

一种简单的化学气相沉积法制备大尺寸单层二硫化钼

董艳芳 何大伟 王永生 许海腾 巩哲

Synthesis of large size monolayer MoS₂ with a simple chemical vapor deposition

Dong Yan-Fang He Da-Wei Wang Yong-Sheng Xu Hai-Teng Gong Zhe

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 128101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.128101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.128101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Se 和 MoSe₂ 纳米片的结构和发光性能

Structures and photoluminescence properties of Se and SeMo₂ nanoflakes

物理学报.2016, 65(3): 038102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.038102>

晶体相场法研究应力状态及晶体取向对微裂纹尖端扩展行为的影响

Study on the effect of stress state and crystal orientation on micro-crack tip propagation behavior in phase field crystal method

物理学报.2015, 64(17): 178102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.178102>

软模板纳米压印技术及其对共轭高分子的取向控制研究

Pattern transfer and molecular chain orientation modulation by soft template during the nanoimprint lithography

物理学报.2014, 63(22): 228104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.228104>

高温高压方法合成碳包覆 γ -Fe₂O₃ 纳米棒及其磁学性能

HPHT synthesis and magnetic property of γ -Fe₂O₃@C core-shell nanorods

物理学报.2014, 63(10): 108101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.108101>

粗晶和纳米晶 Sm₃Co 合金的制备及其性能研究

Preparation and properties of polycrystalline and nanocrystalline Sm₃Co alloys

物理学报.2014, 63(9): 098102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.098102>

一种简单的化学气相沉积法制备 大尺寸单层二硫化钼*

董艳芳^{1)2)†} 何大伟¹⁾²⁾ 王永生¹⁾²⁾ 许海腾¹⁾²⁾ 巩哲¹⁾²⁾

1)(北京交通大学, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

2)(北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044)

(2016年3月9日收到; 2016年3月18日收到修改稿)

最近单层二硫化钼以其直接带隙的性质及在电子器件、催化、光电等领域中的潜在应用而备受关注. 化学气相沉积法能够制备出高质量、大尺寸且性能优良的单层二硫化钼, 但其制备工艺比较复杂. 本文采用简化的化学气相沉积法在蓝宝石衬底上制备出了大尺寸的单晶二硫化钼. 清洗衬底时, 只需要简单的清洁, 不需要用丙酮、食人鱼溶液 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$) 等处理, 这样既减少了操作步骤, 又避免了潜在的危险. 升温时直接从室温加热到生长的温度, 不必分段升温, 并且采用常压化学气相沉积法, 不需要抽真空等过程, 使得实验可以快捷方便地进行. 光学显微镜、拉曼光谱和光致发光谱的结果表明, 生长的二硫化钼为规则的三角形单层, 边长为 $50\ \mu\text{m}$ 左右, 远大于机械剥离的样品.

关键词: 单层二硫化钼, 化学气相沉积, 拉曼光谱, 光致发光谱

PACS: 81.07.-b, 81.15.Gh, 81.10.-h

DOI: 10.7498/aps.65.128101

1 引言

石墨烯是典型的二维材料, 因其具有超薄、超坚固和超强导电性能等特性而受到了全世界科学家的广泛关注. 但其零带隙的特点, 使其在逻辑电路中的应用受到限制. 为了弥补石墨烯的不足, 人们将目光转移到其他具有二维层状晶体结构特征的无机化合物, 其中二硫化钼 (MoS_2) 是一种典型的层状过渡金属硫化物. 单层的 MoS_2 是由三层原子构成, 其中上下两层为硫原子组成的六角平面, 被中间的金属钼原子层隔开, 从而形成了“三明治夹心”结构^[1], 层内的原子间以共价键结合, 而多层 MoS_2 的层与层之间是通过微弱的范德瓦耳斯力结合^[2], 层与层之间的距离约为 $0.65\ \text{nm}$ ^[3]. 由于量子限域效应, MoS_2 的禁带宽度会随着层数的增

加而减小. 当 MoS_2 由体材料变为单层二维材料时, 其带隙会由间接带隙变为直接带隙^[4,5] ($1.29\ \text{eV}$ 增加至 $1.90\ \text{eV}$), 因而在电子器件、催化、光电等领域中具有潜在应用价值.

