

单层二硫化钼的制备及在器件应用方面的研究

李璐 张养坤 时东霞 张广宇

Cotrollable growth of monolayer MoS₂ films and their applications in devices

Li Lu Zhang Yang-Kun Shi Dong-Xia Zhang Guang-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 108102 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212447

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212447>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高质量单层二硫化钼薄膜的研究进展

Research progress of high-quality monolayer MoS₂ films

物理学报. 2018, 67(12): 128103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180732>

外电场辅助化学气相沉积方法制备网格状 β -Ga₂O₃ 纳米线及其特性研究

Growth and characterization of grid-like β -Ga₂O₃ nanowires by electric field assisted chemical vapor deposition method

物理学报. 2018, 67(21): 218101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180805>

基于熔融玻璃的预沉积法生长毫米级单晶 MoS₂ 及 WS₂-MoS₂ 异质结

Millimeter-level MoS₂ monolayers and WS₂-MoS₂ heterojunctions grown on molten glass by pre-chemical vapor deposition

物理学报. 2022, 71(4): 048101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211735>

基于化学气相沉积方法的石墨烯-光子晶体光纤的制备研究

Synthesis of photonic crystal fiber based on graphene directly grown on air-hole by chemical vapor deposition

物理学报. 2020, 69(19): 194202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200750>

化学气相沉积石墨烯薄膜的洁净转移

Clean transfer of chemical vapor deposition graphene film

物理学报. 2019, 68(9): 096801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190279>

化学气相沉积法制备大面积二维材料薄膜: 方法与机制

Chemical vapor deposition growth of large-areas two dimensional materials: Approaches and mechanisms

物理学报. 2021, 70(2): 026802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201398>

专题: 二维材料的宏观制备

单层二硫化钼的制备及在器件应用方面的研究*

李璐¹⁾²⁾³⁾ 张养坤¹⁾²⁾³⁾ 时东霞^{1)2)3)†} 张广宇^{1)2)3)4)‡}

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)

(2021 年 12 月 31 日收到; 2022 年 2 月 5 日收到修改稿)

二硫化钼 (MoS_2) 作为一种新兴的二维半导体材料, 它具有天然原子级的厚度以及优异的光电特性和机械性能, 在未来超大规模集成电路中具有巨大的应用潜力. 本文综述了我们课题组在过去几年中在单层 MoS_2 薄膜研究方面所取得的进展, 具体包括: 在 MoS_2 薄膜制备方面, 通过氧辅助气相沉积方法, 实现了大尺寸 MoS_2 单晶的可控生长; 通过独特的多源立式生长方法, 实现了 4 in 晶圆级大晶粒高定向的单层 MoS_2 薄膜的外延生长, 样品显示出极高的光学和电学质量, 是目前国际上报道的质量最好的晶圆级 MoS_2 样品; 通过调节 MoS_2 薄膜的氧掺杂浓度, 可以实现对其电学和光学特性的有效调控. 在 MoS_2 薄膜器件与应用方面, 利用制备的高质量单层 MoS_2 薄膜, 实现了高性能柔性晶体管的集成, 这种大面积柔性逻辑和存储器件显示出优异的电学性能; 在集成多层场效应晶体管的基础上, 设计, 加工了垂直集成的多层全二维材料的多功能器件, 充分发挥器件的组合性能, 实现了“感-存-算”的一体化; 制备了全二维材料浮栅存储器, 实现了功耗低, 可靠性好, 且高度对称和线性度可调的突触权重输出的人工突触器件; 通过引入结构域边界提高 MoS_2 基地面的电催化析氢反应 (HER) 催化活性等. 我们在 MoS_2 薄膜的制备以及器件特性方面所取得的进展对于 MoS_2 的基础和应用研究均具有指导意义.

关键词: 单层 MoS_2 , 化学气相沉积, 生长调控, 场效应晶体管**PACS:** 81.15.Gh, 82.45.Mp, 73.40.Qv, 85.30.Tv**DOI:** 10.7498/aps.71.20212447

1 引言

硅基互补金属氧化物半导体 (CMOS) 技术已经达到 10 nm 以下的技术节点, 但进一步缩小器件尺寸将会导致栅控能力减弱, 以及由于散射效应引起的迁移率显著下降等各种问题. 因此, 在极限尺度下, 人们开始考虑二维材料作为新的沟道材料. 近年来, 基于二维材料的场效应晶体管在未来

超大规模集成电路中的应用潜力引起了人们的广泛关注. 其中, MoS_2 作为一种新兴的二维半导体材料, 与传统的硅基半导体相比, 它具有天然原子级的厚度, 可调的带隙宽度, 高的电子器件开关比, 高的载流子迁移率以及优异的光电特性和机械性能, 已经广泛应用于类脑逻辑器件^[1], 柔性电子器件^[2], 能够用于驱动电路控制 OLED 像素^[3,4] 以及用于催化^[5] 等领域; 为了实现 MoS_2 在超大规模集成电路中的应用潜力, 晶圆级高质量的单层 MoS_2 连续

* 国家自然科学基金 (批准号: 61734001, 61888102, 11834017) 和中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (批准号: XDB30000000) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dxshi@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: gyzzhang@iphy.ac.cn

薄膜必不可少。

到目前为止,人们发展了多种方法制备晶圆级 MoS₂ 薄膜,例如化学气相沉积方法 (CVD)^[6-9],金属有机物化学气相沉积 (MOCVD)^[10,11],原子层沉积法 (ALD)^[12],薄膜硫化^[13,14],热解^[15]等。利用 MOCVD 可生长 4 in (1 inch=2.54 cm) 连续的 MoS₂ 薄膜,且层数可控,样品迁移率达到 30 cm²·V⁻¹·s⁻¹,但 MoS₂ 样品晶粒较小且为多晶,存在大量的晶界,且生长设备昂贵,单层生长时间长达 26 h,不适用于工业发展^[10,11];而原子层沉积方法生长的 MoS₂ 薄膜则是由一系列纳米量级的小晶粒堆积得到,薄膜厚度均匀但表面粗糙度大,远远不能满足器件要求;此外,薄膜硫化和热解方法生长 MoS₂ 薄膜不可控,得到的薄膜质量不高。相比较而言,CVD 是目前 MoS₂ 薄膜制备中最简单,方便,快捷,低成本的方法。通过不断优化生长工艺,我们课题组利用 CVD 成功生长了 4 in 晶圆级大晶粒高质量的连续单层 MoS₂ 薄膜^[16],为 MoS₂ 器件性能提高和大规模集成应用提供了材料基础。

晶圆尺寸的 MoS₂ 薄膜可以转移集成到各种衬底上,在电子和光电子器件方面展示了重要应用。到目前,报道 MoS₂ 场效应晶体管 (MoS₂-FET) 的场效应迁移率在室温下可达 (167±20) cm²·V⁻¹·s⁻¹^[17],开关比高达 10¹⁰^[16]。尽管目前 MoS₂ 薄膜的场效应迁移率仍然落后于硅基晶体管,但其在基本的逻辑门电路^[18]、基本存储器件^[19]和光电器件^[20]等方面的研究都有望更进一步。随着 MoS₂ 薄膜生长质量的提高和二维材料场效应晶体管加工技术的发展,二维 MoS₂ 将在下一代集成电路和柔性电子中发挥重要作用。

2 单层 MoS₂ 在蓝宝石衬底上的外延生长

2.1 单层 MoS₂ 外延生长的研究基础

从 2014 年开始,我们课题组一直致力于 MoS₂ 薄膜的高质量可控生长。瞄准其在电学器件中的应用,优化生长工艺,发展新的生长方法,期望长出更高质量,更大面积,层数可控的晶圆级 MoS₂ 薄膜,提高其电学性能,在未来具有更高集成度的电子电路中实现应用。在众多单晶衬底中,六方氮化硼 (h-BN) 是生长二硫化钼最合适的衬底之一。首

先 h-BN 是宽带隙绝缘体,介电常数 4,薄层 h-BN 很适合作为二硫化钼器件的绝缘层;其次,六方氮化硼为层状材料,表面具有原子级平整度,没有悬键,不会对样品造成电荷掺杂,可以提高其上样品的电学性能;最后 h-BN 可以通过与其上二维半导体形成超晶格来调控半导体的能带结构。而对于单晶蓝宝石衬底 (sapphire),它发展成熟,衬底质量高,高温稳定,形变量小。它相比于二氧化硅衬底和二硫化钼薄膜自身,更容易吸附前驱体,更容易实现自限生长,也是实现低成本生长晶圆尺寸单层二硫化钼连续薄膜的最佳选择。蓝宝石高温退火之后表面台阶的台面上会变得原子平整,同时采用氧气退火,可以去除蓝宝石晶圆的碳吸附,适合高质量材料的生长。图 1 总结了我们的课题组在可控制备 MoS₂ 薄膜的发展过程中,开发的 CVD 设备以及不断取得的代表性成果。

在 2014 年,首先搭建了一台三温区的 1 in CVD 系统,如图 1(a) 所示,由张菁等^[21]成功在 300 nm 的 SiO₂ 衬底上生长出连续的单层 MoS₂ 薄膜,但平均晶粒尺寸只有 600 nm 左右,样品尺寸只有厘米级 (图 1(d))。进一步地,通过在生长过程中引入少量 O₂^[22],利用氧的保护和刻蚀作用,成功的将蓝宝石上 MoS₂ 单个晶粒尺寸放大至 350 μm (图 1(e)),但是对于连续均匀成膜样品的生长仍然比较困难。

在此基础之上,课题组继续设计搭建了多温区的 2 in CVD 系统 (图 1(b)) 和 4 in 的 CVD 系统 (图 1(c)),以实现晶圆级大面积的 MoS₂ 薄膜的制备。2017 年,余画等^[23]利用 2 in 系统成功地制备了 2 in、高定向、均匀连续的单层成膜 MoS₂ 样品,如图 1(f) 所示,但晶粒尺寸只有微米量级。2020 年,王琴琴等^[16]在 4 in 的 CVD 系统中成功制备出 4 in 晶圆级大晶粒 (180 μm)、高定向单层 MoS₂ 样品 (图 1(h)),显示出极高的光学和电学质量,是目前国际上报道的质量最好的晶圆级 MoS₂ 样品。同时,在生长过程中,发现通过调节生长参数,可以实现对 MoS₂ 薄膜的有效氧掺杂 (图 1(g));并且通过调节 MoS₂ 薄膜的氧掺杂浓度,可以实现对其电学和光学特性的有效调控^[24]。

在前期研究的基础上,期望通过控制晶粒取向,制备更大尺寸、质量更好、均一性更高、层数可控的 MoS₂ 晶圆,以实现大面积高性能 MoS₂ 电子器件的应用。

☆ The progress of CVD system

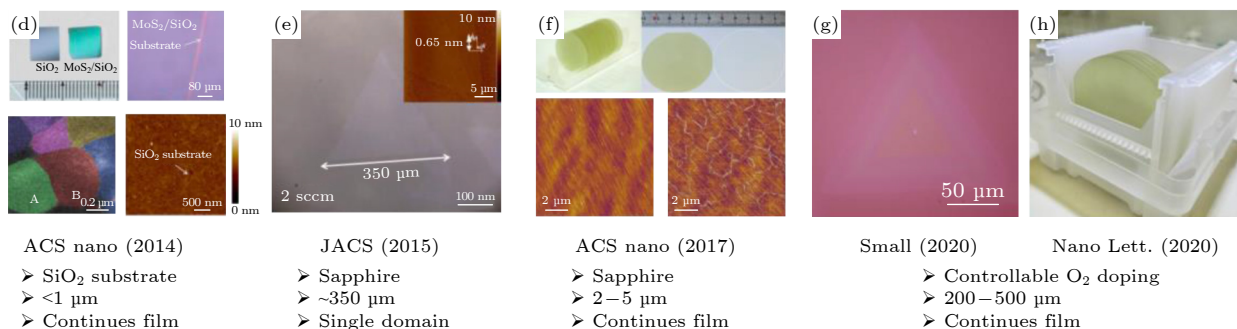
☆ The progress of MoS₂ growth

图 1 课题组 MoS₂ 可控生长发展历程^[25] (a)–(c) CVD 设备的发展历程^[25]; (d)–(h) MoS₂ 薄膜生长代表性成果^[25]

Fig. 1. The development of controllable growth of MoS₂ films by CVD system in N07 group^[25]: (a)–(c) CVD systems' development^[25]; (d)–(h) epitaxial monolayer MoS₂ films^[25].

2.2 4 英寸蓝宝石衬底上的晶圆级、高定向、大晶粒单层 MoS₂ 薄膜的外延生长

在 CVD 生长高质量晶圆级 MoS₂ 薄膜的过程中, 由于源浓度的分布不均经常会造成大面积薄膜生长的不均匀, 这在一定程度上限制了晶圆级 MoS₂ 薄膜在大规模集成上的应用^[26,27]. 另一方面, 单层 MoS₂ 连续薄膜中的晶界也会降低器件的电学质量^[28,29]. 因此, 更大面积、更少晶界的单层 MoS₂ 薄膜的制备是必不可少的. 到目前为止, 几百微米的具有随机取向的连续薄膜已经实现^[6,30–32], 同时, 金衬底上^[7] 和特殊切割的 *c* 偏 *a* 的蓝宝石衬底^[8] 上单一取向的 MoS₂ 的生长也已经报道, 但高质量、平均晶粒尺寸超过 100 μm 的高定向晶圆级 MoS₂ 连续膜的生长还没有实现. 我们课题组利用自主搭建的 4 in 多源化学气相沉积系统, 解决了大面积生长的不均匀性问题, 实现了高定向的大晶粒 (平均晶粒尺寸大于 180 μm) 拼接而成的单层连续薄膜, 具有很高的质量, 显示出良好的应用前景^[16].

为了解决晶圆尺度的大面积二维材料过程中生长不均匀的问题, 设计了一种独特的多源立式生长方法. 图 2(a) 是该多源化学气相沉积系统的示意图, 载气由六角中心排列的七路进入腔体, 其中, 中间的气路为盛装 S 粉的石英管提供 Ar, 加热后

将 S 蒸气带入生长区域, 而周围六个均匀分布的气路则为 Mo 源提供 Ar 和 O₂, MoO₃ 粉末压成薄片后放入前端管口, 生长时 MoO₃ 蒸气通过 Ar, O₂ 混合载气带入生长区域. 这种花洒式的多源供应设计为源提供了一个较为均匀的截面供应, 这是生长均匀 4 in 的 MoS₂ 晶圆的關鍵. 另外, 与以往报道较多的水平放置生长衬底不同^[33], 我们将 4 in 蓝宝石衬底立着放置在石英腔体内, 这解决了生长过程中 MoO₃ 在水平方向的分布不均问题, 同时, 这种直面源的设计使 MoS₂ 的生长有了更快的生长速度, 晶粒尺寸有了很大提高.

利用这种独特的立式多源生长设计, 探究了不同生长条件下得到的 MoS₂. 通过调节 O₂ 流量可以调节 MoS₂ 晶粒大小, 当 O₂ 流量从 0 增大到 10 sccm, MoS₂ 平均晶粒尺寸由 1 μm 增大到 180 μm, 当 O₂ 流量进一步增大时, 平均晶粒尺寸则逐渐减小. 另一方面, 保持其他条件不变, O₂ 流量控制在 10 sccm 时, 将生长温度从 800 °C 调节到 1000 °C, 可以发现, 较高的温度有助于晶粒定向, 而较低的温度则得到更大的晶粒. 基于此, 选择了 930 °C 的最佳生长温度和 10 sccm 的 O₂ 流量. 得到的均匀 4 in MoS₂ 样品如图 2(b) 所示, 整个 4 in 晶圆颜色均一, 显示了 MoS₂ 薄膜的连续性和均匀性. 从图 3(c)–(e) 可以清晰地看出, 随着生长时间的延

长, 蓝宝石衬底上的高定向 MoS_2 大晶粒密度逐渐增加并拼接成连续均匀薄膜, 最后在晶界上积累 MoS_2 厚层的生长过程. 这也使得单层 MoS_2 薄膜

的晶界变得可视化. 同时, 可以清楚地看到, 晶粒几乎只有两种取向, 即相对于蓝宝石衬底的 0° 和 60° , 这和我们之前 2 in 的结果一致^[23].

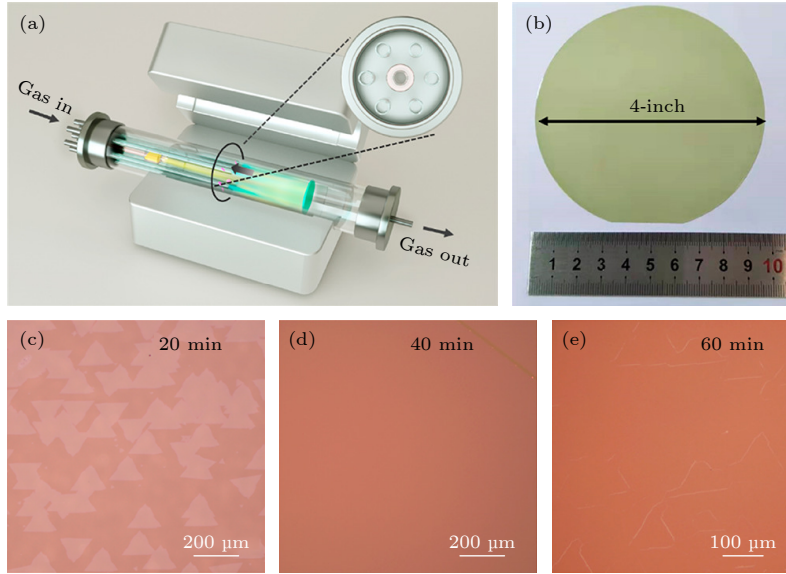


图 2 4 in 蓝宝石晶圆上的单层 MoS_2 的生长^[16] (a) 多源 CVD 设备结构图^[16]; (b) 被单层 MoS_2 薄膜均匀覆盖的 4 in 蓝宝石晶圆照片^[16]; (c)—(e) 流速为 10 sccm 的氧气环境中, 在蓝宝石衬底上分别生长 20, 40 和 60 min 的 MoS_2 的光学图像, 其中图 (d) 右上角的刮痕是故意为之^[16]

Fig. 2. Growth of monolayer MoS_2 on 4-in wafers^[16]: (a) Schematic diagram of the multisource CVD setup^[16]; (b) photograph of a 4-in sapphire wafer uniformly covered by monolayer MoS_2 film^[16]; (c)–(e) optical images of MoS_2 grown on sapphire for different times with an O_2 flow rate of ~ 10 sccm^[16]. The top right corner in Figure (d) is an intentional scratch.

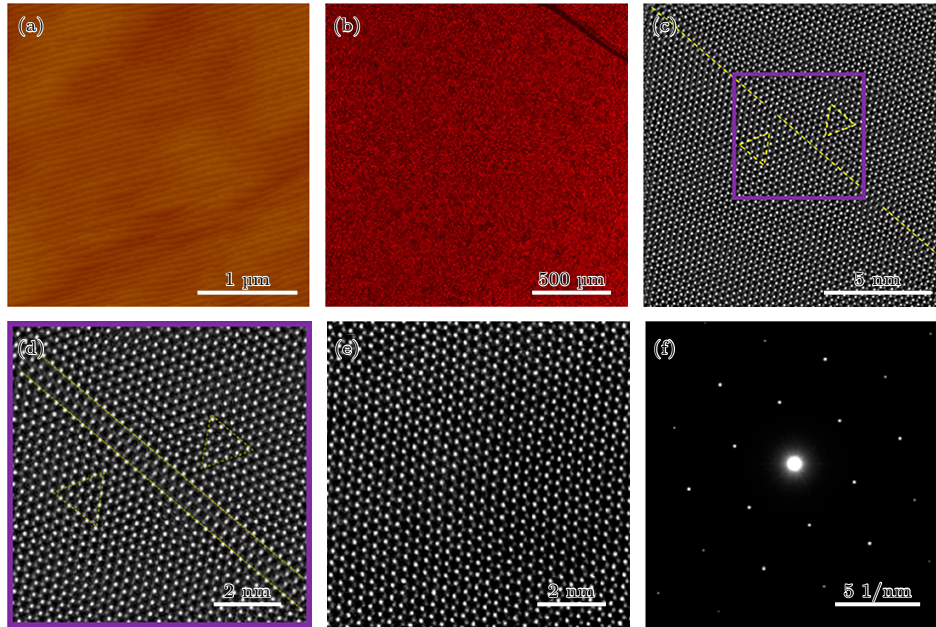


图 3 单层 MoS_2 薄膜的结构表征^[16] (a) 单层 MoS_2 薄膜的 AFM 图像^[16]; (b) 右上角带有人为划痕的 MoS_2 薄膜荧光显微图像^[16]; (c) 单层 MoS_2 薄膜晶界位置的 STEM 图像^[16]; (d) 图 (c) 样品紫色方框区域的 STEM 图像^[16]; (e) 晶粒内部的 STEM 图像; (f) 单层 MoS_2 薄膜的 SAED 图像^[16]

Fig. 3. Structural characterizations of monolayer MoS_2 film^[16]: (a) AFM images of monolayer MoS_2 films (the step structure is from the underlying sapphire surface)^[16]; (b) fluorescence microscope image of the as-grown film with an intentional scratch on the upper right corner^[16]; (c) typical STEM images of the MoS_2 domain boundary^[16]; (d) zoomed-in image of the rectangular area in Figure (c)^[16]; (e) typical STEM images within a grain^[16]; (f) SAED pattern of monolayer film^[16].

