

前沿领域综述

二维辉钼材料及器件研究进展

赖占平[†]

(中国电子科技集团公司第四十六研究所, 天津 300220)

(2012 年 7 月 27 日收到; 2012 年 10 月 11 日收到修改稿)

经过几十年的发展, 集成电路的特征尺寸将在 10—15 年内达到其物理极限, 替代材料的研究迫在眉睫. 石墨烯曾被寄予厚望, 但由于其缺乏带隙限制了在数字电路领域的应用. 近年来, 单层及多层辉钼材料由于具有优异的半导体性能, 有可能超过石墨烯成为硅的替代者而引起了微纳电子领域的广泛关注. 本文对近二年国际上辉钼半导体器件研制、辉钼半导体材料的性能表征及制备方法研究等方面的进展进行了综述, 并对大面积单层材料的研制提出了值得关注的方向.

关键词: MoS₂, 辉钼材料, 纳米材料, 集成电路**PACS:** 68.55.ag, 68.18.-g, 85.40.-e**DOI:** 10.7498/aps.62.056801

1 引言

当今社会全面进入信息时代, 信息社会的基础支撑是以大规模集成电路为代表的各种电子元器件. 到目前为止, 集成电路的发展依赖于硅微电子技术的进步, 遵循所谓“摩尔定律”, 即每 18 个月, 集成电路的集成度提高一倍, 性能也因此提高一倍. 遵循“摩尔定律”, 集成电路的集成度从上个世纪 70 年代的每只集成电路上集成 2000 多只晶体管增加到目前的 20 多亿只 (Inter Xeon E5 系列), 增加了 100 万倍. 众所周知, 集成度的提高是通过不断减小晶体管的尺寸实现的, 随着半导体技术的不断进步, 集成电路的特征尺寸——线宽从上个世纪 70 年代的 4 μm 左右缩小到目前的 22 nm, 只有当年的二百分之一. 随着线宽的不断缩小, 量子效应开始显现, 集成电路的发展日益受到限制^[1], 按照目前最乐观的估计, 集成路线宽将在 2025 年前后达到其物理极限 (6—7 nm), 而业界巨头 Intel 更悲观一些, 该公司早在 2009 年就宣称, 接下来的 10 年将是硅作为 CPU 核心材料的最后 10 年, Intel 最多只会再基于硅材料开发 3 代 CPU, 而后将会在 2017 年放弃硅材料, 推出第一款非硅微处理器. 所以, 寻找新的

发展途径迫在眉睫.

替代硅微电子继续推动信息时代的技术进步, 有二个基本途径, 一是寻找新的物理机制, 二是在保持基本相同的物理机制下寻找替代材料. 在新的物理机制方面, 半导体自旋电子学和光计算是近年来寄予较大希望的二个领域, 但经过了十几年乃至几十年的研究, 不论是二种机制所依赖的稀磁半导体材料和光子晶体材料还是在应用方面, 都还十分不成熟, 距离实用化还有相当长的路要走^[2,3]. 在寻找替代材料方面, 人们也开展了大量工作, 以砷化镓等 III-V 族化合物半导体材料制造的集成电路由于具有频率高、工作速度快的优势, 人们曾寄予了很大希望, 国内外投入了大量的人力物力开展研究, 也取得了一定的进展, 国外于上个世纪 90 年代研制出 30 万门阵列电路, 国内也研制出万门阵列, 在军用等一些高端领域获得了应用, 但在信息处理、存储等数字集成电路大规模应用的领域, 随着硅 CMOS 技术的飞速发展, 砷化镓集成电路在性价比方面没有体现出综合优势, 加上技术难度较大, 所以砷化镓数字集成电路的研究近十几年基本处于停滞状态. 近年来工业界开始尝试在硅衬底上外延生长砷化镓材料来制造大规模集成电路, 寄希望将砷化镓材料的优异性能与硅成熟的大规模集成

[†] 通讯作者. E-mail: lzp46@yahoo.com

技术相结合,但不论是高质量的材料生长,还是器件工艺的探索乃至成本的控制,都还需付出巨大的努力.

近年来二维纳米材料在微纳电子学领域的应用引起了人们较大的兴趣,石墨烯是其中的主要代表,其具有许多优异性能^[4-7],自2004年发现至今,人们投入了大量的人力物力进行研究,也取得了一些好的结果.但石墨烯取代硅制作大规模集成电路的一个突出问题是禁带问题.本征石墨烯在没有自旋轨道耦合作用下,由于受六重对称性的保护,电子能谱是无能隙的.当考虑自旋轨道耦合作用,它的能隙将会打开,但大小可忽略不计,仅约有 0.000001 eV ^[8].这样小的能隙,严格说就不是半导体材料,自然谈不上电路的制作.

为了解决这一问题,人们试图在石墨烯中“开辟”出禁带,开展了大量工作,研究出一些在石墨烯中引入能隙的方式,包括:利用对称性破缺场或相互作用等使朗道能级发生劈裂,在导带与价带之间引入能隙.这主要通过掺杂、外加电场、化学势场等方式在双层石墨烯中引入对称破缺,实现人工调制能隙^[9,10];利用量子限域效应和边缘效应,通过形成石墨烯纳米结构(如纳米带)引入能隙,可以实现对带隙宽度的调节^[11,12];利用基底作用诱导(如SiC基底上外延石墨烯)产生能隙,通过调节基底的作用程度可实现对能隙的调节^[13,14].在这些方向国际上近来取得了一些进展,采用石墨烯纳米带制作的场效应管也取得了一定的性能^[15,16].

