

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

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж - 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования "Воронежский государственный университет"

Научный руководитель: Заслуженный деятель науки РФ,
доктор физико-математических наук, профессор
Домашевская Эвелина Павловна

Официальные оппоненты: **Котов Геннадий Иванович,**
доктор физико-математических наук, доцент,
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный университет инженерных технологий", факультет пищевых машин и автоматов, кафедра физики, теплотехники и теплоэнергетики, профессор

Стогней Олег Владимирович,
доктор физико-математических наук, профессор,
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный технический университет", факультет радиотехники и электроники, кафедра физики твердого тела, профессор

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва

Защита состоится 26 декабря 2019 г. в 17.00 на заседании диссертационного совета Д 212.038.10 при ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь 1, физический факультет, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru/dissinfo&cand=3232>

Автореферат разослан _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Степкин Владислав Андреевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Первая работа, посвященная методам получения разнообразных 2D материалов, была опубликована лауреатами Нобелевской премии Новоселовым и Геймом в 2005 году, в которой они продемонстрирован принцип получения 2D структур не только графена, но и других более сложных соединений, в числе которых оксиды и дихалькогениды d- металлов.

Среди них триоксид молибдена MoO_3 является перспективным полупроводниковым материалом из-за широкого набора интересных свойств, обусловленных его стехиометрией и способами получения, включая фоточувствительные и каталитические свойства, которые находят применение в электронных устройствах отображения, оптических запоминающих устройствах, газовых датчиках и литиевых батареях. В зависимости от способа получения MoO_3 ширина запрещенной зоны прямозонного полупроводника изменяется в интервале 3,3 - 3,8 эВ.

Дисульфид молибдена MoS_2 интересен благодаря возможности получить контролируемое количество молекулярных слоев исходных структур. Они рассматриваются в качестве двумерных 2D материалов, которые могут дополнить графен, не имеющий запрещенной зоны, для создания устройств опто- и нанoeлектроники. Мономолекулярные слои MoS_2 обладают запрещенной зоной $E_g=1.84$ эВ прямозонных переходов, в отличие от мультислоевых и объемных непрямозонных.

Данная диссертация посвящена исследованию влияния технологических условий газотранспортного синтеза на особенности структуры и оптических свойств широкозонных полупроводниковых микро- и наноструктур MoO_3 и MoS_2 , наличие или отсутствие непрямозонных/прямозонных зона-зонных переходов и величину запрещенной зоны.

Объекты и методы исследований.

В процессе газотранспортного синтеза 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 помещались пластины 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 MoS_2 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 MoS_2 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 525-600°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 MoO₃ и MoS₂.
3. Установить влияние температурных режимов и составов газотранспортной среды при получении микрокристаллов MoO₃, на устойчивость их кристаллической структуры к механическим воздействиям в виде растирания.
4. Исследовать влияние толщины слоев MoS₂ на их морфологию и оптические свойства, идентифицировать мономолекулярные 2D структуры.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые определена температура синтеза (800°C) моноклинного триоксида молибдена метастабильной фазы β-MoO₃ (пространственная группа P 2₁/n) при наличии паров воды в газотранспортной среде, с уменьшенной шириной запрещенной зоны E_g=2.68 eV.
2. Впервые показано, что при максимально высокой температуре синтеза 1100° С вырастают микрокристаллы α-MoO₃ с основной орторомбической структурой (P bnm), имеющие меньшие значения ширины запрещенной зоны непрямозонных переходов 2.68 eV и 2.51 eV соответственно, обусловленные влиянием примесей водорода и кислорода из паров воды H₂O или азота и кислорода из N₂O.
3. Впервые показано, что при механическом воздействии в виде растирания в порошках из микрокристаллов MoO₃, 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 , ($800^\circ C$), при которой они оказываются более устойчивыми к механическим воздействиям, и после растирания содержат одну исходную фазу: орторомбическую α -фазу ($P bnm$) 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 при высоких температурах в интервале $800^\circ C - 1000^\circ C$ на пластинах молибдена образуются дисульфиды молибдена MoS_2 различных модификаций/политипов: гексагональной $P6_3/mmc$ при $800^\circ C$ и ромбоэдрической (тригональной) $R3m$ при $1000^\circ C$.

6. Впервые газотранспортным методом получены фракталообразные структуры MoS_2 с минимальным значением частоты моды внутрислоевых колебаний $E_{2g}^{1} 377.5 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со всеми ранее известными значениями для этой моды.

Практическая 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 разработках технологий и режимов формирования микрокристаллов и низкоразмерных структур, обладающих различной морфологией и регулируемой шириной запрещенной зоны.

Научные положения, выносимые на защиту:

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

2. При высокой температуре газотранспортного синтеза $1100^\circ C$ образуются микрокристаллы α - MoO_3 только основной орторомбической модификации $Pbnm$ даже при наличии паров воды H_2O или азота в газотранспортной среде, со значениями ширины запрещенной зоны 2.68 эВ и 2.51 эВ соответственно.

3. Микрокристаллы MoO_3 , полученные при температуре $800^\circ C$, 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 $R6_3/mmc$ при 800°C и ромбоэдрической (тригональной) $R3m$ при 1000°C . с преимущественной ориентацией микрокристаллов 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_{12g}^{12g} 377.5 cm^{-1} в многослойных образцах обусловлено их фракталообразной морфологией и нецелочисленной размерностью.

