

## Вакуумное нанесение и исследование методом АСМ ультратонких пленок MoS<sub>2</sub>

*А.И.Беликов, Чжо Зин Пью, До Тхи Ньян, Аунг Линн*  
Москва, МГТУ имени Н.Э.Баумана, 2-я Бауманская ул., 5,  
E-mail: belikov@bmstu.ru

*Представлены результаты АСМ-исследований ультратонких пленок дисульфида молибдена (толщиной от 3 до 13 нм), полученных методом магнетронного распыления мишени в вакууме в течение 10, 20 и 30 секунд на подложках кремния. Выполнена оценка структурных особенностей полученных образцов пленок, определено влияние времени осаждения на шероховатость, размер кристаллов, асимметрию и фрактальную размерность.*

*Vacuum deposition and investigation of MoS<sub>2</sub> ultrathin films by AFM method. A.L.Belikov, Kyaw Zin Phyo, Do Thi Nhan, Aung Linn. The results of AFM studies on molybdenum disulfide ultrathin films (with a thickness of 3 to 13 nm) obtained by the method of magnetron sputtering of MoS<sub>2</sub> target for 10, 20 and 30 seconds on silicon substrates in vacuum are presented. The structural features of the obtained film samples are estimated and the influence of deposition time on surface roughness, crystal size, asymmetry and fractal dimension is determined.*

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы научно-техническое направление, связанное с получением тонких и ультратонких пленок на основе дисульфида молибдена, привлекает значительное внимание ввиду потенциальных возможностей для будущих применений в нанoeлектронике. Благодаря результатам современных исследований электронно-оптических свойств монослойных и ультратонких пленок MoS<sub>2</sub> этот материал позиционируется, как перспективный полупроводниковый 2D-материал с большой эффективной подвижностью носителей заряда (до 500-1000 см<sup>2</sup>·В<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) [1], высоким соотношением токов в открытом и закрытом состоянии при использовании его в качестве канала полевого транзистора (достигающим значения 10<sup>8</sup>) [2] и шириной запрещенной зоны, которая настраивается в зависимости от толщины пленки (от 1.2 до 1.8 эВ) [3]. Известно, что структурные особенности, электрические и оптические свойства тонких пленок зависят от ряда факторов в процессах физического осаждения в вакууме. Перспективы коммерческого использования подобных материалов связаны с возможностью воспроизводимого получения однородных пленок на крупногабаритных подложках при относительно низких температурах. Одним из методов, соответствующим таким критериям является магнетронное нанесение, которое обеспечивает высокое качество и контролируемость процесса. В этой связи актуальной является задача оценки возможностей метода магнетронного нанесения по формированию ультратонких пленок MoS<sub>2</sub> и выявление их структурных особенностей на начальных стадиях роста. Рост пленки сопровождается структурными изменениями, отражающимися на морфологии и шероховатости поверхности, в зависимости от температуры подложки, рабочего давления, мощности распыления и типа подложки. В работе [4] приведены результаты исследований влияния режимов магнетронного нанесения на структурные особенности тонких пленок MoS<sub>2</sub>.

Целью представляемой работы являлось экспериментальное исследование методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) структурных особенностей ультратонких пленок MoS<sub>2</sub>, полученных магнетронным нанесением малой мощности при малом времени осаждения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения работ использовалась вакуумная технологическая установка, обеспечивающая откачку рабочей камеры до остаточного давления 10<sup>-3</sup> Па. Ранее [5] были выполнены эксперименты по отработке режимов нанесения и исследованию тонких пленок MoS<sub>2</sub>, полученных при различных параметрах процесса. В качестве подложек использовали образцы кремниевых пластин с шероховатостью поверхности менее 3 нм. Перед нанесением пленок MoS<sub>2</sub> предварительно выполнялась подготовка поверхности подложек методами жидкостной очистки в щелочных растворах в ультразвуковой ванне, промывкой и осушкой.

