

Особенности формирования морфологии пленок MoSe_x , полученных двухэтапным методом

А.В. СТАНЧИК¹, В.Ф. ГРЕМЕНОК¹, П.А. ГРИГАЛЬ¹, А.В. ТРУХАНОВ¹, К.П. БУСКИС¹,
Е.С. ДАШКЕВИЧ¹, Д.В. ЖИГУЛИН², СЯОСУ ЖАО³

В работе представлены результаты исследования пленок MoSe_x , полученных с помощью двухэтапного метода синтеза, который включает магнетронное напыление слоя Мо и его последующую селенизацию. Выявлено влияние параметров селенизации и магнетронного напыления, в том числе толщины слоя Мо, на элементный состав и морфологию пленок MoSe_x . Показано, что формирование пленок MoSe_x зависит от температуры селенизации, а также определяется параметрами напыления Мо. **Ключевые слова:** пленки, MoSe_2 , дихалькогениды переходных металлов, морфология, магнетронное напыление, селенизация.

This paper presents the results of a study of MoSe_x films obtained using a two-step synthesis method involving magnetron sputtering of a Mo layer and its subsequent selenization. The influence of selenization and magnetron sputtering parameters, including the Mo layer thickness, on the elemental composition and morphology of MoSe_x films is revealed. It is shown that the nature of MoSe_x film formation depends on the selenization temperature and is also determined by the Mo sputtering parameters.

Keywords: films, MoSe_2 , transition metal dichalcogenides, morphology, magnetron sputtering, selenization.

Введение. Диселенид молибдена (MoSe_2) относится к классу дихалькогенидов переходных металлов и является перспективным материалом для современной нано- и оптоэлектроники [1]–[3]. Благодаря уникальной слоистой структуре и переходу от непрямой к прямой запрещенной зоне при уменьшении толщины до монослоя, MoSe_2 находит применение в производстве высокоэффективных фотодетекторов, транзисторов и электрокатализаторов для генерации водорода [1], [4]–[7]. При этом интеркаляция собственными атомами низкоразмерных дихалькогенидов переходных металлов ($\text{M}_x\text{-MX}_2$) является эффективным методом настройки их физических свойств: электронной структуры, проводимости и магнитного упорядочения, что открывает широкие возможности для создания управляемых многофункциональных материалов с заданными характеристиками для высокопроизводительных электронных устройств [8]–[10]. Однако фундаментальной проблемой получения MoSe_2 (включая самоинтеркалированные фазы) остается достижение воспроизводимого управления стехиометрией и фазовой однородностью. В частности, неконтролируемая кластеризация интеркалянта в межслойном пространстве MoSe_2 препятствует направленной настройке его свойств [10]–[13].

Целью работы является исследование элементного состава и морфологии пленок MoSe_x в зависимости от параметров их получения на кремниевых подложках. Преимуществом выбранного двухэтапного метода синтеза пленок MoSe_x , включающего магнетронное напыление Мо и последующую его селенизацию, является возможность контроля толщины и морфологии исходного слоя Мо, а также независимая оптимизация параметров термической обработки для достижения заданной стехиометрии пленок.

Методика эксперимента. Пленки MoSe_x получены двухэтапным методом на подложках из монокристаллического кремния. На первом этапе методом магнетронного распыления на установке Ortus-700 осуществлялось напыление металлического слоя Мо на предварительно очищенные подложки. Процесс выполнялся в высокочастотном (ВЧ) режиме при комнатной температуре. В качестве источника Мо использовалась планарная мишень молибдена диаметром 101,6 мм и толщиной 6 мм. Слои Мо были получены толщиной 5 и 8 нм при трех различных режимах напыления. Во всех случаях базовое давление составляло $\sim 3 \times 10^{-3}$ Па, а рабочее давление изменялось в диапазоне $(1-3) \times 10^{-1}$ Па в зависимости от расхода рабочего газа (Ar). Мощность распыления составляла 120, 95 и 70 Вт, а расход аргона – 60, 80 и 100 см³/мин, соответственно. Толщина напыляемого слоя контролировалась с помощью кварцевого измерителя, установленного внутри вакуумной камеры.

