

Особенности АСМ-исследований тонких пленок MoS_2 , формируемых распылением катодной мишени в вакууме

© А.И. Беликов, Чжо Зин Пью, До Тхи Ньян

belikov@bmstu.ru

Москва, МГТУ имени Н.Э.Баумана, 2-я Бауманская ул., 5,

Представлены результаты АСМ-исследований тонких пленок дисульфида молибдена, полученных методом магнетронного распыления мишени в вакууме на подложках кремния, а также авторская методика оценки структурных особенностей и планарности пленок анизотропной структуры.

***MoS₂ thin films deposited by target magnetron sputtering in vacuum process AFM-specific study. Belikov A.I., Kyaw Zin Phyoo, Do Thi Nhan.** The AFM study results of MoS₂ thin films deposited by magnetron sputtering in vacuum process on the silicon substrates and structure analysis with new methods for thin films with anisotropic structure planarity estimation are presented.*

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки дисульфида молибдена, являются перспективным двумерным полупроводниковым материалом, обладают уникальными механическими, трибологическими, электронными и оптическими свойствами [1], а также широким спектром различных применений [2] благодаря специфической слоистой кристаллической структуре. Кристаллическая структура дисульфида молибдена 2H-MoS_2 образована планарными слоями атомов молибдена, заключенными между двумя плоскостями атомов серы. Между атомными плоскостями молибдена и серы действуют сильные ковалентные связи, а между слоями серы взаимодействие определяется слабыми силами Ван-дер-ваальса.

Морфология тонких пленок MoS_2 , формируемых методами осаждения из потоков распыляемого материала мишени в вакууме, определяется кинетикой роста, особенность механизма роста связана со специфическим кристаллическим и химическим строением материала, с энергией распыляемых частиц и режимами осаждения. Вследствие особенностей анизотропного строения, кристаллические блоки дисульфида молибдена могут разрастаться в различных направлениях, так, в работе [3] с использованием метода высокоразрешающей просвечивающей микроскопии показаны структурные особенности пленки вблизи поверхности подложки. Первые молекулярные слои пленки MoS_2 располагаются послойно, параллельно поверхности подложки, имеют текстуру ориентации (001) при толщинах менее десяти нанометров, то есть, вблизи границы раздела. С увеличением толщины пленки

направленность роста меняется, и структурные блоки покрытия стремятся к ориентации слоями перпендикулярно к поверхности подложки. Таким образом, рост пленки с увеличением толщины сопровождается характерными структурными превращениями и изменением морфологии и шероховатости.

В настоящее время исследование структурных особенностей и свойств многокомпонентных тонкопленочных покрытий различного функционального назначения является актуальной задачей. Исследование особенностей строения пленок MoS_2 методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопией связано с использованием дорогостоящего оборудования и сложной процедурой подготовки образцов, является дорогостоящим и трудоемким процессом, при этом, для анализа выбирается локальная зона размером всего лишь в десятки нанометров. Сканирующая зондовая микроскопия, и, в частности, атомно-силовая микроскопия (АСМ) позволяют определить рельеф поверхности и производить анализ структурных особенностей с высоким пространственным разрешением. Поэтому в представляемой работе была поставлена задача разработки методики исследования структурных особенностей тонких пленок MoS_2 на основе метода атомно-силовой микроскопии для отработки и оптимизации режимов нанесения пленок на основе дисульфида молибдена методом магнетронного распыления в вакууме.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Пространственное строение кристаллов MoS_2 определяется сильными связями между атомами молибдена и между атомами молибдена и серы, слабыми связями между атомами серы. Эти факторы определяют формирование слоистой анизотропной структуры. При поступлении на поверхность роста потока пленкообразующих частиц из компонентов покрытия, которыми могут являться отдельные атомы, молекулы, кластеры из состава распыленной мишени, наиболее вероятными местами их встраивания в формируемую структуру, являются плоскости атомов молибдена, что предполагает разрастание блоков (кристаллитов) структуры неравноосно, в форме пластинок. В зависимости от режимов нанесения покрытий на поверхности подложки могут формироваться структурные блоки, кристаллиты с различной угловой ориентацией атомных плоскостей слоев относительно поверхности. Такая структура характеризуется углом наклона φ , образует профиль поверхности с перепадом высот R_y , расстоянием между вершинами S , расстоянием между вершинами и впадинами t (рис. 1). Таким образом, размеры структурных блоков и их угловая ориентация будут сказываться на параметрах профиля поверхности, с одной стороны, а с другой стороны, особенности таких структурных составляющих пленки MoS_2 в существенной степени сказываются на ее свойствах. Основываясь на предположении, что с уменьшением угла наклона φ расстояние S будет увеличиваться, а максимальный перепад высот – снижаться, можно оценить степень планарности покрытия как отношение расстояния между пиками к максимальному перепаду высот.

