

**ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ВЕРТИКАЛЬНЫХ MoS₂ НАНОСТРУКТУР**

© 2022 X. Юссеф

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург, Россия

Статья поступила в редакцию 15.11.2022

Сверхтонкие двумерные слоистые кристаллические пленки дисульфида молибдена обладают уникальными электрофизическими свойствами и могут применяться в солнечных элементах, фотоэлектрических преобразователях, термоэлектрических и электрохромных устройствах. Наиболее высококачественные тонкие пленки дисульфида молибдена могут быть получены только термоактивированным химическим осаждением из газовой фазы. Однако характер влияния условий формирования пленок MoS₂ на их состав, структуру, строение и свойства систематически не исследовался и остается не выясненным. В связи с этим актуальной становится задача по установлению экспериментальным путем основных физико-химических закономерностей процесса химического осаждения пленок MoS₂ из газовой фазы. В данной статье описаны результаты исследования оптических и электрических свойств вертикальных MoS₂ наноструктур. Были проведены исследования поглощения и отражения, фотолюминесценции, вольт-амперных характеристик, влияния температуры на сопротивление. Исследовались вертикальные нанолепестки, осажденные при разных температурах (250 °С, 550 °С и 750 °С), и только одна пленка с дендритами, осажденная при 350 °С в системе Mo(CO)₆ - H₂S. Пленки, осажденные при 250 °С, 550 °С и 750 °С, состоят из вертикальных нанолепестков. Размеры, толщина и расстояние между ними увеличиваются с ростом температуры осаждения, снижение температуры осаждения уменьшает размер нанолепестков. Пленка, осажденная при 350 °С, имеет дендритную структуру (вертикальные разветвленные листы). Полученные результаты исследования свойств пленок показывают, что их оптические свойства существенно зависят не только от размеров наноструктурных элементов, образующих пленку, но и от их морфологии. Пленки, образованные как вертикальными нанолепестками, так и дендритами, обладают уникальными электрофизическими свойствами, демонстрируя квантовую проводимость, представленную волнами плотности заряда. Обнаруженные уникальные электрофизические свойства представляют большой интерес для современной оптоэлектроники.

Ключевые слова: нанолепестки, MoS₂ наноструктуры, наноструктурные элементы, дендрит, дисульфид молибдена

DOI: 10.37313/1990-5378-2022-24-6-41-50

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных халькогенидов переходных металлов MoS₂ представляет особый интерес в связи с тем, что может быть сформирован в виде сверхтонких двумерных слоистых кристаллических пленок, обладающих уникальными электрофизическими свойствами. Для использования в приборах тонкие пленки MoS₂ должны характеризоваться высокой степенью чистоты, иметь однородную и совершенную кристаллическую структуру, а также характеризоваться равномерным распределением толщины по площади подложки. В настоящее время для формирования совершенных пленок MoS₂ находят применение такие методы, как механическая или электрохимическая эксфолиация пакетов S-Mo-S с поверхности объемного кристалла, пересублимация, импульсное лазерное напыление и некоторые другие. Однако наиболее высококачественные тонкие

пленки дисульфида молибдена, состоящие из двумерных зерен большого размера, могут быть получены только термоактивированным химическим осаждением из газовой фазы. Однако характер влияния условий формирования пленок MoS₂ на их состав, структуру, строение и свойства систематически не исследовался и остается не выясненным.

Кристаллический MoS₂ имеет слоистую структуру. Каждый слой состоит из трех ковалентно связанных атомных плоскостей S-Mo-S, а соседние слои связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами [1]. Для многослойного MoS₂ наблюдается полиморфизм, обусловленный разнообразием последовательности укладки этих слоев. Три интенсивно исследуемые фазы являются 1T, 2H и 3R, где буквы представляют различные системы симметрии кристаллов: тригональную, гексагональную и ромбоэдрическую, соответственно, а цифры означают количество слоев в каждой элементарной ячейке (рисунок 1) [1]. Фазы 2H и 3R являются наиболее энергетически выгодными по

сравнению с метастабильной фазой 1Т и обычно встречаются в природных минералах, а также в синтетических продуктах. Обе фазы имеют одинаковую конфигурацию межслойной координации (тригонально-призматическую), но с разными способами межслойной связи. В поли- типе 2Н положение атомов Мо (S) одного слоя совпадает с положением атомов S (Mo), расположенных в другом (ниже или вышележащем) слое и два слоя в каждой элементарной ячейке

2Н-MoS₂ имеют поворот решетки на 60° между собой. В фазе 3R три атомных слоя, где атомы S в среднем слое находятся над атомами Мо в нижнем слое и ниже полого гексагонального центра верхнего слоя, и все три слоя в элементарной ячейке 3R-MoS₂ принимают в том же направлении кристалла, рисунок 1. Фаза 1Т может пройти фазовый переход (благоприятный при низкой температуре или деформации) в сверхструктуру, называемую 1Т', рисунок 1, который обла-

