物理学报 Acta Physica Sinica



石墨烯封装单层二硫化钼的热稳定性研究

刘乐 汤建 王琴琴 时东霞 张广宇

Thermal stability of MoS₂ encapsulated by graphene

Liu Le Tang Jian Wang Qin-Qin Shi Dong-Xia Zhang Guang-Yu

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 67, 226501 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181255 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181255 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

聚噻吩单链量子热输运的第一性原理研究

First-principle study on quantum thermal transport in a polythiophene chain 物理学报.2018, 67(2): 026501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171198

聚乙烯单链量子热输运的同位素效应

Isotope effect on quantum thermal transport in a polyethylene chain 物理学报.2017, 66(11): 116501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.116501

碳纳米管包裹的硅纳米线复合结构的热稳定性研究

Thermal stability of compound stucture of silicon nanowire encapsulated in carbon nanotubes 物理学报.2016, 65(11): 116501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.116501

类金刚石薄膜在硅基底上的沉积及其热导率

Deposition and thermal conductivity of diamond-like carbon film on a silicon substrate 物理学报.2016, 65(9): 096501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096501

异质结碳纳米管的热整流效率

Thermal rectification of heterojunction nanotubes 物理学报.2015, 64(21): 216501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216501

石墨烯封装单层二硫化钼的热稳定性研究*

刘乐¹⁾²⁾ 汤建¹⁾²⁾ 王琴琴¹⁾²⁾ 时东霞^{1)2)†} 张广宇^{1)2)3)4)[‡]}

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

2) (中国科学院大学物理学院,北京 100190)

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6月28日收到;2018年9月27日收到修改稿)

将单层二硫化钼用石墨烯进行封装,构造了石墨烯和二硫化钼的范德瓦耳斯异质结构,并且分别在氩气 (Ar)和氢气 (H₂)氛围下,详细研究了被封装的二硫化钼的热稳定性.结果表明:在氩气氛围中,石墨烯封装 的二硫化钼在400—1000°C下一直保持稳定,而石墨烯和氧化硅上裸露的二硫化钼在1000°C时几乎全部 分解;在氢气氛围中,石墨烯封装的二硫化钼在400—1000°C下一直稳定存在,而石墨烯和氧化硅上裸露的 二硫化钼在800°C下已经完全分解.综上可得,在氩气和氢气的氛围下,被石墨烯封装的二硫化钼的热稳定 性得到了显著的提高.该研究通过用石墨烯将单层的二硫化钼进行封装以提高其热稳定性,在未来以单层二 硫化钼作为基础材料的电子器件中,可以保证其在高温下能够正常工作.该研究也为提高其他二维材料的热稳定 稳定性提供了一种可行的方法和思路.

关键词: 二硫化钼, 热稳定性, 拉曼光谱, 石墨烯 **PACS:** 65.80.-g, 68.60.Dv, 78.30.-j, 81.05.ue

DOI: 10.7498/aps.67.20181255

1引言

块体的二硫化钼是一种层状材料,和石墨烯类 似,可以通过机械剥离的方法从块体材料中得到单 层二硫化钼^[1].研究表明,单层二硫化钼的能带结 构与其块体材料显著不同,在层数减少到单层的过 程中,会发生间接带隙向直接带隙的转变^[2].单层 二硫化钼的禁带宽度在1.9 eV 左右,处在可见光波 段范围内,实验上常用其来研究激子效应^[3].并且 这种材料的自旋轨道耦合效应十分显著,由此带 来的谷极化现象也引起了研究人员的广泛关注^[4]. 作为一个典型的半导体材料,二硫化钼在场效应 管^[5]、光探测器等^[6]方面的应用十分广泛.将二硫 化钼作为沟道材料去构建场效应晶体管在国际上 已经有不少研究,这种场效应管的迁移率理论上 能够达到200 cm²/(V·s)^[5],并且人们还发现二硫 化钼做沟道的场效应管可以有效地避免短沟道效 应^[7],使得晶体管的尺寸能够进一步减小.

