论文

层状二硫化钼纳米薄膜的制备及其光学特性

文杨阳, 曾祥斌*, 陈晓晓, 王文照, 徐素娥, 丁佳

华中科技大学光学与电子信息学院, 武汉 430074

* E-mail: cexbzeng@163.com

收稿日期: 2016-03-15; 接收日期: 2016-05-12

国家自然科学基金(批准号: 51472096)资助项目

摘要 通过化学气相沉积法(CVD), 以三氧化钼(MoO_3)粉末和硫(S)粉末作为反应物, 将二硫化钼(MoS_2)纳米薄膜直接沉积到石英衬底上. 通过光学显微镜、扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对薄膜的表面形貌进行了观察. 发现所生长的 MoS_2 薄膜为纳米层状结构. 通过拉曼光谱和光致发光光谱对生长的薄膜进行结构及光学性能分析. 结果表明生长的纳米薄膜中有单层、双层和三层 MoS_2 薄膜的存在, 同时在单层、双层和三层 MoS_2 薄膜中观察到了光致发光现象. 并分析解释了 MoS_2 纳米薄膜从体材料向单层转变时能带结构的变化.

关键词 CVD, 二硫化钼, 拉曼光谱, 光致发光, 二维薄膜

1 引言

近年来随着石墨烯材料研究热潮的兴起^[1-3], 一类新型的二维层状化合物——类石墨烯二硫化钼(MoS_2)引起了物理、化学、材料、电子等众多领域研究人员的广泛关注^[4-6]. MoS_2 是一种过渡族金属硫化物半导体材料, 具有优异的电学、光学及半导体特性, 加上可调控的带隙, 使二硫化钼在光伏太阳能电池等半导体光电子器件上具有很大的应用前景. MoS_2 的层内是通过强的共价键结合, 而层与层之间是通过弱的范德瓦耳斯力相结合, 体材料的 MoS_2 是禁带宽度为 1.2 eV 的间接带隙半导体材料, 当 MoS_2 厚度变为单层时, 其能带发生间接带隙到直接带隙的转变, 单层 MoS_2 的禁带宽度为 1.8 eV^[7,8]. 与传统的硅材

料相比, 单层 MoS_2 具有更小的体积, 而且介电常数更小. 这就意味着单层 MoS_2 可减少短通道效应以及产生比基于硅技术的晶体管更小、更省电的晶体管^[9,10].

利用可靠有效的方法制备高质量单层 MoS_2 薄膜是将其进行工业应用的前提, 目前制备纳米层状 MoS_2 薄膜主要有两种途径: 一种是由上而下的方法, 比如微机械剥离法^[11]、锂离子插层法^[12], 这种方法能制备出高质量的单晶 MoS_2 薄膜碎片; 另一种方法是自下而上的方法, 比如化学气相沉积法(CVD)^[13,14], 可以生长出大面积均匀的单层 MoS_2 薄膜. 本文采用 CVD 方法在石英管中以三氧化钼(MoO_3)粉末和硫(S)粉末作为反应物, 高纯 N_2 气为载气, 使 MoO_3 与 S 反应在石英衬底上生长二硫化钼(MoS_2)纳米薄膜. 并且对生长的 MoS_2 薄膜的结构、形貌、以及光学特性

引用格式: 文杨阳, 曾祥斌, 陈晓晓, 等. 层状二硫化钼纳米薄膜的制备及其光学特性. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 731-736
Wen Y Y, Zeng X B, Chen X X, et al. Preparation and optical property of MoS_2 layered-nano film (in Chinese). Sci Sin Tech, 2016, 46: 731-736, doi: 10.1360/N092016-00067

进行了研究.

