

Санкт-Петербургский государственный университет

ПРОКЛОВА Александра Николаевна

Выпускная квалификационная работа

Лазерно-индуцированный синтез кристаллических гибридных металл/углеродных наноструктур

Уровень образования: магистратура

Направление 28.04.04 наносистемы и наноматериалы

Основная образовательная программа ВМ.5724.2020 «Фундаментальные и прикладные аспекты наноматериалов и нанотехнологий»

Научный руководитель:
профессор, Институт химии,
доктор химических наук,
Маньшина Алина Анвяровна

Рецензент: старший научный
сотрудник, Федеральное
государственное бюджетное
учреждение науки Санкт-
Петербургский научно-
исследовательский центр
экологической безопасности
Российской академии наук,
Зигель Владислав Владимирович

Санкт-Петербург
2022

Оглавление

Введение.....	3
1 Будущее гибридных наноматериалов на основе углерода.....	6
1.1 Разнообразие наногибридных материалов.....	6
1.2 Богатое семейство углеродных наноматериалов.....	9
1.3 Последние разработки в области создания гибридных металл-углеродных наноматериалов.....	15
1.3.1 Металл-углеродные наноматериалы на основе углеродных нанотрубок, графена, оксида графена и терморасширенного графита.....	16
1.3.2 Гибридные металл/углерод наноматериалы нового поколения.....	20
1.4 Процессы самосборки в синтезе гибридных наноматериалов.....	25
1.4.1 Самосборка и самоорганизация наноструктурированных систем.....	26
1.4.2 Углеродные ковалентные органические каркасы.....	28
1.5 Лазерно-индуцированный синтез гибридных кристаллических металл-углеродных наноструктур.....	34
2 Экспериментальная часть.....	36
3 Обсуждение результатов.....	38
3.1 Влияние условий осаждения на лазерно-индуцированный синтез наноплейков.....	39
3.1.1 Выбор длины волны лазерного излучения.....	39
3.1.2 Влияние растворителя и концентрации раствора.....	41
3.1.3 Влияние типа подложки.....	44
3.1.4 Влияние времени воздействия и мощности лазерного излучения.....	47
3.2 Взаимосвязь параметров лазерно-индуцированного осаждения и синтеза гибридных кристаллических наноплейков.....	49
3.3 Механизм образования гибридных кристаллических углерод-металлических наноструктур.....	61
3.4 Исследование физико-химических и оптических свойств наноплейков.....	66
3.4.1 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия.....	66
3.4.2 Исследование оптических свойств наноплейков.....	70
Заключение и выводы.....	76
Благодарности.....	78
Список цитированной литературы.....	80

Введение

Сегодня научно-технологические тенденции в области наноматериалов нацелены на развитие подходов синтеза многокомпонентных гибридных наноматериалов, обладающих уникальными и хорошо контролируруемыми физико-химическими и функциональными свойствами. В настоящее время, гибридные материалы нанометрового масштаба на основе углерода, в частности графена и графеноподобных структур являются привлекательными объектами для решения широкого круга задач в области оптики и фотоники, катализе, биомедицине и др. Высокий интерес к гибридным углеродным наноматериалам объясняется способностью углерода выстраивать невероятно широкий спектр аллотропных форм, каждая из которых характеризуется уникальными электронными и оптическими свойствами, зависящими от углеродной структуры.

Однако на сегодняшний день дальнейшее развитие в области создания гибридных структур и разработка наноустройств на их основе связаны с новыми синтетическими подходами, которые позволят управлять процессами организации упорядоченных углеродных структур с возможностью контроля их электронных, оптических и других важных свойств (рисунок 1). Тем не менее, несмотря на последние современные достижения в синтезе гибридных наноматериалов, не удаётся в полной мере установить механизмы формирования наноструктурированных систем и взаимосвязь получаемых структур с физико-химическими, электронными и оптическими свойствами.

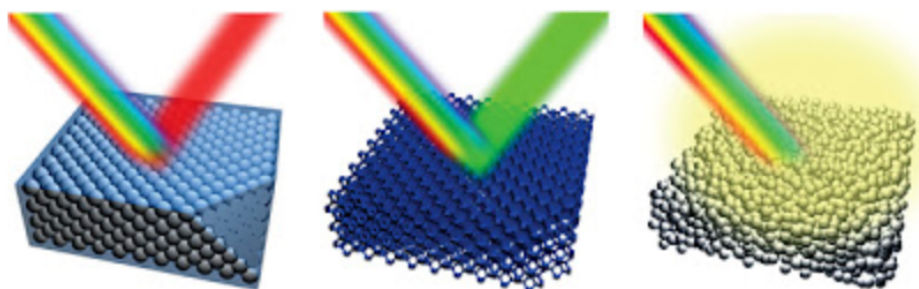


Рисунок 1 – Интерпретация зависимости оптоэлектронных свойств наноматериала от его структуры [1]

В данной работе представлен уникальный, не имеющий аналогов, одностадийный метод синтеза кристаллических гибридных металл-углеродных

наноматериалов – нанофлейков, образующихся за счет фототрансформации металлоорганического прекурсора в растворе. Уникальная комбинация компонентов наногбридов определяет не менее важные и перспективные для практического использования свойства материала: (1) линейное двулучепреломление, обусловленное особенностями кристаллической структуры углеродной матрицы и (2) плазмонные биметаллические Au-Ag нанокластеры, внедренные в углеродную фазу и стимулирующие поверхностно-усиленное комбинационное рассеяние света, что предопределяет перспективу гибридных Au/Ag@C наноструктур для развития нанофотоники и оптоэлектроники. Простой и легкий в исполнении метод синтеза в совокупности с функцией варьирования параметров лазерно-индуцированного осаждения даёт возможность изучить механизм формирования кристаллических структур и установить последующую корреляцию морфологии с физико-химическими и оптическими свойствами нанофлейков.

Таким образом целью данной работы является проведение лазерно-индуцированного осаждения гибридных кристаллических Au/Ag@C нанофлейков из раствора супрамолекулярного комплекса при различных условиях синтеза и анализ взаимосвязи параметров осаждения и физико-химических и оптических свойств наноструктур.

В результате были поставлены следующие задачи:

- 1) Осуществить синтез гибридных кристаллических Au/Ag@C нанофлейков при разных длинах волн лазерного излучения с использованием нескольких типов растворителей (дихлорэтан, анилин, ацетофенон) и подложек (покровное стекло, полипропилен, полиэтилентерефталат, кварцевое стекло, стекло покрытое проводящим слоем оксида индия-олова);
- 2) Проанализировать влияние концентрации раствора комплекса, времени и мощности лазерного воздействия, размера реакционного пространства на формирование кристаллических структур на границе раздела подложка/раствор;
- 3) Установить основные факторы, влияющие на эффективность процесса формирования кристаллических Au/Ag@C нанофлейков для дальнейшего изучения механизма их формирования;
- 4) Исследовать изменение геометрических размеров, морфологии, химического состава осажденных нанофлейков и особенности структуры углеродной и

металлической фаз методами сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и оптической микроскопии;

5) Изучить оптические свойства нанопленок, полученных при различных параметрах лазерно-индуцированного осаждения

1 Будущее гибридных наноматериалов на основе углерода

1.1 Разнообразие наногибридных материалов

Одной из самых захватывающих областей исследований за последние десятилетия в области материаловедения является область гибридных наноматериалов. Большой технологический и научный интерес к гибридным наноматериалам связан, в первую очередь, с междисциплинарным подходом в изучении и создании этого типа материалов, а сочетание свойств и особенностей как неорганической, так и органической химии, позволяет создать многообразие уникальных многофункциональных наноматериалов (рисунок 2) [2–4].

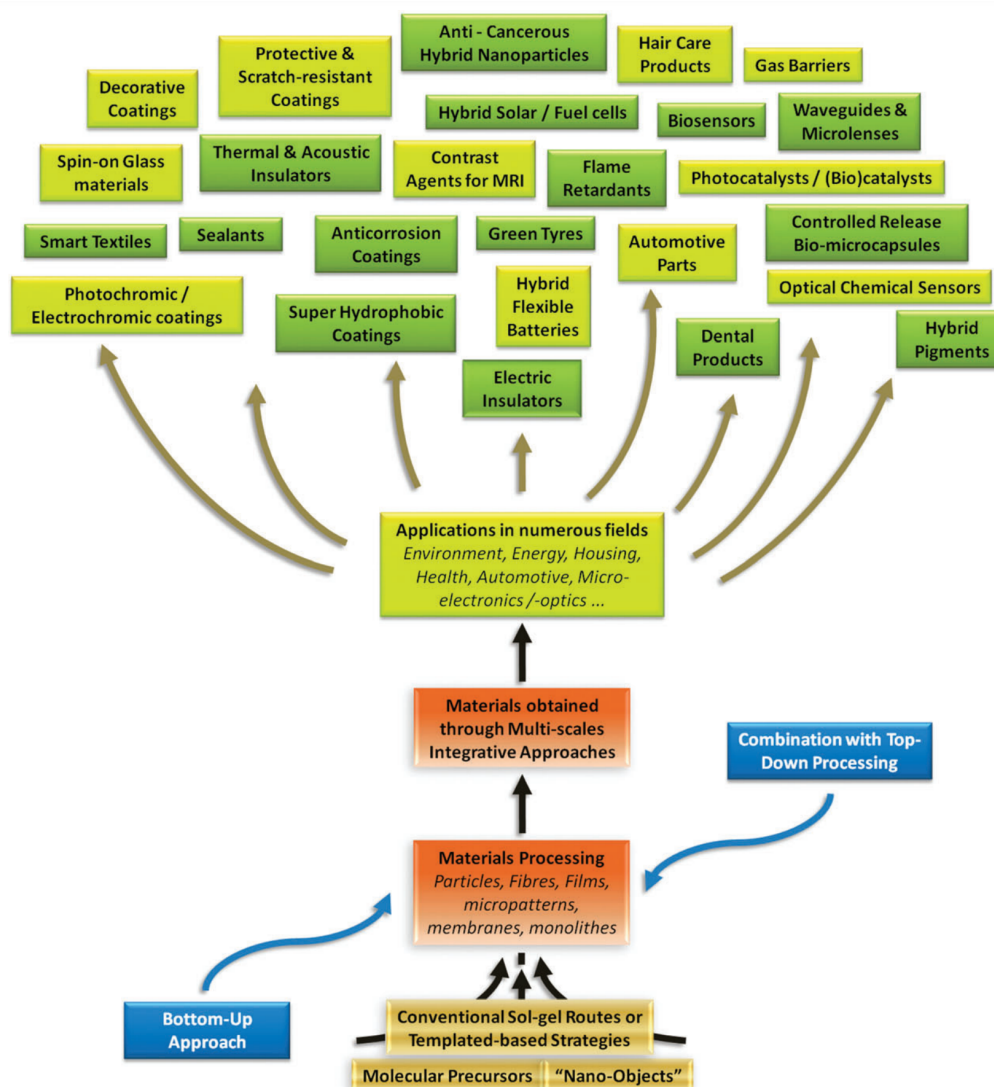


Рисунок 2 – Интерпретация области исследования и разработки гибридных наноматериалов в академической и промышленной областях [5]

Сверх того, исследование и подбор необходимых компонентов гибридного материала дают возможность создавать новые характеристики и/или проводить улучшение уже имеющихся свойств [5,6].

Согласно системе ИЮПАК гибридный наноматериал – это материал, представляющий собой однородную смесь неорганических компонентов, органических компонентов или обоих типов компонентов, где размер одного или обоих компонентов лежит в масштабе менее, чем 1 мкм [7]. Для того, чтобы наглядно понять какое место занимают гибридные наноматериалы в зависимости от размера, на рисунке 3 представлена классификация материалов, предложенная Японским обществом материаловедения [8]. Следует отметить тот факт, что гибридные материалы разделяют наноразмерную область совместно с нанокомпозитами. При этом нанокомпозиты охватывают более широкий диапазон размеров компонентов, в то время как гибридные наноматериалы чаще включают в себя компоненты нанометрового или молекулярного уровня (рисунок 4) [9].

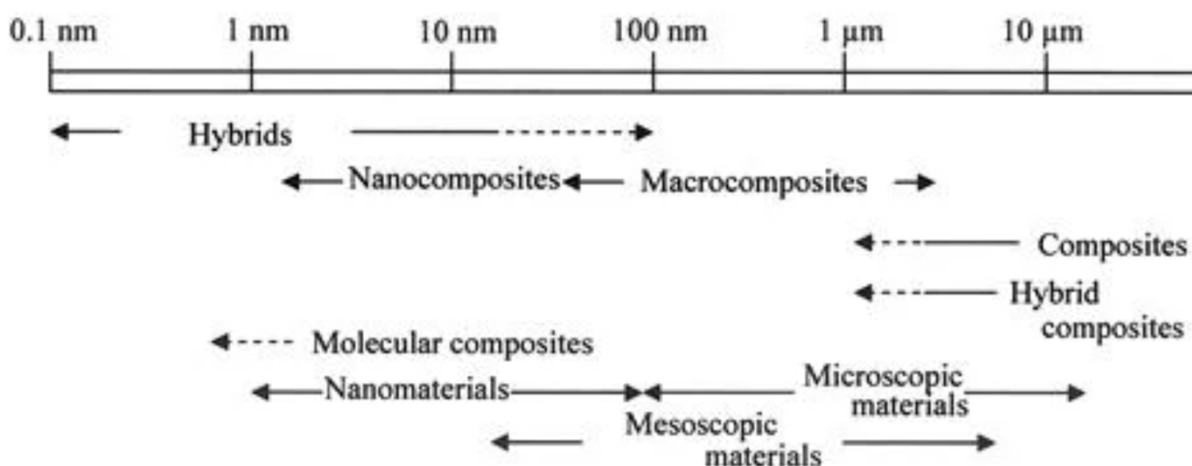


Рисунок 3 – Классификация материалов по размеру [8]

Но самое главное отличие наногбридов заключается в том, что комбинация компонентов, что составляют гибридный материал, приводит к созданию нового материала, который проявляет совершенно другие, принципиально новые свойства, не обязательно присущие отдельным компонентам. В то время как нанокомпозиты – это многофазные материалы, в которых одна фаза (называемая наполнителем) диспергирована во второй фазе (матрице), при этом свойства двух фаз суммируются [10].

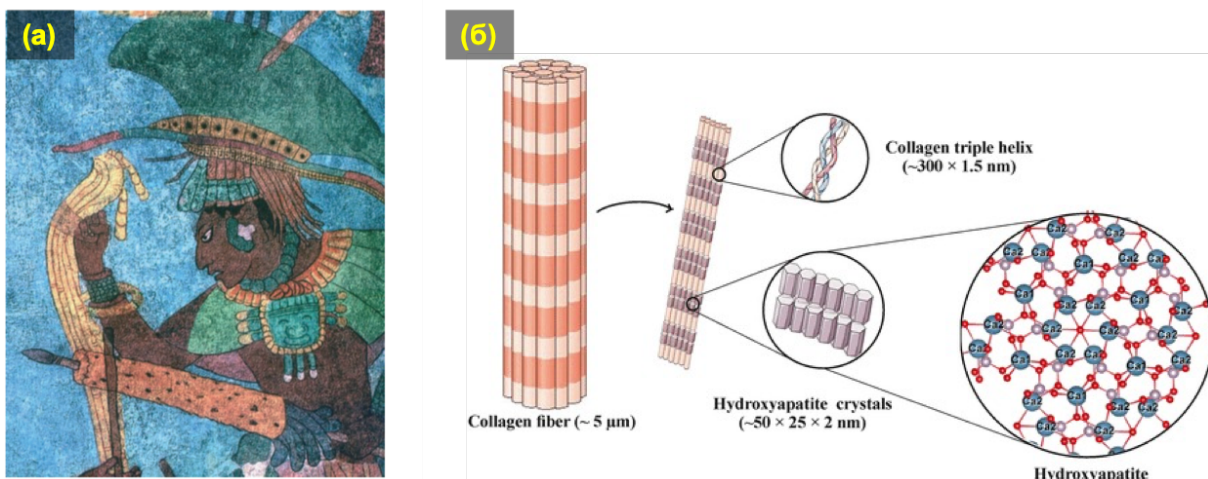


Рисунок 4 – Примеры природного гибридного и композитного наноматериалов (а) гибридный материал «голубой пигмент Майя» (молекулы пигмента индиго располагаются в структуре палыгорскита, природной глины) [11]; (б) нанокompозит коллагеновых фибрилл и кристаллов гидроксиапатита в составе костной ткани [12]

Существуют различные типы гибридных материалов: органо-органические, органо-неорганические и неорганo-неорганические [13–16]. Среди такого множества гибридных материалов, органо-неорганические наногибриды привлекают большее внимание как со стороны научной, так и промышленной сфер, поскольку разнообразие органических и неорганических компонентов и их неиссякаемые комбинации в получаемом гибридном наноматериале могут быть рассмотрены для широкого спектра применений как биокатализаторы, биосенсеры, органические светодиоды, фотохромные покрытия, суперконденсаторы, топливные элементы, биопротезы, доставка лекарств [17–22]. Поэтому универсальность гибридных органо-неорганических наноматериалов позволяет создавать многофункциональные наноматериалы с желаемыми свойствами.

Физико-химические характеристики гибридных органо-неорганических наноматериалов, а следовательно, функциональные свойства и последующие области применения, зависят от структуры, особенности которой в свою очередь обуславливаются химическим составом [23]. Как уже было сказано, гибридные наноматериалы представляет собой не просто механическую или физическую смесь двух или более входящих в состав материала фаз, а являются результатом взаимодействия этих фаз на молекулярном или супрамолекулярном уровне [24,25]. При этом в гибридных наноматериалах наблюдаются как слабые взаимодействия

между неорганическими и органическими компонентами (силы Ван-дер-Ваальса, слабые электростатические взаимодействия и водородные связи), так и сильное химическое взаимодействие, например, наличие ковалентных связей [26].

Следовательно, характер взаимосвязи нескольких фаз и протекающие физико-химические процессы на границе раздела играют преобладающую роль и определяют будущие свойства гибридных наноматериалов (оптических, физико-химических, механических, каталитических, устойчивость к химическим и термическим воздействиям).

Особое место среди исследований и разработок органо-неорганических наногибридов занимают углеродные гибридные наноматериалы, которые считаются передовым семейством среди многофункциональных наноматериалов, в основном потому, что существует большое разнообразие аллотропных форм углерода, каждая из которых обладает уникальными физическими и химическими свойствами, что обеспечивает их широкую функциональность [27–34].

1.2 Богатое семейство углеродных наноматериалов

На сегодняшний день развитие гибридных наноматериалов, в основном, связано с расширением области химии углеродных наноматериалов. Одним из основных преимуществ углеродных наноматериалов по сравнению с другими является то, что они обладают уникальными свойствами, например, электрическими, оптическими и механическими, которые зависят от структуры и морфологии поверхности [35]. В частности, оптические характеристики углеродных наноматериалов (в особенности фотолюминесценция) тесно связаны с их электронными свойствами [36]. Если рассматривать возможные синтетические аллотропные формы углерода, один из характерных размеров которых лежит в нанометровом масштабе, то структурные особенности и размерные эффекты наноматериала будут влиять на электронные свойства и, следовательно, на его оптическое поведение [37].

После ряда научных открытий новых аллотропных форм углерода – фуллеренов, углеродных нанотрубок (УНТ) и графена, создание уникальных наноматериалов на основе углерода стало продвигаться быстрым темпом [38,39]. Причиной тому послужили разработка и появление всё более новых форм углерода, принципы построения которых основаны на многочисленных возможностях

сборки атомов углерода в одном, двух и трех измерениях, поскольку углерод является единственным элементом в периодической таблице химических элементов, который, как известно, образует различные стабильные изомеры или аллотропные модификации, находясь в sp -, sp^2 и sp^3 -гибридизации (рисунок 5).

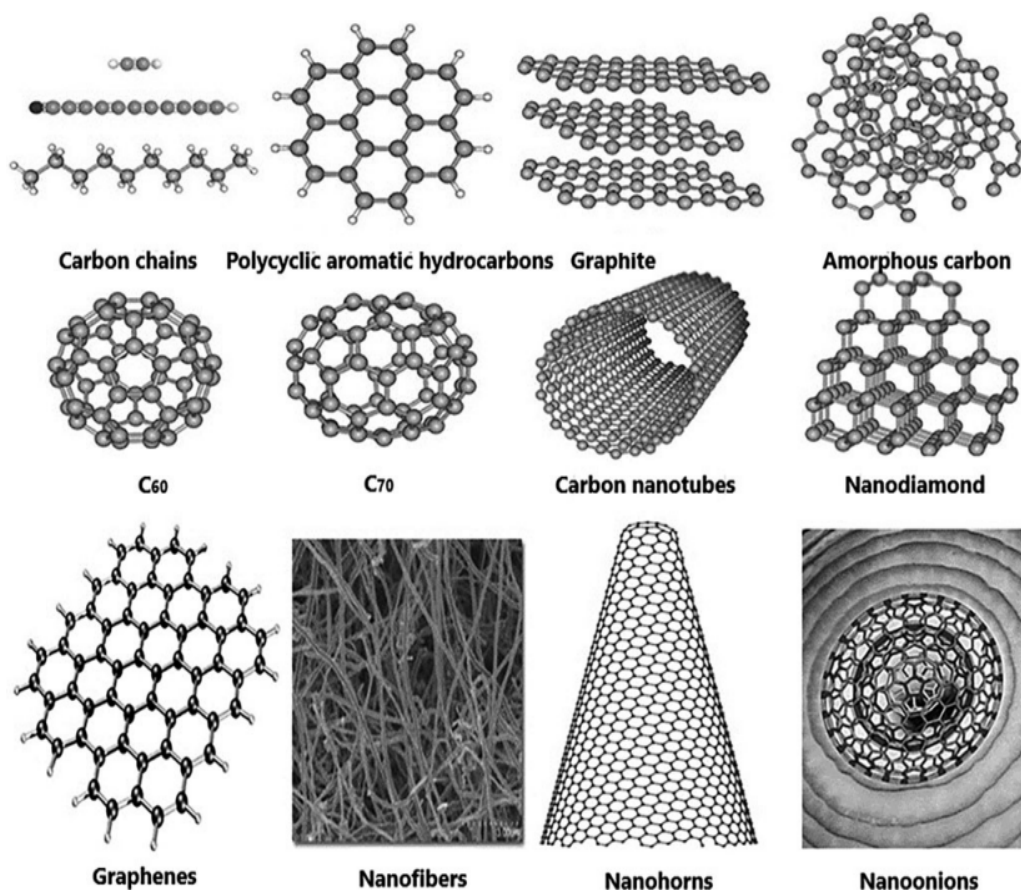


Рисунок 5 – Разнообразие аллотропных форм углерода [40]

В своей работе [41] Андреас Хирш утверждает, что, принимая во внимание многочисленные возможные модификации углерода, мы только находимся в начале открытия новых аллотропных форм этого удивительного элемента. Комбинация sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизованных атомов углерода приводит ко многим возможным двумерным и трехмерным аллотропиям (рисунок 6).

Действительно, исследования показали, что углерод может образовывать единые двумерные структуры при периодическом чередовании атомов с sp - и sp^2 -, sp^3 -гибридизацией. Так, например, помимо графена, слои которого выстроены из правильных шестиугольников гексагонов, были предсказаны и теоретически исследованы многие другие двумерные периодические углеродные аллотропы, такие как графин, графдин, графенилен, бифенилен и др. (рисунок 7).

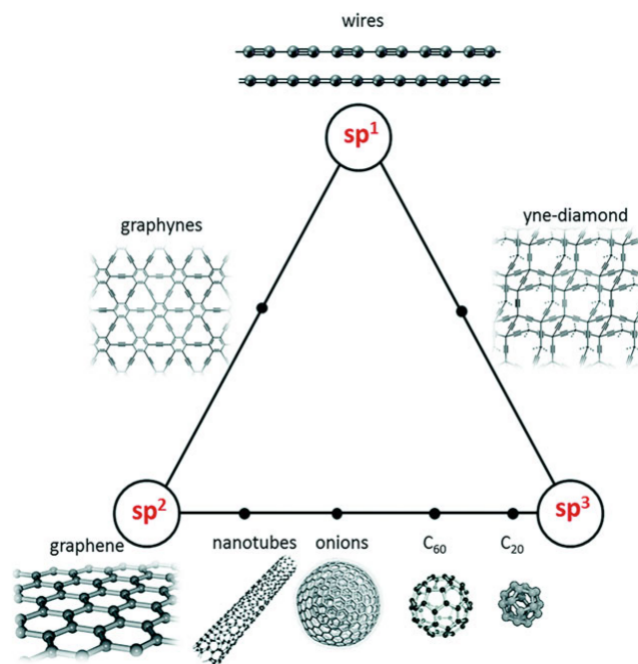


Рисунок 6 – Диаграмма углеродных наноструктур в зависимости от состояния гибридизации атомов [42]

Среди многих предсказанных графеноподобных материалов в 2010 году был успешно синтезирован графдин, двумерный плоский материал, состоящий из фрагментов бензольных колец с углеродом в sp^2 -гибридизации и бутадиеновых звеньев с углеродом в sp -гибридизации, что привлекло внимание многих исследователей к изучению его свойств и возможности его применения, также к другим структурам класса графинов [43].

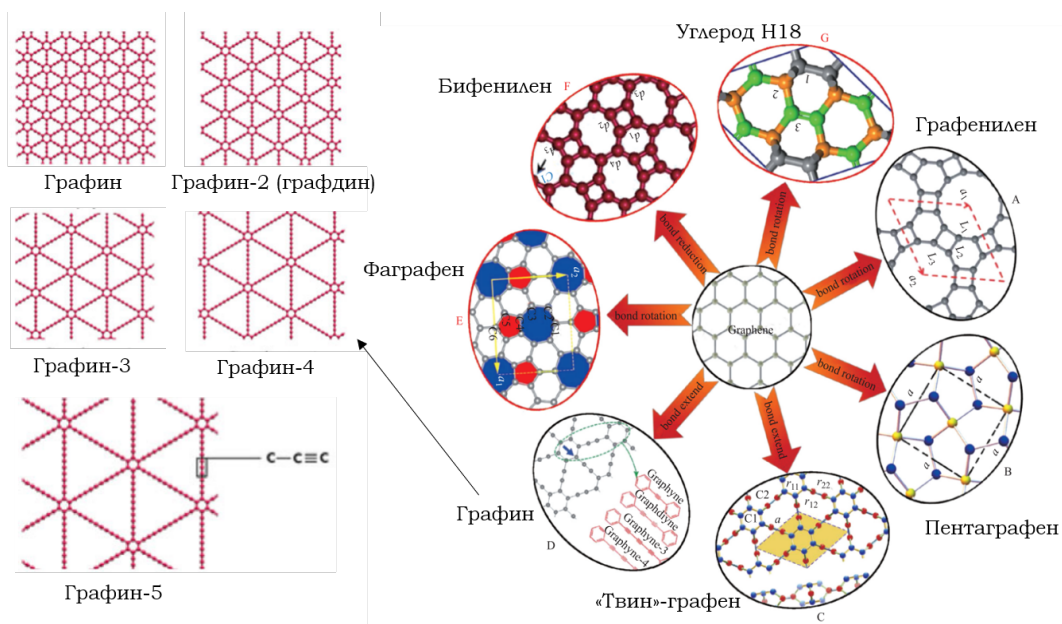


Рисунок 7 – Потенциальные двумерные аллотропные формы углерода [48], среди которых графдин был синтезирован в 2010 году [43,47]

На рисунке 7 представлены названия семьи графинов, где число n (2, 3, 4, 5) соответствует количеству тройных углеродных связей в карбоновых цепочках, соединяющих соседние шестиугольники. Также сообщается о получении графдина различной морфологии, таких как графдиновые наноленты и нанотрубки, нанолисты и трехмерные каркасы [44,45].

Электронные свойства графдина, структура которого полностью состоит из углерода, показывают высокую подвижность носителей зарядов (электронов и дырок) и естественную ширину запрещенной зоны от 0,46 до 1,22 эВ, что позволяет рассматривать графдин как многообещающий наноматериал для решения многих сложных задач в современных областях электрохимии, электронной оптики, биомедицине, катализе, а также за их пределами [46,47]. Структура тройной связи углерод-углерод с sp -гибридизацией открывает новые линейные и нелинейные оптические свойства, которые отличаются от свойств других аллотропных форм углерода. Было обнаружено, что область поглощения света для нанолистов графена лежит в ультрафиолетовой области (200-220 нм).

В совокупности с эффектом оптического ограничения за счет нелинейных свойств графдина этот новый тип углеродных наноматериалов предвещает возможность его использования в роли оптических устройств для защиты от источников света высокой интенсивности [49,50]. Также экспериментальные результаты показывают, что графдин может быть использован в качестве высокоэффективного насыщающего поглотителя для волоконных лазеров сверхкоротких импульсов и имеет потенциальные применения в сверхбыстрой фотонике и оптоэлектронике [51].

Несмотря на огромный прогресс в синтезе высокоупорядоченных углеродных материалов класса графинов, существует несоответствие теоретически предсказанных характеристик и тех, что были получены экспериментальным путем в основном из-за поликристаллической или частично аморфной природы синтетически полученного графдина (рисунок 8). Поэтому разработка монокристаллического графдина остается актуальной задачей.

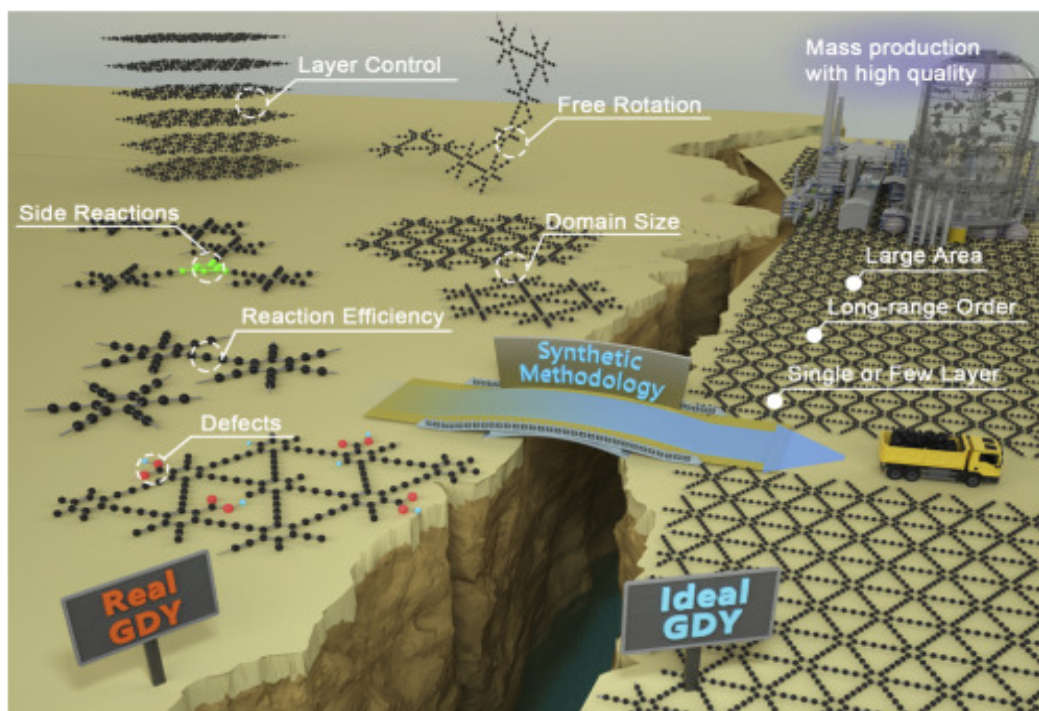


Рисунок 8 – Схематическое изображение существующих проблем в синтетических подходах синтеза графдина [52]

Процесс гидрирования графена также позволяет получить другие аллотропные формы углерода (графана и графона), которые характеризуются как широкозонные полупроводники с большой запрещенной зоной по сравнению с нулевой запрещенной зоной для графена [53,54]. Реакция гидрирования графена является обратимой, что позволяет регулировать степень покрытия графена водородом. Графан представляет собой теоретический полупроводник 100% гидрированный графен, на каждой стороне которого равномерно распределены атомы водорода, связанные с атомами sp^3 углерода (рисунок 9 а). В отличие от графана (100% гидрирование) и графена (0% гидрирование), графон представляет собой графеновый лист, гидрированный только с одной стороны (рисунок 9 б). Получение графана, графона, а также других гидрированных форм графена открывает новые возможности для практического применения наноматериалов в нанoeлектронике с возможностью модулировать электронные, магнитные свойства и теплопроводность [55,56].

В то время как большинство аллотропных форм углерода с sp^3 -гибридизацией обладают изоляционными свойствами (например, алмаз и предельные углеводороды), углеродные структуры sp - и sp^2 -гибридизации (линейные 1D и плоские 2D наноматериалы) сочетают в себе исключительные свойства: большая площадь поверхности, высокая теплопроводность при комнатной температуре,

электрокаталитическая активность, электрохимические механические и оптические свойства [57–60].

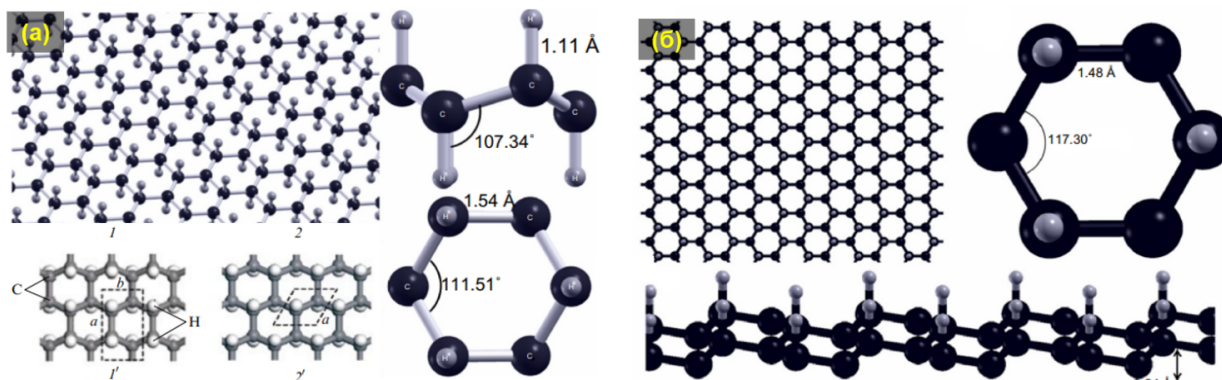


Рисунок 9 – Структура (а) графана (б) графена [53,54]

Исходя из всего спектра своих характеристик углеродные наноматериалы выделяются электронными, линейными и нелинейными оптическими свойствами, за счёт которых они находят применение в ключевых областях оптики, фотоники и наноуглеродной электронике [61,62]. В частности, 1D/2D углеродные материалы уже в настоящее время используются для создания: (1) короткоимпульсных волоконных лазеров, (2) электрооптических модуляторов и (3) оптических устройств обработки сигналов благодаря сверхбыстрым нелинейным явлениям (рисунок 10) [63].