Достоверность результатов работы основана на воспроизводимой методике получения микро- и наноструктур с различной морфологией и регулируемой шириной запрещенной зоны; на использовании в технологиях синтеза высокочистых материалов, а в измерительных экспериментах - высокоточных современных приборов, на применении независимых методов обработки данных, воспроизведении обнаруженных эффектов и использовании современного программного обеспечения для их анализа. Таким образом, полученные результаты и выводы, изложенные в диссертации, являются обоснованными, обладают новизной, достоверностью и практической значимостью.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на конференциях: «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН» (Воронеж, 2018); "XXI Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь" РЭСХС-2019 (Воронеж, 2019) и «Научная сессия Воронежского государственного университета. Воронеж». 2018 и 2019 годы.

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, индексируемых в системах WoS и SCOPUS. 3 тезисов опубликованы в сборниках трудов конференций.

Личный вклад автора. Постановка цели и задач, определение направлений исследований выполнены д.ф.-м.н., профессором Домашевской Э.П. Основные результаты получены лично автором. Оформление результатов, выводы и публикации выполнены автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения с выводами. Объем диссертации составляет 115 страниц, включая 43 рисунка, 13 таблиц, список литературы из 155 наименований, включающий публикации по теме диссертации.

Во введении к диссертации обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна, практическая значимость и достоверность полученных результатов, научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе на основе литературных данных приводится обзор основных физико-химических свойств полупроводниковых соединений MoO_3 и MoS_2 со слоистой структурой, полученных различными методами, которые показывает, что способ получения слоистых материалов триоксида и сульфида молибдена в значительной степени определяет набор функциональных свойств этих материалов. При этом способ получения MoO_3 влияет на его ширину запрещенной зоны, а зависимость частоты мод КР рамановских спектров E_{2g}^1 и A_{1g} от толщины слоя MoS_2 как и наличие экситонного зона-зонного перехода $E_g=1.8$ эВ, можно использовать для идентификации монослойных/ мономолекулярных пленок MoS_2 . Глава заканчивается выводами, на основе которых формулируются цель и задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена описанию основных характеристик методов получения и экспериментальных исследований образцов микро- и наноструктур MoO_3 и MoS_2 . В первой части главы представлены обоснования вариаций режимов синтеза микрокристаллов MoO_3 и наноструктур MoS_2 методом газотранспортного осаждения из паровой фазы (CVD-chemical vapor deposition). Во второй части главы изложены физические основы экспериментальных методов исследования полученных образцов: рентгеновской дифракции (РД), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), спектроскопии диффузного отражения и оптического поглощения, а также спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

В третьей главе излагаются результаты исследования особенностей структуры и оптических свойств микрокристаллов триоксида молибдена MoO_3 , полученных в разных технологических условиях газотранспортного осаждения на металлической молибденовой фольге. В **Таблице 1.** представлен перечень партий образцов MoO_3 , полученных в различных газотранспортных средах при двух температурах CVD осаждения, их кристаллическая структура и ширина запрещенной зоны E_g .

Номер партии	Состав газотранспортной среды и температура получения образцов(°C)	Кристаллическая структура и Ширина запрещенной зоны E_g , эВ
1	MoO_3 [CVD, Ar_2+O_2 - 800]	Орторомбич. P bnm 2.85
2	MoO_3 [CVD, $\text{Ar}_2+\text{H}_2\text{O}$ - 800]	Моноклин. P $2_1/n$ 2.68
3	MoO_3 [CVD, $\text{Ar}_2+\text{H}_2\text{O}$ - 1100]	Орторомбич. P bnm 2.68
4	MoO_3 [CVD, $\text{Ar}_2+\text{N}_2\text{O}$ - 1100]	Орторомбич. P bnm 2.51

Результаты комплексного исследования полученных образцов методами РД, СЭМ и оптической спектроскопии показали, что структура, внешняя форма микрокристаллов и ширина запрещенной зоны триоксида молибдена MoO_3 определяются такими технологическими условиями газотранспортного осаждения как температура синтеза и состав газотранспортной среды, и оказываются очень чувствительными к механическому воздействию в виде растирания микрокристаллов. При температуре синтеза 800°C с добавлением кислорода O_2 к газу-носителю аргону Ar_2 на пластине металлического молибдена образуются длинные плоские микрокристаллы MoO_3 речного типа с кристаллической структурой основной орторомбической α -фазы $P\ \text{bnm}$ (Рис.1 и Рис.2, первый левый столбец) и шириной запрещенной зоны непрямозонного перехода $2.85\ \text{eV}$ (Рис.3, Табл.1). При добавлении паров воды вместо кислорода к газу-носителю аргону Ar_2 при той же температуре 800°C вырастают более широкие слоистые дошкообразные микрокристаллы MoO_3 моноклинной сингонии $P\ 2_1/n$ (второй слева столбец Рис.2) с меньшим значением ширины запрещенной зоны $2.68\ \text{eV}$ (Рис.3 и Табл.1).