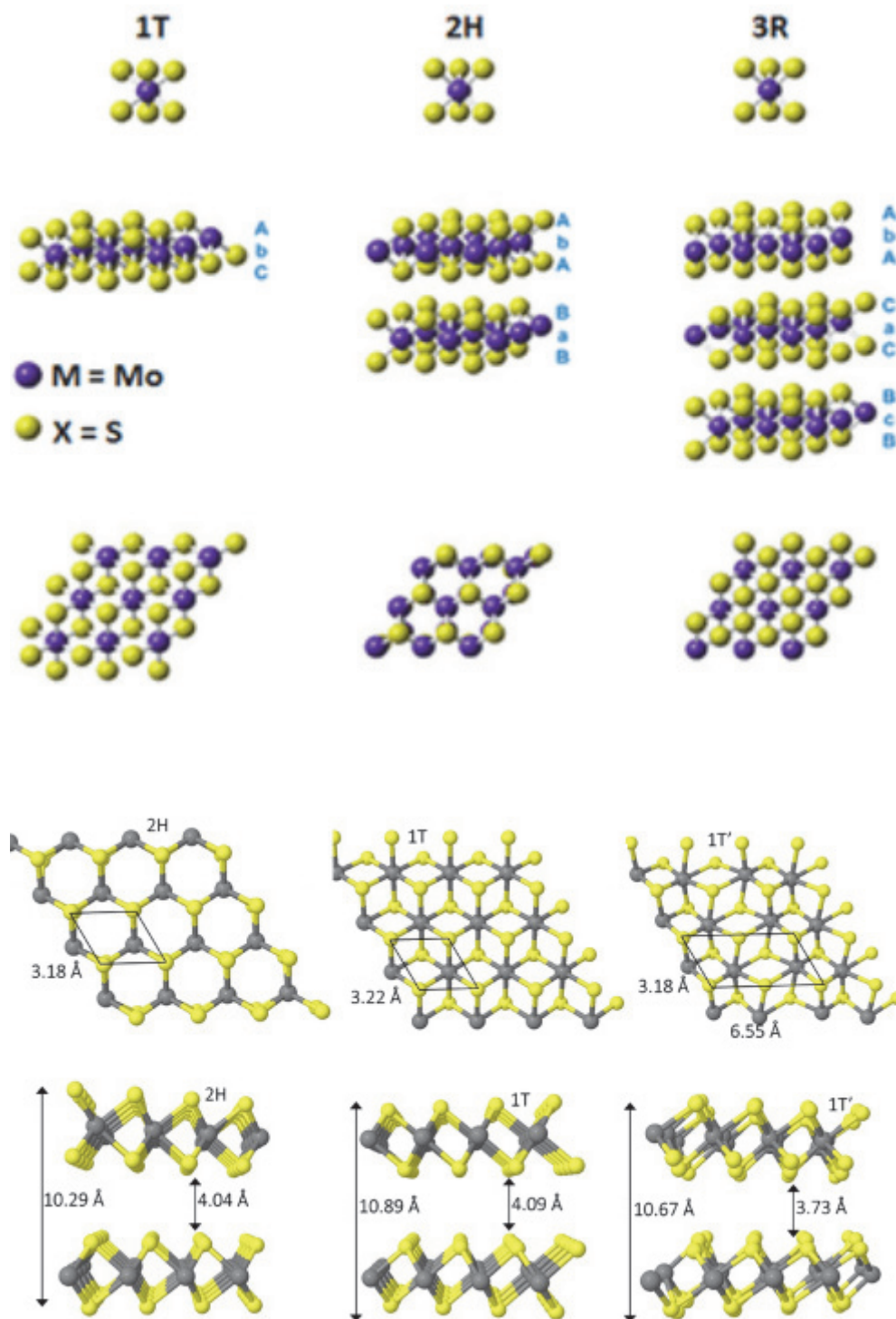


Рис 1. Структурные модели различных полиморфных фаз MoS₂. 3D-схематическая иллюстрация многослойного MoS₂. Атомные модели, отображающими три разных фазы, 1Т, 2Н и 3R, в многослойном MoS₂, соответственно [4]

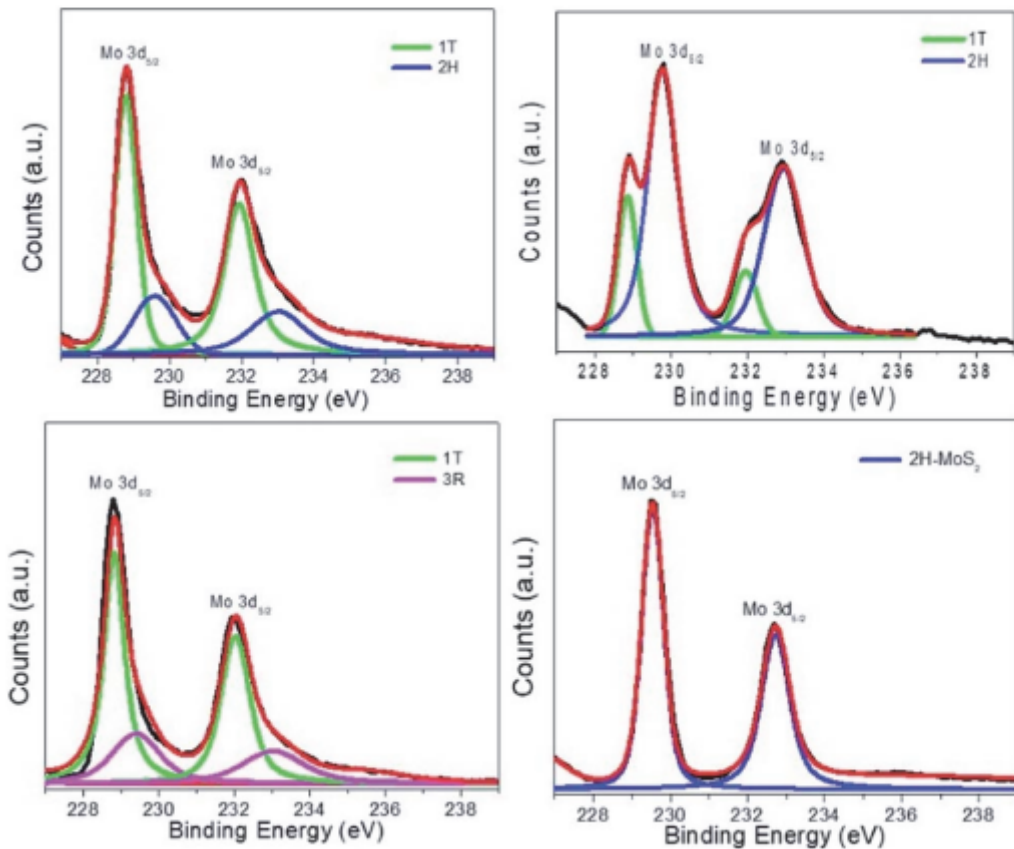
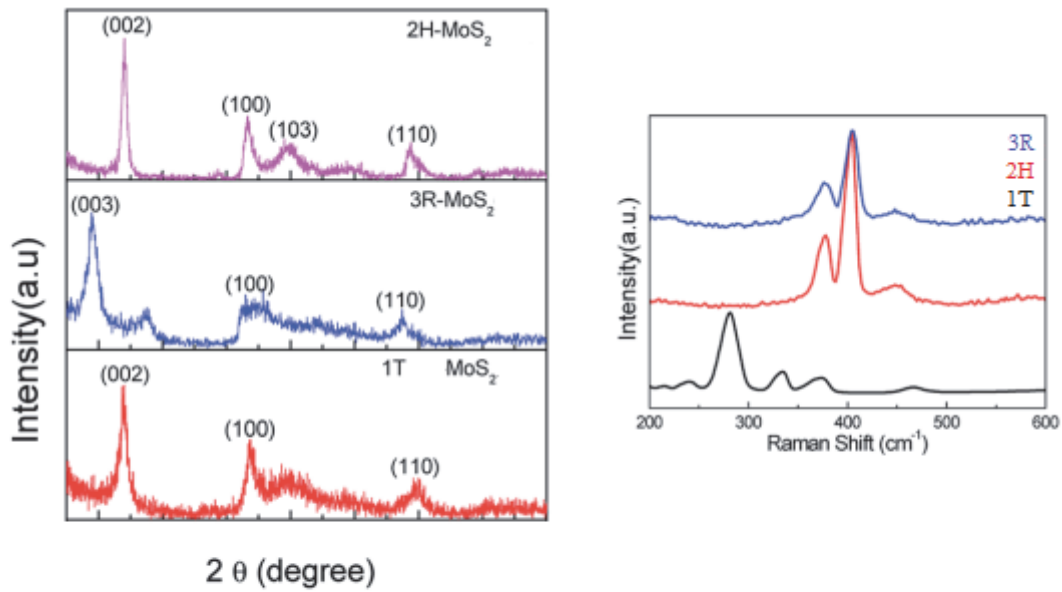


