Секция: неорганическая химия

ПОЛЯКОВ АЛЕКСАНДР ЮРЬЕВИЧ

аспирант

факультета наук о материалах

МГУ имени М.В.Ломоносова

г. Москва, Россия

СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЁНОК НАНОТРУБОК WS_2, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

Активное использование лазеров в различных областях науки, техники и медицины обуславливает актуальность создания нелинейно-оптических ограничителей, защищающих органы зрения и высокочувствительные оптические детекторы путём ослабления высокоинтенсивных световых пучков до допустимой интенсивности, но, в то же время, пропускающих низкоинтенсивные сигналы (как минимум 70% от их начальной интенсивности) [1]. Ранее была продемонстрирована высокая эффективность тонких плёнок WS_2 [2], а также нанокомпозитов на основе углеродных нанотрубок и плазмонных наночастиц золота и серебра [3] и для создания таких устройств.

После открытия в 1992 году [4] неорганических нанотрубок WS_2 (НТ-WS_2), было установлено, что они являются аналогами многослойных углеродных нанотрубок. К настоящему времени показана их высокая эффективность как в некоторых применениях, ранее известных для УНТ: фотокатализ в видимой части спектра [5], полевые транзисторы [6], так и в специфичных для дисульфидных наноструктур технологиях, например, гетерогенном катализе процессов гидрообессеривания топлив [7]. Разработка композитов нанотрубок WS_2 с наночастицами золота и тонких плёнок на их основе является актуальной как с фундаментальной точки зрения, так и для потенциальных применений в нелинейно-оптических ограничителях, а также устройствах преобразования солнечной энергии, оптических сенсорах и т.п.

НТ-WS_2 были предоставлены NanoMaterials Ltd. (Израиль). Данные нанотрубки имеют сравнительно широкое распределение по размерам (30-100 на в диаметре и 1-20 мкм в длину). Синтез нанокомпозитов Au-НТ-WS_2 проводили по разработанной ранее одностадийной методике, основанной на гетерогенной реакции водных растворов $HAuCl_4$ с суспензией НТ-WS_2 при 100^oC [8]. Тонкие плёнки нанокомпозита получали методом сборки на границе раздела фаз жидкость-жидкость. Для этого к водной суспензии нанокомпозита добавляли гептан (1 объём гептана на 2 объёма суспензии Au-НТ-WS_2) и производили ультразвуковую обработку данной смеси в течение 10 минут. Затем в течение 30 минут происходило расслаивание воды и гептана, а на границе раздела фаз формировалась тонкая плёнка нанокомпозита Au-НТ-WS_2, которую переносили на различные подложки (стекло, кварц, монокристаллический кремний).

Сборка наночастиц на границе раздела фаз жидкость-жидкость широко используется для создания нанокристаллических тонких плёнок на основе металлов (например, золота [9], серебра [10]), полупроводниковых халькогенидов и оксидов [11, 12]. Также показана эффективность данного метода для получения плёнок из монослоёв графена [13], углеродных нанотрубок и их нанокомпозитов с плазмонными наночастицами металлов [14]. В данной работе сборка на границе раздела фаз вода-гептан позволила получить тонкие плёнки нанокомпозита Au-НТ-WS_2, легко переносимые на различные подложки. Например, на аморфном кварце была получена плёнка площадью до 2 см^2 (рисунок 1а). Стоит отметить, что изображения, полученные с использованием просвечивающей электронной микроскопии, свидетельствуют о том, что в процессе создания плёнки не происходит разрушения частиц нанокомпозита Au-НТ-WS_2 под действием ультразвука, растворителей или высушивания (рисунок 2).

