

The Influence of Annealing Temperature on the Properties of MoS₂ Nanometer Thin Film

La Lin, Kangye Chen, Jie He, Guorui Zhang, Weixia Gu, Xiyang Ma*

School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou
Email: *573037197@qq.com

Received: Aug. 7th, 2013; revised: Aug. 17th, 2013; accepted: Aug. 23rd, 2013

Copyright © 2013 La Lin et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Molybdenum disulfide (MoS₂) thin films were deposited on Si substrates with MoS₂ saturated solution as a raw material carried by argon (Ar) gas by means of chemical vapor deposition. We have analyzed the influence of different annealing temperatures on surface morphology of films, absorption characteristics and electrical properties. We found that MoS₂ thin film annealed at 850°C was characteristic of more smooth and symmetrical as compared to that of the unannealed sample. At the same time, the optical reflectivity apparently reduced, which indicated that annealing can effectively improve photovoltaic effect and photoelectric conversion efficiency, and can be used for fabricating solar cell. In addition, we found that the electrical properties of MoS₂ thin films were also been enhanced after annealing. We noted that the conductivity and the carrier mobility were up to 2.848×10^{-4} and $6.42 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, when annealing at 850°C, which shows promising potential for low power field effect transistor. Analyzing the influence of different annealing temperatures on photoelectric properties of MoS₂ nanometer thin films, we demonstrated that the best annealing temperature was 850°C, which enhanced the applications of MoS₂ in the field of photoelectron and information technology.

Keywords: Nano-Molybdenum Sulfide; Anneal; CVD; The Analysis of Surface Morphology; The Optical Properties; The Electrical Properties

退火温度对 MoS₂ 纳米薄膜特性影响研究

林 拉, 陈康焯, 何 杰, 张国瑞, 顾伟霞, 马锡英*

苏州科技学院数理学院, 苏州
Email: *573037197@qq.com

收稿日期: 2013 年 8 月 7 日; 修回日期: 2013 年 8 月 17 日; 录用日期: 2013 年 8 月 23 日

摘 要: 本文主要采用化学气相沉积法, 以 MoS₂ 饱和溶液为原料, 利用氩气为输运气体, 携带 MoS₂ 蒸汽进入反应室, 在 Si 衬底上制备大面积均匀的 MoS₂ 超薄薄膜, 并分析了不同的退火温度对于薄膜表面形貌、吸收特性以及电学特性的影响。研究发现, 经过 850°C 退火的二硫化钼薄膜平整, 厚度和晶粒尺寸也逐渐均匀。另外, 随退火温度升高, MoS₂ 超薄薄膜反射率降低, 可显著提高器件光伏效应和光电转换效率, 制备高效率的 MoS₂/Si 异质结太阳能电池。退火还可以改善薄膜的电学特性, 经过 850°C 退火的薄膜, 其导电率达到了 2.848×10^{-4} , 霍尔迁移率高达 $6.42 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 可用于制造超低待机功率的场效应管。通过分析不同退火温度对纳米 MoS₂ 薄膜光电特性的影响, 得出纳米 MoS₂ 薄膜的最佳退火温度为 850°C, 这促进了 MoS₂ 纳米电子器件的发展, 推进了 MoS₂ 在光电子领域以及信息技术方面的广泛应用。

关键词: 纳米硫化钼; 退火; 化学气相沉积; 形貌分析; 光学特性; 电学特性

*通讯作者。

1. 前言

二硫化钼(MoS₂), 又称“辉钼”, 是辉钼矿的主要成分。MoS₂ 通常呈黑色固体粉末, 有金属光泽, 其相对密度为 4.80, 熔点为 1185℃, 莫氏硬度为 1~1.5^[1]。二硫化钼具有优异的摩擦性、润滑性、热稳定性及化学稳定性, 常用于润滑添加剂^[2], 萃取透明胶带^[3], 以及制备特殊催化材料与贮气材料等^[4]。结构上, MoS₂ 呈六方密堆积的层状结构, S-Mo-S 三原子通过共价键结合, 层与层之间相互作用的范德瓦耳斯力较弱, 易于滑动。单层 MoS₂ 的厚度仅为 0.65 nm, 呈正六边形平面结构^[5]。单层 MoS₂ 为直接带隙半导体, 其带隙为 1.8 eV, 带隙宽度与太阳光的可见光部分相同, 光子跃迁增益可提高至 10⁴, 使单层 MoS₂ 具有极高的光发射效率和光吸收率^[6]。可用于制备高效率的红光发光器件、光伏器件和光探测器件等, 在发光器件^[7]、高效率的太阳能电池^[8]、光探测领域^[9]具有广阔的应用前景。显然, 单层 MoS₂ 将成为 21 世纪光电子产业发展的核心材料。

