

液相前驱体制备单层MoS₂薄膜

曹邦麟, 任启源, 叶子萌, 王泽高*

四川大学, 材料学院, 四川 成都

Email: *zegao@scu.edu.cn

收稿日期: 2021年4月6日; 录用日期: 2021年5月19日; 发布日期: 2021年5月26日

摘要

MoS₂薄膜生长主要通过化学气相沉积法来制备, 本文使用液相金属前驱体替换传统的粉末原料, 有效控制了生长基片表面的形核密度, 提高了基片表面样品均匀度。并对生长过程中的基片前处理工艺、反应温度和时间、气压、前驱体量以及基片堆叠结构进行了系统的研究。通过优化制备工艺, 实现了单层、单晶MoS₂薄膜的可控制备, 其单晶畴尺寸达到30 μm。

关键词

液相前驱体, 单层, 单晶, MoS₂

Preparation of Monolayer MoS₂ Film from Liquid Precursor

Banglin Cao, Qiyuan Ren, Zimeng Ye, Zegao Wang*

School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu Sichuan

Email: *zegao@scu.edu.cn

Received: Apr. 6th, 2021; accepted: May 19th, 2021; published: May 26th, 2021

Abstract

MoS₂ film growth is mainly prepared by chemical vapor deposition (CVD). In this paper, liquid metal precursors are used to replace traditional powder materials, which effectively control the nucleation density on the growth substrate surface and improve the uniformity of the substrate surface sample. And the substrate pretreatment process, reaction temperature and time, air pressure, precursor volume and substrate stack structure in the growth process were systematically studied. By optimizing the preparation process, the controllable preparation of

*通讯作者。

mono-layer, single-crystal MoS₂ films was realized, and the single-crystal domain size reached 30 μm.

Keywords

Liquid Precursor, Mono-Layer, Single Crystal, MoS₂

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

单层 MoS₂ 是一种直接带隙半导体, 并且带隙宽度随层数可在 1.2~1.8 eV 范围调谐。目前, 生长单层 MoS₂ 薄膜最为广泛的制备手段是化学气相沉积法(CVD)。大多数用于生长 TMDCs 单分子膜的 CVD 工艺都涉及到使用固体过渡金属氧化物粉末作为前驱体(例如生长 MoS₂ 中使用的 MoO₃) [1] [2]。然而, 由于高温下快速的动力学反应和 MoO₃ 粉末的不均匀分布对成核密度的控制有限, 均匀的单层薄膜往往只生长在 MoO₃ 蒸气浓度相对较低的特定区域(例如, 在生长基底的侧面) [3]。基于以上原因, 研究人员尝试了多种途径来控制成核密度, 例如二维模板限域生长法[4], 种子辅助生长法等[5]。然而, 这些方法制备的样品覆盖率较低, 且引入外来物质使得薄膜晶体容易被污染[6]。因此, 探索并开发一种新的生长方案以实现成核密度的精确控制是非常必要的。使用液相金属前驱体替换传统的粉末原料, 有效控制了生长基片表面的形核密度和局部反应的蒸气压, 有望解决传统粉末原料难以生长出均匀、大面积单层薄膜的不足。

2. 实验

称取不同量的 H₂₄Mo₇N₆O₂₄·4H₂O (四水合钼酸铵)溶解于 100 ml 去离子水中, 置于水浴加热磁力搅拌台内, 水浴加热 30℃, 5 min, 获得钼酸铵的水溶液。将生长基片切割成规格: 1 cm × 1 cm。使用 piranha 溶液(浓硫酸: H₂O₂ = 7:3), 加热至 150℃清洗 1 h。将基片取出, 放入去离子水中, 超声 5 min 后换水, 重复一次此操作。再将基片放入异丙醇中荡涤后取出并用高纯氮气吹干。采用匀胶的方法, 将钼酸铵水溶液悬涂在基片上。悬涂分两个进程, 首先在 500 r/min 转速下悬涂 10 s, 再 7000 r/min, 60 s。

