

化学气相沉积法和机械剥离法制备的二硫化钼的光谱特性对比研究

祝祖送, 闫 博, 尤建村

(安庆师范大学电子工程与智能制造学院, 安庆 246133)

摘 要: 二硫化钼是一种最具代表性且被广泛关注和研究的二维层状半导体材料, 其能带结构随着 MoS_2 厚度减薄至单层时, 将从间接带隙向直接带隙转变. 本文首先分别通过化学气相沉积(CVD)法生长了大面积 MoS_2 薄膜以及通过机械剥离法制备了二硫化钼纳米片. 然后直接对两种方法制备的 MoS_2 的光谱特性进行了对比研究. 拉曼光谱和光致发光(PL)谱结果表明, CVD 法生长的 MoS_2 薄膜具有与机械剥离法制备的 MoS_2 纳米片可比拟的高晶化质量, 这为将来实现 MoS_2 的大规模应用提供了一种可靠的生长方法.

关键词: 化学气相沉积; 机械剥离; 二硫化钼; 光谱特性

中图分类号: O614.6; TB43

文献标志码: A

DOI: 10.19907/j.0490-6756.240287

Comparative study on spectral characteristics of CVD-grown and mechanically exfoliated MoS_2

ZHU Zu-Song, YAN Bo, YOU Jian-Cun

(School of Electronic Engineering and Intelligent Manufacturing, Anqing Normal University, Anqing 246133, China)

Abstract: Molybdenum disulfide (MoS_2), a prototypical two-dimensional layered semiconductor material, has attracted significant research interest due to its thickness-dependent band structure, which undergoes a transition from an indirect to a direct bandgap in the monolayer limit. In this study, large-area MoS_2 films were synthesized via chemical vapor deposition (CVD), while nanosheets were also prepared through mechanical exfoliation. A comparative analysis of their optical properties was performed using Raman and photoluminescence (PL) spectroscopy. Both CVD-grown and exfoliated MoS_2 exhibit similar Raman characteristics: The E_{2g}^1 peak is more intense than the A_{1g} peak, with the E_{2g}^1 mode redshifting and the A_{1g} mode blueshifting as the number of layers increases. However, the 2LA(M) mode is present only in exfoliated samples, and both Raman peaks in CVD-grown films are redshifted by approximately 5 cm^{-1} , possibly due to strain or doping. PL spectra show that monolayer MoS_2 synthesized via CVD has a peak position and full width at half maximum (FWHM) comparable to exfoliated samples, though the CVD samples display sharper peaks and a notably lower B-to-A exciton intensity ratio. Additionally, while the A exciton peak remains nearly constant in position with increasing thickness in CVD-grown MoS_2 , the B exciton exhibits a slight redshift, which contrasts with the trend observed in mechanically exfoliated MoS_2 . The nearly identical FWHM ($\sim 0.1 \text{ eV}$) of the A exciton peak in both sample types confirms that the crystalline quality and opto-

收稿日期: 2024-09-14 修回日期: 2024-11-04 接受日期: 2024-11-18

基金项目: 安徽高校自然科学重点研究项目(KJ2019A0575); 安庆师范大学教学研究重点项目(2022aqnujyxm08)

作者简介: 祝祖送(1980—), 男, 安徽安庆人, 副教授, 研究方向为二维光电材料的制备、应用及拉曼光谱学.

E-mail: zszhu@aqnu.edu.cn

electronic performance of CVD-grown MoS_2 are comparable to those of mechanically exfoliated materials. Further optimization of the CVD process parameters can enable the fabrication of large-area and highly uniform MoS_2 films, providing a reliable growth method for the large-scale applications of MoS_2 in the future.

Keywords: Chemical vapor deposition; Mechanical exfoliation; Molybdenum disulfide; Spectral characteristics

1 引言

近年来,二维层状材料引起了研究者的广泛关注.许多层状晶体材料可以通过机械剥离法获得原子级厚度的薄片,就像石墨烯可以由石墨制备一样.在众多的二维原子晶体材料中,研究最为深入的是过渡金属硫族化合物(TMDCs).其中,二硫化钼(MoS_2)因其优异的物理特性以及在光电领域巨大的应用前景而被广泛关注.当 MoS_2 从块材减薄到单层时,其带隙从间接带隙转变为直接带隙,使得该材料在电子学^[1]、光电子学^[2]、谷电子学^[3]等领域具有广泛的应用前景,尤其在能源存储^[4]、传感器^[5]、光伏^[6]等领域有着重要的应用价值.

