

Low-melting and Liquefied Metals as New Substrates for Chemical Vapour Deposition of Transition Metal Oxides and Sulphides

Inaugural-Dissertation

Zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Matthias Karl Grosch

aus Bergisch Gladbach



Köln, 2022

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. Sanjay Mathur

Prof. Dr. Mathias Wickleder

Vorsitzender: Prof. Dr. Klas Lindfors

Beisitzer: Dr. Veronika Brune

Tag der mündlichen Prüfung: 20.09.2022

Abstract

The synthesis method of chemical vapour deposition (CVD) has developed into a large field with many tuneable parameters and variations of the basic technique. One major role plays the substrate used during material growth from the gas phase. The present thesis is the first step into the less-investigated field of chemical vapour deposition on molten metals. After a set of preliminary experiments, the suitable elements indium and bismuth were selected for deposition experiments using transition metal alkoxides. Their melting points of 156.2 °C and 271.3 °C are well suited for usage as low temperature melting metals, where the arbitrarily chosen boundary for low temperature melting lies below 300 °C. For this novel substrate type the surface reactions and interface formation were investigated. Only few literature reports on molten metallic substrates for CVD experiments exist, where the focus is put on the catalytic use of the liquid metal like in the vapour-liquid-solid growth mechanism or the catalytic growth of graphene. Liquid metallic substrates bring in a set of new properties. Their mechanical deformation under temperature influence differs from other types of substrates. Indium behaves like most metals and undergoes a large expansion on heating and melting. After the deposition process during the cooling phase a large-scale shrinkage takes place. Strain occurs between the newly formed hard amorphous transition metal oxide and the ductile contracting metal. The element bismuth, which undergoes a phase transition to the metallic state during the heating process, possesses a density anomaly. It contracts upon melting and therefore expands during solidification. This abnormal expansion behaviour led to the formation of wrinkles and ripples in the surface of obtained CVD coatings. The disordered state of liquid matter opens new ways to influence the crystalline properties of deposited materials. The single element metallic substrates differ from the more complex liquid systems of glasses and open up new synthetic approaches.

Transition metal alkoxides were used to investigate the impact of molten metallic substrates on decomposition reactions in a comparative nature. It could be shown that indium has a high tendency to form indium oxide and is chemisorbing the oxygen from the introduced alkoxide precursor. Indium showed reduction of alcohols forming more alkene fragments than the compared silicon substrates. The liquid surface of the molten indium acted as a kinetic crystallization barrier for the used transition metal oxides. For titanium oxide very poor crystalline material was obtained with a lattice deformed by strain, while no vanadium or chromium oxide in a crystalline form was obtained at all. Indium can serve as crystallization suppressing substrate in the investigated temperature range.

Substrates out of liquid bismuth behaved very different to the investigated indium substrate and the reference silicon substrates. The expansion during solidification lead to the fracture of thinner deposited films. For thicker films the formation of ripples was observed. Similar to indium substrates bismuth acted as a crystallization barrier. Some crystalline coatings were obtained for titanium oxide (anatase), while for vanadium and chromium oxides no crystalline material could be found. An abundantly formed crystalline material was Bi_2O_3 , which was found more often in crystalline state compared to In_2O_3 in the respective samples. After a certain energy input into a liquid bismuth substate either by temperatures of $500\text{ }^\circ\text{C}$ or deposition times in the range of 10 min the formation of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ crystallites was observed. These crystallites seem to protrude from the interface of transition metal oxide and bismuth.

The role of liquid metals as substrate and reactive component in CVD of 2D materials was also investigated. First a reference process for the formation of monolayered MoS_2 films was established. Building on the experience from this process a variety of substrates was tested for the deposition of MoS_2 films. It could be shown that by the sulfurization of MoO_3 at elevated temperatures deposition on several types of substrates is generally possible. Then the usage of liquid indium films as substrate was investigated. The experiments did not lead to the desired heterostructures but imbued the usage of indium as reactive precursor encapsulation material. By enclosing the MoO_3 inside a thin indium capsule the formation of $\text{In}_2\text{S}_3/\text{MoS}_2$ heterostructures of various types was accomplished.

