

УДК 544.032

DOI: 10.17223/24135542/5/5

**А. Гараев, А. Рзаева, Н. Бабаева**

*Институт природных ресурсов Нахчыванского отделения НАН  
(г. Нахчыван, Азербайджан)*

### **Изучение условий получения тонкой пленки триоксида молибдена**

*При термообработке тетрагидромолибдата аммония при температуре 723–823 К образуются нано- и микрокристаллы длиной 4–7 мкм, шириной 400–750 нм с высокой адгезией. Рентгенофазовый анализ тонкой пленки триоксида молибдена показал, что он в форме  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ . Толщина нано пленки составляет около 14 нм. Толщина пленки триоксида молибдена изменяется в зависимости от концентрации раствора тетрагидромолибдата аммония. Время термической обработки составляет 30–60 мин.*

**Ключевые слова:** *триоксид молибдена; тетрагидромолибдат аммония; термообработка; тонкая пленка; рентгенофазовый анализ.*

Внимание к триоксиду молибдена значительно возросло за последние несколько лет ввиду его обширного применения в различных областях. Различные формы триоксида молибдена имеют несколько важных свойств: хорошая фотокаталитическая способность в зарядных устройствах, в сборке, хранении и производительности Li. Поэтому триоксид молибдена широко используется в промышленности катализаторов, полевых транзисторов, газовых датчиков и электродах батарей [1].

Триоксид молибдена и его производные синтезируют различными физическими и химическими методами. Кроме того, некоторые авторы классифицировали эти методы в три основные категории: пар, жидкие и твердые методы. В литературе представлено несколько методов синтеза этих веществ, в том числе вакуумной конденсацией [2], получением пара  $\text{MoO}_3$  и охлаждением в камере [6], химическим осаждением и термообработкой осажденного продукта [4], термическим испарением в вакууме  $\text{MoO}_3$  [5], гидротермальным золь-гель процессом [3], гидролизом в кислой среде [7], осаждением жидкой фазы композитных материалов на основе  $\text{MoO}_3$  [8], синтезом ультрадисперсного триоксида молибдена в поливиниловом спирте [9], гидротермальным синтезом [10], фотохимическим осаждением на стеклянных подложках [11], синтезом антибактериальных свойств триоксид молибдена методом химического осаждения [12].

Как видно из вышеуказанных исследований, тетрагидромолибдат аммония не был использован для синтеза триоксида молибдена. Цель работы заключалась в получении тонкой пленки триоксида молибдена из тетра-

тиомолибдата и изучении влияния факторов на кристаллизации нано- и микрочастиц.

### **Экспериментальная часть**

Тетратиомолибдат аммония  $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$  получен по методике [1] из ортомолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Тетратиомолибдат аммония – темно-оранжевое кристаллическое вещество, растворяется в воде, этаноле и гидроокиси аммония. Для проведения экспериментальных опытов приготовлены различные концентрации (0,025 М, 0,05 М и 0,075 М) раствора тетратиомолибдата аммония. В качестве растворителя использована смесь этанола и гидроокиси аммония. Из каждого раствора тетратиомолибдата аммония 3–5 мл наносится на три стеклянные подложки и высушивается при комнатной температуре. После этого температура повышается до  $80^\circ\text{C}$  и стеклянные подложки выдерживаются в течение 10 мин. Затем образцы при температуре  $400\text{--}450^\circ\text{C}$  прокаливаются в муфельной печи марки Nabertherm P – 330 (Германия) в атмосфере воздуха со скоростью подъема температуры  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в течение 30–90 мин. Полнота осаждения тетратиомолибдата аммония получается из 0,075 М раствора.

Стеклоянная подложка приготовлена из фотоластинки толщиной  $1,27 \cdot 10^{-3}$  м, площадь составила  $3,5 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>. Подложка промывается сначала крепкой азотной кислотой, затем хромовой смесью, жидким раствором мыла, после дистиллированной водой и высушивается при комнатной температуре.

Таким путем полученные нанокристаллы имеют белый цвет и развитую поверхность. Идентификацию фаз синтезированного образца проводили на рентгеновском дифрактометре «Bruker, D2 PHASER» (Германия) при скорости сканирования  $0,2^\circ$  в минуту в диапазоне от  $20$  до  $70^\circ$   $\text{Cu K}_\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ ). Морфология поверхности была рассмотрена при помощи сканирующей электронной микроскопии «ТЕМ 3000, Hitachi» (Япония). Толщина тонкой пленки определяется микроскопическими методами.

