

ДВУМЕРНЫЙ И ВИНТОВОЙ РОСТ ПЛЕНОК MoS₂ В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© Р. И. Романов, Д. И. Мякота, А. А. Чуприк, С. М. Новиков,
Ю. Ю. Лебединский, А. Г. Черникова, А. М. Маркеев

Московский физико-технический институт (государственный университет),
г. Долгопрудный Московской обл.
E-mail: romanov.ri@mipt.ru

Поступила в Редакцию 25 сентября 2018 г.

После доработки 24 января 2019 г.

Принята к публикации 28 января 2019 г.

Метод осаждения из газовой фазы применен для синтеза тонких пленок дисульфида молибдена. Установлено, что варьирование скорости подъема температуры в процессе синтеза оказывает влияние на характер роста и структуру формируемых слоев. При снижении скорости подъема температуры наблюдается переход от стандартного двумерного к винтовому росту пленок MoS₂. Получаемые в результате винтового роста пленки MoS₂ обладают высокой плотностью краевых состояний, что делает их перспективными для применения в катализе.

Ключевые слова: дисульфид молибдена; химическое осаждение; газовая фаза; тонкие пленки; CVD
DOI: 10.1134/S0044461819050025

Дисульфид молибдена (MoS₂) в последние годы привлекает большое внимание исследователей ввиду возможности его использования в электронике, катализе, при создании топливных элементов [1–3]. Особый интерес представляют тонкие пленки, состоящие из одного или нескольких монослоев MoS₂. Возможность получения таких пленок сравнительно простым методом механической эксфолиации объясняется слоистой структурой MoS₂, обусловленной слабыми ван-дер-ваальсовыми межатомными связями между рядами Mo и S. Использование метода механической эксфолиации, однако, ограничено ввиду малых размеров получаемых кристаллических доменов MoS₂. Другим распространенным методом синтеза, который может быть использован для получения MoS₂ в промышленных масштабах на больших подложках, является химическое осаждение из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD) с исполь-

зованием в качестве прекурсоров серы и различных соединений молибдена, прежде всего MoO₃ [4–7]. Таким способом получены монослойные пленки, содержащие кристаллические домены размером вплоть до миллиметрового уровня [6]. Выращиваемые пленки характеризуются базисной ориентацией (базисные плоскости расположены параллельно подложке), наиболее востребованной в электронике. Для применения в катализе, однако, требуются аморфные пленки [8] или пленки с кристаллической структурой с краевой ориентацией (базисные плоскости расположены перпендикулярно подложке) [9]. Такие пленки обладают высокой плотностью каталитически активных состояний, которые в случае кристаллического MoS₂ находятся на краях базовых плоскостей.

В данной работе мы сообщаем о возможности винтового роста пленок MoS₂ в процессе CVD. Выращенные таким способом пленки имеют базисную

ориентацию, но высокую плотность каталитически активных (краевых) состояний. Поэтому они могут быть перспективными для катализа. Ранее сообщалось, что форма и размеры кристаллических доменов MoS_2 существенно различаются в зависимости от параметров синтеза, таких как отношение концентраций S и MoO_3 в газовой фазе [10], температура прекурсоров [11]. При этом переход от стандартного двумерного роста MoS_2 с базисной ориентацией к винтовому росту достигается за счет изменения такого параметра синтеза, как скорость подъема температуры в CVD-процессе. В настоящей работе исследуется влияние скорости подъема температуры на структуру пленок MoS_2 .