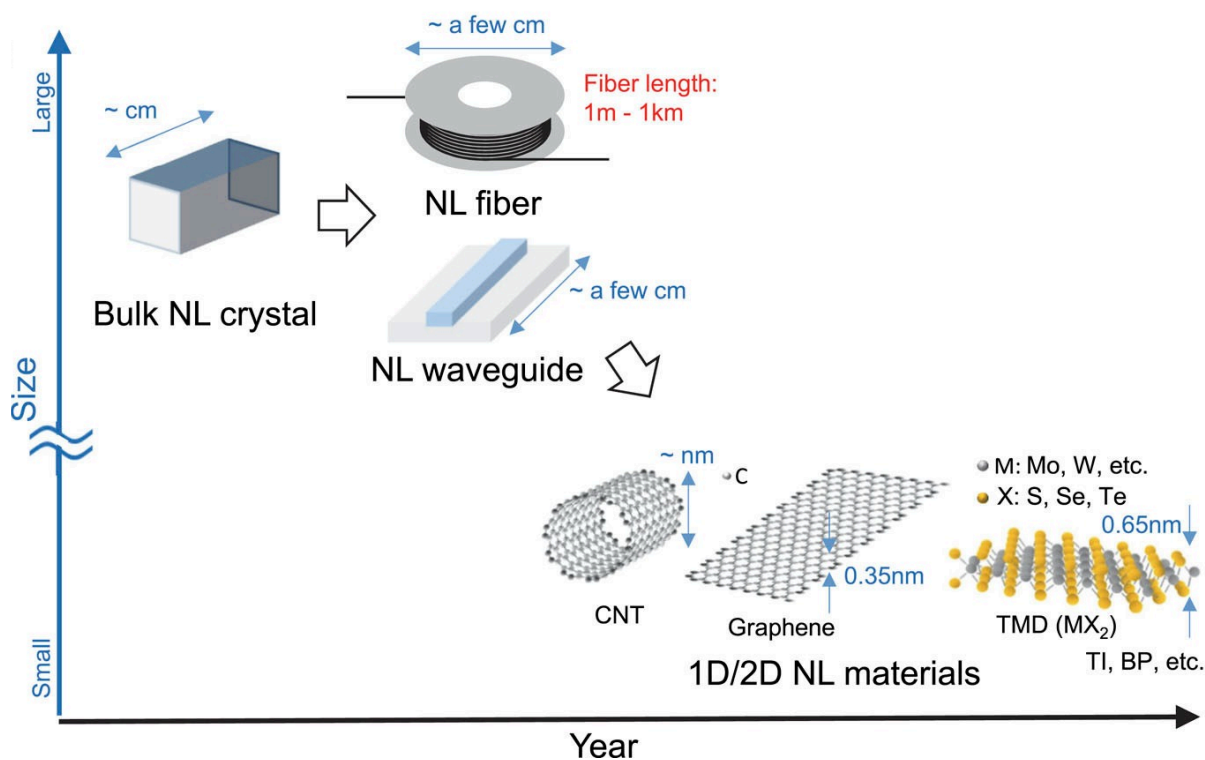


Рисунок 10 – Эволюция нелинейных оптических устройств [63]

В связи с осуществимостью синтеза многих предсказанных ранее синтетических аллотропных форм углерода, дальнейшее изучение наноматериалов на основе углерода демонстрирует уникальную научную и технологическую ценность с возможностью контролировать углеродные структурные комбинации. Поскольку электронные и оптические свойства материалов на основе углерода в высокой степени зависят от структуры, количества дефектов и морфологии, то, имея в своих руках контроль над синтезом углеродных наноструктур с заданными характеристиками поверхности, можно будет управлять электронными, а следовательно, и оптическими свойствами будущего материала.

1.3 Последние разработки в области создания гибридных металл-углеродных наноматериалов

Современные научные исследования новых синтетических подходов к созданию наноматериалов сместили своё направление с «менее эффективных» однокомпонентных наноматериалов на более сложные многофункциональные наногибриды нового поколения с точки зрения их химического состава и структуры. В настоящий момент особое внимание уделяется исследованию новых гибридных металл-углеродных наноматериалов. Наличие наноразмерных включений благородных металлов расширяет ряд потенциальных свойств наноматериала благодаря своим оптоэлектронным свойствам, в особенности способности локально усиливать электромагнитные поля (поверхностно-плазменный резонанс), что находит крайне высокий спрос в усилении сигналов фотолюминесценции, инфракрасного излучения и комбинационного рассеяния света [64–66].

Таким образом, интеграция углеродной структуры и металлических наночастиц в гибридных металл-углеродных наноматериалах с удивительным разнообразием потенциально возможной углеродной структуры и плазмонными свойствами металлической фазы, откроют новое поколение фото- и электрокаталитических устройств, солнечных элементов, биосенсоров и датчиков [37,57,62,67,68].

1.3.1 Металл-углеродные наноматериалы на основе углеродных нанотрубок, графена, оксида графена и терморасширенного графита

Наногибриды наночастиц благородных металлов и углеродных нанотрубок, объединяющие свойства материалов двух отдельных классов, демонстрируют новые функции за счет появления синергетических эффектов в основном в гетерогенном катализе, создании топливных элементов и химических биосенсорах [69].

Металлическими частицами выступают Pt, Pd, Ag, Au, Sn и также биметаллические нанокластеры этих металлов, которые распределены по поверхности УНТ. Размер наночастиц находится в диапазоне от 2,0 до 7,0 нм. Было разработано множество синтетических методов для получения металл/УНТ наноматериалов, каждый из которых в разной степени обеспечивает контроль размера и распределения наночастиц благородных металлов на поверхности УНТ. Эти подходы представляют собой электрохимическое и химическое осаждение, диспергирование металлов на поверхности функционализированных УНТ, а также физические методы создания гибридного материала (рисунок 11 а).

Однако несмотря на то, что размер наночастиц и их распределение по поверхности УНТ возможно контролировать с помощью параметров проводимого синтеза в различной степени в зависимости от рассматриваемого подхода, основной проблемой также остается получение наногибридов с малым размером металлических частиц и их высокой дисперсией по поверхности УНТ (рисунок 11 б-д) [70].

Чтобы решить вопрос низкой дисперсии металлических наночастиц проводят поверхностную функционализацию УНТ, что обычно требует агрессивной химической обработки смесью азотной и серной кислот или введение полимерных фрагментов, таких как полианилин или политиофен. Однако функционализация поверхности УНТ неизбежно сопровождается появлением структурных повреждений и, как следствие, частичной потерей физико-химических свойств УНТ [71].

Применение УНТ в создании гибридных наноматериалов занимает фигурирующее положение в гетерогенном катализе благодаря высокой механической прочности и большой удельной поверхности. Их ключевая особенность заключается в возможности формирования высокопроводящих непрерывных сетей большой площади путем сборки УНТ как строительных блоков, что приводит к быстрому переносу электронов [72].

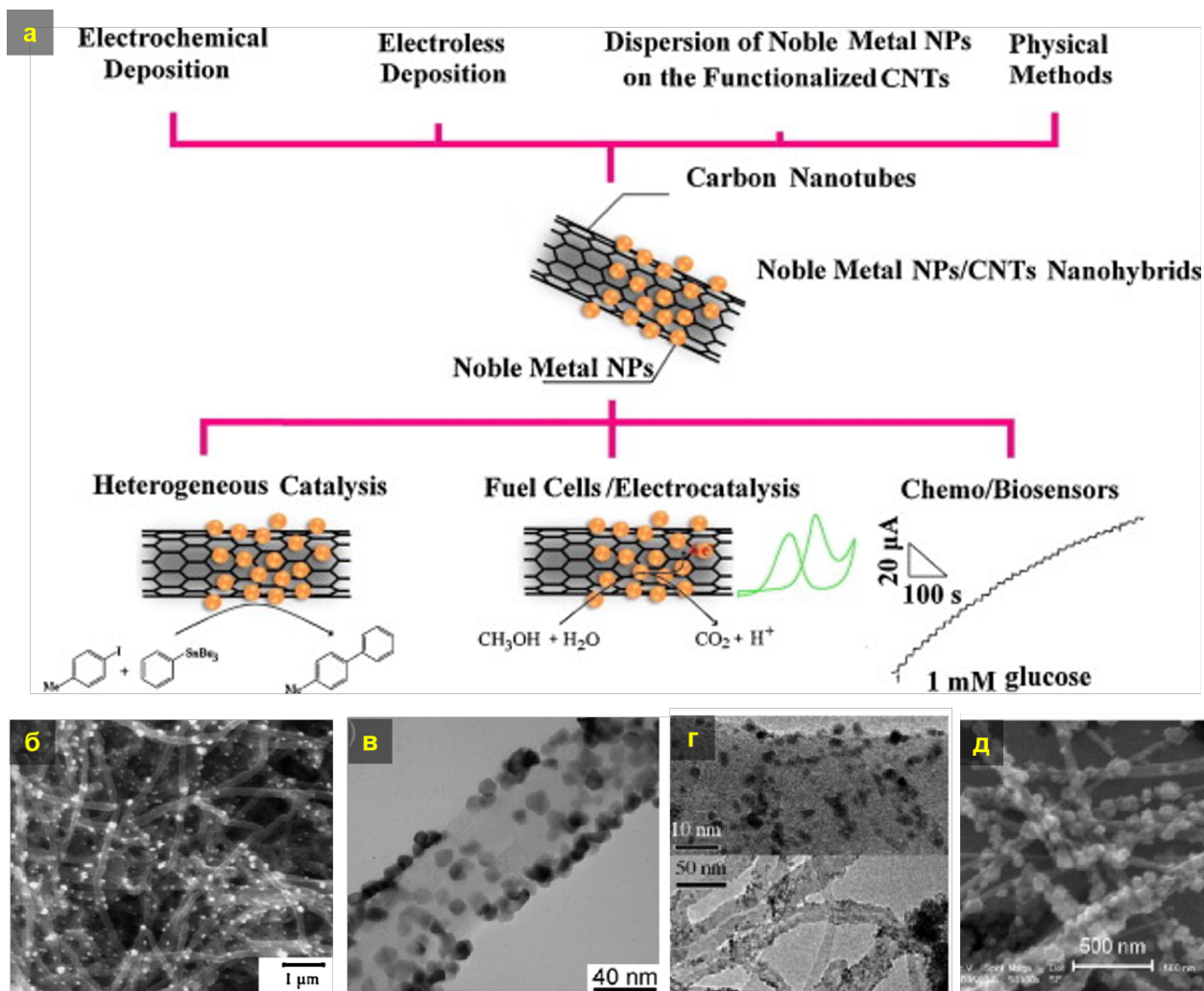


Рисунок 11 – (а) схематическое изображение способов получения металл/УНТ наноструктур и их потенциальное применение; (б-г) изображения гибридных наноструктур с металлическими частицами Pd/Ru, Pt, Pt/Ru и Au соответственно [70]

Взаимодействие УНТ и наночастиц благородных металлов в гибридном наноматериале способствует формированию необходимой структуры нанокластеров благородных металлов, что повышает их каталитическую активность [73,74]. Гибридные Au/УНТ, Ag/УНТ и Pd/УНТ наноструктуры выступают как функциональные датчики высокой селективности для обнаружения газов CO, CO₂, NH₃, эффективность которых обосновывается эффектами поверхностно-плазменного резонанса металлических наноструктур [75,76].

Также широкое применение в качестве электрохимических датчиков нашли гибридные металл/углеродные структуры, где углеродной фазой выступают композиты УНТ, графена и оксида графена, которые обеспечивают высокую воспроизводимость результатов и низкий предел обнаружения [77,78].

Графен, оксид графена и гибридные системы на его основе имеют чрезвычайную важность в развитии технологий преобразования и хранения энергии. Возможность производить этот тип наноматериалов и управлять их свойствами может обеспечить целый ряд желаемых характеристик в разработке фотоэлектрических и оптических устройств, топливных элементов [79,80].

В особенности гибридные металл-графен/оксид графена наноструктуры представляют собой новый класс оптических метаматериалов для создания оптоэлектронных устройств, включая фотоприемники и оптические модуляторы. Поскольку обычно взаимодействие света и материи в двумерных материалах выражено слабо из-за толщины атомного масштаба, наличие металлических наноструктур с поверхностно-плазмонным резонансом в гибридном материале открывает новые возможности для усиления взаимодействия света и вещества и находит применение в усилении сигналов комбинационного рассеяния света, фотолюминесценции и возможности одновременным усилением и управление нелинейно-оптического отклика углеродной матрицы, что расширяет ряд характеристик оптоэлектронных устройств [81,82]. При этом углеродная фаза может служить защитным слоем для металлических наночастиц за счет высокой химической и термической стабильности [83,84].

Гибридные Au-графен наноструктуры нашли применение в качестве терагерцевых устройств такие как генераторы частоты за счет продемонстрированных усиленных нелинейно-оптических эффектов на терагерцевых частотах. Ожидается, что эти устройства будут полезны для нелинейной терагерцевой спектроскопии [85]. Также наблюдается возможность настройки нелинейно-оптического отклика, а именно усиление нелинейного поглощения, в гибридном материала путем функционализации поверхности наночастицами золота и палладия (рисунок 12) [86,87]. Наноструктуры на основе терморасширенного графита были предложены в качестве эффективного электродного материала для суперконденсаторов, топливных элементов и перезаряжаемых батарей [88,89]. Использование терморасширенного графита и биметаллических наночастиц Pd/Pt позволило получить гибридный наноматериал как стабильный и эффективный электрокатализатор с потенциальным применением в производстве топливных элементов (рисунок 13 а).

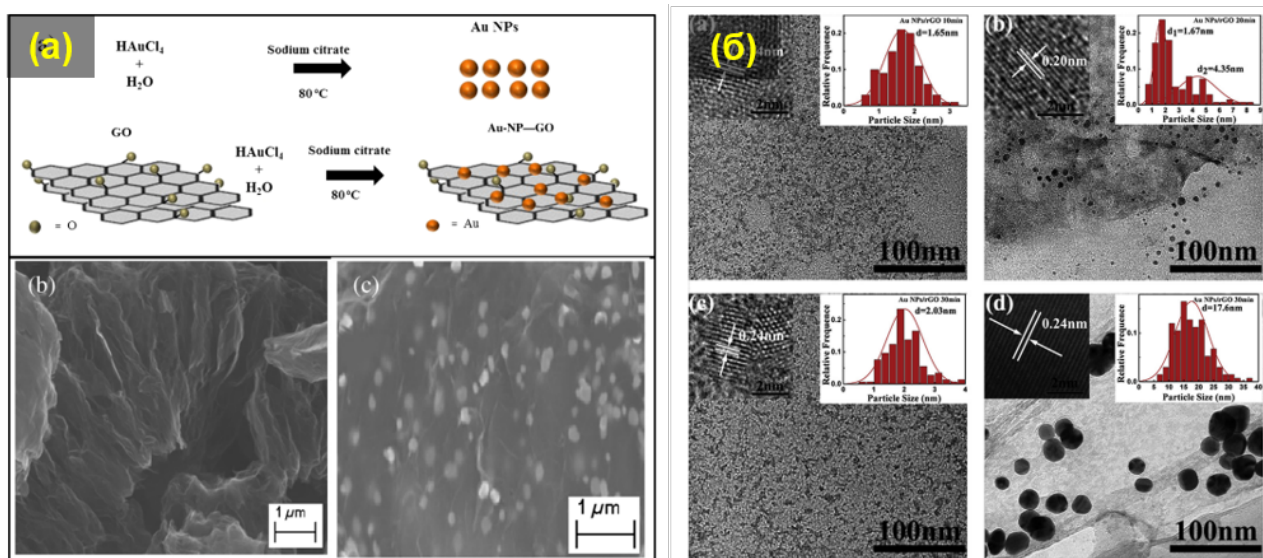


Рисунок 12 – (а) Схематическое изображение синтеза наночастиц Au Au-оксид графена наноматериала и СЭМ изображения оксида графена и полученного наногрида [90]; ПЭМ-изображения гибридного Au-оксид графена наноматериала [87]

Внедрение наночастиц алюминия в межслойные сегменты терморасширенного графита оказало значительное влияние на изменение теплопроводности материала, а именно на 150% теплопроводность гибридного Al-графит материала выше на 150% по сравнению с терморасширенным графитом (рисунок 13 б). В свою очередь увеличение теплопроводности позволяет регулировать температуру и равномерно распределять внутри рабочего модуля батареи, что приводит к продлению срока службы устройства. Также сообщается, что материал Al-терморасширенный графит характеризуется улучшенными электрохимическими свойствами и является кандидатом на роль анодного электрода в ионно-литиевых батареях (рисунок 13 в).

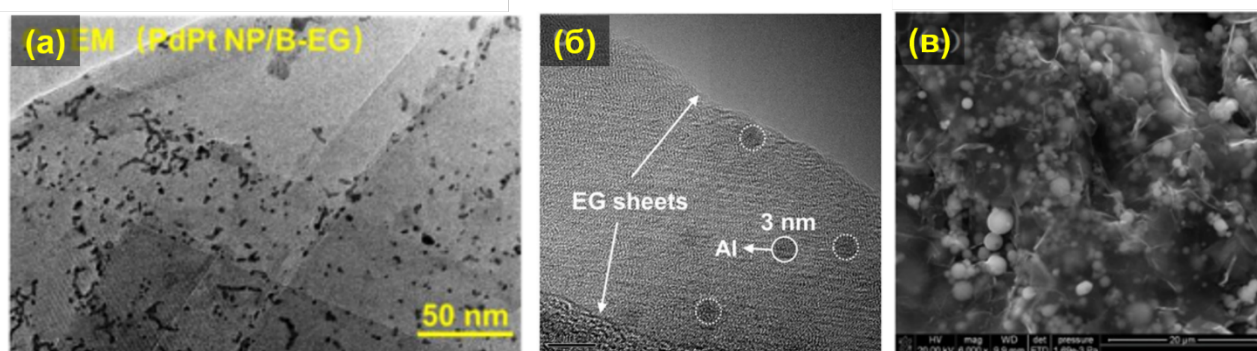


Рисунок 13 – ПЭМ-изображение материалов на основе терморасширенного графита (а) Pd/Pt катализатора [91]; (б) интеркалированного Al [92]; (в) СЭМ изображение Al-терморасширенный графит структур [93]

1.3.2 Гибридные металл/углерод наноматериалы нового поколения

Несмотря на то, что обсуждаемые выше графен и графеноподобные материалы обладают рядом интересных свойств, что позволяет рассматривать гибридные материалы на их основе как многообещающий материал для оптических приложений, возможность настраивать свойства этих материалов с помощью изменения структуры поверхности пока ещё не была до конца изучена, в основном потому, что отсутствуют способы контролирования линейных размеров и толщины углеродной матрицы и наблюдается высокая степень дефектности поверхности при проводимой функционализации материала с целью внедрения металлических наночастиц [94]. За последнее время разработка гибридных систем на основе новых форм углеродных наноматериалов в некоторой степени позволяет найти ответы на имеющиеся вопросы. К таким углеродным наноматериалам относятся графдин и графеновые наноленты.

Высокая химическая активность графдина обусловлена особенностью его структуры. Углеродные связи sp^2 - и sp -гибридизованных атомов углерода наделяют графдин высокой степенью делокализации π -электронов, равномерно распределёнными порами и контролируемыми электронными свойствами. Было детально изучена корреляция между структурными особенностями графдина и электронными свойствами [95]. Тройные углерод-углерод связи позволяют вводить гетероатомы (в том числе атомы металлов) в структуру графдина, открывая новые горизонты в разработке гибридных металл-графдин структур [96,97].

Теоретические расчеты электронных свойств спроектированных структур металл-графдин показали, что конечные свойства гибридного материала зависят от использованного металла Ag, Co и Fe [98]. Было сделано предположение, что введение наночастиц металлов в структуру графдина, в особенности одноатомное присоединение к поверхности, будет многообещающим способом настройки свойств углеродного материала [99]. Обсуждается использование графдина в качестве эффективной матрицы для осаждения атомов и кластеров палладия. Ожидается, что образованные кластеры палладия могут быть применены для синтеза многослойного графдина, расстояние между слоями будет регулироваться размером нанокластеров (рисунок 14).

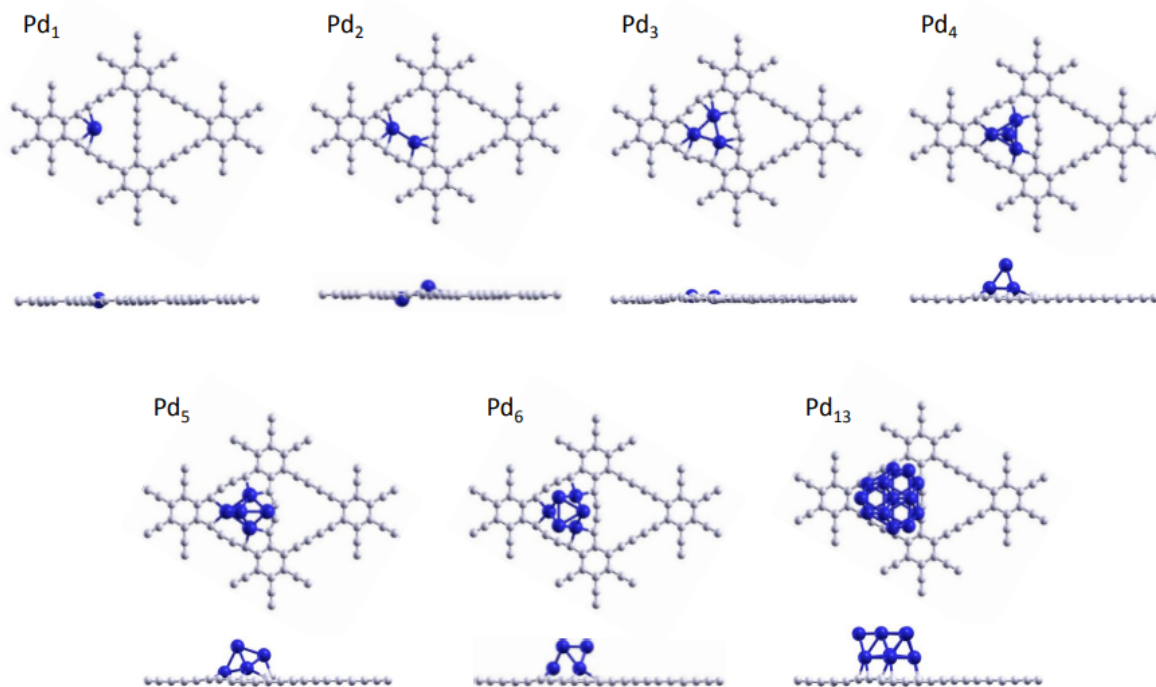


Рисунок 14 – Изображения потенциальной геометрии гибридных Pd-графдин наноструктур [100]

За последние пару лет был сделан большой шаг вперед в синтезе металл-графдин наноматериалов с последующим изучением областей применения. Были успешно синтезированы гибридные наноматериалы Fe/Ni-графдин с одиночными атомами Fe и Ni, названные как атомные катализаторы [101]. Важно отметить, что по сравнению с другими аллотропными формами углерода (например, УНТ, графен и т.д.) графдин обеспечивает беспрецедентную платформу для получения атомных катализаторов с точной химической и электронной структурой, что является необходимым условием для понимания каталитических механизмов на атомном уровне. В работе [102] сообщается о синтезе наноматериала Pd-графдин, который проявляет улучшенные электрокаталитические свойства в реакции восстановления азота с получением повышенного выхода аммиака (рисунок 15).

Также сообщается о методе синтеза наногрида Pt-графдин с помощью микроволнового излучения, где наночастицы Pt имеют размеры 2-3 нм (рисунок 16 а) [103]. По сравнению с другими используемыми катализаторами на основе Pt-С материалами, атомный катализатор на основе графдина демонстрирует повышенные каталитические характеристики в реакции гидрирования для восстановления различных альдегидов и кетонов до соответствующих спиртов.

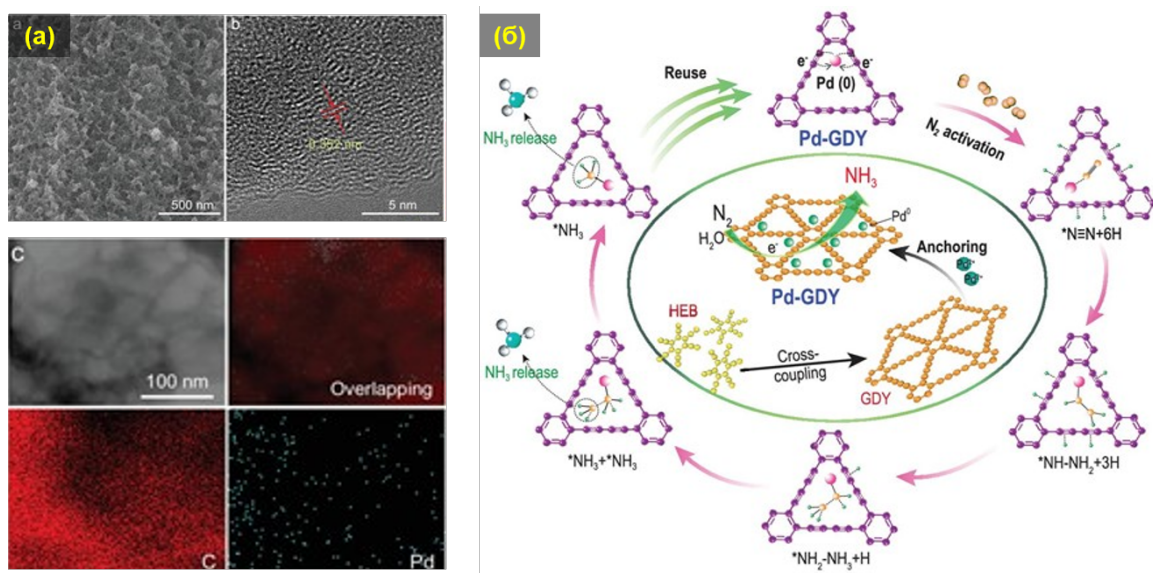


Рисунок 15 – (а) СЭМ изображения Pd-графдин наногибрида; (б) схема синтеза и каталитического использования в производстве аммиака [102]

Создание металл-графдин наноструктур имеет высокий потенциал применения в наноразмерных устройствах полупроводниковых приборов и транзисторов [104]. Разработан эффективный способ получения магнитных полупроводников на основе графдина за счет модификации поверхности переходными металлами Fe, Co и Ni методом химического восстановления из растворов солей. Изменение ширины запрещенной зоны полученных наноматериалов оказалось возможным за счет низкой степени легирования графдина (рисунок 16 б) [105]. Также удалось улучшить фототремические свойства графдина при облучении лазером ближнего инфракрасного света путём введения Au/Ag наночастиц (рисунок 16 в) [106].

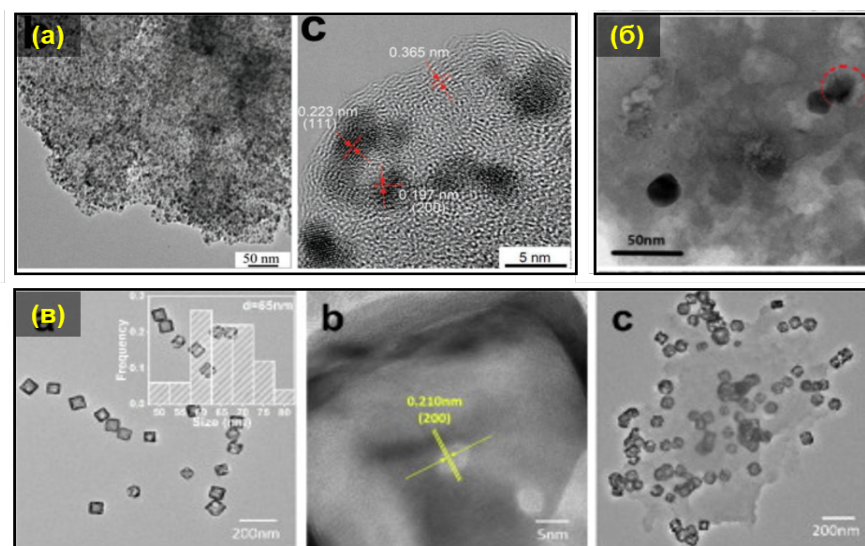


Рисунок 16 – ПЭМ-изображения наноструктур (а) Pt-графдин [103]; (б) Pd-графдин [105]; (в) Au/Ag-графдин@полиэтиленгликоль [106]

Графеновые наноленты представляют собой еще один класс углеродных наноматериалов, привлекающий внимание и интерес для практического применения в электронике и оптоэлектронике. Графеновые наноленты можно рассматривать как квазиодномерные углеродные структуры, получаемые в результате «разрезания» графенового листа на полосы нанометровой ширины (рисунок 17) [107]. Поэтому они обладают уникальными электронными и оптическими свойствами, сильно зависящими от их химической структуры, особенно от ширины и конфигурации углеродной графеновой полосы. Наиболее известными типами графеновых нанолент являются «кресло» и «зигзаг» [108]. Проектирование структурных особенностей краев графеновых нанолент обеспечивает контроль над широким спектром их свойств: энергией запрещенной зоны, электронной зонной структурой, фотолюминесценцией и др. [109,110].

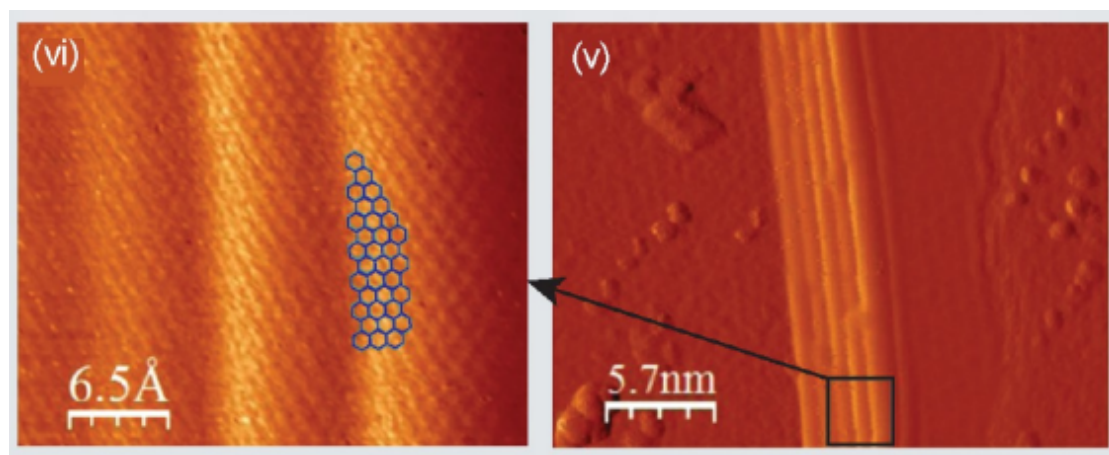


Рисунок 17 – Изображения сканирующего туннельного микроскопа графеновых нанолент [111]

Графеновые наноленты с адсорбированными наночастицами металлов (Bi, Al, Ti, Fe, Co, Ni) привлекли большое внимание благодаря настраиваемым электронным и магнитным свойствам [112]. Для осуществления возможности использования графеновых нанолент в оптоэлектронике целесообразно комбинировать их с другими гетероструктурами, например, металлами, чтобы добиться перехода металл-проводник для разработки диодов и транзисторов, а также законченных электронных устройств, помещенных в единую графеновую наноленту [113].

В работе [114] был изготовлен датчик на основе Au-графеновые наноленты для применения в газочувствительных системах для обнаружения NH_3 благодаря своим значительным электрическим и химическим характеристикам. Оценки показывают,

что графеновые наноленты за счёт её нанометровой ширины, могут иметь запрещённую зону, величина которой достаточна для использования графеновых нанолент в оптоэлектронике. Действительно, были проведены теоретические расчёты по взаимосвязи краёв смешанного типа с поведением запрещённой зоны в зависимости от ширины и формы краёв (рисунок 18). Наноленты смешанного типа могут проявлять металлические свойства при ширине более 1 нм [115]. При этом проведённые эксперименты по синтезу графеновых нанолент и изучению их электронных свойств согласуется с проведёнными вычислениями [116].

