

Мурадов А.Д.,  
Айткалиева С.М.,  
Тулегенова А.Т.

**Получение методом золь-гель технологий и исследование нанослоистых дисульфидов молибдена**

Muradov A.D.,  
Aitkaliyeva S.M.,  
Tulegenova A.T.

**Synthesis by the method zol-gel technology and research of nanolayered disulfides of molybdenum**

Мурадов А.Д.,  
Айткалиева С.М.,  
Тулегенова А.Т.

**Наноқатпарлы молибден дисульфидінің золь-гель технологиясы әдісі бойынша алынуы мен зерттелуі**

В данной работе исследованы процессы получения дисульфидов молибдена методом золь-гель технологии. Исходная шихта для синтеза приготавливалась из ультрадисперсных порошков металлов и элементарной серы. Приведены результаты исследования морфологии полученных слоев дисульфидов молибдена, осажденных на кремниевой подложке. Дан анализ оценки седиментационной устойчивости полученной суспензии и кристаллической структуры дисульфида. Согласно данным рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии частицы дисульфидов имеют слоистую структуру, а основной фазой является гексагональный дисульфид с пространственной группой симметрии  $P6_3/mmc$ . Установлено, что увеличение содержания серы в шихте при синтезе наноструктурного дисульфида молибдена снижает скорость и максимальную температуру горения и при избытке серы более 15 % мас. в продукте наблюдается в основном фаза гексагонального дисульфида молибдена. Оценка дзета-потенциала показала, что значение электрокинетического потенциала составляет +54 мВ. Это его значение однозначно указывает на то, что для полученных частиц в водных суспензиях не характерны процессы коагуляции вследствие преобладания процессов отталкивания частиц.

**Ключевые слова:** дисульфид молибдена, нанослоистый порошок, шихта, фотовольтаические элементы, метод золь-гель технологии.

Processes of synthesis of disulfide of molybdenum by the method Zol-gel technology are investigated in this work. Initial furnace charge for synthesis was prepared from ultradispersed powders of metals and elementary sulfur. Results of research of morphology of the received layers of the disulfides of molybdenum besieged on a silicon substrate are presented. The analysis of an assessment of sedimentation stability of the received suspension and crystal structure of a disulfide are given. According to the data X-ray phase analysis and the Raman spectroscopy of a particle of disulfides have layered structure, and the main phase is the hexagonal disulfide with spatial group of symmetry of  $P6_3/mmc$ . It is determine that the increase in the content of sulfur in furnace charge at synthesis of a nanostructural disulfide of molybdenum reduces the speed and the maximum temperature of burning and at excess of sulfur more than 15% mas. in a product the phase of a hexagonal disulfide of molybdenum is observed generally. The assessment of dzeta-potential showed that value of electrokinetic potential makes +54 mV. It's value unambiguously specifies that for the received particles in water suspensions processes of coagulation owing to prevalence of processes of pushing away of particles aren't characteristic.

**Key words:** disulfide of molybdenum, nanodispersed powder, furnace, photovoltaic elements, method of Zol-gel technology.

Бұл жұмыста золь-гель технологиясы әдісі бойынша дисульфид молибденінің алыну процесі зерттелген. Синтездеу үшін бастапқы шихта металлдың ультрадисперстік ұнтағы мен элементарлық күкірттен дайындалды. Кремний төсенішіне орналастырылған дисульфид молибдені қатпарының морфологиялық зерттеулерінің нәтижелері келтірілген. Дисульфид суспензиясының сидементациялық беріктігінің бағасына және кристаллдық құрылымына анализ жасалды. Рентгенофазалық зерттеулер мен раман спектроскопиясының нәтижесі бойынша дисульфид бөлшектері қатпарлы құрылымды болады және негізгі фазасы  $P6_3/mmc$  симметриялы гексагоналды дисульфид болып табылады. Наноқатпарлы дисульфид молибденінің синтезін алу барысында шихтада күкірт мөлшерінің ұлғаюы жанудың жылдамдығы мен максималды температурасын төмендетеді және өнімде күкірттің мас. 15% жоғарылауы барысында дисульфид молибденінің гексоганалды фазасы байқалады. Дзета-потенциалды бағалау барысында электрокинетикалық потенциалдың +54 мВ-ті құрайтынын көрсетті. Оның мәні сулы суспензияда алынған бөлшектер үшін бөлшектерді ығыстыру процесі нәтижесінде коагуляция процесіне сай келмейтінін көрсетеді.