对生长的样品进行进一步表征, 图 3(a) 是 AFM 图像, 几乎看不到杂质和双层 MoS₂, 这说明这种单层 MoS₂ 薄膜具有纯净, 原子级平坦的表面. 图 3(b) 展示的颜色统一的荧光显微图像进一步印证了样品生长的均匀性. 扫描透射电子显微镜 (STEM) 用于表征样品的原子结构, 图 3(c) 和图 3(d) 显示了单层 MoS₂ 薄膜晶界的原子结构图像, 晶界整体笔直, 没有扭曲、空位, 是一个接近完美的 4|4E 型的 60° 晶界. 这说明我们得到的大晶粒样品在晶界处有很好的拼接, 图 3(e) 和图 3(f) 展示了近乎完美的蜂窝型晶格结构, 说明生长的单层 MoS₂ 薄膜具有极高的质量. 还对样品进行了晶圆尺度的 Raman 和 PL 的线 Mapping 表征, 在晶圆上, 不同位置的 Raman 和 PL 谱线基本相同, Raman 两峰峰间距为 19 cm⁻¹, 表明我们得到的薄膜是单层的, 且荧光半峰宽仅有 56 meV, 表明样品质量很高, 具有很好的结晶性.

将 MoS₂ 薄膜通过湿法腐蚀的方法转移到 300 nm SiO₂ 衬底上, 制备了场效应晶体管并测量其电学性能. 图 4(a) 和图 4(b) 分别展示了器件的转移输出特性, 计算得到这个器件的场效应迁移率可达到 82 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 关态电流低至 15 fA, 电流开关比达到 2×10¹⁰, 器件阈值电压为 0. 这些指标都表明样品具有很好的电学性能. 在较高的偏压下, 器件的饱和电流达到 1.22 mA, 当沟道长度为 10 μm 时, 饱和电流密度可达 49 μA/μm. 同时, 随机选取了 100 个器件进行测量, 统计数据如图 4(c) 和图 4(d) 所示, 可以看到, 器件的迁移率平均为 70 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 最高迁移率高达 93 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 值得注意的是, 器件的开关比远远高于之前的 CVD 生长的 MoS₂. 据我们所知, 得到的单层 MoS₂ 薄膜具有最高的电学质量 (图 4(e))^[6,7,10,31,32,34,35]. 我们还制作了逆变器, 与门, 与非门, 或非门等逻辑器件, 其特性曲线如图 4(f)—(i), 可以成功地实现逻辑功能, 这意味着我们的薄膜在集成电路中具有很大的潜力.

2.3 单层 MoS₂ 的生长调控

近年来, 我们课题组通过改进生长设备, 优化生长工艺实现了不同衬底上的高质量单层连续 MoS₂ 薄膜的外延生长, 但是为了更加深入地理解 CVD 系统下单层 MoS₂ 的外延生长机理, 同时实现对单层 MoS₂ 薄膜的电学、光学和结构特性的有

效调节从而满足各种电学器件的不同功能需求, 对其生长的多方位调控是必不可少的.

2.3.1 氧辅助下的单晶 MoS₂ 晶粒大小调控

尽管在 SiO₂ 或蓝宝石衬底上均可获得多晶薄膜, 但晶粒通常比较小, 而且由于大量晶界的存在, 载流子迁移率很低, 因此, 大尺寸 MoS₂ 单晶的生长是迫切需要的. 到目前为止, 有研究报道在 NaCl 晶体的辅助下, 成功在蓝宝石衬底上得到 300 μm 左右 MoS₂ 大单晶^[36], 还有通过调节衬底和前驱体的距离决定晶粒成核密度从而得到大的 MoS₂ 晶粒^[37], 但这些方法可控性不高, 且容易引入杂质.

早在 2015 年, 课题组便发现了 O₂ 在生长过程中可以有效地改变衬底表面 MoS₂ 的形貌、形核密度和晶粒尺寸 (对 MoS₂ 晶粒大小的具体调控方式如图 5 所示), 少量的氧气在 MoS₂ 生长过程中可以起到刻蚀不稳定形核以及对晶核边缘的化学氧化的作用, 使 MoS₂ 的形核密度大大降低并抑制多层生长, 同时调节 MoS₂ 晶粒尺寸. 另一方面, O₂ 还有助于防止 MoO₃ 的硫化, 保证其在生长过程中稳定蒸发. 利用 O₂ 辅助在 c 面蓝宝石衬底上生长大晶粒, 高质量的 MoS₂ 单晶的方法, 成功地将蓝宝石上 MoS₂ 单个晶粒尺寸放大至 350 μm, 为后续高质量、大晶粒成膜的 MoS₂ 的生长奠定了基础^[22].

2.3.2 MoS₂ 晶粒取向调控

晶圆尺寸的单晶薄膜大规模器件的集成应用至关重要, 需要高质量的材料和晶圆级的均匀性. 有效控制晶粒在衬底上的取向, 则可以大大降低薄膜内的晶界密度, 提高材料的均一性. 我们实现了 4 in 蓝宝石衬底上 MoS₂ 只有 0° 和 60° 的高定向晶粒并连接成膜, 薄膜质量超高, 为后续 MoS₂ 在大规模集成应用奠定了基础.

我们认为得到高定向 MoS₂ 晶粒的关键就在于生长时的高温温度, 大约 930 °C (104 meV), 在较低的生长温度下 (低于 820 °C), 将会出现多个方向的晶粒. 与 0° 和 60° 这两个最稳定的取向相比, 其他取向的结合能较大, 相差约 71 meV, 但这个值仍然低于生长温度能提供的能量 (104 meV). 同时, 蓝宝石经过 1000 °C, 4 h 退火后, 表面是原子级平整的, 非常光滑. 在这两个前提下, 形成的 MoS₂ 晶核可以在表面旋转或滑动, 最终找到最稳定的取向.

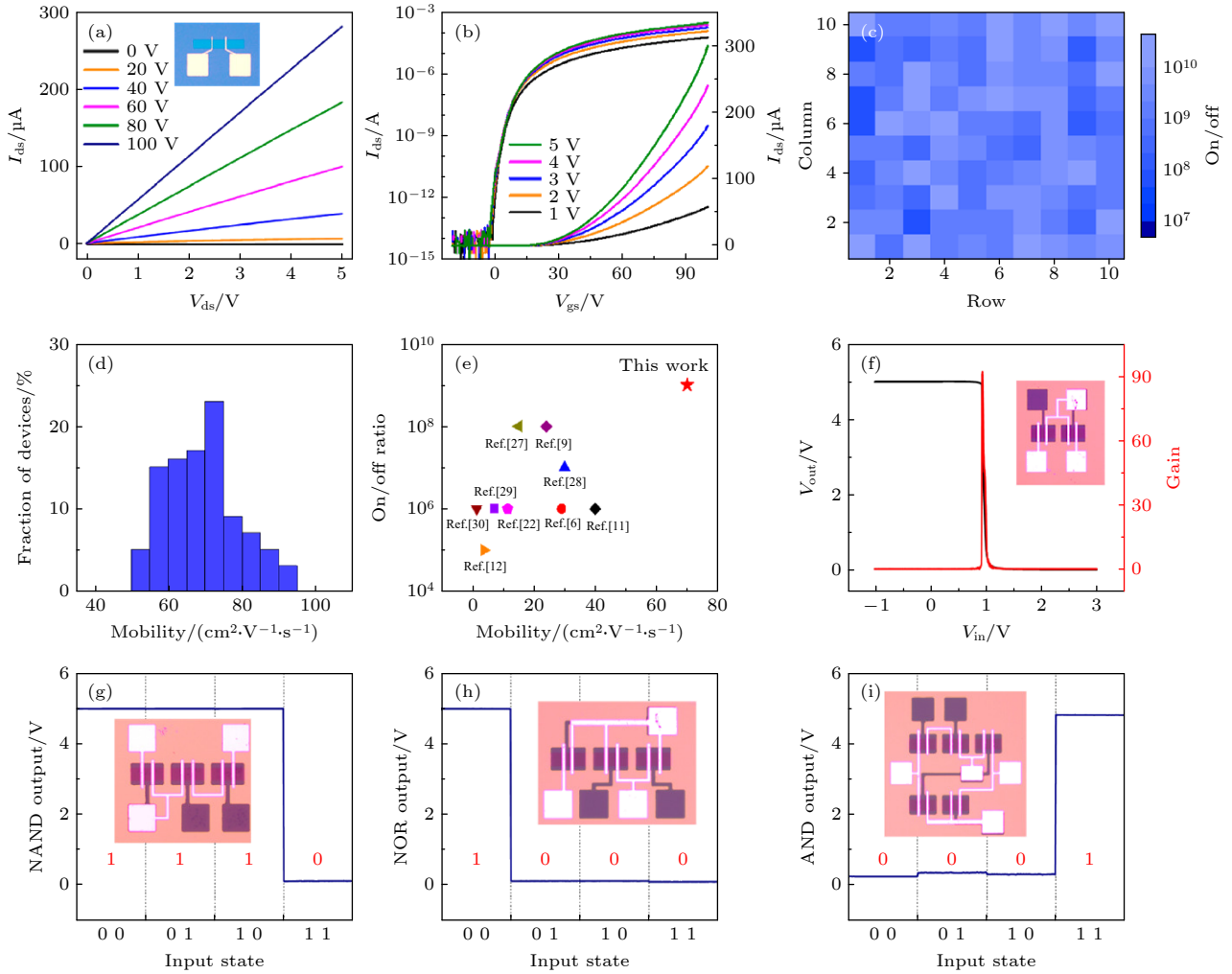


图4 生长的单层 MoS₂ 薄膜运输性质和逻辑门功能的表征^[16] (a), (b) 生长的单层 MoS₂ 样品做成的 FET 的典型转移特性曲线和输出特性曲线^[16]; (c), (d) 随机选取的 100 个 FET 器件的开关比和迁移率测量统计^[16]; (e) 本篇文章生长的 MoS₂ 样品在室温下的电学性能与其他工作的比较^[16]; (f) 用生长的 MoS₂ 样品制作的逆变器的电压转移特性曲线 (左轴) 及源电压相应曲线^[16]; (g)–(i) 与非门, 或非门, 与门逻辑器件的输出特性曲线^[16]

Fig. 4. Transport properties and logic gates of as-grown monolayer MoS₂ films^[16]: (a), (b) Output/transfer curves of a typical FET^[16]. The on/off ratio (c) and mobility (d) of 100 random MoS₂-FETs^[16]; (e) comparison of MoS₂ electrical performance at room temperature^[16]; (f) voltage transfer characteristic of an inverter (left axis) and the corresponding voltage gain of the transfer curve (right axis) ^[16]; (g)–(i) output characteristics of NAND (g) NOR (h), and AND (i) gates^[16].

2.3.3 MoS₂ 晶粒形貌调控

除了控制外延生长单层 MoS₂ 在衬底上的覆盖度之外, 晶粒形貌也是一个不能忽视的问题. 通过调节生长参数控制 S 源 Mo 源比例, 能够有效地调整 MoS₂ 晶粒的形状. 如图 6(a) 所示, 在保持其他生长条件不变的前提下, 将 MoO₃ 的蒸发温度由 450 °C 变化到 580 °C, 可以看到, 随着 Mo 源蒸发温度提高, h-BN 上的 MoS₂ 由三角形变化到六边形, 最终再回到三角形. 根据经典晶体生长理论, 晶体的形状取决于各个晶面的生长速率, 生长最快的晶面将会消失, 而最终暴露在外的晶面则是能量

最低最稳定的晶面. 对于 MoS₂, 它的 S 锯齿边和 Mo 锯齿边在热力学上是最稳定的^[26].

我们提出了一种简单的模型来解释图 6(a) 的形貌演变, 图 6(b) 为示意图, 假设生长从具有三个 S 锯齿边和三个 Mo 锯齿边的正六边形晶核开始, 随后的 S 源 (Mo 源) 与 Mo 锯齿边 (S 锯齿边) 反应, 从而实现晶核生长, 最终形状则依赖于 S 锯齿边和 Mo 锯齿边的生长速度. 在实验中, 通过改变 Mo 源的蒸发速度来调节 S, Mo 锯齿边的相对生长速度; 当 Mo 的蒸发温度适中, S 边界和 Mo 边界生长速度相当, 则会得到六边形晶粒; 当 Mo 源温度升高, 腔体里 Mo 源浓度越大, S 边界的生

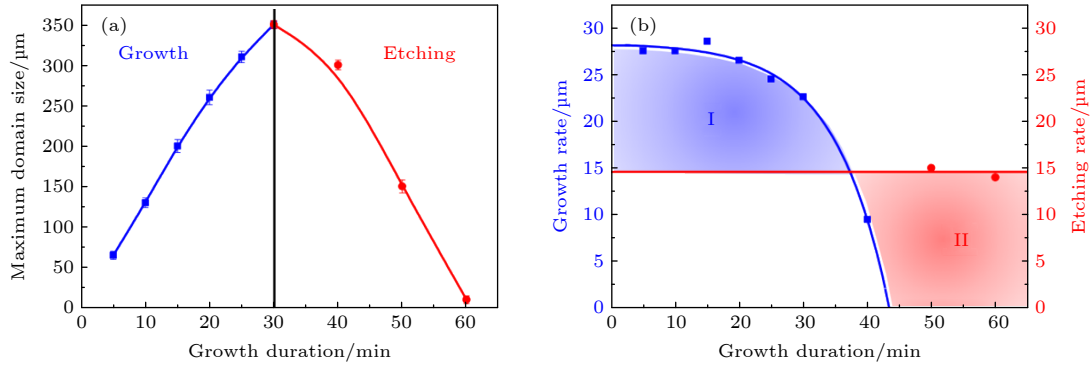


图 5 氧气在不同生长阶段对晶畴尺寸的影响表征^[22] (a) 当氧气流量为 2 sccm 时, 生长的单晶 MoS_2 晶畴尺寸随生长时间的变化关系, 图中的红线和蓝线是拟合曲线^[22]; (b) 生长过程中的刻蚀速率, 生长速率和时间的依赖关系, 蓝色的 I 区域和红色的 II 区域代表生长过程分别由生长主导和刻蚀主导^[22]

Fig. 5. Effect of oxygen on the domain size at various growth durations^[22]: (a) Evolution of the size of single-crystal MoS_2 domains as a function of the growth duration^[22]; (b) dependence of pure growth rate and etching rate of MoS_2 domains on the growth duration, the blue I and red II regions represent dominant growth and etching during the growth process, respectively^[22].

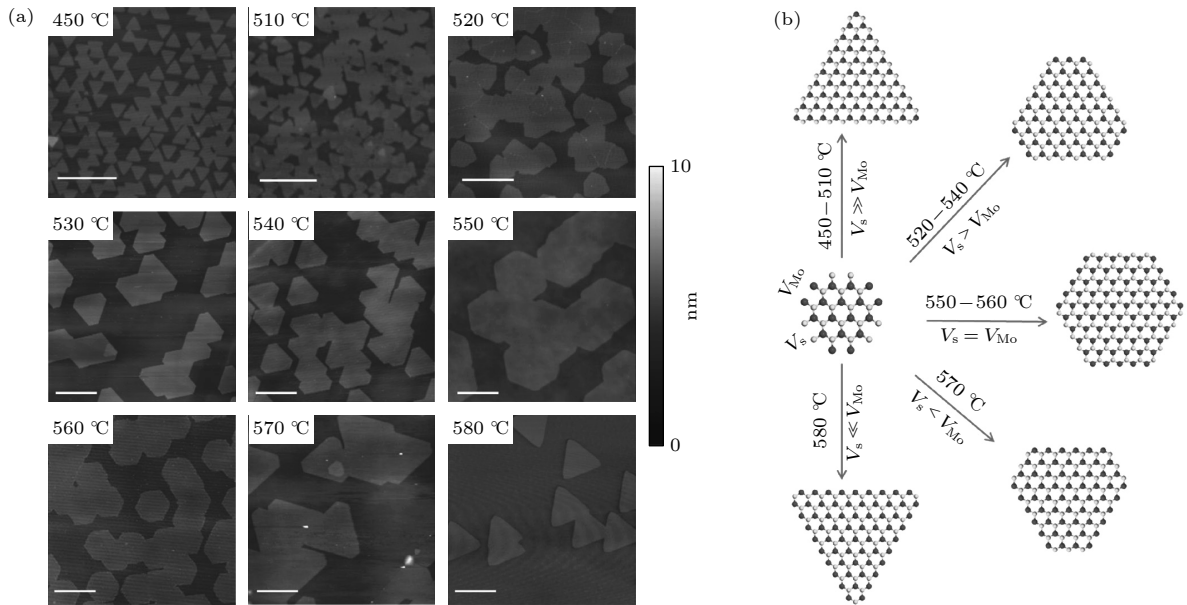


图 6 (a) 保持其他生长条件不变, 在 450—580 °C 区间内改变 MoO_3 温区的温度所得到的不同形状的 MoS_2 晶畴的 AFM 图像 (比例尺是 1 μm)^[38] (b) Mo 锯齿边的生长速度与 MoS_2 晶畴形状变化之间的对应关系^[38]

Fig. 6. (a) AFM images of MoS_2 domains grown under the condition that the temperature of MoO_3 changed from 450 to 580 °C^[38]; (b) the corresponding relationship between the shape change of MoS_2 domains and the change of V_{Mo} ^[38]. Scale bar for (a) is 1 μm .

长速度就越快, 若 S 边界的生长速度远大于 Mo 边界的生长速度, 最终就会出现 Mo 锯齿边的三角形, 反之则是 S 锯齿边的三角形. 我们的工作为 MoS_2 在二维材料上的生长提供了可以借鉴的图像.

2.3.4 MoS_2 氧掺杂

为了充分发挥 MoS_2 在电子学器件内的应用潜力, 除了解决 MoS_2 晶粒尺寸小, 电学质量低的问题, 还可通过引入杂质掺杂来有效地调节其电学, 光学和结构特性^[39,40], 到目前, 掺杂主要是通

过化学吸附/插层^[40]、电荷转移^[41]来实现, 但这对能带结构或电子性能改善的影响相对较弱. 相比之下, 替位式掺杂更为稳定, 可以在不引入杂质态的情况下调整二维材料的带隙. 因此 MoS_2 的氧掺杂引起了广泛的关注, 研究人员在空气、臭氧或氧等离子体中处理本征 MoS_2 后, 可以诱导氧掺杂, 掺杂后的样品有增强的催化反应性、猝灭以及更好的电导率^[42–44]. 而这样的掺杂通常具有一定的破坏性, 且不可控, 会导致材料表面产生破洞或者引入大的应力使其结构不稳定, 因此在二维 MoS_2 中可

控、非破坏的进行氧取代掺杂是非常重要的. 利用我们自主搭建的三温区化学气相沉积系统, 在 *c* 面蓝宝石衬底上原位生长 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 单层薄膜^[24].