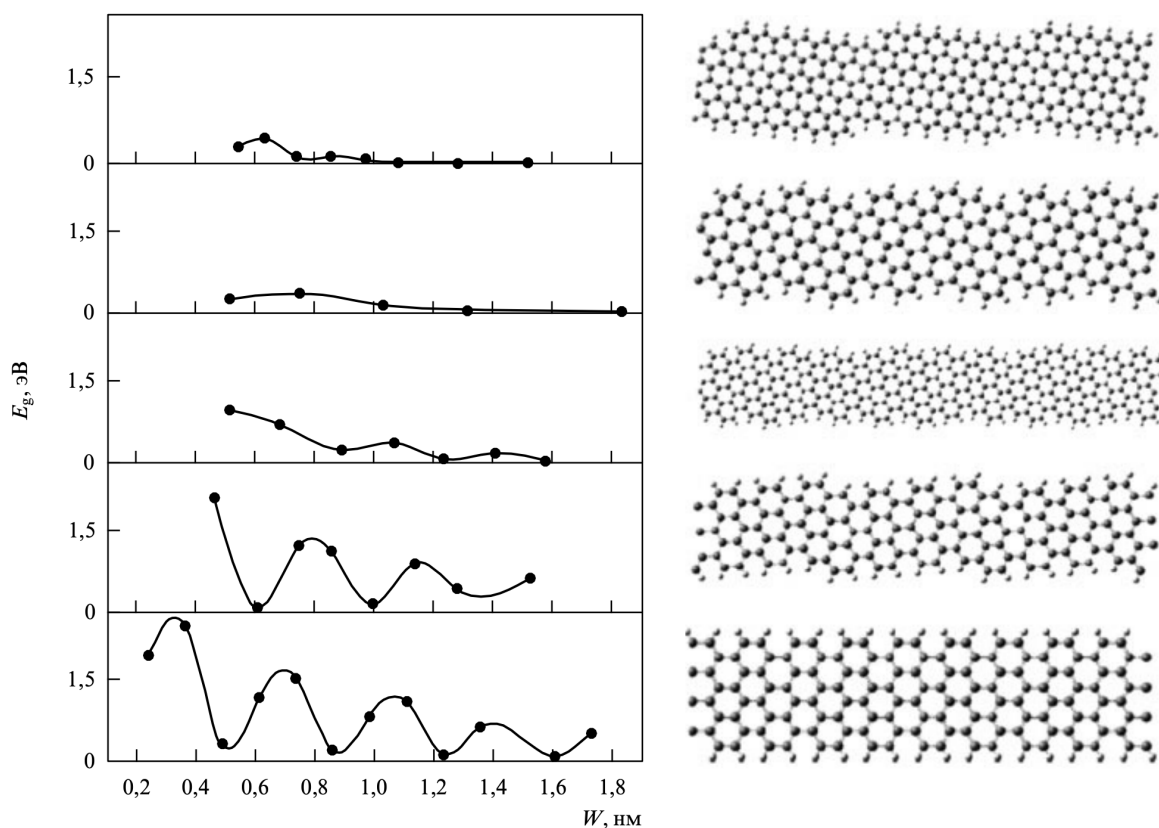


Рисунок 18 – Зависимость величины запрещённой зоны графеновых лент с краями смешанного типа от их ширины [115]

Анализ литературы показал, что на сегодняшний день гибридные металл-углеродные системы имеют высокий потенциал применения в качестве электрокатализаторов, полупроводников и биосенсоров. Однако удивительные электронные и оптические свойства, которыми обладает углеродная фаза, пока еще не нашли своей полной реализации в области фотоники и оптоэлектронике. При этом следует обратить внимание на чрезвычайно важный момент, что использование огромного потенциала гибридных наноматериалов с углеродной фазой возможно только при точном контроле их структуры. Поэтому разработка гибридных металл-

углеродных наноматериалов и последующее детальное понимание настройки плазмонных эффектов в зависимости от структуры углеродной матрицы в значительной степени остаются неисследованными.

1.4 Процессы самосборки в синтезе гибридных наноматериалов

На сегодняшний день существует бесчисленное множество методов создания многофункциональных гибридных углерод-металлических наноматериалов. Говоря о синтетических подходах в области разработки металл-углеродных наноструктур, основополагающим методом синтеза является предварительное получение углеродной матрицы (графен, графдин, терморасширенный графит) с дальнейшим проведением окислительно-восстановительных реакций осаждения наночастиц металлов (как единичных атомов металлов, так и кластеров) на поверхности углеродных подложек либо между слоями углеродного материала либо в порах [117–119]. Однако недостатками используемых подходов являются, с одной стороны, сложность контроля размеров, морфологии гибридных структур и равномерного распределения наночастиц металлов в углеродной матрице, либо, с другой стороны, многоступенчатый синтез, требующий жестких условий проведения реакций (высокая температура, агрессивная среда) и/или наличия сложного оборудования.

В связи с чем в химии уже давно ищут новые синтетические подходы для создания периодически упорядоченных структур путём сборки молекулярных субъединиц, поскольку это позволит прогнозировать путь синтеза и предсказывать свойства новых материалов. Для обеспечения рационального управления структурами как в ближнем, так и дальнем порядке необходимо системное направленное соединение органических единиц в двух- и трехмерные структуры [120]. На сегодняшний день растущий научный интерес во многих областях исследований направлен на разработку новых подходов создания гибридных наноматериалов, где вместо готовых углеродных наноструктур (графен, графдин, УНТ и др.) будут использоваться упорядоченные процессы для создания высокоэффективных структурированных углеродных наноматериалов с металлическими включениями [121–123]. Для этого крайне необходимо понимать, как химические процессы управляют организацией вещества. Если говорить более конкретно, требуется детальное изучение того, как происходит организация наноматериалов, как они

сконструированы и как они работают в сложных наноструктурированных системах [124]. Разработка высокоэффективных гибридных наноматериалов на основе процессов самосборки требуется для новых применений в основном в области оптоэлектроники, поскольку функциональные свойства чрезвычайно зависят от размера и структуры материала [125].

1.4.1 Самосборка и самоорганизация наноструктурированных систем

Недавно исследователи в области химии и материаловедения нашли пути изготовления наноразмерных материалов с помощью нового подхода «снизу-вверх», известного как процесс самосборки. Самосборка – это процесс, при котором частицы или материалы на наноуровне самопроизвольно упорядочиваются в более сложные структуры [126].

Существует ряд синтетических методов изготовления наноструктурированных объектов, которые можно разделить на статическую и динамическую самосборку [124,127]. Статическая самосборка более распространена, при которой упорядоченное состояние формируется по мере того, как система приближается к равновесию, уменьшая свободную энергию химической системы. К таким процессам относятся интегративная самосборка (супрамолекулярная сборка, создание шаблонов наноструктур) или самосборка более высокого порядка (программируемая/направленная агрегация). Формирование структуры путем статической самосборки требует индуцированного теплового воздействия на систему, но структуры будут стабильны после завершения процесса и не будут зависеть от внешнего воздействия на систему.

Тогда как в случае динамической самосборки процессы протекают при неравновесных условиях. В целом, формирование структур обосновывается наличием конкурентных и кооперативных процессов при наложении локальных ограничений, например, ограниченными диффузией, и поддерживаются рассеиванием энергии системой. И в данном случае, более правильно будет говорить о динамическом процессе самосборки как о самоорганизации наноструктур [127].

Также в отличие от статических подходов самосборки динамические процессы не демонстрируют предопределённой зависимости от начальных условий или природы исходных реагентов и строительных блоков. Они зависят от непрерывного потока и

рассеивания энергии, что поддерживает сложные взаимодействия между многими компонентами системы. Динамическими процессами являются трансформационная самосборка, реакционно–диффузионные системы и связанные мезофазы для создания гибридных структур при неравновесных условиях. К сожалению, такие стратегии нелегко поддаются систематической оценке из-за многих возникающих сложностей. Несмотря на то, что был достигнут прогресс в понимании многих аспектов неравновесной самосборки, по-видимому, до сих пор нет последовательной теории работы данных систем.

Тем не менее все описанные типы процессов самосборки имеют некоторые общие черты [128,129]. Во-первых, свойства компонентов, участвующих в процессе самосборки определяют взаимодействие между компонентами. Таким образом, самосборка основана на закодированной информации внутри компонента, например, свойствах поверхности, заряде, поляризуемости, магнитном диполе, массе и т.д.

Во-вторых, механизмы самосборки сложны и включают основные молекулярные взаимодействия, такие как образование водородных связей, электростатических, гидрофобных и р-р взаимодействий.

В-третьих, компоненты должны быть подвижными, что приводит к массовой миграции. Например, тепловое движение в растворе обычно обеспечивает достаточные условия, чтобы компоненты могли контактировать друг с другом.

В-четвертых, самосборка сильно зависит от окружающей среды. Самосборка обычно происходит в жидкой фазе или на гладкой поверхности, поскольку для этого требуется, чтобы компоненты были подвижными. Окружающая среда может влиять на взаимодействие между компонентами. Использование границ и применение шаблонов при самостоятельной сборке особенно важно, поскольку это позволяет уменьшить количество дефектов.

В-пятых, самосборка должна быть обратимой или регулируемой. Связи между компонентами должны быть обратимыми или задействованные компоненты должны иметь возможность регулировать свое положение относительно друг друга, когда они образуют сложные структуры. Следовательно, связи между компонентами должны быть достаточно слабыми, чтобы их можно было разорвать. Если компоненты необратимо соединяются они образуют амфорную, а не структурированную систему, как кристаллическую или другую упорядоченную структуру.

Процессы самосборки для создания гибридных металл-углеродных наноматериалов считаются наиболее осуществимыми среди всех подходов «снизу-вверх». Кроме того, наноструктуры различной морфологии и обладающие разными характеристиками могут быть получены в большом количестве путем самосборки с меньшими усилиями (например, меньшее количество часов труда) и меньшими затратами (количество расходуемого материала и отсутствие необходимости в дорогостоящем оборудовании) [128].

1.4.2 Углеродные ковалентные органические каркасы

Большинство процессов самосборки основанные на нековалентных взаимодействиях обычно являются лабильными. Они легко собираются или разбираются при небольших колебаниях температуры, кислотности среды, воздействия света, добавления растворителей, что явно ограничивает их применение. В свою очередь молекулярные структуры, образованные за счёт прочных ковалентных связей, обладают высокой химической и механической стабильностью. Такими ковалентно-связанными молекулярными структурами являются широко известные в настоящее время органические полимеры или ковалентные органические каркасы (КОК) [130,131].

Ковалентные органические каркасы – это класс кристаллических пористых полимеров, которые представляют собой двух- или трехмерные упорядоченные молекулярные структуры. В частности, двумерные самособирающиеся КОК, состоящие из полностью сопряжённых π -систем являются многообещающими кандидатами для оптоэлектронных приложений [132].

В 2005 году научная группа под руководством Адриана Коте опубликовала работу, в которой сообщалось о синтезе КОК что вызвало необычайный всплеск новых исследований [133]. Управляемый процесс сборки молекулярных строительных блоков обеспечивает многообразие КОК и доступ к получению новых многофункциональных гибридных наноструктур.

Ковалентные органические каркасы представляют собой пористый твёрдый материал, структура которого выстроена из упорядоченно повторяющихся органических строительных блоков легких элементов (H, B, C, N и O), прочно связанных друг с другом ковалентными связями (известно, что прочные ковалентные

химические связи на основе этих элементов встречаются в таких материалах, как графит, алмаз, нитрид бора). Геометрия строительных блоков направляет формирование полимерных каркасов со специфическими полигональными макроциклами, которые далее расширяются в периодические структуры, образуя таким образом 2D или 3D полимерные скелеты (рисунок 19). Из-за большого количества атомов углерода КОК можно в определенной степени отнести к соединениям на основе углерода. Поры КОК имеют четкие полигональные формы, которые могут быть спроектированы так, чтобы конечная структура характеризовалась как гексагональная, тетрагональная, тригональная, ромбическая и другие [134].

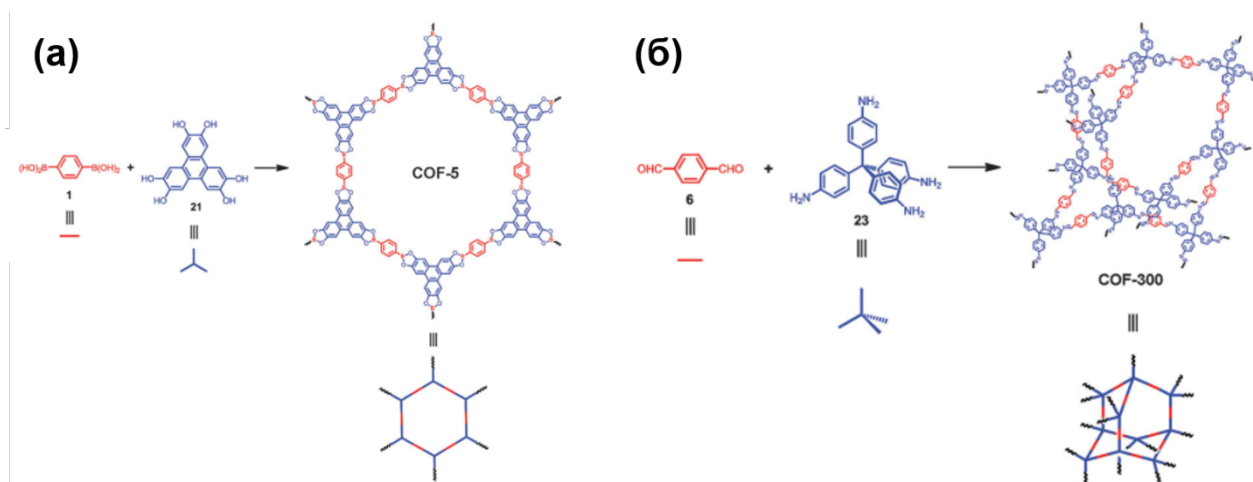


Рисунок 19 – Схема получения (а) 2D – КОК [133] и (б) 3D – КОК [135]

КОК обычно получают в виде поликристаллических порошков с кристаллическими областями менее 50 нм, но также совсем недавно в 2018 году удалось получить монокристаллы КОК больших размеров (рисунок 20) [136,137]. По этой причине структуры КОК отличаются от типичных в этом понимании полимеров, поскольку немногие полимеры способны к кристаллизации. Более того, та часть полимерных соединений, которые можно получить в кристаллической форме, и которых называют кристаллическими полимерами, редко бывают полностью кристаллическими. Таким образом материалы КОК занимают совершенно новую нишу и представляют новый перспективный класс материалов.

Разнообразие используемых строительных блоков способствует получению большого количества КОК. Уникальная комбинация их свойств, таких как кристалличность структуры, большая площадь поверхности, и предварительно спроектированная архитектура, позволяет КОК быть перспективным материалом для

множества практических применений, включая хранение газообразных веществ, катализ и очистку воды [138–140].

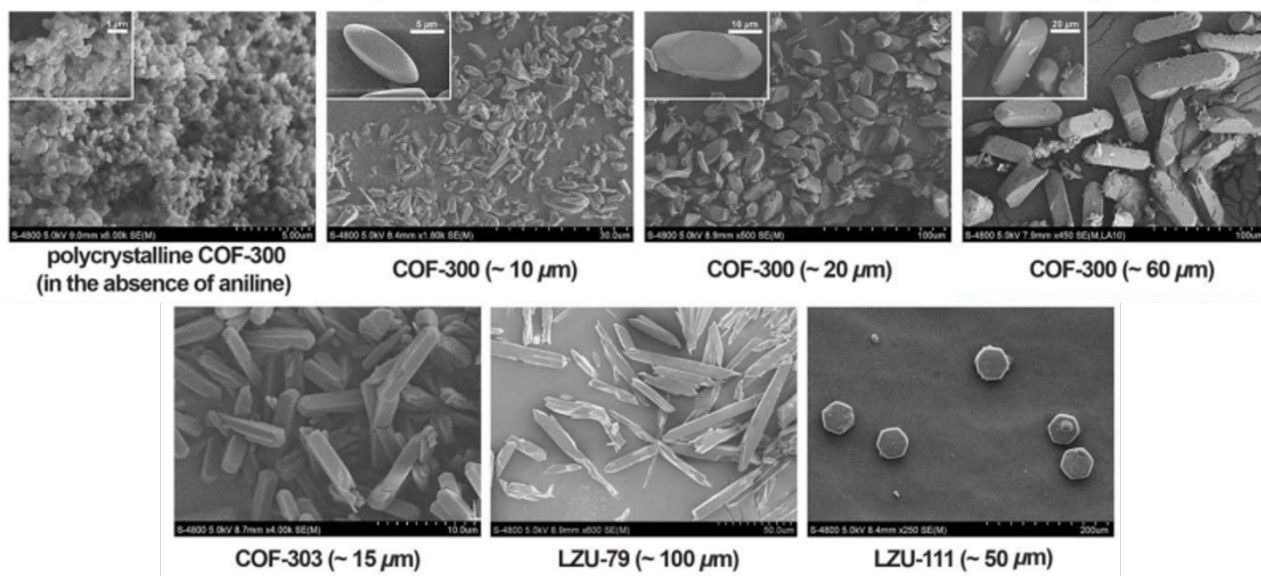


Рисунок 20 – СЭМ изображения монокристаллических КОК [141]

Среди большой вариации КОК существует отдельный класс КОК, структура которого построена за счет образования ковалентных связей между углеродами с sp^2 – гибридизацией (рисунок 21) [142]. Начиная с первой опубликованной работы в 2016 году, sp^2 углеродные КОК представляют самое большое семейство КОК на сегодняшний день [143].

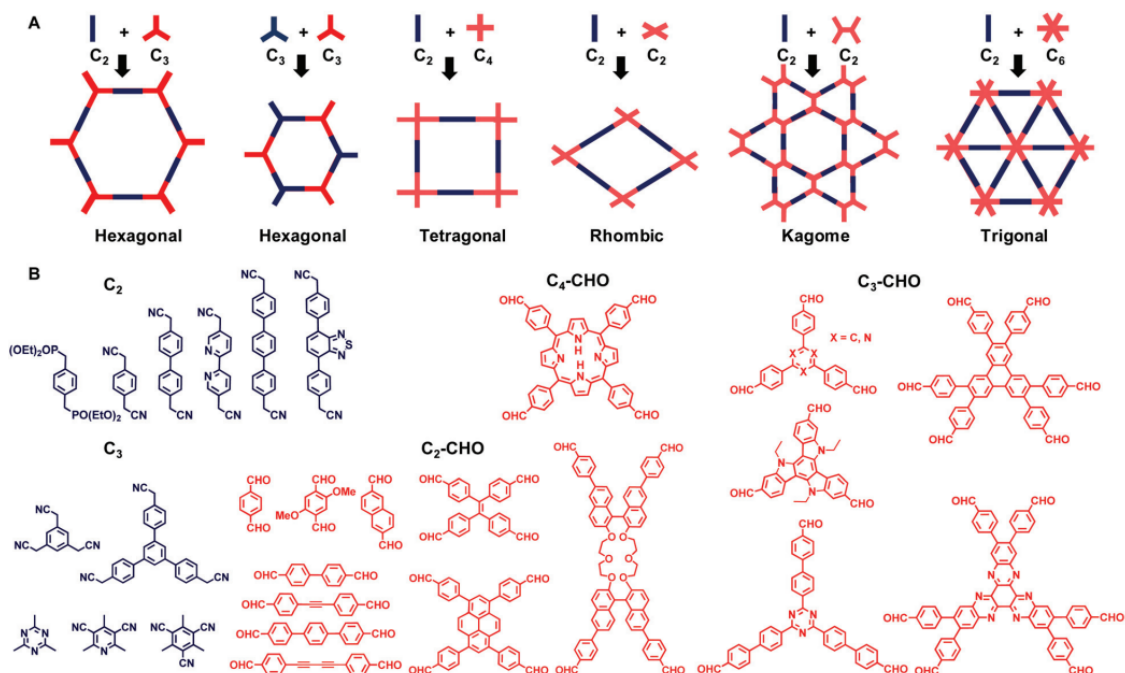


Рисунок 21 – Мономеры с различными реакционноспособными центрами и функциональными возможностями для синтеза sp^2 углеродных каркасов [142]

Способы получения sp^2 углеродных КОК включают три основные химические реакции, на которых основано построение упорядоченных КОК: реакция Кнёвенагеля, реакция альдольной конденсации и реакция Хорнера–Уодсворта–Эммонса (рисунок 22).

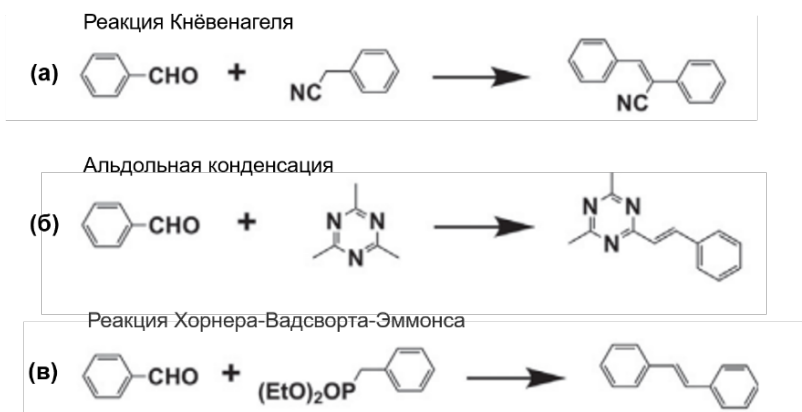


Рисунок 22 – Химические реакции, на которых основано получение КОК [144]

Реакция Кнёвенагеля, представляющая собой конденсацию альдегидов в присутствии оснований с соединениями, содержащими активные метиленовые группы, представляет собой проверенную стратегию получения КОК (рисунок 23). Однако сильные электроноакцепторные цианогруппы, присоединенные к связям $C=C$, вызывают структурное скручивание, возникающее из-за стерического фактора, и ставят под угрозу стабильность sp^2 углеродных каркасов.

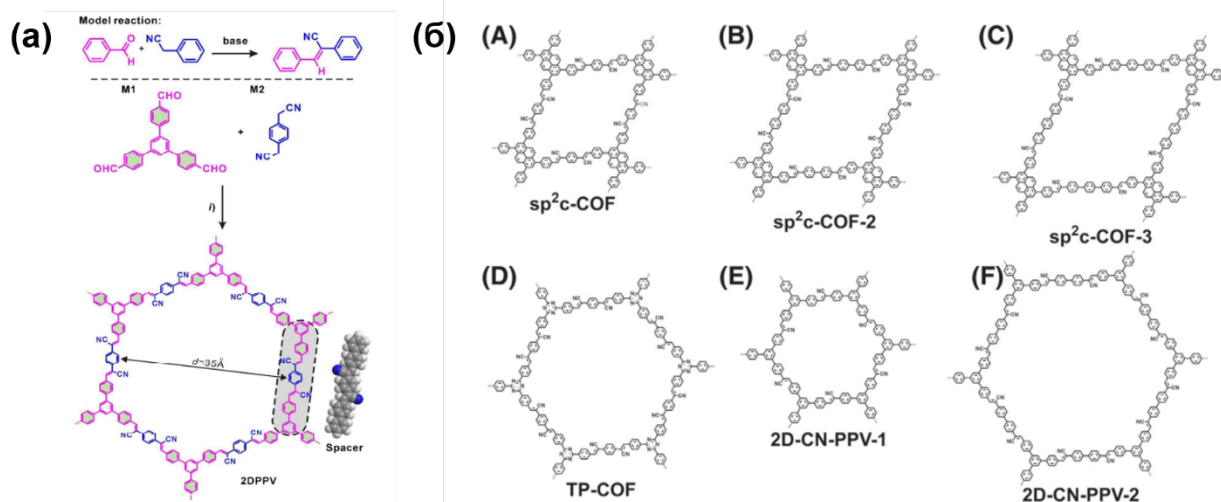


Рисунок 23 – (a) Способ получения цианозамещенных sp^2 -углеродных КОК реакцией Кнёвенагеля и (б) их архитектурное разнообразие [135]

По этой причине в 2019 году были синтезированы sp^2 -углеродные КОК с незамещенными углеродами при $C=C$ связях путем реакций альдольной конденсации

и реакции Хорнера–Уодсворта–Эммонса (рисунок 24). Однако недостатком незамещенных sp^2 углеродных КОК является ограниченное структурное разнообразие.

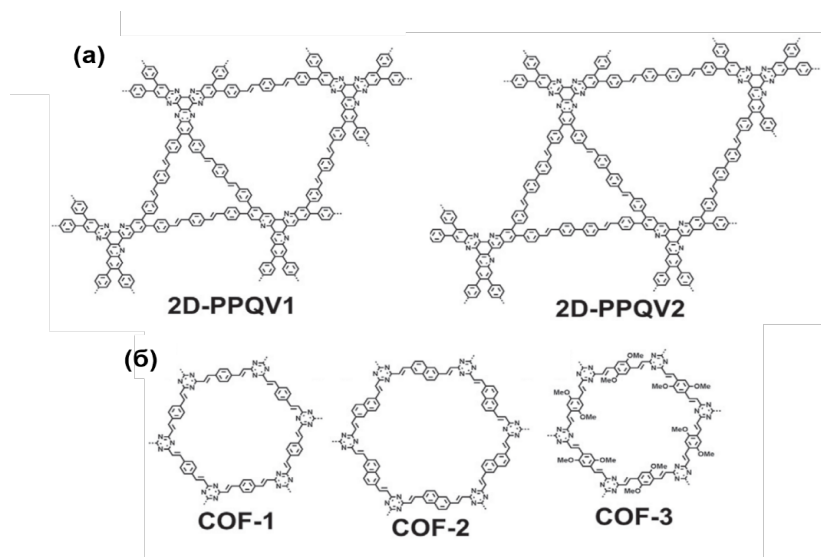


Рисунок 24 – sp^2 углеродные КОК, полученные реакцией (а) Хорнера–Уодсворта–Эммонса и (б) альдольной конденсации [144]

Как новый класс КОК, sp^2 -углеродные каркасы обладают рядом особенностей: химической стабильностью, высокой кристалличностью, большой площадью удельной поверхности, непрерывной делокализацией π -электронов вдоль всей двумерной структурной решетки каркаса и фотолюминесцентными свойствами. В сочетании с индивидуальной архитектурой sp^2 углеродные КОК обладают огромным потенциалом в качестве материалов для фотоники и оптоэлектронных устройств [145–147]. При этом установлено, что расположение линкеров внутри структуры сильно коррелируют с фотохимическими свойствами [148].

В последние годы публикуются работы по созданию гибридных материалов на основе КОК с целью расширения их функциональных свойств [149,150]. Впервые сообщается о возможности получения гибридных металл-углеродных структур на основе углеродных КОК методом самосборки, в результате которого одновременно формируются как металлическая фаза, так и углеродный каркас [151]. Основными способами синтеза являются сольвотермический метод, метод равномерного микроволнового нагрева и комбинация механохимического и кристаллизационного методов (рисунок 25). Однако во всех случаях было установлено, что очень трудно одновременно удовлетворить требования кристалличности и структурной регулярности КОК, а внедрённые в углеродный каркас металлы могут быть выщелочены во время синтеза.

Можно сказать, что гибридные материалы на основе sp^2 -углеродных КОК представляют новое ответвление гибридных металл-углеродных структур, которые являются наиболее перспективными упорядоченными структурами с оптоэлектронными свойствами, которые, в свою очередь, можно регулировать путём проектирования различных архитектурных каркасов в результате процесса самосборки. Тем не менее актуальной и главной задачей, требующей детального изучения, остается разработка подходящих и эффективных методов синтеза гибридных металл-углеродных структур. Дальнейшее изучение процессов самосборки позволит разработать наиболее многообещающие и простые методы включения наночастиц в функциональные структуры [124]. А способность управлять процессом самосборки на основе органических и неорганических строительных блоков, в конечном счёте, позволит «настраивать» электронные, магнитные, люминесцентные и другие свойства материала.

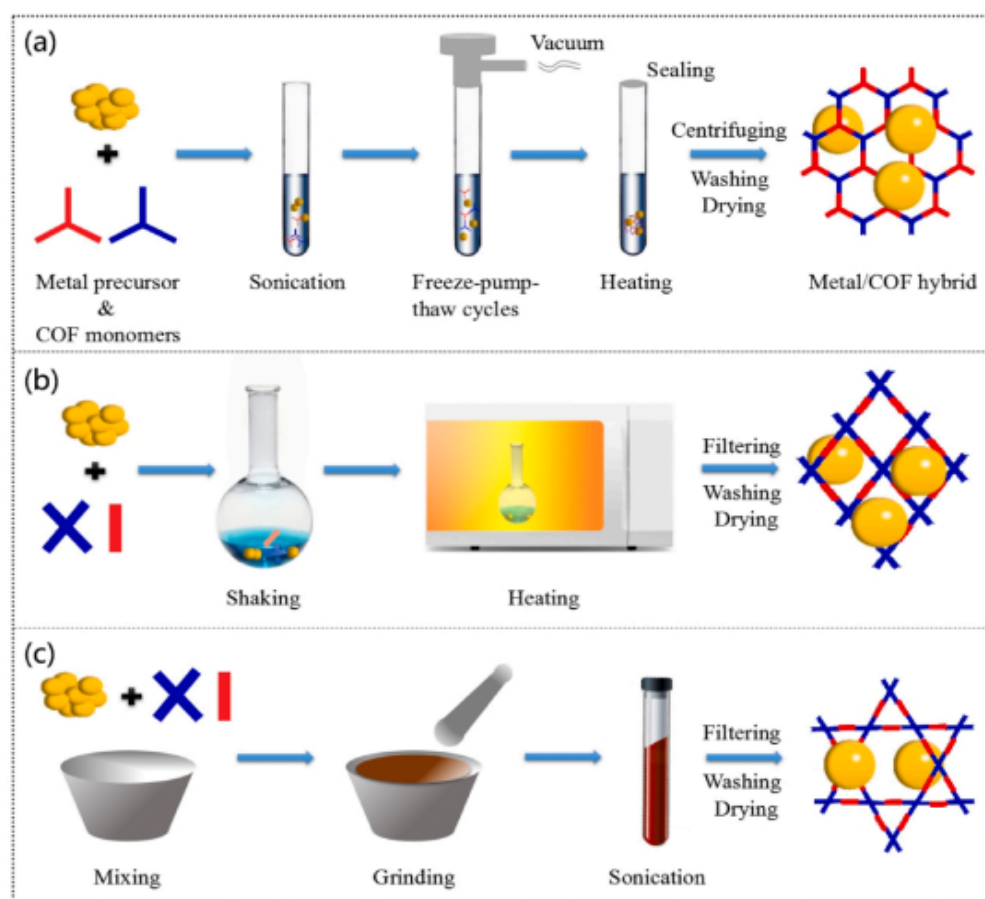


Рисунок 25 – Методы синтеза «снизу-вверх» гибридных металл-КОК наноструктур: сольвотермический метод, метод микроволнового нагрева и комбинированный способ синтеза механохимическим и кристаллизационным методами [152]

1.5 Лазерно-индуцированный синтез гибридных кристаллических металл-углеродных наноструктур

Недавно крайне удивительные результаты в создании многофазного металл-углеродного гибридного материала удалось получить путём одностадийного химического превращения за счёт лазерного воздействия – методом лазерно-индуцированного осаждения [153]. Метод основан на облучении лазером границы раздела подложка–раствор супрамолекулярного комплекса (рисунок 26). Оказалось, что результатом такого процесса являются не только гибридные наночастицы, представляющие собой комбинацию аморфного гидрогенизированного углерода с биметаллическими Au-Ag нанокластерами, но и гибридные кристаллические наноструктуры, получившие название «наноплейки», которые являются комбинацией кристаллической углеродной фазы и биметаллических Au-Ag нанокластеров [154].

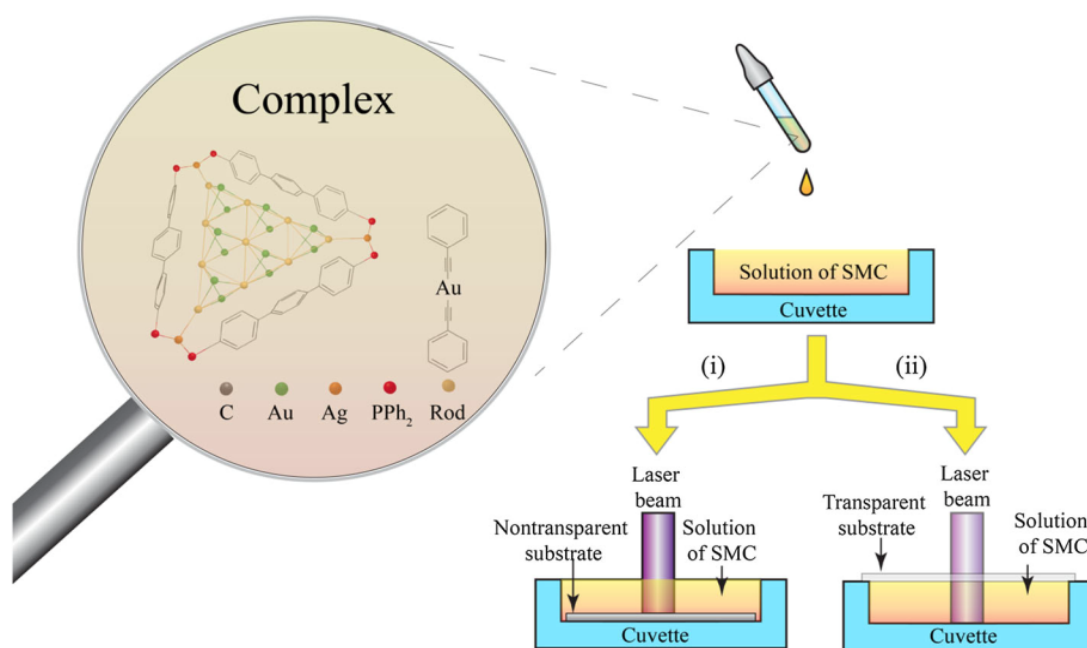


Рисунок 26 – Схема лазерно-индуцированного синтеза гибридных металл-углеродных структур [155]

Процесс лазерно-индуцированного осаждения основан на реакции разложения фоточувствительного органометаллического комплекса. В результате распада комплекса под воздействием лазерного излучения образуются строительные блоки, взаимодействие которых приводит к формированию гибридных кристаллических металл-углеродных наноструктур.

Синтезированные с помощью лазерно-индуцированного осаждения кристаллические Au/Ag@C наноструктуры обладают оптическими свойствами, что в совокупности с внедренными в углеродную матрицу плазмонными Au-Ag нанокластерами представляют большой интерес для нанофотоники и оптоэлектроники [156]. Гибридные кристаллические Au/Ag@C наноструктуры представляют большой интерес и с точки зрения изучения процесса самосборки, в результате которого можно управлять процессом создания гибридного наноматериала и настройкой его оптоэлектронных свойств.

Несмотря на успешное получение таких уникальных гибридных металл-углеродных наноплейков методом лазерно-индуцированного осаждения, ранее не удалось установить важные для синтеза экспериментальные условия, которые бы позволяли предсказуемым образом получать такие структуры. Наноплейки удавалось получать исключительно на поверхностях с ИТО покрытием, при этом качество и количество наноплейков случайным образом зависело от производителя ИТО. Таким образом, решение поставленных в работе целей и задач позволит не только отработать устойчивую методику синтеза гибридных металл-углеродных наноплейков, но и установить важные для их синтеза экспериментальные параметры, что позволит пролить свет на механизм их формирования.

