

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота бакалавра

**СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК MoS_2
ДЛЯ СЕНСОРІВ, ОПТО- І ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПРИЛАДІВ**

Студент гр. ЕП-41

П.С. Данильченко

Науковий керівник,
к.ф.-м.н., доцент

Н.М. Опанасюк

Суми – 2018

РЕФЕРАТ

Об'єкт дослідження — процеси нанесення плівок молібден(II)сульфіду з розчину солей розпилених на скляну підкладку, безвакуумним методом термічного спреї-піролізу.

Мета роботи полягала в дослідженні оптичних та фазових властивостей плівок MoS_2 отриманні з водного розчину методом термічного спреї-піролізу.

Отримані експериментальні результати плівок сіркомолібдену методом термічного спреї-піролізу та подальше використання в фотовольтаїчних приладах і в якості нового перспективного матеріалу електроніки на заміну кремнію. Аналіз оптичних та рентгеноструктурних результатів показав, що було утворено низькокристалічні плівки MoS_2 з різними товщинами, розмір яких не впливав на розмір кристалів, та відповідав декільком атомам у кристалі з шириною забороненої зони 1,7 еВ, що є близькою до моноатомного шару 1,9 еВ. В результаті нанесення поглинаючого шару утворювалась фаза Mo_2S_3 , яка мала слабку кристалічність та була ідентифікована двома піками. При збільшенні часу відпалу або температури нанесення прослідковувався хімічний перехід до фази MoO_3 .

Робота викладена на 33 сторінках, у тому числі включає 16 рисунка, 2 таблиці, використано 33 літературні джерела.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ТЕРМІЧНИЙ СПРЕЙ-ПРОЛІЗ, ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ, ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ДИСУЛЬФІД МОЛІБДЕНА

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1 СПРЕЙ-ПІРОЛІЗ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ СУЛЬФІДА МОЛІБДЕНА ..	6
1.1 Загальні властивості дисульфиду молібдена як матеріалу.....	6
1.2 Метод термічного спреї-піролізу	9
1.3 Властивості сульфідів металів, отримані спреї-піролізом	11
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	16
2.1. Підготовка прекурсорів для виготовлення MoS ₂	16
2.2. Методика одержання зразків методом спреї-піролізу	18
2.3. Методика структурних та оптичних досліджень плівок	20
РОЗДІЛ 3 АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ	23
3.1. Структурно-фазовий стан плівок	23
3.2. Оптичні властивості плівок	27
ВИСНОВКИ	30
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	31

ВСТУП

Не зважаючи на накопичений значний теоретичний і експериментальний матеріал з пошуку нових тонкоплівкових з'єднань для фотовольтаїки, все ще існує тенденція для пошуку нових фоточутливих хімічних з'єднань. Плівки молібден дисульфиду (MoS_2) найчастіше використовують в якості віконних шарів сонячних елементів (СЕ), які товщиною в декілька моноатомних шарів [1-3]. Нещодавно, було запропоновано розглядати MoS_2 в якості поглинального шару для СЕ [4].

Синтез та прикладне використання в фотовольтаїчних пристроях було досліджено декількома науковими групами [5-8]. MoS_2 може бути виготовлений різними фізичними та хімічними методами, однак з різними кристалічними, електронними та оптичними властивостями в залежності від обраного методу. Метод спреї-піролізу вважається економічним методом, який може покрити великі площі, бути розпиленим на відкритому повітрі та не потребує великої кількості часу. Дослідниками СумДУ широко використовується даний метод, вперше плівки отримані даним методом були плівки ZnO [9]. З того часу обладнання для хімічного спреї-піролізу було суттєво покращено, та проведено нанесення різноманітних шарів (Zn_2SnO_4 , CuZnSnS_4 , MgO)[10-12].

При дослідженні літератури було виявлено, що в якості вихідних прекурсорів зазвичай використовують тріамід трикутної кислоти (NH_2CSNH_2) та кристалогідрат гептомолібдату амонію ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), в розчинах дистильованої води [13-14]. В роботах було попередньо теоретично розраховано маси джерела сірки та молібдену згідно рівняннями хімічних реакцій. Необхідно також відзначити, що в даній хімічній сполуці проявляється розмірний ефект, наприклад, плівки можуть мати різну ширину забороненої зони в залежності від товщини шару [15].

У зв'язку з вище зазначеним мета даної роботи полягала в дослідженні плівок MoS_2 отриманні методом термічного спреї-піролізу, визначенням їх структурних особливостей та можливості їх подальшого приладового використання в фотовольтаїчних приладах, з огляду на оптичні властивості.

РОЗДІЛ 1

СПРЕЙ-ПРОЛІЗ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ СУЛЬФІДА МОЛІБДЕНА

1.1 Загальні властивості дисульфиду молібдена як матеріалу

Молібден (IV) сульфід – хімічна сполука, хімічна формула якої MoS_2 . Масивний матеріал має сірий блискучий колір. До хімічних властивостей відносять нерозчинність у воді та кислотах.

Всі форми MoS_2 мають шарову структуру, в яких атоми молібдену знаходяться між атомами сірки. Масивний MoS_2 складається з багат шарових моношарів, які утримуються разом слабкими Ван-дер-Ваальсівськими силами. В 1982 дослідниками університету штату Айова було опубліковано роботу [16], в якій провели розрахунки ширини забороненої зони напівпровідникових дихалькогенідів металів VI групи, в тому числі MoS_2 . Ширина забороненої зони MoS_2 складає для масивного матеріалу 1,2 еВ, а одноатомного шару - 1,8 еВ. Також побудовано спектри квантової ефективності, фотоструму, які були виміряні як функції кристалічної орієнтації та морфології поверхні. На рисунку 1.1 зображено графік квантової ефективності MoS_2 з двома екстремумами, що відповідають максимуму поглинання екситонів при кімнатній температурі, що пояснювалась тим, що енергія зв'язку екситонів настільки велика, що електричне поле в області просторового заряду недостатньо для дисоціації екситонів і, отже, вони в кінцевому випадку рекомбінують. Результати даної роботи обговорювались до застосування цих матеріалів при перетворенні сонячної енергії.

Кристалічний MoS_2 у природі зустрічається у вигляді двох фаз: гексагональної та ромбічної. Кожен атом сірки має піромідальну координацію, пов'язаний з трьома атомами молібдену ковалентними зв'язками. Атом молібдену існує в центрі тригональної призматичної сфери.

Також існує третя метастабільна фаза, яка була виявлена шляхом інтеркаляції (реакції вставки молекули або хімічної групи в проміжну молекулу) гексагональної фази з лужними металами, дана фаза має тетрагональну симетрію і є металевою [17]. В роботі описується декількостадійний синтез металічної фази (1T- MoS_2) з

каліютріомолібдату, знайдено негативний температурний коефіцієнт для електронної провідності, висока кристалічність та стабільний електрохімічний потенціал дають можливість зробити висновок про металічність фази. Також можлива стабілізація шляхом легування електронними донорами, наприклад ренієм [18], або перетворена назад до гексагональної фази мікрохвильовим випромінюванням [19]. Перетворення з 1Т в 2Н фази MoS_2 , тобто відшарування шарів та видалення іонів лужних металів можливо шляхом додавання додаткової енергії у систему. Так наприклад, підігрів близько однієї години або опромінення мікрохвильовими хвилями дає можливість переходу в гексагональну фазу.

MoS_2 широко застосовують як мастильний матеріал за рахунок його шаруватої структури та низького коефіцієнту тертя. Переміщення між шарами розсіює механічну енергію, під час напружень на зсув, що дозволяє отримати можливості для нового рівня фізичних властивостей приладів: високої міцності, твердості, зносостійкості, корозійної стійкості, високої пластичності, зберігаючи при цьому високі експлуатаційні властивості виробів [20].

Окрім застосування в оптоелектроніці та в якості мастильного матеріалу, дану сполуку прийнято вважати найбільш перспективною в наноелектроніці. Так в журналі *Applied Physics Letters* було опубліковано роботи [21,22], в яких запропоноване прикладне використання тонкоплівкових шарів MoS_2 в якості компонентів електроніки. В роботі [21] повідомлялось про вплив кількості атомних шарів MoS_2 на прилади мікроелектроніки з гетеропереходів $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (польовий транзистор та тунельний діод). Дана плівка сприяє вирівнюванню забороненої зони кремнієвих контактів, та відповідна кількість шарів дозволяє змінювати напругу зміщення та розміри каналу. В роботі [22] було запропоноване використання плівок MoS_2 в якості компонент пьезоелектронних транзисторів, типу металічний контакт- MoS_2 -металічний контакт, дані структури мали екрануючі електричні заряди на межі поділу MoS_2 з металом. Шляхом розрахунків було визначено переходи однокомпонентних станів MoS_2 , при структурах MoS_2 -металічний електрод, які проявляли пьезоелектричні властивості. Моделювання проводилось використовуючи функціональну теорію густини станів.

