

Поляризационные процессы в тонких слоях аморфного MoS₂, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления

© А.А. Кононов¹, Р.А. Кастро Арата¹, Д.Д. Главная¹, В.М. Стожаров¹, Д.М. Долгинцев¹, Ю. Сайто², П. Фонс², Н.И. Анисимова¹, А.В. Колобов^{1,2}

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия

² Национальный институт передовых промышленных наук и технологий, 305-8565 Цукуба Централ 5, 1-1-1 Хигаси, Цукуба, Япония

E-mail: rakot1991@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 января 2020 г.

В окончательной редакции 17 января 2020 г.

Принята к публикации 17 января 2020 г.

Представлены результаты исследования поляризационных процессов в тонких слоях аморфного дисульфида молибдена MoS₂ методом диэлектрической спектроскопии. Обнаружен процесс дипольно-релаксационной поляризации, произведен расчет микропараметров системы, определено время релаксации процесса дипольной поляризации, а также энергия активации релаксационного процесса E_a и энергия активации проводимости E_σ . Схожесть значений энергии активации релаксационного процесса E_a и процесса переноса заряда E_σ позволяет предположить, что оба процесса появляются в системе благодаря одному и тому же механизму переноса.

Ключевые слова: дисульфид молибдена, дихалькогениды переходных металлов, процессы переноса.

DOI: 10.21883/FTP.2020.05.49262.9345

1. Введение

В последние годы на передний фронт науки вышел такой класс халькогенидных материалов как дихалькогениды переходных металлов (ДХПМ), с общей формулой MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se, Te). ДХПМ, являющиеся непрямыми полупроводниками в объемном виде, оказались в центре внимания после того, как было обнаружено, что в пределе монослоя они становятся прямыми полупроводниками [1]. Кроме того, обнаружены другие уникальные свойства этих материалов, такие как сильное спин-долинное взаимодействие, открывшее новое направление в спинтронике, названное „valleytronics“ [2–4]; были продемонстрированы приборы на основе ДХПМ, от полевых транзисторов [5] до лазеров [6] и устройств прозрачной и гибкой электроники.

Цель данной работы — выявление особенностей поляризационных процессов в тонких слоях аморфного дисульфида молибдена MoS₂ методом диэлектрической спектроскопии, расчет микропараметров системы, определяющих возможное расширение ее практического применения.

2. Методика эксперимента

Тонкие пленки дисульфида молибдена толщиной 50 нм были получены методом ВЧ магнетронного распыления при комнатной температуре на кремниевые подложки.

Структурные особенности образцов исследовались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7. Полученные дифрактограммы, измеренные при больших углах рассея-

ния рентгеновских лучей в диапазоне от 10 до 80°, указывают на аморфный характер структуры исследуемых пленок.

Исследование элементного состава образцов производилось с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM) Carl Zeiss EVO 40 методом рентгено-спектрального микроанализа с использованием энергодисперсионного и волнодисперсионного спектрометров (EDS, WDS).

На нескольких случайно выбранных точках образца получены спектры атомарного содержания. Пропорциональное содержание элементов молибдена и серы в атомных процентах составляло 0.96:1.84, что с учетом точности метода соответствует составу мишени.

Диэлектрические спектры (ДС) и спектры электропроводности исследуемых тонких пленок MoS₂ измеряли на спектрометре „Concept-81“ (Novocontrol Technologies GmbH) в диапазоне частот $f = 100–10^6$ Гц при $T = 303–403$ К с приложенным напряжением $U = 1.0$ В.

Спектрометр состоит из генератора переменного напряжения, подключенного к образцу и анализатора тока, который измеряет величину тока и его фазовый сдвиг относительно напряжения генератора.

На образец подается переменное напряжение:

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t), \quad (1)$$

измеряется величина электрического тока, проходящего через образец:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi). \quad (2)$$

Комплексное сопротивление определяется соотношением

$$Z^*(\omega) = R + \frac{1}{i\omega C} = Z' + iZ'' = \frac{U_0}{I^*(\omega)}, \quad (3)$$

комплексная проводимость выражается через полное сопротивление:

$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = \frac{-iS}{\omega Z^*(\omega)d}. \quad (4)$$

Спектры комплексной диэлектрической проницаемости рассчитывались из спектров импеданса (3) по следующей формуле:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega)} \frac{1}{C_0}, \quad (5)$$

где $C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d}$ — емкость пустой ячейки.

ДС анализировали с помощью двухпараметрической эмпирической функции Гаврильяка-Негами (ГН) (6) с использованием программного обеспечения Winfit:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)\alpha_{HN}\beta_{HN}}. \quad (6)$$

Данный метод успешно применяется при изучении поляризационных процессов в системах с различной степенью структурной неупорядоченности [7–9].

