

## Получение и свойства мезопористых пленок MoS<sub>2</sub>

© А.Б. Логинов<sup>1</sup>, С.Н. Бокова-Сирош<sup>2,3</sup>, П.В. Федотов<sup>2,3</sup>, И.В. Сапков<sup>1</sup>, Д.Н. Хмеленин<sup>4</sup>,  
Р.Р. Исмагилов<sup>1</sup>, Е.Д. Образцова<sup>2,3</sup>, Б.А. Логинов<sup>5</sup>, А.Н. Образцов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),  
119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет),  
141701 Московская область, Долгопрудный, Россия

<sup>4</sup> ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук,  
119333 Москва, Россия

<sup>5</sup> Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,  
124498 Москва, Россия

E-mail: loginov.ab15@physics.msu.ru

Поступила в Редакцию 23 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 14 ноября 2022 г.

Принята к публикации 9 декабря 2022 г.

Дисульфид молибдена (MoS<sub>2</sub>) относится к кристаллическим материалам, привлекающим значительное внимание исследователей благодаря ярко выраженному двумерному характеру его электронных свойств. Для получения MoS<sub>2</sub> в качестве прекурсоров использовались термически распыляемый молибден и газообразный сероводород, в результате реакции которых на поверхности кремниевой подложки формировалась пленка, состоящая из пластинчатых кристаллитов нанометровой толщины, образованных параллельно расположенными атомными слоями, имеющими преимущественную ориентацию вдоль нормали к поверхности подложки. Исследована зависимость морфологии пленок от длительности процесса осаждения, температуры подложки и концентрации прекурсоров в газообразной фазе. Изучение структурно-морфологических свойств и состава получаемых пленок с помощью методов электронной микроскопии и комбинационного рассеяния света выявило наличие монослойного и бислойного MoS<sub>2</sub>. Проведенный анализ показывает зависимость фотолюминесцентных свойств полученных мезопористых пленок от размеров составляющих их кристаллитов.

**Ключевые слова:** двумерные материалы, дихалькогениды переходных металлов, флейки, монослои, мезопористые пленки.

DOI: 10.21883/FTP.2022.12.54509.4129

### 1. Введение

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к созданию, изучению свойств и применению материалов, проявляющих двумерный характер физических свойств [1,2]. Одним из существенных стимулов для таких исследований послужили пионерские работы К. Новоселова и А. Гейма по исследованию электронных свойств графена [3]. Двумерные свойства графена проявляются в рекордно высоких значениях удельной проводимости, подвижности носителей заряда, способности поглощать свет в широком диапазоне длин волн, включая ультрафиолетовый, видимый ближний и дальний инфракрасный и др. Нулевая запрещенная зона идеально плоского графена делает наиболее привлекательным его использование в высокочастотных (вплоть до ТГц) приложениях [4]. Возможными альтернативами графену могут служить другие двумерные материалы, такие как гексагональный нитрид бора, двумерный черный фосфор и целый класс двумерных материалов, известный под названием дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) [5]. Эти и другие двумерные материалы, а

также их различные комбинации привлекают огромное внимание как с точки зрения фундаментальных исследований, так и для создания разнообразных электронных и фотонных приборов и устройств.

В частности, ДПМ имеют схожее кристаллическое строение, а их химическая формула может быть записана как MX<sub>2</sub>, где М — переходный металл (Mo, W, Ta, V, Nb и т.д.), а X — халькоген (S, Se, Te). Электронные свойства ДПМ изменяются в широком диапазоне: они могут быть как металлами, так и диэлектриками, и полупроводниками с различными ширинами запрещенных зон. Такое разнообразие свойств при схожей кристаллической структуре обусловлено разным количеством *d*-электронов у атомов разных переходных металлов. Эти *d*-электроны не образуют химические связи, но дают вклад в заполнение зон [6]. Монослои полупроводниковых ДПМ особенно интересны в оптоэлектронике, так как при уменьшении количества слоев до одного материал становится прямозонным, и электронные переходы с поглощением или испусканием фотона идут многократно более высокими темпами [7]. Также из-за большой массы атомов кристаллической решетки и

отсутствия центра инверсии в ДПМ особенно сильно проявляются эффекты, связанные со спин-орбитальным взаимодействием, что открывает дорогу для их использования в передовых устройствах спинтроники и долинтроники [8,9].

Аналогично графену, одним из наиболее простых и распространенных способов получения ДПМ служит механическое расщепление объемных кристаллов с использованием липкой ленты [10]. Полученные таким способом образцы отличаются высокой чистотой и структурным совершенством, однако одновременно с этим размер их монокристаллических областей ограничен несколькими десятками микрон. Кроме ограничения размеров, использование данного метода формирования пленок ДПМ позволяет изготовление только единичных образцов и пригодно исключительно для проведения фундаментальных исследований. Для совершенствования воспроизводимости и масштабируемости при изготовлении таких материалов требуется разработка других методов, что является в настоящее время предметом интенсивных исследований.

Одним из самых распространенных методов для получения пленок не только ДПМ, но и других материалов, стал метод газофазного химического осаждения (англ. chemical vapor deposition — CVD) [11–13]. Этот метод получил широкое распространение, в частности, благодаря относительной простоте своей технической реализации. Формирование пленочного материала с использованием CVD метода происходит в результате химических реакций, протекающих между адсорбируемыми из газовой среды на поверхность нагретой подложки молекулами-прекурсорами. При определенных условиях молекулы-прекурсоры реагируют друг с другом и взаимодействуют с подложкой таким образом, что происходит кристаллизация продуктов реакции и формирование пленки на поверхности подложки. Подбор параметров CVD синтеза для получения пленок, обладающих определенными физическими и структурно-морфологическими свойствами, как правило, производится эмпирическим путем на основе предварительных достаточно общих предположений.

