

Теоретическая и Экспериментальная Химия

Научно-теоретический журнал ♦ Основан в апреле 1965 г. ♦ Выходит 1 раз в 2 месяца

ТОМ 52, № 2, 2016

УДК 535.37+544.032

Люминесцентные свойства нанокompозитных пленок на основе сопряженного кополимера SuperYellow и наночастиц золота

Н. В. Конощук, О. Ю. Посудиевский, В. Г. Кошечко, В. Д. Походенко

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

Установлено, что введение наночастиц (НЧ) золота, стабилизированных органической (тиоферролом) или неорганической (диоксид кремния) оболочкой, в пленки сопряженного кополимера SuperYellow способствует усилению его фотолюминесценции (эффект металл-усиленной флуоресценции (MEF)), что может быть результатом взаимодействия между компонентами таких нанокompозитов. Показано, что максимальное усиление интенсивности эмиссии SuperYellow в полученных нанокompозитных пленках наблюдается при содержании в них от 1 до 5 % мас. НЧ Au. Обнаружено, что величина эффекта MEF зависит от природы оболочки НЧ Au, достигая 250 %.

Ключевые слова: SuperYellow, диоксид кремния, наночастицы золота, фотолюминесценция, эффект MEF.

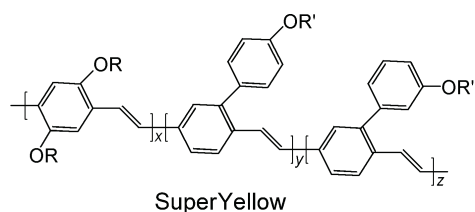
Одним из привлекательных свойств полупроводниковых органических сопряженных полимеров (ОСП) является их способность к фотолюминесценции (ФЛ) в видимой области спектра [1, 2]. В сравнении с неорганическими полупроводниками ОСП обладают рядом преимуществ, среди которых возможность получения пленок без использования вакуумной техники, варьирование оптических характеристик путем изменения химического строения, гибкость и др., что позволяет использовать ОСП для создания различных оптоэлектронных устройств. Для повышения функциональных характеристик таких устройств (квантовый выход, яркость, устойчивость к воздействию окружающей среды и т. п.) [3] применяют различные подходы, среди которых важ-

ное место занимает использование эффектов пространственного ограничения ОСП (например, [4]) и металл-усиленной флуоресценции (metal-enhanced fluorescence (MEF)) [5—8]. Проявление MEF может быть связано с различными факторами, в частности с взаимодействием молекул хромофора с поверхностными плазмонами наночастиц (НЧ) металла [9, 10] (как правило, золота или серебра), которое зависит от расстояния хромофор — НЧ металла и может приводить к существенному росту интенсивности и повышению стабильности ФЛ [11, 12].

Для достижения эффекта MEF в ОСП необходимо создание нанокompозитных материалов с НЧ металлов, которые чаще всего получают смешением растворов ОСП с дисперсиями НЧ, стабилизиро-

ванных различными поверхностными органическими лигандами [13, 14]. Кроме этого, в последние годы все больший интерес проявляется к исследованию нанокompозитов ОСП с НЧ благородных металлов, полученных на поверхности или в оболочке неорганических оксидов (например, TiO_2 , SnO_2 , ZnO и SiO_2) [14—17], что не только препятствует агрегации НЧ металлов, но и позволяет контролировать расстояние между ними и молекулами люминофора. Среди приведенных неорганических оксидов наиболее привлекательным, с нашей точки зрения, является диоксид кремния — химически инертный, оптически прозрачный диэлектрический материал, частицы которого могут оказывать существенное влияние на интенсивность эмиссии флуоресцентных молекул [4, 15—17]. Немаловажным фактом является относительная простота получения частиц диоксида кремния с различной пористостью и морфологией поверхности [18]. Следует отметить, что, хотя эффект МEF известен уже давно, в литературе имеются немногочисленные работы, посвященные изучению его влияния на усиление ФЛ ОСП [8, 13], и данное направление пока еще находится на стадии становления [16].

Целью настоящей работы было получение нанокompозитных пленок на основе органического сопряженного кополимера SuperYellow (SY)



который характеризуется высоким квантовым выходом флуоресценции [19], и НЧ золота (как в индивидуальном состоянии, так и в виде нанокompозитов с диоксидом кремния), а также изучение влияния размера и природы окружения наночастиц Au (лиганд-стабилизатор или неорганическая матрица) на спектральные характеристики таких пленок. Для исследования возможности достижения эффекта МEF для SY нами были использованы НЧ золота с внешним слоем органического стабилизатора ($\text{nчAu}_{\text{тф}}$), НЧ золота, полученные в присутствии наночастиц мезопористого кремнезема типа MCM-41 (nчAu-мпSiO_2), а также наночастицы золота, покрытые оболочкой аморфного диоксида кремния (nчAu@SiO_2).

