

НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОКЛАСТЕРЫ, НУЛЬМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

УДК [546.221.1:546.78](542.06+539.26)

Л.М. Куликов¹, Н.Б. Кёниг¹, Л.Г. Аксельруд²,
В.Н. Давыдов², А.В. Котко¹

¹Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680

²Львовский национальный университет им. И.Я. Франко
г. Львов, ул. Кирилла и Мефодия, 6, Украина, 29005

УПОРЯДОЧЕННЫЕ И РАЗУПОРЯДОЧЕННЫЕ СЛОИСТЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДИСУЛЬФИДА ВОЛЬФРАМА

Ключевые слова: дисульфид вольфрама, слоистые наноструктуры, рентгеновские исследования, электронная микроскопия

С помощью химического осаждения из паровой фазы синтезированы гомогенные слоистые наноструктуры $2H-WS_2$. Доминирующее воздействие на рост анизотропных наночастиц $2H-WS_2$ оказывает температура отжига (650–1080 К). Средние размеры анизотропных наночастиц $2H-WS_2$ взаимосвязаны и возрастают в кристаллографических направлениях $[013]$ и $[110]$: 2,7(2)–75(5) нм, 7,9(4)–123(8) нм. Параметры элементарных ячеек a , c для слоистых наноструктур $2H-WS_2$ коррелируют со средними размерами наночастиц. Реальные наноструктуры $2H-WS_2$ характеризуются различными уровнями разупорядоченности атомов вольфрама. Ультразвуковая обработка в жидких средах инициирует разупорядочение наноструктур $2H-WS_2$. Наблюдается эволюция размеров анизотропных наночастиц $2H-WS_2$ с возрастанием температуры отжига, анизотропные наночастицы $2H-WS_2$ образуют конгломераты (80–140 нм).

Введение

Слоистые наноструктуры дисульфида вольфрама $2H-WS_2$, как и другие нанокристаллические дихалькогениды d -переходных металлов MCh_2 ($M - Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W; Ch - S, Se$) – перспективные объекты исследований в областях нанохимии и наноструктурного материаловедения тугоплавких соединений с целью создания многофункциональных наноматериалов различного назначения [1–4].

В связи с этим особый интерес представляют ультратонкие (~1 нм) слоистые наночастицы (2D-наноструктуры, “ultrathin nanosheets”, “inorganic graphene-like nanoparticles”) дихалькогенидов

© Л.М. КУЛИКОВ, Н.Б. КЁНИГ,
Л.Г. АКСЕЛЬРУД, В.Н. ДАВЫДОВ,
А.В. КОТКО, 2009

вольфрама со структурным типом $2H-MoS_2$. В нашей предыдущей работе [5] представлены результаты изучения указанных слоистых наноструктур $2H-MoS_2$. Можно полагать, что такие же анизотропные слоистые наноструктуры дихалькогенидов вольфрама перспективны для последующих исследований, как и графеновые слои, для которых прогнозируются уникальные физические свойства в сравнении с углеродными нанотрубками. Тем не менее, к началу наших исследований в литературе имелись лишь отдельные сообщения о возможности получения слоистых наночастиц дихалькогенидов вольфрама $2H-WS_2$ [6–8] и $2H-WSe_2$ [7, 8].

В связи с этим целью данной работы является изучение структурных свойств анизотропных слоистых наночастиц $2H-WS_2$ с экстремально малыми размерами (~ 1 нм), зависимости их роста от температуры отжига, а также разупорядочения наноструктур в результате ультразвукового воздействия в жидких средах.

Экспериментальная часть

Слоистые наноструктуры $2H-WS_2$ синтезированы химическим осаждением из паровой фазы (CVD). Контролируемый рост анизотропных наночастиц осуществляли с помощью дополнительного отжига при 650–1080 К в вакуумированных кварцевых ампулах ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ Па) в течение 10–60 ч [9].

Ультразвуковую обработку нанокристаллических порошков $2H-WS_2$ выполняли на усовершенствованной установке УЗВД-6 (резонансная частота 18 кГц, удельная акустическая мощность 0,5–10 Вт $см^{-2}$, защитная среда – аргон) в кавитационных режимах в различных жидких средах (воде, этиловом спирте, ацетоне, ацетонитриле).

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы нанокристаллических порошков $2H-WS_2$ выполнены на автоматическом порошковом дифрактометре HZG-4A (Cu- K_α -излучение). Индексирование рентгенограмм, уточнение параметров элементарных ячеек методом наименьших квадратов, структурных параметров, а также полнопрофильный анализ реализованы

с помощью пакета собственных программ компьютерных структурных расчетов WinCSD [10]. Структурные расчеты проведены с использованием вариации профильных функций: применены разные по своим параметрам зависимости описания профилей рентгеновских рефлексов для различных групп индексов. Средние размеры наночастиц определяли по методу анализа уширения рентгеновских линий (формула Шеррера), при этом учитывалось возможное влияние искажений кристаллической структуры (формула Стокса). Вследствие анизотропии наночастиц их рентгенографию осуществляли для рефлексов [013] и [110], соответствующие расчеты средних размеров наночастиц в кристаллографических направлениях [013] и [110] выполнены с помощью пакета усовершенствованных компьютерных программ WinCSD [10].

Электронная микроскопия наночастиц $2H-WS_2$ выполнена на просвечивающем микроскопе JEM-100 CXII (ускоряющее напряжение 100 кВ).

Удельную поверхность нанокристаллических порошков $2H-WS_2$ определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (метод Брунауэра–Эмметта–Теллера, метод BET).

Результаты и их обсуждение

Слоистые наноструктуры $2H-WS_2$ получены в результате наносинтеза по схеме “снизу вверх” и ограниченной послойной самосборки нанослоев S–W–S (“layer-by-layer self-assembly of nanosheets”) при низкотемпературном химическом осаждении из паровой фазы [10]. По результатам рентгеновских исследований и электронной микроскопии слоистые наноструктуры $2H-WS_2$ являются гомогенными по химическому составу (WS_2), типу слоистой структуры ($2H-MoS_2$), виду наноструктур (слоистые или 2D-наноструктуры, ультратонкие нанослои – “ultrathin nanosheets”, неорганические графеноподобные наночастицы – “inorganic graphene-like nanoparticles”), средним размерам анизотропных наночастиц и характеризуются экстремально малыми размерами (~ 1 нм), не содержат примесей посторонних фаз, включая рентгеноаморфные, и других наноструктур.

