

实验 A2 CVD 法生长二维单层 MoS_2 及其性能表征

2004 年，英国曼彻斯特大学的安德烈·海姆与他的学生康斯坦丁·诺沃肖洛夫通过简单的机械剥离法成功的制备出了具有单层结构的二维石墨烯材料，正是由于他们在这种二维（2D）结构材料上的开创性实验，彻底打破了二维材料不能单独存在的预言，实现了二维材料的制备及新应用，他们也在短短几年内获得了诺贝尔奖。在近 15 年的时间里，石墨烯材料就因其独特的电学性质和光学性质而在电池方面获得显著的应用并表现出极佳的性能。随着对二维石墨烯结构的进一步研究，他们发现石墨烯缺乏内在的天然带隙结构，例如缺乏在红外区域和可见光区域的极弱光吸收能力（大约只有 2.3 %）、缺少能带结构等，极大的限制了石墨烯材料在光电子器件领域的应用。尽管也有些研究学者发现可以通过施加电场于双层石墨烯表面以及改善纳米结构等方法来设计制作出石墨烯中的能带结构，但是这些方法不仅会降低石墨烯材料的迁移率，还会增加其应用的复杂性，这就促使人们去研究新的二维材料。

二硫化钼（ MoS_2 ）是一种典型的“类石墨烯”二维材料，本征半导体属性填补了石墨烯在光电应用的空白。二硫化钼具有明显的片层状堆积结构，一般呈现 2H、1T 和 3R 三种晶型，如图 1 所示，上下两层是由硫原子组成，中间则为钼原子，其中硫原子被钼原子面通过共价键分离在两个六角面内，组合形成“三明治”型层状结构，而层与层之间（S-Mo-S 原子层）之间则是通过相对较弱的范德华力结合在一起，纯二硫化钼的层间距离大概是 0.65 nm。由于这种特殊

的 S-Mo-S“三明治”型结构，使得 MoS_2 表现出了许多特殊的性能，在光电子、电催化等领域更具有潜在的应用价值。与石墨烯不同的是， MoS_2 具有可控的带隙结构， MoS_2 晶体的带隙值比较小，约为 1.29 eV ，随着二硫化钼层数的减少，它的带隙逐渐增大，单层的 MoS_2 的带隙大约为 1.9 eV ，从间接带隙转变为了直接带隙，电子跃迁方式也发生明显变化，从非竖直跃迁转变为竖直跃迁。单单这种带隙类型及其禁带宽度的变化就使得它们在气体探测领域、纳米电子器件领域、光电探测领域等大放异彩，成为目前炙手可热的“明星”材料，起了更多研究学者们的研究兴趣，激发了他们对二维材料的探究激情

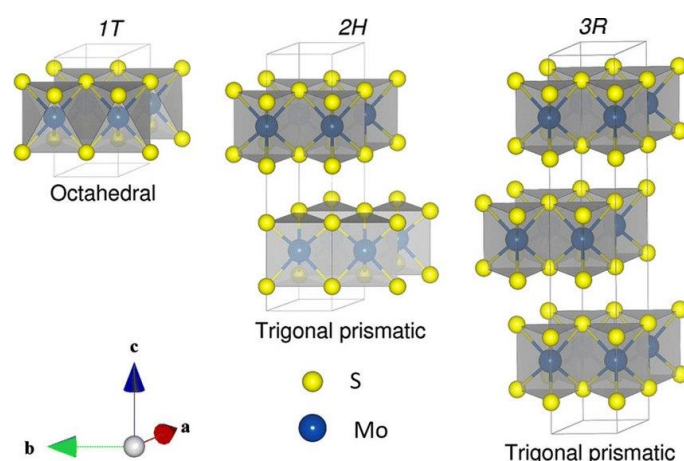


图 1. 1T、2H 和 3R 相 MoS_2 的结构

鉴于 MoS_2 优异的性能以及广阔的应用前景，制备少层和单层 MoS_2 成为研究热点和难点，当前，少层和单层 MoS_2 的制备方法主要有：微机械剥离法、锂离子插层剥离法、液相超声剥离法、化学气相沉积法、水热法等。具体方法如下：

a. 微机械剥离法：通过胶带的粘性附着力来克服二硫化钼分子层间的弱范德从而达成剥离的目的。缺点是产量低，难以大规模制备，

因此仅局限于实验室制备并用于基础研究；

b. 锂离子插层剥离法：先将锂离子插层剂（如丁基锂, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ）嵌入到二硫化钼粉体中，形成 Li_xMoS_2 ($x \geq 1$) 插层化合物，插层化合物与质子性溶剂的反应产生出的大量氢气，从而使二硫化钼的层间距增大，得到层片状二硫化钼；

c. 液相超声剥离法：在超声辅助下，溶剂与被剥离的块体材料相互作用，克服块材层与层之间的范德华力作用，最小化二维纳米材料的表面能，进而使二维纳米材料能够稳定的分散在溶剂中，不出现团聚或絮凝等现象的方法；

d. 化学气相沉积法： MoO_3 和 S 是沉积类石墨烯结构二硫化钼纳米薄膜常用前驱体，通过加热， MoO_3 蒸汽与 S 蒸汽进行反应，在预先准备的基体沉积得到单层或少层的二硫化钼纳米薄膜；

