

层状二硫化钼研究进展

顾品超 张楷亮 冯玉林 王芳 苗银萍 韩叶梅 张韩霞

Recent progress of two-dimensional layered molybdenum disulfide

Gu Pin-Chao Zhang Kai-Liang Feng Yu-Lin Wang Fang Miao Yin-Ping Han Ye-Mei Zhang Han-Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 018102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.018102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.018102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I1>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

直拉法晶体生长过程非稳态流体热流耦合

Thermo-fluid coupling of unsteady flow in Czochralski crystal growth

物理学报.2015, 64(20): 208102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.208102>

定向凝固过程中枝晶侧向分枝生长行为与强制调控规律

Growth behaviors and forced modulation characteristics of dendritic sidebranches in directional solidification

物理学报.2015, 64(14): 148101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.148101>

基于元胞自动机方法的定向凝固枝晶竞争生长数值模拟

Simulation of dendritic competitive growth during directional solidification using modified cellular automaton method

物理学报.2014, 63(18): 188102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.188102>

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  阴极材料的原位反应合成及性能研究

Synthesis and properties of multiple boride  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$  cathodes by reactive spark plasma sintering

物理学报.2012, 61(22): 228104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.228104>

5 at% $\text{Yb}^{3+}$ :  $\text{YNbO}_4$  的提拉法晶体生长和光谱特性

Growth and spectral properties of 5 at% $\text{Yb}$ : $\text{YNbO}_4$  crystal

物理学报.2012, 61(22): 228103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.228103>

## 综述

## 层状二硫化钼研究进展\*

顾品超 张楷亮† 冯玉林 王芳 苗银萍 韩叶梅 张韩霞

(天津理工大学电子信息工程学院, 天津市薄膜电子与通信器件重点实验室, 天津 300384)

(2015年8月13日收到; 2015年9月16日收到修改稿)

近年来, 层状二硫化钼由于其特殊的类石墨烯结构和独特的物理化学性质已成为国内外研究的热点. 本文综述了层状二硫化钼的物理结构、价带结构和光学性质; 介绍了制备方法, 包括生长制备和剥离制备. 生长制备的原料包括四硫代钼酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 、钼 (Mo) 和三氧化钼 ( $\text{MoO}_3$ ) 等. 剥离制备包括微机械剥离、液相超声法、锂离子插层法和电化学锂离子插层法等. 归纳了层状二硫化钼在场效应晶体管、传感器和存储方面的应用, 展望了层状二硫化钼的研究前景.

**关键词:** 层状二硫化钼, 物理结构, 制备方法, 电子器件

**PACS:** 81.10.-h, 68.35.bg, 61.46.Hk

**DOI:** 10.7498/aps.65.018102

## 1 引言

自从2004年英国曼切斯特大学Novoselov等<sup>[1]</sup>成功剥离获得石墨烯以来, 石墨烯得到了广泛的研究. 但是由于石墨烯是天然的零带隙, 这极大地限制了石墨烯在集成电路(IC)方面的应用, 虽然能够人工制造带隙, 但需要花费巨大的精力. 除了石墨烯外, 其他二维材料也引起了广泛的关注和研究, 例如过渡族金属二硫化物, 其中二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )受到特别关注.  $\text{MoS}_2$ 不同于硅材料的三维结构, 具有二维的层状结构, 能够制造出体积更小、性能更高的器件, 被认为是一种能够延续摩尔定律的材料, 比传统的硅材料在纳米电子器件中更具有优势. 自20世纪60年代开始,  $\text{MoS}_2$ 在电池、润滑和催化等领域有着广泛的研究. 近年来, 层状的二维 $\text{MoS}_2$ 的半导体特性使其在纳米电子方面有着广泛的研究前景. 单层的 $\text{MoS}_2$ 是两层硫原子夹着一

层钼原子的“三明治”夹心结构, 层与层之间靠范德华力结合在一起, 每层之间的距离约为0.65 nm.  $\text{MoS}_2$ 有着独特的夹带结构, 随着层数的减少, 带隙越来越大, 当单层时,  $\text{MoS}_2$ 从间接带隙变成直接带隙. 本文综述了二维 $\text{MoS}_2$ 的几何结构、能带结构、光学性质、制备方法及其在场效应晶体管、传感器和存储等方面的应用, 并展望了应用前景.

2  $\text{MoS}_2$ 的基本性质2.1  $\text{MoS}_2$ 的结构

$\text{MoS}_2$ 属于过渡族金属二硫化物(TMDC)<sup>[2]</sup>, TMDC的化学形式为 $\text{MX}_2$ , 其中 $M$ 来自元素周期表的IV族(Ti, Zr, Hf等)、V族(V, Nb, Ta)和VI族(Mo, W等), 而 $X$ 代表S, Se, Te. 在二维的TMDC中, 包括三种性质: 金属性、半金属性和半导体性, 如图1所示.  $\text{MoS}_2$ 就拥有半导体性, 二维的 $\text{MoS}_2$ 在光电子和纳电子器件的应用中有着巨大的潜力.

\* 国家自然科学基金(批准号: 61274113, 11204212, 61404091)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-11-1064)、天津市科技计划(批准号: 13JCYBJC15700, 13JCZDJC26100, 14JCZDJC31500, 14JCQNJC00800)和天津市高等学校科技发展基金(批准号: 20100703, 20130701, 20130702)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [kailiang\\_zhang@163.com](mailto:kailiang_zhang@163.com)

