

PACS numbers: 61.46.Bc, 68.37.-d, 81.07.Bc, 81.15.Lm, 81.16.Be, 81.16.Dn, 82.70.Dd

Получение и свойства нанозвёзд золота и плёночных структур на их основе

Т. Г. Бейник¹, Н. А. Матвеевская¹, М. В. Добротворская¹,
П. В. Матейченко¹, Н. И. Даниленко², Т. А. Чейпеш³, Д. Ю. Косьянов⁴,
А. А. Ворновских⁴, В. Г. Курявый⁵

¹*ГНУ «НТК «Институт монокристаллов»»,
Институт монокристаллов НАН Украины,
проспект Науки, 60,
61001 Харьков, Украина*

²*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина*

³*Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина,
пл. Свободы, 4,
61022 Харьков, Украина*

⁴*Дальневосточный федеральный университет,
ул. Суханова, 8,
690950 Владивосток, Российская Федерация*

⁵*Институт химии ДВО РАН,
проспект 100-летия Владивостока, 159,
690022 Владивосток, Российская Федерация*

В работе приведены результаты по получению и изучению свойств наночастиц золота в форме «звёзд» и плёночных структур на их основе. Методом коллоидного синтеза получены наночастицы Au (НЧ Au) со средним размером 53 нм и дисперсией по размерам $\leq 20\%$. Методом самосборки из водных растворов получены стабильные плёночные структуры на основе нанозвёзд Au различной толщины. Методами просвечивающей и сканирующей электронных микроскопий, фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии исследованы морфология, состав и структура полученных НЧ Au и сформированных на их основе плёнок на стеклянных подложках. Изучены оптические свойства коллоидных растворов НЧ Au и плёночных структур.

У роботі наведено результати стосовно одержання та вивчення властивостей наночастинок золота у формі «зірок» і плівкових структур на їх основі. Методом колоїдної синтези одержано наночастишки Au (НЧ Au)

із середнім розміром у 53 нм і дисперсією за розмірами $\leq 20\%$. Методом самоскладання з водних розчинів одержано стабільні плівкові структури на основі нанозірок Au різної товщини. Методами просвітлювальної та сканувальної електронних мікроскопій, фотоелектронної рентгенівської спектроскопії досліджено морфологію, склад і структуру одержаних НЧ Au та сформованих на їх основі плівок на скляних підкладках. Вивчено оптичні властивості колоїдних розчинів НЧ Au та плівкових структур.

In this paper, we demonstrate results of fabrication and properties of star-shaped gold nanoparticles (Au NP) and film structures based on them. The Au NP with an average size of 53 nm and a size dispersion $\leq 20\%$ were obtained by the colloidal synthesis method. Stable film structures with different thickness based on Au nanostars were obtained by the self-assembly method from aqueous solutions. Transmission and scanning electron microscopies, x-ray photoelectron spectroscopy were used to study morphology, structure and composition of the obtained Au NP and films formed from Au nanostars on glass substrates. The optical properties of Au NP colloidal solutions and film structures were studied.

Ключевые слова: нанозвёзды золота, плёнки, морфология, оптические свойства.

Ключові слова: нанозірки золота, плівки, морфологія, оптичні властивості.

Key words: gold nanostars, films, morphology, optical properties.

(Получено 7 марта 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие наблюдается значительный интерес к разработке новых полифункциональных материалов на основе наночастиц (НЧ) благородных металлов (золото, серебро, платина) [1–6], что связано с уникальными свойствами НЧ и перспективой создания на их основе новых материалов для оптоэлектроники [7], медицины [8], разработки новых высокоселективных химических и биологических сенсоров [9]. Как коллоидные растворы, так и плёночные структуры на основе НЧ металлов являются перспективными материалами для применения в качестве подложек в спектроскопии поверхностно усиленного рамановского рассеяния света (surface-enhanced Raman scattering—SERS) для определения ультрамалых концентраций лекарственных препаратов, наркотических и токсических веществ в составе смесей, анализа состава биологических жидкостей, ДНК и др. [10–14]. Метод SERS-спектроскопии позволяет проводить анализ веществ

в растворах или осаждённых в количестве одного слоя на наноструктурированные металлические подложки и является неразрушающим экспресс-методом, позволяющим идентифицировать компонентный состав веществ и особенности их молекулярной структуры.