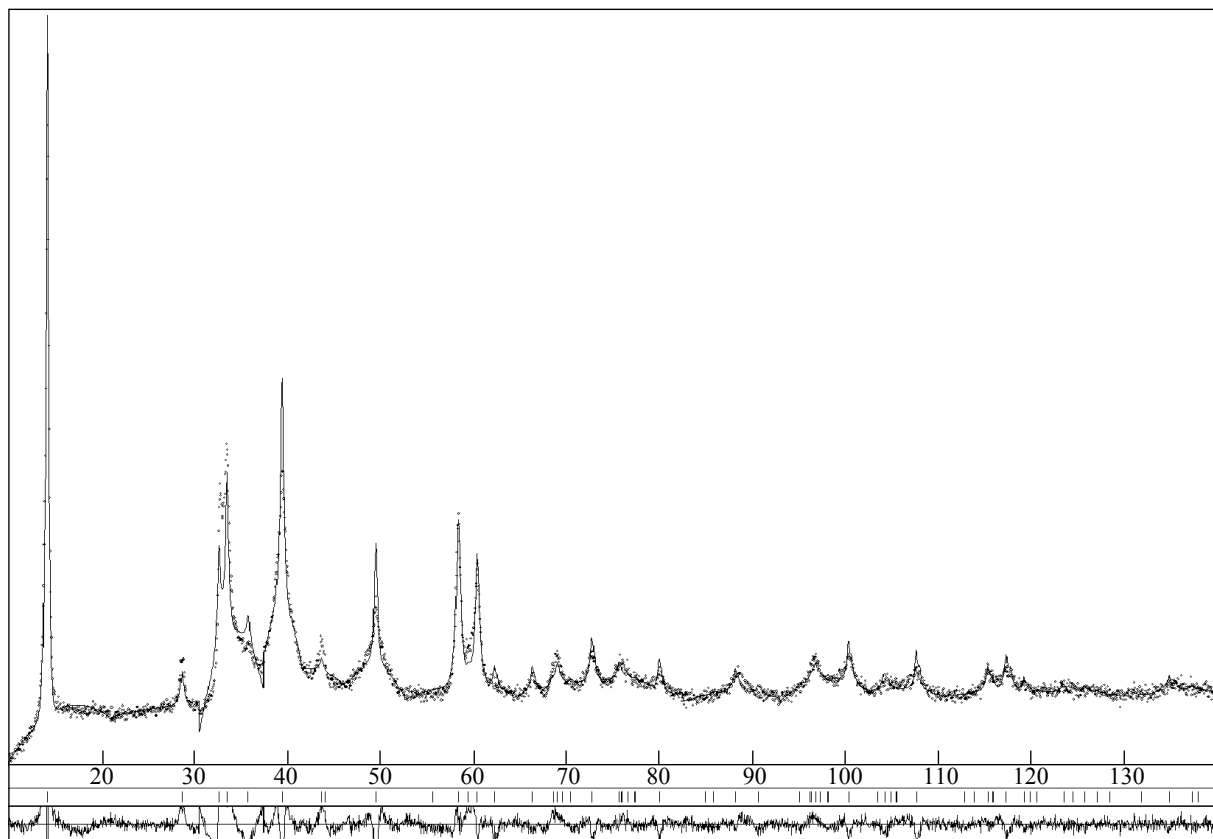


Рис. 1. Сравнение экспериментального и расчетного профилей дифрактограммы наноструктуры 2H-WS₂ ($a = 0,31565(2)$ нм, $c = 1,2415(2)$ нм, $d_{[013]} = 4,6(2)$ нм, $d_{[110]} = 21,7(7)$ нм)

По оценочным данным, количество нанослоев атомов S–W–S по толщине пластинчатых наночастиц 2H-WS₂ (в направлении оси z – параметра элементарной ячейки c) составляет 4–12 (при температурах отжига 670–1075 К). Поскольку в элементарной ячейке 2H-WS₂ имеется два нанослоя атомов S–W–S, количество ячеек по толщине наночастиц составляет 2–6, что весьма близко к соответствующим значениям для наночастиц 2H-MoS₂ [5]. В целом это указывает на малую толщину анизотропных наночастиц 2H-WS₂, образованных нанослоями S–W–S, а также определяет физический смысл используемых терминов – слоистые или 2D-наноструктуры, ультратонкие нанослои, неорганические графеноподобные наночастицы.

Средние размеры анизотропных слоистых наночастиц 2H-WS₂ взаимосвязаны и эффектив-

но регулируются в широких пределах в процессе дополнительного отжига: $d_{[013]} = 2,7(2)–75(5)$ нм, $d_{[110]} = 7,9(4)–123(8)$ нм при 650–1080 К. Температура отжига, как и для наноструктур 2H-MoS₂ [5], имеет доминирующее влияние на рост наночастиц 2H-WS₂ в указанных направлениях. При этом влияние времени отжига (10–60 ч) на размеры наночастиц 2H-WS₂, как и в случае 2H-MoS₂, является несущественным. Разные минимальные значения температур отжига для наноструктур 2H-WS₂ и 2H-MoS₂ [5] (650 К и 820 К соответственно) обусловлены отличиями термодинамических параметров синтеза наноструктур при химическом осаждении из паровой фазы, а также кинетики роста анизотропных наночастиц 2H-WS₂ и 2H-MoS₂.

Средние размеры анизотропных наночастиц 2H-WS₂ в направлениях $[013]$ $d_{[013]}$ и $[110]$ $d_{[110]}$

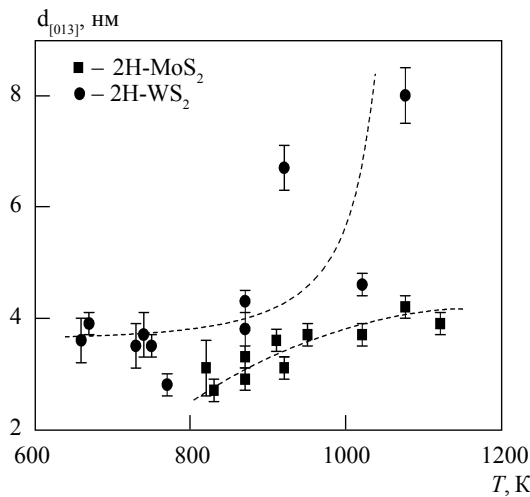


Рис. 2. Зависимость среднего размера наночастиц 2H-Ws₂ в направлении [013] $d_{[013]}$ от температуры отжига T

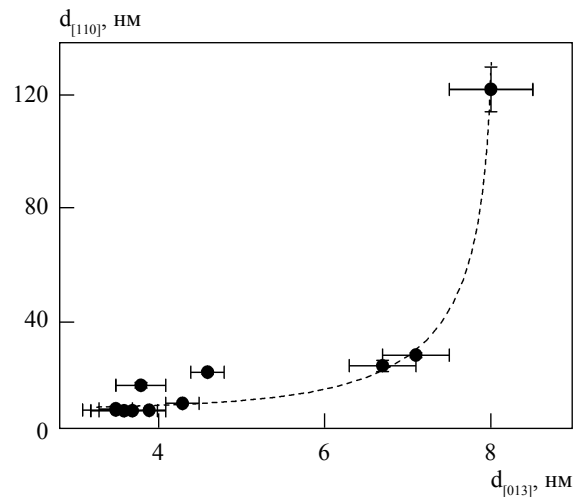


Рис. 4. Зависимость среднего размера наночастиц 2H-Ws₂ в направлении [110] $d_{[110]}$ от их среднего размера в направлении [013] $d_{[013]}$

