

УДК 539.23; 548.522

**СИНТЕЗ ГРАФЕНА И 2D ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (TMD) МЕТОДОМ CVD****Р. Е. Бейсенов^{1,2}, Е. Б. Алыбаев^{1,2}, Haixin Chang³, Wenfeng Zhang³, Мансуров З.А.²**¹Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы²Институт проблем горения, г. Алматы³Хуаджонский университет науки и технологий, Китай, г. Ухань
s.alybayev@gmail.com**Аннотация**

Целью данного обзора является представление общего понимания, состояния, а также современных проблем получения и применения графена и 2D дихалькогенидов переходных металлов (TMD). Приведены примеры параметров синтеза поликристаллического и монокристаллического графена методом химического парового осаждения (CVD). Рассмотрены процессы подготовки образцов и основные механизмы роста многослойных, однослойных пленок, а также монокристаллических, атомных структур. Проведен широкий анализ влияния параметров осаждения, в том числе прекурсоров, подложек, атмосфер и газовых потоков на качество формирования графена, а также других 2D материалов синтезируемых методом CVD. Приведены примеры CVD синтеза дихалькогенидов переходных металлов с использованием различного рода прекурсоров и методик. Рассмотрен механизм формирования зерен кристаллов TMD синтезируемых методами сульфуризации оксидов вольфрама и молибдена. Показано, что развитие CVD синтеза 2D материалов обусловлен с растущим спросом на высококачественные 2D материалы для различных областей применения, где тщательная контролируемость процесса роста критически важна. Из приведенного обзора можно сделать вывод, что полная контролируемость процесса роста 2D материалов методом CVD до сих пор не достигнута. Полное понимание влияния параметров эпитаксии имеет особое значение для реализации программируемого контроля роста методом CVD и выращивания высококачественных 2D материалов. Рассматриваются варианты создания 2D гетероструктур на основе графена и TMD. В заключении приведены краткие рассуждения о проблемах синтеза 2D-материалов методом CVD.

Ключевые слова: двумерные материалы, синтез, графен, дихалькогениды переходных металлов

Введение

Двумерные (2D) материалы, толщина которых составляет всего один атом, активно изучаются в последние годы. Они привлекают большое внимание благодаря своим уникальным свойствам и большим потенциалом применения в различных устройствах [1-8]. Контролируемый синтез двумерных материалов с высоким качеством и высокой эффективностью имеет важное значение для дальнейшего внедрения в крупномасштабное производство. Методы синтеза двумерных материалов в основном включают механическое расслоение, жидкофазный синтез и химическое осаждение из газовой фазы. Методом механического расслоения сыпучих материалов можно получить готовую продукцию самого высокого качества, однако будет иметь очень низкую эффектив-

ность. Такие методы как жидкофазный синтез, химическое расслоение, гидротермальные и тепловые реакции имеют высокую эффективность, однако размеры таких образцов, как правило, малы и их качество является относительно низким. Также трудно контролировать процесс синтеза по сравнению с механическим расслоением. Химическое осаждение из газовой фазы по сравнению с вышесказанными методами, предлагает компромисс между качеством и эффективностью, последовательностью и контролем над процессом. Эффективность намного выше, чем для механического расслоения, а также контроль качества лучше, по сравнению с жидкофазным синтезом. Поэтому в последнее время CVD был признан как более оптимальный метод получения высококачественных 2D материалов.

Как правило, CVD синтез 2D материалов включает в себя активированные химические реакции с участием прекурсоров в специально спроектированной среде. Таким образом, ключевыми факторами влияющие на качество 2D-

материалов являются: прекурсоры, температурные условия, атмосфера, подложки и катализаторы (при необходимости). На данный момент при помощи метода CVD были достигнуты значительные успехи в получении 2D-материалов. В данном обзоре кратко рассматривается синтез слоистых двумерных материалов таких как графен и дихалькогениды переходных металлов (TMD) методом CVD, сосредоточив внимание в основном на прекурсоры, условия синтеза и подложки. Основным достижением 2D структур будет подготовка большемерных и монокристаллических материалов, пути получения которых будут рассмотрены.

Синтез графена методом CVD

Со времен первого открытия в 2004 году и момента присуждения Нобелевской премии по физике в 2010 году, графен стал представлять большой интерес для научного сообщества [9]. Первый образец графена был получен путем расслаивания графита при помощи липкой скотч-ленты, который показывал ограниченную эффективность, несмотря на самое высокое качество и степень кристаллографического совершенства всех образцов. Далее разрабатывались другие методы получения графена с целью повышения его эффективности, такие как жидкофазное расслоение, восстановление оксидов графена, а также химическое осаждение из паровой фазы, который стал одним из основных. Однако из-за необходимости получения пленки атомной толщины, CVD синтез графена нуждался в тщательном исследовании процесса.

Предположительно на основе анализа теоретического моделирования и свидетельства экспериментальных результатов, механизм CVD синтеза графена похож на каталитическое формирование углерода при росте углеродных нанотрубок. Однако в случае с графеном, катализатор находится в виде тонкого слоя, а не зерен или капель как для углеродных нанотрубок [10, 11]. С помощью дополнительных манипуляций параметрами реакции, синтез графена предпочтителен для углеродных нанотрубок. Для CVD синтеза графена в качестве катализатора отмечают переходные металлы, такие как медь-Cu и никель-Ni [12, 13], а также некоторые редкоземельные металлы, например рутений-Ru [14], благородные металлы (платина-Pt) [15], другие

металлы или даже их соединения. Однако переходные металлы считаются наиболее эффективными катализаторами, особенно после модификации предварительных реакций или с определенными ориентациями кристалла, и являются относительно дешевыми по сравнению с благородными и редкоземельными металлами [16]. Переходные металлы могут работать как синтезирующие подложки, так и катализаторами, они легко снимаются для получения свободностоящего графена без ущерба для целостности растущего графена. Следует отметить, что механизмы CVD роста графена на Cu и Ni используемых в качестве катализаторов различны. Маркировка изотопа углерода подтвердила, что эпитаксиальный рост графена на медных катализаторах является процессом адсорбции поверхности, в то время как рост графена на никелевой основе является диффузией с последующим разделением и осаждением углерода на поверхности [17].

Поликристаллический CVD графен

Самые ранние доклады осаждения тонких графитовых материалов путем CVD начинаются с 1970-х годов [18-20]. Тем не менее, первый успешный синтез многослойных пленок графена (около 30 слоев) был опубликован Soman и соавт., которые провели осаждение с помощью CVD и никелевых пленок в качестве подложки, камфору использовали в качестве газообразного реагента (рисунок 1а) [13]. Эта работа убедительно продемонстрировала эпитаксиальный рост слоистых графеновых пленок, и дала множество возможностей для работ по дальнейшему уменьшению толщины. После этой работы, сосредоточив внимание на прекурсоры, подложки, катализаторы, температуру и атмосферу, было предпринято много усилий для оптимизации роста графеновых пленок. Reina и соавт. удалось уменьшить толщину синтезированного графена до многослойного уровня [21]. Ni пленку (500 нм) испаряли на подложку SiO₂/Si в качестве катализатора. После редукивного отжига, многослойный графен осаждали на подложку при 900-1000°C при 5-25 см³/мин подачи метана и 1500 см³/мин водорода в качестве газа носителя, процесс проводился при атмосферном давлении. Синтезированный графен состоял из 1-12 слоев с одно или двухслойными пленками толщиной слоя до 20 мкм. Приготовленная пленка графена могла выдержать несколько этапов обработки без ущерба для структурной

целостности. В другой работе Pollard и соавт., продемонстрировали рост путем CVD, однослойного графена на тонкой Ni пленке выпаренного на подложки SiO₂/Si [22]. При этом Ni пленку наносили на подложки SiO₂(300 нм) / Si (100) методом сублимации при давлении 10⁻⁴-10⁻⁵ Па. Свободно расположенные однослойные графеновые пленки были получены путем вытравливания Ni пленки.