В области создания ДПМ в настоящее время усилия исследователей в основном направлены на синтез пленок, состоящих из монослойных (а также мало- и многослойных) кристаллитов, атомные слои в которых располагаются параллельно подложке. Такие „планарные“ кристаллиты и пленки, за редким исключением [14], состоят из совокупности кристаллитов правильной треугольной формы, имеющих нанометровую толщину и хаотично расположенных и ориентированных по поверхности подложки и имеющих продольные (длина и ширина) размеры до нескольких десятков микрон. Использование таких пленок для исследований свойств и (или) создания на их основе каких-либо устройств требует локализации монокристаллических областей, формирования на них необходимых контактных площадок, что значительно

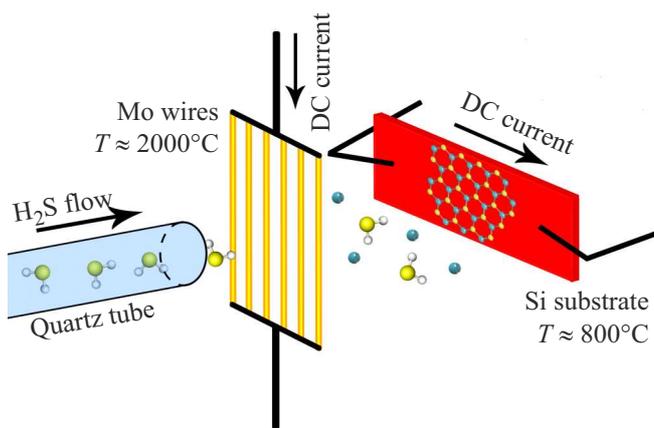
снижает воспроизводимость результатов и масштабируемость используемых процессов [1].

Один из подходов, способствующих частичному решению указанной проблемы, подразумевает создание пленок, состоящих из пластинчатых кристаллитов, атомные слои в которых ориентированы перпендикулярно поверхности подложки. При нанометровой толщине кристаллитов свойства таких пленок могут быть аналогичны соответствующим моно-, мало- или многослойным структурам. При этом пленки с такой морфологией обладают большей удельной поверхностью и объемом материала в расчете на единицу площади подложки по сравнению с пленками, состоящими из латеральных кристаллитов. Примером материалов такого рода могут служить аналогичные по морфологическим свойствам мезопористые пленки, состоящие из вертикально ориентированных кристаллитов графита нанометровой толщины (называемых также нанографитными чешуйками, флейками, наностенками и т.п.), которые проявляют свойства, присущие графену [15]. Аналогичные мезопористые пленки ДПМ, например  $\text{MoS}_2$ , исследовались ранее в качестве высокопористой основы для катализаторов и в конденсаторах высокой емкости [16–18].

Как правило, при получении ДПМ пленок CVD методом используются прекурсоры в виде порошкообразных материалов, разлагаемые на составляющие их атомы и молекулы посредством нагрева. Получаемые газообразные прекурсоры формируют кристаллический материал на поверхности подложки в результате химической реакции. В данной работе для получения однородных пленочных покрытий из вертикально ориентированных пластинчатых кристаллитов  $\text{MoS}_2$  нанометровой толщины использовался газообразный сероводород, пропускаемый через молибденовые нити, нагреваемые электрическим током до температуры  $\sim 1500^\circ\text{C}$ , при которой происходит испарение металла. Такая реализация позволяет значительно ускорить формирование пленочных покрытий из  $\text{MoS}_2$  при одновременном достижении хорошей воспроизводимости, однородности и (потенциально) масштабирования. Структурно-морфологические свойства и состав полученных пленочных материалов анализировались с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ соответственно), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии, включая спектроскопию возбуждения фотолюминесценции.

## 2. Экспериментальная часть

Схема экспериментальной установки, использованной для CVD синтеза пленок, состоящих из вертикально ориентированных флейков  $\text{MoS}_2$  нанометровой толщины, представлена на рис. 1. В герметичную камеру объемом 5 л (предварительно откачанную с помощью пластинчато-роторного форвакуумного насоса до давления  $10^{-3}$  мбар) через кварцевую трубку поступает поток



**Рис. 1.** Схема установки CVD синтеза пленок вертикально ориентированных флейков  $\text{MoS}_2$  нанометровой толщины: поток сероводорода из кварцевой трубки обдувает нагретые молибденовые нити и направляется на подложку.

сероводорода, контролируемый с помощью игольчатого нагнетателя. За счет контроля скоростей откачки и поступления газа в камере устанавливалось стационарное давление на выбранном уровне. Поток сероводорода направляется кварцевой трубкой на систему молибденовых нитей, имеющих толщину 60 мкм и расположенных параллельно друг другу с интервалом 1 мм. Через нити пропускается электрический ток, что приводит к их нагреву. Также за счет омического тепла, выделяющегося при пропускании электрического тока, производился нагрев подложки, выполненной из стандартного полированного монокристаллического кремния со слоем  $\text{SiO}_2$  толщиной 300 нм. Размер кремниевых подложек составлял  $10 \times 5 \times 0.4$  мм. Детали устройства держателя подложки, обеспечивающего достаточно низкий уровень теплоотвода, представлены в работе [19].

Во всех экспериментах поток сероводорода устанавливался игольчатым клапаном так, чтобы его давление в камере составляло  $7.5 \cdot 10^{-1}$  мбар. Также во всех нижеописанных процессах синтеза через каждую молибденовую нить пропускаться электрический ток, равный 0.77 А, что приводило к их нагреву до температуры  $1400^\circ\text{C}$ . Температура подложки для разных процессов изменялась в пределах от 500 до  $800^\circ\text{C}$ . Длительность осаждения изменялась в пределах от 1 до 15 мин при изготовлении различных образцов.

