

**Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого
Институт машиностроения, материалов и транспорта**

На правах рукописи

Хаттаб Юссеф

**Получение и исследование наноструктурированных слоев дисульфида
молибдена для применения в оптоэлектронике**

Направление подготовки 28.06.01 Нанотехнологии и наноматериалы

Код и наименование

Направленность подготовки Нанотехнологии и наноматериалы (по отраслям)

Код и наименование

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Хаттаб Юссеф.
Научный руководитель: Александров
Сергей Евгеньевич, д.х.н. 05.27.06,
профессор

Санкт-Петербург – 2021

Научно-квалификационная работа выполнена в высшей школе физики и технологий материалов Института машиностроения, материалов и транспорта Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Директор ВШ:

*Семенча Александр Вячеславович,
Кандидат химических
наук, Доцент.*

Научный руководитель:

*Александров Сергей
Евгеньевич, д.х.н. 05.27.06,
профессор.*

Рецензент:

*Курушкин Михаил
Вячеславович, кандидат
химических наук, декан
факультета
биотехнологий, ведущий
научный сотрудник
химико-биологического
кластера, доцент
научно-образовательного
центра химического
инжиниринга и
биотехнологий
Университета ИТМО*

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

С момента открытия графена в 2004 году, двумерные материалы (2D) привлекают большое внимание исследователей во всем мире, так как характеризуются уникальным комплексом свойств. Именно благодаря этим свойствам 2D материалы интенсивно изучаются для применения в «гибкой» электронике, для формирования активных слоев в разнообразных твердотельных сенсорах, а также создания высокоэффективных солнечных элементов. Данная работа посвящена изучению физико-химических закономерностей формирования наноструктурированных пленок на основе дисульфида молибдена с целью получения новых знаний о процессах их формирования, строения и основных свойствах.

Цель и задачи исследования

Цель работы – получение новых знаний об основных физико-химических закономерностях формирования наноструктурных тонкопленочных структур на основе дисульфида молибдена.

Для достижения поставленной цели нужно решить следующие задачи:

- выполнить аналитический обзор литературы, посвященной современным методам создания слоистых структур на основе дисульфидов молибдена;
- подобрать системы реагентов, являющихся наиболее перспективными для реализации процессов химического осаждения из газовой фазы;
- модернизировать технологическую аппаратуру для реализации процессов химического осаждения из газовой фазы;
- провести экспериментальные исследования по получению данных об основных физико-химических закономерностях формирования наноструктурированных пленок на основе дисульфида молибдена методом химического осаждения из газовой фазы;
- проанализировать влияние параметров процесса химического осаждения из газовой фазы на морфологию, состав и строение пленок;
- исследовать некоторые свойства полученных слоев.

Научная новизна

Для получения слоистых структур дисульфида молибдена впервые изучен термоактивированный процесс химического осаждения тонких слоев MoS_2 из газовой фазы.

Впервые продемонстрирована возможность образования наноструктурированных тонких слоев дисульфида молибдена, состоящих из вертикальных нанолепестков, химическим осаждением из газовой фазы при использовании металлоорганических реагентов.

Установлен характер влияния на морфологию, строение и состав слоев MoS_2 , состоящих из вертикальных нанолепестков.

Впервые детально исследованы некоторые физические свойства слоев дисульфида молибдена, состоящих из вертикальных нанолепестков.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в том, что в результате ее выполнения получены новые знания о физико-химических закономерностях процессов формирования слоев дисульфида молибдена, состоящих из вертикальных нанолепестков химическим осаждением из газовой фазы в системах $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-H}_2\text{S}$ и $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-C}_2\text{H}_6\text{S}_2$, а также установлен механизм их образования.

Результаты исследования оптических свойств полученных слоев в зависимости от их структуры и строения представляют практический интерес для использования полученных слоев MoS_2 , состоящих из вертикальных нанолепестков, в оптоэлектронных приборах.

Апробация работы

Результаты данного исследования, представлялись и обсуждались на следующих научных конференциях:

- International School and Conference «Saint Petersburg OPEN 2020» Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures April 26-30, 2020, Saint Petersburg, Russia.

- International Conference on Advances in Material Science and Chemistry, 10-12 august 2020 , India.

- 2nd International Conference on Nanomaterials, 15-30 November 2020 by MDPI, online.

Публикации

Опубликованы 2 статьи в изданиях из перечня рецензируемых научных журналов ВАК, и индексируемых в базе данных Scopus.

Представление научного доклада.

Основные положения доклада:

Результаты анализа влияния основных технологических параметров процессов на морфологию, состав и структуру пленок дисульфида молибдена;

Механизм роста вертикальных нанолепестков на основе результатов глубокого исследования полученных слоев методами ПЭМ, рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции;

Сравнение двух реакционных систем, отличающихся природой серосодержащих реагентов (органического и неорганического), использованных для осаждения пленок MoS₂ из газовой фазы, с точки зрения их влияния на морфологию, состав и структуру пленок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты, (предмет) и методы исследования

Для осаждения тонких пленок дисульфидов молибдена, был выбран метод химического осаждения из газовой фазы. Карбонил молибдена использовался в качестве молибденсодержащего реагента, а в качестве серосодержащих реагентов применялись сероводород и диметилдисульфид как неорганический и органический реагенты, соответственно. Ниже описаны методики осаждения из газовой фазы и исследования строения и свойств.

В качестве подложек применялись пластины кремния марки КЭФ-4,5 с ориентацией (100), 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, этиловом спирте и промывке в дистиллированной воде, после чего подложки осушали в потоке азота.

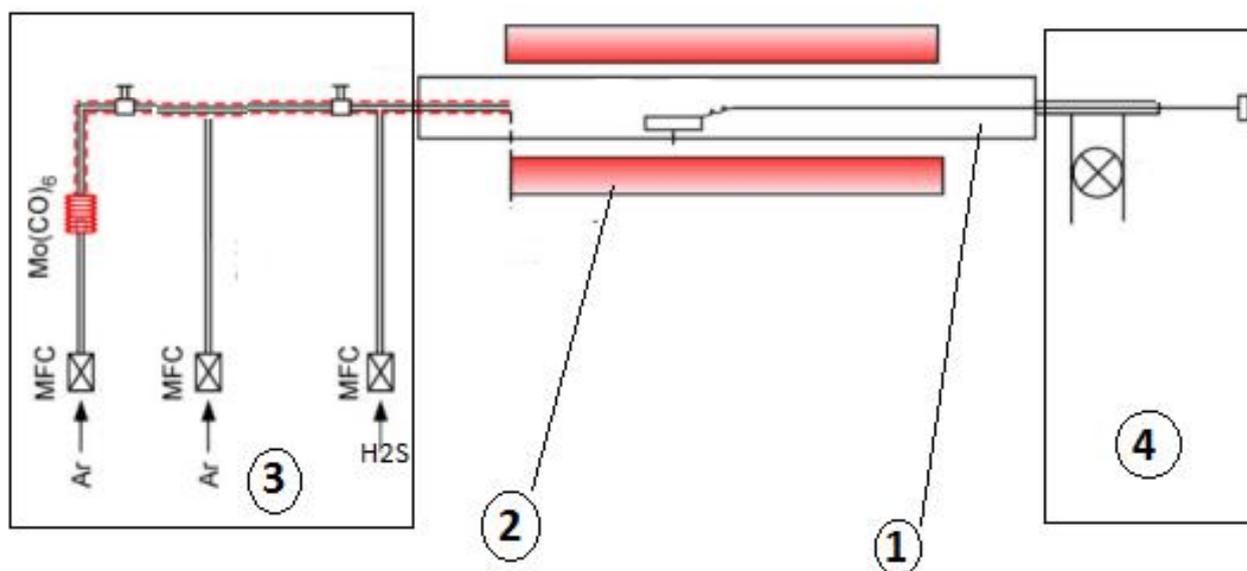


Рисунок 1. Схематичное изображение установки для осаждения слоев дисульфида молибдена: (1) кварцевая трубка диаметром 25 см; (2) трубчатая печь; (3) система подачи газа; и (4) система выпуска газа

Морфологию и состав осажденных пленок изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ, Supra 55 VP) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (SPECS HAS 3500). Присутствие

кристаллических фаз выявляли с помощью дифракции рентгеновских лучей ((Agilent Technology), $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$)).

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены при комнатной температуре на микрорамановском спектрометре Horiba LabRam HR800, оснащённом 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 с которой собирался анализируемый сигнал – квадрат со стороной $5.5\pm 0.5 \text{ мкм}$. Плотность мощности накачки 20 мВт/мкм^2 .

Результаты и их обсуждение

Первоначально исследовались физико-химические закономерности процессов химического осаждения слоев дисульфида молибдена в системе $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-H}_2\text{S}$. Анализ изображений, полученных с помощью растрового электронного микроскопа, поверхности осажденных образцов указывает на существенное изменение морфологии пленок при повышении температуры осаждения в интервале $250\text{-}850 \text{ }^\circ\text{C}$. На рисунке 2 представлены РЭМ-изображения пленок, осажденных при $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (а), $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (б), $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (в), $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (г), $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (д), $850 \text{ }^\circ\text{C}$ (е). Как можно видеть из представленных результатов, большинство полученных образцов состоят из вертикально расположенных нанолепестков. Как видно из рисунка 2, пленка, осажденная при $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 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 $450 \text{ }^\circ\text{C}$), наблюдается образование небольшого размера хлопьев и образований, характеризующихся дендритной структурой.

Результаты изучения морфологии пленок, осажденных при более высоких температурах (в интервале от $550 \text{ }^\circ\text{C}$ до $750 \text{ }^\circ\text{C}$) (рисунок 2, г-е) также указывают на сохранение вертикального роста нанолепестков, ориентированных перпендикулярно подложке. Следует отметить, что повышение температуры приводит к увеличению размеров и толщины нанолепестков, а также к увеличению расстояния между ними. Интересно отметить и тот факт, вытекающий из изображения поперечного сечения образца (рисунок 2ж), что нанолепестки образуются не непосредственно на поверхности подложки, а формируются на поверхности некоторого буферного слоя, формируемого на подложки, вероятнее всего, в начальный момент. Образцы, полученные в этом интервале температур, состояли из лепестков с гладкой поверхностью.

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

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.

Результаты, представленные на рисунке 3, свидетельствуют о немонотонном характере зависимости высоты вертикальных нанолепестков от температуры осаждения. Как видно, наблюдается увеличение высоты нанолепестков с ростом температуры до 450 °С, а дальнейшее увеличение температуры приводит к ее уменьшению. Вероятнее всего, при низких температурах создаются благоприятные условия для роста краев нанолепестков, причем это отражается и в образовании, как ранее отмечалось, на их поверхности небольшого размера хлопьев и образований, характеризующихся дендритной структурой, которые исчезают при температурах выше 550 °С.

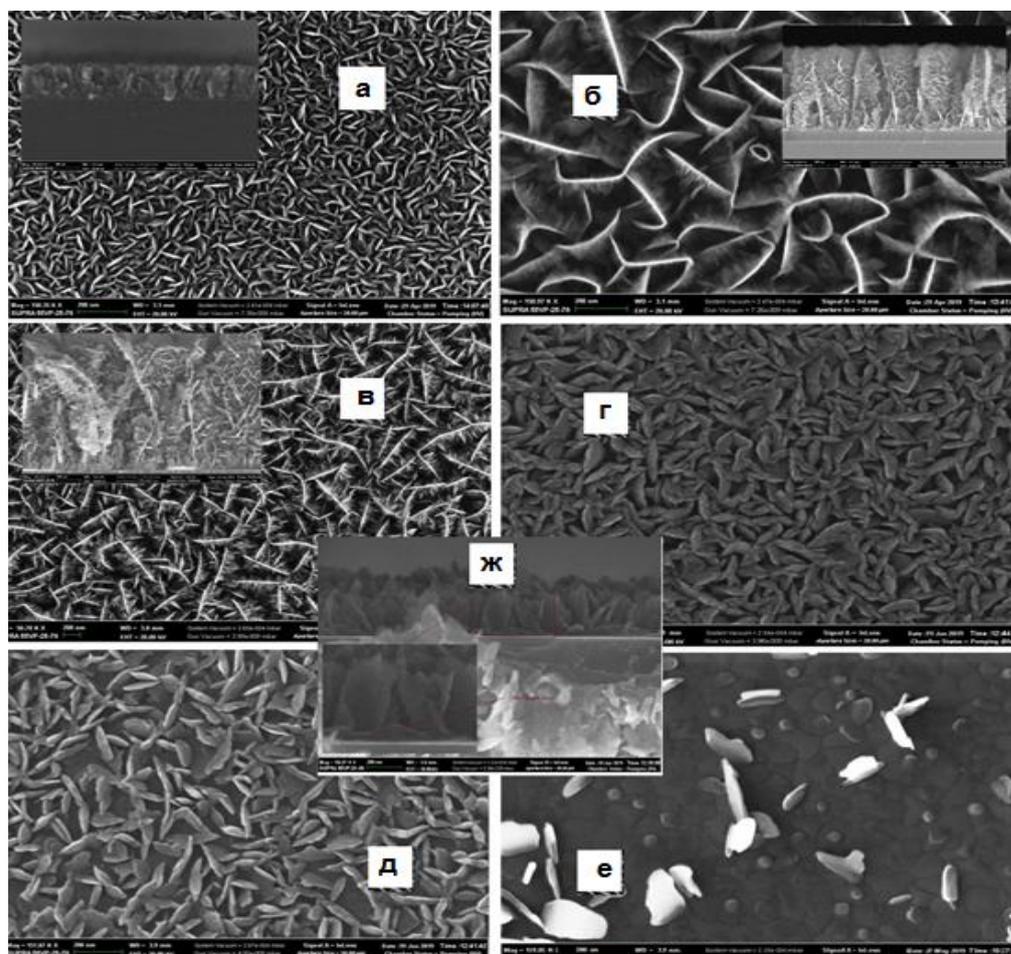


Рисунок 2. РЭМ-изображения пленок, осажденных при 250 °С (а), 350 °С (б), 450 °С (в). 550 °С (г), 750 °С (д), 850 °С (е). (ж) - поперечное сечение пленки, осажденной на 750 °С.