2 Экспериментальная часть

Приготовление раствора супрамолекулярного комплекса.

Растворы были приготовлены путем растворения необходимого количества органометаллического комплекса $[(Au_{13}Ag_{12}(C_2Ph)_{20})(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3](PF_6)_5$ в 1 мл растворителя. Органометаллический комплекс с был синтезирован и предоставлен для исследований научной группой химии люминесцентных комплексов переходных металлов Института химии СПбГУ. В качестве растворителей были использованы дихлорэтан, ацетофенон и анилин (ч.д.а., Aldrich). Концентрация комплекса в растворах составила 0,5, 1, 2 и 4 мг/мл. Для интенсификации процесса растворения комплекса приготовленные растворы помещали в ультразвуковую ванну. По истечении 5 минут нерастворенную часть комплекса удаляли центрифугированием раствора, которое проводили при 10000 оборотах/мин в течение 5 минут.

Синтез нанофлейков.

Синтез гибридных кристаллических нанофлейков, осуществлялся методом лазерно-индуцированного осаждения из раствора комплекса. Приготовленный раствор помещали в стеклянную кювету объемом 25 мкл, 80 мкл и 300 мкл. Подложку располагали поверх кюветы таким образом, чтобы обеспечить контакт подложки с раствором. Далее лазерный луч направляли в центр кюветы и проводили осаждение в течение 10, 20 и 40 минут. В результате на поверхности подложки образовались гибридные кристаллические нанофлейки.

Процесс осаждения проводили с использованием лазеров непрерывного излучения и несфокусированным лазерным лучом: твердотельный одночастотный лазер MBD-266 (Coherent) глубокого ультрафиолетового излучения мощностью 16 мВт с длиной волны 266 нм, He-Cd лазер мощностью 36 мВт с длиной волны 325 нм и твердотельный лазер CUBE (Coherent) мощностью 16 мВт с длиной волны 374 нм.

В качестве подложек для лазерно-индуцированного осаждения использовали покровное стекло (Levenhuk G100, толщина 170 мкм), стекло с проводящим слоем оксидом индия-олова ITO (TECHINSTRO, толщина 1,1 мм), полипропилен (ПП) (Европак, толщина 40 мкм, $\sigma=0,030$ Н/м), полиэтилентерефталат (ПЭТ) (Диазоний, толщина 35 мкм, $\sigma=0,036$ Н/м), кварцевое стекло (с коэффициентом оптического пропускания $>96\%$ в диапазоне 270-2700 нм; толщина 0,15 мм). По окончании синтеза

подложки с образованным осадком последовательно опускали в изопропиловый спирт (чистота >99%) и ацетон (ч.д.а., Aldrich) с целью очистки от остатков комплекса.

Исследование свойств растворов супрамолекулярного комплекса.

Спектры поглощения были измерены с помощью спектрометра UV–vis Lambda 1050 (Perkin-Elmer). Измерения проводились в спектральном диапазоне 200-850 нм со скоростью сканирования 2 нм/с. Измерения спектров фотолюминесценции проводились на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (HORIBA).

Исследование свойств осажденных наноплейков.

Информация о морфологии и составе синтезированных наноструктур была получена с помощью сканирующего электронного микроскопа (Zeiss Merlin) при ускоряющем напряжении 1,0 кВ для получения изображений и 10 кВ для метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), и просвечивающего электронного микроскопа (Zeiss Libra 200FE) при 200 кВ. Также изображения образцов были получены на системном оптическом микроскопе BX-51 (Olympus) с возможностью изучения структуры нанообъектов в поляризованном свете с использованием 20 и 50-кратных объективов. Толщина наноплейков измерялась с помощью атомно-силового микроскопа.

Для характеристики фотолюминесценции наноплейков измерения проводились с использованием спектрометра LabRam HR 800UV, оснащенного детектором Si-CCD-матрицы с охлаждением жидким азотом (Horiba Jobin Yvon) с использованием аргонового лазера с длиной волны 457 нм.

3 Обсуждение результатов

В данной работе представлен синтез многофазного (углерод/металл) гибридного кристаллического материала путем одностадийного лазерно-индуцированного осаждения с одновременным контролем свойств получаемых наноструктур.

Особенностью процесса является одновременное формирование как металлической (Au-Ag), так и углеродной фазы гибридного материала на подложках с различной структурой поверхности, что представляет собой уникальный, одностадийный подход к синтезу гибридного металл-углеродного материала.

Другим не менее важным преимуществом данного метода является возможность управлять процессом синтеза и получать наноструктуры различной морфологии, изменяя параметры и условия лазерного осаждения. Данная работа направлена на изучение влияния условий синтеза на процесс лазерно-индуцированного осаждения кристаллических гибридных нанопленок, которые представляют собой прямоугольные пластины кристаллического гидрогенизированного углерода sp^2 -гибридизации, с внедренными биметаллическими Au-Ag нанокластерами. Кристаллические гибридные нанопленки впервые были получены в научной группе лазерного синтеза при исследовании воздействия лазерного излучения на металлоорганический комплекс $[(Au_{13}Ag_{12}(C_2Ph)_{20})(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3](PF_6)_5$. Однако синтез нанопленок удавалось проводить только на кристаллической поверхности подложек с покрытием ИТО, процедура синтеза была нестабильна, и возможность управлять морфологией и количеством нанопленок не предоставлялось возможным.

Данное исследование направлено на установление механизма формирования кристаллических нанопленок, что чрезвычайно важно для дальнейшего точного управления морфологией и геометрией кристаллических наноструктур, что, в свою очередь, ведет к достижению широкого разнообразия гибридных кристаллических нанопленок с контролируемыми конечными свойствами. Это исследование открывает путь к получению новых гибридных углерод-металлических наноструктур с заданной морфологией и оптическими свойствами.

3.1 Влияние условий осаждения на лазерно-индуцированный синтез наноплейков

Свойства будущего материала во многом зависят от условий протекания химической реакции. Даже если реагенты остаются неизменными, изменение параметров, при которых проводится синтез, влияет на конечные свойства продуктов. Если мы будем рассматривать процесс лазерно-индуцированного осаждения, то в данном случае изменения условий могут привести к различной организации молекул-реагентов, что в свою очередь ведет к разнообразию структур по морфологии, а также разному типу дефектов и их количеству на поверхности материала, и другим свойствам. Установление взаимосвязи «структура – параметры синтеза» является крайне необходимым. Это позволит нам также понять механизм формирования гибридных кристаллических наноструктур и получать наноструктуры с желаемыми свойствами.

3.1.1 Выбор длины волны лазерного излучения

Выбор длины волны лазерного излучения был сделан на основе измеренного спектра поглощения комплекса, растворенного в дихлорэтано (рисунок 27). На спектре поглощения видны три характерные полосы, и для лазерно-индуцированного осаждения наноплейков были использованы лазеры с соответствующими длинами волн 266 нм, 325 нм и 374 нм.

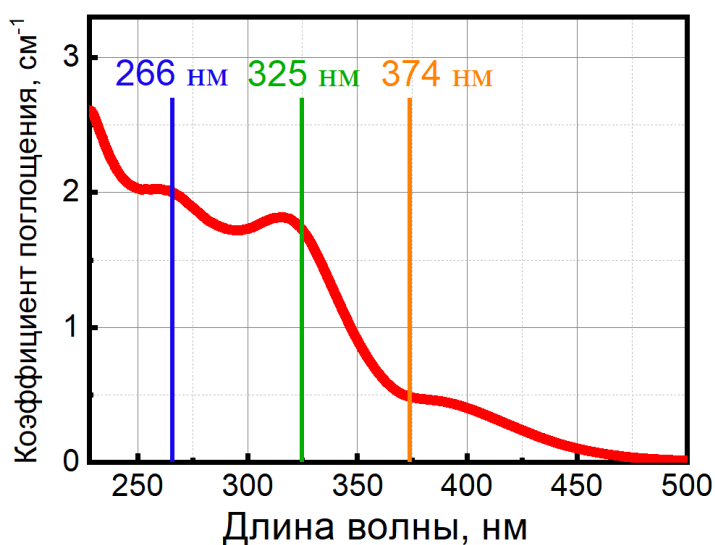


Рисунок 27 – Спектр поглощения раствора прекурсора C23Ag в дихлорэтано и длины волн используемого лазерного излучения

Лазерно-индуцированный синтез при разных длинах волн проводили на кристаллической подложке ИТО. Полученные результаты показали, что при воздействии на раствор комплекса лазерным излучением всеми длинами волн на поверхности подложек формируются нанofлейки (рисунок 28).

Однако количество нанofлейков различается в зависимости от выбранной длины волны излучения. Наибольшее количество нанofлейков было получено при лазерном воздействии на систему с длиной волны 325 нм. Наноструктуры распределены по всей поверхности подложки, где происходил контакт поверхности с раствором комплекса (рисунок 28 в, г).

В результате лазерно-индуцированного осаждения при длине волны 374 нм области образования нанofлейков располагаются локально, и количество наноструктур существенно меньше (рисунок 28 д, е). После синтеза с использованием длины волны 266 нм на поверхности подложки было обнаружено только несколько нанofлейков, при этом по окончании формирования кристаллических структур наблюдается их высокая степень дефектности (рисунок 28 а, б).

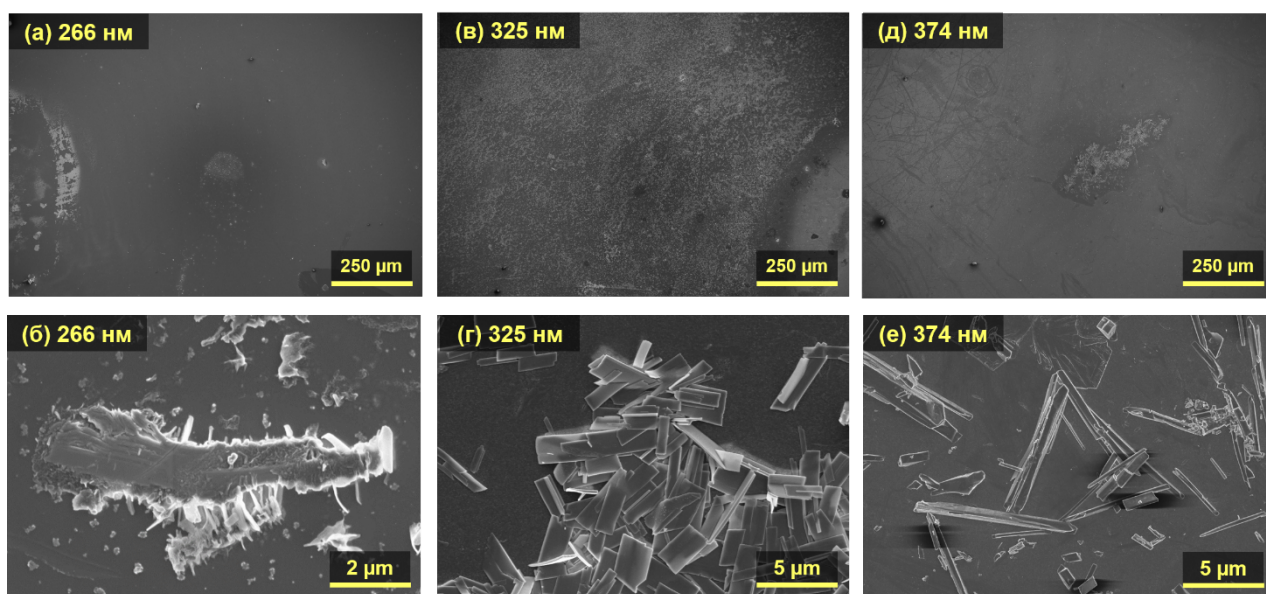


Рисунок 28 – Фотоиндуцированное осаждение нанofлейков при различных длинах волн

На основе полученных данных для дальнейшего исследования были выбраны лазеры с длинами волн 325 нм и 374 нм.

3.1.2 Влияние растворителя и концентрации раствора

Для проведения лазерно-индуцированного осаждения были использованы различные растворители. Выбор растворителей ограничивался растворимостью исходного органометаллического комплекса. На основе ранее полученных данных научной группой лазерного синтеза в качестве растворителей были выбраны дихлорэтан, анилин и ацетофенон.

На рисунке 29 представлены СЭМ изображения наноструктур, полученных осаждением из растворов дихлорэтана анилина и ацетофенона при двух длинах волн 325 нм и 374 нм.

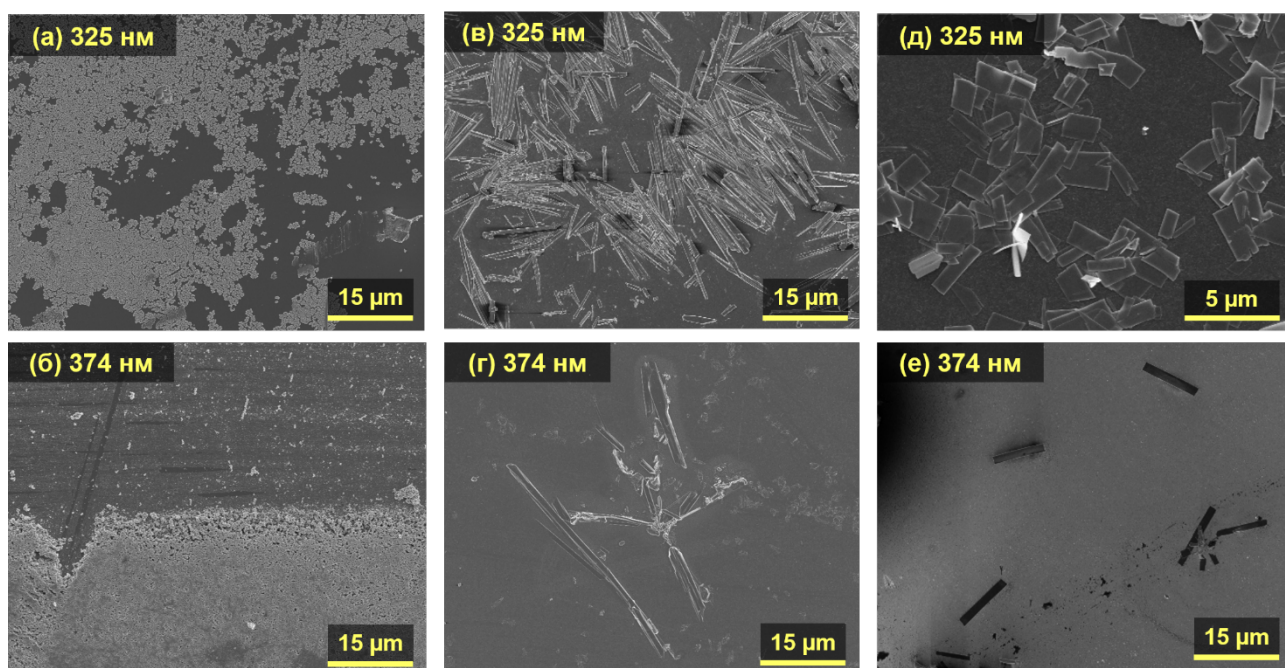


Рисунок 29 – СЭМ изображения структур, полученных из растворов (а-б) дихлорэтана, (в-г) анилина, (д-е) ацетофенона

Результаты эксперимента показали, что из раствора дихлорэтана в процессе фотоиндуцированного осаждения образовавшийся осадок представляет собой наночастицы, при этом наноплейки обнаружены не были (рисунок 29 а, б). Наряду с тем, из растворов анилина и ацетофенона осаждение наноплейков оказалось успешным. Вместе с тем наблюдается та же закономерность в распределении наноструктур по подложке в зависимости от длины волны. Большее количество наноплейков синтезируется при длине волны 325 нм.

При этом, во-первых, крайне важно отметить, что при осаждении из растворов анилина и ацетофенона наноструктуры разительно отличаются своими

геометрическими размерами. Осаждением из раствора анилина, удалось получить наноплейки размерами до 35 мкм в длину и 5 мкм в ширину (рисунок 29 в, г). В то время как размеры наноплейков из раствора ацетофенона составляют (3-15) мкм в длину и (1-2) мкм в ширину, как определено из фотографий сканирующей электронной микроскопии (рисунок 29 д, е).

Во-вторых, выбор растворителя, как и в случае выбора длины волны лазерного излучения, имеет основополагающее влияние на распределение наноплейков по поверхности субстрата. В случае осаждения из раствора ацетофенона наблюдается равномерное распределение наноплейков по всей площади поверхности, начиная от границ, находящихся за пределами фокального пятна и до края подложки, ограниченный размером кюветы (рисунок 30 а). Таким образом осаждение наноплейков происходит по всей площади поверхности, которая находится в контакте с раствором комплекса. Полученные изображения сканирующего электронного микроскопа образцов, синтезированных при длинах волн 325 нм и 374 нм, показывают подтверждающую тенденцию формирования большего количества наноструктур при длине волны 325 нм (рисунок 30 б, в).

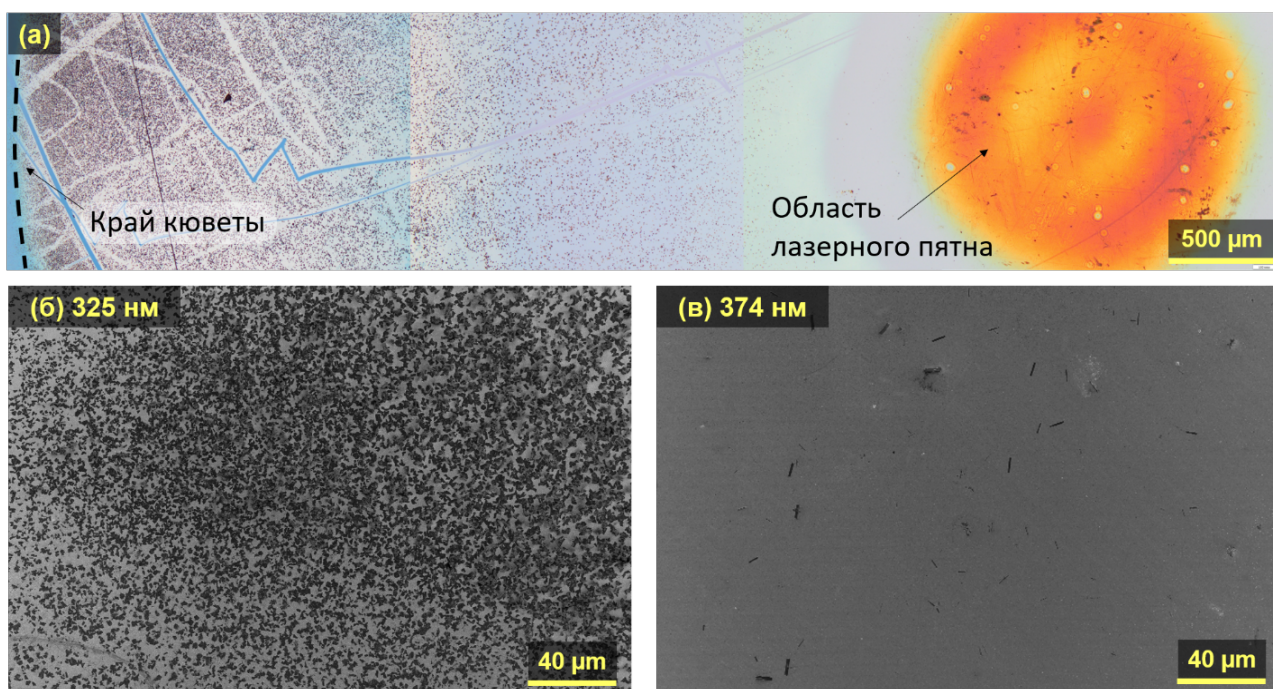


Рисунок 30 – (а) Изображение оптического микроскопа осадка наноплейков на поверхности подложки после синтеза из раствора ацетофенона; СЭМ изображение наноплейков, полученных из ацетофенона при длине волны (б) 325 нм и (в) 374 нм.

Поверхность образцов, полученных осаждением из раствора анилина, показывают иную картину. Наноплейки всех синтезируемых образцов располагаются

«островками» по поверхности подложки (рисунок 31). Размер «островков» в среднем варьируется от 100 до 500 мкм, хаотично сформированных на подложке в пределах кюветы.

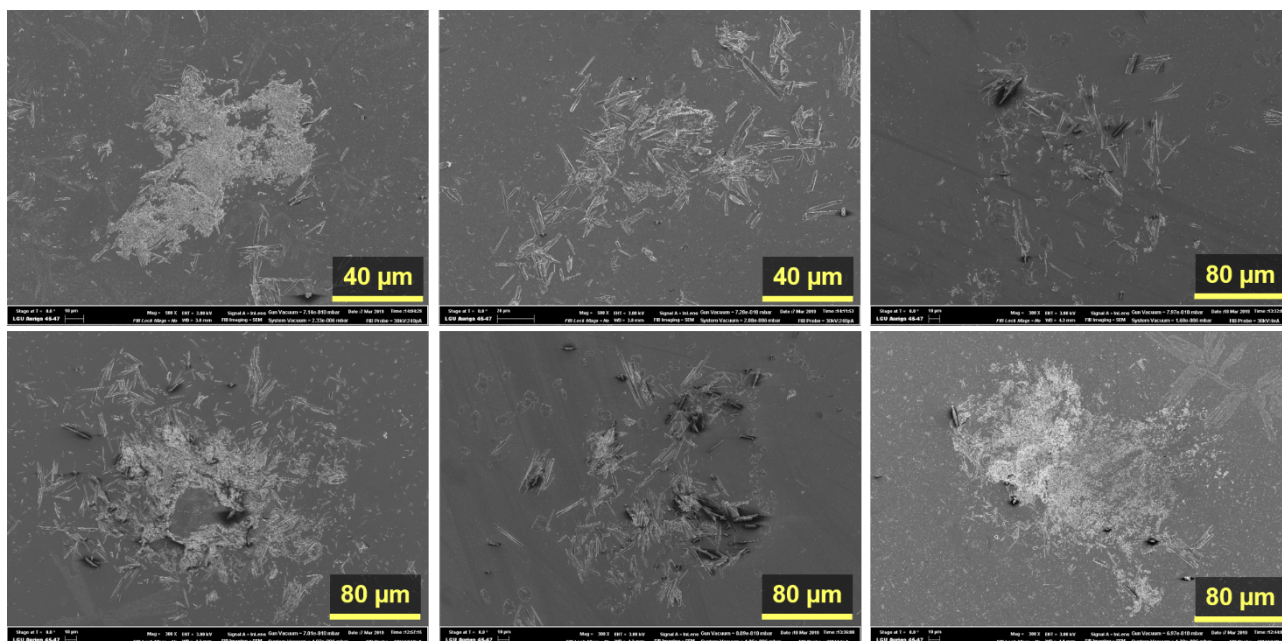


Рисунок 31 – СЭМ изображения наноплейков на поверхности подложки, осажденных из раствора анилина

Для изучения влияния концентрации раствора комплекса на процесс лазерно-индуцированного синтеза наноплейков был проведен ряд экспериментов при длине волны излучения 325 нм. В виду образования большего количества структур при данной длине волны, изменение концентрации может иметь более значительное влияние на процесс осаждения, и разница полученных результатов будет более наглядная. Для образцов, полученных из растворов ацетофенона с концентрациями 1 мг/мл и 4 мг/мл, установлено, что с повышением концентрации раствора количество наноплейков на поверхности подложки увеличивается (рисунок 32 а, б). При переходе в область более концентрированных растворов при осаждении из растворов с концентрациями 4 мг/мл и 8 мг/мл разница в количестве наноструктур замечена не была (рисунок 32 в, г). При этом морфология наноструктур и их размеры остаются неизменными. При синтезе наноплейков из раствора анилина с повышением концентрации также наблюдается большее количество образованных наноплейков (рисунок 32 д, е). Вместе с тем обнаружено увеличение линейных размеров кристаллических наноструктур при осаждении из раствора большей концентрации.

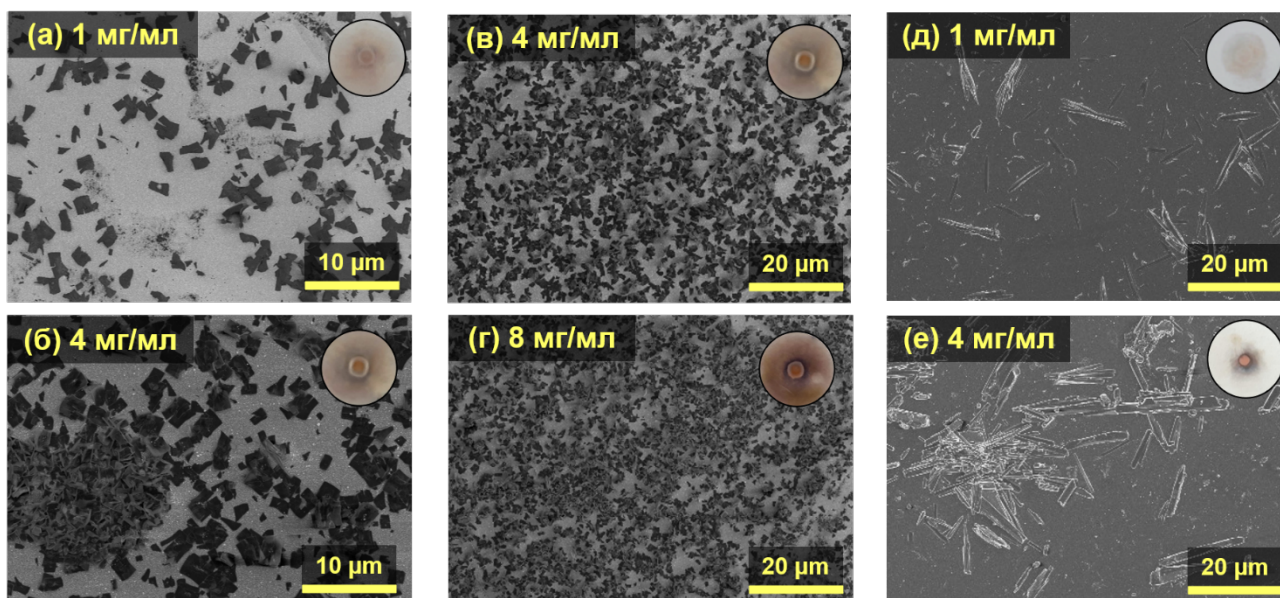


Рисунок 32 – Осажденные наноструктуры (а-г): из раствора ацетофенона с концентрацией 1 мг/мл, 4 мг/мл и 8 мг/мл; (д, е): из раствора анилина с концентрацией 1 мг/мл и 4 г/мл

Таким образом, в результате фотоиндуцированного осаждения из раствора комплекса было установлено, что тип растворителя влияет на морфологию и размер структур, а также имеет ключевое значение в распределении наноструктур по поверхности субстрата.

Количество наноплейков на поверхности подложки меняется в зависимости от концентрации раствора, из которого происходит осаждение, и с повышением концентрации синтезируется большее количество наноплейков, при этом морфология наноструктур сохраняется.

3.1.3 Влияние типа подложки

Для изучения влияния типа подложки на формирование наноплейков были выбраны разные типы подложек: аморфные (покрывное стекло, ПП, ПЭТ, кварцевое стекло) и кристаллическая подложка (стекло микроскопа, покрытое слоем оксида индия-олова ИТО). В результате лазерно-индуцированного осаждения было обнаружено, что гибридные кристаллические наноструктуры формируются как на аморфной, так и на кристаллической подложках. Выбор типа подложки также влияет на морфологию осаждаемых наноплейков. При этом наноплейки полученные из раствора ацетофенона сохраняют свою морфологию вне зависимости от типа используемой подложки (рисунок 33).

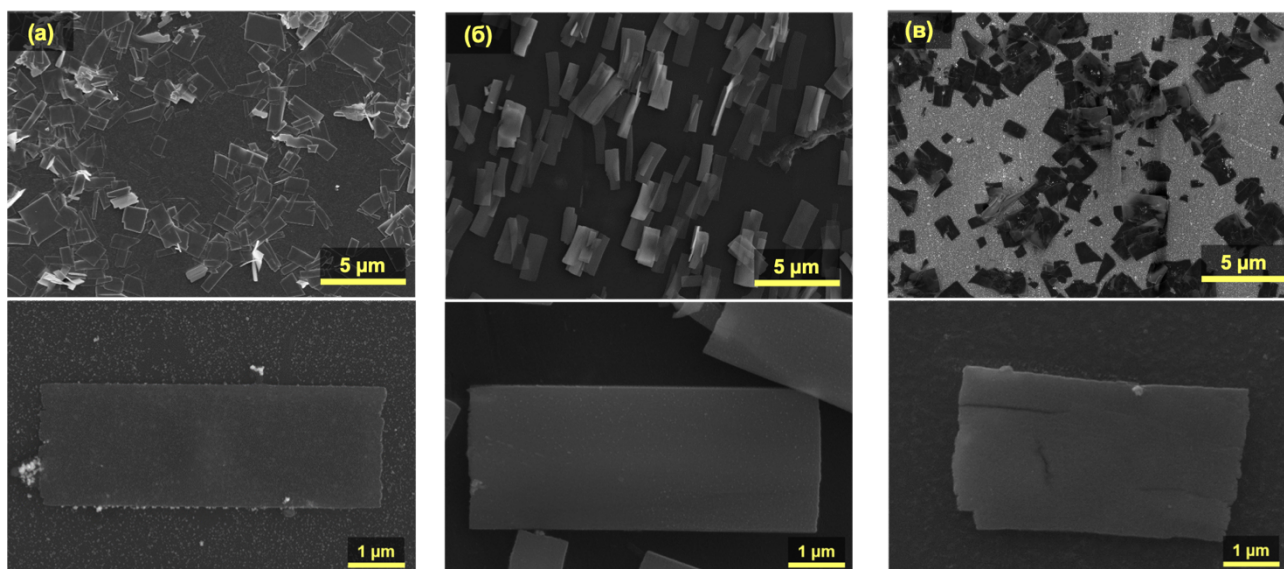


Рисунок 33 – СЭМ изображения нанofлейков полученных осаждением из раствора ацетофенона на поверхности (а) покровного стекла; (б) полиэтилентерефталата; (в) ITO

В то время как нанofлейки из раствора анилина характеризуются широким разнообразием морфологии в зависимости от типа подложки и длины волны лазерного излучения (рисунок 34).

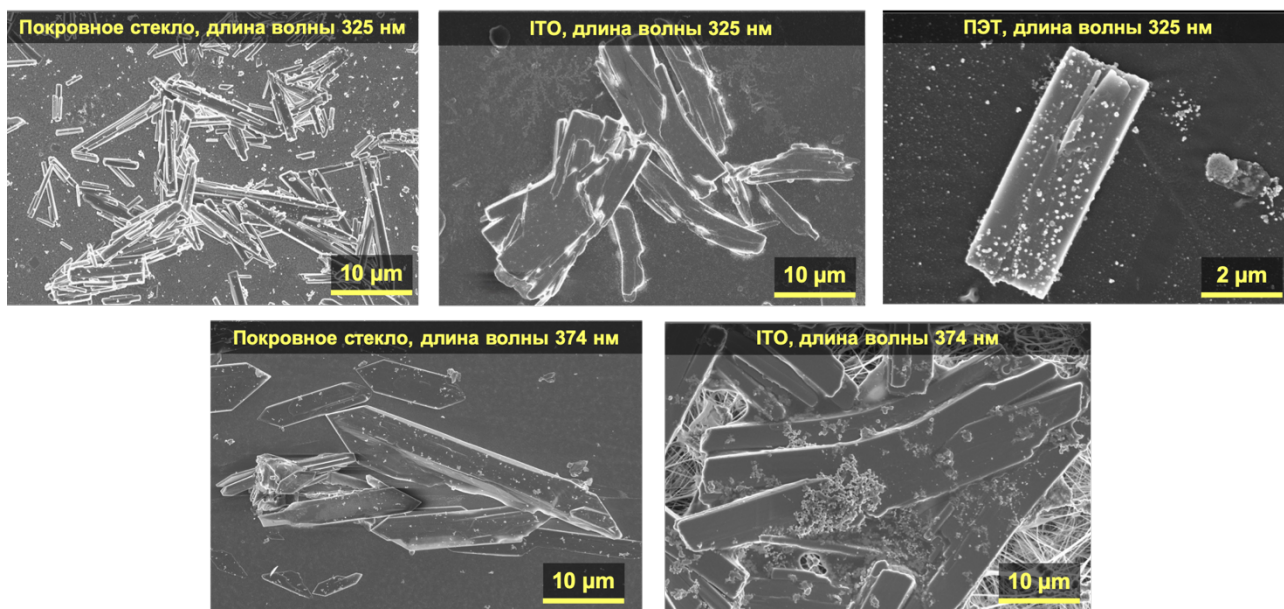


Рисунок 34 – Нанofлейки, осажденные из раствора анилина

При проведении лазерно-индуцированного осаждения на поверхности кварцевого стекла и ПП из раствора ацетофенона и анилина также был зафиксирован рост кристаллических наноструктур. В случае осаждения на поверхности кварцевого

стекала СЭМ изображения показали, что большая часть нанofлейков представляет собой разрушенные наноструктуры с высокой степенью дефектности (рисунок 35).