Нанесение пленок выполнялось методом магнетронного распыления мишени MoS<sub>2</sub> диаметром 75 мм и чистотой 99.9 %, в режиме постоянного тока. В качестве рабочего газа использовался аргон 99.9995% чистоты. Варьируемым параметром процесса было время осаждения, остальные параметры были постоянными во всех экспериментах. Давление рабочего газа составляло 5·10<sup>-1</sup> Па. Электрическая мощность, подводимая в газовый разряд и ток в цепи магнетрона составляли 22 Вт и 0.05 А, соответственно. Температура подложки поддерживалась на уровне 200°С. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 100 мм. Режимы осаждения подготовленных образцов приведены в таблице 1. Для оценки толщины пленок на поверхность накладывалась маска, после нанесения пленки маска удалялась.

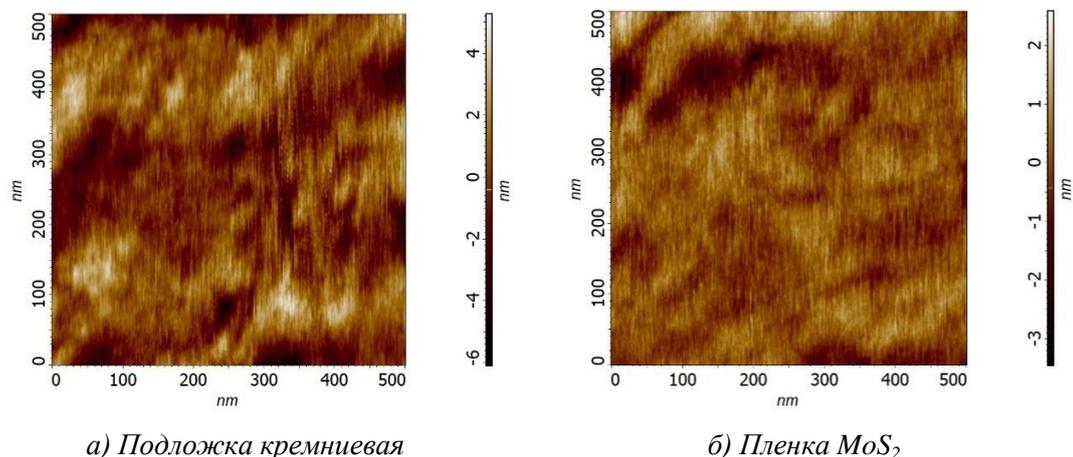
Таблица 1 Режимы магнетронного нанесения пленок MoS<sub>2</sub>.

№ образца	Время осаждения, секунд	Температура подложки, °С	Мощность разряда, Вт	Ток разряда, А	Давление аргона, Па
1	10	200	22	0.05	5·10 <sup>-1</sup>
2	20	200	22	0.05	5·10 <sup>-1</sup>
3	30	200	22	0.05	5·10 <sup>-1</sup>

Оценка структурных особенностей тонких пленок MoS<sub>2</sub> осуществлялась по параметрам профиля поверхности, для подготовки сканов использовался АСМ «Solver NEXT» производства компании NT-MDT. Предварительно осуществлялась отработка режимов сканирования образцов для получения сканов поверхности с максимально высоким качеством, в результате использовался контактный режим сканирования. Сканирование проводилось на характерных для всей поверхности пленки участках, не содержащих видимых дефектов, в областях размером 0.5×0.5мкм<sup>2</sup> с частотой 0.5 Гц. С помощью программного обеспечения IA-P9 и Gwyddion получали статистические параметры шероховатости и структурные параметры поверхности. Подготовленная граница ступеньки «пленка-подложка» сканировалась на АСМ, измерялась толщина пленки, как величина перепада высот на профиле ступеньки. Определялись: размер кристаллов (зерна), асимметрия и фрактальная размерность. Эффективным и удобным способом более детально описать архитектуру поверхности пленки является фрактальный анализ изображений. Так, используя возможности фрактального анализа АСМ изображений поверхности, удается получать результаты, позволяющие более детально анализировать и классифицировать морфологию поверхности пленок, провести расчет значений ее фрактальной размерности. В данной работе для определения морфологической фрактальной размерности использовались метод подсчета кубов и метод триангуляции, основанные на описании формы трехмерного профиля поверхности с помощью геометрических «констант». С целью определения фрактальной размерности пленок была проведена компьютерная обработка микроизображений осажденных пленок MoS<sub>2</sub> с использованием программы Gwyddion