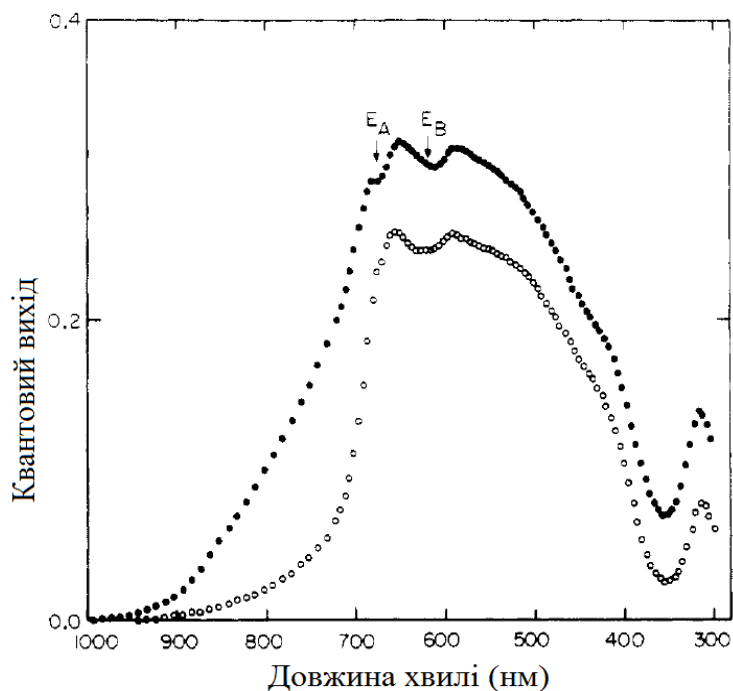


Рис. 1.1. Спектр квантового виходу MoS_2 : для розчеплених моношарів (замальоване коло) та структури з дефектами (прозоре коло) [16].

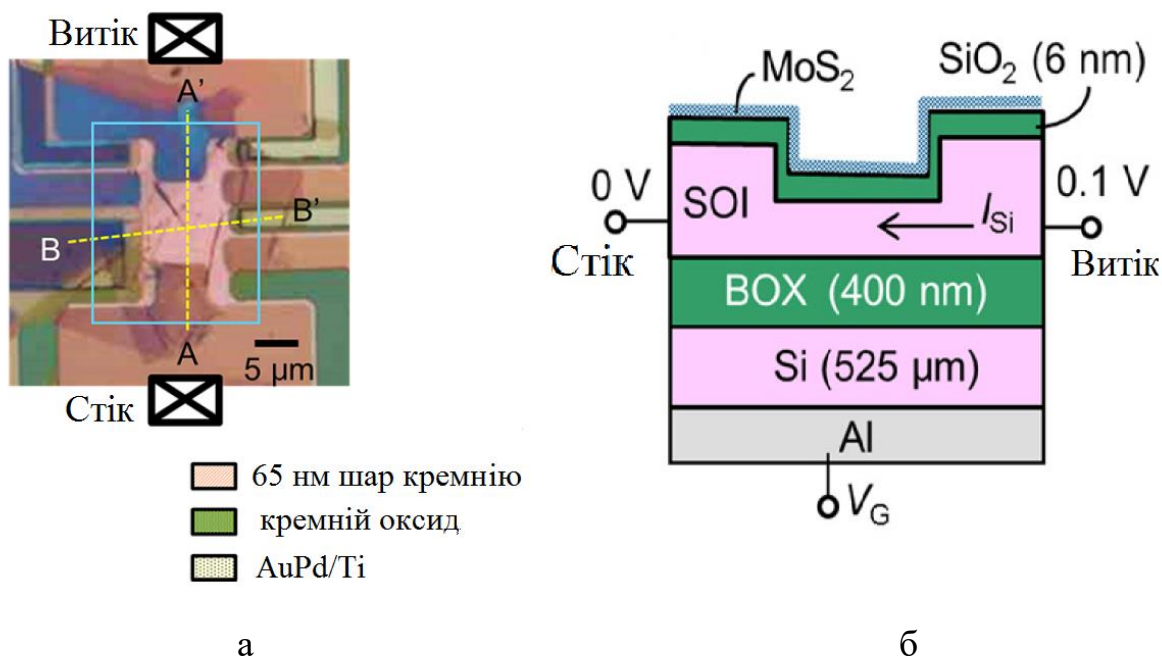


Рис. 1.2. Кремнієвий польовий транзистор з затвором вкритим шарами молібдена дисульфиду (а). Прозора та темно-контрастна область зображує шари MoS_2 . Пунктирні лінії А-А' вказують на поперечний переріз зображений на рисунку (б) [21]

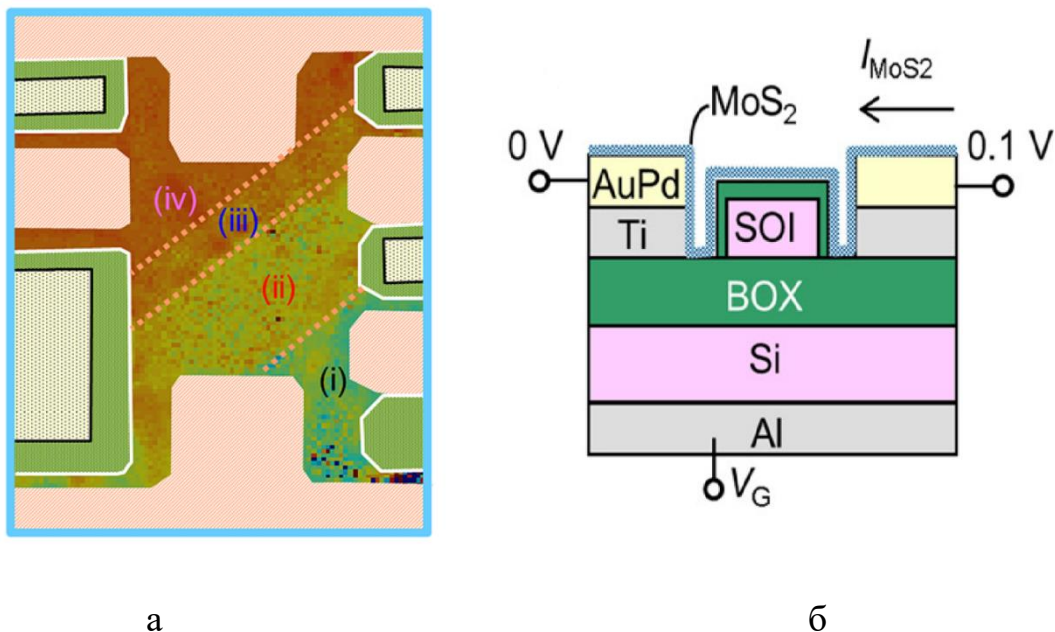


Рис. 1.3. Схематичний вигляд області, оточеної суцільною лінією в рис.1.1. Области псевдо-кольору зображують оксид, електроди AuPd/Ti і SOI-канали товщиною 65 нм. (а). Пунктирні лінії В-В вказують на поперечний переізі зображений на рисунку 1.1 (б) [21]

1.2 Метод термічного спреї-піролізу

Хімічний спреї-піроліз є недорогим, простим у використанні, безвакуумним методом для осадження тонких плівок на великі площі з малими витратами для масового виробництва та технологічно доступним при масовому виробництві приладів [23]. Перша публікація про хімічний метод спреї-піролізу був опублікований Чемберліном (Chamberlin) та Скарманом (Skarman) в 1966 році про нанесення плівок кадмій сульфіді (CdS) та підбором оптимальних прекурсорів з різними температурами підкладки [24]. З того часу даний метод широко використовується при нанесенні плівок сульфідів (CdS , ZnS , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, SnS) [11, 24-26] та оксидів (ZnO , Zn_2SnO_4 , MgO) [9,10,12] які загалом найшли своє застосування в багатьох приладових структурах як сонячні елементи, різноманітні сенсори та різні електронні прилади.



Рис. 1.4. Експериментальна установка спреї-піролізного нанесення плівок [31]:

- 1 – резервуар для розчину прекурсорів;
- 2 – спреї сопло;
- 3 – контролер розпилення;
- 4 – компресор;
- 5 – контролер тиску;
- 6 – підкладка;
- 7 – нагрівач

У процесі хімічного спреї-піролізу водний або спиртовий розчин прекурсорів розбризкується у вигляді дрібних крапель та летять до підігрітої підкладки, на якій відбувається хімічна реакція термічного піролізу. Налаштування обладнання (Рис. 1.4) для експерименту складається з розпилювача, що генерує дуже дрібні краплі розчинів прекурсорів, нагрівача підкладки, температурного контролеру. Методи спреї-піролізу можна поділити за способом генерації на: пневматичні, ультразвукові та електростатичні. У пневматичному методі краплі формуються за допомогою газу-носія, та направляються на підігріту підкладку. У режимі ультразвукового спреї-піролізу капля створюється за допомогою розпорошувача з меншим розміром крапель та меншою швидкістю їх нанесення у порівнянні з пневматичним методом. У режимі електростатичного спреї-піролізу утворюються однорідні самодисперсні (неагломеровані) краплі за допомогою високого електричного поля, що подається між розпилювачем та підкладкою.