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния и рентгеновская дифракция показывают отчетливые различия между фазами MoS₂ [5]

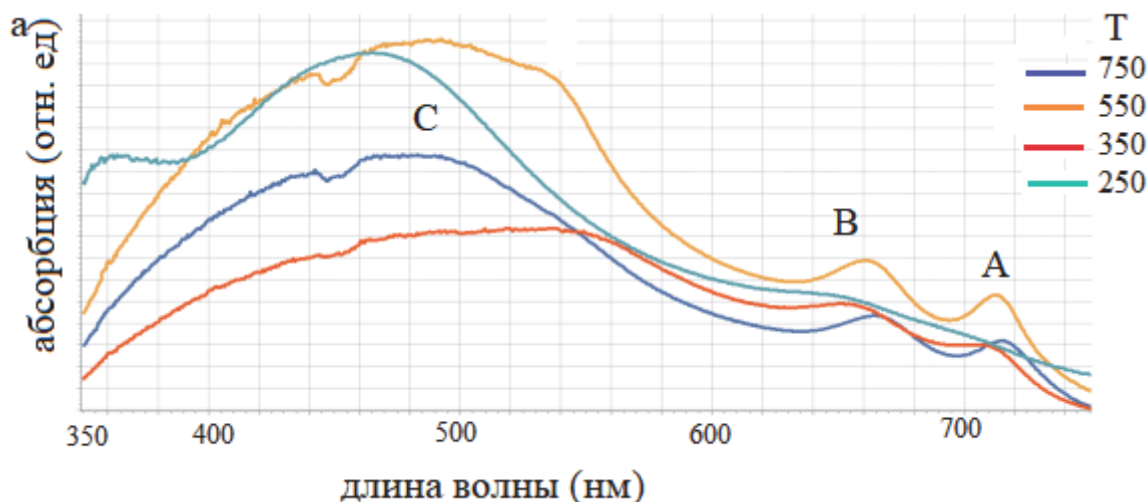
дает очень интересными свойствами, включая волны плотности заряда и топологические особенности [2, 3]. Также сообщалось, что спектры комбинационного рассеяния можно использовать для различения различных фаз MoS₂, кроме того, между фазами существуют различия в рентгеновской дифракции и фотоэлектронном спектре (рисунок 2). Наличие 1T` требует расширенного метода для проверки.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Исследование поглощения и отражения

Спектры поглощения вертикальных нанолепестков, осажденных на кварцевую подложку, показаны на рисунке 3.

Нанолепестки, осажденные при 750°C, характеризуются спектром, содержащим три четких пика с максимумами около ~ 490, 660 и 700



нм. Эти пики можно отнести к экситонам С, В и А, соответственно. Однако, нанолепестки, осажденные при температуре 350 °С и 550 °С, имеют, помимо указанных пиков, новый пик около 540 нм. Спектры вертикальных нанолепестков, осажденных при 250°С, имеют только один пик около 450 нм и очень слабый пик вокруг экситона В.

Зависимость ширины запрещенной зоны вертикальных нанолепестков от температуры их осаждения показана на рисунке 4 (рассчитываются путем построения графика зависимости $(\alpha h\nu)^n$ от энергии фотонов).

Как можно видеть, все полученные значения выше не только значения (1,3 эВ), характерного для объемного дисульфида молибдена, но даже и значения, типичного для монослоя MoS_2 (1,9 эВ). Оптическая ширина запрещенной зоны образцов уменьшается при увеличении температуры осаждения. Пленка, состоящая из дендритов, имеет ширину запрещенной зоны 1,95 эВ, что

очень близко к значению, характерному для монослоя MoS_2 . Вероятнее всего, обнаруженный эффект обусловлен размерным эффектом, так как снижение температуры осаждения уменьшает размер нанолепестков.

Спектры отражения пленок, состоящих из нанолепестков, осажденных на подложки Si/SiO₂ при различных температурах, представлены на рисунке 5.

Спектры пленок, осажденных при 250 °С, имеют небольшой пик при 550 нм и почти полное отражение при 725 нм. Пленки, осажденные при более высокой температуре (550 °С), характеризуются спектрами с отражением вокруг экситонов А и В и высокий широкий пик отражения около 825 нм. Спектры пленок из нанолепестков, осажденных при 750 °С, показывают отражение вокруг экситонов А и В, а также пик отражения интенсивностью 50% около 710 нм. Эти обнаруженные пики (725, 825 и 710 нм) в литературе не упоминаются, и MoS_2 не имеет экс-

