

## Struktur und Stabilität von Molybdänsulfid-Fullerenen\*\*

Andrey N. Enyashin, Sibylle Gemming, Maya Bar-Sadan, Ronit Popovitz-Biro, Sung You Hong, Yehiam Prior, Reshef Tenne und Gotthard Seifert\*

Wolfram- und Molybdändichalkogenide nehmen eine Schichtstruktur ein, die derjenigen des Graphits ähnlich ist. Von derartigen anorganischen Verbindungen wurden hohle, fullerenartige Nanoteilchen (inorganic fullerenes, IF) und Nanoröhren (inorganic nanotubes, INT) hergestellt.<sup>[1–3]</sup> Theoretische Untersuchungen erbrachten ein grundlegendes Verständnis der elektronischen und mechanischen Eigenschaften der Nanoröhren (INTs).<sup>[4–7]</sup>

Zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten dieser Materialien, insbesondere als feste Schmiermittel und als stoßresistente Nanokomposite<sup>[8]</sup> werden gegenwärtig diskutiert. Die Synthese der IF-Phasen liefert üblicherweise quasisphärische Nanoteilchen mit Außendurchmessern von 30 nm und darüber und mindestens 20 molekularen Lagen. In früheren Arbeiten wurde häufig die Bildung von hohlen MoS<sub>2</sub>-Clustern mit oktaedrischer oder tetraedrischer Struktur beobachtet.<sup>[2,9,10]</sup> Mithilfe von Laserablation wurden MoS<sub>2</sub>-Nanooktaeder mit 3–5 nm Durchmesser hergestellt.<sup>[11]</sup>

Diese geschlossenen Nanokäfige sind die kleinsten anorganischen Fullerene.<sup>[11,12]</sup> Im weiteren werden die kleinen hohlen Nanooktaeder und quasisphärischen Nanoteilchen (30 nm und größer) als (anorganische) Fullerene bzw. fullerenartige Nanoteilchen bezeichnet. Ein detailliertes Verständnis ihrer Struktur und ihrer physikochemischen Eigenschaften fehlt jedoch noch.

Strukturmodelle von einlagigen, fullerenartigen MoS<sub>2</sub>-Nanopartikeln mit quadratartigen Defekten wurden mit einem universellen Kraftfeld untersucht.<sup>[13]</sup> Diese Resultate wurden für die Modellierung von hochaufgelösten transmissionselektronenmikroskopischen (HRTEM) Bildern verwendet. Die Geometrie von unterschiedlich geformten kleinen Fullerenen wurde mit einer molekülmechanischen Methode optimiert, und die elektronischen Spektren wurden mit der semiempirischen erweiterten Hückel-Methode (EHT) berechnet.<sup>[14]</sup> Die elektronische Struktur der sehr kleinen Fullerenkäfige (MX<sub>2</sub>)<sub>48</sub> (mit MX<sub>2</sub> = (Ti,Zr,Nb,Mo)S<sub>2</sub>, (Fe,Ni,Cd)Cl<sub>2</sub>) wurde ohne Geometrieoptimierung mit einer Dichtefunktionalmethode berechnet.<sup>[15]</sup>

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse zu MoS<sub>2</sub>-Fullerenen vorgestellt, die mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) erzielt wurden. Genaue elektronenmikroskopische Untersuchungen der synthetisierten MoS<sub>2</sub>-Nanooktaeder ermöglichen einen instruktiven Vergleich mit den vorhergesagten Strukturen. Darüber hinaus wurden die Rechnungen durch Verwendung verschiedener Näherungen auf größere mehrwandige MoS<sub>2</sub>-Nanopartikel ausgedehnt. Die so berechneten Phasendiagramme von hohlen MoS<sub>2</sub>-Nanopartikeln waren direkt mit experimentell beobachteten Strukturumwandlungen vergleichbar. Wir beschränken uns hier auf stöchiometrische Nanooktaeder, eine ausführliche Diskussion, die auch nichtstöchiometrische Nanooktaeder einschließt, wird folgen.

Wie man in Abbildung 1a sieht, gibt es zwei Möglichkeiten für das Herausschneiden von dreieckigen Nanoplättchen aus einer Schicht. Im Fall I sind die Mo-S-Bindungen senkrecht, im Fall II parallel zu den Kanten. Verknüpfen dieser Dreieck-Fragmente ergibt geschlossene stöchiometrische Polyeder mit oktaedrischer Form, an deren Ecken quadratartige Defekte auftreten (Abbildung 1b). Die Kantenlänge einer fullerenartigen Struktur wird von der Zahl der Sechsecke bestimmt, die entlang der Schnittkante liegen.

