

УДК 541.13.544.65

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК MoS<sub>2</sub>, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ

© 2021 г. В. А. Меджидзаде<sup>1, \*</sup>, С. Ф. Джафарова<sup>1</sup>, И. Касумоглы<sup>2</sup>, Ш. О. Эминов<sup>2</sup>, А. Ш. Алиев<sup>1</sup>, А. Н. Азизова<sup>1</sup>, Д. Б. Тагиев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ 1143 Азербайджан

<sup>2</sup>Институт физики им. академика Г. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ 1143 Азербайджан

\*e-mail: vuska\_80@mail.ru

Поступила в редакцию 23.10.2020 г.

После доработки 17.11.2020 г.

Принята к публикации 19.11.2020 г.

Методом электрохимического осаждения из водных электролитов получены тонкие пленки MoS<sub>2</sub> с *n*-типом проводимости и с помощью современных методов анализа (РФА, СЭМ, рамановская спектроскопия) изучены их некоторые электрические и фотоэлектрохимические свойства. Исследованы вольт-амперная характеристика и температурная зависимость электропроводности, а также рассчитаны коэффициент температурной чувствительности  $B = 16376$  К, температурный коэффициент электрического сопротивления при 400 К ( $\alpha = 0.182$  К<sup>-1</sup>), 500 К ( $\alpha = 0.095$  К<sup>-1</sup>) и ширина запрещенной зоны  $E_g = 1.41$  эВ. Полученные результаты показывают, что тонкие пленки MoS<sub>2</sub> обладают полезными фотоэлектрохимическими свойствами и могут быть использованы для преобразования солнечной энергии.

**Ключевые слова:** электроосаждение, электропроводность, вольт-амперная характеристика, рамановская спектроскопия, фотоэлектрохимические свойства

**DOI:** 10.31857/S0002337X21040102

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с развитием науки и техники потребность в синтезе и исследовании новых материалов для применения в тонкопленочных солнечных батареях с каждым годом интенсивно растет [1–9]. Дихалькогениды переходных металлов – важный класс двумерных материалов – в последнее время вызывают большой исследовательский и прикладной интерес благодаря своим уникальным электронным и химическим свойствам. В частности, дисульфид молибдена (MoS<sub>2</sub>) был тщательно изучен для потенциальных применений в гибких электронных устройствах, наноэлектронике [10–12], а также в оптоэлектронике [13–15]. Дихалькогенид молибдена MoS<sub>2</sub>, являющийся непрямозонным полупроводником с энергетическим зазором 0.9 эВ, в объемном состоянии является слоистым полупроводником, относящимся к классу соединений переходных металлов. Плоскость переходных атомов Мо этого соединения расположена между двумя плоскостями атомов халькогена S, связанных тригонально-призматической геометрией. Объемный MoS<sub>2</sub> построен

из ковалентно связанных слоев S–Mo–S, соединенных слабыми ван-дер-ваальсовыми связями.

Известно [16–19], что в зависимости от метода и режима получения тонкие пленки MoS<sub>2</sub> демонстрируют разные электрические и фотоэлектрохимические свойства. В [16] изучены фотоэлектрохимические свойства химически расслоенного MoS<sub>2</sub>, осажденного на поверхности оксида олова, легированного фтором (SnO : F, FTO), и структуры TiO<sub>2</sub>–MoS<sub>2</sub>. Исследование пленок MoS<sub>2</sub>, осажденных на FTO, показало, что фотовозбужденные электроны в MoS<sub>2</sub> могут быть переданы в электрод, в то время как дырки компенсируются анионами электролита, приводя к генерации фототока. Зависимость фототока от толщины пленки MoS<sub>2</sub> демонстрирует резкое падение эффективности с увеличением ее толщины, поэтому монослой MoS<sub>2</sub> производят самый высокий фототок.

