

УДК 539.216.2:537.

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $\text{MoO}_3$ , ПОЛУЧЕННОГО В РАЗНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ГАЗОТРАНСПОРТНОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2019 г. Э. П. Домашевская<sup>1,\*</sup>, С. А. Ивков<sup>1</sup>, Аль Хайлани Хасан Исмаил Дамбос<sup>1</sup>, С. В. Рябцев<sup>1</sup><sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Россия, 394006 Воронеж, Университетская пл., 1

\*e-mail: fit@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 12.04.2018 г.

Образцы  $\text{MoO}_3$  получали вариацией технологических условий газотранспортного осаждения при двух различных температурах горячей зоны трубчатой печи (800 и 1100°C) и с различными добавками к основному газу-носителю аргону:  $\text{O}_2$ , паров  $\text{H}_2\text{O}$  или газа  $\text{N}_2\text{O}$ . Результаты рентгенографических, электронно-микроскопических и оптических исследований показали, что слоистая структура микрокристаллов и ширина запрещенной зоны  $\text{MoO}_3$  оказываются чувствительными не только к технологическим условиям газотранспортного осаждения (температуре синтеза и составу газотранспортной среды), но и к механическому воздействию в виде растирания. Под действием паров воды в газотранспортной среде при температуре синтеза 800°C в результате искажения кристаллической решетки внедренными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{MoO}_3$  переходит из основной орторомбической  $\alpha$ -фазы ( $Pbnm$ ) в моноклинную фазу ( $P2_1/n$ ) с уменьшением ширины запрещенной зоны от 2.85 до 2.68 эВ. При повышении температуры синтеза до 1100°C примеси водорода и кислорода из паров воды  $\text{H}_2\text{O}$  или азота и кислорода из  $\text{N}_2\text{O}$  не изменяют слоистую орторомбическую структуру микрокристаллов, но добавление  $\text{N}_2\text{O}$  в газотранспортную среду уменьшает значение ширины запрещенной зоны до 2.51 эВ. При механическом воздействии в виде растирания в порошках из микрокристаллов  $\text{MoO}_3$ , синтезированных при высокой температуре 1100°C с добавлением паров воды или  $\text{N}_2\text{O}$  к газу-носителю аргону, наряду с основной стабильной орторомбической фазой  $Pbnm$  появляется моноклинная фаза  $P2_1/n$ . Микрокристаллы  $\text{MoO}_3$ , синтезированные при температуре 800°C, оказываются более устойчивыми к механическим воздействиям и после растирания содержат одну исходную фазу: орторомбическую  $Pbnm$  в случае синтеза кристаллов в аргон-кислородной газотранспортной среде или моноклинную  $P2_1/n$  в случае добавления паров воды к основному газу-носителю аргону.

**Ключевые слова:** газотранспортное осаждение, триоксид молибдена, микрокристаллы, орторомбическая фаза, моноклинная фаза, ширина запрещенной зоны

DOI: 10.1134/S0002337X19010032

### ВВЕДЕНИЕ

Триоксид молибдена  $\text{MoO}_3$  – фоточувствительный непрямозонный полупроводник  $n$ -типа [1, 2] с шириной запрещенной зоны от 2.9 до 3.15 эВ в монокристаллах [3, 4]. Его валентная полоса образуется  $2p_z$ -орбиталями кислорода [5, 6], тогда как зона проводимости образована перекрывающимися орбиталями  $\text{Mo } 4d$  и  $\text{O } 5s$  [6]. В стехиометрическом  $\text{MoO}_3$  были зарегистрированы три экситонных перехода с энергиями 3.7, 4.3 и 4.5 эВ [7].

Основная модификация триоксида молибдена  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  имеет уникальную орторомбическую структуру, которая состоит из слоев молибден-кислородных искаженных октаэдров  $\text{MoO}_6$  (рис. 1): пр. гр.  $Pbnm$ , параметры элементарной ячейки –  $a = 3.697 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.864 \text{ \AA}$  и  $c = 3.963 \text{ \AA}$  [7, 8]. Область гомогенности фазы на основе  $\text{MoO}_3$  составляет  $\text{MoO}_{2.95-3.00}$ .

Благодаря своему уникальному кристаллическому строению и связанным с ним свойствам этот оксид обладает большими потенциальными возможностями использования в различных областях твердотельной электроники. Из-за слоистой структуры и благодаря наличию в ней не только ионов  $\text{Mo}^{6+}$ , но и  $\text{Mo}^{5+}$  данный оксид представляет интерес для использования в электрохимических устройствах и дисплеях. Наноразмерные слои оксида молибдена могут быть использованы при создании термодатчиков, сенсоров, информационных устройств с большим объемом памяти и др.

На основе электрохромного эффекта [9, 10] становится возможным создание устройств, которые, кроме визуализации электрических сигналов, могут быть использованы для управления интенсивностью световых потоков, для записи и регистрации информации светом или визуализа-

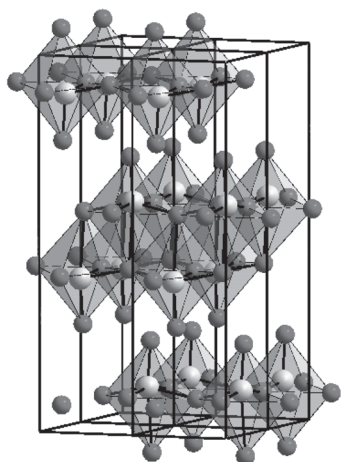


Рис. 1. Элементарная ячейка орторомбического  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>.

ции инфракрасного, ультрафиолетового и рентгеновского излучений.

