1$ мм, вырезанные из прозрачных ПЭТ-пленок для цветной струйной печати (BASF, UK), и $12 \times 5 \times 1$ мм, вырезанные из предметных стекол для микроскопов (Heinz Herenz Medizinalbedarf GmbH, Germany). Подготовка подложек включала очистку и модификацию поверхности аминогруппами. Для очистки подложки выдерживали в 2%-ном водном растворе моющего средства “Faigy” в ультразвуковой ванне, промывали дистиллированной, затем деионизованной водой и ацетоном. Высушенные на воздухе подложки хранили в эксикаторе над P₂O₅. Модификацию поверхности аминогруппами и нанесение слоев НЧ Au и межслоевого линкера проводили путем контактирования подложек с капиллярными слоями растворов АПС, НЧ Au и ЭДТ, соответственно, как было представлено ранее [26]. Цикл формирования пленки состоял из следующих последовательных операций: контактирование подготовленной подложки с раствором НЧ Au, промывка деканом и спиртом, контактирование с раствором ЭДТ, промывка спиртом и высушивание при обычных условиях. Для получения пленок цикл повторяли необходимое число раз (*n*). Обработку полученных пленок проводили выдерживанием в кипящем этаноле ($\sim 78^\circ\text{C}$), высушиванием на воздухе при 130°C , а также прогреванием на воздухе в сушильном шкафу при 235 или 380°C для пленок на ПЭТ и стекле соответственно. Влияние концентрации золота и ЭДТ на процесс формирования пленок было исследовано на примере пленок на стекле, нанесившихся на подложки с двух сторон; во всех остальных случаях пленки наносили на одну сторону подложек из стекла и ПЭТ.

УФ-видимые спектры коллоидного раствора НЧ Au в кварцевых кюветках ($l = 0.1$ см) относительно раствора 0.25 М Brij 30 в декане, сухих образцов пленок относительно чистых подложек из ПЭТ и стекла или пленок на подложках, помещенных в кюветы с растворителями, относительно чистых подложек в растворителях снимали на спектрофотометре Shimadzu UV-1700.

Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, схема Брэгга–Брентано, полупроводниковый детектор, комнатная температура, внешний эталон LaB₆). Образец помещали в углубление стандартной кюветы, изготовленной из поликристаллического кварца. Размеры обла-

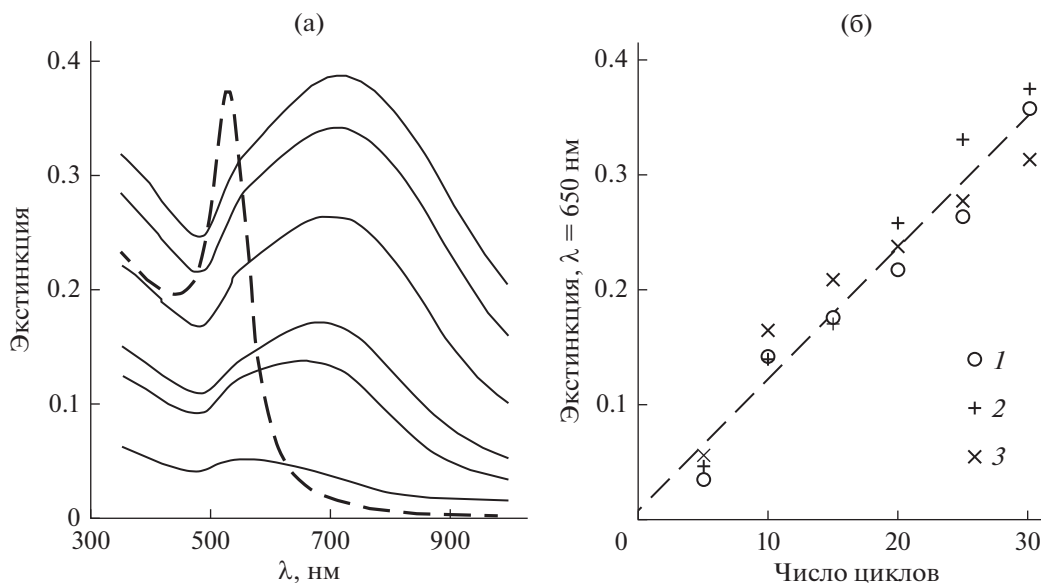


Рис. 1. Рост интенсивности спектра односторонней пленки на стекле за 30 циклов нанесения с шагом 5 циклов, пунктирная линия – уменьшенный в 5 раз спектр мицеллярного раствора НЧ Au (а), $c_{\text{Au}} = 3.5$ ммоль/л, кювета 0.1 см; зависимость A_λ от n для пленок, полученных в трех параллельных опытах (1–3) (б); $c_{\text{ЭДТ}} = 10$ ммоль/л.

стей когерентного рассеяния (**ОКР**) вычисляли по формуле Селякова–Шеррера исходя из уширения ($\Delta FWHM$) дифракционных линий $(111)_{\text{Au}}$ относительно эталона. Полнопрофильное уточнение выполнено по программе PCW [27].

Морфологию пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) на приборе JSM-6700F (JEOL). Ускоряющее напряжение 15 кВ, рабочее расстояние 8 мм, для регистрации изображений использовали детекторы вторичных и обратнорассеянных электронов.

Рельеф поверхности и профиль сечения пленок определяли методом атомно-силовой микроскопии (**АСМ**) на сканирующем зондовом микроскопе Solver Pro (NT-MDT) на воздухе в полуконтактном режиме, сканер 10×10 мкм, зонд Tap300Al-G-10 (Budget sensors).

Поверхностное сопротивление пленок в диапазоне $0.01–10^8$ Ом измеряли при помощи цифрового мультиметра Keithley 2110 и изготовленного четырехконтактного датчика с расстояниями между пружинными точечными контактами по 2 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование пленок. Процесс роста хорошо отслеживался методом УФ-видимой спектроскопии. Увеличение интенсивности спектра и зависимости экстинкции на фиксированных длинах волн (A_λ) от числа циклов нанесения НЧ (n) для пленки в ходе ее послойного формирования на стекле иллюстрирует рис. 1. Для сравнения на рисунке приведен также спектр коллоидного рас-

твора, который применялся для нанесения пленок. В этом растворе НЧ, представлявшие собой ядра из металлического золота, окруженные оболочками из молекул ПАВ, были разделены дисперсионной средой декана и не взаимодействовали между собой, поэтому спектр имел узкую, четко выраженную полосу локализованного ППР с длиной волны максимума $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм, характерную для первичных монокристаллических НЧ Au сферической формы. У пленок в этой области имелось плечо на фоне широкой полосы в диапазоне от 500 до 1000 нм, которая была обусловлена коллективным ППР тесно взаимодействующих НЧ. Полоса имела максимум в районе 700 нм; по мере наращивания пленки интенсивность полосы монотонно увеличивалась, а максимум претерпевал смещение в сторону больших длин волн. Зависимости A_λ от n , отражавшие процесс наращивания пленок, имели линейный вид $A_\lambda = a_\lambda + b_\lambda n$, где a_λ, b_λ – параметры, и хорошо воспроизводились в независимых опытах. Аналогичная картина наблюдалась и при формировании пленок на ПЭТ-подложках (рис. 2).

