КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 3, с. 173–186

УДК 544.72.05

ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ОРГАНОЗОЛЯ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО АОТ

© 2025 г. В. В. Бочаров, В. С. Суляева, А. Н. Колодин*

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3, 630090 Россия

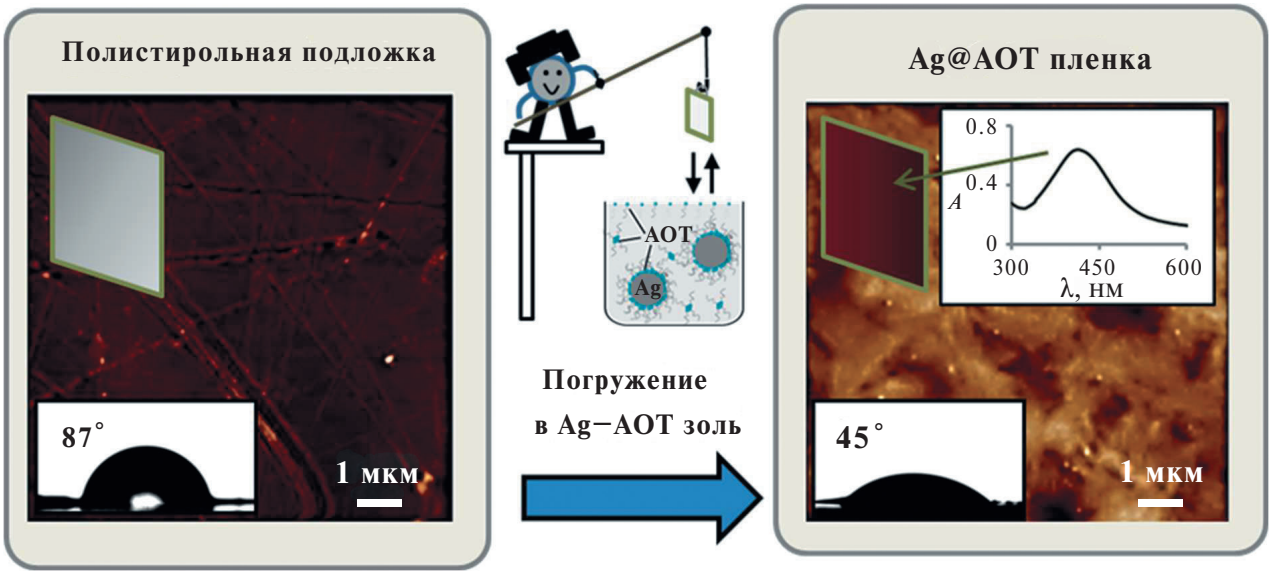
**e-mail: kolodin@niic.nsc.ru*

Поступила в редакцию 31.01.2025 г.
После доработки 06.03.2025 г.
Принята к публикации 06.03.2025 г.

Методом погружения на полистирольной подложке получены композитные пленки на основе органозоля серебра, стабилизированного анионным ПАВ (АОТ, бис(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия). Показано, что формирование пленок сопровождается образованием цепочечных агрегатов серебра с межчастичным расстоянием больше диаметров частиц. При этом образование агрегатов не изменяет оптические свойства наночастиц. Полученные пленки демонстрируют сигнал плазмонного поглощения, и отсутствует делокализация плазмонов. Установлено, что варьирование числа погружений подложки в золь позволяет влиять на интенсивность сигнала плазмонного поглощения, а также функциональные свойства конечных покрытий: морфологию, шероховатость (от 9 ± 2 до 25 ± 4 нм), толщину (от 585 ± 13 до 831 ± 28 нм) и смачиваемость поверхности водой (от 36 ± 6 до 53 ± 9°).

Ключевые слова: поверхностный плазмонный резонанс, пленка, наночастица серебра, шероховатость, морфология, смачиваемость

DOI: 10.31857/S0023291225030015, **EDN:** TBAQXM



ВВЕДЕНИЕ

Оптические сенсоры на основе явления поверхностного плазмонного резонанса (ППР) широко применяются в фармацевтике [1–5], медицинской диагностике [5–10], экологии [11–14] и пищевой безопасности [15–18]. Традиционными источниками плазмонного сигнала являются наночастицы благородных металлов. При этом применение наночастиц серебра является более предпочтительным по сравнению с частицами золота. Переход от золота к серебру не только снижает себестоимость ППР сенсора, но и в отдельных случаях позволяет улучшить его точность и чувствительность [19].

Высокая востребованность серебряных ППР сенсоров предопределила бурное развитие методов получения оптически активных пленок на основе стабильных дисперсий источников плазмона. На данный момент в литературе представлены различные подходы к формированию таких пленок с помощью методов химического осаждения из растворов [20, 21], пиролиза [22], погружения [23] и центрифугирования [24]. В качестве реакционной смеси хорошо зарекомендовали себя золи серебра, стабилизированные анионными или оксиэтилированными ПАВ [20, 25, 26]. Применение золя позволяет регулировать дисперсность источников плазмона и контролировать кинетику их сорбции на поверхность подложки [21, 27], а также получать пленки со стабильным ППР сигналом [20, 28].

Тем не менее на данный момент современные подходы получения таких покрытий, как правило, предполагают применение высокотемпературного режима для нанесения золя и формирования на его основе соответствующего двумерного материала. В результате в литературе имеет место множество методик формирования пленок на подложках, изготовленных из тугоплавких материалов: предметного стекла, кварца, а также FTO- и ITO-стеклах [20, 24, 27]. В свою очередь, информация о получении пленок на материалах с низкой точкой плавления, таких как политетрафторэтилен и полистирол, практически отсутствует. Имеют место лишь отдельные примеры получения покрытий с ППР сигналом низкой интенсивности [20, 21, 28].

В рамках данной статьи предложена методика получения композитных серебряных пленок с ППР сигналом на полистирольных подложках. Пленки получены методом погружения (методом «dip-coating») в дисперсную систему наночастиц, стабилизированных в обратных мицеллах бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия/*н*-декан. Работа по синтетической части дополнена комплексной характеризацией физико-химических свойств полученных пленок (морфологии, шероховатости, толщины, смачиваемости, а также интенсивности и максимума поглощения ППР сигнала).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реактивы

Для работы были задействованы материалы и реактивы: полистирольные подложки («Sarstedt»), вода дистиллированная, *н*-декан (не менее 99%, ОАО «Реактив»), анионный ПАВ – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ, не менее 97%, «Sigma Aldrich»), гидразин моногидрат (не менее 99%, ЗАО «Вектон»), серебро азотнокислое (не менее 99%, ОАО «Уральский завод химических реагентов») и дийодметан (не менее 99%, «Acros Organics»).

Получение органозоля

Синтез наночастиц серебра проводили в эмульсионной системе, стабилизированной АОТ в *н*-декане [25]. С помощью инъекционной солюбилизации аликвоты водных растворов $AgNO_3$ (4 мл, 0.3 М) и N_2H_4 (4 мл, 10 М) вводили в раствор АОТ в *н*-декане (20 мл, 0.25 М). Реагенты добавляли по каплям в следующем порядке: $AgNO_3$ и N_2H_4. Для каждого реагента скорость ввода составила ~10 кап.·мин$^{-1}$. По окончании процедуры полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке при 100 об/мин и комнатной температуре в течение часа, после чего эмульсию подвергали центрифугированию (10 мин, 1500 об/мин) для удаления водной фазы и грубодисперсного осадка драгоценного металла. Остатки воды в полученном органозоле удаляли дополнительно с помощью процедуры «обезвоживания». Данную процедуру проводили в открытом стакане при комнатной температуре и перемешивании на магнитной мешалке (2 ч, 500 мин$^{-1}$). Полноту «обезвоживания» оценивали гравиметрически на основании выхода массы образца на постоянное значение.

Выход серебра в конечном органозоле оценивали спектрофотометрически. Электронный спектр записывали относительно *н*-декана на спектрофотометре UV-1700 (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн от 300 до 600 нм. Длина оптического пути составляла 1 см. Коэффициент экстинкции при длине волны 405 нм был равен $1.1\cdot10^4$ М$^{-1}$·см$^{-1}$ [29]. Выход серебра составил ~70%.

Характеризация органозоля

Дисперсный состав наночастиц устанавливали двумя независимыми методами.

Метод 1. Диаметр частиц с адсорбционным слоем ПАВ (D_h) определяли методом динамического светорассеяния (ДЛС) на спектрометре NanoOmni (Brookhaven, США). Методики пробоподготовки и измерения подробно описаны в нашей предыдущей работе [27]. Параметр D_h рассчитывали согласно уравнению Стокса-Эйнштейна для частиц сферической формы:

$$D_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta d}, \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура, η – вязкость среды, d – коэффициент диффузии.

