

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ НА СТРОЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА, ФОРМИРУЕМЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© Ю. Хаттаб¹, С. Е. Александров¹, В. В. Федоров^{1,2}, О. Ю. Коваль²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ),
195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет
им. Ж. И. Алферова РАН,
194021, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, д. 8, к. 3
E-mail: yossef.Physics@gmail.Com

Поступила в Редакцию 2 июля 2021 г.

После доработки 7 июля 2021 г.

Принята к публикации 13 августа 2021 г.

Слои дисульфида молибдена формировали химическим осаждением из газовой фазы в системе $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-H}_2\text{S}$ в интервале температур 250–850°C при давлении в реакторе 67 Па. Для исследования строения и состава осаждаемых продуктов применяли растровую электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ, фотоэлектронную спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния света. Установлено, что полученные слои состоят из вертикально расположенных нанолепестков MoS_2 , под которыми на подложке сформирован горизонтальный слой MoS_2 . Повышение температуры осаждения приводит как к изменению геометрических характеристик элементов пленки, так и существенному изменению строения и состава получаемых продуктов. Осаждаемый материал состоит из двух кристаллических модификаций MoS_2 (2H и 3R), с повышением температуры осаждения доля фазы 3R растет. Слои, осажденные в интервале температур 400–500°C, имели состав, близкий к стехиометрическому.

Ключевые слова: химическое осаждение из газовой фазы; дисульфид молибдена; вертикальные нанолепестки; температура осаждения

DOI: 10.31857/S0044461821080041

Среди различных халькогенидов переходных металлов MoS_2 представляет особый интерес в связи с тем, что может быть сформирован в виде сверхтонких двумерных слоистых кристаллических пленок, обладающих уникальными электрофизическими свойствами. MoS_2 характеризуется структурой, которую можно описать как чередующиеся пакеты, состоящие из двух атомных плоскостей серы, между которыми находится плоскость, образованная атомами молибдена. В плоскостях обоих типов атомы размещены по узлам плоской гексагональной сетки. Атомы серы и молибдена в таких пакетах прочно скреплены ковалентными связями, а взаимодействие между самими пакетами осуществляется посредством слабых сил Ван-дер-Ваальса [1]. Именно благода-

ря такой структуре дисульфид молибдена обладает уникальными физическими и химическими свойствами.

Монослои MoS_2 , состоящие из одного пакета S—Mo—S, или слои, образованные несколькими пакетами S—Mo—S, использованы для создания полевых транзисторов, характеризующихся высокой подвижностью носителей заряда, достигающей $200 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при комнатной температуре [2], изготовления приборов на гибких полимерных подложках [3, 4]. Кроме того, двумерные пленки дисульфида молибдена представляют большой интерес для использования в солнечных элементах [5, 6], фотоэлектрических преобразователях [7, 8], термоэлектрических [9] и электрохромных устройствах [10].

Для использования в приборах тонкие пленки MoS_2 должны характеризоваться высокой степенью чистоты, иметь однородную и совершенную кристаллическую структуру, а также характеризоваться равномерным распределением толщины по площади подложки. К настоящему времени с большим либо меньшим успехом для формирования совершенных пленок MoS_2 находят применение такие методы, как механическая [11] или электрохимическая [12] эксфолиация пакетов S—Mo—S с поверхности объемного кристалла, пересублимация [13], импульсное лазерное напыление [14] и некоторые другие. Однако наиболее высококачественные тонкие пленки дисульфида молибдена, состоящие из двумерных зерен большого размера, могут быть получены термоактивированным химическим осаждением из газовой фазы [15–18].

Для реализации процессов химического осаждения из газовой фазы могут использоваться неорганические молибденсодержащие реагенты (оксиды молибдена [19], тиомолибдат аммония [20]), однако, имея в виду более высокую надежность контроля состава реакционной газовой фазы в зоне осаждения, предпочтение следует отдать использованию металлоорганических соединений молибдена, среди которых наиболее широко применяется $\text{Mo}(\text{CO})_6$, несмотря на его невысокую летучесть. Среди соединений серы газообразный сероводород интересен в связи с удобством измерения и контроля его расхода, однако высокая токсичность H_2S является основанием для поиска возможности использования таких соединений серы, как $[(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2]$ [21], $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ [22]. Вместе с тем следует ожидать существенных загрязнений осаждаемого материала разнообразными углерод-водородсодержащими фрагментами при использовании этих реагентов.

Независимо от системы используемых реагентов наиболее существенное влияние на строение пленок MoS_2 , формируемых при химическом осаждении из газовой фазы, оказывает температура подложки, так как определяет соотношение между плотностью образующихся на поверхности зародышей и скоростью их разрастания. Например, в работе [23] показано, что оптимальные температуры подложки для роста пленок MoS_2 в системе $\text{Mo}(\text{CO})_6-[(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2]$, составляют 785–905°C, так как при более низких температурах резко возрастает плотность образующихся центров зарождения кристаллитов, а при более высоких — осаждаемый материал содержит значительные количества углерода. При осаждении пленок в парах MoO_3 и S установлено, что увеличение температуры подложки до 1000°C подавляет процесс зародышеобразования и приводит к формированию пленки,

состоящей из монокристаллических двумерных зерен большой площади [24].

