Структурные и оптические свойства доменов MoS₂, синтезированных методом CVD

*Боякинов Е. Ф., аспирант, Захаркина Е. И., Семенова А. А., Винокуров П. В.,
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,
г. Якутск
E-mail: Boyakinov@gmail.ru*

*Научный руководитель:
д.ф.-м.н., доцент Григорьев Ю. М.*

Несмотря на работы 1960-х годов по объемным и химически расслоенным дихалькогенидам переходных металлов (ДПМ), интерес к атомарно-тонким и однослойным аналогам появился только после открытия графена [1]. Основная проблема использования графена в оптических приборах связана с отсутствием ширины запрещенной зоны. Открывание запрещенной зоны в полуметаллическом графене (легирование, химическая функционализация) сопровождаются существенным снижением электрической проводимости и подвижности носителей заряда [2]. Напротив, несмотря на малый вес двумерных материалов и их высокую оптическую прозрачность, класс ДПМ, в частности дисульфид молибдена (MoS₂), открывает возможности в создании новых оптоэлектронных устройств. MoS₂ может быть получен в виде 2D материала, представляющий собой композицию X-M-X (где М обозначает переходный металл, а Х обозначает атомы халкогена). В зависимости от химического состава, структурной конфигурации и толщины, атомно тонкие материалы могут иметь металлические, полуметаллические, полупроводниковые, диэлектрические, топологические и сверхпроводящие свойства. ДПМ имеют широкий диапазон величин ширины запрещенной зоны: от видимого до инфракрасного [3]. Благодаря наличию большого спин-орбитального взаимодействия и из-за возможности управления спинами электронов, ДПМ представляют особый интерес в валлейтронике. По сравнению с многослойным, в однослойном MoS₂ наблюдается переход от непрямозонной к прямозонной структуре полупроводника. Монослой MoS₂ обладает улучшенными фотолюминесцентными свойствами в диапазоне (1,8–1,9 эВ), подвижность носителей может достигать 200–350 см²/(В·с) [4, 5]. Достижения в области ДПМ открывают новые возможности для тестирования новых гибридных 2D структур.

Существует ряд методов получения 2D материалов: электрохимическая интеркаляция лития, механическое расслоение, молекулярно-лучевая эпитаксия, магнетронное распыление, импульсное лазерное осаждение, осаждение атомного слоя и др. [5]. В последнее время химическое осаждение из газовой фазы (CVD) показало большие перспективы для синтеза. В отличие от нашей предыдущей работы, здесь используются сапфировые подложки (Al₂O₃) с ориентацией кристалла 0001 (размеры: 1 см x 1 см), а также подложки SiO₂ толщиной 300 нм [6, 7]. Сначала сапфир нагревали на воздухе в течение 1 часа при 1000 °С. Поверхности подложки предварительно обрабатывали ультразвуковой ванной в ацетоне, в изопропиловом спирте в течение 5 минут. Дополнительно подложки помещались в раствор серной кислоты и перекиси водорода в соотношении 1:3. После очистки в деионизированной воде подложки обрабатывают в плазме O₂ при мощности 150 Вт (5 минут). В качестве исходных

прекурсоров используются порошки триоксида молибдена (MoO_3 , 17 г) и серы (220 г) от Sigma Aldrich в весовом соотношении 1:13. Подложки помещают в трехзонную трубчатую печь (Nabertherm 80/750 / RS) лицевой стороной вниз над тиглем с порошком MoO_3 , затем помещают в трубчатую печь с внутренним диаметром 7 см (см. рис. 1). Для синтеза устанавливаются следующие параметры: температура, время, давление, расход аргона и исходная концентрация прекурсоров. Перед нагревом камера CVD прокачивается с помощью роторного насоса в течение 1 часа, при котором достигается давление 1-5 Паскаля. Затем в течение одного часа при температуре 300 °С в трубчатую печь подают аргон до значений давления 1 атм. Следующий этап - нагрев до 700 °С, где аргон подается со скоростью 500 см³/мин. Затем в течение 30 минут подают аргон с пониженным значением потока 10 см³/мин, после чего происходит естественное охлаждение до комнатной температуры (в потоке аргона до 300 °С).

Рис. 1. а) принципиальная схема установки для синтеза; б), в), г) - оптические изображения доменов MoS_2 на SiO_2 , е) - домен MoS_2 , выращенный на сапфире

Структурные свойства полученных образцов исследованы с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и оптической микроскопии. Растровая электронная (РЭМ) и оптическая микроскопии подтвердили рост монокристаллических доменов MoS_2 с латеральными размерами до 80 мкм при синтезе на SiO_2 и до 240 мкм на сапфире. Толщина доменов MoS_2 определена с помощью атомно-силовой микроскопии: в диапазоне 0.8 - 0.9 нм (см. рис. 2). Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия подтвердила содержание молибдена и серы в образце $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$: молибден (0,19 ат. %), сера (0,48 ат. %). На освещенном участке пленки MoS_2 наблюдается электрический отклик до значений тока -1,2 мкА при подаче напряжения 2 В (см. рис. 3). В дальнейшем планируется проведение расчетов MoS_2 , WS_2 , MoS_2/WS_2 в

комбинации с графеном; исследование структурных, электронных и оптических свойств гетероструктур на основе двумерных ДПМ (MoS_2 , WS_2) и графена.

Рис. 2. АСМ-снимок границы однослойной MoS_2 на поверхности SiO_2 и высота профиля вдоль линии S1 [6]

Рис. 3. Вольтамперная характеристика пленки MoS_2 , синтезированной на поверхности SiO_2

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (\No~18-32-00730).

Список литературы:

1. Novoselov K. S., Jiang, D., Schedin F., Booth T. J., Khotkevich V. V., Morozov S. V., Geim A. K. Two-dimensional atomic crystals //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2005. – Т. 102. – №. 30. – С. 10451-10453.
2. Quhe R., Zheng J., Luo G., Liu Q., Qin R., Zhou J., Yu D., Nagase S., Mei W.N., Gao Z., Lu J. Tunable and sizable band gap of single-layer graphene sandwiched between hexagonal boron nitride //NPG Asia Materials. – 2012. – Т. 4. – №. 2. – С. e6.
3. Kang J., Tongay S., Zhou J., Li J., Wu J. Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors //Applied Physics Letters. – 2013. – Т. 102. – №. 1. – С. 012111.
4. Splendiani A., Sun L., Zhang Y., Li T., Kim J., Chim C.Y., Galli G., Wang F. Emerging photoluminescence in monolayer MoS_2 //Nano letters. – 2010. – Т. 10. – №. 4. – С. 1271-1275.
5. Wong S. L., Liu H., Chi D. Recent progress in chemical vapor deposition growth of two-dimensional transition metal dichalcogenides //Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2016. – Т. 62. – №. 3. – С. 9-28.
6. Zakharkina E.I., Semenova A.A., Boiakinov E.F., Vinokurov P.V., Smagulova S.A., Zakharkina E. I. et al. CVD growth of two-dimensional MoS_2 depending on the location of the

SiO₂ substrates //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2018. – T. 2041. – №. 1. – C. 040001.

7. Boiakinov E.F., Zakharkina E.I., Semenova A.A., Vinokurov P.V., Grigor'ev Y.M. Hricovini K. Structural properties of two-dimensional MoS₂ synthesized by CVD technique on Al₂O₃ (0001) //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2018. – T. 2041. – №. 1. – C. 030001.