

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Логинов Артем Борисович

**Формирование пленок двумерных материалов в процессе
газофазного химического осаждения**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва –2025

Работа подготовлена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель: Образцов Александр Николаевич
доктор физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: Попов Михаил Юрьевич
доктор физико-математических наук,
ФИЦ «Институт общей физики им.
А.М.Прохорова Российской академии наук»,
Центр естественно-научных исследований, отдел
светоиндуцированных поверхностных явлений,
лаборатория алмазных материалов, ведущий
научный сотрудник

Мишина Елена Дмитриевна
доктор физико-математических наук, профессор,
МИРЭА – Российский технологический
университет, кафедра наноэлектроники,
профессор, лаборатория «Фемтосекундная оптика
для нанотехнологий», заведующая лабораторией

Горшунов Борис Петрович
доктор физико-математических наук, доцент,
Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет),
лаборатория терагерцовой спектроскопии,
заведующий лабораторией

Защита диссертации состоится «11» сентября 2025 г в 17:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, физический факультет, ауд. Н-16.

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп. д.27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3479>

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

И.А. Малышкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы. Двумерные материалы привлекают к себе неуклонно возрастающий интерес уже больше 15 лет, начиная с пионерских работ А. Гейма и К. Новоселова [1], удостоенных Нобелевской премии по физике в 2010 году за исследования графена. Уникальные свойства графена, как и попытки преодолеть определенные ограничения в его применении, связанные с полуметаллическим типом проводимости, подтолкнули научное сообщество к исследованию и других двумерных материалов [2]. В настоящее время к наиболее активно изучаемым можно отнести гексагональный нитрид бора, фосфорен, силицен и целый класс материалов, известных под названием дихалькогениды переходных металлов (ДПМ), включающий в себя несколько десятков представителей. Среди ДПМ есть как материалы, проявляющие диэлектрические и металлические свойства, так и материалы, являющиеся полупроводниками (например, MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2 и др.), которые особенно интересны для применений в электронике, оптике, фотонике, оптоэлектронике и других областях [3]. Электронные свойства двумерных полупроводниковых материалов сильно зависят от их кристаллической структуры и морфологии. Одна из отличительных особенностей двумерных полупроводниковых материалов состоит в ярко выраженных проявлениях экситонных состояний [4]. Энергия связи экситонов в полупроводниковых ДПМ лежит в диапазоне 200-500 мэВ, что позволяет наблюдать экситонные эффекты даже при комнатных температурах, в то время как в привычных объемных полупроводниках (Si , GaAs , $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) это возможно лишь при криогенных температурах. Сложная зонная структура полупроводниковых ДПМ, характеризующаяся отсутствием центра симметрии и сильным спин-орбитальным взаимодействием, обуславливает высокий к ним интерес в контексте использования в устройствах спинтроники и долинтроники [5, 6].

Сочетание двумерных материалов с разной электронной структурой приводит, в частности, к заметному изменению оптических свойств [7]. Перераспределение зарядов между материалами с разными работами выхода, как и в случае с

«объемными» полупроводниками ведет к формированию электрического потенциала на гетеропереходе и становится основой для использования таких гетероструктур как в устройствах электроники (диоды, транзисторы) [8], так и оптоэлектроники (детекторы видимого, ИК излучения, солнечных элементов, светодиоды) [9, 10].

Исторически первым и, до настоящего времени, одним из самых распространенных, ввиду своей простоты, методов получения графена, ДПМ и других двумерных материалов является механическое расщепление объемного кристалла с помощью липкой ленты [1, 11]. Получаемые таким образом кристаллиты обладают высоким структурным качеством и большими латеральными размерами, достигающими нескольких сотен микрон. Главным недостатком данного метода является низкая воспроизводимость и невозможность масштабирования, что препятствует его промышленному применению. Газофазное химическое осаждение (ГФХО, CVD – Chemical Vapor Deposition) рассматривается в настоящее время как одна из наиболее перспективных технологий масштабируемого синтеза двумерных материалов, сочетающая в себе относительную простоту реализации, высокую чистоту и контролируемую морфологию получаемого материала, возможность осаждения на поверхностях большой площади и сложной формы [12].

Особый интерес в настоящее время уделяется созданию и развитию методик ГФХО синтеза гетероструктур на основе двумерных материалов, для которых морфологические особенности осаждаемых пленок играют ключевую роль. Экспериментальные методы исследования свойств полупроводниковых материалов включают в себя исследование морфологии покрытия с помощью растровой электронной или сканирующей зондовой микроскопии; анализ кристаллической структуры и химического состава - методами рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния света, просвечивающей микроскопии; электронной структуры – методами спектроскопии фотолюминесценции, оптического поглощения, измерения проводимости и многими другими. Объединяет эти методы, в большинстве случаев, то, что

полученный материал исследуется ex-situ, то есть после его извлечения из реакционной камеры и помещения в соответствующий прибор. В процессе транспортировки зачастую материал изменяет некоторые свои свойства при охлаждении после высокотемпературного синтеза и контакте с воздухом. Это обуславливает большой интерес к развитию методик анализа физических, структурных и морфологических свойств материала непосредственно в процессе синтеза (in-situ методики) или, хотя бы, при минимизации изменений в составе окружающей среды, т.е. без извлечения из ростовой камеры.

Цель и задачи исследований. данной работы является изучение механизмов формирования двумерных материалов в виде графена и дихалькогенидов переходных металлов MoS_2 , WS_2 в процессе химического газофазного осаждения, выявление взаимосвязей физических свойств получаемых покрытий из этих материалов с параметрами синтеза и морфологическими особенностями осаждаемых пленок.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка методики контроля морфологических характеристик пленок двумерных материалов непосредственно в реакционной камере;
2. Выявление и изучение морфологических особенностей графеновых слоев, получаемых при пиролизе метана, обусловленных поликристаллической структурой никелевой подложки;
3. Выявление и изучение зародышеобразования и морфологических особенностей пленок MoS_2 , WS_2 , получаемых при ГФХО синтезе с использованием порошкообразных прекурсоров (MoO_3 , WO_3 , S);
4. Оптимизация методики осаждения для формирования пленок высокой степени однородности и сплошности;
5. Исследование зависимости физических свойств осаждаемых покрытий от их морфологии;
6. Совершенствование методик ГФХО синтеза для обеспечения контролируемого формирования материалов с характеристиками, необходимыми для их практических применений;

7. Демонстрация возможностей практических применений получаемых пленок с различными морфологическими особенностями.

