

Исследование свойств двумерных пленок MoS₂ и WS₂, синтезированных химическим газофазным методом

© С.А. Смагулова¹, П.В. Винокуров¹, А.А. Семенова¹, Е.И. Попова¹, Ф.Д. Васильева¹,
Е.Д. Образцова^{2,3}, П.В. Федотов^{2,3}, И.В. Антонова⁴

¹ Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,
677000 Якутск, Россия

² Институт общей физики им. Прохорова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

³ Московский физико-технический институт,
141701 Долгопрудный, Россия

⁴ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: smagulova@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 16 декабря 2019 г.

Принята к публикации 16 декабря 2019 г.

В данной работе были синтезированы пленки дисульфида молибдена и дисульфида вольфрама методом химического газового осаждения (CVD). Найден набор оптимальных параметров синтеза (температура, время, количество и соотношение прекурсоров), которые позволяют выращивать домены MoS₂ с максимальными латеральными размерами до 250 мкм на сапфире, и домены MoS₂ и WS₂ до 80 мкм на SiO₂. В результате сращивания доменов были получены однородные однослойные пленки MoS₂. Спектры комбинационного рассеяния света синтезированных пленок имеют два характерных пика, соответствующих колебаниям атомов в MoS₂ и WS₂. Обнаружена фотолюминесценция однослойных и двухслойных пленок MoS₂ с максимумом интенсивности фотолюминесценции на 670 ± 2 нм и однослойных пленок WS₂ с максимумом на 630 ± 2 нм. Измерены спектральные карты фотолюминесценции, зависимость интенсивности фотолюминесценции от длины волны люминесценции и от длины волны возбуждающего света. Согласно измерениям спектр возбуждения фотолюминесценции MoS₂ имеет максимум на 350 ± 5 нм, а возбуждения фотолюминесценции WS₂ — максимум на 330 ± 5 нм. Вольт-амперные характеристики синтезированных пленок являются фоточувствительными в видимой области спектра.

Ключевые слова: графен, дисульфиды молибдена и вольфрама, метод CVD, оптические свойства.

DOI: 10.21883/FTP.2020.04.49145.9332

1. Введение

Одними из двумерных полупроводников, которые привлекают огромный интерес в последнее время в связи с их использованием в ван-дер-ваальсовых гетероструктурах, являются дихалькогениды переходных металлов [1]. Среди них наиболее интересными и часто используемыми являются MoS₂ и WS₂ [1,2]. Объемные кристаллы дисульфида молибдена и дисульфида вольфрама являются полупроводниками с непрямыми запрещенными зонами, ширины которых равны 1.2 и 1.3 эВ [3]. С уменьшением числа слоев происходит переход от непрямозонного полупроводника к прямозонному с одновременным плавным увеличением ширины запрещенной зоны до 1.8 и 2.1 эВ для однослойных MoS₂ и WS₂ соответственно [4,5]. Прямозонная структура спектров тонких пленок дихалькогенидов переходных металлов обеспечивает высокий коэффициент поглощения и эффективную генерацию электронно-дырочных пар при фотовозбуждении, что делает монослойные пленки перспективными для оптоэлектронных приложений [6]. Однослойные пленки MoS₂ и WS₂ обладают интенсивной люминесценцией.

Для однослойных пленок WS₂ фотолюминесценция на 3 порядка больше, чем в многослойных пленках [7].

В настоящее время разработано большое количество способов получения двумерных материалов: механическое расщепление [8], электрохимическая интеркаляция и расслоение с использованием ионов лития [9], химическое осаждение из газовой фазы [10] и другие. Разные методы роста позволяют получать материалы, отличающиеся друг от друга по своему качеству, размеру, количеству слоев и т.д. В свою очередь эти параметры влияют на свойства материалов. На данный момент наиболее перспективным, относительно недорогим и доступным методом для получения двумерных пленок MoS₂ и WS₂ достаточно высокого качества является химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [11]. Этот метод позволяет получать однородные двумерные пленки MoS₂ и WS₂ с достаточно большими латеральными размерами на различных подложках [12–14]. Синтез MoS₂ и WS₂ начинается с формирования треугольных доменов. На латеральные размеры доменов влияют следующие факторы: температура синтеза, время синтеза, соотношение исходных прекурсоров, коли-

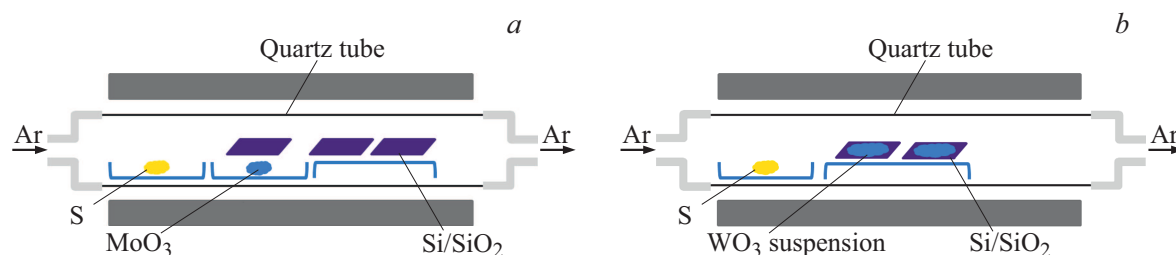


Рис. 1. Схема синтеза тонких пленок дисульфида молибдена (a) и дисульфида вольфрама (b).

чество прекурсоров, тип подложки и методы обработки поверхности подложек. Подложки являются одним из наиболее важных факторов, влияющих на размеры доменов MoS_2 и WS_2 [15,16]. Взаимодействие между двумерной пленкой и ее подложкой в значительной мере определяет электрические и оптические свойства этой пленки [17]. Для роста MoS_2 в качестве подложек используют не только SiO_2 , но и сапфир, а для роста WS_2 еще и золотую фольгу [14,15]. Для роста однородных малослойных поликристаллических пленок MoS_2 необходимо подобрать соответствующие параметры синтеза. Контроль над ориентацией решеток разных доменов во время роста, необходимый для минимизации или даже подавления образования границ зерен, остается проблемой. Известно, что именно наличие дефектов и границ доменов значительно ухудшает электрические, оптические и механические свойства двумерных материалов.

Пленки MoS_2 и WS_2 , синтезированные методом CVD, могут быть использованы в качестве активных компонентов для нанoeлектрических устройств или строительных блоков для построения более сложных вертикальных гетероструктур. Вертикальные гетероструктуры рассматриваются в настоящее время как основное направление развития тонкопленочной электроники. Такие гетероструктуры обычно называются ван-дер-ваальсовыми гетероструктурами, так как предполагается их формирование последовательным переносом или выращиванием слоев, когда слои будут удерживаться в единой структуре за счет сил ван-дер-ваальса [18]. В настоящее время создано и исследовано несколько типов таких гетероструктур, в частности гетероструктуры на основе дихалькогенидов переходных металлов (MoS_2 , WS_2) и графена [19,20]. Важным достижением ван-дер-ваальсовых гетероструктур на основе двумерных материалов является демонстрация возможностей новых физических подходов и новых принципов построения приборных структур. Формирование таких структур открывает огромные возможности для разработки дизайна электронных приборов, начиная от транзисторных структур и оптоэлектронных элементов, заканчивая различными газовыми датчиками и биологическими сенсорами [21,22].

Данная работа посвящена определению оптимальных параметров синтеза как отдельных доменов MoS_2 и

WS_2 с большими латеральными размерами, так и тонких пленок MoS_2 , и исследованию оптических свойств синтезированных доменов и пленок. В результате найдены условия синтеза, которые позволяют выращивать домены MoS_2 и WS_2 с латеральными размерами до 240–250 мкм на сапфире и 80 мкм на SiO_2 , а также условия роста однослойных поликристаллических пленок площадью до 64 мм². Одно-двухслойные пленки MoS_2 и WS_2 обладают интенсивной люминесценцией благодаря их прямозонной электронной структуре и являются фоточувствительными, что проявляется и при измерении электрических свойств.

