

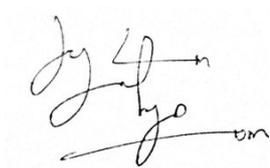
Чжо Зин Пью

Формирование пленок дисульфида молибдена для электроники методом магнетронного распыления стехиометрических мишеней

05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук



Москва – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель

**Беликов Андрей Иванович**  
Кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

**Белянин Алексей Федорович**  
Доктор технических наук, профессор  
начальник отдела ИТО «Радиотехника»  
АО «Центральный научно-исследовательский  
Технологический институт «Техномаш»

**Сушенцов Николай Иванович**  
Кандидат технических наук, Заведующий кафедрой  
конструирования и производства радиоэлектронной  
аппаратуры, ФГБОУ ВПО Поволжский  
государственный технологический университет

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Московский авиационный институт (национальный  
исследовательский университет)»

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г. в \_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.141.18 при МГТУ им. Н.Э.Баумана по адресу: 105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д.5, стр.1.

Ваш отзыв на автореферат, заверенный печатью организации, просим высылать в двух экземплярах по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте МГТУ им. Н.Э.Баумана [www.bmstu.ru](http://www.bmstu.ru)

Телефон для справок: 8(499) 267-09-63

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук, доцент



Мешков Сергей Анатольевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность диссертационной работы

Разработка перспективных материалов с требуемыми свойствами для применения в нанoeлектронике и воспроизводимых методов их получения остается фундаментальной проблемой. Миниатюризация и снижение энергопотребления являются одними из основных факторов развития электроники, а предельным ограничением планарных технологий является использование тонких пленок толщиной в один атом или молекулу. Обширные исследования нового класса двумерных (2D) материалов, таких, как графен, дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  и подобные), гексагональный BN, в последние десятилетия, свидетельствуют об их уникальных электронных свойствах и перспективности применения в новых электронных устройствах.

Дисульфид молибдена ( $\text{MoS}_2$ ), ранее широко использовавшийся в трибологии, обладает свойствами полупроводника с электронным типом проводимости и в настоящее время предлагается разработчиками приборов в качестве 2D-полупроводника для электронных устройств на основе 2D-материалов. В 2011 г. публикация по реализации опытного образца полевого транзистора с каналом на основе 2D- $\text{MoS}_2$  ознаменовала бурный рост числа работ по тематике пленок  $\text{MoS}_2$  применительно к области электроники и фотоники.

На сегодняшний день в ряде лабораторий получены прототипы таких устройств, как полевые транзисторы, фотодатчики, флеш-память, химические сенсоры и др., с применением функциональных полупроводниковых слоев  $\text{MoS}_2$ . Использование в их конструкции пленок  $\text{MoS}_2$  обеспечивает достижение высоких переключательных характеристик ( $I_{on}/I_{off}$  достигает  $10^8$ ), подвижности электронов до  $700 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при комнатной температуре. Мономолекулярный слой  $\text{MoS}_2$  обладает высокой фоточувствительностью (до 880 А/Вт на длине волны 561 нм). Высокая стабильность электронных свойств при деформациях и высокая прозрачность соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам для гибкой электроники.

Анализ современных работ позволил выявить требования к пленкам  $\text{MoS}_2$  для перспективных устройств нанoeлектроники, в которых могут использоваться, как кристаллические пленки с толщинами от одного молекулярного слоя до 10 нм, так и в некоторых случаях, для ряда устройств, например, термоэлектрических, требуются более толстые пленки аморфной структуры. В настоящее время опытные образцы приборов на основе мономолекулярных пленок получают, в основном, с использованием методов расщепления (по плоскостям Ван-дер-Ваальсовых связей) исходного высоко-анизотропного кристалла  $\text{MoS}_2$ . На сегодняшний день не решены вопросы воспроизводимого получения сплошных ультратонких пленок  $\text{MoS}_2$  с использованием стехиометрических мишеней и промышленно ориентированных методов.

### Состояние проблемы

Большое число работ посвящено изучению электронных и фотонных свойств двумерных материалов, включая 2D- $\text{MoS}_2$ , следует отметить труды авторов, внесших наибольший вклад в формирование этого направления: А.К.Гейма,

С.Б.Морозова, К.С.Новоселова (с 2005 г.), G.Galli (с 2007 г.), A.Kis и B.Radisavljevic (с 2008 г.) и др. Вопросы создания электронных и фотонных приборов на основе новых 2D-материалов и Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур отражены в работах таких авторов, как: В.И.Рыжий, В.Е.Федоров, С.Готтхард, Д.А.Свинцов, A.Kis, B.Radisavljevic, M.B.Whitwick, H.Chang, W.Zhang, Y.Wang, H.S.Lee, P.D.Ye, H.Liu, S.Kim, W.G.Song, M.R.Laskar, S.H.Liang и многих других. Разработкой технологических процессов формирования пленок MoS<sub>2</sub> занимались: А.П.Семенов, М.В.Ноженков, А.И.Беликов, А.А.Воеводин, В.Ю.Фоминский, В.Н.Неволин, Э.П.Домашевская, А.Хайлани, Ф.Е.Божеев, T.Spallvins, J.Moser, F.Levy, V.Buck, K.L.More, D.G.Teer, P.D.Fleischauer, L.J.Li, L.K.Tan, P.Y.Huang, R.Bichsel, A.Emily, W.J.Lou, Q.H.Wang, L.Liu, S.Wu, Y.H.Lee и др. Особенности структуры и кристаллизации пленок MoS<sub>2</sub> изучали в своих работах следующие авторы: М.В.Ноженков, А.С.Сигов, А.М.Маркеев, Э.П.Домашевская, А.Хайлани, В.В.Ан, А.Л.Толстихина, G.A.Castellanos и многие другие исследователи.

Как показал анализ литературных источников в отношении тонких пленок MoS<sub>2</sub>, хорошо представлены вопросы получения пленок с толщинами более 100 нм, для повышения кристалличности и структурного совершенства которых используют высокие температуры (400-1000°C). В ряде работ показано, что при формировании на подложках пленок толщиной в несколько молекулярных слоев при температуре 600°C пленки могут сворачиваться в нанотрубки. Ограничением для пленок, формируемых на подложках для гибкой электроники, также является использование низких температур процесса. В этой связи ключевым направлением исследований в области перспективных двумерных материалов остается поиск и разработка методов и режимов воспроизводимого получения сплошных ультратонких (с толщинами менее 10 нм) пленок MoS<sub>2</sub> при невысоких (до 300°C) температурах процессов.

**Поэтому целью работы является** выбор и разработка научно-обоснованных режимов формирования ультратонких пленок дисульфида молибдена толщиной менее 10 нм методом магнетронного распыления стехиометрических мишеней при невысоких температурах для перспективных устройств наноэлектроники.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Выполнить анализ перспективных применений и определить требования к тонким пленкам дисульфида молибдена для устройств электроники.
2. Провести сравнительный анализ методов формирования ультратонких пленок MoS<sub>2</sub>, обосновать применение метода магнетронного нанесения, определить диапазоны варьируемых параметров режимов.
3. Выбрать методы и оборудование для подготовки и исследования образцов тонких пленок дисульфида молибдена.
4. Проанализировать механизмы роста тонких пленок применительно к особенностям строения и свойствам MoS<sub>2</sub>, выявить наиболее значимые параметры осаждения, влияющие на характер роста в системе «подложка-пленка», структуру и свойства пленок.
5. Разработать технологию нанесения, получить тонкие пленки MoS<sub>2</sub>, выявить зависимости между параметрами технологического процесса и характеристиками пленок, определить режимы нанесения ультратонких пленок.