Abbildung 2a zeigt das TEM-Bild eines dreilagigen Oktaeders in verschiedenen Projektionen, die entsprechenden Bilder der Modellstruktur sind in Abbildung 2b wiedergegeben. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten oktaedrischen Strukturen und den Modellstrukturen ist bemerkenswert.

Die stöchiometrischen Fullerene (MoS<sub>2</sub>)<sub>x</sub> mit  $x = 12, 16, 36, 48, 64, 100, 108, 144$  und 576 wurden unter Verwendung der DFTB-Näherung untersucht (siehe *Experimentelles*). Eine Geometrieoptimierung zeigte, dass die ursprüngliche oktaedrische Form der kleinen Fullerene ( $x \leq 64$ ) nicht stabil ist. Dagegen wurden die hohlen Strukturen der größeren (MoS<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Nanooktaeder ( $x \geq 100$ ; über 2 nm Durchmesser) als stabil gefunden. Während die Oktaederflächen unverändert

[\*] Dr. A. N. Enyashin, Prof. Dr. G. Seifert  
Physikalische Chemie  
Technische Universität Dresden  
Bergstraße 66b, 01062 Dresden (Deutschland)  
Fax: (+49) 351-463-35953  
E-Mail: gotthard.seifert@chemie.tu-dresden.de

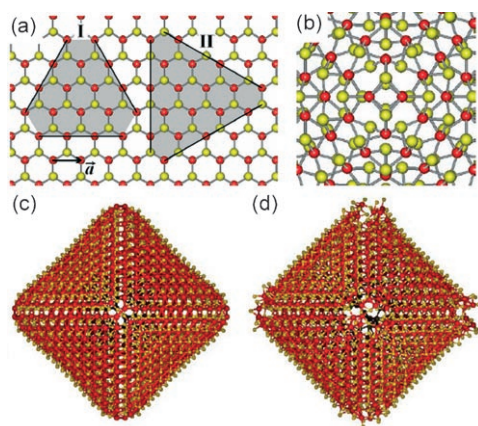
Dr. S. Gemming  
Forschungszentrum Rossendorf  
01314 Dresden (Deutschland)

M. Bar-Sadan, S. Y. Hong, Prof. Dr. R. Tenne  
Department of Materials and Interfaces  
Weizmann Institute of Science  
Rehovot 76100 (Israel)

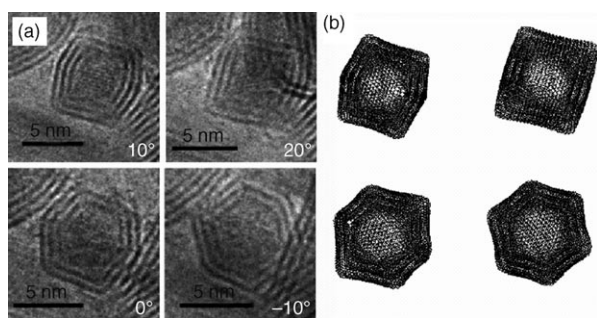
Dr. R. Popovitz-Biro  
Electron Microscopy Unit  
Weizmann Institute of Science  
Rehovot 76100 (Israel)

Prof. Dr. Y. Prior  
Department of Chemical Physics  
Weizmann Institute of Science  
Rehovot 76100 (Israel)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch folgende Einrichtungen unterstützt: die German-Israeli Foundation (GIF), die Minerva-Stiftung, das G. M. J. Schmidt Minerva Centre for Supramolecular Architectures und die Israel Science Foundation.



**Abbildung 1.** Struktur einer hexagonalen Monoschicht mit der Gitterkonstanten  $a$ . a) Verschiedene Varianten zur Konstruktion von Dreiecksflächen; b) Struktur der idealen Spitze eines stöchiometrischen fullerentartigen  $\text{MoS}_2$ -Partikels mit einem quadratartigen Defekt; c) mit DFTB optimierte Struktur eines  $(\text{MoS}_2)_{576}$ -Fullerens, abgebaut zu  $\text{Mo}_{576}\text{S}_{1140}$ ; d) ein  $\text{Mo}_{576}\text{S}_{1140}$ -Nanooktaeder nach einer MD-Rechnung bei 300 K.