2. Синтез MoS_2 и WS_2 методом CVD и использованные методики измерений

Синтез двумерных MoS_2 и WS_2 производился методом CVD в высокотемпературной трехзонной печи фирмы Nabertherm 80/750/RS, с использованием потока аргона. Схематические изображения печей для синтеза пленок MoS_2 и WS_2 представлены на рис. 1. Для синтеза пленок MoS_2 применялись порошковые прекурсоры MoO_3 и сера производства Sigma Aldrich, а для синтеза пленок WS_2 использовалась порошковая сера и водная суспензия WO_3 , которая предварительно наносилась на поверхность подложки. В качестве подложек для роста MoS_2 и WS_2 использовался кремний с пленкой SiO_2 толщиной 300 нм и сапфир. Перед процессом роста поверхности подложек SiO_2 и сапфира предварительно обрабатывались в ультразвуковой ванне с ацетоном и изопропиловым спиртом в течение 5 мин для удаления загрязнений. Для очистки от органических примесей поверхности подложек обрабатывались в серноперекисном растворе в соотношении 1:3 с последующим окунанием в деионизованную воду. Подложки из сапфира дополнительно отжигали при 1000°C для формирования на поверхности сапфира террас со средними расстояниями 0.46 мкм между ними. Известно, что на сапфире с террасами растут ориентированные домены MoS_2 . Непосредственно перед ростом подложки обрабатывались в кислородной плазме с мощностью 100 Вт в течение 5 мин.

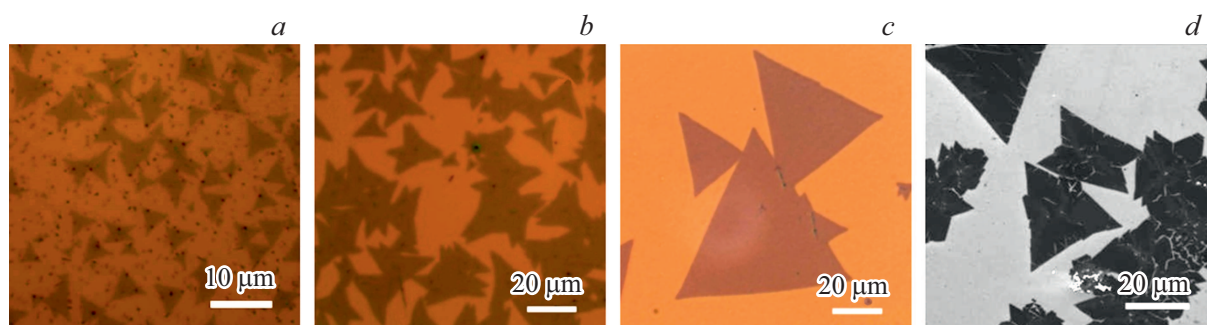


Рис. 2. Зависимость размеров доменов MoS_2 на подложке SiO_2/Si от температуры синтеза $^\circ\text{C}$: *a* — 650; *b* — 700; *c* — 750; снимки, сделанные на металлографическом микроскопе; *d* — 800 $^\circ\text{C}$, снимок сделан на сканирующем электронном микроскопе.

2.1. Методики измерений

Изображения доменов MoS_2 и WS_2 сделаны на металлографическом микроскопе Nikon Eclipse LV100ND. Морфологии поверхности синтезированных пленок и их толщины были измерены методом атомно-силовой микроскопии на автоматизированном сканирующем зондовом микроскопе „SolverNext“ фирмы НТ-МДТ. Определения соотношения химических элементов и исследования морфологии поверхности пленок проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа фирмы JEOL JSM-7800F. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были зарегистрированы на установке ИНТЕГРА Спектра фирмы НТ-МДТ. При измерении спектров комбинационного рассеяния света MoS_2 и WS_2 использовался полупроводниковый лазер с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм с мощностью 2.66 мВт. Измерения спектров фотolumинесценции были проведены на установке Raman spectrometer Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 в микроконфигурации, спектральное разрешение < 1 нм. Спектральные карты фотolumинесценции измерялись на установке Horiba Jobin-Yvon NanoLog-4. Для варьирования длины волны возбуждения использовалась Хе-лампа с двойным монохроматором: шаг изменения длины волны возбуждения 4 нм, спектральное разрешение 1 нм. Вольт-амперные характеристики снимались на автоматической установке электрофизических исследований АСЕС.

3. Полученные результаты

Для контролируемого синтеза MoS_2 и WS_2 были подобраны параметры: температура, время, количество и соотношения исходных прекурсоров. При синтезе методом CVD MoS_2 и WS_2 растут в виде треугольных доменов, что обусловлено тригональной симметрией решетки. Латеральные размеры доменов зависят от температуры и времени синтеза, от весового соотношения исходных прекурсоров, от типа подложки. На рис. 2 приведены результаты синтеза доменов MoS_2 при разных температурах из интервала 650–800 $^\circ\text{C}$. Толщины монослойных

доменов MoS_2 составляли ~ 0.9 нм, что согласуется с данными [23,24].

При увеличении температуры синтеза средний размер доменов MoS_2 увеличивается, а их концентрация уменьшается. Это объясняется тем, что при малых температурах наблюдается режим полной конденсации, при котором подавляющее большинство атомов, осаждаемых на поверхность из газообразной фазы, встраивается в состав растущего домена и лишь малая доля частиц десорбируется обратно в газообразную фазу. Поэтому на рис. 2, *a* на поверхности подложки видны зародыши, которые не десорбировались в газообразную фазу и послужили центрами будущих доменов. Средний размер доменов при температуре синтеза 650 $^\circ\text{C}$ не превышал 10 мкм. При повышении температуры возросло влияние десорбции, что привело к уменьшению концентрации зародышей доменов. В то же время скорость поверхностной диффузии увеличивалась, что способствовало увеличению размера доменов до 20 мкм при 700 $^\circ\text{C}$ (рис. 2, *b*) и до 80 мкм при 750 $^\circ\text{C}$ (рис. 2, *c*). Однако при росте температуры синтеза до 800 $^\circ\text{C}$, увеличения размера доменов не наблюдалось и некоторые домены были с трещинами, как показано на рис. 2, *d*. В работе [25] также наблюдали появление трещин для доменов WS_2 с увеличением температуры синтеза от 750–900 до 950 $^\circ\text{C}$. Мы предполагаем, что основной причиной появления трещин в наших доменах MoS_2 является длительная обработка в серно-перекисном растворе, которая приводит к увеличению шероховатости поверхности SiO_2 и тем самым, способствует растрескиванию доменов при высоких температурах.

На рис. 3 представлены результаты исследований влияния такого параметра как время синтеза на размер доменов MoS_2 и WS_2 . Видно, что с ростом времени синтеза латеральные размеры доменов MoS_2 и WS_2 увеличиваются. Для доменов MoS_2 при 5-минутном синтезе домены получаются небольшими (до 5 мкм) (рис. 3, *a*), но при 10-минутном синтезе они резко вырастают до 70 мкм (рис. 3, *b*) и до 90 мкм (рис. 3, *c*) при 20-минутном синтезе. Для доменов WS_2 получилась следующая зависимость размеров домена от времени синтеза: 10 мкм за 5 мин (рис. 3, *d*), 40 мкм за 10 мин

