

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

А. Б. Логинов^{a*}, Р. Р. Исмагилов^a, П. В. Федотов^{b,c}, И. В. Сапков^a, М. М. Куватов^a,
Б. А. Логинов^d, Е. Д. Образцова^{b,c}, А. Н. Образцов^a

^a Физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^b Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^c Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
141701, Московская обл., Долгопрудный, Россия

^d Национальный исследовательский университет «МИЭТ»
124498, Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 июля 2023 г.,
после переработки 21 сентября 2023 г.
Принята к публикации 2 октября 2023 г.

Исследовано формирование мезопористых пленок дихалькогенидов переходных металлов (MoS_2 , WS_2) в ходе процесса химического газофазного осаждения с использованием газообразного сероводорода и термически распыляемого переходного металла (Mo или W). Исследованы морфология, спектры комбинационного рассеяния света, фотолюминесцентные свойства и электрическая проводимость пленок дихалькогенидов переходных металлов, полученных при различных концентрациях прекурсоров и длительности осаждения. Проведенный анализ позволил выявить основные стадии роста пленок: формирование островков в виде изолированных двумерных кристаллитов; частичное наложение кристаллитов при их постепенном разрастании в плоскости подложки; формирование сплошной планарной пленки; образование и дальнейший рост пластинчатых кристаллитов, ориентированных перпендикулярно к поверхности подложки. Качественные изменения морфологии, фотолюминесцентной и электрической проводимостей на различных стадиях формирования покрытий дихалькогенидами переходных металлов объясняются с учетом взаимодействия их электронной подсистемы с подложкой и соседними кристаллитами.

DOI: 10.31857/S0044451024030052

1. ВВЕДЕНИЕ

Дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) представляют собой класс соединений, которые, благодаря своим уникальным свойствам, привлекают значительное внимание в научном и техническом сообществе в последние десятилетия [1–3]. Кристаллическая решетка ДПМ имеет слоистую структуру. Отличительным свойством этой структуры является то, что все ковалентные связи между ато-

мами замыкаются внутри слоя, а межслоевая связь реализуется слабым вандерваальсовым взаимодействием, что, в частности, позволяет легко отделять слои друг от друга и использовать изолированные слои для проведения исследований, для создания устройств электроники на основе монослоев ДПМ и для других целей. Химическая формула ДПМ обычно записывается как MoX_2 , где M — атом переходного металла (Mo, W, Re, V, Ta и др.), а X — халькоген (S, Se, Te). Одиночный слой ДПМ может быть представлен в виде чередующихся двумерных гексагональных структур, две из которых образованы атомами халькогенов, а между ними расположена

* E-mail: loginov.ab15@physics.msu.ru

третья из атомов переходного металла. Результирующая структура монослоя ДПМ при такой упаковке атомов $X-M-X$ оказывается лишенной центра инверсии, что приводит, совместно со сравнительно большой массой атомов, к возникновению ряда уникальных свойств (наличие неэквивалентных долин (K и K') в законе дисперсии электронов, спиновое расщепление валентной зоны и др.) и делает возможным рассматривать такие материалы в качестве основы для создания перспективных устройств спинтроники и долинтроники [4, 5].

Отдельные монокристаллы ДПМ, содержащие один или несколько слоев, проявляют ярко выраженные двумерные свойства. Эффекты размерного квантования, связанные с малой толщиной таких кристаллитов (вплоть до 10 нм), приводят к проявлению физических свойств, обусловленных двумерным характером электронного газа в этих структурах [6, 7]. В частности, значительно уменьшенное диэлектрическое экранирование приводит к увеличению энергии связи связанных состояний электронов и дырок и ведет к возможности существования экситонов и трионов (и наблюдения связанных с ними эффектов) при комнатных температурах, что открывает дорогу к их практическому использованию [8, 9]. Замена типа переходных атомов в химической структуре при мало изменяющейся кристаллической решетке может кардинально изменить свойства ДПМ. Так, в зависимости от числа d -электронов у переходного атома зоны в электронном спектре заполняются различными способами, и ДПМ может проявлять как металлические, так и полупроводниковые или диэлектрические свойства. Сочетание различных типов ДПМ со схожей кристаллической решеткой ведет к формированию эпитаксиальных гетеропереходов, которые могут быть использованы в различных электронных устройствах [10–12].

Особый интерес ДПМ представляют для оптоэлектроники. При уменьшении количества слоев в кристалле до одного полупроводниковые ДПМ переходят от непрямозонного состояния к прямозонному, вследствие чего многократно повышаются вероятность электронных переходов и эффективность соответствующих процессов, связанных с поглощением или испусканием фотонов. Так, например, монослой MoS_2 (одного из самых распространенных представителей ДПМ) может поглощать до 20% падающего на него светового излучения в некотором диапазоне длин волн [13, 14]. Важное влияние на свойства ДПМ оказывает морфология исследуемых образцов. Подавляющее число работ сконцентрировано на изучении и применении пленок или отдель-

ных кристаллитов ДПМ, плоскости атомных слоев в которых параллельны подложке (так называемые планарные кристаллиты) [15–17]. Но, так как свойства ДПМ кристаллита зависят в том числе и от его окружения (например, от характеристик соприкасающейся с ним подложки), определенный интерес представляют пленки ДПМ, состоящие из кристаллитов, атомные слои которых ориентированы перпендикулярно подложке, и контакт между ними ограничен относительно небольшой областью. Такие кристаллиты называют «вертикально ориентированными». Пленки, состоящие из большого числа таких вертикально ориентированных кристаллитов, имеют более высокую удельную поверхность и объем материала на единицу площади подложки по сравнению с планарными слоями, что может количественно и качественно улучшить некоторые параметры устройств, создаваемых на их основе [18, 19].

Одним из самых простых (и наиболее распространенных до настоящего времени) методов получения различных двумерных материалов, в том числе и ДПМ, стал метод механического расщепления объемного кристалла [20]. Получаемые таким образом планарные кристаллиты ДПМ имеют поперечные размеры вплоть до нескольких десятков микрон и обладают наилучшим по сравнению с другими методами структурным качеством. Метод механического расщепления широко используется при изучении фундаментальных свойств планарных ДПМ структур, однако мало пригоден для применения в промышленном производстве из-за плохой воспроизводимости результатов и невозможности масштабирования такой технологии.

Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD — chemical vapor deposition) рассматривается в настоящее время в качестве одного из наиболее перспективных альтернативных способов получения тонкопленочных дихалькогенидов переходных металлов [21]. С использованием этого метода возможен синтез материалов с достаточно высокой степенью чистоты, контролируемой морфологией и химическим составом. CVD-процесс состоит в формировании материалов в результате химической реакции, протекающей на поверхности подложки, находящейся в контакте с газовой фазой, содержащей необходимые прекурсоры. Для получения ДПМ прекурсоры, содержащие переходные металлы и халькогены, вводятся в реакционную камеру, как правило, посредством термического разложения исходных реагентов. К преимуществам метода химического осаждения из газовой фазы можно отнести возможности контроля толщины пленки, ее струк-

туры и химического состава, а также способности осаждения на больших площадях и поверхностях различного профиля.

