

二维单层MoS₂半导体材料的制备及光电特性研究

刘阳, 李梦轲*, 李旺, 柳婕, 刘源, 刘畅, 刘俊, 胡馨月

辽宁师范大学物理与电子技术学院, 辽宁 大连

收稿日期: 2022年1月28日; 录用日期: 2022年2月21日; 发布日期: 2022年2月28日

摘要

二维半导体材料是一类新兴的新材料, 具有广泛的电学性能和潜在的应用价值。本文以S和MoO₃粉末为原料, 利用化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD), 在SiO₂/Si片上制备了高质量、大面积的单层MoS₂单晶样品。利用XRD、OM、EDS、TEM、AFM及半导体光电特性分析设备, 对不同制备样品的表面形貌、晶体结构、组成成份、样品厚度及光电特性进行了测试分析。结果发现, 制备的三角形的单层及少层MoS₂单晶主要呈现六角晶系结构, 且边界清晰, 表面光滑, 有较好的透光性, 最大尺度可达250 μm, MoS₂单晶生长中的硫化反应过程符合VLS生长机制。在不同生长条件中, 反应物中的S/MoO₃的质量比和反应温度是影响单层MoS₂单晶样品生长类型的主要影响因素。分析发现, 制备单层MoS₂单晶的最佳S/MoO₃质量比为1000/30, 而最佳沉积温度为900℃。测试发现, 由单层MoS₂单晶样品制备的光电器件具有很高的光电灵敏度和较好的光电响应特性。

关键词

CVD, MoS₂, 单层, 光电特性

Study of Preparation and Photoelectric Properties of Two-Dimensional Monolayer MoS₂ Semiconductor Materials

Yang Liu, Mengke Li*, Wang Li, Jie Liu, Yuan Liu, Chang Liu, Jun Liu, Xinyue Hu

School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning

Received: Jan. 28th, 2022; accepted: Feb. 21st, 2022; published: Feb. 28th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 刘阳, 李梦轲, 李旺, 柳婕, 刘源, 刘畅, 刘俊, 胡馨月. 二维单层 MoS₂ 半导体材料的制备及光电特性研究 [J]. 材料科学, 2022, 12(2): 136-146. DOI: 10.12677/ms.2022.122014

Abstract

Two-dimensional semiconducto materials are an emerging class of new materials with a wide range of electrical properties and potential practical applications. In this thesis, the high-quality and large-area monolayer MoS₂ single crystal samples are directly synthesized on SiO₂/Si substrates with chemical vapor deposition method while S and MoO₃ powders were used as raw materials. the surface morphology, crystal microstructure, composition, thickness and photoelectric characteristics of the different MoS₂ samples were analyzed by using XRD, OM, EDS, TEM, AFM and the semiconductor photoelectric characteristics analysis equipment, respectively. It is exhibited that the synthesized triangular monolayer and few layer MoS₂ crystal samples are highly crystalline in hexagonal phases with the clear boundary, smooth surface and better light transmittance. and its maximum size of MoS₂ crystal samples can reach 250 μm. The sulfurization mechanism in the MoS₂ growth process is in accordance with the VLS growth mechanism. And the results showed the reaction temperature mass and ratio of S/MoO₃ powder in the reactants are the main factors affecting the growth type and micro structure of the MoS₂ samples in different preparing conditions. The research showed that the optimum S/MoO₃ mass ratio for the fabrication of monolayer MoS₂ single crystal is 1000/30, and the optimum deposition temperature is 900°C. Meanwhile, we demonstrate ultrasensitive monolayer MoS₂ photoelectric devices with the synthesized monolayer MoS₂ crystal samples. And it appeared better photoelectric response characteristics.

Keywords

CVD, MoS₂, Monolayer, Photoelectric Property

Copyright © 2022 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

MoS₂ 是典型的层状过渡金属双卤族半导体材料, 具有类似石墨烯的层状结构, 其结构中的 S-Mo-S 各层间通过范德瓦尔斯作用结合而成, 单层厚度约为 6.5 Å。常温下, 热力学性质和化学性质都很稳定, 可望在纳米电子学和光电子学等领域得到广泛应用, 近来受到世界各国研究者的广泛关注[1] [2] [3]。研究发现, 受量子限域效应的影响, 块体状的多层的 MoS₂ 是间接带隙半导体材料, 带隙约为 1.2 eV; 而单层的 MoS₂ 却是直接带隙半导体材料, 其带隙变为 1.9 eV [4] [5]。直接带隙半导体在电子跃迁中不需要声子参与, 跃迁效率较高。同时单层 MoS₂ 直接带隙的能量所对应波长又位于可见光区域, 就使单层 MoS₂ 半导体材料在光催化、光电器件等领域都展现了良好的应用前景[6] [7]。因此, 开展二维单层及少层 MoS₂ 单晶样品的制备对研究 MoS₂ 半导体材料的生长机制、影响因素、制备方法及在未来光电器件中的应用都具有重要价值。

到目前为止, MoS₂ 半导体材料的制备技术主要有物理法和化学法, 而化学法主要有水热合成、溶剂热法及化学气相沉积(CVD)法等。对比发现, 采用 CVD 方法, 通过气-液-固(VLS)生长机制中的均相或非均相成核过程, 可获得高质量的二维单层 MoS₂ 单晶薄片, 再并通过各单晶薄片的连续生长与拼接融合, 最终可获得大面积的二维少层 MoS₂ 的连续薄膜。同时, 采用 CVD 方法制备二维 MoS₂ 材料还具有层数容易控制, 方法简单、实用性强等优点, 已被各国研究者广泛采用。在热力学近平衡条件下, 按照晶体生长中的表面自由能最低原理和 Wulff 结构[8], CVD 方法制备出的二维单层及少层 MoS₂ 样品的形状主要是三角形, 但有时也会呈现六边形。不少研究组研究发现, CVD 法沉积生长中反应物中 Mo/S 的