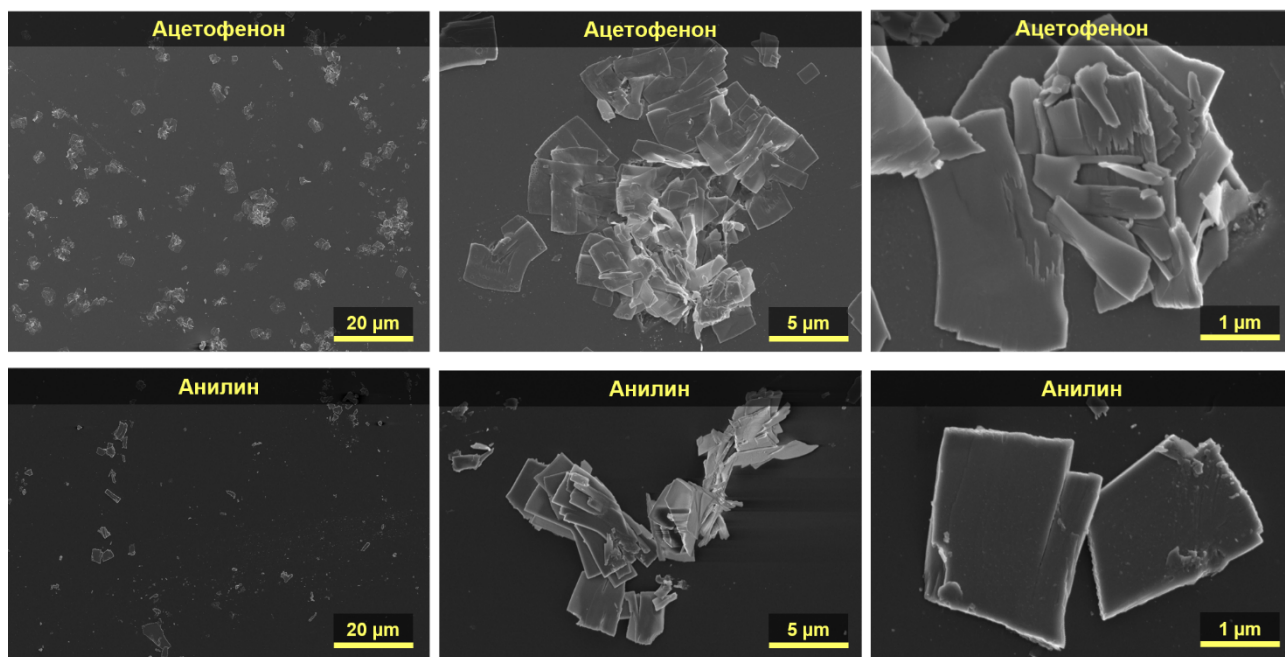


Рисунок 35 – Нанofлейки осаждённые на поверхности кварцевого стекла

Использование ПП в качестве подложки также способствует формированию наноструктур на его поверхности. Однако в результате анализа поверхности образца было обнаружено, что наноструктуры характеризуются не чёткими границами поверхности и наличием дефектов (рисунок 36).

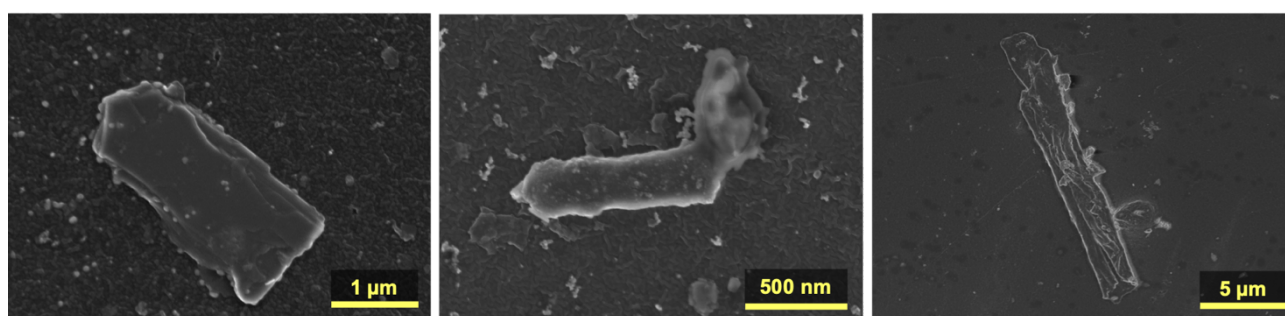


Рисунок 36 – Нанofлейки осаждённые на поверхности ПП из раствора анилина

Таким образом синтез гибридных кристаллических нанofлейков удалось осуществить методом лазерно-индуцированного осаждения как на аморфных, так и на кристаллической подложках. В совокупности с типом растворителя выбор подложки определяет морфологию образующихся кристаллических структур, что свидетельствует о важности и необходимости этапа выбора типа подложки при лазерно-индуцированном осаждении нанofлейков.

3.1.4 Влияние времени воздействия и мощности лазерного излучения

Эксперименты по варьированию параметров лазерного излучения продемонстрировали принципиально значимые результаты. При проведении лазерно-индуцированного осаждения при разном времени экспозиции было установлено, что с увеличением времени осаждения одновременно увеличивается количество синтезированных наноплейков и их геометрические размеры. На рисунке 38 показаны оптические изображения образцов с осадками после проведенного синтеза. По истечению времени синтеза в 5 минут и 15 минут можно зафиксировать направленный рост кристаллических структур от центра фокального пятна. С увеличением времени экспозиции увеличивается не только область формирования структур, но также и их линейный размеры (рисунок 37 а-в). Дальнейшее увеличение времени воздействия на химическую систему позволяет получить наноструктуры большего геометрического размера (рисунок 37 г-е).

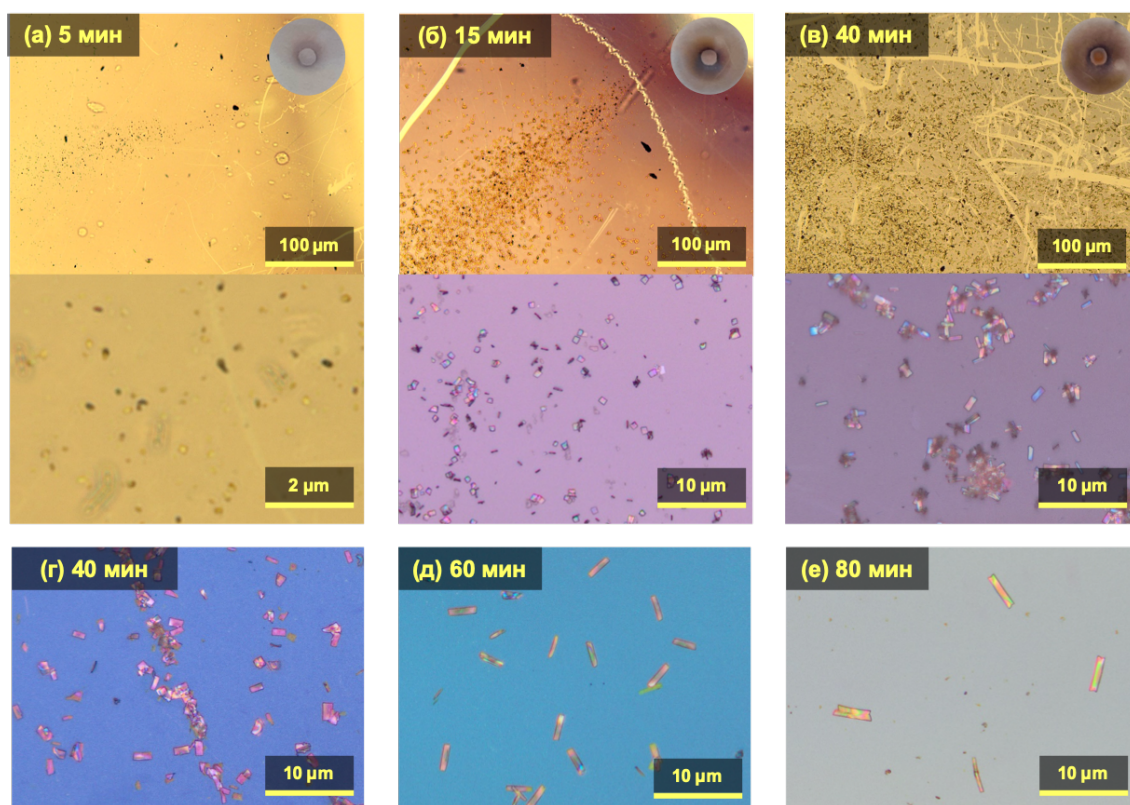


Рисунок 37 – Оптические изображения образцов, полученных осаждением при времени воздействия лазерным излучением в течение (а) 5 минут (б) 20 минут (в-г) 40 минут (д) 60 минут (е) 80 минут

Эксперименты по варьированию мощности лазерного излучения показали следующие результаты. На основании синтеза наноплейков из раствора ацетофенона с

использованием He-Cd лазера с длиной волны 325 нм было установлено, что низкая мощность лазерного излучения в 8 мВт является недостаточной для формирования кристаллических структур на поверхности подложки (рисунок 38).

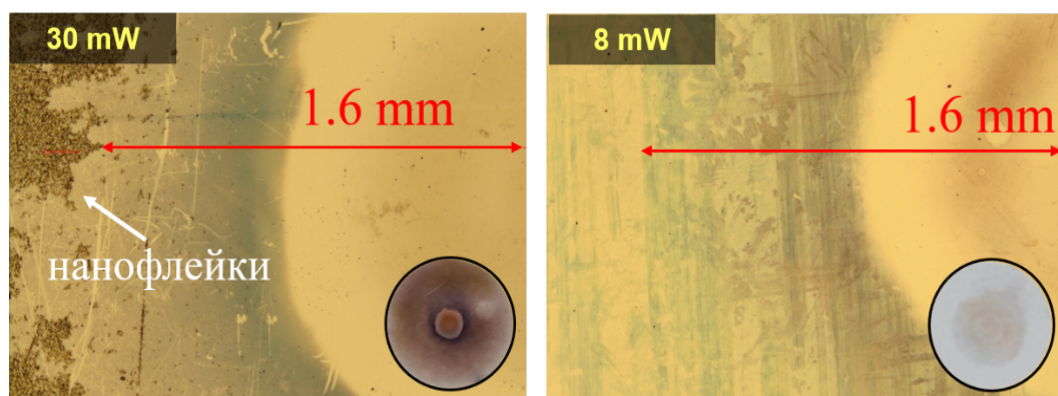


Рисунок 38 – Оптические изображения образцов, полученных при различной мощности лазерного излучения

Изображения сканирующей электронной микроскопии образцов, осаждённых при различном значении мощности излучения, показали, что увеличением мощности лазерного излучения размер наноплейков значительно меняется и достигает максимального значения при мощности излучения в 30 мВт (рисунок 39). Одновременно с этим наблюдается снижение общего количества наноструктур на подложке после осаждения.

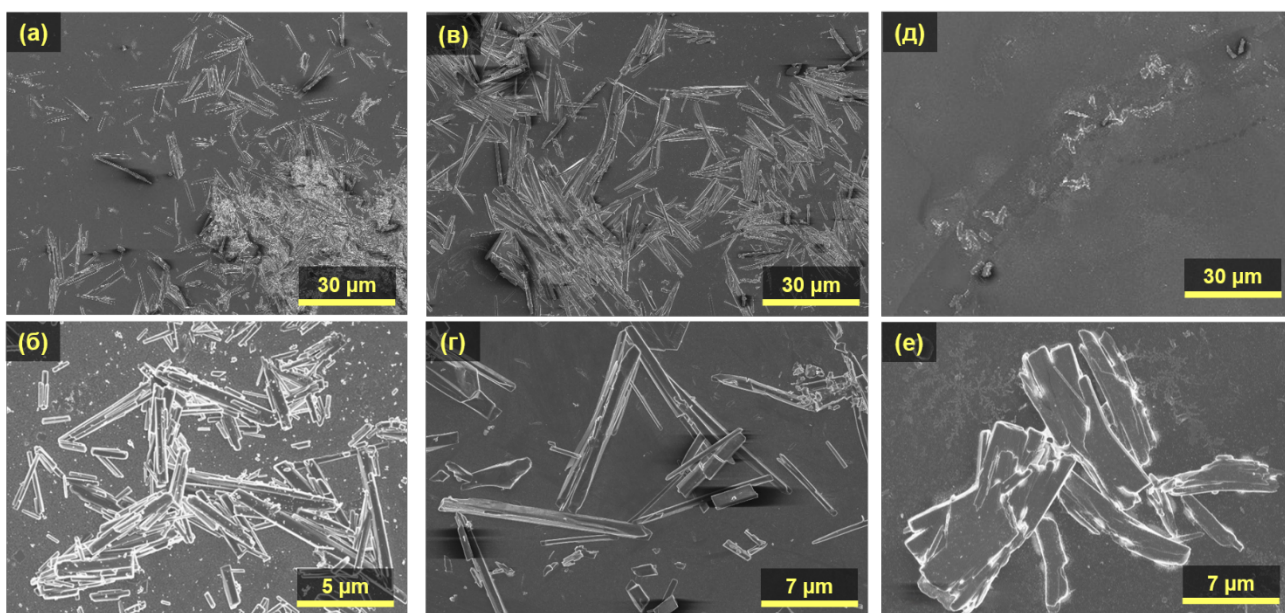


Рисунок 39 – Наноплейки полученные из раствора комплекса в анилине при мощности лазерного излучения (а, б) 15 мВт; (в, г) 20 мВт; (д, е) 30 мВт

Таким образом, мы приходим к важному выводу, что, варьируя время воздействия и мощность лазерного излучения, можно контролировать геометрические размеры нанofлейков и их количество на поверхности подложки в процессе синтеза.

3.2 Взаимосвязь параметров лазерно-индуцированного осаждения и синтеза гибридных кристаллических нанofлейков

Главной особенностью лазерно-индуцированного осаждения является наличие реакционного пространства, где одновременно протекает несколько процессов: взаимодействие лазерного излучения и супрамолекулярного комплекса, фотоиндуцированный распад комплекса, реорганизация/деструкция молекул комплекса с образованием строительных блоков и последующая самоорганизация кристаллических структур на поверхности подложки [129]. Реакционным пространством будем называть ту область раствора, которая находится в непосредственной близости с поверхностью подложки, и где происходит активное разрушение комплекса под воздействием лазерного излучения. Иными словами, реакционное пространство ограничивается той областью, за пределами которой интенсивность лазерного излучения значительно ослабляется (рисунок 40). Как показывают экспериментальные результаты, ключевым фактором в формировании гибридных кристаллических нанofлейков на поверхности подложки является локализация реакционного пространства у границы раздела подложка/раствор, где непосредственно протекает формирование кристаллических нанofлейков.

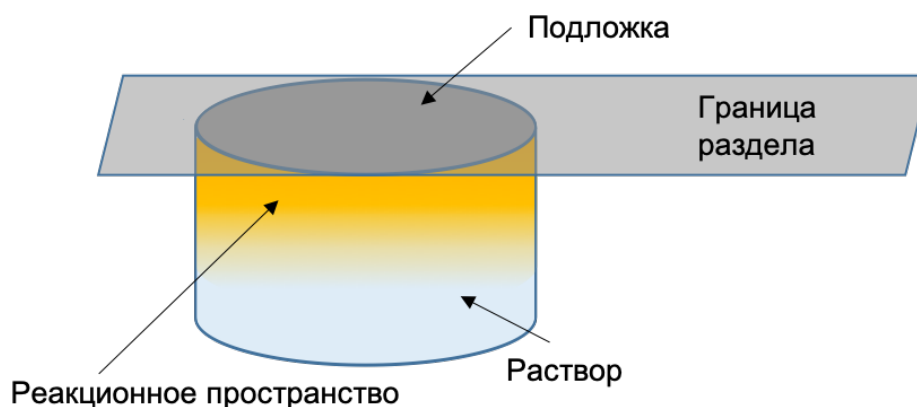


Рисунок 40 – Схематичное изображение реакционного пространства при лазерно-индуцированном осаждении из раствора

Основными параметрами, которые позволяют регулировать положение реакционного пространства и ограничивать его максимально у поверхности подложки,

являются длина волны лазерного излучения и растворитель, используемый для приготовления раствора.

Обратимся к измеренному спектру поглощения комплекса, на котором видны три характерные полосы поглощения комплекса: (1) 200–300 нм – высокая степень поглощения энергии за счет внутрелигандного электронного перехода, (2) 300–350 нм – поглощение за счет электронного перехода с переносом заряда с металла на лиганд, и (3) 370–450 нм – переходы между орбиталями в ядре кластера (рисунок 27) [153]. Во-первых, использование различных длин волн влияет на механизм разложения комплекса, поскольку активирует разрыв разных химических связей внутри комплекса. Во-вторых, чем выше коэффициент поглощения излучения раствором комплекса, тем ближе к поверхности будет располагаться реакционное пространство. Основываясь на законе Бугера-Ламберта-Бера, можно определить на каком расстоянии от границы раздела подложка/раствор интенсивность излучения падает в $e \approx 2,8$ раз при разных длинах волн:

$$\lg \frac{I_0}{I} = c \epsilon d \quad (1)$$

где I_0 и I – интенсивность потока света, направленного на поглощающий раствор и прошедшего через него;

ϵ – молярный коэффициент светопоглощения;

c – концентрация раствора;

d – толщина кюветы.

Исходя из спектра поглощения при длинах волн лазерного излучения 266 нм и 325 нм интенсивность потока света ослабляется в 2,8 раза в $1/2 = 0,5$ см = 5 мм от поверхности подложки, а при длине волны 374 нм – в $1/0,5 = 2$ см = 20 мм от поверхности (рисунок 41).

Таким образом положение реакционного пространства максимально локализовано у границы подложка/раствор при воздействии на химическую систему лазерным излучением с длинами волн 266 нм и 325 нм. Как показали экспериментальные результаты, наибольшее количество наноструктур было синтезировано при длине волны 325 нм.

Несмотря на то, что интенсивность поглощения излучения при длине волны 266 нм имеет приблизительно такое же значение, нанофлейки не были получены, вероятно

вследствие низкой эффективности фотоиндуцированного распада комплекса и формирования структур при возбуждении внутрелигандного перехода (200-300) нм.

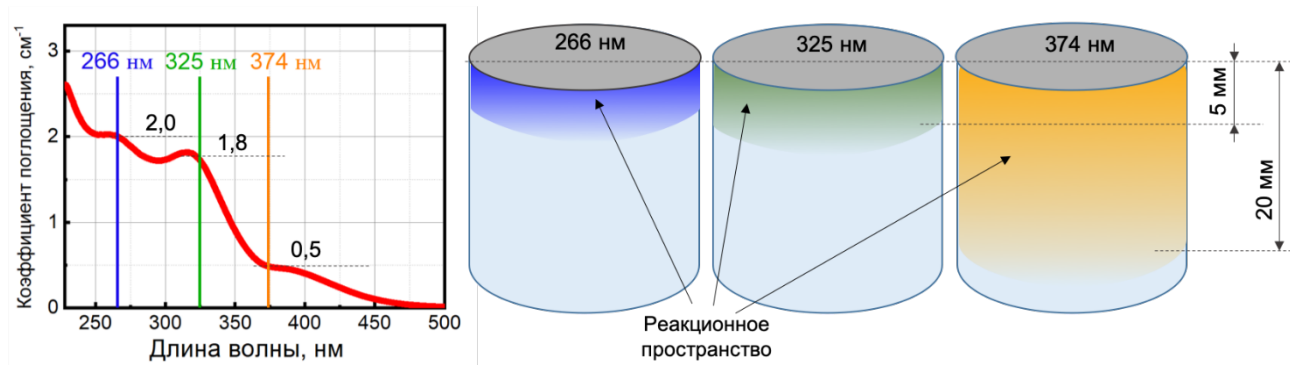


Рисунок 41 – Схематическое изображение влияния длины волны лазерного излучения на степень поглощения излучения раствором комплекса

Также отсутствие наночастиц на поверхности подложки в случае использования лазерного излучения с длиной волны 266 нм может быть связано с тем, что поглощение излучения лигандным окружением комплекса (область поглощения комплекса (200-300) нм) не приводит к его достаточной диссоциации и дальнейшей трансформации, необходимой для упорядоченного формирования наночастиц.

Выбор растворителя, как и выбор длины волны лазерного излучения, влияет на положение реакционного пространства относительно границы подложка/раствор. По аналогии с изучением влияния длины волны лазерного излучения, для определения характера воздействия типа выбранного растворителя на синтез наночастиц было рассмотрено влияние оптических свойств растворителей, а именно коэффициента поглощения (рисунок 42).

Как показывает измеренный спектр поглощения дихлорэтана, данный растворитель имеет окно прозрачности при длине волны 325 нм, поэтому большая часть комплекса распадается в объеме раствора, что не приводит к формированию кристаллических структур на поверхности подложки (рисунок 29 а, б). Коэффициенты поглощения для ацетофенона и анилина на спектре поглощения говорят о слишком высокой оптической плотности растворителей, что не позволяет определить положение максимумов областей поглощения.

Основываясь на литературных данных, ацетофенон имеет полосу поглощения в области (300-350) нм [157], в то время как анилин в данном диапазоне длин волн слабо поглощает излучение [158]. Тем не менее, при проведении осаждения из растворов

анилина и ацетофенона были получены кристаллические структуры на поверхности подложки, что свидетельствует о том, что объём реакционного пространства, где протекает разложение большей части органометаллического комплекса, располагается у границы раздела подложка/раствор.

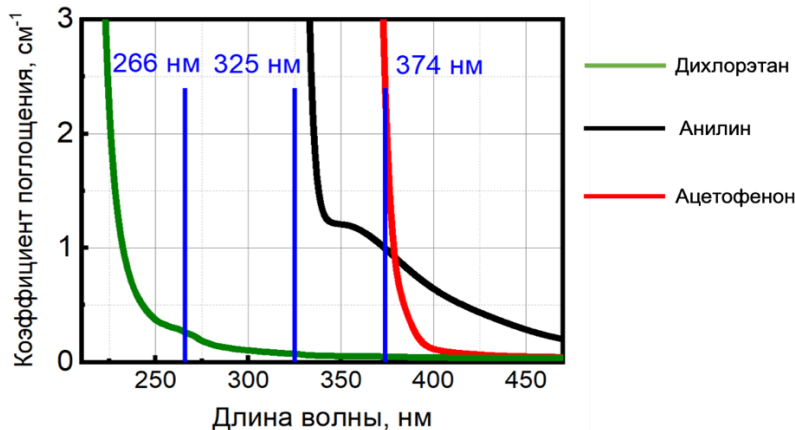


Рисунок 42 – Спектр поглощения использованных растворителей ось У

Экспериментальные результаты, представленные в подразделе 3.1 данной работы, говорят о том, что существует определённая зависимость формирования кристаллических наноструктур на поверхности подложки от типа растворителя. Тем не менее установление более конкретной взаимосвязи является затруднительным, поскольку растворители помимо оптических свойств обладают рядом других характеристик, которые потенциально могут оказывать влияние на процесс синтеза в системе подложка/раствор. На данном этапе исследования влияние растворителя на распределение наноструктур по поверхности подложки можно объяснить различной степенью локализации реакционного пространства относительно поверхности, на которой непосредственно протекает осаждение структур. И в случае анилина, основываясь на его значительно меньшем значении коэффициента поглощения по сравнению с ацетофеноном, реакционное пространство будет занимать больший объём.

Основываясь на данных, которые были получены при изучении выбора длины волны и типа растворителя, наблюдается следующая общая закономерность: при проведении лазерно-индуцированного осаждения в растворе с реакционным пространством большего объёма образованные наноплейки существенно отличаются количеством и геометрическими размерами. Если сравнивать процессы осаждения, которые по условиям проведения отличаются только длиной волны лазерного

излучения или только типом растворителя, то в случае длины волны 374 нм или в случае использования анилина образуется меньше нанofлейков, но которые характеризуются большими линейными размерами (рисунок 29 в-е). Данное обстоятельство говорит о том, что существует прямая взаимосвязь между объёмом предповерхностной области, в которой протекает фотоиндуцированный распад большей части комплекса, и механизмом роста кристаллических наноструктур. Для более детального изучения влияния размера реакционного пространства на геометрические размеры нанofлейков и их количество были проведены следующие дополнительные эксперименты.

В реакционном пространстве, где происходит разложение комплекса под воздействием лазерного излучения, также непрерывно протекает процесс обмена между исходными молекулами прекурсора и строительными блоками после фотоиндуцированного распада комплекса. При анализе подложки с осадком методом оптической микроскопии было обнаружено, что распределение нанofлейков по поверхности является неравномерным (рисунок 43 а).

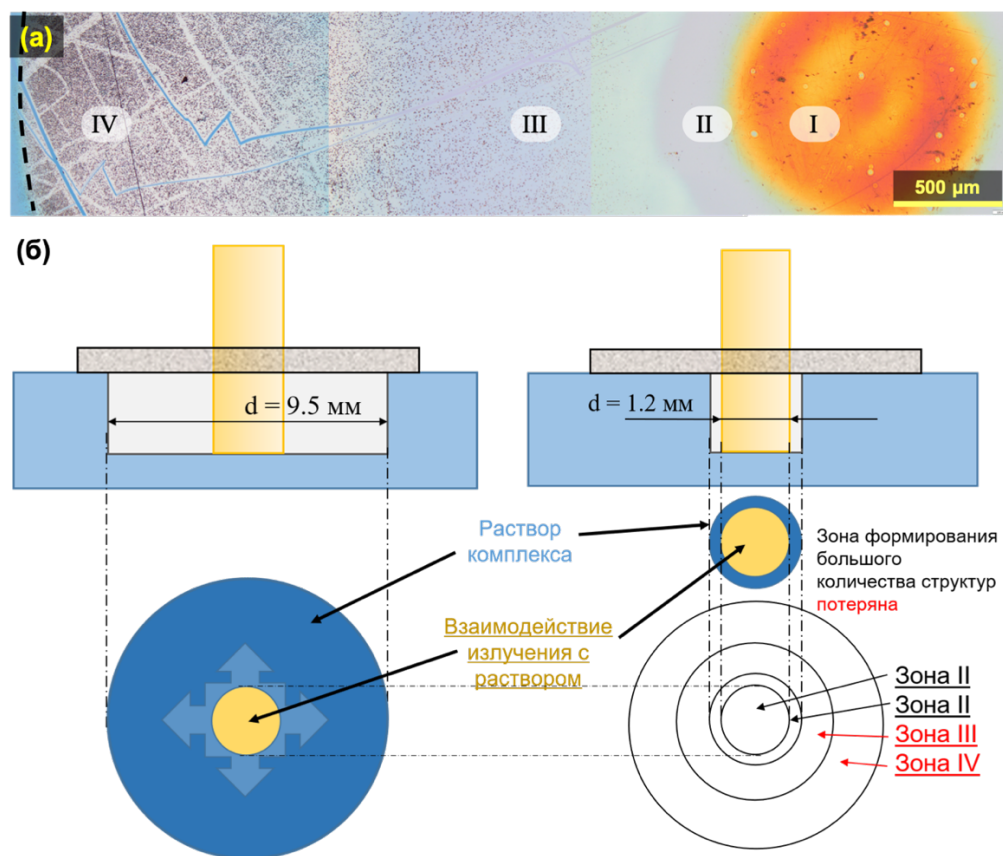


Рисунок 43 – (а) оптическое изображение осадка на подложке с обозначением главных зон распределения нанofлейков; (б) схема формирования кристаллических наноструктур на поверхности подложки

На изображении можно выделить 4 основные зоны. В центральной области лазерного пятна (зона I) происходит формирование наибольшего количества гибридных металл-углеродных наночастиц, с переходом в зону II количество наночастиц сокращается. Кристаллические наноплейки формируются в зонах III и IV на расстоянии (2-3) мм от центра фокального пятна, при этом их количество увеличивается к краю кюветы. То есть зоны III и IV являются эффективными областями формирования большого количества наноплейков. И если диаметр реакционного пространства уменьшить до размера лазерного луча, то необходимая зона формирования наноплейков теряется, и лазерно-индуцированный синтез будет представлять собой только быстрый фотохимический распад комплекса в объеме раствора (рисунок 43 б).

В качестве эксперимента был проведен синтез в кювете диаметром в 2 мм, объём которой приблизительно составлял 10 мкл (рисунок 44 а). После синтеза образцов были получены СЭМ изображения образовавшегося осадка, при этом наноплейки обнаружены не были (рисунок 44 б, в). Тем самым результаты свидетельствуют о том, что из-за недостаточного реакционного пространства для процесса обмена между строительными блоками и формирующимися наноплейками провести осаждение кристаллических структур в кювете микрообъема не предоставляется возможным.

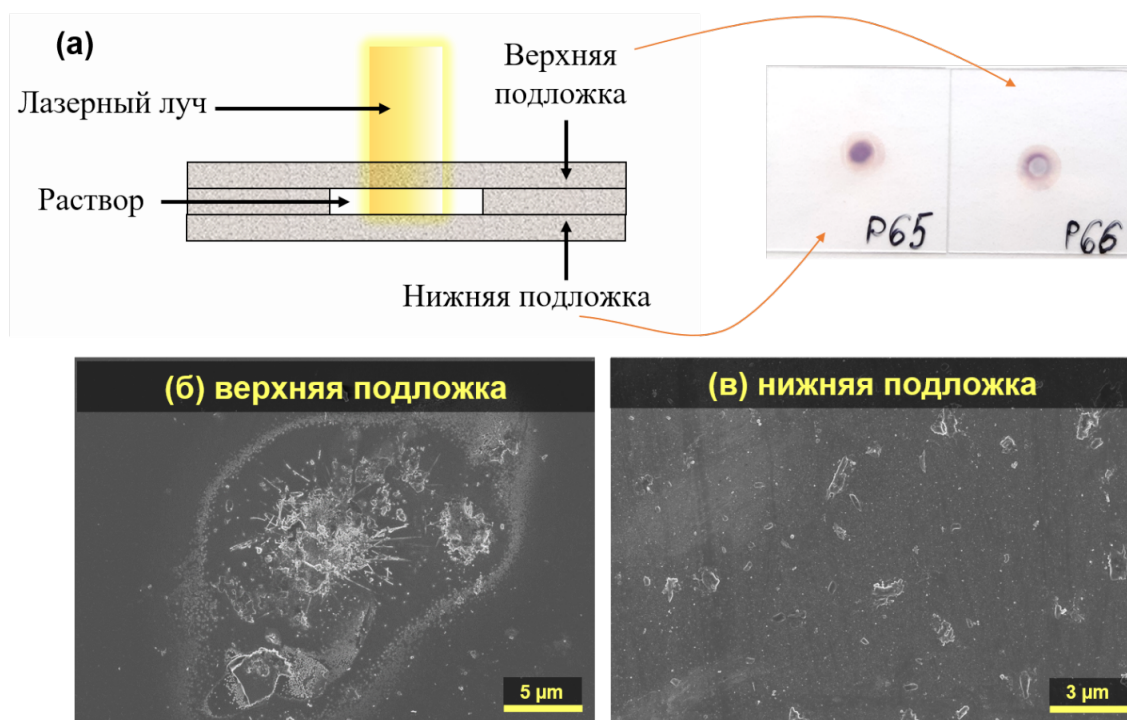


Рисунок 44 – (а) Схема лазерно-индуцированного осаждения в кювете микрообъема (б-в) СЭМ изображения образцов с полученными осадками

Если диаметр реакционного пространства увеличивать, то процесс обмена будет более интенсивным, и разложившийся комплекс будет удаляться из реакционной зоны (зона I) в область формирования наноплейков (зоны III-IV) (рисунок 43 а). Были проведены эксперименты лазерно-индуцированного синтеза наноплейков с реакционным пространством разного объёма, которое регулировалось диаметром использованной кюветы. Представленные фотографии оптического микроскопа показывают, что синтез в кювете диаметром 16 мм (300 мкл) приводит к формированию структур в небольших количествах, в то время как использование кювет с диаметром 3 мм (25 мкл) и 10 мм (80 мкл) позволяет получить структуры с распределения по всей поверхности подложки (рисунок 45 а, в, г). Далее основываясь на данных сканирующей электронной микроскопии, было установлено, что геометрические размеры находятся в прямой зависимости от диаметра кюветы, то есть чем больше объём реакционного пространства, где происходит фототрансформация комплекса и последующее формирование наноструктур, тем больше геометрические размеры наноплейков (рисунок 45 в, г, е)

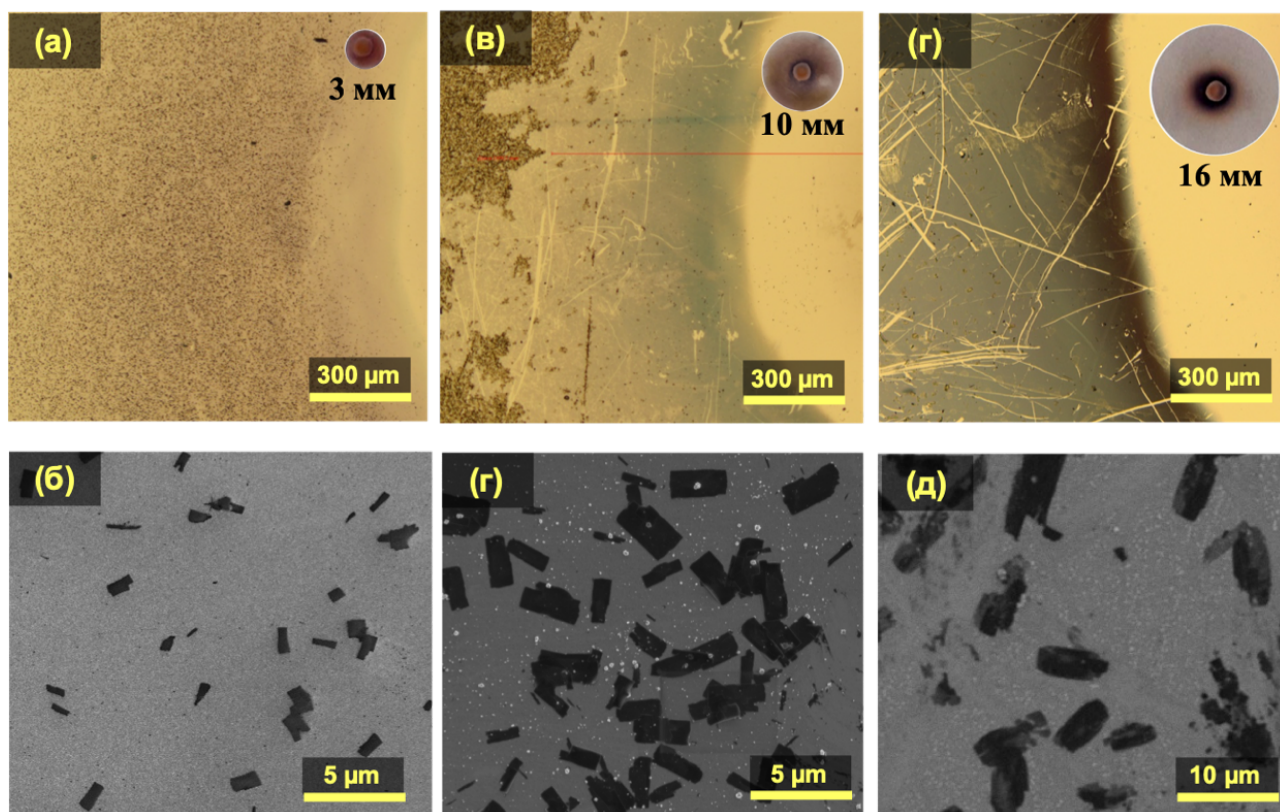


Рисунок 45 – Оптические и СЭМ изображения образцов синтезированных с использованием кювет разного диаметра (а-б) 3 мм / 25 мкл (в-г) 10 мм / 80 мкл (д-е) 16 мм / 300 мкл

Основываясь на экспериментальных результатах, можно сделать предположение, что изменение мощности лазерного излучения также соотносится с изменением объёма реакционного пространства, поскольку наблюдается та же закономерность в изменении соотношения геометрические размеры/количество наноструктур. С помощью оборудования Coherent LaserCam HR11 было зафиксировано распределение лазерного излучения на границе раздела подложка/раствор для He-Cd лазера в процессе проведения синтеза на подложках ITO (рисунок 46).

