

高质量单层二硫化钼薄膜的研究进展

魏争 王琴琴 郭玉拓 李佳蔚 时东霞 张广宇

Research progress of high-quality monolayer MoS<sub>2</sub> films

Wei Zheng Wang Qin-Qin Guo Yu-Tuo Li Jia-Wei Shi Dong-Xia Zhang Guang-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 128103 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180732

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180732>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I12>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

图形化蓝宝石衬底上有序微米半球形 SnO<sub>2</sub> 的生长、结构和光学特性研究

Growth, structural and optical properties of orderly SnO<sub>2</sub> microhemispheres on patterned sapphire substrates

物理学报.2017, 66(3): 038101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.038101>

不同 Sb 含量 p-SnO<sub>2</sub> 薄膜的制备和特性

Fabrications of different Sb content p-SnO<sub>2</sub> thin films

物理学报.2015, 64(24): 248101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.248101>

硅基锗薄膜选区外延生长研究

Selective area growth of Ge film on Si

物理学报.2015, 64(12): 128102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.128102>

衬底位置对化学气相沉积法制备的磷掺杂 p 型 ZnO 纳米材料形貌和特性的影响

Influences of the substrate position on the morphology and characterization of phosphorus doped ZnO nanomaterial

物理学报.2014, 63(16): 168101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.168101>

碳纳米片-碳纳米管复合材料的一步合成及其 □ 发射性质研究

One-step synthesis of a carbon nano sheet-carbon nanotubes composite and its field emission properties

物理学报.2013, 62(3): 038101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.038101>

# 高质量单层二硫化钼薄膜的研究进展\*

魏争<sup>1)2)3)</sup> 王琴琴<sup>1)2)3)</sup> 郭玉拓<sup>1)2)3)</sup> 李佳蔚<sup>1)2)3)</sup>  
 时东霞<sup>1)2)3)†</sup> 张广宇<sup>1)2)3)4)‡</sup>

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 中国科学院纳米物理与器件重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

3) (纳米材料与器件物理北京市重点实验室, 北京 100190)

4) (量子物质科学协同创新中心, 北京 100190)

(2018年4月18日收到; 2018年5月12日收到修改稿)

作为一种新型的二维半导体材料, 单层二硫化钼薄膜由于其优异的特性, 在电子学与光电子学等众多领域具有潜在的应用价值. 本文综述了我们课题组在过去几年中针对单层二硫化钼薄膜的研究所取得的进展, 具体包括: 在二硫化钼薄膜的制备方面, 通过氧辅助化学气相沉积方法, 实现了大尺寸单层二硫化钼单晶的可控生长和晶圆级单层二硫化钼薄膜的高定向外延生长; 在二硫化钼薄膜的加工方面, 发展了单层二硫化钼薄膜的无损转移、洁净图案化加工、可控结构相变与局域相调控的方法, 为场效应晶体管等电子学器件的制备与性能优化提供了基础; 在二硫化钼异质结方面, 研究了二硫化钼薄膜与其他二维材料形成的异质结的电学以及光电性质, 为二维材料异质结的构筑和器件特性研究提供了实验参考; 在二硫化钼薄膜功能化器件与应用方面, 构筑了全二维材料、亚5 nm超短沟道场效应晶体管器件, 验证了单层二硫化钼对短沟道效应的有效抑制及其在5 nm工艺节点器件中的应用优势; 此外, 利用制备的高质量单层二硫化钼和发展的器件洁净加工技术, 实现了高性能柔性薄膜晶体管的集成, 获得了超高灵敏度与稳定性的非接触型湿度传感器. 我们在二硫化钼薄膜的制备、加工以及器件特性研究方面所取得的进展对于二硫化钼及其他二维过渡金属硫属化合物的基础和应用研究均具有指导意义.

**关键词:** 单层二硫化钼, 化学气相沉积, 异质结, 场效应晶体管

**PACS:** 81.15.Gh, 68.55.-a, 73.40.Qv, 73.61.-r

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180732

## 1 引言

自2004年Geim和Novoselov<sup>[1]</sup>成功地剥离出石墨烯(graphene)以来, 二维材料成为人们的研究热点. 相对于传统的三维材料, 二维材料具有单原子层量级的厚度, 可以作为模型系统来研究低维受限体系中的基础科学问题, 也是信息、能源、生物医学等应用领域的重要研究对象.

作为二维材料家族的重要成员, 过渡金属硫属

化合物具有半导体特性, 在物理、化学等方面表现出优异的特性, 因此成为构筑下一代更轻、更薄、更快、更灵敏的电子学与光电子学器件的理想材料. 其中, 二硫化钼(molybdenum disulfide, MoS<sub>2</sub>)是最典型的过渡金属硫属化合物, 具有两层硫原子夹一层钼原子构成的三明治结构, MoS<sub>2</sub>热稳定性与化学稳定性好, 机械强度高, 具有很好的柔韧性、透明度以及较高的载流子迁移率. 多层MoS<sub>2</sub>为间接带隙, 而单层MoS<sub>2</sub>为直接带隙, 其带隙(光学带隙)约为1.8 eV<sup>[2]</sup>, 具有优异的光电特性和高电子器件

\* 国家自然科学基金(批准号: 51572289, 61734001)、国家重点研发计划(批准号: 2016YFA0300904)、中国科学院前沿科学重点研究项目(批准号: QYZDB-SSW-SLH004)和中国科学院先导(B)培育项目(批准号: XDPB06)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dxshi@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: gyzhang@iphy.ac.cn

开关比. 例如, Kis 研究组<sup>[2]</sup>利用剥离的单层 MoS<sub>2</sub> 制作了顶栅场效应晶体管 (field-effect transistors, FETs), 研究表明, 二氧化铪 (hafnium oxide, HfO<sub>2</sub>) 顶栅介电层能够有效地提高器件的迁移率, 电流开关比超过 10<sup>8</sup>; Hone 研究组<sup>[3]</sup>研究了放置在氮化硼 (boron nitride, BN) 衬底上并利用 graphene 作为接触电极的单层 MoS<sub>2</sub>, 结果表明, 在液氮温度下其霍尔迁移率可高达 1000 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>, 并且观察到量子振荡现象. 在现代半导体器件不断小型化以及柔性化的主流趋势下, MoS<sub>2</sub> 薄膜在 FET<sup>[2]</sup>、超灵敏光电探测器<sup>[4]</sup>、柔性电子器件<sup>[5]</sup> 以及高性能集成电路<sup>[6]</sup> 等领域都有着广阔的应用前景.

为了实现 MoS<sub>2</sub> 薄膜在大规模、集成化半导体电子学以及光电器件领域的应用, 高质量、晶圆级大面积单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜的制备尤为关键. 近几年来, 很多人致力于 MoS<sub>2</sub> 薄膜的制备并发展了多种制备方法, 常见的方法包括原子层沉积<sup>[7]</sup>、分子束外延<sup>[8]</sup>、脉冲激光沉积<sup>[9]</sup>、磁控溅射<sup>[10]</sup> 以及化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD)<sup>[11]</sup> 等. 其中, CVD 是一种简单、快捷、低成本的生长二维材料的方法, 更适合推广到大规模的实际应用中. 2012年, Li 等<sup>[12]</sup> 在催化剂的作用下, 利用硫 (sulfur, S) 粉还原三氧化钼 (molybdenum trioxide, MoO<sub>3</sub>), 得到星状的 MoS<sub>2</sub> 微晶; 2015年, Park 等<sup>[11]</sup> 利用金属有机物化学气相沉积 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) 技术, 在 4 英寸 (1 in = 0.0254 m) 二氧化硅 (silicon dioxide, SiO<sub>2</sub>) 衬底上实现了多晶单层 MoS<sub>2</sub> 连续膜的生长. 然而, 迄今为止, 得到的 MoS<sub>2</sub> 薄膜是晶向不一致的多晶薄膜, 存在大量的晶界. 而晶界引发的散射很大程度上降低了载流子迁移率, 同时晶界处存在缺陷与局部的应力, 会降低光电器件的转换效率. 目前还没有可以制备大面积单层 MoS<sub>2</sub> 单晶薄膜的方法. 因此, 在绝缘衬底上制备出晶向高度一致的单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜对于半导体器件性能优化以及实现器件的大规模应用十分关键.

构筑高性能的电子学与光电子学器件不仅要解决薄膜材料制备的问题, 还需要考虑薄膜材料的无损转移、图案化加工等一系列问题. 通常情况下, 将生长得到的薄膜样品制备成器件需要经过湿法腐蚀转移以及传统的微加工等步骤, 这些过程不可避免地引入了污染物, 而样品表面与界面残留的污染物会对样品进行掺杂并对载流子产生额外的散

射, 使得器件性能下降. 因此, 在二维材料器件加工过程中, 如何最大程度地保留材料原本的高质量以及降低污染物对材料本征性质的影响等问题亟待解决. 目前, 已有报道可以在真空环境中实现晶圆尺寸二维半导体材料的干法转移, 并且能够将材料按照需要的顺序进行堆叠<sup>[13]</sup>, 这种干法转移技术得到的样品洁净、无损, 保持了二维材料本征的性质. 然而, 该转移技术仅适用于与衬底结合力较弱的二维材料样品, 对于具有较强结合力的样品, 该技术无法将其完整地剥离下来. 此外, MoS<sub>2</sub> 与电极之间的接触电阻对于电子学器件性能的影响非常大, 在 MoS<sub>2</sub> 与电极的界面间形成欧姆接触能够有效地降低接触电阻, 对于器件性能的提高至关重要. Das 等<sup>[14]</sup> 研究了不同种类的金属做电极对器件性能的影响, 结果表明选用功函数更加匹配的金属钨制作电极可以降低接触电阻; Jiao 等<sup>[15]</sup> 通过生长的阶梯状少层 MoS<sub>2</sub> 薄膜优化器件的几何结构, 使少层 MoS<sub>2</sub> 的各层均与电极接触从而获得性能更加优越的器件; Chhowalla 等<sup>[16]</sup> 利用正丁基锂处理接触区域的 MoS<sub>2</sub> 从而产生局部的金属性的 1T 相变, 在零栅压下接触电阻能够降低至 200—300 Ω·μm. 进一步构筑高性能的电子学与光电子学器件, 除上述的转移与加工方法以及为了降低接触电阻所采取的措施之外, 仍然需要发展更加洁净、可控、简单、易操作的方法.

为了解决高质量材料制备与高性能器件加工的问题, 我们课题组在已有工作的基础上, 对单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜的生长、转移、加工方法以及高性能的功能化 MoS<sub>2</sub> 薄膜器件进行了系统而深入的研究. 通过不断优化 CVD 法的生长条件, 不仅可以生长多晶单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜, 而且实现了晶圆尺寸高定向单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜的外延生长<sup>[17–20]</sup>. 为了减少转移与加工过程中对样品的污染, 我们发展了水辅助转移方法<sup>[20]</sup> 以及通过剥离对样品进行图案化加工的洁净技术<sup>[21]</sup>, 有效地避免了传统的微加工工艺中光刻胶等有机污染物残留的问题. 同时, 我们采用氩 (argon, Ar) 等离子体对单层 MoS<sub>2</sub> 处理, 使其发生可控结构转变, 制备了 MoS<sub>2</sub> 纳米卷结构<sup>[22]</sup>, 通过调节 Ar 等离子体的处理条件, 实现了 MoS<sub>2</sub> 由 2H 半导体相到 1T 金属相的可控局域相转变<sup>[23]</sup>, 为减小 MoS<sub>2</sub> 器件的接触电阻提供了新的思路. MoS<sub>2</sub> 薄膜与其他二维材料形成的异质结, 展示出新奇的电学和光电特性<sup>[24–27]</sup>. 另外, 加工

了超短沟道单层MoS<sub>2</sub>薄膜FETs, 该FETs是真正的全二维材料三端器件, 证明了单层MoS<sub>2</sub>对短沟道效应的有效抑制, 为MoS<sub>2</sub>在亚5 nm器件的应用提供了依据<sup>[28]</sup>. 进而, 利用生长得到的高质量单层MoS<sub>2</sub>薄膜, 巧妙地结合上述器件洁净加工方法, 我们成功地制备出了高性能的集成柔性薄膜晶体管(thin film transistors, TFTs)<sup>[29]</sup>与非接触型湿度传感器<sup>[30]</sup>. 这不仅证明所生长的MoS<sub>2</sub>薄膜具有非常高的质量, 而且为MoS<sub>2</sub>薄膜功能化器件的加工提供了技术基础和应用支持.

## 2 单层MoS<sub>2</sub>的外延生长

### 2.1 单层多晶MoS<sub>2</sub>薄膜的生长

大面积、高质量MoS<sub>2</sub>薄膜的可控制备对实现MoS<sub>2</sub>的产业化应用具有重要意义<sup>[2,4,11,31–33]</sup>. 为了系统研究MoS<sub>2</sub>薄膜的可控制备, 首先在SiO<sub>2</sub>衬底上采用CVD方法进行MoS<sub>2</sub>薄膜的生长<sup>[17]</sup>.

我们利用自行搭建的三温区CVD系统, 通过控制源的蒸发速率, 从而控制MoS<sub>2</sub>的形核、长大、融合、成膜的过程, 最终在SiO<sub>2</sub>衬底上生长出厘米级尺寸的单层MoS<sub>2</sub>薄膜. 图1(a)是生长MoS<sub>2</sub>

薄膜的三温区CVD系统示意图, 在这个系统中, MoO<sub>3</sub>和S粉分别放置于两个独立的口径为1 cm的石英管前端. 生长过程中S蒸气和MoO<sub>3</sub>蒸气分别被载气输运到第三温区进行反应, 避免MoS<sub>2</sub>沉积在MoO<sub>3</sub>表面而阻止继续生长. 如图1(b)所示, 除了镊子刮痕处露出浅紫色的SiO<sub>2</sub>衬底, 其余的衬底部分均被连续且均匀的MoS<sub>2</sub>薄膜所覆盖. 图1(c)–(e)是MoS<sub>2</sub>生长过程中的形核、长大以及连接成膜等阶段的表面形貌原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)图像, 生长的MoS<sub>2</sub>薄膜厚度约为0.8 nm, 与单层MoS<sub>2</sub>的厚度相符合.

图2(a)为薄膜样品的X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS). 从XPS图谱中可以看出, 生长的薄膜样品中有Mo<sup>4+</sup>和S<sup>2-</sup>的信号, Mo的3d轨道峰位分别在230 eV和233.2 eV, 分别对应于3d<sub>5/2</sub>和3d<sub>3/2</sub>轨道, S的2p轨道峰位分别在162.7 eV和163.8 eV, 分别对应于2p<sub>3/2</sub>和2p<sub>1/2</sub>轨道<sup>[34]</sup>. 同时, 可以得到钼(molybdenum, Mo)和S元素的原子数百分比分别为6.15%和12.17%, 说明Mo和S的原子数之比近似为1:2, 进一步证明MoS<sub>2</sub>的存在. 拉曼(Raman)

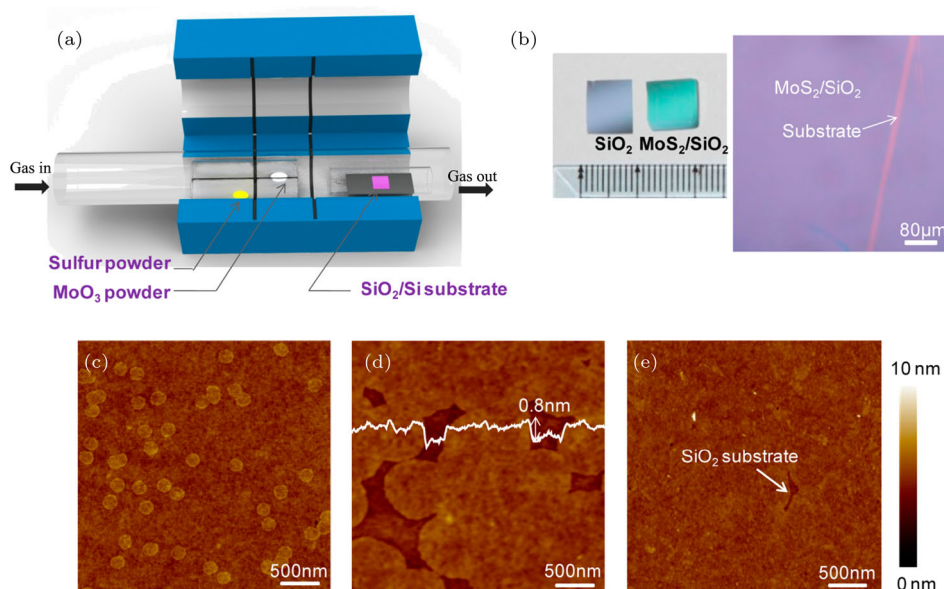


图1 MoS<sub>2</sub>薄膜的CVD生长装置与样品在不同阶段的形貌图<sup>[17]</sup> (a)三温区CVD系统中S粉、MoO<sub>3</sub>和SiO<sub>2</sub>/Si的相对位置; (b)空白的SiO<sub>2</sub>基片和长满MoS<sub>2</sub>的基片的光学图像对比(左), 放大的MoS<sub>2</sub>连续薄膜的光学图像(右); (c)–(e) MoS<sub>2</sub>生长过程中不同阶段的AFM图像

Fig. 1. Synthesis setup and morphologies for different synthesis steps<sup>[17]</sup>: (a) The corresponding locations of sulfur, MoO<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub>/Si are indicated in a three-temperature-zone CVD system; (b) optical photo image contrast between the bare SiO<sub>2</sub>/Si substrate and one with CVD grown MoS<sub>2</sub> on it (left); magnified optical image of as-grown continuous MoS<sub>2</sub> film is shown (right); (c)–(e) typical growth steps are indicated by AFM images.

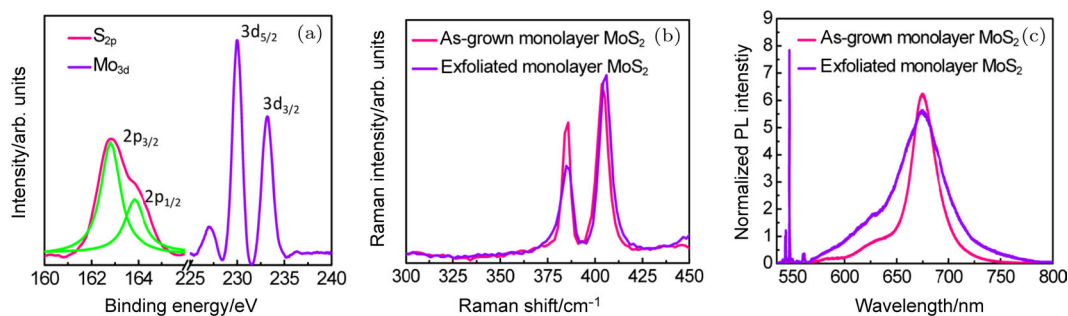


图2 单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜的光学表征<sup>[17]</sup> (a) XPS; 生长的薄膜样品及机械剥离的单层 MoS<sub>2</sub> 的 (b) Raman 光谱及 (c) 归一化的 PL 光谱对比

Fig. 2. Optical characterizations of a continuous monolayer MoS<sub>2</sub> atomic layer<sup>[17]</sup>: (a) XPS demonstrating binding energy for Mo and S; (b), (c) typical Raman and normalized PL spectrum comparisons between our as-grown monolayer MoS<sub>2</sub> thin film and an exfoliated one.

光谱是表征 MoS<sub>2</sub> 薄膜厚度和质量的有效手段. 图 2(b) 中展示了生长的样品和机械剥离的单层 MoS<sub>2</sub> 的 Raman 光谱, 可以看出生长的样品与机械剥离的单层 MoS<sub>2</sub> 的 Raman 峰曲线几乎重合, 表明生长的样品质量很高. 同时, 从图 2(c) 的光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱中可以看到, 生长的样品与机械剥离的单层 MoS<sub>2</sub> 样品相比 PL 峰的半高宽更窄, 进一步表明生长的样品具有很高的质量.

## 2.2 氧气辅助生长单层 MoS<sub>2</sub> 单晶

在非晶 SiO<sub>2</sub> 衬底上, 我们实现了厘米级连续的高质量多晶 MoS<sub>2</sub> 膜的生长, 然而晶粒尺寸却只有 600 nm—1 μm, 薄膜存在大量的晶界. 晶界会增加电荷散射, 不利于薄膜在光电器件中的应用<sup>[17,35]</sup>. 在传统的 CVD 方法的基础上, 我们发展出了一种利用氧气辅助生长 MoS<sub>2</sub> 的方法<sup>[18]</sup>. 生长过程中少量氧气的存在降低了 MoS<sub>2</sub> 的成核密度, 使得 MoS<sub>2</sub> 更倾向于生长成为单晶.

图 3(a)—(f) 给出了通入不同流量的氧气, 生长时间为 30 min 的蓝宝石衬底上 MoS<sub>2</sub> 的光学显微镜图像. 在没有氧气的条件下, 大量的 MoS<sub>2</sub> 颗粒生长在 MoS<sub>2</sub> 薄膜表面和蓝宝石衬底上, 趋向于岛状生长模式; 当在载气中加入 1 sccm (1 sccm = 1 mL/min) 的氧气, 可以生长出均匀连续的大面积单层 MoS<sub>2</sub>; 当氧气流量增加到 2 sccm 时, 生长出了三角形边长达 350 μm 的 MoS<sub>2</sub> 单晶, 此时, 趋向于典型的二维层状生长模式; 进一步

增加载气中氧气的量到 5 sccm, MoS<sub>2</sub> 单晶尺寸从 350 μm 逐渐减小到 50 μm, MoS<sub>2</sub> 的成核密度也逐渐降低. 在生长过程中, 氧气不仅对 MoS<sub>2</sub> 具有刻蚀效果, 还能有效避免多层 MoS<sub>2</sub> 颗粒的沉积. 如图 3(g) 所示, 氧气辅助生长的 MoS<sub>2</sub> 的两个 Raman 特征峰之间的频率差 ( $\Delta$ ) 约为 20 cm<sup>-1</sup>, 与单层 MoS<sub>2</sub> 相符合<sup>[36]</sup>. 而不加氧气生长的 MoS<sub>2</sub> 的频率差大约为 25 cm<sup>-1</sup>. 在没有氧气的情况下, 生长倾向于三维的岛状生长, 而引入少量氧气后可以生长出高质量单层 MoS<sub>2</sub> 单晶样品. 图 3(h) 中有氧气情况下的 PL 峰强度高且与单层 MoS<sub>2</sub> 的峰位相符, 而无氧情况下 PL 谱中仅仅出现一个比较弱的 PL 峰, 进一步表明了无氧情况下的岛状生长模式.

图 4(a) 显示了 MoS<sub>2</sub> 生长和刻蚀速率与生长时间的对应关系. 由于氧气的存在, 整个 MoS<sub>2</sub> 生长过程中都伴随着氧气的刻蚀作用. 在生长初期 (< 15 min), 生长速率几乎为一个恒定的数值, 而后 MoS<sub>2</sub> 晶粒生长逐渐减慢, 而刻蚀速率几乎仅仅依赖于氧气的流量. 在图 4(b) 的蓝色区域中, 生长速率大于刻蚀速率, 这时 MoS<sub>2</sub> 生长占主导. 值得注意的是, 随着生长时间的增长, 在到达红色区域后, MoS<sub>2</sub> 的生长速率开始下降, 此时氧气的刻蚀作用占主导, 从而使得 MoS<sub>2</sub> 晶粒开始减小. 所以当时间延长到 60 min, 生长停止, MoS<sub>2</sub> 晶粒被完全刻蚀. 通过控制氧气的流量和生长时间, 我们既可以获得高质量、大面积连续的单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜, 也可以获得尺寸可调的单晶 MoS<sub>2</sub>.

