

УДК 621.315.592.2, 621.382.2/.3

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК MoS_2

Александр Иванович Семочкин⁽¹⁾, Чжо Зин Пью⁽²⁾, Сергей Сергеевич Астахов⁽³⁾

Студент 4 курса бакалавриата⁽¹⁾, аспирант 3 года обучения⁽²⁾, студент 3 курса бакалавриата⁽³⁾,

кафедра «Электронные технологии в машиностроении»

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана

Научный руководитель: А.И. Беликов,

кандидат технических наук, доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении»

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время, двумерные материалы, такие, как графен и дисульфид молибдена (MoS_2), вызывают большой интерес в связи со своими уникальными физическими свойствами и возможными перспективами для применения в современных электронных и оптоэлектронных приборах [1-4]. Графен обладает высокой теплопроводностью и демонстрирует высокую подвижность носителей заряда для устройств с диэлектрическими слоями нитрида бора (BN), однако полевые транзисторы, изготовленные на его основе, имеют низкие токовые коэффициенты включения / выключения из-за отсутствия запрещенной зоны, что ограничивает его применение в устройствах дискретной нанoeлектроники [5,6]. В отличие от графена, MoS_2 обладает выраженной запрещенной зоной, уникальность его зонной структуры проявляется в том, что с увеличением толщины ширина запрещенной зоны (ШЗЗ) уменьшается от ~ 1.8 эВ в монослое (прямозонный переход), до ~ 1.3 эВ в объемном образце (непрямозонные переходы). Это позволяет применять тонкие пленки MoS_2 в светоизлучающих диодах [7], фототранзисторах [8] и солнечных элементах [9]. Кроме того, полевые транзисторы на основе дисульфида молибдена демонстрируют высокую подвижность носителей заряда $\sim 200 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, высокие переключательные токовые соотношения ($I_{\text{on/off}}=10^8$) [10], а также устройства на основе MoS_2 , имеют высокую фоточувствительность [11]. В этой связи актуальны вопросы синтеза тонких и ультратонких пленок дисульфида молибдена для электронных и оптоэлектронных устройств. В работе также решалась задача исследования оптических свойств тонких пленок MoS_2 .

На основании проведенного литературного обзора можно выделить следующие возможные методы получения тонких пленок MoS_2 : метод химического осаждения из газовой фазы – CVD (Chemical Vapour Deposition) [12], химический пилинг [13], метод механической эксфолиации [14], отслоение в жидкой среде [14], метод магнетронного распыления в вакууме [15] и другие. Наиболее перспективным для промышленной реализации является метод магнетронного нанесения пленок дисульфида молибдена. Магнетронное нанесение является высоко воспроизводимым процессом формирования поликристаллических и текстурированных пленок MoS_2 .

Существует множество методов оценки и измерения оптических параметров тонких пленок, такие, как: измерение при нормальном падении света, фотометрические и интерферометрические измерения, эллипсометрические и спектрофотометрические измерения. Спектрофотометрический метод определения оптических характеристик

тонких пленок на поверхности подложки из полупроводникового материала основан на измерении спектральных значений коэффициента отражения и поглощения для диапазона длин волн [17]. Этот метод является наиболее распространенным способом расчета ключевой характеристики полупроводниковых материалов – ширины запрещенной зоны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Напыление тонких пленок MoS₂ (распылением катодной мишени MoS₂ 99,9% чистоты) осуществлялось на предварительно очищенные подложки кремния и сапфира на универсальной вакуумной установке кафедры МТ-11 «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ имени Н.Э.Баумана, оснащенной автономным источником ионов и сбалансированными магнетронными распылительными системами. В ходе эксперимента на подложках были получены опытные образцы нанесенных покрытий дисульфида молибдена. В процессе нанесения температура подложки ($T_{\text{подложки}}$), мощность разряда ($P_{\text{разряда}}$) и давление рабочего газа в вакуумной камере (p_{Ar}) оставались неизменными. В ходе эксперимента варьировалось только время осаждения распыленного потока MoS₂ на подложку (от 10 до 30 секунд).

Таблица 1. Режимы проведения процессов осаждения MoS₂

№ режима	$T_{\text{подложки}},$ С°	Мощность на магнетроне, Вт	Давление Ar, Па	Время нанесения, с	Расстояние катод-подложка, мм	Ток, А
1	200	10	5×10^{-1}	10	100	0,10
2	200	10	5×10^{-1}	15	100	0,10
3	200	10	5×10^{-1}	20	100	0,10
4	200	10	5×10^{-1}	25	100	0,10
5	200	10	5×10^{-1}	30	100	0,10

Для определения оптических параметров полученных образцов использовался метод спектрофотометрии. Спектры отражения тонких пленок MoS₂ были получены с помощью спектрофотометра Epsilon (рис.1). Экспериментальные точки снимались в области диапазона длин волн 380-1100 нм с шагом 2 нм.