На формирование пленок оказывали влияние концентрации золота c_{Au} и линкера $c_{\text{ЭДТ}}$. При повышении концентрации c_{Au} угол наклона графика зависимости A_λ от n увеличивался, свидетельствуя о большем приросте пленки за один цикл нанесения (рис. 3). Для зависимостей A_λ от n на длинах волн в областях ППР индивидуальных НЧ Au (~530 нм) и коллективного ППР (~600–700 нм) за счет так называемого “внутрислоевого межчастичного взаимодействия” [28] имели место ли-

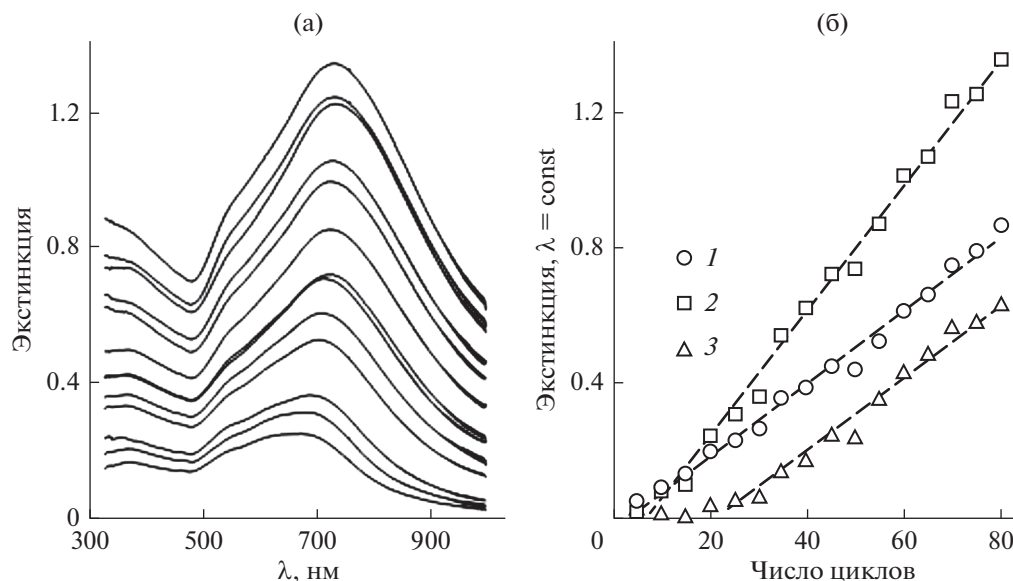


Рис. 2. Рост интенсивности спектра односторонней пленки на ПЭТ в процессе нанесения из коллоидного раствора НЧ Au (а); зависимость A_λ от n , $\lambda = 530$ (1), 725 (2), 1000 нм (3) (б). $c_{\text{Au}} = 3.9$ ммоль/л, $c_{\text{ЭДТ}} = 10$ ммоль/л.

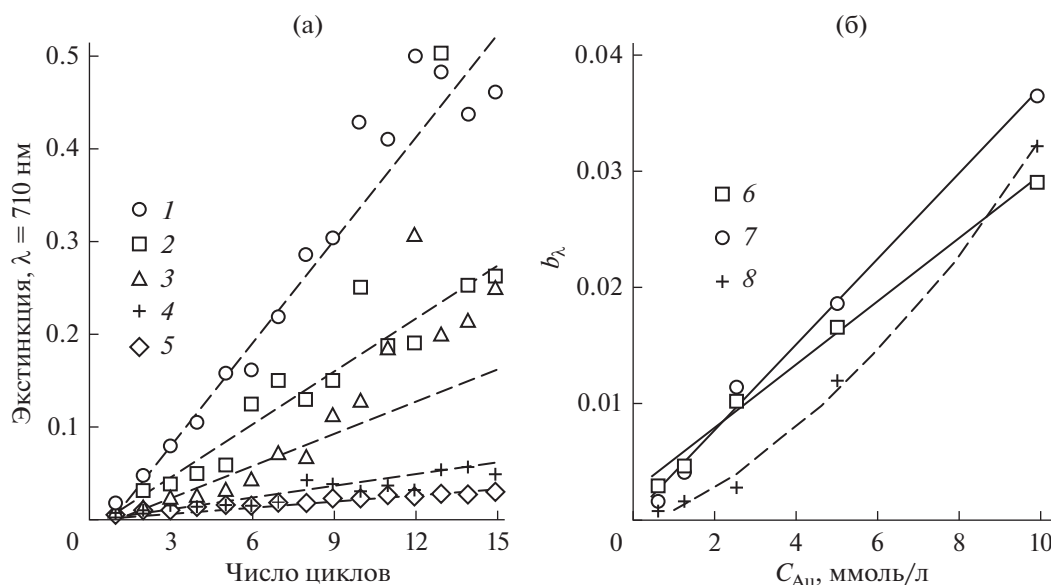


Рис. 3. Зависимости A_λ от n для пленок на стекле при разных концентрациях коллоидного золота: $c_{\text{Au}} = 9.9$ (1), 4.95 (2), 2.48 (3), 1.24 (4) и 0.62 ммоль/л (5), $\lambda = 710$ нм (а); влияние концентрации c_{Au} на наклон зависимостей A_λ от n , $\lambda = 526$ (6), 710 (7) и 1000 нм (8) (б). $c_{\text{ЭДТ}} = 10$ ммоль/л.

нейные корреляции между наклоном b_λ и концентрацией c_{Au} . На длине волны $\lambda = 1000$ нм в области “межслоевого межчастичного резонанса”, симбатность изменения b_λ и c_{Au} сохранялась, но корреляция была нелинейной.

Влияние концентрации линкера на формовочные зависимости не было монотонным. При увеличении концентрации $c_{\text{ЭДТ}}$ угол наклона кривых зависимостей A_λ от n сначала возрастал, затем

снижался. Концентрация $c_{\text{ЭДТ}} = 10$ ммоль/л позволяла достичь максимальной эффективности в процессе нанесения пленки НЧ (рис. 4). Причины снижения эффективности специально не изучались, но одним из объяснений может быть то, что на стадии нанесения слоя линкера при концентрации $c_{\text{ЭДТ}} > 10$ ммоль/л, возможно, происходила не только хемосорбция ЭДТ на пленку, но и частичная десорбция НЧ Au из пленки в раствор

ЭДТ, который благодаря тиольным группам имеет большое сродство к золоту.

В файле с дополнительной информацией о пленках, полученных при разных концентрациях золота и ЭДТ, приведены цифровые фотографии и данные СЭМ (рис. S1–S3).