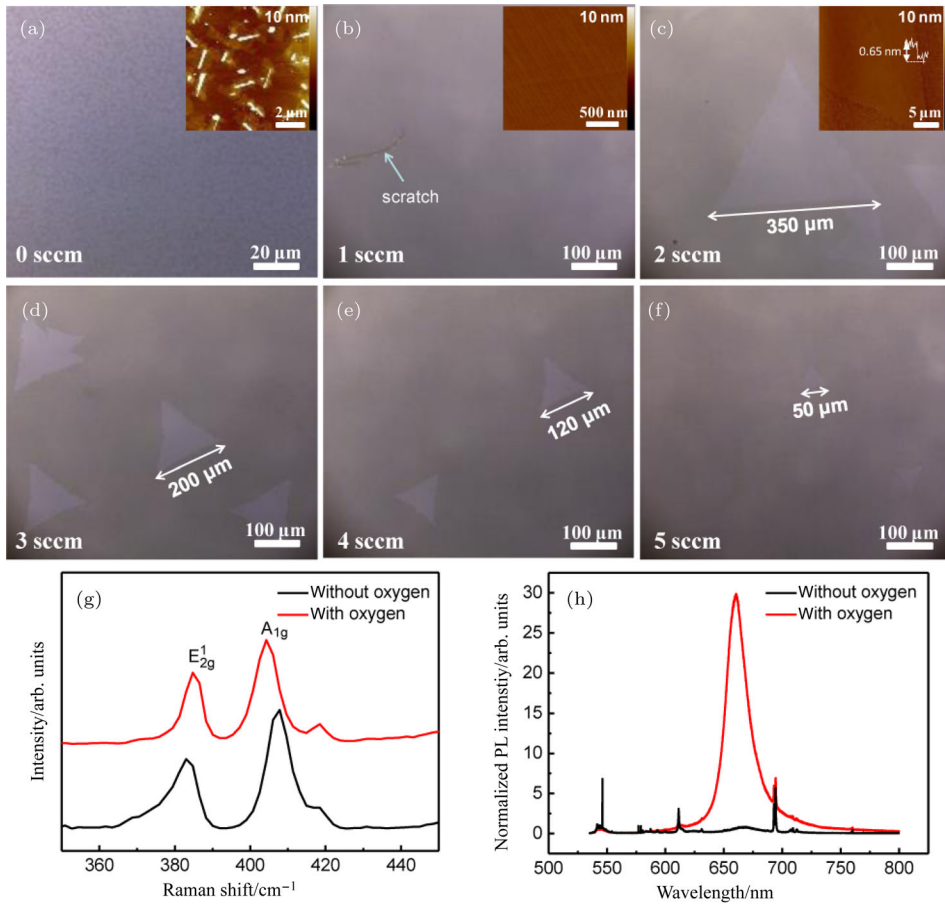


图3 单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜的生长和不同氧气流量下的大晶畴 [18] (a)–(f) 0–5 sccm 氧气流量时在蓝宝石衬底上生长 30 min 的 MoS<sub>2</sub> 的光学显微镜图像, 图 (c) 中三角形晶畴的边长为 350  $\mu\text{m}$ , (a)–(c) 中的插图为相应的流量 (0–2 sccm) 下的 AFM 图像, 图 (c) 给出沿着虚线方向的高度曲线, 单个晶畴的厚度约为 0.65 nm, 与单层的厚度相同; 有氧气辅助 (红色) 和无氧气辅助 (黑色) 两种情况下的 (g) Raman 光谱和 (h) PL 光谱

Fig. 3. Growth of monolayer MoS<sub>2</sub> films and large domains at variable oxygen flow rates [18]. (a)–(f) Optical images of MoS<sub>2</sub> grown on sapphire with different O<sub>2</sub> flow rate. The insets in (a)–(c) are AFM height images. A height profile was extracted along the dashed line shown in panel (c). The single domain thickness is  $\sim 0.65$  nm, equal to a monolayer thickness. (g), (h) Typical Raman (g) and photoluminescence (h) spectra of as-grown MoS<sub>2</sub> with and without O<sub>2</sub> carrier gas, respectively.

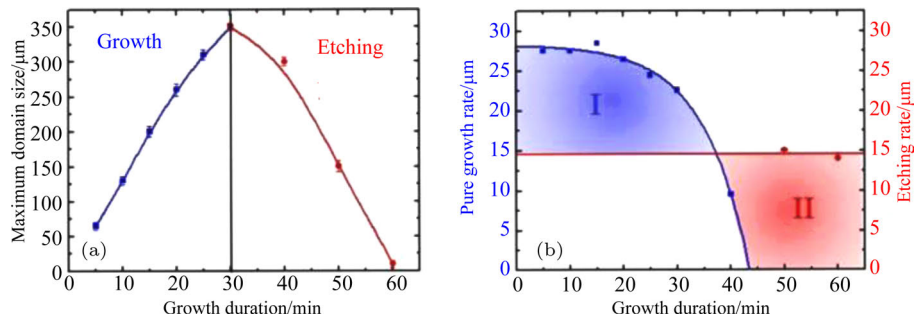


图4 在不同生长阶段氧气对晶畴尺寸的影响 [18] (a) 2 sccm 氧气流量下晶粒尺寸随时间的变化关系, 蓝线与红线为拟合曲线; (b) 生长过程中的生长和刻蚀速率与时间的依赖关系, 蓝色的 I 区域和红色的 II 区域代表生长过程分别由生长主导和刻蚀主导

Fig. 4. Effect of oxygen on the domain size at various growth durations [18]: (a) Evolution of the size of single-crystal MoS<sub>2</sub> domains as a function of the growth duration; (b) dependence of pure growth rate and etching rate of MoS<sub>2</sub> domains on the growth duration; the blue I and red II regions represent dominant growth and etching during the growth process, respectively.

### 2.3 六方氮化硼(hexagonal boron nitride, h-BN)上外延生长MoS<sub>2</sub>

近几年来,在单晶衬底上外延生长单层MoS<sub>2</sub>激起了人们广泛的兴趣.在众多单晶衬底中,h-BN作为层状材料,表面具有原子级平整度且没有悬键,不会对样品造成电荷掺杂,可以提高样品的电学性能,是生长MoS<sub>2</sub>的优良衬底<sup>[37-39]</sup>.基于之前在h-BN上生长graphene的经验,我们选择h-BN为衬底,并在上面成功外延生长了高定向的MoS<sub>2</sub>.在h-BN台面上,单层MoS<sub>2</sub>只有两个取向,与衬底晶格转角都为0°,两个取向之间夹角为60°<sup>[19]</sup>.

图5(a)是在h-BN上生长的MoS<sub>2</sub>的AFM图像,样品形状为三角形,厚度为0.646 nm,对应于单层MoS<sub>2</sub>的厚度.不同于在SiO<sub>2</sub>、石英、硅(silicon, Si)、云母、金(gold, Au)等衬底上生长的单层MoS<sub>2</sub>,

在h-BN台面上,单层MoS<sub>2</sub>只有两个取向,相对转角为60°.图5(b)是两种取向的单层MoS<sub>2</sub>晶粒个数的统计,其中三角形朝上的个数为158个,三角形朝下的个数为162个,两者比例约为1:1.在h-BN台阶边沿,我们发现单层MoS<sub>2</sub>晶粒可以跨过台阶,但是转角很随机,如图5(c)所示.图5(d)显示样品的选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)图像,图中绿色圆圈内的衍射点来自于h-BN,红色圆圈内的衍射点来自于单层MoS<sub>2</sub>,橘黄色圆圈内的衍射点来自于单层MoS<sub>2</sub>与h-BN的超晶格.可以看出,这三套衍射点之间没有转角,表明外延的单层MoS<sub>2</sub>样品与h-BN衬底之间没有转角.图5(e)显示摩尔条纹的高分辨原子结构图,同样说明样品与衬底之间没有转角,形成的摩尔条纹周期为1 nm.

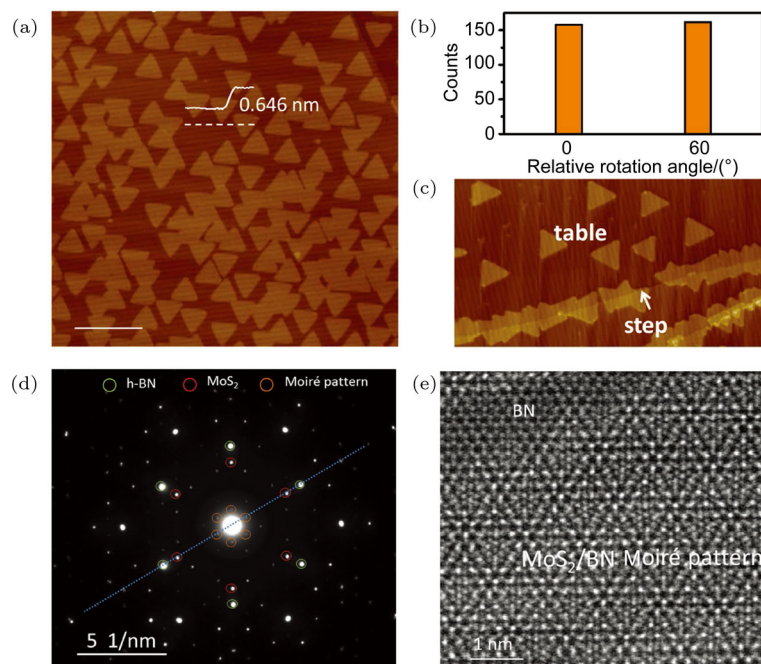


图5 (a)平滑的h-BN台面上生长的单层MoS<sub>2</sub>晶畴的AFM图,单层MoS<sub>2</sub>高度为0.646 nm,h-BN台面上只有0°和60°晶畴,比例尺为1 μm;(b)图(a)中单层MoS<sub>2</sub>两种取向的晶粒个数统计;(c)h-BN台阶边沿其他角度相对转角的单层MoS<sub>2</sub>的AFM图像;(d)单层MoS<sub>2</sub>/h-BN的SAED图像;(e)晶格失配引起的0°转角摩尔条纹的高角环形暗场像扫描透射电子显微镜图像<sup>[19]</sup>

Fig. 5. (a) AFM image of monolayer MoS<sub>2</sub> domains grown on smooth h-BN surface; (b) the count histogram of the sample showed in panel (a); (c) AFM image of monolayer MoS<sub>2</sub> with other relative rotation angles at the step; (d) SAED pattern of MoS<sub>2</sub>/h-BN; (e) high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscope image of the Moiré pattern generated by lattice mismatch<sup>[19]</sup>.

### 2.4 晶圆级高定向单层MoS<sub>2</sub>薄膜的外延生长

MoS<sub>2</sub>薄膜在电学、光学等方面表现出优异的性质,因而在电子学与光电子学等众多领域具有应

用价值.目前实现其大规模应用的重大挑战在于晶圆尺寸、可控、可重复地制备高质量的单层MoS<sub>2</sub>样品.我们在前期MoS<sub>2</sub>的生长基础上,通过改善CVD系统和优化生长条件,在2英寸单晶蓝宝石衬底上生长出了晶圆级高定向的单层MoS<sub>2</sub>薄膜<sup>[20]</sup>.

转移到SiO<sub>2</sub>衬底上的单层MoS<sub>2</sub>连续薄膜平均迁移率为40 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>, 开关比为10<sup>6</sup>. 这种生长高质量的单层MoS<sub>2</sub>连续薄膜的方法可控性好, 成本低廉, 为MoS<sub>2</sub>薄膜走向大规模应用奠定了基础.

图6(a)展示了改善后的CVD系统, 在这个系统中载气分为独立的三路, 分别通给S粉、MoO<sub>3</sub>以及腔体. 通给S粉的载气为Ar; 通给MoO<sub>3</sub>的为Ar和保护气体O<sub>2</sub>; 通给腔体的Ar用来调节腔体气压和破真空. 图6(b)展示了生长出的晶圆尺寸单层MoS<sub>2</sub>. 图6(c)的AFM图像显示MoS<sub>2</sub>连续且表面洁净. 将新鲜样品放在相对湿度为55%的空气中, 1 h之后晶界部分出现吸附, 如图4(d)所示. 可以看出样品上所有晶界都是闭合的, 没有交叉点, 这

与样品只有两个取向符合, 而且相同取向的晶粒合并形成单晶晶畴, 不同取向的晶粒合并形成60°晶界. 图6(e)是MoS<sub>2</sub>的Raman光谱, E<sub>2g</sub>和A<sub>1g</sub>的峰位分别在386 cm<sup>-1</sup>和406 cm<sup>-1</sup>, 两峰间距为20 cm<sup>-1</sup>, 对应于单层MoS<sub>2</sub>样品[36]. 图6(f)显示了MoS<sub>2</sub>的PL光谱和红外吸收光谱, PL光谱中A激子峰的峰位在1.87 eV, 半峰宽为0.06 eV, 与PL光谱相比, 吸收谱线中有明显的B激子峰, 且A, B激子的峰位都向高能量方向移动. 这是由于单层MoS<sub>2</sub>在蓝宝石衬底上产生晶格失配而受到了拉伸应力, 转移下来之后应力释放[40]. 从图6(g)的PL和Raman峰位的统计中可以看到, MoS<sub>2</sub>薄膜均匀性非常好.

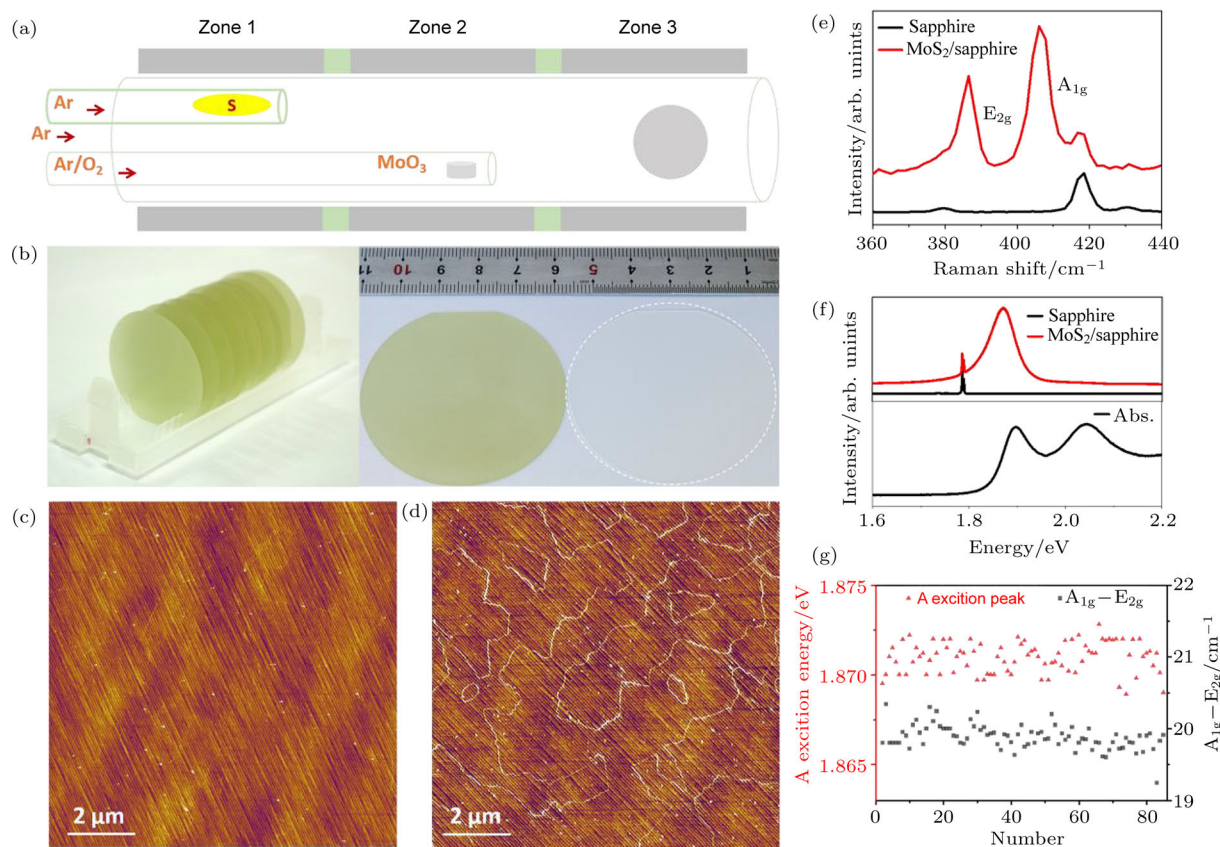


图6 蓝宝石晶圆上单层MoS<sub>2</sub>的生长<sup>[20]</sup> (a) 2英寸CVD系统; (b) 2英寸MoS<sub>2</sub>/蓝宝石和蓝宝石衬底的照片; (c) 蓝宝石衬底上单层MoS<sub>2</sub>的高分辨率AFM图像; (d) 潮湿空气(相对湿度55%)中蓝宝石衬底上单层MoS<sub>2</sub>的高分辨率AFM图像; (e) 生长的单层MoS<sub>2</sub>的Raman图像; (f) 单层MoS<sub>2</sub>的PL(上)和吸收(下)谱图; (g) 不同位点单层MoS<sub>2</sub>的Raman谱线两峰间距(右)和PL谱线的峰位(左)的统计

Fig. 6. Growth of monolayer MoS<sub>2</sub>/sapphire wafers<sup>[20]</sup>: (a) 2-in CVD setup; (b) photos of 2-in MoS<sub>2</sub>/sapphire and sapphire substrate; (c) high-resolution AFM image of monolayer MoS<sub>2</sub> on sapphire; (d) high-resolution AFM image of monolayer MoS<sub>2</sub> exposed in humid air (humidity 55%); (e) Raman spectra of as-grown monolayer MoS<sub>2</sub>; (f) photoluminescence and absorption spectra of monolayer MoS<sub>2</sub>; (g) the statistical  $\Delta$  value and the PL peak energy of monolayer MoS<sub>2</sub> as a function of point position.



为了表征蓝宝石衬底上 MoS<sub>2</sub> 的晶格取向, 我们进行了低能电子衍射 (low energy electron diffraction, LEED) 分析, 入射电子能量为 147 eV. 如图 7(a) 所示, 可以看到一套六边形的衍射斑点, 并且将样品沿着水平与垂直方向移动, 衍射斑点没有明显的变化, MoS<sub>2</sub> 的 zigzag 与 armchair 方向分别与蓝宝石的  $[\bar{1}120]$  和  $[\bar{1}100]$  晶向平行. 这说明 MoS<sub>2</sub> 与蓝宝石衬底晶格取向匹配, 二者之间的相对转角只有 0° 和 60°. 从图 7(b) 的角分辨光电子能谱 (angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 可以得出, 样品具有 2.11 eV 的直接带隙. 高分辨率透射电子显微镜 (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 图像如图 7(c) 所示, 可以清楚地看到, 样品由 0° 与 60° 两种不同角度的晶畴以及 60° 的晶界组成. 图 7(d) 的 SAED 图案在两种不同角度的晶畴区域均显示

出一套六边形衍射斑点. 对于样品上随机选取的 100 个点的统计结果显示, 在误差范围内, 生长的 MoS<sub>2</sub> 与衬底晶格取向完全匹配. 由上述分析可以得出, 相邻的相同取向的晶粒可以拼接成同一晶畴, 而具有 60° 相对转角的晶粒在拼接处形成 60° 的晶界, 因此, 蓝宝石衬底上外延生长的 MoS<sub>2</sub> 薄膜由两个不同取向的晶畴和 60° 的晶界组成. MoS<sub>2</sub> 薄膜的高定向生长来源于高的沉积温度, 即 930 °C 左右, 在如此高的温度下, 晶畴容易发生旋转与滑移, 并最终保持在最稳定的状态. 而在蓝宝石衬底上, MoS<sub>2</sub> 与衬底保持 0° 与 60° 转角恰好是最稳定的状态.

我们将 MoS<sub>2</sub> 薄膜转移到 300 nm SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上并进行电学性质测量. 如图 8(a) 所示, 从输出特性曲线可以看出, 器件具有良好的接触. 从转移特性曲线来看, 样品显示出典型的 n 型半导体特性,

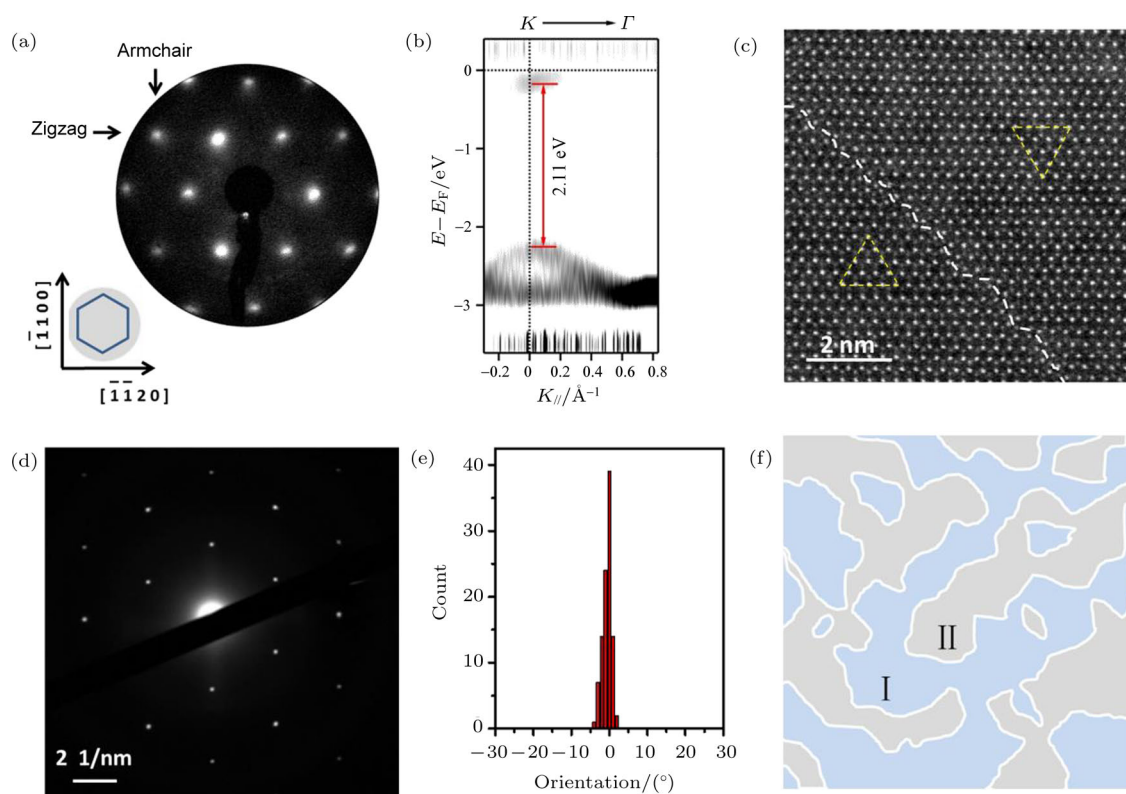


图 7 生长的 MoS<sub>2</sub> 与蓝宝石衬底之间的晶格匹配<sup>[20]</sup> (a) 蓝宝石衬底上单层 MoS<sub>2</sub> 的 LEED 图案和蓝宝石晶圆的晶格取向; (b) 生长的单层 MoS<sub>2</sub> 的 ARPES 图谱; (c) 单层 MoS<sub>2</sub> 中晶界的 HETEM 图像, 亮点对应于 Mo 原子, 暗点对应于 S 原子, 虚线处为晶界, 两个黄色的三角形表示两个晶畴之间的夹角为 60°; (d) SAED 图案, 光阑是 1 μm; (e) 20 μm × 20 μm 范围内 100 个不同位置点的转角分布; (f) 晶畴 I 和晶畴 II 缝合成的薄膜的示意图

Fig. 7. Lattice alignment between as-grown MoS<sub>2</sub> and sapphire substrates<sup>[20]</sup>: (a) LEED pattern of monolayer MoS<sub>2</sub> on sapphire; the orientation of MoS<sub>2</sub> lattice aligned with sapphire; (b) ARPES spectra of the as-grown monolayer MoS<sub>2</sub>; (c) HRTEM image of the stitched domain boundary in monolayer MoS<sub>2</sub>; (d) SAED pattern; (e) orientation distribution of 100 different sample points homogeneously distributed in 20 μm × 20 μm square; (f) schematic illustration of the film stitched by I- and II-domains.