图 7(a) 是我们 CVD 系统的示意图, 采用 S 粉和 MoO_3 作为 S 源和 Mo 源, 将蓝宝石衬底立起来放置保证源和温度的均匀性. 根据图 7(b)^[45] 设计的反应路线, 在生长过程中分别采用 Ar 和 Ar/O_2 混合气作为 S 源和 Mo 源的载气, O_2 既能平衡 S 源的硫化能力, 又能作为氧掺杂源促进 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 的生长^[22,23,42]. 除此之外, 衬底温度是影响掺杂过程的主要因素^[45,46]. 当衬底温度大于 900 °C 时, S 有很强的硫化能力, 可以将 MoO_3 完全硫化得到 MoS_2 , 并可以提高晶体质量, 抑制氧掺杂过程. 而当衬底温度较低时 (小于 850 °C), 通过改变 O_2 流量, 氧

可以很容易替位取代 MoS_2 中的 S 原子. 图 7(c)—(g) 为不同生长条件下生长的典型的 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 三角形的光学显微镜图像. 从图 7(c)—(g) 可以发现, 随着掺杂程度的增加, 制备得到的 MoS_2 颜色逐渐由白色转变为浅绿色, 至绿色. 当掺杂浓度非常高时, 由于面内应力过高, 会导致 MoS_2 发生卷曲, 如图 7(g) 所示. 通过不断地调节氧载气流量, 可以制备得到平面内的超晶格异质结样品, 如图 7(h) 所示, 可以清晰地辨别出四个环形, 颜色对比度不同.

利用 X 射线光电发射光谱 (XPS), 进行了 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 样品氧掺杂浓度的半定性分析, 如图 8(a) 所示, 其中 230 和 233.1 eV 处的双峰对应于 Mo—S 键的 Mo^{4+} 峰; 而 230.2 和 233.3 eV 的峰, 则对应于 Mo—O 键的 Mo^{4+} 峰; 而还有一组双峰在

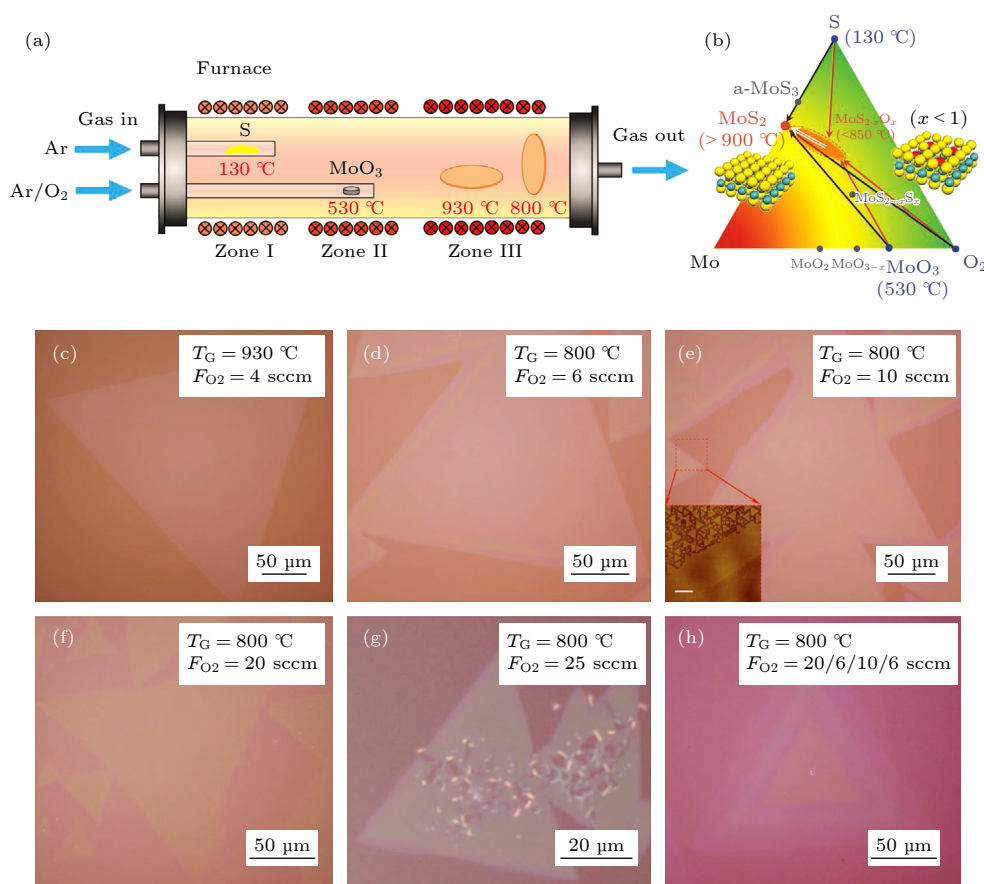


图 7 单层 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 薄膜的生长^[24] (a) 用于生长 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 薄膜的三温区 CVD 系统的结构示意图^[24]; (b) 生长 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 薄膜的相图以及设计的反应路线设计图^[24]; (c)—(g) 通过增加 O_2 流量 (4—25 sccm) 和降低衬底处的生长温度 (930—880 °C) 来增加氧掺杂程度进而生长出不同形貌的三角形形状的 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 的光学图像, 其中图 (e) 左下角为 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 的晶界的 AFM 图 (比例尺是 1 μm)^[24]; (h) 通过控制生长过程中的 O_2 流量实现异质结生长的光学图像^[24]

Fig. 7. The growth of monolayer $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ films^[24]: (a) Schematic set up of a three-temperature zone CVD system for synthesis monolayer $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ films^[24]; (b) the phase diagram and designed reaction routes for synthesizing $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ ^[24]; (c)—(g) optical images of the synthesized $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ triangles with increasing doping levels by varying the oxygen carrier gas flow-rate (F_{O_2}) from 4 to 25 sccm and growth temperature (T_{G}) from 930 to 880 °C^[24]. Inset in Figure (e) is the AFM image across the boundary of $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ triangle. Scale bar, 1 μm . (h) The controllable growth of $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ heterostructures with F_{O_2} of 20 sccm/6 sccm/10 sccm/6 sccm at 800 °C^[24].

233.2 和 233.3 eV 处的出现, 对应于 MoO_3 中的 Mo^{6+} 峰^[47,48]. 通过计算 Mo-O 键的双峰面积对 Mo^{4+} 峰面积的占比, 可以估算得到氧掺杂的浓度. 进一步对不同掺杂程度的 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 样品进行 Raman 和 PL 光谱特性的表征, 如图 8(b) 和图 8(c) 所示. 随着氧掺杂程度的增加, 拉曼振动谱测量表明, MoS_2 的本征 E_{2g} 和 A_{1g} 拉曼振动模逐渐展宽和红/蓝移, 还有其他振动模式逐渐出现, 比如位于 287 cm^{-1} 处的 B_{2g} 振动模, 331 和 464 cm^{-1} 处的 B_{1g} 振动模. 将这些振动模式归于 MoS_2 晶格中由于引入氧杂质而产生的 Mo—O 键的振动模式^[49,50]. 从荧光光谱中可以看到, 随着掺杂程度的增加, MoS_2 的 A 激子峰从 1.9 eV ($F_{\text{O}_2} = 0$) 处逐渐红移至 1.82 eV ($F_{\text{O}_2} = 10\text{ sccm}$) 处, 并且伴随着荧光强度的逐渐淬灭, 说明 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 的光学带隙随着掺杂程度的增加逐渐减小, 而当掺杂程度大于 15% 时, 荧光强度基本消失. 图 8(d) 和图 8(e) 中 PL 强度的均匀性表明整个 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 三角形的空间均匀掺杂. 此外, 合成的 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 异质结构强烈 PL 强度对比 (图 8(f)) 表明, 我们成功合成了具有清晰边界的平面内 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 异质结构. 因此, 能够通过空间调制氧掺杂浓度来设计 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 的电

子结构.

氧在 MoS_2 中的取代掺杂能显著影响其电学性能. 基于此, 利用这些 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 单层制备了场效应晶体管, 器件具有良好的接触, 电流密度高达 $90\text{ }\mu\text{A}/\mu\text{m}$, 器件具有极高的开关比 ($>10^9$), 阈值电压非常稳定; 具有陡峭的亚阈值特性 (约 $80\text{ mV}/\text{dec}$) 以及极小的关态电流 (约 10^{-13} A) 和漏电流 (小于 10^{-13} A), 该器件表现出非常理想全面的综合性能参数. 可见, 适当的掺杂水平可以调制 MoS_2 薄膜的电学性能, 提高薄膜的电导, 电流开关比和相关场效应迁移率.

3 单层 MoS_2 薄膜的器件与应用

3.1 MoS_2 柔性器件

柔性电子器件因其独特的柔韧性以及高效、低成本的制作工艺, 在能源, 信息, 医疗等领域具有广泛的应用前景, 如柔性电子显示器, 柔性逻辑与存储, 可穿戴电子设备, 电子皮肤和能量转换器^[51–55]等. 而 MoS_2 作为一种带隙可调的二维半导体材料, 具有优越的光电和机械性能, 非常适用于柔性电子器件的研究. 目前, 研究人员利用剥离或生长的

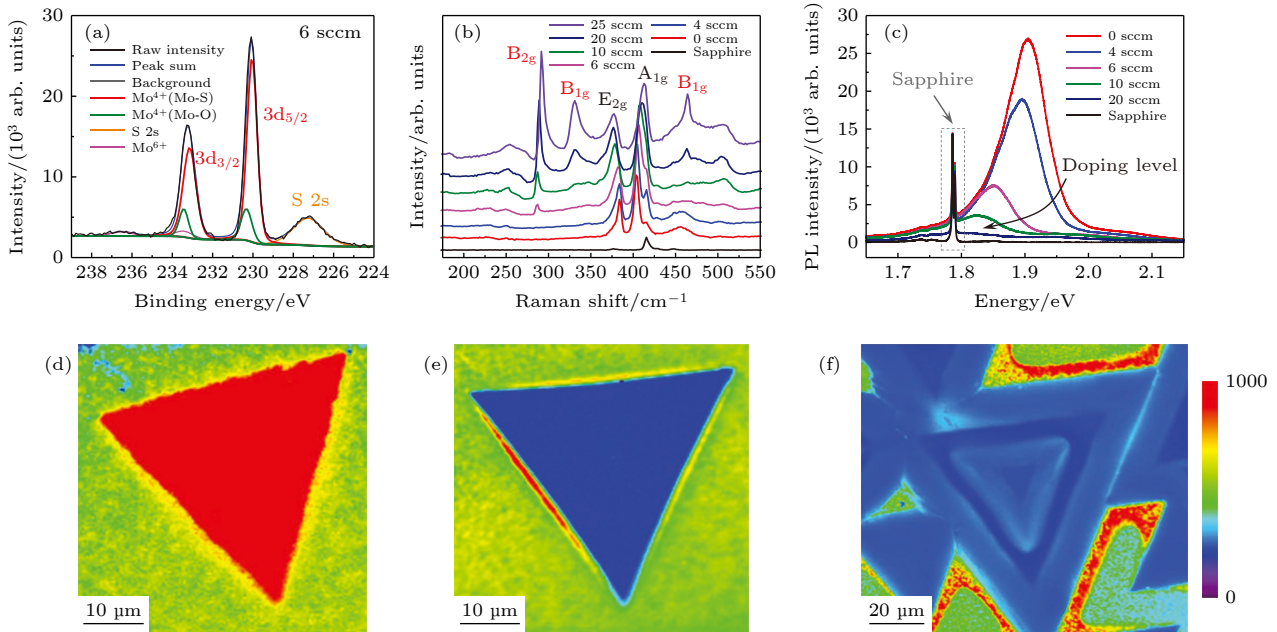


图 8 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 样品的光学性质表征^[24] (a) 在 O_2 流量为 6 sccm 的条件下生长的 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 样品的 X 射线光发射光谱^[24]; (b), (c) 为不同氧掺杂程度的 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 样品的 Raman 图和 PL 谱图^[24]; (d)–(f) 在 O_2 流量分别为 6, 10 sccm 以及 20 sccm/6 sccm/10 sccm/6 sccm 的条件下生长的 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 样品的荧光 Mapping 图^[24]

Fig. 8. The optical properties characterizations of $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ ^[24]: (a) XPS spectra of $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ synthesized with $F_{\text{O}_2} = 6\text{ sccm}$ ^[24]; (b), (c) Raman and PL spectra of $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ with increased oxygen doping levels^[24]; (d)–(f) PL mapping of as-grown $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ samples synthesized with F_{O_2} of 4 (d), 10 sccm (e) and 20 sccm/6 sccm/10 sccm/6 sccm (f)^[24].

MoS₂ 在柔性衬底上实现了基本的逻辑功能^[56,57], 如反向器、与非门、或非门等, 但这些研究仍然处于初级阶段, 逻辑器件实现的功能比较简单, 组成逻辑器件的晶体管数量不超过 3 个, 因此还需要人们进一步的研究发展. 我们课题组利用 CVD 方法制备了 4 in 高质量的单层 MoS₂ 薄膜^[2,16], 利用该 MoS₂ 薄膜集成的大面积柔性逻辑和存储器件显示出优异的电学性能.

利用课题组自主搭建的 4 in 化学气相沉积系统, 通过采用多源设计, 得到了 4 in 的高质量的大晶粒单层成膜的 MoS₂ 样品, 如图 9(a) 插图所示,

图 9(b) 和图 9(c) 分别为生长 20 和 40 min 后大晶粒和完全成膜样品的光学图像, MoS₂ 样品典型的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像如图 9(d) 所示, 显示出极低缺陷密度的近乎完美的晶格结构. 这些 4 in 晶圆级别的单层 MoS₂ 样品被转移到 PET 衬底上, 该衬底预先沉积了 30 nm 的铟锡氧化物 (ITO, 作为底栅电极层), 通过改性原子层沉积工艺 (ALD)^[58], 再沉积 35 nm 的氧化铝 (Al₂O₃, 作为介电层), 显示出优异的介电性能, 实现了器件的进一步制备. 再利用标准的 UV 光刻, 金属薄膜沉积和去胶过程制备 Au(3 nm)/Ti(3 nm)/Au(30 nm)

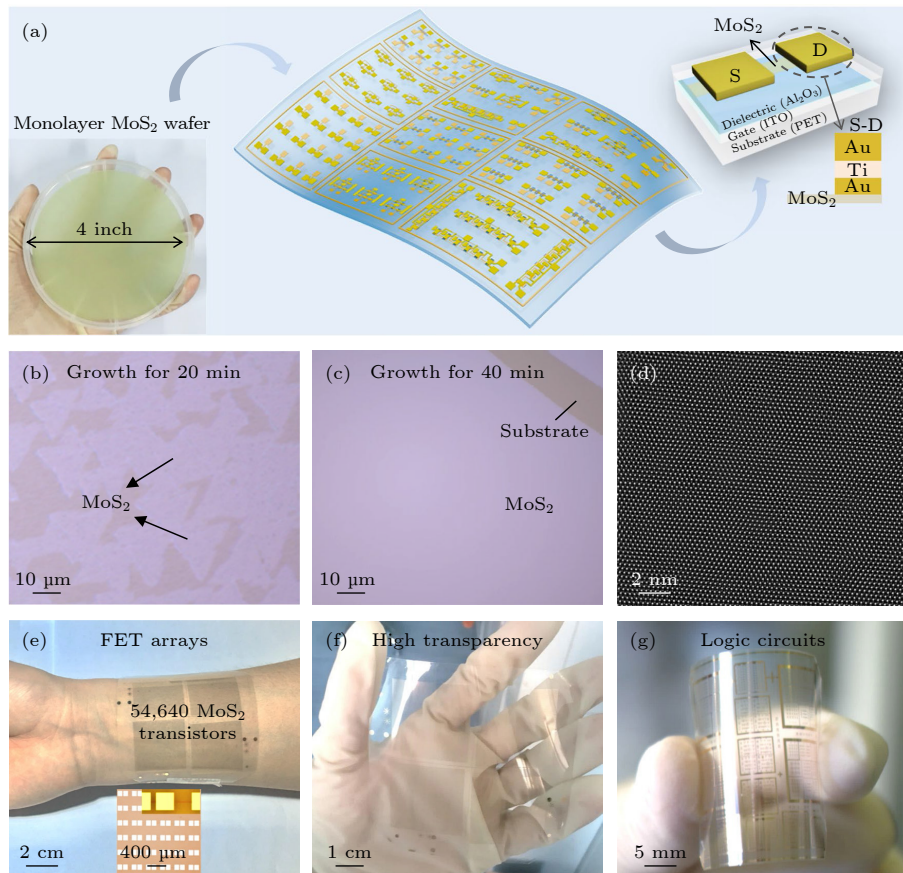


图 9 在 PET 柔性基底上的 MoS₂ 晶体管结构示意图和柔性晶体管阵列的相关组成部分展示图^[2] (a) 带有集成电路的柔性晶体管阵列的图示, 左插图: 通过外延技术生长的 4 in 单层 MoS₂ 晶圆^[2]; (b) 在 4 in 蓝宝石衬底上生长了 20 min 的 MoS₂ 晶畴的光学图像, 其中三角形 MoS₂ 晶畴的边长约为 20 μm^[2]; (c) 生长 40 min 的连续单层 MoS₂ 薄膜的光学图像^[2]; (d) 生长的单层 MoS₂ 的 HRTEM 图像^[2]; (e) 大规模柔性 MoS₂ 晶体管阵列的照片 (器件密度为 1518 /cm², 完全适合人类手腕)^[2]; (f) 柔性 MoS₂ 晶体管阵列的照片, 显示其出色的光学透明度^[2]; (g) 柔性衬底上的多种多级集成电路的照片, 包括逆变器, NOR 门, NAND 门, SRAM, AND 门和五级环形振荡器^[2]

Fig. 9. Schematic and fabricated MoS₂ transistor devices on flexible substrates of PET^[2]: (a) Illustration of flexible transistor arrays with integrated circuits. Left inset: the 4-inch monolayer MoS₂ wafer grown by epitaxy techniques. Right inset: the specific structure of the flexible MoS₂-FETs^[2]; (b) optical image of MoS₂ domains grown on a 4-inch sapphire substrate for 20 min. The side length of the triangular MoS₂ domain is ~20 μm^[2]; (c) optical image of a continuous monolayer MoS₂ film grown for 40 min^[2]; (d) HRTEM image of the as-grown monolayer MoS₂^[2]; (e) photograph of very large-scale flexible MoS₂ transistor arrays with a device density of 1518 /cm², completely fitted to a human wrist. Inset: magnified image of FET arrays^[2]; (f) photograph of the flexible MoS₂ transistor arrays, showing their outstanding optical transparency^[2]; (g) photograph of various integrated multistage circuits on flexible substrate, including inverters, NOR gates, NAND gates, SRAMs, AND gates and five-stage ring oscillators^[2].

作为源漏接触电极, 以实现良好的电接触. 这样制备的大面积透明柔性 MoS₂ 晶体管阵列和集成多级电路如图 9(e) 和图 9(f) 所示, 器件密度提高到了 1518/cm². 图 9(g) 展示了不同功能的柔性逻辑器件, 包括逆变器、SRAMs、与非门、或非门、与门和五级环形振荡器等, 表明我们方法的通用性.

