

Mikrocevke MoS₂

Microtubes MoS₂

M. Remškar¹, Z. Škraba, IJS Ljubljana

F. Cléton, Université des Sciences et Technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

R. Sanjinés, F. Lévy, Institut de physique appliquée, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne, Swiss

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

Plastni kristali MoS₂ so deležni velike pozornosti v tehnologiji maziv in sončnih celic, vendar ploščati kristali niso edina stabilna oblika te pomembne spojine. Kot izjemna redkost med anorganskimi materiali se MoS₂ lahko pojavi tudi v obliki več mm dolgih votlih cevk s premeri 1-20 μm in le nekaj deset nm debelimi stenami. Te mikrocevke so strukturno sorodne mnogo manjšim ogljikovim fulleronom in še posebno anorganskim nanocevkam MoS₂ in WS₂.

Ključne besede: mikrocevke, MoS₂, fulereni

MoS₂ layered crystals attracted a lot of attention in a technology of lubricants and solar cells, but flat crystals are not the only stable form of this important compound. MoS₂ hollowed tubes of several mm in lengths, 1-20 μm in diameter and few ten nm wall thickness present a new, very uncommon stable feature of inorganic crystals. A structure of these microtubes is similar with a structure of much smaller carbon fullerenes and especially of inorganic MoS₂ and WS₂ nanotubes.

Key words: microtubes, MoS₂, fullerenes

Nanokristaliti grafit in nekaterih plastnih kristalov prehodnih kovin so stabilnejši, če se lahko zvijejo v krogljice (fulerene) ali nanocevke (MoS₂, WS₂), saj se na ta način zmanjša število potrganih vezi na robovih kristala. Za tovrstne plastne kristale je značilna relativno močna kovalentna vez med atomi v atomski (grafit) ali molekulski (S-Mo-S; S-W-S) plasti, medtem ko so vezi med plastmi bistveno šibkejše, bodisi zaradi mnogo večje oddaljenosti med atomi (grafit) ali zaradi mnogo šibkejših van der Waalsovih (vdW) vezi med molekulskimi plastmi. Medtem ko ogljikovi fulereni rastejo med razelektrivnim procesom¹ ali med obsevanjem z elektronskim curkom², nastanejo nanocevke MoS₂ in WS₂ med segrevanjem prehodne kovine v H₂S³ oz. z reakcijo med halogenidom ali oksidom ustrezne kovine in H₂S⁴. VdW sile med stenami nanocevk lahko deformirajo njihovo cilindrično obliko⁵ ali pa zadržijo nanocevko v stisnjeni obliki, če je že bila deformirana z zunanjo mehansko silo⁶.

Poleti 1996 je bila prvič objavljena nova oblika spojine MoS₂ z izredno anizotropnimi kristalnimi dimenzijami; votle mikrocevke imajo dolžine do več mm, premere 1-20 μm in debeline sten le nekaj deset nm⁷. V nasprotju z izredno neravnotežnimi razmerami v katerih rastejo nanocevke in fulereni, so mikrocevke MoS₂ nastale med skoraj ravnotežno transportno reakcijo z jodom⁸. Rastle so skupaj s plastnimi kristali MoS₂ pri 1000 K v evakuirani kvarčni cevi pri tlaku 10⁻³ Pa in temperaturnem gradientu 2K/cm. Po 22 dneh rasti smo cev počasi ohladili na sobno temperaturo (15°/h). Strukturno

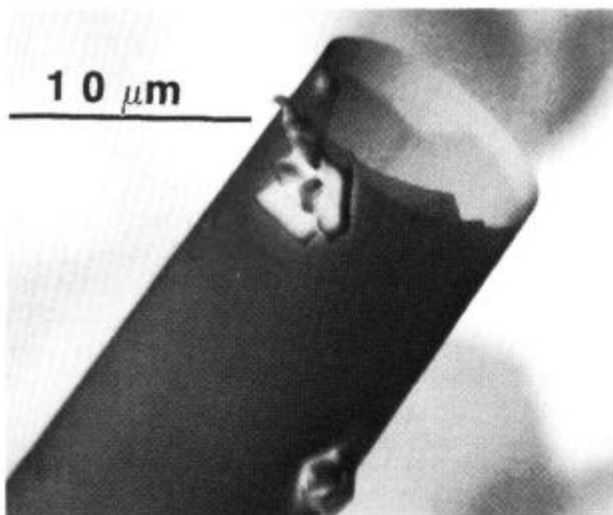
mikrocevk smo študirali z vrstično elektronsko mikroskopijo (Cambridge 360 SEM) in s presevno elektronsko mikroskopijo (300 keV Philips TEM 430).