采用这些技术虽然可以在石墨烯中“开辟”出禁带,但一方面增加了工艺复杂性,另一方面距离实用性还有相当大的距离,而且在产生禁带的同时也大幅度降低了本征石墨烯材料本身的性能.如加垂直电场方式可以在石墨烯中产生禁带,但研究发现^[9],产生 0.25 eV 的禁带就需要施加 100 V 的高电压,这在大规模集成电路使用中是不可想象的;又如通过形成纳米带在石墨烯中产生禁带^[11],当禁带宽度达到 0.15 eV 时,迁移率就大幅度减小到 $200\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 左右,而不论是 0.15 eV 还是 0.25 eV ,距离制作大规模集成电路的需要都还有一定的差距.所以国际上以IBM的林郁明博士为代表的诸多研究者认为:石墨烯恐怕无法在数字计算领域起到取代硅的作用.寻找新的替代材料迫在眉睫.

2 辉钼半导体材料的基本性质

辉钼材料是最近二年涌现出来的具有优异性质的另一种二维纳米材料,其不论是体材料还是单

层、多层薄层材料,都具有禁带,是天然的半导体,为其在微电子领域的发展奠定了较好的基础.

辉钼材料也称二硫化钼(MoS_2)属过渡金属硫化物,莫氏硬度 $1\text{--}1.5$,比重 $4.7\text{--}4.8$,分子量 160.07 ,介电常数 3.3 ,自然界储量居第 54 ,位适合大规模批量生产的需求.

MoS_2 材料属六方晶系^[17],有 3H 、 2H 、 2H_2 、 2T 四种晶形,常用的为 2H 晶形, MoS_2 材料具有典型的三明治结构,如图1,每个分子层包含二个六边形结构的S原子层,中间夹着一层Mo原子层,分子层内具有较强的共价键结合力,而分子层间则为较弱的范德华力,所以 MoS_2 材料很容易解理成薄层结构,甚至是单层结构,单层厚度 $6.5\text{ \AA}$,这一性质为其在微纳电子领域的应用奠定了较好的基础.

MoS_2 材料具有优异的半导体特性^[18],其体材料的能带结构为间接带隙,禁带宽度 1.29 eV ,近年来的研究发现,当 MoS_2 材料减薄到一定程度时,随着层数的减少,其禁带宽度增加,到单层材料时,禁带宽度增加到 1.90 eV ,同时,能带结构也变为直接带隙,如图2.这说明单层 MoS_2 材料不仅适合于制作微电子器件,也适合于制作光电子器件.

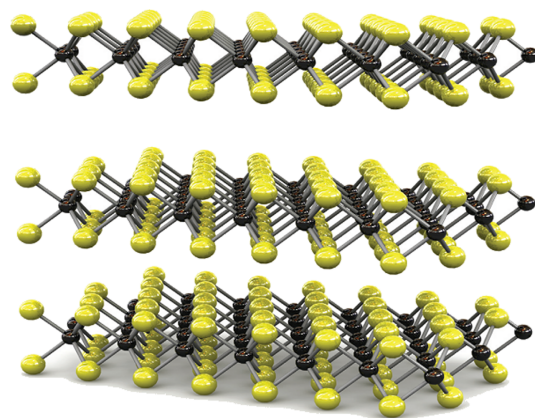


图1 MoS_2 分子结构图

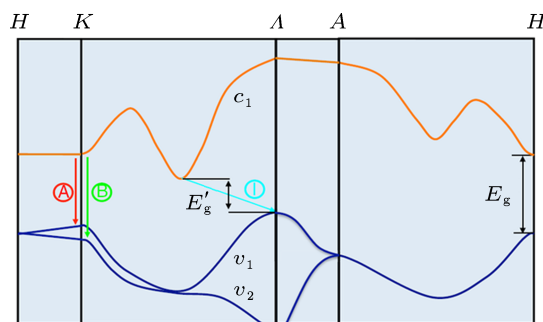


图2 MoS_2 材料能带结构图

3 辉钼半导体器件研制进展

鉴于薄层辉钼材料可能具有的较好的半导体性质,人们较早就开始尝试采用纳米辉钼材料研制电子器件,2007年美国马里兰大学的 Ayari 等^[19]研制出了世界第一支纳米 MoS₂ 晶体管,使用的 MoS₂ 材料厚度为 8—20 nm,之所以没有引起太多的注意,一方面可能当时石墨烯材料正如日中天,另一方面器件的电性能不理想,迁移率只有 10—50 cm²/V·s.

2011 年 1 月瑞士洛桑联邦理工学院 (EPFL) 纳米电子学与结构实验室 (LANES) 的 Kis 教授团队在《Nature · Nanotechnology》上发表了题为“Single-layer MoS₂ transistors”^[20]的论文,引起了较大的轰动,作者首次采用单层 MoS₂ 材料制作电子器件,如图 3,并通过采用氧化钨作为栅绝缘介质,大幅度改善了电学性能,迁移率达到 200 cm²/V·s,器件开关比大于 1×10^8 ,预示着 MoS₂ 材料将在微纳电子领域具有光明的前景.

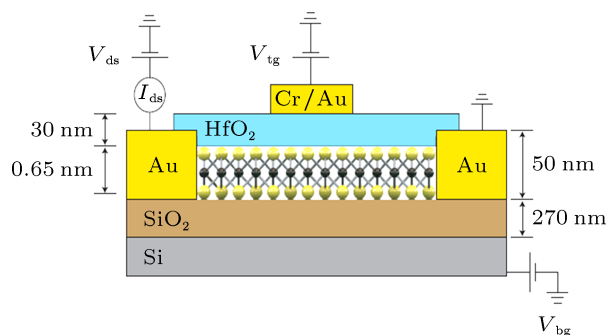


图 3 世界上第一只单层 MoS₂ 晶体管示意图

2011 年 11 月,该团队又报道了研制成功世界上第一只 MoS₂ 集成电路的成果,该项研究将两只 MoS₂ 晶体管集成在一起,实现了简单的“或非”逻辑运算^[21].