Метод 2. Диаметр частиц без адсорбционного слоя ПАВ (d_h) определяли в высушенной капле высококонцентрированного органозоля с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-2010 (Jeol, Япония). Предварительно органозоль был сконцентрирован методом неводного электрофореза согласно ранее разработанной методике (коэффициент концентрирования и степень извлечения составили 67 и 99.9% соответственно) [30]. По окончании процедуры каплю концентрата наносили на безуглеродную подложку и высушивали на открытом воздухе. Значение d_h было определено как среднее 100 измерений.

Поверхностное натяжение ($E_{ж-г}$), а также смачивающую способность органозоля и чистых растворителей ($\theta_{орг}$) оценивали на оптическом гониометре для определения углов смачивания OCA 15 PRO (DataPhysics Instruments GmbH, Германия). Формирование капель проводили на открытом воздухе при температуре 24°C и влажности 21%. Измерение $E_{ж-г}$ было выполнено в режиме висящей капли по алгоритму Юнга-Лапласа. Диаметр иглы подающего шприца составлял 1.65 мм. Значение $E_{ж-г}$ было определено как среднее 10 измерений. Измерение $\theta_{орг}$ проводили в режиме сидячей капли по алгоритму аппроксимации по эллипсу. Объем формируемой капли и диаметр иглы подающего шприца были равны 2 мкл и 0.51 мм соответственно. Значение $\theta_{орг}$ было определено как среднее 3 измерений.

Получение пленок

За основу методики получения оптически активных пленок (пленок Ag@AOT) был взят подход, ранее разработанный для формирования аналогичных систем на основе золя золота [31]. Пленки получали погружением подложки в свежеприготовленный органозоль серебра (методом «dip-coating»). Осаждение золя проводили на полистирольные подложки размером 26.0 × 8.0 × 1.0 мм. Число погружений (N) варьировали от 1 до 5 раз. Продолжительность каждого погружения и интервалы между ними составляли 2 с. По окончании процедуры нанесения сформированные пленки высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение суток. Аналогичным образом были получены фоновые системы на основе 0.25 М раствора AOT без наночастиц серебра (пленки AOT).

Характеризация пленок

Исследование поверхности пленок проводили с помощью атомной силовой микроскопии (АСМ) на приборе Ntegra Prima II (NT-MDT, Россия). Съемка образцов проходила в полуконтактном режиме с применением измерительного АСМ зонда NSG01 при комнатной температуре и влажности 22%. Масштаб и скорость сканирования составили 100 мкм^2 и 20 мкм/с соответственно. Обработка результатов сканирования была выполнена согласно стандарту ASME B46 с привлечением программного обеспечения Nova SPM [32]. Параметры морфологии – асимметрия и эксцесс профиля (R_{sk} и R_{ku} соответственно) и показатели шероховатости – среднее арифметическое и среднеквадратичное отклонения профиля (R_a и R_q соответственно) рассчитывались следующим образом:

$$R_a = \frac{1}{L}\int_0^L Z(l)dl, \quad (2)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L}\int_0^L Z^2(l)dl}, \quad (3)$$

$$R_{sk} = \frac{1}{R_q^3}\left[\frac{1}{L}\int_0^L Z^3(l)dl\right], \quad (4)$$

$$R_{ku} = \frac{1}{R_q^4}\left[\frac{1}{L}\int_0^L Z^4(l)dl\right], \quad (5)$$

где L – длина профиля, $Z(l)$ – отклонение высоты от линии профиля для каждой точки данных. Значения R_{sk}, R_{ku}, R_a и R_q были определены как среднее 6 измерений. Толщину пленок (h_z) определяли путем анализа АСМ-сканов (площадью 10^4 мкм^2), сделанных при аналогичных условиях съемки на краю поверхности образцов.

Исследование смачиваемости пленок проводили на гониометре OCA 15 PRO (DataPhysics Instruments GmbH, Германия). Воду и дийодметан использовали в качестве тестовых жидкостей. Измерение угла смачивания соответствующих жидкостей (θ) проводили в режиме сидячей капли по алгоритму аппроксимации по эллипсу при 25°C и влажности 21%. Диаметр иглы подающего шприца и объем формируемой капли составляли 0.51 мм и ~1.3 мкл соответственно. Значение θ было определено как среднее 3–4 измерений. Оценку энергетических параметров пленок – поверхностной энергии (E_s), а также ее полярной и дисперсионной составляющих (E_s^p и E_s^d соответственно) проводили с помощью трех математических моделей: Ноймана, Оуэнса-Вендта и Ву [33–35]. Для расчетов были использованы табличные значения поверхностных натяжений ($E_{ж-г}$) соответствующих чистых растворителей [36].

Плазмонные свойства пленок исследовали с помощью спектрофотометрии на приборе UV-1700 (Shimadzu, Япония). Спектры поглощения

регистрировали в диапазоне длин волн от 300 до 600 нм относительно чистой подложки.

Детализацию элементного состава пленок, а также детектирование наночастиц серебра, инкапсулированных в органический слой стабилизатора, проводили с применением сканирующего электронного микроскопа CIQTEK SEM5000 (CIQTEK, КНР), оснащенного приставкой для энергодисперсионного анализа Xplore 30 (Oxford Insruments, Великобритания). Анализ энергодисперсионных спектров проводили с использованием программы AZtec 6.1 HF4. Непосредственно перед исследованием поверхности образцов были металлизированы проводящим слоем золота толщиной 5 нм методом магнетронного распыления в вакууме. Детектирование наночастиц проводили под прямым углом к поверхности в режиме обратно-рассеянных электронов и увеличении 20000x. Построение карт распределения элементов было выполнено на основе анализа результатов энергодисперсионных спектров образцов на участке поверхности при увеличении 100x и энергии электронного пучка 15 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности

Согласно данным АСМ (рис. 1а), исходная подложка обладает ровной поверхностью с отдельными локальными максимумами ~20–40 нм. Сорбция органозоля серебра на поверхность полистирольной подложки способствует формированию пленок Ag@AOT со сложной морфологией поверхности (рис. 1б–1д). Пленкам соответствуют поверхности с крупными выступами неправильной формы. Их наличие связано с избыточным количеством стабилизатора в наносимой дисперсной системе наночастиц.

Сопоставление АСМ сканов пленок Ag@AOT и AOT показывает, что наличие наночастиц влияет на характер морфологии рельефа (рис. 1б–1и). Для пленок Ag@AOT разница между дном впадин и вершинами пиков достигает ~200 нм, тогда как для пленок AOT этот разброс лежит в пределах ~100 нм. При этом все образцы имеют однородную поверхность, что свидетельствует о равномерном распределении золя и раствора AOT на полистирольной подложке, а также слабом проявлении краевых эффектов «кофейных колец» при высыхании соответствующих систем. Данный факт обусловлен влиянием органического растворителя и анионного ПАВ (рис. 2), способствующих значительному улучшению смачивающей способности реакционной смеси к поверхности полистирола (параметр $\theta_{орг}$ снижается с 78 ± 3 до 0°), а также существенному снижению значений ее поверхностного натяжения (параметр $E_{ж-г}$ падает с 76.8 ± 0.4 до 30.5 ± 0.6 мН/м).

Согласно результатам обработки АСМ сканов (рис. 1), для всех систем значения R_{sk} положительны (табл. 1). Следовательно, выступы поверхности преобладают над впадинами. Их лепесткововидная форма в целом соответствует пленкам на основе органозолей AOT с наночастицами серебра и других материалов [31]. Характер морфологии пленок Ag@AOT меняется немонотонно с ростом N. Параметр R_{ku} значительно снижается при двух погружениях до значений, соответствующих фоновым системам, и далее варьируется в пределах погрешности.

Детализация морфологии пленок Ag@AOT дополнена оценкой их толщины (h_z) (рис. 3). Край полученных пленок характеризуется резким перепадом высот. При этом значение h_z повышается с ростом числа погружений с 585 ± 13 до 831 ± 28 нм. Полученные результаты согласуются с литературными данными аналогичных органозольных покрытий [25, 31].

Шероховатость поверхности

Расчет параметров шероховатости пленок Ag@AOT и фоновых систем показывает, что наличие наночастиц серебра способствует получению более шероховатых образцов (рис. 1, табл. 1). В целом значения R_a и R_q составляют ~19 и 24 нм соответственно. Рост N до пяти погружений приводит к сглаживанию поверхности. Данные параметры снижаются до значений фоновых систем и составляют 7 ± 2 и 9 ± 2 нм соответственно. При этом подложка вносит минимальный вклад в шероховатость исследуемых систем. R_a и R_q составляют 2.5 ± 0.3 и 3.3 ± 0.4 нм соответственно.

