

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Логинов Артем Борисович

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

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

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

Москва – 2025

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	12
1.1. Общие свойства двумерных материалов	12
1.1.1 История изучения	12
1.1.2. Двумерный электронный газ в двумерных материалах и квантовых ямах	14
1.1.3. Экситоны	16
1.1.4. Механические свойства	19
1.2. Графен	19
1.2.1. Кристаллическая структура и электронные свойства	19
1.2.2. Методы получения графена	22
1.3. Дихалькогениды переходных металлов	29
1.3.1. Кристаллическая структура и электронные свойства	29
1.3.2. Гетероструктуры на основе двумерных материалов	33
1.3.3. Методы получения дихалькогенидов переходных металлов	36
1.4. Методы исследования двумерных материалов	39
Глава 2. Изменение морфологии поверхности подложек при высокотемпературном отжиге	44
2.1. Разработка сканирующего зондового микроскопа	44
2.1.1. Принцип работы СТМ и АСМ	44
2.1.2. Основные помехи при получении СЗМ изображений	45
2.2. Исследование морфологии пленок непосредственно в реакционной камере ГФХО с помощью зондового микроскопа	48
2.2.1. Компенсация температурного дрейфа	48
2.2.2. Виброразвязка	50
2.2.3. Испытания конструкции зондового микроскопа	50
2.3. Выводы к главе	54
Глава 3. Формирование малослойного графена на поликристаллическом никеле методом ГФХО	56
3.1. ГФХО синтез графеновых покрытий на никеле с использованием пиролиза метана ..	56
3.2. Взаимодействие СТМ зонда с графеновой пленкой	58
3.3. Выводы к главе	64
Глава 4. Механизмы формирования ДПМ пленок методом ГФХО	65
4.1. Влияние неоднородностей поверхности на формирование MoS_2 и WS_2 покрытий в процессе ГФХО с использованием порошкообразных прекурсоров	65
4.2. Формирование, структура и фотолюминесцентные свойства пленок MoS_2 , WS_2 полученных с использованием газообразного сероводорода и паров металла	72
4.3. Эволюция морфологических, структурных, фотолюминесцентных и электрофизических свойств ДПМ пленок на различных стадиях их формирования	79
4.4. Синтез и свойства гетероструктур на основе двумерных материалов	96

4.4.1. Осаждение MoS ₂ на углеродные наностенки	96
4.4.2. Поочередный синтез MoS ₂ и WS ₂	99
4.4.3. Оптические и электрические свойства гетероструктур WS ₂ /MoS ₂	101
4.5. Выводы к главе	106
Глава 5. Особенности взаимодействия MoS₂ пленок с оптическим излучением и их сенсорные свойства	108
5.1. Взаимодействие наностенок MoS ₂ с линейно поляризованным излучением	108
5.1.1. Селективная лазерная абляция пленок MoS ₂ , содержащих наностенки	109
5.1.2. Анизотропия оптических свойств и оценка вклада наностенок в ФЛ.....	114
5.2. Сенсорные свойства MoS ₂ пленок	121
5.2.1. Резистивный газовый сенсор на основе MoS ₂ наностенок	121
5.2.2. Резистивный фотоотклик MoS ₂ наностенок.....	125
5.3. Выводы к главе	127
Заключение	127
Благодарности	129
Список сокращений и условных обозначений	130
Список публикаций автора по теме диссертации	131
Список литературы.....	132

Введение

Актуальность темы

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, известный 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. Так, например, монослои полупроводниковых ДПМ имеют прямую запрещенную зону, которая характеризуется, среди прочего, намного более высокой вероятностью электронных переходов, протекающих с поглощением и испусканием фотона, по сравнению с непрямой запрещенной зоной, характерной для материала, составленного из двух и более слоев ДПМ. 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 , $GaAs$, $Al_xGa_{1-x}As$) это возможно лишь при криогенных температурах. В экспериментальных наблюдениях при исследовании оптического поглощения, фотолюминесценции и др. экситонные эффекты играют доминирующую роль, делая ДПМ привлекательными для применения в оптоэлектронных приборах, работающих на новых физических принципах. Сложная зонная структура полупроводниковых ДПМ, характеризующаяся отсутствием центра симметрии, сильным спин-орбитальным взаимодействием обуславливает высокий к ним интерес в контексте использования в устройствах спинtronики и долинтроники [5, 6].

В последние годы наблюдается рост активности в исследованиях гетероструктур на основе двумерных материалов. 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. Такие образцы используются, в основном, для фундаментального исследования свойств двумерных материалов, включая создание их всевозможных сочетаний, построения прототипов устройств, для демонстрации потенциальных перспектив их использования. Главным недостатком данного метода является его малая пригодность для масштабированного получения материалов, интересных для промышленного применения. Метод газофазного химического осаждения (ГФХО, CVD – Chemical Vapor Deposition) рассматривается в настоящее время как один из наиболее перспективных методов масштабируемого синтеза двумерных материалов, сочетающий в себе относительную простоту реализации, высокую чистоту и контролируемую морфологию получаемого материала, возможность осаждения на поверхностях большой площади и сложной формы [12]. Развитие этого метода является важной задачей для совершенствования технологии производства устройств электроники и оптоэлектроники.

Морфология получаемого материала является важнейшим фактором, влияющим на все его свойства и определяющим его применимость для тех или иных задач. Размеры кристаллитов, их толщина, кристаллографическая ориентация относительно друг друга и подложки, неоднородности распределения фаз и другие характеристики материала определяют физические свойства осаждаемого материала. На морфологию пленок двумерных материалов, а, следовательно, и на его свойства существенным образом влияют практически все параметры ГФХО синтеза, такие как температура и тип подложки, структура ее поверхности и наличие в ней дефектов, температура и состав газовой смеси, длительность процесса, исходная чистота прекурсоров и реакционной камеры. Так как подбор параметров синтеза для получения покрытий с теми или иными характеристиками является сложной и многопараметрической задачей, закономерности и взаимосвязи в этом процессе обычно изучаются экспериментально с учетом достаточно общих теоретических представлений. 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. В связи с этим, необходимым является детальное исследование механизмов осаждения пленок полупроводниковых двумерных материалов и, зависимости структуры и морфологии пленок от типа и особенностей подложек, изучение взаимосвязей их физических свойств с параметрами получаемого покрытия.

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.

Вышеперечисленные обстоятельства определяют **актуальность темы, цели и конкретные задачи** диссертационного исследования по изучению процессов формирования двумерных полупроводниковых материалов в процессе газофазного химического осаждения.

Целью 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 параметров синтеза и морфологии получаемых пленок;
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:

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 MoS₂ определенных ориентаций, из состава пленок, полученных ГФХО осаждением, с помощью лазерной аблации наносекундным излучением с линейной поляризацией. С помощью предложенного метода впервые получены материалы с анизотропным распределением направлений ориентации MoS₂ 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 MoS₂, 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 WS₂ поверх MoS₂ в ГФХО методе с использованием H₂S и термически распыляемого металла приводит к формированию гетероструктур WS₂/MoS₂ нового для этих материалов типа, свойства которых проявляются, главным образом, в подавлении интенсивности ФЛ от MoS₂ и ростом пика ФЛ от WS₂, вызванным перераспределением зарядов между подсистемами при оптическом возбуждении.

Практическая значимость работы заключается в разработке новых методов синтеза и контроля морфологии в процессе осаждения двумерных материалов, таких как графен, MoS₂, WS₂. 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.

Методология и методы исследования. Пленки графена синтезировались с использованием пиролиза метана на нагретой никелевой поликристаллической подложке. Пленки MoS₂, WS₂ и гетероструктуры на их основе синтезировались ГФХО методами, использующими как порошкообразные (MoO₃, WO₃, S), так и газообразные прекурсоры (H₂S, 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.

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, описываемыми 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 WS₂, что связано с перетеканием фотовозбужденных носителей заряда из MoS₂ в WS₂.
5. Воздействие наносекундным импульсным линейно-поляризованным лазерным излучением приводит к удалению из состава ГФХО пленок наностенок MoS₂ определенных ориентаций, и создает выделенное направление в их упорядочении. Наибольшая степень упорядоченности наблюдается вблизи уровня мощности лазерного импульса 1 ГВт/см². 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, слои которой параллельны поверхности подложки и соприкасаются с ней.

6. Пленки, содержащие вертикально ориентированные наностенки MoS₂, изменяют свое электрическое сопротивление в зависимости от состава окружающей газовой среды и позволяют детектирование 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).

Достоверность полученных результатов 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.

Апробация работы

Результаты исследований, представленные в диссертации, докладывались на следующих международных конференциях: International Conference on Advanced Nanometerials 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 Наноэлектроника», 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.

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

Основные результаты исследований, представленных в диссертации, изложены в 9 работах, опубликованных в журналах, индексируемых в WoS, Scopus и РИНЦ. Список работ приведен в заключении.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Общие свойства двумерных материалов

1.1.1 История изучения

Двумерные материалы – это класс кристаллических соединений, проявляющих ярко выраженную анизотропию структурных характеристик, позволяющую их представление в виде совокупности слабо взаимодействующих слоев атомарной толщины. Физические свойства таких материалов имеют большие различия для направлений, лежащих в плоскости слоев и перпендикулярно им. Слабое межслоевое взаимодействие позволяет изолированное существование слоев таких материалов с толщиной значительно меньше (обычно в пределах одного или нескольких нанометров) их размеров в других направлениях (т.е. длины и ширины). Долгое время считалось невозможным практическое получение таких материалов из-за стремления атомарно тонких двумерных слоев к спонтанному сворачиванию для уменьшения связанной с поверхностью энергии системы. Это представление, в частности, было результатом распространения на кристаллические вещества выводов исследования 1966 г. Мермина и Вагнера [13], включая утверждения о том, что в одномерных и двумерных системах не может быть ферромагнетизма или антиферромагнетизма. Тем не менее, возможность устойчивого существования двумерных атомарных слоев была впервые представлена в работах К. Новоселова и А. Гейма (с соавторами) в 2004 по получению и исследованию свойств атомарно тонкого слоя графита, известного также, как графен [1]. Авторы показали, что проблему термодинамической устойчивости для таких систем решает подложка – стабилизируя атомарно тонкий лист, за счет взаимодействия с ним. Практическая демонстрация возможности получения атомарно тонких слоев графита привела, в том числе, к использованию предложенных К. Новоселовым и А. Геймом подходов для создания изолированных слоев других материалов. В результате, на данный момент известно несколько сотен двумерных материалов, для которых оказалось возможным отделение или создание изолированных одиночных слоев.

В первую очередь изучались двумерные материалы, полученные, по аналогии с графеном, методом расщепления (отшелушивания, эксфолиации) объемных слоистых кристаллов, которые состоят из атомных слоев, удерживаемых вместе в результате слабого Ван-дер-Ваальсового взаимодействия. При этом все сильные ковалентные связи между атомами замкнуты внутри слоя. Такие кристаллы, например, графит и молибденит были известны и исследовались давно. Они активно использовались, и по сей день используются в промышленности в качестве смазок. Обусловлено такое применение тем, что Ван-дер-Ваальсовая связь между слоями оказывает крайне малое сопротивление при тангенциальном сдвиге одного слоя относительно другого, так как нет необходимости разрыва сильной

ковалентной связи на промежуточных этапах, в отличие от кристаллов с исключительно ковалентными связями. Замкнутость ковалентных связей внутри слоя и отсутствие оборванных связей (за исключением точечных дефектов и границ кристаллитов) делает эти материалы химически устойчивыми даже при высоких температурах, поэтому смазки на основе графита и молибденита используются в высокотемпературных процессах (горячее прессование, прокатка), где использование смазок на основе масел неприемлемо. Слабая связь между слоями позволяет относительно легко отделить монослои от исходного кристалла и перенести его на подложку для дальнейшего исследования [11]. Таким образом были получены и изучены такие материалы как графен, черный фосфор, гексагональный нитрид бора, монослои дисульфида молибдена и вольфрама и др. Электронные свойства двумерных материалов лежат в очень широком диапазоне: они могут быть как изоляторами, полупроводниками с различными ширинами запрещенных зон, так и обладать металлическим типом проводимости и даже проявлять сверхпроводящие свойства. Кристаллические структуры некоторых из этих материалов и соответствующие им ширины запрещенных зон представлены на рисунок 1.

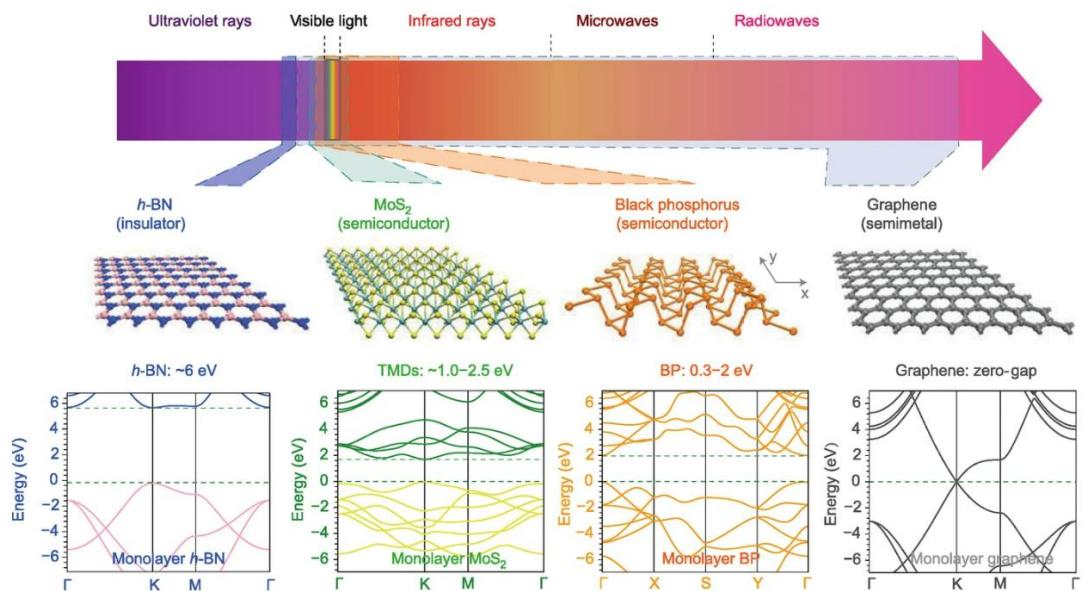


Рисунок 1. Кристаллические структуры различных представителей класса двумерных материалов с указанием характерных запрещенных зон и их соответствие электромагнитному спектру. Изображение заимствовано из [14]

Благодаря тому, что ковалентные связи замкнуты внутри слоя, в двумерных материалах отсутствуют эффекты перестройки поверхности, характерные для объемных материалов. В определенном смысле двумерный материал сам по себе можно рассматривать как поверхность. В объемных полупроводниках, на использовании свойств которых строится

современная полупроводниковая промышленность, эффекты, связанные с перестройкой поверхности, становятся существенными при уменьшении размеров устройств на их основе до уровня, соответствующего современным технологическим стандартам. Этим во-многом обеспечивается интерес к полупроводниковым двумерным материалам со стороны разработчиков и производителей полупроводниковой электроники как к материалам нового поколения, способным прийти на смену кремнию или предоставить дополнительные возможности.

С течением времени были предложены и другие методы получения двумерных материалов. Например, активно развивается область исследования так называемых МХенов (М – переходный атом, X – углерод или азот), которые получаются методом послойного стравливания объемного кристалла. При этом оборванные связи закрывают вспомогательными молекулярными группами (F, Cl, O, OH) [15].

1.1.2. Двумерный электронный газ в двумерных материалах и квантовых ямах

Электронные свойства различных представителей класса двумерных материалов также имеют некоторые общие особенности. Из-за малой толщины, носители заряда оказываются частично локализованы и утрачивают возможность передвигаться в направлении перпендикулярном плоскости (ось Z), но, по-прежнему, сохраняют две степени свободы для перемещения в тангенциальном направлении (оси X, Y). Такая локализация электронов ведет к квантованию их импульса по оси Z, а, следовательно, и появлению квантованной составляющей их энергии – уровней размерного квантования. В результате, плотность электронных состояний приобретает ступенчатую зависимость от энергии. При увеличении квантового числа, характеризующего конкретный энергетический уровень, плотность расположения уровней увеличивается. Если расстояние между уровнями в области наивысшего заполненного уровня для данной системы заметно превышает энергию тепловых колебаний kT , то эффекты, связанные с размерным квантованием, становятся экспериментально наблюдаемыми. В этом случае, говорят, что в системе реализуется двумерный электронный газ. Это служит одним из критериев для причисления конкретного материала к разряду двумерных. Обычно, в двумерных полупроводниковых материалах заполнен один, реже два или три уровня размерного квантования. Это делает возможным наблюдения эффектов двумерного электронного газа при комнатных температурах.

Следует отметить, что ранее были реализованы альтернативные способы создания систем с двумерным электронным газом. Один из вариантов состоит в формировании гетероструктуры из полупроводниковых материалов, где тонкий слой материала с меньшей шириной запрещенной зоны окружен слоями более широкозонного материала. Такие структуры активно изучались в 70х-90х годах XX века, и получались, например, методом молекулярно-

лучевой эпитаксии [16]. Одной из основных проблем при реализации этого подхода, выступает необходимость согласования параметров и типов кристаллических решеток двух материалов. Неправильный выбор материала приводит к возникновению напряженностей на границе и дефектов, связанных с их релаксацией, например, с образованием дислокаций, что затрудняет экспериментальное изучение свойств двумерного электронного газа. Широкое распространение в качестве широкозонного материала для создания гетероструктур получил арсенид галлия (GaAs), а в качестве материала с меньшей шириной запрещенной зоны – додированный алюминием арсенид галлия ($Al_xGa_{1-x}As$). Другим способом формирования двумерного электронного газа, ставшим классическим, может служить использование эффекта поля в МОП-транзисторе (англ. MOSFET). В этом подходе между металлическим затвором, отделенным от полупроводника диэлектрическим слоем, и лежащим с другой стороны полупроводника электродом, подается электрическое напряжение. Носители заряда, в результате действия этого внешнего напряжения, оказываются локализованными в потенциальной яме вблизи затвора. Нанесенные на поверхность полупроводника электроды (сток и исток) позволяют измерять электрические свойства двумерного электронного газа. Именно в такой системе был впервые измерен квантовый эффект Холла [17], за что один из авторов этой работы, Клаус фон Клитцинг, был удостоен Нобелевской премии по физике в 1985г. Квантовый эффект Холла заключается в том, что зависимость холловского сопротивления R_H от магнитного поля принимает дискретный ступенчатый вид, где «высота» ступени определяется выражением

$$R_H = \frac{h}{e^2} \cdot \frac{1}{n}$$

где h – постоянная Планка, e – заряд электрона, n – целое число, характеризующее число полностью заполненных уровней Ландау при определенной индукции внешнего магнитного поля. Характерный вид этой зависимости представлен на рисунке 2.

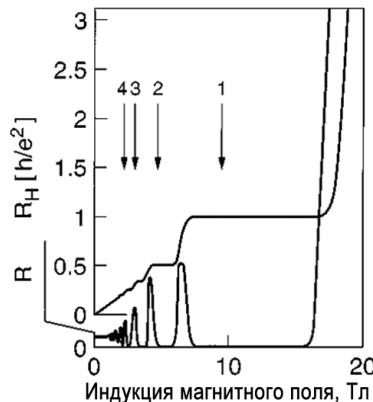


Рисунок 2. Зависимость холловского и продольного сопротивление в двумерном электронном газе от индукции магнитного поля. Изображение адаптировано из [18]

Величина h/e^2 имеет размерность электрического сопротивления и равна приблизительно 25,8 кОм. Таким образом, квантовый эффект Холла может быть использован для определения эталона электрического сопротивления, зависящего исключительно от фундаментальных физических констант. Изучение проявлений этих (и аналогичных им) эффектов можно проводить с использованием гетероструктур и МОП-транзисторов. Однако, глубина квантовой ямы, в которой оказываются электроны в таких системах, является сравнительно небольшой. Для гетероструктур $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ она составляет порядка 160 мэВ, а уровень энергии, на котором локализуются электроны, лежит всего на 38 мэВ ниже границы непрерывного спектра. Это обуславливает необходимость охлаждения образцов до гелиевых температур для наблюдения эффектов, связанных с формированием двумерного электронного газа, что сильно затрудняет их практическое использование. Использование двумерных материалов дает колоссальное преимущество. Действительно, глубина ямы, в которой находятся электроны, в таких материалах оказывается равной работе выхода (или электронному сродству), составляющей несколько эВ, что на порядок выше, чем в традиционных способах создания двумерного электронного газа в трехмерных материалах. Если носителей заряда в системе не слишком много, как в случае полупроводниковых материалов, то заполненным оказывается один, реже два или три уровня размерного квантования, а изменение энергии между ними превосходит энергию тепловых колебаний при комнатной температуре, что делает такие эффекты как квантовый эффект Холла хорошо наблюдаемыми в графене, MoS_2 и других материалах в обычных лабораторных условиях (комнатная температура, атмосферное давление) [19, 20], что не только облегчает проведение фундаментальных научных исследований, но и привлекательно для практического применения данных эффектов.

1.1.3. Экситоны

Электрон-электронное взаимодействие в физике конденсированного состояния играет важную роль и проявляется во многих эффектах. Кулоновское взаимодействие носителей зарядов в полупроводниках приводит к взаимному отталкиванию одноименно заряженных носителей заряда, что служит одним из каналов их рассеяния. Притяжение носителей зарядов разных знаков (электрона и дырки) может приводить к формированию связанных состояний, аналогичных электрону и протону в атоме водорода или электрону и позитрону в позитронии. Такой комплекс, содержащий электрон и дырку в полупроводниках принято называть экситоном. Экситон можно рассматривать в качестве квазичастицы и его волновую функцию можно разбить на две части – волновую функцию свободно движущейся частицы с массой, равной суммарной массе электрона и дырки, и волновую функцию частицы приведенной

массы, движущейся в кулоновском потенциале, которая характеризует внутреннее состояние экситона. В случае объемного полупроводника в модели непрерывной среды кулоновский потенциал, создаваемый электроном равен

$$\varphi(r) = \frac{e}{\varepsilon \cdot r}$$

где e – заряд электрона с системе, r – расстояние до электрона, ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды. При таком потенциале решение уравнения Шредингера для водородоподобного экситона даст положение уровней энергии, относительно дна зоны непрерывного спектра, согласно формуле

$$E_n = -\frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^2 \varepsilon^2 n}$$

Как видно, энергия связи (энергия основного состояния) в ε^2 раз ниже, чем у водорода. Используя для оценки значение диэлектрической проницаемости полупроводника порядка 10, получим, что наличие диэлектрического экранирования уменьшает энергию связи на два порядка. Кроме того, в полупроводниках эффективная масса носителей заряда обычно меньше массы электрона в вакууме m_0 , например, для GaAs эффективная масса электронов составляет $0,07m_0$, а масса дырок – $0,5 m_0$, что также уменьшает энергию связи водородоподобного экситона. Это делает возможным наблюдение экситонных эффектов (например, в виде серии характерных пиков в оптическом поглощении, которым соответствует энергия переходов со значениями, лежащими ниже уровня энергии оптического межзонного перехода) лишь при низких температурах, чаще всего гелиевых. Локализация электронов в двумерном слое, как в случае с гетероструктурами GaAs/Al_xGa_{1-x}As/GaAs или МОП-транзисторами, то есть при образовании двумерного электронного газа, увеличивает энергию связи в несколько раз, но на условия экспериментального наблюдения экситонных эффектов практически не влияет.

В двумерных материалах ситуация иная. Задачу о кулоновском взаимодействии разноименных зарядов в двумерном полупроводниковом материале можно приближенно решить, взяв за основу модель взаимодействия зарядов в тонкой пленке с диэлектрической проницаемостью ε , окруженной вакуумом. На рисунке 3 представлены изображения линий электрического поля между зарядами при разном расстоянии между ними. Как видно, при большом расстоянии между зарядами, большинство линий электрического поля проходит в области окружающего пленку пространства (вакуума). По мере уменьшения расстояния между зарядами, все больше линий электрического поля проходит непосредственно через пленку. Это приводит к зависимости эффективной диэлектрической проницаемости среды от расстояния между зарядами: при увеличении расстояния между зарядами до бесконечности

диэлектрическая проницаемость стремится к 1, а при уменьшении расстояния до нуля к значению, равному диэлектрической проницаемости материала пленки.

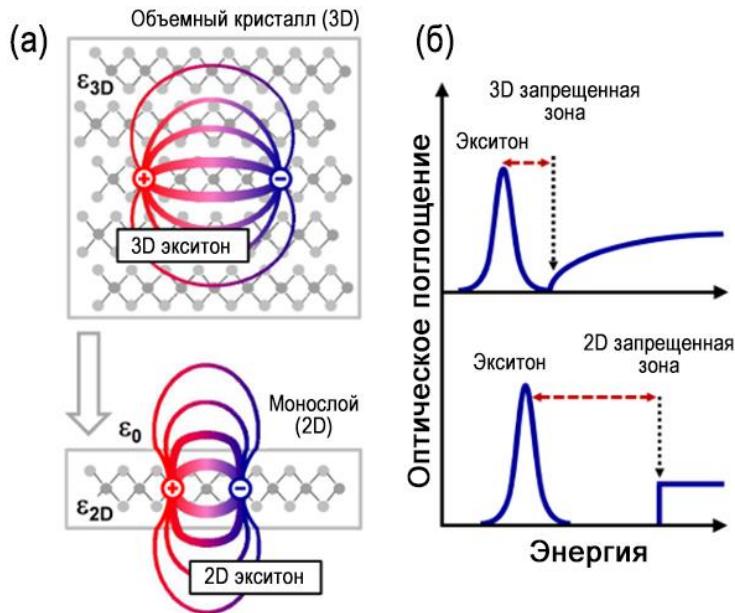


Рисунок 3. (а) – Изображение, иллюстрирующее распространение линий электрического поля между зарядами в объемном материале и в двумерном. (б) – изображение, демонстрирующее различие в энергии связи экситона в объемном и двумерном случаях. Изображения адаптированы из [21]

Более точно, потенциал кулоновского взаимодействия выражается следующей формулой [21]:

$$\varphi(r) = \frac{\pi e}{2r_0} \left(H_0 \left(\frac{r}{r_0} \right) - Y_0 \left(\frac{r}{r_0} \right) \right)$$

где H_0 и Y_0 – функции Струве и Неймана соответственно, а r_0 – длина, имеющая смысл радиуса экранирования кулоновского потенциала (то есть, характерный масштаб, на котором зависимость электрического потенциала от расстояния приближается к характерной для вакуума). Численные решения уравнения Шредингера для такого потенциала с учетом характерных диэлектрических проницаемостей для таких материалов как MoS_2 , WS_2 и др. дают энергию связи порядка 200-500 мэВ. Это значение на порядок выше энергии тепловых колебаний при нормальных условиях и на несколько порядков превосходит характерные значения связи экситонов для объемных полупроводников, и, соответственно, делает экситонные эффекты, а также эффекты, связанные с кулоновским взаимодействием носителей заряда, уверенно наблюдаемыми при комнатных температурах, что служит одной из главных

отличительных особенностей двумерных материалов от двумерных квантовых ям, создаваемых в объемных материалах.

1.1.4. Механические свойства

В настоящее время все больше внимания уделяется разработке носимых и гибких электронных устройств [22]. В частности, такие устройства востребованы в биомедицинских технологиях [23], для которых активно разрабатываются устройства, например, полупроводниковые интегральные микросхемы на гибкой полимерной пленке, которая может крепиться на коже, или вживляться в ткани человека для обеспечения непрерывного считывания и мониторинга различных физиологических показателей. Однако, кристаллические полупроводники, при их деформации, сопровождающейся изменением межатомного расстояния, могут сильно менять свои характеристики, например, ширину запрещенной зоны [24]. При изгибе полупроводникового материала наибольшей деформации подвергаются области, расположенные на наибольшем расстоянии от середины слоя.

В зависимости от степени изгиба обратимая пластическая деформация может переходить в необратимую стадию, соответствующую разрушению целостности материала. Одним из способов обеспечения гибкости устройств служит использование материалов в виде тонких слоев. Двумерные материалы для таких применений обладают несомненным преимуществом, так как могут быть изогнуты до радиусов, составляющих несколько нанометров без разрушения. Конечно, как и в объемных материалах, при изгибах происходит искажение зонной структуры и изменение электронных свойств, однако на масштабах изгибов в несколько миллиметров, которые характерны для использования в биомедицинских технологиях, эти эффекты крайне малы [25]. Таким образом, двумерные полупроводниковые материалы рассматриваются в настоящее время как наиболее подходящая платформа для создания гибких и носимых устройств.

1.2. Графен

1.2.1. Кристаллическая структура и электронные свойства

От рассмотрения общих свойств двумерных материалов, перейдем к описанию их отдельных, наиболее распространенных представителей. Как уже упоминалось выше, первым экспериментально полученным и исследованным двумерным материалов стал графен – атомарно тонкий слой графита. Графен является одной из многочисленных аллотропных модификаций углерода, к которым также относят алмаз, лонсдейлит, графит, углеродные наноструктуры, фуллерен и др. Его кристаллическая структура приведена на рисунке 4.

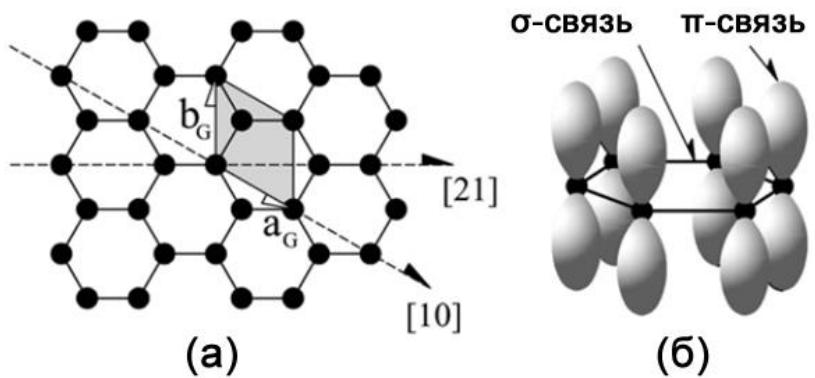


Рисунок 4. (а) – кристаллическая структура графена, (б) - σ - и π -связи между атомами углерода в графене. Изображение адаптировано из [26].

В графене атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. В этом состоянии две р-орбитали и одна s-орбиталь невозбужденного атома углерода гибридизуются, формируя три эквивалентные орбитали, имеющие форму сильно вытянутой в одну сторону гантели. Эти sp^2 -гибридизованные орбитали в результате минимизации электростатической энергии располагаются в плоскости под углом 120° друг к другу. Оставшаяся негибридизованной р-орбиталь имеет вид симметричной гантели и располагается перпендикулярно плоскости sp^2 -орбиталей. Такая гибридизация ведет к увеличению энергии электронной подсистемы атома углерода. Однако общая энергия атомов, объединенных сформировавшимися ковалентными связями снижается по сравнению с энергией такого же количества несвязанных атомов с sp^2 -гибридизацией орбиталей. В результате графен оказывается термодинамически устойчивой кристаллической формой существования sp^2 -гибридизованного углерода. Ковалентные σ -связи в графене образуются за счет спаривания по спину гибридизованных sp^2 -орбиталей. Угол между связями в 120° обуславливает характерную сотовую структуру графена. В элементарной ячейке графена содержится два атома, из-за чего в его фононном спектре присутствует оптическая ветвь, что, в частности, способствует особой эффективности спектроскопии комбинационного рассеяния света при его изучении. Электронные облака р-орбиталей соседних атомов также частично перекрываются и образуют дополнительную π -связь. Ввиду эквивалентности атомов, π -связь не может быть локализована вблизи одного из них и оказывается равномерно распределенной по всему слою. Энергия одной химической связи между атомами углерода в графене оценивается как 4.9-5.0 эВ [27, 28], в то время как для алмаза, самого твердого известного вещества, энергия C-C связи равна 3.6–3.7 эВ. Высокой энергией химической связи обусловлена, например, высокая температура плавления графита и стойкость пиролитического графита и графена к воздействию кислорода (горению) при высоких температурах. Делокализация π -связи в графене приводит к обобществлению р-

электронов и обуславливает полуметаллический характер проводимости. Кроме этого, концентрация электронной плотности π -связи на некотором расстоянии от ионного остова приводит к снижению вероятности рассеяния электронов проводимости на фононах (квантах механических колебаний атомов в кристаллической решетке).

Электронные свойства графена были теоретически предсказаны задолго до его экспериментального получения. В 1947 году было решено уравнение Шредингера для электрона в периодическом потенциале однослоистого графита. В том числе, было установлено, что вблизи точек K и K' двумерной зоны Бриллюэна зависимость энергии электрона от его квази-импульса (закон дисперсии) является линейной, а ширина запрещенной зоны равна нулю. Зонная структура графена представлена на рисунке 5. Линейный закон дисперсии указывает на нулевую эффективную массу носителей заряда, что означает их движение с постоянной скоростью, равной скорости Ферми (около 10^6 м/с). Такая особенность в носителях заряда позволяет проводить аналогии в их поведении с другими частицами с нулевой (или близкой к нулевой) массой, например, с заряженными нейтрино – частицами, обладающими почти нулевой массой и двигающимися со скоростью света. Линейный закон дисперсии вместе с подавленным фононным рассеянием, приводит к рекордной подвижности зарядов в графене, достигающей $200\ 000\ \text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ при комнатной температуре [29]. Такие свойства делают графен перспективным для использования в высокочастотной электронике.

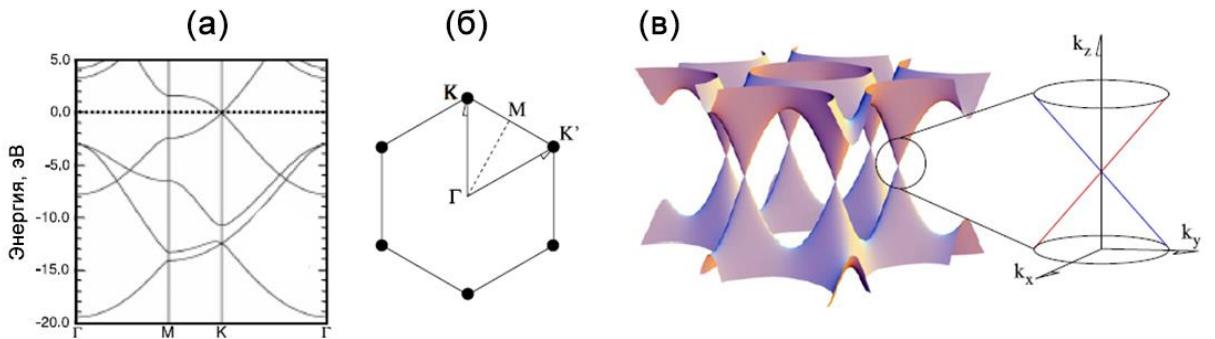


Рисунок 5. (а) – результаты расчета зонной структуры графена, (б) – зона Бриллюэна графена, (в) – поверхность Ферми с отображением дираковских конусов. Изображение адаптировано из [26].

Линейный закон дисперсии и отсутствие запрещенной зоны также обуславливают уникальные оптические свойства графена. В физике конденсированного состояния наблюдается не так много явлений, описываемых исключительно фундаментальными физическими константами, среди них квантовый эффекта Холла, описанный выше, и коэффициент оптического поглощения в графене. Фотоны практически любой частоты имеют равную вероятность поглощения равную $\pi\alpha$ ($\sim 2,3\%$), где α — постоянная тонкой структуры [30]. Это обуславливает

интерес к графену в качестве основы широкодиапазонных детекторов электромагнитного излучения.

Нулевая ширина запрещенной зоны в графене сильно ограничивает его использование в качестве материала для традиционных полупроводниковых устройств, таких как полевые транзисторы, на базе которых изготавливаются современные процессоры. Например, при использовании графена в качестве материала канала полевого транзистора отношение тока в открытом состоянии к току в закрытом состоянии составляет всего около 10, в то время как для современных элементов полупроводниковой логики требуется, чтобы это отношение было больше 10^4 [31]. Существует несколько способов «открытия» запрещенной зоны в графене. Один из них – использование не одного, а двух и более слоев с помещением их во внешнее электрическое поле. Для двуслойного графена, помещенного во внешнее электрическое поле, направленное по нормали к его поверхности, между слоями возникает разность потенциалов, разрушающая симметрию системы и приводящая к модификации зонной структуры, выражаяющейся в появлении запрещенной зоны [32]. Величина расщепления пропорциональна модулю напряженности нормальной составляющей электрического поля. При развороте слоев двуслойного графена относительно их положения, соответствующего графиту, в зависимости от угла разворота возникает механическое напряжение, которое релаксирует морфологическим образом, приводя к образованию муарового узора. Муаровый морфологический узор выступает дополнительным периодическим потенциалом для электронов. При определенных параметрах сформировавшейся таким образом сверхрешетки в графеновой пленке также происходит образование запрещенной зоны [33]. Еще один способ открытия запрещенной зоны состоит в формировании из графенового листа нанолент (нанополос). Ограничение в локализации электронов в еще одном дополнительном направлении приводит к размерному квантованию и к открытию запрещенной зоны [34]. Несмотря на возможность открытия запрещенной зоны в графене, транзисторы на его основе все еще уступают современным транзисторам на основе кремния [35]. Из-за этого применение графена связывают в настоящее время, в основном, с изготовлением электрических контактов, прозрачных электродов, окон рентгеновских детекторов, материала, увеличивающего прочность и электропроводность в композитах, и применением в высокочастотной электронике.

1.2.2. Методы получения графена

Современные методы получения двумерных материалов и графена, в частности, принято делить на два подхода: «сверху вниз» и «снизу вверх». Подход «сверху вниз» заключается в использовании в качестве исходного материала – объемного слоистого материала, например, пиролитического графита. Затем, используя различные процедуры, этот материал

расслаивается или истончается до тех пор, пока не будут получены слои необходимой, вплоть до монослоя, толщины. Такой метод получения графена использовался в первых работах А. Гейма и К. Новоселова в виде механического разделения слоев пиролитического графита с использованием обычной клейкой ленты. Лента плотно прижималась к поверхности графитового кристалла, в результате чего на ее kleящей стороне после отделения оставались верхние слои материала толщиной в несколько десятков атомных слоев. Затем процесс повторялся, но уже с теми слоями, которые находились на ленте. После многократного выполнения этой процедуры на ленте оставались отдельные атомарно тонкие слои графита. Эти слои за счет Ван-дер-Ваальсова взаимодействия переносились на кремниевую подложку, покрытую слоем оксида кремния толщиной 300 нм. Благодаря интерференционным эффектам, возникающим в оксидном слое такой толщины, можно было визуализировать отдельные монослои графена и определить их толщину. Этот метод позволял получать графеновые фрагменты с размерами до ста микрон, обладающие низкой концентрацией дефектов [36]. Однако ключевым ограничением данного подхода является отсутствие возможности масштабирования и создания непрерывных (сплошных) графеновых пленок.

Попытки решить проблему масштабирования в рамках подхода «сверху-вниз» привели к разработке методов эксфолиации (расщепления) графита другими способами, например, с использованием ультразвуковых волн. Для этого графит помещается в жидкость, в которой возбуждаются ультразвуковые колебания. Ударные волны, возникающие в результате кавитации, при определенных условиях могут приводить к расщеплению графита на слои отделяя их друг от друга [37]. Приложение между слоями графита сдвиговых сил, направленных тангенциально слоям, также может приводить к его расщеплению. В качестве источника сдвиговых сил используется неоднородное распределение скорости молекул жидкости в потоке, при пропускании жидкости через канал небольшого сечения. Если в такую жидкость поместить взвешенные частицы графита, то они будут ориентироваться атомными слоями вдоль потока жидкости. При этом, скорость частиц жидкости с разных сторон частицы графита будет иметь разную величину, создавая тангенциальную силу, при определенных условиях, способную разделить частицу на слои [38]. Широкое распространение получил способ эксфолиации графита, использующий интеркаляцию вспомогательных молекул между слоями. Интеркаляция приводит к увеличению расстояния между слоями и ослаблению их связи друг с другом. Известны низкомолекулярные растворители графита, молекулы которых самопроизвольно проникают между слоями и разделяют их за счет понижения поверхностной энергии [39]. Также интеркаляцию можно произвести электрохимически, используя в качестве молекул интеркалянтов растворенные в жидкости ионы (Li, K или сложные органические ионы), и приложив разность потенциалов между двумя электродами, одним из которых

является графит [40]. Чем больше размер молекулы-интеркалянта, тем слабее становится связь между слоями. С этой точки зрения выгодно использование полимерных молекул [41]. Часто для стабилизации графена и предотвращении обратного слипания слоев в растворе необходимо использовать вспомогательные молекулы ПАВ [42]. Часто используют все перечисленные методы в комбинации друг с другом [43]. К преимуществам описанного семейства методов можно отнести сравнительно высокий выход графена и относительную простоту реализации, а также возможность наносить графеновые пленки методом печати, используя полученные суспензии. Самыми существенными недостатками этого подхода являются загрязнение графена из-за помещения его в растворители, модификация кристаллической структуры (например, окисления, присоединения дополнительных молекулярных групп), необходимость последующей очистки, а также трудность получения монослоев и сплошных однородных пленок при осаждении и высушивании материала из раствора на подложке.

Другой подход - «снизу-вверх» - заключается в формировании кристаллической структуры графена из низкомолекулярных прекурсоров. Метод газофазного химического осаждения (ГФХО, или от англ. Chemical Vapor Deposition – CVD) получил широкое распространение для синтеза графена и других двумерных материалов. Этот метод основан на использовании газообразного вещества (или веществ), молекулы которых содержат необходимые для формирования требуемого покрытия элементы. Без внешнего воздействия молекулы-прекурсоры относительно инертны, и химическая реакция между ними с формированием кристаллического продукта не происходит. Для запуска химической реакции необходима активация газовой среды. Существует большое разнообразие способов активации, среди которых выделяют тепловую активацию, в которой происходит частичная диссоциация молекул-прекурсоров за счет получения дополнительной внутренней энергии от контакта с нагретым до высокой температуры телом, расположенным в реакционной камере. Таким телом может быть сама подложка, на которой и будет формироваться кристаллическое покрытие, или специально установленные вблизи подложки элементы, например, разогретые электрическим током металлические нити. Широко используются реакционные камеры с плазменным методом активации газовой среды. В данных разновидностях ГФХО в газовой среде создается электрический разряд, в котором молекулы находятся в частично ионизованном состоянии. Ионизованные молекулы крайне химически активны и вступают в многочисленные химические реакции друг с другом как в газовой фазе, так и на поверхности подложки. Методики плазменного ГФХО принято различать по способам создания электрического разряда. Подачей постоянного напряжения между электродами в газовой среде, например, может быть создан тлеющий или дуговой разряд, активирующий газовую

среду. Тлеющий и дуговой разряды обычно локализованы в определенной области реакционной камеры что создает ограничения на площадь поверхности, на которой формируется кристаллический материал. Для создания электрического разряда, с большей степенью однородности заполняющего реакционную камеру, широко используется высокочастотное (ВЧ) излучение (например, на специально выделенной для этого применения частоте, равной 13,56 МГц), подводимое в реакционную камеру с помощью специальных антенн. К преимуществам ВЧ разрядам помимо большей пространственной однородности в пределах камеры можно отнести отсутствие контакта (в некоторых разновидностях) ионизованной химически активированной газовой среды с материалом электродов (антенны), что обеспечивает лучшую степень чистоты получаемого материала. Процесс ГФХО многостадийный и включает в себя целое множество различных химических реакций, которые схематически представлены на рисунке 6.

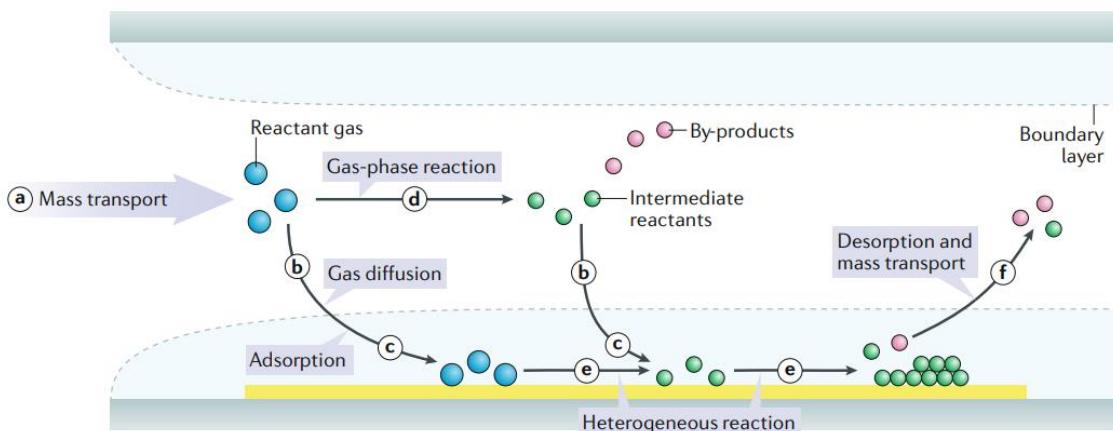


Рисунок 6. Схема основных процессов, протекающих при ГФХО. Изображение заимствовано из [44].

Упрощенно можно выделить следующие основные стадии ГФХО [44]:

- Транспорт прекурсоров. Обычно в реакционной камере создается поток газообразных прекурсоров, и, при определенном расположении подложек или иных элементов в камере, могут возникать области повышенного или пониженного давления, с различными концентрациями газовых прекурсоров, что может привести к пространственной неоднородности скорости осаждения, и, следовательно, морфологии покрытия. Особенно это выражено при использовании подложек со сложной формой.
- Активация газовой среды и химическая реакция в газовой фазе. Молекулы-прекурсоры, например, углеводороды, используемые для синтеза углеродных покрытий, в результате приобретения дополнительной внутренней энергии диссоциируют на химически активные компоненты. Простейшую реакцию на примере

метана, часто используемого для синтеза графена, можно записать следующим образом: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_x + x\text{H}$

Помимо реакции на поверхности подложки может происходить реакция непосредственно в газовой фазе. В частности, при активации метан-водородной газовой смеси плазменным разрядом, происходит активное образование димеров C_2 [45], играющих важную роль в последующем формировании кристаллического материала.

- Диффузия в газовой фазе. Время жизни активированных прекурсоров ограничено, так как они имеют тенденцию к взаимодействию друг с другом в газовой фазе, что часто приводит к их «нейтрализации» или формированию кристаллических кластеров. Необходимо привести такие параметры как давление газа, расстояние от области активации до подложки, время жизни активированных прекуроров в соответствие друг с другом так, чтобы основная их часть реагировала друг с другом на поверхности подложки.
- Адсорбция прекурсоров на поверхность подложки. Скорость адсорбции на поверхность подложки ограничивает ее температура. Равновесная концентрация адсорбированных молекул определяется законом Аррениуса и пропорциональна $e^{-\frac{E_{\text{адс}}}{kT}}$. То есть, чем выше температура, тем меньше количество молекул адсорбируется на поверхность подложки и скорость формирования материала снижается.
- Поверхностная диффузия и химическая реакция на поверхности подложки. В противовес негативному влиянию температуры подложки на скорость адсорбции, она же, по аналогичной зависимости, увеличивает скорость поверхностной диффузии и вероятность химической реакции. Таким образом, температура подложки должна находиться в определенном оптимуме, при котором осаждение материала происходит с наибольшей скоростью. Простейшую реакцию адсорбированных прекурсоров можно записать в следующем виде: $\text{CH}_x + \text{C}_y \text{ (крист)} \rightarrow \text{C}_{y+1} \text{ (крист)} + x\text{H}^+$
- Десорбция и вынос второстепенных продуктов реакции. Так, например, продуктом реакции при использовании углеводородов для синтеза графеновых покрытий является водород, который, образуясь в процессе синтеза, меняет химический состав газовой среды, влияя на процесс осаждения.
- Травление осаждаемого материала. Является важным процессом для получения пленок высокого структурного качества. Известно, что водород с разной вероятностью вступает в химическую реакцию с sp^2 - и sp^3 -гибридизированным углеродом. Варьируя

концентрации водорода можно контролировать режим травления и добиваться осаждения преимущественно алмазо- или графито-подобных покрытий. Травление также существенным образом сказывается на процессах зародышеобразования. При определенных скоростях травления темпы зародышеобразования можно существенно снизить, что приведет к преимущественному разрастанию уже существующих кристаллитов. Таким образом, можно получать кристаллические покрытия с различными размерами зерен. Простейшую реакцию травления можно записать следующим образом: $C_{(крист)} + 4H^+ \rightarrow CH_4 \text{ (газ)}$

Для синтеза графеновых пленок методом ГФХО широко применяется метан в качестве углеродсодержащего прекурсора и металлические подложки из-за их каталитической активности в реакции пиролиза метана. Многие металлы имеют высокую способность к растворению углерода. Например, растворимость углерода в таких металлах как никель, железо, кобальт, палладий почти на два порядка выше, чем, в меди. От растворимости углерода в материале подложки зависят механизмы формирования графенового покрытия. Общепринятый механизм синтеза графена на подложках с низкой растворимостью в них углерода (например, меди) основывается на диссоциации молекул метана вблизи подложки, адсорбции атомов углерода на поверхности, их поверхностной диффузии и формировании кристаллической структуры графена непосредственно на поверхности подложки [46]. Механизмы формирования графена на никелевой подложке (и других, для которых растворимость углерода высока) существенно отличается и определяется следующими стадиями: 1. Диссоциация молекулы метана на поверхности подложки; 2. Диффузия углерода внутрь материала подложки; 3. Насыщение твердого раствора углерода в решетке никеля; 4. Охлаждение подложки; 5. Перенасыщение углеродного раствора; 6. Выход углерода на поверхность и формирование кристаллического графена.

Схематически механизмы роста графена на медной и никелевой подложке представлены на рисунке 7.