В работе [17] тонкие пленки MoS<sub>2</sub> наносили методом электроосаждения на гибкую сетку из нержавеющей стали. Исследовано влияние отжига при температурах от 200 до 800°C в атмосфере

азота в течение 30 мин на структурные, морфологические, оптические и электрические свойства образцов. Рентгенофазовый анализ показал, что тонкая пленка  $\text{MoS}_2$ , отожженная при  $700^\circ\text{C}$ , с предпочтительной кристаллографической ориентацией (002) обладает наилучшим качеством. Отжиг при температуре выше  $800^\circ\text{C}$  приводил к значительной агломерации  $\text{MoS}_2$ . По данным спектров диффузного отражения в видимой области спектра ширина запрещенной зоны тонких пленок находится в диапазоне от 1.52 до 1.56 эВ. Эти результаты показывают, что такие тонкопленочные образцы  $\text{MoS}_2$  наиболее перспективны среди халькогенидных материалов, подходящих для фотоэлектрохимических применений [17, 18].

Как видно из вышеизложенного, при исследовании полупроводниковых и фотоэлектрохимических свойств  $\text{MoS}_2$  разные авторы получили различные результаты.

Цель настоящей работы состояла в определении некоторых электрических и фотоэлектрохимических характеристик тонких пленок  $\text{MoS}_2$ , полученных методом электроосаждения на стеклянные пластины, покрытые прозрачными проводящими тонкими пленками оксида индия-олова  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9} \cdot (\text{SnO}_2)_{0.1}$  (ITO), а также пленок, осажденных на никелевые подложки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки ITO наносились на стеклянные подложки методом реактивного высокочастотного магнетронного напыления на установке Z-550 Leybold-Heгаouz в смеси аргона с кислородом внутри камеры. Предварительно химически очищенные стекла подвергались ионной очистке в магнетронном разряде аргона в вакуумной камере. Мощность ВЧ-разряда составляла 500 Вт, время очистки – 4 мин. Затем, не нарушая вакуума, проводили магнетронное распыление мишени ITO. Мощность разряда составляла 100 Вт, время осаждения варьировалось в зависимости от требуемой толщины пленки. Выращенные пленки подвергались дополнительному термическому отжигу в течение 10 мин в атмосфере аргона при 673 К для улучшения качества.

Тонкие пленки  $\text{MoS}_2$  получали в стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейке в потенциостате IVIUMSTAT Electrochemical Interface из электролитов состава  $1\text{M Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.1\text{M Na}_2\text{SO}_3$  на Ni- (площадью  $2\text{ см}^2$ ) и ITO- ( $\sim 4\text{ см}^2$ ) электродах в интервале потенциалов от  $-0.55$  до  $-1.0\text{ В}$ . Выращенные пленки подвергались термическому отжигу в течение 10 мин в атмосфере аргона при 623, 653 и 953 К. Зависимость электропроводности от температуры изме-

ряли в интервале 295–420 К. Для измерения температурной зависимости собственного электросопротивления тонкие пленки  $\text{MoS}_2$  осаждали на Ni-электроды потенциостатическим и гальваностатическим методами.

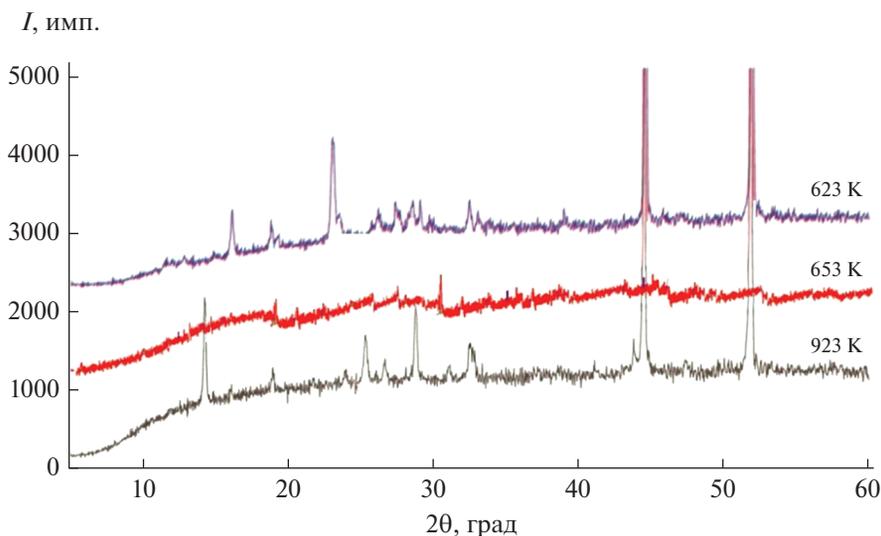
Морфология, рельеф, а также элементный состав пленок  $\text{MoS}_2$  изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки Carel Zeiss Sigma, а фазовый состав – с помощью рентгенофазового анализатора D2 Phaser (Bruker, Germany). Толщину пленок  $\text{MoS}_2$  определяли посредством микроскопа Линника марки МИИ-4. Рамановские спектры образцов получали на установке Confocal Raman microscope Nanofinder 30-NM01 при длине волны возбуждения  $\lambda = 532\text{ нм}$ . После подтверждения получения химического соединения  $\text{MoS}_2$  различными методами анализа были исследованы некоторые электрофизические и фотоэлектрохимические свойства пленок. Тип проводимости тонких пленок определялся с помощью термозонда [20].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