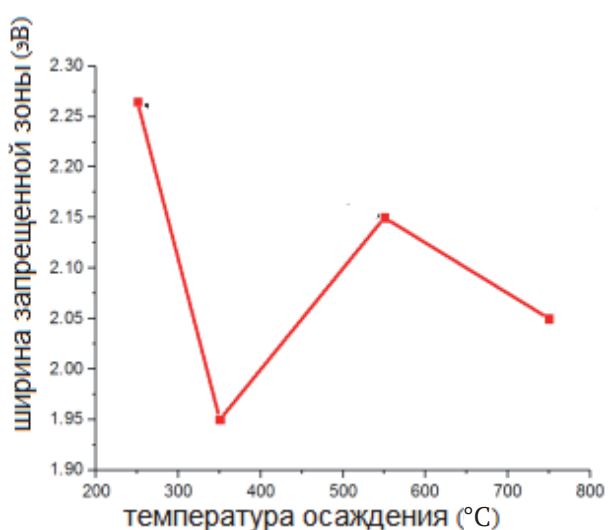


Рис. 4. Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры осаждения

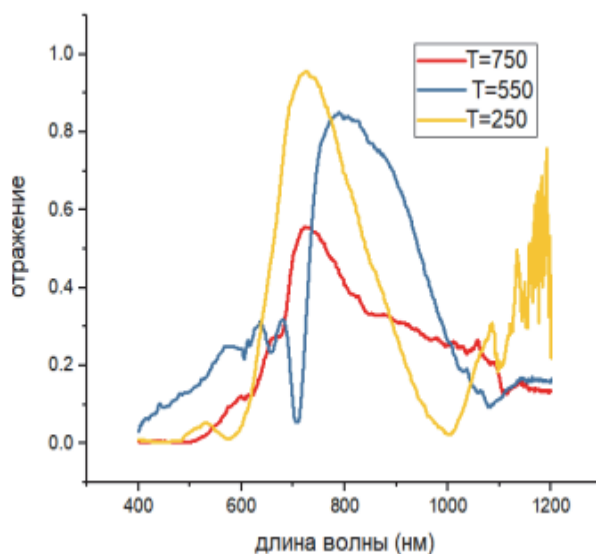


Рис. 5. Спектры отражения пленок, состоящих из вертикальных нанолепестков, осажденных при различной температуре

итона в этой области. Возможное объяснение их появления состоит в том, что пленка, состоящая из нанолепестков, ведет себя как метаповерхность, где существует четкая корреляция между отражением и геометрией нанолепестков, причем характер отражения зависит от размера, поперечного расстояния между нанолепестками и их толщины. Обнаруженное явление может иметь очень широкое применение в оптоэлектронике, так как MoS_2 является полупроводником, и положение этих пиков можно изменять с помощью электрического поля.

С другой стороны, дендритная структура, осажденных при 350°C , характеризовалась очень низким отражением во всем диапазоне видимого света (400–700 нм), что делает пленки, состоящие из дендритов, привлекательными в качестве поглотителей света для важных применений, особенно в оптике и оптоэлектронике (рисунок 6).

2. Исследование фотолюминесценции

Спектр фотолюминесценции пленки, осажденной при 250°C , измеренный при комнатной температуре, показан на рисунке 7.

Спектр ФЛ включает интенсивный пик с максимумом около энергии экситона А (1,85 эВ) и небольшой пик около 2,01 эВ, значение которого соответствует экситону В. Обнаруживаемое плечо на более длинных волнах может быть связано со связанным экситоном. Спектр, полученный при 77 К, существенно отличается. Пик вокруг экситона А смещается в более длинноволновую область и становится намного шире. Появляется новый очень широкий пик при более короткой длине волны с центром около 560 нм. Спектры фотолюминесценции пленок, осажденных при 550 и 750°C , показаны на рисунке 8.

Спектр ФЛ состоит из узких высоких пиков вблизи энергии экситона А (1,85 эВ) и пика око-

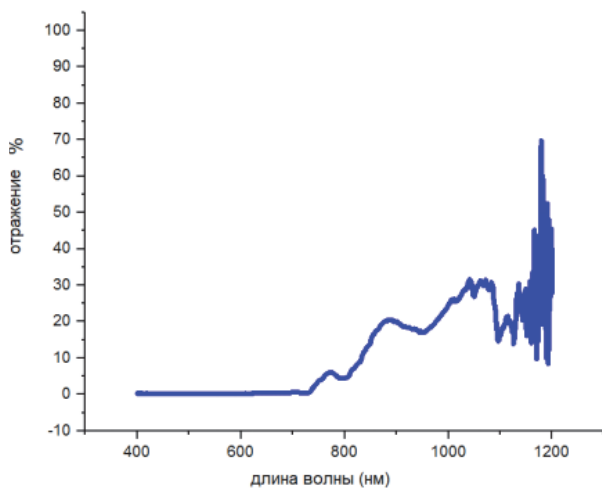


Рис. 6. Спектр отражения вертикальных дендритов, осажденных при 350°C

ло 2,01 эВ экситона В. Кроме того, в спектре появляется новый очень широкий пик с центром при 2,2 эВ (565 нм), заметный даже при комнатной температуре. Низкотемпературная фотолюминесценция не показала большего влияния температуры. Спектры пленок, состоящих из дендритов и осажденных при 350°C , имели очень сильную фотолюминесценцию с центром около 550 нм, и она присутствовала в широкой области длин волн, распространяясь на весь видимый диапазон света (рисунок 9).

Вероятнее всего, эти полученные результаты, показавшие снижение интенсивности фотолюминесценции с увеличением температуры осаждения, связаны с изменением толщины нанолепестков. Снижение температуры осаждения приводит к уменьшению толщины вертикальных нанолепестков, приближая ширину запрещенной зоны нанолепестков к прямой запрещенной зоны. Что касается отсутствия зависимости интенсивности излучения на длине волны 550 нм от размера или толщины, ответ на этот вопрос требует дальнейших исследований.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование вольт-амперных характеристик (I-V)

Вольт-амперные кривые (I-V), измеренные на пленках, состоящих из вертикальных нанолепестков, осажденных при 550°C , показаны на рисунке 10.

