

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК MoS₂ В ОБЛАСТИ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

© 2016 г. А.И. БЕЛИКОВ, Ч.З. ПЬО

Московский государственный технический университет «МГТУ» им. Н.Э. Баумана
e-mail: belikov@bmstu.ru, phyozin20@gmail.com

Аннотация: Представлены результаты анализа работ в области изучения электронных свойств и характеристик двумерного полупроводникового материала на основе атомарно тонких моно- и мультислойных пленок дисульфида молибдена (MoS₂). Показаны возможности применения тонких пленок дисульфида молибдена в перспективных устройствах нанoeлектроники и фотоники. Приведен обзор и анализ методов получения атомарно тонких пленок дисульфида молибдена.

Ключевые слова: Нанoeлектроника, дисульфид молибдена (MoS₂), полевой транзистор, фотодетектор, атомарно-тонкие пленки, двумерные материалы.

Введение

В последние годы развитие нанoeлектроники сопровождается поиском и исследованием новых материалов для применения в перспективных устройствах, обладающих минимальными массогабаритными и энергозатратными характеристиками, и к тому же, способными стабильно функционировать в специфических условиях, например, при высоких деформациях. При этом полупроводниковые материалы должны обладать высокой подвижностью носителей тока. Для полевых транзисторов, которые способны обеспечить основу для гибкой электроники, известна низкая подвижность носителей тока.

В качестве перспективных материалов в последнее время исследователями изучаются монослойные пленки на основе дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) из этого класса материалов наиболее широко изучается дисульфид молибдена (MoS₂) с толщинами в один или несколько молекулярных слоёв. Дисульфид молибдена имеет ламелярную структуру на основе блока S-Mo-S с сильной ковалентной связью. При этом слои блоков между собой связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Это позволяет механическим расщеплением получать опытные образцы. Толщина монослоя MoS₂ составляет примерно 0,65 нм. Наиболее интересными свойствами обладает однослойный дисульфид молибдена с гексагональной структурой.

1. Свойства тонких плёнок MoS₂

Ширина запрещенной зоны MoS₂. Величина ширины запрещенной зоны дисульфида молибдена зависит от количества слоев материала (рис. 1, а), причём однослойный MoS₂ является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,9 эВ (рис. 1, д). Массивный кристалл является полупроводником с непрямой запрещенной зоной, ширина которой имеет значение 1,3 эВ, и простирается от потолка валентной зоны в точке Г до дна зоны проводимости в точке, расположенной между Г и К точками (рис. 1, б). С уменьшением количества молекулярных плоскостей эта величина увеличивается (рис. 1, в и г).

Подвижность носителей заряда MoS₂. Подвижность носителей заряда в объемном образце MoS₂ относительно высока и составляет от 200 до 500 см²·В⁻¹·с⁻¹ [2]. Существенное влияние на подвижность носителей оказывает толщина пленки MoS₂, которая значительно уменьшается при достижении толщины монослоя. В работе [3]

авторы пришли к выводу, что подвижность носителей в большей степени зависит от диэлектрических характеристик подложки, на которой располагается плёнка MoS₂. Так, на примере использования Al₂O₃ и BN были получены высокая подвижность и высокие значения емкости затвора для полевого транзистора. В статье [4] исследователи также экспериментально подтвердили высокие значения подвижности носителей в приборе на основе MoS₂ (толщиной 20 молекулярных слоев), получив значение подвижности носителей 306,5 см²·В⁻¹·с⁻¹, что близко к теоретически рассчитанному значению 410 см²·В⁻¹·с⁻¹ [5].