对于器件应用而言,材料的热稳定性是一个十 分重要的指标.在器件运行时,电流通过电阻会产 生大量的热量,导致器件的温度急剧上升.同时周 围的环境也会不可避免地影响到器件的使用,因 此以二硫化钼为基础的器件的热效应就要被考虑 进来.目前,相关研究集中在二硫化钼的热导率方 面,目的是通过增加二硫化钼的热导率来加快向周 围环境的散热,以用于器件的降温^[8,9].有研究表 明在石墨烯-二硫化钼-石墨烯范德瓦耳斯异质结

* 国家自然科学基金 (批准号: 51572289, 61734001) 和中国科学院 (批准号: QYZDB-SSW-SLH004, 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

^{© 2018} 中国物理学会 Chinese Physical Society

中^[9], 二硫化钼的热导率得到了显著提高, 有利于 以二硫化钼为基础的器件在高强度工作时的快速 散热. 然而, 仅依靠热导率的提高是不够的, 还要 增加二硫化钼在高温下的热稳定性, 才能使器件长 期工作在高温环境下. 目前有很多文章分别报道了 石墨烯^[10-12]、二硫化钼等^[13,14]其他二维材料的 热稳定性, 但却没有关于由石墨烯封装的二硫化钼 的热稳定性. 本文从这个角度考虑, 分别在氩气和 氢气氛围下, 系统研究了石墨烯封装的单层二硫化 钼的的热稳定性.

2 实验过程

图1(a)所示为单层二硫化钼被上下两层石 墨烯夹在中间(封装)形成的三明治结构——石墨 烯/二硫化钼/石墨烯范德瓦耳斯异质结的示意图. 具体的实验方法如下.



图1 石墨烯/二硫化钼/石墨烯范德瓦耳斯异质结 (a) 异 质结的示意图; (b) 石墨烯封装的二硫化钼的光学显微镜 图像, ①代表氧化硅/二硫化钼结构, ②代表二硫化钼/石 墨烯结构, 处在黑线区域内, ③石墨烯/二硫化钼/石墨烯 结构, 处在红线区域内, ④ 为石墨烯/二硫化钼结构, 处在 黄线区域内 (注: xx/xx/xx 是按照从最底层到最顶层的 顺序安排的)

Fig. 1. Van der Waals heterojunction of Graphene/ $MoS_2/graphene$: (a) Schematic of heterojunction; (b) optical microscope images of MoS_2 encapsulated by graphene, as mark in the picture, ① represents SiO_2/MoS_2 structures, ② represents $MoS_2/graphene$ structures, in the black line area, ③ represents graphene/ $MoS_2/graphene$ structures, in the red line area, ④ represents graphene/ MoS_2 structures, in the yellow line area (xx/xx/xx is arranged from the bottom to the top). 首先采用机械剥离法将天然石墨剥离到干净 的氧化硅表面,并进行低温退火处理,去除表面的 残留,使表面干净.接下来采用氢氧化钾辅助的 湿法转移的方法^[15,16],将采用化学气相沉积系统 在蓝宝石衬底上外延的高质量单层二硫化钼^[17,18] 转移到处理干净的石墨烯表面,再进行一次低温 退火,去掉表面残留和界面之间的气泡等.然后 再转移一层石墨烯到石墨烯/二硫化钼异质结的表 面,如此便得到了被石墨烯封装的二硫化钼样品. 图1(b)是石墨烯封装的二硫化钼的光学显微镜图 像,图中也分别标出了氧化硅和石墨烯表面裸露的 二硫化钼和氧化硅表面被石墨烯覆盖的二硫化钼 样品的区域.

将转移方法得到的石墨烯/二硫化钼/石墨烯 异质结样品分别置于氩气和氢气的氛围中,对其 进行热退火处理.结合光学显微镜、原子力显微镜 (AFM)和拉曼光谱仪对热退火处理后的样品进行 形貌和结构表征,对不同热退火温度下石墨烯封装 的二硫化钼样品的热稳定性进行研究.同时,也对 氧化硅和石墨烯表面裸露的二硫化钼与氧化硅表 面被石墨烯覆盖的二硫化钼样品的区域进行对照 分析.样品退火处理条件:分别在400,600,800, 1000,1100 °C退火2 h,其中氩气氛围下,系统的 压强稳定在0.66 Torr,氢气氛围下系统的压强稳定 在0.11 Torr.