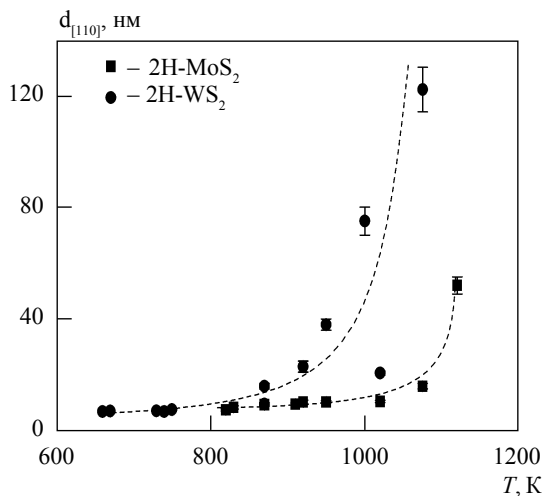


Рис. 3. Зависимость средних размеров наночастиц 2H-MoS₂ и 2H-Ws₂ в направлении [110] $d_{[110]}$ от температуры отжига T

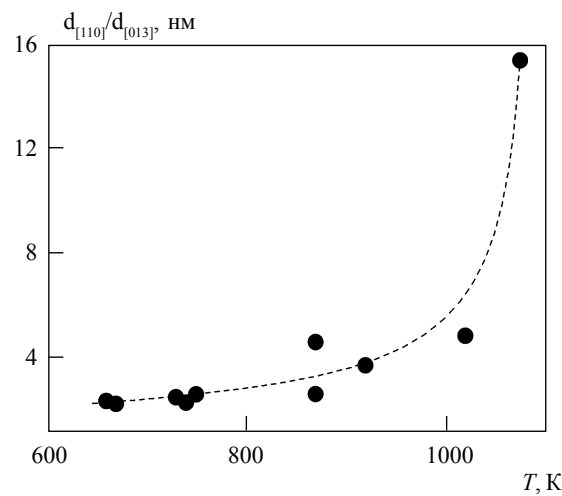


Рис. 5. Зависимость соотношения средних размеров наночастиц 2H-Ws₂ в направлениях [110] и [013] $d_{[110]}/d_{[013]}$ от температуры отжига T

находятся в более широких интервалах: $d_{[013]} = 2,7(2)–8,0(5)$ нм, $d_{[110]} = 7,9(4)–123(8)$ нм, в отличие от 2H-MoS₂ ($d_{[013]} = 2,7(2)–4,7(2)$ нм, $d_{[110]} = 8,5(4)–53(3)$ нм) (рис. 1–3). Повышение температуры отжига (660–1075 К) приводит к экспоненциальному увеличению средних размеров наночастиц 2H-Ws₂ в направлении [013] (рис. 2) при доминирующем росте в направлении [110] (рис. 3). В области относительно низких темпе-

ратур (660–870 К) значения средних размеров наночастиц 2H-Ws₂ близки к таковым для 2H-MoS₂, при дальнейшем повышении температуры происходит более интенсивный рост наночастиц 2H-Ws₂: для $d_{[013]}$ – в 1,4 раза, $d_{[110]}$ – в 2,5 раза больше, чем для 2H-MoS₂. Для наночастиц 2H-Ws₂ в случае линеаризованных зависимостей $\ln(d_{[110]}) = \varphi(1/T)$ имеется точка перегиба (1030 К), что указывает на сходство процессов роста нано-

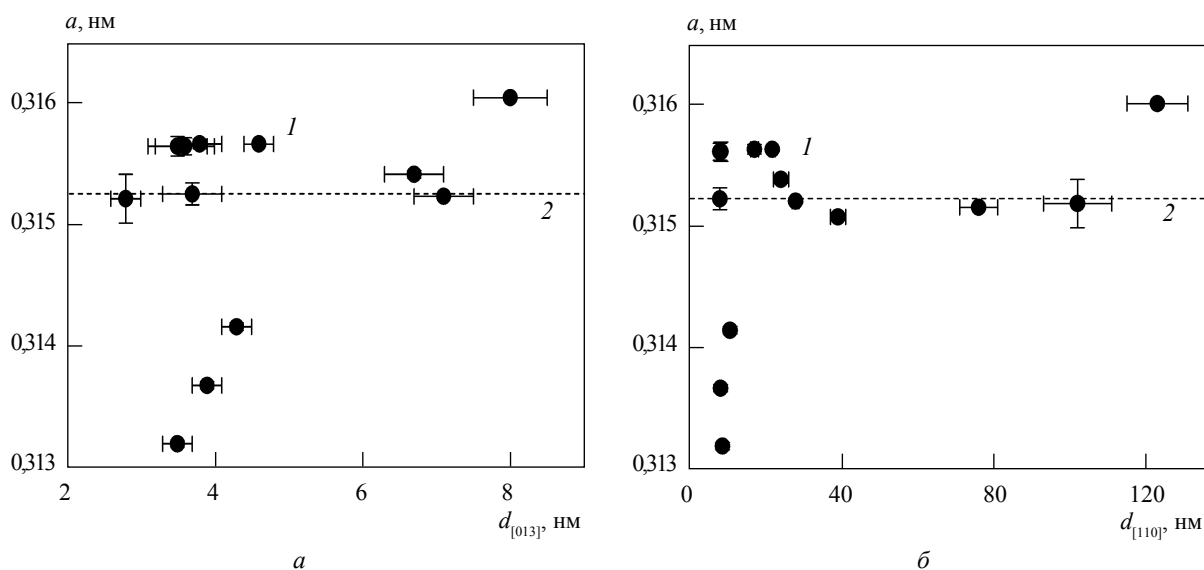


Рис. 6. Зависимость параметра a элементарной ячейки 2H-WS₂ от среднего размера наночастиц в направлении [013] $d_{[013]}$ (а) и [110] $d_{[110]}$ (б); для микронного порошка (2) $a = 0,315241(8)$ нм

частиц 2H-WS₂ и 2H-MoS₂ в интервале температур $660 \text{ K} \leq T \leq 1030 \text{ K}$, а также на появление различий при более высоких температурах: увеличение $d_{[110]}$ происходит более интенсивно для 2H-MoS₂ в сравнении с 2H-WS₂.

Средние размеры наночастиц 2H-WS₂ в направлениях [013] и [110] также коррелируют, как и в случае 2H-MoS₂: характерно экспоненциальное увеличение $d_{[110]}$ при возрастании $d_{[013]}$ (рис. 4). Для относительно малых размеров наночастиц 2H-WS₂ наблюдается почти линейное увеличение $d_{[110]}$ с ростом $d_{[013]}$. Соотношение $d_{[110]}/d_{[013]}$ для наночастиц 2H-WS₂ экспоненциально возрастает с увеличением температуры отжига (рис. 5). Для линеаризованных функций $\ln(d_{[110]}/d_{[013]}) = \varphi(1/T)$ в случае наночастиц 2H-WS₂ характерна точка перегиба ($\approx 900 \text{ K}$). В целом увеличение средних размеров наночастиц 2H-WS₂ в направлении [110] в 2,6 раза больше и характерно для больших значений $d_{[013]}$, чем для 2H-MoS₂.