**Abbildung 2.** a) TEM-Bild eines dreilagigen Nanooktaeders unter verschiedenen Kippwinkeln und b) die entsprechenden Abbildungen für das atomistische Modell des oktaedrischen Fullerens  $(\text{MoS}_2)_{784} @ (\text{MoS}_2)_{1296} @ (\text{MoS}_2)_{1936}$ . Man beachte die Ähnlichkeit zwischen der experimentell beobachteten Struktur und der Modellstruktur.

bleiben und nur kleinere Änderungen entlang der Kanten auftreten, werden jeweils zwei Schwefelatome an den sechs Ecken abgespalten, wodurch sich die Zusammensetzung  $\text{Mo}_x\text{S}_{2x-12}$  ergibt. Die DFTB-Moleküldynamik(MD)-Simulation zeigt eine deutliche Verzerrung der ursprünglichen Struktur an den Ecken, während die Oktaederflächen und die Kanten ihre Struktur beibehalten (Abbildungen 1 c,d). Dieses Resultat kann man als Folge der hohen Spannungsenergie an den Ecken des Nanooktaeders verstehen. Es erklärt außerdem das Fehlen von kleinen  $\text{MoS}_2$ -Nanooktaedern ( $< 1.5$  nm) im Ruß der Laserablation.

Die quantenmechanischen Simulationen weisen auf die große Spannung an den Ecken der  $\text{MoS}_2$ -Nanooktaeder hin. Die Spannungsenergie verringert sich mit der Größe der Nanooktaeder. Da eine systematische Untersuchung der Stabilität von fullerentartigen  $\text{MoS}_2$ -Nanopartikeln aus einigen tausend Atomen mit quantenmechanischen Rechnungen nicht möglich ist, entwickelten wir ein phänomenologisches Modell zur Energetik und Stabilität von  $\text{MoS}_2$ -Nanopartikeln. Dieses Modell hat eine gewisse Ähnlichkeit mit einem

entsprechenden Modell zur Vorhersage stabiler Strukturen von  $\text{MoS}_2$ - und  $\text{WS}_2$ -Nanoröhren und  $\text{TiO}_2$ -Nanorollen.<sup>[5,16]</sup>

Oktaedrische Fullerene sind durch sechs quadratartige Eckdefekte charakterisiert. Die Oktaederflächen dieser Strukturen können durch einlagige, dreieckige Nanoplättchen dargestellt werden. Die Gesamtenergie  $E_t$  solcher oktaedrischer Fullerene kann man durch Gleichung (1) ausdrücken.

$$E_t = N_i \varepsilon_i + N_r \varepsilon_r + N_p \varepsilon_p \quad (1)$$

$N_i$ ,  $N_r$ ,  $N_p$  sind die Zahl der Mo- und S-Atome in den Oktaederflächen ( $N_i$ ), den Kanten ( $N_r$ ) und den Ecken ( $N_p$ ). Die Summe  $N_i + N_r + N_p$  ist die Gesamtzahl der Atome  $N$ .  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_r$ ,  $\varepsilon_p$  sind die entsprechenden Energien pro Atom. Für mehrlagige Fullerene mit  $k$  Schalen kann außerdem die Energie der Van-der-Waals-Wechselwirkung  $\varepsilon_{\text{vdW}}$  zwischen den Lagen berücksichtigt werden.  $N_i$  und  $N_r$  sind durch die Kantenlänge des Teilchens bestimmt (siehe Abbildung 1 a).  $N_p$  ist konstant (36 Atome). Die Energie pro Atom ( $E_t/N$ ) kann geschrieben werden als Gleichung (2).

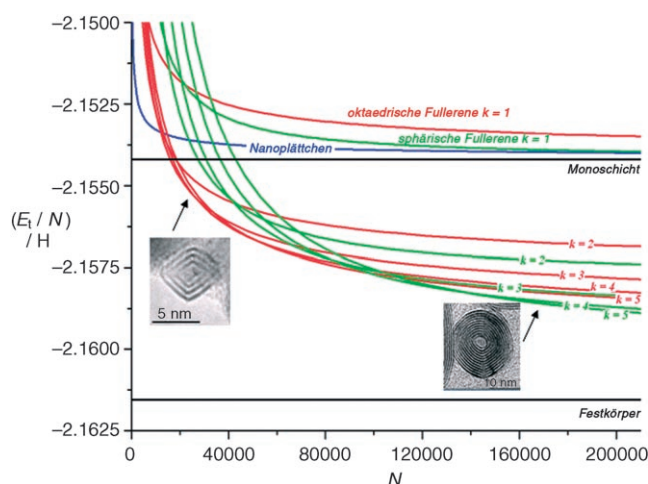
$$\frac{E_t}{N} = \frac{\varepsilon_i \sum_{j=1}^k \sqrt{N_j} (\sqrt{N_j} - 6) + \varepsilon_r \sum_{j=1}^k (6\sqrt{N_j} - 36) + 36 \varepsilon_p k}{\sum_{j=1}^k N_j} + \frac{k-1}{k} \varepsilon_{\text{vdW}} \quad (2)$$

