

# Гидротермальный и электрохимический синтезы наночастиц MoS<sub>2</sub> и их характеристика

Р. Ласкова-Бачу

*Институт прикладной физики,  
г. Кишинев, MD-2028, Молдова, e-mail: [lascovarenata@gmail.com](mailto:lascovarenata@gmail.com)*

Поступила 18.07.2018  
После доработки 20.09.2018  
Принята к публикации 24.09.2018

Описаны особенности гидротермального (прекурсор молибдена – Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, прекурсор серы – тиоацетамид, температура синтеза 220°C) и электрохимического (анодное образование наночастиц из монокристаллов MoS<sub>2</sub> при электролизе в ионной жидкости) синтезов наночастиц сульфида молибдена. Методами рентгеновской флуоресценции, оптического поглощения и фотолюминесцентной спектроскопии осуществлена их характеристика.

*Ключевые слова:* сульфид молибдена, наночастицы, гидротермальный синтез, электролиз в ионных жидкостях, фотолюминесцентная спектроскопия.

УДК 538.9

DOI: 10.5281/zenodo.2551248

## ВВЕДЕНИЕ

Двумерные (2D) слоистые дихалькогениды переходных металлов (ДПМ), в том числе MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub>, с толщиной вплоть до нескольких атомных слоев, а также их наночастицы и квантовые точки представляют особый интерес благодаря своим отличительным полупроводниковым свойствам [1, 2]. В противоположность графену MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> обладают запрещенной зоной, что делает их привлекательными материалами для оптоэлектроники и цифровой наноэлектроники [3]. Однако внедрение этих многообещающих материалов сдерживается несовершенством технологии их изготовления. При этом, наряду с технологиями осаждения сверхтонких 2D монокристаллических пленок, значительное внимание уделяется разработке технологий получения нульмерных наночастиц (0D) [4, 5] и одномерных (1D) [6] структур. Поэтому отработка технологических режимов получения размерно-ограниченных структур с последующей характеристикой является весьма важной задачей.

В настоящем исследовании описаны два метода получения наночастиц – гидротермальный и электрохимический [4, 5].

Объемные кристаллы MoS<sub>2</sub> обладают непрямой запрещенной зоной шириной 1,23 эВ (300 К). При переходе от объемных кристаллов к 2D монокристаллическим слоям запрещенная зона этого полупроводника претерпевает качественное изменение, трансформируясь из непрямой в прямую, а ее ширина смещается в сторону более высоких энергий

(переход из ближней инфракрасной области в видимую) [7, 8].

Поскольку электрохимический метод получения наночастиц требует наличия объемного материала (метод top-down), то было необходимо обеспечить выращивание монокристаллов MoS<sub>2</sub>, что достигалось методом химического газофазного транспорта.

Цель настоящей работы – разработка конкретных технологических режимов получения наночастиц MoS<sub>2</sub> гидротермальным и электрохимическим методами и их характеристики различными методами.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### *Синтез наночастиц MoS<sub>2</sub> гидротермальным методом*

Для получения наночастиц гидротермальным методом был проведен ряд реакций синтеза с различными прекурсорами молибдена и серы, а также с разными временными термопрофилями процессов. Первоначально в качестве прекурсора молибдена использовался (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (1 г), а в качестве прекурсора серы – тиомочевина (0,51 г). Прекурсоры молибдена и серы растворялись в воде объемом 10 мл и перемешивались с помощью магнитной мешалки. Затем полученная смесь помещалась в тефлоновый сосуд автоклава. После этого автоклав помещался в печь, и осуществлялся гидротермальный синтез в соответствии со следующим термопрофилем процесса:

- автоклав нагревался до температуры 100°C со скоростью 33°C/ч в течение 3 часов;

- при достижении стационарной температуры 100°C в автоклаве осуществлялась выдержка в течение 6 часов;

- по истечении стационарного участка термопрофиля автоклав охлаждался со скоростью 33°C/ч до комнатной температуры.