Экспериментальная часть

Рост пленок MoS_2 проводился в трехзонной трубчатой печи HZS-1200 (рис. 1, а) (Carbolite Gero) в атмосфере аргона (99.9999%). Внутренний диаметр трубки составлял 32 мм. В центре печи устанавливался тигель с порошком MoO_3 (99.999%, Sigma-Aldrich). Тигель с порошком S (99.99%, Sigma-Aldrich) располагался на выходе из печи со стороны подачи аргона (рис. 1, б). Масса порошка MoO_3 составляла 3 мг, масса порошка S — 350 мг. В качестве подложек использовались пластины сапфира с ориентацией (0001), прошедшие предварительную очистку последовательно в ацетоне, изопропиловом спирте и деионизованной воде в ультразвуковой ванне, а также отжиг на воздухе при температуре 1000°C в течение 1 ч. Размер подложек составлял $20 \times 10 \times 0.65$ мм. Подложки устанавливались над тиглем с MoO_3 . Перед началом процесса осаждения через печь пропускался аргон со скоростью 150 стандартных $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 1 ч.

На первой стадии процесса роста происходил нагрев центральной зоны печи до температуры 300°C . Зона, в которой располагался тигель с S, нагревалась до температуры 200°C . При таких условиях печь выдерживалась в течение 10 мин. На второй стадии происходил нагрев центральной зоны до температуры 700°C , а зоны, в которой располагался тигель с S, — до 600°C . При таких условиях печь также выдерживалась в течение 10 мин. На третьей стадии происходило остывание центральной зоны до 570°C и выдерживание при данной температуре в течение 3 мин. Подложка с осажденной пленкой извлекалась из печи после ее остывания до комнатной температуры. В момент начала второй стадии процесса скорость подачи аргона уменьшалась со 150 до 10 стандартных $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$.

Рост пленок проводился в двух режимах, различавшихся скоростью подъема температуры на второй стадии процесса. В режиме 1 задаваемое значение скорости подъема температуры составило 40 град·мин $^{-1}$, в режиме 2 — 50 град·мин $^{-1}$. В каждом режиме было изготовлено и исследовано по 5 образцов. Действительная скорость изменения температуры определялась графическим методом. Для этого участки на графиках зависимости температуры процесса от времени, соответствующие подъему температуры на второй стадии процесса, были аппроксимированы линейной зависимостью (рис. 2). Температура процесса измерялась с помощью термопары, установленной в центральной зоне расположения тигля с порошком MoO_3 . Действительные значения скоростей подъема температуры составили 43 ± 2 и 54 ± 3 град·мин $^{-1}$ для режимов 1 и 2 соответственно.

Химический состав выращиваемых пленок исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием спектро-

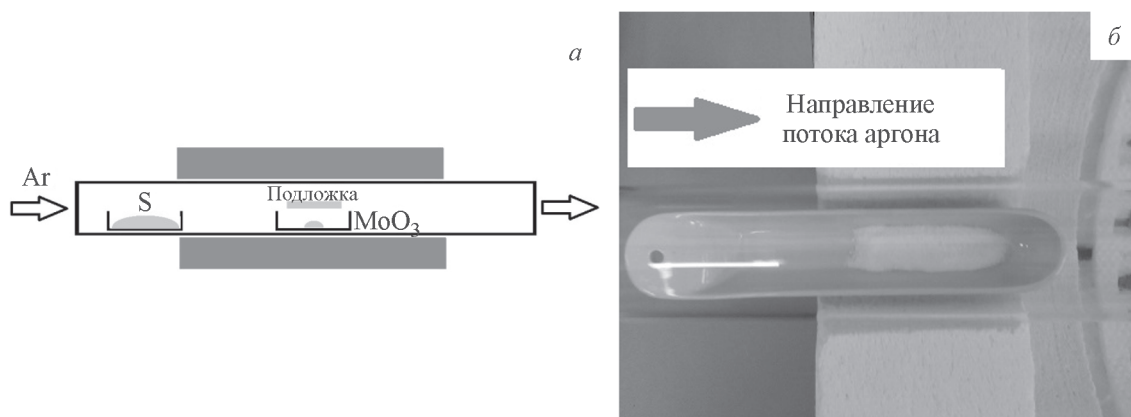


Рис. 1. Схема подачи аргона, расположения тиглей и подложки в печи (а); фотография тигля с S, расположенного на выходе из печи (б).