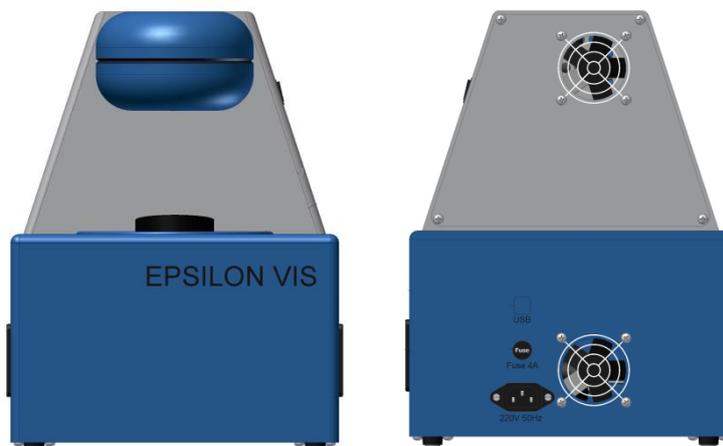


Рисунок 1. Внешний вид спектрофотометра Epsilon, используемого для оценки оптических свойств тонких пленок MoS₂.

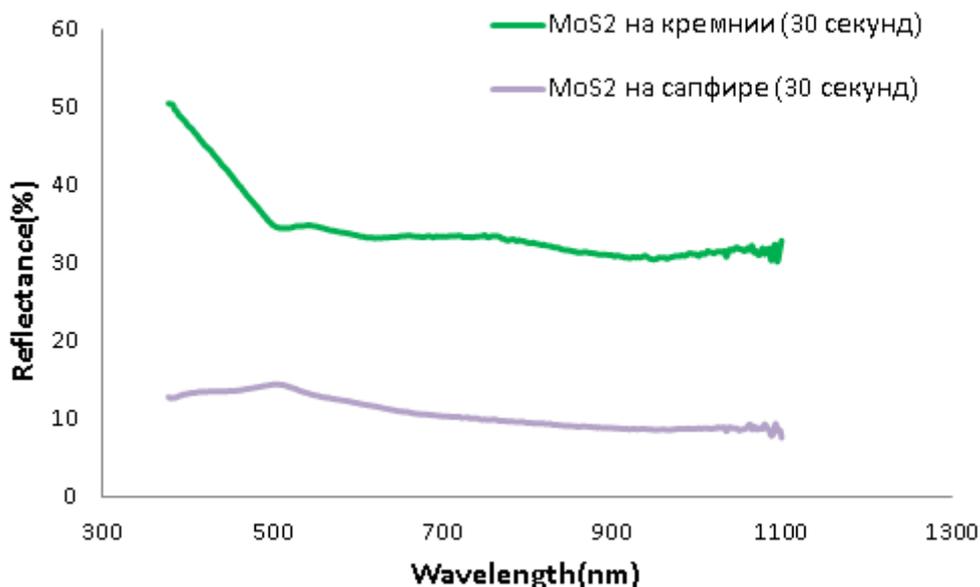
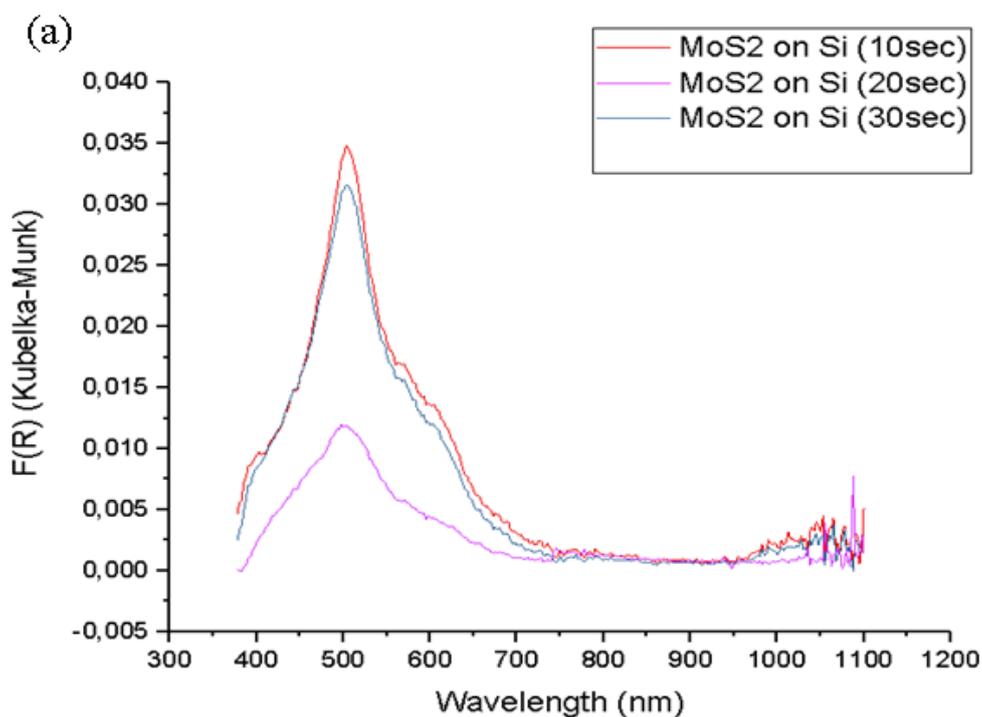