### **Результаты и их обсуждение**

В результате исследования выяснено, что тетратиомолибдат аммония начинает окисляться при температуре  $300\text{--}350^\circ\text{C}$  и образует частицы триоксида молибдена по следующему уравнению:



Из уравнения видно, что во время окисления тетратиомолибдата аммония (термическая обработка на воздухе) образуются  $\text{MoO}_3$  и летучие соединения. Это позволяет получить триоксид молибдена в чистом виде. Термическая обработка образцов проводилась при температуре  $400\text{--}450^\circ\text{C}$

в течение 60 мин. При этой температуре тетрагидромолибдат аммония полностью переходит в триоксид молибдена.

Рентгенофазовый анализ показал, что в полученной тонкой пленке триоксид молибдена находится в  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  фазе. Не наблюдалось ни одного вторичного дифракционного пика примесей или других фаз.

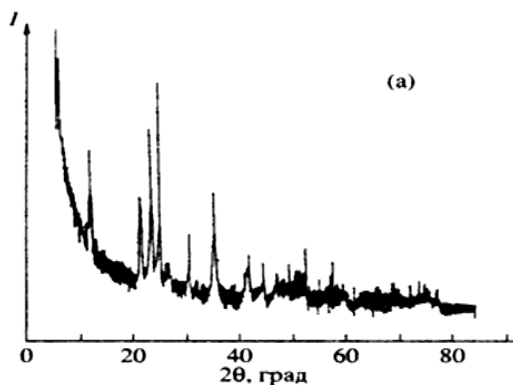


Рис. 1. Дифрактограмма тонкой пленки  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$

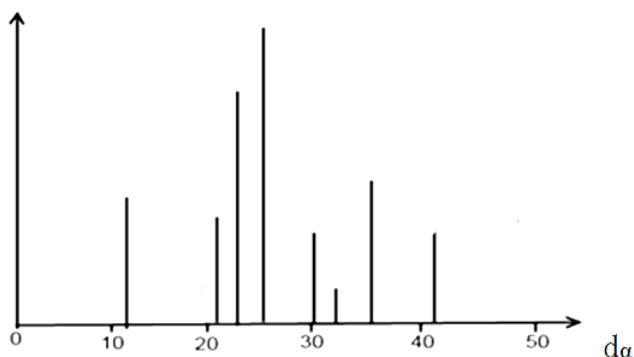


Рис. 2. Штрихдиаграмма тонкой пленки  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$

На рис. 1, 2 показана картина дифракции тонкой пленки триоксида молибдена. Расчетные значения параметров решетки были следующими:  $a = 10,38 \text{ \AA}$  и  $c = 14,01 \text{ \AA}$ , которые согласуются со стандартными значениями. Размер кристалла, рассчитанный из наиболее интенсивного пика 25,50, был равен 36,23 нм. Образцы тонкой пленки  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  отжигают при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 90 мин. Во время отжига цвет тонкой пленки  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  меняется от беловатого до сероватого. После охлаждения цвет образца снова становится белым. Рентгенограмма отожженного образца тонкой пленки  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  хорошо согласуется с JCPDS картой № 05-0508 [13].

Морфология поверхности  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> изучена с помощью электронного микроскопа. Установлено, что наночастицы триоксида молибдена кристаллизуются при температуре 400–450°C в течение 60 мин (рис. 3, 4).

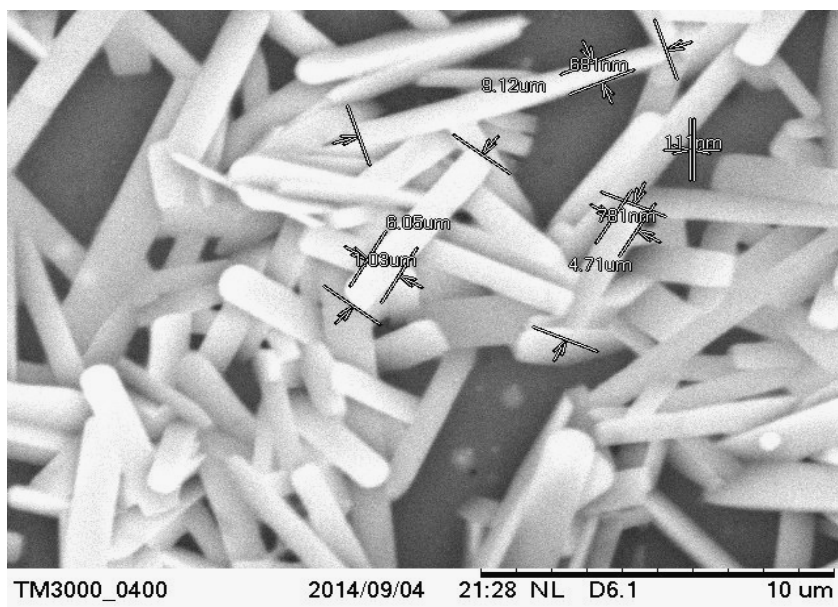


Рис. 3. Микроморфология тонкой пленки  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> при температуре 400°C