3 实验结果与分析

首先讨论在氩气氛围中的退火情况.从光学 显微镜和原子力显微镜的表征结果发现,在400, 600,800°C三个温度退火后的样品表面均出现了 一些裂痕和空洞.从前期的工作可知,这是由于 退火过程中石墨烯和二硫化钼的热膨胀系数不同 所造成的^[19,20].石墨烯为负温度系数,晶格常数 是2.45Å;而二硫化钼为正温度系数,晶格常数 是2.45Å;而二硫化钼为正温度系数,晶格常数 是3.17Å.在升温过程中,界面处存在着由晶格膨胀 率不同导致的层内应力,而这种应力的不匹配会造 成最上层石墨烯表面出现裂缝或者空洞.与此同 时,实验上发现在400—800°C之间,无论是在氧 化硅上和石墨烯上裸露的二硫化钼,或被石墨烯封 装的二硫化钼都是稳定存在的.继续在1000°C下 进行退火,发现样品的各个区域发生了明显变化. 如图2所示,这是经过1000°C退火后各个区域的 光学照片和AFM图像. 从图2(b)可以看出,氧化 硅上的二硫化钼在高温下分解成密度均匀的颗粒 状物质,石墨烯上的二硫化钼在高温下也几乎都分 解为颗粒状物质,但两者的颗粒大小和密度有所 不同.而图2(c)被石墨烯封装的二硫化钼的AFM 图像和400—800°C退火后的AFM图像基本一致, 样品并未发生变化.从AFM形貌图中得到的信息来判断,被石墨烯封装的二硫化钼在1000°C时 依旧可以稳定存在,并未发现有任何分解的迹象; 但是在1000°C时,氧化硅和石墨烯表面裸露的二 硫化钼已经无法继续保持稳定,已分解为颗粒状物质.



图 2 在氩气氛围中 1000°C 热退火处理的结果 (a) 1000°C 退火后的光学显微镜照片, ①代表氧化硅/二硫化钼结构; ②代表二 硫化钼/石墨烯结构, 处在黑线区域内; ③石墨烯/二硫化钼/石墨烯结构, 处在红线区域内; ④为石墨烯/二硫化钼结构, 处在黄线区 域内; (b), (c) 分别对照 (a) 图中两个区域的 AFM 形貌图像

Fig. 2. The result of a thermal annealing treatment in an argon atmosphere at 1000 °C: (a) Optical microscope images after annealing at 1000 °C, O represents SiO₂/MoS₂ structures, O represents MoS₂/graphene structures, in the black line area, O represents graphene/MoS₂/graphene structures, in the red line area, O represents graphene/MoS₂ structures, in the yellow line area; (b), (c) are the AFM topographic images of two regions in (a).

为了进一步验证被封装的二硫化钼的稳定性, 我们采用拉曼光谱仪对退火后的样品进行了结构 表征,如图3所示.

整个谱中强度最高的峰520 cm⁻¹ 是二氧化硅 的振动峰;位于350 cm⁻¹和405 cm⁻¹附近的分别 是二硫化钼的E_{2g}和A_{1g}振动峰;位于1350,1600 和2700 cm⁻¹左右的分别是石墨烯的D, G和2D 振动峰. 从图3(a)中发现,在400—1000°C范围 内,石墨烯封装的二硫化钼的拉曼峰并未发生明 显移动. 但是和氧化硅上的二硫化钼相比, 石墨烯 封装的二硫化钼的 A1g 峰从 402.87 cm⁻¹ 移动到了 406.54 cm⁻¹, 峰位向右偏移了3.67 cm⁻¹, 而 E_{2g} 峰并未发生移动. 根据文献 [21] 可知 A1g 代表垂直 于二维平面方向的声子振动模式, E2g 峰代表平面 内声子的振动模式.因此从图中可以得出,当二硫 化钼用石墨烯进行封装之后, 单层二硫化钼的 A1g 峰得到了加强,这显然说明石墨烯和二硫化钼之间 存在着层间耦合,并因此导致二硫化钼垂直于平面 方向的声子振动模式的加强. 从图3(b)中可以看 出,经过1000°C退火后,氧化硅上裸露的二硫化 钼拉曼峰完全消失,石墨烯上裸露的二硫化钼拉曼