Исходя из этого, актуальной задачей в области нанотехнологий является получение НЧ металлов с прецизионно контролируемым размером и морфологией и новых материалов на их основе. Несмотря на большое количество публикаций, посвящённых получению НЧ золота различной морфологии и размера методами коллоидной химии [15, 16], задача получения НЧ золота разветвлённой морфологии (нанозвёзды, наноцветы) контролируемого размера без использования различных высокомолекулярных соединений и поверхностно-активных веществ в качестве стабилизаторов НЧ Au (что необходимо для их использования в качестве подложек для SERS-спектроскопии) решена не была.

Использование наноструктурированных плёночных структур на основе НЧ золота и серебра в качестве SERS-подложек является более перспективным по сравнению с их коллоидными растворами, так как последние являются агрегативно неустойчивыми и чувствительными к влиянию окружающей среды, например, к изменению температуры или воздействию света. На сегодняшний день не решена проблема получения стабильных во времени, однородных плёночных структур на основе НЧ золота и серебра. Для создания новых эффективных SERS-подложек большое значение приобретает изучение закономерностей процессов формирования однородных плёночных структур на основе НЧ металлов различными методами [17–22].

Целью работы была разработка методики получения наночастиц Au, имеющих форму звёзд, и плёночных структур на их основе для создания эффективных SERS подложек, изучение их свойств, установление взаимосвязи между морфологией НЧ Au и их свойствами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Для получения нанозвёзд Au и плёнок на их основе использовали золотохлористоводородную кислоту $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \geq 99,9\%$, цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \geq 98\%$, соляную кислоту $\text{HCl} \geq 38\%$, нитрат серебра $\text{AgNO}_3 \geq 99,8\%$, аскорбиновую кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \geq 99\%$, 3-аминопропил-триэтоксисилан (АПТЭС) $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si} \geq 98\%$, серную кислоту $\text{H}_2\text{SO}_4 \geq 98\%$, пероксид водорода $\text{H}_2\text{O}_2 \geq 30\%$ без дополнительной очистки.

Для получения коллоидных водных растворов нанозвёзд Au был выбран метод двухстадийного синтеза, описанный в [16].

Раствор сферических НЧ, которые служили зародышами, получали добавлением 1,5 мл 1% раствора цитрата натрия к 10 мл 0,001 М кипящего раствора HAuCl_4 при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Раствор кипятили 15 минут, поддерживая постоянный объем, затем охлаждали на воздухе.

Для получения нанозвёзд Au 0,1 мл зародышей добавляли к 10 мл $2,5 \cdot 10^{-4}$ М раствора HAuCl_4 при значении $\text{pH} = 3$, создаваемого раствором HCl , и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Затем быстро вводили 0,002 мл 0,05 М раствора AgNO_3 и 0,5 мл 0,01 М раствора аскорбиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Раствор перемешивали в течение 30 сек., после добавления раствора аскорбиновой кислоты окраска растворов резко изменялась на синюю, что свидетельствует об образовании наночастиц Au.

Для формирования плёночных структур на основе нанозвёзд Au в качестве подложки использовали предварительно модифицированные стеклянные пластины размером $1 \times 1 \text{ см}^2$. Подложки выдерживали в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ (10:1) в течение 10 часов для удаления адсорбированных загрязнений, затем многократно промывали бидистиллированной водой с использованием ультразвука. Модификацию поверхности подложек проводили с использованием 5% спиртового раствора АПТЭС при кипячении в течение 90 мин. Модифицированные подложки многократно промывали спиртом и водой с использованием ультразвука для удаления избытка АПТЭС. Модифицированные стеклянные подложки помещали в свежеприготовленный золь нанозвёзд Au и выдерживали сутки при температуре 20°C , затем несколько раз промывали водой и сушили на воздухе. Аналогично были проведены 2 и 3 цикла адсорбции нанозвёзд Au на подложках.

