

JELENA M. TODORVIĆ<sup>1</sup>  
DEJAN M. ĐOKIĆ<sup>1</sup>  
ZORANA D.  
DOHČEVIĆ-MITROVIĆ<sup>1</sup>  
DRAGAN MIHAILOVIĆ<sup>2,3</sup>  
ZORAN V. POPOVIĆ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut za fiziku, Centar za fiziku  
čvrstog stanja i nove materijale,  
Beograd, Srbija  
<sup>2</sup>Institut Jožef Stefan, Ljubljana,  
Slovenija  
<sup>3</sup>Mo6 d.o.o., Ljubljana, Slovenija

NAUČNI RAD

UDK 546.77:661.877:620.1:543.424.2

DOI: 10.2298/HEMIND0903217T

## ISPITIVANJE TERMOSTABILNOSTI Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> NANOŽICA METODOM RAMAN SPEKTROSKOPIJE\*

*Termostabilnost, odnosno fazna stabilnost Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanožica, ispitivana je metodom Raman spektroskopije, menjanjem snage upadnog laserskog zračenja (1–9 mW) kao i postepenim zagrevanjem uzorka u temperaturskom opsegu od sobne temperature do 600 °C. Ustanovljeno je da na temperaturama između 300 i 400 °C dolazi do pojave novih Raman modova koji odgovaraju molibden oksidu (MoO<sub>3</sub>). Sa daljim porastom temperature intenzitet ovog moda značajno raste što upućuje na zaključak da su ovi sistemi na temperaturama iznad 300 °C termički (fazno) nestabilni.*

Rezultat sistematske potrage za novim kvazi-jednodimenzionim materijalom koji bi efikasno mogao da zameni ugljenične nanotube u nanotehnoškim primenama predstavlja otkriće nanožica sa stehimetrijskom formulom Mo<sub>6</sub>S<sub>9-x</sub>I<sub>x</sub> [1] pri čemu je  $3 < x \leq 6$  [2]. Materijal se dobija u obliku spleta nanoniti (*bundles*) koje se sastoje od pojedinačnih identičnih nanožica prečnika 0,96 nm [2] čije je prisustvo prvobitno dokazano transmisijom elektronskom mikroskopijom [1].

Kao posledica *van der Waals*-ove interakcije između pojedinačnih žica, materijal je u velikoj meri prostorno-strukturno nekoherentan. Prema tome, difrakcijom X-zračenja ne može se jednoznačno odrediti kristalografska jedinična ćelija [1]. Slike projekcija nanoniti dobijene pomoću ADF (*annular dark-field*) detektora u kombinaciji sa skenirajućim transmisijom elektronskim mikroskopom sa korigovanom aberacijom [3], ukazale su na pakovanje nanožica u nanoniti u skladu sa trikličnom prostornom grupom  $P\bar{1}$  sa jediničnom ćelijom Mo<sub>12</sub>S<sub>6</sub>I<sub>12</sub>. Uz pomoć ovih eksperimenata su jednoznačno određene pozicije vrsta atoma u prethodno definisanoj skeletnoj strukturi žice [2,3], što je ključno za dalja istraživanja kako fononskih tako i elektronskih osobina ovog materijala.

Specifična kombinacija fizičkih osobina Mo<sub>6</sub>S<sub>9-x</sub>I<sub>x</sub> nanokristala otvara put raznovrsnim primenama. Izuzetno je zanimljivo da se materijal rastvara pomoću ultrazvučne kade u raznim organskim rastvaračima bez hemijske reakcije [4] čak do pojedinačnih žica [5]. Dodatno, odlične tribološke osobine ukazuju na to da se ovaj materijal može koristiti kao pmazivo ili kao dodatak tečnim mazivima [6]. Mo<sub>6</sub>S<sub>9-x</sub>I<sub>x</sub> nanoniti se mogu koristiti kao konektori na molekularnom nivou što je posledica

njihovog svojstva da se spontano kovalentno vezuju za nanočestice zlata u rastvorima i da na taj način grade mreže [7]. Nanoniti uzgajane na supstratima mogu da predstavljaju FE (*field emission*) izvore u novim generacijama monitora [8].

U ovom radu smo proučavali fononske osobine Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanožica. Izvršena je asignacija najintenzivnijih eksternih i internih modova, imajući u vidu da je taj zadatak nemoguće u potpunosti izvršiti bez polarizacionih Raman merenja na kristalu. Proučavana je termička stabilnost Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanožica korišćenjem Raman spektroskopije u opsegu od sobne temperature do 600 °C.