Экспериментальная часть

Наночастицы золота ($\text{nчAu}_{\text{тф}}$) синтезировали в двухфазной системе толуол/вода восстановлением золотохлористоводородной кислоты боргидридом

натрия в присутствии бромида тетраоктиламмония и тиофенола как стабилизатора [20]. Продукт дважды промывали этанолом, отфильтровывали, сушили при комнатной температуре и повторно диспергировали в сухом толуоле. Концентрация дисперсии $\text{nчAu}_{\text{тф}}$, полученной таким образом, составляла 12,8 мг/мл.

Получение нанокompозитных НЧ золота и мезопористого кремнезема типа MCM-41 (nчAu-мпSiO_2) проводили аналогично [21] восстановлением золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия в присутствии водной дисперсии мпSiO_2 при мольном соотношении мпSiO_2 : золото = 20 : 1. Продукт отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 70 °С в течение 8 ч. Индивидуальный мпSiO_2 синтезировали путем гидролиза тетраэтанолата кремния (ТЭОС) в дистиллированной воде, содержащей NaOH, в присутствии бромида цетилтриметиламмония в качестве темплата согласно [22]. Порошок мпSiO_2 отфильтровывали, промывали на фильтре дистиллированной водой и этанолом, сушили на воздухе, а затем прокаливали в муфельной печи при температуре 550 °С в течение 8 ч для полного удаления темплата.

Получение НЧ золота с диоксидом кремния со структурой ядро/оболочка (nчAu@SiO_2) проводили по методике [15]: водный коллоид, содержащий 0,22 мг наночастиц Au, полученных согласно [21], при постоянном перемешивании добавляли в 40 мл изопропанола, к смеси прикапывали 0,122 мл ТЭОС и 0,25 мл 28 % водного раствора аммиака. Продукт выделяли центрифугированием, дважды промывали этанолом и повторно диспергировали в этаноле.

Нанокompозиты SY с НЧ золота ($\text{SY/nчAu}_{\text{тф}}$) получали смешением дисперсии $\text{nчAu}_{\text{тф}}$ с раствором SY в толуоле (1 мг/мл).

Нанокompозиты SY с nчAu-мпSiO_2 (SY/nчAu-мпSiO_2) получали добавлением навески порошка nчAu-мпSiO_2 к раствору SY в толуоле. В обоих случаях смеси подвергали действию ультразвука в течение 30 мин для получения дисперсий. Пленки нанокompозитов SY/ nчAu и SY/ nчAu-мпSiO_2 получали нанесением одинакового количества свежеприготовленных дисперсий на стеклянную подложку с последующим ее центрифугированием (5000 об/мин). Содержание НЧ золота в пленках обоих нанокompозитов составляло 1; 2,5; 5,0; 10 и 15 % мас. по отношению к сопряженному кополимеру.

Пленки нанокompозитов SY/ nчAu@SiO_2 получали в две стадии: сначала на подложку осаждали слой nчAu@SiO_2 , высушивали его, а затем наносили слой кополимера таким образом, чтобы содержание наночастиц металла было таким же, как для пленок типа SY/ nчAu и SY/ nчAu-мпSiO_2 .