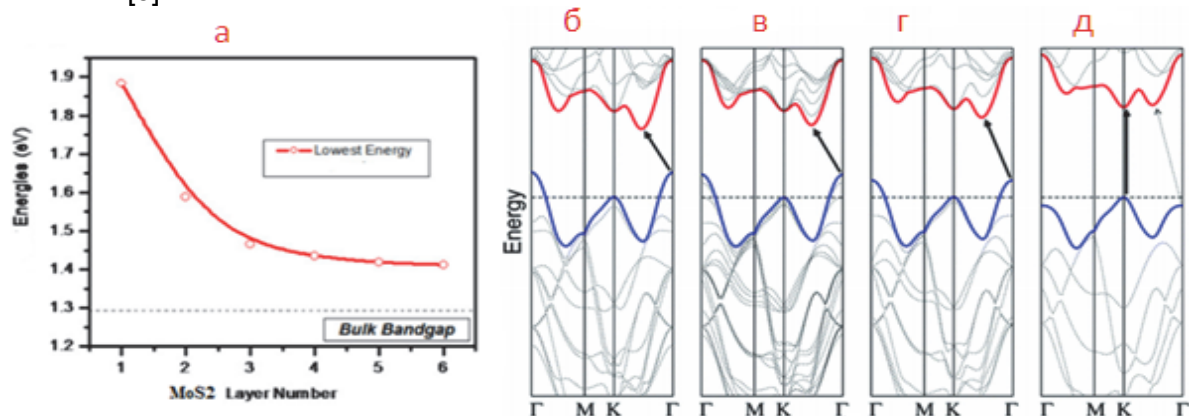


Рис. 1 . Зонная структура дисульфида молибдена в зависимости от количества слоев: а - ШЗЗ MoS₂ для различных слоев; б - массивный кристалл; в – четырехслойный образец; г - двухслойный образец; д - монослойный. Стрелками показаны самые низкоэнергетические переходы (непрямые, прямые) для каждой из систем. [1]

Влияние механических деформаций на свойства. Активно развивающееся в последнее время направление гибкой наноэлектроники предъявляет требования к стабильности электронных свойств материалов при высоких деформациях. Применительно к такого рода свойствам, MoS₂ обладает хорошим потенциалом для использования. Так, в статье [6] авторы реализовали образцы полевых транзисторов на основе MoS₂ с гелевым подзатворным диэлектриком, достигнув высокой гибкости системы при стабильности электрических параметров.

В работе [7] авторы анонсировали тонкопленочный транзистор на основе однослойного MoS₂, реализованный на подложке из гибкого полиимида. При этом, были достигнуты частоты порядка 5,6 ГГц, что составило значение в 3 раза более высокое, чем для образцов на основе a-IGZO (аморфный индий-галлий-цинк-оксид) на подложке из стекла [8]. В статье [9] исследовали гибкий транзистор на основе многослойного дисульфида молибдена на подложке из кремния, авторами была достигнута частота 0,9 ГГц.

2. Применение тонких плёнок MoS₂ в наноэлектронике

Огромное число работ и исследований в области изучения и синтеза графена характеризуют этот двумерный материал, как перспективный для наноэлектроники. Однако, графен при всех своих достоинствах, не обладает запрещенной зоной, что сдерживает его применение в качестве полупроводника для цифровой электроники. В этой связи, дисульфид молибдена в качестве двумерного материала может стать основой для слаботочной полевой наноэлектроники, что подтверждает ряд работ, в которых авторы демонстрируют образцы приборов на основе монослойного MoS₂, такие, как тонкопленочные транзисторы [10], фототранзисторы [11], фотодатчики [14]. В составе таких устройств могут также использоваться монослой гексагонального нитрида бора (hBN) в качестве изолятора и графена в качестве проводника.

Полевые транзисторы на основе MoS₂. Перспективы наноэлектроники связаны с дальнейшим уменьшением размера элементов интегральных схем и снижением их энергопотребления. Определенным потенциалом для этого обладает MoS₂. Так, в работе [13] для полевого транзистора на основе монослойного MoS₂ было достигнуто соотношение токов в открытом и закрытом состояниях, составляющее 10¹⁰.

В 2011 году был предложен полевой транзистор на основе монослойного MoS₂ с оксидом гафния (HfO₂) в качестве подзатворного диэлектрика, подвижность носителей достигала 200 см²·В⁻¹·с⁻¹ при комнатной температуре, с соотношением токов в открытом и закрытом состоянии порядка 10⁸ [10]. В работе [14] для МОП-транзистора на основе тонких пленок MoS₂ с длиной канала в диапазоне от 2 мкм до 50 нм, было достигнуто соотношение токов в открытом и закрытом состоянии до ~10⁹ раз.