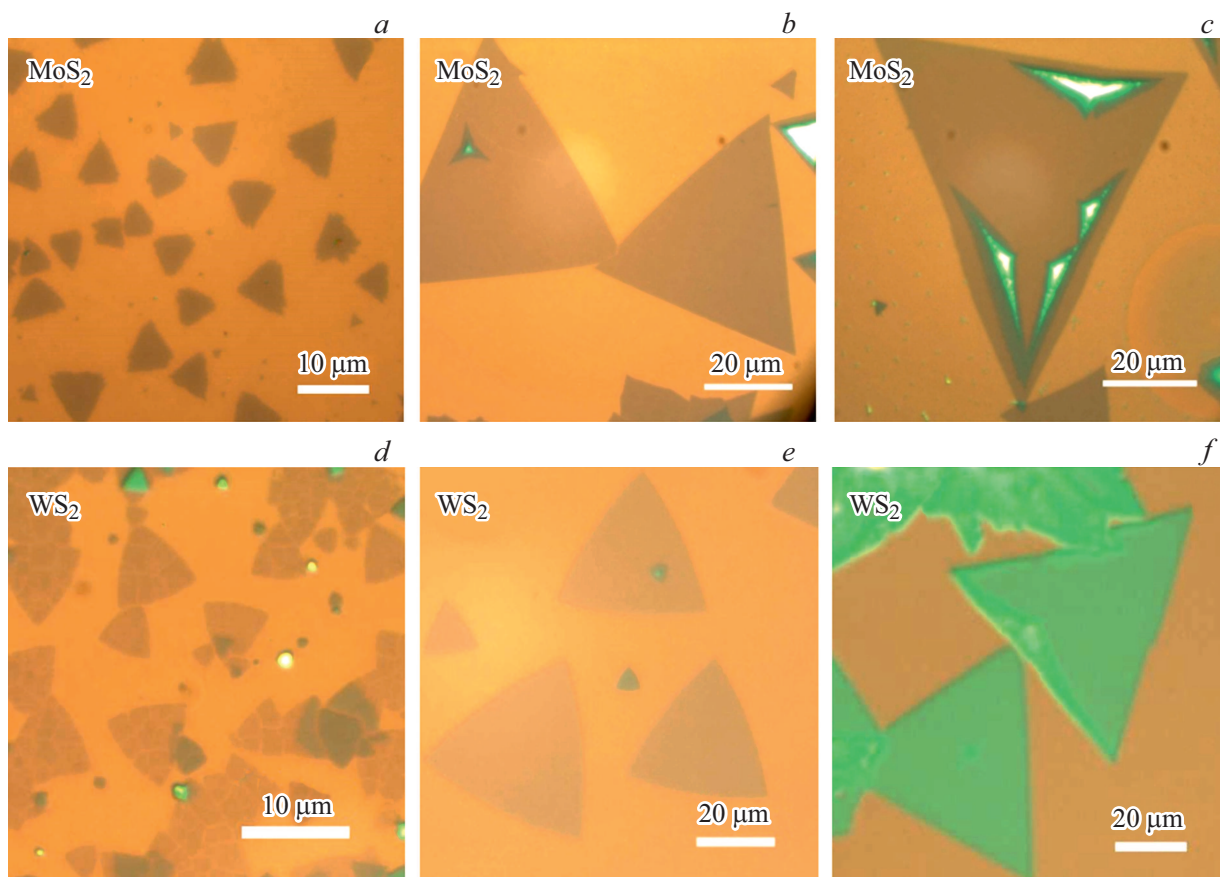


Рис. 3. Зависимость размеров доменов (*a, b, c*) MoS_2 и (*d, e, f*) WS_2 от времени синтеза на подложке SiO_2/Si : *a* — 5 мин; *b* — 10 мин; *c* — 20 мин. Температура синтеза 750°C для MoS_2 и 1000°C для WS_2 .

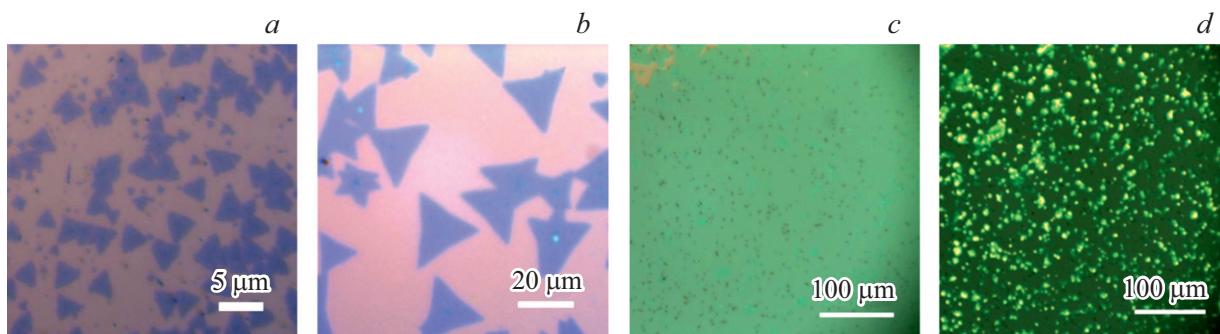


Рис. 4. Снимки на оптическом микроскопе доменов MoS_2 , выращенных при разных количествах MoO_3 : *a* — 1.5 мг, *b* — 3 мг, соотношение прекурсоров $\text{MoO}_3 : \text{S} = 1 : 66$; *c* — 4 мг и *d* — 6 мг, соотношение прекурсоров $\text{MoO}_3 : \text{S} = 1 : 180$. Синтез при 700°C в течение 15 мин на подложке SiO_2/Si .

(рис. 3, *e*) и 77 мкм за 20 мин (рис. 3, *f*). При дальнейшем увеличении времени синтеза до 30 мин образовывается сплошная пленка за счет слияния доменов больших размеров для MoS_2 .

Количество порошка MoO_3 , используемого в росте, также является очень важным фактором. Рост двумерных дихалькогенидов переходных металлов состоит из двух возможных процессов [26]: молекулы MoO_3 адсорбируются и диффундируют на поверхности подложки;

соединяются с атомами паров S и образуют MoS_2 . Эти два процесса непосредственно зависят от концентрации S и MoO_3 . Известно [27], что оптимальным соотношением прекурсоров MoO_3 и S для образования доменов MoS_2 является соотношение 1 : 66. Применяя это соотношение прекурсоров 1 : 66 при температуре 700°C и времени синтеза, равном 15 мин, мы синтезировали домены MoS_2 при разных количествах порошка MoO_3 : 1.5, 3, 4 и 6 мг. При количестве порошка MoO_3 ,

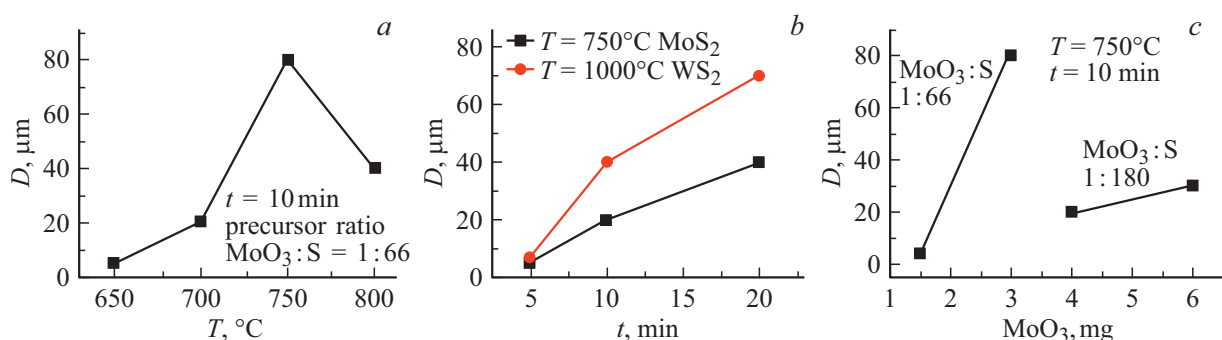


Рис. 5. Графики зависимости размеров доменов MoS_2 на подложке SiO_2/Si от температуры при 10 мин (а), от времени синтеза для доменов MoS_2 и WS_2 при температурах синтеза 750 и 1000°C соответственно (б) и количества прекурсора MoO_3 при 750°C в течение 10 мин (с).

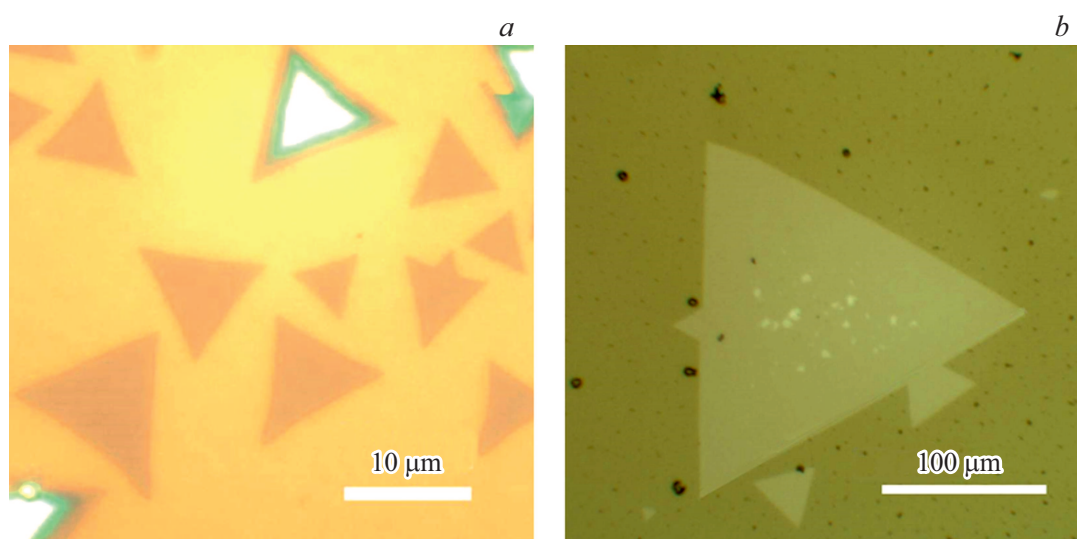


Рис. 6. Зависимость размеров доменов MoS_2 от вида подложки: а — SiO_2/Si , б — сапфир. Синтез происходил при одинаковых условиях: температура 700°C , время синтеза 10 мин.