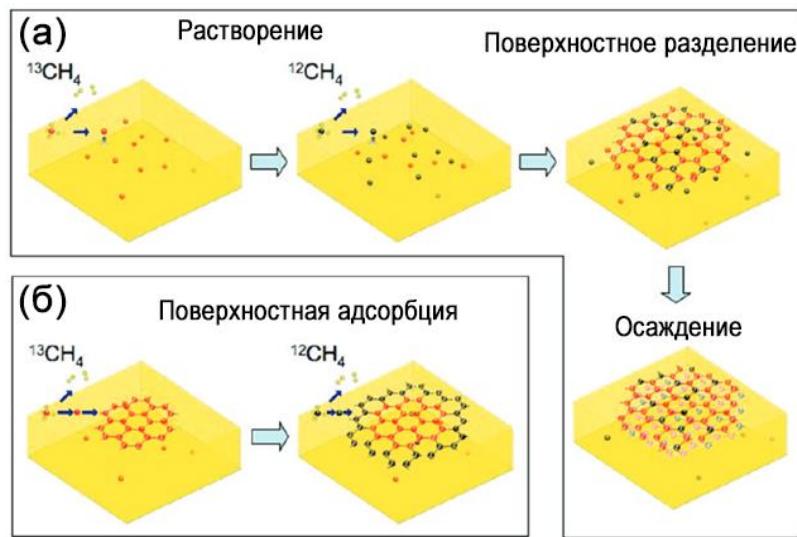


Рисунок 7. Схема роста графена на (а) – подложках с высокой растворимостью углерода, например, на никеле; (б) – подложках с низкой растворимостью углерода, например, на меди. Изображение адаптировано из [46].

Наличие таких механизмов в процессе формирования графена было выявлено, в частности, с использованием поочередного напуска в реакционную камеру обычного метана и метана, содержащего изотоп углерода ^{13}C [46]. Если преобладало поверхностное формирование графена, то после синтеза наблюдались кристаллиты графена, имеющие доменную структуру – четко различимые области с преобладанием ^{12}C и ^{13}C . Если же формирование графена происходило через промежуточный этап растворения графена в подложке, то в результате формировалось покрытие с равномерно распределенными атомами ^{12}C и ^{13}C в кристаллической решетке [46]. В большинстве случаев контроль толщины графенового покрытия при использовании никелевой подложки затруднен и получаемые пленки имеют структуру малослойного графена (до 10 слоев). В то время как на меди толщина покрытия имеет лучшую степень контролируемости и удается получать пленки монослойного графена на больших площадях подложки. Предложенные механизмы роста чаще всего не учитывают неоднородный состав подложек, влияние степени их поликристалличности на морфологию получаемых пленок, наличие дефектов и морфологических характеристик поверхности подложки. Выявлению влияния этих факторов на морфологию графеновой пленки, выращенной на поверхности поликристаллической никелевой подложки посвящена Глава 3 настоящего диссертационного исследования.

1.3. Дихалькогениды переходных металлов

1.3.1. Кристаллическая структура и электронные свойства

Дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) представляют собой класс слоистых кристаллических соединений, имеющих химическую формулу MX_2 , где M – атом переходного металла (Mo, W, Ta, Nb и др), а X – халькоген (S, Se, Te). Все ковалентные химические связи заключены внутри одного слоя, а между слоями, аналогично графиту, реализуется слабое Ван-дер-Ваальсово взаимодействие. В ДПМ можно выделить центральный слой, состоящий из атомов металла, который окружен с двух сторон слоями атомов халькогена. При этом каждый атом металла соединен ковалентными связями с тремя атомами халькогена, входящими в состав каждого из окружающих его слоев (верхнего и нижнего) атомов халькогена. Взаимное расположение атомов халькогена из разных подслоев также имеет значение. Большинство ДПМ, например, MoS_2 , WS_2 и др. при нормальных условиях находится в 2H (гексагональная фаза) состоянии, где подслои $X-M-X$ чередуются по типу ABA, а симметрия решетки характеризуется пространственной группой $P63/mcc$. Существует также метастабильная фаза 1T (тригональная) с пространственной группой симметрии $P3m1$ и чередованием подслоев по типу ABC. Кристаллическая структура ДПМ с 2H и 1T фазой приведена на рисунке 8.

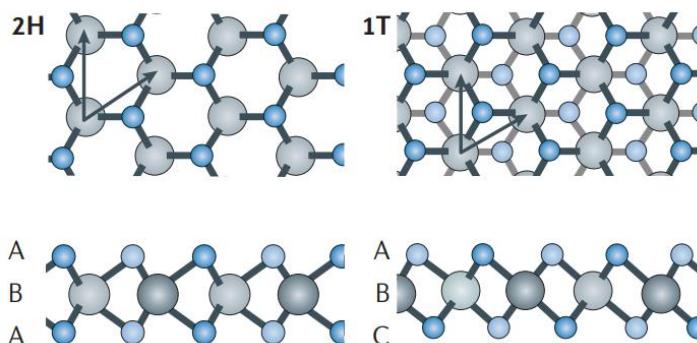


Рисунок 8. Кристаллическая структура ДПМ в 2H и 1T фазе. Изображение заимствовано из [3].

Большинство ДПМ природного происхождения находятся в фазе 2H, за исключением WTe_2 и некоторых других представителей [3]. У ряда переходных металлов (например, W, Mo) внешние s, p и d орбитали располагаются близко друг к другу по энергиям, и поэтому имеют тенденцию к гибридизации. Распространена d^2sp^3 гибридизация, в которой d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, s, px, py, pz орбитали «смешиваются» и формируют эквивалентные орбитали, направленные в углы равностороннего октаэдра. Такое расположение орбиталей ведет к минимизации электростатической энергии. Если же одна из троек орбиталей будет повернута на 120° относительно другой, то орбитали станут находиться ближе друг к другу и электростатическая

энергия заметно возрастет. Этим объясняется термодинамическая стабильность 2Н фазы и метастабильность 1Т фазы. У атомов халькогена, в свою очередь, реализуется sp^3 -гибридизация, однако среди этих орбиталей только две участвуют в формировании ковалентной связи. Объединение атомов переходных металлов с атомами халькогенов с описанными видами гибридизации в стехиометрическом соотношении 1:2 и обуславливает кристаллическую структуру слоя ДПМ. Не участвующие в формировании химической связи орбитали атомов халькогенов оказываются направлены в Ван-дер-Ваальсов промежуток между слоями [47]. Перекрытием этих орбиталей объясняется изменение зонной структуры ДПМ при изменении количества слоев [48], которое будет рассмотрено ниже.

Оставшиеся неспаренными d-электроны атома переходного металла заполняют образованные разрешенные зоны в электронном спектре. В зависимости от количества этих d-электронов зона может быть заполнена полностью или частично. При четном количестве d-электронов, как у Mo, W, Ti, Hf, Zr и др. структура проявляет полупроводниковые свойства, а при нечетном, как у V, Nb, Ta - металлические, полуметаллические или полупроводниковые, но с малой шириной запрещенной зоны [49].

Зонная структура ДПМ требует отдельного рассмотрения. В объемном случае она представляет собой шестиугольную призму. Максимум валентной зоны таких материалов как MoS₂, WS₂ находится в Г – точке зоны Бриллюэна, то есть в области, где волновой вектор электронов близок к нулю, а минимум зоны проводимости – посередине между К (и К') точками, расположенными в углах шестиугольного основания призмы, и Г точкой. Таким образом, в объемном виде ДПМ являются непрямозонными полупроводниками, так как дно зоны проводимости находится в другой области обратного пространства по отношению к потолку валентной зоны. Ширина непрямой зоны при этом равна 1.2 эВ для MoS₂. При уменьшении количества слоев до одного, зонная структура преобразуется и материал становится прямозонным – максимум валентной зоны, который находился в Г точке понижает свою энергию, переставая быть глобальным максимумом. Локальный максимум, который был в К и К' точках, в то же время, становится глобальным для валентной зоны. Ширина прямой зоны в этом случае равна 1.8 эВ для MoS₂ [50]. Процесс преобразования структуры энергетического спектра представлен на рисунке 9(а).

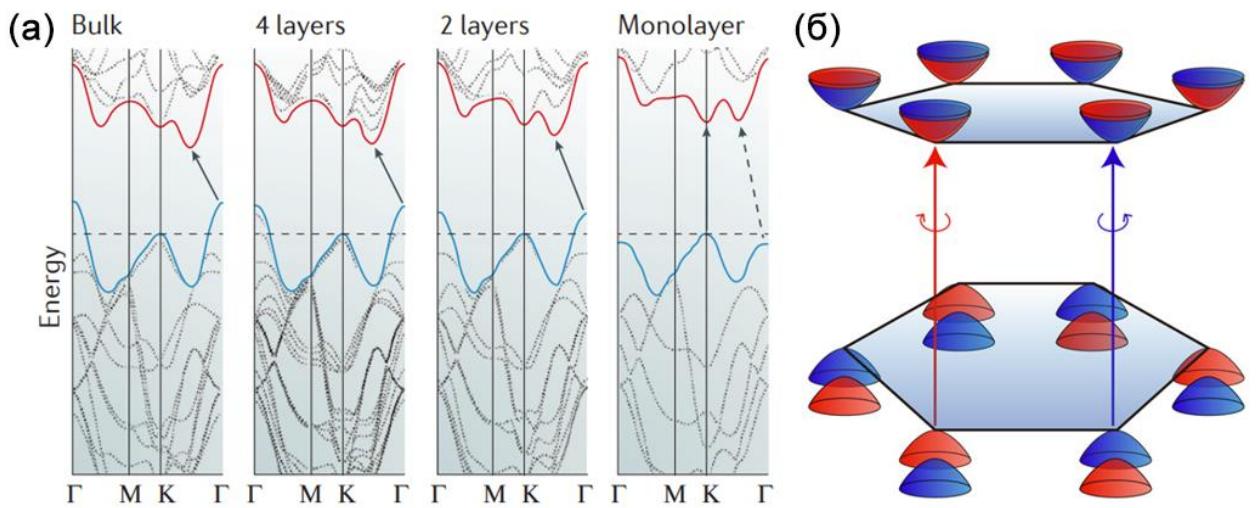


Рисунок 9. (а) – структура энергетического спектра электронов в зависимости от числа слоев ДПМ. Изображение заимствовано из [3]. (б) – Спиновое расщепление зоны проводимости и валентной зоны вблизи К и К' точек. Синим цветом указаны ветви со значением спина -1/2, а красным - +1/2. Изображение заимствовано из [51].

Формирование прямой запрещенной зоны ведет к тому, что электронные переходы, сопровождающиеся поглощением или испусканием фотона, идут со значительно большими вероятностями, так как не требуют участия третьей частицы – фонона, для высвобождения лишнего импульса. Благодаря этому, монослои ДПМ могут использоваться для создания эффективных светоизлучающих диодов и фотодетекторов [52]. Уменьшение запрещенной зоны и сдвиг экстремумов зон при переходе от одного к двум и более слоям связано с перекрытием не участвующих в формировании химических связей р-орбиталей атомов халькогена, туннелированием электронов и их делокализации между слоями. Еще одним отличием от графена является неэквивалентность К и К' точек зоны Бриллюэна из-за отсутствия центра симметрии в кристаллической решетке. Отсутствие центра симметрии и наличие сильного спин-орбитального взаимодействия (связанного с большой массой атомов) приводит к спиновому расщеплению ветвей валентной зоны и зоны проводимости, причем расщепление валентной зоны в К и К' составляет сотни мэВ (примерно 150 мэВ для MoS₂ и 430 мэВ для WS₂), а зоны проводимости – на порядок меньше (примерно 3 мэВ для MoS₂ и 30 мэВ для WS₂). В К и К' точках расщепление противоположно по знаку, что ведет к тому, что основное состояние электронов и дырок в разных долинах имеет разное спиновое состояние. Схема спинового расщепления представлена на рисунке 9(б). Электроны в разных долинах могут быть возбуждены светом с круговой поляризацией разного направления, это дает возможность управлять долинными и, следовательно, спиновыми состояниями, внося в них дисбаланс, путем освещения образца светом с определенной длиной волны и поляризацией.

Взаимодействие спиновых и долинных степеней свободы приводит к ряду уникальных эффектов, например, к так называемому долинному эффекту Холла [53]. Этот эффект заключается в появлении поперечного (холловского) напряжения при освещении образца циркулярно-поляризованным светом на длине волны, соответствующей одному из переходов между расщепленными ветвями валентной зоны и зоной проводимости с одним значением спина. Возбуждение светом с такими характеристиками избирательно заселяет одну из долин, и спины возбужденных электронов оказываются преимущественно направленными в одну сторону. Взаимодействие этих спинов с движением электронов под действием внешнего электрического поля (для упрощения, можно рассматривать как движение зарядов в магнитном поле, создаваемым ими самими) приводит к возникновению разности потенциалов на поперечных сторонах образца. При этом смена направления поляризации света приводит к смене знака холловского напряжения. Богатая спиновая и долинная структура ДПМ делает их особенно привлекательными для устройств спинtronики [54] и долинтроники [5].

Благодаря наличию запрещенной зоны удается создать эффективные транзисторы на основе ДПМ. Относительно низкие значения подвижности зарядов в ДПМ $20\text{-}1000 \text{ см}^2\text{B}^{-1}\text{s}^{-1}$ при комнатной температуре позволяют таким транзисторам работать на частотах не выше нескольких гигагерц [55]. Однако отношение тока между стоком и истоком во включенном состоянии к току в выключенном в транзисторах на основе ДПМ является самым высоким среди всех двумерных материалов и находится в диапазоне $10^5\text{-}10^8$, что делает ДПМ перспективными для устройств малопотребляющей логической электроники [35].

Еще одной уникальной характеристикой полупроводниковых ДМП является преобладание в их оптических свойствах эффектов, связанных с экситонами. Большая сила осциллятора экситонов приводит к тому, что в спектрах пропускания пики поглощения от экситонов оказываются сравнимы или даже более сильными по интенсивности чем привычное межзонное поглощение [56]. При этом экситоны наблюдаются не только в монослоях, но и в структурах, содержащих два или больше слоев, хотя связанные с этим эффекты в них менее выражены. Спиновое расщепление зоны приводит к возникновению нескольких видов экситонов в зависимости от того, к каким ветвям зоны проводимости и вблизи какой точки зоны Бриллюэна были исходные заряды. Так, например, вблизи К и К' точек в экспериментах наблюдается образование так называемых А- и В-экситонов. А-экситон образуется от ветвей, расположенных по энергии ближе друг к другу, а В-экситон – от ветвей, которые расположены дальше. Интенсивность фотолюминесценции от этих экситонов сильно отличается, так как заселенность уровней на В-ветви (лежащей ниже по энергии) дырками значительно меньше, чем населенность А-ветви. В то же время, в оптическом поглощении пики от А- и В-экситона

практически равны по интенсивности, так как от заселенности они зависят в меньшей степени [4]. Спектры поглощения ДПМ представлены на рисунке 10(а).

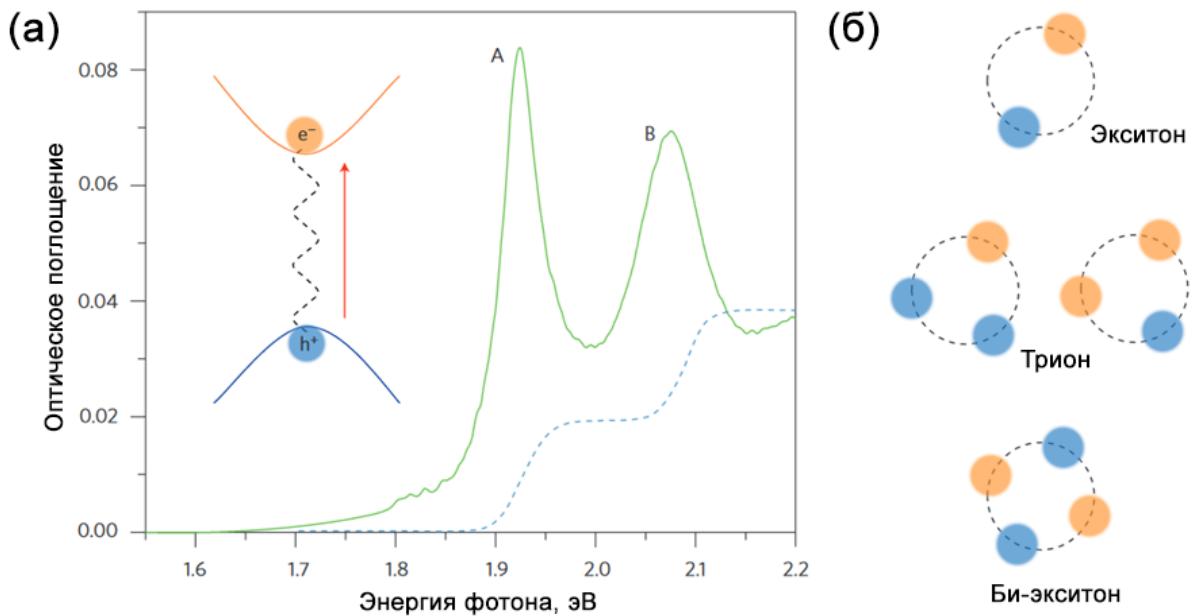


Рисунок 10. (а) - Спектры поглощения ДПМ. Сплошной линией показаны экспериментальные результаты, пунктирной – теоретические в отсутствии экситонных эффектов. (б) – схематическое представление экситонов, трионов и би-экситонов.

Из-за аномально высокой энергии связи экситонов даже энергия связи в более сложных зарядовых комплексах, например, трионах (квазичастицах, состоящих из одного электрона и двух дырок или наоборот) тоже оказывается необычайно большой, порядка 10-30мэВ, что делает их наблюдаемыми даже при комнатной температуре. Схематическое представление различных связанных состояний электронов и дырок в ДПМ представлено на рисунке 10(б).

Из-за отсутствия центра симметрии в кристаллической структуре многие ДПМ материалы проявляют пьезо- и сегнето-электрические свойства [57], на основе этого могут быть разработаны прототипы пьезо-генераторов и ячеек памяти.

1.3.2. Гетероструктуры на основе двумерных материалов

Значительный интерес для фундаментальных научных исследований и прикладных разработок представляют гетероструктуры на основе двумерных материалов с различными электронными характеристиками. При приведении в контакт двух полупроводников (как двумерных, так и объемных) происходит перераспределение зарядов между ними с образованием обедненной области на границе, толщина которой определяется длиной Дебая, и внутренних электростатических полей, ответственных за искривление зон вблизи границы. За счет искривления зон, в определенных типах гетероструктур, формируются потенциальные

ямы на границе, в которых скапливаются носители заряда. Локализованные на гетерогранице носители заряда могут обеспечивать появление новых свойств, например, поглощение в низкочастотных областях электромагнитного спектра. Помимо этого, разница между потолком валентной зоны в одном материале и дном зоны проводимости в другом материале в результате выравнивания уровней Ферми может оказаться меньше, чем ширина запрещенной зоны в исходных материалах. Эта особенность может использоваться для создания детекторов излучения и светодиодов, спектральная рабочая область которых соответствует более низкой энергии квантов, включая ИК диапазон [58].

Гетероструктуры, образованные из двумерных материалов, можно классифицировать на два основных типа: структуры Ван-дер-Ваальса и планарные (или внутриволновые, *in-plane*). Первые состоят из нескольких атомарно тонких слоев различных двумерных материалов, совмещенных друг с другом и удерживаемых посредством межмолекулярных взаимодействий — сил Ван-дер-Ваальса [59]. В таких системах область пространственного заряда охватывает весь объем материала, поскольку длина экранирования (длина Дебая) существенно превышает толщину отдельного слоя, которая, как правило, составляет менее одного нанометра. Электрическое поле, возникающее при разделении носителей заряда, также локализовано в пределах межслойного зазора. Благодаря малому расстоянию между слоями возможно туннелирование электронов из одного слоя в другой, что делает возможной реализацию устройств на их основе, таких как туннельные полевые транзисторы [60, 61]. К преимуществам данного типа гетероструктур можно отнести значительную площадь соприкосновения материалов и относительную технологическую простоту изготовления. Обычно такие структуры получают либо механическим способом — отделяя отдельные слои от объемного кристалла и совмещая их с помощью метода липкой ленты, — либо методами осаждения из газовой фазы. Схема, иллюстрирующая принцип построения Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур, приведена на рисунке 11(а).

Планарные гетероструктуры, напротив, формируются за счёт изменения химического состава вдоль одного атомарного слоя двумерного материала. В случае таких структур применимы методы анализа, аналогичные тем, что используются при изучении объемных гетеропереходов. Среди преимуществ этого типа гетероструктур следует выделить возможность более тонкого управления электронными характеристиками перехода благодаря усиленному перекрытию электронных облаков в различных зонах слоя (в случае резкого перехода), а также за счёт влияния морфологии границы раздела [62]. К недостаткам можно отнести меньшую площадь гетероперехода и технологическую сложность синтеза таких гетероструктур. РЭМ изображения кристаллитов, в которых реализованы планарные

гетеропереходы, представлены на рисунке 11(б). В литературе такого рода комбинации 2D материалов иногда называют 2D/2D гетероструктурами.

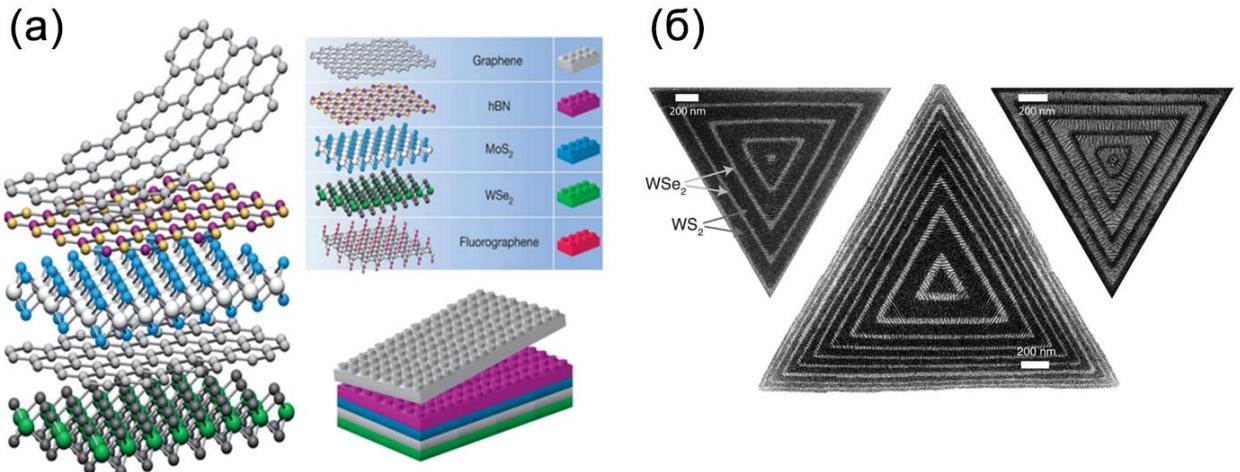


Рисунок 11 (а) – Схематическое представление Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур. Изображение заимствовано из [63] (б) – РЭМ изображения планарных гетероструктур WSe_2/WS_2 . Изображение заимствовано из [62].

Значительный научный и прикладной интерес вызывают также гетероструктуры, сочетающие в себе двумерные и объемные материалы, известные как 2D/3D-гетероструктуры. Такие системы находят широкое применение в областях электроники и оптоэлектроники [64]. Особую группу среди них составляют структуры, в которых трехмерным компонентом выступает металл. В зависимости от положения уровней Ферми в металлическом и двумерном компонентах гетероструктуры может происходить перераспределение носителей заряда, что ведет к образованию поверхностного заряда и формированию барьера Шоттки. Возникновение поверхностного заряда играет важную роль в формировании электрических контактов в полупроводниковых приборах, так как оно приводит к изменению положения уровня Ферми металла по отношению к энергетическим уровням полупроводника. Такие барьерные контакты используются не только в микро- и наноэлектронике, но и в смежных направлениях — фотонике, фотохимии и гетерогенном катализе. В частности, поверхностный заряд может существенно повысить химическую реакционную способность двумерного компонента. Под действием света в системе могут генерироваться дополнительные возбужденные электронные состояния, что способствует усилению катализических свойств материала [65]. Примером металлически проводящего материала может служить MoO_2 [66], и при его объединении с MoS_2 образуется гетероструктура типа $\text{MoS}_2/\text{MoO}_2$, обладающая свойствами барьера Шоттки и формирующая поверхностный заряд. Такая структура может быть использована как в создании электронных компонентов, так и в фотокатализитических

процессах, в том числе для водного электролиза с целью получения водорода — перспективного источника чистой энергии [67]. Наряду с этим, гетероструктуры на основе MoS₂ и WS₂ также представляют интерес для применения в электронной и оптоэлектронной технике благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам [68]. Следует отметить, что электронные свойства гетероструктур могут варьироваться в некотором диапазоне значений и существенно отличаться от электронных свойств составляющих их материалов, что делает их применение многообещающим для развития полупроводниковой техники.

1.3.3. Методы получения дихалькогенидов переходных металлов

Одним из распространенных методов изготовления образцов ДПМ для исследований служит механическое расщепление, аналогичное описанному в предыдущем разделе методу получения графена с помощью клейкой ленты. Также широко используются методы расщепления объемных кристаллов с помощью химических и электрохимических процедур, аналогично получению графена из графита [69]. Такие методы получения ДПМ обладают всеми же преимуществами и недостатками, как и в случае с графеном, а именно - позволяют получать единичные монослойные кристаллиты ДПМ размером несколько десятков микрон хорошего структурного качества, однако производство ДПМ материалов таким способом является не масштабируемым и не воспроизводимым в степени, соответствующей требованиям практического использования.

Возможным вариантом масштабируемого получения ДПМ пленок служит молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) [70]. МЛЭ реализуется в сверхвысоком вакууме (10^{-10} мбар) посредством формирования на подложке, нагретой до определенной температуры, материала, используя тщательно контролируемый поток атомов металла и халькогена. На подложке атомы образуют связи друг с другом и при определенных условиях выстраиваются в кристаллическую структуру. МЛЭ осаждение ДПМ заметно отличается от осаждения трехмерных материалов (таких как GaAs, например). В ДПМ материалах нет оборванных химических связей на поверхности слоев, из-за этого связи между слоями с подложкой являются слабыми ван-дер-ваальсовыми. По этой причине двумерные ДПМ можно осаждать таким способом практически на любые пассивированные поверхности (например, H-Si или F-Si) или друг на друга без необходимости согласования решеток. Несмотря на высокое качество получаемых пленок, осаждение ДПМ методами МЛЭ не дает устройствам на их основе составить конкуренцию имеющимся устройствам на основе традиционных объемных материалов.

Альтернативой МЛЭ может служить метод газофазного химического осаждения (ГФХО). В этом методе, как и в случае с графеном используются газообразные компоненты, содержащие переходные металлы и халькогены. Химические реакции в ходе такого ГФХО процесса в

общих чертах соответствуют стадиям, описанным в разделе 1.2.2.: активация газовой среды, химическая кристаллизация, химическое травление. Для исследовательских целей широко применяется разновидность ГФХО в виде метода металл-органического газофазного химического осаждения (МОГФХО). В этом методе в реакционную камеру подаются пары металл-органических соединений, например $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$. Высокая стоимость металл-органических прекурсоров и их крайняя токсичность сильно ограничивают возможности применения МОГФХО для производства конкурентоспособных устройств на основе ДПМ [71].

Более высокую распространенность получил метод ГФХО с использованием порошкообразных прекурсоров [72]. Стандартно используемая реакционная установка для реализации такого метода представляет собой кварцевую трубу диаметром 50-100мм, находящуюся в керамической печи. Внутри кварцевой трубы размещаются тигли с порошкообразными прекурсорами (например, MoO_3 , WO_3 , S) и подложка из кремния или сапфира. Из кварцевой трубы предварительно откачивается воздух с помощью форвакуумного насоса, а затем через нее пропускается инертный газ-носитель, например, аргон. С помощью печи кварцевая труба с ее содержимым нагреваются до температур порядка 700-1200°C. Прекурсоры MoO_3 , WO_3 , S возгоняются, их пары смешиваются и увлекаются газом-носителем аргоном к поверхности нагретой подложки, где и происходит реакция синтеза. Общая схема стандартно используемой установки ГФХО осаждения ДПМ материалов представлена на рисунке 12.

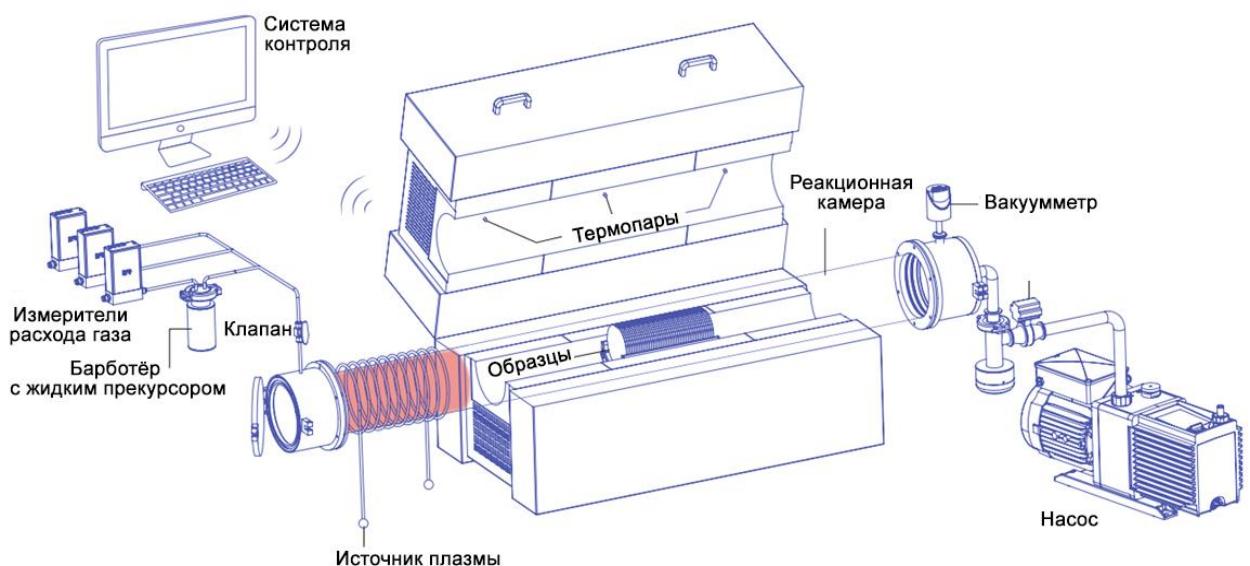
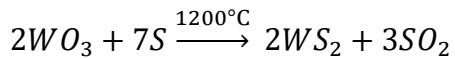
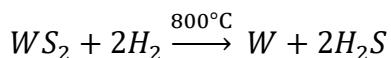


Рисунок 12. Схема стандартно используемой установки ГФХО синтеза с различными дополнительными модификациями. Изображение адаптировано из [44].

Химическую реакцию такого процесса, например, для синтеза WS_2 можно записать следующим образом [73]:



Для реализации реакции химического травления, необходимой для устранения дефектного и/или аморфного материала, совместно с аргоном через газовую трубу прокачивается определенное количество водорода. Реакцию травления (восстановления), можно записать следующим образом:



Исходя из баланса этих реакций, выбирается режим, позволяющий получение пленок нужной структуры. В процессе осаждения в состав газовой смеси могут быть внедрены примеси, которые, встроившись в кристаллическую структуру материала могут изменить тип его проводимости [74]. Меняя состав газовой среды в процессе синтеза возможно получение пленок переменного химического состава (гетероструктур), проявляющих свойства, отличные от характерных для составляющих ее материалов по отдельности [10, 75].

Наряду с монослойными пленками ДПМ с планарной ориентацией базовой кристаллографической плоскости, процессы получения которых были продемонстрированы, например, в [76], большой интерес представляют покрытия ДПМ в виде массивов вертикально-ориентированных кристаллитов. Кристаллиты в таких пленках слабо связаны с подложкой, и их свойства наиболее близки к свойствам «подвешенных» двумерных материалов. Такие пленки представляют интерес для применений в оптических детекторах и газовых сенсорах [77–79]. Несмотря на широкую распространенность метода ГФХО с использованием порошкообразных прекурсоров до сих пор процесс синтеза ДПМ остается не до конца изученным и оптимизированным для того, чтобы получать покрытия, с различными наперед заданными морфологическими, и, как следствие, физическими свойствами. Во многом процесс оптимизации затрудняет неполное понимание детальных механизмов формирования двумерных ДПМ материалов в процессе синтеза. Основными недостатками стандартно используемых ГФХО методик, затрудняющими формирование двумерных материалов необходимого высокого качества являются выступают:

- 1) Медленное изменение температуры содержимого трубы и долгий выход на рабочие параметры. Весь процесс синтеза от момента начала нагрева и до момента охлаждения длится около часа, в то время как длительность самого процесса ГФХО синтеза на рабочих значениях составляет около 10 мин.
- 2) Отсутствие методики контроля структурно-морфологических характеристик пленок непосредственно внутри камеры синтеза существенно замедляет определение

зависимости характеристик пленки от параметров синтеза. В установках МЛЭ, например, для этих целей используют анализ морфологии и структуры осаждаемого покрытия с помощью рассеяния и/или дифракции электронов непосредственно в процессе роста пленок.

- 3) Возможность контролируемого задания только одного значения температуры на подложке. В то время как для ускорения установления взаимосвязи структурно-морфологических свойств пленки от температуры подложки оптимальным было бы использование неравномерного нагрева подложки с возможностью контроля температуры в широком диапазоне значений.
- 4) Затруднен процесс смены прекурсоров для синтеза гетероструктур на основе ДПМ. Обычно в стандартно используемых ГФХО установках для синтеза гетероструктур процесс смены прекурсоров сопровождается охлаждением образца и напуском атмосферного воздуха в камеру, что оказывает сильное влияние на структуру выращенной на предыдущем этапе пленки. Существует единичное число работ, в которых сообщается о создании гетероструктур ДПМ без прерывания ГФХО процесса и контакта осаждаемого материала с воздухом на его промежуточных стадиях [80].

Устранение этих и других недостатков стандартных ГФХО систем, препятствующих изучению механизмов формирования двумерных материалов и получению их образцов, отвечающих требованиям практического применения, требует дальнейших исследований и послужило одной из мотиваций для данной работы.

1.4. Методы исследования двумерных материалов

Образцы двумерных материалов чаще всего представляют собой очень тонкую пленку (вплоть до атомарной толщины), расположенную на поверхности определенной подложки, толщина которой на много порядков больше. Для исследования таких тонких покрытий многие традиционно используемые для анализа структуры твердых тел методы оказываются мало применимы, к ним относится, например, ЯМР и ЭПР спектроскопия, методы рентгеновской дифракции, ЭДС спектроскопия и др. Связано это с тем, что в данных методах исследуется «объем» вещества, в который двумерный материал входит в ничтожно малых количествах, и отличить его вклад от вклада подложки затруднительно. В области изучения двумерных материалов выработалась практика использования методов, обеспечивающих наиболее полную информацию о структуре и свойствах атомарно тонких пленок.

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) стал мощным инструментом для исследования двумерных материалов, таких как графен, дисульфид молибдена и др. Этот метод основан на явлении неупругого рассеяния света, при котором фотоны взаимодействуют

в процессе рассеяния с колебаниями кристаллической решетки (фононами) материала, что приводит к изменению их энергии и, соответственно, частоты. Так как оптические фононы разных мод колебаний имеют разные частоты (вблизи нулевых волновых векторов), то для каждой моды в спектре КРС проявляются соответствующие им относительно узкие линии излучения. Таким образом, КРС спектр выступает в качестве «отпечатков пальцев» для исследуемого вещества и может использоваться для его идентификации.

В случае двумерных материалов спектроскопия КРС позволяет также точно определить количество слоев в материале. Например, для графена положение и форма КРС пиков (таких как G-пик и 2D-пик) изменяются в зависимости от числа слоев [81]. Аналогично, для MoS₂ частота и интенсивность мод E²g и A₁g зависят от толщины материала [82]. КРС спектры отражают симметрию кристаллической решетки и колебательные моды, характерные для конкретной структуры. Это позволяет идентифицировать фазы материала (например, 1T- или 2H-фазы в MoS₂) [83] и обнаруживать дефекты или искажения решетки. Сдвиги КРС пиков могут указывать на наличие механических напряжений или деформаций в материале [84]. Это особенно важно для изучения взаимодействия двумерных материалов с подложками или другими слоями в гетероструктурах. Наличие дефектов или примесей в материале может приводить к появлению дополнительных пиков в КРС спектре или изменению интенсивности существующих пиков [85], что позволяет оценить качество материала и степень его чистоты. К преимуществам метода относится неразрушающий характер (материал не повреждается в процессе анализа), высокая чувствительность (возможность обнаруживать даже незначительные изменения в структуре или свойствах материала), относительно высокое пространственное разрешение, ограниченное дифракционным пределом (возможность исследовать локальные области материала с помощью конфокальной микроскопии). Однако, для некоторых материалов интенсивность КРС сигнала может быть слабой, что требует использования высокочувствительного оборудования. Интерпретация спектров может быть сложной, особенно для сложных гетероструктур или материалов с сильными взаимодействиями между слоями.

Зачастую, в рамках одного прибора вместе со спектрами КРС имеется возможность анализа фотолюминесценции (ФЛ) образцов. Спектры фотолюминесценции несут информацию о внутренней электронной структуре материала. Так, например, для ДПМ ФЛ наблюдается только при малом количестве слоев в кристаллите. Связано это с тем, что, во-первых, при малой толщине лучше проявляются экситонные свойства (из-за отсутствия диэлектрического экранирования), а во-вторых, с тем, что материал переходит от непрямозонной структуры электронного спектра к прямозонной [50, 86]. Также из анализа ФЛ, связанной с рекомбинацией экситонов, удается определить степень легирования материала [87].

Кристаллическая структура образцов чаще всего исследуется методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения. Принцип работы ПЭМ основан на использовании пучка высокоэнергетических электронов, которые проходят через тонкий образец, взаимодействуют с его атомами и создают изображение или дифракционную картину небольшого участка пленки [88]. Электроны имеют ограниченную длину пробега в твердом материале, поэтому необходимо проведение определенных подготовительных процедур для истончения образца (делающих его прозрачным для электронов) или для переноса двумерного материала на специальные сетки-держатели. С помощью данного метода удается идентифицировать отдельные точечные дефекты в структуре двумерного материала [89].

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) используется для анализа морфологии поверхности синтезируемых пленок. В этом методе сфокусированный электронный пучок сканирует по поверхности подложки, выбивая из области воздействия вторичные электроны низкой энергии. Детектором регистрируется интенсивность потока этих вторичных электронов. Помимо вторичных электронов, в области воздействия генерируются и другие виды сигнала, например, обратно-отраженные электроны, фотоны видимого излучения (катодолюминесценция), тормозное и характеристическое рентгеновское излучение. Все эти виды излучения исходят из разных глубин в материале [90]. Наименьшую глубину генерации имеют именно вторичные электроны, которые несут, таким образом, информацию о непосредственной поверхности образца, что и является предметом интереса в случае двумерных материалов. Кроме того, для наиболее эффективного исследования атомарно тонких пленок, энергия электронов в падающем пучке должна быть минимальна, чтобы обеспечить увеличение выхода полезного сигнала по отношению к фоновому [91].

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) получил широкое распространение для исследования химического состава двумерных материалов. Образец помещается в сверхвысоковакуумную камеру, где подвергается воздействию рентгеновского излучения, под действием которого в результате фотоэффекта происходит эмиссия электронов. Анализируя энергетический спектр электронов можно делать вывод об элементном составе, структуре химической связи, локальном окружении атомов, составляющих материал [92]. Электроны в этом методе испускаются материалом, атомами, расположенными на глубине порядка 1 нм в материале образца, что делает этот метод особенно привлекательным для изучения двумерных материалов, так как позволяет избавиться от влияния подложки. Сверхвысокий вакуум при измерениях необходим для устранения слоя адсорбированных молекул и других примесей на поверхности образца, которые могут существенно искажить данные измерений.

К недостаткам всех вышеперечисленных методов можно отнести то, что они с большими трудностями и ограничениями могут быть использованы для исследования структуры пленок в процессе синтеза. Условия проведения анализа этими методами радикально отличаются от используемых в наиболее распространенных методиках осаждения двумерных материалов [93]. По этой причине использование этих методов для анализа формирования материалов непосредственно в процессе осаждения крайне затруднительно или невозможно.

В тоже время, методы зондовой микроскопии позволяют получить трехмерное изображение поверхности пленок с субнанометровым пространственным разрешением. Применительно к исследованию двумерных материалов (таких как графен, дисульфид молибдена (MoS_2) и другие), зондовая микроскопия предоставляет уникальные возможности для изучения их топографии, механических, электрических и функциональных свойств. Основные методы зондовой микроскопии включают атомно-силовую микроскопию (ACM) и сканирующую туннельную микроскопию (STM). В зондовой микроскопии используется острая игла (зонд), которая сканирует поверхность образца. Зонд перемещается над поверхностью с высокой точностью с помощью пьезоэлектрических элементов.

В зависимости от конкретной реализации, зонд может взаимодействовать с поверхностью через различные силы. В атомно-силовой микроскопии (ACM) зонд взаимодействует с поверхностью механически (например, посредством силы Ван-дер-Ваальса или электростатической силы). В сканирующей туннельной микроскопии (STM) зонд в виде острой металлической иглы с радиусом закругления в один атом регистрирует туннельный ток, возникающий между зондом и поверхностью при приложении напряжения и уменьшении расстояния до значения порядка 1 нм. Сигнал, возникающий при взаимодействии зонда с поверхностью, регистрируется и преобразуется в изображение или данные о свойствах материала. Зондовая микроскопия позволяет получать изображения поверхности двумерных материалов с атомарным разрешением. Например, с помощью ACM можно визуализировать отдельные слои графена или MoS_2 , а также определять их толщину [94]. Метод позволяет изучать дефекты, складки, загрязнения и другие особенности поверхности. С помощью ACM можно измерять механические свойства двумерных материалов, такие как модуль упругости, адгезию и жесткость [95]. Это достигается за счет регистрации силы взаимодействия между зондом и поверхностью. Например, можно изучать, как ведет себя графен или MoS_2 при механической деформации. STM позволяет изучать электронную структуру двумерных материалов, измеряя зависимости туннельного тока от напряжения и анализировать электронную структуру точечных дефектов в кристаллической решетке [96]. Это дает информацию о локальной плотности электронных состояний. ACM в режиме Кельвин-зондовой микроскопии (КЗМ) позволяет измерять работу выхода и распределение потенциала

на поверхности [97]. Зондовая микроскопия может быть использована для изучения пьезоэлектрических, ферроэлектрических и других функциональных свойств двумерных материалов. Например, с помощью пьезо-силовой микроскопии (ПСМ) можно изучать пьезоэлектрические эффекты в материалах, таких как MoS₂ [98]. Зондовая микроскопия позволяет не только исследовать, но и манипулировать материалом наnanoуровне. Например, с помощью зонда можно перемещать атомы или создавать nanoструктуры на поверхности.

Измерительная головка зондового микроскопа может быть изготовлена в довольно компактном виде [99]. Измерения не требуют специальных условий (создания вакуума) и специальной подготовки образца, как в случае с электронными микроскопами. Эти обстоятельства делают возможным установки измерительной головки зондового микроскопа непосредственно в реакционной камере для исследования изменения морфологических свойств материала непосредственно в процессе синтеза (или между этапами) без необходимости извлечения синтезируемых образцов из реактора.

Все вышеописанные методы были использованы в данной работе, модели приборов и имена операторов приведены ниже:

РЭМ: РЭМ, Supra 40, Carl Zeiss. Операторы: Сапков И. В., Божьев И. В.

КРС и ФЛ: Спектрометр HORIBA LabRAM HR Evolution UV–VIS–NIR–Open с возбуждением с помощью лазера Nd:YAG 532 nm, 14 mW. Операторы: Федотов П.В., Арутюнян Н. Р., Бокова-Сирош С. Н.

ПЭМ: FEI Tecnai Osiris. Оператор: Хмеленин Д. Р.

РФЭС: Kratos Axis Ultra DLD. Оператор: Дворяк С. В.

АСМ, СТМ: Модифицированный микроскоп СММ-2000 (АО «Завод ПРОТОН»). Оператор: Логинов А. Б.

Глава 2. Изменение морфологии поверхности подложек при высокотемпературном отжиге

Как указывалось в Главе 1, выявление морфологических особенностей атомарно тонких слоев двумерных материалов требует использования специальных подходов, одним из которых может служить использования сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) непосредственно в ростовой камере. В данной главе представлено описание исследований по разработке сканирующего зондового микроскопа (СЗМ), размещаемого в реакционной камере, используемой при ГФХО синтезе пленок двумерных материалов, а также результаты изучения с помощью созданного СЗМ морфологических особенностей графеновых пленок, формирующихся на никелевой подложке с помощью пиролиза метана, и ДПМ пленок (MoS_2 , WS_2), образующихся при использовании порошкообразных прекурсоров (MoO_3 , WO_3 , S).

2.1. Разработка сканирующего зондового микроскопа

2.1.1. Принцип работы СТМ и АСМ

Сканирующая зондовая микроскопия известна как метод получения трехмерных изображений поверхности образцов. Радиус кривизны зонда, взаимодействующего с поверхностью, составляет от атомарного до нескольких десятков нанометров. Зонд перемещается над поверхностью образца с субнанометровой точностью, при одновременном измерении одного или нескольких параметров взаимодействия и, таким образом, построении трехмерного изображения исследуемой поверхности. Положение зонда относительно координатных осей X, Y, Z осуществляется с помощью трех пьезоэлектрических элементов, обеспечивающих линейное перемещение при подаче электрического напряжения. За счет точного контроля подаваемого напряжения, величины контролируемых перемещений зонда могут составлять доли нанометра. В конкретных реализациях СЗМ используются разные виды взаимодействия зонда с образцом, которые отражаются в их названии. Основными методиками СЗМ, использующимися для исследования поверхности твердых тел являются сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ).

В СТМ режиме между острием металлической иглы (с радиусом атомарного размера) и поверхностью образца, проводящего электрический ток, прикладывается электрическое напряжение, величина которого обычно составляет от нескольких сотен мВ до нескольких В. При расстоянии порядка 1 нм между иглой СТМ и поверхностью образца протекает электрический ток, связанный с туннелированием электронов. Величина туннельного тока экспоненциально зависит расстояния. При уменьшении расстояния на величину порядка 0.1 нм туннельный ток возрастает в примерно 10 раз. Система обратной связи постоянно измеряет величину туннельного тока и подстраивает расстояние между иглой (напряжение на Z-

пьезоманипуляторе, пропорциональное его удлинению) и образцом таким образом, чтобы туннельный ток был постоянным. В применении к анализу морфологии образцов, можно считать, что таким образом строится трехмерная карта поверхности образца.

Метод АСМ основан на механических силах между заострённым зондом и поверхностью образца. При большом расстоянии между острием и поверхностью преобладают силы притяжения Ван-дер-Ваальсовой природы, а при малых – силы, связанные с отталкиванием перекрывающихся электронных орбиталей атомов. Зонд, выполненный чаще всего в виде пирамиды с острой вершиной, закрепленной на гибкой балке, другой конец которой закреплен на массивном основании. Вся система вместе обычно называется кантileвером (от англ. cantilever – балка). Приложении силы между зондом и образцом балка изгибается. Изгиб этой балки детектируется системой обратной связи. В большинстве случаев детектирование изгиба осуществляется с помощью измерения отклонения пятна, создаваемого пучком лазерного излучения, отраженным зеркальной поверхностью балки (лазерного «зайчика»), с помощью четырех-секционного фотодиода. Система обратной связи задает удлинение Z-пьезоманипулятора так, чтобы изгиб балки был постоянным. Работу АСМ в таком режиме называют контактной модой. Регистрация и запоминание с помощью ЭВМ координат X и Y, характеризующих положение на исследуемой поверхности образца, и удлинения Z-манипулятора формирует трехмерную морфологическую картину. АСМ зонды имеют радиус заострения существенно больше, чем у СТМ, что снижает разрешающую способность. Однако, возможность исследования непроводящих образцов, сделало метод АСМ одним из наиболее распространенных методов сканирующей зондовой микроскопии.

2.1.2. Основные помехи при получении СЗМ изображений

Одним из основных препятствий, влияющих на получение изображений поверхности с нанометровой и субнанометровой точностью, являются внешние механические вибрации. Даже при незначительных (для большинства случаев) вибрациях образца или иглы с амплитудой порядка 0,1 нм, амплитуда туннельного тока будет меняться в широком диапазоне значений, что может катастрофически сказываться на возможности получения и качестве изображения. Необходимая виброизоляция достигается подавлением колебаний на резонансных частотах пьезо-манипуляторов и системы «зонд-образец». Особенное большое внимание проблеме виброизоляции необходимо, если СЗМ применяется в вакуумных системах или системах ГФХО, где используются механические насосы, создающие большой уровень механических вибраций.