2 实验步骤

如图 1, MoS_2 薄膜的制备是在普通的管式炉中进行的, 将纯度为 99.99% MoO_3 粉(0.6 g) 和纯度为 99.9% S 粉(1.5 g)置于直径为 50 mm 的石英管中. 将装有 MoO_3 粉末的陶瓷舟放于石英管中心恒温区域, 石英片衬底面朝下固定于装有 MoO_3 粉末的陶瓷舟上方, 装有 S 粉的陶瓷舟置于石英管的端口处. CVD 法制备 MoS_2 的主要影响因素为气相生长过程中两种反应物 MoO_3 和 S 的浓度比, 这主要由生长的温度(影响粉末的蒸发速率), 载气的流量, 反应炉的气压等决定. 考虑到反应分为两步进行, MoO_3 熔点 795°C , S 熔点 112°C , 反应温度过低 MoO_3 粉末和 S 粉末蒸发太慢, 薄膜生长的均匀性降低, 反应温度过高 MoO_3 粉末和 S 粉末蒸发太快不能充分发生反应, 且 MoS_2 容易形成岛状颗粒, 影响 MoS_2 薄膜的质量. 设置反应时温度为 850°C , 当温度升至 550°C 时, S 粉处温度约 100°C 开始蒸发, 减慢升温速率, 气体流量为 100 sccm 使反应充分进行. 当石英管中心温度为 850°C 时, 端口处由于温度梯度差, S 粉位置温度大约为 150°C . 当石英管中心温度为 850°C 时, 端口处由于温度梯度差, S 粉位置温度大约为 150°C . N_2 气从 S 粉一端通向另一端, 既作为保护气体又作为反应载气. 以 200 sccm 的流量给石英管通 N_2 气 20 min, 排除石英管中的空气. 将 N_2 气流量减小到 100 ccm, 然后在 20 min 内将退火炉中心升温至 550°C , 然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将退火炉中心升温至 850°C , 保温 15 min, 自然冷却至室温. 当石英管中心温度上升到 550°C 时, 硫粉开始缓慢蒸发, 并随着 N_2 气流被带到石英管中心. 随着石英管内温度继续上升, MoO_3 开始蒸发, 并与硫蒸汽发生反应生成挥发性亚氧化物 MoO_{3-x} ^[15]. 这些亚氧化物扩散到石英衬底上形成纳米薄膜, 然后进一步与硫蒸汽反应, 生成 MoS_2 薄膜. 金相光学显微镜、原子力显微镜(AFM)被用来观察所生长的 MoS_2 薄膜的表面形貌, XRD, 拉曼(Raman)光谱和光致发光(PL)光谱用来分析薄膜的光学性能与结构特性.

曾有文献报道^[15,16], 以硫粉和 MoO_3 粉为反应物的 CVD 法制备 MoS_2 是先生成中间产物 MoO_{3-x} , 然后进一步反应生成 MoS_2 的分步反应. MoO_{3-x} 与硫蒸

图1 生长 MoS_2 薄膜 CVD 装置示意图

汽反应主要有两种可能的反应途径: (1) MoO_{3-x} 先在衬底上吸附并扩散, 然后与硫反应生成 MoS_2 ; (2) MoO_{3-x} 与硫在气态时发生反应, 产物 MoS_2 在衬底上吸附, 扩散, 成核, 生长薄膜^[17].

本实验反应过程描述如下: 首先, 加热石英管当中心温度升至 550°C , MoO_3 粉末开始蒸发, 同时位于管口的 S 粉处温度达到 80°C 也开始蒸发并随着载气 N_2 气扩散至石英管中心. 然后 MoO_3 粉末与 S 蒸汽发生反应, 生成中间产物 MoO_{3-x} , 中间产物随后沉积在 MoO_3 上方的石英衬底上, 形成纳米片状 MoO_{3-x} 薄膜. 最后纳米片状 MoO_{3-x} 薄膜中与 S 蒸汽进一步反应, 在石英衬底上生成 MoS_2 纳米薄膜. 考虑到 MoO_2 作为最常见的中间产物, 是 Mo 氧化物中最稳定的. 设定 $x=1$, 可以得到 MoO_3 与 S 分步反应的(1)和(2)式.

3 结果分析与讨论

3.1 层状 MoS_2 纳米薄膜的表面形貌

图 2 和 3 分别为为生长在石英衬底上的 MoS_2 纳米薄膜的金相光学显微镜图片和 SEM 图片, 表明生长的薄膜为层状结构, 纳米薄膜片最大面积有 $45 \mu\text{m} \times 43 \mu\text{m}$. 同时可以观察到, MoS_2 薄膜片的形状是菱形的, 这可以解释为反应的中间产物 MoO_{3-x} 先在石英衬底上成核然后生长为菱形纳米片状薄膜, 然后石英管中的硫蒸汽与 MoO_{3-x} 薄膜反应, 生成 MoS_2 纳米薄膜. 这与 Wang 等人^[18]的实验结论一致, 他们通过热蒸发将 MoO_2 粉末沉积在 SiO_2/Si 衬底上, 生长的 MoO_2 为菱形的纳米片状薄膜, 然后通过硫化的方法生成 $\text{MoS}_2/\text{MoO}_2$ 纳米片. Scanlon 等人^[19]从理论上证