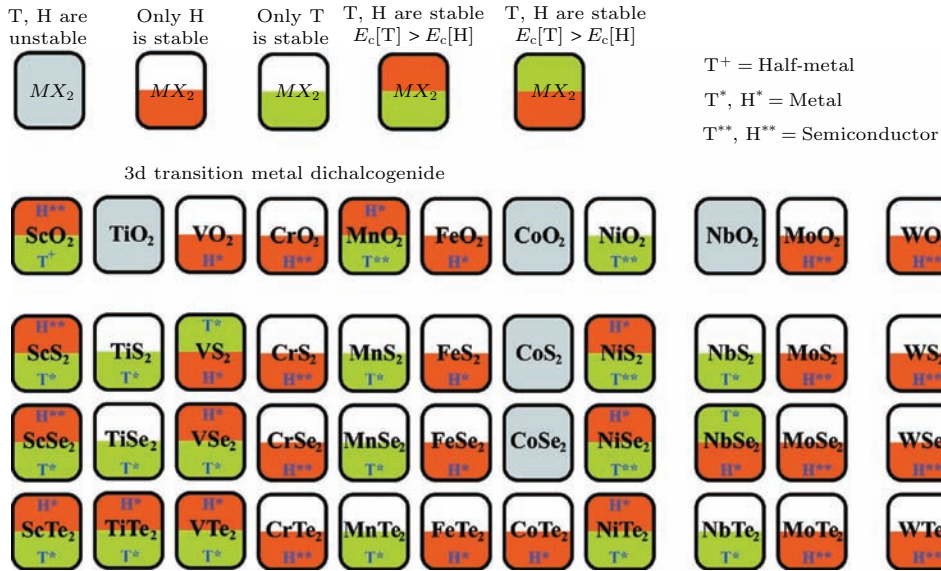


图1 44种MX<sub>2</sub>化合物的金属性和1T型, 2H型稳定性总结 [2]

Fig. 1. Metallicity of 44 MX<sub>2</sub> compounds and the stability of 1T and 2H [2].

块状的MoS<sub>2</sub>是六方晶系的层状结构, 层和层之间通过较弱的范德华力结合, 这种结构和范德华力使得MoS<sub>2</sub>和石墨烯一样可以通过机械剥离的方法获得 [3]. 每一层MoS<sub>2</sub>分子由三层原子层组成 [4], 如图2所示, 两层的硫原子层夹着一层钼原子层的“三明治”夹心结构, 每一个钼原子周围分布着6个硫原子, 每一个硫原子周围分布着3个钼原子, 它们之间通过较强的共价键结合, 每一层MoS<sub>2</sub>厚度约为0.65 nm. MoS<sub>2</sub>有三种晶体结构 [5]: 1T型MoS<sub>2</sub>, 2H型MoS<sub>2</sub>和3R型MoS<sub>2</sub>, 其中的1T型MoS<sub>2</sub>是金属性, 而2H型MoS<sub>2</sub>是半导体性. 1T型结构特点: 新合成的1T型MoS<sub>2</sub>是八面体配位, 单层MoS<sub>2</sub>中钼原子也是八面体配位, 配位数为6, 1个钼原子构成一个晶胞. 2H型结构特点: 钼原子为三棱柱六配位, 2个S—Mo—S单位构成一个晶胞. 3R型结构特点: 钼原子为三棱柱六配位, 3个S—Mo—S单位构成一个晶胞. 只有2H型是稳定

态, 1H和3R是亚稳定态, 1T型和3R型在加热退火的情况下回转化成2H型 [5,6]. 在大多数的块状MoS<sub>2</sub>的微机械剥离中使用2H型作为先驱物. 图3所示为MoS<sub>2</sub>的三种晶体类型的示意图 [7].

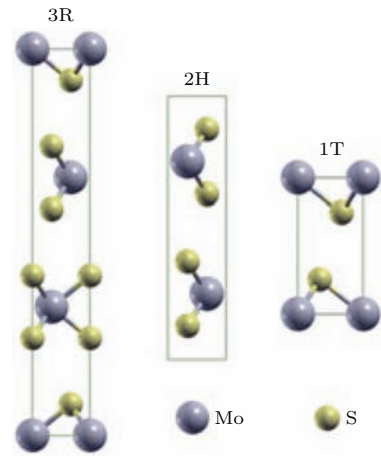


图3 MoS<sub>2</sub>的三种晶体类型 [7]

Fig. 3. Three types of MoS<sub>2</sub> [7].

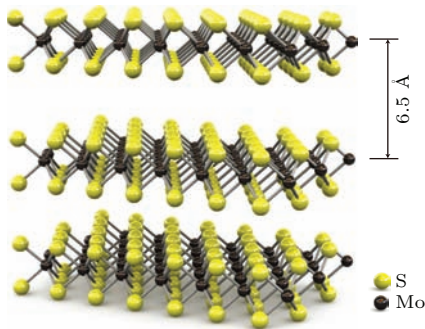


图2 MoS<sub>2</sub>的三维结构图 [4]

Fig. 2. Three-dimensional structure of MoS<sub>2</sub> [4].

## 2.2 价带结构

图4是MoS<sub>2</sub>在第一布里渊区的展开图 [8],  $\Gamma$ 是布里渊区中心, 其他的高对称点是H, K和A. v1和v2是两条价带, c1是导带. A和B是直接跃迁, I是间接跃迁.  $E'_g$ 是间接带隙,  $E_g$ 是直接带隙. MoS<sub>2</sub>的价带结构是随着MoS<sub>2</sub>的层数不同而变化的, 从单层、多层到体材料都有禁带. 体材料的MoS<sub>2</sub>的带隙是1.29 eV, 随着层数的逐渐减少, 带

隙逐渐变大,单层的MoS<sub>2</sub>的带隙最大,是1.8 eV.而且除了单层MoS<sub>2</sub>是直接带隙,电子跃迁是竖直跃迁外,双层到块状的都是间接带隙,电子跃迁是非竖直跃迁.

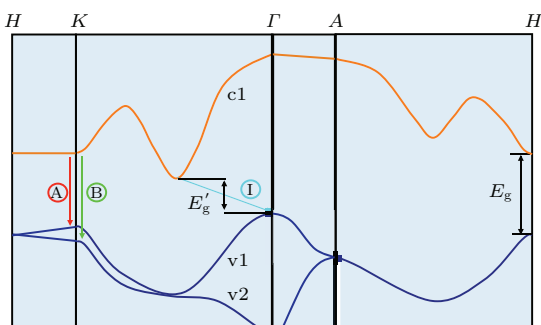


图4 MoS<sub>2</sub>的价带结构<sup>[8]</sup>

Fig. 4. Band gap structure of MoS<sub>2</sub> <sup>[8]</sup>.

