

PACS numbers: 61.46.Hk, 61.72.Cc, 68.55.Ln, 68.65.Ac, 81.07.Bc, 81.07.Wx, 81.15.Gh

Слоистые наноструктуры диселенидов молибдена и вольфрама

Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, Л. Г. Аксельруд*, В. Н. Давыдов*

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**Львовский национальный университет им. Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6,
79005 Львов, Украина*

С помощью химического осаждения из газовой фазы синтезированы гомогенные нанокристаллические порошки 2H-MoSe_2 и 2H-WSe_2 . Средние размеры анизотропных наночастиц изменяются в широких пределах: для кристаллографических направлений $[013]$ в 2H-MoSe_2 — $4,8(3)\text{--}44(3)$ нм, 2H-WSe_2 — $4,5(3)\text{--}41(2,5)$ нм и $[110]$ в 2H-MoSe_2 — $17,9(1,1)\text{--}50(3)$ нм, 2H-WSe_2 — $18,7(1,2)\text{--}82(5)$ нм в зависимости от температур отжига (2H-MoSe_2 — $760\text{--}950$ К, 2H-WSe_2 — $700\text{--}1020$ К). При повышении температуры отжига ($950\text{--}1020$ К) нанокристаллического 2H-MoSe_2 образуются его микронные порошки. Параметры элементарных ячеек a , c , а также их отношение c/a коррелируют со средними размерами анизотропных наночастиц 2H-MoSe_2 и 2H-WSe_2 .

За допомогою хемічного осадження з газової фази синтезовано гомогенні нанокристалічні порошки 2H-MoSe_2 і 2H-WSe_2 . Середні розміри їх анизотропних наночастинок змінюються в широких межах: для кристаллографічних напрямків $[013]$ у 2H-MoSe_2 — $4,8(3)\text{--}44(3)$ нм, 2H-WSe_2 — $4,5(3)\text{--}41(2,5)$ нм та $[110]$ у 2H-MoSe_2 — $17,9(1,1)\text{--}50(3)$ нм, 2H-WSe_2 — $18,7(1,2)\text{--}82(5)$ нм в залежності від температур відпалу (2H-MoSe_2 — $760\text{--}950$ К, 2H-WSe_2 — $700\text{--}1020$ К). При підвищенні температури відпалу ($950\text{--}1020$ К) нанокристалічного 2H-MoSe_2 утворюються його мікронні порошки. Параметри елементарних комірок a , c , а також їх відношення c/a корелюють із середніми розмірами анизотропних наночастинок 2H-MoSe_2 і 2H-WSe_2 .

The homogeneous nanocrystalline 2H-MoSe_2 and 2H-WSe_2 powders are synthesized by the chemical vapour deposition (CVD) method. Depending on annealing temperatures (for 2H-MoSe_2 , $760\text{--}950$ K, and for 2H-WSe_2 , $700\text{--}1020$ K), the average sizes of anisotropic nanoparticles are changed in wide

ranges: for crystallographic directions [013] in 2H-MoSe₂, 4.8(3)–44(3) nm, and in 2H-WSe₂, 4.5(3)–41(2.5) nm, or, for [110] in 2H-MoSe₂, 17.9(1.1)–50(3) nm, and in 2H-WSe₂, 18.7(1.2)–82(5) nm. Micron-level 2H-MoSe₂ powders are fabricated at annealing temperatures increasing (950–1020 K). Parameters of unit cells, a , c , and their ratio, c/a , correlate with the average sizes of anisotropic 2H-MoSe₂ and 2H-WSe₂ nanoparticles.

Ключевые слова: слоистые наноструктуры, диселениды молибдена и вольфрама.

(Получено 23 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Слоистые диселениды молибдена и вольфрама (2H-MoSe₂, 2H-WSe₂ структурного типа 2H-MS₂), как и другие дихалькогениды d -переходных металлов (в частности, дисульфиды молибдена и вольфрама), перспективны для создания многофункциональных наноматериалов различного назначения (см., например, [1–4]): наносмазки; водородные сенсоры; наноматериалы для преобразователей энергии; нанокатализаторы; наноматериалы с экстремально высокими характеристиками прочности при ударных нагрузках; теплоизоляционные наноматериалы; магнитные наноматериалы.

