

13.3;04.1;08.3

Исследование воздействия атомов O, N и H на квазидвумерный дисульфид молибдена

© Д.Е. Мележенко^{1,2}, Д.В. Лопаев¹, А.И. Зотович¹, Е.Н. Воронина^{1,2}¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия
E-mail: voroninaen@nsrd.sinp.msu.ru

Поступило в Редакцию 2 августа 2022 г.

В окончательной редакции 29 сентября 2022 г.

Принято к публикации 30 сентября 2022 г.

Представлены результаты экспериментального исследования воздействия атомов O, N и H на ультратонкие пленки MoS₂, демонстрирующие изменение свойств приповерхностного слоя образцов при такой обработке.

Ключевые слова: квазидвумерные материалы, дисульфид молибдена, плазма, радикалы, ионы, модификация поверхности.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.22.53803.19330

Квазидвумерный дисульфид молибдена (MoS₂) в настоящее время рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных полупроводниковых материалов для создания элементов наноэлектроники благодаря уникальному сочетанию его электронных, оптических, механических и тепловых свойств, включая высокую мобильность носителей заряда, возможность управления шириной запрещенной зоны и т.д. [1–3]. Низкотемпературная плазма широко применяется при изготовлении элементов электроники, в том числе для травления, легирования, очистки поверхности и т.д. Однако активные частицы плазмы (ионы и радикалы) способны вызывать значительное повреждение ультратонких материалов, что может приводить к нежелательным изменениям не только их структуры, но и свойств [1,4,5]. Поэтому для создания надежной технологии обработки квазидвумерных материалов необходим тщательный анализ эффектов, возникающих в этих пленках под действием как радикалов, так и ионов.

В настоящей работе выполнено экспериментальное исследование воздействия атомов O, N и H на ультратонкие пленки MoS₂ с целью выявления изменения их структуры и оптических свойств при такой обработке, а также проанализированы особенности модификации пленок под действием атомов и ионов низкой энергии.

Для обработки пленок MoS₂ атомами O, N и H был использован стенд с удаленным источником индукционно связанной плазмы (ICP) с частотой 13.56 MHz, размещенным в кварцевой трубке длиной 84 см с внутренним диаметром 16 мм. Поток атомов O, N и H, образовавшихся при прохождении газами O₂, N₂ и H₂ зоны ICP-разряда (мощность 200 W, давление 100 mTorr, проток газа 20 sccm) в результате диссоциации молекул, попадал в отдельную кварцевую трубку длиной 60 см

с внутренним диаметром 8 см, в которой располагались образцы. Благодаря водяному охлаждению стенок разрядной камеры была заметно снижена вероятность рекомбинации атомов на стенках камеры, что позволило увеличить плотность потока атомов над поверхностью образцов. Для исключения проникновения плазмы в камеру с образцами использовалась сетка из нержавеющей стали с ячейкой ~ 70 μm (менее радиуса Дебая для заданных параметров разряда). Время экспонирования варьировалось от 3 до 3600 с.

Для обработки пленок ионами низкой энергии в плазме O₂, N₂ и H₂, а также для измерения потоков атомов из разрядной камеры методом актинометрии снаружи камеры для образцов были размещены внешние кольцевые электроды. К данным электродам через согласующее устройство могла подаваться высокочастотная (ВЧ) мощность на частоте 81 MHz для создания поверхностно-волнового разряда. Концентрации атомов вблизи поверхности образцов измерялись методом дифференциальной актинометрии по атомам криптона [6], на основании полученных данных были рассчитаны плотности потоков (см. таблицу). При обработке пленок в плазме ВЧ-мощность на частоте 81 MHz составляла 10 W. Энергия ионов, приходящих на поверхность образцов при обработке в плазме, измерялась с помощью сеточного анализатора задерживающего потенциала. В данных условиях энергетический спектр ионов был достаточно пикированным с максимумом вблизи плазменного потенциала (~ 22 eV для O₂⁺ и N₂⁺, ~ 35 eV для H₃⁺).