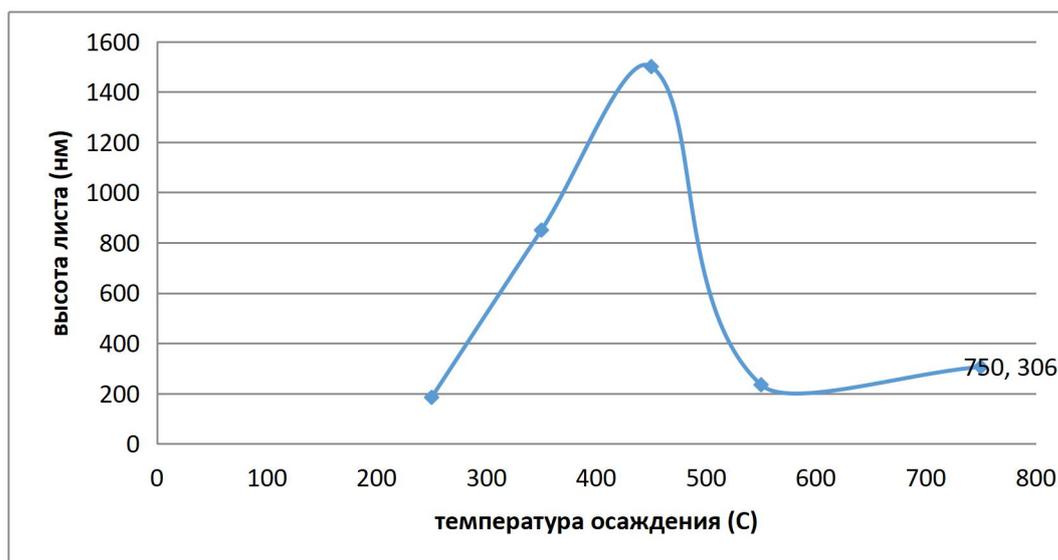


Рисунок 3. Влияние температуры в зоне осаждения на высоту вертикальных нанолепестков.

На рентгенограмме образца, синтезированного при температуре осаждения 250 °С, наблюдался широкий «фонообразный» сигнал и полное отсутствие дифракционных рефлексов, отсюда можно сделать вывод о том, что исследуемый образец состоял из аморфного материала. На рентгенограммах образцов, полученных при 450 °С 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 кристаллического MoS₂ с частицами (или присутствии частиц) малого размера. Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза, полученных при 450 °С и более высоких температурах запятая показал, что они состоят из смеси двух кристаллических модификаций дисульфида молибдена: гексагональной 2H-MoS₂ и ромбоэдрической 3R-MoS₂. В принципе, обе эти модификации можно рассматривать как политипы, потому что они различаются в последовательности атомных слоев, перпендикулярных оси с, и фаза 3R-MoS₂ характеризуется более низким уровнем совершенства. Рентгенограммы исследуемых образцов, осажденных при 350 °С и 450 °С, характеризовались наличием сильного дифракционного рефлекса, расположенного на $2\theta = 14,5^\circ$ (рисунок 3а), обусловленной отражением от плоскостей (002) гексагональной фазы MoS₂ (в соответствии со стандартным файлом 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 другими группами.

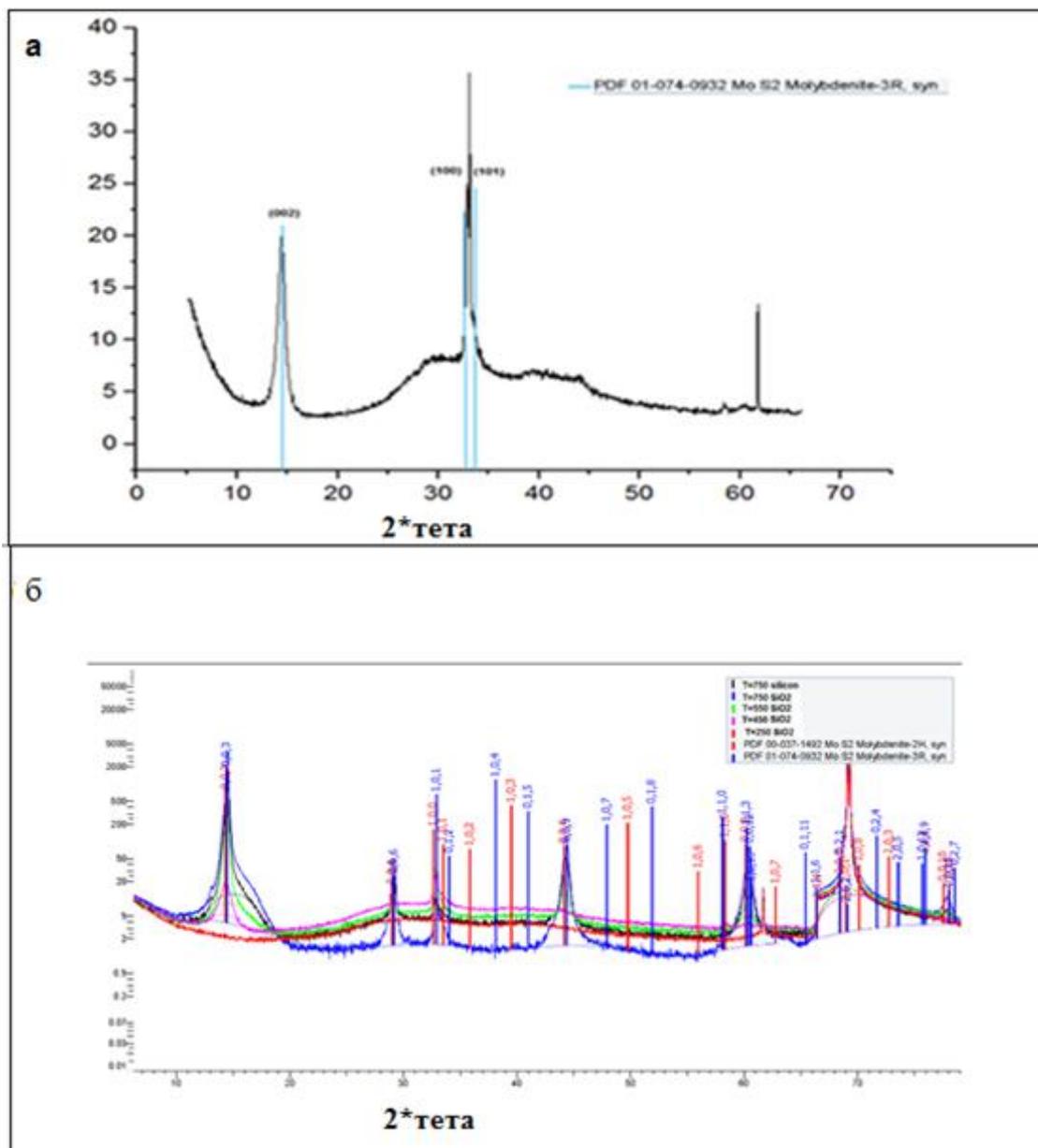


Рисунок 4. Рентгенограммы пленок, осажденных на кремниевой подложке при 350 °С (а), 450-750 °С (б)

Рентгенограммы пленок, осажденных при более высоких температурах (550-850 °С, рис. 3б), свидетельствовали о постепенном увеличении доли ромбоэдрической фазы с повышением температуры осаждения

Как упоминалось ранее, отражения (00L) характерны для пленок дисульфида молибдена, полуэпитаксиально выращенного параллельно поверхности подложки, тогда как отражения (100) и (101) относятся к вертикальным нанолепесткам. Эта картина была характерной для всех рентгенограмм пленок, сформированных при разных температурах, и свидетельствуют 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 (рисунок 2).

Результаты рентгенофазового анализа позволили получить дополнительную информацию о влиянии температуры осаждения на постоянную решетки с гексагональной фазы, используя соотношение Брэгга и положение линии отражения (002). Как удалось установить (см. рисунок 5а), все значения постоянной решетки осажденных пленок MoS_2 отличаются от значения, характерного для объемного материала (6,16 Å, JCPDS 06-0354), за исключением пленок, осажденных при 450 °С, 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 MoS_2 .

Для оценки относительного содержания кристаллических фаз 3R и 2H использовалась программа HighScore Plus 3.0, основанная на методе уточнения Ритвельда, которая автоматически рассчитывает 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. В результате применения этого метода была продемонстрирована зависимость концентрации кристаллической фазы 3R от температуры осаждения, и варьировалась в диапазоне примерно от 0% при температуре осаждения 450 °С до 90% при температуре 750 °С (рисунок 5б). Вероятнее всего, с повышением температуры увеличивается скорость образования осаждаемого материала, что приводит к увеличению его дефектности и сопровождается увеличением доли ромбоэдрической кристаллической фазы 3R, для которой характерна более низкая степень симметрии.

Кроме того, результаты рентгенофазового анализа позволили оценить и значения толщины горизонтальных образующихся на первых этапах

процесса осаждения тонких пленок MoS_2 , полученных при различных температурах. Расчёт проводился по формуле Шеррера для отражений, соответствующих плоскостям (002), располагающимся параллельно подложке. Полученные результаты, представленные на рис. 5в, свидетельствовали об увеличении толщины горизонтального слоя от 6 до 47 нм при повышении температуры от 350 °С до 750 °С, причем на графике наблюдался скачкообразный рост толщины в области 450 °С.

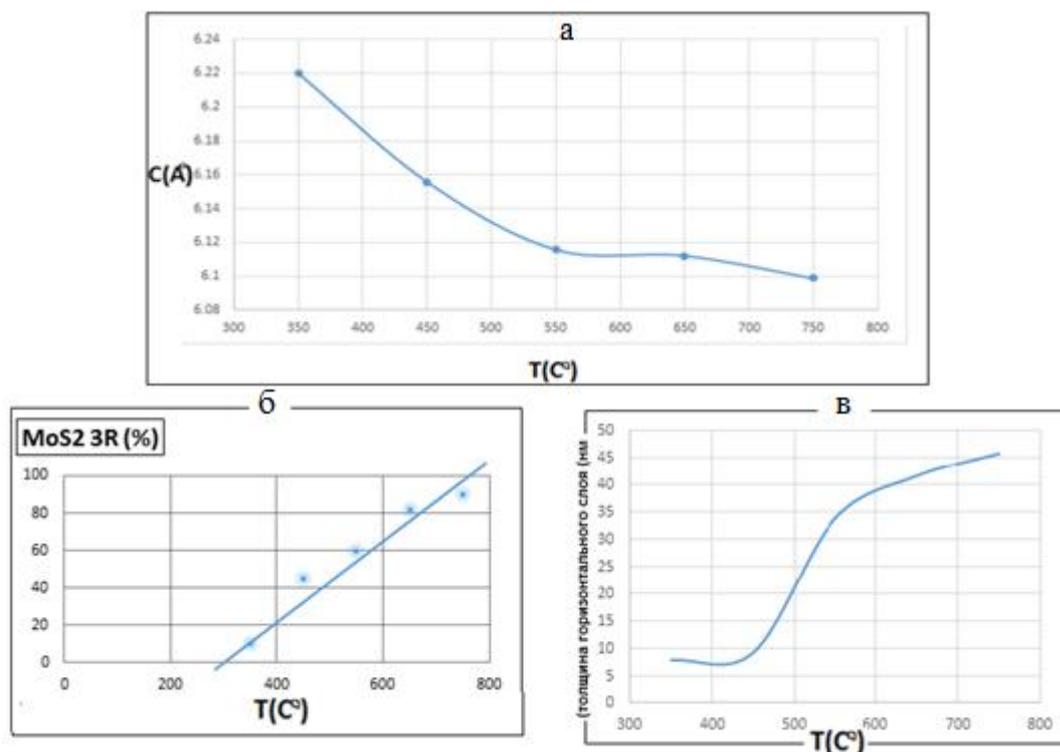


Рисунок 5, Влияние температуры осаждения на постоянную решетки гексагональной фазы 2H MoS_2 с (а), на концентрацию ромбоэдрической фазы 3R в исследуемых образцах (б) и на толщину горизонтального слоя, рассчитанную по формуле Шеррера

Данные спектроскопии комбинационного рассеяния света позволяют оценить степень кристалличности и совершенства структуры MoS_2 , и, в целом, согласуются с предыдущими данными об изменении структуры осаждаемых образцов с температурой осаждения. На рисунке 6 представлены типичные КРС спектры пленок, нанесенных при различных температурах.