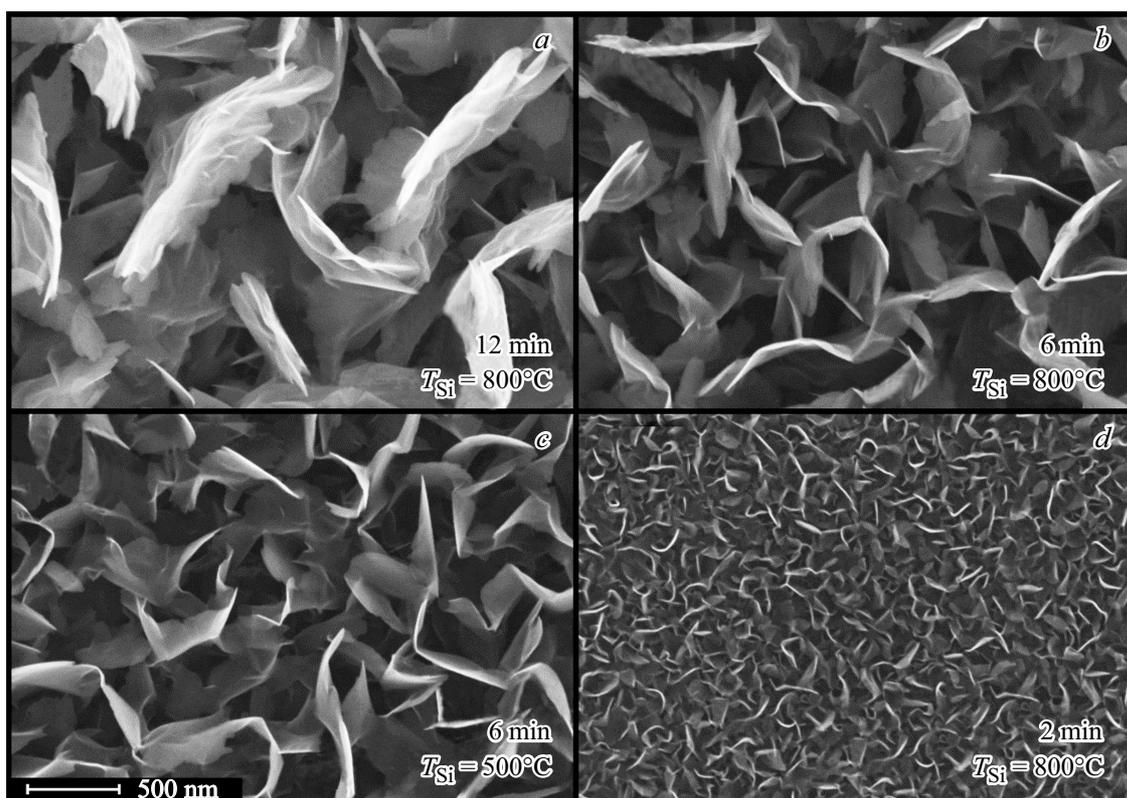
Полученные образцы пленок исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ, Supra 40, Carl Zeiss), спектрометра комбинационного рассеяния света (HORIBA LabRAM HR Evolution UV-VIS-NIR-Open, снабженного конфокальным оптическим микроскопом; возбуждение осуществлялось с помощью Nd:YAG-лазера с  $\lambda_{\text{ex}} = 532$  нм и мощностью 14 мВт), просвечивающего электронного микроскопа (FEI Tecnai Osiris) и спектрометра для измерения фотолюминесценции в диапазоне 180–850 нм (Horiba

Jobin-Yvon NanoLog-4, оснащенного ФЭУ R928P). Возбуждение фотолюминесценции проводилось источником в виде Хе-лампы и двойного монохроматора, также входящими в состав спектрометра.

