

Lokalna charakterystyka fizykochemiczna modyfikowanych termicznie cienkich kryształów MoS₂



Stanisław Sokołowski

promotor: dr hab. Robert Szoszkiewicz, prof. UW

Zakład Chemii Fizycznej i Radiochemii, Pracownia Spektroskopii i Oddziaływań Międzycząsteczkowych



Szoszlab

Wstęp

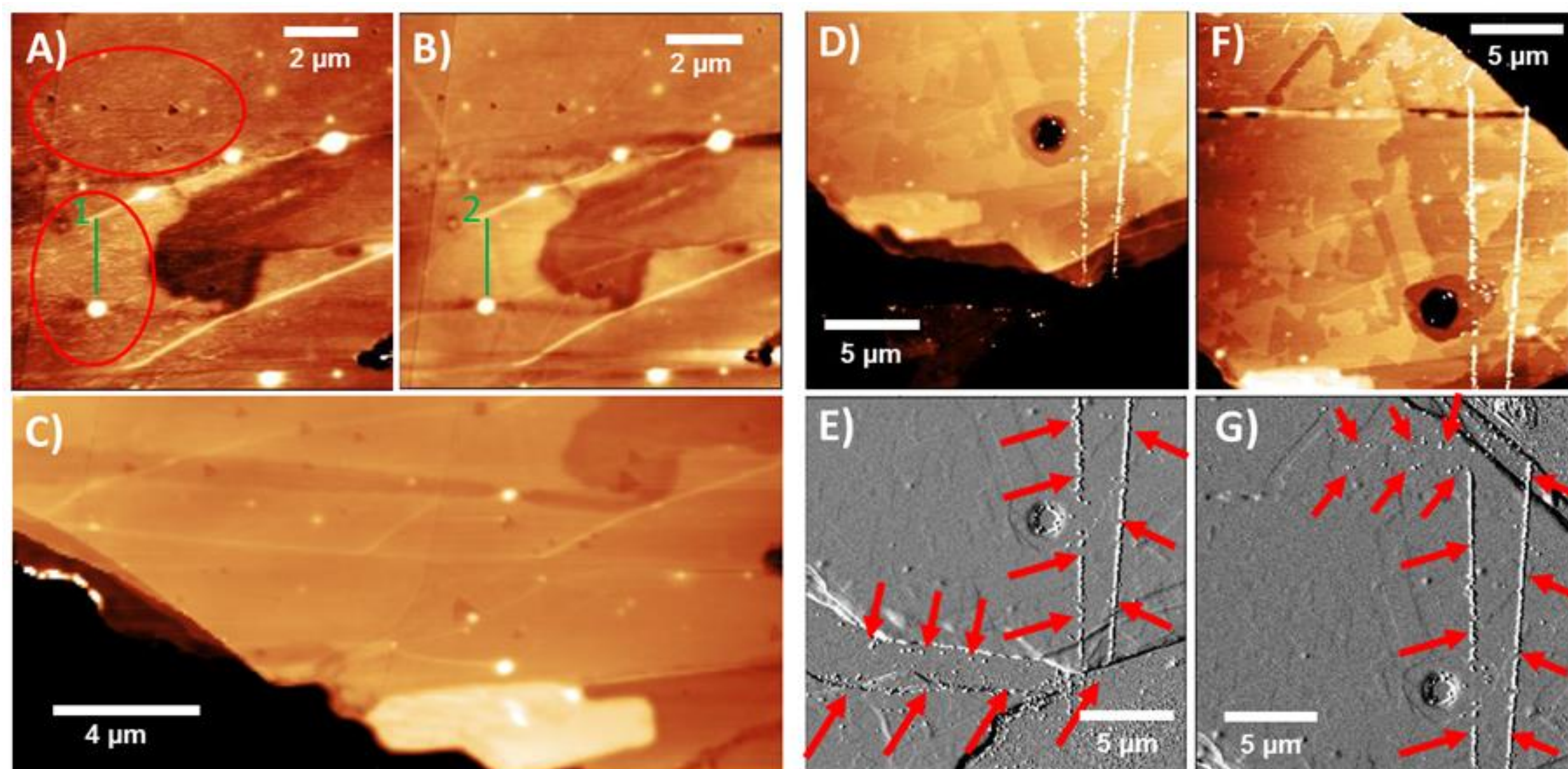
Urządzenia oparte na cienkich warstwach disiarczku molibdenu, podczas swojej pracy wydzielają energię na sposób ciepła, dlatego istotnym aspektem jest poznanie zmian zachodzących dla takich materiałów w podwyższonej temperaturze. [1] Pomimo dużej ilości przeprowadzonych badań, interakcje tlenu z MoS₂ nadal nie są dobrze poznane. Powyżej 200°C ekspozycja na tlen prowadzi do znacznego transferu elektronów z powierzchni MoS₂. [2] W temperaturach powyżej 320°C, zaobserwowano reżim trawienia oksydacyjnego z trójkątnymi wgłębieniami, powstającymi na podstawowych płaszczyznach. Ponadto, w 410°C powstaje MoO₃ na powierzchni. [3] Natomiast powyżej 470°C MoO₃ zaczyna sublimować. [4] Badania dotyczące utleniania pojedynczych płatków MoS₂, również pokazują powstanie trójkątnych wgłębien wytrawiających, których krawędzie są zlokalizowane wzdłuż zygzakowatych kierunków związanych z rozmieszczeniem molibdenu w strukturze. [2]