Результаты исследования процесса химического осаждения из газовой фазы в системе $\text{Mo}(\text{CO})_6-\text{H}_2\text{S}$ [23] свидетельствуют об изменении формы зерен MoS_2 от многоугольников до треугольников при повышении температуры сапфировой подложки. Авторы сделали предположение о том, что в интервале температур 650–700°C процесс лимитируется поверхностными реакциями, причем повышение температуры сопровождается быстрым ростом размеров зерен, а в области температур 700–750°C процесс протекает в условиях диффузионного режима, при которых размер кристаллитов практически не увеличивается. При температурах выше 850°C зарождение кристаллитов затруднено из-за существенной десорбции адатомов реагентов. Эти данные находятся в противоречии с данными работы [25].

Цель работы — изучение влияния температуры осаждения на состав, морфологию и строение пленок дисульфида молибдена, формируемых химическим осаждением из газовой фазы в системе реагентов $\text{Mo}(\text{CO})_6-\text{H}_2\text{S}$.

Экспериментальная часть

Осаждение пленок дисульфида молибдена осуществлялось в горизонтальном кварцевом реакторе с горячими стенками, обогреваемыми нагревателем резистивного типа. В качестве реагентов использовались карбонил молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (ООО «ПиВи», ТУ 6-02-968–74) и сероводород H_2S (х.ч., ООО «Мониторинг»). Порошок $\text{Mo}(\text{CO})_6$ помещали в испаритель и нагревали до 30°C для достижения концентрации паров карбонила, обеспечивающей осаждение материала с приемлемыми скоростями. Для предотвращения конденсации паров карбонила молибдена в газовой магистрали, предназначенной для его доставки в реакционный объем, магистраль нагревали ленточными нагревателями до 150°C. Аргон (ВЧ, ООО «Мониторинг») использовался в качестве газа-носителя паров $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Во всех экспериментах давление в реакторе поддерживалось на уровне 67 Па. Перед началом процессов осаждения реактор вакуумировался до этого давления, затем температура нагревательного устройства увеличивалась до заданного значения со скоростью 25 град·мин⁻¹ при одновременной продувке реактора газом-носителем Ar , далее осуществлялась выдержка в течение 30 мин. Расход газа-носителя паров $\text{Mo}(\text{CO})_6$ во всех экспериментах составлял 10 мл·мин⁻¹ и измерялся электронными расходомерами.

рами с точностью 5%. Расход H_2S поддерживался на уровне $10 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ с точностью 1%. Осаждение пленок MoS_2 осуществляли в интервале температур $250\text{--}850^\circ\text{C}$, точность поддержания температуры составляла 10°C .

В качестве подложек использовались монокристаллические пластины кремния марки КЭФ-4,5 (ОАО ПХМЗ) с ориентацией (111), а также кремниевые подложки с нанесенным слоем SiO_2 толщиной 100 нм. Перед осаждением поверхность подложек с целью дополнительной очистки подвергалась последовательной обработке в ацетоне (ОП-2 ос.ч. 9-5, АО «Экос-1»), этиловом спирте (х.ч., Merck) и промывке в дистиллированной воде (двойная перегонка в кварцевой аппаратуре), после чего подложки осушали в потоке азота (в.ч., ООО «Мониторинг»).

Морфологию и состав осажденных пленок изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ, Supra 55 VP). Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (SPES HAS 3500) была использована для выполнения химического анализа. Присутствие кристаллических фаз выявляли с помощью дифракции рентгеновских лучей [SuperNova, Agilent Technology, $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)]. Для оценки относительного содержания кристаллических фаз 3R и 2H использовали программу HighScore Plus 3.0, основанную на методе уточнения Ритвельда, позволяющую рассчитать фазовый состав на основе соотношения интенсивностей дифракционных рефлексов. Данные для структурных моделей MoS_2 для 2H ($P63/mmc$) и 3R ($R3mH$) модификаций были взяты из базы данных неорганических кристаллов (записи 49801 и 38401 для MoS_2). Все параметры структуры, кроме параметров решетки, оставались постоянными. Профили пиков были описаны в рамках подхода, используемого при моделировании приборной функции для геометрии расходящегося пучка с учетом феноменологической модели Стивенса [26].

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены при комнатной температуре на микрорамановском спектрометре Horiba LabRam HR800, оснащенный CCD-детектором в геометрии обратного рассеяния. В качестве источника возбуждения использовался твердотельный лазер с диодной накачкой и длиной волны излучения $\lambda = 532 \text{ нм}$ (2.331 эВ) в непрерывном режиме. Использовался объектив $\times 20$, диаметр пятна возбуждающего лазера составлял $\sim 5 \pm 0.5 \text{ мкм}$, размер области подложки, с которой собирался анализируемый сигнал, — квадрат со стороной $5.5 \pm 0.5 \text{ мкм}$. Плотность мощности накачки $20 \text{ мВт} \cdot \text{мкм}^{-2}$.

Обсуждение результатов

Анализ изображений, полученных с помощью растрового электронного микроскопа (рис. 1), поверхности осажденных образцов свидетельствует о существенном изменении морфологии пленок при повышении температуры осаждения в интервале $250\text{--}850^\circ\text{C}$. Большинство полученных образцов состоит из вертикально расположенных нанолепестков. Пленка, осажденная при 250°C , состоит из вертикально расположенных нанолепестков, имеющих небольшие размеры (менее 150 нм) и различную случайную ориентацию. На поверхности лепестков в образцах, полученных при относительно низких температурах (до 450°C), наблюдается образование небольшого размера хлопьев и образований, характеризующихся дендритной структурой.

