



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107782594 A

(43)申请公布日 2018.03.09

(21)申请号 201710954670.0

(22)申请日 2017.10.13

(71)申请人 中国科学院地球化学研究所  
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72)发明人 代立东 庄毓凯 吴雷 胡海英  
李和平 柳凯祥 孙文清 杨林飞  
蒲畅 洪梅玲 刘长财

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所  
52100  
代理人 商小川

(51)Int.Cl.  
G01N 1/28(2006.01)  
G01N 33/20(2006.01)

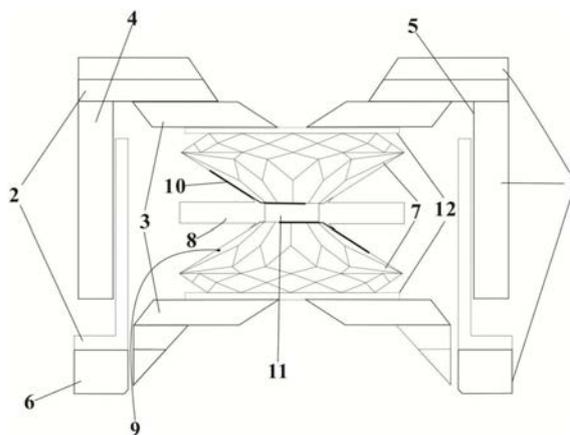
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种金属二硫化钼材料制备及标定方法

(57)摘要

本发明公开了一种金属二硫化钼材料制备及标定方法,它包括利用高温修补剂将两颗金刚石分别固定到二个碳化钨底座上,且金刚石中心与碳化钨底座中心重合;将固定后的金刚石与碳化钨底座置于烘箱中干燥,干燥后置于四柱型压机上并调平对中;将预压的T301不锈钢作为垫片,采用激光打孔机,在垫片中心处开孔,将T301垫片放到二个金刚石之间,装入二硫化钼样品粉末,加压至17GPa得到金属二硫化钼材料;解决了现有技术的金属MoS<sub>2</sub>无法在常压下获得金属MoS<sub>2</sub>样品;有效标定材料金属特性采用电阻法和变温法,作为标定材料金属化的两种宏观手段,还不足以从根本上有效解译其金属化特性的微观机理等技术问题。





## 一种金属二硫化钼材料制备及标定方法

### 技术领域：

[0001] 本发明属于功能材料合成技术领域，尤其涉及一种金属二硫化钼材料制备及标定方法。

### 背景技术：

[0002] 大多数过渡金属都是以氧化物或硫化物的形式存在于地壳中，其中辉钼矿（化学式： $\text{MoS}_2$ ）是典型的过渡金属硫化物，也是最具代表性的二维层状材料。已知 $\text{MoS}_2$ 几种晶体结构中（六方晶系、菱形晶系等），六方晶系 $\text{MoS}_2$ 是最具应用前景的半导体材料，其单层晶体结构由位于中心的1个Mo原子与6个S原子形成三棱柱配位，层间主要通过Mo原子的d轨道电子态相互耦合，作用力为范德华力。因其独特的晶体结构， $\text{MoS}_2$ 广泛的应用于半导体电学、光学、光催化、纳米器件等研究领域，其应用前景可与当下研究最热的二维材料“石墨烯”相媲美。

[0003] 半导体的电阻率在 $1 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm} \sim 1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ 之间，而金属电阻率则小于 $1 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 。已知天然存在的 $\text{MoS}_2$ 是一种间接带隙半导体，如何将其转化成为金属具有非常重要的应用价值。金属 $\text{MoS}_2$ 会表现出与半导体材料截然不同的性质，比如极高的电子迁移率、极佳的柔韧性和透光度。有望发展成为比传统硅晶体管更节能的小尺寸低电压柔性电子器件。因此，通过特定手段制备二维金属 $\text{MoS}_2$ 并表征其独特的物理化学和光学性质具有重大的科学意义和工业价值。