На втором этапе осуществлялся синтез пленок MoSe_x путем отжига полученных слоев Mo в активной атмосфере Se в вакууме (селенизация). Термическая обработка проводилась в трубчатой кварцевой печи CY-O1200 , оснащенной механическим и молекулярным насосами. Образцы помещались в графитовый контейнер с порошкообразным селеном (~ 15 мг), который выступал в качестве источника халькогена. Предварительно камера печи откачивалась до $\sim 1 \times 10^{-2}$ Па, а затем осуществлялся напуск аргона. Селенизация проводилась при различных температурах и времени выдержки. Первая серия образцов MoSe_x была получена при 480°C в течение 20 мин; скорость нагрева до 250°C составляла $7^\circ\text{C}/\text{мин}$, а затем $-5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Вторая серия образцов была получена при 750°C в течение 40 мин; скорость нагрева до 250°C составляла $7^\circ\text{C}/\text{мин}$, а затем $-8^\circ\text{C}/\text{мин}$. После термообработки образцов происходило самопроизвольное охлаждение печи до комнатной температуры.

Данные элементного состава и микрофотографии были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа «S-4800» (Hitachi, Япония), оснащенного энергодисперсионной приставкой.

Результаты и их обсуждение. В результате термообработки в парах селена слоев Mo при температуре 480°C в течение 20 мин формирование пленок MoSe_x не наблюдается. Данные рентгеноспектрального микроанализа (РСМ) не выявили наличия Se в составе отожженных образцов в пределах чувствительности метода. На рисунке 1 представлена типичная микрофотография с элементным картированием образцов после термообработки (на примере слоя Mo с технологической толщиной 8 нм, осажденного при 95 Вт и $80\text{ см}^3/\text{мин}$). На поверхности подложки сформированы наносферические и крупные пластинчатые частицы Mo , выступающие из плоскости подложки. Микрофотография демонстрирует хаотичное распределение частиц обоих типов по поверхности подложки без ярко выраженной преимущественной ориентации. Отсутствие Se в составе образцов позволяет предположить, что выбранные режимы термообработки не способствуют химическому взаимодействию компонентов, приводя к испарению Se и росту зерен Mo . Так, в [14] показано, что в пленках Mo_xSe_y ($x = 0 \approx 10$, $y = 0 \approx 2$), полученных ВЧ-магнетронным напылением на кремниевых подложках, отжиг выше температуры плавления Se приводит к его испарению и сегрегации Mo на поверхности подложки. В то же время в [15] установлено, что повышение температуры селенизации от 300 до 580°C пленок Mo , полученных магнетронным напылением в режиме постоянного тока, способствует увеличению количества образовавшегося MoSe_2 и уменьшению количества чистого Mo .

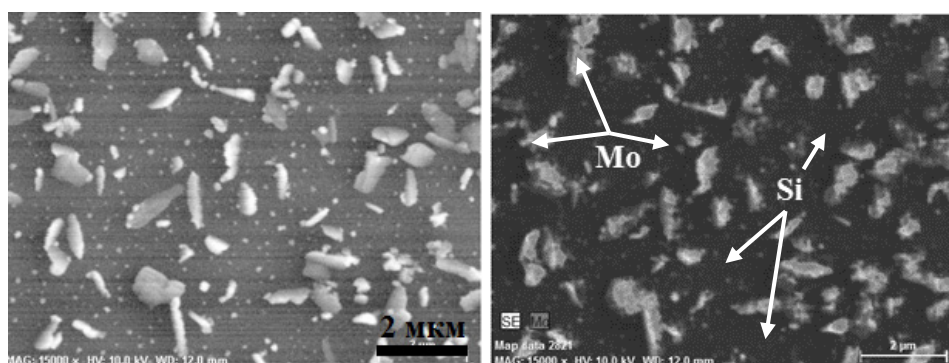


Рисунок 1 – Типичная микрофотография с картой распределения элементов для образцов слоя Mo (серый или черный фон – Si , светлые точки и области – Mo) после селенизации при 480°C в течение 20 мин.