Подвижность носителей может быть увеличена в 10-50 раз за счет увеличения емкости канала связи через диэлектрики верхнего нижнего затворов. В работе [14] для слоев MoS₂ в полевом транзисторе на подложке SiO₂/Si подвижность носителей составляла всего ~ 10 см²·В⁻¹·с⁻¹ при комнатной температуре, интерфейс между MoS₂ и SiO₂ рассматривался в качестве одного из основных ограничений. За счет применения в качестве подзатворных диэлектриков HfO₂ [15] и Al₂O₃ [16] подвижность носителей была увеличена до 200 и 500 см²·В⁻¹·с⁻¹ соответственно. В работе [17] исследователи показали что подвижность носителей в полевом транзисторе на основе MoS₂ зависит от интерфейса материалов и за счет снижения высоты барьера Шоттки может была увеличена со 100 см²·В⁻¹·с⁻¹ до 200 см²·В⁻¹·с⁻¹.

Таблица 1

Характеристики приборов на основе ультратонких пленок дихалькогенидов тугоплавких металлов

Прибор	Материал	Метод получения	Подвижность носителей, см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹	Соотношение токов в открытом / закрытом состоянии	Толщина полупроводника, нм
Полевой транзистор	MoS ₂ [10]	Механическое расслоение	200	10 ⁸	Монослой, 0,65
Полевой транзистор	WS ₂ [22]	CVD	140	10 ⁶	Монослой, 0,7
			300	10 ⁶	Две молекулярных плоскости
Полевой транзистор	WSe ₂ [23]	CVD	270	>10 ⁷	Монослой
Гибкий полевой транзистор	MoS ₂ [24]	CVD	12,5	10 ⁵	Монослой, 0,65
Полевой транзистор	MoS ₂ [25]	Механическое расслоение	220	10 ⁶	Две молекулярных плоскости
				10 ⁴	Три молекулярных плоскости
Полевой транзистор	MoSe ₂ [26]	Механическое расслоение	100 -160	10 ⁶	5-14 нм
Полевой транзистор	WS ₂ [27]	CVD	214	10 ⁷	Монослой, 0,77
Полевой транзистор	WS ₂ [28]	CVD	200	10 ⁶	Две молекулярных плоскости

В существенной степени возможности применения MoS₂ зависят от наличия технологических возможностей реализации соответствующих структур. Ряд исследований показывают, что графен может быть подходящей подложкой для роста MoS₂, несмотря на некоторое несоответствие их параметров решеток. Так, в работе [18] представлен способ получения MoS₂ / графеновых гетероструктур. Наночастицы MoS₂ на поверхности графена имели гексагональную структуру с размером кристаллов в диапазоне от нескольких нанометров до десяти микрометров.

Фототранзисторы на основе MoS₂. В дополнение ко всему вышесказанному, MoS₂ можно характеризовать как материал, обладающий высокой фоточувствительностью, способный использоваться в области оптоэлектроники. Так, в 2012 году авторами [11] был представлен фототранзистор на основе монослойного MoS₂ с фоточувствительностью порядка $7,5 \times 10^{-3}$ А/Вт при напряжении на затворе ~ 50 В, более высокой, чем аналогичном устройстве на основе графена (1×10^{-3} А/Вт при напряжении на затворе 60 В). А авторы [19] представили образец фототранзистора на основе нескольких слоев MoS₂ с фоточувствительностью более 100×10^{-3} А/Вт против $7,5 \times 10^{-3}$ А/Вт для варианта с монослойным MoS₂.

В 2013 году авторы [20] представили результаты исследований образца фототранзистора на основе монослойного MoS₂ с улучшенной подвижностью носителей, характеризующие этот материал, как ультрачувствительный. Была зафиксирована максимальная фоточувствительность величиной 880 А/Вт на длине волны 561 нм и существенный фотоотклик в диапазоне 400-680 нм.