[0004] 已有研究表明，与其它改变材料能带结构技术相比，高压是一种使半导体 $\text{MoS}_2$ 转变为金属的直接手段。目前国内外采用高压方法制备金属 $\text{MoS}_2$ 主要存在两方面问题：1、金属 $\text{MoS}_2$ 仅在特定压力区间下稳定存在，卸压后 $\text{MoS}_2$ 又将恢复为半导体状态，即无法在常压下获得金属 $\text{MoS}_2$ 样品；2、目前有效标定材料金属化的方法主要包括：电阻法和变温法。电阻法，即通过测量材料电阻值大小，可用来判别材料是否表现为金属特性。而变温法，则是利用金属的电阻值随温度变化的特性，可用来判别材料的金属特性。电阻法和变温法，作为标定材料金属化的两种宏观手段，还不足以从根本上有效解译其金属化特性的微观机理。

### 发明内容：

[0005] 本发明要解决的技术问题：提供一种金属二硫化钼材料制备及标定方法，以解决现有技术的金属二硫化钼材料制备采用高压方法制备金属 $\text{MoS}_2$ 主要存在两方面问题：1、金属 $\text{MoS}_2$ 仅在特定压力区间下稳定存在，卸压后 $\text{MoS}_2$ 又将恢复为半导体状态，即无法在常压下获得金属 $\text{MoS}_2$ 样品；有效标定材料金属特性采用电阻法和变温法，作为标定材料金属化的两种宏观手段，还不足以从根本上有效解译其金属化特性的微观机理等技术问题。

[0006] 本发明技术方案：

[0007] 一种金属二硫化钼材料制备方法，它包括：

[0008] 步骤1、利用高温修补剂将两颗金刚石分别固定到二个碳化钨底座上，且金刚石中心与碳化钨底座中心重合；

[0009] 步骤2、将固定后的金刚石与碳化钨底座置于烘箱中干燥,干燥后置于四柱型压机上并调平对中;

[0010] 步骤3、将预压的T301不锈钢作为垫片,采用激光打孔机,在垫片中心处开孔,将T301垫片放到二个金刚石之间,装入二硫化钼样品粉末,加压至17GPa得到金属二硫化钼材料。

[0011] 步骤1所述利用高温修补剂将两颗金刚石分别固定到二个碳化钨底座上,且金刚石中心与碳化钨底座中心重合的方法为:首先将金刚石和碳化钨底座浸泡于丙酮中超声30min,然后将清洗干净的金​​刚石置于安放在工装上的碳化钨底座上,在显微镜下微调碳化钨底座,使金刚石与碳化钨底座中心重合;同样的步骤安装好另一组金刚石与碳化钨底座,取高温工业修补剂在载破片或玻璃小碗中用牙签混合均匀成粘稠状,混合好后用牙签粘合金刚石下部与碳化钨底座。

[0012] 步骤2所述将固定后的金刚石与碳化钨底座置于烘箱中干燥,干燥后置于四柱型压机上并调平对中的方法为:粘好两组金刚石与碳化钨底座后将整个装放置在烘箱中烘烤,烘烤温度100℃,持续时间2h,烘烤完成后分别将两组金刚石和碳化钨底座置于四柱型压机上,然后在显微镜下对两个金刚石进行调平对中,使两个金刚石完全处于同一水平面上。

[0013] 步骤3所述将预压的T301不锈钢作为垫片,采用激光打孔机,在垫片中心处开孔,将T301垫片放到二个金刚石之间,装入二硫化钼样品粉末,加压至17GPa得到金属二硫化钼材料的方法为:首先用压机预压T301不锈钢,预压厚度40μm,然后使用激光打孔器在垫片中心上下钻孔,直径150μm;处理好的垫片重新装回压机上,在显微镜下在打出的垫片中心孔中装入绝缘粉,加上高压后停留1min使绝缘粉固结,装入的绝缘粉压实后厚度不超过2μm;同样的方法压好垫片另一面的绝缘粉;然后将压好的绝缘垫片再用激光打孔器在垫片正中心上下打孔,孔直径100μm;接着将打好孔的绝缘垫片重新装回压机,孔中装入MoS<sub>2</sub>粉末样品,在显微镜下布上电导率测量所需电极,引入热电偶;装好整个压机后利用金刚石的拉曼峰位随压力的规律偏移标定压力,加压至17GPa,得到金属二硫化钼材料。