Между тем значения R_a для всех образцов не превышают 10–25 нм. Таким образом, их поверхности соответствуют 12–14-м классам шероховатости согласно ГОСТ 2789-73. Данный результат превосходит показатели других аналогичных покрытий на основе обратных эмульсий наночастиц с высоким содержанием ПАВ [25].

Отношение R_q/R_a для всех систем близко к 1.25. Согласно работе Уорда [37], для таких поверхностей функции распределения по высоте z имеют вид, близкий к распределению Гаусса [38]. Построенные функции представлены на рис. 1. Пленки Ag@AOT и AOT характеризуются широкими функциями распределения. Размах (S_{ptp}) и среднее квадратичное отклонение (S_q) выборки достигают 267 и 40 нм соответственно (табл. 2). При этом функции обладают слабой асимметрией. Значение коэффициента асимметрии (S_{sk}) и среднее значение выборки (z_m) отличны от нуля. Наличие асимметрии связано с дефектами

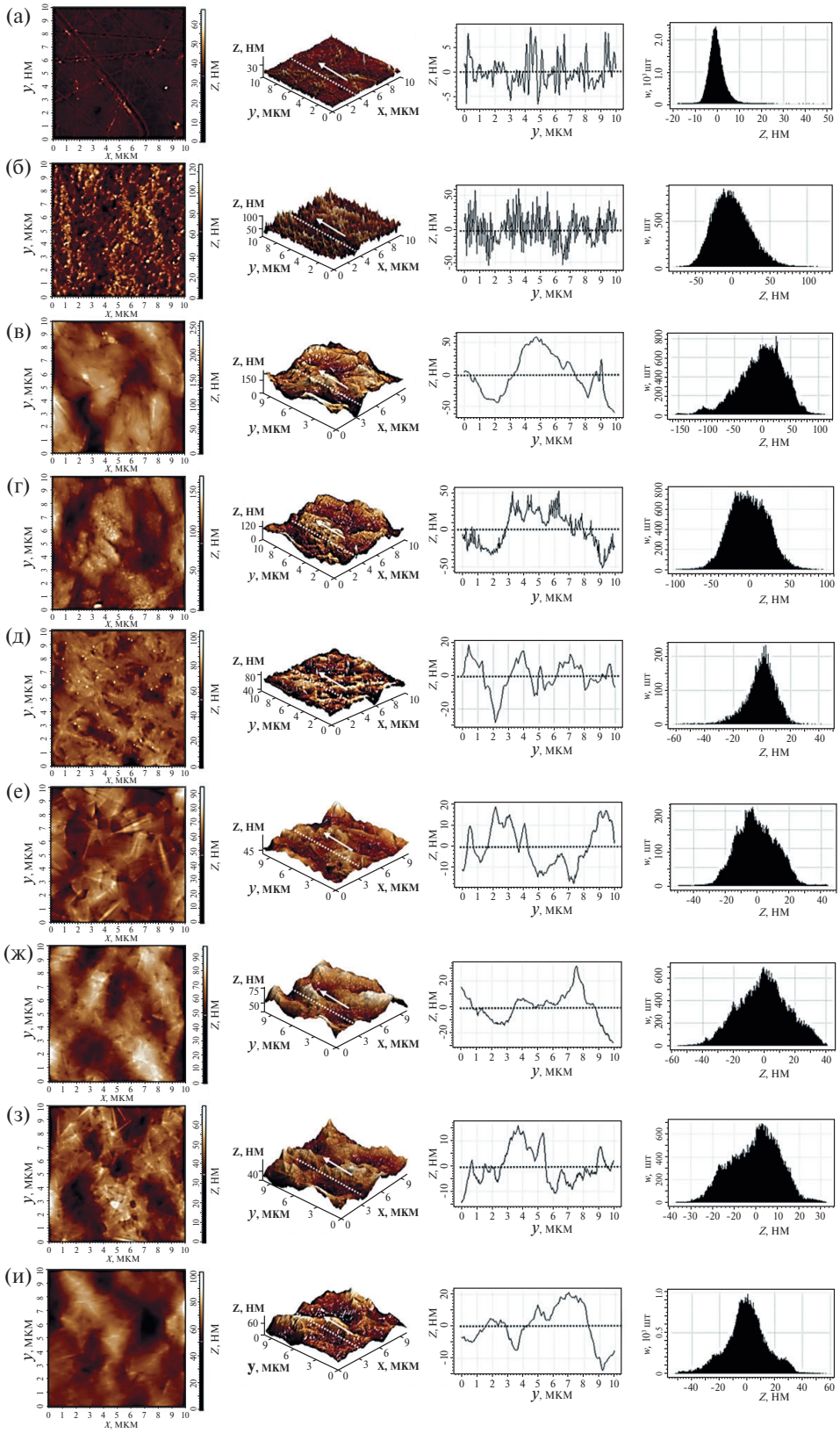


Рис. 1. Данные АСМ: 2- и 3D-сканы (пунктиром отмечены участки записи профилей, стрелками указаны направления записи профилей), профили и функции распределения по высоте для подложки (а), пленок Ag@AOT (одно (б), два (в), три (г) и пять (д) погружений в золь) и пленок АОТ (одно (е), два (ж), три (з) и пять (и) погружений в обратно-мицеллярный раствор).

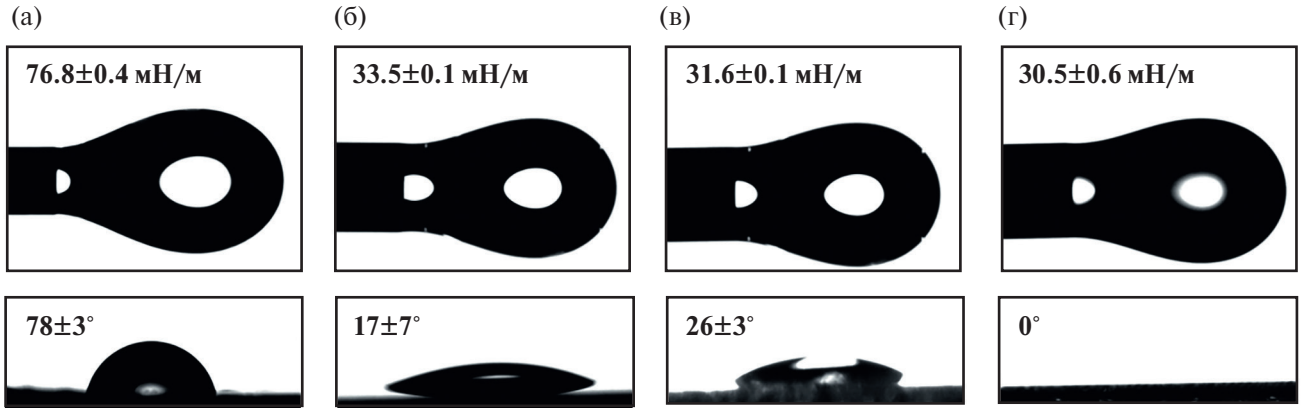


Рис. 2. Данные поверхностного натяжения и смачивающей способности на полистирольной подложке для воды (а), *н*-декана (б), обратно-мицеллярного раствора (в), а также органозоля (г).