В эксперименте использовались образцы MoS₂, выращенные методом плазмохимического осаждения из газовой фазы на подложке SiO₂+Al₂O₃. Диагностика образцов до и после облучения производилась *ex situ* методами спектроскопии комбинационного рассеяния

Измеренные концентрации и плотности потока атомов и ионов вблизи поверхности образцов

Газ	Частицы	Пиковая энергия ионов, eV	Концентрация, 10^{10} cm^{-3}	Плотность потока на поверхность образца, $10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
O ₂	Атомы O	—	$2.1 \cdot 10^3$	$3.3 \cdot 10^3$
	Ионы O ₂ ⁺	23	1.5	18
N ₂	Атомы N	—	$1.7 \cdot 10^3$	$2.9 \cdot 10^3$
	Ионы N ₂ ⁺	22	0.5	6.4
H ₂	Атомы H	—	$4.5 \cdot 10^3$	$2.8 \cdot 10^4$
	Ионы H ₃ ⁺	35	0.2	7.8

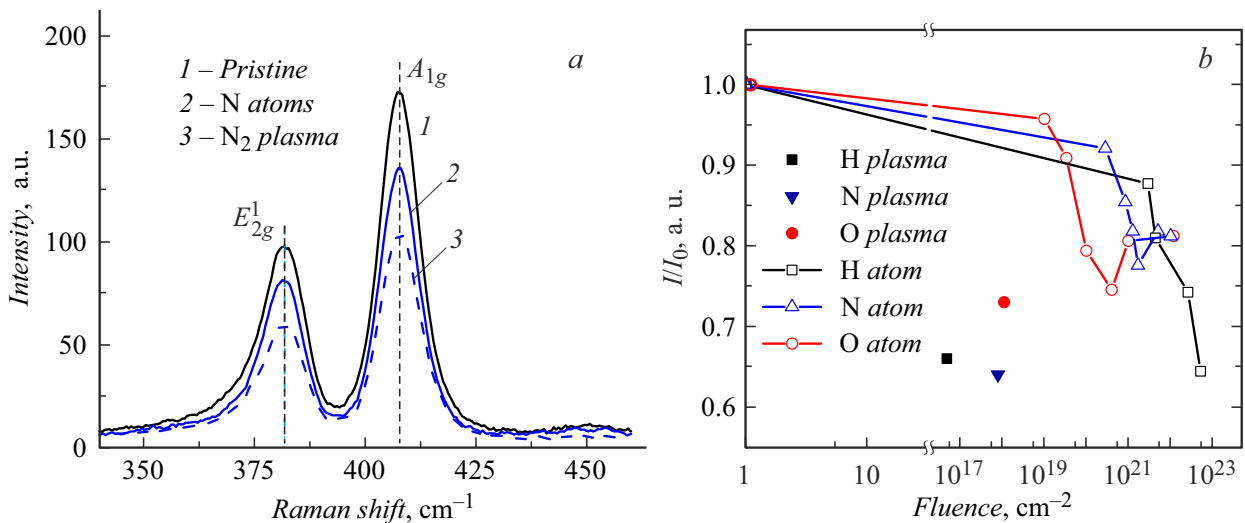


Рис. 1. Спектры КРС исходных и облученных пленок (а) и зависимости относительной интенсивности I/I_0 пика A_{1g} от флюенса воздействующих частиц (b).

света (КРС), спектроскопической эллипсометрии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (XRF) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Для измерения спектров КРС использовался КРС-спектрометр на базе монохроматора Horiba Triax 550 и твердотельного лазера ATC-53-1000 (532 nm) с разрешением 2.5 \AA . Для оценки толщины образцов и анализа их оптических свойств применялся метод эллипсометрии (спектроскопический эллипсометр SENTECH 800, диапазон изменения длины волны 300–850 nm). Элементный состав пленок и их химическое строение исследовались методами XPS (Kratos Axis Ultra DLD) и XRF (Oxford Instrument X-act, облучение электронами с энергией 5 keV).