比值对产物的最终形状起到了关键性作用。因实验条件和参数的差异,大多数文章对反应物中 Mo/S 的比值如何影响 MoS₂ 样品的成份、形状和晶格结构,其最佳生长温度是多少等问题的研究仍不够充分。因此,开展如何控制 CVD 生长中反应物中 Mo/S 的比值,如何找到最佳的生长温度,如何获得大面积和高质量的二维单层或少层 MoS₂ 样品的研究,对二维 MoS₂ 样品的合成和光电器件领域中的开发与应用都具有重要价值[9]。

为了找到利用 CVD 法制备出尺寸大、结构均匀、组份纯净的二维单层 MoS₂ 单晶,本文利用 CVD 法,在热氧化后的(111)晶向的 SiO₂/Si 基片上制备了大面积的二维单层 MoS₂ 样品,探究了生长温度和反应物中 Mo/S 的比值对其结构和光电特性的影响,找到了最佳制备参数。论文还利用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 用胶剥离技术,制备出了多个单层 MoS₂ 半导体光电器件,并对其光电特性进行了测试分析。论文研究结果对采用 CVD 方法生长高质量的单层二维 MoS₂ 半导体材料并将其应用于微纳光电器件领域都有重要参考价值。

2. 二维单层 MoS₂ 半导体单晶的制备与分析

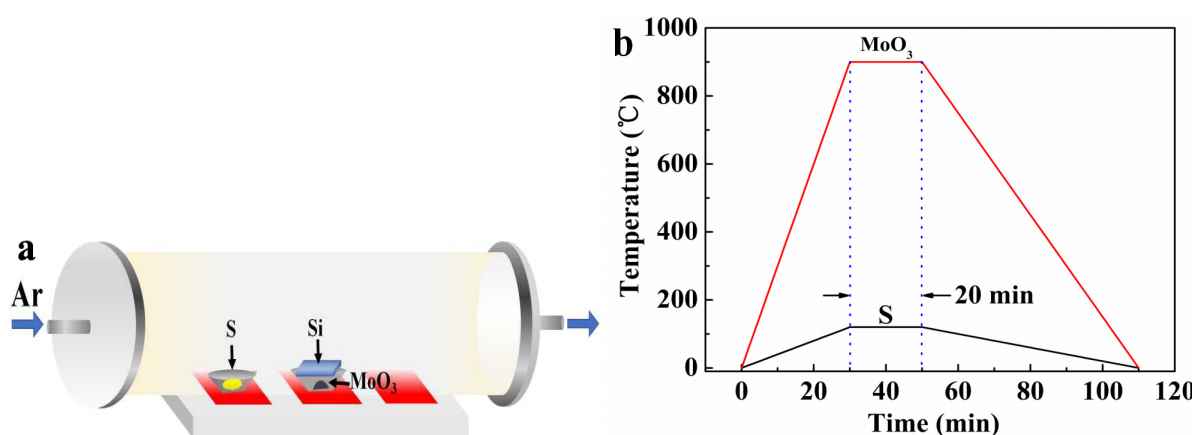


Figure 1. (a) Schematically illustrates of three-temperature zone tube furnace in CVD method; (b) Curve of temperature and deposition time of MoO₃ and S powders as the reactants

图 1. (a) CVD 法制备二维 MoS₂ 单晶样品示意图; (b) 反应物 MoO₃ 与 S 粉末温度与沉积时间的关系曲线

采用化学气相沉积法(CVD)法,分别以 MoO₃ 粉末(纯度 99.99%,中诺新材北京科技有限公司)和 S 粉(纯度 99.999%,中诺新材北京科技有限公司)为材料,以(111)Si 片(20 mm × 10 mm)为衬底,Ar 气为载气,使用合肥科晶公司 1200℃三温区水平管式炉制备了二维单层 MoS₂ 单晶样品。实验中,首先,将(111)Si 片进行热氧化 1 h,使之表面形成一层约 100 nm 的 SiO₂ 介质层,裁切后备用。随后,用电子天平称取不同质量百分比的 S 与 MoO₃ 粉末,分别盛放在两个不同的石英舟中,如图 1a 所示。将盛有 S 粉的石英舟置于长 1200 mm 的水平石英管内靠近 Ar 气进气口处的低温区,而将 MoO₃ 粉末置于管式炉石英管的中心高温区,并将 SiO₂/Si 基片用 0.5 M 的 NaOH 水溶液浸泡 3 min,以此提升其对 CVD 沉积物的浸润性,利于单层 MoS₂ 的生长。将浸泡吹干后的 SiO₂/Si 基片倒扣在盛放 MoO₃ 粉末的石英舟正上方,使之与 MoO₃ 粉末有 6 mm 的间距。连接好石英管两端的密封法兰,一端通入流量为 100 ml/min 的高纯 Ar 气,并通电加热。出气端用抽风机持续排气 20 min 后,启动升温程序,使水平石英管在 30 min 内逐渐升温到所需温度,在不同低温和高温区温度及不同 S/MoO₃ 质量比条件下,进行样品制备,时间为 15 min。图 1b 给出了升温过程中,石英管中 S 与 MoO₃ 粉末位置的温度与升温时间的关系曲线。沉积完成后,关掉管式电炉电源,持续通入 Ar 气,使其自然降温至室温,最后关闭 Ar 气,打开石英管封闭法兰,取出样品。

Table 1. Preparation parameters of group a samples**表 1.** a 组样品的制备参数

实验参数	样品 a 编号		
	a ₁	a ₂	a ₃
S 粉质量(mg)	500	1000	1500
MoO ₃ 质量(mg)	30	30	30
S 粉的温度(°C)	120	120	120
MoO ₃ 的温度(°C)	900	900	900

Table 2. Preparation parameters of group b samples**表 2.** b 组样品的制备参数

实验参数	样品 b 编号			
	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄
S 粉质量(mg)	1000	1000	1000	1000
MoO ₃ 质量(mg)	30	60	100	150
S 粉的温度(°C)	120	120	120	120
MoO ₃ 的温度(°C)	900	900	900	900