### 2.3 光学性质

体材料MoS<sub>2</sub>是间接带隙的半导体,带隙为1.29 eV.在体材料MoS<sub>2</sub>的K点也有直接带隙,但是有激子吸收,光致发光却不存在.随着层数的减少,由于量子限制效应,间接带隙逐渐变大,到单层时变成了直接带隙,为1.9 eV.这种层数决定价带结构是因为晶体c轴的量子限制.薄膜的带隙变化可以由

$$\Delta E_g = \frac{h^2 \pi^2}{2ma^2} \quad [9]$$

决定,其中a是薄膜的厚度,膜厚的降低造成了极大的量子限制. MoS<sub>2</sub>的能带结构由Mo原子的d轨道和S原子pz轨道杂化决定. Mo原子d轨道决定K点的电子态,层数变化不能引起d轨道改变. Γ点电子态受到Mo原子d轨道和S原子pz杂化轨道影响,层数降低会引起层间耦合变化而导致Γ点电子态变化<sup>[10]</sup>. MoS<sub>2</sub>的带隙变化和特殊的几何结构,使得它在荧光、光吸收等有着独特的物理性质,从而在光电应用方面有着极大的潜力<sup>[11]</sup>. 体材料的直接带隙结构没有特征吸收峰,而单层的MoS<sub>2</sub>的紫外吸收光谱在620和670 nm有吸收峰.光致发光光谱有两个特征激子峰,分别在1.92 eV和2.08 eV.

## 3 MoS<sub>2</sub>的生长制备

由于通过剥离方法获得二维MoS<sub>2</sub>通常面积较小,而且产量较低,所以这种方法不能符合制

造IC等的要求,因为这些需要大面积MoS<sub>2</sub>. 只有制造出大面积高质量的二维MoS<sub>2</sub>,才能充分地将MoS<sub>2</sub>的巨大优势发挥出来. 目前,有三种前驱物能够用来生长MoS<sub>2</sub>,它们分别是四硫代钼酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>)、钼(Mo)和三氧化钼(MoO<sub>3</sub>).

### 3.1 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>

如图5所示, Liu等<sup>[12]</sup>使用(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>以两步热分解的方法合成了层状的MoS<sub>2</sub>,在衬底上大部分区域合成了三层的MoS<sub>2</sub>,小部分区域出现了两层的MoS<sub>2</sub>. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>被溶解于二甲基甲酰胺(dimethylformamide, DMF)中,并且使用前超声20 min. 蓝宝石或者SiO<sub>2</sub>/Si衬底在piranha溶液中洗净,烘烤后浸入(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>溶液中,然后以匀速缓慢地将衬底抽出以在衬底上获得平整的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>薄膜,然后将衬底进行退火. 两步热分解方法的第一步,将衬底在Ar/H<sub>2</sub>气流1 Torr (1 Torr = 1.33322 × 10<sup>2</sup> Pa)的环境下进行500 °C退火;第二步是在Ar (或者Ar/S) 500 Torr的环境下进行1000 °C退火. 退火过程中(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>分解成NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S气体和MoS<sub>2</sub>(在衬底). 第二步加入S是为了在高温下气化作为防止氧化的保护气,去掉H<sub>2</sub>是因为在大于500 °C时,MoS<sub>2</sub>在H<sub>2</sub>情况下会分解. S存在时能够提高MoS<sub>2</sub>的结晶性,而且发现蓝宝石衬底上MoS<sub>2</sub>质量比二氧化硅衬底上的好,可能是二氧化硅中的氧在高温下影响了MoS<sub>2</sub>的质量. 使用此MoS<sub>2</sub>构建的场效应晶体管(FET)的开关比达到了10<sup>5</sup>,呈现n型性质,电子迁移率为6 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. Shi等<sup>[13]</sup>使用了铜箔上化学气相沉积(CVD)方法生长的石墨烯作为衬底,由于石墨烯是sp<sup>2</sup>杂化的碳原子,拥有平整的表面并且无悬挂键,通过范德华外延的外延层与基地之间的范德华力互相作用,所以有利于作为二维材料生长的衬底. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>溶解于DMF中,使用氩气通过起泡器方法将(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>沉积于衬底上. MoS<sub>2</sub>的合成是在10 mTorr, 400 °C的情况下使用低压化学气相沉积(LPCVD)方法,氩气和氢气作为保护气体,生长1 h, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>分解成MoS<sub>2</sub>, S, H<sub>2</sub>S和NH<sub>3</sub>气体. 衬底上MoS<sub>2</sub>的形状是六角或者准六角形. 而只使用氧化石墨烯或者铜箔生长并不能出现六角片状. 此方法无法准确地控制所生长的MoS<sub>2</sub>的层数,单层的MoS<sub>2</sub>是多晶的,但大部分晶向和石墨烯相同.

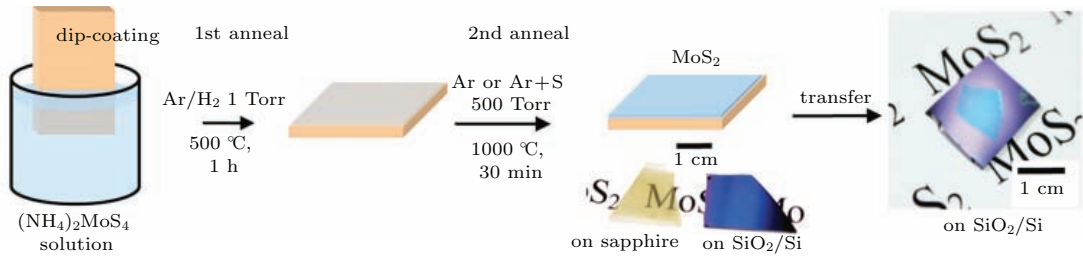


图5 使用  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  热分解合成  $\text{MoS}_2$  流程<sup>[12]</sup>

Fig. 5. Process of synthesizing  $\text{MoS}_2$  by thermal decomposition of  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ <sup>[12]</sup>.