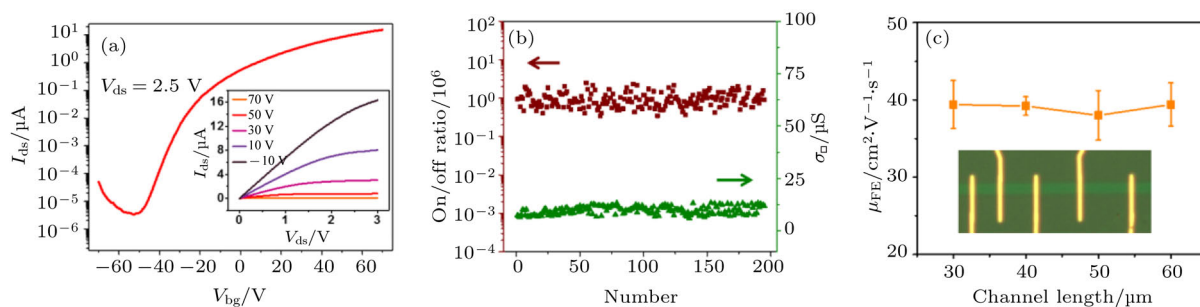


图8 转移到SiO<sub>2</sub>衬底上的单层MoS<sub>2</sub>的电学表征<sup>[20]</sup> (a)典型的FET器件的转移特性曲线与输出特性曲线; (b)随机的200个MoS<sub>2</sub>FET器件的开态方块电导 $\sigma_{\square}$ (绿色)和开关比(深红色)的统计; (c)扣除接触电阻的24个不同沟道长度的器件迁移率的统计

Fig. 8. Electrical properties of monolayer MoS<sub>2</sub> transferred on SiO<sub>2</sub> substrates<sup>[20]</sup>: (a) Electrical transfer and output curves of a typical FET; (b) the on-state sheet conductance  $\sigma_{\square}$  (green) and on/off ratio (crimson) of 200 random MoS<sub>2</sub> FETs; (c) field-effect mobility calculated from 24 devices with different channel lengths.

开启电压在-40 V, 迁移率为 $25 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . 同时, 我们随机挑选了200个器件, 测试电学性能, 计算开关比及栅压为70 V的方块电导, 所得结果如图8(b)所示, 可以看出器件均匀性很好, 开关比为 $10^6$ , 方块电导为12  $\mu\text{S}$ , 该薄膜质量优于多晶薄膜. 另外, 我们采用传输线法测量了样品的沟道迁移率, 扣除接触电阻之后, 计算得到的这24个器件平均迁移率约为 $40 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 3 单层MoS<sub>2</sub>薄膜的转移、加工与相调控

#### 3.1 晶圆级单层MoS<sub>2</sub>薄膜的无损水辅助法转移

构筑高性能的器件不仅要解决材料制备的问题, 还需要考虑材料的转移、加工以及接触电阻降低等一系列问题. 因此, 将二维材料加工成器件的过程中, 如何最大程度地保留材料原本的高质量、降低污染物对材料本征性质的影响以及进一步降低接触电阻等问题亟待解决.

利用MoS<sub>2</sub>和蓝宝石衬底分别具有疏水性和亲水性的特点, 在水渗入的辅助下可以较容易地将MoS<sub>2</sub>薄膜和蓝宝石衬底分离<sup>[41-43]</sup>, 但是这种方法很难应用于晶圆尺寸MoS<sub>2</sub>薄膜的转移. 为实现晶圆尺寸的衬底上MoS<sub>2</sub>的无损转移, 需要有效地控制转移过程中水的渗入过程. 我们利用直线导轨和步进电机相结合, 可以对生长在蓝宝石衬底上的MoS<sub>2</sub>和蓝宝石衬底的分离速度进行调控, 同时减少转移过程中的机械振动<sup>[20]</sup>.

转移过程如图9(a)所示, 主要分为以下3步: 1) 将聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 膜贴在MoS<sub>2</sub>表面; 2) 将PDMS/MoS<sub>2</sub>/蓝宝石浸入在去离子水中并缓慢地将PDMS/MoS<sub>2</sub>从蓝宝石表面分离; 3) 将MoS<sub>2</sub>压在其他衬底表面后缓慢地将PDMS撕下. 需要注意的是, 为了减少空气中杂质的污染, 过程1)和3)是在手套箱中进行的. 图9(b)和图9(c)是将2英寸的MoS<sub>2</sub>转移至柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 衬底和带有300 nm氧化层的硅片上的照片. 光学显微镜图像和AFM图像表明MoS<sub>2</sub>薄膜被完整地转移下来, 并且非常均匀、干净. 这种转移方法不仅适用于连续成膜的样品, 还适用于图案化的MoS<sub>2</sub>薄膜的转移, 如图9(d)所示.

值得提到的是, 这种无损水辅助转移方法, 不仅能够把得到的晶圆级MoS<sub>2</sub>薄膜无损地从蓝宝石衬底上转移下来, 并且与MoS<sub>2</sub>薄膜分离后的蓝宝石衬底可以循环使用, 重复用于MoS<sub>2</sub>的生长.

#### 3.2 MoS<sub>2</sub>薄膜的图案化加工

二维MoS<sub>2</sub>器件的性能强烈地依赖于MoS<sub>2</sub>本身的性质, 而利用传统的刻蚀方法对MoS<sub>2</sub>薄膜进行加工不可避免地会污染样品. 我们利用Au与MoS<sub>2</sub>之间存在较强结合力的特点, 发展了一种通过剥离对MoS<sub>2</sub>薄膜进行图案化加工的技术<sup>[21]</sup>. 与传统的刻蚀方法相比, 该加工技术操作简便, 对样品污染和损伤极小, 图案化处理之后的样品表面清洁、完整. 虽然其加工精度为100 nm, 但是对于未来二维材料加工方法的借鉴作用仍然是非常明显的.

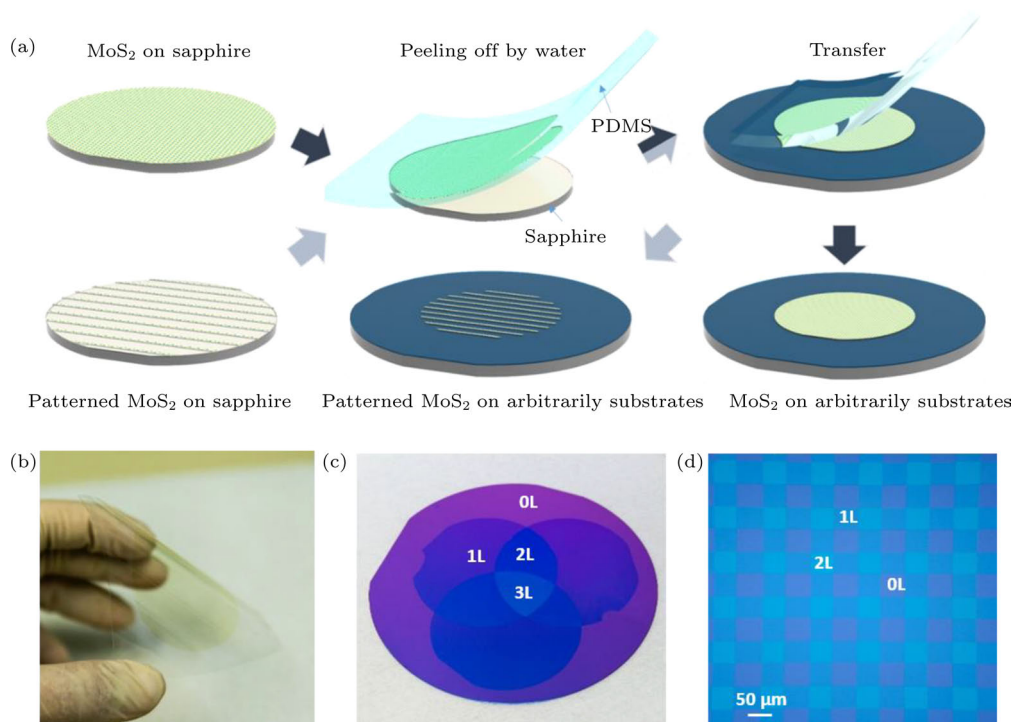


图9 晶圆尺寸单层 MoS<sub>2</sub> 的转移<sup>[20]</sup> (a) 转移过程示意图; (b) 转移在 PET 上的单层 MoS<sub>2</sub>; (c) 堆叠转移在 4 英寸 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上的三个晶圆尺寸单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜; (d) 堆叠转移在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上的图案化单层 MoS<sub>2</sub>

Fig. 9. Wafer-scale transfer of monolayer MoS<sub>2</sub><sup>[20]</sup>: (a) Schematic diagram of the transfer process; (b) monolayer MoS<sub>2</sub> transferred on PET; (c) three wafer-scale MoS<sub>2</sub> films transferred and stacked on a 4-in SiO<sub>2</sub>/Si wafer; (d) prepatterned monolayer MoS<sub>2</sub> transferred and stacked on SiO<sub>2</sub>/Si.

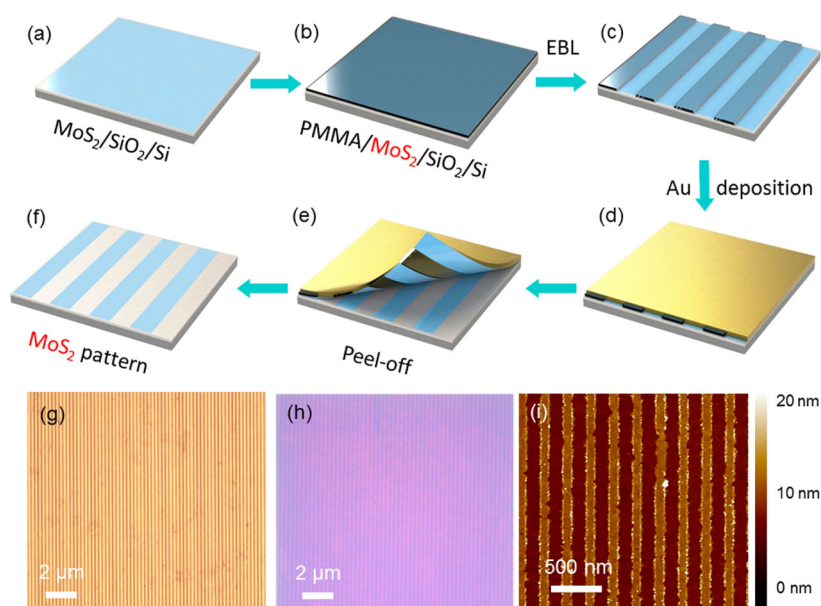


图10 器件制作过程示意图<sup>[21]</sup> (a) 300 nm SiO<sub>2</sub>/Si 上 CVD 生长的 MoS<sub>2</sub>; (b) 在 MoS<sub>2</sub> 表面旋涂 PMMA; (c) 对 MoS<sub>2</sub> 进行 EBL; (d) 在曝光完图形的样品上沉积 20 nm 的 Au; (e) 用胶带撕下要去去除部分的 Au 和 MoS<sub>2</sub>; (f) 衬底上边界分明的 MoS<sub>2</sub> 样品; (g) 覆盖 Au 膜的样品的光学显微镜图像; (h) 剥离后的图案化的 MoS<sub>2</sub> 的光学显微镜图像; (i) 宽度约为 100 nm 的 MoS<sub>2</sub> 条带的 AFM 图像

Fig. 10. Schematic depiction of the device fabrication process<sup>[21]</sup>: (a) CVD growth of MoS<sub>2</sub> on silicon substrate with 300 nm SiO<sub>2</sub>; (b) spin-coating PMMA on the surface of the MoS<sub>2</sub>; (c) pattern MoS<sub>2</sub> by EBL; (d) 20 nm Au deposited on the patterned film; (e) peel-off the Au film with unwanted MoS<sub>2</sub> by the tape; (f) well-defined MoS<sub>2</sub> pattern on the substrate; (g) optical image of MoS<sub>2</sub> pattern covered with Au film; (h) optical image of the MoS<sub>2</sub> pattern after peel-off; (i) AFM image of the MoS<sub>2</sub> pattern with width ~100 nm for every ribbon.

剥离方法如图 10(a)–(f) 所示: 首先在单层 MoS<sub>2</sub> 表面旋涂 60 nm 厚的聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA); 随后利用电子束曝光 (electron beam lithography, EBL) 系统曝出图案; 再通过电子束蒸发的方式在曝出图案的样品表面蒸镀 20 nm 厚的 Au; 将热释放胶带粘在金属上而后撕下来, 胶带会将 Au 连同下方的 MoS<sub>2</sub> 一起剥离下来, 而处于 PMMA 保护下的 MoS<sub>2</sub> 则留在衬底上。

剥离后样品的 Raman 和 PL 光谱及 AFM 图像的代表结果如图 11 所示。从图 11(a) 可以看出, MoS<sub>2</sub> 位于  $\sim 385\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2g}$ ) 和  $\sim 404\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) 的两个 Raman 特征峰在处理前后没有明显的变化, 表明在处理后的 MoS<sub>2</sub> 的性能能够很好地保持。图 11(b) 显示 MoS<sub>2</sub> 在 1.9 eV 处的 PL 峰没有劈裂、

展宽或是淬灭, 说明该方法处理的 MoS<sub>2</sub> 表面没有其他物质的残留, 而经过反应离子刻蚀 (reactive ion etching, RIE) 处理的样品的 PL 峰淬灭严重并且产生了红移。

此外, 我们将通过 RIE 和剥离的方法得到的 MoS<sub>2</sub> 条带分别加工成 FET 器件, 电学测试表明, 通过剥离方法制备的器件迁移率从  $\sim 4.6\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  提升至  $\sim 21.3\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , 开关比从  $\sim 1 \times 10^6$  提升至  $\sim 1 \times 10^7$ 。

此剥离方法不仅可以对 SiO<sub>2</sub> 上的单层的 MoS<sub>2</sub> 进行图案化加工, 对多层的 MoS<sub>2</sub> 以及对于蓝宝石上的 MoS<sub>2</sub>, 或者其他衬底上的二维材料如 graphene 等也同样有效。

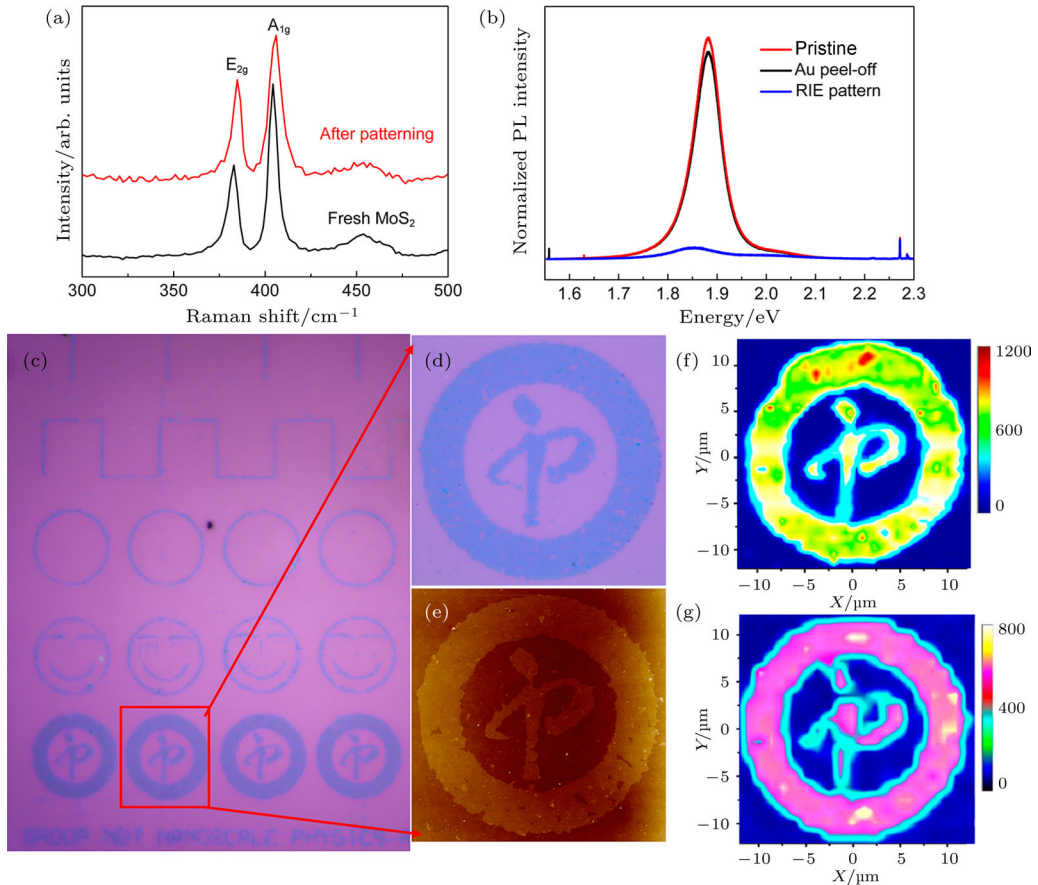


图 11 MoS<sub>2</sub> 图案的光学性质 [21] (a), (b) 图案化处理前后 SiO<sub>2</sub> 衬底上 MoS<sub>2</sub> 的 Raman 和 PL 光谱; (c) MoS<sub>2</sub> 图案的光学显微镜图像, 其中线条的宽度约为 500 nm; (d) 图 (c) 中 “IoP” 标志的放大图像; (e) 图 (d) 的 AFM 图像; (f), (g) 图 (d) 中所示区域上 MoS<sub>2</sub> 在 SiO<sub>2</sub> 衬底上的 Raman 和 PL 图像

Fig. 11. Optical properties of the MoS<sub>2</sub> pattern [21]: (a), (b) Raman shift and PL spectrum of MoS<sub>2</sub> on SiO<sub>2</sub> substrate before and after patterning respectively; (c) optical image of the MoS<sub>2</sub> pattern with line width  $\sim 500\text{ nm}$ ; (d) zoom-in image of the “IoP” logo from panel (c); (e) AFM image of panel (d); (f), (g) Raman shift and PL spectrum mapping of MoS<sub>2</sub> pattern shown in panel (d) on SiO<sub>2</sub> substrate respectively.

### 3.3 单层 MoS<sub>2</sub> 的结构转变——纳米卷

二维材料的纳米卷与形成这些纳米卷的二维材料相比, 几何结构发生了很大改变, 根据理论预测, 这些纳米卷可能具有更加优异的电学性能<sup>[44-50]</sup>. 我们首次实现了单层 MoS<sub>2</sub> 形成纳米卷<sup>[22]</sup>, 这是一种通过 Ar 等离子体辅助的方式使得材料表面产生 S 空位, 并由此产生应力形成纳米卷的方法. 它具有清洁、无溶液参与、操作简单、产率高以及和标准的等离子体刻蚀技术相容的优点. 而且该方法同样适用于其他二维过渡金属硫属化合物, 为研究这类材料的一维管状结构提供了参考.

我们所采用的 MoS<sub>2</sub> 是在 SiO<sub>2</sub> 衬底上利用 CVD 方法生长的单层样品. 从其生长过程中即将成膜阶段的 AFM 图像(图 12 (a))可以看出, 晶粒尺寸在百纳米数量级. 图 12 (b) 为连续成膜的样品在压强为 0.3 Torr (1 Torr = 1.33322 × 10<sup>2</sup> Pa)、温度为 150 °C、等离子体功率为 25 W、处理时间

为 20 min 的条件下的 AFM 形貌图. 在此条件下, 样品的晶界处首先被刻蚀. 增加等离子轰击时间至 40 min, 从图 12 (c) 可以看到纳米卷形成. 进一步的探索发现, 形成纳米卷的最佳等离子功率为 25 W, 过高的功率会导致纳米卷长度明显减短, 而过低的功率下处理时间又太长. 此外, 纳米卷的长度还依赖于样品晶粒的大小. 除 SiO<sub>2</sub> 外, 在蓝宝石、graphene 以及 BN 上的 MoS<sub>2</sub> 也可以在 Ar 等离子体处理下形成纳米卷.

同未处理过的具有分离晶粒的样品相比, 形成纳米卷的样品由于 S 空位增多, 在 256 cm<sup>-1</sup> 的 Raman 峰产生蓝移而在 336 cm<sup>-1</sup> 的 Raman 峰则产生红移(图 13 (a)), PL 峰也淬灭(图 13 (b)).

HRTEM 图像显示纳米卷是中空的管状结构, 层间距约 0.4 nm, 表明一部分 S 原子被移除(图 14 (a)). 导电 AMF 对 graphene 上纳米卷的电学测量显示出非线性的 I-V 曲线(图 14 (b)), 表明 graphene 和 MoS<sub>2</sub> 之间存在能量势垒.

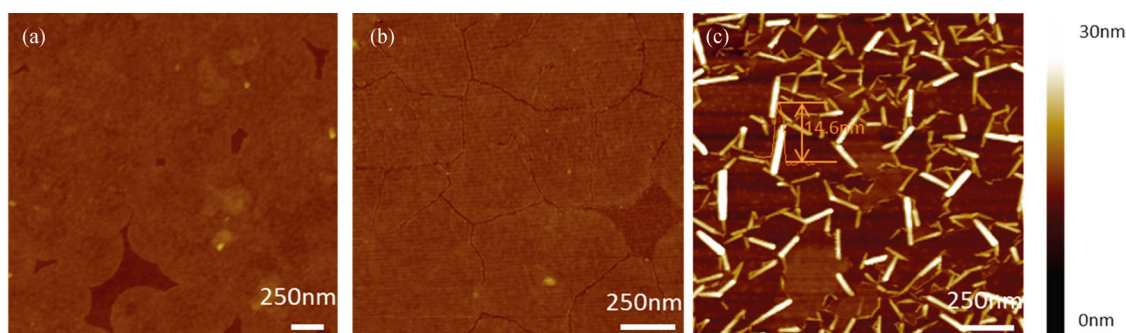


图 12 MoS<sub>2</sub> 纳米卷的形成过程<sup>[22]</sup> (a) 在 SiO<sub>2</sub> 上生长的 MoS<sub>2</sub> 样品; (b) 晶界被分离; (c) 沿分离的晶界形成 MoS<sub>2</sub> 纳米卷  
Fig. 12. The forming process of MoS<sub>2</sub> nanoscroll<sup>[22]</sup>: (a) As-grown MoS<sub>2</sub> monolayer on SiO<sub>2</sub>; (b) grain boundaries are separated; (c) MoS<sub>2</sub> nanoscrolls formation along the separated boundaries.

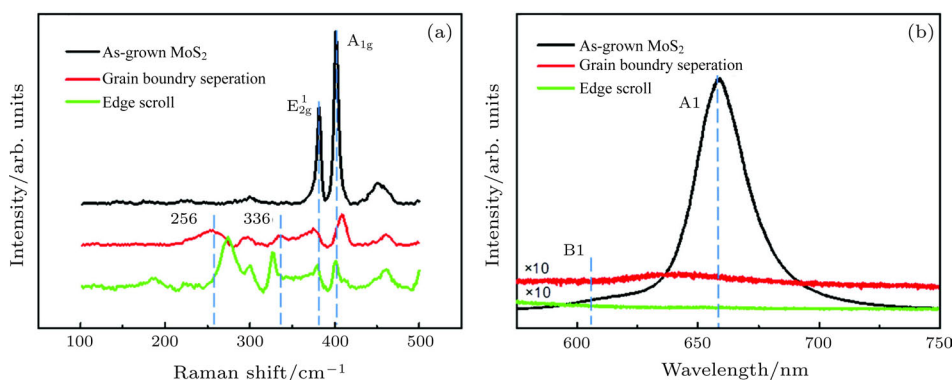


图 13 Raman 和 PL 表征<sup>[22]</sup> (a) 连续成膜 MoS<sub>2</sub>、晶界分离的 MoS<sub>2</sub> 及 MoS<sub>2</sub> 纳米卷的 Raman 光谱; (b) 连续成膜 MoS<sub>2</sub>、晶界分离的 MoS<sub>2</sub> 及 MoS<sub>2</sub> 纳米卷的 PL 光谱  
Fig. 13. Raman and PL characteristics<sup>[22]</sup>: (a) Raman spectra of the as-grown MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> with grain boundary separation and MoS<sub>2</sub> nanoscroll; (b) PL spectra of the as-grown MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> with grain boundary separation and MoS<sub>2</sub> nanoscroll.

