

М.Є. Корнієнко¹, А.П. Науменко¹, Л.М. Куликов²

Спостереження графіто- і алмазоподібних наноструктур в спектрах раманівського розсіяння природних і синтезованих кристалів MoS_2 з малими добавками вуглецю

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна, nikkorn@univ.kiev.ua,
a_naumenko@univ.kiev.ua

²Інститут проблем матеріалознавства імені Францевича НАН України, Київ, Україна, leonid.kulikov.2402@gmail.com

Вперше з використанням раманівської спектроскопії вивчені алмазо- і графітоподібні наноструктури в природному молибденіті і синтезованому монокристалі 2H-MoS_2 , а також проведено порівняльне вивчення вуглецевих наноструктур в синтезованих нанокристалітах $\text{MoS}_2(\text{C})$ з добавками вуглецю 0,5 і 1,0 мас.%. Детальний чисельний аналіз форми спостережуваних в спектрах D і G смуг при лазерному збудженні $\lambda\text{L} = 632,8$ і 488 нм, включаючи їх розкладання на складові спектральні компоненти, дозволив встановити наявність компонент D(k), G(k), відповідних краям зон Бріллюена, і D(k'), G(k') відповідаючих їх середнім частинам, що свідчить про важливу роль процесів подвоєння розмірів елементарних квазікомірок. Встановлено рекордно низькі частоти D ліній 1284, 1295 - 1312 cm^{-1} і високі частоти смуг G(k) 1387 і 1402 cm^{-1} , які вказують на розміри алмазо- і графітоподібних наноструктур менше 1 нм і звуження їх фононних квазізон. Для надійного розділення близьких коливальних смуг $D \approx G(k)$ використано новий підхід: при зменшенні розмірів і розупорядкуванні наноструктур частоти D смуг зменшуються, а частоти G(k) смуг - зростають. Вперше встановлено значний вплив резонансного випромінювання 632,8 нм на утворення нанокompозиту $\text{MoS}_2+\text{MoO}_3$, що активує утворення та впорядкування вуглецевих наноструктур. Встановлено підсилення D смуг алмазоподібної наноструктури і впорядкування графітоподібної при зростанні вмісту вуглецю в нанокристалітах $\text{MoS}_2(\text{C})$. Розглянуто зміну частот смуг D, G і G(k) при посиленні ступеня розупорядкування алмазо- і графітоподібних структур.

Ключові слова: природні і синтезовані монокристали 2H-MoS_2 , нанокристаліти з добавками вуглецю, раманівські спектри, структура D і G смуг, графіто- і алмазоподібні наноструктури.

Подано до редакції 6.10.2020; прийнято до друку 15.12.2020.

Вступ

Унікальні фізико-хімічні властивості неорганічних структурних аналогів графену і графіту - діхалькогенідів перехідних металів (ДХПМ) 2H-MX_2 (Me = Mo, W, Ti, Nb, Zr, Ta, Hf, Re; X = S, Se, Te) визначаються не тільки особливостями їх двовимірної будови, але і наявністю забороненої зони $E_g \sim 1,5 - 2,5$ eV, чим зумовлені їх напівпровідникові властивості і наявність екситонних станів, з якими пов'язані їх резонансні властивості, які часто проявляються в раманівських спектрах (РС). Властивості ДХПМ можуть бути

істотно змінені в результаті переходу в нанокристалічний стан [1]. Останнім часом значна увага приділяється розробкам нанокompозитів (гібридних наноматеріалів) з участю напівпровідникових 2D графеноподібних шарів або наночастинок діхалькогенідів d-перехідних металів. Фізико-хімічні властивості наноструктур, і особливо нанокompозитних матеріалів, значно покращуються, аж до отримання унікальних властивостей, в результаті особливих властивостей наноструктур, а також впливу синергетичних ефектів в порівнянні з такими для окремих складових. Такі сучасні наноматеріали мають великі перспективи для

розробки технологій майбутнього і створення новітніх багатофункціональних пристроїв різного призначення [2, 3]. Тому особливого значення набувають розробки новітніх нанотехнологій отримання графеноподібних наноструктур і вивчення їх фізико-хімічних властивостей, включаючи використання досить інформативних спектральних методик, що і покладено в основу цієї роботи.

Яскравим прикладом ефективного використання нанокмпозитів з участю MoS_2 і MoO_3 є застосування їх для каталітичного розкладання води для цілей альтернативної енергетики з використанням сонячного випромінювання і отриманого водню і кисню [4, 5]. Фотокаталітична активність напівпровідникового каталізатора на CdS після його покриття тільки 0,01 мас.% MoS_2 зростає у 22 рази, а при оптимальному вмісті MoS_2 $\sim 0,2$ мас.% швидкість отримання H_2 зростає у 36 разів, що перевищує ефективність використання благородних металів типу Pt , Ru , Au або Pd [4, 5]. Ймовірно, і адсорбована в нанокмпозитах з MoS_2 вода з її високочастотними коливальними модами також є активним компонентом таких наноструктур. Розвинена система низькочастотних коливань 2H-MoS_2 $\nu_1(\text{E}_{1g}) = 278 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2(\text{E}_{2g}) = 383 \text{ см}^{-1}$ і $\nu_3(\text{A}_{1g}) = 408 \text{ см}^{-1}$, енергетично близьких до середньої теплової енергії коливальних рухів атомів середовища kT , ефективно доповнюється колективними коливальними модами системи водневих зв'язків води [6], включаючи більш високочастотні лібраційні, деформаційні і валентні моди води. Це служить основою ефективного перекачування теплової енергії в більш високочастотні коливально-екситонні (електронні) стани завдяки нелінійно-хвильовим взаємодіям термічно збуджених низькочастотних коливальних мод. Цей механізм може сприяти не тільки каталітичному розкладанню води, але і синтезу нових наноструктур, наприклад, вуглецевих наноструктур з додаванням атомів вуглецю. Вивчення отримуваних алмазо- і графітоподібних наноструктур в природних і синтезованих монокристалах, мікро- і нанокристалах MoS_2 з малими добавками атомів вуглецю і становить мету цієї статті.

Досить давно розробляються і обговорюються методи синтезу алмазоподібних структур без використання високого тиску. Зокрема в зразках вуглецевих оніонів (ВО), що містять 30 - 50 замкнутих фулереноподібних оболонок, при електронному опроміненні, наприклад, в електронному мікроскопі, відстані між вуглецевими оболонками у ВО зменшуються від 0,36 нм для зовнішніх шарів до 0,22 нм для центральних частин ВО [7]. Для подібного стиснення внутрішніх фулереноподібних шарів ВО за оцінкою [8] необхідний тиск ~ 100 ГПа. Через величезне внутрішнє самостиснення ВО можуть відігравати роль нанопресу для синтезу наноалмазів (НА). Зокрема, при енергії електронів 1,2 МеВ і дозою $>10^{24} \text{ см}^{-2}$, а також підвищенні температури до 600 - 1100 К отримані НА розміром до 100 нм [7, 9]. НА утворюються і з графіту при високоенергетичних радіаційних впливах [10, 11]. При бомбардуванні

шару тонкозернистого графіту іонами Kr (350 МеВ, $6 \cdot 10^{12}$ іонів/ см^2 [10]) або іонами Ne (3 МеВ, $4 \cdot 10^{19}$ іонів/ см^2 [11]) утворювалися НА розміром 8 нм і 20 нм. Вплив високоенергетичного лазерного опромінення на утворення НА добре демонструється опроміненням графіту фемтосекундними імпульсами (800 нм, 100 фс) [12].

Спостережуване нами істотне підвищення інтенсивностей коливальних смуг $\nu_2(\text{E}_{2g})$, $\nu_3(\text{A}_{1g})$ в раманівських спектрах (РС) мікро- і нанокристалів 2H-MoS_2 при лазерному збудженні $\lambda_L = 488$ нм, а також сильне зростання широкосмугового електронного фону (ШЕФ), також можуть бути пов'язані зі зміною електронних станів, сил хімічних зв'язків і внутрішнім само-стисненням. Ще більші зміни властивостей накокрісталітів (НК) MoS_2 спостерігалися нами при реєстрації РС з використанням резонансного з екситонними станами лазерного випромінювання $\lambda_L = 632,8$ нм. У цьому випадку разом з проявом в РС властивостей вимушеного раманівського розсіювання [13] в природних атмосферних умовах спостерігалось перетворення структури MoS_2 в більш складну шарувату структуру MoO_3 , що частково буде розглянуто нижче.

Раніше нами вивчалось виникнення і підсилення ШЕФ в РС і спектрах ІЧ поглинання, пов'язане з виникненням нових електронних станів у забороненій зоні кристалів 2H-MoS_2 ($E_g \approx 2,5$ еВ) в результаті сильної коливально-електронної взаємодії (КЕВ) [14-17]. Це узгоджується зі спостережуваним стисненням до 5 % відстані між шарами поблизу поверхні кристалів 2H-MoS_2 , а також зменшенням відстаней між іонами металів в ДХПМ MX_2 при збільшенні номеру групи металу M в періодичній системі елементів ($\text{IV} \rightarrow \text{V} \rightarrow \text{VI}$) [18]. Існують також спотворення структур ДХПМ MX_2 , коли атоми металів M зміщуються з центрів структурних октаєдрів. Це веде до виникнення зигзагоподібних ланцюжків атомів металів з аномально близьким їх розташуванням. У цих ланцюжках важливу роль у взаємодіях між атомами металів відіграють електрони, які не беруть участі у зв'язках M-X . При цьому спотворюються і шари атомів халькогенів X , а трьохшарові утворення X-M-X гофруються [18], що може приводити і до зміни гібридизації домішкових атомів, наприклад, атомів вуглецю.

У тетраєдричні і октаєдричні пустоти між шарами X-M-X можуть інтеркалюватися не тільки атоми вуглецю C , але і їх комплекси і навіть органічні молекули. Істотно, що міжшарові атоми можуть з'єднувати моношари X-M-X . Зокрема, в нестехіометричних фазах $\text{M}_{1+\gamma}\text{X}_2$ міжшарові хімічні зв'язки з участю атомів металів M , мало відрізняються від внутрішарових зв'язків M-X [18]. З ростом концентрації добавок Y початкова шарувата структура перетворюється у більш щільно упаковану просторову структуру. Утворення ланцюжків більш коротких зв'язків M-M і виникнення просторово координованої системи хімічних зв'язків може приводити до виникнення sp^3 гібридизації для домішкових атомів C і виникненню алмазоподібних наноструктур всередині кристалітів MoS_2 . У зв'язку з

цим нами були отримані і детально вивчені раманівські спектри як природних і синтезованих монокристалів 2H-MoS₂, так і природних мікрокристалів (МК) молібденіту MoS₂ і синтезованих нанокристалів (НК) MoS₂(C) з малими добавками вуглецю з метою ідентифікації утворених внутрішніх вуглецевих наноструктур.

I. Експериментальна частина

Для вивчення коливальних спектрів ДХПМ MX₂ в більшості публікацій використовувався метод раманівського розсіювання світла [19-23]. Це пов'язано з тим, що більшість їх фундаментальних коливань проявляються саме в раманівських спектрах. Цьому сприяють і низькі частоти коливальних мод ДХПМ MX₂ з участю порівняно важких атомів. Для просторової групи симетрії D_{6h}⁴ кристалічної структури 2H-MoS₂ для 18 нормальних коливальних мод виконується коливальне представлення $\Gamma = A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{2g} + B_{1u} + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u}$ [19]. Для 2H-MoS₂, як і для молекули бензолу (C₆H₆), рівно половина коливальних мод є двічі виродженими. Причому коливання кристалів 2H-MoS₂ $\nu_1(E_{1g}) = 287 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2(E_{2g}) = 383 \text{ см}^{-1}$ і $\nu_3(A_{1g}) = 408 \text{ см}^{-1}$, а також низькочастотне коливання $\nu_0(E_{2g}) \approx 32 \text{ см}^{-1}$, активні в РС.

Колівання, які відповідають незвідним представленням E_{1u} ~ 379 см⁻¹ і A_{2u} ~ 457 см⁻¹ активні в ІЧ спектрах, а поздовжні і поперечні акустичні моди LA, TA, які також відповідно відносяться до типам симетрії A_{2u} і E_{1u}, в якісних кристалах 2H-MoS₂ не проявляються в ІЧ спектрах. Тому в області основних коливальних мод 2H-MoS₂ ІЧ спектри менш інформативні. Частоти неактивних в коливальних спектрах мод E_{2u} ~ 285 см⁻¹, B_{1u} ~ 395 см⁻¹ і B_{2g} ~ 460 см⁻¹ [24] можна визначити по спостережуваним складовим коливальним смугам або додатковим смугам, що з'являються в коливальних спектрах в результаті порушення строгих правил відбору в результаті розупорядкування структури кристалів, в тому числі при дії більш потужного збуджуючого лазерного випромінювання. З наведених значень частот видно, що заборонені смуги E_{2u} ~ 285 см⁻¹, B_{1u} ~ 395 см⁻¹ і B_{2g} ~ 285 см⁻¹ з'являються відповідно біля активних в РС смуг $\nu_1(E_{1g})$, $\nu_2(E_{2g})$ і обертона поздовжньої акустичної моди 2LA. Але ключову роль для цілей нашої роботи відіграє той факт, що лінії розсіювання

алмазних структур в РС поблизу 1330 см⁻¹ характеризуються рекордно сильними інтенсивностями в порівнянні з найбільш інтенсивними лініями вуглеводнів (бензол, толуол і ін.) [25], що сприяє виявленню алмазо- і графітоподібних наноструктур при низьких концентраціях добавок атомів вуглецю.

Ми вивчали РС синтезованих і природних монокристалів шаруватого дисульфиду молібдену (2H-MoS₂) з розмірами ~ 2 мм (#234842 Sigma-Aldrich, 99 %), мікронних порошоків природного молібденіту 2H-MoS₂ (виробництво "Climax Molybdenum Co.", США; CAS 1317 -33-5) із середнім розміром частинок близько 7 мкм, а також синтезованих нанокристалів (НК) з малими добавками вуглецю MoS₂(C). За даними високочастотних рентгенівських досліджень монокристалів і мікрокристалів (МК) 2H-MoS₂, які вивчалися, (повнопрофільними метод, використання програм комп'ютерних структурних розрахунків WinCSD [26]) вони однорідні, а їх кристалографічні дані і параметри елементарних осередків узгоджуються з літературними даними [27]: пр. група - P 6₃/mm c; a = 0,315956 (2) нм, c = 1,22964 (2) нм. Дані кількісного хімічного аналізу відповідають стехіометричному складу: MoS_{1,99 ± 0,01}.

Для синтезу НК MoS₂(C) використовувалася оригінальна концепція синтезу графено-подібних 2H-MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se) в умовах низькотемпературного хімічного осадження з парової фази (CVD) а автоколивальних температурних режимах. Синтезовані НК MoS₂ з вмістом атомів вуглецю 0,5 і 1 мас.% мають характерні відхилення від стехіометричного складу (C_xMoS₂: x = 0,067; x = 0,135) і обірвані хімічні зв'язки на торцях плоских наночастинок [28]. За результатами рентгенівських досліджень НК MoS₂(C) мають малі розміри ~ 4 і ~ 9 нм в кристалографічних напрямках [013] і [110], що відображено в табл. 1. Оціночна кількість моношарів S-Mo-S в напрямку осі z n ≈ 3. Слід зазначити, що без добавок атомів вуглецю НК 2H-MoS₂ досягали розмірів (4 - 5) x 20 (40 - 50) нм і містили 6 - 8 моношарів [29].

Відомо, що в РС фрагментів «челябінського» метеориту (2013 року) з вмістом вуглецю 0,11 % чітко спостерігалася вузька лінія алмазу з частотою 1332 ± 1 см⁻¹ і напівшириною $\delta\nu = 3,5 \text{ см}^{-1}$ [30], що вказує на перспективність використання спектроскопії раманівського розсіювання. Для

Таблиця 1

Результати рентгенівських досліджень нанокристалів MoS₂(C)

MoS ₂ (C)	Параметри елемент. комірки		Об'єм елемент. комірки. нм ³	Кристалографічні напрямки			
	а, нм	с, нм		[013]		[110]	
				напівширин. рефлексів, H _w , рад	ср. розмір НК, нм	напівширин. рефлексів, H _w , рад	ср. розмір НК, нм
0,5	0,3151(2)	1,248(2)	0,1073	0,0422	3,9(2)	0,0188	9,4(6)
1,0	0,3153(2)	1,247(3)	0,1074	0,0422	3,9(2)	0,0194	9,1(6)

збудження РС використовувалися випромінювання Ag^+ -лазера з довжиною хвилі $\lambda_L = 488$ нм поблизу краю електронного поглинання і He-Ne лазера $\lambda_L = 632,8$ нм, резонансного екситонним станом $2H-MoS_2$. При чисельній обробці спостережуваних спектрів проводилося їх оптимальне чисельне згладжування для збільшення відношення сигнал/шум. Для детального чисельного аналізу структури коливальних смуг вони попередньо виділялися на ШЕФ. При розкладанні виділених коливальних смуг вуглецевих наноструктур на складові спектральні компоненти [31, 32] проводилося варіювання їх форми, частотного положення, напівширин і інтенсивностей, а коректність таких розкладів перевірялася за погодженням спектрів 2-х похідних d^2I/dv^2 від експериментально спостережуваних і розрахованих форм досліджуваних коливальних смуг.

II. Спостереження алмазо- і графітоподібних станів в раманівських спектрах природних і синтезованого монокристалів $2H-MoS_2$

2.1. Загальний аналіз раманівських спектрів монокристалів

На рис. 1а показаний раманівський спектр (РС) природних кристалів молибденіту $2H-MoS_2$ (# 234842 Sigma-Aldrich) з розмірами ~ 2 мм і на вставці - фрагмент РС природних мікрокристалів (МК) (Climax Molybdenum Co) з розміром частинок ~ 7 мкм (спектр 1). При цьому збудження РС здійснювалося резонансним випромінюванням $632,8$ нм He-Ne лазера. У цьому спектрі крім коливальних смуг $2H-MoS_2$ $\nu_2(E_{2g}) = 383$ cm^{-1} , $\nu_3(A_{1g}) = 409$ cm^{-1} і обертопу повздовжньої акустичної моди $2LA \sim 453$ cm^{-1} добре проявляються широкі коливальні смуги в областях відомих графітових

$G \approx 1580 - 1590$ cm^{-1} і алмазних $D \approx 1330$ cm^{-1} смуг. Точна відповідність частот спостережуваних ліній ν_2 і ν_3 еталонним значенням, а також їх малі півширини $\delta\nu$ свідчить про високу якість досліджуваних природних монокристалів $2H-MoS_2$, хоча максимальну інтенсивність має лінія ν_2 , а не ν_3 . Особливо чітко алмазна D смуга проявляється в РС природних МК, що ілюструється фрагментом спектру 1 на вставці рис. 1а. Спостереження D і G смуг алмазо- і графітоподібних наноструктур в природних кристалах і МК $2H-MoS_2$ пов'язано з наявністю в них домішок вуглецю.