равном 1.5 мг, образовывались домены MoS_2 со средними размерами, не превышающими 5 мкм (рис. 4, а). При количестве порошка MoO_3 , равном 3 мг, на подложке выросли домены MoS_2 с латеральными размерами от 20 до 80 мкм (рис. 4, б).

На рис. 5 просуммированы зависимости средних размеров доменов от разных параметров роста: температуры, времени и количества прекурсора MoO_3 . Из рис. 5, а видно, что оптимальной температурой роста является 750°C , время — 10–20 мин и количество прекурсора MoO_3 , равное 3 мг.

Обнаружено, что латеральные размеры доменов MoS_2 зависят от типа подложки. На рис. 6 показаны снимки доменов MoS_2 , выращенных на подложках SiO_2/Si и сапфира. В этом эксперименте процесс роста доменов MoS_2 происходил при температуре 700°C и времени синтеза 10 мин. Максимальные латеральные размеры доменов MoS_2 , синтезированных при 700°C , равны на SiO_2 — 20 мкм, на сапфире — 240 мкм соответственно.

Рассмотрим условия формирования сплошной пленки MoS_2 . При количествах порошка MoO_3 , равном 6 мг наблюдался рост многослойных пленок MoS_2 . Поэтому было выбрано количество порошка MoO_3 , равное 4 мг и для получения тонкой однородной пленки MoS_2 мы варьировали соотношение прекурсоров MoO_3 и S. Результаты представлены на рис. 7. Однородные монослойные пленки MoS_2 с площадью 64 мм^2 удалось вырастить при количествах порошка MoO_3 равном, 4 мг, и при соотношениях прекурсоров 1:180 (рис. 7, с). Эти параметры позволяли подавить рост многослойных доменов. Пленки были синтезированы при температуре 750°C , время синтеза — 15 мин, характерный размер доменов составил 10–15 мкм.

Толщины пленок и доменов MoS_2 и WS_2 измерялись с использованием атомно-силовой микроскопии. На рис. 8 для примера приведены снимки однослойных пленок MoS_2 (рис. 8, а) и треугольного домена WS_2 (рис. 8, б). Перед синтезом подложка SiO_2/Si обраба-

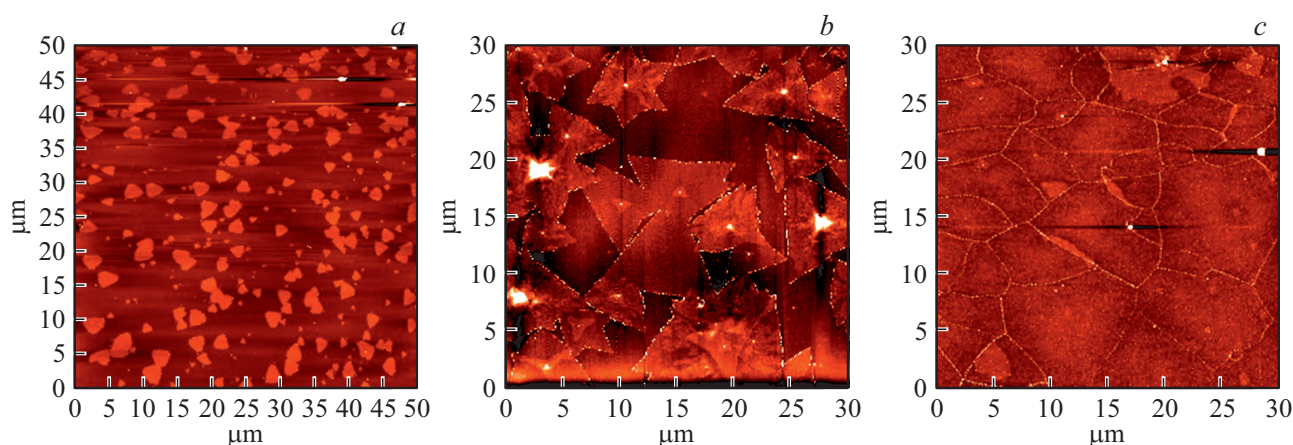


Рис. 7. АСМ снимки, показывающие формирования сплошной однослойной пленки MoS_2 синтезированной при температуре 750°C на подложке SiO_2/Si в зависимости от соотношения прекурсоров $\text{MoO}_3 : \text{S}$. *a* — 1 : 66, *b* — 1 : 99, *c* — 1 : 180.

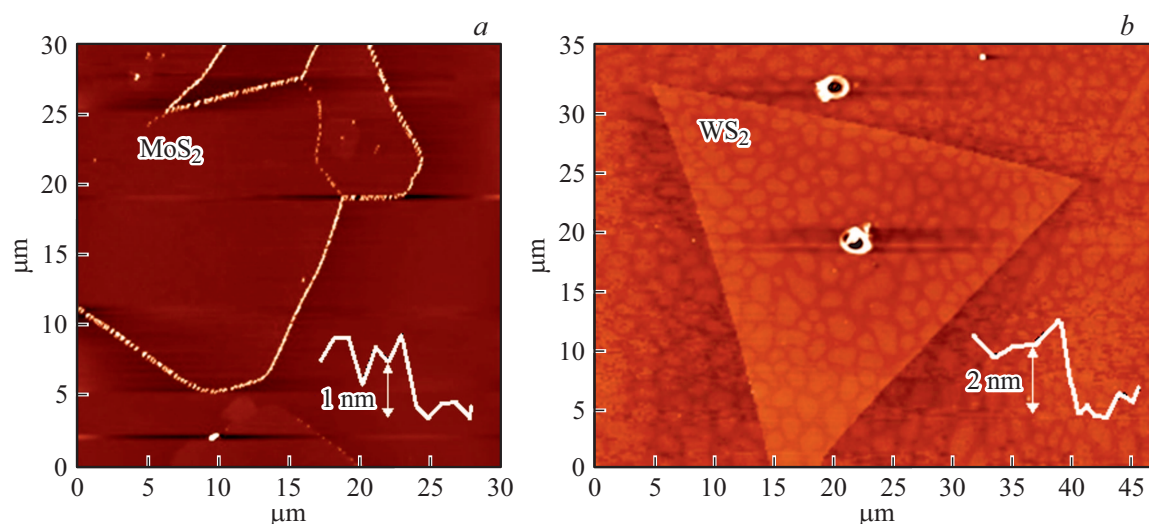


Рис. 8. АСМ снимки: *a* — однослойной пленки MoS_2 , выращенной при 750°C в течение 10 мин; *b* — домена WS_2 , выращенного при 950°C в течение 15 мин. В обоих случаях использовалась подложка SiO_2/Si .

тывалась в серно-перекисном растворе для увеличения шероховатости от 1 до 10 нм, поскольку на гладкой поверхности SiO_2 домены MoS_2 и WS_2 не синтезировались вплоть до 30 мин. Шероховатость подложки на рис. 8, *a* не видна, поскольку время обработки в серно-перекисном растворе было небольшое (5 мин), но такой обработки было уже достаточно для роста MoS_2 . На рис. 8, *b* видна зернистая структура подложки поверхности SiO_2/Si , так как в этом случае поверхность SiO_2/Si обрабатывалась в серно-перекисном растворе в течение 10 мин. Измеряемая толщина домена WS_2 на структурированной подложке составила 2 нм, что больше известных опубликованных данных 0.7 нм [28]. Такое расхождение обусловлено шероховатостью подложки.

Энергодисперсионный анализ позволил определить элементный состав домена MoS_2 : молибден (0.19 ат%), сера (0.48 ат%), кремний (28.4 ат%), кислород

(70.9 ат%), что в целом соответствует MoS_2 на подложке SiO_2 . Следует отметить, что спектральные пики молибдена и серы расположены на значениях ~ 2.3 кэВ и имеют лишь незначительные отклонения относительно друг друга, что уменьшало точность разделения линий элементов. Тем не менее было видно, что атомное содержание серы в 2 раза превышает атомное содержание молибдена.

