

Магнетронное нанесение тонких пленок MoS₂ для электроники

*А.И.Беликов, В.Н.Калинин, *С.Д.Карпукхин, Ч.З.Пью, А.С.Самарцев*
Москва, МГТУ имени Н.Э.Баумана, 2-я Бауманская ул., 5,
кафедра МТ-11 ("Электронные технологии в машиностроении")
**кафедра МТ-8 ("Материаловедение")*
e-mail: belikov@bmstu.ru

Представлены результаты работ по нанесению тонких пленок дисульфида молибдена методом магнетронного распыления мишени и экспериментальные исследования структурных особенностей пленок, полученных на подложках из кремния и ситалла.

Magnetron sputtering of thin films MoS₂ for electronics. A.I.Belikov, V.N.Kalinin, S.D.Karpukhin, Kyaw Zin Phyoo, A.S.Samartsev. The results of thin films MoS₂ deposition by magnetron sputtering are presented. The structure analysis of thin films MoS₂ on the substrates of silicon and glass-ceramics is given.

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых материалов для перспективных устройств электроники способствовал активизации работ в области получения и исследования текстурированных и поликристаллических тонких пленок на основе дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), обладающих улучшенными электронными свойствами. В частности, проведенные в недавнее время рядом научных коллективов исследования двумерных материалов типа дисульфида молибдена и макетных образцов электронных приборов на их основе продемонстрировали их потенциальные возможности. Например, в пленках MoS₂ толщиной в молекулярный слой возможно достижение величин подвижности носителей заряда от 200 до 500 см²·В⁻¹·с⁻¹, а в полевых транзисторах на их основе была достигнута высокая эффективность переключения, характеризуемая величиной соотношения токов в открытом и закрытом состояниях порядка 10⁸ [1]. Тонкие пленки MoS₂ являются полупроводником с электронным типом проводимости и имеют запрещенную зону шириной от 1.3 до 1.8 эВ, в зависимости от толщины [2]. Ограничения, возникающие вследствие проявления нанозффектов, при дальнейшем уменьшении размеров минимальных элементов интегральных устройств электроники, функционирующей на основе традиционных физических принципов, привели к разработке опытных образцов электронных приборов, в том числе и на основе двумерных материалов. В них, в качестве проводника могут использоваться слои графена, в качестве изолятора – молекулярные листы гексагонального нитрида бора, а в качестве полупроводника – слои дисульфида молибдена. На сегодняшний день уже получены широкий спектр опытных приборов, таких, как логические элементы и полевые транзисторы [1], фототранзисторы [3], транзисторы для гибкой электроники и другие устройства.

В опытных образцах приборов, как правило, используются мономолекулярные листы дисульфида молибдена, полученные «скотч-методом», т.е. механическим отделением слоя от кристалла молибденита. Безусловно, подобная лабораторная технология получения нанотолщинных пленок дисульфидов тугоплавких металлов неприемлема для групповой технологии массового производства на крупноразмерных подложках. Кроме того, поликристаллические тонкие пленки дисульфидов тугоплавких металлов также перспективны и представляют интерес для нанoeлектроники и фотоники. Структурная морфология, количество дефектов и кристаллографическая ориентация наращиваемого материала определяют степень структурного совершенства, оптико-электронные и механические свойства пленок для приборного машиностроения и нанoeлектроники. Поэтому разработка промышленно-ориентированной технологии воспроизводимого формирования текстурированных тонких пленок ДПМ является актуальной задачей. Для получения тонких пленок ДПМ промышленным способом могут использоваться две основные разновидности методов: химического осаждения из паровой фазы (CVD) и физического осаждения в вакууме (PVD) на основе методов ионного распыления, которые позволяют получать пленки MoS₂ с кристаллитами размерами 10-100 мкм [4,5]. PVD-методами получали ДПМ-плёнки таких материалов, как MoS₂ [6], WS₂ [7], WSe₂ [8].

Основным недостатком методов химического осаждения являются высокие температуры процессов. К настоящему времени, было установлено [9], что при нанесении

вакуумными ионно-плазменными методами температура подложки и ее структура влияют на получаемые свойства покрытий на основе MoS₂. При различных температурах T подложки формируются покрытия MoS₂ различной структуры: квазиаморфные (при T < 383K) и поликристаллические текстурированные, с преимущественными ориентациями по осям кристаллитов (1010) (при T = 473K-573K и T = 773K-923K) и (1120) (при T = 673K-773K), перпендикулярным поверхности подложки.