Развитие этого метода необходимо для совершенствования технологии производства устройств электроники и оптоэлектроники, основанных на ДПМ, таких как транзисторы, солнечные элементы, светодиоды и другие [10, 12, 22]. Морфология ДПМ-пленок, которая существенным образом влияет на все их свойства и возможность применения, сильно зависит от параметров CVD-синтеза. Несмотря на широкую распространенность CVD-метода, параметры синтеза в большинстве случаев выбираются эмпирически на основе достаточно общих исходных представлений. В частности, в связи с этим представляется необходимым исследование механизмов формирования ДПМ-пленок, включая выявления взаимосвязи изменений их физических свойства с параметрами используемых процессов синтеза. Детальное изучение процесса формирования пленок ДПМ необходимо также для развития методов контролируемого изменения физических свойств, морфологии и особенностей структуры получаемых материалов.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования формирования пленок MoS_2 и WS_2 с целью выявления особенностей изменения их морфологических и физических свойств при использовании предложенной нами новой разновидности методики CVD-синтеза [23], включающей использование в качестве прекурсоров газообразного сероводорода и термически распыляемого Mo или W. Структурно-морфологические свойства и состав полученных пленочных материалов анализировались с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии. Также проводилось исследование электрической проводимости образцов получаемых пленок.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза пленок MoS_2 и WS_2 использовалась новая вариация CVD-метода, представленная нами ранее [23]. Отличительной особенностью данного метода является использование в качестве исходных реагентов газообразного сероводорода и металлических молибдена или вольфрама в виде тонких нитей.

Реакционная камера объемом 5 л предварительно откачивается двухступенчатым пластинчато-роторным вакуумным насосом до давления

$8.0 \cdot 10^{-3}$ мбар. Сероводород через игольчатый натекатель, контролирующий его поток, поступает в реакционную камеру. Контролируемый с помощью датчика Пирани уровень давления в реакционной камере достигается уравниванием скоростей откачки, задаваемой форвакуумным насосом, и поступления сероводорода через регулируемый натекатель. Синтез всех образцов, исследованных в данной работе, проводился при давлении сероводорода в камере $8.0 \cdot 10^{-1}$ мбар. Поток сероводорода, поступающего в камеру по кварцевой трубке, направляется на систему параллельных нитей из Mo или W. Нити крепятся к металлическим держателям и нагреваются протекающим через них электрическим током величиной 500–900 мА на одну нить до температуры, лежащей в диапазоне от 1000 до 2000 °С. Температура нитей контролируется с помощью оптического пирометра через стеклянную крышку реакционной камеры. В результате постепенного термического испарения нагретых нитей создается газообразный поток атомов металла, увлекаемый потоком сероводорода. Сероводород, обдувающий нагретые нити, частично разлагается на водород и серу. Перпендикулярно (или под углом до 40°) к общему потоку газа на заданном расстоянии 5–30 мм от нитей располагается подложка. Подложка крепится к кремниевой пластине, выполняющей также роль нагревателя.

Резистивный нагрев кремниевой пластины при пропускании тока позволяет устанавливать температуру закрепленной на ней подложки на выбранном уровне от комнатной до 1300 °С. Температура подложки также контролируется оптическим пирометром. При этом неоднородность распределения температуры по поверхности подложки учитывалась с помощью методики, представленной в работе [24].

На рис. 1 схематически представлен использованный метод осаждения ДПМ-пленок с помощью CVD-синтеза в смеси паров металла (Mo или W) и сероводорода (H_2S), активируемого за счет контакта с нагретыми металлическими нитями. Представленный на рис. 1 пример показывает использование в качестве подложки окисленного кремния ($\text{Si}(100)$) с толщиной слоя оксида (SiO_2) 300 нм. В работе также использовались подложки других типов: полированные пластины Si с кристаллографической ориентацией поверхности (100) и (111); пластины плавленого кварца; пластины плавленого кварца с молибденовой пленкой толщиной 3 нм, нанесенной методом магнетронного распыления; свежесколотая слюда; поликристаллическая корундовая керамика с разме-

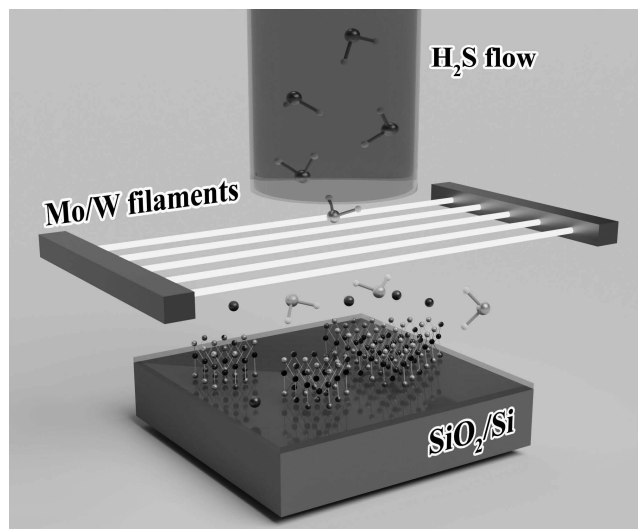


Рис. 1. Схема использовавшегося в работе метода CVD-синтеза ДПМ-пленок (MoS_2 или WS_2) на подложке в виде окисленного кремния с использованием в качестве прекурсоров газообразного сероводорода (H_2S) и получаемого термическим распылением нитей металла (Mo или W соответственно)

ром зерен 1–10 мкм; такая же керамика со слоем Pt, нанесенным электролитическим образом. Возможность быстрого (характерное время порядка 1 с) и независимого изменения концентраций прекурсоров в газовой смеси существенно отличает использованную методику от традиционной, использующей прекурсоры, формирующиеся, например, путем разложения порошкообразных S и MoO_3 или WO_3 [25]. Одним из результатов данного преимущества была малая длительность формирования сплошного покрытия MoS_2 , которая составляла около 15 с, что на порядок меньше по сравнению, например, с традиционной методикой [25]. Также использованная методика обеспечивает возможность контролируемого осаждения и, соответственно, исследования процесса формирования пленок, включая изменение их структурно-морфологических особенностей, на самых ранних этапах, что было использовано в настоящей работе. Скорость формирования сплошного покрытия в использованной нами конфигурации CVD-синтеза определяется поступающими в реакционную зону на поверхности подложки потоками металла (определяется скоростью испарения металлических нитей и зависит, в частности, от их температуры) и сероводорода, а также от расстояния между подложкой и нитями. При этом, как будет показано ниже, результаты осаждения слабо зависят от материала и температуры (в диапазоне 500–800 °C) подложки.