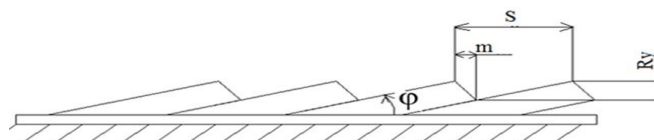


Рис. 1. Схема роста пленки MoS_2 на поверхности подложки.

Оценка структурных особенностей тонких пленок MoS_2 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 характерном для всей поверхности пленки участке, не содержащем видимых дефектов, в области размером 30×30 мкм. Подготовленные АСМ-сканы поверхности подвергались обработке и анализу полученных изображений при помощи стандартных методик программы IA-P9 с определением таких параметров, как максимальный перепад высот, среднеарифметическая и среднеквадратическая шероховатости (таблица 1). В дополнение к стандартной статистической обработке трехмерных профилей поверхности были определены следующие параметры характерного для отсканированной области двумерного профиля (таблица 1):

1. Количество пиков, приходящихся на базовую длину профиля.
2. Среднее расстояние между пиками на изучаемом профиле поверхности.

С использованием полученных данных проводилась оценка планарности пленки, на основании отношения среднего расстояния между пиками S к максимальному перепаду высот R_y . Увеличение абсолютного значения этого параметра, на наш взгляд, должно свидетельствовать о более высокой степени планарности поверхности пленки (рис. 3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе реализации работы были подготовлены образцы тонкопленочных покрытий дисульфида молибдена, которые формировались на вакуумной технологической установке методом магнетронного распыления с использованием сбалансированных магнетронных распылительных систем и распыляемых мишеней, полученных холодным прессованием из порошка ДМИ-7. Тонкие пленки MoS_2 наносились на полированные кремневые подложки в среде аргона в импульсном режиме: частота импульсов 50 кГц, скважность 40%. Для АСМ исследований были отобраны три образца, которые формировались при одинаковых технологических режимах (мощность разряда 30 Вт, потенциал смещения на подложке 22 В, температура нагрева подложки 523 К) с увеличением времени нанесения 30, 45, 110 мин. Характерные участки подготовленных образцов с тонкими пленками MoS_2 исследовались в контактном режиме на АСМ. Результаты измерений параметров шероховатости образцов для тонких пленок с различным временем нанесения приведены в таблице 1. Здесь же представлены расчетные

параметры профиля, полученные по авторской методике с определением количества пиков и среднего расстояния между ними.

Таблица 1. Параметры шероховатости профиля поверхности образцов.

№ образца	№ 1	№ 2	№ 3
Время нанесения покрытия $t_{\text{нан}}$, мин	30	45	110
Максимальный перепад высот R_{max} , нм	4.897	14.451	37.878
Средняя квадратичная шероховатость R_{a}	0.868	2.635	7.822
Средняя арифметическая шероховатость	0.691	2.092	6.417
Дополнительные расчетные параметры профиля			
Количество пиков на базовой длине	19	24	28
Среднее расстояние между пиками, мкм	1.58	1.25	1.07

На рис. 2 показаны трехмерные АСМ изображения поверхности и характерные профили поверхности, отображаемые в разном масштабе оси ординат, для исследуемых образцов.

