ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РФС ПОВЕРХНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИСУЛЬФИДА ВОЛЬФРАМА

Шпак А.П., Кордубан А.М. [*], Куликов Л.М. [(1)], Крыщук Т.В., Кьониг Н.Б. [(1)], Кандыба В.А.
Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
бул. Акад. Вернадского, Киев, 03680 Украина
E-mail: akord@imp.kiev.ua
[(1)]Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев 03680, Украина

Введение

Наноструктуры слоистых дихалькогенидов d-переходных металлов 2*H*-MCh_2 (*M*= W, Mo; *Ch*=S, Se) являются перспективными объектами материаловедения [1-2], в частности, при создании новых водородосодержащих наноматериалов и сенсоров водорода. Состояние поверхности наночастиц 2*H*-MCh_2 является одним из определяющих факторов относительно структурно-чувствительных свойств синтезированных на их основе наноматериалов. В работе методом РФС исследованы изменения фазового состава поверхности и адсорбционные свойства анизотропных слоистых наночастиц 2*H*-WS_2 (“nanosheets”) при разных температурах предварительного отжига в вакууме.

Результаты и обсуждение

Нанокристаллические порошки 2H-WS_2 были синтезированы химическим осаждением из газовой фазы [3]. По данным рентгеновских исследований нанокристаллические порошки 2*H*-WS_2 - гомогенные, не содержат примесей посторонних фаз и характеризуются структурным типом 2*H*-Mo_2 и атомной упорядоченностью. Электронная структура поверхности слоистых наночастиц 2*H*-WS_2 исследовалась на электронном спектрометре с энергоанализатором PHOIBOS-100_SPECS ($EMgK_\alpha$ =1253,6 эВ, P=200 Вт). Предварительный отжиг образцов осуществлялся в камере спектрометра нагреванием электронным лучом в вакууме ~$2\cdot10^{-5}$ Па. РФС-спектры W4f-, S2p- и O1s-уровней были получены для нанокристаллического 2*H*-WS_2 со средними размерами анизотропных наночастиц 3,8(3) нм [013]/17(1) нм [110]; 7,1(4) нм [013]/27,8(9) нм [110]; 57(4) нм [013]/76(5) нм [110] при разных температурах предварительного отжига. Спектры W4f-уровня были разложены на пары компонент с $\Delta E_{(4f5/2\text{-}4f7/2)}$ = 2,15 эВ и $I_{4f5/2}/I_{4f7/2}$=0,77; их полная ширина на половине высоты линии (ПШПВ) составляла 0,9 эВ. Спектры S2p-уровня были разложены с параметрами $\Delta E_{(2p3/2-2p1/2)}$ = 1,12 эВ и $I_{2p1/2}/I_{2p3/2}$=0,5; ПШПВ составляла 0,92 эВ. Спектры O1s-уровня были разложены на одинарные компоненты с ПШПВ = 1.4 эВ. Разложения спектров были выполнены методом Гаусса-Ньютона, площади компонент определялись после вычитания нелинейного фона методом Ширли [4-5].

Поверхность наночастиц 2H-WS_2 с $d_{[013]}$=3,8(3) нм при 293 К сформирована фазой 2H-$WS_x(OH)_n$, которая образовалась вследствие контакта поверхности с воздухом (комп. **e** на рис. 1 с $E_{св}4f_{7/2}$ =32,8 эВ и комп. **c** на рис. 2 с $E_{св}2p_{3/2}$ =162,5 эВ) и фазой 2H-WS_x с $E_{св}4f_{7/2}$ =32,6 эВ (комп. **d,** рис. 1-1) и $E_{св}2p_{3/2}$=162,2 эВ (комп. **b,** рис.1-2). После отжига при 473 К фаза 2H-$WS_x(OH)_n$ исчезает и поверхность наночастиц практически полностью представляет собой фазу 2H-WS_x с x = $S_{ат}/W_{ат}$=1.5. Такими же, в основном, являются и зависимости относительных вкладов компонент W4f- и S2p-спектров от температуры для нанокристаллического 2H-WS_2 с большими размерами наночастиц.

В сравнении с данными для поверхности частиц микронного порошка 2H-WS_2, синтезированного по аналогичной методике и исследованного методом РФС ($S_{ат}/W_{ат}$ = 2), наиболее существенным отличием поверхности нанокристаллических порошков есть уменьшение величины $S_{ат}/W_{ат}$ до 1,4-1,5. Это может быть связано с тем, что наночастицы имеют дефектную поверхность из WS_x и в объеме фазу 2H-WS_2, которая определена рентгеновскими исследованиями. Инициировать частичную структурную разупорядоченность атомов W и S или автоинтеркаляцию в приповерхностных слоях может статистическое распределение дефектов по позициям атомов S на поверхности. Факт значительного отклонения от стехиометрии характеризирует особенности реальной структуры поверхности наночастиц 2H-WS_2.