国际上其他机构也纷纷开展研究.南洋理工大学材料科学与工程学院的 Yin 等^[22]首次采用单层 MoS₂ 制作了光电晶体管,发现光电流的产生和湮没可以控制在 50 ms 之内,性能甚至优于石墨烯同类器件.

东京大学的 Zhang 等^[23]采用离子液体作为栅极绝缘体,使用 MoS₂ 材料研制成功双极型晶体管,空穴、电子导电,开关比均大于 10^2 ,实现了较高的空穴迁移率.

美国普渡大学的 Liu 等^[24]采用原子层沉积工艺制作 Al₂O₃ 做绝缘介质,使用 15 nm、23 层

MoS₂ 材料,研制成功双栅 MOSFET,迁移率达到 517 cm²/V·s.

在器件研制的同时,也对器件可靠性开展了研究,美国西北大学材料科学与工程系和国际纳米技术研究所的 Late 等^[25]研究了单层 MoS₂ 场效应晶体管中的回滞现象,认为 MoS₂ 吸收的水引进的俘获态是滞后现象的主要原因,光照也可以引起较大的滞后.

国内南京大学电子科学与工程学院的邱浩等^[26]采用二层 MoS₂ 材料研制成功背栅场效应晶体管,同时开展了氧气、水蒸气等环境因素对 MoS₂ 器件性能影响的研究.

MoS₂ 器件性能到底如何,美国加州大学伯克利分校的 Yoon 等^[27]2011 年 7 月在《Nano Letters》在一篇题为“‘How Good Can Monolayer MoS₂ Transistors Be?’”的论文中回答了这一问题,作者通过理论模拟计算指出,由于 MoS₂ 材料具有较低的态密度,因此其器件跨导理论上可以达到 4.4 mS/μm. 这是一个非常高的数值,比一般的 III-V 族化合物半导体材料还要高,意味着 MoS₂ 材料可以制作超高速电路;又由于 MoS₂ 材料具有较大的禁带宽度,计算出 MoS₂ 器件 $I_{\max}/I_{\min}$ 可以达到 10^{10} 以上,同时,MoS₂ 器件具有优异的短沟道行为 (DIBL ~ 10 mV/V, SS ~ 60 mV/decade),所以 MoS₂ 器件非常适合大规模集成;另外 MoS₂ 器件还具有低功耗、热和化学稳定性好、价格相对低廉的优点.

4 理论研究 with 性能表征

在理论研究方面,主要从基础理论出发,研究薄层 MoS₂ 材料的一些基本物理性能.丹麦技术大学物理系的 Kaasbjerg 等^[28]通过基于第一性原理的密度泛函理论计算了单层 MoS₂ 材料中的电子-声子相互作用,由计算的电子-声子耦合,推导出了单层 MoS₂ 材料中声学畸变势和光学畸变势,由此计算出了单层 MoS₂ 材料中由声子控制的迁移率为 410 cm²/V·s,但这一数值比文献 [24] 实验中获得的数据要小,证明计算还需进一步修正,论文同时对使用氧化钨做栅绝缘层提高沟道迁移率给出了解释,认为是氧化钨屏蔽了杂质散射实现的.

比利时勒文大学天文学与物理系的 Scalise 等^[29]使用第一性原理研究了应力对单层和双层 MoS₂ 材料能带结构的影响,发现随着 MoS₂ 材料中的应力增加,禁带宽度逐渐减小,8%的拉应力和

15%的压应力可使薄层 MoS_2 由半导体变为半金属, 2%应力可使单层 MoS_2 由直接带隙变为间接带隙, 这一现象为在 MoS_2 材料中实施能带工程提供了可能.

加拿大渥太华大学化学系的 Kadantsev 等^[30] 采用上述理论研究了单层 MoS_2 材料的电子结构, 发现单层 MoS_2 材料为 $K \rightarrow K$ 跃迁的直接带隙半导体. 这与光致发光研究对于单层 MoS_2 材料能带结构的判断相符.

在性能表征方面, 国外研究机构开展了大量的工作, 主要集中于薄层材料的层数表征和性能分析

上. 英国曼彻斯特大学的 Geim 等^[31]、瑞士洛桑联邦理工学院纳米电子学与结构实验室 Kis 教授团队^[32] 开展了薄层 MoS_2 材料的光学成像研究, 他们将薄层 MoS_2 材料放置在带有一定厚度氧化硅的硅衬底上, 通过成像衬度计算, 获得了得到最优成像质量的氧化硅的厚度, 通过光学显微镜观测到了清晰的单层和双、多层 MoS_2 材料的像, 为其他手段检测奠定了基础, 在此基础上, 采用原子力显微镜通过测定薄层 MoS_2 材料和衬底材料间的高度确定材料的层数. 如图 4.