Table 3. Preparation parameters of group c samples**表 3.** c 组样品的制备参数

实验参数	样品 c 编号		
	c ₁	c ₂	c ₃
S 粉质量(mg)	1000	1000	1000
MoO ₃ 质量(mg)	30	30	30
S 粉温度(°C)	120	120	120
MoO ₃ 温度(°C)	880	900	920

为找到生长二维单层 MoS₂ 单晶样品的最佳 S/MoO₃ 质量比, 经大量文献调研和分析[6] [7] [10], 我们将低温区 S 粉末温度设定为 120°C, 高温区 MoO₃ 粉末温度设定为 900°C, Ar 气流量为 100 ml/min 条件下, 按照表 1 和表 2 的制备参数, 在不同 S 和 MoO₃ 粉末的质量比条件下, 制备了二维单层 MoS₂ 样品; 同时, 在找到表 1 和表 2 中最佳参数的基础上, 为找到最佳生长温度参数, 按照表 3 参数, 研究了不同 MoO₃ 反应温度对制备 MoS₂ 样品的形貌和特性的影响。

用 X 射线衍射分析仪(XRD, Empyrean)分析了样品的成份及晶体结构; 用奥林巴斯倒置光学显微镜(OM, IX71)观察了样品的生长特性及表面形貌; 用透射电子显微镜(TEM, 日本电子, 2100F)分析了样品的晶格结构并利用其附带的能谱仪(EDS)装置分析了样品的元素成份; 用原子力显微镜(AFM, 美国 Bruker, MultiMode8)测试了生长的 MoS₂ 单晶样品的厚度; 用吉时利-4200SC 半导体特性测试仪测试了采用 PMMA 方法甩涂剥离后, 转移到 Al₂O₃ 衬底上制备的单层 MoS₂ 光电器件的光电特性。

3. 结果与讨论

3.1. 制备条件对 MoS₂ 生长特性的影响

图 2a 中的 1~6 照片给出了表 1 中三组不同沉积条件下制备的二维 MoS₂ 样品的光学显微镜(OM)照片, 表 1 中 a₁、a₂ 和 a₃ 中的每个样品都对同行分布的 2 张典型照片, 图 2a 的照片左边给出了不同条件的 S

粉质量。可看出,所有参数制备的 MoS_2 晶片都呈现了等边三角形结构,边长约为几十 μm 到几百 μm 。三角形结构的 MoS_2 单晶边界清晰,表面光滑,有一定的透光性。因为制备单层 MoS_2 样品,实验中的 S 粉和 MoO_3 粉末反应物质量有限,且反应时间仅为 15 min,制备的大部分的三角形结构都是彼此分立的,但随着 S 粉质量的增加,生成的三角形 MoS_2 晶片的尺寸也逐渐增大到几百 μm ,其中一些三角形结构还出现了重叠、融合的现象,其透光性也逐渐下降,说明生成的 MoS_2 晶片厚度也在增加,这对制备二维单层 MoS_2 单晶样品是不利的。因此,为制备出单层的 MoS_2 样品,反应物的质量不宜过大,沉积时间也不宜过长。图 2a 中的 a_3 照片显示,随着 S 粉质量的进一步增加,反应中形成的大量气态 S 原子团与蒸发的 MoO_{3-x} 原子团团聚进行硫化反应,导致基片上生成了更多的生长核,而大量生长核竞争生长的结果,最终使基片表面生长核的密度增大,沉积生长出的 MoS_2 单晶样尺寸逐渐减小,也不利于制备大尺寸的 MoS_2 单晶样品。因此,制备单层、大面积、高质量的 MoS_2 样品的较好参数是表 1 中的 a_2 。对比图 2 中的 a_2 和 $2a_3$ 照片发现,每个等边三角形结构的 MoS_2 单晶的几何中心都有一个较小的三角形的成核中心,尺寸约为几十 nm 到几个 μm ,三角形的成核中心的三个角都正对生长出的三角形的 MoS_2 晶片的三个边。说明 MoS_2 三角形结构单晶片的生长机制是大量成核中心沿不同晶向择优生长的结果,符合 VLS 生长机制[10][11]。

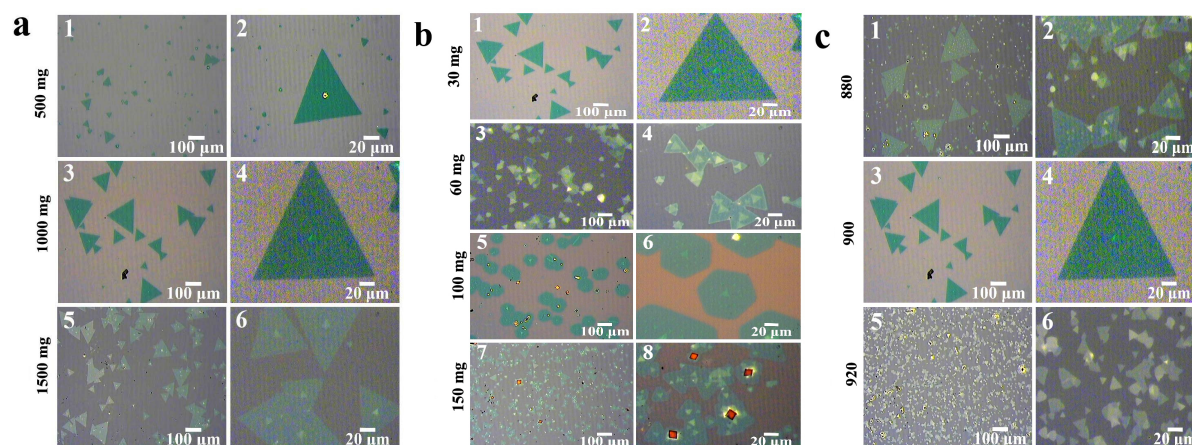


Figure 2. OM images of the different MoS_2 single crystal samples by CVD method (a) OM images at different S powder qualities; (b) OM images at different MoO_3 powder qualities; (c) OM images at different reactive temperatures

图 2. CVD 法制备的 MoS_2 样品照片(a) 不同 S 粉末质量的 OM 照片; (b) 不同 MoO_3 粉末质量的 OM 照片; (c) 不同反应温度下的 OM 照片