像石墨烯一样,单层 MoS_2 可以通过机械剥离/液相超声剥离法、化学气相沉积(CVD)、水热法等方法^[7-9]制备获得.目前,大多数基础研究仍然在机械剥离的 MoS_2 薄片上进行,因为人们普遍认为其质量超过了CVD生长的 MoS_2 纳米片/膜.但机械剥离法制备的 MoS_2 纳米片厚薄不均匀、尺寸大小不一、重复性差,无法满足未来工业上大规模应用原子级厚度 MoS_2 的需求.CVD法可以实现大面积、高质量、层厚均匀的 MoS_2 薄膜的可控生长.但CVD生长的 MoS_2 薄膜的光电性能是否能与机械剥离的 MoS_2 纳米片相媲美,是否满足构建高性能光电器件的需求,这些问题还有待研究.因此,CVD生长与机械剥离的 MoS_2 的光电性能的对比研究非常必要.

本文分别采用CVD法和机械剥离法在 SiO_2/Si 衬底上制备出 MoS_2 样品,并利用金相显微镜、Raman光谱仪、PL光谱仪,直接比较CVD生长与机械剥离的 MoS_2 样品的结构和光电性能.

2 实验部分

CVD法生长 MoS_2 薄膜的过程如下:30 mg的三氧化钼(Alfa Aesar, 99.95%)和120 mg的硫粉(Alfa Aesar, 99.999%)分别盛放在2个石英舟中,作为实验的钼源和硫源.用CVD加热炉和加装的加热圈分别对 MoO_3 粉末和S粉进行加热,将具有

300 nm厚度 SiO_2 氧化层的Si衬底倒扣在装有 MoO_3 的石英舟上,以99.5%纯度的Ar气作为载流气体,生长温度设置为790 °C.详细的温控程序和生长工艺见我们之前的工作^[9-11].

机械剥离 MoS_2 纳米片的制备过程与石墨烯相同.首先将胶带贴在 MoS_2 晶体上,轻轻按压确保良好接触,再缓慢剥离;然后将胶带不断对折和撕开(约8~10次),新取一小段胶带覆盖其上再缓慢撕开;最后将新取的粘有 MoS_2 的胶带覆盖在300 nm SiO_2/Si 衬底上,缓慢撕开胶带,从而在 SiO_2/Si 衬底上获得尺寸为几微米的少量单层和少层 MoS_2 纳米片.

MoS_2 样品的光学显微镜照片使用配备有电荷耦合器件(CCD)探测器的Olympus显微镜(BX41RF-LED)拍摄.在室温下,使用激发波长为514 nm的 Ar^+ 激光器的共焦显微拉曼光谱仪(Renishaw Invia)对样品的拉曼光谱和光致发光(PL)光谱进行测试,聚焦光斑尺寸约为1 μm .

3 结果与讨论

3.1 机械剥离的 MoS_2

机械剥离的 MoS_2 纳米片的光学显微镜照片如图1所示.被不同层数 MoS_2 样品覆盖的区域呈现出不同的颜色衬度.在 SiO_2/Si 衬底上的单层 MoS_2 样品颜色最浅,随着 MoS_2 层数的增加,颜色逐渐加深.由图2所示的拉曼光谱可以判断图1中标示区域的 MoS_2 层数分别为单层(1L)、双层(2L)、三层(3L)和块体(Bulk).