К настоящему времени в научной литературе отсутствуют данные о синтезе слоистых наноструктур диселенидов молибдена и вольфрама, 2H-MoSe₂, 2H-WSe₂. В связи с этим, актуальны исследования наноструктур диселенидов молибдена и вольфрама со слоистыми структурами типа 2H, которые характерны для микронных порошков и монокристаллов этих соединений, а также слоистых дисульфидов молибдена и вольфрама. Авторами предложено использование химического осаждения из газовой фазы (CVD) для синтеза анизотропных наночастиц 2H-MoSe₂ и 2H-WSe₂ [5, 6]. Для последующего регулирования средних размеров синтезированных наночастиц 2H-MoSe₂ и 2H-WSe₂ использовали их отжиг в вакууме.

Цель работы — исследование влияния температуры и времени отжига на средние размеры анизотропных наночастиц 2H-MoSe₂ и 2H-WSe₂, а также установление их взаимосвязей с параметрами элементарных ячеек.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Слоистые наноструктуры 2H-MoSe₂, 2H-WSe₂ получены с помощью химического осаждения из газовой фазы [5, 6], их дополнительный отжиг осуществляли при 760–1100 К, 700–1020 К, время 4–25 ч, соответственно в вакуумированных кварцевых ампулах (~ 0,1 Па).

Рентгеновские исследования, включая определение средних раз-

меров анизотропных наночастиц, выполнены на автоматическом порошковом дифрактометре HZG-4A ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Индексирование рентгенограмм, уточнение параметров элементарных ячеек методом наименьших квадратов, структурных параметров выполнено с помощью пакета собственных программ WinCSD [7]. Средние размеры анизотропных наночастиц определяли по методу анализа уширения рентгеновских линий (формула Шеррера), при анализе функций физического уширения учитывалось возможное влияние искажений кристаллической структуры (формула Стокса). Соответствующие компьютерные расчеты средних размеров наночастиц в кристаллографических направлениях [013] и [110] выполнены с помощью пакета усовершенствованных программ WinCSD [7].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что низкотемпературные процессы химического осаждения из газовой фазы по механизму пар–жидкость–твердая фаза позволяют получать в достаточно больших количествах нанокристаллические 2H-MoSe_2 и 2H-WSe_2 , гомогенные по химическому составу (MoSe_2 , WSe_2), типам слоистой структуры (2H-MoS_2 , что характерно для микронных порошков, монокристаллов) и наноструктур (слоистые наноструктуры — ‘ultrathin nanosheets’), не содержащие примеси посторонних, в том числе рентгеноаморфных, фаз и др. наноструктур [5, 6].

Дополнительный отжиг в вакууме позволяет эффективно регулировать средние размеры анизотропных наночастиц 2H-MoSe_2 и 2H-WSe_2 в широких пределах для кристаллографических направлений

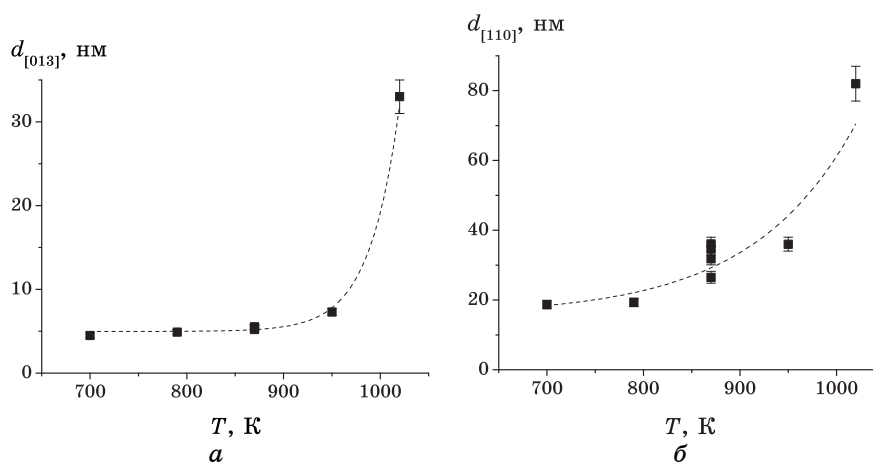


Рис. 1. Зависимости средних размеров наночастиц 2H-WSe_2 в направлении [013] $d_{[013]}$ (а) и [110] $d_{[110]}$ (б) от температуры отжига T .