### **Научная новизна**

1. Выявлены особенности структурообразования ультратонких пленок  $\text{MoS}_2$ , формируемых при температуре  $200^\circ\text{C}$  методом магнетронного нанесения на согласованных кристаллических подложках, характеризующиеся наличием преимущественно послойного механизма роста при толщинах до  $3.5\text{ нм}$  с переходом в послойно-островковый рост при больших толщинах.
2. Установлены феноменологические особенности роста ультратонких пленок  $\text{MoS}_2$ , выражающиеся в снижении шероховатости исходной подложки при осаждении пленок в условиях более низкого давления аргона и мощности разряда, свидетельствующие о повышении вероятности встраивания осаждаемых частиц  $\text{MoS}_2$  в узлы ступеней поверхности с более высокой свободной энергией при увеличении энергии частиц.
3. В области невысоких температур подложки (от  $200^\circ\text{C}$  до  $300^\circ\text{C}$ ) при осаждении ультратонких пленок  $\text{MoS}_2$  методом магнетронного распыления мишени выявлено существенное повышение поверхностной диффузии осаждаемых частиц  $\text{MoS}_2$  за счет снижения рабочего давления с  $0.9\text{ Па}$  до  $0.5\text{ Па}$  с преобладающим влиянием повышенной энергии осаждаемых частиц на процессы миграции частиц при более низкой температуре, в сравнении с термически активируемой составляющей миграции, зависящей от температуры подложки.

### **Практическая значимость**

1. Определены технологические режимы формирования магнетронным методом сплошных ультратонких пленок дисульфида молибдена для реализации групповой технологии изготовления устройств нанoeлектроники.
2. Получена модель процесса и выявлены технологические режимы и параметры оборудования, обеспечивающие формирование ультратонких пленок дисульфида молибдена низкой шероховатости и высокой планарности.
3. Предложена методика оценки структурно-морфологических особенностей тонких пленок  $\text{MoS}_2$  методом атомно-силовой микроскопии на основе учета сильной анизотропии строения кристаллитов  $\text{MoS}_2$ .

### **Внедрение результатов работы**

Материалы диссертационной работы и полученные результаты использованы в учебном процессе кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э.Баумана.

### **Методы исследования.**

Для решения поставленных задач в работе использовались положения теории роста тонких пленок в вакууме. Образцы тонких пленок  $\text{MoS}_2$  получали на различных режимах магнетронного распыления мишени  $\text{MoS}_2$  при температурах подложки в диапазоне температур от  $200^\circ\text{C}$  до  $300^\circ\text{C}$ .

Для получения данных о субструктуре и морфологии образцов использовались сканирующая электронная (СЭМ) и зондовая (СЗМ) микроскопии. Для определения спектра отражения и ширины запрещенной зоны тонких пленок  $\text{MoS}_2$  применялась спектрофотометрия в диапазоне длин волн  $380\text{-}1100\text{ нм}$  и использовались расчетные методики, основанные на подходах, предложенных Кубелькой-Мунком и Тауцем.

## **Достоверность полученных результатов**

В работе использованы эмпирические и теоретические методы исследования. Решения задач базируются на экспериментальных данных и известных теоретических положениях физики и технологии тонких пленок в вакууме и методах математического моделирования. Достоверность полученных результатов подтверждается адекватностью разработанных математических моделей, использованием известных положений фундаментальных наук, сходимостью полученных теоретических результатов с данными эксперимента, использованием современного поверенного измерительного оборудования и стандартных методик измерения, многолетним опытом эксплуатации используемого технологического оборудования.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- 1 Структурно-морфологические особенности ультратонких пленок  $\text{MoS}_2$  на полированных кристаллических подложках можно оценивать методом атомно-силовой микроскопии, учитывая сильную анизотропию свойств и характерное слоистое строение кристаллитов  $\text{MoS}_2$ .
- 2 Механизм послойного роста пленок  $\text{MoS}_2$  на согласованных подложках кремния (111) и сапфира (0001) реализуется на скорости осаждения 0,35 нм/с при толщинах до 3,5 нм, при толщинах более 5 нм происходит переход в стадию трехмерного разрастания островков, что было выявлено на основании исследования методом АСМ морфологии пленок  $\text{MoS}_2$ .
- 3 Ультратонкие пленки  $\text{MoS}_2$  толщиной 3,5 нм с шероховатостью менее 0,3 нм и размером зерна около 150 нм, обладающие шириной запрещенной зоны 1,73 эВ, можно получать на подложках кремния при температуре 200°C, давлении аргона 0,5 Па и скорости осаждения 0,35 нм/с методом магнетронного распыления стехиометрической мишени.
- 4 При более низкой температуре подложки (200 °C) в исследованном диапазоне температур (200-300 °C), при осаждении ультратонких пленок  $\text{MoS}_2$  методом магнетронного распыления мишени, увеличение поверхностной диффузии осаждаемых на подложку частиц может обеспечиваться за счет повышения их энергии, что в технологическом процессе достигается путем снижения рабочего давления аргона с 0,9 Па до 0,5 Па.
- 5 Снижение шероховатости и увеличение размера зерен при магнетронном нанесении тонких пленок  $\text{MoS}_2$  обеспечивается снижением давления аргона и скорости осаждения (за счет снижения мощности разряда), увеличением температуры подложки.

### **Апробация работы**

Основные положения диссертационной работы докладывались на: 13-й Международной конференции «Пленки и покрытия», г. Санкт-Петербург, 2017 г.; 24-ой Научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника», г. Судак, 2017 г.; Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (Интерматик-2017), г. Москва, 2017 г.; 5-й Международной школе-конференции «Saint-Petersburg OPEN 2018», г. Санкт-Петербург, 2018 г.; 25-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Вакуумная техника

и технологии», г.Санкт-Петербург, 2018 г.; Международной конференции «Микро и наноэлектроника» (ICMNE-2018) с расширенной сессией «Квантовая информатика», г.Звенигород, 2018 г.; 4-ом Междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», г.Москва, РАН, 2018 г.; Международной конференции IUMRS - ICAM (International Conference on Advanced Materials). E-MRS European Materials Research Society, France, 2019 г.

Положенные в основу диссертации разработки удостоены наград: Диплом за лучшую презентацию на 5-й международной школе и конференции «Saint Petersburg OPEN 2018»; Диплом I степени Всероссийского конкурса научно-исследовательских работ в области инженерных и гуманитарных наук, посвященного 165-летию со дня рождения В.Г.Шухова в номинации «Наноинженерия», МГТУ им Н.Э. Баумана; Диплом I степени XIV Всероссийской молодежной научно-инженерной выставки «Политехника», посвящённой 85-летию Ю.А.Гагарина.

### **Публикации по теме диссертации**

По теме диссертации опубликовано 29 работ, в том числе: 3 статьи в научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных работ, 9 работ опубликованы в академических журналах, рецензируемых в системах WoS и SCOPUS. 17 тезисов опубликованы в сборниках трудов конференций.

### **Личный вклад**

Автором лично выполнено обоснование направления исследования по результатам анализа научно-технической и патентной литературы. Постановка цели и задач исследования проводились совместно с научным руководителем. Подготовка и реализация экспериментов по нанесению пленок проводилась в научной группе при непосредственном участии автора. Разработка методов исследования и измерение параметров пленок были выполнены непосредственно автором работы. Вошедшие в диссертацию результаты получены автором, дискутировались и обсуждались с научным руководителем. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении результатов, написании статей и подготовке докладов на международные и всероссийские конференции.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов по работе, списка литературы из 133 наименований и приложений. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 82 рисунков и 20 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность работы, приведены: цель работы, основные задачи, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту, приводятся обоснование достоверности полученных результатов и информация об апробации работы, указан личный вклад автора, описана структура диссертации.