图2 层状 MoS₂ 纳米薄膜的金相光学显微镜图片 图3 层状 MoS₂ 纳米薄膜的 SEM 图片

明了 MoO₃ 薄膜的形状非常接近金红石, 这也更进一步确认了我们的假设. 图 4 为 MoS₂ 纳米薄膜的原子力显微镜(AFM)图片, 图片扫描范围为 5 μm×5 μm, 结果表明薄膜的平均粗糙度为 3.6 nm. 图 4(c), (d)中可以看到有厚度为 0.91 nm 的薄膜, 而单层 MoS₂ 薄膜的厚度为 0.9 nm, 表明在石英衬底上所生长的 MoS₂ 纳米薄膜有单层 MoS₂ 存在. 图 4(e), (f)为多层体 MoS₂ 薄膜的 AFM 图片, 其厚度为 14.4 nm. 相对于单层 MoS₂ 薄膜的部分, 可以看到多层体 MoS₂ 薄膜部分生长的更为均匀, 表面粗糙度更小.

通过 SEM 和 AFM 图片可以观察到样品表面的菱形薄片大小多为 5~10 μm, 在菱形薄片表面观察到一些岛状颗粒. 表明 CVD 生长反应过程中, 中间产物 MoO₃ 先以片状的形式吸附在衬底上, 然后进一步与硫蒸汽反应, 生成 MoS₂ 岛状颗粒, 随着反应过程的继续, 这些 MoS₂ 岛状颗粒逐渐长大连续成片状结构. 最后随着片状 MoS₂ 的增多, 形成准连续的 MoS₂ 薄膜.

3.2 拉曼光谱

图 5 为在石英衬底上所生长的硫化钼薄膜的拉曼光谱, 可以看到 MoS₂ 薄膜有两个特征峰, 分别为面内(E_{2g}¹)和垂直于面内(A_{1g})的拉曼有源振动模式. E_{2g}¹ 模式来源于两个 S 原子和中间 Mo 原子沿相反方向在面内振动, 而 A_{1g} 模式来源于 S 原子沿垂直于平

图4 层状 MoS₂ 纳米薄膜的 AFM 图片

面的方向振动^[20]. 拉曼光谱可以作为鉴定 MoS₂ 薄膜层数的一个可靠的手段, 通过对比 E_{2g}² 特征峰与 A_{1g} 特征峰的差值可以高精确度的判断超薄的 MoS₂ 纳米薄膜的层数. 在 514 nm 激光光源下, 单层、双层、三层和体硫化钼薄膜的 Raman 光谱特征峰的差值分别为 18.7, 21.6, 23.1 和 25.5 cm⁻¹^[21]. 在图 5 中, 本实验所生长的 MoS₂ 纳米薄膜的 Raman 光谱 E_{2g}² 特征峰与 A_{1g} 特征峰的位移差有 19, 21.5, 23 和 25 cm⁻¹, 分别对应单层、双层、三层和体 MoS₂ 的拉曼特征峰差值. 在体 MoS₂ 薄膜, E_{2g}² 特征峰与 A_{1g} 特征峰分别位于 384 和 409 cm⁻¹. 所以可以初步判定在石英衬底上生长出了有单层、双层、三层和体厚度的 MoS₂ 纳米薄膜.

3.3 MoS₂ 纳米薄膜的光致发光光谱

由块体二硫化钼的能带结构在第一布里渊区的展开图^[8]可以知道, 块体的 MoS₂ 为间接带隙半导体, 带隙为 1.2 eV. 态密度理论计算表明 MoS₂ 的能带结构由 Mo 原子的 d 轨道与 S 原子的 pz 轨道杂化决定.