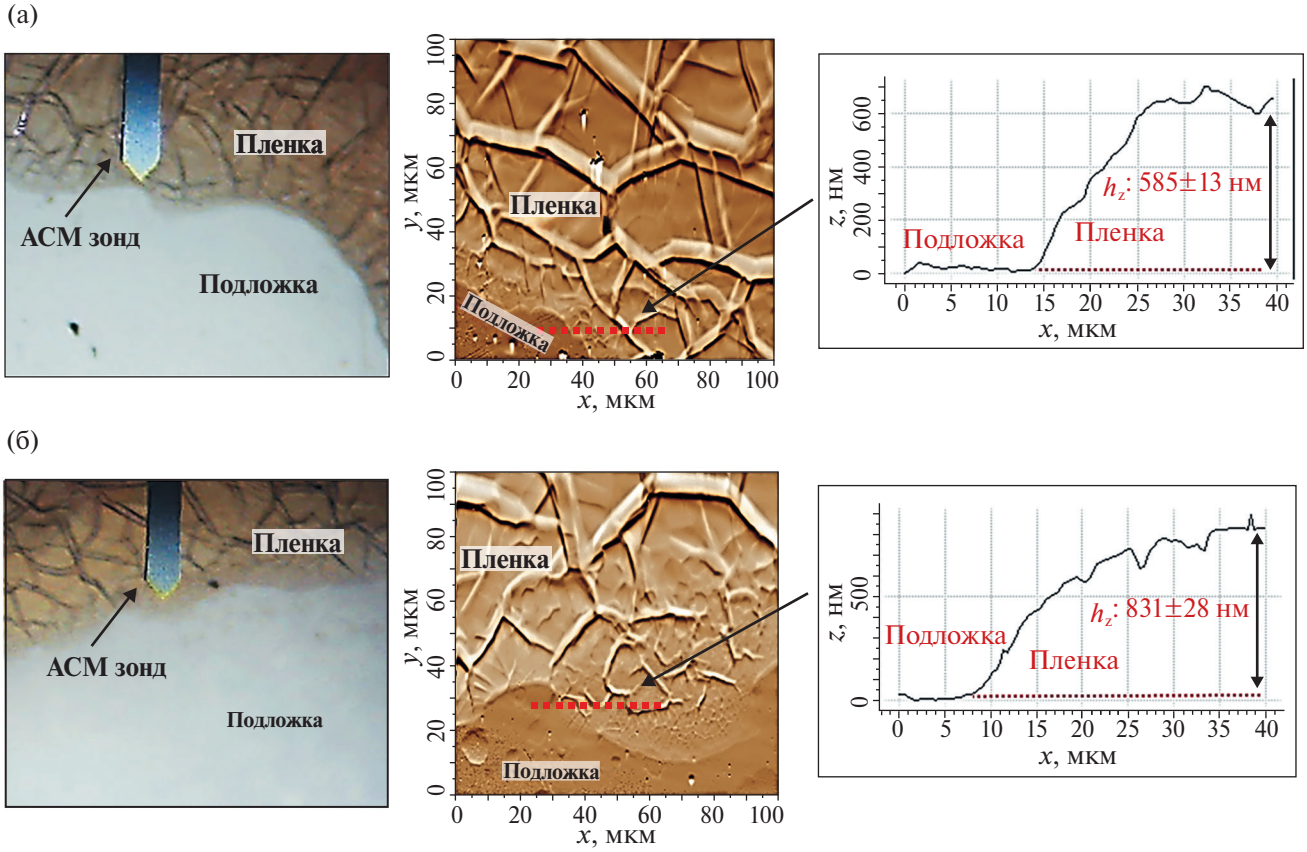


Рис. 3. Измерения толщины пленок Ag@AOT (а – одно, б – пять погружений в органозоль): фотография края пленки, а также АСМ скан и профиль края поверхности пленки.

поверхности подложки, а также особенностями морфологии полученных пленок.

Смачиваемость пленок

Полученные пленки Ag@AOT хорошо смачиваются водой (табл. 3). Значение θ находится в диапазоне от 36 ± 6 до 53 ± 9° в зависимости от числа погружений полистирольной подложки. Гидрофильные свойства исследуемых систем обусловлены наличием стабилизатора наночастиц на поверхности пленок. Характеризация фоновых образцов и подложки показала, что нанесение мицеллярного раствора без наночастиц также приводит к улучшению смачиваемости

Таблица 1. Параметры морфологии и шероховатости

Образец	N	R_{sk}	R_{ku}	R_a, нм	R_q, нм	R_q/R_a
Подложка	0	0.4 ± 0.3	4 ± 1	2.5 ± 0.3	3.3 ± 0.4	1.3 ± 0.2
Пленка Ag@AOT	1	1.0 ± 0.4	6 ± 2	19 ± 4	24 ± 5	1.3 ± 0.4
	2	0.30 ± 0.07	2.6 ± 0.2	19 ± 3	23 ± 4	1.2 ± 0.3
	3	0.2 ± 0.2	2.6 ± 0.4	20 ± 3	25 ± 4	1.3 ± 0.3
	5	0.4 ± 0.3	3.1 ± 0.5	7 ± 2	9 ± 2	1.3 ± 0.5
Пленка AOT	1	0.2 ± 0.2	2.3 ± 0.3	8 ± 2	10 ± 2	1.3 ± 0.4
	2	0.3 ± 0.2	2.2 ± 0.4	11 ± 4	13 ± 5	1.2 ± 0.6
	3	0.4 ± 0.5	3 ± 1	8 ± 3	9 ± 4	1.1 ± 0.7
	5	0.2 ± 0.1	2.2 ± 0.4	11 ± 4	13 ± 5	1.2 ± 0.6

Таблица 2. Параметры функций распределения по высоте поверхности АСМ сканов (рис. 1)

Образец	N	z_m, нм	S_q, нм	S_{ptp}, нм	S_{sk}
Подложка	0	$-7.6\cdot10^{-14}$	3.6	66.7	1.09
Пленка Ag@AOT	1	$1.0\cdot10^{-14}$	24.6	199.1	0.43
	2	$1.5\cdot10^{-14}$	40.0	267.3	–0.54
	3	$1.0\cdot10^{-14}$	24.4	195.7	0.08
	5	$-1.8\cdot10^{-15}$	10.5	105.5	–0.77
Пленка AOT	1	$-1.1\cdot10^{-13}$	12.4	94.5	0.12
	2	$4.9\cdot10^{-14}$	16.4	97.3	–0.04
	3	$7.0\cdot10^{-15}$	11.2	69.9	–0.17
	5	$9.5\cdot10^{-15}$	15.0	109.4	–0.14

поверхности полистирола независимо от параметра N. Значение θ не превышает 41°. Достигнутый результат согласуется с другими литературными данными по улучшению смачиваемости поверхности материалов с применением молекул ПАВ в качестве гидрофилизирующего агента [28].

Наличие избытка стабилизатора на поверхности пленок Ag@AOT и AOT подтверждено экспериментально. Согласно данным энергодисперсионного анализа (рис. 4), при $N = 1$ в пленке Ag@AOT преобладают элементы стабилизатора: C, O, Na и S. Их содержание в композите сопоставимо с концентрациями в аналогичной фоновой системе и составляет 66.6 ± 0.2, 25.7 ± 0.2, 2.51 ± 0.03 и 3.75 ± 0.04% по массе соответственно. Следует также отметить, что высокая интенсивность спектральной линии C отчасти связана с материалом подложки, содержание углерода в которой достигает почти 99.5% по массе. Вместе с тем в пленке Ag@AOT отсутствует примесь азота, обусловленная наличием остатков продуктов разложения гидразина, а содержание Ag не превышает 1.50 ± 0.05% по массе.

Изменение полярности тестовой жидкости влияет на смачиваемость пленок. Для слабо полярной жидкости дийодметана осаждение молекул AOT и серебряных наночастиц на поверхность полистирола, наоборот, приводит к ухудшению его смачиваемости (табл. 3). Для пленок Ag@AOT и AOT угол смачивания слабо меняется с ростом N и составляет ~48 и 53° соответственно.

Вместе с тем механические дефекты поверхности подложки не влияют на параметры смачиваемости пленок. Согласно фотографиям СЭМ (рис. 4), высокое содержание стабилизатора на поверхности приводит к равномерному заполнению молекулами AOT царапин и трещин подложки. При этом результаты картирования показывают (рис. 5), что поверхности пленок Ag@AOT и AOT полностью гомогенизированы элементами ПАВ. В случае композита серебро находится под слоем стабилизатора и равномерно распределено в плоскости XY в виде цепочечных структур (рис. 4б), каждая из которых состоит из отдельных наночастиц, локализованных молекулами ПАВ (вставка на рис. 4б).

Механизм формирования пленок

Полученная информация о шероховатости, морфологии, смачиваемости и элементном составе пленок Ag@AOT (рис. 1 и 5, табл. 1 и 3) была использована для более подробной детализации механизма формирования соответствующих систем. В результате

Таблица 3. Данные смачиваемости

Образец	*N*	θ, °	
		Вода	Дийодметан
Подложка	0	87 ± 6	41 ± 2
Пленка Ag@AOT	1	53 ± 9	48.7 ± 0.6
	2	36 ± 6	48 ± 3
	3	43 ± 4	48 ± 3
	5	45 ± 5	49 ± 1
Пленка AOT	1	41 ± 10	53.0 ± 0.4
	2	25 ± 5	53 ± 2
	3	19 ± 4	52 ± 3
	5	29 ± 3	53.7 ± 0.8

высокой интенсивности сорбционных процессов при использовании органозоля полное заполнение поверхности полистирола молекулами стабилизатора наблюдается уже после первого погружения, а дальнейшие погружения подложки приводят к менее значительным изменениям морфологии и смачиваемости. Данный факт согласуется с другими литературными данными кинетики сорбции молекул ПАВ на поверхность подложки при высоких значениях концентрации [39].