目前制备单层 MoS_2 的方法包括微机械剥离法、锂离子插层剥离法、水热法及化学气相沉积法 (CVD) 等^[6-8]. Novoselov 等^[9] 采用微机械剥离法得到了单层 MoS_2 , 这种方法工艺简单, 但产量低, 重复性差. Zeng 等^[10] 采用了锂离子插层法通过电化学锂电池装置控制锂离子插入和剥离过程, 从而制备得到了单层 MoS_2 . 锂离子插层法剥离的效率, 尺寸大, 范围广, 但操作复杂, 成本高. Yan 等^[11] 以四硫代钼酸铵为原料, 采用水热法得到了 $4-6\ \text{nm}$ 厚的 MoS_2 纳米片. 水热法具有操作简单、条件温和、污染小等优点, 但不能控制合成单层的 MoS_2 , 结晶质量差. CVD 法是在高温下

* 国家自然科学基金 (批准号: 61335006, 61527817, 61378073) 和北京市科学技术委员会 (批准号: Z151100003315006) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 13121559@bjtu.edu.cn

硫蒸汽与钼源相遇, 发生化学反应, 在衬底上沉积生成 MoS_2 . Lee 等^[12] 以还原的氧化石墨烯为种子, 通过 MoO_3 的硫化得到了连续的 MoS_2 薄膜, 横向尺寸达 2 mm, 但不是均一的单层. Zhan 等^[13] 和 Lin 等^[14] 分别将 Mo 和 MoO_3 沉积在 SiO_2/Si 和蓝宝石衬底上, 再与硫反应制备 MoS_2 薄膜. 这种方法比较复杂, MoS_2 的层数与所沉积的反应物的厚度一致, 而沉积均一的单层很难控制, 因而所得到的 MoS_2 薄膜不是均一的单层. van der Zande 等^[15] 使用非常洁净的衬底(并尽量减少空气的污染)在 SiO_2/Si 上制备出了大面积、高结晶性的单层 MoS_2 三角形一般边长为 20—80 μm , 但其清洗衬底的过程很复杂, 需要用到丙酮、食人鱼溶液 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$) 等, 实验过程带有一定的危险性. Jeon 等^[16] 发现通过氧等离子清洗 SiO_2/Si 衬底 90 s 后, 可在衬底表面获得大面积均一的 MoS_2 薄膜, 但其采用的是低压 CVD 法.

本文通过常压化学气相沉积法 (APCVD) 在蓝宝石衬底表面生长出了大尺寸单晶 MoS_2 , 均为三角形, 尺寸可达 50 μm . 我们在制备 MoS_2 时简化了衬底的清洁和升温过程, 并且不需要抽真空等过程, 使得实验可以快捷方便地进行.

2 实验

2.1 衬底的清洗

实验前先清洗蓝宝石衬底, 具体清洗流程如下: 先在洗洁精溶液中超声 60 min, 然后在去离子水中超声 20 min (3次), 最后在酒精中超声 20 min (3次). 清洗完的蓝宝石衬底保存在酒精溶液中待用, 实验时取出, 用氮气气枪吹干后, 再用氧等离子清洗机清洗 2 min.

2.2 MoS_2 的制备

分别称取 0.2 g 的 S 粉和 0.02 g 的 MoO_3 粉末, S 粉放在一个陶瓷舟中, 整个陶瓷舟放在管式炉前部的低温区; MoO_3 粉末和蓝宝石衬底(面朝下)放在另一个陶瓷舟中(相距 6 cm 左右), 并放在管式炉中间的高温区, 如图 1 所示. 实验过程中一直通氩气, 流量为 100 sccm (1 sccm = 1 mL/min). 在加热前, 先通氩气 30 min, 然后 30 min 内将管式炉加热到 800 $^\circ\text{C}$, 保持此温度 60 min 来生长 MoS_2 , 最后自然降温.