Как и для наноструктур 2H-MoS₂, параметры элементарных ячеек a и c наноструктур 2H-WS₂ коррелируют со средними размерами их наночастиц. В частности, наблюдается тенденция увеличения параметра элементар-

ной ячейки a наноструктур 2H-WS₂ при возрастании $d_{[013]}$ и $d_{[110]}$ (рис. 6). Почти все данные зависимостей $a = f(d_{[013]})$, $a = f(d_{[110]})$ для наноструктур 2H-WS₂ близки к значениям параметра элементарной ячейки a для микронных порошков 2H-WS₂ (максимальная разница составляет 0,65%). Последние результаты качественно отличаются от аналогичных данных для наноструктур 2H-MoS₂ и характерны для меньших интервалов $d_{[013]}$ и $d_{[110]}$ [5]. Параметр элементарной ячейки c наноструктур 2H-WS₂ экспоненциально уменьшается при увеличении $d_{[013]}$ (рис. 7) и $d_{[110]}$ (рис. 8). Для относительно малых значений $d_{[013]}$ (2,7(2)–8,0(5) нм) и $d_{[110]}$ (7,9(4)–24(2) нм) наблюдается линейное уменьшение параметра c при увеличении размеров наночастиц 2H-WS₂. Полученные значения параметра элементарных ячеек c наноструктур 2H-WS₂ больше таковых для микронных порошков (максимальная разница 1,5%). В отличие от наноструктур 2H-MoS₂ [5], значения параметра элементарной ячейки c для наноструктур 2H-WS₂ не достигают соответствующих величин для микронных порошков. Кроме того, для 2H-WS₂ полученная зависимость $c = f(d_{[013]})$ описы-

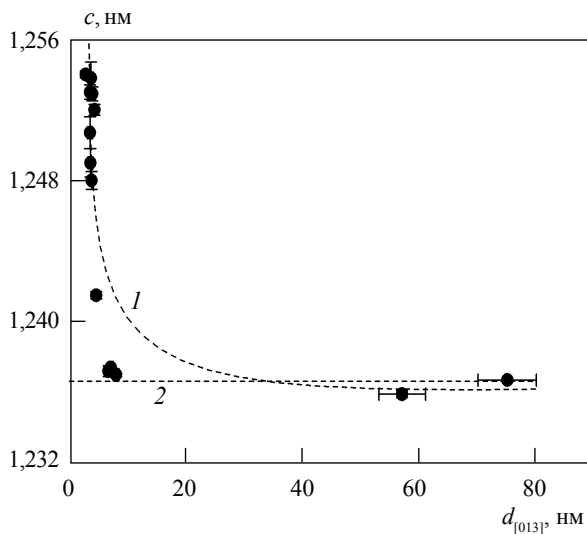


Рис. 7. Зависимость параметра c элементарной ячейки $2H\text{-WS}_2$ от среднего размера наночастиц (1) в направлении $[013]$; для микронного порошка (2) $c = 1,23662(2)$ нм

вается экспоненциальным законом, в отличие от линейного для $2H\text{-MoS}_2$ [5]. Установленные корреляции параметров элементарных ячеек наноструктур $2H\text{-WS}_2$ и $2H\text{-MoS}_2$ со средними размерами анизотропных наночас-

тиц качественно совпадают с аналогичными данными для наноструктур $2H\text{-NbSe}_2$ со структурным типом $2H\text{-TaS}_2$ [8], но отличаются от результатов для металлических наночастиц [11–13]. По-видимому, это обусловлено специфическими кристаллохимическими свойствами наноструктур дисульфидов молибдена и вольфрама, в частности слабым вандерваальсовым взаимодействием между слоями $S\text{-W}(\text{Mo})\text{-S}$ в наноструктурах.

Соотношение параметров c/a элементарных ячеек наноструктур $2H\text{-WS}_2$ экспоненциально уменьшается с увеличением средних размеров наночастиц в направлениях $[013]$ и $[110]$ (рис. 9). Зависимости соотношения c/a от средних размеров наночастиц $2H\text{-WS}_2$, как и для наноструктур $2H\text{-MoS}_2$, достигают значений, близких к таковым для микронных порошков (максимальная разница 1,5 %). Зависимости $(c/a) = f(d_{[013]})$ имеют различный характер: для $2H\text{-WS}_2$ – экспоненциальный, для $2H\text{-MoS}_2$ – линейный. В случае наноструктур $2H\text{-WS}_2$ для зависимостей $(c/a) = f(d_{[110]})$ наблюдается, как и для $2H\text{-MoS}_2$, экспоненциальное уменьшение c/a при увеличении $d_{[110]}$ в относительно больших интервалах (7,9(4)–123(8) нм для $2H\text{-WS}_2$,

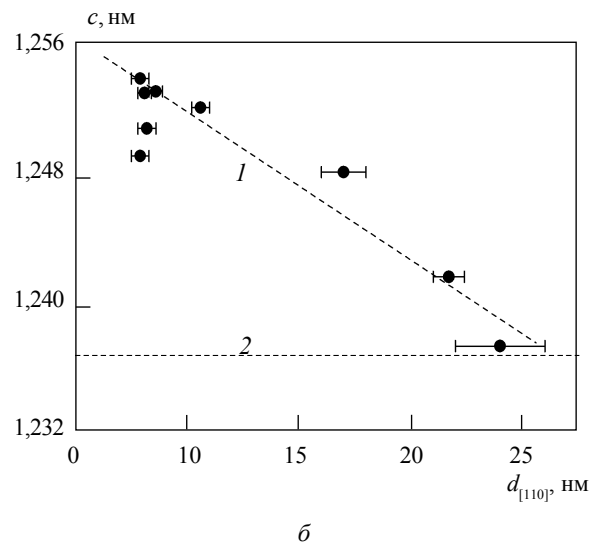
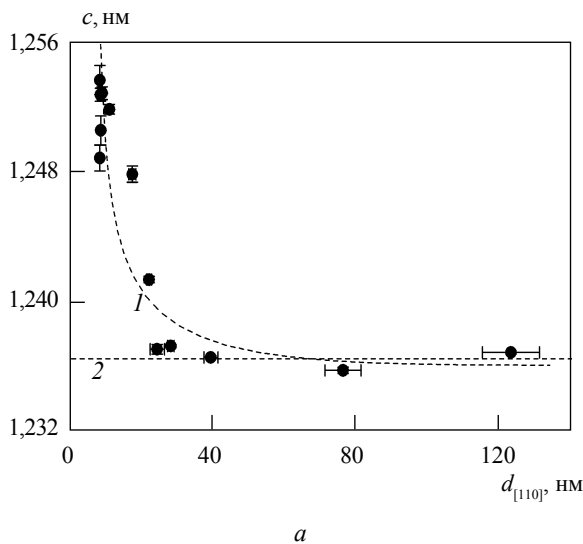


Рис. 8. Зависимость параметра c элементарной ячейки $2H\text{-WS}_2$ от среднего размера наночастиц (1) в направлении $[110]$ $d_{[110]}$; для микронного порошка (2) $c = 1,23662(2)$ нм.