图 2b 中的 1~8 照片给出了采用表 2 参数制备的四组不同二维 MoS_2 样品的 OM 照片,实验中,保持 S 粉质量不变,仅改变 MoO_3 的质量,图 2b 照片左边给出了不同条件下 MoO_3 粉的质量。可看出,随着 MoO_3 质量的增加,生成物的形貌结构也随之变化。 b_1 样品照片显示,在 S 粉质量不变的情况下,当 MoO_3 质量为 30 mg 时,生成的 MoS_2 单晶都呈现三角形结构,表面光滑,边界清晰,透光性较好,且生长出的三角形结构的最大的尺寸可达 250 μm ; 当 MoO_3 质量增加为 60 mg 时, b_2 样品照片显示,生成的三角形的 MoS_2 单晶的尺寸减小,透光性也逐渐变差,厚度有所增加; 当 MoO_3 质量增至 100 mg 时, b_3 样品照片显示,生长出的 MoS_2 晶片变为尺寸为几十到 100 μm 的六角形,边界清晰,表面光滑; 而当 MoO_3 的质量增加到 150 mg 时,从 b_4 样品照片中可看到,生成物中既有三角形和六角形,还有四边形和多边形的晶片,且生成物的尺寸进一步减小,分布密度有所增大,厚度也有所增加。这些生成物的中心都存在一个较小的近似三角形的生长核。

常见的 MoS_2 有三种晶体结构类型,分别为 2H (三角柱)、3R (六面体)和 1T (八面体)结构[12][13]。在 2H- MoS_2 结构中,晶胞中的一个 Mo 原子被上下共计六个 S 原子包围,形成三棱柱结构,为六角形晶

系。Mo 原子层被夹在两层 S 原子之间，形成一层类似“三明治”结构的单层，相邻层间距为 0.65 nm，生成的晶片形状为三角形，结构非常稳定。3R-MoS₂ 结构中也具有类似 2H-MoS₂ 相的三角柱，但其晶胞重复单元为三层叠置的 S-Mo-S 原子层，整体呈六面体结构，属于斜方晶系，生成的晶片形状一般为六角形。而 1H-MoS₂ 的结构与 2H 相不同，S 原子移位后形成八面体配位结构，属于正方晶体系。这三种晶体结构中，只有 2H-MoS₂ 具有较好的晶体结构稳定性，可在正常情况下稳定存在。而 1T-MoS₂ 和 3R-MoS₂ 晶体都属于亚稳态，在一定热动力学条件下，易于转化为稳定的 2H-MoS₂。

我们认为，在表 2 中 b₁ 样品制备时，因反应物 S/MoO₃ 质量比较适中时，生长过程中成核均匀稳定，高温区的 MoO₃ 蒸发后形成的气态 MoO_{3-x} 与气态的 S 原子团可进行较充分的硫化反应，在生长核的作用下，最终基片上就形成了稳定的三角形的单层或少层的 MoS₂ 单晶。而随着 b₂ 样品中反应物 MoO₃ 质量的增大，反应中蒸发的 MoO_{3-x} 气态团粒的蒸发供给速率将显著增大，就会在基片上形成更多的生长核。大量生长核择优竞争生长的结果，就会使生长出的三角形 MoS₂ 晶片尺寸变小，厚度增大，透光性变差；随着 b₃ 样品中 MoO₃ 质量的继续增大，VLS 生长中蒸发的 MoO_{3-x} 气态团粒供给量更大，基片表面的 MoO_{3-x} 硫化过程就会变得不充分，最后就形成了六角形的 3R-MoS₂ 晶片结构；而当 b₄ 样品中的 MoO₃ 质量达到 150 mg 时，反应物中 S 粉的比例迅速下降，使 VLS 生长中的硫化反应更加不充分，导致生成物中既有三角形和六角形的 MoS₂ 晶片，也有四方形和其它形状的 MoO₂ 和 MoO_{3-x} 晶片。因此，选择适宜的 S/MoO₃ 质量比对制备大尺寸的单层 MoS₂ 单晶是非常重要的。

图 2c 中的 1~6 照片给出了表 3 中三组反应物质量相同(S: 1000 mg, MoO₃: 30 mg)，不同 MoO₃ 反应温度条件下制备的二维 MoS₂ 样品的光学显微镜(OM)照片，图 2c 照片左边给出了不同的 MoO₃ 反应温度生长温度。从图 2 中的 c₁ 样品照片可看出，当 MoO₃ 温区的反应温度为 880℃时，沉积生成的 MoS₂ 单晶都呈现三角形结构，尺寸约为几十 μm 到 200 μm，边界整齐清晰，但因反应温度相对较低，硫化反应过程相对较慢，导致基片与生成物表面覆盖了一层黄色的 S 粉团簇颗粒，说明此温度不是 CVD 沉积的最佳动力学温度；c₂ 样品照片显示，当反应温度为 900℃时，沉积生长的 MoS₂ 单晶都呈现了三角形结构，表面光滑细腻，极少出现 S 粉团簇颗粒，边界清晰，透光性较好，最大的尺寸可达 250 μm；c₃ 照片显示，当反应温度为 920℃时，因反应温度升高，反应物蒸发速率逐渐提升，基片上形成了大量的生长核，其择优竞争生长的结果，导致生成的三角形的 MoS₂ 晶片的尺寸比 900℃时减小，尺寸约为几个 μm 到几十 μm，且其生长面上也存在一些快速蒸发形成的 S 团簇和 MoO_{3-x} 团簇颗粒。同时，温度过高，也会因反应剧烈导致较多的晶格畸变和缺陷，使晶片边界也出现了角度钝化和晶格畸变现象。综上分析，我们认为，获得大尺寸、单层 MoS₂ 晶体的最佳制备参数是表 1 中的 a₂ 样品参数。