Die Energien  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_r$ ,  $\varepsilon_p$  können mithilfe der DFTB-Methode berechnet werden, die bereits auf einwandige  $\text{MoS}_2$ -Nanoröhren<sup>[4-7]</sup> angewendet wurde. Für  $\varepsilon_{\text{vdW}}$  wurde die doppelte gemessene Oberflächenenergie von  $\text{MoS}_2$ <sup>[17]</sup> verwendet. Die Differenz zwischen  $N_j$  und  $N_{j-1}$  zweier Lagen  $k$  eines mehrlagigen Nanooktaeders lässt sich aus den Gitterkonstanten  $c$  und  $a$  von kristallinem  $\text{MoS}_2$  ermitteln [Gleichung (3)].

$$\sqrt{N_j} - \sqrt{N_{j-1}} = 3\sqrt{2} \frac{c}{a} \quad (3)$$

Die relative Stabilität von  $\text{MoS}_2$ -Nanooktaedern wurde mit derjenigen von einlagigen dreieckigen Nanoplättchen verglichen. Abbildung 3 illustriert die Energie von  $\text{MoS}_2$ -Nanoplättchen und oktaedrischen  $\text{MoS}_2$ -Fullerenen mit unterschiedlicher Zahl von Lagen  $k$  und Größe; die Energien sind näherungsweise proportional zu  $1/N$ . Einwandige  $\text{MoS}_2$ -Nanooktaeder sind im gesamten Größenbereich weniger stabil als Nanoplättchen, doch die Stabilität der Nanooktaeder wächst proportional mit der Lagenzahl  $k$ . Diese Resultate stimmen mit publizierten experimentellen Daten<sup>[1,2,11]</sup> und den im Folgenden beschriebenen experimentellen Resultaten überein. Tatsächlich wurden bisher keine einwandigen oktaedrischen Nanostrukturen von d-Metall-Dichalkogeniden beobachtet.<sup>[11,12]</sup> Weiterhin zeigen die Rechnungen, dass mehrwandige oktaedrische  $\text{MoS}_2$ -Fullerene mit mehr als 12500 Atomen stabiler sind als die entsprechenden Nanoplättchen.

Mit dem vorliegenden Ansatz lassen sich auch die relativen Stabilitäten von quasisphärischen fullerentartigen  $\text{MoS}_2$ -Nanoteilchen abschätzen (Abbildung 3) und die experimen-



**Abbildung 3.** Energien pro Atom ( $E_t/N$ ) in Hartree für verschiedene  $\text{MoS}_2$ -Nanostrukturen: mehrlagige oktaedrische Fullerene, fullerenartige sphärische Nanoteilchen mit unterschiedlicher Schalenzahl  $k$  und dreieckige Nanoplättchen als Funktion der Größe. ( $N$  ist die Gesamtzahl der Atome.)

telte Beobachtung erklären, dass fullerenartige Nanoteilchen bei viel größeren Atomzahlen  $N$  auftreten als Nanooktaeder. Die genaue Art, Zahl und Verteilung der Defekte, die eine sphärische Topologie erzeugen, ist noch nicht bekannt. Man kann allerdings annehmen, dass ihre Zahl gegenüber der Gesamtatomzahl  $N$  in einem Nanoteilchen klein ist und ihre Stabilität hauptsächlich durch die Spannungsenergie bestimmt wird. Die Spannungsenergie eines sphärischen Teilchens ist umgekehrt proportional zum Quadrat des Kugelradius und damit indirekt proportional zu  $N$  in einer fullerenartigen Schale. Berücksichtigt man die Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Schalen [Gleichung (2)], dann ist die Energie pro Atom für ein sphärisches  $\text{MoS}_2$ -Nanoteilchen mit  $k$  Lagen gegeben durch Gleichung (4).

$$\frac{E_t}{N} = \varepsilon_i + \frac{\beta k}{\sum_{j=1}^k N_j} + \frac{k-1}{k} \varepsilon_{\text{vdw}} \quad (4)$$