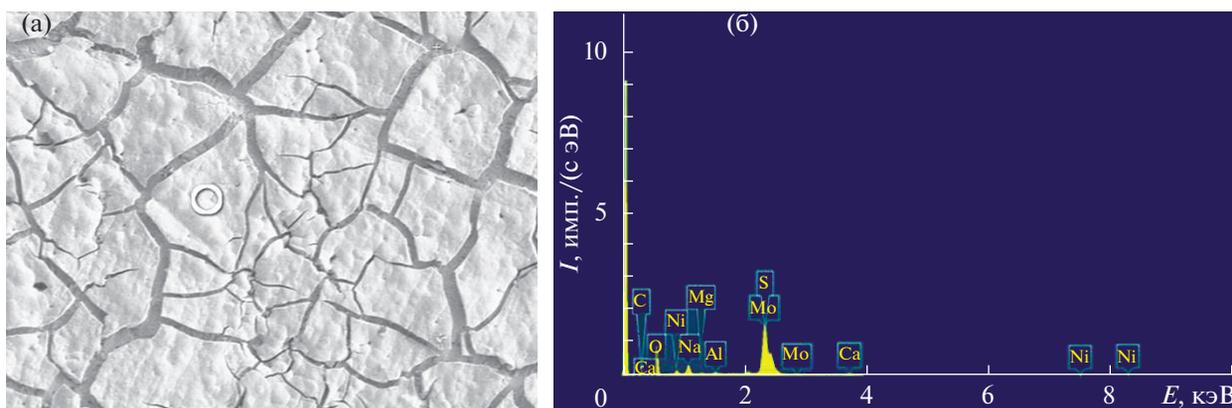
Рентгенограммы тонких пленок Mo–S, полученных электроосаждением на Ni-электроде и отожженных при разных температурах, показаны на рис. 1. Видно, что в зависимости от условий термической обработки образцов, осажденных в одинаковых условиях, образуются разные соединения. Соединение, полученное после отжига при температуре 623 К, соответствует  $\text{MoS}_2$ , в то время как в результате отжига при 653 и 923 К получены соответственно соединения  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  и  $\text{NiMoO}_4$ . Поскольку целью нашего исследования являлось изучение свойств  $\text{MoS}_2$ , два других соединения не рассматривались.

Результаты СЭМ также показывают совместное осаждение двух соединений (рис. 2).

Получение  $\text{MoS}_2$  также подтверждается результатами рамановской спектроскопии. В  $\text{MoS}_2$ , как и во всех слоистых полупроводниках, имеются два типа колебательных мод: колебательные моды внутри слоев (внутрислойные) и межслойные моды, возникающие в результате движений слоев. Внутрислойные моды колебаний в первую очередь связаны с химическим составом слоя, однако на них может влиять количество слоев в структуре. Из-за большой массы слоев межслойные моды наблюдаются на очень низких частотах, и их положение зависит от количества слоев. Как известно, рамановский спектр в  $\text{MoS}_2$  характеризуется наличием четырех комбинационных активных мод первого порядка [21]:  $32\text{ см}^{-1}$  ( $E_{2g}^2$ ),  $286\text{ см}^{-1}$  ( $E_{1g}$ ),  $383\text{ см}^{-1}$  ( $E_{2g}^1$ ) и  $408\text{ см}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ). Мода



**Рис. 1.** Рентгенограммы образцов тонких пленок Mo–S, полученных электроосаждением: состав электролита 1 M Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O + 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, T = 338 K, E<sub>v</sub> = 0.03 В/с.