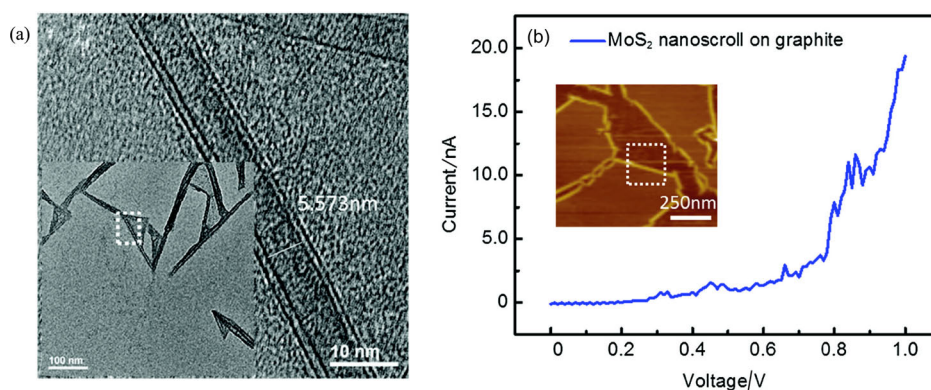


图 14 MoS<sub>2</sub> 的结构和光学性质 [22] (a) MoS<sub>2</sub> 纳米卷的 TEM 图像 (插图为低倍 TEM 图, 虚线所示区域被放大); (b) 在石墨衬底上的 graphene 与 MoS<sub>2</sub> 之间的电流-电压曲线 (插图为石墨上 MoS<sub>2</sub> 纳米卷的 AFM 图像)

Fig. 14. Structural and electrical properties of MoS<sub>2</sub> nanoscroll [22]: (a) TEM image of MoS<sub>2</sub> nanoscroll (the inset is the low magnification TEM image and the marked area is zoomed-in); (b) current-voltage curves of the graphite substrate and MoS<sub>2</sub> nanoscroll on the graphite substrate; the inset is the AFM image.

Ar 等离子体处理会显著减低 MoS<sub>2</sub> 中 S 与 Mo 的比例. XPS 的半定量分析结果显示, 连续成膜 MoS<sub>2</sub>、晶界分离的 MoS<sub>2</sub> 及 MoS<sub>2</sub> 纳米卷的 S 和 Mo 的比例分别约为 2.0, 1.4 和 1. 当 Ar 离子的动能大于 MoS<sub>2</sub> 的 S 和 Mo 之间的键能时, Ar 离子的轰击会破坏 MoS<sub>2</sub> 上层 S 原子和 Mo 之间的化学键, 在 Ar 形成的惰性气体环境中, 具有悬挂键的 Mo 原子不能形成新的化学键从而产生了平面外的应力, 在应力的作用下 MoS<sub>2</sub> 发生卷曲形成纳米卷.

### 3.4 单层 MoS<sub>2</sub> 的可控相转变

单层 MoS<sub>2</sub> 有两种典型的相, 金属性的 1T 相和半导体性的 2H 相 [51–54]. 理论上可以通过混合这两种相的方式对 MoS<sub>2</sub> 的性能进行调控. 我们发现 Ar 等离子体轰击的方式可以激发 2H 相向 1T 相转变 [23]. 这种方式下 1T 相和 2H 相的比值可以达到 40%, 并且处理方式具有清洁、可控和可拓展的优点. 这种利用 Ar 等离子体的轰击使 MoS<sub>2</sub> 产生可控相变的方法将在 MoS<sub>2</sub> 的催化及 MoS<sub>2</sub> 光电器件的性能优化等方面发挥巨大的潜力.

图 15 (a) 为 Ar 等离子体处理 2H 相 MoS<sub>2</sub> 的示意图. 实验过程在室温下进行, Ar 等离子体的功率为 25 W, 在此功率下 Mo 和 S 之间的化学键不会断裂, 同时 Ar 的能量又可以使上层的 S 原子产生滑移. 在被等离子体处理过的 MoS<sub>2</sub> 的 Raman 光谱图中出现的新峰, 证实了 1T 和 2H 相同时存在. 需要注意的是 Raman 光谱是通过 532 nm 的激光在归一化的条件下获得的. 图 15 (b) 为单层 MoS<sub>2</sub> 在不同处理时间下的 Raman 光谱. 等离

子体处理过的样品出现三个新的 Raman 峰: J<sub>1</sub> (167 cm<sup>-1</sup>), J<sub>2</sub> (227 cm<sup>-1</sup>) 和 J<sub>3</sub> (334 cm<sup>-1</sup>), 均为 1T 相的峰 [55–57], 这表明 1T 相的存在. 图 15 (c) 显示随着处理时间的增加, PL 逐渐淬灭, 说明金属性的 1T 相的比例逐渐增加 [58]. 图 15 (d) 是样品所对应的 XPS, 在 229.2 eV 和 232.3 eV 处的峰分别对应 2H-MoS<sub>2</sub> 的 Mo<sup>4+</sup> 3d<sub>5/2</sub> 和 Mo<sup>4+</sup> 3d<sub>3/2</sub> 成分, 经历 40 s 的等离子体处理后, 两个峰出现红移, 这也是 1T 相存在的重要证据 [23, 59].

通过扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 可以直观地对新产生的 1T 相的原子结构进行表征. 观测所用的 MoS<sub>2</sub> 为在高定向热解石墨上生长的 MoS<sub>2</sub>. 图 16 (a) 是典型的单层 MoS<sub>2</sub> 的 STM 图像, 摩尔条纹是由 MoS<sub>2</sub> 和高定向热解石墨的晶格失配导致. 图 16 (a) 中的插图为图像的快速傅里叶变换结果, 显示出两套六角图案, 外层图案对应 MoS<sub>2</sub> 上层的 S 晶格, 内层的图案对应摩尔条纹. 图 16 (b) 和图 16 (c) 是 40 s 等离子体处理后的高分辨 STM 图像. 白色的虚线标记出颜色较亮区域的边界. S 空位由图 16 (c) 中高亮的蓝色箭头标记出. 获取 STM 图像的扫描电压和电流设定值分别为 0.7 V, 500 pA (a); 1.5 V, 50 pA (b); 1.2 V, 5 pA (c). 图 16 (a)–(c) 的比例尺均为 1.5 nm; 图 16 (d) 和图 16 (e) 是图 16 (a) 和图 16 (b) 中不同区域 ((a) 图标记为 1, 2, 3, 4 以及 (b) 图标记为 5, 6, 7, 8 的三角所在的区域) 在对数坐标下的 dI/dV 谱. 图 16 (d) 和图 16 (e) 的 STM 扫描电压和电流设置值分别为 1 V, 50 pA 和 1.5 V, 50 pA. 由图 16 (d) 和图 16 (e) 可知, 图 16 (b)

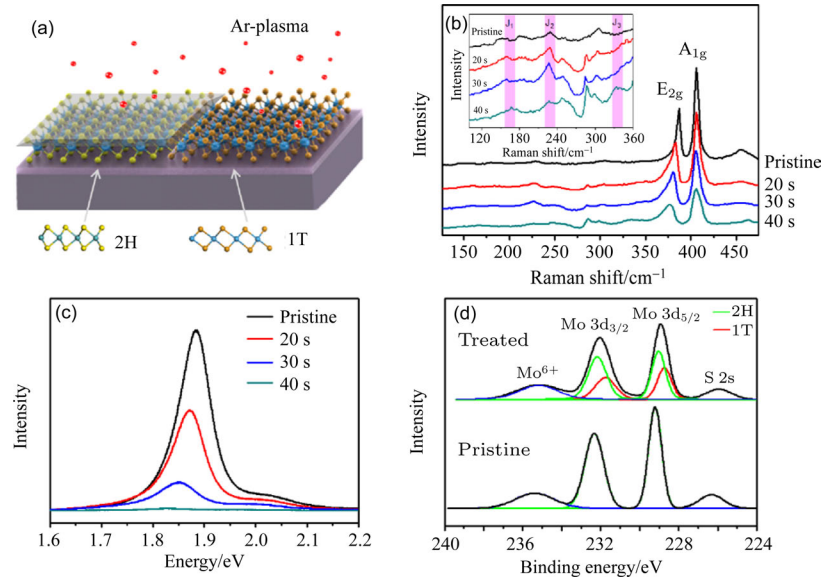


图 15 1T 相在等离子体处理下的形成过程 [23,59] (a) 等离子体处理过程示意图; (b) 单层 MoS<sub>2</sub> 和不同处理时间下 MoS<sub>2</sub> 的 Raman 光谱图, 插图为 1T 相的新峰细节的放大; (c) 不同等离子体处理时间下 MoS<sub>2</sub> 的 PL 光谱图, 伴随处理时间的增加, PL 逐渐淬灭; (d) XPS 显示了等离子体处理前后的 Mo 的 3d 峰和 S 的 2s 峰; 绿色曲线和红色曲线分别代表 2H 相和 1T 相相对 3d 峰的贡献; 下部的曲线为 100% 的 2H 相, 上部的曲线可以由 2H 和 1T 拟合

Fig. 15. Formation of 1T phase MoS<sub>2</sub> via plasma treatment [23,59]: (a) Schematic representation of the plasma-treated process; (b) Raman spectra of ML-MoS<sub>2</sub> and plasma-treated MoS<sub>2</sub> as a function of treatment duration; the inset shows enlarged spectra of new characteristic Raman peaks for the 1T phase MoS<sub>2</sub>; (c) time-dependent PL spectra of plasma-treated monolayer MoS<sub>2</sub>; the PL is gradually quenched with the formation of 1T phase; (d) XPS spectra showing Mo 3d and S 2s core level peak regions for the pristine and plasma-treated MoS<sub>2</sub>; the fitting green and red curves represent the contributions of 2H and 1T phases to the Mo 3d peaks; the lower curve is 100% 2H phase whereas the top curve can be fitted with both 1T and 2H phase components.

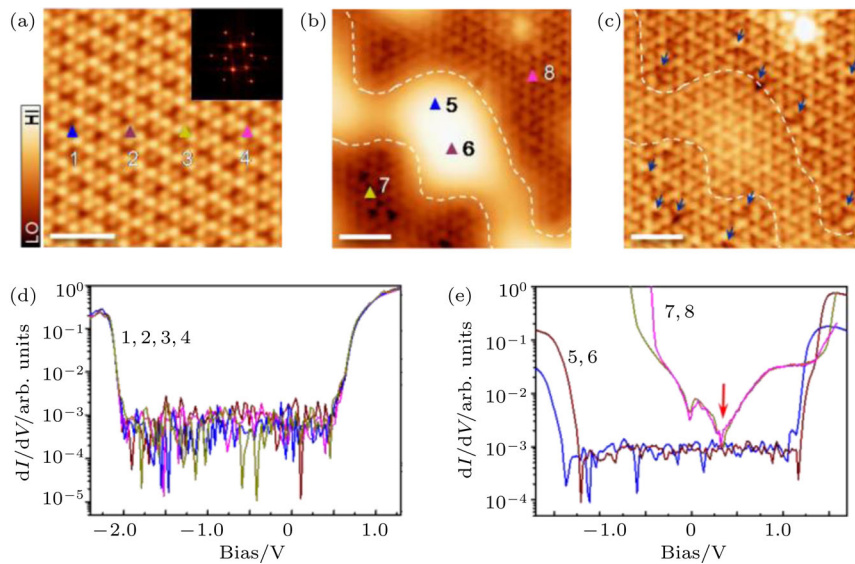


图 16 单层 MoS<sub>2</sub> 局域相变的原子和电子结构 [23] (a)–(c) 在石墨上的单层 MoS<sub>2</sub> 在等离子体处理前 (a) 和 40 s 等离子体处理后 (b), (c) 的高分辨 STM 图像; (d), (e) 图 (a), (b) 中不同区域 ((a) 图标记为 1, 2, 3, 4 以及 (b) 图标记为 5, 6, 7, 8 的三角所在的区域) 在对数坐标下的 dI/dV 谱

Fig. 16. Atomic and electronic structure of local phase transition in monolayer MoS<sub>2</sub> [23]: (a)–(c) High-resolution STM images of monolayer MoS<sub>2</sub> on graphite before (a) and after (b), (c) 40 s phase-transition treatment; (d), (e) dI/dV spectra in logarithmic scale recorded at different locations in panels (a) (triangles marked as 1, 2, 3, 4) and (b) (triangles marked as 5, 6, 7, 8) respectively.

和图 16(c) 中颜色较亮的区域和原始的 MoS<sub>2</sub> 具有相同的电子结构, 均为 2H 相, 而图 16(b) 和图 16(c) 中颜色较暗的区域表现出零带隙, 为金属性的 1T 相, 1T 相的大小为几个纳米. 此外在颜色较暗区域存在 S 空位, 这些缺陷的存在可能是 1T 相可以稳定存在的原因. 即使在大气环境下放置一个星期, 这些 1T 相仍然稳定存在.

由于产生相变的原因是 Ar 等离子体的轰击, 因此该方法可以和 EBL 相结合. 利用 EBL 曝出需要产生相变的区域, 从而达到对样品进行图案化加工的目的. AFM 的扫描结果显示, 这种方法处理的样品表面干净并且物理形貌不被破坏. 此外, 1T 相的 MoS<sub>2</sub> 具有金属性, 通过 Ar 等离子体轰击引入 1T 相可以降低 MoS<sub>2</sub> 和金属电极的接触电阻, 增加 FET 的开态电流同时提高器件的开关比和迁移率.

## 4 MoS<sub>2</sub> 与其他二维材料的异质结构

### 4.1 二维材料异质结的干法转移堆叠

半导体异质结是由两种不同的半导体材料构成的结构, 是半导体电子学和光电子学领域的基本结构之一. 近几年来, 基于二维材料构筑的范德瓦耳斯异质结受到了人们的广泛关注. 这种异质结具有原子级平整的界面并克服了传统异质结生长所面临的晶格失配问题.

具有清洁、平整界面的异质结的制备是实现其性质测量与器件加工的基础. 对于机械剥离的二维材料, 我们发展了一种更加稳定的干法转移技术<sup>[24]</sup>. 该技术克服了传统的转移技术容易使二维材料产生形变的不足<sup>[24,60,61]</sup>, 使得通过干法转移制备二维材料异质结更加简便高效, 而且具有将图案化处理后的二维材料进行转移的独特优势. 此外, 它还保留了干法转移过程中没有水和化学试剂参与, 被转移材料的界面在转移过程中保持清洁的优势.

图 17 为具体的转移过程, 首先将碳酸丙烯酯 (propylene carbonate, PC) 溶液 (PC 颗粒为溶质, 苯甲醚为溶剂, 质量比为 10%) 滴在需要转移的二维材料的衬底上, 并使其完全覆盖 (图 17(a)). 随后在 100 °C 的热板上焙烤 5 min, PC 溶液将固化为 PC 膜 (图 17(b)). 常温下固化的 PC 膜有较强的黏合力, 当其与二维材料之间的黏合力大于二维材料与衬底之间的黏合力时, 可以在揭起 PC 膜的

同时将二维材料黏合在揭起的 PC 膜上 (图 17(c)). 将附带有二维材料的 PC 膜贴在需要转移的目标衬底上 (图 17(d)). 与常温下具有较强的黏合力不同, 将 PC 膜加热至 80 °C 以上可以降低其黏性, 因此降低其与二维材料之间的黏合力, 使其小于二维材料和目标衬底之间的黏合力, 此时将 PC 膜揭下, PC 膜与目标衬底之间的二维材料将与 PC 分离并留在目标衬底上 (图 17(e)). 这种直接通过机械分离的方法将 PC 与二维材料分离, 避免了经过丙酮等有机溶剂的去胶过程. 对于残留在二维材料上的少量 PC 可以通过热退火的方式有效去除.

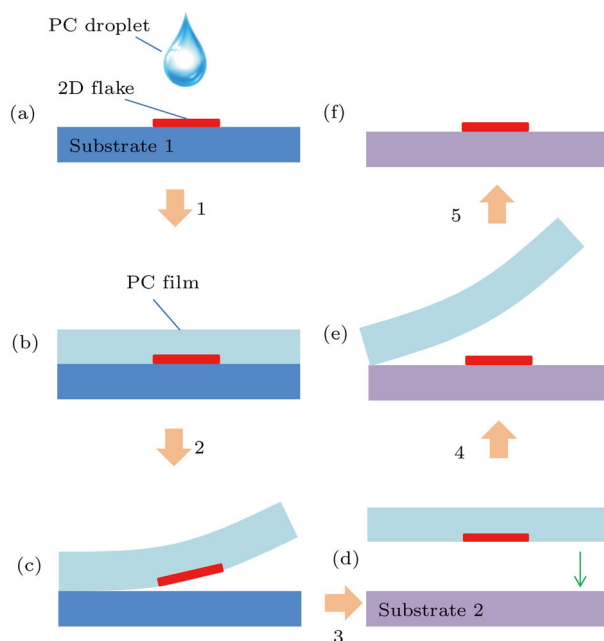


图 17 (a)–(f) 转移技术的示意图<sup>[24]</sup>

Fig. 17. (a)–(f) Schematic diagrams of the transfer technique<sup>[24]</sup>.

对转移完成后的 MoS<sub>2</sub> 的形貌、光学性质和电学性质的表征如图 18 所示. 图 18(a)–(d) 分别对应转移前后样品的光学显微镜图像和 AFM 形貌图. 转移前后样品的形貌保持完好, 没有褶皱等形变产生, 并且表面清洁, 无 PC 残留. 图 18(e) 及图 18(f) 中的黑色和红色曲线分别为转移前和转移后样品的 Raman 光谱和 PL 光谱. 无论是峰位还是强度, 在样品转移前后均没有明显变化. 进一步利用转移后的样品制备出 FET 器件, 如图 18(g), 器件显示出 n 型特征, 迁移率为 27.6 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>, 开关比为 10<sup>6</sup>, 均与此前报道的未经转移的 MoS<sub>2</sub> 的 FET 性能符合<sup>[17,21,59,62]</sup>. 以上结果说明这种转移方法完好地保存了转移前样品的性质.



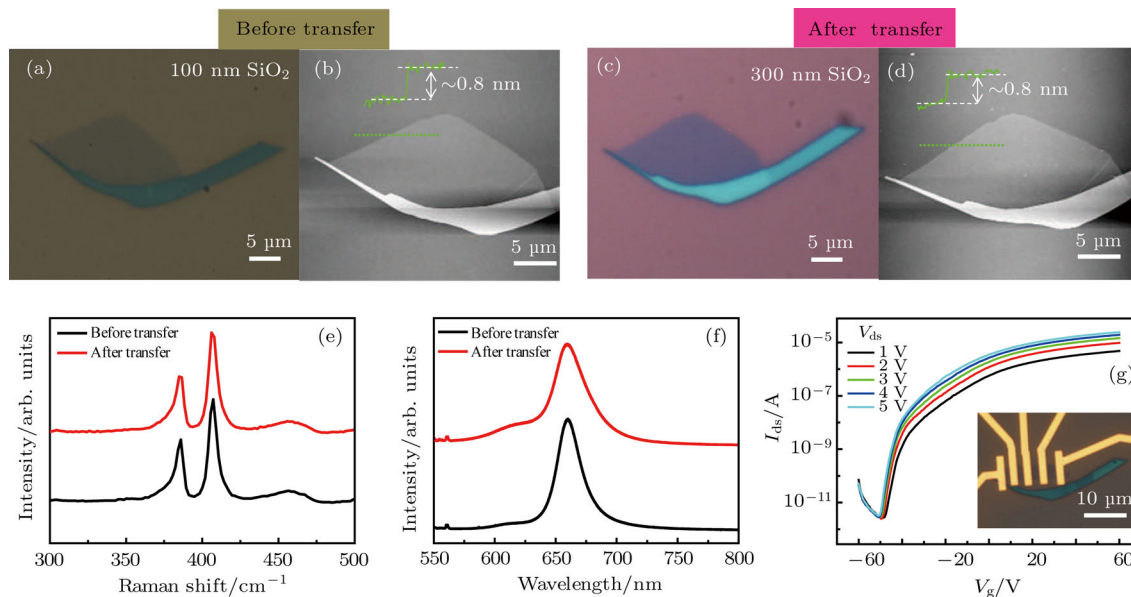


图 18 单层 MoS<sub>2</sub> 在转移前后的表征<sup>[24]</sup> (a) 转移前单层 MoS<sub>2</sub> 的光学显微镜图像; (b) 转移前单层 MoS<sub>2</sub> 的 AFM 图像; (c) 转移后单层 MoS<sub>2</sub> 的光学显微镜图像; (d) 转移后单层 MoS<sub>2</sub> 的 AFM 图像; (e) 黑色和红色曲线分别对应图 (a) 和 (c) 中的单层 MoS<sub>2</sub> 的 Raman 光谱; (f) 黑色和红色曲线分别对应图 (a) 和 (c) 中的单层 MoS<sub>2</sub> 的 PL 光谱; (g) 单层 MoS<sub>2</sub> FET 的转移特性曲线, 插图为器件的光学显微镜图像

Fig. 18. Characterizations of a monolayer MoS<sub>2</sub> flake before and after transfer<sup>[24]</sup>: (a) Optical microscope and (b) AFM images of the monolayer MoS<sub>2</sub> flake before transfer; (c) optical microscope and (d) AFM images of the monolayer MoS<sub>2</sub> flake after transfer; (e) Raman spectra of the monolayer MoS<sub>2</sub> flake illustrated in panels (a) (black curve) and (c) (red curve); (f) PL spectra of the monolayer MoS<sub>2</sub> flake illustrated in panels (a) (black curve) and (c) (red curve); (g) transfer characteristics of a monolayer MoS<sub>2</sub> FET based on the flake illustrated in panel (c); inset: optical microscope image of the device.

我们利用该转移方法制备了图 19(a) 所示的逻辑器件. 具体加工过程为: 先将利用传统微加工方法制备的 BN 条带转移至机械剥离的 MoS<sub>2</sub> 表面, 然后将其揭下转移至另一个干净的 BN 表面, 形成 BN 封装的 MoS<sub>2</sub> 三明治结构. 值得注意的是, 上表面的 BN 条带不仅可以作为 MoS<sub>2</sub> 条带的保护层, 还可以作为 FET 的绝缘层, 在其上蒸金属形成栅极, 在与之相邻的裸露的 MoS<sub>2</sub> 条带上蒸金属则可形成源漏电极, 因此器件只需一次 EBL 和金属沉积便可同时完成源漏电极和顶栅电极的制备. 图中的逻辑器件包含左右两个 FET, 调节栅极电压可以改变沟道的电阻值, 从而控制电压  $V_{DD}$  的电压降在左右两个沟道中的分配比例. 图 19(b) 为图 19(a) 所对应的逻辑非门的结构示意图,  $V_{DD}$  为 10 V. 图 19(c) 中黑色曲线是右侧 FET 的转移特性曲线, 开关比大于  $10^6$ , 为 MoS<sub>2</sub> 作为逻辑器件沟道材料提供保障, 蓝色曲线是通过顶栅的漏电流随栅压的变化曲线, 其值均小于 1 pA, 表明 BN 的绝缘效果较好. 图 19(d) 为非门器件的逻辑特性曲线, 右侧晶体管的开关阈值电压为  $-5$  V 左右, 输入大

于  $-5$  V 时右侧 MoS<sub>2</sub> 沟道开启, 电阻较小, 输出电压小于 2 V, 而当输入电压小于  $-9$  V 时, 右侧的沟道夹断, 输出电压接近  $V_{DD}$ . 将高电压定义为“1”低电压为“0”, 该器件显示出非门特性. 图 19(e) 为器件的输出增益曲线, 输出电压在  $-9$ — $-5$  V 区间内输出增益为 2, 与已经报道的 MoS<sub>2</sub> 非门器件的结果类似<sup>[63,64]</sup>.

通过这种干法转移技术, 机械剥离的二维材料在转移过程中不会发生形变及形成褶皱, 配合退火还可以获得十分清洁的接触表面, 进而可以制备多层异质结. 若要制备特殊形状, 还可以先进行图案化处理后再进行转移, 大大简化制备过程.