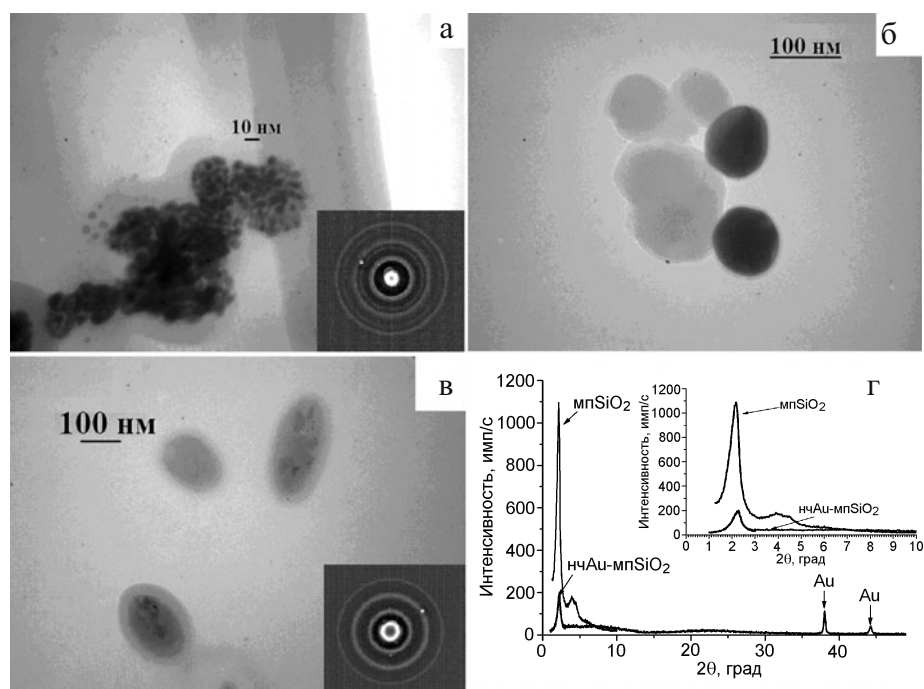


Рис. 1. ТЭМ-изображения nAu_{TF} (а), $nAu-mSiO_2$ (б), $nAu@SiO_2$ (в) и дифрактограммы $mSiO_2$ и $nAu-mSiO_2$ (г).

Стекланные подложки предварительно очищали в ультразвуковой бане последовательно в гексане, этаноле, ацетоне и дистиллированной воде. Пленки сушили в вакууме при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 ч.

Для исследования кристаллической структуры и морфологии образцов полученных наноматериалов были использованы методы трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) и рентгеновской дифракции. ТЭМ-изображения и электронограммы изученных образцов были получены при помощи микроскопа ПЭМ 125К («Selmi»), работающего при потенциале 100 кВ. В качестве подложки для полимерных образцов использовали аморфную углеродную пленку, покрывающую медную сетку. Исследование рентгеновской дифракции образцов проводили на дифрактометре «D8 ADVANCE» («Bruker») с использованием фильтрованного CuK_α -излучения в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{—}60^\circ$ с шагом в $0,05^\circ$. Спектры электронного поглощения полученных нанокomпозитов, а также исходных компонентов регистрировали на двухлучевом спектрофотометре 4802 («UNICO») с разрешением 1 нм. Измерения спектров ФЛ пленок исходного кополимера SY и нанокomпозитов на его основе проводили с использованием люминесцентного спектрометра LS55 («PerkinElmer») при комнатной температуре при длине волны возбуждающего света 450 нм; спектры ФЛ полученных нанокomпозитных пленок приведены с учетом различий в спектрах поглощения.

Золотохлористоводородную кислоту, цитрат натрия, водный раствор аммиака (25 %), гидроксид натрия (все «Химлаборреактив», «х. ч.»), боргидрид натрия («AlfaAesar»), бромид тетраэтиламмония («Aldrich»), тиофенол («Aldrich»), тетраэтанолат кремния («Merck») и бромид цетилтриметиламмония («Merck») использовали без дополнительной очистки. Толуол, изопропанол и этанол («CarlRoth») очищены и осушены согласно методикам [23].

Результаты и обсуждение

На рис. 1, а приведено ТЭМ-изображение полученных нами nAu_{TF} . Как видно из рисунка, наночастицы имеют сферическую форму и размер 3—5 нм. Индицирование электронограммы nAu_{TF} (рис. 1, а) позволяет сделать вывод об образовании НЧ металла с кубической решеткой, значение постоянной которой составляет 0,408 нм, что близко к величинам, приведенным для НЧ золота в работе [24]. На электронограмме наблюдаются кольца Дебая — Шеррера, что свидетельствует об образовании поликристаллического образца (рис. 1, а).

ТЭМ-изображение $nAu-mSiO_2$ представлено на рис. 1, б, из которого следует, что восстановление золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия в присутствии $mSiO_2$ приводит к образованию НЧ золота, размер которых (~100 нм) сопоставим с размером частиц МСМ-41 (рис. 1, б, темные и светлые частицы соответственно). Наличие частиц Au также подтверждается данными рентгеновской