На рис. 1б показаний РС синтезованого якісного монокристалу $2H-MoS_2$, де також проявляються більш слабкі D і G смуги вуглецевих наноструктур. У розглянутих випадках смуги D і G пов'язані з наявністю в досліджених кристалах неконтрольованих домішок вуглецю, яких, зрозуміло, більше в природних кристалах. Для більш надійного розділення слабких смуг алмазо- і графітоподібних наноструктур, які перекриваються, використовувалося збудження $\lambda_L = 488$ нм, що більш детально буде розглянуто далі. В синтезованому монокристалі $2H-MoS_2$, як звичайно, максимальну інтенсивність має лінія $\nu_3(A_{1g}) = 408$ cm^{-1} (див. рис. 1б), хоча в цьому спектрі присутній досить інтенсивний ШЕФ. Виділення D і G смуг на цьому фоні демонструється вставкою на рис. 1б. При цьому ШЕФ апроксимувався кубічним поліномом з використанням чотирьох базисних точок, як це показано на вставці (по 2 точки з різних сторін від D і G смуг). Відзначимо, що в природних монокристалах $2H-MoS_2$ на рис. 1а широкосмуговий фон фактично відсутній, що характеризує їх хорошу якість.

Але в природних МК спостерігається досить сильний ШЕФ, інтенсивність якого майже в три рази перевищує інтенсивність D смуги поблизу 1330 cm^{-1} (див. спектр 1 на вставці рис. 1а). У синтезованому монокристалі $2H-MoS_2$ спостерігається ще більша інтенсивність ШЕФ, яка приблизно в сім разів перевищує пікову інтенсивність виділених D і G смуг

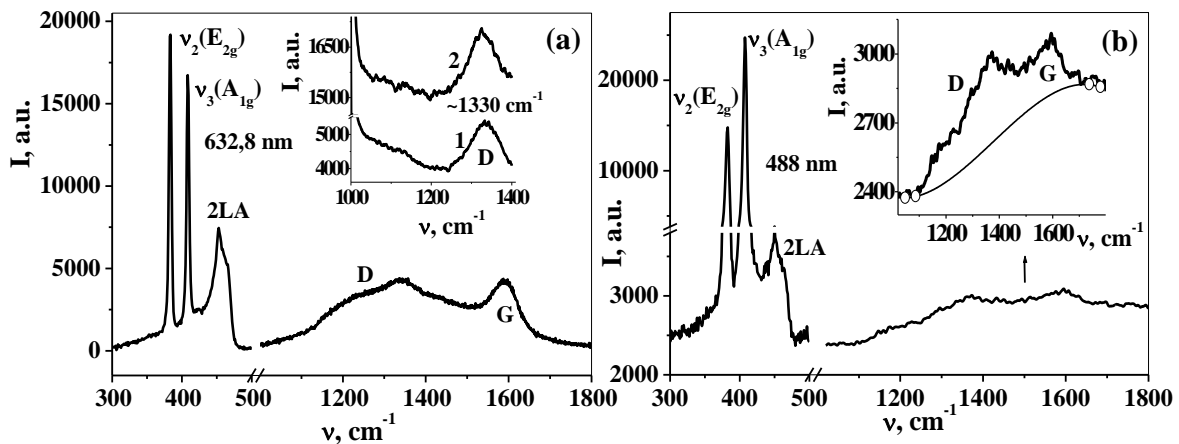


Рис. 1. Порівняння спостережуваних вуглецевих коливальних смуг в високочастотній області і більш низькочастотних смуг власних коливань в раманівських спектрах природних кристалів MoS_2 з розмірами ~ 2 мм і МК з розмірами ~ 7 мкм (вставка) при збудженні $632,8$ нм (а) і синтезованого монокристалу $2H-MoS_2$ при збудженні 488 нм (б). На вставці рис. 1б показано виділення коливальних смуг алмазо- і графітоподібних наноструктур на широкосмуговому фоні.

(див. вставку на рис. 1b). В цілому це характеризує спотворення в структурі дослідженого нами синтезованого монокристалу 2H-MoS₂ і відносно високу якість природних кристалів молибденіту, що дозволяє отримувати з них графеноподібні моношари MoS₂ [33].

Зазначимо, що для природних кристалів 2H-MoS₂ максимальна інтенсивність вуглецевих смуг становить 23,6 % від пікової інтенсивності коливальної лінії $\nu_2(E_{2g}) = 383 \text{ cm}^{-1}$, яка домінує в раманівському спектрі (див. рис. 1a). В РС природних МК інтенсивність D смуги дорівнює 6,2 % від максимальної інтенсивності смуги $\nu_2(E_{2g}) = 377 \text{ cm}^{-1}$, яка при збудженні $\lambda_L = 632,8 \text{ nm}$ також перевищує інтенсивність зміщеної лінії $\nu_3(A_{1g}) = 403 \text{ cm}^{-1}$. В РС синтезованого монокристалу при збудженні $\lambda_L = 488 \text{ nm}$ максимум виділений на ШЕФ вуглецевих смуг становить лише 1,8 % від пікової інтенсивності лінії $\nu_3(A_{1g}) = 408 \text{ cm}^{-1}$, що обумовлено меншим вмістом домішки вуглецю. Слід відзначити, що півширини D і G смуг досліджуваних вуглецевих наноструктур складають сотні cm^{-1} , що значно перевищує типові півширини $\delta\nu \approx 2 - 10 \text{ cm}^{-1}$ фундаментальних ліній алмазу і графіту. Слід відзначити, що в РС досліджуваних монокристалів зі зростанням потужності збудження $632,8 \text{ nm}$ інтенсивність широкої смуги з максимумом 463 cm^{-1} в області обертону 2LA і неактивного коливання $B_{2g} \sim 460 \text{ cm}^{-1}$ починає значно перевищувати інтенсивність фундаментальних ліній $\nu_{2,3}$.

Для порівняння нами були вивчені також РС синтезованих НК MoS₂ без добавок вуглецю і з їх добавками $\sim 1 \text{ мас.}\%$ при збудженні $632,8 \text{ nm}$. Фрагмент спектру НК MoS₂(C) показаний на вставці рис. 1a (спектр 2). Для цього спектру спостерігається підсилення ШЕФ більше ніж в три рази і великі варіації інтенсивності, що пов'язано з великим розупорядкуванням структури у порівнянні зі спектром 1 природних МК MoS₂. Але головне, що в спектрі 2 також присутня аналізована нами D смуга. В синтезованих зразках MoS₂ без добавок вуглецю ця

смуга повністю була відсутня, що узгоджується з розвиваємою ідеологією.

2.2 Обговорення результатів чисельного аналізу форми коливальних смуг алмазо- і графітоподібних наноструктур у спектрі природних монокристалів 2H-MoS₂

В РС природних і синтезованих монокристалів 2H-MoS₂, а також природних мікро-кристалів на рис. 1a,b, спостережувані вуглецеві смуги мають досить складну структуру, що зумовлено як перекриттям коливальних смуг алмазо- і графітоподібних структур, так і тонкою структурою цих смуг, обумовленої як аномально малими розмірами, так і незвичайною наноструктурою аналізованих утворень. В зв'язку з цим при їх чисельному розкладанні на окремі спектральні компоненти спочатку використовувалося мінімально допустиму кількість компонент, які передають характерні особливості спостережуваних смуг. А в подальшому проводилося більш детальне розкладеному найцікавіших фрагментів вуглецевих смуг на необхідне число спектральних компонент.

Результати чисельного розкладання широких D і G смуг, які перекриваються, в області $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ РС природних монокристалів 2H-MoS₂ на мінімально можливе число спектральних компоненти лоренцевої форми показані на рис. 2a. Зрозуміло, що з використанням більшого числа компонент формально можна домогтися кращого наближення для досліджуваної експериментальної смуги. Але достовірність використаного розкладання підтверджується хорошим узгодженням других похідних $d^2I/d\nu^2$ від експериментальної і розрахованої форм коливальних смуг, що демонструється на рис. 2b. Відзначимо, що від'ємні мінімуми в спектрі $d^2I/d\nu^2$ відповідають окремим спектральним компонентам. З рис. 2b видно, що спектр 2-х похідних від спостережуваного контуру коливальних смуг дозволяє краще виділити окремі спектральні компоненти, які сильно перекриваються. Важливо,

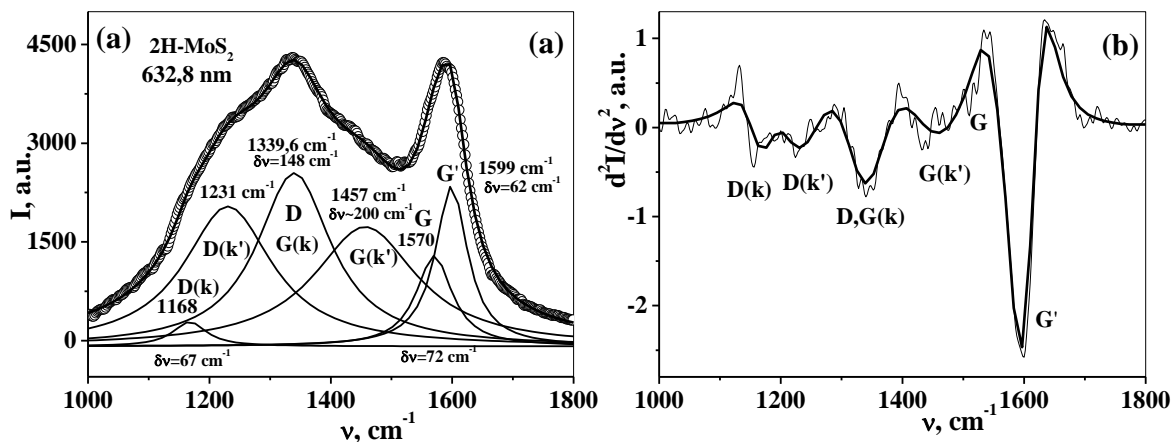


Рис. 2. Результати чисельного розкладання спостережуваної вуглецевої смуги в раманівському спектрі ($\lambda_L = 632,8 \text{ nm}$) природних кристалів 2H-MoS₂ на мінімально допустиму кількість окремих спектральних компонент лоренцевої форми (а) і порівняння 2-х похідних $d^2I/d\nu^2$ від експериментальної (тонкі лінії) і розрахованої форм коливальних смуг (b).

що 2-а похідна від розрахованого сумарного контуру добре відтворює основні мінімуми 2-ї похідної від експериментального спектру, що характеризує хорошу якість розкладання на рис. 2а.

Основна складність в інтерпретації виділених спектральних компонент пов'язана з тим, що коливальні стани алмазної структури в центрі зони Бріллюена (ЗБ) близькі до положень коливальних станів графіту на краях ЗБ. Відомо, що при розупорядкуванні графітової структури, наприклад, при подвоєнні розмірів елементарних комірок і процесів «складання» фононних кривих $\omega(\mathbf{k})$, стани на краю ЗБ трансформуються в центр зони і дозволяються в коливальних спектрах, наближаючись до дозволених D смуг алмазоподібної структури. Так як на краю ЗБ знаходяться коливальні стани з великими хвильовими векторами \mathbf{k} , ми відповідні смуги, які стосуються графітової структури, будемо позначати G(k). Вкажемо, що в багатьох публікаціях, присвячених вивченню розупорядкованого графіту, смуги G(k), позначалася D смугами в зв'язку з їх дефектоіндукованою природою. В даній роботі смуги алмазоподібної структури природно називаються D смугами, включаючи смуги D(k), пов'язані з алмазоподібними станами на краю ЗБ в області великих значень \mathbf{k} . В результаті від'ємної дисперсії фононних гілок $\omega(\mathbf{k})$ графіто- і алмазоподібних структур ($d\omega/dk < 0$) завжди виконуються нерівності для частот досліджуваних коливальних смуг $G(k) < G$ і $D(k) < D$. Вкажемо, що певний внесок в спостереження смуг G(k) і D(k) може вносити і порушення строгих правил відбору по хвильовому вектору в результаті дефектності структури речовини і малих розмірів наночастинок, а також виникнення нових поліморфних модифікацій вуглецю, в тому числі з присутністю кластерів, що містять деформовані sp^3 зв'язки [34, 35].

Коливальні смуги наноалмазів (НА) D звичайно знаходяться в інтервалі 1322 - 1326 cm^{-1} [36], але для аномально малих алмазоподібних наноструктур в кристалах 2H-MoS₂ можуть мати і рекордно менші частоти. В зв'язку із залежністю частот смуг G(k) в РС розупорядкованого графіту або торців високоорієнтованого піролітичного графіту (ВОПГ) від частоти збуджуючого лазерного випромінювання λ_L , для них характерна більш значна зміна частотного положення. Відомо, що при зростанні енергії збуджуючих лазерних фотонів $hc\lambda_L$ на 1 еВ частоти смуг G(k) графітоподібних структур (включаючи вуглецеві нанотрубки) зростають приблизно на 50 cm^{-1} , а частоти обертонів 2G(k) підвищуються на ~ 100 cm^{-1} [8, 32, 33, 39-41]. Зокрема, при збудженні 514,5 нм в РС від торця монокристалу ВОПГ спостерігалися G(k) смуги 1352 і 1369 cm^{-1} [37], що дозволяє чітко відрізнити їх від D смуг алмазоподібних структур порядку або менше 1330 cm^{-1} . Аналогічні смуги G(k) (1350 - 1352 і 1368 - 1370 cm^{-1}) спостерігаються і в РС від базальних площин розупорядкованих зразків ВОПГ при їх імплантації іонами вуглецю з енергією 100 keV і дозою 10^{14} іонів/ cm^2 (СВОПГ) [38]. Однак при лазерному збудженні $\lambda_L = 632,8$ нм спостережувані

G(k) смуги від торця графіту 1324 і 1346 cm^{-1} [37] і від площин СВОПГ 1329-1331 cm^{-1} і 1348 - 1350 cm^{-1} [38] частково накладаються на D смуги НА, що ускладнює їх ідентифікацію.

В зв'язку з цим найбільш інтенсивну спектральну компоненту 1339,6 cm^{-1} з напівшириною $\delta\nu = 148$ cm^{-1} на рис. 2а для вуглецевої смуги в РС природного молибденіту при збудженні $\lambda_L = 632,8$ нм ми відносимо до коливальних станів D і G(k), які перекриваються. Наявність алмазоподібної структури в даному випадку підтверджується спостереженням досить інтенсивного плеча 1231 cm^{-1} , яке відсутнє в РС нанопористого графіту [42], що більш детально буде розглянуто нижче. Присутність алмазоподібної фази підтверджується і наявністю в спектрі на рис. 2а більш вузької компоненти ~ 1168 cm^{-1} з напівшириною $\delta\nu = 67$ cm^{-1} , що відноситься до смуги D(k), яка відповідає краю ЗБ алмазної структури. Це підтверджується спостереженням в ІЧ спектрі детонаційних НА після відпаду при 1000°C інтенсивної коливальної смуги D(k) ~ 1160 cm^{-1} [43-45] поряд з сильними смугами 1065 і 1100 cm^{-1} , пов'язаними з входженням атомів кисню в алмазну структуру [46].

На рис. 2а компонента 1231 cm^{-1} відповідає коливальним станам в середній частині фононної зони алмазної структури, яка проявляється в РС в результаті повторного подвоєння розмірів елементарних комірок і відображення їх в центр ЗБ. Надалі ми будемо позначати цю спектральну компоненту D(k') ($k' \approx k/2$). Наші результати підтверджуються спостереженням аналогічних коливальних смуг D і D(k) з частотами 1148 і 1239 cm^{-1} в РС тонких CVD нано кристалічних алмазних плівках з розміром зерен 10 - 35 нм [47]. Аналогічна компонента G(k') поблизу 1457 cm^{-1} на рис. 2а спостерігається і для графітоподібної структури. Слід відзначити, що смуга G(k') знаходиться приблизно посередині між смугами G(k) ~ 1340 cm^{-1} і G - близько 1570 cm^{-1} . Дві трійки коливальних компонент D(k)-D(k')-D і G(k)-G(k')-G алмазо- і графітоподібних структур в природних кристалах 2H-MoS₂ добре проявляються в спектрі 2-х похідних $d^2I/d\nu^2$ на рис. 2b. Вкажемо, що при збудженні $\lambda_L = 632,8$ нм від'ємні мінімуми для спектральних компонент D і G(k) на рис. 2b фактично співпадають. Спостережувані трійки спектральних компонент свідчать про те, що поява додаткових коливальних смуг D(k), D(k') і G(k), G(k') обумовлена в основному процесами розупорядкування вуглецевих структур, пов'язаними з явищем подвоєння розмірів їх елементарних комірок. Модель просторового обмеження фононів в малих кристалах, включаючи НА розміром 3 - 10 нм [48] приводить тільки до зміщення асиметричних коливальних смуг в область низьких частот і їх розширення без виникнення розглянутої потрійної структури. Інші механізми формування смуг алмазних структур, які часто розглядаються [34, 35], також відіграють менш суттєву роль.