峰还有信号,但与石墨烯封装的二硫化钼拉曼峰相 比较而言信号极弱.结合AFM图像可知,这两种 情况下二硫化钼都分解为颗粒状物质,但从拉曼光 谱来看,石墨烯上裸露的二硫化钼比氧化硅上裸露 的二硫化钼要更加稳定一些. 这是因为基底不同导 致二硫化钼的热稳定性也发生了变化. 进一步对 比石墨烯/二硫化钼和氧化硅/二硫化钼/石墨烯结 构的 A1g 峰, 发现相较于氧化硅上裸露的二硫化钼 的峰位,也向右偏移了约3 cm⁻¹,由此可见石墨烯 和二硫化钼之间的层间耦合与两种材料的堆叠顺 序无关,都使得二硫化钼垂直于平面方向的声子振 动模式得到了加强. 图3(c)和图3(d)分别对比了 400—1000°C范围内氧化硅和石墨烯上裸露的二 硫化钼的拉曼峰变化情况,发现裸露在外面的二硫 化钼在800°C时仍可以稳定存在,最高耐受温度 不超过1000°C. 综上所述, 在氩气氛围中, 被石墨 烯封装的二硫化钼在400—1000°C范围内都可以 稳定存在, 而氧化硅和石墨烯上裸露的二硫化钼在 1000°C时已经无法稳定存在,几乎全部分解为颗 粒状物质.



图 3 Ar 氛围中退火处理后样品的拉曼光谱 (a) 不同退火温度处理后石墨烯/二硫化钼/石墨烯 (G/MoS₂/G) 的拉曼峰和 氧化硅/二硫化钼 (SiO₂/MoS₂) 拉曼峰的对比; (b) 1000 °C 退火处理后, 氧化硅/二硫化钼 (SiO₂/MoS₂)、石墨烯/二硫化钼 (G/MoS₂)、二硫化钼/石墨烯 (MoS₂/G)、石墨烯/二硫化钼/石墨烯 (G/MoS₂/G) 的拉曼峰比较; (c) 不同退火温度处理后石墨 烯/二硫化钼 (G/MoS₂) 拉曼峰的变化; (d) 不同退火温度处理后氧化硅/二硫化钼 (SiO₂/MoS₂) 的拉曼峰的变化 Fig. 3. Raman spectra of annealed samples in Ar atmosphere: (a) Comparison of the Raman peaks of G/MoS₂/G and SiO₂/MoS₂ after treatment at different annealing temperatures; (b) comparison of the Raman peaks of SiO₂/MoS₂, G/MoS₂ and G/MoS₂/G after treatment at 1000 °C; (c) changes of the Raman peaks of G/MoS₂ after different annealing temperatures; (b) comparison of the Raman peaks of SiO₂/MoS₂ after different annealing temperatures; (b) comparison of the Raman peaks of SiO₂/MoS₂ after different annealing temperatures; (b) comparison of the Raman peaks of SiO₂/MoS₂ after different annealing temperatures; (c) changes of the Raman peaks of G/MoS₂ after different annealing temperatures; (b) comparison of the Raman peaks of SiO₂/MoS₂ after different annealing temperatures; (c) changes of the Raman peaks of G/MoS₂ after different annealing temperatures; (c) changes of the Raman peaks of G/MoS₂ after different annealing temperatures; (c) changes of the Raman peaks of G/MoS₂ after different annealing temperatures; (c) changes of the Raman peaks of G/MoS₂ after different annealing temperatures; (c) changes of the Raman peaks of G/MoS₂ after different annealing temperatures; (c) changes of the Raman peaks of G/MoS₂ after different annealing temperatures; (c) changes of the Raman peaks of G/MoS₂ after different annealing temperatures; (c) changes of the Raman peaks of G/MoS₂ after different annealing temperatures; (c) changes of the Raman peaks of G/MoS₂ after different annealing temperatures; (c) changes of the Raman peaks of G/MoS₂ after different annealing temperatures; (c) changes of the Raman peaks of G/MoS₂ after different annealing temperatures; (c) changes

atures; (d) changes of the Raman peaks of SiO₂/MoS₂ after different annealing temperatures.