Для выявления и изучения различных стадий формирования пленок MoS_2 и WS_2 было проведено несколько серий экспериментов по CVD-синтезу, отличающихся друг от друга температурой нитей, потоком сероводорода и расстоянием от нитей до подложки при неизменной температуре подложки, равной 780 °C. Полученные образцы пленок исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ, Supra 40, Carl Zeiss), снабженного конфокальным оптическим микроскопом спектрометра комбинационного рассеяния света (HORIBA LabRAM HR Evolution UV-VIS-NIR-Open) с возбуждением с помощью лазера Nd : YAG (532 нм, 14 мВт) и спектрометра для измерения фотолуминесценции (Horiba Jobin-Yvon NanoLog-4), оснащенного ПЗС-детектором InGaAs (для работы в диапазоне 850–1600 нм) и ФЭУ R928P (для работы в диапазоне 180–850 нм). Измерение электрической проводимости пленок осуществлялось с помощью пикоамперметра Keithley 6487.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав продуктов осаждения, получаемых в ходе проведенных исследований, определялся материалом используемых металлических нитей (Mo или W). На рис. 1 представлены характерные РЭМ-изображения пленок MoS_2 , полученных при варьировании длительности осаждения от 15 до 120 с. По данным предыдущих исследований [23], а также в соответствии с приведенными ниже результатами КРС-спектроскопии состав получаемых пленок соответствует MoS_2 . В данных экспериментах в качестве подложки использовались пластины монокристаллического Si с оксидным слоем толщиной 300 нм. Температура подложек поддерживалась на уровне 780 °C. Через каждую из семи молибденовых нитей толщиной 60 мкм протекал ток 0.83 А, что приводило к их нагреву до температур порядка 1500 °C. Поток сероводорода устанавливался таким образом, чтобы давление в камере, откачиваемой форвакуумным насосом, составляло $8.0 \cdot 10^{-1}$ мбар. Расстояние от молибденовых нитей до подложки составляло 5 мм. Из РЭМ-изображений видно, что даже при минимальном времени осаждения, равном 15 с, на поверхности подложки формируется практически сплошное покрытие в виде гладкой пленки без явных признаков наличия морфологических выступов (рис. 2с). При увеличении времени осаждения наблюдались выступающие над основной гладкой поверхностью образования, ориентированные перпендикулярно подложке. Пластинчатая форма и ори-

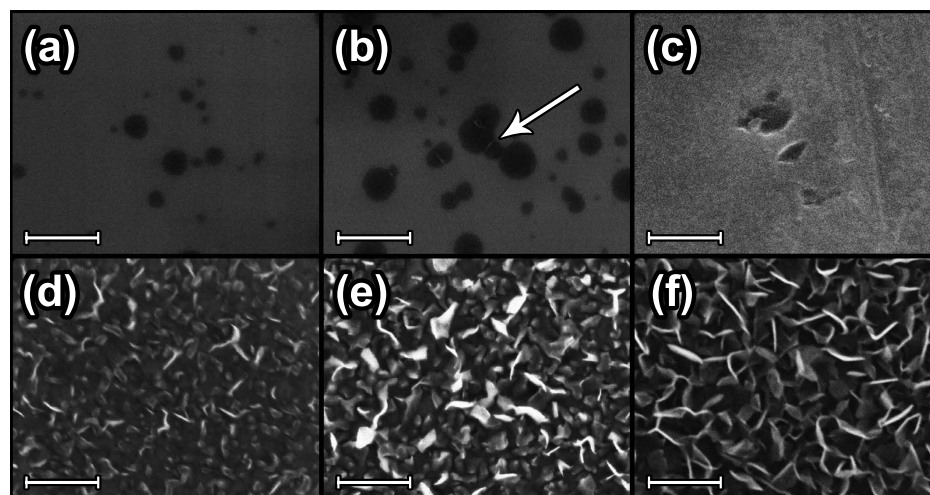


Рис. 2. РЭМ-изображения MoS_2 -материала, полученного на подложках из окисленного кремния при различных длительностях процесса CVD-синтеза: *a, b* — длительность процесса 5 мин, ток накала 0.77 А на одну нить, расстояние между подложкой и нитями 6 и 5 мм соответственно; *c, d, e, f* — ток накала 0.83 А на одну нить, расстояние между подложкой и нитями 5 мм, длительность осаждения 15, 30, 60, 120 с соответственно. Стрелкой указано место формирования вертикально ориентированного кристаллита. Изображения получены в одном масштабе, масштабный отрезок на всех изображениях равен 300 нм

ентация таких образований относительно подложки становятся более явными с увеличением длительности процесса осаждения (рис. 2*d, e, f*). При длительности 120 с пластинчатые образования нанометровой толщины достигают латеральных размеров (вдоль и перпендикулярно поверхности подложки) 100–200 нм (рис. 2*f*). Для изучения более ранних стадий формирования пленки MoS_2 были проведены эксперименты CVD-синтеза, в которых для уменьшения скорости осаждения ток, протекающий через каждую из семи молибденовых нитей был снижен до 0.77 А. При таком токе накала нитей и расстоянии между нитями и подложкой, равном 6 мм, за 5 мин формировались покрытия, характерная морфология которых представлена на рис. 2*a*. Как видно из представленного на этом рисунке РЭМ-изображения, осаждаемый материал состоит из изолированных друг от друга островков плоской формы с поперечными размерами 50–150 нм. Некоторые из островков имеют огранку, соответствующую кристаллической структуре MoS_2 . При таких же параметрах роста, но при уменьшении расстояния между нитями и подложкой до 5 мм (рис. 2*b*) скорость осаждения увеличивалась, и морфология пленки менялась. С увеличением длительности осаждения наблюдается постепенное слияние островков. При этом в местах их соприкосновения формируются линейные структуры, которые после заполнения основной части поверхности подложки, видимо, становятся центрами зарождения пластинчатых образо-

ваний, ориентированных перпендикулярно подложке и наблюдаемых, например, на рис. 2*d, e, f*.