Морфологию и структуру НЧ Au исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100F (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ, морфологию поверхности плёнок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения (СЭМ ВР) (Hitachi S-5500, Hitachi High-Technologies Corporation, Япония). Распределение частиц по размерам и зета-потенциал определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Великобритания), оснащённого He-Ne лазером ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$). Состав НЧ Au исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350. Локальность энергодисперсионного рентгеновского анализа составляла $\cong 1 \text{ мкм}$, точность определения относительных концентраций 1–5%. Гомогенность порошка осаждённых нанозвёзд Au проверена методом количественного анализа от точки к точке. Поверхностный слой образцов исследовали с помощью метода

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на сверхвакуумной установке МХПС ХР (Omicron, Германия) с полусферическим электростатическим анализатором, фотоэлектроны возбуждались MgK_{α} -излучением (1253,6 эВ). Для регистрации спектров поглощения использовали спектрофотометр PerkinElmer Lambda-35 в диапазоне $\lambda = 400\text{--}900$ нм с точностью измерения 0,1 нм.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Водные растворы нанозвёзд Au получали двухстадийным методом, т.е. формированием нанозвёзд на предварительно полученных наночастицах — зародышах кристаллизации. Такой метод синтеза позволяет прецизионно контролировать морфологию и размер образующихся НЧ Au. В качестве зародышей использовали сферические НЧ Au со средним диаметром 12 нм, полученные восстановлением золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия. Рост нанозвёзд Au на зародышах проводили в присутствии ионов серебра восстановлением золотохлористоводородной кислоты аскорбиновой кислотой. Подробно синтез нанозвёзд Au описан нами в [23].

Наличие ионов серебра является необходимым условием в процессе образования и роста острых ответвлений нанозвёзд Au вдоль определённых кристаллографических граней зародышей Au. Предполагается, что серебро адсорбируется на поверхности граней НЧ Au с наибольшей поверхностной энергией, образуя монослой [15, 23, 24] и таким образом селективно стабилизирует грани $\{110\}$, $\{310\}$, $\{720\}$ НК Au [25], препятствует дальнейшему

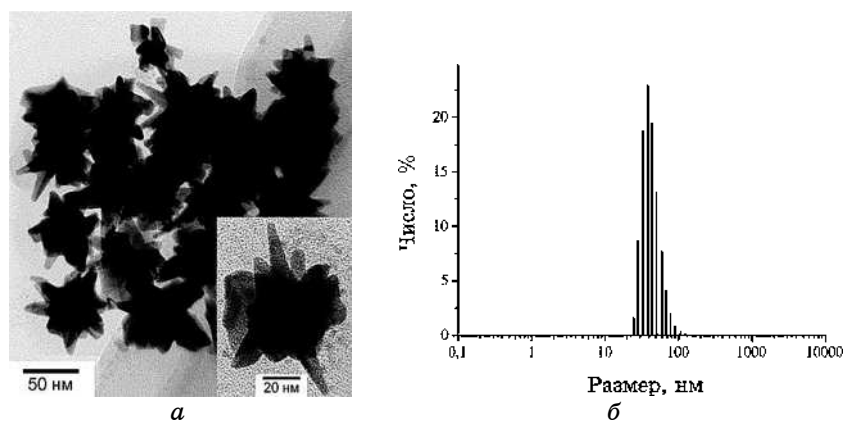


Рис. 1. *a* — Электронно-микроскопическое изображение нанозвёзд Au (на вставке — ПЭМ ВР единичной нанозвёзды Au); *б* — гистограмма распределения нанозвёзд Au по размерам, рассчитанная по данным ПЭМ.¹

росту Au на поверхности этих граней. Анизотропный рост НЧ приводит к образованию боковых ветвей, растущих на гранях с более низкой энергией. После стабилизации граней {110} происходит адсорбция Au на гранях {111}, в результате чего образуются золотые отростки.

Были получены устойчивые коллоидные растворы нанозвёзд Au со средним размером 53 нм (рис. 1, а) и дисперсией по размерам порядка 20% (рис. 1, б), рассчитанными по данным электронной микроскопии. Исследование растворов НЧ методом ДРС показало их мономодальное распределение по размерам (рис. 2), средние диаметры частиц составляют 85 (36), 59 (27) и 42 (13) нм для распределения по интенсивности, объёму и числу частиц, соответственно (в скобках указано стандартное отклонение), индекс полидисперсности системы равен 0,243. Полученные значения среднего размера нанозвёзд методом ДРС хорошо коррелируют с данными электронной микроскопии.