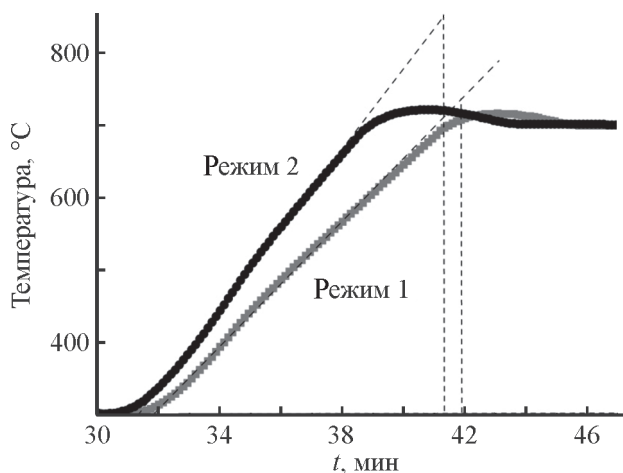


Рис. 2. Типичные зависимости температуры в центральной зоне расположения тигля с порошком MoO_3 от времени для двух исследуемых режимов.

метра Theta Probe (Thermo Scientific) с монохроматическим AlK_α -излучением (1486.6 эВ). Калибровка энергетической шкалы спектрометра проводилась по линии $\text{Au}4f_{7/2}$ с энергией связи (Binding Energy, BE) $\text{BE} = 84.0$ эВ.

Морфология поверхности пленок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме с помощью микроскопа Ntegra (NT-MDT) и кантилеверов серии HA-NC (NT-MDT) с радиусом кривизны менее 10 нм. Для более наглядной визуализации морфологии использовался метод отображения фазы в полуконтактном режиме АСМ [12, 13]. Ввиду возможной неоднородности выращенных слоев морфология оценивалась как в центральной зоне образцов, так и на расстоянии 7 мм от центра.

Структурные особенности полученных пленок исследовались методом спектроскопии комбинаци-

онного рассеяния (КР) с использованием спектрометра LabRAM Evolution (Horiba Scientific), оснащенного источником лазерного излучения с длиной волны 632.8 нм и спектральным разрешением 1 см^{-1} . Диаметр пятна фокусировки лазера составлял 1 мкм.

Обсуждение результатов

На рис. 3 приведены РФЭ спектры высокого разрешения линий $\text{Mo}3d$ и $\text{S}2p$ на примере пленки, выращенной в режиме 1. Видно, что линия $\text{Mo}3d$ (рис. 3, а) может быть представлена в виде одиночного дублета с энергией связи линии $\text{Mo}3d_{5/2}$ $\text{BE} = 229.8$ эВ, а линия $\text{S}2p$ (рис. 3, б) — в виде одиночного дублета с положением $\text{S}2p_{3/2}$ $\text{BE} = 162.6$ эВ, что соответствует формированию MoS_2 [14]. Стоит отметить, что наличие дополнительного пика в области меньших энергий связи на рис. 3, а связано с присутствием в данной области спектра линии $\text{S}2s$. Аналогичные спектры были получены и в случае анализа пленок, выращенных с использованием режима 2. Расчет относительных атомных концентраций S и Mo по отношению интенсивностей полученных РФЭС-линий с учетом факторов элементной чувствительности показал, что отношение атомных концентраций S и Mo составляет около 2.05 в обоих случаях. Таким образом, подтверждается формирование MoS_2 в обсуждаемом CVD-процессе с использованием обоих режимов.