Нами были зарегистрированы спектры КРС для однослойных, двухслойных и многослойных пленок MoS_2 и WS_2 (рис. 9). Известно [29–31], что в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) MoS_2 наблюдаются два наиболее интенсивных пика: колебательная мода в плоскости $E_{2g} \sim 386 \text{ см}^{-1}$ и колебательная мода вне плоскости $A_{1g} \sim 405 \text{ см}^{-1}$. С увеличением числа слоев наблюдается увеличение частоты моды E_{2g} вертикальных колебаний, тогда как у моды A_{1g} будет уменьшаться частота. Это происходит вследствие того, что с увеличе-

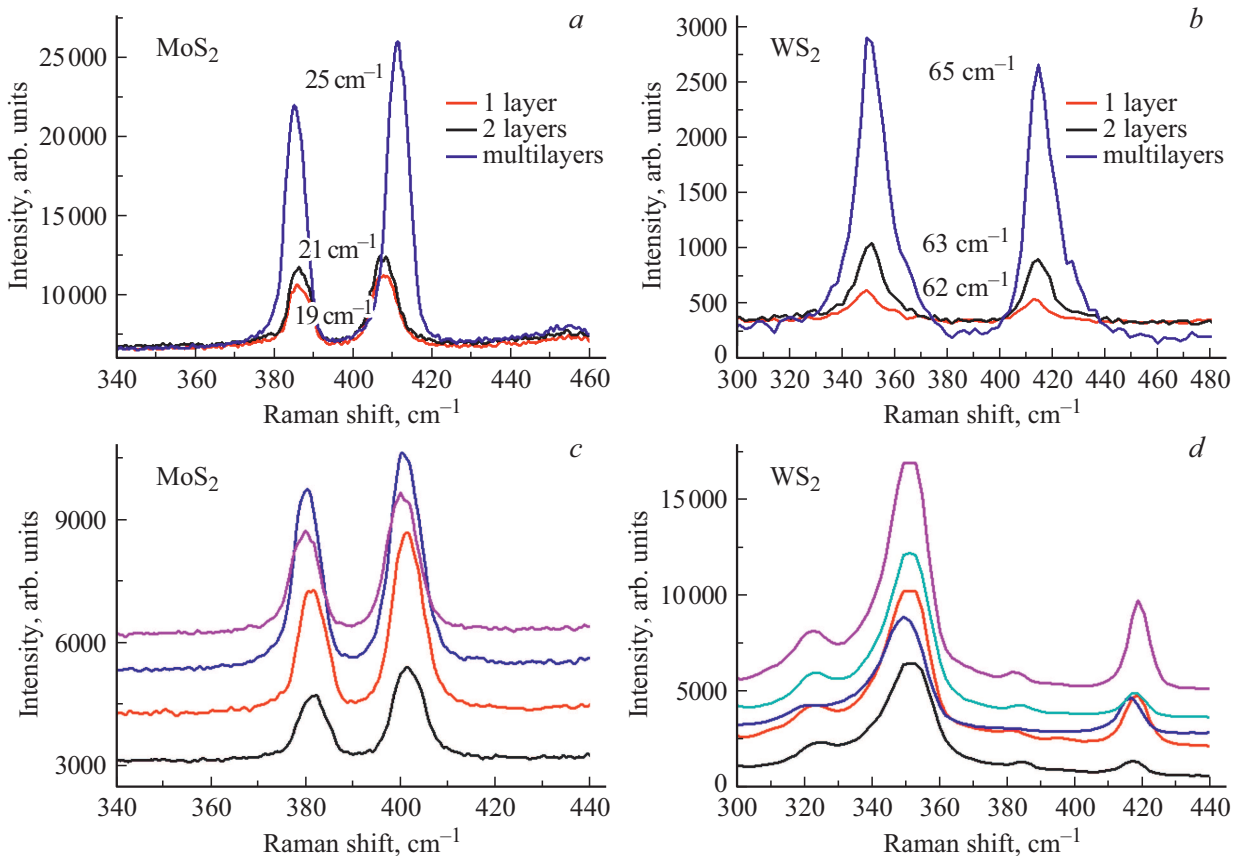


Рис. 9. Спектры КРС для пленок, синтезированных на подложке SiO_2/Si : *a* — MoS_2 , *b* — WS_2 . Возбуждение синим лазером с длиной волны 473 нм (*c, d*). Спектры КРС: *a* — измеренные в разных местах монослойной пленки MoS_2 (*c*) (возбуждение синим лазером с длиной волны 473 нм) и на разных доменах WS_2 (*d*), равномерно распределенных по подложке (возбуждение зеленым лазером с длиной волны 532 нм).

нием количества слоев возрастают силы ван-дер-ваальса, которые в свою очередь подавляют колебания атомов вдоль вертикальной плоскости. Разница частот между пиками E_{2g} и A_{1g} позволяет определить количество слоев MoS_2 . Для пленок WS_2 характерны два аналогичных пика E_{2g}^1 при 351 см^{-1} и A_{1g} при 420 см^{-1} [32]. Из-за большей массы атома вольфрама фононные полосы смещены по сравнению с MoS_2 в сторону более низких частот [11]. У моды A_{1g} происходит красное смещение 3 см^{-1} в случае перехода от нескольких слоев к монослою, а у моды E_{2g}^1 , напротив, имеет место сдвиг в синюю область на 0.5 см^{-1} . Такое поведение позволяет использовать спектроскопию комбинационного рассеяния в качестве метода определения количества слоев в MoS_2 и WS_2 [9,33]. На рис. 9, *a* представлены спектры КРС пленок MoS_2 с разным количеством слоев. Разница частот между модами выращенного MoS_2 равнялась $\Delta\nu = 19 \text{ см}^{-1}$ для однослойного MoS_2 , $\Delta\nu = 21 \text{ см}^{-1}$ для двухслойного и $\Delta\nu = 25 \text{ см}^{-1}$ для многослойного, что соответствует данным [9,33]. На рис. 9, *b* показаны спектры КРС для пленок WS_2 . Разница частот между двумя колебательными модами составляет 62 см^{-1} для однослойной пленки, 63 см^{-1} для двухслойной и 65 см^{-1}

для многослойной соответственно, что также согласуется литературными данными [34].

На рис. 9, *c, d* приведены спектры КРС, измеренные в разных местах пленок MoS_2 и WS_2 . Для пленок MoS_2 разница частот между модами во всех областях одинакова и равна 19 см^{-1} . Никаких видимых изменений интенсивности мод и частот не наблюдается. В целом анализ спектров показывает, что выращенные монослойные пленки MoS_2 обладают высокой однородностью.

3.1. Фотолюминесценция выращенных пленок MoS_2 и WS_2

Однослойные пленки MoS_2 и WS_2 демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию (ФЛ). В двух-, трехслойных пленках интенсивность люминесценции резко падает. Этот эффект обусловлен тем, что однослойные пленки MoS_2 и WS_2 являются прямыми полупроводниками. В то же время двух-, трехслойные пленки MoS_2 и WS_2 — непрямые полупроводники, поэтому для них эффективность люминесценции существенно ниже. На рис. 10 показаны спектры люминесценции од-