[0014] 金属二硫化钼材料的标定方法,它包括:

[0015] 步骤1、利用激光拉曼光谱法标定MoS<sub>2</sub>金属化发生的压力点;

[0016] 步骤2、利用电阻法与变温法判别MoS<sub>2</sub>金属化转变;

[0017] 步骤3、利用原子力显微镜法观测实验前后样品晶体形貌和表面特征判别金属化;

[0018] 步骤4、利用高分辨率透射电镜观测实验前后样品内部结构特征的变化判断样品是否已金属化。

[0019] 本发明有益效果:

[0020] 本发明充分利用金刚石制备的压腔,制备出粒度均匀和性能稳定的金属MoS<sub>2</sub>功能材料。

[0021] 本发明在制备过程中没有添加传压介质、绝缘粉和红宝石等,保证了能够得到的金属MoS<sub>2</sub>是高纯度且稳定存在的。

[0022] 本发明利用拉曼光谱、原子力显微镜、高分辨率透射电镜等直接有效地标定MoS<sub>2</sub>的永久金属化,得到了常压下稳定存在的金属MoS<sub>2</sub>。

[0023] 本发明使用宏观(电阻法和变温法)和微观标定方法(拉曼光谱、原子力显微镜图

谱和高分辨率透射电镜图谱)的综合测试手段,对样品进行精准标定,其结果可直接评估合成金属MoS<sub>2</sub>材料性能,并有效指导工业生产。本次发明不仅针对单一的二硫化钼功能材料,亦可广泛应用于其它类似二维层状材料的制备与表征;解决了现有技术的金属二硫化钼材料制备采用高压方法制备金属MoS<sub>2</sub>主要存在两方面问题:(1)金属MoS<sub>2</sub>仅在特定压力区间下稳定存在,卸压后MoS<sub>2</sub>又将恢复为半导体状态,即无法在常压下获得金属MoS<sub>2</sub>样品;(2)有效标定材料金属特性采用电阻法和变温法,作为标定材料金属化的两种宏观手段,还不足以从根本上有效解译其金属化特性的微观机理等技术问题。

#### 附图说明:

[0024] 图1为本发明金属二硫化钼制备装置结构示意图。

#### 具体实施方式:

[0025] 本发明的技术方案包括:1、高压制备:首先利用高温修补剂将两颗金刚石分别固定到碳化钨底座上,保证金刚石中心与碳化钨底座中心重合。然后,将其置于烘箱中干燥,干燥后置于四柱型压机上,调平对中。进而,将预压的T301不锈钢作为垫片,采用激光打孔机,在垫片中心处开孔。将T301垫片复位到金刚石压机上,装入高纯度MoS<sub>2</sub>样品粉末,加压至17GPa。未加入传压介质,整个样品腔处于非静水压环境,进而差应力的产生导致MoS<sub>2</sub>的永久金属化。2、标定方法:①激光拉曼光谱法:研究化合物分子受光照射后所产生的散射,散射光与入射光能级差及化合物振动频率、转动频率之间定量函数关系的分析方法。随着压力增加,MoS<sub>2</sub>样品拉曼光谱会发生变化或突变。据MoS<sub>2</sub>样品发生金属化过程中,伴随着拉曼谱突变特性,可精确标定MoS<sub>2</sub>金属化发生的压力点。②电阻法与变温法:利用电阻法与变温法准确判别MoS<sub>2</sub>金属化转变。③原子力显微镜法:原子力显微镜是一种可用于探究固体材料表面结构的分析仪器,通过检测样品表面与微型力敏感元件之间微弱的原子相互作用力,以纳米级分辨率获得物质的表面形貌结构及粗糙度。利用原子力显微镜可观测实验前后样品晶体形貌和表面特征判别金属化。④高分辨率透射电镜法:透射电镜是一种高分辨率和高放大倍数的显微镜,可提供极微细材料的组织结构、晶体结构、化学成分等方面的信息。利用高分辨率透射电镜观测实验前后样品内部结构特征的变化进一步判断样品是否已金属化。