Результаты изучения морфологии пленок, осажденных при более высоких температурах $550\text{--}750^\circ\text{C}$ (рис. 1, *з-е*), также свидетельствуют о сохранении вертикального роста нанолепестков, ориентированных перпендикулярно подложке. Следует отметить, что повышение температуры приводит к увеличению размеров и толщины нанолепестков, а также расстояния между ними. Интересно отметить и тот факт, что нанолепестки образуются (рис. 1, *ж*) непосредственно на поверхности подложки, а на поверхности некоторого буферного слоя, формируемого на подложке, вероятнее всего, в начальный момент. Образцы, полученные в этом интервале температур, состояли из лепестков с гладкой поверхностью.

Повышение температуры осаждения до 850°C приводило к кардинальному изменению морфологии пленки, так как вертикальный рост нанолепестков практически исчезал.

Важно отметить, что в экспериментах использовались подложки из разных материалов (в том числе кварц, кремний и оксид кремния), однако это никак не сказывалось на морфологии осаждаемых слоев.

Установлен немонотонный характер зависимости высоты вертикальных нанолепестков от температуры осаждения (рис. 2). Наблюдается увеличение высоты нанолепестков с ростом температуры до 450°C , а дальнейшее увеличение температуры приводит к ее уменьшению. Вероятнее всего, при низких температурах создаются благоприятные условия для роста боковых поверхностей (ребер) нанолепестков, причем это проявляется и в формировании на их поверхности небольшого размера хлопьев и образований, характеризующихся дендритной структурой, которые исчезают при температурах выше 550°C .

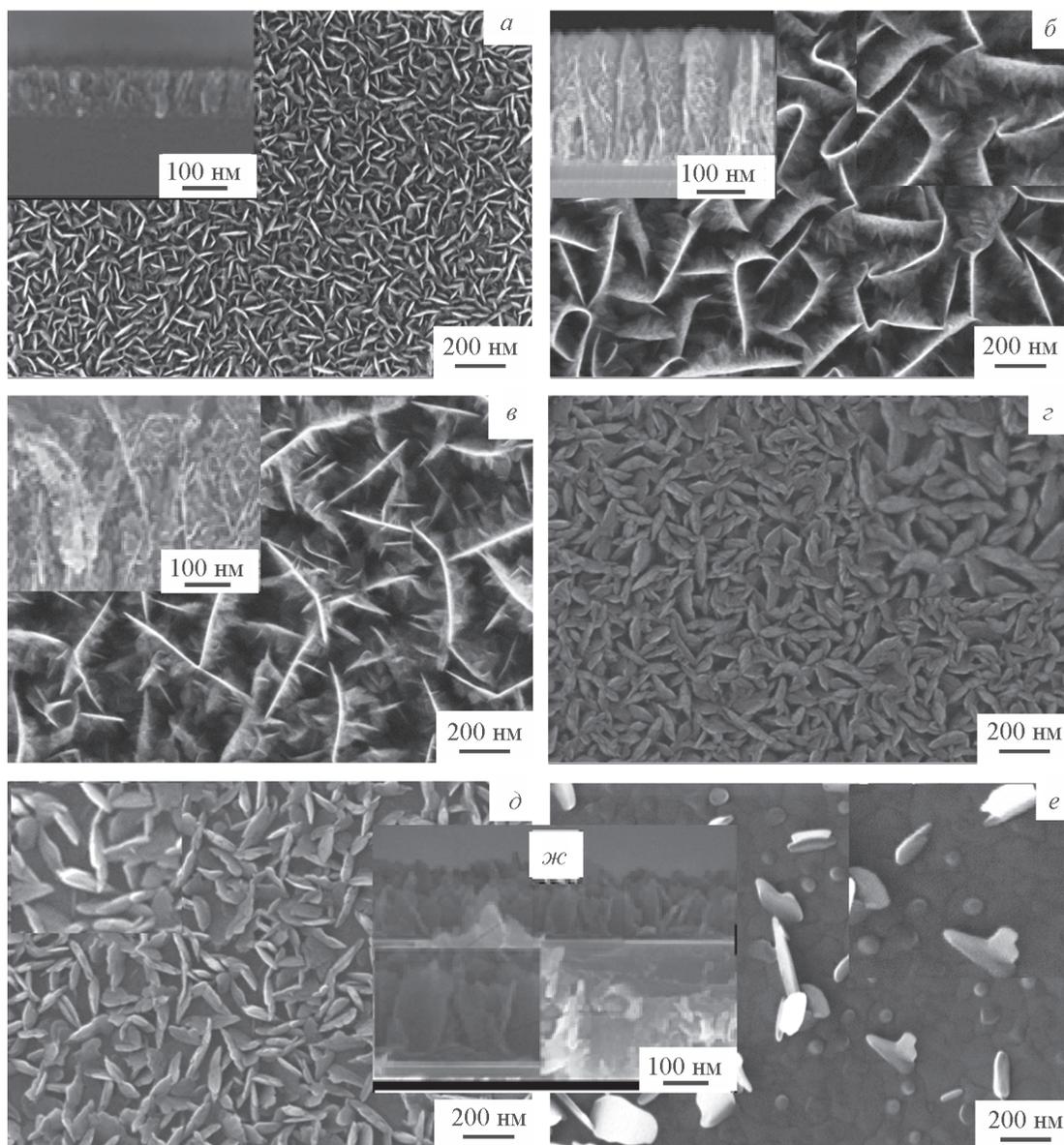


Рис. 1. Изображения, полученные с помощью растрового электронного микроскопа, поверхности пленок, осажденных при 250 (а), 350 (б), 450 (в), 550 (г), 750 (д), 850°C (е).