目前纳米 MoS₂ 的制备方法可以分为三种方法: 物理法、化学法及物化综合法; 按照反应机理可分为分解法、还原法、电化学法、氧化法、高能物理法、单层二硫化钼重堆积法和机械球磨法^[10]; 按照反应原料的状态可分为液相法、气相法和固相法^[4]。本文采用化学气相沉积法制备 MoS₂ 超薄薄膜, 在硅片上生

长 100 nm 到 200 nm 厚的 MoS₂ 薄膜, 形成 MoS₂/Si 异质结器件。化学气相沉积法具有成膜速度快、厚度薄且均匀、面积大、成本低等特点, 已广泛用于电子材料薄膜的生长。然后通过在不同温度下进行原位退火, 利用霍尔效应仪、半导体特性分析系统及分光光度计分析了退火温度对 MoS₂ 薄膜的表面导电特性和光学特性以及 MoS₂/Si 的界面特性的影响。该方面的研究对 MoS₂ 纳米电子器件的发展, 实现 MoS₂ 光电子领域及信息技术方面的广泛应用具有较好的指导意义。

2. 实验

2.1. 实验设备和材料

本实验采用化学气相沉积法(CVD)制备纳米二硫化钼薄膜, 实验装置如图 1 所示。实验仪器主要由五部分构成: 真空石英管构成的物理沉积室、真空抽气系统、气体质量流量计、进气系统和温度控制系统。实验中所用到的硅衬底是电阻率为 3~5 Ω·cm、晶向(100)的 P 型硅(Si)片。在烧瓶中倒入 250 ml 去离子水, 2.5 g 硫化钼搅拌均匀后放在水浴装置中, 塞上瓶塞, 和实验器件连接好。