Микрокристаллы MoO_3 , синтезированные при температуре 800°C , оказываются наиболее устойчивыми к механическим воздействиям, и после растирания содержат одну исходную фазу: орторомбическую $P\ \text{bnm}$ в случае аргон-кислородной газотранспортной среды или моноклинную фазу $P\ 2_1/n$ в случае добавления паров воды к основному газу-носителю аргону (Рис.1). 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 орторомбическую структуру микрокристаллов, но уменьшают значение ширины запрещенной зоны до $2.68\ \text{eV}$ и $2.51\ \text{eV}$ соответственно (Рис.3, Табл.1). При механическом воздействии в виде растирания в порошках из таких микрокристаллов MoO_3 вдобавок к основной орторомбической фазе $P\ \text{bnm}$ появляется вторая моноклинная фаза $P\ 2_1/n$ (Рис.1)

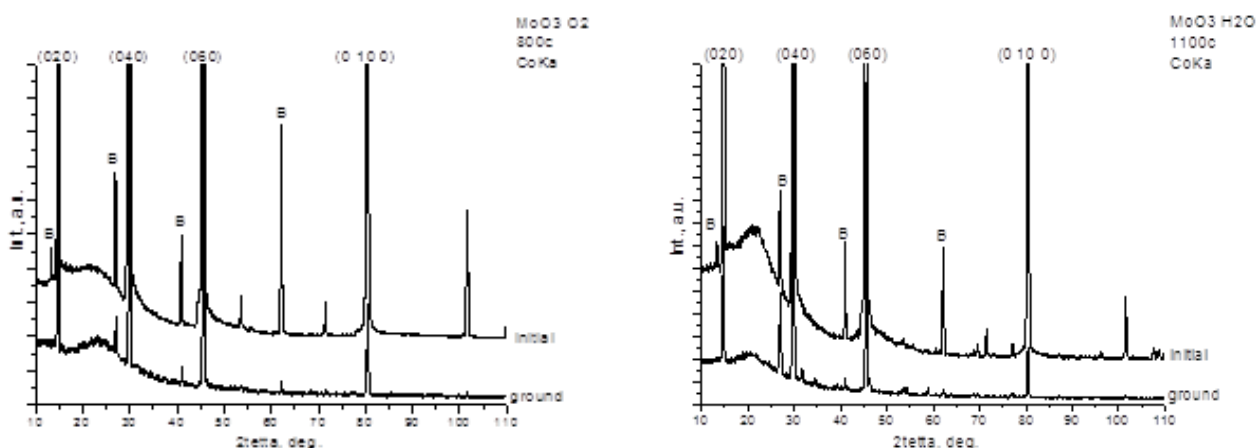


Рис.1. Дифрактограммы образцов MoO_3 [CVD, O_2 - 800°C], полученных с добавлением кислорода к газу-носителю аргону при температуре 800°C и MoO_3 [CVD, $\text{Ar}_2+\text{H}_2\text{O}$ - 1100°C], полученных с добавлением паров воды при 1100°C . Верхние дифрактограммы (initial)- от исходных образцов, нижние (ground)-от тех же растертых образцов. Со К β -линии обозначены символом **В** .