Mithilfe der Elastizitätstheorie<sup>[18]</sup> kann man den Faktor  $\beta$  aus Untersuchungen von einwandigen  $\text{MoS}_2$ -Nanoröhren erhalten.<sup>[5]</sup> Die Beziehung zwischen den Atomzahlen  $N_j$  und  $N_{j-1}$  zweier benachbarter konzentrischer Schalen ergibt sich aus Gleichung (5).

$$\sqrt{N_j} - \sqrt{N_{j-1}} = \sqrt{\sqrt{3}\pi} \frac{c}{a} \quad (5)$$

Abbildung 3 zeigt die berechnete Energie pro Atom von hohlen sphärischen  $\text{MoS}_2$ -Nanopartikeln für verschiedene Werte von  $k$ . Man sieht in ähnlicher Weise wie bei den Nanooktaedern, dass die sphärischen einwandigen Nanopartikel im gesamten Bereich von  $N$  weniger stabil sind als die Nanoplättchen. Die Stabilität der hohlen sphärischen Nanopartikel steigt stark mit zunehmendem  $k$ . Das wichtigste Resultat ist das Kreuzen der Energiekurven für die Nanooktaeder und

die Nanokugeln bei wenigen 10000 Atomen. Die vorliegenden Rechnungen zeigen daher in voller Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, dass die Gestalt eines nanostrukturierten  $\text{MoS}_2$ -Teilchens empfindlich von seiner Größe abhängt. Mehrwandige oktaedrische  $\text{MoS}_2$ -Fullerene stellen eine intermediäre allotrope Form zwischen kleinen Nanoplättchen mit wenigen 100–1000 Atomen und mehrwandigen quasisphärischen fullerenartigen Teilchen dar, die ab  $10^5$  Atomen stabil sind (Durchmesser über 6–7 nm).

Um die Ergebnisse der Rechnungen zu verifizieren, wurden  $\text{MoS}_2$ -Nanooktaeder durch Laserablation hergestellt und mit TEM, HRTEM, Elektronenbeugung (ED) und Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) charakterisiert. Zahlreiche Nanooktaeder sind nicht perfekt: Die Winkel an den Ecken einiger Nanooktaeder sind nicht scharf, und mindestens einer der vier projizierten Winkel ist abgerundet. Paare und sogar Tripel von Nanooktaedern mit gemeinsamen Flächen oder Kanten wurden gefunden. Damit bestätigen die TEM-Bilder die Rechnungen hinsichtlich hoher Spannungsenergien an den Ecken dieser Teilchen. Für den Größenbereich, in dem die Nanooktaeder den Rechnungen zufolge stabiler sind als die Nanoplättchen, führten wir zum Vergleich mit den experimentellen Beobachtungen eine quantitative Analyse der Kantenlängen der Nanooktaeder durch (ähnlich der Methode von Parilla et al.<sup>[11]</sup>). Unsere Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

**Tabelle 1:** Gemittelte Kantenlänge<sup>[a]</sup> und Gesamtatomzahl für  $\text{MoS}_2$ -Nanooktaeder.<sup>[b]</sup>

Lage	mittlere Kantenlänge und STD <sup>[a,c]</sup>	mittlere Atomzahl in der Schale <sup>[b]</sup>
4	$15.8 \pm 4.6$	3048 (1428, 4776)
3	$13.3 \pm 3.5$	2004 (1176, 3444)
2	$9.9 \pm 3.1$	1176 (564, 2004)
1	$6.2 \pm 3.1$	408 (84, 948)
Mittelwert	$10.8 \pm 4.4$	1428 (408, 2676)

[a] In Einheiten von  $a = 3.16 \text{ \AA}$ , der basalen Zellenlänge von hexagonalem  $\text{MoS}_2$ . [b] Werte in Klammern: minimale und maximale Atomzahl in der Schale. [c] STD = Standardabweichung.

In Übereinstimmung mit unseren Vorhersagen wurden keine einwandigen Fullerene beobachtet: Alle Oktaeder bestehen aus mehreren Schichten. Die größten Nanooktaeder haben in ihrer äußeren Schale eine Länge von 24–25 Elementarzellen, was 2300–2496 Mo-Atomen entspricht (oder insgesamt 25000 Atomen für ein fünflagiges Nanooktaeder); somit liegen sie unter der mit unserem Modell berechneten Obergrenze (ca.  $10^5$  Atome, Abbildung 3). In der rechten Spalte von Tabelle 1 ist die mittlere „Schalengröße“ von allen hier untersuchten Nanooktaedern angegeben. Theorie und Experiment geben einen klaren Hinweis darauf, dass oktaedrische Nanopartikel innerhalb eines Stabilitätsfensters existieren.