Характеризация пленок на стекле. СЭМ-изображения пленок, высушенных на воздухе при 130°C сразу после получения, при детектировании в режиме вторичных электронов (SEI), при котором частицы, построенные по типу “металлическое ядро—защитная оболочка”, видны целиком, вместе с оболочками, были размыты из-за органических молекул ПАВ, составляющих оболочки (рис. 5а). На изображении, полученном в режиме обратнорассеянных электронов (COMPO), который позволяет наблюдать металлические ядра НЧ без оболочек, видно, что сформированные пленки не были сплошными, а имели островковую структуру. Островки представляли собой агломераты НЧ цепочечного строения и их клубки. Расстояние между ближайшими островками варьировалось, достигая величины порядка сотен нанометров. По данным РФА, пленки содержали одну кристаллическую фазу металлического золота со средним размером ОКР $d_2 \approx 16$ нм. Поскольку синтез дает первичные НЧ с диаметром ядер Au $d_1 = 6.8 \pm 1.6$ нм [26], в процессе нанесения пленок происходила трансформация первичных частиц во вторичные, большего диаметра. Если трансформацию представить в виде объединения первичных частиц $x\text{НЧ}_1 \rightarrow \text{НЧ}_2$, то на основании равенства масс $xV_1\rho_{\text{Au}} = V_2\rho_{\text{Au}}$, где ρ_{Au} — плотность золота, V_1 , V_2 — объемы НЧ1 и НЧ2, число объединившихся частиц оценивается как $x = V_2/V_1 = (d_2/d_1)^3 \approx 13$.

Обработка первоначально полученных пленок путем кипячения в этаноле в течение 30 мин и последующего прогревания в течение 1 ч при 130°C на воздухе не привела к существенному изменению структуры пленок, но СЭМ-изображения в режиме SEI приобрели четкость, как можно предположить, за счет удаления верхнего органического слоя этанолом, а размеры и форма островков стали выглядеть более однородными (рис. 5б). Как показали результаты РФА, кипячение в этаноле и умеренное прогревание при 130°C практически не вызвали изменения размера ОКР, который составил 17 нм. Существенное изменение морфологии произошло, когда полученные пленки были подвергнуты термообработке при 380°C на воздухе (рис. 5в). Как показали данные СЭМ, в результате “спекания” из островков образовались сфероидальные частицы с полными размерами от ~20 до ~100 нм, а диаметрами золотых ядер от ~15 до ~90 нм. Средний размер ОКР, по данным, РФА составил $d_3 = 78$ нм, что соответствует объединению ~1500 первичных НЧ1.

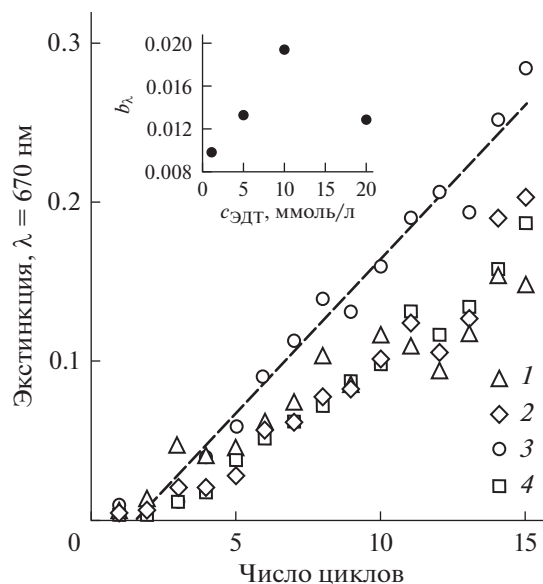


Рис. 4. Влияние концентрации линкера на зависимости A_λ от n для пленок на стекле: $c_{\text{ЭДТ}} = 1$ (1), 5 (2), 10 (3) и 20 ммоль/л (4), $\lambda = 670$ нм, $c_{\text{Au}} = 2.5$ ммоль/л. На врезке — b_λ как функция концентрации $c_{\text{ЭДТ}}$.

Обработка пленок этанолом и прогревание на воздухе оказали разное влияние на спектры пленок (рис. 6). Кипячение в этаноле не изменило вид спектра, но на 4–5% увеличило его интенсивность, как уже предполагалось выше, за счет удаления в той или иной степени органической “прослойки” между частицами и их более плотной агломерации. Высушивание пленок при 130°C привело к существенному снижению интенсивности их спектров в области длин волн $\lambda < 920$ –950 нм (примерно на 20–23% на $\lambda \sim 700$ нм) и росту интенсивности при $\lambda > 920$ –950 нм (~14–21% на $\lambda = 1000$ нм). Такое перераспределение интенсивности в спектрах с учетом данных СЭМ можно связать с повышением однородности островков и плотности заполнения ими поверхности подложек. У пленки, подвергнутой термообработке при 380°C, спектр радикально изменился: значительно снизилась интенсивность спектра в области $\lambda > 650$ нм, обусловленная вкладом второй полосы коллективного ППР наночастиц в агломератах, и четко проявилась основная полоса ППР индивидуальных частиц с максимумом на длине волны $\lambda_{\text{max}} = 552$ нм. Смещение максимума на 22 нм по отношению к $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм для НЧ в мицеллярном растворе качественно (на количественном уровне необходимо учитывать также эффекты среды и межчастичных взаимодействий, которые существенно уменьшились, но не исчезли совсем) согласуется с действием размерного эффекта при увеличении среднего диаметра ядер от $d_1 = 6.8$ у НЧ, синтезированных в мицеллах, до $d_3 = 78$ нм у НЧ в пленке, прогретой при 380°C.