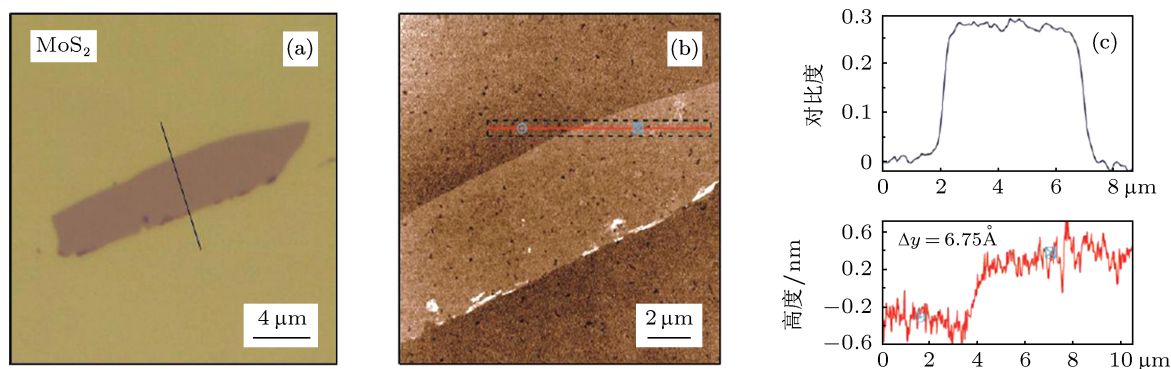


图4 薄层 MoS_2 材料 (a) 光学显微镜像; (b) AFM 像; (c) 光学显微镜衬度、AFM 测试数据

英国伦敦皇家学院的 Eda^[33]、美国加州大学伯克利分校的 Splendiani^[34] 等开展了薄层 MoS_2 材料的光致发光研究, 发现单层样品的发光效率比双层和多层样品高二个数量级以上, 验证了单层材料的直接带隙结构, 另外, 单层材料和二层、多层材料的光谱形态、波峰位置等也有较大不同, 单层样品在 1.9 eV 处具有单一发光峰, 半峰宽较窄, 只有约 50 meV, 而二层和多层材料均具有多重峰, 主发光峰也在 1.9 eV 附近, 但随着层数增加, 发生红移, 且不断展宽, 以上信息可以作为确定 MoS_2 材料层数和能带结构的依据. 如图 5.

南洋理工大学电机与电子工程学院的 Li^[35] 和美国哥伦比亚大学的 Lee 等^[36] 开展了薄层 MoS_2 材料的拉曼光谱研究, 发现在 MoS_2 材料存在的四个拉曼特征峰中, 薄层材料中只观察到 E_{2g}^1 、 A_{1g} 峰, 认为 E_{2g}^1 源自于分子层内硫原子相对于钼原子的振动, 而 A_{1g} 峰源自于硫原子沿 C 轴的相对运动. 实验发现, 薄层 MoS_2 材料拉曼光谱的发光频率、谱线宽度和光的强度都和材料的层数密切相关. 随着层数的增加, E_{2g}^1 峰的波数差增大, 而 A_{1g} 峰的波

数差变小, 同时, 分别采用 325 nm、488 nm、532 nm 激光作光源, 拉曼发光峰的频率位置保持不变, 这些现象可作为薄层 MoS_2 材料层数的判据. 如图 6.

印度科学学院物理系的 Chakraborty 等^[37] 从另外的角度研究了 MoS_2 的拉曼光谱, 实验发现, 随着薄层 MoS_2 材料中的电子浓度增加, A_{1g} 峰波数差变小、散射峰展宽, 而 E_{2g}^1 峰则对电子掺杂不敏感, 作者认为原因在于 A_{1g} 峰源于作用更强的电子-声子对, 这一实验现象可用于判定 MoS_2 材料的掺杂水平.

瑞士洛桑联邦理工学院纳米电子学与结构实验室的 Kis 教授团队还开展了薄层 MoS_2 材料的透射电镜研究^[38]. 分别采用高分辨率透射电镜 (HRTEM)、选择区域电子衍射 (SAED) 和纳米尺度电子衍射 (NED) 研究薄层 MoS_2 的微观形貌, 发现在单层 MoS_2 中存在褶皱, 这是继石墨烯之后第二次在二维材料中发现褶皱, 褶皱高度 6—10 Å, 作者认为褶皱的存在对材料的迁移率有较大的影响, 如果能消除褶皱还可以大幅度提高 MoS_2 材料的

迁移率.