George等<sup>[14]</sup>使用热分解 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 方法在2 in (1 in = 2.54 cm)的 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 上合成了单层到三层的2H型 $\text{MoS}_2$ . 将 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 溶解于NMP, 以3000 r/min将 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 涂覆在表面. 然后立即放入CVD管式炉中, 加热至100 °C去掉NMP残留物, 升温至480 °C 1 h, 进行 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 热分解, 此间通入200 sccm氩气和400 sccm氢气混合气体. 最后在氩气环境下升温至1000 °C以提高结晶性. 基于所合成的 $\text{MoS}_2$ 构建的背栅FET的电子迁移率为 $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 3.2 Mo

Zhan等<sup>[15]</sup>使用电子束蒸发首先在二氧化硅衬底上沉积1—5 nm的Mo, 然后在750 °C的情况下将其硫化形成 $\text{MoS}_2$ . 所获得的 $\text{MoS}_2$ 面积取决于使用衬底的大小, 也就是在整个衬底上都覆盖了 $\text{MoS}_2$ .  $\text{MoS}_2$ 的层数从一层到几层都有, 厚度取决于预先沉积的Mo的厚度. 在FET构建过程中, 使用了Ti/Au电极, 电子迁移率为 $0.004\text{—}0.04 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

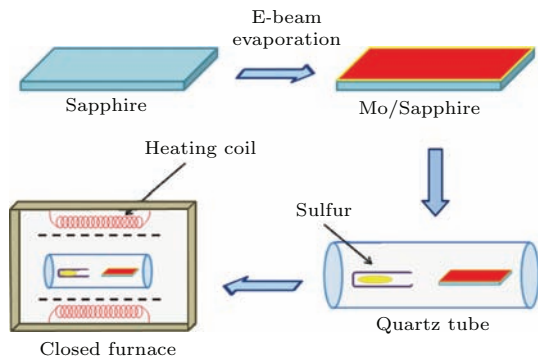


图6 电子束蒸镀一层Mo合成 $\text{MoS}_2$ <sup>[16]</sup>

Fig. 6. Mo deposited in the substrate by E-beam before the synthesis<sup>[16]</sup>.

如图6所示, Laskar等<sup>[16]</sup>在蓝宝石衬底上使用电子束蒸发沉积了5 nm的Mo, 然后进行高温硫

化, 生长温度分别为500, 700, 900和1100 °C, 获得了单晶(0001)晶向的 $\text{MoS}_2$ . 基于所合成的 $\text{MoS}_2$ 的FET的电子迁移率达到了 $(12 \pm 2) \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 他们也研究了衬底对生长的影响, 使用 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底进行实验, 发现了多晶的 $\text{MoS}_2$ , 得出蓝宝石的六角对称底面对所生长的 $\text{MoS}_2$ 高结晶性有着巨大的影响.

如图7所示, Tao等<sup>[17]</sup>使用磁控溅射生长了高结晶的层数在1—3层的 $\text{MoS}_2$ , 在他们设定的条件下 $\text{MoS}_2$ 面积达到了几个平方厘米. 基于此 $\text{MoS}_2$ 构建的FET呈现p型, 电流开关比为 $10^3$ , 电子迁移率为 $12 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 在硫蒸气下, 使用钼靶(700 °C), 腔室氩气的压强为 $6 \times 10^{-4} \text{ mbar}$  (1 bar =  $10^5 \text{ Pa}$ ), 功率为6 W. 低功率下有利于层状 $\text{MoS}_2$ 的生长, 通过控制功率和沉积时间能够控制 $\text{MoS}_2$ 的层数.

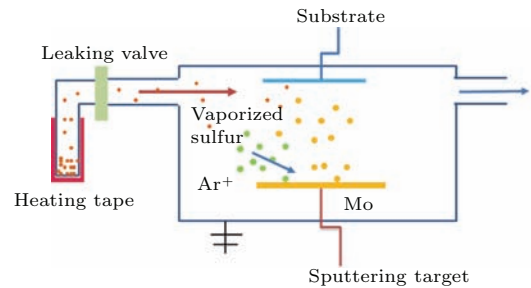


图7 磁控溅射合成 $\text{MoS}_2$ <sup>[17]</sup>

Fig. 7. Synthesis of  $\text{MoS}_2$  by magnetron sputtering<sup>[17]</sup>.

### 3.3 $\text{MoO}_3$

对 $\text{MoS}_2$ 的生长最常用的就是 $\text{MoO}_3$ .

如图8所示, Balendhran等<sup>[18]</sup>使用 $\text{MoO}_3$ 通过CVD方法生长 $\text{MoS}_2$ , 通过S和 $\text{MoO}_3$ 在管式炉中热蒸发反应获得多层的 $\text{MoS}_2$ . 最好的条件是120 sccm氩气流量830 °C下生长180 min.

Lee等<sup>[19]</sup>使用不同的衬底处理方法, 在衬底上分别涂覆了rGO, PTAS (perylene-3, 4,

9, 10-tetracarboxylic acid tetrapotassium salt) 和 PTCDA(perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic dianhydride) 作为生长的成核点. 使用 0.4 g  $\text{MoO}_3$  粉末和 0.8 g 硫粉末在  $650^\circ\text{C}$  氮气环境下生长出了连续的星形的片状  $\text{MoS}_2$ , 并且这些片状能够结合形成尺寸达到 2 mm 的连续单层  $\text{MoS}_2$  薄膜. 基于此  $\text{MoS}_2$  制成的底栅 FET 呈现 n 型, 开关比达到  $10^4$ , 电子迁移率  $0.02\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ji 等 [20] 在  $50\ \mu\text{m}$  云母 ( $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ) 衬底上生长了单层的  $\text{MoS}_2$ , 云母衬底由于原子级的平整度和六角晶格利于使用范德华外延生长二维材料, 与  $\text{MoS}_2$  的晶格失配只有 2.7%. 在 30 Pa, 50 sccm 氩气,  $530^\circ\text{C}$  和  $700^\circ\text{C}$  下都获得了单层的  $\text{MoS}_2$ , 得到的  $\text{MoS}_2$  尺寸取决于使用衬底的大小. Shi 等 [21] 通过 LPCVD 在金衬底上实现了三角片状大小可控的单层  $\text{MoS}_2$  生长, 三角的大小可以通过控制生长温度及 S,  $\text{MoO}_3$  和衬底之间的距离实现调节, 三角片状边长从 200 nm 到  $50\ \mu\text{m}$ . 实验使用的金衬底为  $25\ \mu\text{m}$ , 低压 30 Pa, 50 sccm 的氩气流量, 生长温度分别是  $530, 610, 680$  和  $750^\circ\text{C}$ . 所获得的  $\text{MoS}_2$  有着良好的析氢反应电催化, 塔菲尔斜率为  $61\ \text{mV/decade}$ ,

交换电流密度为  $38.1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Feng 等 [22] 探索了  $\text{H}_2$  对  $\text{MoS}_2$  生长的影响, 随着  $\text{H}_2$  流量从 1 sccm 增大到 13 sccm, 所生长的  $\text{MoS}_2$  面积先增大后减小, 在  $\text{H}_2$  流量为 10 sccm 时面积达到最大,  $260\ \mu\text{m}$ .

