

METODE DE EXFOLIERE A MATERIALELOR STRATIFICATE

Cătălin CRECIUNEL^{1*}, Daniel ȚÎRCHE¹

¹Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică (FCIM),
Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală (DMIB),
Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor (CNSTM), grupa MN-191, Chișinău, Republica Moldova

*Autorul corespondent: Cătălin Creciunel, creciunel.catalin@mib.utm.md

Rezumat. Ultimul deceniu a demonstrat progrese rapide obținerea și utilizarea materialelor bidimensionale (2D), deoarece ele posedă un set de proprietăți unice în comparație cu omologii săi în formă masivă. Materialele 2D stratificate au devenit a fi utilizate pe scară largă în dispozitive electronice, cataliză și bioelectronică datorită structurii lor și posibilității reglării benzii interzise, proprietăților fizice și chimice superlative. În lucrarea dată se evidențiază evoluțiile recente referitoare la tehnicile de exfoliere aplicabile pentru materialele stratificate 2D și mecanismele de exfoliere corespunzătoare.

Cuvinte-cheie: exfoliere, materiale stratificate, ultrasunet, centrifugare.

Introducere

După exfolierea cu succes a grafenului în straturi monoatomare din grafit în 2004, [1] materiale bidimensionale (2D) au apărut ca subiect de actualitate al cercetării. Ca primul material 2D descoperit, grafenul posedă proprietăți superlative fizice, optice, chimice și electronice, cum ar fi mobilitate ultra-înaltă a purtătorilor la temperatura camerei, [1] rezistență mecanică ridicată, [2] efect Hall cuantic, [3] transparență optică sporită, [4] suprafață specifică ultraînaltă, [5] și conductivitate electrică și termică excelentă. [1,6]

Datorită perspectivei promițătoare a materialelor 2D, este foarte de dorit de obținut materiale 2D de calitate înaltă de la omologii săi în volum, prin metode de obținere adecvate. În acest scop, diverse abordări de exfoliere, cum ar fi clivajul micromecanic (adică metoda benzii Scotch) [1,7] exfoliere mecanică lichidă (de exemplu, exfoliere lichidă asistată prin forfecare, exfoliere lichidă asistată prin sonicare, etc.), [8,9] exfoliere lichidă asistată de intercalație ionică, [10,11] exfoliere lichidă asistată de dislocare ionică [12] precum și alte metode de exfoliere au fost dezvoltate.

Clivarea micromecanică este una dintre cele mai frecvent utilizate tehnici pentru aplicații în dispozitive așa ca senzori de gaz, fotodetectori ultrasensibili, și fototransistori. Cu toate acestea, clivarea consumă intensiv forța de muncă și are o rată de producție scăzută.

Metode de exfoliere bine stabilite

Metodele de exfoliere bine stabilite pot fi împărțite în clivaj micromecanic și metode de exfoliere lichidă. Clivajul micromecanic folosește bandă Scotch pentru a produce materiale 2D stratificate.

Clivaj micromecanic. Mecanismul acestei abordări constă în aplicarea forței mecanice prin bandă scotch pentru a rupe forța van der Waals între straturile cristale în volum fără a rupe legăturile covalente în plan și astfel se obțin materiale 2D stratificate subțiri de ordine atomică. [13,14] Până în prezent, această metodă este disponibilă pentru prepararea multor materiale 2D stratificate, de exemplu, MoS₂, MoTe₂, Bi₂Te₃, grafenul etc.

Exfoliere mecanică lichidă - este o metodă care utilizează sonicare sau forță de forfecare pentru a crea materiale 2D stratificate în mediu lichid. Similar cu exfolierea micromecanică prin clivare, mecanismul acestei metode utilizează, de asemenea, o forță mecanică pentru a rupe forța van der Waals între diferite straturi a cristalului masiv.

Exfolierea electrochimică - este o metodă controlabilă ce constă în aplicarea printr-un electrolit lichid a unui potențial pentru a promova exfolierea straturilor din materialele masive [15].