Технологическая толщина слоя Mo – 8 нм, параметры магнетронного напыления: мощность – 95 Вт, расход Ar – $80\text{ см}^3/\text{мин}$

Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и представленные на рисунке 2, отчетливо демонстрируют влияние параметров магнетронного напыления Mo на формирование дальнейшей морфологии образцов после их отжига при 480°C , несмотря на отсутствие фазы диселенида молибдена. Так, с уменьшением мощности от 120 до 70 Вт и увеличением расхода рабочего газа от 60 до $100\text{ см}^3/\text{мин}$ происходит образование более мелких частиц с большей плотностью их распределения по поверх-

ности подложки. Такая закономерность связана со спецификой магнетронного напыления и объясняется снижением энергии частиц, осаждаемых на подложку, в том числе из-за частых столкновений с молекулами газа и их быстрой термализации [15]–[18]. Это определило различия в морфологии образцов после их высокотемпературной обработки.

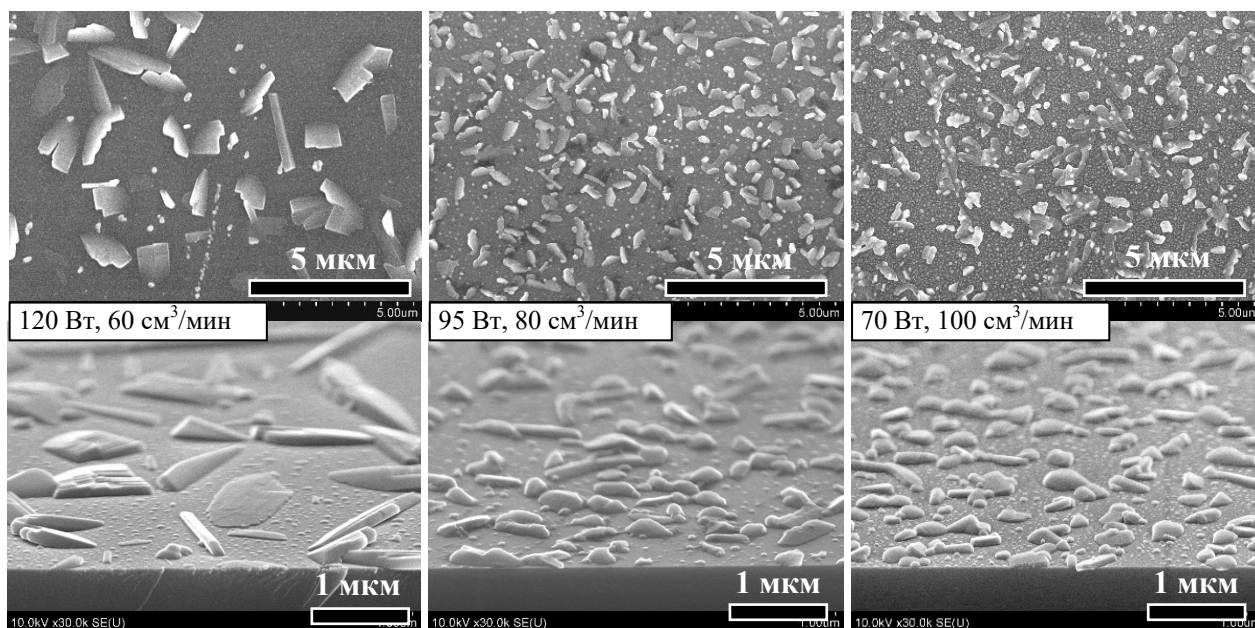


Рисунок 2 – Микрофотографии образцов слоя Mo на кремниевых подложках после селенизации при 480 °С в течение 20 мин в зависимости от параметров магнетронного напыления молибдена (указаны на рисунке); технологическая толщина исходного слоя Mo – 8 нм