Одним из наиболее важных достижений в области роста однослойного графена было опубликовано в 2009 году. В работах Li и соавт., были синтезированы большеразмерные графеновые пленки на медной фольге методом CVD [23]. Выращенные графеновые пленки были в основном однослойной толщины, менее 5% двух- трехслойные (рисунок 1 б). В этой работе метан и водород применялись в качестве источников газа, а также медные под-

ложки из фольги были последовательно удалены путем обработки в растворе нитрита железа для получения отделенных графеновых пленок. Процесс химического травления для удаления подложек стал широко применяться, так как он способствует сохранению химической стабильности графена при избежании появления дефектов, вызываемых микромеханическим отшелушиванием и позволяет легко переносить на специальные подложки или пленки для строительства гетероструктур. Для получения равномерного монослоя графена большого размера, целесообразно выборочно удалять два-три слоя графена. В работе Fang и соавт., продемонстрировано, что двух/трех-слойный графен был селективно удален с углеродно-абсорбирующей фольги W, заключенной в медной фольге в то время как монослой графена оставался неповрежденным [24].

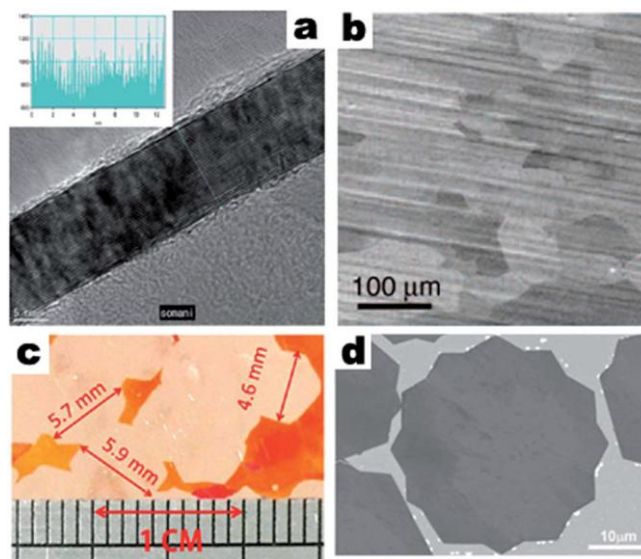


Рис. 1 (а) (ТЭМ) изображение и рисунок интенсивности вдоль отмеченной линии (вставка) синтезированной графеновой пленки[8];
(б) (СЭМ) изображение CVD синтеза однослойной графеновой пленки[18];
(с) оптическое изображение синтезированного однолистого графена на медной фольге[36];
(д) (СЭМ) изображения CVD синтезированных монокристаллических двенадцатигранных графеновых зерен на меди [13]

По сравнению с однослойным графеном, двухслойный графен имеет настраиваемую запрещенную зону, которая может быть полезна при изготовлении электронных и оптических устройств [25].

Lee и соавт. подготовили микроэлектронный двухслойный графен методом CVD и метана [26]. Ключевым фактором в этой работе было контролирование скорости охлаждения, приблизительно до 18 К мин⁻¹. Двухслойное покрытие составило 99 %, и ме-

тод был легко масштабируемым. Другой путь синтеза двухслойного графена является эпитаксиальный рост однослойного графена на другой слой.

Yan и соавт. продемонстрировали послойный эпитаксиальный синтез двухслойного графена из газовой фазы [27]. Второй слой графена выращивали на медной фольге, которая уже имела осажденный слой графена. Тем не менее, было достигнуто только 67% целостности покрытия двухслойного графена, что

требовало дальнейшего исследования. К тому же для осаждения путем CVD, одного или двухслойного графена, важно также получение контроля над количеством слоев.

В публикации Gong и соавт., контролировали слоистость графена в пределах 1-10 слоев путем регулирования потока водорода, толщины осажденного никелевого катализатора, температуры роста и времени [28]. Но получение равномерного графена с последовательным количеством слоев по-прежнему остается сложной задачей. В другой работе был реализован высокий контроль над параметрами, включая температуру, время осаждения, общий поток и давление газа, что дало возможность контролировать рост слоев графена.

Ту и соавт. путем точного контроля параметров, понизили рост слоев в пределах от семи до одного [29]. Для каталитического роста графена путем CVD, необходим сложный переход от металла к рабочим подложкам. Таким образом, было предпринято много усилий для нанесения графеновых пленок на реальные рабочие подложки без каких-либо катализаторов. Shang и соавт. использовали метод микроволнового плазмохимического осаждения из паровой фазы (MPCVD) для роста многослойного графена на кремниевых подложках [30]. В работах Hwang и соавт., синтезировали однослойный графен на сапфировых подложках с помощью ван-дер-ваальсовской эпитаксии путем CVD [31]. Хотя температура осаждения составляла около 1400°C, однослойный графен р-типа и n-типа был получен путем изменения парциального давления метана. Wang и соавт. показали несколько иной метод, однослойные графеновые пленки были синтезированы с помощью CVD на основе h-BN, выращенных на медной фольге [32].

В работах Chen и соавт., продемонстрирован свободный от катализаторов рост монокристаллического графена на различных диэлектрических подложках, таких как $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ и сапфире [33]. Метод CVD был почти равновесным, в результате чего в монокристаллической графеновой структуре с качеством близкому катализируемому листу металла, но с небольшим размером листа, всего 11 мкм.

Монокристаллический CVD графен

Большая часть синтезированного графена методом CVD - это поликристаллический

графен, который показывает намного худшие эксплуатационные свойства по сравнению с отслаиванием графена от графита. Считается, что границы зерен в поликристаллических графенах являются основной причиной неполноценности. По этому, многие усилия были посвящены управляемому и высококачественному синтезу монокристаллического графена. Общий подход состоит в модификации подложек и пленок катализаторов, как правило, путем отжига в атмосфере водорода при более высокой температуре, чтобы способствовать росту зерен и ослаблять обыкновенное осаждение. Более крупные зерна будут побуждать меньшие границы зерен, что таким образом, приведет к улучшению эксплуатационных характеристик. Применение монокристаллических подложек или катализаторов в эпитаксиальном росте графена путем CVD, позволит получить монокристаллический графен [34], хотя коммерчески доступные монокристаллические и катализаторные пленки слишком дороги для широкого применения.

В последнее время осаждение монокристаллического графена было успешно выполнено на коммерческих подложках переходных металлов, таких как медная фольга. Власюк и соавт. опубликовали работу где большой монокристалл графена был выращен с помощью процесса CVD в атмосфере водорода, метана и аргона с медной фольгой в качестве подложки и катализатора, водород был использован в качестве со-катализатора [12]. За счет изменения парциального давления водорода и метана, был получен вполне определенный и совершенный монокристаллический графен. Размер полученного графена составляет около 10 мкм, а графен показал слабую привязанность с подложкой из медной фольги, которые извлекались последовательным травлением подложек для дальнейшего изготовления опытных образцов. В другой работе Wu и соавт., удалось повысить эффективность монокристаллического графена на медной фольге, синтезированного методом CVD и использованием точечной сетки из полиметилметакрилата (ПММА) нанесенной на медную фольгу [35]. Структурирование поверхности медной фольги ПММА проводилась на спинере, далее она была высушена и отожжена в реакторе, при высокой температуре в атмосфере аргона, метана и водорода. После завершения процесса CVD, образец дополнительно покрывался слоем ПММА, слои графена располо-

женные на медной фольге сохранялись, далее подложка удалялась химическим травлением. Размер таких зерен графена составил около 10 мкм. Аналогичным образом, при атмосферном давлении, Robertson [36] и Warner синтезировали шестиугольные домены монокристаллических графенов при помощи CVD, медной подложки и водорода в качестве сокатализатора. Полученный образец был монокристаллическим многослойным графеном. Эффективность при увеличении размеров выращиваемых графеновых листов также является интересным пунктом.