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены изображения поверхности подложки кремния (а) и пленки MoS<sub>2</sub>, сформированной в течение 10 сек (б). Очевидно, что пленка MoS<sub>2</sub> повторяет рельеф подложки, однако, имеет более гладкую поверхность с низкой шероховатостью. Так, шероховатость подложки и пленки, равны, соответственно, 1.181 нм и 0.464 нм. Эти результаты и изображения топографии поверхностей образцов свидетельствуют о заметном сглаживании поверхности после нанесения пленки. Измерения толщины пленок проводились в различных поперечных сечениях границ раздела «пленка-подложка». Толщина пленки для образца №1 имела характерные значения порядка 3 нм, для образца № 2 – 7 нм и для образца № 3 – 13 нм.



а) Подложка кремниевая

б) Пленка MoS<sub>2</sub>

Рис.1. Изображения топографии кремниевой подложки и образца пленки MoS<sub>2</sub>, осажденной за 10 секунд.

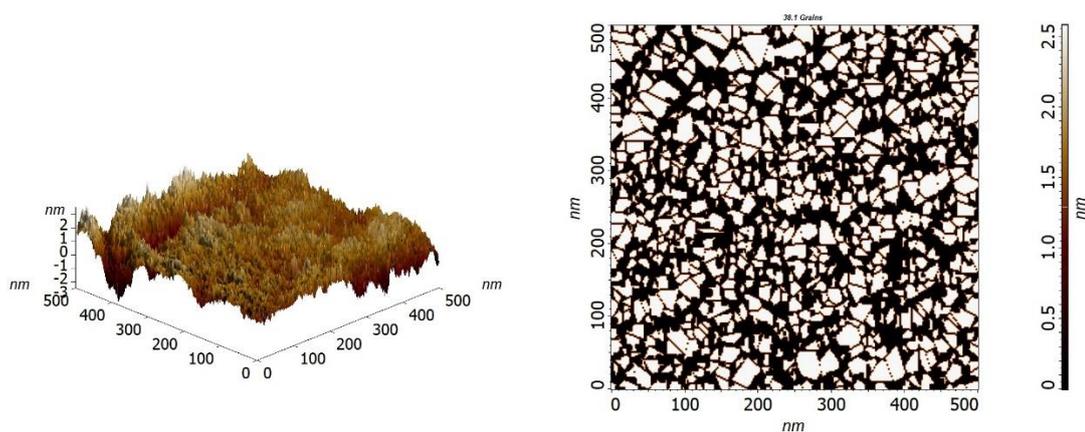
Характерные результаты АСМ исследований различных участков поверхности образцов с пленками MoS<sub>2</sub> приведены на рис. 2. Результаты измерений параметров поверхности пленок MoS<sub>2</sub> представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты измерений параметров поверхности пленок MoS<sub>2</sub>.