На СЭМ-изображении под углом для образца (рисунок 2), полученного при наибольшей мощности магнетронного напыления (120 Вт) и минимальном расходе аргона (60 см³/мин), наблюдаются крупные оgranенные частицы в форме продолговатых пластинок. Их длина достигает полтора микрона, а ширина варьируется от 200 до 700 нм в плоскости подложки. Формирование такой морфологии обусловлено высокой мощностью распыления и низким расходом аргона при осаждении Mo. Данные параметры осаждения способствовали направленному потоку распыляемых частиц Mo с высокой энергией к подложке, что привело к образованию крупных зародышей с высокой поверхностной подвижностью, а последующая термообработка инициировала их интенсивный рост и дальнейшую агломерацию. Увеличение расхода Ar до 80 см³/мин при одновременном уменьшении мощности до 95 Вт вызвало снижение энергии осаждаемых частиц Mo и их частичное рассеивание. На поверхности подложки образовались в основном мелкие зародыши с невысокой поверхностной подвижностью, что в результате отжига привело к образованию как наноразмерных зерен, так и более крупных частиц округлой и продолговатой формы. Размеры крупных частиц меньше, чем в предыдущем случае. Дальнейшее повышение расхода Ar до 100 см³/мин при уменьшении мощности до 70 Вт вызвало значительное увеличение частоты столкновений частиц Mo с атомами газа, что привело к потере их энергии на фоне низкой мощности распыления. При таких параметрах осаждения после селенизации сформировалась структура с более высокой плотностью наноразмерных зерен и крупных частиц по сравнению с предыдущими режимами. Размеры образований варьируются от нескольких единиц до нескольких сотен нанометров. Полученные результаты показывают, что варьирование параметров магнетронного распыления позволяет эффективно управлять размером и плотностью частиц Mo, образующихся в процессе последующей термической обработки.

В результате селенизации наноразмерных слоев Mo при более высокой температуре 750 °С в течение 40 мин происходит формирование пленок MoSe_x . Все синтезированные образцы характеризуются макроскопической однородностью и имеют светло-золотистый цвет

независимо от параметров магнетронного распыления и толщины исходного слоя молибдена. Данные РСМ-анализа подтверждают наличие Mo и Se в составе всех синтезированных пленок (таблица 1). При этом образцы, полученные на основе слоя Mo с технологической толщиной 8 нм, характеризуются нестехиометрическим соотношением $[Se]/[Mo]$, в то время как образцы с исходной толщиной 5 нм имеют стехиометрический или близкий к нему состав. Полученные результаты свидетельствуют о том, что заданные параметры термообработки обеспечивают полную селенизацию слоя Mo при наименьшей его толщине. При толщине 8 нм диффузионные процессы не успевают завершиться по всему объему слоя Mo, оставляя образец нестехиометричным. Следует отметить, что $MoSe_2$ может кристаллизоваться и при нестехиометрических соотношениях компонентов; в этом случае слой $MoSe_2$ формируется на поверхности пленок, а нижележащий Mo остается в непрореагировавшем состоянии [15].

Таблица 1 – Элементный состав пленок $MoSe_x$, полученных на кремниевой подложке при температуре селенизации 750 °С в течение 40 мин, в зависимости от параметров магнетронного напыления Mo

Параметры напыления слоя Mo			Элементный состав, ат.%		Атомное соотношение
Мощность, Вт	Расход Ar, см ³ /мин	Технологическая толщина слоя Mo, нм	Mo	Se	$[Se]/[Mo]$
120	60	8	53,53	46,47	0,88
95	80		54,30	45,70	0,84
70	100		51,03	48,97	0,95
120	60	5	35,87	64,13	1,79
70	100		32,43	67,57	2,08