Li и соавт., глубже изучили вышеуказанные технические пути [37]. При низком давлении и продолжительном времени роста, были получены крупные зерна графена размером 0,5 мм. Медные пластины использовались в качестве подложек, предлагая большие участки при осаждении графена. В работах Wang и соавт. также подготовили монокристаллические графеновые структуры с субмиллиметровым размером с помощью APCVD [38]. Chen и соавт. подавляли потери на испарение меди в процессе CVD синтеза монокристаллического графена, и получили листы графена с размерами до 2 мм [39]. В этой работе, процесс CVD был запущен под низким давлением, и если процесс осаждения продолжался достаточно долго, то подложка меди могла пострадать от испарения во время осаждения из-за высоких температур. Стоит отметить, что контроль давления в камере CVD может привести к росту монокристаллов. Yan и соавт. получили монокристаллический графеновый лист размером 2,3 мм с помощью контроля давления в камере CVD [40]. При этом давление в камере обработки предварительного осаждения на подложке катализаторе, процессы осаждения и охлаждения были модифицированы. Кроме контроля давления в камере, при управлении источником углерода смогли также спровоцировать рост монокристаллического графена большого размера. В своих работах Gan и соавт. синтезировали большие структуры монокристаллического графена, деликатно управляя потоком водорода на протяжении всего процесса [41]. Важнейшим шагом был отжиг медных подложек в атмосфере Ag перед процессом обработки предварительного осаждения в атмосфере Ar/H₂. Отжиг индуцированного мягкого окисления обеспечил уникальные стороны зародышеобразования или за-

травливания для CVD роста монокристаллического графена. При длительном времени осаждения были получены монокристаллические графеновые листы размером до 5,9 мм (рисунок 1с). Zhou и соавт. также продемонстрировали аналогичные результаты [42]. Они систематически изучали отжиг в атмосфере аргона перед редуцированной термообработкой, низкое давление в камере и высокие молярные соотношения водорода/метана более чем 1000 см³/мин, и показали значительное снижение плотности зародышеобразования при проведении процесса CVD. Размер полученных монокристаллических однослойных структур графена составлял 5 мм, а размер получающихся монокристаллических двухслойных графеновых структур составлял 300 мкм. Эти работы проводились на металлических подложках. В работах Lee и соавт. были подготовлены микроэлектронные однослойные монокристаллические графены на эпитаксиальных пленках Ge осажденных на кремниевых пластинах [43]. Монокристаллический монослойный графен достиг размера пластины в 2 дюйма.

Источник углерода газовый прекурсор метан, применяется в вышеуказанных работах по синтезу графена, однако он не является единственным кандидатом. Wu и соавт. показали, что при нагревании полистирола галогеновой лампой, источником углерода можно легко манипулировать [44]. Даже в CVD процессе при атмосферном давлении, может быть синтезирован монокристаллический, графен с размерами до 1,2 мм. Эта работа не только продемонстрировала правдоподобие изменения исходного углеродного сырья для получения большого монокристаллического графена, но также показала новый тип прекурсора кроме газообразного метана. Хуе и соавт. также сообщили о росте осаждения из газовой фазы монокристаллического графена с пиридином в качестве прекурсора, которые приводит к легированию азотом во время синтеза [45]. Такие методы CVD осаждения с не газообразными прекурсорами имеют преимущество в значительно более низкой температуре осаждения, но по-прежнему необходима предварительная обработка подложки или катализатора при высоких температурах. В то же время, за прямой индикацией и точным контролем потока прекурсора трудно уследить. Следовательно, газообразные прекурсоры, такие как метан, до сих пор являются наиболее подходящие ис-

точники углерода в синтезе монокристаллического графена с помощью метода CVD.

Как известно, большинство процессов CVD осаждения необходимо проводить при температуре ниже точки плавления меди. Тем не менее, в нескольких работах использовали температуру в камере выше точки плавления меди, что способствовало росту относительно больших листов монокристаллического графена. Wu и соавт. подняли температуру осаждения до температуры выше точки плавления меди [46], и тем самым увлажнили медью фольгу Mo как подложку и расплавили медь в качестве катализатора, субмиллиметровый размер монокристаллических графеновых структур был получен при атмосферном давлении. В другой работе Geng и соавт. продемонстрировали рост меньших, но более плотных монокристаллических графеновых чешуек [47]. В своей работе, контроль над размером и эффективностью монокристаллических графеновых хлопьев был получен путем регулирования температуры и парциального давления струи газа метана. Они продемонстрировали контролируемый синтез из двенадцати остроконечных графеновых зерен (TPGG) на топленной медной пленке и вольфрамовым основанием в качестве подложки (рисунок 1d) [48]. Синтезированный TPGG был монокристаллическим, морфологию контролировали путем изменения запитки запаса углерода. Плавление и застывание подложки до начала процесса CVD достигает аналогичного эффекта, как сохранение подложки в расплавленном состоянии. В другой работе, Mohsin и соавт., расплавили и пересадили пленку меди на вольфрамовую подложку путем последовательного повышения и понижения температуры для получения гладкой поверхности и минимальной неравномерности поверхности [49]. При значительно сниженной плотности кристало-образований и при высокой температуре CVD роста графена, на данном виде меди были получены миллиметровые графеновые хлопья монокристаллического размера с четко определенными гексагональными фигурами. Восстановительная процедура меди была необходимо еще для подавления других неровностей медного катализатора.

Большинство монокристаллических графенов синтезируемых при помощи CVD являются однослойными, особенно большого размера. Рост крупного и имеющего несколько слоев монокристаллического графена остается

серьезной проблемой. Yan и соавт., продемонстрировали CVD рост двух и трех слойных графеновых монокристаллов, в которых вращение межслойных графеновых монокристаллов индуцировали шагами кристалообразований графена на медной фольге во время синтеза [50]. Предварительные процедуры CVD были продлены до 7 часов, до достижения необходимой поверхности меди.

Механизм формирования графена в процессе CVD синтеза

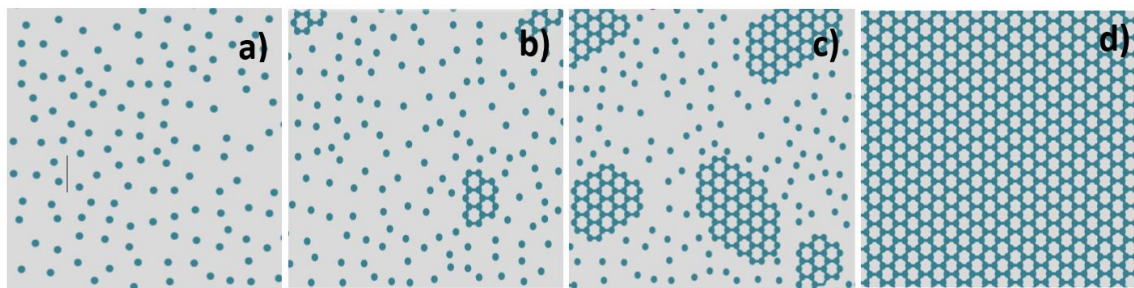
CVD синтез моно и поликристаллического графена, это две процедуры схожие во многих аспектах [40]. На рисунке 2 показан механизм роста и формирования графена на поверхности медной фольги, который включает адсорбцию атомов углерода, образование островков, объединение отдельных островков графена без дефектов на границах. Тем не менее, есть несколько ключевых факторов которые отличают рост монокристаллического графена [51]. Во-первых, подавление преждевременных кристалообразования обеспечивает пространство для роста монокристаллического графена.

При предварительном осаждении, восстановительная обработка обычных подложек (медь) устраняет примеси, оксиды, остроконечные пики, дефекты и другие структуры из подложек, что способствует благоприятному зарождению графена. Во-вторых, за счет частичного снижения давления метана в общем потоке газа, концентрация прекурсоров углерода будет достаточно низкой, что будет способствовать благоприятному росту монокристаллов графена. В-третьих, параметры осаждения можно регулировать таким образом, что зерна монокристаллического графена вырастают до относительно большого размера, но без укладки друг на друга. Параметры включают в себя давление в камере, температуру, порядок нагрев и охлаждение, время осаждения и скорость общего потока газа.