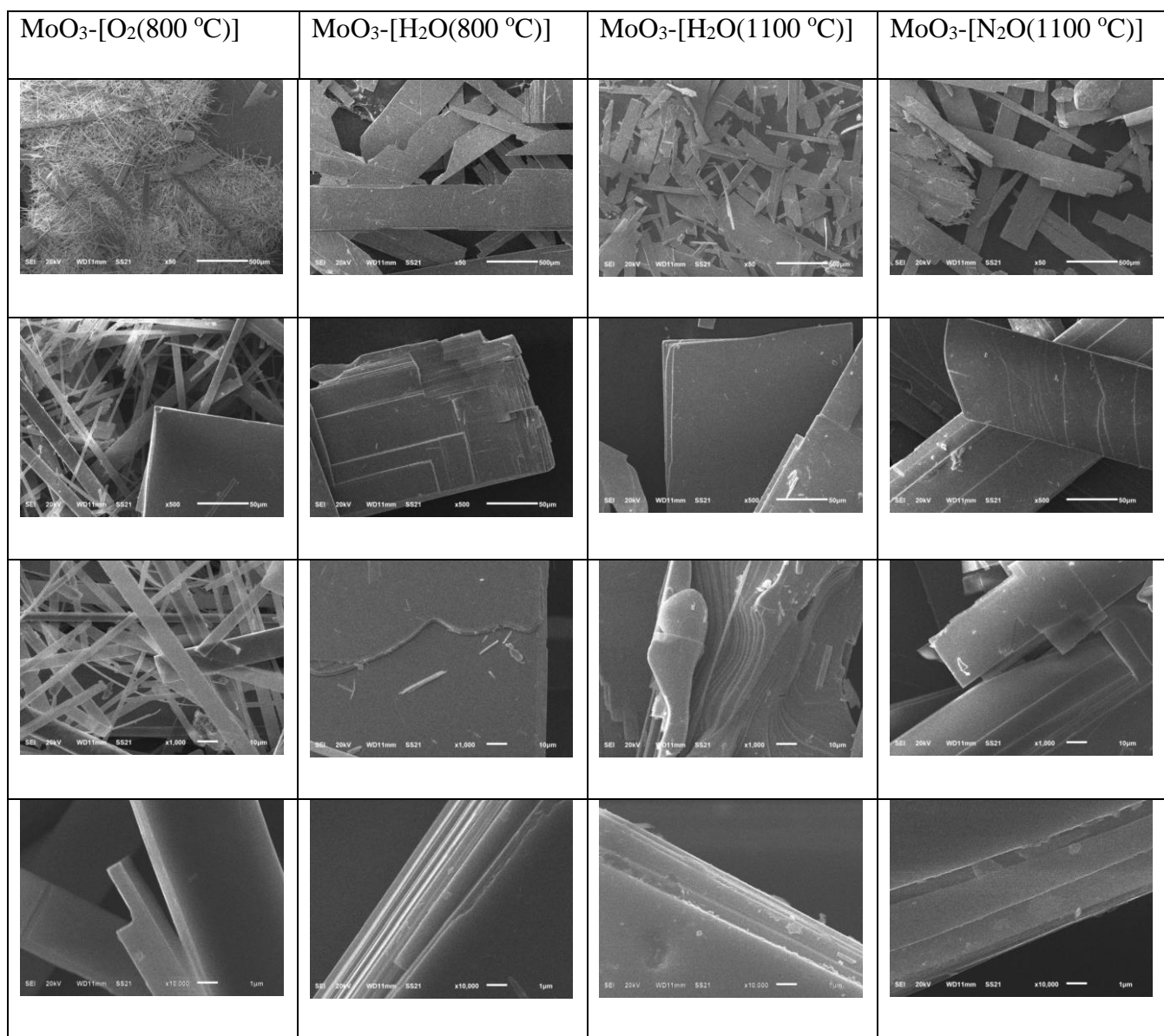


Рис.2. СЭМ изображения образцов MoO₃, полученных в разных технологических условиях газотранспортного осаждения, представленных в Таблице 1.

Ширина запрещенной зоны образцов MoO₃ определялась методом Тауца путем линейной экстраполяции краев поглощения непрямозонных переходов, построенных в координатах зависимости функции рассеяния $(F(R)hv)^{0.5}$ от энергии падающего фотона E (Рис.3).

Наблюдаемое различие значений ширины запрещенной зоны непрямозонных переходов в образцах (Рис.3 и Табл. 1) можно объяснить не только возможным отклонением состава триоксида молибдена MoO₃ от стехиометрии, но и влиянием межслоевых примесей в виде молекул H₂O (при 800°C) и/или примесей в виде молекул/атомов водорода и кислорода из паров воды, как и молекул/атомов азота и кислорода из закиси азота N₂O.

В четвертой главе излагаются результаты исследования особенностей структуры и оптических свойств микро- и наноструктур дисульфида молибдена MoS₂, полученных в разных технологических условиях газотранспортного осаждения.

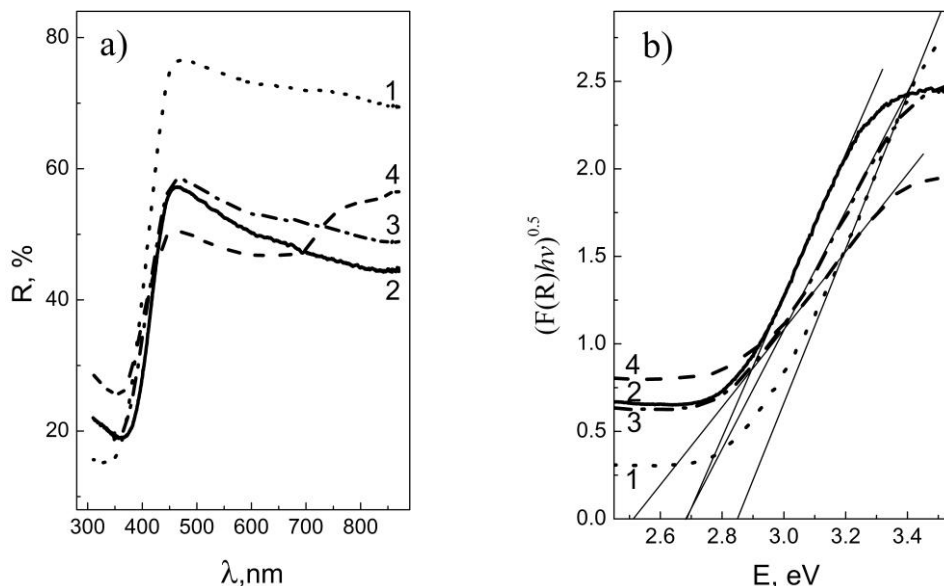


Рис.3. Оптические спектры образцов MoO_3 , а) экспериментальные спектры диффузного рассеяния- $R(\lambda)$ в шкале длин волн: кривая 1 (.....)-образец MoO_3 [CVD, O_2 - 800°]; кривая 2 (—) - образец MoO_3 [CVD, H_2O - 800°]; кривая 3 (- · - · -) – образец MoO_3 [CVD, H_2O - 1100°]; кривая 4(- - - -)-образец MoO_3 [CVD, N_2O - 1100°]; б) графическое определение ширины запрещенной зоны образцов MoO_3 методом Тауца путем линейной экстраполяции краев поглощения непрямозонных переходов.

Вначале представлены результаты комплексных РД и СЭМ исследований образцов MoS_2 , полученных путем осаждения паров серы на металлических пластинах молибдена в интервале температур 300 - 1000°C . Они убедительно показывают, что при разных высоких температурах 800°C и 1000°C на пластинах молибдена образуются дисульфиды молибдена двух разных модификаций: гексагональной сингонии $P63/mmc$ при 800°C (Рис.4 и Рис.5) и тригональной (ромбоэдрической) сингонии $R3m$ при 1000°C (Рис.4 и 5).

В последующих разделах представлены результаты комплексных исследований наноструктур MoS_2 , полученных на подложках из слюды, начиная с мономолекулярного слоя, в интервале более низких температур 525 - 600°C .