An einigen verschiedenen  $\text{MoS}_2$ -Proben wurden EELS-Untersuchungen ausgeführt. Proben mit 2H- $\text{MoS}_2$ -Plättchen weisen ein großes Signal-Rausch-Verhältnis und ausgeprägte  $\text{Mo}(\text{L}_{3,2})$ - und  $\text{S}(\text{K})$ -Signale auf. Das S/Mo-Verhältnis wurde

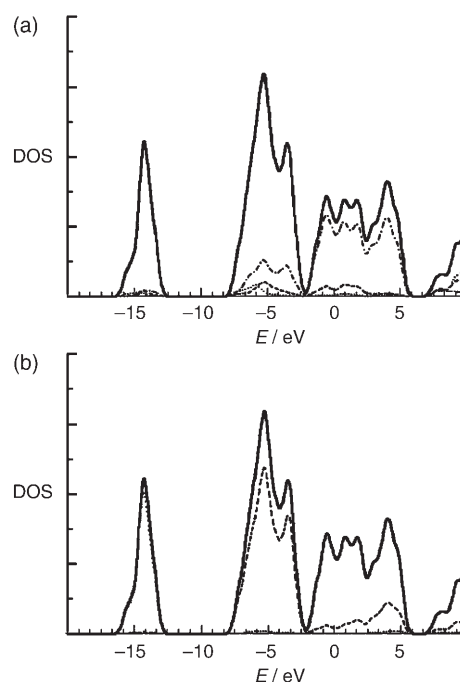


durch Integration der S-K-Kante und der Mo-L<sub>3,2</sub>-Kante bestimmt. Für 2H-MoS<sub>2</sub>-Plättchen wurden zwei Konfigurationen analysiert, in denen das Plättchen liegend ( $\parallel c$ ; Strahl parallel zur *c*-Achse) oder senkrecht zum Strahl ( $\perp c$ ; Strahl parallel zu den MoS<sub>2</sub>-Schichten) angeordnet war. Das EELS-Signal – und entsprechend das S/Mo-Verhältnis – weist eine starke Orientierungsabhängigkeit auf. Für die Orientierung  $\perp c$  wurde ein mittleres Verhältnis von  $1.95 \pm 0.2$  ermittelt, während das Verhältnis in der Orientierung  $\parallel c$   $1.65 \pm 0.2$  beträgt. Für mehrlagige fullerenartige Nanopartikel (mit einer Größe von 50 nm)<sup>[19]</sup> wurde ein orientierungsunabhängiges Verhältnis von  $1.6 \pm 0.1$  erhalten, das als Referenz für die Bestimmung des S/Mo-Verhältnisses der Nanooktaeder diente. Für die Analyse der Laserablationsproben wurde eine Fläche bestrahlt, die nicht größer als 50 nm<sup>2</sup> war und typischerweise zwei bis vier Nanooktaeder und etwas amorphes Material enthielt. Für Nanooktaeder war die Intensität des Schwefelsignals stark reduziert: Das S/Mo-Verhältnis von  $1.3 \pm 0.1$  spricht für einen ungefähr 35 % niedrigeren Schwefelgehalt als in quasisphärischen fullerenartigen Nanoteilchen. Um sicherzustellen, dass während der EELS-Analyse keine Strahlenschädigung auftrat, wurden verschiedene Tests durchgeführt. Der gemessene Schwefelmangel kann auch auf einen Schwefelverlust in das amorphe Material zwischen den Nanooktaedern zurückzuführen sein.

Außerdem wurde eine quantitative Analyse des niederenergetischen Bereichs vorgenommen. Der plasmonische Teil des Spektrums der Nanooktaeder wurde mit dem von größeren quasisphärischen fullerenartigen Nanoteilchen und dem von 2H-MoS<sub>2</sub>-Plättchen verglichen. Der statistisch gemittelte Peak von fullerenartigen MoS<sub>2</sub>-Nanoteilchen lag bei  $(24.6 \pm 0.3)$  eV, und seine Halbwertsbreite betrug 9.8 eV; für die Nanooktaeder wurden entsprechend  $(23.7 \pm 0.4)$  bzw. 16.9 eV gefunden. Die Verbreiterung des Plasmonenpeaks in den Oktaedern kann auf den großen Beitrag des Oberflächenplasmons um 16 eV<sup>[19]</sup> zurückgeführt werden. Das kann ebenfalls der Grund für die Verschiebung des Plasmonenpeaks zu niedrigeren Energien sein. Die generelle Ähnlichkeit zwischen den beiden Spektren ist als Hinweis auf die Verwandtschaft der Nanooktaeder mit den 2H-MoS<sub>2</sub>-Plättchen zu werten.