[0026] 具体实施例:

[0027] 为了便于本领域技术人员进一步了解本发明技术方案,在此对本发明技术方案进行进一步的说明:

[0028] 本发明的金刚石压腔法所使用的金刚石对顶砧装置如图1所示。图1中,1为合金钢,2为铍铜,3为摇床,4为压机上模,5为上模圆筒内壁,6为压机下模,7为金刚石压砧,8为垫片,9为热电偶,10为电极线,11为样品,12为碳化钨底座。其中1-6为外部加压装置,目的是通过机械摇动挤压摇床中间的金刚石,使两个金刚石对顶处产生高压。7-12为内部固定与测量装置。

[0029] 首先将金刚石,其砧面300 $\mu$ m,和碳化钨底座浸泡于丙酮中超声30min,然后将清洗干净的金钢石置于安放在工装上的碳化钨底座上,在显微镜下微调碳化钨底座,使金刚石与碳化钨底座中心大致重合。同样的步骤安装好另一组金刚石与碳化钨底座。取适量高温

工业修补剂在载破片或玻璃小碗中用牙签混合均匀成粘稠状,混合好后用牙签粘合金刚石下部与底座使其固定。粘好两组金刚石与碳化钨底座后将整个工装置于烘箱中烘烤,烘烤温度 $100^{\circ}\text{C}$ ,持续时间2h。烘烤完后分别将两组金刚石和底座置于四柱型压机上,压机放置底座的平面须保证干净。然后在显微镜下对两个金刚石进行调平对中,使两个金刚石完全处于同一水平面上。安装好压机后,使用T301不锈钢作为垫片,首先用压机预压T301不锈钢,预压厚度 $40\mu\text{m}$ ,然后使用激光打孔器在垫片中心上下钻孔,直径 $150\mu\text{m}$ 。处理好的垫片重新装回金刚石压机上,在显微镜下在打出的垫片中心孔中装入氮化硼和环氧树脂按10:1比例混合而成的绝缘粉,加上高压后停留1min使绝缘粉固结,装入的绝缘粉压实后厚度不超过 $2\mu\text{m}$ 。同样的步骤压好垫片另一面的绝缘粉。然后将压好的绝缘垫片再用激光打孔器在垫片正中心上下打孔,孔直径 $100\mu\text{m}$ 。接着将打好孔的绝缘垫片重新装回金刚石压机,孔中装入高纯度 $\text{MoS}_2$ 粉末样品,在显微镜下布上电导率测量所需电极,引入事先做好的热电偶。注意热电偶与金刚石要贴着,以使测量的温度准确可靠。装好整个压机后利用金刚石的拉曼峰位随压力的规律偏移标定压力,加压至 $17\text{GPa}$ ,此时利用万用表测量样品电阻,可以发现样品阻值在 $10\Omega$ 以下。然后利用金属的电阻随着温度升高而变大的特性对高压下和恢复到常压的压机分别进行变温实验,变温实验可用液氮实现。通过变温实验可以发现高压下的 $\text{MoS}_2$ 已经产生了金属化现象,并且卸压后的 $\text{MoS}_2$ 也表现出金属性质。卸下垫片,擦干净金刚石后,再预压新的垫片,预压厚度 $40\mu\text{m}$ ,然后使用激光打孔器在垫片中心钻孔,直径 $100\mu\text{m}$ ,接着复位回压机上,在显微镜下装入高纯度 $\text{MoS}_2$ 粉末,合上压机,加压至 $17\text{GPa}$ 再卸压。利用原子力显微镜观测实验前后的样品可以发现,实验后的样品其表面形态已经被完全改变。利用高分辨率透射电镜观测实验前后的样品可以发现。 $\text{MoS}_2$ 的层间距从实验前的 $0.65\text{nm}$ 降到了实验后的 $0.18\text{nm}$ ,这四种电学和谱学的综合手段直接有效的证实了 $\text{MoS}_2$ 已经从半导体转变成了金属。而卸压后得到的样品就是最终纯净的金属 $\text{MoS}_2$ 产物。