实验起始温度为 20℃, S 源的升温曲线: 当实验开始 38 min 后, 以 20℃/min 的升温速率升至 60℃, 并在随后的 7 min 内上升至 250℃, 保温 10 min。Mo 源的升温曲线: 实验开始 9 min 内, 以 20℃/min 的升温速率升至 200℃, 并保温 5 min 去除水汽, 随后在 33 min 内同样以 20℃/min 的升温速率升至 850℃, 保温 10 min。

3. 结果与分析

将钼酸铵配成不同浓度的水溶液, 再通过匀胶机旋转的方式, 使其均匀地分布在基片表面, 同类型的制备方法已经在制备 WS₂ 薄膜中使用[7]。使用液相前驱体有效的控制金属蒸气反应物浓度, 从而降低了成核密度。此外, 使用匀胶机旋涂液相前驱体, 能够使前驱体膜的厚度小于 1 nm; 通过改变前驱体的浓度, 能够调控沉积膜的重量在 0.001 mg~0.1 mg, 相比于使用 MoO₃ 粉末作为前驱体, 其浓度低了 2~3 个数量级, 并且分布更加均匀, 更有益于晶体成核后的外延生长。

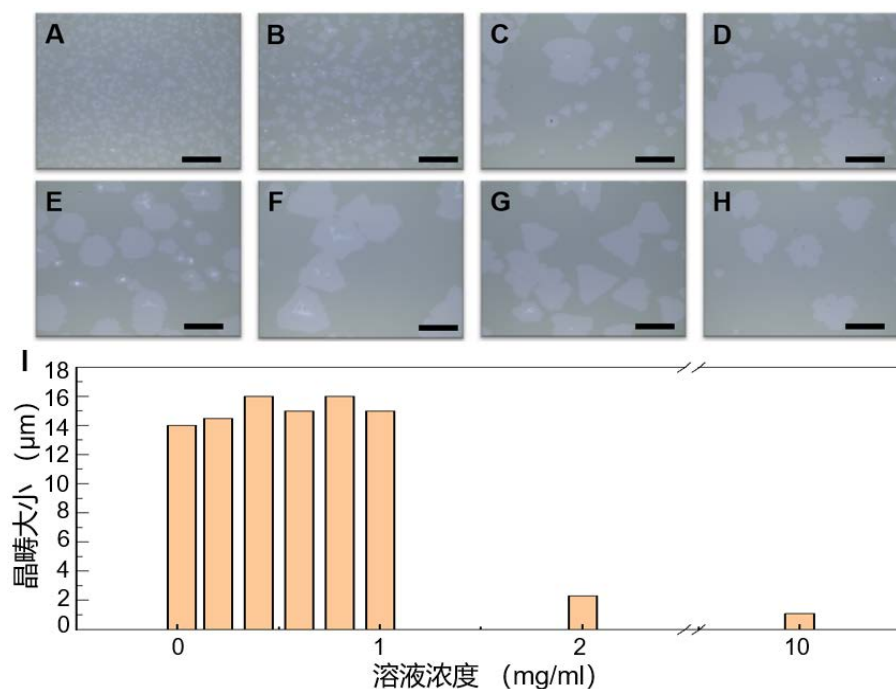


Figure 1. Optical microscope images of ammonium molybdate aqueous solutions of different concentrations after the reaction. (A)~(H) The concentration of ammonium molybdate aqueous solution is 10, 2, 1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0.02 mg/mL, respectively. (I) Statistical histograms of domain size in Figures (A)~(H). The scale in the figure is: 20 μm

图 1. 不同浓度的钼酸铵水溶液反应后的光学显微镜图。(A)~(H)钼酸铵水溶液浓度分别为 10、2、1、0.8、0.6、0.4、0.2、0.02 mg/mL。(I) 图(A)~(H)中晶畴尺寸的统计直方图。图中标尺为: 20 μm