Для получения более подробной информации о состоянии поверхности коллоидных НЧ Au были проведены измерения величины электрокинетического потенциала (ζ -потенциала), который составляет $-28,2 \pm 1,0$ мВ. Отрицательный заряд поверхности нанозвёзд Au обусловлен наличием адсорбированных на поверхности НЧ цитрат-ионов $C_3H_5O(COO)_3^{3-}$ и строением НЧ Au. Коллоидная частица Au состоит из кристаллического ядра, на поверхности которого адсорбированы потенциалопределяющие ионы $AuCl_4^-$, составляющие внутренний слой двойного электрического слоя (ДЭС). Часть ионов H^+ находится в адсорбционной области, другая часть — в диффузной области ДЭС [26], что обуславливает отрицательный заряд на поверхности наночастиц Au. Полученные значения ζ -потенциала хорошо согласуются с литературными данными [26, 27].

Полученные нанозвёзды Au имеют кристаллическое строение.

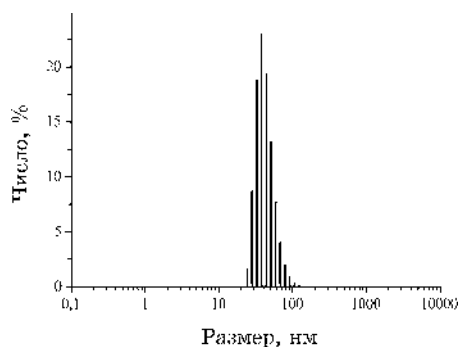


Рис. 2. Гистограмма распределения нанозвёзд Au по размерам, полученная методом ДРС.²

Наличие на электронной микродифракции характерных рефлексов, соответствующих плоскостям {111}, {200}, {220}, {311}, свидетельствует о ГЦК-структуре НЧ Au (рис. 3).

Методом ЭДР-анализа (глубина анализируемого слоя $\cong 1$ мкм, толщина образца $\cong 5$ мкм) было определено содержание серебра в полученных нанозвёздах. Установлено, что серебро в НЧ содержится в небольшом количестве, соотношение атомарных концентраций серебра и золота Ag/Au составляет 0,07 (рис. 4).

Поверхностный слой нанозвёзд Au исследовали методом РФЭС (глубина анализируемого слоя $\cong 5$ нм). Показано, что отношение

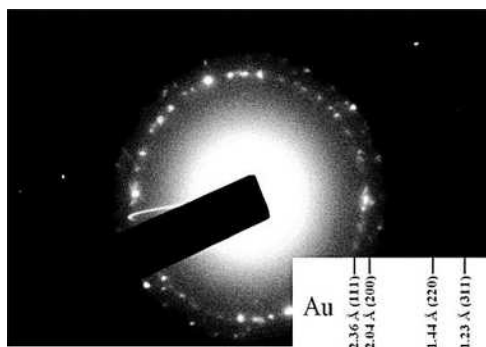


Рис. 3. Электронная микродифракция нанозвёзд Au.³

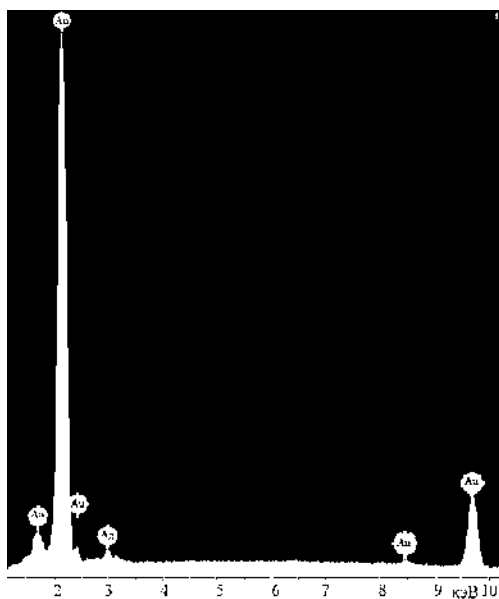


Рис. 4. ЭДР-анализ нанозвёзд Au.⁴

атомарных концентраций Ag/Au , рассчитанное из соотношения площадей линий $Ag3d$ и $Au4f$, составляет 0,3, что в $\cong 4$ раза больше, чем в объёме.