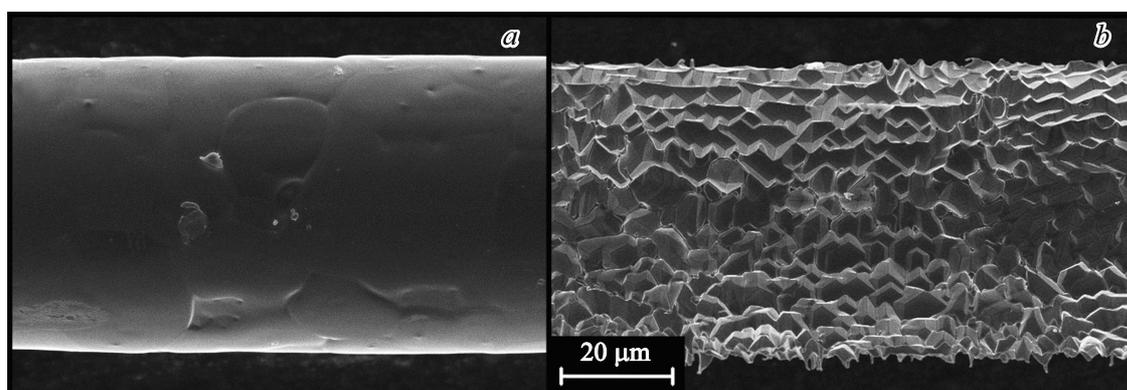
### 3. Результаты и обсуждение

В ходе предварительных исследований были найдены параметры синтеза, при которых на поверхности подложки образуется пленка, имеющая морфологию вертикально-ориентированных наностенок (флейков). В ходе исследований было обнаружено, что в зависимости от параметров синтеза и длительности процесса осаждения продольные (длина и высота) размеры таких флейков изменялись в пределах от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон. Поперечные (толщина) размеры флейков составляли не более нескольких нанометров. Типичные растровые электронно-микроскопические (РЭМ) изображения таких пленок представлены на рис. 2. Так, например, для процессов с одинаковыми параметрами размер флейков возрастал от 100 нм при времени осаждения 2 мин до 1 мкм при времени осаждения 12 мин. На флейках размером 1 мкм отмечалось образование вторичных пластинчатых структур меньших размеров. Было обнаружено, что размер флейков практически не зависел от температуры подложки, которая менялась в диапазоне от 500 до  $800^\circ\text{C}$ . В то же время скорость роста (и соответственно размер) флейков зависела от давления в камере, по-видимому, в результате ожидаемого изменения концентрации газообразных прекурсоров. Однако систематическое исследование этой зависимости в данной работе не проводилось и далее обсуждаться не будет, за исключением эффектов, связанных с термическим распылением молибденовых нитей.

В ходе проводившихся работ было обнаружено, что скорость образования пленок заметно увеличивалась при использовании молибденовых нитей, которые перед проведением процесса осаждения отжигались в вакууме. При использовании исходной не отожженной молибденовой проволоки с относительно гладкой поверхностью, для формирования пленки из флейков размером 100 нм длительность процесса составляла 7–8 мин. Однако если молибденовые нити предварительно были отожжены в вакууме  $10^{-3}$  мбар при температуре  $\sim 1500^\circ\text{C}$  в течение 7 мин, то длительность процесса для получения такой же пленки сокращалась до 1–2 мин. Такое существенное различие в скоростях осаждения связано, по-видимому, с тем, что в процессе предварительного отжига происходит рекристаллизация материала молибденовых нитей [20], за счет чего исходно гладкая поверхность нитей становится шероховатой. Результирующее увеличение площади поверхности нитей приводит к увеличению эффективности термического испарения молибдена и росту его концентрации в газовой смеси. Модификация поверхности молибденовых нитей при



**Рис. 2.** РЭМ-изображения пленок  $\text{MoS}_2$  с флейковой морфологией. Изображения представлены в одном масштабе. На каждом изображении указаны температура кремниевой подложки, использованная при CVD синтезе, и время осаждения представленной пленки. РЭМ-изображения получены при энергии электронов в падающем на образец пучке 10 кэВ, рабочем отрезке 10 мм, апертуре 30 мкм и токе падающего пучка  $\sim 300$  пА.

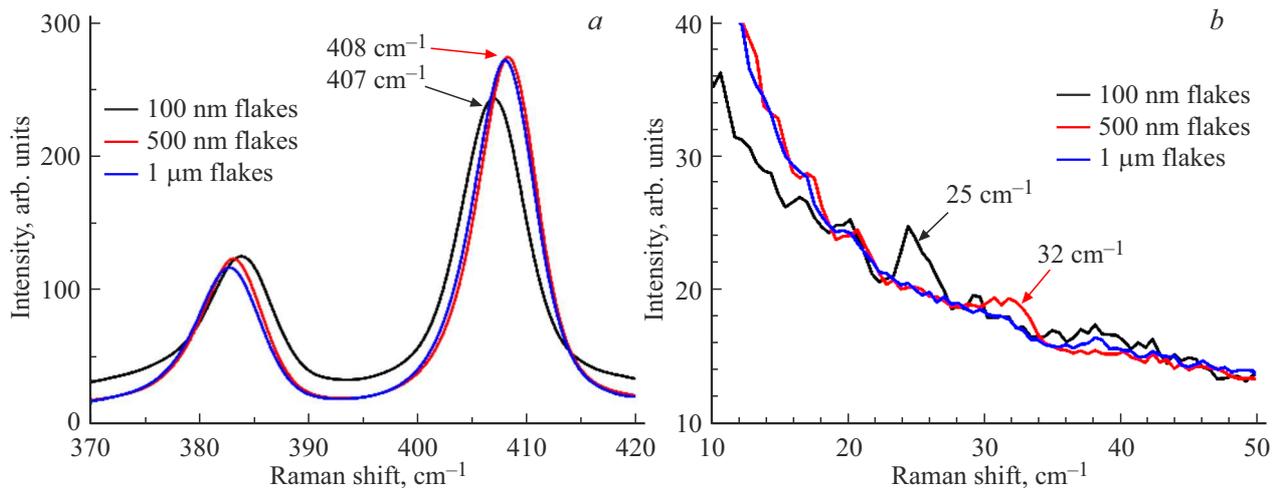


**Рис. 3.** РЭМ-изображения исходной (до отжига) молибденовой нити (a) и нити после отжига в вакууме  $10^{-3}$  мбар при температуре  $1500^\circ\text{C}$  в течение 7 мин (b). Изображения представлены в одном масштабе.

вакуумном отжиге подтверждается исследованием с помощью РЭМ (см. рис. 3). Оценка, произведенная по РЭМ-изображениям, указывает на увеличение площади поверхности нитей в 15–20 раз в результате такого отжига. При этом необходимо отметить, что в ходе CVD процесса также происходит модификация поверхности молибденовых нитей, аналогичная той, которая наблюдается при вакуумном отжиге. Это, в частности,

означает, что эффект увеличения скорости осаждения пленок за счет использования молибденовых нитей, прошедших предварительный отжиг в вакууме, проявляется в первые 10 мин процесса синтеза, а затем практически исчезает.