Однако в результате вышеописанного процесса наночастицы дисульфида молибдена не образовывались. Это было обусловлено, очевидно, тем, что тиомочевина не разлагалась с формированием серы, тем самым дисульфид молибдена не образовывался.

В связи с этим было предложено заменить прекурсор серы на тиоацетамид с соблюдением стехиометрии. Для данного синтеза были использованы тот же прекурсор молибдена –  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_4$  (1 г) и тиоацетамид (0,51 г), разбавленные в воде объемом 10 мл. Выбранный температурный режим соответствовал термопрофилю первой реакции. В результате проведения вышеописанного гидротермального синтеза были получены макрокристаллические образцы  $\text{MoS}_2$  с характерными размерами ~ 0,5 мкм. В результате анализа ситуации было предложено заменить прекурсор молибдена с  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_4$  на  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, финишная последовательность операций выглядела следующим образом:

- прекурсор молибдена –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в количестве 0,12 г;

- прекурсор серы – тиоацетамид в количестве 0,15 г [9];

- прекурсоры были растворены в дистиллированной воде объемом 8 мл и помещены в химический стакан, затем перемешаны до полного растворения с помощью магнитной мешалки;

- полученный раствор был налит в тефлоновый сосуд и помещен в автоклав из нержавеющей стали.

Гидротермальный синтез осуществлялся по следующему термопрофилю:

- нагрев до температуры 220°C со скоростью 67°C/ч;

- выдержка при температуре 220°C в течение 24 часов;

- охлаждение со скоростью 130°C/ч до комнатной температуры.

Полученное содержимое было отфильтровано через бумажный фильтр, который затем был подвержен центрифугированию в течение 30 минут при 6000 об/мин.

#### *Выращивание монокристаллов $\text{MoS}_2$*

Для получения наночастиц  $\text{MoS}_2$  электрохимическим методом необходимо иметь в

качестве электродов монокристаллы  $\text{MoS}_2$ . В то же время монокристаллы  $\text{MoS}_2$  необходимы для получения из них слоистых пластинок (чешуек, включая монослой)  $\text{MoS}_2$  методом механической эксфолиации, подобно тому, как это было сделано для графена [10, 11], а также для проведения сравнительных измерений оптических свойств.

Монокристаллы  $\text{MoS}_2$  выращивались методом химического газофазного транспорта с использованием молибдена и серы как исходных материалов. Транспортным агентом был выбран  $\text{MoCl}_5$ , имеющий свойство разлагаться при высоких температурах с формированием молекулы  $\text{Cl}_2$ , которая, в свою очередь, обеспечивает химический транспорт. Пропорции исходных компонентов рассчитывались исходя из соблюдения стехиометрии  $\text{MoS}_2$ . Прекурсоры помещались в кварцевые трубки (ампулы) с внутренним диаметром 18 мм и длиной 150 мм, из которых был откачан воздух. Размеры кварцевой трубки были выбраны так, чтобы исключить чрезмерный перенос транспортируемого материала в единицу времени.

Ампулы медленно нагревали до температуры синтеза 1150°C в течение двух дней и затем выдерживали в этих условиях в течение еще двух дней. Для этой цели использовалась однозонная трубчатая печь, наклоненная приблизительно на 15 градусов от горизонтали, что предотвращало перенос материала на другой конец ампулы. Галоген  $\text{Cl}_2$  использовался в концентрации  $c_T = 5 \text{ мг } \text{Cl}_2/\text{см}^3$ . После этого ампулы с поликристаллическим материалом помещались в двухзонную трубчатую печь [12, 13]. Температуру внутри печи необходимо было точно контролировать, чтобы предотвратить ее колебания, так как скорость транспортировки необходимо поддерживать постоянной, что очень важно для качества выращиваемых кристаллов.

Для целей данного исследования использовались две печи с точностью регулировки температуры  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Температура кристаллизационной камеры была установлена около 930°C в области роста кристаллов. Ампулы находились в печи в течение шести дней, затем медленно охлаждались до комнатной температуры.