Многие исследования указывают на особую роль кислорода в процессе монокристаллического графена роста методом CVD. Работы Gan и соавт. показали, что с помощью мягкого окисления медной подложки перед отжигом, можно получить наночастицы меди подходящего размера (рисунок 3b) [41]. Наночастицы меди способствовали зарождению и росту больших монокристаллов графена. В

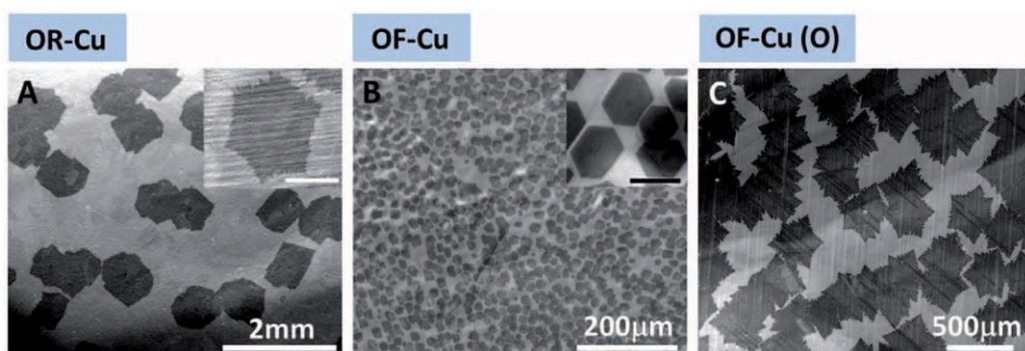
этой работе, начало окисления было идентифицировано как микроскопическое количество кислорода в газовом потоке Ar или остаточного кислорода в камере CVD. Нао и соавт. про-

водили детальное исследование влияния кислорода во время CVD синтеза графена (рисунок 3с) [52].



- a) адсорбция атомов углерода на поверхности,
b) формирование графеновых островков с одинаковой ориентацией
c) объединение отдельных островков графена без дефектов на границах
d) полноценный слой монокристаллического графена

Рис. 2 Схематическое изображение механизма роста графена методом CVD



- OR-Cu (a) медная подложка с низкой чистотой;
OF-Cu (b) высокочистые медные подложки;
OF-Cu (O) (c) высокочистые медные подложки при воздействии кислорода до начала осаждения графена [52]

Рис. 3 Влияние кислорода на плотность зародышеобразования и формы доменов графена на различных типах медных подложек

Различные концентрации кислорода на поверхности медной подложки, были изучены путем использования медной фольги с различными классами чистоты, изменяя давление водорода во время восстановительной очистки и воздействия чистого кислорода перед ростом графена в камере.

Исследования показали, что кислород на поверхности медных подложек способствует уменьшению концентрации активных центров путем поверхностной протравки, и таким образом подавляет ранние зародышеобразования и способствуя росту монокристаллической графеновой структуры. Magnuson и соавт. предложили новый взгляд на роль кислорода в

процессе окисления медных подложек [53]. Преднамеренно окисляя медные подложки, был сформирован слой оксидов меди, которые разлагаются в ходе последующих процессов отжига и синтеза, тем самым устраняя остаточный углерод с подложки.

Такое поведение называют «самоочищением». Существует также и другие превосходные исследования наблюдения роста графена [54]. Тем не менее, необходимо более глубокое понимание влияния кислорода, чтобы понять полную роль и механизм атомов кислорода при достижении превосходного контроля над процессом.

CVD синтез 2D TMD

Благодаря своим уникальным электронным и оптическим свойствам дихалькогениды переходных металлов (TMD) являются фундаментально и технологически интригующими материалами. Поведение TMD при различной толщине атомарных слоев очень разнообразно, они показывают изолирующие, полупроводниковые, металлические, а также сверхпроводящие свойства. Уменьшение укладки атомных слоев TMD приводит к появлению новых свойств, индуцированных эффектом квантовых ограничений. Схожие с графеном, одно- и многослойные 2D TMD наноструктуры могут быть получены путем «top-down» (сверху вниз) методом механического расслоения, а также процессом снизу вверх (bottom-up) при использовании метода химического осаждения из паровой фазы (CVD). Задачами при получении TMD методом CVD, является рост одного или нескольких атомных слоев с монокристаллической структурой. Попытки управления свойствами атомных слоев и получение монокристаллической структуры позволит повысить производительность по сравнению с их поликристаллическими аналогами, тем самым улучшить применение их во многих устройствах.

Синтез TMD методом CVD начался еще в 1988 году, когда Hofmann продемонстрировал осаждение MoS_2 и WS_2 на различных подложках с помощью метода MOCVD [55]. В работах, MoS_2 и WS_2 были выращены на различных подложках, таких как диэлектрические/оптические материалы (стекло, кварц, LiF, MgO и слюда), использовались благородные металлы/проводники (Mo, Au, Pt, Al, Cu и сталь) и переходные металлы. Газами-прекурсорами молибдена и вольфрама были соединения с гексакарбонилем, соответствующим переходным металлам прекурсором была испаренная сера или газ сероводорода. Тем не менее, полученные пленки были обычной толщины. Для получения атомной толщины монослоев, были разработаны несколько CVD методов. Liu и соавт. сообщили о процессе двухступенчатого термолитиза [56], в котором тио-молибдатом аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$ покрывали подложку и преобразовывали в MoS_2 отжигом при 500°C , в атмосфере Ar/H_2 с последующим сульфурованием при 1000°C с использованием паров серы наряду с газом Ar. Анализ ТЭМ

высокого разрешения показал, что толщина MoS_2 трехслойная и пленки могут быть легко перенесены на другие произвольные подложки. Процесс сульфуризации с парами серы значительно повышает степень кристалличности MoS_2 . В другой работе, многослойные TMD были получены с помощью обычных процессов CVD. Zhan и соавт., сообщили о CVD синтезе большого многослойного MoS_2 на основе сульфуризации металлических пленок Mo (рисунок 4 а) [57]. Тонкий слой пленки Mo наносился на SiO_2 с использованием электронного лучевого испарителя перед помещением в реактор печи CVD. Пары серы были получены путем нагревания порошковой серы. Размер выращенной пленки MoS_2 зависило от размеров подложек, а толщина MoS_2 зависило от толщины пленок Mo, нанесенных на подложки.

Помимо обычных сложных прекурсоров, также могут быть применены оксиды переходных металлов в качестве прекурсоров. Lee и соавт. с помощью метода CVD синтезировали MoS_2 толщиной в несколько слоев [58]. В работе, MoO_3 был восстановлен затем сульфидирован в MoS_2 при помощи процесса сульфуризации. Процедуры предварительного осаждения на подложках SiO_2 были применены для содействия росту атомных слоев MoS_2 . Тем не менее в проделанных работах, полный охват подложек синтезируемым материалом по-прежнему остается сложной задачей. Liu и соавт. продемонстрировали более тщательный вариант этой методики [59], где была использована трехзонная печь с более длинной реакционной зоной и стабильной температурой, а также возможностью регулировать расстояния между источником серы и MoO_3 без ущерба температурной зоны (рисунок 4 б). Синтезированный MoS_2 показал мощный потенциал в газовом и химическом зондировании. Najmaei и соавт. Модифицировали этот метод через гидротермальное синтезированное наноленты MoO_3 выступающие в качестве источника Mo [60]. При изменении количества нанолент MoO_3 наносимых на подложки, был осуществлен контроль над прекурсором молибдена и получения атомных слоев. В другой работе, McCreary и соавт. вырастили монослойные пленки MoS_2 на графеновых подложках [61]. В этом исследовании, прекурсором в качестве источника молибдена ис-

пользовался MoCl_5 , который отличался от большинства других работ. Пленки MoS_2 с одним-, двум- или тремя слоями были получены за счет изменения объема MoCl_5 . Huang и соавт. подготовили монослой WSe_2 большого размера на сапфировых подложках методом CVD, где WO_3 и Se применяли в качестве пре-

курсоров. CVD синтез проводили в смешанных газовых потоках Ar и H_2 , который оказывал содействие активации реакций между Se и WO_3 , при относительно низкой температуре 750°C и тем самым был получен непрерывный монослой пленки WSe_2 .

