

Академік НАН України А. П. Шпак, О. М. Кордубан, Л. М. Куліков,
Т. В. Кришук, Н. Б. Кьоніг, В. О. Кандиба

Електронна структура поверхні нанокристалічного дисульфіду вольфраму

Електронна структура поверхні нанокристалічних зразків $2H-WS_2$ з різним середнім розміром анізотропних наночастинок була досліджена методом РФС після відпалу при 293–1073 К. Згідно з даними РФС, поверхня наночастинок $2H-WS_2$ є нестехіометричною і відповідає фазі WS_x , де $x = 1,4-1,5$. Для найменших наночастинок $2H-WS_2$ з $d_{[013]} = 3,8(3)$ нм; $d_{[110]} = 17(1)$ нм зафіксовано вплив на стан поверхні розмірного фактора.

Наноструктури шаруватих дихалькогенідів d -перехідних металів $2H-MCh_2$ ($M = W, Mo$; $Ch = S, Se$) — перспективні об'єкти наноструктурного матеріалознавства, зокрема, щодо створення радіаційно-стійких твердих наномасил для космічних та земних умов експлуатації; напівпровідникових наноматеріалів для перетворювачів енергії; нанокаталізаторів та газових сенсорів; наноматеріалів з екстремально високими амортизаційними характеристиками (“наноброня”); теплоізоляційних наноматеріалів [1–3].

Стан поверхні наночастинок $2H-MCh_2$ є одним з визначальних чинників щодо структурно-чутливих властивостей наноматеріалів на їх основі. На цей час дані про дослідження методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) поверхні деяких наноструктур дисульфіду вольфраму [4–6] та нанодисперсних нестехіометричних оксидів вольфраму [7] як можливих “нанопрекурсорів” для їх синтезу є обмеженими.

У роботі методом РФС досліджено зміни фазового складу поверхні та адсорбційні властивості анізотропних шаруватих наночастинок $2H-WS_2$ (“nanosheets”) при різних температурах попереднього відпалу у вакуумі.

Нанокристалічні порошки $2H-WS_2$ синтезовано хімічним осадженням з газової фази [8]. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи $2H-WS_2$ виконано на автоматичному порошковому дифрактометрі HZG-4 A ($CuK\alpha$). Індиціювання рентгенограм і уточнення параметрів елементарних комірок проведено методом найменших квадратів, структурних параметрів — з використанням повнопрофільного аналізу; середні розміри анізотропних наночастинок в кристалографічних напрямках [013] і [110] визначено методом розширення рентгенівських ліній (формула Шерера), враховано можливий вплив спотворень структури (формула Стокса). Зазначені комп'ютерні розрахунки здійснено за допомогою пакету програм WinCSD [9].

За даними рентгенівських досліджень, нанокристалічні порошки $2H-WS_2$ — гомогенні, не містять домішок сторонніх фаз та характеризуються структурним типом $2H-MoS_2$ і атомною впорядкованістю (табл. 1).

Електронна структура поверхні шаруватих наночастинок $2H-WS_2$ досліджувалася на електронному спектрометрі з енергоаналізатором PNOIBOS-100_SPECS ($EMgK\alpha = 1253,6$ еВ, $P = 200$ Вт). Попередній відпал зразків здійснювався в камері спектрометра нагріванням електронним променем в вакуумі $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ Па в інтервалі температур 293–1073 К (час відпалу — 15 хв, крок $\Delta T = 200$ К, точність ± 3 К). Спектри W4f-рівня