Аналогичные изменения морфологии пленок в процессе осаждения наблюдались и при синтезе с использованием вольфрамовых нитей диаметром 10 мкм. Из-за меньшего давления паров испаряемого металла (W) [26] такие нити приходилось нагревать до больших температур порядка 1700 °С, пропуская через каждую из семи нитей ток 0.42 А. На рис. 3 представлены РЭМ-изображения полученных пленок WS_2 , процесс осаждения которых проходил на подложках, плоскость которых была расположена под углом к плоскости нитей. Таким образом, на каждом из образцов можно было определить влияние расстояния между подложкой и нитями на скорость осаждения и, как следствие, на морфологию пленки. В качестве подложек также использовались пластины Si с оксидным слоем толщиной 300 нм. Температура подложек устанавливалась равной 920 °С, давление сероводорода в камере равнялось $80 \cdot 10^{-1}$ мбар, время синтеза составляло 8 мин. При таких параметрах в тех областях на подложке, расстояние до которых от вольфрамовых нитей было максимальным (5 мм), наблюдался рост отдельных кристаллитов WS_2 правильной треугольной формы с латеральными размерами около 1 мкм (рис. 3*a*). При уменьшении расстояния до нитей (т. е. при более высокой скорости осаждения), кристаллиты WS_2 , как и в случае с MoS_2 (см. рис. 2*d*), начинали «сталкиваться» друг с другом, что в ко-

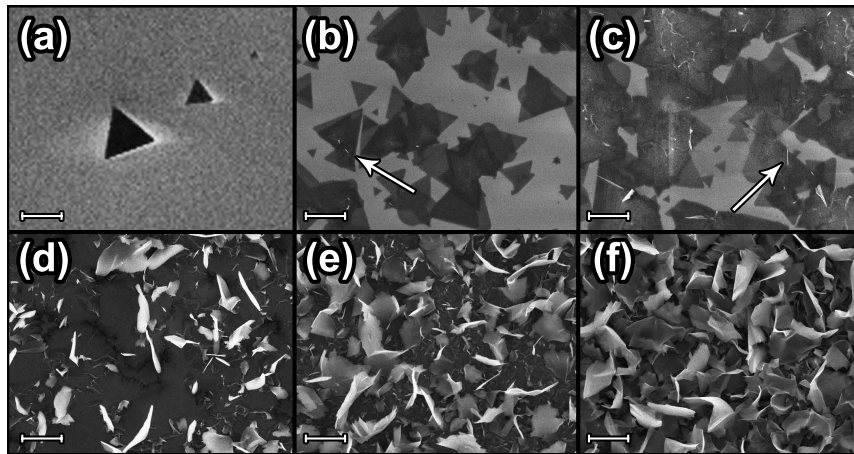


Рис. 3. РЭМ-изображения WS_2 -материала, полученного в процессе синтеза, проводившегося при различных расстояниях между W-нитеями и подложкой: 5 мм (a); 4.6 мм (b); 4.2 мм (c); 3.8 мм (d); 3.4 мм (e); 3 мм (f). Стрелками указаны места формирования вертикально ориентированных кристаллитов. Все изображения представлены в одном масштабе, масштабный отрезок равен 1 мкм

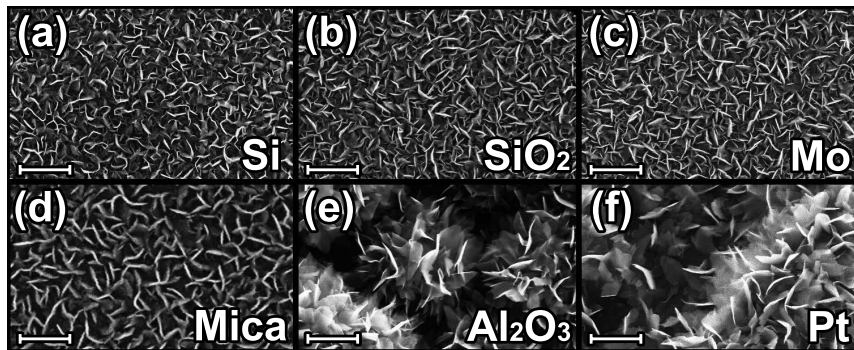


Рис. 4. РЭМ-изображения MoS_2 -пленок, полученных на различных подложках при использовании одинаковых параметров CVD-процесса: полированные Si-пластины (a); пластины плавленого кварца (b); Mo на плавленом кварце (c); свежесколотая слюда (d); корундовая поликристаллическая керамика Al_2O_3 (e); Pt на корундовой керамике (f). Все изображения представлены в одном масштабе, масштабный отрезок равен 500 нм

в конечном итоге приводило к формированию сплошной пленки, а линейные структуры, образующиеся в местах контактов островков двумерного WS_2 , выступали в качестве зародышеобразования для последующего формирования пластинчатых кристаллитов, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки (рис. 3b, c). В областях подложки, расположенных на меньших расстояниях до нитей, пленка полностью покрывала подложку и наблюдался выраженный рост вертикально ориентированных кристаллитов (стенок) из мест их зародышеобразования на межостровковых (межзеренных) границах. Существенным отличием в динамике роста пленок WS_2 по сравнению с MoS_2 была значительно меньшая скорость образования исходных островков. Размер кристаллитов WS_2 , перед тем как они начали соприкасаться друг с другом, составлял око-

ло 1 мкм, и кристаллиты успевали приобрести правильную треугольную огранку. Размер кристаллитов MoS_2 перед их срастанием был почти на порядок меньше и составлял в среднем около 150 нм.

Эксперименты по осаждению MoS_2 -пленок также проводились с использованием подложек, изготовленных из различных материалов, различающихся составом, кристаллографической ориентацией и степенью шероховатости поверхности. В качестве подложек использовались: полированные пластины Si с кристаллографической ориентацией поверхности (100) и (111); пластины Si(100) с оксидным слоем толщиной 300 нм; пластины плавленого кварца; пластины плавленого кварца с молибденовой пленкой толщиной 3 нм, нанесенной методом магнетронного распыления; свежесколотая слюда; поликристаллическая корундовая керамика с разме-