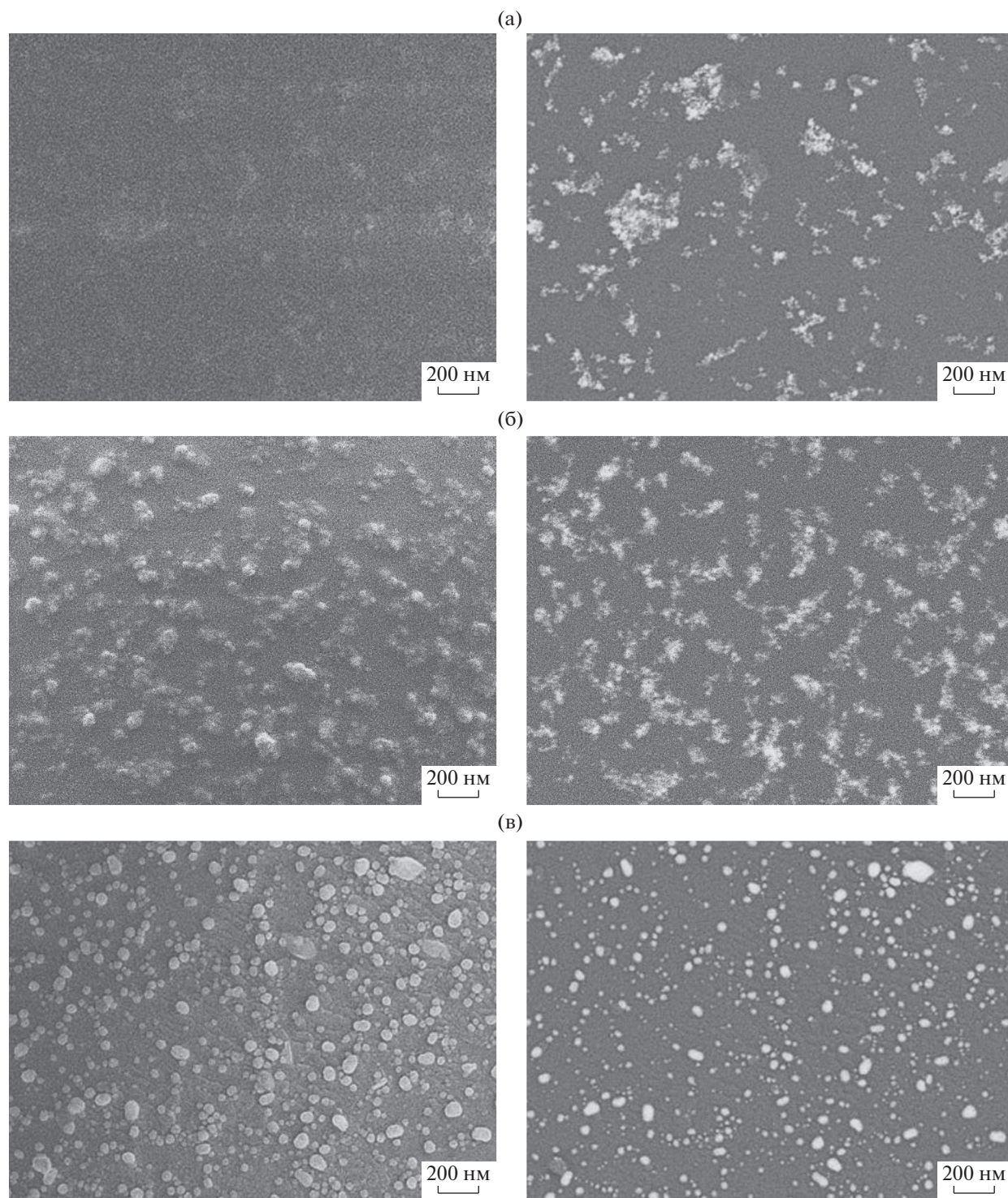


Рис. 5. СЭМ-изображения пленок на стекле, полученных в одинаковых условиях ($c_{\text{Au}} = 3.5$ ммоль/л, $c_{\text{ЭДТ}} = 10$ ммоль/л, $n = 30$) и подвергнутых разной обработке: а – пленка высушена при 130°C на воздухе, б – пленка выдержана 1 ч в кипящем этаноле и высушена при 130°C на воздухе, в – пленка прогрета 1 ч при 380°C на воздухе. Детектирование в режиме вторичных (SEI, слева) и обратнорассеянных электронов (COMPO, справа).

Локальный элементный анализ пленок на стеклянных подложках методом ЭДС показал наличие в образцах Au, а также кислорода и металлов, которые в виде катионов входят в состав ок-

сидов стекла, включая Si, K, Na, Ca, Mg, Al. Баланс по содержанию кислорода в форме оксидов металлов в составе стекла сошелся с найденным общим содержанием кислорода с точностью 2–3%. При-

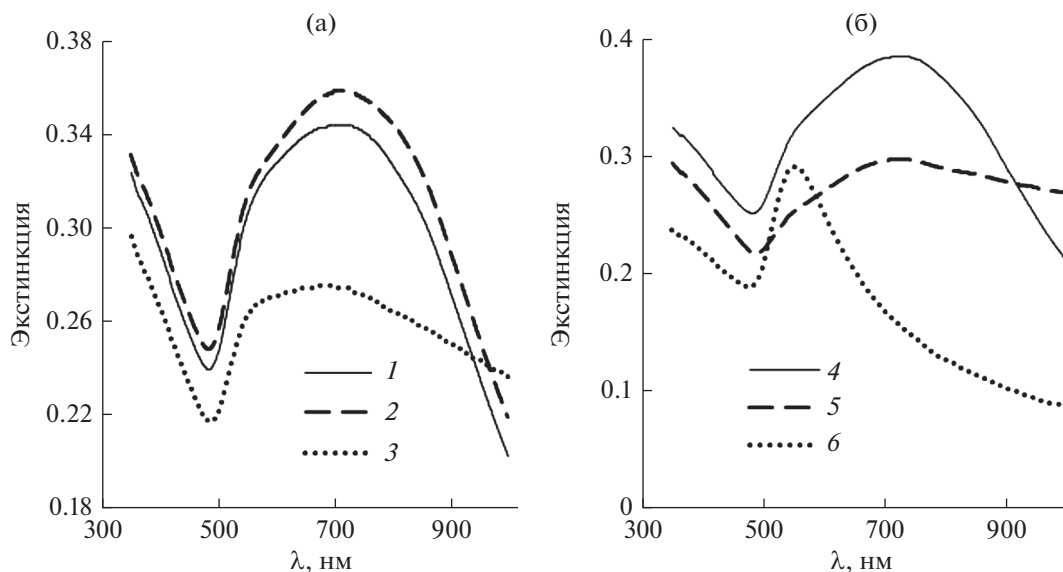


Рис. 6. а – Спектры пленки на стекле после получения и высушивания на воздухе при комнатной температуре (1), последующего кипячения в этаноле и высушивания при обычных условиях (2), последующего прогрева при 130°C (3); б – спектры пленки после получения и высушивания на воздухе при комнатной температуре (4), последующего прогрева при 130°C (5), последующей термообработки при 380°C (6). Условия получения пленок: $c_{Au} = 3.5$ ммоль/л, $c_{ЭДТ} = 10$ ммоль/л, $n = 30$.

меси углерода, серы и азота, которые могли быть привнесены в образцы за счет ПАВ Вгij 30 ($C_{20}H_{42}O_5$), линкера ЭДТ ($C_2H_6S_2$), функционального фрагмента АПС ($-C_3H_8N$) и продуктов их термолитиза, не зафиксированы.

В связи с островковым характером всех полученных и по-разному обработанных пленок они не обладали электропроводностью. Их поверхностное сопротивление было больше 10^8 Ом.

Характеризация пленок на ПЭТ. УФ-видимый спектр пленки, сформированной на ПЭТ, содержал хорошо выраженную полосу в области коллективного ППР НЧ Au с максимумом на $\lambda_{max} = 732$ нм и плечо при ~ 540 нм в области ППР индивидуальных НЧ (рис. 7). Обработка полученных пленок кипящим этанолом и прогревание при 130°C вызвали уплотнение пленок, более тесное взаимодействие НЧ в них между собой и, как следствие, смещение максимума коллективного ППР к 760 нм, а затем к 823 нм (табл. 1). При этом оценка ОКР на основании рентгенографических данных (рис. 8) показала, что частицы Au сохранили первоначальный размер ОКР 10–11 нм, близкий к оценке диаметра ядер НЧ при синтезе – 6.8 ± 1.6 нм [26], т.е. после обработок у НЧ остались защитные оболочки, которые не дали слиться их золотым ядрам. После более жесткой термообработки при 235°C размер увеличился до 47–52 нм, а в спектре проявился максимум при 549 нм, отвечающий полосе ППР индивидуальных НЧ Au, более крупных, чем первоначальные. По данным СЭМ, сформированная и высушенная при 130°C

пленка имела слоистое строение, а слои состояли из сфероидальных агломератов размером ~ 20 –50 нм, которые, в свою очередь, были построены из НЧ Au диаметром ~ 10 нм (рис. 9а, 9б). Кроме того, отмечена кластеризация агломератов в структуры с размерами ~ 100 –200 нм, в том числе плоские, типа “бублика” с диаметром дырки ~ 30 –50 нм. Морфология пленки, перед высушиванием при 130°C обработанной кипящим этанолом, в целом была аналогичной, но в ряду структурных элементов имелось 2 новых: нитевидные агрегаты с сечением порядка диаметра НЧ Au и дефекты в виде трещин шириной до ~ 50 нм и длиной до 500 нм и больше (рис. 9г, 9д). Существенные отличия спиртовая обработка вызвала у пленок, впоследствии прогретых при 235°C. Пленка без такой обработки выглядела плотной, слоистой, визуально монолитной, имевшей лишь редкие поры диаметром ~ 30 –50 или ~ 100 нм. Пленка, обработанная кипящим этанолом, не была монолитной, имела ячеистую 3D-структуру со сложным переплетением пористых, хаотично изогнутых слоев, которые, судя по толщине ~ 10 нм, были близки к монослоям из НЧ Au. ПЭТ-подложки с такими пленками приобрели высокую хрупкость и ломались при изгибе.

