

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 нанокompозитов 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 нм в диаметре и 1–20 мкм в длину). Синтез нанокompозитов 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°C [8]. Тонкие плёнки нанокompозита получали методом сборки на границе раздела фаз жидкость-жидкость. Для этого к водной суспензии нанокompозита 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 нанокompозита 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 нанокompозитов с плазмонными наночастицами металлов [14]. В данной работе сборка на границе раздела фаз вода-гептан позволила получить тонкие плёнки нанокompозита Au-НТ- WS_2 , легко переносимые на различные подложки. Например, на аморфном кварце была получена плёнка площадью до 2 см² (рисунок 1а). Стоит отметить, что изображения, полученные с использованием просвечивающей электронной микроскопии, свидетельствуют о том, что в процессе создания плёнки не происходит разрушения частиц нанокompозита Au-НТ- WS_2 под действием ультразвука, растворителей или высушивания (рисунок 2).

Как видно из микрофотографий растровой электронной микроскопии, плёнка нанокompозита Au-НТ- 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 мкм²), 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 НТ- WS_2 , описанными ранее [15]. По-видимому, домены, одинаково меняющие

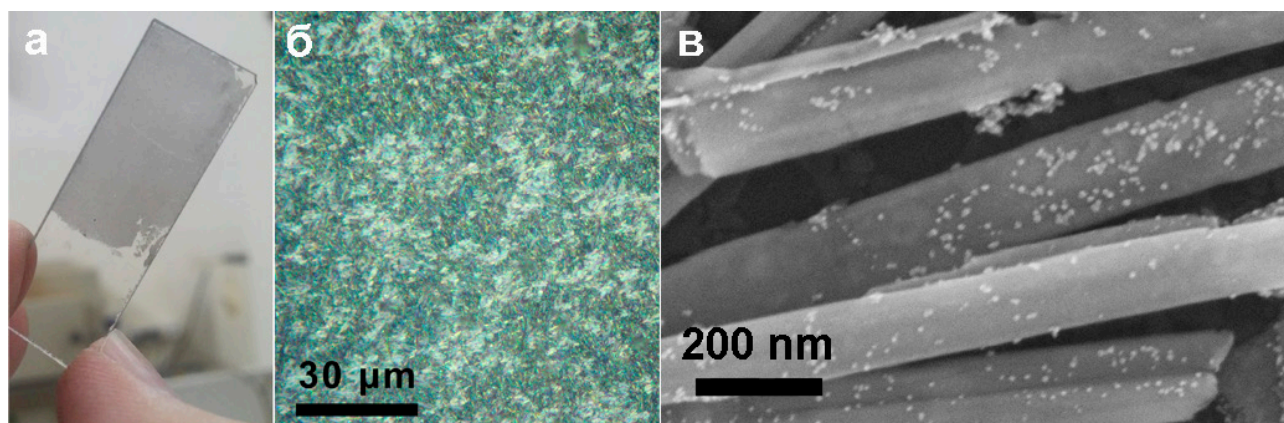


Рисунок 1. Плёнка нанокompозита Au-HT-WS₂: а) общий вид, б) оптическая микрофотография в поляризованном свете, в) изображение, полученное методом растровой электронной микроскопии

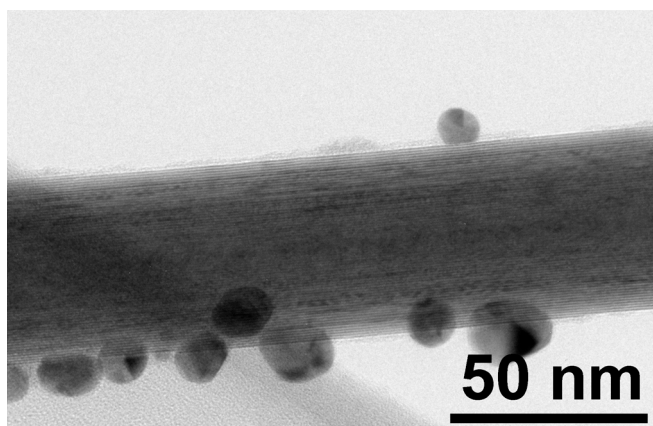


Рисунок 2. Микрофотография частицы нанокompозита Au-HT-WS₂ после процесса нанесения тонкой плёнки путём сборки на границе раздела фаз вода-гептан

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 характеристики упорядоченности тонких плёнок на основе HT-WS₂ и нанокompозитов Au-HT-WS₂. 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 WS₂-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 WS₂ nanotubes // *Nanomaterials and Energy*. — 2012. — V. 2. — P. 25–34.
6. Levi R., Bitton O., Leitun G., Tenne R., Joselevich E. Field-Effect Transistors Based on WS₂ 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 WS₂ 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 WS₂ Nanotubes and Fullerene-Like MoS₂ 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 WS₂ nanotube by resonant Raman spectroscopy // *Phys. Rev. B.* — 2005. — V. 72. — 205436.