Slika 1 prikazuje značilno mikrocevko s premerom 11 μm in debelino stene ~60 nm, poraščeno s posameznimi gručkami plastnih kristalov. Nukleacijska mesta za rast takih gručk si razlagamo s točkastimi defekti na površini cevke, ki vplivajo na površinsko difuzijo adsorbiranih atomov, podobno kot rastne stopnice, na katerih tudi včasih pride do spremembe načina rasti v prid plastnih kristalov. Čeprav so defekti na površini cevk zelo redki, dokazujejo, da cevke rastejo direktno iz parne faze med transportno reakcijo in niso posledica ohlajanja kristalov po končani rasti.

Slika 2 prikazuje uklon elektronov na obeh stenah cevke. Uklonska vzorca z obeh sten sta med seboj zasukana za 16° ± 0,5°. Kot zasuka v mejah natančnosti in obsega meritve ni odvisen od premera cevke in je enak za premere 3, 4 in 5 μm. Os cevke je natančno med obema [110] smerema obeh orientacijskih variant. Medtem ko dodatni uklonski refleksi izvirajo iz dvojnega uklona, je njihovo podaljšanje v obliki črtic ali zaporednih pikic verjetno posledica upogjenosti recipročne mreže glede na Ewaldovo kroglo. Zaradi zasukanosti obeh podmrež recipročnega prostora in v skladu s pogosto opaženimi spiralnimi rastnimi stopnicami sklepamo na spiralno kristalno rast mikrocevk MoS₂.

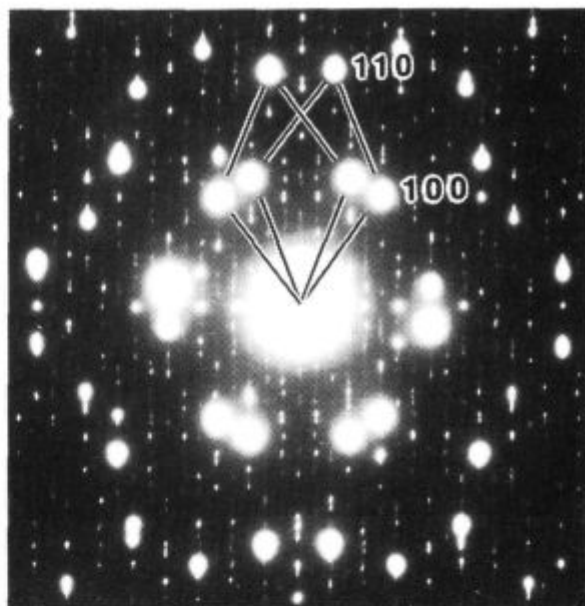
Vzrok za njihov nastanek je identičen kot pri mnogo manjših fullerenskih in nanocevkah, t.j. nestabilnost šibko vezanih dvodimenzionalnih kristalov na zvijanje, ki je povezana z zmanjšanjem števila potrganih vezi na robovih kristalita. Zviti plastni kristali se lahko direktno zvijejo v zametek cevke ali pa v svojih mikrogubah

¹ Dr. Maja REMŠKAR
Inštitut Jožef Stefan, Ljubljana
Jamova 39, 1001 Ljubljana, Slovenija



Slika 1: Značilna votla mikrocevka MoS₂ s premerom 11 μm in debelino sten ~60 nm, poraščena s posameznimi gruhami ploščatih kristalov iste spojine

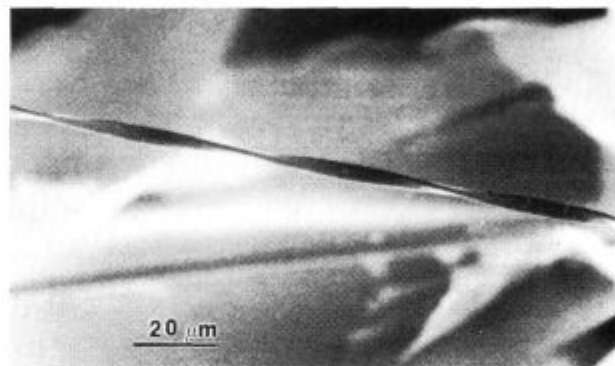
Figure 1: A typical hollowed MoS₂ microtube of 11 μm in diameter and with ~60 nm wall thickness, covered by isolated groups of MoS₂ plate-like crystals



Slika 2: Uklon elektronov na obeh stenah cevke. Uklonska vzorca z obeh sten sta med seboj zasukana za $16^\circ \pm 0,5^\circ$. Os cevke je natančno med obema [110] smerema obeh orientacijskih variant. Slika dokazuje spiralno rast mikrocevk MoS₂