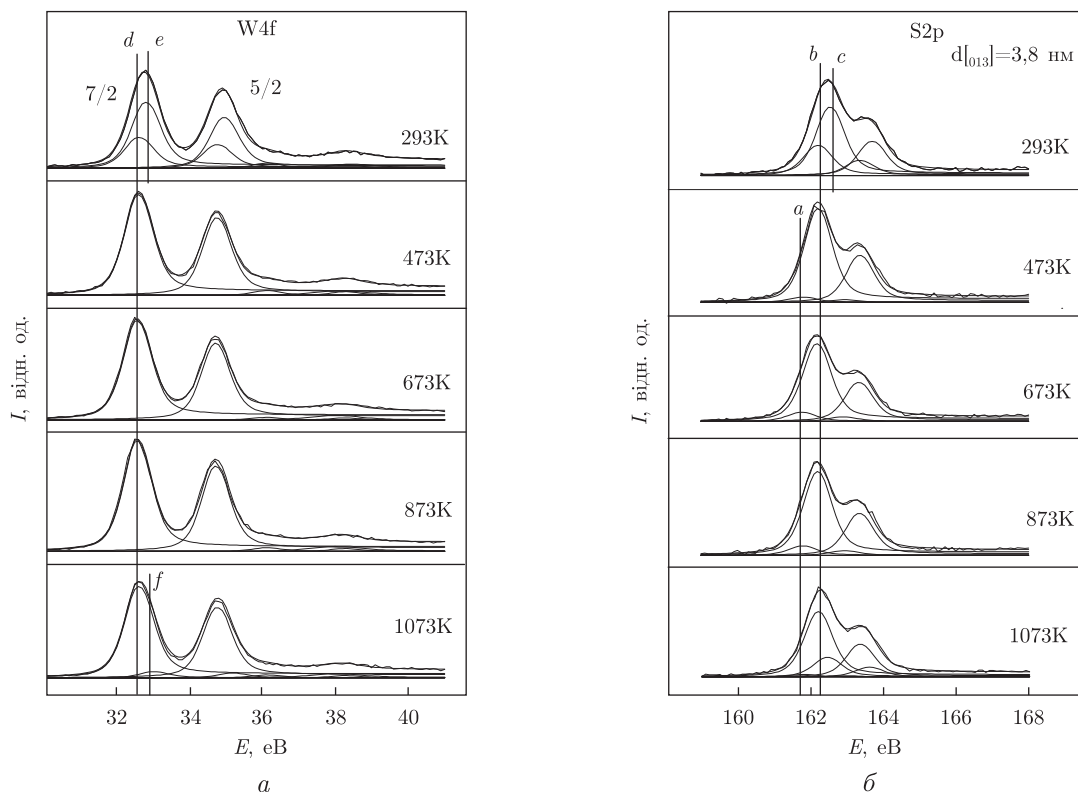


Рис. 1. Розкладені на компоненти W4f-спектри (а) та S2p-спектри (б) для нанокристалічного 2H-WS₂ (зразок 1) при різних температурах попереднього відпалу

було розкладено на пари компонент з $\Delta E_{(4f_{5/2}-4f_{7/2})} = 2,15$ eV та $I_{4f_{5/2}}/I_{4f_{7/2}} = 0,77$; їх повна ширина на половині висоти лінії (ПШПВ) становила 0,9 eV. Спектри S2p-рівня розкладено з параметрами $\Delta E_{(2p_{3/2}-2p_{1/2})} = 1,12$ eV та $I_{2p_{1/2}}/I_{2p_{3/2}} = 0,5$; ПШПВ становила 0,92 eV. Спектри O1s-рівня було розкладено на одинарні компоненти з ПШПВ= 1,4 eV. Розкладання спектрів виконано за методом Гаусса–Ньютона, площі компонент визначалися після обчислення нелінійного фону за методом Ширлі [10]. Точність визначення енергії зв'язку ($E_{зв}$) максимуму лінії становила $\pm 0,01$ eV.

РФС-спектри W4f-, S2p- та O1s-рівнів одержані для нанокристалічного 2H-WS₂ із зазначеними в табл. 1 середніми розмірами анізотропних наночастинок при різних температурах попереднього відпалу. Розкладені на компоненти спектри W4f- та S2p-рівней представлено тільки для зразка 1 (рис. 1). Для всіх зразків показано відносні вклади компонент W4f- та S2p-спектрів при різних температурах попереднього відпалу (рис. 2).