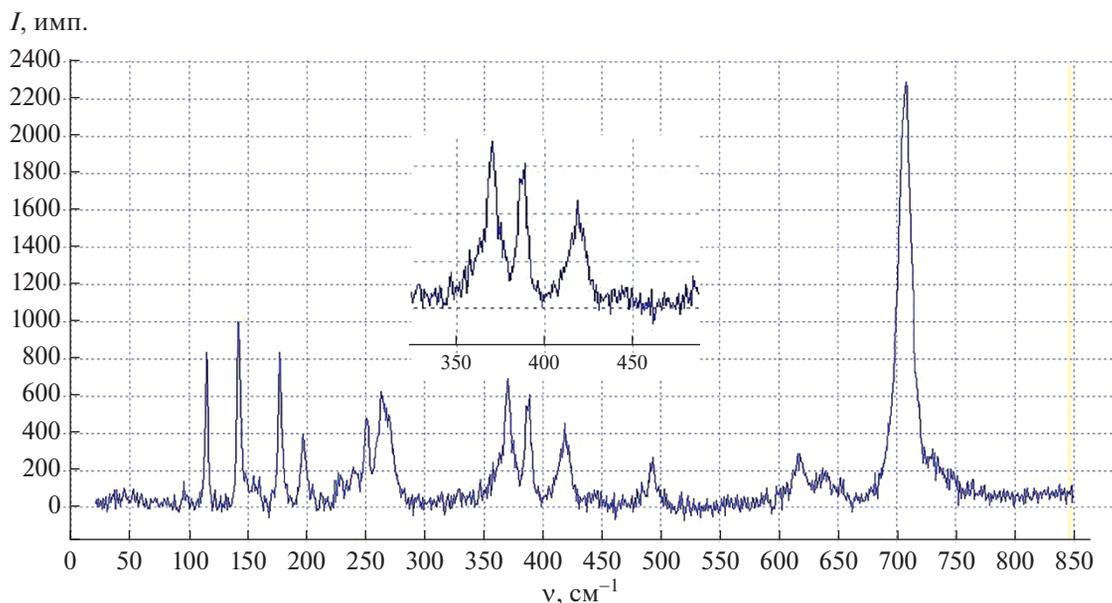
**Рис. 2.** СЭМ-изображение поверхности (а) и элементный состав (б) образца тонкой пленки Mo–S, полученной электроосаждением на Ni-электроде.

$E_{2g}^2$  возникает из-за колебаний слоя S–Mo–S относительно соседних слоев. В эксперименте с обратным рассеянием на базисной плоскости мода  $E_{1g}$  запрещена. Плоская мода  $E_{2g}^1$  является результатом противоположной вибрации двух атомов S относительно атома Mo, в то время как мода  $A_{1g}$  связана с внеплоскостной вибрацией только атомов S в противоположных направлениях.

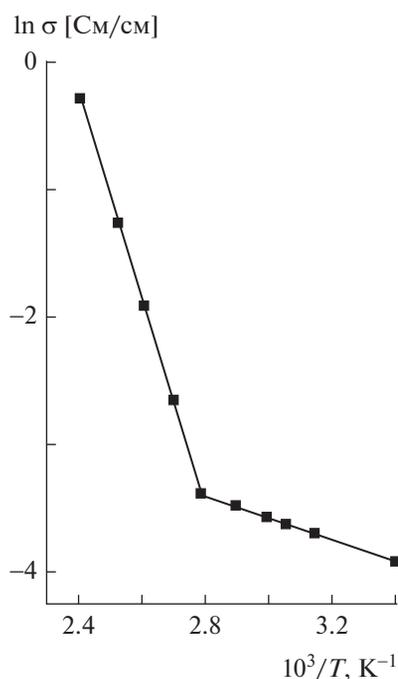
Из рис. 3 видно, что активный рамановский сдвиг для MoS<sub>2</sub> находится в интервале частот 350–450 см<sup>-1</sup>. При этом пики, наблюдаемые при 350 и 380 см<sup>-1</sup>, соответствуют атомам серы, колеб-

лющимся в одном направлении, а пики при 420 см<sup>-1</sup> соответствуют атому молибдена.