图5 石英衬底上生长的 MoS₂ 的拉曼光谱, 所用激光源为 514 nm

(a) 单层 MoS₂ 薄膜的拉曼光谱; (b) 双层 MoS₂ 薄膜的拉曼光谱; (c) 三层 MoS₂ 薄膜的拉曼光谱; (d) 体 MoS₂ 薄膜的拉曼光谱

布里渊区中 K 点电子态主要由 Mo 原子的 d 轨道决定, 而由于 Mo 原子位于 S-Mo-S 三明治结构的中间, 受层间耦合作用的影响很小, MoS₂ 薄膜的层数变化并不会导致 d 轨道的变化; 但是 Γ 点的电子态不仅受到 Mo 原子 d 轨道的影响, 同时还取决于 S 原子的反键 pz 轨道, MoS₂ 薄膜层数的降低将会导致层间耦合作用的变化从而引起 Γ 点的电子态的明显变化. 因此, 当层数发生变化时, K 点的直接激发态相对没有变化, 而 Γ 点的跃迁则由间接带隙变为更大的直接带隙. 由不同层数 MoS₂ 薄膜的能带结构图^[7]可以看到, 随着层数的减小, MoS₂ 从块体的间接带隙(1.2 eV)半导体转变为单层的直接带隙(1.85 eV)半导体. 这可以很好地解释实验结果, 在体 MoS₂ 薄膜中, 没有观察到 PL 峰, 与体 MoS₂ 薄膜为间接带隙半导体材料相一致. 如图 6 为单层、双层和三层 MoS₂ 薄膜的 PL 光谱, MoS₂ 纳米薄膜的 PL 光谱激发光源为 532 nm 激光. 在单层 MoS₂ 薄膜的 PL 光谱可以观察到由直接激子

跃迁产生的比较强的光致发光峰. 它们与 MoS₂ 布里渊区 K 点的 A1 激发和 B1 激发产生的激子跃迁有关^[7]. 单层 MoS₂ 的 PL 光谱峰位于 670.7 nm(1.85 eV) 和 620 nm(2 eV) 处. 位于 670 nm 的主峰归因于单层 MoS₂ 的光生电子空穴对的直接带内复合, 位于 620 nm 较弱的肩峰是由于 MoS₂ 价带轨道耦合产生的能级分裂^[7,22]. 由图可知主峰与肩峰的峰值差为 0.15 eV, 这是由于在单层 MoS₂ 中, 价带顶是 Mo 原子的 dx^2-y^2 , dxy 轨道和 S 原子的 Px, Py 轨道的贡献, 而导带底主要来自与 Mo 原子的 dz^2 轨道的贡献. 在不等价的 K 和 K' 点处有带隙, 且体 Mo₂S 的带隙为直接带隙, 单层 MoS₂ 空间反演对称破缺, 考虑到自旋耦合作用, 价带顶会有 150 meV 的自旋劈裂, 与理论计算出的单层 MoS₂ 薄膜的能级分裂值 0.148 eV^[22] 相一致. 图 6 在单层、双层和三层 MoS₂ 薄膜中, PL 主峰和肩峰的位置发生红移这与 Lee 等人^[23] 的实验结果一致, 表明随着 MoS₂ 纳米薄膜层数的减少, MoS₂ 的光学带隙变

图6 石英衬底上 MoS₂ 纳米薄膜的 PL 光谱, 所用激光源为 532 nm

大. 在双层和三层 MoS₂ 薄膜中观察到的荧光现象, 可能由于薄膜生长过程中, 层与层之间吸附的不牢固, 间距较大导致层间相互作用力减弱, 使得间接带隙的少层 MoS₂ 的光致发光特性表现为直接带隙半导

体的特征.

4 结论

通过 CVD 方法, 在石英衬底上制备出 MoS₂ 纳米薄膜, 通过金相光学显微镜、SEM 和 AFM 对薄膜的表面形貌进行了观察, 可以看到生长的薄膜为纳米层状结构, 最大面积有 45 μm×43 μm, 薄膜区域表面粗糙度 3.6 nm. 通过 AFM 发现 MoS₂ 纳米薄膜中有单层薄膜存在, 与 Raman 光谱和 PL 光谱所得的结论一致. 通过拉曼光谱确定了所生长的 MoS₂ 纳米薄膜中有单层、双层、三层薄膜的存在. 同时观察到了光致发光现象, 进一步确定了单层、双层和三层 MoS₂ 薄膜. 而在体 MoS₂ 纳米薄膜中并没有观察到光致发光峰, 表明体块的 MoS₂ 薄膜为间接带隙. 在单层、双层和三层 MoS₂ 薄膜中, PL 主峰和肩峰的位置发生红移, 表明随着 MoS₂ 纳米薄膜层数的减少, MoS₂ 的光学带隙逐渐增大. 当 MoS₂ 的厚度减小到单层时, 其带隙类型变为了直接带隙, 使得二硫化钼在未来的光电子器件应用方面具有极大的潜力.