Таблиця 1. Результати рентгенівських досліджень нанокристалічних порошоків 2H-WS₂

Номер зразка	Сполука	Параметри елементарних комірок, нм		Середні розміри наночастинок, нм, в напрямках	
		<i>a</i>	<i>c</i>	[013]	[110]
1	2H-WS ₂	0,31565(4)	1,2480(5)	3,8(3)	17(1)
2	2H-WS ₂	0,31522(2)	1,2374(1)	7,1(4)	27,8(9)
3	2H-WS ₂	0,31517(2)	1,2359(2)	57(4)	76(5)

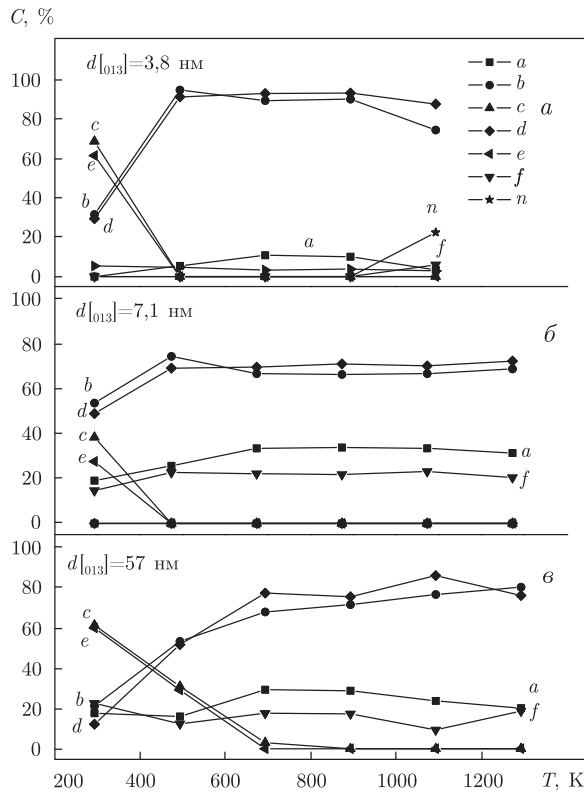


Рис. 2. Відносні вклади компонент W4f_{7/2}- та S2p_{3/2}-спектрів для наночастинок 2H-WS₂ (зразки 1–3) для різних температур попереднього відпалу

Поверхня наночастинок 2H-WS₂ (зразок 1) при 293 К сформована в основному фазою 2H-WS_x(OH)_n, яка утворилася внаслідок контакту поверхні з повітрям (компоненти *e* на рис. 1, *a* з $E_{зв}$ W4f_{7/2} = 32,8 еВ та компоненти *c* на рис. 1, *б* з $E_{зв}$ S2p_{3/2} = 162,5 еВ) [11–14]. На поверхні цих наночастинок зафіксована також фаза з $E_{зв}$ W4f_{7/2} = 32,6 еВ (компоненти *d*, рис. 1, *a*) та $E_{зв}$ S2p_{3/2} = 162,2 еВ (компоненти *b*, рис. 1, *б*) з відносним вмістом $\approx 20\%$ та співвідношенням S/W = 1,4, що відповідає фазі 2H-WS_x. Після відпалу при 473 К фаза 2H-WS_x(OH)_n зникає (криві *c–e*, рис. 2, *a*) і поверхня наночастинок практично повністю являє собою фазу 2H-WS_x (криві *b–d*, рис. 2, *a*) з коефіцієнтом $x = S_{ат}/W_{ат} = 1,5$.

Такими ж, в основному, є і залежності відносних вкладів компонент W4f- та S2p-спектрів від температури для нанокристалічного 2H-WS₂ з більшими розмірами наночастинок (зразок 2, рис. 2, *б* та зразок 3, рис. 2, *в*). Кореляція між вкладами відповідних компонент у температурному діапазоні відпалу, як і у випадку зразка 1, вказує на їх належність до окремих фаз.