При этом следует учитывать, что координационные октаэдры кристаллической структуры триоксида молибдена могут испытывать существенные искажения в результате внешних воздействий и легирования. Например, авторы [11–13] показали, что искажение кристаллической решетки в гидрированном MoO<sub>3</sub>, вызванное легированием водородом, может приводить к значительному уменьшению ширины запрещенной зоны.

На сегодняшний день известно довольно много методов получения триоксида молибдена MoO<sub>3</sub> с вариацией технологических режимов, среди которых метод химического осаждения из паровой фазы, золь–гель-метод, гидротермальный синтез, сольвотермальный синтез, термическое испарение и др. [14, 15]. Все вышеперечисленные технологии позволяют вырастить нано- и микрокристаллы оксидов молибдена разной морфологии. Однако основным методом получения различных наноструктур MoO<sub>3</sub> является метод химического осаждения из паровой фазы (CVD) с конденсацией паров [16].

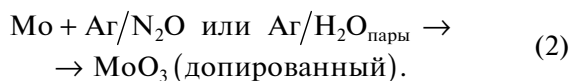
Таблица 1. Перечень образцов MoO<sub>3</sub>, полученных в разных технологических условиях газотранспортного осаждения (CVD)

Образец	Добавка к газу-носителю Ar и температура получения образцов, °C
1	O <sub>2</sub> , 800
2	H <sub>2</sub> O, 800
3	H <sub>2</sub> O, 1100
4	N <sub>2</sub> O, 1100

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Химическое осаждение из паровой фазы (CVD) MoO<sub>3</sub>.** Суть данного метода состоит в том, что конечный продукт образуется на подложке-мишени, находящейся в наименее нагретой зоне, в результате взаимодействия газообразных веществ-прекурсоров в горячей зоне или термолитиза пара вещества-прекурсора. Химическая чистота продукта, осажденного из газовой фазы, существенно выше, чем при использовании других методов, в том числе и золь–гель-технологии, т.к. вещества, используемые в качестве прекурсоров, очищаются от примесей при переходе в газовую фазу. Обычно весь процесс протекает в кварцевой трубе, вставленной в трубчатую печь. Температура испарения источников, давление системы, используемые газы-носители, а также геометрия системы могут существенно влиять на свойства полученных наноструктур.

В процессе газотранспортного осаждения были получены 4 партии образцов в различных технологических условиях, а именно: с различными добавками (O<sub>2</sub>, пары H<sub>2</sub>O или газ N<sub>2</sub>O) к основному газу-носителю аргону (Ar) и при различных температурах горячей зоны трубчатой печи – 800 или 1100°C, в которую помещалась пластина металлического молибдена. Оксид молибдена, образующийся на пластине молибдена, испаряется в горячей зоне и переносится в холодную зону, где и осаждается на подложке и стенках кварцевой трубы по ходу газа-носителя. В нашем случае реакция получения триоксида молибдена описывается следующими уравнениями при нормальном атмосферном давлении:



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

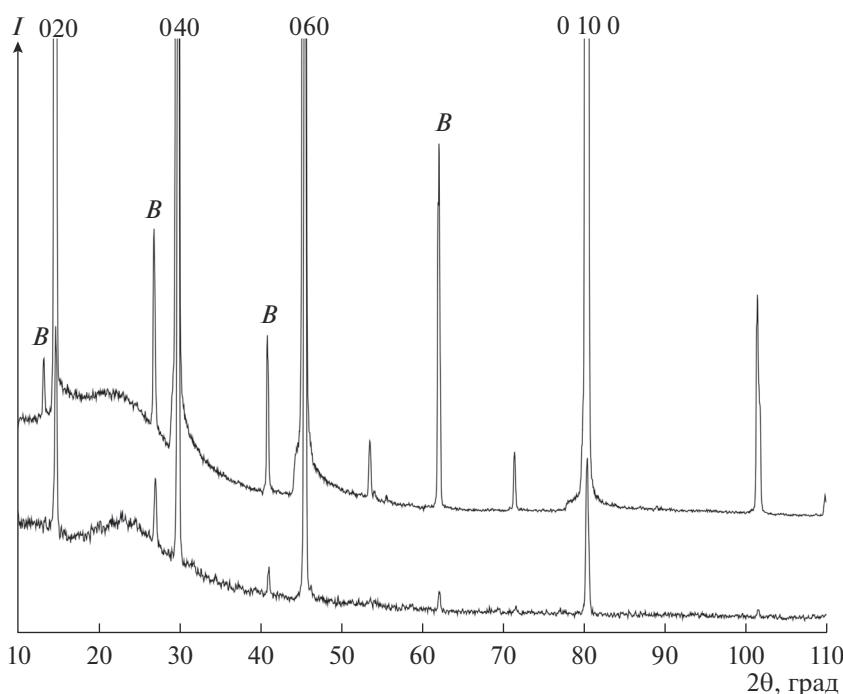
Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-4 с CoK $\alpha$ -излучением в режиме пошагового сканирования.

Морфологию поверхности образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JXA-840 ЦКП ИО ВГУ.

Спектры диффузного отражения образцов получены на спектрофотометре SHIMADZU UV-210A в спектральном диапазоне 300–900 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**РФА образцов MoO<sub>3</sub>, полученных газотранспортным осаждением в различных технологических условиях.** На рис. 2 приведена дифрактограмма исходного образца 1, полученного с добавлением



**Рис. 2.** Дифрактограммы образца 1 из табл. 1: верхняя дифрактограмма от исходного образца, нижняя — от того же растертого образца (*B* –  $\text{CoK}\beta$ -линии).