Диэлектрические свойства материала характеризуют его поведение в электрическом поле. Методы диэлектрической спектроскопии используются для изучения структуры и свойств различных материалов (керамика, полимеры, стекла, жидкие кристаллы, полупроводники, биологические системы). Эти методы позволяют непосредственно отслеживать ориентацию дипольных моментов в широком диапазоне частот и температур. Анализируя диэлектрические спектры, полученные в результате измерений, можно определить различные диэлектрические и термодинамические параметры исследуемых систем, такие как время релаксации τ кинетических единиц, энергия активации релаксационного процесса E_a .

3. Результаты и обсуждения

3.1. Диэлектрическая релаксация

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ε' при комнатной температуре представлена на рис. 1.

Из рисунка видно, что ε' увеличивается с понижением частоты. При понижении частоты электрического поля в процесс поляризации включаются все более инертные кинетические единицы, резко увеличивая общую поляризованность образца, что на спектрах диэлектрической проницаемости MoS_2 выглядит как „ступенька“ от значения $\varepsilon' = 20$ до $\varepsilon' = 120$. Таким образом, когда все кинетические единицы включаются в процесс

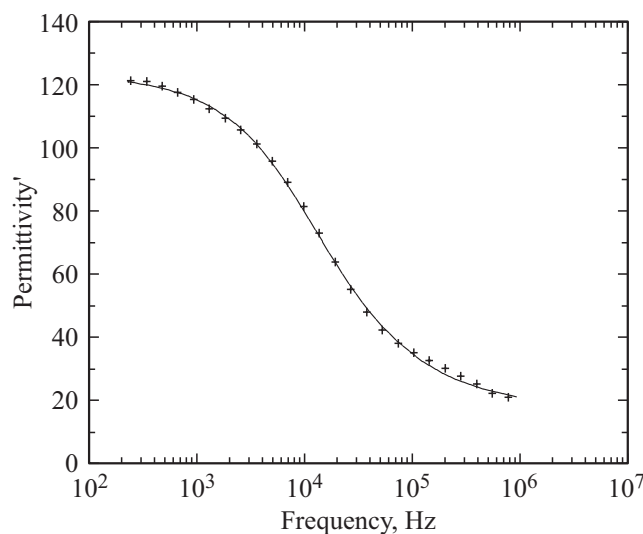


Рис. 1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ε' при комнатной температуре.

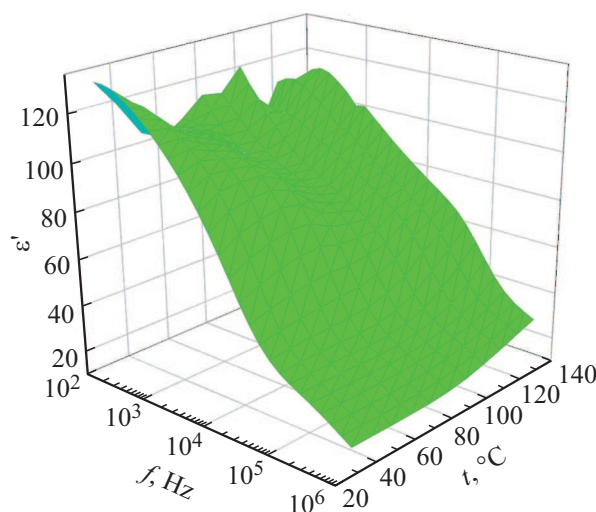


Рис. 2. 3D зависимости ε' для аморфного MoS_2 .

поляризации, диэлектрическая проницаемость образца увеличивается в 6 раз. Так как ориентация диполей занимает больше времени, чем такие виды поляризации, как электронная поляризация, ионная поляризация или поляризация пространственного заряда, можно сделать вывод, что механизм обнаруженного процесса заключается в дипольно-релаксационной поляризации.

На рис. 2 показан трехмерный график зависимости диэлектрической проницаемости от температуры и частоты, на котором отчетливо виден обнаруженный процесс релаксации.