З рис. 2 видно, що поверхня всіх зразків нанокристалічного 2H-WS₂ сформована фазою 2H-WS_x (криві *b–d*, рис. 2), яка при відпалі у вакуумі стає домінуючою та фазою гідроксиду 2H-WS_x(OH)_n (криві *c–e*, рис. 2), що зникає при температурах 473–673 К. В W4f-спектрах всіх зразків присутні компоненти *f* з $E_{зв}$ W4f_{7/2} = 33,0 еВ (компоненти *f*, рис. 2), зміни інтегральних інтенсивностей яких корелюють з відповідними змінами компонент *a* в S2p-спектрах з $E_{зв}$ S2p_{3/2} = 162,0 еВ (компоненти *a*, рис. 2). Враховуючи величину співвідношення $S_{ат}/W_{ат} = 2,3$, додаткова фаза (криві *a–f*, рис. 2) може бути пов'язана з існу-

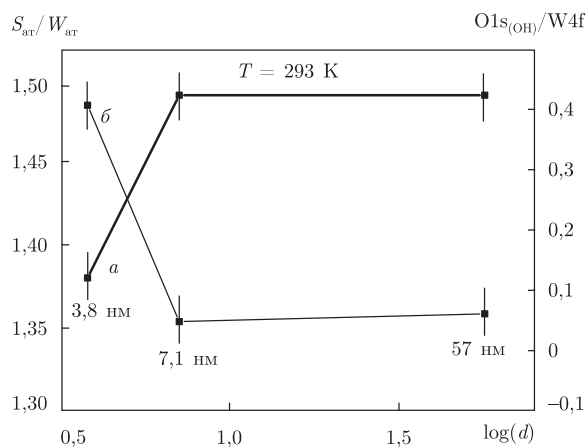


Рис. 3. Величина S_{at}/W_{at} (а) та $O1s_{(OH)}/W4f$ (б) для середніх розмірів $d_{[013]}$ шаруватих наночастинок 2H-WS₂ (зразки 1–3)

ванням на межі розділу збільшеної кількості шарів сірки внаслідок слабких ван-дер-ваальсових сил взаємодії між ними.

Порівняно з даними для поверхні частинок мікронного порошку 2H-WS₂, синтезованого за аналогічною методикою та дослідженого методом РФС ($S_{at}/W_{at} = 2$), найбільш суттєвою відмінністю поверхні нанокристалічних порошоків є зменшення величини S_{at}/W_{at} до 1,4–1,5 (рис. 3, а). Це може бути пов'язано з тим, що наночастинки мають “оболонку” з WS_x та містять в середині фазу 2H-WS₂, яка визначена рентгенівськими дослідженнями. Спричинити часткову структурну розупорядкованість атомів W та S або автоінтеркаляцію в приповерхневих шарах може статистичний розподіл дефектів за позиціями атомів S на поверхні. Загалом факт значного відхилення від стехіометрії характеризує особливості реальної структури поверхні наночастинок 2H-WS₂.

На рис. 3 наведено значення S_{at}/W_{at} (а) та $O1s_{(ads)}/W4f$ (б) для середніх розмірів $d_{[013]}$ всіх шаруватих наночастинок 2H-WS₂ (зразки 1–3), які характеризують відповідно величину нестехіометрії та відносний вміст OH-груп на поверхні наночастинок. Видно, що при збільшенні розміру $d_{[013]}$ анізотропних шаруватих наночастинок 2H-WS₂ зростання величини S_{at}/W_{at} супроводжується зменшенням вмісту на поверхні OH-груп (див. рис. 3). Таким чином, поверхня найменших наночастинок 2H-WS₂ (зразок 1, $d_{[013]} = 3,8(3)$ нм) є найбільш нестехіометричною і адсорбує максимальну кількість OH-груп, а в діапазоні розмірів $d_{[013]} = 7,1(4) - 57(4)$ нм (зразки 2 та 3) нестехіометричність поверхні та кількість адсорбату залишаються сталими (рис. 3). Це вказує на істотний вплив розмірного фактору на стан поверхні наночастинок з $d_{[013]} = 3,8(3)$ нм.

В цілому, поверхня шаруватих наночастинок 2H-WS₂, на відміну від мікронних частинок, є нестехіометричною і відповідає фазі WS_x ($x = 1,4-1,5$). В невідпалених мікронному та нанокристалічних порошках 2H-WS₂ поверхня зразків гідратована внаслідок контакту з повітрям. Вміст оксидних і гідроксидних фаз вольфраму незначний (2–3% (мас.)), фази WO_xS_{2-x} відсутні.