В **Главе 1** приведены результаты анализа литературных данных и исследований по тематике перспективных применений тонких пленок дисульфида молибдена в наноэлектронике и других областях. Выявлены особенности кристаллического строения  $\text{MoS}_2$ , его электронные и оптические свойства и влияние на них структуры и толщины ультратонких пленок. Показаны преимущества

электронных устройств на основе функциональных полупроводниковых 2D-материалов. Определены требования к ультратонким пленкам MoS<sub>2</sub> для устройств наноэлектроники и фотоники.

Приведен сравнительный анализ современных методов формирования ультратонких пленок дисульфида молибдена. Показано, что метод нанесения на основе магнетронного распыления мишени MoS<sub>2</sub> обеспечивает контролируемое и воспроизводимое получение пленок MoS<sub>2</sub> на крупноразмерных подложках.

На основании проведенных литературного обзора и анализа были сформулированы цель и основные задачи диссертационной работы.

В **Главе 2** приведен анализ особенностей и возможных механизмов роста на начальной стадии пленок дисульфида молибдена на кристаллических подложках. На основе энергетического подхода, выделяющего три основных типа роста тонких пленок: Франка–Ван дер Мерве (послойный рост), Вольмера–Вебера (островковый) и Странского–Крастанова (смешанный), рассмотрены возможные механизмы роста пленок MoS<sub>2</sub> на кристаллических подложках кремния и сапфира. На основании анализа теоретических и экспериментальных данных показано, что формирование молекулярных слоев MoS<sub>2</sub> на согласованных кристаллических подложках, в зависимости от условий осаждения, может происходить с ориентацией Ван-дер-Ваальсовых плоскостей блоков кристаллитов S-Mo-S параллельно ростовой поверхности при низких скоростях осаждения (менее 1 нм/с), и перпендикулярно – для более высоких скоростей. Выдвинута и обоснована гипотеза о влиянии на механизм послойного роста пленок MoS<sub>2</sub> миграции осаждаемых частиц по плоскостям с малой поверхностной энергией, образованным атомами серы, с последующим встраиванием в узлы более сильных связей, образованных ступенями нарастающих слоев или рельефом поверхности подложки.

Анализ имеющихся литературных данных и накопленного в лаборатории опыта в области технологии нанесения пленок MoS<sub>2</sub> магнетронным методом позволил определить режимы проведения процесса нанесения и выявить характер влияния параметров нанесения на структуру и свойства пленок MoS<sub>2</sub> (Таблица 1).

Таблица 1.

Характер влияния параметров процесса магнетронного нанесения на структуру пленок MoS<sub>2</sub>

Параметр	Особенности, характеристики пленок
Температура подложки	Структурное совершенство пленок улучшается при температурах подложки более 200 °С. Высокотемпературное осаждение улучшает атомную подвижность, улучшается текстура и качество пленки, увеличивается размер зерна, уменьшается плотность дефектов.
Мощность разряда	Высокая мощность разряда при распылении приводит к увеличению шероховатости поверхности пленки и снижению размера зерна.
Давление рабочего газа аргона	Осаждение при более низком давлении газа приводит к образованию плотных пленок с малым размером зерна и формированию высоких напряжений сжатия в тонких пленках.
Напряжение смещения на подложке	Высокие напряжения смещения ухудшают качество кристаллической структуры вследствие интенсивной бомбардировки ростовой поверхности ускоренными ионами.
Материал подложки	Ограничивает максимальную температуру подложки. Влияет на текстуру пленок и ориентацию кристаллитов.

В **Главе 3** представлены технические особенности методов нанесения и исследования пленок  $\text{MoS}_2$ , выполнено планирование экспериментов, приведены: описание экспериментального оборудования, схема реализации процесса нанесения и режимы проведения процессов в экспериментах. Обосновано использование атомно-силовой микроскопии для оценки влияния технологических режимов осаждения на структурно-морфологические особенности пленок  $\text{MoS}_2$ . Представлена методика определения ширины запрещенной зоны пленок  $\text{MoS}_2$ .

В технологических процессах нанесения пленок  $\text{MoS}_2$  использовалась экспериментальная вакуумная установка магнетронного распыления, включающая вакуумную камеру, технологические подсистемы, системы откачки и напуска газа, систему питания и управления, системы регистрации режимов проведения.

При осуществлении подготовки образцов тонких пленок  $\text{MoS}_2$  вакуумная камера установки откачивалась до предельного остаточного давления  $10^{-3}$  Па. Прогрев подложки до необходимой температуры и ее поддержание осуществлялось нагревателем с терморегулятором, для контроля использовался Pt-терморезистор.

Одной из проблем в технологии формирования пленок  $\text{MoS}_2$  методом магнетронного распыления мишени является снижение серы в покрытии, на что в своих работах указывает ряд авторов. При интенсивной бомбардировке ионами поверхности мишени может происходить разрушение связей Mo-S. Для решения этой проблемы в некоторых работах сообщается о применении в процессе нанесения дополнительного источника серы для восполнения состава пленки до стехиометрического соотношения  $\text{MoS}_2$ . Поэтому на начальной стадии работы была выполнена оценка влияния технологических режимов распыления мишени на элементный состав пленок.

На Рисунке 1 приведены изображения исходной поверхности мишени после прессования (а), на начальной стадии распыления (б) после тренировки мишени, а также увеличенный фрагмент поверхности мишени (г), используемой в процессе нанесения. Как показывают результаты СЭМ, распыление микрочастиц  $\text{MoS}_2$  мишени происходит послойно, при ионной бомбардировке разрываются слабые Ван-дер-Ваальсовы связи S-S между слоями, что приводит к образованию пирамидальных слоистых структур, как видно из изображения на Рисунке 1.

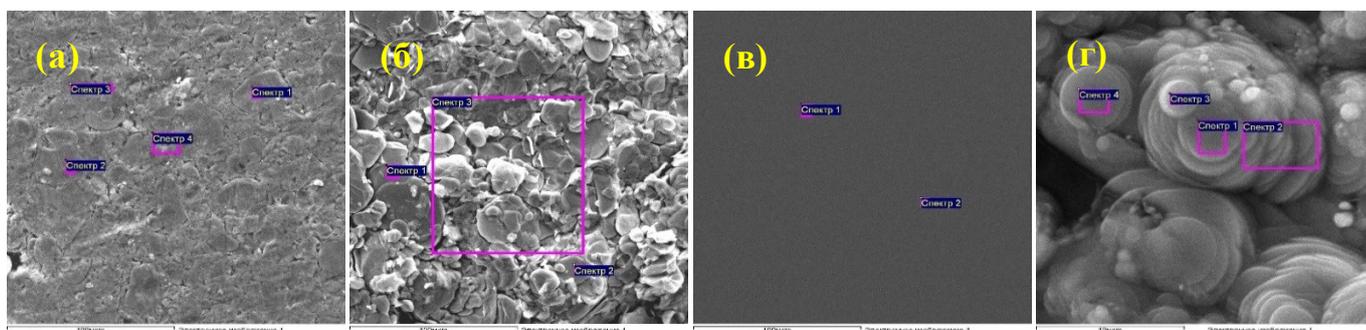


Рисунок 1. Изображения, полученные с помощью СЭМ: (а) исходная поверхность мишени  $\text{MoS}_2$ ; (б) поверхность мишени после первичной тренировки; (в) поверхность пленки  $\text{MoS}_2$ ; (г) поверхность мишени на этапе использования

Измерения химического состава мишени и пленок проводились на растровом электронном микроскопе «VEGA II» Tescan с рентгеноспектральным

микроанализатором «INCA 350» (Oxford Instruments). На основании анализа полученных данных было определено, что снижение содержания серы в покрытии происходит при использовании импульсных режимов, увеличении мощности распыления (>30 Вт) и увеличении температуры подложки (>300°C). Это позволило определить область параметров для выбора режимов нанесения пленок.