Одним из свидетельств состава и кристаллической структуры получаемого пленочного материала служили результаты исследования спектров комбинационного



**Рис. 4.** КРС спектры пленок MoS<sub>2</sub> с флейковой морфологией: *a* — диапазон 370–420 см<sup>-1</sup>, *b* — диапазон ультразвуковых частот 10–50 см<sup>-1</sup>. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

рассеяния света (КРС). На рис. 4, *a* представлены зарегистрированные для образцов синтезированных пленок спектры, содержащие характерные для кристаллического MoS<sub>2</sub> линии на частотах 384 и 407 см<sup>-1</sup>. При уменьшении размеров флейков, входящих в состав пленок, положения этих линий смещались ближе друг к другу. Такое поведение спектров соответствует уменьшению количества слоев в кристаллитах MoS<sub>2</sub>, которое коррелирует с уменьшением размеров флейков [21]. Изучение спектров КРС в низкочастотной области позволяет уточнить количество атомных слоев в MoS<sub>2</sub> флейках (см. рис. 4, *b*). Так, линия на частоте 25 см<sup>-1</sup>, обнаруживаемая в кристаллитах размером 100 нм, соответствует 2–3 слоям MoS<sub>2</sub> поли типа 2H, а в спектрах пленок с размерами флейков 500 нм присутствует линия 32 см<sup>-1</sup>, соответствующая 5–6 слоям MoS<sub>2</sub> поли типа 2H [22,23]. В пленках с размерами флейков ~ 1 мкм таких низкочастотных линий обнаружено не было, что говорит о том, что в них преобладают структуры MoS<sub>2</sub> поли типа 3R с числом слоев более чем 13 [23].

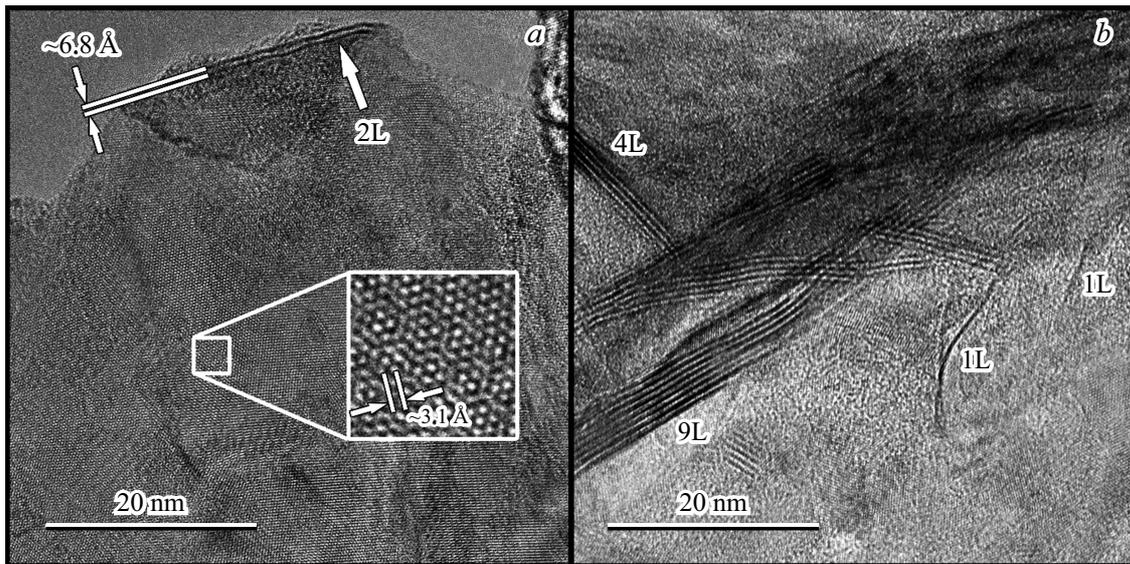
Спектры КРС, как и приведенные ниже спектры ФЛ, были получены при комнатной температуре. Для фокусировки возбуждающего лазерного излучения использовался длиннофокусный объектив Olympus LMPLFN ×50, что позволяло фокусировать лазерный пучок в пятно размером около 1 мкм на поверхности подложки. Возбуждение и регистрация сигнала КРС и ФЛ осуществлялись в конфокальной конфигурации, используя микрооптическую приставку спектрометра.

Для более детальных исследований структуры полученных пленок использовалась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) высокого разрешения. Для изготовления образцов для ПЭМ-исследований пленка на кремниевой подложке погружалась в плавиковую кислоту (HF) для растворения промежуточного слоя оксида кремния (SiO<sub>2</sub>) толщиной 300 нм. Фрагменты пленки, отделенной таким образом от подложки, переносились