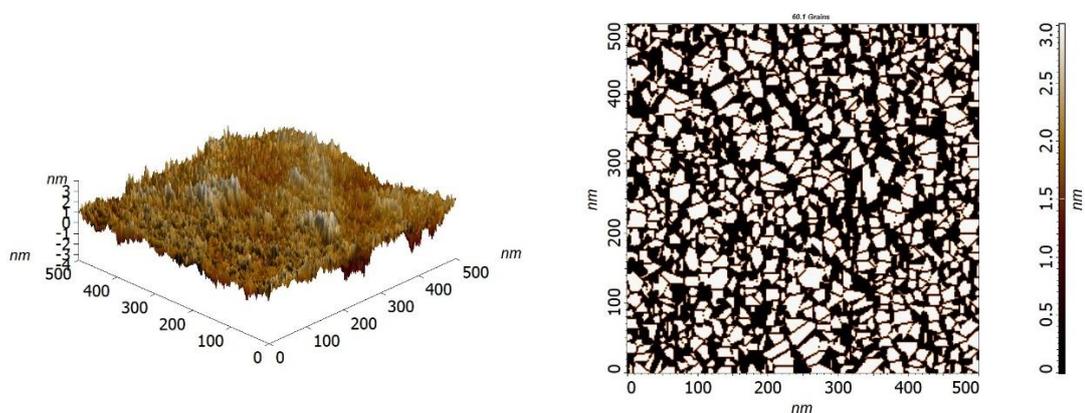
Время осаждения,сек	10	20	30
Параметр			
Средняя арифметическая шероховатость, $Ra$ , нм	0.464	0.521	0.371
Коэффициент асимметрии, $Rsk$	-0.393	-0.229	-0.170
Площадь поверхности, мкм	0.257	0.263	0.256
Средний размер зерна, нм	11.805	11.551	12.695

На поверхности образца №1 (рис.2а) в результате осаждения на протяжении 10 сек формируется сплошная пленка шероховатостью 0.464 нм и средним размером зерна 11.805 нм. Увеличение времени нанесения до 20 сек (рис.2б) приводит к росту количества зерен, средний размер зерна несколько снижается (до 11.551 нм), и шероховатость и площадь поверхности увеличиваются. При дальнейшем увеличении времени осаждения происходит частичная агломерация зерен пленки (рис. 2в). Средний размер зерна пленки увеличивается, при осаждении за 30 сек имеет значение 12.695 нм, уменьшаются шероховатость и фактическая площадь поверхности.

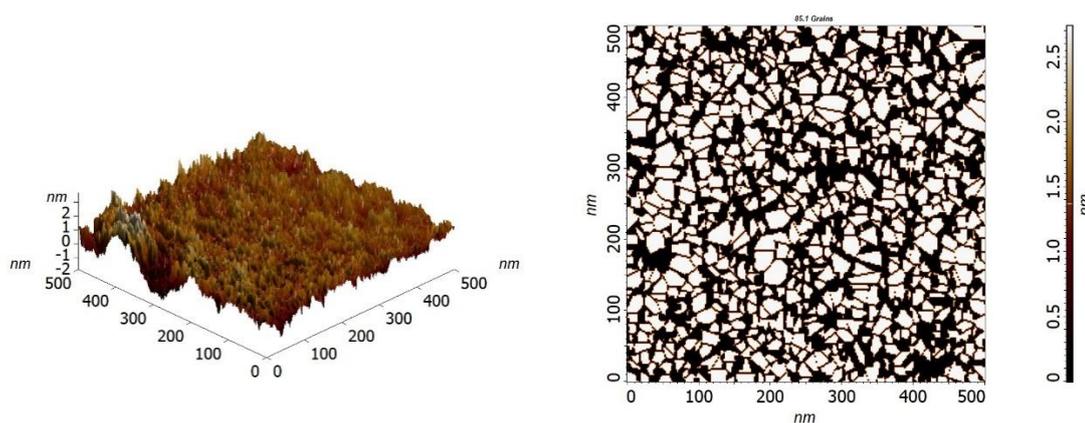
Поскольку коэффициент асимметрии структуры  $Rsk$  отличается от нуля, то можно говорить о неравномерном распределении кристаллитов относительно центра исследуемого участка. Для образца №1 характерно самое большое значение коэффициента асимметрии, что свидетельствует о значительной неравномерности распределения кристаллитов.