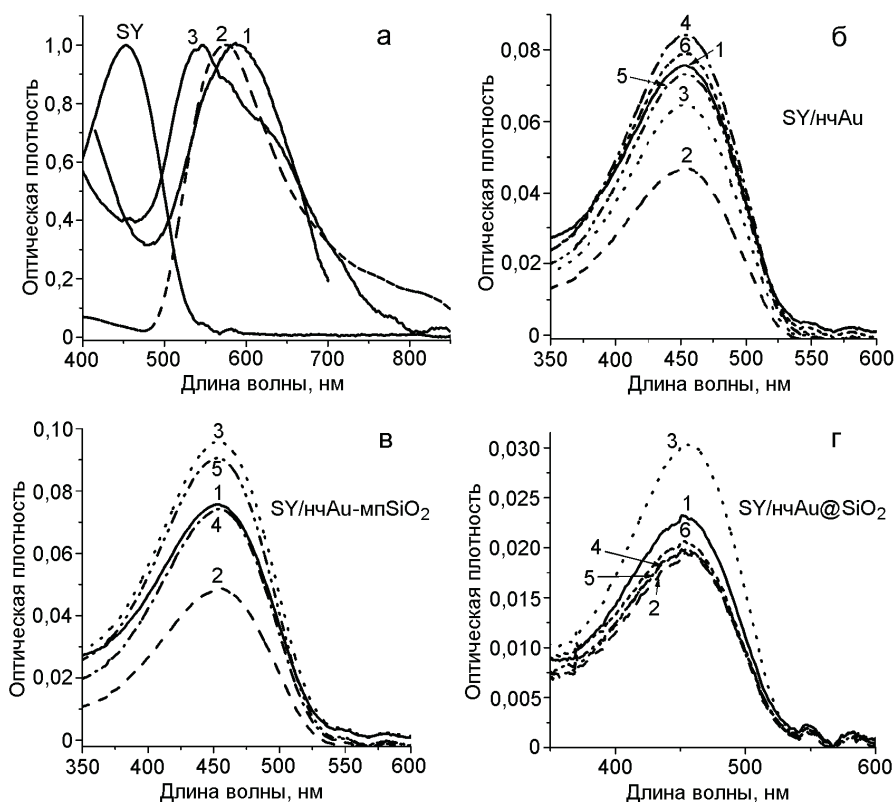


Рис. 2. Спектры поглощения в УФ- и видимой области дисперсий $nAu_{тф}$ в толуоле (1), $nAu-mpSiO_2$ в воде (2) и $nAu@SiO_2$ в этаноле (3) (а), а также нанокompозитных пленок SY/ nAu (б), SY/ $nAu-mpSiO_2$ (в) и SY/ $nAu@SiO_2$ (г); содержание золота в нанокompозитных пленках составляет 0,0 (1), 1,0 (2), 2,5 (3), 5,0 (4), 10,0 (5) и 15,0 % мас. (6).

дифракции — присутствием на дифрактограмме $nAu-mpSiO_2$ пиков в области 38° и 44° (рис. 1, з), соответствующих рефлексам (111) и (200) металлического золота [21]. Анализ малоугловых рефлексов дифрактограмм полученных образцов $nAu-mpSiO_2$ свидетельствует о том, что кроме отмеченных НЧ золота нанокompозит содержит и частицы золота другого типа. Так, на дифрактограмме $mpSiO_2$ наблюдаются характерные пики в малоугловой области [22]. Их интенсивность на дифрактограмме $nAu-mpSiO_2$ резко уменьшается (рис. 1, з). Подобный вид дифрактограммы полученного нами образца $nAu-mpSiO_2$ и его изменение в сравнении с дифрактограммой исходного $mpSiO_2$ — резкое уменьшение интенсивности рефлексов мезопористой кремнеземной матрицы — дают основание полагать, что образующиеся НЧ золота осаждаются не только на внешней поверхности в виде относительно крупных наночастиц, но и в порах неорганической матрицы [25, 26], диаметр которых в случае МСМ-41 составляет ~ 3 нм.

Проведение гидролиза тетраэтанолья кремния в присутствии НЧ золота приводит к образованию достаточно крупных (до 200 нм) частиц $nAu@SiO_2$

овальной формы со структурой ядро/оболочка, размер НЧ золота внутри которых составляет ~ 15 нм (рис. 1, в).

Отмеченное отличие в размерах НЧ золота в нанокompозитах $nAu-mpSiO_2$ и $nAu@SiO_2$ может быть обусловлено особенностями их синтеза: в первом случае ростом частиц золота на поверхности и в порах матрицы диоксида кремния, во втором — захватом нескольких nAu образующейся оболочкой SiO_2 (рис. 1, б, в).

