08

Сложное поведение кристаллизации и рост ориентированных слоев аморфных нанопленок $MoTe_2$ на подложках из переходных металлов

© П.Н. Якушев[1], В.А. Берштейн[1], А.В. Колобов[2]

[1] ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Санкт Петербург, Россия
[2] РГПУ им. А.И. Герцена,
Санкт Петербург, Россия

E-mail: yak@pav.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.
В окончательной редакции 28 октября 2024 г.
Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Дихалькогениды переходных металлов нашли широкое применение в различных областях электроники (спинтроника, оптоэлектроника, устройства памяти) в качестве двумерных полупроводников в виде тонких кристаллических пленок. Одним из методов их получения является кристаллизация в твердом состоянии из аморфной фазы на различных подложках. В данной работе измерения дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что нанослои $MoTe_2$, осажденные на различные подложки (Ta, Al, W, Mo), находятся в различных структурных состояниях: аморфном, частично кристаллическом или полностью кристаллическом. Было обнаружено, что температуры стеклования, диапазоны кристаллизации и энтальпии различаются в зависимости от подложки. Это означает, что какова бы ни была причина наблюдаемых различий, результаты, полученные на одной подложке, не могут быть использованы при изменении материала подложки.

Ключевые слова: TDMCs (Монослои дихалькогенидов переходных металлов, ДПМ), кристаллизация, DSC (ДСК, дифференциальная сканирующая калориметрия).

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59568.6539PA

1. Введение

Значительный интерес к изучению двумерных (2D) полупроводников возник после того, как были достигнуты значительные успехи в исследовании свойств двумерных систем на основе графена. Одним из перспективных классов таких материалов являются дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) [1] с общей формулой MX_2 ($M = \mathrm{Mo, W}$, а $X = \mathrm{S, Se, Te}$). Эти материалы обладают слоистой структурой, в которой сэндвичи X-M-X, часто называемые монослоями, удерживаются вместе слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Интерес к этим материалам возродился около 10 лет назад, когда было обнаружено, что структура полосовой щели MoS_2 изменилась с непрямой в объемной форме на прямую в монослойном пределе [2]. Были обнаружены уникальные свойства двумерных ДПМ, такие как чрезвычайно большие энергии связи экситонов [3], связь типа spin-valley [4] и др. Более того, $MoTe_2$ может существовать в различных стабильных полиморфных формах, полупроводниковых и металлических, где переходы между различными структурами могут быть очень быстрыми, в субпикосекундном масштабе времени [5,6]. Были продемонстрированы многочисленные и разнообразные устройства на основе нескольких слоев и монослоев ДПМ — от полевых транзисторов до лазеров, от ячеек памяти до биомедицинских приложений. В большинстве случаев устройства изготавливались из монослойных ДПМ, вручную отшелушенных от массива. Однако такой подход не подходит для промышленных применений, которым нужен простой, удобный для промышленности метод изготовления тонких кристаллов ДПМ. Одним из таких методов является кристаллизация нанопленок из аморфной фазы. Аморфное твердое тело изотропно (3D), в то время как ДПМ в кристаллической форме являются слоистыми, двумерными материалами. Следовательно, при кристаллизации нанопленок ДПМ происходит изменение размерности решетки, т. е. переход 3D-2D.

Этот переход проиллюстрирован на рис. 1, где мгновенный „снимок“ молекулярно-динамического состояния аморфного $MoTe_2$ сравнивается со стабильной 2H фазой [1]. Хорошо видно, что 3D-аморфная структура превратилась в 2D-кристаллическую фазу с тройными слоями Te-Mo-Te.

2. Эксперимент

В данной работе мы экспериментально изучили процесс кристаллизации нанослоев $MoTe_2$ на различных подложках с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Образцы были изготовлены методом магнетронного распыления мишени состава $MoTe_2$ и представляли собой пленки толщиной 100 nm, нанесенные на обе стороны фольги толщиной 20−25 mkm из четырех различных металлов: Al, Ta, Mo и W. В случае фольги Ta, Mo и W поверх $MoTe_2$ дополнительно напылялся 50 nm нанослой SiO_2 для предотвращения окисле-