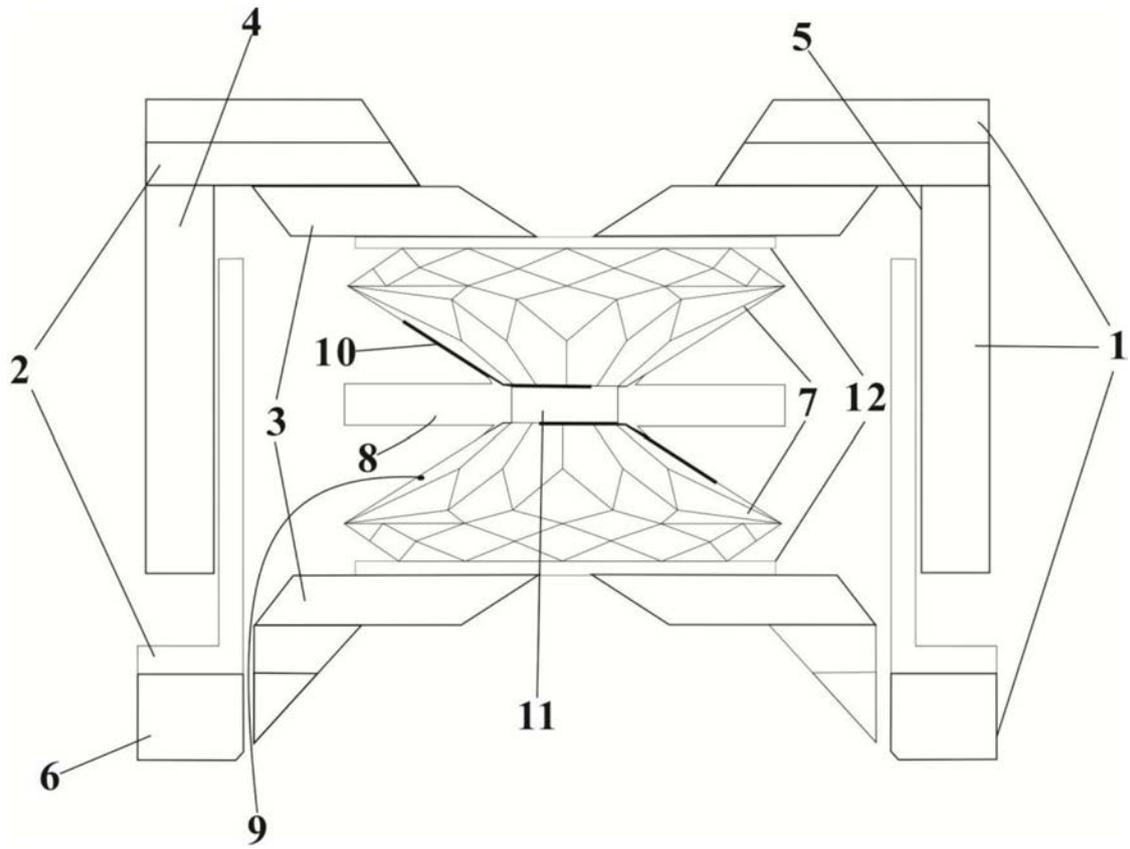


图1