进一步讨论氢气氛围中的退火情况.根据光 学显微镜得到的结果分析,在400—600°C内,石 墨烯表面出现了许多空洞,并且有些区域的石墨烯 已经分解,这和氩气中退火的结果类似,都是由于 石墨烯和二硫化钼热膨胀系数不同,从而在升温时 应力释放导致空洞的形成.另外在氢气氛围中,高 温下石墨烯会与氢气发生反应从而导致部分石墨 烯分解.同时实验上发现在这个温度区间内,各区 域的二硫化钼都可以稳定存在.800°C退火2h之 后,经过光学显微镜下以及原子力显微镜扫图观 察,如图4(c)所示,氧化硅和石墨烯上裸露的二硫 化钼都分解为颗粒状物质,但在石墨烯封装的区 域,二硫化钼依旧稳定存在.1000°C退火2h之后, 从原子力显微镜扫图观察发现(图4(d)),氧化硅和 石墨烯上裸露的二硫化钼区域变为更加密集的颗 粒状物质,这和之前氩气氛围中1000°C退火的情况几乎一致.同时,石墨烯封装的二硫化钼依旧稳定存在.

通过拉曼光谱的进一步研究,也可以得到相同的结论.如图5(a)所示,在400—1000°C之间氢气中退火处理后,石墨烯封装的二硫化钼的拉曼峰都未发生明显移动.与氧化硅上的二硫化钼的拉曼峰都未发生明显移动.与氧化硅上的二硫化钼相比较,发现A_{1g}峰从402.87 cm⁻¹移动到406.37 cm⁻¹,向右位移了3.50 cm⁻¹.说明确实是由于石墨烯和二硫化钼的层间耦合导致的二硫化钼A_{1g}声子的振动模式加强.图5(b)比较了800°C退火后,样品各个区域拉曼峰的变化情况.观察发现氧化硅和石墨烯上裸露的二硫化钼拉曼峰完全消失,结合AFM形貌图像,可知此时二硫化钼分解为颗粒状物质.图5(c)和图5(d)分别展示了石墨烯和氧化

硅上裸露的二硫化钼拉曼峰随温度的变化,发现裸露在外面的二硫化钼在600°C时仍可以稳定存在,但最高耐受温度不超过800°C.综上可得,在氢气氛围中,被石墨烯封装的二硫化钼在400—1000°C

范围内都可以稳定存在,而氧化硅和石墨烯上裸露的二硫化钼在800°C时就已经完全分解,由此可见石墨烯封装的二硫化钼的热稳定性确实得到了极大的提高.



图 4 在 H₂ 氛围中退火 800 °C 和 1000 °C 的结果 (a), (b) 分别是 800 °C 和 1000 °C 退火后的光学显微镜图片, ① 代表氧化 硅/二硫化钼结构, ②代表二硫化钼/石墨烯结构, 处在黑线区域内, ③石墨烯/二硫化钼/石墨烯结构, 处在红线区域内; (c), (d) 分 别是 800 °C 和 1000 °C 退火后原子力显微镜扫描的样品各区域的形貌图像

Fig. 4. The result of a thermal annealing treatment in an hydrogen atmosphere at 800 °C and 1000 °C: (a), (b) Are the optical microscope images after annealing at 800 °C and 1000 °C respectively, ① represents SiO₂/MoS₂ structures, ② represents MoS₂/graphene structures, in the black line area, ③ represents graphene/MoS₂/graphene structures, in the red line area; (c), (d) are the AFM topographic images after annealing at 800 °C and 1000 °C respectively.



图 5 H₂ 氛围中样品退火处理后的拉曼光谱 (a)不同温度下石墨烯/二硫化钼/石墨烯的拉曼峰和氧化硅/二硫化钼拉曼峰的对比; (b) 800 °C下,氧化硅/二硫化钼、石墨烯/二硫化钼、二硫化钼/石墨烯、石墨烯/二硫化钼/石墨烯的拉曼峰比较; (c)不同温度下石 墨烯/二硫化钼拉曼峰的变化; (d)不同温度下氧化硅/二硫化钼拉曼峰的变化

Fig. 5. Raman spectra of annealed samples in H₂ atmosphere: (a) Comparison of the Raman peaks of $G/MoS_2/G$ and SiO_2/MoS_2 after treatment at different annealing temperatures; (b) comparison of the Raman peaks of SiO_2/MoS_2 , G/MoS_2 and $G/MoS_2/G$ after treatment at 800 °C; (c) changes of the Raman peaks of G/MoS_2 after different annealing temperatures; (d) changes of the Raman peaks of SiO_2/MoS_2 after different annealing temperatures; (d) changes of the Raman peaks of SiO_2/MoS_2 after different annealing temperatures.