### EKSPERIMENT

Postupak sinteze Mo<sub>6</sub>S<sub>9-x</sub>I<sub>x</sub> nanožica, direktno iz smeše odgovarajućih elemenata [1], daje materijal koji se sastoji iz pojedinačnih nanoniti širokog intervala prečnika (do 300 nm) i dužina (čak do 5 mm). Unapređeni metod sintetisanja na kvarcnom ili Mo supstratu [8], omogućava bolje kontrolisanje dimenzija nanoniti kao i ostvarivanje visokog stepena njihove orijentacije. Tokom sinteze dolazi do formiranja i drugih kristala (MoS<sub>2</sub>, MoI<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Mo<sub>6</sub>S<sub>6</sub>I<sub>2</sub>). Nanoniti, analizirane u ovom radu, izrastaju iz Mo<sub>6</sub>S<sub>6</sub>I<sub>2</sub> monokristala koji se formira na Mo podlozi u obliku kockica dimenzija 10–100 μm.

Raman spektri, kako na sobnoj tako i na povišenim temperaturama, mereni su variranjem upadne laserske snage (1–9 mW) i postepenim zagrevanjem uzorka (25–600 °C), na sistemu T64000 Jobin Yvon Raman korišćenjem ekscitacione linije od 514 nm Kr<sup>+</sup>-Ar<sup>+</sup> kontinualnog lasera. Sva merenja Raman spektara su izvršena u tzv. *backscattering* geometriji.

Temperatura uzorka Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> regulisana je pomoću Linkam THMS600 mikroskopske peći u vazduhu da bi se ispitala oksidacija pri normalnim uslovima. Zagrevanje uzorka se odvijalo postepeno od 25 do 600 °C brzinom od 12,5 °C/min korišćenjem Linksys 32 programa. Upadna snaga lasera je bila 2 mW. Minimalna snaga la-

\*Rad saopšten na skupu „Sedmi seminar mladih istraživača“, Beograd, 22–24. decembar 2008.

Autor za prepisku: J. Todorović, Centar za fiziku čvrstog stanja i nove materijale, Institut za fiziku, Pregrevica 118, 11080 Beograd, Srbija.

E-pošta: jelenat@phy.bg.ac.rs

Rad primljen: 22. decembar 2008.

Rad prihvaćen: 3. februar 2009.

sera je izabrana da ne bi došlo do primetnog lokalnog zagrevanja uzorka.

## REZULTATI I DISKUSIJA

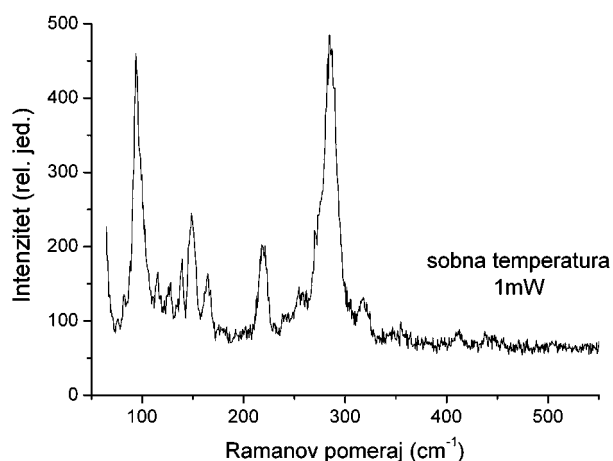
Prostorna grupa koja opisuje Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanostrukturu je triklična *P* $\bar{1}$  (br. 2) [3] sa jediničnom ćelijom Mo<sub>12</sub>S<sub>6</sub>I<sub>12</sub>. Na osnovu dostupnih podataka o pozicijama atoma u jediničnoj ćeliji [3], zaključili smo da se svi atomi nalaze u (2i) Wyckoff pozicijama. Faktor grupa analiza (FGA) daje:

$$\Gamma = 45A_g + 42A_u \quad (1)$$

Ireducibilna reprezentacija  $A_g$  predstavlja Raman aktivne modove, a  $A_u$  infra-crvene modove. Prema tome, u Raman spektrima nanožica može se očekivati 45 Raman aktivnih modova.

Za molekulske kristale je karakteristično da Raman spekar može da se подели na niskofrekventni opseg kojim pripadaju eksterni modovi, i visokofrekventni opseg sa internim modovima, između kojih postoji vibracioni procep.