2.2. 样品制备

将用作衬底的硅片浸泡于稀 HF 酸中去除表面的

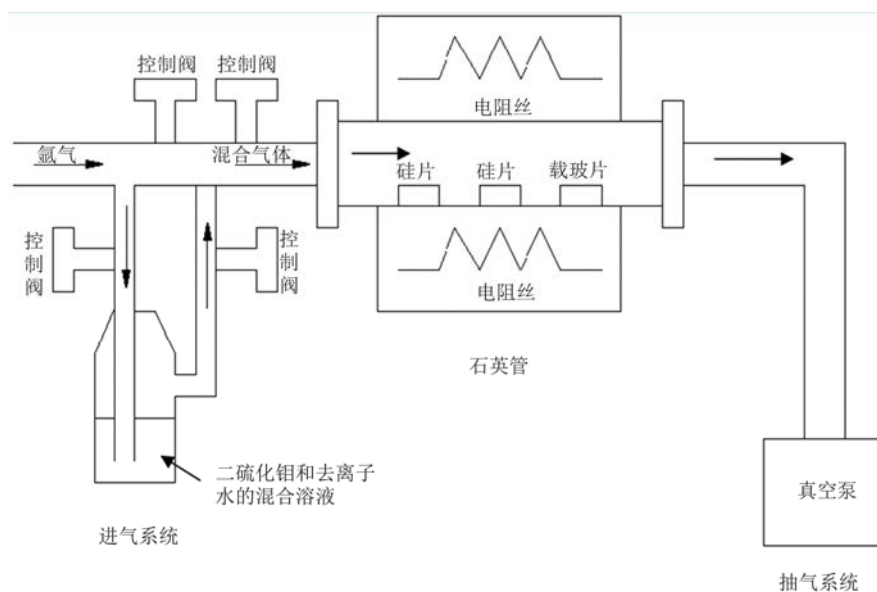


Figure 1. Two dimensional representation of experimental facilities
图 1. 实验装置图

二氧化硅；然后将硅片置于装有洁净的去离子水的超声波清洗机中清洗去除表面的杂质；再将硅片依次吹干后等距的放置于石英管中，最后将石英管密封。检查实验装置都已连接完毕后，打开真空泵进行抽气，将石英管抽到准真空状态，然后打开已经设置好程序的加热装置。同时打开水浴加热装置对装有去离子水和二硫化钼的锥形瓶进行加热，温度控制在 70℃。当石英管的温度达到实验所需的温度时打开氩气阀门和气体阀控装置，进行通气，调节流量计使真空管中的气体流量稳定。烧瓶中的二硫化钼颗粒和杂质颗粒随着携带气体氩气向硅片方向运动，二硫化钼颗粒及杂质颗粒输运到硅片表面通过吸附，沉积形成掺有杂质的二硫化钼薄膜。影响样品质量的实验参数有反应温度，反应时间，氩气流量，实验压强。本实验中，所用实验温度：550℃，时间：20~40 min，氩气流量：20 sccm，压强：80 mTorr。反应结束以后，将石英管的温度分别升到 650℃，750℃，和 850℃在氩气环境中进行退火。退火完毕后依次关闭氩气阀门和气体阀控装置，等石英管温度降到常温时，打开石英管，取出样品，放入培养皿。

2.3. 分析方法

利用扫描电镜观察样品结构和表面形貌，再利用紫外可见分光光度计、半导体特性分析系统和霍尔效应测试仪研究样品的光电特性。

3. 退火及退火温度对光电特性的影响

3.1. 未退火的样品分析

我们利用台阶仪测量了样品的薄膜厚度大约在 100 nm~200 nm 之间，样品的表面形貌可以从 SEM 图片上看出(图 2 所示)，MoS₂ 颗粒较均匀的分布在 Si 衬底上，晶粒尺寸大概在 50 到 200 nm 之间。MoS₂ 薄膜的表面 I-V 特性，如图 3 所示，由图可看出表面 I-V 特性曲线大体呈线性上升趋势，这说明样品表面导电性良好，但由于样品表面存在较大颗粒，所以表面 I-V 特性曲线不是严格按直线上升。

3.2. 退火温度对表面形貌的影响

图 4 给出了原位制备(500℃)和不同退火温度下样品的表面 I-V 特性。可以看出，未退火之前，表面 I-V

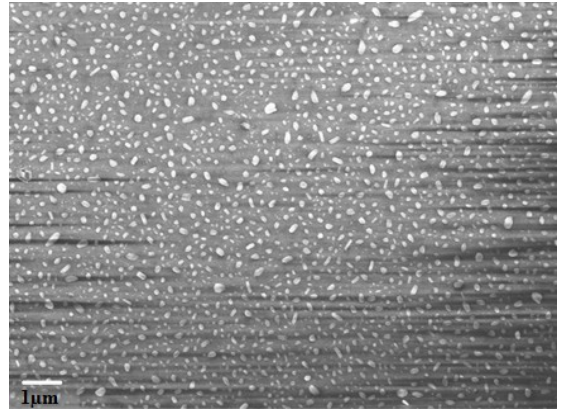


Figure 2. Scanning electron micrographs of MoS₂ films
图 2. MoS₂ 薄膜扫描电镜照片

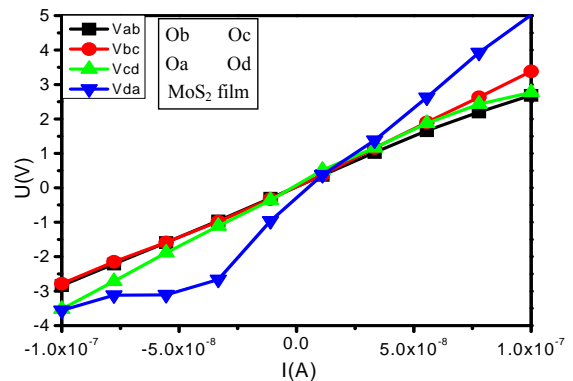


Figure 3. The surface voltage-current properties of unannealed sample
图 3. 未退火样品表面 I-V 特性曲线图

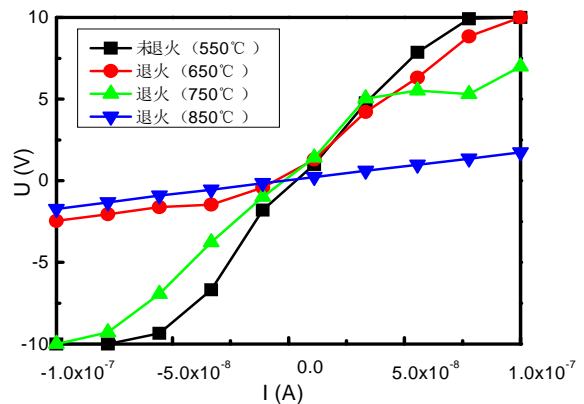


Figure 4. The current-voltage behavior of MoS₂ films with different annealing temperature
图 4. 不同退火温度下的表面 I-V 特性曲线