## 4.2 栅控 MoS<sub>2</sub>/BP 异质结器件

我们利用机械剥离的 MoS<sub>2</sub> 和 BP 制备了异质结器件<sup>[25]</sup>. 由于 BP 是一种窄带隙半导体并且其费米能级不会钉扎, 因此 MoS<sub>2</sub>/BP 在静电场的调控下可以分别形成 p-n 结和 n-n 结, 并且在这两种异质结中均可以观测到电流整流特性. 其中 MoS<sub>2</sub>/BP 的 n-n 异质结电流整流特性是由能量势垒引起的,

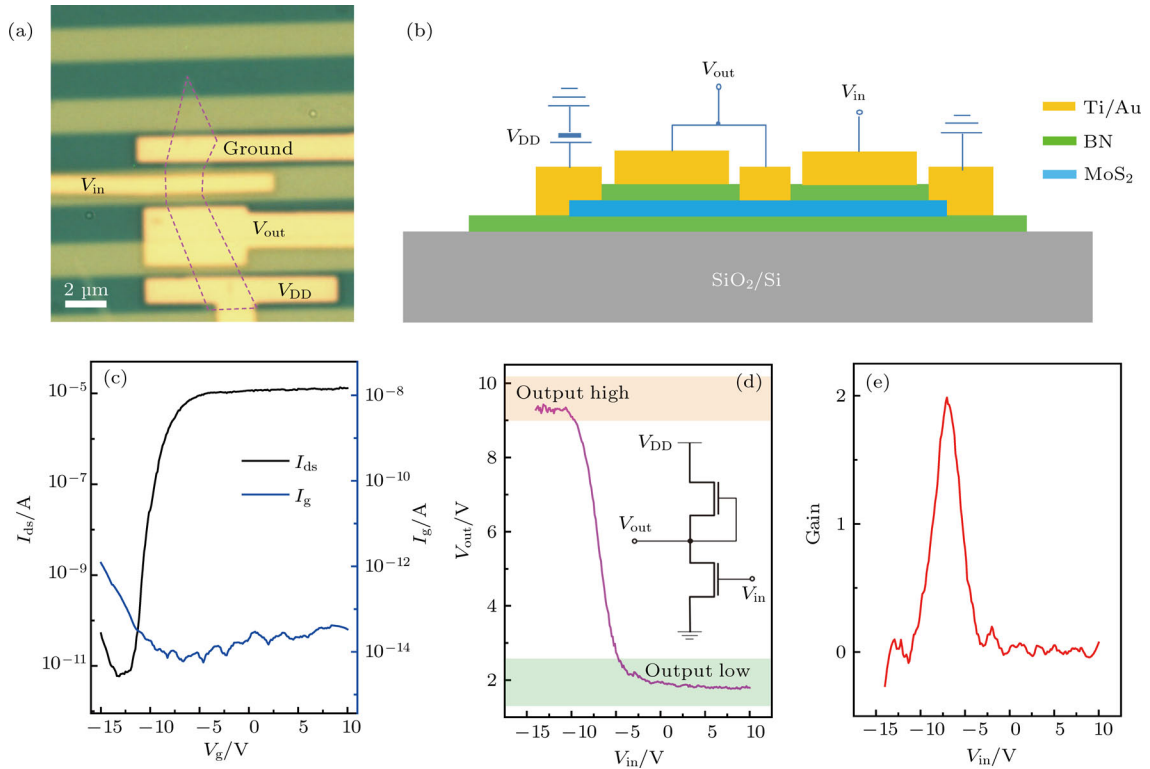


图 19 BN/MoS<sub>2</sub>/BN 异质结构制备的非门器件 [24] (a) 器件的光学显微镜图像, 紫色虚线框表示 BN 和电极下面的 MoS<sub>2</sub> 条带; (b) 器件结构示意图; (c) 左侧轴为器件的转移特性曲线 (偏压为 1 V), 右侧轴为对应的栅极泄漏电流曲线; (d) 非门器件输出电压对输入电压的依赖关系, 插图为非门器件的电路图; (e) 输出增益对输入电压的依赖关系

Fig. 19. Inverter made from the BN/MoS<sub>2</sub>/BN heterostructure [24]: (a) Optical microscope image of the inverter based on BN/MoS<sub>2</sub>/BN heterostructure; (b) schematic diagram of the inverter in panel (a); (c) left axis shows: typical transfer characteristic curve (@ bias voltage of 1 V) of the MoS<sub>2</sub> channel in the inverter in panel (b); right axis shows: corresponding leakage currents in the transfer characteristic measurement; (d) output voltages as a function of input voltages, inset is the schematic drawing of the electronic circuit; (e)  $V_{in}$ -dependence of the invert gain.

研究表明该势垒来源于具有宽带隙的 MoS<sub>2</sub> 和窄带隙的 BP 的界面处. 与 p-n 结不同, n-n 结的输运仅仅依赖多数载流子, 因此响应速度非常快 [65], 是现代半导体科技中重要的器件结构.

为了制备 MoS<sub>2</sub>/BP 异质结, 首先将机械剥离的薄层 MoS<sub>2</sub> 转移到 SiO<sub>2</sub> 衬底上, 然后将 BP 堆叠到 MoS<sub>2</sub> 上. 图 20 (a) 为 MoS<sub>2</sub>/BP 异质结的原子结构示意图, SiO<sub>2</sub> 衬底上 MoS<sub>2</sub>/BP 异质结的光学显微镜图像如图 20 (b) 所示, MoS<sub>2</sub> 和 BP 的厚度分别为 4 nm 和 41 nm. 异质结的 Raman 表征如图 20 (c) 所示, MoS<sub>2</sub> 位于 383 cm<sup>-1</sup> 和 407 cm<sup>-1</sup> 的特征峰分别对应于 E<sub>2g</sub><sup>1</sup> 和 A<sub>1g</sub> 声子模 [66], 而 BP 位于 362 cm<sup>-1</sup>, 439 cm<sup>-1</sup> 和 467 cm<sup>-1</sup> 的特征峰分别对应 A<sub>1g</sub><sup>1</sup>, B<sub>g</sub><sup>2</sup> 和 A<sub>g</sub><sup>2</sup> 声子模 [67]. 异质结交叠处的 Raman 图谱中包括 MoS<sub>2</sub> 和 BP 的特征峰, 但是峰位稍有偏移, Raman 图谱表明范德瓦耳斯异质结的质量很好. 为了测试 MoS<sub>2</sub>/BP 异质结的电学性能,

我们制备了异质结器件, 如图 20 (d) 所示.

图 21 (a) 为异质结器件的输出特性曲线, 测试时与 MoS<sub>2</sub> 接触的电极接地, 源漏电压施加在与 BP 接触的电极上, 而栅极电压的变化范围从 -40 V 至 40 V. 插图为器件的光学显微镜图像, MoS<sub>2</sub> 和 BP 的厚度分别为 80 nm 和 14 nm. 由曲线可以看出, 异质结展示出明显的电流整流特性, 并且整流特性受栅极电压控制. 图 21 (b) 为正向电流、反向电流随栅极电压的变化, 当栅极电压从 -40 V 增加至 0 V, 正向电流与反向电流均减小. 插图 of 电流整流比与栅极电压的依赖关系, 当栅极电压从 -40 V 增加至 0 V, 在 ±8 V 的源漏电压条件下的整流比从 134 下降至 1, 在 ±5 V 的源漏电压条件下的整流比从 143 下降至 1. 当栅极电压小于 5 V 时, MoS<sub>2</sub> 为 n 型掺杂而 BP 为 p 型掺杂, 两者之间形成 II 型 p-n 异质结, 能带结构如图 21 (c) 所示.

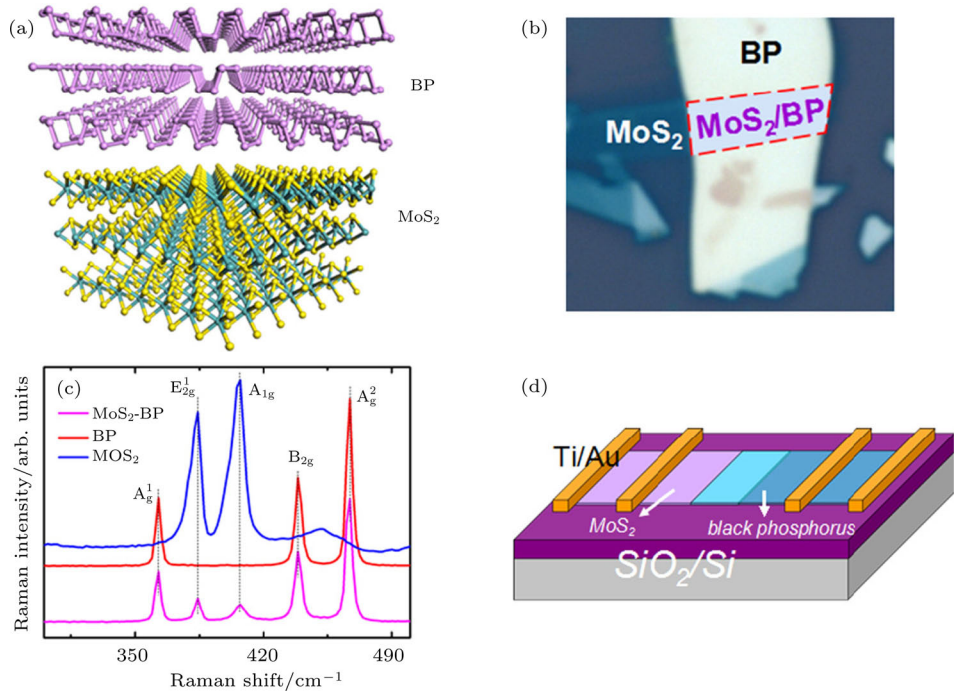


图 20 (a) 范德瓦尔斯堆叠的 MoS<sub>2</sub>-BP 异质结的原子结构示意图; (b) Si/SiO<sub>2</sub> 衬底 (300 nm SiO<sub>2</sub>) 上 MoS<sub>2</sub>-BP 异质结的光学显微镜图像; (c) 异质结的 Raman 光谱; (d) 异质结器件示意图 [25]  
 Fig. 20. (a) Atomistic illustrations of the van der Waals-stacked MoS<sub>2</sub>-BP heterojunction; (b) optical microscope image of a MoS<sub>2</sub>-BP heterojunction on a Si/SiO<sub>2</sub> substrate (300 nm SiO<sub>2</sub>); (c) Raman spectrum of the heterostructure; (d) schematic diagram of the heterojunction device [25].

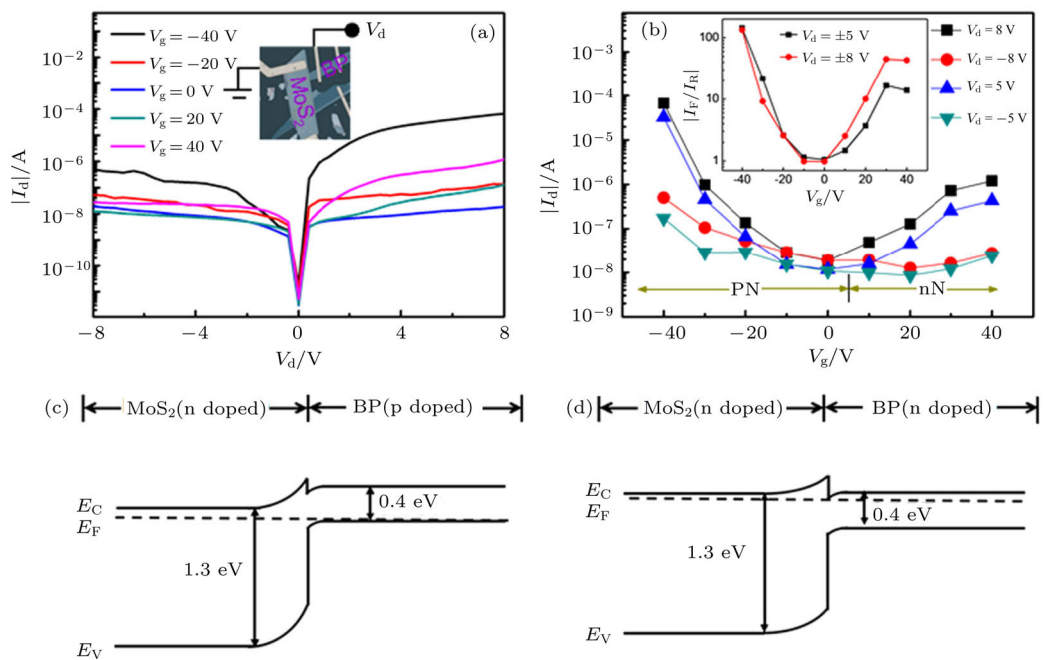


图 21 (a) MoS<sub>2</sub> (80 nm)/BP (14 nm) 异质结的输出特性曲线, 插图为器件的光学显微镜图像; (b) 异质结的正向电流、反向电流的栅控, 插图为栅极对电流整流比的调控; (c) MoS<sub>2</sub>/BP p-n 结的能带结构; (d) MoS<sub>2</sub>/BP n-n 结的能带结构 [25]  
 Fig. 21. (a) Output characteristics of the MoS<sub>2</sub> (80 nm)/BP (14 nm) heterojunction; the inset shows the optical microscope image of the device; (b) gate dependence of forward current, reverse current of the heterojunction; inset shows the gate dependence of current rectification ratio; (c) band alignment of MoS<sub>2</sub>/BP p-n junction; (d) band alignment of MoS<sub>2</sub>/BP n-n junction [25].

当栅极电压由 10 V 增加至 40 V, BP 从 p 型掺杂变成 n 型掺杂, 异质结也因此而成为 n-n 结. 图 21 (b) 为正向电流、反向电流以及电流整流比随栅极电压的变化, 当栅极电压从 10 V 增加至 40 V, 在  $\pm 8$  V 的源漏电压条件下的整流比从 2.5 上升至 43, 在  $\pm 5$  V 的源漏电压条件下的整流比从 1.5 上升至 14. MoS<sub>2</sub>/BP 的 n-n 异质结电流整流是由能量势垒引起的, 该势垒来源于具有宽带隙的 MoS<sub>2</sub> 和窄带隙的 BP 的界面处. n-n 异质结的能带结构如图 21 (d) 所示, 多层 MoS<sub>2</sub> 和 BP 的带隙分别约为 1.3 eV 和 0.4 eV [68,69]. 当电子由 BP 向 MoS<sub>2</sub> 移动时, 需要克服一个比相反方向移动更高的能量势垒, 因此 MoS<sub>2</sub>/BP 的 n-n 异质结具有电流整流特性.

### 4.3 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 范德瓦耳斯异质结

构造高质量的异质结并有效地调控其光电特性在半导体物理领域内具有重要的意义. 对于单层

二维材料堆垛的异质结, 界面是原子级平整的, 结区的厚度达到了极限, 拥有很高的柔韧性以及化学稳定性, 并且与传统的半导体薄膜技术相兼容. 这类范德瓦耳斯异质结的制备为研究新奇的量子输运现象提供了平台, 而且在光电子器件应用领域具有良好的应用前景. 通常情况下, 异质结的光电特性受层间耦合的调制, 但是二维材料之间的范德瓦耳斯作用较弱, 形成异质结时层间耦合通常较弱, 所以对光电特性的影响不大. 如何获得层间耦合作用强的二维异质结体系, 并系统研究耦合作用对异质结光电特性的影响具有重要意义.

我们通过两步法外延生长了 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结, 这种异质结上下两层之间的相对转角仅为 60° 和 -60° (图 22 (a)–(c)), 与直接转移形成的异质结 (图 22 (g) 和图 22 (h)) 相比, 生长的样品具有可控的堆垛构型和原子级平整的界面 (图 22 (d) 和图 22 (f)), 是构筑下一代光电子器件的理想材料 [26].

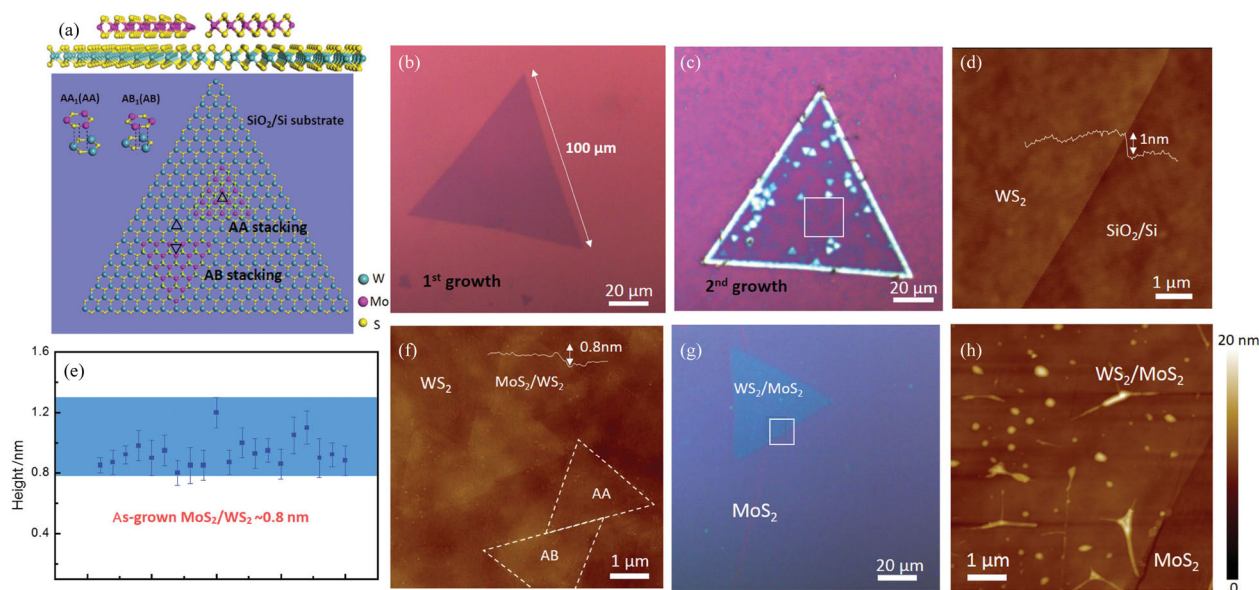


图 22 生长的与转移的 WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 垂直异质结的表征 [26] (a) MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结的原子结构示意图, SiO<sub>2</sub>/Si 上的 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 双层有 A-A 和 A-B 两种堆垛方式; (b) 在 SiO<sub>2</sub>/Si 上生长的三角形 WS<sub>2</sub> 光学显微镜图像; (c) 在 WS<sub>2</sub> 上生长的三角形 MoS<sub>2</sub> 的光学显微镜图像; (d) SiO<sub>2</sub>/Si 上具有单层厚度的 WS<sub>2</sub> 的 AFM 图像; (e) 在 WS<sub>2</sub> 上生长的 MoS<sub>2</sub> 晶粒的厚度统计图; (f) A-A 和 A-B 两种堆垛方式的原子级平整的 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结的 AFM 图; (g), (h) 通过转移方法得到的 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结的光学显微镜图像和 AFM 图像

Fig. 22. Characterization of as-grown and as-transferred vertically MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> heterostructures [26]: (a) Top and side views for atomistic illustration of vertically assembled A-A and A-B stacked MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> bilayers on SiO<sub>2</sub>/Si; (b) optical image of the first grown triangular WS<sub>2</sub> domains on SiO<sub>2</sub>/Si; (c) optical image of as-grown MoS<sub>2</sub> triangular domains on the top of triangular WS<sub>2</sub> domains; (d) AFM image of the first grown WS<sub>2</sub> domain with the monolayer thickness on SiO<sub>2</sub>/Si; (e) statistic thickness distribution of as-grown monolayer MoS<sub>2</sub> domains on WS<sub>2</sub> layers; (f) AFM image of atomically flat as-grown MoS<sub>2</sub> on WS<sub>2</sub> with A-A and A-B stacking; (g), (h) optical and AFM images of as-transferred random stacking MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> heterostructure.

在低温PL光谱测试中(图 23 (a)), 当温度从 300 K 降到 77 K 时, MoS<sub>2</sub> 和 WS<sub>2</sub> 的 A 激子发光峰位都发生了明显的红移, 这是由温度升高而引起的晶格膨胀导致的. 此外, 在温度为 77 K 时, 荧光光谱在 1.98 eV 附近出现了一个明显的额外的峰, 该峰来源于层间载流子的复合. 从能带结构来看, MoS<sub>2</sub> 和 WS<sub>2</sub> 的价带极大值的能量差为 350 meV. 光生电子和空穴倾向于分别聚集在 MoS<sub>2</sub> 和 WS<sub>2</sub>

层上, WS<sub>2</sub> 导带产生的光生电子倾向于转移并聚集在 MoS<sub>2</sub> 的导带, MoS<sub>2</sub> 价带产生的光生空穴倾向于转移到 WS<sub>2</sub> 的价带. 因此, 电子和空穴就在接触界面上空间地分离开来. 空间分离的层间电子空穴对的辐射复合将产生额外的位于 1.94 eV 附近的峰, 如图 23 (d) 和图 23 (e). 而在转移的样品中却很难观察到由于层间激子复合所引入的额外的峰, 这也可以证实转移的样品的层间耦合作用力较弱.

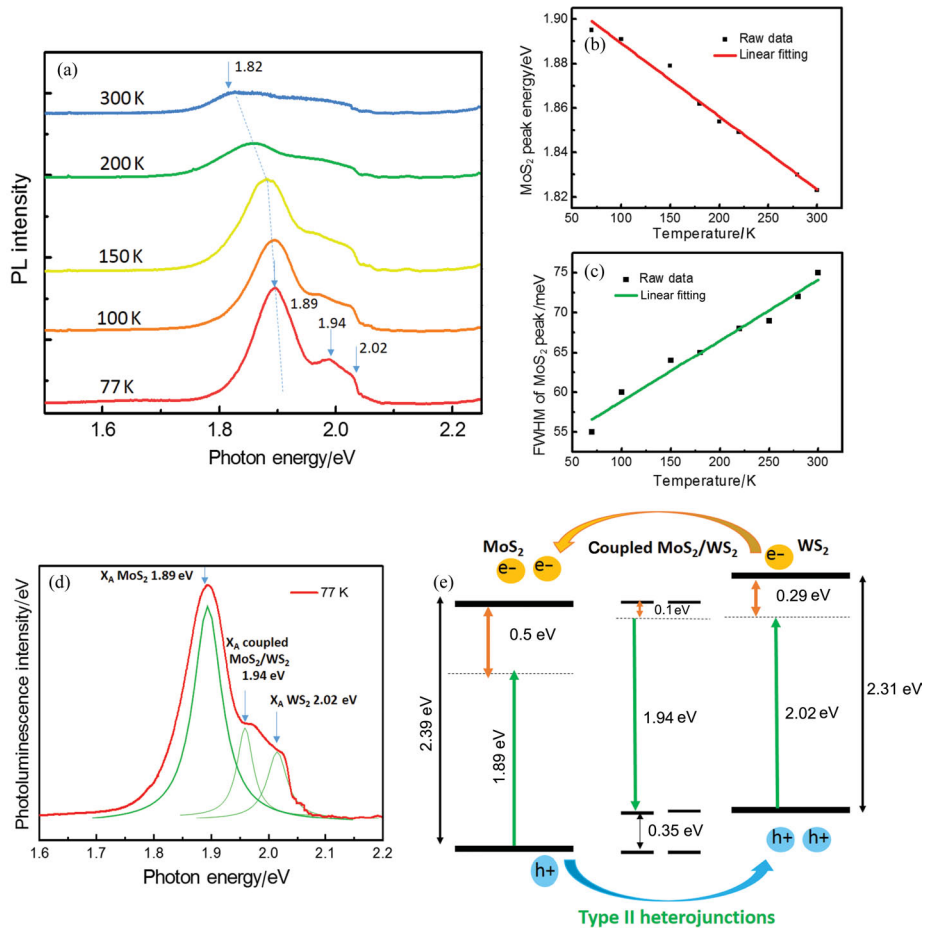


图 23 生长的 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结的低温荧光测量和能带结构示意图 [26] (a) 生长的 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结的变温荧光光谱; (b) 温度从 77 K 增加到 300 K, MoS<sub>2</sub> 峰位随温度的依赖关系; (c) MoS<sub>2</sub> 峰位半峰宽的温度依赖关系; (d) 生长的 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 在 77 K 时的荧光光谱; (e) 单层 MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> 以及耦合的 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结的能带结构图

Fig. 23. Low-temperature PL measurements of as-grown MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> heterostructures and schematic diagram of band alignment [26]: (a) Temperature dependence PL spectra from 300 to 77 K for as-grown samples; (b), (c) PL peak energy and FWHM for MoS<sub>2</sub> plotted as a function of temperature, respectively; (d) PL spectra for as-grown heterostructure and the Lorentzian fitting at 77 K; (e) the bandgap alignment of coupled MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> heterostructure.