Это подтверждает наше предположение о том, что острые ответвления НЧ состоят из золота, а серебро адсорбировано на поверхности граней нанокристаллов Au с большей поверхностной энергией.

Изучение оптических свойств полученных коллоидных растворов показало, что морфология и размер НЧ Au существенным образом влияют на их оптические свойства. Для коллоидных растворов сферических НЧ Au диаметром 12 нм максимум поглощения (поверхностный плазмонный резонанс (ППР)) лежит в области 525 нм. При переходе от сферической морфологии НЧ Au к нанозвёздам происходит смещение максимума поглощения в длинноволновую область спектра, положение максимума пика поглощения нанозвёзд Au лежит в области 660 нм (рис. 5).

Для частиц несферической формы (нанозвёзды, наностержни, нанопризмы) различные ориентации частицы по отношению к падающей световой волне неравноценны [15]. Области положительного и отрицательного заряда, сформировавшиеся вблизи поверхности НЧ в результате смещения электронов проводимости, вызывают поляризацию окружающей частицу металла среды. Такая поляризация приводит к уменьшению величины и частоты колебаний индуцированного диполя и, как следствие, к сдвигу полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в длинноволновую область [28, 29]. Также наблюдается уширение максимума ППР для коллоидных растворов нанозвёзд по сравнению со сферическими НЧ, что связано с большей дисперсией по размерам полу-

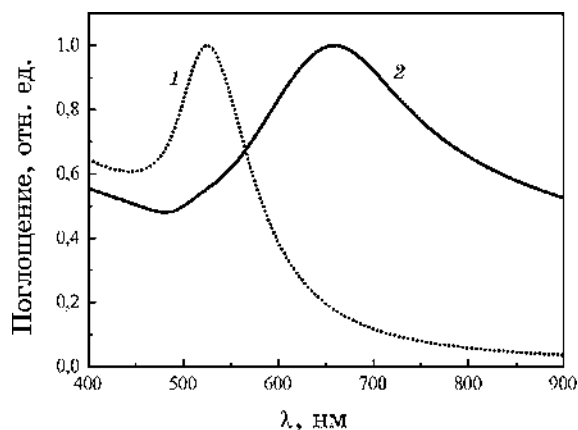


Рис. 5. Спектры поглощения (плазмонный резонанс) коллоидных растворов наночастиц золота (1) сферической формы и (2) нанозвёзд Au.⁵

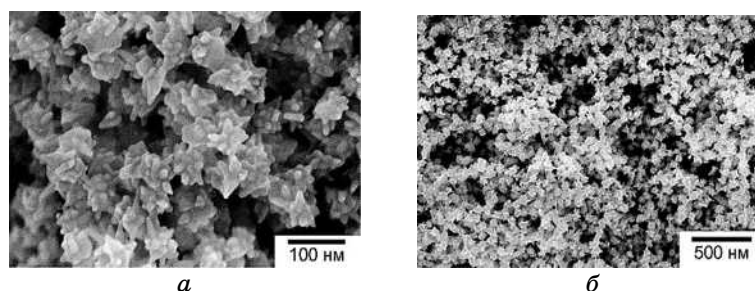


Рис. 6. СЭМ-изображение поверхности плёнки на основе нанозвёзд Au при разном увеличении.⁶

ченных золотых нанозвёзд.

Методом самосборки из водной среды на стеклянных подложках были получены стабильные плёночные структуры на основе нанозвёзд Au.

Формирование плёнок на основе НЧ методом самосборки предполагает внесение подложки (стекло, кварц) в коллоидный раствор НЧ. Метод самосборки позволяет получать однородные плёнки контролируемой толщины путём варьирования количества циклов адсорбции НЧ на поверхность подложки.

