

PACS numbers: 61.46.Hk, 63.22.Np, 68.65.Ac, 78.30.-j, 81.05.U-, 82.80.Gk

Наблюдение алмазо- и графитоподобных наноструктур в спектрах комбинационного рассеяния наногетероструктур $\text{MoS}_2\text{-C}$

Н. Е. Корниенко¹, А. П. Науменко¹, Л. М. Куликов²

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
физический факультет,
ул. Владимирская, 64/13,
01601 Киев, Украина

²Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина

Проведено сравнительное изучение спектров комбинационного рассеяния (КР) при возбуждении лазерным излучением с $\lambda_L = 488$ нм и 632,8 нм микронных частиц слоистого природного дисульфида молибдена $2H\text{-MoS}_2$ и новых наногетероструктур (НГС) $\text{MoS}_2\text{-C}$, полученных модифицированным методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) в виде графеноподобных наночастиц MoS_2 , содержащих 0,5 и 1,0 масс.% углерода. Показано существование примесей углерода в микронных частицах природного MoS_2 , что проявляется в существовании в их спектрах КР колебательных полос, характерных для графито- и алмазоподобных структур. Детальный численный анализ формы наблюдаемых D - и G -полос в спектрах КР НГС $\text{MoS}_2\text{-C}$, включая их разложение на составные спектральные компоненты, а также сравнение с эталонными спектрами детонационных наноалмазов (~ 5 нм) и разупорядоченного графита, позволили установить наличие колебательных полос графитоподобной ($1335\text{--}1680$ cm^{-1}) и алмазоподобной ($1180\text{--}1319$ cm^{-1}) структур. Проанализировано усложнение спектров этих структур с возникновением дополнительных спектральных компонент ~ 1480 cm^{-1} и $1240\text{--}1260$ cm^{-1} в результате процессов удвоения размеров элементарных ячеек MoS_2 . Проведена идентификация всех наблюдаемых спектральных компонент MoS_2 и углеродных наноструктур. Для надёжного разделения близких колебательных полос графитоподобных структур $G(\mathbf{k})$ на границах зоны Бриллюэна (ЗБ) и алмазоподобных структур D использована новая методология: при уменьшении размеров и разупорядочении алмазо- и графитоподобных структур частоты D -полос уменьшаются, а частоты $G(\mathbf{k})$ -полос возрастают. Показано, что частоты D -полос алмазоподобных наноструктур $1301\text{--}1309$ cm^{-1} не зависят от λ_L в от-

личие от дисперсии частот полос $G(\mathbf{k})$. Впервые установлено значительное влияние резонансного излучения 632,8 нм на структуру и свойства изучаемых НГС $\text{MoS}_2\text{-C}$. Это проявляется в упорядочении алмазо- и графитоподобных структур и сильных изменениях интенсивности фундаментальных колебательных полос ν_1 и ν_3 MoS_2 , наблюдении линий акустических колебаний и аномальном усилении полос обертонов и суммарных тонов, а также сильном возрастании широкополосного фона. Установлено усиление полос D алмазоподобной структуры и упорядочение графитовой структуры при возрастании содержания углерода в НГС $\text{MoS}_2\text{-C}$.

Проведено порівняльне вивчення спектрів комбінаційного розсіяння (КР) при збуренні лазерним випроміненням із $\lambda_L = 488$ нм і 632,8 нм мікронних частинок природнього шаруватого дисульфиду молібдену $2H\text{-MoS}_2$ та нових наногетероструктур (НГС) $\text{MoS}_2\text{-C}$, одержаних модифікованого методом хемічного осадження з газової фази (CVD) у вигляді графеноподібних наночастинок MoS_2 , що містять 0,5 і 1,0 мас. % Карбону. Показано наявність домішок вуглецю в мікронних частинках природнього MoS_2 , що проявляється в наявності в їхніх спектрах КР коливних смуг, характерних для графіто- та діамантоподібних структур. Детальна чисельна аналіза форми спостережуваних D - і G -смуг у спектрах КР НГС $\text{MoS}_2\text{-C}$, включаючи розкладання їх на складові спектральні компоненти, а також порівняння з еталонними спектрами детонаційних нанодіамантів (~ 5 нм) і розупорядкованого графіту, уможливили встановити наявність коливних смуг графітоподібної ($1335\text{--}1680$ cm^{-1}) і діамантоподібної ($1180\text{--}1319$ cm^{-1}) структур. Проаналізовано ускладнення спектрів цих структур із виникненням додаткових спектральних компонент ~ 1480 cm^{-1} і $1240\text{--}1260$ cm^{-1} у результаті процесів подвоєння розмірів елементарних комірок MoS_2 . Проведено ідентифікацію всіх спостережуваних спектральних компонент MoS_2 і вуглецевих наноструктур. Для надійного відокремлення близьких коливних смуг графітоподібних структур $G(\mathbf{k})$ на межах Бріллюєнної зони й діамантоподібних структур D використано нову методологію: при зменшенні розмірів і розупорядкуванні діаманто- та графітоподібних структур частоти D -смуг зменшуються, а частоти $G(\mathbf{k})$ -смуг зростають. Показано, що частоти D -смуг діамантоподібних наноструктур $1301\text{--}1309$ cm^{-1} не залежать від λ_L на відміну від дисперсії частот смуг $G(\mathbf{k})$. Уперше встановлено значний вплив резонансного випромінення у 632,8 нм на структуру та властивості досліджуваних НГС $\text{MoS}_2\text{-C}$. Це проявляється в упорядкуванні діаманто- та графітоподібних структур і сильних змінах інтенсивності фундаментальних коливних смуг ν_1 і ν_3 MoS_2 , спостереженні ліній акустичних коливань і аномальному посиленні смуг обертонів і сумарних тонів, а також сильному зростанні широкосмугового тла. Встановлено посилення смуг D діамантоподібної структури й упорядкування графітової структури при зростанні змісту Карбону в НГС $\text{MoS}_2\text{-C}$.

A comparative study of the Raman spectra is carried out upon the excitation by laser radiation with $\lambda_L = 488$ nm and 632.8 nm of micron particles of the natural layered molybdenum disulphide $2H\text{-MoS}_2$ and new nanoheterostructures (NHS) $\text{MoS}_2\text{-C}$ obtained by the modified method of chemical vapour deposition (CVD) in the form of graphene-like MoS_2 nanoparticles containing 0.5 and 1.0 wt.% of carbon. The existence of carbon impurities in micron

particles of the natural MoS₂ is shown, and this is manifested in the existence in their Raman spectra characteristic vibrational bands of the graphite-like and diamond-like structures. A detailed numerical analysis of the shape of the observed Raman bands, *D* and *G*, of the MoS₂-C NHSs, including their decomposition into spectral components, as well as a comparison with the reference spectra of detonation nanodiamonds (~ 5 nm) and disordered graphite, reveal the presence of vibrational bands of graphite-like (1335–1680 cm⁻¹) and diamond-like (1180–1319 cm⁻¹) structures. The complication of the spectra of these structures with the appearance of additional spectral components at ~ 1480 cm⁻¹ and 1240–1260 cm⁻¹ because of the doubling of the MoS₂ unit cell sizes is analysed. All observed spectral components of the MoS₂ and carbon nanostructures are identified. To reliably separate the close vibrational bands of graphite-like structures, *G*(**k**), at the boundaries of the Brillouin zone (BZ) and diamond-like structures, *D*, a new methodology is used; when the sizes are decreased and there is disordering of the diamond and graphite-like structures, the Raman shifts of *D*-bands decrease, but the Raman shifts of *G*(**k**)-bands increase. As shown, the Raman shifts of 1301–1309 cm⁻¹ *D*-bands of diamond-like nanostructures are independent on λ_L , in contrast to the Raman shift dispersion for *G*(**k**)-bands. For the first time, a significant influence of resonance radiation of 632.8 nm on the structure and properties of the studied MoS₂-C NHSs is established. This is manifested in the ordering of the diamond-like and graphite-like structures and strong changes in the intensity of fundamental vibrational bands ν_1 and ν_3 of MoS₂, observation of lines of acoustic vibrations and anomalous amplification of overtone bands and total tones as well as a strong increase in broadband background. Strengthening of the *D*-bands of the diamond-like structure and the ordering of the graphite structure with increasing carbon content in MoS₂-C NHSs are established.

Ключевые слова: наногетероструктуры, дисульфид молибдена, углерод, спектры комбинационного рассеяния, *D*- и *G*-полосы, структура колебательных полос, алмазоподобные и графитоподобные наноструктуры.

Ключові слова: наногетероструктури, дисульфід молибдену, Карбон, спектри комбінаційного розсіяння, *D*- і *G*-смуги, структура коливних смуг, діамантоподібні та графітоподібні наноструктури.

Key words: nanoheterostructures, molybdenum disulphide, carbon, Raman spectra, *D*- and *G*-bands, vibrational band structure, diamond-like and graphite-like nanostructures.

(Получено 28 октября 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что уникальные физические, химические и физико-химические свойства неорганических структурных аналогов графена — нанокристаллических полупроводниковых двумерных

(2D) дихалькогенидов d -переходных металлов ($2H-MX_2$; $M = Mo, Nb, Zr, W, Ta, Hf, Re$; $X = S, Se, Te$) определяются особенностями двумерного строения. Их структурно и поверхностно управляемые свойства могут быть существенно изменены в результате перехода в нанокристаллическое состояние [1]. В последнее время значительное внимание уделяется разработкам многочисленных нанокомпозитов (гибридных наноматериалов или систем) — вандер-Ваальсовых наногетеро(гомо)структур различных размерностей ($2D/2D, 2D/1D, 2D/0D, 2D/3D$) с участием полупроводниковых $2D$ -графеноподобных слоёв или наночастиц дихалькогенидов d -переходных металлов. В общем случае физические свойства, таких наногетероструктур (НГС), как правило, уникальные, значительно улучшаются в результате воздействия синергетических эффектов в сравнении с таковыми для отдельных составляющих. В связи с чем, особое значение приобрели целенаправленные разработки новейших нанотехнологий получения графеноподобных наночастиц основанных на ограниченной, послойной самосборке нанослоёв различной природы. Такие НГС, особенно смешанных размерностей, имеют значительные перспективы для создания новейших многофункциональных наноматериалов различного назначения [2, 3].