特性曲线虽然呈上升趋势，但却不够平滑，这表明二硫化钼薄膜的厚度不均匀，晶粒尺寸较大。随着退火温度的升高，表面 I-V 特性曲线趋于平滑，二硫化钼薄膜逐渐平整，厚度和晶粒尺寸也逐渐均匀。当退火

温度为 850℃时, 表面 I-V 特性曲线几乎呈直线上升, 具有很好的表面导电性。说明 850℃的退火处理可以改善二硫化钼薄膜的质量, 优化其性能, 使二硫化钼薄膜具有很好的晶体形貌, 为制备优异特性的二硫化钼器件提供了很好的材料基础。

3.3. 退火温度对光谱吸收的影响

图 5 反映了退火温度对硅衬底上生长的纳米二硫化钼薄膜反射率的影响。可以看出, 在 475 nm、577 nm、670 nm 和 735 nm 处有反射极小值, 对于不透明物质, 正好对应二硫化钼的吸收值。670 nm 处的极小值对应的带隙宽度为 1.85 eV, 正好为单层二硫化钼的带隙宽度。另外, 二硫化钼薄膜在 735 nm 处有很强的吸收, 可看作二硫化钼的吸收限, 对应的带隙宽度为 1.69 eV。与标准的纳米二硫化钼吸收谱相比, 732 nm 处的极小值较宽, 可能与薄膜颗粒尺寸变化相关。其它的吸收峰则与薄膜中的杂质有关。由于实验仪器的长期使用, 在石英炉管中可能存在杂质, 从而在样品中有可能引入其他杂质。当退火温度低于 750℃时, 退火温度越高, 反射率也越高, 而当退火温度为 850℃时, 反射率较未退火时降低。这意味着, 退火温度为 850℃的二硫化钼薄膜有着很好的光吸收。因此, 经过 850℃退火后可显著提高器件光伏效应和光电转换效率, 以制备高效率的 MoS₂/Si 异质结太阳能电池。

3.4. 退火温度对电子迁移率及电导率的影响

迁移率是描述载流子运动快慢的参数, 载流子迁移率越高, 材料的导电性越好, 在相同电流下的功耗就越小, 器件待机时间越长。另外, 不仅材料的导电

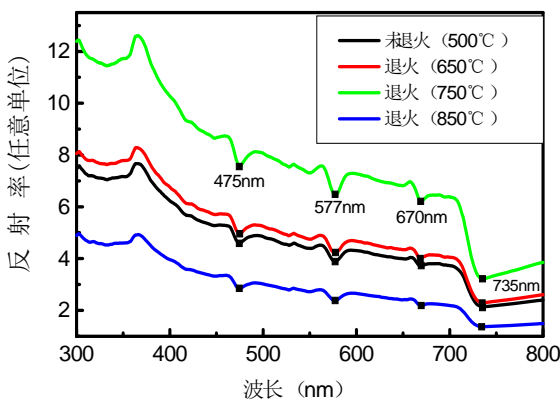


Figure 5. Reflectivity image with different annealing temperature
图 5. 不同退火温度下的反射率曲线

性与载流子迁移率有关, 而且器件的工作频率很大程度上也受载流子迁移率影响。由于半导体晶体管的截止频率与基区材料的载流子迁移率成正比, 载流子迁移率越高, 晶体管的开关转换速度也就越快。图 6 为原位生长及不同退火温度下二硫化钼薄膜的迁移率和电导率关系。可以看出, 退火温度为 850℃时, 霍尔迁移率高达 $6.42 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 电导率也接近 2.848×10^{-4} , 可用于制造超低待机功率的场效应管。

3.5. 退火温度对样品 I-V 特性的影响

整流特性为半导体 p-n 结最重要的特性。在 Si 衬底上生长二硫化钼薄膜, 相当于制备了 MoS₂/Si 异质结。我们通过 I-V 测量方法分析了退火温度对伏安特性的影响, 如图 7 所示。可以看出, 在正向电压下穿过 MoS₂/Si 异质结的电流呈指数增大, 而反向电压下反向电流很小且趋向于 0, 表现出反向饱和特性。说明该异质结体现了良好的整流效应。当退火温度为