Крупные и широкие поры на поверхности пленок Ag@AOT не препятствуют диффузионным потокам реакционной смеси на участках со сложным рельефом. Таким образом, при увеличении *N* осаждение беспрепятственно происходит и на участках впадин и пор, вследствие чего, происходит их «зарастание» и шероховатость поверхности снижается.

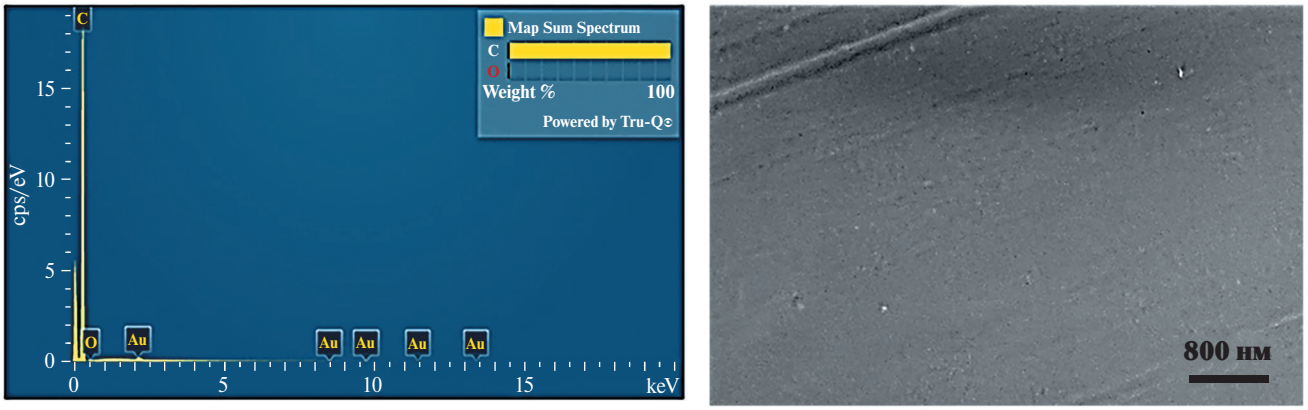
Вместе с тем сопоставление данных АСМ (табл. 1) и метода определения углов смачивания для пленок Ag@AOT и AOT (табл. 3) показывает, что в целом параметр θ выше на более шероховатых системах с частицами металла. Например, покрытия, полученные в результате пяти погружений в золь и мицеллярный раствор, обладают сопоставимыми параметрами шероховатости, но угол смачивания воды на них отличается более чем на 15°. Данный факт свидетельствует о том, что процессы сорбции из золя и мицеллярного раствора на подложку приводят к получению пленок с разной ориентацией молекул стабилизатора на поверхности.

В рамках данной работы была проведена дополнительная оценка энергетических параметров соответствующих покрытий с применением трех математических моделей: Ноймана, Оуэнса-Вендта и Ву. Поскольку при $N = 5$ пленки Ag@AOT и AOT обладают минимальными параметрами шероховатости, а значение их коэффициентов шероховатости (K) близки к единице и практически соответствуют аналогичному параметру исходной подложки, результаты расчетов наиболее корректно соотносятся со значениями энергетических параметров гладких поверхностей соответствующих материалов. Результаты представлены в табл. 4.

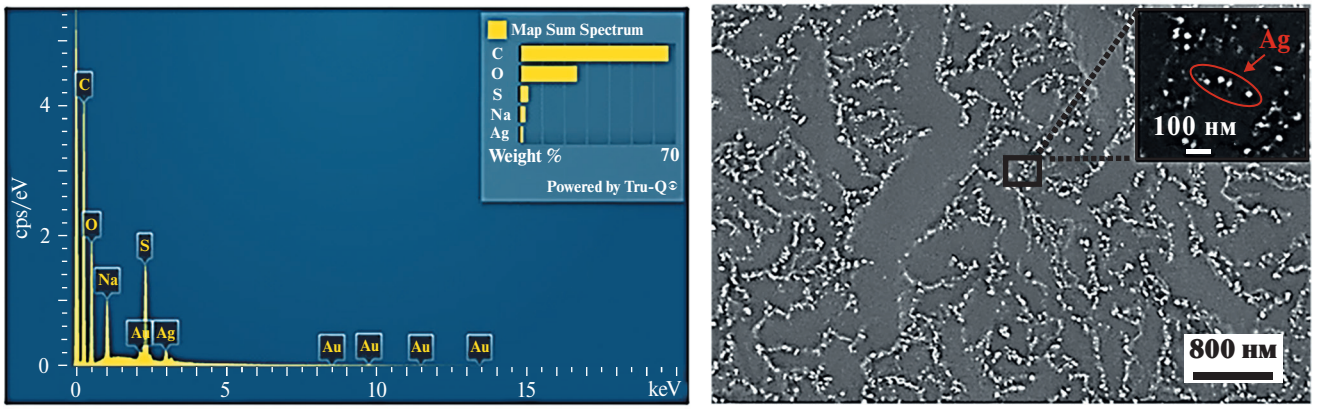
Данные трех моделей оценки коррелируют между собой. Все системы являются низкоэнергетическими ($E_s < 100$ мН/м [40]). Модификации поверхности полистирола золем и мицеллярным раствором приводят к увеличению значения поверхностной энергии (E_s). В целом значение E_s повышается с ~38 до ~53 и ~61 мН/м соответственно (при усреднении результатов расчета по моделям Ноймана, Оуэнса-Вендта и Ву). При этом значения дисперсионной и полярной составляющих поверхностной энергии (E_s^d и E_s^p соответственно) меняются по-разному. Согласно данным моделей Оуэнса-Вендта и Ву, параметр E_s^d снижается, а параметр E_s^p, наоборот, повышается.

Расчет вкладов энергетических составляющих подтверждает факт частичной переориентации молекул AOT на поверхности пленки в присутствии наночастиц серебра (рис. 6). Для пленки Ag@AOT вклад полярной составляющей сопоставим с дисперсионной (равен ~53% при усреднении результатов расчета по моделям Оуэнса-Вендта и Ву), тогда как для фонового образца он преобладает (равен ~65% при усреднении соответствующих результатов). Таким образом, в случае пленки Ag@AOT доля дифильных молекул стабилизатора, ориентированных полярным фрагментом к границе раздела *твердое тело/газ,* снижается. Данный факт обусловлен наличием электростатических взаимодействий между частицами благородного металла и полярными группами молекул анионного ПАВ.

(а)



(б)



(в)

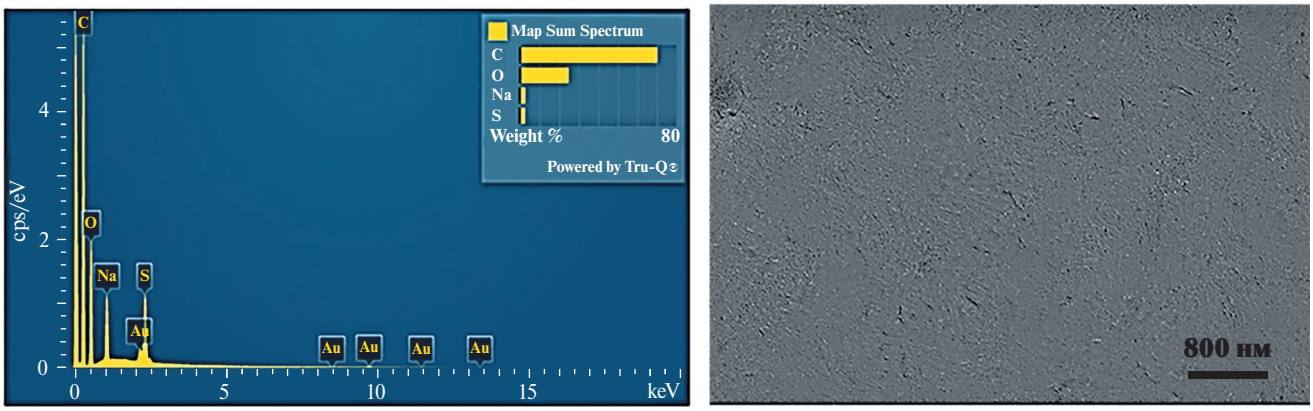


Рис. 4. Спектры энергодисперсионного анализа (во вставке приведены распределения элементов в % по массе) и фотографии СЭМ (режим обратно рассеянных электронов) для подложки (а), пленок Ag@AOT (б) и AOT (в) (одно погружение в золь и обратно-мицеллярный раствор соответственно). Наличие спектральных линий золота на энергодисперсионных спектрах обусловлено нанесением проводящего слоя на поверхность образцов в процессе пробоподготовки.