Анализ АСМ-изображений (рис. 4, 5) показывает сплошность выращиваемых пленок в центральной зоне и рост отдельных доменов на расстоянии 7 мм от центра в обоих режимах роста. В то же время структура пленок MoS_2 , выращенных в режимах 1 и 2, имеет качественные различия. Результатом использования меньшей скорости подъема температуры

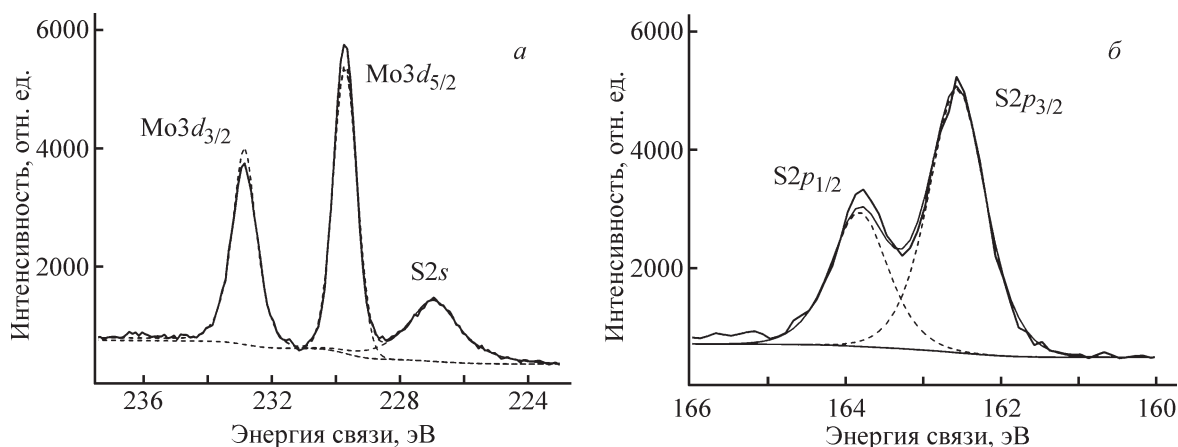


Рис. 3. РФЭ-спектры $\text{Mo}3d$ (а) и $\text{S}2p$ (б) линий, полученные от пленки, выращенной в режиме 1.

