

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Аль Хайлани Хассан Исмаил Дамбос

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НА ОСОБЕННОСТИ
АТОМНОГО СТРОЕНИЯ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МИКРО- И
НАНОСТРУКТУР MoO_3 И MoS_2**

Специальность

01.04.10-физика полупроводников

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
Заслуженный деятель науки РФ,
доктор физико-математических наук,
профессор Э.П. Домашевская

Воронеж – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА MoO_3 И ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА MoS_2	14
1.1 Основные свойства триоксида молибдена MoO_3	14
1.1.1 MoO_3 на диаграмме состояния молибден-кислород Mo-O.....	14
1.1.2 Кристаллическая структура, модификации, параметры решетки MoO_3 ...16	
1.1.3 Методики получения, морфологические особенности различных наноструктур, влияние примесей и применение MoO_3	16
1.1.4 Оптические свойства и ширина запрещенной зоны MoO_3	18
1.2 Основные свойства MoS_2	25
1.2.1 Диаграмма состояния Mo-S.....	25
1.2.2 Кристаллическая структура и полиморфизм MoS_2	26
1.2.3 Электронная структура и оптические свойства MoS_2	29
1.2.4 Динамика решетки, комбинационное рассеяние и ИК поглощение.....	32
1.3 Выводы по 1 главе. Цели и задачи исследования.....	35
2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР MoO_3 И MoS_2	37
2.1.1 Получение микрокристаллов MoO_3 методом химического осаждения из паровой фазы (CVD).....	37
2.1.2 Получение наноструктур MoS_2 методом химического осаждения из паровой фазы (CVD).....	39
2.2 Физические основы экспериментальных методов исследования.....	40
2.2.1 Метод рентгеновской дифракции (РД).....	40
2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	44
2.2.3. Спектроскопия диффузного отражения.....	46
2.2.4 Рамановская спектроскопия комбинационного рассеяния.....	48

3. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА MoO_3 , ПОЛУЧЕННОГО В РАЗНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ГАЗОТРАНСПОРТНОГО ОСАЖДЕНИЯ.	51
3.1 Синтез кристаллических образцов MoO_3 в разных технологических условиях на пластинах металлического молибдена.	51
3.2 Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов. Определение фазового состава дифрактометрическим методом.	52
3.3 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) образцов MoO_3 .	59
3.4 Оптические свойства образцов MoO_3 и ширина запрещенной зоны.	61
3.5. Выводы по главе 3.	63
4. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА MoS_2 , ПОЛУЧЕННОГО В РАЗНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ГАЗОТРАНСПОРТНОГО ОСАЖДЕНИЯ.	65
4.1 Получение и определение рентгенофазового состава образцов дисульфидов молибдена MoS_2 , полученных путем осаждения паров серы на металлических пластинах молибдена в интервале температур 300-1000°C	65
4.1.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) образцов дисульфидов молибдена MoS_2 , полученных на металлических пластинах молибдена	75
4.2 Особенности морфологии и оптических свойств наноструктур MoS_2 различной толщины от мономолекулярного слоя до фракталообразных субструктур, полученных на слюде.	77
4.2.1 Морфология поверхности однослойных и многослойных наноструктур MoS_2 .	82
4.2.2 Электронное строение и оптические свойства наноструктур MoS_2 различной толщины.	85
4.2.3 Спектры комбинационного рассеяния КР.	87
4.3 Выводы по главе 4.	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ.	93
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.	96

Основные обозначения и сокращения:

ДПМ- дихалькогениды переходных материалов

MoO₃- триоксид молибдена

MoS₂- дисульфид молибдена

E_g- ширина запрещенной зоны

CVD-chemical vapor deposition –метод осаждения из газовой фазы (ГФО)

ИК- инфракрасная спектроскопия

КР -комбинационное рассеяние

РД- рентгеновская дифракция

РФА -рентгенофазовый анализ

РС- рамановская спектроскопия

СЭМ- сканирующая электронная микроскопия

УФ- ультрафиолетовая спектроскопия

ФЛ - фотолюминесценция

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы *Триоксид молибдена MoO_3* является перспективным полупроводниковым материалом из-за широкого набора интересных свойств, обусловленных его стехиометрией, включая фоточувствительные и каталитические свойства, которые находят применение в электронных устройствах отображения, оптических запоминающих устройствах, газовых датчиках и литиевых батареях [1-11]. Субстехиометрические пленки MoO_{3-x} с дефицитом кислорода содержат избыточные атомы металла, которые действуют в качестве допирующих центров, позволяющих управлять электрическими и оптическими свойствами пленки. Орторомбическая фаза (α - MoO_3) имеет слоистую структуру, состоящую из двойных слоев октаэдров MoO_6 с ковалентными связями в плоскостях (100) и (001), и силами Ван-дер-Ваальса в направлении (010) между слоями.

Существует несколько подходов к получению тонких пленок MoO_3 , включая распыление, химическое осаждение из паровой фазы, электроосаждение и испарение. В частности, осаждение из паровой фазы рассматривается как наиболее подходящий способ получения однородной тонкой пленки. Кристаллический оксид молибдена представляет либо орторомбическую структуру (α -фазу), либо моноклинную структуру (β -фазу) перовскитоподобного типа. Обе структуры состоят из октаэдров MoO_6 , различающимися углами их сочленения. Слоистый моноклинный MoO_3 обнаруживает оптическое переключение при тепловых и фото/электрических возбуждениях. Эта оптическая модуляция (окрашивание /обесцвечивание) эффективно используется во многих приложениях, таких как интеллектуальные окна, антибликовые покрытия и устройства отображения. Таким образом, синтез тонких пленок MoO_3 с большой площадью осажденного материала для конечного применения имеют первостепенное значение.

Дихалькогениды переходных материалов (ДПМ), в том числе дисульфид молибдена MoS_2 , интересны благодаря тому, что с помощью методики механического отслаивания (экслокации) возможно получить контролируемое

количество атомных слоев исходных структур. Однослойные ДПМ рассматриваются в качестве двумерных материалов, которые могут дополнить графен для создания устройств опто- и наноэлектроники. Такие ДПМ обладают прямой запрещенной зоной порядка $E_g=1.2 - 1.4$ эВ [12], в отличие от объемных непрямозонных материалов [13]. Однако не только ширина запрещенной зоны, но и кристаллическая структура изменяется при уменьшении числа слоев.

Первая работа, посвященная методам получения разнообразных 2D материалов, была опубликована в 2005 г. [14]; в ней продемонстрирован принцип отслоения от трёхмерного материала 2D монослоя не только графена, но и других монослоёв: h-BN, сложных оксидов, дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ).

ДПМ MoS_2 и WS_2 в небольших количествах встречаются в земной коре, а в 2016 г. был обнаружен новый минерал, напоминающий свиток, скрученный из листа сульфидов молибдена, свинца, ванадия и сурьмы [15]. Многие другие трёхмерные (3D) дихалькогениды переходных металлов были получены ещё в 1960-х годах [16] и благодаря своим электронным свойствам уже тогда привлекали интерес исследователей [17].

Синтез двумерных материалов начался в первом десятилетии XXI в., на данный момент из семейства дихалькогенидов их получено более сорока.

Поскольку графен не имеет запрещённой зоны, его применение в электронике и оптике ограничено. На данный момент наиболее перспективными считаются полупроводниковые соединения W, Mo с серой и селеном, но самым исследуемым является дисульфид молибдена MoS_2 [18-22]. Эти материалы стоят относительно недорого. Они проявляют специфические оптические свойства, в них возможны оптические переходы между долинами с изменением спина электронов [23].

Объемные ДПМ представлены различными структурными модификациями (политипами), каждая из которых создана путем укладки слоев идентичной структуры и состава, но отличается последовательностью их укладки.

Дисульфид MoS_2 встречается в природе в виде минерала молибденита. Он может быть получен действием серы на молибден или при сплавлении MoO_3 с содой и серой. Дисульфид практически нерастворим в воде, HCl , разбавленной H_2SO_4 . Распадается выше 1200°C с образованием Mo_2S_3 . Дисульфид молибдена MoS_2 остается одним из самых интересных материалов для исследователей в течение длительного времени. Хотя его объемная форма используется в обычных отраслях промышленности в качестве агента интеркаляции и сухой смазки на протяжении многих лет, его двумерные формы в последние годы привлекают все большее внимание ввиду приложений в нанoeлектронных устройствах.

В частности, однослойная форма MoS_2 показывает значительные потенциал как полупроводниковый аналог графена. Эти перспективные приложения распространяются на многие области, от гибких и прозрачных транзисторных устройств, до маломощных, высокоэффективных биологических и химического приборов зондирования.

На Рис.1 представлена диаграмма роста числа публикаций по дисульфиду молибдена за последние 50 лет, свидетельствующая о взрывном росте интереса к этому соединению в последнее десятилетие 21-го века [24].

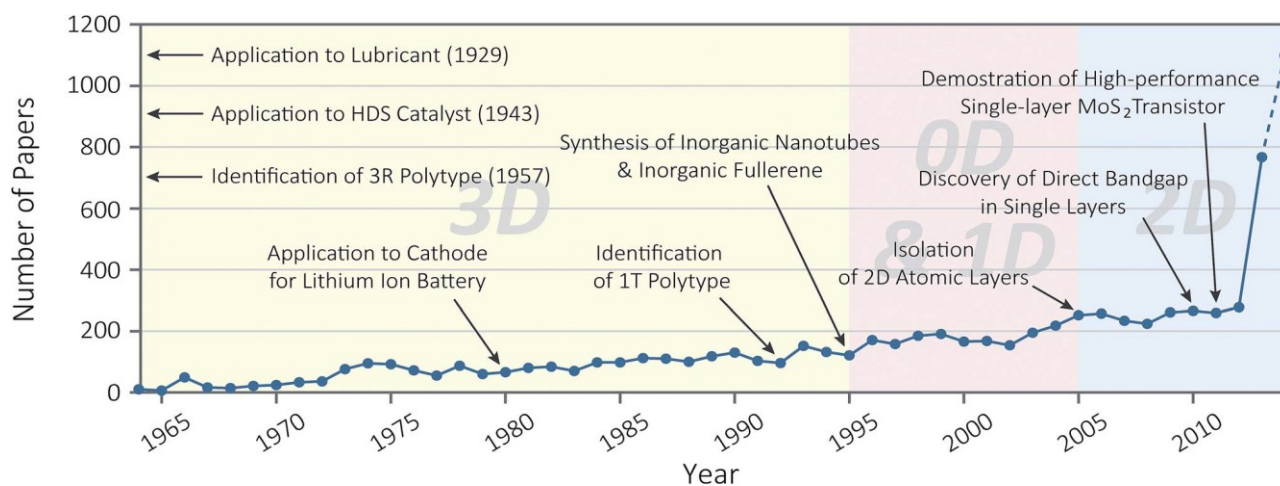


Рисунок 1- Диаграмма роста числа исследований MoS_2 за последние 50 лет (1964-2014)

Недавний прогресс в крупномасштабном синтезе монослоев дисульфида молибдена MoS_2 , нового двумерного прямозонного полупроводника, прокладывает путь для приложений в атомарно тонкой электронике.

Из-за широко распространенного в природе молибденита, MoS_2 был одним из наиболее изученных слоистых дихалькогенидов переходных металлов. Монослойный MoS_2 представляет собой полупроводник с прямой запрещенной зоной 1,8 эВ [25]. Это свойство MoS_2 в значительной степени компенсирует недостаток бесщелевого графена, что делает возможным получение (2D)-материалов, которые будут использоваться при переключении в устройствах следующего поколения и оптоэлектронных устройствах. В настоящее время MoS_2 добился прогресса в использовании в преобразователях энергии [26], устройствах хранения информации [27] и в реакциях с выделением водорода [28]. Кроме того, MoS_2 с нечетным числом слоев может производить колебательные пьезоэлектрические напряжения с выходом тока, с потенциальными применениями в питающих устройствах нанoeлектроники [29]. Его интересные физические свойства наиболее актуальны в приложениях к полевым транзисторам (FET), устройствам памяти, фотоприемникам, солнечным элементам, особенно в связи с новыми методами получения, включая отслоение и химическое газофазное осаждение (ГФО) из паровой фазы (CVD- chemical vapor deposition) [30-45].

Данная диссертация посвящена получению в разных технологических условиях газотранспортного осаждения и исследованию особенностей структуры и оптических свойств широкозонных полупроводников MoO_3 и MoS_2 , методами рентгеновской дифракции (РД), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

Объекты и методы исследований.

В процессе газотранспортного осаждения были получены 4 партии образцов MoO_3 в различных технологических условиях, а именно, с различными добавками: газа кислорода O_2 или паров воды H_2O или газа N_2O к основному газу-носителю аргону (Ar) и при различных температурах горячей зоны

трубчатой печи в интервале 800-1100°C, в которую помещалась пластина металлического молибдена. Оксид молибдена, образующийся на пластине молибдена, испаряется в горячей зоне и переносится в холодную зону, где и осаждается на подложке и стенках кварцевой трубы по ходу газа-носителя.

Первую партию образцов дисульфидов молибдена MoS₂ получали тем же газотранспортным методом путем осаждения паров серы на металлические пластины молибдена в интервале температур от 300°C до 1000°C.

Вторую партию образцов в виде наноструктур MoS₂ различной толщины, начиная с мономолекулярного слоя и до многослойных фракталообразных структур, получали также газотранспортным осаждением из паровой фазы на подложки из слюды (мусковит) в интервале температур 525-750°C.

Для получения данных о фазовом составе, субструктуре и морфологии образцов использовались методы рентгеновской дифракции (РД) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Ширину запрещенной зоны образцов определяли оптическими методами на отражение или на пропускание в зависимости от подложки и субструктуры образцов.

Для идентификации мономолекулярных 2D структур и многослойных наноструктур MoS₂ использовали методы оптической спектроскопии и рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

Цель работы: установление закономерностей влияния технологических условий газотранспортного осаждения (температура синтеза и состав газотранспортной среды) на кристаллическую структуру, морфологию и электронное строение (ширину запрещенной зоны) широкозонных полупроводниковых микро- и наноструктур триоксида молибдена MoO₃ и дисульфида молибдена MoS₂.

Задачи исследования:

1. Определить технологические условия и установить режимы (температуры синтеза и состава газов) газотранспортного осаждения из паровой фазы полупроводниковых соединений триоксида молибдена MoO₃ и дисульфида молибдена MoS₂ на различные подложки.

2. Определить механизмы влияния технологических условий газотранспортного осаждения на атомную структуру, морфологию и ширину запрещенной зоны микро- и нанокристаллов MoO_3 и MoS_2 .

3. Установить влияние температурных режимов и составов газотранспортной среды при получении микрокристаллов MoO_3 , на устойчивость их кристаллической структуры к механическим воздействиям в виде растирания.

4. Исследовать влияние толщины слоев MoS_2 на их морфологию и оптические свойства, идентифицировать мономолекулярные 2D структуры.

Научная новизна работы

1. Впервые определена температура (800°C) газотранспортного синтеза моноклинного триоксида молибдена $\beta\text{-MoO}_3$ (пространственная группа $P 2_1/n$) при наличии паров воды в газотранспортной среде, с уменьшением ширины запрещенной зоны до 2.89 eV.

2. Впервые показано, что при максимально высокой температуре синтеза 1100°C примеси водорода и кислорода из паров воды H_2O или азота и кислорода из N_2O не изменяют основную слоистую орторомбическую структуру микрокристаллов $\alpha\text{-MoO}_3$ ($Pbnm$), но уменьшают значение ширины запрещенной зоны до 2.95 eV и 2.86 eV соответственно.

3. Впервые показано, что при механическом воздействии в виде растирания в порошках из микрокристаллов MoO_3 , синтезированных при высокой температуре 1100°C с добавлением паров воды или закиси азота к газу-носителю аргону, наряду с основной орторомбической α -фазой $Pbnm$ появляется вторая моноклинная β -фаза $P 2_1/n$;

4. Впервые определена температура синтеза микрокристаллов MoO_3 , (800°C), при которой они оказываются более устойчивыми к механическим воздействиям, и после растирания содержат одну исходную фазу: орторомбическую α -фазу ($Pbnm$) в случае аргон-кислородной газотранспортной среды или моноклинную β -фазу ($P 2_1/n$) в случае добавления паров воды к основному газу-носителю аргону.

5. Впервые установлено, что в процессе формирования сульфидов молибдена при газотранспортном переносе паров серы на металлические пластины молибдена при различных температурах синтеза в горячей зоне кварцевого реактора в интервале 800°C - 1000°C на пластинах молибдена образуются дисульфиды молибдена MoS_2 различных модификаций/политипов: гексагональной $\text{P6}_3/\text{mmc}$ при 800°C и ромбоэдрической (тригональной) R3m при 1000°C . с преимущественной ориентацией микрокристаллов в направлении $[110]$.

6. Впервые газотранспортным методом при температуре 600°C на подложках из слюды получены фракталообразные структуры MoS_2 с минимальным значением частоты моды внутрислоевых колебаний E_{2g}^1 377.5 cm^{-1} из всех известных до сих пор значений для этой моды.

Практическая ценность (значимость) работы

Комплексные результаты атомного строения, субструктуры и фазового состава микро- и наноструктур слоистых полупроводников MoO_3 и MoS_2 , выращенных в разных технологических условиях метода газотранспортного осаждения из паровой фазы с учетом типа подложки, могут быть использованы при отработке технологии и режимов формирования микрокристаллов и низкоразмерных структур, обладающих различной морфологией и регулируемой шириной запрещенной зоны.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Состав газотранспортной среды при температуре синтеза 800°C определяет кристаллическую структуру и величину ширины запрещенной зоны микрокристаллов триоксида молибдена MoO_3 , либо основную орторомбическую модификацию $\alpha\text{-MoO}_3$ (Pbnm) с $E_g = 2.85 \text{ эВ}$ при синтезе в аргон-кислородной среде, либо моноклинную фазу $\beta\text{-MoO}_3$ ($\text{P} 2_1/\text{n}$) с $E_g=2.68 \text{ эВ}$ при добавлении паров воды к основному газу-носителю аргону.

2. При высокой температуре газотранспортного синтеза 1100°C образуются микрокристаллы $\alpha\text{-MoO}_3$ только основной орторомбической модификации Pbnm даже при наличии паров воды H_2O или азота в газотранспортной среде, со значениями ширины запрещенной зоны 2.95 eV и 2.86 eV соответственно.

3. Микrokристаллы MoO_3 , полученные при температуре 800°C , оказываются более устойчивыми к механическим воздействиям по сравнению с высокотемпературными, и после растирания сохраняют одну исходную однофазную структуру: орторомбическую α -фазу в случае аргон-кислородной газотранспортной среды или моноклинную β -фазу в случае добавления паров воды к основному газу-носителю аргону.

4. В процессе формирования сульфидов молибдена при газотранспортном переносе паров серы в горячую зону кварцевого реактора в интервале температур 800°C - 1000°C на пластинах молибдена образуются дисульфиды молибдена различных модификаций/политипов: гексагональной $R\bar{6}_3/mmc$ при 800°C и ромбоэдрической (тригональной) $R\bar{3}m$ при 1000°C . с преимущественной ориентацией микrokристаллов в направлении $[110]$.

5. Методом газотранспортного синтеза в интервале более низких температур 525 - 600°C на подложке из слюды можно получить мономолекулярный слой MoS_2 , содержащий тригональные домены и обладающий шириной запрещенной зоны 1.84 эВ при прямозонном оптическом переходе с образованием экситонов при комнатной температуре.

6. Впервые зарегистрированное минимальное значение частоты моды внутрислоевых колебаний E_{2g}^1 377.5 cm^{-1} в многослойных образцах обусловлено их фракталообразной морфологией и нецелочисленной размерностью.

Личный вклад автора. Определение направлений и цели исследований, а также постановка задач, выполнены научным руководителем д.ф.-м.н., профессором Э.П.Домашевской. Разработка технологических условий и режимов газотранспортного синтеза микро-и нанокристаллов триоксида MoO_3 и дисульфида MoS_2 производилась лично автором совместно с д.ф.-м.н. С.В.Рябцевым, дифрактометрические исследования образцов проведены совместно с ведущим инженером С.А. Ивковым, спектры оптического поглощения и фотолюминесценции получены лично автором совместно с доц. Смирновым М.С. Обсуждение результатов и написание статей проводилось

совместно с научным руководителем д.ф.-м.н., профессором Домашевской Э.П. Основные результаты и выводы получены и сделаны лично автором.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

Научная сессия Воронежского государственного университета, посвященная 100-летию ВГУ (Воронеж, 2018). Научная сессия Воронежского государственного университета, (Воронеж, 2019); VIII Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» «ФАГРАН-2018» (Воронеж, 2018).

XXIII Всероссийская конференция (с международным участием) «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь», 1-4 октября 2019 года, Воронеж.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 работ, в том числе:

3 статьи в научных изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ, в числе которых 2 работы опубликованы в академических журналах, рецензируемых в системах WoS и SCOPUS. 3 тезисов опубликованы в сборниках трудов конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения с выводами, содержит 113 страниц, 43 рисунка, 13 таблиц, список литературы из 155 наименований, включая публикации по теме диссертации.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА MoO_3 И ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА MoS_2

1.1 Свойства триоксида молибдена MoO_3

1.1.1 MoO_3 на диаграмме состояния молибден-кислород Mo-O

Молибден известен как переходный металл, который используется для многих применений благодаря его уникальным свойствам: высокой температуре плавления, хорошей теплопроводности, высокой термостойкости и низкому давлению паров. Однако оксиды переходных металлов, особенно триоксид молибдена (MoO_3), с недавнего времени привлекают интерес исследователей благодаря своей уникальной слоистой структуре.

В литературе известно о существовании оксидов различных составов: MoO_2 , Mo_4O_{11} , $\text{Mo}_{10}\text{O}_{29}$, Mo_8O_{23} , $\text{Mo}_{11}\text{O}_{32}$, Mo_9O_{26} , MoO_3 [48]. Некоторые оксиды молибдена при комнатной температуре являются полупроводниками, при определенных условиях переходящие в металлическое состояние.

Однако наиболее устойчивыми оксидами молибдена являются диоксид и триоксид молибдена MoO_2 и MoO_3 , как следует из диаграммы состояний молибден-кислород Mo-O , приведенной на Рис.2.

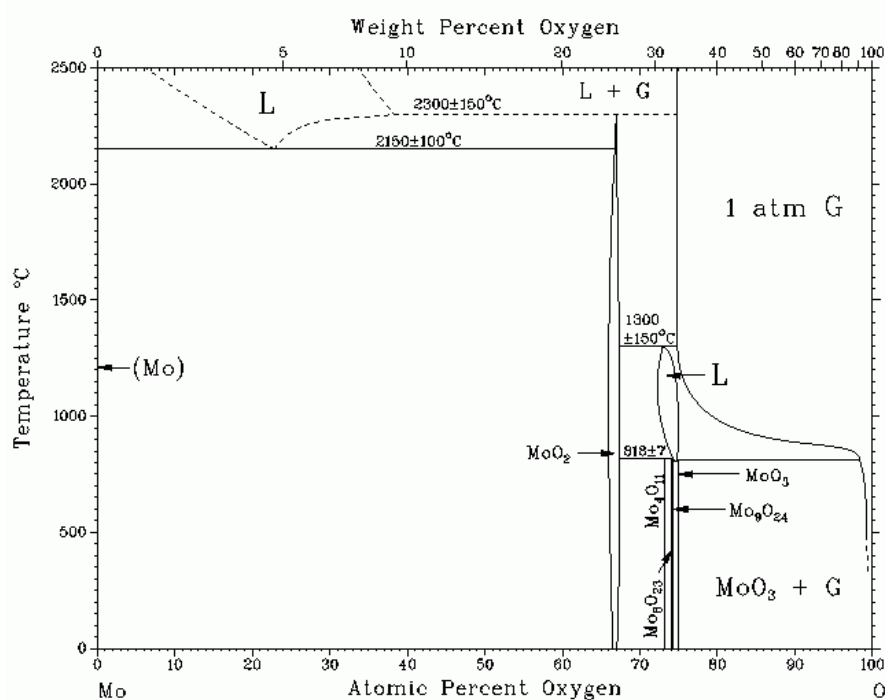


Рисунок 2- Диаграмма состояния системы молибден-кислород Mo-O

Мо начинает окисляться (появляются так называемые цвета побежалости) при 400°C . При нагревании до темно-красного каления поверхность металла быстро тускнеет и около 600°C молибден загорается, выделяя белый дым – возгон MoO_3 . Налет окисла легко разрушается и при длительном нагревании происходит полное сгорание металла до MoO_3 .

Итак, при температуре красного каления (выше 600°C) даже компактный молибден довольно быстро окисляется до триоксида MoO_3 – наиболее устойчивой формы оксида, температура плавления 801°C

MoO_3 интенсивно взаимодействует с парами воды выше 700°C , давая диоксид MoO_2 . Взаимодействует с водными растворами щелочей и NH_3 , образуя молибдаты, реагирует с минеральными кислотами. Восстанавливается водородом до MoO_2 (480°C) и до молибдена (750°C).

С большинством оксидов при высоких температурах образует различные молибдаты.

Получают MoO_3 окислением молибдена на воздухе выше 530°C или разложением $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$.

Триоксид молибдена MoO_3 – промежуточный продукт в производстве молибдена, его сплавов и соединений, компонент эмалей, глазурей, катализатор для селективного окисления и синтетического топлива.

Основная модификация триоксида молибдена $\alpha\text{-MoO}_3$ орторомбическая. Область гомогенности фазы на основе триоксида MoO_3 составляет $\text{MoO}_{2,95-3,00}$. Температура плавления триоксида молибдена гораздо ниже, чем у металла, и составляет $791 - 795,2^{\circ}\text{C}$. Температура кипения MoO_3 равно 1155°C [49-50].

Триоксид молибдена – белое с зеленоватым оттенком вещество, при нагреве желтеющее и заметно возгоняющееся при температура ниже температуры плавления [51,52]. Обнаружена область гомогенности на основе соединения Mo_4O_{11} в интервале составов $\text{MeO}_{2,65-2,75}$ и установлено, что оксид этого состав разлагается при пониженном давлении и температуре выше 926°K . При температуре 1075°K образуется новая фаза [49].

1.1.2 Кристаллическая структура, модификации, параметры решетки MoO_3

MoO_3 можно получить прокаливанием молибдена на воздухе при высокой температуре. В газовой фазе три атома кислорода вместе связаны с центральным атомом молибдена. В твердом состоянии безводный MoO_3 состоит из слоев искаженных кислород-молибденовых октаэдров MoO_6 , образующих орторомбическую структуру кристаллов (Рис.3). Вершины октаэдров из атомов кислорода образуют слои. Октаэдры имеют одну короткую связь O—Mo с кислородом [46]. Параметры кристаллической решетки Pbnm $a=3.962 \text{ \AA}$, $b = 13.858 \text{ \AA}$, $c= 3.697\text{\AA}$.

Слабо парамагнитные двулучепреломляющие белые орторомбические кристаллы слоистой структуры желтеют при нагревании [47].

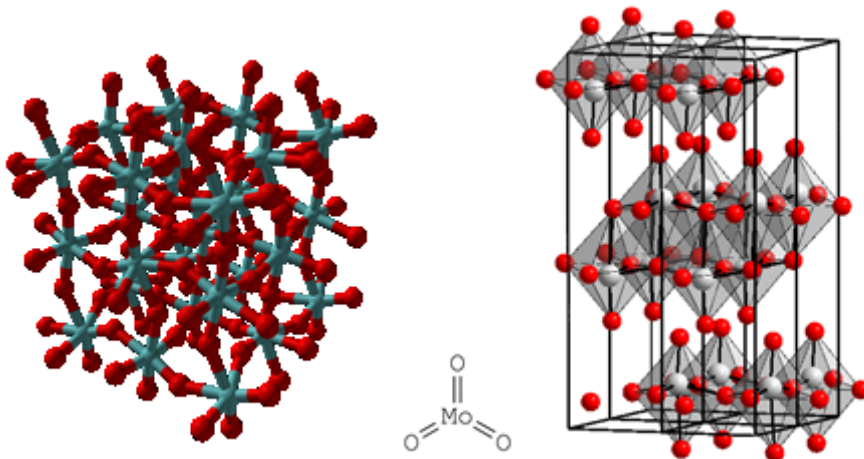


Рисунок 3-Орторомбическая кристаллическая решетка MoO_3

1.1.3 Методы получения слоистых полупроводниковых соединений MoO_3 Механизмы роста наноструктур MoO_3 .

Широкий спектр методов синтеза многослойных материалов можно разделить на три основные категории: методы осаждения из паровой, жидкой и твердой фаз. Основные цели этих процессов включают в себя: увеличение площади роста, предпочтительный рост слоистого материала, контроль толщины, получение идеальной кристалличности вдоль плоскостей и, возможно, высокий выход синтезируемого материала. Рассмотрим более подробно методы осаждения

из паровой фазы, как наиболее приемлемые. Методы синтеза в паровой фазе можно разделить на две категории:

- (i) физическое осаждение из паровой фазы (PVD) и
- (ii) химическое осаждение из паровой фазы (CVD).

Методы синтеза PVD, такие как термическое испарение, молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE), ван-дер-ваальсова эпитаксия (VDWE), импульсное лазерное осаждение (PLD), испарение электронным пучком (EBE), радиочастотное распыление (RFS) и распыление постоянным током (DCS) использовались для нанесения оксидов и диалкогенидов молибдена. Тем не менее, большинство этих методов (PLD, EBE, RFS) производят эти материалы в морфологии, отличной от слоистой (например, наночастицы, наностержни и нанотрубки) [48-51]. Это в основном связано с тем, что такие подходы дают много центров нуклеации, и результирующий рост пленки инициируется с этих центров. MBE и VDWE с очень низким вакуумом и контролируемые скорости осаждения создают упорядоченные слоистые структуры [52-54], однако имеют очень низкие скорости осаждения и, как правило, очень дорогое оборудование. Среди методов PVD наиболее распространенным и желаемым методом синтеза MoO_3 является термическое испарение из-за простоты контроля над параметрами осаждения путем регулирования температуры и потока газа-носителя. Обычно процесс сублимации порошка Mo или MoO_3 происходит при $>750^\circ\text{C}$ и повторное осаждение происходит в местах с базовыми температурами $<600^\circ\text{C}$ в присутствии газов-носителей, таких как аргон или кислород [4, 36, 55]. Различные морфологии и кристаллические фазы наблюдаются в диапазоне базовых температур $400\text{--}600^\circ\text{C}$, а слоистые кристаллы большой площади получают при температуре около 550°C (Рис. 4 а и б).

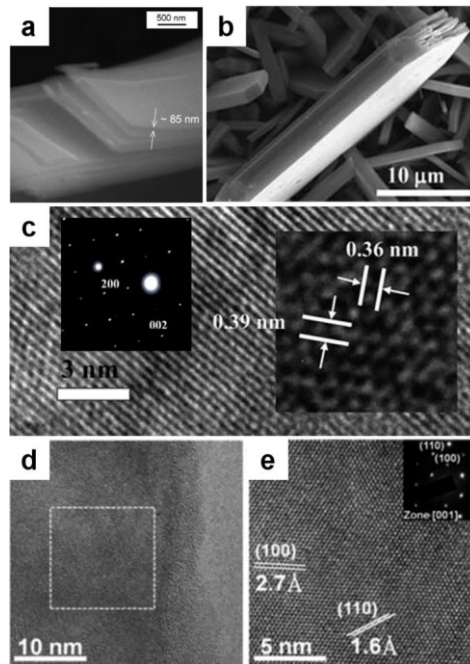


Рисунок 4- СЭМ нанолент α - MoO_3 (a) и (b) [36], полученные методом термического испарения. (c) ПЭМ высокого разрешения (HRTEM) кристаллов (Врезка: дифракции электронов и увеличенная HRTEM, указывающая на межплоскостные расстояния атомно-тонкого α - MoO_3 . (d, e) HRTEM-изображение монослоя MoS_2 [58].