Видно, что они имеют нелинейный характер зависимости. Несколько моделей, включая эмиссионную модель Шоттки, модель прямого туннелирования, эмиссионную модель Пула – Френкеля и модель протекания тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ),

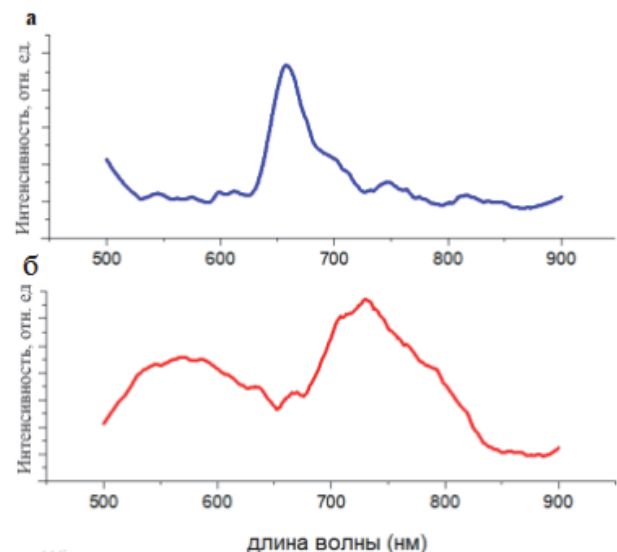


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции при 300 К (а) и 77 К (б) вертикальных листов, осажденных при 250°C

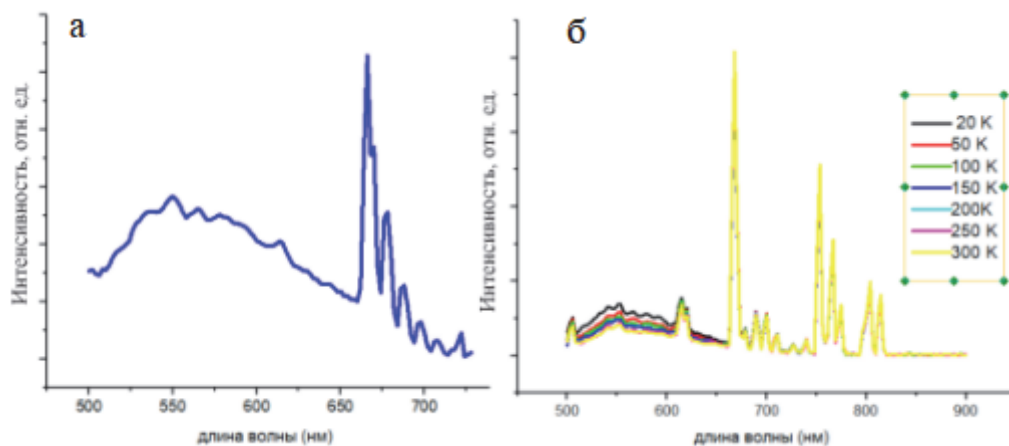


Рис. 8. Спектры фотолюминесценции при различных низких температурах вертикальных листов, осажденных при 550 °С (а) и 750 °С (б)

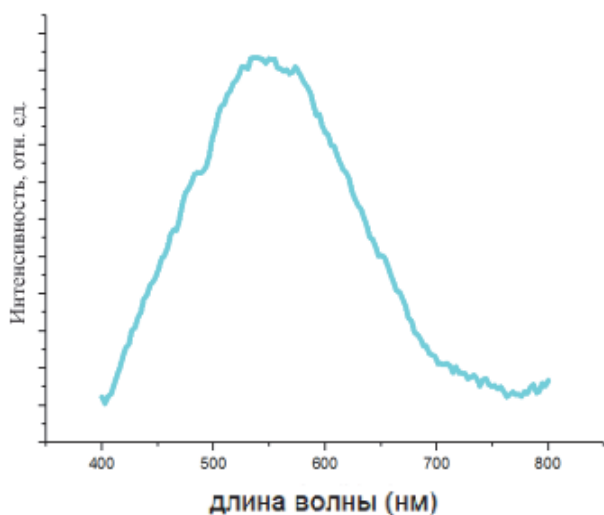


Рис. 9. Спектры фотолюминесценция вертикальных дендритов, осажденных при 350 °С

были применены для трактовки полученных результатов. Было обнаружено, что теория Чайлда (ТОПЗ) может быть успешно использована для объяснения поведения тока. Как видно из рисунка 10, кривая ВАХ, построенная в координатах $\log I - \log V$, имеет четыре отдельных области: омическая $I \sim V$ (область I), область IV, в которой выполняется закон Чайлда $I \sim V^2$, область ограниченного заполнения ловушек (II). Область III соответствует переходу от проводимости, ограниченной ловушками, к проводимости без ловушек. V_{on} и V_{TFL} – значения напряжения для перехода от омической проводимости к области, в которой выполняется закон Чайлда, и от области, где выполняется закон Чайлда, к проводимости, определяемой заполнением ловушек, соответственно.

Используя метод ТОПЗ, электрические свойства вертикальных нанолепесточков MoS_2 , осажденных при различных температурах, были рассчитаны и сведены в Таблицу 1.

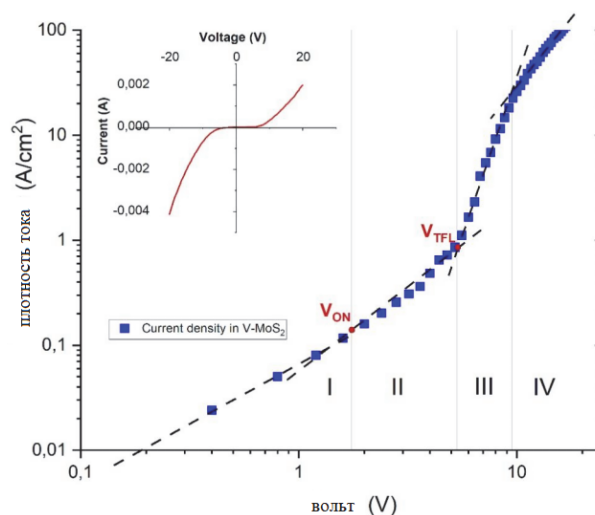


Рис. 10. График зависимости плотности тока от приложенного напряжения в логарифмическом масштабе, вставка: I-V для вертикальных листов в линейном масштабе.

Все измерения проводились под вакуумом

Из представленных данных видно, что при низких и высоких температурах осаждения формируются пленки с достаточно высоким сопротивлением. Вероятнее всего, осажденные при низких температурах пленки содержат большое количество дефектов, осаждение при высоких температурах приводит к загрязнению слоев. Кроме того, установлено, что пленки, состоящие из вертикальных нанолепесточков, характеризуются относительно высокими значениями подвижности носителей. Пленки, состоящие из дендритов, характеризуются значительно меньшим сопротивлением, высокой подвижностью носителей заряда, а их ВАХ напоминает вольт-амперную характеристику стабилитрона (рисунок 11), на которой превышение напряжения значения 8,2 В приводит к резкому снижению сопротивления.