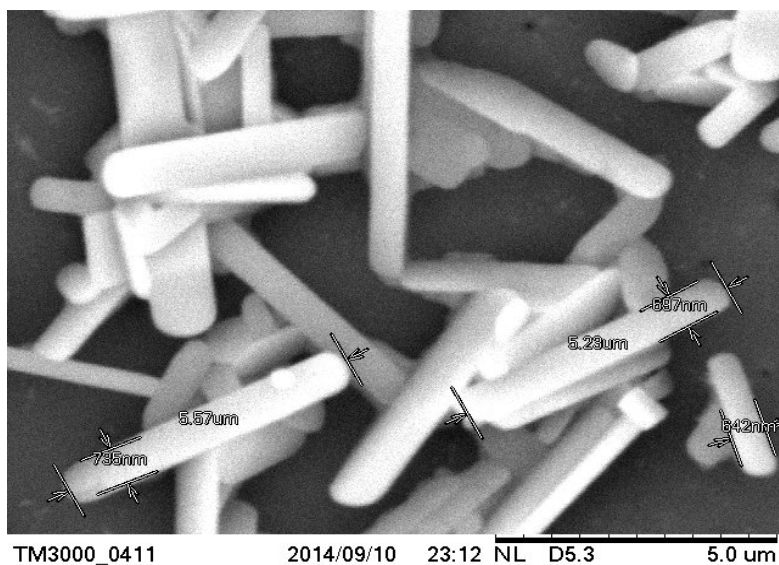


Рис. 4. Микроморфология тонкой пленки  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> при температуре 450°C

Как видно из рисунков, тонкие пленки образцов состоят из плоских стержней длиной 4–7 мкм, шириной 400–750 нм. Как было указано выше, толщина пленки также определена микроскопическим методом (рис. 5).

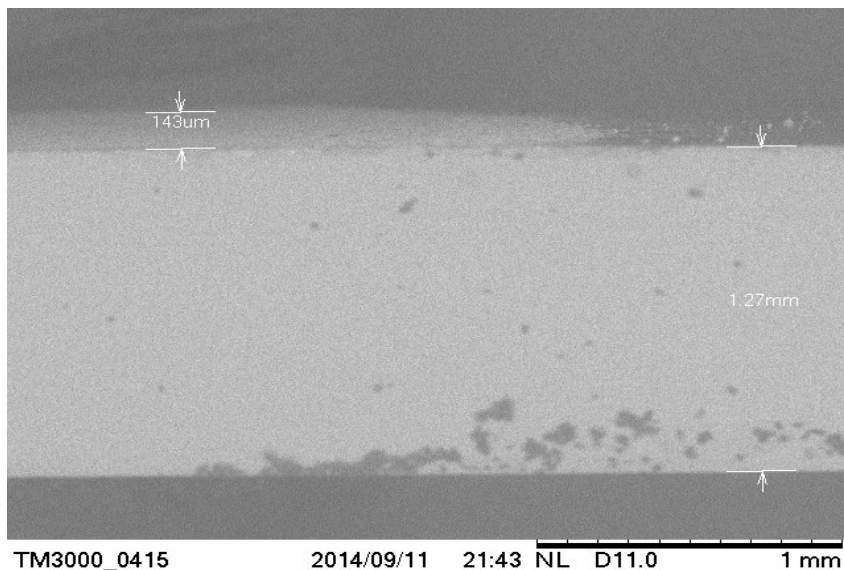


Рис. 5. Толщина тонкой пленки  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>

Для измерения толщины тонкой пленки стеклянная подложка помещается в микроскоп боковой стороной. Толщина полученной тонкой пленки составляет 14,3 нм. Изучена скорость кристаллизации образцов в зависимости от времени. Выяснено, что в течение промежутка времени 30–60 мин происходит формирование наночастиц.

В результате проведенных опытов обнаружено, что при окислении тиомолибдата аммония получают микро- и наночастицы в температурном интервале 400–450°C в атмосфере воздуха в течение 30–60 мин. В указанных условиях формируется фаза  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, которая крепко прилипает на стеклянную подложку. Это показывает, что частицы имеют сильные адгезионные свойства.