1.1.4 Оптические свойства и ширина запрещенной зоны MoO_3

В работе [53] представлены результаты исследований, направленные на выявление закономерностей изменения оптических свойств наноразмерных пленок триоксида молибдена (VI) MoO_3 в процессе термообработки .

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких ($d=15\text{...}35$ нм) слоев MoO_3 на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5 М.

Толщину пленок определяли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами. Образцы подвергали термообработке в сушильном шкафу «Memmert VE 300» в диапазоне температур 423-523 К в течение 1-180 минут в атмосферных условиях. Регистрацию эффектов до и после термической обработки исследуемых образцов осуществляли спектрофотометрическим (в диапазоне длин волн 190...1100 нм, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методом.

В результате исследований было установлено, что в процессе термообработки пленок MoO_3 разной толщины их спектры поглощения и отражения претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения образцов в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок триоксида молибдена, температуры и времени термообработки.

Независимо от толщины пленки и от температуры термообработки наблюдается как увеличение, так и уменьшение оптической плотности во всем исследуемом интервале длин волн по мере увеличения времени нагревания.

Наибольшее изменение оптической плотности наблюдается в видимой и ИК-областях. Было установлено, что полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 350$ нм связана со стехиометрическим недостатком кислорода и обусловлена вакансиями кислорода с одним захваченным электроном $[(\text{Va})^{++e}]$ (аналог F-центра). Этот центр, видимо, формируется в процессе приготовления слоев MoO_3 различной толщины. Глубина залегания этого $[(\text{Va})^{++e}]$ -центра составляет $E_{F1} = 3,54$ эВ.

Полоса поглощения с максимумом при 870 нм обусловлена вакансиями кислорода с двумя захваченными электронами $[e \times (\text{Va})^{++e}]$. Уменьшение максимума поглощения при 350 нм, а также формирование максимума поглощения при 870 нм в процессе термической обработки слоев MoO_3 взаимосвязанные процессы и являются результатом преобразования центра

$[(\text{Va})^{++e}]$ в $[e \times (\text{Va})^{++e}]$.

Модельные представления фотостимулированных процессов в наноразмерных пленках оксида молибдена (VI).

В работе [54] рассматривались подробные технологические аспекты получения различных структур MoO_3 для изготовления твердотельных литиево-ионных батарей с широким применением MoO_3 пленок в качестве электронных дисплеев и газовых датчиков. Колебательные и оптические свойства тонких пленок MoO_3 изучались методами комбинационного рассеяния (КР) и ИК-спектроскопии. Пленки осаждались на подложки Si при температуре 150°C химическим осаждением из паровой фазы $\text{Mo}(\text{CO})_6$ при атмосферном давлении

и различных количествах кислорода в реакторе. Анализ спектров КР и ИК-спектров показал, что пленки являются аморфными. Отжиг после осаждения при 300 и 400°С приводит к кристаллизации, и структура пленок MoO₃ представляет собой смесь орторомбической и моноклинной модификаций MoO₃. Трансформация моноклинной модификации до полностью орторомбической слоистой структуры наблюдается для пленок, нагретых при температурах выше 400°

В работе [55] тонкие пленки MoO₃ были изготовлены методом простого пиролиза при температуре подложки 250°С. Газочувствительные свойства тонких пленок MoO₃, изученные при концентрации газа 400 ppm и рабочих температурах 100-400 °С, показали зависимость чувствительности от рабочих температур и концентрации газа H₂S. Результаты исследований показали возможность использования тонких пленок MoO₃ при изготовлении высокоэффективных газовых датчиков H₂S.

В работе [56] методом оптической спектроскопии установлено, что при термической обработке в течение 1 с- 120 мин пленок MoO₃ толщиной 2-60 нм в интервале температур 573—873 К наряду с уменьшением оптической плотности в диапазоне $\lambda = 300—480$ нм ($\lambda_{\max} = 350$ нм) наблюдается ее увеличение в области $\lambda = 480—1100$ нм ($\lambda_{\max} = 870$ нм). Степень превращения пленок MoO₃ возрастает при увеличении времени и температуры термообработки, а также при уменьшении толщины пленок. Предложен механизм термического модифицирования пленок MoO₃, включающий формирование в процессе приготовления пленок MoO₃ центра [(V₃)⁺⁺ e], термический переход электрона из валентной зоны на уровень центра [(Уа)⁺⁺ e] с образованием центра [(e (Уа)⁺⁺ e)]. При этом установлено, что край полосы поглощения пленок MoO₃ находится при $\lambda \sim 330$ нм. Это значение удовлетворительно совпадает с краем полосы поглощения и оптической шириной запрещенной зоны (3.76 эВ), определенным по спектрам диффузного отражения мелкокристаллических порошков и по результатам измерений спектров пропускания и оптической плотности тонких пленок MoO₃, нанесенных на кварцевые подложки [9, 20].

При облучении пленок MoO_3 обнаружено уменьшение оптической плотности в диапазоне $\lambda = 310 - 435$ нм и формирование максимума поглощения при $\lambda = 870$ нм. Предложен механизм превращения пленок MoO_3 , включающий: формирование в процессе приготовления и термообработки пленок MoO_3 центра $[(\text{Va})^{++} e]$, переход электрона из валентной зоны на уровень центра $[(\text{Va})^{++} e]$ с образованием центра $[(e (\text{Va})^{++} e)]$

Работа [57] демонстрирует свойства наноструктур MoO_3 , выращенных посредством термического окисления, которое является быстрым и экономичным технологическим процессом. Получен MoO_3 в виде длинных прямоугольников и нанопроволок, который может быть использован в датчиках.

В работе [58] основное внимание уделяется изучению процессов интеркаляции, происходящих в $\alpha\text{-MoO}_3$ в электролитах на водной основе. Электрохимические, композиционные, структурные и оптические характеристики были объединены с исследованиями изменений в транспорте, оптическом поглощении и химическом составе интеркалированных образцов. Кроме того, были проведены испытания на растворение для определения стабильности пленок MoO_3 .

В работе [59] для получения порошка триоксида молибдена с различными морфологиями использовался насыщенный раствор парамолибдата аммония и азотная кислота в качестве сырья путем изменения синтетических параметров гидротермального синтеза в гидротермальном реакторе. Синтезированные порошки характеризовались XRD и SEM. Результаты показали, что гидротермальным методом могут быть получены нановолокна триоксида молибдена более 20 мкм в длину, диаметром $50 \sim 200$ нм при температуре термической обработки более 150°C в течение более 20 часов и коэффициенте кислотности раствора предшественника более 15. Кристаллическое направление роста нановолокон MoO_3 было (001).

В работе [60] были получены порошки MoO_3 со стержнеобразными, пластинчатыми и хлопьеобразными нанокристаллами. В этой статье авторы

впервые излагают новый метод химического влажного травления методом «сверху вниз» для изготовления наноструктур MoO_3 .

В работе [61] на основе MoO_3 разработаны газовые датчики и установлено, что взаимодействие чувствительных пленок 2D- MoO_3 нанокристаллов с газом H_2 приводит к образованию вакансий кислорода и молекул воды, которые, в свою очередь, образуют субстехиометрические оксиды молибдена. Было установлено, что оптимальное время релаксации/восстановления для устройств, изготовленных из нанохлопьев 2D MoO_3 на Si подложке при ~ 50% и 1% содержании H_2 -газа составляет 7с и 24с соответственно.

В работе [62] тонкие пленки триоксида молибдена выращивали путем термического окисления магнетронно напыленных пленок металла. Осажденные пленки металла Mo отжигались на воздухе при различных температурах в диапазон 473-673 К. Исследования влияния температуры отжига на структурные, морфологические, электрические, оптические и электрохимические свойства методами рентгеновской дифракции, фотоэлектронной и рамановской спектроскопии показали, что пленки молибдена, отожженные при 573 К, приводят к росту смешанных фаз α и β - MoO_3 . Хотя эти же пленки, отожженные при 673 К, показали одну фазу

α - MoO_3 с размерами кристаллитов 22нм и оптической шириной запрещенной зоны 3,31 эВ. Электрическое удельное сопротивление пленок Mo составляет 6×10^{-5} см, и при окислении пленок увеличивалось до $3,2 \times 10^{-3}$ см при 673 К. Пленки, отожженные при 673 К, показали хороший циклический вольтамперный отклик.

В работе [63] тонкие пленки MoO_3 и смешанные Mo / W-оксиды были получены с помощью CVD при атмосферном давлении пиролитическим разложением гексакарбониллов металлов. Оптический коэффициент пропускания при нанесении пленок на стеклянные подложки показал 80% в видимой области. В работе [64] демонстрируется простой способ использования MoO_3 для получения конденсаторных электродов, которые имели относительно низкую емкость (~ 2 F / g при 10 мВ / с) из-за низкой электропроводности MoO_3 . Однако

добавление углеродных нано трубок за порогом перкаляции привело к 100-кратному увеличению емкости. Некоторые композиты MoO_3 с С нано трубками показывали емкость до 540 F/g при 0,1 мВ/с.

В работе [65] предложена простая оригинальная методика получения кристаллов молибдена MoO_3 при электродуговом разряде непосредственно из металлического молибдена. Вертикально ориентированная дуга свободного горения была воспламенена между торцевыми поверхностями неохлаждаемых электродов из молибдена. Кристаллы оксида молибдена осаждались на боковой поверхности нижнего электрода (анода). Полученные продукты изучались методами рентгеновской дифракции и оптической микроскопии. Полученный в результате самоорганизации продукт представлял собой бесцветные сверкающие призмы из преимущественно орторомбической фазы $\alpha\text{-MoO}_3$. Оптическая микроскопия указывала на образование плотно упакованных перообразных конгломератов.

Работа [66] демонстрируют полезное влияние легирования атомами Zr и Sn на триоксид молибдена MoO_3 в виде уменьшения шероховатости поверхности и улучшения эффективности солнечных элементов.

В работе [67] сначала были получены метастабильные гексагональные призмы $h\text{-MoO}_3$ с помощью простого химического маршрута с ультразвуковым контролем. После прокаливания при 440°C в течение 2 ч они превратились в термодинамически стабильные стержни на основе монокристаллов $\alpha\text{-MoO}_3$ в результате фазового перехода. Синтезированные продукты были охарактеризованы методами РД, СЭМ, ИК, УФ, ФЛ. Фазовый переход из метастабильной $h\text{-MoO}_3$ в стабильную $\alpha\text{-MoO}_3$ фазу происходит при 419°C в соответствии с результатами дифференциальной термического анализа ДТА. Подготовленные два вида образцов MoO_3 демонстрируют более высокие фотокаталитические характеристики по сравнению с коммерческим MoO_3 . При этом стержни на основе нанопластин $\alpha\text{-MoO}_3$ проявляют немного более высокую активность деградации чем гексагональные призмы $h\text{-MoO}_3$, что, возможно, связано с меньшей шириной запрещенной зоны, меньшими размерами

нанопластин, лучшей адсорбционной способностью и более низкой рекомбинацией фото генерированных электронов и дырок.

В работе [68] исследовано влияние температуры на диэлектрические свойства тонких пленок триоксида молибдена, полученных золь-гель методом. Полученные пленки отжигали при температурах 250, 350 и 400 ° С. Методом РД было обнаружено фазовое превращение аморфной пленки в орторомбическую фазу с предпочтительной ориентацией (0 2 2) при отожигах выше 250°С. Моды спектров комбинационного рассеяния КР тонких пленок MoO_3 были обнаружены в диапазоне частот 1000-600 см^{-1} . По данным УФ-спектроскопии, ширина запрещенной зоны пленок лежит в интервале значений 3,3 - 3,8 эВ.

В работе [69] исследовали изменения цвета при хемо- и фотохромном воздействии на MoO_3 для использования в датчиках и в органических фотоэлектрических (OPV) ячейках при интеркалировании атомами водорода, либо из газообразного водорода на каталитических поверхностях, либо из фотокаталитически разделенной воды. В приложениях обратимость фотохромного воздействия имеет первостепенное значение, поэтому ухудшение функциональности из-за побочных реакций является важной проблемой. Используя мембранный подход высокого давления, можно исследовать восстановление водородом тонких пленок MoO_3 с использованием атомарного водорода в среде, свободной от воды. Водород интеркалирует в MoO_3 , образуя H_xMoO_3 , который медленно разлагается на $\text{MoO}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$. Измерения уменьшения отношения кислород / металл в тонкой пленке показывают ограниченную обратимость водородных датчиков на основе оксидов переходных металлов. Полученные результаты показывают механизмы высокотемпературного восстановления водородом объемного оксида молибдена, которые являются результатом баланса между восстановлением водородом и образованием воды, десорбцией воды, а также зарождением и ростом новых фаз.

В работе [70] аморфные нестехиометрические тонкодисперсные пленки оксидов молибдена были получены прямым ультрафиолетовым облучением аморфных пленок комплексов диоксотропоната молибдена на подложках Si

(100). Было обнаружено, что фотооблученные пленки со среднеквадратичной шероховатостью поверхности $r_{ms} = 231$ нм содержат нестехиометрические оксиды (MoO_{3-x}) которые при отжиге $350^{\circ}C$ на воздухе превращаются в фазу $\alpha-MoO_3$ с гораздо более гладкой поверхностью ($r_{ms} = 164$ нм). При этом и те и другие пленки демонстрируют хорошие оптические качества с прозрачностью в видимой области лучше, чем 80%. Испытания на чувствительность к газам показали, что отожженные пленки MoO_{3-x} демонстрируют лучшую реакцию, чем осажденные пленки, до 50 ppm аммиака при рабочей температуре $350^{\circ}C$ [71].

Таким образом, обзор работ показывает, что различные формы MoO_3 , полученные самыми разнообразными методами от гидротермального синтеза, химического влажного травления, золь-гель осаждения, до электродугового разряда на металлическом молибдене, обладают широким спектром полезных физико-химических и оптических свойств широкозонного полупроводника с запрещенной зоной в интервале 3,3 - 3,8 эВ.

1.2 Основные свойства MoS_2

1.2.1 Диаграмма состояния Mo-S и методы получения MoS_2

Взаимодействие молибдена Mo с серой S изучалось многократно. Как следует из Рис.5, в системе Mo-S образуются два стабильных сульфида молибдена Mo_2S_3 и MoS_2 . Фаза Mo_2S_3 не стабильна при температурах ниже $610^{\circ}C$. В фазе MoS_2 может растворяться до 69% (ат.) S при $1000^{\circ}C$. Температура плавления MoS_2 выше $1800^{\circ}C$. Растворимость S в Mo достигает 1,5 % (ат.) при $1100^{\circ}C$.

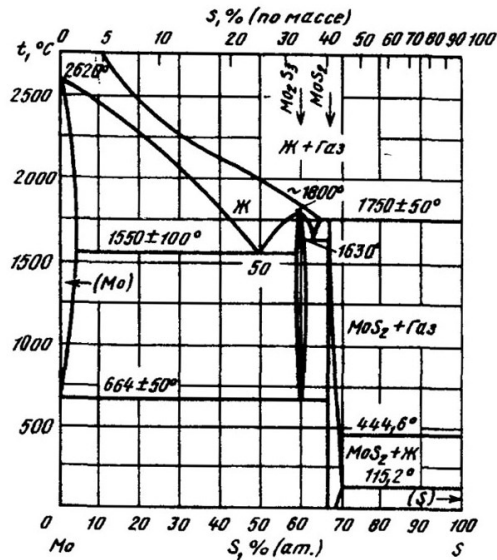


Рисунок 5- Диаграмма состояния молибден-сера Mo-S.

Из-за относительно высокой температуры сублимации (1100°C) синтез дихалькогенидов MoX_2 посредством термического испарения, как правило, игнорируется. Есть сообщения о формировании слоистых соединений MoX_2 термостатическом испарении с использованием стехиометрических количеств элементов в форме порошков [56, 57]. Однако такие подходы можно считать неэффективными, поскольку реакции обычно происходят при очень высоких температурах в вакуумированных трубах несколько дней. Методы CVD предлагают отличные альтернативы термическому испарению при синтезе слоистых соединений MoX_2 . Например, в работе [61] сообщалось о получении молекулярно тонкого MoS_2 при испарении Mo и отжиге под сероводородом (H_2S). Прямое сульфирование испаренного Mo [62], или порошка $\alpha\text{-MoO}_3$ [58] можно рассматривать как простейшие подходы при синтезе слоистого MoS_2 .

1.2.2 Кристаллическая структура и полиморфизм MoS_2

Не только дисульфид молибдена, но все дихалькогениды переходных металлов кристаллизуются в слоистых структурах [72,73]. Этот класс соединений очень интересен из-за разнообразных свойств его членов: квазидвумерной структуры; широкого диапазона электрических свойств, начиная от полупроводниковых и через металлическое к сверхпроводящему состоянию

при достаточно низкой температуре; а также способности некоторых из этих соединений к интеркаляции. Из-за сильных взаимодействий между d -электронами атомов переходных металлов, d состояния дихалькогенидов расщепляются на две полосы, из которых нижняя энергетическая d -зона в основном имеет характер $d z^2$. Является ли данный материал полупроводником или металлом, зависит от степени заполнения этой полосы $d z^2$. Соединения MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 и WSe_2 являются полупроводниками, потому что их $d z^2$ полосы полностью заполнены.

Эти соединения кристаллизуются в слоистой структуре, такой, что атомы халькогена расположены в плотноупакованных гексагональных слоях, а атомы переходных металлов имеют шестикратную тригональную призматическую координацию [73]. Существует два политипа, 2H и 3R, из-за разных последовательностей расположения слоев. Политип 2H (Рис.5) имеет два слоя в элементарной ячейке, уложенной в гексагональной симметрии в последовательности AbA/BaB в сечении $[1120]$ и принадлежит к пространственной группе $P 6_3/mmc$. Верхний регистр последовательности букв обозначает атомы халькогена, буквы нижнего регистра для атомов переходных металлов и знак / обозначает силы Ван-дер-Ваальса между двумя слоями атомов халькогена. Элементарная ячейка политипа 2H имеет вид призматического шестигранника (Рис.6 слева) с параметрами: $a=3.26$ и $c=12.3$ Å.

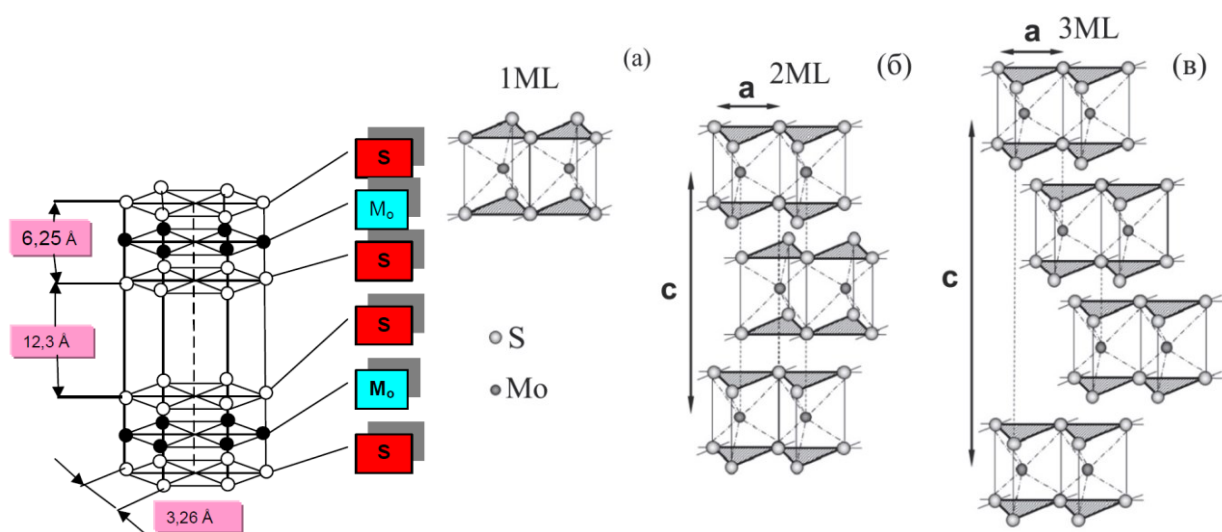


Рисунок 6- Кристаллическая решетка дисульфида молибдена, политип 2H.

Помимо centrosимметричного 2H- политипа с ячейкой, состоящей из слоев с укладкой АБА (Рис. 6 (б)), существует также неcentrosимметричный 3R-политип с ячейкой, состоящий из слоев с укладкой АБВА (Рис. 6 (в)). Схематическое изображение одного слоя представлено на Рис.6(а)). Пространственные группы симметрии для одного слоя $P\bar{6}m2$, для 2H политипа $P6_3/mmc$ и для 3R политипа $R3m$

Политипизм ДПМ играет важную роль в создании устройств нанoeлектроники. Например, возможно создание спин - поляризованного тока в неcentrosимметричных слоях 3R-MoS₂ [73]. Весьма перспективными для нано - и оптоэлектроники могут оказаться многослойные структуры ДПМ, находящие свое применение в создании высокочувствительных приемников, газовых сенсорах и полевых транзисторов.

Политип R3m (3R) имеет три слоя в направлении оси *c* (направление [0001]) в ромбоэдрической симметрии с последовательностью AbA/BcB/CaC в сечении [1120], и принадлежит к пространственной группе R3m. Атомы металла и халькогена плотно соединены в основном посредством ковалентного взаимодействия в пределах слоев, в то время как соседние слои атомов халькогена связаны относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Поверхность кристаллов, перпендикулярных к оси *c* обычно называется поверхностью Ван-дер-Ваальса. Сильная анизотропия кристаллической структуры этих соединений приводит к легкому скалыванию кристаллов. Поэтому и физические свойства этих соединений должны быть очень анизотропными.

Толщина одного элементарного слоя MoS₂ равна 6,25 Å. Поэтому пленка дисульфида молибдена толщиной 0,025 мкм состоит из 40 слоев с 38 плоскостями скольжения между ними. Высокая адгезия дисульфида молибдена к металлам обусловлена прочными молекулярными связями, образуемыми атомами серы с металлом; строение кристаллической решетки обеспечивает наличие важных для смазочных материалов высоких адгезионных свойств

1.2.3 Электронная структура и оптические свойства MoS_2

Электронные характеристики ДПМ варьируются от металла до полупроводника [14,15,25–27]. Структуры электронных зон многих ДПС были теоретически исследованы с использованием нескольких методов моделирования. В 1970-х годах полуэмпирические расчеты, основанные на методе сильной связи, были выполнены Бромли, Мюрреем и Йоффе без учета эффектов межслоевого взаимодействия [28,29]. С 1970-х годов по настоящее время были сделаны и широко использовались расчеты *ab initio* из первых принципов с использованием теории функционала плотности (DFT) с различными приближениями (например, приближения локальной плотности (LDA)) [30–40]. Эти модели руководствовались различными спектроскопическими инструментами [14, 18, 24, 27, 41–50].

В последнее время MoS_2 представляет особый интерес. Как показано на рисунке 7, объемный MoS_2 представляет собой полупроводник с непрямой запрещенной зоной шириной 1,2 эВ, которая берет свое начало от вершины валентной зоны, расположенной в точке Γ , до дна зоны проводимости на полпути между точками Γ и K . Следует отметить, что в точке K объемного MoS_2 имеется прямая запрещенная зона.

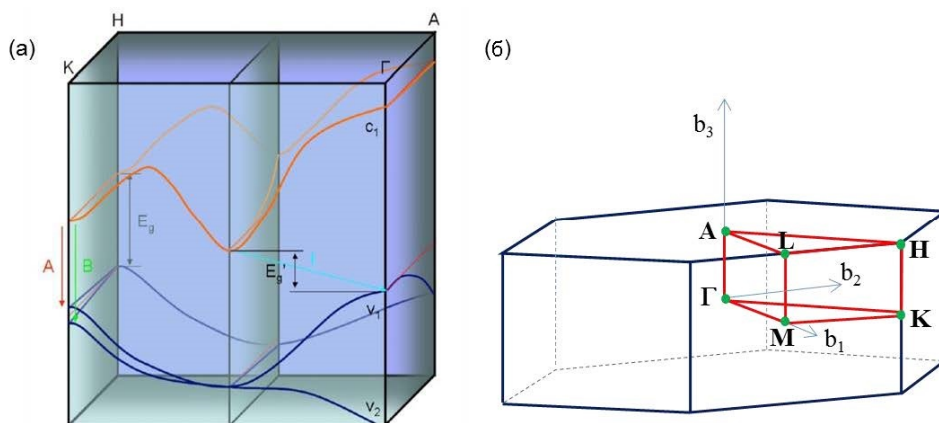


Рисунок 7- (а) Зонная структура объемного MoS_2 [46]. (б) зона Бриллюэна и особые точки гексагональной решеточной системы (MoS_2) [57].

С уменьшением числа слоев основная непрямая запрещенная зона (от точки Γ до середины между точкой Γ и точкой K) увеличивается из-за эффекта квантового ограничения. В случае монослоя MoS_2 она становится больше, чем прямая запрещенная зона, расположенная в точке K , которая изменилась менее чем на 0,1 эВ при уменьшении числа слоев. В пределе монослоя MoS_2 превращается из объемного непрямозонного полупроводника в двумерный прямозонный полупроводник с большей запрещенной зоной. Непрямая запрещенная зона объемного MoS_2 (1,2 эВ) вытесняется прямой запрещенной зоной (1,9 эВ) в точке K монослойного MoS_2 , как показано на рисунке 8.

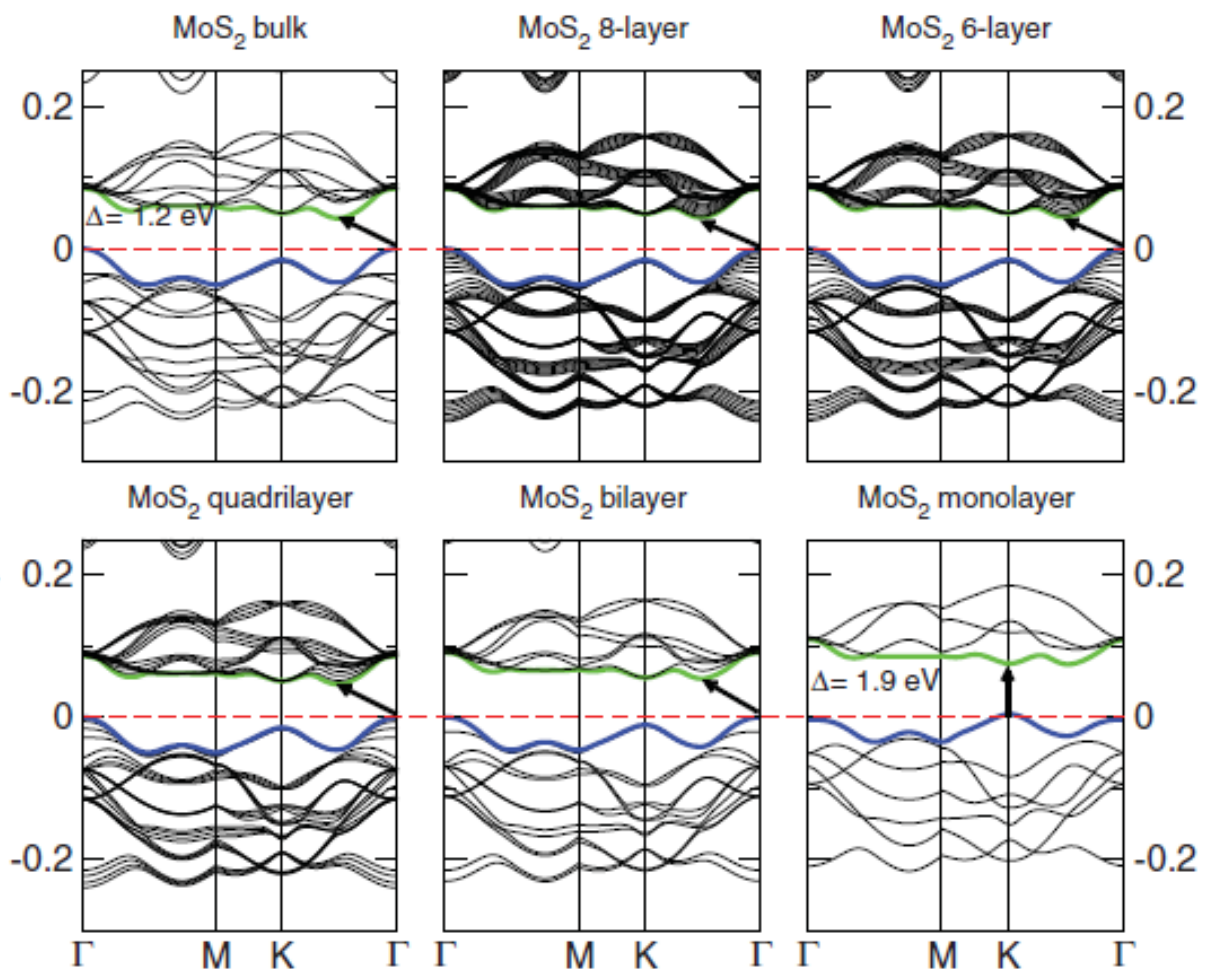


Рис.8. Зонная структура MoS_2 с разным числом слоев [36]

Эта зависящая от номера зонная структура слоя обусловлена квантовым ограничением по оси с кристалла. Изменение ширины запрещенной зоны с толщиной пленки было предсказано Сандомирским в 1963 году. Было показано,

что ширина запрещенной зоны полупроводниковых пленок изменяется
 изменяется на $\Delta E_g = \hbar^2 \pi^2 / 2ma^2$ где a - толщина пленки [51,52]. Квантовое
 ограничение носителей изучалось не только в ультратонкой пленке MoS₂, но и
 других ДПМ [53–55]. Эффективная масса вне плоскости для электронов и дырок
 вокруг точки К намного превосходит массу свободных электронов и дырок (m_0).
 Тогда как эффективная масса дырок вокруг точки Г оценивается в 0,4 m_0 , а
 эффективная масса электрона минимума зоны проводимости вдоль направления
 Г-К составляет всего 0,6 m_0 [46]. Следовательно, уменьшение толщины до
 монослоя приводит к значительному квантовому ограничению. Как показано на
 рисунке 7а, волновой вектор разрешенного электронного состояния для монослоя
 MoS₂ может возникать непосредственно в направлении А-Н. Увеличивая толщину
 MoS₂, внеплоскостной импульс k будет приближаться к направлению Г-К (рисунок
 7б). В этом случае вершина зоны проводимости и дно валентной зоны находятся в
 точке Г и вдоль направления Г-К. Вклад d-орбиталей в зонную структуру MoS₂
 представляет особый исследовательский интерес [25,28,32,33,42,56]. 2H-MoS₂ с
 тригональной призматической координацией имеет заполненную d_{z^2} валентную
 зону, которая перекрывает заполненные sp-орбитали атомов S. Зона
 проводимости происходит из вырожденных $d_{x^2 - y^2}$ и d_x -орбиталей, которые
 перекрываются с пустыми антисвязывающими sp-орбитали атомов S. На основе
 данных плотности состояний (DOS) [34–37,39] было обнаружено, что валентная
 зона и зона проводимости вблизи точки Г являются линейной комбинацией d-
 орбиталей атомов Мо и pz-орбиталей атомов S. В точке К состояния валентной
 зоны и зоны проводимости в основном состоят из d-орбиталей атомов Мо,
 которые расположены в середине молекулы S – Мо – S. По сравнению с атомами
 Мо атомы S имеют сильную межслойную связь; энергия их электронного
 состояния зависит от толщины слоя и приводит к прямой запрещенной структуре
 в точке К при уменьшении толщины слоя. Ожидается, что в качестве двумерного материала монослой MoS₂ будет иметь
 сильные экситонные эффекты, которые будут влиять на оптические свойства.
 Хотя ранее сообщенная экспериментальная и теоретическая ширина запрещенной

зоны для MoS₂ составляет около 1,9 эВ, недавние расчеты, основанные на методе GW для монослоя MoS₂, показали, что ширина запрещенной зоны квазичастиц больше. Тем не менее, результаты расчетов сильно варьируются от 2,2 до 2,8 эВ [37,66,68–73].