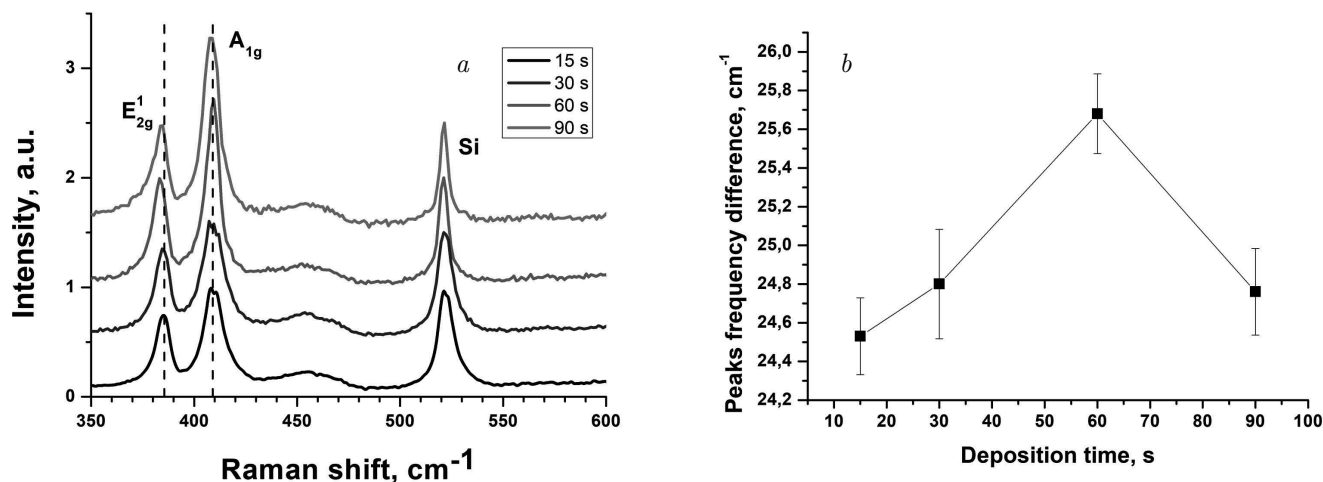


Рис. 5. *a* — КРС-спектры MoS_2 -материала, полученного при разных длительностях осаждения. Спектры нормированы на интенсивность линии 520 cm^{-1} , соответствующей кристаллическому кремнию. Для наглядности спектры смещены в вертикальном направлении. *b* — Зависимость расстояния между КРС-пиками MoS_2 от длительности осаждения

ром зерен 1–10 мкм; такая же керамика со слоем Pt, нанесенным электролитическим образом. Процесс синтеза проходил при температурах подложек 500–700 °C, при токе накала молибденовых нитей 0.83 А, расстоянии от поверхности подложек до нитей 5 мм, давлении сероводорода $8.0 \cdot 10^{-1}$ мбар и длительности осаждения 7 мин. Как это следует из РЭМ-изображений, некоторые из которых представлены на рис. 4, морфология пленок, полученных при указанных условиях, была примерно одинаковой для всех типов подложек, независимо от состава материала и степени шероховатости (шероховатость у корундовой керамики и электролитически осажденной платины была существенно выше, чем у подложек других типов). При попытке использования металлического Ni в качестве подложки вместо осаждения MoS_2 -пленки наблюдалось сульфидирование никеля с образованием NiS. Стойкость к воздействию сероводорода при температурах 500–800 °C является, видимо, единственным ограничением при выборе подложек для получения пленок MoS_2 . При соблюдении этого условия материал подложек не оказывает существенного влияния на механизм формирования пленок MoS_2 . Это, в частности, может служить основанием для возможности обобщения результатов исследований, проведенных различными методами (КРС, ФЛ, измерение электрического сопротивления) для пленок, выращенных на разных подложках, выбиравшихся из соображений удобства реализации каждой конкретной методики.

Результаты РЭМ-исследований выявили морфологические изменения в получаемом при осаждении материале, которые указывают на наличие опреде-

ленных стадий в формировании ДПМ-пленок, одинаковых для их обоих типов. Такое подобие морфологических характеристик этих материалов, а также морфологии мезопористых нанографитных пленок, также получаемых с помощью CVD [27], может объясняться их слоистой атомной структурой. Образцы MoS_2 , отвечающие различным стадиям роста пленок, также исследовались методом спектроскопии КРС. В качестве примера КРС-спектры для материала, полученного на подложках из полированного Si при длительностях процесса осаждения 15, 30, 60, 90 с, приведены на рис. 5*a*. Спектры нормировались на интенсивность линии 520 cm^{-1} , соответствующей кремнию. При этом на рис. 5 спектры для наглядности смещены в вертикальном направлении. На данных спектрах видны характерные для MoS_2 линии (E_{2g}^1 - и A_{1g} -моды), расположенные на частотах 383 и 407 cm^{-1} , а также КРС-линия кремния (521 cm^{-1}), из которого была изготовлена подложка [18]. С увеличением длительности осаждения наблюдалось увеличение интенсивности MoS_2 -линий и некоторое смещение их максимумов по отношению друг к другу и к линии Si в спектрах КРС. На рис. 5*b* изображена зависимость расстояния между максимумами КРС-линий MoS_2 от длительности осаждения. Принимая во внимание тот факт, что положение максимумов КРС-линий MoS_2 определяется, в том числе, количеством атомных слоев [18], представленные на рис. 5*b* данные указывают на немонотонный ход зависимости числа атомных слоев в кристаллитах MoS_2 , составляющих полученный материал, от длительности процесса осаждения: на начальном этапе толщина кристаллитов увеличивается

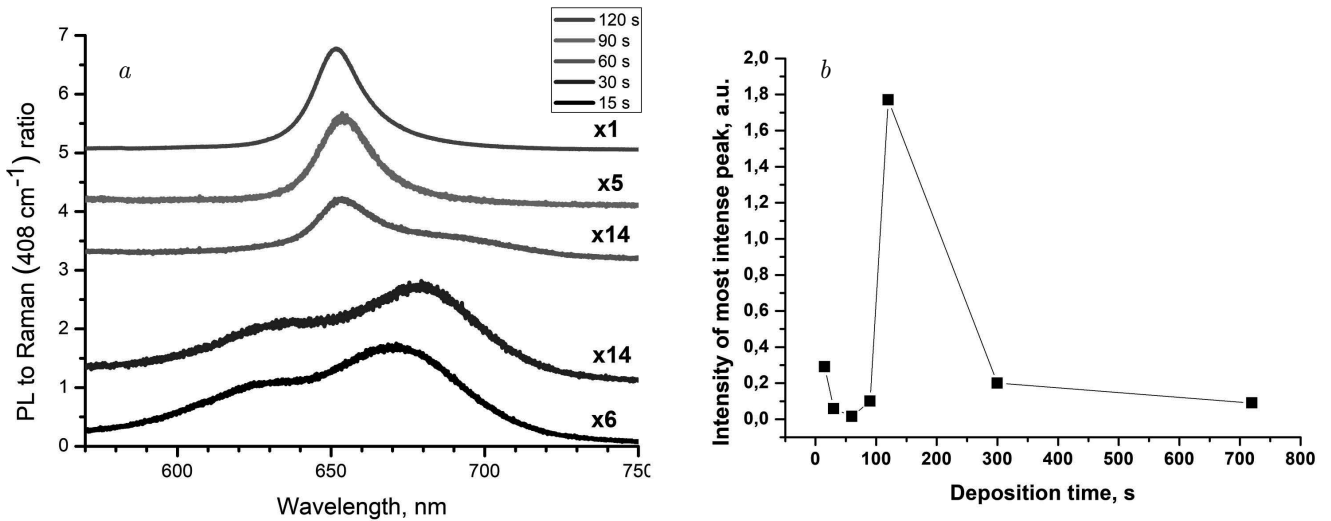


Рис. 6. *a* — Спектры ФЛ-пленок MoS₂, полученных при различной длительности процесса осаждения (для наглядности спектры смещены относительно друг друга по вертикали, а нормировочные коэффициенты указаны рядом с соответствующими кривыми). *b* — Зависимость интенсивности самого интенсивного ФЛ-пика от времени осаждения

ся от примерно 2–3 до 4–5 атомных слоев, а затем, после 60 с, число слоев уменьшается.