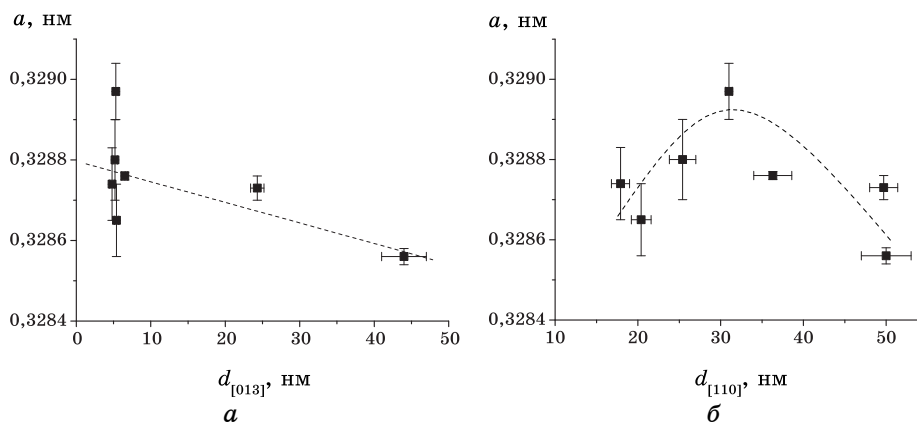


Рис. 2. Зависимости параметра a элементарной ячейки 2H-MoSe_2 от средних размеров наночастиц в направлении $[013]$ $d_{[013]}$ (а) и $[110]$ $d_{[110]}$ (б).

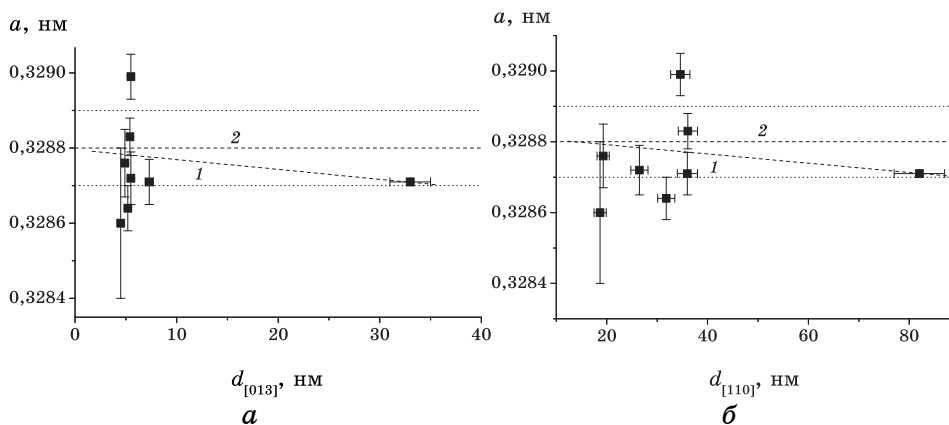


Рис. 3. Зависимости параметра a элементарной ячейки 2H-WSe_2 от средних размеров наночастиц в направлении $[013]$ $d_{[013]}$ (а) и $[110]$ $d_{[110]}$ (б) — 1; 2 — для микронных порошков, полученных по технологии, разработанной в ИПМ НАН Украины.

$[013]$ и $[110]$ (табл. 1, 2): 2H-MoSe_2 — $d_{[013]} = 4,8(3)–44(3)$ нм, $d_{[110]} = 17,9(1,1)–50(3)$ нм, 760–950 К; 2H-WSe_2 — $d_{[013]} = 4,5(3)–41(2,5)$ нм, $d_{[110]} = 18,7(1,2)–82(5)$ нм, 700–1020 К.

Доминирующее воздействие на рост анизотропных указанных наночастиц оказывают температуры отжига. Время отжига (4–25 ч) практически не влияет на средние размеры наночастиц 2H-MoSe_2 и 2H-WSe_2 в направлении $[013]$ с учетом доверительных интервалов, для $[110]$ наблюдается тенденция к линейному увеличению средних размеров наночастиц при увеличении времени отжига.

