

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Поляков Александр Юрьевич

**Синтез и оптические свойства нанокompозитов золота и серебра
с дисульфидами молибдена и вольфрама с тубулярной и
луковичной структурами**

Специальность
02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре наноматериалов Факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

Гудилин Евгений Алексеевич,
доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН

Официальные оппоненты:

Гусаров Виктор Владимирович,
доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН,
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук, заведующий
лабораторией новых неорганических материалов

Приходченко Пётр Валерьевич,
доктор химических наук, Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, заведующий
лабораторией пероксидных соединений и
материалов на их основе

Голубь Александр Семёнович,
кандидат химических наук,
Институт элементоорганических соединений им.
А.Н.Несмеянова РАН, 201 Лаборатория
рентгеноструктурных исследований (ЛРСИ),
старший научный сотрудник

Защита диссертации состоится «18» июня 2018 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 73 (лабораторный корпус Б), факультет наук о материалах, ауд. 235.

Е-mail: a.yu.polyakov@gmail.com (А.Ю. Поляков, соискатель); ea_er@mail.ru (Е.А. Ерёмина, учёный секретарь диссертационного совета МГУ.02.09)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/108628457/>

Автореферат разослан « 17 » мая 2018 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета МГУ.02.09,
кандидат химических наук



Ерёмина Елена Алимовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время нанокompозиты металл-полупроводник привлекают большое внимание благодаря уникальным физико-химическим свойствам, характерным для таких материалов, а также многообразию их реальных и потенциальных применений. Активно разрабатываются новые каталитические, оптические, магнитные, фотоэлектрические, термоэлектрические, сенсорные материалы, совмещающие в своей структуре наноразмерные металлические и полупроводниковые блоки. Использование таких нанокompозитов уже сегодня позволяет миниатюризировать различные компоненты электроники, устройства генерации и хранения электроэнергии, аналитические тест-системы, элементы оптических схем.

Среди полупроводниковых материалов большой интерес вызывают слоистые структуры в связи с возможностью получения на их основе монослоевых дисперсий и более сложных структур, таких как нанотрубки и луковичные наноструктуры. Во многом это связано с успехами в исследованиях и применении графена, углеродных нанотрубок, фуллеренов и прочих углеродных наноматериалов. В последние десятилетия были доведены до массового производства нанотрубки (НТ) и луковичные наноструктуры (ЛНС) на основе MoS_2 и WS_2 . Данные материалы являются морфологическими аналогами многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) и углеродных нанолуковиц, но и сохраняют ряд механических, каталитических и электронных свойств, присущих слоистым дисульфидам. Для углеродных наноматериалов продемонстрирован ряд перспективных применений в качестве материалов для солнечных батарей, фотокатализаторов, нелинейных оптических ограничителей, биосенсоров на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния, медиаторов для фототермической терапии. Аналогичные композиты на основе дисульфидных НТ и ЛНС изучены существенно меньше, что связано со сложностью модификации их поверхности, представляющей собой гексагонально-упакованный слой атомов серы. В то же время нанокompозиты на основе НТ MoS_2 и WS_2 могут обладать рядом уникальных свойств, недостижимых при использовании нанотрубок, образованных другими материалами. В частности, нанокompозиты Ni@NT-MoS_2 и Co@NT-WS_2 обладают высокой каталитической активностью в реакциях гидрообессеривания нефтепродуктов, растет востребованность нанокompозитов металл-полупроводник для создания чувствительных элементов газовых сенсоров. В то же время модификация НТ и ЛНС MoS_2 и WS_2 наночастицами металлов, обладающими эффектом поверхностного плазмонного резонанса (ППР), практически не описана в литературе. Сенсорные применения нанотрубок дисульфидов молибдена и вольфрама (в отличие от соответствующих монослойных материалов) до сих пор ограничены детекторами механических напряжений в конструкционных материалах и сенсорами нанометровых перемещений, созданными с использованием НТ- WS_2 . В связи с этим разработка новых химических подходов к созданию нанокompозитов на основе замкнутых наноструктур MoS_2 и WS_2 с наночастицами золота и серебра, а также анализ их оптических и оптоэлектронных свойств являются взаимосвязанными **актуальными проблемами** как с точки зрения развития фундаментальных структурно-химических и синтетических подходов неорганической химии и химии твердого тела, так и с практической точки зрения.

Цели и задачи работы

Цель данной работы – разработка новых эффективных подходов по модификации поверхности НТ и ЛНС MoS_2 и WS_2 наночастицами золота и серебра для получения нанокомпозитов с заданными морфологическими и оптоэлектронными характеристиками.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Поиск новых экспериментальных методик одностадийной химической модификации НТ и ЛНС MoS_2 и WS_2 наночастицами золота и серебра без использования линкеров, которые могут вносить паразитные сигналы при использовании материалов в сенсорных технологиях, а также затруднять обмен энергии или носителей заряда между компонентами нанокомпозита.
2. Анализ морфологических и микроструктурных особенностей нанокомпозитов, выявление взаимосвязей между условиями модификации дисульфидных наноструктур наночастицами металлов и морфологическими особенностями получаемых нанокомпозитов, а также установление возможных физико-химических механизмов, обуславливающих данные взаимосвязи.
3. Разработка методик получения упорядоченных плёнок и слоев, образованных дисульфидными наноструктурами и нанокомпозитами на их основе, за счет использования приемов межфазной самосборки.
4. Анализ оптических и оптоэлектронных свойств дисульфидных наноструктур и нанокомпозитов на их основе, выявление физико-химических особенностей исследуемых материалов в отношении возможных практических применений.

В качестве **объектов исследования** выбраны *нанотрубки WS_2 и луковичные наноструктуры MoS_2* , которые могут быть получены в результате масштабируемого и воспроизводимого синтеза коммерческих образцов НТ- WS_2 и ЛНС- MoS_2 с высокой морфологической чистотой ($>95\%$). Поверхность дисульфидных наноструктур модифицировали *наночастицами золота и серебра*, поскольку в наноразмерном состоянии данные металлы обладают наиболее интенсивными полосами поверхностного плазмонного резонанса в видимом диапазоне электромагнитного спектра, а также высокой химической стабильностью.

Научная новизна работы сформулирована в виде следующих **положений, выносимых на защиту**:

1. Впервые предложены оригинальные, воспроизводимые и масштабируемые методики синтеза нанокомпозитов Au -НТ- WS_2 , Au -ЛНС- MoS_2 и Ag -НТ- WS_2 без использования молекул-линкеров, основанные на гетерогенном взаимодействии водных суспензий дисульфидных наноструктур с растворами HAuCl_4 , AgNO_3 или $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ при повышенных температурах. Показана возможность контроля среднего размера металлических наночастиц, растущих на дисульфидной поверхности, в диапазоне 5-35 нм.
2. Установлены особенности гетерогенной реакции, приводящей к формированию наночастиц серебра и золота, за счет восстановления сорбированных ионов $\text{Au}(\text{III})$ и $\text{Ag}(\text{I})$ и комбинированного окисления дисульфидов молибдена и вольфрама до молибдатов или вольфраматов и сульфатов на свободной от декорирующих наночастиц металлов поверхности путем переноса электронов в слоях MoS_2 или WS_2 к области протекания гетерогенной реакции. При этом осаждение наночастиц протекает преимущественно на дефектах НТ или ЛНС, в которых атомы молибдена или вольфрама не терминированы слоем атомов серы. Для активного участия локальных поверхностных дефектов, приводящих к

увеличению количества металлических наночастиц, покрывающих поверхность дисульфидных НТ и ЛНС, необходимо проведение синтезов при температурах около 100°C.

3. Показано, что спектры экстинкции¹ суспензий и сухих плёнок/слоёв НТ-WS₂, обычно описывавшиеся как суперпозиция существенно смещённых по отношению к объёмному WS₂ пиков экситонных поглощений, содержат большой вклад рассеяния Ми, которое маскирует вклад экситонных переходов. При этом энергии экситонов в НТ-WS₂ практически совпадают с соответствующими энергиями в объёмном WS₂.
4. Установлено, что вклад наночастиц золота в спектры экстинкции суспензий Au-НТ-WS₂ и Au-ЛНС-MoS₂ проявляется в виде сигнала ППР, существенно смещённого в область больших длин волн по сравнению со спектрами свободных НЧЗ, что связано с прикреплением наночастиц на дисульфидах вольфрама и молибдена, анизотропией формы НЧЗ, растущих непосредственно на поверхности дисульфида, и их сращиванием в случае высоких содержаний золота. Показано, что интерфейс золото/дисульфид, образованный связями Au-S, способствует переносу заряда между металлической и полупроводниковой частями нанокомпозитов.
5. Впервые экспериментально продемонстрировано значимое изменение электропроводности немодифицированных НТ-WS₂ и нанокомпозитов Au-НТ-WS₂ в присутствии молекул-акцепторов (газообразного диоксида азота) при комнатной температуре при нетермическом возбуждении – периодической засветке зелёным светодиодом ($\lambda_{\text{max}} = 530$ нм). Установлено, что нанокомпозит Au-НТ-WS₂ проявляет повышенные фотоотклик и чувствительность к концентрации NO₂ в диапазоне 0,25-2,0 м.д.

Практическая значимость работы:

1. Разработанные методики синтеза могут использоваться для создания композитов на основе дисульфидных наноструктур и наночастиц золота и серебра с контролируемыми характеристиками для применений в элементах оптических схем, микроэлектронных и сенсорных устройствах. Воспроизводимость данной методики проверена в лабораториях химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова и факультета материалов и поверхностей Института Вейцмана (Израиль). На основании предложенного механизма гетерофазного взаимодействия дисульфидных наноструктур и ионов металлов возможна разработка методики создания аналогичных композитов с наночастицами платины, палладия и других металлов.
2. Предложенные методы нанесения плёнок НТ-WS₂, ЛНС-MoS₂ и их нанокомпозитов с наночастицами благородных металлов могут использоваться для формирования активных слоёв электронных и оптоэлектронных устройств (транзисторов, фотодиодов, сенсоров, мемристоров и т.д.) на основе дисульфидных наноструктур и их нанокомпозитов.
3. Данные о чувствительности электропроводности НТ-WS₂ и нанокомпозитов Au-НТ-WS₂ к содержанию NO₂ в окружающей атмосфере могут использоваться при разработке и оптимизации сенсоров и/или индикаторных систем, основанных как на тубулярных дисульфидных наноструктурах, так и на луковичных или пластинчатых частицах MoS₂ и WS₂.

¹ Под экстинкцией здесь и далее понимаются потери проходящего светового пучка, связанные с поглощением и рассеянием света.