Помимо этого монокристаллы  $\text{MoS}_2$  выращивались по методу химического транспорта с использованием в качестве транспортного агента йода. Оптимальные режимы роста кристаллов при этом были:

- температура в зоне закладки смеси  $(1040 \pm 10)^\circ\text{C}$ ;

- температура в зоне роста  $(990 \pm 10)^\circ\text{C}$ .

Удельное сопротивление полученных монокристаллов составляло  $(2\div 4)\times 10^3$  Ом·см. Размеры монокристаллов варьировались от 6 до 30 мм<sup>2</sup>.

Данные монокристаллы использовались в качестве электродов для получения наночастиц MoS<sub>2</sub> электрохимическим методом и сравнения оптических свойств.

#### Синтез наночастиц электрохимическим методом

Для синтеза наночастиц MoS<sub>2</sub> электрохимическим методом использовались электроды в виде монокристаллов, а также прессованных из порошка таблеток. Изготовление электродов осуществлялось путем формирования порошковых таблеток MoS<sub>2</sub> прессованием гидравлическим прессом с использованием пресс-формы диаметром 1 см. Порошковая масса подвергалась многократному ручному прессованию. Затем пресс-форма помещалась в гидравлический пресс и проводилось прессование под давлением 25 Н/см<sup>2</sup>. После этого таблетка извлекалась из пресс-формы.

В основе синтеза лежал ранее описанный [5] метод получения наночастиц с использованием ионных жидкостей. Электролит представлял собой растворенные в 50 мл дистиллированной воды 2,7 г 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида. Данный раствор заливался в электрохимическую ячейку, в которую помещались два электрода MoS<sub>2</sub>, полученные ранее путем выращивания пластинчатых монокристаллов MoS<sub>2</sub> или прессованием с образованием таблеток. Электрохимический синтез наночастиц проводился с помощью потенциостата PARSTAT-2273, управляемого персональным компьютером.

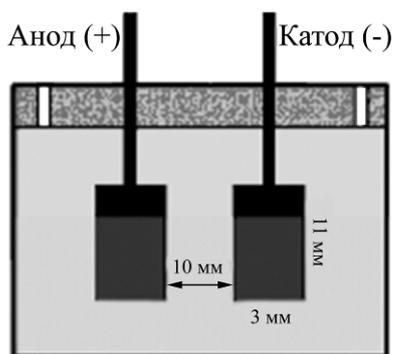


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки для синтеза наночастиц MoS<sub>2</sub>.

Схема использованной электрохимической ячейки представлена на рис. 1. Электроды состояли из медного держателя, одновременно являвшегося токопроводом, и рабочей части, участвующей непосредственно в электрохимическом процессе. Крепление составных

частей осуществлялось с помощью механических зажимов.

Рабочие части электродов, изготовленные прессованием порошкового сульфида молибдена/вольфрама, представляли собой цилиндры высотой 3 мм и диаметром 11 мм. Положение электродов в ячейке жестко фиксировалось таким образом, чтобы их активная поверхность определялась степенью погружения в электролит, а расстояние между активными частями электродов составляло 10 мм.

Использовался вольтстатический режим, напряжение между электродами поддерживалось постоянным и равным 5В, а рабочий электрод служил анодом.

Первые эксперименты по электрохимическому синтезу наночастиц MoS<sub>2</sub> показали наличие эффекта пассивации (рис. 2). Результатом этого являлись очень низкие значения токов (менее 100 мкА), которые несущественно возрастали в течение 8000 секунд от начала электрохимического процесса.