ТАБЛИЦА 1. Результаты рентгеновских исследований нанокристаллического 2H-MoSe_2 .

№	Отжиг		Параметры элементарной ячейки, нм		Направление [013]			Направление [110]		
	T, К	τ , ч	a	c	Средний размер частиц $d_{[013]}$, нм	Полуширина рентгеновских рефлексов $H\omega$, рад	Средний размер частиц $d_{[110]}$, нм	Полуширина рентгеновских рефлексов $H\omega$, рад		
1	760	23	0,32856(2)	1,2939(1)	44(3)	0,00368	50(3)	0,00348		
2	850	21	0,32873(3)	1,2938(2)	24,3(9)	0,00672	49,7(1,7)	0,00351		
3	870	4	0,32874(9)	1,297(1)	4,8(3)	0,03368	17,9(1,1)	0,00973		
4	870	8	0,3288(1)	1,297(1)	5,2(3)	0,03112	25,4(1,6)	0,00688		
5	870	18	0,32865(9)	1,297(1)	5,4(3)	0,03035	20,4(1,2)	0,00854		
6	870	25	0,32897(7)	1,295(1)	5,3(3)	0,03091	31,0(4)	0,00563		
7	950	9	0,32876(1)	1,2923(7)	6,5(4)	0,02509	36,3(2,3)	0,00480		
8	1020	10	0,32905(1)	1,2926(1)	> 200	—	> 200	—		
9	1100	8	0,32898(1)	1,2931(1)	> 200	—	> 200	—		

Примечание: излучение, длина волны — Cu , 0,154185 нм соответственно; порошковый дифрактометр.

ТАБЛИЦА 2. Результаты рентгеновских исследований нанокристаллического 2H-WSe_2 .

№	Отжиг		Параметры элементарной ячейки, нм			Направление [013]		Направление [110]	
	T, К	τ , ч	a	c	Средний размер частиц $d_{[013]}$, нм	Полуширина рентгеновских рефлексов $H\omega$, рад	Средний размер частиц $d_{[110]}$, нм	Полуширина рентгеновских рефлексов $H\omega$, рад	
1	700	10	0,3286(2)	1,299(1)	4,5(3)	0,03593	18,7(1,2)	0,00934	
2	790	8	0,32876(9)	1,3007(8)	4,9(3)	0,03336	19,3(1,2)	0,00904	
3	870	4	0,32864(6)	1,3003(8)	5,2(3)	0,03105	31,8(1,7)	0,00548	
4	870	8	0,32872(7)	1,3004(1)	5,5(3)	0,02987	26,5(1,7)	0,00659	
5	870	18	0,32899(6)	1,3009(7)	5,5(3)	0,02973	34,6(1,9)	0,00504	
6	870	25	0,32883(5)	1,3008(7)	5,4(3)	0,02987	36,1(1,9)	0,00484	
7	950	8	0,32871(6)	1,2997(7)	7,3(4)	0,02245	36(2)	0,00480	
8	1020	8	0,32871(1)	1,2984(2)	33(2)	0,00499	82(5)	0,00213	

Примечание: излучение, длина волны — Cu, 0,154185 нм соответственно; порошковый дифрактометр.

Установлено, что переход от нанокристаллических к микронным размерам (> 200 нм) частиц 2H-MoSe_2 происходит в интервале $950 \text{ K} < T \leq 1020 \text{ K}$ (табл. 1).

Средние размеры наночастиц 2H-WSe_2 в кристаллографических направлениях $[013]$ и $[110]$ взаимосвязаны: с повышением температуры отжига ($700\text{--}1020 \text{ K}$), в отличие от 2H-MoSe_2 , наблюдается их экспоненциальное увеличение (рис. 1). Для аналогичных условий синтеза и отжига средние размеры наночастиц 2H-WSe_2 несколько превышают соответствующие размеры для 2H-MoSe_2 (в 1,6 раза в направлении $[110]$). В одном и том же температурном интервале отжига средние размеры наночастиц 2H-MoSe_2 существенно превышают аналогичные величины для 2H-MoS_2 : в направлении $[013]$ — в 2–12 раз, $[110]$ — 2–4 раза (для наноструктур 2H-MoS_2 (температуры отжига $820\text{--}950 \text{ K}$): $d_{[013]} = 2,7(2)\text{--}3,7(2) \text{ нм}$, $d_{[110]} = 8,5(4)\text{--}11,5(4) \text{ нм}$ [8]). Эти отличия, возможно, связаны с разными физико-химическими и кинетическими характеристиками процессов синтеза и структурообразования 2H-MoSe_2 и 2H-MoS_2 .