Система «зонд-образец», в которой распространяются механические колебания, включает множество составных элементов (сам зонд, пьезо-манипуляторы, основание пьезо-манипуляторов, тело микроскопа, система подвода образца, столик для образцов, и, наконец,

сам образец), и ее резонансные частоты с большим трудом поддаются расчетам. Вместо точных расчетов, на практике, руководствуются весьма общими соображениями, упрощенно рассматривая систему «зонд-образец» в виде вилки камертона, на одной из пластин которого расположен зонд, а на другой – образец. Резонансная частота в такой простейшей модели с точностью до численных коэффициентов порядка единицы, определяется следующей формулой [100]:

$$f \sim \frac{1}{L^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}}$$

Где L – длина вилки камертона, E – модуль Юнга, ρ – плотность материала, I – момент инерции сечения вилки камертона, A – площадь сечения. Из анализа этой формулы видно, что наиболее сильную зависимость резонансная частота имеет именно от длины балки. Таким образом, при для уменьшения влияния этого параметра в конструкции СЗМ необходимо обеспечить минимальную длину элементов, по которым распространяются возмущения по пути от остряя зонда микроскопа до образца. Существенная часть этой длины приходится на пьезоманипуляторы. Существует большое разнообразие используемых пьезоманипуляторов. Например, первый СТМ, за изобретение которого присудили Нобелевскую премию Г. Биннигу и Г. Рореру в 1986, использовал в качестве манипулятора цельный кристалл кварца. Такая конструкция имеет очень высокие резонансные частоты, однако сильно ограничена по величине поля, доступного для сканирования. В современных микроскопах наиболее популярно использование в качестве пьезо-манипуляторов одной (или нескольких) пьезотрубки с разделенными электродами, на незакрепленном фланце которой находится зонд. Подача напряжений на электроды, совместно со специальной поляризацией пьезокерамики, из которой изготовлена пьезотрубка, приводит к ее изгибу и удлинению, обеспечивая перемещение зонда вдоль X-, Y-, и Z-направлений. В отличие от конструкции с кварцевым кристаллом, в случае использования пьезотрубки именно она является звеном системы «зонд-образец» с наименьшей частотой собственных колебаний. Поэтому повышение частоты собственных колебаний трубки является приоритетной задачей для оптимизации влияния внешних механических колебаний. Резонансная частота балки, закрепленной с одного конца и имеющей на свободном конце фланец массы m , может быть получена в рамках классической теории Эйлера-Бернулли [101] и задается выражением

$$f_{\text{собств}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m}$$

Где k – упругость балки при ее изгибе, определяющаяся выражением

$$k = \frac{3EI}{L^3}$$

Где L – длина балки, E – модуль Юнга пьезокерамики, J – геометрический момент инерции сечения. В случае использования в качестве балки трубы с внешним диаметром D и внутренним диаметром d , J выражается следующим образом:

$$J = \frac{\pi(D^4 - d^4)}{64}$$

Для подавления колебаний, в первую очередь, на частоте $f_{\text{собств}}$ может использоваться пружинный подвес высокой добротности Q , резонансная частота которого на несколько порядков меньше частоты $f_{\text{собств}}$. Вдали от резонансной частоты подвеса $f_{\text{подв}}$, амплитуда колебаний подвеса $A(f)$ на частоте $f_{\text{собств}}$ спадает как

$$A(f_{\text{собств}}) \sim \frac{1}{\sqrt{f_{\text{собств}}^4 - f_{\text{собств}}^2 f_{\text{подв}}^2 / Q}}$$

Таким образом, чем выше резонансная частота системы «зонд-образец», определяемая, главным образом, частотой $f_{\text{собств}}$, по отношению к частоте подвеса $f_{\text{подв}}$, тем сильнее подавляются колебания зонда относительно образца.

Другим явлением, затрудняющим получению изображения с высоким разрешением, является эффект температурного расширения. При общей длине элементов микроскопа, расположенных между зондом и образцом, равным 10 см, и коэффициентом температурного расширения по порядку величины равным $10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Изменение на 1 градус температуры, может приводить к изменению геометрических размеров, как микроскопа целиком, так и его отдельных составляющих, до 100 нм. Это требует создания особых условий по температурной стабильности измерительной системы в целях получения изображений на высоком увеличении, и, в особенности, при изучении атомарной структуры. Нестабильность температурного поля конструкции микроскопа во времени в комбинации со сравнительно медленным процессом сканирования (порядка 5-10 минут) приводит к тому, что поверхность дрейфует с определенной скоростью из-под области сканирования зонда, формируя характерное изображение, «смазанное» в направлении дрейфа. Существуют методики, позволяющие, при не слишком большой скорости температурного дрейфа, компенсировать его. Они основываются на том, что рельеф изображения при сканировании от строчки к строчке должен меняться на относительно небольшую величину при отсутствии дрейфа. Корреляционный анализ следующих друг за другом строчек позволяет вычислить направление и величину термодрейфа и скорректировать процесс сканирования непосредственно в процессе измерения, либо соответствующими образом исказить форму изображения к скомпенсированному виду уже после его получения [102]. При проведении

высокотемпературных экспериментов, где образец нагревается до температур порядка 1000°C анализ тепловых потоков, прогрева различных частей микроскопа и направления и величины температурных расширений различных точек образца относительно зонда выходит на первый план и требует тщательной проработки. Из-за различия в коэффициентах линейного температурного расширения и, непосредственно, в разности температур образца с участком столика для образцов, на который он крепится, процесс нагрева образца сопровождается проскальзыванием поверхности образца относительно столика. В процессе изменения температуры, в результате наличия ненулевой шероховатости поверхности, в каждый момент времени есть определенная точка на образце, не изменяющая своего положения относительно столика. Обычно точное положение этой точки предугадать невозможно, и, более того, она меняет свое положение со временем. Особенно сильно эта точка может изменять свое положение при переходе от нагрева образца к его охлаждению. Это обстоятельство приводит к тому, что при нагреве образца и его охлаждении до исходной температуры зонд микроскопа может находиться над областью, расположенной на существенном расстоянии от первоначальной области. Это препятствует наблюдению методом сканирующей зондовой микроскопии динамики изменения морфологии поверхности на одной и той же области на образце между стадиями высокотемпературных процессов, к которым относится и ГФХО синтез двумерных материалов.

2.2. Исследование морфологии пленок непосредственно в реакционной камере ГФХО с помощью зондового микроскопа

2.2.1. Компенсация температурного дрейфа

В целях компенсации температурного дрейфа, возникающего в результате нагрева образца до температур порядка 1000°C и минимизации необратимого проскальзывания при его охлаждении в конструкции микроскопа было реализовано несколько технических решений, ключевыми моментами которых являются:

1. Локальный нагрев образца, расположенного в специальном держателе микроскопа, без прогрева основного объема реакционной камеры
2. Минимизация передачи тепла от нагретого образца до тела микроскопа с целью минимизации нагрева и теплового расширения его составных частей
3. Использование в качестве материала столика для образцов – плавленого кварца, как вещества с одним из самых низких коэффициентов температурного расширения и теплопередачи
4. Увеличение теплоемкости тела микроскопа для уменьшения его нагрева.

5. Использование трехточечной системы крепления образца на гибких опорах для обеспечения обратимости перемещений образца, связанных с его расширением при изменении температуры, и стабильного положения неподвижной точки в этом процессе

В качестве основы конструкции сканирующего зондового микроскопа была выбрана модель СММ-2000 производства АО «Завод ПРОТОН». Его модернизация была согласована с производителем. В исходной модели тело измерительной головки было изготовлено из алюминия марки Д16, однако нержавеющая сталь марки 08Х18Н10 (304 в зарубежных маркировках) обладает большей теплоемкостью, в расчете на единицу объема вещества ($3,76$ против $2,4$ $\text{Дж}\cdot\text{°C}^{-1}\cdot\text{см}^{-3}$), и меньшим коэффициентом линейного температурного расширения ($17\cdot10^{-6}$ против $23\cdot10^{-6}$ °C^{-1}), поэтому на АО «Завод ПРОТОН» было изготовлено тело измерительной головки из нержавеющей стали 08Х18Н10.

Схема изготовленного столика для образцов представлена на рисунке 13(а).

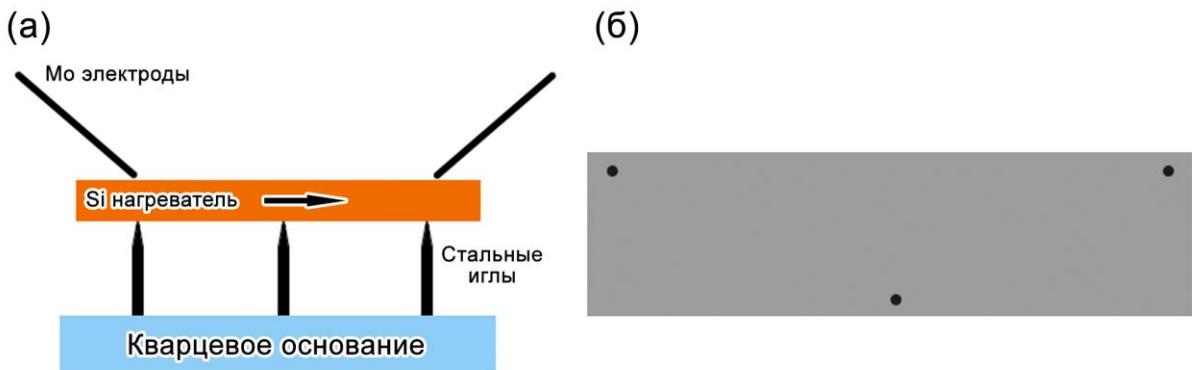


Рисунок 13. (а) – схема столика для образцов, (б) – схематическое расположение углублений в кремниевом нагревателе

Основание столика для минимизации температурного расширения и теплопередачи к телу микроскопа было выполнено из плавленого кварца, у которого эти показатели равны $0,55\cdot10^{-6}$ °C^{-1} и 1.4 $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ и являются одними из самых низких среди используемых конструкционных материалов. К основанию с помощью термостойкой эпоксидной смолы с алюмосиликатными примесями TorrSeal прикреплены три заостренные иглы из нержавеющей стали. На этих трех иглах расположена кремниевый нагреватель, выполненный из кремниевой пластины марки ЭКЭС-0,015 размерами 20×7 мм^2 и толщиной 600 мкм . С обратной стороны кремниевой пластины с помощью лазерного резака (установка Signatone CM-250) сформированы три углубления диаметром 50 мкм и глубиной 100 мкм (рисунок 13(б)). Кремниевый нагреватель опирался на три стальных иглы так, чтобы их острия попадали в

вырезанные отверстия. Благодаря такой конструкции, при нагреве кремниевой пластины до температур порядка 1000°С и связанным с этим расширением, острия игл оставались фиксированными по центру углублений. Сами иглы при этом упругим и обратимым образом деформировались. В ходе термического расширения существует одна неподвижная точка, которая не изменяет своего положения при изменении температуры. При расположении зонда микроскопа над этой точкой эффекты температурного дрейфа будут сведены к возможному минимуму и станут применимы программные методы компенсации термодрейфа. Использование стальных игл позволяет также минимизировать теплопередачу за счет использования контакта с нагревателем малой площади (около 2000 мкм² для одной иглы) из-за небольшого диаметра игл, составляющего 0,8 мм, и относительно большой их длины, около 8 мм. Кремниевый нагреватель прижимается к иглам с помощью двух электродов, выполненных из молибденовой проволоки диаметром 0,6 мм, которые также подводят к нагревателю электрический ток, обеспечивая его нагрев до температур порядка 1200°С за счет омического выделения тепла. Столик располагался на стандартном пьезо-инерциальном механизме подвода микроскопа СММ-2000.

2.2.2. Виброразвязка

При использовании СЗМ головки внутри реакционной камеры главным источником вибраций является форвакуумный пластинчато-роторный насос. Частота вращения насоса составляет 2800 об/мин, что соответствует вибрациям на частоте примерно 50 Гц. Сканер микроскопа выполнен в виде трубки длиной $L = 15$ мм, внешним диаметром $D = 9$ мм, внутренним диаметром $d = 8$ мм, материал трубки - пьезокерамика PZT-8 с модулем упругости $E = 6,3 \cdot 10^{10}$ Па, и массой трубки вместе с фланцем $m = 2$ г. Резонансная частота такого сканера составляет около 9 кГц. Резонансная частота игольчатого трехточечного держателя образцов вместе с керамической пластиной при ее массе 0,2 г, длине игл 8 мм, диаметре 0,8 мм и модуле упругости $2,2 \cdot 10^{11}$ Па составляет около 20 кГц. Несмотря на то, что характерные резонансные частоты сканера лежат довольно далеко от основной частоты механических колебаний, связанных с работой вакуумного насоса, были сделаны дополнительные пружинные опоры для лучшей фильтрации частот механических колебаний. Частота собственных колебаний пружинных опор составила 2 Гц, что обеспечивает эффективное подавление основной частоты 50 Гц и частот колебаний, лежащих вблизи основных резонансных частот подсистем СЗМ головки.

2.2.3. Испытания конструкции зондового микроскопа

Для проверки способности модифицированного сканирующего зондового микроскопа получать изображения одной и той же области на поверхности образца при его нагреве до

температуры порядка 1000°C и последующем охлаждении была собрана реакционная камера, ставшая в дальнейшем основой для проведения ГФХО процессов синтеза графеновых и ДПМ пленок. Схема камеры представлена на рисунке 14.

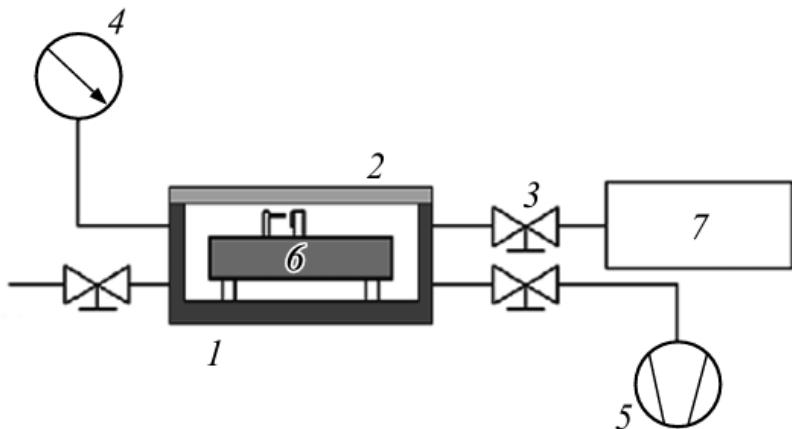


Рисунок 14. Схема реакционной камеры ГФХО синтеза с расположенным внутри СЗМ. (1) – вакуумная камера, (2) – просмотровое окно, (3) – игольчатый вакуумный натекатель, (4) – вакуумметр, (5) – вакуумный насос, (6) – измерительная головка СЗМ с расположенным в ней образцем, (7) – система подачи газов. Изображение заимствовано из [A3].

Реакционная камера состоит из основной вакуумной камеры объемом 5 л, просмотрового окна, системы вакуумной откачки, напуска газов, вакуумметра, токовводов, и головки СЗМ, на держателе которого располагается сам образец. В рамках тестовых измерений в качестве образца был использован сам кремниевый нагреватель, у которого сторона, обращенная к зонду микроскопу, была отполирована. На кремниевую пластину (нагреватель) наносилась капелька суспензии наноалмазов, размер которых равен примерно 100 нм. Далее капля высыхала при небольшом нагреве пластины до 60°C и на ее поверхности образовывались скопления (агрегаты) наноалмазов и одиночные наноалмазные частицы. Микроскоп был переведен в режим атомно-силовой микроскопии (АСМ) и с помощью него были получены карты морфологии поверхности до отжига. Далее проводился отжиг в вакууме 10^{-2} мбар путем пропускания через кремниевую пластину тока 2,3 А, при этом она нагревалась до примерно 1000°C в течение одной минуты, затем охлаждалась до комнатной температуры. После этого были сняты АСМ изображения того же самого места на поверхности в условиях вакуума и без выноса образца из реакционной камере. Эта процедура повторялась несколько раз, итоговая последовательность полученных АСМ изображений приведена на рисунке 15. Из полученной серии изображений можно сделать следующие выводы. Во-первых, при нагреве и охлаждении кремниевой пластины действительно происходит ее возврат в изначальное местоположение с

точностью примерно 50 нм. Во-вторых, видно, что при отжиге идет частичное сгорание наноалмазов (уменьшение в размерах) и их фрагментация в островках.

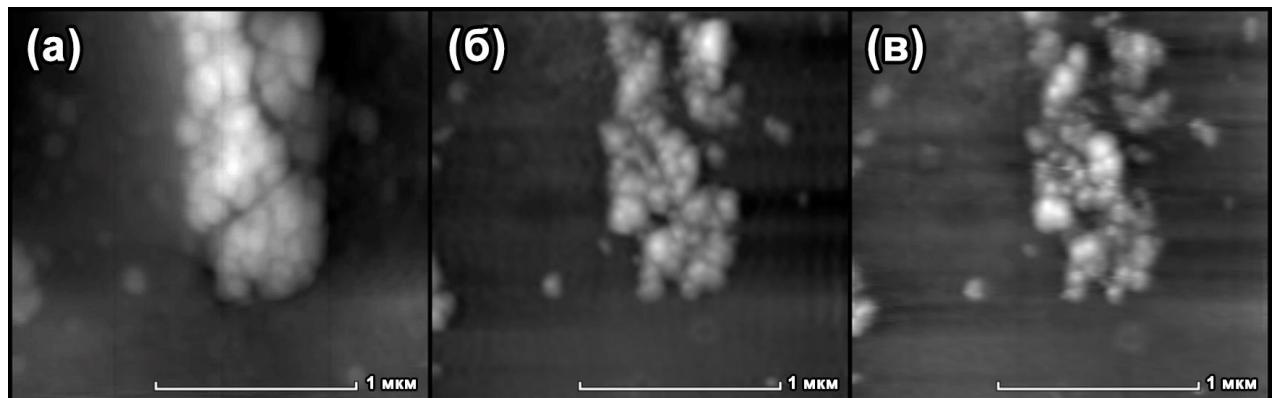


Рисунок 15. Последовательность тестовых АСМ изображений, характеризующая процесс отжига наноалмазов. (а) – до отжига, (б) – после одной процедуры отжига при давлении 10^{-2} мбар, температуры 1000°C , времени отжига 2 мин, (в) – после двух последовательно проведенных процедур отжига.

Из-за того, что электрический ток пропускается через кремниевый нагреватель с помощью двух молибденовых электродов, каждый из которых соприкасается с пластиной небольшой областью, образец нагревается неравномерно. Контроль температуры образца проводился путем анализа цвета его температурного свечения в различных точках его поверхности. На фотоаппарат Canon 600D с объективом Helios 44M и набором макро-колец снималось через просмотровое окно реакционной камеры цветное RGB изображение нагретой кремниевой пластины. В каждой точке изображения определялось соотношение интенсивности свечения в G (зеленом) канале к интенсивности в R (красном канале). Предварительно была проведена калибровка зависимости цвета свечения теплового излучения кремниевой подложки на фотографиях от температуры с использованием эталонного пирометра Cyclops 100. Далее изображения анализировались посредством специально разработанного программного обеспечения, позволяющего строить температурные карты поверхности подложки. Иллюстрация преобразования фотоизображения в карту распределения температуры представлена на рисунке 16. Полученная неоднородность температурного поля на образце была использована для изучения влияния температуры подложки на морфологические и структурные характеристики, а также химический состав материала — посредством анализа параметров в различных зонах его поверхности.

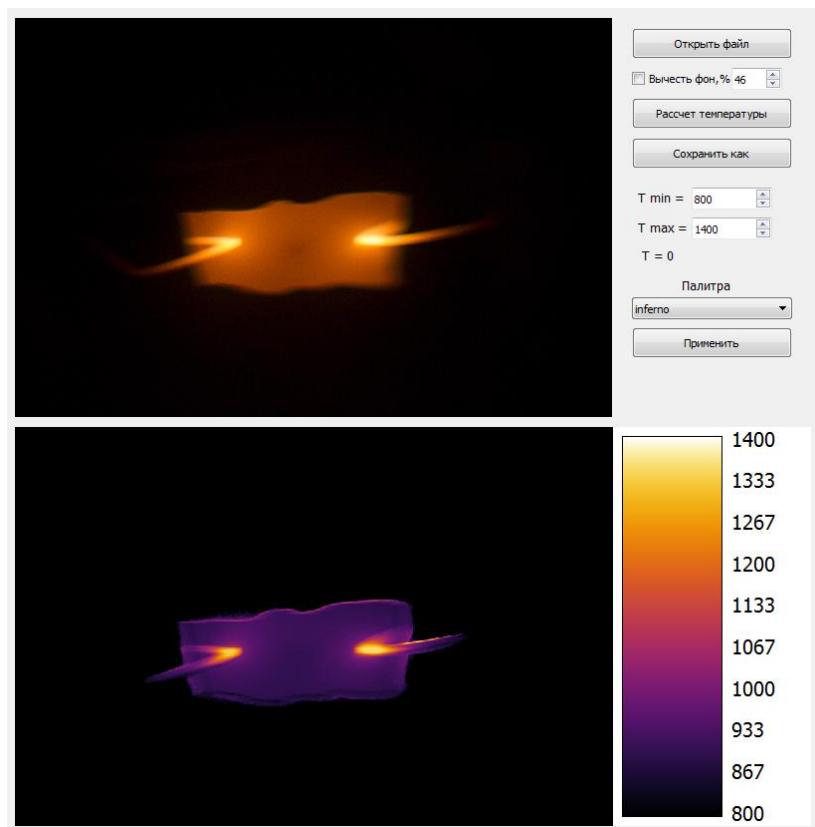


Рисунок 16. Пример преобразования фотографического изображения образца (сверху) в карту распределения температурного поля (снизу).

Дальнейшее применение внедренного в реакционную камеру СЗМ подразумевает также использование различных материалов для подложек. Так, для исследования синтеза графеновых пленок особенный интерес представляет изучение влияния морфологических особенностей поверхности исходной никелевой фольги на структуру и морфологию синтезированной на ней пленки. При закреплении подложек на кремниевом нагревателе необходимо также обеспечить постоянство расположения неподвижной в процессе термического расширения точки относительно кремниевого нагревателя. Для обеспечения этого условия образец в виде U-образной клипсы из никелевой фольги толщиной 50 мкм закреплялся на кремниевом держателе. Основная часть никелевой клипсы, обращенная к зонду микроскопа имела форму прямоугольника размером 3x2 мм, задняя часть разделена на две прямоугольные области (1x2 мм) и осуществляет поджим со стороны стальных игл с обратной стороны кремниевой пластины. С целью обеспечения обратимости смещения, возникающего в результате теплового расширения, углы фольги были немного загнуты в сторону нагревателя и расположены внутри углублений, специально сформированных в пластине (аналогично стальным иглам). Микроскоп был переведен в режим СТМ и, аналогично измерениям изменения морфологии россыпи наноалмазов, анализировались

изменения поверхности никелевой фольги до и после проведения процедуры высокотемпературного отжига (температура 750°C, время 30 с) в вакууме (давление 10^{-2} мбар). Серия СТМ изображений, полученных в серии таких процессов представлена на рисунке 17.

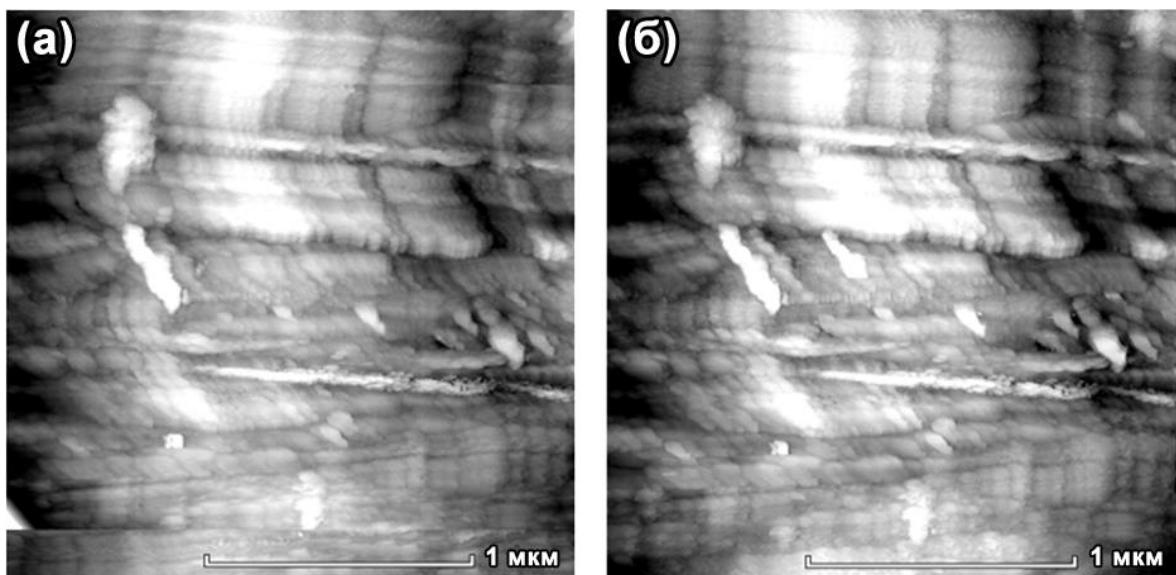


Рисунок 17. СТМ изображение поверхности никелевой фольги до (а) и после (б) проведения отжига при температуре 750°C в течение 30 с при давлении 10^{-2} мбар без выноса образца из реакционной камеры.

Полученные изображения демонстрируют возможность исследования одной и той же области на образце размером 2x2 мкм со сдвигом области сканирования не более, чем на 50 нм в латеральном направлении после нагрева образца до температур около 750°C. Также на этих изображениях видно, что поверхность при описанных условиях отжига не успевает заметно перестроиться из-за рекристаллизации зерен, что также является важным для последующих исследований роста графеновых пленок.

2.3. Выводы к главе

Проведенный анализ указывает на то, что основными факторами, препятствующими получению изображений с нанометровым разрешением в процессе ГФХО, являются эффекты температурного расширения, связанные с нестабильностью во времени температурного поля по основным узлам измерительной головки микроскопа, нестабильного положения реперной неподвижной точки в процессе расширения и влияние внешних вибраций, главным источником которых является система вакуумной откачки

Предложены пути решения описанных проблем:

1. Локальный нагрев подложки, расположенной в специальном держателе микроскопа

2. Минимизация потока передачи тепла от нагретого образца до тела микроскопа с целью минимизации его нагрева и, как следствие, теплового расширения
3. Использование в качестве материала столика для образцов – плавленого кварца, как вещества с одним из самых низких коэффициентов температурного расширения и теплопередачи
4. Увеличение теплоемкости тела измерительной головки микроскопа, для уменьшения его нагрева.
5. Использование трехточечной системы крепления образца на гибких опорах для обеспечения обратимости перемещений образца, связанных с его расширением при изменении температуры, и стабильного положения неподвижной реперной точки в этом процессе
6. Использование дополнительных пружинных опор для минимизации влияния вибраций на качество получаемых изображений

Предложена конструкция измерительной головки СЗМ, включающая в себя описанные выше технические решения и продемонстрирована возможность исследования одних и тех же участков на поверхности образцов без выноса из реакционной камеры в условиях вакуума между этапами нагрева образца до температур порядка 1000°C, которые реализуются в процессе ГФХО осаждения графеновых и ДПМ покрытий.

Результаты исследований, представленные в этой главе диссертации, были опубликованы в [A1] и [A2].

Глава 3. Формирование малослойного графена на поликристаллическом никеле методом ГФХО

В данной главе приведены результаты исследований морфологических особенностей малослойных графеновых покрытий, связанных с влиянием поликристаллической структуры и шероховатости никелевой подложки. Исследования проводились с использованием методики СЗМ с измерительной головкой, расположенной в реакционной камере.

3.1. ГФХО синтез графеновых покрытий на никеле с использованием пиролиза метана

В рамках исследования процесса каталитического формирования графена в качестве подложки использовалась поликристаллическая никелевая фольга толщиной 50 микрометров, фиксируемая на кремниевом нагревателе по методике, изложенной в Главе 2. Для устранения поверхностных загрязнений образцы подвергались термической обработке при 300°C в вакуумной камере с давлением 10^{-3} мбар в течение 30 секунд. СТМ исследование подложки показало, что предварительная полировка и отжиг обеспечивают шероховатость в области 250×250 нм не более 10 нм, размер зерен в диапазоне 30–50 нм. На СТМ изображениях также видны продольные дефекты глубиной приблизительно 50 нм, оставшиеся после механической обработки. Данные царапины использовались в качестве реперных точек для сопоставления СТМ-данных до и после высокотемпературной процедуры синтеза. После получения СТМ изображений образец перемещался на расстояние 1 см от зонда микроскопа с помощью пьезоэлектрических манипуляторов, встроенных в измерительную головку СТМ. Синтез графена методом ГФХО выполнялся в среде метана при давлении 10 мбар. В двух экспериментальных сериях температура подложки поддерживалась на уровне 750°C в течение 20 и 10 секунд соответственно. Охлаждение проводилось с регулируемой скоростью ($\sim 80^{\circ}\text{C}/\text{с}$) за счет постепенного снижения мощности нагревателя. Возврат образца в зону сканирования занимал около 10 минут, за которые температура достигала комнатных значений, а зонд позиционировался в исходную область поверхности. Последующая СТМ-визуализация позволила зафиксировать изменения морфологии, связанные с формированием углеродных структур.

Для дополнительной диагностики полученных материалов применялись РЭМ и микроспектрометр КРС (модели приборов описаны в конце Главы 1). Проведенные исследования подтвердили формирование структуры графена на никелевой подложке. Типичные СТМ кадры поверхности образца до и после ГФХО синтеза приведены на рисунок 18. Характерной особенностью полученных пленок, выявленной в СТМ изображениях,

является морфология поверхности в виде совокупности структурных образований размером около 150 нм в диаметре и 60 нм в высоту.

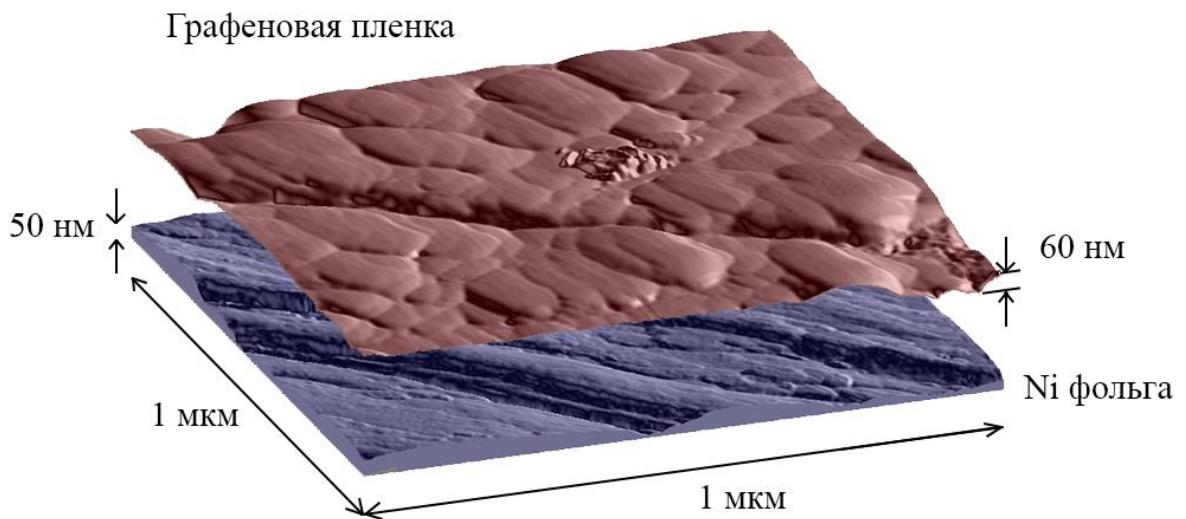


Рисунок 18. Трехмерные СТМ кадры одной и той же области на поверхности никеля до (снизу, выделено синим цветом) и после (сверху, выделено красным цветом) ГФХО синтеза. На изображении видны царапины глубиной 50 нм и графеновые структуры со средней высотой 60 нм. Изображение адаптировано из [A2].

Проведенное КРС исследование свидетельствует, что полученные пленки представляют собой многослойный графен. В спектре графитоподобных материалов, таких как графит, графен [103], углеродные нанотрубки [104], обычно присутствуют два пика, расположенных на 1580 см^{-1} (G линия) и 1350 см^{-1} (D линия). G линия в КРС спектре связана с продольной модой колебаний атомов углерода вдоль графенового двумерного слоя с гексагональной структурой [105]. D (от англ. “Defect”) линия возникает при наличии дефектов в гексагональной структуре sp^2 атомов, включая межкристаллитные границы в поликристаллическом материале. Характерные КРС спектры, полученные для исследованных в данной работе образцов, приведены на рисунке 19(а). Соотношение интенсивностей линий G и 2D может быть использовано для оценки среднего размера идеально упорядоченных (бездефектных) доменов графеновых пленок, как было предложено в [106]. Следуя этому подходу, размер бездефектных доменов монокристаллического графена был оценен примерно в 9 нм и 1,3 нм (для спектров, обозначенных как «б» и «в», соответственно). Отличительной особенностью КРС спектров графена (одно- и много-слойного) является наличие относительно узкой и интенсивной линии 2D 2700 см^{-1} [107], которая является вторым порядком D линии. Ширина этой линии в КРС спектрах, измеренных для полученных образцов, составляла около 90 см^{-1} , что указывает на толщину осажденной пленки около 5-7 слоев.

Исследования с помощью РЭМ (Рис 19(б,в)) показали, что полученные образцы представляют собой неоднородные пленки. Такая неоднородность может быть связана с нанометровой толщиной пленки и с ее способностью легко отделяться в некоторых местах от поликристаллического никеля, что будет подробнее описано далее. Необходимо отметить, что наилучший контраст графеновой пленки при РЭМ наблюдениях достигался оказались при малом ускоряющем напряжении электронов в пучке (0.5кВ), что находится в соответствии с результатами, представленными в [108]. Это объясняется тем, что сечение рассеяния электронов в графене сильно растет при уменьшении их энергии, а их глубина проникновения в материал падает. По этой причине использование малых ускоряющих напряжений позволяет получить информацию с тонкого слоя (толщиной несколько нанометров), расположенного на поверхности поликристаллического никеля, в то время как использование стандартных высоких напряжений (10-20кВ) - только морфологию самого никеля. Однако существенным недостатком использования малых ускоряющих напряжений является относительно слабое пространственное разрешение РЭМ.

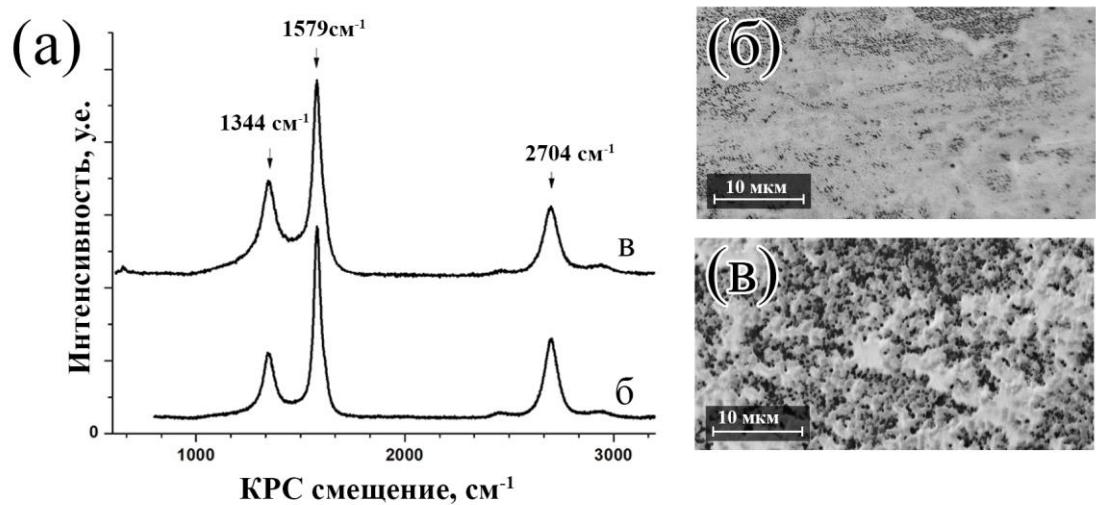


Рисунок 19. (а) КРС спектр и (б, в) РЭМ изображения полученных пленок с различной степенью однородности. Масштабный отрезок на РЭМ изображениях соответствует 10 мкм. Изображение адаптировано из [A2].

3.2. Взаимодействие СТМ зонда с графеновой пленкой

Предположение о неоднородном примыкании и частичном отделении графеновой пленки от никелевой подложки подтверждается модификацией морфологии поверхности, наблюдаемой при сканировании зондом с различным электрическим напряжением (туннельным напряжением), приложенным между ним и образцом. На графеновую пленку со стороны СТМ зонда действует сила кулоновского притяжения, так как образец и зонд оказываются

разноименно заряженными. С другой стороны, графен обладает относительно высокой поляризуемостью в направлении, перпендикулярном его плоскости, что приводит к его значительному притяжению к зонду СТМ, создающему сильное неоднородное электрическое поле, как следствие действия пондеромоторных сил. Другими словами, если между кончиком зонда СТМ и графеном возникает относительно высокая разность потенциалов, то возникает существенная сила притяжения как результат минимизации электростатической энергии. Следовательно, при увеличении разности потенциалов между графеном и кончиком зонда СТМ, притяжение между ними усиливается. Увеличение приложенного напряжения до 2 В вызвало значительные изменения в наблюдаемой морфологии поверхности по сравнению с результатами, полученными при СТМ-визуализации с низким (нормальным) напряжением 0,2 В. Пример этих изменений в морфологии поверхности показан на рисунке 20, где для наглядности некоторые области окрашены в зеленый и бирюзовый цвета.

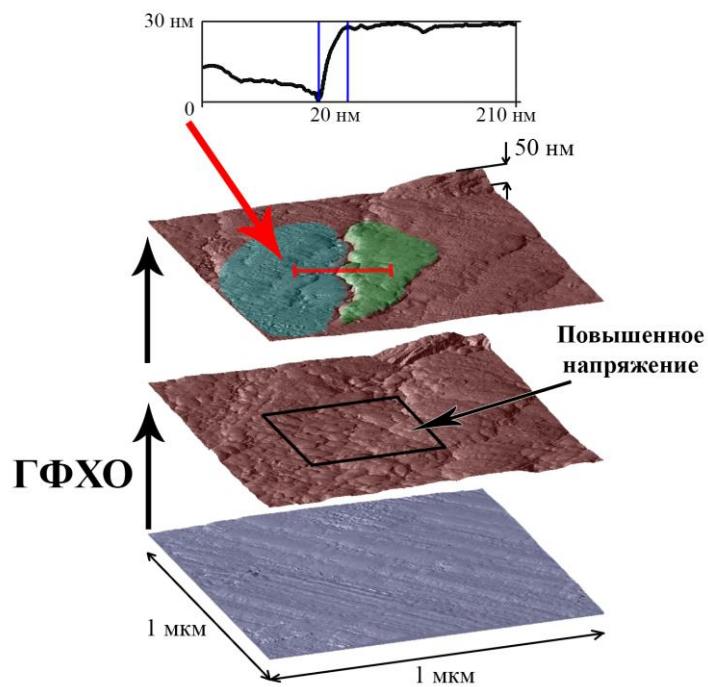


Рисунок 20. Трехмерные СТМ изображения одной и той же области поверхности на образце. Снизу – поверхности исходной никелевой фольги; посередине – изображение графеновых наноструктур; сверху – изображение тех же наноструктур после сканирования с повышенным туннельным напряжением. Зеленая и бирюзовая области на верхнем изображении отвечают указанным в тексте изменениям в морфологии поверхности. Сверху приведен профиль описанной в тексте ступеньки. Изображение адаптировано из [A2].

Как видно из этого изображения, после сканирования зондом при высоком напряжении (2 В) наблюдаются две морфологически различные области: одна из них (зеленая) содержит

остаточную структуру нанопузырьков, а другая (бирюзовая) — нет. Профильная кривая, измеренная на границе между этими областями, указывает на наличие ступеньки высотой 28 нм между ними. Описанная модификация имеет необратимый характер — при уменьшении туннельного напряжения с 2 до 0,2 В измененная структура пленки сохранялась и не переходила в прежнее состояние. Этот эффект модификации нанопузырьков под действием сильного электрического поля при сканировании зондом был хорошо воспроизведен.

Механизм рекомбинации нанопузырьков графена, предложенный на основе наших многочисленных СТМ-измерений, схематично представлен на рисунке 21. Предполагается, что структура и морфология нанопузырьков графена обусловлены поликристаллической природой никелевой фольги, обладающей относительно малым размером зерен (20–50 нм). Естественно предположить, что никелевая фольга состоит из зерен с различной кристаллографической ориентацией. Из-за лучшего согласования решеток графен, как ожидается, имеет наиболее сильное притяжение к кристаллическим поверхностям (111) зерен Ni. Различие в кристаллографической ориентации зерен создает неоднородное притяжение слоев графена к поверхности подложки Ni. Результаты СТМ измерений показывают, что сканирование в режиме повышенного напряжения (до 2 В) достаточно для отделения частей слоя графена, имеющих наиболее слабое взаимодействие с материалом поликристаллической никелевой фольги. Такой эффект, в частности, может быть использован для локального управления морфологией графена посредством рекомбинации нанопузырьков.

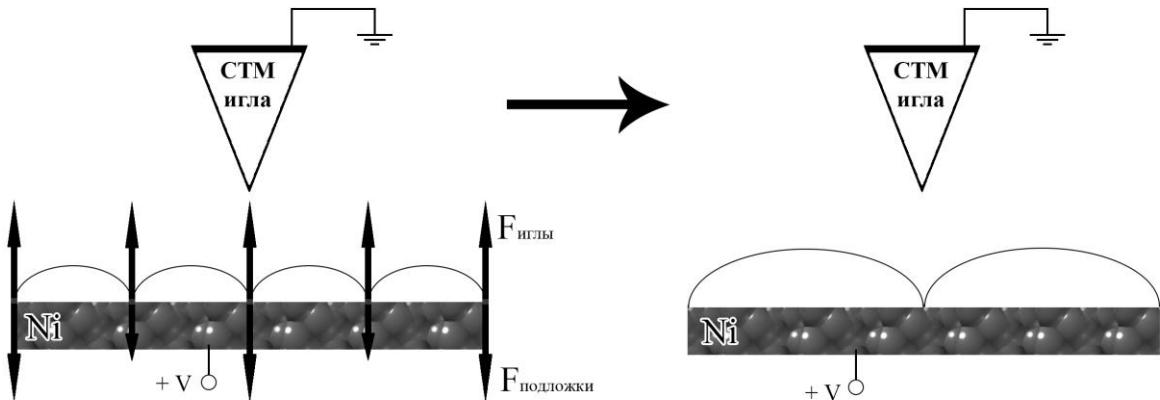


Рисунок 21. Предполагаемый механизм слияния нанопузырьков. Стрелки, направленные вверх, соответствуют силе притяжения к СТМ зонду, вниз — к подложке. Длина стрелок соответствует абсолютному значению силы. Длинные стрелки, направленные вниз отвечают притяжению к зернам (111), короткие — к зернам других ориентаций. Текстура никелевой подложки иллюстрирует ее поликристаллическую структуру. Изображение адаптировано из [A3].

Следует отметить, что аналогичное образование пузырьков ранее наблюдалось в многослойном графене, полученным методом плазменного газофазного химического осаждения [103], однако характерные размеры пузырей составляли десятки микрон. В работе [109] тоже наблюдалось слияние пузырьков графена, что объяснялось, в рамках термодинамической модели, увеличением энтропии и уменьшением свободной энергии инкапсулированного газа, находящегося между слоями многослойного графена, при слиянии пузырьков. Меньшая свободная энергия объединенных пузырьков может объяснить необратимость модификации морфологии пленки воздействием СТМ-зонда с повышенным туннельным напряжением и косвенно подтверждать наличие инкапсулированного газа внутри пленки. Естественным предположением представляется наполненность наноразмерных пузырей водородом, образующимся при пиролизе метана. Известен также механизм локальной перестройки графеновой кристаллической структуры, в котором несколько шестиугольных «сот» могут преобразовываться в комплексы, содержащие пяти и семиугольные «соты», что ведет к изгибу исходно плоского графенового слоя [110]. Этот механизм также может играть немаловажную роль в формировании морфологии наноразмерных пузырьков, объясняя искривление поверхности графеновой пленки.

В другой серии экспериментов анализировалось влияние продолжительности времени осаждения на количество слоев в многослойном графене, для этого длительность осаждения была сокращена с 20 до 10 с. Пленка имела аналогичную структуру, содержащую наноразмерные пузырьки приблизительно таких же размеров. Это может свидетельствовать о том, что морфология нанопузырьков связана, в первую очередь, с морфологической структурой поверхности поликристаллической никелевой подложки, состоящей из зерен размером 20-50 нм. Эффект перестройки наноразмерных пузырьков под действие СТМ-зонда с повышенным приложенным туннельным напряжением в этом случае также наблюдался, однако имел свои особенности. В некоторых случаях сканирование с увеличенным туннельным напряжением приводило к реорганизации нанопузырьков в структуры, напоминающие форму бumerанга. Эти структуры были идеально ориентированы друг относительно друга, как это видно на СТМ-изображениях, представленных на рисунке 22(а). Изменения морфологии поверхности с увеличением напряжения для наглядности обозначены красным цветом. Угол между вытянутыми частями этих бumerанго-подобных структур составляет около 120 градусов. При этом ориентация одной из вытянутых частей (левой) совпадает с направлением царапин, появившихся на поверхности никелевой подложки (аналогичных тем, что видны на СТМ-изображениях на рисунке 20) в процессе ее шлифовки. Для оценки напряженности поля, необходимой для отрыва графеновой пленки от никелевой подложки было проведено численное моделирование распределения электростатического

потенциала, создаваемого СТМ-иглой в программе Comsol Multiphysics. В модели для численных расчетов СТМ игла моделировалась конусом с углом уклона, равным 30° и имеющего радиус закругления на острие равный 0,5 нм. Подложка, представляющая собой параллелепипед, расположена одной своей гранью перпендикулярно оси конуса иглы и находится на расстоянии 1 нм от иглы, что соответствует типичному зазору между СТМ иглой и образцом при туннельном токе около 4 нА. Потенциал между подложкой и иглой задан равным 1,7В – напряжению, при котором в эксперименте наблюдался отрыв графеновой пленки от подложки. Методом конечных элементов по сетке было рассчитано распределение электрического поля в пространстве между СТМ иглой и подложкой, визуализация которого представлена на рисунке 22(б). Напряженность поля вблизи поверхности подложки непосредственно под острием СТМ иглы составила 1,2 В/нм, что близко к значениям напряженности поля, при которых наблюдалось отслоение графена от подложки в других экспериментах [111]. Сила, действующая на пленку, вычислена как интеграл по поверхности подложки произведения поверхности плотности зарядов на нормальную компоненту напряженности электрического поля, составляет значение около 5×10^{-11} Н.

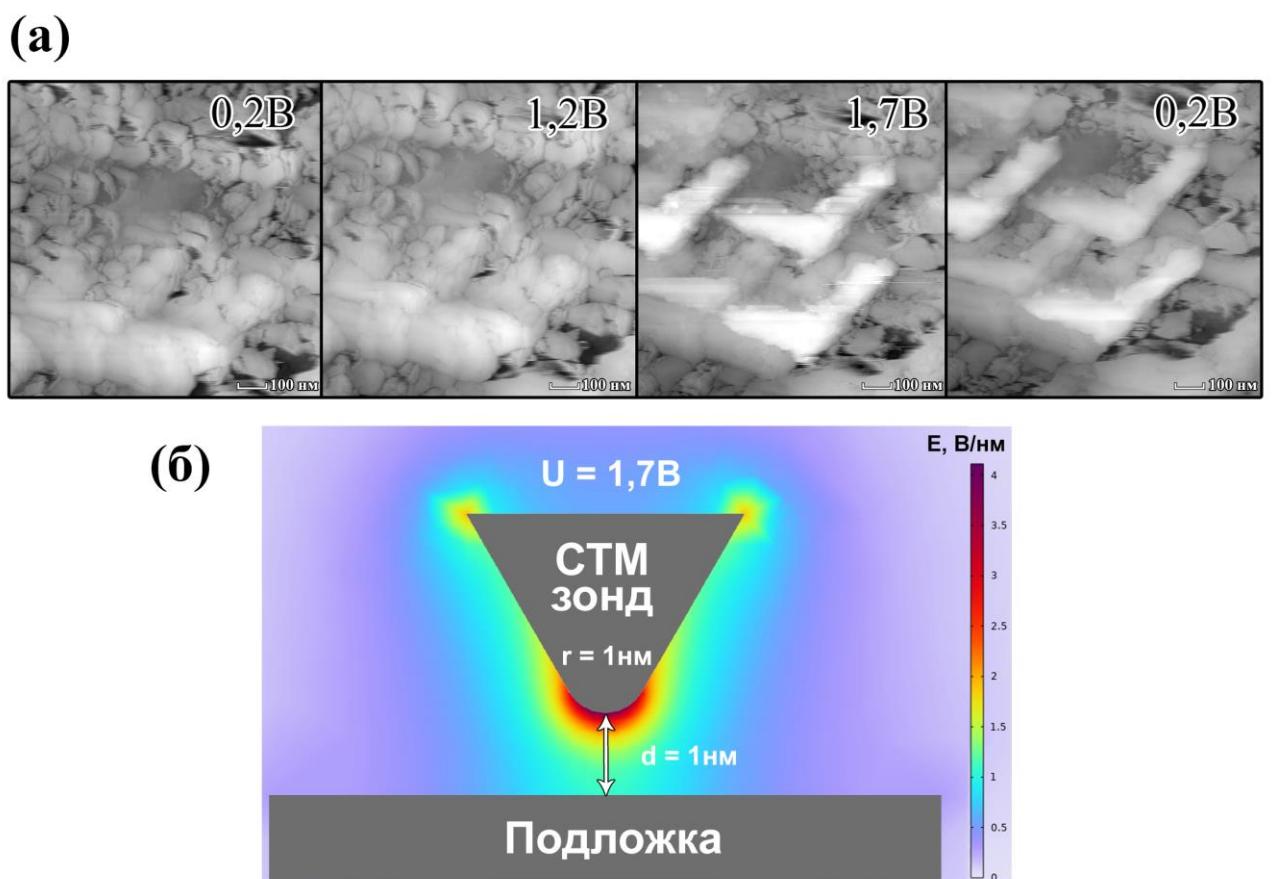


Рисунок 22. (а) - последовательность СТМ кадров, показывающая возникновение бумеранго-подобных графеновых структур при повышении туннельного напряжения во время сканирования; (б) –визуализация распределения электрического поля между СТМ-

иглой и подложкой, полученной из численного моделирования. Изображение адаптировано из [A2].

Сокращение длительности осаждения приводит к неполному покрытию никелевой подложки многослойным графеном. Однако морфология нанопузырьков остается похожей на с морфологией сплошной пленки. СТМ исследование многослойного графена, полученного при сокращенной длительности осаждения, выявило наличие рваных, обрезанных границ и «шумящих» областей на СТМ-изображениях, представленных на рисунке 23. Аналогичные «шумящие» области типичны для структур, обладающих подвижностью из-за слабого закрепления на подложке. В данном случае такие изображения можно связать с наличием свободно висящим фрагментам отслоившегося (или свободного от контакта с подложкой) многослойного графена, колеблющимся при проведении СТМ-сканирования под действием зонда.