Научная новизна работы:

1. Разработана и практически реализована оригинальная конструкция встраиваемого сканирующего зондового микроскопа, обеспечивающего анализ морфологии синтезируемых покрытий без извлечения образца из реакционной камеры между этапами высокотемпературного синтеза;

2. Обнаружен эффект образования наноразмерных пузырей в процессе формирования графена на поликристаллическом никеле путем пиролиза метана. Определены параметры ГФХО синтеза, при которых наблюдается образование пузырей. Выявлена связь наблюдаемой морфологии пленки в виде совокупности наноразмерных пузырей с поликристаллическим составом никелевой подложки;

3. Показано, что возможность формирования MoS_2 покрытия в процессе ГФХО с использованием порошкообразных прекурсоров (MoO_3 , S) существенным образом определяется наличием на поверхности дефектов, служащих центрами зародышеобразования;

4. Впервые предложен и практически реализован вариант ГФХО синтеза MoS_2 , WS_2 с использованием в качестве прекурсоров газообразных сероводорода и термически распыляемого металла (Mo, W), отличающийся на порядок меньшим временем образования сплошного покрытия (15 секунд) по сравнению с альтернативными методами (несколько минут);

5. Выявлены пять стадий роста ДПМ пленок в процессе ГФХО с использованием H_2S и термически распыляемого металла. Впервые описана трансформация спектра фотолюминесценции при переходе от горизонтального режима роста кристаллитов, при котором в спектре доминирует трионная рекомбинация, к вертикальному, для которого характерна нейтрально-экситонная рекомбинация. Впервые измерена электрическая проводимость ДПМ пленки непосредственно в процессе роста, выявлены характерные стадии изменения ее проводимости;

6. Предложен метод селективного удаления наностенок MoS_2 определенных ориентаций, из состава пленок, полученных ГФХО осаждением, с помощью лазерной абляции наносекундным излучением с линейной поляризацией. С помощью предложенного метода впервые получены материалы с анизотропным распределением направлений ориентации MoS_2 наностенок вдоль поверхности подложки. Выявлены спектральные различия фотолюминесценции и соотношение интенсивностей от различных подсистем пленки: наностенок и планарных кристаллитов;

7. Показана возможность применения пленок, содержащих наностенки MoS_2 , в качестве газовых сенсоров, изготовлены и протестированы прототипы газовых сенсоров на основе таких материалов, отличающиеся малым временем отклика (порядка нескольких секунд) на изменение химического состава газовой среды. Продемонстрирована возможность применения данных пленок для регистрации оптического излучения за счет изменения ее проводимости;

8. Обнаружено, что последовательное осаждение WS_2 поверх MoS_2 в ГФХО методе с использованием H_2S и термически распыляемого металла приводит к формированию гетероструктур WS_2/MoS_2 нового для этих материалов типа, свойства которых проявляются, главным образом, в подавлении интенсивности ФЛ от MoS_2 и ростом пика ФЛ от WS_2 , вызванным перераспределением зарядов между подсистемами при оптическом возбуждении.

Практическая значимость и реализация результатов работы. Результаты работы могут использоваться для разработки новых методов синтеза и контроля морфологии в процессе осаждения двумерных материалов, таких как графен, MoS_2 , WS_2 . Выявлена многостадийность формирования пленочных покрытий, определены структурно-морфологические особенности и физические свойства формирующихся покрытий на различных стадиях, предложены модели, объясняющие их взаимосвязь и методы получения двумерных полупроводниковых материалов и гетероструктур с заданными свойствами для практических применений. Созданы и исследованы прототипы устройств,

демонстрирующих возможности практических применений материалов, получаемых разработанными методами.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Компенсация температурного расширения с помощью трехточечной системы фиксации образца позволяет наблюдение динамики изменения морфологии пленок графена и ДПМ в процессе их синтеза осаждением из газовой фазы при температурах до 1000°C и последующем охлаждении до комнатной температуры с помощью сканирующей зондовой микроскопии в области размером 1x1 мкм².

2. Наноразмерные неоднородности поверхности никелевой подложки приводят к образованию в процессе пиролиза метана графеновой пленки толщиной 5-7 атомных слоев, состоящей из наноразмерных пузырей. Графеновая пленка испытывает отрыв от подложки при превышении напряжения на зонде туннельного микроскопа (относительно пленки) значения 1,7 В, что сопровождается объединением пузырей.

3. Использование H₂S и термически распыляемого металла (Mo, W) в качестве прекурсоров позволяет осаждение сплошных покрытий MoS₂ и WS₂, состоящих из массива вертикально ориентированных кристаллитов. Рост ДПМ пленки определяется пятью стадиями, описывающими переход от горизонтального роста кристаллитов к вертикальному, трансформацию спектра фотолюминесценции от трионного к нейтрально-экситонному, а также нелинейный характер изменения электрической проводимости и немонотонную зависимость эффективной толщины кристаллитов, составляющих пленку, от времени осаждения.

4. Гетероструктуры на основе двумерных материалов могут быть сформированы методом ГФХО с использованием H₂S и термически распыляемого металла путем осаждения ДПМ слоев на углеродные наностенки (УНС) и/или при варьировании химического состава паровой фазы в процессе синтеза. Осаждение поверх MoS₂ наностенок тонкого покрытия WS₂ (1-2 атомных слоя) приводит к подавлению пика ФЛ от MoS₂ более чем в 15 раз и

возникновению пика ФЛ от WS_2 , что связано с перетеканием фотовозбужденных носителей заряда из MoS_2 в WS_2 .

5. Воздействие наносекундным импульсным линейно-поляризованным лазерным излучением приводит к удалению из состава ГФХО пленок наностенок MoS_2 определенных ориентаций, и создает выделенное направление в их упорядочении. Наибольшая степень упорядоченности наблюдается вблизи уровня мощности лазерного импульса 1 ГВт/см^2 . После абляции ФЛ и КРС пленок проявляют анизотропное распределение интенсивностей. Основной вклад в ФЛ от необработанных пленок вносят наностенки, более чем в 4 раза превышая вклад от подстилающей пленки, слой которой параллелен поверхности подложки и соприкасаются с ней.

6. Пленки, содержащие вертикально ориентированные наностенки MoS_2 , изменяют свое электрическое сопротивление в зависимости от состава окружающей газовой среды и позволяют детектировать изменение концентрации паров аммиака и воды с характерными временами отклика порядка нескольких единиц и десятков секунд. Наличие двух характерных времен в резистивном отклике говорит о наличии двух механизмов адсорбции – физическом (ван-дер-ваальсовым) и химическом (на оборванные связи).