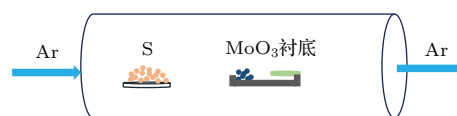


图 1 (网刊彩色) 实验装置示意图

Fig. 1. (color online) Schematic illustration for the experimental set-up.

2.3 表征

我们采用的是新一代高分辨拉曼光谱仪, 由法国 HORIBA Jobin Yvon 公司生产, 仪器型号为 LabRAM HR Evolution.

光谱范围: 532 nm, 50—8000 cm^{-1} ; PL, 540—1050 nm. 分辨率: 光谱分辨率 $\leq 0.65 \text{ cm}^{-1}$. 空间分辨率: 横向 $\leq 1 \mu\text{m}$, 纵向 $\leq 2 \mu\text{m}$.

测试条件: 532 nm 的激光器, 50 倍物镜(相当于束斑直径 1.25 μm), 拉曼光谱为 10% 功率, PL 谱为 25% 功率(100% 功率相当于 7500 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$), 扫描时间 15 s, 累加次数 1 次.

3 结果与讨论

我们分别用光学显微镜、拉曼光谱和光致发光谱对生长的 MoS_2 样品进行了表征.

图 2 是所制备 MoS_2 样品的两张光学显微镜图片和样品的尺寸分布图, 图 2(a) 和图 2(b) 是在同一个样品的两个位置拍摄的图片, 图 2(c) 是样品的尺寸分布图. 从图 2(a) 和图 2(b) 中可以看出所生长的单晶 MoS_2 是非常规则的三角形, 尺寸大约为四五十微米, 远大于微机械剥离出来的样品, 而且单晶表面颜色均匀, 与衬底的对比很明显, 可以初步判断样品是单层的. 图 2(c) 是在一个样品上随机选取了 5 个位置的光镜图(20 倍物镜)后, 用粒径分布计算软件和 Origin 得到的 MoS_2 尺寸分布图.

图 3(a) 是与图 2 对应的 MoS_2 的拉曼光谱图, 其中黑线对应图 2(a), 红线对应图 2(b). MoS_2 的拉曼光谱中有 E_{2g}^1 和 A_{1g} 两个特征峰, E_{2g}^1 特征峰对应硫原子在水平平面内的振动, A_{1g} 特征峰则对应硫原子在垂直水平平面方向上的振动. MoS_2 的拉曼光谱峰位和它的厚度密切相关^[17], 当层数减少时, 由于范德瓦耳斯力逐渐变强, E_{2g}^1 特征峰会发生蓝移, 而 A_{1g} 特征峰会发生红移, 所以可以根据 $A_{1g}E_{2g}^1$ 的波数差来确定样品的层数. 图 3(a) 中的两条线的峰位一致, 分别是 E_{2g}^1 : 386.4 cm^{-1} , A_{1g} :

406 cm^{-1} , 波数差约为 20 cm^{-1} , 所以我们所制备的样品是单层的 MoS_2 . 图 3 (b) 是在 MoS_2 样品上随机选取的一个三角形的 MoS_2 单晶, 以 A_{1g} 的峰位绘制的拉曼图像 (共取了 16 个点), 从图中可以看出三角形的单晶 MoS_2 的厚度是均一的.