На изображениях АСМ агломераты НЧ, составлявшие пленки, имели вид сфероидальных зерен, размер которых увеличивался с ростом числа циклов нанесения НЧ (рис. 10). Единичный цикл не обеспечивал полного заполнения слоя НЧ на поверхности образца, поэтому перво-

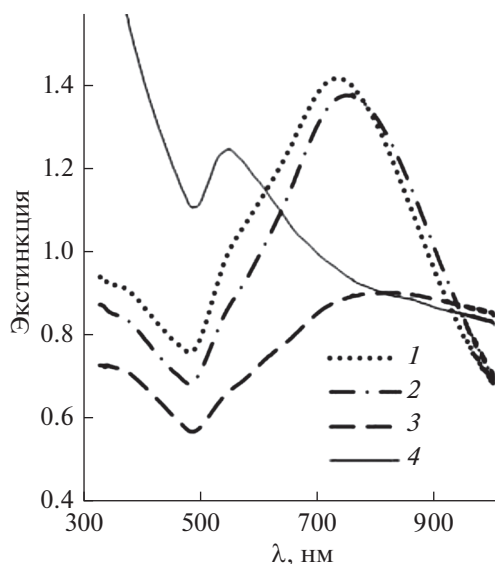


Рис. 7. Изменение спектра пленки на ПЭТ, полученной и высушенной на воздухе до (1) и после кипячения в этаноле (2), и в результате последующего прогревания при 130°C (3), затем при 235°C (4). Условия получения пленки: $c_{Au} = 3.9$ ммоль/л, $c_{ЭДТ} = 10$ ммоль/л, $n = 80$.

начально пленки имели островковый характер, но при $n = 5$ они уже были сплошными. Прогревание при 235°C нарушало плотную зернистую структуру пленки, существенно увеличивая ее в объеме. Шероховатость пленок также возрастала по мере роста n и после термообработки (рис. 11); средняя высота профиля в зависимости от n составила 2.4 ($n = 0$), 3.7 (1), 9.3 (5) и 49.5 нм (80), а после прогревания – 125.8 нм ($n = 80$, 235°C). Некоторые параметры шероховатости приведены в табл. S1. В дополнительных материалах представлена фотография, которая свидетельствует о том, что пленка, полученная при $n = 80$, выдержанная в кипящем этаноле и высушенная при 130°C, имела зеркальную поверхность (рис. S4).

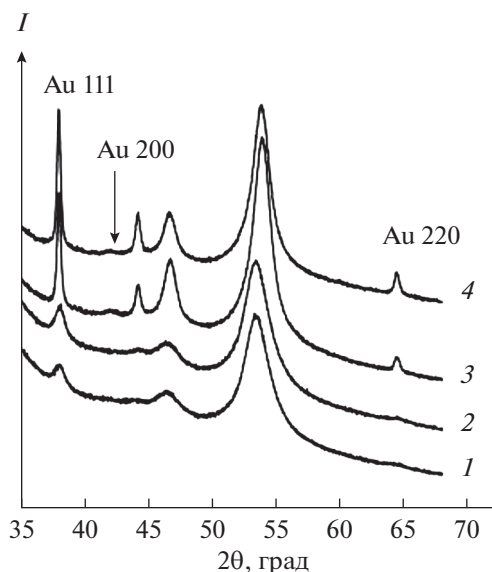


Рис. 8. Дифрактограммы пленок на ПЭТ, сформированных в одинаковых условиях ($c_{Au} = 3.9$ ммоль/л, $c_{ЭДТ} = 10$ ммоль/л, $n = 80$), а затем по-разному обработанных: пленка высушена при 130°C (1), пленка выдержана в кипящем этаноле, потом высушена при 130°C (2), пленка высушена при 130°C и прогрета при 235°C (3), пленка выдержана в кипящем этаноле, высушена при 130°C, потом прогрета при 235°C (4). Пики в области углов 2θ 44°–56°, не отмеченные на дифрактограммах, относятся к кристаллической фазе ПЭТ.

Независимо от обработок полученные на ПЭТ пленки проводили электрический ток и имели поверхностное сопротивление $R_{\square} < 0.05$ Ом.

Влияние растворителей на ППР пленок. Чувствительность спектра ППР пленок на ПЭТ к показателю преломления жидкой среды n_D была оценена на примере 10 часто используемых растворителей. В воздушной среде пленка, высушенная при 130°C, имела спектр с максимумом в области “коллективного” ППР на $\lambda_{max}(\text{воздух}) = 751.7$ нм, а пленка, прогретая при 235°C, – в области “индивидуального” ППР на $\lambda_{max}(\text{воздух}) = 544.5$ нм.

Таблица 1. Характеристики пленок из наночастиц золота на ПЭТ при последовательных операциях обработки образцов 1 и 2, полученных в одинаковых условиях ($c_{Au} = 3.9$ ммоль/л, $c_{ЭДТ} = 10$ ммоль/л, $n = 80$)

Вид обработки	Максимум поверхностного плазмонного резонанса λ_{max} , нм		Размер области когерентного рассеяния ОКР, нм		Поверхностное сопротивление R_{\square} , Ом	
	1	2	1	2	1	2
I	732	730	–	–	–	–
II	760	–	–	–	–	–
III	823	742	11	10	<0.05	<0.05
IV	549	554	52	47	<0.05	<0.05

Примечание. Виды обработки: I – высушивание на воздухе при обычных условиях, II – выдерживание в кипящем этаноле в течение 30 мин и высушивание на воздухе при обычных условиях, III – прогревание при 130°C в течение 30 мин, IV – прогревание при 235°C в течение 2 ч. Прочерк – операция II не проводилась.