Na slici 1 prikazan je Raman spektar Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanožica na sobnoj temperaturi u opsegu 50–550 cm<sup>-1</sup> izmeren pri upadnoj snazi lasera od 1 mW. Uzorci Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> daju slabe Raman signale zbog slabe kristaličnosti sistema. Raman spektar nanožica može da se подели na niskofrekventni (ispod 180 cm<sup>-1</sup>) i visoko frekventni opseg (iznad 200 cm<sup>-1</sup>). Nisko frekventne modove smo okarakterisali kao eksterne vibracije Mo-Mo, a visoko frekventne kao interne vibracije S-S. Najintenzivniji mod na 286 cm<sup>-1</sup> predstavlja «dišuću» vibraciju cele žice, dok mod na 95 cm<sup>-1</sup> najverovatnije predstavlja torzije Mo<sub>6</sub> oktaedra normalno na ravni koje sadrže po četiri atoma molibdena.



Slika 1. Raman spektar Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanožica na sobnoj temperaturi.

Figure 1. Raman spectrum of Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanowires at room temperature.

Raman spektar Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> vrlo je sličan Raman spektrima Chevrel faza kristala (Cu, Pb, Ba, Sn)Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> [9]. Prema tome, vibracije Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> klastera dominiraju u vibracionim osobinama Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanožica.

Frekvencije Raman modova su prikazane u tabeli 1. Razlog za pojavu manjeg broja Raman modova nanožica u eksperimentu u odnosu na predviđanje FGA je znatno slabija kristaličnost, odnosno neuređenost sistema, što je karakteristika nanostrukturnih materijala.

Tabela 1. Frekvencije Raman modova (cm<sup>-1</sup>) Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanožica sa slike 1

Table 1 – Raman frequencies (cm<sup>-1</sup>) of Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanowires from the Figure 1

Eksterni modovi	Interni modovi
95	219
105	241
116	255
128	272
139	286
149	317
165	323
180	353
–	381
–	411

Da bi se ispitao uticaj promene upadne snage lasera, odnosno efekat lokalnog zagrevanja uzorka, mereni su Raman spektri u Stokes i anti-Stokes delu spektra menjanjem snage (1–9 mW), što je prikazano na slici 2.

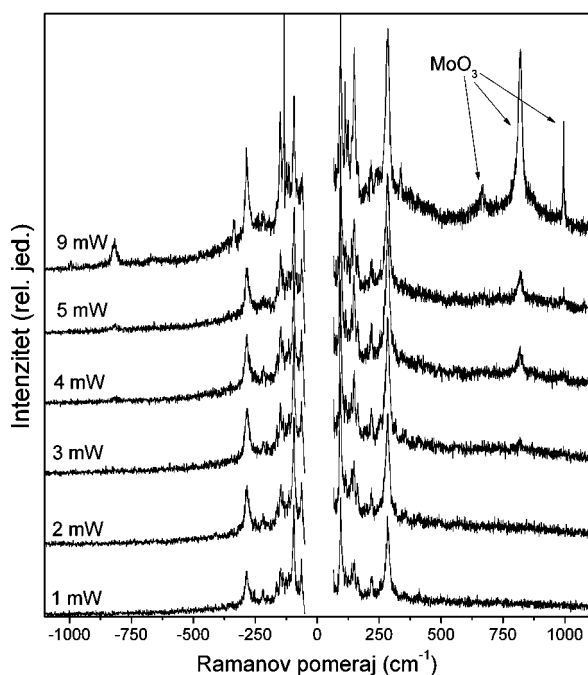
Na osnovu odnosa intenziteta Stokes i anti-Stokes linija, moguće je proceniti temperaturu lokalnog zagrevanja uzorka koristeći formulu [10]:

$$T = \frac{\hbar\omega_s}{k_B} \left[ \ln \left( \left( \frac{\omega_L + \omega_s}{\omega_L - \omega_s} \right)^4 \frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} \right) \right]^{-1} \quad (2)$$

gde su  $\omega_L$  i  $\omega_s$  frekvencije upadnog zračenja i Raman moda. Na primer, za 3 mW upadne snage, procenili smo da je temperatura bila oko 510 K. U spektru snimanom sa 4 mW, pojavljuje se novi mod na 819 cm<sup>-1</sup> karakterističan za MoO<sub>3</sub>. Drugi modovi koji potiču od MoO<sub>3</sub> [8] pojavljuju se u Raman spektru na 9 mW. Ovi početni eksperimenti su nas inspirisali da izvršimo visoko temperaturna merenja i da na taj način preciznije odredimo temperaturu na kojoj dolazi do oksidacije.