**Түйін сөздер:** молибден дисульфиді, наноқатпарлы ұнтақ, шихта, фотовольтаикалық элементтер, золь-гель технология әдісі.

## **ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ НА- НОСЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДОВ МОЛИБДЕНА**

### **Введение**

Дисульфид молибдена применяется в таких сферах как, фотовольтаические элементы, перезаряжаемые батареи и твердые смазочные материалы. Это обусловлено их оптическими, электрохимическими и механическими свойствами. Дисульфид молибдена имеет гексагональную кристаллическую решетку, в которой слои металла располагаются между двумя слоями серы, связанные слабыми ван-дер-ваальсовыми силами [1]. Именно из-за особенности структуры кристаллической решетки он интересен в прикладном аспекте.

В настоящее время во всем мире ведутся интенсивные работы, направленные на исследование фотопроводящих материалов для использования в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии и других оптоэлектронных устройствах. В этом аспекте дисульфид молибдена ( $\text{MoS}_2$ ) является перспективным активным компонентом таких материалов, поскольку он имеет широкий спектр поглощения в интервале от 200 до 1000 нм, а также обладает высокой фото – и коррозионной стойкостью [2].

### **Теоретические расчеты**

В данной работе в качестве исходного материала использовался дисульфид молибдена, полученный методом золь-гель технологии.

Оптические измерения дисульфида молибдена проводились на оптическом микроскопе Leica DM 6000M, который имел разрешение 200 нм, максимальное увеличение в 1500 раз и снабжен высокоразрешающей цифровой камерой Leica DFC Twain.

Качество, поверхностное условие и однородность полупроводника определялись спектром Рамана. На установке NT-MDT NTEGRA Spectra проводились измерения рамановского спектра, используя излучение синего лазера с длиной волны  $\lambda = 473$  нм и диаметром пятна 2 мкм. Полный спектр КР/флуоресценции регистрировался в каждой точке исследуемого образца с последующей программной обработкой. Благодаря высокому качеству оптической системы двух- и трехмерные распределе-

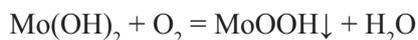
ния спектральных характеристик образца могли быть изучены с пространственным разрешением, близким к теоретическому пределу.

Для измерения интенсивности и углов дифракции рентгеновского излучения, дифрагированного на кристаллическом объекте, для решения задач рентгенодифракционного и рентгеноструктурного анализа материалов использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-7 с длиной волны  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,541\ 78\text{\AA}$ .

Фазовый состав дисульфид молибдена анализировался при комнатной температуре с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000S, тип анода – Cu, с фокусом 0,4 x 12 мм и максимальной мощностью 2,7 кВт, а скорость сканирования  $1^\circ/\text{мин}$  с шагом  $0,002^\circ$ . Расшифровку данных проводили с помощью базы данных рентгеновской дифракции JCPDS.

### Экспериментальная часть

Синтез сульфид молибдена получали медленным осаждением (в течение 2 часов) гидроксида молибдена из водного 0,001 М раствора  $\text{MoSO}_2$  и раствора гидроксида натрия, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. В результате протекали последовательно следующие химические процессы:



После окончания процесса синтеза образовывалась устойчивая суспензия оксогидроксида молибдена, возникающая в результате медленно протекающих химических реакций. Оценка седиментационной устойчивости полученной суспензии показала, что полученные частицы оксогидроксида молибдена не коагулируют в течение 48 часов, что связано с образованием мицеллярных положительно заряженных частиц. Оценка дзета-потенциала, определенного методом движущейся границы, показала, что значение электрокинетического потенциала составляет +54 мВ. Данное значение электрокинетического потенциала однозначно указывает на то, что для полученных частиц в водных суспензиях не характерны процессы коагуляции вследствие преобладания процессов отталкивания между ними [3].

На рисунке 1 представлена микрофотография полученных слоев дисульфидов молибдена, осажденных на кремниевой подложке. Об-

работанные дисульфиды представляют собой нанослойный порошок и частицы полученных образцов имеют сферическую форму. Распределение по размеру частиц имеет бимодальное распределение: от 0,1 до 0,2 мкм с максимумом на 0,15-0,18 мкм; от 0,4 до 5,0 мкм с максимумом на 3,0 мкм.