Вместе с тем, давно обсуждается вопрос о синтезе алмазоподобных состояний без использования высоких давлений. Известно, что в больших образцах лукообразного углерода (ЛОУ), содержащего до 30–50 фуллереноподобных оболочек, расстояния между углеродными слоями заметно уменьшается от 0,36 нм для внешних оболочек до 0,22 нм для центральных частей ЛОУ [4]. Для подобного сжатия внутренних искривлённых графеноподобных слоёв ЛОУ по оценке необходимо давление ~ 100 ГПа [5]. В результате гигантского внутреннего самосжатия ЛОУ может играть роль нанопресса для образования наноалмазов [4]. С явлением возникновения внутреннего самосжатия частично связан эффект мультиплицирования давления [6]. Оказалось, что при изучении углеродных нанотрубок и ЛОУ в алмазных наковальнях при приложении давления 35 ГПа и деформации кручения-сдвига на 180° происходит возрастание давления до 60 ГПа и интенсивность характерных D - и G -полос в спектрах комбинационного рассеяния (КР) возрастала более чем в 10 раз [6].

Наблюдаемое нами значительное возрастание интенсивностей колебательных полос ν_2, ν_3 в спектрах КР наночастиц и микрокристаллитов MoS_2 при лазерном возбуждении 488 нм и усилении широкополосного электронного фона (ШЭФ) также может быть связано с изменением сил химических связей и соответствующим внутренним самосжатием. Укажем, что возникновение и усиление ШЭФ в колебательных спектрах связано с индуцированием новых

электронных состояний в запрещённой зоне слоистых кристаллов MoS_2 ($E_g \approx 2,5$ эВ) в результате сильного колебательно-электронного взаимодействия (КЭВ) [7–10]. Это согласуется с наблюдаемым сжатием до 5% межслоевого расстояния в приповерхностных слоях $2H\text{-MoS}_2$, а также уменьшением расстояний между ионами металлов в дихалькогенидах MX_2 при увеличении номера группы металла M в периодической системе ($\text{IV} \rightarrow \text{V} \rightarrow \text{VI}$) [11].

Существуют также искажения структур дихалькогенидов MX_2 , когда атомы металлов M смещаются из центров координационных полиэдров. Это приводит к образованию зигзагообразных цепей атомов металлов с аномально короткими расстояниями между ними. В таких цепях существенную роль во взаимодействиях атомов металлов играют электроны, не участвующие в связях $M\text{-X}$. При этом искажаются и слои из атомов халькогенов X , а трёхслойные сэндвичи $X\text{-M-X}$ гофрируются [11], что может быть основой для изменения гибридизации и примесных атомов, в том числе атомов углерода.

В пустоты между слоями $X\text{-M-X}$ (октаэдрические, тетраэдрические) довольно легко могут интеркалироваться не только посторонние атомами, в том числе атомами углерода C , но и их комплексы и даже органические молекулы. В частности, межслоевые атомы металлов могут «сшивать» сэндвичи $X\text{-M-X}$. В нестехиометрических фазах $M_{1+Y}X_2$ образующиеся межслоевые связи мало отличаются от внутрислоевых связей $M\text{-X}$ [11]. С ростом концентрации добавок Y возникает более плотно упакованная система и первоначально слоистая структура постепенно превращается в пространственную координированную структуру. Синергия неустойчивости слоёв атомов металлов с образованием цепочек более коротких связей $M\text{-M}$ и возникновение пространственной системы химических связей могут приводить к возникновению sp^3 -гибридизации для добавочных атомов C и зарождению алмазоподобных наноструктур внутри кристаллитов MoS_2 . В связи с этим нами были исследованы и детально проанализированы спектры КР как природных микрокристаллитов MoS_2 , так и синтезированных наногетероструктур $\text{MoS}_2\text{-C}$ с содержанием атомов углерода 0,5 и 1 масс.% с целью обнаружения синтеза внутренних алмазо- или графеноподобных структур.

Цель данной работы — определение типа углеродных наноструктур для наногетероструктур $\text{MoS}_2\text{-C}$ на основании системного анализа характерных особенностей спектров КР.

2. ПРИРОДНЫЕ ПОРОШКИ MoS_2 , СИНТЕЗ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{MoS}_2\text{-C}$ И ИХ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Использованы микронные порошки слоистого природного ди-

сульфида молибдена (производство ‘Climax Molybdenum Co.’, США; CAS 1317-33-5) со средним размером частиц около 7 мкм. По данным прецизионных рентгеновских исследований (полнопрофильный метод, с использованием программ компьютерных структурных расчётов WinCSD [12]) микронные порошки MoS_2 — гомогенные, кристаллографические данные и параметры элементарной ячейки соответствуют известным литературным данным [13]: пр. группа — $P6_3/mmc$; $a = 0,315956(2)$ нм, $c = 1,22964(2)$ нм; координаты атомов Mo, S — $(1/3, 2/3, 1/4)$, $(1/3, 2/3, 0.6195(1))$ соответственно. Данные количественного химического анализа практически соответствуют стехиометрическому составу: $\text{MoS}_{1,99 \pm 0,01}$.

Для синтеза наногетероструктур MoS_2 -C использована собственная концепция синтеза графеноподобных наночастиц $2H\text{-MX}_2$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $X = \text{S}, \text{Se}$) в условиях низкотемпературного химического осаждения из паровой фазы (CVD) в автоколебательных температурных режимах. Синтезированные по этой методике графеноподобные наночастицы $2H\text{-MX}_2$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $X = \text{S}, \text{Se}$) гомогенны по химическому составу, структурному типу ($2H$ -

ТАБЛИЦА. Результаты рентгеновских исследований наногетероструктур $2H\text{-MoS}_2\text{-C}$.¹

Соединение	Параметры элементов ячейки		Объем элемента ячейки, нм ³	Кристаллографические направления			
	a , нм	c , нм		[013]		[110]	
				Полуширина рефлексов, H_w , рад	Средний размер наночастиц, нм	Полуширина рефлексов, H_w , рад	Средний размер наночастиц, нм
$\text{MoS}_2\text{-C}$ (C — 0,5% (масс.))	0,3151(2)	1,248(2)	0,1073	0,0422	3,9(2)	0,0188	9,4(6)
$\text{MoS}_2\text{-C}$ (C — 1% (масс.))	0,3153(2)	1,247(3)	0,1074	0,0422	3,9(2)	0,0194	9,1(6)

MoS₂) и виду наноструктур, характеризуются экстремально малыми размерами (~ 4 нм) в кристаллографическом направлении [013], имеют характерные отклонения от стехиометрического состава на поверхности и оборванные химические связи на торцах плоских наночастиц [14]. Введение в такие апробированные реакционные системы углерода приводит к его полной перекристаллизации в процессе химического осаждения из газовой фазы и образованию НГС 2H-MoS₂-C по схеме «ядро-оболочка». По результатам рентгеновских исследований наночастицы 2H-MoS₂-C имеют малые размеры (~ 4–10 нм) в кристаллографических направлениях [013] та [110] и характеризуются высокой воспроизводимостью результатов (табл.). Оценочное количество слоёв S-Mo-S в направлении оси z — $n \approx 3$. Укажем, что без добавок атомов углерода наночастицы MoS₂ достигали размеров (4–5)×20(40–50) нм и содержали 6–8 слоёв [15]. Необходимо отметить, что вследствие малых количеств вводимого углерода (0,5 и 1,0 масс.%) в пересчёте на формулу C_xMoS₂: $x = 0,067$, $x = 0,135$ соответственно и существенного расширения рентгеновских рефлексов и их очень слабой интенсивности корректное определение типа углеродных наноструктур методами рентгеновской дифрактометрии не представлялось возможным. Однако в спектрах КР фрагментов «челябинского» метеорита (2013 г.) чётко наблюдалась узкая линия алмаза с частотой $1332 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ с полушириной $\delta\nu = 3,5 \text{ см}^{-1}$ при содержании углерода 0,11% [16], что указывает на перспективность использования спектроскопии КР.

3. СПЕКТРАЛЬНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ И ПЕРВИЧНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРОВ КР МИКРОННЫХ ЧАСТИЦ MoS₂ И НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР MoS₂-C

Для изучения колебательных спектров дихалькогенидов MX₂ в большинстве опубликованных работ используется метод КР света [17–21]. Это обусловлено тем, что их основные колебания проявляются именно в спектрах КР. В частности, для группы симметрии D_{6h}^4 кристаллической структуры 2H-MoS₂ для 18 нормальных колебательных мод выполняется следующее колебательное представление $\Gamma = A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{2g} + B_{1u} + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u}$ [17]. В рассматриваемом случае, как и для молекулы C₆H₆, половина колебательных мод являются дважды вырожденными. Причём колебания MoS₂ $\nu_1(E_{1g}) = 287 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2(E_{2g}) = 383 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_3(A_{1g}) = 408 \text{ см}^{-1}$ активны в КР-спектрах, а колебания, соответствующие неприводимым представлениям A_{2u} и E_{1u} , — в ИК-спектрах; часть колебательных мод (B_{2g} , B_{1u} и E_{2u}) неактивны в колебательных спектрах. Низкочастотное колебание MoS₂ $\nu_0(E_{2g}) \approx 32 \text{ см}^{-1}$ также предпочтительно изучать с использованием КР-спектров [18, 20].

