

## ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА 3R-MoS<sub>2</sub>, СИНТЕЗИРОВАННОГО ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

С. Н. Николаев<sup>1</sup>, В. С. Кривобок<sup>1</sup>, И. И. Усманов<sup>1</sup>, Е. А. Екимов<sup>1,2</sup>,  
К. М. Кондрина<sup>2,3</sup>, П. В. Энкович<sup>2</sup>

*При высоких температурах и давлениях из элементарных компонентов синтезирована ромбоэдрическая фаза MoS<sub>2</sub>. Структура кристаллов и постоянные решетки определены методом полнопрофильного рентгенодифракционного анализа синтезированного порошка. Электронная растровая микроскопия в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом подтвердили образование слоистых кристаллов с элементным составом Mo и S в отношении 1:2. Спектры люминесценции билля 3R-MoS<sub>2</sub>, перенесенного на подложку SiO<sub>2</sub>/Si, демонстрируют узкие линии излучения, характерные для низкодефектного материала.*

**Ключевые слова:** дисульфид молибдена, 3R-MoS<sub>2</sub>, слоистые полупроводники, фотолюминесценция.

*Введение.* Исследованию слоистых полупроводников посвящен большой пласт работ. Пленки слоистых полупроводников толщиной в один монослой обладают рядом уникальных свойств, например, большой энергией связи экситона и прямой щелью собственного поглощения в K и K' точках зоны Бриллюэна. Эти долины отличаются друг от друга проекцией спина, что позволяет достигать достаточно высокой степени долиной и спиновой поляризации при резонансном возбуждении монослоев циркулярно поляризованным светом. Степень спиновой поляризации существенно падает в более толстых пленках 2H-MoS<sub>2</sub> из-за эффективной межслоевой релаксации возбуждений [1].

<sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: nikolaev-s@yandex.ru.

<sup>2</sup> Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, 142190 Россия, г. Троицк, Москва, Калужское ш., 14.

<sup>3</sup> МФТИ (Государственный университет), 141701 Россия, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

В ромбоэдрическом политипе  $\text{MoS}_2$  данные процессы подавлены, что делает эту модификацию более интересной для исследования явлений, связанных со спиновой релаксацией. Отсутствие центра инверсии в решетке  $3R\text{-MoS}_2$  приводит также к существенному росту эффективности нелинейно-оптических эффектов [2].

При обычном давлении дисульфид молибдена преимущественно принимает структуру гексагонального политипа  $2H$  с пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$  (№ 194) [3]. Однако при высоких давлениях и температурах наблюдается его трансформация в ромбоэдрическую  $3R$  разновидность с пространственной группой  $R\bar{3}m$  (№ 160). Кроме различия в укладке плотно упакованных слоев между политипами  $2H$  и  $3R$  варьируются параметр решетки  $a$  и “высота” монослоев;  $3R$  политип оказывается более плотной модификацией [4]. В целом, сведения об устойчивости  $3R$  политипа  $\text{MoS}_2$  под давлением остаются противоречивыми, изучение взаимных  $2H$ - $3R$  превращений и свойств  $3R$  модификации продолжается [5, 6]. В известных подходах НРНТ синтеза  $3R$  модификации в смесях реагентов или твердофазным  $2H$ - $3R$  переходом получают поликристаллические образцы [4, 7].

В настоящей работе при высоких давлениях и температурах были синтезированы образцы  $3R\text{-MoS}_2$  в микрокристаллической форме, что позволяло исследовать не только структуру, но и оптические свойства на отдельных микрокристаллах.

*Синтез и структурная характеристика.* Синтез  $\text{MoS}_2$  осуществлялся при давлениях 7–8 ГПа насыщением серы молибденом ( $\text{Mo} \rightarrow \text{S}$ ) при температурах 1350–1500 °С. Температуры синтеза соответствуют двухфазной области  $\text{MoS}_2$ -газ на диаграмме состояния  $\text{Mo-S}$  при нормальном давлении [4, 8]. Для синтеза использовали молибденовую пластину чистотой 99.9% и серу чистотой 99.99% в соотношении, соответствующему дихалькогенидам с небольшим превышением по легкоплавкому компоненту. В графитовый тигель загружалась пластина  $\text{Mo}$  и спрессованная таблетка  $\text{S}$ , проводились нагружение ячейки высокого давления, нагрев до заданной температуры с последующим охлаждением. Растворение углерода капсулы в сере становится заметным при температурах выше 1550 °С [9], что определило верхний предел температур синтеза. Для дальнейших исследований были получены несколько образцов с разной степенью насыщения серы молибденом.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа. Дифрактограмма образца  $\text{MoS}_2$ , полученного при почти полном насыщении серы молибденом при температуре 1350 °С, представлена на рис. 1(а). Большинство пиков на ней указы-