Таблица 1. Результаты рентгеновских исследований наноструктур 2H-WS₂

Кристаллографические параметры	Температура отжига, К		
	670	750	870
Полуширина рефлексов $H\omega$, рад, направление [013]	0,04158	0,04716	0,03839
Средний размер наночастиц в направлении [013], нм	3,9(2)	3,5(2)	4,3(2)
Полуширина рефлексов $H\omega$, рад, направление [110]	0,02181	0,02048	0,01673
Средний размер наночастиц в направлении [110], нм	8,1(3)	8,6(3)	10,6(4)
Параметры элементарной ячейки, нм:			
a	0,31367(3)	0,31319(3)	0,31415(3)
b	1,2529(4)	1,2530(4)	1,2520(3)
c	0,10676(5)	0,10644(5)	0,10701(5)
Объем элементарной ячейки, нм ³	7,713(4)	7,736(4)	0,7695(3)
Рентгеновская плотность, г·см ⁻³	0,1726	0,1981	0,1727
Фактор расходимости, R (intensity)	[001]: 3,49(9)	[001]: 3,41(8)	[001]: 2,61(6)
Направление текстурированности	W – (1/3, 2/3, 1/4); S – (1/3, 2/3, 0,5922(15))	W – (1/3, 2/3, 1/4); S – (1/3, 2/3, 0,5954(13))	W – (1/3, 2/3, 1/4); S – (1/3, 2/3, 0,6059(11))
Координаты атомов (x, y, z)			W ₁ – (1/3, 2/3, 1/4); W ₂ – (0, 0, 1/4); S – (1/3, 2/3, 0,6409(10))
Заселенность (W ₁ , W ₂)	–	–	W ₁ – 0,791(6) W; W ₂ – 0,209(6) W
Структурный тип	2H-MoS ₂	2H-MoS ₂	2H-MoS ₂ /2H-TaS ₂

Примечания: излучение, длина волны – Cu α_1 = 0,154185 нм; порошковый дифрактометр: метод анализа – полнопрофильный (метод Ритфелда); пространственная группа – P6₃/mmc; 2 θ = 138,94; $\sin^2\theta/\lambda_{\text{max}} = 0,607$; для микронных порошков 2H-WS₂ с упорядоченной структурой типа 2H-MoS₂; $a = 0,315241$ (8) нм, $c = 1,23662$ (2) нм.

Таблица 2. Результаты рентгеновских исследований наноструктур 2Н-WS₂ после ультразвуковой обработки

Кристаллографические параметры	Среда ультразвуковой обработки			ацетонитрил*
	этиловый спирт	ацетон	вода	
Полупиридина рефлексов Нw, рад, направление [013]	0,01310	0,01834	0,01544	0,01285
Средний размер наночастиц в направлении [013], нм	12,5(4)	8,9(4)	10,6(4)	12,7(8)
Полупиридина рефлексов Нw, рад, направление [110]	0,00829	0,00897	0,00831	0,00838
Средний размер наночастиц в направлении [110], нм	21,3(8)	19,7(7)	21,3(8)	21,1(1,3)
Параметры элементарной ячейки, нм:				
<i>a</i>	0,31471(1)	0,31500(2)	0,31479(1)	0,31518(2)
<i>c</i>	1,2361(1)	1,2403(3)	1,2365(2)	1,2394(2)
Объем элементарной ячейки, нм ³	0,10603(2)	0,10658(4)	0,10612(2)	0,10662(3)
Рентгеновская плотность, г·см ⁻³	7,7662	7,726(3)	7,760(2)	7,723(2)
2θ, sin θ/λ _(max)	144,20; 0,617	144,20; 0,617	144,20; 0,617	139,11; 0,608
Фактор расходимости, <i>R</i> (intensity)	0,1465	0,2043	0,1489	0,1849
Направление текстурированности	[100]; 0,162(6)	[100]; 0,190(6)	[100]; 0,145(4)	[001]; 1,62(4)
Координаты атомов (<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>)	W ₁ – (1/3, 2/3, 1/4); W ₂ – (0, 0, 1/4); S – (1/3, 2/3, 0,6190(4))	W ₁ – (1/3, 2/3, 1/4); W ₂ – (0, 0, 1/4); S – (1/3, 2/3, 0,6184(5))	W ₁ – (1/3, 2/3, 1/4); W ₂ – (0, 0, 1/4); S – (1/3, 2/3, 0,6258(4))	W ₁ – (1/3, 2/3, 1/4); W ₂ – (0, 0, 1/4); S – (1/3, 2/3, 0,6149(7))
Заселенность (W ₁ , W ₂)	W ₁ – 0,832(4) W; W ₂ – 0,168(4) W	W ₁ – 0,864(4) W; W ₂ – 0,136(4) W	W ₁ – 0,792(3) W; W ₂ – 0,208(3) W	W ₁ – 0,976(5) W; W ₂ – 0,024(5) W
Расстояние, нм:				
W ₁ – S	0,2434(4)	0,2444(4)	0,2380(3)	0,2473(6)
W ₁ – W ₂	0,36340(1)	0,36373(2)	0,36349(1)	0,31518(2)

Примечания: излучение, длина волны – Cu Kα = 0,154185 нм; порошковый дифрактометр: метод анализа – полнопрофильный (метод Ритфелда), пространственная группа – P6₃/mmc; структурный тип – 2Н-MoS₂/2Н-TaS₂; 2Н-WS₂, *a* = 0,3165(4) нм, *c* = 1,2480(5) нм, *d*_[013] = 3,8(3) нм, *d*_[110] = 17,4(1,1) нм.
* *a* = 0,31540(3) нм, *c* = 1,2372(3) нм, *d*_[013] = 6,7(4) нм, *d*_[110] = 24(2) нм.