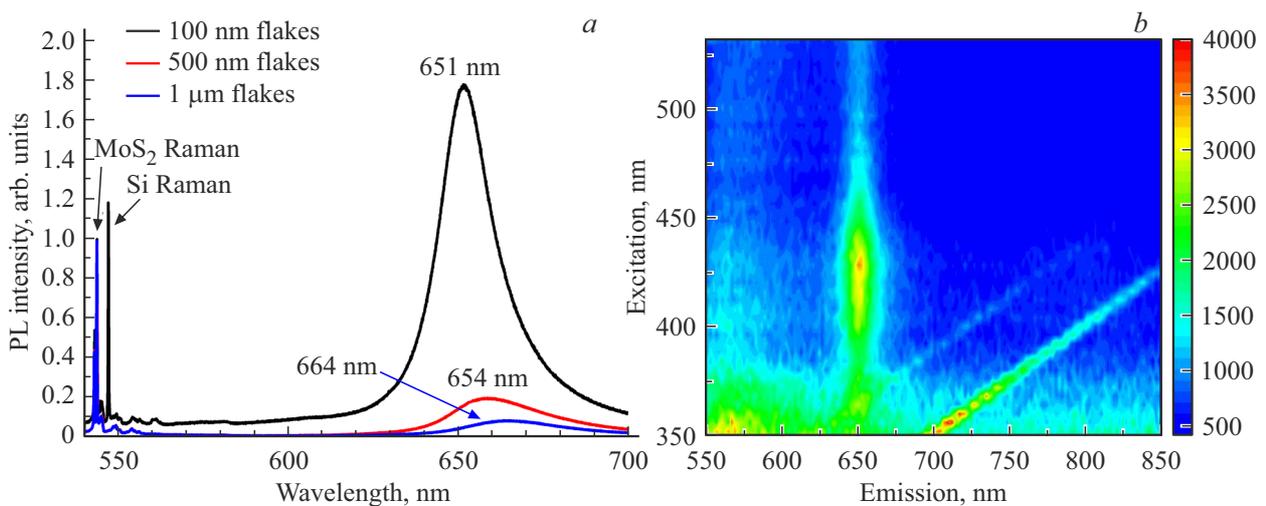
на медный сеточный держатель и использовались для ПЭМ-исследований, результаты которых представлены на рис. 5. В исследованных фрагментах пленок можно было выделить часть, непосредственно примыкающую к подложке. В области разрыва, вызванного процедурой переноса пленки на сетку, края этой части пленки загибались в некоторых местах, что позволило определить количество атомных слоев. В частности, было обнаружено, что непосредственно примыкавшие к подложке части пленки состоят из двух слоев MoS<sub>2</sub> (см. рис. 5, *a*). Расстояние между слоями составляет  $6.8 \pm 0.5 \text{ \AA}$ , что согласуется, в пределах погрешности, с литературными данными для монокристаллического MoS<sub>2</sub> [7,10,11]. Симметрия решетки и ее характерный период  $3.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$ , выявленные на изображениях атомарной структуры данного участка пленки (см. рис. 5, *a*), также соответствуют структуре MoS<sub>2</sub>.

Другие фрагменты пленок, исследованные с помощью ПЭМ, соответствуют пластинчатым кристаллитам, ориентированным перпендикулярно подложке. Характерное для этих участков ПЭМ-изображение представлено на рис. 5, *b*. На этом ПЭМ-изображении отчетливо видны отдельные атомные слои, что позволяет определить их количество. Как правило, вертикально ориентированные структуры MoS<sub>2</sub> (наностенки, флейки) состоят из 8–10 слоев. Однако встречаются и кристаллиты толщиной 4–5 слоев и даже монослойные структуры. Наличие структур с толщиной в несколько монослоев согласуется с присутствием в спектрах КРС низкочастотных линий (см. рис. 4, *b*).

Полученные образцы пленок исследовались также методом фотолюминесценции (ФЛ). На рис. 6, *a* представлены спектры ФЛ MoS<sub>2</sub> пленок с флейковой морфологией, зарегистрированные с помощью КРС-спектрометра при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм и нормированные на интенсивность КРС-линии 408 см<sup>-1</sup>. В спектрах ФЛ исследованных пленок



**Рис. 5.** ПЭМ-изображение горизонтального участка MoS<sub>2</sub> пленки (a) и участка пленки с вертикальными структурами (b). Подписи 1L, 2L, 4L, 9L обозначают количество слоев в структуре, рядом с которой они находятся. ПЭМ-изображения получены при ускоряющем напряжении 200 кВ и токе пучка  $\sim 1$  нА.



**Рис. 6.** a — спектры фотолюминесценции, нормированные по интенсивности КРС-линии  $408\text{ см}^{-1}$ ; b — диаграмма зависимости интенсивности фотолюминесценции от длины волны возбуждающего излучения, полученная для MoS<sub>2</sub> пленки с характерным размером флейков 100 нм. Наклонные линии на панели b представляют собой артефакт, вызванный особенностями измерительного оборудования.

отчетливо виден один пик на длине волны  $\sim 650$  нм (соответствующей энергии фотона 1.9 эВ). Этот пик хорошо соответствует данным, полученным ранее другими исследователями, и может быть связан с рекомбинацией A-экситона в  $K/K'$  области зоны Бриллюэна, где возможны прямые электронные переходы [24–26].

Можно считать, что интенсивность основной КРС-линии  $408\text{ см}^{-1}$  для однородных пленок определяется в основном их толщиной и слабо зависит от количества атомных слоев в кристаллитах MoS<sub>2</sub>. В свою очередь интенсивность ФЛ имеет сложную зависимость

от количества слоев. Для учета влияния количества слоев при сравнении интенсивности ФЛ проводилось нормирование спектров ФЛ на интенсивность КРС линии  $408\text{ см}^{-1}$ . Представленные на рис. 6, a спектры указывают на то, что нормированная таким образом интенсивность ФЛ для пленок, состоящих из флейков с размерами  $\sim 100$  нм, почти на порядок выше, чем для пленок, состоящих из флейков с размерами  $\sim 0.5$ – $1$  мкм. Отношение интенсивностей линий ФЛ (в области 650–665 нм) и КРС ( $408\text{ см}^{-1}$ ) составляет 1.8 для пленок, состоящих из флейков с размерами 100 нм,

0.2 для пленок с характерным размером флейков 500 нм, и 0.09 в случае флейков размером  $\sim 1$  мкм. Интенсивность ФЛ, аналогичная пленкам, состоящим из 100-нм флейков, наблюдалась в монослоях  $\text{MoS}_2$  на поверхности  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  подложки [27]. Такая высокая интенсивность ФЛ по сравнению с КРС линией ( $408 \text{ см}^{-1}$ ), вероятно, вызвана, в том числе, высоким содержанием мало-, и однослойных структур в составе пленки, наличие которых было установлено описанными выше методами ПЭМ и КРС. Необходимо также отметить, что положение максимума ФЛ смещается в красную область при увеличении размеров флейков, что может быть связано с наличием внутренних напряжений [28].