1.2.4 Динамика решетки. Комбинационное рассеяние

Далее мы рассмотрим динамику решетки (рис.9) в MoS₂, которая соответствует фоннным модам, обуславливающим комбинационное рассеяние и ИК-поглощение. Как показано на рисунке 5, один слой MoS₂ состоит из двух гексагональных плоскостей атомов S и интеркалированной гексагональной плоскости атомов Mo. Точечная группа симметрии атомов S - C_{3v}, а симметрия атомов Mo - точечная группа D_{3h}. Кроме того, неприводимые представления C_{3v} и D_{3h} связаны с фактор-группой D_{6h} [80]. Следовательно, MoS₂ с четным числом слоев или объемного кристалла имеет симметрию, аналогичную точечной группе D_{6h}, а системы с нечетным числом слоев (включая монослойные кристаллы) имеют симметрию пространственной группы D_{3h} (без инверсионной симметрии) [38].

Существует четыре активных комбинационных режима первого порядка, которые присутствуют в большинстве описанных исследований спектроскопии комбинационного рассеяния MoS₂: A_{1g}, E_{2g}¹, E_{2g}² и E_{1g}.

Как показано на рисунке 9, мода A_{1g} обусловлена межплоскостными колебаниями атомов S, если смотреть в направлении [100]. Другие три активных рамановские моды обусловлены плоскостными колебаниями, показанными на рисунке 9. Среди четырех комбинационных активных мод моды A_{1g} и E_{2g}¹ вблизи 400 см⁻¹ легко наблюдаемы, тогда как моды E_{1g} и режим E_{2g}² обычно не могут быть обнаружены обычными измерениями комбинационного рассеяния.

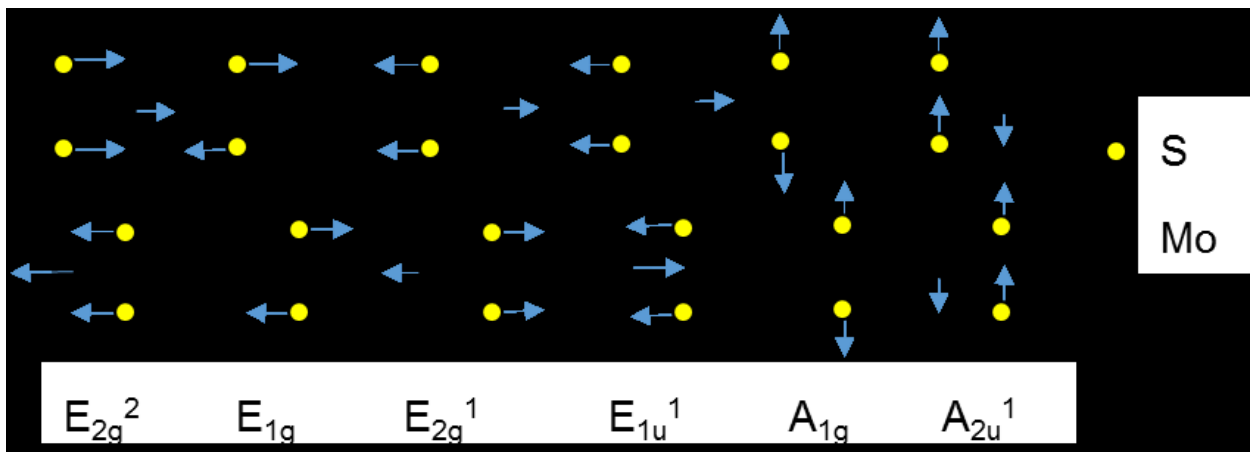


Рисунок 9- Вектор смещения атомов четырех комбинационно-активных мод E_{g2}^2 , E_{1g}^1 , E_{g1}^2 , A_{1g}^1 первого порядка и двух ИК-активных мод E_{u1}^1 и A_{u1}^2 , если смотреть в направлении $[100]$ [81–83].

В дополнение к четырем активным рамановским модам первого порядка (A_{1g} , E_{2g1} , E_{2g2} и E_{1g}) существуют четыре моды решетки вырождения - E_{2u} , E_{1u1} , B_{1u} и B_{2g2} - которые неактивны. Среди них E_{1u1} и A_{2u1} - ИК активные моды [83].

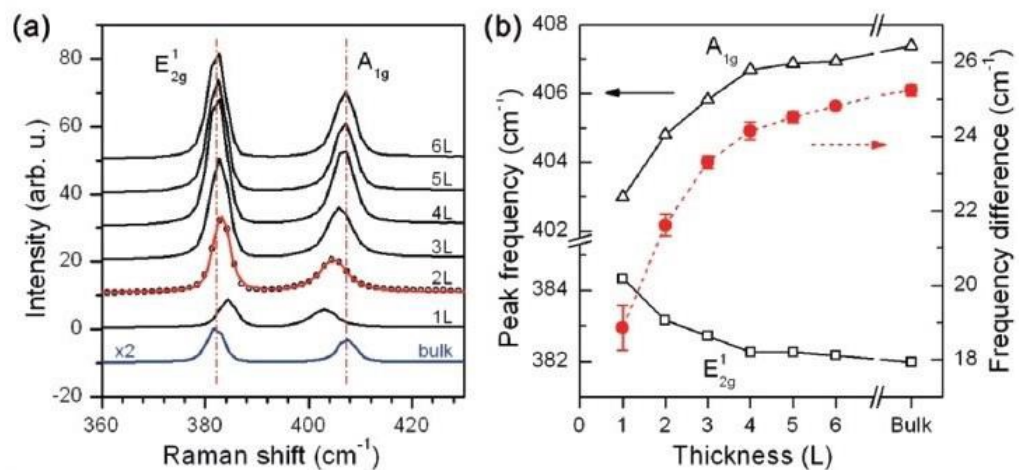


Рисунок 10 (а) - Спектр комбинационного рассеяния для различных толщин MoS2. (б) Частоты мод A_{1g} и E_{2g1} в зависимости от толщины слоя [82].

Следует отметить, что большинство спектров комбинационного рассеяния показывают сильные сигналы для мод E_{2g}^1 и A_{1g} , как показано на рисунке 10 а. Чтобы объяснить колебательные моды E_{2g}^1 и A_{1g} , было введено много классических моделей. Например, Бромли использовал модель Борна – Вона в

приближении ближайшего соседа, пытаясь объяснить это наблюдение [90]. С другой стороны, T.J. Wieting и J.L. Verble обнаружили, что классическая модель диэлектрического осциллятора хорошо согласуется с данными об отражении в инфракрасном диапазоне и комбинационном рассеянии [80]. Эта модель хорошо подходит, потому что межслойная сила примерно в 100 раз меньше, чем внутрислойная сила [89], и поэтому нужно учитывать только межатомные силы в одном слое. Кроме того, из-за малого эффективного заряда кулоновская сила незначительна [80]. Однако С. Lee и соавт. обнаружили, что эти две моды демонстрируют аномальную зависимость от толщины пленки, как показано на рисунке 10 [81]. Например, когда толщина пленки увеличивается, частота моды E_{2g}^1 уменьшается (красные смещения), в то время как частота моды A_{1g} увеличивается (синие смещения). Этот зависящий от толщины сдвиг частоты означает, что частоты E_{2g}^1 и A_{1g} лучше подходит для определения ультратонкой толщины MoS_2 , чем максимальная интенсивность или ширина линий, не более чем для четырех слоев [91]. Этот результат согласуется с данными оптической микроскопии, атомно-силовой микроскопии (АСМ) и измерениями фотолюминесценции [47,81,91]. Основываясь на различных опубликованных источниках, мы суммировали разные значения частот мод E_{2g}^1 и A_{1g} , обнаруженные в объемном и тонких слоях MoS_2 при различных длинах волн лазера.

Зависимость частоты мод E_{2g}^1 и A_{1g} от толщины слоя MoS_2 можно объяснить с помощью модели силы Ван-дер-Ваальса. По мере увеличения числа слоев усилие восстановления между межслойными связями S – S будет увеличиваться, что соответствует наблюдаемому тренду увеличения частоты внеплоскостной моды A_{1g} . Однако пик E_{2g}^1 показывает красное смещение при увеличении числа слоев, что говорит о том, что классическая модель для связанных гармонических осцилляторов неадекватна, и существует дополнительное межслоевое взаимодействие. Одна из причин неадекватности классической модели заключается в том, что она рассматривает только слабое межслоевое взаимодействие. Однако свойства слоев MoS_2 могут отличаться от свойств на

поверхности объемного MoS_2 . Это согласуется с измерениями поверхностных явлений, исследованными П. А. Бертраном, который сообщил о дисперсии поверхностных фононов MoS_2 , измеренной с помощью спектроскопии потерь энергии электронов высокого разрешения (HREELS). Было обнаружено, что энергия пика оптической моды A_{1g} для тонких слоев на $3,1 (\pm 0,2)$ мэВ ниже, чем у соответствующего объемного фонона [92].

Фактически, красное смещение пика E_{2g}^1 с увеличением толщины слоя связано с тем, что более тонкий MoS_2 имеет более короткое расстояние между слоями S – Mo – S. В 1977 г. В. J. Mrstik и соавт. обнаружил реконструкцию поверхности в MoS_2 с помощью низкоэнергетической дифракции электронов (LEED). Эти измерения LEED показали, что верхнее внутрислоевое пространство между атомами S – Mo – S тонкого MoS_2 сжимается до 5% по сравнению с объемными плоскостями [94]. Эти результаты показывают, что эффекты суммирования слоев изменяют внутрислоевую структуру.

1.3 Выводы по 1 главе. Цели и задачи исследования

Таким образом, обзор оригинальных работ по получению различными способами полупроводниковых соединений MoO_3 и MoS_2 со слоистой структурой и исследованию их атомного строения и электронной структуры показывает, что:

1. Тот или иной метод получения слоистого триоксида молибдена MoO_3 (химическое осаждение из паровой фазы, гидротермальный синтез, химическое влажное травление, золь-гель осаждение, электродуговой разряд на металлическом молибдене) определяет набор функциональных свойств из всего широкого спектра физико-химических свойств этого материала.

2. В зависимости от способа получения MoO_3 ширина запрещенной зоны широкозонного полупроводника может изменяться в интервале 3,3 - 3,8 эВ.

3. Из-за относительно высокой температуры сублимации дисульфида серы MoS_2 (1100°C), оптимальным методом его получения является химическое осаждение из паровой фазы CVD (chemical vapor deposition).

4. Зависимость частоты мод КР рамановских спектров E_{2g}^1 и A_{1g} от толщины слоя MoS_2 как и наличие экситонного зона-зонного перехода, можно использовать для идентификации сверхтонких, в том числе, монослойных пленок MoS_2 .

На основании этих выводов была сформулирована цель диссертационной работы и поставлены задачи по ее реализации.

Целью работы является установление закономерностей влияния технологических условий газотранспортного осаждения (температура синтеза и состав газотранспортной среды) на кристаллическую структуру, морфологию микро- и нанокристаллов и электронное строение (ширину запрещенной зоны) полупроводниковых соединений молибдена со слоистой структурой MoO_3 и MoS_2 .

Основные задачи работы:

1. Определить технологические условия и установить режимы (температуры синтеза и состава газов) газотранспортного осаждения из паровой фазы полупроводниковых соединений триоксида молибдена MoO_3 и дисульфида молибдена MoS_2 .

2. Определить механизмы влияния технологических условий газотранспортного осаждения на атомную структуру, морфологию и ширину запрещенной зоны микро- и нанокристаллов MoO_3 и MoS_2 .

3. Установить влияние температурных режимов и составов газотранспортной среды при получении микрокристаллов MoO_3 , на их устойчивость к механическим воздействиям.

4. Исследовать влияние относительной толщины сверхтонких слоев MoS_2 на их морфологию и оптические свойства.

2 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НАНОСТРУКТУР MoO_3 И MOS_2 .

2.1.1 Получение наноструктур MoO_3 методом химического осаждения из паровой фазы (CVD).

Методов получения MoO_3 с вариацией технологических режимов на сегодняшний день довольно много: метод химического осаждения из паровой фазы, метод металлорганического осаждения из паровой фазы, золь-гель метод, гидротермальный синтез, сольвотермальный синтез, термическое испарение. Все вышеперечисленные технологии позволяют вырастить наноструктуры оксидов молибдена любой морфологии.

Однако основным методом получения различных наноструктур MoO_3 является метод химического осаждения из паровой фазы (CVD). Данный метод довольно прост с позиции используемого оборудования и весьма эффективен с точки зрения получения больших объемов высококачественного вещества. Суть данного метода состоит в том, что конечный продукт образуется на подложке-мишени (находящейся в наименее нагретой зоне), в результате взаимодействия газообразных веществ-прекурсоров в горячей зоне или термоллиза пара вещества-прекурсора. При этом вещества-прекурсоры могут представлять собой не только газы, но и твердые вещества или жидкости.

В этом случае они испаряются в центральной зоне печи, а затем транспортируются к подложке-мишени с помощью газа-носителя, который может быть как «инертным», так и участвовать в синтезе. Также возможна организация процесса без газа-носителя. В этом случае эксперимент выполняется под динамическим вакуумом. Химическая чистота продукта, осажденного из газовой фазы, существенно выше, чем при использовании других методов, в том числе и золь – гель техники, так как вещества, используемые в качестве прекурсоров, очищаются от примесей при переходе в газовую фазу. Основные механизмы роста наноструктур данным методом - «пар-жидкость-кристалл» и «пар-кристалл». Обычно весь процесс протекает в кварцевой трубе, вставленной в трубчатую печь. Температура испарения источников, давление системы, используемые газы-

носители, наличие подложек, а также геометрия системы могут существенно влиять на свойства полученных наноструктур.



Рисунок 11- Экспериментальная установка для синтеза образцов MoO_3

Для получения образцов MoO_3 мы использовали установку в виде горизонтальной трубчатой печи с кварцевой трубкой, общий вид которой приведен на Рис.11 В качестве газа-носителя через трубу пропускается инертный газ Ar со скоростью потока $40 \text{ см}^2/\text{мин}$, к которому добавлялся кислород, или закись азота, или пары воды.

Реакция образования триоксида молибдена при нормальном атмосферном давлении описывается следующим уравнением:

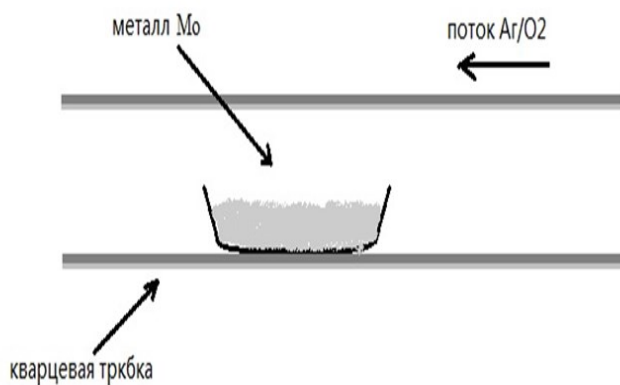


Рисунок 12 - Схема синтеза MoO_3 в нагреваемой кварцевой трубке

2.1.2 Получение дисульфида молибдена MoS_2 методом химического осаждения из паровой фазы (CVD).

Получение дисульфидов молибдена MoS_2 на металлических подложках в парах серы.

Сульфиды молибдена MoS_2 на металлических подложках в парах серы получали в той же горизонтальной трубчатой печи с кварцевой трубой, представленной на Рис.12. Для этого химически чистую металлическую подложку из молибденовой фольги размещали в средней части кварцевой трубы, а лодочку с серой помещали в начале кварцевой трубы при $T=100-150$ С. Перенос паров серы к металлической подложке осуществлялся газом-носителем аргоном Ar.

Синтез MoS_2 осуществлялся при достижении заданного значения температуры металлической подложки в центре печи в пределах $300-1000^\circ\text{C}$,

Реакция синтеза сульфидов при нормальном атмосферном давлении описывается следующим уравнением: $Mo + S + (Ar) \rightarrow MoS_2$.

В Главе 4 мы покажем, что при формировании MoS_2 газотранспортным переносом паров серы на металлические пластины молибдена, расположенные в горячей зоне кварцевого реактора, в интервале температур $800^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}$ образуются дисульфиды молибдена различных модификаций/политипов: гексагональной $P6_3/mmc$ при 800°C и ромбоэдрической (тригональной) $R3m$ при 1000°C .

b) Получение очень тонких слоев сульфидов MoS_2 на подложках из слюды методом химического осаждения из паровой фазы (CVD).

Для получения тонких и тончайших слоев MoS_2 на подложках из слюды, мы использовали тот же реактор (Рис.12), который состоял из герметизированной кварцевой трубы, средняя часть которой нагревалась до необходимых температур $525-600^\circ\text{C}$ с помощью электрической печи. В средней, высокотемпературной части кварцевой трубы размещалась молибденовая фольга, предварительно очищенная от окислов в соляной кислоте и затем промытая в дистиллированной воде. Через герметизированную кварцевую трубу пропускался поток аргона высокой чистоты с расходом $15-20$ см³/мин. В кварцевой трубе, со стороны входа

аргона, в температурной зоне 150 °С была расположена керамическая лодочка с ОСЧ серой. Образующиеся пары серы переносились потоком аргона в высокотемпературную область трубы и там взаимодействовали с поверхностью молибденовой фольги. В результате этого взаимодействия на поверхности молибдена образовывался слой дисульфида молибдена, плотность, морфология и структура которого зависела от температуры синтеза. Над молибденовой фольгой на расстоянии 3-5 мм располагалась подложка из слюды (мусковит), на которую и осаждались слои MoS₂. Толщина осажденных слоев варьировалась в зависимости от температуры и времени осаждения паров дисульфида молибдена от мономолекулярного слоя до полупрозрачных многомолекулярных/многослойных структур.

2.2 Физические основы экспериментальных методов исследования .

2.2.1 Метод рентгеновской дифракции (РД)

Рентгеновский дифрактометр ДРОН 4-07 предназначен для проведения широкого круга рентгеноструктурных исследований кристаллических материалов. Принцип действия дифрактометра основан на явлении дифракции рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристаллической решетки исследуемого вещества. Пучок рентгеновских лучей отражается от плоскостей с индексами (hkl), удовлетворяющих уравнению Вульфа-Бреггов

$$n \cdot \lambda = 2 d_{hkl} \cdot \sin\theta, \quad (2.1)$$

где d_{hkl} - межплоскостное расстояние, θ - угол отражения дифрагированного пучка, n -порядок отражения.

В дифрактометре ДРОН 4-07 используется фокусировка с плоским образцом по Бреггу-Брентано (Рис.13), допускающей вращение образца в собственной плоскости. Фокус рентгеновской трубки и приемная щель детектора расположены на окружности, в центре которой расположен плоский образец. Регистрация картины осуществляется при синхронном вращении детектора и образца вокруг оси гониометра, проходящей через центр окружности, причем угловая скорость вращения детектора вдвое больше угловой скорости вращения образца. Точность

отсчета синхронного вращения детектора и образца, измеренного по шкале детектора $\sim \pm 0,03^\circ$

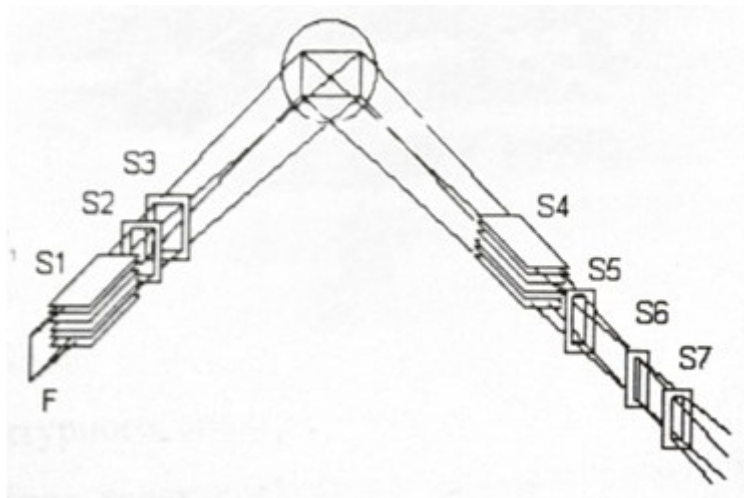
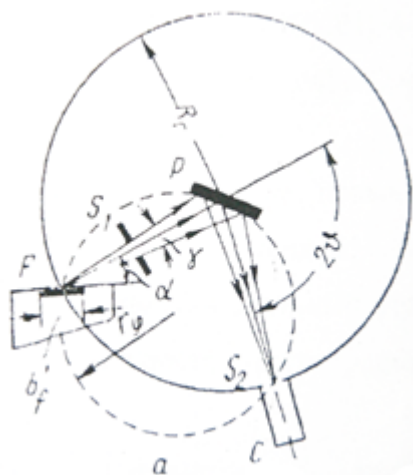


Рисунок 13- Ход лучей и фокусировка по Бреггу-Бретано в дифрактометре ДРОН-4.

F - источник излучения; C - счётчик; S_2 - щель счётчика; Hc- высота щели; bc - ширина щели счётчика; Rr - радиус окружности; P - плоский образец; S_1, S_3 - сменные и регулируемые щели; S_3', S_3'' - щели Соллера; bf-ширина проекции; bf - ширина фокуса; Hf - высота проекции; r0 - радиус фокусирующей окружности; α — угол выхода первичного пучка; θ — угол отражения; γ - угол расходимости первичного пучка.

В дифрактометре ДРОН 4-07 используется рентгеновское характеристическое излучение, источником которого является рентгеновская трубка, рассчитанная на напряжение до 30 кВ и дающая стабильное излучения 0,03%-0,1%. В настоящей работе применяется Co K α -излучение ($\lambda=1,790\text{\AA}$). Для выделения узкого участка спектра используется амплитудная дискриминация сцинтиляционным счетчиком, а также селективно поглощающий фильтр из Ni, толщиной $\sim 0,018$ мм.

Кванты рентгеновского излучения, дифрагированного от образца, преобразуются блоком детектирования в электрические импульсы. Электрические импульсы с входа блока детектирования подвергаются усилению, амплитудной дискриминации и далее используются в качестве информационного сигнала для

измерения и регистрации скорости счета I импульсов рентгеновского излучения. Основная аппаратная погрешность измерения скорости счета импульсов не превышает 0,4%. Дифрактометр ДРОН 4-07 работает в комплекте с ПЭВМ на базе микропроцессора Intel80486-DX4 и производит обработку результатов по специальным программам.

Специальные устройства в дифрактометре позволяют проводить автоматическую съемку дифрактограмм по точкам. Эти устройства обеспечивают смещение образца и счетчика на заданный угловой интервал, автоматическое включение счетного устройства, регистрацию счета и угла поворота счетчика на дисплее ЭВМ.

Большим преимуществом дифрактометра является наличие дискретного режима съемки, который позволяет с шагом, кратным $0,01^\circ$, обследовать по точечно любой участок дифрактограммы со временем экспозиции в каждой точке от 1 до 32 секунд.

Съемка с малым шаговым перемещением ($0,01^\circ$) и регистрация результатов счета импульсов в цифровом виде успешно используются для обнаружения слабых линий на дифрактограмме, для уточнения положения и формы максимумов. Чувствительность рентгенофазового анализа возрастает в сотни раз по сравнению со съемкой дифрактограмм в ручном режиме, где результаты эксперимента представляются в аналоговом виде.

После отражения от образца пучок проходит через щели Соллера S_4 , щель S_5 и попадает в приемную (аналитическую) щель S_0 , а затем через анти рассеивающую щель S_7 попадает на счетчик. Для сохранения фокусировки фокус рентгеновской трубки, ось образца и приемная щель должны в процессе съемки находиться на одной окружности переменного радиуса $r=R/2\sin\theta$, где R —радиус гониометра.

Каждый химический элемент и соединение, а также полиморфные модификации обладают своим типом кристаллической решетки и размерами элементарных ячеек. Абсолютное большинство реальных материалов состоит из нескольких фаз. Определение фазового состава образца является наиболее

распространенной и сравнительно легко решаемой задачей рентгеноструктурного анализа. Каждая фаза имеет свою кристаллическую решетку, а значит, характеризуется и определенным набором межплоскостных расстояний. Поэтому для решения вопроса о том, какая фаза присутствует в пробе, достаточно рассчитать рентгенограмму или дифрактограмму, снятую по методу поликристалла (порошка) и сравнить полученный ряд межплоскостных расстояний с табличными значениями. Совпадение (в пределах ошибок эксперимента) опытных и табличных значений d/n и относительной интенсивности линий позволяет однозначно идентифицировать присутствующую в образце фазу.

Сравнение с табличными результатами начинают с наиболее интенсивных линий. Если три-четыре наиболее интенсивных линии предполагаемой фазы отсутствуют, то полученные значения d/n следует сравнить с табличными для другой фазы.

Межплоскостные расстояния для различных неорганических фаз имеются в ряде справочников. Наиболее полный и постоянно обновляемый определитель фаз - картотека ASTM (Американское общество испытаний материалов). На карточке указываются химическая формула соединения, а также пространственная группа, периоды элементарной ячейки, межплоскостные расстояния и индексы дифракционных линий. Приведен полный перечень линий данного вещества и их относительные интенсивности, а также условия съемки рентгенограммы. Могут быть включены также такие физические характеристики, как плотность, цвет, оптические свойства. В верхней части карточки указаны d/n трех самых сильных линий и их относительные интенсивности, а также линия с наибольшим межплоскостным расстоянием. Обязательно указывается цитируемый литературный источник.

Если в анализируемом образце присутствуют несколько фаз, то рентгенограмма является результатом наложения дифракционных картин от всех этих фаз, причем интенсивность линий каждой фазы зависит от ее объемной доли. В таком случае пользование таблицами наталкивается на принципиальные

трудности, поскольку наиболее сильные линии рентгенограммы могут принадлежать разным фазам, и возникает необходимость проверки большого числа их возможных комбинаций. В этих случаях знание химического состава образца существенно облегчают задачу идентификации, так как позволяют узнать, сколько основных фаз есть в пробе, и быстро сделать выбор между подходящими вариантами. Комплексное применение методов необходимо как для ускорения фазового анализа, так и для его однозначности.

Важным вопросом является чувствительность качественного фазового анализа, т.е. минимальное количество фазы, которое можно определить в многофазных композициях. Ясно, что чувствительность определяется соотношением интенсивности наиболее сильной линии на рентгенограмме фазы и интенсивности фона [94 -96].

2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Электронная микроскопия является важным методом для исследования поверхности, состава и морфологических свойств нано структур. Взаимодействие электронов сфокусированного пучка с атомами образца может приводить не только к их рассеянию, которое используется для получения изображения в просвечивающих электронных микроскопах, но и к появлению различных вторичных явлений (вторичная электронная эмиссия, тормозное рентгеновское излучение, характеристическое рентгеновское излучение, катодоллюминесценция, прохождение и поглощение электронов и т.д.), несущие информацию о свойствах поверхности материала. Энергия и глубина выхода вторичных частиц определяются их природой, свойствами материала и энергией первичных электронов. Для создания изображения в СЭМ наиболее часто регистрируются вторичные электроны. В СЭМ изображение поверхности во вторичных частицах создается благодаря развертке сфокусированного пучка электронов (зонда) по поверхности исследуемого образца. Поскольку контраст, возникающий при регистрации отраженных, т.е. упруго рассеянных и вторичных электронов, в основном, связан с углом падения электронов на образец, то на изображении выявляется поверхностная структура. Взаимодействие электронов

сфокусированного пучка с атомами образца наряду с отраженными и вторичными электронами приводит к появлению рентгеновского излучения, которое возникает за счет неупругих потерь энергии электронов зонда. Под рентгеноспектральным микроанализом понимают определение элементного состава микрообъемов по возбуждаемому в них характеристическому рентгеновскому излучению. Для анализа характеристического спектра в рентгеноспектральном микроанализаторе (РСМА) используют кристалл-анализатор. При взаимодействии электронного зонда с образцом одним из возможных возбуждаемых сигналов является характеристическое рентгеновское излучение. При проникновении первичных электронов в образец они тормозятся не только электрическим полем атомов, но и непосредственным столкновением с электронами атомов материала. В результате этого первичные электроны могут выбивать электроны с внутренних К-, L- или М-оболочек, оставляя атом образца в энергетически возбужденном состоянии. Образующиеся вакансии заполняются электронами, перешедшими с более высоких энергетических уровней. Атом переходит в основное состояние, избыточная энергия выделяется в виде кванта рентгеновского излучения. Поскольку энергия возникающего кванта зависит только от энергии участвующих в процессе электронных уровней, а они являются характерными для каждого элемента, возникает характеристическое рентгеновское излучение. Так как каждый атом имеет вполне определенное конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определенного типа, характеристическое рентгеновское излучение дает дискретный линейчатый спектр. Количественный анализ элементов проводится измерением интенсивности линий характеристического спектра участвующих элементов.

Схематическое изображение устройства СЭМ представлено на рис.14.

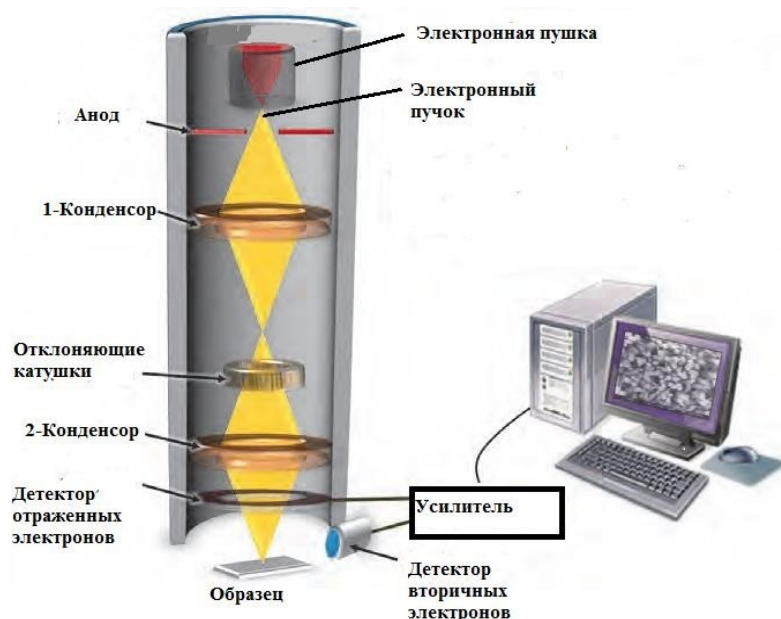


Рисунок 14 - Схематическое изображение устройства СЭМ

2.2.3. Спектроскопия диффузного отражения

Этот метод можно применять для анализа оптических свойств порошков, грубых поверхностей твердых образцов и даже жидкостей. Он часто может заменить традиционные измерения оптических спектров пропускания при измельчении образцов и изготовлении и таблеток в КВт. Спектроскопия диффузного отражения основана на явлении, которое возникает, когда излучение отражается от шероховатой поверхности. В таком эксперименте излучение отражается, поглощается, рассеивается и пропускается поверхностью образца. Диффузно отраженный свет собирается специальной оптикой и направляется на детектор спектрометра, в итоге чего получается ИК спектр. Количество отраженной энергии описывается уравнениями Френеля. При этом может быть собрана только часть пучка, который рассеян в пределах образца и возвращена к поверхности.