Все вставки — поперечные сечения пленок; жс — поперечное сечение пленки, осажденной при 750°C.

На рентгенограмме образца, синтезированного при температуре осаждения 250°C, наблюдался широкий фон и полное отсутствие дифракционных рефлексов, что свидетельствует об аморфности образца. На рентгенограммах образцов, полученных при 450°C и более высоких температурах, обнаруживался схожий сигнал, но и наблюдались широкие дифракционные рефлексы, относящиеся к дисульфиду молибдена. Наличие широких рефлексов на рентгенограмме свидетельствует о присутствии аморфизированного MoS₂ и частиц кристаллического MoS₂ малого размера. Рентгенофазовый ана-

лиз продуктов синтеза, полученных при 450°C и более высоких температурах, показал, что они состоят из смеси двух кристаллических модификаций дисульфида молибдена: гексагональной 2H-MoS₂ и ромбоэдрической 3R-MoS₂. Обе эти модификации можно рассматривать как политипы, потому что они различаются последовательностью атомных слоев, перпендикулярных оси *c*, и фаза 3R-MoS₂ характеризуется более низким уровнем симметрии структуры. Рентгенограммы исследуемых образцов, осажденных при 350 и 450°C, характеризовались наличием сильного дифракционного рефлекса, расположенного на

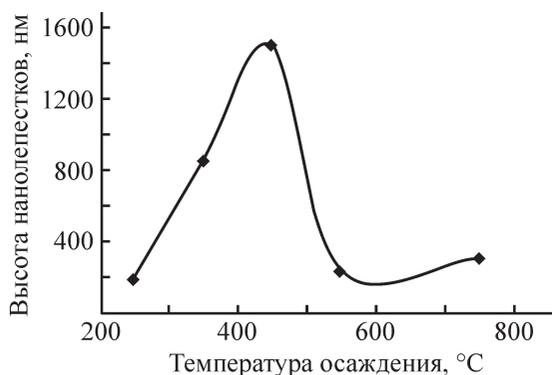


Рис. 2. Зависимость высоты нанолепестков от температуры в зоне осаждения.

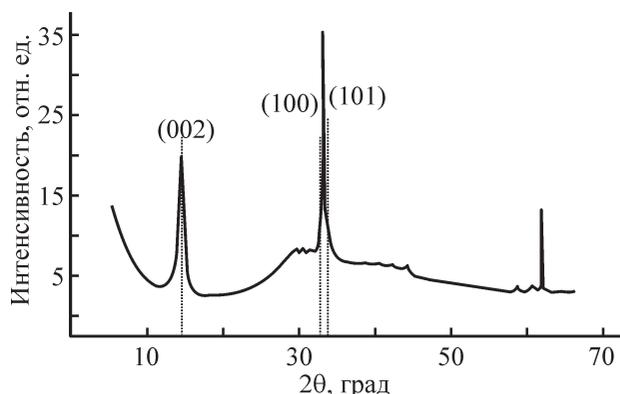


Рис. 3. Рентгенограмма пленок MoS₂, осажденных на кремниевой подложке при 350°C.

$2\theta = 14.5^\circ$ (рис. 3), обусловленного отражением от плоскостей (002) гексагональной фазы MoS₂ (JCPDS № 37-1492), а также рефлексов с высокой интенсивностью в области $2\theta = 33-34^\circ$, обусловленных отражениями от плоскостей (100) и (101). Однако в силу того, что на рентгеновском дифрактометре реализовывался метод порошка, на рентгенограмме могли присутствовать отражения только от атомных плоскостей, располагающихся параллельно подложке, в связи с чем отражение (002), вероятнее всего, происходит от горизонтального слоя MoS₂, образующегося на начальной стадии роста пленки, а отражения (100) и (101) относятся к атомным плоскостям в вертикальных нанолепестках. Подобные рентгенограммы, полученные от пленок с вертикально расположенными нанолепестками дисульфида молибдена, ранее наблюдались и в других работах [27, 28].

Рентгенограммы пленок, осажденных при более высоких температурах, свидетельствовали о постепенном увеличении доли ромбоэдрической фазы с повышением температуры осаждения.

Как упоминалось ранее, отражения (00L) характерны для пленок MoS₂, полуэпитаксиально выращенного параллельно поверхности подложки, тогда как отражения (100) и (101) относятся к вертикальным нанолепесткам. Эта картина характерна для всех рентгенограмм пленок, сформированных при разных температурах, и свидетельствует о том, что на начальном этапе роста образуются именно горизонтальные слои, а затем с какого-то момента времени начинается вертикальный рост нанолепестков. Полученные в ходе рентгенофазового анализа результаты хорошо согласуются с результатами анализа РЭМ-изображений поперечных сечений слоев (рис. 1).

Результаты рентгенодифракционного анализа позволили получить дополнительную информацию о влиянии температуры осаждения на параметр решет-

ки *c* гексагональной фазы, используя соотношение Брэгга и положение линии отражения (002). Как удалось установить (рис. 4, а), все значения параметра решетки осажденных пленок MoS₂ отличаются от значения, характерного для объемного материала (6.16 Å, JCPDS 06-0354), за исключением пленок, осажденных при 450°C, для которых значение параметра *c* совпадает со значением для гексагональной модификации 2H. С повышением температуры осаждения параметр решетки *c* уменьшается и приближается к значению, характерному для постоянной решетки фазы 3R (6.11 Å, JCPDS 06-0354). Полученные результаты, вероятнее всего, также свидетельствуют об изменении соотношения 2H и 3R кристаллических модификаций MoS₂. Установлена зависимость от температуры осаждения доли кристаллической фазы 3R в синтезируемом материале, которая варьировалась в диапазоне примерно от 0 при температуре осаждения 450°C до 90% при температуре 750°C (рис. 4, б). Вероятнее всего, с повышением температуры увеличивается скорость образования продуктов, что приводит к увеличению их дефектности и сопровождается увеличением доли ромбоэдрической кристаллической фазы 3R, для которой характерна более низкая степень симметрии.