На всех спектрах присутствуют две яркие характеристические колебательные моды расположенные на $\sim 382 \text{ см}^{-1}$ и 407 см^{-1} , которые могут быть приписаны к колебательным модам E_{2g}^1 и A_{1g} решетки MoS_2 , соответственно. Ширина пика на его полувысоте для E_{2g}^1 составляет 18 см^{-1} , а для A_{1g} - около 8 см^{-1} . На некоторых спектрах КРС наблюдается существование острого пика при 521 см^{-1} , относящегося к колебательной

моды кремниевой подложки (TO-LO) Si. Разная интенсивность этой моды может свидетельствовать о неодинаковой толщине исследуемых синтезированных плёнок MoS₂. Анализ спектров КРС пленок, осажденных при разных температурах, показывает, что с повышением температуры осаждения интенсивности указанных мод увеличиваются, а ширина пиков E_{2g} и A_{1g} уменьшаются, что свидетельствует о повышении степени кристалличности и совершенства пленок. Интересно отметить, что с повышением температуры интенсивность моды E_{1g} растет, что характерно для орторомбической модификации 3R, подтверждая результаты рентгенофазового анализа. Большая интенсивность колебательной моды, расположенной на частоте ~226 см⁻¹ (LA(M)) и присутствие основных колебательных мод E_{2g} и A_{1g} решетки MoS₂ на спектре КРС образца, синтезированного при температуре 250 °С, отражает наличие в материале ближнего порядка, характерного для дисульфида молибдена, однако геометрические размеры сформированных нанолепесков являются настолько малыми, что на рентгенограммах отражения отсутствуют.

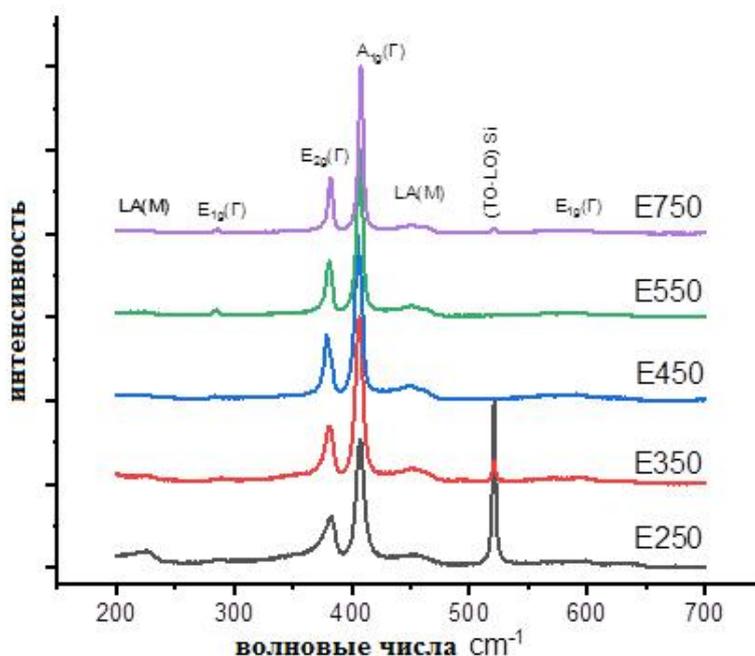


Рисунок 6. Спектры комбинационного рассеяния образцов, осажденных при разных температурах.

Специальная серия экспериментов была проведена для изучения влияния давления в реакторе на морфологию и строение слоев. Из данных растровой электронной микроскопии, представленных на рисунке 7, видно, что

давление в реакторе сильно влияет на строение осаждаемых пленок. При низких давлениях пленка состоит из вертикально расположенных нанолепестков, при повышении давления микроструктура пленки изменяется на агрегированные наночастицы, а при более высоких давлениях образуются хлопья, встраиваемые в растущую пленку.

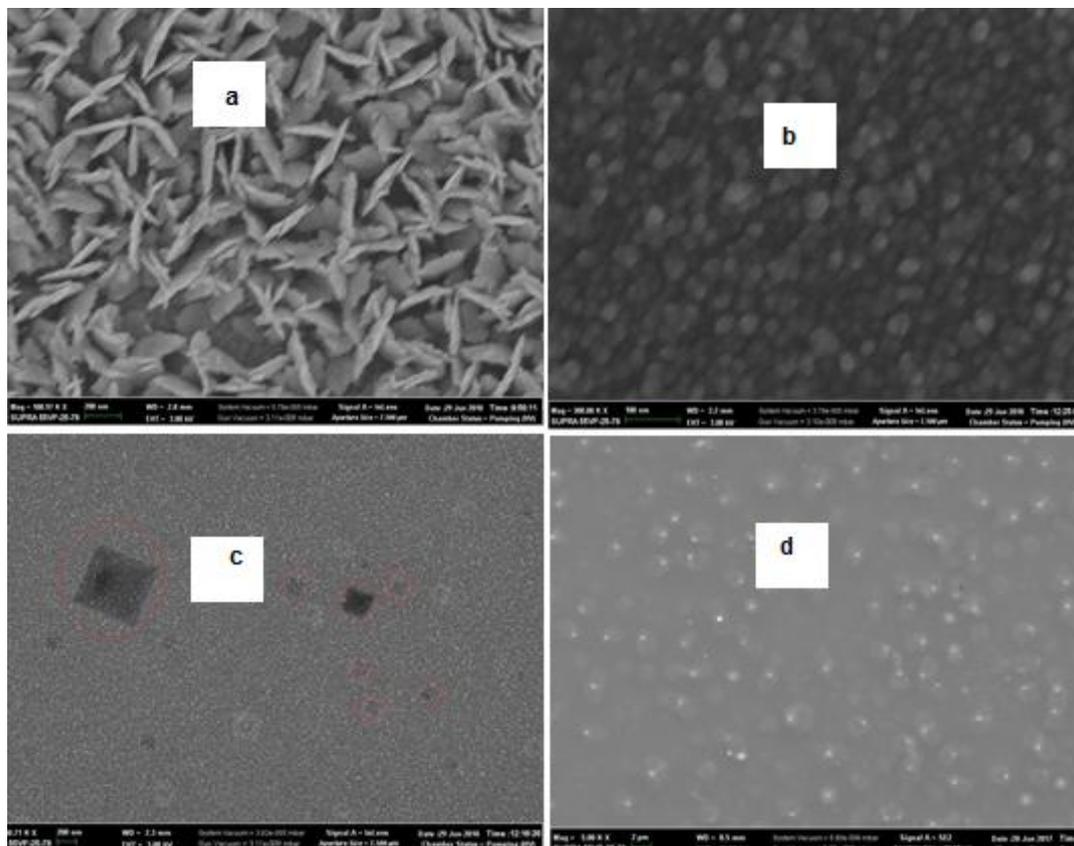


Рисунок 7. Влияние давления в реакторе на морфологию тонких пленок MoS_2 , 133 Па (а), 266 Па (б), 532 Па (в), 1000 Па (г), на кремниевых оксида подложках., температура осаждения 650°C .

На рисунке 8 представлены спектры комбинационного рассеяния слоев, осажденных на кремниевых подложках с пленками оксида кремния при температуре осаждения 650°C и различных давлениях в реакторе. Спектры пленок, осажденных при низких давлениях и состоящих из вертикальных нанолепестков, имеют две сильные характеристические моды комбинационного рассеяния E_{2g}^1 и A_{1g} , которые наблюдались примерно при 381 см^{-1} и 406 см^{-1} , и соответствовали колебаниям в плоскости атомов молибдена и серы, а также колебаниям атомов серы вне плоскости, соответственно. Разница частот между модами E_{2g}^1 и A_{1g} составляет $\sim 25\text{ см}^{-1}$. В спектрах пленок, осажденных при 266 Па, рамановские моды не проявляются, в то время как в спектрах пленок, полученных при давлении 665 Па, наблюдаются две четкие характеристические рамановские моды E_{2g}^1 и A_{1g} , располагающиеся около $382,7\text{ см}^{-1}$ и 409 см^{-1} , соответственно. Разница частот между модами E_{2g}^1 и A_{1g} составляет $\sim 25\text{ см}^{-1}$. наконец, пленки,

осажденные при 1000 Па, имеют разность мод 24 см^{-1} , что указывает на наличие 3-4 пакетов «S-Mo-S» в слое.

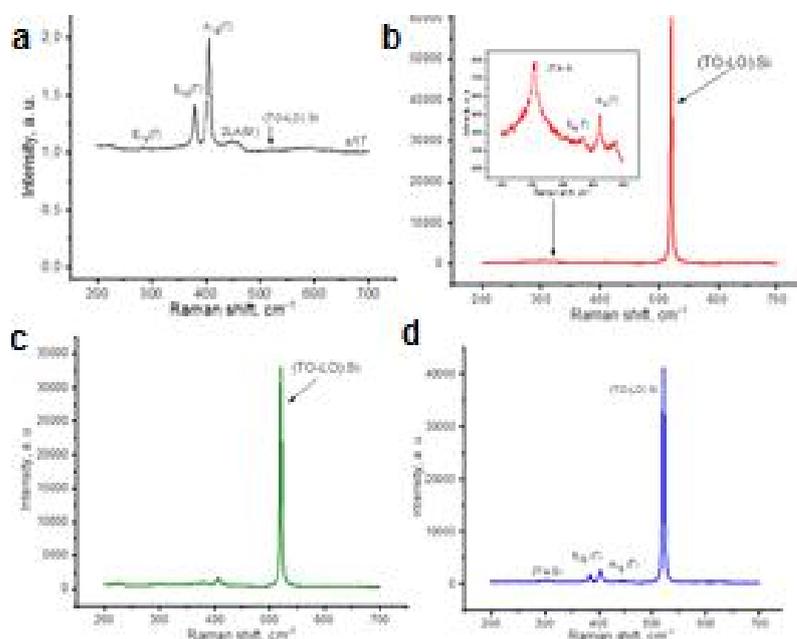


Рисунок 8. Спектры комбинационного рассеяния пленок, осажденных при различных давлениях, , 133 Па (а), 266 Па (б), 532 Па (в), 1000 Па (г) на кремниевых подложках с пленкой диоксида кремния при температуре осаждения $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Учитывая большое количество экспериментов, выполненных при разных температурах и давлениях, можно найти корреляцию между параметрами осаждения и характером строения осажденных слоев, понимая, что она будет справедливой только для использованной экспериментальной установки, работающей в изотермических и изобарических условиях (реакторы с горячими стенками). Действительно, диаграмма существования, представляющая различные «фазы», может быть построена для заданного набора экспериментальных ограничений. Как показано на рис. 9, общая граница определяется между гомогенным зародышеобразованием в паре и гетерогенным зародышеобразованием на границе раздела «газ-твердое тело» в результате конкурирующих химических реакций. Для заданного набора гидродинамических параметров, в частности, для фиксированного потока газа, вертикальные листы формируются при низких температурах и низком давлении, тогда как наночастицы осаждаются в среднем диапазоне этих параметров, а двумерные наноструктуры - при высоких температурах и достаточно высоком давлении и Граница между тремя доменами резкая. Следует отметить, что указанные границы

являются также функцией от соотношения S/Mo в газовой фазе или расхода $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

