



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107287578 B

(45)授权公告日 2019.05.17

(21)申请号 201710348391.X

(22)申请日 2017.05.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107287578 A

(43)申请公布日 2017.10.24

(73)专利权人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号

(72)发明人 张秀梅 肖少庆 戴晓峰 顾晓峰

(51)Int.Cl.

C23C 16/448(2006.01)

C23C 16/455(2006.01)

C23C 16/30(2006.01)

审查员 闫晓慧

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种大范围均匀双层二硫化钼薄膜的化学气相沉积制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种大范围均匀双层二硫化钼薄膜的化学气相沉积制备方法,包括以下步骤:将生长衬底所在管式炉高温区的温度加热到第一预设温度并保温一段时间,生成第一层单晶二硫化钼薄膜;将温度升高,在升温过程中引入少量具有轻微刻蚀作用的气体,使第一层二硫化钼薄膜停止生长并修复其表面缺陷;将生长衬底所在高温区的温度加热到第二预设温度并停止引入刻蚀气体,保温一段时间,使第二层单晶二硫化钼薄膜在第一层薄膜表面生长,其中,第二预设温度保温时间大于第一预设温度保温时间;最终系统自然降到室温。本发明通过这种两阶段生长法,可在生长衬底上获得大范围均匀双层二硫化钼薄膜,具有工艺简单、成本低、产率高、适合大面积生产等优点。

1. 一种大范围均匀双层二硫化钼薄膜的化学气相沉积制备方法, 分别选取钼源与硫源, 调整两者间距并控制温度使得两者同时蒸发, 并在管式炉中进行化学气相沉积, 从而在生长衬底上获得二硫化钼薄膜, 其特征在于: 利用两步升温的方式, 先将生长衬底所在高温区的温度加热到第一预设温度并保持第一段保温时间, 使第一层单晶二硫化钼薄膜沉积在衬底上; 然后将温度继续升高, 升温过程中引入少量可以与二硫化钼薄膜边缘与表面悬挂键反应的具有轻微刻蚀作用的气体, 使第一层二硫化钼薄膜停止生长并修复部分表面缺陷; 再将生长衬底所在高温区的温度加热到第二预设温度并保持第二段保温时间, 同时停止引入具有轻微刻蚀作用的气体, 使第二层单晶二硫化钼薄膜从第一层薄膜表面进行覆盖生长。

2. 根据权利要求1所述的一种大范围均匀双层二硫化钼薄膜的化学气相沉积制备方法, 其特征在于, 所述钼源为含有钼元素的化合物。

3. 根据权利要求1所述的一种大范围均匀双层二硫化钼薄膜的化学气相沉积制备方法, 其特征在于, 所述硫源为硫粉或硫化氢气体。

4. 根据权利要求1所述的一种大范围均匀双层二硫化钼薄膜的化学气相沉积制备方法, 其特征在于, 所述生长衬底倒扣在所述钼源上方。

5. 根据权利要求1所述的一种大范围均匀双层二硫化钼薄膜的化学气相沉积制备方法, 其特征在于, 所述具有轻微刻蚀作用的气体为氢气或氧气, 其在所述第一段保温时间结束时通入, 在所述第二段保温时间开始时截止。

一种大范围均匀双层二硫化钼薄膜的化学气相沉积制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及层状二维材料的化学气相沉积制备方法,尤其涉及一种大范围均匀双层二硫化钼薄膜的制备方法。

背景技术

[0002] 类石墨烯二硫化钼 (MoS_2) 是一种二维过渡金属硫属化合物,具有层状特殊结构,拥有独特优异的光学和电学性能,已被广泛应用于光催化制氢、锂离子电池、场效应晶体管及光电探测器等领域。不同于石墨烯的零带隙, MoS_2 具有较大的可以随层数变化的带隙,有高达 10^8 的开关比,有很好的化学稳定性和热稳定性,非常适合应用于逻辑电路,具有延续摩尔定律生命力的潜力,因而自被发现以来就在全世界范围内备受关注。