为了确定不同沉积参数下制备样品的化学成份和晶体类型，我们对不同样品进行了 XRD 衍射分析，图 3 给出了三个不同表格条件下制备的 MoS₂ 样品的 XRD 谱图。图 3a 为表 1 条件下制备的三个不同样品的 XRD 衍射谱，谱图中对不同成份的衍射峰都进行了标定。可看出，三个不同样品的最强衍射峰都位于 28.5°处，这是 Si(111)基片的衍射峰。同时，谱图的次强衍射峰位都位于 2θ = 32.4°和 58.7°，分别对应六角形晶系 MoS₂ 的(100)和(110)晶面(JCPDS: 37-1492)。对比分析发现，谱图中除了 MoS₂ 晶体的衍射峰，还出现了位于 26.2°处的 MoO₂ 的(011)晶面的衍射峰。而表 1 中的 a₂ 样品，显示的 MoO₂(011)晶面的衍射峰强度最弱，MoS₂ 的特征峰强度最强。我们分析认为，在 CVD 沉积过程中，首先 MoO₃ 粉末热蒸发变成 MoO₂ 或 MoO_{3-x} 气态物质，在生长核的作用下，与气态的 S 蒸汽进行硫化反应，并逐渐生长出 MoS₂ 晶体。沉积结束后，每个三角形的 MoS₂ 晶体的中心都有一个一定尺度大小的生长核，都会或多或少的包含一些 MoO₂ 或 MoO_{3-x} 晶体成份，因此导致衍射谱图中出现了 MoO₂ 的(011)晶面的较弱衍射峰。对比还发现，表 1 中的 a₂ 样品，其 MoO₂(011)晶面的衍射峰强度最弱，说明此条件下，S/MoO₃ 的质量比最适宜使大部分因蒸发形成的 MoO₂ 或 MoO_{3-x} 气态物质进行充分硫化，最后生成单晶 MoS₂。

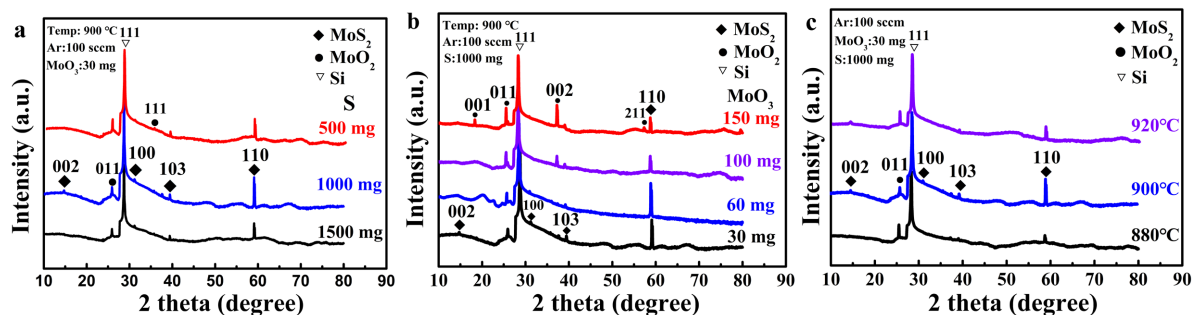


Figure 3. XRD patterns of the different MoS₂ single crystal samples: (a) XRD patterns at different S powder qualities; (b) XRD patterns at different MoO₃ powder qualities; (c) XRD patterns at different reactive temperatures

图 3. 制备的不同 MoS₂ 样品的 XRD 谱图:(a) 不同 S 粉末质量的 XRD 谱图;(b) 不同 MoO₃ 粉末质量的 XRD 谱图;(c) 不同反应温度下的 XRD 谱图

图 3b 为表 2 条件下, 在不同 MoO₃ 质量条件下制备的三个不同样品的 XRD 衍射谱。可看出, 除了 MoS₂ 的特征峰, 随着 MoO₃ 质量的增加, 三个样品的 XRD 图谱中, 在 $2\theta = 18.5^\circ$ 、 26.1° 、 37.3° 和 53.3° 处, 还出现了 MoO₂ 晶体的(001)、(011)、(002)和(211)晶面的特征峰(JCPDS: 76-1807), 说明随着反应物中 S/MoO₃ 质量比的减小, 硫化反应强度减弱, 生成物中的 MoO₂ 或 MoO_{3-x} 成份不能充分硫化, 反应物中 MoO₂ 的成份也会逐渐增多。

图 3c 为表 3 条件下, 在 S/MoO₃ 质量比相同的条件下, 改变 MoO₃ 反应温度条件下制备的不同样品的 XRD 衍射谱。可看出, 当温度为 900°C 时, 可观察到六角形晶系 MoS₂ 的(002)、(100)、(103)和(110)晶面的衍射峰(JCPDS: 37-1492); 而温度为 920°C 和 880°C 时, 谱峰中的各 MoS₂ 晶体的特征衍射峰的强度明显降低, 表明 MoO₃ 区域的反应温度对 MoS₂ 晶体生长有重要影响。当反应温度过低时, 硫化反应过程较慢, 未达到最优的 MoS₂ 晶体生长条件, 而反应温度过高时, 基片上生长核密度较大, 反应物剧烈蒸发形成的 S 蒸汽和 MoO₂ 或 MoO_{3-x} 气态物质迅速融合, 会造成晶体中存在较多的晶格畸变和生长缺陷, 导致六角形晶系 MoS₂ 晶体的 XRD 衍射谱强度减弱。因此, 制备大尺寸、单层 MoS₂ 晶体的最佳参数是表 1 中的 a₂ 样品的参数, 沉积最佳温度为 900°C。

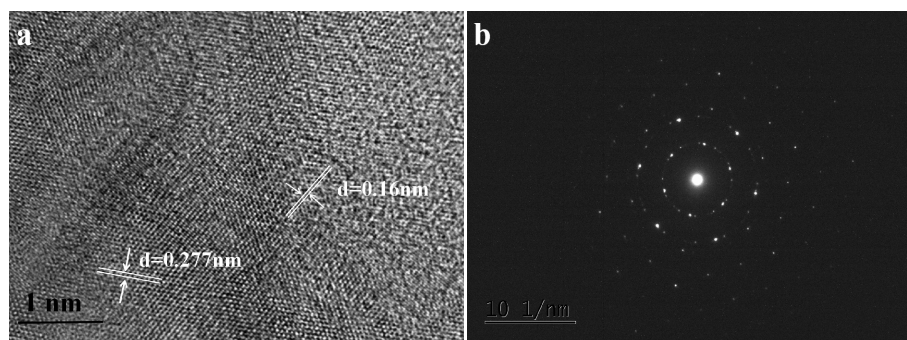


Figure 4. (a) Enlarged high-resolution TEM image of MoS₂ sample showing hexagonal lattice; (b) the SAED pattern for the MoS₂ samples