Авторами работы [10] было обнаружено, что пленки начинали расти с ориентацией плоскостей монослоев преимущественно параллельно поверхности подложки. Дифракционный анализ в этих работах показывает, что текстурированные пленки формируются в условиях высокой температуры подложки и низкой скорости осаждения. В работе [11] были проанализированы структурные и электрические свойства тонких пленок дисульфида вольфрама при различных температурах и полученных на разных подложках. Повышение температуры подложки приводит к усилению подвижности осаждающихся атомов, что может быть достигнуто путем частичной ионизации осаждаемой фазы.

В представляемом экспериментальном исследовании в качестве варьируемых факторов были выбраны температура и тип подложки, как наиболее существенные для формирования структуры пленки. Предлагаемая разработка направлена на решение научно-технических задач формирования тонких пленок и слоистых структур MoS₂ на различных подложках. В представляемой работе рассматривается технология получения пленок MoS₂ методом магнетронного осаждения, как возможный метод для крупноразмерных подложек.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесение покрытий осуществлялось с использованием магнетронного распыления мишени дисульфида молибдена на подложки кремния (100) и ситалла при постоянном токе в среде аргона. Для проведения работ по нанесению покрытий использовалась вакуумная технологическая установка, оснащенная автономным источником ионов и сбалансированными магнетронными распылительными системами. Перед нанесением покрытий предварительно выполнялась подготовка поверхности подложек, состоящая из двух этапов. Подложки промывались в ультразвуковой ванне последовательно: в щелочном растворе и в этиловом спирте по две минуты в каждой жидкости, а затем – обрабатывались потоком ионов аргона из автономного источника ионов (АИИ) в едином вакуумном цикле с нанесением, непосредственно перед распылением материала мишени.

Пленки MoS₂ наносили при одинаковых параметрах распыления мишени, на предварительно очищенные подложки кремния и ситалла. В таблице 1 приведены общие параметры процесса нанесения пленок. Варьируемые параметры указаны в таблице 2.

Таблица 1 – Общие параметры процесса нанесения покрытий

Мишень	MoS ₂
Расстояние между подложкой и мишенью	50 мм
Рабочий газ	Ar
Давление	9·10 ⁻³ мбар
Подложка	Si, Ситал
Напряжение разряда, В	650
Сила тока разряда, А	0,1
Время распыления, мин	3

Таблица 2 – Варьируемые параметры процесса нанесения покрытий

Параметр	Образец			
	№ 1. Si	№ 2. Si	№ 3. Ситалл	№ 4. Ситалл
Температура подложки	200 °C	300 °C	200 °C	300 °C

Полученные образцы плёнок MoS₂ на подложках изучали методами оптической микроскопии (оптический микроскоп фирмы Carl Zeiss), растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе "VEGA II" Tescan и атомно-силовой микроскопии (АСМ "Solver-NEXT" компании "NT-MDT"). Образцы покрытий были получены на оборудовании кафедры МТ-11

«Электронные технологии в машиностроении». Аналитические исследования были проведены на оборудовании кафедр МТ-8 «Материаловедение» и МТ-11 «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ имени Н.Э Баумана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные методом атомно-силовой микроскопии АСМ-профили поверхности исследуемых образцов пленок, сформированных на различных подложках, показаны на рис.1. Определено, что морфология поверхности плёнки сильно зависит от структуры и материала подложки. Сформированная на поверхности подложки кремния пленка состоит из крупноразмерных слоистых образований из множества наслаивающихся друг на друга достаточно крупных зерен (более 20 мкм), каждое из которых, в свою очередь, также состоит из отдельных слоев, наблюдается определенный порядок в расположении структур на поверхности. Пленка на поверхности ситалла менее упорядочена и имеет в своем составе структурные блоки меньшей размерности.