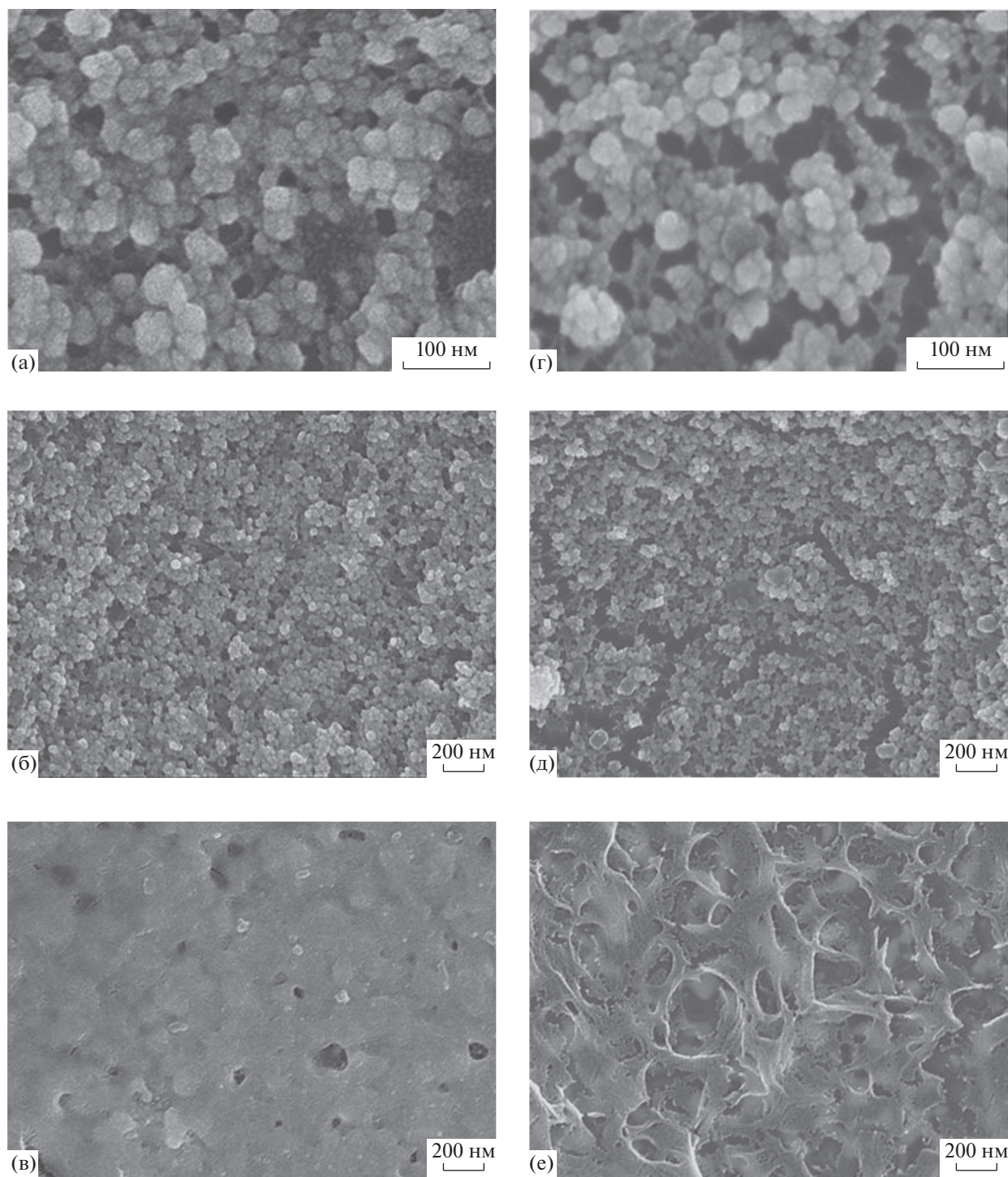


Рис. 9. СЭМ-изображения пленок на ПЭТ при разных способах обработки: пленка высушена при 130°C (а, б, разное увеличение) и затем прогрета при 235°C (в); пленка выдержана в кипящем этаноле, высушена при 130°C (г, д, разное увеличение) и затем прогрета при 235°C (е). Условия получения пленок: $c_{Au} = 3.9$ ммоль/л, $c_{ЭДТ} = 10$ ммоль/л, $n = 80$.

Перемещение пленок из воздуха в растворители вызывало сдвиги максимумов $\Delta\lambda_{max} = \lambda_{max}(\text{растворитель}) - \lambda_{max}(\text{воздух})$, которые изменялись прямо пропорционально показателю преломления среды: $\Delta\lambda_{max} = s + kn_D$, где s , k – константы и

$s = kn_D(\text{воздух})$ (рис. 12). Причем относительно значений $\lambda_{max}(\text{воздух})$ сдвиг максимума ($\Delta\lambda_{max}$) у пленки, высушенной при 130°C, смешался в сторону меньшей длины волны, а у пленки, прогретой при 235°C, в сторону большей. Значения вели-