Результаты рентгенофазового анализа позволили оценить и значения толщины горизонтальных образующихся на первых этапах процесса осаждения тонких пленок MoS₂, полученных при различных температурах. Расчет проводился по формуле Шеррера для отражений, соответствующих плоскостям (002), располагающимся параллельно подложке. Полученные результаты (рис. 4, в) свидетельствовали об увеличении толщины горизонтального слоя от 6 до 47 нм при повышении температуры осаждения от 350 до 750°C, причем наблюдался скачкообразный рост толщины в области 450°C.

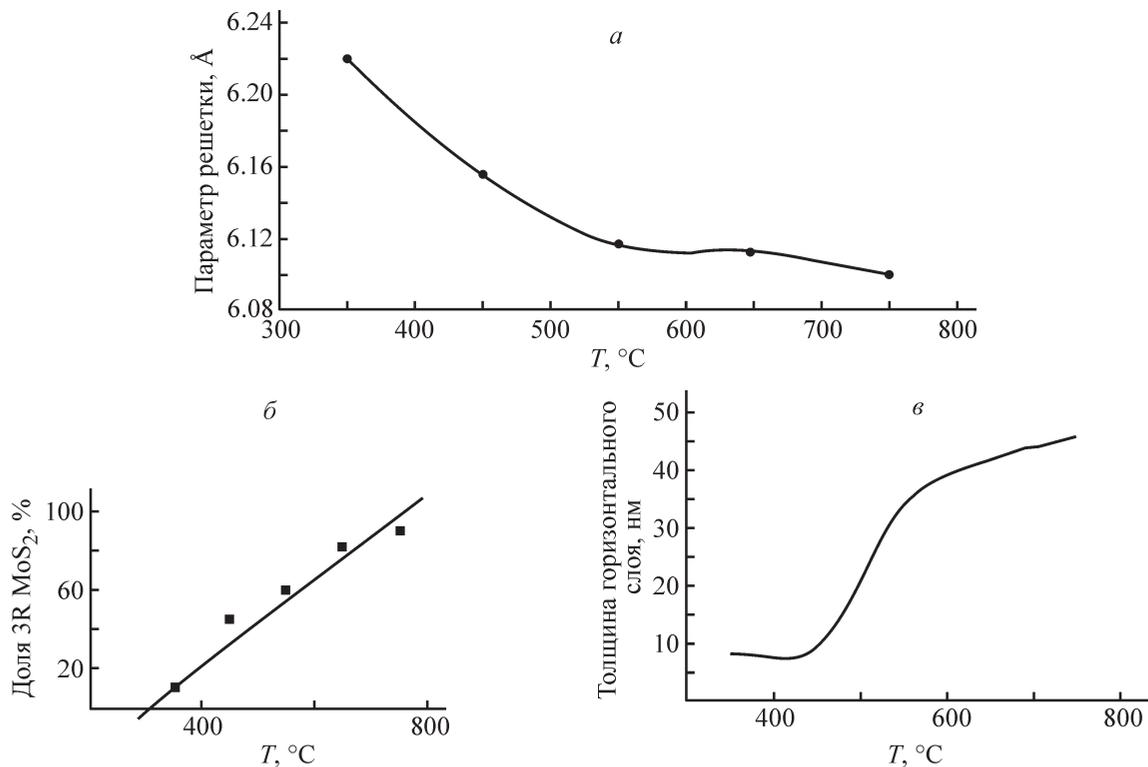


Рис. 4. Зависимости параметра решетки c гексагональной фазы $2H-MoS_2$ (а), доли ромбоэдрической фазы $3R$ (б) и толщины горизонтального слоя, рассчитанной по формуле Шеррера (в), от температуры осаждения.

Данные спектроскопии комбинационного рассеяния света позволяют оценить степень кристалличности и совершенства структуры MoS_2 [29] и в целом согласуются с предыдущими данными об изменении структуры осаждаемых образцов с температурой осаждения. На всех спектрах (рис. 5) присутствуют две яркие характеристические колебательные моды, расположенные при ~ 382 и 407 см^{-1} , которые могут быть отнесены к колебательным модам E_{2g}^1 и A_{1g} решетки MoS_2 соответственно (ширина пика на полувысоте для E_{2g}^1 составляет 18 см^{-1} , а для A_{1g} — около 8 см^{-1}). На некоторых спектрах КРС наблюдается острый пик при 521 см^{-1} , относящийся к колебательной моде кремниевой подложки (TO-LO) Si. Разная интенсивность этой моды может свидетельствовать о неодинаковой толщине исследуемых синтезированных пленок MoS_2 . С повышением температуры осаждения интенсивности указанных мод увеличиваются, а ширина пиков E_{2g}^1 и A_{1g} уменьшается, что свидетельствует о повышении степени кристалличности и совершенства пленок. Интересно отметить, что с повышением температуры осаждения интенсивность моды E_{1g} растет, что характерно для орторомбической модификации $3R$ [29] и подтверждает результаты рентгенофазового анализа. Большая интенсивность колебательной моды, расположенной на частоте