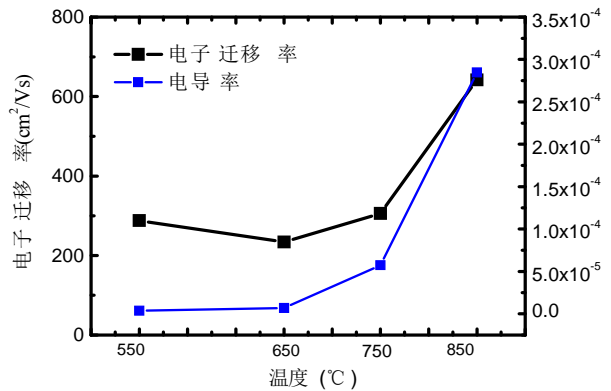


Figure 6. Variation of the conductivity and the carrier mobility with annealing temperature
图 6. 退火温度对电子迁移率及电导率的影响

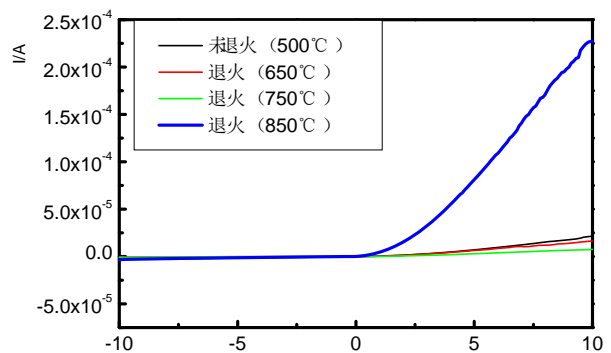


Figure 7. The current-voltage behavior of the positive and negative surface of sample with different annealing temperature
图 7. 退火对正反表面 I-V 特性的影响

650℃和 750℃时, MoS₂/Si 异质结中的正向电流较未退火变小, 而当退火温度为 850℃时, 正向电流又变得很大, 呈更加明显指数增长关系, 整流效应更好。这说明经过 850℃退火后形成了较好的 MoS₂/Si 异质结。

4. 结论

本文采用化学气相沉积方法, 以 MoS₂ 饱和溶液为原料, 利用氩气携带 MoS₂ 饱和蒸汽进入反应沉积室, 在 Si 片上制备大面积均匀的 MoS₂ 超薄膜, 形成 MoS₂/Si 异质结。主要研究了退火对二硫化钼薄膜的影响。研究发现, 850℃退火可使二硫化钼薄膜平整, 厚度和晶粒尺寸最为均匀, 也可显著提高器件光伏效应和光电转换效率, 制备高效率的 MoS₂/Si 异质结太阳能电池, 还可以改善薄膜的电学特性, 使其导电率达到了 2.848×10^{-4} , 霍尔迁移率高达 $6.42 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 可用于制造超低待机功率的场效应管。

5. 致谢

感谢苏州市科技计划项目(No. SYG201121)的资

助和江苏省大学生科技创新重点项目支持。

参考文献 (References)

- [1] Y. Yoon, K. Ganapathi and S. Salahuddin. How good can monolayer MoS₂ transistors be? *Nano Letters*, 2011, 11: 3768-3773.
- [2] B. K. Prasad, S. Rathod, M. S. Yadav, et al. Sliding wear behavior of cast iron: Influence of MoS₂ and graphite addition to the oil lubricant. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2011, 20: 445-455.
- [3] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 2011, 331: 568-571.
- [4] 汤国虎. 纳米二硫化钼的合成与应用现状[J]. *无机盐工业*, 2009, 6: 89-93.
- [5] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, et al. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotech*, 2011, 6: 147-150.
- [6] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, et al. Correction to photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. *Nano Letters*, 2012, 12(1): 526-526.
- [7] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, et al. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. *Nano Letters*, 2011, 11(12): 5111-5116.
- [8] E. Gourmelon, O. Lignier, H. Hadouda, et al. MS₂ (M=W, Mo) photosensitive thin films for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1997, 46: 115-121.
- [9] S. Alkis, T. Öztaş, L. E. Aygün, et al. Thin film MoS₂ nanocrystal based ultraviolet photodetector. *Optics Express*, 2012, 20(19): 21815-21820.
- [10] 王泉山, 兰新哲, 周军, 宋永辉, 邢相栋. 液相化学法合成纳米二硫化钼研究进展[J]. *广东化工*, 2007, 9: 32-35.