Установлено, что параметры элементарных ячеек a , c , а также их отношение c/a для слоистых наноструктур 2H-MoSe_2 и 2H-WSe_2 коррелируют со средними размерами наночастиц в кристаллографических направлениях $[013]$ и $[110]$. При возрастании $d_{[013]}$ для наноструктур 2H-MoSe_2 наблюдается тенденция к линейному уменьшению параметра a (рис. 2, *а*); в случае увеличения $d_{[110]}$ параметр a сначала возрастает ($17,9(1,1) \text{ нм} \leq d_{[110]} \leq 31,0(4) \text{ нм}$), затем — уменьшается ($31,0(4) \text{ нм} < d_{[110]} \leq 50(3) \text{ нм}$) (рис. 2, *б*). Для наноструктур 2H-WSe_2 при увеличении $d_{[013]}$ и $d_{[110]}$ параметр a практически не изменяется, его значения с учетом доверительных интервалов отвечают анало-

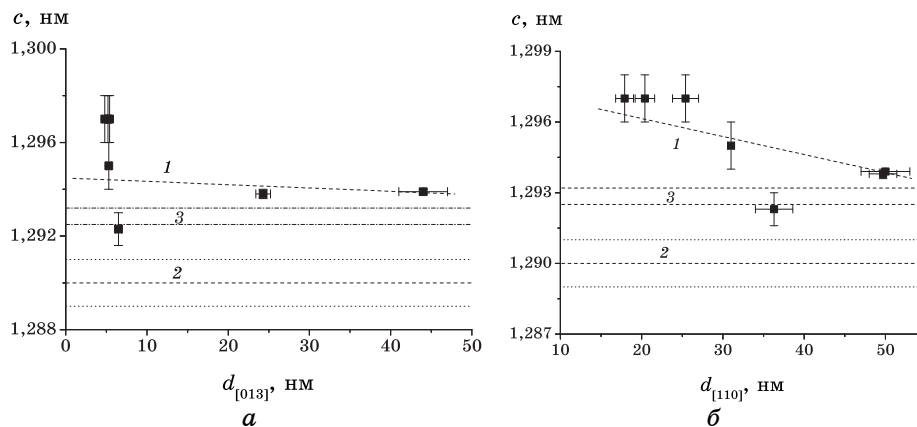


Рис. 4. Зависимости параметра c элементарной ячейки 2H-MoSe_2 от средних размеров наночастиц в направлении $[013]$ $d_{[013]}$ (*а*) и $[110]$ $d_{[110]}$ (*б*) — 1; 2 — для микронных порошков, полученных по технологии, разработанной в ИПМ НАН Украины; 3 — для порошков с размерами частиц > 200 нм.

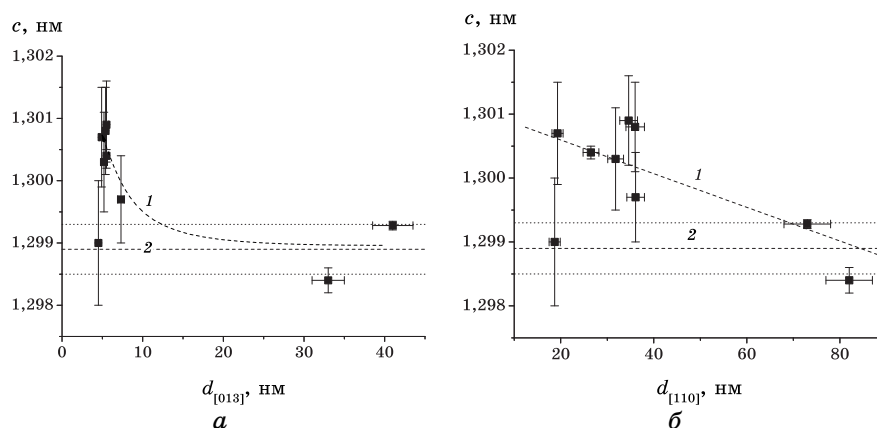


Рис. 5. Зависимости параметра c элементарной ячейки $2H-WSe_2$ от средних размеров наночастиц в направлении $[013]$ $d_{[013]}$ (а) и $[110]$ $d_{[110]}$ (б) — 1; 2 — для микронных порошков, полученных по технологии, разработанной в ИПМ НАН Украины; 3 — для порошков с размерами частиц > 200 нм.