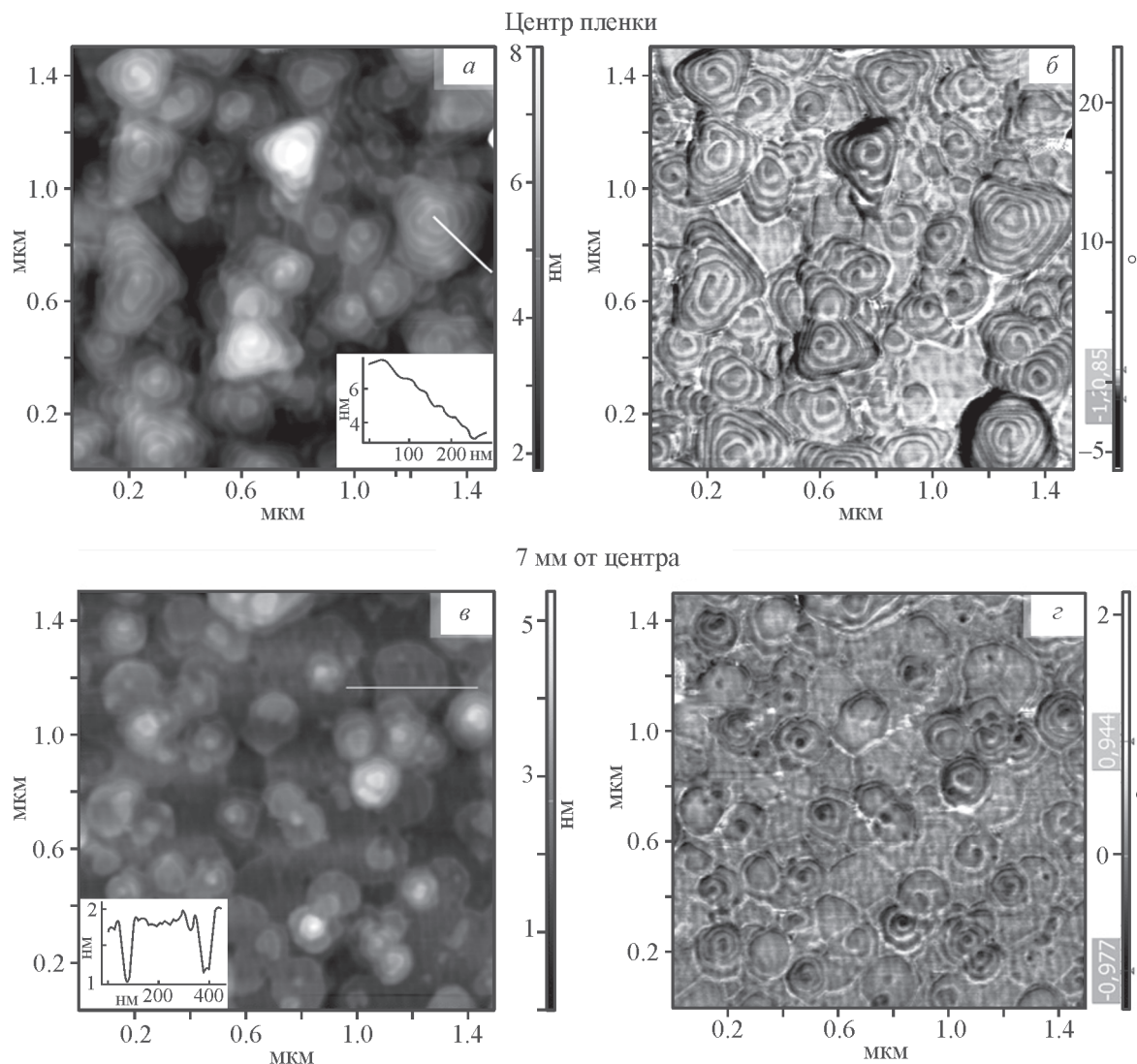


Рис. 4. АСМ-изображения, полученные в режиме топографии (*а, в*) и фазового контраста (*б, г*) в центральной области (*а, б*) и на расстоянии 7 мм от центра (*в, г*), пленок MoS₂, сформированных в режиме 1.

Вставки на рис. 4, *а, в* соответствуют сечениям морфологии вдоль белых линий.

(режим 1) является винтовая упаковка базисных плоскостей. Высота ступеней этой упаковки, определенная методом профилирования (рис. 4, *а, в*), составляет около 0.6 нм, что, согласно литературным данным [15], составляет толщину одного монослоя MoS₂. При этом прослеживается стандартная треугольная или также описанная в литературе [11] шестиугольная форма доменов, лежащих в основании винтовых структур. В центральной зоне пленки (рис. 4, *а, б*) высота последних достигает 6 нм, что соответствует суммарному количеству монослоев ≈10. Несмотря на большое количество слоев в каждой винтовой структуре и наблюдаемую сплошность пленки, слои не срастаются в единый домен. В результате получаемая винтовая упаковка характеризуется высокой

плотностью краевых состояний. На расстоянии 7 мм от центра (рис. 4, *в, г*) плотность краевых состояний, однако, снижается, поскольку уменьшается число слоев в каждой винтовой структуре. Высота винтовых структур оказывается равной 0.6–2 нм. Отметим, что латеральные размеры оснований винтовых структур составляют 100–300 нм.

Увеличение скорости подъема температуры (режим 2), как следует из рис. 5, *в, г*, приводит к стандартному двумерному росту треугольных кристаллических доменов MoS₂ на удалении 7 мм от центра образца. Домены ориентированы хаотично. Толщина доменов составляет 1.2–3 нм, что соответствует 2–5 монослоям MoS₂. На рис. 5, *в, г* также четко различимы объекты размером менее 50 нм (один из них