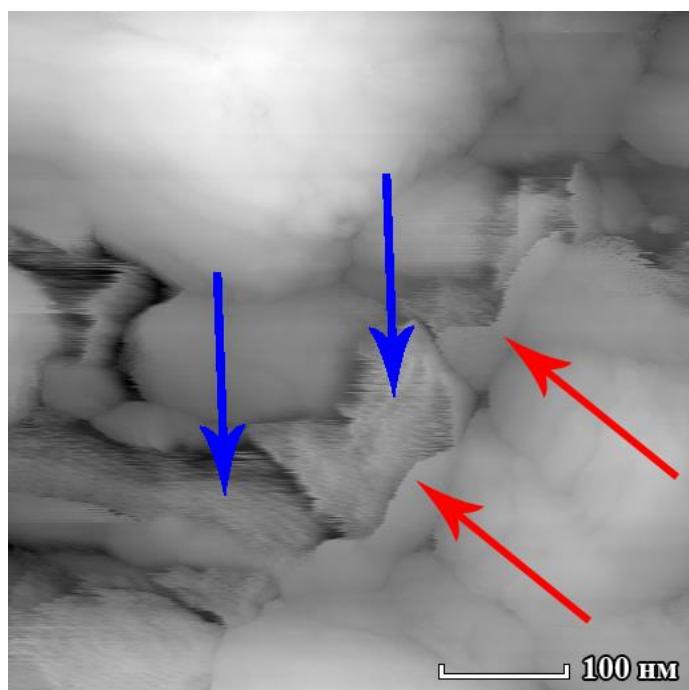


Рисунок 23. СТМ изображение структуры нанопузырьков, полученной при 10 секундном осаждении. Синими стрелками указаны «шумящие» области, связываемые со свободно стоящим листам графена. Красными стрелками указаны четкая граница этой области. Изображение адаптировано из [A2].

Следует отметить, что использованная методика ГФХО осаждения графена на поликристаллической подложке путем пиролиза метана обеспечивает скорость роста графена даже выше, чем в недавно описанных методах с временем осаждения около 1 минуты [112], что может быть связано с большей катализитической активностью никелевых зерен, расположенных на поверхности подложки.

3.3. Выводы к главе

Внедрение измерительной СТМ-головки в камеру реактора ГФХО позволило исследовать процесс формирования многослойного графена на шероховатой поликристаллической подложке без его контакта с атмосферным воздухом после синтеза. Обнаружено, что в результате каталитического пиролиза метана вблизи поликристаллической никелевой подложки, размер зерен на поверхности которой составлял 20-50 нм, происходит формирование графенового покрытия, толщина которого составляет 5-7 слоев. Морфология поверхности малослойной графеновой пленки, изученная методом СТМ, имеет структуру наноразмерных пузырьков с типичными латеральными размерами около 150 нм и высотой приблизительно 60 нм. При времени осаждения 20 секунд формировалось сплошное покрытие, а при уменьшении времени до 10 секунд в структуре пленки наблюдались разрыва. Размер графеновых пузырьков оставался неизменным при сокращении времени осаждения, что говорит о связи этой морфологической особенности пленки со структурой поверхности подложки. В ходе измерений с увеличенным туннельным напряжением, приложенными между кончиком зонда СТМ и поверхностью образца, были обнаружены и исследованы процессы отслоения графена от подложки и слияния нанопузырьков. Численное моделирование показало, что отрыв графеновой пленки от поверхности происходит при величине напряженности электрического поля вблизи ее поверхности равном 1,2 В/нм. На основе этих экспериментов предложена качественная модель, объясняющая детали взаимодействия пленки графена с подложкой. Описанная модель заключается в неоднородном притяжении графеновой пленки к различным участкам подложки, в которой никелевые зерна имеют разную кристаллографическую ориентацию.

Результаты, представленные в этой главе, были опубликованы в [A2] и [A3].

Глава 4. Механизмы формирования ДПМ пленок методом ГФХО

В данной главе приводятся результаты экспериментального исследования процессов синтеза пленок MoS₂, WS₂ и гетероструктур на их основе. С помощью встроенного в реакционную камеру сканирующего зондового микроскопа проводилось изучения морфологии образующихся покрытий непосредственно в реакционной камере. Также была разработана новая разновидность метода ГФХО, в которой в качестве прекурсоров использовались газообразный сероводород H₂S и пары металлов Mo и W. Получение сплошных покрытий с помощью разработанной методики оказалось возможным за время порядка 10 секунд. Пленочные покрытия, рассматриваемые в данной главе, представляют собой пленки, состоящие из планарных кристаллических образований, а также массивы пластинчатых кристаллитов (наностенок), расположенных перпендикулярно подложке.

4.1. Влияние неоднородностей поверхности на формирование MoS₂ и WS₂ покрытий в процессе ГФХО с использованием порошкообразных прекурсоров

Для получения двумерных пленок ДПМ установка ГФХО была дооснащена рядом дополнительных компонентов, как это представлено на схеме (см. рисунок 24). Внутри вакуумной камеры размещен модифицированный зондовый микроскоп, обладающий возможностью функционирования в режиме АСМ, а также столик для образца с системой его нагрева. Кроме того, в состав установки входят элементы, обеспечивающие нагрев порошковых прекурсоров и транспортировку их паров к поверхности подложки. Нагрев подложки и тиглей с прекурсорами осуществляются независимо. Благодаря низкой теплоемкости как подложки, так и материалов в тиглях, в сочетании с высокой мощностью нагревательных элементов, установка обеспечивает быстрые изменения температуры: до 200 °C/с для подложки и до 100 °C/мин для тиглей. Для синтеза соединений MoS₂ и WS₂ в качестве исходных веществ применялись порошкообразная сера (S), оксид молибдена VI (MoO₃) и оксид вольфрама VI (WO₃). Прекурсоры размещались в кварцевых тиглях, обмотанных никромовой проволокой, через которую пропускался электрический ток, обеспечивая нагрев до температур порядка 900 °C. Для контроля температуры в каждый тигель подведена хромель-алюмелевая термопара. Кварцевые тигли герметично соединялись с кварцевой трубкой, через которую проходил поток инертного газа-носителя — аргона. Регулировка потока газа осуществлялась при помощи игольчатого клапана. По мере повышения температуры прекурсоры частично испарялись, а их пары переносились потоком аргона к поверхности подложки из кремния, нагретой до температур в диапазоне 700–1000 °C. Непосредственно вблизи поверхности подложки пары прекурсоров термически активировались, в результате чего происходила химическая реакция между компонентами газовой смеси, ведущая к формированию пленки. Конечный химический состав и

морфологические характеристики осаждаемого слоя определялись заданными параметрами процесса синтеза.

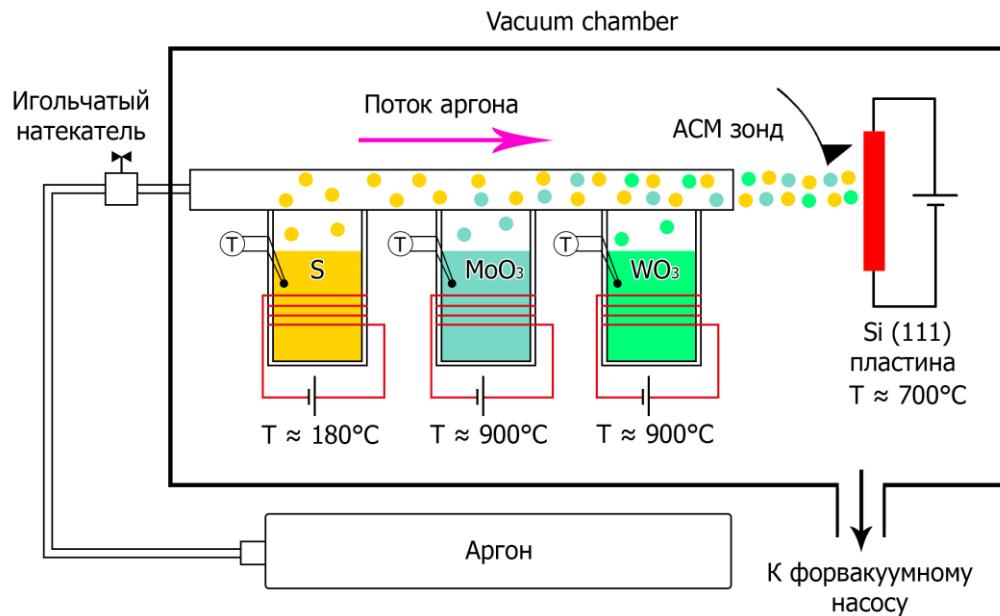


Рисунок 24. Схема модифицированной для синтеза MoS_2 и WS_2 установки. Изображение адаптировано из [A4].

Контроль концентрации прекурсоров в газовой фазе осуществляется за счет регулирования температуры твердой или жидкой фазы прекурсоров внутри тигля. Увеличение температуры содержимого тигля приводит к росту давления насыщенных паров, что, в свою очередь, способствует повышению концентрации молекул прекурсоров в газовой фазе. В ходе экспериментов по синтезу пленок MoS_2 , WS_2 и MoO_3 температура серы в тигле изменялась в диапазоне от 110 до 200 °C, а температура MoO_3 и WO_3 варьировалась от 600 до 900 °C. При таких условиях сера преимущественно переходит в газовую фазу в виде молекул S_8 , однако в составе паров также присутствуют молекулы с меньшим количеством атомов, включая одиночные атомы серы [113]. Порошки MoO_3 и WO_3 при данных температурах подвергаются возгонке и поступают в газовую смесь преимущественно в виде молекул MoO_3 и WO_3 . В качестве подложки применялась монокристаллическая кремниевая пластина нагревателя с ориентацией (111), при этом ее лицевая сторона была тщательно отполирована. Перед началом каждого эксперимента камера для синтеза откачивалась до давления 10^{-2} мбар, после чего устанавливался поток аргона, обеспечивающий давление в камере на уровне $8 \cdot 10^{-1}$ мбар. Длительность осаждения во всех опытах составляло приблизительно 10 минут. Для определения оптимальных условий синтеза, обеспечивающих формирование пленок с заданными свойствами, были проведены серии пробных экспериментов с различными параметрами. В результате было установлено, что при температуре серы ниже 180 °C,

температуре подложки менее 900 °С и температуре MoO₃ в диапазоне 800-900 °С на подложке формируется пленочное покрытие, различимое с помощью оптического микроскопа. Анализ с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) показал (см. рисунок 25(а, б)), что полученные образцы представляют собой структуры из вертикально ориентированных пластинчатых кристаллитов толщиной около 10-20 нм.

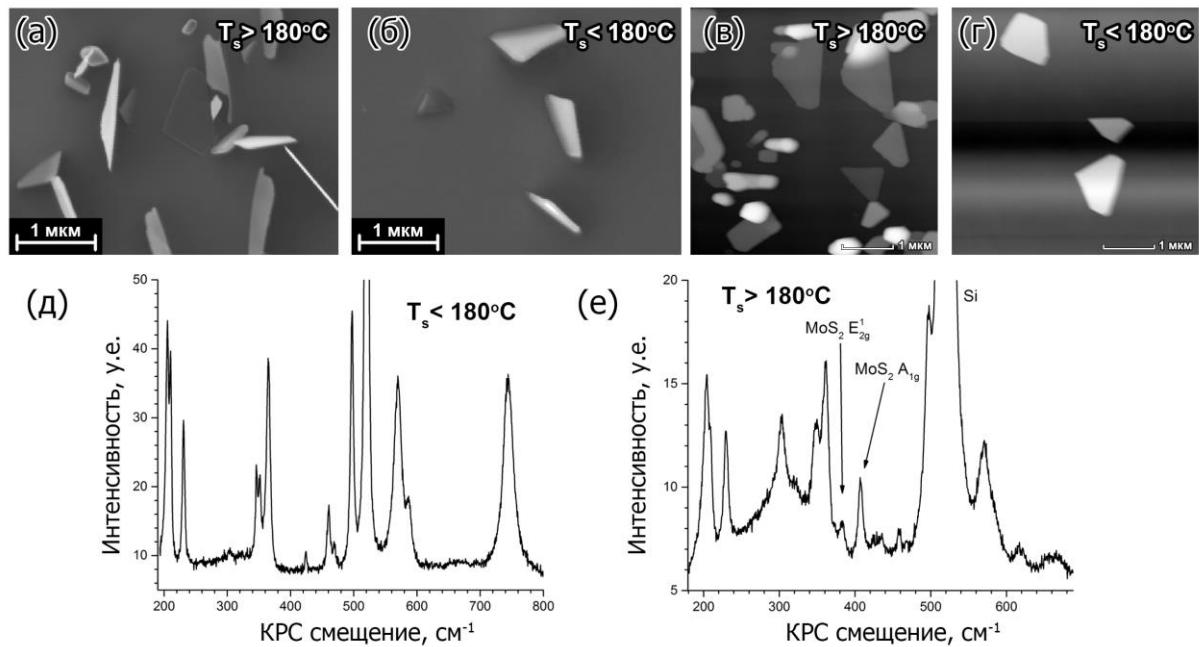


Рисунок 25. Характерные (а, б) – РЭМ изображения пластинчатых кристаллитов MoO₂; (в, г) – АСМ изображения кристаллитов; (д, е) - спектры КРС осажденной пленки, все линии, кроме расположенной на 520 см⁻¹ (линия кремния) и специально помеченных стрелками, отвечают структуре моноклинного MoO₂. Температура серы в тигле в процессе синтеза указана для каждого изображения. Изображение адаптировано из [A4].

Плотность расположения кристаллитов на поверхности зависела от локальной температуры подложки и изменялась от 2 шт/мкм² при температуре подложки 700 °С до 0,3 шт/мкм² при температуре 850 °С, что проиллюстрировано на рисунке 26.

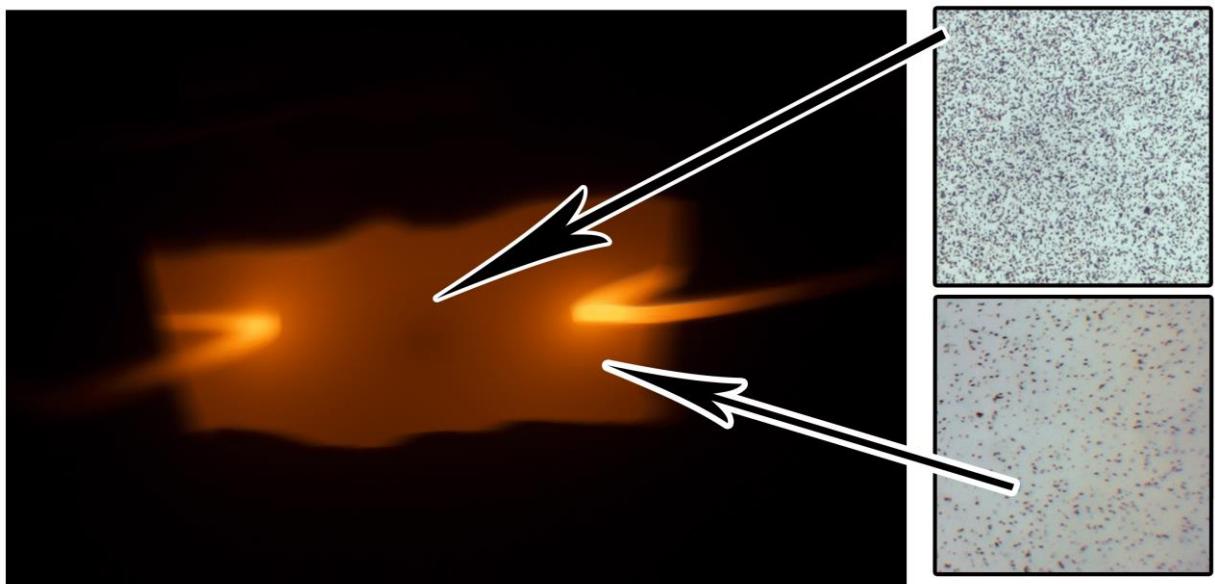


Рисунок 26. Фотография исходного нагретого образца. Оптические микрофотографии (справа) показывают различие плотности осаждения кристаллитов на подложке в различных точках на ее поверхности. Размеры оптических микрофотографий $20 \times 20 \text{ мкм}^2$. Изображение адаптировано из [A4].

Изменения плотности распределения кристаллитов на в зависимости от их положения на поверхности подложки указывают на температурную зависимость механизма зарождения MoO_2 . При температуре подложки, превышающей 900°C , кристаллические образования на поверхности не наблюдались. Это может свидетельствовать о достижении равновесия между скоростями испарения MoO_2 и его осаждения на подложке. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС) подтвердила, что полученные кристаллиты имеют структуру моноклинного MoO_2 . На рисунке 25(д, е) представлен характерный спектр КРС для таких структур. Наличие пиков на $204, 230, 350, 364, 496, 568, 741$ и 817 см^{-1} однозначно подтверждает состав MoO_2 , находящийся в моноклинной фазе [114], тогда как пик на 520 см^{-1} соотносится с сигналом от кремниевой подложки. На рисунке 25(в, г) приведены типичные изображения указанных кристаллитов, полученные методом АСМ. Важно отметить, что при сканировании зондом АСМ смещает пластинчатые кристаллы и переводит их в горизонтальное положение. Это отчетливо видно при сравнении данных АСМ и РЭМ, а также по наличию характерных артефактов сканирования в виде выбросов сигнала при первичном проходе АСМ-зондом, исчезающих при повторной съемке того же участка. Результаты АСМ подтвердили толщину пластинчатых кристаллитов, ранее измеренную методами РЭМ, — порядка $10\text{--}20 \text{ нм}$.

При температуре серы выше 180°C , температуре подложки менее 900°C и температуре тигля с MoO_3 в диапазоне $800\text{--}900^\circ\text{C}$ наблюдается формирование схожей пленки, содержащей

вертикально ориентированные пластинчатые кристаллиты. Хотя полученные изображения (оптические, электронные и АСМ) визуально аналогичны приведённым ранее (см. рисунок 25), в КРС-спектрах этих структур появляются дополнительные пики на 383 и 407 см^{-1} , что свидетельствует о наличии слоя MoS_2 толщиной более четырёх монослоев, сформировавшегося на поверхности кристаллитов MoO_2 . Также в спектрах КРС регистрируется линия на 303 см^{-1} , которая, по всей вероятности, связана с процессами сульфуризации кремниевой подложки в ходе химического осаждения из паровой фазы (ГФХО)[115]. Формирование подобных вертикально ориентированных пластинчатых структур отмечалось и в других исследованиях (см., например, [116]), несмотря на существенные различия в используемых подложках, условиях осаждения и составе формируемых покрытий по сравнению с условиями данной работы.

Проведение осаждения на подложки, после предварительного формирования на их поверхности мелких частиц MoO_3 , приводило к образованию вокруг этих специально введенных частиц планарной кристаллической пленки MoS_2 в виде «островка» размером около 50 мкм. РЭМ изображение и КРС спектры таких образований представлены на рисунке 27. Расстояние между КРС пиками MoS_2 кристаллитов соответствуют бислою MoS_2 .

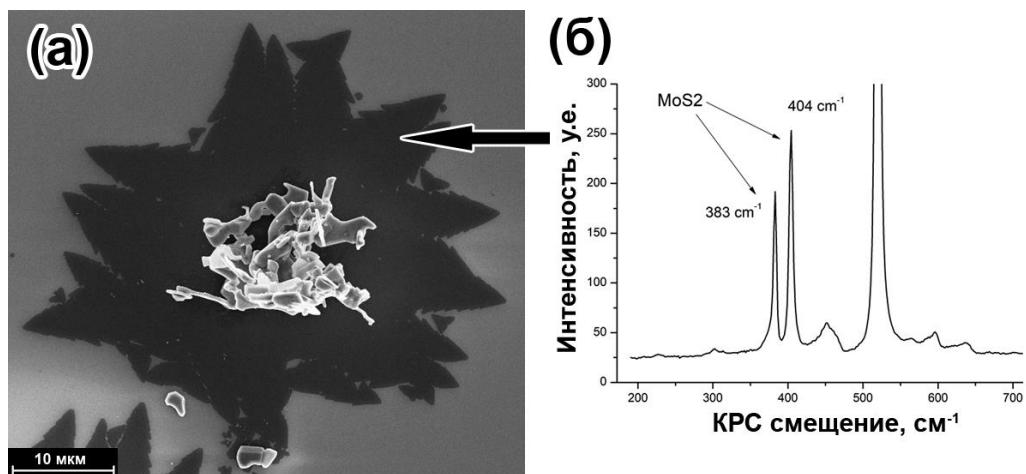


Рисунок 27. (а) - РЭМ изображение MoS_2 островка, образовавшегося вокруг предварительно осажденного кластера кристаллитов MoO_3 ; (б) - КРС спектр, снятые с участка пленки, помеченного стрелкой.

Предварительно осажденные на поверхности кремниевой подложки кристаллиты MoO_3 выступают в данном случае центрами первичной кристаллизации MoS_2 . Кроме того, нагретая частица MoO_3 , частично возгоняясь, существенно обогащает газовую среду вокруг себя молибденсодержащими прекурсорами, что повышает скорость роста MoS_2 пленки вокруг нее. Для определения условий синтеза WS_2 методом ГФХО была проведена серия экспериментов, в ходе которых порошкообразный WO_3 нагревался в тигле до температуры 800-900 °C, а сера

— до 120-140 °С. При температуре подложки 950 °С на ее поверхности образовалась пленка, видимая под оптическим микроскопом. Анализ с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) продемонстрировал (см. рисунок 28(а, б)), что полученные образцы состоят из кристаллитов треугольной формы с разной толщиной, что свидетельствует об успешном осаждении WS₂. Результаты комбинационного рассеяния света (КРС) подтвердили, что синтезированные кристаллиты имеют гексагональную структуру WS₂. На спектрах КРС (рисунок 28(в)) четко выделяются характерные пики на 354 и 418 см⁻¹. Анализ формы и положения этих пиков позволяет заключить, что в осажденной пленке преобладают кристаллиты, состоящие более чем из четырех слоев. [117]. Также были выявлены кристаллиты треугольной формы с существенно меньшими латеральными размерами и толщиной. Наличие двух типов кристаллитов, значительно отличающихся по толщине, а также наночастиц на их поверхности, может указывать на двухстадийный процесс роста. На первом этапе происходит медленное формирование кристаллитов WS₂ толщиной в несколько атомных слоев и латеральными размерами до 200 нм, что связано с несоответствием параметров кристаллических решеток кремния и осаждаемого материала. На втором этапе, на поверхности WS₂ кристаллитов, сформировавшихся на первом этапе, происходит формирование новых слоев, скорость роста которых была существенно выше благодаря совпадению параметров решеток. Общая толщина кристаллитов постепенно увеличивалась.

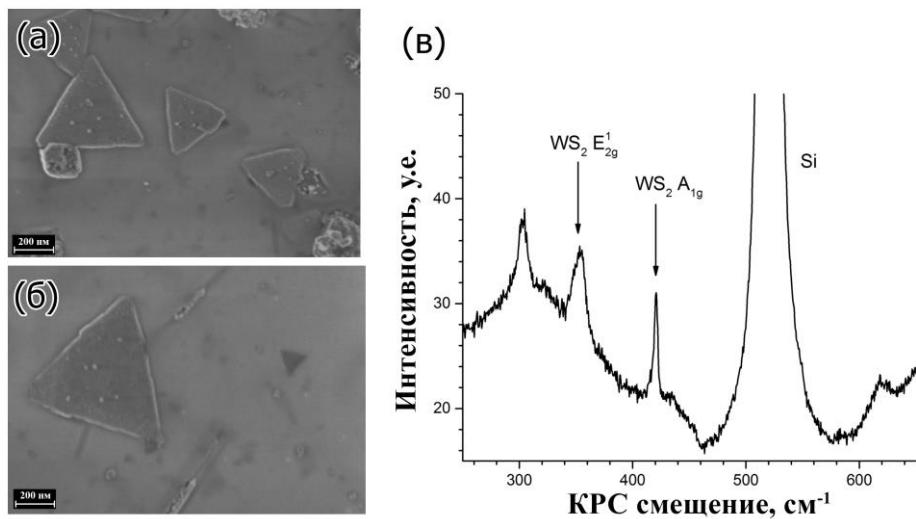


Рисунок 28. (а, б) – РЭМ изображения кристаллитов WS₂; (в) – КРС спектр с пленки, содержащей кристаллиты WS₂ треугольной формы.

Также была выполнена серия экспериментов по совместному осаждению кристаллитов MoS₂ и WS₂. Для этого тигли с MoO₃ и WO₃ нагревались одновременно до температуры 800-900 °С, а тигель с серой — до 140 °С. В результате была получена пленка, состоящая из тонких кристаллитов треугольной формы, а также кристаллитов с неправильной геометрией.

Изображение этой пленки, полученное с помощью РЭМ, представлено на рисунке 29(а). Анализ методом КРС (рисунок 29(б)) подтвердил наличие двух фаз: MoS_2 и WS_2 . Учитывая данные предыдущих экспериментов, которые показали, что MoS_2 не формируется непосредственно на поверхности Si (111), а также успешный синтез кристаллитов WS_2 правильной треугольной формы, можно предположить, что треугольные кристаллиты соответствуют WS_2 , а кристаллиты неправильной формы — MoS_2 . Подобная морфология пленки может свидетельствовать об образовании кристаллитов MoS_2 на поверхности ранее сформированных кристаллитов WS_2 . Важно отметить, что наличие перекрывающихся областей кристаллитов MoS_2 и WS_2 в синтезированной пленке открывает перспективы для создания устройств на основе гетеропереходов WS_2/MoS_2 .

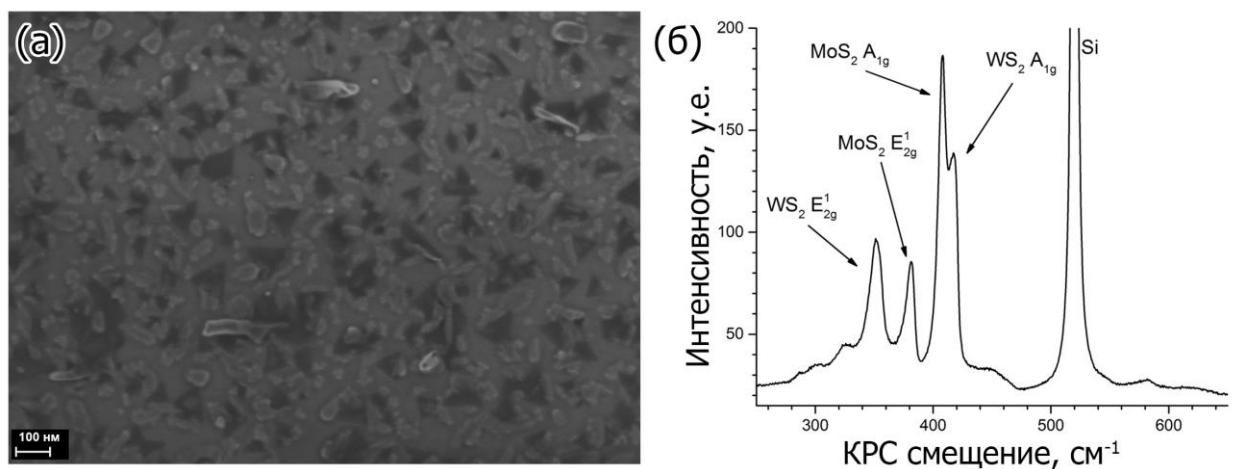


Рисунок 29. (а) – РЭМ изображение пленки кристаллитов WS_2 и MoS_2 . (б) – КРС спектр полученной пленки, на котором видны характерные линии WS_2 и MoS_2

Морфологии пленок MoS_2 и WS_2 , осажденных данным методом, имели существенное различие. Если WS_2 пленки имеют структуру правильных треугольных кристаллитов, что соответствует литературным данным по ГФХО синтезу ДПМ, то MoS_2 если и формируется в виде отдельных кристаллитов, то только в присутствии дополнительных морфологических неоднородностей. Это различие может быть связано с тем, что тигель с MoO_3 порошком расположен существенно дальше от подложки. Пары сублимированного MoO_3 , попадая в поток аргона и за время достижения поверхности подложки успевают прореагировать друг с другом, что, предположительно, приводит к формированию сложных кластеров. В первую очередь из таких кластеров формируются MoO_2 . Однако, если на подложке присутствуют каталитически активные области, которыми могут являться, например, границы уже осажденных зерен MoO_3 , MoO_2 или WS_2 , то химическая реакция между молибденсодержащими кластерами начинает идти уже с образованием кристаллической структуры MoS_2 . РЭМ анализ показал, что структура MoS_2 пленки существенно отличалась

вблизи Mo электродов, через которые к кремниевой подложке подводится электрический ток. Пленка вблизи электродов представляла собой сплошное покрытие, состоящее из вертикально ориентированных кристаллитов (наностенок), РЭМ изображения пленки представлены на рисунке 30.

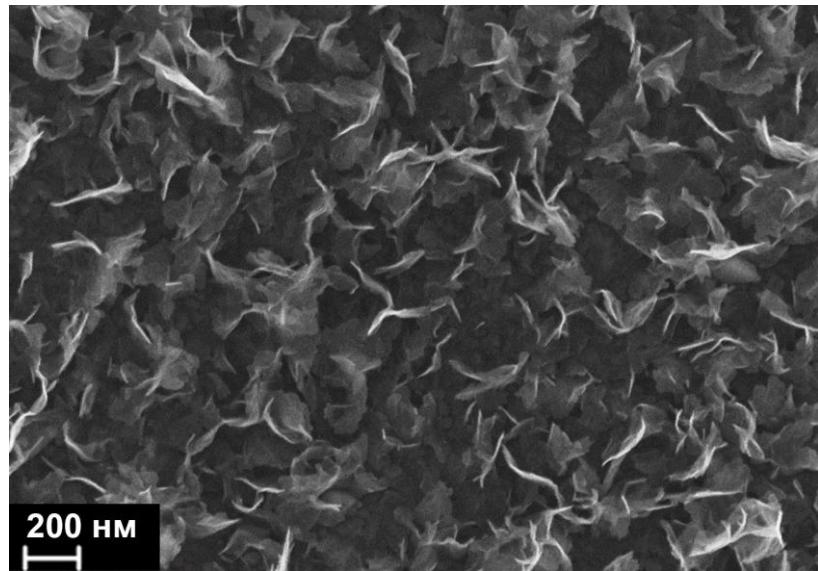


Рисунок 30. РЭМ изображение MoS₂ пленки, образованной вблизи нагретых Mo электродов.

Такое отличие в морфологии вблизи электродов может быть связано с тем, что молибденовая проволока, использовавшаяся в качестве электрода для нагреваемой подложки, также нагревается и частично испаряется, что обогащает газовую среду парами атомарного молибдена, которые с большей вероятностью вступают в химическую реакцию с парами серы, образуя кристаллическую структуру MoS₂. Анализ данных приводит к заключению, что использование в качестве прекурсоров паров элементарного Mo и W и сероводорода в качестве источника серы может дать лучшее качество осаждаемого MoS₂ и WS₂ покрытий. Водород, образующийся в результате диссоциации сероводорода, также может выполнять травление образующегося кристаллического материала, позволяющее улучшить качество осаждаемых пленок, аналогично тому, как это происходит в случае осаждения углеродных покрытий. Использование газообразных прекурсоров также может предотвращать образование кластеров в газовой фазе, влияющих на структуру и темпы осаждения покрытия.

4.2. Формирование, структура и фотолюминесцентные свойства пленок MoS₂, WS₂ полученных с использованием газообразного сероводорода и паров металла

Схематическое изображение установки, модифицированной для использования газообразных прекурсоров, представлено на рисунке 31. Газообразный H₂S с чистотой 99,5% (поставщик — ООО «БК групп») подается через кварцевую трубку внутренним диаметром 8 мм в вакуумную

камеру общим объемом 5 литров. Для проведения осаждения ДПМ вакуумная камера предварительно откачивалась до давления 10^{-3} мбар с использованием пластинчато-роторного форвакуумного насоса. Поток H_2S регулировался с помощью ручного игольчатого клапана. Необходимый уровень давления в камере устанавливался за счет соответствующего соотношения между поступающим потоком H_2S и скоростью откачки. Поток H_2S направлялся на массив параллельных молибденовых нитей толщиной 60 мкм (или вольфрамовых толщиной 10 мкм), расположенных на расстоянии 1 мм друг от друга. Чистота металла нитей составляла 99,85%. Через нити пропускался постоянный электрический ток, что приводило к их резистивному нагреву до температуры 1200–1500°C. Температура нитей контролировалась с помощью оптического пирометра Cyclops 100 через просмотровое окно камеры. Осаждение пленки проводилось на подложку, изготовленную из стандартного полированного монокристаллического кремния р-типа (111) толщиной 400 мкм с удельным сопротивлением 0,02 Ом·см и слоем SiO_2 толщиной 300 нм. Для поддержания температуры подложки в диапазоне 500–900°C использовался омический нагрев постоянным током и контроль температуры с помощью оптического пирометра. Размер кремниевых подложек составлял $10 \times 5 \times 0,4$ мм. Во всех описанных далее экспериментах поток H_2S регулировался с помощью игольчатого клапана для поддержания общего давления в камере на уровне $7,5 \times 10^{-1}$ мбар; сила тока, пропускаемого через молибденовые нити, составляла 0,77 А, а их температура поддерживалась на уровне 1400°C. Температура подложки варьировалась в диапазоне от 500°C до 800°C. Время осаждения также изменялось от 2 до 15 минут.

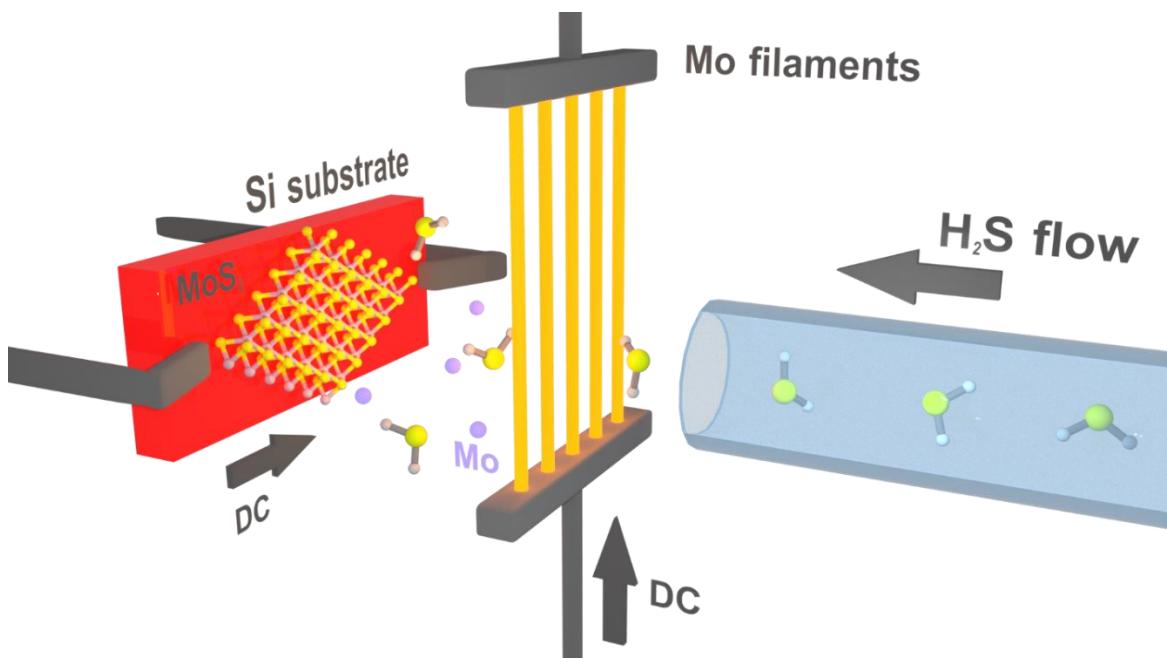


Рисунок 31. Схема установки ГФХО синтеза пленок MoS_2 с использованием газообразного сероводорода и паров молибдена (или вольфрама) в качестве прекурсоров. Изображение заимствовано из [A5].

На предварительном этапе экспериментального исследования были определены параметры процесса, обеспечивающие формирование пленок с морфологией, состоящей из кристаллитов MoS_2 , атомные слои которых ориентированы перпендикулярно плоскости подложки (наностенок). Было установлено, что размеры наностенок MoS_2 (высота и длина) изменяются от нескольких сотен нанометров до нескольких микрон при увеличении длительности осаждения и варьировании параметров процесса. Во всех изученных случаях толщина наностенок MoS_2 не превышала нескольких нанометров. Типичные РЭМ изображения полученных пленок представлены на рисунке 32. Изображения показывают, в частности, что увеличение длительности осаждения с 2 до 12 минут при постоянной температуре подложки ($T_{\text{Si}} = 800^\circ\text{C}$) приводит к увеличению размеров чешуек от 100 нм до 1 мкм соответственно. Увеличение размеров чешуек сопровождается образованием на их поверхности вторичных структур меньшего размера. Отсутствие существенного влияния температуры подложки на параметры осаждаемого слоя в диапазоне от 500°C до 800°C , что может свидетельствовать о наличии широкого плато в зависимости отношения реакций синтеза к реакциям травления и испарения от температуры подложки.

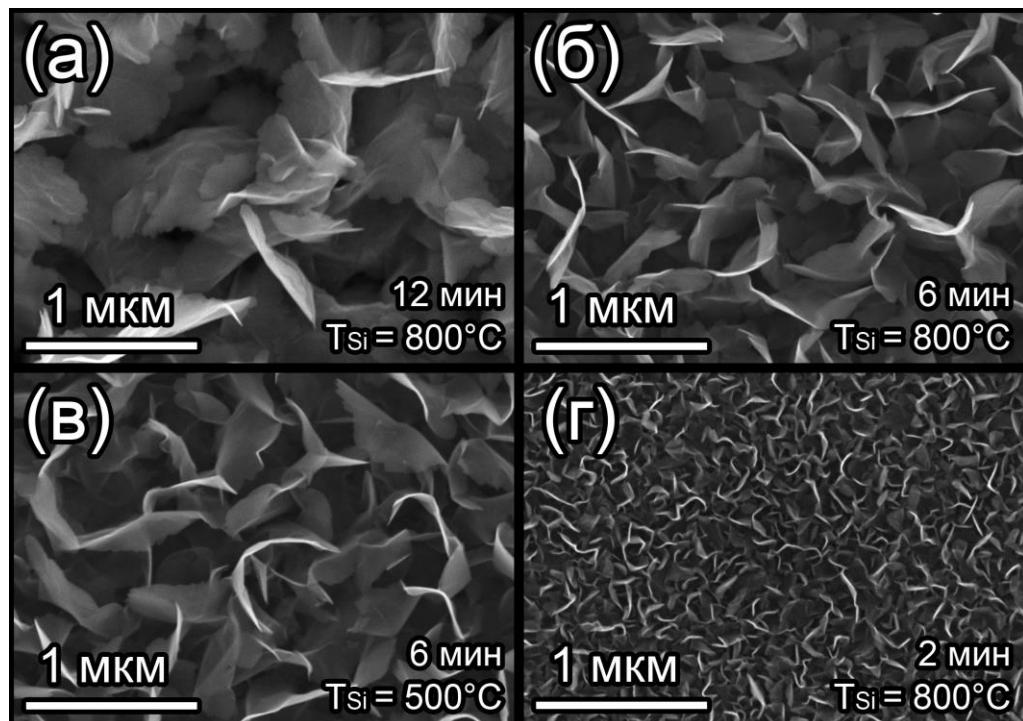


Рисунок 32. РЭМ изображения пленок MoS_2 , состоящих из вертикально ориентированных кристаллитов (наностенок). Изображения представлены в одном масштабе. На каждом изображении указаны температура кремниевой подложки, использованной при ГФХО синтезе, и длительность осаждения пленки. Изображение адаптировано из [A5].

Проведенные наблюдения указывают на то, что скорость осаждения MoS_2 значительно увеличивается в случае использования молибденовых нитей, предварительно отожженных в вакууме перед синтезом. В частности, наностенки толщиной 100 нм осаждались в течение 7–8 минут при использовании неотожженных (исходных) нитей. Однако предварительный отжиг нитей в вакууме при давлении 10^{-3} мбар и температуре 1200°C в течение 7 минут сокращает время осаждения, необходимое для достижения тех же размеров чешуек, до 1–2 минут. Такая значительная разница в скоростях осаждения может быть связана с процессами рекристаллизации в молибденовых нитях во время отжига [118]. Изначально гладкая поверхность нитей становится шероховатой в процессе отжига, что увеличивает их удельную площадь поверхности и скорость термического испарения, а также концентрацию молибдена в газовой смеси. Данное изменение структуры молибденовых нитей при отжиге подтверждается результатами СЭМ-исследования (см. рисунок 33). Оценки показывают, что удельная площадь поверхности увеличивается в 15–20 раз после такого отжига. В тоже время важно отметить, что неотожженные молибденовые нити претерпевают аналогичные изменения в процессе ГФХО, и скорость осаждения не является постоянной: она увеличивается в течение первых 10 минут процесса, а затем стабилизируется.

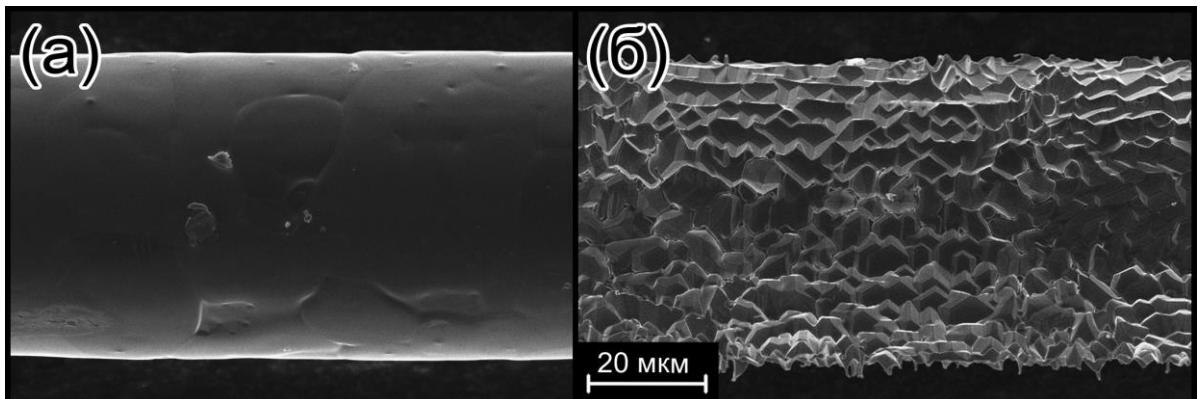


Рисунок 33. РЭМ изображения исходной (до отжига) молибденовой нити (а) и нити после отжига в вакууме 10^{-3} мбар при температуре 1500°C в течение 7 минут (б). Изображения представлены в одном масштабе. Изображение адаптировано из [А6].

Линии на 384 и 407 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния света, представленных на рисунке 34, свидетельствуют о кристаллической структуре MoS_2 в полученных пленках. Несмотря на относительно низкую интенсивность, данные пики хорошо воспроизводились в спектрах. Расстояние между этими пиками изменяется при уменьшении характерного размера наностенок, из которых состоят пленки, полученные методом ГФХО. Такое поведение соответствует уменьшению толщины (т.е. числа слоев) в кристаллитах, составляющих наностенки [82]. Более точная оценка количества слоев может быть получена с использованием спектров комбинационного рассеяния в диапазоне ультразвуковых частот,

представленных на рисунке 34(б). Пик, наблюдаемый при 25 см^{-1} , соответствует 2-3 слоям MoS_2 в наностенках длиной 100 нм, тогда как пик при 32 см^{-1} соответствует 5-6 слоям MoS_2 в наностенках длиной 500 нм [119]. В образцах с наностенками размером 1 мкм ультразвуковые линии комбинационного рассеяния не обнаруживаются, что указывает на то, что количество слоев в таких структурах превышает 10.

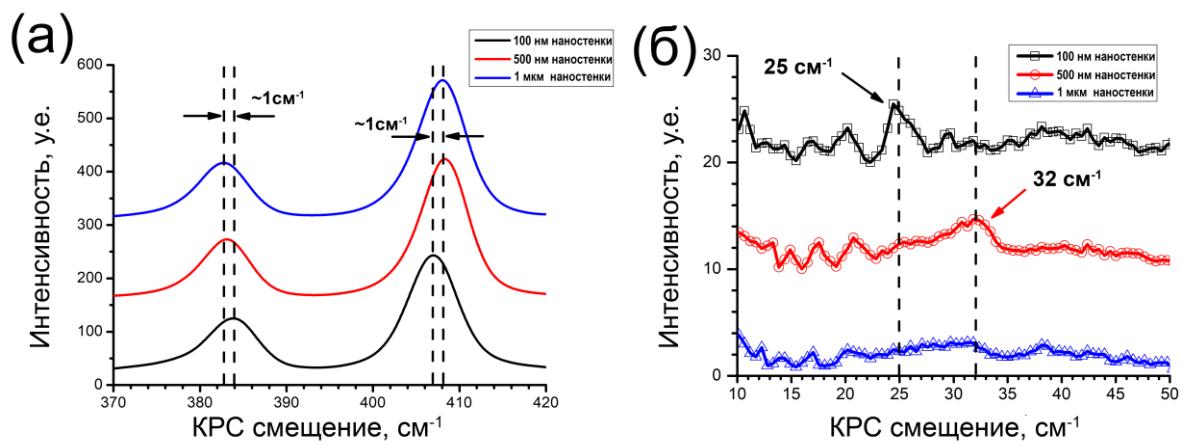


Рисунок 34. КРС спектры пленок MoS_2 с морфологией наностенок. (а) – диапазон 370-420 см^{-1} , (б) – диапазон ультразвуковых частот 10-50 см^{-1} . Изображение адаптировано из [A5].

Для анализа атомарной структуры синтезированных пленок был применен метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения. Подготовка образцов для ПЭМ включала погружение пленки, соответствующей размеру наностенок 500 нм, нанесенной на кремниевую подложку, в плавиковую кислоту (HF) с целью растворения промежуточного слоя диоксида кремния (SiO_2) толщиной 300 нм. После отделения пленки от подложки её фрагменты переносились на медные сетки-держатели, которые затем использовались для проведения ПЭМ-исследований. Полученные результаты представлены на рисунке 35.

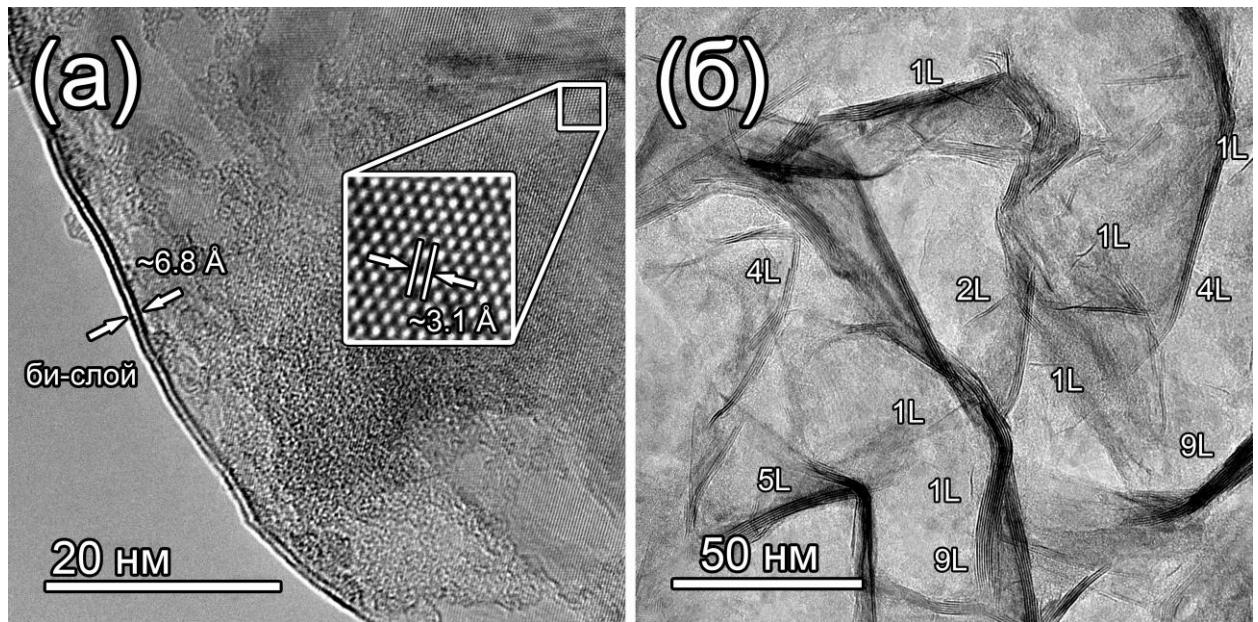


Рисунок 35. ПЭМ изображение (а) горизонтального участка MoS_2 пленки, (б) – участка пленки с вертикальными структурами. Подписи 1L, 2L, 4L, 9L обозначают количество слоев в структуре, рядом с которой они находятся. Изображение адаптировано из [A5].

В ходе ПЭМ анализа было обнаружено, что осажденное MoS_2 покрытие состоит из двух подсистем: «подстилающей» пленки MoS_2 , атомные слои которой ориентированы параллельно поверхности подложки и непосредственно находящиеся с ней в контакте; и кристаллитов, атомные слои которых ориентированы перпендикулярно подложке (наностенок) и контактирующих между собой, а также с «подстилающей» пленкой по соответствующим кромкам кристаллитов. В процессе переноса пленки на сетку в некоторых местах наблюдались разрывы и загибы краев, что позволило определить количество атомных слоев в подстилающей пленке. В частности, было установлено, что эта составляющая, примыкающая к подложке, состоит из двух-трех слоев MoS_2 (см. рисунок 35(а)). Межслоевое расстояние в этой пленке составляет $6,8 \pm 0,5 \text{ \AA}$, что, в пределах погрешности, соответствует литературным данным для монокристаллического MoS_2 [4, 120, 121]. Симметрия кристаллической решетки и её период, равный $3,1 \pm 0,2 \text{ \AA}$, определенные на основе анализа атомной структуры данного участка (см. рисунок 35(а)), также подтверждают кристаллическую структуру MoS_2 .