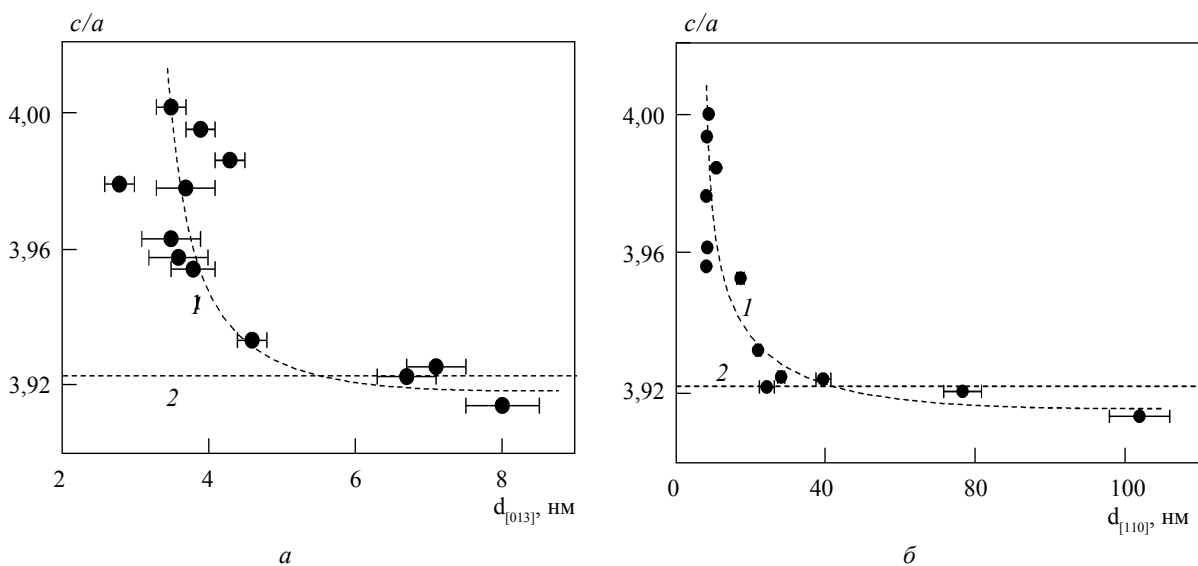


Рис. 9. Зависимость соотношения параметров c/a элементарной ячейки $2H-WS_2$ от среднего размера наночастиц (1) в направлениях $[013]$ (а) и $[110]$ (б); для микронного порошка (2) $c/a = 3,92278$

8,5(4)–53(3) нм для $2H-MoS_2$). Для наноструктур $2H-WS_2$ при относительно малых значениях $d_{[110]}$ (7,9(4)–39(2) нм) характерно экспоненциальное уменьшение соотношения c/a , а для $2H-MoS_2$ ($d_{[110]} = 8,5(4)–17(1)$ нм) – линейная зависимость.

Полученные корреляции параметров элементарных ячеек слоистых наноструктур $2H-WS_2$ со средними размерами наночастиц, как и в случае наноструктур $2H-MoS_2$, свидетельствуют о значительном влиянии на их структурные свойства перехода в нанокристаллическое состояние. В областях отличий параметров элементарных ячеек наноструктур от аналогичных значений для микронных порошков возможны радикальные изменения структурно-чувствительных свойств наноструктур $2H-WS_2$.

Для структурных расчетов наночастиц $2H-WS_2$ использовали полнопрофильный метод с привлечением пакета компьютерных программ структурных расчетов WinCSD [10]. В частности, использована методика вариации профильных функций, в которой применены разные по своим параметрам зависимости описания профилей рентгеновских рефлексов для различных групп индексов, на основании чего были

получены данные об усредненной картине атомного строения слоистых наноструктур $2H-WS_2$. Отметим, что, поскольку исследуются структуры не идеально закристаллизованных соединений, модель структуры со статистически распределенными атомами и их количество в позициях являются уточняемыми параметрами, что может привести к небольшому отличию от стехиометрических составов в пределах стандартных отклонений. Из результатов рентгеновских исследований наноструктур $2H-WS_2$ следует, что образцы, прошедшие отжиг при 670–870 К, удовлетворительно описываются структурным типом $2H-MoS_2$ (табл. 1), что свидетельствует об относительно малой разупорядоченности реальных наноструктур $2H-WS_2$. Особо отметим, что для наноструктур $2H-WS_2$ после их отжига при 1020 К зафиксировано статистическое разупорядочение атомов вольфрама по позициям $(1/3, 2/3, 1/4)$, $(0, 0, 1/4)$, которые характерны для структурных типов $2H-MoS_2$ и $2H-TaS_2$ (79,1% и 20,9% соответственно) (табл. 1). Возможно, такое разупорядочение связано с особенностями процесса и механизма анизотропного роста слоистых наночастиц $2H-WS_2$, что требует дальнейших исследований.

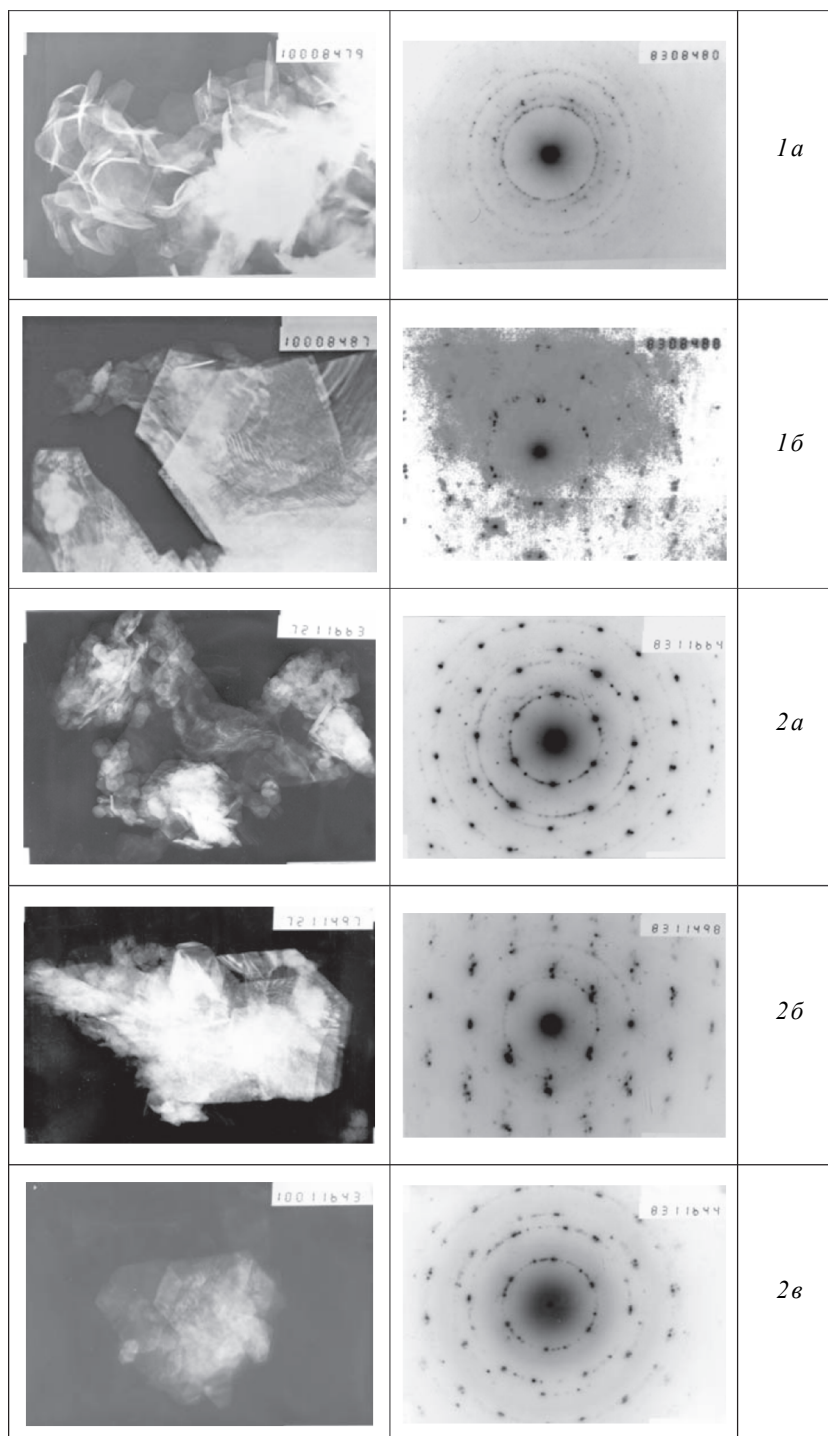


Рис. 10. Результаты электронной микроскопии наночастиц 2H-WS; 1 – исходный образец (*a*, *б* – $\times 100000$); 2 – после ультразвуковой обработки в жидких средах: *a* – вода ($\times 72000$); *б* – спирт ($\times 72000$); *в* – ацетон ($\times 100000$)

В отличие от наноструктур 2H-WS_2 , упорядоченность реальных наноструктур 2H-MoS_2 характерна для всего интервала температур отжига [5], что, по-видимому, обусловлено особенностями их структурообразования.