Исследования полученных НЧ золота методом электронной спектроскопии показали, что в спектрах электронного поглощения $nAu_{тф}$ и $nAu-mpSiO_2$ наблюдается широкая полоса плазмонного резонанса с максимумом в области 590 и 574 нм соответственно (рис. 2, а). Такое положение полосы соответствует данным по поглощению НЧ золота сферической формы [27, 28]. Батохромный сдвиг максимума спектра $nAu_{тф}$ на 16 нм относительно $nAu-mpSiO_2$, по-видимому, связан с размером НЧ золота: несмотря на то что он меньше в случае $nAu_{тф}$, следовое количество стабилизатора — тиофенола может приводить к их агрегированию друг с другом (рис. 1, а). Одним из подтверждений такого объяс-

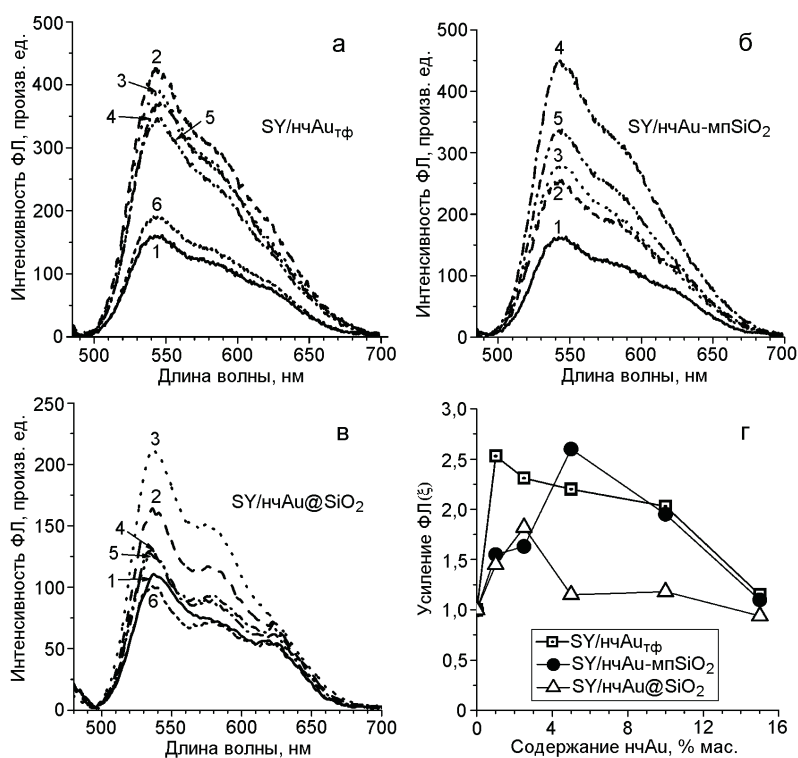


Рис. 3. Спектры ФЛ пленок SY/nAu (а), SY/nAu-мпSiO₂ (б) и SY/nAu@SiO₂ (в) (содержание золота в нанокомпозитных пленках составляет 0,0 (1), 1,0 (2), 2,5 (3), 5,0 (4), 10,0 (5), 15,0 % мас. (6)), а также зависимость относительной интенсивности ФЛ пленок (ξ) от содержания НЧ золота (z).

нения является наблюдаемое положение максимума полосы плазмонного резонанса в области 544 нм (рис. 2, а) в спектре нЧAu@SiO₂, в котором в оболочке одной наночастицы диоксида кремния оказывается несколько наночастиц металла (рис. 1, в). Следует отметить, что в спектре электронного поглощения нЧAu@SiO₂ проявляется также плечо в области 640 нм (рис. 2, а), которое обусловлено частичной агломерацией НЧ золота в процессе образования вокруг них оболочки аморфного диоксида кремния [29].

Из спектров поглощения полученных нанокомпозитов в УФ- и видимой области, приведенных на рис. 2, б—г, следует, что при введении НЧ золота в матрицу SY (как индивидуальных нЧAu_{ТФ}, так и в виде нанокомпозитов нЧAu-мпSiO₂ и нЧAu@SiO₂) положение максимума полосы поглощения кополимера в области 453 нм остается практически неизменным.

Результаты исследований полученных нами нанокомпозитных пленок на основе сопряженного кополимера SY методом ФЛ-спектроскопии приведены на рис. 3, а—в. Как следует из рисунка, введение от 1 до 15 % мас. нЧAu_{ТФ} в матрицу SY приводит к усилению интенсивности ФЛ кополимера с постепенным уменьшением данного эффекта при увеличении со-

держания НЧ (рис. 3, а), и ФЛ пленки SY/nAu_{ТФ}, содержащей 15 % мас. нЧAu_{ТФ}, мало отличается от спектра пленки индивидуального SY (рис. 3, а). Следует также отметить, что положение максимума эмиссионной полосы (0-0) и форма спектров ФЛ нанокомпозитных пленок SY/nAu_{ТФ} практически не отличаются от характеристик пленки исходного кополимера.