Публикации и апробация работы

По результатам, полученным в ходе подготовки настоящей диссертации, опубликовано 17 работ, в том числе 5 статей в отечественных и международных научных журналах (4 из них – в рекомендованных изданиях, индексируемых Web of Science и/или Scopus) и 12 тезисов докладов в сборниках тезисов международных и всероссийских конференций.

Результаты работы были представлены на XII Международной конференции по наноструктурированным материалам NANO-2014 (Москва), Международных конференциях NanoIsrael 2014 и NanoIsrael 2016 (Тель-Авив, Израиль), XIII Российско-китайском симпозиуме «Новые материалы и технологии» (Казань), Второй Международной школе-конференции по оптоэлектронике, фотонике, инженерии и наноструктурам “Saint Petersburg OPEN 2015” (Санкт-Петербург, диплом за лучший доклад), Международном симпозиуме “Israel-India workshop on Nanoscience and Nanotechnology” (Реховот, Израиль), Международной научно-технической конференции "Нанотехнологии функциональных материалов НФМ'16" (Санкт-Петербург), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург), 18-й Всероссийской молодёжной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург), XV Конференции молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: новые материалы для фотоники и оптоэлектроники» (Звенигород), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015» (Москва).

Личный вклад автора.

В основу работы положены научные исследования, проведённые лично автором или при непосредственном его участии в 2012-2017 годах. Личный вклад автора состоит в подробном анализе литературных данных, разработке всех представленных в результатах работы методик модификации НТ-WS₂ и ЛНС-MoS₂, синтезе всех исследованных в настоящей работе нанокompозитов и тонких плёнок на основе дисульфидных наноструктур, исследовании образцов методами оптической спектроскопии экстинкции, оптической спектроскопии с использованием интегрирующей сферы, спектроскопии диффузного отражения, оптической микроскопии в поляризованном свете, сканирующей (растровой) электронной микроскопии, пробоподготовке для масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, анализе и обработке всех экспериментальных данных, систематизации и обобщении полученных результатов, написании всех публикации по теме диссертации. Ряд инструментальных исследования выполнен при помощи операторов соответствующих приборов при личном присутствии и непосредственном участии автора работы.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, основной части (обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов), заключения, списка цитируемой литературы и благодарностей. Работа изложена на 158 страницах машинописного текста и включает 13 таблиц, 79 рисунков, библиографию из 284 наименований и 1 приложение.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

Во введении обоснована актуальность темы данной диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

2. Литературный обзор

Аналитический обзор литературы по теме диссертации включает в себя семь основных разделов. В первом разделе кратко рассмотрены основные типы халькогенидов молибдена и вольфрама. Второй раздел посвящён рассмотрению MoS_2 и WS_2 как представителей широкого класса слоистых дихалькогенидов переходных элементов. В третьем разделе подробно рассмотрены кристаллические структуры объёмных дисульфидов молибдена и вольфрама. Четвёртый раздел посвящён наноструктурам на основе MoS_2 и WS_2 , их сопоставлению с углеродными и другими слоистыми материалами. Подробно рассмотрены методы лабораторного и промышленного синтеза нанотрубок и луковичных наноструктур MoS_2 и WS_2 , особенности их кристаллической и электронной структуры (в сравнении с соответствующими объёмными материалами), а также произведён критический обзор работ по их оптическим свойствам. В пятом разделе подробно рассмотрены методы модификации нанотрубок и луковичных наноструктур MoS_2 и WS_2 , а также создания нанокомпозитов на их основе. Впервые сформулирован обобщённый ряд физико-химических принципов, лежащих в основе модификации поверхности наноструктурированных MoS_2 и WS_2 различными молекулами и наночастицами. Шестой раздел посвящён современным областям применения нанокомпозитов на основе нанотрубок и луковичных наноструктур MoS_2 и WS_2 . Седьмой раздел посвящён газовым резистивным сенсорам, материалам, используемым в их сенсорных слоях, а также механизмам возникновения сенсорного сигнала, в том числе при активации сенсорного слоя видимым светом. Рассмотрены основные достижения и проблемы применения наноструктурированных дисульфидов молибдена и вольфрама в данных сенсорах. По результатам анализа литературных источников выявлены основные нерешенные проблемы и спорные вопросы в области создания нанокомпозитов нанотрубок и луковичных наноструктур MoS_2 и WS_2 с наночастицами металлов, изучения их оптических и оптоэлектронных свойств, а также поставлены задачи проводимого исследования.

3. Экспериментальная часть

В экспериментальной части описаны использованные в работе материалы, оборудование, а также методы синтеза и последующего исследования свойств и механизмов формирования композитов нанотрубок WS_2 и луковичных наноструктур MoS_2 с наночастицами золота и серебра.

Модификация нанотрубок WS_2 и луковичных наноструктур MoS_2 наночастицами золота и серебра

Для модификации поверхности НТ- WS_2 и ЛНС- MoS_2 наночастицами золота был опробован ряд принципиально разных методик:

- прикрепление к дисульфидной поверхности наночастиц золота, заранее синтезированных методом восстановления HAuCl_4 цитратом натрия при 100°C (метод Туркевича);

- синтез наночастиц золота в присутствии суспензий дисульфидных наноструктур путём восстановления HAuCl_4 растворами восстановителей (цитрат натрия, 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновая кислота – HEPES);
- гетерогенное зародышеобразование и рост наночастиц золота непосредственно на дисульфидной поверхности за счёт окислительно-восстановительной реакции между HAuCl_4 и MS_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) при 100°C .

Последний оригинальный подход, схематично представленный на рисунке 1, оказался наиболее эффективным и в то же время достаточно простым. Важно отметить, что в нём не используются дополнительные восстановители и/или линкерные молекулы, которые могут вносить паразитные сигналы при использовании полученных композитов в сенсорных технологиях. В типовом синтезе по данной методике к 14-15 мл

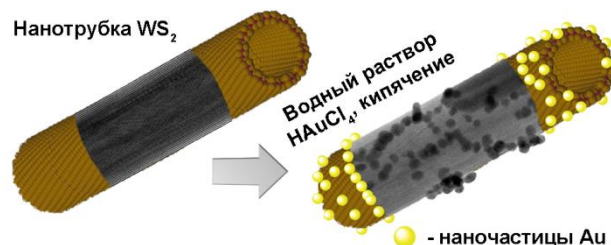


Рисунок 1. Схема разработанного метода модификации дисульфидных наноструктур (в частности, НТ- WS_2) наночастицами золота.

водного раствора HAuCl_4 при температуре 100°C и интенсивном перемешивании добавляли 2 мл свежеприготовленной водной суспензии НТ- WS_2 (концентрация 1,3 мг/мл) или 1 мл суспензии ЛНС- MoS_2 (концентрация 1,67 мг/мл). Суммарный объём реакционной смеси составил 17 мл, а молярная концентрация дисульфидов в реакционной смеси – 0,65 ммоль/л. Реакционную смесь выдерживали при 100°C в течение 3 минут после добавления суспензий НТ- WS_2 и ЛНС- MoS_2 , затем производили её охлаждение до 25°C в течение 30 минут при перемешивании. Концентрацию HAuCl_4 варьировали в диапазоне 0,01-1,3 ммоль/л. Модификацию НТ- WS_2 наночастицами серебра проводили по двум аналогичным методикам, в которых в качестве прекурсоров для получения металлического серебра использовали растворы AgNO_3 и свежеприготовленного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (аммиачного раствора оксида серебра).

На основе НТ- WS_2 и нанокompозита Au -НТ- WS_2 были получены тонкие ориентированные плёнки. Для этого использовали метод самосборки на границе раздела воды и неполярного органического растворителя (например, н-гептана).

Методы исследования

В работе использован широкий круг инструментальных методов, направленных на изучение:

1) морфологии, микроструктуры и состава полученных нанокompозитов и плёнок на их основе: рентгеновская дифракция, сканирующая (растровая) электронная микроскопия (SEM), просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM), сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (STEM) с локальным энергодисперсионным рентгеновским анализом (EDX) и регистрацией спектров характеристических потерь энергии электронов (EELS), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), оптическая микроскопия.

2) механизма формирования наночастиц золота при реакции HAuCl_4 с дисульфидами: химический анализ реакционных смесей методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), рентгеновская дифракция, РФЭС.

3) оптических свойств полученных нанокompозитов и плёнок на их основе: оптическая спектроскопия экстинкции, спектроскопические исследования с

использованием интегрирующей сферы (с оригинальным набором конфигураций съёмки), измерения угловой зависимости интенсивности рассеянного света, нестационарная фемтосекундная спектроскопия поглощения.

4) электропроводности немодифицированных НТ-WS₂ и нанокompозитов Au-НТ-WS₂ в присутствии газообразного диоксида азота: оригинальная установка, разработанная группой проф. М.Н. Румянцевой [1], позволяющая регистрировать сопротивление толстой плёнки исследуемого материала в качестве отклика на изменение окружающей атмосферы при комнатной температуре и облучении зелёным ($\lambda_{\text{max}} = 530$ нм) светодиодом.

4. Результаты и их обсуждение

Модификация поверхности НТ-WS₂ и ЛНС-MoS₂ наночастицами золота

В настоящей работе рассматривался ряд подходов к модификации поверхности НТ-WS₂ и ЛНС-MoS₂ наночастицами золота. Лишь модификация НТ-WS₂ и ЛНС-MoS₂ наночастицами золота, полученными методом Туркевича, была предложена ранее для получения нанокompозитов Au-НТ-WS₂ и Au-ЛНС-MoS₂. Так же, как и в работе [141], данный подход позволил присоединить к поверхности НТ и ЛНС лишь небольшое количество сферических наночастиц золота. Было отмечено преимущественное приклепление наночастиц золота к дефектам поверхности дисульфидных наноструктур. В рамках второго подхода производилось восстановление HAuCl₄ под действием 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновой кислоты (HEPES) при 25°C или Na₃C₆H₅O₇ при 100°C в присутствии суспензий НТ-WS₂ и ЛНС-MoS₂. Данные методы также не позволили достичь удовлетворительного покрытия поверхности дисульфидных наноструктур наночастицами золота, кроме того большое количество HAuCl₄ расходовалось на формирование свободных (незакреплённых) наночастиц золота. Однако при исследовании влияния порядка добавления реагентов на морфологию конечных нанокompозитов (а именно, при смешивании суспензий дисульфидных наноструктур с растворами HAuCl₄ до добавления восстановителей) было высказано предположение о возможности протекания окислительно-восстановительной реакции непосредственно между HAuCl₄ и MS₂ (M = Mo, W). Благодаря этому, был разработан оригинальный метод получения нанокompозитов Au-НТ-WS₂ и Au-ЛНС-MoS₂, основанный на взаимодействии водных растворов HAuCl₄ с поверхностью дисульфидных наноструктур при температурах около 100°C.