#### 4.4 MoS<sub>2</sub>/graphene 异质结

MoS<sub>2</sub>/graphene 异质结的层间转角对其 PL 光谱与 Raman 光谱具有调控作用. 利用氧气辅助的 CVD 方法 [15] 可以在 graphene 上异质外延得到无转角的单层 MoS<sub>2</sub> 三角形单晶, 三角形 MoS<sub>2</sub> 的边长约 7 μm, 厚度约 0.68 nm. 在 graphene 上外延生

长的 MoS<sub>2</sub> 三角形具有两种等价的取向, 对应初始无转角的情况. 利用 AFM 的针尖进行机械操纵, 能够使 MoS<sub>2</sub> 三角形在 graphene 上旋转至任意层间转角, 图 24 给出了其中几个不同转角的 MoS<sub>2</sub> 三角形单晶. 层间旋转角的角度是通过最初无转角的和旋转之后的 MoS<sub>2</sub> 的边来确定相对取向而得到的 [27,70].

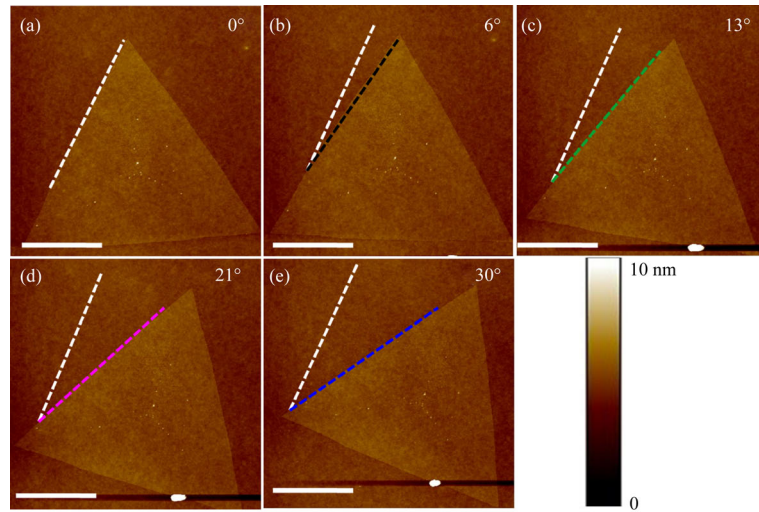


图 24 用 AFM 针尖机械操纵得到的不同转角 [27] (a) 0°; (b) 6°; (c) 13°; (d) 21°; (e) 30°; 图中比例尺均为 2 μm  
 Fig. 24. Different twisting angles obtained by AFM tip mechanical manipulation [27]: (a) 0°; (b) 6°; (c) 13°; (d) 21°; (e) 30°; the scale bars panels in (a)–(e) are 2 μm.

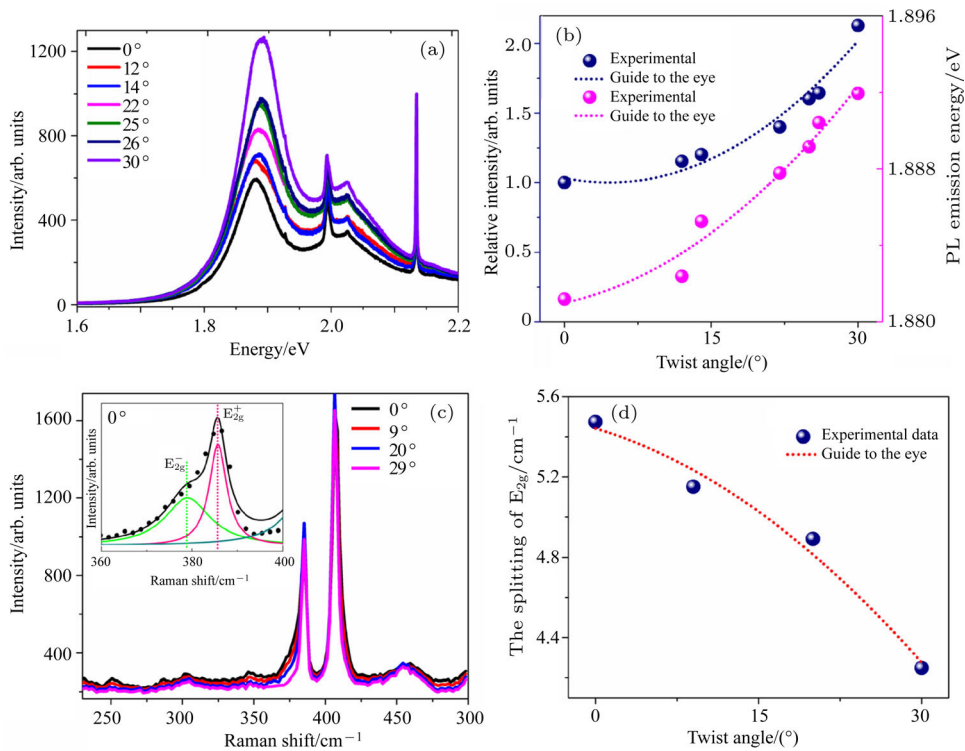


图 25 (a) 层间转角对 PL 光谱的影响; (b) 相对 PL 强度和发射能量与层间转角的关系; (c) 层间转角对 Raman 光谱的影响, 插图是  $E_{2g}$  峰劈裂的洛伦兹拟合; (d)  $E_{2g}$  峰劈裂与层间转角的关系 [27]  
 Fig. 25. (a) Interlayer twisting angle dependence of PL spectra; (b) relative PL intensity and emission energy versus interlayer twisting angles; (c) interlayer twist angle dependence of Raman spectra; insets is Lorentzian fitting of the splitting  $E_{2g}$ ; (d) the plitting of  $E_{2g}$  versus interlayer twisting angles [27].

图 25 (a) 给出了 MoS<sub>2</sub>/graphene 异质结在层间转角为 0°, 12°, 14°, 22°, 25°, 26° 和 30° 时的 PL 光谱. 这些 PL 光谱中的峰用 graphene 的 Raman 光谱 G 峰的强度归一化, 以排除可能影响强度的其他外部因素. 在转角从 0° 变化到 30° 时, PL 强

度单调递增,  $\Gamma$  点和  $K$  点的能量差减小, 除了转角为 30° 之外, 异质结中的 MoS<sub>2</sub> 的带隙主要是间接带隙 [71], 当转角为 30° 时 PL 强度约为转角为 0° 时的  $2.13 \pm 0.1$  倍, 能量比 0° 转角高了 11 meV, 这与层间转角、层间耦合和取向失配引起的晶格应变相关.

晶格应变还可导致 MoS<sub>2</sub> 中 E<sub>2g</sub> 峰的劈裂<sup>[40,72]</sup>, 如图 25 (c), 分别为 0°, 9°, 20° 和 30° 转角时的 Raman 光谱, 无转角时的 E<sub>2g</sub> 模的洛伦兹拟合表明 E<sub>2g</sub> 模劈裂出了两个峰, 说明了 MoS<sub>2</sub>/graphene 异质结中有应变存在. 应变源于 28% 的晶格失配与和层间范德瓦耳斯相互作用. E<sub>2g</sub> 模劈裂从转角为 0° 到转角为 30° 逐渐减小, 表明应变逐渐减小.

MoS<sub>2</sub>/graphene 范德瓦耳斯异质结中单层 MoS<sub>2</sub> 的 PL 光谱与 Raman 光谱强烈依赖于层间转角. 利用 AFM 针尖推动旋转 MoS<sub>2</sub> 的方法为获得具有可控转角的范德瓦耳斯异质结构提供了一条可行的途径.

## 5 单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜的器件与应用

### 5.1 MoS<sub>2</sub> 短沟道器件

随着传统硅基半导体器件的小型化逐渐接近其物理极限, 寻找新的材料、发展新的技术使器件尺寸进一步缩小是该领域的发展趋势. 近几年来, 利用二维半导体材料构造短沟道 FET 成为人们探索的热点课题. 二维材料因其超薄的厚度成为一种潜在的构造超短沟道 FET 的材料, 理论上可以有效降低短沟道效应<sup>[2,73-77]</sup>. 然而, 构造一个真正的

三端亚 5 nm 短沟道 FET 器件并有效避免短沟道效应还存在技术上的挑战.

我们利用晶界的刻蚀和展宽技术制备出 graphene 纳米间隙电极, 然后利用干法转移技术将作为沟道材料的单层 MoS<sub>2</sub> 与作为栅介质材料的少层 BN 依次进行堆叠, 构造出一系列不同沟道长度的单层 MoS<sub>2</sub> 短沟道 FETs, 最小沟道长度约为 4 nm. 用 graphene 接触的 MoS<sub>2</sub> 超短沟道晶体管具有优异的性能, 不仅可以避免边缘效应, 而且可以实现近欧姆接触, 具有良好的抗短沟道效应的能力<sup>[73-81]</sup>. 该技术同样可以用于制备其他二维半导体材料短沟道晶体管器件. 短沟道器件在未来器件尺寸极度缩小的大规模集成电子学中有巨大的应用潜力.

利用刻蚀的 graphene 纳米沟槽作为电极, 可以在 300 nm SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上制备出超短沟道 MoS<sub>2</sub> FET<sup>[28]</sup>. 制备工艺如图 26 (a), 首先将机械剥离的单层 MoS<sub>2</sub> 转移到 graphene 纳米沟槽上, 然后通过传统的微加工方法加工出条带并引出电极进行测量. 通过进一步转移超薄的 BN 覆盖沟道区域, 制作顶栅电极, 可以将器件升级为双栅控制结构, 器件结构如图 26 (b) 和图 26 (c).

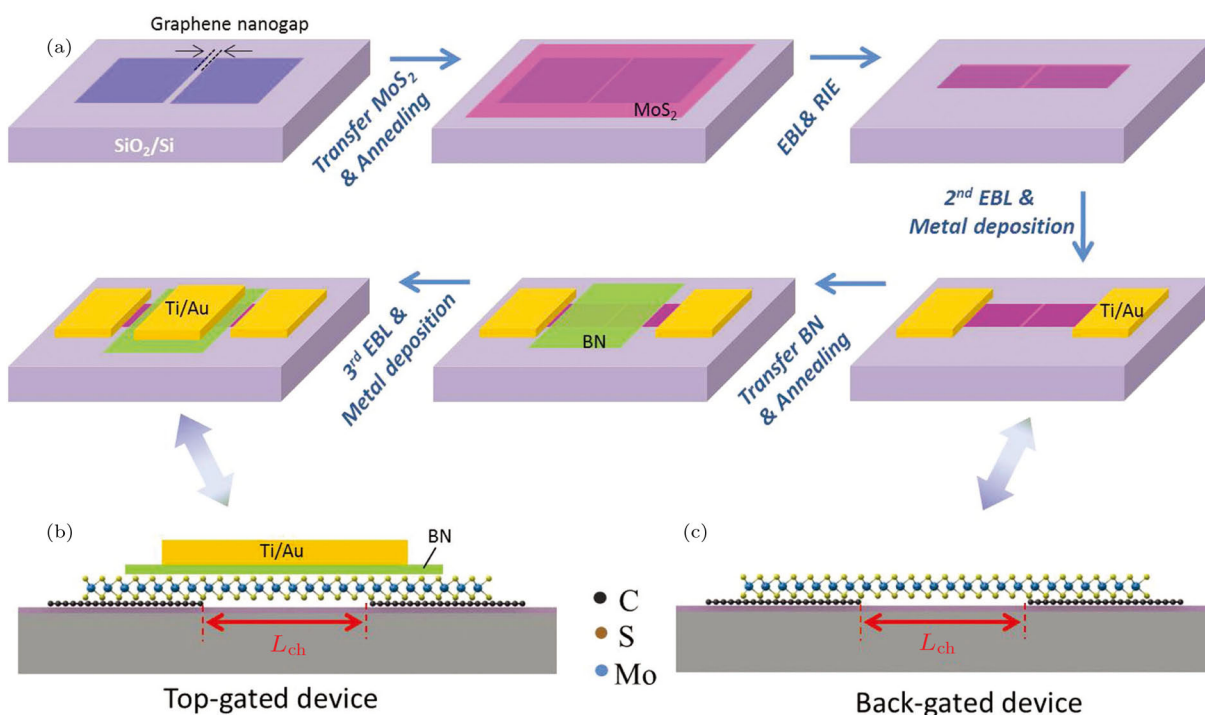


图 26 (a) Graphene 接触超短沟道 MoS<sub>2</sub> 晶体管制作工艺流程图; (b) 顶栅/(c) 底栅器件的原子剖面图<sup>[28]</sup>

Fig. 26. (a) The fabrication process of graphene-contacted ultrashort channel MoS<sub>2</sub> transistors; (b), (c) atomic sectional drawing of a device in top-gated/back-gated geometry<sup>[28]</sup>.

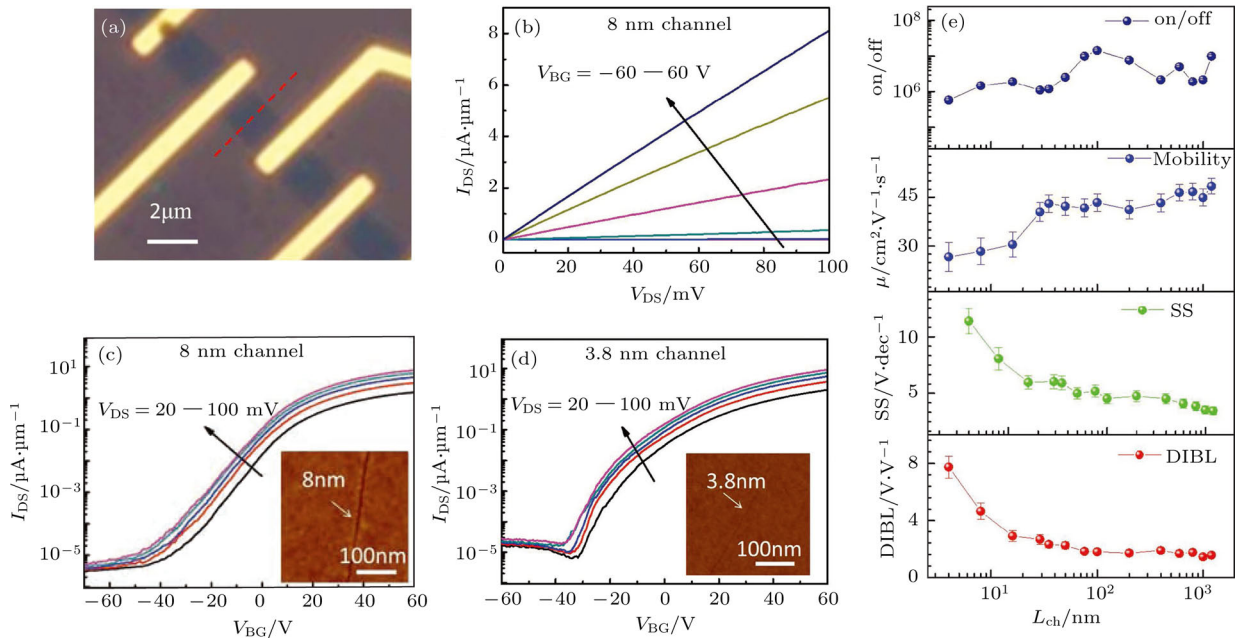


图 27 (a) 超短沟道单层 MoS<sub>2</sub> 底栅器件的光学显微镜图像; (b) 在不同底栅电压下, 8 nm 沟道器件的输出特性曲线; 不同偏压下 (c) 8 nm 沟道和 (d) 3.8 nm 沟道底栅器件的半对数坐标的转移特性曲线; (e) 底栅 MoS<sub>2</sub> 晶体管的沟道长度与开关比、本征场效应迁移率、SS 值和 DIBL 值的关系 [28]

Fig. 27. (a) Optical microscope image of a typical ultrashort channel back-gated monolayer MoS<sub>2</sub>; (b) typical output curves of 8 nm MoS<sub>2</sub> FET at various back-gated voltages; (c), (d) semi-log plot of transfer characteristics of 8 nm and 3.8 nm MoS<sub>2</sub> FETs at various bias voltages respectively; (e) channel length-dependent on/off ratio, intrinsic field-effect mobilities, SS and DIBL of back-gated MoS<sub>2</sub> transistors [28].

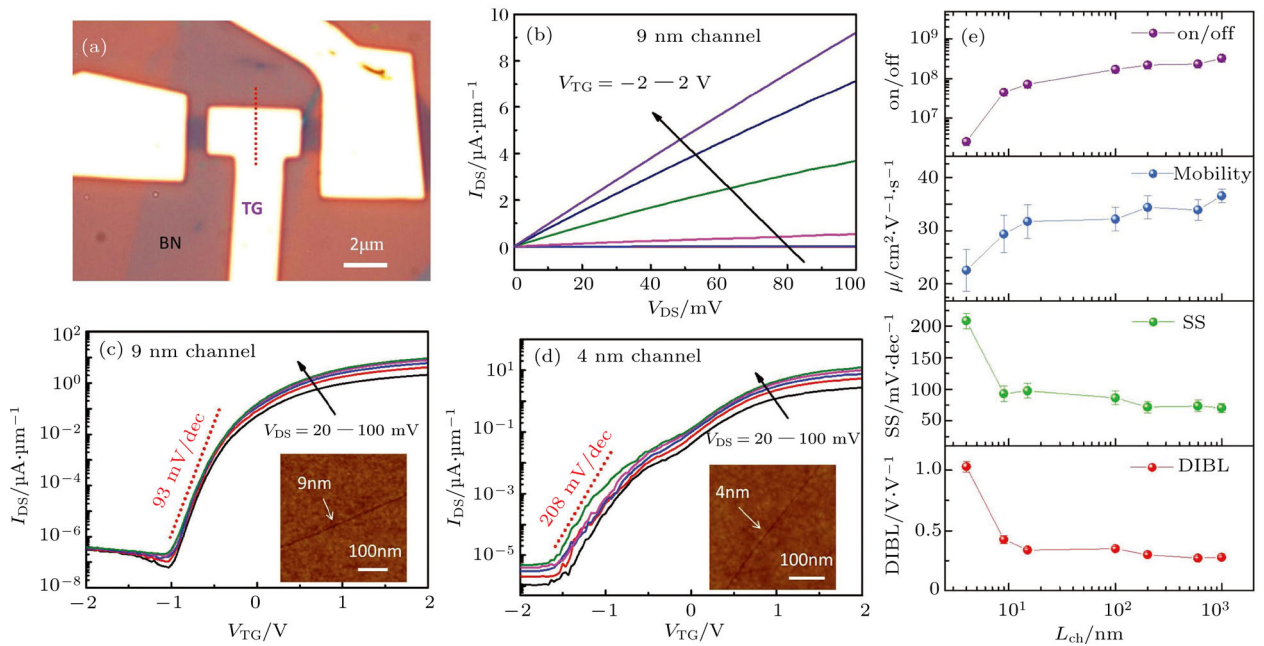


图 28 (a) 超短沟道单层 MoS<sub>2</sub> 顶栅器件的光学显微镜图像; (b) 在不同顶栅电压下, 9 nm 沟道器件的输出特性曲线; (c) 9 nm 沟道和 (d) 4 nm 沟道顶栅器件的半对数坐标不同偏压下的转移特性曲线; (e) 顶栅 MoS<sub>2</sub> 晶体管的沟道长度与开关比、本征场效应迁移率、SS 值和 DIBL 值的关系 [28]

Fig. 28. (a) Optical microscope image of a typical ultrashort channel top-gated monolayer MoS<sub>2</sub>; (b) typical output curves of 9 nm MoS<sub>2</sub> FET at various back-gated voltages; (c), (d) semi-log plot of transfer characteristics of 9 nm and 4 nm MoS<sub>2</sub> FETs at various bias voltages respectively; (e) channel length-dependent on/off ratio, intrinsic field-effect mobilities, SS and DIBL of top-gated MoS<sub>2</sub> transistors [28].



图 27 显示了底栅器件的电学特性. 器件的沟道长度分别为 8 nm 和 3.8 nm, 这两个器件的输出特性曲线和转移特性曲线如图 27 (b)—(d) 所示, 接触电阻在器件总电阻中占主要地位. 8 nm 器件的开关电流比约为  $1.5 \times 10^6$ , 和长沟道器件类似 [19,21,82]; 3.8 nm 器件的开关电流比约为  $5 \times 10^5$ , 出现明显的短沟道效应. 通过对不同沟道长度的多个器件的测量, 统计了这些器件的开关比、迁移率、亚阈值摆幅 (subthreshold swing, SS) 值和漏致势垒降低 (drain induced barrier lowering, DIBL) 值, 如图 27 (e). 迁移率和开关电流比随沟道长度的减小而降低, 但不是很严重; 在沟道长度小于 16 nm 时, SS 值和 DIBL 值均明显增加, 说明短沟道效应开始出现.

图 28 显示了顶栅器件的电学特性. 器件的沟道长度分别为 9 nm (BN 厚度约 4 nm) 和 4 nm (BN 厚度约 2.5 nm), 这两个器件的输出特性曲线和转移特性曲线如图 28 (b)—(d), 图 28 (e) 显示了具有不同沟道长度的器件的统计数据. 可以看到, 在沟道长度大于 9 nm 时, 器件没有出现短沟道效应, 开关电流比大于  $4.5 \times 10^7$ , 迁移率高于  $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , SS 值低于  $93 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , DIBL 值小于  $0.425 \text{ V} \cdot \text{V}^{-1}$ . 在沟道长度为 4 nm, 即接近特征长度时, 器件的开关比、关态电流密度、SS 值、DIBL 值分别为  $2.6 \times 10^6$ ,  $5 \text{ pA} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ,  $208 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ,  $1.03 \text{ V} \cdot \text{V}^{-1}$ , 出现轻微的短沟道效应, 但仍可应用于高性能 FETs.

## 5.2 MoS<sub>2</sub> 柔性器件

MoS<sub>2</sub> 薄膜在高性能光电探测器、环境传感器、柔性电子器件等方面有着广阔的应用前景. 然而, 柔性衬底上的 MoS<sub>2</sub> 的 TFT 此前只是基于机械剥离样品, 因此只适用于小规模 [5,83–85]. 我们用 CVD 方法合成的大面积 MoS<sub>2</sub> 制作 TFT 柔性器件, 在柔性衬底上加工得到的 FET 阵列显示了优异的电学性能, 器件具有高的迁移率, 开关比大于  $10^5$  [29], 且在外加应变的情况下具有良好的机械稳定性, 在柔性电子学器件的应用中显示了巨大潜力. CVD 方法外延得到的大尺寸 MoS<sub>2</sub> 样品为其在

未来的大规模集成领域的应用提供了可能.

由 CVD 方法在 SiO<sub>2</sub> 衬底上生长连续成膜的单层 MoS<sub>2</sub> 作为沟道材料. 单层 MoS<sub>2</sub> 的晶粒大小约 1  $\mu\text{m}$ , 薄膜厚度约 1 nm. 两个典型的 Raman 峰为  $E_{2g} \approx 384 \text{ cm}^{-1}$  和  $A_{1g} \approx 404 \text{ cm}^{-1}$ , 峰间距  $\approx 20 \text{ cm}^{-1}$ , 与单层 MoS<sub>2</sub> 相符.

图 29 (a)—(d) 是柔性器件的加工过程. 用作衬底的柔性材料是 300  $\mu\text{m}$  厚的 PET, 在 PET 上旋涂 1—2  $\mu\text{m}$  厚的 PDMS 使表面更加平整, 然后蒸镀 30 nm 的 Au 作为栅电极. 为了使 HfO<sub>2</sub> 这种高介电常数材料能够沉积在样品上, 需要在 Au 上蒸镀 1—2 nm 厚的钛 (titanium, Ti) 并氧化. 随后使用原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 的方法沉积 30 nm 厚的 HfO<sub>2</sub> 作为栅介电层. 用 PMMA 辅助化学腐蚀的方法将 CVD 生长的 MoS<sub>2</sub> 从 SiO<sub>2</sub> 衬底转移至 HfO<sub>2</sub> 上 [17,86], 转移后没有明显的褶皱和破损, 仍然保持 MoS<sub>2</sub> 薄膜原本的质量. 然后利用微加工的方法, 先把 MoS<sub>2</sub> 薄膜加工成不同长宽比的条带 (长 10—90  $\mu\text{m}$ , 宽 2.5—50  $\mu\text{m}$ ), 再蒸镀上电极.