Продольные и поперечные акустические моды LA , TA относятся соответственно к типам симметрии A_{2u} и E_{1u} и в качественных кристаллах MoS_2 не проявляются в ИК-спектрах. Поэтому в области фундаментальных колебаний ИК-спектры, где наблюдаются только два колебания A_{2u} и E_{1u} , менее информативны. Но главное, что в спектрах КР линии рассеяния алмазов около 1332 см^{-1} характеризуются рекордно сильными интенсивностями по сравнению с наиболее интенсивными линиями углеводородов (бензол, толуол и др.), а также других углеродных структур [22], что должно играть ключевую роль для целей нашей работы.

Мы изучали спектры КР синтезированных наногетероструктур (НГС) MoS_2-C , а также микронных частиц MoS_2 при возбуждении излучениями Ar^+ -лазера $\lambda_L = 488\text{ нм}$ вблизи края электронного поглощения и $He-Ne$ -лазера $632,8\text{ нм}$, резонансного экситонным состояниям MoS_2 . При численной обработке наблюдаемых спектров для увеличения отношения сигнал/шум проводилось их оптимальное численное сглаживание. Все колебательные полосы в спектрах КР выделялись на ШЭФ. Значительное внимание уделялось численному анализу структуры колебательных полос с разложением их на составные спектральные компоненты [23, 24] с варьированием их частотного положения, полуширин и интенсивностей. Приведённый на рис. 1, а фрагмент спектра КР микронных частиц природного MoS_2 при резонансном возбуждении $632,8\text{ нм}$ (спектр 1) показал наличие хорошо выраженной полосы в области известной алмазной D -линии 1332 см^{-1} . Результаты численного анализа этой широкой полосы показаны на рис. 1, б. Оказалось, что наблюдаемая полоса в спектре КР природного MoS_2 хорошо аппроксимируется тремя спектральными полосами гауссовой формы, которые могут быть связаны с наличием неконтролируемых примесей углерода. Основная сложность в интерпретации выделенных спектральных компонент связана с тем, что колебательные состояния алмазной структуры в центре зоны Бриллюэна (ЗБ) близки к энергетическим положениям колебательных состояний графита на границах ЗБ. При разупорядочении графитовой структуры, например, при удвоении размеров элементарных ячеек и процессов «сложения» фононных ветвей, состояния на границе ЗБ трансформируются в центр зоны и разрешаются в спектрах КР света, приближаясь к разрешённым D -полосам алмазоподобной структуры. В связи с тем, что на краю ЗБ находятся колебательные состояния с большими волновыми векторами \mathbf{k} , мы соответствующие полосы, относящиеся к графитовой структуре, будем обозначать $G(\mathbf{k})$. Укажем, что в работах [23, 24], как и в других публикациях, посвящённых изучению разупорядоченного графита, полосы $G(\mathbf{k})$ графита, обозначалась D -полосами в связи с их дефектоиндуцированной природой. В настоящей работе полосы алма-

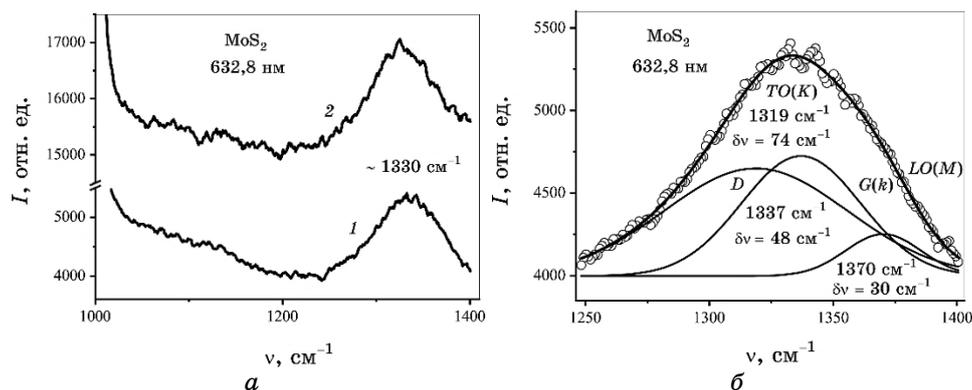


Рис. 1. Сравнение фрагментов спектров КР микронных частиц природного MoS₂ (1) и наногетероструктур MoS₂-C (1% масс.) (2) при возбуждении 632,8 нм (а) и результаты численного разложения наблюдаемой полосы в спектре 1 на отдельные спектральные компоненты гауссовой формы (б).²

зоподобной структуры будем называть D -полосами, включая полосы $D(\mathbf{k})$, связанные с алмазоподобными состояниями на краю ЗБ. Отметим, что некоторый вклад в наблюдение полос $G(\mathbf{k})$ и $D(\mathbf{k})$ вносит нарушение строгих правил отбора по волновому вектору в результате дефектности структуры вещества и малых размеров наночастиц, а также возникновение новых полиморфных модификаций углерода, в том числе с присутствием кластеров, содержащих деформированные sp^3 -связи [25, 26].

Известно, что D -полосы наноалмазов (НА) обычно находятся в интервале 1322–1326 см⁻¹ [27], но могут иметь и меньшие частоты. В связи с зависимостью частот полос $G(\mathbf{k})$ в спектрах КР образцов разупорядоченного графита от частоты возбуждающего лазерного излучения ν_L , для них характерно более значительное изменение частотного положения. Например, в работе [28] в спектре КР от торца кристалла графита при возбуждении 514,5 нм наблюдались $G(\mathbf{k})$ -полосы 1352 см⁻¹ и 1369 см⁻¹, что позволяет чётко различать их от D -полос алмазоподобных структур. Однако при возбуждении 632,8 нм наблюдаемые $G(\mathbf{k})$ -полосы от торца графита 1324 см⁻¹ и 1346 см⁻¹ [28] частично накладываются на D -полосы НА, что усложняет их идентификацию.

В связи с этим в настоящей работе мы использовали новый методический подход. Оказалось, что разделение очень близких по частоте вкладов алмазоподобных и графитоподобных структур в колебательные спектры надёжнее проводить для разупорядоченных структур. Это связано с тем, что при уменьшении размеров и разупорядочении алмазной структуры частота D -полос уменьша-

ются, а при разупорядочении графитоподобной структуры частоты оптических мод на границе ЗБ $G(\mathbf{k})$ наоборот повышаются. Это имеет чёткое экспериментальное подтверждение. В частности, в [29] в спектре КР (532 нм) двустенных углеродных нанотрубок при повышении температуры до 2800°C частоты $G(\mathbf{k})$ -полосы возрастают на 22,6 см⁻¹, а частоты полос G уменьшаются на 10,5 см⁻¹. Последнее согласуется с уменьшением частот D -полос НА также примерно на 10 см⁻¹ [27]. Это обусловлено естественным уменьшением ширины фононных зон при разупорядочении структуры углеродных материалов, в том числе графита. Поэтому частоты нецентральных мод в точках K и M ЗБ смещаются в сторону больших частот в направлении G -линии 1582 см⁻¹ в центре ЗБ графита, что и используется в настоящей работе.

Ранее было выполнено строгое разделение накладывающихся линий НА в центре ЗБ и его графитоподобной оболочки на краю ЗБ [30, 31]. При этом использовался тот факт, что при повышении температуры отжига детонационных НА до ~1000°C аномально возрастает поглощение алмазной сердцевины и её графитовой оболочки в ИК-спектре [30, 31]. В данном случае использование ИК-спектроскопии, кроме достижения лучшего отношения сигнал/шум, имеет ещё и то преимущество, что положение $G(\mathbf{k})$ -полос в ИК-спектрах не перестраивается, как в спектрах КР. С использованием результатов обстоятельных теоретических и экспериментальных исследований фононной дисперсии $\omega(\mathbf{k})$ различных колебательных мод графита [32, 33] наблюдаемые частоты 1353 см⁻¹ и 1372 см⁻¹ [30, 31] мы относим соответственно к поперечным и продольным оптическим модам $TO(K)$ и $LO(M)$ в точках K и M на границе ЗБ. Эти частоты близки к результатам [28], где нет идентификации наблюдаемых полос. Следует отметить, что эти частоты действительно больше частот этих мод для образцов высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ) при нормальных условиях, которые определены по неупругому рассеянию рентгеновских лучей [32] ($TO(K) = 1265$ см⁻¹ и $LO(M) = 1323$ см⁻¹). Это дополнительно подтверждает развиваемый нами подход с учётом смещения частот полос $G(\mathbf{k})$ разупорядоченных образцов графита в сторону больших частот.

Возвращаясь к анализируемой углеродной полосе ~1330 см⁻¹ в спектре КР частиц природного MoS₂ (см. рис. 1, б), укажем, что выделенную нами компоненту 1370 см⁻¹ можно отнести к $LO(M)$ моде. Наиболее интенсивная центральная полоса 1337 см⁻¹ (рис. 1, б) также должна быть отнесена к графитовой структуре, так как её частота превышает частоту линии 1332 см⁻¹ для алмаза. Согласно проведённому выше анализу, эту полосу можно отождествить с модой $TO(K)$, а широкую полосу 1319 см⁻¹ (полуширина $\delta\nu \approx 74$ см⁻¹) в этом спектре можно отнести к алмазоподобной

структуре. Таким образом, упорядочение естественных примесей атомов C в алмазоподобные и графитоподобные включения указывает на особую структурообразующую способность частиц MoS₂.

Для проверки вышеизложенного нами был также изучен спектр КР НГС MoS₂-C (1 масс.%) при возбуждении 632,8 нм. Фрагмент этого КР-спектра показан на рис. 1, а (спектр 2). Для этого спектра характерно усиление ШЭФ более чем в три раза и большие вариации интенсивности, что связано с большим разупорядочением структуры по сравнению со спектром 1 микронных частиц природного MoS₂. Но главное, что в спектре 2 также присутствует анализируемая нами D-полоса. В синтезированных образцах MoS₂ без добавок углерода эта полоса полностью отсутствует.