Cel i motywacje

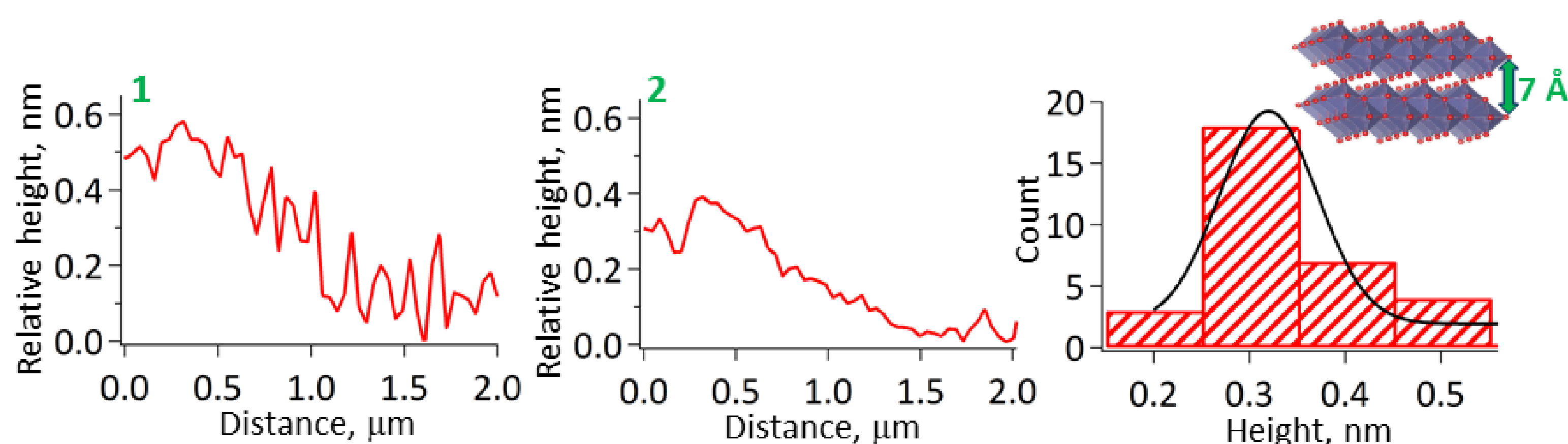
Celem pracy, była lokalna charakterystyka fizykochemiczna cienkich kryształów MoS₂ po termicznej modyfikacji oraz próba identyfikacji form tlenków molibdenu powstałych w warunkach związanych z trawieniem oksydacyjnym.

Wyniki i wnioski

Za pomocą mikroskopii sił atomowych (ang. AFM) wykonano rozcieranie oraz obrazowanie powierzchni MoS₂. Próbkę została poddana ogrzewaniu w powietrzu w czterech etapach. Dwa razy w temp 350°C po 15 min. oraz 370°C po 15 min. Pomiedzy rundami ogrzewania kilkakrotnie rastrowano próbkę końcówką AFM