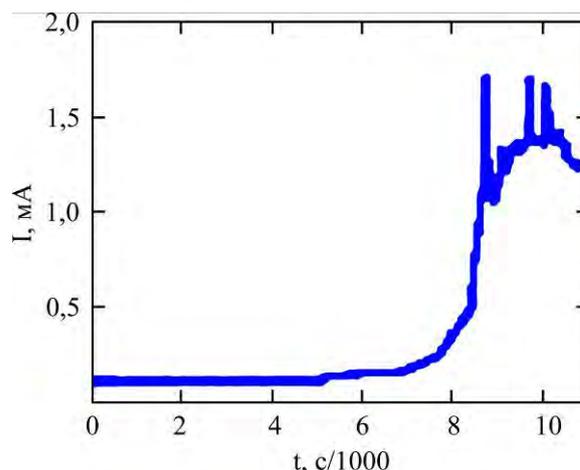


Рис. 2. Зависимость тока от времени при электрохимическом синтезе наночастиц MoS<sub>2</sub>.

В период пассивации (до ~ 8000 сек) наблюдалось постепенное и очень медленное разрушение пассивирующего слоя, о чем свидетельствовало постепенное возрастание тока. По окончании этого периода происходило скачкообразное 12-кратное возрастание тока с последующим нестабильным колебательным режимом. Такой характер тока указывал на нестабильность протекающего электрохимического процесса, которая обусловлена образованием на поверхности электрода локальных участков с разрушенным пассивирующим слоем, а также последующей периодической блокировкой сформировавшихся на поверхности электрода активных участков.

Анализ полученных результатов указывает на необходимость активации поверхностного слоя

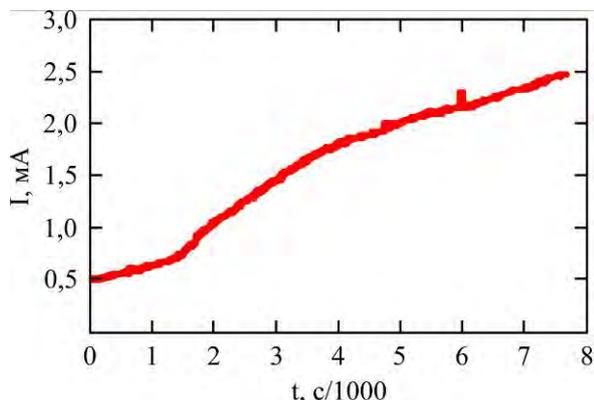
прессованных из порошка цилиндров  $\text{MoS}_2$ . Рассматривалось несколько вариантов повышения электрохимической активности поверхности электродов, в том числе путем:

1) механического удаления поверхностного слоя электрода;

2) кратковременного (в начале электрохимического процесса) повышения напряжения на электродах ячейки с последующим снижением его до рабочего 5 В.

Для подачи высокого напряжения (50 В) на ячейку был использован альтернативный источник питания. Время подачи высокого напряжения варьировалось от 1 до 5 минут. Однако такой подход не привел к удовлетворительным результатам, так как провоцировал процесс разрушения (расслоение) электрода, который не прекращался даже после снижения напряжения на ячейке до 5 В. Процесс разрушения электрода по внешнему виду напоминал активное расслаивание спрессованного из порошка  $\text{MoS}_2$  электрода. И это несмотря на то, что до подачи напряжения электрод был абсолютно устойчив (не разрушался) в данном электролите.

После механического удаления поверхностного слоя цилиндров  $\text{MoS}_2$  результирующие токи электрохимического процесса существенно возросли (см. рис. 3). В течение всей продолжительности электрохимического процесса наблюдалось плавное увеличение тока во времени, то есть колебательный характер изменения тока отсутствовал. Это, в свою очередь, свидетельствовало о более стабильном режиме протекания электрохимического процесса и сопутствующем увеличении площади активной поверхности электрода.



**Рис. 3.** Зависимость тока от времени в условиях электрохимического синтеза для образцов, подвергнутых механической обработке.