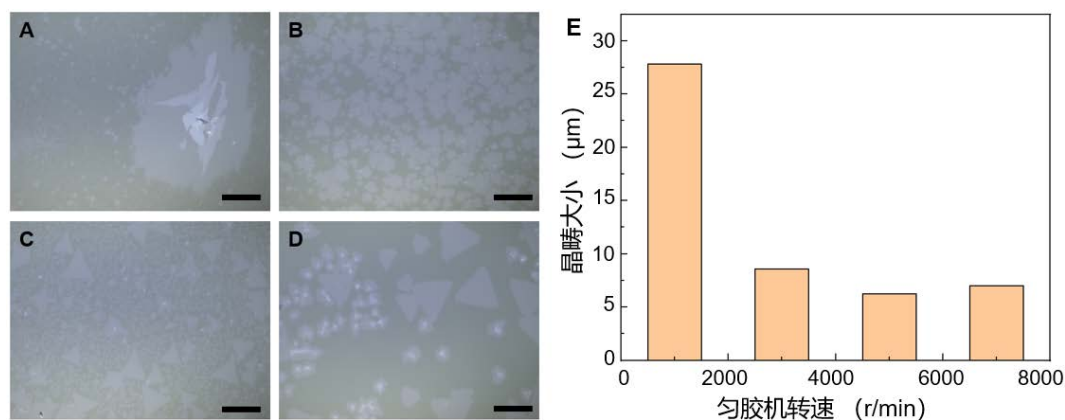


Figure 2. Optical microscope images of the homogenizer after the reaction at different speeds. (A)~(D) Set the low speed of the homogenizer to 500 r/min, 10 s; set the high-speed gradient to 1000, 3000, 5000, 7000 r/min, 60 s. (E) Statistical histograms of domain size in Figures (A)~(D) The scale in the figure is: 20 μm

图 2. 匀胶机不同转速下反应后的光学显微镜图。(A)~(D)设置匀胶机低速为 500 r/min, 10 s; 设置高速转速梯度为 1000、3000、5000、7000 r/min, 60 s。(E) 图(A)~(D)中晶畴尺寸的统计直方图。图中标尺为: 20 μm

与使用粉末原料(MoO_3)通过控制粉末的重量进而控制反应蒸气压不同,液相前驱体的量需要通过溶液浓度和匀胶机转速协同控制。浓度梯度实验的生长晶片光学显微镜图如图 1 所示。结合固定浓度后进行的转速梯度实验结果,如图 2 所示。可以较为明显地看出,前驱体溶液浓度较高和匀胶机转速较低时出现类似的实验现象,均显示出较高的样品占空比,并且晶体没有表现为特征的三角形形貌。随着溶液

浓度的降低或者转速提升,样品的占空比逐渐下降,并且晶体边缘由无定型逐渐转变为类六边形进而出现锐利边缘的三角形特征形貌样品。结合浓度梯度实验和转速梯度试验的结果,选定较低的溶液浓度和较高的匀胶机转速从而降低生长基片表面的前驱体浓度(前驱体溶液浓度: 0.02 mg/ml, 匀胶机转速: 7000 r/min), 反应后晶畴有序排列, 晶体形貌趋于形成三角形特征相貌。

将基片切碎后的小块垫在旋涂有钼酸铵液相前驱体的基片和空白基片的四周,使两个基片隔开 1 mm, 构建空间限域生长结构。构建空间限域生长结构后样品的占空比显著下降, 并且晶体特征形貌的边缘更加平整, 由此推断晶体质量有显著的提升。在垫入一块小碎块的基础上再加高一块基片的高度, 实现将两个基片隔开 2 mm, 与只垫高 1 mm 对比, 如图 3(B)和图 3(C)所示, 原料基片和生长基片之间的距离进一步升高, 由于构建空间限域生长结构的优势, 保持基片表面样品分布的占空比基本不变, 但是在样品尺寸和形貌规整度上相比于间隔 1 mm 时出现了一定程度的下降。据此推断, 由于仅在原料基片旋涂钼酸铵前驱体溶液, 限域结构内部空间预留过大将会导致其内部腔体中金属前驱体蒸气压降低, 晶体成核后由于其中蒸气压浓度降低且不能保持较长时间的稳定供应, 晶体的外延生长受到限制, 进而影响了晶体质量。上述的两组实验印证了旋涂的溶液浓度和匀胶机旋涂转速对最终的薄膜样品在尺寸和形貌上的影响, 两者协同控制了金属前驱体溶液受热分解后的蒸气压浓度, 过高和过低都将会对影响金属前驱体蒸气和 S 蒸气反应后的形核以及外延生长[8]。