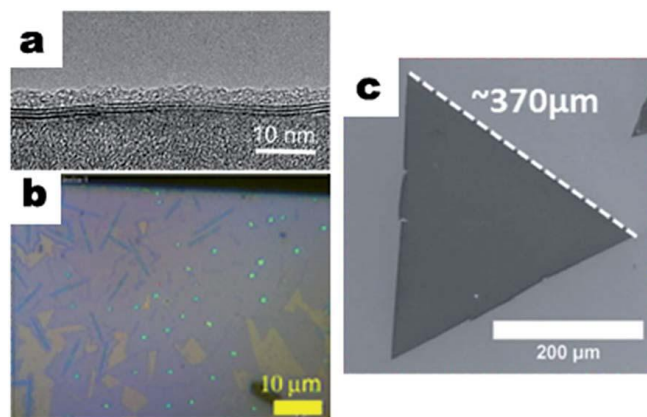


Рис. 4 (а) ТЭМ изображение роста CVD многослойного MoS_2 [57];
(b) изображение оптического микроскопа синтеза CVD однослойного MoS_2 , [59];
(с) РЭМ изображение синтеза CVD монокристаллического WS_2 nanosheet [66]

На сегодняшний день CVD осаждение монокристаллических TMD по-прежнему является большой проблемой, монокристаллические TMD слои или их размерности до сих пор относительно малы по сравнению с монокристаллическими графеновыми слоями. Тем не менее, в последнее время были достигнуты некоторые успехи в CVD осаждении монокристаллических 2D TMD с областями больших размеров. Для выращивания монокристаллов TMD, основным решением по-прежнему является уменьшение плотности зародышеобразования с получением более крупных доменов/зерен, а также возможность контроля процесса роста для получения отдельных доменов, которые имеют меньшую форму или с отсутствием взаимодействия на границах. Laskar и соавт. продемонстрировали рост CVD монокристалла MoS_2 с большим размером поверхности с ориентацией (0001) [62], где сапфир (Al_2O_3) использовался в качестве подложки. Весь процесс CVD был основан на сульфуризации с использованием паров серы на осажденные тонкие пленки молибдена. Управляя временем сульфуризации, были получены высококачественные пленки MoS_2 и были подтверждены плоскостными изображениями селективной области дифракционных картин. Однако, полученные пленки были от-

носительно толстыми, чем препятствовали дальнейшему применению.

Wang и соавт. продемонстрировали осаждение монокристаллических чешуек MoS_2 , методом послойной сульфуризации [63]. Процесс был основан на все том же преобразовании MoO_3 в MoS_2 путем обработки парами серы. В некоторых исследованиях в процесс были внедрены частицы MnO_2 для вступления в реакцию с избытком серы. Следует отметить, что подложки были размещены ниже по потоку MoO_3 , а не на нем, как в большинстве случаев. Путем регулирования параметров осаждения, слои высокоориентированных хлопьев MoS_2 могут быть отрегулированы по толщине до одно-, двух-, трех и четырех слоев. В своей работе Van der Zande и соавт. методом CVD подготовили однослойные монокристаллические наноструктуры MoS_2 с размерами до 120 мкм [64]. Процесс проводился при атмосферном давлении в газовом потоке N_2 в ходе которого был получен высокий результат при помощи сверхчистых подложек и чистых прекурсоров.

Процессы сульфуризации оксидов или же тонких слоев переходных металлов также могут быть применены и к другим TMD материалам. Zhang и соавт. продемонстрировали CVD синтез однослойных монокристаллических наноструктур WS_2 на подложках сапфира

с использованием WO_3 и S в качестве прекурсоров [65]. Процесс синтеза проводили при низком давлении, температуре $\sim 900^\circ\text{C}$ на протяжении 60 минут, полученные образцы являлись однослойными монокристаллическими наноструктурами WS_2 с размером до 50 мкм. Тем временем Rong и соавт., продемонстрировали CVD синтез больших монокристаллических доменов WS_2 (рисунок 4 с) [66]. Контролируя время и концентрацию серы, применяемой до и во время процесса CVD, были получены монослойные домены WS_2 с размерами до 370 мкм, которые были видны невооруженным глазом. Обработка предварительного осаждения WO_3 серой была реализована путем нагревания серы за 15 минут ранее достижения определенной температуры нагрева WO_3 . Следует также отметить, что, нанесение ароматических молекул на подложки, как например затравливание ускорителя катализа, благоприятствуют синтезу больших однослойных монокристаллических TMD. Например, Ling и соавт. продемонстрировали благоприятный рост крупных монокристаллических монослоев TMD через нанесение на подложку затравливания ускорителя катализа [67].

Помимо упомянутых выше материалов, гетероструктуры на основе TMD материалов привлекают большой интерес. Первый принцип вычисления сдвига зоны показывает, что

определенные виды монослоев TMD на основе гетероструктур с выстраиванием зоны II типа будет вполне подходящим для применения в области фотовольтаики, оптоэлектроники, преобразовании энергии и хранении [68]. Помимо выстраивания зоны II типа, гетероструктуры на основе однослойных TMD и графена с барьерами Шоттки также были исследованы с помощью теоретических расчетов. Bernardi и соавт., теоретически показали, что двухслойные солнечные элементы графен/ MoS_2 толщиной 1 нм могут достигать более 1% эффективности преобразования энергии [69]. Эти теоретические работы показали, что двухслойные структуры из TMD/TMD или графен/TMD могут быть перспективными в различных устройствах. Есть несколько таких экспериментальных работ по созданию гетероструктур на основе TMD. В своей работе Huang и соавт., продемонстрировали латеральные гетероструктуры в один слой с использованием тонких пленок $MoSe_2$ - WSe_2 [70]. Процесс синтеза заключался в выпаривании и осаждении высокочистой смеси $MoSe_2$ и WSe_2 используя H_2 в качестве газаносителя (рисунок 5). Duan и соавт. разработали систему CVD синтеза, которая позволила на месте разъединять твердые источники [71].

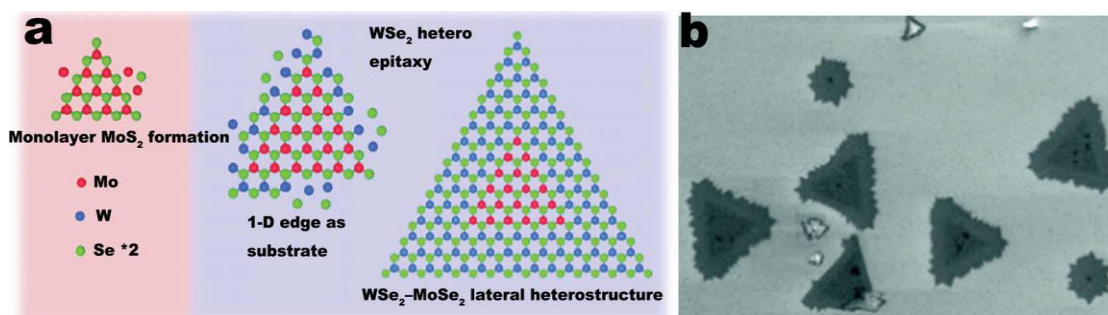


Рис. 5 (а) Схематическое изображение процесса роста латеральных гетероструктур WSe_2 - $MoSe_2$ в камере CVD; (б) РЭМ изображение латеральное гетероструктур WSe_2 - $MoSe_2$ [70]

Путем последовательного испарения и осаждения элементов WS_2 и WSe_2 , были получены латеральные гетероструктуры WS_2 - WSe_2 , при высоких температурах и атмосферным давлением с интенсивным потоком аргона. Кроме того, используя ту же систему, они также продемонстрировали синтез одно- и многослойных латеральных гетероструктур MoS_2 - $MoSe_2$.

В качестве прекурсора молибдена был применен MoO_3 , порошки S и Se последова-

тельно испаряли и подвергали взаимодействию с MoO_3 для получения латеральных гетероструктур MoS_2 - $MoSe_2$. Таким же путем, Zhang и соавт. продемонстрировали CVD синтез латеральных гетероструктур TMD путем непрерывного синтеза [72].

Монокристаллы WS_2 размером более 20 мкм выращены в работе [73]. На рисунке 6 показаны различные формы зерен WS_2 , выращенных на поверхности SiO_2 методом CVD при различных условиях. Был изучен

фотолюминесценция и спектр комбинационного рассеяния зерен WS_2 различной формы, было обнаружено, что все кристаллы WS_2

монослойны и имеют ширину запрещенной зоны $\sim 1,96$ эВ (Рисунок 7).