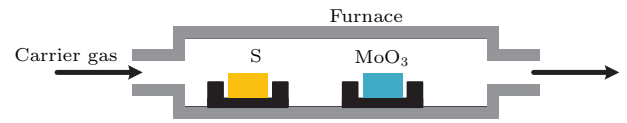


图8 CVD 合成  $\text{MoS}_2$

Fig. 8. Process of synthesis by chemical vapor deposition.

此外,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoCl}_5$  也被用于  $\text{MoS}_2$  的生长. 如图 9 所示, Kumar 等 [23] 使用  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  和  $\text{H}_2\text{S}$  作为原料, 采用 CVD 方法生长  $\text{MoS}_2$ , 与已报道的 CVD 方法不同的是, 此方法的原料  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  和  $\text{H}_2\text{S}$  没有在管式炉中, 而是在管式炉外面, 这是以前 CVD 方法所没有使用过的. 使用的衬底包括蓝宝石、氧化硅和熔凝石英,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  的沸点只有  $156^\circ\text{C}$ , 有利于  $\text{MoS}_2$  的生长. 生长的结果是在整个衬底上都能够获得层状的  $\text{MoS}_2$ .

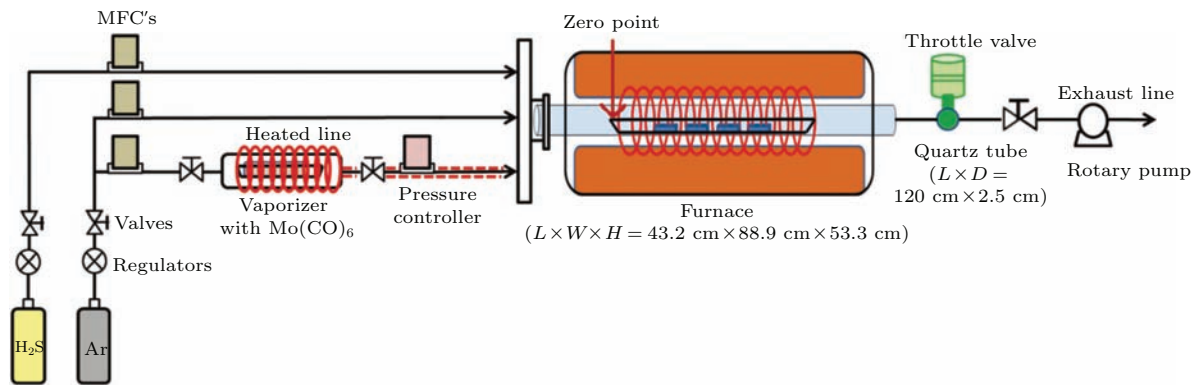


图9 Kumar 等 [23] 使用的装置

Fig. 9. Setup used by Kumar et al [23].

#### 4 $\text{MoS}_2$ 的剥离制备

长久以来, 虽然已经发现了层状堆叠晶体的存在, 但是认为单层晶体不能够稳定存在, 所以缺乏研究的意义. 直到 2004 年 Novoselov 等 [1] 通过胶带剥离的方法获得了单层的石墨、石墨烯, 人们对于单层材料才进行了广泛的研究. 此后, 对于二维材料的剥离获取发展到了氮化硼、硫化钼等.

通过机械剥离获得的  $\text{MoS}_2$  晶体结构好, 有较高的载流子迁移率, 但是采用这种方法获得  $\text{MoS}_2$

的效率太慢, 产量不高, 重复性差, 而且尺寸比较小, 只有几微米到几十微米.

使用阳极键合机械剥离的方法可以获得更高的产量和更好的层数控制. 首先将  $\text{MoS}_2$  前驱物放置在玻璃衬底上, 然后在它们之间接通键合极的两个电极, 在  $130\text{--}200^\circ\text{C}$  下加热几分钟, 接着在电极之间加  $200\text{--}1500\ \text{V}$  电压以获得键合, 最后用胶带剥离键合物质以获得单层或者多层的  $\text{MoS}_2$ , 层数的控制通过剥离的层数控制.

溶液化学超声剥离是较新的方法, Coleman

等<sup>[24]</sup>报道了这一方法,该方法操作简单,适用于规模生产,获得了单层和多层的MoS<sub>2</sub>,由于使用的MoS<sub>2</sub>粉状是2H型的,所以获得的MoS<sub>2</sub>有着半导体性的结构.将MoS<sub>2</sub>粉状放入NMP中,然后进行超声获得层状的MoS<sub>2</sub>,获得的片状MoS<sub>2</sub>可以喷洒沉积到衬底上.可用水和表面活性剂代替有机溶剂,但是这种方法的缺点是剥离程度低、效率低、单层的产量较低,并且MoS<sub>2</sub>片状的浓度也不高.

1986年,Joensen等<sup>[25]</sup>首先报道使用锂离子插层法获得了单层的MoS<sub>2</sub>.如图10所示,该方法最基本的原理是通过锂离子插入MoS<sub>2</sub>的层之间,然后产生气体以增大MoS<sub>2</sub>层与层之间的距离.首先,锂离子插层嵌入MoS<sub>2</sub>粉状中,形成插层化合物,然后加入水,开始剧烈反应形成氢气,氢气使得层与层分开,增大层与层之间的距离.这种方法耗时较长,通常反应时间为3 d,而且会导致2H型MoS<sub>2</sub>转化成1T型MoS<sub>2</sub>,这种转变是在电子器件的制作中不愿意看到的.