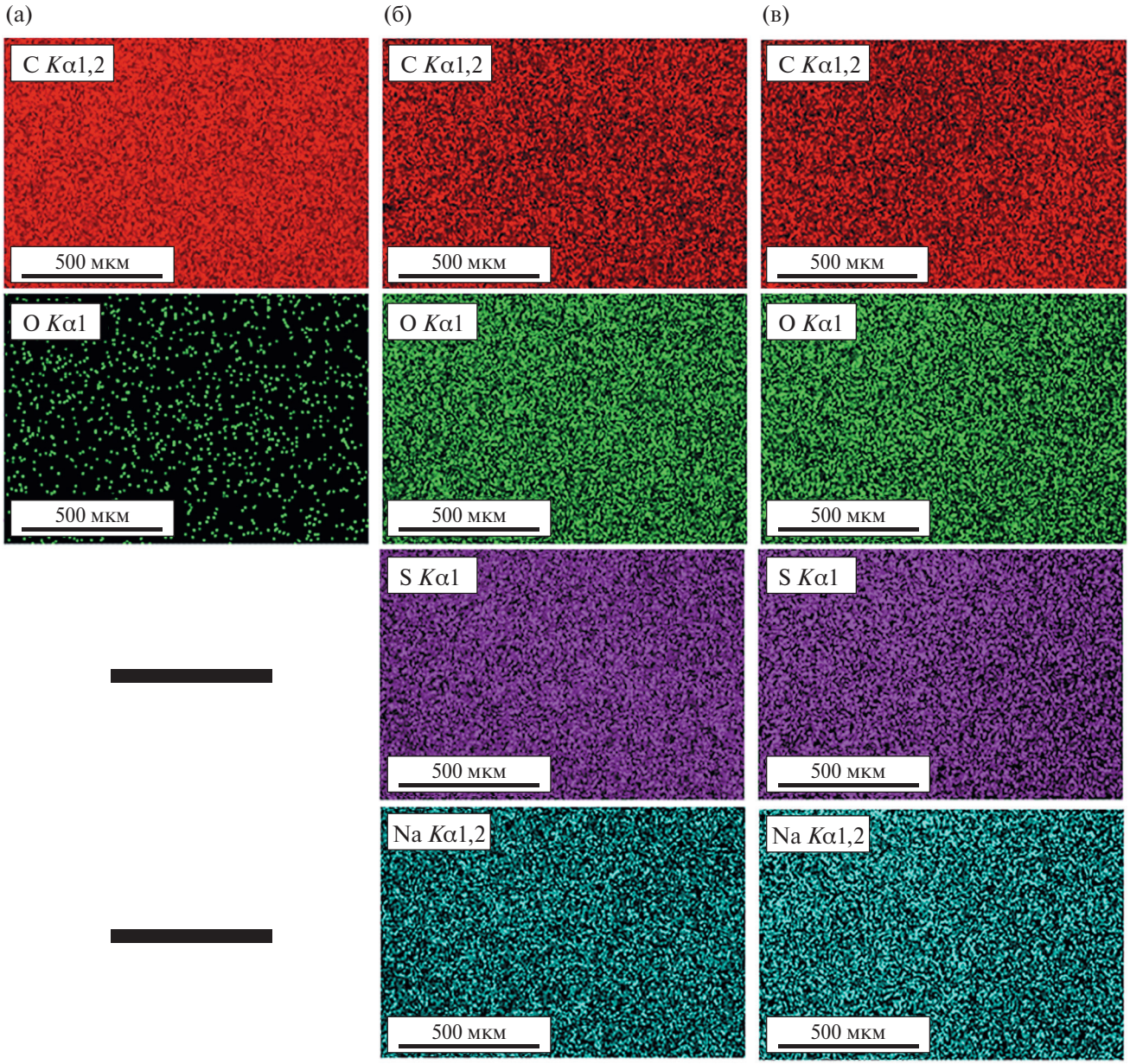


Рис. 5. Карты распределения элементов ПАВ в подложке (а), а также пленках Ag@AOT (б) и AOT (в) (одно погружение в золь и обратно-мицеллярный раствор соответственно).

Таблица 4. Значения поверхностных энергий

Образец	*N*	*K*	Модель Ноймана	Модель Оуэнса-Вендта			Модель By		
			E_s, мН/м	E_s^d, мН/м	E_s^p, мН/м	E_s, мН/м	E_s^d, мН/м	E_s^p, мН/м	E_s, мН/м
Подложка	0	1.002	36 ± 3	38 ± 3	1.06 ± 0.09	39 ± 3	35 ± 3	4.6 ± 0.4	40 ± 3
Пленка Ag@AOT	5	1.002	48 ± 5	22 ± 3	31 ± 3	53 ± 6	30 ± 3	27 ± 3	57 ± 6
Пленка AOT	5	1.005	54 ± 6	17 ± 2	47 ± 5	65 ± 7	28 ± 3	37 ± 4	65 ± 7

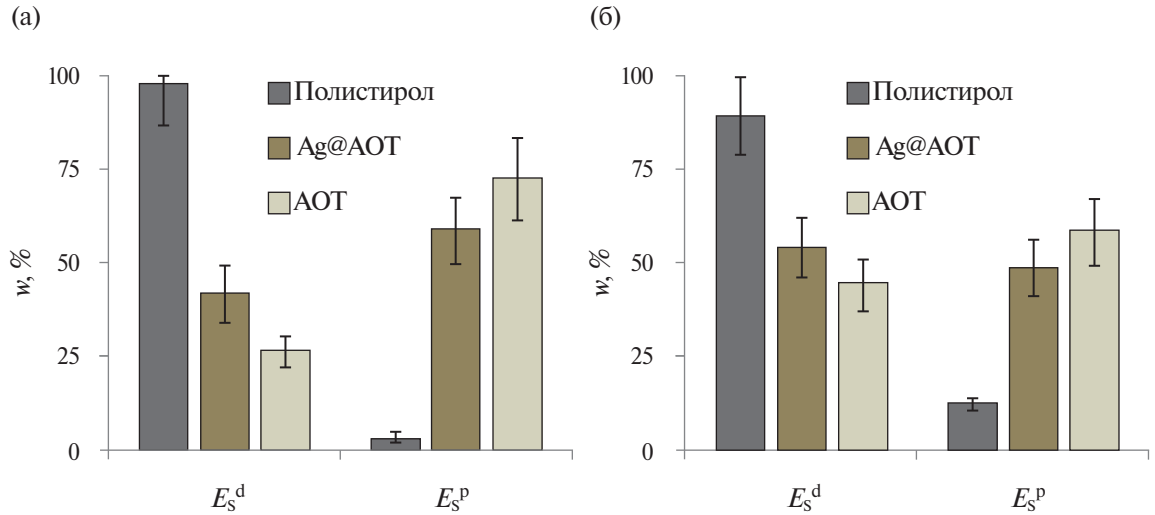


Рис. 6. Гистограммы распределения вкладов дисперсионной и полярной составляющих поверхностной энергии (E_s^d и E_s^p соответственно) для полистирола, а также пленок Ag@AOT и AOT (пять погружений в золь и обратно-мицеллярный раствор соответственно): расчеты проведены по моделям Оуэнса-Вендта (а) и Ву (б).

Оптические свойства

Наличие серебряных наночастиц придает пленкам Ag@AOT плазмонные свойства (рис. 7а). Переход от органозоля к покрытиям на его основе приводит к смещению максимума поглощения наночастиц (λ_{max}) в красную область спектра. Наличие батохромного сдвига связано с изменением показателя преломления среды вокруг наночастиц.

Вместе с тем отсутствие значительных изменений параметра λ_{max} свидетельствует о том, что сорбция органозоля серебра на поверхность подложки не сопровождается коагуляционными процессами наночастиц. Данный факт обусловлен наличием развитого адсорбционного слоя молекул ПАВ, сформированного на наночастицах и препятствующего их коагуляции в процессе сорбции. Наличие такого слоя подтверждено экспериментально с помощью ПЭМ и ДЛС. Согласно экспериментальным данным (рис. 7б, в), средние значения металлического ядра (d_h) и гидродинамического диаметра по моде *2* (D_h), характеризующей мицеллы с наночастицами, составляют 3.6 ± 0.2 и 80 ± 20 нм соответственно. Таким образом, толщина слоя значительно превышает размер частиц и составляет ~38 нм. Вместе с тем в наносимом золе источники плазмона имеют сферическую форму (вставка на рис. 7б), а высокая концентрация стабилизатора (0.25 М) способствует формированию отдельных мицелл без наночастиц (мода *1* на рис. 7в).