В качестве подложек использовались фрагменты полупроводниковых пластин монокристаллического кремния ориентации (111) и сапфира (0001) размером примерно 15x15 мм<sup>2</sup>. Пленки MoS<sub>2</sub> получали распылением мишеней MoS<sub>2</sub> (диаметр – 75 мм, толщина – 6 мм) чистоты 98% (для пленок толщиной более 100 нм) и 99.9% (для пленок толщиной менее 100 нм), на постоянном токе со стабилизацией режима по мощности/току. Эксперименты проводили на параметрах, диапазоны значений которых приведены в Таблице 2.

Таблица 2.

Режимы нанесения пленок MoS<sub>2</sub>

Параметр	Значения
Давление аргона	0,5 - 0,9 Па
Мощность на магнетроне, пост.ток	10 - 50 Вт
Температура подложки	200 - 300 °C
Время процесса	10 - 3600 сек

Оценка структурно-морфологических особенностей и характеристик подготовленных образцов пленок MoS<sub>2</sub> осуществлялись на основании 3D-сканов поверхности, полученных полуконтактным методом с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) «Solver Next НТ-МДТ».

На основании анализа литературных данных было выявлено, что с уменьшением толщины ультратонких пленок MoS<sub>2</sub> существенно изменяется ширина запрещенной зоны (ШЗ). Для определения ШЗ нанесенных пленок использовалась подготовленная методика, реализованная в электронных таблицах «Microsoft Excel». Методика основана на измерении спектральных значений коэффициента отражения тонких пленок на подложках, с пересчетом в коэффициент поглощения на основании подходов Кубельки-Мунка, и применении графического метода с экстраполяцией Тауца. Спектры отражения получали на спектрофотометре «Epsilon» в диапазоне длин волн от 380 до 1100 нм с шагом сканирования 2 нм.

В **Главе 4** приведены результаты исследования образцов пленок MoS<sub>2</sub>. Анализируются морфологические особенности пленок, влияние режимов нанесения.

#### **АСМ исследования и особенности роста пленок MoS<sub>2</sub>**

В теоретической части рассматривались вопросы роста пленок и показано, что на особенности роста и формирование структуры пленок существенно влияют параметры процесса. В работах ряда авторов и, в частности, М.В.Ноженкова ранее изучались вопросы влияния температуры подложки при магнетронном распылении на кристалличность и текстуру тонких пленок MoS<sub>2</sub> толщиной более 100 нм. В отношении пленок толщиной менее 100 нм их структура характеризуется, как аморфная, недостаточно изучено влияние совокупности режимов магнетронного нанесения на структурно-морфологические особенности таких пленок. Значительные трудности представляет определение степени кристалличности образцов пленок нанометровой толщины. Кроме того, для выявления механизмов

роста необходимо определить характер зависимости механизмов роста пленок от режимов на начальной стадии под влиянием поверхности подложки. В ряде работ авторами представлены результаты высокоразрешающей электронной микроскопии, показано, что в малых масштабах ближнего порядка формируются кристаллические блоки  $\text{MoS}_2$ , в которых Ван-дер-Ваальсовы плоскости могут быть ориентированы перпендикулярно или параллельно поверхности подложки.

Вследствие высокой анизотропии свойств и строения кристалла  $\text{MoS}_2$  кристаллиты в субструктуре пленки имеют характерную пластинчатую форму, поэтому их размер и ориентация сказываются на особенностях профиля поверхности, а отношение величины шага между пиками профиля к шероховатости поверхности является, по сути, показателем планарности пленки на основе такой субструктуры. Большая величина шага и низкие значения шероховатости будут характерны для пленок с ориентацией плоскостей пластинчатых кристаллитов преимущественно параллельно поверхности подложки. Поэтому определение методами АСМ профиля поверхности и на его основе шероховатости и расстояния между пиками, как показано на Рисунке 2, позволяют оценить степень планарности пленок, нанесенных на гладкие кристаллические подложки.

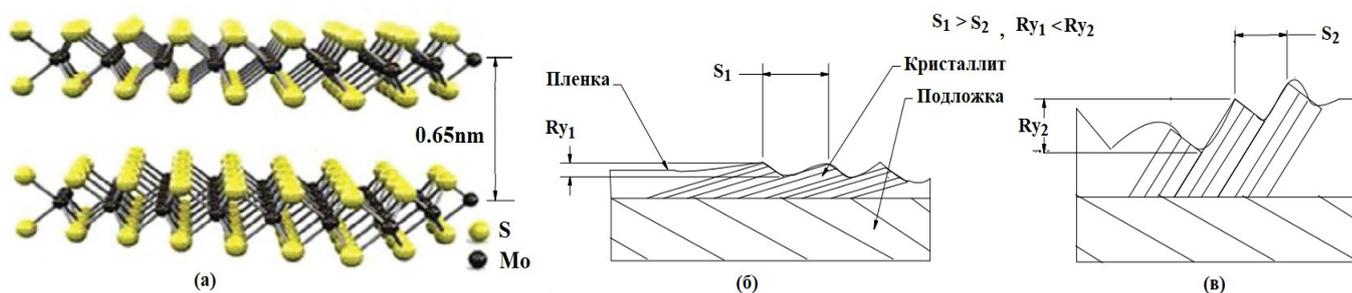


Рисунок 2. Изображение кристаллической структуры  $\text{MoS}_2$  (а) и отражение особенностей роста кристаллитов пленки  $\text{MoS}_2$  на морфологии поверхности, характеризуемой перепадами высот шероховатости  $Ry$  и средней дистанцией между пиками  $S$  для образцов с низкой (б) и с высокой (в) шероховатостью

Для исследования влияния режимов на морфологические особенности тонких пленок  $\text{MoS}_2$  толщиной менее 100 нм были подготовлены образцы пленок на сапфире и кремнии при следующих режимах: время нанесения - 1 минута, давление 0,5 Па и 0,9 Па, мощность разряда на магнетроне 10, 30 и 50 Вт. Пленки имели толщину от 12 до 96 нм. Скорость роста пленок составляла от 0,5 нм/с до 1,6 нм/с.

Предварительно измеренная на АСМ до нанесения пленок поверхность подложек имела шероховатость: для сапфира  $Ra \approx 0,88$  нм, для Si  $\approx 3,2$  нм. По результатам атомно-силовой микроскопии, с увеличением мощности магнетронного разряда наблюдалось увеличение шероховатости пленок на подложках. Однако для пленок  $\text{MoS}_2$  на сапфире шероховатость пленок была примерно в два раза выше исходной шероховатости подложки – 1,66 нм (при 0,9 Па, 50 Вт, 250°C). Для пленок  $\text{MoS}_2$  на кремнии, полученных при тех же режимах, напротив, нанесение пленок приводило к снижению шероховатости поверхности, примерно на 20% - до 2,62 нм. Наличие такого эффекта может быть объяснено различиями в механизмах роста на начальной стадии: так, для случая кремниевых подложек реализуется двумерное,

последующее разрастание зародышей с преимущественным заполнением изломов поверхности и ступеней роста, а для сапфира – преобладает трехмерное разрастание. Поскольку оба типа используемых подложек являются согласованными по параметрам для  $\text{MoS}_2$ , то подобное отличие в механизмах роста на начальной стадии может быть связано с различными соотношениями поверхностных энергий подложек и формируемой на поверхности пленки. Удельная поверхностная энергия составляет для  $\text{MoS}_2 \sim 1,72 \text{ Дж/м}^2$ , Si  $\sim 1,9 \text{ Дж/м}^2$ , сапфира  $\sim 1,525 \text{ Дж/м}^2$ . При сходных параметрах решеток  $\text{MoS}_2$  и кремния,  $\text{MoS}_2$  и сапфира (имеет ту же гексагональную симметрию, что и решетка  $\text{MoS}_2$ ) реализуются следующие механизмы роста пленки: по типу послойного (Франка – Ван дер Мерве), в первом случае, и по типу послойно-островкового (Странского – Крастанова) – во втором.