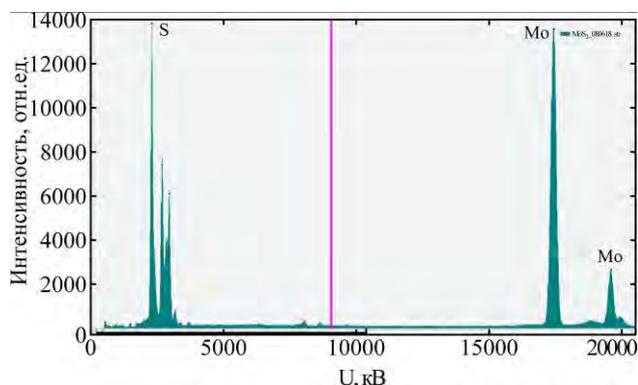
По завершении процесса электрохимического синтеза  $\text{MoS}_2$  электролит приобретал слабую желтую окраску с характерными признаками опалесценции. После отсоединения от

потенциостата образцы подвергались центрифугированию при скорости 6000 об/мин в течение 30 минут. После центрифугирования проводились измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) образца.

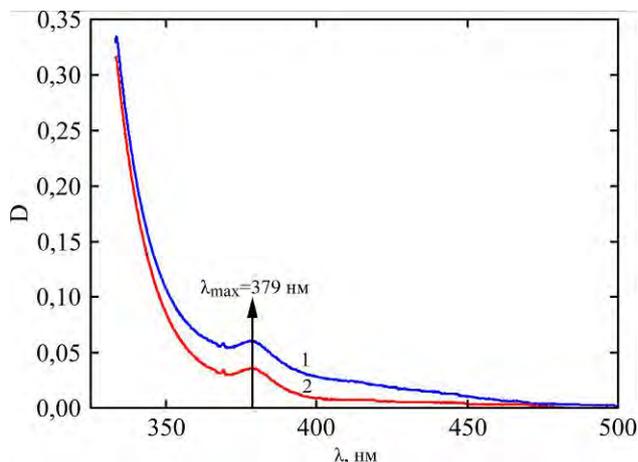
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Характеризация синтезированных частиц методами рентгеновской флуоресценции и спектrophотометрии*

Полученные гидротермальным методом образцы наночастиц  $\text{MoS}_2$  были подвергнуты XRF (рентгеновская флуоресценция) анализу на установке X-Calibur (Xenotrix, Израиль), с помощью которого было установлено, что основные составные части представляют собой молибден и серу (рис. 4).



**Рис. 4.** XRF-спектр наночастиц  $\text{MoS}_2$ , полученных гидротермальным методом.



**Рис. 5.** Спектр поглощения полученных наночастиц.

Также с целью подтверждения того, что полученные образцы действительно представляют собой наночастицы  $\text{MoS}_2$ , были проведены исследования спектра поглощения. На рис. 5 представлен спектр поглощения UV-VIS полученных наночастиц на установке SPECORD M40, на котором был зафиксирован максимум оптической плотности на длине волны  $\lambda \approx 0,38$  мкм, что является характерным

признаком для идентификации наночастиц  $\text{MoS}_2$  в суспензии [5, 14]. При этом кривая 1 соответствует более концентрированному раствору (повышенная концентрация прекурсоров молибдена и серы).

#### Характеризация образцов фотолюминесцентной спектроскопией

Типичный спектр ФЛ при непрерывном возбуждении ( $\lambda_{\text{ex}} = 532$  нм) суспензии с наночастицами сульфида молибдена, полученными гидротермальным методом, представлен на рис. 6 (кривая 1). На широкополосном фоне наблюдается явный пик при 1,87 эВ ( $\lambda_{\text{max}} = 0,66$  мкм), что соответствует энергии прямых экситонных переходов в моноатомном слое  $\text{MoS}_2$  [7, 8]. На рис. 6 в той же шкале энергий приведен спектр люминесценции монослоя  $\text{MoS}_2$  на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  подложке, полученного путем механической эксфолиации [7] (кривая 2). Следует заметить, что полуширина этой спектральной полосы (около 50 мэВ) существенно превышает полуширину пика при 1,87 эВ, составляющую не более чем 20 мэВ. Пик обусловлен излучением двумерных наночастиц  $\text{MoS}_2$ , находящихся в суспензии. К тому же максимум спектра экситонной ФЛ монослоя явно смещен в область меньших энергий. Обе эти особенности хорошо согласуются с результатами работ [15, 16]: неоднородное уширение спектральной линии экситонной люминесценции взвешенных в суспензии наночастиц, которые не подвергнуты влиянию подложки, значительно меньше, чем в случае 2D монослоев, расположенных на поверхности  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , а влияющее на энергию связи экситонов в ДПМ различное диэлектрическое окружение этих двух типов образцов определяет положение спектра излучения.