Наряду с изучением ФЛ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм, производилось исследование спектров возбуждения ФЛ при использовании излучения ксеноновой лампы, выделявшемся в заданном спектральном интервале с помощью двойного монохроматора. На рис. 6, *b* представлена карта, демонстрирующая зависимость интенсивности ФЛ в различных участках спектра от длины волны возбуждающего излучения. Максимум зависимости интенсивности основной линии ФЛ ( $\sim 650$  нм) наблюдается при возбуждении на длине волны  $\sim 425$  нм. Кроме основной линии ( $\sim 650$  нм), наблюдалась относительно слабая ФЛ в более коротковолновом диапазоне (550–630 нм), интенсивность которой увеличивалась при возбуждении излучением с длиной волны в диапазоне 350–375 нм. Энергетическая разница между максимумом коротковолновой (550–570 нм) и максимумом основной (650 нм) составляющими ФЛ составляет 0.28–0.35 эВ. В то же время энергия связи *A*-экситона в  $\text{MoS}_2$  по различным литературным данным составляет от 0.22 до 0.57 эВ [29–31], что может служить свидетельством связи длинноволновой составляющей ФЛ с прямыми одночастичными межзонными переходами вблизи *K/K'* точки зоны Бриллюэна. С другой стороны, из литературных данных известно, что в спектрах поглощения  $\text{MoS}_2$  имеется дополнительный резонанс на длине волны  $\sim 590$  нм, связанный с образованием *B*-экситона [25]. Происхождение коротковолновой линии ФЛ может быть также интерпретировано как излучательная рекомбинация *B*-экситона. Детальное установление происхождения этой коротковолновой ФЛ и ее зависимость от длины волны возбуждающего излучения являются предметом дальнейших исследований.

#### 4. Заключение

В результате проведенной работы разработана новая разновидность методики CVD синтеза пленок  $\text{MoS}_2$  на основе применения газообразных прекурсоров в виде паров молибдена и сероводорода. Осаждение  $\text{MoS}_2$  производилось на кремниевую подложку с 300 нм слоем оксида  $\text{SiO}_2$ . Пары молибдена создавались путем термического испарения нитей. Поток сероводорода обдувал

нагретые молибденовые нити и переносил пары металла к поверхности подложки. Полученные пленки представляли собой совокупность пластинчатых кристаллитов  $\text{MoS}_2$  нанометровой толщины с преимущественной ориентацией вдоль нормали к поверхности подложки. Продольные размеры кристаллитов (длина и высота) изменялись от 100 нм до 0.5–1 мкм в зависимости от длительности процесса осаждения и других его параметров. Разработанный метод синтеза позволяет существенно увеличить скорость осаждения пленок  $\text{MoS}_2$ , по сравнению с известными ранее.

Пленки с продольными размерами флейков  $\sim 100$  нм, синтезированные при длительности процесса 1–2 мин, содержат значительное количество монослойных фрагментов  $\text{MoS}_2$ .

#### Финансирование работы

Постановка задачи, составление плана исследований и реализация процесса синтеза пленочных материалов выполнены в рамках государственного задания „Физика кристаллизации и свойства кристаллов и пленок“ (№ государственной регистрации 01200803994). Исследования процесса синтеза также поддержаны Фондом развития теоретической физики и математики „Базис“ (грант № 21-2-10-34-1). Оптические исследования выполнялись при поддержке грантом РФФИ № 20-42-08004. Структурные исследования методами просвечивающей электронной микроскопии проведены на оборудовании ЦКП ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Y. Sheng, T. Chen, Y. Lu, R.-J. Chang, S. Sinha, J. H. Warner. *ACS Nano*, **13** (4), 4530 (2019).
- [2] J. Yao, G. Yang. *Small*, **14** (21), 1704524 (2018).
- [3] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Materials*, **6**, 183 (2007)
- [4] F. Schwierz. *Nature Nanotechnol.*, **5** (7), 487 (2010).
- [5] G.R. Bhimanapati, Z. Lin, V. Meunier, Y. Jung, J. Cha, S. Das, D. Xiao, Y. Son, M.S. Strano, V.R. Cooper, L. Liang, S.G. Louie, E. Ringe, W. Zhou, S.S. Kim, R.R. Naik, B.G. Sumpter, H. Terrones, F. Xia, Y. Wang, J. Zhu, D. Akinwande, N. Alem, J.A. Schuller, R.E. Schaak, M. Terrones, J.A. Robinson. *ACS Nano*, **9** (12), 11509 (2015).
- [6] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O.V. Yazyev, A. Kis. *Nature Rev. Mater.*, **2**, 17033 (2017).
- [7] K.F. Mak, J. Shan. *Nature Photonics*, **10** (4), 216 (2016).
- [8] Y.P. Feng, L. Shen, M. Yang, A. Wang, M. Zeng, Q. Wu, S. Chintalapati, C.-R. Chang. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **7** (5) (2017).