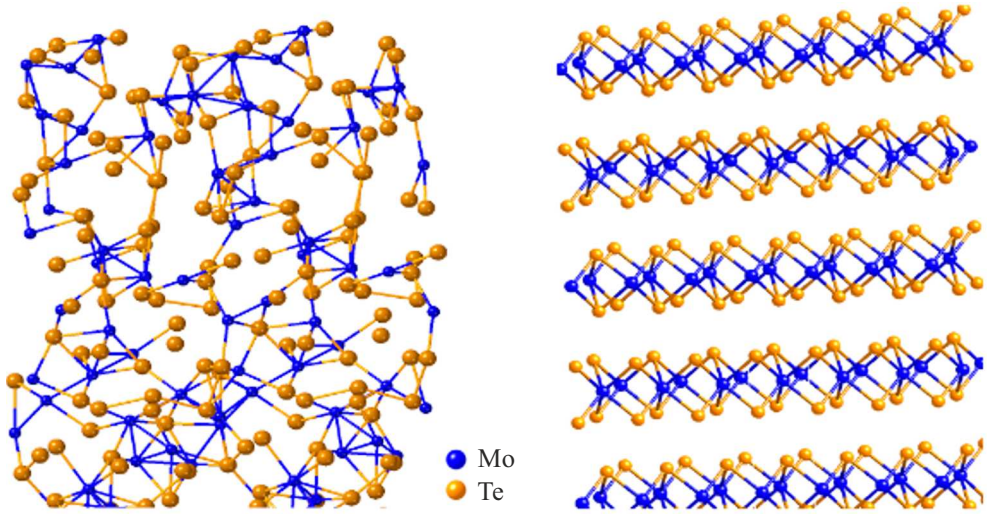

Рис. 1. 3D-аморфная фаза (слева) и 2D-кристаллическая фаза $MoTe_2$.

ния. Отметим, что три из этих металлов (Mo, W и Ta) образуют ДПМ, причем один из них (Mo) является переходным металлом в исследуемой пленке.

Измерения ДСК проводились на калориметре DSC 6300 (Seiko Instruments, Япония) при скорости нагрева 10°/min в атмосфере N_2; скорость потока азота составляла 40 ml/min. Скорость охлаждения после сканирования составляла 20°/min. Калибровка температурной шкалы и энтальпийных эффектов проводилась по индиевому (T_m=156.6°C, ΔH_m=28.6 J/g) и цинковому (T_m=419.6°C, ΔH_m=107.5 J/g) стандартам.

Каждый исследуемый образец представлял собой стопку кругов диаметром 5 mm, вырезанных из фольги и покрытых с обеих сторон нанослоями $MoTe_2$. В зависимости от материала подложки общая масса образца варьировалась от 250 до 500 mg, в то время как масса $MoTe_2$ составляла 1–2 mg (см. таблицу). Эта стопка была помещена в керамическую капсулу с внутренним диаметром 6 mm. В качестве эталона использовалась аналогичная капсула со стопкой металлических кругов той же массы, вырезанных из той же фольги, но без нанослоев $MoTe_2$ и SiO_2. Точность определения температур стеклования, T_g, и кристаллизации, T_{cr}, составляла 1–2°, в то время как энтальпии кристаллизации, ΔH_{cr}, могли быть определены с точностью до 20% только из-за ограниченной точности определения массы образцов $MoTe_2$. Кривые ДСК были получены в диапазоне температур от 200 до 900°C в случае подложек Ta, W и Mo, и в диапазоне от 200 до 600°C в случае подложки Al.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2, *a, b, c* представлены кривые ДСК для нанослоев $MoTe_2$ на различных подложках (фольгах), полученные в диапазоне температур от 200 до 600–900°C. Диапазоны кристаллизации, максимальные значения T_g и T_{cr}, а также энтальпии кристаллизации ΔH_{cr}, полученные в результате измерений, приведены в таблице.

Наиболее важным результатом этих измерений является резко отличающееся термическое поведение нанослоев $MoTe_2$, обусловленное сильным влиянием материала подложки на структурное состояние осажденных нанослоев. В случае подложки Ta, очевидно, осаждались аморфные нанослои, поскольку зарегистрированы низкая T_g = 333°C, максимальная ступень теплоемкости в этом переходе и высокая энтальпия кристаллизации ΔH_{cr}. При этом наблюдаются три области процесса кристаллизации при температурах от 355 до 807°C (рис. 2, *b*, таблица). Все эти особенности исчезли на кривой ДСК при втором сканировании после нагрева до 900°C и охлаждения образца, что свидетельствует о том, что они связаны с необратимым процессом кристаллизации.