Апробация результатов работы. Результаты исследований, представленные в диссертации, докладывались на следующих международных конференциях: International Conference on Advanced Nanomaterials ANM2024, Aveiro, Португалия, 24-27 июля 2024; International Conference “Functional Chalcogenides: Physics, Technology and Applications” (FunChaPTA-1), Национальный исследовательский университет МИЭТ, Россия, 23-27 июня 2024; XXVI Международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника», Нижний Новгород, Россия, 14-18 марта 2022; XXV Международный симпозиум «Нанофизика и Наноэлектроника», Нижний Новгород, Россия, 9-12 марта 2021; German – Russian Travelling Seminar “Nanomaterials and Large-Scale Research Centers”, Иркутск – оз. Байкал – Новосибирск – Москва, Россия, 30 июля - 10 августа 2019; XXIII Международный симпозиум «Нанофизика и

Нанoeлектроника», Нижний Новгород, Россия, 11-14 марта 2019; III International Workshop on Electromagnetic Properties of Novel Materials, Москва, Россия, 18-20 декабря 2018, Seventh International Workshop Nanocarbon Photonics and Optoelectronics, Savonlinna, Финляндия, 6-11 августа 2018; Fifth International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics, Imatra, Финляндия, 1-6 августа 2016; NANOCARBON for OPTICS and ELECTRONICS, Калининград, Россия, 24-29 июля 2016.

Достоверность результатов работы обеспечивается применением проверенных и отлаженных методик, использованием современного экспериментального оборудования, а также удовлетворительным согласием полученных экспериментальных результатов с теоретическими моделями. Полученные результаты находятся также в согласии с результатами, полученными другими авторами, что подтверждает адекватность и корректность выбранных методик и позволяет говорить о достоверности новых данных.

Методология и методы исследования. Пленки графена синтезировались с использованием пиролиза метана на нагретой никелевой поликристаллической подложке. Пленки MoS_2 , WS_2 и гетероструктуры на их основе синтезировались ГФХО методами, использующими как порошкообразные (MoO_3 , WO_3 , S), так и газообразные прекурсоры (H_2S , пары W, Mo). Морфологические свойства продуктов осаждения изучались непосредственно внутри реакционной камеры методами туннельной (СТМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Структурные свойства определялись с помощью исследований методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для изучения электронных свойств проводились исследования фотолюминесценции (ФЛ), измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) гетероструктур, измерения температурных зависимостей электрической проводимости получаемых пленок.

Личный вклад. Вклад автора диссертации заключался в самостоятельной разработке и модернизации метода сканирующей зондовой микроскопии для

размещения в реакционной камере; разработке и сборке установок для синтеза графена, MoS₂, WS₂ и гетероструктур на их основе с использованием как порошкообразных, так и газообразных прекурсоров; получении образцов графена, MoS₂, WS₂ и гетероструктур на их основе; измерении и анализе морфологии поверхности на сканирующем зондовом микроскопе; анализе и интерпретации данных спектроскопии комбинационного рассеяния света, фотолюминесценции, данных, полученных на растровом электронном и просвечивающих микроскопах; нанесении металлических контактов на получаемые пленки и измерении их электро-физических характеристик изготовленных структур; изготовлении устройств на основе получаемых материалов, сборке установок для измерения их свойств и проведении непосредственных измерений; представлении результатов на конференциях и семинарах; написании статей и подготовке их к публикации.

Публикации по теме диссертации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 9 научных статьях, индексируемых в базах Web of Science (Core Collection), Scopus, РИНЦ, а также в Перечне изданий МГУ.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, списка работ по теме диссертации и списка использованных источников. Список литературы включает 161 наименование. Общий объем диссертации составляет 141 страницу, включая 64 рисунка и 1 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность выбранной темы, а также степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи диссертации, а также изложены основные результаты, защищаемые научные положения, сведения о научной новизне, практической значимости, методологии и апробации работы, личном вкладе автора.

В первой главе представлен литературный обзор, обосновывающий актуальность диссертационной работы. **Раздел 1.1** посвящен описанию физических свойств двумерного электронного газа и общих свойств двумерных материалов. **В разделе 1.2.** описаны основные свойства графена, вызвавшие

интерес к исследованию двумерных материалов, изложены основные методы его получения, приведено описание метода газофазного химического осаждения (ГФХО). В **разделе 1.3** приведены отличительные свойства класса двумерных материалов, известных как дихалькогениды переходных металлов (ДПМ), гетероструктур на их основе, описаны методы их получения. В **разделе 1.4** перечислены основные методы исследования структуры и физических свойств двумерных материалов.

Во **второй главе** представлена разработанная в работе новая методика исследования морфологии поверхности подложек непосредственно в реакционной камере при их нагреве до температур порядка 1000°C и последующем охлаждении. Для этого в реакционную камеру устанавливается специально модифицированный сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ), обеспечивающий возможность наблюдения одной и той же области на поверхности образца (с точностью около 50 нм) до и после высокотемпературного нагрева. В **разделе 2.1** описаны принципы работы, сканирующей туннельной (СТМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии, а также указаны основные помехи, ограничивающие их работу при исследовании высокотемпературных процессов, в частности ГФХО. **Раздел 2.2** посвящен описанию предложенной конструкции измерительной головки микроскопа. Особое внимание уделяется конструкции столика для образцов, обеспечивающего обратимость механических перемещений образца, вызванных термическим расширением при его нагреве. Конструкция столика схематично представлена на рисунке 1. Описываются способы виброразвязки. Приведены результаты испытаний, демонстрирующие изменение морфологии различных образцов при их нагреве до температур порядка 1000°C без выноса из реакционной камеры.

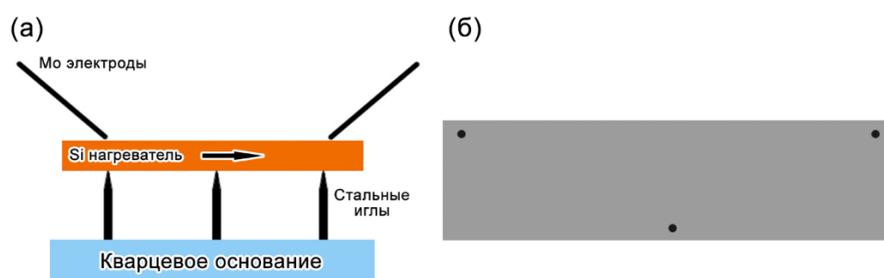


Рисунок 1. (а) – схема столика для образцов, (б) – схематическое расположение углублений в кремниевом нагревателе, в которых располагаются острия стальных игл.