Кроме того, с помощью ПЭМ были исследованы другие фрагменты пленки, представляющие собой пластинчатые кристаллиты, ориентированные перпендикулярно поверхности подложки (наностенки). Типичное ПЭМ-изображение такого участка показано на рисунок 35(б). На изображении четко видны отдельные атомные слои, что позволяет точно определить их количество. В большинстве случаев вертикально ориентированные наностенки MoS_2 состоят из 4–5 слоев. Также были обнаружены кристаллиты толщиной 9 слоев и даже однослойные

участки. Наличие таких тонких структур согласуется с присутствием низкочастотных линий в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС), представленных на рисунке 34(б). Наличие монослойных структур MoS₂ в синтезированных образцах также подтверждается спектрами фотолюминесценции (ФЛ). Спектры ФЛ пленок, состоящих из наностенок MoS₂, были получены с использованием КР спектрометра с лазерным возбуждением на длине волны 532 нм и нормализованы по КРС линии 408 см⁻¹ (см. рисунок 36(а)). Интенсивность этой КРС линии слабо зависит от количества слоев и в основном определяется толщиной пленки. Интенсивность ФЛ также зависит от толщины, но, кроме того, эффективность ФЛ сильно варьируется в зависимости от числа слоев в кристаллитах [50]. Таким образом, сравнение эффективности ФЛ в различных пленках возможно на основе спектров, нормализованных по КРС линии 408 см⁻¹. В частности, спектры, представленные на рисунке 36(а), показывают, что эффективность ФЛ в пленках с наностенками размером 100 нм на порядок выше, чем в пленках с наностенками размером от 500 нм до 1 мкм. Отношение интенсивностей пиков ФЛ (в диапазоне 650–665 нм) и КРС сигнала (408 см⁻¹) составляет 1,8 для пленок с чешуйками 100 нм, 0,2 для чешуек 200 нм и 0,09 для чешуек 1 мкм. Следует отметить, что эффективность ФЛ для чешуек 100 нм, измеренная этим методом, практически совпадает с эффективностью ФЛ для монокристаллического монослоя MoS₂ на подложке SiO₂/Si, измеренной тем же методом [50]. Положение максимума ФЛ также слегка смешалось в длинноволновую сторону с увеличением размера наностенок, что может быть связано с внутренними механическими напряжениями в пленке [25].

Помимо исследования ФЛ с лазерным возбуждением на длине волны 532 нм, были проведены измерения с использованием ксеноновой лампы и двойного монохроматора для выделения нужного диапазона возбуждающего света. Полученные карты спектров возбуждения фотолюминесценции демонстрируют зависимость эффективности ФЛ от длины волны возбуждающего света, как показано на рисунке 36(б). Максимум интенсивности основной линии ФЛ, расположенной около 650 нм, наблюдается при длине волны возбуждения приблизительно 425 нм. Помимо основной линии, в более коротковолновом диапазоне (550–630 нм) была зафиксирована относительно слабая ФЛ, интенсивность которой возрастала при использовании возбуждающего излучения с длиной волны в интервале 350–375 нм. Энергетический зазор между максимумами коротковолновой (550–570 нм) и основной (650 нм) компонент ФЛ составляет 0,28–0,35 эВ. Согласно известным из литературы данным, энергия связи А-экситона в MoS₂ варьируется в пределах от 0,22 до 0,57 эВ [76, 122], что позволяет предположить связь длинноволновой компоненты ФЛ с рекомбинацией А-экситона. Кроме того, в литературе упоминается о наличии дополнительного резонанса в спектрах поглощения MoS₂ на длине волны около 590 нм, который может быть связан с рекомбинацией

возбужденного A*-эксситона [123]. Таким образом, происхождение коротковолновой линии ФЛ может быть объяснено как результат излучательной рекомбинации A*-эксситона.

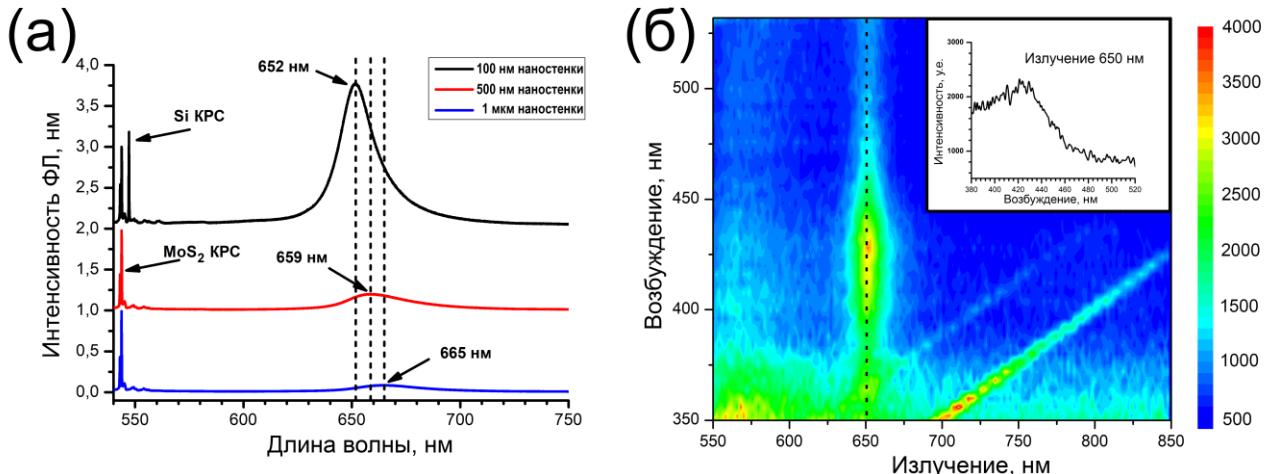


Рисунок 36. (а) – спектры фотолюминесценции, нормированные по интенсивности КРС линии 408 cm^{-1} ; (б) – диаграмма зависимости интенсивности фотолюминесценции от длины волны возбуждающего излучения, полученная для MoS₂ пленки с характерным размером флейков 100 нм. Наклонные линии на панели б представляют собой артефакт, вызванный особенностями измерительного оборудования. Вставка в верхнем правом углу отражает профиль интенсивности ФЛ вдоль пунктирной линии при изменении длины волны возбуждающего излучения. Изображение адаптировано из [A5].

Наличие двух компонент в структуре MoS₂ пленки (подстилающей пленки, соприкасающейся атомными слоями с подложкой, и вертикально ориентированных наностенок), а также зависимость ФЛ от размера наностенок говорит о многостадийном процессе формирования ДПМ пленок, в котором происходят существенные изменения структурных и физических свойств материала. Изучению этого процесса будет посвящен следующий раздел.

4.3. Эволюция морфологических, структурных, фотолюминесцентных и электрофизических свойств ДПМ пленок на различных стадиях их формирования

Изучение стадий формирования и изменения физических, морфологических и структурных характеристик пленки представляет особую важность для оптимизации процессов ГФХО осаждения покрытий с наперед заданными свойствами. Для изучения механизмов формирования наностенок ДПМ были проведены серии экспериментов, в которых варьировались такие параметры как тип подложки, время осаждения, концентрация прекурсоров и расстояние от подложки до металлических нитей. В этой серии использовались как Mo, так и W нити для определения общих черт в механизмах осаждении ДПМ пленок. Предварительно была проведена серия процессов осаждения MoS₂ пленок на подложки

разного химического строения и разной морфологии. В качестве подложек использовались монокристаллический кремний с ориентацией (100) и (111), монокристаллический кремний с такими же направлениями ориентации и с дополнительной 300 нм оксидной пленкой, полированный плавленный кварц, осажденный на нем методом магнетронного распыления молибден, свежесколотая слюда, поликристаллическая корундовая керамика (Al_2O_3) с размером зерен 1-10 мкм, электролитически осажденная на поверхности этой керамики платина. Параметры осаждения MoS_2 пленки для всех типов подложек были одинаковы. Ток через молибденовые нити составлял 0,83А в расчете на одну нить, что обеспечивало их нагрев до температуры порядка 1500°C. Поток сероводорода во всех экспериментах устанавливался таким образом, чтобы давление в камере поддерживалось на уровне 0,8 мбар. Расстояние от молибденовых нитей до подложки составляло 10 мм, а время осаждения равнялось 7 минутам. В результате на всех подложках образовалась пленка MoS_2 , состоящая из вертикально-ориентированных наностенок примерно одинакового размера. РЭМ изображения этих пленок представлены на рисунке 37.

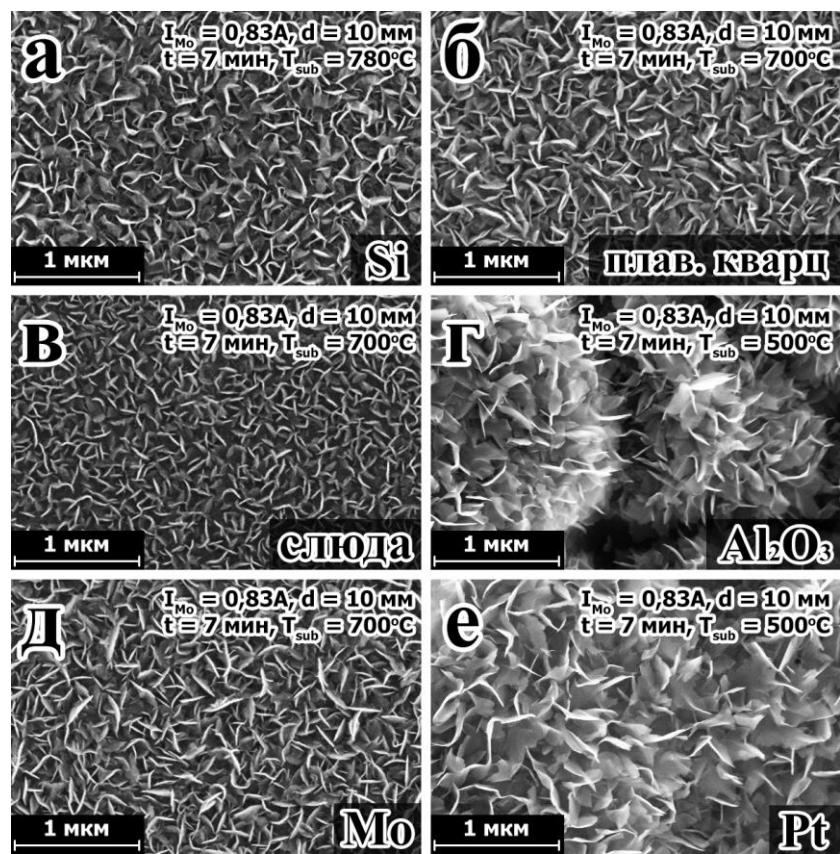


Рисунок 37. РЭМ изображения MoS_2 пленок, полученных на различных подложках при использовании одинаковых параметров ГФХО: (а) - полированные Si пластины, (б) - пластины плавленого кварца, (в) – свежесколотая слюда, (г) - корундовая поликристаллическая керамика (Al_2O_3), (д) - Mo на плавленом кварце, (е) - Pt на корундовой

керамике. Все изображения представлены в одном масштабе, масштабный отрезок равен 1 мкм. Изображение адаптировано из [A8].

Однаковая морфология пленки при одинаковых параметрах синтеза, но различающихся подложках говорит о том, что механизм формирования пленки практически не зависит от ее химического состава, кристаллической ориентации, шероховатости и других параметров. При попытке осаждения MoS_2 пленки на никеле вместо формирования кристаллической MoS_2 структуры никель взаимодействовал с сероводородом с образованием сульфида NiS . Таким образом, по-видимому, единственным ограничением, накладываемым на подложку, является ее химическая стойкость к сероводороду при температурах 500-700°C. В этом случае материал подложки не оказывает существенного влияния на формирования MoS_2 покрытия. На основании анализа полученных результатов для дальнейших исследований механизма формирования ДПМ пленок наиболее подходящими были признаны подложки из монокристаллического кремния с ориентацией (111) и 300 нм оксидным слоем, так как они обеспечивают наилучшую визуализацию даже монослоев ДПМ в оптическом микроскопе в силу интерференционных явлений.

Как уже упоминалось, состав осаждаемых продуктов, полученных в ходе экспериментальных процедур синтеза, определялся химическим составом металлических нитей, используемых в процессе (Мо или W). С целью исследования динамики изменения морфологии пленки были проведены процессы синтеза, отличающиеся длительностью осаждения, которое варьировалось в пределах от 15 до 120 секунд. На рисунке 38 представлены типичные изображения, полученные с помощью РЭМ, демонстрирующие структуру пленок MoS_2 при разных длительностях осаждения. На основании результатов спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) а также ранее поставленных экспериментов, состав полученных пленок соответствует MoS_2 . Температура подложек поддерживалась на уровне 780°C. Через каждую из семи молибденовых нитей диаметром 60 мкм пропускался ток силой 0,83 А, что обеспечивало их нагрев до температуры около 1500°C. Поток сероводорода регулировался таким образом, чтобы давление в камере, откачиваемой форвакуумным насосом, составляло $8,0 \times 10^{-1}$ мбар. Расстояние между молибденовыми нитями и подложкой составляло 5 мм.

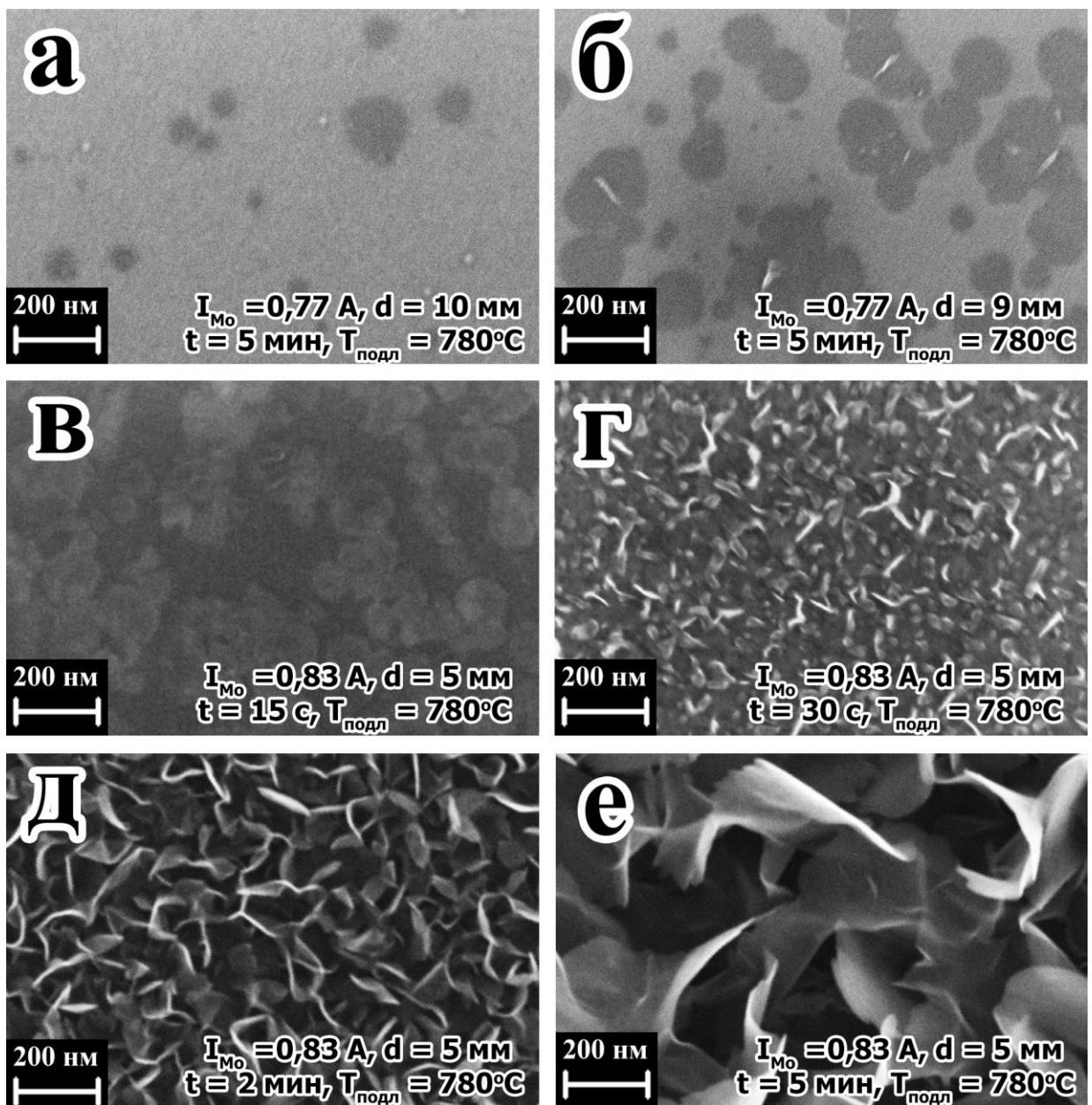


Рисунок 38. РЭМ изображения MoS_2 материала, полученного на подложках из окисленного кремния при различных длительностях процесса ГФХО: (а), (б) – длительность процесса 5 мин, ток накала $0,77\text{A}$ на одну нить, расстояние между подложкой и нитями 6 и 5 мм, соответственно; (в), (г), (д), (е) - ток накала $0,83\text{A}$ на одну нить, расстояние между подложкой и нитями – 5 мм, длительность осаждения 15 с, 30 с, 2 мин, 5 мин, соответственно. Изображения получены в одном масштабе, масштабный отрезок на всех изображениях равен 200 нм. Изображение адаптировано из [A8].

На РЭМ-изображениях видно, что даже при минимальном времени осаждения (15 секунд) на поверхности подложки формируется практически сплошная пленка, не имеющая выраженных морфологических дефектов, таких как выступы или неровности (рисунок 38(в)). Такая

скорость формирования сплошных MoS_2 покрытий на порядок выше описанных ранее в литературе.

При увеличении продолжительности осаждения наблюдалось образование структур, выступающих над основной гладкой поверхностью и ориентированных перпендикулярно подложке (наностенок). Пластиначатая форма и ориентация наностенок становятся более выраженными с увеличением времени синтеза (рисунок 38(г, д, е)). При длительности осаждения 120 секунд толщина наностенок достигает нанометрового диапазона, а их латеральные размеры (вдоль и перпендикулярно поверхности подложки) составляют 100–200 нм (рисунок 38(е)).

Для изучения начальных стадий формирования пленок MoS_2 были проведены эксперименты ГФХО-синтеза, в которых для снижения скорости осаждения ток через каждую из семи молибденовых нитей был уменьшен до 0,77 А, что приводило к сниженнной концентрации паров молибдена в составе газовой среды. При таких условиях, а также при увеличении расстояния между нитями и подложкой до 10 мм, в течение 5 минут формировались покрытия, морфология которых представлена на рисунке 38(а). Как видно из РЭМ-изображения, осаждаемый материал состоит из изолированных островков плоской формы с поперечными размерами порядка 50–150 нм. Некоторые из этих островков имеют не ярко выраженную шестиугольную огранку, соответствующую кристаллической структуре MoS_2 . При аналогичных параметрах роста, но с уменьшением расстояния между нитями и подложкой до 9 мм (рисунок 38(б)), скорость осаждения увеличивалась, что приводило к изменению морфологии пленки. С увеличением скорости осаждения наблюдалось постепенное слияние островков друг с другом. В местах их контакта формировались линейные структуры, которые, после заполнения основной части поверхности подложки, вероятно, служили центрами зарождения наностенок, ориентированных перпендикулярно подложке.

Аналогичные изменения морфологии пленок наблюдались в процессе осаждения WS_2 с использованием вольфрамовых нитей диаметром 10 мкм. Из-за меньшего давления паров испаряемого металла (W) [124] и его меньшего удельного электрического сопротивления, такие нити приходилось нагревать до больших температур порядка 1700°C, пропуская через каждую из 7 нитей ток равный 0,42 А. На рисунке 39(а-е) представлены изображения, полученные с помощью РЭМ, демонстрирующие структуру пленок WS_2 , синтезированных при различных расстояниях между вольфрамовыми нитями и подложкой. Длительность осаждения для этих пленок составляла 8 минут. Как и ожидалось, была выявлена обратная зависимость скорости осаждения от расстояния. При максимальном удалении подложки от вольфрамовых нитей (5 мм) наблюдался рост отдельных кристаллитов WS_2 , преимущественно треугольной формы, но с высокой степенью дефектности и латеральными размерами около

100 нм (рисунок 39(а)). При уменьшении расстояния до 4,6 мм пленка уже состояла из кристаллитов WS_2 с более правильной треугольной формы (рисунок 39(б)). При дальнейшем сокращении расстояния до нитей (т.е. при увеличении скорости осаждения), аналогично случаю с MoS_2 , некоторые кристаллиты WS_2 продолжали планарный рост до момента слияния, образуя границы зерен (рисунок 39(в, г)). Линейные дефекты, формирующиеся на границах зерен, предположительно служат центрами нуклеации для образования пластинчатых вертикальных кристаллитов на последующих стадиях роста, что наблюдается при меньшем расстоянии между подложкой и нитями (рисунок 39(д, е)). В этом случае WS_2 полностью покрывает подложку, и наблюдается выраженный рост вертикально ориентированных кристаллитов (наностенок) из мест их нуклеации (на границах зерен). Неоднородности морфологии наностенок обусловлены сочетанием множества факторов процесса осаждения, включая, например, кривизну границ зерен, термические нестабильности и другие.

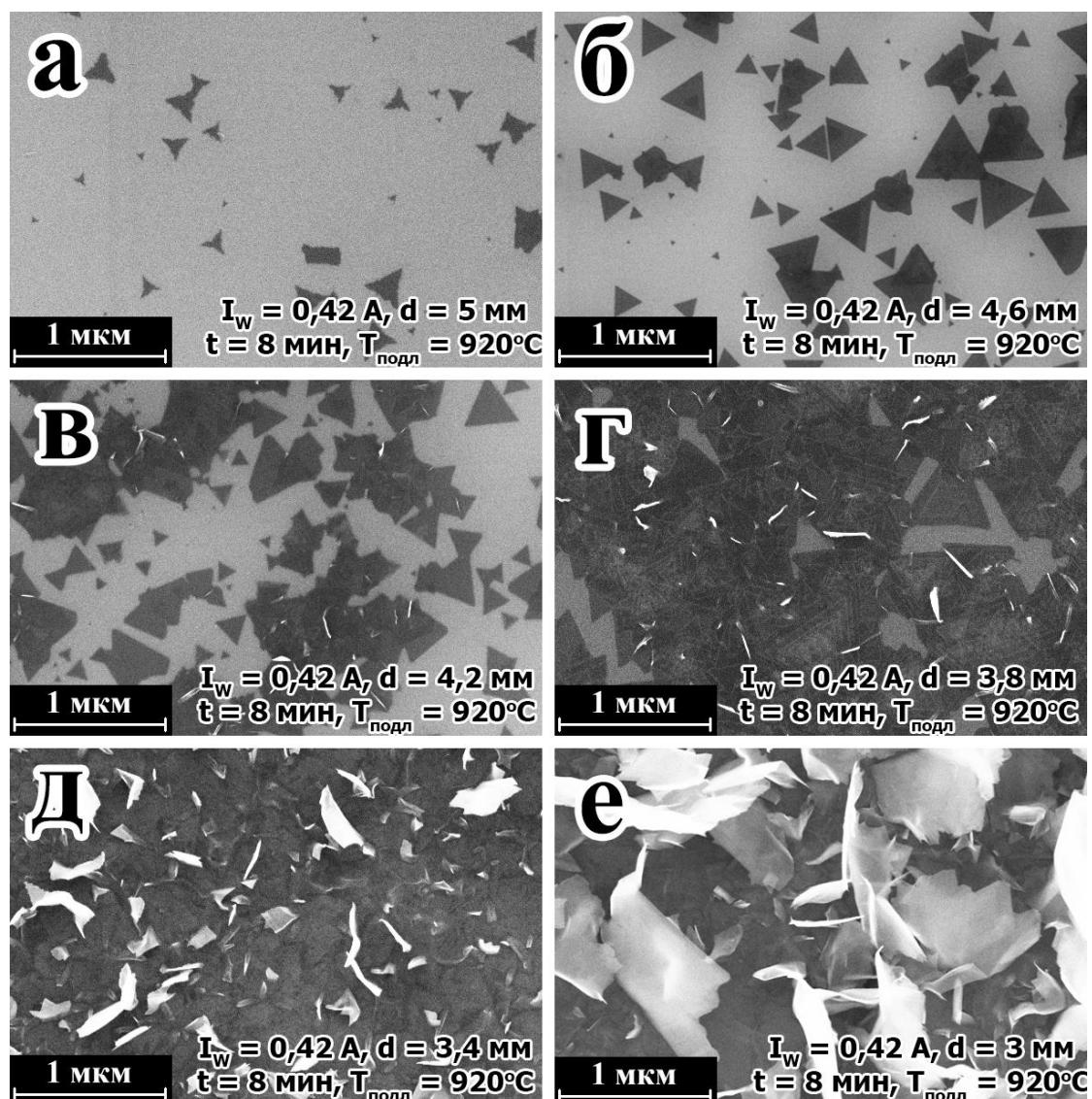


Рисунок 39. РЭМ изображения WS_2 материала, полученного в процессе синтеза, проводившегося при различных расстояниях между W нитями и подложкой: (а) - 5 мм; (б)

– 4,6 мм; (в) – 4,2 мм; (г) – 3,8 мм; (д) – 3,4 мм; (е) – 3мм. Все изображения представлены в одном масштабе, масштабный отрезок равен 1 мкм. Изображение адаптировано из [A8].

Кристаллиты MoS_2 , полученные при аналогичных временах осаждения, имеют размеры в несколько раз меньше, чем у WS_2 (100–200 нм и 700–800 нм соответственно), что приводит к большей кривизне наностенок MoS_2 по сравнению с WS_2 . Различие в характерных размерах кристаллитов WS_2 и MoS_2 может заключаться в разной концентрации водорода, играющего роль травителя. Водород, проходя через нагретые нити частично диссоциирует на серу и водород. При типичных параметрах роста MoS_2 , Мo нити имеют температуру около 1500°С. Изначальное давление 0,8 мбар, устанавливающееся в результате равенства скоростей напуска сероводорода и скорости откачки насоса, поднимается в процессе ГФХО до величины 1,2 мбар в результате образования сероводорода. В случае с осаждением WS_2 , вольфрамовые нити нагревались до температур около 1700°С. Из-за большей температуры диссоциация сероводорода происходила с более высокими темпами и давление в камере устанавливалось на уровне 1,8 мбар. Таким образом, процентное содержание водорода в газовой смеси в случае осаждения MoS_2 составляла около 33% (по количеству), а в случае WS_2 – около 55%. Повышенное содержание водорода ведет к смещению химической реакции кристаллизации ДПМ в сторону травления, в результате чего процессы зародышеобразования сильно замедляются, что приводит к приоритетному росту уже существующих кристаллитов, а не образованию новых [12].

Проведенное исследование образцов с помощью измерительной головки АСМ, внедренной в реакционную камеру (описание которой было изложено в предыдущих главах) позволило определить высоту наностенок. На рисунке 40(а-е) приведены АСМ-изображения, которые служат дополнением к соответствующим РЭМ-снимкам, представленным на рисунке 39(а-е), а рисунок 40(д,е) соответствуют данным на рисунке 38(а,б). На начальной стадии формирования наностенок, обусловленной слиянием островков WS_2 и MoS_2 , их высота составляла несколько нанометров (рисунок 40(б, д)). По мере формирования сплошной пленки высота наностенок увеличивалась до 20–30 нм. При сокращении расстояния до вольфрамовых нитей до 3,9 мм высота наностенок достигала почти 1 мкм.

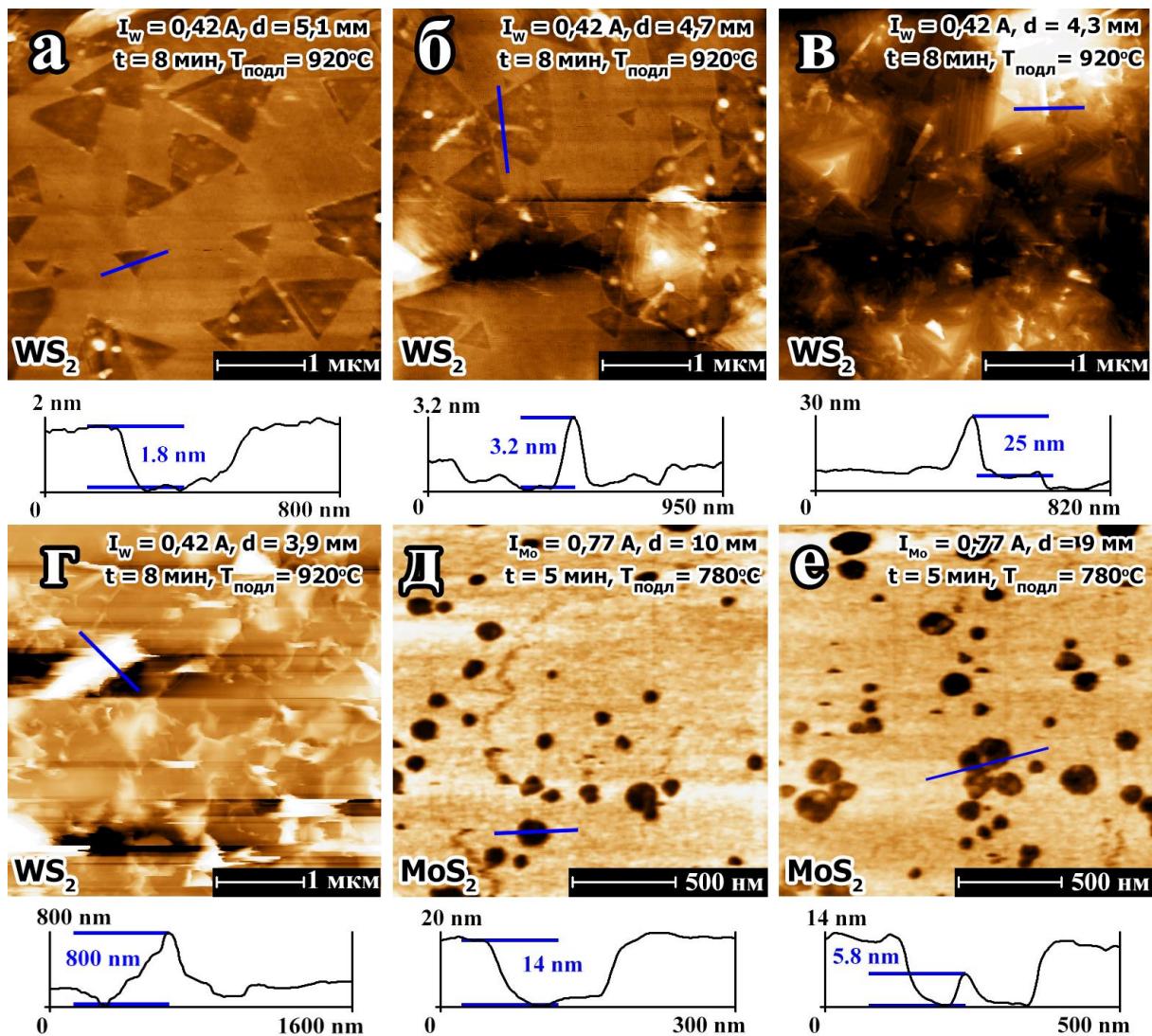


Рисунок 40. (а-е): Характерные ACM изображения WS_2 пленок, осажденных на SiO_2 (300 нм)/Si подложке при различном расстоянии до W нитей (а) 5.1 мм; (б) 4.7 мм; (в) 4.3 мм; (г) 3.9 мм. Сечения поверхности вдоль синих линий приведены под каждым из изображений. Масштабный отрезок для изображений (а-г) равен 1 мкм. (д, е): Характерные ACM изображения островков MoS_2 полученных при осаждении на SiO_2 (300 нм)/Si подложки при различных расстояниях до Mo нитей: (д) 10 мм, (е) 9 мм. Масштабный отрезок для изображений (д, е) равен 500 нм. Изображение адаптировано из [A8].

При использовании контактного режима ACM для анализа пленок WS_2 следует учитывать ряд особенностей. Во-первых, из-за специфики взаимодействия зонда с образцом SiO_2 и ДПМ, возникающих из-за наличия на поверхности SiO_2 оборванных ковалентных связей, островки WS_2 и MoS_2 могут визуализироваться как имеющие отрицательную высоту, то есть располагающиеся ниже уровня поверхности SiO_2 (рисунок 40(а)). Данный эффект был подробно исследован в работе [125]. Однако измерения высоты наностенок относительно латеральных областей WS_2 или MoS_2 (а не SiO_2) дают достоверные результаты. Во-вторых,

наностенки демонстрируют относительно высокую жесткость при высоте до 50–100 нм. При превышении этого значения наностенки WS_2 начинают значительно изгибаться под давлением зонда, что приводит к появлению артефактов на изображениях, выглядящие как "шумы" на рисунке 40(г).

Для анализа характеристик полученных материалов на основе MoS_2 и WS_2 , соответствующих различным этапам роста пленок, были проведены исследования методом КРС. На рисунке 41 приведены типичные спектры комбинационного рассеяния света для пленок MoS_2 и WS_2 , синтезированных на полированных окисленных кремниевых подложках. В спектрах идентифицированы линии, характерные для MoS_2 (моды E_{2g}^1 и A_{1g}), расположенные на частотах 383 и 407 cm^{-1} , а также аналогичный линии WS_2 на частотах 352 и 418 cm^{-1} . Дополнительно в спектрах присутствует линия, связанная с кремниевой подложкой, на частоте 521 cm^{-1} .

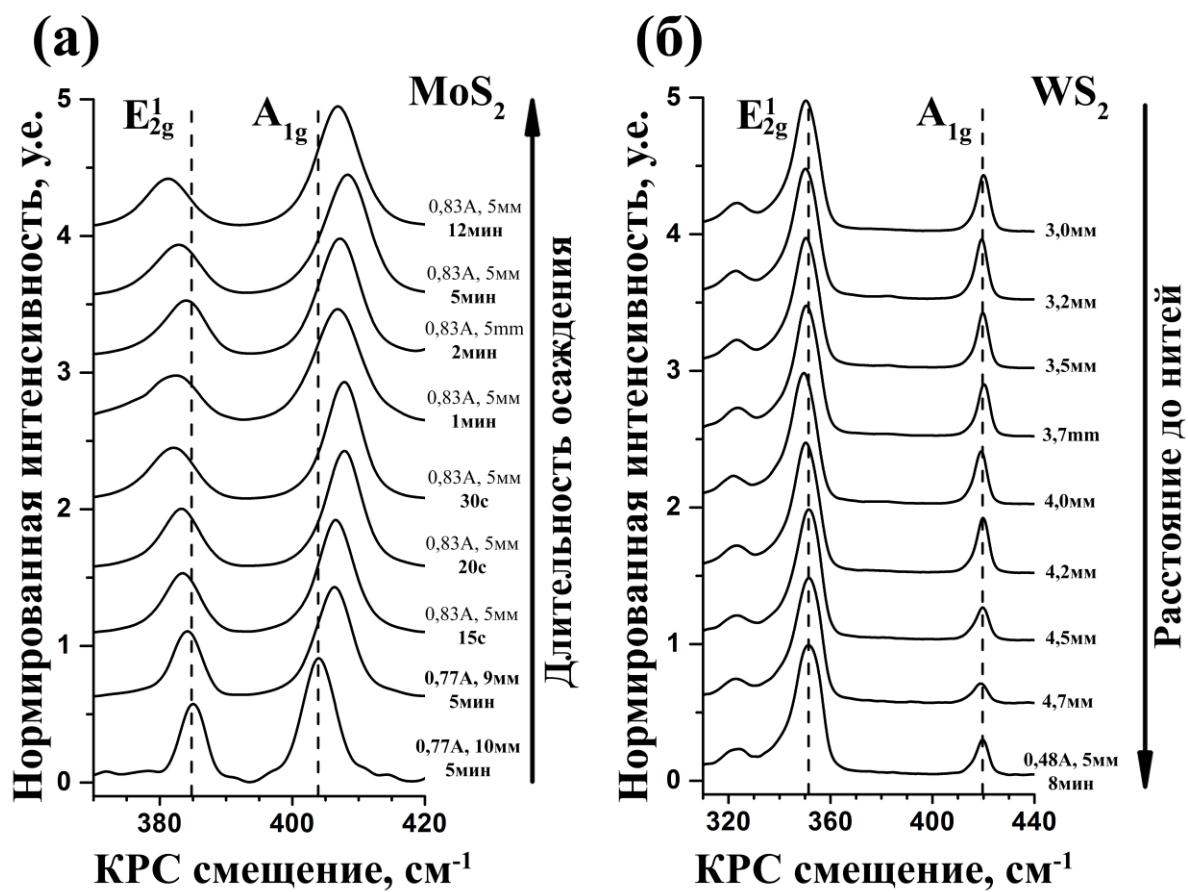


Рисунок 41. (а) Набор КРС спектров в диапазоне 370-420 cm^{-1} MoS_2 пленок, синтезированных на SiO_2 (300 нм)/ Si подложках. Параметры осаждения указаны справа у каждого спектра. Для репрезентативности, спектры пленок, полученных при меньшей температуре Мо нитей представлены снизу серии спектров; (б) Набор КРС спектров в диапазоне 310-440 cm^{-1} WS_2 пленок, синтезированных на SiO_2 (300 нм)/ Si подложках.

Параметры осаждения указаны справа у каждого спектра. Изображение адаптировано из [A8].

Интенсивность линий, соответствующих MoS_2 и WS_2 , увеличивается с ростом продолжительности осаждения пленок. При этом, что более важно, наблюдается смещение положений пиков в зависимости от времени синтеза. На рисунке 42 представлены зависимости расстояния между пиками E_{2g}^1 и A_{1g} , а также нормированной (на линию A_{1g}), интенсивности фотолюминесценции от времени осаждения для MoS_2 и от расстояния до нитей для WS_2 . Учитывая, что положения КРС линий MoS_2 и WS_2 зависят, в частности, от количества атомных слоев [117, 126], данные, приведенные на рисунке 42, свидетельствуют о немонотонной зависимости числа атомных слоев от времени осаждения. Первые две точки на графиках рисунка 42(а) относятся к пленкам MoS_2 , полученным при пониженном токе через молибденовые нити (до 0,77 А) и увеличенном расстоянии до нитей (до 10 мм). Для согласования данных КРС, полученных для этих пленок, с результатами для образцов, синтезированных со стандартным током через нити, длительность осаждения была пересчитана и нормализована по ее скорости. Эти расчеты носят качественный характер и позволяют проследить эволюцию спектров КРС и фотолюминесценции (рассматриваемой далее) в процессе формирования пленок MoS_2 . Для MoS_2 толщина кристаллитов на начальном этапе увеличивается от монослоиной до 2–3 и 4–6 атомных слоев, а затем, после 100 секунд осаждения, число слоев резко уменьшается. Изменения в положении КРС линий согласуются с данными РЭМ. На начальной стадии в составе пленки преобладают кристаллиты с расположением атомных слоев вдоль поверхности подложки при их незначительном увеличении по толщине. На второй стадии начинается формирование и вертикальный рост наностенок MoS_2 . Вертикально ориентированные наностенки тоньше и состоят из 2–3 слоев. С увеличением времени осаждения наностенки становятся выше и толще, а число слоев в них достигает 5–6. Важно отметить, что, когда пленка MoS_2 состоит преимущественно из планарных кристаллитов, отношение интенсивностей пиков E_{2g}^1 к A_{1g} находится в диапазоне 0,57–0,67. После образования вертикальных наностенок это отношение снижается до 0,44–0,52. Данное наблюдение согласуется с ранее опубликованными результатами [127, 128] и может служить индикатором доли вертикально ориентированных кристаллитов в составе пленки.

Для пленок WS_2 также наблюдается немонотонная зависимость положений КРС пиков от расстояния между подложкой и нитями (рисунок 42(б)). На ранних стадиях (при большем расстоянии до нитей) положения пиков соответствуют структурам WS_2 , состоящим из 1–2 слоев. При уменьшении расстояния толщина кристаллитов достигает 3–6 слоев. В условиях,

способствующих образованию центров нуклеации на межзеренных границах (их которых затем развиваются вертикальные наностенки), КРС спектр соответствует 3 слоям. По мере роста наностенок их толщина увеличивается, как и в случае MoS_2 . Кажущееся увеличение числа слоев при наибольшем удалении подложки от нитей может быть связано не только с толщиной кристаллитов, но и с их высокой дефектностью (см. рисунок 39(a)) [129]. Аналогичное изменение отношения интенсивностей пиков E_{2g}^1 к A_{1g} наблюдается при формировании наностенок WS_2 – оно снижается с 3,2–4,8 до 2–2,3 при образовании вертикальных кристаллитов.

Изменения максимума интенсивности спектров фотолюминесценции, представленные на тех же графиках (рисунок 42), также коррелируют с морфологическими изменениями в пленках ДПМ. Спектры фотолюминесценции были нормализованы по интенсивностям КРС линий 408 см^{-1} для MoS_2 и 352 см^{-1} для WS_2 . Наблюдается сильная корреляция между нормированной интенсивностью ФЛ и расстоянием между КРС пиками, которая также отражает различные стадии формирования материала MoS_2 и WS_2 . Интенсивность нормированной ФЛ максимальна на ранних стадиях, когда пленка состоит из отдельных монослойных островков. При слиянии островков и образовании сплошной пленки фотолюминесценция подавляется из-за увеличения толщины. При нуклеации и росте наностенок интенсивность фотолюминесценции снова возрастает (особенно заметно для MoS_2 с более тонкими наностенками), а затем опять снижается по мере их утолщения. Изменения толщины кристаллитов также влияют на смещение пиков фотолюминесценции, что связано с межслойным взаимодействием электронов и изменением ширины запрещенной зоны [50].

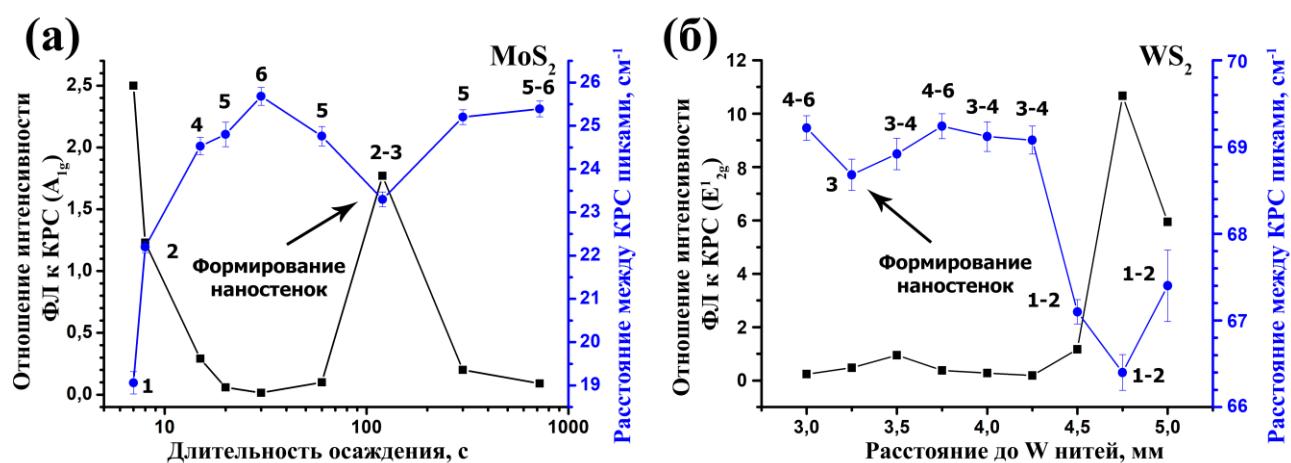


Fig. 42. Зависимость интенсивности нормированной ФЛ (черная кривая) и расстояния между E_{2g}^1 и A_{1g} пиками (синяя кривая) для (а) – MoS_2 в зависимости от времени осаждения, и (б) – WS_2 в зависимости от расстояния до нитей. Число рядом с каждой точкой обозначает

характерную толщину кристаллитов, выраженную в числе слоев. Изображение адаптировано из [A8].

Кроме изменения интенсивности ФЛ в процессе осаждения сам спектр ФЛ меняется качественным образом. На рисунке 43 приведены характерные спектры фотолюминесценции для того же набора пленок MoS₂ и WS₂. Спектры ФЛ были нормированы на наиболее интенсивный пик для наглядного отображения изменений на различных этапах роста пленок ДПМ. Нормированные спектры ФЛ демонстрируют качественные изменения с увеличением времени осаждения (MoS₂, рисунок 43(а)) или уменьшением расстояния до нитей (WS₂, рисунок 43(б)). Все спектры были аппроксимированы с использованием асимметричных гиперболических секантных функций, как это применялось ранее для аналогичных материалов [87, 130].

Для пленок MoS₂ на ранних этапах осаждения в спектрах ФЛ видны два пика с максимумами на 1,995 эВ и 1,85 эВ. Эти пики соответствуют рекомбинации B⁰-эксситона и A⁻-эксситона (триона) соответственно [50, 131]. На стадии, когда пленка MoS₂ состоит из отдельных островков (рисунок 38(а)), интенсивность пика A⁻ в спектре ФЛ в 2,5 раза превышает интенсивность линии A_{1g} в спектре КРС, что подтверждает монослойную структуру пленки на этой стадии [50]. Дальнейший рост пленки приводит к появлению пика на 1,91 эВ (для времени осаждения ~60 с), связанного с излучательной рекомбинацией A⁰-эксситона, при этом интенсивность пика A⁻ значительно снижается. При времени осаждения более 60 с интенсивность пика A⁰ продолжает расти, и возрастает на несколько порядков, достигая значения 1,77 при нормировке на интенсивность линии КРС A_{1g}, что сравнимо с аналогичным показателем для монослоев MoS₂. При этом, поскольку при формировании наностенок в фокусном пятне лазерного луча находится значительно больше материала, абсолютные значения интенсивности ФЛ (и КРС) на порядок выше, чем для отдельных горизонтальных островков монослоя. Из-за быстрого роста пика A⁰-эксситона следы B⁰-эксситонной рекомбинации становятся неразличимыми на его фоне. Дальнейшее увеличение времени осаждения приводит к смещению пика A⁰-эксситонного распада в красную область и снижению его интенсивности.

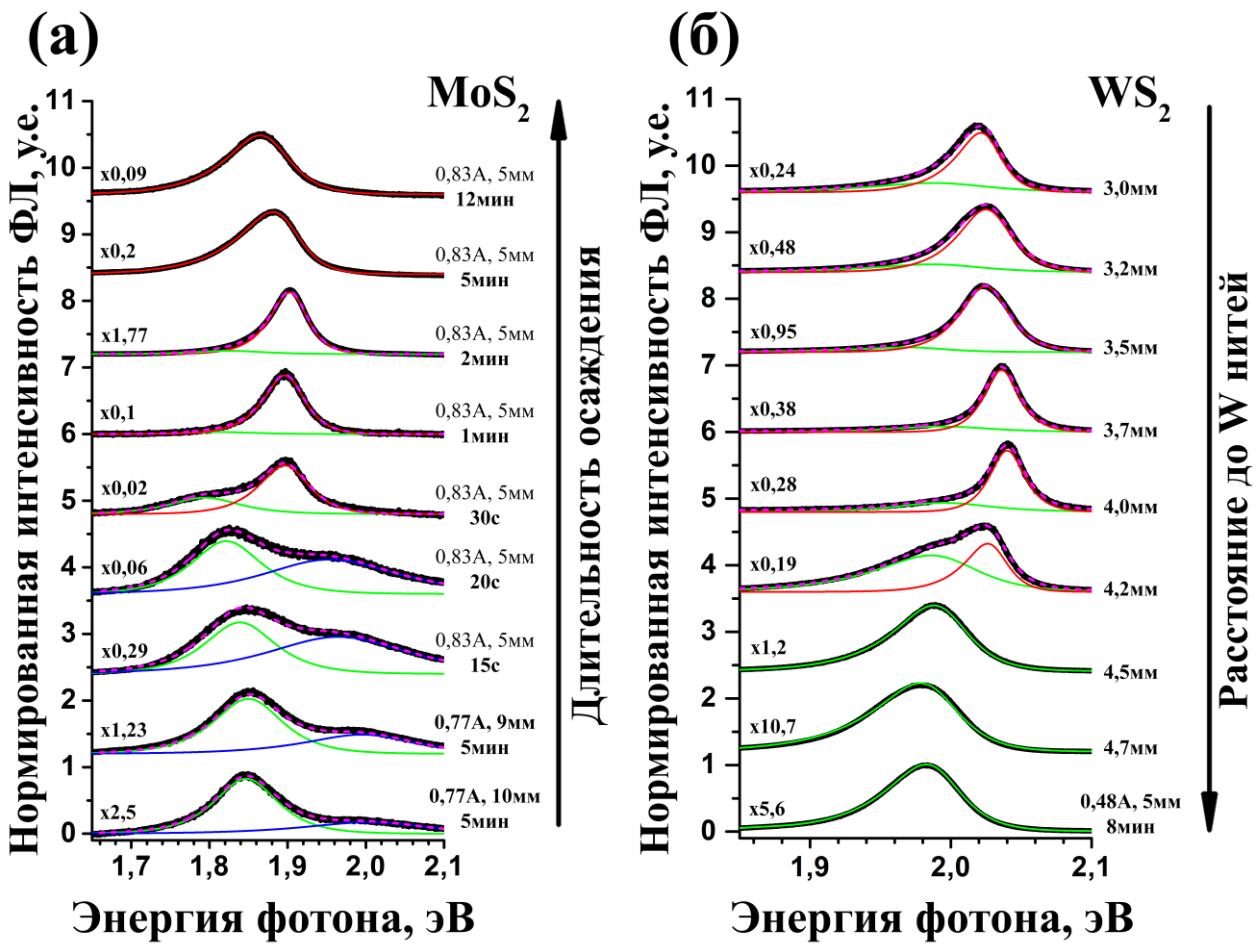


Рисунок 43. (а) Набор ФЛ спектров MoS₂ пленок, синтезированных на SiO₂(300 нм)/Si подложках. Для репрезентативности, спектры пленок, полученных при меньшей температуре Mo нитей представлены снизу серии спектров; (б) Набор ФЛ спектров WS₂ пленок, синтезированных на SiO₂(300 нм)/Si подложках. Параметры осаждения указаны справа у каждого спектра. Нормировочный множитель указан рядом с каждым спектром. Зеленая сплошная линия отвечает фитингу A⁻-эксситонного (трионного) пика, синяя – B⁰-эксситонного, а красная – A⁰-эксситонного. Розовая пунктирная линия соответствует сумме этих пиков. Аппроксимация всех пиков выполняется с помощью несимметричной гиперболической секантной функции. Изображение адаптировано из [A8].