Figure 2: Electron diffraction from both tube walls. Diffraction patterns are mutually rotated for $16^\circ \pm 0,5^\circ$. The tube axis is exactly between [110] directions of both orientational variants. This picture proves a spiral growth of MoS₂ microtubes

povzročijo vrtnične tokove transportiranih molekul, kar je v skladu z nedavno objavljenimi rezultati Feldmana in sod.⁴. Medtem ko umetno povzročeni vrtnični tokovi v Feldmanovem reaktorju pospešujejo rast nanocevk, so vrtnični tokovi v mikrogubah zvitih plastnih kristalov pogoj za nastanek mikrocevk. Mnogo hitrejša rast molekulskih plasti v ravnini plasti kot pravokotno nanjo (splošna značilnost plastnih kristalov) zagotavlja hitro rast v smeri osi tubice. Le-te so navadno v smeri osi popolnoma ravne, kar dokazuje njihovo pravilno rast in togost pri vlučevanju plastičnih deformacij v stene. Če mikrocevke pri rasti naletijo na oviro, se navadno sploščijo v trak. Sam prehod iz odprte v sploščeno obliko je lahko tudi do več deset μm v stran od ovire, kar je ponovno v skladu z izredno togostjo rasti. Ovire so navadno hkrati rastoči plastni kristali ali pa sosednja mikrocevka⁹.



Slika 3: Trak MoS₂, torzijsko zvit vzdolž svoje dolžine s periodo 50 μm ter s celotno dolžino približno 0,5 mm. Zviti trakovi MoS₂ so prav tako kot mikrocevke nova stabilna oblika MoS₂ in rastejo iz parne faze med transportno reakcijo. Zakaj se začno torzijsko zvijati, še ne vemo

Figure 3: A MoS₂ microribbon, twisted along its length with a period of 50 μm, and with a total length of 0.5 mm. The twisted microribbons are as well as microtubes a new stable form of MoS₂. They grow from vapour phase during a transport reaction. It is still not known why they begin to twist

Slika 3 prikazuje trak MoS₂, ki je nastal iz mikrocevke, ko se je pri rasti srečala s svojo sosedo. Trak je torzijsko zvit vzdolž svoje dolžine s periodo 50 μm ter je dolg približno 0,5 mm. Zviti trakovi MoS₂ so prav tako kot mikrocevke nova stabilna oblika MoS₂. Čeprav v "svetu nanocevk" verjamejo, da so njihove stisnjene nanocevke nastale zaradi mehanskih sil med pripravo vzorcev, naši mikrotrakovi MoS₂ rastejo iz parne faze med transportno reakcijo in niso posledica ravnjanja z vzorci. Zakaj se začno torzijsko zvijati, še ne vemo. Morda je to posledica primarne nestabilnosti dvodimenzionalnosti traku, kot je v primeru samega nastanka cevk, ali pa gre za napetosti, ki jih povzroča stisnjena spiralna struktura prvotne cilindrično oblikovane cevke.

Odkritje mikrocevk in mikrotrakov MoS₂, spojine, za katero smo mislili, da je res že raziskana, odpira nove

perspektive v fiziki dvodimenzionalnih sistemov, v kemiji in fiziki fullerenov, kristalografiji in teoriji uklona na cilindričnih strukturah. Potrebne bodo nadaljnje raziskave, predvsem električne in magnetne meritve, verjetno pa se s kapilarnim dvigom da cevke tudi napolniti z različnimi organskimi in anorganskimi makromolekulami.

Kot zanimivost navajamo še sporočilo, ki smo ga dobili od prof. J. A. Jaszczak-a iz Houghtona (Michigan Technological University) takoj pa objavi prvega članka o mikrocevkah MoS₂⁷, da so leta 1990 v Mont Saint-Hilaire, Quebec, Kanada, našli mineral MoS₂ v obliki valja s premerom skoraj 1 mm¹⁰.

Literatura

- ¹H. Kroto, *Science*, 242, 1988, 1139
²D. Ugarte, *Nature*, 359, 1992, 707
³R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature*, 360, 1992, 444
⁴Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, R. Tenne, *Science*, 267, 1995, 222
⁵R. S. Ruoff, J. Tersoff, D. C. Lorets, S. Subramoney, B. Chan, *Nature*, 364, 1993, 514
⁶N. G. Chopra, L. X. Benedict, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Nature*, 377, 1995, 135
⁷M. Remškar, Z. Škraba, F. Cléton, R. Sanjinés, F. Lévy, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 1996, 351
⁸R. Nitsche, *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 1960, 163
⁹M. Remškar, Z. Škraba, F. Cléton, R. Sanjinés, F. Lévy, *Surface Review Letters*, 1996 (članek sprejet v objavo)
¹⁰L. Horvath and R. A. Gault, *Mineral. Record*, 21, 1990, 284