Третья глава диссертации посвящена изучению морфологических особенностей малослойной графеновой пленки, образующейся на поверхности поликристаллической никелевой подложки в результате ГФХО, использующего пиролиз метана. В **разделе 3.1** описывается обнаруженное с помощью описанной во второй главе методики формирование наноразмерных пузырьков на границе раздела графеновой пленки и поверхности никелевой подложки. Латеральные размеры нанобузырьков составляли около 100 нм, высота - около 50 нм. Под действием СТМ-иглы, к которой прикладывается напряжение около 1,7В, пузырьки могут сливаться друг с другом - описание этого эффекта представлено в **Разделе 3.2**. СТМ изображение исходной и измененной (под воздействием СТМ-иглы) формы пузырьков на графеновой пленке представлены на рисунках 2 и 3.

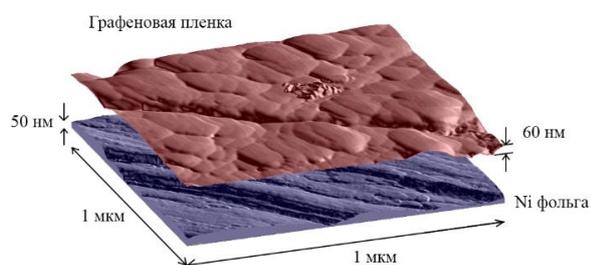


Рисунок 2. Трехмерные СТМ кадры никелевой подложки и образованной на ней графеновой пленки

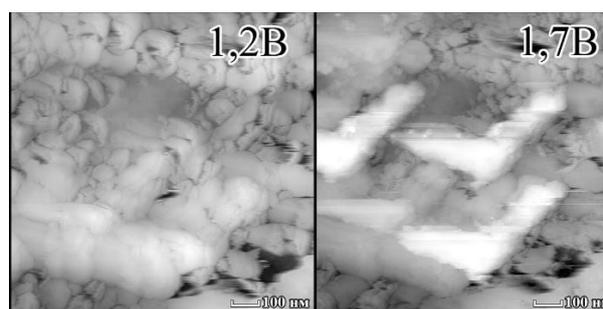


Рисунок 3. СТМ изображения графеновой пленки при разных приложенных на СТМ-иглу напряжениях.

Предложена модель, описывающая взаимодействие СТМ-иглы и графеновой пленки за счет неоднородности силы притяжения графеновой пленки, связанной

с поликристаллическим строением никелевой подложки. Наибольшая сила притяжения графеновой подложки, по принципу симметрии, реализуется по отношению к кристаллитам Ni с ориентацией (111). При силе притяжения порядка 5×10^{-11} Н со стороны СТМ-иглы, определяемой поданным на нее напряжением, графеновая пленка начинает отделяться от никелевой подложки в наиболее слабо связанных с ней местах – кристаллитах с ориентацией, отличной от (111), что обуславливает слияние пузырьков. Предполагаемое наличие инкапсулированного газообразного водорода также способствует объединению наноразмерных пузырьков.

Четвертая глава представляет результаты изучения особенностей формирования ДПМ материалов MoS₂ и WS₂ в ходе ГФХО. В **разделе 4.1** описывается новая модификация ГФХО метода осаждения MoS₂ и WS₂ пленок, в которой используются порошкообразные прекурсоры MoO₃, WO₃, S, расположенные в отдельных кварцевых тиглях. Независимый нагрев тиглей в совокупности с их малой теплоемкостью и большой мощностью нагрева обеспечивает независимый контроль химического состава газовой среды. Контроль морфологии пленки между этапами синтеза реализуется с помощью внедренного атомно-силового микроскопа. Было обнаружено, что при температуре серы в тигле меньше 180°C на поверхности кремниевой подложки формируется покрытие, состоящее из отдельных кристаллитов MoO₂, поверхностная концентрация которых зависит от температуры подложки. При температуре серы выше 180°C на поверхности этих кристаллитов формируется тонкий слой MoS₂. При использовании WO₃ вместо MoO₃ на поверхности подложки образуется покрытие, состоящее из кристаллитов WS₂ правильной треугольной формы. Описывается роль дефектов на подложке (заранее осажденных частиц MoO₃, WS₂) как центров зародышеобразования кристаллов MoS₂. **Раздел 4.2** посвящен новому ГФХО методу получения MoS₂ и WS₂ покрытий, с использованием газообразного сероводорода и паров термически распыляемого металла (Mo или W). Схема метода представлена на рисунке 4. Разработанный метод обеспечивает возможность формирования сплошных

пленок MoS_2 и WS_2 за времена порядка 15с, а также осаждения покрытия в виде в виде совокупности вертикально-ориентированных наностенок нанометровой толщины и латеральными размерами от нескольких десятков нм до нескольких мкм (типичное электронно-микроскопическое изображение представлено на рисунке 5).

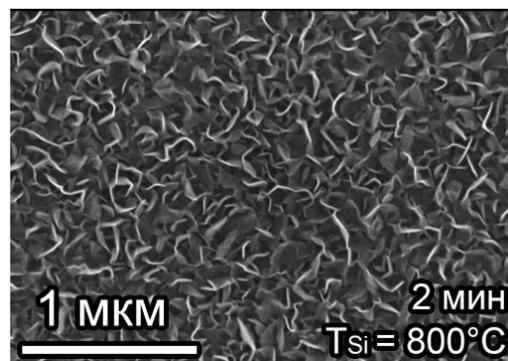
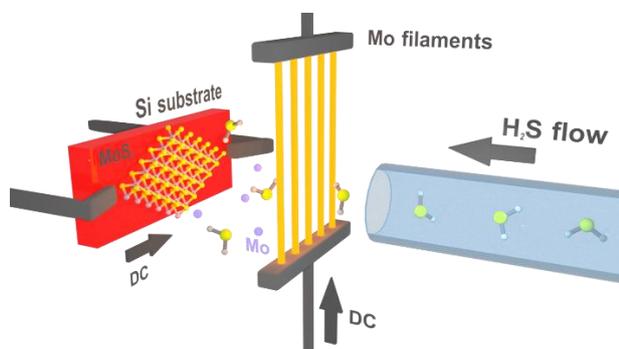


Рисунок 4. Схема ГФХО синтеза ДПМ покрытий с использованием H_2S и термически распыляемого металла

Рисунок 5. Характерное РЭМ изображение MoS_2 покрытия, состоящего из вертикально-ориентированных наностенок