Процесс формирования плёнок на основе нанозвёзд Au имеет несколько стадий. На первом этапе проводили модификацию поверхности стеклянных подложек молекулами АПТЭС, которые взаимодействуют с силанольными группами стекла и за счёт имеющихся положительно заряженных аминогрупп формируют активный слой, обеспечивающий адсорбцию нанозвёзд Au из раствора [30]. Адсорбция нанозвёзд на стекле происходит за счёт электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными нанозвёздами Au и положительно заряженной модифицированной поверхностью стеклянной подложки. Для увеличения толщины плёнок циклы адсорбции нанозвёзд Au проводили несколько раз, количество циклов адсорбции (n) варьировали в пределах $n = 1-3$. На рисунке 6 представлены типичные микрофотографии поверхности плёнок на основе нанозвёзд Au после 3 циклов адсорбции. Видно, что НЧ распределены равномерно по поверхности подложки, существенной агрегации НЧ не наблюдается.

Были исследованы оптические свойства полученных плёночных структур на основе нанозвёзд Au. В спектрах поглощения плёночных структур после 1, 2 и 3 циклов адсорбции наночастиц Au наблюдается один максимум ППР в области $\lambda = 600$ нм (рис. 7). По мере увеличения количества циклов адсорбции нанозвёзд Au интенсивность линий в спектрах поглощения возрастает. Изучение спектров поглощения полученных плёночных структур

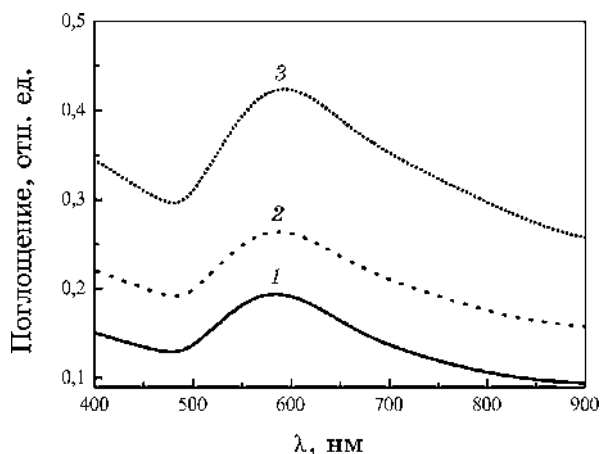


Рис. 7. Спектры поглощения плёнок на основе нанозвёзд Au: (1) после 1 цикла адсорбции нанозвёзд Au; (2) после 2 цикла; (3) после 3 цикла.⁷

во времени показало, что интенсивность и положение максимума ППР не изменяется с течением времени (срок наблюдения 1 месяц), что свидетельствует об устойчивости полученных плёнок к воздействию окружающей среды.

Максимум ППР полученных плёнок сдвигается в синюю область по сравнению с коллоидными растворами, из которых происходила адсорбция нанозвёзд Au на подложку. Положение ППР чувствительно к изменению диэлектрической проницаемости среды, а, следовательно, и к изменению коэффициента преломления [22, 31]. При уменьшении коэффициента преломления максимум ППР сдвигается в коротковолновую область. Таким образом, наблюдаемое смещение пика ППР в синюю область можно связать с изменением диэлектрической проницаемости среды и, следовательно, коэффициента преломления среды: для дистиллированной воды коэффициент преломления составляет 1,3330, для воздуха — 1,0003 [32].

4. ВЫВОДЫ

Получены устойчивые коллоидные растворы нанозвёзд Au со средним размером 53 нм и дисперсией по размерам $\cong 20\%$. Методом самосборки из коллоидного раствора на стеклянных подложках сформированы стабильные однородные плёночные структуры на основе нанозвёзд Au с различным содержанием золота. Изучение спектров поглощения коллоидных растворов нанозвёзд Au показало, что при переходе от сферической формы наночастиц Au к нанозвёздам наблюдается смещение максимума ППР от 525

нм до 660 нм. Положение пика ППР в спектрах поглощения плёнок после 1, 2 и 3 циклов адсорбции нанозвёзд Au лежит в области 600 нм; с увеличением количества циклов адсорбции нанозвёзд Au интенсивность линий в спектрах поглощения возрастает. Полученные плёночные структуры являются перспективными для использования в качестве подложек для SERS-спектроскопии.

Авторы выражают благодарность М. А. Чайке за проведение исследований оптических свойств коллоидных растворов НЧ Au и плёнок на их основе.