在真空中对 MoS<sub>2</sub> 柔性器件进行电学测量, 得到 TFT 器件的输出特性曲线和转移特性曲线如图 30 (a) 和图 30 (b). 在  $I$ - $V$  特性曲线图中, 栅极电压从 8 V 变化到 -8 V, 在较低偏压时,  $I$ - $V$  曲线呈现出较好的线性关系, 表明用作沟道的 MoS<sub>2</sub> 与金属电极之间的接触良好. 器件在源漏偏压为 1 V 时达到饱和, 并在增加源漏偏压时表现出很好的饱和性质. 在  $I$ - $V_g$  特性曲线图中, 源漏偏压从 100 mV 变化到 1 V, 工作状态时的栅极电压小于 8 V, 介电层的性质良好. 由  $I$ - $V_g$  特性曲线图可以计算得到 MoS<sub>2</sub> 柔性器件的平均迁移率  $\mu \approx (13.9 \pm 2) \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 开关电流比约为  $3.2 \times 10^5 \pm 2 \times 10^5$ . 测量了不同沟道长度和宽度的多个器件, 统计图如图 30 (e) 和图 30 (f), 器件性能与直接在 Si 衬底和有机衬底上制作的 TFT 相当, 甚至更好 [87–89]. MoS<sub>2</sub> 柔性器件在不同温度下的特性如图 30 (c) 和图 30 (d), 由于衬底掺杂的抑制, 当温度从 300 K 下降到 80 K 时, 阈值电压由负值变为正值.

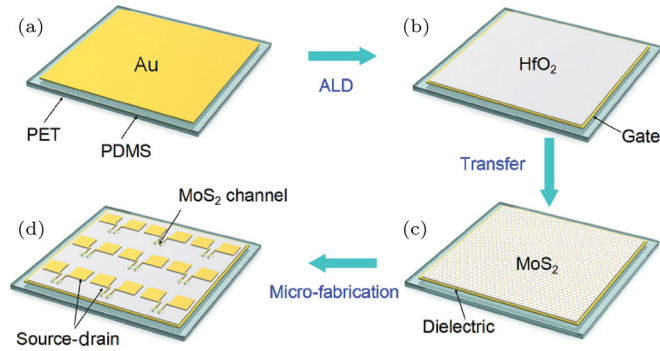


图 29 柔性器件的制作过程 [29] (a) 在涂有 PDMS 的 PET 上沉积 Au; (b) ALD 沉积 HfO<sub>2</sub>; (c) 转移 MoS<sub>2</sub>; (d) 微加工工艺制作两端器件

Fig. 29. The device fabrication process [29]: (a) Deposition of Au on flexible PET substrate precoated PDMS; (b) atomic layer deposition of HfO<sub>2</sub> layer on the substrate; (c) transferring MoS<sub>2</sub> film on HfO<sub>2</sub> layer; (d) fabrication of two terminal MoS<sub>2</sub> device.

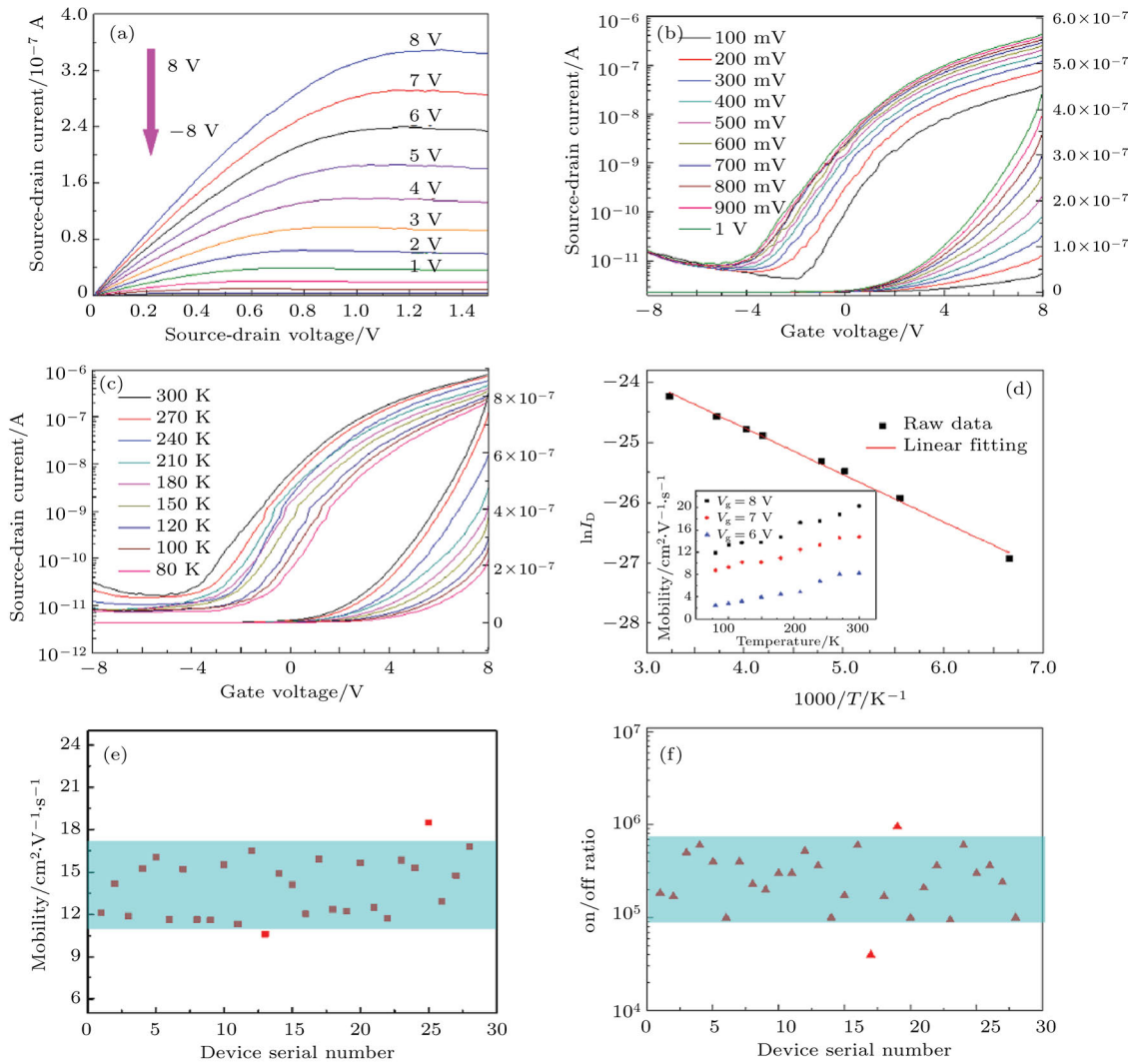


图 30 (a) 沟道长 85  $\mu\text{m}$ , 宽 2.5  $\mu\text{m}$  器件的输出特性曲线; (b) 该器件的转移特性曲线; (c) 源漏电流随栅电压的温度变化, 偏压为 1 V; (d) Arrhenius 图显示的漏电流, 插图显示了迁移率随温度的变化; (e) 器件阵列的迁移率统计数据; (f) 开关电流比的统计数据 [29]

Fig. 30. (a) The output characteristic of the device with channel length  $\approx 85 \mu\text{m}$  and width  $\approx 2.5 \mu\text{m}$ ; (b) the transfer characteristic of the device; (c) temperature dependence of the source-drain current with the gate voltage the bias is 1 V; (d) Arrhenius plot of the drain current; the inset image shows the mobility change with temperature; (e) statistical data of mobilities for the devices array; (f) statistical distribution of the  $I_{\text{On}}/I_{\text{Off}}$  switched ratio [29].

在施加与电流方向平行的应变的情况下,对这些柔性TFT器件的机械稳定性进行了测评<sup>[86,90]</sup>.如图31(b)显示了偏压1 V时,器件在应变下的 $I-V_g$ 曲线,图31(c)显示了在应变从0%到1%的变化下,器件的开态电流、关态电流和开关电流比.

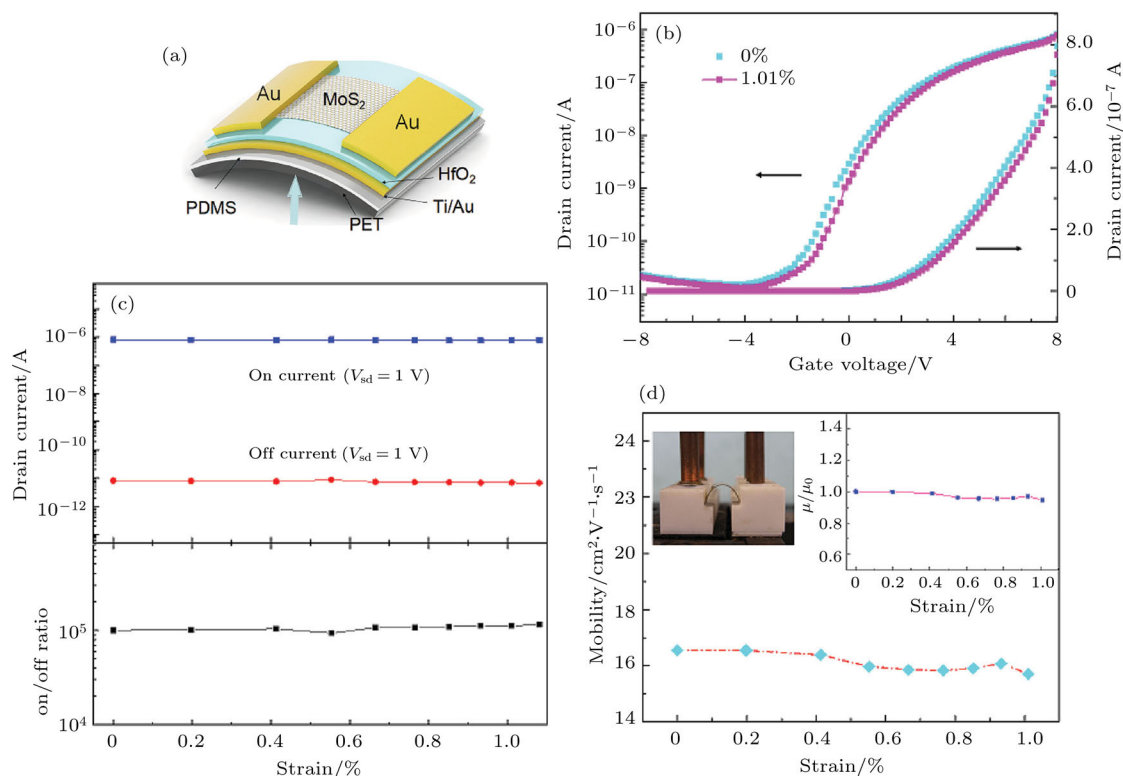


图 31 (a) 弯曲测量器件示意图; (b) 在加 0% 和 1% 应变下器件的转移特性曲线; (c) 随着应变的增加, 开关电流都没有明显的变化; (d) 迁移率对应变的依赖关系<sup>[29]</sup>

Fig. 31. (a) The schematic image of the bendable device; (b) the transfer characteristics of the device before and after  $\approx 1\%$  strain added; (c) both on and off currents has no obvious change with various strain added; (d) the dependence of the carrier mobility on the strain<sup>[29]</sup>.

### 5.3 MoS<sub>2</sub> 湿度传感器

单层 MoS<sub>2</sub> 用于制作湿度传感器阵列, 对水含量的灵敏度很高<sup>[30]</sup>. 该工作中 MoS<sub>2</sub> FET 的电阻随着相对湿度的变化超过了  $10^4$ . 与先前报道的基于 MoS<sub>2</sub> 的化学传感器相比<sup>[91-93]</sup>, MoS<sub>2</sub> 湿度传感器不仅具有极高的灵敏度, 而且适用于不同的湿度环境. 由于水分子在表面是物理吸附, 所以器件的响应时间很短. 此外, 该器件具有较长的寿命, 在长期和可重复使用的湿度传感应用中具有很大的潜力. 在柔性衬底上加工得到的 MoS<sub>2</sub> FET 集成器件阵列可以同时具有湿度传感功能和逻辑功能, 为实现功能集成化 MoS<sub>2</sub> 柔性电子学器件开辟了新

图 31 (d) 显示了不同应变下计算得到的迁移率, 归一化的迁移率随应变的降低不超过 5%. 衬底是限制增加应变的主要因素. 在 1% 的单轴应变下, 器件的性能没有明显的变化, 表现出柔性 TFT 器件的稳定性.

的道路.

采用 Au 辅助剥离的方法将 CVD 生长的单层连续 MoS<sub>2</sub> 薄膜图案化并作为沟道材料, 采用光刻和金属沉积方法制作源漏电极<sup>[21]</sup>. 器件工艺流程与  $4 \times 4$  阵列的光学显微镜图像如图 32.

在气压小于  $10^{-3}$  Torr 的真空环境中进行了湿度测量, 用氮气携带水蒸气进入腔内, 通过对氮气流速的调节可以精确控制相对湿度 (relative humidity, RH). RH 对单层 MoS<sub>2</sub> 的光学性质有明显影响, 造成 Raman 光谱中  $A_{1g}$  峰位的蓝移和 PL 峰强度的增强, 这是由于水分子吸附引起的电子-声子相互作用的变化, 表现出水分子的 p 型掺杂效应<sup>[94-97]</sup>.

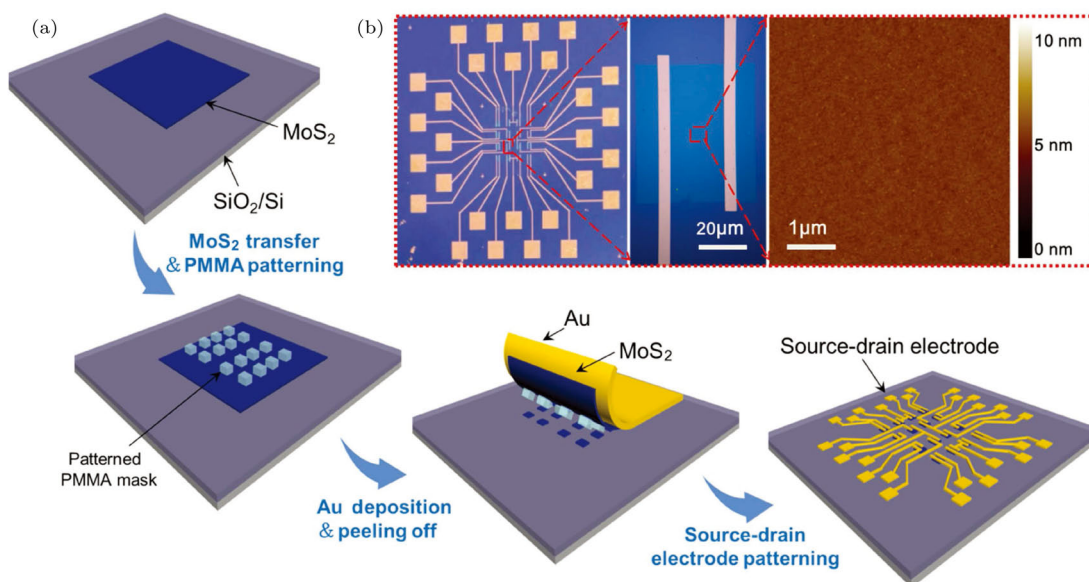


图 32 (a) 单层 MoS<sub>2</sub> FETs 阵列制作工艺示意图; (b) MoS<sub>2</sub> 器件阵列在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上的光学图像, 插图为图案化加工后超洁净的 MoS<sub>2</sub> 表面的 AFM 图像 [30]

Fig. 32. (a) The fabrication process of monolayer MoS<sub>2</sub> FETs array; (b) the optical image of the MoS<sub>2</sub> devices array on silicon substrate with 300 nm SiO<sub>2</sub>, and the inset shows the AFM image of the patterned ultraclean MoS<sub>2</sub> surface [30].

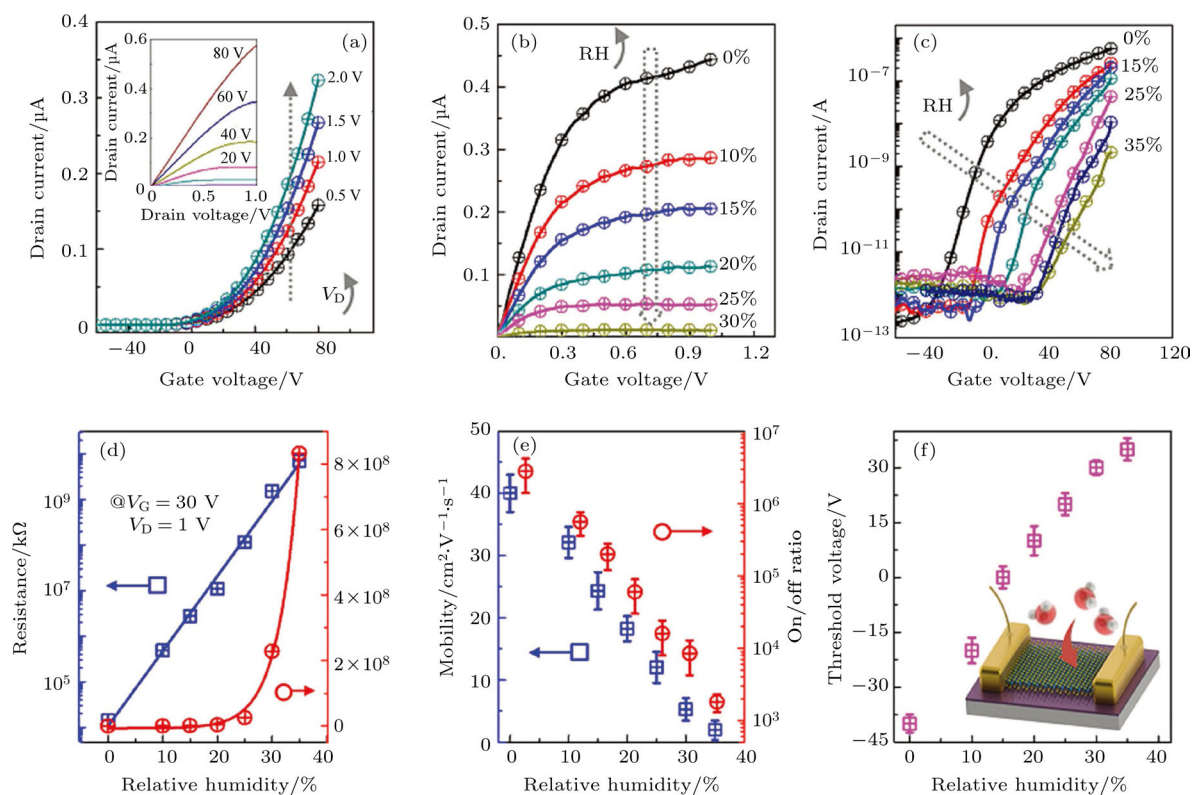


图 33 (a) 在 0% RH 下 MoS<sub>2</sub> FET 的输运特性; (b) 不同 RH 下 MoS<sub>2</sub> FET 的输出特性; (c) 随着 RH 由 0% 提高到 35%, 器件的转移曲线; (d) 在不同的 RH 下的电阻变化, 蓝线和红线分别为在线性和对数坐标的趋势; (e) 迁移率和开关电流比与 RH 变化关系的统计结果; (f) 随着 RH 的增加, 阈值电压向正方向移动 [30]

Fig. 33. (a) The transport property of the MoS<sub>2</sub> FET at 0% RH; (b) the output characteristic of the MoS<sub>2</sub> FET under different RHs; (c) the transfer curves of the device with RHs increasing from 0% to 35%; (d) the resistance variation at different RHs the blue and red lines show increment trends in linear and logarithmic coordinates respectively; (e) the statistical results for mobilities and on/off ratios which decrease in a linear relation with RH increments; (f) the threshold voltages shift to positive direction with increased RHs [30].

在进行电学性质测量之前, 传感器先在 450 K 的真空中进行退火, 去除表面吸附. 图 33(a) 为器件的转移特性曲线, 可以得到开关电流比为  $10^6$ , 迁移率为  $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 在不同 RH 下的输出特性曲线与转移特性曲线如图 33(b) 和图 33(c), 可以看出 RH 的变化对器件性能有明显影响. 由图 33(d) 可见, 在  $V_G = 30 \text{ V}$  时  $\text{MoS}_2$  FET 在干燥空气 ( $\text{RH} = 0\%$ ) 中的电阻为  $1.27 \times 10^7 \Omega$ , 当 RH 增大至 35% 时, 电阻增大为  $8.3 \times 10^{11} \Omega$ , 电阻变化超过四个数量级, 这来源于水分子在  $\text{MoS}_2$  表面的有效吸附, 并且器件的灵敏度可以由栅极电压调制. 测量了 50 多个器件的统计结果显示, 其迁移率和开关电流比随 RH 的变化如图 33(e), 器件具有很好的稳定性. 此外, 由图 33(f) 可以看出, 这些器件的阈值电压倾向于随着 RH 的增加而向正方向

移动.

除灵敏度测试外, 还对  $\text{MoS}_2$  湿度传感器进行了动态测试, 结果表明器件有良好的响应速率和恢复速率. 并且即使经过一个月的测量, 器件仍然表现出极高的稳定性.

图 34 展示了在刚性和柔性衬底上的  $\text{MoS}_2$  湿度传感器的非接触式湿度传感特性. 当手指逐渐靠近传感器时, 器件的电阻呈指数增长. 图 34(c) 和图 34(d) 分别显示了手指和 N 形潮湿物体靠近传感器时的归一化电阻变化与相对湿度分布二维图像. 图 34(f) 显示了在应变为 1% 的条件下对  $\text{MoS}_2$  FET 的实时湿度传感试验, 其传感性能能够很好地保持.  $\text{MoS}_2$  湿度传感器在长期和可重复使用的湿度传感应用中具有很大的潜力, 可以用于非接触式开关等.

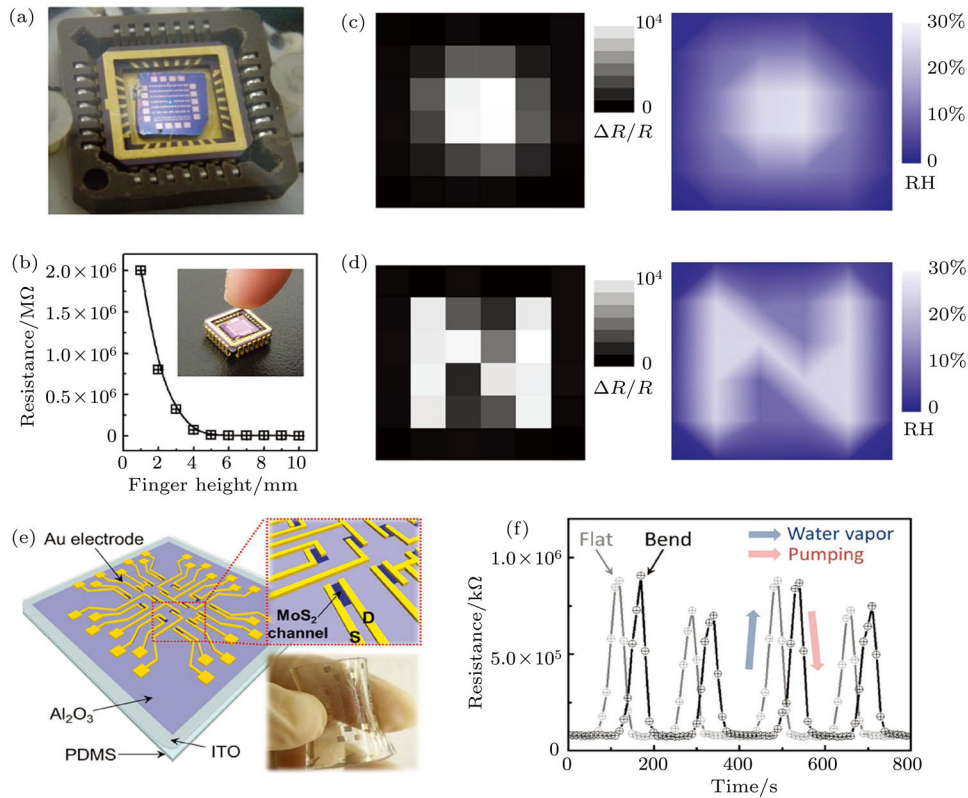


图 34 (a)  $\text{MoS}_2$  湿度传感器阵列的光学图像; (b) 随着手指靠近  $\text{MoS}_2$  器件, 电阻呈指数增长; (c) 左图显示当手指与阵列有一定距离 (3 mm) 时, 每个  $\text{MoS}_2$  FET 像素的测量电阻, 右图显示根据测量的传感结果计算的 RH 分布; (d) N 形潮湿物体的电阻的分布和计算的 RH (3 mm); (e)  $\text{MoS}_2$  FET 阵列在柔性 PDMS 衬底上的示意图; (f) 在无应变和应变  $\approx 1\%$  的条件下对  $\text{MoS}_2$  FET 进行的实时湿度传感试验 [30]

Fig. 34. (a) The optical image of the  $\text{MoS}_2$  humidity sensor array in the chip carrier; (b) the resistance increased exponentially with the finger moving closer to the  $\text{MoS}_2$  device; (c) the left image shows the measured resistances of each  $\text{MoS}_2$  FET pixel when the finger has a certain distance (3 mm) from the sensory array; the right image shows the calculated RH distribution according to the measured sensing results; (d) the distributions of resistances and calculated RHs according to a wet object in N shape with a distance (3 mm) with the sensory array; (e) schematic illustration of  $\text{MoS}_2$  FETs array on soft PDMS substrate; (f) the real-time humidity sensing tests of the  $\text{MoS}_2$  FET on both flat and bend (strain  $\approx 1\%$ ) condition [30].