гичным данным для микронных порошков, полученных по технологии, разработанной в ИПМ НАН Украины (рис. 3).

Для параметра c наноструктур $2H-MoSe_2$ наблюдается тенденция к линейному уменьшению с увеличением $d_{[013]}$ (рис. 4, а) и $d_{[110]}$ (рис. 4, б). Для наноструктур $2H-WSe_2$ с ростом $d_{[013]}$ наблюдается тенденция к экспоненциальному уменьшению параметра c (рис. 5, а) и его линейному уменьшению в случае увеличения $d_{[110]}$ (рис. 5, б). При увеличении средних размеров наночастиц $2H-MSe_2$ ($M = Mo, W$) в направлениях $[013]$ и $[110]$ отношение параметров их ячеек c/a уменьшается.

4. ВЫВОДЫ

Методом химического осаждения из газовой фазы впервые синтезированы слоистые наноструктуры $2H-MoSe_2$ и $2H-MoS_2$. Показано, что средние размеры их анизотропных наночастиц эффективно регулируются температурами отжига в широких пределах для кристаллографических направлений $[013]$ и $[110]$: $2H-MoSe_2$ — $d_{[013]} = 4,8(3)–44(3)$ нм, $d_{[110]} = 17,9(1,1)–50(3)$ нм, 760–950 К; $2H-WSe_2$ — $d_{[013]} = 4,5(3)–41(2,5)$ нм, $d_{[110]} = 18,7(1,2)–82(5)$ нм, 700–1020 К. Переход частиц $2H-MoSe_2$ от нанокристаллических к микронным размерам (> 200 нм) осуществляется в интервале температур отжига $950 \text{ K} < T \leq 1020 \text{ K}$. Время отжига (4–25 ч) при указанных температурах практически не влияет на размеры наночастиц $2H-MoSe_2$ и $2H-WSe_2$ в направлении $[013]$; для $[110]$ наблюдается тенденция к росту наночастиц со временем.

Установлено, что параметры элементарных ячеек a , c , а также их отношение c/a для нанокристаллических 2H-MoSe_2 и 2H-WSe_2 коррелируют со средними размерами их наночастиц в кристаллографических направлениях $[013]$, $[110]$ и отличаются от аналогичных значений для микронных порошков этих соединений.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. O'Hare, *Inorganic Materials* (London: Wiley&Sons Ltd.: 1996).
2. R. Scholhorn, *Chem. Mater.*, **8**, No. 8: 1747 (1996).
3. Л. М. Куликов, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології*, **2**, вып. 2: 401 (2004).
4. R. Tenne, *Nature Nanotechnology*, **1**: 103 (2006).
5. Л. М. Куликов, Н. Б. Кьоніг, *Спосіб отримання нанокристалічних порошоків ди-xалькогенідів молибдену* (Патент України, МПК C01B17/00, C01B19/00 — № 200702447; заявл. 06.03.2007; опубл. 10.01.2008, Бюл. № 1).
6. Л. М. Куликов, Н. Б. Кьоніг, *Спосіб отримання нанокристалічних порошоків ди-xалькогенідів вольфраму* (Патент України, МПК C01B17/20, C01B19/00 — № 200702446; заявл. 06.03.2007; опубл. 10.01.2008, Бюл. № 17).
7. L. G. Akselrud, Yu. Grin, V. K. Pecharsky, P. Yu. Zavalij, B. E. Baumgartner, and E. Wolfel, *Proc. II Europ. Powder Diffraction Conf. (Enschede, The Netherlands, 1992)*, pt. 1, p. 335 (1993).
8. Л. М. Куликов, Н. Б. Кєніг, Л. Г. Аксельруд, В. Н. Давыдов, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології*, **5**, вып. 1: 177 (2007).