Спектры КРС исходного образца, представленные на рис. 1, а, характеризуются четкими пиками, соответствующими колебательным модам E_{2g}^1 и A_{1g} . Измеренное расстояние между пиками E_{2g}^1 и A_{1g} составило $\sim 25 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, что позволяет оценить минимальную толщину пленки MoS₂ в шесть монослоев [7]. После обработки общий вид спектров КРС практически не изменился, новых линий обнаружено не было. Однако

по мере увеличения длительности обработки наблюдалось постепенное ослабление интенсивности линий, которое свидетельствует о модификации поверхностного слоя пленки MoS₂. Как видно из рис. 1, b, это ослабление происходит значительно быстрее под действием плазмы, т.е. при одновременном воздействии ионов и атомов, чем при обработке только атомами. Важно отметить, что в случае атомов O и N с ростом времени обработки интенсивность перестает снижаться, однако для атомов H подобного насыщения не происходит. Подобную особенность можно объяснить тем, что атомы H за счет малого размера проникают в глубь пленки и взаимодействуют с нижележащими слоями, в то время как атомы O и N вызывают модификацию только самого верхнего монослоя, которая прекращается при высокой дозе воздействующих частиц.

Для исследования влияния облучения на оптические свойства пленок MoS₂ и оценки их толщины применялся метод спектроскопической эллипсометрии. Поскольку изменения этих свойств зависят от условий обработки, при анализе измеренных эллипсометрических кривых рассматривались различные оптические моде-