Таблица 1. Электро-физические свойства пленок, осажденных при различной температуре

Температура осаднения	R(Ω)	Подвижность	Плотность носителя	Плотность дефектов
250	1.64E+06	7.906591337	1.7399E+16	1.0325E+17
350	957.396	20861.82035	1.403E+17	3.97365E+16
550	20612.2	23.81419703	9.96004E+15	8.673E+16
750	40872.2	21.90562946	2.52816E+15	1.26176E+17

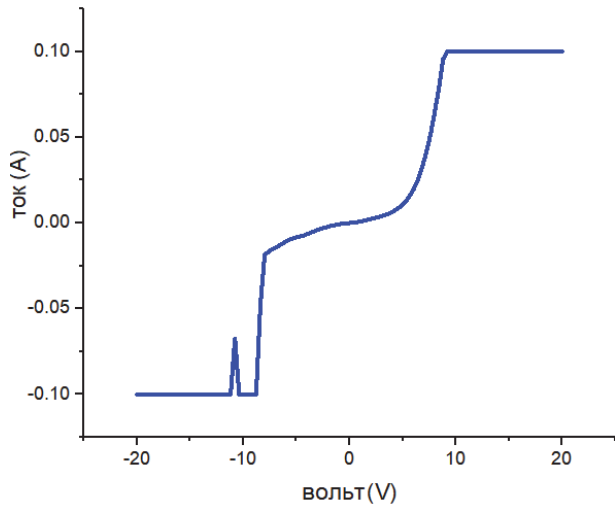


Рис. 11. Вольт-амперная характеристика (I-V) дендритов, осажденных при 350 °С. 0,1 мА – ограничение измерительного прибора

Исследование влияния температуры на сопротивление (кривые R – T)

Как известно, MoS₂ является полупроводниковым материалом, и следует ожидать, что его удельное сопротивление должно уменьшаться при повышении температуры. Однако результаты выполненных исследований показали, что сопротивление вертикальных нанолепестков MoS₂ слабо зависит от температуры, проявляя немонотонность, и растет с температурой, как у металлов (рисунок 12).

Пленки, осажденные при 250 °С, показывают увеличение сопротивления до максимума около 250°С, за которым следует снижение сопротивления. Пленки, осажденные при 550 °С и 750°С, характеризуются ростом сопротивления после его небольшого снижения. Пленки, состоящие из дендритов, показывают увеличение, а затем уменьшение сопротивления.

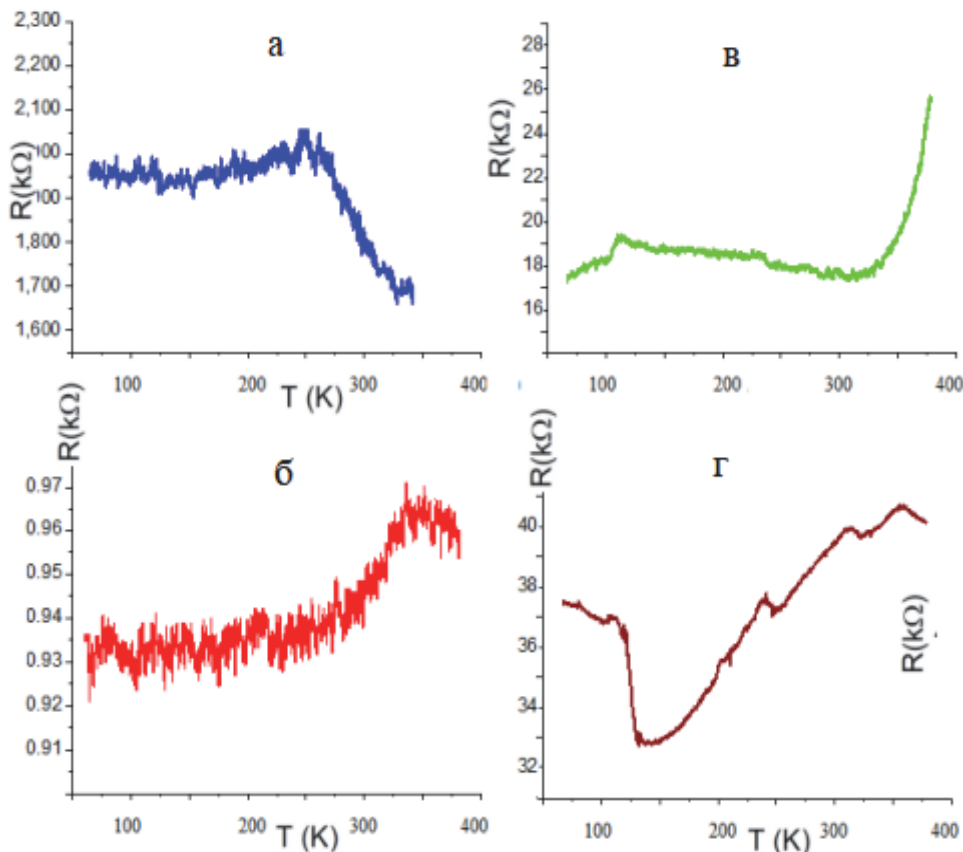


Рис. 12. Зависимости сопротивления пленок, осажденных при 250 °С (а), 350 °С (б), 550 °С (в), 750 °С (г) от температуры: а, в, г – вертикальные листы, б – дендриты

На первый взгляд, такой характер изменения сопротивления образцов с температурой может показаться необычным. Однако, комбинируя результаты исследования вольт-амперных характеристик и зависимостей сопротивления от температуры для пленок, осажденных при 350 °С и состоящих из дендритов, можно предположить, что это обусловлено волнами плотности заряда (ВЗП), для которых характерна ступенчатая нелинейная I-V характеристика [6]. (Волны плотности заряда – это квантовое коллективное поведение носителей заряда, очень похожее на сверхпроводимость, обычно наблюдаемое в одномерных или квази-двухмерных металлах при низких температурах. ВЗП образуют картину стоячей волны, закрепленную на решетке из-за дефектов, что делает проводимость очень низкой).