В разделе 4.3 представлены результаты анализа выявленных стадий формирования пленок ДПМ в ходе ГФХО с использованием газообразных прекурсоров. Морфологические, структурные, электронные свойства пленок изучались с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), фотолюминесценции (ФЛ), РЭМ, АСМ, in-situ измерения электрической проводимости. В процессе ГФХО наблюдался переход от горизонтального роста кристаллитов к вертикальному, сопровождающийся трансформацией ФЛ от трионного типа к нейтрально-экситонному, что связано с изменением характера допирования осаждаемого материала за счет взаимодействия с подложкой. Было выделено пять стадий формирования ДПМ покрытий: (I) – формирование отдельных островков-зародышей толщиной 1-2 слоя, атомные плоскости в которых ориентированы параллельно подложке; (II) – соединение кристаллитов друг с другом по мере их латерального роста; (III) – образование сплошного покрытия; (IV) – зарождение и постепенный рост вертикально-ориентированных кристаллитов толщиной 1-3 слоя (наностенок) из мест соприкосновения островков;

(V) – увеличение толщины наностенок. В материале, формирующемся на этапе I, из-за контакта планарных кристаллитов ДПМ с подложкой происходит их эффективное допирование, что приводит к преобладанию в спектрах ФЛ полос трионных возбуждений. При этом электрическая проводимость остается низкой и не изменяется в процессе осаждения. Толщина покрытия, формирующегося на этапе II, увеличивается незначительно при одновременном увеличении латеральных размеров кристаллитов, что приводит к их соприкосновению и постепенному увеличению площади контактов. На этом этапе также преобладает трионная ФЛ, уменьшающаяся по интенсивности по мере увеличения толщины пленки. Электрическая проводимость резко возрастает за счет образования перколяционных кластеров и каналов протекания тока. Толщина покрытия, образующегося на этапе III, составляет 3-7 слоев, что проявляется в существенном снижении интенсивности ФЛ. Зависимость электрической проводимости от времени осаждения выходит на плато из-за практически неизменяющегося сечения каналов протекания электрического тока. В материале, сформированном на этапе IV, интенсивность ФЛ резко возрастает и меняет свой спектр. Происходит переход от трионной ФЛ к нейтрально-экситонной. Электрическая проводимость начинает резко расти за счет шунтирования наностенками. Увеличение толщины наностенок на этапе V проявляется в уменьшении интенсивности ФЛ. Предложенная схема стадий формирования ДПМ пленок изображена на рисунке 6, а трансформация спектра ФЛ в процессе роста представлена на рисунке 7.

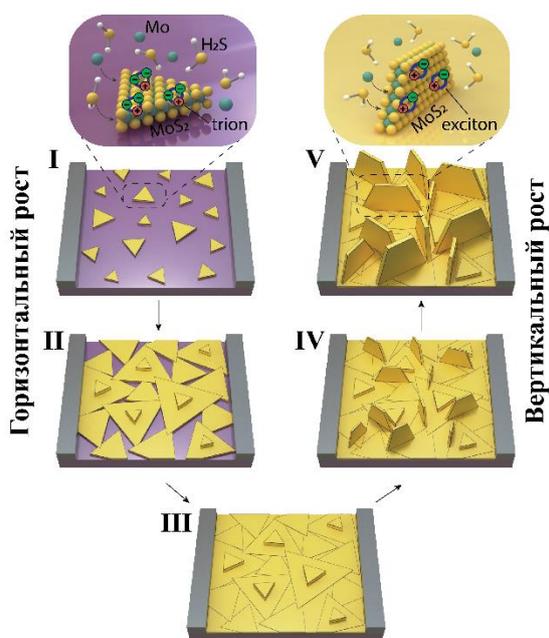


Рисунок 6. Схема стадий роста ДПМ пленок

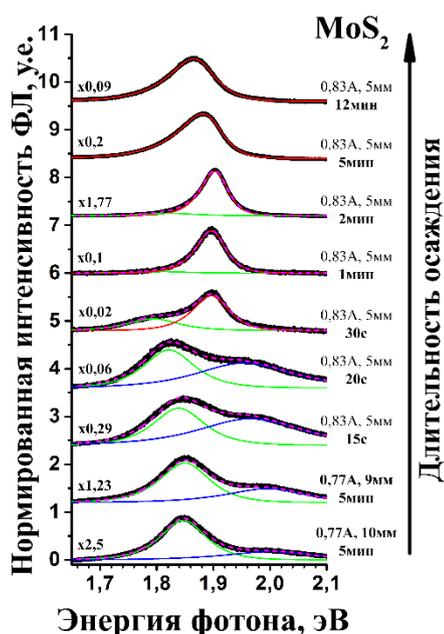


Рисунок 7. Трансформация спектров ФЛ в ходе роста MoS₂ пленки

В разделе 4.4 представлены результаты исследований по формированию гетероструктур с помощью предложенного метода ГФХО. В ходе исследований MoS₂ кристаллиты, формировались на поверхности пленочного материала, состоящего из углеродных наностенок. Для таких кристаллитов MoS₂ обнаружено усиление ФЛ. Также получены и исследованы композитные покрытия, полученные при поочередном осаждении MoS₂ и WS₂ материала с помощью модифицированной методики, заключающейся в оснащении установки синтеза двумя системами металлических нитей (Mo и W). Обнаружено, что осаждение даже небольшого слоя WS₂ (1-2 слоя) поверх MoS₂ приводит к кардинальной перестройке спектра ФЛ – пик MoS₂ подавляется примерно в 17 раз, сопровождаясь возникновением пика от WS₂, что не может быть объяснено действием WS₂ как оптического фильтра (рисунок 8). Измеренные энергии активации электрической проводимости отдельно осажденных пленок MoS₂ и WS₂ оказываются примерно равны (0,242±0,005 эВ для MoS₂ и 0,235±0,003 эВ для WS₂). Это объясняется примерным совпадением глубины расположения уровня Ферми относительно дна зоны проводимости. Вольтамперная характеристика гетероперехода демонстрирует слабо нелинейный вид. В совокупности эти факторы свидетельствуют о формировании

нового типа гетероперехода WS_2/MoS_2 , ранее не описанного в литературе для этих материалов. Зонная диаграмма данного гетероперехода представлена на рисунке 9.