Для образцов WS₂ наблюдается аналогичная эволюция спектров ФЛ. Для пленок, состоящих из треугольных островков (рисунок 39(б)), наблюдается один интенсивный пик ФЛ при 1,985 эВ (в 10 раз интенсивнее КРС линии E_{2g}^1). Этот пик связан с излучением A⁻-эксситона (триона) [132]. По мере слияния островков и нуклеации наностенок появляется новый пик при 2,06 эВ, который также связан с рекомбинацией A⁰-эксситона, как и в случае MoS₂. В отличие от MoS₂, пик от B⁰-эксситона для WS₂ не наблюдается из-за большего спин-орбитального расщепления

валентной зоны в точках К и К' зоны Бриллюэна [133, 134] и меньшей популяции дырок на нижнем уровне в этих точках.

Изменения спектров ФЛ согласуются с ранее выявленными стадиями роста, если учитывать динамику взаимодействия электронной подсистемы ДПМ пленки с подложкой [56, 135]. На начальных стадиях роста кристаллиты ДПМ расположены преимущественно параллельно подложке и плотно контактируют с ней всей своей плоскостью. Такое расположение оптимально для взаимодействия электронных подсистем ДПМ с подложкой, сопровождающегося обменом электрическими зарядами. Это взаимодействие может приводить к созданию n-типа проводимости в ДПМ и, как следствие, к снижению интенсивности пика A^0 -экситона и усилению пика A^- -экситона в спектре ФЛ [56, 132, 135]. При дальнейшем увеличении времени осаждения кристаллиты ДПМ начинают расти перпендикулярно подложке. На этой стадии кристаллиты контактируют с подложкой не всей поверхностью, а лишь небольшой областью на одном из своих краев. Ослабление эффективного контакта с подложкой приводит к снижению уровня легирования и, как следствие, к уменьшению концентрации A^- -трионов и прекращению подавления ФЛ от рекомбинации A^0 -экситона. По мере продолжения осаждения интенсивность A^0 -экситонной линии достигает максимума за счет увеличения высоты вертикально ориентированных кристаллитов, а затем быстро снижается при утолщении наностенок в ходе продолжающегося синтеза.

Помимо описанных исследований методом КРС, ФЛ, АСМ и РЭМ, непосредственно в процессе ГФХО-синтеза MoS₂ проводились измерения электрической проводимости пленок (in-situ). На рисунке 44 показано РЭМ-изображение измерительной площадки для определения проводимости, а также типичная зависимость тока при постоянном напряжении от времени осаждения. Эта зависимость включает четыре четко выраженных участка, что также свидетельствует о наличии определенных стадий формирования материала. Первый участок (обозначен как (a)) характеризуется минимальным значением тока и соответствует собственной проводимости подложки Al₂O₃. На участках (b), (c) и (d) для количественной оценки изменения тока и определения тренда, зависимость тока была аппроксимирована степенной функцией, показатели степени которой указаны на графике, приведенном в логарифмических координатах. Наличие четырех участков согласуется с результатами, полученными методами РЭМ, КРС и ФЛ.

На начальной стадии, соответствующей участку (a) на рисунке 44, образуются физически и электрически изолированные кристаллиты MoS₂. В связи с этим электрическая проводимость между контактами минимальна и остается неизменной до момента образования проводящего канала в осажденном слое MoS₂. На стадии формирования материала, соответствующей

участку (b) на рисунке 44, эффективная площадь контактов между отдельными кристаллитами увеличивается благодаря их постепенному слиянию и формированию сплошной пленки. Этот этап характеризуется степенной зависимостью проводимости с показателем степени $\beta_b = 3,6 \pm 0,1$. На стадии осаждения материала, соответствующей участку (c) на рисунке 44, электрическая проводимость продолжает увеличиваться, что связано с утолщением пленки MoS_2 . Сила тока изменяется практически линейно с увеличением времени осаждения ($\beta_c = 1,0, \pm 0,2$). Следует отметить, что аналогичные зависимости, включающие три стадии изменения проводимости, были получены для пленок углеродных нанотрубок [136]. Различия в степенных зависимостях для нанотрубок (см. [136]) и пленок MoS_2 (см. рисунок 44) обусловлены, вероятно, тем, что контакты между нанотрубками являются точечными, в то время как для планарных кристаллитов MoS_2 они линейные и увеличивают свою площадь в процессе роста. На стадии осаждения материала, соответствующей участку (d) на рисунке 44, увеличение электрической проводимости объясняется формированием вертикально ориентированных кристаллитов. Площадь контактов таких кристаллитов увеличивается с увеличением времени осаждения. Этот участок характеризуется показателем степени $\beta_d = 1,26 \pm 0,03$. Нисходящий участок кривой после 500 с на рисунке 44 связан с остановкой реактора.

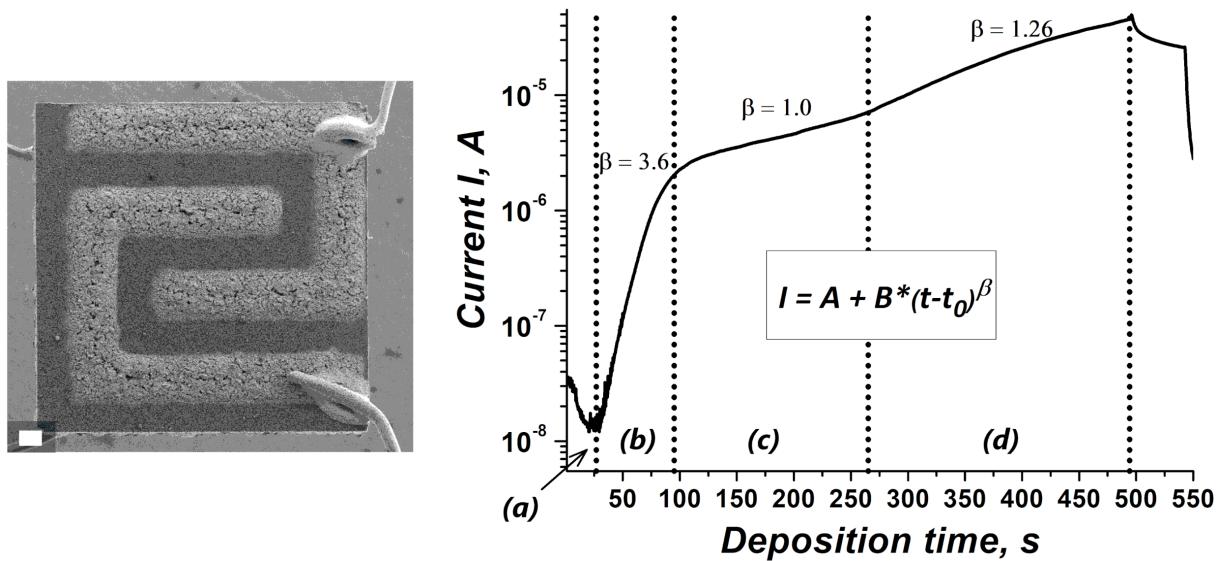


Рисунок 44. (слева) РЭМ изображение измерительного элемента на основе Al_2O_3 керамики с платиновыми контактами. Масштабный отрезок равен 100 мкм; (справа) График in-situ измерений зависимости силы тока через MoS_2 пленку от времени осаждения при постоянном приложенным напряжением 2,0 В. Спадающий участок после 500с связан с выключением реактора синтеза. Изображение заимствовано из [A8].

В итоге, экспериментальные данные, полученные с использованием различных методов (РЭМ, КРС, ФЛ, АСМ и in-situ измерения электрической проводимости), согласуются друг с другом

и позволяют выделить несколько стадий осаждения ДПМ материала, схематично представленных на рисунке 45.

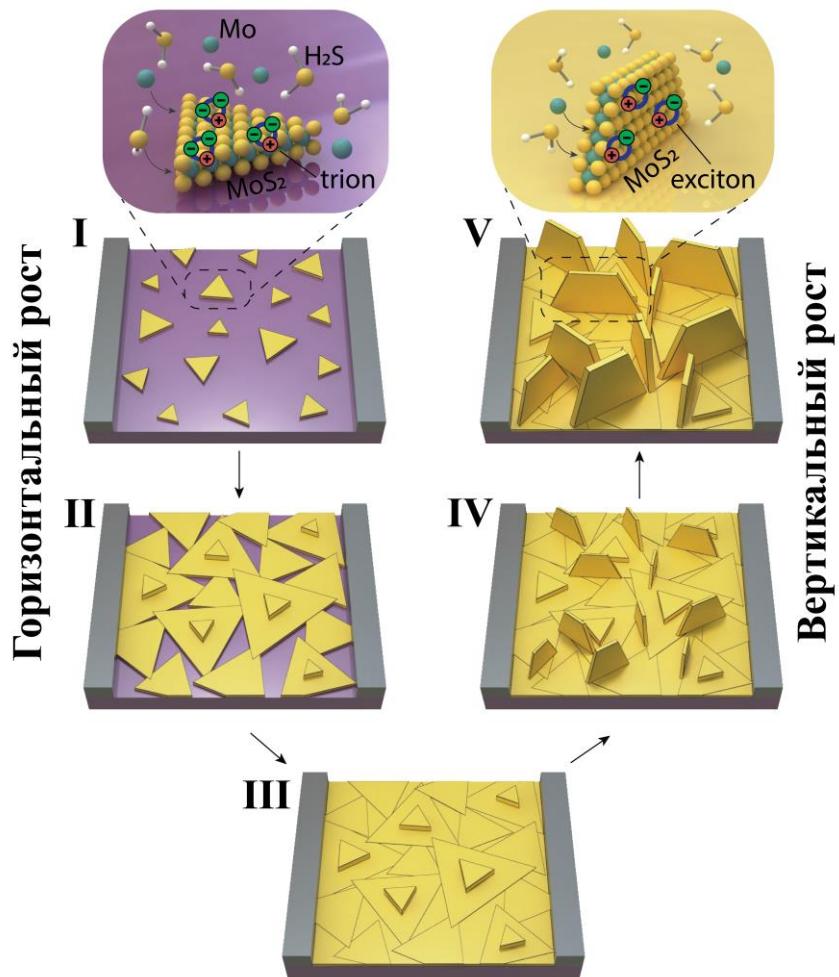


Рис 45. Стадии роста ДПМ пленок: (I) - Образование отдельных кристаллитов на поверхности подложки; (II) - Объединение кристаллитов, растущих вдоль поверхности подложки; (III) - Формирование сплошной пленки с увеличением числа атомных слоев в кристаллитах; (IV) - Формирование и начальный рост кристаллитов, ориентированных перпендикулярно подложке; (V) - Утолщение и рост наностенок ДПМ.

Эти стадии включают:

I. Образование отдельных кристаллитов на поверхности подложки.

Атомные слои в кристаллитах ориентированы параллельно поверхности подложки. Отсутствие контактов между кристаллитами обуславливает отсутствие электрической проводимости. Хороший контакт кристаллитов с подложкой вызывает перераспределение зарядов и легирование материала электронами, что проявляется в преобладании пиков A⁻ и B⁰-эксситонов в спектрах ФЛ и подавлении полосы, связанной с A⁰-эксситоном. Согласно данным КРС спектроскопии, толщина таких кристаллитов составляет 1–2 атомных слоя.

II. Объединение кристаллитов, растущих вдоль поверхности подложки.

Увеличение размеров кристаллитов вдоль поверхности подложки приводит к образованию контактов, в том числе электрических. Возникающая электрическая проводимость возрастает с увеличением времени осаждения. Толщина отдельных кристаллитов незначительно увеличивается по сравнению со стадией (I) и достигает 2–3 атомных слоев, что приводит к уменьшению интенсивности ФЛ.

III. Формирование сплошной пленки с увеличением числа атомных слоев в кристаллитах.

Продолжение процесса осаждения приводит к формированию сплошного покрытия и увеличению толщины пленки ДПМ, что сопровождается изменением характера роста электрической проводимости и спадом интенсивности ФЛ. Наличие пика от A^- -экситона указывает на продолжающееся взаимодействие с подложкой и эффективное легирование электронами.

IV. Формирование и начальный рост кристаллитов, ориентированных перпендикулярно подложке.

Линейные структуры, возникающие при контакте кристаллитов на их общей границе, служат центрами для образования кристаллитов, растущих перпендикулярно подложке. Детальный механизм образования вертикальных структур остается предметом обсуждения и требует дополнительных исследований [137]. В общих чертах, когда соседние островки достигают достаточного размера для контакта, атомные плоскости этих кристаллитов изгибаются вверх, обнажая свои края для газовой фазы, насыщенной прекурсорами. Поскольку обнаженные края атомных плоскостей энергетически более выгодны для адсорбции газовых прекурсоров, чем базовая плоскость с замкнутыми ковалентными связями, пленка переходит к «вертикальному» росту. Отсутствие прямого контакта плоскости образованных наностенок с подложкой уменьшает легирование, что приводит к снятию подавления пика от A^0 -экситона в спектре фотолюминесценции. Толщина вертикально ориентированных кристаллитов на начальных стадиях их роста составляет 2–3 атомных слоя для MoS_2 и 3–5 для WS_2 . Малая толщина начинающих свой рост наностенок обуславливает резкий рост интенсивности ФЛ. Электрическая проводимость начинает расти с большим темпом из-за шунтирования наностенками.

V. Утолщение и рост наностенок ДПМ.

С увеличением времени осаждения латеральные размеры и толщина вертикальных кристаллитов увеличиваются, что приводит к снижению интенсивности ФЛ пика от A^- -экситона и его смещению в область более низких энергий. Эта стадия демонстрирует аналогичное поведение проводимости, что и предыдущая, но изменение интенсивности

фотолюминесценции смещение максимума ФЛ пика от A^0 -эксситона в красную область позволяют выделить отдельную стадию, так как такое изменение физических свойств существенно влияет на практическую применимость данных пленок.

4.4. Синтез и свойства гетероструктур на основе двумерных материалов

4.4.1. Осаждение MoS_2 на углеродные наностенки

Вертикально-ориентированные углеродные наностенки представляют большой интерес для использования в качестве автоэмиссионных катодов [138], детекторов оптического излучения [139] и др. Дополнительное покрытие этих наностенок полупроводниковыми материалами может привести к существенному изменению их свойств, например, уменьшению работы выхода, появлению эффектов кулоновской блокады в электронной эмиссии [140], увеличению стойкости к ионной бомбардировке [141], изменению спектра поглощения света и др.

Для оценки возможности покрытия углеродных наностенок дополнительными слоями ДПМ была проведена серия экспериментов по осаждению MoS_2 методом ГФХО с использованием газообразного сероводорода и паров термически распыляемого молибдена. В качестве подложки использовался образец, содержащий углеродные наностенки, которые были осаждены методом плазменного ГФХО на монокристаллической кремниевой подложке. Образец был закреплен на кремниевом нагревателе, пропусканием электрического тока через который поддерживалась постоянная температура равная 780°C в процессе синтеза. Через каждую из семи молибденовых нитей пропускался ток равный 0,83А. Расстояние между подложкой и нитями составляло 5 мм, поток сероводорода устанавливался таким образом, чтобы давление в камере составляло 0,8 мбар. Время осаждения составляло 1,5 минуты для первой партии образцов и 7 минут для второй.

Характерные РЭМ изображения исходных углеродных наностенок и наностенок, покрытых MoS_2 слоем с разным временем осаждения представлены на рисунке 46.

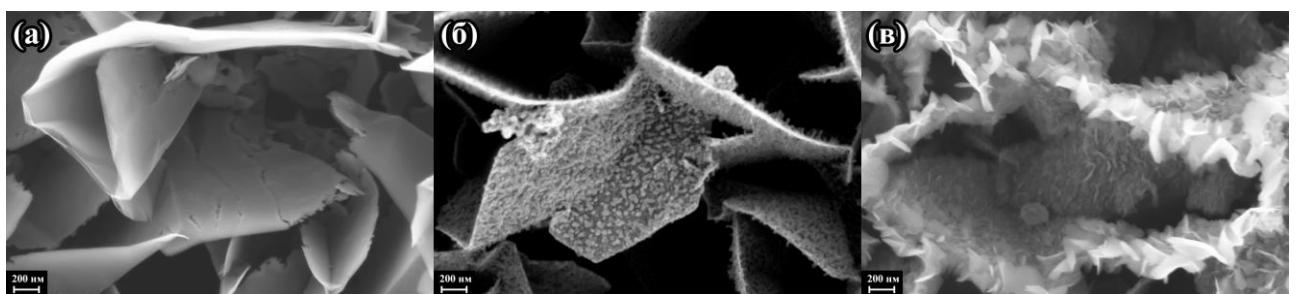


Рисунок 46. РЭМ изображения (а) – исходных углеродных наностенок, (б) углеродных наностенок с MoS_2 покрытием с временем осаждения 1,5 минут, (в) – углеродных наностенок с MoS_2 покрытием с временем осаждения 7 минут.

Как видно из РЭМ изображений, в процессе ГФХО синтеза, MoS_2 кристаллиты формируются на всей доступной поверхности углеродных наностенок. При малой длительности осаждения

равной 1,5 минутам MoS_2 покрытие уже формируют сплошную пленку, полностью покрывающую поверхность наностенки, с начинаящими свой рост вертикальными (по отношению к поверхности углеродной наностенки) кристаллитами, размер которых составляет от 20 до 50 нм. При увеличении времени осаждения до 7 минут, размеры вертикальных MoS_2 кристаллитов становятся существенно больше, достигая размеров 100-200 нм. Надо отметить, что кристаллиты MoS_2 , расположенные на торцах углеродных наностенок, имеют больший размер по сравнению с кристаллитами, расположенными на их плоскости. Это может быть связано с тем, что, во-первых, торцы углеродных наностенок обладают большей энергией адсорбции и, поэтому, каталитически более активны для роста MoS_2 , и, во-вторых, концентрация молекул прекурсоров вблизи торцов выше, чем в глубине пленки.

Характерные КРС спектры исходных углеродных наностенок и наностенок, покрытых MoS_2 слоем с разной длительностью осаждения, представлены на рисунке 46(а). Исходная пленка содержит в КРС спектре характерные D, G, 2D линии, интенсивность которых падает по мере роста MoS_2 покрытия, а интенсивность E_{2g}^1 и A_{1g} MoS_2 наоборот, растет. Расстояние между линиями E_{2g}^1 и A_{1g} соответствует монослоям [82] для пленки с длительностью осаждения 1,5 минуты и толщине в 1-3 слоя для пленки с временем осаждения 7 минут (см. рисунок 47(б)). Когда размеры MoS_2 кристаллитов размеры кристаллитов составляют 20-50 нм, интенсивность G линии падает в 1,3 раза по сравнению с интенсивностью G линии на исходных углеродных наностенках, а когда MoS_2 кристаллиты достигают размеров 100-200 нм, то интенсивность G линии испытывает уже 30-ти кратное падение. Это объясняется поглощением в MoS_2 пленке возбуждающего лазерного излучения, которое доходит до углеродных наностенок в ослабленном виде, а также поглощением в MoS_2 слое излучения КРС от нижележащих углеродных наностенках. Если положить коэффициент поглощения в MoS_2 подсистеме равным α , то, учитывая то, что КРС излучение G-линий имеет длину волны достаточно близкую к длине волны возбуждения, то интенсивность G-линий приближенно должна ослабевать в $(1 - \alpha)^2$ раз. Из экспериментальных данных получаем, что α для пленок с временами осаждения 1,5 минут и 7 минут равен 0,123 и 0,813 соответственно, а их отношение равно 6,6. В то же время интенсивность A_{1g} линии для MoS_2 пленки с временем осаждения 7 минут в 7,6 раза больше чем для пленки с длительностью осаждения 1,5 минуты. Эти отношения с учетом погрешности эксперимента и неточностей рассматриваемой модели поглощения хорошо согласуются друг с другом, если принять, что коэффициент поглощения α в MoS_2 и интенсивность КРС линий от MoS_2 пропорциональны количеству осажденного материала в области воздействия возбуждающего лазерного пучка.

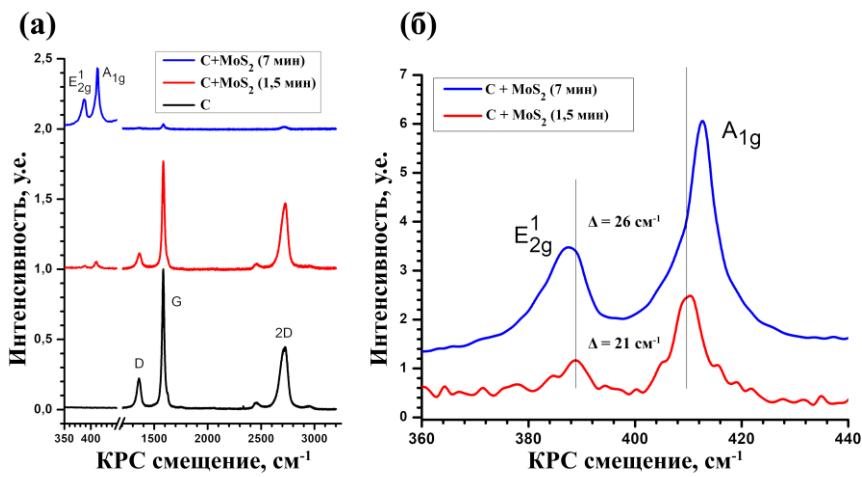


Рисунок 47. (а) Типичные КРС спектры пленок углеродных наностенок покрытых пленками MoS_2 , осажденных при разной длительности ГФХО процесса; (б) – те же спектры в области 360-440 cm^{-1}

Характерные ФЛ спектры исходных углеродных наностенок и наностенок, покрытых MoS_2 слоем с разной длительностью осаждения представлены на рисунке 48. В исходных углеродных наностенках ФЛ отсутствует, что связано с полуметаллическим характером проводимости. В пленках MoS_2 наблюдается пик ФЛ на энергии 1,88 эВ, что соответствует рекомбинации A^0 -эксситона. При этом интенсивность ФЛ для пленок с временем осаждения 7 минут всего в 2,5 раза выше по сравнению с таковой для пленок с временем осаждения 1,5 минуты, что согласуется с предыдущими исследованиями стадий роста. Однако, для пленок с меньшей длительностью осаждения интенсивность ФЛ в 3,2 раза выше, чем интенсивность A_{1g} , на которую принято нормировать ФЛ для сравнения эффективности ФЛ. В монослойных кристаллитах, полученных методом отшелушивания, перенесенных на окисленную монокристаллическую кремниевую подложку и обладающих высоким структурным качеством, данное отношение интенсивностей равнялось примерно 2,7. Кроме того, ФЛ спектр на таких подложках состоял из пиков от рекомбинации A^- - и B^0 -эксситонов, в то время как в спектрах ФЛ от MoS_2 на углеродных наностенках преобладает пик от рекомбинации A^0 -эксситона. Похожее изменение спектра наблюдалось на образцах MoS_2 на графене, полученных энзиматическим способом, и может быть объяснено изменением постоянных времени распада и концентраций нейтральных эксситонов и заряженных трионов [86], связанных с взаимодействием зарядов в углеродных наностенках и эксситонами в MoS_2 . Интересной особенностью стало совпадение положения КРС линии 2D+G от графитовой структуры углеродных наностенок с положением ФЛ пика A^0 -эксситона от MoS_2 . Хотя положение пиков и совпадало, существенная разница в их ширине (ширина КРС пика в 3 раза меньше ФЛ пика) позволила отличить их друг от друга.

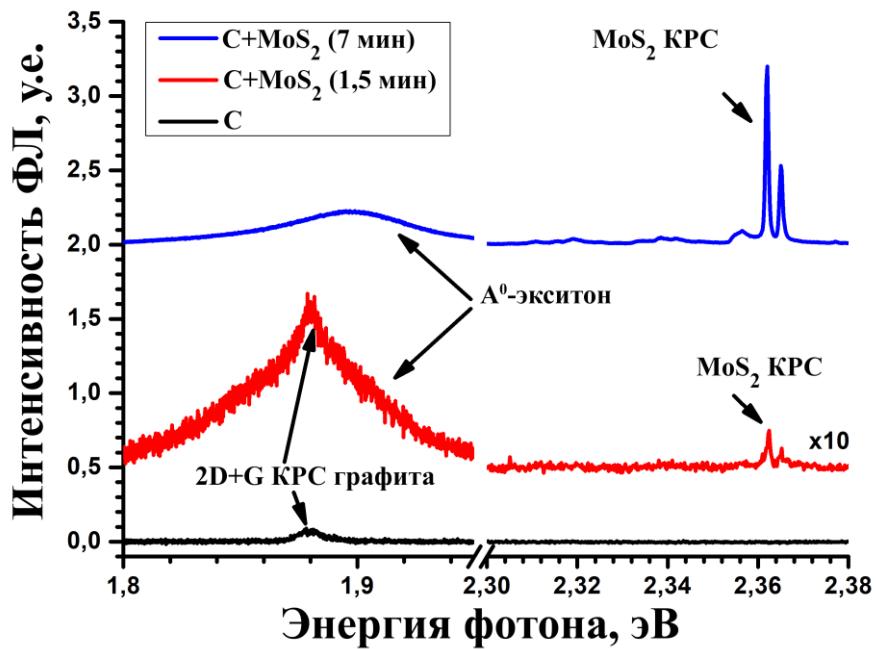


Рисунок 48. Типичные спектры ФЛ пленок углеродных наностенок покрытых пленками MoS_2 , осажденных при разной длительности ГФХО процесса. Интенсивность спектр, обозначенного красной кривой, увеличена в 10 раз для наглядности.

4.4.2. Поочередный синтез MoS_2 и WS_2

Оптимизация технологий синтеза ДПМ гетеропереходов является важной задачей для развития полупроводниковых устройств на их основе [10]. Дополнительное оснащение ГХФО реактора вторым рядом металлических нитей позволило менять химический состав газовой фазы в процессе нагрева путем поочередного нагрева металлических нитей разного состава и обогащения газовой среды парами соответствующего металла. Были проведены серии экспериментов ГХФО поочередного синтеза пленок MoS_2 и WS_2 . В одной из серий сначала на поверхности подложки из свежесколотой слюды осаждались наностенки MoS_2 размером 200-400 нм, а затем, поверх них, без напуска воздуха в реакционную камеру и охлаждения образца, наносился тонкий слой WS_2 поверх них. Осаждение MoS_2 наностенок происходило при температуре подложки 780°C, электрическом токе через каждую из семи молибденовых нитей толщиной 60 мкм равном 0,83А, потоке сероводорода, соответствующем давлению в камере 0,8 мбар, расстоянии от подложки до Мо нитей 8 мм и длительности осаждения 1 минута для наностенок размером около 100 нм и 4 минуты для наностенок размером около 400 нм. Осаждение WS_2 покрытия происходило при температуре подложки 800°C, электрическом токе через каждую из семи вольфрамовых нитей толщиной 10 мкм равном 0,45А, расстоянии

от подложки до W нитей 3 мм и времени осаждения 2 минуты. РЭМ изображения описанных составных покрытий представлены на рисунке 49.

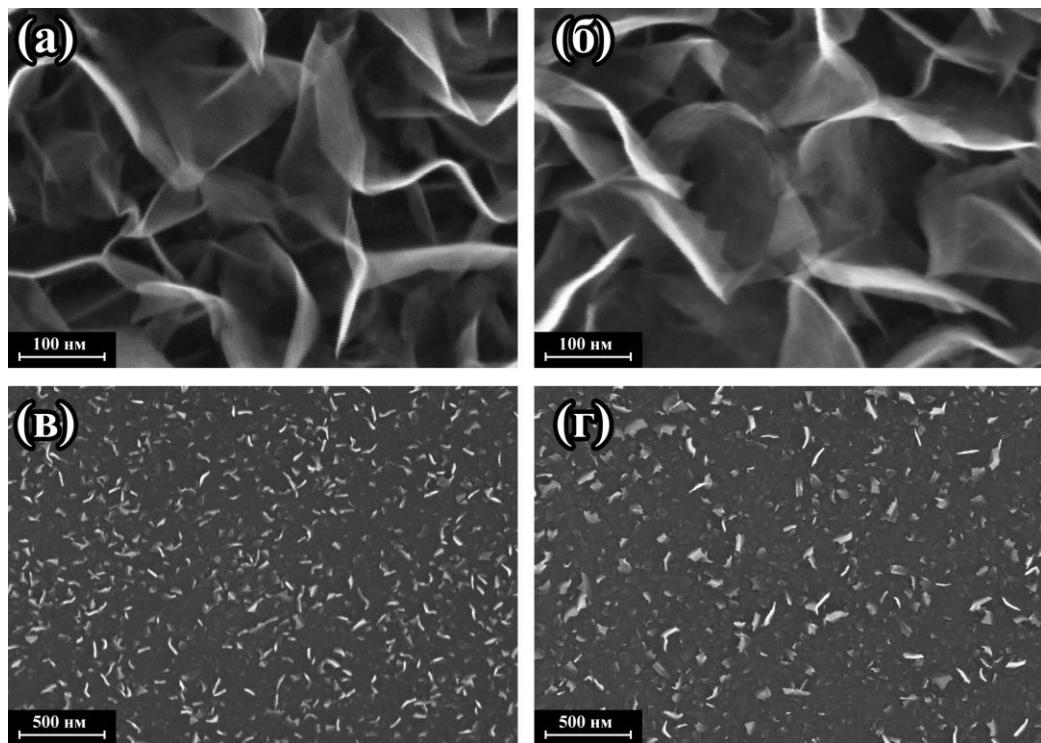


Рисунок 49. РЭМ изображения (а) MoS₂ пленки с временем осаждения равным 4 минуты без WS₂ покрытия; (б) MoS₂ пленки с временем осаждения равным 4 минуты с WS₂ покрытием (осаждение 2 минуты); (в) MoS₂ пленки с временем осаждения равным 1 минуте без WS₂ покрытия; (б) MoS₂ пленки с временем осаждения равным 1 мин с WS₂ покрытием (осаждение 2 минуты);

Были также проведены серии экспериментов, в которых первым происходило осаждение WS₂ пленки с последующим покрытием их MoS₂ слоем. Синтез WS₂ пленки осуществлялся при температуре подложки 800°C, электрическом токе через каждую из семи вольфрамовых нитей толщиной 10 мкм равном 0,45A, потоке сероводорода, соответствующем давлению в камере 0,8 мбар, расстоянии от подложки до W нитей 3 мм и длительности осаждения 5 минут. Такие параметры привели к образованию вертикально ориентированных кристаллитов WS₂ размером около 200 нм. Затем происходило осаждение MoS₂ покрытия при температуре подложки 780°C, электрическом токе через каждую из семи молибденовых нитей толщиной 60 мкм равном 0,83A, расстоянии от подложки до Mo нитей 8 мм и длительности осаждения 5 минуты. В результате WS₂ пленка была покрыта MoS₂ наностенками размером около 100 нм. РЭМ изображения описанных составных покрытий представлены на рисунке 50.

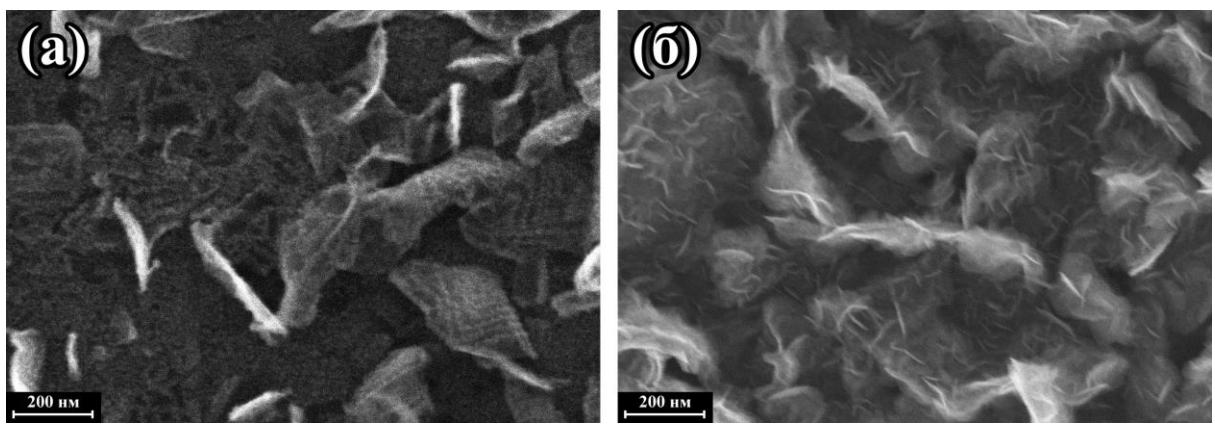


Рисунок 50. РЭМ изображения участка образца (а) с составом WS_2 , (б) с составом MoS_2/WS_2

Таким образом, продемонстрирована возможность осаждения ДПМ покрытий переменного химического состава с использованием разработанной ГФХО методики. Сочетание кристаллитов MoS_2 и WS_2 в одной пленке проявлялось в существенном изменении фотолюминесцентных и электрических свойств пленки, описание которых будет приведено в следующей главе.

4.4.3. Оптические и электрические свойства гетероструктур WS_2/MoS_2

Сочетание двух полупроводниковых материалов в рамках одного покрытия приводит к перераспределению электрических зарядов между ними и изменению их свойств. Для исследования эффектов, связанных с перераспределением зарядов между поочередно нанесенными ДПМ слоями разного химического состава, были проведены серии экспериментов по синтезу WS_2/MoS_2 покрытий. На поверхности кварцевой подложки были осаждены пленки, состоящие из наностенок MoS_2 размером около 400 нм, покрытых тонким слоем WS_2 . Описание параметров синтеза приведено в предыдущем разделе, а РЭМ изображения представлены на рисунке 50(а,б). Оптические свойства пленок исследовались с помощью спектров КРС, ФЛ и спектров оптического пропускания, которые представлены на рисунке 51.

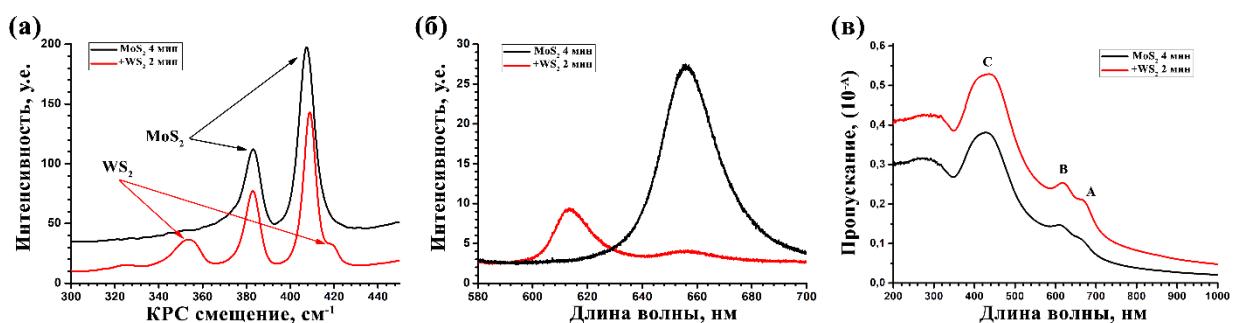


Рисунок 51. (а) КРС, (б) ФЛ и (в) спектры пропускания пленок MoS_2 (черный) и пленок MoS_2 с дополнительным WS_2 покрытием (красный)

В спектрах КРС наблюдается характерные E_{2g}^1 и A_{1g} линии, подтверждающие структуру MoS₂ и WS₂. Расстояние между пиками КРС MoS₂ составляет 25 см⁻¹ [82], что соответствует толщине кристаллитов примерно равной 5 слоям, а между WS₂ пиками - 64 см⁻¹ [142], что соответствует монослойным кристаллитам. В спектрах КРС отношение интенсивности наиболее интенсивной КРС линии WS₂ к таковой для MoS₂ составляет 1:3,5, что говорит о малом объеме WS₂ покрытия по отношению к MoS₂ в области воздействия возбуждающего лазера. Несмотря на то, что толщина WS₂ покрытия в несколько раз меньше толщины MoS₂, в спектрах ФЛ происходит качественная трансформация. В ФЛ спектрах исходных MoS₂ наностенок имеется один пик на длине волны 654 нм, связанный с излучательной рекомбинацией A⁰-эксситона. В то время как для MoS₂ наностенок, покрытых монослоем WS₂ видно два пика – один на 613 нм, связанный с рекомбинацией A⁰-эксситона от WS₂, и сильно ослабленный пик на 654 нм от MoS₂. Интенсивность MoS₂ пика ослабевает примерно в 17 раз при осаждении монослоя WS₂ поверх него. В предыдущих исследованиях, описанных в разделе 4.3, для монослоев WS₂, выращенных на SiO₂/Si подложке наблюдался пик, связанный с рекомбинацией заряженного A⁻-эксситона, что было связано с допированием WS₂ зарядами из подложки. В данном случае гетероструктуры MoS₂/WS₂ в ФЛ преобладает пик нейтрального эксситона, что говорит о малой степени допирования WS₂ при контакте с MoS₂. Слои WS₂, будучи осажденными поверх MoS₂, могут приводить к ослаблению интенсивности MoS₂, работая в качестве оптического фильтра, поглощающего как часть энергии возбуждающего излучения, так и энергии ФЛ от нижележащего MoS₂. Для оценки влияния этого фактора на подавление ФЛ от MoS₂ были измерены спектры пропускания отдельно MoS₂ пленки и пленки MoS₂ с WS₂ покрытием (см. рисунок 51(в)). В спектрах пропускания видны характерные пики поглощения от A, B и C эксситонов, которые соответствуют литературным данным [143]. Сравнивая величины пропускания из двух этих спектров на длинах волн 532 нм (длина волны возбуждающего лазера) и 654 нм (ФЛ от MoS₂) получаем, что коэффициент пропускания для WS₂ покрытия на этих длинах волн должен составлять 84,4% и 84,6% соответственно, что должно, в случае работы WS₂ как оптического фильтра, приводить к подавлению интенсивности ФЛ от MoS₂ примерно в 1,4 раза. Однако в ходе проведенных экспериментов, наблюдаемое ослабление интенсивности было почти на порядок больше. Это наблюдение может быть объяснено переходом образованных под действием оптического излучения в MoS₂ подсистеме зарядов в подсистему WS₂, сопровождающейся последующей рекомбинацией их там через канал излучательного распада A⁰-эксситона в WS₂. Так как существуют и другие пути безизлучательной релаксации носителей заряда, то интенсивность ФЛ от WS₂ меньше, чем исходная интенсивность ФЛ от MoS₂. Такое самопроизвольное перетекание зарядов из зоны проводимости MoS₂ в зону проводимости WS₂ может

происходить, только, если дно зоны проводимости WS_2 располагается ниже по энергии, чем дно зоны проводимости MoS_2 . В литературе, однако, описаны гетеропереходы WS_2/MoS_2 , в которых зонная диаграмма устроена иным образом – дно зоны проводимости у WS_2 расположено выше по энергии, чем у MoS_2 [97, 144]. Такое отличие может быть связано с иным положением уровнем Ферми в MoS_2 и WS_2 в выращиваемых предложенным ГФХО методом, по сравнению с литературными данными.

Для оценки положения уровня Ферми относительно зоны проводимости, были измерены зависимости проводимости отдельно MoS_2 и WS_2 пленок, выращенных аналогичным методом. Пленки осаждались при аналогичных параметрах на кварцевой подложке с заранее нанесенными методом магнетронного распыления молибденовыми (для измерения сопротивления MoS_2 покрытия) и вольфрамовыми (для измерения сопротивления WS_2 покрытия) контактами. Материал контактов был выбран исходя из того, что, во-первых, при осаждении поверх них MoS_2 или WS_2 покрытия исключается формирование между металлом и ДПМ промежуточных слоев отличающегося химического состава, и, во-вторых, близостью работ выхода W и Mo к электронному сродству WS_2 и MoS_2 соответственно, что обеспечивает омичность контакта для n-типа проводимости. Полученные образцы нагревались до температуры 80°C с одновременным измерением вольт-амперных характеристик (ВАХ) в процессе нагрева. Измерения ВАХ проводились с помощью пикоамперметра Keithley 6487. При всех температурах ВАХ имели линейный вид как для MoS_2 , так и для WS_2 , что подтверждает омический тип контактов. Зависимость логарифма тока (выраженного в наноамперах), проходящего через ДПМ пленку, при одинаковых приложенных напряжениях от величины обратной температуры (выраженной в эВ) представлены на рисунке 52.

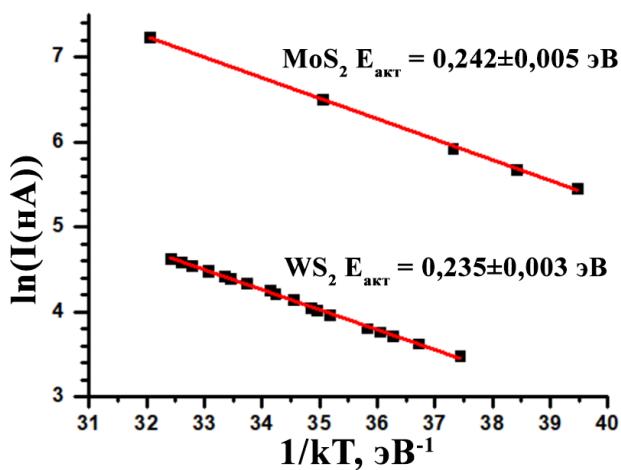


Рисунок 52. Зависимость логарифма тока (выраженного в наноамперах), проходящего через MoS_2 и WS_2 пленку, при одинаковых приложенных напряжениях от величины обратной температуры (выраженной в эВ).

В описанном представлении температурной зависимости сопротивления, точки ложатся на одну линию, что говорит о выполнении закона Аррениуса и подтверждает активационный механизм проводимости. Энергия активации, посчитанная как угол наклона в данных координатах, составляет $0,242 \pm 0,005$ эВ для MoS_2 и $0,235 \pm 0,003$ эВ для WS_2 . Учитывая, что пленки обладают n-типа проводимости (см. Главу 5, рисунок 63), и, что уровень Ферми должен находиться примерно посередине между дном зоны проводимости и донорным уровнем (ионизация связанных с ним дефектов обуславливает измеряемую энергию активации), дно зоны проводимости WS_2 должно находиться примерно на том же уровне, что и дно зоны проводимости MoS_2 (возможно немного ниже, что сложно определить из-за погрешности измерений). Эти измерения согласуются с выводами по ФЛ от WS_2/MoS_2 гетероструктуры о взаимном расположении зон проводимости в MoS_2 и WS_2 .

Зачастую донорные уровни вызваны наличием примесей в материале. С целью поиска примесных элементов в структуре MoS_2 был проведен элементный качественный и количественный состав анализ с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, Kratos Axis Ultra DLD). Шкала энергий связи была предварительно откалибрована по положению пика C1s 285,0 эВ. Использовалось характеристическое излучение алюминиевого анода дублет AlK, который соответствует величине энергии 1486,6 эВ и имеет полуширину примерно 0,85 эВ. Методом РФЭС исследовались MoS_2 пленки, выращенные на Si-ориентации (100) методом ГФХО по аналогичным параметрам.

Характерные РФЭС спектры вблизи линий серы и молибдена представлены на рисунке 53.

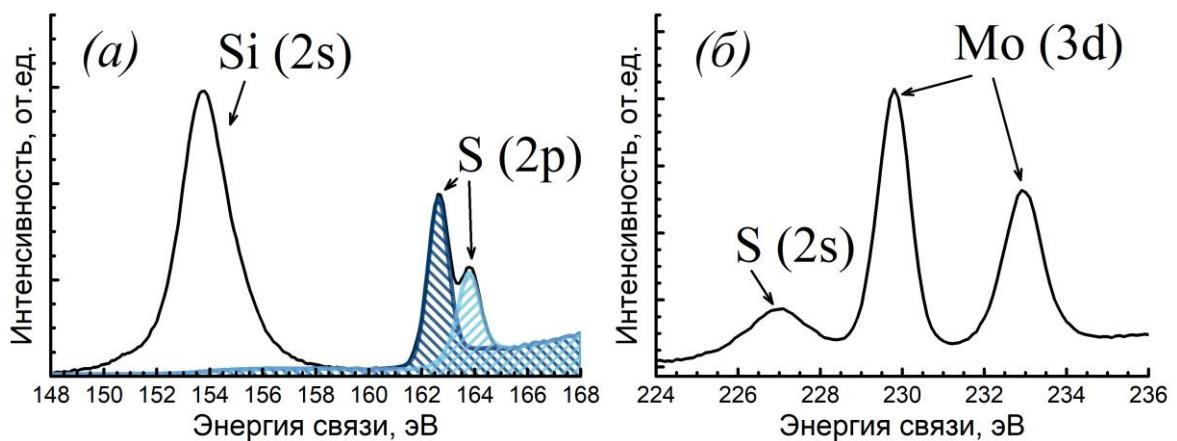


Рисунок 53. РФЭС-спектры высокого разрешения образцов MoS_2 : (а) - линии Si(2s) и S(2p); (б) - линии Mo(3d) и S(2s). Изображение заимствовано из [A9].

Помимо химических связей, характерных для реализующихся в структуре MoS_2 были найдены связи Si-Si, S-Si и Si-O, которые относятся к нижележащей кремниевой подложке, естественному оксиду на ее поверхности и частично сульфурированному кремнию. Более никаких связей серы и молибдена с другими элементами обнаружено не было. Процентное

содержание (по отношению к молибдену) химических элементов в пленке с описанием обнаруженных связей приведено в Табл. 1.

Таблица 1. Относительная к Mo концентрация элементов, энергия связи в спектрах РФЭС высокого разрешения и соответствующие им типы связей

Линия	Относительное к Mo содержание элемента	Энергии связи, эВ	Тип связи
Si(2p)	12,59	99,5	Si
		100,1	
		102,4	Si-S
		103,0	
		103,7	Si
		104,3	
S(2p)	2,30	162,6	MoS ₂
		163,8	
Mo 3d	1,00	229,8	MoS ₂
		232,9	

Таким образом, донорные уровни, по-видимому, не связаны с наличием примесей в кристаллической структуре, а могут быть вызваны другими точечными дефектами, например, серными вакансиями, уровни которых лежат по различным данным на 0,1-0,3 эВ ниже дна зоны проводимости [145–147].

Измерения энергии активации электрической проводимости совместно с ФЛ исследованиями позволяют построить диаграмму гетероперехода WS₂/MoS₂, представленную на рисунке 54(а).

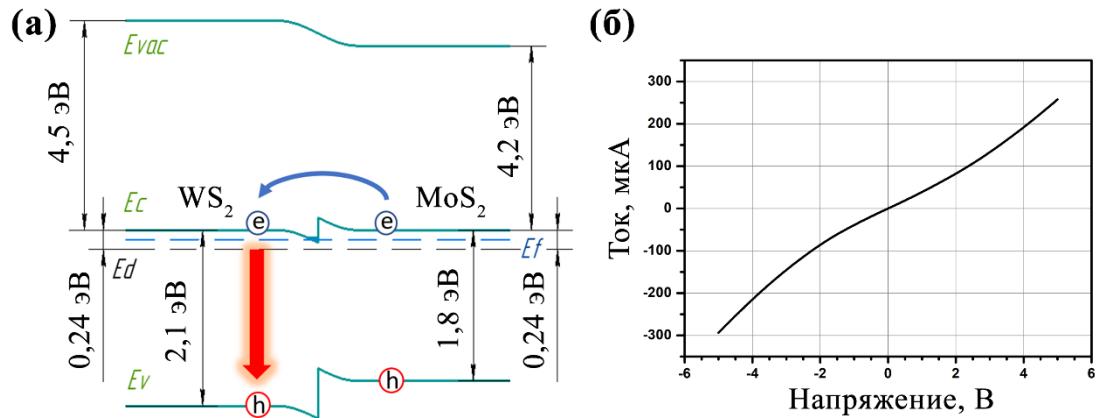


Рисунок 54. (а) – энергетическая диаграмма гетероперехода WS₂/MoS₂. Синей стрелкой указано направление перетекания фотовозбужденных электронов, красной – канал их излучательной рекомбинации. (б) – ВАХ гетероперехода

Из-за различия в электронном сродстве MoS₂ и WS₂ примерно в 0,3-0,5 эВ (в литературе встречается большой разброс данных) [97, 148, 149] на границе между MoS₂ и WS₂ должно происходить искривление зон, схематично изображенное на рисунке 64(а), которое может приводить к формированию потенциальной ямы на гетерогранице. Глубина потенциальной

ямы по порядку величины равна 0,2 эВ. Уровень Ферми, расположенный примерно на 0,12 эВ (половина от энергии активации), проходит через эту яму. Таким образом, носители заряда, локализованные внутри ямы, вероятно, могут давать вклад в электрическую проводимость. В качестве дополнительного эксперимента, была подготовлена структура для измерения ВАХ гетероперехода WS_2/MoS_2 . Сначала на кварцевой подложке был нанесен Mo контакт методом магнетронного распыления, затем поверх методом ГФХО была осаждена MoS_2 пленка. На следующем этапе MoS_2 пленка была покрыта WS_2 слоем с последующим формированием электрического контакта из W методом магнетронного напыления. Между металлическими контактами прикладывалось электрическое напряжение и измерялся ток в двухточечной конфигурации. Измеренная ВАХ представлена на рисунке 54(б). Как видно, ВАХ имеет слабовыраженный нелинейный вид. При малых напряжениях сопротивление (наклон кривой) примерно в полтора раза меньше, чем при больших, что может объясняться тем, что при больших напряжениях электроны, локализованные в потенциальной яме на гетеропереходе, преодолевают потенциальный барьер и увеличивают проводимость. Ненулевая проводимость при низких напряжениях связана с тем, что, во-первых, энергия тепловых флуктуаций при комнатной температуре (0,026 эВ при 300К) довольно близка к энергии электронов в потенциальной яме (в связи с чем они могут преодолевать потенциальных барьер за счет термоэлектронной эмиссии), во-вторых, система является довольно неупорядоченной ввиду сильной поликристалличности, и, в-третьих, уровень Ферми проходит через потенциальную яму, в связи с чем электронный газ в ней, вероятно, может участвовать в электрической проводимости. Слабая несимметричность ВАХ обусловлена, по-видимому, несимметричностью потенциального барьера со стороны WS_2 и MoS_2 .