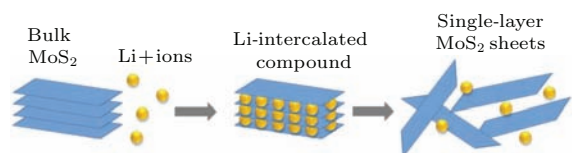


图10 锂离子插层法<sup>[26]</sup>

Fig. 10. Method of lithium-based intercalation<sup>[26]</sup>.

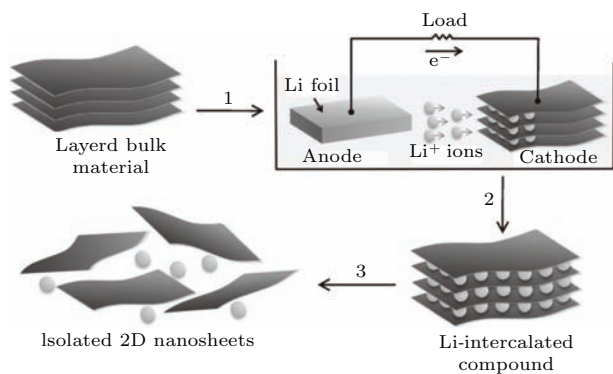


图11 电化学锂离子插层法<sup>[27]</sup>

Fig. 11. Method of electrochemistry lithium-based intercalation<sup>[27]</sup>.

如图11所示,Zeng等<sup>[27]</sup>改进了锂离子插层法,主要是应用了电化学的原理,使用块状MoS<sub>2</sub>作为阴极,锂箔作为阳极,锂箔的作用一是提供Li<sup>+</sup>插入到MoS<sub>2</sub>的层与层之间,二是和水反应生成氢气,对MoS<sub>2</sub>层与层之间进行分离.这种方法耗时更短,只有几个小时,而且单层MoS<sub>2</sub>的产量达到

92%.直接在Si/SiO<sub>2</sub>衬底上滴入MoS<sub>2</sub>片状溶液制成了单层的MoS<sub>2</sub>的FET,呈现p型.另外制成了薄膜晶体管,对NO探测的浓度达到.4—5 ppm (1 ppm = 10<sup>-6</sup>).通过300 °C退火的方法可以将1T型的MoS<sub>2</sub>转化成为2H型的MoS<sub>2</sub>.化学剥离的方法获得的MoS<sub>2</sub>很难直接用于电子器件的制造,不过通过沉积所获得的片状MoS<sub>2</sub>,使其在传感器等方面有着巨大的应用前景.

## 5 氧化硅上观察MoS<sub>2</sub>

如图12所示,层状的MoS<sub>2</sub>由于非常薄,所以需要特殊的衬底去观察MoS<sub>2</sub>.由于氧化硅和MoS<sub>2</sub>的光学对比,很容易在光学显微镜下区分,通常使用的氧化硅的厚度在280—300 nm<sup>[28]</sup>.

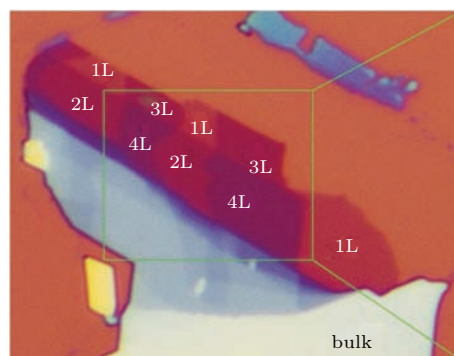


图12 光学显微镜下Si/SiO<sub>2</sub>衬底上不同层数的MoS<sub>2</sub><sup>[28]</sup>

Fig. 12. Different layers of MoS<sub>2</sub> in the substrate of Si/SiO<sub>2</sub> with optical microscope<sup>[28]</sup>.

## 6 FET

### 6.1 FET在传感器中的应用

由于MoS<sub>2</sub>的原子级的厚度、大的比表面积和价带结构等,基于MoS<sub>2</sub>的FET在传感方面具有应用潜力,比如已经构建的pH值探测器能够测量3—9之间的值,生物传感方面对蛋白质的测量能够达到100 fmol的水平<sup>[29]</sup>.Liu等<sup>[30]</sup>构建的使用CVD生长的单层MoS<sub>2</sub> FET,以5 nm Ti/50 nm Au为电极,呈现n型,对于NO<sub>2</sub>的灵敏度为20 ppb (1 ppb = 10<sup>-9</sup>),对于NH<sub>3</sub>的灵敏度为1 ppm.电阻的改变反映了传感的性能高低,FET的总电阻可以表示为 $R = R_{\text{channel}} + R_{\text{contact}}$ ,其中, $R_{\text{channel}}$ 只和载流子密度有关,而 $R_{\text{contact}}$ 与载流子密度和肖特基势垒高度都有关系.

## 6.2 FET在存储方面的应用

Chen等<sup>[31]</sup>构建的经过等离子处理的基于MoS<sub>2</sub>的FET,使用15—30 nm MoS<sub>2</sub>作为活化层,5 nm Ti/50 nm Au作为电极,写读比1 h后是10<sup>3</sup>,3 d后是400,可以估计10年后为64,对于电路应用还是有效的.