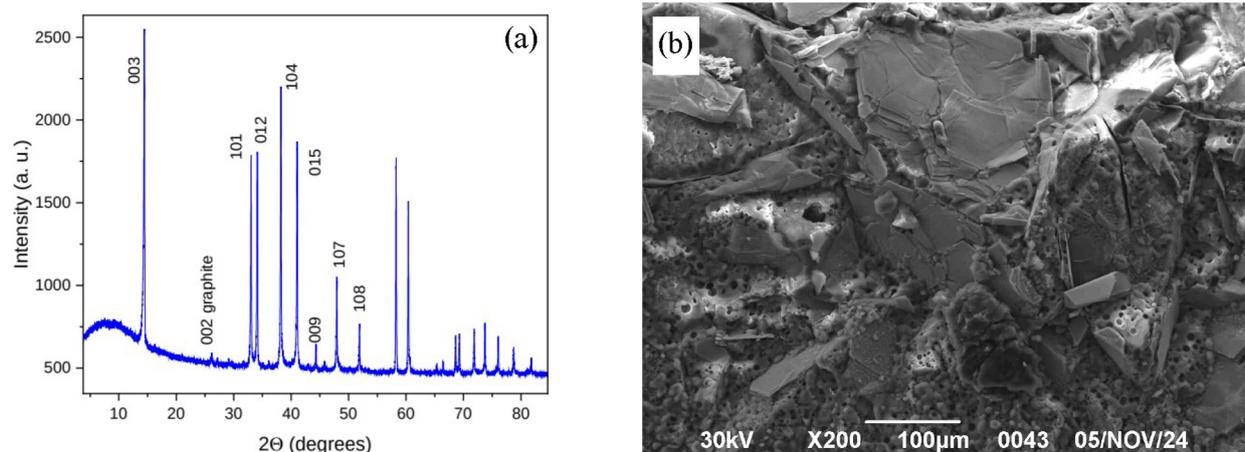


Рис. 1: (а) дифрактограмма фазы  $\text{MoS}_2$ , синтезированной при  $1350^\circ\text{C}$ . Обозначены рефлексы ромбоэдрической фазы  $\text{MoS}_2$ ; (б) морфология кристаллов дисульфида молибдена при неполном насыщении серы молибденом.

вают на наличие ромбоэдрической фазы  $3R\text{-MoS}_2$ , принадлежащей пространственной группе  $R\bar{3}m$  (№ 160).

Пик на 26 градусов соответствует пику 002 примесной фазы графита. Присутствие фазы графита связано с непреднамеренным попаданием кусочков графита, из которого была сделана капсула. Методом Ритвелда, реализованным в пакете Match3, был проведен полнопрофильный анализ порошковой дифрактограммы фазы  $\text{MoS}_2$ ; найденные постоянные решетки составили  $a = 3.16153 \pm 0.00007 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.3657 \pm 0.00082 \text{ \AA}$ , что соответствует литературным данным, по которым  $a = 3.16 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.33 \text{ \AA}$  [10].

По изображениям электронной растровой микроскопии было обнаружено, что в ряде ростовых процессов насыщение серы происходило не полностью, что выражалось в образовании кристаллов разной формы и размера в разных областях. При достижении оптимальных условий синтеза размер кристаллов  $\text{MoS}_2$  достигал сотен микрон (см. рис. 1(б)).

*Оптические свойства.* Еще одним методом контроля синтезированных фаз является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Хотя отличия спектров КРС различных поли типов  $\text{MoS}_2$  небольшие, что мешает их однозначной идентификации, их анализ позволяет определять локальные вкрапления других кристаллических фаз, например, серы. При исследовании спектров КРС  $\text{MoS}_2$ , синтезированного в разных областях ростовой ячейки, было обнаружено, что наиболее яркие фоннные линии ( $E_{2g}^1$  и  $A_{1g}$ ) претерпевают сдвиг в сторону низких энергий на ( $3 \text{ см}^{-1}$ ) при приближении к

границам ячейки. При этом в большей части кристаллитов спектр КРС не отличается от спектров 3R-MoS<sub>2</sub> или 2H-MoS<sub>2</sub>. Мы объясняем этот сдвиг диффузией углерода в расплав Mo-S.