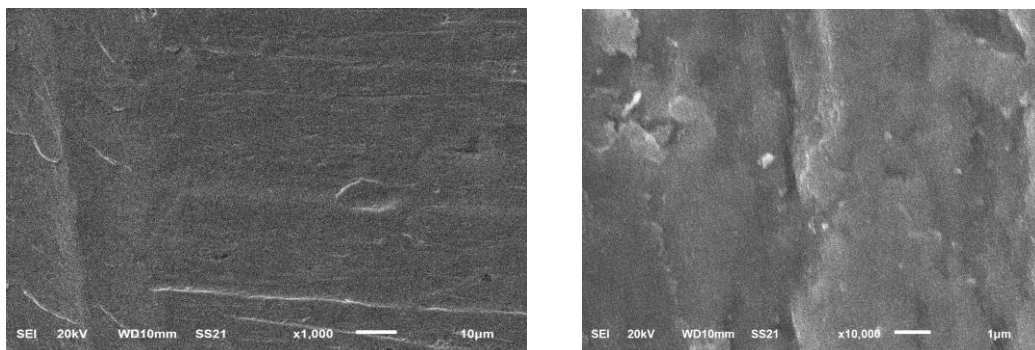


Рис.4. СЭМ поверхности пластины металлического молибдена Mo (слева) и гексагонального MoS_2 (справа), полученного на металлической пластине молибдена при температуре синтеза 800°C .

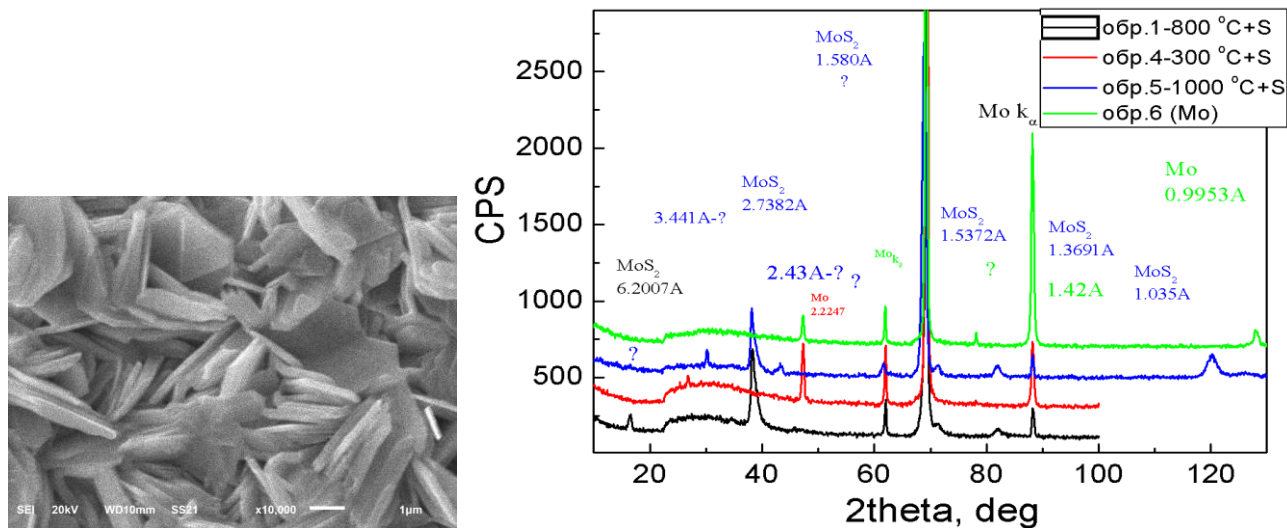


Рис.5. Слева - СЭМ ромбоэдрического MoS₂, полученного на металлической пластине Mo при температуре синтеза 1000°C. Справа - дифрактограммы образцов Mo+S, полученных на пластинах Mo при температурах 300°C, 800°C и 1000°C и чистой пластины Mo (верхняя дифрактограмма).

Для получения тонких и тончайших слоев MoS₂ на подложках из слюды мы использовали тот же реактор в виде кварцевой трубы, средняя часть которой нагревалась до необходимых температур 525-600°C с помощью электрической печи и в которой размещалась предварительно очищенная молибденовая фольга. Через кварцевую трубу пропускался поток аргона высокой чистоты с расходом 15-20 см³/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 MoS₂. Толщина осажденных слоев варьировалась в зависимости от температуры и времени осаждения паров дисульфида молибдена.

Толщина одного молекулярного слоя MoS₂ равна 6,25 Å. Поэтому мономолекулярные слои являются почти прозрачными, однако обладают характерной субструктурой и оптическими свойствами, благодаря которым их можно идентифицировать. На Рис.6 приведены два изображения АСМ в разном масштабе полученных нами при 600°C мономолекулярных слоев MoS₂, на которых хорошо видны квазиупорядоченные самоорганизованные домены тригональной формы, самоподобной тригональной симметрии элементарной ячейки мономолекулярного слоя и симметрии мономолекулярного слоя D_{3h} (Рис.6). Длины сторон доменов в виде правильных треугольников, в среднем, составляют 100-200 nm.