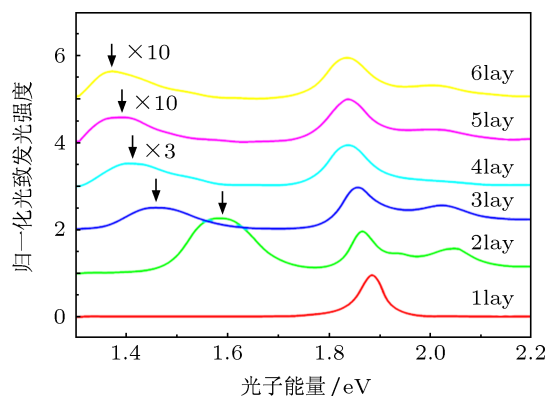


图5 薄层 MoS₂ 材料 PL 谱

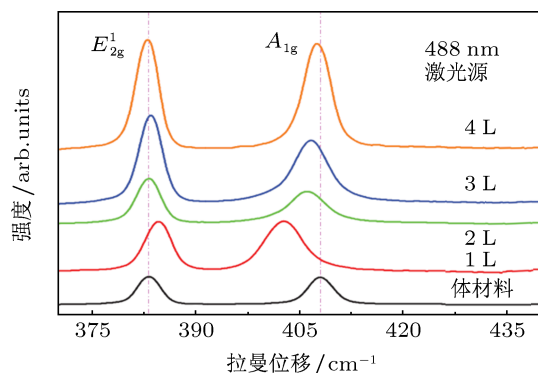


图6 薄层 MoS₂ 材料拉曼光谱

Kis 教授团队^[39]和荷兰代尔夫特理工大学的 Castellanos-Gomez 等^[40]分别研究了薄层 MoS₂ 材料的机械性能. Kis 团队使用转移技术将制备的薄层 MoS₂ 材料转移到带 550 nm 圆孔的衬底上, 通过原子力显微镜探针针对覆盖在圆孔上的薄层 MoS₂ 材料施压以测试材料的机械性能, 对于单层样品, 测得的弹性模量为 $180 \pm 60 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 杨氏模量为 $270 \pm 100 \text{ GPa}$, 断裂强度为 $15 \pm 3 \text{ Nm}^{-1}$ ($22 \pm 4 \text{ GPa}$); 对于双层样品, 弹性模量为 $260 \pm 70 \text{ Nm}^{-1}$, 杨氏模量为 $200 \pm 60 \text{ GPa}$, 断裂强度为 $28 \pm 8 \text{ Nm}^{-1}$ ($21 \pm 6 \text{ GPa}$). Castellanos-Gomez 等使用干法制备样品, 测试出 5—25 层材料的杨氏模量为 300 GPa. 这些数据与 Li^[41] 基于第一性原理计算预测的结果十分相符. 可以看出, 薄层 MoS₂ 材料的机械强度虽然不如石墨烯, 但也已经非常高了, 甚至比钢铁还高, 预示着这种二维材料具有很强的实际应用的可能性.

5 薄层 MoS₂ 材料研制

近年来, 针对薄层 MoS₂ 材料制备, 人们开展了大量研究, 开发出一些制备技术, 包括机械剥离、液相剥离、激光减薄、物理气相沉积、化学气相沉积、电化学法、氧化钼硫化、含有 S 和 Mo 原子的前驱体热分解等等, 取得了一些进展, 但每一种技术都有着较大的不足, 研究一种新的技术, 同时满足层数精确控制、材料质量优良且尺寸较大的需求, 尚需全球的科技工作者共同努力.

机械剥离技术是最早用于制备薄层二维材料的方法, 采用该技术, 英国曼彻斯特大学的 Geim 等于 2004 年成功制备出了单层石墨烯, 几乎与此同时, 也制备出了单层 MoS₂ 材料^[31], Geim 等采用的机械剥离法是直接将层状材料在其他硬的物理表面磨擦, 类似于在黑板上写字的方式. 后对该方法进行改进, 使用胶带辅助剥离, 效率和剥离质量有所提高. 目前, 机械剥离仍然是通常采用的比较有效的薄层 MoS₂ 材料制备方法. Kis 团队的世界第一支单层 MoS₂ 晶体管^[20]、第一支 MoS₂ 集成电路^[21]和南洋理工大学的世界第一支 MoS₂ 光电晶体管^[22]使用的 MoS₂ 材料均是采用这种技术制备. 但显而易见, 这种方法只能用于实验室早期研究, 不论是效率, 还是可靠性, 特别是晶体尺寸都完全无法满足工业化生产的要求.

荷兰代尔夫特理工大学纳米科学研究所的 Castellanos-Gomez 等^[42]研究了激光减薄法制备 MoS₂ 薄层材料. 首先用机械剥离法将体 MoS₂ 晶体剥离成厚度小于 12 nm (20 层) 左右的薄层, 然后激光减薄到单层. 采用的激光器波长 532 nm, 入射功率 10 mW, 步长 400 nm, 减薄时间 0.1 s. 这一方法可以解决机械剥离样品层数不可控的问题, 但由于以机械剥离为基础, 不可避免地也存在工艺复杂, 效率低, 样品尺寸小的问题.

文献 [33, 43] 等进行了液相剥离 MoS₂ 材料的研究. 这种方法是将 MoS₂ 晶体放到合适的溶剂中, 经过超声, 剥离下来的薄层材料会漂浮在溶剂表面, 通过对表面漂浮材料萃取, 可以获得薄层的 MoS₂ 材料, 这种方法简单易行, 效率也较高, 缺点是只能获得 5—20 层的材料.

南洋理工大学材料科学与工程学院的 Zeng 等^[44]采用电化学插入辅助剥离的方法制备单层 MoS₂ 材料. 实验使用一套锂电池的测试装置进行. 见图 7. 将体 MoS₂ 材料作为电池的阴极, 锂铂作为阳极提供锂离子, 在 0.05 mA 电流作用下, 锂离子

不断离开锂铂进入 MoS_2 材料的层间. 锂离子插入完成后, 在水中或乙醇中进行超声使层间剥离制得单层材料. 锂的插入起到二个作用, 一方面, 锂插入到 MoS_2 层间后, 扩张了层间的距离, 进一步弱化了层间存在的范德华力, 另一方面在剥离时锂与水反应生成 $\text{Li}(\text{OH})$ 和氢气, 使得层间更容易剥离开. 这一技术同上述液相剥离方法接近, 工艺简单, 效率很高, 但难以制备大面积材料, 而且剥离后, 单层材料的分离很困难.

台湾中央研究院原子与分子科学研究所的 Liu 等^[45] 采用热分解法研制薄层 MoS_2 材料. 如图 8. 作者将高纯的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 加入二甲基甲酰胺中制得前驱体溶液, 将经过处理的 SiO_2/Si 或者蓝宝石衬底浸入溶液中, 将衬底缓慢取出后表面将附着一薄层的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, 然后进行二步热处理, 第一步热处理在 $\text{Ar}/\text{H}_2(4:1)$ 混合气氛、 500°C 下处理 6

min, 第二步退火在 Ar/S 混合气氛、 1000°C 下进行, 二步退火后可在衬底表面形成质量较好的薄层 MoS_2 . 溶液浓度越稀, 衬底从溶液中提拉出的速度越快, MoS_2 的厚度越薄. 这种方法可以制备出连续的 3 层样品, 但只有局部有二层, 没有发现单层 MoS_2 存在.

