

**В.Е. ФЕДОРОВ**, д-р. хим. наук, проф., ИНХ СО РАН, Новосибирск,  
**Ю.В. МИРОНОВ**, д-р. хим. наук, ИНХ СО РАН, Новосибирск,  
**С.Б. АРТЕМКИНА**, канд. хим. наук, ИНХ СО РАН, Новосибирск,  
**Е.Д. ГРАЙФЕР**, канд. хим. наук, ИНХ СО РАН, Новосибирск

## **ДИСПЕРГИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА И ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ ИХ КОЛЛОИДНЫХ ДИСПЕРСИЙ**

В статье приведены данные экспериментальных исследований по химическому расщеплению слоистых дихалькогенидов молибдена и вольфрама  $MQ_2$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ) с образованием коллоидных дисперсий в органических растворителях. Дисперсии дихалькогенидов использованы для получения тонких пленок. Все материалы охарактеризованы различными физическими методами. Разработанный метод позволяет получать дихалькогениды молибдена и вольфрама как в виде пленок, покрытий, так и в виде объемных наноматериалов.

**Ключевые слова:** дихалькогениды молибдена и вольфрама, синтез, диспергирование, коллоидные растворы, тонкие пленки.

Создание новых устройств для твердотельной микро- и наноэлектроники в большой степени зависит от технологического уровня приготовления различных слоистых материалов, главным образом в виде тонких пленок, с толщинами от нескольких нанометров до десятков микрометров. Подобные слоистые структуры применяются в акустической, микроволновой, оптоэлектронной технологии и других областях. Для успешного использования этих материалов и расширения областей их применения необходимо вести поиск новых систем с различными свойствами – металлическими, полупроводниковыми, диэлектрическими, магнитными и др. В то же время функциональные свойства технических устройств могут зависеть не только от природы таких материалов, но также от их структурных характеристик. Так очень тонкие слои материала могут демонстрировать улучшенные свойства по сравнению с компактным трехмерным материалом. В качестве яркого примера можно привести графен, слой графита толщиной в один атом, который является структурной единицей графита: графен обладает рядом уникальных свойств, не присущих графиту – высокой электропроводностью и подвижностью носителей тока, теплопроводностью, механической прочностью [1].

© В.Е. Федоров, Ю.В. Миронов, С.Б. Артемкина, Е.Д. Грайфер, 2013

В последнее время на волне «графеновой лихорадки» многократно возрос интерес к другим низкоразмерным неорганическим материалам, в первую очередь, к слоистым соединениям. Одним из наиболее важных классов слоистых соединений являются дихалькогениды переходных металлов  $MQ_2$  ( $M = Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, W$ ;  $Q = S, Se, Te$ ) [2 – 4].

Их электронные свойства варьируются от металлических до полупроводниковых; в них наблюдается образование волн зарядовой плотности, они демонстрируют переходы типа металл-диэлектрик.

Дихалькогениды переходных металлов могут использоваться в химических источниках тока, солнечных батареях, в качестве катализаторов, сухой смазки и в других областях.

Недавно было показано, что индивидуальные монослои  $MoS_2$  имеют приемлемые значения энергетической щели и подвижности носителей тока, что может быть использовано для изготовления тонкослойного полевого транзистора [4, 5]. Данные низкоразмерные наноматериалы, благодаря своим замечательным функциональным свойствам, представляют большой интерес для их использования в качестве разнообразных элементов современной наноэлектроники.

В связи с перспективами практического применения наноматериалов на основе халькогенидов встает вопрос о способах получения их малослойных структур. Известные механические методы (включая скотч-метод) расщепления кристаллов  $MQ_2$  на монослои являются малопродуктивными и малоприменимыми для технологических применений.

В настоящее время получил широкое распространение химический метод – диспергирование слоистых материалов в различных растворителях при помощи ультразвука с образованием коллоидных растворов; последующим фильтрованием или распылением полученного коллоидного раствора можно получать тонкие пленки материала [6].

Данная работа посвящена изучению процессов диспергирования дихалькогенидов молибдена и вольфрама  $MQ_2$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ), получению пленочных материалов из коллоидных дисперсий этих соединений и исследованию свойств тонких пленок.

### **Строение дихалькогенидов молибдена и вольфрама**

Дихалькогениды молибдена и вольфрама  $MQ_2$ , кристаллизуются в структуре молибденита  $2H-MoS_2$ . Структура представляет собой бесконечные трехатомные слои-сэндвичи Q-M-Q, в которых атомы металла M нахо-

дятся в тригонально-призматическом окружении атомов халькогена Q. Внутри полимерного слоя атомы связаны друг с другом прочными ковалентными связями, но между этими слоями имеют место только слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия [3].