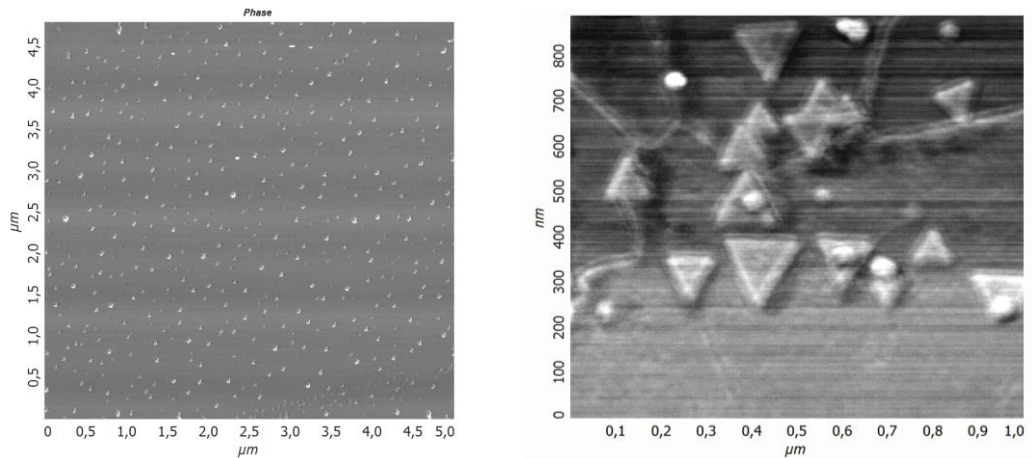


Рис.6. АСМ изображения (в двух масштабах) тригональных доменов мономолекулярных слоев MoS_2

Полученные в таких же условиях при 600°C двуслойные пленки содержат домены гексагональной формы в соответствии с гексагональной симметрией D_{6h} пленок, содержащих четное число слоев. Размеры гексагональных доменов достигают 2-3-х микрон по диагонали, как это показано на Рис.7 слева. На некоторых участках верхний слой MoS_2 сворачивается в нанотрубки, длины которых достигают нескольких десятков микрон (Рис.7 справа).

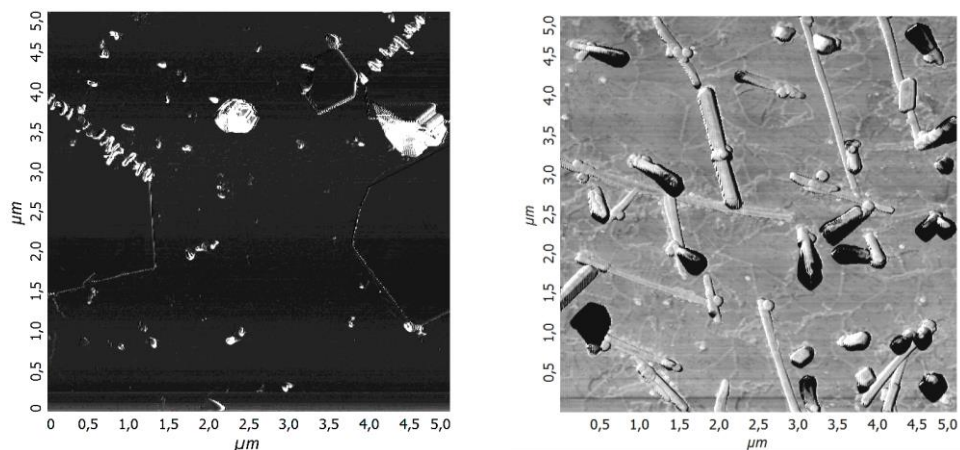


Рис.7. АСМ изображения двуслойных MoS_2 с различными микродефектами: слева- гексагональные домены микронных размеров; справа- нанотрубки из поверхностного слоя MoS_2 .

На Рис.8 приведены АСМ 3D изображения квантовых точек MoS_2 (слева) и сечения профиля этого изображения (справа). Квантовые точки среднего диаметра порядка 50 nm самоорганизуются в процессе роста из малых тригональных доменов на средних расстояниях 100-200 nm.

Один из дальнейших путей самоорганизации многослойных наноструктур MoS_2 представлен на Рис.9 в двух масштабах в виде фракталоподобных образований из нанокристаллов тригональной и гексагональной формы.

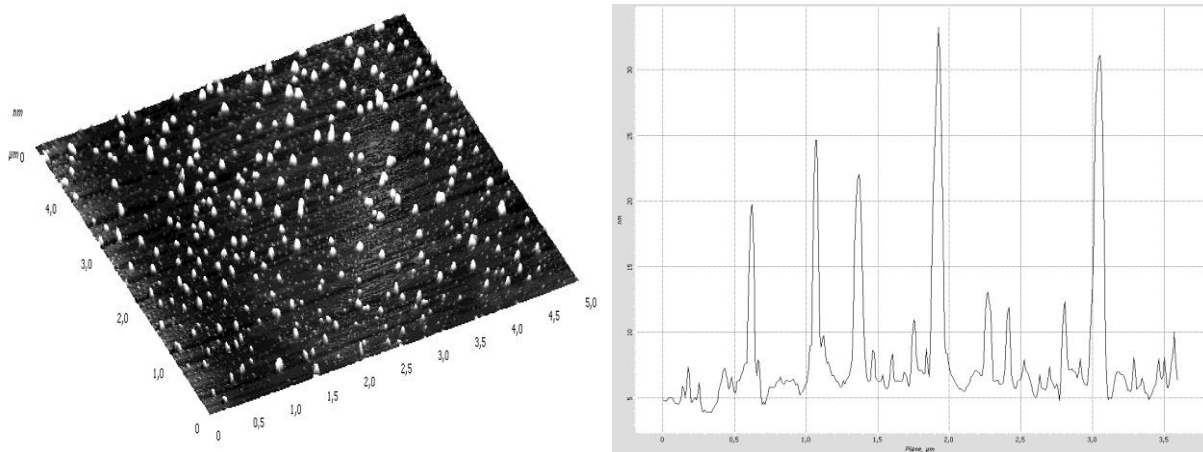


Рис.8. АСМ 3D изображения квантовых точек MoS₂ (слева) и сечения профиля этого изображения (справа).