При спреї-піроїдальному розпиленні дуже важливим є правильний вибір розчинника. В результаті розчинення повинно утворитися якісно нова система хаотичного руху частинок.

Зазвичай плівки напиленні спреї-піроїдально мають деяку кількість структурних дефектів. Приймаємо до уваги, що дані фактори є причиною порушення рівноважного стану структури, можна очікувати, що їх вплив буде видалятися під час термообробки. Також це повинно покращити адгезію, та електрофізичні властивості. Проте в деяких випадках термообробка може привести до збільшення питомого опору в результаті впливу процесів окислення та спікання [27].

1.3 Властивості сульфідів металів, отримані спреї-піролізом

Метод хімічного спреї піролізу широко застосовують при нанесенні плівок сульфідів таких як: CdS (плівки використовуються в сонячних елементах, оптичних детекторах) [24, 28], ZnS (використовується у сенсорах, лазерах, у емітуючих ультрафіолетне випромінювання діодах та інших приладах) [25, 29], $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (поглинальний шар в сонячних елементах) [11].

В загальному випадку розчин для вприскування на гарячу підкладку складається з двох компонент. Перший - з хлориду або ацетату металу (з гідратом та без нього), це пов'язано з тим, що інші аніони з'єднання металів слабо розчині у водних розчинах. Другий компонент – джерело сірки, як правило прийнято використовувати тіомочевину [11, 13, 23-26, 28, 29].

Основними технологічними параметрами, які впливають на властивості плівок, осадженими спреї-піроїдально, є температура росту та молярне відношення прекурсорів. В додаток до двох головних параметрів, також впливають хімічні прекурсори, середа росту, і зокрема сам процес розпилення (розмір крапель). Наприклад, плівки ZnS нанесені при 600°C з водного розчину солей ZnCl_2 та NH_2CSNH_2 з молярним відношенням 1:1 спреї-піроїдальним методом містить вторинну фазу, при змінні молярного відношення тих самих прекурсорів 1:2, вже вторинної фази було не помітно [30].

В раніше зазначених роботах повідомлялось про синтез формування плівок на підкалді та характеристика різних компонент в розчині для нанесення, їх структурна та термічна дегідратація в інертній та оксидній атмосфері. Було проаналізовано, що багато металічних сполук та тіомочевини в фодному розчині формують різноманітні комплексні сполуки з різним стехіометричним складом. Слідуючи даним дослідженням ліганди тіомочевини координуються через атоми сірки до металічних катіонів (Cu(1), Zn(2), Cd(2), Sn(2)). Дані комплексні сполуки можна представити за допомогою загальної хімічної формули $Me_m(tu)_nX_0$ або $Me_m(tu)_nX_0 \cdot yH_2O$, де Me – металічний елемент (Cd, Zn, Cu або Sn), m – кількість металічних атомів, що приймає участь у формуванні комплексу, tu – це група NH_2CSNH_2 , X – галогенний елемент або кисень (Cl, O, Br), n – координаційне число лігандів, що входять в металічний комплекс. Ці різні комплексні сполуки під дією температури хімічно розкладаються та формують мульфіді металу [32].

Формування різноманітних комплексних сполук з різною стехіометрією визначається за молекулярним співвідношенням вихідних хімікатів, рН-показника розчину та координаційний номер металу. Для прикладу [33], $CuCl_2$ та NH_2CSNH_2 (tu) при молекулярному співвідношенні 1:1 та 1:2 формують комплексну сполуку $Cu_2(tu)_2Cl_2 \cdot H_2O$ [33]. Коли $CuCl$ та тіомочевина були взяті у відношенні 1:1 та 1:3 отримано комплексні сполуки $Cu_2(tu)_2Cl_2 \cdot H_2O$ та $Cu_2(tu)_6Cl_2 \cdot 2H_2O$, відповідно. Схожа ситуація з з'єднанням $CuBr$ та різним молярним відношенням тіомочевини 1:1 та 1:3 отримуються комплекси $Cu_2(tu)_2Br_2 \cdot H_2O$ та $Cu_2(tu)_6Br_2 \cdot 2H_2O$.

В роботі [32] , щоб визначити базові реакції, які відбуваються протягом термічного розкладу метал-тіомочевина комплексів проводилися термоаналітичні дослідження за допомогою одночасних методів TG (змінна маси), DTA (змінна енергії системи (теплого потоку)) в інертному та повітряному середовищах. Термічний розклад всіх досліджених комплексних сполук метал-тіомочевина в інертній атмосфері включав лише ендотермічні процеси, на відкритому повітрі розклад комплексних сполук мав екзотермічні та ендотермічні процеси. Для з'ясування хімічних реакцій , що відбуваються під час термічного розкладання вивчалися продукти твердого розкладу та газуватих речовин, що виникають на всіх

етапах розкладу. XRD та FTIR – дослідження були застосовані для характеристики твердих продуктів розкладу. Газоподібні речовини визначалися методом EGA-MS (маспектрометром з аналізатором газів). Як правило дані комплексні сполуки стабільні до 160°C, вони розкладаються за температури 180°C, і утворюють чисті сульфід до температури 240°C, незалежно від атмосфери нанесення. Виділенні газоподібні речовини містять NH₃ (аміак), HCl (хлороводень), CS₂ (дисульфід вуглецю), H₂NCN (ціанамід), HNCS (ізотіоціанова кислота), HCN (ціанід водню), SO₂ (діоксид сірки), COS (карбоніл сульфід), CO₂ (вуглекислий газ) у повітрі, а в інертній атмосфері – NH₃, HCl, CS₂, H₂NCN, HNCS, HCN.

Термічний розклад комплексів метал-тіомочевина подібні до температури 300°C в повітряній атмосфері, проте при більш високих температурах відображаються відмінності між різними комплексами метал-тіомочевина. Встановлено, що остаточні реакції екзотермічного розкладу комплексу Cu₂(tu)₆Cl₂·2H₂O відбуваються в вищих температурних областях (350°C-450°C) від Sn(tu)Cl₂ (275°C-290°C).

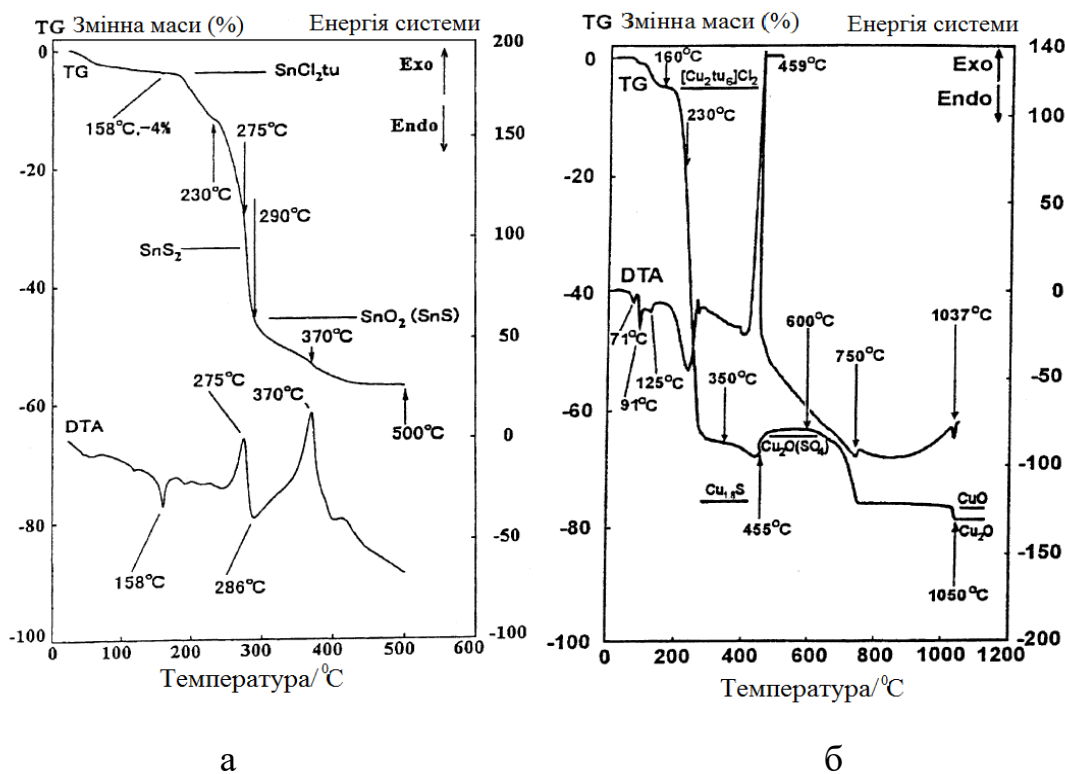
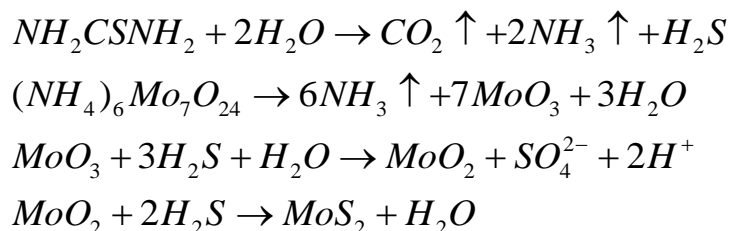