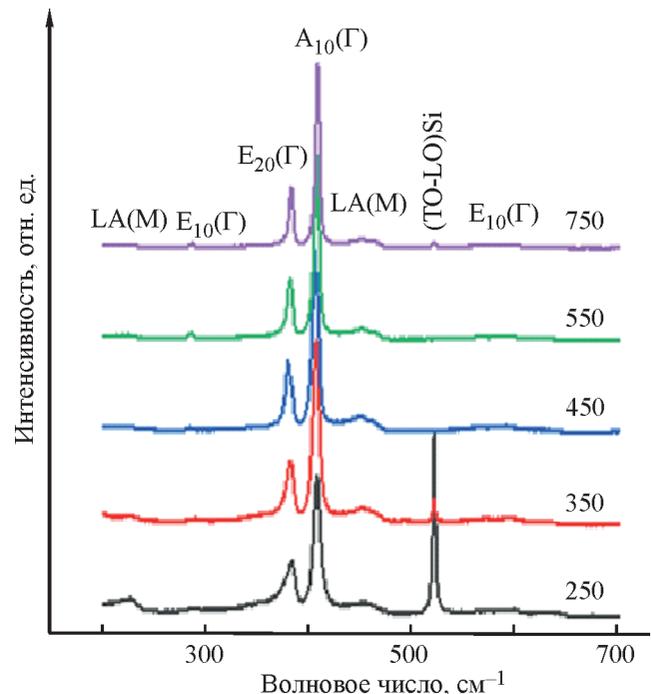


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния образцов пленок MoS_2 , осажженных при разных температурах осаждения.

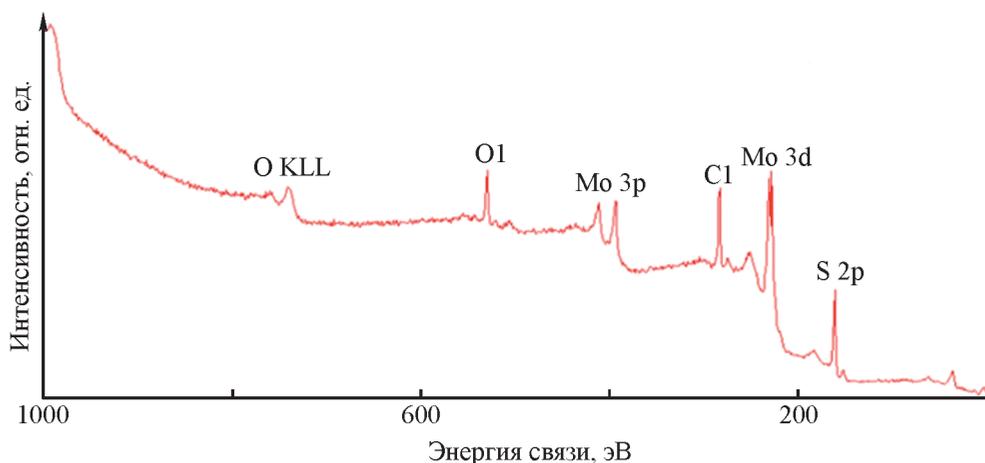


Рис. 6. Рентгеновский фотоэлектронный обзорный спектр пленки MoS₂, осажденной при 450°C.

$\sim 226 \text{ см}^{-1}$ [LA(M)], и присутствие основных колебательных мод E_{2g} и A_{1g} решетки MoS₂ на спектре КРС образца, синтезированного при температуре 250°C, отражает наличие в материале ближнего порядка, характерного для MoS₂, однако геометрические размеры сформированных нанолепестков являются настолько малыми, что на рентгенограммах отражения отсутствуют.

На всех спектрах присутствуют две сильные характеристические моды комбинационного рассеяния E_{2g} и A_{1g} , которые наблюдались при 382 и 407 см^{-1} (ширина пика на полувысоте для E_{2g} составляет 18 см^{-1} , а для A_{1g} — около 8 см^{-1}). Анализ спектров комбинационного рассеяния пленок, осажденных при разных температурах, показывает, что с повышением температуры осаждения интенсивности указанных мод увеличиваются, а ширина пиков E_{2g} и A_{1g} уменьшается, что свидетельствует о повышении степени кристалличности и совершенства пленок. С повышением температуры осаждения интенсивность моды E_{1g} растет, что характерно для орторомбической модификации 3R [29] и подтверждает результаты рентгенофазового анализа. Наличие мод E_{2g} и A_{1g} в спектре комбинационного рассеяния аморфных образцов, полученных при 250°C, обусловлено наличием в них ближнего порядка в расположении атомов, характерного для дисульфида молибдена, однако геометрические размеры сформированных нанолепестков являются настолько малыми, что на рентгенограммах отражения отсутствуют.

Для получения информации о составе, химическом состоянии элементов и стехиометрии осажденных материалов использовалась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (рис. 6). Вероятнее всего, присутствие O и C обусловлено адсорбцией оксидов углерода на поверхности образцов из окружающей

атмосферы. Каких-либо изменений спектров, связанных с появлением новых пиков при изменении температуры осаждения, не обнаружено. Однако более детальный анализ полученных спектров свидетельствует об изменении стехиометрического отношения S/Mo в полученных образцах, которое увеличивалось с 1.98 для образцов, осажденных при 350°C, до 2.06 для образцов, полученных при 450°C.