С целью изучения возможностей дальнейших диспергирования и атомного разупорядочения наночастицы 2H-WS_2 подвергали ультразвуковой обработке в различных жидких средах (этиловом спирте, воде, ацетоне, ацетонитриле) в кавитационных режимах (табл. 2). Предполагается, что в процессе ультразвукового воздействия может происходить диспергирование слоистых наночастиц 2H-WS_2 вдоль плоскостей спайности, где действуют слабые вандерваальсовы силы, в результате ультразвуковой активации процессов интеркаляции молекул жидкостей в межслоевое пространство наноструктур [8]. После окончания ультразвуковой обработки, возможно, происходит коагуляция диспергированных наночастиц, на что указывает зафиксированная тенденция незначительного увеличения размеров анизотропных наночастиц 2H-WS_2 после удаления жидкостей и высушивания образцов при комнатной температуре по сравнению с данными для исходных наночастиц (табл. 2). Для сравнения: после аналогичных экспериментов размеры наночастиц 2H-MoS_2 остаются практически без изменений [5].

Установлено, что мощное ультразвуковое воздействие в кавитационных режимах инициирует процессы разупорядочения реальных наноструктур 2H-WS_2 : атомы W статистически занимают тригонально-призматические пустоты с координатами $(1/3, 2/3, 1/4)$, характерные для идеальной структуры типа 2H-MoS_2 ($\approx 80\text{--}98\%$) и $(0, 0, 1/4)$, присущие позициям переходного металла в структурах типа 2H-TaS_2 ($\approx 2\text{--}20\%$) (табл. 2). Отметим, что при использовании ацетонитрила разупорядоченность реальных наноструктур 2H-WS_2 меньше, чем в случаях применения других жидких сред (табл. 2). Хотя полученные значения фактора расходимости относительно велики ($R_{\text{intensity}} \approx 15\text{--}20\%$), тем не менее параметры элементарных ячеек и распределение атомов по указанным позициям отличаются от усредненной атомной структуре нано-

частиц 2H-WS_2 . Употребляя кристаллоструктурные термины, частично разупорядоченные наноструктуры 2H-WS_2 можно приблизительно описать как статистическое распределение структурных блоков типа 2H-MoS_2 и 2H-TaS_2 в реальных наноструктурах 2H-WS_2 в соответствии с рассчитанными координатами атомов вольфрама. В отличие от этого, наноструктуры 2H-MoS_2 после ультразвуковой обработки имеют очень высокий уровень разупорядоченности, близкий к рентгеноаморфному состоянию [5]. Полученные результаты свидетельствуют о большей стабильности слоистых наноструктур 2H-WS_2 в сравнении с 2H-MoS_2 в ходе процессов разупорядочения и возможных последующих структурных превращениях. Установленные особенности реальных слоистых наноструктур 2H-WS_2 и 2H-MoS_2 обусловлены кинетическими параметрами их структурообразования в процессе наносинтеза, а также их кристаллохимическими свойствами относительно атомного разупорядочения. При интенсификации процессов разупорядочения возможна “самоорганизация” структурных кластеров в хаотическую систему или некие агрегаты – этому могут способствовать различия в атомном разупорядочении кластеров. На данном этапе исследований получение экспериментальных данных о подобной кластеризации наноструктур 2H-WS_2 или 2H-MoS_2 непосредственно из рентгеновских дифракционных картин не представляется возможным.

Вероятно, для реальных слоистых наноструктур 2H-WS_2 и 2H-MoS_2 характерно атомное разупорядочение различных уровней, которое может управляться физико-химическими параметрами наносинтеза и последующего отжига, а в случае дальнейшего ультразвукового воздействия – уровнем начального разупорядочения реальных наноструктур, кристаллохимическими свойствами, природой жидкой среды, мощностью и временем ультразвуковой обработки. Указанные особенности реальных наноструктур 2H-WS_2 и 2H-MoS_2 могут приводить к существенным изменениям их структурно-чувствительных свойств.

По данным электронной микроскопии, наблюдается эволюция размеров анизотропных

наночастиц 2H-WS₂ с изменением условий отжига (рис. 10), что соответствует результатам рентгеновских исследований. В целом результаты электронно-микроскопических исследований наночастиц 2H-WS₂ качественно соответствуют аналогичным данным для 2H-MoS₂ [5].

Корреляции между экспериментальными значениями удельной поверхности, определенной методом BET, и средними размерами наночастиц, полученными по рентгеновским данным, не наблюдается, как и в случае 2H-MoS₂ [5], что, по-видимому, связано с конгломерацией наночастиц. Например, по данным метода BET удельная поверхность нанокристаллических порошков 2H-WS₂ для различных температур отжига составляет: 5,45 м²·г⁻¹ (670 К); 9,38 м²·г⁻¹ (750 К); 6,05 м²·г⁻¹ (870 К); 7,11 м²·г⁻¹ (1020 К); 1,27 м²·г⁻¹ – микронный порошок 2H-WS₂ (средний размер частиц около 20 мкм). Отсюда следует, что имеется тенденция увеличения удельной поверхности нанокристаллических порошков 2H-WS₂ с ростом температуры отжига, а также существенного возрастания в сравнении с микронными порошками (в 4,3–7,4 раза). Исходя из полученных результатов, оценочные размеры конгломератов наночастиц 2H-WS₂ составляют 80–140 нм, т. е. близки к условному пределу размеров наночастиц. Образование конгломератов характерно в большей мере для наночастиц 2H-MoS₂ (размер конгломератов приблизительно в 2–3 раза больше [5]), чем 2H-WS₂. По оценочным данным, максимальная удельная поверхность нанокристаллических порошков 2H-WS₂ в случае квазисферических наночастиц диаметром 10 нм составляет около 80 м²·г⁻¹.

Вышеизложенные отличия слоистых наноструктур 2H-WS₂ и 2H-MoS₂ обусловлены различиями термодинамических параметров наносинтеза, а также кинетическими характеристиками структурообразования и анизотропного роста наночастиц и, как следствие, различными уровнями атомной разупорядоченности реальных наноструктур. Последний фактор, а также природа слоистых наноструктур 2H-WS₂ и 2H-MoS₂ заметно влияют на дальнейшие процессы разупорядочения, инициируемые ультра-

звуковым воздействием. Качественное соответствие полученных результатов для слоистых наноструктур 2H-WS₂ и 2H-MoS₂ определяется общими кристаллохимическими свойствами присущего им структурного типа 2H-MoS₂.