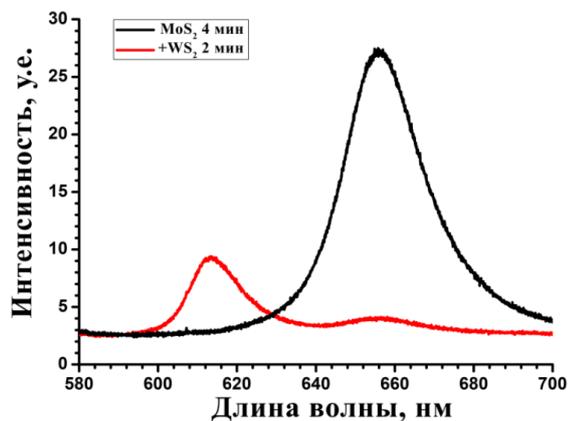


Рисунок 8. Спектр ФЛ от MoS_2 (черн.) и MoS_2 покрытого тонким слоем WS_2 (красн.)

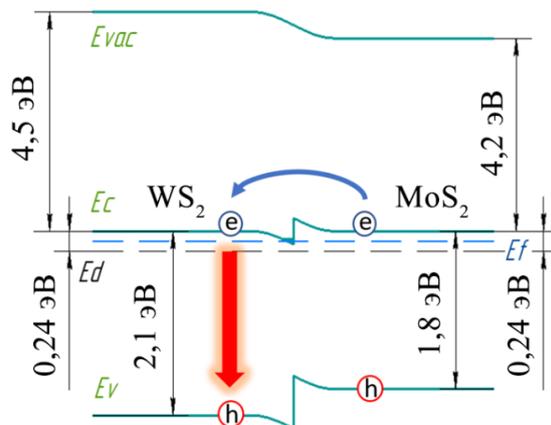


Рисунок 9. Энергетическая диаграмма гетероперехода WS_2/MoS_2

Пятая глава представляет результаты изучения особенностей взаимодействия пленок, полученных методом ГФХО с использованием газообразных прекурсоров, с электромагнитным излучением и их сенсорных свойств. **Раздел 5.1** посвящен изучению взаимодействия линейно поляризованного светового излучения с MoS_2 пленками, состоящими из вертикально-ориентированных наностенок, и подстилающей пленки того же состава, слои в которой параллельны подложке. Продemonстрировано, что воздействие линейно поляризованного наносекундного лазерного импульса мощностью около 1 ГВт/см^2 приводит к селективному выжиганию наностенок, расположенных параллельно (или под некоторым углом) к вектору поляризации оптического излучения. Это приводит к формированию в пленке структурной анизотропии в плоскости подложки. РЭМ изображение пленки после воздействия аблирующего импульса представлено на рисунке 10.

Образование дополнительного направления упорядочения обуславливает поляризационные зависимости интенсивности КРС линий и ФЛ (рисунок 11) от взаимной ориентации вектора поляризации возбуждающего излучения и направления анизотропии, что позволяет отделить вклад подсистемы наностенок

в общую ФЛ от вклада нижележащей части пленки. Обсуждаются способы использования метода селективной лазерной абляции для получения высокоупорядоченных пленок для использования в задачах оптоэлектроники.

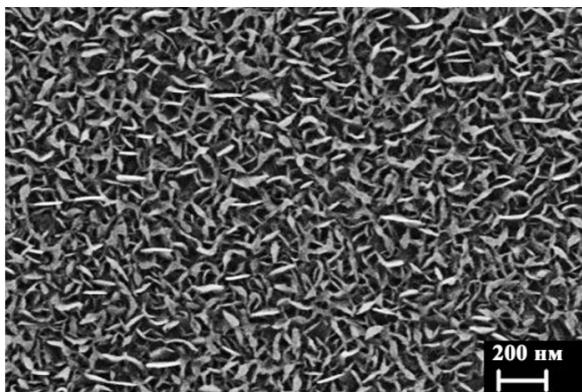


Рисунок 10. РЭМ изображение пленки, обработанной наносекундным линейно-поляризованным лазерным импульсом мощностью 1 ГВт/см²

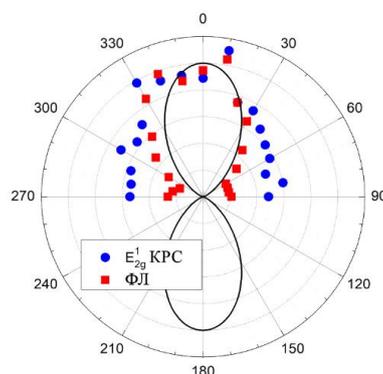


Рисунок 11. Поляризационная зависимость интенсивности КРС и ФЛ пиков обработанного участка пленки

Раздел 5.2 посвящен изучению резистивного отклика MoS₂ пленок, состоящих из вертикально-ориентированных наностенок на изменение химического состава окружающей газовой среды и мощности светового воздействия. При повышении концентрации паров воды или аммиака в газовой среде, электрическая проводимость пленки увеличивалась (см. рисунок 12). Профиль нарастания и спада проводимости хорошо аппроксимировался двумя экспоненциальными функциями, что свидетельствует об одновременном протекании двух механизмов адсорбции – физического и химического. Постоянные времени для нарастающего фронта составляли 0,9 и 17 с, а для спадающего – 1,2 и 29 с при изменении концентрации аммиака. При периодическом воздействии на пленку светового излучения лазера на длине волны 532 нм с мощностью 14Вт/см² проводимость пленки повышалась в примерно 2,4 раза с характерным временем не более 38мкс (рисунок 13). Измеренные зависимости демонстрируют потенциал применения MoS₂ пленок, полученных предложенным ГФХО методом для использования в газовых сенсорах и оптоэлектронных приборах.

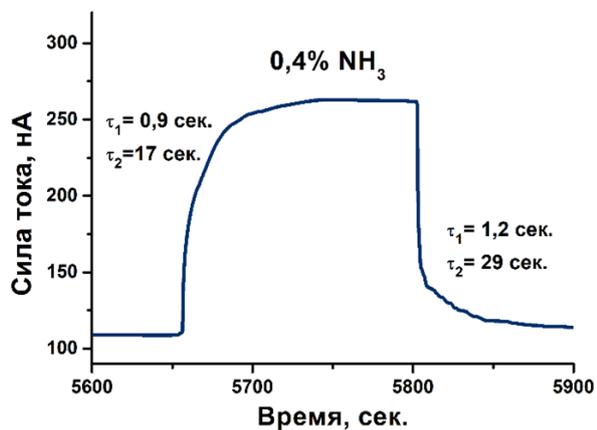


Рисунок 12. Профиль изменения проводимости пленки при изменении концентрации аммиака в газовой среде