Публикация содержит результаты исследований, проведённых при грантовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины по конкурсному проекту Ф73/21986.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. X. Huang and M. A. El-Sayed, *J. Adv. Research*, **1**, Iss. 1: 13 (2010).
2. K. M. M. Abou El-Nour, A. Eftaiha, A. Al-Warthan, and R. A. A. Ammar, *Arabian J. Chem.*, **3**, Iss. 3: 135 (2010).
3. A. L. Stepanov, A. N. Golubev, S. I. Nikitin, and Y. N. Osin, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **38**, No. 2: 160 (2014).
4. J. S. Agustsson, U. B. Arnalds, A. S. Ingason, K. B. Gylfason, K. Johnsen, S. Olafsson, and J. T. Gudmundsson, *J. Phys.: Conference Series*, **100**: 082006 (2008).
5. T. F. Young, J. F. Liu, C. C. Wu, G. H. Fu, and C. S. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **92**, Iss. 2: 57 (1996).
6. T. F. Young, J. F. Chang, and H. Y. Ueng, *Thin Solid Films*, **322**, Iss. 1–2: 319 (1998).
7. W. L. Meyer, Y. Liu, X. W. Shi, X. Yang, W. E. Bentley, and G. F. Payne, *Biomacromolecules*, **10**, Iss. 4: 858 (2009).
8. G. Peng, U. Tisch, O. Adams, M. Hakim, N. Shehada, Y. Y. Broza, S. Billan, R. Abdah-Bortnyak, A. Kuten, and H. Haick, *Nat. Nanotechnol.*, **4**: 669 (2009).
9. K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, and V. M. Rotello, *Chem. Rev.*, **112**, Iss. 5: 2739 (2012).
10. L. Chen, J. Lv, A. Wang, H. Huang, and J. Feng, *Sens. Actuators B*, **222**: 937 (2016).
11. M. Fan, G. F. S. Andrade, and A. G. Brolo, *Anal. Chim. Acta*, **693**, Iss. 1–2: 7 (2011).
12. K. Kneipp, H. Kneipp, R. Manoharan, E. B. Hanlon, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, *Appl. Spectrosc.*, **52**, Iss. 12: 1493 (1998).
13. J. T. Krug, G. D. Wang, S. R. Emory, and S. Nie, *J. Amer. Chem. Soc.*, **121**, Iss. 39: 9208 (1999).
14. D. S. Santos, R. A. Alvarez-Puebla Jr., O. N. Oliveira Jr., and R. F. Aroca, *J. Mat. Chem.*, Iss. 15: 3045 (2005).
15. E. S. Kooij, W. Ahmed, C. Hellenthal, H. J. W. Zandvliet, and B. Poelsema, *Colloids Surf. A*, **413**: 231 (2012).