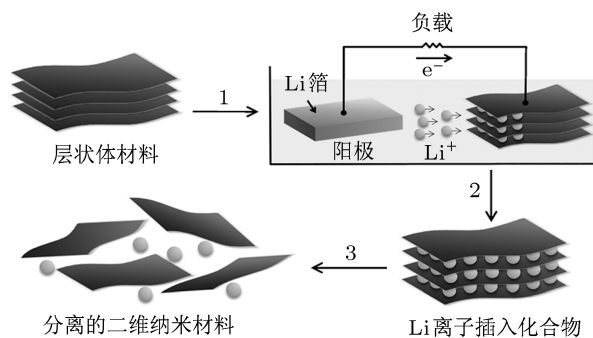


图7 电化学方法制备单层 MoS_2 材料示意图

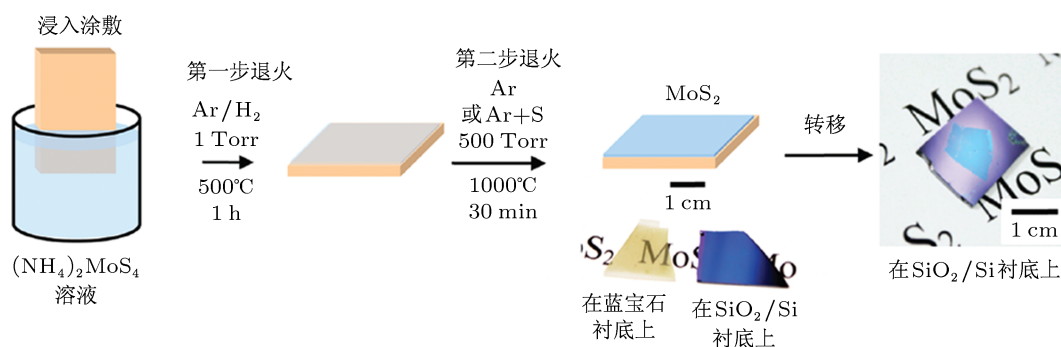


图8 热分解法制备薄层 MoS_2 示意图

美国莱斯大学机械工程与材料科学系 Zhan 等^[46] 采用气相生长方法制备 MoS_2 晶体. 作者使用 SiO_2/Si 做衬底, 用电子束以 $0.1 \text{ \AA/s}$ 的速度在衬底上蒸发 $1\text{—}5 \text{ nm}$ 的一薄层 Mo , 将衬底放入反应室中, 通入 S 蒸气, 在 750°C 下发生反应, 生成 MoS_2 . 制得的 MoS_2 可以直接进行测试和器件制作, 也可以通过把 SiO_2 腐蚀掉的办法转移到任意的其他衬底上. 这种方法的优点是可实现规模化, 由于生长的 MoS_2 尺寸只与衬底的尺寸相关, 所以容易制备均匀性很好的大尺寸材料; MoS_2 的厚度又只与蒸发的 Mo 层厚度有关, 所以层数应该也能够控制, 但这种方法最大的问题是制备的 MoS_2 材料基本上是晶粒尺寸在 $10\text{—}30 \text{ nm}$ 之间的多晶, 而且大部分区域为多层, 单、双层很少.

美国加州大学河滨分校的 Kim 等^[47] 开发了一种相近的工艺. 首先将铜置于 $\sim 100 \text{ K}$ 的苯硫酚

中 $300\text{—}400 \text{ s}$, 然后在 $400\text{—}500 \text{ K}$ 下退火以消除苯基, 使用电子束在处理过含硫的铜表面上蒸发钼, 再在 500 K 下退火 20 min 就可以形成几个纳米尺寸的 MoS_2 . 重复进行上述过程可以使 MoS_2 晶体长大. 这种方法的优点是形成的 MoS_2 主要为单层的单晶, 但是尺寸只有几十纳米.

台湾中央研究院原子与分子科学研究所的 Lee 等^[48] 采用化学气相沉积 (CVD) 技术制备薄层 MoS_2 材料, 如图 9. 实验将 MoO_3 粉放在陶瓷舟里, 把 SiO_2/Si 衬底面朝下放在舟上方, 另一个陶瓷舟中放入 S 粉放在一边. 生长前对衬底表面使用具有类石墨烯分子结构的材料进行处理: 在衬底表面滴一滴还原石墨烯氧化物 (rGO) 水溶液 [或四羧酸二萘嵌苯四钾盐 (PTAS)、3, 4, 9, 10-萘四羧酸酐 (PTCDA)], 旋转使之均匀覆着在表面后, 50°C 温度下干燥, 表面存在的 rGO 微小片层可以起到籽晶的

作用. 反应在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、氮气氛下进行, MoO_3 粉首先和 S 蒸气反应生成亚稳态的 MoO_{3-x} , 这些亚稳态的氧化物扩散到衬底表面进一步和 S 蒸气反应生成 MoS_2 . 这种方法形成的 MoS_2 膜包括单层、双层和多层, 连续部分尺寸达到毫米量级, 是各种方法制备的单晶材料中面积最大的, 但从器件验证情况看, 电性能不好, 迁移率较低, 可能是大量晶界存在形成的缺陷造成的.

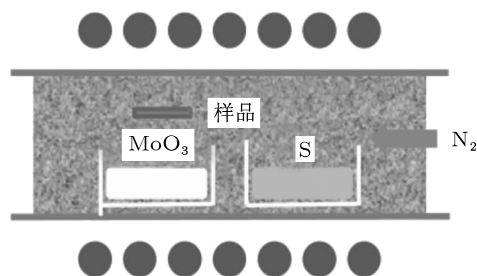


图9 CVD法制备薄层 MoS_2 示意图

6 结 论

近年来国内外研究机构针对纳米尺度的 MoS_2 材料在微电子领域的应用开展了大量的研究工作, 特别是 2011 年瑞士洛桑联邦理工学院纳米电子学与结构实验室的 Kis 教授团队在单层 MoS_2 材料上先后研制成功晶体管和集成电路, 更是引起了较大的轰动, 人们开展了不同器件类型、不同器件结构以及材料性能表征等各方面的研究, 均取得了较大的进展. 由于采用 MoS_2 材料制作半导体器件采用的基本机理乃至器件工艺本身和目前的硅基微电子技术基本上是相同的, 所以取得较快的进展是正常的, 如果能够解决实用化的单层 MoS_2 材料制备问题, MoS_2 成为硅的替代者有很大的希望.