4 讨 论

下面从解离能的角度对二硫化钼的热稳定性 进行定性的分析. 解离能是指体系解离所需要的能 量,体系的解离能越大,体系就越不容易发生解离, 所以也就越稳定. 对于本实验构造的体系,未封装 二硫化钼主要是依靠层内的化学键以及与基底的 范德瓦耳斯作用相互连接. 而封装的二硫化钼除了 上述的结合力以外,还有上层石墨烯的范德瓦耳斯 作用. 对于石墨烯/二硫化钼体系(二氧化硅/二硫 化钼体系):

$E_{\rm d}^1 = E_{\rm MoS_2} + E_{\rm g/SiO_2},$

其中 E_d^1 代表在石墨烯/二硫化钼 (氧化硅/二硫化 钼)体系中,二硫化钼分解所需要的能量, E_{MoS_2} 代表二硫化钼分解时断裂层内化学键所需要的能 量, E_{g/SiO_2} 代表二硫化钼分解时克服层间和石墨 烯 (氧化硅)的范德瓦耳斯作用所需的能量.从氩气 氛围下的实验结果来看,在1000°C时,氧化硅上 的二硫化钼完全分解,但石墨烯上的二硫化钼并未 完全分解.所以可推断石墨烯与二硫化钼之间的相 互作用要强于氧化硅与二硫化钼之间的相互作用, 同时也说明了前者的解离能要高于后者.从这个角 度来看,前者比后者更加稳定.

而对于石墨烯/二硫化钼/石墨烯(氧化硅/二 硫化钼/石墨烯)体系,有

 $E_{\rm d}^2 = E_{\rm MoS_2} + E_{\rm g/SiO_2}^{\rm down} + E_{\rm g}^{\rm up},$

其中 E_d^2 代表在石墨烯/二硫化钼/石墨烯 (氧化 硅/二硫化钼/石墨烯)体系中,二硫化钼分解所 需要的能量; E_{MoS_2} 代表二硫化钼分解时断裂层内 化学键所需要的能量; E_{g/SiO_2}^{down} 和 E_g^{up} 代表二硫化 钼分解时克服层间和石墨烯 (氧化硅)的范德瓦耳 斯作用所需的能量.显然, E_d^2 大于 E_d^1 .被封装的 二硫化钼和上层石墨烯之间的范德瓦耳斯作用进 一步提高了二硫化钼分解所需要的能量,使得此时 二硫化钼分解不仅需要层内的化学键断裂,还要排 斥上下两层的范德瓦耳斯作用.由此可见,被封装 二硫化钼的热稳定性得到了显著提高.

同时,由于石墨烯封装二硫化钼可以隔绝二硫 化钼与周围环境的接触,使得二硫化钼难以和周围 的氢气、少量的氧气发生反应,进一步提高了被封 装二硫化钼的热稳定性.有文献也指出,真空度不 够高的情况下,氧气是能够参与化学反应的^[13].此 外, 二硫化钼的分解一般是在缺陷以及边界处开始 的, 而对于石墨烯/二硫化钼/石墨烯体系, 上层的 石墨烯会把二硫化钼的缺陷位置以及边界处覆盖, 使得中间的二硫化钼很难发生分解, 这也在一定程 度上提高了被封装二硫化钼的热稳定性.

裸露的二硫化钼除了和周围的氢气、氧气发生 反应之外,在高温环境下还有可能直接升华,而被 石墨烯封装的二硫化钼完全隔绝了与外界的物质 交换,因此不会因为升华而导致二硫化钼的分解, 这显著提高了高温环境下被封装二硫化钼的热稳 定性.