Наличие развитого слоя ПАВ не препятствует сорбции наночастиц на поверхность подложки. Тем не менее повышение интенсивности ППР сигнала пленок с ростом числа погружений не связано с изменением числа частиц в пленке. Нелинейный характер повышения интенсивности указывает на наличие

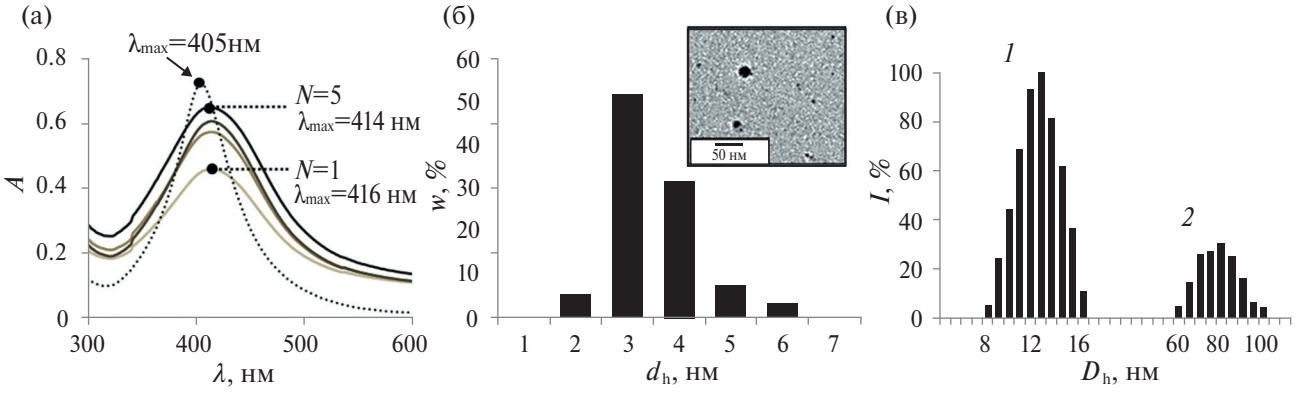


Рис. 7. Спектры поглощения пленок Ag@AOT и исходного золя (отмечен пунктирной линией) (а), а также функции распределения наночастиц серебра в золе по диаметру металлического ядра (во вставке приведена фотография ПЭМ) (б) и гидродинамическому диаметру (*1* – мода «пустых» мицелл, *2* – мода мицелл с наночастицами) (в).

другого фактора, влияющего на изменение данного параметра ППР сигнала. Изменение интенсивности связано с увеличением толщины полученных пленок с ростом числа погружений в органозоль (рис. 3). При этом λ_{max} слабо смещается в синюю область спектра (с 416 к 414 нм).

Достигнутое значение интенсивности превышает аналогичные показатели других композитов, полученных методом погружения на основе органозолей серебра и других материалов [20, 31]. Дальнейшее повышение интенсивности ППР сигнала пленок возможно путем применения дисперсных систем наночастиц, дополнительно сконцентрированных, например, методами неводного электрофореза [26, 41, 42], центрифугирования [43] или экстракции [44], а также увеличения числа и продолжительности погружений подложки в реакционную смесь [21, 28, 45, 46].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная методика является простым и эффективным инструментом для плазмонизации и гидрофилизации подложек с низкой точкой плавления. В результате возможности применения таких материалов в развитии ППР сенсорных приложений существенно расширяются. Высокое содержание стабилизатора в наносимой микроэмульсии способствует быстрому и равномерному осаждению наночастиц серебра с сохранением дисперсности. Наличие слоя ПАВ, покрывающего источники плазмона, препятствует коагуляционным процессам частиц на поверхности, повышает стабильность ППР сигнала и создает дополнительные возможности более «тонкого регулирования» гидрофильных свойств полученных композитов Ag@AOT за счет частичной переориентации молекул стабилизатора на поверхности конечного покрытия. Благодаря наличию ППР сигнала, а также хорошей смачиваемости водой представленные композиты в перспективе могут быть задействованы в качестве основы для создания оптических датчиков с жидкостным контактом для исследования водорастворимых аналитов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-00200.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за проведение СЭМ-ЭДС исследований в ЦКП ИНХ СО РАН.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Acharya B., Behera A., Behera S.* Optimizing drug discovery: Surface plasmon resonance techniques and their multifaceted applications // Chemical Physics Impact. 2024. V. 8. P. 100414. https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100414
2. *Olaru A., Bala C., Jaffrezic-Renault N., et al.* Surface plasmon resonance (SPR) biosensors in pharmaceutical analysis // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2015. V. 45. № 2. P. 97–105. https://doi.org/10.1080/10408347.2014.881250
3. *Libánská A., Špringer T., Peštová L., et al.* Using surface plasmon resonance, capillary electrophoresis and diffusion-ordered NMR spectroscopy to study drug release kinetics // Communications Chemistry. 2023. V. 6. № 1. P. 180. https://doi.org/10.1038/s42004-023-00992-5
4. *Gaudreault J., Forest-Nault C., de Crescenzo G., et al.* On the use of surface plasmon resonance-based biosensors for advanced bioprocess monitoring // Processes. 2021. V. 9. № 11. P. 1996. https://doi.org/10.3390/pr9111996
5. *Du Y., Qu X., Wang G.* Applications of surface plasmon resonance in biomedicine // Highlights in Science, Engineering and Technology. 2022. V. 3. P. 137–143. https://doi.org/10.54097/hset.v3i.702
6. *Das S., Devireddy R., Gartia M.R.* Surface plasmon resonance (SPR) sensor for cancer biomarker detection // Biosensors. 2023. V. 13. № 3. P. 396. https://doi.org/10.3390/bios13030396
7. *Janith G.I., Herath H.S., Hendeniya N., et al.* Advances in surface plasmon resonance biosensors for medical diagnostics: An overview of recent developments and techniques // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis Open. 2023. V. 2. P. 100019. https://doi.org/10.1016/j.jpbao.2023.100019
8. *Qi M., Lv D., Zhang Y., et al.* Development of a surface plasmon resonance biosensor for accurate and sensitive quantitation of small molecules in blood samples // Journal of Pharmaceutical Analysis. 2022. V. 12. № 6. P. 929–936. https://doi.org/10.1016/j.jpha.2022.06.003
9. *Mariani S., Minunni M.* Surface plasmon resonance applications in clinical analysis // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2014. V. 406. № 9–10. P. 2303–2323. https://doi.org/10.1007/s00216-014-7647-5
10. *Mousavi S.M., Hashemi S.A., Kalashgrani M.Y., et al.* Biomedical applications of an ultra-sensitive surface plasmon resonance biosensor based on smart MXene