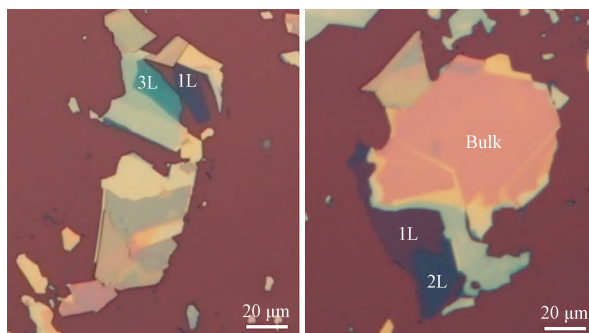


图1 机械剥离的 MoS_2 纳米片的光学显微镜照片

Fig. 1 Optical microscope images of mechanically exfoliated MoS_2 nanosheets

机械剥离 MoS_2 纳米片的拉曼光谱如图 2a 所示. 为展现更多光谱细节, 图 2a 中的插图给出了单层 MoS_2 的拉曼光谱. 从图中可以看出, 在机械剥离的 MoS_2 中观测到 3 个以 $385\sim 388\text{ cm}^{-1}$ 、 $406\sim 410\text{ cm}^{-1}$ 和 $447\sim 454\text{ cm}^{-1}$ 为中心的典型拉曼峰, 分别对应于 Mo-S 的面内振动模式 (E_{2g}^1)、Mo-S 的面外振动模式 (A_{1g}) 和二阶拉曼散射 $2\text{LA}(\text{M})$ ^[12]. 随着层数的增加, E_{2g}^1 峰逐渐红移, 而 A_{1g} 峰呈现出明显的蓝移. 因此可通过 A_{1g} 和 E_{2g}^1 间的波数差来判定 MoS_2 纳米片的层数^[13]. 不同层数 MoS_2 的特征峰频率及 A_{1g} 和 E_{2g}^1 间的波数差如图 2b 所示. A_{1g} 和 E_{2g}^1 间的波数差为 18.74、21.7、23.78 和

25.06 cm^{-1} , 分别对应于单层 (1L)、双层 (2L)、三层 (3L) 和块体 (Bulk) MoS_2 . 当 MoS_2 由块体剥离至单层时, E_{2g}^1 峰蓝移了 2.26 cm^{-1} , A_{1g} 峰却红移了 4.06 cm^{-1} , A_{1g} 峰的变化约为 E_{2g}^1 峰的 2 倍, 层数的减少对 A_{1g} 峰位的影响更为显著. 这是因为 A_{1g} 是硫原子垂直于层面的振动模式, 当层数减少时, 层间相互作用的范德瓦尔斯力逐渐减弱, 导致 A_{1g} 峰发生明显红移; 而 E_{2g}^1 模式对应的是 Mo 原子和 S 原子在层面内的振动, 当层数减少时, 维度的降低减弱了库仑屏蔽效应, 使得长程库仑相互作用有所增强, 导致 E_{2g}^1 峰发生轻微的蓝移^[13].

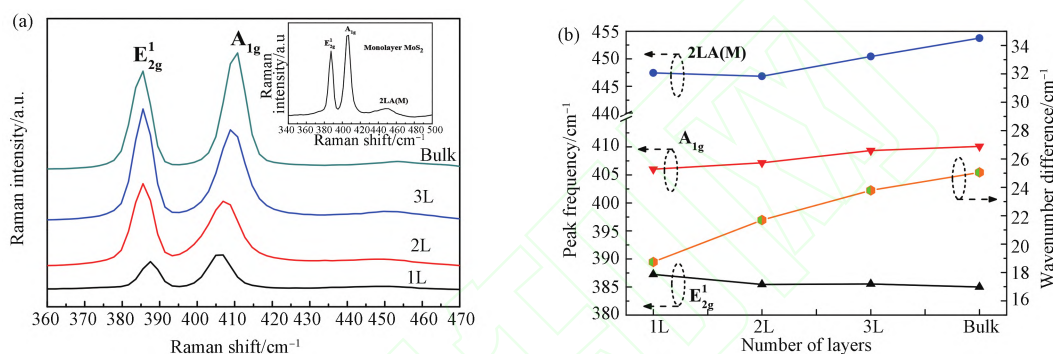


图 2 不同层数机械剥离 MoS_2 的拉曼表征

(a) MoS_2 的拉曼光谱; (b) 特征峰频率及 A_{1g} 和 E_{2g}^1 间的波数差.

Fig. 2 Raman characteristics of mechanically exfoliated MoS_2 nanosheets with different layer numbers

(a) Raman spectrum; (b) Characteristic peak frequencies and the wavenumber difference between A_{1g} and E_{2g}^1 .