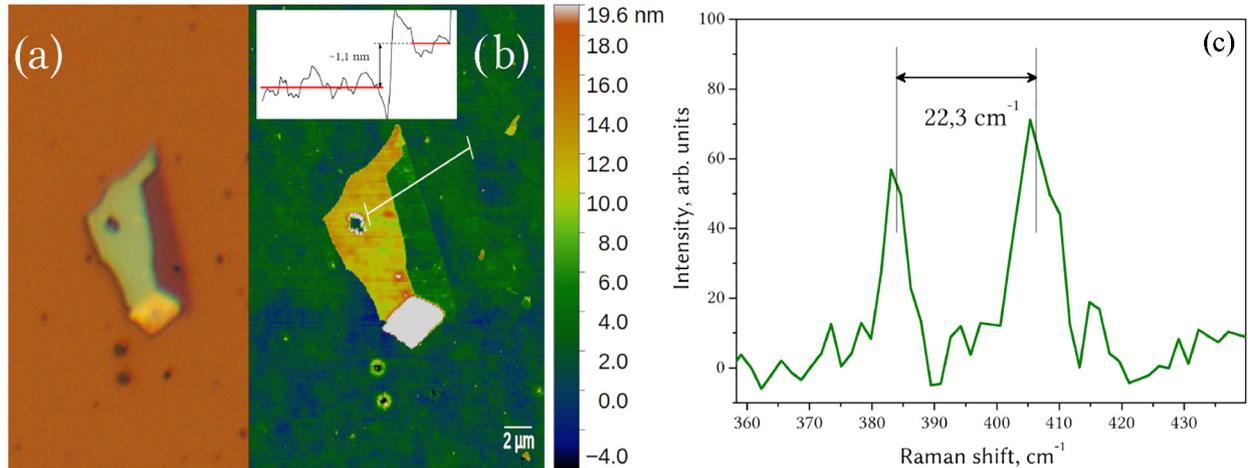


Рис. 2: (a) изображение чешуйки MoS<sub>2</sub> в оптическом микроскопе; (b) топография ее поверхности, полученная на АСМ (на вставке – профиль высоты поперек чешуйки), и (c) спектр КРС, записанный при температуре 300 К.

Для исследования примесного фона и дефектности кристаллитов из центра ростовой области был изготовлен образец атомарно тонкой пленки MoS<sub>2</sub> на подложке SiO<sub>2</sub>/Si (рис. 2(a)). Объемный кристалл расщеплялся при помощи липкой ленты и переносился на целевую подложку. С помощью атомно-силового микроскопа была сделана оценка толщины полученной пленки, которая составила 1.1 нм, что близко к удвоенной толщине одного монослоя MoS<sub>2</sub>:  $c/3 = 6.12 \text{ \AA}$  (рис. 2(b)). Для 3R-MoS<sub>2</sub>, как и для 2H-политипа, возможно определение толщины пленки по относительному сдвигу линий  $E_{2g}^1$  и  $A_{1g}$  в спектрах КРС. Сдвиг линий, измеренный для данной пленки, составил  $22.3 \text{ cm}^{-1}$ , что соответствует бислою MoS<sub>2</sub> [2].

Исследование спектров ФЛ этого образца при температуре 300 К показало, что спектральное положение А- и В-экситонов соответствует литературным значениям. С понижением температуры до 5 К удастся разрешить несколько линий в области А-экситона (см. рис. 3). Обычно в монослоях MoS<sub>2</sub> наиболее интенсивную линию приписывают излучению трионов, при этом линия экситонного излучения находится на коротковолновом крае линии триона. Длинноволновое излучение монослоев MoS<sub>2</sub> приписывают рекомбинации биэкситонов и дефектов [11]. Однако оба этих механизма связаны с нели-