Результаты детального спектрального анализа колебательных полос графитоподобных и алмазоподобных структурных образований в спектрах КР НГС MoS₂-C приведены в следующем разделе.

4. ИЗУЧЕНИЕ АЛМАЗО- И ГРАФИТОПОДОБНЫХ СОСТОЯНИЙ В СПЕКТРАХ КР НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР MoS₂-C

В связи с обнаружением алмазоподобных включений в микронных частицах природного MoS₂ и синтезированных наногетероструктурах (НГС) MoS₂-C мы провели более обстоятельное их изучение с более точным контролем концентрации содержания углерода и более детальным численным анализом наблюдаемых колебательных полос. Кроме резонансного с экситонными состояниями возбуждающего лазерного излучения He-Ne-лазера 632,8 нм, мы использовали также излучение Ar⁺-лазера 488 нм.

Полученные при этом результаты частично представлены на рис. 2, а. Здесь приведено сравнение обзорных спектров КР НГС MoS₂-C с содержанием углерода 0,5 масс.%, (спектры 1 и 2) и 1 масс.% (спектр 3) соответственно. При возбуждении 488 нм получаются более простые спектры КР (спектр 1), в которых, кроме узких линий колебаний ν_2 и ν_3 , наблюдаются более широкие полосы обертона продольных акустических колебаний $2LA$ около 450 см^{-1} и более слабые полосы составных тонов $\nu_3 + LA$ и $\nu_3 - LA$ соответственно вблизи 640 см^{-1} и 177 см^{-1} (указаны стрелками для спектра 1); отсюда легко находим $LA \approx 232 \text{ см}^{-1}$.

При резонансном возбуждении 632,8 нм наблюдаемые спектры КР значительно усложняются. Это иллюстрируется спектрами 2 и 3 на рис. 2, а, что коррелирует с усилением ШЭФ, особенно сильным в низкочастотной области $\nu < 10^3 \text{ см}^{-1}$, где находятся основные колебательные полосы MoS₂.

Прежде всего, следует отметить существенное перераспределение интенсивностей колебаний ν_1 и ν_3 в наблюдаемых спектрах

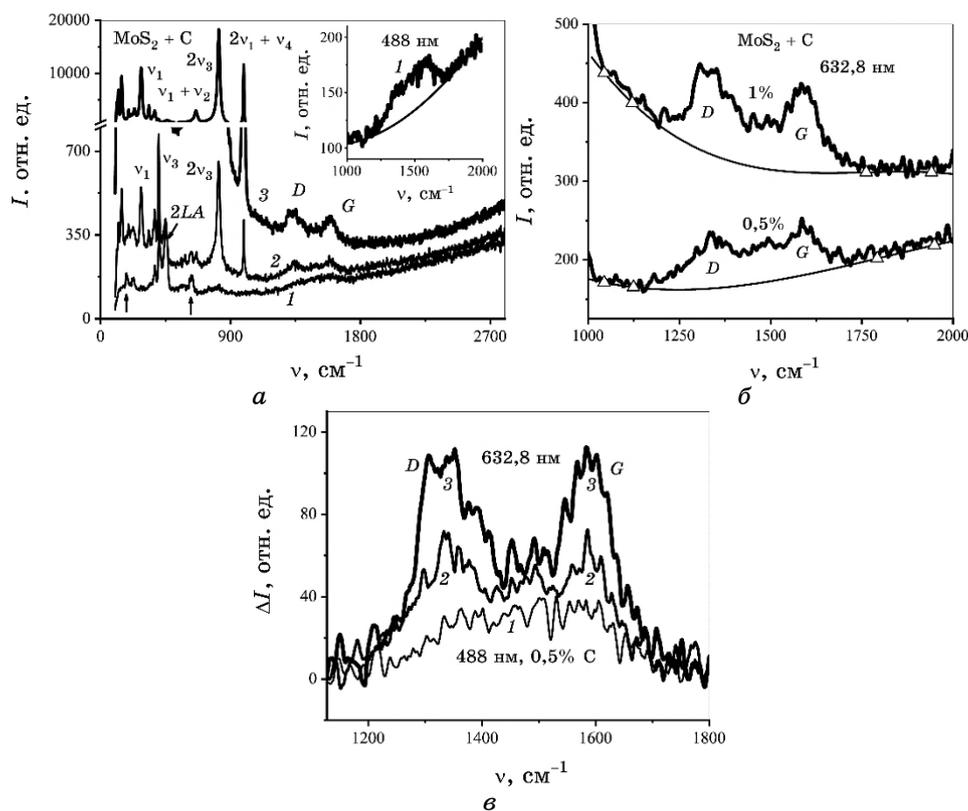


Рис. 2. Сравнение обзорных спектров КР наночастиц $\text{MoS}_2\text{-C}$ при содержании углерода 0,5 масс.% (1, 2) и 1 масс.% (3) и возбуждении 488 нм (1) и 632,8 нм (2, 3) (а), выделение широких углеродных полос на широкополосном фоне при возбуждении 488 нм (вставка на рис. 1, а) и 632,8 нм (б), а также сравнение выделенных D - и G -полос в рассматриваемых спектрах (в).³

КР: полосы ν_1 значительно усиливаются, а полосы ν_3 аномально ослабевают. Это свидетельствует о существенном изменении свойств MoS_2 в результате воздействия резонансного лазерного излучения 632,8 нм. Это согласуется с заметным усилением ШЭФ и активацией MoS_2 для упорядочения углеродных наноструктур, что подтверждается усилением D - и G -полос в спектрах 2 и 3 на рис. 2, а. Менее значимые изменения спектров КР MoS_2 при возбуждении 632,8 нм в публикациях других авторов (см. например, [19]), вероятно, связаны с использованием меньших мощностей лазерного излучения.

Во-вторых, укажем на появление новых сильных линий около 662 см^{-1} , 819 см^{-1} и 992 см^{-1} : ранее эти линии связывались с об-

разованием MoO₃, которое усиливалось с повышением температуры [21]. Однако следует отметить, что эти линии очень близки к рассчитываемым значениям частот обертона MoS₂ $2\nu_3 = 816 \text{ см}^{-1}$ и суммарного тона $\nu_1 + \nu_2 \approx 670 \text{ см}^{-1}$. Такие различия наблюдаемых и рассчитываемых частот вполне допустимы с учётом существующих ангармонических сдвигов частот. В связи с этим актуально более детальное изучение природы этих новых линий, что выходит за рамки данной статьи. В-третьих, в спектрах КР как наночастиц, так и микронных частиц MoS₂ при возбуждении 632,8 нм чётко проявляются линии акустических колебаний, в том числе продольной акустической моды $LA \approx 232 \text{ см}^{-1}$, что связано с искажением структуры MoS₂.

Особо отметим, что во всех спектрах КР наночастиц (НЧ) MoS₂-C наблюдаются *D*- и *G*-полосы, характерные для известных углеродных материалов. Причём эти полосы усиливаются при замене длины волны возбуждения 488 нм → 632,8 нм (см. спектры 1 и 2) и при повышении концентрации атомов C (см. спектры 2 и 3, рис. 2, *a*). Следует отметить также заметное возрастание ШЭФ в высокочастотной области анализируемых спектров, которое наблюдается и в ИК-спектрах нарушенного полного внутреннего отражения НЧ MoS₂. Это доказывает достоверность индуцирования новых электронных состояний в запрещённой зоне MoS₂ в результате сильного КЭВ [7–10] и их усиление с ростом содержания добавок углерода. Следует ожидать, что процессы индуцирования новых электронных состояний, а также изменения структуры наночастиц и микронных MoS₂ при действии резонансного излучения 632,8 нм, играют важную роль в упорядочении не только графеноподобной, но и алмазоподобной структуры.

Для более детального анализа наблюдаемых *D*- и *G*-полос проводилось их выделение на ШЭФ, что в случае возбуждения 488 нм иллюстрируется вставкой на рис. 2, *a*, а при использовании лазерного излучения 632,8 нм — на рис. 2, *б*. При этом участки ШЭФ в области анализируемых *D*- и *G*-полос были аппроксимированы полиномами 3-й степени с использованием двух опорных точек с низко- и высокочастотных сторон от выделяемых полос, как это показано на рис. 2, *б*. Сравнение выделенных таким образом колебательных *D*- и *G*-полос в трёх анализируемых нами спектрах показано на рис. 2, *в*. Видно, что во всех случаях интенсивности *D*- и *G*-полос примерно равны между собой. При возрастании концентрации углерода в НЧ MoS₂-C от 0,5% до 1% (масс.) интенсивности *D*- и *G*-полос возрастают более чем в 1,5 раза (см. полосы 2 и 3 при возбуждении 632,8 нм). Ещё больше возрастают интенсивности *D*- и *G*-полос для НЧ с концентрацией C 0,5 масс.% и переходе от излучения 488 нм к 632,8 нм (см. полосы 1 и 2), что дополнительно указывает на заметную структу-