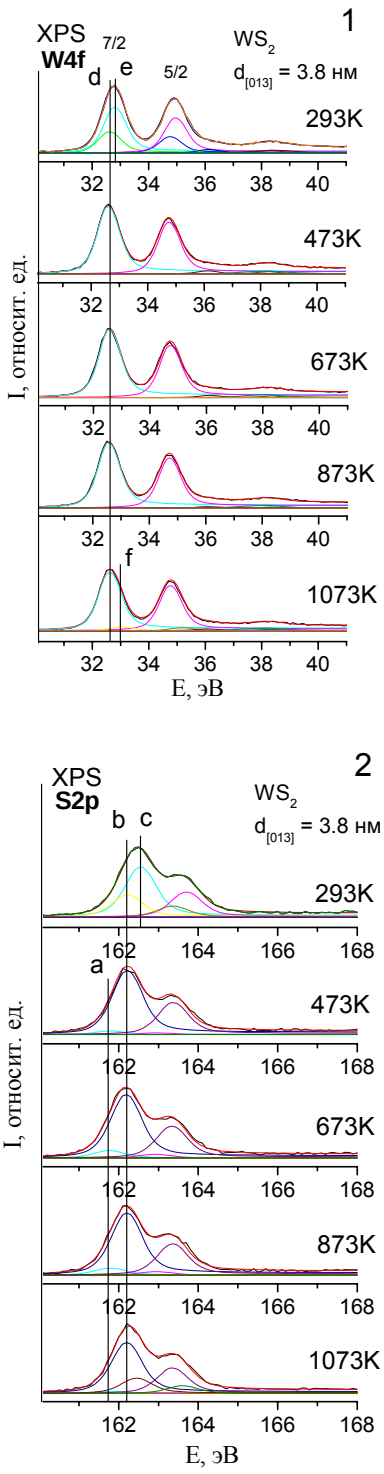

Рис. 1. Разложенные на компоненты W4f - спектры (1) и S2p-спектры (2) для нанокристаллического 2H- WS_2 с $d_{[013]}$= =3,8(3) нм / $d_{[110]}$=17(1) нм при разных температурах предварительного отжига.

Поверхность наночастиц 2H-WS_2 с $d_{[013]}$= 3,8(3) нм является наиболее нестехиометрической и адсорбирует максимальное количество ОН-групп, а в диапазоне размеров $d_{[013]}$= 7,1(4) – 57(4) нм величина нестехиометрии поверхности и количество адсорбата остаются постоянными. Это указывает на влияние размерного фактора на состояние поверхности наночастиц с $d_{[013]}$= 3,8(3) нм.

Выводы

Поверхность частиц нанокристаллического дисульфида вольфрама 2H-WS_2, в отличие от микронных частиц, является нестехиометрической и соответствует фазе WS_x (x=1,4-1,5). В неотожженных микронном и нанокристаллическом порошках 2H-WS_2 поверхность образцов гидратирована вследствие контакта с воздухом. Содержание оксидных и гидроксидных фаз вольфрама является незначительным (2 - 3 % масс.), фазы WO_xS_{2-x} отсутствуют.

Полученная информация позволяет оптимизацию технологии синтеза как 2H-WS_2, так и многочисленных интеркаляционных нанофаз, что важно для улучшения характеристик многофункциональных наноматериалов на их основе.

Авторы выражают искреннюю благодарность к.х.н. Л.Г.Аксельруду, н.с. В.М.Давыдову (Львовский национальный университет им. И. Франка) за выполнение рентгеновских исследований и обсуждение их результатов.

Литература

1. Jorther J., Rao C.N.R. Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions // Pure Appl. Chem. 2002; 74(9): 1491–1506.

2. Tenne R. Inorganic Fullerene-Like Structures and Inorganic Nanotubes from 2-D Layered Compounds // The Chemistry of Nanostructured Materials / Ed. P. Yang. – Singapore: World Scientific Pub., 2003; 147-182.

3. Куликов Л.М. Интеркаляционные системы на основе слоистых дихалькогенидов *d*-переходных металлов: нанотехнология и перспективы // Наносистемы, наноматериалы и нанотехнологии. 2004; 2(2): 401–416.

4. Shpak A. P., Korduban A. M., Medvedskij M. M., Kandyba V. O. XPS studies of active elements surface of gas sensors based on WO_{3-x} nanoparticles // J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2007; 56/158: 172-175.

5. Wagner C.D., Riggs W.W., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy – Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, MN – 1979.