In this thesis the role of low temperature melting liquid metallic substrates could be investigated for first of its kind experiments. The reactions between liquid metallic substrate and three representative transition metal alkoxides could be analysed and the differences in comparison to silicon substrates confirmed. Liquid metallic substrates can serve as crystallization barrier. It was shown that no ternary metal oxides form. The large influence of the mechanical processes during solidification of the substrates could be investigated. For indium substrate first observations of delamination of the transition metal oxide film could be made. A procedure for the lab scale synthesis of single layer MoS_2 could be derived from literature reports and successfully applied to a variety of new substrates. The new method of reactive liquid metal encapsulation led to the formation of new heterostructures of In_2S_3 and MoS_2 . The experiments may serve as a foundation for future experiments on the possible usage of low temperature melting liquid metals in CVD.

Zusammenfassung

Die Herstellungsmethode der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) hat sich zu einem großen Themenfeld mit vielen justierbaren Parametern und Variationen der zu Grunde liegenden Technik entwickelt. Eine besondere Bedeutung während des Materialwachstums aus der Gasphase kommt dem Substrat zu. Die vorliegende Arbeit stellt einen ersten Schritt in das weniger erforschte Gebiet der Gasphasenabscheidung auf geschmolzenen Metallen dar. Nach einer Reihe von Voruntersuchungen wurden die Elemente Indium und Bismut für geeignet befunden und in Beschichtungsexperimenten mit Übergangsmetallalkoxiden benutzt. Durch die Schmelzpunkte von 156.2 °C und 271.3 °C lassen sich diese Elemente gut als Niedrigtemperatur schmelzende Metalle einsetzen, wobei die willkürlich gesetzte Grenze für die Klassifizierung Niedrigtemperatur hier bei unter 300 °C liegt. Für diese neue Art von Substrat konnten die Oberflächenreaktionen, sowie die Grenzflächenbildung untersucht werden. Bisher existieren nur wenige Berichte in der Fachliteratur zu CVD auf flüssigen Metallsubstraten. Der Fokus wurde hier bisher auf katalytische Anwendung gelegt, wie sie beim *Vapour-liquid-solid*-Verfahren oder dem katalytischen Wachstum von Graphen zu finden sind. Flüssige Metallsubstrate bringen eine neue Reihe von Eigenschaften mit sich. Ihre mechanische Verformung durch Temperatureinfluss unterscheidet sich stark von anderen Sorten von Substraten. Indium verhält sich wie die Mehrheit der Metalle und dehnt sich bei Erwärmung und dem Schmelzvorgang stark aus. Nach dem Abscheidungsprozess während der Abkühlphase tritt eine starke Kontraktion auf. Es treten Spannungen zwischen dem frisch gebildeten harten Übergangsmetalloxid und dem duktilen kontrahierenden Metall auf. Das Element Bismut, welches einen Phasenübergang zur metallischen Phase während des Heizprozesse durchläuft, besitzt eine Dichteanomalie. Es zieht sich während des Schmelzvorganges zusammen und expandiert entsprechend während dem Erstarren. Dieses abnormale Verhalten führte zur Bildung von Falten und Kräuselungen auf der Oberfläche der erhaltenen CVD Beschichtungen. Der ungeordnete Zustand der flüssigen Phase öffnet neue Wege Einfluss auf die kristallinen Eigenschaften des abgeschiedenen Materials zu nehmen. Die metallischen Substrate aus einem einzelnen Element unterscheiden sich hier von den komplexeren flüssigen Systemen der Gläser und eröffnen neue Synthesemöglichkeiten.