Изображения ТЕМ нанокompозитов, полученных данным методом, представлены на рисунке 2. Сравнение с изображениями ТЕМ немодифицированных НТ-WS₂ и ЛНС-MoS₂ (Рис. 2 а,г) отчётливо показывает формирование композитных частиц Au-НТ-WS₂ и Au-ЛНС-MoS₂. Расстояние между атомными плоскостями сформировавшихся наночастиц, визуализированными при помощи HRTEM, составило около 2,35Å, что соответствует расстоянию между плоскостями (111) металлического золота. Совокупность результатов рентгеновской дифракции, EELS и EXD анализа также подтвердила формирование наночастиц золота на поверхности дисульфидных наноструктур.

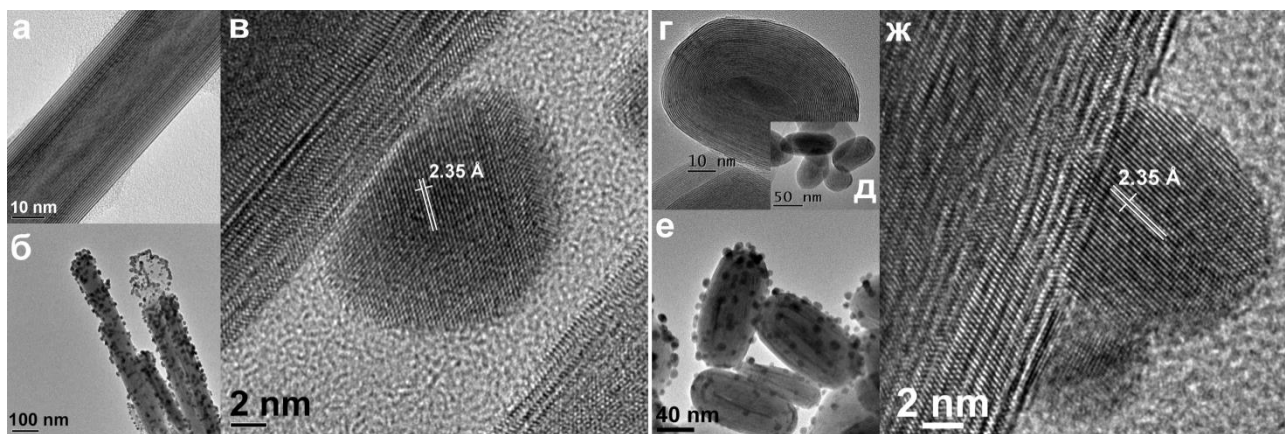


Рисунок 2. Изображения TEM: немодифицированная НТ-WS₂ (а); НТ-WS₂, покрытые наночастицами золота (б); изображение HRTEM интерфейса Au-WS₂ (в); немодифицированные ЛНС-MoS₂ (два увеличения) (г, д); ЛНС-MoS₂, покрытые наночастицами золота (е); изображение HRTEM интерфейса Au-MoS₂ (ж). На (в, ж) показано расстояние между плоскостями (111) металлического золота.

Роль дефектов поверхности дисульфидных наноструктур

По результатам исследований методом HRTEM было показано, что наночастицы золота формируются преимущественно вблизи дефектов поверхности дисульфидных наноструктур: ступенями на поверхности НТ-WS₂ и ЛНС-MoS₂ (Рис. 3 а,б), разрывами слоёв S-Mo-S рядом с рёбрами ЛНС-MoS₂. На изображениях SEM также наблюдалось упорядочение наночастиц золота в цепочки, опоясывающие НТ-WS₂, по-видимому, вдоль границ обрывающихся поверхностных слоёв S-W-S, либо очерчивающие характерные треугольные контуры на поверхности ЛНС-MoS₂ (Рис. 3в). Последние были соотнесены с рёбрами треугольных граней, образующих искажённые полиэдры, которыми описывается форма ЛНС-MoS₂ [2]. Также было установлено, что на реакционную активность дефектов большое влияние оказывает температура реакционной смеси. Наиболее крупные дефекты (концы, изломы нанотрубок, вершины луковичных наноструктур) становятся центрами гетерогенной реакции HAuCl₄ с дисульфидами даже при комнатной температуре (25°C), приводя к формированию крупных (100 нм и более) частиц золота. При температуре 100°C проявляется активность большого количества мелких поверхностных дефектов, что приводит к покрытию НТ и ЛНС MoS₂ и WS₂ множественными мелкими НЧЗ.

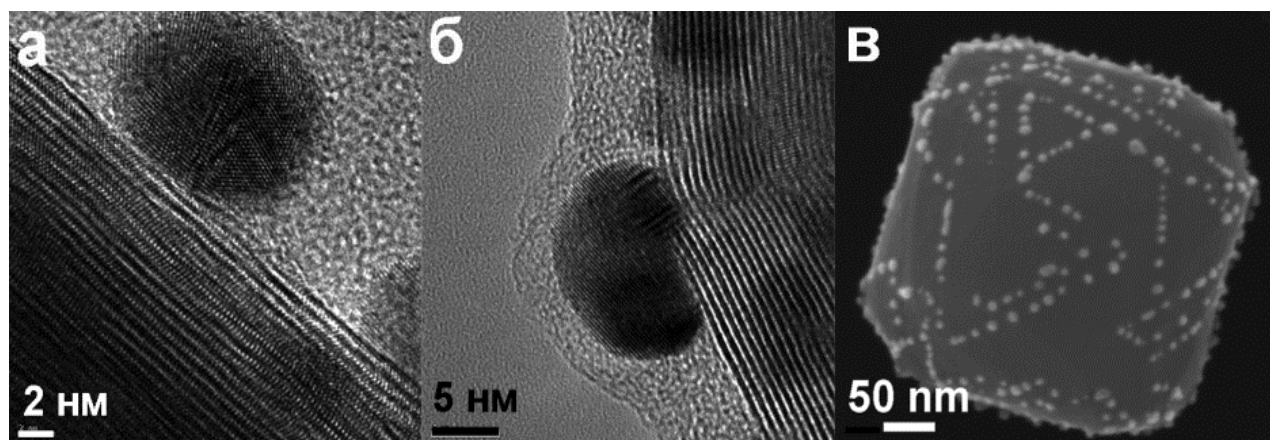


Рисунок 3. Изображения HRTEM наночастиц золота, сформировавшихся на дефектах типа «ступень» на поверхности НТ-WS₂ (а) и ЛНС-MoS₂ (б), а также изображение SEM НЧЗ, очерчивающих протяжённые дефекты поверхности ЛНС-MoS₂ (в).

Контроль морфологии нанокompозитов Au-НТ-WS₂ и Au-ЛНС-MoS₂

На рисунке 4 приведена зависимость среднего размера наночастиц золота, определённого по изображениям SEM, от концентрации HAuCl₄ в реакционной смеси. При низких концентрациях HAuCl₄ (0,01-0,05 ммоль/л) на поверхности НТ-WS₂ и ЛНС-MoS₂ формировались отдельные наночастицы золота со средним диаметром 4-5 нм и 6-8 нм, соответственно.

Повышение концентрации HAuCl₄ до 0,07 – 0,10 ммоль/л увеличивало средний размер индивидуальных НЧЗ до 8-11 нм в случае нанокompозитов Au-НТ-WS₂ и до 10-13 нм в случае Au-ЛНС-MoS₂. При этом часть соседних НЧЗ частично сливаются друг с другом, формируя nanoостровки или фрагменты nanoцепочек. Кроме того, именно в данном диапазоне концентраций наиболее отчётливо визуализируется вышеописанное упорядочение наночастиц золота вдоль дефектов поверхности дисульфидных наноструктур. Дальнейшее увеличение концентрации HAuCl₄ приводило к формированию наночастиц золота со средними размерами 30-50 нм, сливающихся в крупные nanoостровки и протяжённые цепочки. Таким образом, можно заключить, что варьирование концентрации HAuCl₄ в реакционной смеси позволяет контролировать средний размер формирующихся наночастиц золота, по крайней мере, в диапазоне 5-35 нм. При концентрации HAuCl₄ 1,3 ммоль/л наблюдалось формирование плотного золотого покрытия на поверхности нанотрубок WS₂, т.е. фактически к образованию тубулярных структур «ядро-оболочка» Au@НТ-WS₂.

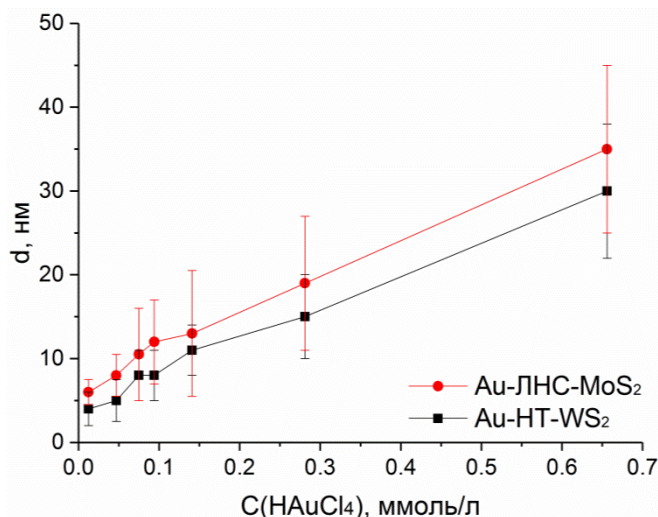


Рисунок 4. Средние размеры индивидуальных наночастиц в нанокompозитах Au-НТ-WS₂ и Au-ЛНС-MoS₂, синтезированных при различных концентрациях HAuCl₄. Результаты получены по сериям изображений SEM.

Химические аспекты взаимодействия HAuCl₄ и WS₂ (MoS₂)

Проведён химический анализ жидкой составляющей реакционных смесей после взаимодействия фиксированного количества НТ-WS₂ с растворами HAuCl₄ различной концентрации методом АЭС-ИСП. Показано, что 95-99% атомов золота, изначально внесённых в реакционную смесь золота в форме HAuCl₄, осаждаются в форме наночастиц на поверхность НТ-WS₂. При этом 0,8-13,5% атомов вольфрама, изначально содержащихся в НТ-WS₂, переходят в жидкую фазу реакционных смесей. При этом была обнаружена линейная зависимость между количествами растворённого вольфрама и осаждённого золота с коэффициентом пропорциональности 0,136. Это позволило предположить, что переход вольфрама в раствор происходит в результате комбинированного окислительного растворения WS₂, причём каждая формульная единица отдаёт в совокупности около 18 электронов (то есть восстанавливает 6 анионов [AuCl₄]⁻ или иных растворённых форм Au(III)). Исходя из этого, можно предположить, что продуктами окисления должны быть соединения W(VI) и S(VI), например, гидратированные формы WO₃ и сульфат-анионы.