Ранее утверждалось [6], что аморфный MoS_x , синтезированный в форме наночастиц или в виде пленок, включает в себя дискретные строительные блоки $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$, где два из трех дисульфидных лиганда (S_2^{2-}) взаимодействуют с образованием полимерной цепи. Сле-

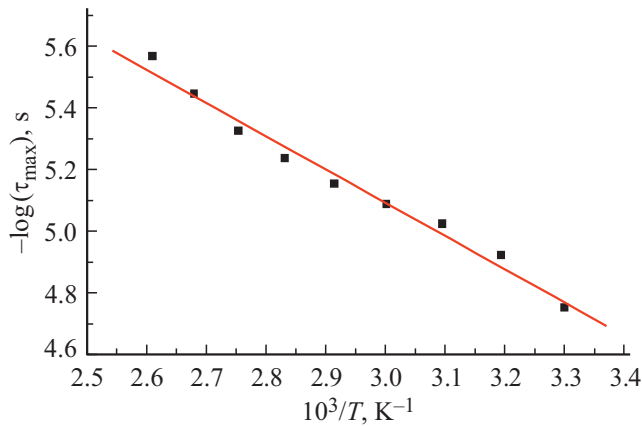


Рис. 3. Температурная зависимость $-\log \tau_{\max}$ для наблюдаемого процесса.

довательно, можно предположить, что механизм дипольной поляризации в исследуемых образцах заключается в релаксации участков, образованных дисульфидными лигандами полимерных цепей.

Значения параметров уравнения ГН (6) для наблюдаемого процесса рассчитаны и представлены в таблице.

Наивероятнейшее время релаксации τ_{\max} , отвечающее частотному положению середины „ступеньки“ на зависимости $\epsilon' = \varphi(f)$, рассчитывалось как [10]

$$\tau_{\max} = \tau_{HN} \left[\frac{\sin\left(\frac{\pi(\alpha_{HN})\beta_{HN}}{2(\beta_{HN} + 1)}\right)}{\sin\left(\frac{\pi(\alpha_{HN})}{2(\beta_{HN} + 1)}\right)} \right]^{1/(\alpha_{HN})} \quad (7)$$

Относительная экспериментальная погрешность не превышала 3%.

Зависимости времени релаксации для обнаруженного релаксационного процесса при разных температурах представлены на рис. 3.

Температурные зависимости времени релаксации, $-\log \tau_{\max} = \varphi(1/T)$ линейны и описываются уравнением Аррениуса (8):

$$\tau(T)_{\max} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (8)$$

E_a — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная.

Значения параметров уравнения HN

T (К)	τ_{\max} (с)	$\Delta\epsilon$	α_{HN}	β_{HN}
303	$1.77 \cdot 10^{-5}$	121	0.59	1.00
323	$0.96 \cdot 10^{-5}$	96	0.86	0.64
343	$0.71 \cdot 10^{-5}$	83	0.92	0.63
363	$0.47 \cdot 10^{-5}$	67	0.88	0.63
383	$0.27 \cdot 10^{-5}$	63	0.77	1.00
403	$0.15 \cdot 10^{-5}$	71	0.69	1.00

Линейность зависимостей $-\log \tau_{\max} = \varphi(1/T)$ характерна для локальных форм подвижности, описываемых моделью Дебая. Согласно этой модели, диполь может находиться в двух положениях равновесия, разделенных потенциальным барьером. Вследствие тепловых флуктуаций диполь может с вероятностью $e^{-E_a/kT}$ перейти в другое положение равновесия. При этом, как следует из формулы (8), время релаксации экспоненциально убывает с ростом температуры, а энергия активации не зависит от температуры [11,12].

На основании температурной зависимости времен релаксации τ_{\max} (рис. 3) была рассчитана энергия активации наблюдаемого релаксационного процесса: $E_a = (0.21 \pm 0.01)$ эВ.

3.2. Электрическая проводимость

В низкочастотном диапазоне $f < 10^3$ Гц кривые имеют вид, характерный для проводимости на постоянном токе, а именно обнаружено „плато“, которое расширяется в область высоких частот при повышении температуры (рис. 4).

В зависимости от электрофизических характеристик материала образца величина проводимости σ может с ростом частоты электрического поля как увеличиваться, так и понижаться. Повышение σ при частотах электрического поля $f > 10^3$ Гц является результатом запаздывания медленных механизмов поляризации, обусловленных релаксацией крупных кинетических единиц с относительно небольшой подвижностью. Рост частоты поля f выключает один механизм поляризации за другим, заряженные частицы не успевают за четверть периода достигнуть мест локализации, т.е. образовать диполи, и, непрерывно следуя за изменениями внешнего поля, дают вклад уже не в поляризацию, а в электрическую проводимость. Вклад в поляризацию выключается, что проявляется в снижении диэлектрической проницаемости ϵ' (рис. 1).