Такая взаимосвязь числа слоев и положения линий КРС коррелирует с РЭМ-наблюдениями, в которых на начальных стадиях отмечается формирование и постепенное увеличение поперечных размеров и толщины пластинчатых кристаллитов при сохранении преимущественно горизонтального расположения составляющих их атомных слоев. На втором этапе преимущественным оказывается образование и рост кристаллитов MoS₂, образованных атомными слоями, ориентированными в вертикальном направлении (т. е. перпендикулярно подложке), с меньшей толщиной, соответствующей 2–3 слоям.

Совместно с измерением КРС-спектров регистрировались и спектры ФЛ MoS₂-пленок, характерные примеры которых представлены на рис. 6*a*. Спектры ФЛ нормировались по интенсивности на максимум КРС-линии 408 см⁻¹. Такая нормировка позволяет учесть аддитивный вклад в интенсивность ФЛ, определяемый объемом материала, попадающего в область возбуждения. Как видно на рис. 6*a*, нормированные спектры ФЛ меняются качественным образом по мере увеличения длительности осаждения. Нормировочные коэффициенты указаны на рисунке для каждого из спектров. При малых длительностях осаждения (15–30 с) в ФЛ-спектрах видны две полосы с максимумом на длинах волн 632 и 680 нм. Согласно литературным данным, такие ФЛ-полосы связаны с В-экситоном [28] и А-экситоном (трионом) [29]. При дальнейшем увеличении времени осаждения спектр ФЛ существен-

но меняется: возникает пик на длине волны 655 нм, который связан с распадом А-экситона, а интенсивность В-экситонного пика существенно снижается.

Дальнейшее увеличение длительности осаждения приводит к тому, что интенсивность А-экситонного пика возрастает на несколько порядков, и пики В- и А-экситонов перестают быть различимыми на его фоне. Отмеченное видоизменение спектров ФЛ может объясняться тем, что на начальных этапах роста пленки кристаллиты MoS₂ располагаются преимущественно параллельно подложке, соприкасаясь с ней всей своей плоскостью. Такое расположение оптимально для обеспечения взаимодействия электронных подсистем кристаллита и подложки, которое может приводить к созданию *n*-типа проводимости в MoS₂ и, как следствие, к снижению интенсивности А-экситонного пика ФЛ [30, 31].

При увеличении длительности осаждения из линейных дефектов на границах плоских зерен начинают образовываться кристаллиты MoS₂, ориентированные перпендикулярно поверхности, которые связаны с подложкой не всей плоскостью, а лишь небольшой областью на их торце. Отсутствие эффективного контакта с подложкой приводит к уменьшению степени допирования и, соответственно, снижению эффективности подавления интенсивности А-экситонной полосы ФЛ, т. е. к росту интенсивности этой полосы с увеличением размеров вертикально ориентированных кристаллитов. На рис. 6*b* представлена зависимость максимальной интенсивности ФЛ (при нормировке спектра ФЛ на КРС-линию 408 см⁻¹) от длительности осаждения,

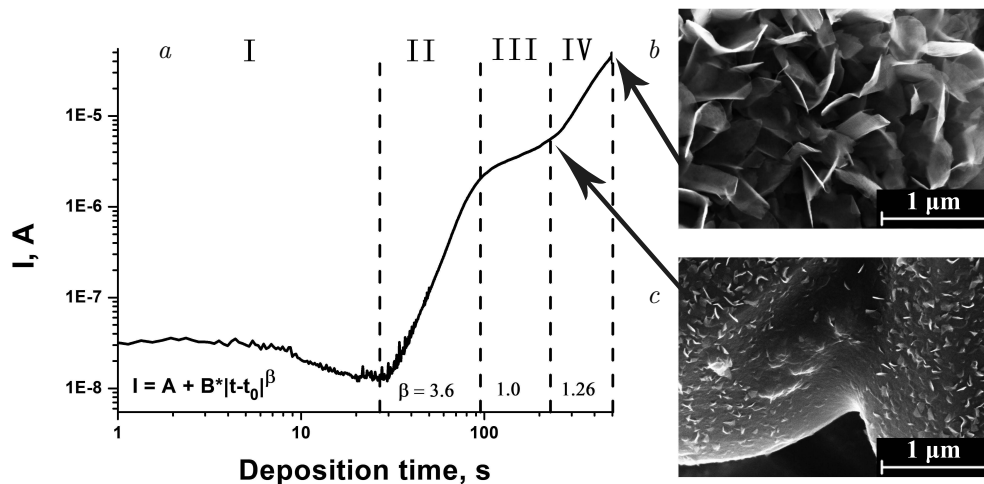


Рис. 7. *a* — Зависимость величины тока между контактами от длительности осаждения MoS₂-материала. Измерения силы тока проводились при постоянном приложенном напряжении 2.0 В между Pt-контактами. *b* и *c* — РЭМ-изображения пленок, полученных при времени осаждения 500 и 120 с соответственно

которая, так же как и зависимость, представленная на рис. 5*b*, имеет немонотонный характер, отражающий наличие различных стадий формирования MoS₂-материала.

Дальнейшее увеличение длительности осаждения ведет, как было показано ранее [23], к утолщению вертикально ориентированных кристаллитов, и снижению интенсивности ФЛ вследствие того, что MoS₂ при увеличении числа слоев перестает быть прямозонным полупроводником и электронные переходы с излучением фотона идут более низкими темпами [29].

В дополнение к описанным исследованиям КРС и ФЛ были проведены измерения электрической проводимости формируемого MoS₂-материала непосредственно в ходе CVD-процесса (*in situ*). Для этого на поверхность Al₂O₃-подложки электролитическим способом были нанесены два Pt-контакта в виде вложенных друг в друга гребенок. В ходе осаждения измерялся ток (с помощью пикоамперметра Keithley 6487) между платиновыми контактами при постоянном приложенном напряжении 2 В. График зависимости протекаемого тока (проводимости) от времени осаждения представлен на рис. 7*a*. На данном графике отчетливо выделяются 4 области, которые указывают на наличие различных стадий формирования материала. Область I характеризуется минимальным значением протекающего тока, величина которого определяется собственной проводимостью Al₂O₃-подложки.