Значение соотношения $[Se]/[Mo]$ сначала уменьшается, а затем возрастает с понижением мощности распыления и ростом расхода Ar при магнетронном напылении Mo. Наблюдаемый нелинейный характер изменения состава может указывать на сложную зависимость процессов диффузии Se от исходной морфологии, в частности, размера и плотности упаковки частиц Mo. В обоих случаях образцы, полученные при меньшей мощности распыления (70 Вт) и высоком расходе Ar (100 см³/мин), характеризовались наибольшим содержанием Se; при этом во втором случае состав образца имел стехиометрическое соотношение. Это, вероятно, обусловлено мелкозернистой структурой исходного слоя Mo с большим количеством межзеренных границ, что обеспечило на порядок более быструю диффузию, чем объемная [15], [19]. Полученные результаты согласуются с работой [15], где установлено, что степень образования $MoSe_2$ снижается с 13,4 % до 6,9 % при увеличении мощности распыления исходного слоя Mo от 100 Вт до 250 Вт.

Все пленки $MoSe_x$, несмотря на их неоднородную структуру, характеризовались равномерным распределением составных элементов по поверхности подложки (рисунок 3). Исключением является образец $MoSe_x$, полученный при параметрах магнетронного напыления Mo: 70 Вт и 100 см³/мин, где наблюдается единичный локальный участок, обогащенный селеном. Во всех случаях сформирована схожая структура поверхности пленок $MoSe_x$ (рисунок 3), которая представлена совокупностью наноразмерных и крупных пластинчатых частиц. Независимо от параметров напыления и толщины исходного слоя Mo наноразмерные частицы образуют сплошной слой. Тем не менее наблюдается зависимость морфологии поверхности пленок $MoSe_x$ от параметров магнетронного напыления слоя Mo, как в случае термообработки при 480 °С (рисунок 2). Переход к параметрам напыления с меньшей мощностью (70 Вт) и повышенным расходом газа (100 см³/мин) приводит к увеличению плотности крупных пластинчатых частичек, которые образуют более развитую структуру.