На рис. 2, *a* показана кривая ДСК, полученная для нанослоев $MoTe_2$ на подложке Al. В этом случае нанослои $MoTe_2$ не были покрыты нанослоем SiO_2, и могло произойти некоторое разделение Te [7]. Об этом свидетельствует проявление небольших экзотермических и эндотермических пиков при 323 и 445°C, соответственно, которые можно отнести к кристаллизации и плавлению Te. Низкая энтальпия кристаллизации ΔH_{cr} в данном случае указывает на смешанное аморфно-кристаллическое состояние нанослоев $MoTe_2$, с высокой степенью кристалличности уже в исходном нанослое до термической обработки. Скачок теплоемкости при T_g = 468°C также в 10 раз меньше, чем для нанослоев $MoTe_2$, осажденных на подложку Ta. Поэтому „остаточная“ кристаллизация нанослоев $MoTe_2$ на Al-фольге происходит при гораздо более высоких температурах, начиная с 475°C.

Наблюдается довольно близкое исходное состояние частично закристаллизованных нанослоев $MoTe_2$

Характеристики ДСК нанослоев $MoTe_2$ на различных подложках: исходное состояние и параметры кристаллизации

Материал подложки (фольга)	Масса $MoTe_2$ на подложке, mg	T_g, °C	Температурный диапазон кристаллизации, °C	T_{cr}^{max}, °C	Энтальпия кристаллизации ΔH_{cr}, kJ/g	Исходное состояние $MoTe_2$ на подложке
Ta	1.8	333	355–470 428–490 624–807	400 470 680	18.6 3.8 3.7	Аморфное
W	1.6	450	468–800	494 680	3.8	Частично кристаллическое
Al	1.2	468	475–560	495	0.5	
Mo	1.8	–	–	–	–	Кристаллическое