кислорода к газу-носителю аргону при температуре горячей зоны реактора  $800^\circ\text{C}$ . В табл. 2 представлены значения межплоскостных расстояний  $d$  (Å) и относительных интенсивностей дифракционных линий этого образца  $\text{MoO}_3$  в сравнении с соответствующими значениями из Международной базы данных (МБД) (Card 2012 (00-005-0508)) [17] для орторомбического  $\text{MoO}_3$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 3.962$  Å,  $b = 13.858$  Å,  $c = 3.697$  Å и пр. гр.  $Pbnm$ . Перераспределение интенсивностей дифракционных линий образца по сравнению с поликристаллическим образцом МБД свидетельствует о преимущественной ориентации его микрочастиц в направлении [010].

На рис. 3 и в табл. 3 приведены дифрактограмма и данные РФА для образца 2, полученного с добавлением паров воды при температуре  $800^\circ\text{C}$ . Эти данные отличаются от предыдущих (рис. 2, табл. 2) появлением большого числа дополнительных менее интенсивных линий. Сравнение с данными Card 2012 (00-005-1513) [18] для моноклинной фазы триоксида молибдена  $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})$ , содержащей связанные молекулы воды ( $P2_1/n$ , параметры элементарной ячейки  $a = 10.606$  Å,  $b = 13.822$  Å,  $c = 10.606$  Å,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 91.62^\circ$ ), указывает на совпадение основных отражений. Из этого можно заключить, что встраивание молекул  $\text{H}_2\text{O}$  из паров воды в кристаллическую решетку  $\text{MoO}_3$  при температуре  $800^\circ\text{C}$  приводит к

формированию моноклинной модификации триоксида молибдена [18].

Дифрактограмма образца  $\text{MoO}_3$ , полученного с добавками паров воды к газу-носителю аргону при  $1100^\circ\text{C}$  (образец 3), приведена на рис. 4. В табл. 4 представлены значения межплоскостных расстояний  $d$  (Å) и относительных интенсивностей дифракционных линий полученного образца в сравнении с данными МБД [17], в соответствии с которыми он имеет орторомбическую структуру с пр. гр.  $Pbnm$ , которую мы наблюдали в образце 1. Из этого факта следует, что при температуре синтеза  $1100^\circ\text{C}$  исчезают условия, необходимые для связывания молекул  $\text{H}_2\text{O}$  со слоистой кристаллической структурой триоксида молибдена и влияние ионов водорода и кислорода малого размера, источником которых служат пары воды, не приводит к заметным искажениям основной орторомбической модификации кристаллической решетки  $\alpha\text{-MoO}_3$ .

Подобные результаты мы получили и при добавлении  $\text{N}_2\text{O}$  к газу-носителю аргону. На дифрактограмме образца 4, полученного при той же высокой температуре  $1100^\circ\text{C}$ , но с добавками газа  $\text{N}_2\text{O}$  вместо паров воды, приведенной на рис. 5, как и в табл. 5, появляются все те же дифракционные линии орторомбической модификации с пр. гр.  $Pbnm$ , что и в образце 3, полученном при той же температуре  $1100^\circ\text{C}$  с парами воды в газе-носителе. Это свидетельствует о том, что наличие  $\text{N}_2\text{O}$

**Таблица 2.** Межплоскостные расстояния  $d$  и относительные интенсивности дифракционных линий образца MoO<sub>3</sub>, полученного с добавлением кислорода к газу-носителю аргону при температуре 800°C

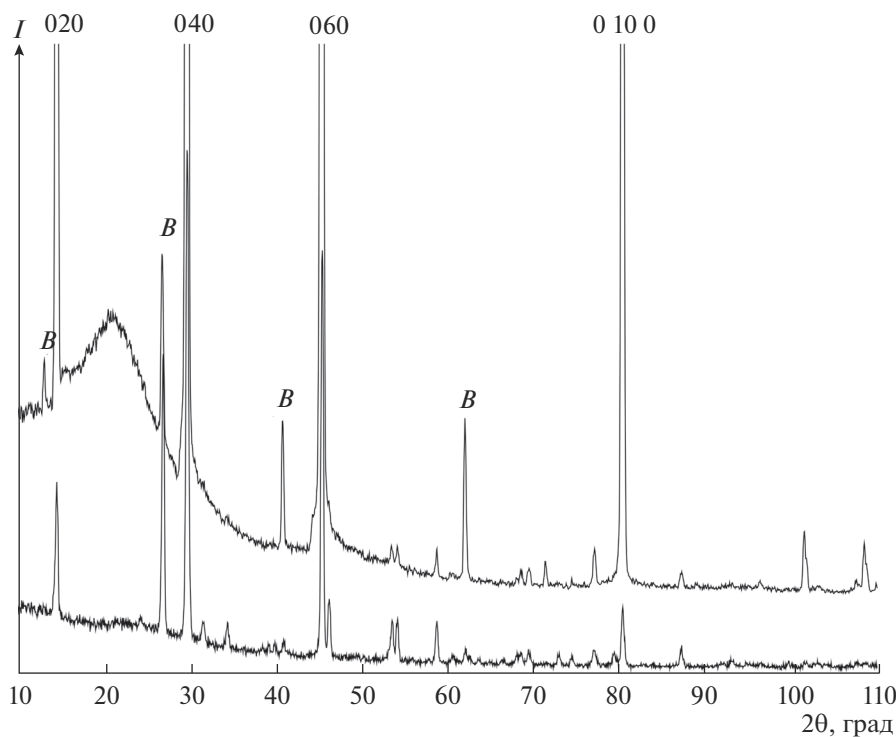
$2\theta$ , град	$d$ , Å	$I$ , %	$d$ , Å	$I$ , %	$hkl$
образец <i>I</i>			орторомбический MoO <sub>3</sub> PDF Card 2012 (00-005-0508) [17]		
13.350	7.7007	0.72	—	—	—
14.700	6.9968	38.22	6.9300	34	0 2 0
26.950	3.8413	2.11	3.8100	82	1 1 0
29.850	<b>3.4754</b>	<b>100.00</b>	3.4630	61	0 4 0
			<b>3.2600</b>	<b>100</b>	0 2 1
40.950	2.5589	1.67	2.5270	12	0 4 1
45.550	2.3123	99.90	2.3090	31	0 6 0
53.600	1.9853	0.59	1.9820	13	2 0 0
62.150	1.7342	3.87	1.7330	17	2 1 1
71.500	1.5321	0.62	1.5040	5	2 6 0
80.450	1.3861	36.43	1.3860	5	0 10 0
101.500	1.1559	2.32	—	—	—

в газотранспортной среде при высокой температуре также не приводит к существенным искажениям основной орторомбической модификации кристаллической решетки  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>.