Рисунок 15- Принцип диффузного отражения

Образцы, приготовленные для измерений диффузного отражения, должны быть однородны и хорошо перемешаны. Неоднородные образцы приведут к отсутствию воспроизводимости и затруднят количественные определения. Спектры диффузного отражения необходимо подвергнуть преобразованиям Кобелки-Мунка, в котором отражение образца связано с поглощением:

$$(1 - R)^2 / 2R = \alpha S \quad (2.2)$$

где R – коэффициент диффузного отражения, α – коэффициент поглощения, S – коэффициент рассеяния. Обычно зависимостью коэффициента рассеяния от длины волны пренебрегают. Коэффициент рассеяния S зависит от размеров частиц и обработки образца, что объясняет, почему подготовка образца так важна для точных результатов. Уменьшение размеров частиц образца снижает вклад отражения от их поверхностей. Рекомендуемый размер частиц в системе матрица/образец - 50 мкм или менее.

Исследование оптических свойств образцов MoO_3 , полученных в различных технологических условиях газотранспортного синтеза, производилось с помощью спектрофотометрического метода. Спектрофотометрический метод основан на спектрально-избирательном поглощении монохроматического потока световой энергии при прохождении его через исследуемый объект. Спектрофотометрический метод в ультрафиолетовой области спектра позволяет индивидуально определять двух- и трёхкомпонентные смеси веществ.

Определение количества компоненты смеси основано на том, что оптическая плотность любой смеси равна сумме оптических плотностей отдельных компонентов.

Образцы были исследованы спектрофотометрическим методом на спектрофотометре SHIMADZU UV-210A (рис.16.). Спектральный диапазон: 300 – 900 нм [97 -102].



Рисунок 16- Спектрофотометр SHIMADZU UV-210A

2.2.4 Рамановская спектроскопия комбинационного рассеяния.

Рассеяние света происходит на колебаниях кристаллической решетки с передачей части энергии лазерного излучения этим колебаниям. В результате чего, длина волны рассеянного излучения отличается от длины волны лазера накачки. По изменению длины волны (или частоты) рассеянного излучения определяются характеристики нормальных мод колебаний кристаллической решетки,

В спектре рассеянного света присутствует слабое излучение, частота которого сдвинута относительно частоты первичного возбуждающего излучения (ω_0) на величину $\Delta\omega$. В спектре имеется несколько симметричных относительно частоты ω_0 спутников с частотами $\omega_0 - \Delta\omega$ (стоксов спутник) и $\omega_0 + \Delta\omega$ (антистоксов спутник) (Рис.17).

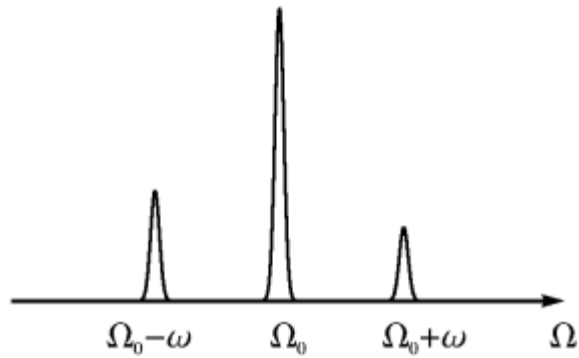


Рисунок 17- Соотношение амплитуд стоксова и антистоксова пиков.

Рамановский люминесцентный микроскоп РамМикс М532 (Рис.18) предназначен для получения увеличенных изображений мелких деталей структуры образцов, а также для измерения спектральных характеристик образца по спектрам Рамановского рассеяния. Функционал прибора РамМикс М532® предназначен для задач спектральной идентификации и анализа состава микрочастиц и прочих микроструктурированных объектов



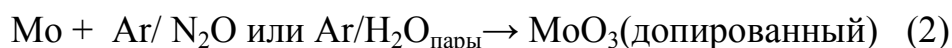
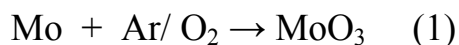
Рисунок18- Рамановский люминесцентный микроскоп РамМикс М532

Спектрометр R532® ScientificEdition состоит из однократного решеточного спектрометра, не имеющего подвижных частей, и жестко соединенной с ним лазерной сборки, что обеспечивает отличную воспроизводимость результатов. В конструкции R532® ScientificEdition используются голографическая дифракционная решетка 1800 штрихов/мм, комбинация высокоэффективных селективных и отрезающих фильтров, а также 30 мВт одномодовый лазер, излучающий 532 нм, обеспечивающий качественное спектральное разрешение 4 см^{-1} и гарантирующий высокую точность измерения в спектральном диапазоне от 100 до 4000 см^{-1}

3. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА MoO_3 , ПОЛУЧЕННОГО В РАЗНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ГАЗОТРАНСПОРТНОГО ОСАЖДЕНИЯ.

3.1 Получение кристаллических образцов MoO_3 на пластинах металлического молибдена

В процессе газотранспортного осаждения нами были получены 4 партии образцов в различных технологических условиях, а именно, с различными добавками: газа кислорода O_2 или паров воды H_2O или газа N_2O к основному газу-носителю аргону (Ar) и при различных температурах горячей зоны трубчатой печи 800°C или 1100°C , в которую помещалась пластина металлического молибдена [117]. Оксид молибдена, образующийся на пластине молибдена, испаряется в горячей зоне и переносится в холодную зону, где и осаждается на подложке и стенках кварцевой трубы по ходу газа-носителя. В нашем случае реакция получения триоксида молибдена описывается следующими уравнениями при нормальном атмосферном давлении:



Список исследованных образцов с обозначением условий их получения приведен в Таблице 1.

Таблица 1. Перечень партий образцов MoO_3 , полученных в разных технологических условиях газотранспортного осаждения (CVD)

Номер партии	Условия синтеза и температура получения образцов $^\circ\text{C}$
1	MoO_3 [CVD, O_2 - 800]
2	MoO_3 [CVD, H_2O - 800]
3	MoO_3 [CVD, H_2O - 1100]
4	MoO_3 [CVD, N_2O - 1100]

3.2 Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов. Определение фазового состава образцов дифрактометрическим методом

В данном разделе на каждом из рисунков 2-6 будут приведены две дифрактограммы: одна от полученного исходного образца из списка Таблицы 1 (initial) и вторая – от того же образца, растертого в керамической ступке, т.е. подвергнутого механическому воздействию (ground) . В этом разделе мы будем обсуждать результаты, представленные только на дифрактограммах исходных образцов (initial).

На Рис.19 приведена дифрактограмма исходного образца (initial), полученного с добавлением кислорода к газу-носителю аргону при температуре горячей зоны реактора 800°C . В Таблице 2. представлены значения межплоскостных расстояний d (Å) и относительных интенсивностей дифракционных линий этого образца MoO_3 в сравнении с соответствующими значениями из Международной Базы Данных (МБД) карточки PDF Card 2012 (00-005-0508) [17] для орторомбического MoO_3 с параметрами элементарной ячейки $a=3.962\text{ Å}$, $b = 13.858\text{ Å}$, $c= 3.697\text{ Å}$ и пространственной группой Pbnm . Перераспределение интенсивностей дифракционных линий нашего образца по сравнению с поликристаллическим образцом МБД свидетельствует о преимущественной ориентации микрокристаллов данного образца в направлении [010].

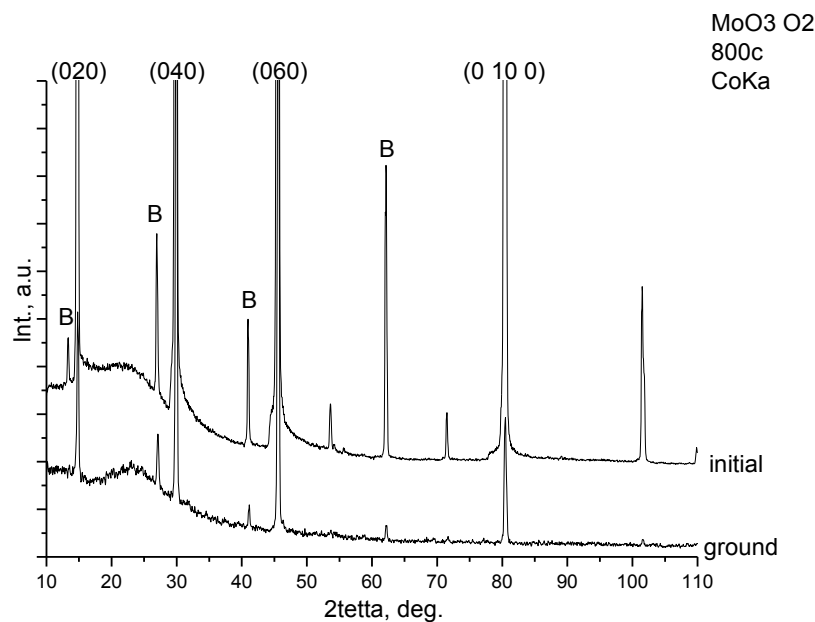


Рисунок 19- Дифрактограммы образцов $\text{MoO}_3[\text{CVD}, \text{O}_2 - 800]$, полученных с добавлением кислорода к газу-носителю аргону при температуре 800°C . Верхняя дифрактограмма (initial)- от исходного образца, нижняя (ground)-от того же растертого образца. Буквой В отмечены Co K β -линии.

Таблица 2. Значения межплоскостных расстояний d (Å) и относительных интенсивностей I (%) дифракционных линий образца $\text{MoO}_3[\text{CVD}, \text{O}_2 - 800]$, полученного с добавлением кислорода к газу-носителю аргону при температуре 800°C .

Образец $\text{MoO}_3+\text{O}_2 - 800^\circ\text{C}$				Орторомбический MoO_3 PDF Card 2012 (00-005-0508) [17]		
№	Угол, $2\theta^\circ$	Межпл. Расст. d , (Å)	Инт., I , %	d , (Å)	I , %	(h k l)
1	13.350	7.7007	0.72	-	-	-
2	14.700	6.9968	38.22	6.9300	34	0 2 0
3	26.950	3.8413	2.11	3.8100	82	1 1 0
4	29.850	3.4754	100.00	3.4630	61	0 4 0
5				3.2600	100	0 2 1
6	40.950	2.5589	1.67	2.5270	12	0 4 1
7	45.550	2.3123	99.90	2.3090	31	0 6 0
8	53.600	1.9853	0.59	1.9820	13	2 0 0
9	62.150	1.7342	3.87	1.7330	17	2 1 1
10	71.500	1.5321	0.62	1.5040	5	2 6 0
11	80.450	1.3861	36.43	1.3860	5	0100
12	101.500	1.1559	2.32	-	-	-

Далее на рисунке 20 в Таблице 3 приведены дифрактограммы и РФА данные для образца $\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, полученного с добавлением паров воды при той же температуре 800°C , что и предыдущий образец. Эти данные (Рис. 3 и Табл.3) отличаются от предыдущих появлением большого числа дополнительных менее интенсивных линий. Сравнение с данными карты PDF Card 2012 (00-005-1513) [18] для моноклинной фазы триоксида молибдена $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})$, содержащей связанные молекулы воды, показывает на совпадение основных отражений нашей и литературной фазы моноклинной сингонии $P 2_1/n$ с параметрами элементарной ячейки $a=10.606 \text{ \AA}$, $b=13.822 \text{ \AA}$, $c=10.606 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=91.62$. Из этого можно заключить, что встраивание молекул H_2O из паров воды в кристаллическую решетку MoO_3 при температуре 800°C приводит к формированию моноклинной модификации триоксида молибдена, известной как $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})$ [18].

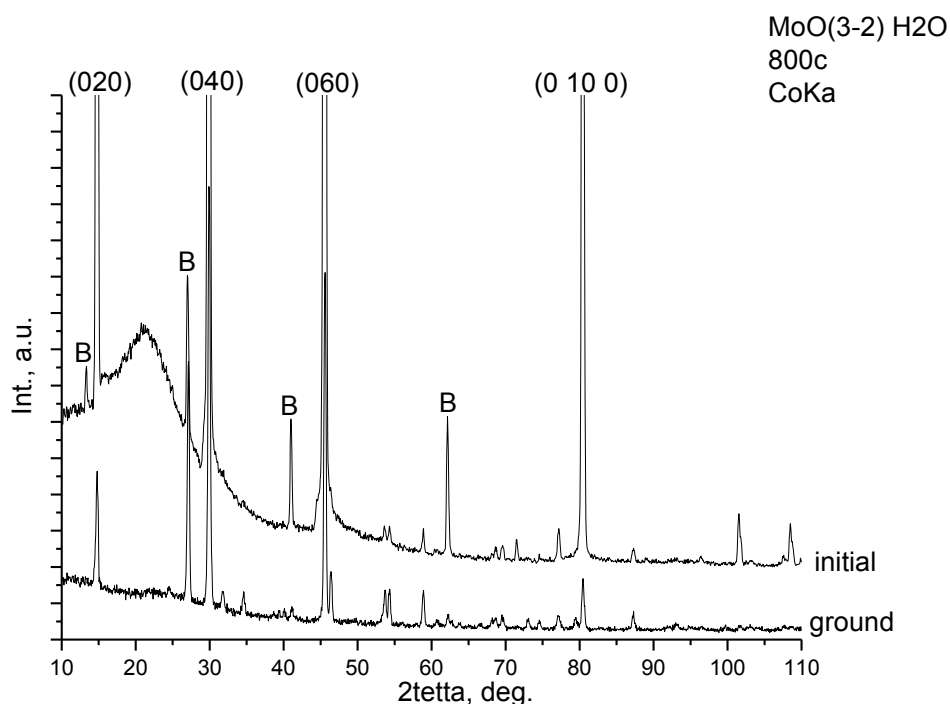


Рисунок 20- Дифрактограммы образцов $\text{MoO}_3[\text{CVD}, \text{H}_2\text{O} - 800]$, полученных с добавлением паров воды H_2O к газу-носителю аргону при температуре 800°C . Верхняя дифрактограмма (initial)- от исходного образца, нижняя (ground)-от того же растертого образца. Буквой В отмечены Co K β -линии.

Таблица 3. Значения межплоскостных расстояний d (Å) и относительных интенсивностей I (%) дифракционных линий образца $\text{MoO}_3[\text{CVD}, \text{H}_2\text{O} - 800]$, полученного с добавлением паров воды H_2O к газу-носителю аргону при температуре 800°C .

Образец $\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O} - 800^\circ\text{C}$				Моноклинный $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})$ PDF Card 2012 (00-005-1513) P 2 ₁ /n $a=10.606\text{Å}$, $b=13.822\text{Å}$, $c=10.606\text{Å}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=91.62^\circ$ [18]		
№	Угол, 2θ	Межпл. $d, \text{Å}$	Инт., %	$d, (\text{Å})$	I	$h\ k\ l$
1	12.300	8.3552	0.26	8,3468	1	1 1 0
2	12.600	8.1570	0.27	-	-	-
3	13.350	7.7007	0.77	7,5578	67	1 0 1
4	14.100	7.2930	0.33	7,3470	59	1 0 1
5	14.750	6.9732	30.78	6,9110	999	0 2 0
6	15.800	6.5125	0.69	6,6312	157	1 1 1
7	17.350	5.9345	0.74	5,7895	3	0 2 1
8	18.550	5.5537	0.96	5,7680	3	1 2 0
9	19.250	5.3535	1.09	5,3008	1	0 0 2
10	20.150	5.1167	1.23	5,1001	46	-1 2 1
11	20.750	4.9703	1.37	5,0339	45	1 2 1
12	21.050	4.9003	1.35	-	-	-
13	21.300	4.8434	1.34	4,8963	199	2 1 0
14	22.550	4.5781	1.16	4,5211	1	-1 1 2
15	23.750	4.3499	0.85	4,4298	1	1 1 2
16	27.000	3.8343	2.08	3,8730	3	1 2 2
17	29.850	3.4754	100.00	3,4555	m	2 3 0
18	31.900	3.2573	0.11	3,2809	m	-1 1 3
19	34.550	3.0142	0.08	3,0099	72	-3 2 1
20	38.500	2.7150	0.08	2,7162	5	-3 2 2
21	39.900	2.6234	0.08	2,6179	70	4 0 0
22	41.000	2.5559	1.46	2,5500	1	-2 4 2
23	45.550	2.3123	92.53	2,3036	86m	0 6 0
24	51.050	2.0773	0.08	2,0867	m	4 4 0
25	53.600	1.9853	0.21	1,9801	16m	1 2 5
26	54.300	1.9616	0.22	1,9669	m	-2 6 2
27	58.900	1.8206	0.31	1,8225	m	-4 2 4
28	62.150	1.7342	1.87	1,7387	m	-1 1 6
29	80.450	1.3861	13.26	-	-	-
30	101.550	1.1555	0.70	-	-	-
31	108.500	1.1029	0.57	-	-	-

После получения такого результата о влиянии паров воды на атомное строение триоксида молибдена мы попытались воспроизвести результат, но при

более высокой температуре синтеза 1100°C . Дифрактограмма образца MoO_3 , полученного с добавками паров воды (H_2O) к газу-носителю аргону при 1100°C , приведена на Рис.21. В Таблице 4 представлены значения межплоскостных расстояний d (Å) и относительных интенсивностей дифракционных линий полученного образца в сравнении с данными Международной базы данных [17], в соответствии с которыми синтезированный MoO_3 имеет орторомбическую структуру с пространственной группой Pbnm , которую мы наблюдали в первом образце, полученном с добавлением кислорода к газу-носителю аргону при температуре 800°C , в отсутствие паров воды в реакторе. Из этого факта следует, что при очень высокой температуре синтеза исчезают условия связывания молекул H_2O со слоистой кристаллической структурой триоксида молибдена, и влияние ионов водорода и кислорода малого размера, источником которых служат пары воды, не приводит к заметным искажениям основной орторомбической модификации кристаллической решетки α - MoO_3 .

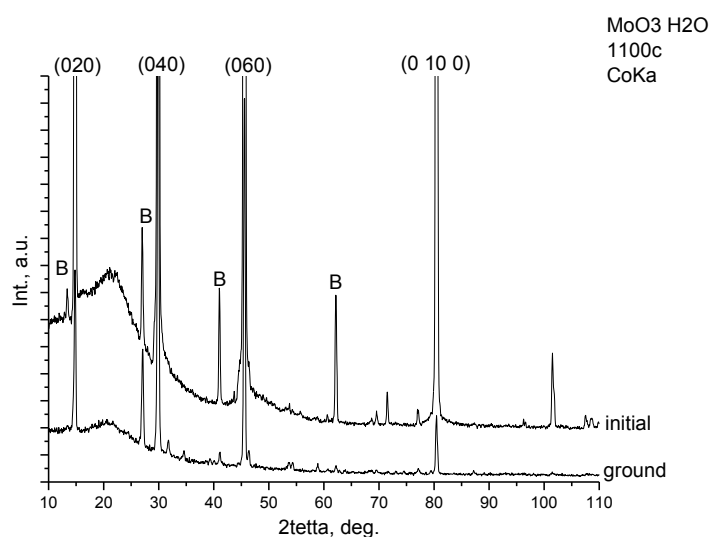


Рисунок 21- Дифрактограммы образцов $\text{MoO}_3[\text{CVD}, \text{H}_2\text{O} - 1100]$, полученных с добавлением паров воды H_2O к газу-носителю аргону при температуре 1100°C . Верхняя дифрактограмма (initial)- от исходного образца, нижняя (ground)-от того же растертого образца. Буквой В отмечены Co K β -линии.

Таблица 4. Значения межплоскостных расстояний d (Å) и относительных интенсивностей дифракционных линий образца $\text{MoO}_3[\text{CVD}, \text{H}_2\text{O} - 1100]$,

полученного с добавлением паров воды H_2O к газу-носителю аргону при температуре 1100°C , и орторомбического MoO_3 [17]

Образец $\text{MoO}_3+\text{H}_2\text{O} - 1100^\circ$				Орторомбический MoO_3 PDF Card 2012 (00-005-0508) [17]		
№	Угол, 2θ	Межпл. Расст. d, (Å)	инт., I %	d, (Å)	I	h k l
1	13.350	7.7007	0.61	-	-	-
2	14.800	6.9498	31.32	6.9300	34	0 2 0
3	21.100	4.8888	0.97	-	-	-
4	27.000	3.8343	1.73	3.8100	82	1 1 0
5	29.900	3.4697	100.00	3.4630	61	0 4 0
6				3.2600	100	021
7	41.000	2.5559	1.79	2.5270	12	0 4 1
8	45.550	2.3123	98.44	2.3090	31	0 6 0
9	62.150	1.7342	1.97	1.7330	17	2 1 1
10	69.550	1.5694	0.22	1.5690	16	0 8 1
11	71.500	1.5321	0.51	1.5040	5	2 6 0
12	77.000	1.4379	0.26	1.4350	12	1 9 0
13	80.450	1.3861	24.23	1.3860	5	0 10 0
14	101.500	1.1559	1.16	-	-	-
15	107.550	1.1096	0.20	-	-	-

Подобные результаты мы получили и при добавлении закиси азота к газу-носителю аргону. На дифрактограмме образца MoO_3 , полученного при той же высокой температуре 1100°C , но с добавками газа N_2O вместо паров воды, приведенной на Рис.22, как и в Таблице 5, появляются все те же дифракционные линии орторомбической модификации пространственной группы Rbmm , что в предыдущем образце, полученном при той же температуре 1100°C с парами воды в газе-носителе. Это свидетельствует о том, что наличие закиси азота в

газотранспортной среде при высокой температуре также не приводит к существенным искажениям основной орторомбической модификации кристаллической решетки α - MoO_3

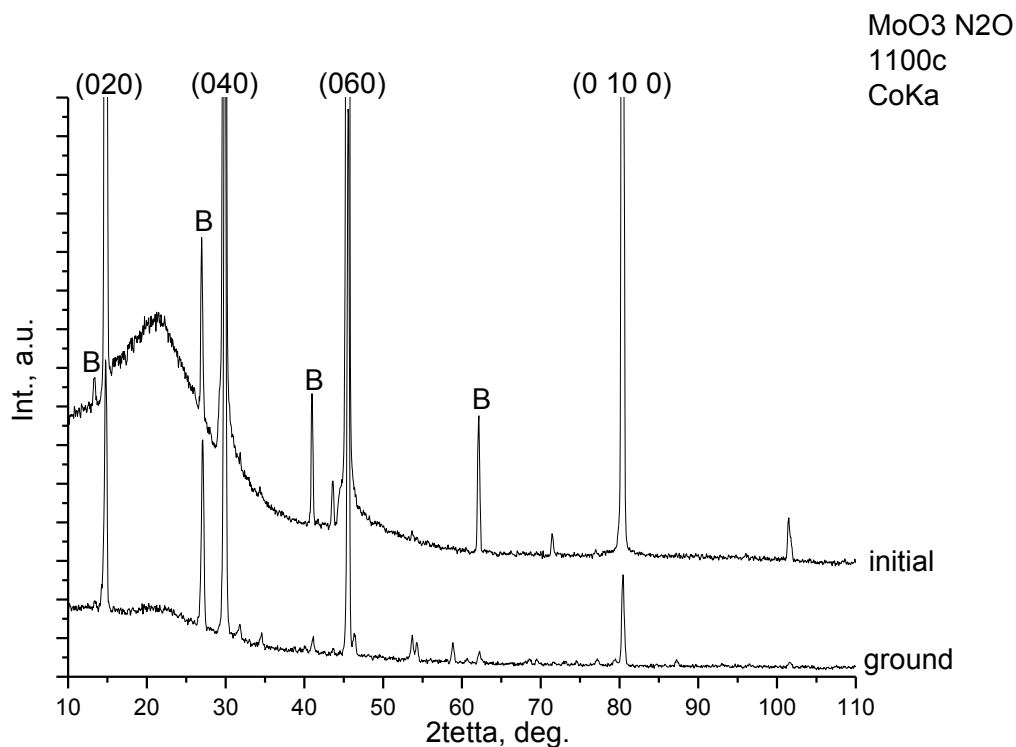


Рисунок 22- Дифрактограммы образцов MoO_3 [CVD, N_2O - 1100], полученных с добавлением закиси азота N_2O к газу-носителю аргону при температуре 1100°C . Верхняя дифрактограмма (initial)- от исходного образца, нижняя (ground)-от того же растертого образца. Буквой В отмечены Co K β -линии.

Таблица 5. Значения межплоскостных расстояний d (Å) и относительных интенсивностей дифракционных линий образца MoO_3 [CVD, N_2O - 1100], полученного с добавлением закиси азота N_2O к газу-носителю аргону при температуре 1100°C , и орторомбического MoO_3 [17]

Образец 2 $\text{MoO}_3 + \text{N}_2\text{O}$ - 1100°C .				Орторомбический MoO_3 PDF Card 2012 (00-005-0508) [17]		
№	Угол, 2θ	Межпл.расст. d , (Å)	Инт., %	d , (Å)	I	h k l
1	13.400	7.6721	0.41	-	-	-
2	14.800	6.9498	23.39	6.9300	34	0 2 0

3	21.250	4.8547	1.06	-	-	-
4	26.950	3.8413	1.81	3.8100	82	1 1 0
5	29.850	3.4754	100.00	3.4630	61	0 4 0
6	40.950	2.5589	1.32	2.5270	12	0 4 1
7	43.600	2.4103	0.46	2.3320	12	1 3 1
8	45.500	2.3147	84.75	2.3090	31	0 6 0
9	62.150	1.7342	1.38	1.7330	17	2 1 1
10	71.450	1.5330	0.22	1.5040	5	2 6 0
11	80.400	1.3868	110.94	1.3860	5	0 10 0
12	101.500	1.1559	0.42	-	-	-

3.3 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) образцов MoO_3 , полученных газотранспортным методом CVD в различных технологических условиях

На Рисунке 23 представлены электронномикроскопические изображения образцов MoO_3 , полученных газотранспортным методом CVD в различных технологических условиях. Слева направо представлены СЭМ четырех образцов, перечисленных в Таблице 3.1.1, полученных газотранспортным методом CVD в различных технологических условиях. Слева направо представлены СЭМ образцов $\text{MoO}_3\text{-O}_2(800^\circ\text{C})$, $\text{MoO}_3\text{-N}_2\text{O}(1100^\circ\text{C})$, $\text{MoO}_3\text{-H}_2\text{O}(800^\circ\text{C})$ и $\text{MoO}_3\text{-H}_2\text{O}(1100^\circ\text{C})$. Сверху вниз изменяется масштаб снимков от 500 мк (увеличение в 50 раз) в верхнем ряду до 1 мк (увеличение в 10000 раз) в нижнем ряду. Полученные результаты СЭМ показывают, что самые мелкие кристаллы получают при добавлении кислорода O_2 к газу-носителю аргону при температуре 800°C (образец $\text{MoO}_3\text{-O}_2(800^\circ\text{C})$ в верхнем снимке первой колонки Рис.23.). Изображение этого образца мы представили отдельно на Рис.23а в двух масштабах. В то время как при добавлении в газовую среду паров воды H_2O и газа N_2O увеличение «слоистости» кристаллов с большими размерами проявляется в виде террас и ступенек роста, хорошо видных при больших увеличениях СЭМ в остальных трех колонках Рисунка 23.

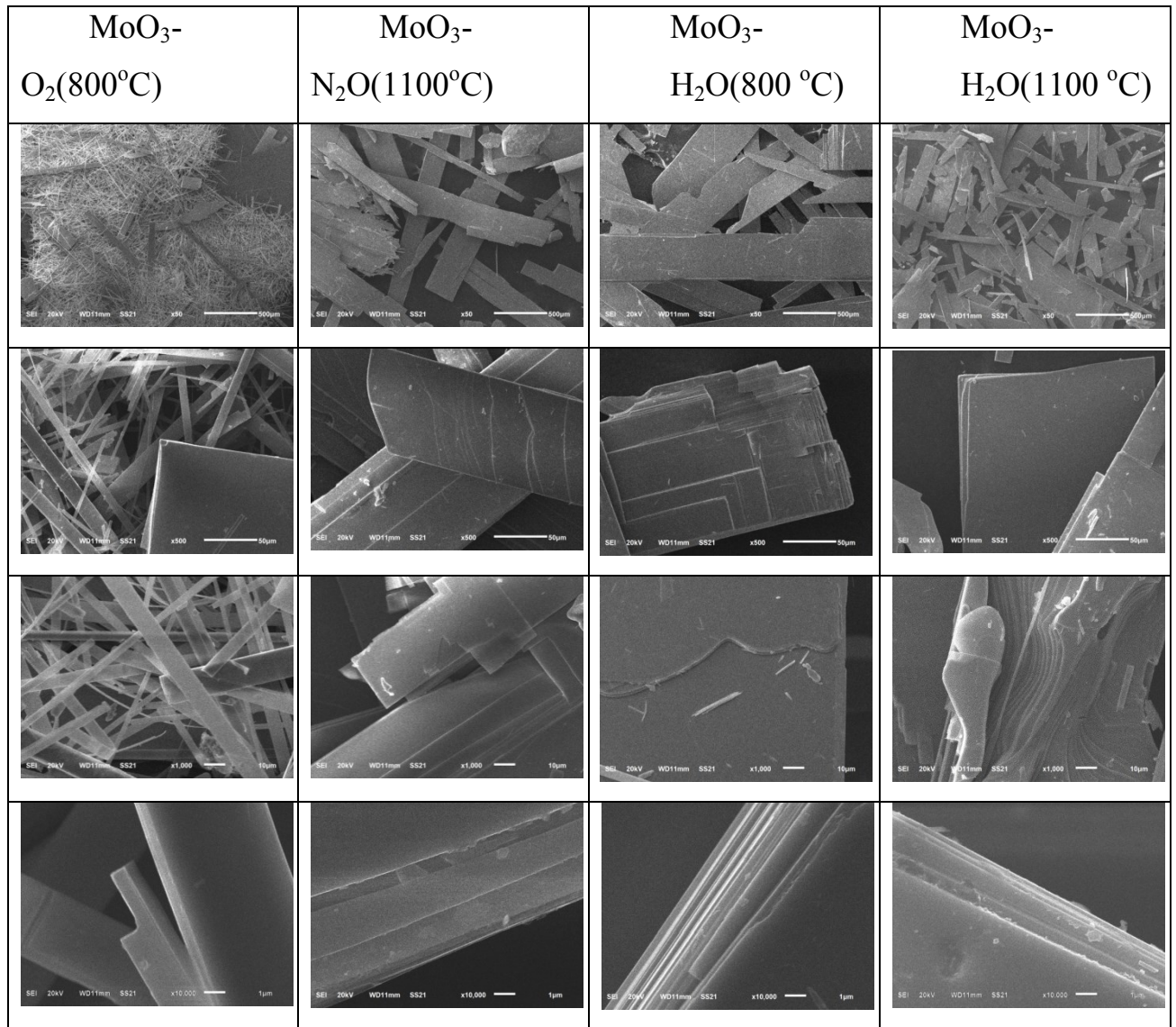


Рисунок 23 - Электронномикроскопические изображения образцов MoO₃

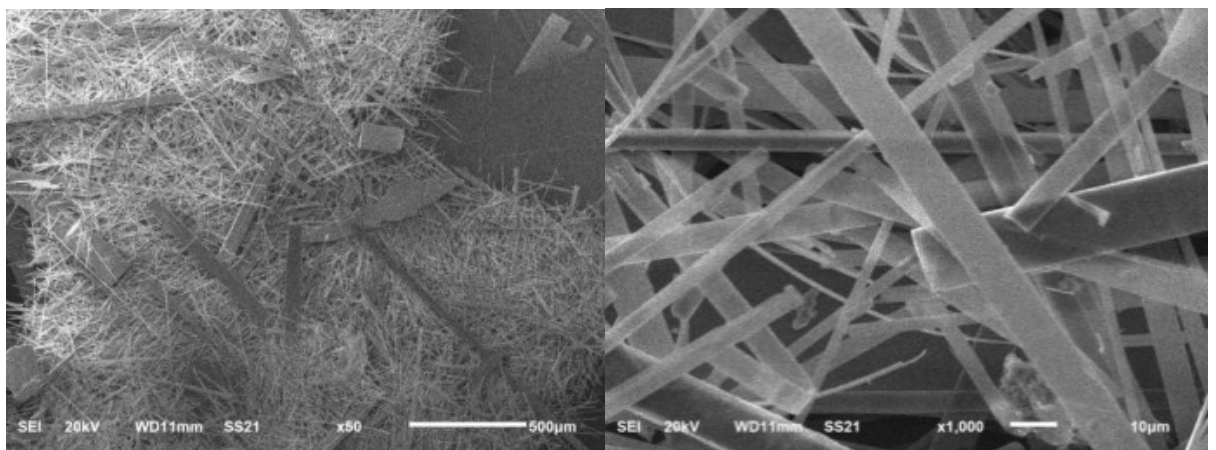


Рисунок 23а- СЭМ образца MoO₃, полученного в смеси O₂+Ar₂ при 800°С.