Перераспределение фотовозбужденных электрических зарядов между MoS_2 и WS_2 материалами, а также локализация носителей зарядов в потенциальной яме на гетеропереходе делают такие структуры перспективными для создания полупроводниковых устройств на их основе. Хотя характеристики гетеропереходов, полученных новым методом ГФХО еще далеки до их практического использования, представляется, что оптимизация параметров синтеза позволит существенно их улучшить.

4.5. Выводы к главе

Предложен новый вариант реализации ГФХО процесса, использующего порошкообразные прекурсоры MoO_3 , WO_3 , S, обеспечивающий возможность проведения анализа морфологии образующихся покрытий без извлечения образцов из реакционной камеры с помощью сканирующего зондового микроскопа. Выявлены параметры ГФХО синтеза, при которых наблюдается образование и рост кристаллитов MoO_2 , покрытых слоем MoS_2 , образование и рост кристаллитов WS_2 правильной треугольной формы. Обнаружено, что возможность

формирования MoS_2 покрытия существенным образом определяется наличием на поверхности дефектов, служащих центрами зародышеобразования.

Разработана методика ГФХО синтеза MoS_2 и WS_2 пленок, использующая в качестве прекурсоров газообразный сероводород и пары термически распыляемого металла (Mo, W). Обнаружено, что сплошное покрытие MoS_2 образуется за время 15 с, что на порядок быстрее известных ранее методов. Экспериментально найдены параметры осаждения, обеспечивающих формирование пленки, состоящей из массива вертикально ориентированных кристаллитов MoS_2 и WS_2 нанометровой толщины, контактирующих с нижележащей пленкой ДПМ, атомные слои которой параллельны подложке, и соприкасающихся между собой боковыми кромками. Исследована ФЛ таких пленок и определено, что она обусловлена рекомбинацией A^0 -экситона.

Экспериментально определены стадии формирования ДПМ пленок к ходу ГФХО с использованием газообразных прекурсоров и исследована эволюция физических, структурных и морфологических свойств в процессе роста. Эти стадии включают:

- I. Образование отдельных кристаллитов на поверхности подложки в виде моно- или двухслойных островков, ориентированных параллельно подложке. За счет допирования от подложки ФЛ обусловлена рекомбинацией A^- -экситона (триона). Несвязность пленки обуславливает минимальную электрическую проводимость
- II. Объединение кристаллитов, растущих вдоль поверхности подложки, сопровождающаяся резким ростом электрической проводимости пленки и уменьшением интенсивности ФЛ, связанной с увеличением толщины кристаллитов до 2-3 слоев.
- III. Формирование сплошной пленки с увеличением числа атомных слоев в кристаллитах. Электрическая проводимость выходит на насыщение. ФЛ по-прежнему определяется рекомбинацией A^- -экситона, однако сильно снижается по амплитуде из-за возросшей толщины пленки.
- IV. Формирование и начальный рост кристаллитов, ориентированных перпендикулярно подложке. Границы между планарными островками служат центрами роста вертикально-ориентированных кристаллитов (наностенок). Толщина образованных наностенок составляет 2-3 атомных слоя, что обуславливает резкий рост интенсивности ФЛ. Спектр ФЛ испытывает качественную трансформацию. Из-за ограниченного контакта наностенок с подложкой и менее эффективного допирования, в спектре появляется и быстро растет пик, связанный с рекомбинацией A^0 -экситона (нейтрально заряженного). Электрическая проводимость вновь начинает быстро возрастать из-за шунтирования наностенками.

V. Утолщение и рост наностенок ДПМ, сопровождающееся спадом интенсивности ФЛ и продолжающимся ростом электрической проводимости.

Было показано, что морфология MoS_2 покрытия практически не зависит от типа подложки и дает возможность осаждения ДПМ пленок на подложки со сложным рельефом. Была продемонстрирована возможность осаждения MoS_2 поверх углеродных наностенок, что приводило к формированию гетероструктуры, характеризующейся увеличением эффективности ФЛ за счет взаимодействия зарядов между ДПМ пленкой и углеродными наностенками.

Оснащение установки ГФХО синтеза дополнительным рядом металлических нитей позволило изменять состав газовой среды непосредственно в процессе синтеза и формировать гетероструктуры WS_2/MoS_2 нового, не описанного ранее в литературе для этих материалов, типа, в котором дно зоны проводимости WS_2 практически совпадает с дном зоны проводимости MoS_2 , что приводит к перетеканию возбужденных в MoS_2 под действием оптического излучения зарядов в слой WS_2 и их излучательной рекомбинации в WS_2 слое. Искривление зон на гетеропереходе приводит к образованию потенциальной ямы, в которой локализуются носители заряда, что обуславливает нелинейность вольт-амперных характеристик гетероперехода. Механизм перераспределения фотовозбужденных зарядов, глубина потенциальной ямы и положение уровня Ферми могут быть оптимизированы при изменении параметров ГФХО осаждения, что позволит улучшить характеристики гетеропереходов WS_2/MoS_2 для их практического использования.

Результаты, представленные в этой главе, были опубликованы в [A4], [A5], [A6], [A7], [A8].

Глава 5. Особенности взаимодействия MoS_2 пленок с оптическим излучением и их сенсорные свойства

В данной главе представлены результаты по исследованию резистивного отклика пленок MoS_2 на изменение химического состава газовой среды и уровня освещенности. Представлены результаты изучения особенностей взаимодействия MoS_2 пленок, содержащих вертикально ориентированные наностенки с линейно поляризованным лазерным излучением.

5.1. Взаимодействие наностенок MoS_2 с линейно поляризованным излучением

Многие физические свойства двумерных материалов являются сильно анизотропными. Так, например, известно, что оптическое поглощение в MoS_2 и графене сильно зависит от угла между вектором поляризации падающего электромагнитного излучения и атомной плоскостью материала [150]. Диаграмма направленности ФЛ тоже имеет анизотропное распределение, имеющее максимум в направлении перпендикулярном атомной плоскости [151]. Структуры, состоящие из наностенок ДПМ, ориентированных вдоль одного

направления вдоль поверхности подложки, также должны проявлять анизотропные свойства, что представляет интерес для создания устройств фотоники.

5.1.1. Селективная лазерная аблация пленок MoS₂, содержащих наностенки

Для формирования анизотропной ориентации структуры в пленке, содержащей наностенки MoS₂, применялся метод селективной лазерной аблации. Этот метод основывается на зависимости коэффициента оптического поглощения линейно поляризованного лазерного излучения от ориентации плоскости атомных слоев кристаллитов MoS₂ по отношению к вектору поляризации лазера [150]. При облучении пленочного материала наносекундными импульсами лазера определенной мощности происходит выборочное поглощение энергии теми наностенками, плоскости которых ориентированы параллельно или под некоторым углом к направлению поляризации. Это приводит к локальному нагреву и последующей деструкции таких структур. В то же время в наностенках, атомные плоскости которых ориентированы перпендикулярно к вектору поляризации лазерного импульса, поглощение оптической энергии существенно снижено, благодаря чему их температура не превышает предельную для термической устойчивости материала. Использование данного эффекта позволяет, подбрав параметры лазерного импульса (энергетическую плотность и длительность импульсов) таким образом, чтобы в результате воздействия в пленке оставались кристаллические структуры с определённой преимущественной пространственной ориентацией. Следует отметить, что в нижнем (под наностенками) горизонтальном слое пленки, непосредственно контактирующем с подложкой, вектор поляризации всегда расположен в его плоскости, вследствие чего избирательности в поглощении оптического излучения относительно вектора поляризации в данной области не происходит. Таким образом, предложенный подход обеспечивает формирование анизотропной структуры в массиве наностенок без изменения ориентационных характеристик нижнего горизонтального слоя пленки.

Пленки MoS₂, содержащие наностенки, были синтезированы на поверхности плавленого кварца с помощью метода ГФХО (описанного в Главе 4) с использованием в качестве прекурсоров использовались газообразного H₂S и паров молибдена. Поток сероводорода устанавливался таким образом, чтобы давление в камере составляло 0,8 мбар, сила электрического тока через каждую из семи Mo нитей составляла 0,83 А, температура подложки поддерживалась равной 780°C, время осаждения составляло 5 минут. Выбранные параметры процесса обеспечивали образование слоев в виде массивов наностенок нанометровой толщины и латеральными размерами (высота и ширина) порядка 150 нм, расположенных на тонкой подстилающей горизонтальной пленке (см. рисунок 35). Полученные образцы MoS₂ подвергались воздействию наносекундных лазерных импульсов.

В качестве источника излучения использовалась лазерная система EzLaze 3 (New Wave Research Inc.) с характеристиками: длина волны – 532 нм, длительность импульса – 4 нс, максимальная энергия импульса – 3 мДж (что соответствует 100% мощности), линейная поляризация. Лазерное излучение фокусировалось с помощью длиннофокусного объектива Motic 10X, установленного на микроскопе зондовой станции Signatone CM250 CheckMate Probe Station, на квадратную область размером 125×125 мкм² (при полностью открытой диафрагме). Схематическое изображение процесса селективной лазерной аблации представлено на рисунке 55.

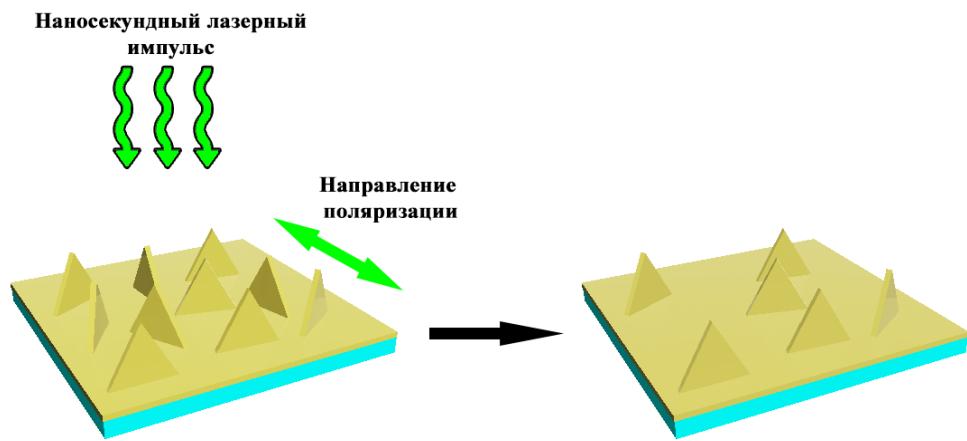


Рисунок 55. Иллюстрация процесса селективной лазерной аблации. При облучении линейно поляризованным наносекундным лазерным излучением часть MoS₂ наностенок, расположенных параллельно вектору поляризации, испаряется, а наностенки, расположенные перпендикулярно, остаются.

Пленка MoS₂ была обработана одиночными наносекундными импульсами линейно поляризованного лазерного излучения с варьируемой мощностью от 17% до 100% от максимального значения. Воздействие проводилось в нескольких близко расположенных точках на поверхности образца для минимизации влияния неоднородности морфологии пленки на площади подложки. Полученные области были проанализированы с использованием РЭМ. Для сравнения также исследовался контрольный участок пленки, не подвергшийся лазерной обработке, расположенный вблизи зон облучения.

На РЭМ-изображениях, представленных на рисунке 56(а-г), наблюдается формирование преимущественной ориентации наностенок, направленных перпендикулярно вектору поляризации лазерного излучения. Направление вектора поляризации совпадает с вертикальным направлением на РЭМ изображениях. Для количественного анализа степени ориентации наностенок, изображения были подвергнуты анализу с использованием метода Собеля, который основан на расчете направления вектора градиента яркости в каждой точке

изображения и последующем построении гистограммы распределения этих векторов по углам, которые изображены на рисунке 56 (д-з).

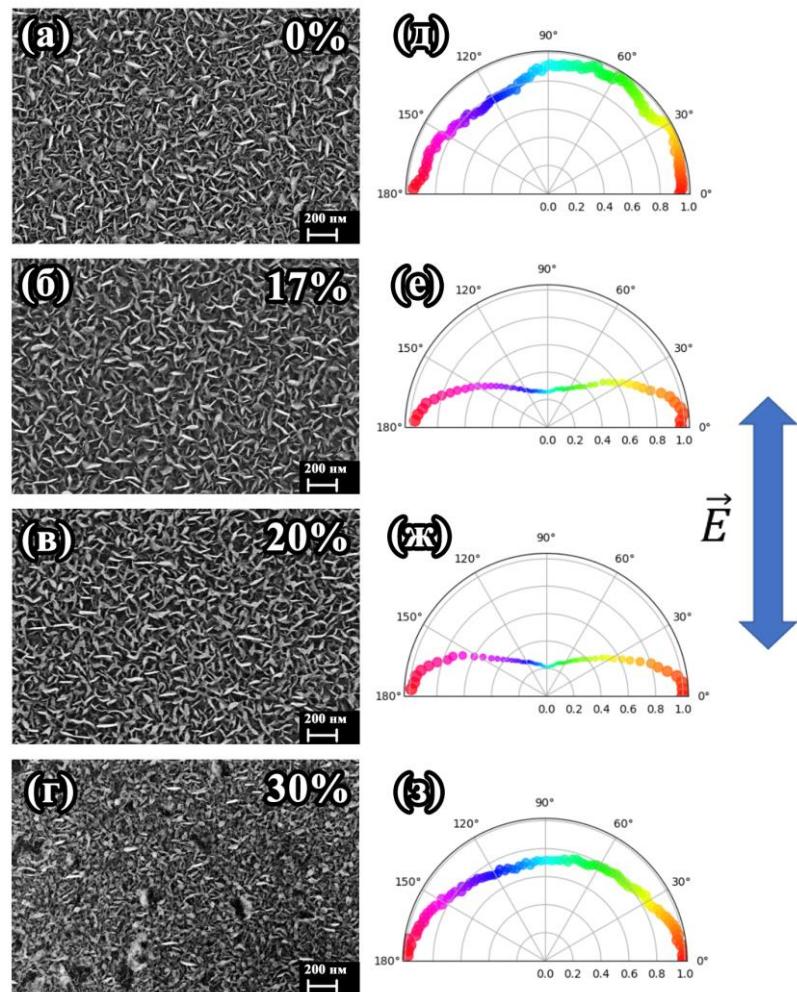


Рисунок 56. (а) – РЭМ изображение исходного участка MoS₂ пленки, (б-г) РЭМ изображения участков MoS₂ пленки, подвергшихся воздействию одиночных наносекундных лазерных импульсов мощностью 17%, 20%, 30%, (д-з) – диаграммы распределения векторов яркости по углам, показывающие степень анизотропии в пленке. Синей стрелкой указано направление поляризации лазера, лежащее в плоскости подложки.

Для количественной оценки степени анизотропии в пленке был использован параметр, определяемый как отношение максимального значения гистограммы распределения векторов градиента яркости по углам к минимальному значению, зависимость которого от мощности лазерного импульса представлена на рисунке 57. График демонстрирует немонотонный характер с четко выраженным пиком при мощности около 20%, соответствующий примерно 1 ГВт/см².

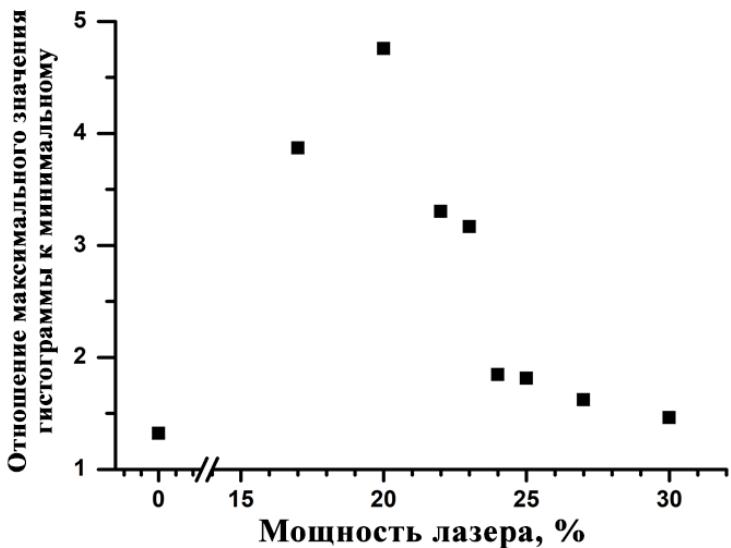


Рисунок 57. Зависимость отношения максимального значения гистограммы ориентации векторов градиента яркости к минимальному от мощности лазерного импульса.

Модификация морфологической структуры пленки под воздействием поляризованного лазерного излучения объясняется характерной зависимостью коэффициента поглощения света двумерным материалом MoS₂ от угла между направлением поляризации падающего светового излучения и ориентацией атомных плоскостей в кристаллической решетке [150]. Существенное значение в этом процессе также имеет наличие порогового значения мощности светового импульса, при превышении которого в материале инициируются фазовые переходы, приводящие к его разрушению и испарению. При невысокой мощности излучения, не превышающей 17% от максимальной, даже в наностенках, расположенных параллельно поляризации, уровень поглощённой энергии оказывается недостаточным для начала термического разрушения или изменения микроструктуры пленки. При достижении определенной критической мощности излучения начинается локальная деструкция наностенок, ориентированных вдоль направления поляризации лазерного импульса. Это приводит к формированию слабой анизотропии в структуре. С дальнейшим ростом мощности происходит последовательное разрушение наностенок, расположенных под всё большими углами к вектору поляризации, что при достижении определённого значения приводит к максимальной степени пространственного упорядочения в пределах облучённой области. Однако при дальнейшем увеличении мощности облучения количество сохранившихся наностенок резко снижается, и соответствующее снижение их вклада в общую ориентационную анизотропию приводит к снижению степени упорядоченности пленки, оцениваемой по гистограмме распределения векторов яркости. Так, на РЭМ изображении,

представленном на рисунке 56 (г), при интенсивности излучения, соответствующей 30% от максимального уровня, сохраняются лишь отдельные наностенки, ориентированные почти строго перпендикулярно вектору поляризации. Кроме того, усиление лазерного воздействия способствует тому, что значительная часть энергии начинает достигать нижнего горизонтального слоя пленки, что приводит к его частичному разрушению. При малых мощностях лазерного импульса наностенки эффективно экранируют подстилающую пленку, поглощая основную часть лазерной энергии и тем самым защищая её от повреждений.

Теплоотвод является критически важным фактором в процессе лазерной абляции. Благодаря тесному контакту с подложкой и крайне малой толщине, подстилающий слой быстро отводит тепло к массивной подложке даже в пределах нескольких наносекунд. В отличие от подстилающего слоя, наностенки обладают ограниченной теплопередачей из-за малой площади соприкосновения с горизонтальной пленкой. В условиях наносекундного воздействия и малого теплоотвода основная часть поглощённой энергии остается внутри наностенок, вызывая их интенсивный нагрев и последующее разрушение. Сходные изменения структуры под действием наносекундных лазерных импульсов были ранее зафиксированы и в углеродных наностенках [152].

Для оценки энергии, необходимой для нагрева единичной наностенки размером $150 \times 150 \times 1 \text{ нм}^3$, находящейся при комнатной температуре до температуры разложения и последующей диссоциации материала MoS_2 на составляющие элементы были проведены следующие оценочные вычисления:

$$Q_{\text{нагрева}} = V \times \rho \times c_p \times (T_{\text{разл}} - T_{\text{комн}}),$$

Где $Q_{\text{нагрева}}$ - теплота, которую необходимо передать наностенке для нагрева ее до температуры разложения $T_{\text{разл}}$, равной примерно 1450К, V – объем наностенки, равный $150 \times 150 \times 1 \text{ нм}^3 = 10^{-23} \text{ м}$, ρ – плотность MoS_2 , равная примерно 5060 кг/м^3 , c_p – средняя удельная теплоемкость в интервале температур 300-1450 К, приблизительно равная 600 Дж/кг×К [153]. Подставив эти значения в выражение для $Q_{\text{нагрева}}$, получим, что для нагрева наностенки до температуры разложения необходимо затратить примерно $7,9 \times 10^{-14} \text{ Дж}$.

Для дальнейшего разложения MoS_2 на составляющие необходимо затратить энергию, приближенно описываемую формулой:

$$Q_{\text{разл}} = \frac{V \times \rho}{M} \times |\Delta H|,$$

Где M – молярная масса MoS_2 , равная 160 г/моль, ΔH – энталпия образования, равная -235,1 кДж/моль [153]. При таких значениях $Q_{\text{разл}}$ приблизительно равно $1,7 \times 10^{-13} \text{ Дж}$.

Итого, суммарное количество теплоты, необходимое для нагрева и разложения MoS₂ наностенки размером 150×150×1 нм³ составляет $Q_{\text{разрушения}} = Q_{\text{нагрева}} + Q_{\text{разл}} \approx 2,5 \times 10^{-13}$ Дж.

В описанном эксперименте энергия лазерного импульса является источником теплоты для нагрева и разрушения наностенок. Поглощенную в наностенке энергию лазерного импульса можно оценить следующим образом:

$$Q_{\text{поглощ}} = \frac{S_{\text{наностенки}}}{S_{\text{импульса}}} \times \alpha(532 \text{ нм}) \times U_{\text{имп}},$$

Где $S_{\text{наностенки}}$ – поперечное сечение наностенки, которое равно 150×1 нм² для наностенки, ориентированной строго вертикально, $S_{\text{импульса}}$ – площадь воздействия лазерного импульса, равная в эксперименте 125×125 мкм², $\alpha(532 \text{ нм})$ – коэффициент поглощения пленки MoS₂ на длине волны 532 нм, равный примерно 0,32 (см. рисунок 51(в)), $U_{\text{имп}}$ – энергия лазерного импульса. Поскольку заметное изменение в ориентациях наностенок наблюдаются при энергии импульса, равной 15% от максимальной (3 мДж), то для оценки $U_{\text{имп}}$ было выбрано значение равное 440 мкДж. Подставляя эти значения в формулу, получаем, что разрушение наностенок наблюдалось в эксперименте при поглощенной энергии приблизительно равной $Q_{\text{поглощ}} = 13,5 \times 10^{-13}$ Дж. Рассчитанные величины $Q_{\text{поглощ}}$ и $Q_{\text{разрушения}}$ отличаются менее, чем на порядок, что свидетельствует о верном представлении о механизме разрушения наностенок под действием лазерного излучения, проходящем через промежуточный нагрев наностенки и ее последующем разложении. Несовпадения значений может быть связано с отличием реальных размеров наностенок от модельных, отклонением от строго вертикального их положения, неточностями в определении коэффициента поглощения в наностенке и мощности лазерного импульса и других эффектов.

Таким образом показано, что селективная лазерная абляция линейно-поляризованным наносекундным лазерным излучением приводит к формированию выделенного направления упорядочения наностенок вдоль поверхности подложки. Максимальная упорядоченность, вычисленная анализом метода Собеля на основе РЭМ изображений, достигается при обработке на 20% мощности, что соответствует 1 ГВт/см². Сопоставление рассчитанного значения поглощенной в наностенках энергии в процессе абляции с количеством теплоты, необходимым для его разрушения, свидетельствует о механизме абляции, сопровождающимся нагревом MoS₂ до температуры разложения и последующем разложении на Mo и S.

5.1.2. Анизотропия оптических свойств и оценка вклада наностенок в ФЛ

В ФЛ и КРС исследованиях, результаты которых приведены в Главе 4, определение влияние двух подсистем пленки (наностенок и подстилающей пленки) на интенсивность ФЛ

происходило косвенным образом, на основании теоретических моделей. Исследование анизотропии ФЛ и КРС свойств в упорядоченных методом селективной лазерной аблации MoS₂ пленках позволяет более достоверно отделить вклады в ФЛ от различных подсистем. Это становится возможным благодаря тому, что выделенное направление создается только в подсистеме наностенок, а подстилающая пленка сохраняет изотропность вдоль направления подложки.

Для изучения анизотропии характеристик КРС и ФЛ, обусловленной наличием преимущественной ориентации наностенок MoS₂ в плоскости подложки, образец был исследован с использованием спектрометра КРС, оснащенного конфокальным оптическим микроскопом и анализатором. Ориентация линейной поляризации лазерного излучения, использовавшегося для возбуждения, оставалась неизменной на протяжении всех экспериментов. Образец и анализатор, установленный на входе спектрометра, могли вращаться вокруг своих осей, что позволяло проводить измерения угловых и поляризационных зависимостей характеристик ФЛ и КРС. Схематическое изображение экспериментальной установки для проведения таких измерений представлено на рисунку 58.

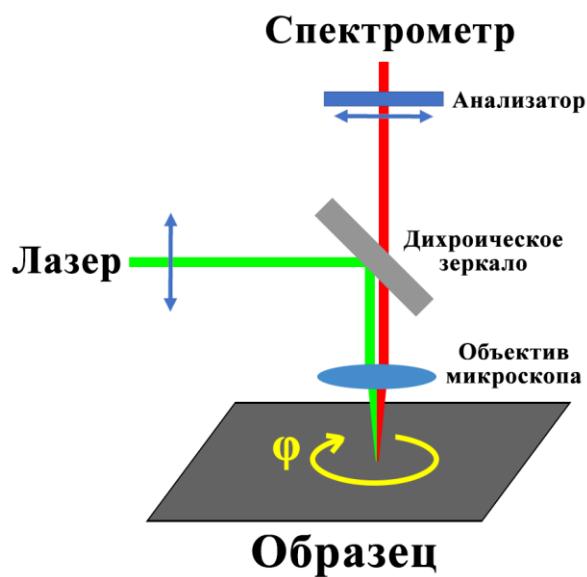


Рисунок 58. Схема измерения угловых и поляризационных зависимостей ФЛ и КРС свойств.

В дополнение к проведённому электронно-микроскопическому анализу, с целью определения оптимальных параметров наносекундного лазерного облучения, обеспечивающих наибольшую степень упорядоченности наностенок MoS₂, были выполнены спектральные измерения ФЛ и КРС. Регистрация спектров проводилась в двух различных поляризационных конфигурациях: (1) при параллельной ориентации поляризации возбуждающего лазера относительно предполагаемого направления упорядочения наноструктур (вертикальная конфигурация — V), и (2) при поляризации, ориентированной перпендикулярно направлению упорядочения (горизонтальная конфигурация — H). Во всех режимах наблюдения анализатор

был сонаправлен с вектором поляризации возбуждающего лазерного излучения. В дополнение к РЭМ анализу, для определения оптимальных параметров наносекундного лазерного импульса, обеспечивающих максимальную степень упорядоченности наностенок MoS₂, были проведены измерения спектров ФЛ и КРС, которые регистрировались в двух конфигурациях: (1) поляризация возбуждающего лазерного излучения параллельна направлению упорядочения (V – вертикальная конфигурация) и (2) поляризация перпендикулярна направлению упорядочения (H – горизонтальная конфигурация). Анализатор во всех случаях был сонаправлен с поляризацией возбуждающего лазера. Для каждой зоны, подвергнутой лазерной обработке, регистрировались соответствующие спектры КРС и ФЛ. В рамках анализа основное внимание было сосредоточено на измерении амплитудных значениях пика моды E_{2g}^1 (384 см⁻¹), а также на интенсивности полосы фотолюминесценции с максимумом на длине волны 654 нм.

На рисунке 59 показаны зависимости интенсивностей этих пиков от мощности лазерного импульса для (а) V- и (б) H-конфигураций. В необработанных областях исследуемого образца интенсивности КРС и ФЛ практически не изменялись в зависимости от выбранной конфигурации поляризации (см. значения при 0% мощности на рисунке 59), что связано с отсутствием преимущественной ориентации наностенок внутри зондируемой области, размер которой составляет приблизительно 1 мкм. По мере увеличения мощности лазерного воздействия наблюдается общее снижение интенсивностей КРС и ФЛ сигналов в обеих конфигурациях, однако в вертикальной ориентации уменьшение ФЛ происходит заметно медленнее, чем в горизонтальной. Кроме того, амплитуда ФЛ-пика уменьшается существенно быстрее по сравнению с соответствующим снижением интенсивности КРС-сигнала. На рисунке 59(в) приведены зависимости отношения интенсивностей пиков ФЛ и КРС в H-конфигурации к аналогичным значениям, полученным в V-конфигурации. Видно, что данные соотношения достигают ярко выраженного минимума при мощности около 20% (что соответствует приблизительно 1 ГВт/см²), как для спектров КРС, так и для ФЛ. Это служит подтверждением анизотропии в направлении упорядочения наностенок MoS₂ в обработанной области.

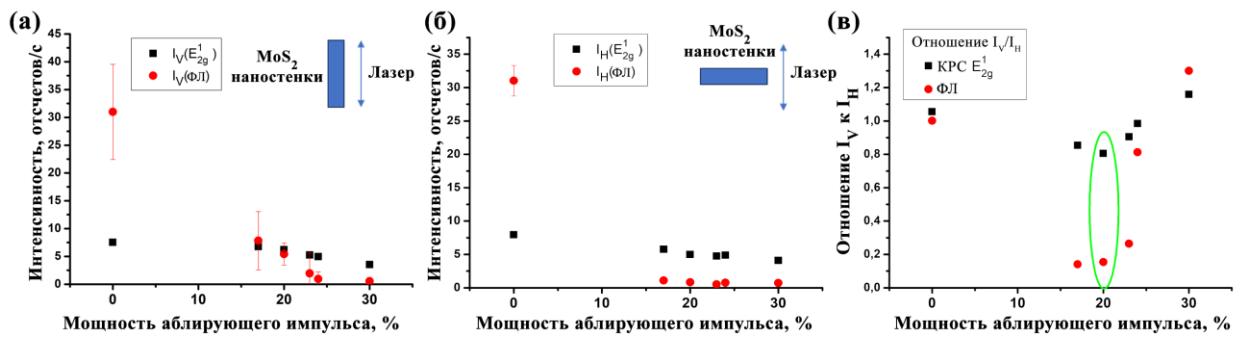


Рисунок 59. Графики зависимостей интенсивностей КРС E_{2g}^1 линии и ФЛ пиков на длине волны 654 нм от мощности аблационного лазерного импульса для (а) параллельной V-конфигурации и (б) перпендикулярной H-конфигурации. (в) Зависимость отношения интенсивностей пиков КР и ФЛ в V-конфигурации и H-конфигурации. Синим прямоугольником и стрелкой проиллюстрированы взаимные ориентации упорядоченных наностенок и поляризации возбуждающего лазера.

Из предыдущих экспериментальных работ [154] и анализа тензора КРС рассеяния известно, что КРС излучение на E_{2g}^1 моде, во-первых, всегда поляризовано вдоль направления плоскости атомных слоев, а, во-вторых, ее интенсивность меняется в зависимости от угла между вектором поляризации возбуждающего излучения и атомной плоскостью, достигая максимума при угле 0 (и 180) градусов, и минимума – при угле 90 (и 270) градусов. Это должно давать различия в интенсивность этой КРС линии в V- и H- конфигурациях. В то же время, для подстилающей пленки вектор поляризации возбуждающего излучения всегда лежит в плоскости атомных слоев, и вклад от нее в V- и H-конфигурациях измерения должен быть одинаковым. Минимум, наблюдающийся в зависимости отношения интенсивности моды E_{2g}^1 в V-конфигурации к интенсивности в H-конфигурации от мощности лазерного импульса указывает на то, что при мощности 20% от максимальной (примерно 1 ГВт/см²) достигается наибольшая степень анизотропии в угловом распределении наностенок MoS₂ вдоль поверхности подложки. Этот вывод хорошо согласуется с результатами, полученными при анализе РЭМ-изображений методом Собеля (см. рисунок 56). Минимум для в соотношении интенсивностей для V- и H-конфигураций наблюдается примерно при таких же значениях мощности импульса аблации, однако является более глубоким. Это может быть связано с тем, что подсистемы пленки (наностенки и подстилающая пленка) дают разный вклад в ФЛ и КРС сигнал, и наностенки, частично упорядоченные вдоль поверхности подложки, дают вклад в ФЛ больший, чем подстилающая пленка.

Для более детального изучения вкладов различных подсистем, для участка пленки, в котором наблюдается максимальная степень анизотропии (20% мощности), помимо измерений в V- и H-конфигурациях были получены спектры и измерения интенсивности ФЛ и КРС при промежуточных углах между вектором поляризации возбуждающего лазера и направлением упорядочения наностенок. Зависимости интенсивности ФЛ и E_{2g}^1 пиков представлены на рисунке 60.

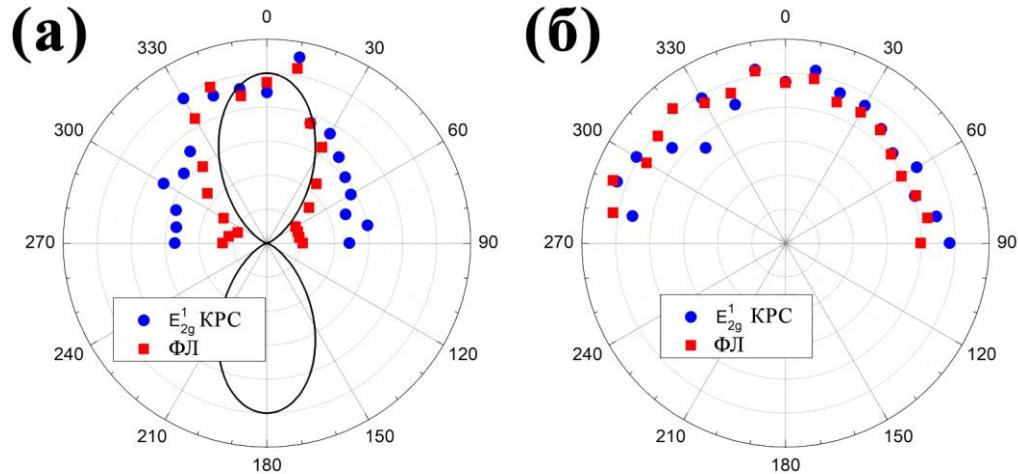


Рисунок 60. Зависимость интенсивности КРС линии E_{2g}^1 и ФЛ пика в зависимости от угла поворота для участка пленки с наибольшей степенью анизотропии (а), и контрольной необработанной областью образца (б). Чёрная кривая соответствует зависимости $\cos^4(\phi)$.

Интенсивность E_{2g}^1 пика должна зависеть от угла между вектором поляризации и направлением атомных слоев должна зависеть как $\cos^2(\phi)$, а вектор поляризации должен лежать в плоскости слоев, в соответствии с тензором КРС [154]. При прохождении через анализатор, сонаправленный с поляризацией возбуждающего лазера, это должно давать дополнительное ослабление КРС линии и приводить к зависимости от угла пропорциональной $\cos^4(\phi)$ для полностью упорядоченной системы вертикально ориентированных наностенок. Эта зависимость должна иметь максимум при совпадении вектора поляризации с выделенным направлением упорядочения, и близкий к нулю минимум при их перпендикулярной ориентации в идеально упорядоченной системе. Зависимость ФЛ от угла также должна быть пропорциональна $\cos^4(\phi)$, хотя и обуславливается несколько другими механизмами, связанными с оптическим поглощением [150] и локализацией дипольного момента экситона в плоскости атомных слоев [151]. В измеренных зависимостях, однако, не наблюдается полного подавления ФЛ и КРС при угле 90 и 270 градусов, что связано с неполной ориентацией наностенок и наличием изотропных составляющих как со стороны

подстилающей пленки, так и со стороны наностенок. Если разложить вклад в интенсивность КРС как сумму изотропной составляющей $I_{is}^R(\varphi) = I_{is}^{R,0}$ и полностью анизотропной составляющей $I_{an}^R(\varphi) = I_{an}^{R,0} \cdot \cos^4(\varphi)$, то из отличий в интенсивностях E_{2g}^1 линии при угле 0 и 90 градусов, получим, что $I_{an}^{R,0} \approx I_{is}^{R,0}$. Для интенсивностей ФЛ, аналогичным образом получим $I_{an}^{PL,0} \approx 4I_{is}^{PL,0}$.

Оценить вклад в ФЛ от наностенок можно следующими выкладками. Пусть интенсивность КРС и ФЛ складывается из величин отклика от изотропной части пленки и полностью анизотропной части. Помимо этого, изотропную часть отклика можно разделить на вклад от изотропной подстилающей пленки и изотропной части пленки, состоящей из наностенок. Анизотропная часть вклада будет обеспечиваться исключительно ориентированными наностенками.

$$I^R = I_{is}^R + I_{an}^R = I_{is, \ hor}^R + I_{is, \ NW}^R + I_{an, \ NW}^R$$

$$I^{PL} = I_{is}^{PL} + I_{an}^{PL} = I_{is, \ hor}^{PL} + I_{is, \ NW}^{PL} + I_{an, \ NW}^{PL}$$

Из экспериментальных данных имеем:

$$I_{is, \ hor}^R + I_{is, \ NW}^R \approx I_{an, \ NW}^R$$

$$I_{is, \ hor}^{PL} + I_{is, \ NW}^{PL} \approx \frac{1}{4} I_{an, \ NW}^{PL}$$

Полагая вклад от двух подсистем (подстилающей пленки и наностенок) в интенсивность ФЛ пропорциональным сигналу КРС (косвенно – толщине составляющих подсистем) от них с коэффициентами α и β соответственно, получаем

$$I^{PL} = \alpha I_{is, \ hor}^R + \beta I_{is, \ NW}^R + \beta I_{an, \ NW}^R$$

Используя такое разложение, первая пара уравнений будет приведена к виду:

$$I_{is, \ hor}^R + I_{is, \ NW}^R \approx I_{an, \ NW}^R$$

$$I_{is, \ hor}^R + \beta I_{is, \ NW}^R \approx \frac{1}{4} \beta I_{an, \ NW}^R$$

Домножая первое из этих уравнений на $\frac{1}{4}b$ и вычитая его из второго, после некоторых преобразований получим:

$$(\alpha - \frac{1}{4}\beta)I_{is, \ hor}^R + \frac{3}{4}\beta I_{is, \ NW}^R \approx 0$$

Учитывая, что $\alpha, \beta, I_{is, \ hor}^R, I_{is, \ NW}^R$ – положительные величины, получим, что

$$\beta > 4\alpha$$

В итоге, в исходном состоянии, до лазерной обработки, пленка, включающая как вертикально ориентированные наностенки MoS₂, так и тонкий горизонтальный подслой, демонстрирует, что вклад наностенок в фотолюминесцентный отклик превышает вклад подстилающей пленки по меньшей мере в четыре раза. При этом следует учитывать два важных обстоятельства. Во-первых, объём материала подстилающего слоя, приходящийся на единицу площади подложки, значительно уступает суммарному объему вертикальных наностенок. Во-вторых, учитывая геометрию регистрации, фотолюминесценция от наностенок направлена преимущественно в плоскости подложки, в то время как объектив микроскопа наиболее эффективно собирает излучение, распространяющееся перпендикулярно поверхности. Это означает, что, в действительности, вклад подстилающей пленки в общий ФЛ-сигнал оказывается несущественным. Это значит, что измеренная анизотропия фотолюминесценции (см. рисунок 53(а)) в большей степени отражает не вклад изотропной подстилающей пленки, а неполную упорядоченность пространственной ориентации самих наностенок.

Таким образом, воздействие наносекундного лазерного излучения с линейной поляризацией и плотностью мощности около 1 ГВт/см² приводит к выборочному удалению наностенок, плоскости которых ориентированы параллельно направлению вектора поляризации. Этот процесс приводит к формированию выраженной анизотропии в пределах плоскости подложки, задавая преимущественную ориентацию оставшихся наностенок. Помимо возможности дифференцированного изучения физических характеристик различных компонентов пленки — горизонтального подслоя и системы наностенок, — данный метод преобразования микроструктуры может быть полезен и в практическом аспекте. В частности, лазерная обработка на ранних стадиях роста материала может быть использована для удаления зародышей наностенок с нежелательной ориентацией, что при последующем продолжении синтеза приведёт к формированию пленки с повышенной степенью пространственного порядка.

Корреляция между диаграммами направленности ФЛ и оптического поглощения может создать условия для наблюдения эффекта усиления ФЛ за счет спонтанного излучения, что открывает перспективы использования таких пленок в разработке лазеров, возбуждаемых линейно поляризованным излучением, направленным вдоль преимущественной ориентации наностенок MoS₂ в пленке. Одним из ключевых преимуществ таких лазеров является возможность регулирования длины волны излучения путем электростатического допирования пленки MoS₂ внешним напряжением, что позволяет перестраивать ФЛ с одного типа экситонов на другой.

5.2. Сенсорные свойства MoS₂ пленок

Пленки полупроводниковых ДПМ, состоящие из вертикально ориентированных наностенок обладают большой удельной площадью поверхности, что обуславливает высокий интерес к ним для использования в качестве основы аккумуляторов и суперконденсаторов [155] и газовых сенсоров [78]. Высокий удельный объем (на единицу площади подложки) при одновременном сохранении сравнительно небольшой толщины кристаллитов делает такие пленки также востребованными для преобразования оптического излучения в электрическую энергию (солнечные ячейки, фотодетекторы) [77, 156, 157]. В рамках данного диссертационного исследования были изготовлены прототипы резистивного газового сенсора, изменяющего свое сопротивление в присутствии паров воды и аммиака и датчика оптического излучения на основе фотопроводимости пленок, синтезированных предложенным методом ГФХО с использованием газообразного водорода и термически распыляемого молибдена.

5.2.1. Резистивный газовый сенсор на основе MoS₂ наностенок

Для изучения резистивной чувствительности тонких пленок MoS₂ к изменению относительной влажности окружающей среды и концентрации паров аммиака были разработаны и изготовлены экспериментальные образцы устройств. Наноструктурированные пленки MoS₂ были получены по методу ГФХО, описанном ранее, на подложках SiO₂(300 нм)/Si, с предварительно нанесенными методом магнетронного напыления электродами Au/Ti (Ti наносился непосредственно на подложку и покрывался слоем золота), сформированных в виде встречно-штыревых гребенчатых контактов (см. рисунок 61). Расстояние между электродами составляло 7 мкм, при этом суммарная длина контактной области достигала 3330 мкм. Поток сероводорода в процессе синтеза устанавливался таким образом, чтобы давление в камере составляло 0,8 мбар, сила электрического тока через каждую из семи Mo нитей составляла 0,83 А, температура подложки поддерживалась равной 780°C, время осаждения составляло 3 минуты. Выбранные параметры процесса обеспечивали образование пленки в виде массивов наностенок нанометровой толщины и латеральными размерами (высота и ширина) порядка 100 нм. РЭМ изображения MoS₂ покрытия представлены на рисунке 61(в).

Экспериментальные исследования проводились в климатической камере, оснащенной системой регулирования влажности на основе ультразвукового генератора пара. Для контроля и калибровки параметров микроклимата использовался серийный датчик температуры и влажности SHT3x-DIS, обеспечивающий точность измерения относительной влажности $\pm 1.5\%$. Температурный режим в камере и окружающей лабораторной среде поддерживался на постоянном уровне 24°C.

Анализ электрического отклика тонкопленочных структур на воздействие паров аммиака осуществлялся в той же экспериментальной установке. Для создания контролируемой

концентрации аммиака в камеру помещалась чашка Петри диаметром 90 мм с раствором NH_3 различной концентрации (10%, 0.9% и 0.4%). Измерительный элемент с пленкой MoS_2 помещался в камеру через 3-5 минут после установки новой порции раствора, что обеспечивало достижение равновесного давления паров аммиака, соответствующего давлению насыщенных паров используемых растворов. Температурные условия эксперимента поддерживались идентичными предыдущим измерениям (24°C). Перед каждым циклом измерений проводилась процедура продувки камеры атмосферным воздухом для удаления остаточных паров.

Электрические характеристики пленок MoS_2 оценивались путем измерения тока, протекающего через образец при постоянном напряжении смещения 0.3 В. Регистрация токовых характеристик и подача напряжения осуществлялись с использованием пикоамперметра Keithley 6487, обеспечивающего высокую точность измерений в широком динамическом диапазоне.

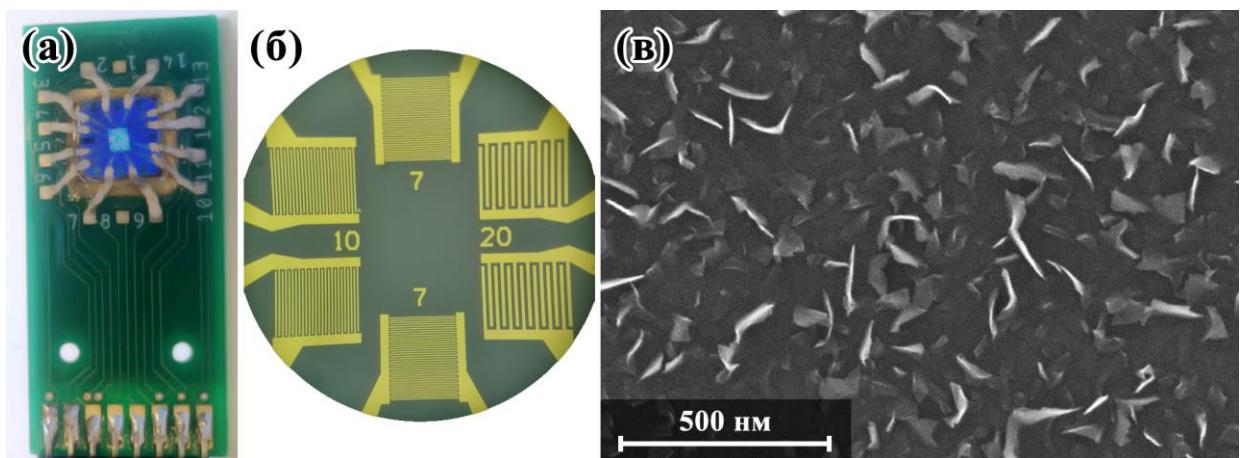


Рисунок 61. (а) – Фотография газового сенсора на основе MoS_2 , (б) – фотография в оптический микроскоп нанесенных встречно-штыревых электродов для измерения резистивного отклика, (в) – РЭМ изображение MoS_2 пленки между электродами

Для исследования чувствительности прототипа газового сенсора на основе MoS_2 наностенок к изменениям состава окружающей газовой среды были выполнены динамические измерения электрической проводимости при резком изменении относительной влажности. Регистрировалась временная зависимость протекающего через пленку электрического тока при варьировании уровня влажности в интервале от 60 до 100%. На рисунке 58(б) представлена зависимость тока, протекающего через пленку (что прямо коррелирует с изменением проводимости пленки MoS_2), от времени при постоянном значении приложенного напряжения (0.3 В) и температуре окружающей среды (24 °C) в зависимости от уровня относительной влажности. На рисунке 62(а) изображен характерный одноступенчатый профиль изменения тока сенсора. Данный профиль демонстрирует экспоненциальную

зависимость, хорошо описываемую двумя временными константами ($\sim 1 - A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} - A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}}$) для возрастающего фронта и $\sim B_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + e^{-\frac{t}{\tau_2}}$ для убывающего фронта). Характерные времена нарастания тока составляют 4 и 45 секунд, тогда как времена спада – 1.25 и 42 секунды соответственно.

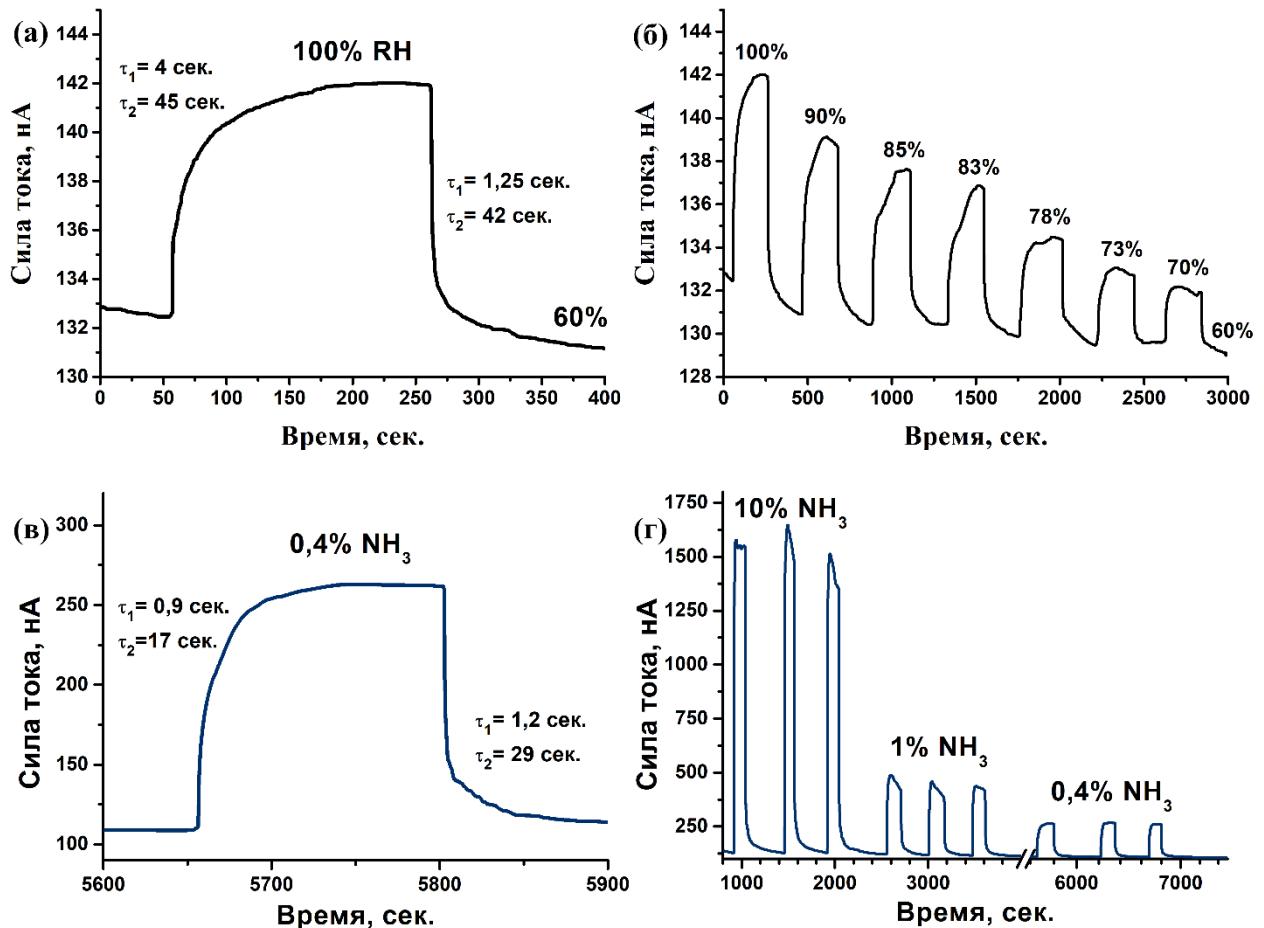


Рисунок 62. Графики зависимости силы тока, протекающего через MoS₂ пленку, входящую в состав прототипа сенсора, от времени при (а-б) изменении относительной влажности воздуха и при (в-г) изменении концентрации аммиака (нашатырного спирта) в окружающей среде. Изображение заимствовано из [A9].