Для розділення смуг D, G(k) алмазо- і графітоподібних структур, що перекриваються в районі максимуму низькочастотної смуги на рис. 2а,

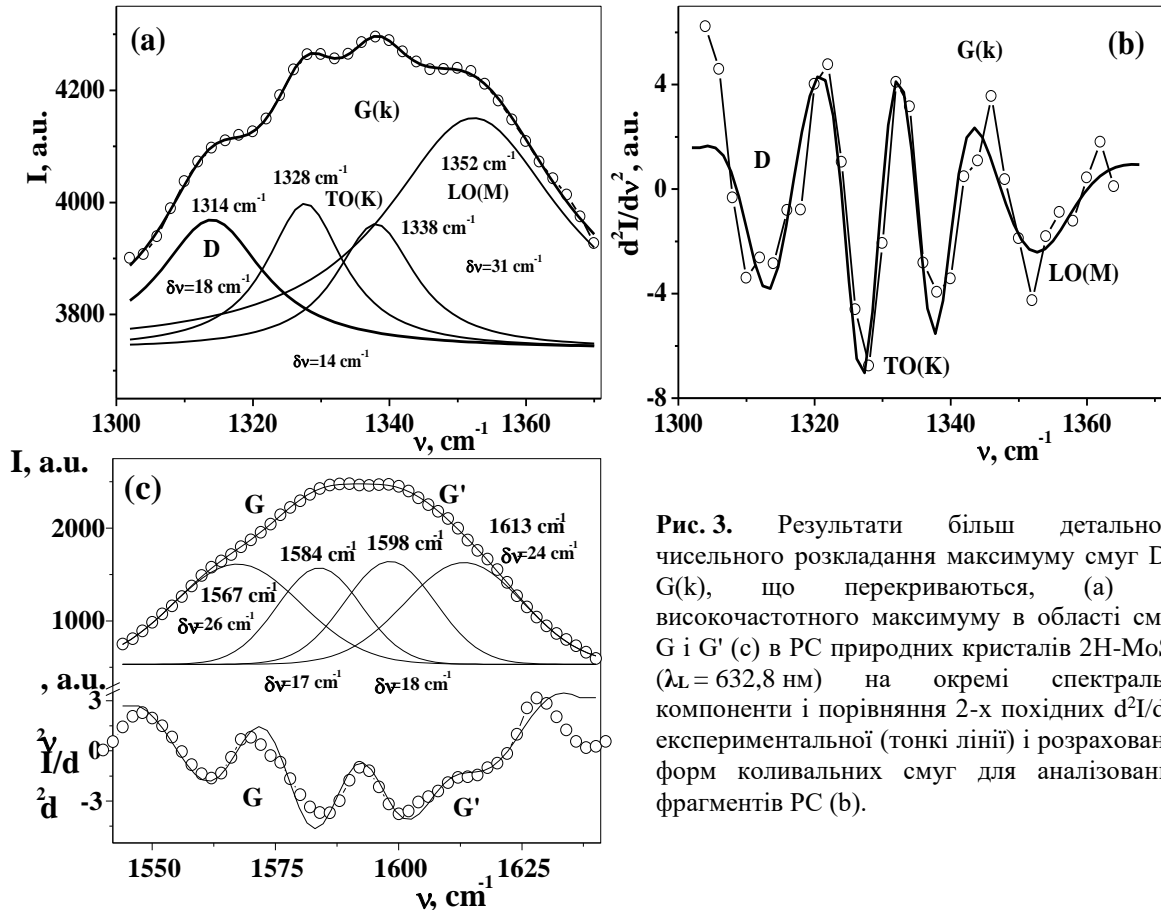


Рис. 3. Результати більш детального чисельного розкладання максимуму смуг D і G(k), що перекриваються, (а) та височастотного максимуму в області смуг G і G' (с) в РС природних кристалів 2H-MoS₂ ($\lambda_L = 632,8$ нм) на окремі спектральні компоненти і порівняння 2-х похідних $d^2I/d\nu^2$ експериментальної (тонкі лінії) і розрахованої форм коливальних смуг для аналізованих фрагментів РС (b).

проведено більш детальне розкладання цього фрагменту РС на окремі спектральні компоненти. Отримані при цьому результати розкладання максимуму смуг $D \approx G(k)$ на окремі лоренціани показані на рис. 3а. Тут чітко проявляється D компонента 1314 cm^{-1} з напівшириною $\delta\nu = 18 \text{ cm}^{-1}$, що відповідає алмазоподібній наноструктурі. А компоненти $1328, 1338$ і 1352 cm^{-1} повинні відноситися до графітоподібної структури. Всі ці компоненти G(k) мають значно менші напівширини $\delta\nu = 14 - 31 \text{ cm}^{-1}$, ніж смуги на рис. 2а. Хороша якість розкладання фрагмента максимуму РС природних кристалів 2H-MoS₂ на рис. 3а підтверджується узгодженням других похідних $d^2I/d\nu^2$ від експериментальної і розрахованої форм коливальних смуг, показаних на рис. 3b. Тут всім спектральним компонентам D і G (k), на відміну від рис. 2b, відповідають добре виражені мінімуми 2-х похідних $d^2I/d\nu^2$.

Істотно, що виділені компоненти графітоподібної структури $1328 - 1338 \text{ cm}^{-1}$ і 1352 cm^{-1} аналогічні лініям G1(k) і G2(k) з частотами 1324 і 1346 cm^{-1} відповідно в РС від торця ВОПГ при збудженні $632,8 \text{ нм}$ [37]. Зростання частот аналізованих компонент 1328 і 1352 cm^{-1} на рис. 3а на 4 і 6 cm^{-1} в порівнянні з РС від торця ВОПГ обумовлено зменшенням ширини фононних зон $\omega(\mathbf{k})$ при зменшенні розмірів графітоподібної структури, що проявляється, перш за все, в зростанні частот G1,2(k), відповідаючих краям ЗБ. Поява додаткової

компоненти 1338 cm^{-1} може бути обумовлена існуванням ще менших розмірів графітоподібної наноструктури або додатковим складанням фононних кривих $\omega(\mathbf{k})$. Слід вказати, що виділені на рис.3а компоненти G1,2(k) 1328 і 1352 cm^{-1} дуже близькі до аналогічних компонент в РС від площини СВОПГ $1329 - 1331 \text{ cm}^{-1}$ і $1348 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ [38]. Таке віднесення коливальних ліній G1,2(k) підтверджується як співвідношенням їх інтенсивностей (компоненти G1(k) слабкіші G2(k) [38]), так і близькими частотними інтервалами між ними ($\Delta\nu \approx 19 - 24 \text{ cm}^{-1}$).

З використанням результатів ґрунтовних теоретичних і експериментальних досліджень фононної дисперсії $\omega(\mathbf{k})$ різних коливальних мод графіту [49,50] спостережувані компоненти G1,2(k) в природних монокристалах 2H-MoS₂ ми відносимо відповідно до поперечних і поздовжніх оптичних мод TO(K) і LO(M) в точках K і M на краю ЗБ. Ця ідентифікація коливальних смуг G1,2(k) приведена на рис. 3а,b.

На рис. 2а поруч з компонентою G $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ розміщена лінія G' 1599 cm^{-1} , що відповідає максимуму частоти у фононній зоні $\omega(\mathbf{k})$ і максимальній густині коливальних станів графітової структури [49-51]. Компонента G' має більшу інтенсивність, ніж лінія G, що аналогічно нанопористому графіту на певній стадії електрохімічного травлення [42]. В ІЧ спектрі НА, відпалених при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, також велику інтенсивність

мають G' компоненти 1620 і 1632 cm^{-1} , а основна компонента має частоту 1597 cm^{-1} [43-45]. Зазначимо, що в РС від торця ВОПГ при збудженні $632,8$ нм також спостерігалось дві G' компоненти 1616 і 1622 cm^{-1} [37].

Результати більш детального чисельного розкладання високочастотного максимуму на рис. 2а в області смуг G і G' , що перекриваються, на окремі спектральні компоненти показані на рис. 3с. Виявилось, що в цьому випадку кращі результати дає розкладання на компоненти гаусової форми, що пов'язано з неоднорідним розширенням спектральних компонент і менш глибокими мінімумами в спектрі 2-х похідних d^2I/dv^2 (див. нижню частину рис. 3с). Непогане узгодження похідних d^2I/dv^2 від експериментальної (круглі символи) і розрахованої форм коливальних смуг підтверджує хорошу якість розкладання смуг G і G' на складові компоненти.

Згідно рис. 3с в природних монокристалах 2H-MoS_2 проявляється по парі G і G' компонент. Важливо відзначити, що G компонента 1567 cm^{-1} в точності відповідає положенню G лінії в РС розупорядкованого іонами вуглецю кристалу СВОПГ [38,52]. А другу G компоненту 1584 cm^{-1} на рис. 3с слід відносити до більш впорядкованого стану нанолусок графіту в природних кристалах 2H-MoS_2 . До цього стану графіту повинна відноситися і високочастотна компонента G' 1613 cm^{-1} , що відповідає максимуму в фононній зоні графіту $\omega(\mathbf{k})$ всередині ЗБ. Зазначимо, що в СВОПГ при підвищенні лазерної потужності від 2 до 100 мВт частота лінії G' зменшувалась від 1623 до 1606 cm^{-1} [38, 52]. Це також повинно бути пов'язане зі звуженням фононних зон $\omega(\mathbf{k})$ при розупорядкуючій дії лазерного випромінювання. Спостережувана на рис. 3с частота 1613 cm^{-1} G' компоненти вказує на середній ступінь неупорядкованості аналізованої графітоподібної наноструктури. Спектральні компоненти 1584 і 1613 cm^{-1} , відповідні більш впорядкованим графітовим станам, виділені на рис. 3с більш грубими лініями. Природно, що другу компоненту G' 1598 cm^{-1} слід відносити до більш розупорядкованої графітоподібної наноструктури. Таким чином, нами встановлено, що в природних кристалах 2H-MoS_2 з розмірами до 2 мм проявляються менш і більш розупорядковані графітоподібні наноструктури. Причому з ростом ступеня розупорядкування разом зі зменшенням частоти G компоненти значно знижується і частота G' лінії.

В результаті ретельного аналізу структури коливальних смуг алмазо- і графітоподібних наноструктур, що утворюються в природних монокристалах 2H-MoS_2 , встановлено, що при зменшенні розмірів і розупорядкуванні цих унікальних наноструктур відбувається зменшення ширини відповідних фононних зон $\omega(\mathbf{k})$, що супроводжується як зменшенням частот D і G смуг, так і підвищенням частот коливальних смуг $D(k)$ і $G(k)$, що відповідають краям ЗБ. Це має і інші чіткі експериментальні підтвердження. Зокрема, в [53] при підвищенні температури графіту до 700 К частоти

оптичних фононів E_{2g} і E_{1u} (1582 і 1590 cm^{-1}), активних в раманівській і РЧ спектроскопії, зменшуються на ~ 6 cm^{-1} . А в РС (532 нм) двостінних вуглецевих нанотрубок при зростанні температури до 2800°C частота смуги G зменшується на $10,5$ cm^{-1} , а частота $G(k)$ смуги зростає на $22,6$ cm^{-1} [54]. Таким чином, звуження фононних зон графітоподібних структур проявляється, перш за все, в зростанні нижніх граничних частот $G(k)$, відповідних краям ЗБ. Використовуваний підхід узгоджується і зі зменшенням частот D смуг НА також приблизно на 10 cm^{-1} [36]. Слід зазначити, що і лазерне випромінювання, яке використовується для збудження РС, може впливати на структуру досліджуваного матеріалу [55]. Зокрема, підвищення потужності випромінювання $514,5$ нм від 2 до 100 мВт призводить до зменшення частоти G смуги навіть в ВОПГ $1582 \rightarrow 1578$ cm^{-1} [38, 52]. При цьому в розупорядкованому імплантацією іонів С графіті СВОПГ зменшення частоти смуги G значно більше ($1582 \rightarrow 1567$ cm^{-1}), що в точності дорівнює мінімальній частоті G смуги на рис. 3с.

2.3 Обговорення результатів чисельного аналізу форми вуглецевих коливальних смуг в раманівському спектрі синтезованого монокристалу 2H-MoS_2

Аналогічно чисельному аналізу тонкої структури коливальних смуг в РС природних монокристалів 2H-MoS_2 , ми провели послідовно в два етапи і чисельне розкладання вуглецевих смуг в спектрі синтезованого монокристалу 2H-MoS_2 . Отримані результати при розкладанні виділених коливальних смуг алмазо- і графітоподібних наноструктур в синтезованому монокристалі 2H-MoS_2 (див. вставку на рис.1b) на мінімально допустиму кількість спектральних компонент показані на рис. 4а. А результати більш детального аналізу виділених фрагментів RS при збудженні 488 нм в області коливальних смуг D і $D(k)$ показані на рис. 4b,c.

Через малий вміст неконтрольованих домішок вуглецю у синтезованому монокристалі 2H-MoS_2 на рис.4а смуги D і $D(k')$ мають меншу інтенсивність у порівнянні з відповідними смугами на рис. 2а і більш складну структуру, що ускладнює їх розкладання на окремі спектральні компоненти. Для більш простого розділення близьких смуг D і $G(k)$ в цьому випадку використовувалося збудження 488 нм, при якому смуга $G(k)$ має більшу частоту і віддаляється від D смуги. Природно, що при більш високоенергетичному лазерному збудженні 488 нм смуга $G(k)$ має більшу частоту 1365 cm^{-1} і підвищену інтенсивність у порівнянні з високочастотними смугами G і G' з частотами 1560 і 1602 cm^{-1} відповідно.

Присутність алмазоподібної структури, як і на рис. 2а, підтверджується наявністю добре виражених низькочастотних плеч поблизу 1175 , 1224 і 1289 cm^{-1} , які відносяться відповідно до смуг $D(k)$, $D(k')$ і D (див. рис. 4а). Подібні плечі фактично відсутні в РС розупорядкованих зразків піролітичного графіту, від торців кристалів графіту, СВОПГ або графітових віскерів, де спостерігаються тільки дуже слабкі Т

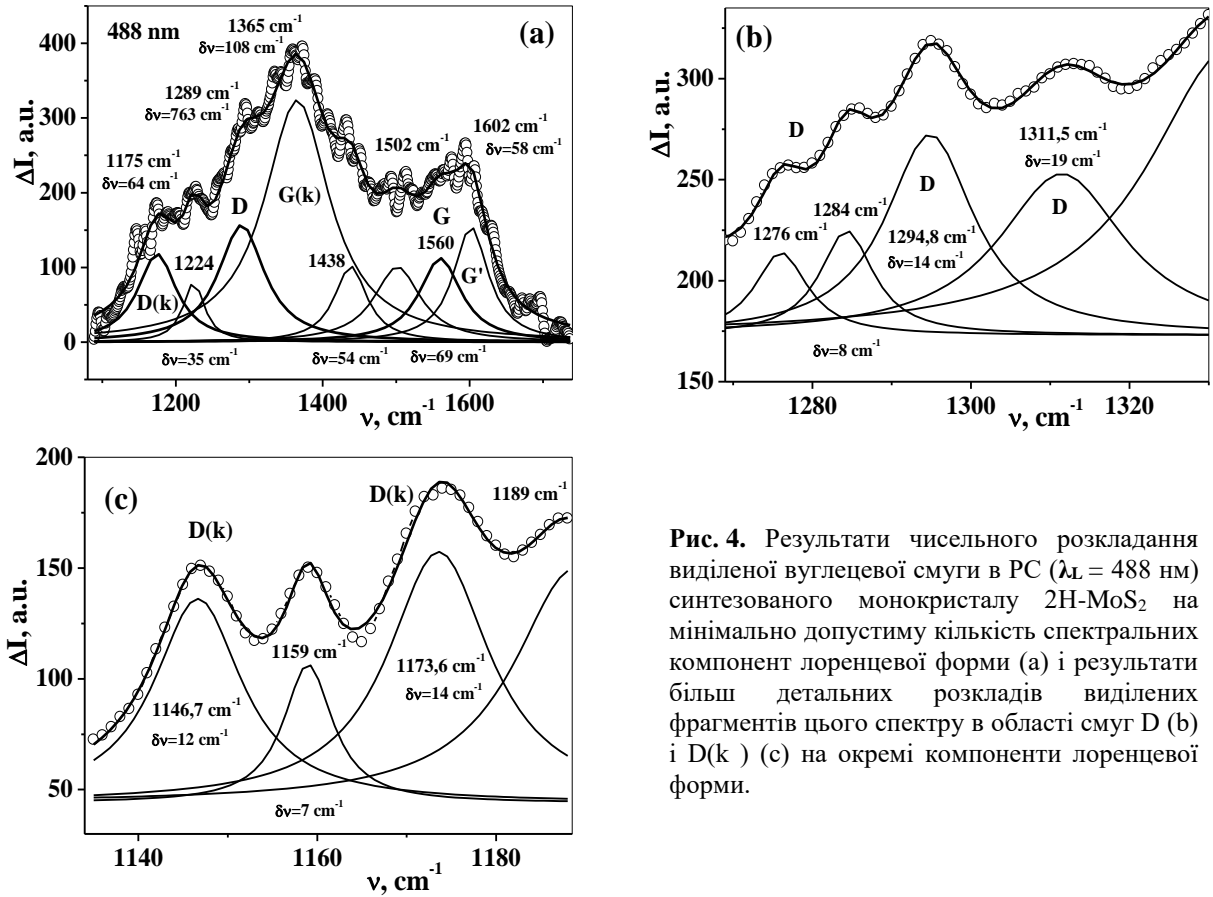


Рис. 4. Результати чисельного розкладання виділеної вуглецевої смуги в РС ($\lambda_L = 488$ нм) синтезованого монокристалу 2H-MoS₂ на мінімально допустимі кількість спектральних компонент лоренцевої форми (а) і результати більш детальних розкладів виділених фрагментів цього спектру в області смуг D (б) і D(k) (в) на окремі компоненти лоренцевої форми.

смуги з частотами 1072 - 1083 cm^{-1} , а також смуги 810, 867 cm^{-1} [37, 52, 56, 57], які істотно зміщені в низькочастотну сторону від розглянутих нами смуг D(k) і D(k'). Спектральні смуги або плечі типу D(k) і D(k') відсутні і в РС нанопористого графіту, одержуваного при електрохімічному травленні високодосконалих монокристалів ВОПГ [42].

Низькочастотна компонента D(k) 1175 cm^{-1} на рис. 4а, яка відповідає коливальним станам алмазоподібної наноструктури на краю ЗБ, зміщена в бік високих частот в порівнянні з відповідною компонентою 1168 cm^{-1} на рис. 2а. Більш того, низькочастотне крило на рис. 4а більш різко обривається в порівнянні з протяжним крилом на рис. 2а. Це пов'язано з меншим вмістом домішок вуглецю і звуженням ширини фононної зони $\omega(k)$ в синтезованому монокристалі 2H-MoS₂ в порівнянні з природним аналогом. При цьому частота компоненти D згідно з даними рис. 3а і 4а зменшується (1314 → 1289 cm^{-1}), а частота компоненти D(k) підвищується (1168 → 1175 cm^{-1}), що є вагомим доказом присутності саме алмазоподібної наноструктури. Якби розглядувані компоненти відносилися до поздовжніх акустичних мод LA графітоподібної структури, то при зменшенні ширини їх фононних зон, частоти LA мод повинні були б зменшуватися. Це підтверджується даними РС СВОПГ в [37], де низькочастотна Т смуга з ростом енергії збуджуючих фотонів зміщується в низькочастотну сторону: при збудженні $\lambda_L = 632,8$ нм

спостерігається коливальна лінія 1115 cm^{-1} , а при $\lambda_L = 488$ нм її частота зменшується до 1072 cm^{-1} , а в менш розупорядкованому піролітичному графіті її частота дорівнює 1083 cm^{-1} [56]. Ясно, що так звану Т смугу [34, 35, 37] в графітових структурах слід пов'язувати з LA модою, частота якої зменшується при звуженні акустичної фононної зони. Це додатково підтверджує ідеологію звуження фононних зон $\omega(k)$ при розупорядкуванні вуглецевих наноструктур і ослаблення їх колективних коливальних властивостей, що розвивається нами.