Широкополосная люминесценция с максимумом при 1,6 эВ может быть обусловлена наличием в образце чешуек, содержащих по несколько монослоев. Положение спектров ФЛ каждой чешуйки зависит от количества монослоев в ней [8, 15] и может изменяться в достаточно широкой спектральной области. Наложение спектральных полос чешуек/хлопьев  $\text{MoS}_2$  с различным содержанием монослоев может быть одной из причин неоднородного уширения интегрального спектра. Однако наряду с наночастицами  $\text{MoS}_2$  существенный вклад в широкополосное излучение может вносить люминесценция коллоидной жидкости, в которой распределены наночастицы ДПМ.

На рис. 7 показаны спектры ФЛ  $\text{MoS}_2$ , полученного электрохимическим методом в растворе (кривая 1) и нанесенного в виде тонкой пленки на поверхность пластины  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  (кривая 2). Спектральный пик при энергии 1,84 эВ явно свидетельствует о наличии наночастиц  $\text{MoS}_2$ . Интенсивность пика наночастиц на фоне широкополосного пьедестала все же существенно ниже, что, по-видимому, объясняется значительно меньшим количеством люминесцирующих частиц  $\text{MoS}_2$  в сравнении с многослойными образованиями  $\text{MoS}_2$ .

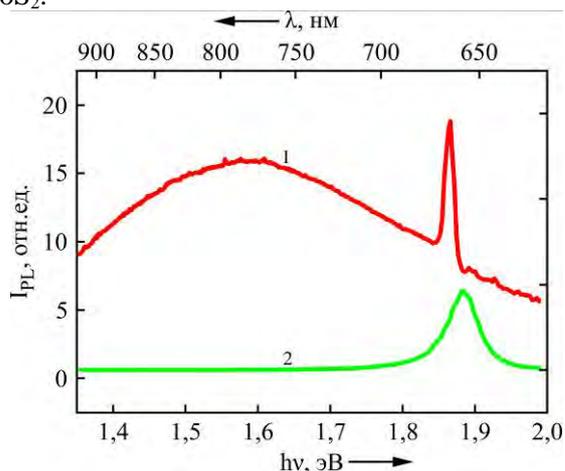


Рис. 6. Спектр ФЛ наночастиц  $\text{MoS}_2$  в суспензии при комнатной температуре (1) и ФЛ монослоя  $\text{MoS}_2$  на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (2) [7].

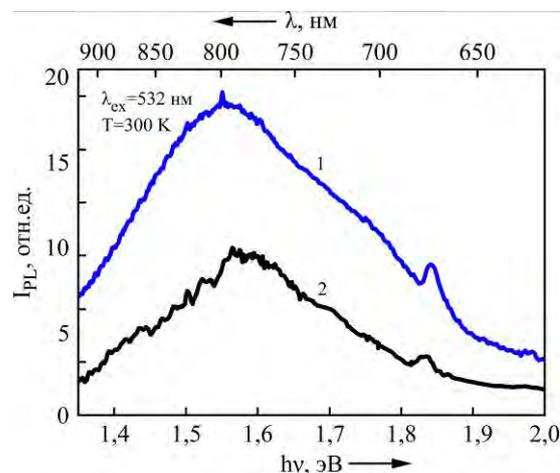


Рис. 7. Спектры ФЛ наночастиц  $\text{MoS}_2$  в суспензии (верхняя кривая) и осажденных электрохимически на подложку (нижняя).