## 6.3 基于MoS<sub>2</sub>的FET

基于MoS<sub>2</sub>的FET理论上开关比能够达到10<sup>8</sup>,电子迁移率达到数百,这使得它在未来的电子器件中有着广阔的应用前景.低的接触电阻能够使MoS<sub>2</sub>金属界面的肖特基势垒较低,使用低功函数的金属Sc构建的FET在高 $k$ 介质下电子迁移率达到了700 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>.至今为止,没有报道合适的金属和MoS<sub>2</sub>形成欧姆接触. Kang等<sup>[32]</sup>使用了Mo作为接触金属构建了10 nm Mo/100 nm Au单层和四层MoS<sub>2</sub>的FET,接触电阻低至2 kΩ·μm,电子迁移率为27 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>.对于大多数的基于MoS<sub>2</sub>的FET,由于费米能级靠近导带而呈现n型. Chuang等<sup>[33]</sup>使用30 nm Pd/30 nm MoO<sub>x</sub>接触在SiO<sub>2</sub>/Si上构建了p型FET,电流开关比达到10<sup>8</sup>.此外,使用石墨烯和1T型MoS<sub>2</sub>作为电极的FET也有报道,分别能降低肖特基势垒和接触电阻.在基于MoS<sub>2</sub>的FET中,高 $k$ 介质比如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,HfO<sub>2</sub>的使用能够极大地提高电子迁移率,有时能够提高一个数量级,这是因为高 $k$ 介质能够降低库仑散射从而提高FET通道的电特性.不过对于高 $k$ 介质的沉积还是一个很大的挑战.使用原子层沉积方法沉积高 $k$ 介质会因此二维材料表面无悬挂键而不能处理高质量的介质层,尤其是在10 nm以下沉积更为困难,从而不利于器件的小型化.通过UV-O<sub>3</sub>方法能够沉积5 nm的介质层,对于基于MoS<sub>2</sub>的FET会有着显著的作用.掺杂也是提高FET性能的手段,它能够降低接触电阻和肖特基势垒.不过,由于MoS<sub>2</sub>极薄,这就限制了传统离子注入的方法.新的掺杂手段例如分子注入相对于离子注入有一些优势,但是也会和离子注入一样随着时间延长而降低掺杂的效果.卤族元素掺杂是MoS<sub>2</sub>FET中的主流, Yang等<sup>[34]</sup>把机械剥离的MoS<sub>2</sub>片状浸没在1, 2-dichloroethane 12 h,然后使用丙酮和异丙醇清洗30 min,以完成卤族元素的掺杂,掺杂后的接触电阻降低至0.5 kΩ·μm.

## 7 结 论

二维材料MoS<sub>2</sub>因为其特殊的结构引起了人们极大的关注.它没有石墨烯零带隙的缺点,由于MoS<sub>2</sub>是天然的半导体,在FET、光电器件、传感器等方面有着显著的应用优势.对层状MoS<sub>2</sub>的应用,首先必须获得大面积高质量的层状MoS<sub>2</sub>.层状MoS<sub>2</sub>只有零点几到几纳米的厚度,使得在获得层状MoS<sub>2</sub>的过程中,对于周围的环境、衬底等有着极高的要求.各种合成方法(例如CVD等)和剥离方法(例如锂离子插层法等)都需要进一步研究,从而适应大规模的工业生产.影响器件性能的因素还不是很清楚,需要各种实验和理论的探究.由于硅基的微纳器件已经基本达到了理论上的极限,所以对于新型的能够满足未来微纳器件制作的半导体材料的探究迫在眉睫,而层状MoS<sub>2</sub>自身显著的优势就是能够满足这种要求的半导体材料.

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Ataca C, Sahin H, Ciraci S 2012 *J. Phys. Chem.* **116** 8983
- [3] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451
- [4] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [5] Wang Q H, Kourosch-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 700
- [6] Eda G, Yamaguchi H, Voiry D, Fujita T, Chen M W, Chhowalla M 2011 *Nano Lett.* **11** 5111
- [7] Cheng Y C, Schwingenschlögl U 2014 *MoS<sub>2</sub>: A First-Principles Perspective* (Berlin: Springer International Publishing) p106
- [8] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Tony F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [9] Sandomirskii V B 1967 *Soviet Phys. JETP* **25** 101
- [10] Ye M X, Winslow D, Zhang D Y, Pandey R, Yap Y K 2015 *Photonics* **2** 288
- [11] Splendiani A, Sun L, Zhang Y B, Li T S, Kim J Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [12] Liu K K, Zhang W J, Lee Y H, Lin Y C, Chang M T, Su C Y, Chang C S, Li H, Shi Y M, Zhang H, Lai C S, Li L J 2012 *Nano Lett.* **12** 1538
- [13] Shi Y M, Zhou W, Lu A Y, Fang W J, Lee Y H, Hsu A L, Kim S M, Kim K K, Yang H Y, Li L J, Idrobo J C, Kong J 2012 *Nano Lett.* **12** 2784