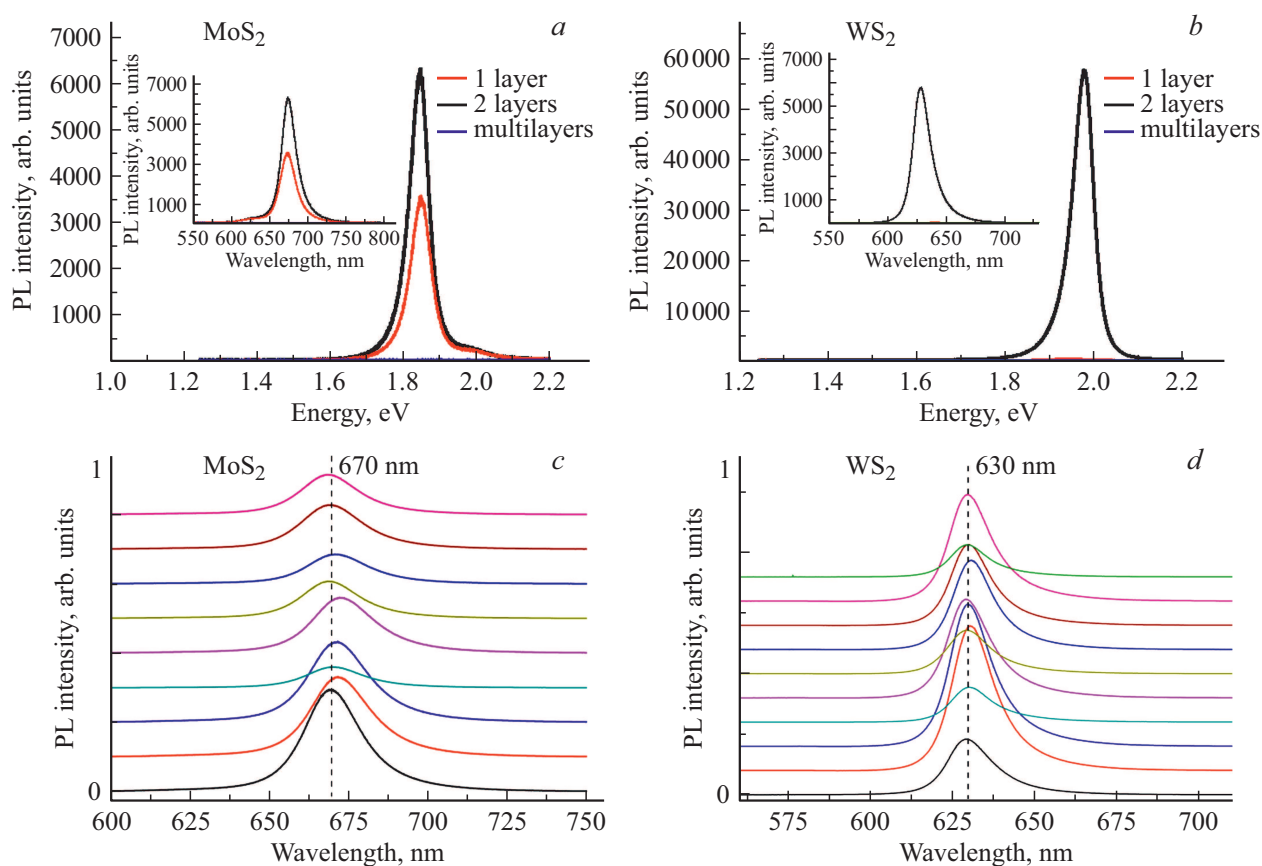


Рис. 10. Спектры люминесценции пленок: *a* — MoS₂, *b* — WS₂, синтезированных на подложке SiO₂/Si. (*c, d*) Спектры люминесценции, снятые в разных местах пленок: *a* — MoS₂, *b* — WS₂. Возбуждение проводилось с помощью полупроводникового лазера с длиной волны излучения 532 нм.

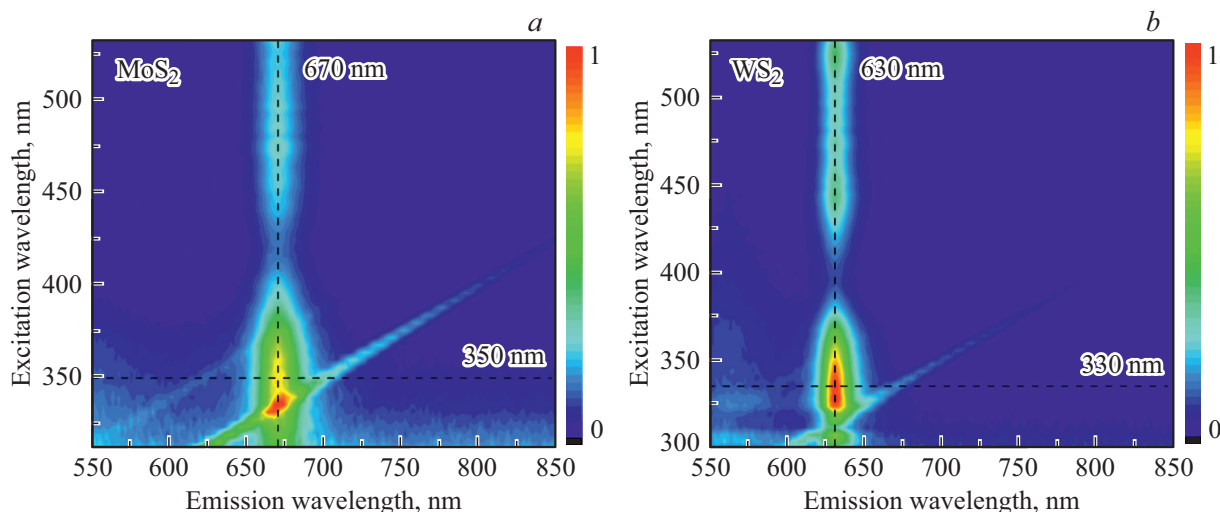


Рис. 11. Зависимость интенсивности ФЛ (отображено цветом) от длины волны люминесценции и длины волны возбуждения для монослойных пленок: *a* — MoS₂, *b* — WS₂.

нослойных, двухслойных и многослойных пленок MoS₂ и WS₂ при идентичном возбуждении (532 нм, 2.33 эВ).

Видно, что однослойная пленка MoS₂ имеет наибольшую интенсивность свечения при 670 ± 2 нм, в двухслойной пленке интенсивность свечения уменьшилась

в 2 раза, в многослойной пленке свечение отсутствует. Для однослойных пленок WS₂ имеет место люминесценция при 630 ± 2 нм, двухслойная и многослойная пленки не светятся. В статье [35] проводился синтез WS₂ на подложке из нитрида бора. Авторы получили

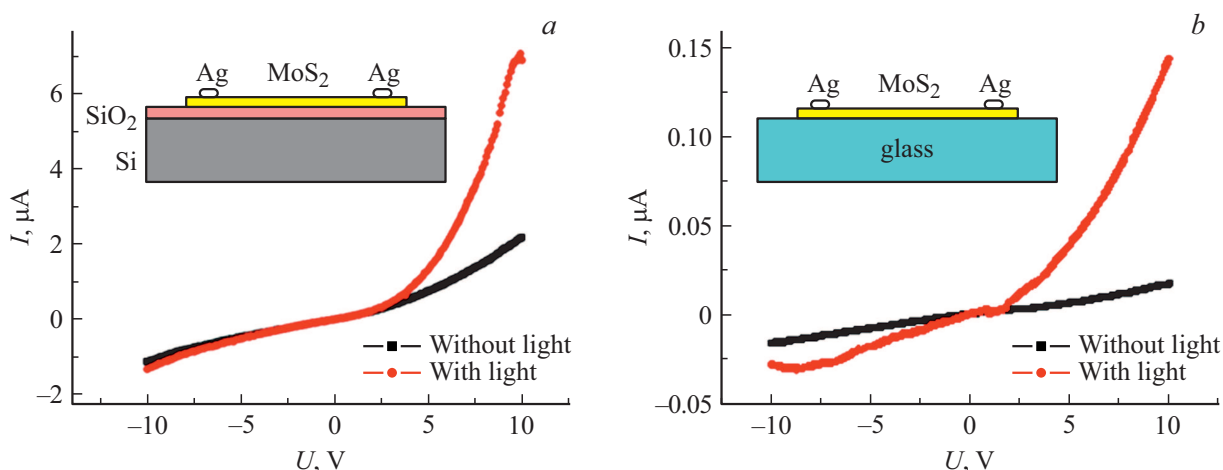


Рис. 12. Вольт-амперные характеристики структур: *a* — MoS₂/SiO₂, *b* — MoS₂/стекло. Серебряные контакты.

узкий пик люминесценции (ширина пика на полувысоте ~ 26 мэВ), что связано с высоким качеством синтезированных пленок. Для нашей пленки WS₂ ширина пика люминесценции на полувысоте равна 56 мэВ. Это скорее всего обусловлено относительно высокой шероховатостью оксида кремния, на котором был осуществлен рост WS₂. Перед синтезом подложки SiO₂ подвергались травлению в серно-перекисном растворе, которое приводило к возрастанию шероховатости поверхности вплоть до 10 нм. В работе [36] ширина пика ФЛ на полувысоте для синтезированной пленки WS₂ составляла 50–55 мэВ, а в работе [37] — 75 мэВ. Так как уменьшение ширины пика ФЛ, как правило, связано с высоким качеством выращенной пленки, можно утверждать, что нам удалось найти оптимальные режимы роста.

Спектры ФЛ, зарегистрированные в разных местах пленок MoS₂ и WS₂, приведены на рис. 10, *c, d*. Хорошая воспроизводимость пиков ФЛ при измерениях в разных местах синтезированных пленок показывает, что пленки MoS₂ и WS₂ являются однослойными и достаточно однородными.

Спектральная карта фотолюминесценции: зависимость интенсивности ФЛ от длины волны люминесценции и длины волны возбуждения, для пленок MoS₂ и WS₂ представлена на рис. 11. На картах ФЛ основной вклад вносит люминесценция, образующаяся при излучательной межзонной рекомбинации электронов и дырок в монослое MoS₂ и WS₂. Согласно измерениям, спектр возбуждения ФЛ MoS₂ имеет широкий максимум на 350 ± 5 нм, а спектр возбуждения ФЛ WS₂ — максимум на 330 ± 5 нм.