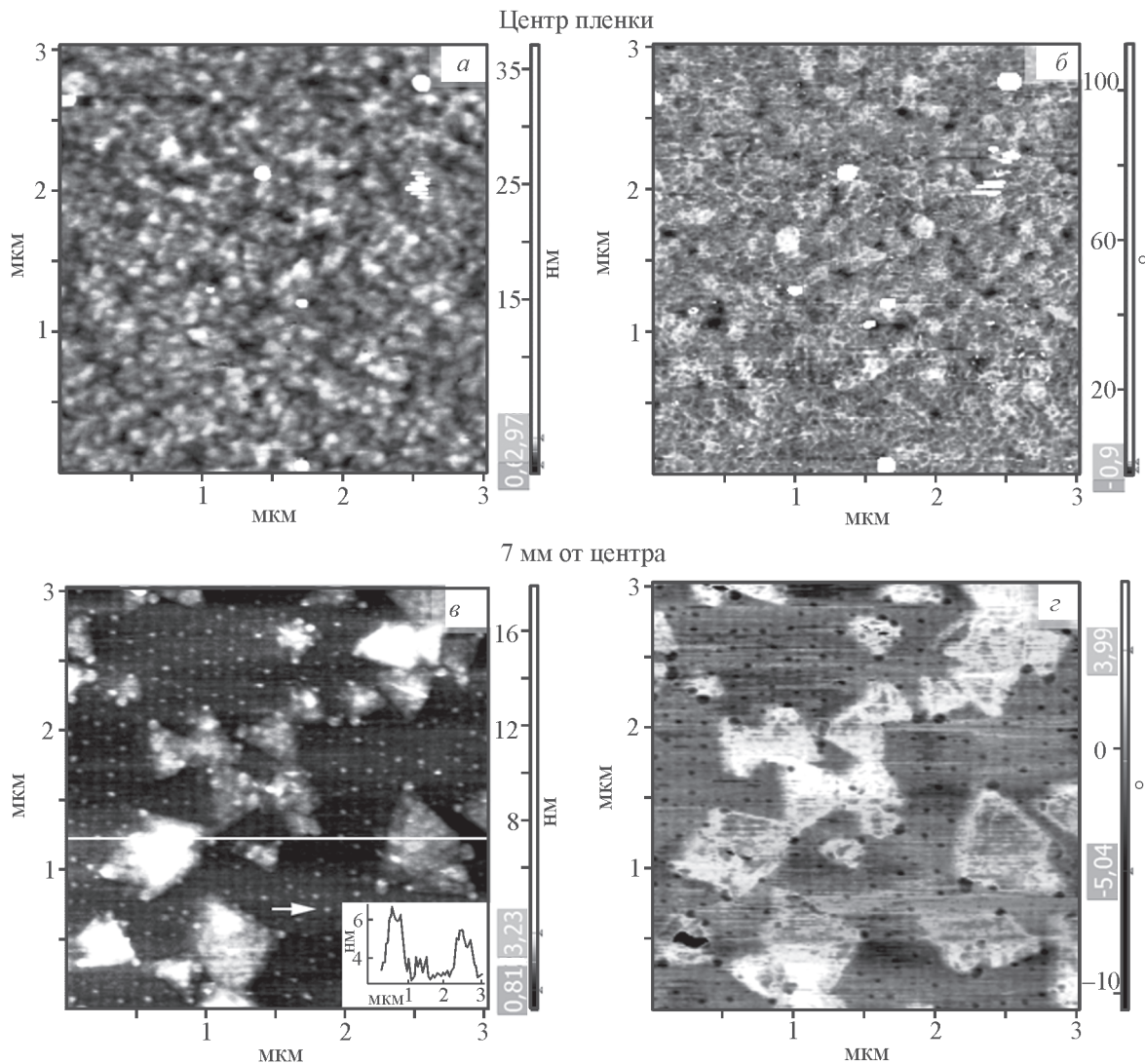


Рис. 5. АСМ-изображения, полученные в режиме топографии (*а, в*) и фазового контраста (*б, г*) в центральной области (*а, б*) и на расстоянии 7 мм от центра (*в, г*) пленок MoS_2 , сформированных в режиме 2.