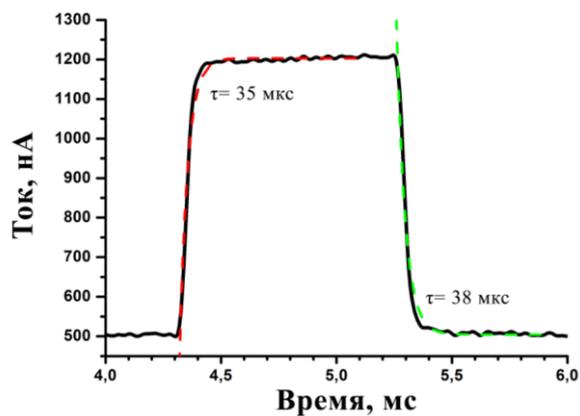


Рисунок 13. Профиль изменения проводимости пленки при воздействии лазерного излучения мощностью 14 Вт/см²

В заключении приведены **основные результаты** диссертации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана и практически реализована оригинальная конструкция встраиваемого сканирующего зондового микроскопа, обеспечивающего анализ морфологии синтезируемых покрытий без извлечения образца из реакционной камеры между этапами высокотемпературного синтеза.
2. Выявлено, что наличие неоднородностей на поверхности никелевой подложки приводит к образованию наноразмерных пузырей в процессе ГФХО с использованием пиролиза метана. поликристаллическом никеле. Измерено электрическое напряжение между зондом туннельного микроскопа и подложкой и рассчитана напряженность поля на ее поверхности, необходимое для отрыва графеновой пленки от никелевой подложки, сопровождающийся объединением пузырей.
3. Обнаружено, что формирование MoS_2 покрытия в процессе ГФХО с использованием порошкообразных прекурсоров MoO_3 и S существенным образом определяется наличием на поверхности дефектов, служащих центрами зародышеобразования.
4. Разработан и практически реализован новый вариант ГФХО синтеза MoS_2 , WS_2 материалов с использованием в качестве прекурсоров газообразных сероводорода и термически распыляемого металла (Mo, W).
5. Обнаружен немонотонный характер изменения интенсивности ФЛ и расстояния между КРС линиями ДПМ покрытия в зависимости от длительности осаждения в процессе ГФХО с газообразными прекурсорами. Измерена электрическая проводимость пленок в процессе синтеза и определены характерные этапы ее изменения со временем. Выявлены пять стадий формирования пленок MoS_2 и WS_2 в процессе ГФХО синтеза с использованием газообразных прекурсоров.
6. Обнаружена и описана трансформация ФЛ спектра при переходе от горизонтального режима роста пленки, на котором спектр определяется излучательной рекомбинацией отрицательно заряженного триона, к

вертикальному, характеризующемуся преобладанием пика рекомбинации нейтрального экситона.

7. Показано, что изменение химического состава газовой среды в процессе ГФХО приводит к формированию гетероструктур WS_2/MoS_2 нового типа, в которых дно зоны проводимости в обоих материалов лежит приблизительно на одном энергетическом уровне. Обнаружено, что такая зонная структура гетероструктуры проявляется в подавлении ФЛ от MoS_2 и появлении ФЛ пика WS_2 , связанного с перетеканием фотовозбужденных зарядов из слоя MoS_2 в WS_2 . ВАХ таких гетеропереходов демонстрируют слабо нелинейную зависимость.

8. Предложен метод селективного удаления кристаллитов в виде MoS_2 наностенок, из состава пленок, полученных ГФХО осаждением, с помощью лазерной абляции наносекундным излучением с линейной поляризацией материалов. С помощью предложенного метода получены материалы, состоящие из MoS_2 планарных кристаллитов, ориентированных вдоль поверхности подложки, и MoS_2 наностенок, ориентированных одновременно перпендикулярно подложке и вдоль заданного направления в ее плоскости. Выявлены спектральные различия фотолюминесценции и соотношение интенсивностей от различных подсистем пленки: MoS_2 – наностенок и MoS_2 – планарных кристаллитов;

9. Показана возможность применения пленок, содержащих наностенки MoS_2 в качестве газовых сенсоров, отличающихся относительно быстрым резистивным откликом с характерными временами порядка нескольких секунд. Обнаружено, что в механизме отклика на изменение газовой среды одновременно протекает два типа адсорбции и десорбции – физического (Ван-дер-Ваальсового) и химического (на оборванные химические связи). Продемонстрировано применение данных пленок для регистрации оптического излучения за счет изменения ее проводимости.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния:

[A1] Loginov A.B. Designing a scanning probe microscope for in situ study of carbon materials growth processes during chemical vapor deposition / Loginov A.B., Ismagilov R.R. // *Journal of Nanophotonics*. – 2017. – Vol. 11, No. 3. – P. 032509. Импакт-фактор 1,1 (JIF), 1,85 печ.л., вклад автора - 0,9.

[A2] Loginov A.B. Few-layer graphene formation by carbon deposition on polycrystalline Ni surface / Loginov A.B., Bozhev I.V., Bokova-Sirosh S.N., Obraztsova E.D., Ismagilov R.R., Loginov B.A., Obraztsov A.N. // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 494. – P. 1030-1035. Импакт-фактор 6,3 (JIF), 1,38 печ.л., вклад автора - 0,8.

[A3] Логинов А.Б. Формирование графена на поликристаллическом никеле / Логинов А.Б., Божьев И.В., Бокова-Сирош С.Н., Образцова Е.Д., Исмагилов Р.Р., Логинов Б.А., Образцов А.Н. // *Журнал технической физики*. – 2019. – Т. 89, № 11. – С. 1756-1762. Импакт-фактор 0,7 (РИНЦ), 1,61 печ.л., вклад автора - 0,8.

Loginov A.B. Formation of graphene on polycrystalline nickel / Loginov A.B., Bozhev I.V., Bokova-Sirosh S.N., Obraztsova E.D., Ismagilov R.R., Loginov B.A., Obraztsov A.N. // *Technical Physics*. – 2019 – Vol. 64, No. 11. – P. 1666-1672. Импакт-фактор 1,1 (JIF), 1,61 печ.л., вклад автора - 0,8.

[A4] Логинов А.Б. Формирование наноструктурированных пленок MoS₂, WS₂, MoO₂ и гетероструктур на их основе / Логинов А.Б., Исмагилов Р.Р., Бокова-Сирош С.Н., Божьев И.В., Образцова Е.Д., Логинов Б.А., Образцов А.Н. // *Журнал технической физики*. – 2021. – Т. 91, № 10. – С. 1509-1516. Импакт-фактор 0,7 (РИНЦ), 1,84 печ.л., вклад автора - 0,8.