Влияние мощности магнетронного распыления и давления аргона на шероховатость и размер зерна пленок, осажденных на подложках кремния при температуре  $200^\circ\text{C}$ , по результатам АСМ исследований приведены на Рисунке 3.

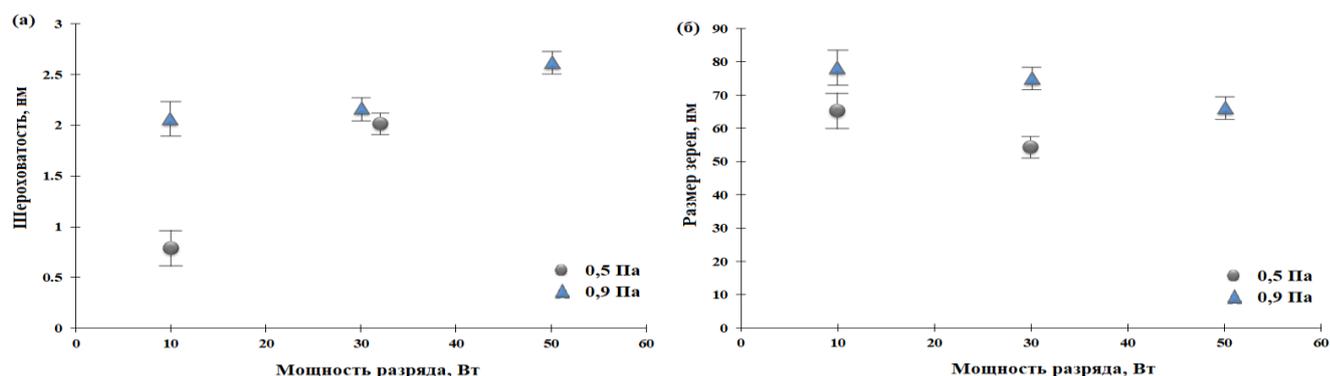


Рисунок 3. Среднеарифметическая шероховатость (а) и средний размер зёрен (б) тонких пленок  $\text{MoS}_2$  нанесенных на подложки Si при температуре  $200^\circ\text{C}$  в зависимости от мощности разряда и давления аргона.

Полученные результаты свидетельствуют о существенном снижении шероховатости поверхности пленок с уменьшением мощности разряда и давления аргона. Уменьшение давления процесса при малой мощности распыления приводит к наиболее значительному снижению шероховатости пленок. Размер зерен увеличивается с уменьшением мощности разряда и также наиболее существенно при более низком давлении аргона.

Оценка степени влияния параметров процесса нанесения на шероховатость поверхности пленок была выполнена с использованием разработанной математической модели (1). Применялся метод полного факторного эксперимента в предположении, что зависимость шероховатости пленки (Y) от входных параметров линейна, параметры взаимозависимы. Использовались входные параметры модели: температура подложки ( $T$ ,  $^\circ\text{C}$ ) –  $X_1$ , давление аргона ( $P_{Ar}$ , Па) –  $X_2$ , мощность распыления ( $P$ , Вт) –  $X_3$ .

$$Y = 1.485 - 0.054X_1 + 0.470X_3 - 0.037X_2X_3 + 0.048X_1X_3 \quad (1)$$

Анализ модели показал, что в исследуемом пространстве варьируемых факторов наиболее значимыми являются мощность распыления и температура, наименее значимым – давление аргона. Однако при сравнении результатов,

полученных при разных давлениях аргона для температур подложки 200 °С и 250 °С (Рисунок 4) была обнаружена следующая особенность. На малой мощности распыления, в случае более низкой температуры (200°С), снижение давления приводило к существенному (более чем в 2 раза) снижению шероховатости, а при более высокой температуре (250°С) шероховатость снижалась менее значительно (примерно наполовину).

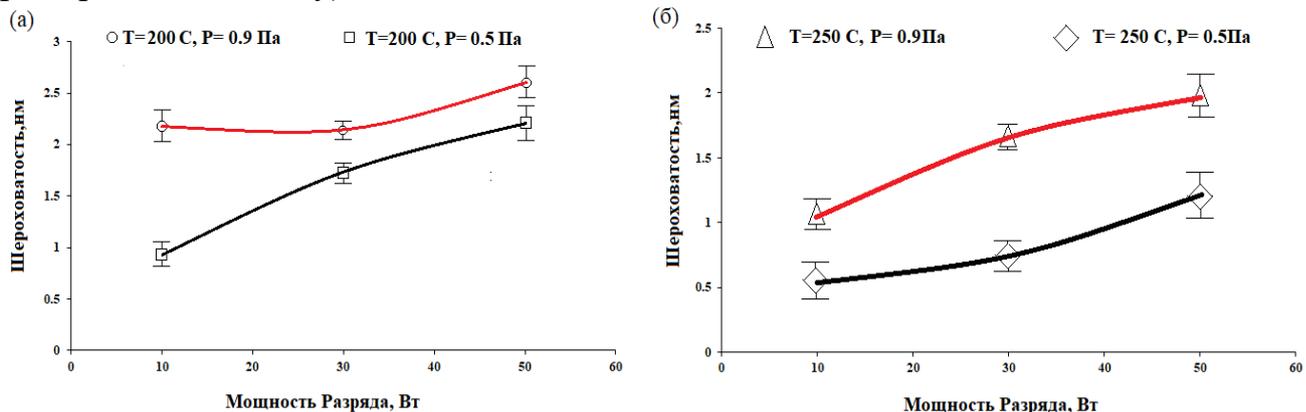


Рисунок 4. Экспериментальные значения шероховатости пленок MoS<sub>2</sub>, нанесенных при различных мощности и давлении, для T=200°С (а) и T=250°С (б)

Наличие такого эффекта вероятно обусловлено следующими особенностями роста пленок и формирования их структуры. Повышение планарности пленок, проявляющееся в снижении шероховатости поверхности, происходит вследствие увеличения подвижности, поверхностной диффузии адатомов на плоскостях, образованных атомами серы с низкой поверхностной энергией и повышении вероятности их встраивания в узлы с более высокой свободной энергией, которой обладают ступени поверхности. Для низкой температуры подложки более низкое давление способствует приходу адатомов на поверхность с более высокой энергией за счет меньшего числа столкновений с атомами остаточной среды, это обеспечивает их повышенные миграцию и вероятность встраивания в изломы поверхности, что и приводит к латеральному росту островков пленки. При более высокой температуре увеличение дистанции миграции в большей мере активизируется термически.

Анализ полученных на этой стадии данных показал, что пленки MoS<sub>2</sub> высокой планарности необходимо формировать на малой мощности распыления и при более низком давлении, на этом основании был подготовлен план экспериментов для формирования ультратонких пленок. Ультратонкие пленки MoS<sub>2</sub> толщиной менее 12 нм формировались одновременно на подложках кремния и сапфира при температуре подложек 200°С, давлении аргона 0,5 Па, мощности на магнетроне 10 Вт и различном времени нанесения – 10, 20, 30 секунд. Скорость роста пленок составила примерно 0,3 нм/с. Морфология поверхности изучалась на выборочных участках подложки методами АСМ, сканированием на областях размером 10×10 мкм<sup>2</sup>, 4×4 мкм<sup>2</sup> и 1×1 мкм<sup>2</sup>. Для измерения толщины пленок на поверхность накладывалась маска из фрагмента скола кремниевой пластины, которая после нанесения пленки удалялась, подготовленная граница раздела «пленка-подложка» сканировалась на АСМ и измерялась величина перепада высот на профиле

ступеньки. Вид топограмм образцов на АСМ-сканах в области ступенок для пленок на кремнии приведен на Рисунке 5.