Спектральные характеристики ФЛ, представленные на рис. 6 и 7, однозначно свидетельствуют о присутствии наночастиц  $\text{MoS}_2$  как в суспензии, так и на подложке.

#### ВЫВОДЫ

1. Разработаны технологические режимы синтеза наночастиц  $\text{MoS}_2$  гидротермальным (прекурсор молибдена –  $\text{Na}_2\text{Mo}_4$ , прекурсор

серы – тиацетамид, температура синтеза – 220°C) и электрохимическим (с анодным образованием наночастиц из монокристаллов MoS<sub>2</sub> при электролизе в ионной жидкости 1-бутил 3-метилимидозолинхлорид) методами.

2. Результаты характеристики полученных наночастиц, проведенной методами рентгеновской флуоресценции, оптического поглощения и фотolumинесцентной спектроскопии, свидетельствуют о том, что разрабатываемые технологии являются перспективными для получения наночастиц MoS<sub>2</sub>.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена благодаря поддержке Международного инновационного центра нанотехнологий СНГ (НП «МИЦНТ СНГ») в рамках договора о гранте № 014-110 от 3 мая 2018 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ganesh R., Bhimanapati, Zhong Lin, Vincent Meunier et al. *ACS Nano*. 2015, **9**(12), 11509–11539.
- Saptarshi Das, Joshua A. Robinson, Madan Dubey, Humberto Terronesye et al. *Annu Rev Mater Res*. 2015, **45**(20), 1–27.
- Kin Fai Mak and Jie Shan. *Nat Photon*. 2016, **10**, 216–226.
- Xianpei Ren, Liuqing Pang, Yunxia Zhang, Xiaodong Ren et al. *J Mater Chem A*. 2015, **3**, 10693–10697.
- Deepesh Gopalakrishnan, Dijo Damien, Bo Li, Hemtej Gullappalli et al. *Chem Commun*. 2015, **51**, 6293–6296.
- Wen-Jun Lia, Er-Wei Shia, Jung-Min Kob, Zhi-zhan Chena et al. *J Crystal Growth*. 2003, **250**, 418–422.
- Mak K.F., Lee C., Hone J., Shan J. et al. *Phys Rev Lett*. 2010, **105**, 136805–136809.
- Splendiani A., Sun L., Zhang Y., Li T. et al. *Nano Lett*. 2010, **10**, 1271–1275.
- Deng Z., Hu Ya., Ren D., Lin Sh. et al. *Chem Commun*. 2015, **51**, 13838–13841.
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D.A. et al. *Science*. 2004, **306**, 666–669.
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D.A. et al. *Nature*. 2005, **438**, 197–200.
- D'Ambra D.M., Marzik J.V., Kershaw R., Baglio J. et al. *J Solid State Chem*. 1985, **57**, 351–356.
- Ubal dini A., Jacimovic J., Ubrig N., Giannini E. *Cryst Growth Design*. 2013, **13**(10), 4453–4459.
- Klimenko I.V., Golub' A.S., Zhuravleva T.S., Lenenko N.D. et al. *Russ J Phys Chem A*. 2009, **83**, 276–280.
- Chernikov A., Berkelbach T.C., Hill H.M., Rigosi A. et al. *Phys Rev Lett*. 2014, **113**, 076802-(1–5).
- Wierzbowski J., Klein J., Sigger F. et al. *Sci Rep*. 2017, **7**, 12383-(1–6).

#### Summary

The features of the hydrothermal synthesis (molybdenum precursor – Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, sulfur precursor – thioacetamide, temperature – 220°C) and of the electrochemical one (anodic formation of nanoparticles from MoS<sub>2</sub> single crystals at electrolysis in ionic liquid) are described. The X-ray fluorescence, optical absorption, and photoluminescence spectroscopy were applied for their characterization.

*Keywords:* molybdenum sulfide, nanoparticles, hydrothermal synthesis, electrolisis in ionic liquids, photoluminescence spectroscopy.