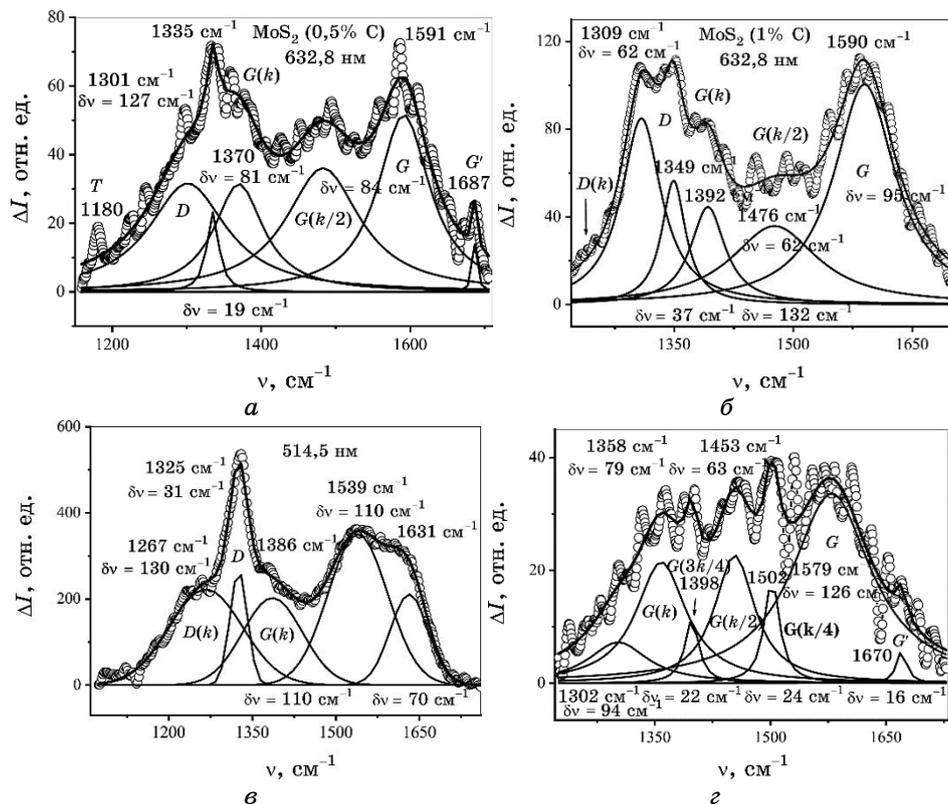


Рис. 3. Результаты численного разложения выделенных в спектрах КР наночастиц $\text{MoS}_2\text{-C}$ колебательных D - и G -полос алмазо- и графитоподобных структур при содержании углерода 0,5 масс.% (a , $г$) и 1 масс.% ($б$) и возбуждении 632,8 нм (a , $б$), 488 нм ($г$) на спектральные компоненты лоренцевой формы, а также разложение выделенных D - и G -полос в спектрах КР детонационных наноалмазов (возбуждение 514,5 нм) на составляющие гауссовой формы ($в$).⁴

рообразующую роль непрерывного лазерного излучения, используемого при записи спектров КР.

Проводилось численное разложение выделенных в спектрах КР НЧ $\text{MoS}_2\text{-C}$ колебательных D - и G -полос на составные спектральные компоненты. В связи с тем, что выделенные колебательные полосы (рис. 2, $в$) характеризуются избыточными вариациями интенсивности, проводилось их разложение на минимально возможное число спектральных компонент, которые усредненным образом отражают характерную структуру этих полос. В этом случае лучшие результаты даёт разложение на отдельные компоненты лоренцевой формы, которые хорошо отражают достаточно интен-

сивные далёкие крылья *D*- и *G*-полос. Полученные результаты для всех анализируемых углеродных полос *D* и *G* в спектрах КР НЧ MoS₂-C и возбуждении 632,8 нм и 488 нм показаны на рис. 3, *a*, *б*, *г*, где также указаны частотные положения и спектральные полуширины $\delta\nu$ составных линий.

Высокочастотные спектральные полосы *G* около 1590 см⁻¹ (рис. 3, *a*, *б*), несомненно, относятся к графитоподобным структурам углерода. При возрастании концентрации атомов углерода в образцах НЧ MoS₂-C от 0,5 до 1 масс.% интенсивности *G*-полос возрастают примерно в два раза, как и следовало ожидать. Их большие полуширины ($\delta\nu \approx 84-95$ см⁻¹) обусловлены большим разупорядочением и малыми размерами соответствующих структурных образований. Согласно данным [34] таким значениям $\delta\nu$ соответствуют размеры графитоподобных структур ~ 1 нм. Наиболее высокочастотная компонента *G'* около 1687 см⁻¹ на рис. 3, *a* также связана с сильным разупорядочением структуры и проявлением в спектрах КР фоновых состояний внутри ЗБ [35]. Более низкочастотные полосы 1370 см⁻¹ на рис. 3, *a* и 1349 см⁻¹ и 1392 см⁻¹ на рис. 3, *б* связаны с преобразованием колебательных мод на границах ЗБ графитоподобной структуры к модам в центре ЗБ, что приводит к их наблюдению в колебательных спектрах. В частности, это реализуется при удвоении размеров элементарных квазиячеек графита, которые вместо 4 атомов С будут содержать 8 атомов.

На рисунке 3, *a* между *G(k)*- и *G*-полосами хорошо проявляется дополнительная средняя полоса 1481 см⁻¹ с полушириной $\delta\nu = 120$ см⁻¹. Её положение хорошо соответствует частоте *TO*-моды в средней точке ЗБ согласно изученной фоновой дисперсии графена и графита [32, 33]. Эта область ЗБ трансформируется в центр зоны при повторном удвоении размеров элементарных ячеек графита: в дальнейшем эту полосу будем обозначать *G(k/2)*. При возрастании концентрации углерода в НЧ MoS₂-C до 1 масс.% вместе с ростом интенсивности *D*- и *G*-полос примерно в два раза, заметно возрастают и интенсивности полос *G(k)* (см. рис. 3, *б*). Однако при этом интенсивность средней полосы *G(k/2)* практически не изменяется и её относительный вклад в общий спектр существенно уменьшается, что связано с некоторым упорядочением графитоподобной структуры при большем содержании добавок углерода. Для полноты картины укажем, что вместе с трансформацией в центр ЗБ среднего состояния моды *TO(k/2)*, аналогичное преобразование происходит и для среднего состояния моды *LO(k/2)*. Однако частота *LO(k/2)* моды согласно данным [32, 33] ~ 1595 см⁻¹ и её отображение на центр ЗБ приводит к уширению и сдвигу *G*-полосы в сторону больших частот, что и наблюдается на рис. 3, *a*, *б*. Следует отметить, что при разупоря-

дочении структуры и нарушении правил отбора некоторый вклад в наблюдаемую G -полосу может вносить и активная ИК-мода $E_{1u} \approx 1588 \text{ см}^{-1}$ [35].

Относительно широкие спектральные линии 1301 см^{-1} и 1309 см^{-1} на рис. 3 *а, б* хорошо соответствуют D -линиям наноалмазов (НА) в спектрах КР. Возрастание интенсивности D -полосы более чем в два раза, а также уменьшение её полуширины $\delta\nu$ от 127 см^{-1} (рис. 3, *а*) до 62 см^{-1} (рис. 3, *б*), то есть примерно в два раза, при возрастании концентрации атомов С в образцах наночастиц $\text{MoS}_2\text{-C}$ от 0,5 до 1 масс.%, обусловлено упорядочением алмазоподобной структуры. Для убедительности обоснования соответствия низкочастотных полос 1301 см^{-1} и 1309 см^{-1} алмазоподобной структуре, образующейся в наночастицах $\text{MoS}_2\text{-C}$, мы провели сравнение анализируемых D - и G -полос на рис. 3, *а, б* с аналогичными полосами в спектрах КР детонационных НА с размерами $\sim 5 \text{ нм}$. На рисунке 3, *в* показана форма D - и G -полос в спектре КР НА при возбуждении $514,5 \text{ нм}$ и результаты её разложения на отдельные спектральные составляющие гауссовой формы. При этом гауссова форма отдельных спектральных компонент в значительной степени связана с более слабыми далёкими крыльями колебательных полос, что хорошо видно при сравнении анализируемых полос на рис. 3, *а, в*.

Наиболее узкая колебательная линия D 1325 см^{-1} НА с полушириной $\delta\nu = 31 \text{ см}^{-1}$ относится к алмазному ядру. Более слабая и широкая дополнительная полоса $D(\mathbf{k}) \approx 1267 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебательным состояниям на границе ЗБ наноалмазной структуры. Частоты вблизи расположенных мод графита $LA(K)$ и $LA(M)$ — $\sim 1230 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1340 \text{ см}^{-1}$ соответственно [33] и чётко разделяются с алмазными состояниями. На рисунке 3, *а*, аналогично G' -компоненте на высокочастотном крыле G -полосы, на низкочастотном крыле D -полосы проявляется резкая компонента около 1180 см^{-1} . Ранее эмпирически была установлена связь этой полосы с sp^3 -гибридизацией, хотя глубокое понимание этого феномена отсутствовало, и эту полосу обозначали T -полосой [25, 26].

Известно, что детонационные НА покрыты многослойной графитоподобной оболочкой, объём которой сравним или даже превышает объём ядер НА; поэтому в их спектрах КР присутствуют достаточно интенсивные G - и G' -, а также $G(\mathbf{k})$ -полосы (см. рис. 3, *в*). Таким образом, наблюдаемые чёткие спектральные компоненты 1301 см^{-1} и 1309 см^{-1} на рис. 3, *а, б* должны быть отнесены к алмазоподобной структуре. В то же время резкая компонента 1335 см^{-1} на рис. 3, *а*, как и полоса 1337 см^{-1} в спектре микронных частиц природного MoS_2 (рис. 1, *б*), должна соответствовать графитоподобным состояниям.

На рисунке 3, *г* приведены результаты численного анализа пе-

рекрывающихся *D*- и *G*-полос в спектрах КР НЧ MoS₂-C с содержанием углерода 0,5 масс.% при возбуждении 488 нм. Здесь проявляются ещё большие относительные вариации интенсивностей, что усложняет анализ структуры этой полосы. Интенсивная низкочастотная компонента 1358 см⁻¹ с полушириной $\delta\nu = 79$ см⁻¹ должна быть отнесена к графитоподобной структуре, и мы её отождествляем с *G(k)*-полосой. Среднюю компоненту 1453 см⁻¹ следует относить к полосе *G(k/2)*. А более слабые и узкие компоненты 1398 см⁻¹ и 1502 см⁻¹ с полуширинами $\delta\nu = 22-24$ см⁻¹ мы связываем с последующим третьим удвоением размеров элементарных ячеек и соответственно обозначаем *G(3k/4)* и *G(k/4)*, что характеризует дальнейший процесс разупорядочения графитоподобной структуры.