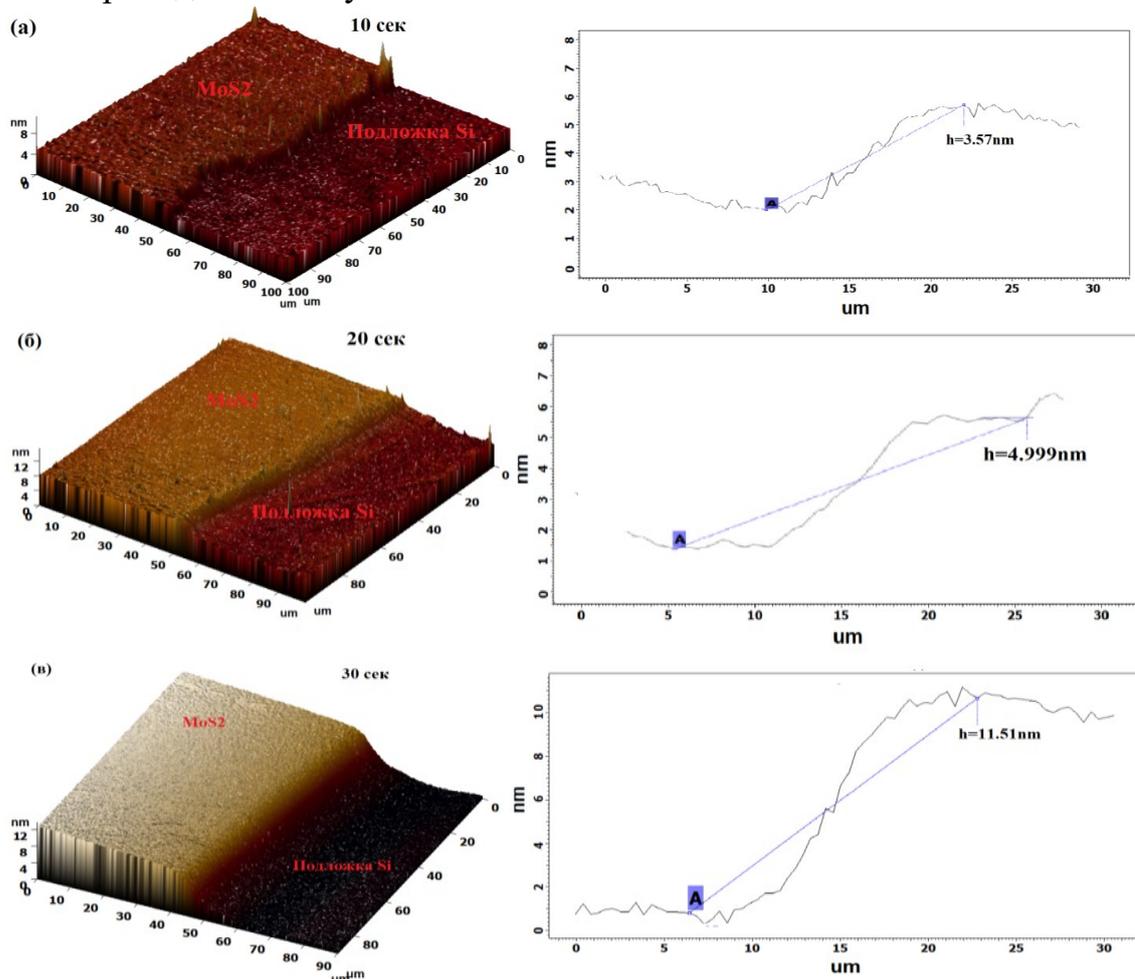


Рисунок 5. Измерение толщины пленок  $\text{MoS}_2$ , осажденных в течение разного времени-10 сек (а), 20 сек (б) и 30 сек (в) на подложки кремния: 3D АСМ-сканы и профили измерения толщины образцов в сечении

Четкие границы перепада высот на ступеньках и результаты обмера каждой в 10 сечениях (статистика приведена далее, в Таблице 3) свидетельствуют о высокой равномерности пленок. Средние значения толщины составили 3,5 нм, 5 нм и 11,5 нм для времени осаждения 10, 20 и 30 секунд, соответственно. Для всех образцов наблюдается картина, характерная для планарных однородных поверхностей, которую можно интерпретировать, как сплошные гладкие пленки.

Шероховатость поверхности ультратонких пленок на подложках кремния и сапфира составила, примерно, 0.3-0.6 нм, с увеличением времени осаждения шероховатость повышается (Таблица 3). На Рисунке 6 приведены результаты АСМ-сканирования при более высоком разрешении (на скане  $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ ) поверхности пленок  $\text{MoS}_2$ , полученных на подложках кремния и сапфира после 20 с осаждения. Поверхность пленок  $\text{MoS}_2$  на кремнии имеет высокую планарность, а на поверхности пленок на сапфире наблюдаются крупные островковые образования, что, характеризует наличие островковой стадии в модели послойно-островкового роста. Среднее значение размера зерен пленок  $\text{MoS}_2$  на подложках кремния более чем в 2.5 раза выше, чем у пленок на сапфире (Таблица 3), что также

свидетельствует о преобладании механизма послойного роста для случая подложки кремния с более высокой поверхностной энергией.

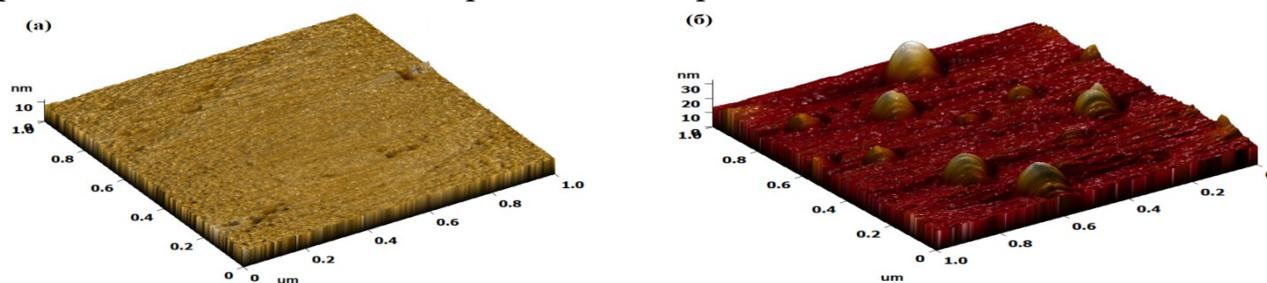


Рисунок 6. 3D АСМ-изображения поверхности пленок MoS<sub>2</sub> (20 сек) на подложках кремния (а) и сапфира (б)

Таким образом, при используемых режимах нанесения уже при 10 секундах осаждения на подложках кремния формируется сплошная пленка высокой планарности толщиной около 3.5 нм (что соответствует примерно 5 монослоям MoS<sub>2</sub>). С увеличением времени осаждения до 20 с и 30 с, толщина пленок достигает значений 5.1 нм и 11.5 нм, а на поверхности сплошных пленок обнаруживаются планарные островки толщиной в несколько монослоев, которые могут разрастаться на поверхностях других, располагаясь в следующем ярусе.

### Оптические характеристики пленок MoS<sub>2</sub>

Для оценки оптических характеристик и определения оптической ширины запрещенной зоны методом спектрофотометрии были получены спектры отражения. На Рисунке 7 приведены спектры отражения подложек с пленками MoS<sub>2</sub>, нанесенными при температуре подложек 200°C, и исходных подложек, без пленок, указана мощность разряда и толщина пленок на образцах. Полученные спектры демонстрируют схожую зависимость коэффициента отражения от длины волны падающего излучения. Пленки меньшей толщины, полученные при более низких давлениях и мощности, демонстрируют более высокую отражательную способность на всем диапазоне длин волн.