3.4 Оптические свойства и ширина запрещенной зоны образцов MoO_3

На Рисунке 24 приведены оптические спектры диффузного отражения всех образцов MoO_3 , полученных методом CVD в различных термических условиях и в разных газах/парах- окислителях молибдена Mo (H_2O , N_2O , O_2). Спектры диффузного отражения были преобразованы в спектры поглощения с помощью соотношения Кубелки-Мунка (2.2).

Оценка ширины запрещенной зоны образцов MoO_3 была проведена в рамках известного формализма для зависимости коэффициента поглощения от энергии тестирующего излучения в области фундаментального края:

$$E \sim (h\nu - E_g)^n / h\nu,$$

где $h\nu$ – энергия фотонов (эВ); E_g – ширина запрещенной зоны.

На Рис.24 б) представлено графическое определение ширины запрещенной зоны MoO_3 методом Тауца в координатах зависимости квадрата коэффициента поглощения $(h\nu\alpha)^{0.5}$ от энергии $h\nu$. Линейная экстраполяция главного края поглощения дает различные величины ширины запрещенной зоны для 4-х различных образцов MoO_3 в интервале $E_g=2.86-2.51$ eV (см. Табл.6).

Результаты исследований, представленные на Рис.24, показывают на существенное сходство оптических спектров образцов MoO_3 , полученных в разных технологических условиях метода CVD, за исключением спектра 4 от образца, MoO_3 [CVD, N_2O - 1100°C], полученного при 1100°C с добавлением закиси азота к газу-носителю аргону, и имеющего самую узкую запрещенную зону 2.51 эВ из всех образцов, полученных в других условиях.

Наблюдаемое различие значений ширины запрещенной зоны в образцах (Табл.6) можно объяснить не только возможным отклонением состава триоксида молибдена MoO_3 от стехиометрии, но и влиянием примесей водорода и кислорода из паров воды H_2O , как и азота и кислорода из закиси азота N_2O .

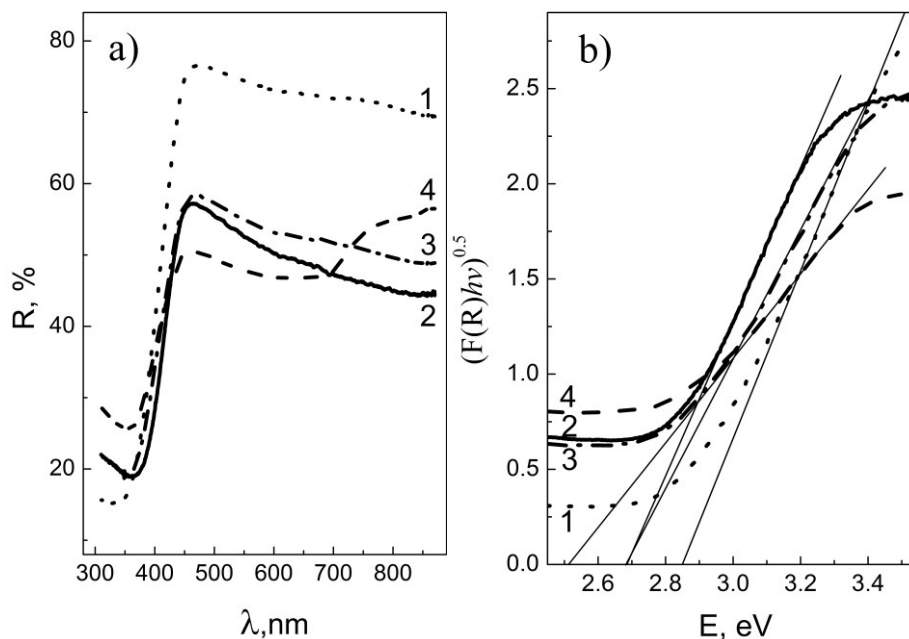


Рисунок 24 – 1- Оптические спектры образцов MoO_3 , полученных методом CVD в различных термических условиях и газах- окислителях молибдена с добавлением $\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2\text{O}$, а) экспериментальные спектры диффузного рассеяния- $R(\lambda)$ в шкале длин волн : кривая 1 (.....)-образец MoO_3 [CVD, O_2 - 800°]; кривая 2 (—) - образец MoO_3 [CVD, H_2O - 800°]; кривая 3 (- · - · -) – образец MoO_3 [CVD, H_2O - 1100°] и кривая 4(- - - -)-образец MoO_3 [CVD, N_2O - 1100°]; б) графическое определение ширины запрещенной зоны образцов MoO_3 методом Тауца путем линейной экстраполяции краев поглощения.

Таблица 6. Ширина запрещенной зоны в образцах MoO_3 , полученных в различных технологических условиях газофазного осаждения CVD.

Номер образца	Технологические условия получения образцов	Ширина запрещенной зоны E_g , eV
1	MoO_3 [CVD, O_2 - 800°]	2.85
2	MoO_3 [CVD, H_2O - 800°]	2.68
3	MoO_3 [CVD, H_2O - 1100°]	2.68
4	MoO_3 [CVD, N_2O - 1100°]	2.51

Полученные результаты качественно согласуются с результатами теоретических расчетов зонной структуры с использованием теории функционала плотности (DFT), приведенными на Рис. 25 из работы [17], где объемный α - MoO_3 представлен непрямозонным полупроводником с широкой запрещенной

зоной (>2 эВ), но полностью перестраиваемой с помощью интеркаляции водорода в кристаллическую решетку α - MoO_3 . Авторы работы [17] продемонстрировали, что адсорбированные атомы H образуют водород-молибденовые бронзы (H_xMoO_3), в которых по мере увеличения содержания водорода запрещенная зона уменьшается, и при значении $x > 0,25$ материал переходит в металлическое состояние, как это показано на Рис. 25.

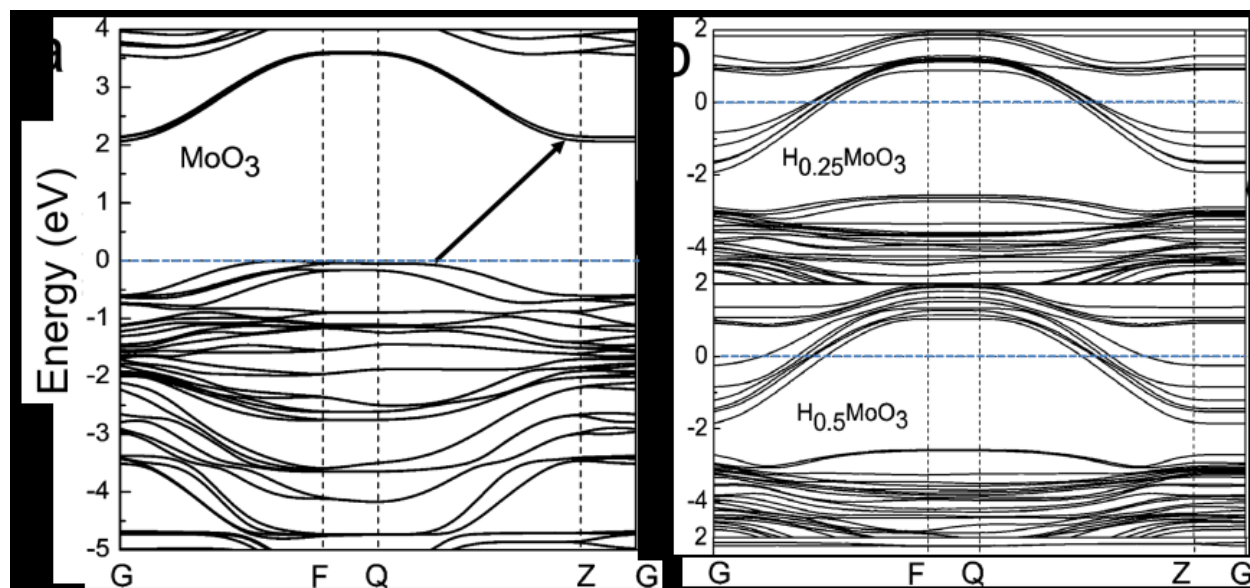


Рисунок 25 - Зонная структура α - MoO_3 (слева) и H_xMoO_3 ($x = 0,25$ и $0,5$) (справа), полученных с использованием метода DFT.

Что же касается экспериментальных исследований, то значения ширины запрещенной зоны непрямозонных переходов в интервале $E_g = 2.85\text{-}2.51$ eV для всех полученных нами образцов, приведенные в Таблице 3.4.1, близки к известным из литературы значениям $3.1\text{-}3.2$ eV [103-105].

3.5 Выводы по 3-ей Главе

Подводя итоги полученным результатам, следует заключить, что структура, внешняя форма микрокристаллов и ширина запрещенной зоны триоксида молибдена MoO_3 оказываются очень чувствительными не только к технологическим условиям газотранспортного осаждения (температура синтеза и состав газотранспортной среды), но и механическому воздействию в виде растирания. Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. При температуре синтеза 800°C под действием паров воды в газотранспортной среде триоксид молибдена MoO_3 переходит из основной орторомбической фазы $P\text{ bnm}$ в моноклинную $P\ 2_1/n$ с уменьшением ширины запрещенной зоны от $2.85\ \text{eV}$ до $2.68\ \text{eV}$;

2. При максимально высокой температуре синтеза $1100^{\circ}\ \text{C}$ примеси водорода и кислорода из паров воды H_2O или азота и кислорода из N_2O не изменяют слоистую орторомбическую структуру микрокристаллов, но уменьшают значение ширины запрещенной зоны до $2.68\ \text{eV}$ и $2.51\ \text{eV}$ соответственно;

3. При механическом воздействии в виде растирания в порошках из микрокристаллов MoO_3 , синтезированных при высокой температуре 1100°C с добавлением паров воды или закиси азота к газу-носителю аргону, вдобавок к основной орторомбической фазе $P\text{ bnm}$ появляется вторая моноклинная фаза $P\ 2_1/n$;

4. Микрокристаллы MoO_3 , синтезированные при температуре 800°C , оказываются более устойчивыми к механическим воздействиям, и после растирания содержат одну исходную фазу: орторомбическую фазу $P\text{ bnm}$ в случае аргон-кислородной газотранспортной среды или моноклинную фазу $P\ 2_1/n$ в случае добавления паров воды к основному газу-носителю аргону.

4. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА MoS_2 , ПОЛУЧЕННОГО В РАЗНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ГАЗОТРАНСПОРТНОГО ОСАЖДЕНИЯ

4.1 Получение и определение рентгенофазового состава образцов дисульфидов молибдена MoS_2 , полученных путем осаждения паров серы на металлических пластинах молибдена в интервале температур 300-1000°C

В дальнейшем мы исследовали несколько образцов сульфидов молибдена в системе Mo-S, полученных газотранспортным методом путем осаждения паров серы на металлических пластинах молибдена при разных температурах [121], список которых приведен в Таблице 7.

Таблица 7. Образцы сульфидов молибдена в системе Mo-S, полученных газотранспортным методом путем осаждения паров серы на металлических пластинах молибдена при разных температурах

Номер образца	Температура получения сульфидов на пластинах металлического молибдена Mo
1	Mo +S (800°C) (1)
4	Mo +S (300°C) (4)
5	Mo +S (1000°C) (5)
6	Mo (6)
7	Mo (7) (900°C)
8	Mo+S (8) (900°C)

Далее на рисунках 26-30 и в Таблицах 8-13 приведены значения межплоскостных расстояний d (Å) и относительных интенсивностей дифракционных линий для образцов, полученных газотранспортным методом путем осаждения паров серы на металлических пластинах молибдена при разных температурах, список которых приведен в Таблице 7. В частности, на Рис 26 и в Таблице 8 представлены результаты рентгенофазового анализа образца Mo +S

(800°C) (образец 1), полученного в результате сульфидирования пластины молибдена в горячей зоне кварцевой

трубы при 800°C. Результаты сравнения табличных данных с карточками международной базы данных PDF Card 2012 (00-004-0809) для молибдена и PDF Card 2012 (00-006-0097) для сульфида молибдена MoS₂ показывают, что из пяти дифракционных линий, полученных на дифрактограмме Рис.26, две первых линии принадлежат самым интенсивным отражениям гексагональной фазы MoS₂ с параметрами a=3.16 Å и c=12.295 Å. Три следующие линии принадлежат пластине металлического молибдена, на которой образовался тонкий слой MoS₂ при температуре 800°C в результате реакции с парами серы. Но очень интересным является отсутствие на дифрактограмме самой интенсивной линии металлического Mo d=2.225 Å.

Таблица 8. (Образец 1) Значение межплоскостных расстояний d (Å) и относительных интенсивностей дифракционных линий образца Mo +S (800°C) (1), полученного при 800° С (образец 1).

№	Угол 2θ °	Полу-ширина	Межпл.расст. d (Å)	Инт.І, %	Межпл.расст. d (Å)	(00-006-0097) P _{63/mmc}
1	16.600	0.6030	6.2007	1.68	MoS ₂ 6.150	(002) 100%
2	38.350	0.9330	2.7252	9.31	MoS ₂ 2.737	(100) 16%
3	62.050	0.3490	1.7367	4.19	Mo Kβ	
4	69.300	0.3950	1.5743	100.00	Mo 1.574	
5	88.250	0.4680	1.2857	3.34	Mo 1.285	

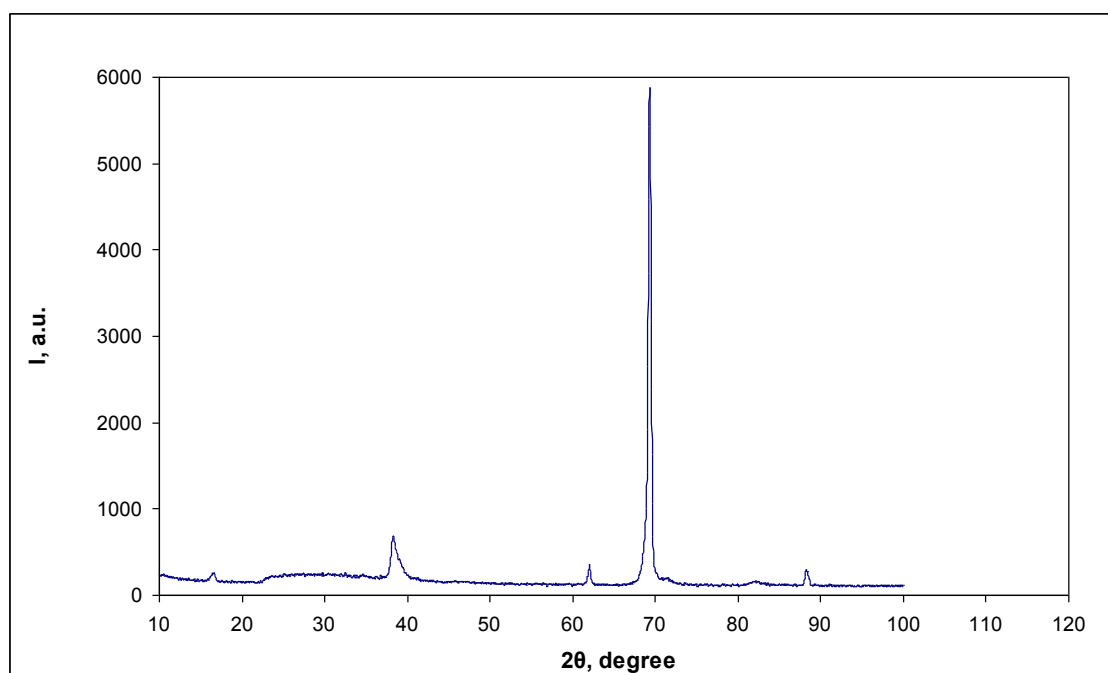


Рисунок 26- Дифрактограмма образца Мо +S (800°С)(образец 1), полученного в горячей зоне кварцевой трубы при 800°С.

Эта линия молибдена в виде слабого отражения $d = 2.2314 \text{ \AA}$ и $I = 3.66 \%$ появляется в другом образце, Мо +S (300°С) (образец 4), полученном в результате сульфидирования пластины молибдена в горячей зоне кварцевой трубы при 300°С (см. Рис.27 и Таблицу 9). На дифрактограмме Рис.27 все линии принадлежат металлическому Мо, кроме одной очень слабой линии ($d = 3.8695 \text{ \AA}$; $I = 1.66\%$), которая может принадлежать одному из многочисленных оксидов молибдена. Таким образом, при температуре 300°С горячей зоны кварцевой трубы образование сульфидов молибдена не происходит.

Таблица 9 (Образец 4) Значение межплоскостных расстояний d (\AA) и относительных интенсивностей дифракционных линий образца Мо +S 300°С (1), полученного при 300° С (образец 4). (образец 1).

№	Угол 2θ °	Полу-ширина.	Межпл.расст. d (\AA)	Инт. I, %	Mo (00-004-0809)	
					Межпл.расст. d (\AA)	Инт. I, %
1	26.750	1.4060	3.8695	1.66		
2	47.300	0.4710	2.2314	3.66	Mo 2.225	100%(110)
3	62.000	0.3630	1.7379	3.72	Mo K β	
4	69.300	0.4100	1.5743	100.00	Mo 1.574	21%(200)
5	88.250	0.5250	1.2857	4.04	Mo 1.285	39%(211)

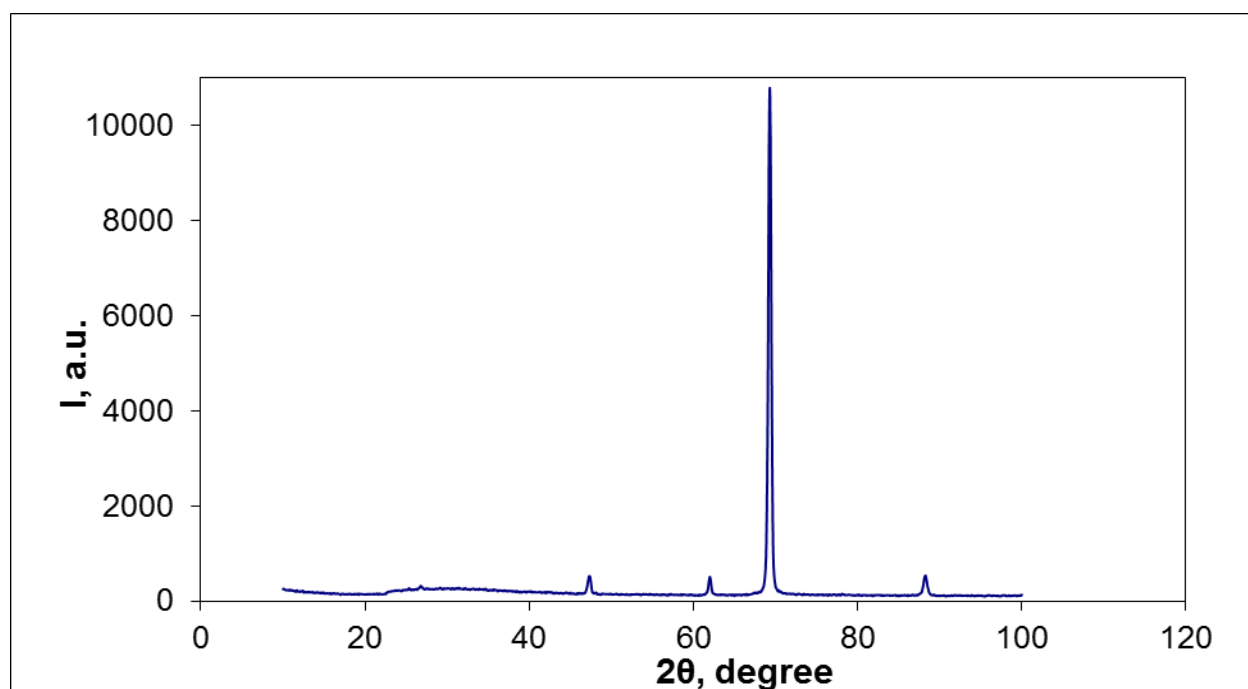


Рисунок 27- Дифрактограмма образца Mo +S 300°C (образец 4), полученного в результате сульфидирования пластины молибдена в горячей зоне кварцевой трубы при 300°C.

На рисунке 28 и в Таблице 10 представлены результаты рентгенофазового анализа образца Mo +S 1000°C (образец 5), полученного в результате сульфидирования пластины молибдена в горячей зоне кварцевой трубы при 1000°C. Результаты сравнения табличных данных с карточками международной базы данных PDF Card 2012 (00-004-0809) для молибдена и PDF Card 2012 (00-017-0744) для сульфида молибдена MoS₂ показывают, что из 8 дифракционных линий, полученных на дифрактограмме рис.4.1.3, шесть линий принадлежат отражениям ромбоэдрической фазы MoS₂ с параметрами $a=3.16 \text{ \AA}$ и $c=18.33 \text{ \AA}$. Пространственная группа R3m. И только 2 слабых линии $d=3.441(\text{ \AA})$ $d=2.431(\text{ \AA})$ могут принадлежать одной из многочисленных модификаций триоксида молибдена MoO₃. Таким образом, при температуре 1000°C образуется ромбоэдрическая модификация MoS₂, отличающаяся от гексагональной фазы большим параметром c . Отсутствие при этом самого интенсивного отражения

(003) этой фазы с $d = 6.090 \text{ \AA}$ может быть вызвано преимущественной ориентацией микрокристаллов этой фазы вдоль направления [110].

Таблица 10. (Образец 5) Значение межплоскостных расстояний d (\AA) и относительных интенсивностей дифракционных линий образца Mo +S (1000°C) (1), полученного при 1000°C (образец 4).

№	Угол $2\theta^\circ$	Полу-шир.	Межпл.расст. d (\AA)	Инт.И, %	Ромбоэдрич. MoS_2	00-017-744
1	30.150	0.5300	3.4416	6.57	MoO_3	
2	38.200	0.8800	2.7355	19.02	MoS_2 2.710	(101) 70%
3	43.200	0.3110	2.4315	2.87	MoO_3	
4	61.650	0.7270	1.7468	4.24	MoS_2 1.755	(018) 30%
5	68.850	0.8030	1.5833	100.00	$\text{MoS}_2$1.581	(110)70 %
6	82.100	1.2000	1.3630	3.69	MoS_2 1.363	(021) 20%
7	88.250	0.4070	1.2857	6.98	MoS_2 1.283	(205) 10%
8	120.200	1.8680	1.0325	7.39	MoS_2 1.031	(211) 5%

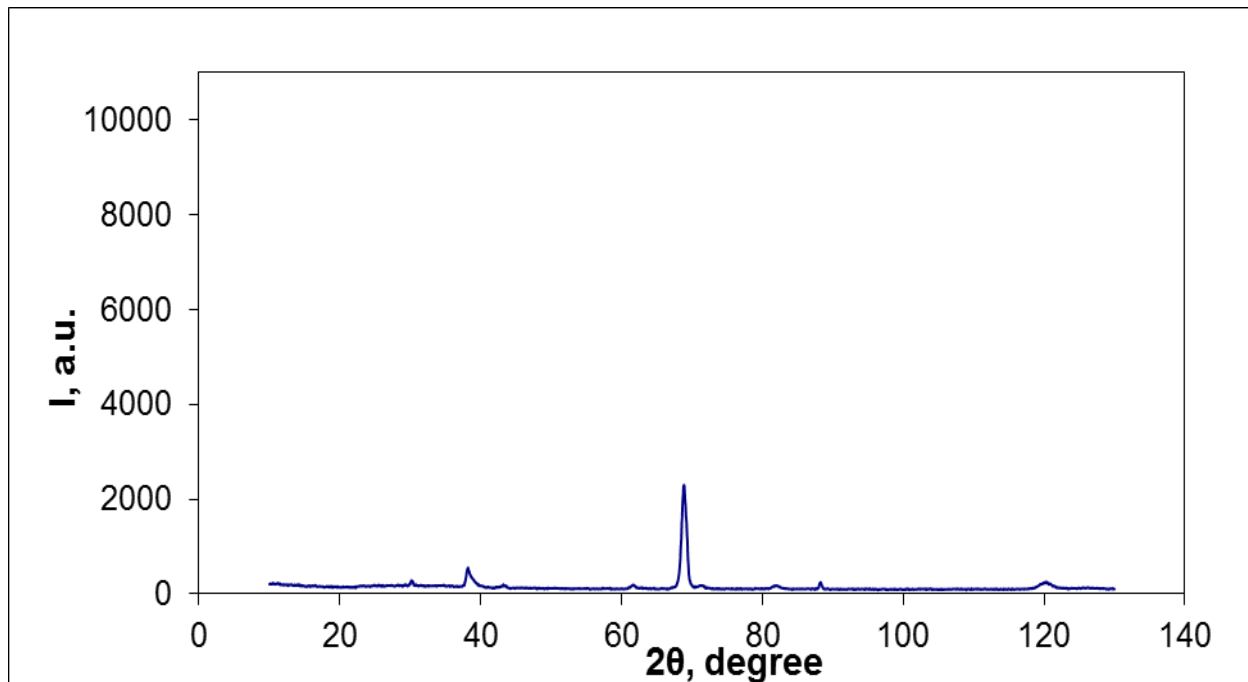


Рисунок 28- Дифрактограмма образца Mo +S (1000°C) (образец 5), полученного в результате сульфидирования пластины молибдена в горячей зоне кварцевой трубы при 1000°C .