Exfoliere lichidă asistată de intercalația ionică. Această metodă constă în inducerea ionilor cu rază mică, cum ar fi Li^+ , Na^+ și K^+ , în spațiul dintre straturile de cristale masive pentru a forma compuși ion-intercalați printr-un proces electrochimic. Intercalația ionică poate lărgi spațiul între straturi și astfel de a slăbi forța van der Waals între straturile adiacente. Apoi, cristalele stratificate intercalate cu ioni ar putea fi ușor delaminate în nanofolii subțiri cu grosime atomică cu ajutorul tratamentului de sonicare în soluție apoasă.

Exfoliere lichidă asistată de dislocare ionică. Spre deosebire de exfolierea lichidă asistată de intercalația ionică, această tehnică constă în înlocuirea ionilor cu rază mică în cristalele stratificate originale cu ioni de dimensiuni mai mari printr-un proces electrochimic. După acest proces, distanțarea între straturi a materialelor masive stratificate este evident extinsă, slăbind astfel interacțiunea dintre straturi. Apoi, compușii schimbați cu ioni pot fi ușor delaminați în nanofolii 2D cu ajutorul forței mecanice, cum ar fi agitare mecanică sau sonicare.

Exfolierea lichidă asistată de oxidare. Aceasta este o tehnică care permite obținerea oxidului de grafen cu un singur strat cu ajutorul unor agenți puternici de oxidare. După oxidare, fiecare suprafață a grafitului stratificat este decorată cu grupuri abundente care conțin oxigen, care pot extinde semnificativ spațiul dintre diferite straturi de grafit și astfel pot slăbi forța van der Waals între straturile adiacente [16]. După tratamentul sonicării, se obține oxid de grafen atomic subțire [17]. Cu toate acestea, tehnica nu este ecologică datorită utilizării agenților de oxidare puternici [16].

Rute chimice verzi

Definiția rutelor chimice verzi este exfolierea materialelor masive în nanofolii 2D fără a utiliza sau genera poluant pentru mediu și substanță periculoasă. Aceste rute pot fi clasificate în patru categorii care conțin căi fluide supercritice, metoda de coacere Ostwald, tehnică asistată de azot lichid la temperatură foarte mică și traseul apei pure.

Metoda asistată de azot lichid. Această metodă își propune să utilizeze tratamentul cu azot lichid pentru a slăbi interacțiunea van der Waals între straturile adiacente de materiale masive stratificate și să contribuie la formarea fisurilor în fiecare strat. După aceea, este ușor să exfoliați cristalele masive în nanomateriale 2D într-un solvent polar pe o perioadă scurtă de timp cu ajutorul microundelor sau ultrasunet [18].

Căi de exfoliere bio-asistată. Metodele de exfoliere bio-asistată se referă la utilizarea proteinelor animale, a extractelor din plante și a microorganismelor vii pentru a produce materiale 2D.

Tehnica de exfoliere în apă pură. Deși unele materiale nu pot fi exfoliate în apă rece, ele pot fi exfoliate direct în apă fierbinte [19]. Temperatura ridicată facilitează pătrunderea moleculelor de apă în straturi intermediare și rupe forța van der Waals între straturile adiacente. Aceasta este o procedură standard de exfoliere în doi pași pentru prepararea fulgilor 2D MoSe_2 prin tratament de sonicare-centrifugare în apă fierbinte (50 °C). MoSe_2 este exfoliat în nanofolii 2D prin tratament cu ultrasunete și apoi se separă nanofoliile 2D din apă prin centrifugare.

Rezultate experimentale

În urma analizei literaturii a fost selectată o metodă mixtă pentru exfolierea straturilor ultrasubțiri de SnSe. Figura 1a prezintă imaginea microscopului electronic Vega TS 51300 MM a materialului SnSe în volum. Un strat exfoliat cu ajutorul benzii scotch a fost detașat de la cristalul masiv. Apoi stratul detașat a fost plasat în fiolă cu apă și a fost scufundat în baie cu ultrasunet timp de 5 min. În timpul acestei proceduri stratul exfoliat a fost fărâmițat în mai multe bucați mărunte (Figura 1b). De menționat că apa din fiolă sa colorat în culoare neagră ce reprezintă un indiciu de fărâmițare a materialului. În final, pentru selectarea materialului de dimensiuni mici a fost aplicată centrifugarea fiolei cu materialul fărâmițat la diferite viteze de rotire (Figura 1c). Cu cât viteza de

centrifugare este mai mare cu atât mai mărunte particule de material rămân în soluție, cele cu dimensiuni mai mari (greutate mai mare) se depun pe pereții fiolei. Procedura poate fi repetată la diferite rotații. Experimentele au fost petrecute la 3000-12000 rot/min.