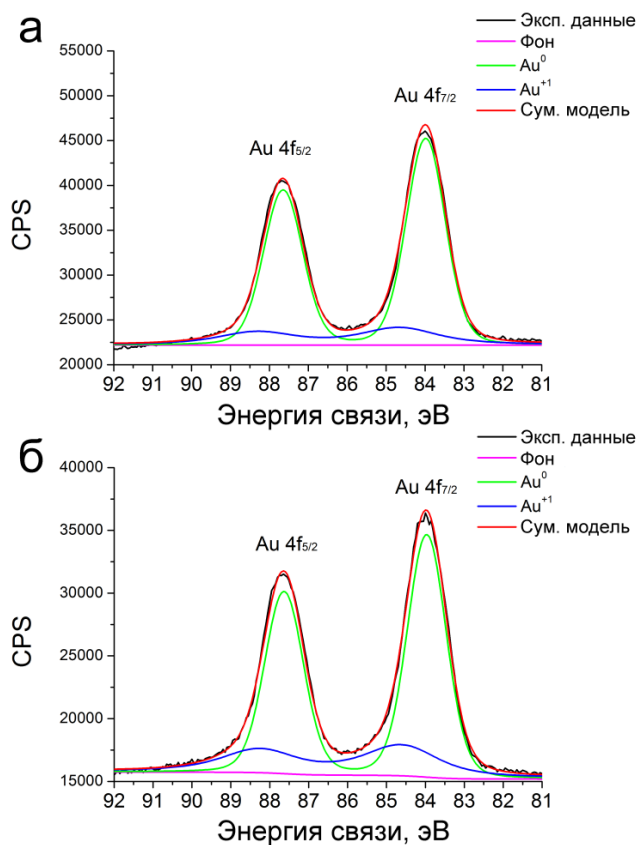


Рисунок 5. Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения в диапазонах, соответствующих уровням Au 4f: (а) наноккомпозит Au-HT-WS₂, синтезированный при концентрации HAuCl₄ 0,33 ммоль/л; (б) наноккомпозит Au-HT-WS₂, синтезированный при концентрации HAuCl₄ 0,66 ммоль/л.

(ат.), а W(VI) – 15,8%. Однако в спектре отмытого наноккомпозита сигнал сульфатной серы полностью отсутствует, а W(VI) идентифицируется лишь в количестве 3,8 % (ат.).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры наноккомпозитов содержат интенсивный дублет с компонентами при 83,97-83,98 эВ и 87,63-87,65 эВ, соответствующий металлическому золоту [4], и менее интенсивный дублет с компонентами при 84,61-84,66 эВ и 88,27-88,33 эВ, соответствующий Au(I) [4] (Рис. 5). Относительная атомная доля одновалентного золота составляет 15,6% – 21,6% и возрастает с ростом общего содержания золота в наноккомпозите. Учитывая, что в обзорных спектрах отсутствует сигнал хлора, сигнал окисленного золота нельзя связать с присутствием непрореагировавших хлоридных комплексов золота. Образование Au(I) может быть следствием формирования интерфейсных слоёв сульфида золота(I), что подтверждается сравнением атомных соотношений S²⁻/W(IV). В исходных нанотрубках это соотношение практически совпадает до и после деагломерации и составляет 1,98-2,06. В наноккомпозитах Au-HT-WS₂ соотношение S²⁻/W(IV) достигает 2,33, что, по-видимому, свидетельствует об образовании некоторого количества сульфида золота, при этом сигнал могут давать поверхностные атомы золота, связанные с атомами серы за счёт формирования связей Au-S.

Действительно, гидратированный WO₃ были обнаружены методом рентгеновской дифракции в высушенной реакционной смеси после синтеза наноккомпозита Au-HT-WS₂ при высокой концентрации HAuCl₄ (0,66 ммоль/л). Формирование растворимых сульфатов в качестве продукта окисления сульфидной серы и соединений W(VI) в качестве продуктов окисления W(IV) было также доказано результатами РФЭС. В коммерческом образце HT-WS₂, деагломерированном в ацетоне и использовавшемся для синтеза наноккомпозитов, было обнаружено 6,5 % (ат.) S(VI), проявляющейся в виде дублета с компонентами при 169,05 эВ и 170,21 эВ, что соответствует литературным данным для сульфат-аниона [3], а также 4,3% (ат.) W(VI). По-видимому, присутствие данных сигналов связано с частичным окислением поверхности нанотрубок кислородом воздуха. В том случае, когда после синтеза наноккомпозит Au-HT-WS₂ высушивали вместе с реакционной смесью, относительное содержание сульфатной серы на поверхности достигло 18,3%

На основании полученных данных гетерофазная реакция между HAuCl_4 и HT-WS_2 может быть упрощённо описана следующим химическим уравнением:

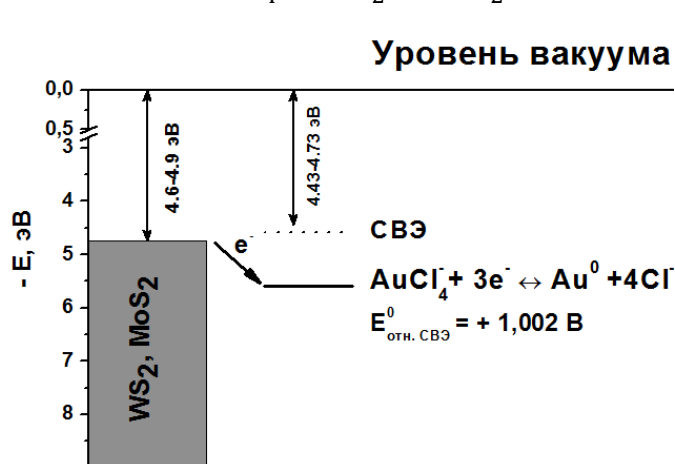
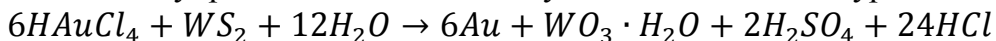


Рисунок 6. Энергетическая диаграмма, показывающая относительное расположение уровней Ферми MoS_2 и WS_2 и стандартного потенциала восстановления аниона $[\text{AuCl}_4]^-$. СВЭ – стандартный водородный электрод.

Восстановление Au(III) до металлического золота может происходить в случайном месте на поверхности MoS_2 или WS_2 , благодаря самопроизвольному переносу электронов с дисульфидной наноструктуры на ионы Au(III) . Возникающий дефицит электронов компенсируется за счёт окисления дисульфидов до гидратированных оксидных форм W(VI) (Mo(VI)) и SO_4^{2-} на ближайших дефектах поверхности и электронной проводимости слоёв S-M-S ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Это обуславливает преимущественный рост наночастиц золота вблизи поверхностных дефектов HT-WS_2 и ЛНС-MoS_2 .

Стоит отметить, что наличие обобщенной электронной системы в HT и ЛНС фактически исключает отдельное участие вольфрама (молибдена) и серы в окислительно-восстановительных реакциях. Движущая сила самопроизвольного переноса электронов с дисульфидных наноструктур на растворённые соединения Au(III) , по-видимому, обусловлена тем, что уровни Ферми дисульфидов молибдена и вольфрама расположены примерно на 0,8 эВ выше, чем потенциал полуреакции восстановления $[\text{AuCl}_4]^-$ до Au^0 (Рис. 6). Это приводит к образованию окислительно-восстановительных пар $[\text{AuCl}_4]^-/\text{MoS}_2$ и $[\text{AuCl}_4]^-/\text{WS}_2$ и делает возможным упомянутый самопроизвольный перенос электронов. Предложенный механизм, по-видимому, может реализовываться при осаждении на дисульфидные поверхности других благородных металлов, растворимые ионы которых обладают высоким потенциалом восстановления, например, серебра.

Модификация HT-WS_2 наночастицами серебра

Разработанная методика модификации поверхности HT-WS_2 наночастицами золота была адаптирована для синтеза аналогичных нанокompозитов Ag-HT-WS_2 с использованием двух различных прекурсоров AgNO_3 и свежеприготовленного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. При использовании AgNO_3 размер сформировавшихся наночастиц серебра варьировался в диапазоне 5-60 нм; средний размер: 30 ± 8 нм. Синтез, проведённый с использованием $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, взятого в такой же концентрации, привёл к образованию более мелких наночастиц: диапазон размеров 5-25 нм, средний размер 20 ± 5 нм. Согласно результатам TEM , покрытие наночастицами серебра, полученное при использовании $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ более равномерно, чем при использовании AgNO_3 . Как и в случае нанокompозитов Au-HT-WS_2 , наночастицы серебра упорядочиваются вдоль поверхностных дефектов WS_2 .

Исследование структуры полученных нанокompозитов методом HRTEM показало, что в наночастицах серебра, выращенных на поверхности HT-WS_2 реализуется не только типичная кубическая фаза серебра (3C-Ag), но и

гексагональная (4H-Ag) модификация. Например, на рисунке 7 частица «1» представляет собой фазу 3C-Ag, а частица «2» – фазу 4H-Ag.