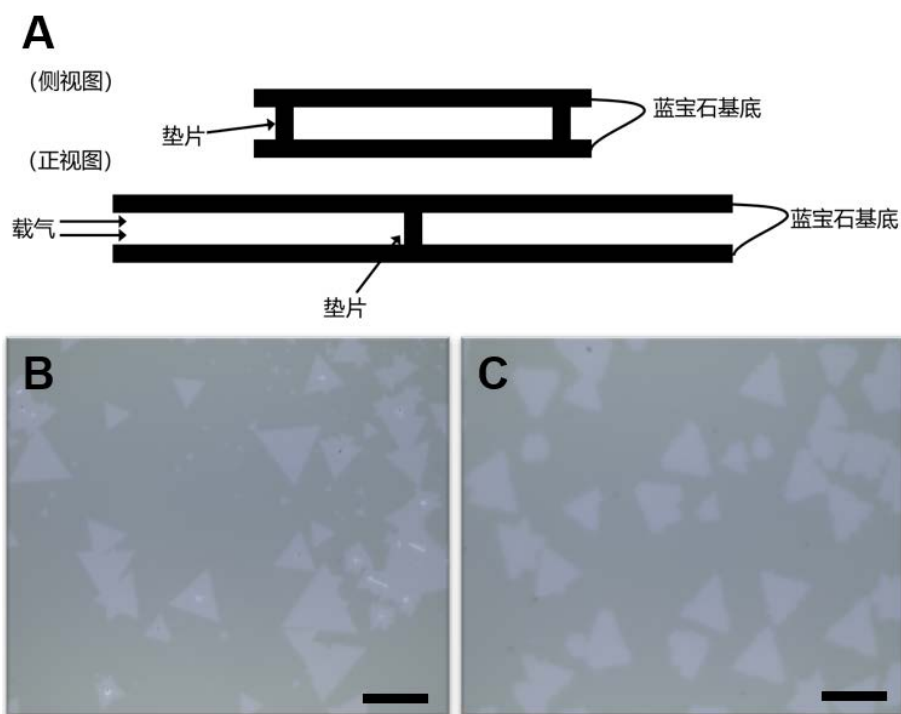


Figure 3. (A) Schematic diagram of the relative positions of the spin-coated ammonium molybdate liquid precursor and the blank substrate. (B) An optical microscope picture of a sample on the surface of the substrate without a spatially confined structure. (C) An optical microscope picture of a sample on the surface of the substrate when the two substrates are 1 mm apart. The scale in the figure is: 20 μm

图 3. (A) 旋涂有钼酸铵液相前驱体的基片和空白基片相对位置的示意图。(B) 没有构建空间限域结构的基片表面样品的光学显微镜图片。(C) 两个基片相距 1 mm 时基片表面样品的光学显微镜图片。图中标尺为: 20 μm

经过大量的实验摸索, 钼酸铵水溶液作为液相前驱体生长单层 MoS_2 的最佳生长参数如下: 将

$\text{H}_2\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于水后, 配成浓度为 0.2 mg/mL 的溶液, 将其滴在使用 piranha 溶液清洗过的原料基片上, 设置匀胶机高速转速为 7000 r/min 旋涂后构筑空间限域生长结构, 并和 S 源同时放入两温区管式炉中, S 源温度为 250°C, 生长基片处的温度为 850°C, 反应保温时间为 10 min, 过程中通入高纯 Ar 流速为 100 sccm, 并调节气压为 5 kPa, 生长过程结束后, 揭盖急速冷却, 并且将 Ar 的流速升至 500 sccm。

选取在最优生长参数下制备的 MoS_2 薄膜, 使用拉曼光谱对其进行表征, 得到 MoS_2 薄膜的分子振动、转动等指纹性谱图信息。拉曼测试使用波长为 532 nm 的激光在室温下完成, 结果如图 4(A)所示。 MoS_2 的特征 E_{2g} 和 A_{1g} Raman 峰分别在 385.6 和 403.2 cm^{-1} 处观察到, 峰间距为 17.6 cm^{-1} , 这与文献中报道的单层 MoS_2 拉曼光谱特征峰位、峰强比吻合[9], 并且其特征峰的半高峰宽较窄, 经证实, 本实验制备的单层 MoS_2 薄膜晶体质量较高。