从目前硅集成电路对材料的要求看, 实用化的 MoS_2 材料应满足以下条件: 1) 单层. 这一要求有二方面原因, 一是目前已经显示出单层 MoS_2 材料性能最佳, 随着层数的增加, 电学性能逐渐下降; 另一个原因是只有单层材料是直接带隙, 这一点对于光电子器件是非常重要的, 而从发展趋势看, 微电子与光电子的结合是必然的. 2) 大面积. 硅单晶材料已经从初期的几十毫米发展到目前的 300 mm , 实验室已经制备出 450 mm 单晶, 正是由于材料尺寸的增加和器件成品率的提高, 使得集成电路的成本直线下降, 满足了人们的消费需要, 如果 MoS_2 材料

不能解决大尺寸制备技术, 就无法走出实验室, 实现工业化生产. 3) 均匀性好, 特别是层数一致性要非常好. 正如前面所述, 目前集成电路的规模已经发展到一块电路上集成几十亿只晶体管, 所以对材料均匀性的要求非常高. 而 MoS_2 材料随着层数的变化, 禁带宽度变化非常大, 这将对器件性能产生致命的影响, 所以层数一致性的控制非常重要. 4) 缺陷密度低. 不论是位错、沾污还是褶皱都对大面积集成不利.

国内外近二年对薄层 MoS_2 材料也开展了大量的研究, 虽取得了一些进展, 但距离上述要求还有相当的距离. 目前开发的技术中, 有些只能用于制备现阶段实验室用的样品, 不可能转入工业化生产, 如机械剥离方法、化学剥离方法、激光减薄技术等; 热分解方法可以制备大面积材料, 但该方法很难制备出单层的材料, 另外工艺稳定性很难控制, 也难以用于工业化生产.

从其他大面积半导体薄膜材料的研究经验看, 气相方法特别是 CVD 应该是一种可行的技术, 国外研究的也比较多, 但到目前为止, 结果均不理想. 前期实验主要采用 SiO_2/Si 做衬底, 由于 SiO_2 和 MoS_2 晶格结构相差太大, 从目前实验结果看, 如果衬底表面不作处理, 生长将处于无序状态, 生长出的薄膜基本上是多晶; 如果表面进行某种处理, 如涂覆一层和 MoS_2 具有相近晶格结构的 rGO 等, 涂覆层虽然可以起到籽晶的作用, 但涂覆层不可能成为均质的晶体层, 各点的结晶取向难以完全一致, 而生长时, 表面不可避免地会多点成核, 不同点生长出的结晶取向不完全一致的晶体虽然连接在一起可形成较大面积的连续薄膜, 但这样生长的材料由于在连接处有大量的晶界, 缺陷密度很高, 结晶质量不理想. 所以作者认为下一步要采用 CVD 方法生长出质量较好的单层晶体, 寻找到一种晶格和 MoS_2 比较匹配的衬底材料是至关重要的, 当然, 即使找到这样的材料, 并且在这样的衬底上生长出了较理想的单层 MoS_2 材料, 还首先要解决测试分析与性能表征方面面临的一系列难题, 因为目前所做的工作都是基于 SiO_2/Si 衬底的. 理想 MoS_2 材料的研制任重道远.

感谢谢秀峰、魏海岩、吴华提供的资料和严如岳教授关于半导体器件方面有益的讨论.