Наиболее низкочастотная слабая и широкая составляющая 1302 см⁻¹ на рис. 3, *г* может быть отнесена к зарождающейся алмазоподобной структуре. Это согласуется с низкочастотным сдвигом выделяемой *G*-полосы 1579 см⁻¹. Согласно данным [34] такой сдвиг частоты *G*-полосы можно объяснить вкладом *sp*³-гибридизации ~ 20–25% из-за химической взаимосвязи с образующейся алмазоподобной структурой. Большая полуширина $\delta\nu \approx 126$ см⁻¹ анализируемой *G*-полосы 1579 см⁻¹ указывает на размер графитоподобных чешуек меньше 1 нм. В спектре КР детонационного НА на рис. 3, *в* большее низкочастотное смещение *G*-полосы 1539 см⁻¹ согласно данным [34] обусловлено вкладом *sp*³-гибридизации, который приближается к 50%.

Итак, для всех выделенных *D*-, *G(k)*- и *G*-полос в спектрах КР НЧ MoS₂-C с содержанием углерода 0,5 и 1 масс.% обнаружены спектральные *D*-компоненты, относящиеся к образующейся в наночастицах MoS₂ углеродной алмазоподобной структуре.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обнаружение в спектре КР микронных частиц природного MoS₂ колебательных полос углеродных материалов указывает на способность слоистых структур дихалькогенидов металлов содержать углерод в качестве примеси. Сравнение с эталонными полосами детонационных наноалмазов (НА) и выполненный фактически доказывает наличие в спектрах КР наночастиц (НЧ) MoS₂-C алмазоподобных нановключений, несмотря на кажущуюся неожиданность этого. Аналогично полосе *D(k) ≈ 1267* см⁻¹ в спектре КР детонационных НА (см. рис. 3, *в*) на низкочастотном крыле *D*-полосы алмазоподобной структуры в НЧ MoS₂-C при содержании углерода 1 масс.% (см. рис. 3, *б*) также проявляется *D(k)*-полоса в виде плеча ~ 1240 см⁻¹. Наблюдение двух характерных спектральных особенностей *D* и *D(k)* алмазоподобных состояний являются

весомым доказательством коллективной природы зарождающихся в НЧ $\text{MoS}_2\text{-C}$ структур с sp^3 -гибридизацией. Тем более что для НЧ MoS_2 также образуются лукообразные структуры [19, 36, 37], которые благодаря внутреннему самосжатию могут играть роль нанопрессов для синтеза НА [4].

Для убедительности вывода с возникновении алмазо- и графитоподобных структур в синтезированных НЧ $\text{MoS}_2\text{-C}$ мы провели сравнение выделенных нами спектральных компонент с положением полос $G(\mathbf{k})$ в спектрах КР одностенных (SWCN) и многостенных (MWCN) углеродных нанотрубок, от торцов ВОПГ (НОРGe), а также облучённого ионами C^+ (100 кэВ) ВОПГ при дозе 10^{14} ион/см² (СНОРГ). При этом мы использовали экспериментальные данные, полученные в работах [38–40]. На рисунке 4 показано изменение частот полос $G(\mathbf{k})$ в спектрах КР последовательности углеродных материалов SWCN, НОРGe, MWCN и СНОРГ при возбуждении 632,8 нм (кривая 1) и 488 нм (кривая 2). Минимальные значения частот $G(\mathbf{k})$ -полос в случае 632,8 нм равные 1323 см^{-1} и 1324 см^{-1} достигаются в спектрах КР ОУНТ и от торца ВОПГ, то есть они могут перекрываться с D -линиями НА. В более разупорядоченных образцах МУНТ и имплантированного ионами C^+ ВОПГ частоты полос $G(\mathbf{k})$ возрастают соответственно до 1335 см^{-1} и 1352 см^{-1} и хорошо разделяются с D -линиями НА. В случае использования возбуждения 488 нм для всех рассматриваемых углеродных материалов $G(\mathbf{k})$ -полосы располагаются выше 1350 см^{-1} .

На рисунке 4 показано также изменение частоты D -линий ал-

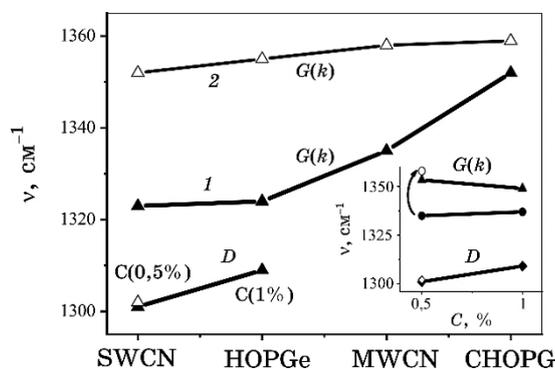


Рис. 4. Изменение частот полос $G(\mathbf{k})$ в спектрах КР последовательности углеродных материалов: одностенные углеродные нанотрубки (УНТ), торец ВОПГ, многостенные УНТ, имплантированный ионами C^+ образец ВОПГ при возбуждении 632,8 нм (1) и 488 нм (2) и их сравнение с частотами D -линий алмазоподобных структур в НЧ $\text{MoS}_2\text{-C}$ с содержанием углерода 0,5 и 1 масс.% (3, вставка) при возбуждении 632,8 нм (тёмные символы) и 488 нм (светлые символы).⁵

мазоподобных структур в НЧ MoS₂-C при возрастании концентрации углерода от 0,5 до 1 масс.%. Видно, что понижение частот *D*-линий до значений 1301 см⁻¹ и 1309 см⁻¹ позволяет уверенно разделять их с компонентами проанализированных нами графитоподобных наноструктур. Очень существенно, что частоты колебаний алмазоподобных структур фактически не зависят от энергии фотонов возбуждающего излучения. Так, для НЧ MoS₂-C с содержанием 0,5 масс.% углерода частота *D*-линии равна 1301 см⁻¹ при возбуждении 632,8 нм и 1302 см⁻¹ при 488 нм (см. левый нижний край рис. 4). В то же время при этом частоты полос *G(k)* для всех графитоподобных материалов значительно возрастают. Независимость частот *D*-линий от значений λ_L является весьма убедительным доказательством наблюдения алмазоподобных состояний.

На вставке к рис. 4 показаны изменения частот спектральных компонент *D* и *G(k)* от концентрации атомов углерода в синтезированных НЧ MoS₂-C. Здесь показаны частоты двух компонент *G(k)* в связи с возможным наличием различных графитоподобных наноструктур в НЧ MoS₂-C. Видно, что здесь проявляется закономерность повышения частоты *D*-линий при упорядочении алмазоподобной структуры с ростом концентрации атомов C до 1 масс.%. В то же время, проявляется тенденция к уменьшению частоты полосы *G(k)*, соответствующей моде *TO(K)* в точке *K* на границе ЗБ, что полностью согласуется с предложенной нами методикой идентификации колебательных полос. Существенное упорядочение графито- и алмазоподобных структур при содержании углерода 1 масс.% следует из данных рис. 3, *a*, *b*. Упорядочение графитовой структуры следует из возрастания отношения полос *G* и *G(k/2)* на рис. 3, *b* по сравнению с рис. 3, *a*. В связи с этим усиление полосы *D* на рис. 3, *b* в 2,7 раза по сравнению с рис. 3, *a* характеризует усиление алмазоподобной структуры, что подтверждается и уменьшением её полуширины $\delta\nu$ более чем в 2 раза. Вставка на рис. 4 демонстрирует и неизменность частоты *D*-линии при возбуждении 488 нм и возрастание частоты полосы *G(k)* от 1335 см⁻¹ до 1358 см⁻¹, что показано дуговой стрелкой.

Проанализируем возможные физические механизмы возникновения алмазоподобных структур в НЧ MoS₂-C. Известно, что в тонких слоях и наночастицах многих веществ могут быть устойчивыми структуры, метастабильные для массивных образцов, в том числе характерные для фаз высокого давления [41]. Особые свойства НЧ MoS₂-C, включая возбуждение высших колебательных состояний, благодаря нелинейному резонансному взаимодействию термически возбуждённых колебательных мод и усиление КЭВ [7–10], существенно активируют вещество, способствуя образованию благоприятных условий для синтеза фаз высокого давления. В частности, это проявляется в аномальном усилении

наблюдаемых колебательных полос в спектрах КР НЧ $\text{MoS}_2\text{-C}$ второго порядка $2\nu_3 = 819 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1 + \nu_2 \approx 662 \text{ см}^{-1}$ и третьего порядка $2\nu_1 + \nu_4 \approx 994 \text{ см}^{-1}$. Здесь $\nu_4(B_{1u}) = 421\text{--}422 \text{ см}^{-1}$ — частота неактивной моды B_{1u} , которая чётко наблюдалась в [19] в спектрах КР микронных частиц $\text{MoS}_2 \approx 0,5 \text{ мкм}$ и объёмного образца $2H\text{-MoS}_2$ при возбуждении $632,8 \text{ нм}$, но не была интерпретирована. Аномальное возрастание интенсивности обертонов валентных колебаний воды ν_{OH} и наиболее сильной дипольной моды кварца $\nu_3(F_2)$ наблюдалось ранее в работах [42–44]. Присутствие углерода, а также дополнительное образование различного рода дефектов строения НЧ MoS_2 ведёт к возрастанию волновой нелинейности. В результате пространственно-временного накопления нелинейно-волновых эффектов даже слабая волновая нелинейность приводит к значительным явлениям (например, полному преобразованию лазерного излучения в гармоники или стоксовое излучение при вынужденном КР).