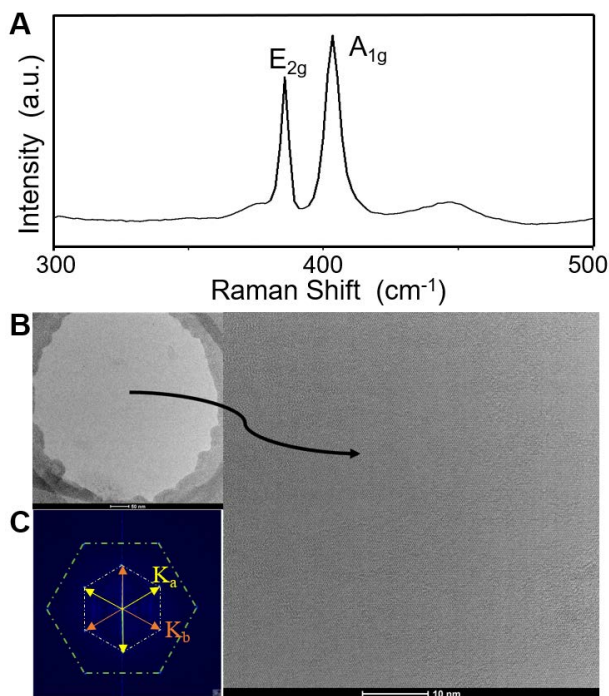


Figure 4. (A) Raman spectrum of MoS_2 film. (B) TEM high-resolution image of MoS_2 film, select the center area and enlarge it further, as shown by the black arrow. (C) Selected TEM electron diffraction pattern of MoS_2 film

图 4. (A) MoS_2 薄膜的拉曼谱图。(B) MoS_2 薄膜的 TEM 高分辨图, 选中其中中心区域后进一步放大如黑色箭头指向所示。(C) MoS_2 薄膜的 TEM 选区电子衍射图

选取在最优生长参数下制备的 MoS_2 薄膜, 使用 TEM 以及选区电子衍射(SAED)进行表征。从图 4(B)中以及如黑色箭头所指的放大区域可以较为明显判断本次实验成功地制备出了单晶 MoS_2 薄膜。为了进一步研究单晶 MoS_2 薄膜的晶体结构, 在样品区域内进行了选区电子衍射研究, 其衍射图如图 4(C)所示。将六个 $[\bar{1}100]$ 衍射斑点分为两个族: $k_a = \{(\bar{1}100), (10\bar{1}0), (01\bar{1}0)\}$ 和 $k_b = -k_a$, 其中 k_a 点的强度较高并指向钼亚晶格, 如图中黄色箭头所示。钼和硫亚晶格是两种能量最为稳定的边缘取向, 两者的差异性主要体现在基于钼亚晶格形成的晶体特征三角形边缘相较于硫亚晶格形成的晶体边缘更加锐利。

将基于单层 MoS_2 薄膜的晶体管退火后安装至真空电学测试平台中, 其测试结果如图 5 中所示。可以看出, V_d 在 -1~1 V 时, I_{ds} 随着源漏电压的增加, 表现为线性, 退火增强了金 - 半接触, 使得 MoS_2 和电

极之间为欧姆接触。设置 $V_d = 1\text{ V}$, V_G 在 $-40\sim 40\text{ V}$ 扫描, 基于单层 MoS_2 薄膜的晶体管表现为典型的 N 型半导体转移曲线, 其阈值电压(V_{th})约为 5 V 。