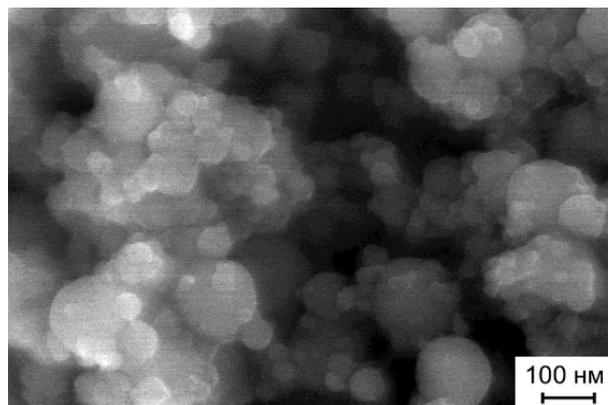


Рисунок 1 – Микрофотография частиц дисульфида молибдена, осажденных на кремниевой подложке, x20

На рисунке 2 приведен рамановский спектр дисульфида молибдена. Повышенная интенсивность пиков в спектре дисульфида молибдена указывают на вытянутую структуру кристаллов. Пики при  $\sim 388\text{см}^{-1}$  и  $407\text{см}^{-1}$  соответствует модам колебаний  $E_{2g}^1$  и  $E_{1g}$ .

Рентгенофазовый анализ показал, что в составе частиц присутствуют фазы оксида молибдена, оксогидроксида молибдена и преимущественное содержание фазы сульфида молибдена. Дисульфид молибдена с гексагональной кристаллической решеткой указывают на характерные рефлексы плоскостей (002), (101), (103), (006), (110), (108). Помимо этого в образце присутствует фаза ромбоэдрического  $\text{MoS}_2$ . К сожалению, по данным РФА не фиксируется фаза элементарной серы, это связано или с ее малым количеством, либо ее нахождением в рентгеноаморфном состоянии. Из рентгенограмм видно, что с увеличением избытка серы, интенсивность и количество рефлексов фазы снижается и в образце с 15 % избытком серы ее не наблюдается, что говорит о полноте превращения исходной смеси в дисульфид молибдена.

С учетом того, что процесс протекает на поверхности частиц, выделяющаяся сера постепенно блокирует поверхность частиц, в результате чего должен наблюдаться процесс постепенно-

го торможения процесса образования сульфида молибдена. В результате чего должны образовываться частицы, содержащие в своем составе ядро оксигидроксида молибдена закрытого пленкой в виде сульфида молибдена на поверх-

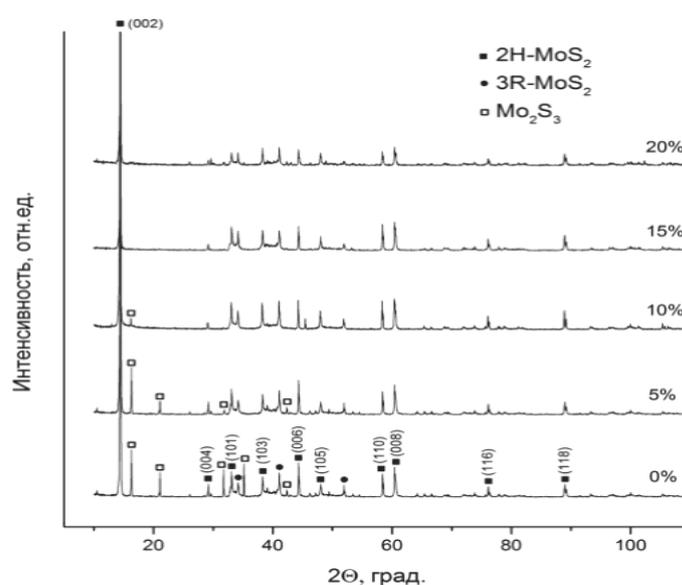
ности которой находятся элементарная сера. Это предположение частично подтвердилось данными рентгенофазового анализа выделенных из раствора частиц, результаты которого представлены в таблице 1.