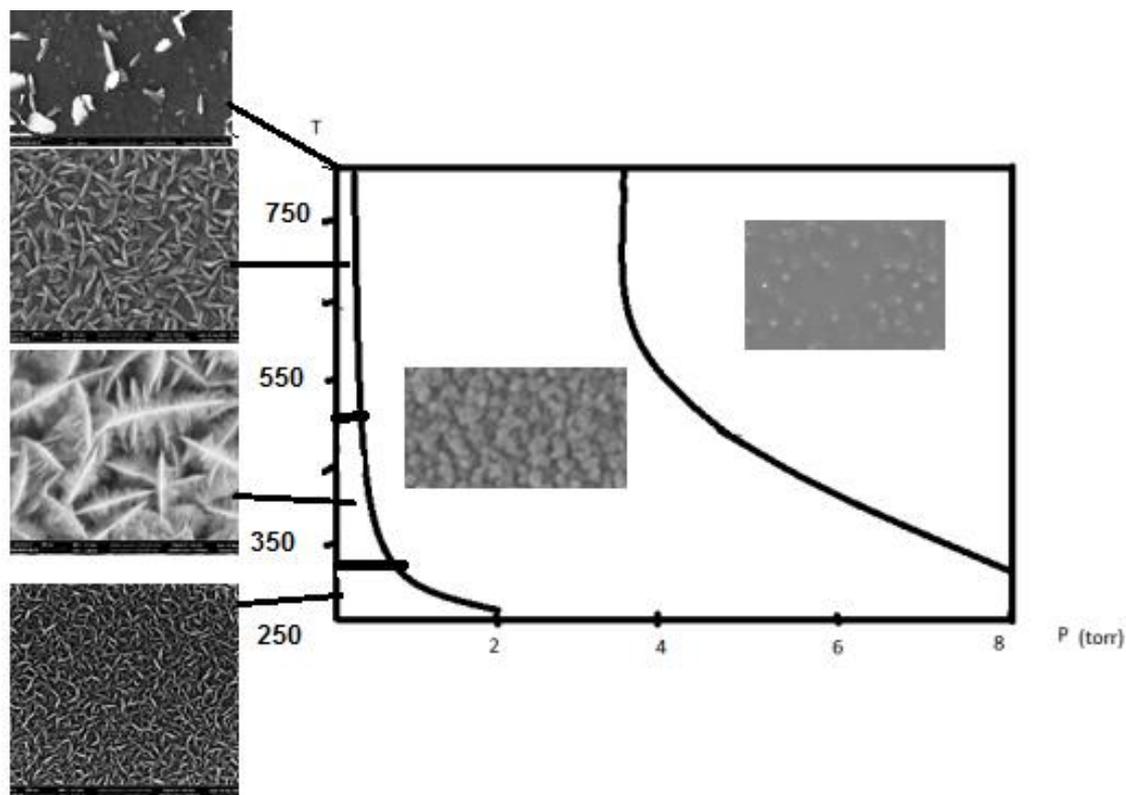


Рисунок 9. Диаграмма существования различных структур дисульфида молибдена

Пояснение к диаграммам может быть следующим. Процесс осаждения основан на конкуренции между гетерогенными и гомогенными процессами, протекающими одновременно. При низком давлении скорость гомогенных реакций, вероятнее всего, является небольшой, так как время пребывания мало, а диффузия в газовой фазе протекает быстро, что обеспечивает высокую скорость осаждения при этих условиях (может достигать 1000 нм в час). При увеличении общего давления в реакторе растет парциальное давление $\text{Mo}(\text{CO})_6$, а следовательно увеличивается вероятность гомогенного зародышеобразования, приводящего к образованию кластеров. Этот кластер достигает подложки и на поверхности появляются наночастицы. При увеличении давления растет и температуры подложки начинают сказывать термофоретические силы, направленные на унос частиц с поверхности подложки. Это подтверждается тем, что во время экспериментов при высоком давлении на стенке реактора наблюдались черные осадки, образованные этими частицами. Эти результаты показывают, что

осуществление процессов при высоком давлении не представляется целесообразным, так как значительная доля реагента теряется на протекание гомогенных реакций, а осаждение происходит очень медленно. Рост в 2d режиме при низком давлении в реакторе MOCVD происходит при низкой концентрации $\text{Mo}(\text{CO})_6 < 10^{-2}$ Па.

Многие исследователи сообщали о росте вертикальных нанолепестков MoS_2 , однако механизм роста по-прежнему остается не выясненным. Полученные результаты позволяют сделать предположение о механизме их образования. С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) удалось достигнуть более высокого разрешения и получить детальное представление об строении образцов. На рис. 10 показано ПЭМ-изображение снизу пленки, нанесенной при 250 °С. Как можно видеть, нанолепестки (перпендикулярно изображению) растут из сплошного горизонтального слоя и имеют толщину несколько нанометров, так как они прозрачны для электронного луча. Кроме того, нанолепестки имеют разные размеры, которые могут достигать 20 нм и толщину в несколько пакетов пакетов «S-Mo-S». Картины электронной дифракции от пленки приведены на рисунке 3.31. Видно, картина состоит из колец, принадлежащих плоскостям (100), (110), (103) и (105), свидетельствуя о том, что горизонтальная пленка состоит из атомных слоев, параллельных подложке, со случайно ориентированными областями. Результаты исследования образца, осажденного при 750 °С, показали, что он имеет гораздо более толстый горизонтальный слой (Рисунок 10). Кроме того, на рисунке ясно видно, что вертикальные листы образуются из шестиугольных чешуек при их изгибе вверх. Размер вертикальных нанолепестков в пленке, полученной при 750 °С, намного больше и может достигать 500 нм, а их толщина составляет около 50 нм. Следует отметить, что обе пленки имеют случайную ориентацию зерен, что подтверждается кольцевой дифракцией электронов.

Чтобы выяснить происхождение изгиба зерен и зависимость толщины горизонтального слоя от температуры были сопоставлены ПЭМ изображения, графики зависимостей деформации в плоскости и вне плоскости, полученные из данных рамановской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (см. рис. 11). Как видно, явное снижение деформации совпадает с увеличением толщины буферного слоя и сопровождается снижением плотности вертикальных листов за счет уменьшения деформации (например, пленка, осажденная на 850 °С). В пределе, при нулевой деформации, образуется только горизонтальная пленка.

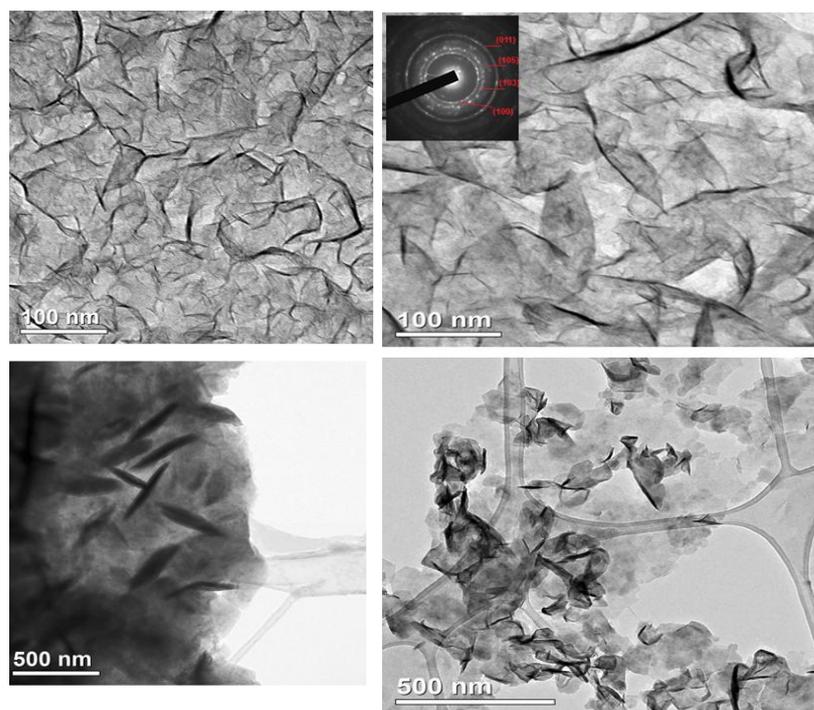


Рисунок 10. ПЭМ-изображения пленок с вертикальными листами снизу

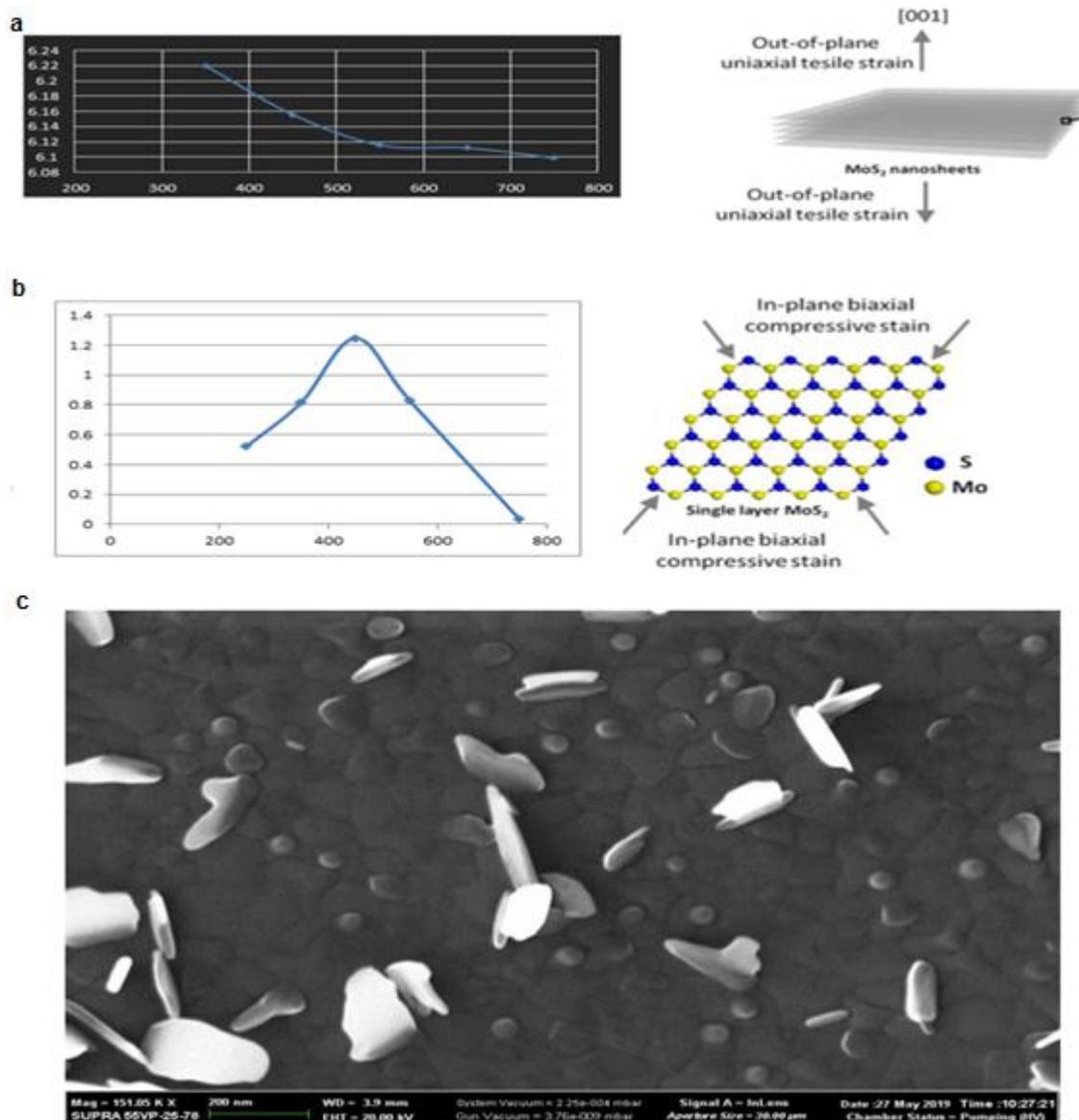


Рисунок. 11 Влияние температуры осаждения на деформацию пленок, с) тонкая пленка, нанесенная при 850 °С .

Как было установлено ранее, пленки, осажденные при 350 °С и состоящие из вертикальных нанолепестков, характеризовались образованием на их поверхности нанолепестков меньших размеров. ПЭМ-изображения для вертикальных нанолепестков (Рис. 12а) и картины электронной дифракции хорошо соответствуют структуре MoS₂ (Рис. 12b). Нанолепестки дисульфида молибдена покрыты вертикальными чешуйками размером порядка 50 нм. Как показывают, в частности, картины электронной дифракции (Рис. 12d), чешуйки на листах ориентированы вдоль атомных рядов листа, то есть плоскости (0001) чешуек параллельны направлениям типа [0001] в нанолепестках,. Чешуйки могут изменять ориентацию плоскостей (0001) на 60° вокруг оси [0001] листа и смыкаться друг с другом (Рис. 11e). Из анализа

ПЭМ-изображений (рис. 12e) становится понятен механизм фрактальных лепестков, он также обусловлен изгибом чешуек и очень похож на рост вертикальных нанолепестков на подложке, однако в этом случае рост является эпитаксиальным, при котором материнский нанолепесток представляет собой подложку, а на нем растут новые нанолепестки с параллельными ориентацией. Рост разветвленных вертикальных листов при очень высоких скоростях осаждения может быть индикатором роли скоростей осаждения в вертикальном росте. Из этого можно сделать вывод, что столкновение растущих зерен, возможно, и не является механизмом изгиба, как предлагалось.