Температурная зависимость электропроводности тонких пленок MoS<sub>2</sub> показана на рис. 4. Видно, что в исследованном интервале температур наблюдаются 2 прямолинейных участка с различными наклонами, что характерно для полупроводников с примесной проводимостью. Первый из них соответствует температурному интервалу 290–360 K, в пределах которого электропроводность полупроводника определяется главным образом примесной составляющей удельной электропроводности, т.е. концентрацией и подвижностью основных носителей заряда. При температурах выше 360 K при-



**Рис. 3.** Спектр комбинационного рассеяния тонких пленок Mo–S, полученных электроосаждением на поверхности ИТО и термообработанных при 623 К: состав электролита 1 М  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  + 0.1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $T = 338$  К,  $E_v = 0.03$  В/с; на вставке область активного смещения в диапазоне 350–450  $\text{cm}^{-1}$ .



**Рис. 4.** Температурная зависимость собственной проводимости тонких пленок  $\text{MoS}_2$ .

**Таблица 1.** Параметры тонких пленок  $\text{MoS}_2$ , полученных электроосаждением из водных электролитов

$E_g^{\text{собст}}$ , эВ	$E_g^{\text{прим}}$ , эВ	$B$ , К	$\alpha^{400}$ , $\text{K}^{-1}$	$\alpha^{500}$ , $\text{K}^{-1}$
1.41	0.19	16376	$1.82 \times 10^{-1}$	$9.5 \times 10^{-2}$

месные центры можно считать полностью ионизированными и происходит переход примесной проводимости в собственную.

На основе этой зависимости рассчитаны энергии активации примесных центров  $E_a = 0.03$  и  $0.23$  эВ.

Ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ), вычисленная по температурным зависимостям электропроводности по формуле  $E_g = 2ktg\alpha$ , для собственной проводимости равна 1.41 эВ, а для примесной – 0.19 эВ. На основе полученных значений  $E_g$  вычислен коэффициент температурной чувствительности

по формуле  $B = \frac{E_g}{k}$ . По найденному значению  $B$  с

помощью формулы  $\alpha = \frac{B}{T^2}$  вычислены температурные коэффициенты электросопротивления  $\alpha$  при разных температурах. Полученные значения  $E_g$ ,  $B$  и  $\alpha$  при 400 и 500 К приведены в табл. 1.

Вольт-амперная характеристика тонкослойного образца  $\text{MoS}_2$  до и после термообработки при 623 К показана на рис. 5. Видно, что в отличие от массивных полупроводников ток в термообработанной пленке с ростом напряжения примерно до 0.9–1.0 В растет линейно, а затем наблюдается его постепенное насыщение. В этой области насыщения концентрации дырок и электронов равны. При малых значениях напряжения скорость генерации велика и ток с ростом напряжения растет. С дальнейшим ростом на-