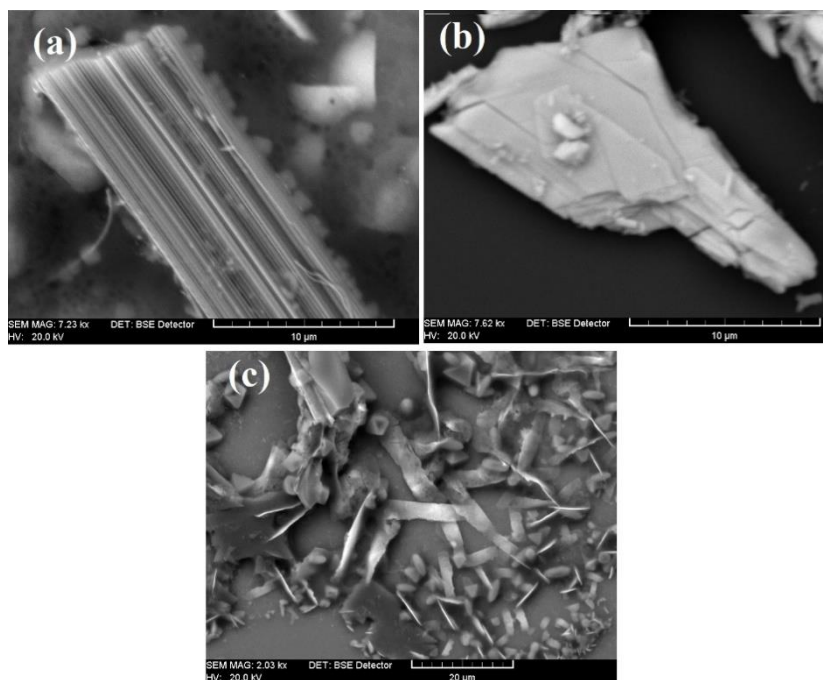


Figura 1. Imagini la microscopul electronic a materialului SnSe stratificat (a); după acțiunea ultrasunetului (b) și după centrifugare la 7000 rot/min.

Concluzii

Pentru a sintetiza materiale 2D stratificate au fost explorate o serie de metode de exfoliere. Articolul dat de sinteză rezumă mai multe tehnici practice și ușoare de exfoliere (de exemplu, tehnici de exfoliere bine stabilite, precum și alte strategii emergente, cum ar fi rutele chimice verzi, metode bio-asistate etc.) precum și mecanismele lor corespunzătoare de exfoliere pentru a produce materiale 2D stratificate.

De menționat că domeniul de aplicații ale materialelor 2D demonstrează diverse criterii pentru a alege strategiile de exfoliere. Dispozitivele electronice necesită materiale 2D de înaltă calitate a cristalului și dimensiuni laterale mari, astfel încât exfolierea micromecanică prin clivare, exfoliere cu apă pură, exfoliere asistată de proteine animale și rute de exfoliere asistate de metal lichid devin alegeri potrivite pentru aceste scopuri.

A fost aleasă metoda optimală și accesibilă pentru exfolierea cristalelor de SnSe.

Mulțumiri

Autorii mulțumesc conducătorului științific, domnului Dr. conf. Eduard Monaico pentru acel bagaj de sfaturi, cunoștințe, abilități și aptitudini de lucru în laborator acumulate. Această lucrare a fost elaborată în cadrul proiectului program de stat cu cifrul 20.80009.5007.20.

Referințe:

1. NOVOSELOV K. S., GEIM, A. K., S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA and A. A. FIRSOV, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. In: *Science*, 2004, 306, pp. 666-669.
2. C. LEE, X. WEI, J. W. KYSAR and J. HONE, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. In: *Science*, 2008, 321, pp. 385-388.