- [1] Zhu Z M, Qian L B, Yang Y T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2631 (in Chinese) [朱障明, 钱利波, 杨银堂 2009 物理学报 **58** 2631]
- [2] Zhu M Y, Liu C, Bo W Q, Shu J W, Hu Y M, Jin H M, Wang S W, Li W Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 078106 (in Chinese) [朱明原, 刘聪, 薄伟强, 舒佳武, 胡业旻, 金红明, 王世伟, 李卫英 2012 物理学报 **61** 078106]
- [3] Ni P G 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 340 (in Chinese) [倪培根 2010 物理学报 **59** 340]
- [4] 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
- [5] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [6] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [7] Du X, Skachko I, Duerr F, Luican A, Andrei E Y 2009 *Nature* **462** 192
- [8] Yao Y, Ye F, Qi X L, Zhang S C, Fang Z 2007 *Phys. Rev. B* **75** 041401(R)
- [9] Zhang Y, Tang T T, Girit C, Hao Z, Martin M C, Zettl A, Crommie M F, Shen Y R, Wang F 2009 *Nature* **459** 820
- [10] Castro E V, Novoselov K S, Morozov S V, Peres N M R, Santos J M B L, Nilsson J, Guinea F, Geim A K, Neto A H C 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 6802
- [11] Li X, Wang X, Zhang L, Lee S, Dai H 2008 *Science* **319** 1229
- [12] Gorjizadeh N, Farajian A A, Esfarjani K, Kawazoe Y 2008 *Phys. Rev. B* **78** 155427
- [13] Berger C, Song Z M, Li T B, Li X B, Ogbazghi A Y, Feng R, Dai Z T, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N, Heer W A 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 19912
- [14] Zhou S Y, Gweon G H, Fedorov A V, First P N, Heer W A, Lee D H, Guinea F, Neto A H, CLanzara A 2007 *J. Nat. Mat.* **6** 770
- [15] Lemme M, CEchtermeyer T, JBaus MKurz H 2007 *IEEE Electron Device Letters* **28** 282
- [16] Chen Z H, Lin Y M, Rooks M J, Avouris P 2007 *Physica E: Low-Dimensional Systems & Nanostructures* **40** 228
- [17] Anatoly G, Olga K, Nina L, Vladislav N 2010 *MEMSTECH'2010*, Polyana-Svalyava (Zakarpattya) UKRAINE April 20–23 2010 p111
- [18] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [19] Ayari A, Cobas E, Ogundadegbe O, Fuhrer M S 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 014507
- [20] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nature Nanotechnology* **6** 147
- [21] Radisavljevic B, Whitwick M B, Kis A 2011 *ACS Nano* **5** 9934
- [22] Yin Z, Li H, Li H, Jiang L, Shi Y, Sun Y, Lu G, Zhang Q, Chen X, Zhang H 2012 *ACS Nano* **6** 74
- [23] Zhang Y, Ye J, Matsushashi Y, Iwasa Y 2012 *Nano Lett.* **12** 1136
- [24] Liu H, Ye P D 2012 *IEEE Electron Device Letters* **33** 546
- [25] Late D J, Liu B, Matte H S S R, Dravid V P, Rao C N R 2012 *ACS Nano* **6** 5635
- [26] Qiu H, Pan L, Yao Z, Li J, Shi Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **100** 123104
- [27] Yoon Y, Ganapathi K, Salahuddin S 2011 *Nano Lett.* **11** 3768
- [28] Kaasbjerg K, Thygesen K S, Jacobsen K W 2012 *Phys. Rev. B* **85** 115317
- [29] Scalise E, Houssa M, Pourtois G, Afanas'ev V, Stesmans A 2012 *Nano Res.* **5** 43
- [30] Kadantsev E S, Hawrylak P 2012 *Solid State Comm.* **152** 909
- [31] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *PNAS* **102** 10451
- [32] Benameur M M, Radisavljevic B, Sahoo S, Berger H, Kis A 2011 *Nanotechnology* **22** 125706
- [33] Eda G, Yamaguchi H, Voiry D, Fujita T, Chen M, Chhowalla M 2011 *Nano Lett.* **11** 5111
- [34] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, Li T, Kim J, Chim C, Galli G, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [35] Li H, Zhang Q, Yap C C R, Tay B K, Edwin T H T, Olivier A, Bailargeat D 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 1385
- [36] Lee C, Yan H, Brus L E, Heinz T F, Hone J, Ryu S 2010 *ACS Nano* **4** 2695
- [37] Chakraborty B, Bera A, Muthu D V S, Bhowmick S, Waghmare U V, Sood A K 2012 *Phys. Rev. B* **85** 161403(R)
- [38] Brivio J, Alexander D T L, Kis A 2011 *Nano Lett.* **11** 5148
- [39] Bertolazzi S, Brivio J, Kis A 2011 *ACS Nano* **5** 9703
- [40] Castellanos-Gomez A, Poot M, Steele G A, Zant H S J, Agraït N, Rubio-Bollinger G 2012 *Nanoscale Research Lett.* **7** 233
- [41] Li T 2012 *Phys. Rev. B* **85** 235407
- [42] Castellanos-Gomez A, Barkelid M, Goossens A M, Calado V E, Zant H S J, Steele G A 2012 *Nano Lett.* **12** 3187
- [43] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, Bergin S D, King P J, Khan U, Young K, Gaucher A, De S, Smith R J, Shvets I V, Arora S K, Stanton G, Kim H, Lee K, Kim G T, Duesberg G S, Hallam T, Boland J J, Wang J J, Donegan J F, Grunlan J C, Moriarty G, Shmeliov A, Nicholls R J, Perkins J M, Grieveson E M, Theuwissen K, McComb D W, Nellist P D, Nicolosi V 2011 *Science* **331** 568
- [44] Zeng Z Y, Yin Z Y, Huang X, Li H, He Q, Lu G, Boey F, Zhang H 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 11093
- [45] Liu K K, Zhang W J, Lee Y H, Lin Y C, Chang M T, Su C Y, Chang C S, Li H, Shi Y M, Zhang H, Lai C S, Li L J 2012 *Nano Lett.* **12** 1538
- [46] Zhan Y J, Liu Z, Najmaei S, Ajayan P M, Lou J 2012 *Small* **7** 966
- [47] Kim D, Sun D Z, Lu W H, Cheng Z H, Zhu Y M, Le D, Rahman T S, Bartels L 2011 *Langmuir* **27** 1165
- [48] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W J, Chang M T, Lin C T, Chang K D, Yu Y C, Wang J T W, Chang C S, Li L J, Lin T W 2012 *Adv. Mater.* **24** 2320

Comprehensive Survey for the Frontier Disciplines

Recent progress in preparation of material and device of two-dimensional MoS₂

Lai Zhan-Ping[†]

(*Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Tianjin 300220, China*)

(Received 27 July 2012; revised manuscript received 11 October 2012)

Abstract

After several decade developments the critical dimension of an integrated circuit will reach its limit value in the next 10–15 years, and the substitute materials been to be researched. Graphene has been considered the most likely candidate, however, pristine graphene does not have a bandgap, a property that is essential for many application, including transistors. The two-dimensional layer of molybdenum disulfide (MoS₂) has recently attracted much attention due to its excellent semiconductor property and potential applications in nanoelectronics. The device preparation, two-dimensional material research and property analysis of MoS₂ are summarized and the trend for future research on large single-layer MoS₂ crystal is presented.

Keywords: MoS₂, nanomaterial, integrated circuit

PACS: 68.55.ag, 68.18.–g, 85.40.–e

DOI: 10.7498/aps.62.056801

[†] Corresponding author. E-mail: lzp46@yahoo.com