В монографии [41] сообщается о получении довольно стабильных кластеров атомов углерода и металла M_8C_{12} , где $M = \text{Ti, V, Zr, Nb, Hf, Cr, Mo}$ с симметрией, близкой к T_d . Экспериментально в ИК-спектрах таких кластеров наблюдались сильные полосы поглощения в области полос D алмаза и $G(\mathbf{k})$ графита. В частности, для кластеров Zr_8C_{12} наблюдалась ИК-полоса $\approx 1300 \text{ см}^{-1}$. Возможно, в НЧ $\text{MoS}_2\text{-C}$ атомы молибдена могут образовывать химические связи не только с атомами серы, но и с примесными атомами углерода, давая начало образования sp^3 -гибридизации и синтезу алмазоподобных включений. В работе [45], посвящённой получению и исследованию нанопористого графита, полагается, что sp^3 -связи могут образовываться между графитовыми плоскостями на границах наночастиц.

Следует особо отметить работы по получению углеродных наноструктур при использовании сверхструктур SiC [46]. При этом изучались процессы кристаллизации в первоначально аморфных многослойных сверхрешётках SiC с толщиной слоёв $1,6 \text{ нм}$ и $3,2 \text{ нм}$, чередующихся с напылёнными углеродными слоями толщиной $0,8 \text{ нм}$ и $1,34 \text{ нм}$. Толщины углеродных слоёв в этих сверхрешётках подбирались кратными межплоскостным расстояниям в алмазе в направлении (111) ($a = 0,205 \text{ нм}$) и графита в направлении (002) ($a = 0,335 \text{ нм}$). При скоростном отжиге в зависимости от геометрических параметров сверхрешётки образовывались алмазо- или графитоподобные структуры, что контролировалось по спектрам КР и фотолюминесценции.

Отметим, что монослои MoS_2 толщиной $0,32\text{--}0,35 \text{ нм}$ и с расстояниями между ними $0,67 \text{ нм}$ [21] в общем также представляют короткопериодическую сверхрешётку, в которой в присутствии углерода могут создаваться условия для формирования ал-

мазо- и графитоподобных наноструктур. Таким образом, наблюдаемые спектральные компоненты с частотами 1301 см⁻¹ и 1309 см⁻¹ должны относиться к зарождающимся в НЧ MoS₂-C алмазоподобным наноструктурам. Заметные низкочастотные смещения наблюдаемых компонент относительно не только линии объёмного алмаза 1332 см⁻¹, но и линий наноалмазов 1321–1326 см⁻¹ связаны с очень малыми размерами образующейся алмазоподобной наноструктуры. Это подтверждается и подобием структуры спектров КР на рис. 3, а, б и в работе [47], в которой при воздействии ультракоротких лазерных импульсов (25 фс) на поликристаллический графит реализован синтез алмазоподобной фазы, что подтверждалось данными электронной микроскопии высокого разрешения и дифракции электронов.

В заключение обсуждения проблемы синтеза алмазоподобных нанослоёв на поверхности НЧ MoS₂-C следует отметить, что речь идёт не о получении равновесной объёмной фазы вещества, а о метастабильных наноструктурных образованиях, для которых возможные фазовые переходы реализуются в несколько (2–3) дискретных этапов, распределённых в широкой температурной области [48–50]. При этих дискретных преобразованиях структуры вещества в промежуточных состояниях могут приобретать особые уникальные свойства, которые не реализуются в равновесных условиях, например, повышенные прочностные характеристики или аномально высокие интенсивности в колебательных спектрах [48–50]. Многоплановость рассматриваемых явлений в НЧ MoS₂-C, кроме рассмотренных выше факторов, связана и с эффектами нелинейно-квантового самосжатия вещества [51], а также влиянием лазерного излучения на структуру и свойств вещества при записи спектров КР [52], что частично анализировалось выше. В работе [51] впервые установлен коллапс волновых функций ангармонического осциллятора при возбуждении высших колебательных состояний (колебательный квантовый уровень $\nu \geq 4, 5$), что и объясняет универсальный механизм внутреннего самосжатия.

Все это указывает на необходимость дальнейших исследований условий синтеза алмазоподобных состояний углерода в различных наноструктурах и сверхрешётках без явного использования высоких давлений и температур, что имеет как фундаментальное, так и практическое значение.

5. ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено образование алмазо- и графитоподобных структур в синтезированных наногетероструктурах MoS₂-C с содержанием углерода ~ 1 масс. %.

2. Предложена и использована новая методика разделения перекрывающихся спектральных компонент алмазо- и графитоподобных структур с учётом их смещений в сторону меньших и больших частот при уменьшении размеров и усилении разупорядочения вещества. Характерным свойством алмазоподобных структур в отличие от графитовых является независимость частот D -линий $1301\text{--}1309\text{ см}^{-1}$ в спектрах КР от частоты возбуждающего излучения.

3. Установлено усиление полос D алмазоподобной структуры в 2,7 раза и существенное упорядочение графитовой структуры при возрастании содержания углерода в наногетероструктурах $\text{MoS}_2\text{--C}$ от 0,5 до 1 масс. %.

4. Впервые установлено существенное изменение свойств наногетероструктур $\text{MoS}_2\text{--C}$ при действии резонансного с экситонными состояниями лазерного излучения $632,8\text{ нм}$, которое активирует упорядочение алмазо- и графитоподобных состояний. При этом немаловажное значение может иметь как непосредственная химическая связь атомов Mo и C, так и особые кооперативные свойства короткопериодических сверхрешёток [46].

5. Наблюдение совокупности дискретных спектральных компонент $G(\mathbf{k})$, $G(\mathbf{k}/2)$, $G(\mathbf{k}/4)$ и $G(3\mathbf{k}/4)$ в спектрах КР графитоподобных структур доказывает, что разупорядочение их структуры идёт преимущественно путём последовательности процессов удвоения размеров элементарных ячеек. Только в предельном случае разупорядочения структуры графита будет проявляться плотность колебательных состояний.

Полученные результаты открывают новое направление в изучении промежуточных состояний вещества с необычными свойствами при незавершённых фазовых переходах и показывают возможности развития новейших технологий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.х.н. Л. Г. Аксельруду (Львовский национальный университет имени Ивана Франко) за выполнение рентгеновских исследований, к.х.н. Н. Б. Кёниг-Эттель (Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев) — за подготовку образцов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. Samadi, N. Sarikhani, M. Zirak, H. Zhang, H.-L. Zhang, and A. Z. Moshfeg, *Nanoscale Horiz.*, **3**, No. 3: 90 (2018); <https://doi.org/10.1039/c7nh00137a>.
2. J. Ping, Z. Fan, M. Sindoro, Y. Ying, and H. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*:

- 1605817 (2017); <https://doi.org/10.1002/adfm.201605817>.
3. Q Lv and Ruitao Lv, *Carbon*, **145**: 240 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.008>.
 4. F. Banhart and P. M. Ajayan, *Nature*, **382**: 433 (1996); <https://doi.org/10.1038/382433a0>.
 5. A. Krueger, *Carbon Materials and Nanotechnology* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH: 2010); <https://doi.org/10.1002/9783527629602.ch7>.
 6. В. Д. Бланк, В. Н. Денисов, А. Захидов, А. Н. Кириченко и др., *Рос. хим. ж.*, **50**, №1: 960 (2006); V. D. Blank, V. N. Denisov, A. Zakhidov, A. N. Kirichenko et al., *Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal* [Russian Chemical Journal], **50**, No. 1: 96 (2006) (in Russian).
 7. Н. Е. Корниенко, *Вісник Київського університету, сер. физ.-мат. наук.*, № 3: 489 (2006); N. E. Kornienko, *Visnyk Kyivskogo Universytetu* [Kyiv University Bulletin], **3**: 489 (2006) (in Ukrainian).
 8. N. E. Kornienko, N. P. Kulish, S. A. Alekseev, O. P. Dmitrenko, and E. L. Pavlenko, *Optics and Spectroscopy*, **109**, No. 5: 742 (2010); <https://doi.org/10.1134/S0030400X10110147>.
 9. M. Kornienko and A. Naumenko, *Ukr. J. Phys.*, **59**, No. 3: 339 (2014); doi: 10.15407/ujpe58.02.0151.
 10. N. E. Kornienko and A. P. Naumenko, *Chemical Functionalization of Carbon Nanomaterials: Chemistry and Application* (Eds. V. K. Thakur and M. K. Thakur) (Boca Raton–London–New York: CRC Press: 2015), p. 103–145, 1077.
 11. V. V. Sobolev and V. V. Nemoshkalenko, *Metody Vychislitel'noy Fiziki v Teorii Tverdogo Tela* [Methods of Computational Physics in the Theory of Solids] (Kiev: Naukova Dumka: 1990) (in Russian).
 12. L. Akselrud and Y. Grin, *J. Appl. Crystallogr.*, **47**: 803 (2014); <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>.
 13. R. M. A. Lieth and J. C. J. M. Terhell, *Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures* (Ed. R. M. A. Lieth) (Dordrecht–Boston: 1977), p. 141–223; https://doi.org/10.1007/978-94-017-2750-1_4.
 14. I. G. Vasilyeva, I. P. Asanov, and L. M. Kulikov, *J. Phys. Chem. C*, **119**, No. 40: 23259 (2015); doi/10.1021/acs.jpcc.5b07485.
 15. A. Naumenko, L. Kulikov, and N. Konig, *Ukr. J. Phys.*, **61**, No. 6: 556 (2016); <https://doi.org/10.15407/ujpe61.06.0561>.
 16. S. S. Bukalov, L. A. Leites, and R. R. Aysin, *Advanced Materials Letters*, **10**, No. 8: 550 (2019); doi: 10.5185/amlett.2019.2268.
 17. X. Zhang, X.-F. Qiao, W. Shi, J.-B. Wu, D.-S. Jiang, and P.-H. Tan, *Chem. Soc. Rev.*, arXiv:1502.00701v1 [cond-mat.mtrl-sci] 3 Feb 2015.
 18. X. Zhang, W. P. Han, J. B. Wu, S. Milana, Y. Lu, Q. Q. Li, A. C. Ferrari, and P. H. Tan, *Phys. Rev. B*, **87**: 115413 (2013); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115413>.
 19. G. L. Frey, R. Tenne, M. J. Matthews, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **60**, No. 4: 2883 (1999); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.2883>.
 20. J. M. Chen and C. S. Wang, *Solid State Communications*, **14**: 857 (1974); [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(74\)90150-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)90150-1).
 21. B. C. Windom, W. G. Sawyer, and D. W. Hahn, *Tribol. Lett.*, **42**: 301 (2011); <https://doi.org/10.1007/s11249-011-9774-x>.