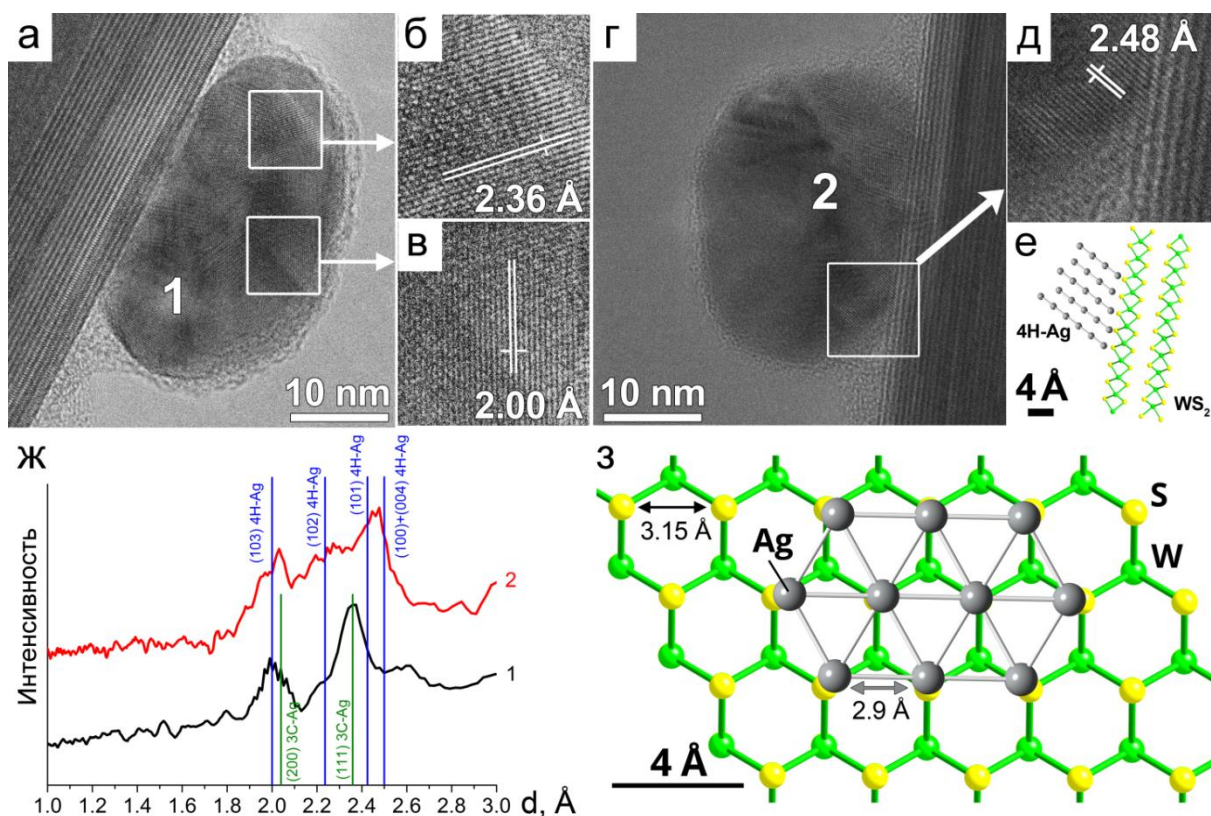


Рисунок 7. (а-д) – изображения HRTEM наночастиц серебра, выращенных на поверхности HT-WS₂. (е) – кристаллографическая модель рисунка (д), отображающая плоскости (004) 4H-Ag, продолжающие атомные цепочки S-W-S внешнего слоя HT-WS₂. (ж) – интегрированные радиальные профили быстрых Фурье-трансформант (FFT), рассчитанных по изображениям HRTEM наночастиц «1» и «2», отмеченных на рисунках (а) и (г), соответственно. Численные характеристики кристаллических решёток 3C-Ag и 4H-Ag взяты из карточек № 4-783 и № 41-1402 базы данных ICDD PDF2. (з) – кристаллографическая модель ГПУ слоя серебра, сформировавшегося на поверхности слоя 2H-WS₂.

Атомы серы внешнего слоя «сэндвича» S-W-S представляет собой хороший субстрат для роста гексагональных плотноупакованных (ГПУ) слоёв атомов серебра. Действительно, атомы серы на поверхности листа WS₂ образуют гексагональный слой с характерным межатомным расстоянием 3,15 Å (Рис. 7з). В то же время межатомное расстояние в ГПУ слоях серебра составляет около 2,9 Å – лишь на 8% меньше (Рис. 7з). Данные ГПУ слои соответствуют плоскостям (111) в кристаллических решётках кубического серебра (3C-Ag), либо плоскостям (004) в решётке гексагонального серебра (4H-Ag). По-видимому, такое соответствие решёток способствует формированию связей Ag-S на границе дисульфид-металл и приводит к прочному контакту между металлическими наночастицами и HT-WS₂. Описанный случай соответствует параллельному распространению ГПУ слоёв серебра относительно слоям WS₂. При этом поверхность дисульфидных наноструктур не может влиять на взаимную укладку последующих атомных слоёв металла и делать предпочтительным ту или иную фазу металлического серебра. Стоит также отметить, что аналогичное соответствие атомных упаковок справедливо и для пар Au – WS₂ и Au – MoS₂, поскольку золото имеет практически одинаковую кристаллическую

решётку с 3C-Ag, а 2H-MoS₂ – с 2H-WS₂. Однако в случае золота фазы, отличные от кубической, не реализуются.

В остальных случаях, ГПУ слои серебра растут перпендикулярно (или под углом, близким к 90°) к поверхности дисульфидного листа. Расстояние между соседними рядами атомов серы на поверхности слоя WS₂ составляет 2,73 Å (соответствует плоскостям (100) 2H-WS₂). Вследствие этого, структура 4H-Ag с расстоянием 2,50 Å между ГПУ слоями атомов серебра (плоскости (004)) больше соответствует упорядочению атомов серы WS₂, чем структура 3C-Ag с расстоянием 2,35 Å между эквивалентными атомными слоями (соответствуют плоскостям (111)). Таким образом, в данном случае упорядочение атомов серы на поверхности HT-WS₂ может способствовать формированию 4H-модификации серебра. По-видимому, описанное кристаллографическое соответствие объясняет наличие на изображениях HRTEM областей вблизи границы WS₂ – Ag, в которых плоскости (004) 4H-Ag продолжают характерные цепочки атомов S-W-S в HT-WS₂ (Рис. 7 д,е).

Предполагаемый механизм образования наночастиц серебра в целом аналогичен вышеописанному механизму для наночастиц золота. Согласно литературным данным, стандартный потенциал восстановления Ag⁺ в водном растворе (Ag⁺ + e⁻ = Ag) составляет +0.799 В. Таким образом, если ориентироваться на энергетическую диаграмму, представленную на рисунке 6, уровни Ферми MoS₂ и WS₂ расположены примерно на 0,6 эВ выше энергии недостающего валентного электрона в катионах Ag⁺. Эта энергетическая разность становится движущей силой спонтанного переноса электронов с дисульфида на собираемые на его поверхности катионы серебра. Сопутствующие реакции окисления дисульфида, по-видимому, идентичны процессам, описанным для синтеза нанокмполитов Au-HT-WS₂. [Ag(NH₃)₂]OH имеет примерно вдвое меньший потенциал восстановления (+0,38 В), чем Ag⁺ [5], т.е. энергетическая разность с уровнями Ферми дисульфидов уменьшается, хотя и остаётся отрицательной. Однако при 100°C происходит разрушение комплекса [Ag(NH₃)₂]OH, приводящее к зародышеобразованию серебра, как описано в работе [6].

Формирование тонких плёнок на основе наноструктурированных MoS₂ и WS₂ и нанокмполитов на их основе

Метод самосборки на границе раздела вода-гептан позволил получить частично ориентированные плёнки HT-WS₂ и Au-HT-WS₂. Согласно изображениям SEM, полученные плёнки состоят из 1-3 слоёв HT-WS₂ или тубулярных частиц нанокмполитов Au-HT-WS₂, уложенных в плоскости подложки. Лишь в некоторых участках плёнки наблюдались сравнительно крупные агрегаты, в которых тубулярные частицы были ориентированы под острыми углами относительно плоскости подложки. Хотя в целом в плёнке отсутствует упорядочение тубулярных частиц вдоль какого-либо определённого направления, наблюдаются домены площадью до 20-25 мкм², в которых HT-WS₂ или Au-HT-WS₂ уложены параллельно.

Оптические свойства нанотрубок WS₂ и луковичных наноструктур MoS₂

При анализе литературных источников было установлено, что интерпретация оптических спектров экстинкции ЛНС-MoS₂ и (в особенности) HT-WS₂ до сих пор остаётся противоречивой. В данной работе с применением интегрирующей сферы и оригинального набора конфигураций съёмки, позволяющих отделить вклады различных процессов взаимодействия света с образцом, было показано, что спектр экстинкции суспензий HT-WS₂ содержит большой вклад рассеяния света. Этот сигнал маскирует истинные позиции экситонных пиков **A** и **B**, находящихся около 630 нм и

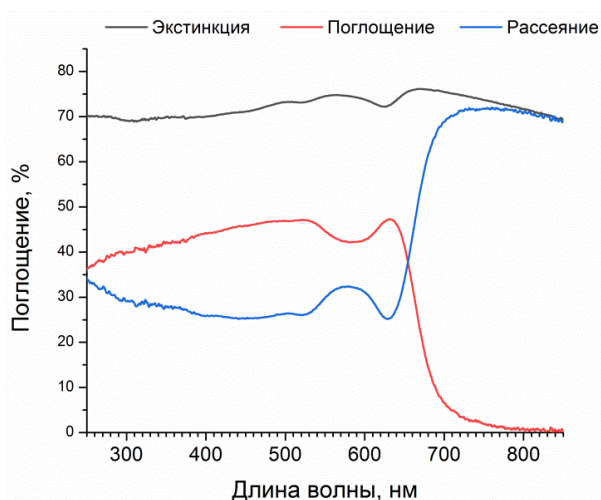


Рисунок 8. Сравнение вкладов (истинного) поглощения и рассеяния в спектр экстинкции суспензии HT-WS₂ в этаноле.

520 нм, соответственно, и приводит к появлению трёх пиков в спектре экстинкции HT-WS₂ (с максимумами при длинах волн около 500 нм, 560 нм и 670 нм; Рис. 8). Ранее данные три пика ошибочно приписывались сильно сдвинутым по энергии (относительно объёмного WS₂) экситонам **A**, **B** и **C**. Согласно нашим данным, энергии экситонов в спектре истинного поглощения HT-WS₂ практически совпадают с объёмным WS₂ (Таблица 2). Аналогично, было показано, что спектр экстинкции ЛНС-MoS₂ также содержит большой вклад рассеяния, однако это частично было рассмотрено в недавней статье [7] и потому не обсуждается подробно в данной

диссертации. В дальнейшем в данной работе мы будем считать пики в спектрах экстинкции HT-WS₂ (и ЛНС-MoS₂) суперпозицией поглощения (за счёт экситонных переходов) и рассеяния света и обозначать их римскими цифрами (**I**, **II** и **III**) в порядке уменьшения длины волны соответствующих максимумов.

Вклад рассеяния был дополнительно изучен путём измерения спектров экстинкции тонких плёнок HT-WS₂ и угловых зависимостей интенсивности рассеяния лазерного излучения с длинами волн 471 нм, 530 нм и 649 нм суспензией HT-WS₂ в этаноле. По результатам данных измерений было высказано предположение, что наблюдаемый вклад рассеяния соответствует рассеянию Ми на частицах, несколько меньших размеров (~ 1,5 раза) по отношению к длинам волн видимого диапазона.