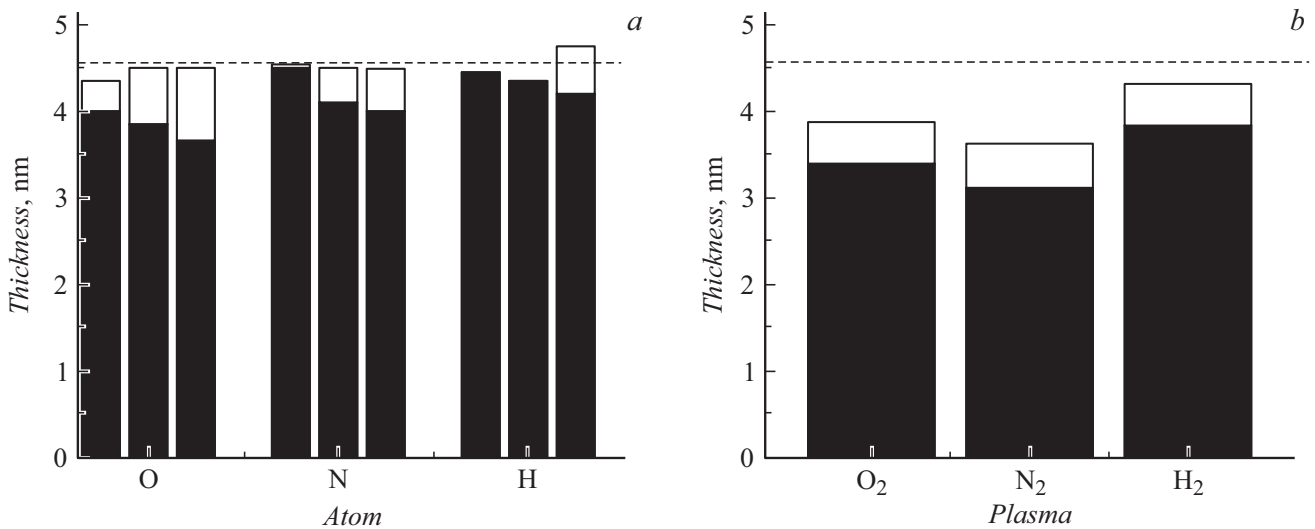


Рис. 2. Толщины пленок MoS₂ без подложки на основании эллипсометрических данных после воздействия: *a* — атомов при флюенсах 10²⁰, 10²¹ и 10²² см⁻² (слева направо); *b* — ионов при флюенсе ~ 10¹⁸ (плазма N₂ и O₂) и ~ 5 · 10¹⁶ см⁻² (плазма H₂). Неповрежденный слой „чистого“ MoS₂ и модифицированный слой показаны черным и белым цветом соответственно, горизонтальной штриховой линией отмечена толщина исходной пленки.

ли, содержащие три основных блока: диэлектрик (подложка) + полупроводник (пленка MoS₂) + полупроводник/диэлектрик (модифицированный слой MoS₂). Для диэлектриков использовалась модель Коши с ненулевым коэффициентом поглощения, для полупроводниковых слоев — модель Тауца–Лоренца с шестью осцилляторами [8]. Для исходных пленок была определена толщина подложки, которая фиксировалась при дальнейшем анализе. Важно отметить, что установленная методом эллипсометрии оценка толщины исходной пленки MoS₂ (~ 4.5 nm) согласуется с оценкой, полученной из спектров КРС.

Результаты применения описанных моделей для оценки толщины образцов при продолжительном времени облучения приведены на рис. 2. Анализ эллипсометрических данных показал, что под действием атомов общая толщина пленки MoS₂ практически не изменяется (рис. 2, *a*), но происходит изменение оптических свойств образцов вблизи поверхности. В случае атомов N наиболее точное описание эллипсометрических кривых было получено при использовании модели с полупроводящим модифицированным слоем толщиной порядка толщины одного монослоя MoS₂, а после обработки атомами O и H оптимальной оказалась модель с диэлектрическим верхним слоем, т. е. при существенной модификации верхнего слоя пленки. Применение указанных моделей позволило непротиворечивым образом описать возникновение и постепенный рост толщины модифицированного слоя по мере увеличения продолжительности обработки. Важно, что в случае атомов O и N этот процесс достигает насыщения, что хорошо коррелирует с динамикой интенсивностей пиков в спектрах КРС (рис. 1, *b*). Для образцов после плазменной

обработки наиболее эффективной оказалась модель с полупроводниковым модифицированным слоем, которая показала, что совместное воздействие ионов и атомов приводит к более существенному уменьшению толщины пленки MoS₂ (рис. 2, *b*), чем при обработке только атомами, причем тяжелые ионы O₂⁺ и N₂⁺ вызывают более интенсивное разрушение верхних слоев и последующее удаление материала по сравнению с легкими ионами H₃⁺.

Представленные выше результаты анализа спектров КРС и эллипсометрических данных объясняются модификацией верхнего слоя пленок MoS₂ воздействующими частицами. Измеренные спектры XPS и XRF показали, что в результате обработки атомами O и H наблюдается заметное снижение концентрации серы в образцах и увеличение концентрации кислорода. Как свидетельствуют результаты *ab initio* моделирования [9,10], под действием атомов O и H в монослое MoS₂ могут возникать вакансии за счет удаления серы. Эти вакансии заполняются кислородом как при обработке в камере, так и на воздухе, что приводит к образованию поверхностных кластеров оксида молибдена MoO_x, обладающих диэлектрическими свойствами [11,12]. Описанный механизм внедрения кислорода в приповерхностные слои пленок MoS₂ хорошо согласуется со спектрами XPS высокого разрешения (рис. 3, *a*): в результате облучения атомами O (кривые 2) и H (кривые 4) отношение интенсивностей пика S2s и пиков Mo3d снизилось на 25–30%, а доля Mo–O в пленках возросла более чем в 2–3 раза (с 0.10 до ~ 0.34 для O и ~ 0.22 для H). При воздействии атомов N (кривые 3) инициируется аналогичный процесс, приводящий к образованию модифицированного слоя MoS_xN_y за счет частичного замещения серы азотом