3.2. Электрические свойства синтезированных пленок

На рис. 12 представлены вольтамперные характеристики (ВАХ) пленок MoS₂ на подложке SiO₂ (рис. 12, *a*), пленка MoS₂, перенесенная на стекло (рис. 12, *b*). В обо-

их случаях сделаны серебряные контакты в латеральной плоскости.

Из рис. 12 видно, что ВАХ структуры MoS₂/SiO₂ и MoS₂/стекло с серебряными контактами в темноте являются практически линейными. Освещение галогеновой лампой показало, что пленки MoS₂ обладают фоточувствительностью в видимой области спектра.

4. Обсуждение результатов

Суммируя описанное выше, можно сделать заключение, что оптимальными условиями для роста MoS₂ являются следующие параметры синтеза: температура 750°C, время роста 10 мин, количество порошка MoO₃, равное 4 мг, при соотношениях прекурсоров 1 : 180. Эти параметры синтеза позволяют на подложке SiO₂/Si вырастить домены MoS₂ с размером стороны треугольника 80 мкм. Оригинальность наших условий синтеза состоит еще в следующем. Для получения монослойной пленки MoS₂ мы обеспечивали слабый поток газа MoO₃ путем прикрывания пластинкой кремния тигля с порошком MoO₃. Для дальнейшего уменьшения потока газа MoO₃ подложки SiO₂/Si были прикрыты кварцевым экраном. Сплошная монослойная пленка MoS₂ площадью 64 мм² выросла именно в этом случае. Без обеспечения капиллярного эффекта растет более толстая пленка. Нужно отметить, что в сплошной пленке средний размер доменов достаточно большой — 10–15 мкм.

В случае WS₂ максимальный размер доменов на SiO₂/Si также достигает 80 мкм на SiO₂, а на наноструктурированном сапфире — 240 мкм. Для синтеза WS₂ на SiO₂ найдено, что оптимальными условиями синтеза являются: температура 1000°C, время 20 мин, скорость потока 25 см³/мин, количество порошка серы 230 мг. При таких условиях росли треугольные домены с латеральными размерами до 40–80 мкм. Однако сплошную монослойную пленку WS₂ сформировать не удалось.

В целом переход от выращивания отдельных доменов MoS_2 и WS_2 к росту монослойных пленок и гетероструктур на их основе, которое наблюдается в последнее время [38,39], является важным шагом к использованию 2D пленок MoS_2 и WS_2 для создания структур нового поколения.

Рост отдельных крупных монокристаллических доменов позволяет получать предельно возможные для данных материалов параметры, что делает это направление работ также востребованным. Сравним полученные размеры с данными других известных работ. В случае роста MoS_2 на SiO_2/Si максимальные размеры до 146 мкм были продемонстрированы в [40] и получены при 760°C. Самые большие и кристаллографически ориентированные домены MoS_2 растут на поверхности сапфира с латеральными размерами до 15 мкм благодаря наличию террас высотой до 0,22 нм на поверхности сапфира [41]. В данной работе террасы на сапфире были получены отжигом при температуре 1000°C в течение 1 ч. Размер террас увеличивался до 0,5 мкм и в результате размер доменов MoS_2 составил 240 мкм. Такой подход позволял формировать домены большой площади. Таким образом, полученные нами монослойные домены по размерам приблизительно равны либо превышают размеры доменов, получаемых другими группами.

В статье [24] авторам удалось синтезировать домены WS_2 на SiO_2 размером до 120 мкм. На подложке из сапфира были синтезированы домены WS_2 размерами до 50 мкм [32]. По-видимому, смена подложки SiO_2 на сапфировую в случае синтеза WS_2 не приводит к резкому увеличению размера домена. В случае подложек из нитрида бора были выращены домены WS_2 размерами 2 мкм [35]. На подложках из золотой фольги размеры доменов WS_2 у разных авторов разные: 1 мм [14], в пределах от 100 нм до 1 мкм [15]. В работе [17] приводятся данные по монослойным доменам WS_2 : с латеральными размерами ~ 20 мкм. В работе [42] авторы продемонстрировали рост доменов WS_2 большого размера (до 178 мкм) методом химического осаждения из газовой фазы (750°C, время 5 мин на подложке SiO_2/Si 300 нм) посредством одной стадии прямого сульфирования порошков WO_3 1 мг и серы с 100 мг. Полученные нами монослойные домены WS_2 превышают размеры доменов, приведенные во многих публикациях. Исключение составляют только результаты роста на золотой фольге [14], однако такой рост требует переноса на диэлектрические подложки.

В целом двумерные пленки MoS_2 и WS_2 обладают уникальными свойствами, а в сочетании с возможностью их использования в гетероструктурах с графеном являются перспективными для большого спектра приложений в области нанoeлектроники, фотоники и оптоэлектроники, в частности для создания транзисторов, фототранзисторов, фотодатчиков, элементов памяти, солнечных элементов, различных сенсоров и т. п.

5. Заключение

Проведен синтез однослойных, двухслойных, многослойных доменов и пленок MoS_2 и WS_2 на различных подложках: SiO_2 , сапфир. Найдено, что условиями роста доменов MoS_2 и WS_2 с наибольшими латеральными размерами являются температуры синтеза 750°C для MoS_2 с весовым соотношением прекурсоров $\text{MoO}_3 : \text{S} 1 : 66$ и для WS_2 температуры синтеза 1000°C, скорость потока 25 см³/мин, количество порошка серы 230 мг. Показано влияние типа подложек на размеры доменов MoS_2 : 250 мкм — на сапфире, 80 мкм — на SiO_2 . Таким образом, полученные нами монослойные домены по размерам приблизительно равны либо превышают размеры доменов, получаемых другими группами. Была получена монослойная пленка MoS_2 площадью 64 мм², толщина и однородность которой доказываются измерениями спектров комбинационного рассеяния света в разных местах пленки.

Выращенные домены и пленки прошли комплексную характеристику. Измерены спектры КРС синтезированных пленок, которые продемонстрировали два характерных пика, соответствующих колебаниям атомов в MoS_2 и WS_2 . Разница частот между этими пиками соответствовала известным значениям в зависимости от толщины синтезированных пленок. Измерены спектры люминесценции однослойных и двухслойных пленок MoS_2 , демонстрирующие пик ФЛ с максимумом на 670 ± 2 нм, и спектры однослойных пленок WS_2 , демонстрирующие пик ФЛ с максимумом на 630 ± 2 нм. Проведены измерения спектров КРС и люминесценции вдоль поверхности пленок MoS_2 и WS_2 , которые показали однородность синтезированных пленок MoS_2 и WS_2 . Показано, что вольт-амперные характеристики синтезированных пленок являются фоточувствительными в видимой области спектра.

Двумерные пленки MoS_2 , и WS_2 благодаря своим уникальным свойствам и возможностям их использования в гетероструктурах с графеном являются перспективными для большого спектра приложений в области нанoeлектроники, фотоники и оптоэлектроники.

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 18-42-140005, № 19-32-50034_мол_нр и № 18-32-00730 мол_а.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] И.В. Антонова. ФТП. **50**, (1), 67 (2016).
- [2] Y. Zhang, Y. Yao, M.G. Sendeku, L.Yin, X. Zhan, F. Wang, J. He. Adv. Mater., **31**, (41), 1901694 (2019).