Рис. 1.5. TGA/DTA криві для комплексних сполук: олова (а) та міді, у статичному повітрі (б). Нагрів 10°C/хвилину [32]

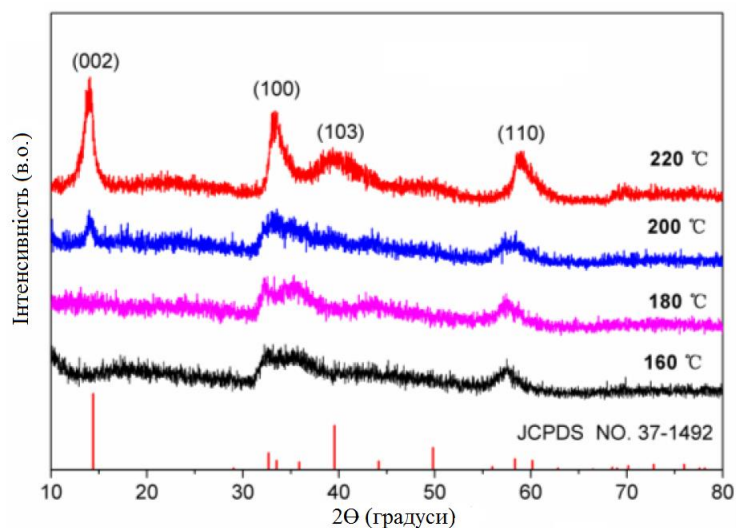
Термічний розклад та окислення металів на повітрі відбувається при нижчих температурах, ніж в інертній атмосфері. Наприклад, $Zn_2(tu)_2Cl_2$ фінально перетворюється на ZnO на повітрі при $770^\circ C$, так як в інертній атмосфері фінальним продуктом є ZnS за температури $900^\circ C$.

Виявлення хімічних реакцій, які відбуваються на гарячій підкладці при формування молібден дисульфіду, було здійснено за допомогою звернення до попередніх робіт [14]. Зазначимо, що в даній роботі проводився гідротермічний синтез нанолістів MoS_2 в тефлоновому резервуарі під високим сталим тиском. На жаль в СумДУ немає подібного роду обладнання, тож вимушено було зменшення температури, з урахуванням зміни ентальпії утворення. Водний або спиртовий розчин, які містять амоній молібдат $((NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O)$ та тіомочевину (NH_2CSNH_2) зазвичай використовують для утворення сполук молібдена та сірки. Хімічна реакція за якої відбувається утворення молібден сіркових фаз є трьох стадійна, з послідовним виділенням газів:

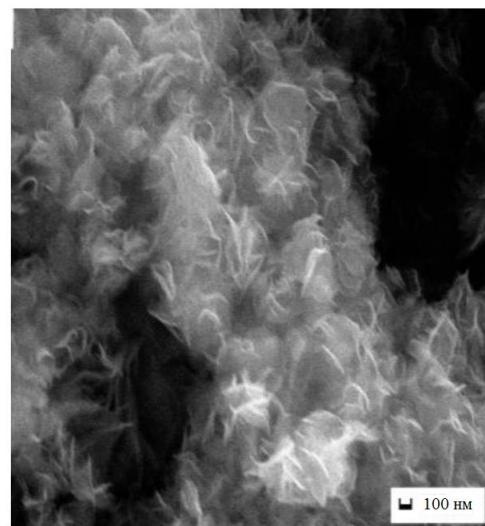


Реакції, що виникають під час термічного розкладу, дають можливість розрахувати точні маси вхідних сполук, це необхідно для попередження отримання вторинних фаз у плівці.

В роботі було досліджено температурний та часовий вплив на утворення сполуки дисульфіда молібдена. На рисунку 1.6, взятого за даної роботи, представленні дифрактограми сполук утворених в реакційній камері при різних температурах. Так при температурі $220^\circ C$ та часу реакції 24 години утворюються кристалічні листи MoS_2 з бічними розмірами 200-400 нм, та товщиною 4 нм, що відповідає декільком десяткам атомів у кристалі. Зразки при температурах $160^\circ C$ та $180^\circ C$ були в основному складенні з агрегованих частинок слабкої кристалісності



а



б

Рис. 1.6. Дифрактограми від зразків утворених при різних температурах (а) та зображення з РЕМ кристалів MoS₂ отриманих при температурі 200°C та 24 годинному синтезі в камері з високим тиском (б) [14]

комплексних сполук молібдену. Зі збільшенням температури до 200°C кристалічність з'єднань становилися чистіше та утворювалися маленькі кристали MoS₂. В роботі даних авторів було продемонстровано експериментальні результати чутливості утворення та росту сполуки MoS₂ до гідротермічної температури.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Підготовка прекурсорів для виготовлення MoS₂

При підготовки прекурсорів для отримання плівок MoS₂ було використано такі прилади та хімічні реактиви: точні електронні ваги, *ph*-метр, дистильована вода, та тверді солі: гептомолібдату амонію ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O) і триамідної трикутної кислоти (NH₂CSNH₂). Прилади та реактиви, що використовувались в даному підрозділі представлені на рисунку 2.1.

Підготовка прекурсорів для утворення слабокристалічних плівок MoS₂ була виконана за такою послідовністю дій:

1. Зважування на точних електронних вагах кожен з солей прекурсорів окремо і додати їх до 10 мл дистильованої води ($m(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)=0,33 \text{ г}$, $m((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})=0,38 \text{ г}$).

2. Повністю розчинити солі у воді. Виміряти *ph* за допомогою *ph*-метру (показник, що характеризує активність іонів водню у розчинах), показник нашого розчину 5. Для прикладу, показник *ph* для дистильованої води складає 7.

3. Очистити від жиру та обезводнити лабораторні скляні слайди, які будуть використовуватись в якості підкладки, помістивши їх на деякий час у водневий розчин етанолу або ізопропанолу 96% для знежирення та обезводнення. Після чого порізати їх на рівні частини, щоб вони повністю поміщались на нагрівальний елемент.

Необхідно відмітити, що розрахунок мас речовин, що використовувались для підготовки прекурсорів був розрахований методом хімічних пропорцій з хімічних рівнянь реакції. А об'єм розчинника (дистильованої води) був взяти згідно розчинної здатності речовин для отримання низькокристалічних плівок MoS₂.



Рис. 2.1. Прилади та матеріали, що застосовувались при підготовки прекурсорів:

- 1 – ваги Certus;
- 2 – pH-метр;
- 3 – хімічні реактиви;

Як раніше зазначалось, MoS_2 також запропоновано використовувати в якості поглинаючого шару в сонячних елементах [4], до даного шару існують дещо інші вимоги, наприклад, високий коефіцієнт поглинання світла, висока кристалічність і тд. З урахуванням вище зазначеного існують деякі технологічні зміни у виготовленні плівок MoS_2 в якості поглинача. Отже необхідно збільшити температуру нанесення, як наслідок вагове збільшення джерела сірки, оскільки існує висока ймовірність до отримання летучих сполук сірки (SO_2 , SO_3 , H_2SO_3) при нанесенні на гарячу підкладку на відкритому повітрі.

Маси початкових прекурсорів було взято з джерела [14], до 36 мл дистильованої води було додано маси солей $m(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)=2,28$ г, та $m((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})=1,24$ г. Це було прояснено авторами, високою різницею молярних відношень двох солей між собою 1 до 30, що впливає на швидкість хімічної реакції, а саме призводить до збільшення кількості H_2S , яке буде

сформоване з реакції гідролізу. Як наслідок, більшої кількості сформованих молекул MoS_2 на першій стадії формування кристалів. Згодом, окремі молекули MoS_2 повинні формувати нанопластилини, слідуючи їх характеру росту.

Зазначимо, що для збільшення в'язкості, а також в якості можливого додаткового джерела сірки було додано до розчину прекурсорів розчин диметилсульфоксиду ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) у відношенні 1 мл до 10 мл розчину прекурсорів.

Після отримання істинного розчину солей, необхідно переходити безпосередньо до нанесення.

2.2. Методика одержання зразків методом спреї-піролізу

Експериментальна техніка для спреї-піролізу була детально розібрана у розділі 1.2, та представлена на рисунку 1.4.