图 4. (a) MoS₂ 晶体的高分辨率 TEM 照片; (b) 选区电子衍射(SAED)照片

为了分析制备的 MoS₂ 晶体的微观结构和元素组成, 我们对最佳条件下制备的表 1 中的 a₂ 样品进行了 TEM 分析, 如图 4 所示。图 4a 为 a₂ 样品的放大高倍 TEM 图像。可看出, 晶格原子呈蜂窝排列, 途中标定的晶格间距分别为 0.277 nm 和 0.16 nm, 分别对应六角形晶系 MoS₂ 的(100)和(110)晶面, 晶格微观结构排列整齐、均匀有序[12] [13]; 图 4b 显示了制备的三角形 MoS₂ 单晶片的选区电子衍射(SAED)图

案,其衍射斑点呈现六角对称图案,说明 MoS_2 晶片为较好的单晶结构,这与 XRD 谱图的分析结果一致。

图 5 显示了样品的透射电子显微镜的高角环形暗场像(HAADF-STEM)和包含的不同元素的定量 EDS 映射照片。其中,图 5a 为由最佳参数制备并从 SiO_2/Si 衬底上剥离后的三角形 MoS_2 单晶片的 HAADF-STEM 照片;图 5b~c 分别给出了对应图 5a 样品中的 Si、S 和 Mo 主要元素的定量 EDS 映射图。可看出, S 和 Mo EDS 元素映射图具有相同的重叠空间区域,说明单晶片的化学成份为 MoS_2 。由于 MoS_2 单晶片生长在 SiO_2/Si 衬底上,在样品剥离转移过程中,仍有少量 Si 元素被带出,因此,定量 EDS 映射图中也出现了少量的 Si 元素。分析还发现,在三角形晶片的中心,位于生长核的位置,有极少量的 O 元素。这也进一步说明了 XRD 图谱中微弱的 MoO_2 衍射峰产生的来源是其中心生长核中包含的少量的 MoO_2 或 MoO_{3-x} 成份。

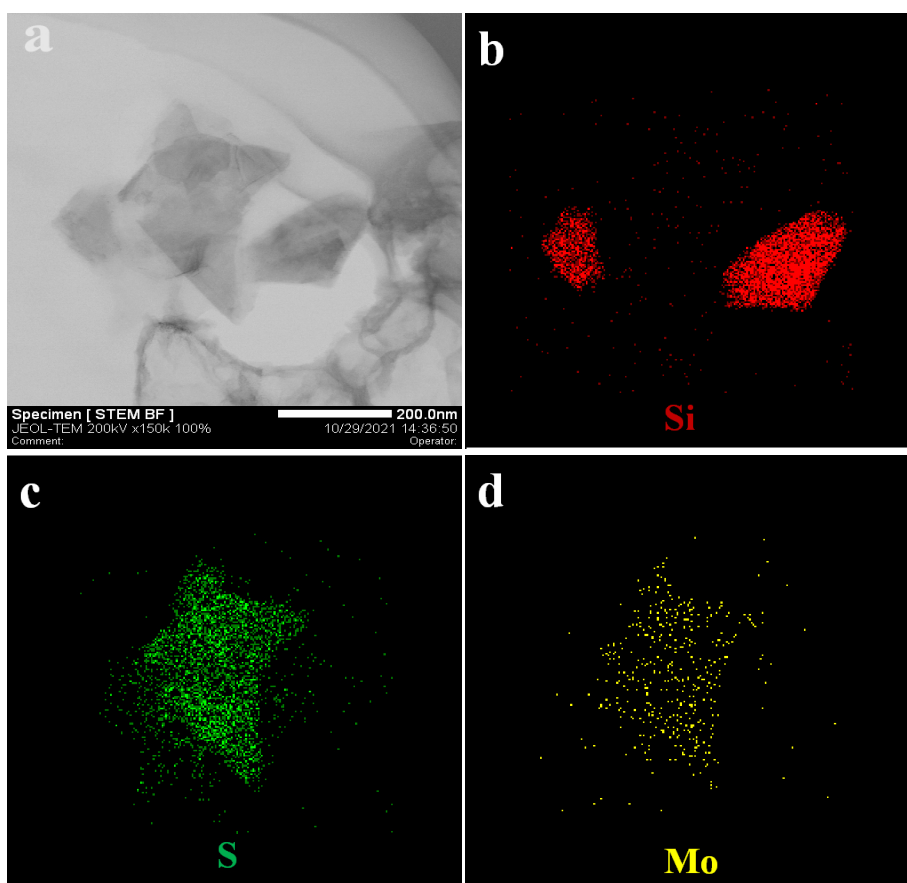


Figure.5. HAADF-STEM image and quantitative EDS mapping images of different elements for the MoS_2 sample

图 5. MoS_2 晶片的 HAADF-STEM 照片和不同元素分布的定量 EDS 映射图

为了确定最佳参数条件下制备的 MoS_2 单晶片的层数和厚度,我们用原子力显微镜(AFM)对样品进行了测试分析,图 6 为三角形的 MoS_2 单晶片的原子力显微镜形貌图像和厚度分析图。从图 6a 可看出,AFM 形貌分析清晰的给出了三角形的 MoS_2 单晶片的图像,因剥离转移,导致该三角形的晶片的三个角出现了一定的钝化。测试发现,该 MoS_2 单晶片边长约 $10\ \mu\text{m}$,边界清晰,表面光滑。从对应样品形貌的图 6b 的横截面高度分析曲线可看出,其平均厚度约为 $0.74\ \text{nm}$,这与文献报道的 SiO_2/Si 衬底上生长的单层 MoS_2 厚度的数据一致[14]。在对不同条件下制备样品的 AFM 分析中,我们发现,当 S/ MoO_3 质量比和温度变化时,除了单层的 MoS_2 晶片外,偶尔也会发现双层、三层和其他较厚层数的 MoS_2 晶片。