- [3] W. Zhao, R.M. Ribeiro, M. Toh, A. Carvalho, C. Kloc, A.H. Castro Neto, G. Eda. *Nano Lett.*, **13**, 5627 (2013).
- [4] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz. *Phys. Rev. Lett.*, **105** (13), 136805 (2010).
- [5] W. Zhao, Z. Gjprnnevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P.H. Tan, G. Eda. *ACS Nano*, **7** (1), 791 (2012).
- [6] Q. Zeng, Z. Liu. *Adv. Electron. Mater.*, **4**, 1700335 (2018).
- [7] H.R. Gutiérrez, N. Perea-López, A.L. Elías, A. Berkdemir, B. Wang, R. Lv, F. López-Urías, V.H. Crespi, H. Terrones, M. Terrones. *Nano Lett.*, **13** (8), 3447 (2012).
- [8] G.Z. Magda, J. Pető, G. Dobrik, G. Hwang, L.P. Biró, L. Tpasztó. *Sci. Rep.*, **5**, 14714 (2015).
- [9] A. Berkdemir, H.R. Gutiérrez, A.R. Botello-Méndez, N. Perea-López, A.L. Elías, C.-I. Chia, B. Wang, V.H. Crespi, F. López-Urías, J.-C. Carlier, H. Terrones, M. Terrones. *Sci. Rep.*, **3**, 1755 (2013).
- [10] Y. Zhan, Z. Liu, S. Najmaei, P.M. Ajayan, J. Lou. *Small*, **8** (7), 966 (2012).
- [11] S.L. Wong, H. Liu, D. Chi. *Progr. Crystal Growth and Characterization Mater.*, **62** (3), 9 (2016).
- [12] A. Özden, F. Ay, C. Sevik, N.K. Perkgöz. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56** (6S1), 06GG05 (2017).
- [13] N. Kumar, R. Tomar, N. Wadehra, M.M. Devi, B. Prakash, S. Chakraverty. *Cryst. Res. Technol.* **53**, 1800002 (2018).
- [14] Y. Gao, Z. Liu, D.-M. Sun, L. Huang, L.-P. Ma, L.-C. Yin, T. Ma, Z. Zhang, X.-L. Ma, L.-M. Peng, H.-M. Cheng, W. Ren. *Nature Commun.* **6**, 8569 (2015).
- [15] Y. Zhang, J. Shi, G. Han, M. Li, Q. Ji, D. Ma, Y. Zhang, C. Li, X. Lang, Y. Zhang, Z. Liu. *Nano Research*, **8** (9), 2881 (2015).
- [16] Q. Ji, Y. Zhang, Y. Zhang, Z. Liu. *Chem. Soc. Rev.*, **44** (9), 2587 (2015).
- [17] L. Su, Y.Yu, L. Cao, Y. Zang. *Nano Research*, **8** (8), 2686 (2015).
- [18] A.K. Geim, I.V. Grigorieva. *Nature*, **499**, 419 (2013).
- [19] H. Ago, H. Endo, P. Solís-Fernández, R. Takozawa, Y. Ohta, Y. Fuigita, K. Yamamoto, M. Tsuji. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, **7** (9), 5265 (2015).
- [20] H. Henck, Z.B. Aziza, D. Pierucci, F. Laorine, F. Reale, P. Palczynski, J. Chaste, M.G. Silly, F. Bertran, P. Le Fèvre, E. Lhuillier, T. Wakamura, C. Mattevi, J.E. Rault, M. Calandra, A. Ouerghi. *Phys. Rev. B*, **97** (15), 155421 (2018).
- [21] B.L. Li, J. Wang, H.L. Zou, S. Garaj, C.T. Lim, J. Xie, N.B. Li, D.T. Leong. *Adv. Functional Mater.*, **26** (39), 7034 (2016).
- [22] S. Barua, H.S. Dutta, S. Gogoi, R. Devi, R. Khan. *ACS Appl. Nanomater.*, **1** (1), 2 (2017).
- [23] N. Lanzillo, A.G. Birdwell, M. Amani, F.J. Crowne, P.B. Shah, S. Najmaei, Z. Liu, P.M. Ajayan, J. Lou, M. Dubey, S.K. Nayak, T.P. O'Regan. *Appl. Phys. Lett.*, **103** (9), 093102 (2013).
- [24] H. Liu, J. Lu, K. Ho, Z. Hu, Z. Dang, A. Carvlho, H.R. Tan, E.S. Tok, C.H. Sow. *Nano Lett.*, **16** (9), 5559 (2016).
- [25] P. Liu, T. Luo, J. Xing, H. Xu, H. Hao, H. Liu, J. Dong. *Nanoscale Res. Lett.*, **12** (1), 558 (2017).
- [26] Y. Jung, E. Ji, A. Capasso, G.H. Lee. *J. Korean Ceramic Soc.*, **56** (1), 24 (2019).
- [27] S. Wang, Y. Rong, Y. Fan, M. Pacios, H. Bhasharan, K. He, J.H. Warner. *Chem. Mater.*, **26** (22), 6371 (2014).
- [28] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *Успехи физ. наук*, **168** (10), 1083 (1998).
- [29] S. Mignuzzi, A.J. Pollard, N. Bonini, B. Brennan, I.S. Golmore, M.A. Pimenta, D. Richards, D. Roy. *Phys. Rev. B*, **91** (19), 195411 (2015).
- [30] S.Y. Chen, C. Zeng, M.S. Ruhrer, J. Yan. *Nano Lett.*, **15** (4), 2526 (2015).
- [31] G. Plechinger, S. Heydrich, J. Fuhrer, J. Eroms, D. Weiss, C. Schüller, T. Korn. *Appl. Phys. Lett.*, **101** (10), 101906 (2012).
- [32] Y. Zhang, Y. Zhang, Q. Ji, J. Ju, H. Yuan, J. Shi, T. Gao, D. Ma, M. Liu, Y. Chen, X. Song, H.Y. Hwang, Y. Cui, Z. Liu. *ACS Nano*, **7** (10), 8963 (2013).
- [33] Y. Niu, S. Gonzalez-Abad, R. Frisenda, P. Marauhn, M. Drüppel, P. Gant, R. Schmidt, N.S. Taghavi, D. Barcons, A.J. Molina-Mendoza, S. Michaelis De Vasconcelos, R. Bratschitsch, D. Perez De Lara, M. Rohlfing, A. Castellanos-Gomez. *Nanomater.*, **8** (9), 725 (2018).
- [34] W. Zhao, Z. Ghorannevis, K.K. Amara, J.R. Pang, M. Toh, X. Zhang, C. Kloc, P.H. Tan, G. Eda. *Nanoscale*, **5** (20), 9677 (2013).
- [35] M. Okada, T. Sawazaki, K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Hibino, H. Shinohara, R. Kitaura. *ACS Nano*, **8** (8), 8273 (2014).
- [36] H. Zeng, G.-B. Liu, J. Dai, Y. Yan, B. Zhu, R. He, L. Xie, S. Xu, X. Chen, W. Yao, X. Cui. *Sci. Rep.*, **3**, 1608 (2013).
- [37] A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine. *Phys. Rev. B*, **83**, (24), 245213 (2011).
- [38] Y. Kim, H. Bark, B. Kang, C. Lee. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, **11**(13), 12613 (2019).
- [39] K.M. Nazif, A. Kumar, M.T.M. de Menezes, K. Saraswat. *Wide Bandgap Mater., Dev. and Applications IV*, **11126**, 1112606 (2019).
- [40] J.Y. Chen, L. Liu, C.X. Li, J.P. Xu. *Chinese Phys. Lett.*, **36** (3), 037301 (2019).
- [41] D. Dumcenco, D. Ovchinnikov, K. Marinov, P. Lazić, M. Gilbertini, N. Marzari, O.L. Sanchez, Y.-C. Kung, D. Krsnozhon, M.-W. Chen, S. Bertolazzi, P. Gillet, A. Fontcuberta i Morral, A. Redonovic, A. Kis. *ACS Nano*, **9** (4), 4611 (2015).
- [42] C. Cong, J. Shang, X. Wu, B. Cao, N. Peimyoo, C. Qiu, L. Sun, T. Yu. *Adv. Optical Mater.*, **2** (2), 131 (2014).

Редактор Г.А. Оганесян

Investigation of MoS₂ and WS₂ two-dimensional films properties synthesized by a chemical vapor deposition

S.A. Smagulova¹, P.V. Vinokurov¹, A.A. Semenova¹,
E.I. Popova¹, F.D. Vasylieva¹, E.D. Obratsova^{2,3},
P.V. Fedotov^{2,3}, I.V. Antonova⁴

¹ Ammosov North-Eastern Federal University,
677000 Yakutsk, Russia

² Prokhorov General Physics Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

³ Moscow Institute of Physics and Technology,
141701 Dolgoprudny, Russia

⁴ Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract In this work, molybdenum disulfide and tungsten disulfide films were synthesized by chemical vapor deposition (CVD). A set of optimal synthesis parameters (temperature, time, amount and ratio of precursors) was found that allow one to grow MoS₂ domains with maximum lateral sizes up to 250 μm on sapphire, and MoS₂ and WS₂ domains up to 80 μm on SiO₂. As a result of synthesis, homogeneous single-layer MoS₂ films were obtained. The Raman spectra of the synthesized films have two characteristic peaks corresponding to atomic vibrations in MoS₂ and WS₂. Photoluminescence (PL) of single and double layer MoS₂ films with a maximum PL intensity of 670 ± 2 nm and single layer WS₂ films with a maximum of 630 ± 2 nm was detected. The PL spectral maps, the dependence of the PL intensity on the luminescence wavelength and on the wavelength of the exciting light, were measured. According to measurements, the PL excitation spectrum of MoS₂ has a maximum at 350 ± 5 nm, and the WS₂ PL excitation spectrum has a maximum at 330 ± 5 nm. The *I*–*V* characteristics of the synthesized films are photosensitive in the visible region of the spectrum.