Raman spektri nanožica izmereni na povišenim temperaturama su predstavljeni na slici 3.

U Raman spektru izmerenom na sobnoj temperaturi, možemo da primetimo da su modovi dobro definisani i da su intenziteti značajno veći u odnosu na ostale spektre. Na 300 °C dolazi do značajnog pada intenziteta Raman modova što se može pripisati promeni strukture na toj temperaturi i početku oksidacije. Sa porastom temperature, određeni modovi karakteristični za nanožice



Slika 2. Raman spektri Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanožica mereni na sobnoj temperaturi variranjem upadne snage lasera (1–9 mW). U Raman spektru merenom pri upadnoj snazi od 4 mW pojavljuje se mod karakterističan za MoO<sub>3</sub> na 819 cm<sup>-1</sup>.

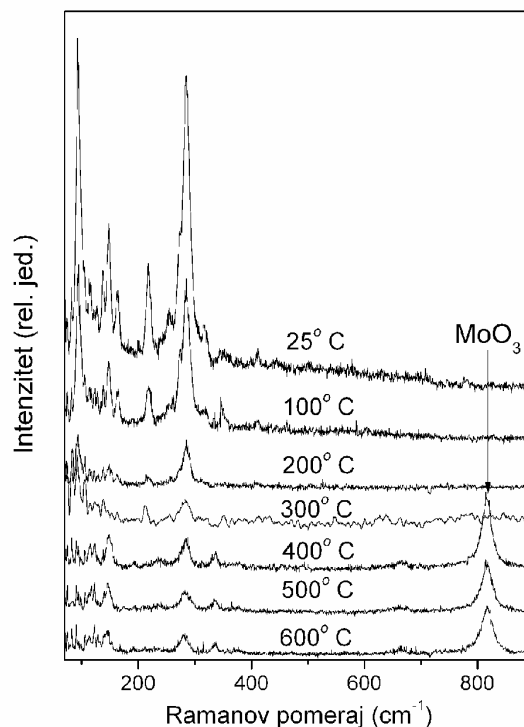
Figure 2. Raman spectra of Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanowires measured at room temperature varying the incident laser power (1–9 mW). In the Raman spectra measured with incident laser power of 4 mW a new mode, characteristic for MoO<sub>3</sub>, appears at 819 cm<sup>-1</sup>.

nestaju iz Raman spektra (165, 219, 255, 272, 317, 323 cm<sup>-1</sup>). Na 400 °C pojavljuje se intenzivan Raman mod na 819 cm<sup>-1</sup> koji ukazuje na nastanak molibden oksida MoO<sub>3</sub>, što predstavlja direktan dokaz oksidacije i potvrđuje podatke dobijene termogravimetrijom u Ar/O<sub>2</sub> atmosferi [1]. Dodatno, može se primetiti da frekvencije fonona opadaju sa porastom temperature, što je u skladu sa anharmonijskim procesima u kristalu koji postaju dominantni na višim temperaturama.

## ZAKLJUČAK

Nanožice Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> dobijaju se direktnom sintezom iz odgovarajućih elemenata. Nanoniti spontano izrastaju iz Mo<sub>6</sub>S<sub>6</sub>I<sub>2</sub> monokristala u vakuumu na povišenim temperaturama. Strukturu nanoniti najbolje opisuje prostorna P<sub>I</sub> grupa (br. 2). FGA predviđa 45 Raman aktivnih modova; u Raman spektrima primetili smo manji broj modova.

Ispitali smo termostabilnost nanožica metodom Raman spektroskopije variranjem upadne snage lasera (1–9 mW) i zagrevanjem uzorka (25–600 °C). Ustanovljeno je da se pri upadnim snagama lasera većim od 4 mW ili na temperaturama višim od 300 °C pojavljuju novi modovi koji potiču od MoO<sub>3</sub>. Termostabilnost Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanožica nestaje između 300 i 400 °C, kada dolazi do faze separacije odnosno formiranja oksidnog sloja.



Slika 3. Raman spektri Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanožica mereni u temperaturnom opsegu 25–600 °C.

Figure 3. Raman spectra of Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanowires measured in temperature range 25–600 °C.

## Zahvalnost

Ovaj rad je urađen u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale, Instituta za fiziku iz Zemuna, u okviru projekta Br. 141047: «Fizika niskodimenzionih sistema i nanometarskih struktura» koji je finansiran od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije i FP6 STREP Projekta CoMePhS Evropske zajednice.