Таблица 2. Ширина запрещённой зоны и энергии экситонов нанотрубок WS₂, определённые по оптическим спектрам поглощения их суспензии.

	Энергии экситонов, эВ		Спин-орбитальное расщепление, эВ	Ширина запрещённой зоны	
	A	B		Прямой переход	Непрямой переход
Истинное поглощение	1,96 (632 нм)	2,38 (520 нм)	0,42	2,01	1,29
Литературные значения для объёмного WS ₂	1,95 [8] (636 нм)	2,41 [8] (515 нм)	0,43 [8]	2,04 [9]	1,30 [10]

Оптические свойства нанокомпозитов Au-HT-WS₂ и Au-ЛНС-MoS₂: особенности вклада наночастиц золота

Спектры экстинкции водных суспензий нанокомпозитов Au-HT-WS₂ и Au-HT-MoS₂, нормированные на максимум пика **I**, представлены на рисунке 9. С ростом концентрации HAuCl₄ и, соответственно, среднего размера и числа частиц золота в спектрах нанокомпозитов Au-HT-WS₂ (Рис. 9а) наблюдалось усиление поглощения светового излучения в диапазоне длин волн 570-630 нм, приводящее к частичному размытию минимума поглощения между максимумами при 580 нм и 670

нм. Эти изменения, по-видимому, связаны с ростом вклада плазмонного резонанса в наночастицах золота. Аналогичные изменения наблюдались и в спектрах нанокompозитов Au-ЛНС-MoS₂ (Рис. 9б). Увеличение концентрации HAuCl₄ приводило к усилению поглощения в диапазоне длин волн 530-670 нм, что, по-видимому, также является вкладом плазмонного резонанса наночастиц золота.

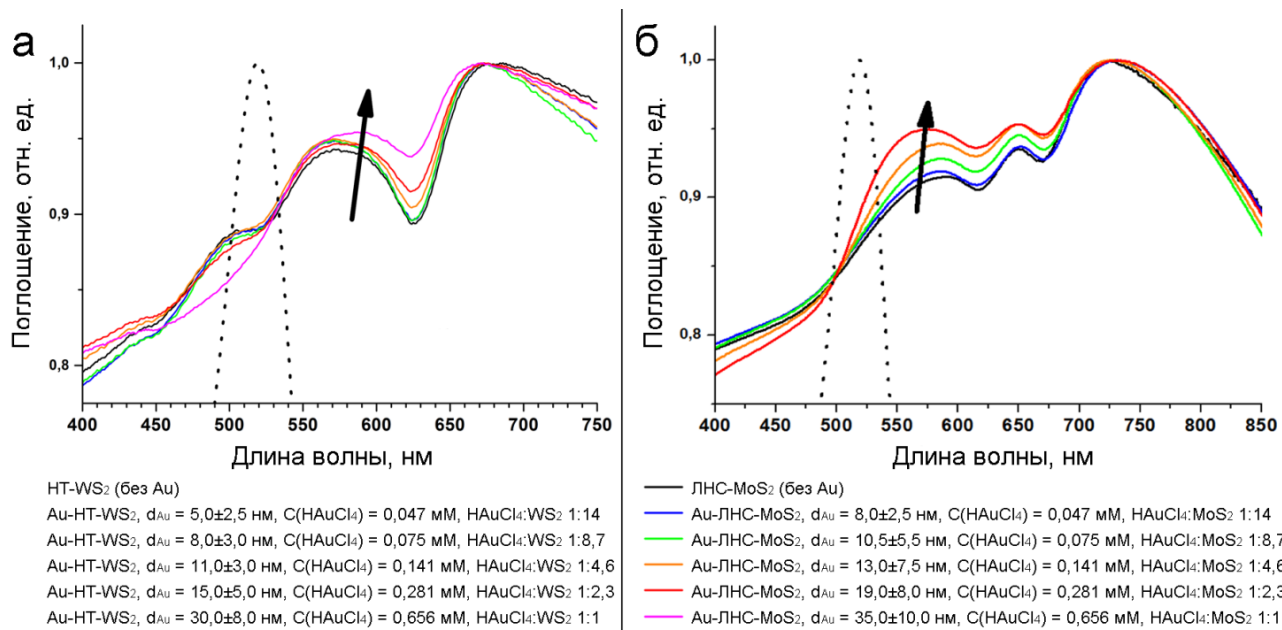


Рисунок 9. Оптические спектры экстинкции нанокompозитов Au-HT-WS₂ (а) и Au-ЛНС-MoS₂ (б), синтезированных при различных концентрациях HAuCl₄. Стрелками показан растущий вклад плазмонного резонанса наночастиц золота. В легендах дополнительно дана информация о среднем размере наночастиц золота по данным SEM и мольных соотношениях HAuCl₄:MS₂ (M = W, Mo) в реакционной смеси. Пунктиром отмечено положение пика поверхностного плазмонного резонанса для сферических свободных наночастиц золота со средним диаметром 15-20 нм в воде.

Согласно литературным данным, в спектрах водных золей свободных сферических НЧЗ с диаметром в диапазоне 10-50 нм максимум пика поверхностного плазмонного резонанса (ППР) находится на длины волн 517-533 нм, тогда как увеличение диаметра частиц до 100 нм ведёт к красному сдвигу пика ППР до 575 нм [11]. Красный сдвиг положения пика ППР в наночастицах золота, закреплённых на поверхности НТ и ЛНС, относительно свободных НЧЗ, в первую очередь, связан со значительными различиями диэлектрической проницаемости воды и дисульфидов вольфрама и молибдена. Также на сдвиг пика ППР может влиять ярко выраженное отклонение формы НЧЗ, покрывающих поверхность HT-WS₂ и ЛНС-MoS₂, от сферической (Рис. 2), что связано с зародышеобразованием и ростом металлических кристаллитов непосредственно на дисульфидной поверхности. Кроме того, положение и ширина пика ППР сильно зависит от агрегации наночастиц, и расстояния между ними. Вероятно, слияние соседних НЧЗ на поверхности нанокompозитов, полученных при высоких концентрациях HAuCl₄, также может приводить к красному сдвигу пика ППР в наблюдаемых оптических спектрах.

Сигнал ППР начинает проявляться в спектрах серии нанокompозитов Au-ЛНС-MoS₂ при меньших концентрациях HAuCl₄, использованных для модификации, чем в серии нанокompозитов Au-HT-WS₂. Сопоставление данной информации со средними размерами НЧЗ, определёнными по изображениям SEM

(см. рисунок 3), приводит к предположению, что сигнал ППР частично подавлен в нанокompозитах с размерами золотых наночастиц < 10 нм. Это может быть связано с тем, что на интерфейсе Au/дисульфид в полученных нанокompозитах частично реализуется плазмонно-индуцированный поверхностный переход с переносом заряда (PICTT), ранее описанный для нанокompозитов Au/CdSe [12] и приводящий к размытию вклада плазмонного резонанса в широкий протяжённый сигнал без особенностей, более интенсивный в видимой области и постепенно спадающий в ближнем ИК.

Также были получены фемтосекундные нестационарные спектры поглощения водных суспензий HT-WS₂ и Au-HT-WS₂ при длине волны возбуждения 400 нм. Анализ кинетики нестационарных сигналов показал, что с увеличением размера наночастиц золота (и относительного количества золота в нанокompозите) ускоряется релаксация сигналов, связанных с экситонами А и В в HT-WS₂ (Рис. 10). Это может быть объяснено переносом носителей заряда из полупроводниковой части нанокompозитов на металлические наночастицы. Таким образом, исследования оптических свойств полученных нанокompозитов показало, что в них возможен перенос носителей заряда через интерфейс золото/дисульфид.

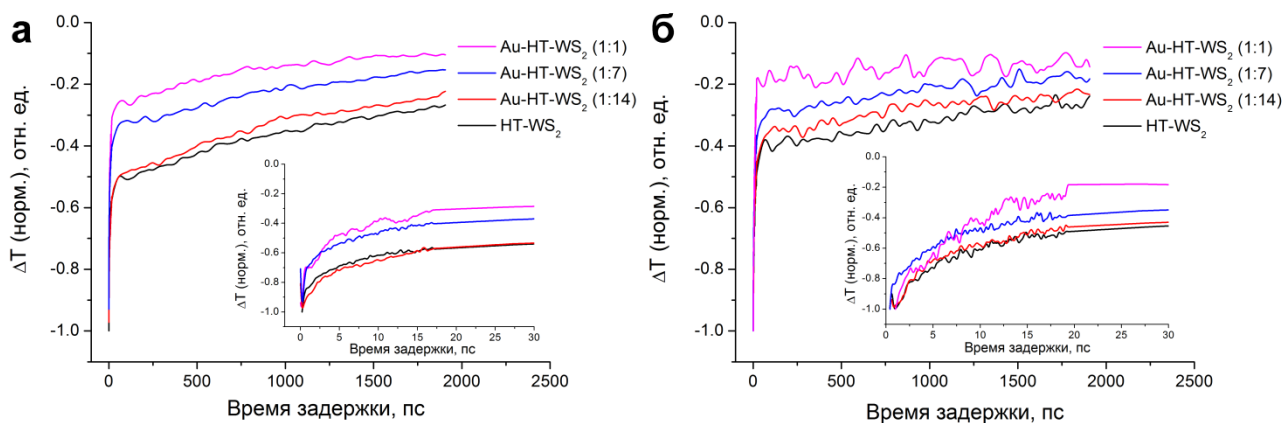


Рисунок 10. Кинетики релаксации нестационарных сигналов при длине волны 650 нм (а) и 545 нм (б), соответствующих экситонам А и В HT-WS₂, соответственно. Данные получены из фемтосекундных нестационарных спектров немодифицированных HT-WS₂ и нанокompозитов Au-HT-WS₂.

Влияние газообразного NO₂ на электропроводность HT-WS₂ и нанокompозита Au-HT-WS₂ при периодической засветке видимым светом

Проводимость нанокompозитов Au-HT-WS₂ и немодифицированных HT-WS₂, нанесённых на специальные чипы, была измерена в газовых смесях диоксида азота и чистого воздуха при концентрациях NO₂ 0,0-2,0 м.д. и периодической засветке зелёным ($\lambda_{\text{max}} = 530$ нм) светодиодом. С увеличением концентрации NO₂ величины и «светового» (R_{light}) и «темнового» (R_{dark}) сопротивления HT-WS₂ и нанокompозита Au-HT-WS₂ увеличиваются (Рис. 11а). Это связано с замещением молекул O₂, сорбированных из воздуха на поверхность дисульфида, на молекулы NO₂. Согласно вычислениям по модели физической сорбции и переноса заряда, реализующейся при взаимодействии газов с MoS₂ и WS₂, молекулы NO₂ стягивают на себя большие величины заряда из приповерхностной области полупроводниковых дисульфидов, чем молекулы O₂ [13–15]. В результате в HT-WS₂ возникает обеднённый (барьерный) приповерхностный слой, вызывающий возрастание сопротивления слоя нанотрубок.