在这里, 采用 Au/Ti/Au 作为接触电极, 这为

单层 MoS₂-FET 提供了非常低的接触电阻, 中间的 Ti 层和底层的 Au 层混合, 使电极和 MoS₂ 保持良好的附着力和良好的欧姆接触. 利用不同介质层和不同金属接触电极制备的器件的转移特性曲线如图 10(a) 所示, Au/Ti/Au 接触器件显示出更高的开关比和更低的亚阈值摆幅 (SS), 利用传输线法, 测量得到 Au/Ti/Au 接触器件的接触电阻

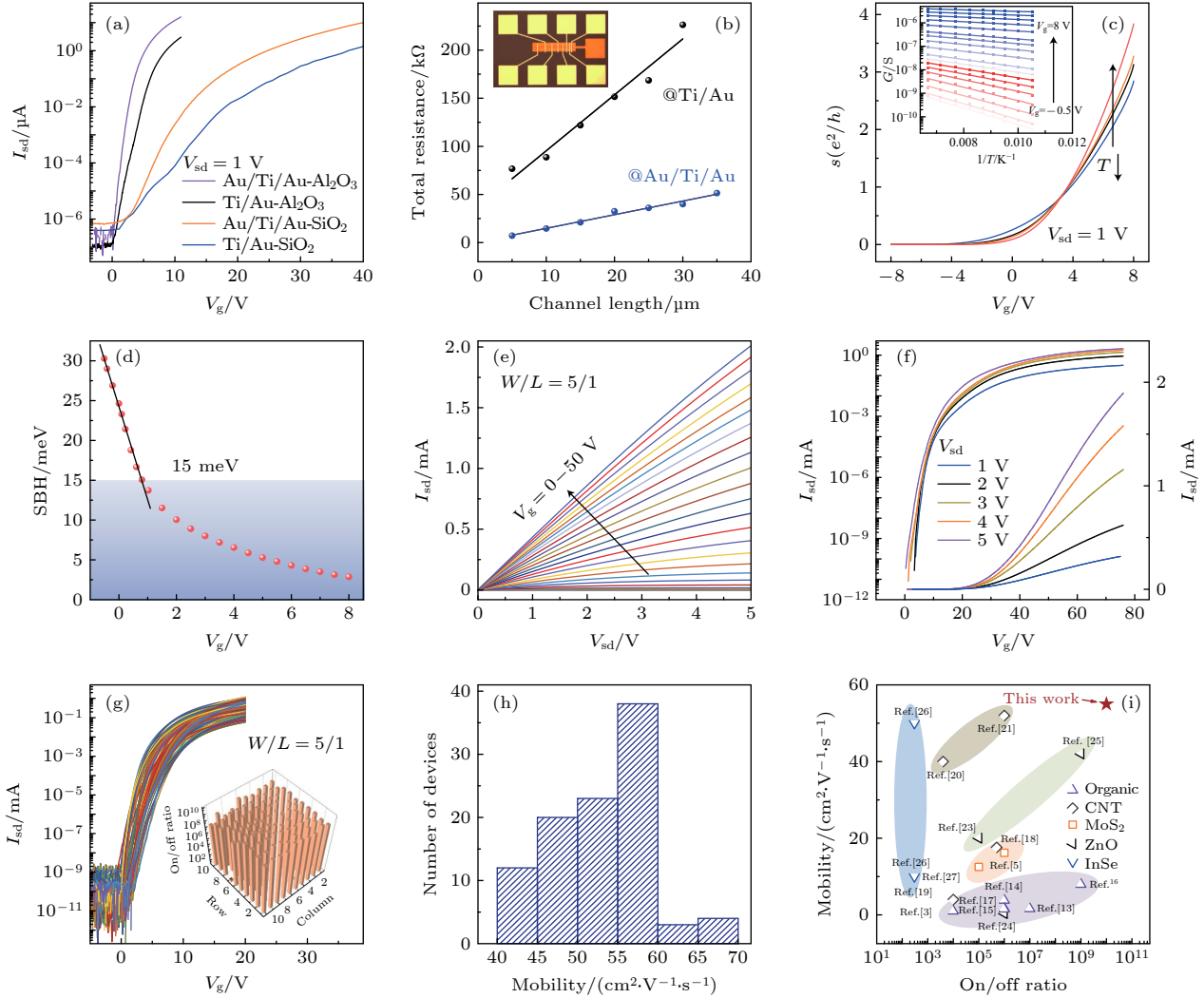


图 10 MoS₂ 晶体管的电学性能表征^[2] (a) 具有不同金属触点和电介质层的 MoS₂-FETs 的转移特性曲线^[2]; (b) Ti/Au 和 Au/Ti/Au 电极的接触电阻的转移长度法 (TLM) 测量^[2]; (c) 在不同温度下测量的 Au/Ti/Au 接触器件的转移曲线, 其中 s 是片状导电率, 左上方插图不同栅压下的 Arrhenius 图^[2]; (d) 有 Au/Ti/Au 接触的 MoS₂ 晶体管的 SBH 的栅压依赖关系曲线^[2]; (e) 通道宽度和长度分别为 30 μm 和 6 μm 的器件的输出特性曲线^[2]; (f) 不同偏置电压下相应的转移特性曲线^[2]; (g) 100 个晶体管阵列中 97 个柔性 MoS₂-FETs 在 $V_{\text{sd}}=3\text{ V}$ 时的转移特性曲线^[2]; (h) 100 个柔性晶体管的迁移率统计^[2]; (i) 其他文献中报道的各种大面积柔性晶体管的开关比和迁移率与本器件的数据比较^[2]

Fig. 10. Performance characterization of the MoS₂ transistors^[2]: (a) $I_{\text{sd}}-V_{\text{g}}$ curves of MoS₂-FETs with different metal contacts and dielectric layers^[2]; (b) transfer-length-method (TLM) measurements of the contact resistance from the Ti/Au and Au/Ti/Au electrodes^[2]; (c) transfer curves of Au/Ti/Au contacted devices measured at various temperatures, where “ s ” is sheet conductivity^[2]. Inset: Arrhenius plot at different V_{g} . (d) V_{g} dependence of the SBH for monolayer MoS₂ transistors with Au/Ti/Au contacts^[2]; (e) $I_{\text{sd}}-V_{\text{sd}}$ output characteristics of a device with channel width and length of 30 μm and 6 μm , respectively^[2]; (f) corresponding $I_{\text{sd}}-V_{\text{g}}$ transfer characteristics at different bias voltages^[2]; (g) transfer curves at $V_{\text{sd}}=3\text{ V}$ for 97 flexible MoS₂-FETs in the 100-transistor array. Inset: on/off ratio map for each transistor location^[2]. (h) Statistics of mobility from 100 flexible transistors^[2]; (i) summary of the on/off ratio and mobility for various large-area flexible transistors reported in the literature^[2].

仅为 $2.9 \text{ k}\Omega\cdot\mu\text{m}$, 比 Ti/Au 接触器件接触电阻要小 10 倍 (图 10(b)). 图 10(e) 和图 10(f) 显示了沟道宽度/长度为 $30 \text{ }\mu\text{m}/6 \text{ }\mu\text{m}$ 的典型的晶体管的输出和转移特性曲线, 开关比高达 10^{11} , 与报道的刚性衬底上性能最好的器件相媲美^[17]. 我们测量了 10×10 晶体管阵列, 显示出良好的均匀性, 这些柔性器件的平均迁移率大约在 $55 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 和其他材料相比较, 我们的单层 MoS_2 器件的性能十分优越 (图 10(g)—(i)).

为了研究这些柔性二硫化钼晶体管的机械性能, 进行了衬底弯曲测试 (图 11(a)), 最大的弯曲对应于 2% 的拉伸应变. 图 11(b) 显示了 MoS_2 样品应力依赖的荧光光谱, 随着应力的增大, A 激子峰发生红移, 荧光强度降低, 这和 MoS_2 在应力大于 1% 时由直接带隙到间接带隙的转变相一致^[59]. 尽管 MoS_2 中的机械应力会影响其光带隙, 量子发射和电学性质^[60], 在弯曲测试中, 当应力小于 1% 时, MoS_2 晶体管保持了良好的电学性能 (图 11(c)), 这

和之前的报道相一致^[61]. 图 11(d) 显示了 5 种器件在 0 到 2% 的不同应力下的开态和关态电流分布, 可以看到, 当应力小于 1.13% 时, 电流开关比没有明显的增加或减小, 且器件性能保持很好 (图 11(e)); 此外, 这些柔性器件还进行了多次弯曲测试 ($> 10^3$ 个循环), 电流开关比和迁移率都保持在同一水平 (图 11(f)). 这些结果说明柔性 MoS_2 晶体管的稳定性和可靠性, 这对制备高性能柔性电子器件具有重要意义.

为了进一步展示 MoS_2 晶体管的多样性, 分别通过集成 2, 2, 3, 4, 5 和 12 个晶体管, 制备了逆变器、或非门、与非门、存储器 (SRAM)、与门和五级环形振荡器等集成的柔性逻辑器件, 如图 12(a) 所示. 图 12(b) 显示了逆变器的典型电学特性曲线, 在偏压 $V_{\text{dd}} = 2$ 和 4 V 时, 分别可获得 43 和 107 的高电压增益. 这一高电压增益比之前报道的基于 MoS_2 的柔性衬底的逆变器高数倍, 能和基于其他材料的柔性逆变器相比拟^[56,62,63]. 此外,

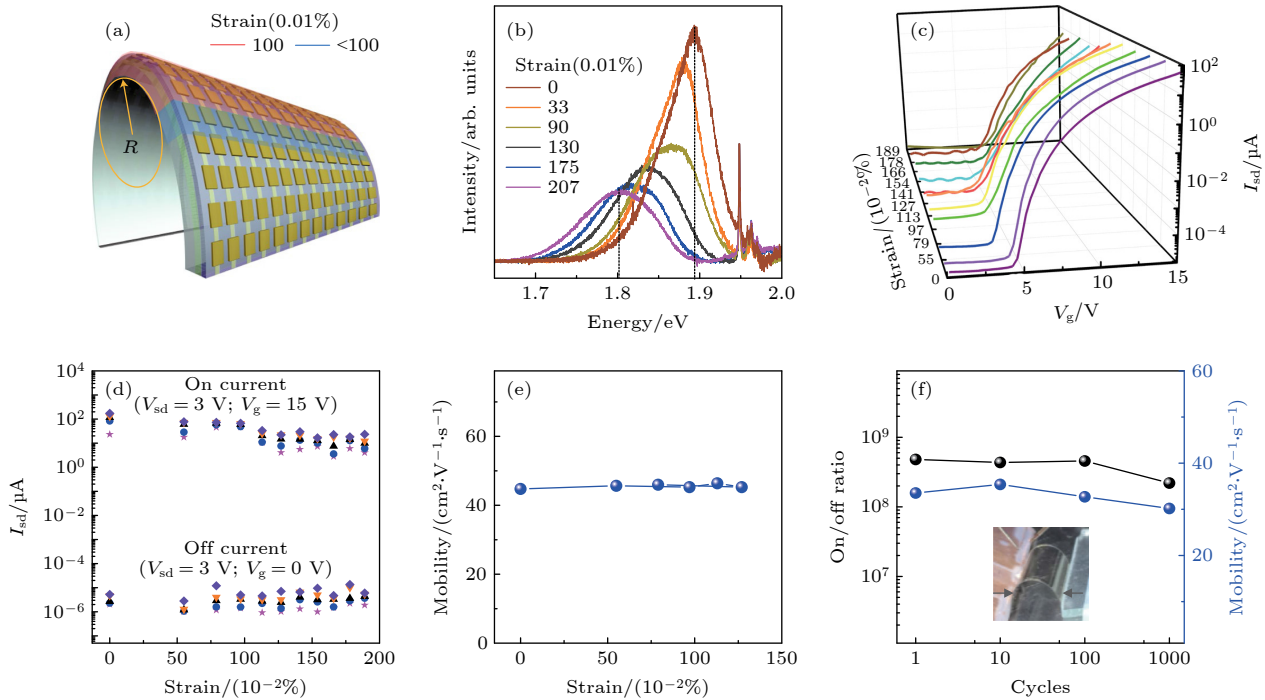


图 11 应力作用下的柔性器件的电学性能表征^[2]. (a) 柔性 MoS_2 晶体管阵列在弯曲状态下的应变分布示意图^[2]; (b) 单层 MoS_2 在不同拉伸应变下的 PL 光谱^[2]; (c) 柔性 MoS_2 晶体管 ($L/W=3:1$) 在不同应变下的转移特性曲线^[2]; (d) 随机挑选的柔性器件的沟道电流与应变之间的关系^[2]; (e) 6 个随机挑选的器件的载流子迁移率与应变之间的关系^[2]; (f) 经受 10^3 次弯曲和释放循环测试的器件的通断率和电荷载流子流动性 (在 1% 的应变下测量) 其中插图为 1% 应变下的柔性器件的照片^[2]

Fig. 11. Electrical performance of flexible devices under strain^[2]: (a) Schematic of the strain distribution of flexible MoS_2 transistor arrays under bending^[2]; (b) PL spectra of monolayer MoS_2 under different tensile strains^[2]; (c) $I_{\text{sd}}-V_{\text{g}}$ transfer curves of flexible MoS_2 transistors ($L/W = 3:1$) at different strains^[2]; (d) on and off currents of five randomly picked devices versus strain^[2]; (e) the dependence of charge-carrier mobility on strain^[2]; (f) on/off ratio and charge-carrier mobility of a device subjected to 10^3 cycled tests of bending and releasing. Data were measured at 1% strain. Inset: photograph of flexible devices at 1% strain^[2].

在施加应力时, 柔性逆变器的电压波动也能基本保持一致. 图 12(c) 和图 12(d) 显示了或非门和与非门这两个逻辑门器件. 在 $V_{dd} = 2$ V 时, 通过修改两个输入电压的逻辑状态 (“0” 意味输入 0 V, “1” 意味输入 5 V), 可以输出 0 或 2 V 两种状态, 在弯曲后性能同样保持稳定. 基于这些基本逻辑功能, 可以设计实现更复杂的逻辑器件, 图 12(e) 显示了一个触发存储器 (SRAM) 单元的电学特性, 它由两个耦合到存储结点的逆变器组成, 在 $V_{dd} = 2$ V 时, 这个 SRAM 单元有两个稳定的输出状态:

为 0 和 2 V. 在 30 和 110 s, 当这个触发器的输出保持在 0 和 2 V 的状态时, 输入则打开. 图 12(f) 则显示了由一个与非门和一个逆变器构成的与门的特性. 接下来演示了一个基于单层 MoS_2 的柔性环形振荡器, 这些五级环形振荡器由级联的五个逆变器和一个额外的用来消除干扰的逆变器作为缓冲器集成得到, 在每个环形振荡器中, 每个 FET 器件的沟道宽度 $W = 3$ μm , 沟道长度 $L = 3$ μm , 栅极介电层厚度为 35 nm, 图 12(g) 显示了典型振荡器的特性, 显示高振荡频率 (f) 和低的阶段

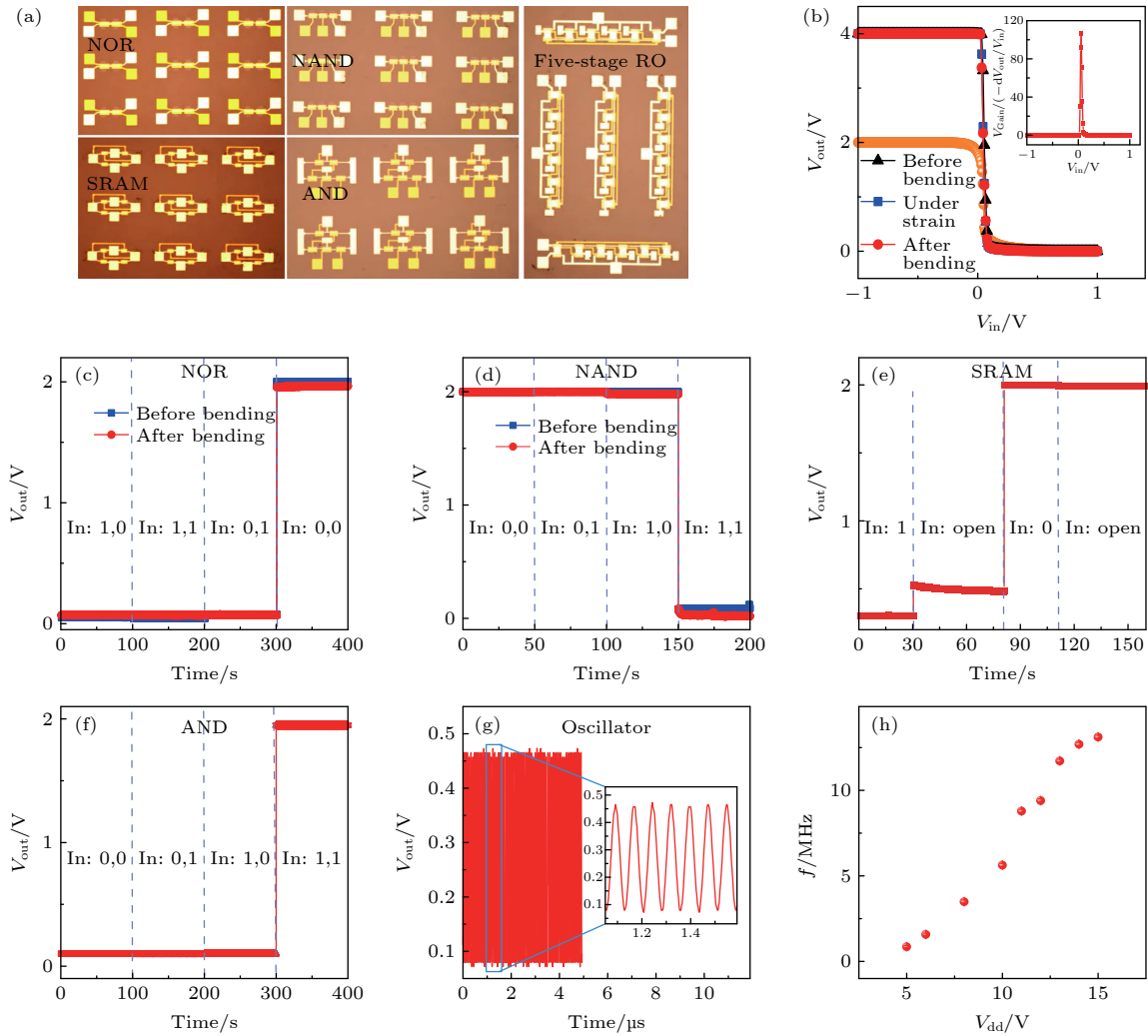


图 12 基于 MoS_2 的柔性逻辑门和振荡器^[2] (a) 柔性基底上不同 MoS_2 集成器件的照片^[2]; (b). 逆变器在不同弯曲状态下的输出电压与输入电压的关系^[2]; (c), (d) 柔性 NOR (c) 和 NAND (d) 门在 $V_{dd} = 2$ V 时, 在器件弯曲前后的输出特性^[2]; (e), (f) 灵活的 SRAM (e) 和 AND (f) 门在 $V_{dd} = 2$ V 时的输出特性^[2]; (g) 五级环形振荡器在 $V_{dd} = 15$ V 时的输出波形^[2]; (h) 输出频率是电源电压 V_{dd} 的函数, 其中误差条代表一个标准差^[2]

Fig. 12. MoS_2 -based flexible logic gates and oscillators^[2]: (a) Photographs of different MoS_2 integrated devices on flexible substrates^[2]; (b) output voltage of an inverter as a function of input voltage when under different bending states. Inset: voltage gain of the inverter under an input of 4 V^[2]. (c), (d) Output characteristics of flexible NOR (c) and NAND (d) gates before and after bending at $V_{dd} = 2$ V. Logic ‘0’ and ‘1’ mean 0 and 5 V, respectively, for these and all the following logic devices^[2]. (e), (f) Output characteristics of flexible SRAM (e) and AND (f) gates at $V_{dd} = 2$ V^[2]; (g) output waveform of a five-stage ring oscillator at $V_{dd} = 15$ V^[2]; (h) output frequency as a function of supply voltage V_{dd} . Error bars represent one standard deviation^[2].

延迟 (T). 在 $V_{\text{dd}} = 15 \text{ V}$ 时, 可获得 13.12 MHz 的稳定振荡频率, 对应于柔性环形振荡器 (N 为逆变器级数) 中 $T = 1/(2Nf) = 7.6 \text{ ns}$ 的阶段延迟, 这些数值可以和目前最先进的各种半导体材料制成的柔性环形振荡器相比拟. 此外, 环形振荡器的输出频率可以通过改变输入电压 V_{dd} 来调节, (图 12(h)), 当 $V_{\text{dd}} = 5 \text{ V}$ 和 $V_{\text{dd}} = 15 \text{ V}$ 时, 分别得到 860 kHz 和 13 MHz 的振荡频率.