[0003] 目前,对于 MoS_2 材料的研究主要集中在其单层样品的制备与性能方面。但是,单层 MoS_2 的性能在实际应用方面很难获得大的突破。例如,单层 MoS_2 的载流子迁移率比较低,限制了在电子器件方面的深入应用。然而,据研究,双层 MoS_2 在常温下比单层更稳定,有更高的载流子迁移率和驱动电流,在薄膜晶体管、逻辑器件和传感器等方面比单层 MoS_2 具有更广泛的应用前景。并且,基于双层样本的研究可以为范德瓦尔斯力的研究以及双层异质结的研究提供很好的平台。虽然目前已经有科研团队开始研究双层及多层 MoS_2 样品的特性,但是样品主要来自于机械剥离法。这种制备方法产率低、薄层尺寸小,且具有随机性大、层数不能控制等诸多局限,远远不能满足对双层 MoS_2 样品日益增长的需求,极大地限制了基于双层 MoS_2 样品的基础研究以及未来的实际应用。化学气相沉积 (CVD) 法是一直是生长单层 MoS_2 备受推崇的方法,但在制备双层及多层单晶均匀 MoS_2 方面一直没有大的进展。通常,第二层薄膜的生长随机性很强,可能从第一层的边缘或者中心开始,其连续性和均匀性都很差。因此,迫切需要一种大范围高效率可控制备均匀高质量双层 MoS_2 样品的方法。

[0004] 经过对现有技术文献的调研发现,有很多团队已经致力于尝试制备均匀的双层及多层二维过渡金属硫属化合物样品。其中,Jeon 等人在《Nanoscale》2015 年第 7 卷第 1688-1695 页报道了一种通过逐层控制生长 MoS_2 薄膜的 CVD 方法:先用氧气等离子体对生长基底进行不同时间的预处理,通过对处理时间的控制进而实现对生长不同层数 MoS_2 的控制。然而,这种方法生长出来的 MoS_2 是连续薄膜,内部存在很多晶界,而且每一层薄膜都是多晶薄膜,必然会降低场效应管等器件的性能。焦丽颖等人在《Advanced Materials》2017 年第 29 卷第 1604540 页报道了一种通过 CVD 方法生长多层 MoS_2 薄膜的方法。但是,他们的方法操作起来相对比较复杂,而且同一片生长基底上的 MoS_2 的层数不够均匀,不利于工业化器件的大规模制备。一种简单易实现的、均匀的双层 MoS_2 薄膜的制备方法目前无论在文献中还是专利中都未见报道。本发明的目的就是针对现有技术上的不足,提供一种大范围均匀双层 MoS_2 薄膜的制备方法。

发明内容

[0005] 针对上述背景中所阐述的现有制备双层 MoS_2 薄膜技术方法中的不足,本发明旨在

提供一种大范围均匀双层MoS₂薄膜的制备方法,解决双层MoS₂薄膜制备中可控性差、经常为多晶薄膜等弊端,实现在生长衬底上制备大范围、层数可控的均匀双层MoS₂薄膜。

[0006] 本发明通过如下技术方案实现:选择钼源与硫源,硫源放置于管式炉气流上游,钼源与生长衬底一起放置于气流下游管式炉的高温区;调节钼源与硫源距离,合理设置温控程序使钼源与硫源同时蒸发,并随载流气体到达生长衬底;将生长衬底所在高温区的温度加热到第一预设温度并保温一段时间,使第一层MoS₂单晶薄膜在衬底上得以沉积;将温度继续升高,此过程中引入少量可以与MoS₂薄膜边缘与表面悬挂件反应的具有轻微刻蚀作用的气体,使第一层MoS₂薄膜的生长停止并修复部分表面缺陷;生长衬底所在高温区的温度加热到第二预设温度立即停止引入具有刻蚀作用的气体,并保温一段时间,使第二层MoS₂单晶薄膜在第一层薄膜表面进行覆盖生长,其中,第二预设温度保温时间大于第一预设温度保温时间。

[0007] 根据本发明实施例的均匀双层MoS₂薄膜的制备方法,通过两阶段反应法能够获得大面积、层数可控的均匀双层MoS₂薄膜。

[0008] 所述的钼源可以为MoO₃粉末或者其他含有Mo元素的化合物。

[0009] 所述的硫源可以为S粉或者其他化学反应方法获得的S源,如H₂S气体。

[0010] 所述的钼源与硫源的间距应根据选择的钼源及硫源以及生长温度及载流气体流速等参数进行适当调整,其目的主要是为了使钼源及硫源蒸气同时到达生长衬底。如果选择MoO₃粉末及S粉分别作为钼源及硫源,那两者间距应该保持在25-40cm。因为生长过程中只对钼源及生长衬底所在的加热腔进行加热,硫源是依赖于钼源处的热辐射进行升温的,所以如果距离过近,使得硫粉提前蒸发,会使MoO₃表面提前被硫化,阻止MoO₃的继续蒸发,如果距离过远,当MoO₃到达蒸发温度的时候,S粉还没有蒸发,导致没有MoS₂薄膜的生成。