quantum dots (SMQDs) // Biosensors. 2022. V. 12. № 9. P. 743.
https://doi.org/10.3390/bios12090743
11. *Liu W., Liu C., Wang J., et al.* Surface plasmon resonance sensor composed of microstructured optical fibers for monitoring of external and internal environments in biological and environmental sensing // Results in Physics. 2023. V. 47. P. 106365.
https://doi.org/10.1016/j.rinp.2023.106365
12. *Zhang P., Chen Y.P., Wang W., et al.* Surface plasmon resonance for water pollutant detection and water process analysis // TrAC – Trends in Analytical Chemistry. 2016. V. 85. № C. P. 153–165.
https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.09.003
13. *Tortolini C., Frasconi M., di Fusco M., et al.* Surface plasmon resonance biosensors for environmental analysis: General aspects and applications // International Journal of Environment and Health. 2010. V. 4. № 4. P. 305–322.
https://doi.org/10.1504/IJENVH.2010.037496
14. *Brulé T., Granger G., Bukar N., et al.* A field-deployed surface plasmon resonance (SPR) sensor for RDX quantification in environmental waters // Analyst. 2017. V. 142. № 12. P. 2161–2168.
https://doi.org/10.1039/c7an00216e
15. *Zain H.A., Batumalay M., Harith Z., et al.* Surface plasmon resonance sensor for food safety // Journal of Physics: Conference Series. 2022. V. 2411. P. 012023.
https://doi.org/10.1088/1742-6596/2411/1/012023
16. *Ravindran N., Kumar S., Yashini M., et al.* Recent advances in surface plasmon resonance (SPR) biosensors for food analysis: a review // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2023. V. 63. № 8. P. 1055–1077.
https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1958745
17. *Balbinot S., Srivastav A.M., Vidic J., et al.* Plasmonic biosensors for food control // Trends in Food Science and Technology. 2021. V. 111. P. 128–140.
https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.02.057
18. *Ansari M.T.I., Raghuwanshi S.K., Kumar S.* Recent advancement in fiber-optic-based SPR biosensor for food adulteration detection – A review // IEEE Transactions on Nanobioscience. 2023. V. 22. № 4. P. 978–988.
https://doi.org/10.1109/TNB.2023.3278468
19. *Babu R.S., Colenso H.R., Gouws G.J., et al.* Performance enhancement of an Ag–Au bimetallic SPR sensor: A theoretical and experimental study // IEEE Sensors Journal. 2023. V. 23. № 10. P. 10420–10428.
https://doi.org/10.1109/JSEN.2023.3265896
20. *Демидова М.Г., Колодин А.Н., Максимовский Е.А., Булавченко А.И.* Получение, оптические свойства и смачиваемость двусторонних пленок на основе нанокомпозита серебро–сорбитан моноолеат // Журнал Физической Химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1256–1262.
https://doi.org/10.31857/s0044453720080063
21. *Kolodin A.N., Korostova I.V., Sulyaeva V.S., et al.* Au@AOT films with adjustable roughness, controlled wettability and plasmon effect // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021. V. 629. P. 127375.
https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127375
22. *Mahmudin L., Ulum M.S., Farhamsa D., et al.* The effect of variation of reducing agent concentration on optical properties of silver nanoparticles as active materials in surface plasmon resonance (SPR) biosensor // Journal of Physics: Conference Series. 2019. V. 1242. P. 012027.
https://doi.org/10.1088/1742-6596/1242/1/012027
23. *Silva A.L.C.M.D., Gutierres M.G., Thesing A., et al.* SPR biosensors based on gold and silver nanoparticle multilayer films // Journal of the Brazilian Chemical Society. 2014. V. 25. № 5. P. 928–934.
https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140064
24. *Rodrigues R. da R., Pellosi D.S., Louarn G., et al.* Nanocomposite films of silver nanoparticles and conjugated copolymer in natural and nano-form: structural and morphological studies // Materials. 2023. V. 16. № 10. P. 3663.
https://doi.org/10.3390/ma16103663
25. *Kolodin A.N., Bulavchenko O.A., Syrokvashin M.M., et al.* Conductive silver films with tunable surface properties: thickness, roughness and porosity // Applied Surface Science. 2023. V. 629. № 4. P. 157392.
https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157392
26. *Полеева Е.В., Арымбаева А.Т., Булавченко О.А., Плюснин П.Е., Демидова М.Г., Булавченко А.И.* Получение серебряных электропроводящих пленок из электрофоретических концентратов, стабилизированных сорбитана моноолеатом и бис (2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия в *н*-декане // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 3. С. 346–353.
https://doi.org/10.31857/s0023291220030076
27. *Колодин А.Н., Коростова И.В., Максимовский Е.А., Арымбаева А.Т., Булавченко А.И.* Исследование дисперсности органозолей золота путем использования композитных пленок Au–AOT // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 5. С. 576–584.
https://doi.org/10.31857/s0023291220050092
28. *Kolodin A.N.* Hydrophilization and plasmonization of polystyrene substrate with Au nanoparticle organosol // Surfaces and Interfaces. 2022. V. 34. P. 102327.
https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102327
29. *Поповецкий П.С., Булавченко А.И., Арымбаева А.Т., Булавченко О.А., Петрова Н.И.* Синтез и электрофоретическое концентрирование Ag–Cu-наночастиц типа ядро–оболочка в микроэмульсии AOT в *н*-декане // Журнал Физической Химии. 2019. Т. 93. № 8. С. 1237–1242.
https://doi.org/10.1134/s0044453719080235
30. *Шапаренко Н.О., Арымбаева А.Т., Демидова М.Г., Плюснин П.Е., Колодин А.Н., Максимовский Е.А., Корольков И.В., Булавченко А.И.* Эмульсионный синтез и электрофоретическое концентрирование наночастиц золота в растворе бис(2-этилгексил) сульфосукцината натрия в *н*-декане // Коллоидный Журнал. 2019. Т. 81. № 4. С. 532–540.
https://doi.org/10.1134/s0023291219040153
31. *Kolodin A.N., Syrokvashin M.M., Korotaev E.V.* Gold nanoparticle microemulsion films with tunable surface plasmon resonance signal // Colloids and Surfaces

A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2024. V. 701. P. 134904. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134904
32. Surface Texture (Surface Roughness, Waviness, and Lay), New York: The American Society of Mechanical Engineers. 2003.
33. *Kwok D.Y., Neumann A.W.* Contact angle measurement and contact angle interpretation // Advances in Colloid and Interface Science. 1999. V. 81. № 3. P. 167–249. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00087-6
34. *Owens D.K., Wendt R.C.* Estimation of the surface free energy of polymers // Journal of Applied Polymer Science. 1969. V. 13. № 8. P. 1741–1747. https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815
35. *Wu S.* Polymer interface and adhesion. New York: CRC. 2017. https://doi.org/10.1201/9780203742860
36. *Bazaka K., Jacob M.V.* Solubility and surface interactions of rf plasma polymerized polyterpenol thin films // Mater. Express. 2012. V. 2. № 4. P. 285–293. https://doi.org/10.1166/mex.2012.1086
37. *Ward H.C.* Rough Surfaces (*Thomas T.R.* Ed.). London: Longman. 1982.
38. *Rajesh Kumar B., Subba Rao T.* AFM studies on surface morphology, topography and texture of nanostructured zinc aluminum oxide thin films // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2012. V. 7. № 4. P. 1881–1889.
39. *Богданова Ю.Г., Должикова В.Д.* Метод смачивания в физико-химических исследованиях поверхностных свойств твердых тел // Структура и динамика молекулярных систем. 2008. Т. 2. № 4-А. С. 124–133.
40. *Sapper M., Bonet M., Chiralt A.* Wettability of starch-gellan coatings on fruits, as affected by the incorporation of essential oil and/or surfactants // LWT. 2019. V. 116. P. 108574. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108574
41. *Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Demidova M.G., et al.* Synthesis and concentration of organosols of silver nanoparticles stabilized by AOT: emulsion versus microemulsion // Langmuir. 2018. V. 34. № 8. P. 2815–2822. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04071
42. *Поповецкий П.С., Арымбаева А.Т., Бордзиловский Д.С., Майоров А.П., Максимовский Е.А., Булавченко А.И.* Синтез и электрофоретическое концентрирование наночастиц серебра в обратных эмульсиях бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия и получение на их основе проводящих покрытий методом селективного лазерного спекания // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 4. С. 501–507. https://doi.org/10.1134/s0023291219040116
43. *Полеева Е.В., Арымбаева А.Т., Булавченко А.И.* Варьирование поверхностного заряда наночастиц золота в мицеллярных системах Span 80, AOT и Span 80 + AOT в *н*-декане // Журнал физической химии. 2020. Т. 94. № 11. С. 1664–1671. https://doi.org/10.31857/s0044453720110278
44. *Воробьев С.А., Флерко М.Ю., Новикова С.А., Мазурова Е.В., Томашевич Е.В., Лихацкий М.Н., Сайкова С.В., Самойло А.С., Золотовский Н.А., Волочаев М.Н.* Синтез и исследование сверхконцентрированных органозолей наночастиц серебра // Коллоидный журнал. 2024. Т. 86. № 2. С. 193–203. https://doi.org/10.31857/S0023291224020047
45. *Estrada-Raygoza I.C., Sotelo-Lerma M., Ramírez-Bon R.* Structural and morphological characterization of chemically deposited silver films // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2006. V. 67. № 4. P. 782–788. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.10.183
46. *Nayel H.H., AL-Jumaili H.S.* Synthesis and characterization of silver oxide nanoparticles prepared by chemical bath deposition for NH_3 gas sensing applications // Iraqi Journal of Science. 2020. V. 61. № 4. P. 772–779. https://doi.org/10.24996/ijs.2020.61.4.9

OPTICALLY ACTIVE FILMS BASED ON AOT-STABILIZED SILVER ORGANOSOL

V. V. Bocharov, V. S. Sulyaeva, A. N. Kolodin

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

The composite films based on silver organosol stabilised with anionic surfactant (AOT or bis(2-ethylhexyl) sodium sulphosuccinate) were obtained by the dip-coating method on polystyrene substrates. The films exhibit a surface plasmon resonance signal due to the presence of silver nanoparticles localised in the stabiliser layer. The film formation process is concomitant with the development of silver chain aggregates characterised by an interparticle distance that exceeds the particle diameters. The formation of aggregates does not induce alterations in the optical properties of nanoparticles. The obtained films exhibit a plasmonic signal and no plasmonic delocalisation. Due to varying the number of substrate immersions in the sol, it allows one to change the functional properties of the obtained films (viz., roughness (from 9 ± 2 to 25 ± 4 nm), wettability (from 36 ± 6 to $53 \pm 9°$), the morphology, the thickness (from 585 ± 13 to 831 ± 28 nm) and surface plasmon resonance signal).

Keywords: surface plasmon resonance, film, silver nanoparticle, roughness, morphology, wettability