На рис. 1 приведена структура 2H-MoS<sub>2</sub>, типичного представителя семейства слоистых халькогенидов металлов.

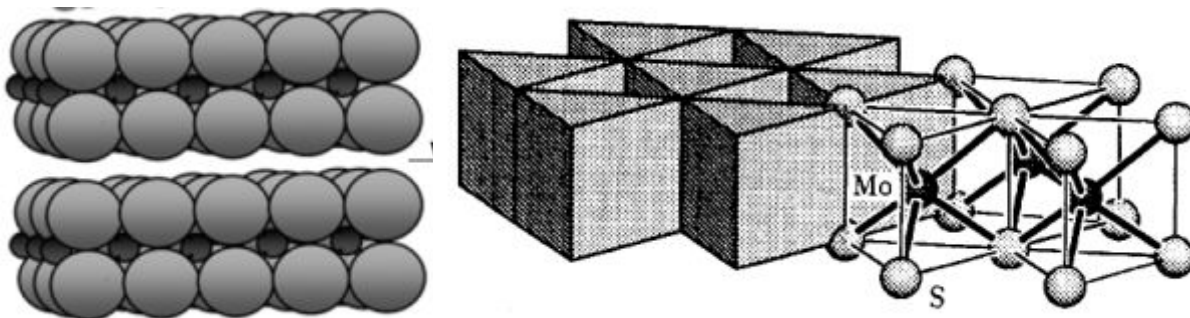


Рис. 1 – Структура гексагональной модификации дисульфида молибдена 2H-MoS<sub>2</sub>

### **Синтез дихалькогенидов молибдена и вольфрама**

Дихалькогениды MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> были синтезированы высокотемпературными (800 – 1000 °C) реакциями стехиометрических количеств простых веществ в запаянных кварцевых ампулах.

Для приготовления монокристаллов MoS<sub>2</sub> предварительно синтезированный порошок дисульфида и небольшое количество серы помещали в кварцевую ампулу, ампулу откачивали под вакуумом, запаивали и помещали в двухзонную электрическую печь (T<sub>1</sub>= 1250 °C / T<sub>2</sub>=1300 °C) на 3 суток; после чего ампулу остужали с печью до комнатной температуры.

Полученные монокристаллы MoS<sub>2</sub> (фото, рис. 2) имели типичную форму тонких блестящих гексагональных пластинок с максимальными размерами около 2 × 2 мм.



Рис. 2 – монокристаллы дисульфида молибдена 2H-MoS<sub>2</sub>

Химическая идентичность полученных дихалькогенидов подтверждена методами элементного анализа (EDAX), РФЭС, КР-спектроскопии, кристаллическая структура – методом порошковой дифрактометрии.

## Получение коллоидных дисперсий

Химический подход к расслаиванию слоистых материалов основан на образовании коллоидных дисперсий, при условии, что используется подходящий растворитель, способный преодолеть силы ван-дер-ваальсовых взаимодействий, удерживающих индивидуальные слои в компактном слоистом материале.

При ультразвуковой активации процесса компактный материал расщепляется вплоть до отдельных слоев, образуя коллоидные дисперсии. Фильтрацией коллоидных растворов через микропористый фильтр можно получить пленки желаемой толщины.

Такой подход был успешно использован для приготовления наноматериалов на основе графена и других слоистых материалов – нитрида бора BN, ряда дихалькогенидов переходных металлов, теллурида висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [6, 7].

Диспергирование проводили в среде полярных органических растворителей, таких как *n*-метилпирролидон или диметилформамид и др.

В наших экспериментах типичная процедура приготовления коллоидных дисперсий дихалькогенидов молибдена и вольфрама состояла в следующем: ~1 г порошка халькогенида металла помещали в колбу емкостью 250 мл, добавляли 200 мл выбранного растворителя – ацетонитрил ( $\epsilon = 37.5$ ), диметилформамид ( $\epsilon = 36.7$ ), этанол ( $\epsilon = 24.3$ ), изопропанол ( $\epsilon = 26$ ), *N*-метилпирролидон ( $\epsilon = 32.2$ ) – и сонировали в УЗ ванне (мощностью 200 Вт) в течение 7 часов.

Полученная дисперсия отстаивалась в течение 12 часов, после чего её центрифугировали (2500 об/мин) в течение 20 мин.

