

УДК 535.3

ЭМИССИЯ СВЕТА МОНОСЛОЯМИ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

© А. В. Марченко^{1,2}, Н. Н. Курусь¹, А. А. Колосветов³,
А. Г. Милёхин^{1,2}

¹Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Лаврентьева, 13

²Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1

³Московский физико-технический институт,
141701, г. Долгопрудный Московской обл., Институтский пер., 9
E-mail: a.marchenko@g.nsu.ru

Проведено комплексное исследование монослоёв дисульфида молибдена MoS_2 , сформированных на кремниевой подложке, с помощью комбинационного рассеяния света, фотолюминесценции в сравнении с данными атомно-силовой микроскопии. Построены карты распределения интенсивности комбинационного рассеяния света оптическими фононами и экситонной фотолюминесценции от монослойных плёнок MoS_2 . Получены зависимости частот основных колебательных мод MoS_2 (A_{1g} и E_{2g}) от толщины монослойных покрытий. Обнаружено усиление моды комбинационного рассеяния света оптического фонона кремния бислоем дисульфида молибдена. Выдвинута гипотеза об интерференционном усилении комбинационного рассеяния света на фононных модах кремния.

Ключевые слова: дисульфид молибдена MoS_2 , комбинационное рассеяние света (КРС), фотолюминесценция (ФЛ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), усиление КРС на оптических фононах кремния.

DOI: 10.15372/AUT20210512

Введение. Спустя несколько десятилетий после открытия графена сформировался большой интерес к изучению двумерных материалов в силу наличия у них уникальных физических свойств, таких как повышение подвижности носителей заряда, изменение зонной структуры, величины критического напряжения и гибкости при уменьшении толщины слоя. Это позволяет предполагать, что двумерные материалы в будущем станут основой элементной базы гибкой электроники, опто- и наноэлектроники. Ярким представителем таких материалов является дисульфид молибдена (MoS_2), плёнки которого толщиной в несколько монослоёв весьма перспективны для фотовольтаики и фотокатализа в качестве чувствительных слоёв [1, 2], а также для электроники, например, при создании запирающего слоя в транзисторах [3]. Толщина молекулярного слоя дисульфида молибдена составляет 0,65 нм, атомы молибдена и серы плотно соединены в основном посредством ковалентного взаимодействия в пределах слоя, в то время как соседние слои связаны сравнительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса [4]. Точечная группа симметрии решётки атомов S— C_{3v} , а симметрия решётки атомов Mo — точечная группа D_{3h} , поэтому MoS_2 с чётным числом слоёв имеет симметрию, аналогичную точечной группе D_{6h} , а системы с нечётным числом слоёв (включая монослойные кристаллы) имеют симметрию пространственной группы D_{3h} [5]. Такая симметрия кристалла приводит к тому, что в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) наблюдаются колебательные моды A_{1g} и E_{2g} для чётного числа слоёв и A'_1 и E' для нечётного (далее будем опускать разницу между модами A_{1g} и A'_1 и между E_{2g} и E' в силу их взаимного преобразования при изменении числа слоёв). Объёмный MoS_2 является непрямозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны

1,3 эВ. При утонении MoS_2 до толщины плёнок в один монослой материал становится прямозонным с шириной запрещённой зоны 1,8 эВ. При этом наблюдаются экситонные резонансы на длинах волн 627 и 670 нм и существенно увеличивается интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) по сравнению с объёмным аналогом. Различие энергий резонансов обусловлено спин-орбитальным расщеплением валентной зоны [6]. Двумерные плёнки дисульфида молибдена имеют уникальную динамику кристаллической решётки: с утонением толщины плёнки MoS_2 частота моды E_{2g} уменьшается, в то время как частота моды A_{1g} увеличивается. Последнее обусловлено ростом силы Ван-дер-Ваальса, связывающей монослой, что повышает частоту межплоскостных колебаний. Уменьшение частоты моды E_{2g} связано со снижением значения силовой постоянной связи Mo-S , определяющей частоту внутривибрационных колебаний, при росте числа слоёв. Эта связь является наиболее короткой для монослоя и увеличивается по мере наращивания слоёв до некоторого предела [7]. Поэтому разность частот, наблюдаемых в спектрах КРС мод (A_{1g} и E_{2g}), можно использовать для оценки толщины плёнки (числа монослоёв). Наиболее заметное изменение частот происходит для ультратонких плёнок MoS_2 толщиной не более четырёх монослоёв.