Рисунок 2. Спектры отражения образцов тонких пленок MoS₂, полученных на режиме №5 со временем осаждения 30 секунд, на подложках сапфира и кремния.

Теория диффузного отражения и прозрачности светорассеивающих и светопоглощающих слоев разрабатывалась многими авторами, поскольку эта проблема имеет большое практическое значение во многих областях оптики. Самая общая теория была разработана Кубелькой и Мунком. Именно формула Кубельки-Мунка-Гуревича (ГКМ) (1) используется для преобразования спектров отражения (рис.2) в дифференциальный спектр поглощения (рис.3):

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} = \frac{2.303 \varepsilon C}{S} \quad (1)$$

где K – коэффициент поглощения, S – коэффициент рассеивания, $R_\infty = \frac{R_{образца}}{R_{подложки}}$



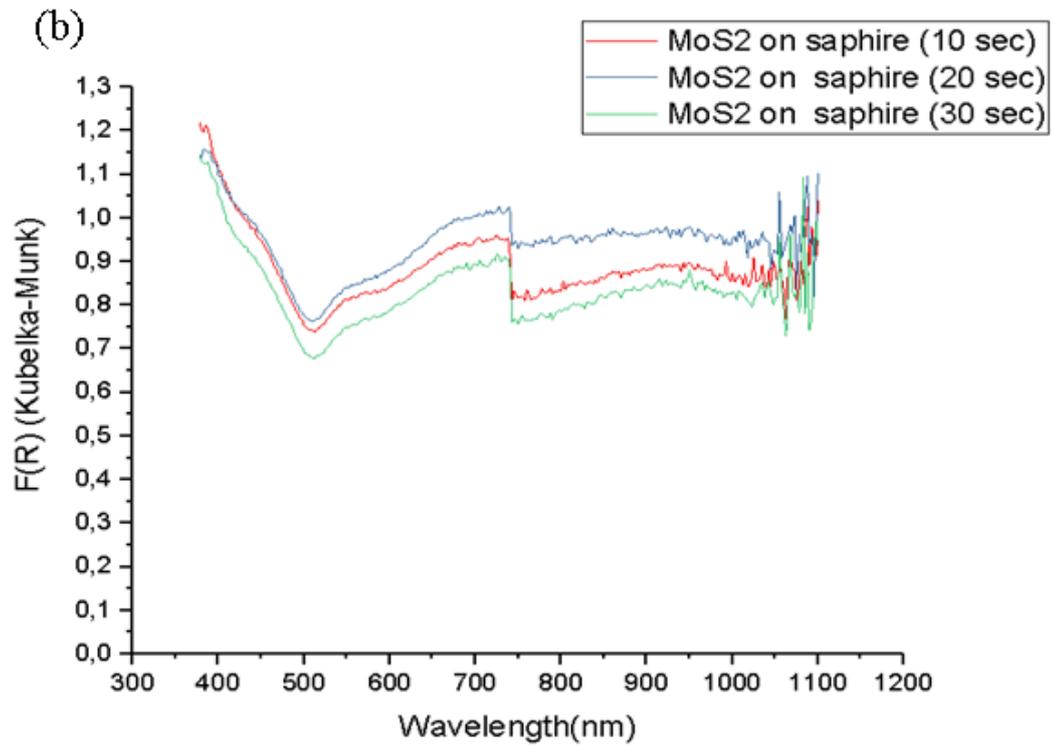


Рисунок 3. Функция Кубельки-Мунка для трех образцов пленок MoS₂ полученных на кремнии (a) и сапфире (b) при различных временах нанесения.