参考文献

- Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 10451–10453
- Li X, Cai W, An J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 2009, 324: 1312–1314
- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Ayari A, Cobas E, Ogundadegbe O, et al. Realization and electrical characterization of ultrathin crystals of layered transition-metal dichalcogenides. *J Appl Phys*, 2007, 101: 014507–014507-5
- Fontana M, Deppe T, Boyd A K, et al. Electron-hole transport and photovoltaic effect in gated MoS₂ Schottky junctions. *Sci Reports*, 2013, 3
- Yin Z, Li H, Li H, et al. Single-layer MoS₂ phototransistors. *ACS Nano*, 2011, 6: 74–80
- Splendiani A, Sun L, Zhang Y, et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano Lett*, 2010, 10: 1271–1275
- Mak K F, Lee C, Hone J, et al. Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 136805
- Yoon Y, Ganapathi K, Salahuddin S. How good can monolayer MoS₂ transistors be. *Nano Lett*, 2011, 11: 3768–3773
- Liu L, Kumar S B, Ouyang Y, et al. Performance limits of monolayer transition metal dichalcogenide transistors. *IEEE T Electron Dev*, 2011, 58: 3042–3047
- Joensen P, Frindt R F, Morrison S R. Single-layer MoS₂. *Mater Res Bull*, 1986, 21: 457–461
- Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 2011, 331: 568–571
- Li X L, Li Y D. Formation of MoS₂ inorganic fullerenes (IFs) by the Reaction of MoO₃ Nanobelts and S. *Chemistry*, 2003, 9: 2726–2731
- Balendhran S, Ou J Z, Bhaskaran M, et al. Atomically thin layers of MoS₂ via a two step thermal evaporation–exfoliation method. *Nanoscale*, 2012, 4: 461–466
- Li X L, Li Y D. Formation of MoS₂ inorganic fullerenes (IFs) by the reaction of MoO₃ nanobelts and S. *Chem-Eur J*, 2003, 9: 2726–2731
- Weber T, Muijsers J C. Facile method to prepare MoS₂ with nanoflower-like morphology. *Phys Chem*, 1996, 100: 14144–14150
- Ji Q, Zhang Y, Zhang Y, et al. Chemical vapour deposition of group-VIB metal dichalcogenide monolayers: Engineered substrates from amorphous to single crystalline. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2587–2602

- 18 Wang X, Feng H, Wu Y, et al. Controlled synthesis of highly crystalline MoS₂ flakes by chemical vapor deposition. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 5304–5307
- 19 Scanlon D O, Watson G W, Payne D J, et al. Theoretical and experimental study of the electronic structures of MoO₃ and MoO₂. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 4636–4645
- 20 Shanmugam M, Durcan C A, Yu B. Layered semiconductor molybdenum disulfide nanomembrane based Schottky-barrier solar cells. *Nanoscale*, 2012, 4: 7399–7405
- 21 Li H, Zhang Q, Yap C C R, et al. From bulk to monolayer MoS₂: evolution of Raman scattering. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 1385–1390
- 22 Zhu Z Y, Cheng Y C, Schwingenshlögl U. Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors. *Phys Rev B*, 2011, 84: 153402
- 23 Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W, et al. Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition. *Adv Mater*, 2012, 24: 2320–2325

Preparation and optical property of MoS₂ layered-nano film

WEN YangYang, ZENG XiangBin^{*}, CHEN XiaoXiao, WANG WenZhao, XU Su'E & DING Jia

School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

The monolayer MoS₂ thin film was deposited directly on quartz substrate by chemical vapor deposition (CVD) approach using MoO₃ and sulfur powders as reactants. The surface morphology of the grown films was observed by metallographic optical microscope, scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The grown MoS₂ films turn to be layered-nano structure. Raman spectroscopic and photoluminescence (PL) spectroscopic analyses were conducted to evaluate the structural and optical property of the grown MoS₂ nano films. The results show the presence of single, double and triple MoS₂ films on the quartz substrate. Apart from this, photoluminescence phenomenon was observed on single, double and triple MoS₂ films. Besides, the band structure change of MoS₂ film then it turns from bulk to single layer film is theoretically analyzed, which is consistent with our experimental results.

CVD, Molybdenum disulfide, Raman, photoluminescence, films

doi: 10.1360/N092016-00067