3.2 MoS₂ 垂直集成器件

随着对器件的性能指标和集成密度的要求不断提高, 另一个延续摩尔定律的有效途径是从传统平面集成路线发展到垂直方向上的立体集成. 通过在垂直方向上集成多层器件, 使器件的集成度成倍提高; 同时, 缩短器件互联间距, 提高信号传输速度, 降低功耗; 进一步设计具有多功能电路的集成构架, 充分发挥器件的组合性能, 实现“感-存-算”一体化. 在 2017 年, 国际上 Shulaker 等^[64] 报道了一种基于碳纳米管在硅基材料上实现的三维集成纳米电学系统, 该器件在垂直方向上集成了包括: 阻变随机存储器 (RRAM)、场效应晶体管等基本单元, 设计了逻辑运算、阻变存储、传感输入等功能器件层. 通过互联导线穿过垂直方向上隔离层, 将这些功能器件连接在一起, 实现了原位的信息获取, 信息处理和存储. 而二维材料因其天然的原子级薄的厚度, 原子级平整的表面、界面和具有广泛的性能, 成为垂直集成器件的理想建筑材料. 我们课题组用三种典型的二维材料, 即单层 MoS₂, h-BN 和少层石墨烯 (FLG), 分别作为半导体材料, 介电材料和接触电极材料, 通过一层一层的堆叠组装垂直集成多层器件^[65].

图 13(a) 和图 13(b) 展示了由机械剥离的 FLG ($0.5\text{--}3 \text{ nm}$), h-BN ($2\text{--}50 \text{ nm}$) 和 CVD 生长的高质量单层 MoS₂ 组成的单层 FET 的器件结构示意图和光学显微镜图像. 其中, 双栅结构 (DG) 是将顶栅和底栅连接在一起, 从而增加器件栅控能力. 由于双栅结构等效于在器件的沟道面积不变的情况下, 器件的结构电容成倍增加, 因此它能驱动 MoS₂ 沟道达到更高的载流子密度. 图 13(c)—(f) 分别是典型的底栅结构 (SG) 和双栅结构 (DG) 的 FET 器件的输出和转移特性曲线, 可以看到器件饱和情况下的输出电流密度 (I_{ds}/W) 有了明显的提升, 从 $50 \mu\text{A}/\mu\text{m}$ (SG) 升高至 $200 \mu\text{A}/\mu\text{m}$ (DG).

器件均表现出极高的开关比 (约 10^{10}), 稳定的阈值电压 (约 0 V), 陡峭的亚阈值摆幅, 极小的关态电流 (约 10^{-13} A) 特性等, 这是集成电子技术提高加工速度和降低能耗的重要参数. 但是对于双栅器件而言, 在相同的偏压 (1 V) 下, 器件表现出更大的开关比和开态电流, 更陡的亚阈值摆幅 (SS), 其中 $\text{SS}(\text{SG}) \approx 200 \text{ mV/dec}$, 而 $\text{SS}(\text{DG}) \approx 100 \text{ mV/dec}$, 说明器件具有更强的栅控能力. 通过对器件进行低温电测量和传输线法 (TLM) 表征, 我们估算得到如图 13(g) 所示的 SG 和 DG 器件的肖特基势垒高度 (SBH) 分别为 30 meV 和 12 meV , 此外, 在不同栅压下提取接触电阻的最小值, 得到 SG 和 DG 器件的接触电阻分别为 $3.9 \text{ k}\Omega\cdot\mu\text{m}$ 和 $1.3 \text{ k}\Omega\cdot\mu\text{m}$, 这说明少层石墨烯和单层 MoS₂ 之间具有良好的接触特性.

基于这种理想器件性能的单层全二维 DG 结构的 MoS₂-FET, 通过重复的逐层组装工艺, 制备了垂直集成的多层 FETs, 图 14(a) 展示了 16 层二维材料的堆叠示意图, 由此得到三层组装的器件, 图 14(b) 显示了从一层到三层的不同制备阶段的光学显微镜图像. 每一层器件的源漏电极均通过垂直互联的金属电极而连接在一起, 所有集成层的栅极也都可以同时调控对应的 MoS₂ 沟道, 因此器件的等效电阻随着集成层数的增加而减小, 对应的输出电流密度随层数不断增加. 从图 14(c) 和图 14(d) 中可以看到, 随着集成层数的增加, 每层器件依然保持着良好的接触, 并且器件的输出电流随着集成层数的增加而增加, 器件的亚阈值特性和开关特性均能保持的比较好, 说明器件的集成工艺对电学性能没有造成影响.

在集成多层场效应晶体管的基础上, 设计加工了垂直集成的多层全二维材料的多功能器件, 如图 15 所示, 包括采用两端的浮栅存储器作为第一层的存储器件层; 第二层设计为逻辑运算层, 将层内多个器件互联起来实现基本的逻辑功能; 第三层将基本的场效应器件作为感光器件, 放在表层作为传感层. 通过以上设计可以实现片上“感-算-存”的一体化, 实现一个小系统的概念验证. 图 15(d) 显示了第一层典型的存储器件的 I - V 曲线, 通过改变偏压, 实现器件的高阻态和低阻态的变化. 第二层逻辑运算层器件则是利用三个平面内互联的 FET 实现了逻辑反相器和与非门的功能. 如图 15(e) 所示, 当输入电压从 -2 V 扫描到 3 V 时, 逆变器的

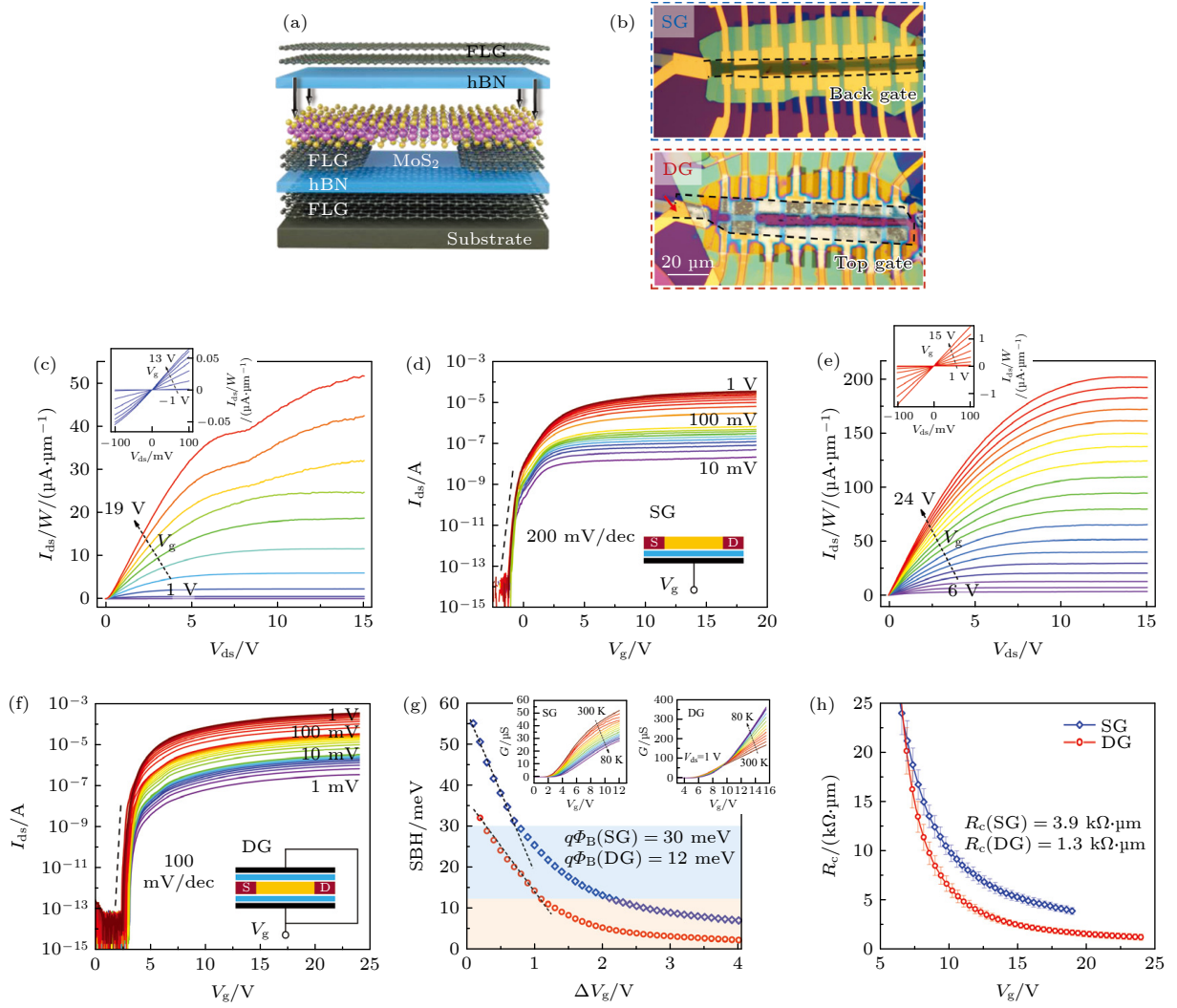


图 13 在典型的底栅结构 (SG) 和双栅结构 (DG) 下的全二维场效应晶体管的器件结构和性能图^[65] (a) 全二维器件的示意图截面图, 其中 FLG, MoS₂ 和 h-BN 分别作为接触/栅电极、通道和门电介质层^[65]; (b) 具有 SG 和 DG 结构的全二维场效应晶体管的的光学显微镜图像^[65]; (c)–(f) 具有相同沟道 ($L = 3 \mu\text{m}$, $W = 10 \mu\text{m}$) 的 SG((c), (d)) 和 DG((e), (f)) 的 FET 的典型输出和转移曲线, 其中图 (c) 中的插图是在 100 mV 以内的小偏压下的输出特性曲线^[65]; (g) 绝缘机制下的 SBH 特性是 V_g 的函数^[65]; (h) SG 和 DG 器件的 R_g - V_g 图^[65]

Fig. 13. Device structures and performances of all-2D FETs under both SG and DG geometries^[65]: (a) Schematic cross section view of an all-2D device in which FLG, MoS₂ and h-BN serve as contact/gate electrodes, channel, and gate dielectric layers, respectively^[65]. (b) Optical microscope images of all-2D FETs with SG and DG. Bottom and top FLG gate is outlined by black dashed line. (c)–(f) Typical output and transfer curves of SG ((c), (d)) and DG ((e)–(f)) FET with the same channel ($L = 3 \mu\text{m}$, $W = 10 \mu\text{m}$). Insets in Figure (c) and Figure (e) are output characteristics at a small bias within 100 mV^[65]. (g) SBH characterizations in insulating regime as a function of V_g . Insets are the cryogenic electrical transport curves of SG and DG FETs. MIT behavior could be observed from the DG device^[65]. (h) R_g - V_g plots for both SG and DG devices, fitting from transfer length method^[65].

输出电压具有明显的开关特性, 当源电压为 10 V 时, 反相器的电压增益值最大可以达到 300 V. 图 15(c) 展示了逻辑与非功能. 当改变不同的输入信号时, 器件输出高电位“1”(1.5 V) 和低电位“0”(0 V). 对于第三次传感器层, 制备了三个单栅结构的 MOS₂ 场效应器件作为感光器件. 图 15(g) 显示了光传感器在黑暗和蓝光条件下的静态传输曲线, 计算得到的最大光响应度为 6330 A/W (在 $V_g=0$ 时); 光检

测度大于 10^{13} Jones(在 $V_g = -7$ V 时), 这些值在文献报道的结果中也是非常优异的. 之后对器件进行了动态的光响应表征, 如图 15(h) 所示, 显示了在栅压为 -7 至 -15 V 之间的光响应曲线, 可以看到器件具有大的光响应电流 (约 μA 级) 和快速的响应和复合时间 (10 ms 量级). 最后图 15(i) 展示了光学传感器与浮动门存储器协同工作机制, 利用前置放大器, 将光学传感器的光电流放大转换为光

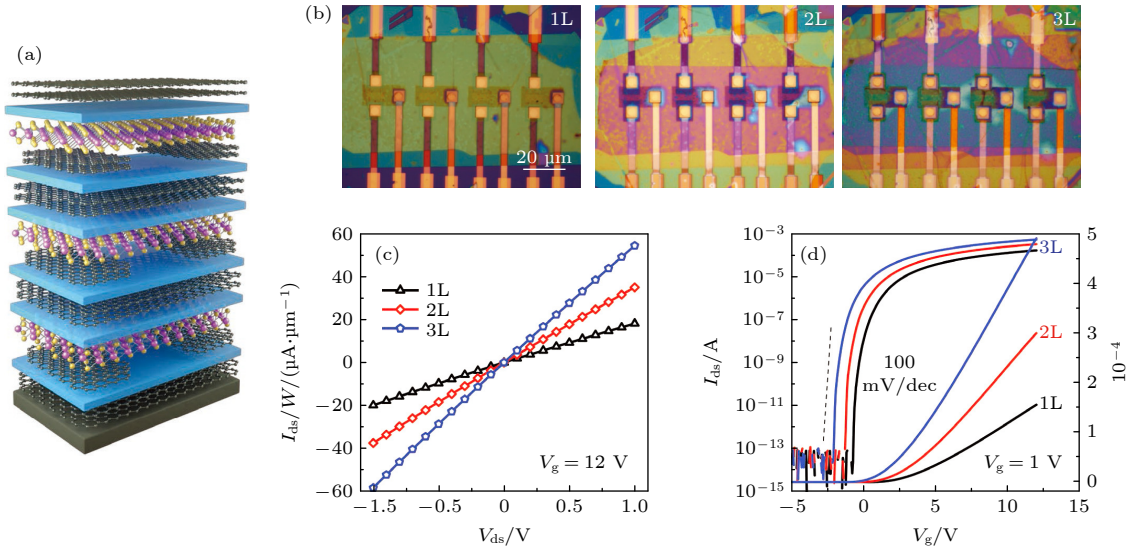


图 14 通过逐层范德华力组装实现垂直集成的多层 FET^[65] (a) 由三层 FET 组成的器件结构的截面图^[65]; (b) 垂直集成的从 1 到 3 层的 FET 的光学显微镜图像 (堆栈内有垂直互联)^[65]; (c), (d) 垂直集成 1—3 层器件的输出曲线 ($V_g = 12$ V) 和转移曲线 ($V_{ds} = 1$ V), 在单个 FET 中, 通道长度/宽度为 $3 \mu\text{m}/10 \mu\text{m}$, 所有 h-BN 厚度约为 30 nm ^[65]

Fig. 14. Vertically integrated multilayer FETs through layer-by-layer vdW assembly^[65]: (a) Schematic cross section view of the device structure consisting of 3 L FETs^[65]; (b) optical microscope images of vertical integrated 1L to 3L FETs with vertical interconnects inside the stack. Scale bar: $20 \mu\text{m}$ ^[65]; (c), (d) output curves (at $V_g = 12$ V) and transfer curves (at $V_{ds} = 1$ V) of vertical integrated 1L-3L devices. In an individual FET, channel length/width is $3 \mu\text{m}/10 \mu\text{m}$, all h-BN thickness is around 30 nm ^[65].

电压脉冲信号, 再作为第一层浮栅存储器的输入信号, 监测存储器的电导变化, 可以看到存储器件的阻态随着光脉冲数的施加次数逐渐升高, 说明光脉冲信号成功被存储器记录下来. 简单验证了垂直集成多层功能器件中的光传感器和浮栅存储器的协同工作机制.

3.3 MoS₂ 浮栅存储器

随着计算技术的快速发展, 图像和语音识别、游戏、无人驾驶等计算任务变得越来越复杂. 但在传统的冯·诺依曼架构下, 计算机芯片的处理运算单元与数据存储单元模块是相互分离的, 功耗和能效问题限制了器件的性能发展. 受人脑自适应、大规模并行、容错结构工作原理的启发, 提出了一种类神经计算架构, 减少了计算能耗, 提高了运算效率. 现阶段类神经器件仍然处于初步探索阶段, 忆阻器^[66]、自旋存储器^[67,68]、相变存储器^[69], 和突触晶体管器件^[70,71]等器件都被报道模拟突触功能. 但在器件性能和稳定性方面, 仍然需要寻找可靠的高性能的神经形态突触器件. 近年来, 二维材料由于其极薄的原子结构和电子可调性而被考虑应用于类神经计算系统, 课题组制备了全二维材料浮栅存储器的人工突触器件, 实现了高度对称和线

性度可调的突触权重输出, 且功耗低, 可靠性好, 在类神经形态模拟计算方面具有极大的潜力^[72].

我们设计的全二维材料二端浮栅存储器 (2TFGM) 的结构与存储特性如图 16 所示, 采用少层石墨烯和 CVD 生长的单层 MoS₂ 作为接触电极和沟道材料, 接着转移一层薄层 h-BN, 作为隧穿层, 图 16(a) 为该存储器的器件结构示意图. 图 16(b) 显示了不同 h-BN 隧穿层厚度为 7, 10 和 15 nm 的典型 2TFGM 的电流-电压 (I - V) 开关迟滞回线, 在写入和擦除过程中, 所有二端浮栅存储器都具有接近对称的电流迟滞回线, 开关比高达 10^8 ; 图 16(c) 是擦写过程的器件能带结构示意图, 通过施加不同的偏压, 实现载流子的隧穿过程. 从图 16(b) 可以看到, 随着隧道层厚度减小, 操作电压则由 ± 20 V 降低到 ± 8 V, 这是由于厚的隧穿层导致更宽的势垒, 因此所需要的操作电压越大, 以实现载流子的隧穿过程. 另一方面, 对 10 nm 的两端浮栅存储器在不同的温度范围内进行的基本电学表征如图 16(d), 发现随着温度的升高, 器件的电导范围逐渐升高, 并且器件的关态变化更为明显, 器件的开关比逐渐降低. 因此, 器件的保持性主要受载流子的动能和隧穿势垒宽度影响. 图 16(e) 是对器件进行的耐疲劳特性的表征, 采用 ± 18 V (100 ms) 的脉冲对器件