## LITERATURA

- [1] D. Vrbanić, M. Remškar, A. Jesih, A. Mrzel, P. Umek, M. Ponikvar, B. Jančar, A. Meden, B. Novosel, S. Pejovnik, P. Venturini, J.C. Coleman, D. Mihailović, Air-stable monodispersed Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanowires, *Nanotechnology* **15** (2004) 635–638.
- [2] A. Meden, A. Kodre, J. Padežnik Gomilšek, I. Arčon, I. Vilfan, D. Vrbanić, A. Mrzel, D. Mihailović, Atomic and electronic structure, *Nanotechnology* **16** (2005) 1578–1583.
- [3] V. Nicolosi, P.D. Nellist, S. Sanvito, E.C. Cosgriff, S. Krishnamurthy, W.J. Blau, M. L.H. Green, D. Vengust, D. Dvorsek, D. Mihailović, G. Campagnini, J. Sloan, V. Stolojan, J.D. Carey, S.J. Pennycook, J.N. Coleman, Observation of van der Waals driven self-assembly, *Adv. Mater.* **19** (2007) 543–547.
- [4] V. Nicolosi, D. Vrbanić, A. Mrzel, J. McCauley, S. O’Flaherty, C. McGuinness, G. Campagnini, D. Mihai-

- lović, W.J. Blau, J.N. Coleman, Solubility of Mo<sub>6</sub>S<sub>4.5</sub>I<sub>4.5</sub> nanowires in common solvents, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 7124–7133.
- [5] V. Nicolosi, D. Vengust, D. Mihailović, W.J. Blau, J. N. Coleman, Debundling by dilution, *Chem. Phys. Lett.* **425** (2006) 89–93.
- [6] L. Joly-Pottuz, F. Dassenoy, J.M. Martin, D. Vrbanić, A. Mrzel, D. Mihailović, W. Vogel, G. Montagnac, Tribological properties, *Trib. Lett.* **18(3)** (2005) 385–393.
- [7] M.I. Ploscaru, S. Jenko Kokalj, M. Uplaznik, D. Vengust, D. Turk, A. Mrzel, D. Mihailović, Mo<sub>6</sub>S<sub>9-x</sub>I<sub>x</sub> nanowire recognitive molecular-scale connectivity, *Nanoletters* **7–6** (2007) 1445–1448.
- [8] D. Vengust, D. Dvorsek, M. Zumer, V. Nemanic, D. Mihailović, Growth and field emission properties, *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 114308.
- [9] D. J. Holmgren, R. T. Demers, M.V. Klein, D. M. Ginsberg, Raman study of phonons in Chevrel-phase crystals, *Phys. Rev. B* **36(4)** (1987) 1952–1955.
- [10] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1999, p. 186.

## SUMMARY

### INVESTIGATION OF THERMOSTABILITY OF Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> NANOWIRES USING RAMAN SPECTROSCOPY

Jelena M. Todorović<sup>1</sup>, Dejan M. Đokić<sup>1</sup>, Zorana D. Dohčević-Mitrović<sup>1</sup>, Dragan Mihailović<sup>2,3</sup>, Zoran V. Popović<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics, Center for Solid State Physics and New Materials, P. O. Box 68, Pregrevica 118, 11080 Belgrade, Serbia

<sup>2</sup>Jožef Stefan Institute, Jamova 39, Ljubljana, Slovenia

<sup>3</sup>Mo6 d.o.o., Teslova 30, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

(Scientific paper)

The thermostability (phase stability) of Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanowires was investigated by Raman spectroscopy, varying the incident laser power (1–9 mW) or by gradual heating of the sample from room temperature to 600 °C. We have noticed 18 Raman modes in the room temperature Raman spectra, which is in good agreement with the factor group analysis prediction for  $P\bar{1}$  space group. We confirmed that the vibrations of Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> clusters dominate in vibrational properties of the Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanostructure, since nanowires Raman spectra are similar to Chevrel phase Raman spectra. During the temperature treatment, it was established that in the temperature range between 300 and 400 °C a new Raman mode appears. This mode can be ascribed to molybdenum oxide (MoO<sub>3</sub>). With further temperature increase, the intensity of this mode increases, drawing a conclusion that at temperature above 300 °C the phase separation takes place in this system followed by a formation of oxide layer.

Ključne reči: Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> Nanožice • Raman spektroskopija • Termostabilnost

Key words: Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> Nanowires • Raman spectroscopy • Thermostability