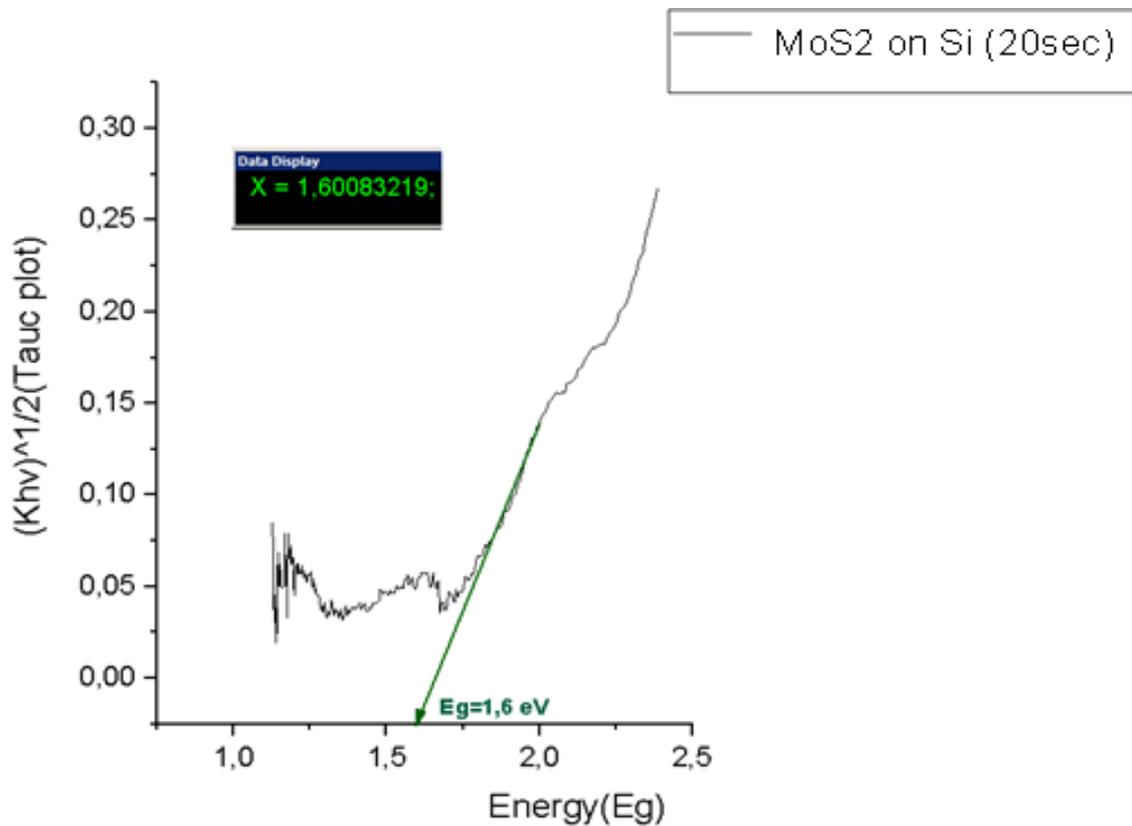


Рисунок 4. Пример использования графической экстраполяции линейных участков для нахождения ширины запрещенной зоны образца MoS₂ (время осаждения 10 секунд).

Обычно для большинства дихалькогенидов тугоплавких материалов оптическая диагностика основывается на соответствии частотной зависимости коэффициента поглощения формуле Тауца [16,17] и оценке соответствующего энергетического параметра, называемого краем Тауца или оптической шириной запрещенной зоны (ШЗЗ) E_g . Существует также ряд других экстраполяционных формул, применяемых для анализа спектров [5,12]. Ширина запрещенной зоны дисульфида молибдена описывается известным соотношением Тауца:

$$(K h\nu)^{\frac{1}{2}} \approx (h\nu - E_g) \quad (2)$$

где $h\nu$ – энергия кванта, K – коэффициент поглощения, E_g – оптическая ширина запрещенной зоны

Необходимым условием в данном случае является наличие априорной информации о типе межзонного перехода. Дисульфид молибдена при толщине более монослоя является непрямозонным полупроводником, для этого случая в формуле Тауца используется коэффициент $\frac{1}{2}$. Для определения ширины запрещенной зоны используется графическая экстраполяция линейных участков зависимостей $(K h\nu)^{\frac{1}{2}} \approx (h\nu - E_g)$. Пример графической экстраполяции представлен на рисунке 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены тонкие пленки дисульфида молибдена на кремниевых и сапфировых подложках методом магнетронного распыления.