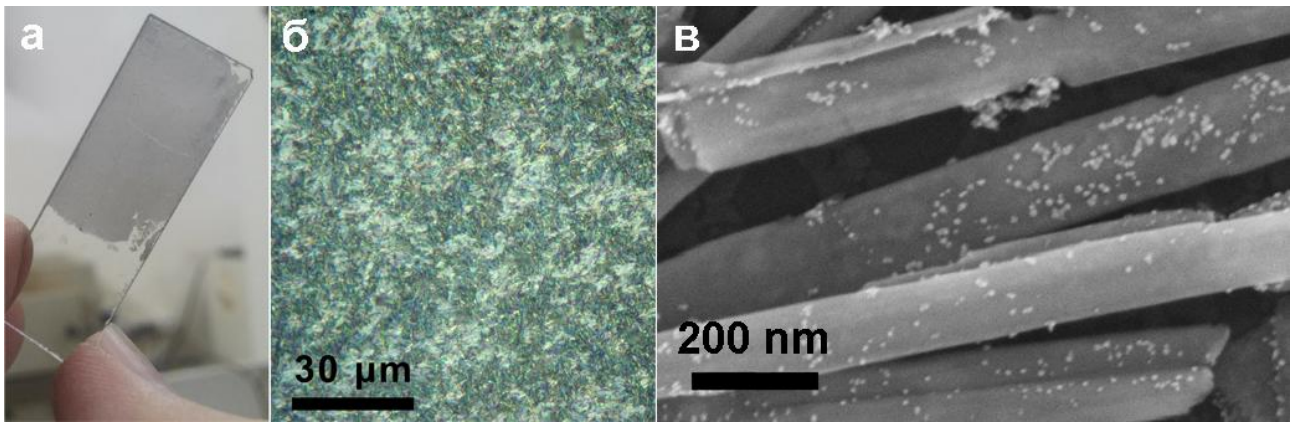


Рисунок 1 – Плёнка нанокомпозита Au-HT-WS_2: а) общий вид, б) оптическая микрофотография в поляризованном свете, в) изображение, полученное методом растровой электронной микроскопии

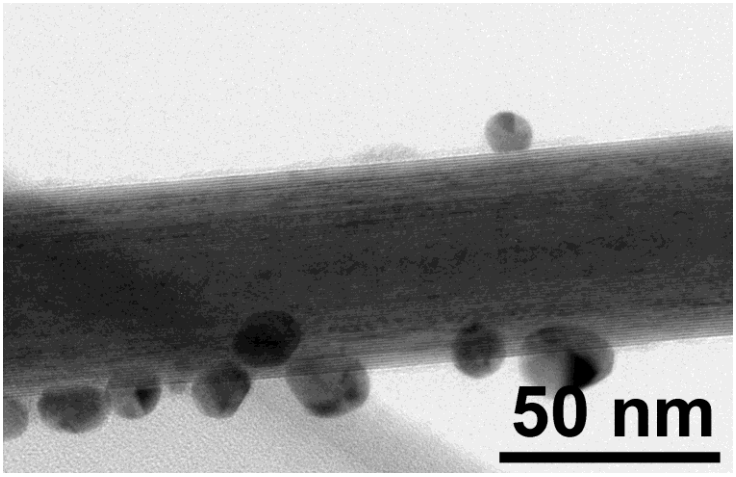


Рисунок 2 – Микрофотография частицы нанокомпозита Au-HT-WS_2 после процесса нанесения тонкой плёнки путём сборки на границе раздела фаз вода-гептан

Как видно из микрофотографий растровой электронной микроскопии, плёнка нанокомпозита Au-HT-WS_2 состоит из 1-2 слоёв нанотрубок WS_2, модифицированных наночастицами золота. Практически все нанотрубки, декорированные наночастицами золота, лежат в плоскости плёнки, кроме того наблюдаются небольшие домены (до 25 мкм^2), в которых нанотрубки уложены в одинаковом направлении (рисунок 2в). Оптические микрофотографии в поляризованном свете (поляризатор и анализатор почти скрещены) показали наличие областей плёнки, одинаково меняющих поляризацию света (рисунок 2б). Данный эффект наблюдался также для плёнок на основе немодифицированных нанотрубок может быть объяснён поляризующими свойствами HT-WS_2, описанными ранее [15]. По-видимому, домены, одинаково

меняющие поляризацию света, соответствуют участкам плёнки, в которых нанотрубки уложены в одном направлении. Благодаря этому, оптическая микроскопия в поляризованном свете может использоваться в качестве экспрессного метода характеризации упорядоченности тонких плёнок на основе HT-WS_2 и нанокомпозитов Au-HT-WS_2. В дальнейшем планируется исследование нелинейных оптических свойств полученных плёнок для анализа возможности их применения в нелинейно-оптических ограничителях, а также устройствах преобразования солнечной энергии, оптических сенсорах и т.п.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 14-13-00871), стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (СП-4789.2015.1) и Программы научного развития МГУ имени М.В.Ломоносова.