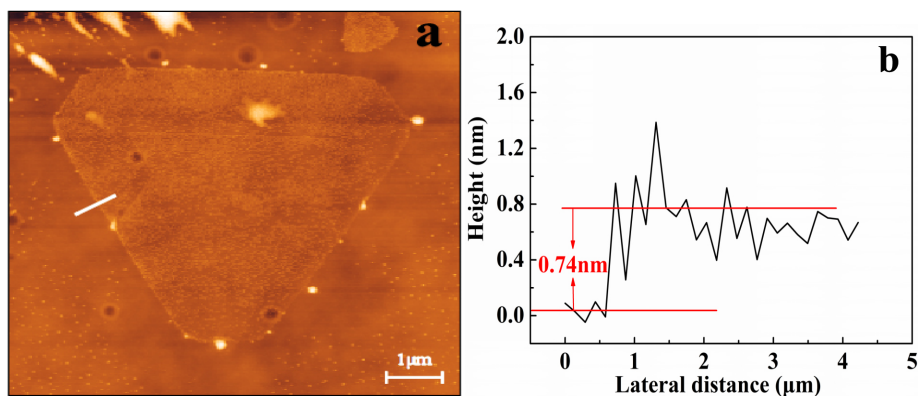


Figure 6. (a) Atomic Force Microscope Image of monolayer MoS₂ sample; (b) The thickness analysis chart for the MoS₂ sample

图 6. (a) 制备的单层 MoS₂ 样品的 AFM 图片; (b) 单层 MoS₂ 样品的厚度分析图

3.2. 单层 MoS₂ 半导体光电器件的光电特性分析

为研究分析单层 MoS₂ 半导体的光电特性, 利用电子束沉积与电子束刻蚀技术, 在 Al₂O₃ 衬底上制作了宽度为 100 μm 的 Au 沟道电极, 并利用 PMMA 甩胶剥离技术, 将一个边长为 150 μm 三角形单层 MoS₂ 单晶片, 搭接在 Au 沟道电极间, 引出两根测量导线, 制备出了多个单层 MoS₂ 半导体光电器件。分别在暗室、室内自然光(光照度: 160 Lux)及波长为 589.3 nm 的钠灯光源(光照度: 1400 Lux)照射下, 测试了器件的 IV 特性和光电响应特性。

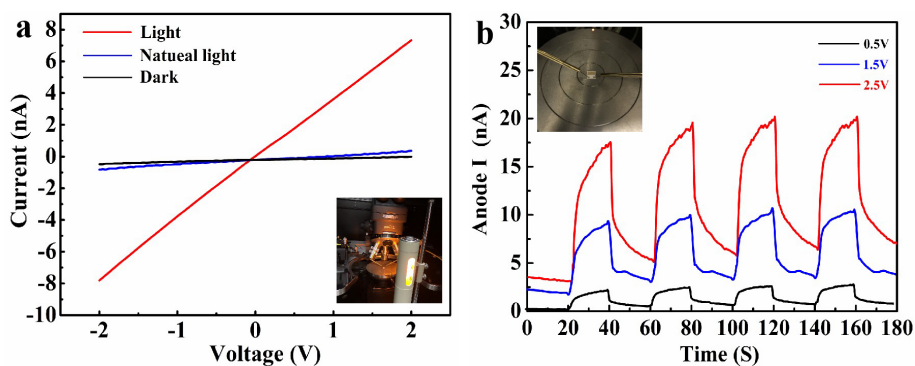


Figure 7. (a) I-V characteristic curve of the MoS₂ device under different illumination conditions; (b) I-t characteristic curve under different applied voltage(The inset shows images of the devices and measuring instruments)

图 7. (a) 不同光照条件下 MoS₂ 器件的 I-V 曲线; (b) 外加不同偏压下器件的 I-t 曲线(内插图为器件及测量仪器照片)

图 7a 为室温下, 器件分别在暗室、室内自然光照和钠灯光源照射三种状态下的 I-V 特性曲线, 内插图为器件测量照片。可看出, 器件在外加正负偏压下, I-V 曲线显现对称分布特征, 说明电极与 MoS₂ 单晶片表现出近欧姆接触特性。器件的正反向光电流也迅速增加。在不同的光源辐照下, 随着外界光照度的增加, 器件的正反向光电流也逐渐增大, 说明器件对光照照度有较好的相应。图 7b 给出了在不同偏压下, 器件光电流与时间的 I-t 关系曲线, 内插图显示了测试的器件。测试中, 在钠灯光源照射下, 器件两端分别外加 0.5 V、1.5 V、2.5 V 的偏压, 以 20 s 为周期, 循环开关钠灯光源, 器件显示了较好的光电响应特性。图 7b 显示, 随着钠灯光源的开启, 器件的光电流会迅速增大, 曲线出现一个脉冲上升沿, 随后缓慢上升, 在 20 s 测试周期内, 光电流仍没有饱和; 关闭光源时, 器件电流会迅速下降, 随后缓慢向

暗电流值趋近, 弛豫时间 8 s 后, 逐渐减小到暗电流状态。因为钠灯光源的开与关过程, 都会使熄灭的钠灯光源晶一定的时间弛豫才能达到最大亮度, 说明我们制备的单层 MoS₂ 半导体光电器件在光电测试中正确的反映了钠灯光源亮度的变化情况。器件在外加 2.5 V 偏压下, 最大光电流的幅值约为 13.8 nA, 并在 1000 次周期循环测试中都表现出了很好的重复光响应特性, 说明, 该单层 MoS₂ 单晶片器件在光探测应用中有较大的应用潜力。