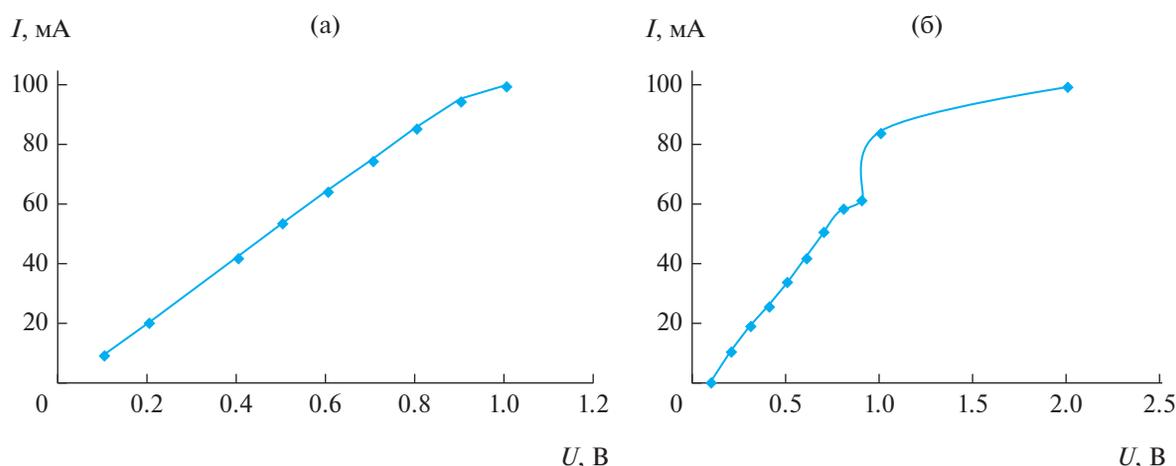


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики тонких пленок  $\text{MoS}_2$ : а – термообработанный образец, б – образец без термообработки.

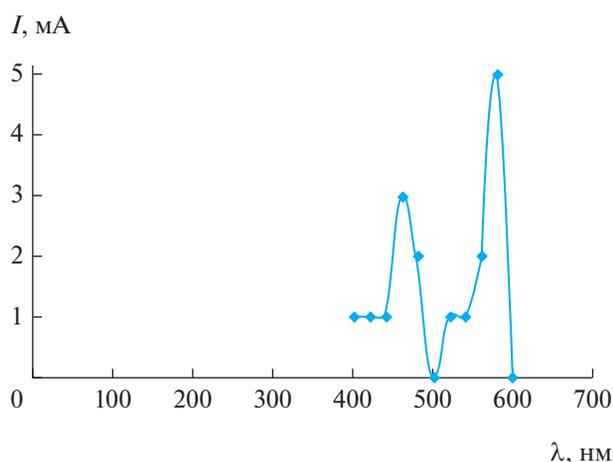


Рис. 6. Спектральная зависимость тока фотопроводимости тонкого слоя  $\text{MoS}_2$ .

пряжения (1.0–1.2 В) вновь наблюдается рост тока. По мере увеличения напряжения поток носителей заряда из объема кристалла на его поверхность растет при достижении поверхности прекращается. Поскольку поверхность находится в контакте с воздухом, скорость поверхностной рекомбинации превышает скорость генерации. С ростом напряжения скорость генерации сравнивается со скоростью рекомбинации и наблюдается насыщение тока. Поэтому зависимость тока от напряжения линейная. Следует также отметить, что наличие этой прямой линии в вольт-амперной характеристике играет ключевую роль в конструкции устройства и называется “рабочей зоной”.

На рис. 6 показана спектральная зависимость тока фотопроводимости в диапазоне длин волн 300–700 нм.

Фотоэлектрохимические свойства осажденных полупроводниковых тонких пленок  $\text{MoS}_2$  также изучены на ИТО-электродах в темноте и при освещении. Поляризационные кривые снимались в 0.5 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при потенциалах от 1.0 до –1.0 В. Сравнение рис. 7а и 7б показывает, что под воздействием света тонкий слой  $\text{MoS}_2$  проявляет фотоэлектрохимические свойства. Это четко отражено на анодной ветви кривой в диапазоне потенциалов от –0.5 до 0.5 В. Самая высокая фотоактивность проявляется при нулевом потенциале. Это указывает на то, что тонкие пленки  $\text{MoS}_2$  могут быть использованы в преоб-