Ein Beispiel der berechneten elektronischen Zustandsdichte (density of states, DOS) der oktaedrischen Molybdänsulfidstrukturen ist in Abbildung 4 dargestellt. Die DOS-Profile der fullerenartigen Strukturen sind denen von halbleitenden MoS<sub>2</sub>-Nanoröhren und festem MoS<sub>2</sub> sehr ähnlich.<sup>[4]</sup> Die Charakteristika der elektronischen Spektren sind in allen Fällen gleich, doch trotz dieser Ähnlichkeit weisen alle hier untersuchten hohlen Fullerene einen metallartigen Charakter auf. Die Lücke zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten freien Molekülorbital übersteigt für keinen Nanocluster – unabhängig von der Größe – wenige 0.01 eV. Das Valenzband ( $-7.5 \dots -1.5$  eV) ist durch gemischte 4dMo-3pS-Zustände charakterisiert. In der Umgebung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) und des niedrigsten freien Molekülorbitals (LUMO) der oktaedrischen Fullerene Mo<sub>x</sub>S<sub>2x-12</sub> liegen hauptsächlich 4d Mo-Zustände.

Eine Ladungsverteilungsanalyse nach Mulliken zeigt einen Elektronentransfer von den Mo- zu den S-Atomen. Die



**Abbildung 4.** DFTB-Rechnungen der elektronischen Zustandsdichte (DOS) des Mo<sub>100</sub>S<sub>188</sub>-Oktaeders. a) Mo-Zustände und b) S-Zustände. - - - d-Zustände, - - - - p-Zustände, ····· s-Zustände; 0.0 eV entspricht der HOMO-Energie.

Ladungen in einer MoS<sub>2</sub>-Monoschicht oder -Nanoröhre betragen  $-0.453$  für die S-Atome und  $+0.906$  für die Mo-Atome.<sup>[4]</sup> Für ein oktaedrisches Fulleren (z.B. Mo<sub>576</sub>S<sub>1140</sub>) erhält man mittlere Ladungen von  $-0.41$  und  $-0.47$  für die inneren und äußeren S-Atome und  $+0.91$  für die Mo-Atome. Ähnliche Unterschiede zwischen den Ladungen der äußeren und inneren S-Atome wurden in MoS<sub>2</sub>-Nanoröhren gefunden.<sup>[4]</sup>

Es wurden atomistische Modelle von Molybdänsulfid-Nanoteilchen mit fullerenartiger Struktur konstruiert. Ihre Stabilität und ihre elektronischen Eigenschaften wurden erstmalig mit der DFTB-Methode als Funktion der Teilchengröße untersucht. Die vorliegenden Rechnungen und die MD-Simulationen ergeben, dass stöchiometrische einwandige MoS<sub>2</sub>-Fullerene mit oktaedrischer Form im Größenbereich von einigen hundert Atomen instabil sind. Diese Instabilität ist auf die hohen Spannungsenergien an den Ecken der MoS<sub>2</sub>-Nanooktaeder zurückzuführen. In guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigen die Modellrechnungen auch, dass mehrwandige Nanooktaeder in einem begrenzten Größenbereich von  $10^4$ – $10^5$  Atomen stabil sind. Größere Teilchen werden in mehrwandige MoS<sub>2</sub>-Nanoteilchen mit quasisphärischer Form umgewandelt.

Die elektronischen Eigenschaften der Molybdänsulfid-Nanooktaeder unterscheiden sich deutlich von denen des Festkörpers. Nanoplättchen, Nanoröhren und quasisphärische Nanoteilchen aus MoS<sub>2</sub> sind Halbleiter, dagegen ist die Lücke zwischen den hauptsächlich aus 4d Mo-Zuständen bestehenden höchsten besetzten und den niedrigsten freien Niveaus für hohle oktaedrische Molybdänsulfidfullerene jeder Größe nahezu verschwindend klein.

Die vorliegenden Resultate sollten detaillierte experimentelle Untersuchungen stimulieren, die zu einer Aufklärung der Struktur und der physikalischen Eigenschaften von anorganischen Fullerenen und ähnlichen Nanostrukturen, auch von anderen Schichtverbindungen, führen.