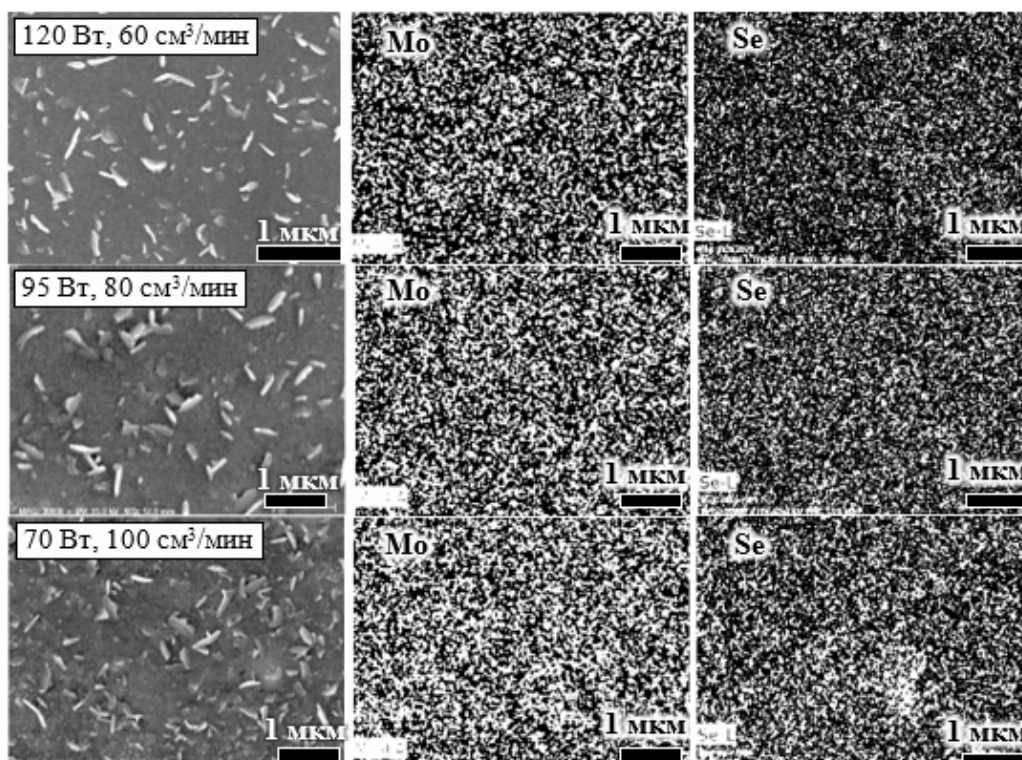


Рисунок 3 – Микрофотографии с картами распределения элементов (Mo и Se) пленок MoSe_x , отожженных при 750°C в течение 40 мин (исходная технологическая толщина слоя Mo – 8 нм)

На СЭМ-изображениях (рисунок 4) видно, что пленки MoSe_x состоят из сплошного тонкого слоя и выраженных крупных частиц, выступающих из него; при этом крупные частицы ориентированы преимущественно вертикально или под небольшим углом к подложке. Сплошной слой выглядит плотным, а его толщина варьируется в диапазоне 55–100 нм в зависимости от параметров синтеза пленок, в то время как верхние кристаллы имеют чешуйчатую или каплевидную структуру, что является характерным для MoSe_x [7], [15], [20].

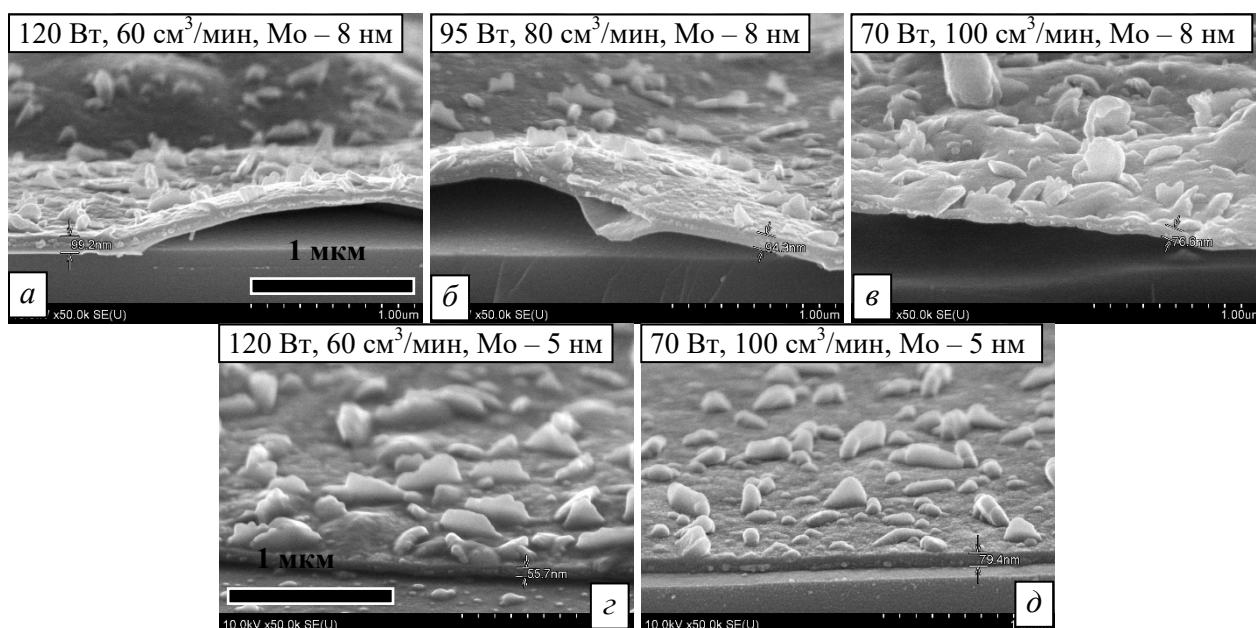


Рисунок 4 – Микрофотографии пленок MoSe_x на кремниевых подложках, полученных при 750°C в течение 40 мин, в зависимости от параметров магнетронного напыления Mo (указаны на рисунке)