На следующем рисунке 29 и в Таблице 11 приведены результаты РФА одной из металлических пластин Мо, на которых производился газотранспортный синтез сульфидов молибдена в парах серы. С учетом этих результатов осуществлялась идентификация отражений всех предшествующих и последующих дифрактограмм, приведенных на рисунках 26-28. Анализ данных показывает, что кристаллиты металлической пластины имеют преимущественную ориентацию в направлении $[100]$, поэтому самое интенсивное отражение на дифрактограмме рис.29 дают плоскости (200) $d=1.5753 \text{ \AA}$, перпендикулярные этому направлению, в отличие от порошкового образца международной базы данных, карточка (00-004-0809) с самым интенсивным отражением (110) $d=2.225 \text{ \AA}$. Результаты практически не изменились и при отжиге Мо пластины до 900°C (см. Таблицу 12 и Рисунок 30), соотношение интенсивностей дифракционных линий осталось прежним,

Таблица 11. (Образец 6) Значение межплоскостных расстояний d (\AA) и относительных интенсивностей дифракционных линий образца металлической пластины Мо

№	Угол 2θ °	Полушир.	Межпл.расст. d (\AA)	Инт. I, %	d (\AA) (00-004-0809)	I, % (hkl)
1	31.100	1.0800	3.3390	1.36		
2	47.300	0.4270	2.2314	2.59	2.225	100 (110)
3	61.950	0.3360	1.7392	3.74	Мо К β	
4	69.250	0.3780	1.5753	100.00	1.574	21 (200)
5	78.200	0.2690	1.4193	1.33	Мо К β	
6	88.200	0.5020	1.2862	20.81	1.285	39 (211)
7	127.950	0.9340	0.9961	1.59	0.995	17 (310)

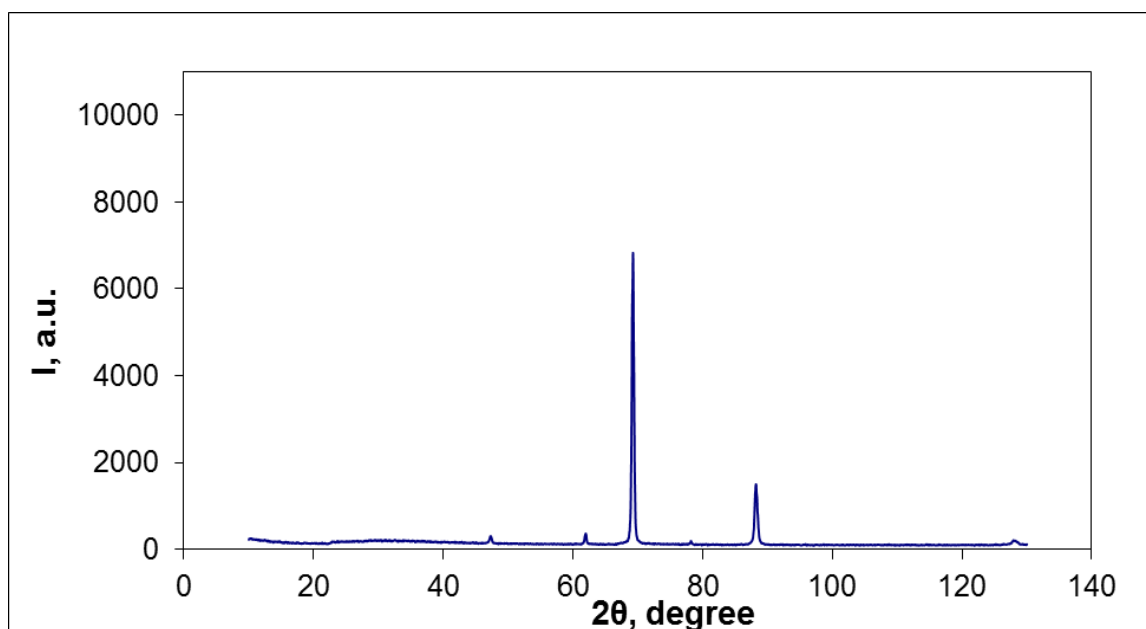


Рисунок 29- Дифрактограмма металлической пластины Мо (образец 6)

Таблица 12. Значение межплоскостных расстояний d (Å) и относительных интенсивностей дифракционных линий образца металлической пластины Мо, отожженной при 900 °С (образец 7)

№	Угол 2θ °	Полушир.	Межпл.расст. d (Å)	Инт. I, %	d (Å) (00-004-0809)	I, % (hkl)
1	29.200	1.4910	3.5510	1.62		
2	47.250	0.4390	2.2336	2.54	2.225	100 (110)
3	61.900	0.3460	1.7405	4.15	Mo K β	
4	69.250	0.4170	1.5753	100.00	1.574	1 (200)
5	88.250	0.5750	1.2857	3.05	Mo K β	
6	128.000	1.0190	0.9959	1.51	1.285	39 (211)
7					0.995	17 (310)

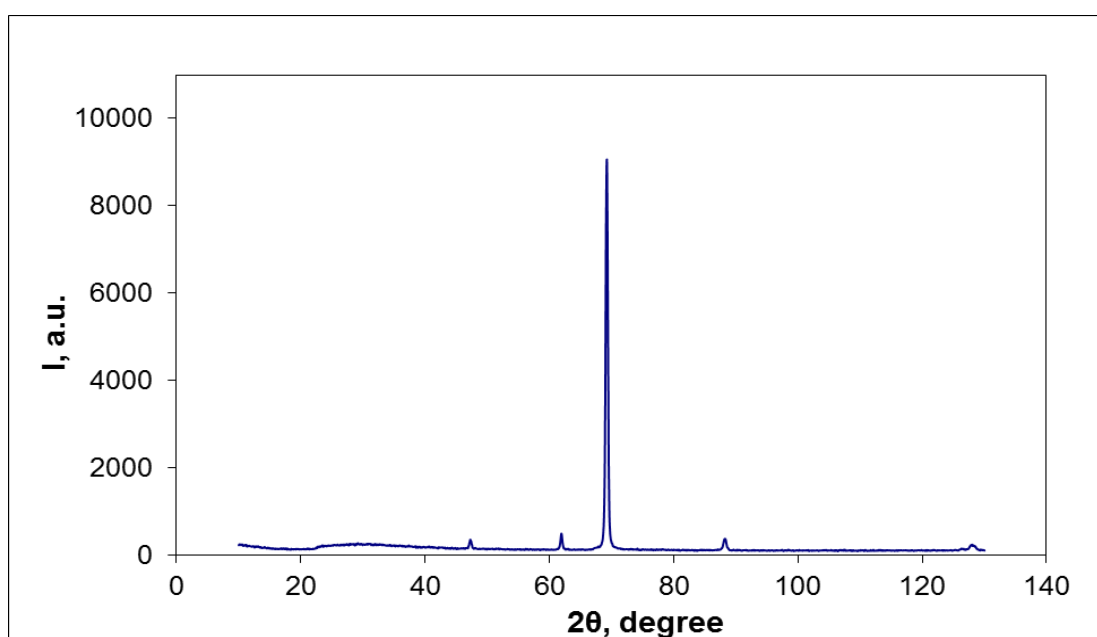


Рисунок 30 - Дифрактограмма образца металлической пластины Мо, отожженной при 900 °С (образец 7)

И, наконец, на Рис. 31 и в Таблице 12 представлены результаты рентгенофазового анализа образца Мо +S (900°С) (образец 8), полученного в результате сульфидирования пластины молибдена в горячей зоне кварцевой трубы при 900°С. Результаты сравнения табличных данных с карточками международной базы данных PDF Card 2012 (00-005-508) для оксида молибдена и PDF Card 2012 (00-017-0744) для ромбоэдрического сульфида молибдена MoS₂ показывают, что из 12 дифракционных линий, полученных на дифрактограмме рис.30 7 линий принадлежат отражениям ромбоэдрической фазы MoS₂ с параметрами $a=3.16 \text{ \AA}$ и $c=18.33 \text{ \AA}$. Пространственная группа R3m. Однако остальные отражения, в числе которых самая интенсивная линия $d = 3.4305 \text{ (\AA)}$, принадлежат одной из многочисленных модификаций орторомбического триоксида молибдена MoO₃ (00-005-0508). Таким образом, при температуре 900°С, как и при температуре 1000°С, наряду с триоксидом молибдена MoO₃, образуется ромбоэдрическая модификация MoS₂, отличающаяся от гексагональной фазы большим параметром c . Отсутствие при этом самого

интенсивного отражения (003) этой фазы с $d = 6.090 \text{ \AA}$ может быть вызвано ориентацией микрокристаллов этой фазы вдоль направления [110].

Таблица 12. Значение межплоскостных расстояний d (\AA) и относительных интенсивностей дифракционных линий образца Mo+S (8) 900°C , полученного в результате сульфидирования пластины молибдена в горячей зоне кварцевой трубы при 900°C (образец 8).

№	Угол 2θ °	Полу-шир.	Межпл.расст. d (\AA)	Инт. I, %	(00-017-0744) ромбоэдр.	
1	27.250	0.6510	3.7998	4.52	MoO ₃	
2	30.250	0.3580	3.4305	100.00	MoO₃	
3	43.200	0.5090	2.4315	14.48	MoO₃	
4	58.250	0.3560	1.8391	3.89	MoO ₃	
5	62.500	0.5630	1.7254	11.92	MoS ₂	
6	63.050	0.4060	1.7119	23.52		
7	69.300	0.3470	1.5743	42.88	MoS ₂	(110)
8	71.400	0.6130	1.5339	6.89	MoS ₂	
9	79.200	0.4650	1.4043	4.17	MoS ₂	
1	94.800	0.5970	1.2160	4.96	MoS ₂	
1	103.300	0.4920	1.1414	4.25	MoS ₂	
1	111.200	0.6770	1.0848	4.11	MoS ₂	

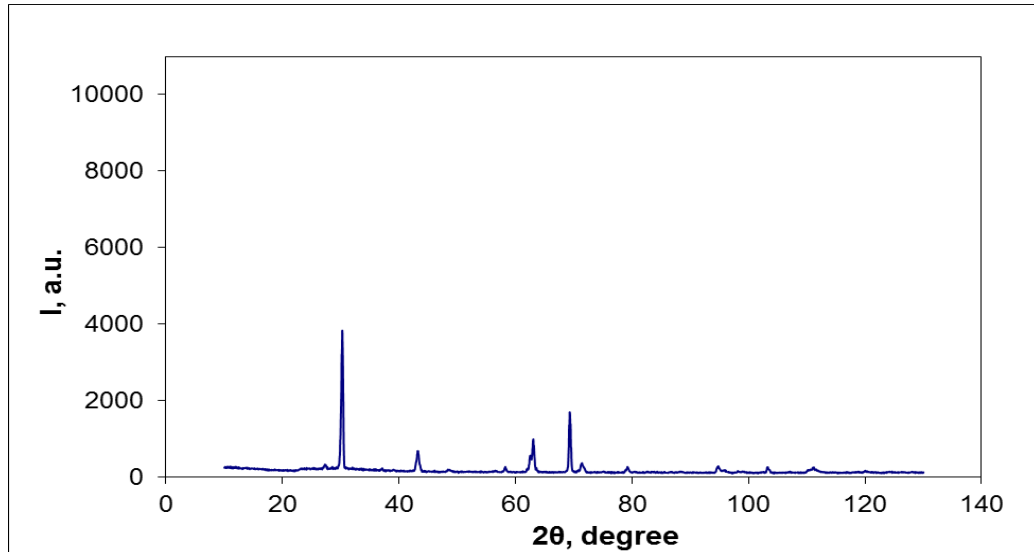


Рисунок 31- Дифрактограмма образца Mo+S (900 °C) ,полученного в результате сульфидирования пластины молибдена в горячей зоне кварцевой трубы при 900°C (образец 8) .

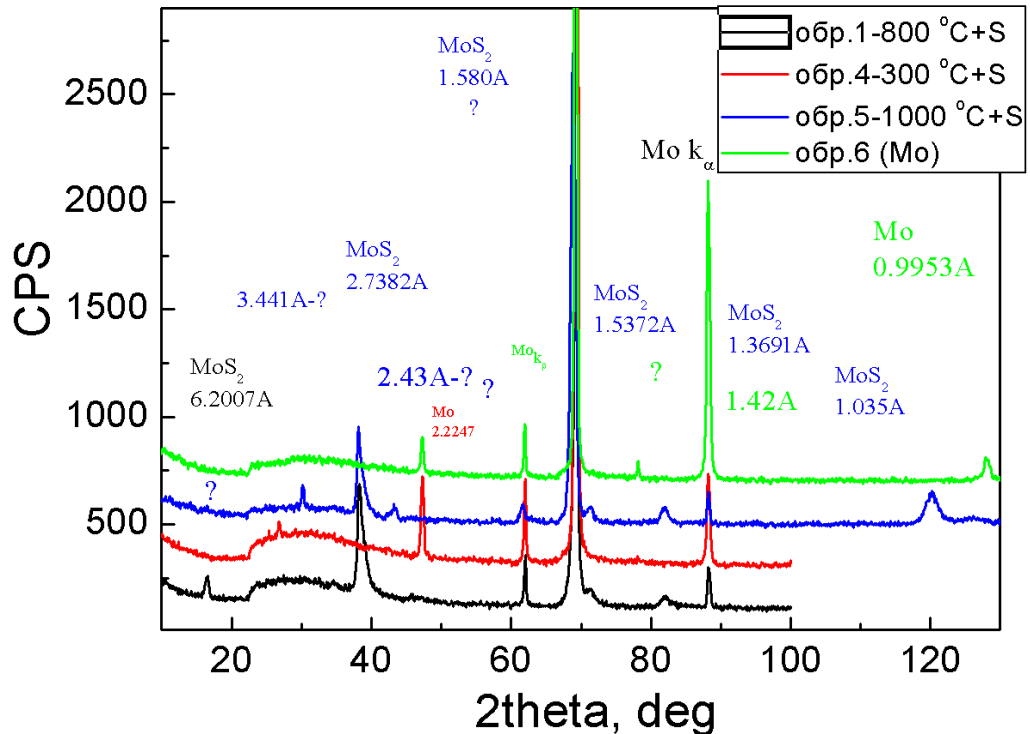


Рисунок 32- Дифрактограммы образцов Mo+S, полученных в результате сульфидирования пластин молибдена в горячей зоне кварцевой трубы при температурах 300°C, 800°C и 1000°C и чистой пластины Mo.

На рисунке 32 представлены для наглядности совмещенные дифрактограммы всех образцов Mo+S, полученных в результате сульфидирования пластин молибдена в горячей зоне кварцевой трубы при различных температурах 300°C, 800°C, 1000°C, в сравнении с дифрактограммой металлической пластины Mo. Они наглядно показывают, что при разных высоких температурах 800°C и 1000°C на пластинах молибдена образуются сульфиды молибдена разных модификаций: гексагональная P63/mmc при 800°C и тригональная R3m при 1000°C.

4.1.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) образцов дисульфидов молибдена MoS₂, полученных на металлических пластинах молибдена в интервале температур 800-1000°C

Далее представлены результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и микроанализа пластины металлического молибдена Mo, (Рисунок 33) на котором синтезировались дисульфиды молибдена газотранспортным осаждением паров серы, и образцов дисульфидов молибдена MoS₂ (Рисунки 34 и 35), полученных на металлических пластинах молибдена при различных температурах.

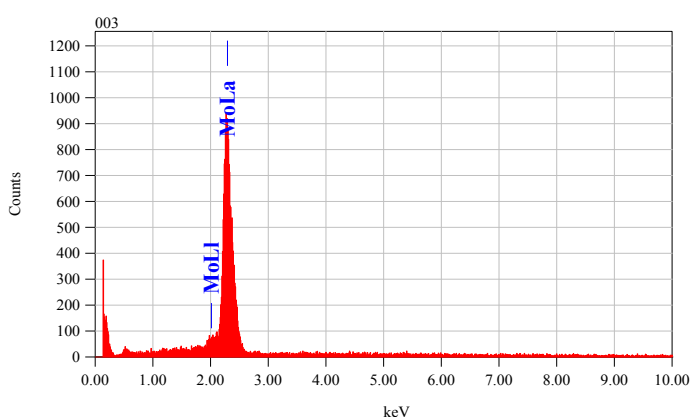
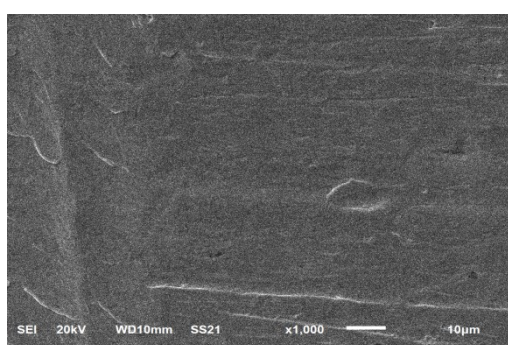


Рисунок 33- СЭМ и результаты микроанализа пластины металлического молибдена Mo.

Результаты СЭМ пластины металлического молибдена Mo, на котором синтезировались дисульфиды молибдена газотранспортным осаждением паров серы (Рисунок 33), показывают на отсутствие явно выраженных

микродефектов поверхности пластины. Результаты микроанализа свидетельствуют об отсутствии заметного количества примесей в металлической пластине молибдена с точностью до 1.84%.

Результаты СЭМ образца, на котором синтезировались дисульфиды молибдена газотранспортным осаждением паров серы при температуре 800°C (Рисунок 34), показывают на изменение морфологии поверхности металлической пластины в результате сульфидирования ее поверхности, несмотря на результаты микроанализа, не показывающие наличия серы в образце, так как гораздо более интенсивная Mo L α линия молибдена накладывается на S K α - и S K α - линии серы.

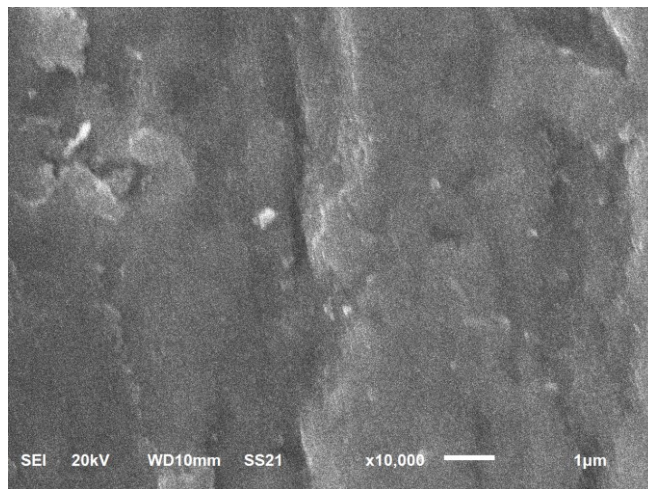


Рисунок 34- СЭМ дисульфида молибдена MoS₂, полученного на металлической пластине молибдена при температуре 800°C.

Затем на Рисунке 35 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и микроанализа образца дисульфида молибдена MoS₂, полученного на металлической пластине молибдена при температуре 1000°C.

Они показывают на существенные изменение морфологии поверхности металлической пластины в результате роста на ее поверхности микрокристаллов дисульфида молибдена MoS₂ ромбоэдрической модификации R3m, несмотря на результаты микроанализа, не показывающие наличия серы в образце по причине, изложенной выше.

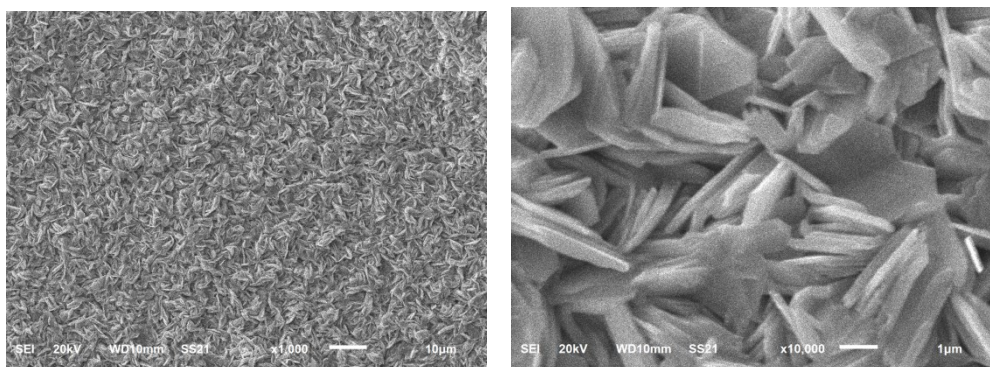


Рисунок 35- СЭМ дисульфида молибдена MoS_2 , полученного на металлической пластине молибдена при температуре 1000°C .

Таким образом, результаты исследования методом СЭМ образцов сульфидов молибдена MoS_2 (Рис. 34 и Рис.35), полученных на металлических пластинах молибдена при различных температурах, показывают, что только при температуре 1000°C происходит формирование микрокристаллов MoS_2

с огранкой, соответствующей ромбоэдрической (тригональной) фазе $R\bar{3}m$.

4.2 Особенности морфологии и оптических свойств наноструктур различной толщины дисульфида молибдена MoS_2 от мономолекулярного слоя до фракталообразных субструктур

Как уже было изложено выше, объемные дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) являются относительно старыми материалами. Структура одного из наиболее изученных материалов, MoS_2 , была определена еще в 1923 году [106]. Многие другие трёхмерные (3D) дихалькогениды переходных металлов были получены в 1960-х годах [16] и благодаря своим электронным свойствам уже тогда привлекали интерес исследователей [17]. Объемные ДПМ представлены различными структурными модификациями (политипами), каждая из которых создана путем укладки слоев идентичной гексагональной структуры, но отличается последовательностью их укладки. Будучи слоистыми материалами, ДПМ имеют сходство с графитом и, как графит, MoS_2 в основном использовался в

качестве сухой смазки, хотя он также имел некоторые «электронные» приложения, например в качестве анода в литий-ионных аккумуляторах.

Ситуация изменилась после открытия графена, за которое в 2010 году К.С. Новоселов и А.К. Гейм были удостоены Нобелевской премии. Успех графена вызвал взрывной интерес к другим двумерным материалам, использование которых открывает широкие возможности для новой физики двумерных систем. Среди них ДПМ, которые могут быть довольно легко изготовлены в виде молекулярных монослоев, вышли на передний план исследований в области твердого тела благодаря своей уникальной электронной структуре с большой запрещенной зоной и вырожденными зонными долинами. Двумерные ДПМ часто называют следующим поколением графена, что наглядно демонстрирует их место в современной науке и технологии. И если в 2010 году были опубликованы только две статьи по ДПМ, то уже в 2014 году количество работ превысило 600, в которых в качестве ключевых слов использовались «MoS₂» и «монослой» [106]. Интерес к этому двумерному ДПМ был вызван наблюдением прямой щели в монослое MoS₂ и быстро распространился на другие полупроводниковые ДПМ. Такие ДПМ обладают прямой запрещенной зоной порядка $E_g=1.2 - 1.8$ эВ [12], большей величины по сравнению с их значением в объемных непрямозонных материалах [13].

Первая работа, посвященная методам получения 2D материалов, была опубликована в 2005 г. [14]. В ней продемонстрирован принцип отслоения от трёхмерных монокристаллов 2D монослоя не только графена, но и других монослоёв, в том числе, дихалькогенидов переходных металлов. В ней было показано, что с помощью методики механического отслаивания (эксфолиации) можно получить контролируемое количество атомных/молекулярных слоев в дисульфиде молибдена MoS₂ и других ДПМ. При этом с уменьшением числа слоев изменяется не только ширина запрещенной зоны, но и кристаллическая структура. Эти материалы стоят относительно недорого. Они проявляют

специфические оптические свойства, в них возможны оптические переходы между долинами с изменением спина электронов [107].

ДПМ MoS_2 и WS_2 в небольших количествах встречаются в земной коре, а в 2016 г. был обнаружен новый минерал, напоминающий свиток, скрученный из листа сульфидов молибдена, свинца, ванадия и сурьмы [17].

На данный момент наиболее перспективными считаются полупроводниковые соединения вольфрама и молибдена с серой и селеном, но самым исследуемым является дисульфид молибдена MoS_2 [18,19,107,108].

Двумерный мономолекулярный дисульфид молибдена MoS_2 (2D) гексагональной сингонии, состоящий из тройного слоя S-Mo-S, проявляет множество интересных свойств и стимулирует интенсивный научный интерес. В то время как объемный MoS_2 является непрямозонным полупроводником, в мономолекулярном состоянии он становится прямозонным [106,107], что способствует проявлению сильной фотолюминесценции с чувствительным фотооткликом [13,107,108]. Кроме того, мономолекулярный слой MoS_2 является сверхпрочным материалом [109], чей энергетический зазор может быть легко настроен с помощью деформационной инженерии [110,111]. Эти уникальные свойства делают мономолекулярный слой MoS_2 идеально подходящим для применений в таких областях, как эффективные фотокатализаторы [110], солнечные элементы [111] и экситонные интегрированные цепи [112,113]. Однако эти приложения требуют крупномасштабных разработок монослоев MoS_2 , обладающих вышеупомянутыми свойствами. Обычно монослои MoS_2 получают посредством отслоения от монокристаллов [14,108], что приводит к образованию микромасштабных хлопьев со случайным распределением толщин слоев. В последнее время разработано несколько других методов, таких как сульфидирование металлического молибдена [19, 20] или оксида молибдена [21-23], а также разложение тиомолибдатов [13, 24, 25] при использовании которых полученные пленки демонстрировали толщину от монослоя до нескольких слоев.

К настоящему времени известно большое количество работ, посвященных изучению электронной структуры MoS_2 как теоретическими, так и

экспериментальными методами [118- 147]. Электронные свойства ДПМ сильно зависят от количества слоев и их расположения, так как с уменьшением количества слоев происходит переход непрямой запрещенной зоны в прямую (Рис. 4.3.1). Для монослоя MoS_2 расщепление кристаллическим полем d-орбиталей приводит к прямой запрещенной зоне 1,8 эВ в точке К зоны Бриллюэна (Рис.36). Такой материал может быть использован в фотонных детекторах.

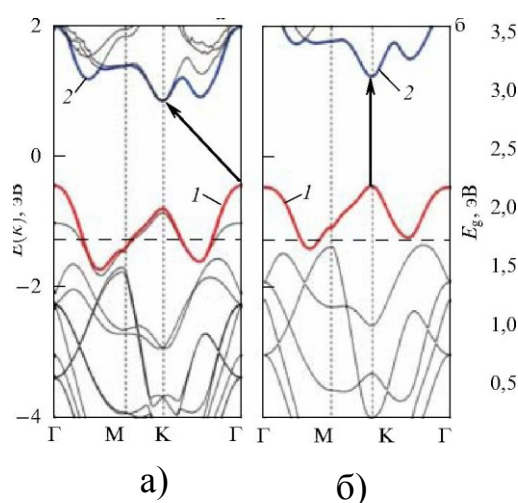


Рисунок 36- Зонная структура бислоя (а) и монослоя (б) MoS_2 . Красная ветвь (1) соответствует валентной зоне, синяя (2) — зоне проводимости.

Эффективные массы вблизи точки К равны: $m^* = 0,54$ для электронов в зоне проводимости и $m^* = 0,44$ для дырок в валентной зоне[132]. Однако точные величины энергетических зазоров и эффективных масс в мономолекулярном слое MoS_2 по-прежнему дебатированы из-за недостатка прямых измерений этих параметров.

Многослойные структуры имеют непрямую щель, соответствующую переходу Γ —К из точки Γ валентной зоны в точку К зоны проводимости. Изменение в зонной структуре при изменении количества слоев MoS_2 вызвано эффектом квантового туннелирования между слоями и является результатом изменения гибридизации pz-орбиталей атомов серы и d-орбиталей атомов молибдена.

Целью настоящего раздела является показать влияние толщины на особенности морфологии и оптических свойств/ширины запрещенной зоны нанослоев различной толщины MoS_2 , в том числе мономолекулярного слоя MoS_2 , образующихся при газотранспортном переносе паров серы в горячую зону реактора с металлическим молибденом и последующим осаждением на стеклянную подложку.

Среди известных методов получения нанослоев дисульфида молибдена преобладает химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition-CVD) [31,32].

В предыдущем разделе мы показали, что при формировании MoS_2 газотранспортным переносом паров серы на металлические пластины молибдена, расположенные в горячей зоне кварцевого реактора, в интервале температур 800°C - 1000°C образуются дисульфиды молибдена различных модификаций/политипов: гексагональной $R\bar{6}_3/mmc$ при 800°C и ромбоэдрической (тригональной) $R\bar{3}m$ при 1000°C .

В настоящем разделе мы получали наноструктуры MoS_2 различной толщины, начиная с мономолекулярного слоя, в интервале температур 525 - 750°C .

Для получения тонких и тончайших слоев MoS_2 , мы использовали тот же реактор, который состоял из герметизированной кварцевой трубы, средняя часть которой нагревалась до необходимых температур 525 - 750°C с помощью электрической печи. В средней, высокотемпературной части кварцевой трубы размещалась молибденовая фольга, предварительно очищенная от окислов в соляной кислоте и, затем, промытая в дистиллированной воде. Через герметизированную кварцевую трубу пропусклся поток аргона высокой чистоты с расходом 15 - $20 \text{ см}^3/\text{мин}$. В кварцевой трубе, со стороны входа аргона, в температурной зоне 150°C была расположена керамическая лодочка с ОСЧ серой. Образующиеся пары серы переносились потоком аргона в высокотемпературную область трубы и там взаимодействовали с поверхностью молибденовой фольги. В результате этого взаимодействия на поверхности молибдена образовывался слой дисульфида молибдена, плотность, морфология и структура которого зависела от

температуры синтеза. Над молибденовой фольгой на расстоянии 3-5 мм располагалась подложка из слюды, на которую и осаждались слои MoS_2 . Толщина осажденных слоев варьировалась в зависимости от температуры и времени осаждения поров дисульфида молибдена.

4.2.1 Морфология поверхности однослойных и многослойных наноструктур MoS_2

Дисульфид молибдена кристаллизуется в слоистой структуре, в которой атомы серы расположены в плотноупакованных гексагональных слоях, а атомы молибдена имеют шестикратную тригональную призматическую координацию. В объемном MoS_2 существуют два политипа, 2H и 3R, из-за разных последовательностей в расположении слоев (см. Рис.6 первой главы) [106,108,134]. Политип 2H имеет два слоя в элементарной ячейке, уложенной в гексагональной симметрии в последовательности AbA / BaB в сечении [1120] и принадлежит к пространственной группе $R\bar{6}_3/mmc$ (D_{6h}^4). Верхний регистр последовательности букв обозначает атомы серы, буквы нижнего регистра используются для обозначения атомов молибдена, и знак / обозначает силы Ван-дер-Ваальса между двумя слоями атомов серы.

Политип R3m (3R) имеет три слоя в элементарной ячейке в направлении параметра c (направление [0001]) в ромбоэдрической симметрии с последовательностью AbA / BcB / CaC в сечении [1120], и принадлежит к пространственной группе R3m (C_{3v}^5). Поверхность кристаллов, перпендикулярную к параметру c , обычно называется поверхностью Ван-дер-Ваальса.

Толщина одного молекулярного слоя MoS_2 равна 6,25 Å. Поэтому мономолекулярные слои являются почти прозрачными, однако обладают характерной субструктурой и оптическими свойствами, благодаря которым их можно идентифицировать.

Таким образом, при интерпретации всех экспериментальных результатов следует учитывать, что образцы MoS_2 с нечетным числом слоев, включая

мономолекулярные слои, имеет тригональную симметрию D_{3h} (без инверсионной симметрии), а образцы MoS_2 с четным числом слоев, как и объемный кристалл, имеют гексагональную симметрию D_{6h} , [60].

На рисунке 37 приведены два изображения АСМ (в разном масштабе) полученных нами [148] мономолекулярных слоев MoS_2 , на которых хорошо видны квазиупорядоченные самоорганизованные домены тригональной симметрии, самоподобной тригональной симметрии элементарной ячейки мономолекулярного слоя и симметрии мономолекулярного слоя D_{3h} (Рис.37). Длины сторон доменов в виде правильных треугольников, в среднем, составляют 100-200 nm.

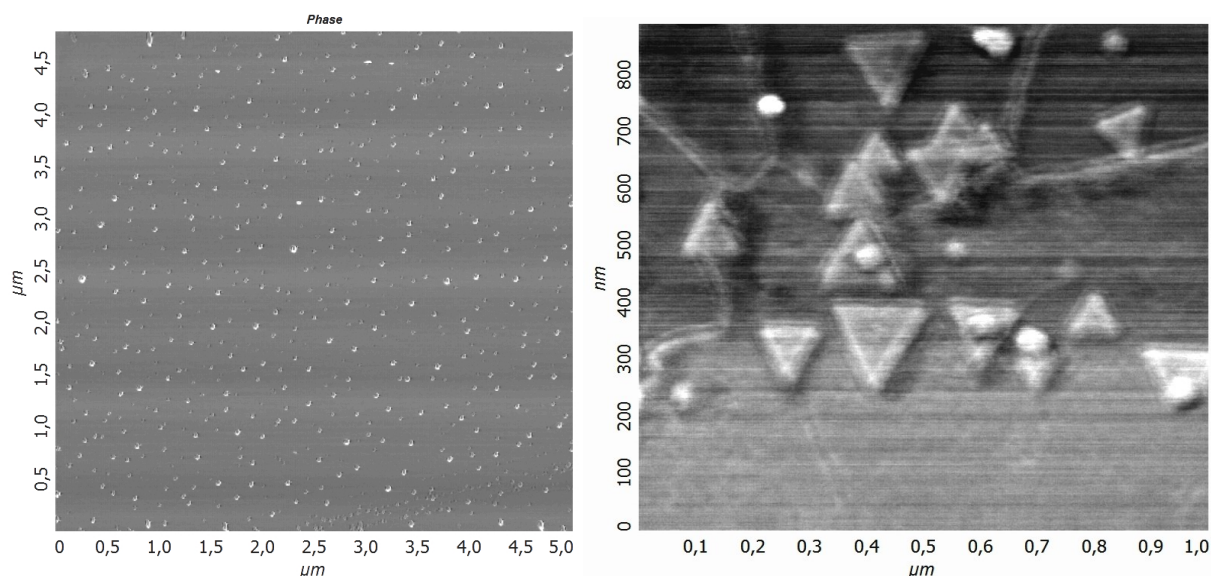


Рисунок 37 - АСМ изображения (в двух масштабах) тригональных доменов мономолекулярных слоев MoS_2

Полученные в таких же условиях при 600°C двуслойные пленки содержат домены гексагональной формы в соответствии с гексагональной симметрией D_{6h} пленок, содержащей четное число слоев. Размеры гексагональных доменов могут достигать 2-3-х микрон по диагонали, как это показано на Рисунке 37 слева. На некоторых участках верхний слой MoS_2 сворачивается в нанотрубки, длины которых достигают нескольких десятков микрон (Рисунок 37 справа).