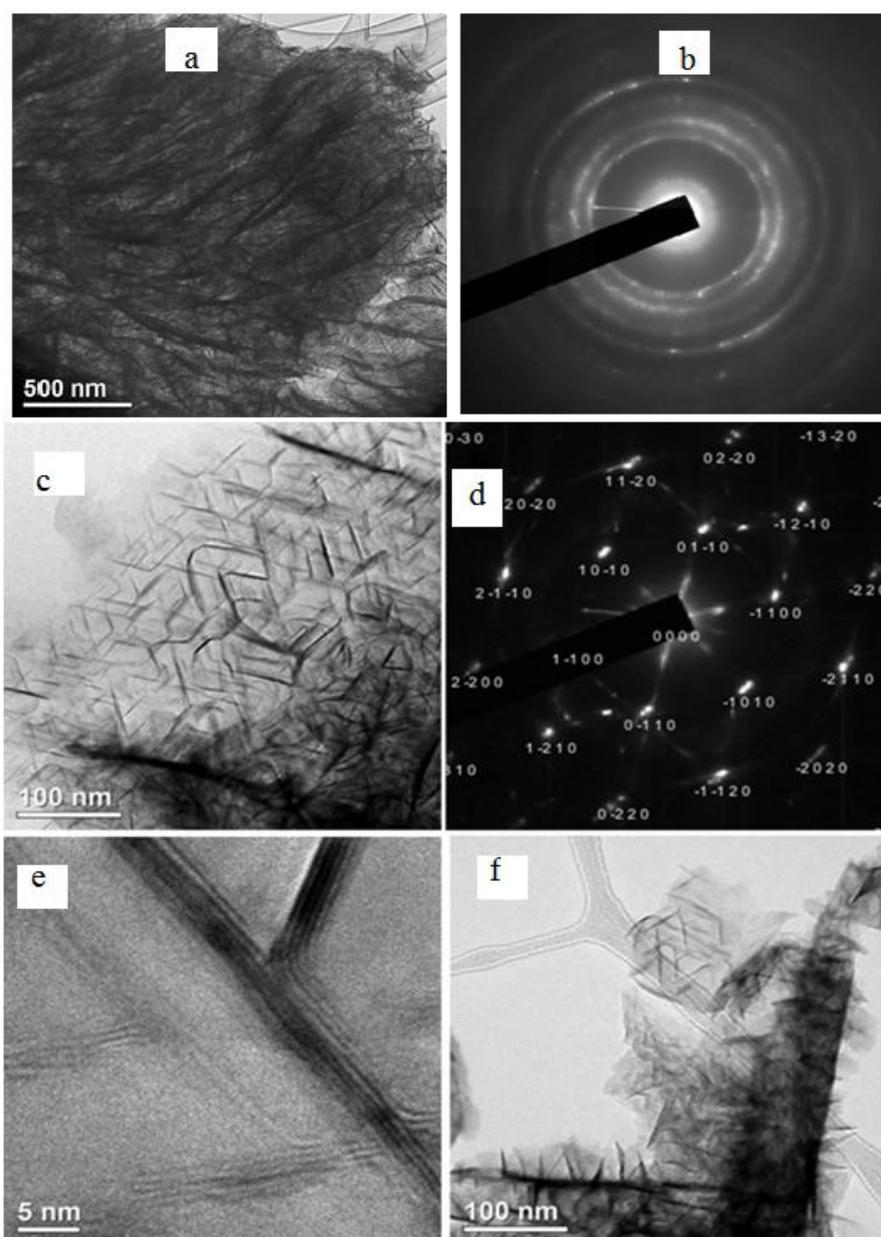


Рисунок 12. ПЭМ-анализ одного разветвленного вертикального листа.

Механизм роста вертикальных листов в зависимости от всех предыдущих результатов можно свести к следующим пяти пунктам:

1. результаты исследования влияние давления в реакторе (как следует и из приведенной диаграммы) показывает изменение морфологии с вертикальной при низком давлении на горизонтальную при высоком давлении в реакторе. Эти наблюдения убедительно свидетельствуют о том, что нестабильность Маллинза-Секерки играет важную роль в вертикальном росте;
2. всегда наблюдается вертикальный рост из мест изгиба горизонтальных чешуек, которые растут горизонтально в начальное время роста;
3. деформация является важным фактором, обеспечивающим вертикальный рост нанолепестков. При меньшей деформации образуются горизонтальные листы большой толщины, как в режиме роста Странски – Крастанова. Когда деформации исчезают происходит только горизонтальный рост;
4. скорость осаждения важна для вертикального и разветвленного роста, а разветвленный рост происходит при очень высоких скоростях осаждения. Это может указывать на аналогичный механизм;
5. известно, что термически индуцированная локальная деформация может возникать из-за несовпадения решеток в системе «слой-подложка», и величина этой деформации во многом зависит от температуры осаждения и скорости осаждения.

На основе полученных результатов можно предложить следующую упрощенную модель вертикального роста:

1. в начальное время роста пленка расслаивается на чешуйки, ориентированными параллельно подложке.
2. из-за несоответствия параметров решетки с подложкой и/или высокой скорости осаждения чешуйки подвергаются деформации и изгибаются. Полученные результаты показывают, что столкновение между разориентированными чешуйками неважно для изгиба чешуек, как это было ранее предложено другими группами. (Влияние деформации на чешуйки, изученное многими группами с использованием СТМ и АСМ показало, что чешуйки могут иметь ребра или изгиб кромок под напряжением).
3. После критической толщины горизонтального слоя чешуйки начинают загибаться вверх. Эта толщина зависит от условий осаждения, таких как температура или отношение в газовой фазе S/Mo.
4. Неустойчивость по Маллину усиливает этот небольшой изгиб и увеличивает вертикальный рост, однако одного этого недостаточно, чтобы вызвать рост в вертикальном направлении.

Аналогичные исследования были выполнены в иной системе реагентов $C_2H_6S_2$ - $Mo(CO)_6$, в которой использовался серосодержащий реагент органической природы. Температура осаждения находилась в диапазоне

температур от 350 °С до 950 °С и давление в камере в интервале от 67 Па до 100 Па.

Результаты выполненных исследований указывают на существование четырех типов морфологии осаждаемых материалов (рис. 13): вертикальные наноструктуры дендритов, вертикальные нанолепестки, агрегированные наночастицы и пленки с сильно текстурированной осью С (монослой). Зависимость морфологии от температуры и от давления показана на графике (рис. 14). Как видно, морфология поверхности образцов сильно зависит как от температуры, так и от давления в камере. При низком давлении (67 Па или меньше) морфология изменяется от вертикальной структуры дендритов, образующейся при низкой температуре (<450 °С), к вертикальным нанолепесткам, формируемым при более высоких температурах. При промежуточном давлении морфология меняется на наночастицы. И, наконец, при более высоком давлении ($P > 80$ Па) морфология меняется на гладкие слои, осаждаемые при высоких температурах, причем эта температура перехода уменьшается с увеличением давления.

Эту зависимость можно объяснить увеличением парциального давления $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в реакторе по мере увеличения общего давления. На рис. 14 выделяются две области, характеризующиеся разным типом преобладающих в них процессов. Наиболее вероятно, что при промежуточном давлении и высоком давлении и достаточной температуре в газовой фазе гомогенно образуются небольшие кластеры дисульфида молибдена. Эти кластеры все еще малы по размерам и могут диффундировать к подложке, и попадая на нее играют роль затравки для роста наночастиц, что объясняет аморфную структуру этих частиц, как будет показано ниже. В то время как во второй области существенную роль играет термофорез, так как по мере увеличения давления или температуры кластер становится достаточно большим, и термофоретические силы перемещают мелкую частицу с поверхности подложки. В этих условиях отмечается значительная конденсация порошка, осаждаемого на стенках трубчатого реактора после зоны осаждения. Вертикальный рост при низком давлении и горизонтальный при высоком давлении может быть связан с нестабильностью Маллинза-Секерка и обусловлен причинами, описанными и подтвержденными экспериментально в системе $\text{Mo}(\text{CO})_6 - \text{H}_2\text{S}$ ранее.

Из существующих диаграмм ясно, что концентрация $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и температура осаждения являются основными параметрами, определяющими морфологию продуктов. Дендриты проявляются более отчетливо при всех температурах при использовании органического серосодержащего реагента, однако влияние природы серосодержащего реагента может также влиять и на состав пленок. Для сравнения на рисунке 15 приведены спектры комбинационного рассеяния света образцами, полученными при 750 °С в схожих условиях, но при использовании разных серосодержащих реагентов H_2S и $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$,

Полученные результаты свидетельствуют о загрязнении продукта углеродом при использовании органического реагента, что согласуется с результатами многих предыдущих исследований .

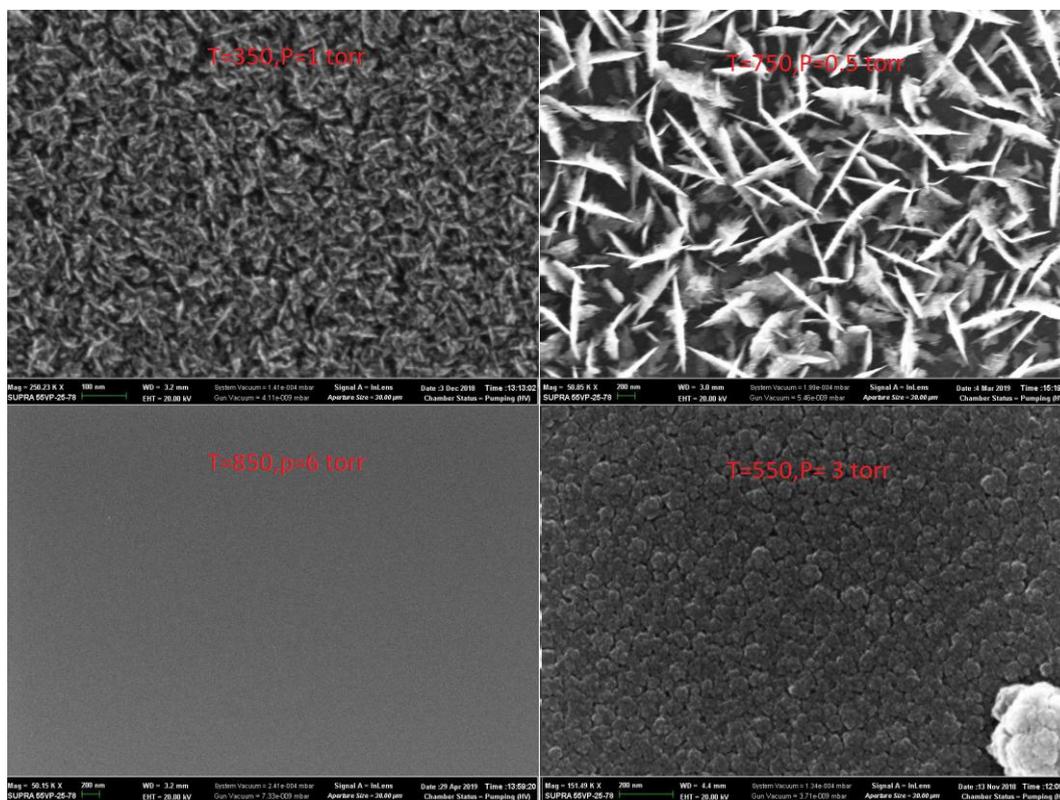


Рисунок 13, Четыре типа морфологии осаждаемых слоев: вертикальные наноструктуры дендритов (слева сверху), вертикальные нанолепестки (справа сверху), тонкие пленки (слева внизу) и агрегированные наночастицы (справа внизу).

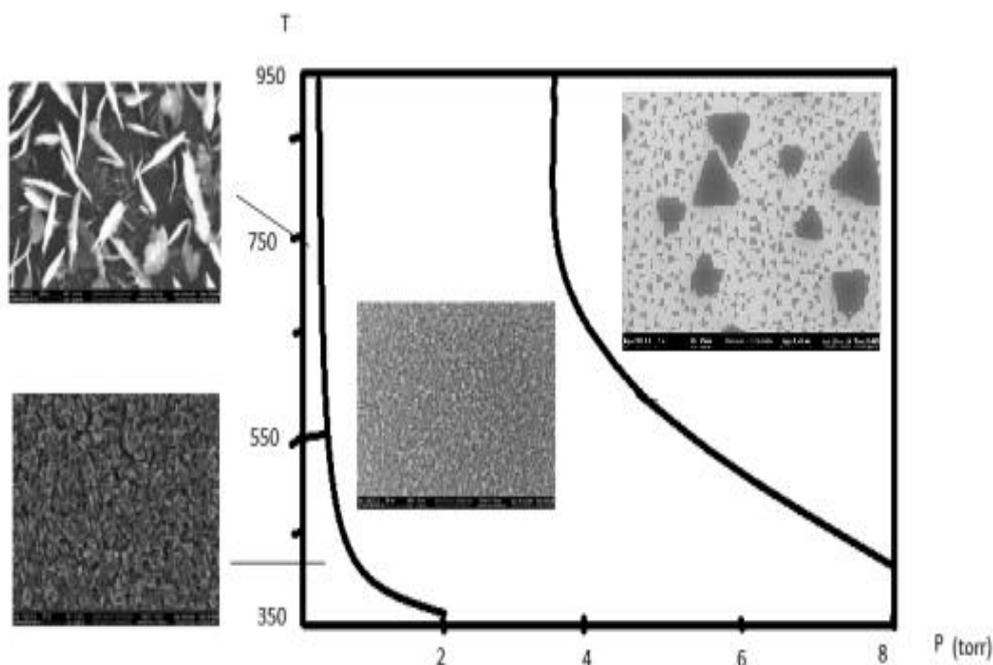


Рисунок 14 Влияние давления и температуры на морфологию пленок MoS₂.