**Морфология образцов MoO<sub>3</sub> по данным СЭМ и устойчивость к растиранию микрокристаллов, полученных в различных технологических условиях газотранспортного синтеза.** На рис. 6 представле-

ны СЭМ-изображения образцов MoO<sub>3</sub>, полученных в различных технологических условиях газотранспортного синтеза.

Полученные результаты показывают, что самые мелкие вытянутые линейчатые кристаллы наблюдаются у образца *I*, т.е. в случае добавления O<sub>2</sub> к газу-носителю аргону при температуре 800°C. В то время как добавление в газовую среду паров воды

**Рис. 3.** Дифрактограммы образца 2 из табл. 1 (см. подпись к рис. 2).

**Таблица 3.** Межплоскостные расстояния  $d$  и относительные интенсивности дифракционных линий образца  $\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , полученного с добавлением паров воды  $\text{H}_2\text{O}$  к газу-носителю аргону при температуре  $800^\circ\text{C}$ , и моноклинного  $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})$  [18]

$2\theta$ , град	$d$ , Å	$I$ , %	$d$ , Å	$I$ , отн. ед.	$hkl$
образец 2			моноклинный $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})$ PDF Card 2012 (01-007-1513) [18]		
12.300	8.3552	0.26	8.3468	1	1 1 0
12.600	8.1570	0.27	—	—	—
13.350	7.7007	0.77	7.5578	67	$\bar{1}$ 0 1
14.100	7.2930	0.33	7.3470	59	1 0 1
14.750	6.9732	30.78	<b>6.9110</b>	<b>999</b>	0 2 0
15.800	6.5125	0.69	6.6312	157	$\bar{1}$ 1 1
17.350	5.9345	0.74	5.7895	3	0 2 1
18.550	5.5537	0.96	5.7680	3	1 2 0
19.250	5.3535	1.09	5.3008	1	0 0 2
20.150	5.1167	1.23	5.1001	46	$\bar{1}$ 2 1
20.750	4.9703	1.37	5.0339	45	1 2 1
21.050	4.9003	1.35	—	—	—
21.300	4.8434	1.34	4.8963	199	2 1 0
22.550	4.5781	1.16	4.5211	1	$\bar{1}$ 1 2
23.750	4.3499	0.85	4.4298	1	1 1 2
27.000	3.8343	2.08	3.8730	3	1 2 2
29.850	<b>3.4754</b>	<b>100.00</b>	3.4555	<i>m</i>	2 3 0
31.900	3.2573	0.11	3.2809	<i>m</i>	$\bar{1}$ 1 3
34.550	3.0142	0.08	3.0099	72	$\bar{3}$ 2 1
38.500	2.7150	0.08	2.7162	5	$\bar{3}$ 2 2
39.900	2.6234	0.08	2.6179	70	4 0 0
41.000	2.5559	1.46	2.5500	1	$\bar{2}$ 4 2
45.550	2.3123	92.53	2.3036	86 <i>m</i>	0 6 0
51.050	2.0773	0.08	2.0867	<i>m</i>	4 4 0
53.600	1.9853	0.21	1.9801	16 <i>m</i>	1 2 5
54.300	1.9616	0.22	1.9669	<i>m</i>	$\bar{2}$ 6 2
58.900	1.8206	0.31	1.8225	<i>m</i>	$\bar{4}$ 2 4
62.150	1.7342	1.87	1.7387	<i>m</i>	$\bar{1}$ 1 6
80.450	1.3861	13.26	—	—	—
101.550	1.1555	0.70	—	—	—
108.500	1.1029	0.57	—	—	—

$\text{H}_2\text{O}$  и газа  $\text{N}_2\text{O}$  приводит к увеличению микрокристаллов, растущих в виде фанерообразных листов с ярко выраженной слоистостью, которая проявляется в виде террас и ступенек роста, хорошо видных при больших увеличениях (рис. 6, образцы 2–4).

После выявления морфологических особенностей синтезированных микрокристаллов мы

подвергли их механическому воздействию в виде растирания в керамической ступке с последующим РФА полученных порошков (рис. 2–5, нижние дифрограммы). Сравнение данных РФА, полученных до и после растирания образцов, выявило различную степень устойчивости слоистой кристаллической структуры к механическим воздействиям. Самым устойчивым к механическим