Выводы

Температура подложки оказывает существенное влияние на структуру и строение продуктов синтеза, получаемых химическим осаждением из газовой фазы в системе Mo(CO)₆-H₂S при пониженном давлении. Слои, сформированные в интервале температур 250–750°C, представляли собой массивы, состоящие из вертикальных нанолепестков дисульфида молибдена, высота которых увеличивается от 200 до 1500 нм с ростом температуры до 450°C, а дальнейшее увеличение температуры подложки приводит к ее уменьшению. Во всех случаях нанолепестки образовывались на пленке MoS₂, формируемой на начальном этапе процесса, толщина которой увеличивалась от 6 до 47 нм при повышении температуры осаждения в интервале 350–750°C. Осаждаемый материал состоит из двух кристаллических модификаций MoS₂ (2H и 3R), причем с повышением температуры осаждения доля фазы 3R растет. Слои, осажденные в интервале температур 400–500°C, имели состав, близкий к стехиометрическому. Полученные сведения имеют важное прикладное значение, так как позволяют выбирать температуру осаждения, обеспечивающую формирование слоев с требуемыми геометрическими и структурными характеристиками нанолепестков дисульфида молибдена.

Благодарности

Авторы благодарят профессора, д.х.н. И. С. Мухина за активное обсуждение экспериментальных результатов и ценные замечания, сделанные при подготовке рукописи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье. Соавтор С. Е. Александров является членом редколлегии ЖПХ.

Информация о вкладе авторов

Юссеф Хатаб выполнил эксперименты по химическому осаждению из газовой фазы и осуществил обработку экспериментальных результатов; В. В. Федоров и О. Ю. Коваль провели исследования строения и структуры синтезированных веществ; С. Е. Александров провел исследования состава синтезируемых веществ, обработку экспериментальных данных и их интерпретацию.

Информация об авторах

Юссеф Хаттаб,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6116-7830>.

Александров Сергей Евгеньевич, д.х.н., проф.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0129-0479>

Федоров Владимир Викторович, к.ф.-м.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5547-9387>

Коваль Ольга Юрьевна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1370-474X>

Список литературы

- [1] Splendian A., Sun L., Zhang Y., Li T., Kim J., Chim C.-Y., Galli G., Wang F. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂ // *Nano Lett.* 2010. V. 10. N 4. P. 1271–1275. <https://doi.org/10.1021/nl903868w>
- [2] Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A. Single layer MoS₂ transistors // *Nature Nanotechnol.* 2011. V. 6. P. 147–50. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>
- [3] He Q., Zeng Z., Yin Z., Li H., Wu S., Huang X., Zhang H. Fabrication of flexible MoS₂ thin-film transistor arrays for practical gas-Sensing applications // *Small.* 2012. V. 8. N 19. P. 2994–2999. <https://doi.org/10.1002/sml.201201224>
- [4] Lee G.-H., Yu Y.-J., Cue X., Petrone N., Lee C., Choi M. S., Lee D.-Y., Lee C., Yoo W. J., Watanabe K., Taniguchi T., Colvin N., Kim P., Hone J. Flexible and transparent MoS₂ field-effect transistors on hexagonal boron nitride-graphene heterostructures // *ACS Nano.* 2013. V. 7. N 9. P. 7931–7936. <https://doi.org/10.1021/nn402954e>
- [5] Pawar A. S., Kim D., Kim A., Park J. H., Shin J. C., Kim T. W., Kim H. J. Heterojunction solar cell based on n-MoS₂/p-InP // *Optical Mater.* 2018. V. 86. P. 576–581. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.10.052>
- [6] Xu H., Xin L., Liu L., Pang D., Jiaox Y., Cong R., Yu W. Large area MoS₂/Si heterojunction-based solar cell through sol-gel method // *Mat. Lett.* 2019. V. 238. P. 13–16. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.051>
- [7] Ryu J. H., Baek G., Yu S. J., Seo S. G., Jin S. H. Photosensitive full-swing multi-layer MoS₂ inverters with light shielding layers // *IEEE Electron Device Lett.* 2017. V. 38. N 1. P. 67–70. <https://doi.org/10.1109/LED.2016.2633479>
- [8] Zhou K.-G., Withers F., Cao Y., Hu S., Yu G., Casiraghi C. Raman modes of MoS₂ used as fingerprint of van der waals interactions in 2-d crystal-based heterostructures // *ACS Nano.* 2014. V. 8. N 10. P. 9914–9924. <https://doi.org/10.1021/nn5042703>
- [9] Kong S., Wu T., Yuan M., Huang Z., Meng Q.-L., Jiang Q., Wei Zhuang W., Jiang P., Bao X. Dramatically enhanced thermoelectric performance of MoS₂ by introducing MoO₂ nanoinclusions // *J. Mater. Chem. A.* 2017. N 5. P. 2004–2011. <https://doi.org/10.1039/C6TA10219K>
- [10] Rakibuddina Md., Haekyoung K. N. Fabrication of MoS₂/WO₃ nanocomposite films for enhanced electrochromic performance // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 15327–15333. <https://doi.org/10.1039/C7NJ03011H>
- [11] Magda G., Pető J., Dobrik G. Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 14714. <https://doi.org/10.1038/srep14714>
- [12] Liu N., Kim P., Kim J. H., Ye J. H., Kim S., Lee C. J. Large area atomically thin MoS₂ nanosheets prepared using electrochemical exfoliation // *ACS Nano.* 2014. V. 8. N 7. P. 6902–6910. <https://doi.org/10.1021/nn5016242>
- [13] Fan X., Xu P., Zhou D., Sun Y., Li Y. C., Terrones M., Mallouk T. E. Fast and efficient preparation of exfoliated 2H MoS₂ nanosheets by sonication-assisted lithium intercalation and infrared laser-induced 1T to 2H phase reversion // *Nano Lett.* 2015. V.15. N 9. P.5956–5960. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02091>
- [14] Tumino F., Casari C. S., Passoni M., Russo V., Bass A. L. Pulsed laser deposition of single-layer MoS₂ on Au(111): From nanosized crystals to large-area films // *Nanoscale Adv.* 2019. V. 1. P. 643–655. <https://doi.org/10.1039/C8NA00126J>
- [15] Tongay S., Fan W., Kang J., Park J., Koldemir U., Suh J., Narang D. S., Liu K., Ji J., Li J., Sinclair R., Wu J. Tuning interlayer coupling in large-area