На рисунке 62(в,г) показаны графики зависимости величины тока, протекающего через пленку MoS₂, от времени при изменении концентрации паров аммиака в контролируемой климатической камере. Концентрация аммиака в водном растворе варьировалась в диапазоне от 0.4 до 10%. Аналогично случаю с изменением влажности, профиль отклика демонстрирует экспоненциальный характер с двумя временными константами (см. рисунок 58(в), где представлен одноступенчатый профиль). Характерные времена нарастания сигнала составляют 0.9 и 17 секунд, а времена спада – 1.2 и 29 секунд соответственно.

Анализ представленных зависимостей (рисунок 62) позволяет сделать вывод о том, что абсолютное изменение величины тока при варьировании концентрации паров аммиака

существенно превышает аналогичное изменение, наблюдаемое при изменении влажности воздуха. Кроме того, наблюдается прямая зависимость между увеличением проводимости пленки и ростом концентрации паров NH_3 (или H_2O). Иными словами, при повышении концентрации паров аммиака или воды электрическая проводимость пленки MoS_2 возрастает. Такая корреляция может быть объяснена тем, что молекулы воды и аммиака выступают в роли доноров или акцепторов, влияя на концентрацию носителей заряда в чувствительном материале [158, 159]. Этот механизм, основанный на процессах донорно-акцепторного взаимодействия, может быть реализован в случае, если исследуемые полупроводниковые пленки MoS_2 обладают проводимостью n -типа. Для проверки этого предположения было проведено дополнительное исследование, в ходе которого изучалась зависимость тока, протекающего через пленку MoS_2 , от напряжения, приложенного к управляющему электроду (затвору), расположенному на обратной стороне подложки (см. рисунок 63). Наблюданное уменьшение тока при отрицательной полярности напряжения на затворе подтверждает n -тип проводимости синтезированных пленок MoS_2 . Значительно более выраженное изменение проводимости пленок под воздействием паров аммиака по сравнению с молекулами воды связано с более высокой эффективностью передачи электронов молекулами NH_3 , что согласуется с данными, приведенными в литературе [159].

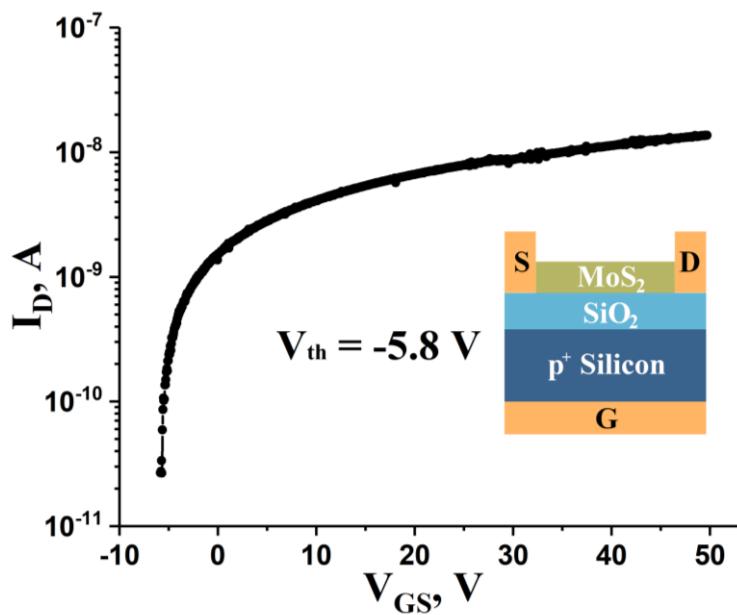


Рисунок 63. Переходная характеристика прототипа полевого транзистора на основе синтезированных MoS_2 пленок: V_{GS} – напряжение затвора, I_D – ток стока (между истоком S и стоком D). Изображение заимствовано из [A9].

Наличие двух характерных временных констант в каждом профиле нарастания и спада сигнала, вероятно, обусловлено одновременным протеканием двух типов процессов адсорбции и десорбции: физического и химического. Физическая адсорбция происходит на

структурно упорядоченных (бездефектных) участках кристаллитов MoS₂ (базовой плоскости) за счет слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий, она происходит. Химическая адсорбция, напротив, протекает на краевых участках кристаллитов и в областях точечных дефектов, таких как вакансии. Из-за большей энергии связи в случае химической адсорбции, она происходит заметно быстрее по сравнению с физической адсорбцией, для которой энергия связи на порядок меньше. В случае десорбции ситуация обратная – чем больше энергия связи, тем медленнее происходит десорбция. Временные константы порядка 1-5 секунд, вероятно, соответствуют процессам химической адсорбции и физической десорбции, тогда как более длительные времена порядка 15-45 секунд связаны с физической адсорбцией и химической десорбцией. Следует отметить, что полученные значения времен нарастания и спада близки к рекордным показателям, описанным в научной литературе (см., например, таблицу 1 в работе [160], где приведены сравнительные характеристики сенсоров на основе пленок MoS₂). Это свидетельствует о том, что газовые сенсоры, изготовленные на основе пленок MoS₂ с использованием предложенной ГФХО методики, демонстрируют временные характеристики, сопоставимые с лучшими аналогами, представленными в современных исследованиях.

5.2.2. Резистивный фотоотклик MoS₂ наностенок.

Для исследования возможности создания фотодетектора на основе пленок, состоящих из вертикально ориентированных наностенок, измерялась зависимость электрической проводимости датчика, описанного в предыдущем разделе, от мощности падающего излучения. Излучения второй гармоники Nd:YAG лазера на длине волны 532 нм мощностью 55 мВт модулировалось с помощью вращающегося диска с прорезями и фокусировалось в пятно диаметром около 700 мкм на поверхности датчика. Частота модуляции составляла около 700 Гц, а итоговая плотность мощности, падающая на датчик в световом пятне, составляла около 14 Вт/см². Засвечиваемая область датчика содержала встречно-штыревые контакты, изготовленные из Au/Ti методом магнетронного распыления, расстояние между которыми составляло 7 мкм, а суммарная длина контакта 3330 мкм. Поверх контактов методом ГФХО была нанесена MoS₂ пленка, содержащая вертикально ориентированные наностенки. Электрическое сопротивление пленки в отсутствии светового излучения составляло 10,3 МОм. Между контактами прикладывалось постоянное напряжение равное 5В. Ток, протекающий между контактами, детектировался с помощью трансимпедансного усилителя на базе двух последовательно подключенных операционных усилителей, выполненных на микросхеме LMC6482. Использование трансимпедансного усилителя приводило к преобразованию входного тока 500нА в выходное напряжение 2В. Зависимость силы тока, протекающего через пленку, от времени записывалась с помощью цифрового осциллографа, и представлена на рисунке 64(а). Данная зависимость демонстрирует изменение с примерно

500 до 1200 нА при засветке пленки лазерным излучением мощностью 14 Вт/см². Величина электрического сопротивления, таким образом, падает примерно в 2,4 раза при лазерном воздействии.

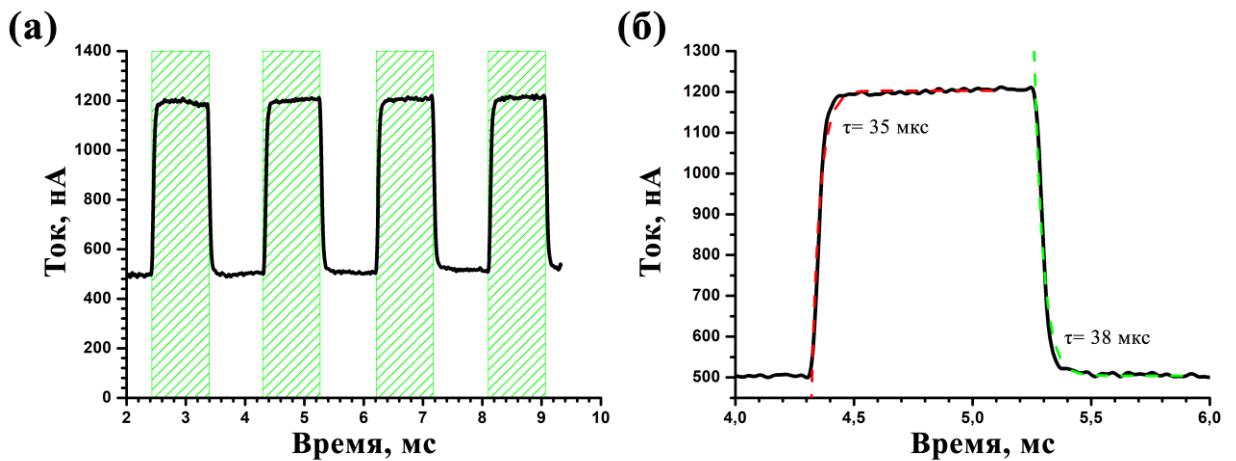


Рисунок 64. (а) – Зависимость силы тока, протекающего через MoS₂ пленку при постоянном приложенном напряжении равным 5В от времени. Зелеными областями помечены промежутки времени, в которых образец освещался лазерным излучением мощностью 14 Вт/см²; (б) – профиль единичного отклика на световое возбуждение, красным и зеленым пунктиром показаны аппроксимации нарастающего и спадающего фронтов экспоненциальной функцией. Параметр времени, полученный по аппроксимации, указан рядом с пунктирной кривой.

На рисунке 64(б) представлен профиль изменения тока при освещении лазерным излучением. Нарастающий и спадающий фронты были аппроксимированы экспоненциальной функцией с одной постоянной времени ($\sim 1 - A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}}$ для нарастающего фронта и $\sim A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}}$ для спадающего). Характерное время изменения электрической проводимости составляло около 35 и 38 мкс для нарастающего и спадающего фронтов соответственно. Учитывая, что модуляция лазерного излучения вращающимся диском с прорезями приводит к длительности фронта лазерного излучения около 10 мкс, а полоса пропускания трансимпедансного усилителя составляет около 16кГц, то по крайней мере половина из измеренного времени отклика обусловлена ограничениями использованного метода модуляции и детектирования. Измеренные времена отклика находятся на уровне рекордных для датчиков на основе MoS₂ (см, например, табл. 1 в [161]). Измеренное время фотопроводимости позволяет с высокой степенью уверенности определить, что проводимость изменяется в первую очередь за счет генерации носителей заряда при прямых электронных переходах, связанных с поглощением фотонов, а не с тепловым нагревом полупроводниковой пленки, для которого время отклика должно составлять около 100мкс-1мс [161].

Фоточувствительность изготовленного детектора на основе эффекта фотопроводимости далека от значений, характерных для детекторов, использующих структуры с pn- или гетеропереходами других типов. Одним из путей повышения чувствительности отклика фотосопротивления может служить охлаждение образца, сопровождающееся уменьшением темнового тока, связанного с уменьшением концентрации носителей заряда в зоне проводимости. При этом концентрация сгенерированных под действием оптического излучения носителей заряда слабо зависит от температуры, что приводит к увеличению отношению тока в освещенной пленки к темновому току.

5.3. Выводы к главе

Воздействие наносекундного линейно поляризованного лазерного излучения при мощности около $1\text{ГВт}/\text{см}^2$ приводит к селективному выжиганию MoS_2 наностенок, и формированию выделенного направления в их ориентации. Это происходит из-за зависимости оптического поглощения от угла между вектором поляризации излучения в аблационном импульсе и атомной плоскостью MoS_2 кристаллитов. Данный эффект может быть использован для определения вклада системы MoS_2 наностенок и системы, содержащей подстилающую горизонтальную MoS_2 пленку, в суммарную интенсивность ФЛ от необработанной пленки. Анализ зависимости ФЛ и КРС в наиболее упорядоченном участке пленки, подвергнутом аблационному импульсу, от угла между возбуждающим лазерным излучением и направлением упорядочения показал, что наностенки вносят основной вклад в ФЛ пленки, а вклад подстилающей поверхности пренебрежимо мал.

Результаты исследований отклика резистивного датчика на основе MoS_2 наностенок на пары воды и аммиака показали времена отклика, близкие к рекордным, что делает предложенный метод ГФХО синтеза ДПМ материалов перспективным для изготовления сенсорных устройств. Эти же пленки демонстрируют так же времена отклика проводимости близкие к рекордным для данного типа материалов при их освещении лазерным излучением, что обуславливает их потенциал в использовании в качестве материалов для оптоэлектронных устройств.

Результаты данной главы опубликованы в [A9].

Заключение

Основные результаты работы состоят в следующем:

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, сопровождающейся 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: MoS₂ – наностенок и MoS₂ – планарных кристаллитов;
9. Показана возможность применения пленок, содержащих наностенки MoS₂ 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.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору А.Н. Образцову за систематическую помощь в организации научной деятельности, методическое сопровождение работы над диссертацией и содействие в решении как теоретических, так и практических задач. Логинову Б.А. автор выражает благодарность за технические консультации, обучение и помощь в проектировании сканирующего зондового микроскопа и реакционной камеры синтеза, Исмагилову Р.Р. и Клещу В.И. за помощь в постановке экспериментов и анализе результатов исследований. Федотову П.В. и Боковой-Сирош С. Н. за получение ФЛ и КРС спектров синтезированных материалов, Арутюнян Н. Р. за проведение поляризационных измерений ФЛ и КРС, Сапкову И.В. и Божьеву И.В. за проведение РЭМ измерений образцов.

Список сокращений и условных обозначений

2D	Двумерный
ДПМ	Дихалькогениды переходных металлов
ГФХО	Газофазное химическое осаждение
МЛЭ	Молекулярно-лучевая эпитаксия
ПАВ	Поверхностно-активные вещества
КРС	Комбинационное рассеяние света
ФЛ	Фотолюминесценция
РЭМ	Растровая электронная микроскопия
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ВАХ	Вольт-амперная характеристика
СЗМ	Сканирующая зондовая микроскопия
СТМ	Сканирующая тунNELьная микроскопия
АСМ	Атомно-силовая микроскопия

Список публикаций автора по теме диссертации

- [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. [и др.] // Technical Physics. – 2019 – Vol. 64. – P.1666-1672. Импакт-фактор 1,1 (JIF), 1,61 печ.л., вклад автора - 0,8.
- [A4] Логинов А.Б. Формированиеnanostructured пленок MoS₂, WS₂, MoO₂ и гетероструктур на их основе / Логинов А.Б., Исмагилов Р.Р., Бокова-Сирош С.Н. [и др.] // Журнал технической физики. — 2021. — Vol. 91. — No. 10. — P. 1509-1516. Импакт-фактор 0,7 (РИНЦ), 1,84 печ.л., вклад автора - 0,8.
Formation of nanostructured films based on MoS₂, WS₂, MoO₂ and their heterostructures / Loginov A.B., Ismagilov R.R., Bokova-Sirosh S.N. / Technical Physics. – 2022. – Vol. 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. [и др.] // 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 MoS₂ / Логинов А.Б., Бокова-Сирош С.Н., Федотов П.В. [и др.] // Физика и техника полупроводников. — 2022. — Vol. 56. — No. 12. — P. 1112-1119. Импакт-фактор 0,56 (РИНЦ), 1,84 печ.л., вклад автора - 0,8.
Loginov A.B. Formation and properties of mesoporous MoS₂ films/ Loginov A.B., Bokova-Sirosh S.N., Fedotov P.V. [и др.] // Semiconductors. – 2022. – Vol. 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. [и др.] // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2024. — Vol. 165. — No. 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 [и др.] // 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., Kuvatov M., Ismagilov R. [и др.] // 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 MoS₂ / Логинов А.Б., Куватов М.М., Сапков И.В. [и др.] // Вестник Московского Университета. Серия 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. – 2025. – Vol. 80. – No.2. – P. 2520501. IF = 0,514 (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-Balleste, 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 optospintrronics / 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. — 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.
13. Mermin, N.D. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models / N.D. Mermin, H. Wagner // Physical Review Letters. — 1966. — Vol. 17. — No. 22. — P. 1133-1136.
14. Two-dimensional material nanophotonics / F. Xia, H. Wang, D. Xiao [и др.] // Nature Photonics. — 2014. — Vol. 8. — No. 12. — P. 899-907.

15. Naguib, M. Ten Years of Progress in the Synthesis and Development of MXenes / M. Naguib, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi // *Advanced Materials*. — 2021. — Vol. 33. — No. 39. — P. 2103393.
16. Two-dimensional electron gas at a semiconductor-semiconductor interface / H.L. Stormer, R. Dingle, A.C. Gossard [и др.] // *Solid State Communications*. — 1979. — Vol. 29. — No. 10. — P. 705-709.
17. Klitzing, K. v. New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance / K. v. Klitzing, G. Dorda, M. Pepper // *Physical Review Letters*. — 1980. — Vol. 45. — No. 6. — P. 494-497.
18. Stormer, H.L. Nobel Lecture: The fractional quantum Hall effect / H.L. Stormer // *Reviews of Modern Physics*. — 1999. — Vol. 71. — No. 4. — P. 875-889.
19. Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene / K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang [и др.] // *Science*. — 2007. — Vol. 315. — No. 5817. — P. 1379-1379.
20. Recent Advances in Quantum Effects of 2D Materials / Y. Yi, Z. Chen, X. Yu [и др.] // *Advanced Quantum Technologies*. — 2019. — Vol. 2. — No. 5-6. — P. 1800111.
21. Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS₂ / A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill [и др.] // *Physical Review Letters*. — 2014. — Vol. 113. — No. 7. — P. 076802.
22. Yao, J. Flexible and High-Performance All-2D Photodetector for Wearable Devices / J. Yao, G. Yang // *Small*. — 2018. — Vol. 14. — No. 21. — P. 1704524.
23. Wearable and Implantable Soft Bioelectronics Using Two-Dimensional Materials / C. Choi, Y. Lee, K.W. Cho [и др.] // *Accounts of Chemical Research*. — 2019. — Vol. 52. — No. 1. — P. 73-81.
24. Karazhanov, S.Zh. Strain-induced modulation of band structure of silicon / S.Zh. Karazhanov, A. Davletova, A. Ulyashin // *Journal of Applied Physics*. — 2008. — Vol. 104. — No. 2. — P. 024501.
25. Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS₂ / H.J. Conley, B. Wang, J.I. Ziegler [и др.] // *Nano Letters*. — 2013. — Vol. 13. — No. 8. — P. 3626-3630.
26. Hass, J. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene / J. Hass, W.A. De Heer, E.H. Conrad // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2008. — Vol. 20. — No. 32. — P. 323202.
27. Kudin, K.N. C₂F, BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations / K.N. Kudin, G.E. Scuseria, B.I. Yakobson // *Physical Review B*. — 2001. — Vol. 64. — No. 23. — P. 235406.
28. The structure of suspended graphene sheets / J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson [и др.] // *Nature*. — 2007. — Vol. 446. — No. 7131. — P. 60-63.
29. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene / K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang [и др.] // *Solid State Communications*. — 2008. — Vol. 146. — No. 9-10. — P. 351-355.
30. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene / R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko [и др.] // *Science*. — 2008. — Vol. 320. — No. 5881. — P. 1308-1308.
31. Printing of Graphene and Related 2D Materials: Technology, Formulation and Applications. Printing of Graphene and Related 2D Materials. / L.W.T.Ng, G. Hu, R.C.T. Howe [и др.] — Springer International Publishing, 2019.
32. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene / Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit [и др.] // *Nature*. — 2009. — Vol. 459. — No. 7248. — P. 820-823.

33. Magic Angle Spectroscopy / A. Kerelsky, L. McGilly, D.M. Kennes [и др.] // *Nature*. — 2019. — Vol. 572. — No. 7767. — P. 95-100.
34. Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons / M.Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang, P. Kim // *Physical Review Letters*. — 2007. — Vol. 98. — No. 20. — P. 206805.
35. The renaissance of black phosphorus / X. Ling, H. Wang, S. Huang [и др.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2015. — Vol. 112. — No. 15. — P. 4523-4530.
36. Ye, R. Graphene at Fifteen / R. Ye, J.M. Tour // *ACS Nano*. — 2019. — Vol. 13. — No. 10. — P. 10872-10878.
37. Simple Technique of Exfoliation and Dispersion of Multilayer Graphene from Natural Graphite by Ozone-Assisted Sonication / Z. Lin, P. Karthik, M. Hada [и др.] // *Nanomaterials*. — 2017. — Vol. 7. — No. 6. — P. 125.
38. Buzaglo, M. Graphene Quantum Dots Produced by Microfluidization / M. Buzaglo, M. Shtain, O. Regev // *Chemistry of Materials*. — 2016. — Vol. 28. — No. 1. — P. 21-24.
39. Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes / A.B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril [и др.] // *Small*. — 2009. — Vol. 5. — No. 16. — P. 1841-1845.
40. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene / P. Yu, S.E. Lowe, G.P. Simon, Y.L. Zhong // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. — 2015. — Vol. 20. — No. 5-6. — P. 329-338.
41. Aqueous-phase exfoliation of graphite in the presence of polyvinylpyrrolidone for the production of water-soluble graphenes / A.B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril [и др.] // *Solid State Communications*. — 2009. — Vol. 149. — No. 47-48. — P. 2172-2176.
42. High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions / M. Lotya, P.J. King, U. Khan [и др.] // *ACS Nano*. — 2010. — Vol. 4. — No. 6. — P. 3155-3162.
43. Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges / Y. Xu, H. Cao, Y. Xue [и др.] // *Nanomaterials*. — 2018. — Vol. 8. — Liquid-Phase Exfoliation of Graphene. — No. 11. — P. 942.
44. Chemical vapour deposition / L. Sun, G. Yuan, L. Gao [и др.] // *Nature Reviews Methods Primers*. — 2021. — Vol. 1. — No. 1. — P. 5.
45. Анализ низкотемпературной плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии с пространственным сканированием/ Р.Р. Исмагилов, А.Б. Логинов, С.А. Малыхин [и др.] // Приборы и техника эксперимента. — 2021. — No. 5. — P. 67-72.
46. Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling / X. Li, W. Cai, L. Colombo, R.S. Ruoff // *Nano Letters*. — 2009. — Vol. 9. — No. 12. — P. 4268-4272.
47. Kolobov, A.V. Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides : Springer Series in Materials Science. Vol. 239./ A.V. Kolobov, J. Tominaga — Springer International Publishing, 2016.
48. Yu, Z. Transition-metal dichalcogenides: Group-10 expands the spectrum / Z. Yu, X. Wang // *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*. — 2016. — Vol. 59. — No. 10. — P. 107031.
49. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets / M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda [и др.] // *Nature Chemistry*. — 2013. — Vol. 5. — No. 4. — P. 263-275.

50. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂ / A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang [и др.] // Nano Letters. — 2010. — Vol. 10. — No. 4. — P. 1271-1275.
51. Real-time GW-BSE investigations on spin-valley exciton dynamics in monolayer transition metal dichalcogenide / X. Jiang, Q. Zheng, Z. Lan, [и др.] // Science Advances. — 2021.
52. Optoelectronic devices based on two-dimensional transition metal dichalcogenides / H. Tian, M.L. Chin, S. Najmaei [и др.] // Nano Research. — 2016. — Vol. 9. — No. 6. — P. 1543-1560.
53. The valley Hall effect in MoS₂ transistors / K.F. Mak, K.L. McGill, J. Park, P.L. McEuen // Science. — 2014. — Vol. 344. — No. 6191. — P. 1489-1492.
54. Prospects of spintronics based on 2D materials / Y.P. Feng, L. Shen, M. Yang [и др.] // WIREs Computational Molecular Science. — 2017. — Vol. 7. — No. 5. — P.e1313
55. MoS₂ Transistors Operating at Gigahertz Frequencies / D. Krasnozhon, D. Lembke, C. Nyffeler [и др.] // Nano Letters. — 2014. — Vol. 14. — No. 10. — P. 5905-5911.
56. Tightly bound trions in monolayer MoS₂ / K.F. Mak, K. He, C. Lee [и др.] // Nature Materials. — 2013. — Vol. 12. — No. 3. — P. 207-211.
57. Duerloo, K.-A.N. Intrinsic Piezoelectricity in Two-Dimensional Materials / K.-A.N. Duerloo, M.T. Ong, E.J. Reed // The Journal of Physical Chemistry Letters. — 2012. — Vol. 3. — No. 19. — P. 2871-2876.
58. Emerging 2D Materials and Van der Waals Heterostructures for Advanced NIR, SWIR, and MWIR Emitters / P. Chen, T. Ahmed, C. Kuo [и др.] // Small Methods. — 2024. — P. 2401550.
59. 2D materials and van der Waals heterostructures / K.S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A.H. Castro Neto // Science. — 2016. — Vol. 353. — No. 6298. — P. aac9439.
60. Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures / L. Britnell, R.V. Gorbachev, R. Jalil [и др.] // Science. — 2012. — Vol. 335. — No. 6071. — P. 947-950.
61. Electron tunneling through atomically flat and ultrathin hexagonal boron nitride / G.-H. Lee, Y.-J. Yu, C. Lee [и др.] // Applied Physics Letters. — 2011. — Vol. 99. — No. 24. — P. 243114.
62. Coherent, atomically thin transition-metal dichalcogenide superlattices with engineered strain / S. Xie, L. Tu, Y. Han [и др.] // Science. — 2018. — Vol. 359. — No. 6380. — P. 1131-1136.
63. Geim, A.K. Van der Waals heterostructures / A.K. Geim, I.V. Grigorieva // Nature. — 2013. — Vol. 499. — No. 7459. — P. 419-425.
64. Novel silicon compatible p-WS₂ 2D/3D heterojunction devices exhibiting broadband photoresponse and superior detectivity / R.K. Chowdhury, R. Maiti, A. Ghorai [и др.] // Nanoscale. — 2016. — Vol. 8. — No. 27. — P. 13429-13436.
65. Tuning the Electronic and Chemical Properties of Monolayer MoS₂ Adsorbed on Transition Metal Substrates / W. Chen, E.J.G. Santos, W. Zhu [и др.] // Nano Letters. — 2013. — Vol. 13. — No. 2. — P. 509-514.
66. Ultrathin MoO₂ nanosheets with good thermal stability and high conductivity / E. Pu, D. Liu, P. Ren [и др.] // AIP Advances. — 2017. — Vol. 7. — No. 2. — P. 025015.

67. Boosted photo-electro-catalytic hydrogen evolution over the MoS₂/MoO₂ Schottky heterojunction by accelerating photo-generated charge kinetics / Z. Wu, M. Ouyang, D. Wang, X. Liu // Journal of Alloys and Compounds. — 2020. — Vol. 832. — P. 154970.
68. Direct and Indirect Interlayer Excitons in a van der Waals Heterostructure of hBN/WS₂/MoS₂/hBN / M. Okada, A. Kutana, Y. Kureishi [и др.] // ACS Nano. — 2018. — Vol. 12. — No. 3. — P. 2498-2505.
69. Controlled synthesis and transfer of large-area WS₂ sheets: from single layer to few layers / A.L. Elias, N. Perea-Lopez, A. Castro-Beltran [и др.] // ACS nano. — 2013. — Vol. 7. — No. 6. — P. 5235-5242.
70. Growth of MoSe₂ thin films with Van der Waals epitaxy / F.S. Ohuchi, T. Shimada, B.A. Parkinson [и др.] // Journal of Crystal Growth. — 1991. — Vol. 111. — No. 1. — P. 1033-1037.
71. Wafer-scale MOCVD growth of monolayer MoS₂ on sapphire and SiO₂ / H. Cun, M. Macha, H. Kim [и др.] // Nano Research. — 2019. — Vol. 12. — No. 10. — P. 2646-2652.
72. Study of the Properties of Two-Dimensional MoS₂ and WS₂ Films Synthesized by Chemical-Vapor Deposition / S.A. Smagulova, P.V. Vinokurov, A.A. Semenova [и др.] // Semiconductors. — 2020. — Vol. 54. — No. 4. — P. 454-464.
73. Кнунянц, И.Л. Химическая энциклопедия. т. 1. / И.Л. Кнунянц, Н.С. Зефиров — Советская энциклопедия. — 1988.
74. P-type Doping in Large-Area Monolayer MoS₂ by Chemical Vapor Deposition / M. Li, J. Yao, X. Wu [и др.] // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2020. — Vol. 12. — No. 5. — P. 6276-6282.
75. General synthesis of two-dimensional van der Waals heterostructure arrays / J. Li, X. Yang, Y. Liu [и др.] // Nature. — 2020. — Vol. 579. — No. 7799. — P. 368-374.
76. Wafer-Scale Highly Oriented Monolayer MoS₂ with Large Domain Sizes / Q. Wang, N. Li, J. Tang [и др.] // Nano Letters. — 2020. — Vol. 20. — No. 10. — P. 7193-7199.
77. High-temperature operation of v-MoS₂ nanowalls/TiO₂ photodetectors with excellent performances / X. Peng, J. Chen, S. Wang [и др.] // Applied Surface Science. — 2022. — Vol. 599. — P. 153904.
78. Barzegar, M. On the performance of vertical MoS₂ nanoflakes as a gas sensor / M. Barzegar, A. Iraji Zad, A. Tiwari // Vacuum. — 2019. — Vol. 167. — P. 90-97.
79. Construction of flower-like MoS₂ decorated on Cu doped CoZn-ZIF derived N-doped carbon as superior microwave absorber / Y. Han, D. Lan, M. Han [и др.] // Nano Research. — 2024. — Vol. 17. — No. 9. — P. 8250-8260.
80. One-pot growth of two-dimensional lateral heterostructures via sequential edge-epitaxy / P.K. Sahoo, S. Memaran [и др.] // Nature. — 2018. — Vol. 553. — No. 7686. — P. 63-67.
81. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers / A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci [и др.] // Physical Review Letters. — 2006. — Vol. 97. — No. 18. — P. 187401.
82. From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering/ H. Li, Q. Zhang, C.C.R. Yap [и др.] // Advanced Functional Materials. — 2012. — Vol. 22. — From Bulk to Monolayer MoS₂. — No. 7. — P. 1385-1390.
83. Significantly Increased Raman Enhancement on MoX₂ (X = S, Se) Monolayers upon Phase Transition / Y. Yin, P. Miao, Y. Zhang [и др.] // Advanced Functional Materials. — 2017. — Vol. 27. — No. 16. — P. 1606694.

84. Vibration and Crystallographic Orientation of Monolayer MoS₂ under Uniaxial Strain / Y. Wang, C. Cong, C. Qiu, T. Yu // *Small*. — 2013. — Vol. 9. — No. 17. — P. 2857-2861.
85. Raman Shifts in Electron-Irradiated Monolayer MoS₂ / W.M. Parkin, A. Balan, L. Liang [и др.] // *ACS Nano*. — 2016. — Vol. 10. — No. 4. — P. 4134-4142.
86. The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS₂ / M. Buscema, G.A. Steele, H.S.J. Van Der Zant, A. Castellanos-Gomez // *Nano Research*. — 2014. — Vol. 7. — No. 4. — P. 561-571.
87. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor / J.S. Ross, S. Wu, H. Yu [и др.] // *Nature Communications*. — 2013. — Vol. 4. — No. 1. — P. 1474.
88. Reimer, L. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis* : Springer Series in Optical Sciences. *Transmission Electron Microscopy*. / L. Reimer — Second Edition. — Berlin, Heidelberg s.l: Springer Berlin Heidelberg, 1989.
89. Detailed Atomic Reconstruction of Extended Line Defects in Monolayer MoS₂ / S. Wang, G.-D. Lee, S. Lee [и др.] // *ACS Nano*. — 2016. — Vol. 10. — No. 5. — P. 5419-5430.
90. Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*: Springer Series in Optical Sciences. Vol. 45. *Scanning Electron Microscopy*. / L. Reimer — Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998.
91. Li, H. A review on SEM imaging of graphene layers / H. Li, G. Yang // *Micron*. — 2024. — Vol. 187. — P. 103716.
92. XPS investigation of preferential sputtering of S from MoS₂ and determination of MoS_x stoichiometry from Mo and S peak positions / M. A. Baker, R. Gilmore, C. Lenardi, W. Gissler // *Applied Surface Science*. — 1999. — Vol. 150. — No. 1-4. — P. 255-262.
93. Direct TEM observations of growth mechanisms of two-dimensional MoS₂ flakes / L. Fei, S. Lei, W.-B. Zhang [и др.] // *Nature Communications*. — 2016. — Vol. 7. — No. 1. — P. 12206.
94. Optical Identification of Single- and Few-Layer MoS₂ Sheets / H. Li, G. Lu, Z. Yin [и др.] // *Small*. — 2012. — Vol. 8. — No. 5. — P. 682-686.
95. Bertolazzi, S. Stretching and Breaking of Ultrathin MoS₂ / S. Bertolazzi, J. Brivio, A. Kis // *ACS Nano*. — 2011. — Vol. 5. — No. 12. — P. 9703-9709.
96. Addou, R. Surface Defects on Natural MoS₂ / R. Addou, L. Colombo, R.M. Wallace // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2015. — Vol. 7. — No. 22. — P. 11921-11929.
97. Charge Transport in 2D MoS₂, WS₂, and MoS₂-WS₂ Heterojunction-Based Field-Effect Transistors: Role of Ambipolarity / V. Kaushik, M. Ahmad, K. Agarwal [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2020. — Vol. 124. — No. 42. — P. 23368-23379.
98. Oxygen-Passivated Sulfur Vacancies in Monolayer MoS₂ for Enhanced Piezoelectricity / A.K. Verma, Md.A. Rahman, P. Vashishtha [и др.] // *ACS Nano*. — 2025. — Vol. 19. — No. 3. — P. 3478-3489.
99. Nakamoto, K. A compact STM compatible with conventional SEM / K. Nakamoto, K. Uozumi // *Ultramicroscopy*. — 1992. — Vols. 42-44. — P. 1569-1573.
100. Han, S. M. Dynamics of transversely vibrating beams using four engineering theories / S.M. Han, H. Benaroya, T. Wei // *Journal of Sound and Vibration*. — 1999. — Vol. 225. — No. 5. — P. 935-988.

101. Работнов, Ю. Н. Сопротивление материалов. / Ю.Н. Работнов — Физматгиз. — Москва, 1962.
102. Salmons, B.S. Correction of distortion due to thermal drift in scanning probe microscopy / B.S. Salmons, D.R. Katz, M.L. Trawick // Ultramicroscopy. — 2010. — Vol. 110. — No. 4. — P. 339-349.
103. Topology peculiarities of graphite films of nanometer thickness / A.V. Tyurnina, R.R. Ismagilov, A.V. Chuvalin, A.N. Obraztsov // *physica status solidi (b)*. — 2010. — Vol. 247. — No. 11-12. — P. 3010-3013.
104. Growth of a Carbon Nanotube Forest on Silicon using Remote Plasma CVD / R.R. Ismagilov, P.V. Shvets, A.A. Zolotukhin, A.N. Obraztsov // Chemical Vapor Deposition. — 2013. — Vol. 19. — No. 10-11-12. — P. 332-337.
105. Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems. / A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus — 1. — Wiley, 2011.
106. Ferrari, A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A.C. Ferrari, J. Robertson // Physical Review B. — 2000. — Vol. 61. — No. 20. — P. 14095-14107.
107. Raman scattering characterization of CVD graphite films / A.N. Obraztsov, A.V. Tyurnina, E.A. Obraztsova [и др.] // Carbon. — 2008. — Vol. 46. — No. 6. — P. 963-968.
108. Hiura, H. Determination of the Number of Graphene Layers: Discrete Distribution of the Secondary Electron Intensity Stemming from Individual Graphene Layers / H. Hiura, H. Miyazaki, K. Tsukagoshi // Applied Physics Express. — 2010. — Vol. 3. — No. 9. — P. 095101.
109. Lu, J. Transforming moiré blisters into geometric graphene nano-bubbles / J. Lu, A.H.C. Neto, K.P. Loh // Nature Communications. — 2012. — Vol. 3. — No. 1. — P. 823.
110. The nature of strength enhancement and weakening by pentagon-heptagon defects in graphene / Y. Wei, J. Wu, H. Yin [и др.] // Nature Materials. — 2012. — Vol. 11. — No. 9. — P. 759-763.
111. Edge field emission of large-area single layer graphene / V. I. Kleshch, D.A. Bandurin, A.S. Orekhov [и др.] // Applied Surface Science. — 2015. — Vol. 357. — P. 1967-1974.
112. Rapid synthesis of graphene by chemical vapor deposition using liquefied petroleum gas as precursor / I. Lee, D.J. Bae, W.K. Lee [и др.] // Carbon. — 2019. — Vol. 145. — P. 462-469.
113. Berkowitz, J. Equilibrium Composition of Sulfur Vapor / J. Berkowitz, J.R. Marquart // The Journal of Chemical Physics. — 1963. — Vol. 39. — No. 2. — P. 275-283.
114. Srivastava, R. Raman spectra of CrO₂ and MoO₂ single crystals / R. Srivastava, L.L. Chaset // Solid State Communications. — Vol. 11. — No. 2. — P. 5.
115. Synthesis and Raman spectroscopy of a layered SiS₂ phase at high pressures / Y. Wang, S.-Q. Jiang, A.F. Goncharov [и др.] // The Journal of Chemical Physics. — 2018. — Vol. 148. — No. 1. — P. 014503.
116. Vertical 2D MoO₂/MoSe₂ Core–Shell Nanosheet Arrays as High-Performance Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction / X. Chen, G. Liu, W. Zheng [и др.] // Advanced Functional Materials. — 2016. — Vol. 26. — No. 46. — P. 8537-8544.
117. Identification of individual and few layers of WS₂ using Raman Spectroscopy / A. Berkdemir, H.R. Gutiérrez, A.R. Botello-Méndez [и др.] // Scientific Reports. — 2013. — Vol. 3. — No. 1. — P. 1755.

118. On the recrystallization behavior of technically pure molybdenum / S. Primig, H. Leitner, H. Clemens [и др.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. — 2010. — Vol. 28. — No. 6. — P. 703-708.
119. Probing stacking configurations in a few layered MoS₂ by low frequency Raman spectroscopy / R.T. Sam, T. Umakoshi, P. Verma // Scientific Reports. — 2020. — Vol. 10. — No. 1. — P. 21227.
120. Intrinsic Electronic Transport Properties of High-Quality Monolayer and Bilayer MoS₂ / B.W.H. Baugher, H.O.H. Churchill, Y. Yang, P. Jarillo-Herrero // Nano Letters. — 2013. — Vol. 13. — No. 9. — P. 4212-4216.
121. A predictive approach to CVD of crystalline layers of TMDs: the case of MoS₂ / V.K. Kumar, S. Dhar [и др.] // Nanoscale. — 2015. — Vol. 7. — No. 17. — P. 7802-7810.
122. Direct Imaging of Band Profile in Single Layer MoS₂ on Graphite: Quasiparticle Energy Gap, Metallic Edge States, and Edge Band Bending / C. Zhang, A. Johnson, C.-L. Hsu [и др.] // Nano Letters. — 2014. — Vol. 14. — No. 5. — P. 2443-2447.
123. Atomically Thin MoS₂ : A New Direct-Gap Semiconductor / K.F. Mak, C. Lee, J. Hone [и др.] // Physical Review Letters. — 2010. — Vol. 105. — No. 13. — P. 136805.
124. Universal temperature dependence of the vapor pressure of chemical elements / M.S. Arzhakov, N.A. Aleksandrova, A.E Zhirnov [и др.] // Doklady Physical Chemistry. — 2008. — Vol. 418. — No. 2. — P. 26-29.
125. Godin, K. Reduction in Step Height Variation and Correcting Contrast Inversion in Dynamic AFM of WS₂ Monolayers / K. Godin, C. Cupo, E.-H. Yang // Scientific Reports. — 2017. — Vol. 7. — No. 1. — P. 17798.
126. Anomalous Lattice Vibrations of Single and Few-Layer MoS₂ / C. Lee, H. Yan, L.E. Brus [и др.] // ACS Nano. — 2010. — Vol. 4. — No. 5. — P. 2695–2700.
127. Controlled Growth of MoS₂ Flakes from in-Plane to Edge-Enriched 3D Network and Their Surface-Energy Studies / A.V. Agrawal, N. Kumar, S. Venkatesan [и др.] // ACS Applied Nano Materials. — 2018. — Vol. 1. — No. 5. — P. 2356-2367.
128. Comparison of enhanced second harmonic generation in pyramid-like in-plane MoS₂ flakes to vertically aligned MoS₂ flakes / A.V. Agrawal, R. Lemasters, C. Li [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2021. — Vol. 129. — No. 6. — P. 063106.
129. Luminescence enhancement and Raman characterization of defects in WS₂ monolayers treated with low-power N₂ plasma / A. Do Nascimento Barbosa, C.A.D. Mendoza, N.J.S. Figueroa [и др.] // Applied Surface Science. — 2021. — Vol. 535. — P. 147685.
130. Tailoring of Bound Exciton Photoluminescence Emission in WS₂ Monolayers / R. Kaupmees, M. Grossberg, M. Ney [и др.] // physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters. — 2020. — Vol. 14. — No. 2. — P. 1900355.
131. Photoluminescence of freestanding single- and few-layer MoS₂ / N. Scheuschner, O. Ochedowski, A.-M. Kaulitz [и др.] // Physical Review B. — 2014. — Vol. 89. — No. 12. — P. 125406.
132. Zhu, B. Exciton Binding Energy of Monolayer WS₂ / B. Zhu, X. Chen, X. Cui // Scientific Reports. — 2015. — Vol. 5. — No. 1. — P. 9218.

133. Colloquium : Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides / G. Wang, A. Chernikov, M.M. Glazov [и др.] // *Reviews of Modern Physics*. — 2018. — Vol. 90. — Colloquium. — No. 2. — P. 021001.
134. Salehi, S. Atomic defect states in monolayers of MoS₂ and WS₂ / S. Salehi, A. Saffarzadeh // *Surface Science*. — 2016. — Vol. 651. — P. 215-221.
135. Probing excitonic states in suspended two-dimensional semiconductors by photocurrent spectroscopy / A.R. Klots, A.K.M. Newaz, B. Wang [и др.] // *Scientific Reports*. — 2014. — Vol. 4. — No. 1. — P. 6608.
136. Lee, B.M. A 2D percolation-based model for characterizing the piezoresistivity of carbon nanotube-based films / B.M. Lee, K.J. Loh// *Journal of Materials Science*. — 2015. — Vol. 50. — No. 7. — P. 2973-2983.
137. Three-Dimensional MoS₂ Nanosheet Structures: CVD Synthesis, Characterization, and Electrical Properties / S. Mathew, J. Reiprich, S. Narasimha [и др.]// *Crystals*. — 2023. — Vol. 13. — No. 3. — P. 448.
138. Obraztsov, A.N. A nano-graphite cold cathode for an energy-efficient cathodoluminescent light source / A.N. Obraztsov, V.I. Kleshch, E.A. Smolnikova // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. — 2013. — Vol. 4. — P. 493-500.
139. Graphene nanowalls in photodetectors / J. Yang, Q. Yang, Y. Zhang [и др.] // *RSC Advances*. — 2023. — Vol. 13. — No. 33. — P. 22838-22862.
140. All-carbon heterostructures self-assembly during field electron emission from diamond nanotip / V.I. Kleshch, A.S. Orekhov, A.E. Pishchulina [и др.]// *Carbon*. — 2024. — Vol. 221. — P. 118936.
141. CVD nanographite films covered by ALD metal oxides: structural and field emission properties / R.R. Ismagilov, F.T. Tuyakova, V.I. Kleshch [и др.]// *physica status solidi c*. — 2015. — Vol. 12. — No. 7. — P. 1022-1027.
142. Identifying the number of WS₂ layers via Raman and photoluminescence spectrum / S. Qiao, H. Yang, Z. Bai [и др.]// *Proceedings of the 2017 5th International Conference on Mechatronics, Materials, Chemistry and Computer Engineering (ICMMCCE 2017) 2017 5th International Conference on Mechatronics, Materials, Chemistry and Computer Engineering (ICMMCCE 2017)*. — Chongqing, China: Atlantis Press, 2017.
143. Spatially resolved optical absorption spectroscopy of single- and few-layer MoS₂ by hyperspectral imaging / A. Castellanos-Gomez, J. Quereda, H.P. Van Der Meulen [и др.] // *Nanotechnology*. — 2016. — Vol. 27. — No. 11. — P. 115705.
144. Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS₂/WS₂ heterostructures / X. Hong, J. Kim, S.-F. Shi [и др.] // *Nature Nanotechnology*. — 2014. — Vol. 9. — No. 9. — P. 682-686.
145. Electronic and Transport Properties in Defective MoS₂ : Impact of Sulfur Vacancies / S.M. Gali, A. Pershin, A. Lherbier [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2020. — Vol. 124. — No. 28. — P. 15076-15084.
146. Tuning the Conductivity Type in Monolayer WS₂ and MoS₂ by Sulfur Vacancies / J. Yang, F. Bussolotti, H. Kawai, K.E.J. Goh // *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. — 2020. — Vol. 14. — No. 9. — P. 2000248.
147. Singh, A. Origin of n-type conductivity of monolayer MoS₂ / A. Singh, A.K. Singh // *Physical Review B*. — 2019. — Vol. 99. — No. 12. — P. 121201.

148. Characterization of metal contacts for two-dimensional MoS₂ nanoflakes / S. Walia, S. Balendhran, Y. Wang [и др.] // Applied Physics Letters. — 2013. — Vol. 103. — No. 23. — P. 232105.
149. Gold nanoparticles physicochemically bonded onto tungsten disulfide nanosheet edges exhibit augmented plasmon damping / G.T. Forcherio, J.R. Dunklin, C. Backes [и др.] // AIP Advances. — 2017. — Vol. 7. — No. 7. — P. 075103.
150. Rukelj, Z. Optical absorption and transmission in a molybdenum disulfide monolayer / Z. Rukelj, A. Strkalj, V. Despoja // Physical Review B. — 2016. — Vol. 94. — No. 11. — P. 115428.
151. Out-of-plane orientation of luminescent excitons in two-dimensional indium selenide / M. Brotons-Gisbert, R. Proux, R. Picard [и др.] // Nature Communications. — 2019. — Vol. 10. — No. 1. — P. 3913.
152. Образцов А.Н., Волков А.П., Михеев Г.М., Шаховской А.Г., Роддатис В.В., Гаршев А.В. Влияние лазерного облучения на морфологию и эмиссионные свойства наноуглеродных пленок / А.Н. Образцов, А.П. Волков, Г.М. Михеев [и др.] // Журнал технической физики. — 2005. — Vol. 75. — No. 6. — P. 137-140.
153. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances Third Edition, Two Volumes / I. Barin, G. Platzki // Journal of the American Chemical Society. — 1996. — Vol. 118. — No. 39. — P. 9459.
154. Angle-resolved polarized Raman spectra of the basal and edge plane of MoS₂ / Y. Liu, Y.-F. Zhang, S. Jin [и др.] // Optics Express. — 2021. — Vol. 29. — No. 21. — P. 32818.
155. Emerging beyond-graphene elemental 2D materials for energy and catalysis applications / F.R. Fan, R. Wang, H. Zhang, W. Wu // Chemical Society Reviews. — 2021. — Vol. 50. — No. 19. — P. 10983-11031.
156. Hydrothermally Synthesized MoS₂ as Electrochemical Catalyst for the Fabrication of Thiabendazole Electrochemical Sensor and Dye Sensitized Solar Cells / M.Q. Khan, K. Ahmad, W. Raza [и др.] // Catalysts. — 2024. — Vol. 14. — No. 2. — P. 107.
157. Suspended MoS₂ Photodetector Using Patterned Sapphire Substrate / X. Liu, S. Hu, J. Luo [и др.] // Small. — 2021. — Vol. 17. — No. 43. — P. 2100246.
158. Wafer-scale few-layer graphene growth on Cu/Ni films for gas sensing applications / G. Deokar, J. Casanova-Chafer, N.S. Rajput [и др.] // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2020. — Vol. 305. — P. 127458.
159. Vertical heterostructure of graphite–MoS₂ for gas sensing / M. Tripathi, G. Deokar, J. Casanova-Chafer [и др.] // Nanoscale Horizons. — 2024. — Vol. 9. — No. 8. — P. 1330-1340.
160. Aerosol-Printed MoS₂ Ink as a High Sensitivity Humidity Sensor / N.M. Pereira, N.P. Rezende, T.H.R. Cunha [и др.] // ACS Omega. — 2022. — Vol. 7. — No. 11. — P. 9388-9396.
161. MoS₂ Based Photodetectors: A Review / A. Taffelli, S. Dire, A. Quaranta, L. Pancheri // Sensors. — 2021. — Vol. 21. — No. 8. — P. 2758.