Підготовка до напилення спреї-піроїдальним методом плівок здійснювалась за наступним алгоритмом:

1. Розмістити на плитці скляну підкладку та закріпити її за допомогою каптону (термостабільного скочу). Увімкнути електронну плитку, та перевіряти за допомогою мультиметра температуру на поверхні підкладки, вона повинна складати 180°C . Дана температура була витримана для отримання слабкої кристалічності, як наслідок утворення великої ширини забороненої зони. Для висококристалічних плівок-поглиначів температура підкладки повинна складати 380°C , та не коливається в межах 15°C , закрити вікна для зменшення впливу оточуючих факторів.

2. Для плівок з високою шириною забороненої зони зазвичай використовують газ-носії нітроген або аргон, для цього відкривають шланг для подачі газу-носія з балонів, тиск повинен складати 0,2-0,4 МПа. В нашому випадку в якості газу носія використовувався нітроген.

Зазначимо, що даний газ неможливо використовувати для плівок-поглиначів, оскільки він може впливати на хімічну рівновагу системи, тож використовувався в якості газу-носія повітря, яке подавалося за допомогою компресору.

3. Після виходу на температуру плитки на 180°C або 380°C в залежності від бажаного результату, та закріпленні розпилювача (аерографу або форсунки) на висоті 10-12 см від плити. Необхідно задати на мікроконтролері час відкриття електромагнітного клапану, та час закриття ($t_{open}=2\text{ c}$, $t_{close}=40\text{ c}$). В обох випадках дане значення однакове, оскільки після циклу напилення на поверхні утворюється температурна карта розподілу в залежності від кількості та ділянки нанесеного прекурсорю, тож необхідний час на закриття клапану використовується для прибирання температурних карт розподілу, та виходу на попередню температуру нанесення.

4. Залити розчини прекурсорів у резервуар для розчинів та натиснути кнопку «Розпилення» на пульті керування електромагнітним клапаном.

5. В середньому для невеликої товщини плівки достатньо до 5 циклів нанесення, для поглинального шару оптимальна товщина складає 1-3 мкм, з урахуванням цього було зроблено 10-15 циклів нанесення.

Зазначимо, що нанесення відбувається у витяжній шафі, оскільки під час потрапляння розчинів прекурсорів на гарячу підкладку утворюються летючі з'єднання (аміак, сірководень, вуглекислий газ), велика концентрація у повітрі яких шкідливо впливає на організм людини.

В результаті нанесення отримана плівка схематично зображена на рисунку 2.2:

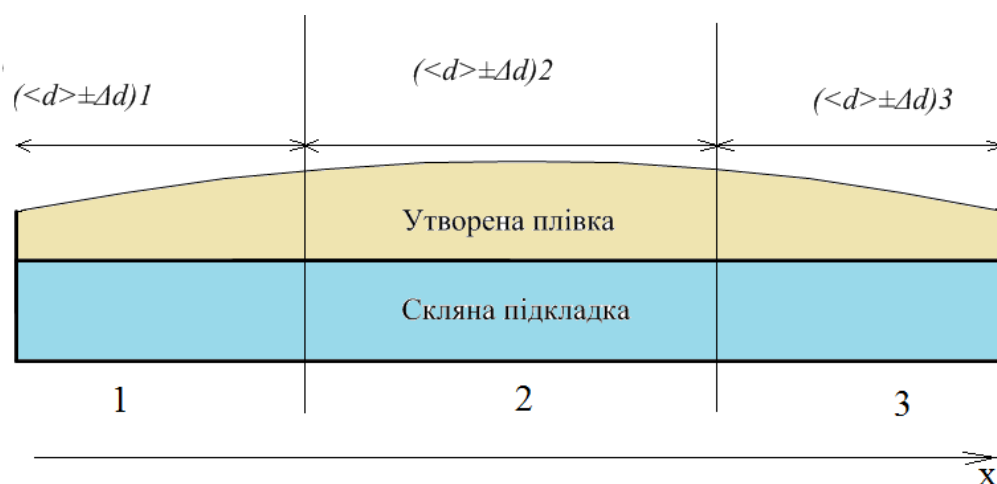


Рис. 2.2. Схематичне зображення зразка

Як наслідок, статистичного положення аерографу, на скляній підкладці утворюється координаційний розподіл товщини вздовж координати X. Ділянка скляної підкладки, що знаходиться безпосередньо під соплом мала найбільшу товщину з різницею віддалі від сопла зменшувалась товщина нанесеного шару. Утворений зразок був поділений на 3 різні частини з різними значеннями товщини, де $\langle d \rangle$ - середнє значення товщини на ділянці Δd - межі в яких змінюється товщина. Дані зразки в подальшому були віддано на дослідження фізичних властивостей.

Для підтвердження утворення сполуки молібдену низькокристалічні зразки було відпалено близько 2 годин при температурі більшій від 300°C на повітрі. Потім зразки були повторно віддані на дослідження, для підтвердження утворення фази оксиду як наслідок хімічної реакції.

Товщина низькокристалічних зразків визначалась за допомогою інтерферометру. Кожен з зразків був виміряний 5 разів. Було визначено середній розмір зразка на ділянці, а також діапазон товщин за допомогою наступних формул:

$$d_i = \frac{\lambda_{\text{черв}}}{2} \cdot \frac{\Delta x}{x}, \quad (2.1)$$

$$\langle d \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N d_i}{N}, \quad (2.2)$$

$$\Delta d = 3 \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (d_i - \langle d \rangle)^2}, \quad (2.3)$$

де $\lambda = 620 \text{ нм}$ – довжина хвилі червоного світла, x – відстань між двома сусідніми інтерференційними смугами, Δx – розмір інтерференційної сходинок, $N=5$ – кількість замірів, $\langle d \rangle$ – середнє значення товщини на зразку, Δd – межі в яких змінювалась товщина зразка.

2.3. Методика структурних та оптичних досліджень плівок

При дослідженні плівок MoS_2 було поставлено завдання: виявити фазовий

склад за допомогою рентгенівського дифрактометра, та визначити оптичні властивості з використанням спектрофотометра.

Для структурних досліджень плівок MoS_2 було використано рентгенодифрактометр ДРОН 4-07 у залізо та марганцево фільтрованому K_α випромінюванні кобальтового та залізного аноду ($U=40 \text{ кВ}, I=20 \text{ мА}$). Даний прилад представлений на рисунку 2.3. Вимірювання здійснювалося у діапазоні брегівських кутів від 10° до 80° . Експериментальні результати передавались до програмного пакету підтримки експерименту DifWin-1 (ТОВ «Эталон ПТЦ», Росія) для попередньої обробки. Ідентифікація кристалічних фаз проводилась за допомогою програмного пакету Crystallographica Search-Match (Oxford Cryosystems, www.crystallographica.co.uk) при накладених обмеженнях на елементний склад зразків шляхом порівняння експериментальних результатів з картками бази даних JCPDS.



Рис. 2.3. Зовнішній вигляд рентгендифрактометра ДРОН 4-07

Після співставлення піків дифрактограми отриманих з зразків до дифрактограми попередньо знятого порошку та переводу значень кута відбиття на значення міжплосинних відстаней за допомогою рівняння Брегга проводиться розрахунки для матеріалів гексагональної сингонії:

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n\lambda, \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a_{hkl}^2} + \frac{l^2}{c_{00l}^2}, \quad (2.5)$$

$$c = d_{hkl} l \quad a_{hkl}^2 = \frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) / \left(\frac{1}{d_{hkl}^2} - \frac{l^2}{c_{00l}^2} \right), \quad (2.6)$$

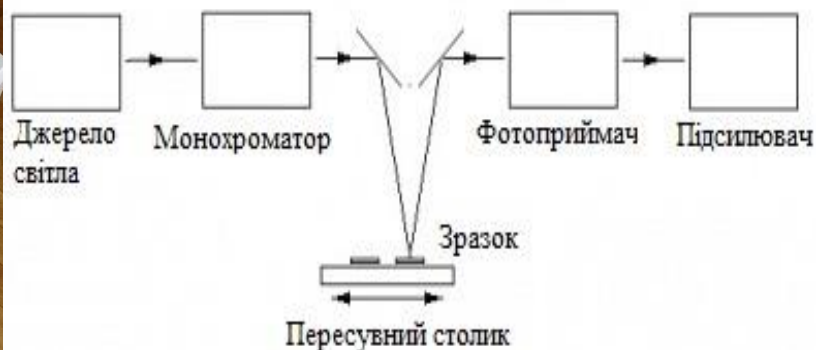
де d_{hkl} - міжплощинна відстань (hkl - індекси Міллера), a , c - параметри гексагональної решітки.

Необхідно відмітити, що для знаходження параметра c індекси Міллера бралися з ліній $00l$.

Оптичні спектри пропускання та пропускання було побудовані за допомогою спектрофотометра LI-722 (рис 2.4), з видаленням спектру скла.