Значительное увеличение толщины пленки MoSe_x в 11–16 раз по сравнению с исходным слоем Mo обусловлено совокупностью нескольких факторов, среди которых можно выделить,

во-первых, расширение кристаллической решетки в результате встройки атомов селена (переход от кубической к слоистой гексагональной структуре), во-вторых, морфологические особенности (формирование вертикально ориентированных слоев относительно подложки; микропористость). При этом влияние параметров магнетронного напыления (мощность и расход Ar) на итоговую толщину пленки MoSe_x имеет противоположный характер в зависимости от толщины исходного слоя Mo. В случае слоя Mo толщиной 8 нм снижение мощности и увеличение расхода Ar приводит к уменьшению толщины пленки от ~99 нм до ~77 нм при селенизации. Доминирующим фактором уменьшения толщины является, вероятно, термическое уплотнение структуры пленки: внедряющийся селен заполняет внутренние поры, в то время как общая высота слоя сокращается из-за спекания рыхлой мелкозернистой структуры. Напротив, для исходного слоя Mo толщиной 5 нм те же изменения параметров приводят к увеличению толщины пленки с ~56 нм до ~80 нм. Благодаря малой толщине металлического слоя происходит формирование стехиометрического состава MoSe_2 , что обеспечивает рост крупных кристаллов MoSe_2 . В этом случае эффект спекания оказывается менее значимым, чем значительный прирост объема, обусловленный переходом от дефицитной по селену фазы к полноценному соединению MoSe_2 .

Заключение. В работе исследованы закономерности формирования пленок MoSe_x на подложках из кремния в зависимости от параметров магнетронного напыления и последующей селенизации. Показано, что варьирование мощности распыления (70–120 Вт) и расхода аргона (60–100 см³/мин) позволяет эффективно управлять размером и плотностью напыляемых частиц Mo на подложку. Снижение энергии осаждаемых частиц способствует формированию мелкозернистой структуры молибденового слоя, что является определяющим фактором для достижения стехиометрического состава MoSe_2 . Установлено, что фазообразование MoSe_x происходит при температуре селенизации 750 °С. Снижение температуры до 480 °С препятствует синтезу диселенида молибдена, но инициирует изменение морфологии исходных частиц Mo. Выявлено, что при заданных режимах термообработки (750 °С, 40 мин) полная селенизация достигается для слоев Mo толщиной 5 нм. Для слоев толщиной 8 нм процесс ограничивается объемной диффузией, что приводит к образованию фаз нестехиометрического состава. Полученные результаты позволяют оптимизировать режимы синтеза наноструктурированных пленок MoSe_x с заданными параметрами и демонстрируют возможность управления их составом и морфологией через микроструктуру исходного слоя молибдена.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке БРФФИ и ГКНТ (№ Т24КИТГ-013).