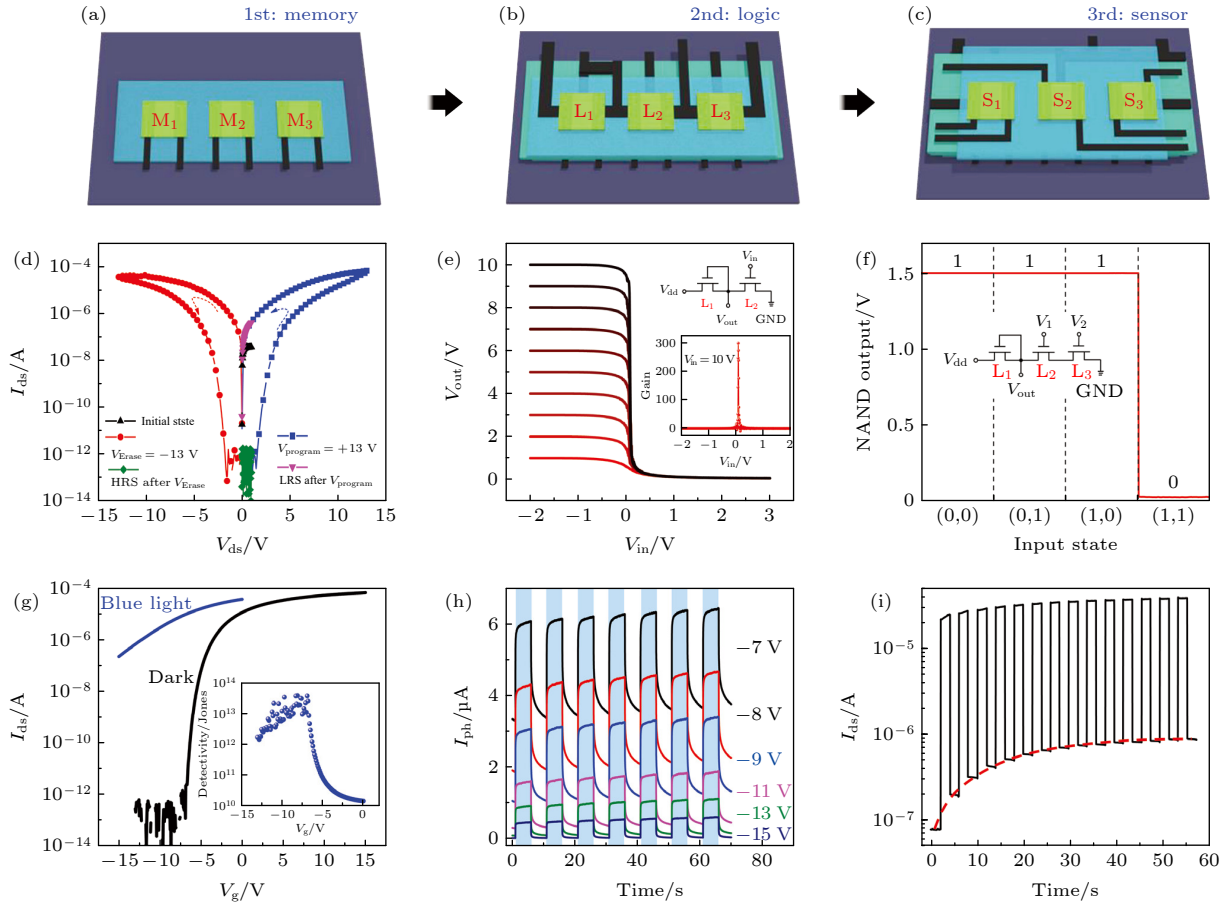


图 15 (a)–(c) 范德瓦耳斯机制堆叠的多层的器件示意图 (a) 存储器 (M_1 – M_3 , 第一层); (b). 逻辑 (L_1 – L_3 , 第二层); (c) 传感器 (S_1 – S_3 , 第三层) 功能^[65]; (d) 存储器件的典型 I - V 开关滞后^[65]; (e) 反相器的输出电压 V_{out} 是输入电压 V_{in} 的函数, 漏极到漏极的电压 V_{dd} 在 1 到 10 V 之间变化 (反相器是由第二器件层的器件 L_1 – L_2 互联构成), 内页是原理图和最大增益值, 在 $V_{dd}=10$ V 时接近 300^[65]; (f) 逻辑 NAND 门在四个典型输入状态下的输出电压, $V_{dd}=1.5$ V (NAND 门由第二层的器件 L_1 – L_2 – L_3 互联实现)^[65]; (g) 光学传感器在黑暗和蓝光环境下的静态光反应 (光功率 $P_{blue\ light}=30\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), 偏压为 1 V^[65]; (h) 光学传感器在不同栅极电压下的动态光反应, 偏压为 1 V^[65]; (i) 传感器和存储器功能层之间的协同工作, 红色虚线所勾勒的存储器件 (M_3) 的存储器件的阻态 R_s 随着光学传感器 (S_1) 的信号逐渐改变^[65]

Fig. 15. Vertically integrated multilayer functional devices: (a)–(c) Schematic illustration of vdW-stacking multiple layers with (a) memory (M_1 – M_3 , 1st layer), (b) logic (L_1 – L_3 , 2nd layer), and (c) sensor (S_1 – S_3 , 3rd layer) functions^[65]. (d) Typical I - V switching hysteresis of a memory device^[65]; (e) output voltage V_{out} of the inverter as a function of input voltage V_{in} with drain-to-drain voltage V_{dd} varying from 1 to 10 V (inverter is constructed by interconnecting devices L_1 – L_2 in 2nd device layer). Insets are the schematic and the maximum gain value which approaches to 300 at $V_{dd}=10$ V^[65]. (f) Output voltage of the logic NAND gate at four typical input states with $V_{dd}=1.5$ V (NAND gate is realized by interconnecting devices L_1 – L_2 – L_3 in 2nd layer)^[65]. (g) Static photo response of the optical sensor under both dark and blue light environments (light power $P_{blue\ light}=30\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Bias is 1 V. Inset shows the specific detectivity of the photodetector^[65]. (h) Dynamic photo response of the optical sensor at different gate voltages with 1 V-bias reading. Light is turned on (blue shadow) for 5 s then turned off for 5 s^[65]. (i) The cooperative working between sensor and memory functional layers. The R_s of memory device (M_3), outlined by the red dash line, is gradually changed with the signal from optical sensor (S_1)^[65].

操作 100,000 次之后, 器件依然有稳定的开关态输出. 同时, 缩短输入电压脉冲宽度至 100 和 40 ns 时, 通过增加脉冲振幅至 23 V, 器件依然具有稳定的开关转换特性 (图 16(f)), 说明器件具有非常快速的擦写速度. 接着对 4×4 的器件阵列进行表征, 如图 16(g) 和图 16(h) 所示, 对器件进行擦写的操作, 可以将我们设计好的图像存储下来, 通过这个小型

的 4×4 阵列器件, 说明器件具有良好的空间均匀性和产率, 有望在大面积器件的应用上有更加长远的发展.

二端浮栅存储器具有多阻态特性, 由于不同电压下浮栅中存储的载流子数量不同, 可实现不同的电导状态, 当操作电压加至 +12 V 时, 器件阻态基本稳定, 浮栅上存储载流子达到饱和; 且在 10^4 s

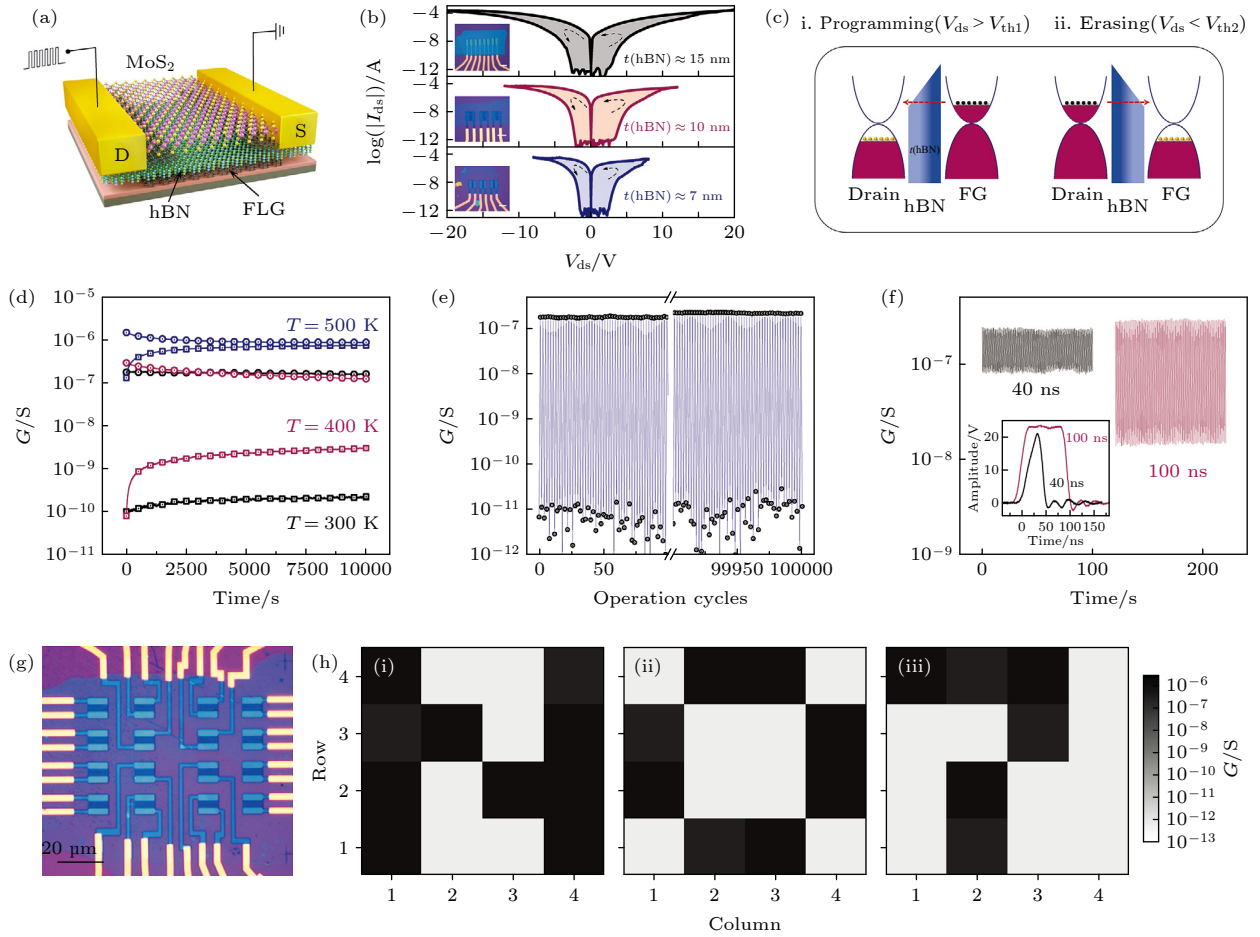


图 16 全二维两端浮动门存储器 (2TFGM) 的器件结构和存储器特性^[72] (a) 以单层 MoS_2 为通道, 薄 hBN 为隧道层, FLG 为接触电极和浮动门的全 2D 材料 2TFGM 的示意图^[72]; (b) 通道长/宽为 $3\ \mu\text{m}/10\ \mu\text{m}$, hBN 的不同厚度为 7—15 nm 的 FGM 的典型半对数尺度 I - V 开关磁滞环, 虚线箭头表示扫频方向^[72]; (c) 漏极/ hBN /FG 在 i 编程和 ii 擦除过程中的带状图, 红色虚线箭头表示电子的隧道方向^[72]; (d) 在 300 到 500 K 的高温下, 经过编程和擦除过程, 带有 10 nm 厚的 hBN 的 2TFGM 的保留时间超过 $10^4\ \text{s}$ ($V_{\text{read}} = 1\ \text{V}$)^[72]; (e) 经过 10^5 次开关操作的耐久性测试, 显示开/关比率没有恶化, 编程和擦除过程由 $\pm 18\ \text{V}$ 进行, 脉冲宽度为 100 ms, 读取电压为 $1\ \text{V}$ ^[72]; (f) 器件开关速度测量, 在 100 和 40 ns 的短脉冲宽度 ($\pm 23\ \text{V}$) 下, 该器件仍然显示出稳定的电阻开关, 表明我们的器件具有很高的开关速度. 插图显示了宽度为 100 ns/40 ns, 振幅为 $+23\ \text{V}$ 的电压脉冲^[72]; (g) 制造的 4×4 的 2TFGM 阵列的光学图像^[72]; (h) 4×4 的 2TFGM 阵列的电导状态的黑白“N07”图案的地图 ((i)—(iii)) 是通过操作 2TFGM 器件阵列来存储的^[72]

Fig. 16. Device structures and memory characteristics of all-2D two terminal floating-gate memory (2TFGM)^[72]: (a) Schematic of the all-2D materials 2TFGM with monolayer MoS_2 as the channel, thin hBN as the tunneling layer, and FLG as the contact electrodes and floating gate^[72]. (b) Typical semi-log scale I - V switching hysteresis loops of the FGMs with channel length/width of $3\ \mu\text{m}/10\ \mu\text{m}$, and different thicknesses of hBN from 7 to 15 nm. The sweeping directions are indicated by the dashed arrows. Insets are the corresponding optical images of 2TFGMs with scale bars of $10\ \mu\text{m}$ ^[72]. (c) Band diagrams of the drain/ hBN /FG at the (i) programming and (ii) erasing processes. The red dashed line arrows indicate the tunneling direction of electrons^[72]. (d) Over $10^4\ \text{s}$ retention time of 2TFGM with 10 nm-thick hBN after the programming and erasing processes at elevated temperatures from 300 to 500 K ($V_{\text{read}} = 1\ \text{V}$). Two explicit resistance states could be preserved at 400 K^[72]. (e) Endurance test with 10^5 cycles of switching operations showing no deterioration on the on/off ratio. Programming and erasing processes are carried out by $\pm 18\ \text{V}$ with a pulse width of 100 ms and a reading voltage of $1\ \text{V}$ ^[72]. (f) Device switching speed measurements. The device still shows stable resistance switching under short pulse widths of 100 and 40 ns ($\pm 23\ \text{V}$), indicating the high speed of our device. Inset shows the voltage pulse with width of 100 ns /40 ns and amplitude of $+23\ \text{V}$ ^[72]. (g) Optical image of the fabricated 4×4 2TFGM array^[72]. (h) The color map of conductance states of the 4×4 2TFGM array. The map of “N07” patterns ((i)—(iii)) are stored by operating the 2TFGM devices array^[72].

范围内, 器件组态都具有长时程的保持特性, 说明器件具有非常理想的非易失特性. 所有这些器件特性说明, 二端浮栅存储器具有良好的可靠性和稳定

性. 这种可靠的多态存储对于高性能的人工突触装置来说是非常必要的. 将两端浮栅存储器应用于人工突触行为的研究. 图 17(a) 是生物神经元的示意

图, 生物信号的传递即由连接两个神经元之间的突触完成, 信号传递过程中前突触产生的生物信号相当于对突触的一个电输入信号; 从而促使后突触产生兴奋或者抑制的后突触电流, 这个过程可以由两端浮栅存储器的电输出响应等效, 器件电导的上升过程和下降过程等效于生物突触的兴奋和抑制过程, 器件电导值的改变等效于突触权重值的改变. 通过逐渐调节两端浮栅存储器的电导状态, 模拟了学习中两个重要的突触功能——长期增强 (LTP) 和抑制 (LTD), 如图 17(b) 所示, 将 ± 15 V (40 ns) 的电脉冲施加到突触器件上可以得到准连续的 3000 个态的输出. 图 17(c) 和图 17(d) 是抓取的器件 LTP/LTD 过程中的瞬态电响应, 图 17(e) 和图 17(f) 分别是对应的放大图. 通过瞬时响应可以估算得到施加单次脉冲的能耗在 18 fJ 左右 (30 nA, +15 V, 40 ns), 这远远低于传统 CMOS 电路的功耗 (约 900 pJ)^[73]. 这些数据说明全二维 2TFGM

人工突触器件在高速、低功耗的类神经形态计算方面具有非常大的潜力.

此外, 我们还系统地研究了浮栅存储器突触器件的权重更新行为的调节, 图 18(a) 和图 18(b) 显示了器件的电导变化对输入脉冲宽度和幅度的依赖关系, 可以看到, 兴奋和抑制过程中的电导变化 (ΔG) 均随着脉冲幅度增大而增大, 在较大脉冲幅度时达到饱和状态. 因此, 在固定脉冲宽度下 (100 ms), 通过改变施加脉冲的振幅, 调节器件的电导增加量, 可以实现对器件突触权重的调节行为, 如图 18(c) 所示, 当施加 ± 13 V 脉冲时, 产生的开/关比为 20, 而电导仅在 20 次脉冲后饱和. 降低脉冲幅度则可以实现更多的电导状态 (最多 400 个). 图 18(d) 显示了不同振幅下的线性度分析, 通过减小脉冲振幅, 可以有效地减小非线性度因子, 而在相同的脉冲振幅下, 则要通过减少器件态数目, 可以进一步改善突触权重更新行为的线性

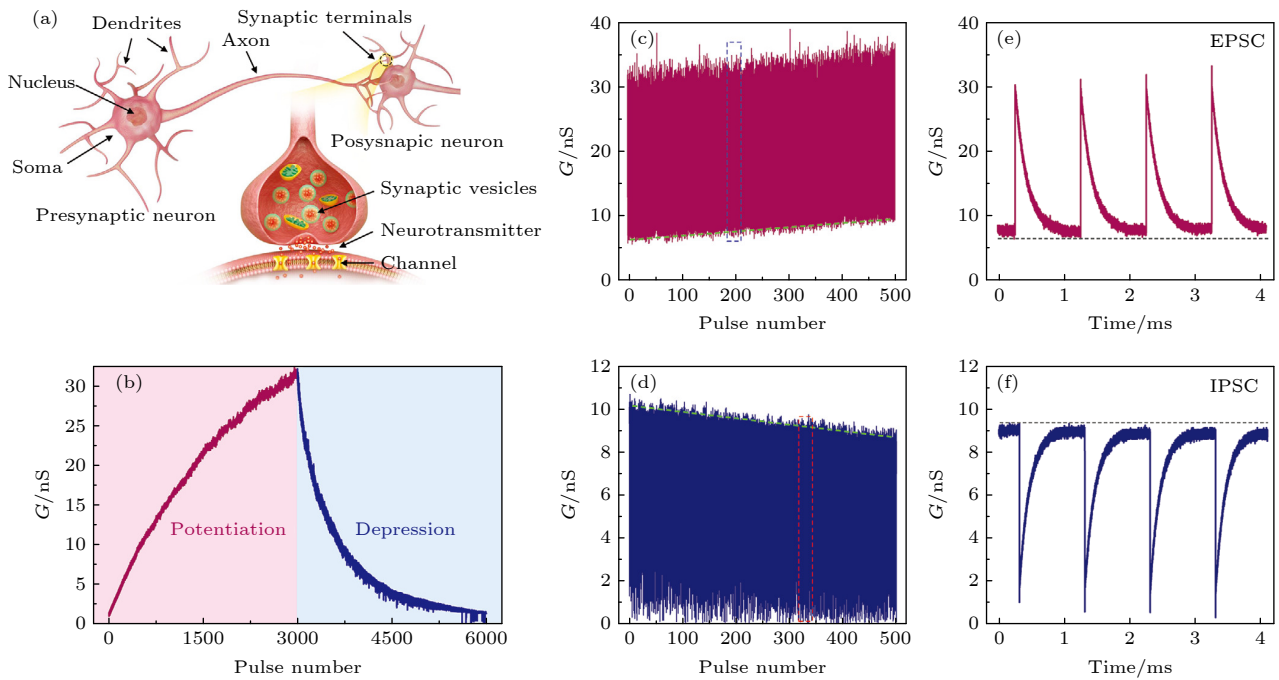


图 17 人工突触行为的特征^[72] (a) 生物神经元的示意图, 包括体细胞、轴突、树突以及突触, 即两个相邻神经元之间的连接点^[72]; (b) 突触后电流与脉冲数的关系, 显示了 2TFGM 装置所模拟的长期电位和抑制特性, 在 2TFGM 人工突触中, 通过一系列 ± 15 V (40 ns) 的编程/消除脉冲, 对 3000 个不同的状态进行了编程^[72]; (c), (d) 示波器捕捉到的 P/D 过程中的瞬态反应^[72]; (e), (f) 图 (c) 和图 (d) 中几个周期的放大图, 模拟兴奋性突触后电流 (EPSC) 和抑制性突触后电流 (IPSC)^[72]

Fig. 17. Characterizations of artificial synaptic behaviors^[72]: (a) Schematic illustration of biological neurons, consisting of a soma, an axon and dendrites, and synapses, which are the conjunctions between two neighboring neurons. The enlarged area illustrates the synaptic transmission of neurotransmitters between the axon terminal of pre-synaptic neuron and the dendrite of post-synaptic neuron^[72]. (b) Post-synaptic current versus pulse number, demonstrating long-term potentiation and depression characteristics emulated by our 2TFGM device. 3000 distinct states are programmed in our 2TFGM artificial synapse through a series program/erase pulses of ± 15 V (40 ns)^[72]. (c), (d) The transient responses during the P/D process captured by oscilloscope^[72]; (e), (f) The enlarged view of several cycles in Figure (c) and Figure (d), mimicking excitatory postsynaptic current (EPSC) and inhibitory postsynaptic current (IPSC)^[72].