Выводы

Таким образом, синтезированные с помощью химического осаждения из паровой фазы слоистые наноструктуры 2H-WS₂ гомогенны по химическому составу (WS₂), типу слоистой структуры (2H-MoS₂), виду наноструктур (слоистые или 2D-наноструктуры, ультратонкие нанослои, неорганические графеноподобные наночастицы), характеризуются экстремально малыми размерами (~1 нм) анизотропных наночастиц, как и наноструктуры 2H-MoS₂, а также не содержат примесей посторонних фаз, включая рентгеноаморфные, и других наноструктур.

При дополнительном отжиге доминирующее воздействие на рост анизотропных наночастиц 2H-WS₂ оказывает температура (650–1080 К), влияние времени отжига (10–60 ч) незначительно. Средние размеры анизотропных наночастиц 2H-WS₂ в кристаллографических направлениях [013] и [110] взаимосвязаны и увеличиваются с повышением температуры отжига. В отличие от наночастиц 2H-MoS₂, средние размеры анизотропных наночастиц 2H-WS₂ находятся в более широких интервалах ($d_{[013]} = 2,7(2)–8,0(5)$ нм, $d_{[110]} = 7,9(4)–123(8)$ нм) после отжига при более низких температурах (650–1080 К).

Параметры элементарных ячеек a , c , а также их соотношение c/a для наноструктур 2H-WS₂ зависят от средних размеров наночастиц и отличаются от аналогичных значений для микронных порошков 2H-WS₂.

Слоистые наноструктуры 2H-WS₂ при ультразвуковом воздействии в различных жидких средах подвергаются разупорядочению и характеризуются большей стабильностью в сравнении с наноструктурами 2H-MoS₂. Реальные слоистые наноструктуры 2H-WS₂ после ультразвуковой обработки характеризуются различными уровнями атомной разупорядоченности: атомы вольфрама статистически распределены по позициям (1/3,

2/3, 1/4) и (0, 0, 1/4), что характерно для структурных типов 2H-MoS₂ и 2H-TaS₂ соответственно.

За допомогою хімічного осадження з парової фази синтезовано гомогенні шаруваті наноструктури 2H-WS₂, домінуючий вплив на зростання анізотропних наночастинок 2H-WS₂ має температура відпалу (650–1080 K). Середні розміри анізотропних наночастинок 2H-WS₂ взаємопов'язані й зростають у кристалографічних напрямках [013] і [110]: 2,7(2)–75(5) нм, 7,9(4)–123(8) нм. Параметри елементарних комірок *a*, *c* для шаруватих наноструктур 2H-WS₂ корелюють із середніми розмірами наночастинок. Реальні наноструктури 2H-WS₂ характеризуються різними рівнями розупорядкування атомів вольфраму. Ультразвукова обробка в рідких середовищах ініціює розупорядкування наноструктур 2H-WS₂. Спостерігається еволюція розмірів анізотропних наночастинок 2H-WS₂ зі зростанням температури відпалу, анізотропні наночастинки 2H-WS₂ утворюють конгломерати (80–140 нм).

Ключові слова: дисульфід вольфраму, шаруваті наноструктури, рентгенівські дослідження, електронна мікроскопія

The homogeneous layered 2H-WS₂ nanostructures were synthesized by the Chemical Vapor Deposition, annealing temperature (650–1080 K) has dominant influence on the anisotropic 2H-WS₂ nanoparticles growth. The average sizes of the anisotropic 2H-WS₂ nanoparticles are interrelated and increase in [013] and [110] crystallographic directions: 2.7(2)–75(5) nm, 7.9(4)–123(8) nm. Unit cell parameters *a*, *c* for layered 2H-WS₂ nanostructures correlate with the average sizes of nanoparticles. The real 2H-WS₂ nanostructures are characterized by different disordering of W atoms. The ultrasonic treatment in liquid mediums initiates disordering of 2H-WS₂ nanostructures. There is sizes evolution of anisotropic 2H-WS₂ nanoparticles with the increase of annealing temperatures; the anisotropic 2H-WS₂ nanoparticles make conglomerates (80–140 nm).

Key words: tungsten disulfide, layered nanostructures, X-ray studies, electronic microscopy

1. Tenne R. Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles // Nature Nanotechnology. – 2006. – № 1. – P. 103–111.
2. Synthesis of inorganic nanomaterials / C.N.R. Rao, S.R.C. Vivekchand, K. Biswas, A. Govindaraj // Dalton Trans. – 2007. – V. 34. – P. 3728–3749.

3. Kopyov F., Tenne R. Intercalation of inorganic fullerene-like (IF) nanoparticles and nanotubes (INT) // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2008. – V. 3, N 3. – P. 123–134.
4. Tenne R., Seifert G. Recent Progress in the Study of Inorganic Nanotubes and Fullerene-Like Structures // Annual Review of Materials Research. – 2009. – V. 39, N 1. – P. 387–413 [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://arjournals.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev-matsci-082908-145429?cookieSet=1&journalCode=matsci>.
5. Упорядоченные и разупорядоченные слоистые наноструктуры дисульфида молибдена / Куликов Л.М., Кёниг Н.Б., Аксельруд Л.Г. и др. // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – N 3. – С. 3–14.
6. A simple synthetic route to MoS₂ and WS₂ nanoparticles and thin films / Lee G.H., Jeong J.W., Huh S.H. et al. // Int. J. Modern Phys., B. – 2003. – V. 17, № 8–9. – P. 1134–1140.
7. The chemical synthesis in solution and characterization of Transition Metal Dichalcogenides MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se) nanoparticles / Duphil D., Bastide S., Rouchaud J.C. et al. // Nanotechnology. – 2004. – V. 15, N 7. – P. 828–832.
8. Куликов Л.М. Интеркаляционные системы на основе слоистых дихалькогенидов d-переходных металлов: нанотехнология и перспективы // Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии. – К.: ИМФ НАНУ, 2004. – Т. 2, вып. 2 – С. 401–416.
9. Пат. 81587, Україна, МПК C01B 17/20, C01B 19/00. Спосіб отримання нанокристалічних порошоків дихалькогенидів вольфраму / Куликов Л.М., Кёниг Н.Б.; Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. – № 200702446; Заявл. 6.03.07; Опубл. 10.01.08, Бюл. № 1.
10. Use of the CSD program package for structure determination from powder data / Akselrud L.G., Grin Yu., Pecharsky V.K. et al. / Proceed. of the Second Europ. Powder Diffraction Conf. Enschede, The Netherlands, 1992. – Trans. Tech. Pub., 1993, Pt. 1. – P. 335–340.
11. Siegel R.W. Synthesis and properties of nanophase materials // Mat. Sci. Eng. – 1993. – A168. – P. 189–197.
12. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лановок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
13. Size-controlled synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni nanoparticles / Huazhi Wang, Xinli Kou, Lei Zhang, Jiangong Li // Materials Research Bulletin. – 2008. – V. 43, Iss. 12. – P. 3529–3536.