## 6 总结与展望

本文回顾了课题组在过去几年中针对 MoS<sub>2</sub> 薄膜开展的研究工作. 在薄膜的制备与加工方面, 我们利用 CVD 方法, 实现了多晶单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜的可控生长, 并逐步优化生长条件, 最终制备出大尺寸单层 MoS<sub>2</sub> 单晶和晶圆尺寸高定向的单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜, 大面积高质量 MoS<sub>2</sub> 薄膜的生长为 MoS<sub>2</sub> 在大规模集成器件中的应用提供了材料基础. 我们还展示了 MoS<sub>2</sub> 薄膜的水辅助转移、剥离法图案化加工以及 Ar 等离子体诱导 MoS<sub>2</sub> 结构改变和可控局域相变等技术, 为加工 MoS<sub>2</sub> 器件、降低接触电阻以及提高器件性能提供了思路. 另外, 我们对 MoS<sub>2</sub> 薄膜与其他二维材料形成的异质结进行了研究, 对其优异的电学性质以及光电性质的物理机理进行了探讨. 在功能化器件与应用方面, 用晶界刻蚀和展宽技术加工出的 graphene 纳米间隙作为电极, 单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜作为沟道材料, 我们制备了具有极低的接触电阻和极弱的边缘效应的全二维材料短沟道 FET, 表明单层 MoS<sub>2</sub> 能够有效地抑制短沟道效应, 实现了电场对沟道载流子的高效调控. 我们利用 CVD 法生长的单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜加工制备了集成柔性 TFT, 器件具有高的载流子迁移率和开关比, 并且在施加应变的情况下仍然能够稳定工作. 采用剥离法图案化加工方法制备的单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜非接触型湿度传感器, 由于 MoS<sub>2</sub> 具有洁净的表面, 表现出超高的灵敏度与稳定性. MoS<sub>2</sub> 器件所展现出的优越性能不仅证明了制备的 MoS<sub>2</sub> 薄膜具有非常高的质量, 而且为 MoS<sub>2</sub> 薄膜的实际应用奠定了实验基础.

实际上, 对于 MoS<sub>2</sub> 薄膜制备、性质表征、器件加工等方面的研究远不止上述工作, 还有许多关键性问题需要解决, 因此 MoS<sub>2</sub> 薄膜的研究面临着很多的机遇与挑战. 比如制备晶圆尺寸单层单晶 MoS<sub>2</sub> 薄膜或者快速地可控生长特定层数的高质量薄膜, 尤其是 AA 堆垛的双层薄膜, 它保持了 MoS<sub>2</sub> 的空间反演对称性, 对于非线性光学的研究有潜在应用价值. 在 MoS<sub>2</sub> 薄膜的性质研究方面, 元素掺杂、应力、缺陷等对于 MoS<sub>2</sub> 薄膜性质的影响、机械性能的测量、谷电子学与自旋电子学性质的研究均非常重要. 对于 MoS<sub>2</sub> 薄膜的转移, 优化转移技术、有效控制薄膜应力、进一步减少转移后出现的皱褶

和裂缝在大规模 MoS<sub>2</sub> 柔性集成器件中至关重要. 对于 MoS<sub>2</sub> 薄膜的器件与应用, 例如柔性透明电子器件、光发射晶体管、光电探测器、异质结器件、析氢催化、能量存储以及 DNA 测序等众多方向有待进一步的深入探索.

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [3] Cui X, Lee G H, Kim Y D, Arefe G, Huang P Y, Lee C H, Chenet D A, Zhang X, Wang L, Ye F, Pizzocchero F, Jessen B S, Watanabe K, Taniguchi T, Muller D A, Low T, Kim P, Hone J 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 534
- [4] Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, Radenovic A, Kis A 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 497
- [5] Pu J, Yomogida Y, Liu K K, Li L J, Iwasa Y, Takenobu T 2012 *Nano Lett.* **12** 4013
- [6] Wang H, Yu L L, Lee Y H, Shi Y M, Hsu A, Chin M L, Li L J, Dubey M, Kong J, Palacios T 2012 *Nano Lett.* **12** 4674
- [7] Tan L K, Liu B, Teng J H, Guo S H, Low H Y, Loh K P 2014 *Nanoscale* **6** 10584
- [8] Liu H J, Jiao L, Yang F, Cai Y, Wu X X, Ho W K, Gao C L, Jia J F, Wang N, Fan H, Yao W, Xie M H 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 066105
- [9] Serna M I, Yoo S H, Moreno S, Xi Y, Oviedo J P, Choi H, Alshareef H N, Kim M J, Minary-Jolandan M, Quevedo-Lopez M A 2016 *ACS Nano* **10** 6054
- [10] Li H N, Li Y, Aljarb A, Shi Y M, Li L J 2017 *Chem. Rev.* **7b00212**
- [11] Kang K, Xie S, Huang L, Han Y, Huang P Y, Mak K F, Kim C J, Muller D, Park J 2015 *Nature* **520** 656
- [12] Lin Y C, Zhang W J, Huang J K, Liu K K, Lee Y H, Liang C T, Chu C W, Li L J 2012 *Nanoscale* **4** 6637
- [13] Kang K, Lee K H, Han Y, Gao H, Xie S, Muller D A, Park J 2017 *Nature* **550** 229
- [14] Das S, Chen H Y, Penumatcha A V, Appenzeller J 2013 *Nano Lett.* **13** 100
- [15] Zheng J Y, Yan X X, Lu Z X, Qiu H L, Xu G C, Zhou X, Wang P, Pan X Q, Liu K H, Jiao L Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604540
- [16] Kappera R, Voiry D, Yalcin S E, Branch B, Gupta G, Mohite A D, Chhowalla M 2014 *Nat. Mater.* **13** 1128
- [17] Zhang J, Yu H, Chen W, Tian X Z, Liu D H, Cheng M, Xie G B, Yang W, Yang R, Bai X D, Shi D X, Zhang G Y 2014 *ACS Nano* **8** 6024
- [18] Chen W, Zhao J, Zhang J, Gu L, Yang Z Z, Li X M, Yu H, Zhu X T, Yang R, Shi D X, Lin X C, Guo J D, Bai X D, Zhang G Y 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 15632

- [19] Yu H, Yang Z Z, Du L J, Zhang J, Shi J N, Chen W, Chen P, Liao M Z, Zhao J, Meng J L, Wang G L, Zhu J Q, Yang R, Shi D X, Gu L, Zhang G Y 2017 *Small* **13** 1603005
- [20] Yu H, Liao M, Zhao W, Liu G, Zhou X J, Wei Z, Xu X, Liu K, Hu Z, Deng K, Zhou S, Shi J A, Gu L, Shen C, Zhang T, Du L, Xie L, Zhu J, Chen W, Yang R, Shi D, Zhang G 2017 *ACS Nano* **11** 12001
- [21] Zhao J, Yu H, Chen W, Yang R, Zhu J Q, Liao M Z, Shi D X, Zhang G Y 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 16546
- [22] Meng J L, Wang G L, Li X M, Lu X B, Zhang J, Yu H, Chen W, Du L J, Liao M Z, Zhao J, Chen P, Zhu J Q, Bai X D, Shi D X, Zhang G Y 2016 *Small* **12** 3770
- [23] Zhu J Q, Wang Z C, Yu H, Li N, Zhang J, Meng J L, Liao M Z, Zhao J, Lu X B, Du L J, Yang R, Shi D X, Jiang Y, Zhang G Y 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 10216
- [24] Xie L, Du L J, Lu X B, Yang R, Shi D X, Zhang G Y 2017 *Chin. Phys. B* **26** 087306
- [25] Chen P, Xiang J Y, Yu H, Zhang J, Xie G B, Wu S, Lu X B, Wang G L, Zhao J, Wen F S, Liu Z Y, Yang R, Shi D X, Zhang G Y 2015 *2D Materials* **2** 034009
- [26] Zhang J, Wang J H, Chen P, Sun Y, Wu S, Jia Z Y, Lu X B, Yu H, Chen W, Zhu J Q, Xie G B, Yang R, Shi D X, Xu X L, Xiang J Y, Liu K H, Zhang G Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 1950
- [27] Du L J, Yu H, Liao M Z, Wang S P, Xie L, Lu X B, Zhu J Q, Li N, Shen C, Chen P, Yang R, Shi D X, Zhang G Y 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 263106
- [28] Xie L, Liao M Z, Wang S P, Yu H, Du L J, Tang J, Zhao J, Zhang J, Chen P, Lu X B, Wang G L, Xie G B, Yang R, Shi D X, Zhang G Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702522
- [29] Zhao J, Chen W, Meng J L, Yu H, Liao M Z, Zhu J Q, Yang R, Shi D X, Zhang G Y 2016 *Adv. Elec. Mater.* **2** 1500379
- [30] Zhao J, Li N, Yu H, Wei Z, Liao M Z, Chen P, Wang S P, Shi D X, Sun Q J, Zhang G Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702076
- [31] Desai S B, Madhvapathy S R, Sachid A B, Llinas J P, Wang Q X, Ahn G H, Pitner G, Kim M J, Bokor J, Hu C M, Wong H S P, Javey A 2016 *Science* **354** 99
- [32] Feng J D, Graf M, Liu K, Ovchinnikov D, Dumcenco D, Heiranian M, Nandigana V, Aluru N R, Kis A, Radenovic A 2016 *Nature* **536** 197
- [33] Sahoo P K, Memaran S, Xin Y, Balicas L, Gutiérrez R 2018 *Nature* **553** 63
- [34] Baker M A, Gilmore R, Lenardi C, Gissler W 1999 *Appl. Surf. Sci.* **150** 255
- [35] Yu Y F, Li C, Liu Y, Su L Q, Zhang Y, Cao L Y 2013 *Sci. Rep.* **3** 1866
- [36] Islam N R, Kang N, Bhanu U, Paudel H P, Erementchouk M, Tetard L, Leuenberger M N, Khondaker S I 2014 *Nanoscale* **6** 10033
- [37] Yang W, Chen G, Shi Z, Liu C C, Zhang L, Xie G, Cheng M, Wang D, Yang R, Shi D, Watanabe K, Taniguchi T, Yao Y, Zhang Y, Zhang G 2013 *Nat. Mater.* **12** 792
- [38] Geim A K, Grigorieva I V 2013 *Nature* **499** 419
- [39] Lee G H, Yu Y J, Cui X, Petrone N, Lee C H, Choi M S, Lee D Y, Lee C, Yoo W J, Watanabe K, Taniguchi T, Nuckolls C, Kim P, Hone J 2013 *ACS Nano* **7** 7931
- [40] Conley H J, Wang B, Ziegler J I, Haglund R F, Pantelides S T, Bolotin K I 2013 *Nano Lett.* **13** 3626
- [41] Lee Y H, Yu L L, Wang H, Fang W J, Ling X, Shi Y M, Lin C T, Huang J K, Chang M T, Chang C S, Dresselhaus M, Palacios T, Li L J, Kong J 2013 *Nano Lett.* **13** 1852
- [42] Gurarslan A, Yu Y F, Su L Q, Yu Y L, Suarez F, Yao S, Zhu Y, Ozturk M, Zhang Y, Cao L Y 2014 *ACS Nano* **8** 11522
- [43] Schneider G F, Calado V E, Zandbergen H, Vandersypen L M K, Dekker C 2010 *Nano Lett.* **10** 1912
- [44] Braga S F, Coluci V R, Legoas S B, Giro R, Galvão D S, Baughman R H 2004 *Nano Lett.* **4** 881
- [45] Chen Y, Lu J, Gao Z X 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 1625
- [46] Pan H, Feng Y, Lin J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 085415
- [47] Lauret J S, Arenal R, Ducastelle F, Loiseau A, Cau M, Attal-Tretout B, Rosencher E, Goux-Capes L 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 037405
- [48] Guo G Y, Lin J C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 165402
- [49] Xiao J, Long M Q, Li X M, Xu H, Huang H, Gao Y L 2014 *Sci. Rep.* **4** 4327
- [50] Ghorbani-Asl M, Zibouche N, Wahiduzzaman M, Oliveira A F, Kuc A, Heine T 2013 *Sci. Rep.* **3** 2961
- [51] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, Li L J, Loh K P, Zhang H 2013 *Nat. Chem.* **5** 263
- [52] Duerloo K A N, Li Y, Reed E J 2014 *Nat. Commun.* **5** 4214
- [53] Guo Y, Sun D, Ouyang B, Raja A, Song J, Heinz T F, Brus L E 2015 *Nano Lett.* **15** 5081
- [54] Eda G, Fujita T, Yamaguchi H, Voiry D, Chen M, Chhowalla M 2012 *ACS Nano* **6** 7311
- [55] Nayak A P, Pandey T, Voiry D, Liu J, Moran S T, Sharma A, Tan C, Chen C, Li L J, Chhowalla M U, Lin J F, Singh A K, Akinwande D 2015 *Nano Lett.* **15** 346
- [56] Liu Q, Li X, He Q, Khalil A, Liu D, Xiang T, Wu X, Song L 2015 *Small* **11** 5556
- [57] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, Li T, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [58] Eda G, Yamaguchi H, Voiry D, Fujita T, Chen M, Chhowalla M 2011 *Nano Lett.* **11** 5111
- [59] Cai L, He J, Liu Q, Yao T, Chen L, Yan W, Hu F, Jiang Y, Zhao Y, Hu T, Sun Z, Wei S 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 2622
- [60] Castellanos-Gomez A, Buscema M, Molenaar R, Singh V, Janssen L, Herre S J, van der Zant, Steele G A 2014 *2D Materials* **1** 011002
- [61] Wang L, Meric I, Huang P, Gao Q, Gao Y, Tran H, Taniguchi T, Watanabe K, Campos L, Muller D 2013 *Science* **342** 614
- [62] Kwak J Y, Hwang J, Calderon B, Alsalman H, Munoz N, Schutter B, Spencer M G 2014 *Nano Lett.* **14** 4511
- [63] Radisavljevic B, Whitwick M B, Kis A 2011 *ACS Nano* **5** 9934

- [64] Xu K, Chen D X, Yang F Y, Wang Z X, Yin L, Wang F, Cheng R Q, Liu K H, Xiong J, Liu Q, He J 2017 *Nano Lett.* **17** 1065
- [65] Lee S C, Pearson G L 1981 *Solid State Electron.* **24** 563
- [66] Lee C, Yan H, Brus L E, Heinz T F, Hone J, Ryu S 2010 *Acs Nano* **4** 2695
- [67] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X F, Tomanek D, Ye P D D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [68] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [69] Tran V, Soklaski R, Liang Y, Yang L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 235319
- [70] 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
- [71] Jin W, Yeh P C, Zaki N, Chenet D, Arefe G, Hao Y, Sala A, Montes T O, Dadap J I, Locatelli A, Home J, Osgood Jr R M 2015 *Phys. Rev. B* **92** 201409
- [72] Zhu C R, Wang G, Liu B L, Marie X, Qiao X F, Zhang X, Wu X X, Fan H, Tan P H, Amand T, Urbaszek B 2013 *Phys. Rev. B* **88** 121301
- [73] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H, Zhang Y 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [74] Buscema M, Groenendijk D J, Blanter S I, Steele G A, van der Zant H S, Castellanos-Gomez A 2014 *Nano Lett.* **14** 3347
- [75] Na J, Lee Y T, Lim J A, Hwang D K, Kim G T, Choi W K, Song Y W 2014 *ACS Nano* **8** 11753
- [76] Campbell P M, Tarasov A, Joiner C A, Tsai M Y, Pavlidis G, Graham S, Ready W J, Vogel E M 2016 *Nanoscale* **8** 2268
- [77] Chuang H J, Tan X, Ghimire N J, Perera M M, Chamlagain B, Cheng M M C, Yan J, Mandrus D, Tománek D, Zhou Z 2014 *Nano Lett.* **14** 3594
- [78] Cao Y, Wei Z, Liu S, Gan L, Guo X, Xu W, Steigerwald M L, Liu Z, Zhu D 2010 *Angew. Chem.* **122** 6463
- [79] Cao Y, Liu S, Shen Q, Yan K, Li P, Xu J, Yu D, Steigerwald M L, Nuckolls C, Liu Z 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 2743
- [80] Liu Y, Guo J, Wu Y C, Zhu E, Weiss N O, He Q, Wu H, Cheng H C, Xu Y, Shakir I 2016 *Nano Lett.* **16** 6337
- [81] Liu Y, Wu H, Cheng H C, Yang S, Zhu E, He Q, Ding M, Li D, Guo J, Weiss N O 2015 *Nano Lett.* **15** 3030
- [82] Miao J, Zhang S, Cai L, Scherr M, Wang C 2015 *ACS Nano* **9** 9236
- [83] Roy T, Tosun M, Kang J S, Sachid A B, Desai S B, Hettick M, Hu C M C, Javey A 2014 *ACS Nano* **8** 6259
- [84] Salvatore G A, Munzenrieder N, Barraud C, Petti L, Zysset C, Buthe L, Ensslin K, Troster G 2013 *ACS Nano* **7** 8809
- [85] Yoon J, Park W, Bae G Y, Kim Y, Jang H S, Hyun Y, Lim S K, Kahng Y H, Hong W K, Lee B H, Ko H C 2013 *Small* **9** 3295
- [86] Zhao J, Wang G L, Yang R, Lu X B, Cheng M, He C L, Xie G B, Meng J L, Shi D X, Zhang G Y 2015 *ACS Nano* **9** 1622
- [87] Powell M J 1989 *IEEE Trans. Electron. Dev.* **36** 2753
- [88] Dimitrakopoulos C D, Malenfant P R L 2002 *Adv. Mater.* **14** 99
- [89] Street R A 2009 *Adv. Mater.* **21** 2007
- [90] Zhao J, He C L, Yang R, Shi Z W, Cheng M, Yang W, Xie G B, Wang D M, Shi D X, Zhang G Y 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 063112
- [91] Late D J, Liu B, Matte H S S R, Dravid V P, Rao C N R 2012 *ACS Nano* **6** 5635
- [92] Zhang S L, Choi H H, Yue H Y, Yang W C 2014 *Curr. Appl. Phys.* **14** 264
- [93] Late D J, Huang Y K, Liu B, Acharya J, Shirodkar S N, Luo J J, Yan A M, Charles D, Waghmare U V, Dravid V P, Rao C N R 2013 *ACS Nano* **7** 4879
- [94] Wang Y L, Cong C X, Qiu C Y, Yu T 2013 *Small* **9** 2857
- [95] Horzum S, Sahin H, Cahangirov S, Cudazzo P, Rubio A, Serin T, Peeters F M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 125415
- [96] Tongay S, Zhou J, Ataca C, Liu J, Kang J S, Matthews T S, You L, Li J B, Grossman J C, Wu J Q 2013 *Nano Lett.* **13** 2831
- [97] Varghese J O, Agbo P, Sutherland A M, Brar V W, Rossman G R, Gray H B, Heath J R 2015 *Adv. Mater.* **27** 2734



# Research progress of high-quality monolayer MoS<sub>2</sub> films\*

Wei Zheng<sup>1)2)3)</sup> Wang Qin-Qin<sup>1)2)3)</sup> Guo Yu-Tuo<sup>1)2)3)</sup> Li Jia-Wei<sup>1)2)3)</sup>  
 Shi Dong-Xia<sup>1)2)3)†</sup> Zhang Guang-Yu<sup>1)2)3)4)‡</sup>

1) (CAS Key Laboratory of Nanoscale Physics and Devices, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Beijing Key Laboratory for Nanomaterials and Nanodevices, Beijing 100190, China)

4) (Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100190, China)

( Received 18 April 2018; revised manuscript received 12 May 2018 )

## Abstract

As an emerging two-dimensional (2D) material, monolayer molybdenum disulfide films show excellent electrical and optical properties and have aroused great interest due to their potential applications in electronics and optoelectronics. In this paper, we review our works about molybdenum disulfide films in the past few years. Chemical vapor deposition (CVD) is a convenient and low-cost method to synthesize 2D materials. By oxygen-assisted CVD, the wafer-scale highly-oriented monolayer molybdenum disulfide films and large single-crystal monolayer molybdenum disulfide on various substrates have been prepared epitaxially. Preparation of high-quality monolayer molybdenum disulfide films is the key to measure its intrinsic properties and realize its large-scale applications. Besides the preparation of high-quality materials, the optimizing of transfer technique and fabrication technique are of equal importance for improving the properties of electronic and optoelectronic devices. Water-assisted lossless transfer, patterned peeling, structural change and local phase transition of monolayer molybdenum disulfide films pave the way for preparing and optimizing the functionalized devices. For example, water-assisted transfer and patterned peeling provide methods of preparing molybdenum disulfide samples with clean surfaces and interfaces. Phase transition in the contact area of field-effect transistor reduces the contact resistance effectively, which improves the electrical performance. In addition, the heterojunctions of molybdenum disulfide and other 2D materials show novel electrical and optical properties. As for the functional devices, ultrashort-channel field-effect transistors, integrated flexible thin film transistors, and humidity sensor array have been realized with monolayer molybdenum disulfide films. A grain boundary widening technique is developed to fabricate graphene electrodes for ultrashort-channel monolayer molybdenum disulfide transistors. Field-effect transistors with channel lengths scaling down to  $\approx 4$  nm can be realized reliably and exhibit superior performances, such as the nearly Ohmic contacts and excellent immunity to short channel effects. Furthermore, monolayer molybdenum disulfide films show excellent electrical properties in the measurement of integrated flexible thin film transistors. Under a uniaxial strain of 1%, the performance of the device shows no obvious change, revealing not only the high quality of CVD-grown molybdenum disulfide films, but also the stabilities of these flexible thin film transistor devices. Molybdenum disulfide humidity sensor array for noncontact sensation also shows high sensitivity and stability. Mobility and on/off ratio of the devices in the array decrease linearly with the relative humidity increasing, leading to a high sensitivity of more than  $10^4$ . The study of monolayer molybdenum disulfide films is universal and instructive for other 2D transition metal dichalcogenides.

**Keywords:** monolayer molybdenum disulfide, chemical vapor deposition, heterojunction, field-effect transistors

**PACS:** 81.15.Gh, 68.55.-a, 73.40.Qv, 73.61.-r

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180732

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51572289, 61734001), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFA0300904), the Key Research Program of Frontier Sciences, Chinese Academy of Sciences (Grant No. QYZDB-SSW-SLH004), and the Strategic Priority Research Program (B) of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDPB06).

† Corresponding author. E-mail: [dxshi@iphy.ac.cn](mailto:dxshi@iphy.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [gyzhang@iphy.ac.cn](mailto:gyzhang@iphy.ac.cn)