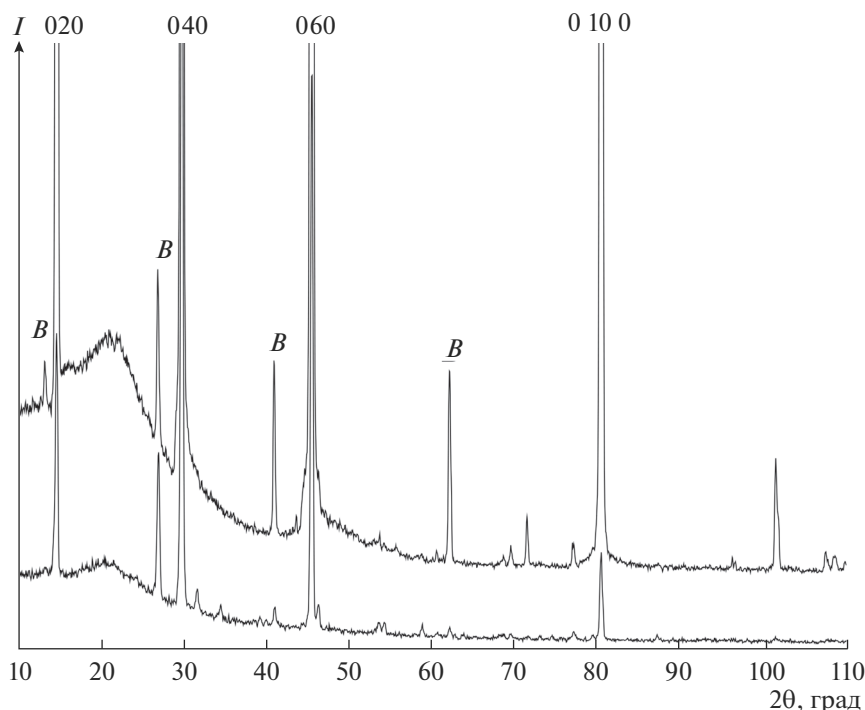


Рис. 4. Дифрактограммы образца 3 из табл. 1 (см. подпись к рис. 2).

воздействиям оказался образец 1, полученный при 800°C с добавлением кислорода к газу-носителю аргону (рис. 2). На дифрактограмме порошка 1 проявились все линии, характерные для исходного образца и образца из МБД [17].

Сохранение исходной моноклинной модификации наблюдается при растирании образца 2, полученного при той же температуре 800°C в присутствии паров воды (рис. 3). В порошке 2 почти все основные линии совпадают с отражениями

Таблица 4. Межплоскостные расстояния  $d$  и относительные интенсивности дифракционных линий образца MoO<sub>3</sub>, полученного с добавлением паров воды H<sub>2</sub>O к газу-носителю аргону при температуре 1100°C, и орторомбического MoO<sub>3</sub> [17]

2θ, град	$d$ , Å	$I$ , %	$d$ , Å	$I$ , %	$hkl$
образец 3			орторомбический MoO <sub>3</sub> PDF Card 2012 (00-005-0508) [17]		
13.350	7.7007	0.61	—	—	—
14.800	6.9498	<b>31.32</b>	6.9300	34	0 2 0
21.100	4.8888	0.97	—	—	—
27.000	3.8343	1.73	3.8100	82	1 1 0
29.900	3.4697	<b>100.00</b>	3.4630	61	0 4 0
			3.2600	<b>100</b>	0 2 1
41.000	2.5559	1.79	2.5270	12	0 4 1
45.550	2.3123	<b>98.44</b>	2.3090	31	0 6 0
62.150	1.7342	1.97	1.7330	17	2 1 1
69.550	1.5694	0.22	1.5690	16	0 8 1
71.500	1.5321	0.51	1.5040	5	2 6 0
77.000	1.4379	0.26	1.4350	12	1 9 0
80.450	1.3861	<b>24.23</b>	1.3860	5	0 10 0
101.500	1.1559	1.16	—	—	—
107.550	1.1096	0.20	—	—	—

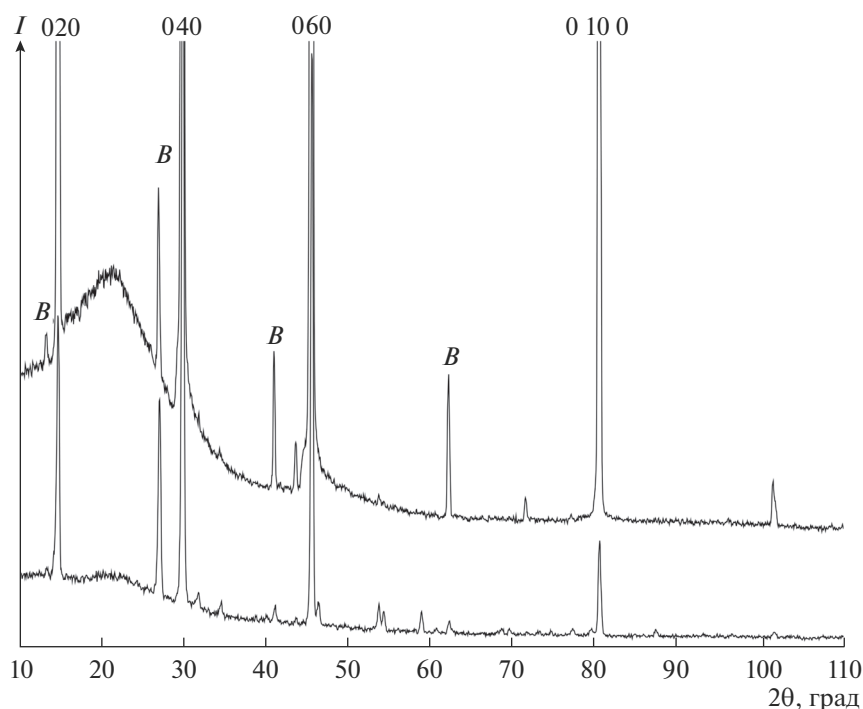


Рис. 5. Дифрактограммы образца 4 из табл. 1 (см. подпись к рис. 2).

исходного образца моноклинной сингонии, приведенными в табл. 3.

Другая ситуация наблюдается в порошке 3, полученном с добавлением паров воды к газу-носителю при температуре 1100°C. Сравнение с исходным образцом показывает появление многих дополнительных отражений и совпадение межплоскостных расстояний лишь пяти основных линий с исходным образцом орторомбической сингонии. Большую часть остальных слабых отражений можно отнести к моноклинной фазе  $\text{MoO}_3$ , появляющейся в растертом образце под влиянием механических воздействий.