В області графітової G смуги на рис. 4а аналогічно рис. 2а також проявляються дві компоненти G і G' з частотами 1560 і 1602 cm^{-1} і порівнянними напівширинами $\delta\nu \approx 60 - 70$ cm^{-1} . Характерно, що тут, як і на рис. 2а, більшу інтенсивність має додаткова компонента G', що характеризує значне розупорядкування структури. Вкажемо, що в об'ємних зразках розупорядкованого графіту СВОПГ [38, 52], а також від торців ВОПГ [37] лінії G' спостерігаються в області 1616 - 1624 cm^{-1} і мають значно меншу інтенсивність в порівнянні з основною G лінією 1581 - 1582 cm^{-1} . Але при зростанні потужності лазерного збудження до 100 мВт і підвищенні температури СВОПГ ~ 815 К частота G' компоненти зменшується до 1606 cm^{-1} [38]. Відзначимо, що в нанопористому графіті частота лінії G' дорівнює 1605 cm^{-1} і її інтенсивність сильно зростає [42].

На відміну від РС на рис. 2а з однією смугою

$G(k')$ 1457 cm^{-1} , на рис.4а виділені дві менш інтенсивні смуги $G(k')$ з частотами 1438 і 1502 cm^{-1} . Їх частоти знаходяться з різних сторін від компоненти 1457 cm^{-1} в природних кристалах. Як уже зазначалося вище, поява компоненти $G(k)$ 1365 cm^{-1} , що відповідає краю ЗБ, пов'язане з подвоєнням розмірів елементарних квазікомірок графітоподібних наноструктур. А поява компоненти $G(k')$ (приблизно посередині між лініями $G(k)$ і G) пов'язана з повторним подвоєнням розмірів графітоподібних квазікомірок. В розглядуваному нами більш складному випадку, появу двох смуг типу $G(k')$ 1438 і 1502 cm^{-1} можна пояснити повторним потроєнням розмірів елементарних квазікомірок, що пов'язано з більш сильним розупорядкуванням графітоподібної наноструктури в синтезованому монокристалі 2H-MoS_2 .

Результати більш детального чисельного розкладання обраного фрагмента РС на рис. 4а в районі алмазоподібних смуг D показані на рис. 4б. Тут на низькочастотному крилі більш інтенсивної смуги $G(k)$ проявляється чотири D компоненти лоренцевої форми з частотами 1276 , 1284 , 1295 і 1312 cm^{-1} . На нашу думку найбільш інтенсивні високочастотні компоненти 1295 і 1312 cm^{-1} пов'язані з алмазоподібними наноструктурами малих розмірів. Відзначимо, що їх частоти істотно менші ніж в детонаційних НА з розмірами $\sim 5\text{ nm}$. А більш низькочастотні компоненти 1276 і 1284 cm^{-1} можуть бути обумовлені повторним множенням розмірів елементарних квазікомірок в алмазоподібних наноструктурах менших розмірів, що призводить до додаткового «складання» фононоподібних кривих $\omega(k)$ і прояву в коливальних спектрах багатьох станів всередині ЗБ. Це узгоджується зі зменшенням напівширин спектральних компонент близько 1280 ($\delta\nu = 8\text{ cm}^{-1}$) в порівнянні з більш високочастотними компонентами 1295 і 1312 cm^{-1} ($\delta\nu = 14 - 19\text{ cm}^{-1}$), що обумовлено більшими значеннями нахилу $|dv/dk|$ для фононоподібних гілок в середній частині ЗБ.

Аналогічно тонка структура коливальних смуг в області алмазо-подібних станів $D(k)$ поблизу краю ЗБ

ілюструється на рис. 4с. Тут чітко проявляється три лінії лоренцевої форми з частотами 1147 , 1159 і 1174 cm^{-1} . Можна вважати, що дві найбільш інтенсивні компоненти 1147 і 1174 cm^{-1} , як і в районі D ліній, відносяться до станів $D(k)$ поблизу країв ЗБ алмазоподібних наноструктур відповідно зі зменшенням їх розмірів. А менш інтенсивна компонента 1159 cm^{-1} пов'язана з відображенням прилеглих частин фононоподібних гілок в центр ЗБ в результаті послідовного множення розмірів елементарних квазікомірок при розупорядкуванні алмазоподібної наноструктури.

На рис. 5а, б показані результати більш детального аналізу фрагментів РС синтезованого монокристалу 2H-MoS_2 в областях максимумів інтенсивності (див. рис. 4а), відповідаючих коливальним смугам $G_{1,2}(k)$ і G , G' . В верхній частині рис.5а стрілками вказані положення коливальних смуг $G_1(k)$ 1359 cm^{-1} і $G_2(k)$ 1376 cm^{-1} в РС іонно розупорядкованого кристалу СВОПГ також при збудженні та 488 nm [38]. Видно, що найбільш інтенсивні коливальні лінії на рис. 5а 1360 і 1373 cm^{-1} дуже близькі до компонентів $G_{1,2}(k)$ в СВОПГ і природно повинні мати те ж походження. Відповідно до сказаного вище і рис. 3а ці компоненти відносяться до поперечних і поздовжніх оптичних мод $\text{TO}(K)$ і $\text{LO}(M)$ в точках K і M на краях ЗБ. Більш високочастотні компоненти 1385 і 1391 cm^{-1} можуть бути обумовлені повторним «складанням» фононних гілок $\omega(k)$ графітоподібної наноструктури в результаті подальшого помноження розмірів просторових квазікомірок. Це узгоджується зі зменшенням їх напівширин $\delta\nu = 9\text{ cm}^{-1}$ в порівнянні з напівширинами компонент $G_{1,2}(k)$ $\delta\nu = 12 - 17\text{ cm}^{-1}$. Але вони можуть бути пов'язані і з аномально малими розмірами графітоподібних наноструктур з меншими ширинами відповідних фононних квазізон.

Більш низькочастотні компоненти 1335 і 1345 cm^{-1} на рис. 5а також повинні відноситися до смуг $G(k)$ графітоподібної структури, хоча їх частоти менші частот смуг $G(k)$ $1357 - 1359\text{ cm}^{-1}$ в РС піролітичного графіту і СВОПГ [38, 56]. Разом з тим, зменшення частот $G(k)$ в даному випадку до значення

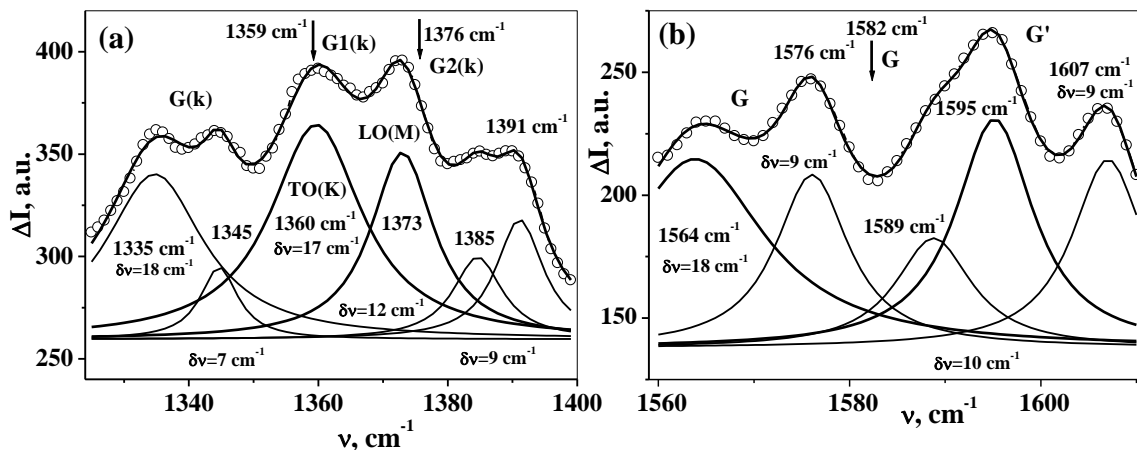


Рис. 5. Результати чисельного розкладання фрагментів РС синтезованого монокристалу 2H-MoS_2 ($\lambda_L = 488\text{ nm}$) в області коливальних смуг $G_{1,2}(k)$ (а) і G , G' (б) на окремі спектральні компоненти лоренцевої форми.

1335 см^{-1} може вказувати на сильний вплив збуджуючого лазерного випромінювання на деякі графітоподібні наноструктури. В результаті цього в них послаблюються хімічні зв'язки С-С і зменшуються частоти смуг $G(k)$ і G . Це підтверджується результатами роботи [58], де в РС багатостінних вуглецевих нанотрубок при зростанні потужності збуджуючого лазерного випромінювання $514,5\text{ нм}$ від $0,1\text{ мВт}$ до 10 мВт частота смуги $G(k)$ зменшується від 1360 до $1346,5\text{ см}^{-1}$, а смуги G від 1599 до $1577,5\text{ см}^{-1}$. Таким чином, в досліджуваних вуглецевих наноструктурах в синтезованому монокристалі 2H-MoS_2 з незначною домішкою вуглецю фактично виявлено ще сильніший розупорядковувальний вплив лазерного випромінювання $\lambda_L = 488\text{ нм}$, в результаті чого частота смуги $G(k)$ зменшилася до 1335 см^{-1} . Зазначимо, що аналогічне зниження частоти смуги $G(k)$ спостерігалось в РС від торців кристалу графіту при збудженні 780 нм [37].

На рис. 5b показані результати чисельного аналізу коливальних смуг графітоподібних наноструктур в області їх основних смуг G і G' . В повній згоді з обговоренням рис. 5a, тут спостерігається істотний зсув частот G смуг 1564 і 1576 см^{-1} в сторону менших частот в порівнянні з еталонним значенням 1582 см^{-1} для ВОПГ і СВОПГ [37, 38, 51, 52]. Це значення відзначено стрілкою на рис. 5b. Частоти G' смуг 1595 і 1607 см^{-1} також зміщені в низькочастотну сторону відносно їх положення $1616 - 1623\text{ см}^{-1}$ в розупорядкованих кристалах СВОПГ або в РС від торців ВОПГ [37, 38, 51, 56]. Спектральні компоненти 1564 і 1595 см^{-1} слід відносити до більш розупорядкованої наноструктури (вони виділені на рис. 5b більш товстими кривими), а пару спектральних компонент 1576 і 1607 см^{-1} , які близькі до частот смуг G і G' при зростанні потужності збудження до 100 мВт [38, 52] - до більш впорядкованих наноструктур.

III. Вивчення алмазо- і графітоподібних станів в раманівських спектрах синтезованих нанокристалітів MoS_2 з малими добавками вуглецю

3.1. Загальний аналіз РС синтезованих нанокристалітів MoS_2 з добавками вуглецю і їх структурні зміни

В зв'язку з виявленням алмазоподібних включень в природних і синтезованих монокристалах 2H-MoS_2 , природних мікрочисталів і нанокристалітів (НК) з добавками вуглецю $\text{MoS}_2(\text{C})$ ми провели більш ґрунтовне вивчення рамановських спектрів (РС) синтезованих НК з більш точним контролем концентрації добавок вуглецю і детальним чисельним аналізом спостережуваних вуглецевих смуг. На відміну від нашої попередньої публікації [59] в цій статті крім першого вивчення вуглецевих наноструктур в монокристалах 2H-MoS_2 більш детально досліджена тонка структура складних

коливальних смуг алмазо- і графітоподібних наноструктур в синтезованих НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ з малими добавками вуглецю. Крім резонансного з екситонними станами збуджуючого лазерного випромінювання He-Ne лазера $632,8\text{ нм}$, ми використовували також випромінювання Ar^+ лазера 488 нм . Отримані при цьому результати частково представлені на рис. 6a. Тут наведено порівняння оглядових РС НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ з вмістом вуглецю $0,5\text{ мас.}\%$ (спектри 1 і 2) і $1\text{ мас.}\%$ (спектр 3). При збудженні 488 нм спостерігається більш простий РС (спектр 1), в якому спостерігаються вузькі лінії коливальних $\nu_2(\text{E}_{2g})$, $\nu_3(\text{A}_{1g})$ і більш широкі смуги обертопу поздовжніх акустичних коливальних 2LA поблизу 450 см^{-1} , а також слабкі смуги сумарних і різницевоїх тонів, в тому числі з участю моди $\text{LA} \approx 232\text{ см}^{-1}$.

При резонансному збудженні $632,8\text{ нм}$ РС НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ значно ускладнюються, що ілюструється спектрами 2 і 3 на рис. 6a. В них істотно підсилюється ШЕФ, особливо сильний в низькочастотній області $\nu < 10^3\text{ см}^{-1}$, де знаходяться основні коливальні смуги MoS_2 , обертони і сумарні тони другого порядку. Слід відзначити істотний перерозподіл інтенсивностей коливальних ν_1 і ν_3 : смуги ν_1 значно підсилюються, а смуги ν_3 аномально послаблюються [13]. Це свідчить про істотну зміну властивостей НК MoS_2 в результаті впливу резонансного лазерного випромінювання $632,8\text{ нм}$. Найбільш яскраво це проявляється в підсиленні характерних для вуглецевих матеріалів D і G смуг в області $1200 - 1700\text{ см}^{-1}$, які менш інтенсивні і з великими шумами в порівнянні з вивченими в монокристалах 2H-MoS_2 . Істотно, що ці смуги підсилюються при заміні довжини хвилі збудження $488\text{ нм} \rightarrow 632,8\text{ нм}$ (див. спектри 1 і 2) і при підвищенні вмісту добавок вуглецю ($0,5\text{ мас.}\% \rightarrow 1\text{ мас.}\%$; див. спектри 2 і 3). Вкажемо також зростання ШЕФ в високочастотній області аналізованих спектрів, яке спостерігається і в ІЧ спектрах відбивання НК MoS_2 . Це доводить достовірність індукування нових електронних станів у забороненій зоні MoS_2 в результаті сильної КЕВ [14-17] і їх підсилення з ростом вмісту добавок вуглецю.

Особливо цікаво спостереження в РС НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ аномального підсилення ліній 662 , 818 і 991 см^{-1} при резонансному збудженні $632,8\text{ нм}$ і підвищенні вмісту добавок атомів С, що ілюструється рис. 6b. Менші зміни РС MoS_2 при збудженні $632,8\text{ нм}$ в публікаціях інших авторів (див. наприклад, [21]) пов'язані з використанням більших розмірів зразків MoS_2 . Ці лінії дуже близькі до розрахованих значень частот обертопу MoS_2 $2\nu_3 = 816\text{ см}^{-1}$ і сумарних тонів $\nu_1 + \nu_2 \approx 670\text{ см}^{-1}$, $2\nu_2 + \text{LA} = 998\text{ см}^{-1}$. Такі відмінності спостережуваних і розрахованих частот цілком допустимі з урахуванням існуючих ангармонічних зміщень частот, які можуть бути як від'ємними, так і позитивними в умовах дії сильних КЕВ [14-17]. Дійсно в роботі [60] пік, що спостерігається в РС MoS_2 при 820 см^{-1} , відноситься до обертопу $2\nu_3(\text{A}_{1g})$, що може бути обумовлено розвитком вимушеного раманівського розсіювання

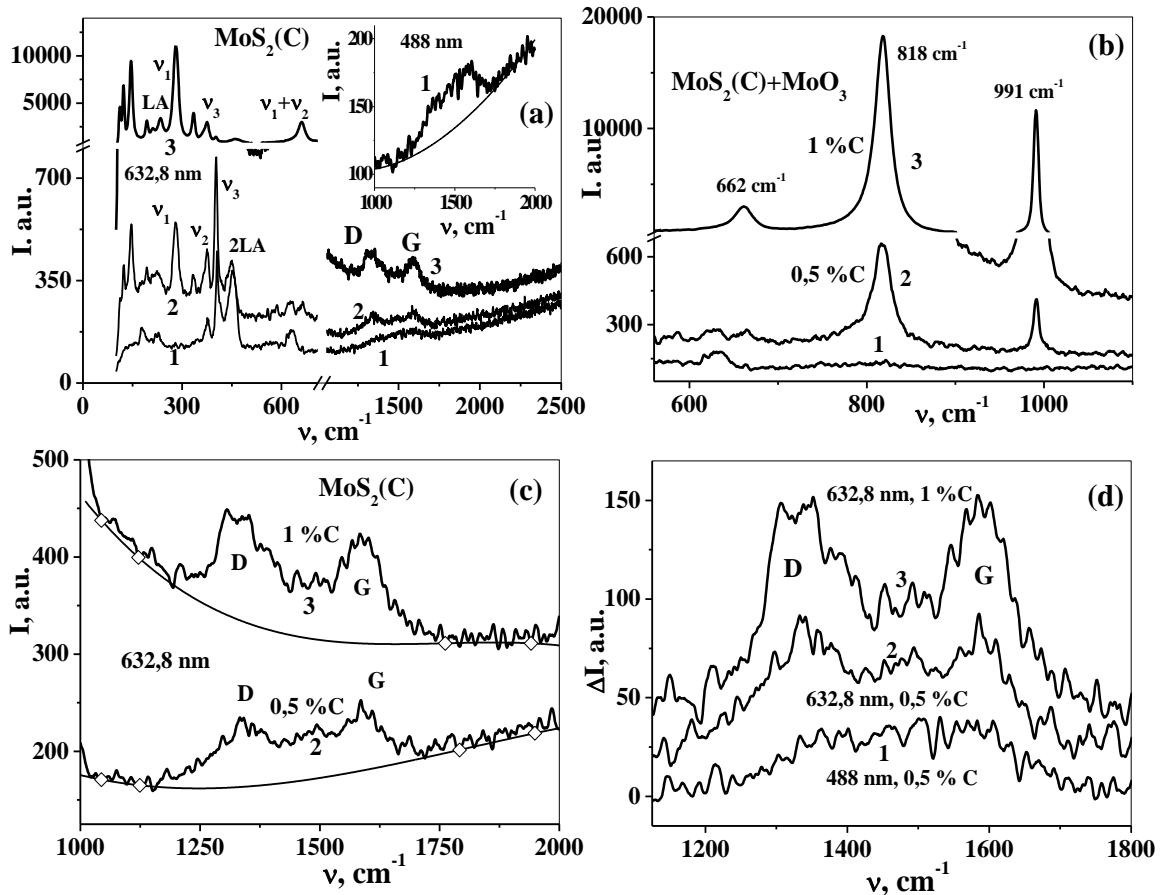


Рис. 6. Порівняння оглядових РС НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ при вмісті вуглецю 0,5 мас.% (спектри 1,2) і 1 мас.% (3) при збудженні 488 нм (1) і 632,8 нм (2,3) (а), порівняння фрагментів спостережуваних РС в області основних коливальних ліній лазерно індукованих наноструктур $\alpha\text{-MoO}_3$ (b), а також виділення широких вуглецевих смуг на широкосмуговому фоні при збудженні 488 нм (вставка на рис.6а) і 632,8 нм (c) і порівняння виділених D і G смуг алмазо- і графітоподібних наноструктур (d).