В областях II, III, IV, выделенных на рис. 7*a*, отмечалось изменение величины протекающего тока, которое может быть аппроксимировано степенны-

ми зависимостями с различными показателями, указанными на графике, представленном в двойных логарифмических координатах. Наличие указанных 4-х областей в зависимости изменения электрической проводимости осаждаемого материала от времени согласуется с данными по изменению КРС (рис. 5*b*) и ФЛ (рис. 6*b*). На начальном этапе, соответствующем области I на рис. 7*a*, идет формирование кристаллитов MoS₂, изолированных (в том числе электрически) друг от друга. Соответственно, электрическая проводимость между контактами на подложке оказывается минимальной и неизменной вплоть до момента, когда возникает контакт между отдельными кристаллитами и образуется первый соединяющий два электрических контакта кластер из кристаллитов MoS₂. На этапе формирования материала, соответствующем области II на рис. 7*a*, площадь контактов между отдельными кристаллитами увеличивается, т.е. идет их постепенное срастание и образование сплошной пленки. После того как образуется первый непрерывный канал протекания электрического тока от одного электрического контакта до другого по MoS₂-пленке, проводимость начинает резко увеличиваться. Наблюдаемое резкое увеличение проводимости может быть описано с помощью перколяционной модели проводимости, в которой проводимость растет с увеличением числа путей протекания электрического тока через пленку [32].

Этот этап может быть охарактеризован степенной зависимостью с показателем $\beta_{II} = 3.6 \pm 0.1$. На этапе формирования осаждаемого материала, соответствующем области III на рис. 7*a*, дальнейшее увеличение электрической проводимости определяется

ростом толщины MoS_2 -пленки. Регистрируемая величина тока изменяется практически линейно с увеличением длительности осаждения (показатель степени $\beta_{\text{III}} = 1.0 \pm 0.2$). Можно отметить, что аналогичные зависимости, содержащие три этапа, были получены для изменения проводимости для пленок из углеродных нанотрубок при увеличении их концентрации [32]. Различия в показателях степенных зависимостях для нанотрубок (см. [32]) и пленок MoS_2 (см. рис. 7а) определяются, видимо, тем, что контакты между нанотрубками точечные, а для плоских кристаллитов MoS_2 — линейные. Кроме этого, при формировании MoS_2 -пленок наблюдается также этап, соответствующий области IV на рис. 7а, на котором рост электрической проводимости может объясняться образованием вертикально ориентированных кристаллитов. Область контактов таких кристаллитов увеличивается по мере увеличения длительности процесса осаждения, что приводит к росту показателя в степенной зависимости величины протекающего между контактами электрического тока: $\beta_{\text{IV}} = 1.266 \pm 0.003$.

После завершения проведения CVD-процесса, сопровождавшегося *in situ*-измерением сопротивления пленок, с помощью РЭМ проводился анализ морфологии образцов. Соответствующие РЭМ-изображения для образцов, полученных при длительности синтеза 500, 120 с, представлены на рис. 7а, б. Морфология пленки, полученной при длительности синтеза 500 с (рис. 7б), идентична пленкам, получавшимся на подложках других типов (см. рис. 4). При длительности осаждения 120 с (рис. 7с) наблюдаются заметные различия, определяемые, в том числе, зернистой структурой материала подложек Al_2O_3 : вертикально ориентированные кристаллиты MoS_2 образуются на поверхности в центральной части зерен Al_2O_3 (боковая часть кадра на рис. 7с), однако на границе между зернами (в центре кадра) количество таких кристаллитов значительно меньше, и пленка соответствует структуре MoS_2 с кристаллической ориентацией слоев преимущественно параллельно поверхности подложки.

Данное наблюдение может быть объяснено тем, что при постоянном потоке газообразных прекурсоров на наклоненной по отношению к нему поверхности количество молекул-прекурсоров, попадающих на единицу площади (следовательно, и скорость роста пленки), меньше, чем на поверхности, расположенной перпендикулярно газовому потоку. Таким образом, на рис. 7с пленка на границе зерен еще находится на завершающей стадии формирования сплошной пленки, а область вдали от границы —

уже на стадии образования вертикально ориентированных кристаллитов.

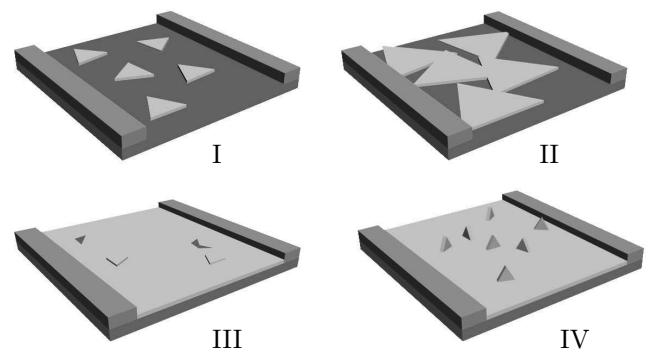


Рис. 8. Стадии роста пленок ДПМ: I — формирование изолированных островков; II — перколяционная стадия; III — формирование сплошной пленки; IV — нуклеация и рост вертикально ориентированных кристаллитов

Таким образом, данные, полученные с помощью различных методик (РЭМ, КРС, ФЛ и *in situ*-измерений электрической проводимости) согласуются друг с другом и, в частности, свидетельствуют о наличии нескольких стадий в формировании материала, которые схематически представлены на рис. 8 и включают следующие этапы.

I. Образование отдельных кристаллитов на поверхности подложки. Атомные слои в кристаллитах ориентированы параллельно поверхности подложки. Отсутствие контактов между кристаллитами приводит к отсутствию электрической проводимости. При этом хороший контакт с подложкой приводит к перераспределению зарядов и допированию кристаллитов электронами, которое проявляется в преобладании полос А- и В-экситонов в спектре ФЛ и подавлении полосы, связанной с А-экситоном. Толщина таких кристаллитов в соответствии с данными КРС, составляет 2–3 атомных слоя MoS_2 .

II. Объединение кристаллитов, разрастающихся вдоль поверхности подложки. Рост размеров кристаллитов вдоль поверхности подложки приводит к возникновению между ними контактов, в том числе электрических. Возникающая при этом электрическая проводимость увеличивается с увеличением длительности осаждения. Однако толщина отдельных кристаллитов остается аналогичной этапу I (2–3 атомных слоя).

III. Рост количества атомных слоев в кристаллитах MoS_2 , формирующих сплошную пленку. Продолжение процесса осаждения приводит к увеличению толщины пленки MoS_2 , которое

сопровождается ростом ее электрической проводимости и интенсивности ФЛ, отсутствие А-экситонного пика в спектре которой свидетельствует о сохраняющемся взаимодействии с подложкой и эффективном допировании электронами.

IV. Образование и рост кристаллитов MoS_2 , ориентированных перпендикулярно подложке. Линейные структурные дефекты, возникшие при контакте кристаллитов, разрастающихся вдоль поверхности подложки, служат центрами образования кристаллитов, растущих перпендикулярно подложке. Отсутствие прямого контакта с подложкой приводит к устранению допирования и соответствующему снятию подавления А-экситонного пика в спектре ФЛ. Толщина вертикально ориентированных кристаллитов на начальных стадиях их роста составляет 2–3 атомных слоя. По мере увеличения длительности осаждения толщина и латеральные размеры кристаллитов увеличиваются, что ведет к снижению интенсивности А-экситонного пика и смещению его положения в длинноволновую область (см. [23]).