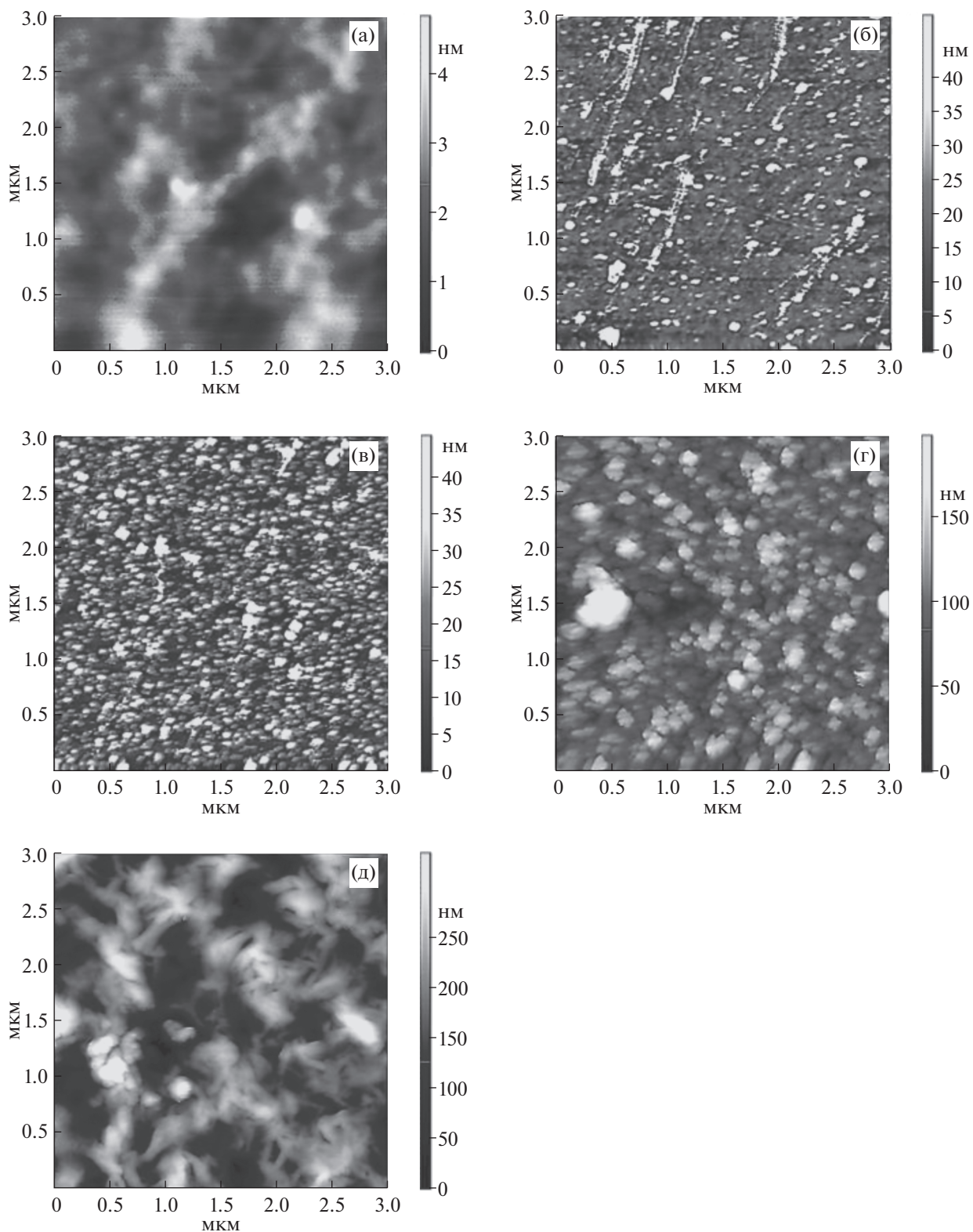


Рис. 10. АСМ поверхностей образцов модифицированной ПЭТ-подложки (а) и пленок, полученных при числе циклов нанесения НЧ $n = 1$ (б), 5 (в), 80 (г) и высушенных при 130°C , а также пленки, полученной при $n = 80$, высушенной при 130°C и прогретой при 235°C (д). $c_{\text{Au}} = 3.9$ ммоль/л, $c_{\text{ЭДТ}} = 10$ ммоль/л.

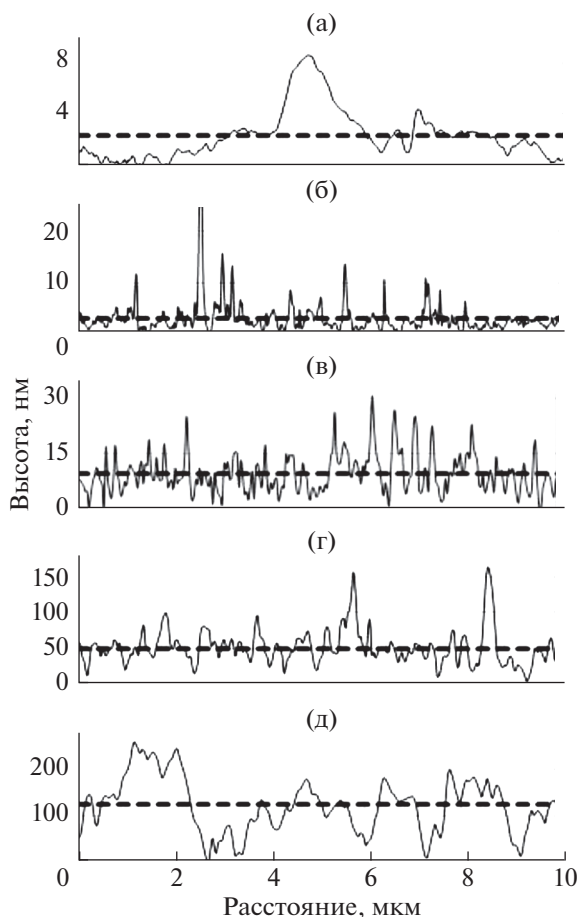


Рис. 11. Профили поверхностей образцов модифицированной ПЭТ-подложки (а) и пленок, полученных при числе циклов нанесения НЧ $n = 1$ (б), 5 (в), 80 (г) и высушенных при 130°C, а также пленки, полученной при $n = 80$, высушенной при 130°C и прогретой при 235°C (д). Пунктиром показаны средние линии профилей. $c_{\text{Au}} = 3.9$ ммоль/л, $c_{\text{ЭДТ}} = 10$ ммоль/л.

чины k , характеризующей наклон зависимости $\Delta\lambda_{\text{max}}$ от n_D , составили -57 и $+42$ нм на единицу показателя преломления соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На подложках из стекла и ПЭТ, поверхностно модифицированных аминогруппами, были получены пленки из НЧ Au, стабилизированных ПАВ Brij 30. Формирование пленок осуществляли повторением циклов последовательного контактирования подложек с капиллярными слоями растворов НЧ Au и ЭДТ в качестве межслоевого линкера. Раствором — источником НЧ Au являлся обратномицеллярный раствор Brij 30, в котором синтезировали НЧ Au; выделение и очистку НЧ не проводили. Спектрофотометрическое изучение процесса формирования пленок на стеклянных подложках показало, что по мере роста пле-

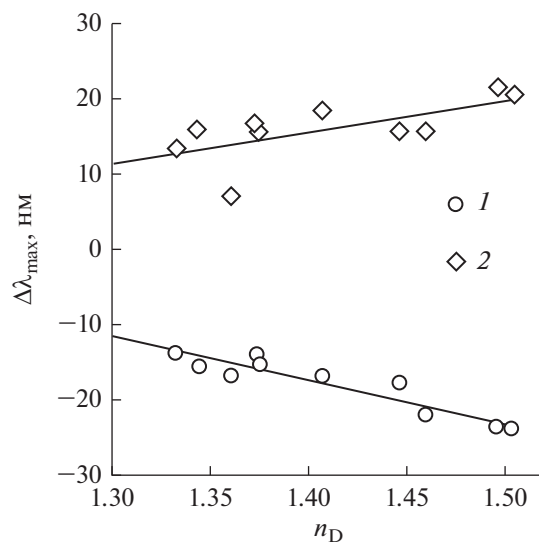


Рис. 12. Влияние показателя преломления среды на сдвиг положения максимума полос ППР пленок на ПЭТ при перемещении из воздушной среды в растворители: пленка, высушенная при 130°C, с $\lambda_{\text{max}}(\text{воздух}) = 751.7$ нм (1) и пленка, прогретая при 235°C, с $\lambda_{\text{max}}(\text{воздух}) = 544.5$ нм (2). Среда: воздух ($n_D = 1.0003$), вода (1.3330), ацетонитрил (1.3441), этанол (1.3611), этилацетат (1.3723), *n*-гексан (1.3751), изоамиловый спирт (1.4075), хлороформ (1.4459), четыреххлористый углерод (1.4601), толуол (1.4961), *o*-ксилол (1.5055). Условия получения пленки: $c_{\text{Au}} = 3.9$ ммоль/л, $c_{\text{ЭДТ}} = 10$ ммоль/л, $n = 80$.

нок их экстинкция на фиксированных длинах волн увеличивалась. Зависимость экстинкции от числа циклов нанесения НЧ из мицеллярного раствора имела линейный вид. С увеличением концентрации золота в мицеллярном растворе в исследованном диапазоне от 0.6 до 10 ммоль/л угол наклона кривых зависимости A_λ от n возрастал пропорционально c_{Au} . При изменении концентрации линкера от 1 до 10 ммоль/л угол наклона также пропорционально увеличивался, но в дальнейшем, при $c_{\text{ЭДТ}} = 20$ ммоль/л, снижался.

Температурная обработка полученных пленок, которая включала выдерживание в кипящем этаноле при 78°C и прогревание на воздухе при 130, 235 (пленки на ПЭТ) или 380°C (пленки на стекле), оказывала влияние на их морфологию, размер ОКР и спектры.