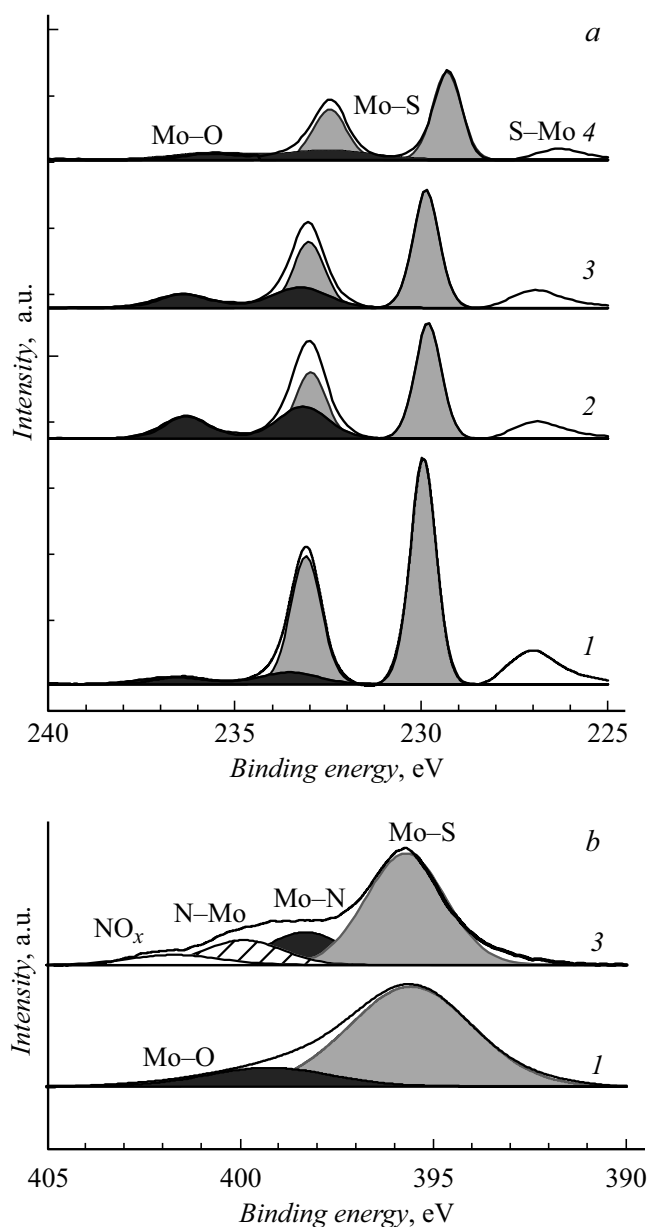


Рис. 3. Спектры XPS высокого разрешения вблизи пиков $Mo3d_{5/2,3/2}$ с учетом спин-орбитального расщепления (a) и $N1s$ и $Mo3p_{3/2}$ (b) для исходного образца (1) и образцов после обработки атомами O (2), N (3) и H (4) в течение 3600 с. Серым цветом отмечены пики, соответствующие Mo–S, черным — Mo–O и Mo–N, штриховкой — пик $N1s$ –Mo.

на поверхности пленки (в данном случае отношение интенсивностей пиков $S2s$ и пиков $Mo3d$ уменьшилось на $\sim 20\%$). Анализ XPS-спектров вблизи 400 eV, где расположены пики $N1s$ и $Mo3p$ (рис. 3, b), подтвердил появление азота в облученных образцах. Важно, что образующийся под действием атомов N ультратонкий поверхностный слой MoS_xN_y может сохранять полупроводниковые свойства [13].