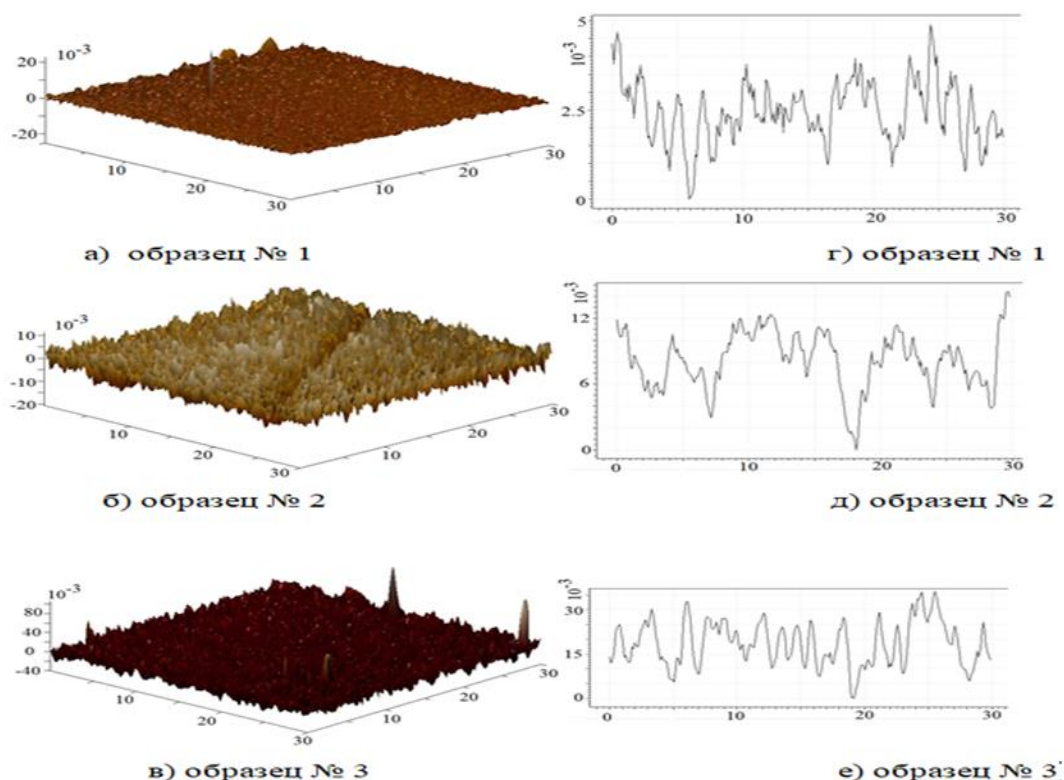


Рис. 2. Трехмерное АСМ - изображение поверхности (а, б, в) и профилограммы поверхностей (г, д, е) образцов с тонкими пленками MoS_2 ,

Как показывают полученные результаты, все параметры свидетельствуют о существенном увеличении шероховатости тонких пленок с увеличением времени их

нанесения. Для образцов № 2 ($t=45$ мин) и № 3 ($t=110$ мин) среднеарифметическая шероховатость поверхности в три и в девять раз превысила значение этого параметра для образца №1. На основании проведенных измерений были определены количество пиков и среднее расстояние между ними для каждого из образцов. Параметр планарности тонкой пленки был определен как отношение среднего расстояния между пиками к максимальному перепаду высот. Зависимости среднеарифметической шероховатости и параметра планарности от времени нанесения пленок представлены на рис. 3.

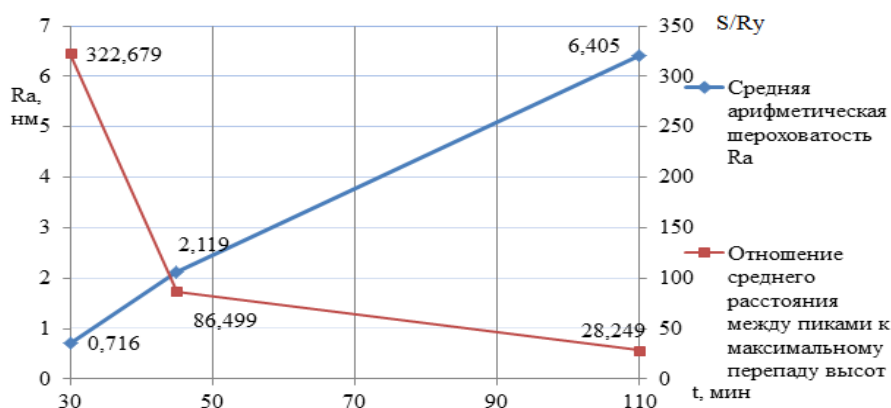


Рис. 3. Зависимость шероховатости Ra и отношения среднего расстояния между пиками к максимальному перепаду высот (планарности) от времени нанесения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как известно, с увеличением времени нанесения в структуре формируемой на поверхности подложки тонкой пленки могут происходить существенные изменения. Так на начальной стадии роста большое значение имеют энергетические характеристики межатомного взаимодействия и соотношение свободных энергий нарастающей фазы и подложки, которые определяют возможные механизмы послойного (Франка-Ван дер Мерве), островкового (Фольмера-Вебера) и послойно-островкового роста (Странски-Крастанова). При дальнейшем увеличении толщины пленки процессы формирования структуры в меньшей степени подвержены влиянию поверхности раздела «подложка-пленка» и определяются параметрами энергомассопереноса потока нарастающей фазы, а также термодинамическими характеристиками процесса.

Учитывая эти особенности, можно предположить, что для пленок, полученных при меньшем времени нанесения, на процессы формирования структуры существенное влияние оказывала поверхность подложки, поскольку для образца №1 параметр планарности имел на порядок большее значение по сравнению с образцом №3, для которого время нанесения пленки существенно больше. Образец №3, в свою очередь, имел существенно большую шероховатость и низкую планарность, что, по всей видимости, определяется ростом столбчатой структуры и ее укрупнением. Полученные результаты не противоречат имеющимся представлениям о механизмах роста и структурообразования тонких пленок, а также практическим результатам исследований дру-

гих авторов, использовавших иные методы анализа структуры тонких пленок MoS₂. Проведенные исследования показали возможность использования предлагаемой методики для оценки планарности тонких пленок и отработки режимов их формирования.

Литература

1. Wonbong Choi, et al. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, 2017, v 20 (3)
2. X. Huang , Z. Zeng , H. Zhang , Metal dichalcogenidenanosheets: preparation, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 1934
3. J Moser, H Liao and F Levy, Texture characterization of sputtered MoS₂ thin films by cross-sectional TEM analysis. *JournalofPhysicsD: AppliedPhysics*.1990, 23,624-626.
4. Андреева Н.В., Габдуллин П.Г. Исследования методами зондовой микроскопии. – СПб: Издательство Политехнического университета, 2012.