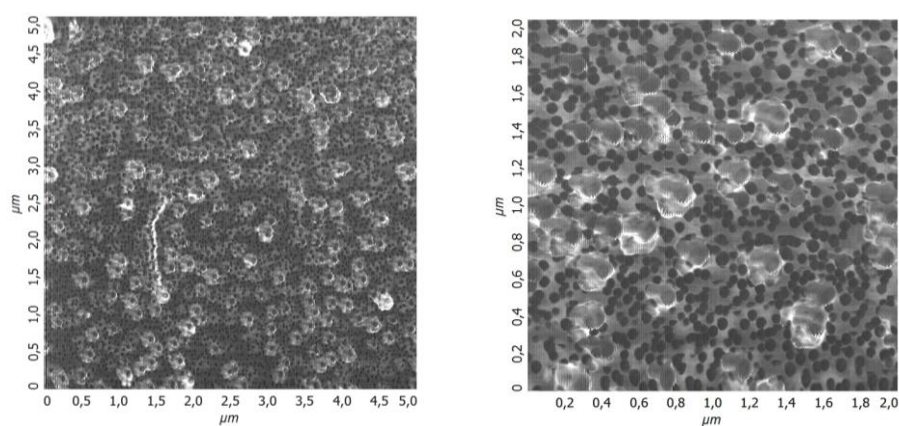


Рис.9. АСМ изображения (в двух масштабах) многослойных фракталообразных наноструктур MoS₂

На Рис.10 слева приведен полученный нами оптический спектр пропускания мономолекулярного слоя MoS₂, полученного при температуре 600°C на подложке из слюды, морфология которого содержит тригональные домены субмикронных размеров (Рис.2). Общепринятая к настоящему времени интерпретация оптических спектров относит две первые полосы А и В к экситонным прямозонным переходам в точке К зоны Бриллюэна мономолекулярного слоя MoS₂. 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 MoS₂

На Рис.10 справа приведены оптические спектры того же мономолекулярного слоя MoS₂ (нижняя кривая) вместе со спектром, полученным после пребывания образца на воздухе в течение года (верхняя кривая). Результаты показывают, что и после столь длительного пребывания на воздухе оптический спектр мономолекулярного слоя MoS₂ сохранил основные черты структуры и по-прежнему показывает экситонные пики А и В прямозонного перехода. Этот факт свидетельствует о высокой стабильности химических связей S -Mo-S в мономолекулярном слое, не подверженным замещению их связями с кислородом, которая

подтвердилась при последующих исследованиях спектров комбинационного рассеяния (кривые 1,2,3 при $T=525^{\circ}\text{C}$ и кривая 1 при $T=600^{\circ}\text{C}$ на Рис.10)

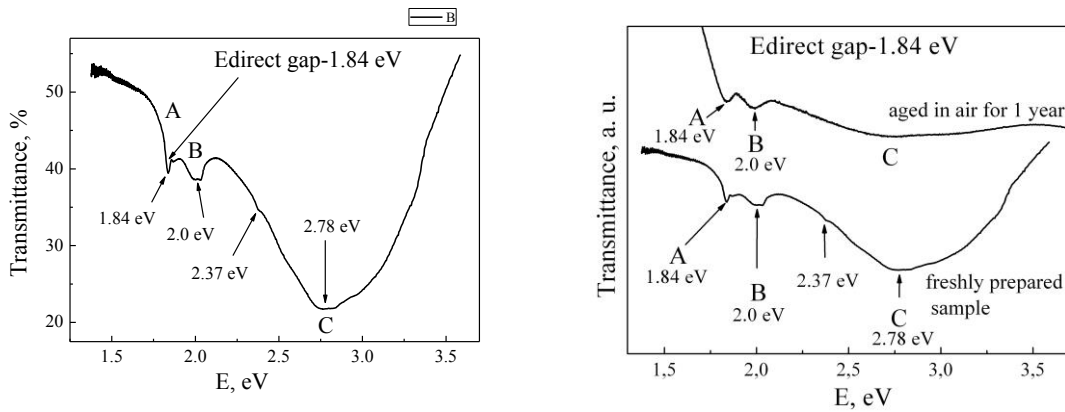


Рис.10. Оптические спектры пропускания мономолекулярных слоев MoS_2 . Справа: нижний спектр принадлежит свежеприготовленному образцу, верхний спектр получен от образца после его хранения на воздухе в течение одного года.