Мы полагаем, что обнаруженное усиление ФЛ пленок SY/nAu_{ТФ} обусловлено проявлением эффекта MEF, который может быть связан с увеличением поглощения кополимера вследствие рассеяния света НЧ золота, введенными в нанокомпозитные пленки, и наличием вокруг НЧ золота локальных электрических полей, возникающих под действием падающего света, которые взаимодействуют с электронной системой кополимера [6, 10, 30, 31]. При этом даже тонкой оболочки вокруг НЧ золота, сформированной молекулами тиофенола (рис. 1, а), достаточно для предотвращения тесного контакта между компонентами нанокомпозита и возможного тушения ФЛ органического кополимера.

Интересно отметить, что в данном случае эффект MEF имеет место в ситуации, когда максимум поглощения SY существенно сдвинут в синюю область спектра относительно максимума поглощения

нчAu_{тф} (согласно рис. 2 край поглощения кополимера находится в области 530 нм, а начало полосы плазмонного резонанса — в области 500 нм). Этим наноккомпозит SY/нчAu_{тф} отличается от материалов, рассмотренных в работах [30, 32], в которых области поглощения ОСП и НЧ металла перекрывались почти полностью. По-видимому, перекрывание полос поглощения макромолекул кополимера и НЧ золота не является необходимым условием для реализации механизма MEF в пленках SY/нчAu_{тф}.

Наблюдаемое уменьшение интенсивности ФЛ органического полимера в наноккомпозитах SY/нчAu_{тф} с ростом содержания НЧ золота в них, скорее всего, вызвано агломерацией нчAu_{тф} при их большой концентрации [33].

Для исключения агломерации НЧ золота в пленке кополимера нами был проведен их синтез в виде наноккомпозитов с диоксидом кремния (нчAu-мпSiO₂ и нчAu@SiO₂). Из приведенных на рис. 3, б и в спектров ФЛ полученных пленок SY/нчAu-мпSiO₂ и SY/нчAu@SiO₂ следует, что введение в матрицу SY как наночастиц нчAu-мпSiO₂, так и нчAu@SiO₂ вначале приводит к постепенному росту интенсивности ФЛ сопряженного кополимера, а при дальнейшем увеличении их содержания — к снижению ФЛ. Различие состоит лишь в концентрации НЧ золота, при которой достигается максимальное усиление ФЛ наноккомпозитных пленок (5 и 2,5 % для SY/нчAu-мпSiO₂ и SY/нчAu@SiO₂ соответственно), и в величине усиления ФЛ, которая для пленок SY/нчAu-мпSiO₂ близка к значению, характерному для наноккомпозита SY/нчAu_{тф}, тогда как в случае SY/нчAu@SiO₂ — ниже такового в 1,4 раза (рис. 3, а—в).

Следует отметить, что положение максимума в спектрах ФЛ пленок SY/нчAu-мпSiO₂ и SY/нчAu@SiO₂, как и в случае SY/нчAu_{тф}, практически не отличается от такового в спектре индивидуального кополимера, независимо от содержания в данных композитах неорганической компоненты (рис. 3, а—в), хотя для образцов с большим содержанием золота количество SiO₂ достаточно высокое для достижения эффекта пространственного ограничения макромолекул SY [4], который может влиять на их конформацию и приводить к значительному изменению формы и увеличению интенсивности спектра ФЛ данного кополимера. Однако такой эффект в полученных нами наноккомпозитах не наблюдается.

Для оценки данных по ФЛ полученных наноккомпозитных пленок удобно ввести параметр $\xi = I_{\text{нч}}/I_{\text{SY}}$, где $I_{\text{нч}}$ (I_{SY}) — интегральная интенсивность ФЛ наноккомпозитной пленки (пленки индивидуального SY), который мог бы служить количественной характеристикой эффекта MEF в данных

материалах. На рис. 3, з результаты исследования ФЛ полученных наноматериалов представлены в виде зависимости ξ от содержания НЧ золота в рассматриваемых образцах. Из рисунка видно подобие характера рассчитанных зависимостей для всех исследованных пленок с наличием максимума, значение которого ($\xi_{\text{макс}}$) составляет ~2,5 (SY/нчAu), ~2,6 (SY/нчAu-мпSiO₂) и ~1,8 (SY/нчAu@SiO₂) (рис. 3, з). Следует отметить, что для всех наноккомпозитных пленок максимальное усиление ФЛ сопряженного кополимера имеет место при достаточно низких концентрациях нчAu в них: 1; 2,5 и 5 % мас. для SY/нчAu, SY/нчAu@SiO₂ и SY/нчAu-мпSiO₂ соответственно. При этом использование диоксида кремния в качестве стабилизирующей оболочки НЧ золота вместо тиофенола не приводит к существенным положительным изменениям ФЛ-характеристик кополимера в наноккомпозитных пленках SY/нчAu-мпSiO₂ и SY/нчAu@SiO₂ по сравнению с SY/нчAu (рис. 3, з).