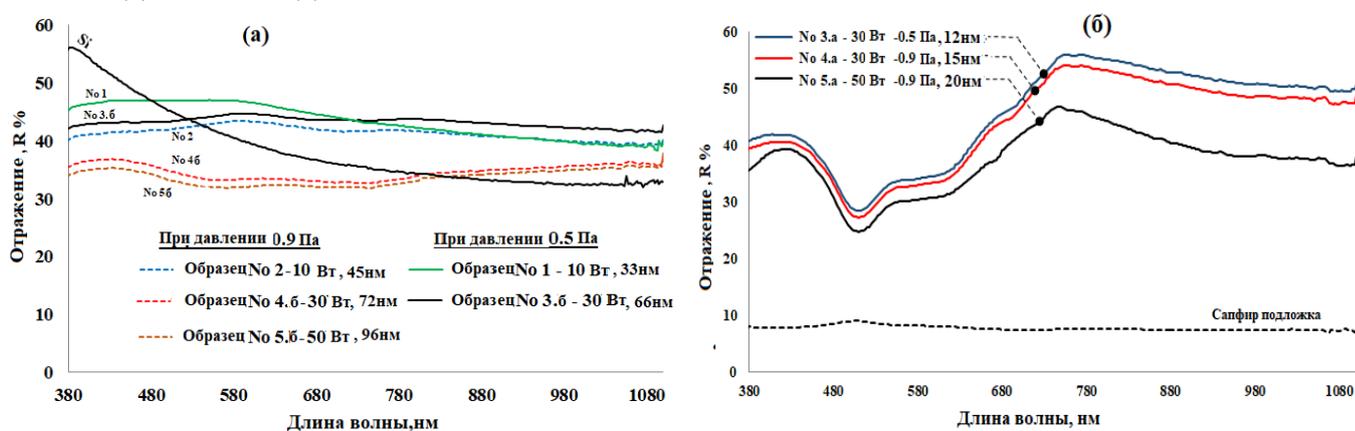


Рисунок 7. Спектры отражения тонких пленок MoS<sub>2</sub> нанесенных при различных параметрах осаждения на подложки Si (а) и сапфира (б)

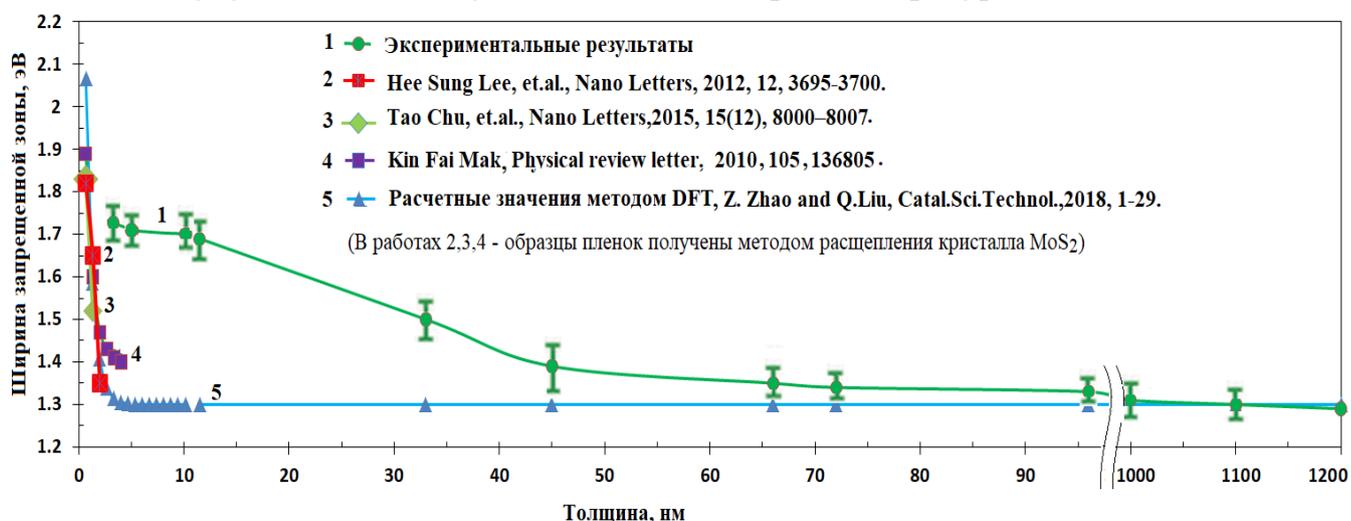
Результаты АСМ-исследований образцов ультратонких пленок MoS<sub>2</sub> и определенные по представленной в диссертации методике значения оптической ШЗЗ приведены в Таблице 3.

Таблица 3.

Режимы осаждения и характеристики ультратонких пленок MoS<sub>2</sub>

№	Подложка	Время, с	Скорость роста, нм/с	Толщина, нм		Шероховатость, нм	Ср.размер зёрен, нм	ШЗЗ, эВ
				Среднее	Ср.кв.откл.			
1	Si	10	0,35	3,51	0,04	0,26	141	1,73
2	Si	20	0,25	5,09	0,06	0,56	125	1,71
3	Si	30	0,38	11,52	0,07	0,61	134	1,69
4	Сапфир	10	0,35	3,51	0,03	0,43	53	1,73
5	Сапфир	20	0,25	5,00	0,05	0,62	54	1,71
6	Сапфир	30	0,34	10,20	0,06	0,75	46	1,70

Полученные значения ШЗЗ для всех образцов пленок MoS<sub>2</sub> приведены на Рисунке 8, сравниваются с данными других авторов (образцы пленок получали с использованием метода расщепления объемного кристалла, а также расчетные данные). Известно, что наиболее существенно величина ШЗЗ ультратонких пленок MoS<sub>2</sub> изменяется при уменьшении их толщины вплоть до одного молекулярного слоя, когда она достигает своего максимума в 1.8-1.9 эВ, ШЗЗ объемного кристалла MoS<sub>2</sub> равна 1.3 эВ. Для образцов пленок MoS<sub>2</sub> с толщинами от 96 до 12 нм были получены значения ШЗЗ в диапазоне 1.33 до 1.51 эВ, соответственно. Ультратонкие пленки толщиной 3.5 нм обладали ШЗЗ величиной 1.73 эВ. Таким образом, наибольшие расхождения в значениях ШЗЗ, в сравнении с кристаллическими пленками (кривые 2-4, Рисунок 8), выявлены для диапазона толщин от 10 до 96 нм, что связано, видимо, с аморфной структурой полученных пленок. ШЗЗ пленок толщиной 3.5 нм наиболее близка к сравниваемым значениям, что также, косвенно, может свидетельствовать о более высоком структурном совершенстве ультратонких пленок. Кроме того, анализ литературы показал, что структурное совершенство может быть улучшено последующим отжигом при температуре 500-600 °С.

Рисунок 8. ШЗЗ пленок MoS<sub>2</sub> в зависимости от их толщины

В целом, обобщая результаты исследования морфологии пленок MoS<sub>2</sub>, можно отметить следующее. Наблюдаются три характерных структурных области пленок MoS<sub>2</sub>, формируемых на гладких кристаллических подложках при температурах 200-300°С магнетронным нанесением (Рисунок 9):

1. При толщинах менее 12 нм формируются пленки с низкой шероховатостью  $Ra \approx 0,3 \div 0,8$  нм и характерной высокой планарностью поверхности.
2. В диапазоне толщин от 15 до 100 нм укрупняются структурные блоки пленки и существенно возрастает шероховатость до  $Ra \approx 2$  нм с увеличением до  $Ra \approx 2,5$  нм, по мере роста толщины; наблюдаются наноразмерные зерна.
3. Пленки толщиной свыше 100 нм характеризуются высокой шероховатостью ( $3,5 \div 6$  нм) и наличием выраженной колончатой структуры пленок.