Похожая ситуация наблюдается при растирании образца 4, полученного при 1100°C с добавлением  $\text{N}_2\text{O}$ , который при разложении является источником активного кислорода и менее активного азота. Здесь с исходным образцом орторомбической сингонии совпадает 8 линий. Большинство остальных более слабых отражений можно так же, как и в предыдущем случае, отнести к моноклинной фазе  $\text{MoO}_3$ .

**Оптические свойства образцов  $\text{MoO}_3$ .** На рис. 7 приведены результаты оптических исследований всех полученных образцов  $\text{MoO}_3$ . Спектры диффузного отражения образцов (рис. 7а) описаны в рамках уравнения Кубелка–Мунка [19]  $F(R) = (1 - R)^2/2R \sim \alpha$ , где  $R$  – коэффициент диффузного отражения,  $\alpha$  – коэффициент поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ).

Оценка ширины запрещенной зоны образцов  $\text{MoO}_3$  проведена в рамках известного формализма для зависимости коэффициента поглощения от энергии тестирующего излучения в области фундаментального края:  $\alpha \sim (h\nu - E_g)^n/h\nu$ , где  $h\nu$  – энергия фотонов (эВ),  $E_g$  – ширина запрещенной зоны.

Представленные на рис. 7а спектры диффузного отражения образцов  $\text{MoO}_3$  были преобразованы в зависимость  $(F(R)h\nu)^{0.5}$  от  $E$  для определения ширины запрещенной зоны, которая была графически рассчитана по методу Тауца [20, 21] из предположения о непрямозонном характере оптических переходов в  $\text{MoO}_3$  (рис. 7б). Линейная экстраполяция главного края поглощения дает различные величины ширины запрещенной зоны для 4 образцов  $\text{MoO}_3$  в интервале энергий  $E_g = 2.85\text{--}2.51$  эВ (табл. 5).

Таблица 5. Ширина запрещенной зоны в образцах  $\text{MoO}_3$ , полученных в различных технологических условиях газотранспортного осаждения

Образец	$E_g$ , эВ
1	2.85
2	2.68
3	2.68
4	2.51

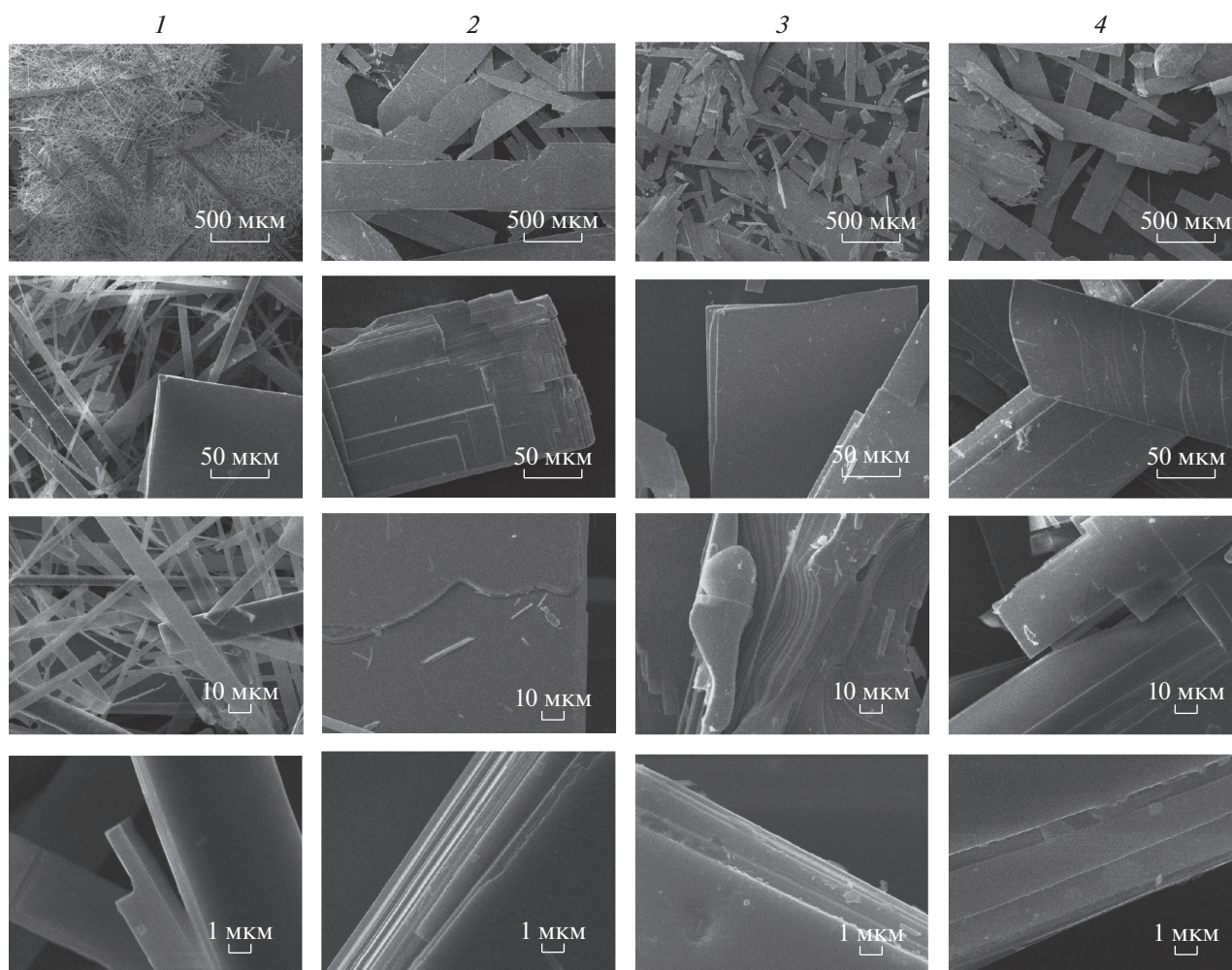


Рис. 6. СЭМ-изображения образцов  $\text{MoO}_3$ , 1–4 (слева направо) из табл. 1; сверху вниз изменяется масштаб снимков от 500 мкм (увеличение в 50 раз) в верхнем ряду до 1 мкм (увеличение в 10000 раз) в нижнем ряду.