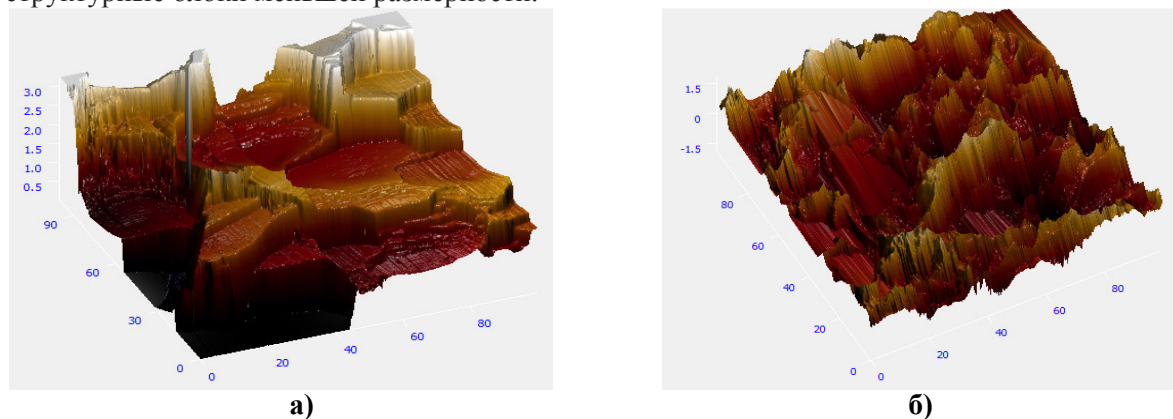


Рис.1. АСМ-изображения пленок MoS_2 , полученных атомно-силовой микроскопией, на подложках $Si(100)$ (а) и ситалла (б).

При изучении пленок, полученных на кремнии при различных температурах подложки (200 °С и 300 °С), не было выявлено существенного отличия в морфологических особенностях поверхностного строения (рис.2). Наблюдается террасо-подобная слоистая структура с выходом границ плоскостей роста на поры округлой формы. На представленных изображениях, полученных методами РЭМ и АСМ (рис.3б), наблюдаются как слоистые структуры с толщиной плоских образований порядка 30 нм (рис.3в), так и существенно более тонкие, толщиной, ориентировочно, в несколько нанометров (рис.2а), что свидетельствует о послойном механизме роста пленки на кремнии.

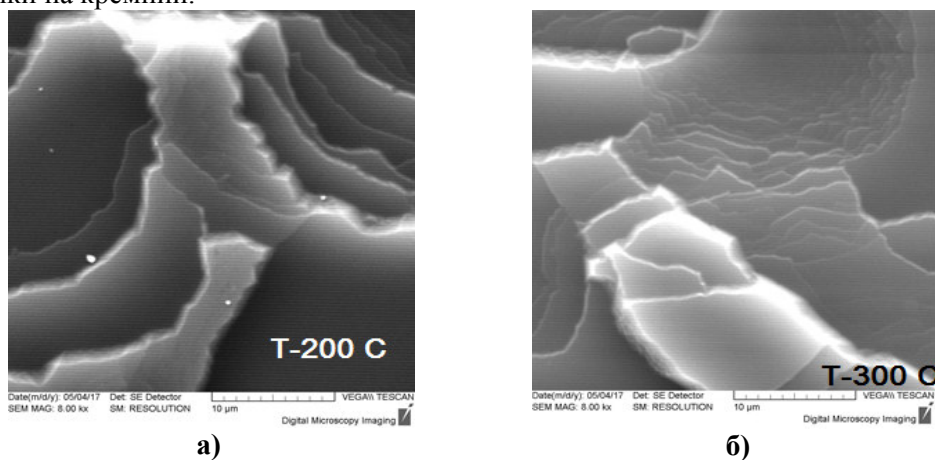


Рис.2. РЭМ-изображения пленок MoS_2 , полученной при различных температурах на подложке кремния: (а) 200 °С и (б) 300 °С.