Дисперсии разных соединений в растворителях разного типа характеризуются различным цветом и проявляют эффект Тиндаля (рис. 3).

## Характеризация коллоидных дисперсий $\text{MQ}_2$

Для коллоидных дисперсий снимали электронные UV-Vis спектры в области 200 – 1100 нм. Изучение распределения частиц по размерам проводили методом фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Электронные спектры, записанные для дисперсий изученных дихалькогенидов молибдена и вольфрама (рис. 4) имеют следующие полосы поглощения:  $\text{MoS}_2$  – 610 и 670 нм;  $\text{MoSe}_2$  – 417, 688 и 803 нм;  $\text{WS}_2$  – 410, 450, 520, 630 нм;  $\text{WSe}_2$  – 289, 400, 561 (плечо), 761 нм.



Рис. 3 – Фотографии дисперсий  $\text{MoS}_2$  и  $\text{MoSe}_2$  в ДМФА после центрифугирования

лются в пределах от  $\sim 65$  до  $\sim 300$  нм, что подтверждает данные **ФКС**. Можно отметить, что латеральные размеры частиц дихалькогенидов молибдена и вольфрама намного меньше по сравнению с высокорасщепленными графитами или дисперсиями h-BN.

Значения измеренных методом **ФКС** гидродинамических диаметров частиц в дисперсиях для разных образцов колеблется в интервале 100 – 300 нм.

Определение латеральных размеров частиц, а также их толщины, в дисперсиях дихалькогенидов методом **АСМ** подтверждает присутствие довольно тонко расслоенных пластинок с толщинами от  $\sim 1$  нм для  $\text{MoSe}_2$  и  $\sim 2$  нм для  $\text{MoS}_2$  (рис. 5). Латеральные размеры этих частиц невелики – в среднем размеры колеб-

### **Пленки слоистых дихалькогенидов, полученные из их коллоидных дисперсий**

Для приготовления пленок использовали два метода:

- 1). Фильтрация коллоидных дисперсий через мембрану “Whatman anodisc” с размером пор 0.02 мкм;
- 2). Напыление коллоидных дисперсий на нагретую подложку (spray-метод).

В первом методе толщину пленок можно легко регулировать объемом отфильтрованной жидкой дисперсии с известной концентрацией. В наших экспериментах толщины пленок варьировалась в интервале 1 – 10 мкм. После фильтрации пленки  $\text{MQ}_2$  промывали этанолом и сушили в сушильном вакуумном шкафу. Полученные пленки были изучены методами порошковой дифрактометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния и оптической микроскопии. По данным рентгенографии все найденные рефлексы на дифрактограммах пленок  $\text{MQ}_2$  относятся к структуре гексагонального молибденита  $2\text{H-MoS}_2$  (рис. 6). Важно отметить, что дифрактограммы дихалькогенидов молибдена и вольфрама демонстрируют высокую степень текстурированности, которая обнаруживается по присутствию сильных рефлексов  $00l$ . Такой эффект не является неожиданным, т.к. очевидно, что пластинки дихалькогенидов при фильтрации должны ориентированно ложиться на плоскую поверхность фильтра.