Степень воздействия НЧ золота на усиление ФЛ сопряженного кополимера SY в полученных наноккомпозитах может определяться двумя факторами — размером нчAu и природой стабилизирующих их оболочек, которые влияют на спектральные характеристики плазмонного резонанса в нчAu. Так, для пленок SY/нчAu-мпSiO₂ и SY/нчAu_{тф} величины усиления интенсивности люминесценции довольно близки, несмотря на различие в размерах НЧ золота и природу стабилизирующей их оболочки (рис. 1, а, б, рис. 3, з). В то же время для наноккомпозитных пленок SY/нчAu@SiO₂ максимальное усиление ФЛ кополимера в 1,4 раза меньше, чем в случае пленок SY/нчAu-мпSiO₂, хотя в обоих случаях стабилизатором выступает аморфный диоксид кремния (рис. 3, з).

Возможно, такое поведение связано с особенностями строения используемых нами наночастиц нчAu-мпSiO₂ и нчAu@SiO₂ (рис. 2, а). Так, в случае нчAu@SiO₂ наличие гидрофильной оболочки аморфного диоксида кремния вокруг НЧ золота, по-видимому, способствует агломерации макромолекул SY, а также может ограничивать взаимодействие между электронными системами компонент наноккомпозитной пленки, что и приводит к наименьшей величине усиления ФЛ (рис. 3, з).

Таким образом, в результате проведенных исследований получены пленки наноккомпозитов на основе органического сопряженного кополимера класса поли(парафениленвиниленов) SuperYellow (SY) и НЧ золота, для стабилизации которых использованы различные типы органической и неорганической оболочек. Установлено, что введение НЧ золота (как в индивидуальном состоянии, так и в виде нано-

композитов с диоксидом кремния) в матрицу SY способствует усилению его ФЛ, что может быть результатом взаимодействия между компонентами нанокompозитов (эффект МЕФ). Показано, что максимальное усиление интенсивности эмиссии SY в полученных нанокompозитных пленках наблюдается при содержании в них от 1 до 5 % мас. нчAu. Обнаружено, что величина эффекта МЕФ зависит от природы оболочки, использованной для стабилизации НЧ золота, и может достигать величины в 250 %.