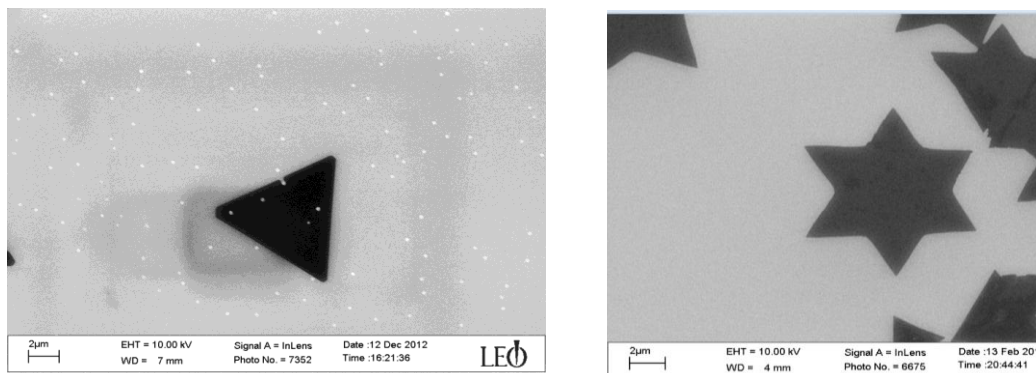


Рис. 6 – СЭМ изображения различных форм зерен WS_2 , выращенных методом CVD на SiO_2 . [73]

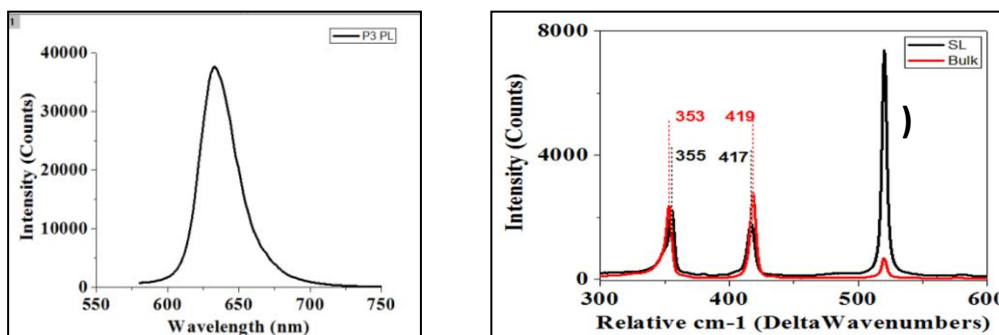


Рис. 7 (а) Ширина запрещенной зоны WS_2 определяется силой сигнала фотолюминесценции равной $\sim 1,96$ эВ. (б) Раман спектр слоя WS_2 [73]

Спектры Рамана показывают, что недалеко от центра всех зерен, есть небольшая область с разностью спектров комбинационного рассеяния и слабой фотолюминесценции. Мы обнаружили, что зерна монокристаллов WS_2 синтезированных методом CVD имеют треугольную форму, в то время как все другие формы наклонных и зеркальных двухзеренных структур, что и в случае одиночных кристаллических зерен MoS_2 . [74]. Различные формы зерен WS_2 могут быть синтезированы в соответствии с условиями роста CVD. Тем не менее, рост наклонных и зеркальных двухзеренных структур во многом зависит от подготовки поверхности подложки SiO_2 [73].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что метод зернового роста монокристаллических массивов 2D TMD возможно, при непосредственном контроле процесса нуклеации в течение начального роста пленок 2D TMD, для сведения к минимуму образование центров кристал-

лизации в случайных местах и формированию наклонных и зеркальных структур зерен.

Графен и 2D гибридные гетероструктуры TMD

Графен и 2D TMD могут быть объединены в гибридные гетероструктуры путем переноса слоев графена синтезированных на медной подложке на слой 2D TMD, при использовании метода переноса слоя с участием PMMA. Используя травление с формой конкретной конструкции, 2D гетероструктурные устройства и интегральные схемы в масштабе пластины показаны в работе [75]. Однако, в публикации, не представлены данные об однородности и воспроизводимости характеристик устройства. Вполне вероятно, что электрические характеристики этих устройств уязвимы от негативного эффекта границы зерна и в связи с этим имеют низкую однородность и воспроизводимость.

Возможным решением этой задачи будет перенос этих больших единичных зерен графена на подложку с уже синтезированными на ней монокристаллическими зернами TMD с размерами от 10 до 20 мкм. С гораздо большими размерами зернами графена, способными полностью охватывать некоторые из зерен TMD для образования монокристаллической гибридной гетероструктуры вполне осуществимо. Даже при условии не технологичного процесса, это быстрый подход к достижению к структуре монокристаллический графен/2D TMD гибридная гетероструктура без негативных последствий границы зерна. Скорее всего, полученные результаты позволят сравнить качество производительности монокристаллических и поликристаллических гетероструктур.

Заключение

В ходе проделанного обзора был рассмотрен процесс роста двумерных материалов методом CVD, сосредоточив внимание на двух типах 2D материалов: графен и TMD. Рассмотрены процессы подготовки и основные механизмы роста многослойных, однослойных пленок и монокристаллических атомных структур. Значительного успеха удалось достигнуть в понимании влияния параметров осаждения, в том числе прекурсоров, подложек, атмосфер и газовых потоков на формирование 2D структур. Развитие CVD синтеза 2D-материалов обусловлено с растущим спросом на высококачественные 2D материалы в различных областях применения, где тщательная контролируемость процесса осаждения критически важна. Тем не менее, такая контролируемость над процессом осаждения до сих пор еще не достигнута. Полное понимание влияния параметров эпитаксии имеет особое значение для реализации программируемого контроля роста методом CVD и выращивания высококачественных 2D материалов и структур. Синтез больших монокристаллических 2D материалов с качеством, сопоставимым с теми, которые получают с помощью метода механического расслоения, по-прежнему нуждаются в исследовании. Что касается процесса CVD, ключевыми факторами для получения больших монокристаллических 2D материалов являются подавление непредусмотренных кристаллообразований и обеспечение безупречного роста монокристаллов. Подавление кристаллообразований может

быть реализовано путем тщательной очистки и сглаживания подложки, усреднения концентрации прекурсоров, а также проведение процесса при более высоких температурах. Обеспечение безупречного процесса роста может быть достигнуто за счет оптимизации температуры, давления и потока газа, где возможно медленный рост требует большего времени, чем обычное осаждение. Из сделанного обзора можно предположить, что получение крупно-размерных монокристаллических 2D материалов, исследование контролируемого CVD роста гетероструктур на основе 2D материалов, а также интеграция роста 2D материалов получаемых методом CVD уже ожидается в ближайшем будущем.

Литература

1. L. Britnell, R.M. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B.D. Belle, A. Mishchenko, Y.J. Kim, R.V. Gorbachev, T. Georgiou, S.V. Morozov, et al., Strong Light-Matter Interactions in Heterostructures of Atomically Thin Films, *Science* 340, (2013), Issue 6138, pp1311-3014.
2. W.J. Yu, Y. Liu, H. Zhou, A. Yin, Z. Li, Y. Huang, X. Duan, Highly efficient gate-tunable photocurrent generation in vertical heterostructures of layered materials *Nat. Nanotechnol.* December 2013, Volume 8. No 12. P. 952.
3. S. Das, R. Gulotty, A.V. Sumant, A. Roelofs, All Two-Dimensional, Flexible, Transparent, and Thinnest Thin Film Transistor, *Nano Lett.* 14. (2014). P.2861.
4. L.S. Oriol, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, A. Kis, *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 497.
5. A. Abderrahmane, P. Ko, T.V. Thu, S. Ishizawa, T. Takamura, A. Sandhu, *Nanotechnology* 25 (2014) 365202.
6. N. Huo, S. Yang, Z. Wei, S. Li, J. Xia, J. Li, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5209.
7. G. Cunningham, D. Hanlon, M. Niall, G. Duesberg, J.N. Coleman, *Nanoscale* 7 (2015) 198.
8. S. Yang, S. Tongay, Y. Li, Q. Yue, J. Xia, S. Li, J. Li, S. Wei, *Nanoscale* 6 (2014) 7226.
9. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, 2004, 306, 666–669.
10. E. S. Penev, V. I. Artyukhov, F. Ding and B. I. Yakobson, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 4956–

4976.

11. X. Zhang, H. Li and F. Ding, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 5488–5495.

12. I. Vlassiounk, M. Regmi, P. Fulvio, S. Dai, P. Datskos, G. Eres and S. Smirnov, *ACS Nano*, 2011, 5, 6069–6076.

13. P. R. Somani, S. P. Somani and M. Umeno, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 430, 56–59.

14. W. Feng, S. Lei, Q. Li and A. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 24858–24864.

15. T. Gao, S. Xie, Y. Gao, M. Liu, Y. Chen, Y. Zhang and Z. Liu, *ACS Nano*, 2011, 5, 9194–9201.

16. C.-M. Seah, S.-P. Chai and A. R. Mohamed, *Carbon*, 2014, 70, 1–21.

17. X. Li, W. Cai, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, 2009, 9, 4268–4272.

18. M. Eizenberg and J. Blakely, *Surf. Sci.*, 1979, 82, 228–236.

19. J. Shelton, H. Patil and J. Blakely, *Surf. Sci.*, 1974, 43, 493–520.

20. J. W. May, *Surf. Sci.*, 1969, 17, 267–270.

21. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and J. Kong, *Nano Lett.*, 2009, 9, 30–35.