Пленки на стекле имели островковую структуру, состоявшую из цепочечных агломератов НЧ и их клубков. Сами НЧ были построены по типу “ядро—оболочка” со средним размером золотых ядер около 16 нм. При умеренной термообработке пленок в кипящем этаноле и высушивании при 130°C на воздухе размеры ядер частиц и островковая структура сохранялись, но по виду островки были более однородными, а плотность их распределения на поверхности подложки возрастала,

что вызывало изменение ППР-спектров образцов. Более жесткая термообработка при 380°C на воздухе приводила к существенному изменению морфологии пленок в результате спекания островков в крупные частицы со средним диаметром золотых ядер около 78 нм, что сопровождалось дальнейшим изменением спектра. Из-за островкового строения все полученные и по-разному обработанные пленки на стекле не обладали электропроводностью.

Пленки на ПЭТ-подложках первоначально (первый слой осаждения) также имели островковую структуру, но после 5 циклов формирования происходило полное заполнение поверхности подложки наночастицами. Пленки, полученные при $n = 80$, были построены из слоев, которые состояли из сфероидальных агломератов НЧ. Эффекты обработки пленок на ПЭТ кипящим этанолом и прогреванием на воздухе при 130°C были аналогичны эффектам для пленок на стекле: произошло уплотнение пленок и изменились их спектры, но первоначальный размер ОКР 10–11 нм сохранился. Аналогия наблюдалась и при более жестком прогревании пленок при 235°C, когда в результате спекания НЧ размер кристаллитов увеличился до ~50 нм. Однако при этом пленка, которая до того прошла обработку кипящим этанолом, вместо монолитной приобрела менее плотную ячеистую 3D-структуру. Полученные пленки на ПЭТ были электропроводящими, и до и после всех обработок они имели поверхностное сопротивление <0.05 Ом. Применительно к плазменной сенсорике сред чувствительность положения максимума полос ППР пленок на ПЭТ к показателю преломления жидкой среды в диапазоне n_D 1.3–1.5 по абсолютной величине составила 57 и 42 нм на единицу показателя преломления для образцов, прогретых при 130 и 235°C соответственно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Цифровая фотография двухсторонних пленок на стекле, нанесенных из мицеллярных растворов НЧ Au с использованием разных концентраций золота и линкера и прогретых при 380°C, $n = 30$.

Рис. S2. СЭМ-изображения пленок на стекле, нанесенных из мицеллярных растворов НЧ Au при разных концентрациях золота $c_{Au} = 1.24, 2.48, 3.5, 4.95, 9.9$

ммоль/л и прогретых при 380°C, $c_{EDT} = 10$ ммоль/л, $n = 30$, изображения были получены в режиме вторичных электронов – SEI и в режиме обратно-рассеянных электронов – COMPO.

Рис. S3. СЭМ-изображения пленок на стекле, нанесенных из мицеллярного раствора НЧ Au при разных концентрациях линкера $c_{EDT} = 5, 10, 20$ ммоль/л и прогретых при 380°C, $c_{Au} = 2.48$ ммоль/л, $n = 30$, изображения были получены в режиме вторичных электронов.

Рис. S4. Цифровая фотография пленки на ПЭТ, нанесенной из мицеллярного раствора НЧ Au при $n = 80$, выдержанной в кипящем этаноле и высушенной при 130°C. Пленка имеет зеркальную поверхность, на ней видны отраженные кроны деревьев.

Таблица S1. Параметры шероховатости для пленок из НЧ Au, полученных при разном числе циклов формирования и различной термической обработке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lohse S.E., Murphy C.J.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 15607. <https://doi.org/10.1021/ja307589n>
2. *Shipway A.N., Katz E., Willner I.* // Chem. Phys. Chem. 2000. V. 1. P. 19.
3. *Elahi N., Kamali M., Baghersad M.H.* // Talanta. 2018. V. 184. P. 537. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.088>
4. *Guglielmi M., Martucci A.* // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2018. V. 88. P. 551. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4846-0>
5. *Kamyshny A., Magdassi S.* // Small. 2014. V. 10. P. 3515. <https://doi.org/10.1002/smll.201303000>
6. *Mayer K.M., Hafner J.H.* // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 3828. <https://doi.org/10.1021/cr100313v>
7. *Grzelczak M., Liz-Marzán L.M.* // Langmuir. 2013. V. 29. P. 4652. <https://doi.org/10.1021/la4001544>
8. *Wen L., Liang L., Yang X. et al.* // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 6963. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b01914>
9. *Halas N.J., Lal S., Chang W.-S. et al.* // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 3913. <https://doi.org/10.1021/cr200061k>
10. *Jeong H.-H., Adams M.C., Günther J.P. et al.* // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 11453. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04938>
11. *Liu Y., Fan B., Shi Q. et al.* // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 6760. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b01343>
12. *Kim M., Kwon H., Lee S., Yoon S.* // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 12100. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06492>
13. *Khan H., Seth M., Naskar A., Jana S.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 88. P. 359. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4818-4>

14. *Schmitt J., Mächtle P., Eck D. et al.* // *Langmuir*. 1999. V. 15. P. 3256.
<https://doi.org/10.1021/la981078k>
15. *Joseph Y., Besnard I., Rosenberger M. et al.* // *J. Phys. Chem. B* 2003. V. 107. P. 7406.
<https://doi.org/10.1021/jp030439o>
16. *Kim J.-W., Yang K.-Y., Hong S.-H., Lee H.* // *Appl. Surface Sci.* 2008. V. 254. P. 5607.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.03.046>
17. *Vakarelski I.U., Maenosono R., Kwek J.W., Higashitani K.* // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 2009. V. 340. P. 193.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.03.030>
18. *Shiigi H., Yamamoto Y., Yakabe H. et al.* // *Chem. Commun.* 2003. P. 1038.
<https://doi.org/10.1039/b212226j>
19. *Shiigi H., Yoshi N., Yamamoto Y. et al.* // *Microelectronic Engineering*. 2008. V. 85. P. 1214.
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.12.010>
20. *Vossmeier T., Stolte C., Ijeh M. et al.* // *Adv. Func. Mater.* 2008. V. 18. P. 1611.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200701509>
21. *Shiohara A., Langer J., Polavarapu L., Liz-Marzán L.M.* // *Nanoscale*. 2014. V. 6. P. 9817.
<https://doi.org/10.1039/c4nr02648a>
22. *Correa-Duarte M.A., Salgueiriño-Maceira V., Rinaldi A. et al.* // *Gold Bull.* 2007. V. 40. P. 6.
23. *Basarir F., Yoon T.-H.* // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 2012. V. 393. P. 27.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.10.018>
24. *Gulina L.B., Pchelkina A.A., Nikolaev K.G. et al.* // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2016. V. 44. P. 46.
25. *Joseph Y., Guse B., Vossmeier T., Yasuda A.* // *J. Phys. Chem. C* 2008. V. 112. P. 12507.
<https://doi.org/10.1021/jp8013546>
26. *Tatarchuk V.V., Druzhinina I.A., Zaikovskii V.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 3. P. 372. [*Татарчук В.В., Дружинина И.А., Заиковский В.И. и др.* // *Журн. неорганической химии*. 2017. Т. 62. № 3. С. 359.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17030199>.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617030184>
27. *Kraus W., Nolze G.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1996. V. 29. № 3. P. 301.
<https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>
28. *Jiang C., Markutsya S., Tsukruk V.V.* // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 882.
<https://doi.org/10.1021/la0355085>