Целью данной работы является сравнительный анализ карт распределения интенсивности КРС оптическими фонами и экситонной ФЛ от островковых плёнок MoS_2 толщиной в несколько монослоёв, сформированных на подложке Si/SiO_2 , с данными АСМ для установления взаимосвязи оптических свойств плёнок дисульфида молибдена и их структурных параметров.

В данной работе представлены результаты исследования монослойных островков дисульфида молибдена на подложке Si/SiO_2 с помощью методов спектроскопии комбинационного рассеяния света, фотолюминесценции и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Экспериментальная часть. Тонкие плёнки MoS_2 были получены методом химического осаждения из газовой фазы согласно технологии, описанной в работе [8]. Для измерений использовалась комбинированная АСМ-КРС система Xploa Nano, состоящая из двух основных узлов: атомно-силового микроскопа Horiba OmegaScope и КРС-спектрометра Xploa PLUS, оснащённого автоматизированным предметным столиком, что позволяет изучать карты интенсивности КРС и ФЛ. Латеральное пространственное разрешение АСМ-изображения составляет 70 нм. Измерения спектров ФЛ и КРС производились при комнатной температуре, в качестве источника возбуждения использовался твердотельный лазер с длиной волны 532 нм и мощностью 0,6 и 1,2 мВт на образце при измерении спектров ФЛ и КРС соответственно. Пространственное разрешение при построении карт интенсивности КРС и ФЛ ограничено дифракционным пределом, значение которого можно оценить по критерию Рэлея $d_{\min} = 1,22\lambda/(2NA)$, где λ — длина волны, а NA — числовая апертура, равная 0,9 для объектива 100x. Таким образом, при построении карт КРС латеральное разрешение в эксперименте составляло величину около 360 нм.

Результаты и обсуждение. Исследуемая область образца представляла собой треугольные островки MoS_2 толщиной в несколько монослоёв, что хорошо видно на оптическом изображении рис. 1. На рис. 2, *a* представлено АСМ-изображение этой же области, которое позволило определить толщины слоёв отдельных участков дисульфида молибдена по профилю островков рис. 2, *b—d*. Как видно на рис. 2, *b* и *c*, толщина плёнки в областях 1 и 2 составляет величины 2 и 4 монослоя соответственно, а в области 3 располагается объёмная пирамида. Заметим, что, несмотря на схожесть профилей толщины (см. рис. 2, *b* и *c*), за нулевой отсчёт на рис. 2, *b* принята поверхность Si , а на рис. 2, *c* — слой монослоя MoS_2 , что обеспечивает разницу толщин плёнки в областях 1 и 2.

Характерный спектр КРС представлен на рис. 3, *a*, на котором наблюдаются 3 пика, соответствующие модам колебаний дисульфида молибдена A_{1g} и E_{2g} в частотных диапазонах 401–415 и 375–388 см^{-1} соответственно и моде оптического фона кремния при

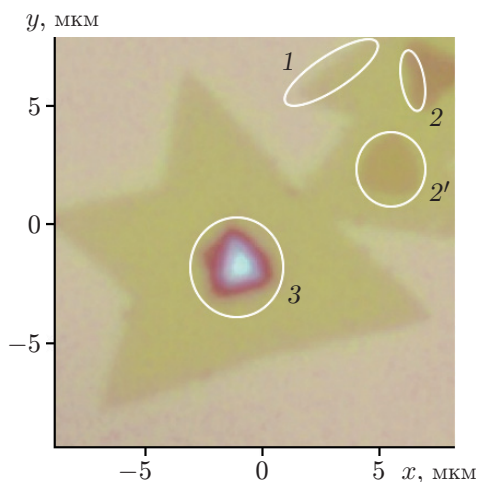


Рис. 1. Оптическое изображение островков дисульфида молибдена. Белыми эллипсами обозначены области изучения рельефа с помощью АСМ