Литература:

[1] Chin K.C., Gohel A., Elim H.I., Chen W., Ji W., Chong G.L., Sow C.H., Wee A.T.S. Modified carbon nanotubes as broadband optical limiting nanomaterials // Journal of Materials Research. – 2006. – V. 21. - № 11. – P. 2758-2766.

[2] Yan P., Liu A., Chen Y., Chen H., Ruan S., Guo C., Chen S., Li I.L., Yang H., Hu J., Cao G. Microfiber-based WS_2-film saturable absorber for ultra-fast photonics // Optical Materials Express. – 2015. – V. 5. - № 3. P. 479-489.

[3] Chin K.C., Gohel A., Chen W.Z., Elim H.I., Ji W., Chong G.L., Sow C.H. and Wee A.T.S. Gold and silver coated carbon nanotubes: An improved broad-band optical limiter // Chemical Physics Letters. – 2005. – V. 409. – P. 85-88.

[4] Tenne R., Margulis L., Genut M., Hodes G. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide // Nature. – 1992. – V. 360. – P. 444-446.

[5] Tsverin Y., Zak A., Livneh T., Pinkas I., Rosentsveig R., Tenne R. Photocatalysis with hybrid Co-coated WS_2 nanotubes // Nanomaterials and Energy. – 2012. – V. 2. – P. 25-34.

[6] Levi R., Bitton O., Leitus G., Tenne R., Joselevich E. Field-Effect Transistors Based on WS_2 Nanotubes with High Current-Carrying Capacity // Nano Letters. – 2013. – V. 13. – P. 3736–3741.

[7] Tsverin Y., Popovitz-Biro R., Feldman Y., Tenne R., Komarneni M.R., Yu Z., Chakradhar A., Sand A., Burghaus U.. Synthesis and characterization of WS_2 nanotube supported cobalt catalyst for hydrodesulfurization // Mater. Res. Bull. – 2012. – V. 47. – P. 1653–1660.

[8] Polyakov A.Yu., Yadgarov L., Popovitz-Biro R., Lebedev V.A., Pinkas I., Rosentsveig R., Feldman Y., Goldt A.E., Goodilin E.A., Tenne R. Decoration of WS_2 Nanotubes and Fullerene-Like MoS_2 with Gold Nanoparticles // J. Phys. Chem. C. – 2014. – V. 118. – P. 2161−2169.

[9] Lee K.Y., Han S.W.. Self-Assembly of Gold Nanoparticles at the Liquid/Liquid Interface // Bull. Korean Chem. Soc. – 2005. – V. 26. - № 8. – P. 1306-1308.

[10] Yamamoto S., Watarai H. Surface-enhanced Raman spectroscopy of dodecanethiol-bound silver nanoparticles at the liquid/liquid interface // Langmuir. – 2006. – V. 22 – P. 6562-6569.

[11] Rao C.N.R., Kalyanikutty K.P. The liquid-liquid interface as a medium to generate nanocrystalline films of inorganic materials // Acc. Chem. Res. – 2008. – V. 41. – P. 489-499.

[12] Rao C.N.R., Kulkarni G.U., Agrawal V.V., Gautam U.K., Ghosh M., Tumkurkar U. Use of the liquid-liquid interface for generating ultrathin nanocrystalline films of metals, chalcogenides, and oxides // J. Colloid. Interface Sci. – 2005. – V. 289. – P. 305-318.

[13] Biswas S., Drzal L.T.. A novel approach to create a highly ordered monolayer film of graphene nanosheets at the liquid-liquid interface // Nano Lett. – 2009. – V. 9. – P. 167-172.

[14] Mehl H., Oliveira M.M., Zarbin A.J.G. Thin and transparent films of graphene/silver nanoparticles obtained at liquid–liquid interfaces: Preparation, characterization and application as SERS substrates // J. Colloid. Interface Sci. – 2015. – V. 438. – P. 29-38.

[15] Rafailov P.M., Thomsen C., Gartsman K., Kaplan-Ashiri I., Tenne R. Orientation dependence of the polarizability of an individual WS_2 nanotube by resonant Raman spectroscopy // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – 205436.