а



б

Рис. 2.4. Зовнішній вигляд спектрофотометра LI-722 (а) та принципова схема (б)

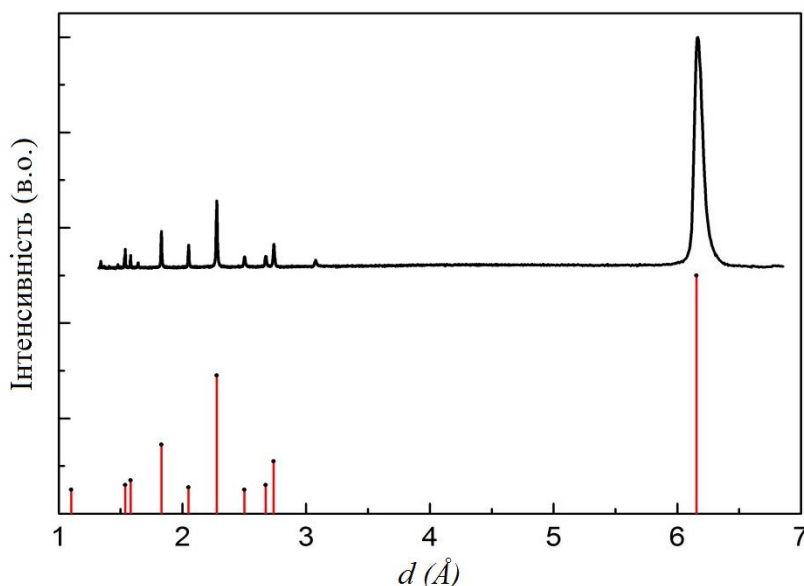
РОЗДІЛ 3

АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1. Структурно-фазовий стан плівок

Послідовність дій при дослідженні структурно-фазового складу плівок MoS_2 було описано у розділі 2.3, було зазначено, що аналіз проводився шляхом співставлення експериментальних результатів з картинками бази даних JCPDS.

На рисунку 3.1 зображено типові дифрактограми еталонного порошку MoS_2 та порівняно з карткою 37-1492. Результати розрахунку дифрактограми представлені у таблиці 3.1



Розшифрування дифрактограми від еталонного порошку MoS_2

№	hkl	JCPDS 37-1492		Порошковий еталон			
		$d_{37-1492}, \text{Å}$	$I_{37-1492}$	$d_{\text{hkl}}, \text{Å}$	I	$c_{00l}, \text{Å}$	$a_{\text{hko}}, \text{Å}$
1	002	0,61554	1	0,6167	1	1,2339	-
2	100	0,27382	0,22	0,27392	0,13	-	0,31629
3	101	0,26721	0,12	0,26731	0,08	-	-
4	102	0,25014	0,1	0,2503	0,08	-	-
5	103	0,22774	0,58	0,22771	0,31	-	-
6	006	0,20496	0,11	0,20508	0,13	1,2304	-
7	105	0,18299	0,29	0,18307	0,19	-	-
8	110	0,15805	0,14	0,15809	0,08	-	0,31618
9	008	0,15372	0,12	0,15377	0,11	1,2302	-
10	118	0,11018	0,1	-	-	-	-

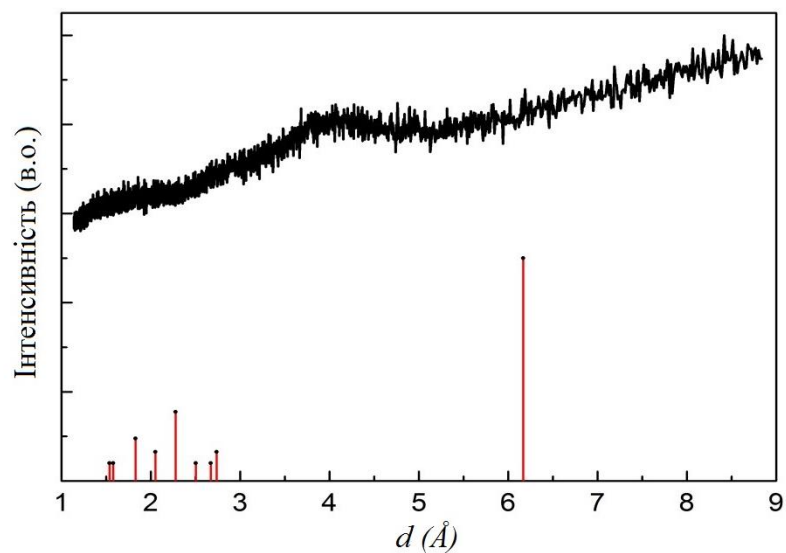


Рис. 3.2. Дифрактограми від розпиленого розчину солей на підігріту (180°C) підкладку

Дані зразки мали погану кристалічність, та спостерігався сильний дифузійний фон, піка з найбільшою інтенсивністю (002) не було помітно, це свідчить що дана структура мала слабе та розряджене пакування. З даної дифрактограми неможливо нічого сказати про фазовий склад зразка. Подальше відпалення на повітрі приводить до кристалізації та проникаючого в глиб зразка окиснення до фази MoO_3 . На рисунку 3.3 представленні дифрактограми від зразку, який був відпалений близько 1 години.

На даній дифрактограмі основною фазою є оксид молібдену з карткою 5-508. Існують декілька окремих піків фази MoS_2 , та $\text{Mo}_{15}\text{S}_{19}$ з карткою 40-936. Так як MoO_3 має орторомбічну сингонію, а MoS_2 – гексагональну, на дифрактограмі існує накладання піків. При розшифруванні дифрактограми від відпалених зразків неможливо було розглянути окремі лінії від гексагональної фази MoS_2 .

Згідно накладення обмежень на елементний склад шляхом порівняння експериментальних результатів з картками бази даних JCPDS, найбільш вірогідним для плівкових зразків поглиначів виявилась картка 40-972, що відповідає найбільш інтенсивним пікам значенням міжплощинних відстань яких $d_{hkl}=5,433 \text{ \AA}$ та $d_{hkl}=2,107 \text{ \AA}$. Картка 40-972 відповідає фазі Mo_2S_3 з моноклінною сингонією. При подальшому збільшенні часу на відпал зразка, зразок світлішав, як раніше зазначалось, дане природне явище відповідає процесу окиснення та переходу з фази Mo_2S_3 до фази MoO_3 . Зазначимо, що зразок в результаті нанесення мав погану кристалічність, дифузійний фон дифрактограми перекривав інтенсивність лінії піків на зразку. При розшифруванні дифрактограми неможливо було розглянути окремі лінії від фази MoS_2 .

Результати розрахунку дифрактограми зведенні у таблиці 3.2.

Дифрактограми свідчать про високу хімічну активність сірки на повітрі, в результаті нанесення «істинних» розчинів катіони та аніони сірки переважно взаємодіють з іншими сполуками, та утворюються летучі з'єднання.