Литература

1. Recent Advances in Transition Metal Dichalcogenide Cathode Materials for Aqueous Rechargeable Multivalent Metal-Ion Batteries / Vo Pham Hoang Huy, Yong Nam Ahn, Jaehyun Hur // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – P. 1517.
2. Recent Progress in Transition Metal Dichalcogenides for Electrochemical Biomolecular Detection / S. Madhurantakam, G. Mathew, B. E. David [et al.] // *Micromachines*. – 2023. – Vol. 14. – P. 2139.
3. Recent advances in two-dimensional van der Waals magnets / Hang Xu, Shengjie Xu, Xun Xu [et al.] // *Microstructures*. – 2022. – Vol. 2. – P. 2022011.
4. A review on applications of molybdenum disulfide material : Recent developments / G. Anushya, M. Benjamin, R. Sarika [et al.] // *Micro and Nanostructures*. – 2024. – Vol. 186. – P. 207742.
5. Review on 2D Molybdenum Diselenide (MoSe_2) and Its Hybrids for Green Hydrogen (H_2) Generation Applications / M. B. Wazir, M. Daud, S. Safeer [et al.] // *ACS Omega*. – 2022. – Vol. 7. – P. 16856–16865.
6. Facile Synthesis of Molybdenum Diselenide Layers for High-Performance Hydrogen Evolution Electrocatalysts / D. Vikraman, S. Hussain, K. Akbar [et al.] // *ACS Omega*. – 2018. – Vol. 3. – P. 5799–5807.
7. Eftekhari, A. Molybdenum diselenide (MoSe_2) for energy storage, catalysis, and optoelectronics / Ali Eftekhari // *Applied materials today*. – 2017. – Vol. 8. – P. 1–17.
8. Eda, G. Two-Dimensional Crystals : Managing Light for Optoelectronics / G. Eda, S. A. Maier // *CS Nano*. – 2013. – Vol. 7, № 7. – P. 5660–5665.
9. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides / Qing Hua Wang, K. Kalantar-Zadeh, Andras Kis [et al.] // *Nature Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 7. – P. 699–712.

10. Intercalation in two-dimensional transition metal chalcogenides : interlayer engineering and applications / G. Dibyendu, D. Pooja, K. Praveen // *Progress in Energy*. – 2022. – Vol. 4, № 2. – P. 022001.
11. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets / Manish Chhowalla, Hyeon Suk Shin, Goki Eda [et al.] // *Nature chemistry*. – 2013. – Vol. 5. – P. 263–275.
12. Unveiling ferromagnetism and antiferromagnetism in two dimensions at room temperature / Ravel de Moraes Telles Araujo, J. Zarpellon, D. H. Mosca // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2022. – Vol. 55. – P. 283003.
13. Advanced Strategies in Synthesis of Two-Dimensional Materials with Different Compositions and Phases / Yang Yang, Lin Jia, Dainan Wang [et al.] // *Small Methods*. – 2023. – Vol. 7. – P. 2201585.
14. Annealing Temperature Effect on the Surface Properties of the MoSe Thin Films / Jinhee Choi, Juyun Park, Jisoo Kang [et al.] // *Physical Status Solidi* – 2023. – Vol. 220, № 21. – P. 2300477.
15. Effects of Mo films prepared via different sputtering conditions on the formation of MoSe_2 during selenization / Yong-Jian Liu, Chang-Ying Ou, Chung-Hsin Lu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 747. – P. 621–628.
16. Effect of magnetron sputtering process parameters on the conductivity of thin metal film / Shuangjie Liu, Xingwang Li, Yongping Hao [et al.] // *AIP Advances*. – 2023. – Vol. 13. – P. 095326.
17. Influence of Radio Frequency Magnetron Sputtering Parameters on the Structure and Performance of Al and Al_2O_3 Thin Films / R. Ramos Blazqueza, F. Solís-Pomara, A. Fundorab [et al.] // *East European Journal of Physics*. – 2025. – Vol. 3. – P. 505–511.
18. Effects of RF Magnetron Sputtering Power on the Mechanical Behavior of Zr-Cu-Based Metallic Glass Thin Films / Tra Anh Khoa Nguyen, Nhat Minh Dang, Chi-Hang Lin [et al.] // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13, № 19. – P. 2677.
19. Bose, Sudhangshu *High Temperature Coatings* / Sudhangshu Bose. – Manchester : Elsevier Science & Technology Books, 2007. – P. 5–16.
20. Atomic Layer Deposition of MoSe_2 Using New Selenium Precursors / Raul Zazpe, Jaroslav Charvot, Richard Krumpole [et al.] // *FlatChem*. – 2020. – Vol. 21. – P. 100166.

¹Научно-практический центр
НАН Беларуси по материаловедению

²ГЦ «Белмикрoанализ» НТЦ ОАО «ИНТЕГРАЛ» –
управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»

³Пекинский Университет

Поступила в редакцию 18.03.2026