В работе [21] авторами были получены значения фоточувствительности 780 А/Вт в атмосферном воздухе и 2200 А/Вт в вакууме для фототранзистора на основе монослойного MoS₂.

На основании анализа литературных данных было выполнено обобщение основных характеристик приборов на основе ультратонких пленок материалов, подобных MoS₂, которые представлены в табл. 1.

Заключение

На основании проведенного анализа можно сделать вывод о перспективности использования в цифровой нанoeлектронике и оптоэлектронике дихалькогенидов переходных металлов и, в частности, дисульфида молибдена. Дисульфид молибдена обладает электронным типом проводимости, его мономолекулярный слой имеет выраженную запрещенную зону величиной 1,9 эВ. В экспериментальных образцах приборов достигаются значения подвижности электронов на уровне $200 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и высокая фоточувствительность, достигающая нескольких сотен и даже тысяч А/Вт, а соотношение токов в открытом/закрытом состоянии характеризуется величинами более 10^8 . Полевые транзисторы на основе 2D-MoS₂ и гибком основании обладают стабильными характеристиками при высоких степенях деформации прибора.

Таким образом, изготовленные в различных научных группах образцы приборов позволяют определить область возможной применимости рассматриваемых двумерных материалов: ультрачувствительные фототранзисторы, цифровые логические схемы, гибкая и прозрачная электроника (вследствие оптической прозрачности монослоя MoS₂). А перспективы возможной промышленной реализации таких приборов непосредственно связаны с развитием технологических методов получения мономолекулярных пленок рассматриваемых материалов на больших подложках и их размерной обработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Splendiani A., Sun L., Zhang Y., Li T., Kim J., Chim C. Y., Galli G., Wang F. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. // Nano Lett. - 2010, V. 10, P.1271–1275.
2. Fivaz R., Mooser E. Mobility of Charge Carriers in Semiconducting Layer Structures. // Phys. Rev. - 1967, V. 163, P. 743–755.
3. Ma N., Jena D. Charge Scattering and Mobility in Atomically Thin Semiconductors. // Phys. Rev. X. - 2014, V. 4, P. 011043.
4. Pradhan N.R., Rhodes D., Zhang Q., Talapatra S., Terrones M., Ajayan P.M., Balicas L. Intrinsic carrier mobility of multi-layered MoS₂ field-effect transistors on SiO₂. // Appl. Phys. Lett. - 2013, V. 102, P.123105.
5. Kaasbjerg K., Thygesen K.S., Jacobsen K.W. Phonon-limited mobility in n-type single-layer MoS₂ from first principles. // Phys. Rev. B.- 2012, V. 85, P.115317.
6. Akinwande D., Petrone N., Hone J. Two-dimensional flexible nanoelectronics.// Nat Commun.- 2014, V.5, P.1-12.