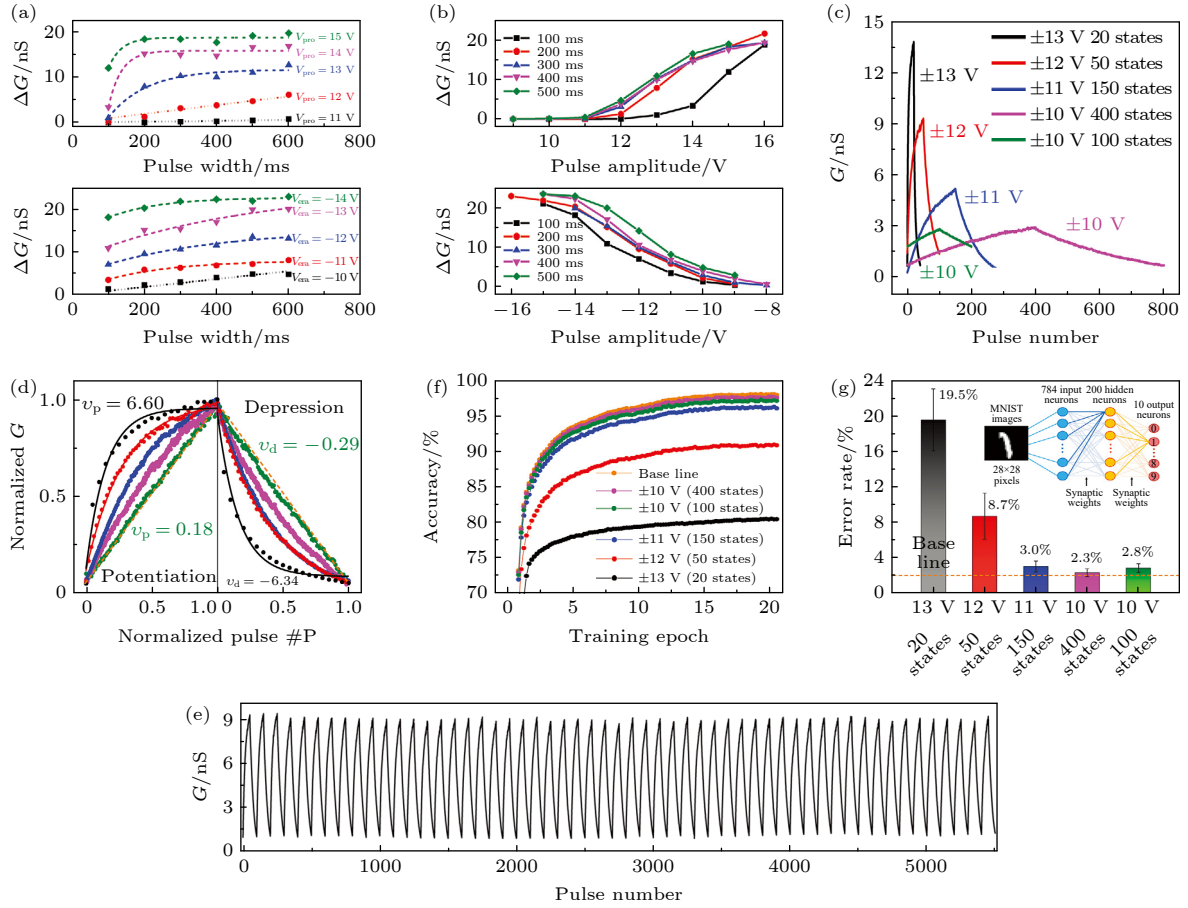


图 18 对神经形态计算的线性和对称权重更新的追求^[72]: (a), (b) 在 P/D 过程中, 器件电导率的变化是脉冲宽度 (a) 和振幅 (b) 的函数^[72]; (c) P/D 过程中的线性、开/关比和状态数通过电压脉冲幅值 (从 ± 10 到 ± 13 V, 100 ms) 调节的关系图^[72]; (d) 对图 (c) 中不同 P/D 曲线的权重更新进行非线性分析, 其中橙色虚线代表权重更新的理想线性度和对称性^[72]; (e) 2 TFGM 人工突触的循环 P/D 操作, 使用一系列振幅为 ± 12 V、宽度为 100 ms 的脉冲对至少 50 个状态进行编程, 显示了突触权重更新的良好可重复性、线性和对称性^[72]; (f) 在不同的 P/D 过程下, 来自 MNIST 数据库的手写数字的图像分类准确性是训练历时的函数, 使用 400 个状态和 $V_{ds} = \pm 10$ V 的 P/D 过程, 实现了 97.7% 的高识别准确率^[72]; (g) 在图 (f) 中不同的 P/D 过程对应的 20 个训练周期后的错误率。插图显示了模拟的神经网络结构, 这里用标准反向传播算法模拟了一个三层感知器 (包括一个隐藏层)^[72]

Fig. 18. The pursuit for linear and symmetric weight update for neuromorphic computing^[72]: (a), (b) The changes in the device conductance as a function of pulse width (a) and amplitude (b) during the P/D process^[72]. (c) The linearity, on/off ratio, and number of states in the P/D process could be tuned by adjusting the amplitude of voltage pulses from ± 10 to ± 13 V (100 ms)^[72]. (d) Non-linearity analysis on the weight update of the different P/D curves in Figure (c). The orange dashed lines represent the ideal linearity and symmetry of weight update^[72]. (e) Cycled P/D operations of the 2 TFGM artificial synapse. At least 50 states are programmed using a series of pulses with amplitude of ± 12 V and width of 100 ms, demonstrating good reproducibility, linearity, and symmetry in the synaptic weight update^[72]. (f) The image classification accuracy for hand-written digits from the MNIST database under different P/D processes as a function of the training epoch. A high recognition accuracy of 97.7% is achieved using the P/D process of 400 states and $V_{ds} = \pm 10$ V^[72]. (g) The error rate after 20 training epochs corresponding to different P/D processes in Figure (f). Inset illustrates the simulated neural network structure. Here a three-layer perceptron (including one hidden layer) is simulated with the standard backpropagation algorithm^[72].

度. 对于最为理想的权重更新行为, 非线性度因子可以降低至 0.18/-0.29, 这是文献报道结果中最接近理想非线性度因子 (0.0/0.0) 的情况. 图 18(e) 显示了 2TFGM 人工突触经过 55 圈的兴奋和抑制过程, 突触器件依然保持非常稳定可靠的权重更新行为. 最后基于 MNIST (Modified National Institute of Standards and Technology) 数据库, 模拟

了一个人工神经网络, 进行了基于手写数字识别的计算. 不同编程条件下的学习曲线如图 18 (f) 所示, 识别精度高达 97.7% (相当于图 18(g) 中显示的约 2.3% 的错误率).

基于两端浮栅存储器的人工突触器件具有理想的非线性因子 (0.18/-0.29), 大量的态数目 (高达 3000 个态), 超快的写入速度 (40 ns 量级) 和超

低的功耗 (18 fJ/synaptic event). 最重要的是, 人工突触器件在实现线性的突触权重更新行为时, 所施加的脉冲是均一的输入脉冲, 具有相同的振幅和脉冲宽度. 不需要像其它三种突触器件, 需要通过外围电路设计输入脉冲的以实现线性的突触权重更新行为. 这种突触器件在减少外围电路的复杂性和减少电路功耗方面显示出极大的应用潜力.

3.4 MoS₂ 催化器件

析氢反应 (HER) 是目前生产最高效、最环保的产氢燃料的关键工艺, 铂 (Pt) 和铂基材料被认为是目前最好的 HER 电催化剂, 但非常昂贵, 近年来, MoS₂ 的边缘结构被证明具有很强的催化活性, 可以成为理想的电催化剂 [74], 但 MoS₂ 表面的催化活性较低, 这限制了其在 HER 反应中的实际应用 [44,75,76]. 为了提高 MoS₂ 表面的催化活性, 研究人员开发了各种技术, 例如相工程 [77,78], 引入活性不饱和缺陷 [77], 引入应变 [79] 等, 这些方法对 MoS₂ 的基底面进行修饰, 使得 MoS₂ 惰性基面拥有很高的催化活性. 我们课题组则报道了一种通过引入结构域边界 (包括 2H-2H 结构域边界和 2H-1T 相边界) 来提高 MoS₂ 基底面的 HER 催化活性 [5].

为了深入地研究单层 MoS₂ 基面的催化活性位点, 准备了三种不同的单层 MoS₂ 样品, 第一类是蓝宝石衬底上生长的大单晶 MoS₂, 其单个晶粒尺寸直径可达几百微米, 这种样品没有 2H-2H 相的畴区边界; 第二类是蓝宝石衬底上生长的高度定向的 MoS₂ 连续膜, 这种样品 2H-2H 相的畴区边界密度很低; 第三类是 SiO₂ 衬底上生长的单层

MoS₂ 连续膜, 这种 MoS₂ 样品为多晶, 晶粒大小约为几百纳米, 存在着大量的 2H-2H 相的畴区边界. 将样品分别制作成催化析氢反应的器件, 利用自主搭建的局域催化析氢反应测量系统进行催化器件的性能测量, 图 19(a) 和图 19(b) 展示了不同样品催化器件的析氢反应极化曲线和相对应的塔菲尔斜率曲线. 可以看到, 当电流密度为 10 A/cm² 时, 硅片上生长的 MoS₂ 样品的过电位为 325 mV, 比没有畴区边界的蓝宝石上单晶样品降低了 50 mV, 且塔菲尔斜率从 110 mV/dec 降低至 95 mV/dec. 两种样品除了畴区边界密度外质量非常相似, 因此, 认为 HER 活性增强来自于 2H-2H 结构域边界.

此外, 进一步研究了 2H-1T 相边界作为 HER 活性位点的可能性, 利用课题组之前报道的 Ar 等离子体诱导单层二硫化钼的 2H 相到 1T 相的转变 [80], 将不含 2H-2H 畴边界的大晶粒样品和 SiO₂ 衬底上生长的单层 MoS₂ 连续膜样品进行相变处理, 这种相变是相当局域的, 平均只有几纳米的晶畴尺寸, 产生相当高密度的相边界, 从图 19(a) 和图 19(b) 可以看到, 对第一类样品, 当电流密度为 10 A/cm² 时, 相变后 MoS₂ 的过电位为 260 mV, 比原始大单晶 MoS₂ 样品的过电位降低了 110 mV, 塔菲尔斜率也从 110 mV/decade 降低为 85 mV/decade. 表明 2H-1T 相边界比 2H-2H 边界更适合 HER 作为活性反应位点. 而第三类相变样品的最低过电位只有 200 mV, 塔菲尔斜率仅有 75 mV/decade, 说明同时包含高密度畴和相边界的复合结构是最有前途的 HER 候选结构.

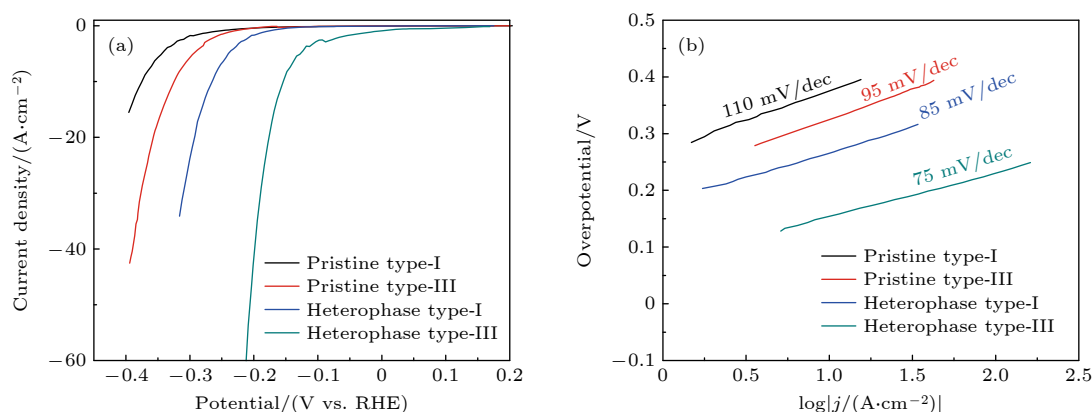


图 19 (a) 分别是原始 I 型 MoS₂(无任何域界)、原始 III 型 IMoS₂(有 2H-2H 域界)、异相 I 型 MoS₂(有 2H-1T 相域界) 和异相 III 型 MoS₂(有 2H-2H 和 2H-1T 域界) 的极化曲线 [5]; (b) 图 (a) 中相应曲线的 Tafel 图 [5]

Fig. 19. (a) Polarization curves of the pristine type-I MoS₂ (without any domain boundaries), pristine type-III MoS₂ (with 2H-2H domain boundaries), heterophase type-I MoS₂ (with 2H-1T-phase domain boundaries), and heterophase type-III MoS₂ (with both 2H-2H and 2H-1T domain boundaries), respectively [5]. (b) Tafel plots of the corresponding curves in Figure (a) [5].

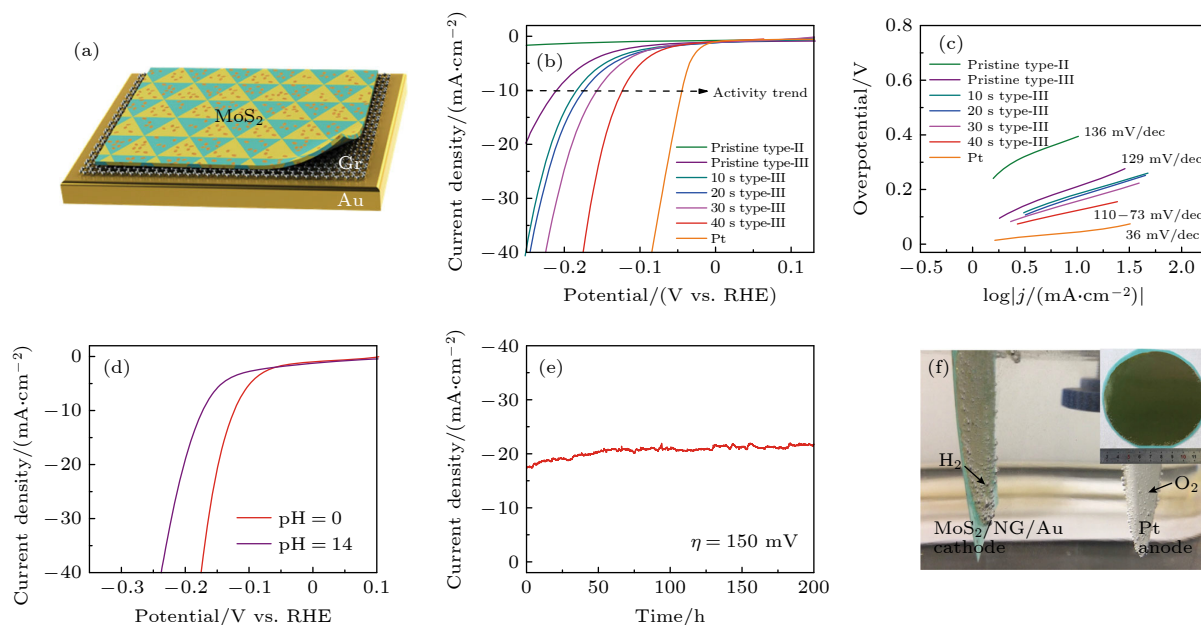


图 20 (a) 同时具有高密度晶界和相界的 MoS_2 催化剂的结构示意图^[5]; (b) 原始 II 型样品、原始 III 型样品、由 III 型样品衍生的一系列具有不同相界密度的混相和 Pt 的极化曲线^[5]; (c) 图 (b) 中对应曲线的 Tafel 图^[5]; (d) 高密度晶界, 相界的 MoS_2 催化剂在 0.5-M H_2SO_4 (红色曲线) 和 1-M KOH (紫色曲线) 中的 HER 性能^[5]; (e) 高密度晶界, 相界的 MoS_2 催化剂在 150 mV 的静态过电位下 200 h 的时间依赖性电流密度曲线^[5]; (f) 直径为 4 in 的多层 MoS_2 催化剂在 0.5-M H_2SO_4 中催化 HER 活性的演示图, 其中插图蓝宝石基底上原始的原生晶圆级 MoS_2 照片^[5]

Fig. 20. Multi-hierarchy monolayer MoS_2 catalysts for HER^[5]: (a) Schematic structure of the multi-hierarchy MoS_2 catalysts with both high density of domain and phase boundaries^[5]; (b) polarization curves for pristine type-II samples, pristine type-III samples, a series of heterophase type-III samples with different phase boundary densities and Pt^[5]; (c) Tafel plots of the corresponding curves in Figure (b)^[5]; (d) HER performance of a multi-hierarchy MoS_2 catalyst in 0.5-M H_2SO_4 (red curve) and 1-M KOH (purple curve)^[5]; (e) time-dependent current density curve for a multi-hierarchy MoS_2 catalyst under static overpotential of 150 mV for 200 h^[5]; (f) demonstration of the catalytic HER activity in 0.5-M H_2SO_4 from a multi-hierarchy MoS_2 catalyst with a size of 4 inches in diameter. Inset: photograph of pristine as-grown wafer-scale MoS_2 on sapphire substrate^[5].

因此, 系统地研究了边界密度的影响, 选择了低密度的 2H-2H 域边界 (第二类)、高密度的 2H-2H 域边界 (第三类) 和一系列不同密度 2H-1T 相边界的样品, 相边界的密度通过 Ar 等离子体轰击的时间来调节. 图 20(a) 是设计的具有多晶多相结构的单层 MoS_2 催化电极, 中间的石墨烯能够提高 MoS_2 与金导电衬底间的电子传输效率. 催化析氢的结果如图 20(b) 和图 20(c) 所示, 从图中可以看到, 在电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 处, 过电位随 MoS_2 相边界密度的增加而线性减小, 当处理时间为 40 s, 1T 相的比例到达最大值, 此时, 其开启电位约为 100 mV, 电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 其过电位仅为 136 mV, 塔菲尔斜率也减小到 73 mV/decade. 除此之外, 多晶多相结构的单层 MoS_2 催化电极在酸或碱的条件下都可以进行工作 (图 20(d)), 且性能十分稳定; 将过电位稳定在 150 V, 连续测量了 200 h 的情况下, 其性能并没有较大的衰减, 依然保持良好的性能, 这种优异的稳定性归因于单层 MoS_2

具有 2H-2H 和 2H-1T 边界的稳定结构 (图 20(e)). 最后, 将厘米级催化电极的尺寸升级至晶圆级, 仍然能表现出良好的 HER 性能 (图 20(f)).

4 总结和展望

本文回顾了课题组近几年针对 MoS_2 薄膜生长和器件应用方面开展的研究工作. 在薄膜制备方面, 利用自主搭建的 CVD 系统, 实现了 1 in SiO_2 衬底上多晶单层 MoS_2 的生长, 并逐渐优化生长工艺和设备, 发展出大晶粒高质量的 MoS_2 单晶, 制备得到 2 和 4 in 晶圆级大晶粒高定向的高质量 MoS_2 薄膜样品; 通过调节对 MoS_2 薄膜的有效氧掺杂的掺杂浓度, 可以实现对其电学和光学特性的有效调控. 这些大面积高质量的样品为大规模器件的集成提供了材料基础. 在器件应用方面, 利用高质量的 MoS_2 制备集成了 4 in 晶圆级柔性透明的场效应晶体管以及逻辑器件, 具有很高的柔韧性和抗弯曲

性能以及优异的电学性能. 基于全二维材料场效应器件的优异电学性能, 设计和实现了全二维材料器件的垂直集成, 设计了简单的“存储层-逻辑层-传感层”的多层功能互联系统, 每层的器件功能都可以独立实现, 并且可以实现初步的互联. 制备了全二维材料浮栅存储器, 具有理想的存储特性、连续输出的多稳态特性和操作电压可调的权重更新行为; 基于浮栅存储器实现了人工突触的类神经形态计算的应用. 这些 MoS_2 器件展现出的优异性能不仅说明制备的 MoS_2 薄膜具有高质量, 也为 MoS_2 的实际应用奠定了基础.