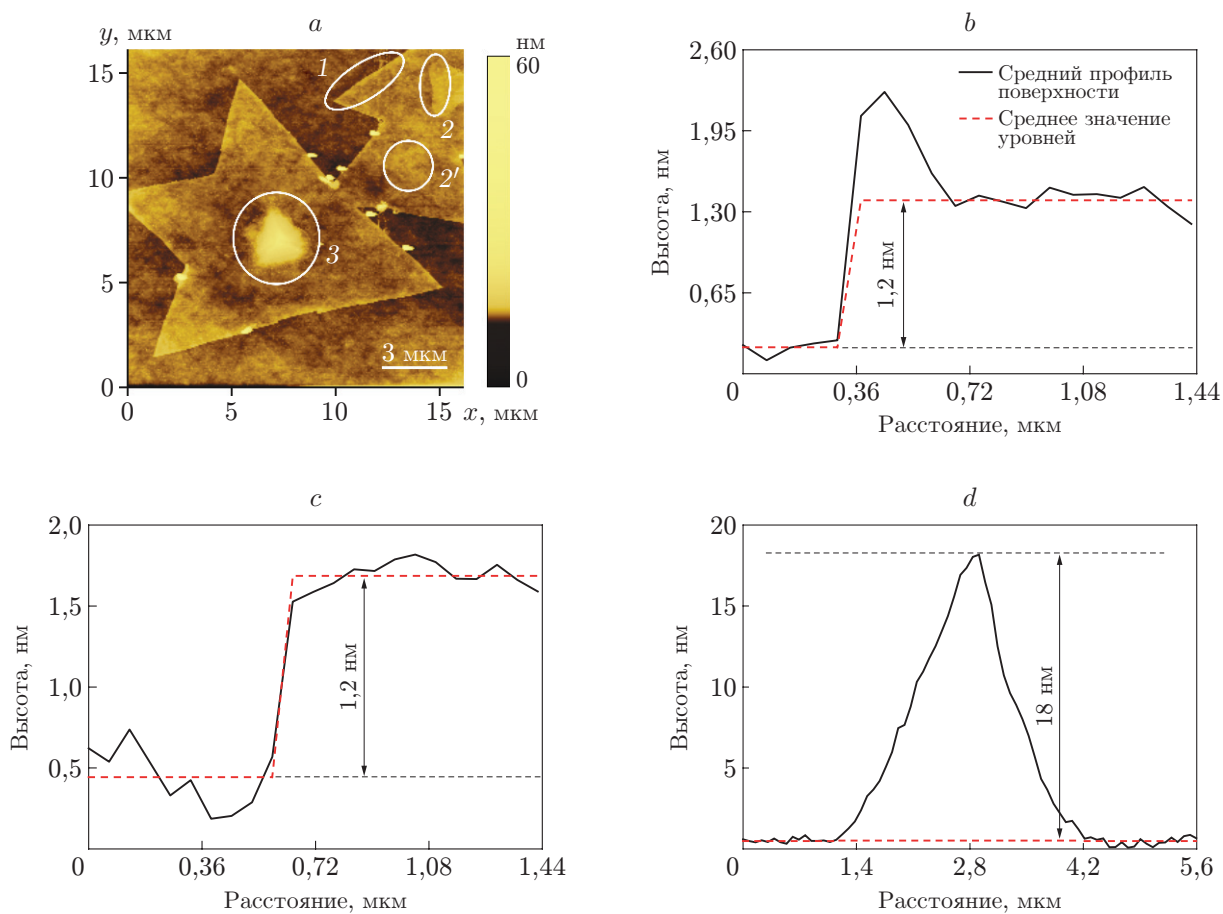


Рис. 2. Результаты атомно-силовой микроскопии: *a* — АСМ-изображение островков дисульфида молибдена, белыми эллипсами отмечены области изучения профиля материала; *b* — профиль поверхности в области 1; *c* — профиль поверхности в области 2; *d* — профиль поверхности в области 3