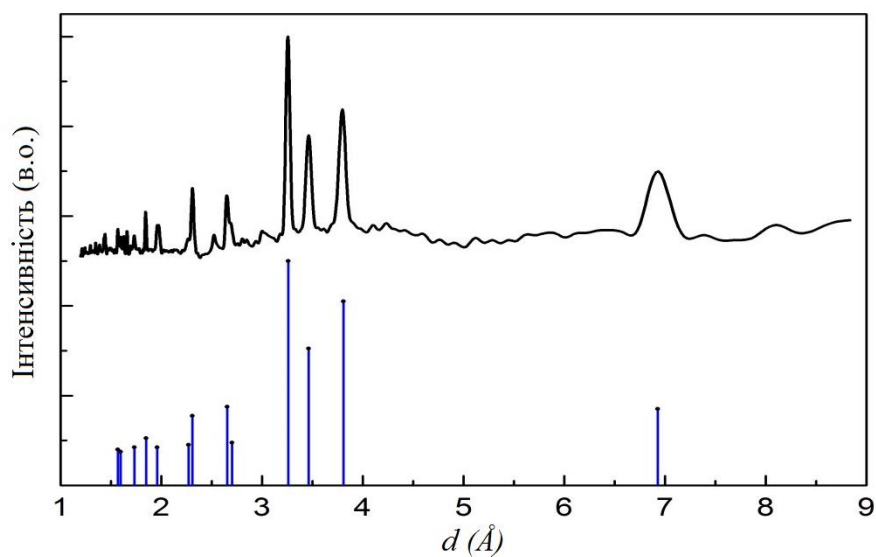


Рис. 3.3. Дифрактограма від відпалених зразків низькокристалічного MoS₂

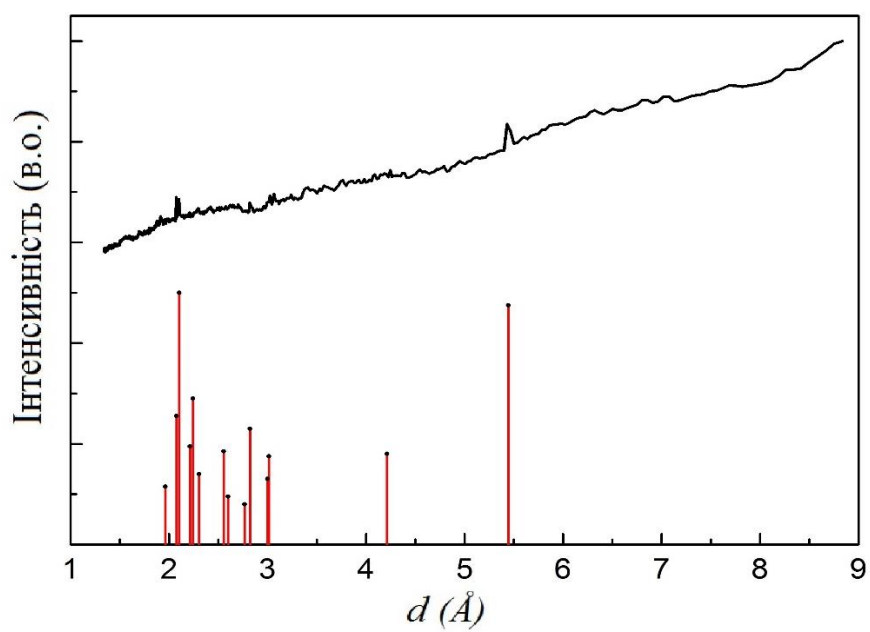


Рис. 3.4. Дифрактограма від плівки-поглинача Mo₂S₃

Розшифрування дифрактограми від плівок поглинача Mo_2S_3

№	hkl	JCPDS 40-972		Плівка-поглинач	
		$d_{37-1492}$, нм	$I_{37-1492}$	d_{hkl} , нм	I
1	-101	0,5440	0,95	0,5433	0,57
2	002	0,4214	0,36	0,4210	0,47
3	-201	0,3014	0,35	0,3015	0,36
4	011	0,3002	0,26	0,3005	0,36
5	110	0,2824	0,46	0,2829	0,34
6	003				
7	-111	0,2767	0,16	0,2761	0,33
8	111	0,2600	0,19	0,2597	0,33
9	008	0,2555	0,37	0,2554	0,33
10	-203	0,2305	0,28	0,2307	0,32
11	112	0,2243	0,58	0,2247	0,32
12	202	0,2214	0,39	0,2215	0,31
13	013	0,2105	1	0,2107	0,32
14	004				
15	-212	0,2075	0,51	0,2074	0,3
16	-302	0,1964	0,23	0,1964	0,28

3.2. Оптичні властивості плівок

Дослідження за допомогою спектрофотометра проводилися для характеристики загального оптичного поглинання світла та визначення оптичної ширини забороненої зони в залежності від товщини зразка в діапазоні довжин хвиль 330-1000 нм.

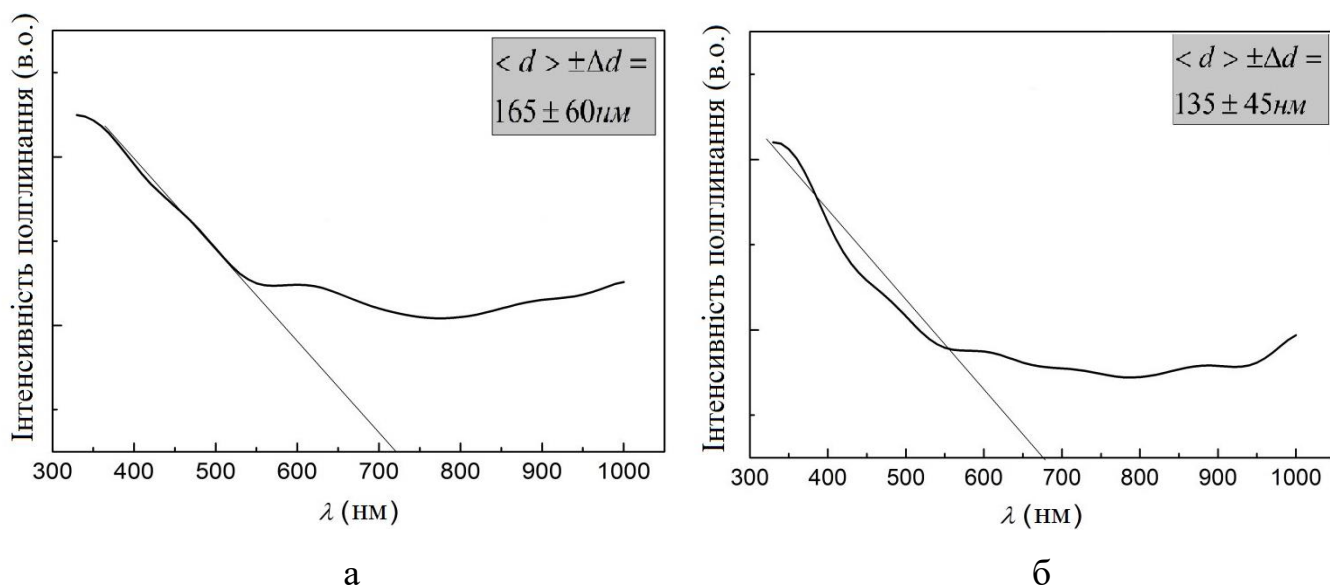


Рис. 3.5. Оптичні спектри поглинання невідпалених зразків з різною товщиною

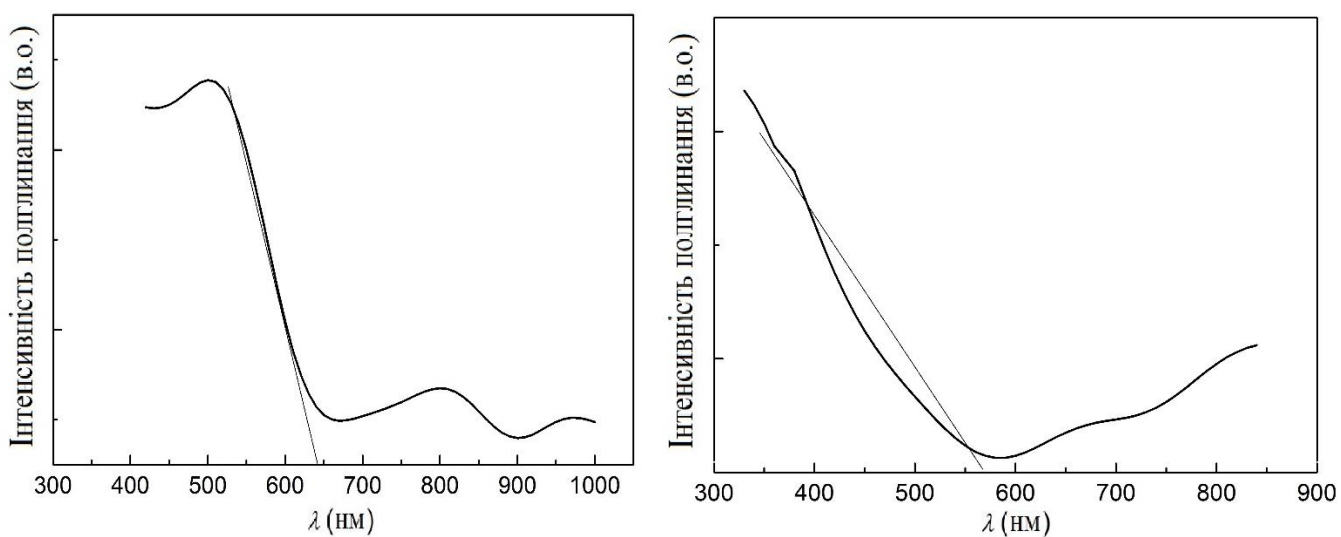


Рис. 3.6. Оптичні спектри поглинання поглиначів Mo_2S_3 нанесених при температурі: 350°C (а) та 380°C (б)

Оптичні значення забороненої зони слабокристалічних плівок MoS_2 були розраховані на основі загального поглинання. На рисунку 3.5 показано спектри оптичного поглинання в відносних одиницях та проведено графічне диференціювання. Для кожного з отриманих спектрів була використана математична функція згладжування FFT фільтр. Отримані функції мали декілька екстремумів, це свідчить про неоднорідність кристалів та їх дисперсію за розмірами. Визначення оптична ширина забороненої зони при товщині $d=165\pm 60$ нм дорівнювала близько 1,7 еВ, при товщині $d=135\pm 45$ нм – 1,75 еВ. Дані значення свідчать про низьку кристалічність та відповідають розмірам в декілька атомів у кристалі. Не дивлячись на не отримання гексагональної фази MoS_2 , а отримання орторомбічної фази Mo_2S_3 було проведено оптичні дослідження, та побудовані спектри поглинання плівок.

З рисунку 3.6 була визначена ширина забороненої зони шляхом графічного диференціювання при різних температурах нанесення: при 350°C – 1,93 еВ та 380°C – 2,14 еВ. Як раніше зазначалось значення ширини забороненої зони для дисульфиду молібдена складає від 1,2 до 1,8 еВ, а для оксиду молібдена складає 3,1 еВ. Значення отриманих для плівок-поглиначів займає проміжне місце між цими двома фазами.