**Рисунок 2** – Раман – спектр дисульфид молибдена на кремниевой подложке

**Таблица 1** – Данные рентгенофазового анализа для  $\text{MoS}_2$  – частиц

Фаза	Содержание фазы, % масс	Размеры области когерентного рассеивания, нм
$\text{MoS}_2$	68	30
$\text{MoO}_2$	22	123
$\text{MoOH}_3$	10	-



**Рисунок 3** – Рентгенофазовый анализ образца при различном избытке серы в исходной смеси с порошком молибдена

Повышенная интенсивность пиков в направлениях (002) на рентгенограммах дисульфидов молибдена указывает на вытянутую структуру кристаллов (рис.4). При этом результаты рентгенофазового анализа показывают, что в конечных продуктах синтеза содержится не менее 95% дисульфида металла.

Согласно данным рентгенофазового анализа, частицы дисульфидов имеют протяженную форму, слоистую структуру, а основными фазами являются гексагональный дисульфид с

пространственной группой симметрии  $R\bar{6}_3/mmc$ . Параметры кристаллической решетки для гексагонального  $MoS_2$ ,  $a=3.161 \text{ \AA}$ ,  $c_1=12.27 \text{ \AA}$ , и ромбоэдрического  $c_2=18,35 \text{ \AA}$ .

Исходя из полученных данных видно, что преимущественно в результате предложенной методики образуется сульфиды и дисульфиды молибдена при наличии остаточных количеств оксида молибдена. Данный состав полученных образцов может иметь перспективы для получения фотовольтаических элементов на их основе.

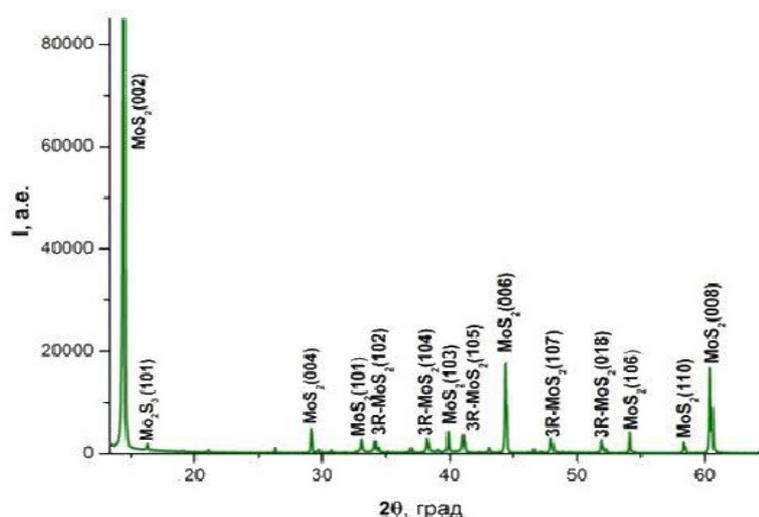


Рисунок 4 – Рентгенограмма дисульфида молибдена

## Выводы

1. Исследованы процессы получения дисульфидов молибдена методом золь-гель технологии, в результате которого образуется сульфиды и дисульфиды молибдена при наличии остаточных количеств оксида молибдена.

2. Согласно данным рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии частицы дисульфидов имеют протяженную форму, слоистую структуру, а основной фазой является гексагональный дисульфид с пространственной группой симметрии  $R\bar{6}_3/mmc$ .

3. Из рентгенограмм видно, что увеличение содержания серы в шихте при синтезе наноструктурного дисульфида молибдена снижает скорость и максимальную температуру горения и при избытке серы более 15% мас. в продукте наблюдается в основном фаза гексагонального дисульфида молибдена.

4. Оценка дзета-потенциала показала, что значение электрокинетического потенциала составляет +54 мВ и данное значение электрокинетического потенциала однозначно указывает на то, что для полученных частиц в водных суспензиях не характерны процессы коагуляции вследствие преобладания процессов отталкивания частиц.

## References

- 1 Ray S.C. Structure and optical properties of molybdenum disulphide ( $MoS_2$ ) thin film deposited by the dip technique // Journal of materials science letters. – 2000. – V. 19. – P. 803–804.
- 2 Klimenko I.V., Zhuravleva T.S., Lenenko N.D., Zhuravleva Yu.V. Vliyaniye rastvoritelya na obrazovaniye I spektry poglosheniya nanodispersnogo disulfida molibdena // Zhurnal physicheskoi himii. – 2009. – T. 83. – S. 346–350.
- 3 Hamutova E.P., Petrov E.I. Synthesis sulfidov d-metallov I, II I VIII grupp periodicheskoi sistemy v zhidkih n-alkanah // Journal Materials Research. – 2004. – V. 19, № 7. – P. 1924.