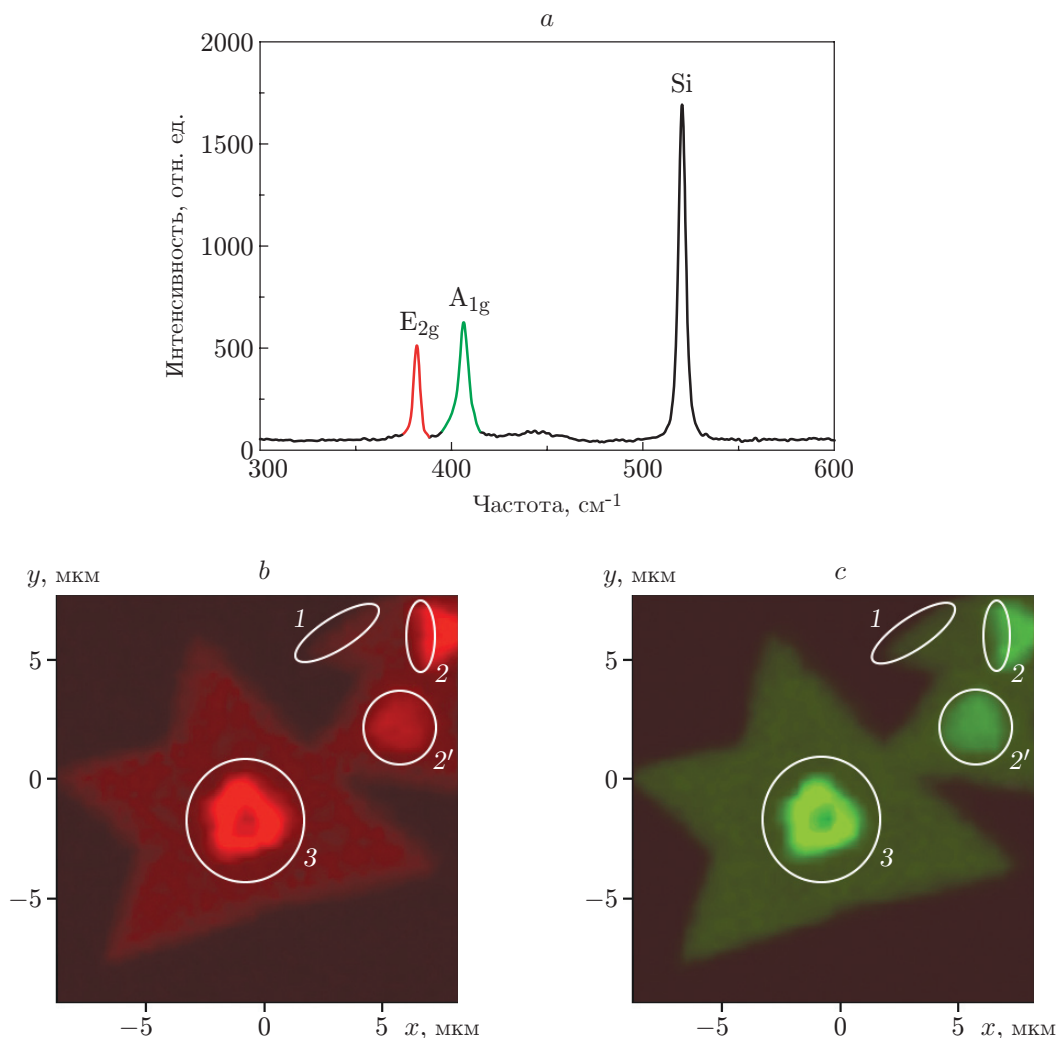


Рис. 3. Данные комбинационного рассеяния света монослойными плёнками MoS₂: *a* — спектр КРС от островка MoS₂ толщиной 4 монослоя (область 2); *b* — карта интенсивности КРС MoS₂ в диапазоне частот 375–388 см⁻¹; *c* — карта интенсивности КРС MoS₂ в диапазоне 401–415 см⁻¹

520 см⁻¹. На рис. 3, *b*, *c* приведены карты распределения интенсивностей основных колебательных мод E_{2g} и A_{1g} соответственно, которые слабо отличаются друг от друга. На полученных картах наблюдаются треугольные островки с повышенной яркостью в областях большей толщины. Анализ спектров от областей островков различной толщины показал смещение моды E_{2g} в область низких частот при увеличении числа слоёв, в то время как мода A_{1g} смещается в область высоких частот (рис. 4, *a*). При этом величина разности частот основных мод увеличивается (рис. 4, *b*), что согласуется с данными работы [9].