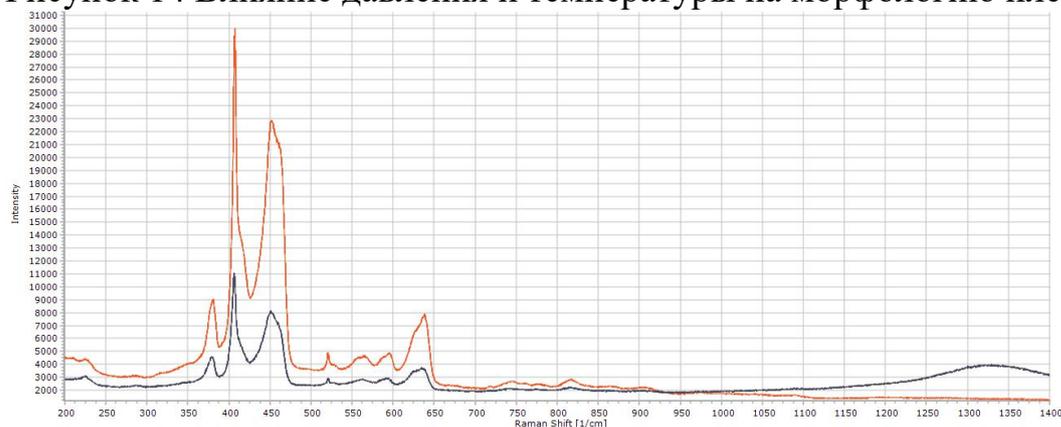


Рисунок 15, Рамановский спектр двух пленок, осажденных на разных прекурсорах (синий) C₂H₆S₂, (оранжевый) H₂S. Пленки на подложках из оксида кремния при 750 ° С 63 Па.

Результаты выполненных экспериментов указывают на то, что вертикальные наноструктуры растут при давлении в реакторе 67 Па во всем интервале температур осаждения. Анализ морфологии вертикальных нанолепестков показывает, что уменьшается расслоение нанолепестков с увеличением температуры осаждения. Форма дендритного «дерева» обнаруживается в образцах, осажденных при 350 °С. Фрактальная форма уменьшается при повышении температуры, и при высокой температуре (950 °С) изменяется на вертикальные нанолепестки (рисунок 16). Дополнительная информация о морфологии, полученная с помощью ПЭМ и представленная на рисунке 17, позволяет сравнить морфологию слоев, осажденных при 750 °С и 350 °С. Видно, что размер и толщина увеличиваются с увеличением температуры, а фрактальная форма меняется на разветвленные листья. Также видно, что

поперечное расстояние между листами увеличивается с увеличением температуры из-за уменьшения интенсивности зародышеобразования и увеличения размера горизонтальных чешуек за счет повышения температуры осаждения.

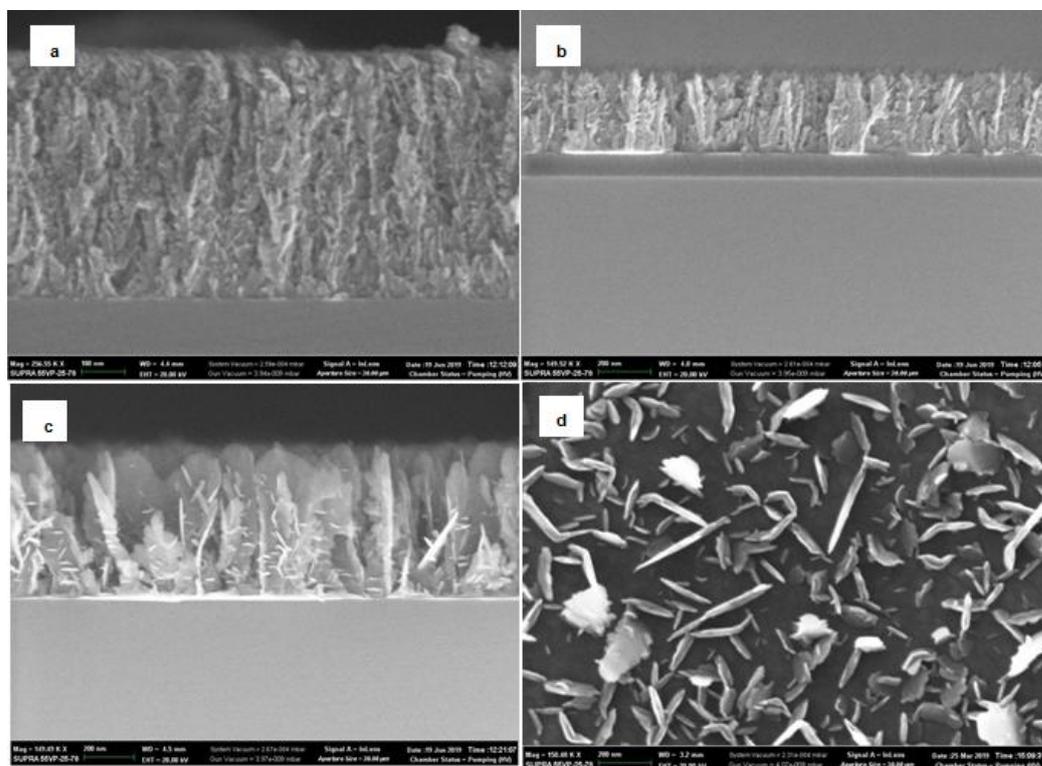


Рисунок 16. Влияние температуры осаждения на морфологию пленок, осажденных при 63 Па: (а) 350 ° C, (б) 550 ° C, (в) 750 ° C, (г) 950 ° C.

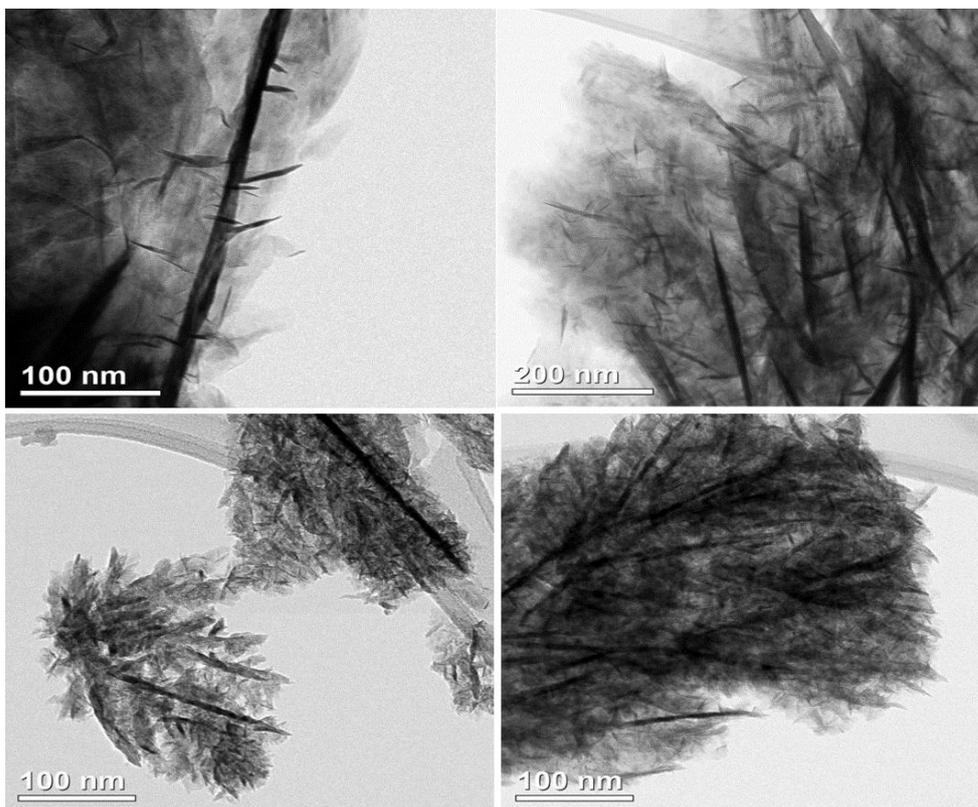


Рисунок 17. ПЭМ-изображение нанолепестков, выращенных при 63 Па при разных температурах (вверху) 750 °С, (внизу) 350 °С.

Результаты рентгеноструктурного анализа схожи с полученными в системе $\text{Mo}(\text{CO})_6 - \text{H}_2\text{S}$ ранее.

Спектры комбинационного рассеяния слоев, осажденных при разных температурах, содержат две доминирующие моды MoS_2 : A_{1g} (405,5, 408 cm^{-1}) и E_{2g} (381,3, 382,3 cm^{-1}), которые принадлежат MoS_2 (рис. 18). Разница между A_{1g} и E_{2g} увеличивается с 23,7 cm^{-1} при температуре осаждения 350 °С, что соответствует наличию в вертикальных нанолепестках 4 и более пакета «S-Mo-S», до 25,5 при 550 °С, что соответствует 6 пакетам. Нанолепестки, осажденные при температуре 850 °С содержали в нанолепестке десять или более пакетов «S-Mo-S» (рис. 19). Результаты романовской спектроскопии подтверждают, что количество пакетов «S-Mo-S» в нанолепестках увеличивается с температурой осаждения, и это полностью согласуется с предыдущими результатами по анализу ПЭМ-изображений образцов. При снижении температуры осаждения увеличивается интенсивность моды LA (M) (230 cm^{-1}), что может быть признаком увеличения плотности дефектов при понижении температуры осаждения. Также в спектрах присутствует мода E_{1g} , показывающая, что при высоких температурах образуется ромбоэдрическая модификация дисульфида молибдена 3R, как в системе $\text{Mo}(\text{CO})_6 - \text{H}_2\text{S}$.

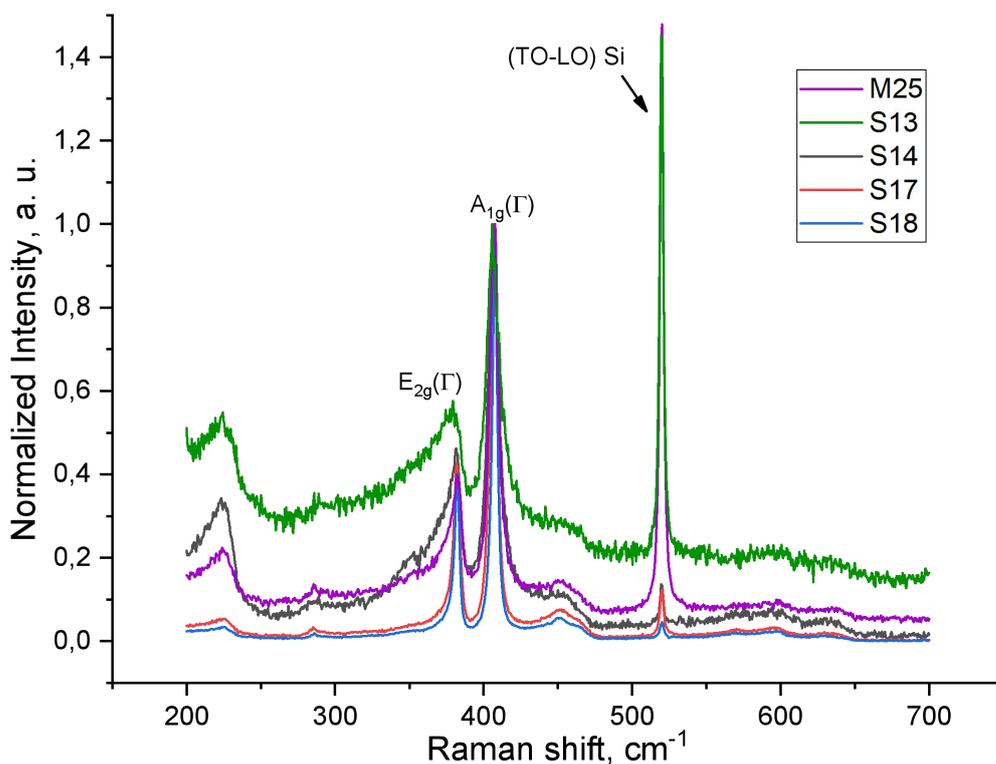


Рисунок 18, рамановский сдвиг для нанолент, осажденных при разной температуре. Пленки на подложки из оксидов кремния.