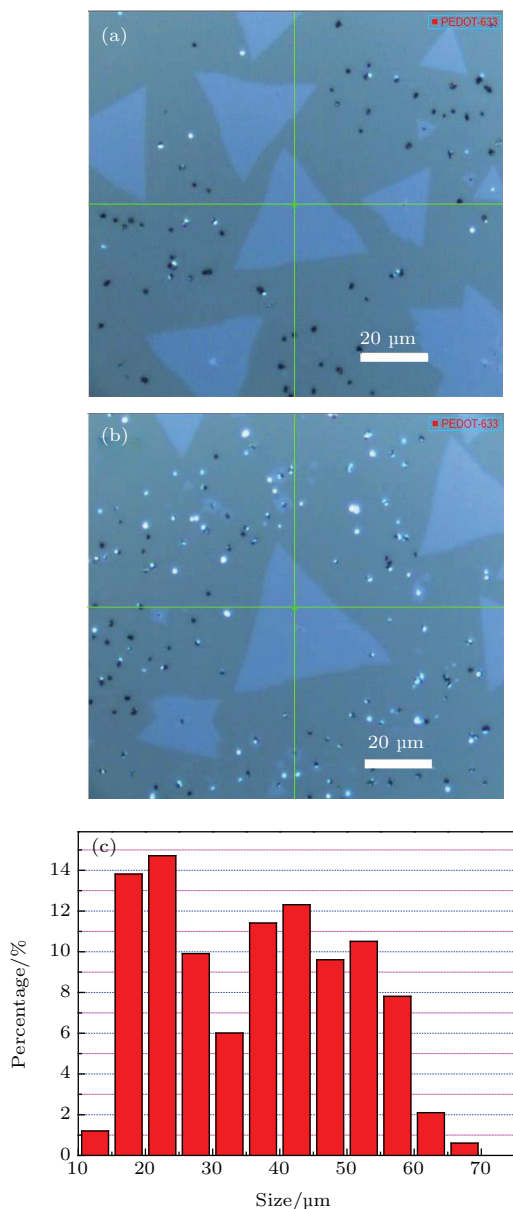


图 2 (网刊彩色) MoS_2 的光学显微镜图片和尺寸分布图
Fig. 2. (color online) Optical microscope images and size distribution of MoS_2 .

图 3 (c) 为与图 2 对应的 MoS_2 的光致发光谱, 黑线对应图 2 (a), 红线对应图 2 (b), 蓝线 (c) 是体材料的光谱. 当由体材料向单层材料减少时, MoS_2 则由间接带隙向直接带隙转变, 而且荧光效率显著增强, 会在 1.8 eV 和 2.0 eV 附近出现两个特征峰 [18,19]. 从图 3 (c) 可以看出两条光谱的发光都远超体材料, 差别应该是周围环境的影响. 它们

最强的发光峰位于 669 nm 处, 通过波长与电子伏特转换关系, 可知该处发光峰对应跃迁能级约为 1.85 eV, 与文献中的结论一致, 所以进一步证明了样品为单层的 MoS_2 .