На характерном спектре ФЛ от островков MoS₂ (рис. 5, *a*) можно наблюдать 2 пика на длинах волн 635 и 690 нм, соответствующих прямым экситонным переходам A₁ и B₁. На рис. 5, *b* представлена карта распределения интенсивности ФЛ MoS₂, на которой можно наблюдать треугольные тёмные островки большой толщины. Наиболее яркой области карты соответствует толщина плёнки в два монослоя, при которой зонная структура материала практически соответствует прямозонному полупроводнику, что объясняет вы-

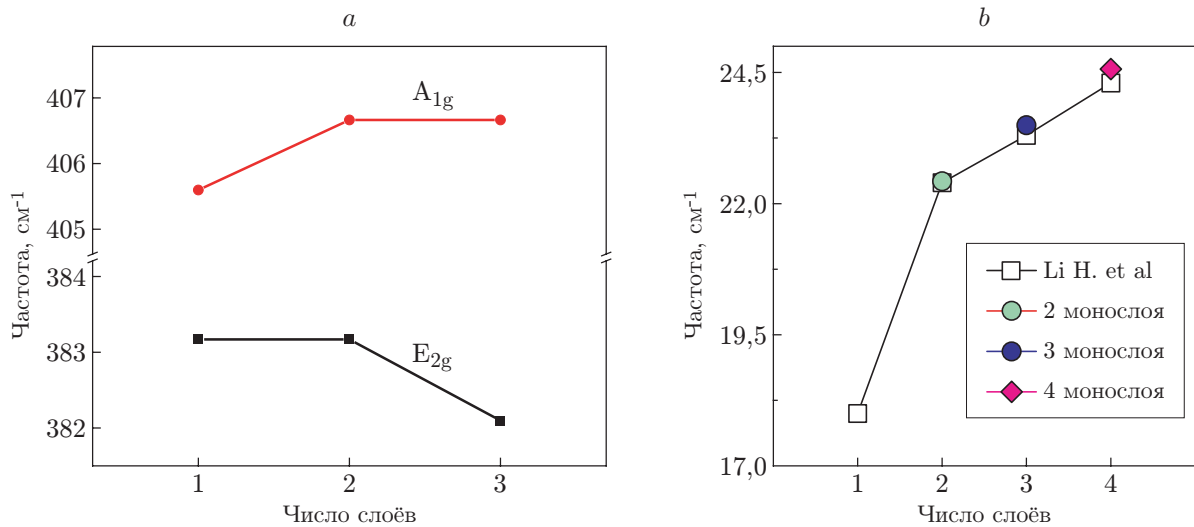


Рис. 4. Частотные зависимости КРС оптических мод MoS₂ от числа слоёв: *a* — зависимость частоты основных колебательных мод MoS₂ от числа монослоёв, *b* — зависимость разности частот основных колебательных мод MoS₂ от числа монослоёв

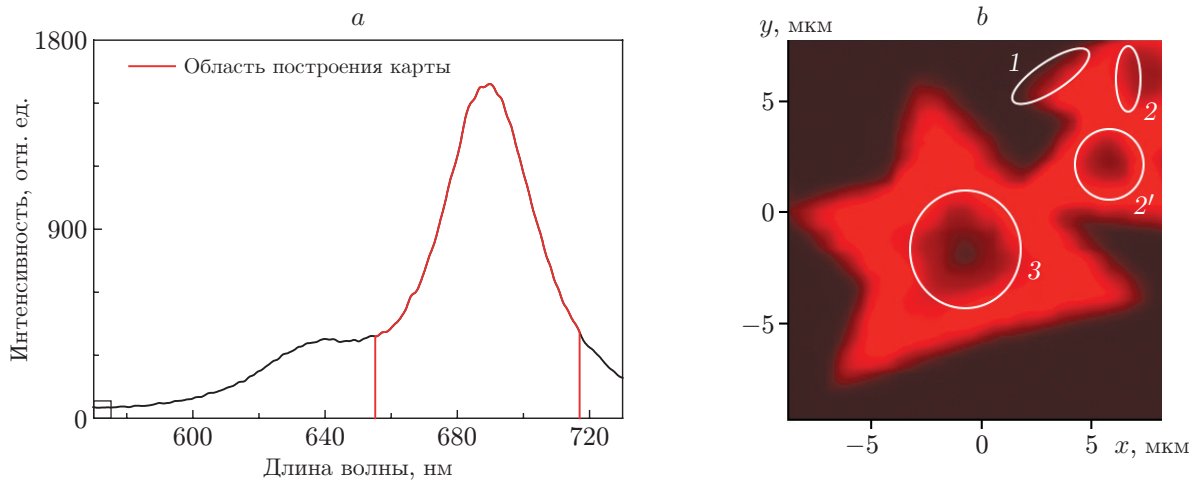


Рис. 5. Экситонная ФЛ монослойными плёнками MoS₂: *a* — спектр ФЛ плёнки MoS₂ толщиной 4 монослоя (область 2), *b* — карта интенсивности ФЛ MoS₂ в диапазоне 650–715 нм

сокую интенсивность ФЛ. В областях большей толщины дисульфид молибдена является непрямозонным с сильно подавленными прямыми переходами и низкой интенсивностью ФЛ.