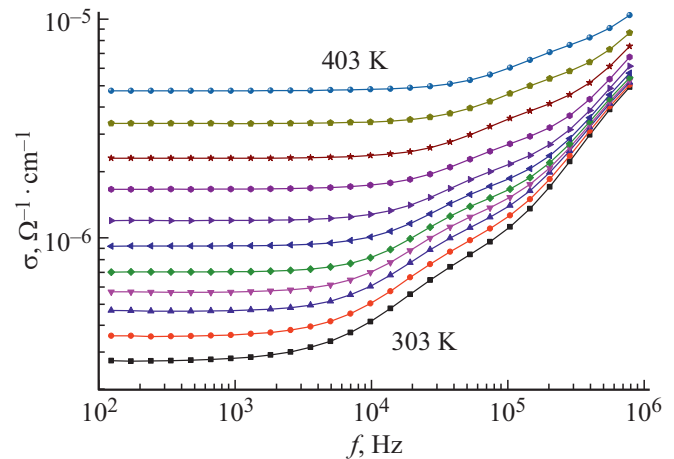


Рис. 4. Частотная зависимость удельной проводимости σ' при разных температурах: $T = 303\text{--}403$ К.

Проводимость на переменном токе для полупроводников выражается как [13]

$$\sigma' = A\omega^s, \tag{9}$$

где s — показатель степени, а A — постоянная, зависящая от температуры.

На высоких частотах обнаруживается степенная зависимость проводимости от частоты, описываемая вышеприведенным уравнением (9). Значения показателя s были рассчитаны для образцов путем нелинейной аппроксимации экспериментальных кривых в области роста проводимости (рис. 5).

Обнаружено, что значение показателя степени s падает с ростом температуры. Полученные результаты объясняются в рамках модели коррелированных прыжков через потенциальный барьер в неупорядоченных системах [14,15]. В модели прыжка со случайной энергией предполагается, что элементарным актом поляризации является надбарьерный переход носителя заряда из одного локализованного состояния на другое, а энергия активации прыжка определена кулоновским взаимодействием [16].

Для определения энергии активации проводимости построена зависимость натурального логарифма действительной части комплексной проводимости от обратной температуры (рис. 6).

Зависимость $\ln \sigma \left(\frac{1000}{T} \right)$ аппроксимирована прямой линией, а электрическая проводимость проанализирована с помощью уравнения Аррениуса вида [17]:

$$\sigma' = \sigma'_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \tag{10}$$

где σ'_0 — значение удельной электропроводности полупроводника при $T = 0$ К, E_a — энергия активации проводимости.

Определено, что транспорт заряда является термически активируемым процессом с энергией активации

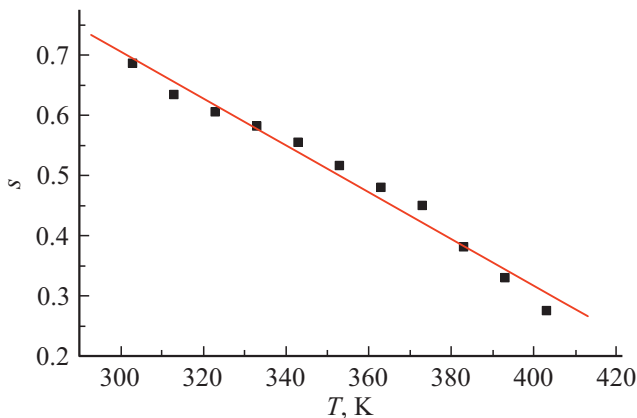


Рис. 5. Температурная зависимость показателя степени s для MoS_2 .

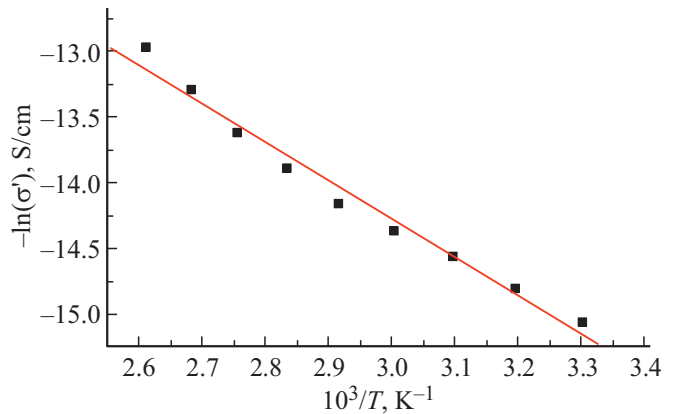


Рис. 6. Температурная зависимость удельной проводимости σ' образцов MoS_2 на частоте $f = 10^3$ Гц.

$E_\sigma = (0.25 \pm 0.01)$ эВ. Интересно отметить, что полученное значение близко значению энергии активации процесса поляризации, что позволяет предположить, что оба процесса имеют общий механизм, заключающийся в релаксации участков полимерной цепи, образованных дисульфидными лигандами.