3. Y. ZHANG, Y.-W. TAN, H. L. STORMER and P. KIM, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. In: *Nature*, 2005, 438, pp. 201-204.
4. R. R. NAIR, P. BLAKE, A. N. GRIGORENKO, K. S. NOVOSELOV, T. J. BOOTH, T. STAUBER, N. M. R. PERES and A. K. GEIM, Fine structure constant defines visual transparency of graphene. In: *Science*, 2008, 320, pp. 1308.
5. M. D. STOLLER, S. PARK, Y. ZHU, J. AN and R. S. RUOFF, Graphene-Based Ultracapacitors. In: *Nano Lett.*, 2008, 8, pp. 3498-3502.
6. A. A. BALANDIN, S. GHOSH, W. BAO, I. CALIZO, D. TEWELDEBRHAN, F. MIAO and C. N. LAU, Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. In: *Nano Lett.*, 2008, 8, pp. 902-907.
7. M. YI and Z. J. J. o. M. C. A. SHEN, J. MATER. Journal of Materials Chemistry A. In: *Chem. A*, 2015, 3, pp. 11700-11715.
8. W. ZHAO, X. TAN, J. JIANG, F. LIU and T. MU, Highly Efficient, Green, and Scalable β -Cyclodextrin-Assisted Aqueous Exfoliation of Transition-Metal Dichalcogenides: MoS₂ and ReS₂ Nanoflakes. In: *Chem-Asian. J.*, 2017, 12, pp. 1052-1056.
9. J. N. COLEMAN, M. LOTYA, A. O'NEILL, S. D. BERGIN, P. J. KING, U. KHAN, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. In: *Science*, 2011, 331, pp. 568 - 571.
10. ZENG Z., YIN Z., HUANG X., LI H., HE Q., LU G., BOEY F. and ZHANG H., Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication. In: *Angew. Chem. Int. Ed., Science*, 2011, 50, pp. 11093-11097.
11. ZENG Z., SUN T., ZHU J., HUANG X., YIN Z., LU G., FAN Z., YAN Q., HNG H. H. and ZHANG H., An Effective Method for the Fabrication of Few-Layer-Thick Inorganic Nanosheets. In: *Angew. Chem. Int. Ed., Science*, 2012, 51, pp. 9052-9056.
12. MA R., TAKADA K., FUKUDA K., IYI N., BANDO Y. and SASAKI T., Topochemical Synthesis of Monometallic (Co²⁺-Co³⁺) Layered Double Hydroxide and Its Exfoliation into Positively Charged Co(OH)₂ Nanosheets. In: *Angew. Chem. Int. Ed., Science*, 2008, 47, pp. 86-89.
13. BACKES C., HIGGINS T. M., KELLY A., BOLAND C., HARVEY A., HANLON D. and COLEMAN J. N., Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation. In: *Chem. Mater.*, 2017, 29, pp. 243-255.
14. NOVOSELOV K. S., JIANG D., SCHEDIN F., BOOTH T. J., KHOTKEVICH V. V., MOROZOV S. V. and GEIM A. K. Two-dimensional atomic crystals. In: *Science*, 2005, 102, pp. 10451-10453.
15. YANG Y., HOU H., ZOU G., SHI W., SHUAI H., LI J. and JI X. Electrochemical exfoliation of graphene-like two-dimensional nanomaterials, In: *Nanoscale*, 2019, 11, pp. 16-33.
16. ZHU Y., MURALI S., CAI W., LI X., SUK J. W., POTTS J. R. and RUOFF R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. In: *Adv. Mater.*, 2010, 22, pp. 3906-3924.
17. TAN C., CAO X., WU X.-J., HE Q., YANG J., ZHANG X., CHEN J., ZHAO W., HAN S., NAM G.-H., SINDORO M. and ZHANG H. Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. In: *Chem. Rev.*, 2017, 117, pp. 6225-6331.
18. WANG Y., LIU Y., ZHANG J., WU J., XU H., WEN X., ZHANG X., TIWARY C. S., YANG W., VAJTAIR., ZHANG Y., CHOPRA N., ODEH I. N., WU Y. and AJAYAN P. M. Cryo-mediated exfoliation and fracturing of layered materials into 2D quantum dots. In: *Science Advances*, 2017, 3, e1701500.
19. LIU Y.-T., ZHU X.-D. and XIE X.-M. Direct Exfoliation of High-Quality, Atomically Thin MoSe₂ Layers in Water. In: *Adv. Sus. Sys.*, 2018, 2, 1700107.