[13]. Це узгоджується зі значним підсиленням обертону $2A_{1g}$ і ослабленням основної смуги A_{1g} при ультрафіолетовому збудженні РС лазерними лініями 354 нм і 266 нм в області сильного електронного резонансу [61].

Найцікавіше, що сильні лінії 662, 818 і 991 cm^{-1} пов'язуються також з утворенням орторомбічної фази $\alpha\text{-MoO}_3$, яке посилюється з підвищенням температури [23], а також при зростанні потужності резонансного випромінювання 632,8 нм [23, 62, 63]. Було виявлено, що при потужності лазера вище 1 - 5 мВт порошки MoS_2 частково окислюються до триоксиду молібдену MoO_3 . Причому кристали MoS_2 не окислюються з утворенням MoO_3 навіть при високій потужності лазера, в той час як мікрокристалічний порошок MoS_2 легко окислюється [62]. Це обумовлено наявністю в МК і НК великої кількості полярних крайових ділянок і дефектів структури, доступних для окислення. Індуковане лазерним випромінюванням перетворення $\text{MoS}_2 \rightarrow \text{MoO}_3$ спостерігалось і при збудженні РС лазерним випромінюванням 532 нм потужністю 3 мВт (інтенсивність в фокальній області $\sim 100 \text{ кВт/см}^2$) [63]. Слід вказати, що нанопластики $\alpha\text{-MoO}_3$ звичайно отримують тривалим нагріванням кластерів нанолусок MoS_2 на повітрі при 350°C протягом 5

годин [64].

З рис. 6b видно, що при збудженні 488 нм лінії 818 і 991 cm^{-1} фактично відсутні. А для резонансного лазерного збудження 632,8 нм відбувається часткове перетворення $\text{MoS}_2 \rightarrow \text{MoO}_3$, що узгоджується з ослабленням ліній ν_2 і ν_3 MoS_2 (спектри 2 і 3). Істотно, що цей процес підсилюється при зростанні вмісту вуглецю в НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ (0,5 % \rightarrow 1 %). При цьому утворюються великі нанообласті триоксиду молібдену MoO_3 , що підтверджується підсиленням ліній 818 і 991 cm^{-1} при переході від спектру 2 до спектру 3 в 39 і 51 разів, відповідно (див. рис. 6b). Крім того, напівширина основної лінії 818 cm^{-1} при цьому зменшується від значення $\delta\nu = 24,5 \text{ cm}^{-1}$ до 20,9 cm^{-1} . Вкажемо, що при дії неперервного лазерного випромінювання 632,8 нм відбувається і перетворення моноклинного $m\text{-MoO}_2$ в орторомбічний $\alpha\text{-MoO}_3$ [65, 66]. Причому 1D наностержні MoO_2 легше і сильніше окислюються, ніж об'ємний 3D порошок MoO_2 [65]. Нанорозгалужена структура наностержнів 1D MoO_2 легко окислюється під впливом лазерного випромінювання 532 нм потужністю 15 мВт (діаметр 1 мкм). Однак масив подібних наностержнів MoO_2 великої площі і 3D кристали MoO_2 не окислюються лазером навіть при потужності 150 мВт протягом

години [66], що пояснює великий розкид даних в спостережуваних РС НК і МК $\text{MoS}_2(\text{C})$. На закінчення зазначимо, що зворотне перетворення тонких шарів MoO_3 в нанопластики 2H-MoS_2 здійснювалося при сульфуризації MoO_3 при температурі 650 – 1000 °С в присутності парів сірки [67,68].

Важливо, що як MoS_2 [4, 5, 60, 69-71], так і MoO_3 [72, 73] демонструють чудові каталітичні властивості і великий потенціал для фоток аталітичного розщеплення води і виробництва водню в сонячній енергетиці, а також розкладання різних органічних забруднювачів. Для цілей водневої енергетики перспективний композит з серцевиною MoO_3 і оболонкою з MoS_2 [74]. Особливий інтерес представляє і спостережувана нами індуквана малопотужним лазерним випромінюванням 632,8 нм часткова трансформація $\text{MoS}_2 \rightarrow \text{MoO}_3$. Нарешті слід зазначити, що методи фототермальної терапії з використанням наноструктур MoS_2 і MoO_3 забезпечують новий потужний альтернативний метод лікування раку легенів і молочної залози [75, 76].

Леговані Zr нанолісти MoS_2 показали чудову каталітичну і антибактеріальну активність в порівнянні з нелегованим MoS_2 [60]. Помітне підсилення D і G смуг при більшому вмісті добавок вуглецю в НК $\text{MoS}_2(\text{C} = 1\%)$ (див. спектри 2 і 3 на рис. 6а) і зміни структури під дією резонансного випромінювання 632,8 нм свідчить про зростання активності наноструктури $\text{MoS}_2(\text{C})$ до формування графено- і алмазоподібних наноструктур. Ми пов'язуємо це зі зростанням хвильової нелінійності, що сприяє нелінійній взаємодії термічно збуджених низькочастотних коливальних мод з генерацією вищих коливальних станів. Останні наближаються до екситонних і електронних станів, що веде до підсилення сильних КЕВ, зміни цих станів і індукуванню нових електронних станів [14-17]. В зв'язку з цим особлива роль належить виникаючій гетероструктурі $\text{MoS}_2\text{-MoO}_3$. Це обумовлено як значним збагаченням спектру коливань в РС $\alpha\text{-MoO}_3$ в області $\nu < 280 \text{ см}^{-1}$ [23, 62, 63], так і проявом тут акустичних коливальних мод НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ в результаті розупорядковуючої дії випромінювання 632,8 нм, спричиненої згортанням фононних зон, який розглядався в попередньому розділі в зв'язку з ускладненням спектрів в області оптичних мод. Збагачений спектр низьких частот (див. спектри 2 і 3 на рис. 6а), а також коливальні резонанси MoO_3 в області 600 – 1000 см^{-1} (див. рис. 6б) і більш високочастотні вуглецеві D і G смуги сприяють перетворенню теплової енергії в високочастотну область і прояву ефектів сильних КЕВ [14-17].

Для більш детального чисельного аналізу спостережуваних D і G смуг проводилось їх виділення на ШЕФ, що в разі збудження 488 нм ілюструється вставкою на рис.6а, а при збудженні випромінюванням 632,8 нм - на рис.6с. При цьому ділянки ШЕФ в області аналізованих D і G смуг, як і на рис. 1b, апроксимувались поліномами 3-го ступеня з використанням двох опорних точок з низько- і високочастотних сторін від виділених смуг, як це показано на рис. 6с. Порівняння виділених

коливальних D і G смуг в трьох розглянутих нами спектрах показано на рис.6d, де для кращого їх розділення смуги 2 і 3 зміщені вгору на 20 і 40 ум. од. Видно, що у всіх випадках інтенсивності D і G смуг приблизно рівні між собою. Сильно зростають інтенсивності D і G смуг для НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ з концентрацією $\text{C} = 0,5 \text{ мас.}\%$ і зміні збудження 488 нм \rightarrow 632,8 нм (див. смуги 1 і 2), що додатково показує помітну структуроутворюючу роль неперервного лазерного випромінювання, яке використовується при записі РС. При збудженні 632,8 нм і зростанні концентрації вуглецю в НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ від 0,5 % до 1 мас.% інтенсивності D і G смуг зростають більш ніж в 1,5 рази (див. смуги 2 і 3).

3.2 Обговорення результатів чисельного аналізу форми алмазо- і графітоподібних коливальних смуг в раманівських спектрах синтезованих НК $\text{MoS}_2(\text{C})$

Проводилось чисельне розкладання виділених в РС синтезованих НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ коливальних D і G смуг на складові спектральні компоненти. В зв'язку з тим, що виділені коливальні смуги на рис.6d характеризуються надмірними варіаціями інтенсивності і більш складною структурою, як і раніше ми проводили їх чисельне розкладання на окремі спектральні компоненти в два етапи. Спочатку проводилося їх розкладання на мінімально допустиму кількість спектральних компонент, які усередненим чином відображають характерну структуру цих смуг. А потім додатково смуги D, G (k) і G, G', які перекриваються, аналізувалися більш детально з урахуванням їх складної структури.

В обох випадках, як і на рис. 2а, 3а, 4а, b, c і 5а, b хороші результати дає розкладання на окремі компоненти лоренцевої форми, які добре відображають досить інтенсивні далекі крила аналізованих смуг. Отримані результати для вуглецевих смуг D і G в РС НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ при збудженні 632,8 нм і концентраціях вуглецю 0,5 і 1 мас.% при розкладанні на невелике число узагальнюючих спектральних компонент показані на рис. 7а, b. А більш детальні розкладання обраних фрагментів коливальних смуг D, G(k) і G, G' при $\text{C} = 0,5 \text{ мас.}\%$ представлені на рис.8а, b, а у випадку $\text{C} = 1 \text{ мас.}\%$ - на рис. 9а, b. На всіх цих рисунках вказані частотні положення і спектральні півширини $\delta\nu$ складових компонент.

Високочастотні спектральні смуги G близько 1590 см^{-1} на рис. 7а, b відносяться до графітоподібних наноструктур вуглецю. При зростанні вмісту добавок вуглецю в НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ від 0,5 до 1 мас.% інтенсивності G смуг зростають приблизно в два рази, як і слід було очікувати. Їх великі півширини ($\delta\nu \approx 90 - 95 \text{ см}^{-1}$) обумовлені малими розмірами і великим розупорядкуванням графітоподібних наноструктур. Згідно з даними [77] таким значенням $\delta\nu$ відповідають розміри наноструктур $\sim 1 \text{ нм}$. Більш низькочастотні смуги G(k) 1370 см^{-1} на рис. 7а і 1349 і 1392 см^{-1} на рис. 7b відповідають коливальним модам графітоподібної наноструктури на краю ЗБ, які проявляються в

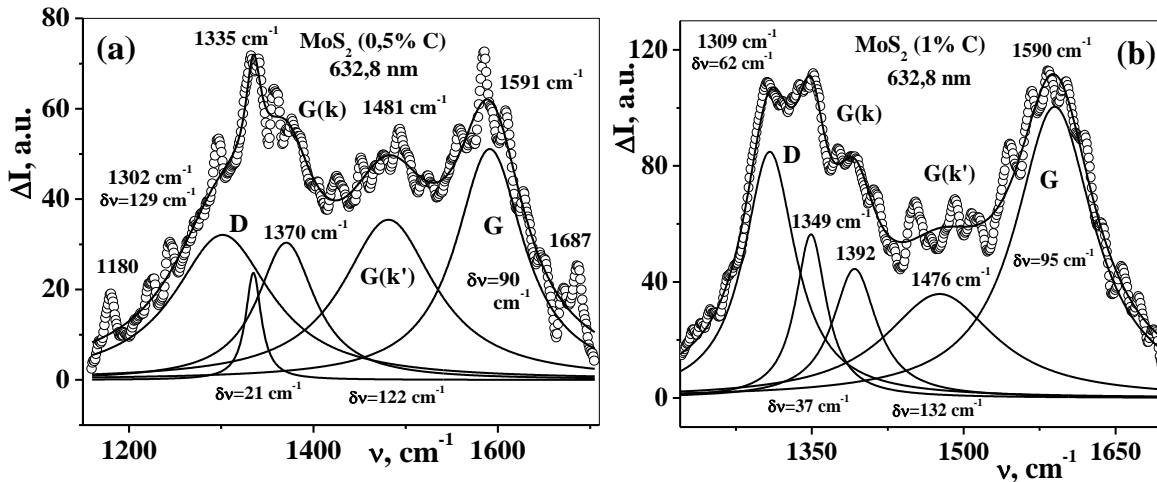


Рис. 7. Результати чисельного розкладання виділених в РС НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ ($\lambda_L = 632,8$ нм) коливальних D і G смуг алмазо- і графітоподібних наноструктур при вмісті вуглецю 0,5 мас.% (а) і 1 мас.% (б) на спектральні компоненти лоренцевої форми.

коливальних спектрах при подвоєнні розмірів елементарних квазікомірок нанографіту, які замість 4 атомів С будуть складатись з 8 атомів.

На рис. 7а між смугами G(k) і G добре проявляється додаткова середня смуга 1481 cm^{-1} з напівшириною $\delta\nu \approx 120\text{ cm}^{-1}$. Її положення добре відповідає частоті ТО моди в середній точці ЗБ згідно вивченої фонної дисперсії графену і графіту [49, 50]. Ця область ЗБ трансформується в центр зони при утворенні надгратки шляхом повторного подвоєння розмірів елементарних квазікомірок нанографіту, і як на рис. 2а позначається G(k'), де $k' \approx k/2$. При зростанні концентрації вуглецю в НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ до 1 мас.% разом з ростом інтенсивності G смуг приблизно в два рази, помітно зростають і інтенсивності смуг G(k) (порівняй рис. 7а,б). Однак при цьому інтенсивність середньої смуги G(k') практично не змінюється, а її внесок в спектр на рис. 7б значно зменшується, що пов'язано з впорядкуванням графітоподібної структури при більшому вмісті добавок вуглецю. Слід зазначити, що разом з трансформацією в центр ЗБ середнього стану моди $\text{TO}(k')$, подібне перетворення відбувається і для середнього стану моди $\text{LO}(k')$. Однак частота моди $\text{LO}(k')$ згідно з даними [49,50] $\sim 1595\text{ cm}^{-1}$ і її відображення в центр ЗБ призводить до зміщення G смуги в бік високих частот і її розширенню, що і спостерігається на рис. 7а,б. Слід вказати, що при розупорядкуванні структури і порушенні правил відбору і ІЧ активна мода $E_{1u} \approx 1588\text{ cm}^{-1}$ [51] може вносити вклад в спостережувану G смугу.

Спектральні лінії 1302 і 1309 cm^{-1} на рис. 7а,б відповідають D лініям наноалмазів (НА). Зростання інтенсивності D смуги більш ніж в два рази, а також зменшення її півширини $\delta\nu$ від 129 cm^{-1} до 62 cm^{-1} , тобто приблизно в два рази, при зростанні вмісту атомів С в НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ $0,5 \rightarrow 1$ мас.%, зумовлено зростанням розміру і впорядкуванням алмазоподібної наноструктури. У той же час різка компонента 1335 cm^{-1} на рис. 7а при збудженні $632,8$ нм в повній згоді з компонентами 1328 і 1338 cm^{-1} на рис. 3а в РС

природних монокристалів 2H-MoS_2 повинна відповідати графітоподібним станам.

На рис. 7а аналогічно компоненті 1687 cm^{-1} на височастотному крилі G смуги, на низькочастотному крилі D смуги проявляється різка компонента 1180 cm^{-1} . Раніше було встановлено зв'язок цієї компоненти з sp^3 гібридизацією, хоча глибоке розуміння цього феномена було відсутнє і цю смугу позначали Т смугою [34, 35]. Відповідно до проведеного в розділі 3 аналізу (див. рис.2а і 4а) природно ототожнювати лінію 1180 cm^{-1} зі станом D(k). Ця компонента в порівнянні з виявленими в монокристалах 2H-MoS_2 смугами 1168 і 1178 cm^{-1} вказує на подальше звуження фонних зон $\omega(\mathbf{k})$ алмазоподібної структури в НК $\text{MoS}_2(\text{C})$.

На рис. 8а,б представлені результати детального чисельного розкладання фрагментів РС НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ в області D і G смуг при вмісті вуглецю 0,5 мас.% і збудженні $632,8$ нм. До смуг D алмазоподібної структури на рис.8а відносяться компоненти 1297 і 1312 cm^{-1} , а компоненти $1327 - 1342\text{ cm}^{-1}$ безсумнівно відносяться до складових смуги G1(k) графітоподібної структури, відповідаючих станам $\text{TO}(K)$ в точці K на краю ЗБ. А близькі компоненти 1357 і 1362 cm^{-1} відносяться до смуги G2(k), що відповідає станам $\text{LO}(M)$ біля точки M ЗБ, як це було показано вище. Така структура коливальних смуг G1,2(k) може бути обумовлена неоднорідністю досліджуваних зразків агломератів синтезованих НК $\text{MoS}_2(\text{C})$. Слід вказати, що алмазоподібні компоненти 1297 і 1312 cm^{-1} дуже близькі до ліній 1295 і 1312 cm^{-1} в RS синтезованого монокристалу 2H-MoS_2 (див. рис. 4б). Поява височастотних компонент 1377 і 1386 cm^{-1} на рис. 8а пов'язана з більш сильним розупорядкуванням графітоподібної наноструктури в НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ в результаті подальшого множення розмірів квазікомірок. Подібні спектральні компоненти ми будемо позначати G(k'').

На рис. 8б видно чіткі лінії G і G' з частотами 1585 і 1610 cm^{-1} і напівшириною $\delta\nu = 13\text{ cm}^{-1}$, що характеризує досить високу якість графітоподібних утворень. Тут також спостерігаються додаткові

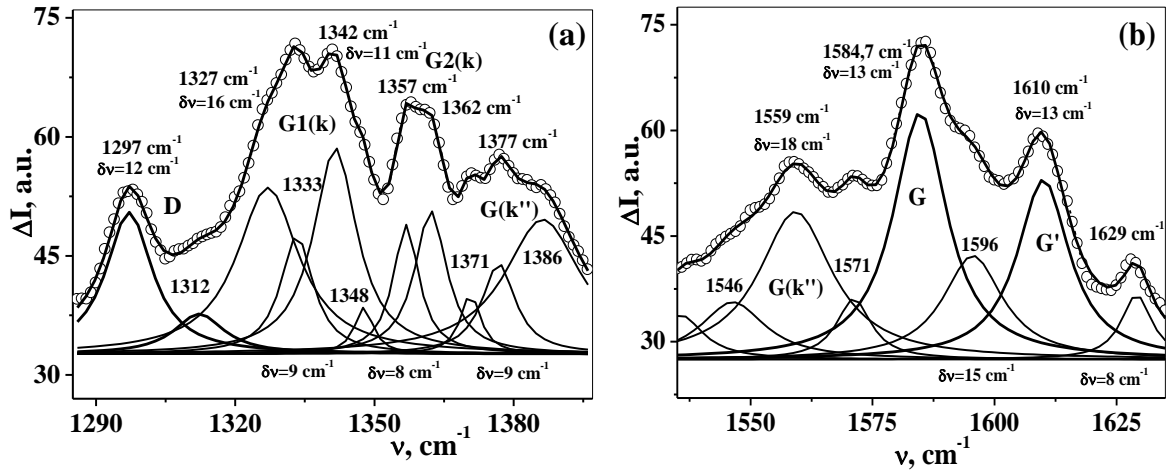


Рис. 8. Результати детального чисельного розкладання фрагментів РС ($\lambda_L = 632,8$ нм) НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ при вмісті вуглецю 0,5 мас.% в області алмазних D смуг (а) і графітових G смуг (б) на спектральні компоненти лоренцевої форми.