Вставка на рис. 5, *в* соответствует сечению морфологии вдоль белой линии.

обозначен стрелкой), которые могут быть зародышами образования доменов MoS_2 . В центральной области образца происходит, согласно рис. 5, *а, б*, срастание доменов в сплошную пленку.

Для подтверждения установленных с помощью АСМ структурных особенностей выращенных пленок был проведен анализ спектров КР (рис. 6). Прежде всего стоит отметить, что в спектрах присутствуют характеристические пики, соответствующие колебательным модам A_{1g} и E_{2g}^1 атомов в MoS_2 , что подтверждает формирование MoS_2 в обоих режимах. В случае режима 2 сдвиги КР составляют около 405 и 384 см^{-1} для A_{1g} и E_{2g}^1 соответственно, разность сдвигов характеристических пиков составляет 21 см^{-1} . Известно, что последняя зависит от числа

монослоев в пленке MoS_2 и изменяется в пределах от 26 до 19 см^{-1} при уменьшении числа монослоев от 20 до 1 [6]. Величина 21 см^{-1} , полученная для режима 2, соответствует двум монослоям MoS_2 , что согласуется с результатами АСМ-исследования. На спектре КР пленки, выращенной в режиме 1, во-первых, наблюдается увеличение разности сдвигов характеристических пиков (23 см^{-1}), что соответствует большему числу монослоев. Во-вторых, происходит значительное уширение характеристических пиков, которое может быть связано с различным количеством монослоев в различных винтовых структурах, находящихся в зоне анализа. Действительно, полная ширина на уровне половинной амплитуды (Full With at Half Maximum, FWHM) пика, отвечающего

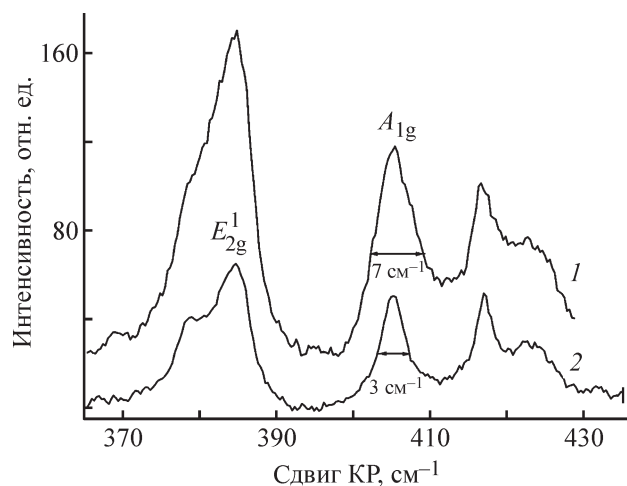


Рис. 6. Спектры КР пленок MoS₂, выращенных в режимах 1 (1) и 2 (2).

за колебательную моду A_{1g}, для режима 1 составляет ≈ 7 см⁻¹, в то время как для режима 2 FWHM ≈ 3 см⁻¹. Таким образом, результаты анализа спектра КР и данных, полученных с помощью АСМ, свидетельствуют о том, что в режиме 1 реализуется винтовой рост пленок MoS₂. Отметим, что дальнейшее уменьшение скорости подъема температуры вызвало лишь несущественное изменение в размерах кристаллических доменов MoS₂.

Выводы

Варьирование температурно-временного режима в CVD-процессе роста MoS₂ позволяет осуществить переход от стандартного двумерного роста тонких пленок к винтовому росту. Двумерный рост тонких пленок (3–5 монослоев) MoS₂ осуществлялся при температуре 700°C и скорости нагрева печи 54 ± 3 град·мин⁻¹, в то время как снижение скорости нагрева до величины 43 ± 2 град·мин⁻¹ приводило к винтовому росту структур. В данных структурах наблюдалось отсутствие срастания входящих в их состав базисных плоскостей вплоть до толщины структур 10 нм и видимой с помощью АСМ сплошности пленки. В результате обеспечивалась высокая плотность краевых состояний, потенциально востребованная в катализе.