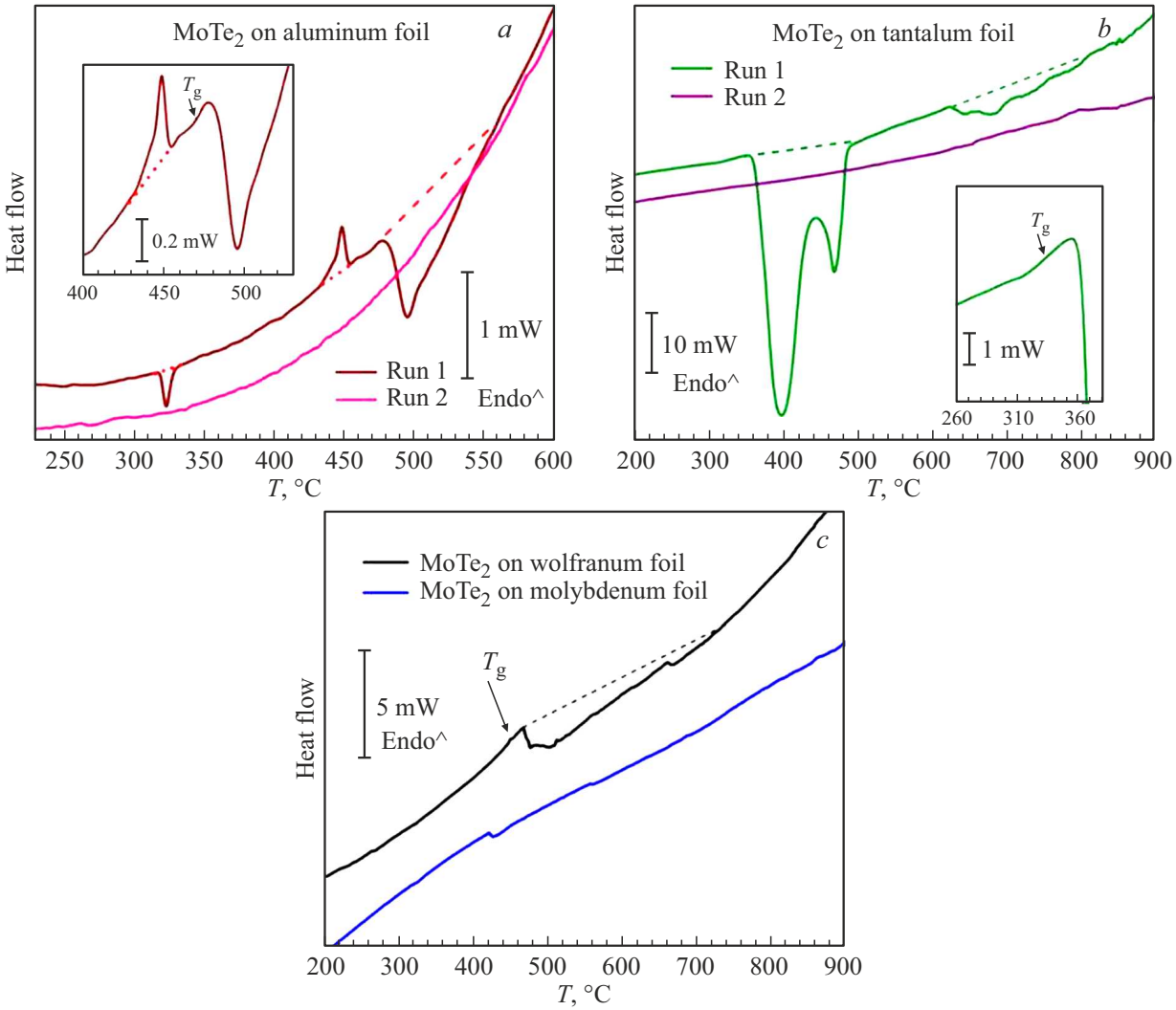

Рис. 2. Кривые ДСК нанослоев $MoTe_2$ (толщиной 100 nm) при первом и втором сканировании на алюминии (a), тантале (b) и при первом сканировании на вольфрамовой и молибденовой фольге (c).

на фольге W, хотя при нагреве до 728°C происходит их остаточная кристаллизация (таблица). Наконец, нанослои $MoTe_2$ на подложке Mo не проявляли существенных особенностей при нагревании; на кривой ДСК не наблюдалось ни экзотермических, ни эндотермических эффектов даже при первом сканировании, что говорит о том, что они были полностью кристаллическими уже после осаждения (рис. 2, c).

4. Заключение

Таким образом, мы выявили большое влияние материала подложки на структурное состояние осажденных нанослоев $MoTe_2$. По-видимому, рост ориентированных пленок связан со сродством атомов переходных металлов к атомам халькогена, когда при напылении поверхность сначала пассивируется атомами теллура, после чего происходит дальнейший рост пленки в послойном режиме. Заметим, что этот процесс напоминает процесс самоорганизованного роста пленок в режиме ван-дер-Ваальсовой эпитаксии на подложках определенных составов [8]. Помимо этого, полученные данные указывают на то, что результаты, полученные на одной подложке, нельзя использовать при изменении материала подложки.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке Российского научного фонда (грант 22-19-00766).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A.V. Kolobov, J. Tominaga. *Two-dimensional transition-metal dichalcogenides* (Springer, Switzerland, 2016), p. 537.
[2] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz. Phys. Rev. Lett. **105**, 136805 (2010).
[3] E. Jung, J.C. Park, Y.S. Seo, J.H. Kim, J. Hwang, Y.H. Lee. Sci Rep. **12**, 4543 (2022).
[4] A.F. Morpurgo. Nature Phys. **9**, 532 (2013).
[5] K.H. He, Y.B. Jiang, J. Yu, Z.Y. Yang, C.F. Li, T.Z. Wang, D.Q. Dong, F.W. Zhuge, M. Xu, Z.Y. Hu, R. Yang, X.S. Miao. Mater. Horizons **9**, 1036 (2022).
[6] M.Y. Zhang, Z.X. Wang, Y.N. Li, L.Y. Shi, D. Wu, T. Lin, S.J. Zhang, Y.Q. Liu, Q.M. Liu, J. Wang, T. Dong, N.L. Wang. Phys. Rev. X **9**, 021036 (2019).
[7] T. Fukuda, R. Kaburauchi, Y. Saito, K. Makino, P. Fons, K. Ueno, M. Hase. Phys. Stat. Sol. — RRL 16, 2100663 (2022).
[8] Y. Saito, Y.P. Fons, A.V. Kolobov, J. Tominaga. Phys. Stat. Sol. (b) **252**, 2151–2158 (2015).

Редактор К.В. Емцев