### *Литература*

1. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М. : Мир, 1985. Т. 5. 360 с.
2. Завьялов С.А., Пивкина А.Н., Далидчик Ф.И., Шуб Б.Р., Моногаров К.А., Гайнутдинов Р.В. Структура и свойства наногетерогенных пленок оксида титана, допированных оксидом молибдена // Химическая физика. 2010. Т. 29, № 12. С. 69–73.
3. Hernán L., Morales J. Synthesis and characterization of MoO<sub>3</sub> films by acid hydrolysis of K<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> // Materials Research Bulletin. 1989. Vol. 24, is. 8. P. 1017–1023.
4. Троицкая И.Б., Кидяров Б.И., Гаврилова Т.А., Покровский Л.Д., Агучин В.В. Получение нанокристаллов  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> и  $h$ -MoO<sub>3</sub> методом химического осаждения //

- Федоровская сессия–2008 : материалы междунар. науч. конф. СПб. : СПГИ, 2008. С. 318–320.
5. Рамазанова Г.О. Термо- и фотостимулированные превращения в наноразмерных пленках индия, оксида молибдена (VI) и системах на их основе : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04. Омск, 2013.
  6. Фахрнасова Д.Р., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Синтез зольей оксида молибдена (VI) конденсационным методом // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24, № 1. С. 99–102.
  7. Farveez Ahmed H.M. Synthesis and characterization of MoO<sub>3</sub>–WO<sub>3</sub> composite thin films by liquid phase deposition technique: Investigation of its photochromic properties // Bulletin of Materials Science. 2013. Vol. 36, No. 1. P. 45–49.
  8. Arunkumar L., Vijayanand H., Basavaraja S., Venkataraman A. Synthesis of MoO<sub>3</sub> and its polyvinyl alcohol nanostructured film // Bulletin of materials Science. 2005. Vol. 28, No. 5. P. 477–481.
  9. Shen Yi, Yang Yali, Fengping Hu, Yilin Xiao, Peng Yan, Zhen Li Novel coral-like hexagonal MoO<sub>3</sub> thin films: Synthesis and photochromic properties // Materials Science in Semiconductor Processing. 2015. Vol. 29. P. 250–255.
  10. Castillo C., Buono-Core G., Manzur C., Yutronic N. et al. Molybdenum trioxide thin films doped with gold nanoparticles grown by a sequential methodology: photochemical metal-organic deposition (pmod) and dc-magnetron sputtering // Journal of the Chilean Chemical Society. 2016. Vol. 61, No.1. P. 2816–2820.
  11. Desai N., Mali S., Kondalkar V. et al. Chemically grown MoO<sub>3</sub> nanorods for antibacterial activity study // Journal Nanomedicine and Nanotechnology. 2015. Vol. 6, No. 6. P. 1–7.
  12. Chiang Tz.Hs., Hung Che Yeh. The Synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> by ethylene glycol // Materials. 2013. Vol. 6, No. 10. P. 4609–4625.
  13. Wang G., Jiu T., Li P., Li J., Sun C. In situ growth of columnar MoO<sub>3</sub> buffer layer for organic photovoltaic applications // Organic Electron. 2014. Vol. 15, No. 1. P. 29–34.

**Авторский коллектив:**

**Гараев Ахмед Мамед оглы** – доцент, ученый секретарь Нахчыванского отделения НАН Азербайджана, Институт природных ресурсов (г. Нахчыван, Азербайджан). E-mail: ahmedgaraev@mail.ru

**Рзаева Алия Байрам кызы** – доцент, старший научный сотрудник Нахчыванского отделения НАН Азербайджана, Институт природных ресурсов (г. Нахчыван, Азербайджан). E-mail: aliye.rzaeva@mail.ru

**Бабаева Нияр Ясин кызы** – докторант (г. Нахчыван, Азербайджан). E-mail: babayevanigar79@mail.ru

---

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2016, 3 (5), 49-55. DOI: 10.17223/24135542/5/5

---

**Ahmed Mamed oglu Garayev, Aliye Bayram gizi Rzaeva, Nigar Yasin gizi Babayeva**

*Nakhchivan Branch of Azerbaijan NAS, Institute of Natural Resources (Nakhchivan, Azerbaijan)*

**Study conditions to obtain a thin film of molybdenum trioxide**

*By heating of ammonium at a temperature of 723–823 K, the nano and microcrystal's 4–7 mkm long, wide 400–750 nm with high adhesion are formed. X-ray analysis of thin films of molybdenum trioxide showed that it was in the form of. The thickness of the nano film is about 14 nm. Molybdenum trioxide film thickness varies depending on the concentration of ammonium tetrathiomolybdate solution. Heat treatment time is 30–60 minutes.*