e. 水热法：将钼源与硫化物在高压反应釜中加热制备不同形貌的二硫化钼。

一. 实验目的

1. 了解和掌握二硫化钼物理化学性能的层数依赖性；
2. 掌握化学气相法（CVD）生长二维单层 MoS_2 单晶制备方法。

二. 实验原理

1. 少层二硫化钼的能带结构：由于受到量子限域效应的影响，二硫化钼的能带结构与其层数有关，如图 2 所示。第一性原理计算表

明块体二硫化钼是禁带宽度约为 1.2 eV 的间接带隙半导体，价带顶位于布里渊区的 T 点，导带底位于布里渊区的 T 点和 K 点之间，光学直接带隙位于布里渊区的 K 点。当二硫化钼的层数减少时，导带整体的能量增加，带隙变大，但由于 K 点处的导带能级起源于钼原子的 d 轨道，基本不受层间相互作用的影响，而 T 点附近的导带能级起源于钼原子的 d 轨道与硫原子的 p_z 轨道之间的杂化，受层间相互作用的影响比较大，因此间接带隙增加的更快。对于单层二硫化钼，其间接带隙大于光学直接带隙，单层二硫化钼是禁带宽度约为 1.9 eV 的直接带隙半导体

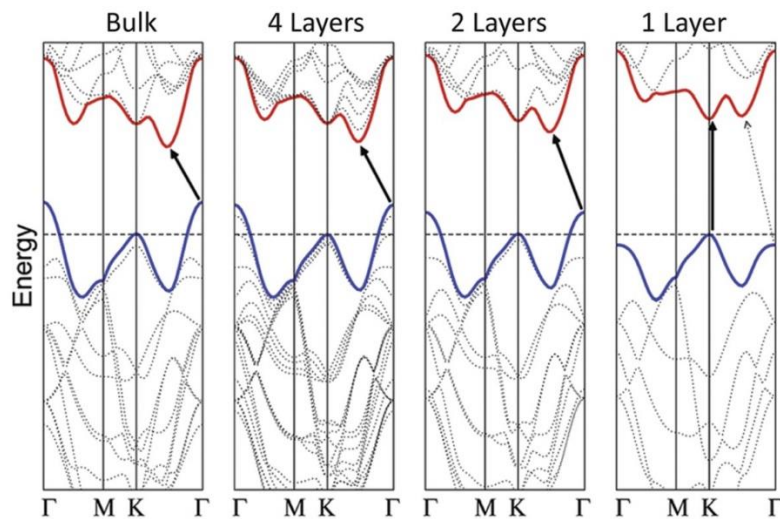
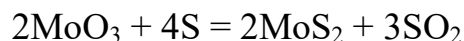


图 2. 块体、四层、两层和单层 MoS₂ 的能带结构

2. 化学气相法制备单层二硫化钼的原理：化学气相沉积法是一种制备材料的气相生长方法，通过把一种或几种含有构成薄膜元素的化合物或单质气体通入放置有基材的反应室，借助气相化学反应在基体表面上沉积固态薄膜，是近年来常用的制备二硫化钼薄膜的方法，也是制备二硫化钼薄膜发展最快，最有效的方法。钼源一般选用三氧化钼，硫源选用单质硫，主要的反应方程式如下：



三、实验步骤

1. 首先将过量的硫粉放置到氮气气流方向的上游和下游（具体位置上游管式炉前端和下游管式炉后端），靠近上游管式炉炉口位置，6 mg 的三氧化钼粉末放置到上游管式炉的中心位置，285 nm SiO₂/Si 衬底靠近三氧化钼，在下游的管式炉中同样放入 6 mg 的三氧化钼粉末和 285 nm SiO₂/Si 衬底。

2. 用氮气洗气两遍后，用 40 min 把上游管式炉和下游管式炉的炉温分别从室温升到 700 °C 和 820 °C，保温 20 min，然后自然降温，整个过程中氮气的流量为 60 sccm。

3. 生长结束后，取出样品，在显微镜下观察样品的形貌；

4. 对得到的样品进行拉曼和荧光表征。

四、实验结果

1. 光学显微镜观察单层、少层二硫化钼的形貌；

2. 拉曼表征单层、少层二硫化钼样品；

3. 荧光（PL）表征单层、少层二硫化钼样品。

五、实验及操作注意事项

1. CVD 合成单层二硫化钼过程中，能否成功制备单层二硫化钼与反应过程中硫蒸气和三氧化钼蒸气的相对浓度比有关，在不能保

证寻找到实现最优浓度比的条件之前，可以通过调节反应温度、反应物放置位置、衬底放置位置和气流大小进行调控二硫化钼的生长质量。

2. 在拉曼和荧光表征单层二硫化钼时，一定要选用合适的激光强度，因为单层二硫化钼比较薄很容易被激光损坏。

3. 在拉曼和荧光测量单层二硫化钼的过程中，激光打开后，请不要直视样品表面的激光点，以免伤害到眼睛。

六、实验思考与讨论

1. 简述二维 MoS_2 制备方法；
2. 层状 MoS_2 材料的拉曼和 PL：随着层数的变化特点；