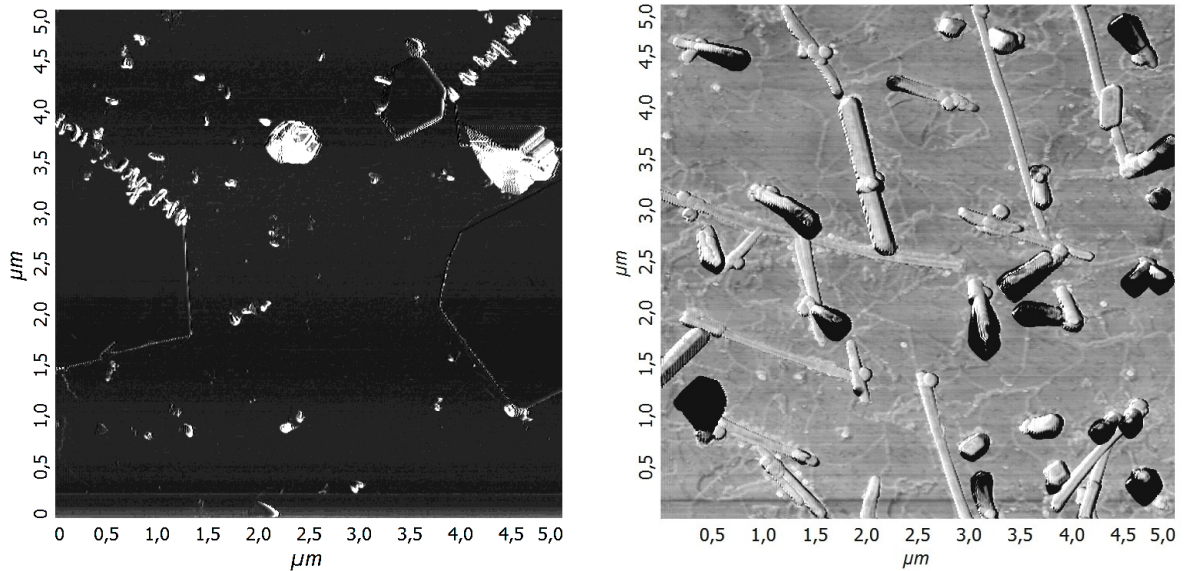


Рисунок 38 - АСМ изображения двуслойных MoS_2 с различными микродефектами: слева-гексагональные домены микронных размеров и тригональные дефекты; справа- нанотрубки из поверхностног слоя MoS_2 .

Далее на Рисунке 39 приведены АСМ 3D изображения квантовых точек MoS_2 (слева) и сечения профиля этого изображения (справа). Приведенные на Рис. 39 результаты показывают, что квантовые точки среднего диаметра порядка 50 нм самоорганизуются в процессе роста из малых тригональных доменов на средних расстояниях 100-200 нм.

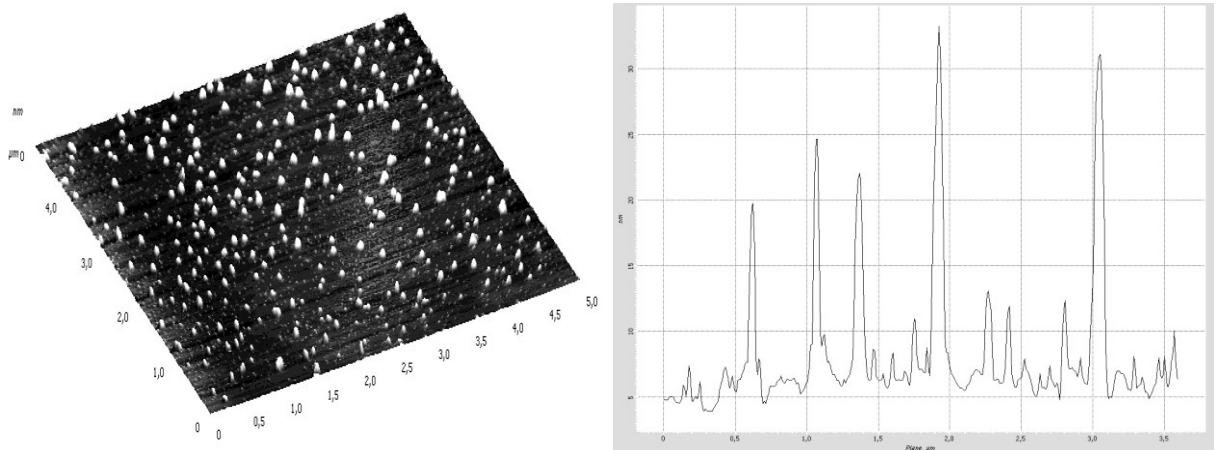


Рисунок 39- АСМ 3D изображения квантовых точек MoS_2 (слева) и сечения профиля этого изображения (справа).

Один из дальнейших путей самоорганизации многослойных наноструктур MoS_2 представлен на Рисунке 40. Здесь в двух масштабах предстают фракталоподобные образования в виде соцветий нанокристаллов не только тригональной, но и гексагональной формы, которая особенно хорошо просматривается при большем увеличении на правой части Рис.40.

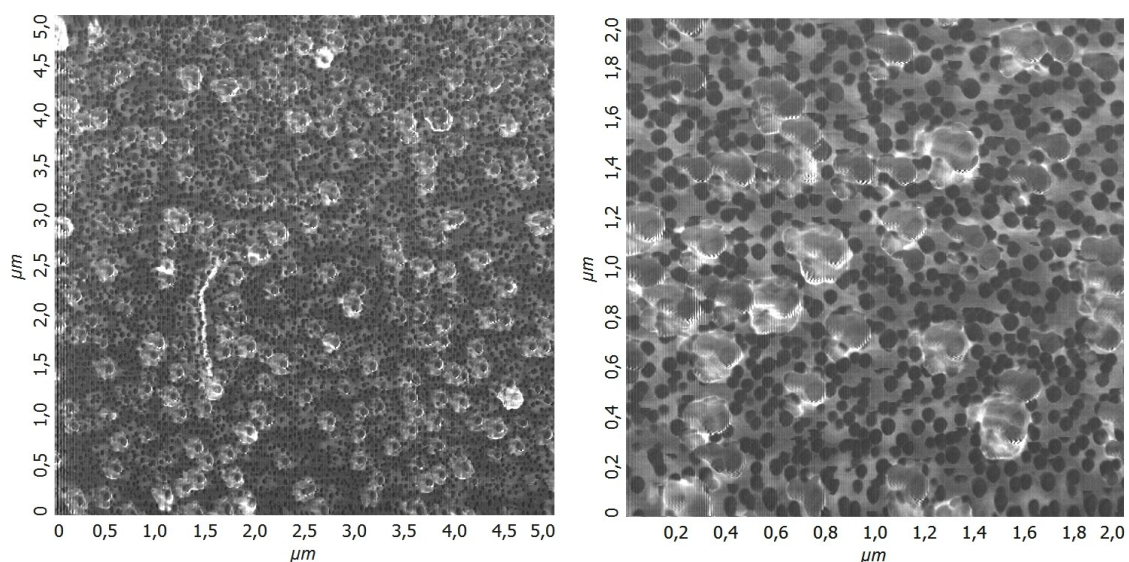


Рисунок 40 - АСМ изображения (в двух масштабах) многослойных фракталообразных наноструктур MoS_2

4.2.2 Электронное строение и оптические свойства наноструктур MoS_2 различной толщины [148].

На рисунке 41 приведен полученный нами оптический спектр пропускания мономолекулярного слоя MoS_2 (в шкале длин волн и в энергетической шкале), полученного при температуре 600°C на подложке из слюды, морфология которого содержит тригональные домены субмикронных размеров (Рис.37).

В спектре отчетливо проявляются три минимума пропускания, соответствующие максимумам поглощения **A**-1.84 эВ(675нм), **B**- 2.00 эВ (615нм) и **C**- 2.78 эВ (445нм) и одна особенность при энергии 2.37эВ (522нм). Положения двух первых особенностей **A** и **B** хорошо согласуется с оптическими данными для мономолекулярных слоев, приведенными в работе [80] для максимумов **A** (1.85-

1.88 эВ) и **B** (1.98-2.06 эВ), а также с соответствующими максимумами в спектрах поглощения (**A**-1.89 эВ) и (**B**-2.03 эВ) эпитаксиальных мономолекулярных слоев MoS_2 , выращенных на подложках из слюды в работе [135].

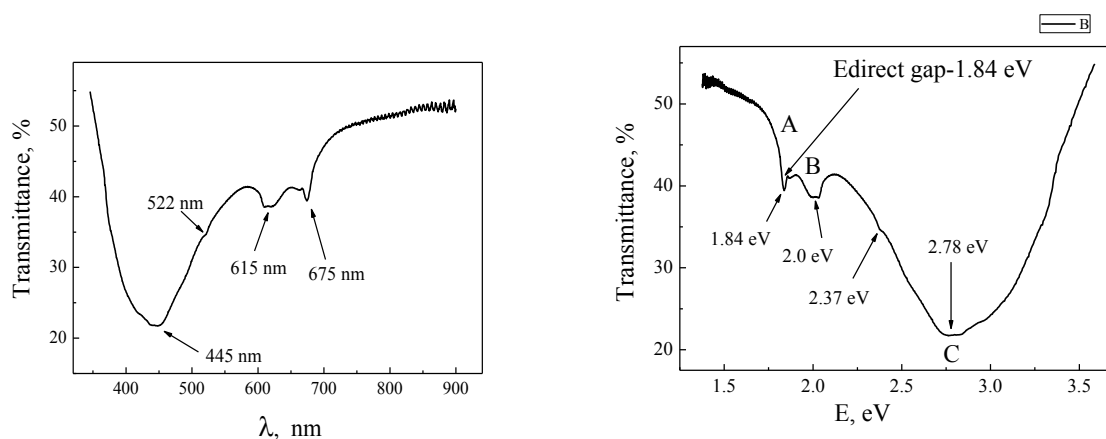


Рисунок 41- Оптические спектры пропускания мономолекулярных слоев MoS_2 в шкале длин волн (слева) и в энергетической шкале (справа).

Общепринятая к настоящему времени интерпретация оптических спектров относит две первые полосы **A** и **B** к экситонным прямозонным переходам в точке **K** зоны Бриллюэна мономолекулярного слоя MoS_2 . Разность энергий между этими пиками в наших спектрах на Рис.6, равная 0.160 эВ, довольно хорошо согласуется с теоретическим значением 0,148 эВ, рассчитанным для мономолекулярного слоя MoS_2 в работе [136].

Далее на Рисунке 42 приведены оптические спектры того же мономолекулярного слоя MoS_2 (верхняя кривая) и двух других многослойных образцов MoS_2 , но полученные после пребывания образцов на воздухе в течение года. Результаты показывают, что и после столь длительного пребывания на воздухе оптический спектр мономолекулярного слоя MoS_2 сохранил тонкую структуру и по-прежнему показывает экситонные переходы при прямозонном переходе. Этот факт свидетельствует о высокой стабильности химических связей **S -Mo-S** в мономолекулярном слое, не подверженном замещению их связями с кислородом, которая подтвердилась при последующих исследованиях спектров комбинационного рассеяния

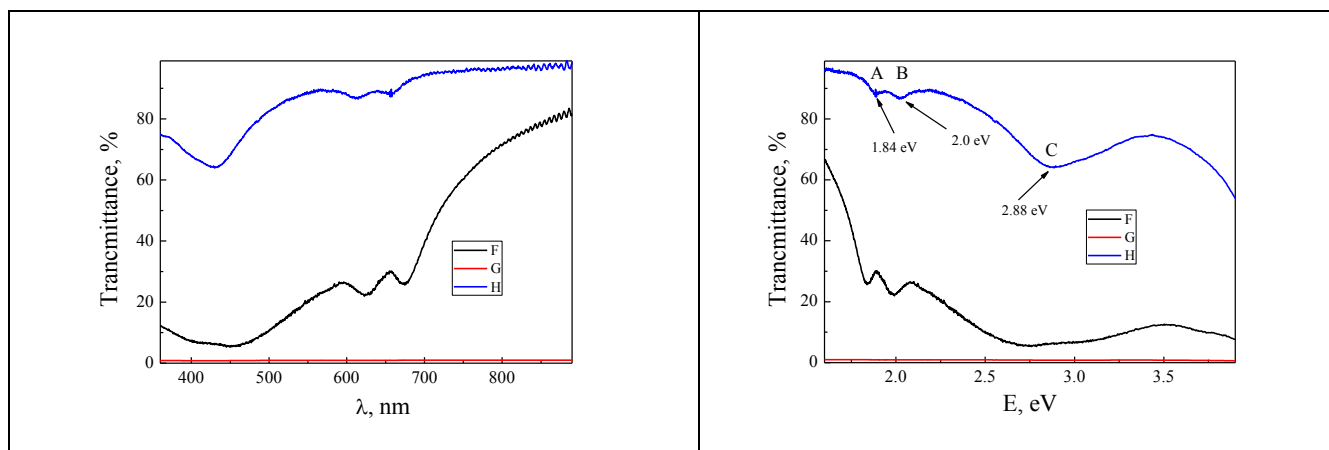


Рисунок 42 - Оптические спектры поглощения мономолекулярного слоя MoS_2 (верхняя кривая) и многослойных наноструктур в порядке возрастания их толщины, выращенных при температуре 600°C .

4.2.3 Результаты Рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния

Следует отметить, что большинство спектров комбинационного рассеяния (КР) MoS_2 , полученных в разных работах, показывают сильные сигналы для мод E_{2g}^1 и A_{1g} . При интерпретации результатов следует учитывать, что мода E_{2g}^1 обусловлена колебаниями атомов S-Mo-S в плоскости одного мономолекулярного слоя, тогда как мода A_{1g} обусловлена колебаниями атомов серы S, перпендикулярными к этим слоям. Кроме того, в работе [137] было обнаружено, что эти две моды демонстрируют сильную зависимость от толщины пленки: при увеличении ее толщины частота моды E_{2g}^1 уменьшается (красные смещения), в то время как частота моды A_{1g} увеличивается (синие смещения) до значений частот этих мод в объемных образцах. Разность частот составляет около 25 cm^{-1} для объемного образца и 19 cm^{-1} для монослойного MoS_2 .

Этот зависящий от толщины сдвиг частот означает, что частоты E_{2g}^1 и A_{1g} можно использовать для определения ультратонкой толщины отдельных слоев MoS_2 , однако, не более чем для четырех слоев [137]. Этот результат согласуется с данными оптической микроскопии, атомно-силовой микроскопии (АСМ) и измерениями фотолюминесценции [137]. Основываясь на различных опубликованных источниках, авторы работы [135] привели значения частот мод

E_{2g}^1 и A_{1g} , измеренные в объемном MoS_2 и мономолекулярном слое MoS_2 при различных длинах волн лазера, которыми можно пользоваться для идентификации мономолекулярного слоя MoS_2 .

На Рисунке 43. приведены полученные нами Рамановские спектры комбинационного рассеяния наноструктур разной толщины в порядке ее возрастания от предполагаемого мономолекулярного слоя MoS_2 (1) до многослойных структур MoS_2 (5), выращенных при температурах $525^\circ C$ и $600^\circ C$.

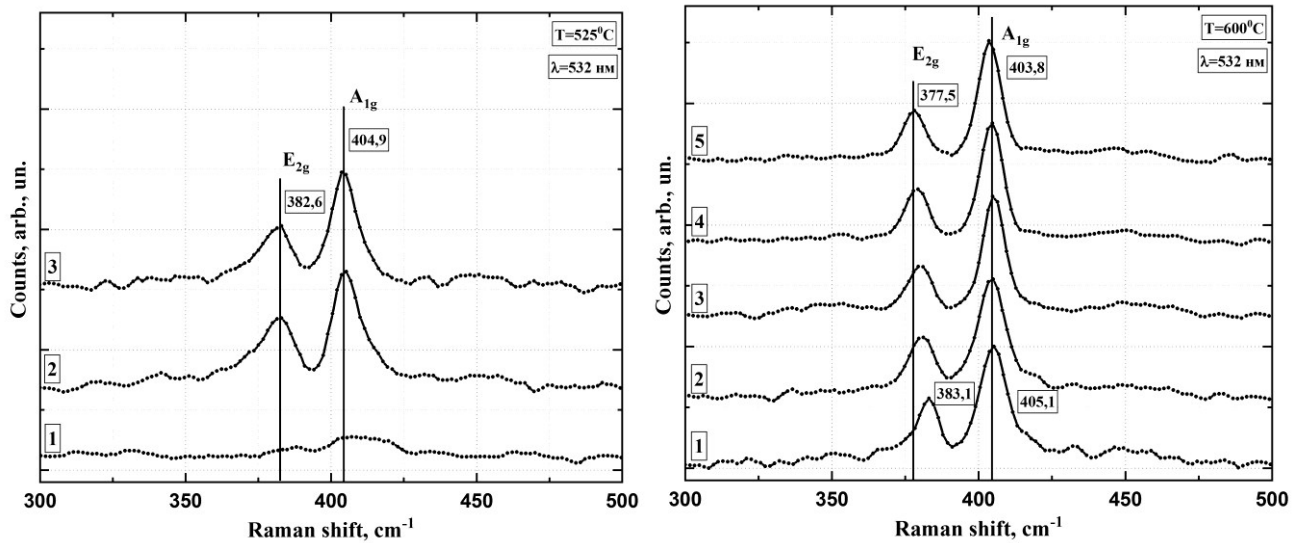


Рисунок 43 - Рамановские спектры комбинационного рассеяния (КР) мономолекулярного слоя MoS_2 (кривая 1) и многослойных наноструктур в порядке возрастания их толщины, выращенных при температурах $525^\circ C$ (слева) и $600^\circ C$ (справа)

Таблица 13. Значения мод внутрислоевых ковалентных связей E_{2g}^1 и межслоевых связей Ван-дер-Ваальса A_{1g} в однослойных пленках и наноструктурах MoS_2 .

Температура получения MoS_2 525 °C			Температура получения MoS_2 600 °C		
	Внутрислоевая мода E_{2g} (Ковалентные связи S-Mo-S), cm^{-1}	Межслоевая мода A_{1g} (Связи Ван-дер-Ваальса S-S), cm^{-1}		Внутрислоевая мода E_{2g} (Ковалентные связи S-Mo-S), cm^{-1}	Межслоевая мода A_{1g} (Связи Ван-дер-Ваальса S-S), cm^{-1}
1	383,0	407,0	1	383,1	405,1
2	382,6	404,9	2	382,0	405,0
3	382,6	404,9	3	380,0	404,0
			4	379,0	404,0
			5	377,8	403,8
3D	380	406	6	380,0	406

В таблице 13 приведены значения мод внутрислоевых ковалентных связей E_{2g}^1 и межслоевых связей Ван-дер-Ваальса A_{1g} в однослойных пленках и других наноструктурах MoS_2 .

Полученные нами максимальные значения для моды E_{2g}^1 383.0 cm^{-1} (при 525°C) и 383.1 cm^{-1} (при 600°C), и минимальные значения для моды A_{1g} 404.9 cm^{-1} (при 525°C) и 405.1 cm^{-1} (при 600°C) хорошо согласуются с соответствующими значениями 384 cm^{-1} и 405 cm^{-1} , приведенными в работе [138] для однослойного MoS_2 . Поэтому мы считаем, что спектры КР от самых тонких образцов, полученных как при 525°C (спектры 1, 2 и 3), так и при 600°C (спектр 1) принадлежат мономолекулярным слоям MoS с тригональной симметрией D_{3h} , морфология которого с тригональными доменами представлена на Рис.2.

Следующий спектр КР (2) с частотами мод 382.0 см^{-1} и 405.0 см^{-1} (Рис.43 (справа), кривая 2) принадлежит двуслойному образцу с гексагональной симметрией D_{6h} , морфология которого с гексагональными микродоменами представлена на Рис.3.

Третий спектр КР (кривая 3 на правой стороне Рис.8) принадлежит квантовым точкам, с морфологией, представленной на Рис.4. Значения мод E_{2g}^1 и A_{1g} этих образцов, как и следующих по иерархии фракталоподобных наноструктур, представленных на Рис.5, ближе к значениям этих мод в объемных образцах MoS_2 (380 и 406 см^{-1}) из базы данных [139], но отличается от них. Особенно это относится к внутриплоскостной моде E_{2g}^1 фракталообразного образца, имеющей минимальное значение 377.5 см^{-1} из всех известных значений для этой моды [135].

Зависимость частоты мод E_{2g}^1 и A_{1g} от толщины слоя MoS_2 можно объяснить тем, что по мере увеличения числа слоев усилие по восстановлению межслойных связей $S - S$ будет увеличиваться, что соответствует наблюдаемой тенденции увеличения частоты внеплоскостной моды A_{1g} . Одновременное красное смещение моды E_{2g}^1 по мере увеличения числа слоев свидетельствует о том, что внутрислоевые ковалентные связи $S - \text{Mo} - S$ также испытывают влияние межслойных связей $S - S$, даже таких слабых, как связи Ван-дер-Ваальса.

Поэтому свойства отдельных слоев MoS_2 могут отличаться от свойств слоев в объемном MoS_2 . Такая интерпретация согласуется с измерениями поверхностных явлений, исследованных в работе [140], в которой сообщается о дисперсии поверхностных фононов MoS_2 , измеренной с помощью спектроскопии потерь энергии электронов высокого разрешения (HREELS). Было обнаружено, что пиковая энергия оптической моды A_{1g} для тонких слоев на $3,1 (\pm 0,2) \text{ мЭВ}$ ниже, чем у соответствующего объемного фонона.

Минимальное значение частоты моды внутрислоевых колебаний E_{2g}^1 377.5 см^{-1} во фракталообразных образцах из всех известных значений можно объяснить уменьшением энергии ковалентных внутрислоевых связей в субструктурах с промежуточной размерностью (между 3D и 2D).

4.4 Выводы по 4-ой главе

Таким образом, проведенные исследования методами РФА и СЭМ процесса формирования сульфидов молибдена при газотранспортном переносе паров серы на металлические пластины молибдена при различных температурах синтеза в горячей зоне кварцевого реактора показывают, что при высоких температурах газотранспортного синтеза в интервале 800°C - 1000°C на пластинах молибдена образуются дисульфиды молибдена различных модификаций/политипов: гексагональной $\text{P6}_3/\text{mmc}$ при 800°C и ромбоэдрической (тригональной) R3m при 1000°C .

При температуре 1000°C происходит формирование микрокристаллов MoS_2 с огранкой, соответствующей ромбоэдрической фазе R3m в преимущественном направлении $[110]$.

На основании полученных результатов комплексных исследований методами атомной силовой микроскопии, оптической спектроскопии поглощения и рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния нанослоев дисульфида молибдена разной толщины, полученных при различных температурах синтеза в интервале 525 - 600°C , показано, что:

1. Методом газотранспортного синтеза в интервале температур 525 - 600°C на подложках из слюды можно получать мономолекулярные слои MoS_2 , содержащие тригональные домены и обладающие шириной запрещенной зоны 1.84 эВ при прямозонных оптических переходах с образованием экситонов при комнатной температуре.

2. Значение моды внутрислоевых колебаний E_{2g}^1 383.1 cm^{-1} , как и значение моды межслоевых колебаний A_{1g} 405.1 cm^{-1} в самом тонком образце с тригональными доменами хорошо согласуются с соответствующими литературными значениями 384 cm^{-1} и 405 cm^{-1} для однослойного MoS_2 .

3. Значения мод внутрислоевых и межслоевых колебаний E_{2g}^1 377.5 cm^{-1} и A_{1g} 403.8 во фракталообразных образцах отличаются не только от соответствующих значений мономолекулярного слоя и мультислоев с размерностью 2D , но и от известных значений объемных образцов с размерностью 3D .

4. Минимальная частота моды внутрислоевых колебаний E_{2g}^1 377.5 см^{-1} во фракталообразных образцах обусловлена их промежуточной нецелочисленной размерностью $2 < D < 3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ

Обзор большого количества оригинальных работ по получению различными способами широкозонных полупроводников MoO_3 и MoS_2 со слоистой структурой и исследованию их атомного строения и электронной структуры показал, что в зависимости от способа получения MoO_3 (химическое осаждение из паровой фазы, гидротермальный синтез, химическое влажное травление, золь-гель осаждение, электродуговой разряд на металлическом молибдене) ширина запрещенной зоны полупроводника MoO_3 может изменяться в интервале 3,3 - 3,8 эВ.

В то же время из-за относительно высокой температуры сублимации дисульфида молибдена MoS_2 (1100°C), оптимальным методом его получения является химическое осаждение из паровой фазы CVD (chemical vapor deposition),

При этом зависимость частоты мод КР рамановских спектров E_{2g}^1 и A_{1g} от числа молекулярных слоев тончайших пленок MoS_2 и наличие экситонного прямого зона-зонного перехода можно использовать для идентификации сверхтонких, в том числе, монослойных пленок MoS_2 .

На основании анализа известных из литературных источников результатов целью диссертационной работы являлось установление закономерностей влияния технологических условий газотранспортного осаждения (температура синтеза и состав газотранспортной среды) на кристаллическую структуру, морфологию микро- и нанокристаллов и электронное строение (ширину запрещенной зоны) полупроводниковых соединений молибдена со слоистой структурой MoO_3 и MoS_2 .

Подводя итоги результатам, полученным в ходе выполнения поставленной перед нами цели, следует заключить, что:

1. Структура, внешняя форма микрокристаллов и ширина запрещенной зоны триоксида молибдена MoO_3 оказываются очень чувствительными не только к технологическим условиям газотранспортного осаждения (температура синтеза и

состав газотранспортной среды), но и к механическому воздействию в виде растирания.

2. При температуре синтеза 800°C под действием паров воды в газотранспортной среде триоксид молибдена MoO_3 переходит из основной орторомбической фазы $R\ bnm$ в моноклинную $R\ 2_1/n$ с уменьшением ширины запрещенной зоны от 2.85eV до $2.2.68\text{ eV}$;

3. При максимально высокой температуре синтеза 1100°C примеси водорода и кислорода из паров воды H_2O или азота и кислорода из N_2O не изменяют слоистую орторомбическую структуру микрокристаллов, но уменьшают значение ширины запрещенной зоны до 2.68 eV и 2.51 eV соответственно;

4. При механическом воздействии в виде растирания в порошках из микрокристаллов MoO_3 , синтезированных при высокой температуре 1100°C с добавлением паров воды или закиси азота к газу-носителю аргону, вдобавок к основной орторомбической фазе $R\ bnm$ появляется вторая моноклинная фаза $R\ 2_1/n$;

5. Микрокристаллы MoO_3 , синтезированные при температуре 800°C , оказываются более устойчивыми к механическим воздействиям, и после растирания содержат одну исходную фазу: орторомбическую фазу $R\ bnm$ при синтезе в аргон-кислородной газотранспортной среде или моноклинную фазу $R\ 2_1/n$ в случае добавления паров воды к основному газу-носителю аргону.

6. При высоких температурах 800°C и 1000°C газотранспортного осаждения паров серы на металлические пластины молибдена можно получить дисульфиды молибдена разных модификаций: гексагональной сингонии $R6_3/mmc$ при 800°C и тригональной/ромбоэдрической сингонии $R3m$ при 1000°C .

7. Методом газотранспортного синтеза в интервале температур $525-600^{\circ}\text{C}$ на подложках из слюды можно получать мономолекулярные слои MoS_2 , содержащие тригональные домены и обладающие шириной запрещенной зоны 1.84 эВ при прямозонных оптических переходах с образованием экситонов при комнатной температуре.

8. Во фракталообразных образцах MoS_2 значения мод внутрислоевых колебаний E_{2g}^1 377.5 см^{-1} и межслоевых колебаний A_{1g} 403.8 отличаются не только от соответствующих значений мод мономолекулярного слоя (E_{2g}^1 383.1 см^{-1} и A_{1g} 405.1 см^{-1}) и мультислоев 2D размерности, но и от известных значений объемных образцов 3D размерности.

Минимальная из всех известных частота моды внутрислоевых колебаний во фракталообразных образцах E_{2g}^1 377.5 см^{-1} обусловлена их промежуточной нецелочисленной размерностью $2 < D < 3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физико-химические свойства окислов. Справочник/ Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Л. и др.] – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
2. Еремеева Г.О., Сухорукова А.А., Борисова Н.В./ Изменение оптических свойств наноразмерных пленок оксида молибдена(VI) при термообработке// Материалы международного молодежного научного форума «Ломоносов 2009». Секция 3 Физика полупроводников и диэлектриков (включая наносистемы) С.200-201.
3. Борисова Н.В. Термопревращения в наноразмерных слоях алюминия, оксида молибдена (VI) и системах на их основе: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Кемерово: КемГУ, 2007–25 с.
4. Титов И.В. Исследование процесса окисления наноразмерных слоев меди: Дисс... канд. хим. наук: 02.00.04 –Кемерово, 2006. –118 с.
5. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термопревращения в наноразмерных слоях MoO₃// Журнал физической химии, 2008, Т. 82, С. 2120 –2125.
6. Суrowой Э.П. Закономерности фотостимулированных превращений в наноразмерных пленках MoO₃ / Э.П. Суrowой, Л.Н. Бугерко, Н.В. Борисова, В.Э. Суrowая, Г.О. Рамазанова // Журнал физической химии, 2013. Т. 87. No12. –С. 2105 –2109.
7. Surovoi E.P. Photostimulated Transformations in Nanosized MoO₃ Films / E.P. Surovoy, L.N. Bugerko, N.V. Borisova, V.E. Surovaia, G.O. Ramazanova // Journal of Physical Chemistry A, 2013. V. 87. No 12. –P. 2063–2067.
- 8.Surovoi E.P. Photostimulated Transformations in Nanosized MoO₃ Films / E.P. Surovoy, L.N. Bugerko, N.V. Borisova, V.E. Surovaia, G.O. Ramazanova [Электронный ресурс] // URL: <http://www.springerlink.com/openurl.asp?genre=article&id=doi:10.1134/S0036024413120248>
9. Junpeng Lu, Cheng Sun, Minrui Zheng, Yinghui Wang, Mathews Nripan, Jeroen A. van Kan,Subodh G. Mhaisalkar, Chong Haur Sow /Ultrasensitive Phototransistor Based on K- Enriched MoO₃ Single Nanowires// J. Phys. Chem. C 2012, 116, p.22015–22020

10. Mestl G., N. F. D. Verbruggen, and H. Knozinger/Mechanically Activated MoO₃.
2. Characterization of Defect Structures// *Langmuir* 1995, V.11, p.3035-3041.
11. Суровой Э.П., Еремеева Г.О. /Термостимулированные превращения в наноразмерных пленках оксида молибдена (vi)//*Ползуновский вестник* № 4-1 2011с.142-146
12. *Lee H.S.* et al. MoS₂ nanosheet phototransistors with thickness-modulated optical energygap // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12, № 7. P. 3695–3700.
13. Eda G., Yamaguchi H., Voiry D., Fujita T., Chen M., Chhowalla M. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂ // *Nano Lett.* 2012. Vol. 11, № 12. P.5111-5116.
14. Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K. Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451-3 (2005)
15. Jaszczak J. A. , Rumsey M. S., Bindi Luca, Stephen A. Hackney , Michael A. Wise , Chris J. Stanley, John Spratt /Merelaniite, Mo₄Pb₄VSbS₁₅, a New Molybdenum-Essential Member of the Cylindrite Group, from the Merelani Tanzanite Deposit, Lelatema Mountains, Manyara Region, Tanzania//*Minerals* 6 (4) 115 (2016)
16. Wilson J.A. & Yoffe A.D. /The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties// *Advances in Physics.* 1969 V.18, №73, P.193-335. DOI: 0.1080/00018736900101307
17. Калихман В.Л., Уманский Я.С./Халькогениды переходных металлов со слоистой структурой и особенности заполнения их бриллюэновой зоны// 1972. *УФН Т.***108**, С. 503–528 .
18. Антонова И.В./Вертикальные гетероструктуры на основе графена и других монослойных материалов// *ФТП.* 2016. Т. **50**. С. 67-82
19. Zhang Gong, Huijuan Liu, Jiuhui Qu. Jinghong Li/ Two-dimensional layered MoS: rational design, properties and electrochemical applications//*Energy Environ. Sci.* 9 1190-1209 (2016) DOI: 10.1039/c5ee03761a
20. Reale F, Shardan K, Mattevi C./ From bulk crystals to atomically thin layers of group VI-transition metal dichalcogenides vapour phase synthesis//*Appl. Mater. Today* **3** 11-22 (2016)

21. Xia F., Wang H., Xiao D., Dubey M., Ramasubramanian A. /Two-dimensional material nanophotonics//Nature Photon. **8** 899-907 (2014)
22. Zhang J., Wang T., Liu P., Liu S., Dong R., Zhuang X., Chen M., Feng X./ Engineering water dissociation sites in MoS₂ nanosheets for accelerated electrocatalytic hydrogen production//Energy Environ. Sci. **9** 2789-2793 (2016)
23. Schaibley J.R. /Valley-polarized exciton dynamics in a 2D semiconductor heterostructure// Nature Rev. Mater. **1** 16055 (2016)
24. Intek Сонг, Chibeom Park, and Hee Cheul Choi. Синтез и свойства дисульфида молибдена: из объемных слоев в атомные, PCK adv., 2015, 5, 7495
25. Ganatra R, Zhang Q. Few-layer MoS₂: a promising layered semiconductor.ACS Nano 2014; 8:4074e99.
26. Geim A.K., Grigorieva I.V./ Van der Waals hetero structures// Nature 2013;**499**:419-425.DOI:10.1038/nature12385.
27. Wi S, Kim H, Chen M, Nam H, Guo LJ, Meyhofer E, et al. Enhancement of photovoltaic response in multilayer MoS₂ induced by plasma doping. ACS Nano 2014; 8:5270-81. doi: 10.1021/nn5013429
28. Ding S., Zhang D., Chen J.S., Lou X.W./ Facile synthesis of hierarchical MoS₂ microspheres composed of few-layered Nano sheets and their lithium storage properties// Nanoscale 2012;**4**:95-98.
29. Li Y, Wang H, Xie L, Liang Y, Hong G, Dai H. MoS₂ nanoparticles grown on grapheme: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction// J. Am. Chem. So. 2011; **133**:7296-73059.
30. Wu W., Wang L., Li Y., Zhang ., Lin L., Niu S., et al./Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS₂ for energy conversion and piezotronics//Nature 2014; **514**:470-474.
31. Zhan Y., Liu Z., Najmaei S., Ajayan P.M., Lou J./ Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS₂ atomic layers on SiO₂ substrate//Small. 2012. **8** (7). 966-971. doi.org/10.1002/sml.201102654
32. Lee Y.H., Zhang X.Q., Zhang W., Chang M.T., Lin C.T., Chang K.D./ Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition//Adv. Mater. 2012. **24**:2320-23255.