Таким образом, при толщинах более 12 нм наблюдается своеобразный фазовый переход, сопровождающийся резким ростом шероховатости в 2-3 раза, что может быть связано, как с изменением ориентации кристаллитов пленки на поверхности подложки, так и с трехмерным разрастанием структурных блоков.

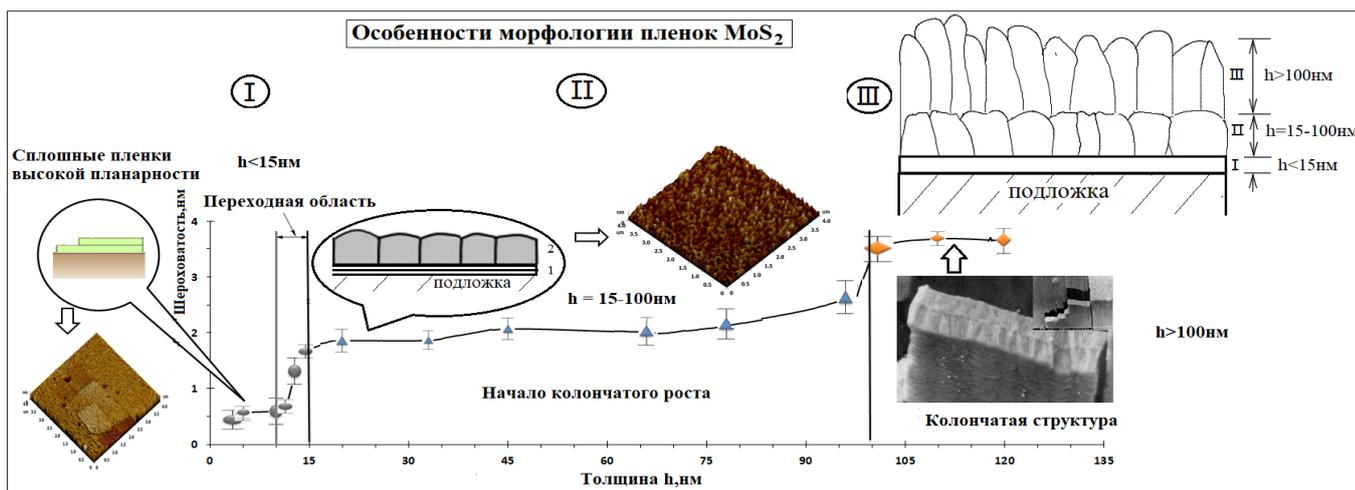


Рисунок 9. Структурные области пленок MoS<sub>2</sub> в зависимости от толщины

### Основные результаты и выводы

1. В результате анализа литературных данных выявлены требования к пленкам MoS<sub>2</sub> для разрабатываемых устройств нанoeлектроники: ультратонкие пленки кристаллической структуры толщиной от одного до нескольких молекулярных слоев; аморфные пленки толщиной до 100 нм. Полученные пленки толщиной 3,5 нм применимы в конструкции полевого транзистора с 5 молекулярными слоями.
2. Для формирования при невысоких температурах (200°C) сплошных ультратонких пленок MoS<sub>2</sub> с шероховатостью менее 0,5 нм и толщиной менее 3,5 нм следует использовать распыление мишени MoS<sub>2</sub> на малой мощности, обеспечивающее скорость роста пленки не более 0,35 нм/с и давление аргона не более 0,5 Па.
3. На начальной стадии роста пленок MoS<sub>2</sub> при магнетронном осаждении на кристаллические подложки с температурой 200°C наблюдается механизм послойного роста с двумерным разрастанием островков при толщине пленки до 3,5 нм, при толщинах более 5 нм происходит переход в стадию трехмерного разрастания островков.
4. Выявлены три характерные структурно-морфологические области пленок MoS<sub>2</sub>, формируемых магнетронным методом на подложках кристаллического кремния при температурах 200-300°C на скорости осаждения менее 0,5 нм/с в диапазоне

толщин: (I) – от 3.5 до 10-12 нм – гладкие пленки с  $Ra \approx 0.3-0.8$  нм; (II) – от 15 до 100 нм – область наноструктуры с поверхностной  $Ra \approx 2-2.5$  нм; (III) – более 100 нм область колончатой структуры с поверхностной  $Ra > 3.5$ .

5. Полученные ультратонкие пленки  $MoS_2$  толщиной 3.5 нм обладают ШЗ сопоставимой со значениями для фрагментов кристаллических пленок  $MoS_2$ , полученных другими авторами методом расщепления кристалла.

### **Основные публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и находящихся в базах данных Scopus и Web of Science**

1. Kyaw Zin Phyoo., Samartsev A.S. Formation and investigation of thin  $MoS_2$  films for electronics // Journal of Physics: Conference Series. 2017. № 857. p. 012036-1-5. (0,56 п.л. / 0.28 п.л.).
2. Чжо Зин Пью., Беликов А.И., Самарцев А.С. Исследование тонких пленок  $MoS_2$  полученных магнетронным напылением // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. 2017. № 8(4). С.37-40. (0,47 п.л. / 0.23 п.л.).
3. Kyaw Zin Phyoo., Belikov A.I.  $MoS_2$  thin films spectrophotometry // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. № 387. p. 012008-1-4. (0,56 п.л. / 0.28 п.л.).
4. Kyaw Zin Phyoo., Belikov A.I. Magnetron sputtered  $MoS_2$ : optical and structural analysis // Journal of Physics: Conference Series. 2018. № 1124. p. 051002-1-6. (0,79 п.л. / 0.55 п.л.).
5. Electronic and optical properties of  $MoS_2$  thin films deposited by magnetron sputtering studying / Kyaw Zin Phyoo [et al.] // Proceedings of SPIE. 2019. № 11022. p. 110221F-1-9. (1,02 п.л. / 0.51 п.л.).
6. Initial growth state  $MoS_2$  thin film by magnetron sputtering / Kyaw Zin Phyoo [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. 2019. № 1410. p. 012005-1-4. (0,56 п.л./0.28 п.л.).
7. Formation and investigation of  $MoS_2$  ultrathin films surface morphology / Kyaw Zin Phyoo [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. 2019. № 1281. p. 012003-1-5. (0,68 п.л. / 0.14 п.л.).
8. Kyaw Zin Phyoo., Belikov A.I., Syomochkin A.I. Spectrophotometric investigation of  $MoS_2$  ultrathin films // Journal of Physics: Conference Series. 2019. № 1281. p. 012004-1-4. (0,56 п.л./0.28 п.л.).
9. Чжо Зин Пью., Беликов А.И., Семочкин А.И. Исследование ультратонких пленок  $MoS_2$  формируемых методом физического осаждения в вакууме // Наноиндустрия. 2020. № 13. С. 165-172. (0,9 п.л./0.45 п.л.).
10. Вакуумное нанесение и исследование методом АСМ ультратонких пленок  $MoS_2$  / Чжо Зин Пью [и др.] // Наноиндустрия. 2020. Т.13. С. 197-205. (1,02 п.л. / 0.51 п.л.).
11. Investigation of  $MoS_2$  ultrathin films formed by physical vapor deposition in vacuum / Kyaw Zin Phyoo [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. № 781, p. 012020-1-5. (0,68 п.л. / 0.23 п.л.).
12.  $MoS_2$  ultrathin films vacuum deposition and its AFM investigation / Kyaw Zin Phyoo [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. № 781, p. 012009-1-6. (0,79 п.л. / 0.35 п.л.).