

ЭКСФОЛИАЦИЯ ДВУМЕРНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ СЕНСОРОВ И УНИКАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

Ефимова А. С. (НИУ ИТМО)

Научный руководитель – Алексеевский П. В.
(НИУ ИТМО)

Введение. Открытие графена ознаменовало революцию в области двумерных материалов, и привело к новому витку миниатюризации устройств микро- и нано-оптоэлектроники [1]. Библиотека двумерных материалов значительно пополнилась соединениями, которые демонстрируют зависящие от толщины магнитные, электронные, оптические, механические, химические свойства [2]. Стоит отметить, что прогресс также произошел среди двумерных металлоорганических материалов.

Основная часть. Металл-органические каркасы – это семейство материалов, состоящих из металлических центров, соединенных органическими лигандами [3]. Благодаря своему строению МОК обладают высокой пористостью и пластичностью, а большое разнообразие металлов и лигандов позволяет синтезировать кристаллы с заданными свойствами. Существует множество методов расслаивания (эксфолиации) МОК при помощи растворителей и без. К последним методам относится механическое расщепление с помощью химического скотча. Преимущество метода в том, что поверхность и поры кристалла остаются незагрязненными. При расслаивании цинкового МОК с лигандом $H_4TBAру$ (1,3,6,8-tetrakis(p-benzoic-acid)pyrene) механическим методом удалось достигнуть высоты слоёв 3 нм и длины 4 мкм (соотношение сторон $10^3:1$). Однако, недостатками данного метода можно считать неравномерность эксфолированных слоёв с образованием агломератов.

Основным инструментом для расслаивания с использованием растворителей считается ультразвуковая ванна, её используют как для 2D МОК, так и для других типов двумерных материалов. При воздействии ультразвуком в растворителе рождаются кавитационные пузыри, которые индицируют сдвиговую силу, в результате которой происходит расслаивание. Новый прорывной способ расслаивания в растворителе заключается в многократном замораживании [4]. Растворитель проникает в поры МОК, и при замерзании расширяется, разрывая слабые межслоевые силы. Подбор растворителя – важная задача как для ультразвукового расслаивания, так и для расслаивания методом заморозка-разморозка. Ключевыми параметрами при подборе являются полярность, сила поверхностного натяжения, размер молекул и температура заморозания.

В данной работе с помощью метода заморозка-разморозка были получены наноразмерные слои 2D МОК для создания источников излучения на базе МОК. В качестве растворителя использовался диметилформамид (ДМФА), так как его высокое поверхностное натяжение (37.1 нН/м [5]) препятствует разрушению связей в слое, а также предотвращает растворение кристалла. При 15 циклах замораживания-размораживания цинкового МОК с лигандом $H_4TBAру$ в ДМФА было показано рекордное соотношение длины к высоте $2 \cdot 10^4:1$ (3 нм в высоту, 60 мкм в длину), что сопоставимо с размерами неорганических монослоёв [6]. При 10 циклах замораживания-размораживания МОК $ухl-L8Eu$ были получены монослои каркасов (2 нм в высоту, 20 мкм в длину). Помимо монослоёв были получены гладкие слои высотой от 10 нм до 150 нм. Такие слои проявляют свойства объемных кристаллов с более высокой чувствительностью за счёт уменьшения объема материала.

Уникальные оптические и химические свойства слоёв МОК позволяют создавать сенсоры для молекул [7], мембраны для газовой сорбции [8] и катализаторы [9]. Однако еще не исследованным и перспективным направлением применения двумерных МОК является волноводная фотоника. Расположенные на оптоволокне слои графена и дихалькогенидов переходных металлов могут производить модуляцию [10] или поляризацию [11] оптического сигнала. В дальнейшем планируется использовать слои МОК для создания оптически связанной системы с оптоволокном, чтобы преобразовывать оптический сигнал.

Выводы. На примере двух МОК были исследованы механизмы расслаивания. Механическое расслаивание является перспективным методом, однако размораживание-размораживание в растворителях показывает большее соотношение высоты к длине. Использование данных методов эксфолиации позволило создать на базе МОК наноразмерный сенсор полярности растворителей и начать разработку перспективных устройств волноводной фотоники на базе двумерных МОК.

Список использованных источников:

- [1] Y. Liu et al., Promises and prospects of two-dimensional transistors. *Nature* 591, 43-53 (2021).
- [2] M. Velicky et al., From two-dimensional materials to their heterostructures: An electrochemist's perspective. *Applied Materials Today* 8, 68-103 (2017).
- [3] Mezenov Y. A. et al. Metal-organic frameworks in modern physics: Highlights and perspectives // *Advanced Science*. – 2019. – Т. 6. – №. 17. – С. 1900506.
- [4] Wang, Xuerui, et al. "Reversed thermo-switchable molecular sieving membranes composed of two-dimensional metal-organic nanosheets for gas separation." (2017): 1-10.
- [5] Li, C. P. et al. Role of solvents in coordination supramolecular systems. *Chem. Commun.* 2011, 47, 5958-5972.
- [6] Ko, Tae-Jun, et al. "Large-area 2D TMD layers for mechanically reconfigurable electronic devices." *Journal of Physics D: Applied Physics* 53.31 (2020): 313002
- [7] Zhao Y. W. et al. Turn-On Fluorescence Enantioselective Sensing of Hydroxyl Carboxylic Enantiomers by Metal-Organic Framework Nanosheets with a Homochiral Tetracarboxylate of Cyclohexane Diamide // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021. – Т. 13. – №. 17. – С. 20821-20829.
- [8] Cao L. et al. Self-supporting metal-organic layers as single-site solid catalysts // *Angewandte Chemie*. – 2016. – Т. 128. – №. 16. – С. 5046-5050.
- [9] Dong R. et al. Large-area, free-standing, two-dimensional supramolecular polymer single-layer sheets for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – Т. 54. – №. 41. – С. 12058-12063.
- [10] Yao Q. et al. 2D plasmonic tungsten oxide enabled ultrasensitive fiber optics gas sensor // *Advanced Optical Materials*. – 2019. – Т. 7. – №. 24. – С. 1901383.
- [11] Li S., Tan L., Meng X. Nanoscale metal-organic frameworks: synthesis, biocompatibility, imaging applications, and thermal and dynamic therapy of tumors // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Т. 30. – №. 13. – С. 1908924.

Ефимова А.С.

Алексеевский П.В.