Loginov A.B. Formation of nanostructured films based on MoS₂, WS₂, MoO₂ and their heterostructures / Loginov A.B., Ismagilov R.R., Bokova-Sirosh S.N., Bozhev I.V., Obraztsova E.D., Loginov B.A., Obraztsov A.N. // *Technical Physics*. – 2022. – Vol. 92, No. 13. – P. 2078-2084. Импакт-фактор 1,1 (JIF), 1,61 печ.л., вклад автора - 0,8.

[A5] Loginov A.B. Synthesis, Structural, and Photoluminescence Properties of MoS₂ Nanowall Films / Loginov A.B., Fedotov P.V., Bokova-Sirosh S.N., Sapkov I.V., Chmelenin D.N., Ismagilov R.R., Obraztsova E.D., Loginov B.A., Obraztsov A.N. // *Physica Status Solidi B*. – 2023. – Vol. 260, No. 9. – P. 2200481. Импакт-фактор 1,5 (JIF), 1,38 печ.л., вклад автора - 0,8.

[A6] Логинов А.Б. Получение и свойства мезопористых пленок MoS_2 / Логинов А.Б., Бокова-Сирош С.Н., Федотов П.В., Сапков И.В., Хмеленин Д.Н., Исмагилов Р.Р., Образцова Е.Д., Логинов Б.А., Образцов А.Н. // Физика и техника полупроводников. – 2022. – Т. 56., № 12. – С. 1112-1119. Импакт-фактор 0,56 (РИНЦ), 1,84 печ.л., вклад автора - 0,8.

Loginov A.B. Formation and properties of mesoporous MoS_2 films/ Loginov A.B., Bokova-Sirosh S.N., Fedotov P.V., Sapkov I.V., Chmelenin D.N., Ismagilov R.R., Obratsova E.D., Loginov B.A., Obratsov A.N. // Semiconductors. – 2022. – Vol. 56., No. 12 – P. 887-893. Импакт-фактор 0,6 (JIF), 1,61 печ.л., вклад автора - 0,8.

[A7] Логинов А.Б. Изменение свойств пленок дихалькогенидов переходных металлов на различных стадиях их формирования в процессе химического газофазного осаждения / Логинов А.Б., Исмагилов Р.Р., Федотов П.В., Сапков И.В., Куватов М.М., Логинов Б.А., Образцова Е.Д., Образцов А.Н. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2024. – Т. 165, № 3. – P. 355-366. Импакт-фактор 1,31 (РИНЦ), 2,77 печ.л., вклад автора - 0,8.

Loginov A.B. Changes in transition metal dichalcogenide films properties on various stages of chemical vapor deposition / Loginov A.B., Ismagilov R.R., Fedotov P.V., Sapkov I.V., Kuvatov M.M., Loginov B.A., Obratsova E.D., Obratsov A.N. // Journal of experimental and theoretical physics – 2024. – Vol. 165, No 3. – P. 354-366. Импакт-фактор 0,8 (JIF), 3 печ.л., вклад автора - 0,8.

[A8] Loginov A.B. Evolution of transition metal dichalcogenide film properties during chemical vapor deposition: from monolayer islands to nanowalls / Loginov A.B., Kuvatov M.M., Ismagilov R.R., Sapkov I.V., Fedotov P.V., Kleshch V.I., Obratsova E.D., Obratsov A.N. // Nanotechnology. – 2024. – Vol. 35, No. 41, – P. 415601. Импакт-фактор 2,9 (JIF), 3,46 печ.л., вклад автора - 0,8.

[A9] Логинов А.Б. Резистивный датчик газовой среды на основе мезопористых пленок MoS_2 / Логинов А.Б., Куватов М.М., Сапков И.В., Исмагилов Р.Р., Клещ В.И., Образцов А.Н. // Вестник Московского Университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2025. – Т. 80, № 2. – С. 2520501. Импакт-фактор 0,46 (РИНЦ), 1,61 печ.л., вклад автора - 0,8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov [и др.] // Science. — 2004. — Vol. 306. — No. 5696. — P. 666-669.
2. 2D materials: To graphene and beyond / R. Mas-Ballesté, C. Navarro, J. Gómez-Herrero, F. Zamora // Nanoscale. — 2011. — Vol. 3. — P. 20-30.
3. 2D transition metal dichalcogenides / S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier [и др.] // Nature Reviews Materials. — 2017. — Vol. 2. — P. 17033.

4. *Mak, K.F.* Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides / K. F. Mak, J. Shan // *Nature Photonics*. — 2016. — Vol. 10. — No. 4. — P. 216-226.
5. Valleytronics in 2D materials / J.R. Schaibley, H. Yu, G.Clark [и др.] // *Nature Reviews Materials*. — 2016. — Vol. 1. — No. 11. — P. 16055.
6. *Gmitra, M.* Graphene on transition-metal dichalcogenides: A platform for proximity spin-orbit physics and optospintronics / M. Gmitra, J. Fabian // *Physical Review B*. — 2015. — Vol. 92.— No. 15. — P. 155403.
7. *Kamban, H.C.* Interlayer excitons in van der Waals heterostructures: Binding energy, Stark shift, and field-induced dissociation / H.C. Kamban, T.G. Pedersen // *Scientific Reports*. — 2020. — Vol. 10. — Interlayer excitons in van der Waals heterostructures. — No. 1. — P. 5537.
8. Quantum engineering of transistors based on 2D materials heterostructures / G. Iannaccone, F. Bonaccorso, L. Colombo, G.Fiori // *Nature Nanotechnology*. — 2018. — Vol. 13. — No. 3. — P. 183-191.
9. Engineering graphene and TMDs based van der Waals heterostructures for photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion / C. Li, Q. Cao, F. Wang [и др.] // *Chemical Society Reviews*. — 2018. — Vol. 47. — No. 13. — P. 4981-5037.
10. *Zeng, Q.* Novel Optoelectronic Devices: Transition-Metal-Dichalcogenide-Based 2D Heterostructures / Q. Zeng, Z. Liu // *Advanced Electronic Materials*. — 2018. — Vol. 4. — P. 1700335.
11. Recent progress on the mechanical exfoliation of 2D transition metal dichalcogenides / Y. Li, G. Kuang, Z. Jiao [и др.] // *Materials Research Express*. — 2022. — Vol. 9. — No. 12. — P. 122001.
12. CVD Technology for 2-D Materials / P.-C. Shen, Y. Lin, H. Wang [и др.] // *IEEE Transactions on Electron Devices*. — 2018. — Vol. 65. — No. 10. — P. 4040-4052.