Литература

1. Friend R. H., Gymer R. W., Holmes A. B. et al. // Nature. — 1999. — **397**, N 6715. — P. 121—128.
2. Skotheim T. A., Reynolds J. R. Conjugated polymers. — Boca Raton : CRC press, 2007.
3. Goldys E. Fluorescence applications in biotechnology and life sciences. — Hoboken : Wiley-Blackwell, 2009.
4. Posudievsky O. Yu., Papakin M. S., Boiko O. P. et al. // Nanoscale Res. Lett. — 2015. — **10**. — 118.
5. Aekbote B. L., Schubert F., Ormos P., Kelemen L. // Opt. Mater. — 2014. — **38**. — P. 301—309.
6. Fujiki A., Uemura T., Zettsu N. et al. // Appl. Phys. Lett. — 2010. — **96**, N 4. — 043307.
7. Bhattacharyya S., Patra A. // J. Photochem. and Photobiol. C. — 2014. — **20**. — P. 51—70.
8. Zhang W., Chen Y., Gan L. et al. // J. Phys. Chem. Solids. — 2014. — **75**, N 12. — P. 1340—1346.
9. Chen H., Ming T., Zhao L. et al. // Nano Today. — 2010. — **5**, N 5. — P. 494—505.
10. Dragan A. I., Geddes C. D. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2011. — **13**. — P. 3831—3838.
11. Metal-enhanced fluorescence / Ed. by C. D. Geddes. — New York : Wiley, 2010.
12. Dragan A. I., Bishop E. S., Casas-Finet J. R. et al. // Plasmonics. — 2012. — **7**, N 4. — P. 739—744.
13. Dammer O., Vlukova B., Prochazka M. et al. // Mater. Chem. Phys. — 2009. — **115**, N 1. — P. 352—360.
14. Liu H., Feng Y., Chen D. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**, N 7. — P. 3182—3223.
15. Zeng Q., Zhang Y., Liu X. et al. // Chem. Commun. — 2010. — **46**, N 35. — P. 6479—6481.
16. Chu F., Zhan Y., Yang J., Wang J. // Optik. — 2013. — **124**, N 12. — P. 1338—1341.
17. Guo L., Guan A., Lin X. et al. // Talanta. — 2010. — **82**, N 5. — P. 1696—1700.
18. Ab Rahman I., Padavettan V. // J. Nanomater. — 2012. — **2012**. — 132424.
19. Snedden E. W., Cury L. A., Bourdakos K. N., Monkman A. P. // Chem. Phys. Lett. — 2010. — **490**, N 1—3. — P. 76—79.
20. Brust M., Walker M., Bethell D. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1994. — N 7. — P. 801—802.
21. Lee P. C., Mysel D. // J. Phys. Chem. — 1982. — **86**, N 17. — P. 3391—3395.
22. Cai Q., Luo Z.-S., Pang W.-Q. et al. // Chem. Mater. — 2001. — **13**, N 2. — P. 258—263.
23. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. — М. : Изд-во иностр. лит., 1958.
24. Wang Z.-J., Xie Y., Liu C.-J. // J. Phys. Chem. — 2008. — **112**, N 50. — P. 19818—19824.
25. Posudievsky O. Yu., Telbiz G. M., Rossokhaty V. K. // J. Mater. Chem. — 2006. — **16**, N 25. — P. 2485—2489.
26. Kumar A., Kumar V. P., Vishwanathan V., Chary K. V. R. // Mater. Res. Bull. — 2015. — **61**, N 1. — P. 105—112.
27. Walters G., Parkin I. P. // J. Mater. Chem. — 2009. — **19**, N 5. — P. 574—590.
28. Eustis S., El-Sayed M. A. // Chem. Soc. Rev. — 2006. — **35**, N 3. — P. 209—217.
29. Kobayashi Y., Correa-Duarte M. A., Liz-Marzán L. M. // Langmuir. — 2001. — **17**, N 20. — P. 6375—6379.
30. Kim M. S., Park D. H., Cho E. H. et al. // ACS Nano. — 2009. — **3**, N 6. — P. 1329—1334.
31. Neal T. D., Okamoto K., Scherer A. et al. // Appl. Phys. Lett. — 2006. — **89**, N 3. — 221106.
32. L.-Viger M., Brouard D., Boudreau D. // J. Phys. Chem. C. — 2011. — **115**, N 7. — P. 2974—2981.
33. Kuila B. K., Garai A., Nandi A. K. // Chem. Mater. — 2007. — **19**, N 22. — P. 5443—5452.

Поступила в редакцию 14 апреля 2016 г.

Люмінесцентні властивості нанокompозитних плівок на основі супряженого кополімеру SuperYellow і наночастинок золота

Н. В. Конощук, О. Ю. Посудієвський, В. Г. Кошечко, В. Д. Походенко

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

Встановлено, що введення наночастинок (НЧ) золота, стабілізованих органічною (тіофенол) або неорганічною (діоксид кремнію) оболонкою, в плівки супряженого кополімеру SuperYellow сприяє посиленню його фотолюмінесценції (ефект метал-посиленої флуоресценції (MEF)), що може бути результатом взаємодії між компонентами таких нанокompозитів. Показано, що максимальне посилення інтенсивності емісії SuperYellow в одержаних нанокompозитних плівках спостерігається при вмісті в них від 1 до 5 % мас. НЧ Au. Знайдено, що величина ефекту MEF залежить від природи оболонки НЧ Au, досягаючи 250 %.

Ключові слова: SuperYellow, діоксид кремнію, наночастинки золота, фотолюмінесценція, ефект MEF.

Luminescent Properties of Nanocomposite Films Based on Conjugated Copolymer SuperYellow and Gold Nanoparticles

N. V. Konoshchuk, O. Yu. Posudievsky, V. G. Koshechko, V. D. Pokhodenko

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

It is established that insertion of the gold nanoparticles (NPs) stabilized by organic (thiophenol) or inorganic (silica) shell in the films of the conjugated copolymer SuperYellow facilitates enhancement of their photoluminescence (effect MEF) that could be the result of interaction between the components of such nanocomposites. It is shown that the maximum emission intensity of SuperYellow is observed for the nanocomposite films with the content of Au NPs from 1 to 5 wt.%. It is found that the magnitude of the MEF effect reaching 250% depends on the nature of the Au NP shell.

Key words: SuperYellow, silica, gold nanoparticles, photoluminescence, effect MEF.