Интересно, что на АСМ-изображении отсутствует островок, обозначенный как 2', наблюдаемый в оптическом микроскопе, но отчётливо виден на картах КРС (см. рис. 3, *b*, *c*) и ФЛ (рис. 5, *b*), что, по всей видимости, связано с недостаточной разрешающей способностью АСМ при определении толщины в один монослой, а использование оптических методов для визуализации монослойных островков оказывается более предпочтительным.

На рис. 6, *a* приведены спектры КРС от области бислоя MoS₂ и области чистой подложки. Удивительным является тот факт, что значение интенсивности КРС моды оптичес-

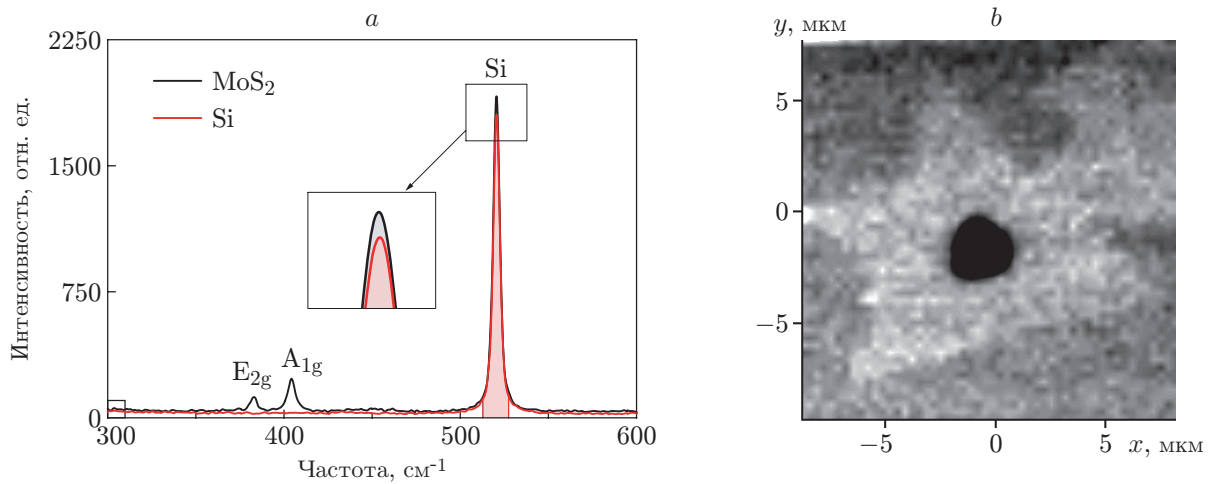


Рис. 6. Усиление интенсивности КРС оптической моды кремния в области бислоя MoS₂: *a* — спектр КРС от чистой кремниевой подложки (красный) и от области бислоя MoS₂ (чёрный); *b* — карта КРС моды оптического фона кремния, светлые области свидетельствуют об усилении сигнала КРС от кремниевой подложки

ского фона кремния от области бислоя дисульфида молибдена, лежащего на кремниевой подложке, больше, чем от самой подложки. Обнаруженное усиление интегральной интенсивности в области двух монослоёв составляет около 7 %. Карта интенсивности КРС в диапазоне 513–527 см⁻¹ представлена на рис. 6, *b* и отчётливо показывает усиление моды Si на участке подложки с бислоем. Согласно [10] интенсивность моды КРС оптического фона кремния периодически изменяется (усиливается) при изменении толщины прозрачного диэлектрического покрытия (например, SiO₂), нанесённого на поверхность подложки, что обусловлено интерференцией света в диэлектрическом слое и увеличением локального электромагнитного поля вблизи его поверхности [11]. В [12] сообщалось о трёхкратном усилении КРС на колебательных модах графена, нанесённых на подложку SiO₂/Si. При этом в оптимальных условиях коэффициент усиления сигнала КРС от неорганических анализов может достигать величины 30 для толщин слоя SiO₂ около 70 нм [13]. Таким образом, можно предположить, что данное увеличение интенсивности моды Si наблюдается из-за явления интерференционно-усиленного комбинационного рассеяния света. По всей видимости, малая толщина слоя MoS₂ (единицы нанометров) приводит к незначительному коэффициенту усиления. Для количественного объяснения необходимо проведение численных расчётов распределения интенсивности электромагнитного поля.