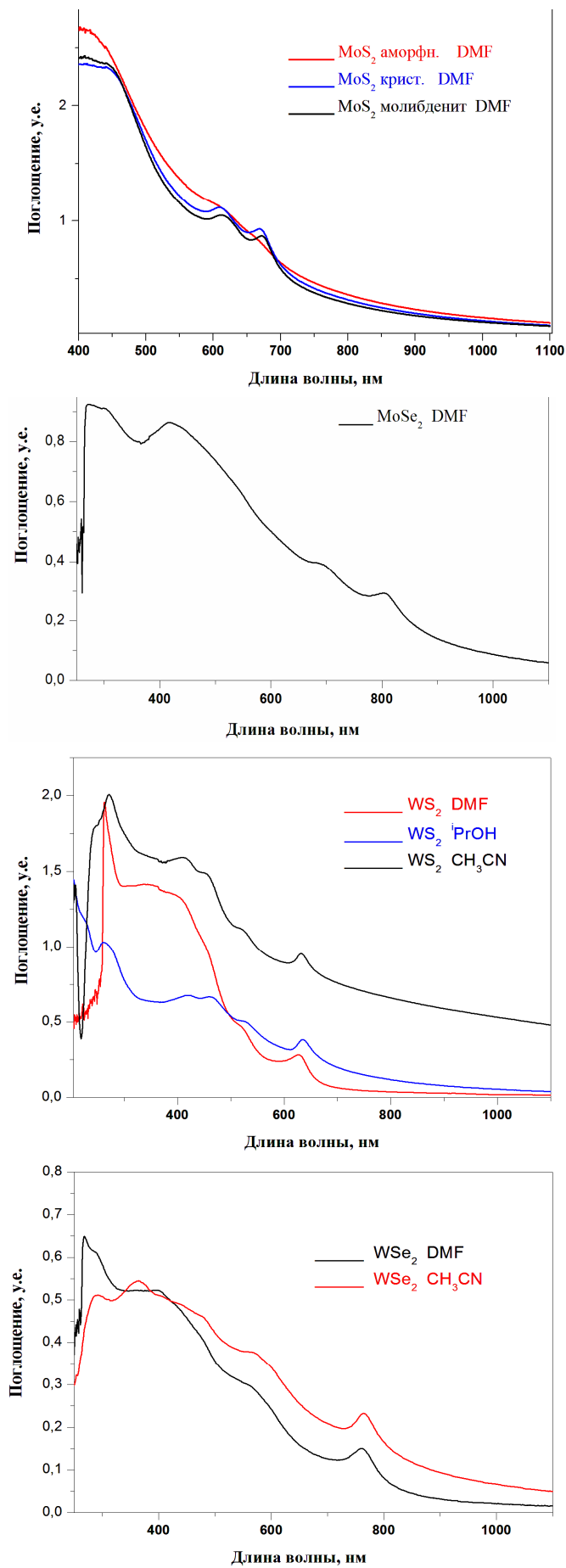


Рис. 4 – Электронные спектры дисперсий MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> и WSe<sub>2</sub>.

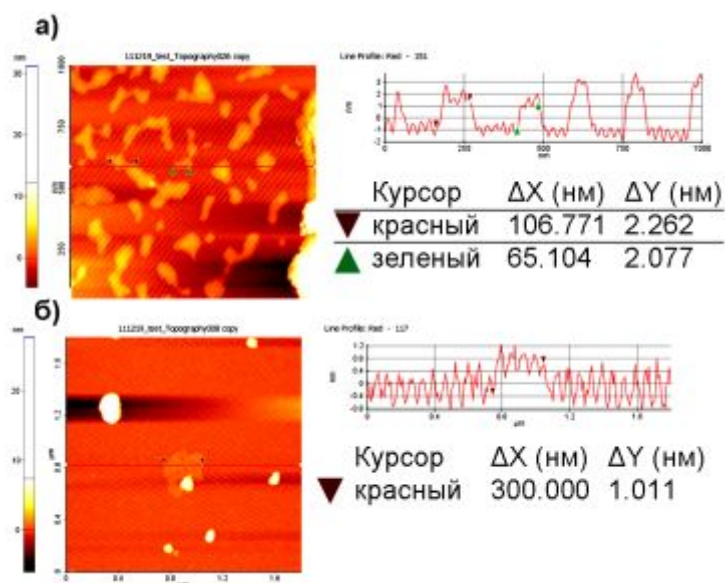


Рис. 5 – Изображения атомно-силовой микроскопии для образцов, высаженных из этанольных дисперсий: а) MoS<sub>2</sub>; б) MoSe<sub>2</sub>