4. 结论

采用 CVD 法在 SiO₂/Si 基片上可制备出大面积、三角形的单层 MoS₂ 晶片。研究发现, 单层 MoS₂ 晶片的生长过程符合 VLS 生长机制, 反应物中的 S/MoO₃ 的质量比和反应温度是影响度对制备大尺寸的单层 MoS₂ 单晶重要影响因素, 对比分析发现, 单层 MoS₂ 晶体的最佳参数是 S/MoO₃ 的质量比为 1000/30, 沉积生长的最佳温度为 900 °C。制备出的三角形 MoS₂ 单层晶片尺度可达 250 μm, 且边界清晰, 表面光滑, 有一定的透光性。用制备出的单层 MoS₂ 半导体晶片制备的光电器件开展的光电测试发现, 器件具有较好的光电响应特性, 在外加 2.5 V 偏压下, 最大光电流的幅值约为 13.8 nA。说明, 这对单层 MoS₂ 半导体材料和器件在光电探测及其它微纳器件制备及应用中都有较好的研究价值。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(61076104, 11847303), 大连市科技创新基金重点资助项目(2019J12GX036)对本研究工作提供了资金支持。

参考文献

- [1] Choi, M.W., Bae, S.R., Hu, L.H., Hoang, A.T., Kim, S.Y. and Ahn, J.H. (2020) Full-Color Active-Matrix Organic Light-Emitting Diode Display on Human Skin Based on a Large-Area MoS₂ Backplane. *Science Advances*, **6**, 5898-5904. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abb5898>
- [2] Boandoh, S., Choi, S.H., Park, J.H., Park, S.Y., Bang, S., Jeong, M.S., Lee, J.S., Kim, H.J., Yang, W., Choi, J.Y., Kim, S.M. and Kim, K.K. (2017) A Novel and Facile Route to Synthesize Atomic-Layered MoS₂ Film for Large-Area Electronics. *Small*, **13**, 1701306-1701315. <https://doi.org/10.1002/sml.201701306>
- [3] Belete, M., Kataria, S., Koch, U., Kruth, M., Engelhard, C., Mayer, J. and Lemme, M.C. (2018) Dielectric Properties and Ion Transport in Layered MoS₂ Grown by Vapor-Phase Sulfurization for Potential Applications in Nanoelectronics. *ACS Applied Nano Materials*, **1**, 6197-6204. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01412>
- [4] Kuc, A., Zibouche, N. and Heine, T. (2011) Influence of Quantum Confinement on the Electronic Structure of the Transition Metal Sulfide T S 2. *Physical Review B*, **83**, Article No. 245213. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245213>
- [5] Xie, J., Zhang, H., Li, S., Wang, R., Sun, X., et al. (2013) Defect-rich MoS₂ Ultrathin Nanosheets with Additional Active Edge Sites for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Advanced Materials*, **25**, 5807-5813. <https://doi.org/10.1002/adma.201302685>
- [6] Yang, P., Zhang, Z., Sun, M., Lin, F., Cheng, T., Shi, J., Xie, C., Shi, Y., Jiang, S., Huan, Y., Liu, P., Ding, F., Xiong, C., Xie, D. and Zhang, Y. (2019) Thickness Tunable Wedding-Cake-Like MoS₂ Flakes for High-Performance Optoelectronics. *ACS Nano*, **13**, 3649-3658. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.9b00277>
- [7] Singh, E., Singh, P., Kim, K.S., Yeom, G.Y. and Nalwa, H.S. (2019) Flexible Molybdenum Disulfide (MoS₂) Atomic layers for Wearable Electronics and Optoelectronics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 11061-11105. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19859>
- [8] Ringe, E., Van Duyne, R.P. and Marks, L.D. (2011) Wulff Construction for Alloy Nanoparticles. *Nano Letters*, **11**, 3399-3403. <https://doi.org/10.1021/nl2018146>
- [9] Govind Rajan, A., Warner, J.H., Blankschtein, D. and Strano, M.S. (2016) Generalized Mechanistic Model for the Chemical Vapor Deposition of 2D Transition Metal Dichalcogenide Monolayers. *ACS Nano*, **10**, 4330-4344. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b07916>
- [10] Li, S., Lin, Y.-C., Zhao, W., Wu, J., Wang, Z., Hu, Z., Shen, Y., Tang, D.-M., Wang, J., Zhang, Q., Zhu, H., Chu, L., Zhao, W., Liu, C., Sun, Z., Taniguchi, T., Osada, M., Chen, W., Xu, Q.-H., Wee, A.T. S., Suenaga, K., Ding, F. and Eda, G. (2018) Vapour-Liquid-Solid Growth of Monolayer MoS₂ Nanoribbons. *Nature Materials*, **17**, 535-542.

- <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0055-z>
- [11] Li, S.Y., Lin, P., Lee, C.Y. and Tseng, T.Y. (2004) Field Emission and Photofluorescent Characteristics of Zinc Oxide Nanowires Synthesized by a Metal Catalyzed Vapor-Liquid-Solid Process. *Journal of Applied Physics*, **95**, 3711-3716. <https://doi.org/10.1063/1.1655685>
- [12] Liu, K.K., Zhang, W.J., Lee, Y.H., Lin, Y.C., Chang, M.T., Su, C., Chang, C.S., Li, H., Shi, Y.M., Zhang, H., Lai, C.S. and Li, L.J. (2012) Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS₂ Thin Layers on Insulating Substrates. *Nano Letters*, **12**, 1538-1544. <https://doi.org/10.1021/nl2043612>
- [13] Lin, Y.C., Zhang, W.J., Huang, J.K., Liu, K.K., Lee, Y.H., Liang, C.T., Chu, C.W. and Li, L.J. (2012) Wafer-Scale MoS₂ Thin Layers Prepared by MoO₃ Sulfurization. *Nanoscale*, **4**, 6637-6641. <https://doi.org/10.1039/c2nr31833d>
- [14] Zeng, Z., Yin, Z., Huang, X., Li, H., He, Q., Lu, G., Boey, F., Zhang, H. and Angew. Chem. Int. Ed. (2011) Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication. *Angewandte Chemie*, **123**, 11289-11293. <https://doi.org/10.1002/ange.201106004>