а) №1, MoS<sub>2</sub> on Si, при 10 сек



б) №2, MoS<sub>2</sub> on Si, при 20 сек



в) №3, MoS<sub>2</sub> on Si, при 30 сек

Рис. 2. АСМ 3D-изображения и структура зёрен на участках поверхности размером  $0.5 \times 0.5 \text{ мкм}^2$  для пленок MoS<sub>2</sub>, осажденных в течение различного времени на подложки кремния: (а) образец №1 (10 сек); (б) образец №2 (20 сек) и (в) образец №3 (30 сек).

Значения фрактальной размерности, полученные с помощью метода подсчета кубов и метода триангуляции, приведены в табл. 3. В отличие от среднеквадратичной шероховатости фрактальная размерность поверхности пленок демонстрирует масштабную инвариантность в исследуемом диапазоне размеров АСМ изображений. Как видно из табл.3 значения

фрактальной размерности, рассчитанные разными методами, несколько различаются. Кроме того, используемые методы характеризуются различной точностью расчета фрактальной размерности. Известно, что метод подсчета кубов обладает меньшей погрешностью определения значения, в отличие от метода триангуляции. Это объясняется тем, что при фрактальном анализе с помощью метода триангуляции происходит некоторое сглаживание неровностей поверхности, а также усреднение полученных результатов, что и влечет за собой меньшую точность в оценке фрактальной размерности. Поэтому в качестве более достоверных следует считать значения, полученные с помощью метода подсчетов кубов.

Таблица 3 - Фрактальная размерность осажденных пленок MoS<sub>2</sub>, полученных при различном времени нанесения (по результатам обработки различными методами АСМ-изображений размером 0.5×0.5 мкм<sup>2</sup>).

Время осаждения, сек	Метод подсчета кубов	Метод триангуляции
10	2.406	2.453
20	2.438	2.482
30	2.443	2.493

Значения фрактальной размерности, полученные с помощью метода подсчета кубов, и приведенные в таблице 3 изменяются в достаточно узком интервале от 2,406 до 2,443. Это соответствует фрактальным поверхностям. Увеличение времени осаждения сопровождается некоторым ростом фрактальной размерности. Как следствие, морфология поверхности становится более однородной, обуславливая градацию ее фрактальных свойств.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о существенном (более чем в 2 раза) снижении шероховатости поверхности кремниевых подложек после нанесения пленок MoS<sub>2</sub>. Наиболее вероятно, что это может быть следствием преобладания процессов преимущественного встраивания молекул MoS<sub>2</sub> в узлы, образованные ступенями и изломами поверхности и наличия механизма двумерного разрастания островков и ступеней на начальной стадии роста пленок.

Минимальная толщина полученных пленок MoS<sub>2</sub> составляла 3 нм и была достигнута при осаждении потока частиц, распыленных из мишени в течение 10 с, толщина пленок, полученных при осаждении в течение 30 с – 13 нм. В ходе работы существенного влияния времени осаждения на шероховатость и размер зерна пленок выявлено не было. Однако с увеличением времени осаждения наблюдалось устойчивое снижение коэффициента асимметрии и небольшое увеличение фрактальной размерности.

#### Литература

1. Baugher B W et al., "Intrinsic electronic transport properties of high-quality monolayer and bilayer MoS<sub>2</sub>," Nano letters 13, 4212-4216 (2013).
2. Duan X et al., "Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: opportunities and challenges," Chem. Soc. Rev 44, 8859 (2015).
3. K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, "Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor," Phys. Rev. Lett. 105,136805(2010).
4. A.I.Belikov, Do Thi Nhan, V.N.Kalinin, "AFM investigation of MoS<sub>2</sub> thin films," IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 387, 012007(2018).
5. A.I.Belikov, Kyaw Zin Phy, V.N.Kalinin, A.I.Semochkin, "Electronic and optical properties of MoS<sub>2</sub> thin films deposited by magnetron sputtering studying," Proc. of SPIE, 11022, 110221F(2019).