在本研究中,裸露的二硫化钼在氩气氛围中比 在氢气氛围中的耐受温度高.究其原因,是由于在 氢气氛围下,裸露的二硫化钼和氢气充分接触,这 使得其更容易发生反应进而分解.而在氩气氛围 下,裸露的二硫化钼只能和少量的氧气发生反应, 这大大提高了氩气氛围下二硫化钼的稳定性,使其 在1000°C时才完全分解.进一步的研究发现,当 继续升温到1100°C退火2h之后,无论是在氩气 还是氢气氛围中,位于上层的石墨烯都无法稳定存 在,同时被封装的二硫化钼也全部分解.这是由于 在高温下,石墨烯与系统中的少量氧气发生反应导 致石墨烯完全分解,进一步使得被封装的二硫化钼 也直接接触到周围环境气氛,最终导致二硫化钼也 完全分解.

综上,我们详细研究了由石墨烯封装的二硫 化钼在惰性气氛氩气(Ar)和还原性气氛氢气(H₂) 氛围中的热稳定性,证明了石墨烯封装可以显著 地提高二硫化钼的热稳定性. 本文研究结果可以 推广到该体系在氮气和氮氧混合气体氛围中的情 况. 由于氮气对于石墨烯也是惰性气体, 可以推断 出,被石墨烯封装的二硫化钼在氮气氛围中同样可 以在1000°C下一直稳定存在.在氮氧混合气体氛 围里,由于氧气在500°C开始和单层石墨烯发生 反应,600°C时和双层石墨烯发生反应^[11],对于 单层石墨烯封装的体系,该系统的稳定存在不会超 过500°C. 如果要进一步提高氧气气氛下该体系的 热稳定性,可以使用少层石墨烯对二硫化钼进行封 装. 电子器件在实际应用中暴露在空气里, 环境氛 围主要是氮、氧以及水和其他杂质. 由于石墨烯的 高化学稳定性和热稳定性,石墨烯封装的二硫化钼 器件隔绝了环境对二硫化钼的影响,可以大大提高 器件的耐受性和热稳定性.

5 结 论

我们提出了一种采用石墨烯封装以提高二硫 化钼热稳定性的方法. 在氩气和氢气氛围中, 对石 墨烯封装的二硫化钼在不同温度下退火处理,并采 用原子力显微镜和拉曼光谱对其形貌和结构进行 了系统研究. 通过对石墨烯封装的二硫化钼和裸露 的二硫化钼进行对照比较,发现石墨烯封装的二硫 化钼在氩气和氢气氛围中均可以耐受1000°C的高 温;而在氩气中裸露的二硫化钼1000°C时几乎全 部分解,在氢气氛围中800°C下就已经完全分解. 另外对石墨烯封装二硫化钼的高温耐受机理也进 行了定性的分析. 综上所述, 由石墨烯封装的二硫 化钼的热稳定性得到了显著提高, 这在未来以单层 二硫化钼为基础材料的器件应用中可以有效地提 高器件在高温下的工作寿命. 本文通过石墨烯封装 二硫化钼来提高其热稳定性可以推广到其他的二 维材料,为二维材料热稳定性的增强提供了一种可 行的操作手段,对二维材料在未来半导体行业向低 维材料的发展提供了基础.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *PNAS* 102 10451
- [2] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 Phys. Rev. Lett. 105 136805
- [3] Ugeda M M, Bradley A J, Shi S F, Felipe H, Zhang Y, Qiu D Y, Ruan W, Mo S K, Hussain Z, Shen Z X, Wang F, Louie S G, Crommie M F 2014 Nat. Mater. 13 1091
- [4] Mak K F, He K, Shan J, Heinz T F 2012 Nat. Nanotech.
 7 494