4. Заключение

Таким образом, в ходе исследования поляризационных процессов в тонких слоях дисульфида молибдена MoS_2 обнаружено существование релаксационного процесса в области высоких частот ($f > 10^3$), связанного с проявлением дипольно-релаксационной поляризации. Энергия активации релаксационного процесса составила $E_a = (0.21 \pm 0.01)$ эВ.

В том же частотном диапазоне обнаружена степенная частотная зависимость удельной проводимости, что является признаком существования прыжкового механизма проводимости по локализованным состояниям в запрещенной зоне. Перенос заряда в данных структурах является термически активированным процессом с энергией активации $E_\sigma = (0.25 \pm 0.01)$ эВ.

Вычисленные значения энергии активации релаксационного процесса E_a и процесса переноса заряда E_σ оказались приблизительно равными, что позволяет предположить, что оба процесса появляются в системе благодаря одному и тому же механизму переноса, заключающемуся в релаксации участков полимерной цепи, образованных дисульфидными лигандами.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-07-00353 А.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.F. Mak, C. Lee, J. Home, J. Shan, T.F. Heinz. *Phys. Rev. Lett.*, **105** (13), 136805 (2010).
- [2] X. Xu, W. Yao, D. Xiao, T.F. Heinz. *Nature Phys.*, **10** (5), 343 (2014).
- [3] K.F. Mak, K. He, J. Shan, T.F. Heinz. *Nature Nanotechnol.*, **7** (8), 494 (2012).
- [4] A.V. Kolobov, J. Tominaga. *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides* (Springer, 2016) p. 538.
- [5] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis. *Nature Nanotechnol.*, **6** (3), 147 (2011).
- [6] Y. Ye, Z.J. Wong, L. Xiufang, N. Xinghjie, Z. Hanyu, C. Xianhui, W. Yuan, Z. Siang. *Nature Photonics*, **9**, 733 (2015).
- [7] R.A. Castro, G.A. Bordovsky, V.A. Bordovsky, N.I. Anisimova. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352** (9–20), 1560 (2006).
- [8] R.A. Castro, V.A. Bordovsky, G.I. Grabko. *Glass Phys. Chem.*, **35** (1), 43 (2009).
- [9] R.A. Castro, V.A. Bordovsky, N.I. Anisimov, G.I. Grabko. *Semiconductors*, **43** (3), 365 (2009).
- [10] K. Kremer, A. Schonhals. *Broadband dielectric spectroscopy* (Springer, Berlin Heidelberg, 2003) p. 729.
- [11] R. Diaz-Calleja. *Macromolecules*, **33** (24), 8924 (2000).
- [12] N.A. Nikonorova, G.A. Polotskaya, A.A. Kononov, B.R. Hinderliter, K.L. Levine, R.A. Gastro. *J. Non-Cryst. Sol.*, **483**, 99 (2018).
- [13] N.F. Mott, E.D. Davis. *Electron Processes in Non Crystalline Materials* (Clarendon, Oxford, 1979) v. 1, p. 368.
- [14] P.D. Tran, T.V. Tran, M. Orio. *Nature Materials*, **15**, 640 (2016).
- [15] S.R. Elliot. *Adv. Phys.*, **36**, 135 (1987).
- [16] М.С. Гутенев. *Физика и химия стекла*, **9** (3), 291 (1983).
- [17] F. Yakuphanoglu. *Semiconductors*, **3** (4), 468 (2004).

Редактор Г.А. Оганесян

Polarization processes in thin layers of amorphous MoS₂ obtained by RF magnetron sputtering

A.A. Kononov¹, R.A. Castro-Arata¹, D.D. Glavnaya¹, V.M. Stozharov¹, D.M. Dolginsev¹, Y. Saito², P. Fons², N.I. Anisimova¹, A.V. Kolobov^{1,2}

¹ Herzen State Pedagogical University of Russia, 191186 St. Petersburg, Russia

² National Institute of Advanced Industrial Science & Technology, 305-8565 Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Japan

Abstract The results of the study of polarization processes in thin layers of amorphous MoS₂ molybdenum disulfide by dielectric spectroscopy method are presented. The process of dipole-relaxation polarization was detected, the microparameters of the system were calculated, the relaxation time of the dipole polarization process was determined, as well as the activation energy of the relaxation process E_a and the activation energy of conductivity E_σ . The similarity of the activation energy of the relaxation process E_a and the charge transfer process E_σ suggests that both processes appear in the system due to the same transfer mechanism.