Отримана інформація щодо особливостей реального стану поверхні досліджених шаруватих наноструктур дозволяє оптимізувати технологію синтезу як 2H-WS₂, так і численних інтеркаляційних нанофаз, що важливо для поліпшення характеристик багатofункціональних наноматеріалів на їх основі.

Автори висловлюють щирю подяку канд. хім. наук Л. Г. Аксельруду, наук. співр. В. М. Давидову (Львівський національний університет ім. Івана Франка) за виконання рентгенівських досліджень та обговорення їх результатів.

1. Jorther J., Rao C. N. R. Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions // Pure Appl. Chem. – 2002. – **74**, No 9. – P. 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 Sci. Publ., 2003. – P. 147–182.
3. Куликов Л. М. Интеркаляционные системы на основе слоистых дихалькогенидов *d*-переходных металлов: нанотехнология и перспективы // Наносистемы, наноматериалы и нанотехнологии. – 2004. – **2**, вып. 2. – С. 401–416.
4. Chang L., Yang H., Fu W. et al. Synthesis and thermal stability of W/WS₂ inorganic fullerene-like nanoparticles with core-shell structure // Mater. Res. Bulletin. – 2006. – **41**, Iss. 7 – P. 1242–1248.
5. Wu J., Fu X. A low-temperature solvothermal method to prepare hollow spherical WS₂ nanoparticles modified by TOA // Materials Lett. – 2007. – **61**. – P. 4332–4335.
6. Remskar M., Virsek M., Jesih A. WS₂ Nanobuds as a New Hybrid Nanomaterial // Nano Lett. – 2008. – **8**, No 1. – 76–80.
7. 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. – No 156/158. – P. 172–175.
8. Куликов Л. М., Кьоніг Н. Б. Патент 81588 України, МПК C01B 17/00, C01B 19/00. Спосіб отримання нанокристалічних порошків дихалькогенідів вольфраму; № 200702446. – Заявл. 06.03.2007. – Опубл. 10.01.2008. – Бюл. № 1.
9. Akselrud L. G., Grin Yu., Pecharsky V. K. et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // Proc. II Europ. Powder Diffraction Conf. (Enschede, The Netherlands, 1992). – 1993. – Pt. 1. – P. 335.
10. Briggs D., Seach M. P. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. – Chichester; New York: John Wiley & Sons Ltd., 1983. – 456 p.
11. Martin-Litas I., Vinatier P., Levasseur A. et al. Characterisation of r. f. sputtered tungsten disulfide and oxysulfide thin films // Thin Solid Films. – 2002. – **416**. – P. 1–9.
12. Vinatier M. P., Levasseur A., Dupin J. C. et al. XPS analysis of the lithium intercalation in amorphous tungsten oxysulfide thin films // J. Power Sources. – 1999. – No 81–82. – P. 306.
13. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса и М. П. Сиха. – Москва: Мир, 1987. – 598 с.
14. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. – Москва: Химия, 1984. – 254 с.

Інститут металофізики

ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

Інститут проблем матеріалознавства

ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Надійшло до редакції 11.03.2009

Academician of the NAS of Ukraine **A. P. Shpak, O. M. Korduban, L. M. Kulikov, T. V. Kryshchuk, N. B. Konig, V. O. Kandyba**

Electronic structure of the surface of nanocrystalline tungsten disulfide

The electronic structure of the surface of nanocrystalline samples 2H-WS₂ with different mean sizes of anisotropic nanoparticles is studied by the XPS method after annealing at 293–1073 K. According to the XPS data, the surface of 2H-WS₂ nanoparticles is nonstoichiometric and corresponds to the WS_x phase, where $x = 1.4–1.5$. For the least 2H-WS₂ nanoparticles with $d_{[013]} = 3.8(3)$ nm and $d_{[110]} = 17(1)$ nm, the influence of the size factor on the surface state is fixed.