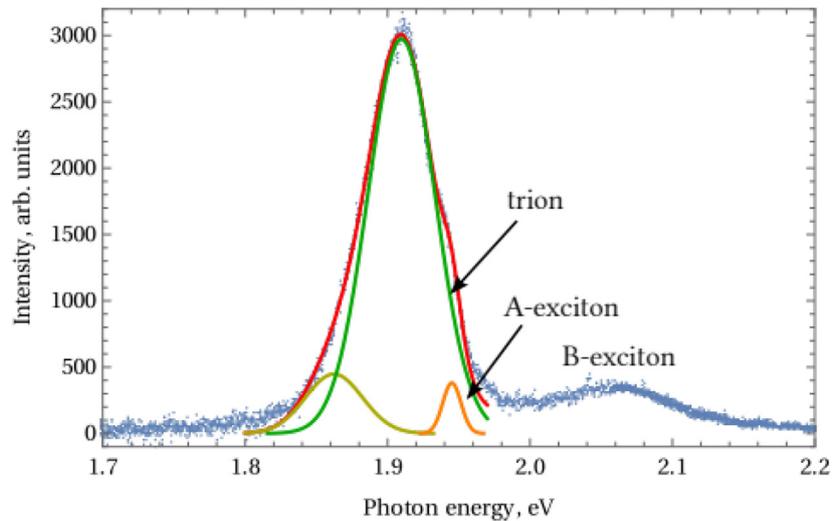


Рис. 3: Спектр ФЛ бислоя 3R-MoS<sub>2</sub> при температуре 5 K (синие точки) и его аппроксимация (красная кривая) суммой трех гауссианов (жёлтая, зелёная и оранжевая кривые).

нейной зависимостью интенсивности излучения от плотности мощности возбуждения. Тонкая структура в излучении бислоев халькогенидов наблюдалась, например, в WSe<sub>2</sub> [12]. В нашем случае никакого выраженного изменения формы линии не происходит с ростом накачки более чем на порядок.

*Заключение.* Методом НРНТ при насыщении серы молибденом были синтезированы микрокристаллы ромбоэдрической фазы MoS<sub>2</sub> с постоянными решетки, близкими к литературным данным. При оптимальных условиях роста получены кристаллы MoS<sub>2</sub> размером до 100 мкм. После расщепления объемного MoS<sub>2</sub> и переноса тонких пленок на подложку SiO<sub>2</sub>/Si получен бислой MoS<sub>2</sub>. Исследована тонкая структура спектра фотолюминесценции бислоя MoS<sub>2</sub> при температуре 5 K; показано наличие линий рекомбинации А- и В-экситонов, трионов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00444.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] R. Suzuki, M. Sakano, Y. J. Zhang, et al., Nature Nanotech **9**, 611 (2014). <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.148>.

- [2] J. Shi, P. Yu, F. Liu, et al., *Advanced Materials* **29**(30), 1701486 (2017). <https://doi.org/10.1002/adma.201701486>.
- [3] P. Phalswal, P. K. Khanna, H. G. Rubahn, Y. K. Mishra, *Materials Advances* **3**(14), 5672 (2022). <https://doi.org/10.1039/D2MA00150K>.
- [4] S. Wang, J. Zhang, D. He, et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **75**(1), 100 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2013.09.001>.
- [5] Y. Chen, J. Rong, Q. Tao, et al., *Electrochimica Acta* **357**, 136868 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136868>.
- [6] P. F. Liu, B. T. Wang, *Journal of Materials Chemistry C* **6**(22), 6046 (2018). <https://doi.org/10.1039/C8TC01360H>.
- [7] M. S. Silverman, *Inorganic Chemistry* **6**(5), 1063 (1967). <https://doi.org/10.1021/ic50051a047>.
- [8] Н. П. Лякишев, *Диаграммы состояния двойных систем: справочник* (М., Машиностроение, 1999).
- [9] Y. N. Palyanov, I. N. Kupriyanov, Y. M. Borzdov, et al., *Crystal Growth and Design* **9**(6), 2922 (2009). <https://doi.org/10.1021/cg900265c>.
- [10] R. J. Traill, *The Canadian Mineralogist* **7**(3), 524 (1963).
- [11] J. Pandey, A. Soni, *Applied Surface Science* **463**, 52 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.205>.
- [12] С. Н. Николаев, В. С. Кривобок, Е. Е. Онищенко и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **46**(7), 34 (2019). DOI: 10.3103/S1068335619070066.

Поступила в редакцию 31 декабря 2024 г.

После доработки 28 января 2025 г.

Принята к публикации 29 января 2025 г.