При этом значение  $E_g = 2.85$  эВ для образца 1 близко к известному интервалу значений 2.90–3.315 эВ [22–24]. Уменьшение этой величины до  $E_g = 2.68$  эВ в образце 2 (табл. 5) можно объяснить разными кристаллическими структурами (орторомбическая  $\alpha\text{-MoO}_3$  и моноклинная  $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})$ ) образцов, полученных при одинаковой температуре 800°C, но в различной газо/паровой среде ( $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно).

Уменьшение  $E_g$  до такой же величины происходит и под влиянием примесей в виде ионов водорода и кислорода в результате разложения паров воды или до  $E_g = 2.51$  эВ под влиянием ионов азота и кислорода из  $\text{N}_2\text{O}$  при высокой температуре синтеза 1100°C. Все эти изменения могут быть обусловлены значительными отклонениями состава образцов от стехиометрии орторомбической фазы  $\alpha\text{-MoO}_3$  в условиях высокотемпературного синтеза с добавлением пара  $\text{H}_2\text{O}$  или газа  $\text{N}_2\text{O}$  в газотранспортную среду.

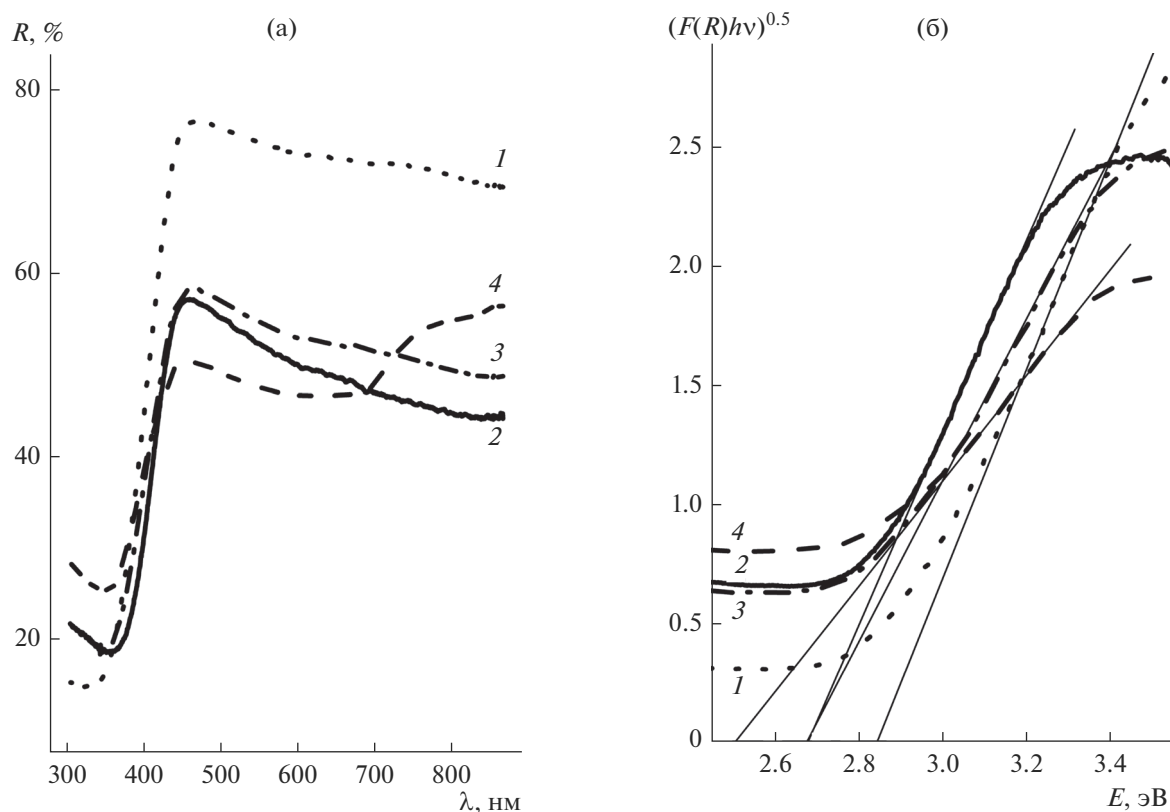
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги полученным результатам о влиянии технологических параметров синтеза на некоторые свойства триоксида молибдена, следует заключить, что структура, внешняя форма микроразделов и ширина запрещенной зоны  $\text{MoO}_3$  оказываются очень чувствительными к технологическим условиям газотранспортного осаждения: температуре синтеза и составу газотранспортной среды.

При температуре синтеза 800°C под действием паров воды в газотранспортной среде  $\text{MoO}_3$  переходит из основной орторомбической фазы  $Pbnt$  в моноклинную  $P2_1/n$  с уменьшением ширины запрещенной зоны от 2.85 до 2.68 эВ.

При максимально высокой температуре синтеза 1100°C примеси водорода и кислорода из паров воды  $\text{H}_2\text{O}$  или азота и кислорода из  $\text{N}_2\text{O}$  не изменяют слоистую орторомбическую структуру





**Рис. 7.** Экспериментальные спектры диффузного рассеяния (а) и графическое определение ширины запрещенной зоны методом Тауца путем линейной экстраполяции краев поглощения (б) образцов  $\text{MoO}_3$ ; номера спектров соответствуют номерам образцов в табл. 1.