22. A. J. Pollard, R. R. Nair, S. N. Sabki, C. R. Staddon, L. M. A. Perdigao, C. H. Hsu, J. M. Garbitt, S. Gangopadhyay, H. F. Gleeson, A. K. Geim and P. H. Beton, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 16565–16567.

23. X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Science*, 2009, 324, 1312–1314.

24. W. Fang, A. Hsu, Y. C. Shin, A. Liao, S. Huang, Y. Song, X. Ling, M. S. Dresselhaus, T. Palacios and J. Kong, *Nanoscale*, 2015, 7, 4929–4934.

25. A. Ramasubramaniam, D. Naveh and E. Towe, *Nano Lett.*, 2011, 11, 1070–1075.

26. S. Lee, K. Lee and Z. Zhong, *Nano Lett.*, 2010, 10, 4702–4707.

27. K. Yan, H. Peng, Y. Zhou, H. Li and Z. Liu, *Nano Lett.*, 2011, 11, 1106–1110.

28. Y. Gong, X. Zhang, G. Liu, L. Wu, X. Geng, M. Long, X. Cao, Y. Guo, W. Li, J. Xu, M. Sun, L. Lu and L. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22, 3153–3159.

29. Z. Tu, Z. Liu, Y. Li, F. Yang, L. Zhang, Z. Zhao, C. Xu, S. Wu, H. Liu, H. Yang and P. Richard, *Carbon*, 2014, 73, 252–258.

30. N. G. Shang, P. Papakonstantinou, M. McMullan, M. Chu, A. Stamboulis, A. Potenza, S.

S. Dhesi and H. Marchetto, *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 3506–3514.

31. J. Hwang, M. Kim, D. Campbell, H. A. Alsalman, J. Y. Kwak, S. Shivaraman, A. R. Woll, A. K. Singh, R. G. Hennig, S. Gorantla, M. H. Rummeli and M. G. Spencer, *ACS Nano*, 2012, 7, 385–395.

32. M. Wang, S. K. Jang, W.-J. Jang, M. Kim, S.-Y. Park, S.-W. Kim, S.-J. Kahng, J.-Y. Choi, R. S. Ruoff, Y. J. Song and S. Lee, *Adv. Mater.*, 2013, 25, 2746–2752.

33. J. Chen, Y. Guo, L. Jiang, Z. Xu, L. Huang, Y. Xue, D. Geng, B. Wu, W. Hu, G. Yu and Y. Liu, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 1348–1353.

34. L. Gao, W. Ren, H. Xu, L. Jin, Z. Wang, T. Ma, L.-P. Ma, Z. Zhang, Q. Fu, L.-M. Peng, X. Bao and H.-M. Cheng, *Nat. Commun.*, 2012, 3, 699.

35. W. Wu, L. A. Jauregui, Z. Su, Z. Liu, J. Bao, Y. P. Chen and Q. Yu, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 4898–4903.

36. A. W. Robertson and J. H. Warner, *Nano Lett.*, 2011, 11, 1182–1189.

37. X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, R. M. Tromp, J. B. Hannon, E. M. Vogel, L. Colombo and R. S. Ruoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 2816–2819.

38. H. Wang, G. Wang, P. Bao, S. Yang, W. Zhu, X. Xie and W.-J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 3627–3630.

39. S. Chen, H. Ji, H. Chou, Q. Li, H. Li, J. W. Suk, R. Piner, L. Liao, W. Cai and R. S. Ruoff, *Adv. Mater.*, 2013, 25, 2062–2065.

40. Z. Yan, J. Lin, Z. Peng, Z. Sun, Y. Zhu, L. Li, C. Xiang, E. L. Samuel, C. Kittrell and J. M. Tour, *ACS Nano*, 2012, 6, 9110–9117.

41. L. Gan and Z. Luo, *ACS Nano*, 2013, 7, 9480–9488.

42. H. Zhou, W. J. Yu, L. Liu, R. Cheng, Y. Chen, X. Huang, Y. Liu, Y. Wang, Y. Huang and X. Duan, *Nat. Commun.*, 2013, 4, 2096–2103.

43. J.-H. Lee, E. K. Lee, W.-J. Joo, Y. Jang, B.-S. Kim, J. Y. Lim, S.-H. Choi, S. J. Ahn, J. R. Ahn, M.-H. Park, C.-W. Yang, B. L. Choi, S.-W. Hwang and D. Whang, *Science*, 2014, 344, 286–289.

44. T. Wu, G. Ding, H. Shen, H. Wang, L. Sun, D. Jiang, X. Xie and M. Jiang, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23, 198–203.

45. Y. Xue, B. Wu, L. Jiang, Y. Guo, L. Huang, J. Chen, J. Tan, D. Geng, B. Luo, W. Hu, G. Yu and Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 11060–11063.