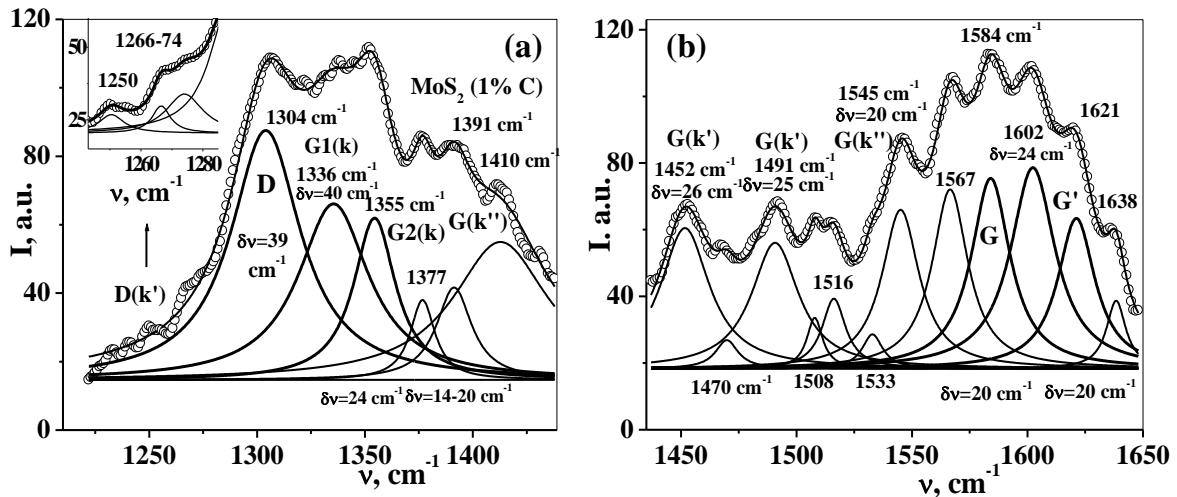


Рис. 9. Результати детального чисельного розкладання фрагментів РС ($\lambda_L = 632,8$ нм) НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ при вмісті вуглецю 1 мас.% в області алмазних D смуг (а) і графітових G смуг (б) на спектральні компоненти лоренцевої форми.

компоненти 1596 і 1629 cm^{-1} , які пов'язані з неоднорідністю наноструктури. Аналогічно смугі $G(k'')$ на рис. 8а з низькочастотного боку від смуги G на рис 8б також спостерігаються подібні компоненти $1546 - 1559 \text{ cm}^{-1}$, які будемо позначати $G(k'')$. Для цих смуг на рис. 8а, б величини хвильових векторів k'' відповідно близькі до значень $3k/4$ і $k/4$, де хвильовий вектор k відноситься до краю ЗБ. В області узагальнюючої середньої компоненти $G(k')$ 1481 cm^{-1} на рис. 7а в інтервалі $1450 - 1490 \text{ cm}^{-1}$ також проявляється тонка структура смуги, яка характеризує неоднорідність разупорядкованої графітоподібної наноструктури.

На рис. 9а, б показані результати детального чисельного розкладання фрагментів РС НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ в області алмазо- і графітоподібних смуг при концентрації $C = 1$ мас.% і також $\lambda_L = 632,8$ нм. Дуже важливо, що з ростом вмісту атомів C в два рази, інтенсивність алмазної D смуги 1304 cm^{-1} на рис. 9 в порівнянні з компонентою 1297 cm^{-1} на рис. 8а зростає

більш ніж в 4 рази. На низькочастотному крилі D смуги проявляються слабкі компоненти $1250, 1266$ і 1274 cm^{-1} смуги $D(k')$, які детально показані на вставці рис. 9а. По сусідству з D смугою на рис.9а спостерігаються графітоподібні смуги $G_{1,2}(k)$ з частотами 1336 і 1355 cm^{-1} . В порівнянні з аналогічними смугами на рис.8а вони зміщені в бік менших частот, що пов'язано з розширенням графітоподібної фононної зони. Слід зазначити, що вони інтенсивніші приблизно в два рази і не містять тонкої структури, що вказує на більшу однорідність структури при $C = 1$ мас.%.

На рис. 9б показана детальна структура графітоподібної смуги в РС синтезованих НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ при $C = 1$ мас.% і збудженні $632,8$ нм. Тут також добре проявляються основні компоненти G і G' з частотами 1584 і $1602, 1621 \text{ cm}^{-1}$, але присутні і додаткові лінії 1567 і 1638 cm^{-1} . На рис. 9б, на відміну від рис.8б, показана більш широка область в районі G смуги, що включає компоненти 1452 і

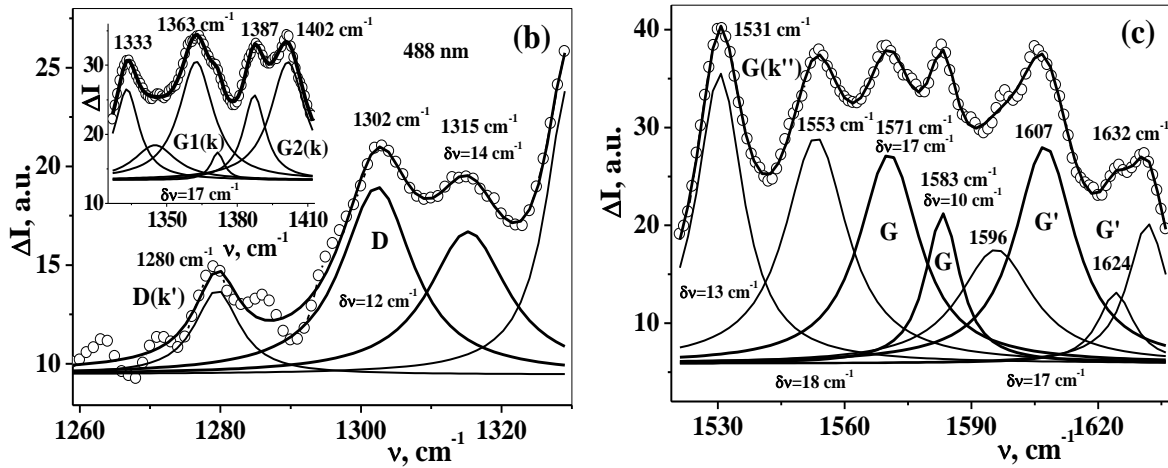


Рис. 10. Результати детального чисельного розкладання фрагментів РС НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ при $C = 0,5$ мас.% і збудженні 488 нм в області алмазоподібних D смуг (а) і графітоподібних G смуг (б) на спектральні компоненти лоренцевої форми.

1491 cm^{-1} складної середньої смуги $G(k')$. Крім того, на рис. 9a,b проявляються досить інтенсивні компоненти смуг $G(k')$. Їх частоти $1377 - 1410 \text{ cm}^{-1}$ і 1545 cm^{-1} близькі до аналогічних компонент на рис. 8a,b, що підтверджує їх достовірність.

При збудженні 488 нм в виділеній вуглецевій смугі синтезованих НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ при $C = 0,5$ мас.% (див. спектр 1 на рис. 6d) максимальна інтенсивність спостерігається для середньої частини спектру, де можна виділити компоненти 1453 і 1502 cm^{-1} смуги $G(k')$. В цьому полягає відмінність від коливальних смуг на рис. 7a,b при збудженні $632,8$ нм, де максимальні інтенсивності спостерігаються для рознесених D і G смуг. Ми думаємо, що в таке розупорядкування вуглецевої структури при $C = 0,5$ мас.% додатковий внесок вносить і велика енергія фотонів ($2,54 \text{ eV}$) збуджуючого випромінювання 488 нм. Частотне положення G смуги 1579 cm^{-1} також свідчить на істотне розупорядкування наноструктури. Велика напівширина $\delta\nu \sim 130 \text{ cm}^{-1}$ аналізованої G смуги вказує на розмір графітоподібних лусочок менше 1 nm .

Результати більш детального чисельного аналізу низькочастотного крила смуги $G(k)$, де повинні знаходитися вклади алмазоподібної наноструктури, показані на рис. 10a. Тут алмазоподібна D компонента 1302 cm^{-1} зміщена в низькочастотний бік порівняно з більш інтенсивною лінією 1304 cm^{-1} на рис. 9a, що обумовлено меншими розмірами алмазоподібної наноструктури. А компонента $D(k')$ 1280 cm^{-1} на рис. 10a щодо відповідних компонент $1266, 1274 \text{ cm}^{-1}$ в спектрі НК при $C = 1$ мас.% і збудженні $632,8$ нм (див. вставку на рис. 9a) зміщена у високочастотний бік. Це ясно вказує на меншу ширину фононної зони $\omega(k)$ алмазоподібної наноструктури при $C = 0,5$ мас.% до того ж при дії більш високоенергетичного випромінювання 488 нм.

На вставці рис. 10a представлена структура складної смуги $G(k)$, де виділяються спектральні

компоненти $G_{1,2}(k)$ відповідно з частотами 1363 cm^{-1} і $1387, 1402 \text{ cm}^{-1}$. Зазначимо, що в РС ВОПГ при збудженні 488 нм частоти ліній $G_{1,2}(k)$ відповідно рівні 1359 і 1376 cm^{-1} [38]. Таким чином, через менші розміри і більше розупорядкування досліджуваної графітоподібної структури в НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ при $C = 0,5$ мас.% частоти смуг $G_{1,2}(k)$ додатково зміщуються в бік високих частот. На рис. 10b показані результати детального аналізу структури фрагменту РС в області графітових смуг G і G' для НК при $C = 0,5$ мас.% і збудженні 488 нм. Тут спостережувані лінії G і G' мають частоти $1571, 1583 \text{ cm}^{-1}$ і 1607 cm^{-1} , які відносно аналогічних компонент $1584,7 \text{ cm}^{-1}$ і 1610 cm^{-1} при збудженні $632,8$ нм (див. рис. 8b) зміщені в низькочастотний бік. Це підтверджується і зміщенням компонент 1531 і 1553 cm^{-1} смуги $G(k'')$ на рис. 10b в сторону менших частот щодо відповідних компонент 1546 і 1559 cm^{-1} на рис. 8b при збудженні $632,8$ нм. Ці факти чітко доводять звуження фононних зон для графітоподібної структури в НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ при $C = 0,5$ мас.% і $\lambda_L = 632,8$ нм.

Таким чином, для всіх виділених в раманівських спектрах синтезованих НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ з добавками вуглецю $0,5$ і 1 мас.% коливальних смуг вуглецевих наноструктур виявлені спектральні компоненти алмазо- і графітоподібних наноструктур. Вивчено їх зміни при збільшенні вмісту атомів C і дії лазерних випромінювань 488 і $632,8$ нм.

IV. Обговорення результатів

Виявлення проявів алмазо- і графітоподібних структур в раманівських спектрах (РС) природних і синтезованих монокристалів 2H-MoS_2 , мікрокристалів (МК) молібденіту, а також синтезованих нанокристалів (НК) $\text{MoS}_2(\text{C})$ з малими добавками вуглецю вказує на здатність шаруватих структур діхалькогенідів перехідних

металів (ДХПМ) включати вуглець в свою структуру. Більше того, встановлена особлива структуроутворююча здатність структур 2H-MoS_2 від нано- до макророзмірів утворювати алмазо- і графітоподібні наноструктури з маловивченими раніше властивостями. Відомо, що шляхом термічного відпалу на повітрі наноалмазів (НА) при температурі близько $500\text{ }^\circ\text{C}$ можна очистити їх від неалмазно оболонки і зменшити їх розміри [77]. Виявилось, що очищені і зменшені кристалічні НА залишалися стабільними до $1,1\text{ нм}$, а при розмірах менше 1 нм вони аморфізуються. Проведені нами спектральні дослідження дозволили встановити існування алмазоподібних структур з низькими частотами $1284, 1295 - 1312\text{ см}^{-1}$ і розмірами менше 1 нм . Ймовірно, їх знаходження в синтезованих монокристалах і агломератах НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ сприяє підвищенню їх стабільності, як і стабільності графітоподібних структур, коливальні G лінії яких мали напівширини $\Delta\nu \sim 10\text{ см}^{-1}$, що порівняно або навіть менше ніж в монокристалах ВОПГ. Перехід алмазо- і графітоподібних наноструктур до квазімолекулярних розмірів відкриває нові перспективи для досліджень і застосувань від нелінійно-квантової фізики до біомедицини [78, 79].

Виявлена нами зміна електронних станів НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ при дії резонансного з екситонними станами випромінювання $632,8\text{ нм}$, включаючи посилення широкосмугового електронного фону, аномальне підсилення обертонів і сумарних тонів і утворення триоксиду молибдену $\alpha\text{-MoO}_3$ з характерними сильними лініями 818 і 991 см^{-1} (див. рис. 6b), а також істотне збагачення спектру низькочастотних коливань (рис. 6a) відкриває новий напрямок зміни і керування електронними властивостями наночастинок. Прояви в РС акустичних мод НК $\text{MoS}_2(\text{C})$, поява в цій області низькочастотних коливань $\alpha\text{-MoO}_3$, а також присутність більш високочастотних коливальних резонансів вуглецевих наноструктур і адсорбованої води сприяє ефективному перекачуванню теплової енергії у високочастотну область, що відкриває нову область реальності, пов'язану з сильними КЕВ [14-17]. Зокрема, в роботі [80] було показано, що алмазоподібний вуглець і термічно відпалені алмазні тонкі плівки виявляють SERS активність без будь-яких металевих наноструктур на їх поверхнях, що, безсумнівно, пов'язане зі зміною електронних станів.

Спостереження трьох характерних спектральних особливостей алмазоподібних станів, а саме спектральних компонент D , $D(k)$ і $D(k')$ з частотами $\nu = 1285 - 1315\text{ см}^{-1}$; $1224 - 1280\text{ см}^{-1}$ і $1168 - 1180\text{ см}^{-1}$, відповідно, є вагомим доказом утворення наноструктур з sp^3 -гібридизацією і проявів їх колективної природи, включаючи утворення алмазоподібних фононних зон. Вкажемо, що для НК MoS_2 також утворюються цибулеподібні структури [21, 81, 82], які завдяки внутрішньому самостисненню можуть виконувати роль нанопресів для синтезу НА [7]. Для переконливості висновку про виникнення алмазо- і графітоподібних структур в синтезованих НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ ми провели порівняння

виділених нами спектральних компонент з положенням смуг $G(k)$ в РС одностінних (ОВНТ) і багатостінних (БВНТ) вуглецевих нанотрубках, від торців ВОПГ, а також імплантованого іонами C^+ графіту (С-ВОПГ). При цьому ми використовували експериментальні дані, отримані в роботах [38, 52, 83]. На рис. 11 показано зміна частот смуг $G(k)$ в РС послідовності вуглецевих матеріалів ОВНТ, ВОПГ, БВНТ і С-ВОПГ при збудженні $632,8\text{ нм}$ (крива 1) і 488 нм (крива 2). Мінімальні значення частот $G(k)$ смуг у випадку $632,8\text{ нм}$ рівні 1323 і 1324 см^{-1} досягаються в РС ОВНТ і від торця ВОПГ, тобто вони можуть перекиватися з D лініями НА. В більш розупорядкованих зразках БВНТ і С-ВОПГ частоти смуг $G(k)$ зростають відповідно до 1335 і 1352 см^{-1} і добре розділяються з D лініями НА. В разі використання збудження 488 нм для всіх розглянутих вуглецевих матеріалів $G(k)$ смуги розташовуються вище 1350 см^{-1} .

На рис. 11а показана також зміна частоти D ліній алмазоподібних структур в НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ при зростанні концентрації вуглецю від $0,5$ до $1\text{ мас.}\%$ і збудженнях 488 і $632,8\text{ нм}$. Видно, що зниження частот D ліній до значень 1297 і 1304 см^{-1} дозволяє впевнено розділяти їх з компонентами проаналізованих нами графітоподібних наноструктур. На вставці рис. 11а показана зміна частот компонент $G1(k)$ і $G2(k)$, відповідаючих оптичним модам графіту $\text{TO}(K)$ і $\text{LO}(M)$ в точках K і M на краях ЗБ, при підвищенні вмісту вуглецю в НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ від $0,5$ до $1\text{ мас.}\%$ і $\lambda_L = 632,8\text{ нм}$. З ростом концентрації атомів C частоти $G1,2(k)$ зменшуються $\sim 4 - 5\text{ см}^{-1}$, а частоти D ліній, навпаки, зростають $\sim 7\text{ см}^{-1}$, що підтверджує їх відповідність різним структурам. Така зміна частот компонент D і $G1,2(k)$ обумовлена розширенням відповідних фононних зон $\omega(k)$, для яких D лінія є верхньою межею, а смуги $G1,2(k)$ - нижніми.