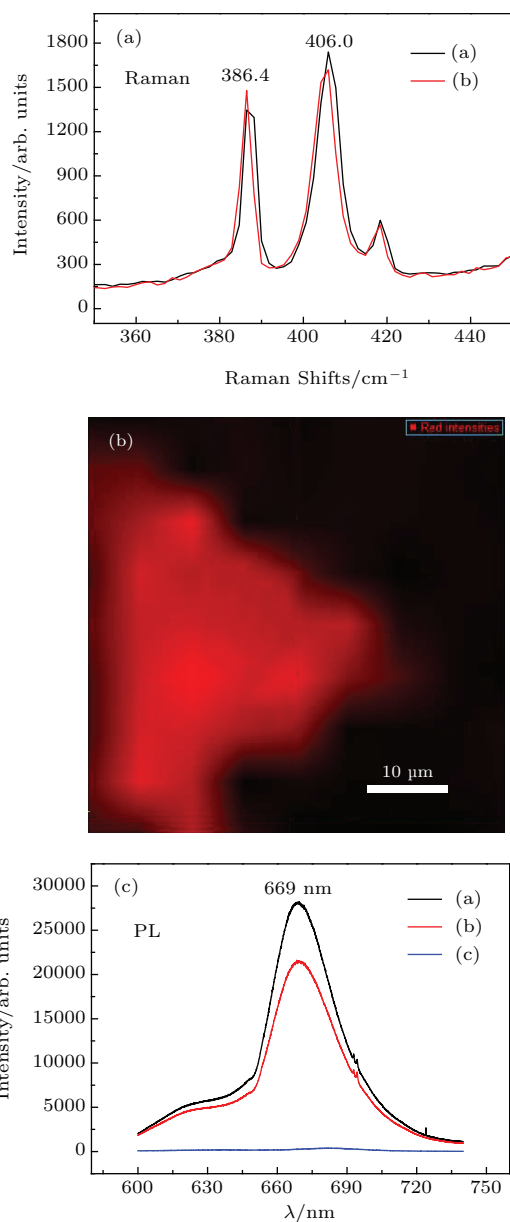


图 3 (网刊彩色) MoS_2 的拉曼光谱和光致发光谱 (a) 与图 2 对应的 MoS_2 的拉曼光谱图, 其中黑线对应图 2 (a), 红线对应图 2 (b); (b) 以 A_{1g} 的峰位绘制的拉曼图像; (c) 与图 2 对应的 MoS_2 的光致发光谱, 黑线对应图 2 (a), 红线对应图 2 (b), 蓝线 (c) 是体材料的光谱
Fig. 3. (color online) Raman spectra, Raman mapping and photoluminescence spectra of MoS_2 : (a) Raman spectra of MoS_2 (the black line corresponds to Fig. 2(a), the red line corresponds to the Fig. 2(b)); (b) represents the intensity mapping (A_{1g}) of Raman; (c) PL spectra of MoS_2 (the black line corresponds to Fig. 2(a), the red line corresponds to Fig. 2(b), and the blue line corresponds to bulk MoS_2).

4 结 论

我们通过APCVD在蓝宝石衬底上生长出了大尺寸、高质量的单层MoS₂。一般采用CVD法制备MoS₂时,需要彻底清洗衬底,经常用到丙酮、食人鱼溶液等有毒危险药品。而我们简化了衬底的清洁过程,发现不需要用这些危险药品清洗就可以制备出大尺寸的单层MoS₂。另外升温时可以直接从室温加热到生长的温度,不必分段升温,而且我们采用APCVD,不需要抽真空设备,进一步减少了操作步骤。通过光学显微镜可以看出,我们所生长的单晶MoS₂均为三角形,尺寸可达50 μm。拉曼光谱证明该单晶MoS₂为均一的单层,光致发光谱进一步证实了实验结果。所以我们这种方法操作简单,快捷安全,又能制备出大尺寸高质量的单层MoS₂。

参考文献

- [1] Coehoorn R, Haas C, Dijkstra J, Flipse C J F 1987 *Phys. Rev. B* **35** 6195
- [2] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [3] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [4] Mak K F, Lee C G, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 13
- [5] Zha L Y, Fang L, Peng X Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 018710 (in Chinese) [张理勇, 方粮, 彭向阳 2015 物理学报 **64** 018710]
- [6] Xu D D, Wang X B, Qiu J L, Zhao Z F 2015 *Chin. J. Colloid Polym.* **33** 37 (in Chinese) [徐豆豆, 王贤保, 邱家乐, 赵真凤 2015 胶体与聚合物 **33** 37]
- [7] Gu P C, Zhang K L, Feng Y L, Wang F, Miao Y P, Han Y M, Zhang H X 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 018102 (in Chinese) [顾品超, 张楷亮, 冯玉林, 王芳, 苗银萍, 韩叶梅, 张韩霞 2016 物理学报 **65** 018102]
- [8] Perkgoz N K, Bay M 2016 *Nano-Micro Lett.* **8** 70
- [9] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **102** 10451
- [10] Zeng Z Y, Yin Z Y, Huang X, Li H, He Q Y, Lu G, Boey F, Zhang H 2011 *Angew Chem. Int. Ed.* **50** 11093
- [11] Yan Y, Xia B, Ge X, Liu Z, Wang J Y, Wang X 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 12794
- [12] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W J, Chang M T, Lin C T, Chang K D, Yu Y C, Tse J, Wang W, Chang C S, Li L J, Lin T W 2012 *Adv. Mater.* **24** 2320
- [13] Zhan Y J, Liu Z, Najmaei S, Ajayan P M, Lou J 2012 *Small* **8** 966
- [14] Lin Y C, Zhang W J, Huang J K, Liu K K, Lee Y H, Liang C T, Chu C W, Li L J 2013 *Nano Lett.* **13** 1852
- [15] van der Zande A M, Huang P Y, Chenet D A, Berkelbach T C, You Y M, Lee G H, Heinz T F, Reichman D R, Muller D A, Hone J C 2013 *Nat. Mater.* **12** 554
- [16] Jeon J, Jang S K, Jeon S M, Yoo G, Jang Y H, Park J H, Lee S 2012 *Nanoscale* **00** 1
- [17] Lee C, Yan H, Brus L E, Heinz T F, Hone J, Ryu S 2010 *ACS Nano.* **4** 2695
- [18] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, Li T, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [19] Mak K F, He K, Shan J, Heinz T F 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 494