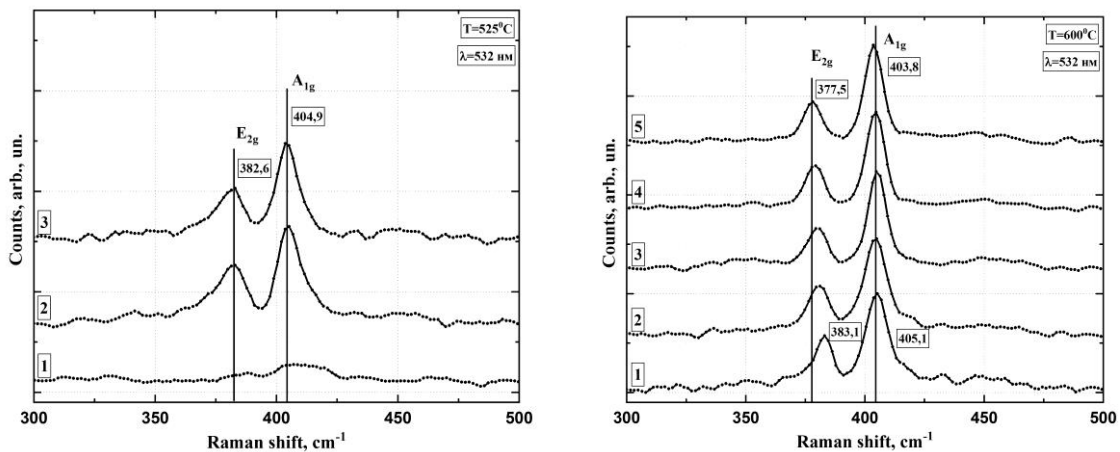


Рис.11. Рамановские спектры комбинационного рассеяния (КР) мономолекулярного слоя MoS_2 (кривые 1,2,3 слева и кривая 1 справа) и многослойных наноструктур в порядке возрастания их толщины, выращенных при температурах 525°C (слева) и 600°C (справа).

Исследования спектров КР тонких слоев MoS_2 показали, что от мономолекулярных/однослойных образцов (Рис.11, кривые 1,2,3 слева и кривая 1 справа) максимальные значения для внутрислойной моды $E_{2g}^1 \sim 383.0 \text{ см}^{-1}$ и минимальные значения для межслойной моды $A_{1g} \sim 404.9 - 405.1 \text{ см}^{-1}$ хорошо согласуются с известными значениями 384 см^{-1} и 405 см^{-1} для однослойного MoS_2 с тригональной симметрией слоя D_{3h} . Кривая 2 на Рис.11 (справа) с частотами мод E_{2g}^1 382.0 см^{-1} и A_{1g} 405.0 см^{-1} принадлежит двухслойному образцу с гексагональной симметрией D_{6h} . Кривая 3 Рис.11(справа) принадлежит квантовым точкам. Значения мод E_{2g}^1 и A_{1g} этих образцов, как и следующих по иерархии фракталоподобных наноструктур, ближе к значениям этих мод в объемных образцах MoS_2 (380 и 406 см^{-1}) но отличается от них. Особенно это относится к внутрислойной моде E_{2g}^1 фракталообразного образца, имеющей минимальную величину 377.5 см^{-1} из всех известных значений для этой моды,

что можно объяснить уменьшением энергии ковалентных внутрислоевых связей S -Mo-S во фракталообразных структурах с промежуточной размерностью (между 3D и 2D)..

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

С использованием всех преимуществ комплексного подхода к получению образцов микро- и наноструктур триоксида и дисульфида молибдена и исследования структуры, морфологии и электронного строения, были получены изложенные выше результаты о влиянии технологических параметров газотранспортного осаждения на кристаллическую структуру, морфологию микро- и нанокристаллов и ширину запрещенной зоны, на основании которых сделаны следующие выводы:

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 $P\ bnm$ в моноклинную $P\ 2_1/n$ 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 $P\ bnm$ появляется вторая моноклинная фаза $P\ 2_1/n$;
5. Микрокристаллы MoO_3 , синтезированные при температуре 800°C , оказываются более устойчивыми к механическим воздействиям, и после растирания содержат одну исходную фазу: орторомбическую фазу $P\ bnm$ при синтезе в аргон-кислородной газотранспортной среде или моноклинную фазу $P\ 2_1/n$ 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 $P6_3/mmc$ 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 cm^{-1} и межслоевых колебаний A_{1g} 403.8 отличаются не только от соответствующих значений мод мономолекулярного слоя (E_{2g}^1 383.1 cm^{-1} и A_{1g} 405.1 cm^{-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 cm^{-1} обусловлена их промежуточной нецелочисленной размерностью $2 < D < 3$.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

[1] 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

[2] 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 // Неорганические материалы, 2019, том 55, № 1.С. 52–61

[3] Домашевская Э.П., Голощанов 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.

[4] 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// ФАГРАН—2018. Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета (г. Воронеж, 8—11 октября 2018 г.) С. 258.

[5] Домашевская Э. П., Ивков С. А., Аль Хайлани Хасан Исмаил Дамбос,Рябцев С.В./ Формирование тонких слоев дисульфида молибдена MoS_2 на металлическом молибдене при разных температурах// ФАГРАН—2018. Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета (г. Воронеж, 8—11 октября 2018 г.) С. 260.

[6] Домашевская Э.П., Голощанов 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 // Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь: XXIII всероссийская конференция, 1-4 октября 2019 года, Воронеж: программа и тезисы докладов. – Воронежский государственный университет, 2019.С.100

Работы [1-3] опубликованы в периодических изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертации. Работы [2,3] опубликованы в академических изданиях, индексируемых в системах WoS и SCOPUS.