Істотне впорядкування графіто- і алмазоподібних структур при вмісті вуглецю $1\text{ мас.}\%$ впливає з ослаблення смуги $G(k')$ на рис. 7b і підсилення D компоненти більш ніж в 4 рази, а також зменшення її напівширини $\Delta\nu$ більш ніж в 2 рази. Крім того, частоти коливань алмазоподібних структур практично не залежать від енергії фотонів збуджуючого випромінювання. Так для НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ з вмістом $0,5\text{ мас.}\%$ вуглецю частота D лінії дорівнює 1297 см^{-1} при збудженні $632,8\text{ нм}$, а при 488 нм - 1302 см^{-1} (див. лівий нижній край рис. 11а). У той же час для всіх графітоподібних матеріалів частоти смуг $G(k)$ значно зростають при використанні лазерного випромінювання з більшою енергією фотонів, що ілюструється рис. 11а. Зокрема, частоти компонент $G1,2(k)$ при збудженні 488 нм зростають на 10 і 35 см^{-1} , що показано стрілками на вставці рис. 11а. Підвищення частот смуг $G1,2(k)$ від 1359 і 1376 см^{-1} при $\lambda_L = 488\text{ нм}$ [38] до значень $1363, 1387$ і 1402 см^{-1} в НК $\text{MoS}_2(\text{C} = 0,5\text{ мас.}\%)$ (див. вставку на рис. 10а) вказує на рекордне підвищення нижніх країв графітоподібних фононних зон. Фактично незалежність частот D ліній від значень λ_L , спостереження смуг $D(k)$ і $D(k')$, а також протилежні залежності частот компонент D і $G1,2(k)$ від

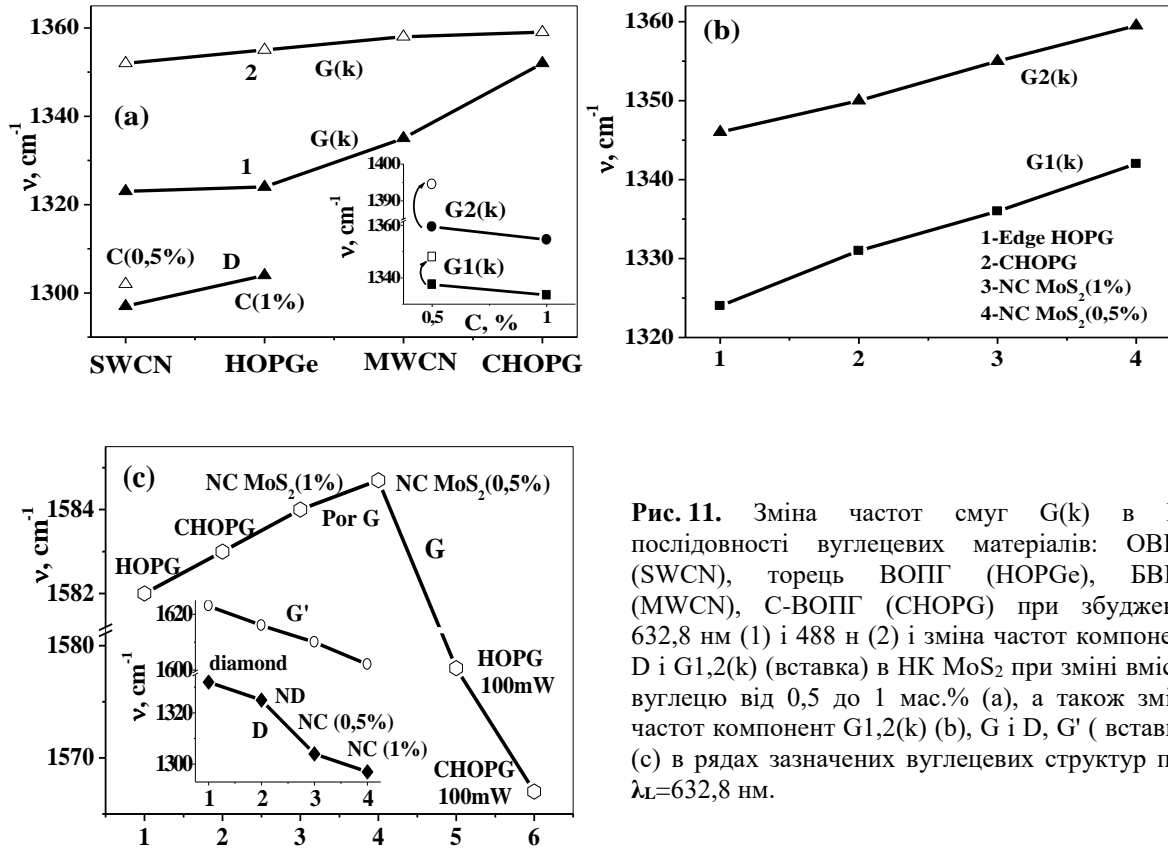


Рис. 11. Зміна частот смуг G(k) в РС послідовності вуглецевих матеріалів: ОВНТ (SWCN), торець ВОПГ (HOPGe), БВНТ (MWCN), С-ВОПГ (CHOPG) при збудженні 632,8 нм (1) і 488 н (2) і зміна частот компонент D і G1,2(k) (вставка) в НК MoS₂ при зміні вмісту вуглецю від 0,5 до 1 мас.%. (а), а також зміна частот компонент G1,2(k) (b), G і D, G' (вставка) (c) в рядах зазначених вуглецевих структур при $\lambda_L=632,8$ нм.

концентрації добавок вуглецю в НК MoS₂(C) є переконливим доказом спостереження алмазоподібних станів.

Строге розділення ліній D на в центрі ЗБ і його графітоподібної оболонки на краю ЗБ G(k), які перекриваються, раніше було виконано в з використанням ІЧ спектроскопії [43-45]. Використання ІЧ спектрів, крім досягнення хорошого відношення сигнал/шум, має ще й ту перевагу, що положення G(k) смуг в ІЧ спектрах не змінюється, як в РС. Істотно, що ІЧ поглинання алмазної серцевини і її графітової оболонки аномально зростає при підвищенні температури відпалу детонаційних НА до ~ 1000 °C [43-45], що особливо проявляється для смуги D(k). Спостережувані при цьому частоти ліній G1,2(k) 1353 і 1372 cm^{-1} відповідають коливальним модам TO(K) і LO(M) в точках K і M на краях ЗБ. Ці частоти дуже близькі до результатів робіт [37, 38] при збудженні 515,5 нм для С-ВОПГ (1350, 1368 cm^{-1}) і торця ВОПГ (1352 і 1369 cm^{-1}), де немає ідентифікації спостережуваних смуг. Але важливо, що ці частоти більше частот цих мод для зразків ВОПГ при нормальних умовах, які визначені по непружному розсіюванні рентгенівських променів TO(K) = 1265 cm^{-1} і LO(M) = 1323 cm^{-1} [49]. Таким чином, вплив лазерного випромінювання 514,5 нм призводить до таких же високочастотних зміщень коливальних смуг G1,2(k), як і термічний відпал НА при температурі 1000 °C.

Утворення в НК MoS₂(C) алмазо- і графітоподібних наноструктур з рекордно низькими

значеннями частот D компонент і високими частотами смуг G1,2(k) відкриває перспективу аналізу змін частот різних коливальних станів алмазної і графітової структур при максимальному їх розупорядкуванні, що ілюструється рис. 11b, c. На рис. 11b показано значне зростання частот коливальних компонент G1(k) і G2(k), відповідних модам TO(K) і LO(M), при послідовному розупорядкуванні структури від торця ВОПГ (HOPGe) і С-ВОПГ [37, 38] до НК MoS₂(C) з вмістом вуглецю від 1 і 0,5 мас.%. При цьому частоти G1,2(k) зростають на 15 - 18 cm^{-1} , що значно більше, ніж їх зміна при заміні збудження 514,5 нм \rightarrow 488 нм (8 - 9 cm^{-1}). З цього прикладу видно доцільність вивчення низьких концентрацій атомів C \sim 0,5 мас.% і підбору саме такої послідовності вуглецевих структур, для яких частоти смуг G1,2(k) розташовуються приблизно еквідистантно.

На рис. 11c показано зміни частоти основної графітової лінії G (1582 cm^{-1} в ВОПГ), а також на вставці фундаментальної алмазної D лінії 1332 cm^{-1} і високочастотного супутника G' лінії G (1623 cm^{-1} від торця ВОПГ [37]) в подібних рядах матеріалів з розупорядкуванням структури. Зокрема, частота фундаментальної лінії G при розупорядкуванні графіту спочатку зростає і досягає максимального значення 1584 - 1585 cm^{-1} у вивчених нами НК MoS₂(C) і нанопористому графіті [42]. Дуже цікавим є сильне зменшення частот G ліній при дії лазерного випромінювання 514,5 нм з підвищеною до 100 мВт потужністю [38, 52]. Зміна частоти збудження тут

несуттєва при зменшенні частоти G лінії на 38 см^{-1} , так як вважається, що ці лінії не зміщуються при зміні λ_L . За співвідношенням інтенсивностей стоксових і антистоксових компонент G ліній автори [38, 52] визначили в ВОПГ і СВОПГ температури 647 і 815 K, що не зовсім коректно, тому що за нашими даними при резонансному раманівському розсіянні в графіті і графені, як і в зразках НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ [13, 84] починають розвиватися процеси вимушеного розсіювання навіть при менших потужностях лазерного випромінювання. Це підтверджується істотною відмінністю частот стоксових і антистоксових компонент $G_{1,2}(\mathbf{k}) \sim 7 \text{ см}^{-1}$ при збудженні як 632,8 нм, так і 488 нм [38]. Крім того, інтенсивне лазерне випромінювання призводить до суттєвих змін структури і властивостей речовини [12, 55, 85].

На вставці рис. 11с видно приблизно таке ж аномальне зменшення частоти алмазоподібної D лінії $\sim 35 \text{ см}^{-1}$ в спостережуваних нами алмазоподібних наноструктурах в НК $\text{MoS}_2(\text{C})$. Для компоненти G' також спостерігається зменшення частоти більш ніж на 20 см^{-1} в НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ з малими добавками вуглецю. На відміну від зростання частот $G_{1,2}(\mathbf{k})$ на рис. 11b, які пов'язані з дном графітоподібної фононної зони $\omega(\mathbf{k})$, частоти компонент D , G і G' , пов'язані з верхніми краями відповідних фононних зон, зменшуються, що і повинно бути при зменшенні ширини фононних зон.

Проаналізуємо можливі фізичні механізми виникнення алмазоподібних наноструктур в НК $\text{MoS}_2(\text{C})$. Відомо, що в тонких шарах і наночастинках багатьох речовин можуть бути стійкими структури, метастабільні для масивних зразків, в тому числі характерні для фаз високого тиску [86]. Особливі властивості НК $\text{MoS}_2(\text{C})$, включаючи збудження вищих коливальних станів, завдяки нелінійній резонансній взаємодії термічно збуджених коливальних мод і підсилення КЕВ [14-17], істотно активують речовину, сприяючи утворенню сприятливих умов для синтезу фаз високого тиску. Зокрема, це має прояв у трансформації наноструктур $\text{MoS}_2 \rightarrow \text{MoO}_3$ під впливом малопотужного лазерного випромінювання 632,8 нм (див. рис. 6b). Аномальне зростання інтенсивності обертонів валентних коливань води ν_{OH} і найбільш сильної дипольної моди кварцу $\nu_3(\text{F}_2)$ спостерігалася раніше в наших роботах [79, 87, 88]. Присутність вуглецю, а також додаткове утворення різного роду дефектів будови НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ веде до зростання хвильової нелінійності. В результаті просторово-часового накопичення нелінійно-хвильових ефектів навіть слабка хвильова нелінійність призводить до значних явищ (наприклад, повного перетворення лазерного випромінювання в гармоніки або стоксове випромінювання при стимульованому раманівському розсіянні).

У монографії [86] повідомляється про отримання стабільних кластерів атомів вуглецю і металу M_8C_{12} ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Hf}, \text{Cr}, \text{Mo}$) з симетрією близькою до Td . В ІЧ спектрах таких кластерів спостерігалися сильні смуги поглинання в області смуг D алмазу і $G(\mathbf{k})$ графіту. Зокрема, для кластерів Zr_8C_{12}

спостерігалася ІЧ смуга $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$. Можливо, в НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ атоми молібдену можуть утворювати хімічні зв'язки не тільки з атомами сірки, але і з домішковими атомами вуглецю, даючи початок утворенню sp^3 гібридизації та синтезу алмазоподібних включень. В роботі [42], присвяченій отриманню та дослідженню нанопористого графіту, вважається, що sp^3 зв'язки можуть утворюватися між графітовими площинами на краях наночастинок.

Слід відзначити роботу з контролюваного отримання алмазо- або графітоподібних наноструктур при використанні надструктур SiC [89]. Вивчалися процеси кристалізації в спочатку аморфних багат шарових надгратках SiC з товщиною шарів 1,6 і 3,2 нм, що чергуються з напиленням вуглецевими шарами товщиною 0,8 і 1,34 нм. При цьому товщини вуглецевих шарів підбиралися кратними міжплощинним відстаням в алмазі в напрямку (111) ($a = 0,205 \text{ нм}$) і графіту в напрямку (002) ($a = 0,335 \text{ нм}$). Залежно від геометричних параметрів надгратки при швидкісному відпалі утворювалися алмазо- або графітоподібні структури, що контролювалося за РС і спектрами фотолюмінесценції.

Моношари MoS_2 товщиною 0,32 - 0,35 нм і з відстанями між ними 0,67 нм [23] також являють короткоперіодичну надгратку, в якій в присутності вуглецю можуть створюватися умови для формування алмазо- і графітоподібних наноструктур. Помітні низькочастотні зміщення спостережуваних компонент D відносно не тільки лінії алмазу 1332 см^{-1} , але і ліній НА 1322 – 1326 см^{-1} пов'язані з дуже малими розмірами утворюваних алмазоподібних наноструктур. Це підтверджується подібністю структури РС на рис. 6a, b і в роботі [85], в якій під впливом фемтосекундних лазерних імпульсів (25 фс) на полікристалічний графіт реалізований синтез алмазоподібної фази, що підтверджувалося даними електронної мікроскопії високої роздільної здатності та дифракції електронів.

На закінчення обговорення проблеми синтезу алмазоподібних наноструктур слід зазначити, що мова йде не про отримання рівноважної об'ємної фази речовини, а про метастабільні наноструктурні утворення, для яких можливі фазові переходи реалізуються при декількох дискретних етапах, розподілених в широкій температурній області [90, 91]. Речовини в проміжних станах при цих дискретних перетвореннях структури можуть отримувати особливі унікальні властивості, які не реалізуються в рівноважних умовах, наприклад, підвищені характеристики міцності або аномально високі інтенсивності в коливальних спектрах [45, 90, 91]. Багатоплановість розглядуваних явищ в НК $\text{MoS}_2(\text{C})$ пов'язана і з ефектами нелінійно-квантового самостиснення речовини [92], а також впливом лазерного випромінювання на структуру і властивості речовини при записі РС [38, 52, 55, 93], що частково аналізувалося вище. В роботі [92] вперше встановлено колапс хвильових функцій ангармонічного осцилятора при збудженні вищих коливальних станів (коливальний квантовий рівень $v \geq 4,5$), що і пояснює універсальний механізм

внутрішнього самостиснення.

Все це вказує на необхідність подальших досліджень умов синтезу алмазоподібних станів вуглецю в різних наноструктурах і надгратках без явного використання високих тисків і температур, що має як фундаментальне, так і практичне значення.

Висновки

1. Вперше показано існування алмазо- і графітоподібних наноструктур в кристалах природного молибденіту і синтезованому монокристалі 2H-MoS₂ з некторольованими малими домішками вуглецю, а також детально вивчені ці вуглецеві наноструктури в синтезованих нанокристалітах (НК) MoS₂(C) з вмістом добавок вуглецю 0,5 і 1 мас.%. В раманівських спектрах (РС) при збудженні 488 нм для алмазоподібних наноструктур спостерігалися рекордно низькі частоти D ліній 1284, 1 295 ± 1312 см⁻¹ (слабо залежать від частоти збуджуючого випромінювання), а для графітоподібних наноструктур - високі частоти смуг G(k) 1387 і 1402 см⁻¹, відповідних коливальним станам на краях зони Бріллюена, і розміри менші 1 нм. Рекордні значення частот компонент D і G(k) вуглецевих наноструктур пов'язані зі звуженням відповідних фононних зон. Для утворення цих наноструктур важливе значення може мати як безпосередній хімічний зв'язок атомів Мо і С, так і особливі кооперативні властивості короткоперіодичних надграток [89].

2. Запропонована і використана нова методика розділення спектральних компонент алмазо- і графітоподібних структур D ≈ G(k), що перекриваються, з урахуванням їх зсувів у бік менших і більших частот при зменшенні розмірів і посиленні розупорядкованості речовини. Показано, що ці зміни частот обумовлені зменшенням ширин відповідних фононних зон.

3. Встановлено посилення D смуг алмазоподібної структури ~ 4 раз і суттєве впорядкування графітоподібної структури при зростанні вмісту вуглецю в НК MoS₂(C) від 0,5 до 1 мас.%. Спостереження в РС сукупностей дискретних спектральних компонент G(k), G(k') і G(k'') графітоподібних структур і компонент D(k) і D(k') алмазоподібних структур доводить, що їх розупорядкування йде переважно шляхом послідовності процесів подвоєння розмірів елементарних квазікомірок.

4. Вперше встановлено істотну зміну електронних станів НК MoS₂(C) при дії резонансного

з екситонними станами лазерного випромінювання 632,8 нм. Це проявляється в посиленні широкосмугового електронного фону, окисленні структури НК MoS₂(C) з утворенням триоксиду молибдену α-MoO₃, що веде до активації утворення і впорядкування алмазо- і графітоподібних наноструктур з участю нанокомпозиту MoS₂ + MoO₃. Зміна електронних станів значною мірою пов'язана зі збудженням вищих коливальних станів і ефектами сильної коливально-електронної взаємодії [14-17], що показує шлях управління електронними властивостями наночастинок.

5. Встановлено, що підвищені значення частот спектральних компонент G(k) в РС графітоподібних структур і навіть ВОПГ, істотно відрізняються від даних непружного розсіяння рентгенівських променів. Це обумовлено зміною структури і властивостей речовини при дії інтенсивного лазерного випромінювання. Зокрема, лазерне випромінювання 514,5 нм призводить до таких же височастотних зміщень коливальних смуг TO(K) і LO(M) графітової структури, як і термічний відпал наноалмазів при температурі 1000 °С.

Подяки

Автори висловлюють подяку д.х.н., проф. Федорову В.Є. (Інститут неорганічної хімії ім. А.В. Ніколаєва, Новосибірськ) за надання даних по раманівському спектру синтезованого ним монокристалу 2H-MoS₂; к.ф.-м.н. Мельнику М.М. (Фізичний інститут ім. П.Н.Лебедева, Москва) за інформацію про спектральні властивості пористої графіту і особливі структуроутворюючі властивості короткоперіодичних надграток; к.х.н. Аксельруд Л.Г. (Львівський національний університет ім. І. Франка) за виконання рентгенівських досліджень; к.х.н. Кеніг-Еттель Н.Б. (Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича, Київ) за підготовку зразків.

Корнієнко М.Є. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник, старший науковий співробітник Науково-дослідного інституту електрооптичних процесів фізичного факультету;

Науменко А.П. - к.ф.-м.н., старший науковий співробітник, завідувач НДІ електрооптичних процесів фізичного факультету;

Куліков Л.М. – д.х.н., старший науковий співробітник, завідувач кафедри тонкого неорганічного синтезу, термодинаміки та кінетики гетерофазних процесів.