- [5] Yoon Y, Ganapathi K, Salahuddin S 2011 Nano Lett. 11 3768
- [6] Tian H, Chin M L, Najmaei S, Guo Q, Xia F, Wang H, Dubey M 2016 Nano Res. 9 1543
- [7] 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
- [8] Ding Z, Pei Q X, Jiang J W, Huang W, Zhang Y W 2016 Carbon 96 888
- [9] Srinivasan S, Balasubramanian G 2018 Langmuir 34 3326
- [10] Galashev A E E, Rakhmanova O R 2014 Phys. -Usp. 57 970
- [11] Nan H Y, Ni Z H, Wang J, Zafar Z, Shi Z X, Wang Y Y 2013 J. Raman Spectrosc. 44 1018
- [12] Campos-Delgado J, Kim Y A, Hayashi T, Morelos-Gómez A, Hofmann M, Muramatsu H, Endo M, Terrones H, Shull R D, Dresselhaus M S, Terrones M 2009 *Chem. Phys. Lett.* **469** 177
- [13] Wang X W, Fan W, Fan Z W, Dai W Y, Zhu K L, Hong S Z, Sun Y F, Wu J Q, Liu K 2018 *Nanoscale* 10 3540
- [14] Niakan H, Zhang C, Hu Y, Szpunar J A, Yang Q 2014 Thin Solid Films 562 244
- [15] 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 2012 Nano lett. 12 1538
- [16] 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
- [17] 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
- [18] Yu H, Liao M Z, Zhao W J, Liu G D, Zhou X J, Wei Z, Xu X Z, Liu K H, Hu Z H, Deng K, Zhou S Y, Shi J A, Gu L, Shen C, Zhang T T, Du L J, Xie L, Zhu J Q, Chen W, Yang R, Shi D X, Zhang G Y 2017 ACS Nano 11 12001
- [19] Sevik C 2014 Phys. Rev. B 89 035422
- [20] Anees P, Valsakumar M C, Panigrahi B K 2017 Phys. Chem. Chem. Phys. 19 10518
- [21] 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

Thermal stability of MoS_2 encapsulated by graphene^{*}

Liu Le¹⁾²⁾ Tang Jian¹⁾²⁾ Wang Qin-Qin¹⁾²⁾ Shi Dong-Xia^{1)2)†} Zhang Guang-Yu^{1)2)3)4)[‡]}

 (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (School of Physics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

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

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

(Received 28 June 2018; revised manuscript received 27 September 2018)

Abstract

Monolayer molybdenum disulfide (MoS_2), a semiconductor material with direct band gap, is considered to be an important fundamental material for the future development of the semiconductor industry. In order to apply the material to semiconductor devices, we have to investigate the electrical, optical and thermal properties of MoS_2 . People have always been concerning about the electrical and optical properties, but pay little attention to the thermal properties of MoS₂, especially thermal stability. It is well known that semiconductor device generates a lot of heat when it works, sometimes even running in high temperature environment. The above conditions all require the material which has good thermal stability. So we focus on how to improve the thermal stability of MoS_2 . In this paper, we report the construction of the van der Waals heterostructures of graphene and MoS₂ by encapsulating monolayer MoS₂ with graphene, and dissect the thermal stability of encapsulated MoS_2 in argon (Ar) and hydrogen (H₂) atmosphere respectively. The results show that in Ar atmosphere, MoS_2 encapsulated by graphene keeps stable when the temperature increases to 1000 °C, while the exposed MoS_2 is decomposed almost completely at 1000 °C. In H₂ atmosphere, MoS_2 encapsulated by graphene keeps stable when the temperature increases to 1000 $^{\circ}$ C, but the exposed MoS₂ is decomposed completely at 800 $^{\circ}$ C. In conclusion, the thermal stability of MoS_2 encapsulated by graphene can be improved significantly. We analyze the reason why MoS_2 encapsulated by graphene gains good thermal stability. Firstly, the covered graphene provides additional van der Waals forces, which increases the decomposition energy of MoS₂, making it more stable at high temperature environment. Secondly, graphene separates MoS_2 from the external environment, preventing MoS_2 from contacting and reacting with external gas, which greatly improves the thermal stability of MoS_2 at high temperature environment. Meanwhile, graphene covers the active defect site on MoS_2 , making it difficult to react at defects. In summary, the monolayer MoS_2 devices can work normally at high temperature when MoS_2 is encapsulated by graphene. In addition, our work also provides a feasible approach to improving the thermal stability of other two-dimensional materials.

Keywords: molybdenum disulfide, thermal stability, Raman spectra, graphene PACS: 65.80.-g, 68.60.Dv, 78.30.-j, 81.05.ue DOI: 10.7498/aps.67.20181255

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51572289, 61734001) and Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. QYZDB-SSW-SLH004, XDPB06).

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

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