Згідно теорії Шоклі-Квайзера значення ширини забороненої зони отриманих плівок є відносно близькими до оптимального значення поглинального шару, що складає 1,5 еВ.

ВИСНОВКИ

На основі літературного огляду та результатів експериментальних досліджень можна зробити такі висновки:

1. Розглянуто перспективний матеріал дисульфід молібдена MoS_2 , його прикладне застосування у наноелектроніці, зокрема у оптоелектроніці.

2. В результаті проведення експериментальних досліджень були отримані оптичні залежності для низькокристалічних плівок MoS_2 з різними товщинами. Показано, що при збільшенні товщини плівки, не впливає на розмір кристалів, та відповідає декільком атомам у кристалі при вказаних технологічних особливостях. Ширина забороненої зони дорівнює значенню близькому до 1,7 еВ.

3. Рентгенодифракційні дослідження підтвердили дрібнодисперсність низькористалічної структури, подальший відпал якої приводить до збільшення розмірів кристалітів, а разом з тим і до окиснення, що унеможлиблює точно вказати фазовий склад.

4. У результаті нанесення поглинаючого шару утворювалася фаза Mo_2S_3 , яка мала слабку кристалічність, та була ідентифікована за двома піками з найбільшою інтенсивністю.

5. Установлено, що при збільшенні температури нанесення плівок-поглиначів збільшується ширина забороненої зони утвореного поглинача, та разом з тим зростає його кристалічність. Збільшення кристалічності є наслідком хімічної реакції перетворення, окремих малих кристалів, що складається з декількох молекул дисульфиду молібдена в оксид молібдена з високою кристалічністю, проміжною фазою є фаза Mo_2S_3 , в якій існує надлишок атомів молібдену, який утворюється не дивлячись на збільшення іонів сірки у розчині. Дану хімічну реакцію можна прослідкувати при високій температурі нанесення або при збільшенні часу відпалу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Monolayer MoS₂ heterojunction solar cells / Tsai M. L. et al.// ACS nano. – 2014. – V.8. – №. 8. – С. 8317-8322.
2. Interface designed MoS₂/GaAs heterostructure solar cell with sandwich stacked hexagonal boron nitride / Lin S. et al. // Scientific reports. – 2015. – V. 5. – P. 15103.
3. The role of MoS₂ as an interfacial layer in graphene/silicon solar cells / Jiao K. et al. //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V. 17. – №. 12. – P. 8182-8186.
4. Efficient organic photovoltaic cells using hole-transporting MoO₃ buffer layers converted from solution-processed MoS₂ films / Kato S. et al. //Japanese Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 50. – №. 7R. – P. 071604.
5. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂ / Lopez-Sanchez O. et al. //Nature nanotechnology. – 2013. – V. 8. – №. 7. – С. 497.
6. Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications / Li X., Zhu H. // Journal of Materiomics. – 2015. – V. 1. – №. 1. – С. 33-44.
7. Singular MoS₂, SiO₂ and Si nanostructures—synthesis by solar ablation / Gordon J. M. et al. // Journal of Materials Chemistry. – 2008. – T. 18. – №. 4. – С. 458-462.
8. The two-dimensional nanocomposite of molybdenum disulfide and nitrogen-doped graphene oxide for efficient counter electrode of dye-sensitized solar cells / Cheng C. K. et al. // Nanoscale research letters. – 2016. – T. 11. – №. 1. – С. 117.
9. Influence of substrate temperature on the structural and optical properties of crystalline ZnO films obtained by pulsed spray pyrolysis / Dobrozhan, Oleksandr, et al. // Surface and Interface Analysis. – 2015. – P. 601-606.
10. Morphology, chemical composition and optical properties of Zn₂SnO₄ films obtained by pulsed spray pyrolysis / Salohub, A. O., et al. // Nanomaterials: Application & Properties (NAP), International Conference on. IEEE – 2016. – С. 01NTF23-1-01NTF23-5.
11. Структурні та оптичні властивості плівок Cu₂ZnSnS₄, отриманих методом пульсуючого спреї-піролізу / Доброжан О. А. et al. – 2017. – P. 01028-1-01028-7.

12. Surface morphology, structural and optical properties of MgO films obtained by spray pyrolysis technique / Diachenko O. V. et al. // *Acta physica polonica A.* – 2016 – V. 130. – P. 805-810.
13. Characterisation of Spray Deposited Nanostructured MoS₂ Thin Film / Abinaya A. and Jeyaprakash BG. // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences.* – 2014. – RJPBCS 5(4). – P. 464-471.
14. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Ultrathin MoS₂ Nanosheets / Zhang, X. H., et al. // *Chalcogenide Letters.* – 2016. – V. 13. – №.1. – P. 27-34
15. Thickness-Dependent Binding Energy Shift in Few-Layer MoS₂ Grown by Chemical Vapor Deposition / Lin, Yu-Kai, et al. // *ACS applied materials & interfaces* – 2016 – V.8 – №.34 – P.22637-22646.
16. Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VIB transition metal dichalcogenides / Kam K. K, Parkinson B. A. // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1982– V. 86 – №.4 – P.463-467.
17. 1T-MoS₂, a new metallic modification of molybdenum disulfide / Wypych, Fernando, and Robert Schöllhorn // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* – 1992– V. 19– P. 1386-1388.
18. New route for stabilization of 1T-WS₂ and MoS₂ phases / Enyashin, Andrey N., et al // *The Journal of Physical Chemistry.* – 2011.– V. 115 – №.50 – P. 24586-24591.
19. Microwave-assisted 1T to 2H phase reversion of MoS₂ in solution: a fast route to processable dispersions of 2H-MoS₂ nanosheets and nanocomposites / Xu, Danyun et al. // *Nanotechnology.* – 2016. – V. 27 – №38 – P.385604.
20. Перспективы применения дисульфида молибдена для формирования вибрационных механохимических твердосмазочных покрытий / Иванов В.В., Марченко Ю.В. // *Вестник ДонГТУ.* – 2010– Т. 10 – №.3 – С.381-385
21. Observing the semiconducting band-gap alignment of MoS₂ layers of different atomic thicknesses using a MoS₂/SiO₂/Si heterojunction tunnel diode / Nishiguchi Katsuhiko, et al. // *Applied Physics Letters* – 2015.– V. 107 – №.5 – P.053101-1-053101-5.
22. Density functional studies on edge-contacted single-layer MoS₂ piezotronic transistors / Liu, Wei, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2015.– Т. 107 – №.8 – С.083105-1-083105-5.

- 23.. Spray pyrolysis in solar cells and gas sensors / Tomar, M. S., and F. J. Garcia // Progress in Crystal Growth and Characterization – 1981.– V. 4 – №.3 – P.221-248.
24. Chemical spray deposition process for inorganic films / Chamberlin, R. R., and J. S. Skarman // Journal of the Electrochemical Society. – 1966.– P. 86-89.
- 25.Role of precursors on morphology and optical properties of ZnS thin films prepared by chemical spray pyrolysis / Hernandez-Fenollosa, M. A., et al. // Thin Solid Films – 2008.– V. 516 – №.7 – P.1622-1625.
- 26.Optimization of parameters of chemical spray pyrolysis technique to get n and p-type layers of SnS / Sajeesh T. H. et al. // Thin Solid Films – 2010.– P.4370-4374.
- 27.Майссел Л., ГЛЭНГ Р. ТЕХНОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК (СПРАВОЧНИК). - 1977.
28. Investigations on microstructural and optical properties of CdS films fabricated by a low-cost, simplified spray technique using perfume atomizer for solar cell applications / Ravichandran, K., and P. Philominathan // Solar Energy. – 2008.– V. 82 – №.11 – P.1062-1066.
- 29.Growth of ZnS thin films obtained by chemical spray pyrolysis: The influence of precursors / Lopez M. C. et al. // Journal of Crystal Growth. – 2005.– P.66-75.
- 30.Dedova Tatjana. Chemical spray pyrolysis deposition of zinc sulfide thin films and zinc oxide nanostructured layers. - Tallinn University of Technology, 2007. – 124 p.
- 31.Nanostructured ZnO, Cu₂ZnSnS₄, Cd_{1-x}Zn_xTe Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis Method / Dobrozhan, Oleksandr, et al. // Semiconductors-Growth and Characterization. InTech, 2018. – 6 p.
- 32.Thermal decomposition of thiourea complexes of Cu (I), Zn (II), and Sn (II) chlorides as precursors for the spray pyrolysis deposition of sulfide thin films / Madarász, János, et al. // Solid State Ionics – 2001.– V. 141 – P.439-446.
- 33.Synthesis, vibrational spectra and X-ray structures of copper (I) thiourea complexes / Bombicz Petra et al. // Inorganica Chimica Acta – 2004.– V. 357 –№.2 – P. 513-525.