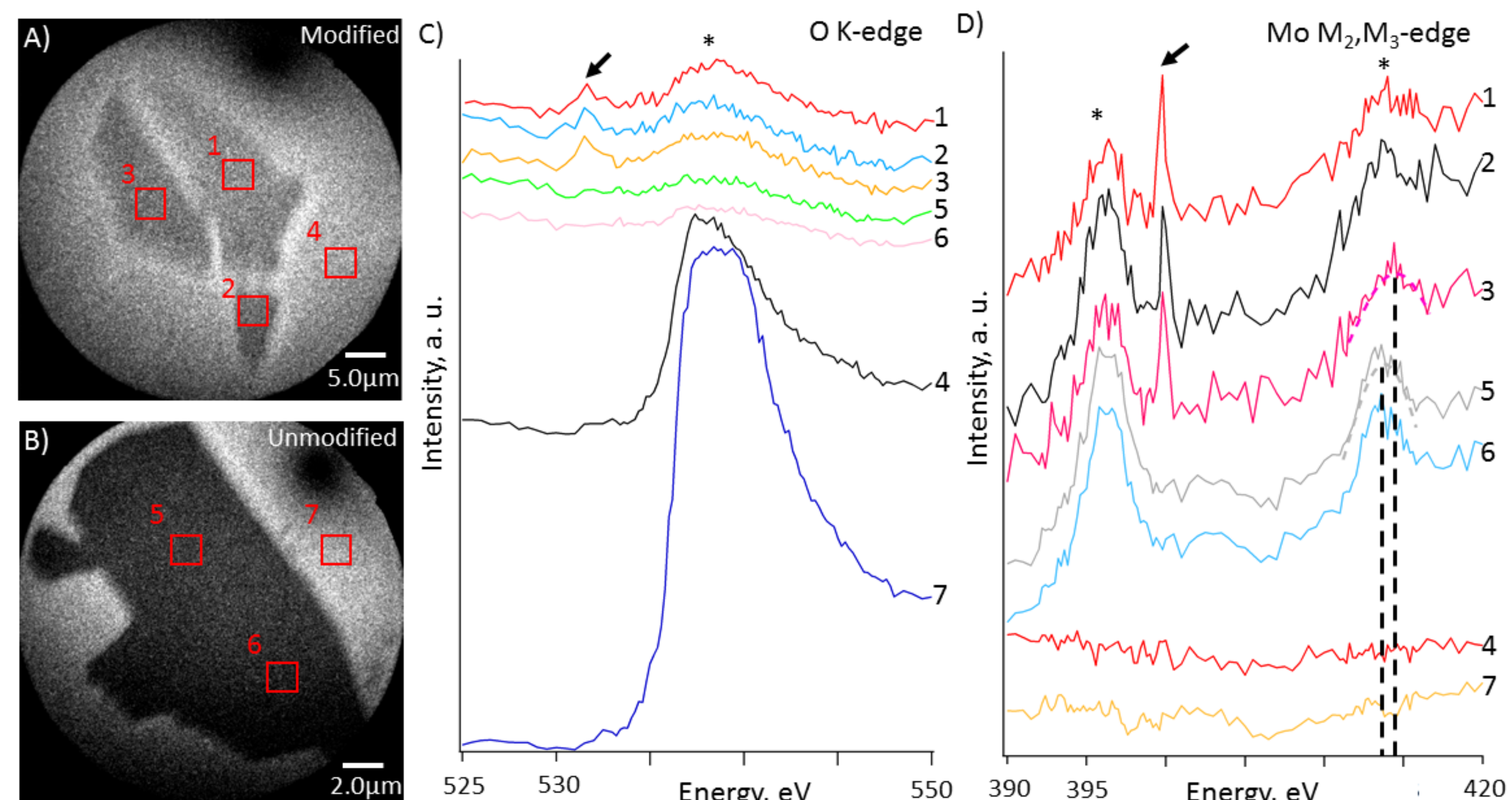


Na powyższym rysunku znajdują się obrazy AFM przed i po rozcieraniu powierzchni po globalnej modyfikacji (a, b), na których można zaobserwować trójkątne wgłębienia charakterystyczne dla termicznego trawienia oksydacyjnego kryształów MoS₂. Dłuższa ekspozycja na temperaturę powoduje intensyfikację wgłębien (d, f). Ponadto, po kolejnych rozcieraniach pojawiają się większe aglomeraty przesuwanych cząstek, zaznaczone czerwonymi strzałkami (e, g). Obrazy zostały wykonane w trybie przerywanego kontaktu, aby zminimalizować możliwe uszkodzenia powierzchni wynikające ze skanowania.