Таким образом, результаты выполненного экспериментального исследования показывают, что воздействие

атомов O, N и H на ультратонкие пленки MoS_2 приводит к модификации их верхних слоев за счет удаления серы, встраивания в образовавшиеся вакансии налетающих атомов и воздействия атмосферных газов. При обработке атомами общая толщина пленки практически не изменяется, но на ее поверхности может формироваться ультратонкий диэлектрический слой, причем высокая химическая активность атомов O обуславливает более существенное изменение свойств приповерхностных слоев пленок, чем при воздействии атомов N и H. В противоположность атомам обработка плазмой даже при низких энергиях ионов приводит к частичному удалению верхних слоев, тем самым вызывая более интенсивное разрушение пленок. Полученные данные могут использоваться для разработки новых и оптимизации существующих технологий обработки полупроводниковых материалов.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00178 (<https://rscf.ru/project/22-22-00178/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Z.M. Wang, *MoS₂: materials, physics, and devices* (Springer, 2014). DOI: 10.1007/978-3-319-02850-7
- [2] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, *Nature Nanotechnol.*, **6** (3), 147 (2011). DOI: 10.1038/nnano.2010.279
- [3] Л.А. Чернозатонский, А.А. Артюх, УФН, **188** (1), 3 (2018). DOI: 10.3367/UFNr.2017.02.038065 [Л.А. Чернозатонский, А.А. Артюх, *Phys. Usp.*, **61** (1), 2 (2018). DOI: 10.3367/UFNe.2017.02.038065].
- [4] B.J. Lee, B.J. Lee, J. Lee, J.-W. Yang, K.-H. Kwon, *Thin Solid Films*, **637**, 32 (2017). DOI: 10.1016/j.tsf.2017.02.014
- [5] J. Guo, B. Yang, Zh. Zheng, J. Jiang, *Physica E*, **87**, 150 (2016). DOI: 10.1016/j.physe.2016.12.004
- [6] D.V. Lopaev, A.V. Volynets, S.M. Zyryanov, A.I. Zotovich, A.T. Rakhimov, *J. Phys. D*, **50** (7), 075202 (2017). DOI: 10.1088/1361-6463/50/7/075202
- [7] C. Lee, H. Yan, L.E. Brus, T.F. Heinz, J. Hone, S. Ryu, *ACS Nano*, **4** (5), 2695 (2010). DOI: 10.1021/nn1003937
- [8] G.A. Ermolaev, Y.V. Stebunov, A.A. Vyshnevyy, D.E. Tatarkin, D.I. Yakubovskiy, S.M. Novikov, D.G. Baranov, T. Shegai, A.Y. Nikitin, A.V. Arsenin, V.S. Volkov, *npj 2D Mater. Appl.*, **4** (1), 21 (2020). DOI: 10.1038/s41699-020-0155-x
- [9] L.M. Farigliano, P.A. Paredes-Oliverab, E.M. Patrilo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23** (17), 10225 (2021). DOI: 10.1039/D0CP06502A
- [10] E.N. Voronina, Y.A. Mankelevich, L.S. Novikov, T.V. Rakhimova, D. Marinov, J.-F. de Marneffe, *J. Phys.: Condens. Matter*, **32** (44), 445003 (2020). DOI: 10.1088/1361-648X/aba013

- [11] K.C. Santosh, R.C. Longo, R.M. Wallace, K. Choet, *J. Appl. Phys.*, **117** (13), 135301 (2015). DOI: 10.1063/1.4916536
- [12] M.R. Islam, N. Kang, U. Bhanu, H.P. Paudel, M. Erementchouk, L. Tetard, M.N. Leuenberger, S.I. Khondaker, *Nanoscale*, **6** (17), 10033 (2014). DOI: 10.1039/C4NR02142H
- [13] A. Azcatl, X. Qin, A. Prakash, Ch. Zhang, L. Cheng, Q. Wang, N. Lu, M.J. Kim, J. Kim, K. Cho, R. Addou, Ch.L. Hinkle, J. Appenzeller, R.M. Wallace, *Nano Lett.*, **16** (9), 5437 (2016). DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01853