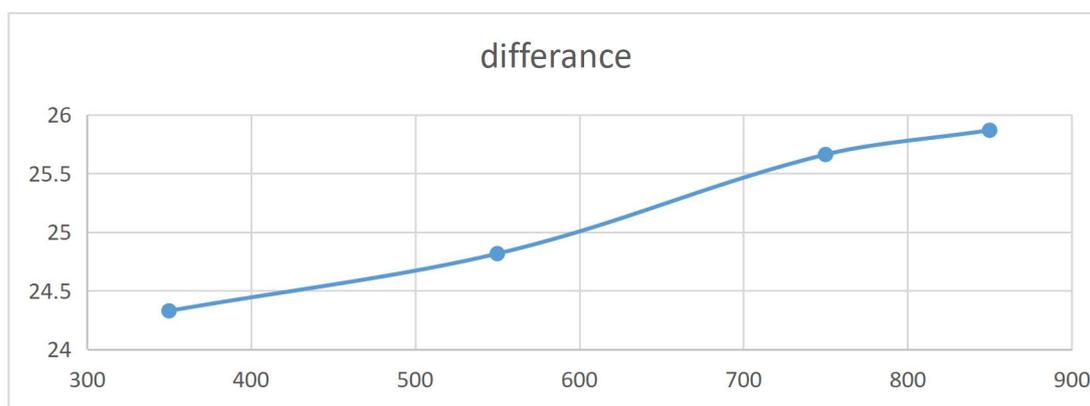


Рисунок 19. Разница между положением мод A_{1g} и E_{2g} как индикатор количества пакетов «S-Mo-S» в нанолепестках с температурой осаждения. Пленки на подложки из оксидов кремния.

Интенсивность образования дендритов уменьшается с увеличением температуры осаждения, а при высокой температуре морфология пленки превращается в вертикальные нанолепестки с небольшими размерами. Ветви на их поверхности исчезают, и при очень высокой температуре образуются вертикальные нанолепестки без какой-либо дендритной структуры. Вероятнее всего, как полагают, образованию нанолепестков с гладкой поверхностью - это ограниченная диффузионная агрегация, в то

время как сам механизм образования нанолепестков вертикальной ориентации такой же, как обсуждалось в предыдущей главе.

Как показали экспериментальные результаты при высоком давлении в реакторе (930 Па) и небольшом парциальном давлении $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в течение 30 минут на поверхности разных подложек образуются монослои дисульфида молибдена (рис.20). Прямое осаждение на кремниевые подложки также возможно при этих параметрах осаждения, в отличие от того, что сообщалось ранее, что MoS_2 не может расти непосредственно на кремнии, однако чешуйки намного меньше по размеру. Ни одна из подложек не может дать никакой ориентации для чешуек, а эпитаксиальная подложка необходима для ориентированных чешуек.

Измерение толщины невозможно из-за вертикального ограничения микроскопа AFM, тем не менее можно использовать спектры комбинационного рассеяния, являющиеся надежным методом для оценки количества пакетов «S-Mo-S». Обнаруженная разница между модами A_{1g} и E_{2g} 19 см^{-1} подтверждает рост монослоя, однако обе моды характеризуются сдвигом на 3 см^{-1} от заявленных значений для монослоя, указывая на то, что монослой находится в деформированном состоянии (рисунок 21).

Измеренные спектры фотолюминесценции слоев, нанесенных на SiO_2 , показаны на рисунке 22. Обнаруженная эмиссия около 666,4 нм подтверждает также тот факт, что осажденный материал находится в виде монослоя. Средняя полуширина полосы люминесценции составляет 8 мэВ, и это соответствует также монослою дисульфида молибдена хорошего качества .

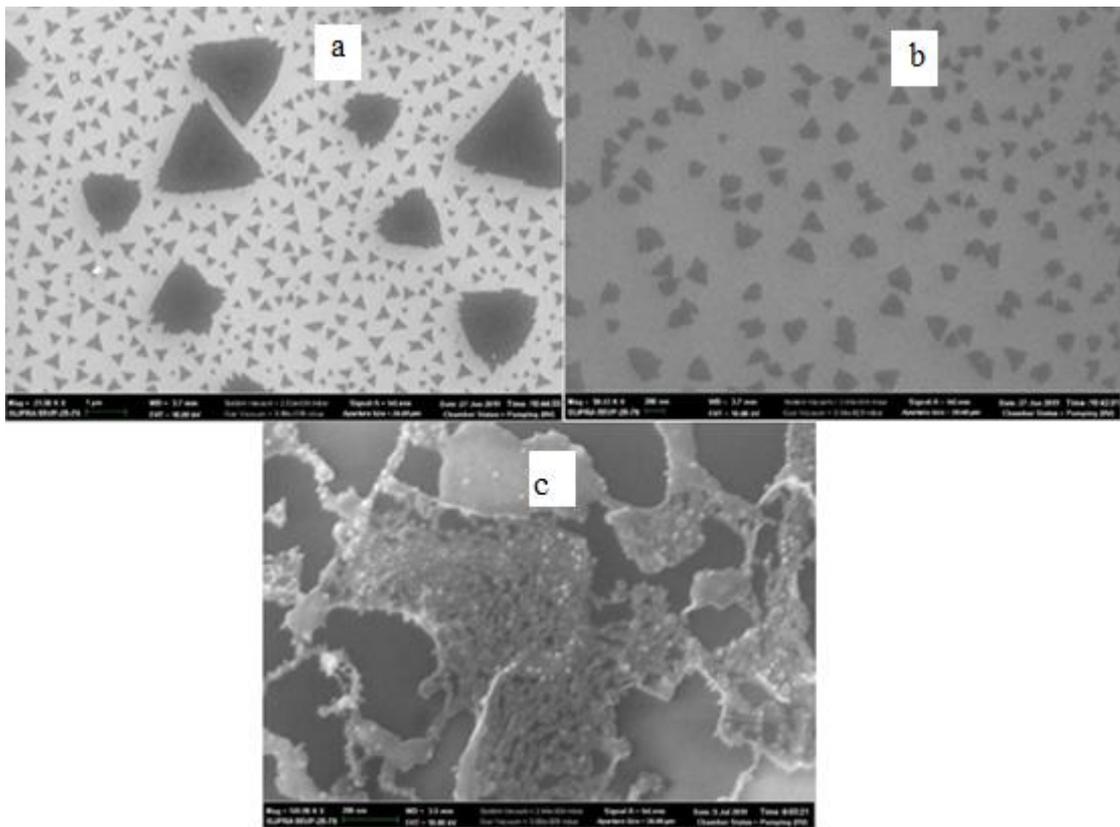


Рисунок 20. Монослой дисульфида молибдена, осажденный при 650 °С и 930 Па на подложки SiO₂ (a), Si (b), KBr (c).

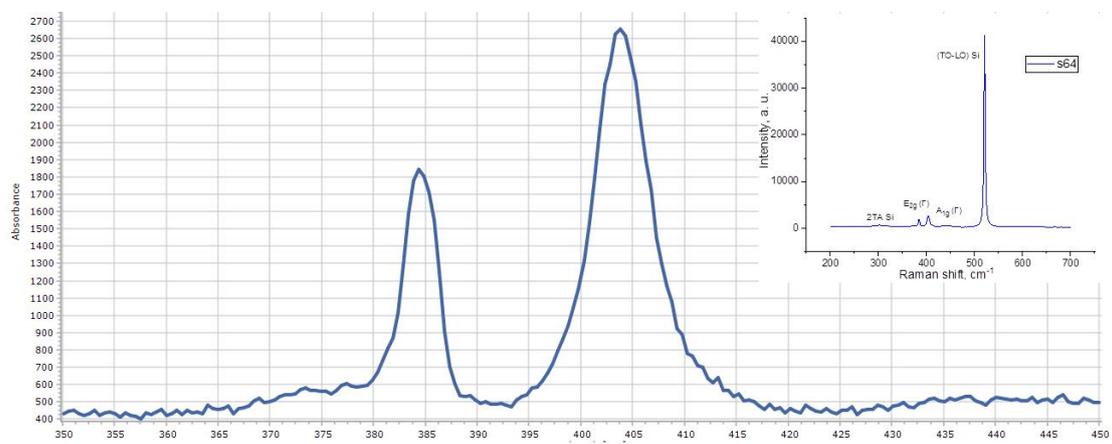


Рисунок 21. Рамановские спектры монослоя, осаждения при 650 С 930 Па.

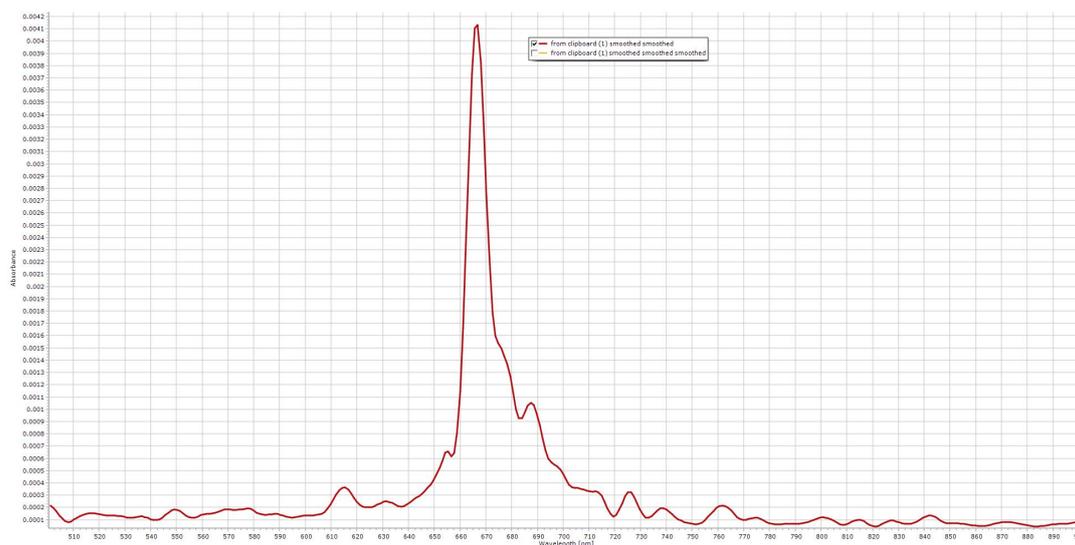


Рисунок 22. Спектр фотолюминесценции монослоя, осажденного при 650 °С и давлении 930 Па.

Влияние температуры осаждения на форму чешуек показано на рисунке 23. Как видно, при низкой температуре образуется сплошная пленка и чешуйки не существуют, в то время как в слоях, полученных при 750 °С, формируются чешуйки гексагональной формы. Однако при уменьшении концентрации $\text{Mo}(\text{CO})_6$ до очень низкого уровня приводит к росту очень мелких чешуек размером 50 нм (темные точки на рисунке) при низкой температуре 450 °С. Более того, при уменьшении отношения S/Mo углы ориентации чешуек начинают быть произвольными, а сами чешуйки становятся намного меньше, как показано из рисунка 24.

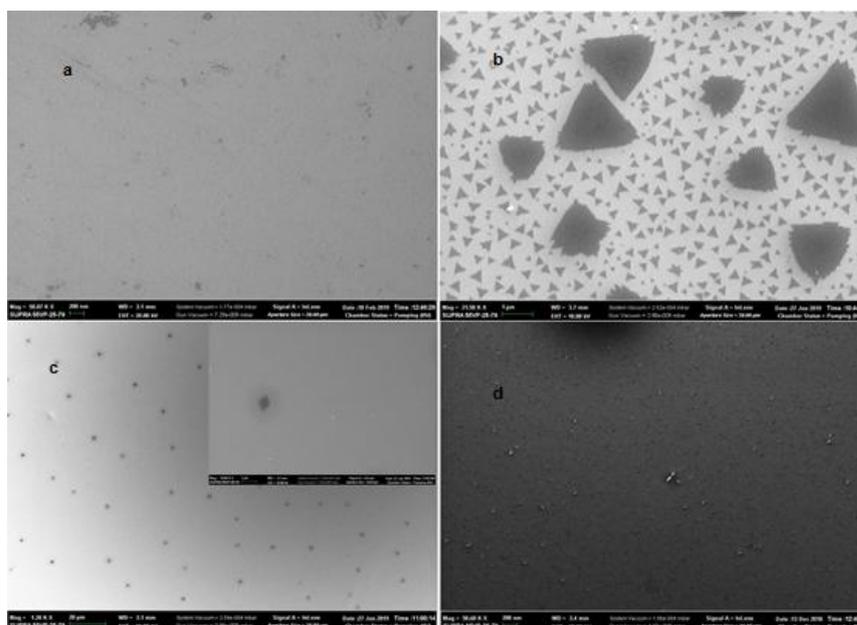


Рисунок 23. Влияние температуры осаждения на строение монослойных чешуек. 450 ° C (a), 650 ° C (b), 750 ° C (c), 450 ° C, (при низких концентрациях $\text{Mo}(\text{CO})_6$) (d).