Значения фотоотклика изучаемых материалов были рассчитаны как усреднённые отношения $R_{\text{dark}}/R_{\text{light}}$ при каждой из исследованных концентраций NO_2 . Однако данное отношение изменяется немонотонно при повышении концентрации NO_2 (Рис. 11б), поэтому его нецелесообразно использовать в качестве аналитического отклика рассматриваемых материалов. Вместо фотоотклика в данной работе был использован сигнал $S_{\text{dark}} = R_{\text{dark, NO}_2} / R_{\text{dark, воздух}}$ ($R_{\text{dark, NO}_2}$ and $R_{\text{dark, воздух}}$ измеряются при выключенном светодиоде при заданной концентрации NO_2 и в чистом воздухе, соответственно), поскольку в цикле включения и выключения засветки адсорбция диоксида азота (и перенос заряда на его молекулы) интенсифицируется при выключении светодиода. Изменение S_{dark} в зависимости от концентрации NO_2 представлено на рисунке 11в. При линейаризации данных зависимостей были получены следующие уравнения: $\lg S_{\text{dark}} = 0,175 \lg(C_{\text{NO}_2} [\text{м.д.}]) + 0,179$ для HT-WS_2 и $\lg S_{\text{dark}} = 0,198 \lg(C_{\text{NO}_2} [\text{м.д.}]) + 0,206$ для нанокompозита Au-HT-WS_2 . Коэффициенты наклона данных зависимостей не превышают 0,2, что существенно ниже наклона, близкого к единице, реализующегося в рамках модели конкурентной хемосорбции кислорода и других газов-окислителей с более выраженными акцепторными свойствами на поверхности полупроводниковых частиц [16]. По-видимому, это дополнительно подтверждает предположение о том, что чувствительность электропроводности материалов на основе HT-WS_2 по отношению к содержанию NO_2 в окружающей атмосфере связана с механизмом физической сорбции и переноса заряда, а не с классической хемосорбцией.

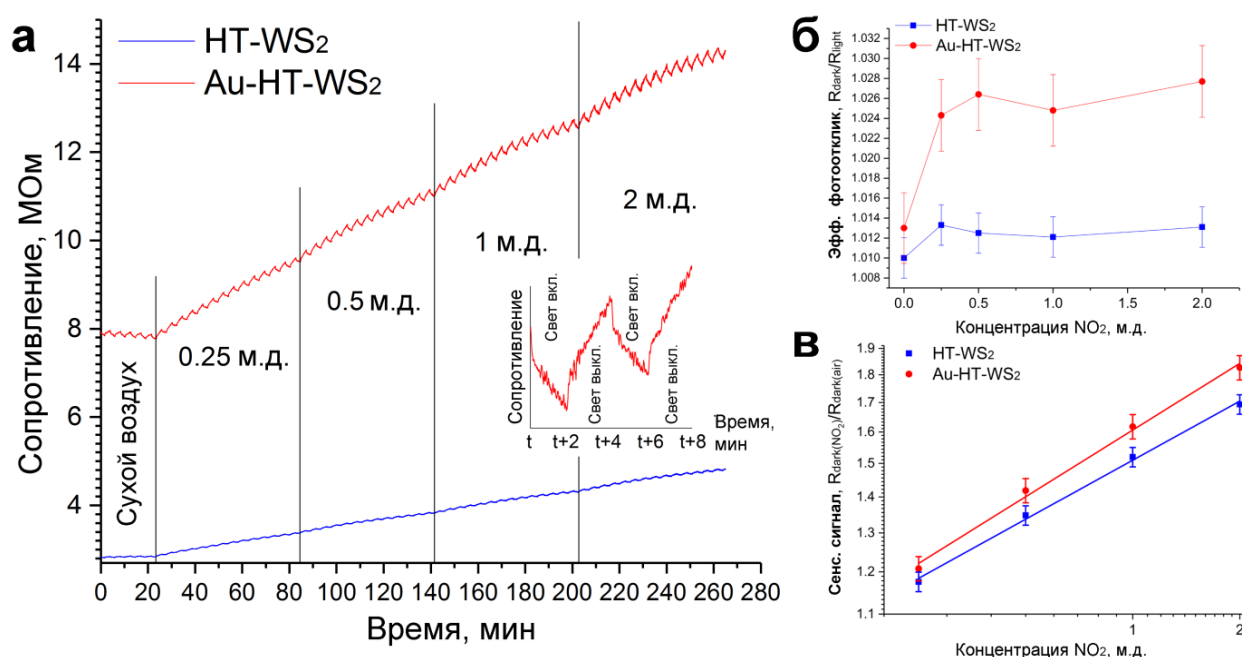


Рисунок 11. (а) – динамический отклик электрического сопротивления нанокompозита Au-HT-WS_2 и немодифицированных HT-WS_2 при периодической засветке зелёным светодиодом ($\lambda_{\text{max}} = 530$ нм) и изменении концентрации NO_2 в окружающей газовой смеси (при комнатной температуре). (б) – зависимость усреднённого эффективного фотоотклика (отношения $R_{\text{dark}}/R_{\text{light}}$) исследованных материалов от концентрации NO_2 при засветке зелёным светодиодом. (в) – зависимость сигнала $S_{\text{dark}} = R_{\text{dark, NO}_2} / R_{\text{dark, воздух}}$ от концентрации NO_2 в диапазоне 0,0-2,0 м.д. при засветке зелёным светодиодом (в двойных логарифмических шкалах; также представлены линейные аппроксимации данных зависимостей).

Наноккомпозит Au-НТ-WS₂ демонстрирует повышенный фотоотклик по сравнению с немодифицированными НТ-WS₂ (Рис. 116). Однако более значимо то, что аналитический сигнал (S_{dark}) наноккомпозита Au-НТ-WS₂ до 10% выше, чем у НТ-WS₂. По-видимому, наночастицы золота, покрывающие НТ-WS₂, играют роль «фотоантенн» из-за возбуждения поверхностного плазмонного резонанса под действием излучения светодиода. Плазмон, возбуждённый в наночастицах золота, способен оказывать ряд воздействий на полупроводниковую часть наноккомпозитов металл-полупроводник, включая передачу энергии и носителей заряда, усиление локальных электрических полей, а также повышение локальной температуры. Мы предполагаем, что перенос «горячих» электронов с наночастиц золота на НТ-WS₂ дополнительно увеличивают «световую» проводимость наноккомпозита Au-НТ-WS₂, приводя к повышенному фотоотклику данного материала. Повышенная концентрация электронов в зоне проводимости также облегчает перенос носителей заряда на молекулы NO₂, адсорбированные на поверхности наноккомпозита, после выключения светодиода, усиливая сигнал $S_{\text{dark}} = R_{\text{dark, NO}_2} / R_{\text{dark, возд.}}$. Следует отметить, что возмущения локальных электрических полей и локальный нагрев частиц наноккомпозита, связанные с возбуждением ППР в наночастицах золота, также может оказывать влияние на процесс переноса зарядов и, опосредованно, физическую сорбцию молекул газа-аналита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны одностадийные методики синтеза наноккомпозитов Au-НТ-WS₂, Au-ЛНС-MoS₂ и Ag-НТ-WS₂ с контролируемой степенью покрытия поверхности дисульфидных наноструктур и заданным средним размером декорирующих частиц, основанные на гетерогенном взаимодействии водных суспензий дисульфидных наноструктур с растворами HAuCl₄, AgNO₃ или [Ag(NH₃)₂]OH при температурах 20–100°C. Установлено, что варьирование соотношения HAuCl₄/MS₂ (M = Mo, W) позволяет управлять средним размером наночастиц металла в диапазоне 5-35 нм, в случае наноккомпозитов Ag-НТ-WS₂ наночастицы серебра размером 20-30 нм получены с использованием в качестве прекурсора [Ag(NH₃)₂]OH.
2. Установлено, что при синтезе наноккомпозитов реализуется пространственно-разделенное восстановление ионов благородных металлов из раствора и окисление твердофазных дисульфидов молибдена и вольфрама до гидратированных высших оксидов молибдена и вольфрама и растворимых сульфатов, переходящих в раствор. Показана важная роль дефектов интерфейса дисульфидных наноструктур, а также температуры реакции, для увеличения количества наночастиц золота и серебра, декорирующих поверхности НТ и ЛНС.
3. Показано, что спектры экстинкции суспензий содержат большой вклад рассеяния Ми на тубулярных наноструктурах с высокой анизотропией формы, при этом сигнал рассеяния маскирует экситонные переходы в спектре экстинкции. Положения экситонных пиков, установленные в данной работе, составляют: 624-632 нм и 522 нм в НТ-WS₂; 660 нм и 595 нм в ЛНС-MoS₂, соответственно. В то же время в спектрах экстинкции визуализируются пики с максимумами около 760, 560 и 500 нм в случае НТ-WS₂ и 740 нм, 650 нм, 580 нм в случае ЛНС-MoS₂.
4. Показано, что вклад поверхностного плазмонного резонанса в спектры экстинкции Au-НТ-WS₂ и Au-ЛНС-MoS₂ проявляется при больших длинах волн

(530-670 нм), чем в спектрах свободных сферических наночастиц золота аналогичных размеров в водных золях. Это связано с высокими показателями преломления WS_2 и MoS_2 , отклонениями от сферической формы НЧЗ вследствие их роста непосредственно на поверхности НТ/ЛНС и их сращиванием при высоком содержании золота. Установлено, что интерфейс золото/дисульфид способствует переносу заряда между металлическим и полупроводниковым компонентами нанокомпозитов, в том числе за счет заметного участия связей Au-S . Это проявляется в ускорении релаксации экситонных возмущений в нестационарных фемтосекундных спектрах поглощения и частичной реализации плазмонно-индуцированного поверхностного перехода с переносом заряда (PICTT), т.е. релаксации возбуждённого плазмона за счёт образования электрона в зоне проводимости полупроводника и дырки вблизи уровня Ферми металла.