7. Kim B.J., Jang H., Lee S.K., Hong B.H., Ahn J.H., Cho J.H. High-Performance Flexible Graphene Field Effect Transistors with Ion Gel Gate Dielectric.// *Nano Lett.* -2010, V. 10, P. 3464–3466.
8. Su L.Y., Huang J. Demonstration of radio-frequency response of amorphous IGZO thin film transistors on the glass substrate.// *Solid-State Electronics* .- 2015, vol. 104, p.122-125.
9. Cheng R., Jiang S., Chen Y., Liu Y., Weiss N., Cheng H.C., Wu H., Huang Y., Duan X. Few-layer molybdenum disulfide transistors and circuits for high-speed flexible electronics.// *Nature Communications*.- 2014, vol. 5, P.5143.
10. Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A. Single-layer MoS₂ transistors.// *Nature Nanotech.*- 2011, V. 6, P.147-150.
11. Yin Z., Li H., Jiang L., Shi Y., Sun Y., Lu G., Zhang Q., Chen X., Zhang H. Single-layer MoS₂ phototransistors.// *ACS Nano* . -2012, V.6(1), P.74–80.
12. Nestor Perea Lopez., Zhong Lin., Nihar R Pradhan. CVD-grown monolayered MoS₂ as an effective photosensor operating at low-voltage.// *2D Materials*.-2014, V.1, P.1-11.
13. Yoon Y., Ganapathi K., Salahuddin S. How Good Can Monolayer MoS₂ Transistors Be?// *Nano Lett.*- 2011, V. 1, P. 3768–3773.
14. Liu H., Neal A.T., Ye P.D. Channel Length Scaling of MoS₂ MOSFETs.// *ASC Nano* - 2012, V. 6, P. 8563–8569.
15. Ma Y., Dai Y., Guo M., Niu C., Huang B. Graphene adhesion on MoS₂ monolayer: an ab initio study.// *Nanoscale*.- 2011, V.3, P.3883e7.
16. Liu H., Ye P., D D. MoS₂ Dual-Gate MOSFET With Atomic-Layer Deposited Al₂O₃ as Top-Gate Dielectric.// *IEEE electron device letters*.- 2012, V.33, P. 546-548.
17. Perera M.M. et.al. Improved Carrier Mobility in Few-Layer MoS₂ Field-Effect Transistors with Ionic-Liquid Gating.// *Acs Nano*.-2013,V. 7, P. 4449-4458.
18. Shi Y., Zhou W., Lu A.Y., Fang W., Lee Y.H., Hsu A.L. Van der Waals epitaxy of MoS₂ layers using graphene as growth templates.// *Nano Lett.*- 2012, V.12, P. 2784e91.
19. Woong Choi., Mi Yeon Cho., Aniruddha Konar., Jong Hak Lee. High-Detectivity Multilayer MoS₂ Phototransistors with Spectral Response from Ultraviolet to Infrared.// *Adv Mater.*- 2012, V. 24, P. 5832–5836.
20. Lopez-Sanchez O., Lembke D., Kayci M., Radenovic A., Kis A. Ultrasensitive photo-detectors based on monolayer MoS₂.// *Nature Nanotechnology*.- 2013, V.8, P.497–501.
21. Wenjing Zhang, Jing-Kai Huang, Chang Hsiao Chen, Yung Huang Chang, Yuh Jen Cheng, Lain Jong Li. High-Gain Phototransistors Based on a CVD MoS₂ Monolayer.// *Adv. Mater.*- 2013, V. 25, P. 3456–3461.
22. D. Ovchinnikov, A. Allain, Y. Sh. Huang. Electrical Transport Properties of Single-Layer WS₂.// *ACS nano*.- 2014 ,V.10, P.1021.
23. Hsun Jen Chuang., Xuebin Tan., Nirmal Jeevi Ghimire. High Mobility WSe₂ p- and n-Type Field-Effect Transistors Contacted by Highly Doped Graphene for Low-Resistance Contacts.// *Nano Lett.*-2014, V.14, P. 3594–3601.
24. Jiang Pu., Yohei Yomogida., Keng Ku Liu. Highly Flexible MoS₂ Thin-Film Transistors with Ion Gel Dielectrics.// *Nano Lett.*-2012, V.12, P. 4013–401.
25. Meeghage Madusanka Perera., Ming Wei Lin., Hsun Jen Chuang. Improved Carrier Mobility in Few-Layer MoS₂ Field-Effect Transistors with Ionic-Liquid Gating.// *ACS Nano*.- 2013, V.7, pp 4449–4458.
26. Bhim Chamlagain., Qing Li., Nirmal Jeev Ghimire. Mobility Improvement and Temperature Dependence in MoSe₂ Field-Effect Transistors on Parylene-C Substrate.// *ACS nano*.-2014, V .8, P. 5079–5088.
27. M Waqas Iqbal., M Zahir Iqbal., M Farooq Khan. High-mobility and air-stable singlelayer WS₂ field-effect transistors sandwiched between chemical vapor deposition-grown hexagonal BN films.// *Scientific Reports*.-2015,V.5, P.10699.
28. Thanasis Georgiou, Rashid Jalil, Branson D.Belle. Vertical field-effect transistor based on graphene–WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics.// *Nature Nano technology*.-2012, V.8, P. 100–103.