[0011] 所述的载流气体为高纯氮气或氩气等高纯惰性气体,主要对整个生长过程起保护作用以及输送钼源与硫源蒸气到达生长衬底的作用。

[0012] 所述载流气体流速为50-100sccm,在生长开始之前,先用高的流速冲洗管式炉反应腔,在生长过程中保持流速稳定不变,用钼的氧化物做钼源时,如果生长过程中载流气体流速过小,会使得到达生长衬底的硫源不足,导致钼源被硫化的不彻底,载流气体流速过大,会导致生长衬底上形核密度过大,最终导致MoS₂薄膜尺寸变小。

[0013] 所述的生长衬底为镀有二氧化硅层的硅片、蓝宝石、石英或云母衬底,可以倒扣在钼源上方,也可以朝上放在钼源的下游临近处。

[0014] 所述的第一预设温度,范围为650-750℃。

[0015] 所述的第一预设温度保温时间为5-25分钟,对应MoS₂薄膜第一层的生长阶段。

[0016] 所述的具有轻微刻蚀作用的气体为氢气或氧气,阻止MoS₂薄膜第一层外延生长的继续,修复第一层MoS₂薄膜表面的部分缺陷,使MoS₂薄膜在所述第二预设温度保温时间能够在第一层表面均匀生长。

[0017] 所述的具有轻微刻蚀作用的气体的流速为1-10sccm,流速过小起不到刻蚀的效果,不能阻止第一层在后续升温过程中的继续生长,流速过大有较强的刻蚀作用最终导致第一层MoS₂薄膜的尺寸过小。

[0018] 所述的第二预设温度,范围为750-900℃。

[0019] 所述的第二预设温度保温时间为10-35分钟,对应MoS₂薄膜第二层的生长阶段。

附图说明

- [0020] 图1是本发明的均匀双层MoS₂薄膜的制备方法的主要生长过程示意图
- [0021] 图2是实施例1二氧化硅衬底上生长的双层MoS₂薄膜的光学照片
- [0022] 图3是实施例1双层MoS₂薄膜的拉曼图
- [0023] 图4是实施例1双层MoS₂薄膜的荧光图
- [0024] 图5是实施例1双层二MoS₂薄膜的独立样品的原子力显微镜扫描照片
- [0025] 图6是实施例1双层MoS₂薄膜独立样品的拉曼与荧光面扫描图

具体实施方式

[0026] 下面结合附图和实施例对本发明的技术方案作进一步的说明,但本发明绝非仅局限于实施例。

[0027] 实施例1:二氧化硅/硅(SiO₂/Si)衬底上均匀双层MoS₂薄膜的CVD生长

[0028] 1、生长基底处理:分别用丙酮、无水乙醇、去离子水对二氧化硅基底超声处理10分钟,用高纯氮气吹干待用。

[0029] 2、生长过程控制:采用双温区管式炉作为化学气相沉积设备进行生长,管式炉管子直径为5cm的陶瓷管。选择MoO₃粉末和S粉作为钼源和硫源并将它们放置在氧化铝陶瓷舟里。MoO₃粉末放置于气流下游管式炉一个温区的中心高温区域,便于温度控制,S粉放置于气流上游,与钼源相距38cm。选择氮气作为整个生长过程中的保护和载流气体,生长之前,先用氮气清洗模式把管内空气冲洗出去,而后整个生长过程中氮气流速都设置为50sccm,直至生长结束。

[0030] 3、温度控制:整个生长过程只使用MoO₃粉末所在的温区。首先,温度从室温升至700℃,然后保温10分钟,使第一层MoS₂薄膜进行生长。然后,温度继续升高,在升温的过程中,引入5sccm的氧气,一方面,可以阻止第一层MoS₂薄膜外延生长的继续,另一方面,修复第一层MoS₂的表面缺陷,使得后续第二层薄膜能够从第一层中心开始均匀生长并最终覆盖整个第一层。当温度升高至800℃时结束引入氧气,并保温15分钟,进行第二层的生长,而后温控程序结束,管式炉温度自然降温至室温。