机械剥离的 MoS_2 纳米片的 PL 光谱如图 3 所示. 单层 MoS_2 具有直接带隙, 其光致发光强度最大, A 激子峰为本征发射峰, 位于 1.80 eV , 与单层 MoS_2 的直接跃迁能量 1.80 eV 一致; B 激子峰位于 1.97 eV , 源自自旋轨道耦合引起的价带分裂, 自

旋轨道耦合能约为 0.17 eV ^[14]. 随着层数 (厚度) 增加, MoS_2 由直接带隙向间接带隙转变, A 激子峰的位置略有蓝移 (由 1.80 eV 增大至 1.81 eV), B 激子峰的位置基本不变, A、B 激子峰的强度都明显减弱.

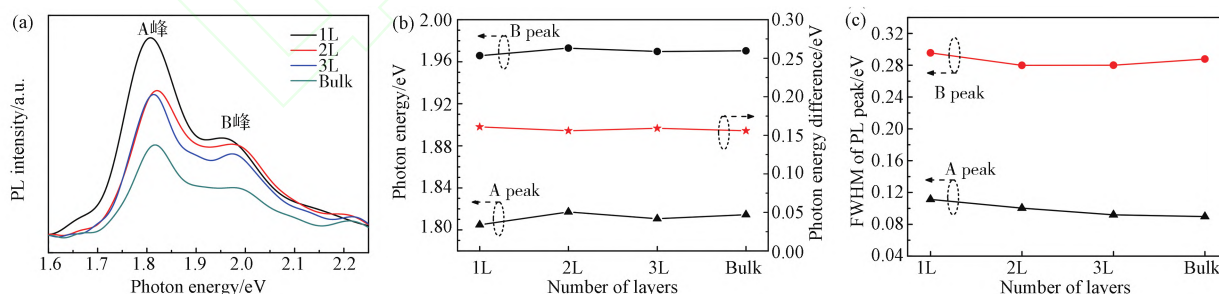


图 3 不同层数机械剥离 MoS_2 纳米片的 PL 表征

(a) PL 光谱; (b) PL 峰能量及声子能量差; (c) PL 峰半高宽.

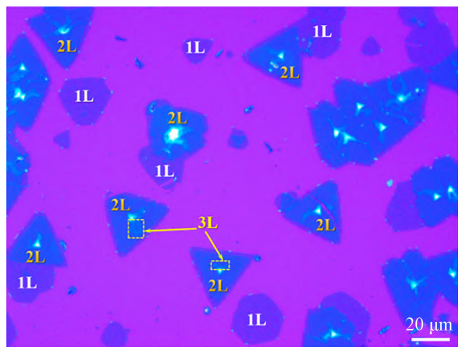
Fig. 3 PL characteristics of mechanically exfoliated MoS_2 nanosheets with different layer numbers

(a) PL spectra; (b) The locations of main peaks and its photon energy difference; (c) The FWHMs of A and B peaks.

3.2 CVD 生长的 MoS_2

CVD 生长的 MoS_2 薄膜的光学显微镜照片如图 4 所示. 其边缘尺寸介于 $20\sim 30\text{ }\mu\text{m}$. SiO_2/Si 衬

底呈现出 3 种不同的颜色衬度, 表明衬底上生长了 3 种不同厚度的 MoS_2 . 由图 5 的拉曼光谱可以判断图 4 中标示区域的 MoS_2 层数分别为单层 (1L)、双

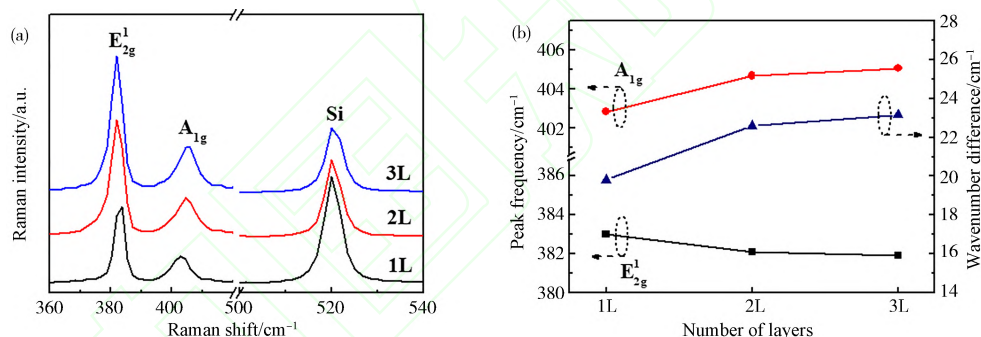
图 4 CVD 生长的 MoS₂ 薄膜的光学显微镜照片Fig. 4 Optical microscope images of CVD-grown MoS₂ films

层(2L)和三层(3L).