Финансирование работы

Формирование тонких пленок MoS₂ и исследование методом АСМ было проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 18-19-00527). Исследования методом КР проводились при финансовой поддержке

Российского фонда фундаментальных исследований (16-29-03432-офи-м). РФЭ-исследования выращиваемых слоев были проведены при поддержке Министерства образования и науки РФ по проекту ГЗ N16.9286.2017/БЧ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Р. И. Романов занимался ростом пленок MoS₂ и участвовал в написании текста статьи, Д. И. Мякота налаживал установку для роста пленок MoS₂, А. А. Чуприк выполняла исследования с помощью атомно-силовой микроскопии, С. М. Новиков занимался получением и обработкой спектров комбинационного рассеяния, Ю. Ю. Лебединский проводил исследования методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии, А. Г. Черникова участвовала в обработке данных и написании текста статьи, А. М. Маркеев разработал концепцию эксперимента.

Информация об авторах

Романов Роман Иванович, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6333-787X>

Мякота Денис Игоревич, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3723-915X>.

Чуприк Анастасия Александровна, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3672-4791>

Новиков Сергей Михайлович, старший научный сотрудник, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9943-3946>

Лебединский Юрий Юрьевич, научный сотрудник, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9324-2716>

Черникова Анна Георгиевна, к.ф.-м.н., научный сотрудник, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9783-6159>

Маркеев Андрей Михайлович, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6777-5706>.

Список литературы

- [1] Choi K., Lee Y. T., Im S. // Nano Today. 2016. V. 11. N 5. P. 626–643.
- [2] Gao M., Xu Y., Jiang J., Yu S. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 2986–3017.

- [3] Zou X., Zhang Yu. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 5148–5180.
- [4] Li X., Zhu H. // *J. Materiomics.* 2015. V. 1. P. 33–44.
- [5] Subbaiah Y. P. V., Saji K. J., Tiwari A. // *Adv. Funct. Mater.* 2016. V. 26. P. 2046–2069.
- [6] Dumcenco D., Ovchinnikov D., Marinov K. Lazić P., Gibertini M., Marzari N., Sanchez O. L., Kung Y., Krasnozhan D., Chen M., Bertolazzi S., Gillet P., Fontcuberta i Morral A., Radenovic A., Kis A. // *ACS Nano.* 2015. V. 9. P. 4611–4620.
- [7] Wang X., Feng H., Wu Y., Jiao L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 5304–5307.
- [8] Fominski V. Yu., Romanov R. I., Fominski D. V., Shelyakov A. V. // *Thin Solid Films.* 2017. V. 642. P. 58–68.
- [9] Kong D., Wang H., Cha J. J., Pasta M., Koski K. J., Yao J., Cui Y. // *Nano Lett.* 2013. V. 13 (3). P. 1341–1347.
- [10] Najmaei S., Liu Z., Zhou W., Zou X., Shi G., Lei S., Yakobson B. I., Idrobo J.-C., Ajayan P. M., Lou J. // *Nature Mater.* 2013. V. 12. P. 754–759.
- [11] Cleveland J. P., Anczykowski B., Schmid A. E., Elings V. B. // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. P. 2613–2615.
- [12] Tamayo J., Garcia R. // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 73. P. 2926–2928.
- [13] James P.J., Antognozzi M., Tamayo J., McMaster T. J., Newton J. M., Miles M. J. // *Langmuir.* 2001. V. 17. P. 349–360.
- [14] Lee Y. H., Zhang X. Q., Zhang W. Chang M.-T., Lin C.-T., Chang K.-D., Yu Y.-C., Wang J. T.-W., Chang C.-S., Li L.-J., Lin T.-W. // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. N 17. P. 2320–2325.
- [15] Lee C., Yan H., Brus L. E., Heinz T.F., Hone J., Ryu S. // *ACS Nano.* 2010. V. 4. N 5. P. 2695–2700.
-