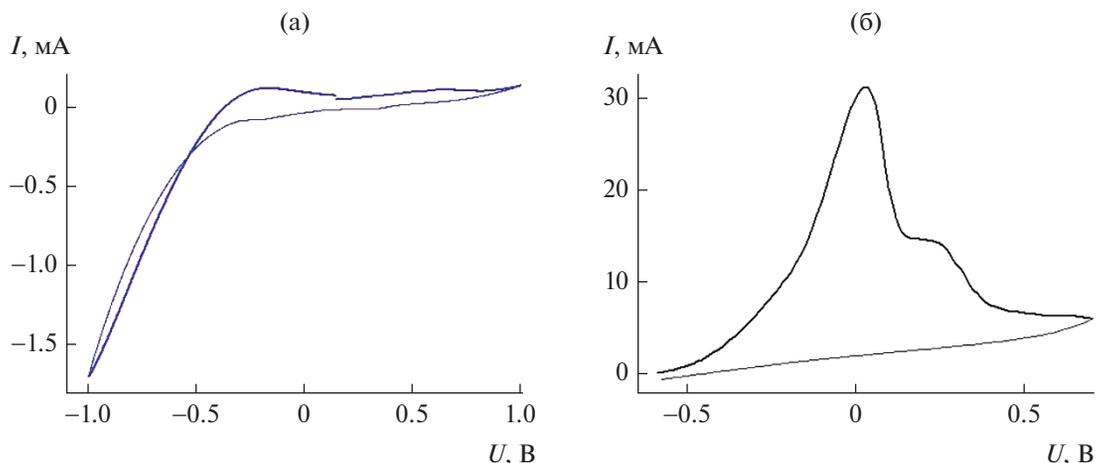


Рис. 7. Поляризационные кривые тонких пленок MoS<sub>2</sub> на ИТО, снятые в темноте (а) и при освещении (б).

разовании солнечной энергии, в фотоэлементах, фототранзисторах и других устройствах. Увеличение тока в направлении анода указывает на то, что осажденные тонкие пленки MoS<sub>2</sub> имеют *n*-тип проводимости.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены электрические и фотоэлектрохимические свойства тонких полупроводниковых пленок MoS<sub>2</sub>, осажденных из водных электролитов. Получение стехиометрических тонких пленок толщиной 4–6 мкм подтверждено методами СЭМ, РФА и рамановской спектроскопии. Установлено, что полученные пленки имеют *n*-тип проводимости.

Измерены вольт-амперная характеристика, температурная зависимость электропроводности тонких слоев и рассчитаны коэффициент температурной чувствительности *B*, температурный коэффициент электропроводности  $\alpha$ , ширина запрещенной зоны  $E_g$ . При освещении и в темноте сняты поляризационные кривые и изучены фотоэлектрохимические свойства пленок MoS<sub>2</sub>.

Результаты показывают, что тонкие пленки MoS<sub>2</sub> фотоэлектрохимически активны и могут быть использованы в преобразовании солнечной энергии, в фотоэлементах, транзисторах и других устройствах.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной академии наук Азербайджана в рамках научно-исследовательских программ по приоритетным направлениям в 2019–2020 годах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shin S.Y., Cheong B., Choi Y.G.* Local Structural Environments of Ge Doped in Eutectic Sb–Te Film Before and After Crystallization // *J. Phys. Chem. Solids*. 2018. V. 117. P. 81–85. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.02.021>
2. *Aliyev A.Sh., Elrouby M., Cafarova S.F.* Electrochemical Synthesis of Molybdenum Sulfide Semiconductor // *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2015. V. 32. P. 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.01.006>
3. *Munshi A.H., Sasidharan N., Pinkayan S., Barth K.L., Sampath W.S., Ongsakul W.* Thin–Film CdTe Photovoltaics—the Technology for Utility Scale Sustainable Energy Generation // *J. Sol. Energy*. 2018. V. 173. P. 511–516. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.090>
4. *Aliyev A.Sh., Majidzade V.A., Soltanova N.Sh., Tagiyev D.B., Fateev V.N.* Some Features of Electrochemically Deposited CdS Nanowires // *Chem. Problems*. 2018. V. 16. № 2. P. 178–185. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-2-178-185>
5. *Chen C., Bobela D.C., Yang Y., Lu Sh., Zeng K., Ge C., Yang B., Gao L., Zhao Y., Beard M.C., Tang J.* Characterization of Basic Physical Properties of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and its Relevance for Photovoltaics // *Front. Optoelectron.* 2017. V. 10. № 1. P. 18–30. <https://doi.org/10.1007/s12200-017-0702-z>
6. *Majidzade V.A.* The Effect of Various Factors on the Composition of Electrolytic Thin Films Sb–Se // *Chem. Prob.* 2018. V. 16. № 3. P. 331–336. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-3-331-336>
7. *Henríquez R., Vasquez C., Briones N., Muñoz E., Leyton P., Dalchiele E.A.* Single Phase FeS<sub>2</sub> (Pyrite) Thin Films Prepared by Combined Electrodeposition and Hydrothermal Low Temperature Techniques // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016. V. 11. P. 4966–4978. <https://doi.org/10.20964/2016.06.17>
8. *Fateev V.N., Alexeeva O.K., Korobtsev S.V., Seregina E.A., Fateeva T.V., Grigoriev A.S., Aliyev A.Sh.* Problems of Accumulation and Storage of Hydrogen // *Chem. Probl.* 2018. V. 16. № 4. P. 453–483. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-4-453-483>