16. H. Yuan, C. G. Khoury, H. Hwang, C. M. Wilson, G. A. Grant, and T. Vo-Dinh, *Nanotechnology*, **23**, Iss. 7: 075102 (2012).
17. K. Ariga, Y. Yamauchi, G. Rydzek, Q. Ji, Y. Yonamine, K. C.-W. Wu, and J. P. Hill, *Chem. Lett.*, **43**, Iss. 1: 36 (2014).
18. Y. Li, X. Wang, and J. Sun, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, Iss. 18: 5998 (2012).
19. J. J. Richardson, M. Bjornmalm, and F. Caruso, *Science*, **348**, Iss. 6233: 411 (2015).
20. R. F. Oliveira, A. Barros, and M. Ferreira, *Nanostructures* (Eds. O. N. Oliveira, M. Ferreira, A. D. Ryz, and F. L. Leite) (Oxford, UK: Elsevier: 2017), p. 261.
21. W. B. Zhao, J. Park, A. Caminade, S. Jeong, Y. H. Jang, S. O. Kim, J. Majoral, J. Cho, and D. H. Kim, *J. Mater. Chem.*, **19**, Iss. 14: 2006 (2009).
22. S. H. Lee, A. C. Jamison, D. M. Hoffman, A. J. Jacobson, and T. R. Lee, *Thin Solid Films*, **558**: 200 (2014).
23. T. G. Beynik, N. A. Matveevskaya, M. V. Dobrotvorskaya, A. S. Garbuz, D. Yu. Kosyanov, V. I. Vovna, A. A. Vornovskikh, and S. I. Bogatyrenko, *Funct. Mater.*, **24**, No. 1: (2017).
24. S. A. Canonico-May, K. R. Beavers, M. J. Melvin, A. Alkilany, C. L. Duvall, and J. W. Stone, *J. Colloid Interface Sci.*, **463**, Iss. 1: 229 (2016).
25. P. Ndokoye, X. Li, Q. Zhao, T. Li, M. O. Tade, and S. Liu, *J. Colloid Interface Sci.*, **462**: 341 (2016).
26. L. A. Dykman and V. A. Bogatyrev, *Russ. Chem. Rev.*, **76**, No. 2: 181 (2007).
27. H. Yuan, C. G. Khoury, C. M. Wilson, G. A. Grant, A. J. Bennett, and T. Vo-Dinh, *Nanomedicine*, **8**, Iss. 8: 1355 (2012).
28. A. M. Egorov, V. M. Gusakov, A. I. Ivanin, M. Yu. Rubtsova, and I. V. Yaminskiy, *Innovatika i Ehkspertiza*, **2**, No. 13: 60 (2014) (in Russian); A. V. Egorov, B. M. Гусаков, А. И. Иванин, М. Ю. Рубцова, И. В. Яминский, *Иноватика и экспертиза*, **2**, № 13: 60 (2014).
29. Yu. A. Krutyakov, A. A. Kudrinskiy, A. Yu. Olenin, and G. V. Lisichkin, *Russ. Chem. Rev.*, **77**, No. 3: 233 (2008).
30. N. A. Matveevska, Yu. V. Yermolayeva, Yu. I. Pazyura, Yu. N. Savin, and A. V. Tolmachov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **7**, Iss. 2: 517 (2009) (in Russian);
Н. А. Матвеевская, Ю. В. Ермолаева, Ю. И. Пазюра, Ю. Н. Саввин, А. В. Толмачев, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **7**, вып. 2: 517 (2009).
31. C. Noguez, *J. Phys. Chem. C*, **111**, No. 10: 3806 (2007).
32. A. P. Babichev, N. A. Babushkina, A. M. Bratkovskiy et al., *Fizicheskie Velichiny* (Eds. I. S. Grigoriev and E. Z. Meilikhov) (Moscow: Ehnergoatomizdat: 1991), p. 1232 (in Russian);
А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др., *Физические величины* (Ред. И. С. Григорьев и Е. З. Мейлихов) (Москва: Энергоатомиздат: 1991), с. 1232.

¹State Scientific Institution 'Institute for Single Crystals',
Institute for Single Crystals, N.A.S. of Ukraine,
Nauky Ave., 60,
61001 Kharkiv, Ukraine

²I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
Krzhizhanovsky Str., 3,
03142 Kyiv, Ukraine

³*V. N. Karazin Kharkiv National University,
4 Svobody Sq.,
61022 Kharkiv, Ukraine*

⁴*Far Eastern Federal University,
8, Sukhanova Str.,
690950 Vladivostok, Russian Federation*

⁵*Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, R.A.S.,
159, 100-let Vladivostoka Prospekt,
690022 Vladivostok, Russian Federation*

¹ **Fig. 1.** (a) Electron microscopy image of Au nanostars (insert—HR TEM image of a single Au nanostar); (б) histogram of a size distribution of Au nanostars according to TEM results.

² **Fig. 2.** The size distribution of Au nanostars according to DLS results.

³ **Fig. 3.** Electron microdiffraction from Au nanostars.

⁴ **Fig. 4.** EDX analysis of Au nanostars.

⁵ **Fig. 5.** Absorption spectra (plasmon resonance) of colloidal solutions of gold nanoparticles: (1)—spherical shape; (2)—Au nanostars.

⁶ **Fig. 6.** SEM image of the film surface based on Au nanostars at different zooming.

⁷ **Fig. 7.** Absorption spectra of films based on Au nanostars: (1)—after 1 adsorption cycle of Au nanostars; (2)—after 2 cycles; (3)—after 3 cycles.