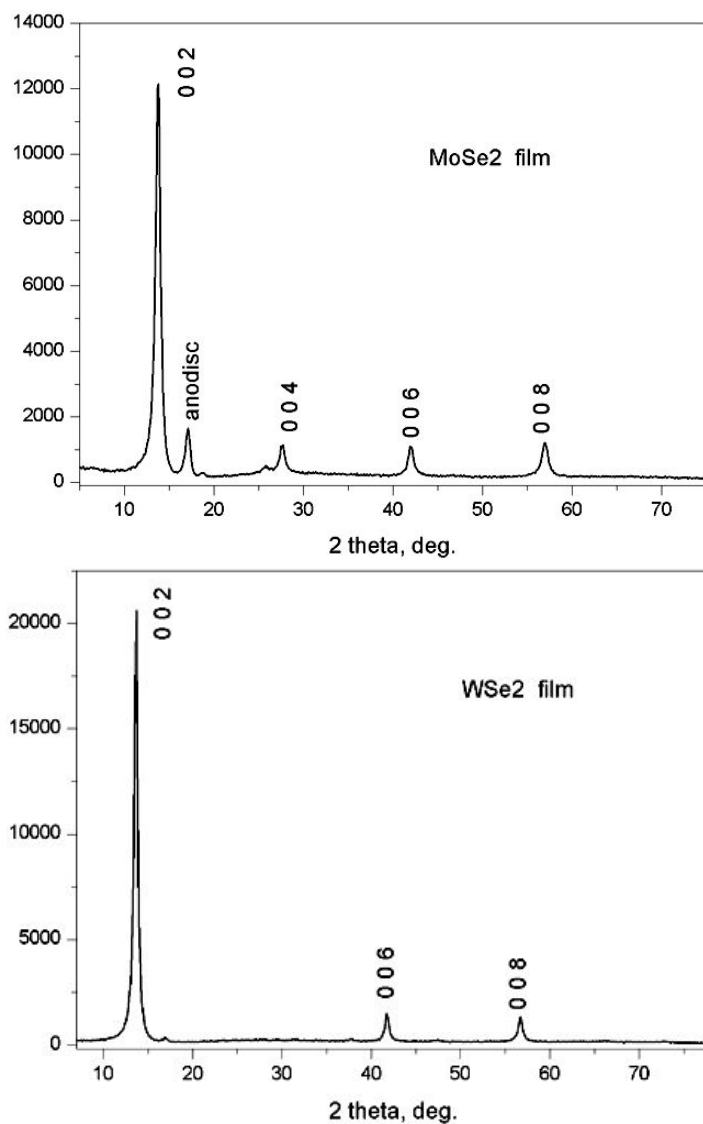


Рис. 6 – Дифрактограммы пленок диселенидов молибдена и вольфрама

КР-спектры пленок полностью совпадают со спектрами исходных поликристаллических образцов дихалькогенидов, что подтверждает химическую индивидуальность пленочных материалов.

**Список литературы:** 1. Geim A.K. The rise of graphene / A.K. Geim, K.S. Novoselov // Nat. Mater. – 2007. – Vol. 6, № 3. – P. 183 – 191. 2. Xu M. Graphene-like two-dimensional materials / [M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen] // Chem. Rev. – 2013. – Vol. 113, № 5. – P. 3766 – 3798. 3. Chhowalla M. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets / [M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda et al.] // Nat. Chem. – 2013. – Vol. 5, № 4. – P. 263 – 275. 4. Wang Q.H. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides / [Q.H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis et al.] // Nat. Nanotechnol. – 2012. – Vol. 7, № 11. – P. 699 – 712. 5. Radisavljevic B. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors / [B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio et al.] // Nat. Nanotechnol. – 2011. – Vol. 6, № 3. – P. 147 – 150. 6. Coleman J.N. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials / [J.N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill et al.] // Science. – 2011. – Vol. 331, № 6017. – P. 568 – 571. 7. Coleman J.N. Liquid-phase exfoliation of nanotubes and graphene / J.N. Coleman // Adv. Funct. Mater. – 2009. – Vol. 19, № 23. – P. 3680 – 3695.

Поступила в редколлегию 20.06.13

УДК 66.02

**Диспергирование слоистых дихалькогенидов молибдена и вольфрама и получение тонких пленок из их коллоидных дисперсий / В.Е. ФЕДОРОВ, Ю.В. МИРОНОВ, С.Б. АРТЕМКИНА, Е.Д. ГРАЙФЕР // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 169 – 176. – Бібліогр.: 7 назв.**

У статті приведені дані експериментальних досліджень по хімічному розщеплюванню шаруватих дихалькогенидів молибдену і вольфраму MQ<sub>2</sub> (M = Mo, W; Q = S, Se) з утворенням колоїдних дисперсій в органічних розчинниках. Дисперсії дихалькогенидів використані для отримання тонких плівок. Усі матеріали охарактеризовані різними фізичними методами. Розроблений метод дозволяє отримувати дихалькогениди молибдену і вольфраму як у вигляді плівок, покриттів, так і у вигляді об'ємних наноматеріалів.

**Ключові слова:** дихалькогениди молибдену і вольфраму, синтез, диспергування, колоїдні розчини, тонкі плівки.

This paper presents experimental data on chemical exfoliation of layered molybdenum and tungsten chalcogenides MQ<sub>2</sub> (M = Mo, W; Q = S, Se) in organic solvents resulting in the formation of colloidal dispersions. The dispersions are used to form thin films. All materials are characterized by a set of physical methods. The developed method allows to obtain molybdenum and tungsten dichalcogenides as thin films and coatings as well as bulk nanomaterials.

**Keywords:** dichalcogenides of molybdenum and tungsten, synthesis, exfoliation, colloid solution, thin films.