Результаты показали, что если мощность лазера изменять с помощью фильтров, то эффективный диаметр лазерного луча останется неизменным, но интенсивность в сечении луча будет уменьшаться. Тем самым можно сделать вывод, что распределение интенсивности лазерного излучения на границе раздела подложка/раствор отражается на изменении объёма реакционного пространства у поверхности подложки.

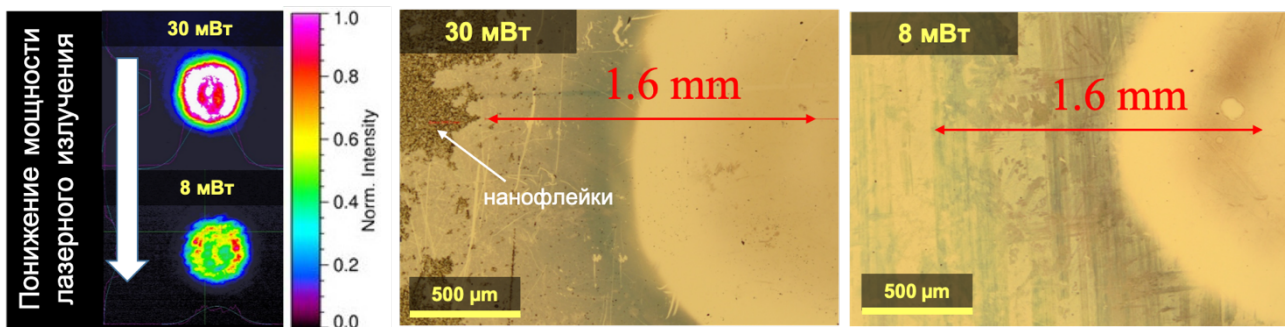


Рисунок 46 – Распределение интенсивности лазерного излучения разной мощности для He-Cd лазера с длиной волны излучения 325 нм

Таким образом, с учётом полученных результатов, была установлена взаимосвязь между объёмом реакционного пространства (диаметр кюветы, мощность лазерного излучения), количеством наноплейков и их геометрическими размерами, что является чрезвычайно важным достижением проведённого исследования. В дальнейшем в зависимости от поставленной задачи, можно будет получать наноплейки нужного размера и количества, варьируя необходимые параметры лазерно-индуцированного осаждения.

Для определения необходимости наличия кюветы в реакционной системе для синтеза наноплейков был проведен эксперимент фотоиндуцированного синтеза без использования кюветы (рисунок 47 а). Капля раствора органометаллического комплекса помещалась на поверхность покровного стекла, после чего лазерный луч облучал границу раздела подложка/раствор со стороны раствора. Результаты показали,

что наноплейки могут формироваться на подложке без четко обозначенного реакционного пространства (рисунок 47 б).

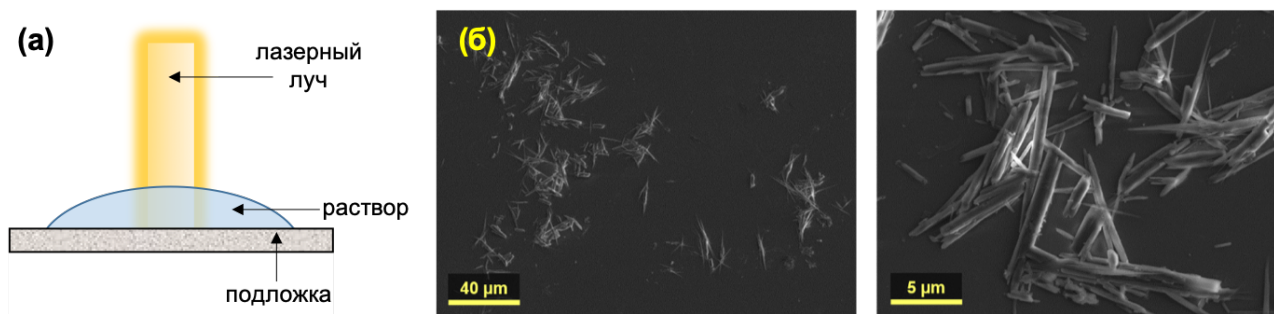


Рисунок 47 – (а) схематическое изображение проведения эксперимента осаждения без использования кюветы (б) СЭМ изображения подложек с наноплейками, образованными без использования кюветы

Однако полученные в данном эксперименте наноплейки характеризуются переменными размерами и ограниченным ростом на определенных участках подложки. Таким образом, фиксированное реакционное пространство с использованием элемента кюветы делает процесс осаждения контролируемым и предлагает исследователю возможность управления геометрическими размерами и количеством структур с осаждением по всей поверхности подложки. Тем не менее, синтез наноплейков без использования кюветы оказался вполне возможен.

При ранее проводимых экспериментах по лазерно-индуцированному осаждению на разных типах подложек было обнаружено, что осаждение наноплейков на кристаллической подложке ИТО всегда являлось стабильным и достигало эффективного результата, в то время как на аморфной подложке (покрывное стекло) не удавалось наблюдать формирования наноструктур.

В результате ряда выполненных экспериментов в рамках данной работы по лазерно-индуцированному осаждению на аморфной подложке были обнаружены два различных пути протекания процесса, зафиксированных по наглядному изменению химической системы: (1) постепенное потемнение раствора и (2) распространение зоны реакции от фокального пятна по диаметру до края кюветы (рисунок 48). Необходимо отметить тот факт, что все другие условия лазерно-индуцированного синтеза оставались неизменными.

В первом случае на поверхности подложек был обнаружен осадок из наночастиц. Во втором случае результаты показали, что наглядное изменение цвета

раствора с одновременным распространением зоны реакции приводит к образованию кристаллических структур на аморфной подложке после синтеза.

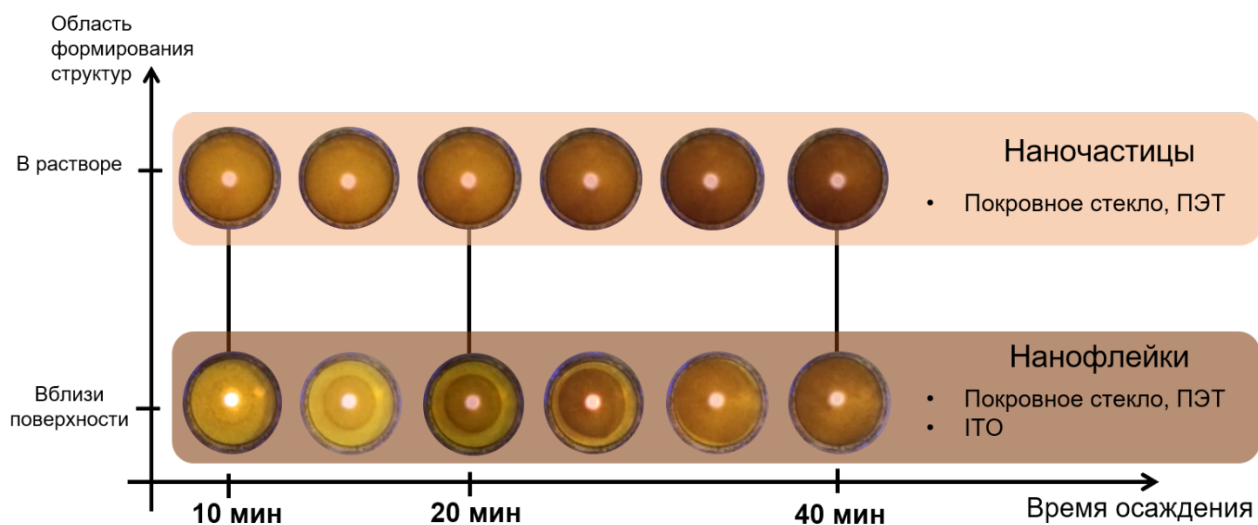


Рисунок 48 – Изменение раствора в результате лазерно-индуцированного осаждения

Дополнительным фактором, влияющим на процесс формирования кристаллических нанofлейков на аморфных подложках, оказалось наличие изопропилового спирта (ИПС) на поверхности подложки. Тем самым впервые был осуществлён лазерно-индуцированный синтез кристаллических нанofлейков на аморфной поверхности (рисунок 49).

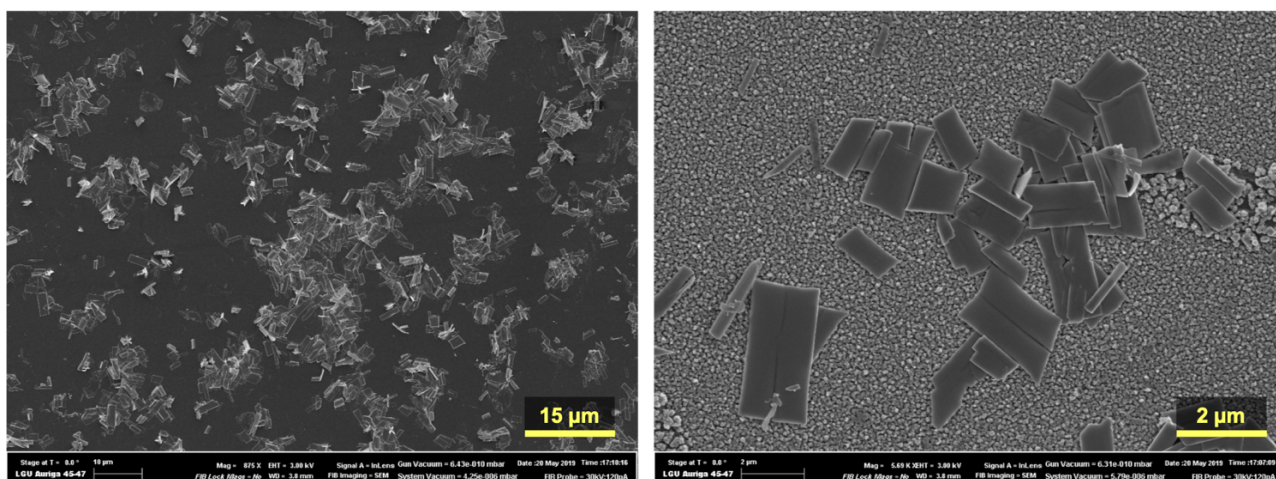


Рисунок 49 – Осаждённые кристаллические нанofлейки на поверхности покровного стекла

После того как добавление ИПС в качестве смачивающего агента позволило сделать процедуру синтеза нанofлейков на поверхности покровного стекла стабильной, были проведены дальнейшие эксперименты по синтезу кристаллических наноструктур на других типах подложек (ПЭТ и ПП). Оказалось, что в случае

использования ПЭТ были получены образцы с осадками, которые отличались по распределению наноструктур. Нанофлейки на поверхности покровного стекла формируются в хаотичном порядке, в то время как на поверхности ПЭТ наноструктуры имеют определенное положение и ориентированы по линии распространения зоны реакции от области фокального пятна (рисунок 50).

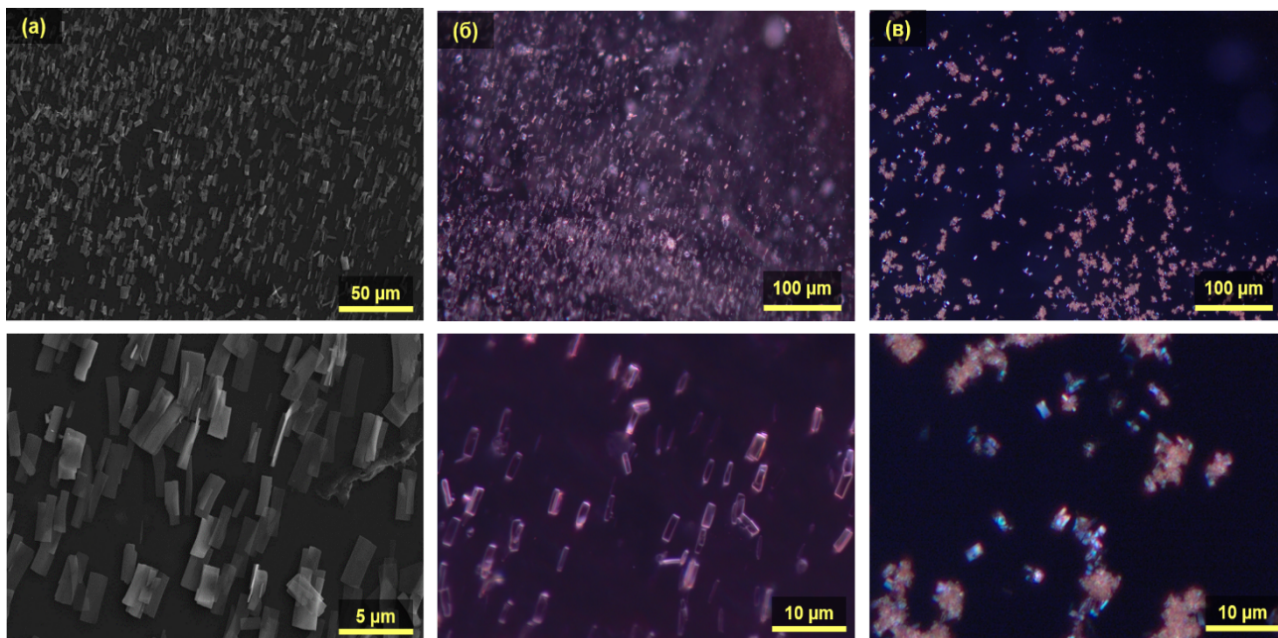


Рисунок 50 – Изображения осажденных нанофлейков на аморфной поверхности (а-б) ПЭТ и (в) покровного стекла с применением ИПС

Основываясь на полученных результатах, мы приходим к выводу, что выбор длины волны лазерного излучения и типа растворителя относятся к ключевым параметрам, которые влияют на локализацию реакционного пространства у границы раздела подложка/раствор, что является необходимым условием для формирования гибридных кристаллических нанофлейков на поверхности подложек.

Размер реакционного пространства, в свою очередь, соотносится с геометрическими размерами нанофлейков и их количеством, и, регулируя объём реакционного пространства с помощью параметров лазерно-индуцированного осаждения можно контролировать геометрические размеры наноструктур и их количество. Более подробная взаимосвязь всех параметров лазерно-индуцированного осаждения и формирования кристаллических нанофлейков представлена на рисунке 51.

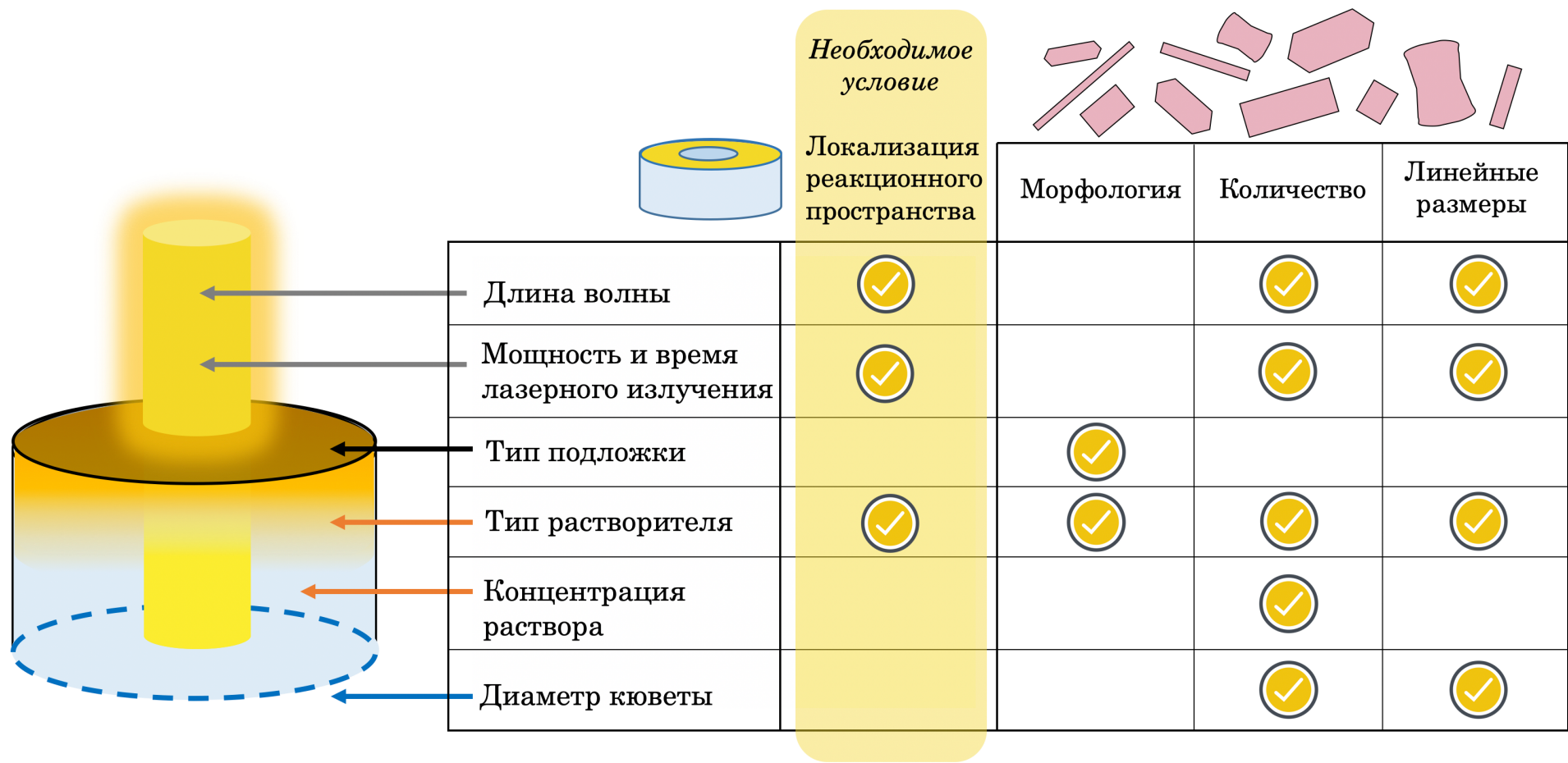


Рисунок 51 – Взаимосвязь условий лазерно-индуцированного осаждения и характеристик гибридных кристаллических наноплейков

3.3 Механизм образования гибридных кристаллических углерод-металлических наноструктур

Ранее описанные экспериментальные данные по лазерно-индуцированному осаждению гибридных металл-углеродных наноструктур из раствора супрамолекулярного комплекса сообщают, что ключевым элементом процесса выступает фоточувствительный органометаллический прекурсор, который под воздействием лазерного излучения распадается с образованием компонентов, участвующих в формировании гибридного металл-углеродного материала (рисунок 52). Было установлено, что после фоторазложения исходного комплекса на 2 компонента, центральный кластер теряет химическую стабильность, в результате чего происходит отделение фенильных/фенилацетиленовых радикалов и одновременное восстановление металлов – Au, Ag, и образование конечного гибридного материала завершается упорядоченным процессом самосборки фенил/фенилацетиленовых звеньев в углеродную фазу с внедрёнными биметаллическими Au-Ag нанокластерами. Описанный механизм образования наноструктур относится к синтезу гибридных металл-углеродных наночастиц, но при аналогичных условиях происходит образование и кристаллических нанопленок, для формирования которых необходимо подобрать определённые параметры лазерно-индуцированного осаждения, как это обсуждалось в подразделе 3.3 данной работы.

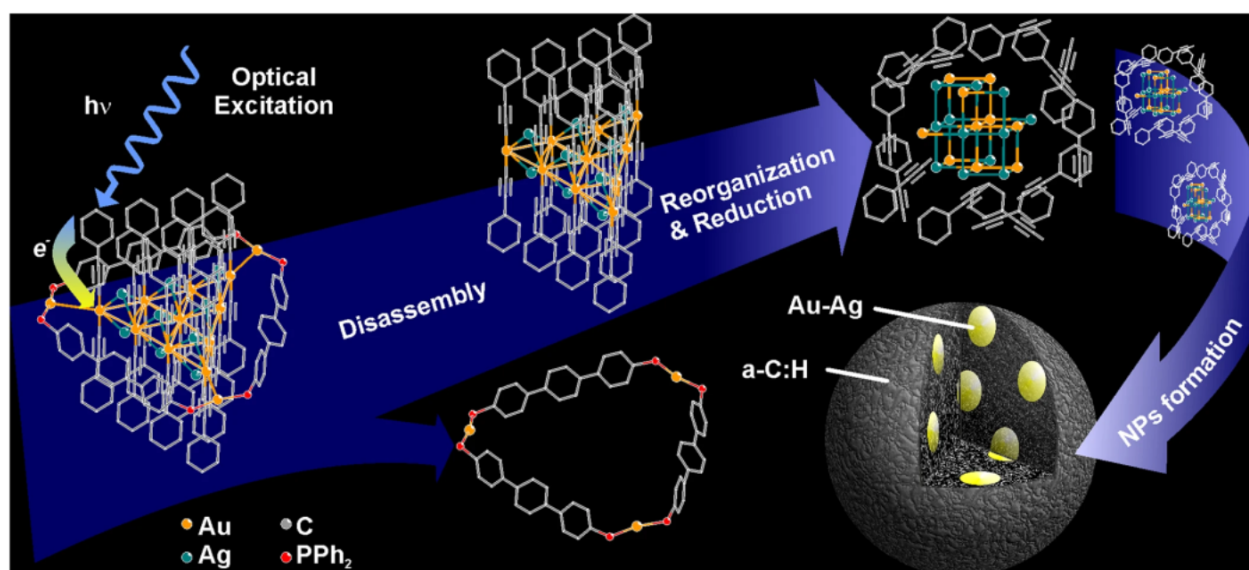


Рисунок 52 – Механизм формирования гибридных металл-углеродных наночастиц из органометаллического комплекса [153]

По всей вероятности, процесс лазерно-индуцированного синтеза гибридных кристаллических Au/Ag@C наноплейков относится к статическим процессам самосборки, поскольку формирование наноплейков чувствительно ко многим условиям синтеза (параметры лазерного излучения, концентрация раствора, тип растворителя и подложки). Принимая во внимание основные черты процессов самосборки, описанные в подразделе 1.4 данной работы, можно предположить следующий механизм формирования гибридных кристаллических Au/Ag@C наноструктур.

В результате трансформации центрального ядра органометаллического комплекса образующиеся строительные блоки (фенильные и фенилацетиленовые звенья) взаимодействуют друг с другом. Поскольку лазерное воздействие на систему происходит в течение всего времени синтеза, то подвод молекул органометаллического комплекса и отток продуктов его распада является непрерывным, что создаёт постоянное движение компонентов внутри химической системы по всему объёму реакционного пространства. Тем самым устанавливаются условия, позволяющие строительным блокам быть подвижными на протяжении всего процесса формирования кристаллических структур, что необходимо для самособирающихся упорядоченных структур. Следует отметить, что отсутствие реакционного пространства нужного размера исключает этот этап, в связи с чем формирование наноплейков в кювете микрообъёма не предоставляется возможным. Таким образом в системе протекает процесс самосборки фенильных и фенилацетиленовых звеньев в углеродную матрицу с одновременным включением металлических нанокластеров. Поскольку процесс самосборки сильно зависит от окружающей среды, проведение синтеза с использованием кюветы, как дополнительное ограничение системы, позволяет снизить количество дефектов и получать наноструктуры с возможностью контроля их морфологии и размеров, в отличие от лазерно-индуцированного синтеза без кюветы (рисунок 47).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс формирования и рост гибридных кристаллических наноплейков основан на системном направленном соединении органических единиц в двухмерные структуры, что схоже с процессом сборки 2D sp^2 -углеродных ковалентных органических каркасов, структура которых выстроена из повторяющихся органических строительных блоков. Тем самым

получение кристаллических наноплейков путём лазерно-индуцированного синтеза можно отнести к «самособирающимся» структурам sp^2 -углеродных КОК.

При этом говоря о механизме формирования структур, в свете приведенных экспериментальных данных, можно предположить, что процесс формирования кристаллических структур на поверхности подложки относится к диффузионно-лимитированным процессам, протекающим по механизму кластер-кластерной агрегации, поскольку размеры формирующихся наноструктур находятся в прямой зависимости от объёма реакционного пространства [159]. Увеличение объёма реакционного пространства с неизменным количеством компонентов в химической системе приводит к тому, что время сближения частиц до их контакта друг с другом (диффузия) будет возрастать. Тем самым повышается вероятность «связывания» столкнувшихся частиц в единое целое за счёт межмолекулярного взаимодействия. То есть в случае большего объёма реакционного пространства практически каждое столкновение частиц приводит к образованию агрегата. В случае формирования наноплейков образуются структуры намного больших размеров.

Одной из характерных особенностей кластер-кластерной агрегации является её чувствительность к наличию внешних полей, что проявляется в анизотропии структуры кластеров по окончании процесса формирования [159]. Данный эффект объясняется тем, что в результате приложения внешнего поля формирующаяся структура будет ориентирована, и процесс дальнейшей агрегации будет осуществляться непосредственно вдоль некоторого преимущественного направления.

Ранее проводимые эксперименты в научной группе Лазерного синтеза показали, что приложение электрического поля к подложке ИТО влияет на процесс формирования кристаллических наноплейков (рисунок 53 а). Лазерно-индуцированный синтез в электрическом поле позволяет получать наноплейки с увеличенными геометрическими размерами в одном из направлений роста кристаллической структуры (рисунок 53 б-в).

В электрическом поле для несферических частиц индуцированный дипольный момент зависит от ориентации частицы по отношению к напряженности электрического поля. Поскольку на начальной стадии первичные агрегаты формируются, главным образом, из противоположно заряженных частиц, такие

агрегаты могут обладать собственным дипольным моментом, направление которого приблизительно совпадает с осью самого агрегата.

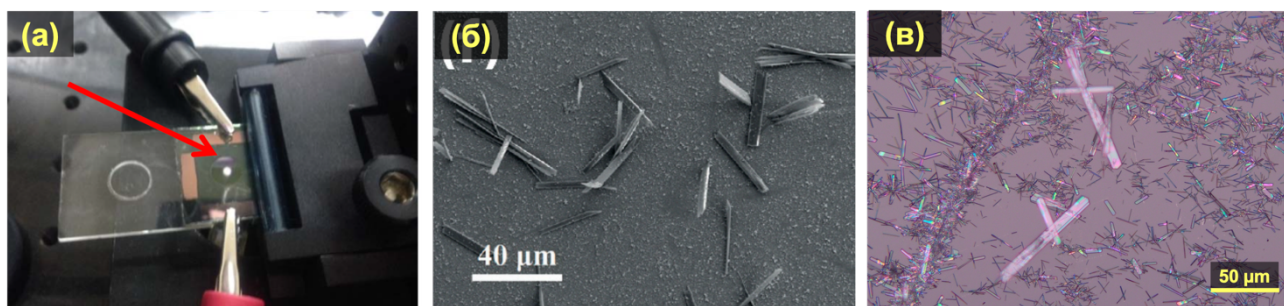


Рисунок 53 – (а) Фотография эксперимента по лазерно-индуцированному осаждению на подложке ИТО с приложением электрического поля; (б) СЭМ изображения наноплейков, синтезированных в условиях электрического поля [156]; (в) оптическое изображение осадка с наноплейками

Взаимодействие индуцированного и собственного дипольных моментов с электрическим полем приводит к тому, что частицы стремятся приобрести наиболее выгодную в энергетическом плане ориентацию – вдоль линий напряженности поля. Сочетание указанных факторов приводит к образованию сильно анизотропных, вытянутых кластеров. Таким образом, чувствительность системы к приложению электрического поля является неотъемлемым фактором, подтверждающим механизм формирования кристаллических наноплейков как кластер-кластерную агрегацию. Также применение электрического поля в лазерно-индуцированном синтезе относится к параметрам, контролирующим процессом сборки кристаллических наноплейков.

Также было замечено, что после приготовления свежего раствора комплекса происходит изменение цвета раствора с течением времени (рисунок 54 а). Для сравнения представлена фотография кюветы с раствором сразу после лазерно-индуцированного осаждения наноплейков в течение 20 минут (рисунок 54 б). Таким образом, можно сделать предположение, что разрушение комплекса может протекать и без прямого воздействия лазерного излучения, но для этого требуется достаточно продолжительное время, полное потемнение раствора наблюдалось по истечении 7 дней.

Поскольку необходимым условием для синтеза кристаллических наноплейков является наличие границы раздела подложка/раствор, был проведен эксперимент по осаждению структур на подложке без воздействия лазерного излучения.



Рисунок 54 – (а) Фотографии раствора комплекса спустя 7 дней, находившегося под воздействием дневного света; (б) фотографии раствора комплекса в кювете до синтеза и по истечении 20 минут воздействия лазерного излучения

По истечении 2 суток на подложке был обнаружен осадок. Метод сканирующей электронной микроскопии показал, что осадок представляет собой образования наноструктур, которые по своей морфологии схожи с кристаллическими нанопленками (рисунок 55).

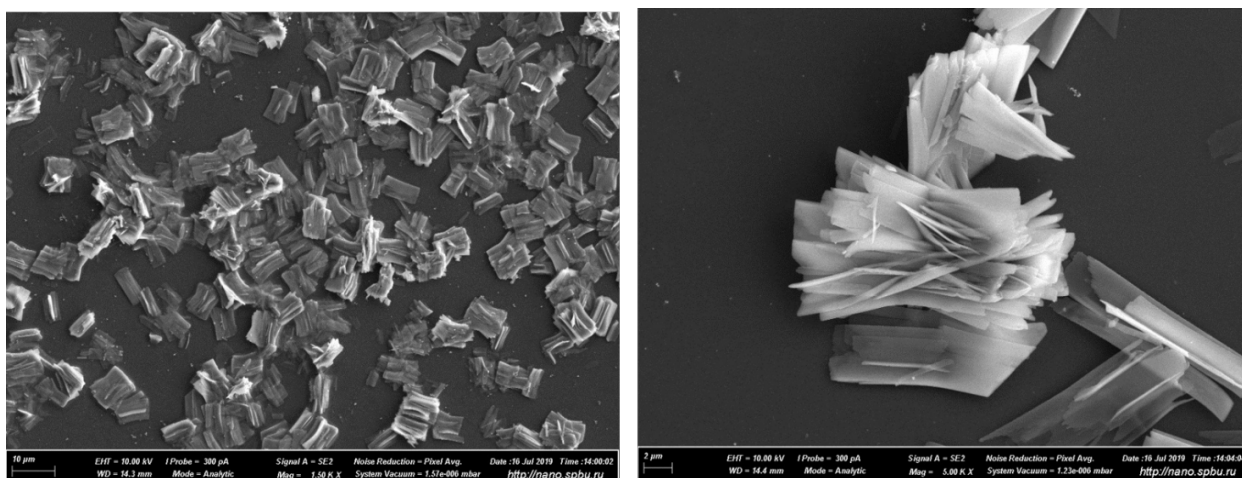


Рисунок 55 – СЭМ изображение нанопленок, полученных из раствора комплекса при дневном освещении

Дальнейшее изучение структуры методом просвечивающей спектроскопии было доказано, что структура образованных пластин представляет собой углеродную фазу с внедренными металлическими наночастицами (рисунок 56 а). Электронная дифракция углеродной матрицы показала, что углеродная фаза является кристаллической (рисунок 56 б). В результате кристаллизации раствора при дневном освещении были получены кристаллические гибридные наноструктуры, как и при лазерно-индуцированном осаждении.

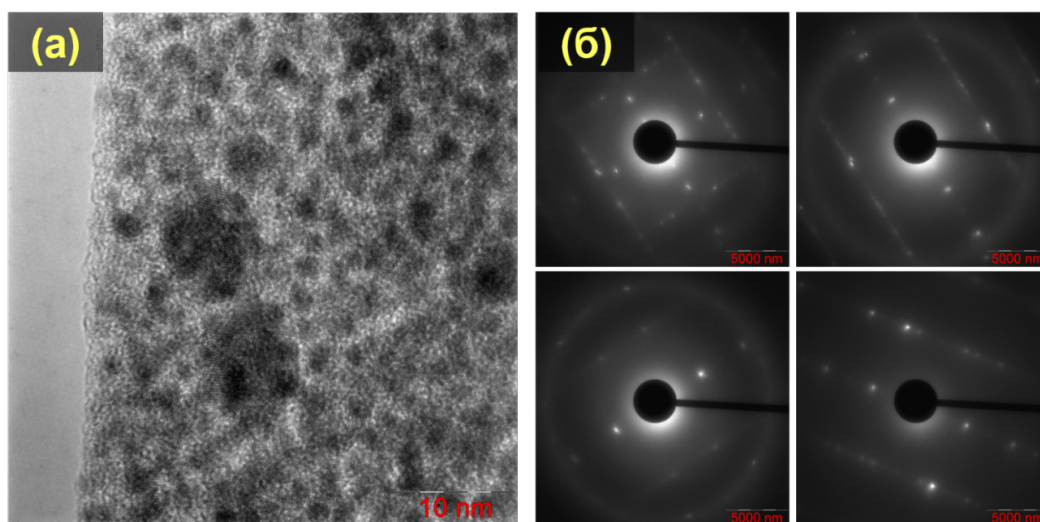


Рисунок 56 – (а) ПЭМ изображение части наноструктур; (б) изображения электронной дифракции

Однако по сравнению с процессом осаждения кристаллических структур в результате старения органометаллического комплекса, метод лазерно-индуцированного осаждения даёт возможность проводить осаждение структур на поверхности подложек за намного меньший промежуток времени, при этом контролируя их геометрические размеры и морфологию.