5. Продemonстрирована значимая чувствительность электропроводности плёнок HT-WS_2 и нанокомпозитов Au-HT-WS_2 к концентрации NO_2 в окружающей атмосфере при комнатной температуре, что может быть описано моделью физической сорбции молекул газа с переносом заряда. Показано, что системы на основе нанокомпозитов Au-HT-WS_2 при нетермическом возбуждении (фотовозбуждении при $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм) обладают повышенным фотооткликом и до 10% усиленной чувствительностью в диапазоне достаточно низких концентраций NO_2 (0,25-2,0 м.д.) по сравнению с исходными HT-WS_2 .

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chizhov A.S., Rumyantseva M.N., Vasiliev R.B., Filatova D.G., Drozdov K.A., Krylov I.V., Abakumov A.M., Gaskov A.M. Visible light activated room temperature gas sensors based on nanocrystalline ZnO sensitized with CdSe quantum dots // *Sensors Actuators B Chem.* 2014. Vol. 205. P. 305–312.
2. Bar-Sadan M., Enyashin A.N., Gemming S., Popovitz-Biro R., Hong S.Y., Prior Y., Tenne R., Seifert G. Structure and stability of molybdenum sulfide fullerenes // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. N 50. P. 25399–25410.
3. Li X., Li X., Li Z., Wang J., Zhang J. WS_2 nanoflakes based selective ammonia sensors at room temperature // *Sensors Actuators B Chem.* 2017. Vol. 240. P. 273–277.
4. Tripathy P., Mishra A., Ram S., Fecht H.-J., Bansmann J., Behm R.J. X-ray photoelectron spectrum in surface interfacing of gold nanoparticles with polymer molecules in a hybrid nanocomposite structure // *Nanotechnology.* 2009. Vol. 20. P. 075701.
5. Goia D. V., Matijević E. Preparation of monodispersed metal particles // *New J. Chem.* 1998. Vol. 22. N 11. P. 1203–1215.
6. Sarycheva A.S., Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Savilov S.V., Sidorov A.V., Goodilin E.A. Microbead silica decorated with polyhedral silver nanoparticles as a versatile component of sacrificial gel films for SERS applications // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. N 110. P. 90335–90342.
7. Yadgarov L., Choi C.L., Sedova A., Cohen A., Rosentsveig R., Bar-Elli O., Oron D., Dai H., Tenne R. Dependence of the Absorption and Optical Surface Plasmon Scattering of MoS_2 Nanoparticles on Aspect Ratio, Size, and Media // *ACS Nano.* 2014. Vol. 8. N 4. P. 3575–3583.
8. Ballif C., Regula M., Lévy F. Optical and electrical properties of semiconducting WS_2 thin films: From macroscopic to local probe measurements // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 1999. Vol. 57. N 2. P. 189–207.

9. Coehoorn R., Haas C., de Groot R.A. Electronic structure of MoSe₂, MoS₂, and WSe₂. II. The nature of the optical band gaps // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. N 12. P. 6203–6206.
10. Ballif C., Regula M., Schmid P.E., Remškar M., Sanjinés R., Lévy F. Preparation and characterization of highly oriented, photoconducting WS₂ thin films // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 1996. Vol. 62. N 6. P. 543–546.
11. Link S., El-Sayed M.A. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. N 21. P. 4212–4217.
12. Wu K., Chen J., McBride J.R., Lian T. Efficient hot-electron transfer by a plasmon-induced interfacial charge-transfer transition // Science. 2015. Vol. 349. N 6248. P. 632–635.
13. Cao R., Zhou B., Jia C., Zhang X., Jiang Z. Theoretical study of the NO, NO₂, CO, SO₂, and NH₃ adsorptions on multi-diameter single-wall MoS₂ nanotube // J. Phys. D. Appl. Phys. 2016. Vol. 49. N 4. P. 45106.
14. Zhou C., Yang W., Zhu H. Mechanism of charge transfer and its impacts on Fermi-level pinning for gas molecules adsorbed on monolayer WS₂ // J. Chem. Phys. 2015. Vol. 142. N 21. P. 214704.
15. Yue Q., Shao Z., Chang S., Li J. Adsorption of gas molecules on monolayer MoS₂ and effect of applied electric field // Nanoscale Res. Lett. 2013. Vol. 8. N 1. Article 425.
16. Yamazoe N., Shimano K. Theory of power laws for semiconductor gas sensors // Sensors Actuators B Chem. 2008. Vol. 128. N 2. P. 566–573.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

Статьи, индексируемые WoS и/или Scopus

1. **Polyakov A.Yu.**, Yadgarov L., Popovitz-Biro R., Lebedev V.A., Pinkas I., Rosentsveig R., Feldman I., Goldt A.E., Goodilin E.A., Tenne R. Decoration of WS₂ Nanotubes and Fullerene-Like MoS₂ with Gold Nanoparticles // Journal of Physical Chemistry C. 2014. Vol. 118. N 4. P. 2161-2169.
2. **Polyakov A.Yu.**, Nesterov A.V., Goldt A.E., Zubyyuk V., Dolgova T., Yadgarov L., Visic B., Fedyanin A.A., Tenne R., Goodilin E.A. Optical properties of multilayer films of nanocomposites based on WS₂ nanotubes decorated with gold nanoparticles // Journal of Physics: Conference Series. 2015. Vol. 643. N 1. P. 012046(1)-012046(6).
3. **Polyakov A.Yu.**, Lebedev V.A., Yadgarov L., Goodilin E.A. Two facile routes for functionalization of WS₂ nanotubes with silver nanoparticles // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2017. Vol. 8. N 5. P. 628–634.
4. **Polyakov A.Yu.**, Zak A., Tenne R., Goodilin E.A., Solntsev K.A. Nanocomposites based on tubular and onion nanostructures of molybdenum and tungsten disulfides: inorganic design, functional properties and applications // Russian Chemical Reviews. 2018. Vol. 87. N 3. P. 251-271. [Успехи химии. 2018. Т. 87. N 3. С. 251-271]

Иные публикации

5. **Поляков А.Ю.** Синтез тонких плёнок нанотрубок WS₂, модифицированных наночастицами золота // Международный научный журнал. 2015. N 8, С. 33-35.
6. **Polyakov A.**, Yadgarov L., Lebedev V., Goodilin E., Tenne R. One-Step Decoration of WS₂ Nanotubes and MoS₂ Fullerenes with Gold Nanoparticles // Abstracts of The 4th

International Nanotechnology Conference & Exhibition NanoIsrael 2014. Тель-Авив, Израиль. 2014. Abs.52.

7. **Polyakov A.Yu.**, Yadgarov L., Lebedev V.A., Goodilin E.A., Tenne R. Decoration of WS₂ Nanotubes and MoS₂ Nano-Onions with Gold Nanoparticles // Abstracts of XII International Conference on Nanostructured Materials "NANO 2014". Moscow. 2014. P. 503.
8. **Polyakov A.Yu.**, Nesterov A.V., Goldt A.E., Lebedev V.A., Tenne R., Goodilin E.A. Synthesis and study of ordering in thin films of nanocomposites based on WS₂ nanotubes and gold nanoparticles // Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума "Новые материалы и технологии" (Казань). Интерконтакт Наука. Москва. 2015. Т. 2. С. 556-559.
9. **Polyakov A.**, Zubyyuk V., Dolgova T., Yadgarov L., Visic B., Fedyanin A., Tenne R., Goodilin E. Synthesis and optical properties of thin films composed from WS₂ nanotubes decorated with gold nanoparticles // Abstracts of NanoIsrael 2016, The 5th International Nanotechnology Conference & Exhibition. Тель-Авив, Израиль. 2016. Abs. 477.
10. **Polyakov A.Yu.**, Zubyyuk V.V., Dolgova T.V., Yadgarov L., Visic B., Tenne R., Fedyanin A.A., Goodilin E.A. WS₂ nanotubes decorated with gold nanoparticles: synthesis and optical properties // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 2b: тез. докл. Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук. 2016. С. 47.
11. **Polyakov A.Yu.** Nanocomposites based on transition metal dichalcogenide nanostructures and plasmonic nanoparticles: synthesis, structure, optical and sensing properties // VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов: сборник материалов. ИМЕТ РАН. Москва. 2017. С. 652-653.
12. **Polyakov A.Yu.**, Rumyantseva M.N., Goodilin E.A. Decoration of MoS₂ and WS₂ nanostructures with gold and silver nanoparticles: synthesis, optical properties, gas sensing // The 6th International School for Young Researchers "Smart Nanomaterials": book of abstracts. Rostov-on-Don. 2017. P. 57.
13. **Поляков А.Ю.** Синтез и оптические свойства нанотрубок WS₂, модифицированных наночастицами серебра // Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике: тезисы докладов 18-й всерос. молод. конф. Изд-во Политехн. ун-та. Санкт-Петербург. 2016. С. 95.
14. **Поляков А.Ю.** Перспективы применения нанотрубок WS₂ и их композитов с наночастицами золота в оптических ограничителях мощности // XV Конференция молодых учёных "Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники". Программа лекций и тезисы докладов. Звенигород. 2016. С. 101-102.
15. Нестеров А.В., **Поляков А.Ю.** Синтез и исследование оптических свойств плёнок композитного наноматериала на основе нанотрубок WS₂ и наночастиц золота // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015». МАКС Пресс, Москва. 2015. ISBN 978-5-317-04946-1.
16. **Поляков А.Ю.** Нанотрубки WS₂, модифицированные наночастицами Au и Ag: особенности синтеза и оптические свойства // Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'16): труды международной научно-технической конференции. Изд-во Политехн. ун-та. Санкт-Петербург. 2016. Т. 2. С. 260-263.

17. **Поляков А.Ю.**, Полякова Н.Ю., Лебедев В.А. Структурные особенности наночастиц серебра, выращенных на поверхности нанотрубок WS₂ // «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение»: материалы II Международной научно-практической конференции. Изд-во ИП Чеснокова А.В., Тамбов. 2017. С. 328-330.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор искренне благодарит Решефа Тенне (R. Tenne), Ю.Д. Третьякова, К.А. Солнцева, R. Rosentsveig и компанию Nanomaterials Ltd., М.Н. Румянцеву, В.А. Лебедеву, L. Yadgarov, А.А. Елисеева, А. Zak, Т.А. Долгову, А.А. Федянина, А.В. Гаршева, R. Popovitz-Biro, Д.И. Петухова, Р.Г. Чумакова, Д.А. Козлова, Л.В. Яшину, Y. Feldman, I. Pinkas, А.В. Дзубана, А. Нестерова, И. Здоровенко, М.А. Полякову, Н.Ю. Полякову, С.В. Шуваева, Д.О. Гиля, Е.А. Ерёмину, А.В. Григорьеву, А.В. Сидорова, А.Е. Гольдт, Т.А. Соркину, сотрудников факультета наук о материалах и кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, друзей, родных и коллег.