33. Yu Y., Li C., Liu Y., Su L., Zhang Y., Cao L. /Controlled scalable synthesis of Uniform, high-quality monolayer and few-layer MoS₂ films// Sci. Rep. 2013.**3**.1866-1872.
34. Lin Y.C., Zhang W., Huang J.K., Liu K.K., Lee Y.H., Liang C.T./ Wafer scale MoS₂ thin layers prepared by MoO₃ sulfurization//Nanoscale.2012. **4**. 66376641.
35. Liu K.K., Zhang W., Lee Y.H., Lin Y.C., Chang M.T., Su C.Y./ Growth of Large-Area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates//Nano Lett. 2012. **12**.1538-1544..
36. Wu S., Huang C., Aviation G., Ross J.S., Cobden D.H., Xu X./ Vapor solid Growth of high optical quality MoS₂ monolayers with near-unity valley Polarization. ACS Nano. 2013. V.7. P.2768-2772.
37. Chowilla M., Shin H.S., Eda G., Li L.J., Loh K.P., Zhang H./ The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide Nano sheets//Nat. Chem. 2014. V.**5**.P.263-275.
- 38.Radisavljevic B, Radanovich A, Brivio J, Giacometti V, Kis A. /Single layer MoS₂ transistors// Nat Nanotechnology 2011; V.1 (6), P 147-150.
39. Shi Y, Zhou W, Lu AY, Fang W, Lee YH, Hsu AL, et al. /van der Waals Epitaxial of MoS₂ layers using grapheme as growth templates// Nano Lett. 2012; V. 12. P.2784-2791.
40. Duan X, Wang C, Shaw JC, Cheng R, Chen Y, Li H, et al. /Lateral Epitaxial growth of two-dimensional layered semiconductor heterojunctions//Nat. Nanotechnology 2014; V.9 P.1024-1030.
41. Lin YC, Lu N, Perea-Lopez N, Li J, Lin Z, Peng X, et al./ Direct synthesis of van der Waals solids// ACS Nano 2014; V.8. P.3715-3723.
42. McCreary KM, Hanbicki AT, Robinson JT, Cobas E, Culbertson JC, Friedman AL, et al. /Large-area synthesis of continuous and uniform MoS₂ monolayer films on grapheme// Adv. Funct. Mater. 2014; V.24.P. 6449-6454.
43. Shi Y, Li H, Li LJ./ Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional Transition metal dichalcogenides via vapor deposition Techniques//Chem.Soc.Rev.2015.V.44 (9) P. 2744-2756.

44. Ji Q, Zhang Y, Gao T, Zhang Y, Ma D, Liu M, et al./ Epitaxial monolayer MoS₂ on mica with novel photoluminescence//Nano Lett. 2013; V.13. P.3870-3877.
45. Wang H, Liu F, Fang Z, Zhou W, Liu Z./ Two-dimensional heterostructures: Fabrication, characterization, and application// Nano scale 2014; V.12. P. 250-272.
46. Mikhailik V.B., Henry S., Kraus H. Temperature dependence of CaMoO₄ scintillation properties //Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. Section A. 2007.V. 583. P. 350
47. Спасский Д.А. и [др.] /Особенности люминесценции и оптические свойства кристаллов MgMoO и MgMoO₄:Yb Д.А. // Оптика и спектроскопия.2009. Т. 106, No 4. С. 625-632.
48. Intrinsic radio purity of a LiMoO₄ crystal / O.P. Bari nova[et al.] // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. Section A. 2009. V. 607. P. 573-575.
- [49]. Корнилов И.И. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом/ Корнилов И.И., Глазова В.В. –М.: Наука, 1967. – 256с.
50. Физико-химические свой. ства окислов. Справочник/ Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Л.[и др.] – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
- 51.Казена Е.К. Давление и состав пар н окислами химически элементов/ Казенас К., Чижиков Д.М. –М.:Наука, 1976. – 342 с.
52. Григорьев С.М., Нагорный Ю.И., Былим С.Ю./Разработка и оптимизация многофункциональной системы зависимостей технико-экономических показателей производства металлизированног молибденового концентрата // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. - 2006. – No 1. - С. 101-103.
53. Etzkorn J., Therese H. A., Rocker F., Zink N., Kolb U., and Tremel W., "Metalorganic chemical vapor deposition synthesis of hollow inorganic-fullerene-type MoS₂ and MoSe₂ nanoparticles," *Advanced Materials*, vol. 17, p. 2372, 2005.
54. Hu J. J., Zabinski J. S., Bultman J. E., Sanders J. H., Voevodin A. A., Encapsulated nanoparticles produced by pulsed laser ablation of MoS₂-Te composite target, *Crystal Growth & Design*, vol. 8, pp. 2603-2605, 2008.

55. Parilla P. A., Dillon A. C., Parkinson B. A., Jones K. M., Alleman J., Riker G., *et al.*, Formation of nanooctahedra in molybdenum disulfide and molybdenum diselenide using pulsed laser vaporization, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp.6197-6207, 2004.
56. Sivakumar R., Gopalakrishnan R., Jayachandran M., Sanjeeviraja C. / Characterization on electron beam evaporated alpha-MoO₃ thin films by the influence of substrate temperature, // *Current Applied Physics*, vol. 7, pp. 51-59, 2007.
57. Altman E. I., Drouba T., Chambers S. A./ Growth of MoO₃ films by oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy // *Thin Solid Films*, vol. 414, pp. 205-215, 2002.
58. Ohuchi F. S., Parkinson B. A., Ueno K., Koma A./ Vanderwaals epitaxial growth and characterization of MoSe₂ thin-films on SnS₂ // *Journal of Applied Physics*, vol. 68, pp. 2168-2175, 1990.
59. Shi Y. M., Zhou W., Lu A. Y., Fang W. J., Lee Y. H., Hsu A. L./ Van der Waals epitaxy of MoS₂ layers using graphene as growth templates // *Nano Letters*, vol. 12, pp. 2784-2791, 2012.
60. Rahmani M. B., Keshmiri S. H., Sadek A. Z., Al-Mashat L., Moafi A., *et al.*, "Gas sensing properties of thermally evaporated lamellar MoO₃," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 145, pp. 13-19, 2010.
61. J. H. Zhan, Z. D. Zhang, X. F. Qian, C. Wang, Y. Xie, and Y. T. Qian, "Synthesis of MoSe₂ nanocrystallites by a solvothermal conversion from MoO₃," *Materials Research Bulletin*, vol. 34, pp. 497-501, 1999.
62. P. R. Bonneau, R. F. Jarvis, and R. B. Kaner, "Rapid solid-state synthesis of materials from molybdenum disulphide to refractories," *Nature*, vol. 349, pp. 510-512, 1991.
63. Y. H. Lee, X. Q. Zhang, W. J. Zhang, M. T. Chang, C. T. Lin, K. D. Chang, *et al.*, "Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition," *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 2320-2325, 2012.
64. K. A. Gesheva, T. M. Ivanova, and G. Bodurov, "Transition metal oxide films: Technology and "Smart Windows" electrochromic device performance," *Progress in Organic Coatings*, vol. 74, pp. 635-639, 2012.

65. Y. J. Lee, W. T. Nichols, D. G. Kim, and Y. Do Kim, "Chemical vapour transportsynthesis and optical characterization of MoO₃ thin films," *Journal of Physics DAppliedPhysics*, vol. 42, p. 115419, 2009.
66. S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. LÃ|gsgaard, I. Stensgaard/Atomic-scale structure of single-layer MoS₂ nanoclusters//*PhysicalReview Letters*, vol. 84, pp. 951-954, 2000.
67. Zhan Y., Liu Z., Najmaei S., Ajayan P. M., Lou J./Large-area vapor-phasegrowth and characterization of MoS₂ atomic layers on a SiO₂ substrate//*Small*, vol.8, pp. 966-971, 2012.
68. Борисова Н.В., Суровой Э.П. /Закономерности изменения оптических свойств наноразмерных слоев оксида молибдена (vi) в результате термообработки//Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 310. № 3.
69. Rao M.C., Ravindranadh K., Kasturi A. and Shekhawat M.S./ Structural Stoichiometry and Phase Transitions of MoO₃Thin Films for Solid State Microbatteries// *Research Journal of Recent Sciences.*_2013._ Vol. 2(4), 67-73.
70. Ivanova T., Gesheva K. A., Szekeres A./ Structure and optical properties of CVD-molybdenum oxide films for electrochromic application / /1Central Laboratory of Solar Energy and New Energy Sources, Tzarigradsko Chaussee 72, 1784 Sofia, Bulgaria.
71. Ahire D. V., Shinde S. D., Patil G. E., Thaku K. K., Gaikwad V. B., Wagh V. G. , Jain G. H. / Preparation of MoO₃ thin films by spray pyrolysis and its gas sensing performance/ /*International journal on smart sensing and intelligent systems.*_2012. vol. 5, no. 3.
72. Бугорка Л.Н., Борисова Н.В., Суровая В.Э., Еремичева Г.О. / Влияние облучения на оптические свойства МоО₃ // *Ползуновский вестник* № 1 2013-
73. Viore TROFIM, Vasiliu Crețu, Oleg Lupan, van Stamov, Nicolae Syrbu, Victor Zalamai, Lee Chow / Properties of MoO₃ Nanostructures Grown Via Thermal Oxidation //2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chisinau, Republic of Moldova, April 18-20, 2013.
74. Sumeet Walia¹, Hussein Nili¹, Sivacarendran Balendhran¹, Dattatray J. Late², Sharath Sriram¹, and Madhu Bhaskaran¹ /In situ characterisation of nanoscale

electromechanical properties of quasi- two-dimensional MoS₂ and MoO₃ // (Submitted on 17 Sep 2014 (v1), last revised 21 Jan 2015 (this version, v2))

75. Ismail Bilgin, Fangze Liu, Anthony Vargas, Andrew Winchester, Michael Ka Lun Man, Moneesh Upmanyu, Keshav M. Dani, Gautam Gupta, Saikat Talapatra, Aditya D. Mohite and Swastik Kar / Chemical Vapor Deposition Synthesized Atomically Thin Molybdenum Disulfide with Optoelectronic-Grade Crystalline Quality // (American Chemical Society) ACS Nano, 2015, 9 (9), pp 8822–8832 .

76. Guglielmo Lanzani / Structural and electrochemical characterization of MoO₃ thin films // Gizem Çalışkan 798366,2014-2015.

77. Zhao Peng / Preparation and Characterization and Reducing Properties of MoO₃ Nano-Fibers//Published: November 14th ,2011 , DOI: 10.5772 / 25020.

78. Fengjuan Miao, Wenyi Wu, Qianqian Li, Rui Miao, Bairui Tao / Fabrication and Application of Molybdenum Trioxide Nanostructure Materials for Electrochemical Capacitors // Int. J. Electrochem. Sci., 12 (2017) 12060 – 12073, doi: 10.20964/2017.12.200.

79. Manal M.Y.A Alsaif / Electronic and Optical Properties of Two Dimensional Molybdenum Oxide Nanoflakes/ RMIT University Feb 2016.

80. Vempulri Madhavi, Paruchuri Kondaiah, Suguru Subba Rayudu,Obili Mahammad Hussain, and Suda Uthanna / Properties of MoO₃ films by thermal oxidation:Annealing induced phase transition/ /Mater. Express, Vol. 3, No. 2, 2013 135 009.

81. Gesheva K. A., Ivanova T., Popkirov G., Hamelmann F. / Optoelectronic properties of CVD MoO₃ and MoO₃-WO₃ films//Journal of Optoelectronics and Advanced Materials February 2005, Vol. 7, No. 1, p. 169 – 175.

82. Damien Hanlon, Claudia Backes, Thomas M Higgins / Production of Molybdenum Trioxide Nanosheets by Liquid Exfoliation and their Application in High Performance Supercapacitors //Crann & Amber Research Centres, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland, Chemistry of materials, 26, 4, 2014, 1751-1763

83. Arumugam Manivel, Gang-Juan Lee, Chin-Yi Chen , Jing-Heng Chen,Shih-Hsin Mac, Tzzy-Leng Horng, Jerry J. Wua/Synthesis of MoO₃ nanoparticles for azo dye degradation by catalytic Ozonation//Materials Research Bulletin 62 (2015) 184–19.

84. Lebid A, Veklich A, Boretskij V., Savenok S. Andreev O. /Thermal plasma source for processing of MoO₃ crystals//Journal of Physics: Conference Series 550 (2014) 012027//doi:10.1088/1742-6596/550/1/012027.
85. Wouter Marchal , Inge Verboven , Jurgen Kesters /Steering the Properties of MoO_x Hole Transporting Layers in OPVs and OLEDs: Interface Morphology vs. Electronic Structure//Journal Materials 2017, 10, 123; doi:10.3390/ma10020123 2017, 10, 123; doi:10.3390/ma10020123.
86. Hanmei Hu, Chonghai Deng, Junchan Xu, Kehua Zhang & Mei Sun/Metastable h-MoO₃ and stable α -MoO₃ microstructures: controllable synthesis, growth mechanism and their enhanced photocatalytic activity//Journal of Experimental Nanoscience, 2015_Vol. 10, No. 17, 1336_ 1346.
87. Иртегов Ю.А., Воровский Н.А. /Получение нано структурных сульфидов вольфрама, молибдена, железа, меди и исследование их свойств // Известия Высших Учебных Заведений. Физика. 2012.т. 55. № 5/2. С. 140–145.
88. Bhupendra Mor, Madhvi Dave, Vidhi Raval/ MoS₂ and MoSe₂ Single Crystal Growth of Transition Metal Dichalcogenides// International Journal on Recent and Innovation Trends in Computing and Communication ISSN: 2321-8169 Volume: 2 Issue: 11,p.p.3578-3582.
89. Intek Song,ab Chibeom Parkab and Hee Cheul Choi/Synthesis and properties of molybdenum//ROYAL SOCIETY OF CHEMISTR adv.- 2015 , 5 ,7495. [90]. Arend M. van der Zande, Pinshane Y. Huang, Daniel A. Chenet/Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide//NATURE MATERIALS DOI: 10.1038/NMAT3633
91. Ismail Bilgin, Fangze Liu, Anthony Vargas, Andrew Winchester [et al.] /Chemical Vapor Deposition Synthesized Atomically Thin Molybdenum Disulfide with Optoelectronic-Grade Crystalline Quality//This paper has been published in ACS Nano, (2015).DOI: 10.1021/acsnano.5b02019
92. Bilu Liu, Liang Chen, Gang Liu, Ahmad N. Abbas, Mohammad Fathi, and Chongwu Zhou/High-Performance Chemical Sensing Using Schottky-Contacted Chemical Society Chemical Vapor Deposition Grown Monolayer MoS₂

Transistors//American Published online 10.1021/nl5015215/Received for review March 18, 2014

93. Xi Ling, Yi-Hsien Lee, Yuxuan Lin, Wenjing Fang, Lili Yu, Mildred S. Dresselhaus, and Jing Kong/Role of the Seeding Promoter in MoS₂ Growth by Chemical Vapor Deposition//Nano Lett. 2014, 14, 464–472.

94. Mariia N. Kozlova,^a Andrey N. Enyashin,^b Ekaterina D. Grayfer,^a Vitalii A. Kuznetsov,^a/DFT study and experimental evidence for the sonication-induced cleavage of molybdenum sulfide Mo₂S₃ in liquids//Journal of Materials Chemistry C/Published on 06 June 2017. Downloaded by State University of New York at Binghamton on 07/06/2017 10:01:47./ DOI: 10.1039/C7C0130E.

95. Mingxiao Ye, Dustin Winslow, Dongyan Zhang, Ravindra Pandey and Yoke Khin Yap /Recent Advancement on the Optical Properties of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide (MoS₂) Thin Films//PhotonicsPhotonics01 2015/2, 288- 307.

96. Rajesh Kappera, Damien Voiry, Sibel Ebru Yalcin, Wesley Jen, Muharrem Acerce, Sol Torrel/Metallic 1T phase source/drain electrodes for field effect transistors from chemical vapor deposited MoS₂//APL MATERIALS 2, 092516 (2014)/ 2166-532X/2014/2(9)/092516/6 .

97. Matin Amani, Robert A. Burke, Xiang Ji, Peida Zhao, Der-Hsien Lien,/ High Luminescence Efficiency in MoS₂ Grown by Chemical Vapor Deposition//ACS Nano, 2016, 10 (7), pp 6535–6541 DOI: 10.1021/acsnano.6b03443

98. Ho Kwon Kim, Dmitry Ovchinnikov, Davide Deiana, Dmitrii Unuchek, and Andras Kis/Suppressing Nucleation in Metal–Organic Chemical Vapor Deposition of MoS₂ Monolayers by Alkali Metal Halides//Nano Lett., 2017, 17 (8), pp 5056–5063.

99. Xinmao Yin , Qixing Wang, Liang Cao , Chi Sin Tang, Xin Luo,, Yujie Zheng, Lai Mun Wong / Tunable inverted gap in monolayer quasi-metallic MoS₂ induced by strong charge-lattice coupling//Nature communications | 8: 486 | DOI: 10.1038/s41467-017-00640-2 |

100. Yajun Fu, Erfu Liu, Hongtao Yuan, Peizhe Tang, Biao Lian, Gang Xu, Junwen Zeng¹, Zhuoyu Chen, Yaojia Wang, Wei Zhou¹/Gated tuned superconductivity and

phonon softening in monolayer and bilayer MoS₂//npj Quantum Materials (2017) 2:52 ; doi:10.1038/s41535-017-0056-

101. Jae-Hyuk Ahn, William M. Parkin¹, Carl H. Naylor¹, A. T. Charlie Johnson¹ & Marija Drndić¹/.Ambient effects on electrical characteristics of CVD-grown monolayer MoS₂ field-effect transistors//Scientific Reports | 7: 4075/DOI:10.1038/s41598-017-04350-

102. Bo Li¹, Lan Jiang¹, Xin Li¹, Peng Ran¹, Pei Zuo¹, Andong Wang¹, Liangti Qu², Yang Zhao², Zhihua Cheng² & Yongfeng Lu³/Preparation of Monolayer MoS₂ Quantum Dots using Temporally Shaped Femtosecond Laser Ablation of Bulk MoS₂ Targets in Water//SCIENTIFIC REPOrTS | 7: 11182 | DOI:10.1038/s41598-017-10632-3

103. Левшин Л. В. /Фотолюминесценция жидких и твердых веществ.//Москва: Наука,1951. с.

104. Оглуздин В. Е. /Интерпретация видимой фотолюминесценции взвешенных в этаноле разновеликих нано частиц кремния //Физика и техника полупроводников.-2005 Год.-Т.39.-№ 8.-С.920-926.-

105. Оглуздин В. Е. /Роль боровских частот в процессах рассеяния, люминесценции, генерации излучения в различных средах//Успехи физических наук.-2006 Год.-Т. 176.-№ 4.- С.415-420.-

106. Оглуздин В. Е. /Явление люминесценции и замедление света//Известия РАН. Серия физическая.-2006 Год.-Т.70.-С.418-421.

107. Оглуздин В. Е. /Роль аксионов в оптических экспериментах.// Инженерная физика.- 2015, №

108. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, pp.348, springer, Berlin(1995).

109. Васильев Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ / Под ред.С. Б. Брандта. // Новосибирск: Наука, 1986. – 195с.

110. Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков / Под ред.Л.Н. Расторгуева. – М.: Металлургия, 1975. – 423с.

111. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ: Индексирование рентгенограмм: Справочное руководство / Л. И. Миркин. -- М.:Наука, 1981. – 495с

112. Dmitrienro S.G., Kosyreva O.A., Runov V.K., Zolotov Y. A. // *Mendeleev Commun.* 1991. 2. № 75.
113. Ерохин О В Дипломная работа М МГУ 1992
114. Иванов В М Морозко С А Золотов Ю А . *ЖАХ.* 1993. 48. С. 1389.
115. Иванов В М Морозко С .А. Качин С В *ЖАХ.* 1994. 49 .С 857.
116. Морозко С.А .Иванов В.М *ЖАХ.* 1995. 50 .С.629.
117. Домашевская Э.П., Ивков С.А., Аль Хайлани Хасан Исмаил Дамбос, Рябцев С.В./Особенности структуры и оптических свойств триоксида молибдена MoO_3 , полученного в разных технологических условиях газотранспортного осаждения // *Неорг, мат.* 2019, том 55, № 1.С. 52–61
118. Junpeng Lu, Cheng Sun, Minrui Zheng, Yinghui Wang, Mathews Nripan, Jeroen A. van Kan, Subodh G. Mhaisalkar, Chornng Haur Sow /Ultrasensitive Phototransistor Based on K-Enriched MoO_3 Single Nanowires// *J. Phys. Chem. C* 2012, 116. p.22015–22020
119. Mestl G., Verbruggen N. F. D., Knozinger H. /Mechanically Activated MoO_3 . 2. Characterization of Defect Structures// *Langmuir* 1995, V.11, p.3035-3041.
120. Alexander V. Kolobov, Junji Tominaga. «Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides». *Springer Series in Materials Science. Volume 239.* 2016. 539 p.
ISSN 0933-033X ISSN 2196-2812 (electronic). ISBN 978-3-319-31449-5 ISBN 978-3-319-31450-1 (eBook). DOI 10.1007/978-3-319-31450-1
121. Домашевская Э. П., Ивков С. А, Аль Хайлани Хасан Исмаил Дамбос Радам Али Обайд Радам, Рябцев С. В./ Особенности формирования тонких слоев дисульфида молибдена MoS_2 на металлическом молибдене при разных температурах//*Конденсированные среды и межфазные границы*, 2018 Т. 20, № 1 с. 56–65
122. Schaibley J.R. /Valley-polarized exciton dynamics in a 2D semiconductor heterostructure// *Nature Rev. Mater.* 1 16055 (2016)
123. Чернозатонский Л.А., Артюх А.А./Квазидвумерные дихалькогениды переходных металлов: структура, синтез, свойства и применение//*УФН.* 2018.Т.188.№1.С.3-30.

124. Bertolazzi S, Brivio J, Kis A. Stretching and breaking of ultrathin MoS₂. ACS Nano 5(12): 9703–9709 (2011)
125. Li Y.; Li Y.; Araujo C. M.; Luo W.; Ahuja R./ Single-layer MoS₂ as efficient photocatalyst//Arch., Condens. Matter 2012, No. arXiv:1211.4052, DOI: 10.1039/C3CY00207A.
126. Feng, J.; Qian, X.; Huang, C.-W.; Li,/ Strain-engineered artificial atom as a broad-spectrum solar energy funnel.// J. Nat. Photon. 2012, 6(12), 866–872.
127. Mak, K. F.; He, K.; Lee, C.; Lee, G. H.; Hone, J.; Heinz, T. F.; Shan, J. / Tightly bound trions in monolayer MoS₂. //Nat. Mater. 2012, 12 (3), 207–211
128. High A. A., Novitskaya E. E., Butov L. V., Hanson M., Gossard A. C. Control of exciton fluxes in an excitonic integrated circuit. Science 321, 229–231 (2008).
129. Eda, G.; Yamaguchi, H.; Voiry, D.; Fujita, T.; Chen, M. W.; Chhowalla, M./ [Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂](#)// Nano Lett. 2011, 11 (12), 5111–5116.
130. Coleman, J. N.; Lotya, M.; O' Neill, A.; Bergin, S. D.; King, P. J.; Khan, U.; Young, K.; Gaucher, A.; De, S.; Smith, R. J.; Shvets, I. V.; Arora, S. K.; Stanton, G.; Kim, H. Y.; Lee, K.; Kim, G. T.; Duesberg, G.S.; Hallam, T.; Boland, J. J.; Wang, J. J.; Donegan, J. F.; Grunlan, J. C.; Moriarty, G.; Shmeliov, A.; Nicholls, R. J.; Perkins, J. M.; Grieveson, E.M.; Theuwissen, K.; McComb, D. W.; Nellist, P. D.; Nicolosi, V./ Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials.//Science 2011, 331 (6017), 568–571.
131. Zeng Z, Yin Z, Huang X, Li H, He Q, Lu G, Boey F, Zhang H (2011) Single-layer semiconducting nanosheets: high-yield preparation and device fabrication. Angew Chem Int Ed 50(47):11093–11097
- 132 Li H.; Yin Z. Y.; He Q. Y.; Li H.; Huang X.; Lu G.; Fam D. W. H.; Tok A. I. Y.; Zhang Q.; Zhang H./ Fabrication of single- and multilayer MoS₂ film-based field-effect transistors for sensing NO at room temperature.// Small 2012, 8, 63–67.

133. Lebegue S, Eriksson O / Electronic structure of two-dimensional crystals from *ab initio* theory// *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 115409.
134. Kumar A., Ahluwalia P.K./ Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors//*Eur. Phys. J. B* (2012) 85: 186.
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2012-30070-x>
135. Kobayashi K., Yamauchi J. Electronic structure and scanning-tunneling-microscopy image of molybdenum dichalcogenide surfaces. *Phys. Rev. B* 51, 17085–17095 (1995).
136. Li T., Galli G. Electronic properties of MoS₂ nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 111, 16192–16196 (2007).
137. Liu L., Kumar S. B., Ouyang, Y., Guo J. Performance limits of monolayer transition metal dichalcogenide transistors. *IEEE Trans. Electron Devices* 58, 3042–3047 (2011).
138. Ding, Y. /First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX₂ (M=Mo, Nb, W, Ta; X=S, Se, Te) monolayers// *Physica B* 406, 2254–2260 (2011).
139. Ataca, C., Şahin, H. & Ciraci, S. Stable, single-layer MX₂ transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure. *J. Phys. Chem. C* 116, 8983–8999 (2012).
140. Lebegue, S. & Eriksson, O. Electronic structure of two-dimensional crystals from *ab initio* theory. *Phys. Rev. B* 79, 115409 (2009).
141. Frindt, R. F. The optical properties of single crystals of WSe₂ and MoTe₂. *J. Phys. Chem. Solids* 24, 1107–1108 (1963).
142. Böker, T. et al. Band structure of MoS₂, MoSe₂, and α -MoTe₂: angle-resolved photoelectron spectroscopy and *ab initio* calculations. *Phys. Rev. B* 64, 235305 (2001).
143. Coehoorn, R., Haas, C. & de Groot, R. A. Electronic structure of MoSe₂, MoS₂, and WSe₂. II. The nature of the optical band gaps. *Phys. Rev. B* 35, 6203–6206 (1987).

144. Ramasubramaniam, A. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. *Phys. Rev. B* 86, 115409 (2012).
145. Cheiwchanchamnangij, T. & Lambrecht, W. R. L. Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS₂. *Phys. Rev. B* 85, 205302 (2012).
146. Qing Hua Wang, Kourosh Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman Michael S. Strano/ Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides// *Nature nanotechnology* | V. 7 | 2012 | P.699-712.
147. Kadantsev E S, Hawrylak P *Solid State Commun.* 152 909 (2012) Kadantsev ES, Hawrylak P (2012) Electronic structure of a single MoS₂ monolayer. *Solid State Commun* 152:909–913
148. Домашевская Э.П. , Голощяпов Д.Л., Аль Хайлани Хасан Исмаил Дамбос, Руднев Е.В., Гречкина М.В., Рябцев С.В./ Особенности морфологии и оптических свойств наноструктур дисульфида молибдена от мономолекулярного слоя до фракталообразной субструктуры // *Физика и техника полупроводников*, 2019, том 53, вып. 7. с.940-946.
149. Мишина Е.Д., Шерстюк Н.Э., Шестакова А.П, Лавров С.Д., Семин А.С. Сигов С.В., Митиоглу А., Ангел С., Кулюк Л /Краевые эффекты в генерации второй гармоники в наноразмерных слоях дихалькогенидов переходных металлов.//*Физика и техника полупроводников*, 2015, т.49, вып. 6,с.810-816.
150. Qingqing Ji, Yanfeng Zhang, , Teng Gao, Yu Zhang, Donglin Ma, Mengxi Liu, Yubin Chen, Xiaofen Qiao, Ping-Heng Tan, Min Kan, Ji Feng, Qiang Sun, Zhongfan Liu *pubs.*/ Epitaxial Monolayer MoS₂ on Mica with Novel Photoluminescence // *NanoLett* (2013) dx.doi.org/10.1021/nl401938t | *Nano Lett.*
151. Zhu, Z. Y.; Cheng, Y. C.; Schwingenschlogl, U. Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors. *Phys. Rev. B*. 2011, 84 (15), 153402.
152. Lee, C.; Yan, H.; Brus, L.E.; Heinz, T.F.; Hone, J.; Ryu, S. Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂. *ACS Nano* **2010**, 4, 2695–2700.

153. Xiao Li Hongwei /Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications//Journal of Materiomics 1 (2015) 33-44
154. Fluka Chemie AG, Buchs, Switzerland Bio-RAD (SpectraBaseSpectrum ID GwfzYmPOMYR)
155. Bertrand, P. Surface-phonon dispersion of MoS₂. *Phys. Rev.B***1991**, *44*, 5745–5749.