микрочастиц, но уменьшают ширину запрещенной зоны до 2.68 и 2.51 эВ соответственно.

При механическом воздействии в виде растирания в порошках из микрочастиц  $\text{MoO}_3$ , синтезированных при  $1100^\circ\text{C}$  с добавлением паров воды или  $\text{N}_2\text{O}$  к газу-носителю аргону, вдобавок к основной орторомбической фазе  $Pbnm$  появляется моноклинная фаза  $P2_1/n$ .

Микрочастицы  $\text{MoO}_3$ , синтезированные при температуре  $800^\circ\text{C}$ , более устойчивы к механическим воздействиям и после растирания содержат одну исходную фазу: орторомбическую  $Pbnm$  в случае синтеза в аргон-кислородной газотранспортной среде или моноклинную  $P2_1/n$  в случае синтеза с добавлением паров воды к основному газу-носителю аргону.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУзам в сфере научной деятельности на 2017–2019 годы. Проекты № 3.6263.2017/ВУ и № 16.8158.2017/8.9.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goodenough J.B. Chemistry and Uses of Molybdenum // Proc. Climax 4th Int. Conf. Eds. Barry H.F., Mitchell P.C. Ann Arbor: Climax Molybdenum Corp., 1982. V. 1. P. 1.
2. Pichat P., Mozzanega M.N., Hoang-Van C. Room Temperature Photoassisted Formation of Hydrogen Molybdenum Bronzes with Alcohol as Hydrogen Source // Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 464–467.
3. Erre R., Legay M.H., Fripiat J.J. Reaction of Molecular Hydrogen with the 100 Face of  $\text{MoO II}$  // Surf. Sci. 1983. V. 127. P. 69–75.
4. Deb S., Khoc R. Physical Properties of a Transition Metal Oxide: Optical and Photoelectric Properties of Single Crystal and Thin Film Molybdenum Trioxide // Proc. R. SOC. Lond. A. 1968. V. 304. P. 211–231. doi 10.1098/rspa
5. Goodenough J.B. Progress in Solid State Chemistry / Ed. Reiss H. London: Pergamon, 1971. V. 5. 145 p.
6. Halevi P. Electromagnetic Waves. V. 1. Spatial Dispersion in Solids and Plasmas / Ed. Halevi P., Amsterdam: Elsevier, 1992. 339 p.
7. Andersson G., Magneli A. On the Crystal Structure of Molybdenum Trioxide // Acta Chem. Scand. 1950. V. 4. P. 793–797. 10.3891
8. Negishi H., Negishi S., Kuroiwa Y., Sato N., Aoyagi S. Anisotropic Thermal Expansion of Layered  $\text{MoO}_3$

- Crystals // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 64–111. Cross Ref Google Scholar. doi 10.1103/PhysRevB.69.064111
9. Yao J., Hashimoto K., Fujishima A. Photochromism Induced in an Electrolytically Pretreated MoO<sub>3</sub> Thin Film by Visible Light // Nature. 1992. V. 355. P. 624–626. doi 10.1038/355624a0 Cross Ref ADS.
  10. Bechinger C., Ferrere S., Zaban A., Sprague J. B., Gregg A. Photoelectrochromic Windows and Displays // Nature. 1996. V. 383. P. 608–613.
  11. Hu X.K., Qian Y.T., Song Z.T., Huang J.R., Cao R., Xiao J.Q. Comparative Study on MoO<sub>3</sub> and H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> Nanobelts // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 1527–1533.
  12. Balendhran S., Walia S., Nili H., Kalantar-zadeh K. Advances Tn. Two-dimensional Molybdenum Trioxide and Dichalcogenides // Funct. Mater. 2013. V. 23. P. 3952–3970.
  13. Huang P.R., He Y., Cao C., Lu Z.H. Impact of Lattice Distortion and Electron Doping on  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> Electronic Structure // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 7131. doi 10.1038/srep07131
  14. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы, методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 115 с.
  15. Ремпель А.А., Валеева А.А. Материалы и методы нанотехнологий. Уч. Пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 136 с.
  16. Коцарева К.В. Синтез и морфология гибридных наносистем на основе графена и оксидов Ni, Co, Mo, W и Si: Дис. ... канд. хим. наук. Москва. 2017. 210 с.
  17. CPDS – International Center for Diffraction Data. PDF Card 2012 (00-005-0508).
  18. CPDS – International Center for Diffraction Data. PDF Card 2012 (00-005-1513).
  19. Kortum G. Reflectance Spectroscopy. N.Y.: Springer-Verlag, 1969. 361 p.
  20. Tauc J., Grigorovici R., Vanacu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // Phys. Status Solidi. 1966. V. 15. P. 627–637. doi 10.1002/pssb.19660150224
  21. Tauc J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si // Mater. Res. Bull. 1968. V. 3. P. 37–46.
  22. Lu J., Sun Ch., Zheng M., Wang Y., Nripan M., van Kan J.A., Mhaisalkar S.G., Sow C.H. Bandgap Engineering of Phosphorene by Laser Oxidation toward Functional 2D Materials // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 22015–22020.
  23. Mestl G.N., Verbruggen F.D., Knozinger H. Mechanically Activated MoO<sub>3</sub>. Characterization of Defect Structures // Langmuir. 1995. V. 11. P. 3035–41.
  24. Суровой Э.П., Еремеева Г.О. Термостимулированные превращения в наноразмерных пленках оксида молибдена(VI) // Ползуновский вестник. 2011. Т. 4-1. С. 142–146.