- heterostructures with CVD-Grown MoS₂ and WS₂ monolayers // *Nano Lett.* 2014. V. 14. N 6. P. 3185–3190. <https://doi.org/10.1021/nl500515q>
- [16] López-Posadas C. B., Wei Y., Shen W., Kahr D., Hohage M., Sun L., Beilstein J. Direct observation of the CVD growth of monolayer MoS₂ using in situ optical spectroscopy // *J. Nanotechnol.* 2019. V. 10. P.557–564. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.57>
- [17] Zhu Z., You J., Zhu D., Jiang G., Zhan S., Wen J., Xia Q. Effect of precursor ratio on the morphological and optical properties of CVD-grown monolayer MoS₂ nanosheets // *Mater. Res. Express.* 2021. V. 8. N 4. P. 045008. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abf3df>
- [18] Xie S., Xu M., Liang T., Huang G., Wang S., Xue G., Meng N., Xu Y., Chen H., Ma X., Yang D. A high-quality round-shaped monolayer MoS₂ domain and its transformation // *Nanoscale.* 2016. V. 8. P. 219–225. <https://doi.org/10.1039/C5NR05701A>
- [19] Guan R., Duan J., Yuan A., Wang Z., Yang S., Han L., Zhang B., Li D., Luo B. Chemical vapor deposition of clean and pure MoS₂ crystals by the inhibition of MoO_{3-x} intermediates // *CrystEngComm.* 2021. V. 23. P. 146–152. <https://doi.org/10.1039/D0CE01354D>
- [20] Ionescu R., Campbell B., Wu R., Aytan E., Patalano A., Ruiz I., Howell S. W., McDonald A. E., Beechem T. E., Mkhoyan K. A., Ozkan M., Ozkan C. S. Chelant enhanced solution processing for wafer scale synthesis of transition metal dichalcogenide thin films // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 6419. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06699-7>
- [21] Ishihara S., Hibino Y., Sawamoto N., Machida H., Wakabayashi H., Ogura A. MOCVD of Monolayer MoS₂ using novel molybdenum precursor i-Pr₂DADMo(CO)₃ // *MRS Advances.* 2018. V. 3. P. 379–384. <https://doi.org/10.1557/adv.2018.237>
- [22] Kang K., Xie S., Huang L. High-mobility three-atom-thick semiconducting films with wafer-scale homogeneity // *Nature.* 2015. V. 520. P. 656–660. <https://doi.org/10.1038/nature14417>
- [23] Marx M., Grundmann A., Lin Y.-R., Andrzejewski D., Kumell T., Bacher G., Heuken M., Kalisch H., Vescan A. Metalorganic vapor-phase epitaxy growth parameters for two-dimensional MoS₂ // *J. Elec. Mater.* 2018. V. 47. N 2. P. 910–916. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5937-3>
- [24] Kwak T., Lee J., So B., Choi U., Nam O. Growth behavior of wafer-scale two-dimensional MoS₂ layer growth using metal-organic chemical vapor deposition // *J. Cryst. Growth.* 2019. V. 510. P. 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.01.020>
- [25] Close M. R., Petersen J. L., Kugler E. L. Synthesis and characterization of nanoscale molybdenum sulfide catalysts by controlled gas phase decomposition of Mo(CO)₆ and H₂S // *Inorg. Chem.* 1999. V. 38. N 7. P. 1535–1542. <https://doi.org/10.1021/ic980700t>
- [26] Toh R. J., Sofer Z., Luxa J., Sedmidubský D., Pumera M. 3R phase of MoS₂ and WS₂ outperforms the corresponding 2H phase for hydrogen evolution // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 3054–3057. <https://doi.org/10.1039/c6cc09952a>
- [27] Inguva S., Cai J. H., Hu C., Wu J., Lu Y., Liu X. Effect of substrate angle on the growth of MoS₂ vertical nanosheets using a one-step chemical vapor deposition // *Mater. Res. Express.* 2018. V. 5. N 7. P. 075027. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad0d7>
- [28] Sreedhara M. B., Gope S., Vishal B., Datta R., Bhattacharyya A. J., Rao C. N. R. Atomic layer deposition of crystalline epitaxial MoS₂ nanowall networks exhibiting superior performance in thin-film rechargeable Na-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2018. V. 6. P. 2302–2310. <https://doi.org/10.1039/C7TA09399C>
- [29] Tan H., Ping H. *Raman Spectroscopy of Two-Dimensional Materials.* Singapore: Springer, 2019. P. 131–165.