46. Y. A. Wu, Y. Fan, S. Speller, G. L.

- Creeth, J. T. Sadowski, K. He, A. W. Robertson, C. S. Allen and J. H. Warner, *ACS Nano*, 2012, 6, 5010–5017.
47. D. Geng, B. Wu, Y. Guo, L. Huang, Y. Xue, J. Chen, G. Yu, L. Jiang, W. Hu and Y. Liu, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2012, 109, 7992–7996.
48. D. Geng, L. Meng, B. Chen, E. Gao, W. Yan, H. Yan, B. Luo, J. Xu, H. Wang, Z. Mao, Z. Xu, L. He, Z. Zhang, L. Peng and G. Yu, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 6423–6429.
49. A. Mohsin, L. Liu, P. Liu, W. Deng, I. N. Ivanov, G. Li, O. E. Dyck, G. Duscher, J. R. Dunlap, K. Xiao and G. Gu, *ACS Nano*, 2013, 7, 8924–8931.
50. Z. Yan, Y. Liu, L. Ju, Z. Peng, J. Lin, G. Wang, H. Zhou, C. Xiang, E. L. G. Samuel, C. Kittrell, V. I. Artyukhov, F. Wang, B. I. Yakobson and J. M. Tour, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, 53, 1565–1569.
51. H. Mehdipour and K. Ostrikov, *ACS Nano*, 2012, 6, 10276–10286.
52. Y. Hao, M. S. Bharathi, L. Wang, Y. Liu, H. Chen, S. Nie, X. Wang, H. Chou, C. Tan, B. Fallahazad, H. Ramanarayan, C. W. Magnuson, E. Tutuc, B. I. Yakobson, K. F. McCarty, Y.-W. Zhang, P. Kim, J. Hone, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Science*, 2013, 342, 720–723.
53. C. W. Magnuson, X. Kong, H. Ji, C. Tan, H. Li, R. Piner, C. A. Ventrice, Jr. and R. S. Ruoff, *J. Mater. Res.*, 2014, 29, 403–409.
54. Z.-J. Wang, G. Weinberg, Q. Zhang, T. Lunkenbein, A. KleinHoffmann, M. Kurnatowska, M. Plodinec, Q. Li, L. Chi, R. Schloegl and M.-G. Willinger, *ACS Nano*, 2015, 9, 1506–1519.
55. W. Hofmann, *J. Mater. Sci.*, 1988, 23, 3981–3986.
56. K.-K. Liu, W. Zhang, Y.-H. Lee, Y.-C. Lin, M.-T. Chang, C.-Y. Su, C.-S. Chang, H. Li, Y. Shi, H. Zhang, C.-S. Lai and L.-J. Li, *Nano Lett.*, 2012, 12, 1538–1544.
57. Y. Zhan, Z. Liu, S. Najmaei, P. M. Ajayan and J. Lou, *Small*, 2012, 8, 966–971.
58. Y. H. Lee, X. Q. Zhang, W. Zhang, M. T. Chang, C. T. Lin, K. D. Chang, Y. C. Yu, J. T. Wang, C. S. Chang, L. J. Li and T. W. Lin, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 2320–2325.
59. B. Liu, L. Chen, G. Liu, A. N. Abbas, M. Fathi and C. Zhou, *ACS Nano*, 2014, 8, 5304–5314.
60. S. Najmaei, Z. Liu, W. Zhou, X. Zou, G. Shi, S. Lei, B. I. Yakobson, J.-C. Idrobo, P. M. Ajayan and J. Lou, *Nat. Mater.*, 2013, 12, 754–759.
61. K. M. McCreary, A. T. Hanbicki, J. T. Robinson, E. Cobas, J. C. Culbertson, A. L. Friedman, G. G. Jernigan and B. T. Jonker, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24, 6449–6454.
62. M. R. Laskar, L. Ma, S. Kannappan, P. Sung Park, S. Krishnamoorthy, D. N. Nath, W. Lu, Y. Wu and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102, 252108.
63. X. Wang, H. Feng, Y. Wu and L. Jiao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 5304–5307.
64. A. M. van der Zande, P. Y. Huang, D. A. Chenet, T. C. Berkelbach, Y. You, G. H. Lee, T. F. Heinz, D. R. Reichman, D. A. Muller and J. C. Hone, *Nat. Mater.*, 2013, 12, 554–561.
65. Y. Zhang, Y. Zhang, Q. Ji, J. Ju, H. Yuan, J. Shi, T. Gao, D. Ma, M. Liu, Y. Chen, X. Song, H. Y. Hwang, Y. Cui and Z. Liu, *ACS Nano*, 2013, 7, 8963–8971.
66. Y. Rong, Y. Fan, A. Leen Koh, A. W. Robertson, K. He, S. Wang, H. Tan, R. Sinclair and J. H. Warner, *Nanoscale*, 2014, 6, 12096–12103.
67. X. Ling, Y.-H. Lee, Y. Lin, W. Fang, L. Yu, M. S. Dresselhaus and J. Kong, *Nano Lett.*, 2014, 14, 464–472.
68. J. Kang, S. Tongay, J. Zhou, J. Li and J. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102, 012111.
69. M. Bernardi, M. Palummo and J. C. Grossman, *Nano Lett.*, 2013, 13, 3664–3670.
70. C. Huang, S. Wu, A. M. Sanchez, J. J. P. Peters, R. Beanland, J. S. Ross, P. Rivera, W. Yao, D. H. Cobden and X. Xu, *Nat. Mater.*, 2014, 13, 1096–1101.
71. X. Duan, C. Wang, J. C. Shaw, R. Cheng, Y. Chen, H. Li, X. Wu, Y. Tang, Q. Zhang, A. Pan, J. Jiang, R. Yu, Y. Huang and X. Duan, *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9, 1024–1030.
72. X.-Q. Zhang, C.-H. Lin, Y.-W. Tseng, K.-H. Huang and Y.-H. Lee, *Nano Lett.*, 2015, 15, 410–415.
73. A. M. van der Zande, P. Y. Huang, D. A. Chenet, T. C. Berkelbach, Y. M. You, G. H. Lee, T. F. Heinz, D. R. Reichman, D. A. Muller, and J. C. Hone, "Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide," *Nature Materials*, vol. 12, pp. 554–561, Jun 2013.
74. S.-C. Cheng, F. Sultanov, V. G. Hadjiev, S. S. Pei, and Z. Mansurov, "Nucleation centers in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide by chemical vapor deposition," (under preparation).

75. L. L. Yu, Y. H. Lee, X. Ling, E. J. G. Santos, Y. C. Shin, Y. X. Lin, M. Dubey, E. Kaxiras, J. Kong, H. Wang, and T. Palacios,

"Graphene/MoS₂ Hybrid Technology for Large-Scale Two-Dimensional Electronics," *Nano Letters*, vol. 14, pp. 3055-3063, Jun 2014.

SYNTHESIS OF GRAPHENE AND 2D TRANSITION METALS DICHALCOGENIDES (TMD) BY CVD

R.E. Beissenov¹, E.B. Alybaev², H. Chang², Z.A. Mansurov¹

¹ Institute of Combustion Problems, Almaty

² Huazhong University of Science and Technology, China, Wuhan

renat.beissenov@gmail.com

Abstract

The aim of this review is to describe the modern problems of production and application graphene and 2D transition metal dichalcogenides (TMD). Review widely describing experimental parameters of synthesis polycrystalline and monocrystalline graphene layers by chemical vapor deposition (CVD). Considers processes of the sample preparation and the basics of multi-layer, single-layer films also single crystal atomic structures growth mechanisms. Performed a broad analysis of the influence of the deposition parameters, including precursors, substrates, atmospheric gas flows for the quality of graphene formation, as well as other 2D materials synthesized by CVD. Shown examples CVD growth of transition metals dichalcogenides by using various types of precursors and techniques. Explains mechanism of TMD crystal grains formation by sulfurization of tungsten and molybdenum oxides. Is shown that the development of CVD synthesis of 2D materials due to the rising demand for high-quality 2D materials for a variety of applications where highly controlled growing process is critically important. From this review, we can conclude that the complete controllable growing process of 2D materials by CVD method have not been achieved yet. Complete understanding of the epitaxy parameters impact is particular importance for the realization of a programmable control of the CVD growth in high-quality 2D materials growing. Discusses options of creating 2D heterostructures based on graphene and TMD. Conclusion contains brief discussion about possible solutions the problems in synthesis of 2D materials by CVD.

Keywords: two-dimensional materials, synthesis, graphene, transition metal dichalcogenides

ХИМИЯЛЫҚ БУЛЫФАЗАЛЫ ҚОНДЫРУ (CVD) ӘДІСІМЕН ГРАФЕН ЖӘНЕ ӨТПЕЛІ МЕТАЛ ДИХАЛЬКОГЕНИДТЕРДІҢ СИНТЕЗІ

Р. Е. Бейсенов¹, Е. Б. Алыбаев², H. Chang², З.А.Мансуров¹

¹Жану проблемаларының институты

²Хуажонг Ғылым және Технология Университеті

Аннотация

Бұл шолудың мақсаты 2D өтпелі материалдардың дихалькогениді (TMD) мен графенді алу және оны қолдану тұрғысындағы заманауи мәселелер туралы жалпы түсінікпен күй қалыптастыру. Химиялық бу-фазалы (CVD) тұндыру әдісі көмегімен, Поликристалды және монокристалды графенді синтездеу параметрлеріне мысалдар келтірілді. Үлгіні дайындау процесі мен бір қабатты және көп қабатты қабықшалардың өсірудің негізгі механизмдері, сонымен қатар монокристалды және атомдық құрылымы қарастырылды. Тұндыру параметрлерінің (прекурсорлар, үлгілер, атмосфера, газдар ағымы) графеннің және де басқада CVD әдісі арқылы синтезделетін 2D материалдарының түзілу сапасына тигізетін әсеріне кең ауқымды талдау жүргізілді. өтпелі материалдардихалькогенидінің CVD синтезіне әртүрлі прекурсорлар мен әдістемелер қолдану арқылы мысалдар келтірілді. Вольфрам мен молибден оксидтерін сулфуризациялау әдістері арқылы TMD кристалдар түйіршіктерінің түзілу механизмі қарастырылды. 2D материалдарын CVD әдісімен синтездеудің дамуы, өсіру процессін қатаң бақылауда ұстау өте маңызды болып келетін жоғары сапалы 2D материалдарға деген сұраныстың өсуіне негізделген. Жасалынған шолуларға қарап CVD әдісі бойынша 2D материалдарының өсу процестері толық қадағалануы әліде болса да толықтай қол

жеткізілмегені жөнінде қортынды жасауға болады. Эпитаксия параметрінің әсерін толық түсіну, жоғары сапалы 2D материалдарды өсіру және CVD әдісін қадағалауды жүзеге асыруда ерекше мәнге ие. TMD мен графен негізінде 2D гетерокұрлым жасау нұсқалары қарастырылады. Қорытындыда CVD әдісі бойынша 2D материалдарын синтездеу мәселелері жөнінде қысқаша талдаулар келтірілген.

Түйінді сөздер: өлшемді материалдар, синтез, графен, дихалькогенид өтпелі металлдар