- [1] M. Samadi, N. Sarikhani, M. Zirak, H. Zhang, H.-L.Zhang, A. Z. Moshfeg, *Nanoscale Horiz.* 3(3), 90 (2018) (<https://doi.org/10.1039/c7nh00137a>).
- [2] J. Ping, Z. Fan, M. Sindoro, Y. Ying, and H. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* 27(19), 1605817 (2017) (<https://doi.org/10.1002/adfm.201605817>).
- [3] Q. Lv, Ruitao Lv, *Carbon*, 145, 240 (2019) (<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.008>).
- [4] X. Zong, H. Yan, G. Wu, G. Ma, F. Wen, L. Wang, and C. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 130(23), 7176 (2008) (<https://doi.org/10.1021/ja8007825>).

- [5] T. Daeneke, N. Dahr, P. Atkin, R.M. Clark C.J. Harrison, et.al., ACS Nano 11(7), 6782 (2017). (<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnano.7b01632>).
- [6] N.E. Kornienko, Ukr. J. Phys. 47(4), 361 (2002).
- [7] F. Banhart, P.M. Ajayan, Nature 382, 433 (1996) (<https://doi.org/10.1038/382433a0>).
- [8] Anke Krueger, Carbon Materials and Nanotechnology, (WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2010) (<https://doi.org/10.1002/9783527629602.ch7>).
- [9] F. Banhart, Phys. Sol. State 44(3), 399 (2002) (<https://doi.org/10.1134/1.1462655>).
- [10] L.T. Daulton, M.A. Kirk MA, R.S. Lewis, L.E. Rehn, Nucl. Inst.Meth. Phys. Res. B 175-177, 12 (2001) (DOI: [10.1016/S0168-583X\(00\)00603-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(00)00603-0)).
- [11] P. Wesolowski, Y. Lyutovich, F. Banhart, H. D. Carstanjen and H. Kronmuller, Appl. Phys. Lett., 71(15), 1948 (1997) (<https://doi.org/10.1063/1.119990>).
- [12] R. Nušske, A. Jurgilaitis, H. Enquist, M. Harb, Y. Fang, U. Hakanson, and J. Larsson, Appl. Phys. Lett. 100(4), 043102 (2012).
- [13] N.E. Kornienko, A.P. Naumenko, V.O. Gubanov, V.E. Fedorov., S.B. Artemkina, International research and particle conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2019) (Lviv, Ukraine, 2019).
- [14] N.E. Kornienko, Visnyk Kyivskogo Universytetu [Kyiv University Bulletin] 3, 489 (2006) (in Ukrainian).
- [15] N.E. Kornienko, N.P. Kulish, S.A. Alekseev, O.P. Dmitrenko, and E.L. Pavlenko, Optics and Spectroscopy, 109(5), 742 (2010) (<https://doi.org/10.1134/S0030400X10110147>).
- [16] M. Kornienko, A. Naumenko, Ukr. J.Phys. 59(3), 339 (2014) (doi: 10.15407/ujpe58.02.0151).
- [17] 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), chapter 5, 103 (2015).
- [18] V.V. Sobolev, V.V. Nemoshkalenko. Methods of computational physics in the theory of solids (Kiev, Naukova dumka, 1990) (In Russian).
- [19] 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.
- [20] 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(11), 115413 (2013) (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115413>).
- [21] G.L. Frey, R. Tenne, M.J. Matthews, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Phys. Rev. B 60(4), 2883 (1999) (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.2883>).
- [22] J.M. Chen and C.S. Wang, Solid State Communications, 14(9), 857 (1974) ([https://doi.org/10.1016/0038-1098\(74\)90150-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)90150-1)).
- [23] B.C. Windom, W.G. Sawyer, D.W. Hahn, Tribol Lett. 42(3), 301 (2011) (<https://doi.org/10.1007/s11249-011-9774-x>).
- [24] C. Ataca, M. Topsakal, E. Akturk, and S. Ciraci, J. Phys. Chem. C 115(33), 16354 (2011) (<https://doi.org/10.1021/jp205116x>).
- [25] Light Scattering in Solids II. Basic Concepts and Instrumentation, Edited by M. Cardona and G.Guntherodt (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1982).
- [26] L. Akselrud, Y. Grin, J. Appl. Crystallogr. 47(2), 803 (2014) (<https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>).
- [27] Preparation and crystal growth of materials with layered structures”, R.M.A. Lieth (ed.), (Dordrecht-Boston, 1977), chapter 4, R.M.A. Lieth, J.C.J.M. Terhell. Transition Metal Dichalcogenides, 141-223 (https://doi.org/10.1007/978-94-017-2750-1_4).
- [28] I.G. Vasilyeva, I.P. Asanov, L.M. Kulikov. J. Phys. Chem. C, 119(40), 23259 (2015) (doi/10.1021/acs.jpcc.5b07485).
- [29] A. Naumenko, L. Kulikov, N. Konig, Ukr. J. Phys. 61(6), 556 (2016) (<https://doi.org/10.15407/ujpe61.06.0561>).
- [30] S.S. Bukalov, L.A. Leites, R.R. Aysin, Advanced Materials Letters 10(8), 550(2019) (doi: 10.5185/amlett.2019.2268).
- [31] A.P. Naumenko, N.E. Kornienko, V.M. Yashchuk, V.N. Bliznyuk, S. Singamaneni, Ukr. J. Phys. 57(2), 197 (2012).
- [32] A.P. Naumenko, N.E. Korniyenko, V.N. Yaschuk, S. Singamaneni, and V.N. Bliznyuk, Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization, C. Kumar (ed.) (Springer- Verlag. Berlin Heidelberg. 2012).
- [33] O.Yu. Posudievsky, O.A. Khazieieva, V.V. Cherepanov, G.I. Dovbeshko, A.G. Shkavro, V.G. Koshechko, and V.D. Pokhodenko, J. Mater. Chem. C 1(39), 6411 (2013).
- [34] A.C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev.B, 64(7), 075414 (2001) (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.075414>).
- [35] A.C. Ferrari and J. Robertson, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 362(1824), 2477 (2004) (<https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>).
- [36] O.O. Mykhaylyk, Y.M. Solonin, D.N. Batchelder, R. Brydson, J. Appl. Phys. 97(7), 074302 (2005). (<https://doi.org/10.1063/1.1868054>).
- [37] P.H. Tan, S. Dimovski and Y. Gogotsi, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 362, 2289 (2004) (<https://www.jstor.org/stable/4488953>).
- [38] P.H. Tan, Y.M. Deng, and Q. Zhao, Phys. Rev. B, 58(9), 5435 (1998).

- [39] C. Thomsen and S. Reich, *Phys. Rev. Lett.* 85(24), 5214 (2000).
- [40] C. Thomsen and S. Reich, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 362(1824), 2271 (2004).
- [41] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cancãdo, A. Jorio and R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9(11), 1276 (2007) (<https://doi.org/10.1039/B613962K>).
- [42] V.A. Karavanskii, N.N. Mel'nik T.N. Zavaritskaya., *JETP Lett.* 74(3), 186 (2001) (<https://doi.org/10.1134/1.1410227>).
- [43] Н.Е. Корниенко, А.Д. Рудь, А.Н. Кириченко, *Известия высших учебных заведений, Химия и химическая технология, Иваново*, 58(5), 25 (2015).
- [44] Н.Е. Корниенко, А.Д. Рудь, А.Н. Кириченко, *Труды 9-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»*, (Москва-Троицк, 2014).
- [45] Н.Е. Корниенко, А.Н. Кириченко, *Материалы XXV Съезда по спектроскопии* (Москва-Троицк, 2016).
- [46] А.Л. Верещагин, *Свойства детонационных наноалмазов* (Барнаул, 2005).
- [47] H. Motahari and R. Malekfar, *International Journal of Optics and Photonics (IJOP)* 13(1), 3 (2019).
- [48] S. Osswald, V.N. Mochalin, M. Havel, G. Yushin, and Y. Gogotsi, *Phys. Rev.* 80(7), 075419 (2009) (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.075419>).
- [49] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, and P. Ordejo'n, *Phys.Rev. Lett.* 92(7), 075501 (2004) (<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.075501>).
- [50] L. Gustavo de O. L. Cancado, *Raman spectroscopy of nanographites* (Setembro de, 2006).
- [51] *Light Scattering in Solids III. Recent Results*, Edited by M. Cardona and G.Guntherodt (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1982).
- [52] P.H. Tan, Y.M. Deng, and Q. Zhao, and W.C. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 74(13), 1818 (1999).
- [53] P. Giura, N. Bonini, G. Creff, J.B. Brubach, P. Roy, and M. Lazzeri, *Phys. Rev. B* 86(12), 121404(R), (2012) (DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.121404>).
- [54] Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* 398: 87 (2004) (<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.09.024>).
- [55] K. Witke, D. Klaffke, A. Skopp and J. P. Schreckenbach, *J.of Raman Spectroscopy* 29, P. 411 (1998).
- [56] Y. Kawashima, G. Katagiri, *Phys. Rev. B*, 52(14), 10053 (1995).
- [57] Y. Kawashima, G. Katagiri, *Phys.Rev. B* 59(1), 62 (1999).
- [58] L. Bokobza, J. Zhang, *eXPRESS Polymer Letters* 6(7), 60 (2012) (DOI: 10.3144/expresspolymlett.2012.63).
- [59] Н.Е. Корниенко, А.П. Науменко, Л.М. Куликов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* 18(1), 15 (2020).
- [60] M. Ikram, R. Tabassum, U. Qumar, S. Ali, A.Ul-Hamid, A. Haider, A. Raza, M. Imranf and S. Ali, *RSC Adv.*, 10(35), 20559 (2020) (DOI: 10.1039/d0ra02458a).
- [61] Hsiang-Lin Liu, Huaihong Guo, Teng Yang, Zhidong Zhang, Yasuaki Kumamoto, Chih-Chiang Shen, Yu-Te Hsu, Lain-Jong Li, Riichiro Saitob and Satoshi Kawatadg, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 17, 14561 (2015) (DOI: 10.1039/c5cp01347j).
- [62] D.N. Khaemba, A. Neville and A. Morina, *Tribology Letters*, 59(3), 1 (2015) (<https://doi.org/10.1007/s11249-015-0566-6>).
- [63] A. Jagminas, G. Niaura, R. Žalneravičius, R. Trusovas, G. Račiukaitis, V. Jasulaitiene, *Sci Rep* 6(1), 37514 (2016) (<https://doi.org/10.1038/srep37514>).
- [64] T. Wang, J. Li, G. Zhao, *Powder Technol.* 253(2), 347 (2014).
- [65] M.A. Camacho-López, L. Escobar-Alarcón, M. Picquart, R. Arroyo, G. Córdoba, E. Haro-Poniatowski, *Optical Mater.* 33(3), 480 (2011) (DOI: [10.1016/j.optmat.2010.10.028](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.028)).
- [66] Latha Kumari, Yuan-Ron Ma, Chai-Chang Tsai, Yi-Way Lin, Sheng Yun Wu1, Kai-Wen Cheng and Yung Liou, *Nanotechnology* 18(11), 115717 (2007) (doi:10.1088/0957-4484/18/11/115717).
- [67] Hongfei Liu, K. K. Ansah Antwi, Chengguo Li, Jifeng Ying, Soojin Chua, and Dongzhi Chi, *Nanotechnology* 25(40), 405702 (2014) (DOI: [10.1088/0957-4484/25/40/405702](https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/40/405702)).
- [68] Y. Lin, W. Zhang, J. Huang, K. Liu, Y. Lee, C. Liang, C. Chu, L. Li, *Nanoscale* 4(2), 6637 (2012) (DOI: 10.1039/c2nr31833d).
- [69] Bing Han, Yun Hang Hu, *Energy Science & Engineering*, 4(5), 285 (2016).
- [70] W. Su, P. Wang, Z. Cai, J. Yang, X. Wang, *Results in Physics*, 12(3), 250 (2019) (<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.066>).
- [71] M. Ikram, M.I. Khan, A. Raza, M. Imran, A. Ul-Hamid, S. Ali, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 124(8), 114246 (2020) (DOI: 10.1016/j.physe.2020.114246).
- [72] A. Chithambararaj, N.S. Sanjini, S. Velmathib and A. Chandra Bose, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(35), 14761 (2013) (<https://doi.org/10.1039/C3CP51796A>).
- [73] Chao Hu , Minjie Xu, Jun Zhang, Yunong Zhou, Bonian Hu, Gang Yu, *Chemical Kinetics* 5(1), 3 (2019)
- [74] Z. Chen, D. Cummins, B.N. Reinecke, E. Clark, M.K. Sunkara, T.F. Jaramillo, *Nano Lett.* 11(10), 4168 (2011) (<https://doi.org/10.1021/nl2020476>).
- [75] N. Zamora-Romero, M.A. Camacho-Lopez, A.R. Vilchis-Nestor, V.H. Castrejon-Sanchez, G. Aguilar, S. Camacho-Lopez, M. Camacho-Lopez, *Materials Chemistry and Physics*, 240 122163 (2020).
- [76] N. Kumar, B.P.A. George, H. Abrahamse, V. Parashar, J.C. Ngila, *Appl. Surf. Sci.*, 396(2), 8 (2017) (DOI: [10.1016/j.apsusc.2016.11.027](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.027)).

- [77] S. Stehlik, M. Varga, M. Ledinsky, D. Miliarieva, *Sci Rep* 6(12), 38419 (2016). (<https://doi.org/10.1038/srep38419>).
- [78] N.E. Kornienko, *Physics of the Alive* 16(1), 5 (2008).
- [79] N.E. Kornienko, *Physics of the Alive* 17(2), 5 (2009).
- [80] M.K. Kuntumalla, V.V.S. Siva Srikanth, S. Ravulapalli, U. Gangadharini, H. Ojha, N.R. Desai and C. Bansal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17(33), 21331 (2015) (DOI: 10.1039/C4CP05236F).
- [81] M. Levy, A. Albu-Yaron, R. Tenne, D. Feuermann, E.A. Katz, D. Babai, and J.M. Gordon, *Israel J. Chem.* 50(4), 417 (2010) (<https://doi.org/10.1002/ijch.201000056>).
- [82] M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, *Nature* 407(6801), 164 (2000) (<https://doi.org/10.1038/35025020>).
- [83] 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(24), 245410 (2002) (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.245410>).
- [84] V.V. Strelchuk, A.S. Nikolenko, V.O. Gubanov, M.M. Biliy, and L.A. Bulavin, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12(11), 8671 (2012) (<https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6815>).
- [85] F.C.B. Maia, R.E. Samad, J. Bettini, R.O. Freitas, N.D.V. Junior, N.M. Souza-Neto, *Scientific Reports* 5(1), 11812 (2015) (<https://doi.org/10.1038/srep11812>).
- [86] J.A. Alonso, *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters* (Universidad de Valladolid, Spain, 2nd Edition, by Imperial College Press, 2012).
- [87] N.E. Korniyenko, N.P. Smolyar, *Abstracts of XVI-th Int. School-Seminar "Spectroscopy of Molec. and Crystals* (Sevastopol, 2003), p.153.
- [88] Н.Е. Корниєнко, *Сборник докладов Международной научной конференции «АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА» (ФТТ-2007) (Минск, 2007)*, p. 174.
- [89] T.N. Zavarnitskaya, N.N. Mel'nik, V.A. Karavanskii, *JETP Letters* 79(6), 340 (2004) (<https://doi.org/10.1134/1.1759410>).
- [90] M.E. Kornienko, N.L. Sheiko, O.M. Kornienko, T.Yu. Nikolaenko, *Ukr. J. Phys.*, 58(2), 151 (2013) (<https://doi.org/10.15407/ujpe58.02>).
- [91] Н.Е.Корниєнко, А.Н. Кириченко, *Известия высших учебных заведений, Химия и химическая технология, Иваново* 59(9), 50 (2016).
- [92] Н.Е. Корниєнко, В.И. Григоров, А.Н. Корниєнко, *Вестник Тамбовского Университета. Серия: Естественные и технические науки* 15(3), 953 (2010) (<https://doi.org/10.20310/1810-0198>).
- [93] P. Rai, D.R. Mohapatra, K.S. Hazra, D.S. Misra, Jay Ghatak, P.V. Satyam, *Chem. Phys. Lett.* 455(1-3), 83 (2008) (<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.02.057>).

N.E. Kornienko¹, A.P. Naumenko¹, L.M. Kulikov²

Observation of Graphite-Like and Diamond-Like Nanostructures in the Raman Spectra of Natural and Synthesized MoS₂ Crystals with Small Carbon Additives

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine, nikkorn@univ.kiev.ua, a_naumenko@univ.kiev.ua
²I. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, leonid.kulikov.2402@gmail.com

For the first time, diamond and graphite-like nanostructures in natural molybdenite and synthesized 2H-MoS₂ single crystals were studied using Raman spectroscopy, and a comparative study of carbon nanostructures in synthesized MoS₂ (C) nanocrystallites with carbon 1.0 and 0.5% additives was performed. Detailed numerical analysis of the shape of the observed D and G bands in the spectra at laser excitation $\lambda_L = 632.8$ and 488 nm, including their decomposition into constituent spectral components, allowed to establish the presence of D(k), G(k) components corresponding to the edges of the Brillouin zones, and D(k'), G(k') components, corresponding to the zones middle parts, which indicates the important role of the processes of doubling the size of elementary quasi-cells. Record low frequencies of D lines 1284, 1295 - 1312 cm⁻¹ and high frequencies of G(k) bands at 1387 and 1402 cm⁻¹ were established, that indicate the sizes of diamond- and graphite-like nanostructures less than 1 nm and the narrowing of their phonon quasizones. A new approach has been used to reliably separate close vibrational bands D \approx G(k): as the size decreases and the nanostructures are rearranged, the frequencies D of the bands decrease and the frequencies of the G(k) bands increase. For the first time, a significant effect of 632.8 nm resonant radiation on the formation of MoS₂ + MoO₃ nanocomposite, which activates the formation and ordering of carbon nanostructures, was established. The strengthening of the D bands of the diamond-like nanostructure and the ordering of the graphite-like one with increasing carbon content in MoS₂(C) nanocrystallites have been established. The change of frequencies of D, G and G(k) bands at strengthening of degree of disorder of diamond and graphite-like structures is considered.

Keywords: MoS₂ nanocrystallites, MoS₂ natural single crystals, Carbon additives, Raman spectra, D and G bands structure, graphite-like nanostructures, diamond-like nanostructures.