[0031] 通过上述生长过程,在二氧化硅/硅衬底表面可以生成大面积均匀双层MoS₂薄膜。采用多种手段进行了表征。

[0032] 如图2示出了该样品的光镜图,从图中可以看到,与单层单晶MoS₂薄膜类似,它们呈现出独立的三角形或者六边形个体,第二层几乎可以把第一层完全覆盖,是AA堆垛结构。最大尺寸可以到100μm。

[0033] 图3示出了该样品的拉曼光谱图。从图中可以明显的看到MoS₂薄膜的两个主要的拉曼峰分别位于381与404cm⁻¹处。两峰峰位的波数差为23cm⁻¹,符合双层MoS₂薄膜的特征,证明了该MoS₂薄膜为双层,其中,520cm⁻¹为生长衬底的硅拉曼特征峰。

[0034] 图4示出了该样品的荧光发射谱线图。从图中可以看到,MoS₂薄膜有两个明显的荧光峰,分别位于633和682nm处,而且强度相当。而单层二硫化钼位于633nm处的峰是非常不明显的,633与682nm处的峰强度相差悬殊。

[0035] 图5示出了该样品的原子力显微镜的扫描图,从图中可以看到,MoS₂薄膜的高度约为1.5nm,符合双层MoS₂的高度特征。进一步证明了制备出的是均匀的双层MoS₂薄膜。

[0036] 图6示出了双层MoS₂薄膜独立样品的拉曼两个特征峰峰位差的面扫描图,从图中可以看出,双层MoS₂薄膜的拉曼差值非常均匀,进一步证明了我们生成的样品是均匀的双层。

[0037] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0038] 1、操作简单。在传统CVD制备单层MoS₂薄膜的相对成熟的技术基础上进行的,对设备条件要求较低,特别易于实现。

[0039] 2、样品尺寸大。远远大于机械剥离的双层MoS₂薄膜的尺寸,第二层的尺寸几乎跟底层尺寸一样大,最大边长尺寸可以到100μm。

[0040] 3、大范围制备,生产效率高,可控性好。可以实现在生长基底上的大范围制备,较机械剥离法获得的双层MoS₂薄膜具有更高的生产效率及可控性。可以为基础研究以及器件制作提供充足的样品。

[0041] 4、结晶度高。独立的三角或六边形结构说明了双层MoS₂薄膜样品的每一层都是很好的单晶。结晶度高的样品制作的场效应管载流子迁移率要比多晶的双层薄膜高很多。

[0042] 5、层数均匀。每片基底上生长的双层MoS₂薄膜层数非常均匀,有利于实现在此基础上的相关光电器件的规模化生产制作。样品面上的拉曼或者荧光面扫描均匀,样品内部应力均匀,缺陷少,质量好。

[0043] 6、特殊结构能满足特殊研究与应用需要。样品层与层之间特殊的AA堆垛模式,非常有利于研究MoS₂薄膜的非线性光学和谷物理学特性。

[0044] 以上实施方式仅用于说明本发明,而并非本发明的限制,有关技术领域的普通技术人员,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,还可以做出各种变化和变型,因此所有等同的技术方案也属于本发明的范畴,本发明的专利保护范围应由权利要求限定。