22. *Light Scattering in Solids II* (Moscow: Mir: 1984) (in Russian).
23. A. P. Naumenko, N. E. Kornienko, V. M. Yashchuk, V. N. Bliznyuk, and S. Singamaneni, *Ukr. J. Phys.*, **57**, No. 2: 197 (2012).
24. A. P. Naumenko, N. E. Korniyenko, V. N. Yaschuk, S. Singamaneni, and V. N. Bliznyuk, *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization* (Ed. C. Kumar) (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2012).
25. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **64**: 075414 (2001); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.075414>.
26. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**: 2477 (2004); <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>.
27. O. O. Mykhaylyk, Y. M. Solonin, D. N. Batchelder, and R. Brydson, *J. Appl. Phys.*, **97**: 074302 (2005); <https://doi.org/10.1063/1.1868054>.
28. P. H. Tan, S. Dimovski, and Y. Gogotsi, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**: 2289 (2004); <https://www.jstor.org/stable/4488953>.
29. Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, **398**: 87 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.09.024>.
30. Н. Е. Корниенко, А. Д. Рудь, А. Н. Кириченко, *Труды 9-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»* (Москва–Троицк: 2014), с. 238–244; N. E. Kornienko, A. D. Rud, and A. N. Kirichenko, *Trudy 9 Mezhdunarodnoy Konferentsii 'Uglerod: Fundamentalnyye Problemy Nauki, Materialovedenie, Tekhnologiya'* [Materials of the 9-th International Conference 'Carbon: Fundamental Problems, Materials Science, Technology'] (Moscow–Troitsk: 2014) (in Russian).
31. Н. Е. Корниенко, А. Д. Рудь, А. Н. Кириченко, *Известия вузов. Химия и химическая технология*, **58**, вып. 5: 25 (2015); N. E. Kornienko, A. D. Rud, and A. N. Kirichenko, *Izvestiya VUZuzov. 'Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya'*, **58**, No. 5: 25 (2015) (in Russian).
32. J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, and P. Ordejón, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, No. 7: 075501 (2004); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.075501>.
33. L. Gustavo de O. L. Cancado, *Raman Spectroscopy of Nanographites* (Setembro de 2006).
34. J. Robertson, *Materials Science and Engineering: R*, **37**, Iss. 4–6: 129 (2002).
35. *Light Scattering in Solids III. Resent Results* (Moscow: Mir: 1985) (in Russian).
36. M. Levy, A. Albu-Yaron, R. Tenne, D. Feuermann, E. A. Katz, D. Babai, and J. M. Gordon, *Isr. J. Chem.*, **50**: 417 (2010); <https://doi.org/10.1002/ijch.201000056>.
37. M. Chhowalla and G. A. J. Amaratunga, *Nature*, **407**: 164 (2000); <https://doi.org/10.1038/35025020>.
38. P. H. Tan, Y. M. Deng, and Q. Zhao, *Phys. Rev. B*, **58**: 5435 (1998); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.5435>.
39. P. H. Tan, Y. Tang, and Y. M. Deng, F. Li, Y. L. Wei, and H. M. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, No. 11: 1524 (1999); <https://doi.org/10.1063/1.124743>.
40. P. H. Tan, L. An, L.Q. Liu, Z. X. Guo, R. Czerw, D. L. Carroll, P. M. Ajayan, N. Zhang, and H. L. Guo, *Phys. Rev. B*, **66**: 245410 (2002); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.245410>.

41. J. A. Alonso, *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters* (Spain: Universidad de Valladolid–Imperial College Press: 2012).
42. Н. Е. Корниенко, *Фізика живого*, **17**, № 1: 5 (2009); N. E. Kornienko, *Fizika Zhivogo* [Physics of the Alive], **17**, No. 1: 5 (2009) (in Ukrainian).
43. N. E. Korniyenko and N. P. Smolyar, *Abstracts of XVI-th Int. School-Seminar ‘Spectroscopy of Molecules and Crystals’* (Sevastopol: 2003), p. 153.
44. Н. Е. Корниенко, *Сборник докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела — ФТТ-2007»* (Минск: 2007), т. 2, с. 174–176; N. E. Kornienko, ‘*Aktualnyye Problemy Fiziki Tverdogo Tela — FTT-2007*’ [Actual Problems of Solid State Physics]: *Proceedings of International Scientific Conference* (Minsk: 2007), vol. 2, p. 174–176 (in Russian).
45. V. A. Karavanskii, N. N. Mel’nik, and T. N. Zavaritskaya, *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, **74**, No. 3: 204 (2001); <https://doi.org/10.1134/1.1410227>.
46. T. N. Zavaritskaya, N. N. Mel’nik, and V. A. Karavanskii, *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters.*, **79**, No. 6: 340 (2004); <https://doi.org/10.1134/1.1759410>.
47. F. C. B. Maia, R. E. Samad, J. Bettini, R. O. Freitas, N. D. V. Junior, and N. M. Souza-Neto, *Scientific Reports*, **5**: 11812 (2015); <https://doi.org/10.1038/srep11812>.
48. M. E. Kornienko, N. L. Sheiko, O. M. Kornienko, and T. Yu. Nikolaenko, *Ukr. J. Phys.*, **58**, No. 2: 151 (2013); <https://doi.org/10.15407/ujpe58.02>.
49. Н. Е. Корниенко, А. Н. Кириченко, *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*, **59**, № 9: 506 (2016); N. E. Kornienko and A. N. Kirichenko, *Izvestiya VUZov. ‘Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya’*, **59**, No. 9: 50 (2016) (in Russian).
50. Н. Е. Корниенко, А. Н. Кириченко, *Материалы XXV съезда по спектроскопии* (Москва–Троицк: 2016), с. 291, 292; N. E. Kornienko and A. N. Kirichenko, *Materialy XXV S’ezda po Spektroskopii* [Materials of the XXV Congress on Spectroscopy] (Moscow–Troitsk: 2016), p. 291, 292 (in Russian).
51. Н. Е. Корниенко, В. И. Григорук, А. Н. Корниенко, *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*, **15**, вып. 3: 953 (2010); N. E. Kornienko, V. I. Grygoruk, and A. N. Kornienko, *Vestnik Tambovskogo Universiteta. Ser: Estestvennyye i Tekhnicheskie Nauki* [Tambov University Bulletin. Natural and Technical Sciences], **15**, No. 3: 953 (2010); <https://doi.org/10.20310/1810-0198>.
52. P. Rai, D. R. Mohapatra, K. S. Hazra, D. S. Misra, Jay Ghatak, and P. V. Satyam, *Chem. Phys. Lett.*, **455**: 83 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.02.057>.

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13, Volodymyrska Str.,
01601 Kyiv, Ukraine

²I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3, Krzhyzhanovs’kyi Str.,
03142 Kyiv, Ukraine

¹ TABLE. The results of x-ray investigations of 2H-MoS₂-C nanoheterostructures.

² Fig. 1. The comparison of fragments of the Raman spectra of micron particles of natural

MoS₂ (1) and MoS₂-C (mass 1%) nanoheterostructures (2) upon the laser excitation at 632.8 nm (a), and the results of the numerical decomposition of the observed band in spectrum 1 into individual Gaussian spectral components (b).

³ Fig. 2. The comparison of the Raman spectra of MoS₂-C nanoparticles with a carbon content of 0.5 wt.% (1, 2) and 1 wt.% (3) under excitation at 488 nm (1) and 632.8 nm (2, 3) (a), and the allocation of wide carbon bands on a broadband background upon excitation of 488 nm (insert in Fig. 1, a) and 632.8 nm (b) as well as a comparison of the selected *D*- and *G*-bands in the considered spectra (c).

⁴ Fig. 3. The results of numerical decomposition of the vibrational *D*- and *G*-bands in the Raman spectra of the diamond-like and graphite-like structures in MoS₂-C nanoparticles with a carbon content of 0.5 wt.% (a, c) and 1 wt.% (b), and excitation at 632.8 nm (a, b), 488 nm (c) into the Lorentz spectral components as well as the decomposition of the selected *D*- and *G*-bands in the Raman spectra of detonation nanodiamonds (excitation of 514.5 nm) into Gaussian components (c).

⁵ Fig. 4. The changes in the frequencies of the *G(k)* bands in the Raman spectra of a series of carbon materials: single-walled carbon nanotubes (CNTs), HOPG edges, multi-walled CNTs, an HOPG sample implanted with C⁺ ions upon excitation of 632.8 nm (1) and 488 nm (2), and their comparison with the frequencies of the *D*-lines of diamond-like structures in MoS₂-C NPs with a carbon content of 0.5 and 1 wt.% (3, inset) upon excitation of 632.8 nm (dark symbols) and 488 nm (bright symbols).