- [9] J.R. Schaibley, H. Yu, G. Clark, P. Rivera, J.S. Ross, K.L. Seyler, W. Yao, X. Xu. *Nature Rev. Mater.*, **1** (11), 16055 (2016).
- [10] B.W.H. Baugher, H.O.H. Churchill, Y. Yang, P. Jarillo-Herrero. *Nano Lett.*, **13** (9), 4212 (2013).
- [11] V.K. Kumar, S. Dhar, T.H. Choudhury, S.A. Shivashankar, S. Raghavan. *Nanoscale*, **7** (17), 7802 (2015).
- [12] V.O. Borisov, R.R. Ismagilov, A.A. Zolotukhin, A.N. Obraztsov. *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, **8** (1), 100 (2013).
- [13] A.B. Loginov, I.V. Bozhev, S.N. Bokova-Sirosh, E.D. Obraztsova, R.R. Ismagilov, B.A. Loginov, A.N. Obraztsov. *Appl. Surf. Sci.*, **494**, 1030 (2019).
- [14] Y. Yu, C. Li, Y. Liu, L. Su, Y. Zhang, L. Cao. *Sci. Rep.*, **3** (1), 1866 (2013).
- [15] R.G. Zonov, G.M. Mikheev, A.N. Obraztsov, Yu.P. Svirko. *Opt. Lett.*, **45** (7), 2022 (2020).
- [16] M.H. Johari, M.S. Sirat, M.A. Mohamed, S.N.F. Mohd Nasir, M.A. Mat Teridi, A.R. Mohamad. *Nanotechnology*, **31** (30), 305710 (2020).
- [17] J. Xie, H. Qu, J. Xin, X. Zhang, G. Cui, X. Zhang, J. Bao, B. Tang, Yi Xie. *Nano Res.*, **10** (4), 1178 (2017).
- [18] J. Xie, H. Qu, J. Xin, X. Zhang, G. Cui, X. Zhang, J. Bao, B. Tang, Y. Xie. *Nano Res.*, **10** (4), 1178 (2017).
- [19] A.B. Loginov, I.V. Bozhev, S.N. Bokova-Sirosh, E.D. Obraztsova, R.R. Ismagilov, B.A. Loginov, A.N. Obraztsov. *Tech. Phys.*, **64** (11), 1666 (2019).
- [20] S. Primig, H. Leitner, H. Clemens, A. Lorich, W. Knabl, R. Stickler. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **28** (6), 703 (2010).
- [21] H. Li, Q. Zhang, C.C.R. Yap, B. Kang Tay, T.H.T. Edwin, A. Olivier, D. Baillargeat. *Adv. Funct. Mater.*, **22** (7), 1385 (2012).
- [22] R.T. Sam, T. Umakoshi, P. Verma. *Sci. Rep.*, **10** (1), 21227 (2020).
- [23] J. van Baren, G. Ye, J.-A. Yan, Z. Ye, P. Rezaie, P. Yu, Z. Liu, R. He, C.H. Lui. *2D Mater.*, **6** (2), 025022 (2019).
- [24] R. Coehoorn, C. Haas, R.A. de Groot. *Phys. Rev. B*, **35** (12), 6203 (1987).
- [25] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz. *Phys. Rev. Lett.*, **105** (13), 136805 (2010).
- [26] A. Steinhoff, J.-H. Kim, F. Jahnke, M. Rösner, D.-S. Kim, C. Lee, G.H. Han, M.S. Jeong, T.O. Wehling, C. Gies. *Nano Lett.*, **15** (10), 6841 (2015).
- [27] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang. *Nano Lett.*, **10** (4), 1271 (2010).
- [28] H.J. Conley, B. Wang, J.I. Ziegler, R.F. Haglund, S.T. Pantelides, K.I. Bolotin. *Nano Lett.*, **13** (8), 3626 (2013).
- [29] N. Saigal, V. Sugunakar, S. Ghosh. *Appl. Phys. Lett.*, **108** (13), 132105 (2016).
- [30] C. Zhang, A. Johnson, C.-L. Hsu, L.-J. Li, C.-K. Shih. *Nano Lett.*, **14** (5), 2443 (2014).
- [31] A.R. Klots, A.K.M. Newaz, B. Wang, D. Prasai, H. Krzyzanoska, J. Lin, D. Caudel, N.J. Ghimire, J. Yan, B.L. Ivanov, K.A. Velizhanin, A. Burger, D.G. Mandrus, N.H. Tolc, S.T. Pantelides, K.I. Bolotin. *Sci. Rep.*, **4** (1), 6608 (2014).

Редактор А.Н. Смирнов

## Formation and properties of mesoporous MoS<sub>2</sub> films

A.B. Loginov<sup>1</sup>, S.N. Bokova-Sirosh<sup>2,3</sup>, P.V. Fedotov<sup>2,3</sup>, I.V. Sapkov<sup>1</sup>, D.N. Chmelenin<sup>4</sup>, R.R. Ismagilov<sup>1</sup>, E.D. Obraztsova<sup>2,3</sup>, B.A. Loginov<sup>5</sup>, A.N. Obraztsov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

<sup>2</sup> Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

<sup>3</sup> National Research University „Moscow Institute of Physics and Technology“ 141701 Dolgoprudny, Russia

<sup>4</sup> Federal Scientific Research Center „Crystallography and Photonics“ of the Russian Academy of Sciences, 119333 Moscow, Russia

<sup>5</sup> National Research University of Electronic Technology, 124498 Zelenograd, Russia

**Abstract** Molybdenum disulfide is a crystalline material which attracts considerable attention due to explicit two-dimensional character of its electronic properties. To obtain MoS<sub>2</sub> films thermally evaporated molybdenum and gaseous H<sub>2</sub>S were used as precursors in this work. As a result of chemical reaction of these precursors films consisting of flake-like of nanometer thickness assembled from parallel atomic layers with predominantly perpendicular (with respect to substrate surface) orientation were deposited on the surface of Si substrate. In this work we investigate the dependence of film morphology on deposition time, substrate temperature and concentration of precursors in gaseous phase. Presence of mono- and bi-layered structures in the film was revealed using Raman spectroscopy and electron microscopy. Dependence of photoluminescence properties on size of crystallites in produced films was also studied.