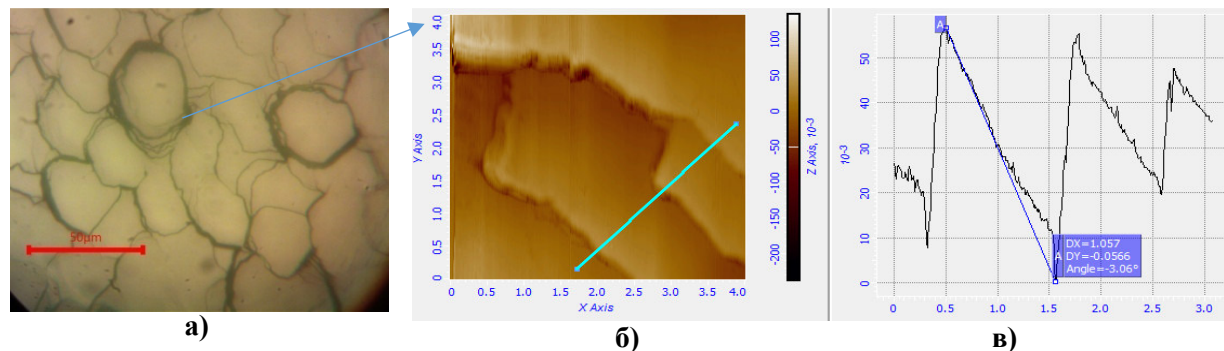


Рис.3. Изображения пленки MoS_2 , полученной на подложке $\text{Si}(100)$ при температуре 200°C . Изображение, полученное на оптическом микроскопе (а). Изображение и профиль поверхности, полученные на атомно-силовом микроскопе: расслоение зерен (б) и профиль ступеньки (в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможной реализации механизма послойного роста дисульфида молибдена на подложках $\text{Si}(100)$ при тех режимах, которые были осуществлены в работе для процесса магнетронного осаждения, с формированием крупнокристаллической структуры на основе планарных зерен с размером в плоскости более $20\ \mu\text{m}$ и толщиной в единицы нанометров. Используемые режимы подогрева подложки (200°C и 300°C) не выявили существенного влияния на формирование морфологии пленок.

Литература

1. B.Radisavljevic , A.Radenovic , J.Brivio , V.Giacometti , A.Kis. Single-layer MoS_2 transistors. – Nature Nanotech. Vol.6, pp.147-150, 2011.
2. Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, Tony F. Heinz. Atomically Thin MoS_2 : A New Direct-Gap Semiconductor. – PHYSICAL REVIEW LETTERS. Vol.105, 136805-pp.1-4, 2010.
3. Z.Yin, H.Li, L.Jiang, Y.Shi, Y.Sun, G.Lu, Q.Zhang, X.Chen, H.Zhang. Single-layer MoS_2 phototransistors. – ACS Nano Vol.6(1), pp.74–80, 2012.
4. Y.C.Lin, W.Zhang, J.K.Huang, K.K.Liu, Y.H.Lee, C.T. Liang, C.W. Chu, L.J. Li, Nanoscale 4 (2012) pp.6637.
5. P.M.Martin. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, William Andrew Publishing, Boston, 2010, pp.1–912.
6. Janguang Tao, Jianwei Chai, Xin Lu, Lai Mun Wong, Ten It Wong, Jisheng Pan, Qihua Xiong, Dongzhi Chi, Shijie Wang. Growth of wafer-scale MoS_2 monolayer by magnetron sputtering. – Nanoscale, 2014.
7. K.Ellmer, R.Mientus, S.Seeger, V.Weiß. Highly (001)-textured WS_{2-x} films prepared by reactive radio frequency magnetron sputtering. – Phys.Stat.Sol. (a)201, No.14 (2004).
8. Farabi Bozheyev, Dennis Friedrich, Man Nie, Mythili Rengachari, Klaus Ellmer. Preparation of highly (001)-oriented photoactive tungsten diselenide (WSe_2) films by an amorphous solid–liquid-crystalline solid (aSLcS) rapid-crystallization process. – Phys. Status Solidi A, 1–7 (2014).
9. Michail V. Nozhenkov. The Ultra-Low Friction of Layer Structures. – Mechanical Engineering Research, Vol. 3, No. 2, 2013.
10. V.Weiss, W.Bohne, J.Röhrich, E.Strub, U.Bloeck, I.Sieber, K.Ellmer, R.Mientus, F.Porsch. Reactive magnetron sputtering of molybdenum sulfide thin films: In situ synchrotron xray diffraction and transmission electron microscopy study.
11. K.Ellmer, C.Stock, K.Diesner, I.Sieber. Deposition of oriented tungsten disulfide (WS_2) films by reactive DC magnetron sputtering from a W-target in $\text{Ar}/\text{H}_2\text{S}$. Journal of Crystal Growth, 182 (1997) pp.389-393.