3.4 Исследование физико-химических и оптических свойств нанofлейков

3.4.1 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия

Изменение параметров лазерно-индуцированного осаждения может оказывать влияние не только на морфологию нанofлейков, но и на микроструктуру, химический состав и его распределение в полученном материале. Данный этап работы является чрезвычайно важным в установлении взаимосвязи между физико-химическими свойствами нанofлейков и условиями проведения лазерно-индуцированного

осаждения. Для изучения химического состава нанofлейков, синтезированных при различных параметрах лазерно-индуцированного осаждения, было проведено исследование образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии, и просвечивающей электронной микроскопии.

Исследование показало, что все нанofлейки представляют собой структуры, неоднородные по химическому и фазовому составу. Состав структур, полученных в результате лазерно-индуцированного осаждения из раствора комплекса $[(Au_{13}Ag_{12}(C_2Ph)_{20})(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3](PF_6)_5$ идентичен для нанofлейков осажденных как из раствора анилина, так и из раствора ацетофенона (рисунок 57 а, б). На спектре можно отметить характерные пики углерода, серебра и золота. Кроме того, присутствует сигнал от подложки – медной сеточки (Cu).

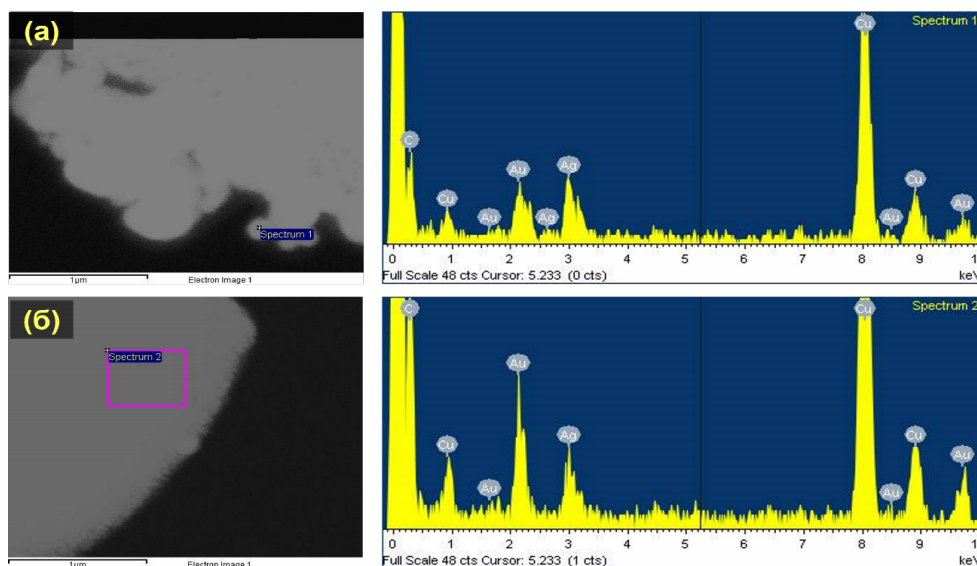


Рисунок 57 – Снимки и EDX – спектры структур, полученных при лазерно-индуцированном осаждении из раствора комплекса в (а) анилине, (б) ацетофеноне

Для установления пространственного распределения частиц золота и серебра в структурах была построена карта распределения элементов методом энерго-дисперсионного анализа EDX Thermo (рисунок 58). Следует отметить, что параметры решетки золота и серебра очень похожи. В работе были проведены дополнительные измерения, чтобы подтвердить, что полученные частицы являются не наночастицами чистого золота или серебра, а представляют собой биметаллические Au-Ag кластеры [131].

Также в работе [128] с помощью УФ-спектроскопии была исследована металлическая фаза. Установлено, что биметаллические Au-Ag нанокластеры

являются сплавом металлических наночастиц серебра и золота и не являются механической смесью отдельных нанокластеров, что было определено положением полосы поглощения в области 450-500 нм.

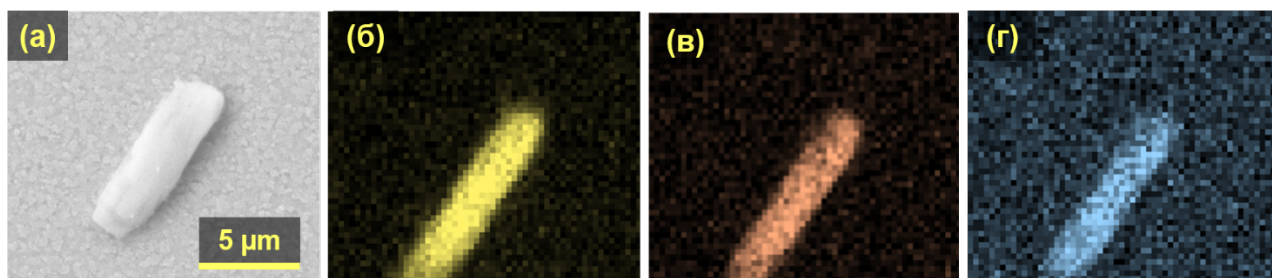


Рисунок 58 – (а) СЭМ изображение наноплейка; пространственное распределение (б) углерода (в) золота и (г) серебра в структуре

При изучении химического состава серии образцов, полученных из растворов разной концентрации, были выбраны две подложки с наноплейками, осажденными из растворов с концентрациями 1 и 4 мг/мл (рисунок 59). Данные энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что химический состав остается неизменным и включает в себя углерод, золото и серебро.

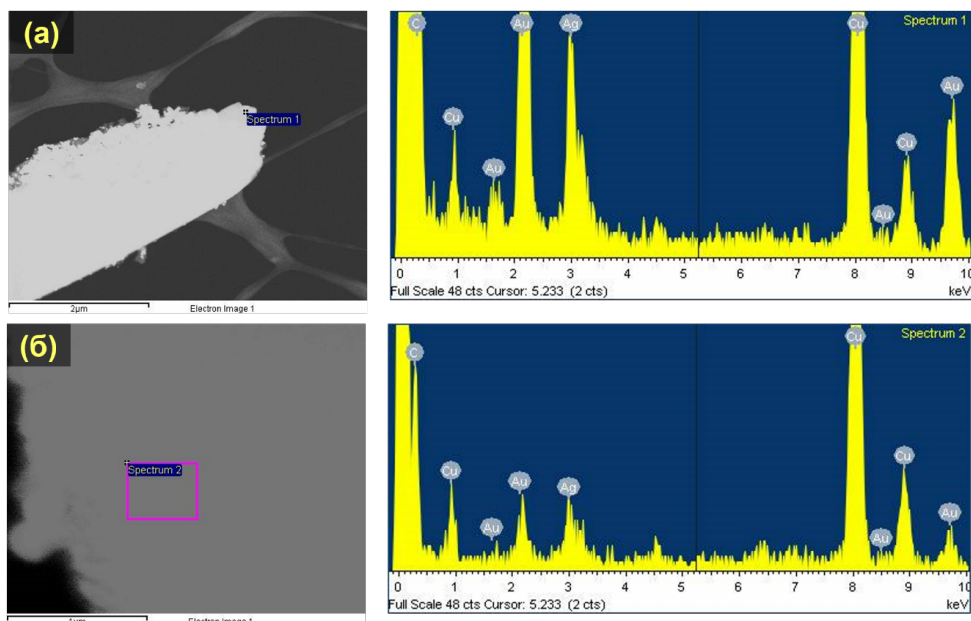


Рисунок 59 – Снимки и EDX – спектры структур, полученных при лазерно-индуцированном осаждении из раствора комплекса с концентрацией (а) 4 мг/мл, (б) 1,0 мг/мл

Полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения изображения наноплейков имеют заметные интерференционные полосы и темный контраст изображения, что подтверждает наличие в наноструктурах металлических нанокластеров (рисунок 60). Наряду с тем для образцов, полученных из

растворов разной концентрации, наблюдается разница в количестве внедренных Au-Ag металлических нанокластеров. Однако наблюдаемый эффект также может быть связан с разной толщиной кристаллических наноплейков. Толщина структур, осаждённых из раствора с концентрацией 4 мг/мл, равна около 700 нм, в то время как для структур из раствора с концентрацией 1 мг/л значение толщины составляет приблизительно 400 нм.

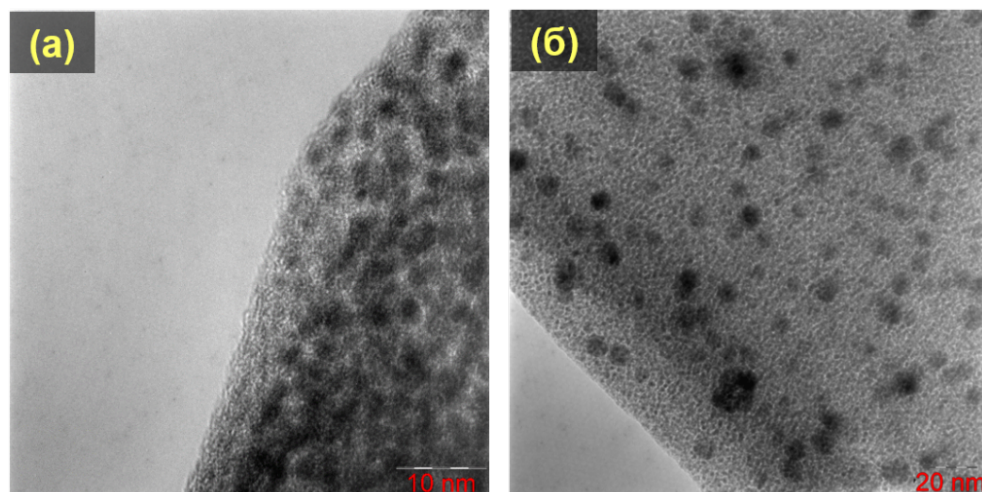


Рисунок 60 – ПЭМ-изображения края наноплейков, осаждённых из раствора комплекса с концентрацией (а) 4 мг/мл, (б) 1 мг/мл

Более обстоятельное исследование структуры гибридных наноплейков было проведено в Институте Макса Планка науки о свете [130]. Для серии образцов, полученных при разном времени экспозиции, было установлено, что между временем облучения и геометрическими размерами осаждённых наноплейков существует прямая зависимость, при этом более длительное облучение также приводит к формированию наноплейков с большей толщиной (Таблица 1). Также методом электронной дифракции в просвечивающем электронном микроскопе углеродная матрица была определена как орторомбическая (рисунок 61).

Таблица 1 – Толщина наноплейков, осаждённых при разном времени воздействия

Изображение образца			
Время, мин	15	40	80
Толщина, нм	150-500	250-700	1200-1700

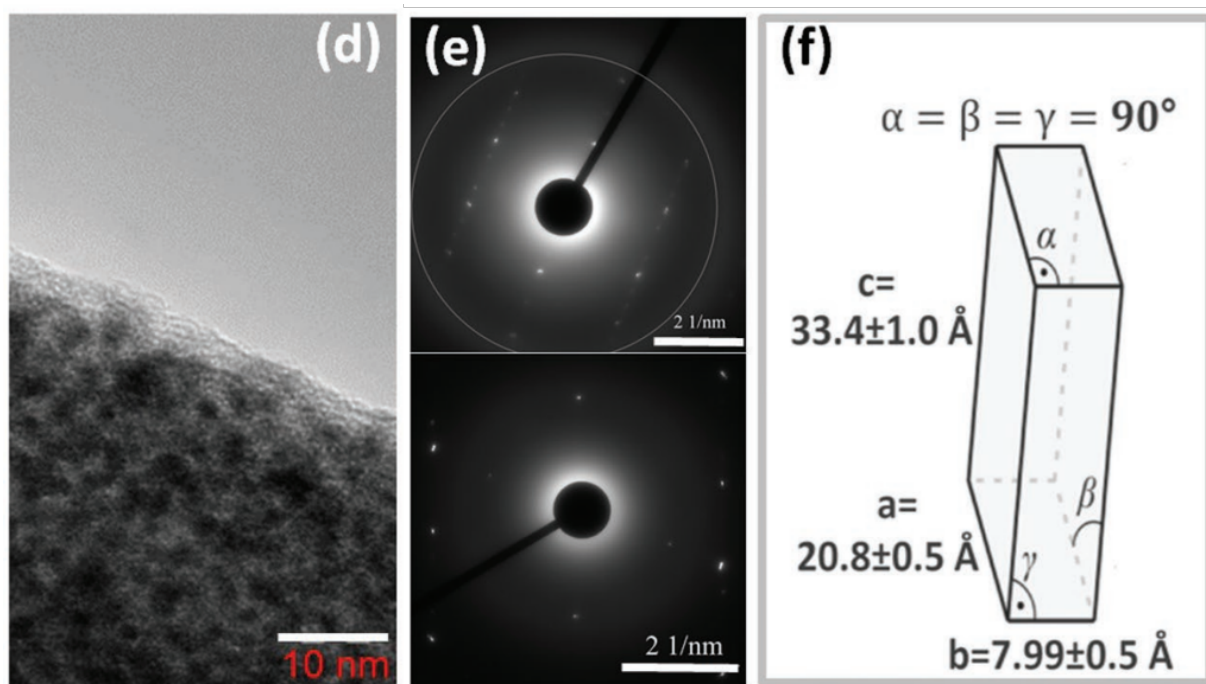


Рисунок 61 – ПЭМ изображение части нанофлейка, электронная дифракция структуры и параметры орторомбической решетки углеродной фазы [154]

Исходя из полученных экспериментальных данных по изучению физико-химических свойств, нанофлейки представляет собой уникальный гибридный наноматериал с орторомбической углеродной матрицей и биметаллическими Au–Ag включениями наночастиц. Изучение влияния параметров лазерно-индуцированного осаждения нанофлейков показало, что толщина наноструктур зависит от времени осаждения, а концентрация раствора оказывает воздействие на количество распределённых в углеродной матрице биметаллических наночастиц.

3.4.2 Исследование оптических свойств нанофлейков

При изучении оптических свойств кристаллических наноструктур была обнаружена люминесценция нанофлейков. В результате были измерены спектры фотолюминесценции нанофлейков при возбуждении излучением с длиной волны 325 нм сразу после синтеза и после стадии очистки от остатков раствора. Спектр люминесценции нанофлейков имеет довольно сложную форму и состоит из нескольких полос с центрами около 420 нм и 440 нм (рисунок 62 а). При этом нанофлейки после синтеза, которые не подвергались дополнительной стадии очистки от остатков комплекса, определяются дополнительным пиком в 550 нм (рисунок 62 б).

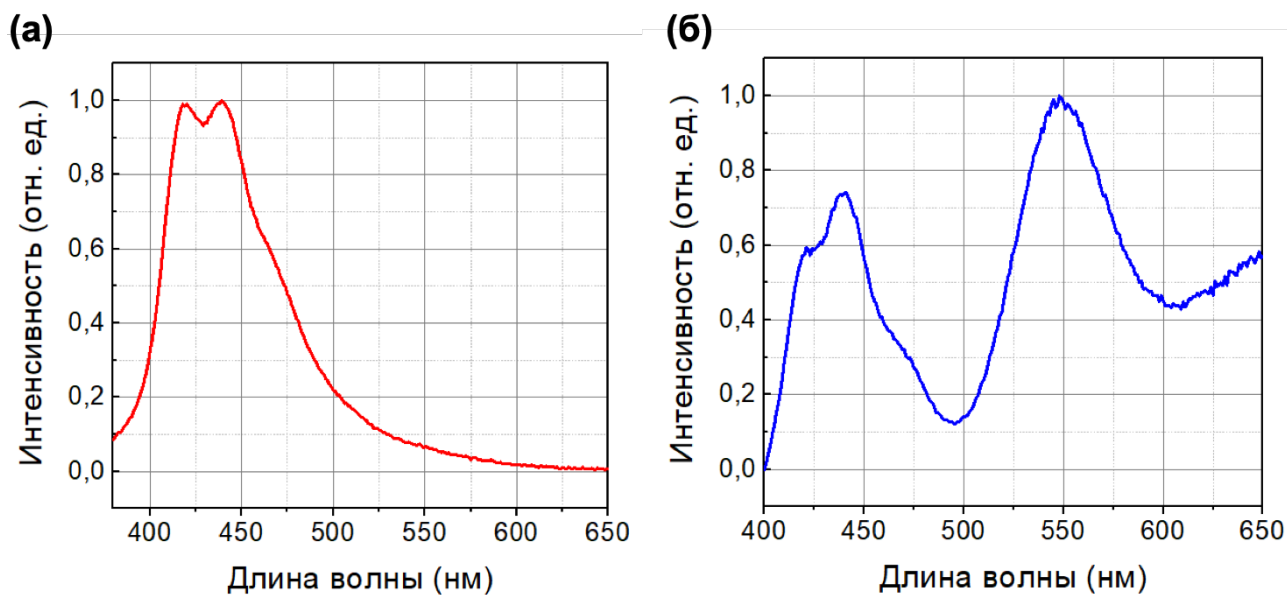


Рисунок 62 – (а) спектр фотолюминесценции наноплейков после синтеза; (б) спектр фотолюминесценции наноплейков, очищенных от остатков раствора после синтеза

Для сравнения на рисунке 63 приведен спектр люминесценции комплекса в анилине и ацетофеноне при такой же длине возбуждения 325 нм. Как видно, максимумы полос люминесценции находятся в желтой (550-570) нм части спектра и не совпадают с линиями люминесценции наноплейков, что свидетельствует о собственных люминесцентных свойствах кристаллических наноструктур.

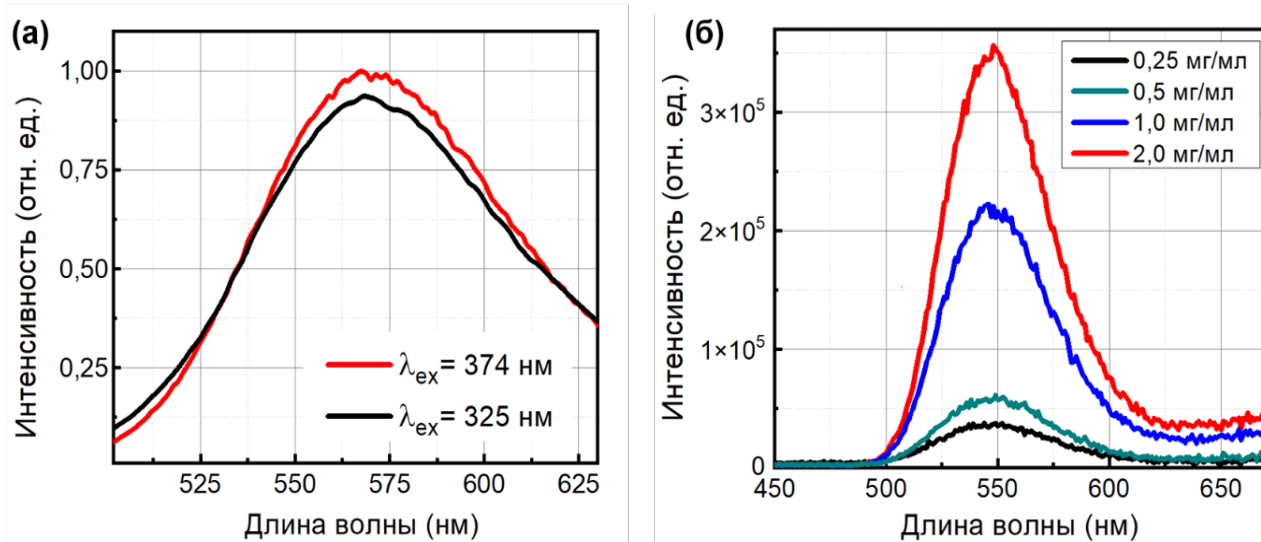


Рисунок 63 – Спектры фотолюминесценции растворов прекурсора в (а) анилине (б) ацетофеноне

При этом положение пика фотолюминесценции для раствора комплекса в ацетофеноне отличается от полученного спектра раствора комплекса в анилине и

находится при длине волны 550 нм, что соответствует положению пика в спектре неочищенных наноплейков после синтеза. Таким образом, положение пика при 550 нм на спектре фотолюминесценции для наноплейков после синтеза коррелирует с наличием остатков раствора комплекса после осаждения, а также с используемым растворителем. Также была изучена люминесценция гибридных наночастиц, поскольку наночастицы являются дополнительным продуктом синтеза и наблюдаются как в растворе, так и на подложке после синтеза. Спектр люминесценции наночастиц имеет пик при длине волны 410 нм, наряду с тем интенсивность люминесценции наночастиц гораздо ниже по сравнению с кристаллическими наноплейками (рисунок 64).

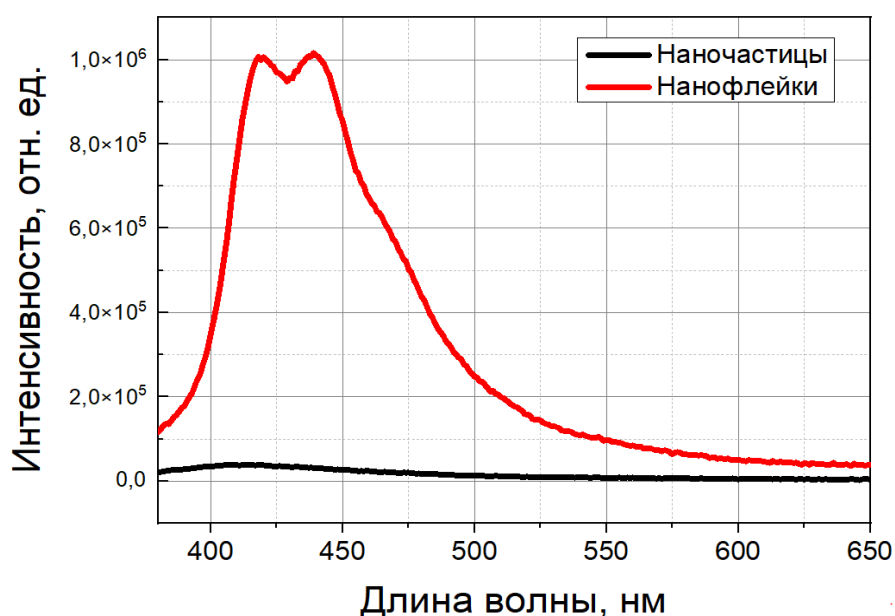


Рисунок 64 – Спектр фотолюминесценции наночастиц и наноплейков при длине возбуждения 325 нм

Дальнейшее детальное исследование люминесцентных свойств наноплейков позволит получить информацию об электронной структуре углеродной фазы. Металлические Au-Ag включения в составе углеродной фазы, могут усиливать люминесценцию углеродной фазы за счет эффекта поверхностно-плазмонного резонанса.

Последующее исследование оптических свойств проводилось с коллегами из Института Макса Планка науки о свете, где были проведены эксперименты, направленные на изучение оптических свойств гибридных кристаллических наноплейков в зависимости от условий проведения синтеза, а также установлено и

исследовано линейное двулучепреломление [130,131]. Поскольку нанofлейки имеют малые размеры, был разработан адаптированный метод измерения матрицы Мюллера, который позволяет проводить анализ поляризации в дальнем поле с пространственным разрешением образцов микронного размера, то есть исследовать оптические свойства каждого индивидуального нанofлейка (рисунок 65).

Гауссов световой пучок четко определенной и настраиваемой поляризации направляется сверху вниз в объектив микроскопа с высокой числовой апертурой ($NA = 0,9$) и фокусируется на образце с нанofлейком. На рисунке 65 также представлено изображение нанofлейка с распределённой по поверхности оптической интенсивностью при сканировании наноструктур. Острые края нанofлейка показывают точную ориентацию относительно экспериментальной системы координат. Плато в центре нанofлейка указывает на однородность материала и правильный выбор размера входного луча по отношению к размерам нанofлейка.

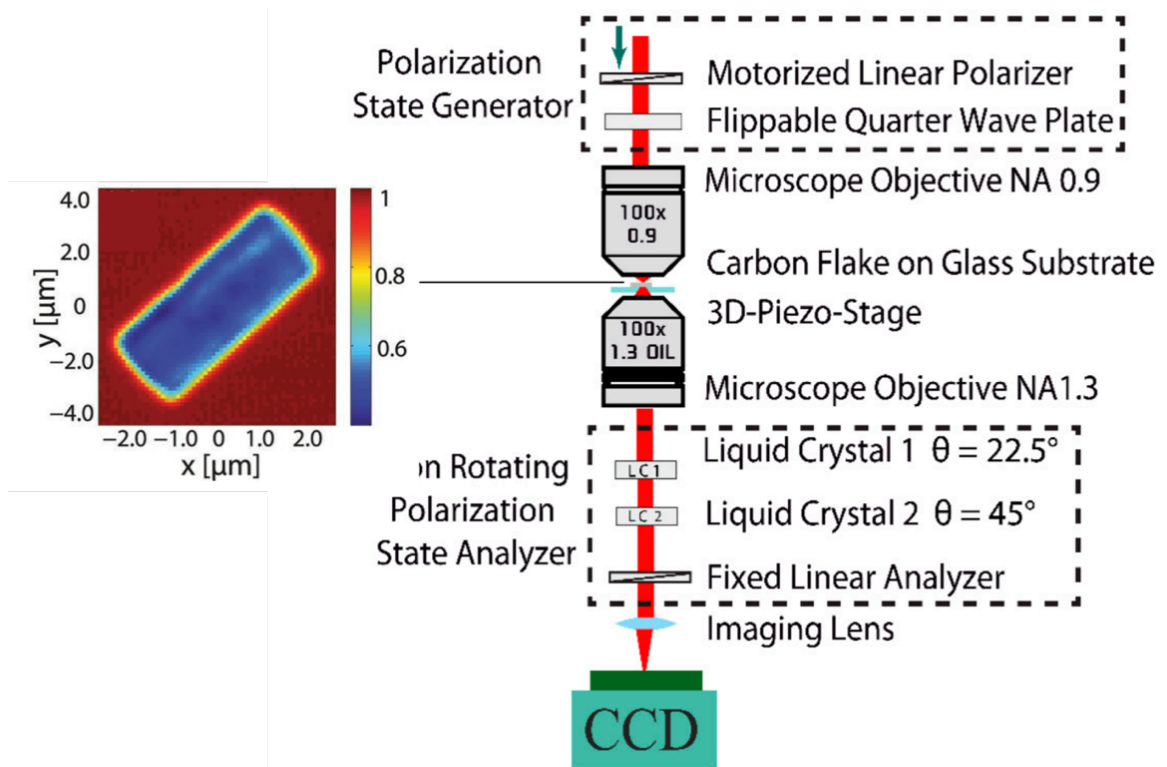


Рисунок 65 – Схематический эскиз экспериментальной установки для измерения матрицы Мюллера [156]

Матрица Мюллера содержит информацию об оптических свойствах нанofлейков, таких как затухание и двулучепреломление. При этом сделав анализ входных и выходных параметров Стокса, которые описывают вектор поляризации электромагнитного излучения, можно извлечь матрицу Мюллера следующим образом:

$$S_{out} = MS_{in}, \quad (2)$$

где S_{out} – выходной вектор Стокса;

S_{in} – входной вектор Стокса;

M – матрица Мюллера.

Измерение величины затухания было рассчитано исходя из толщины нанофлейка в 100 нм, таким образом значение затухания является нормированным. В свою очередь оптическое двулучепреломление Δn зависит от толщины наноструктуры и вычисляется по формуле:

$$\Delta n = \frac{\delta \lambda}{2\pi t}, \quad (3)$$

где δ – задержка, рассчитанная с помощью разложения матрицы Мюллера;

λ – длина волны светового луча;

t – толщина нанофлейка, нм.

Результаты показали, что изменение концентрации раствора, из которого проводилось лазерно-индуцированное осаждения нанофлейков, находят отражение в оптических свойствах кристаллических наноструктур. А именно установлено различное значение параметра затухания электромагнитного излучения для образцов, синтезированных из растворов разной концентрации (рисунок 66 а). В то же время линейное двулучепреломление оказалось весьма высоким (0,1) и не показало зависимости от длины волны света (рисунок 66 б).

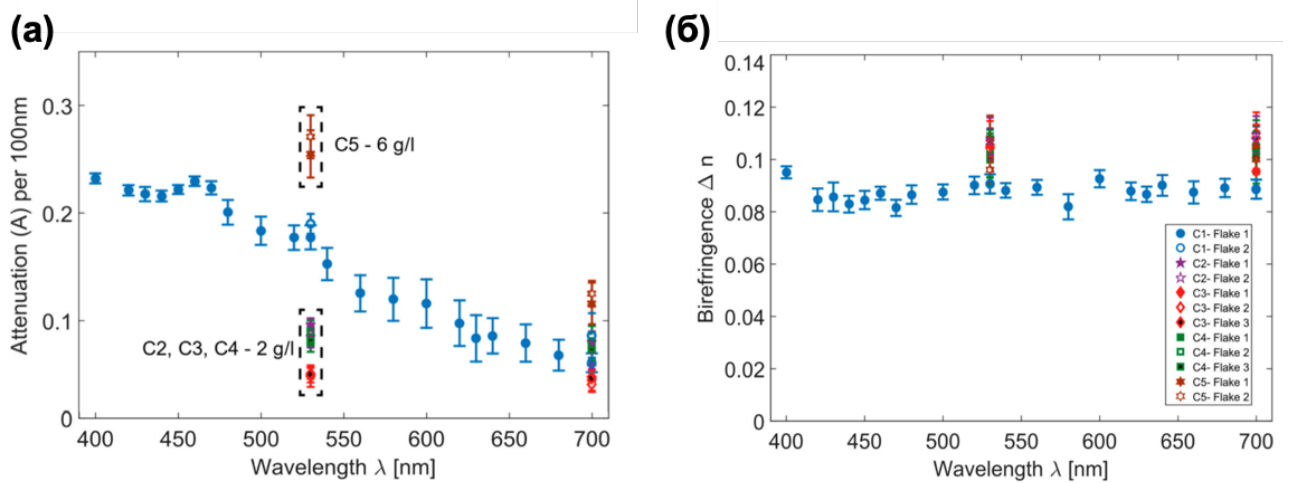


Рисунок 66 – Результаты экспериментов по измерению (а) затухания, (б) оптического двулучепреломления в зависимости от длины волны [156]

По всей вероятности, меньшая плотность на единицу объема биметаллических нанокластеров, внедренных в углеродную матрицу, является причиной существенно меньшего затухания, наблюдаемого при более низкой концентрации раствора, поскольку затухание значительно зависит от биметаллических нанокластеров, тогда как линейное двойное лучепреломление является свойством углеродной матрицы.

Проведённые исследования по изучению оптических свойств показали, что гибридные кристаллические металл-углеродные нанопленки обладают синергетической комбинацией кристаллической углеродной матрицы с оптической анизотропией и внедренными металлическими нанокластерами, обладающими плазмонными свойствами, что открывает перспективные возможности управления светом для применения в областях нанооптики и фотоники.

Заключение и выводы

В данной работе был проведён широкий ряд экспериментов по лазерно-индуцированному осаждению из раствора гибридных Au/Ag@C кристаллических наноплейков, что, в первую очередь, позволило отработать устойчивую методику синтеза с применением нескольких типов растворителей на аморфных, так и кристаллической подложках. Благодаря последовательному и систематическому подходу к проведению работы удалось определить такие условия лазерно-индуцированного синтеза, которые позволили получать большое количество кристаллических наноплейков, и сделать этот процесс стабильным. В процессе проведения исследования были установлены необходимые экспериментальные параметры для эффективного осаждения кристаллических наноплейков на подложках, а также исследована взаимосвязь этих параметров с процессом формирования кристаллических структур различной морфологии и линейных размеров. Не менее важным этапом данной работы является установление корреляции между параметрами синтеза и физико-химическими и оптическими свойствами наноплейков. По результатам проведенного исследования удалось предложить механизм образования кристаллических наноструктур и определить процесс формирования наноплейков как процесс самосборки. В заключении, можно сказать, что «самособирающиеся» наноплейки можно отнести к углеродным ковалентным органическим каркасам.

1. Был проведён широкий ряд экспериментов по лазерно-индуцированному синтезу из раствора органометаллического комплекса на аморфных подложках (покровное стекло, кварцевое стекло, ПП, ПЭТ) и кристаллической подложке ИТО при разных длинах волн и с использованием нескольких растворителей.

2. Длина волны лазерного излучения и тип растворителя влияют на процесс формирования кристаллических наноплейков, который связан с изменением объёма реакционного пространства у границы раздела подложка/раствор, где происходит осаждение наноплейков, с возможностью контроля количества наноплейков и их линейных размеров. При этом длина волны излучения также влияет на механизм разложения органометаллического комплекса в растворе под воздействием лазерного излучения.

3. Установлено, что выбор типа подложки в совокупности с типом растворителя влияет на морфологию кристаллических нанопленок. При этом варьирование времени экспозиции и мощности лазерного излучения позволяет управлять их геометрическими размерами, а изменение концентрации раствора влияет на количество осаждённых наноструктур на поверхности подложки.

4. Стабильное получение нанопленок возможно из растворов комплекса ванилины и ацетофенона на аморфных подложках (покрывное стекло, ПЭТ) и кристаллической подложке ИТО в широком диапазоне параметров лазерно-индуцированного осаждения: разных длин волн излучения 325 нм и 374 нм, времени воздействия лазерного излучения (15-80) минут, мощности лазерного излучения (15-30) мВт, концентрации раствора (0,5-8) мг/мл, а также с приложением электрического поля.

5. Было обнаружено, что осаждение кристаллических наноструктур возможно осуществить без использования кюветы и без лазерного воздействия на химическую систему, однако в данном случае процесс получения пленок занимает большее время, нанопленки характеризуются высокой степенью дефектности, а также исключается возможность управлять размерами и количеством нанопленок на поверхности подложки.

6. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии было определено, что нанопленки представляют собой гибридный наноматериал с орторомбической углеродной матрицей и биметаллическими Au–Ag включениями наночастиц, при этом концентрация раствора существенно влияет на распределение количества внедренных Au-Ag металлических нанокластеров, что отражается в изменении оптических свойств нанопленок.

7. Исследование оптических свойств нанопленок показало, что они обладают собственными люминесцентными свойствами, отличными от свойств органометаллического прекурсора и гибридных наночастиц.

Благодарности

Я хотела бы выразить огромную признательность и глубокое уважение моему научному руководителю Маньшиной Алине Анвяровне за её ценные и конструктивные предложения при планировании и проведении этой научной работы. Я благодарна ей за её терпеливое руководство и полезную критику, как относительно научной работы, так и возникших сложных жизненных ситуаций. Я также хотела бы поблагодарить моего коллегу и наставника Мамонову Дарью Владимировну за её бесценные советы, помощь в проведении экспериментов и плодотворные интересные дискуссии. Хочется сказать большое спасибо всему коллективу кафедры Лазерной химии и лазерного материаловедения за оказанную помощь и поддержку на протяжении всего моего обучения. Я хочу выразить большую благодарность специалистам ресурсного центра «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Шимко А.А., Колесникову И.Е., Калиничеву А.А, Михайловой А.А., и специалистам междисциплинарного центра «Нанотехнологии» Данилову Д.В., Петрову Ю.В. за помощь в предоставлении всех необходимых ресурсов для проведения работы и высокий уровень и качество проведенных измерений. Большое спасибо группе кластерных соединений института химии СПбГУ (Туник С.П., Грачева Е.В., Критченков И.С.) за обеспечение необходимых материалов для экспериментов и полезные дискуссии. Я особенно благодарна немецко-российскому междисциплинарному научному центру (G-RISC) за предоставленную возможность стажировки в Германии (г. Эрланген, Институт Макса Планка науки о свете), с целью осуществления части экспериментов данной работы. Огромное спасибо, глубокая признательность и уважение профессору Герду Лёйксу за его внимательность и поддержку на протяжении всего времени прохождения стажировки. Я также хотела бы поблагодарить руководителя компании в области нанотехнологий «ИНАМ» (Германия, г. Форххайм) профессора Силке Кристиансен за возможность посетить центр для проведения части исследовательской работы, а также огромное спасибо специалисту Джорджу Сарау за его техническую поддержку и помощь. Большое спасибо коллегам из Германии Питеру Банзеру и Абдулле Бат за сотрудничество и совместное плодотворное проведение исследования, а также интересное и обогащающее времяпровождение. Также я хочу сказать спасибо зав. кафедры Тверьяновичу Ю.С., руководителю образовательной программы магистратуры Поволоцкому А.В. и учебному отделу института химии Захаровой И.В.

и Байковой Н.Л. за необходимую помощь при обучении. И конечно, большое спасибо моей семье и друзьям за их поддержку и ободрение на протяжении всего времени учёбы и написания данной работы.

Список цитированной литературы

1. Self-assembled colloidal structures for photonics | NextBigFuture.com [Electronic resource]. URL: <https://www.nextbigfuture.com/2011/05/self-assembled-colloidal-structures-for.html> (accessed: 11.05.2022).
2. Srivastava S.K., Mittal Vikas. Hybrid Nanostructured Materials : Developments in Energy, Environment and Polymer Nanocomposites. John Wiley & Sons, Incorporated, 2016. P. 525.
3. Zhao N. et al. Versatile Types of Organic/Inorganic Nanohybrids: From Strategic Design to Biomedical Applications // Chemical Reviews. American Chemical Society, 2019. Vol. 119, № 3. P. 1666–1762.
4. Lebeau B., Innocenzi P. Hybrid materials for optics and photonics // Chemical Society Reviews. 2011. Vol. 40, № 2. P. 886–906.
5. Sanchez C. et al. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market // Chemical Society Reviews. The Royal Society of Chemistry, 2011. Vol. 40, № 2. P. 696–753.
6. Sarkar J., Ghosh P., Adil A. A review on hybrid nanofluids: Recent research, development and applications // Renewable and Sustainable Energy Reviews. Pergamon, 2015. Vol. 43. P. 164–177.
7. IUPAC - hybrid material (GT07553) [Electronic resource]. URL: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/GT07553> (accessed: 08.05.2022).
8. Materials Science Society of Japan. Molecular Hybridization and Hybrid Materials // Composite System in Materials. 1993. P. 336–343.
9. Gu H. et al. Introducing advanced composites and hybrid materials // Advanced Composites and Hybrid Materials 2017 1:1. Springer, 2017. Vol. 1, № 1. P. 1–5.
10. Hassan T. et al. Functional nanocomposites and their potential applications: A review // Journal of Polymer Research 2021 28:2. Springer, 2021. Vol. 28, № 2. P. 1–22.
11. Gómez-Romero P., Sanchez C. Hybrid materials. Functional properties. From Maya Blue to 21st century materials // New Journal of Chemistry. Royal Society of Chemistry, 2005. Vol. 29, № 1. P. 57–58.
12. Ressler A. et al. Ionic substituted hydroxyapatite for bone regeneration applications: A review // Open Ceramics. Elsevier B.V., 2021. Vol. 6.

13. Mani V., Chen S.-M., Lou B.-S. Three Dimensional Graphene Oxide-Carbon Nanotubes and Graphene-Carbon Nanotubes Hybrids // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8. P. 11641–11660.
14. Choi G. et al. Inorganic–inorganic nanohybrids for drug delivery, imaging and photo-therapy: recent developments and future scope // *Chemical Science*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2021. Vol. 12, № 14. P. 5044–5063.
15. Ananikov V.P. Organic-inorganic hybrid nanomaterials // *Nanomaterials*. MDPI AG, 2019. Vol. 9, № 9.
16. Faustini M. et al. History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications // *Advanced Functional Materials*. John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Vol. 28, № 27. P. 1704158.
17. Chauhan B.P.S. Hybrid nanomaterials : synthesis, characterization, and applications. Wiley, 2011.
18. Quang Khieu D. et al. Synthesis and Application of Novel Hybrid Nanomaterials in Catalysis, Adsorption, and Electrochemistry // *Advances in Materials Science and Engineering*. Hindawi Limited, 2019. Vol. 2019. P. 1–1.
19. Nicole L. et al. Hybrid materials science: A promised land for the integrative design of multifunctional materials // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 6, № 12. P. 6267–6292.
20. Schottner G. Hybrid sol-gel-derived polymers: Applications of multifunctional materials // *Chemistry of Materials*. 2001. Vol. 13, № 10. P. 3422–3435.
21. Meroni D., Ardizzone S. Preparation and Application of Hybrid Nanomaterials // *Nanomaterials*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2018. Vol. 8, № 11. P. 891.
22. Taubert A. et al. Advanced hybrid nanomaterials // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. Beilstein-Institut, 2019. Vol. 10. P. 2563.
23. Saveleva M.S. et al. Hierarchy of hybrid materials-the place of inorganics-in-organics in it, their composition and applications // *Frontiers in Chemistry*. Frontiers Media S.A., 2019. Vol. 7, № APR.
24. Kalia S., Haldorai Y. Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials // *Advances in Polymer Science*. Springer New York LLC, 2014. Vol. 267.

25. Vargas-Bernal R., He P., Zhang S. Hybrid Nanomaterials - Flexible Electronics Materials // Hybrid Nanomaterials - Flexible Electronics Materials. IntechOpen, 2020.
26. Rurack K., Martá-nez-Mããez R. The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials // The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials. John Wiley and Sons, 2010.
27. Díaz U., Corma A. Organic-Inorganic Hybrid Materials: Multi-Functional Solids for Multi-Step Reaction Processes // Chemistry - A European Journal. Wiley-VCH Verlag, 2018. Vol. 24, № 16. P. 3944–3958.
28. Yin P.T. et al. Design, synthesis, and characterization of graphene-nanoparticle hybrid materials for bioapplications // Chemical Reviews. American Chemical Society, 2015. Vol. 115, № 7. P. 2483–2531.
29. Secor E.B., Hersam M.C. Emerging Carbon and Post-Carbon Nanomaterial Inks for Printed Electronics // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2015. Vol. 6, № 4. P. 620–626.
30. Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials // Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials / ed. Rashid S.A., Othman R.N.I.R., Hussein M.Z. Elsevier, 2019. 363 p.
31. Ray S.C., Jana N.R. Application of Carbon-Based Nanomaterials for Removal of Biologically Toxic Materials BT - Carbon Nanomaterials for Biological and Medical Applications // Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2017. P. 43–86.
32. Shenderova O.A., Zhirnov V. v., Brenner D.W. Carbon nanostructures // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. CRC Press LLC, 2002. Vol. 27, № 3–4. P. 227–356.
33. Rehor I. et al. Plasmonic Nanodiamonds: Targeted Core-Shell Type Nanoparticles for Cancer Cell Thermoablation // Advanced Healthcare Materials. Wiley-VCH Verlag, 2015. Vol. 4, № 3. P. 460–468.
34. Cheben P. et al. Recent Advances in Metamaterial Integrated Photonics // 2019 IEEE Photonics Conference, IPC 2019 - Proceedings. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2019.
35. Dai L. et al. Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage // Small. 2012. Vol. 8, № 8. P. 1130–1166.

36. Kozák O. et al. Photoluminescent Carbon Nanostructures // *Chemistry of Materials*. American Chemical Society, 2016. Vol. 28, № 12. P. 4085–4128.
37. Wen J. et al. Recent applications of carbon nanomaterials in fluorescence biosensing and bioimaging // *Chemical Communications*. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 51, № 57. P. 11346–11358.
38. Tiwari S.K. et al. Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications // <http://dx.doi.org/10.1080/10408436.2015.1127206>. Taylor & Francis, 2016. Vol. 41, № 4. P. 257–317.
39. Afonso M.M., Palenzuela J.A. Recent trends in the synthesis of carbon nanomaterials // *Nanomaterials Synthesis: Design, Fabrication and Applications*. Elsevier, 2019. P. 519–555.
40. Kharisov B.I., Kharissova O.V. Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications // *Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications*. Springer International Publishing, 2019.
41. Hirsch A. The era of carbon allotropes // *Nature Materials*. Nature Publishing Group, 2010. Vol. 9, № 11. P. 868–871.
42. Casari C.S. et al. Carbon-atom wires: 1-D systems with tunable properties // *Nanoscale*. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 8, № 8. P. 4414–4435.
43. Li G. et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films // *Chemical Communications*. The Royal Society of Chemistry, 2010. Vol. 46, № 19. P. 3256–3258.
44. Kaur H., Thakur V.K., Siwal S.S. Recent advancements in graphdiyne-based nanomaterials for biomedical applications // *Materials Today: Proceedings*. Elsevier, 2022. Vol. 56. P. 112–120.
45. Zhou W. et al. Controllable Synthesis of Graphdiyne Nanoribbons // *Angewandte Chemie International Edition*. John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Vol. 59, № 12. P. 4908–4913.
46. Du Y. et al. Fundament and Application of Graphdiyne in Electrochemical Energy // *Accounts of Chemical Research*. American Chemical Society, 2020.
47. Huang C. et al. Progress in Research into 2D Graphdiyne-Based Materials // *Chemical Reviews*. American Chemical Society, 2018. Vol. 118, № 16. P. 7744–7803.
48. Zhang R.-S., Jiang J.-W. Frontiers of Physics The art of designing carbon allotropes // *Front. Phys.* 2019. Vol. 14, № 1. P. 13401.

49. Zhang F. et al. 2D graphdiyne: An excellent ultraviolet nonlinear absorption material // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 12, № 11. P. 6243–6249.
50. Liu C. et al. Nonlinear optics of graphdiyne // *Materials Chemistry Frontiers*. The Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 5, № 17. P. 6413–6428.
51. Zhao Y. et al. Ultrafast photonics application of graphdiyne in the optical communication region // *Carbon N Y*. Pergamon, 2019. Vol. 149. P. 336–341.
52. Kong Y. et al. Bridging the Gap between Reality and Ideality of Graphdiyne: The Advances of Synthetic Methodology // *Chem*. Elsevier Inc, 2020. Vol. 6, № 8. P. 1933–1951.
53. Ivanovskii A.L. Graphene-based and graphene-like materials // *Russian Chemical Reviews*. Turpion-Moscow Limited, 2012. Vol. 81, № 7. P. 571–605.
54. Peng Q. et al. New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: Review of properties, synthesis, and application in nanotechnology // *Nanotechnology, Science and Applications*. Dove Medical Press Ltd, 2014. Vol. 7, № 2. P. 1–29.
55. He L. et al. New graphane: inspiration from the structure correlation with phosphorene // *Physical Chemistry Chemical Physics*. The Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 23, № 28. P. 15302–15312.
56. Papadakis I. et al. Hydrogenated Fluorographene: A 2D Counterpart of Graphane with Enhanced Nonlinear Optical Properties // *Journal of Physical Chemistry C*. American Chemical Society, 2017. Vol. 121, № 40. P. 22567–22575.
57. Zhu C.Y. et al. Design and synthesis of carbon-based nanomaterials for electrochemical energy storage // *New Carbon Materials*. Elsevier, 2022. Vol. 37, № 1. P. 59–92.
58. Balandin A.A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials // *Nature Materials* 2011 10:8. Nature Publishing Group, 2011. Vol. 10, № 8. P. 569–581.
59. Shao Y. et al. Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review // *Electroanalysis*. 2010. Vol. 22, № 10. P. 1027–1036.
60. Zhang S. et al. Synthesis, Assembly, and Applications of Hybrid Nanostructures for Biosensing // *Chemical Reviews*. American Chemical Society, 2017. Vol. 117, № 20. P. 12942–13038.
61. Gao X. et al. Graphdiyne: Synthesis, properties, and applications // *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 48, № 3. P. 908–936.

62. Liu Y. et al. Nature-Inspired Structural Materials for Flexible Electronic Devices // *Chemical Reviews*. American Chemical Society, 2017. Vol. 117, № 20. P. 12893–12941.
63. Yamashita S. Nonlinear optics in carbon nanotube, graphene, and related 2D materials // *APL Photonics*. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2018. Vol. 4, № 3. P. 034301.
64. Ha M. et al. Multicomponent Plasmonic Nanoparticles: From Heterostructured Nanoparticles to Colloidal Composite Nanostructures // *Chemical Reviews*. American Chemical Society, 2019. Vol. 119, № 24. P. 12208–12278.
65. Jiang N., Zhuo X., Wang J. Active Plasmonics: Principles, Structures, and Applications // *Chemical Reviews*. American Chemical Society, 2018. Vol. 118, № 6. P. 3054–3099.
66. Ding S.Y. et al. Nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopy for surface analysis of materials // *Nature Reviews Materials* 2016 1:6. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 1, № 6. P. 1–16.
67. Terbouche A. et al. A novel hybrid carbon materials-modified electrochemical sensor used for detection of gallic acid // *Measurement*. Elsevier, 2022. Vol. 187. P. 110369.
68. Fu Y. et al. Hybrid architectures based on noble metals and carbon-based dots nanomaterials: A review of recent progress in synthesis and applications // *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 2020. Vol. 399. P. 125743.
69. Arai S. Fabrication of Metal/Carbon Nanotube Composites by Electrochemical Deposition // *Electrochem* 2021, Vol. 2, Pages 563-589. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Vol. 2, № 4. P. 563–589.
70. Wu B. et al. Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications // *Nano Today*. Elsevier, 2011. Vol. 6, № 1. P. 75–90.
71. Punetha V.D. et al. Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene // *Progress in Polymer Science*. Pergamon, 2017. Vol. 67. P. 1–47.
72. Sun H. et al. Carbon nanotubes-bridged molybdenum trioxide nanosheets as high performance anode for lithium ion batteries // *2D Materials*. IOP Publishing, 2017. Vol. 5, № 1. P. 015024.

73. Perez R.F. et al. Conversion of hemicellulose-derived pentoses over noble metal supported on 1D multiwalled carbon nanotubes // *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier, 2018. Vol. 232. P. 101–107.
74. Sapurina I. et al. Catalytic activity of polypyrrole nanotubes decorated with noble-metal nanoparticles and their conversion to carbonized analogues // *Synthetic Metals*. Elsevier, 2016. Vol. 214. P. 14–22.
75. Abdelhalim A. et al. Metallic nanoparticles functionalizing carbon nanotube networks for gas sensing applications // *Nanotechnology*. 2014. Vol. 25, № 5.
76. Cheng Y. et al. Atomically Dispersed Transition Metals on Carbon Nanotubes with Ultrahigh Loading for Selective Electrochemical Carbon Dioxide Reduction // *Advanced Materials*. John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Vol. 30, № 13. P. 1706287.
77. Muñoz J. et al. Synthesis of 0D to 3D hybrid-carbon nanomaterials carrying platinum(0) nanoparticles: Towards the electrocatalytic determination of methylparabens at ultra-trace levels // *Sensors and Actuators B: Chemical*. Elsevier, 2020. Vol. 305. P. 127467.
78. Lu D. et al. Synthesis of PtAu bimetallic nanoparticles on graphene–carbon nanotube hybrid nanomaterials for nonenzymatic hydrogen peroxide sensor // *Talanta*. Elsevier, 2013. Vol. 112. P. 111–116.
79. Bonaccorso F. et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage // *Science (1979)*. American Association for the Advancement of Science, 2015. Vol. 347, № 6217.
80. Li M. et al. Direct generation of Ag nanoclusters on reduced graphene oxide nanosheets for efficient catalysis, antibacteria and photothermal anticancer applications // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. Vol. 529. P. 444–451.
81. Yan S. et al. 2D materials integrated with metallic nanostructures: Fundamentals and optoelectronic applications // *Nanophotonics*. De Gruyter, 2020. Vol. 9, № 7. P. 1877–1900.
82. Gilbertson A.M. et al. Plasmon-induced optical anisotropy in hybrid graphene-metal nanoparticle systems // *Nano Letters*. American Chemical Society, 2015. Vol. 15, № 5. P. 3458–3464.

83. Zhou J. et al. Two-dimensional nanomaterial-based plasmonic sensing applications: Advances and challenges // *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier, 2020. Vol. 410. P. 213218.
84. Zheng P., Wu N. Fluorescence and Sensing Applications of Graphene Oxide and Graphene Quantum Dots: A Review // *Chemistry - An Asian Journal*. John Wiley and Sons Ltd, 2017. Vol. 12, № 18. P. 2343–2353.
85. Guo T., Jin B., Argyropoulos C. Hybrid Graphene-Plasmonic Gratings to Achieve Enhanced Nonlinear Effects at Terahertz Frequencies // *Physical Review Applied*. American Physical Society, 2019. Vol. 11, № 2. P. 024050.
86. Omidvar A., RashidianVaziri M.R., Jaleh B. Enhancing the nonlinear optical properties of graphene oxide by repairing with palladium nanoparticles // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. North-Holland, 2018. Vol. 103. P. 239–245.
87. Yu Y. et al. Enhanced nonlinear absorption and ultrafast carrier dynamics in graphene/gold nanoparticles nanocomposites // *Carbon N Y*. Pergamon, 2019. Vol. 148. P. 72–79.
88. Li L. et al. Application of expanded graphite-based materials for rechargeable batteries beyond lithium-ions // *Nanoscale*. The Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 13, № 46. P. 19291–19305.
89. Zhang D. et al. Expanded Graphite-Based Materials for Supercapacitors: A Review // *Molecules* 2022, Vol. 27, Page 716. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. Vol. 27, № 3. P. 716.
90. Yadav R.K. et al. Designing Hybrids of Graphene Oxide and Gold Nanoparticles for Nonlinear Optical Response // *Physical Review Applied*. American Physical Society, 2018. Vol. 9, № 4. P. 044043.
91. Chen X. et al. Three-dimensional catalyst systems from expanded graphite and metal nanoparticles for electrocatalytic oxidation of liquid fuels // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 11, № 16. P. 7952–7958.
92. Zhao T. et al. Expanded graphite embedded with aluminum nanoparticles as superior thermal conductivity anodes for high-performance lithium-ion batteries // *Scientific Reports*. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6.
93. Huang Y. et al. Al@C/Expanded Graphite Composite as Anode Material for Lithium Ion Batteries // *Electrochimica Acta*. Pergamon, 2016. Vol. 193. P. 253–260.

94. Catania F. et al. A review on recent advancements of graphene and graphene-related materials in biological applications // *Applied Sciences* (Switzerland). MDPI AG, 2021. Vol. 11, № 2. P. 1–21.
95. Serafini P. et al. Topology-dependent conjugation effects in graphdiyne molecular fragments // *Carbon N Y*. Pergamon, 2021. Vol. 180. P. 265–273.
96. Ge C. et al. Review of the Electronic, Optical, and Magnetic Properties of Graphdiyne: From Theories to Experiments // *ACS Applied Materials and Interfaces*. American Chemical Society, 2019. Vol. 11, № 3. P. 2707–2716.
97. Li X. Design of novel graphdiyne-based materials with large second-order nonlinear optical properties // *Journal of Materials Chemistry C*. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 6, № 28. P. 7576–7583.
98. Nayebi P., Zaminpayma E. Metal decorated graphdiyne: A first principle study // *Physica B: Condensed Matter*. Elsevier B.V., 2017. Vol. 521. P. 112–121.
99. Yu H., Xue Y., Li Y. Graphdiyne and its Assembly Architectures: Synthesis, Functionalization, and Applications // *Advanced Materials*. Wiley-VCH Verlag, 2019. Vol. 31, № 42.
100. Seif A. et al. Adsorption and growth of palladium clusters on graphdiyne // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 29. P. 19094–19102.
101. Xue Y. et al. Anchoring zero valence single atoms of nickel and iron on graphdiyne for hydrogen evolution // *Nature Communications* 2018 9:1. Nature Publishing Group, 2018. Vol. 9, № 1. P. 1–10.
102. Yu H. et al. Graphdiyne-based metal atomic catalysts for synthesizing ammonia // *National Science Review*. Oxford Academic, 2021. Vol. 8, № 8.
103. Shen H., Li Y., Shi Z. A Novel Graphdiyne-Based Catalyst for Effective Hydrogenation Reaction // *ACS Appl Mater Interfaces*. ACS Appl Mater Interfaces, 2019. Vol. 11, № 3. P. 2563–2570.
104. Pan Y. et al. Graphdiyne-metal contacts and graphdiyne transistors // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 7, № 5. P. 2116–2127.
105. Li R. et al. Graphdiyne doped with transition metal as ferromagnetic semiconductor // *Carbon N Y*. Pergamon, 2022. Vol. 188. P. 25–33.

106. Bai Q. et al. AuAg nanocages/graphdiyne for rapid elimination and detection of trace pathogenic bacteria // *Journal of Colloid and Interface Science*. Academic Press, 2022. Vol. 613. P. 376–383.
107. Chen Z., Narita A., Müllen K. Graphene Nanoribbons: On-Surface Synthesis and Integration into Electronic Devices // *Advanced Materials*. John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Vol. 32, № 45. P. 2001893.
108. Yano Y. et al. A Quest for Structurally Uniform Graphene Nanoribbons: Synthesis, Properties, and Applications // *Journal of Organic Chemistry*. American Chemical Society, 2020. Vol. 85, № 1. P. 4–33.
109. Martini L. et al. Structure-dependent electrical properties of graphene nanoribbon devices with graphene electrodes // *Carbon N Y*. Pergamon, 2019. Vol. 146. P. 36–43.
110. Zhao S. et al. Fluorescence from graphene nanoribbons of well-defined structure // *Carbon N Y*. Pergamon, 2017. Vol. 119. P. 235–240.
111. Saraswat V., Jacobberger R.M., Arnold M.S. Materials Science Challenges to Graphene Nanoribbon Electronics // *ACS Nano*. American Chemical Society, 2021. Vol. 15, № 3. P. 3674–3708.
112. Lin S.Y., Tran N.T.T., Fa-Lin M. Diversified Phenomena in Metal- and Transition-Metal-Adsorbed Graphene Nanoribbons // *Nanomaterials 2021*, Vol. 11, Page 630. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Vol. 11, № 3. P. 630.
113. Jacobse P.H. et al. Electronic components embedded in a single graphene nanoribbon // *Nature Communications 2017 8:1*. Nature Publishing Group, 2017. Vol. 8, № 1. P. 1–7.
114. Seifaddini P. et al. Room temperature ammonia gas sensor based on Au/graphene nanoribbon // *Materials Research Express*. IOP Publishing, 2019. Vol. 6, № 4. P. 045054.
115. Barone V., Hod O., Scuseria G.E. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons // *Nano Letters*. American Chemical Society, 2006. Vol. 6, № 12. P. 2748–2754.
116. Sorokin P.B., Chernozatonskii L.A. Graphene-based semiconductor nanostructures // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk (UFN) Journal*, 2013. Vol. 183, № 2. P. 113–132.

117. Khalil I. et al. Graphene-gold nanoparticles hybrid-synthesis, functionalization, and application in a electrochemical and surface-enhanced raman scattering biosensor // *Materials*. MDPI AG, 2016. Vol. 9, № 6.
118. Darabdhara G. et al. Ag and Au nanoparticles/reduced graphene oxide composite materials: Synthesis and application in diagnostics and therapeutics // *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier, 2019. Vol. 271. P. 101991.
119. Xu J., Wang Y., Hu S. Nanocomposites of graphene and graphene oxides: Synthesis, molecular functionalization and application in electrochemical sensors and biosensors. A review // *Microchimica Acta* 2016 184:1. Springer, 2016. Vol. 184, № 1. P. 1–44.
120. Diercks C.S., Yaghi O.M. The atom, the molecule, and the covalent organic framework // *Science*. Science, 2017. Vol. 355, № 6328.
121. Li W. et al. Self-assembly sandwich-like Fe, Co, or Ni nanoparticles/reduced graphene oxide composites with excellent microwave absorption performance // *Applied Surface Science*. North-Holland, 2021. Vol. 562. P. 150212.
122. Zhang D. et al. Carbon monoxide gas sensing at room temperature using copper oxide-decorated graphene hybrid nanocomposite prepared by layer-by-layer self-assembly // *Sensors and Actuators B: Chemical*. Elsevier, 2017. Vol. 247. P. 875–882.
123. Kumar R. et al. Self-Assembled and One-Step Synthesis of Interconnected 3D Network of Fe₃O₄/Reduced Graphene Oxide Nanosheets Hybrid for High-Performance Supercapacitor Electrode // *ACS Applied Materials and Interfaces*. American Chemical Society, 2017. Vol. 9, № 10. P. 8880–8890.
124. Dahman Y. Self-Assembling Nanostructures**By Yaser Dahman, Gregory Caruso, Astrid Eleosida, and Syed Tabish Hasnain. // *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers*. Elsevier, 2017. P. 207–228.
125. Zhang S. et al. Directed Assembly of Hybrid Nanomaterials and Nanocomposites // *Advanced Materials*. Wiley-VCH Verlag, 2018. Vol. 30, № 18.
126. Stupp S.I., Palmer L.C. Supramolecular chemistry and self-assembly in organic materials design // *Chemistry of Materials*. 2014. Vol. 26, № 1. P. 507–518.
127. Mann S. Self-assembly and transformation of hybrid nano-objects and nanostructures under equilibrium and non-equilibrium conditions // *Nature Materials*. Nature Publishing Group, 2009. Vol. 8, № 10. P. 781–792.

128. Zhang B. Principles, Methods, Formation Mechanisms, and Structures of Nanomaterials Prepared via Self-Assembly // Physical Fundamentals of Nanomaterials. Elsevier, 2018. P. 177–210.
129. Wang L. et al. Controlling the Self-Assembly of Biomolecules into Functional Nanomaterials through Internal Interactions and External Stimulations: A Review // Nanomaterials 2019, Vol. 9, Page 285. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019. Vol. 9, № 2. P. 285.
130. Sasmal H.S. et al. Covalent Self-Assembly in Two Dimensions: Connecting Covalent Organic Framework Nanospheres into Crystalline and Porous Thin Films // J Am Chem Soc. American Chemical Society, 2019. Vol. 141, № 51. P. 20371–20379.
131. Maly K.E. Assembly of nanoporous organic materials from molecular building blocks // Journal of Materials Chemistry. 2009. Vol. 19, № 13. P. 1781–1787.
132. Gole B. et al. Microtubular Self-Assembly of Covalent Organic Frameworks // Angewandte Chemie International Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Vol. 57, № 3. P. 846–850.
133. Côté A.P. et al. Chemistry: Porous, crystalline, covalent organic frameworks // Science (1979). 2005. Vol. 310, № 5751. P. 1166–1170.
134. Huang N., Wang P., Jiang D. Covalent organic frameworks: a materials platform for structural and functional designs // Nature Reviews Materials 2016 1:10. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 1, № 10. P. 1–19.
135. Ding S.Y., Wang W. Covalent organic frameworks (COFs): From design to applications // Chemical Society Reviews. 2013. Vol. 42, № 2. P. 548–568.
136. Evans A.M. et al. Seeded growth of single-crystal two-dimensional covalent organic frameworks // Science (1979). American Association for the Advancement of Science, 2018. Vol. 361, № 6397. P. 52–57.
137. Navarro J.A.R. The dynamic art of growing COF crystals // Science (1979). American Association for the Advancement of Science, 2018. Vol. 361, № 6397. P. 35.
138. Song Y. et al. Opportunities of Covalent Organic Frameworks for Advanced Applications // Advanced Science. John Wiley & Sons, Ltd, 2019. Vol. 6, № 2. P. 1801410.

139. Kandambeth S., Dey K., Banerjee R. Covalent Organic Frameworks: Chemistry beyond the Structure // *J Am Chem Soc. American Chemical Society*, 2019. Vol. 141, № 5. P. 1807–1822.
140. Ying Y. et al. Ultrathin Covalent Organic Framework Membranes via a Multi-Interfacial Engineering Strategy for Gas Separation // *Advanced Materials. John Wiley & Sons, Ltd*, 2021. P. 2104946.
141. Ma T. et al. Single-crystal x-ray diffraction structures of covalent organic frameworks // *Science (1979). American Association for the Advancement of Science*, 2018. Vol. 361, № 6397. P. 48–52.
142. Li X. Sp²carbon-conjugated covalent organic frameworks: Synthesis, properties, and applications // *Materials Chemistry Frontiers. Royal Society of Chemistry*, 2021. Vol. 5, № 7. P. 2931–2949.
143. Zhuang X. et al. A two-dimensional conjugated polymer framework with fully sp²-bonded carbon skeleton // *Polymer Chemistry. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 7, № 25. P. 4176–4181.
144. He T., Geng K., Jiang D. All sp² carbon covalent organic frameworks // *Trends in Chemistry. Cell Press*, 2021. Vol. 3, № 6. P. 431–444.
145. Guo L. et al. Covalent organic frameworks for fluorescent sensing: Recent developments and future challenges // *Coordination Chemistry Reviews. Elsevier*, 2021. Vol. 440. P. 213957.
146. Zhang L. et al. Covalent organic frameworks for optical applications // *Aggregate. John Wiley & Sons, Ltd*, 2021. Vol. 2, № 3. P. e24.
147. Becker D. et al. Fully sp²-Carbon-Linked Crystalline Two-Dimensional Conjugated Polymers: Insight into 2D Poly(phenylenecyanovinylene) Formation and its Optoelectronic Properties // *Chemistry – A European Journal. John Wiley & Sons, Ltd*, 2019. Vol. 25, № 26. P. 6562–6568.
148. Xu S. et al. Luminescent sp²-Carbon-Linked 2D Conjugated Polymers with High Photostability // *Chemistry of Materials. American Chemical Society*, 2020. Vol. 32, № 18. P. 7985–7991.
149. Deng Y. et al. Embedding Ultrasmall Au Clusters into the Pores of a Covalent Organic Framework for Enhanced Photostability and Photocatalytic Performance //

- Angewandte Chemie International Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Vol. 59, № 15. P. 6082–6089.
150. Zhang Y. et al. Controllable encapsulation of silver nanoparticles by porous pyridine-based covalent organic frameworks for efficient CO₂ conversion using propargylic amines // *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2022. Vol. 24, № 2. P. 930–940.
 151. Liu Y. et al. Covalent-Organic-Framework-Based Composite Materials // *Chem. Cell Press*, 2020. Vol. 6, № 12. P. 3172–3202.
 152. Huang J. et al. Functionalization of covalent organic frameworks by metal modification: Construction, properties and applications // *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 2021. Vol. 404.
 153. Manshina A.A. et al. Laser-induced transformation of supramolecular complexes: approach to controlled formation of hybrid multi-yolk-shell Au-Ag@a-C:H nanostructures // *Scientific Reports* 2015 5:1. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 5, № 1. P. 1–11.
 154. Butt M.A. et al. Investigating the Optical Properties of a Laser Induced 3D Self-Assembled Carbon–Metal Hybrid Structure // *Small*. Wiley-VCH Verlag, 2019. Vol. 15, № 18.
 155. Povolotckaia A. et al. Plasmonic carbon nanohybrids from laser-induced deposition: controlled synthesis and SERS properties // *Journal of Materials Science*. Springer New York LLC, 2019. Vol. 54, № 11. P. 8177–8186.
 156. Butt M.A. et al. Hybrid Orthorhombic Carbon Flakes Intercalated with Bimetallic Au-Ag Nanoclusters: Influence of Synthesis Parameters on Optical Properties // *Nanomaterials* 2020, Vol. 10, Page 1376. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020. Vol. 10, № 7. P. 1376.
 157. Tanaka J., Nagaktjra S., Kobayashi M. Ultraviolet and infrared absorption spectra of substituted acetophenones and benzoic acids // *The Journal of Chemical Physics*. 1956. Vol. 24, № 2. P. 311–315.
 158. Iweibo I., Oderinde R.A., Faniran J.A. Electronic absorption spectra and structures of aniline and its 4-chloro, pentafluoro and pentachloro derivatives // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 1982. Vol. 38, № 1. P. 1–7.

159. Mikhailov E.F., Vlasenko S.S. The generation of fractal structures in gaseous phase // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. Uspekhi Fizicheskikh Nauk (UFN) Journal, 1995. Vol. 165, № 3. P. 263–283.