Другие пленки, состоящие из вертикальных нанолепестков, не характеризовались ступенчатыми вольт-амперными характеристиками. Однако подтверждение наличия волны плотности заряда для этих пленок исходит из особенностей спектра шума. На рисунке 13 показан узкополосный спектр шума, полученный при измерении пленок, состоящих из вертикальных нанолепестков, осажденных при 250 °С. Измерения проводились при 50 К и приложенном напряжении 20 В, причем этот шум исчезает, если измерения проводить при том же напряжении и при комнатной температуре. Однако спектры пленок, осажденных при 550 °С и 750 °С, имеют похожий вид не только при комнатной температуре, но даже и при температурах более 400 °С (для пленок, осажденных при 750 °С).

Происхождение этих особых электрических свойств можно понять, внимательно изучив спектры комбинационного рассеяния пленок, осажденных при 250 °С и 350 °С, представленных на рисунке 14.

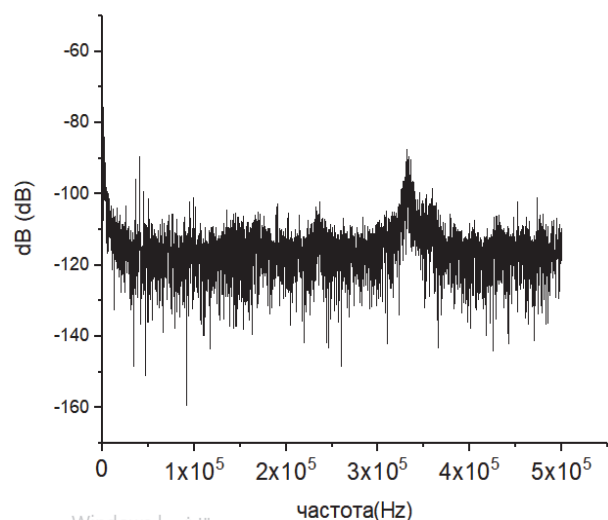


Рис. 13. Спектр узкополосного шума, измеренный при 50К, пленки, осажденной при 250 °С

Результаты анализа спектров показывают, что пики около 225 и 350 см⁻¹, вероятнее всего, принадлежат фазе 1Т дисульфида молибдена. Это заключение хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа (рисунок 3.6) (появление плеча при (002) пика, о котором упоминается в [7] в связи с присутствием 1Т` фазы), а также с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения, на спектрах которой присутствовали небольшие дублетные пики (229,9 эВ и 233,4 эВ) положение которых очень близко к характерному для фазы 1Т.

Для выяснения отличий между 1Т и 1Т` использовали ИК спектроскопия. Как показано на рисунке 5.13, в спектре пленок, состоящих из дендритов, наблюдается сильная полоса поглощения, которую обычно связывают с волнами плотности заряда [8].

В то же время на спектрах пленок, состоящих из вертикальных листов, этот пик не проявлялся. (возможно, он смещен в нижний диапазон). Однако, неожиданно, в спектрах пленок, состоящих из вертикальных нанолепестков, наблюдалось линейное увеличение поглощения с длиной волны, возможно связанное с конусами Дирака, как в топологическом полуметалле [9]. Это может служить подтверждением наличия фазы 1Т` в образцах. Следует отметить, что эта фаза обладает очень интересными свойствами, так как сообщается, что монослой фазы 1Т` является квантовым спиновым изолятором Холла при комнатной температуре. Кроме того, сообщалось о наличии волн плотности заряда в 1Т` фазе из-за электронного легирования [10]. Однако наличие этой фазы в трехмерном объемном состоянии еще не подтверждено из-за ее неустойчивости при комнатной температуре.

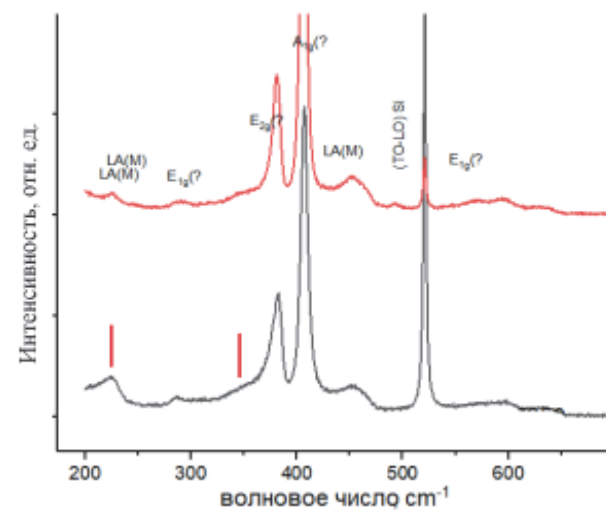


Рис. 14. Рамановские спектры пленок, осажденных при 350 °С (красный) и 250 °С (черный)