Übergangsmetallalkoxide wurden genutzt, um in vergleichender Weise den Einfluss von geschmolzenen Metallsubstraten auf die Zersetzungsreaktionen zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass Indium eine hohe Tendenz zur Oxidbildung hat und hierbei auch Sauerstoff aus dem eingebrachten Alkoxidpräkursor chemisorbiert. Indium zeigte Reduktion von Alkoholen und die Bildung von mehr Alkenfragmenten als das Vergleichssubstrat aus

Silizium. Die flüssige Oberfläche des geschmolzenen Indiums agierte als eine kinetische Kristallisationsbarriere für die verwendeten Übergangsmetalloxide. Für Titanoxid wurde nur geringfügig kristallines Material mit einem stark von interner Spannung verzerrten Gitter erhalten, während überhaupt kein Vanadium- oder Chromoxid in kristalliner Form erhalten wurde. Indium kann also im untersuchten Temperaturbereich als Kristallisationsunterdrückendes Substrat dienen.

Substrate aus flüssigem Bismut verhielten sich unterschiedlich, sowohl zu den untersuchten Indiumsubstraten als auch zu den Referenzsiliziumsubstraten. Die Ausdehnung während des Erstarrens führte zum Zerreißen von dünnen abgeschiedenen Filmen. Für dickere Filme wurde die Bildung von Falten beobachtet. Ähnlich wie bei den Indiumsubstraten agiert Bismut als eine Kristallisationsbarriere. Einige wenige kristalline Beschichtungen wurden für Titanoxid erhalten, während für Vanadium- und Chromoxide kein kristallines Material erhalten wurde. Ein reichlich gebildetes kristallines Material war Bi_2O_3 , welches im Vergleich zu In_2O_3 deutlich öfter in kristallinem Zustand gefunden wurde. Nach einem gewissen Energieeintrag in ein flüssiges Bismutsubstrat, entweder durch eine Temperatur von $500\text{ }^\circ\text{C}$ oder Abscheidungszeiten von 10 min, konnte die Bildung von Kristalliten aus $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ beobachtet werden. Diese Kristallite scheinen aus der Grenzfläche von Übergangsmetalloxid und Bismut hervorzugehen.

Die Rolle der flüssigen Metalle als Substrat und reaktive Komponente in der CVD von 2D Materialien wurde auch untersucht. Zunächst wurde ein Referenzprozess zur Synthese von monolagigen MoS_2 Filmen eingeführt. Aufbauend auf die Erfahrungen aus diesem Prozess wurde eine Reihe von verschiedenen Substraten für die Abscheidung von MoS_2 getestet. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Schwefelung von MoO_3 bei erhöhten Temperaturen eine Abscheidung auf einer Reihe von Substraten generell möglich ist. Anschließend wurde die Nutzung von flüssigen Indiumschichten als Substrat untersucht. Die durchgeführten Experimente führten nicht zu den angestrebten Heterostrukturen, inspirierten jedoch zu der Nutzung von Indium als reaktive Einkapselung für den Präkursor. Durch das Einkapseln von MoO_3 in eine dünne Kapsel aus Indium wurde die Bildung von $\text{In}_2\text{S}_3/\text{MoS}_2$ Heterostrukturen von verschiedener Art erreicht.

In dieser Arbeit konnte die Rolle von flüssigen Metallsubstraten für die ersten Experimente dieser Art untersucht werden. Die Reaktion zwischen flüssigem Metallsubstrat und drei repräsentativen Übergangsmetallalkoxiden konnte analysiert werden und Unterschiede zu Siliziumsubstraten aufgezeigt werden. Flüssige Metallsubstrate können als

Kristallisationsbarriere dienen. Zudem wurde gezeigt, dass sich keine ternären Oxide bilden. Der maßgebliche Einfluss von mechanischer Verformung während des Erstarrens des Substrates wurde untersucht. Hier wurden für Indiumsubstrate erste Beobachtungen von einer Delamination des Übergangsmetalloxidfilms gemacht. Eine Prozessvorschrift für die Darstellung von monolagigem MoS₂ im Labormaßstab konnte aus bestehenden Verfahren aus der Literatur abgeleitet werden. Das Verfahren wurde erfolgreich auf eine Reihe von neuen Substratsorten angewandt. Die neue Methode der reaktiven Flüssigmetallverkapselung führte zur Bildung neuer Heterostrukturen von In₂S₃ und MoS₂. Die Experimente können als eine Grundlage für die zukünftige Verwendung von Niedrigtemperatur schmelzenden Metallen in der CVD dienen.