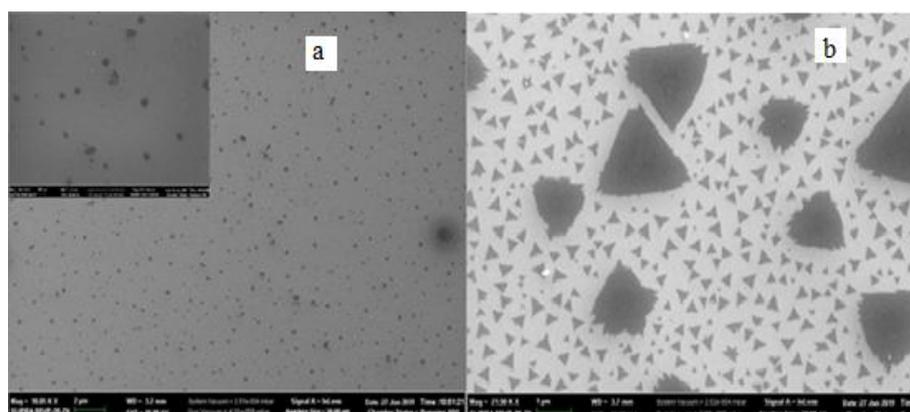


Рисунок 24. Влияние на морфологию чешуек соотношения S/Mo: 150 (a) 450 (b). Осаждение проводилось при 650 °C, 930 Па в течение 30 мин.

При температуре 650 °C и давлении 930 Па по мере увеличения времени роста начинают появляться нанопирамиды (рис. 25), причем они могут расти и на кремнии, и на пленках SiO_2 . Рамановские сдвиги для монослоя и нанопирамид растут (рис. 26). Очевидно, что спектр асимметричен и может соответствовать двум функциям Лоренца, разница между разными модами для обеих функций составляет 26 см^{-1} . Указывая на то, что пирамиды растут из буферного слоя, имеющего более 6 атомных пакетов «S-Mo-S» (рисунок 27).

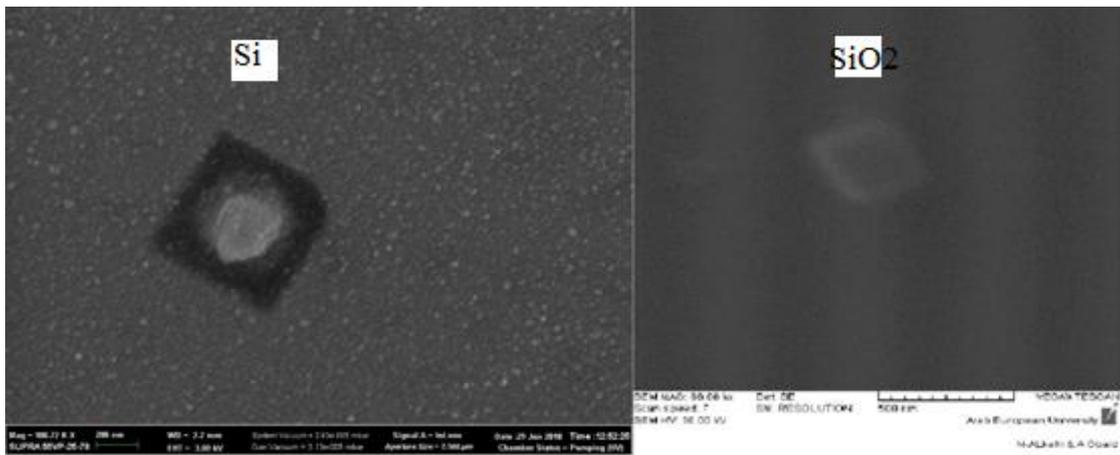


Рисунок 25. РЭМ-изображения пирамиды, осажденной на Si и кварце при 650 °С, 930 Па в течение 30 мин.

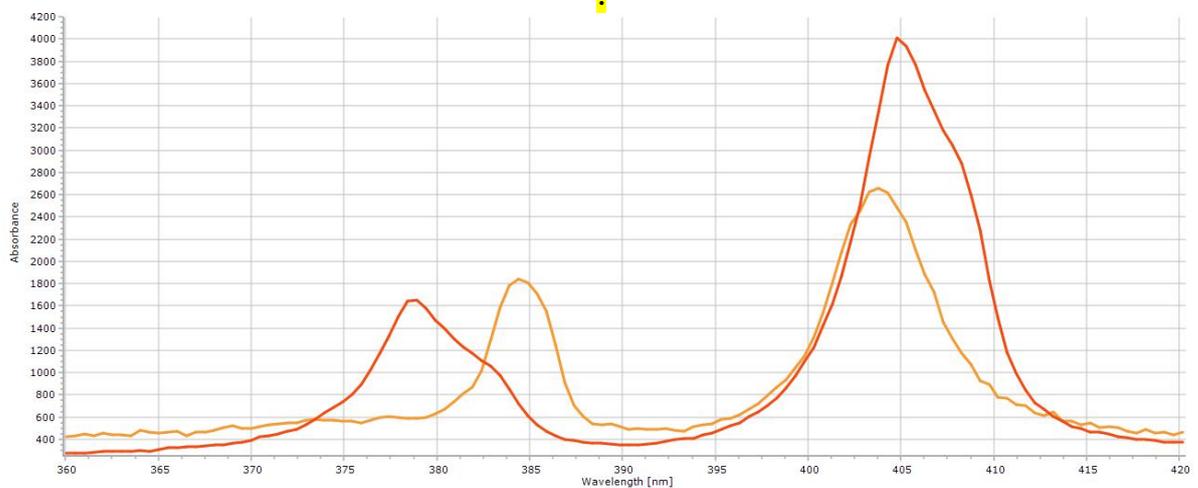


Рисунок 26. Рамановские спектры для монослоя (оранжевый) и пирамид (красный), осажденных на SiO₂ при 650 °С и 930 Па.

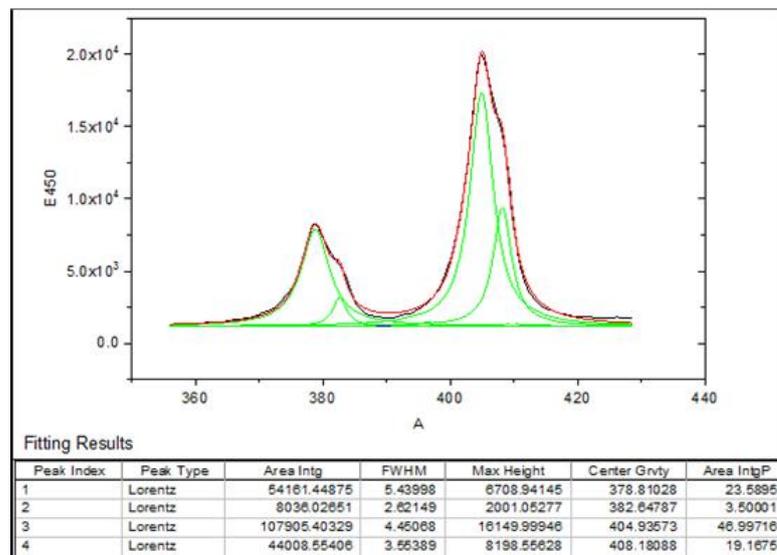


Рисунок 27. Аппроксимация рамановских мод двумя функциями Лоренца на спектрах пирамид, осажденных на SiO₂ при 650 °С и 930 Па.

Для того, чтобы выяснить причины такого необычного обнаруженного роста три образца были нанесены в одинаковых условиях на кремний, SiO_2 и кварц, и их морфология изучалась с помощью атомно-силовой микроскопии. Как показано рис. 28, пирамиды растут на кремнии и кварце (кристаллические подложки) очень плотно, и это может быть связано с несоответствием параметров решетки подложки и осаждаемого материала. В то же время пленка, осажденная на аморфном SiO_2 является почти гладкой, и на ней образуется небольшое количество пирамидок. Зависимость роста от типа подложки и результаты спектроскопии комбинационного рассеяния позволяют предположить, что механизм роста, вероятнее всего, может быть описан моделью Странски-Крастанова. Однако, для его точного определения требуются дальнейшие исследования.

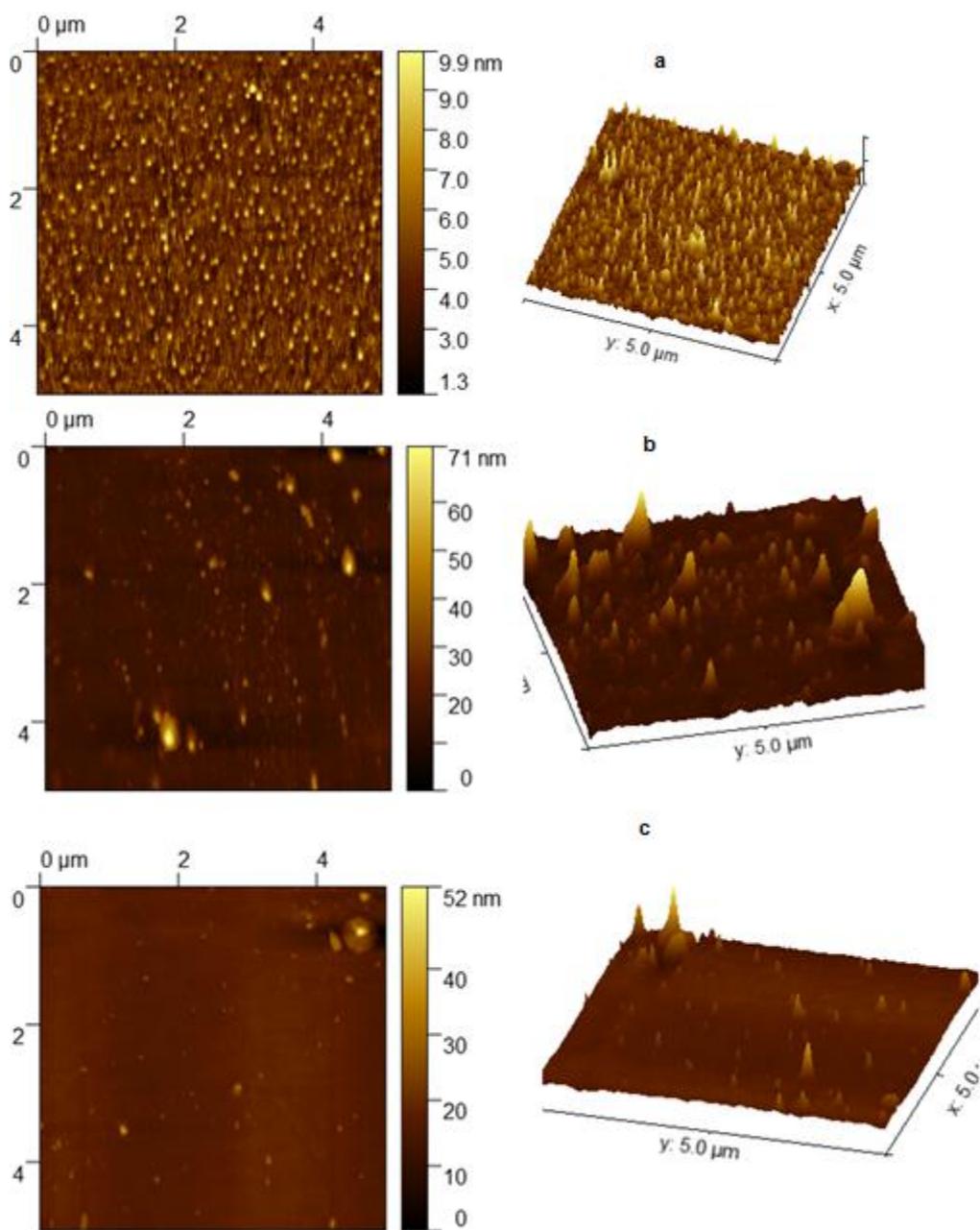


Рисунок 28. Изображения, полученные с помощью атомно-силового микроскопа, нанопирмид, осажженных при 650 °С, 930 Па на кварц (а) кремний (b), SiO₂ (c).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования установлен характер влияния температуры осаждения и давления в камере на строение и структуру слоев дисульфида молибдена, полученных химическим осаждением из газовой фазы в системах Mo(CO)₆-H₂S и C₂H₆S₂ - Mo(CO)₆. Установлено, что при низких давлениях полученные слои состоят из вертикально расположенных

нанолепестков, образующихся на горизонтальном слое MoS₂, образующемся на первых стадиях процесса. Повышение температуры приводит как к изменению геометрических характеристик элементов слоя, так и к значительному изменению структуры и состава получаемых продуктов. Осажденный материал состоит из двух кристаллических модификаций MoS₂ (2H и 3R), причем доля фазы 3R увеличивается с увеличением температуры осаждения. в то время как при высоким давлением осаждаются пленки с преимущественно горизонтальной ориентацией. Совокупность полученных результатов позволила предложить механизм вертикального роста нанолепестков дисульфида молибдена.

Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы

Публикации в изданиях, реферируемых в базе SCOPUS:

1. Y Khattab, S E Alexandrov and I Mukhin Luminescent vertically oriented nanosheets by low temperature MOCVD // Journal of Physics: Conference Series, Volume 1695, 7th International School and Conference "Saint Petersburg OPEN 2020": Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures April 27-30, 2020, Saint Petersburg, Russian Federation
2. Ю. Хаттаб, С. Е. Александров, В. В. Федоров, О. Ю. Коваль ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ НА СТРОЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА, ФОРМИРУЕМЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 8 , с.17-25.

Аспирант: Хаттаб Юссеф