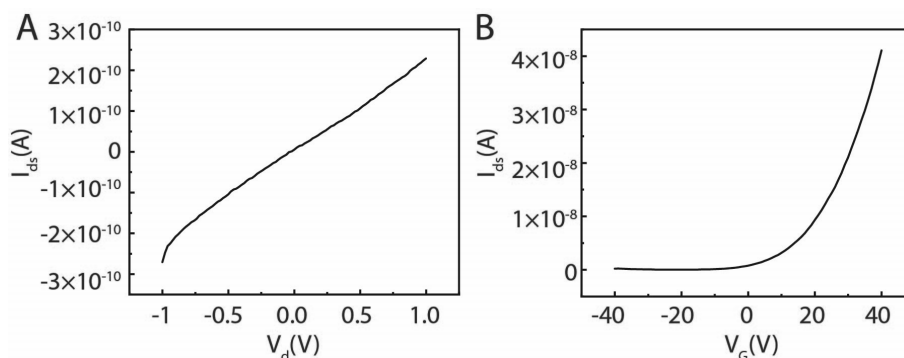


Figure 5. Electrical test curve of a mono-layer MoS_2 transistor. (A) Output curve. (B) Transfer curve
图 5. 单层 MoS_2 晶体管的电学测试曲线。(A) 输出曲线。(B) 转移曲线

4. 结论

本文将传统生长方法中的粉末源(MoO_3)置换为液相源($\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液), 研究了各种生长参数、基片堆叠结构对样品形貌和尺寸的影响。调控生长系统在反应过程中处于最佳热力学和动力学条件, 实现了单层、单晶 MoS_2 薄膜的可控制备, 其单晶畴尺寸达到 $30\ \mu\text{m}$ 。使用液相前驱体的生长方法为单层、单晶 MoS_2 薄膜的可控制备提供了新途径, 并且进一步为可控金属掺杂奠定基础。

参考文献

- [1] Chen, J., Tang, W., Tian, B., *et al.* (2016) Chemical Vapor Deposition of High-Quality Large-Sized MoS_2 Crystals on Silicon Dioxide Substrates. *Advanced Science*, **3**, Article ID: 1500033. <https://doi.org/10.1002/advs.201600033>
- [2] Lee, Y.-H., Zhang, X.-Q., Zhang, W., *et al.* (2012) Synthesis of Large-Area MoS_2 Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition. *Advanced Materials*, **24**, 2320-2325. <https://doi.org/10.1002/adma.201104798>
- [3] Lee, Y.T., Choi, W.K. and Hwang, D.K. (2016) Chemical Free Device Fabrication of Two Dimensional van der Waals Materials Based Transistors by Using One-Off Stamping. *Applied Physics Letters*, **108**, Article ID: 253105. <https://doi.org/10.1063/1.4954223>
- [4] Gong, Y., Lin, J., Wang, X., *et al.* (2014) Vertical and In-Plane Heterostructures from WS_2/MoS_2 Monolayers. *Nature Materials*, **13**, 1135-1142. <https://doi.org/10.1038/nmat4091>
- [5] Wang, S., Pacios, M., Bhaskaran, H., *et al.* (2016) Substrate Control for Large Area Continuous Films of Monolayer MoS_2 by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition. *Nanotechnology*, **27**, Article ID: 085604. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/8/085604>
- [6] Zhou, H., Wang, C., Shaw, J., *et al.* (2014) Large Area Growth and Electrical Properties of p-Type WSe_2 Atomic Layers. *Nano Letters*, **15**, 707-713.
- [7] Lee, J., Pak, S., Giraud, P., *et al.* (2017) Thermodynamically Stable Synthesis of Large-Scale and Highly Crystalline Transition Metal Dichalcogenide Monolayers and their Unipolar n-n Heterojunction Devices. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1702206. <https://doi.org/10.1002/adma.201702206>
- [8] Choi, S.H., Kwon, S.B., Kang, B.K., *et al.* (2021) Influence of Bi_2O_3 Co-Doping on Cr-Doped ZnGa_2O_4 Red Persistent Phosphors Synthesized by a Liquid Phase Precursor Process. *Journal of Luminescence*, **234**, Article ID: 117945. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117945>
- [9] Lim, Y.-F., Priyadarshi, K., Bussolotti, F., *et al.* (2018) Modification of Vapor Phase Concentrations in MoS_2 Growth Using a NiO Foam Barrier. *ACS Nano*, **12**, 1339-1349.