9. *Kulova T.L., Nikolaev I.I., Fateev V.N., Aliyev A.Sh.* Modern Electrochemical Systems of Energy Accumulation // *Chem. Probl.* 2018. V. 16. № 1. P. 9–34. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-1-9-34>
10. *Kim S., Konar A., Hwang W.S., Lee J.H., Lee J., Yang J., Jung C., Kim H., Yoo J.B., Choi J.Y., Jin Y.W., Lee S.Y., Jena D., Choi W., Kim K.* High-Mobility and Low-Power Thin-Film Transistors Based on Multilayer MoS<sub>2</sub> Crystals // *Nat. Commun.* 2012. № 3. 1011. <https://doi.org/10.1038/ncomms2018>
11. *Choi W., Cho M.Y., Konar A., Lee J.H., Cha G.-B., Hong S.C., Kim S., Kim J., Jena D., Joo J., Kim S.* High-Detectivity Multilayer MoS<sub>2</sub> Phototransistors with Spectral Response from Ultraviolet to Infrared // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. P. 5832–5836. <https://doi.org/10.1002/adma.201201909>
12. *Radisavljevic B., Whitwick M.B., Kis A.* Integrated Circuits and Logic Operations Based on Single-Layer MoS<sub>2</sub> // *ACS Nano.* 2011. № 5. P. 9934–9938. <https://doi.org/10.1021/nn203715c>
13. *Wang H., Yu L., Lee Y.-H., Shi Y., Hsu A., Chin M.L., Li L.-J., Dubey M., Kong J., Palacios T.* Integrated Circuits Based on Bilayer MoS<sub>2</sub> Transistors // *Nano Lett.* 2012. № 12. P. 4674–4680. <https://doi.org/10.1021/nl302015v>
14. *Yin Z.Y., Li H., Jiang L., Shi Y.M., Sun Y.H., Lu G., Zhang Q., Chen X.D., Zhang H.* Single-Layer MoS<sub>2</sub> Phototransistors // *ACS Nano.* 2012. № 6. P. 74–80.
15. *Lee H.S., Min S.W., Chang Y.G., Park M.K., Nam T., Kim H., Kim J.H., Ryu S., Im S.* MoS<sub>2</sub> Nanosheet Phototransistors with Thickness-Modulated Optical Energy Gap // *Nano Lett.* 2012. № 12. P. 3695–3700. <https://doi.org/10.1021/nl301485q>
16. *King L.A., Zhao W., Chhowalla M., Riley D.J., Eda G.* Photoelectrochemical Properties of Chemically Exfoliated MoS<sub>2</sub> // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 31. № 1. P. 8935–8941. <https://doi.org/10.1039/c3ta11633f>
17. *Lamouchi A., Assaker I.B., Chtourou R.* Effect of Annealing Temperature on the Structural, Optical, and Electrical Properties of MoS<sub>2</sub> Electrodeposited onto Stainless Steel Mesh // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. № 8. P. 4635–4646. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0707-9>
18. *Anand T.S.* Synthesis and Characterization of MoS<sub>2</sub> Films for Photoelectrochemical Cells // *Sains Malays.* 2009. V. 38. № 1. P. 85–89.
19. *Lee S.K., Chu D., Song D.Y., Pak S.W., Kim E.K.* Electrical and Photovoltaic Properties of Residue-Free MoS<sub>2</sub> Thin Films by Liquid Exfoliation Method // *Nanotechnology.* 2017. V. 28. № 19. 195703. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6740>
20. *Гаркуша Ж.М.* Основы физики полупроводников. М.: Высш. школа, 1982. 243 с.
21. *Li H., Zhang Q., Ray Yap C.C., Tay B.K., Edwin T.H.T., Olivier A., Baillargeat D.* From Bulk to Monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of Raman Scattering // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. P. 1385–1390. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102111>