**Keywords:** *molybdenum trioxide; ammonium tetrathiomolybdate; heat treatment; thin film; X-ray.*

References

1. Brouwer G. Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu [Guide inorganic synthesis]. Vol. 5. Moscow: MIR; 1985. 360 p. In Russian
2. Zavyalov S.A., Pivkina A.N., Dalidchik F.I., Shub B.R., Monogarov K.A. Gaynutdinov R.V. Struktura i svoystva nanogeterogennykh plenok oksida titana, dopirovannykh oksidom molibdena [Structure properties nanoheterogeneous and titanium oxide films, doped molybdenum oxide]. *Chemical Physics*. 2010;29(12):69–73.
3. Hernán L., Morales J. Synthesis and characterization of MoO<sub>3</sub> films by acid hydrolysis of K<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>. *Materials Research Bulletin*. 1989;24(8):1017-1023.
4. Troitskaya I.B., Kidyarov B.I., Gavrilova T.A., Pokrovskiy L.D., Atuchin V.V. Poluchenie nanokristallov  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> i h-MoO<sub>3</sub> metodom khimicheskogo osagdeniya [Getting  $\alpha$ -nanocrystals MoO<sub>3</sub>, and h-MoO<sub>3</sub>, by chemical vapor deposition]. In: *Fedorovskaya sessiya-2008. Materialy mezhdunar. Konf.* St. Peterburg: Saint-Peterburg mining university Publ.; 2008. pp. 318-320. In Russian
5. Ramazanov G.O. Termo- i fotostimulirovanye prevrasheniya v nanorazmernykh plenkakh indiya, oksida molibdena (VI) i sistemakh na ikh osnove [Thermo and photostimulated transformation in nanoscale films of indium, molybdenum (VI) oxide, and systems based on them, electrophysical method of investigation]. Omsk: Kemerovo State University; 2013.
6. Fahrasova D.R., Gavrilova N.N., Nazarov V.V. Sintez zoley oksida molibdena (VI) kondensatsionnym metodom [Synthesis sols molybdenum oxide (VI) by condensation]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Advances in Chemistry and Chemical Technology]. 2010;4(1):99-102.
7. H.M. Farveez Ahmed. Synthesis and characterization of MoO<sub>3</sub>–WO<sub>3</sub> composite thin films by liquid phase deposition technique: Investigation of its photochromic properties. *Bulletin of Materials Science*. 2013;36(1):45–49.
8. Arunkumar L., Vijayanand H., Basavaraja S., et al. Synthesis of MoO<sub>3</sub> and its polyvinyl alcohol nanostructured film. *Bulleten of materials Sciense*. 2005;28(5):477-481.
9. Shen Yi, Yang Yali, Fengping Hu, Yilin Xiao, Peng Yan, Zhen Li Novel coral-like hexagonal MoO<sub>3</sub> thin films: Synthesis and photochromic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015;29:250-255. DOI 10.1016/J.MSSP.2014.03.055
10. Castillo C., Buono-Core G., Manzur C., Yutronic N., et al. Molybdenum trioxide thin films doped with gold nanoparticles grown by a sequential methodology: photochemical metal-organic deposition (pmod) and dc-magnetron sputtering. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2016;61(1):2816-2820.
11. Desai N., Mali S., Kondalkar V., et al. Chemically grown MoO<sub>3</sub> nanorods for antibacterial activity study. *J. Nanomedicine and Nanotechnology*. 2015;6(6)1-7. doi:10.4172/2157-7439.1000338.
12. Chiang Tz.Hs., Hung Che Yeh The Synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> by ethylene glycol. *Materials*. 2013;6(10):4609-4625. DOI: 10.3390 / ma6104609.
13. Wang G, Jiu T., Li P., Li J., Sun C. In situ growth of columnar MoO<sub>3</sub> buffer layer for organic photovoltaic applications. *Organic Electron*. 2014;15(1):29-34.

Information about authors:

**Garayev Ahmed Mamed oglu** – associate professor, science secretary, Nakhchivan Branch of Azerbaijan NAS, Institute of Natural Resources (Nakhchivan, Azerbaijan). E-mail: ahmedgaraev@mail.ru

**Rzayeva Aliye Bayram gizi**, associate professor, researcher, Nakhchivan Branch of Azerbaijan NAS, Institute of Natural Resources (Nakhchivan, Azerbaijan). E-mail: aliye.rzaeva@mail.ru

**Babayeva Nigar Yasin gizi**, postgraduate (Nakhchivan, Azerbaijan). E-mail: babayevanigar-79@mail.ru