Определены оптические константы тонких пленок MoS_2 (коэффициенты поглощения $K(\lambda)$, коэффициенты отражения $R(\lambda)$) в зависимости от длины волны с помощью спектрофотометрии. Установлено увеличение коэффициента отражения с увеличением времени осаждения тонкой пленки. С помощью метода Тауца рассчитана ширина запрещенной зоны для образцов дисульфида молибдена на подложках кремния и сапфира. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты оптического анализа тонких пленок MoS_2

Образец	Материал подложки	Время осаждения, с	Максимальный коэффициент отражения в видимой части спектра (R%)	Ширина запрещенной зоны, эВ
20.02.2019(Si)	Кремний	10	47,51	1,6
21.02.2019(Si)	Кремний	20	48,64	1,59
23.02.2019(Si)	Кремний	30	48,69	1,615
20.02.2019(SPH)	Сапфир	10	14,11	1,35
21.02.2019(SPH)	Сапфир	20	14,78	1,32
23.02.2019(SPH)	Сапфир	30	15,19	1,37

Как показали результаты работы, с увеличением времени осаждения максимальное значение коэффициента отражения системы пленка-подложка в видимой части спектра (400-750 нм) увеличивается, как для образцов с пленками MoS_2 на кремнии, так и для образцов на сапфире. Для исследованных образцов, с увеличением времени осаждения, не наблюдалась ожидаемая тенденция уменьшения величины ШЗЗ. В последующем, планируется проведение дополнительных исследований для выявления возможных факторов, приведших к увеличению расчетного значения ШЗЗ для режима с максимальным временем осаждения.

Литература

1. F. Withers, T.H. Bointon, M.F. Craciun, S. Russo, All-graphene photodetectors, *ACS Nano* 7 (2013) 5052–5057.
2. Q.H. Wang, K.Z. Kouros, K. Andras, J.N. Coleman, M.S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012) 699–712.
3. B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, Single-layer MoS₂ transistors, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 147–150.
4. H.S. Lee, S.W. Min, Y.G. Chang, K.P. Min, T. Nam, H. Kim, J.H. Kim, S. Ryu, S. Im, MoS₂ nanosheet phototransistors with thickness-modulated optical energy gap, *Nano Lett.* 12 (2012) 3695–3700
5. A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-Layer graphene, *Nano Lett.* 8 (2008) 902–907
6. A.S. Mayorov, R.V. Gorbachev, S.V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L.A. Ponomarenko, P. Blake, K.S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature, *Nano Lett.* 11 (2011) 2396–2399.
7. R.S. Sundaram, M. Engel, A. Lombardo, R. Krupke, A.C. Ferrari, P. Avouris, M. Steiner, Electroluminescence In single layer MoS₂, *Nano Lett.* 13 (2013) 1416–1421.
8. W. Zhang, J.K. Huang, C.H. Chen, Y.H. Chang, Y.J. Cheng, L.J. Li, High-Gain phototransistors based on a CVD MoS₂ monolayer, *Adv. Mater.* 25 (2013) 3456–3461.
9. S. Mariyappan, C.A. Durcan, Y. Bin, Layered semiconductor molybdenum disulfide nanomembrane based Schottky-barrier solar cells, *Nanoscale* 4 (2012) 7399–7405.
10. M.R. Laskar, L. Ma, S. Kannappan, P.S. Park, S. Krishnamoorthy, D.N. Nath, W. Lu, Y. Wu, S. Rajan, Large area single crystal (0001) oriented MoS₂, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 252108.
11. Manish Chhowalla, Hyeon Suk Shin, Goki Eda, Lain-Jong Li, Kian Ping Loh, Hua Zhang; The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. 20 march 2013.
12. Zhiyuan Zeng, Ting Sun, Jixin Zhu, Xiao Huang. An Effective Method for the Fabrication of FewLayer-Thick Inorganic Nanosheet // Nanyang Technological University Singapore, 2012
13. Michele Buscema, Rianda Molenaar, Vibhor Singh, Laurens Janssen, Herre S. J. van der Zant and Gary A. Steele. Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping. KIN, Netherland 2014
14. Deepesh Gopalakrishnan, Dijo Damien, and Manikoth M. Shaijumon. MoS₂ Quantum Dot Interspersed Exfoliated MoS₂ Nanosheets; April 28, 2014. India.
15. Б.Ф. Есимович. Нанотекстурированные пленки дисульфида и диселенида вольфрама с фотоактивными свойствами-Диссертация, 2014.
16. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanacu. *Phys. St. Sol.*, 15, 627 (1966).
17. Н. Момт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах (М., Мир, 1982)