事实上, 要实现 MoS_2 的实际应用, 还有许多关键性问题需要解决; 首先, 在 MoS_2 薄膜制备方面, 晶圆尺寸单层单晶 MoS_2 薄膜的制备至关重要, 是实现器件均一性的关键; 如何消除 MoS_2 中的晶界, 进一步提升 MoS_2 薄膜质量仍然需要探索. 此外, 快速可控生长特定层数的高质量 MoS_2 薄膜也具有重要意义. AA 堆垛的双层 MoS_2 薄膜的空间反演对称性对于非线性光学的研究也有潜在应用价值. 另外, MoS_2 的电学性能随着层数的增多而逐渐增加, 高质量的多层样品可以有效地提升器件的电学性能. 在 MoS_2 薄膜的器件应用研究方面, 例如高性能大面积柔性透明电子器件、逻辑器件、大面积类神经计算、光电探测器、传感器、可穿戴器件、析氢催化等众多方向也有待进一步的探索. MoS_2 薄膜的研究面临着机遇和挑战, 二维材料器件在未来预期会有广泛的应用空间, 当然只有通过更加深入的研究发展, 才能实现二维材料器件的产业化.

参考文献

- [1] Migliato Marega G, Zhao Y, Avsar A, Wang Z, Tripathi M, Radenovic A, Kis A 2020 *Nature* **587** 72
- [2] Li N, Wang Q, Shen C, Wei Z, Yu H, Zhao J, Lu X, Wang G, He C, Xie L, Zhu J, Du L, Yang R, Shi D, Zhang G 2020 *Nat. Electron.* **3** 711
- [3] Choi M, Bae S R, Hu L, Hoang A T, Kim S Y, Ahn J H 2020 *Sci. Adv.* **6** eabb5898
- [4] Choi M, Park Y J, Sharma B K, Bae S R, Kim S Y, Ahn J H 2018 *Sci. Adv.* **4** eaas8721
- [5] Zhu J, Wang Z C, Dai H, Wang Q, Yang R, Yu H, Liao M, Zhang J, Chen W, Wei Z, Li N, Du L, Shi D, Wang W, Zhang L, Jiang Y, Zhang G 2019 *Nat. Commun.* **10** 1348
- [6] Yang P, Zou X, Zhang Z, Hong M, Shi J, Chen S, Shu J, Zhao L, Jiang S, Zhou X, Huan Y, Xie C, Gao P, Chen Q, Zhang Q, Liu Z, Zhang Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 979
- [7] Yang P, Zhang S, Pan S, Tang B, Liang Y, Zhao X, Zhang Z, Shi J, Huan Y, Shi Y, Pennycook S J, Ren Z, Zhang G, Chen Q, Zou X, Liu Z, Zhang Y 2020 *ACS Nano* **14** 5036
- [8] Li T, Guo W, Ma L, Li W, Yu Z, Han Z, Gao S, Liu L, Fan D, Wang Z, Yang Y, Lin W, Luo Z, Chen X, Dai N, Tu X, Pan D, Yao Y, Wang P, Nie Y, Wang J, Shi Y, Wang X 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 1201
- [9] He T, Li Y, Zhou Z, Zeng C, Qiao L, Lan C, Yin Y, Li C, Liu Y 2019 *2D Mater.* **6** 025030
- [10] 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
- [11] Seol M, Lee M H, Kim H, Shin K W, Cho Y, Jeon I, Jeong M, Lee H I, Park J, Shin H J 2020 *Adv. Mater.* **32** 2003542
- [12] Jeon W, Cho Y, Jo S, Ahn J H, Jeong S J 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703031
- [13] Xu X, Das G, He X, Hedhili M N, Fabrizio E D, Zhang X, Alshareef H N 2019 *Adv. Func. Mater.* **29** 1901070
- [14] Choi H J, Jung Y S, Lee S M, Kang S, Seo D, Kim H, Choi H J, Lee G H, Cho Y S 2020 *Cryst. Growth Des.* **20** 2698
- [15] Park S, Lee A, Choi K H, Hyeong S K, Bae S, Hong J M, Kim T W, Hong B H, Lee S K 2020 *ACS Nano* **14** 8485
- [16] Wang Q, Li N, Tang J, Zhu J, Zhang Q, Jia Q, Lu Y, Wei Z, Yu H, Zhao Y, Guo Y, Gu L, Sun G, Yang W, Yang R, Shi D, Zhang G 2020 *Nano Lett.* **20** 7193
- [17] Wang Y, Kim J C, Wu R J, Martinez J, Song X, Yang J, Zhao F, Mkhoyan A, Jeong H Y, Chhowalla M 2019 *Nature* **568** 70
- [18] Yu L, El-Damak D, Radhakrishna U, Ling X, Zubair A, Lin Y, Zhang Y, Chuang M H, Lee Y H, Antoniadis D, Kong J, Chandrakasan A, Palacios T 2016 *Nano Lett.* **16** 6349
- [19] Wachter S, Polyushkin D K, Bethge O, Mueller T 2017 *Nat. Commun.* **8** 14948
- [20] Hoang A T, Katiyar A K, Shin H, Mishra N, Forti S, Coletti C, Ahn J H 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 44335
- [21] Zhang J, Yu H, Chen W, Tian X, Liu D, Cheng M, Xie G, Yang W, Yang R, Bai X, Shi D, Zhang G 2014 *ACS Nano* **8** 6024
- [22] Chen W, Zhao J, Zhang J, Gu L, Yang Z, Li X, Yu H, Zhu X, Yang R, Shi D, Lin X, Guo J, Bai X, Zhang G 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 15632
- [23] 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
- [24] Tang J, Wei Z, Wang Q, Wang Y, Han B, Li X, Huang B, Liao M, Liu J, Li N, Zhao Y, Shen C, Guo Y, Bai X, Gao P, Yang W, Chen L, Wu K, Yang R, Shi D, Zhang G 2020 *Small* **16** 2004276
- [25] Tang J 2021 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [汤建 2021 博士学位论文 (北京: 中国科学院大学 (中国科学院物理研究所))])
- [26] van der Zande A M, Huang P Y, Chenet D A, Berkelbach T C, You Y, Lee G H, Heinz T F, Reichman D R, Muller D A, Hone J C 2013 *Nat. Mater.* **12** 554
- [27] Tang L, Li T, Luo Y, Feng S, Cai Z, Zhang H, Liu B, Cheng H M 2020 *ACS Nano* **14** 4646
- [28] Najmaei S, Amani M, Chin M L, Liu Z, Birdwell A G, O'Regan T P, Ajayan P M, Dubey M, Lou J 2014 *ACS Nano* **8** 7930
- [29] Duncenco D, Ovchinnikov D, Marinov K, Lazić P, Gibertini M, Marzari N, Sanchez O L, Kung Y C, Krasnozhan D, Chen M W, Bertolazzi S, Gillet P, Fontcuberta i Morral A, Radenovic A, Kis A 2015 *ACS Nano* **9** 4611

- [30] Lim Y F, Priyadarshi K, Bussolotti F, Gogoi P K, Cui X, Yang M, Pan J, Tong S W, Wang S, Pennycook S J, Goh K E J, Wee A T S, Wong S L, Chi D **2018 *ACS Nano* 12 1339**
- [31] Tao L, Chen K, Chen Z, Chen W, Gui X, Chen H, Li X, Xu J B **2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 12073**
- [32] Zhu J, Xu H, Zou G, Zhang W, Chai R, Choi J, Wu J, Liu H, Shen G, Fan H **2019 *J. Am. Chem. Soc.* 141 5392**
- [33] Aljarb A, Cao Z, Tang H L, Huang J K, Li M, Hu W, Cavallo L, Li L J **2017 *ACS Nano* 11 9215**
- [34] Zhao M, Ye Y, Han Y, Xia Y, Zhu H, Wang S, Wang Y, Muller D A, Zhang X **2016 *Nat. Nanotechnol.* 11 954**
- [35] Song X, Zan W, Xu H, Ding S, Zhou P, Bao W, Zhang D W **2017 *2D Mater.* 4 025051**
- [36] Shi Y, Yang P, Jiang S, Zhang Z, Huan Y, Xie C, Hong M, Shi J, Zhang Y **2019 *Nanotechnology* 30 034002**
- [37] Lin Z, Zhao Y, Zhou C, Zhong R, Wang X, Tsang Y H, Chai Y **2015 *Sci. Rep.* 5 18596**
- [38] Yu H, Yang Z, Du L, Zhang J, Shi J, Chen W, Chen P, Liao M, Zhao J, Meng J, Wang G, Zhu J, Yang R, Shi D, Gu L, Zhang G **2017 *Small* 13 1603005**
- [39] Rhodes D, Chae S H, Ribeiro-Palau R, Hone J **2019 *Nat. Mater.* 18 541**
- [40] Gong Y, Yuan H, Wu C L, Tang P, Yang S Z, Yang A, Li G, Liu B, van de Groep J, Brongersma M L, Chisholm M F, Zhang S C, Zhou W, Cui Y **2018 *Nat. Nanotechnol.* 13 294**
- [41] Kiriya D, Tosun M, Zhao P, Kang J S, Javey A **2014 *J. Am. Chem. Soc.* 136 7853**
- [42] Pető J, Ollár T, Vancsó P, Popov Z I, Magda G Z, Dobrik G, Hwang C, Sorokin P B, Tapasztó L **2018 *Nat. Chem.* 10 1246**
- [43] Jadwiszczak J, O'Callaghan C, Zhou Y, Fox D, Weitz E, Keane D, Cullen C, O'Reilly I, Downing C, Shmeliov A, Maguire P, Gough J, McGuinness C, Ferreira M, Bradley L, Boland J, Duesberg G, Nicolosi V, Zhang H **2018 *Sci. Adv.* 4 ea05031**
- [44] Xie J, Zhang J, Li S, Grote F, Zhang X, Zhang H, Wang R, Lei Y, Pan B, Xie Y **2013 *J. Am. Chem. Soc.* 135 17881**
- [45] Ji Q, Zhang Y, Zhang Y, Liu Z **2015 *Chem. Soc. Rev.* 44 2587**
- [46] Liu K K, Zhang W, Lee Y H, Lin Y C, Chang M T, Su C Y, Chang C S, Li H, Shi Y, Zhang H, Lai C S, Li L J **2012 *Nano Lett.* 12 1538**
- [47] Baker M A, Gilmore R, Lenardi C, Gissler W **1999 *Appl. Surf. Sci.* 150 255**
- [48] Ko T Y, Jeong A, Kim W, Lee J, Kim Y, Lee J E, Ryu G H, Park K, Kim D, Lee Z, Lee M H, Lee C, Ryu S **2016 *2D Mater.* 4 014003**
- [49] Xie J F, Zhang H, Li S, Wang R X, Sun X, Zhou M, Zhou J F, Lou X W, Xie Y **2013 *Adv. Mater.* 25 5807**
- [50] Seguin L, Figlarz M, Cavagnat R, Lassègues J C **1995 *Spectrochim. Acta, Part A* 51 1323**
- [51] Zhang X, Grajal J, Vazquez-Roy J L, Radhakrishna U, Wang X, Chern W, Zhou L, Lin Y, Shen P C, Ji X, Ling X, Zubair A, Zhang Y, Wang H, Dubey M, Kong J, Dresselhaus M, Palacios T **2019 *Nature* 566 368**
- [52] Rus D, Tolley M T **2015 *Nature* 521 467**
- [53] Wehner M, Truby R L, Fitzgerald D J, Mosadegh B, Whitesides G M, Lewis J A, Wood R J **2016 *Nature* 536 451**
- [54] Wang S H, Xu J, Wang W C, et al. **2018 *Nature* 555 83**
- [55] Gao W, Emaminejad S, Nyein H Y Y, Challa S, Chen K, Peck A, Fahad H M, Ota H, Shiraki H, Kiriya D, Lien D H, Brooks G A, Davis R W, Javey A **2016 *Nature* 529 509**
- [56] Cheng R, Jiang S, Chen Y, Liu Y, Weiss N, Cheng H C, Wu H, Huang Y, Duan X **2014 *Nat. Commun.* 5 5143**
- [57] Shinde S M, Das T, Hoang A T, Sharma B K, Chen X, Ahn J H **2018 *Adv. Funct. Mater.* 28 1706231**
- [58] Li N, Wei Z, Zhao J, Wang Q, Shen C, Wang S, Tang J, Yang R, Shi D, Zhang G **2019 *Adv. Mater. Interfaces* 6 1802055**
- [59] Conley H J, Wang B, Ziegler J I, Haglund R F, Jr., Pantelides S T, Bolotin K I **2013 *Nano Lett.* 13 3626**
- [60] Palacios-Berraquero C, Kara D M, Montblanch A R P, Barbone M, Latawiec P, Yoon D, Ott A K, Loncar M, Ferrari A C, Atatire M **2017 *Nat. Commun.* 8 15093**
- [61] Lee G H, Yu Y J, Cui X, Petrone N, Lee C H, Choi M S, Lee D Y, Lee C, Yoo W, Watanabe K, Taniguchi T, Nuckolls C, Kim P, Hone J **2013 *ACS Nano* 7 7931**
- [62] Lin Z, Liu Y, Halim U, Ding M, Liu Y, Wang Y, Jia C, Chen P, Duan X, Wang C, Song F, Li M, Wan C, Huang Y, Duan X **2018 *Nature* 562 254**
- [63] Amani M, Burke R A, Proie R M, Dubey M **2015 *Nanotechnology* 26 115202**
- [64] Shulaker M M, Hills G, Park R S, Howe R T, Saraswat K, Wong H S P, Mitra S **2017 *Nature* 547 74**
- [65] Tang J, Wang Q Q, Wei Z, Shen C, Lu X B, Wang S P, Zhao Y, C Liu J Y, Li N, Chu Y B, Tian J P, Wu F F, Yang W, He C L, Yang R, Shi D X, Watanabe K, Taniguchi T, Zhang G Y **2020 *Adv. Electron. Mater.* 6 2000550**
- [66] Wang Z, Joshi S, Savel'ev S E, Jiang H, Midya R, Lin P, Hu M, Ge N, Strachan J P, Li Z, Wu Q, Barnell M, Li G L, Xin H L, Williams R S, Xia Q, Yang J J **2017 *Nat. Mater.* 16 101**
- [67] Torrejon J, Riou M, Araujo F A, Tsunegi S, Khalsa G, Querlioz D, Bortolotti P, Cros V, Yakushiji K, Fukushima A, Kubota H, Yuasa S, Stiles M D, Grollier J **2017 *Nature* 547 428**
- [68] Romera M, Talatchian P, Tsunegi S, Abreu Araujo F, Cros V, Bortolotti P, Trastoy J, Yakushiji K, Fukushima A, Kubota H, Yuasa S, Ernoult M, Vodenicarevic D, Hirtzlin T, Locatelli N, Querlioz D, Grollier J **2018 *Nature* 563 230**
- [69] Tuma T, Pantazi A, Le Gallo M, Sebastian A, Eleftheriou E **2016 *Nat. Nanotechnol.* 11 693**
- [70] Vu Q A, Shin Y S, Kim Y R, Nguyen V L, Kang W T, Kim H, Luong D H, Lee I M, Lee K, Ko D S, Heo J, Park S, Lee Y H, Yu W J **2016 *Nat. Commun.* 7 12725**
- [71] Dai S L, Zhao Y W, Wang Y, Zhang J Y, Fang L, Jin S, Shao Y L, Huang J **2019 *Adv. Funct. Mater.* 29 1903700**
- [72] Tang J, He C L, Tang J S, et al. **2021 *Adv. Funct. Mater.* 31 2011083**
- [73] Indiveri G, Chicca E, Douglas R **2006 *IEEE Trans. Neural Networks* 17 211**
- [74] Jaramillo T F, Jørgensen K P, Bonde J, Nielsen J H, Horch S, Chorkendorff I **2007 *Science* 317 100**
- [75] Bentley C L, Kang M, Maddar F M, Li F, Walker M, Zhang J, Unwin P R **2017 *Chem. Sci.* 8 6583**
- [76] Chang K, Mei Z, Wang T, Kang Q, Ouyang S, Ye J **2014 *ACS Nano* 8 7078**
- [77] Yin Y, Han J, Zhang Y, Zhang X, Xu P, Yuan Q, Samad L, Wang X, Wang Y, Zhang Z, Zhang P, Cao X, Song B, Jin S **2016 *J. Am. Chem. Soc.* 138 7965**
- [78] Yu Y, Nam G H, He Q, Wu X J, Zhang K, Yang Z, Chen J, Ma Q, Zhao M, Liu Z, Ran F R, Wang X, Li H, Huang X, Li B, Xiong Q, Zhang Q, Liu Z, Gu L, Du Y, Huang W, Zhang H **2018 *Nat. Chem.* 10 638**
- [79] Li H, Tsai C, Koh A L, Cai L, et al. **2016 *Nat. Mater.* 15 48**
- [80] Zhu J, Wang Z, Yu H, Li N, Zhang J, Meng J, Liao M, Zhao J, Lu X, Du L, Yang R, Shi D, Jiang Y, Zhang G **2017 *J. Am. Chem. Soc.* 139 10216**

SPECIAL TOPIC—Scalable production of two-dimensional materials

Cotrollable growth of monolayer MoS₂ films and their applications in devices*Li Lu¹⁾²⁾³⁾ Zhang Yang-Kun¹⁾²⁾³⁾ Shi Dong-Xia^{1)2)3)†} Zhang Guang-Yu^{1)2)3)4)‡}

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 31 December 2021; revised manuscript received 5 February 2022)

Abstract

Monolayer molybdenum disulfide (MoS₂) is an emerging two-dimensional (2D) semiconductor material. The MoS₂ film has a natural atomic-level thickness, excellent optoelectronic and mechanical properties, and it also has the potential applications in very large-scale integration technology in the future. In this article we summarize the research progress made by our group in the studying of monolayer MoS₂ films in the past few years. The controlled growth of large-size MoS₂ single crystals is achieved by oxygen-assisted chemical vapor deposition method. By a unique facile multisource CVD growth method, the highly oriented and large domain size ML MoS₂ films are epitaxially grown on a 4-inch wafer scale. Almost only 0° and 60° oriented domains are present in films, and the average size of MoS₂ grains ranges from 100 μm to 180 μm. The samples exhibit their best optical and electrical quality ever obtained, as evidenced from their wafer-scale homogeneity, nearly perfect lattice structure, average room-temperature device mobility of ~70 cm²·V⁻¹·s⁻¹ and high on/off ratio of ~10⁹ on SiO₂ substrates. By adjusting the oxygen doping concentration in the MoS₂ film through using an effective CVD technique, electrical and optical properties can be well modified, thereby greatly improving the carrier mobilities and controllable n-type electronic doping effects resulting from optimized oxygen doping levels of MoS_{2-x}O_x. In terms of MoS₂ thin film devices and applications, the 4-inch wafer-scale high-quality MoS₂ monolayers are used to fabricate the transparent MoS₂-based transistors and logic circuits on flexible substrates. This large-area flexible FET device shows excellent electrical performance with a high device density (1,518 transistors per cm²) and yield (97%), and exhibits a high on/off ratio (10¹⁰), current density (~35 μA·μm⁻¹), mobility (~55 cm²·V⁻¹·s⁻¹) and flexibility. Based on the vertically integrated multilayer device via a layer-by-layer stacking process, an individual layer of all-2D multifunctional FET is successfully achieved with nearly multiplied on-current density, equivalent device mobility, and persevered on/off ratio and subthreshold swing (SS) of the individual layer, the combined performance of the device is fully utilized, and the integration of “sensing-storing-computing” is realized. A two-terminal floating-gate memory (2TFGM) based artificial synapse built from all-2D van der Waals materials is prepared, the 2TFGM synaptic device exhibits excellent linear and symmetric weight update characteristics with high reliability and tunability. A large number of states of up to ≈3000,

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61734001, 61888102, 11834017), and the Strategic Priority Research Program(B) of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB30000000).

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

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

high switching speed of 40 ns and low energy consumption of 18 fJ for a single pulse are demonstrated experimentally. The introduction of structural domain boundaries in the basal plane of monolayer MoS₂ can greatly enhance its hydrogen evolution reaction performance by serving as active sites. The progress we have made in the preparation of monolayer MoS₂ films and the research on device characteristics is of guiding significance for the basic and application research of MoS₂, and also is universal and instructive for other 2D transition metal dichalcogenides.

Keywords: monolayer molybdenum disulfide, chemical vapor deposition, growth control, field-effect transistors.

PACS: 81.15.Gh, 82.45.Mp, 73.40.Qv, 85.30.Tv

DOI: [10.7498/aps.71.20212447](https://doi.org/10.7498/aps.71.20212447)