Synthesis of large size monolayer MoS₂ with a simple chemical vapor deposition*

Dong Yan-Fang^{1)2)†} He Da-Wei¹⁾²⁾ Wang Yong-Sheng¹⁾²⁾ Xu Hai-Teng¹⁾²⁾ Gong Zhe¹⁾²⁾

1) (Key Laboratory of Luminescence and Optical Information Technology of Ministry of Education, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

2) (Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

(Received 9 March 2016; revised manuscript received 18 March 2016)

Abstract

Monolayer molybdenum disulfide (MoS₂) has recently aroused the great interest of researchers due to its direct-gap property and potential applications in electronics, catalysis, photovoltaics, and optoelectronics. Chemical vapor deposition (CVD) has been one of the most practical methods of synthesizing large-area and high-quality monolayer MoS₂. However, The process of preparation is complex and cumbersome. Here we report that high-quality monolayer MoS₂ can be obtained through using sulfurization of MoO₃ by a simple and convenient CVD on sapphire substrates.

The substrate cleaning is simplified. Substrates are cleaned in detergent solution, deionized water and acetone without sopropanol or piranha solution (H₂SO₄/H₂O₂ = 3 : 1) in sequence, avoiding their potential dangers . The MoO₃ powder (Alfa Aesar, 99.995%, 0.02 g) is placed in an alumina boat, and a sapphire substrate is faced down and is placed 6 cm away from MoO₃ powder in the same boat. The sapphire substrate is placed in the center of the heating zone of the furnace. Another alumina boat containing sulfur powder (Alfa Aesar, 99.999%, 0.2 g) is placed upstream with respect to the gas flow direction in the low temperature area. We adopt an atmospheric pressure chemical vapor deposition method, so it does not require a vacuum process. After 30 min of Ar purging, the furnace temperature is directly increased from room temperature to 800 °C in 30 min, reducing the heating steps. After 60 min, the furnace is cooled down naturally to room temperature. Optical microscopy (OM) images, Raman spectra and photoluminescence (PL) are all obtained by confocal Raman microscopic system (LabRAM HR Evolution). From the OM images, we can see that isolated islands (triangles) have edge lengths up to 50 μm, which is far larger than that grown by micromechanical exfoliation. The color of the triangles is uniform, which has a strong contrast with the substrate. We can obtain a preliminary result that the sample is a uniform monolayer MoS₂. Raman spectra are collected for MoS₂ samples on sapphire substrates. Two typical Raman active modes can be found: E_{2g}¹ at 386.4 cm⁻¹ and A_{1g} at 406 cm⁻¹ (Δ = 19.6 cm⁻¹), which correspond to single-layered MoS₂ sample. Raman mapping shows that the sample is a uniform monolayer MoS₂. The PL spectrum of MoS₂ shows a pronounced emission peak at 669 nm, which is consistent with other reported results for MoS₂ thin sheets obtained from exfoliation methods. When the layer number of MoS₂ decreases, with its bandgap transforming from indirect to direct one, the fluorescence efficiency will be significantly enhanced. So the results further prove that the sample is high-quality monolayer MoS₂.

Keywords: monolayer MoS₂, chemical vapor deposition, Raman spectroscopy, photoluminescence spectroscopy

PACS: 81.07.-b, 81.15.Gh, 81.10.-h

DOI: 10.7498/aps.65.128101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61335006, 61527817, 61378073) and the Beijing Municipal Science and Technology Commission, China (Grant No. Z151100003315006).

† Corresponding author. E-mail: 13121559@bjtu.edu.cn