### Experimentelles

Alle Rechnungen wurden mit der Dichtefunktional-Tight-Binding-(DFTB)-Methode<sup>[20]</sup> mit vollständiger Geometrieoptimierung durchgeführt. Für die optimierten Strukturen wurden Moleküldynamik-Simulationen (NVT-Ensemble) vorgenommen. Alle Energien sind in Hartree-Einheiten (H) angegeben; 1 Hartree = 27.2114 eV.

Präparation der MoS<sub>2</sub>-Nanooktaeder: MoS<sub>2</sub>-Pulver (Sigma Aldrich, 99.5% Reinheit) wurde zu Tabletten gepresst (Durchmesser: 17 mm). Die Proben wurde in einer Quarzröhre auf 450–700 °C erhitzt. Die Laserablation wurde mit Pulsen aus einem schwach fokussierten, frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (532 nm, 10 Hz, 8 ns, ca. 60 mJ pro Puls, Dauer 20 min) durchgeführt. Der Strahl wurde kontinuierlich über die Oberfläche bewegt. Der erzeugte Ruß wurde durch einen Argon-Helium-Gasstrom (760 Torr, 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) ausgetragen und außerhalb des Ofens auf einem Quarzsubstrat gesammelt.

Das gesammelte Pulver wurde mit Ethanol im Ultraschallbad suspendiert, auf einem mit Kohlenstoff/Kollodium beschichteten Kupfernetz abgeschieden und transmissionselektronenmikroskopisch analysiert (TEM, Philips CM-120, 120 kV). Weiterhin wurde hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM, FEI Tecnai F-30, 300 kV) mit einem abbildenden Energiefilter (GIF, Gatan) für die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) eingesetzt. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS, EDAX Phoenix) wurde ebenfalls verwendet.

Eingegangen am 29. Mai 2006,

veränderte Fassung am 16. August 2006

Online veröffentlicht am 12. Dezember 2006

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen · Elektronische Struktur · Fullerene · Moleküldynamik · Nanopartikel

- [1] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature* **1992**, 360, 444–446.
- [2] L. Margulis, G. Salitra, M. Talianker, R. Tenne, *Nature* **1993**, 365, 113–114.
- [3] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, R. Tenne, *Science* **1995**, 267, 222–225.
- [4] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel, T. Frauenheim, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 146–149.
- [5] G. Seifert, T. Köhler, R. Tenne, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2497–2501.
- [6] I. Kaplan-Ashiri, S. R. Cohen, K. Gartsman, R. Rosentsveig, G. Seifert, R. Tenne, *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 454–459.
- [7] I. Kaplan-Ashiri, S. R. Cohen, K. Gartsman, V. Ivanovskaya, T. Heine, G. Seifert, I. Wiesel, H. D. Wagner, R. Tenne, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 523–528.
- [8] L. Rapoport, N. Fleischer, R. Tenne, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1782–1788.
- [9] R. Tenne, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 965–972, 989–995.
- [10] L. Margulis, S. Iijima, R. Tenne, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **1996**, 7, 87–89.
- [11] P. A. Parilla, A. C. Dillon, K. M. Jones, G. Riker, D. L. Schulz, D. S. Ginley, M. J. Heben, *Nature* **1999**, 397, 114.
- [12] P. A. Parilla, A. C. Dillon, B. A. Parkinson, K. M. Jones, J. Alleman, G. Riker, D. S. Ginley, M. J. Heben, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 6197–6207.
- [13] J. A. Ascencio, M. Perez-Alvarez, L. M. Molina, P. Santiago, M. Jose-Yacaman, *Surf. Sci.* **2003**, 526, 243–247.
- [14] A. N. Enyashin, V. V. Ivanovskaya, Yu. N. Makurin, A. L. Ivanovskii, *Inorg. Mater.* **2004**, 40, 395–399.
- [15] A. N. Enyashin, A. L. Ivanovskii, *Russ. J. Phys. Chem.* **2005**, 79, 1081–1086.
- [16] A. N. Enyashin, G. Seifert, *Phys. Status Solidi B* **2005**, 242, 1361–1370.
- [17] J. D. Fuhr, J. O. Sofo, A. Saul, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 8343–8347.
- [18] D. J. Srolovitz, S. A. Safran, M. Homyonfer, R. Tenne, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 1779–1782.
- [19] H. Cohen, T. Maniv, R. Tenne, Y. Rosenfeld Hachohen, O. Stephan, C. Colliex, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 782–785.
- [20] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 12947–12957.