Заключение. Таким образом, в работе представлен сравнительный анализ данных, полученных с помощью оптической и атомно-силовой микроскопии, КРС и ФЛ для плёнок дисульфида молибдена толщиной от 2 до 4 монослоёв. На основе данных построенных карт интенсивности экситонной ФЛ и КРС оптическими модами MoS₂ изучена зависимость частоты фононных мод от числа монослоёв. Полученная зависимость частот колебательных мод плёнки MoS₂ от числа слоёв согласуется с литературными данными и позволяет определить толщину плёнок (от 4 монослоёв и менее) MoS₂ с точностью до монослоя. Обнаружено усиление интенсивности моды КРС на оптических фонах кремния в области островка дисульфида молибдена, а в качестве объяснения данного явления выдвинута гипотеза об интерференционном усилении комбинационного рассеяния света на фононных модах кремния.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-52-12041).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Gourmelon E., Lignier O., Hadouda H. et al.** MS₂ (M = W, Mo) photosensitive thin films for solar cells // Solar energy materials and solar cells. 1997. **46**, N 2. P. 115–121.
2. **Peter Y. Y., Cardona M.** Electronic Band Structures // Fundamentals of Semiconductors. Berlin — Heidelberg: Springer, 2010. P. 17–106.
3. **Hostetler M. J., Wingate J. E., Zhong Ch.-J. et al.** Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm: Core and monolayer properties as a function of core size // Langmuir. 1998. **14**, N 1. P. 17–30.
4. **He J., Hummer K., Franchini C.** Stacking effects on the electronic and optical properties of bilayer transition metal dichalcogenides MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂ // Phys. Rev. B. 2014. **89**, N 7. 075409.
5. **Molina-Sanchez A., Hummer K., Wirtz L.** Vibrational and optical properties of MoS₂: From monolayer to bulk // Surf. Sci. Rep. 2015. **70**, N 4. P. 554–586.
6. **Splendiani A., Sun L., Zhang Yu. et al.** Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂ // Nano Lett. 2010. **10**, N 4. P. 1271–1275.
7. **Luo X., Zhao Ya., Zhang J. et al.** Anomalous frequency trends in MoS₂ thin films attributed to surface effects // Phys. Rev. B. 2013. **88**, N 7. 075320.
8. **Saigal N., Wielert I., Capeta D. et al.** Effect of lithium doping on the optical properties of monolayer MoS₂ // Appl. Phys. Lett. 2018. **112**, N 12. 121902.
9. **Li H., Zhang Q., Yap Ch. Ch. R. et al.** From bulk to monolayer MoS₂: Evolution of Raman scattering // Adv. Funct. Mater. 2012. **22**, N 7. P. 1385–1390.
10. **Solonenko D., Gordan O. D., Milekhin A. et al.** Interference-enhanced Raman scattering of F₁₆CuPc thin films // Journ. Phys. D: Appl. Phys. 2016. **49**, N 11. 115502.
11. **Nemanich R. J., Tsai C. C., Connell G. A. N.** Interference-enhanced Raman scattering of very thin titanium and titanium oxide films // Phys. Rev. Lett. 1980. **44**, Iss. 5. P. 273–276.
12. **Yoon D., Moon H., Sonet Y.-W. et al.** Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO₂/Si // Phys. Rev. B. 2009. **80**, Iss. 12. 125422.
13. **Milekhin A. G., Yeryukov N. A., Sveshnikova L. L. et al.** Combination of surface- and interface-enhanced Raman scattering by CuS nanocrystals on nanopatterned Au structures // Beilstein Journ. Nanotechnol. 2015. **6**. P. 749–754.

Поступила в редакцию 06.09.2021

После доработки 10.09.2021

Принята к публикации 13.09.2021