Dla lepszego zaobserwowania tego efektu, wykonano wykres topografii wzdłuż poprowadzonych linii 1 i 2. Porównując oba przebiegi można zauważyć, że na powierzchni po wstępnych skanach pojawiają się drobiny, których rozmiary wynoszą od ok. 0.2 nm do 0.5 nm. W obszarze zaznaczonym czerwoną elipsą na zmierzono wielkości wspomnianych grudek. Na podstawie utworzonego histogramu, można stwierdzić, że średnia wielkość cząstek wynosi 0.32 nm.

Struktura bliskiej krawędzi absorpcji promieni rentgenowskich (XANES), a zwłaszcza w pobliżu krawędzi adsorpcji K lub L, może dostarczać informacji o koordynacji metalu i jego efektywnym ładunku. Widma XANES dla molibdenu w postaci pojedynczych kryształów MoS₂ w zestawieniu z otrzymanymi na nich cienkimi warstwami MoO₃ uzyskano niedawno dla krawędzi absorpcji molibdenu K i L. [5] W związku z tym przeprowadzono badanie rentgenowską spektroskopią absorpcyjną (ang. XAS) na niezmodyfikowanych i modyfikowanych termicznie próbkach MoS₂ w takim zakresie energii fotonów, aby zbadać zarówno krawędź absorpcji tlenu K (525-555 eV), jak i molibdenu M₂ i M₃ (390-420 eV).



W przypadku badanych próbek MoS₂, piki są przesunięte o około 2 eV, prawdopodobnie z powodu różnic w koordynacji atomów molibdenu w postaci metalicznej, MoS₂ jak i MoO_x. Piki krawędzi absorpcji M₂ i M₃ na zmodyfikowanych płatkach znajdują się odpowiednio przy 413.5 eV i 396 eV, natomiast na niezmodyfikowanych płatkach obserwuje się przesunięcie piku M₂ do 414.5 eV. (przerywane linie). Na widmach z płatków modyfikowanych, można zaobserwować wyraźny post-pik na krawędzi molibdenu M₃, przy około 400 eV (zaznaczony strzałką) i bardzo słaby post-pik na krawędzi molibdenu M₂ na około 416-417 eV. Taki efekt nie pojawia się na widmach próbek niemodyfikowanych. Na zmodyfikowanych próbkach MoS₂ można wyróżnić pik preabsorpcji na widmach krawędzi K tlenu przy około 532 eV (zaznaczony strzałką), którego nie obserwuje się na niemodyfikowanych próbkach.

Połączenie wyników z AFM oraz XAS pozwoliło jednoznacznie potwierdzić chemiczną obecność α-MoO₃ głównie w postaci luźno związanych z powierzchnią MoS₂ nanocząstek o rozmiarach ok. 0.32 nm. [6] Ponadto, pokazano możliwość powstawania MoO₃ w warunkach powiązanych z trawieniem oksydacyjnym, w którym nie zaobserwowano wcześniej produkcji tritlenku molibdenu.

Literatura

- [1] Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Nature Nanotech, 2011, 6, 147–150. 22123-22129.
- [2] Yamamoto M., Einstein T. L., Fuhrer M. S., and Cullen W. G., J. Phys. Chem. C 2013 117 (48), 25643-25649.
- [3] Spychalski W. J., Pisarek M. and Szoszkiewicz R., J. Phys. Chem. C 2017, 121, 46, 26027–26033
- [4] Ukegbu U., and Szoszkiewicz R., J. Phys. Chem. C 2019 123 (36),
- [5] Lajaunie L., Boucher F., Dessapt R., Moreau P., Ultramicroscopy 2015, 149, 1–8.
- [6] Rogala M., Sokołowski S., Ukegbu u., Mierzwa A. and Szoszkiewicz R., Adv. Mater. Interfaces, 2021, doi: 10.1002/admi.202100328

Finansowanie i współpraca

Przedstawione wyniki, są przedmiotem publikacji grupy badawczej dr hab. Roberta Szoszkiewicza, prof. UW, w której autor niniejszej pracy ma swój udział. Praca magisterska wykonywana w ramach projektu badawczego NCN OPUS 14 nr 501/66/GR-5829 pt. „Badania mechanizmów lokalnego utleniania termicznego cienkich kryształów MoS₂” oraz we współpracy z Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego „SOLARIS” w Krakowie na linii wiązki PEEM / XAS nr grantu RSz/11/2020.