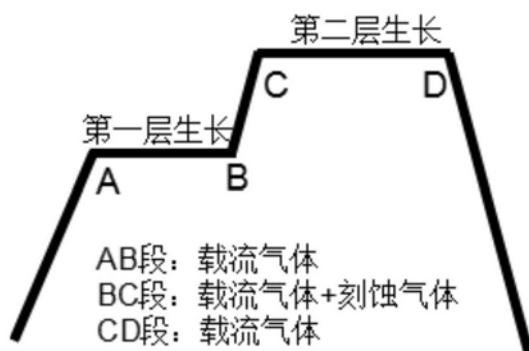


图1

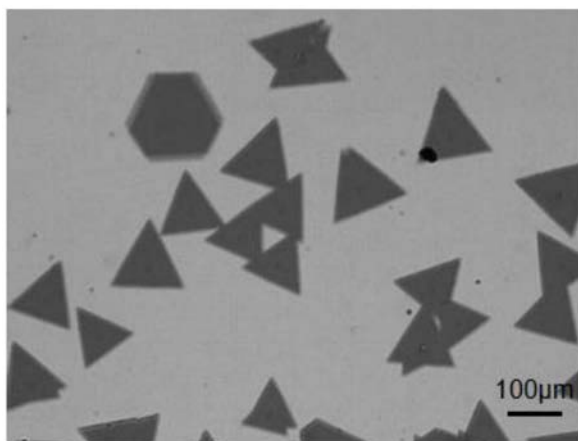


图2

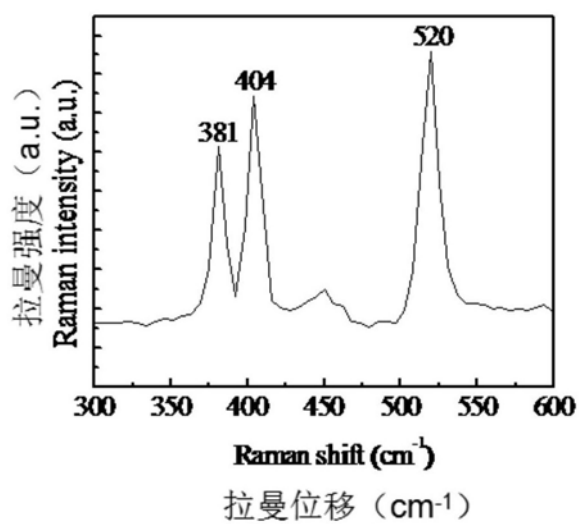


图3

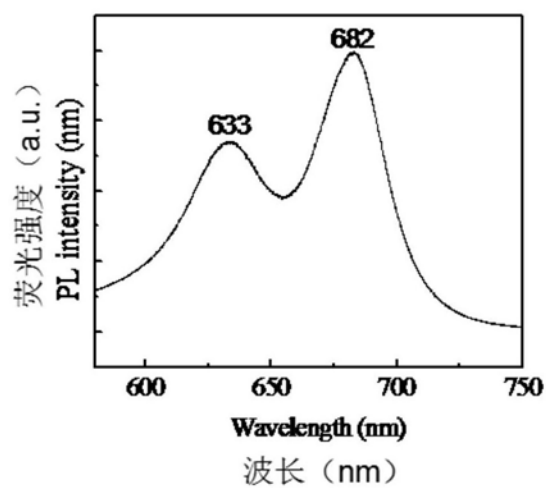


图4

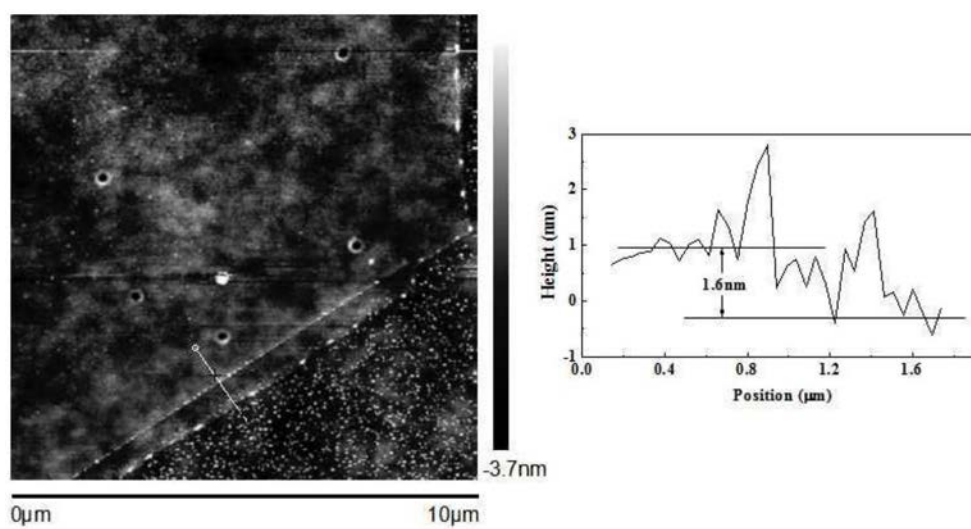


图5

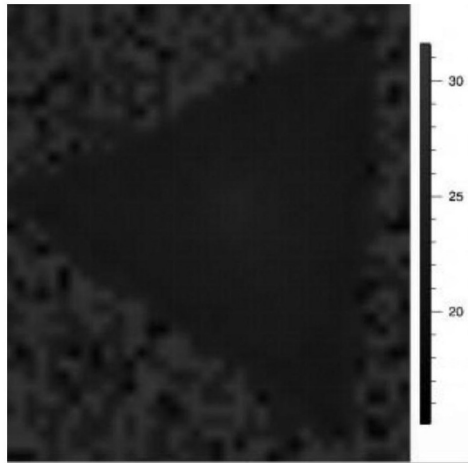


图6