- [14] George A S, Mutlu Z, Ionescu R, Wu R J, Jeong J S, Bay H H, Chai Y, Mkhpyan K A, Ozkan M, Ozkan C S 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 7461
- [15] Zhan Y J, Liu Z, Najmaei S, Ajayan P, Lou J 2012 *Small* **8** 966
- [16] Laskar M, Ma L, Kannappan S, Park P S, Krishnamoorthy S, Nath D, Lu W, Wu Y Y, Rajan S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 252108
- [17] Tao J G, Chai J W, Lu X, Wong L M, Wong T I, Pan J S, Xiong Q H, Chi D Z, Wang S J 2015 *Nanoscale* **7** 2497
- [18] Balendhran S, Ou J, Bhaskaran M, Sriram S, Ippolito S, Vasic Z, Kats E, Bhargava S, Zhuiykov S, Kalantar Zadeh K 2012 *Nanoscale* **4** 461
- [19] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W J, Chang M T, Lin C T, Chang K D, Yu Y C, Wang J T, Chang C S, Li L J, Lin T W 2012 *Adv. Mater.* **24** 2320
- [20] Ji Q Q, Zhang Y F, Gao T, Zhang Y, Ma D L, Liu M G, Chen Y B, Qiao X F, Tan P H, Kan M, Feng J, Sun Q, Liu Z F 2013 *Nano Lett.* **13** 3870
- [21] Shi J P, Ma D L, Han G F, Zhang Y, Ji Q Q, Gao T, Sun J Y, Song X J, Li C, Zhang Y S, Lang X Y, Zhang Y F, Liu Z F 2014 *ACS Nano* **8** 10196
- [22] Feng Y L, Zhang K L, Wang F, Liu Z W, Fang M X, Cao R R, Miao Y P, Yang Z C, Han Y M, Song Z T, Wong H S P 2015 *ACS Appl. Mat. Interfaces* **7** 22587
- [23] Kumar V K, Dhar S, Choudhury T H, Shivashankar S A, Raghavan S 2015 *Nanoscale* **7** 7802
- [24] Coleman J, Lotya M, O'Neill A, Bergin S, King P, Khan U, Young K, Gaucher A, De S, Smith R, Shvets I, Arora S, Stanton G, Kim H, Lee K, Kim G T, Duesberg G, Hallam T, Boland J, Wang J J, Donegan J, Grunlan J, Moriarty G, Shmeliov A, Nicholls R, Perkins J, Grievson E, Theuwissen K, McComb D, Nellist P, Nicolosi V 2011 *Science* **331** 568
- [25] Joensen P, Frindt R F, Morrison S R 1986 *Mater. Res. Bull.* **21** 457
- [26] Natalia I, Denis O D, Vitaliy A 2014 *Turk. J. Phys.* **38** 478
- [27] Zeng Z Y, Yin Z Y, Huang X, Li H, He Q Y, Lu G, Boey F, Zhang H 2011 *Angew. Chem.* **50** 11093
- [28] Li H, Zhang Q, Yap C C R, Tay B K, Edwin T H T, Olivier A, Baillargeat D 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 1385
- [29] Sarkar D, Liu W, Xie X J, Anselmo A C, Mitragoti S, Banerjee K 2014 *ACS Nano* **8** 3992
- [30] Liu B L, Chen L, Liu G, Abbas A N, Fathi M, Zhou C 2014 *ACS Nano* **8** 5304
- [31] Chen H, Nam H, Wi S, Preissnitz G, Gunawan I M, Liang X G 2014 *ACS Nano* **8** 4023
- [32] Kang J H, Liu W, Banerjee K 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 093106
- [33] Chuang S, Battaglia C, Azcatl A, McDonnell S, Kang J S, Yin X, Tosun M, Kapadia R, Fang H, Wallace R M, Javey A 2014 *Nano Lett.* **14** 1337
- [34] Yang L, Majumdar K, Liu H, Du Y, Wu H, Hatzistergos M, Hung P Y, Tieckelman R, Tsai W, Hobbs C, Ye P D 2014 *Nano Lett.* **14** 6275

## REVIEW

## Recent progress of two-dimensional layered molybdenum disulfide\*

Gu Pin-Chao Zhang Kai-Liang<sup>†</sup> Feng Yu-Lin Wang Fang Miao Yin-Ping  
Han Ye-Mei Zhang Han-Xia*(Tianjin Key Laboratory of Film Electronic and Communication Devices, School of Electronics Information Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)*

( Received 13 August 2015; revised manuscript received 16 September 2015 )

**Abstract**

Recently, two-dimensional (2D) layered molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) has attracted great attention because of its graphene-like structure and unique physical and chemical properties. In this paper, physical structure, band gap structure, and optical properties of  $\text{MoS}_2$  are summarized.  $\text{MoS}_2$  is semiconducting and composed of covalently bonded sheets held together by weak van der Waals force. In each  $\text{MoS}_2$  layer, a layer of molybdenum (Mo) atoms is sandwiched between two layers of sulfur (S) atoms. There are three types of  $\text{MoS}_2$  compounds, including 1T  $\text{MoS}_2$ , 2H  $\text{MoS}_2$ , and 3R  $\text{MoS}_2$ . As the number of layers decreases, the band gap becomes larger. The band gap transforms from indirect to direct as  $\text{MoS}_2$  is thinned to a monolayer. Changes of band gap show a great potential in photoelectron. Preparation methods of 2D  $\text{MoS}_2$  are reviewed, including growth methods and exfoliation methods. Ammonium thiomolybdate  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ , elemental molybdenum Mo and molybdenum trioxide  $\text{MoO}_3$  are used to synthesize 2D  $\text{MoS}_2$  by growth methods.  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  is dissolved in a solution and then coated on a substrate.  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  is decomposed into  $\text{MoS}_2$  after annealing at a high temperature. Mo is evaporated onto a substrate, and then sulfurized into  $\text{MoS}_2$ .  $\text{MoO}_3$  is most used to synthesize  $\text{MoS}_2$  on different substrates by a chemical vapor deposition or plasma-enhanced chemical vapor deposition. Other precursors like  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{MoS}_2$  and  $\text{MoCl}_5$  are also used for  $\text{MoS}_2$  growth. For the graphene-like structure, monolayer  $\text{MoS}_2$  can be exfoliated from bulk  $\text{MoS}_2$ . Exfoliation methods include micromechanical exfoliation, liquid exfoliation, lithium-based intercalation and electrochemistry lithium-based intercalation. For micromechanical exfoliation, the efficiency is low and the sizes of  $\text{MoS}_2$  flakes are small. For liquid exfoliation, it is convenient for operation to obtain mass production, but the concentration of monolayer  $\text{MoS}_2$  is low. For lithium-based intercalation, the yield of monolayer  $\text{MoS}_2$  is high while it takes a long time and makes 2H  $\text{MoS}_2$  transform to 1T  $\text{MoS}_2$  in this process. For electrochemistry lithium-based intercalation, this method saves more time and achieves higher monolayer  $\text{MoS}_2$  yield, and annealing makes 1T  $\text{MoS}_2$  back to 2H  $\text{MoS}_2$ . The applications of 2D  $\text{MoS}_2$  in field-effect transistors, sensors and memory are discussed. On-off ratio field effect transistor based on  $\text{MoS}_2$  has field-effect mobility of several hundred  $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  and on/off ratio of  $10^8$  theoretically.

**Keywords:** two-dimensional molybdenum disulfide, physical structure, preparation method, electronic device**PACS:** 81.10.-h, 68.35.bg, 61.46.Hk**DOI:** 10.7498/aps.65.018102

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61274113, 11204212, 61404091), the Program for New Century Excellent Talents in University, China (Grant No. NCET-11-1064), the Tianjin Natural Science Foundation, China (Grant Nos. 13JCYBJC15700, 13JCZDJC26100, 14JCZDJC31500, 14JCQNJC00800), and the Tianjin Science and Technology Developmental Funds of Universities and Colleges, China (Grant Nos. 20100703, 20130701, 20130702).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [kailiang\\_zhang@163.com](mailto:kailiang_zhang@163.com)