Данная модель роста и перехода от «латеральной» морфологии пленок к «вертикальной» также может применяться для описания осаждения других двумерных (слоистых) материалов, таких как графен, гексагональный нитрид бора и др.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы были получены данные, указывающие на наличие нескольких стадий в процессе получения ДПМ-материалов при осаждении из газовой фазы. Наблюдаемые изменения в спектрах ФЛ согласуются с предлагаемой моделью формирования таких материалов в части, объясняющей проявление экситонов различного типа из-за взаимодействия или его отсутствия формирующихся ДПМ-кристаллов MoS_2 и WS_2 с подложкой. Разработана модель роста пленок ДПМ (таких как MoS_2 и WS_2) в ходе химического осаждения из газовой фазы, в котором в качестве прекурсоров используются газообразный сероводород и термически распыляемый молибден или вольфрам. Выявленные для MoS_2 и WS_2 стадии формирования пленок включают следующие этапы: 1) образование изолированных кристаллических островков; 2) образование контактов между разрастающимися кристаллитами; 3) формирование сплошной поликристаллической пленки; 4) образование и рост вертикально ориентированных кристаллитов. Морфологические особенности пленок на данных стадиях были выявлены с помощью растровой электронной микроско-

пии (РЭМ). По результатам КРС- и ФЛ-спектроскопии было установлено, что среднее количество слоев в кристаллитах пленки меняется немонокотно. Пока пленка не стала сплошной, кристаллиты состоят из 2–3 слоев, затем количество слоев вырастает до 4–5. Однако после образования вертикально ориентированных кристаллитов их толщина вновь снижается до 2–3 слоев, что отражается на положении линий в спектрах КРС. Спектры ФЛ также качественно меняются в ходе осаждения пленки. На начальных этапах в спектре ФЛ преобладают линии, связанные с рекомбинацией А- и В-экситонов, однако при формировании вертикальных структур появляется новый пик, связанный с рекомбинацией А-экситона, на фоне которого исходные экситонные пики через определенное время осаждения перестают быть различимы. Измерения проводимости пленки в ходе ее осаждения также подтверждают описанную модель. Зависимость проводимости от времени соответствует четырем этапам, которые могут быть сопоставлены со стадиями роста пленки, представленными в предлагаемой модели роста. Определение стадий формирования пленок ДПМ и физических свойств, характерных для каждой из стадий, способствуют развитию технологий CVD-синтеза ДПМ-материалов с заранее заданными свойствами.

Благодарности. В работе использовалось оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ им. М. В. Ломоносова.

Финансирование. Исследования процесса синтеза поддержаны Российским научным фондом (грант № 23-22-00132). Исследования морфологических свойств пленок выполнены при поддержке Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» (грант № 21-2-10-34-1). Оптические исследования выполнялись при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-72-20050).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier et al., *Nat. Rev. Mater.* **2**, 17033 (2017).
2. Л. А. Чернозатонский, А. А. Артюх, *УФН* **188**, 3 (2018).
3. G. R. Bhimanapati, Z. Lin, V. Meunier et al., *ACS Nano* **9**, 11509 (2015).
4. Y. Feng, L. Shen, M. Yang et al., *WIREs Comput. Mol. Sci.* **7**, 5 (2017).
5. J. R. Schaibley, H. Yu, G. Clark et al., *Nat. Rev. Mater.* **1**, 16055 (2016).

6. T.-H. Wang and H.-T. Jeng, *Npj Comput. Mater.* **3**, 5 (2017).
7. Y. Yi, Z. Chen, X. Yu et al., *Adv. Quantum Technol.* **2**, 18001111 (2019).
8. Y. Lin, X. Ling, L. Yu et al., *Nano Lett.* **14**, 5569 (2014).
9. K. F. Mak and J. Shan, *Nat. Photonics* **10**, 216 (2016).
10. X.-Q. Zhang, C.-H. Lin, Y.-W. Tseng et al., *Nano Lett.* **15**, 410 (2015).
11. Y. Liu, N. O. Weiss, X. Duan et al., *Nature Rev. Mat.*, **1**, 16042 (2016).
12. P. K. Sahoo, S. Memaran, Y. Xin et al., *Nature*, **553**, 7686, 63 (2018).
13. M. Bernardi, M. Palummo, and J. C. Grossman, *Nano Lett.* **13**, 3664 (2013).
14. Y. Sheng, T. Chen, Y. Lu et al., *ACS Nano* **13**, 4530 (2019).
15. H. F. Liu, S. L. Wong, D. Z. Chi, *Chem. Vap. Depos.* **21**, 241 (2015).
16. C. S. Lau, J. Y. Chee, L. Cao et al., *Adv. Mater.* **34**, 2103907, (2022).
17. X. Ma, J. Zhang, Y. Sun et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** **41**, 47288 (2022).
18. X. Peng, J. Chen, S. Wang et al., *Appl. Surf. Sci.* **599**, 153904 (2022).
19. S. Mobtakeri, S. Habashyani, and E. Gur, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **14**, 25741 (2022).
20. V. Forsberg, R. Zhang, J. Backstrom et al., *PLOS ONE* **11**, e0154522 (2016).
21. J. Sun, X. Li, W. Guo et al., *Crystals* **7**, 198 (2017).
22. S. Li, X. Chen, F. Liu, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 11636 (2019).
23. A. B. Loginov, P. V. Fedotov, S. N. Bokova-Sirosh et al., *Phys. Stat. Sol. B* **260**, 2200481 (2022).
24. А. Б. Логинов, Р. Р. Исмагилов, С. Н. Бокова-Сирош и др., *ЖТФ* **91**, 1509 (2021).
25. С. А. Смагулова, П. В. Винокуров, А. А. Семенова и др., *ФТП* **54**, 376 (2020).
26. М. С. Аржаков, Н. А. Александрова, А. Е. Жирнов и др., *ДАН* **418**, 782 (2008).
27. А. А. Золотухин, А. Н. Образцов, А. О. Устинов и др., *ЖЭТФ* **124**, 1291 (2003).
28. N. Scheuschner, O. Ochedowski, A.-M. Kaulitz et al., *Phys. Rev. B* **89**, 125406 (2014).
29. A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang et al., *Nano Lett.* **10**, 1271 (2010).
30. K. F. Mak, K. He, C. Lee et al., *Nat. Mater.* **12**, 207 (2013).
31. A. R. Klots, A. K. M. Newaz, B. Wang et al., *Sci. Rep.* **4**, 6608 (2014).
32. B. M. Lee and K. J. Loh, *J. Mater. Sci.* **50**, 2973 (2015).