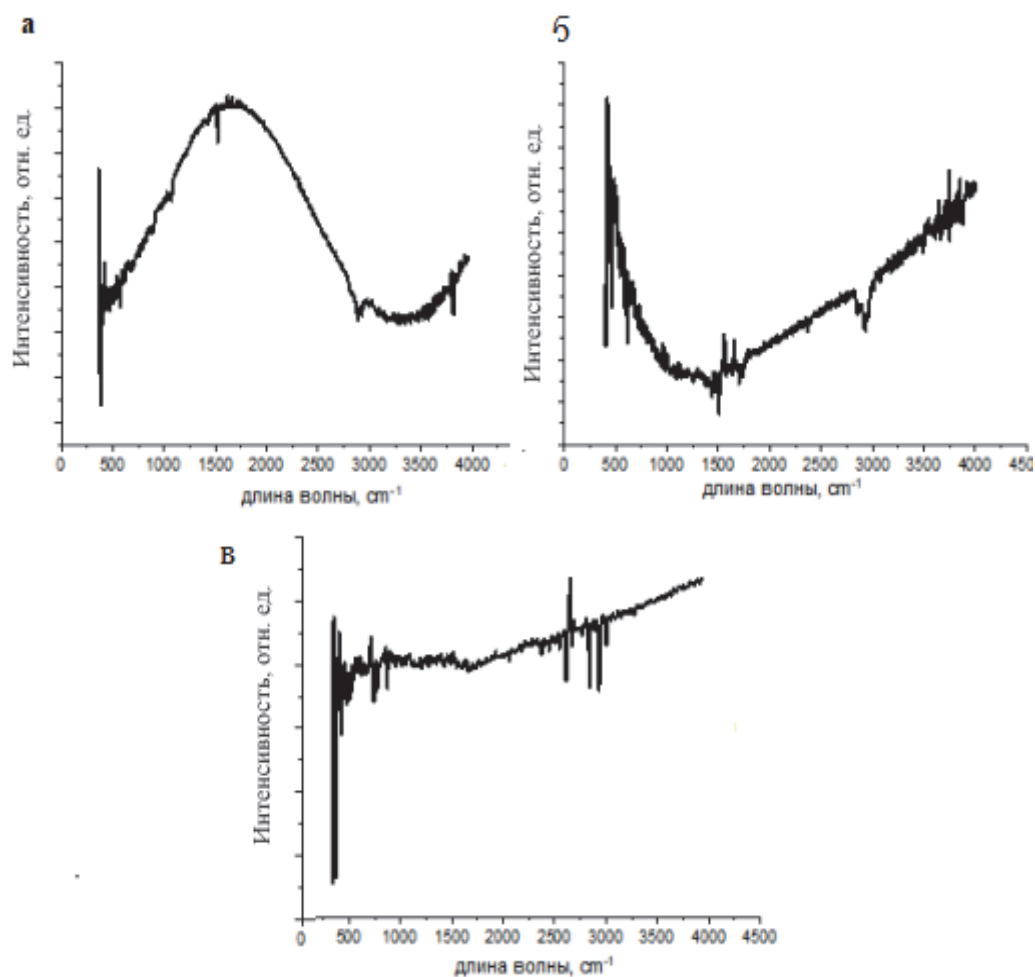


Рис. 15. Спектры ИК-поглощения пленок, осажденных при а) 350 °С (дендриты), б) 250 °С, в) 550 °С

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты исследования свойств пленок показывают, что их оптические свойства существенно зависят не только от размеров наноструктурных элементов, образующих пленку, но и от их морфологии, причем размерный эффект определяет характер поглощения и излучения, а отражение может изменяться от 0 до 100 % в зависимости от морфологии. Установлено, что пленки, состоящие из вертикальных дендритов, являются сильными поглотителями света с отражением менее 1 % во всем видимом диапазоне света. Кроме того, Пленки, образованные как вертикальными нанолепестками, так и дендритами, обладают уникальными электрофизическими свойствами, демонстрируя квантовую проводимость, представленную волнами плотности заряда. Интересно, что волны плотности заряда в полученных наноструктурах имеют критическую температуру, намного превышающую комнатную. Обнаруженные уникальные электрофизические свойства представляют большой интерес для современной оптоэлектроники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matte R.* MoS₂ and WS₂ analogues of graphene // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2010. V. 49. P. 4059–4062.
2. *Song I., Park C., Choi H.C.* Synthesis and properties of molybdenum disulphide: from bulk to atomic layers // *RSC Adv.* 2015. V.5. P. 7495–7514.
3. *Chhowalla M.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets // *Nat. Chem.* 2013. V. 5. P. 263–275.
4. 3R phase of MoS₂ and WS₂ outperforms the corresponding 2H phase for hydrogen evolution / *Rou J.T., Zdeněk S., Jan L., David S., Martin P.* // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 3054–3057.
5. *Mohamed R., Khabiri G., Maarouf A., Khalil S.G.* A comparative study on the photocatalytic degradation of organic dyes using hybridized 1T/ 2H, 1T/3R and 2H MoS₂ nano-sheets // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 26364.
6. *Kogar A.* Transport Signatures in Charge Density Wave Systems. URL: <https://thiscondensedlife.wordpress.com/2015/07/23/transport-signatures-of-charge-density-waves/> (дата обращения 01.12.2022)
7. High phase-purity 1T'-MoS₂- and 1T'-MoSe₂-layered crystals / *Yu, G.H. Nam, Q. He, X.J. Wu* // *Nat Chem.* 2018. V.10. P. 638–643.
8. *Tanner D.* Optical Effects in Solids: text book. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
9. *Diebold A., Hofmann T.* Optical and Electrical

Properties of Nanoscale Materials. Springer Series in Materials Science, 2021.
10. Possible charge-density-wave signatures in the

anomalous resistivity of Li-intercalated multilayer MoS₂ / E. Piatti, Q. Chen, M. Tortello, J. Ye, R. S. Gonnelli // Applied Surface Science. 2018. V. 461. P. 269-275.

OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF VERTICAL MoS₂ NANOSTRUCTURES

© 2022 Kh. Youssef

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

Ultrathin two-dimensional layered crystalline films of molybdenum disulfide have unique electrical properties and can be used in solar cells, photoelectric converters, thermoelectric and electrochromic devices. The highest quality thin films of molybdenum disulfide can only be obtained by thermally activated chemical vapor deposition. However, the nature of the influence of the conditions of formation of MoS₂ films on their composition, structure, structure, and properties has not been systematically studied and remains unclear. In this regard, the task of establishing experimentally the main physicochemical regularities of the process of chemical deposition of MoS₂ films from the gas phase becomes topical. This article describes the results of a study of the optical and electrical properties of vertical MoS₂ nanostructures. Studies of absorption and reflection, photoluminescence, current-voltage characteristics, and the effect of temperature on resistance were carried out. We studied vertical nanopetals deposited at different temperatures (250°C, 550°C, and 750°C) and only one film with dendrites deposited at 350°C in the Mo(CO)₆ - H₂S system. Films deposited at 250°C, 550°C, and 750°C consist of vertical nanoparticles. The dimensions, thickness, and distance between them increase with increasing deposition temperature; a decrease in the deposition temperature reduces the size of the nanopetals. The film deposited at 350°C has a dendritic structure (vertical branched sheets). The obtained results of studying the properties of films show that their optical properties significantly depend not only on the size of the nanostructural elements that form the film, but also on their morphology. Films formed by both vertical nanoleaves and dendrites have unique electrophysical properties, demonstrating quantum conductivity represented by charge density waves. The discovered unique electrophysical properties are of great interest for modern optoelectronics.

Keywords: nano petals, MoS₂ nanostructures, nano structural elements, dendrite, molybdenum disulfide

DOI: 10.37313/1990-5378-2022-24-6-41-50