CVD 生长 MoS₂ 薄膜的拉曼光谱如图 5 所示. 从图中可以看出, 在 CVD 生长的 MoS₂ 薄膜中只观测到 2 个以 381~383 cm⁻¹ 和 401~405 cm⁻¹ 为中心的拉曼峰, 分别对应于 E_{2g}¹ 和 A_{1g} 振动模式, 未观测到二阶拉曼散射峰 2LA(M). 与机械剥离的 MoS₂ 类似, 随着层数的增加, E_{2g}¹ 峰逐渐红移(峰位变化 ~1 cm⁻¹), 而 A_{1g} 峰呈现出明显的蓝移(峰位变

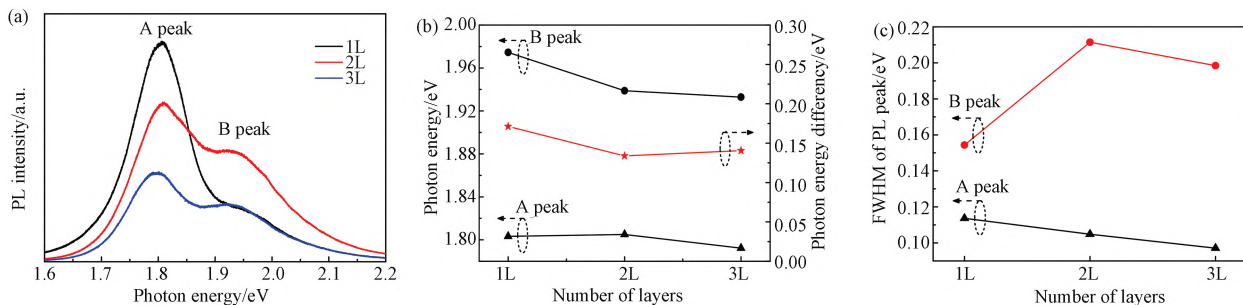
化 ~2.2 cm⁻¹). A_{1g} 和 E_{2g}¹ 间的波数差为 19.82、22.6 和 23.16 cm⁻¹, 分别对应于单层(1L)、双层(2L)和三层(3L) MoS₂.

与机械剥离 MoS₂ 的拉曼光谱比较发现, 1~3 层机械剥离 MoS₂ 的 E_{2g}¹ 和 A_{1g} 峰出现在 385~388 cm⁻¹ 和 406~410 cm⁻¹, 而相同层数的 CVD 生长的 MoS₂ 的 E_{2g}¹ 和 A_{1g} 峰位均向低频方向移动约 5 cm⁻¹, 分别出现在 381~383 cm⁻¹ 和 401~405 cm⁻¹. 此外, CVD 生长样品与机械剥离的 MoS₂ 一样, 拉曼特征峰 E_{2g}¹ 的强度都始终大于 A_{1g}, 可以推断 CVD 生长的 MoS₂ 薄膜中的载流子密度与机械剥离的 MoS₂ 薄片相当^[15]. 随着层数的增加, CVD 生长的 MoS₂ 的 E_{2g}¹ 峰红移和 A_{1g} 峰蓝移的幅度均小于机械剥离的 MoS₂, 这可能与生长工艺有关, 由于 CVD 生长过程中衬底和 MoS₂ 的热膨胀系数存在差异, 使得 MoS₂ 薄膜内部产生应力^[16], 进而导致了拉曼特征峰的移动^[17]. 但在两种方法制备的 MoS₂ 中, A_{1g} 峰的变化均约为 E_{2g}¹ 峰的 2 倍.

图 5 不同层数 CVD 生长 MoS₂ 的拉曼表征(a) 拉曼光谱; (b) 特征峰频率及 A_{1g} 和 E_{2g}¹ 间的波数差.Fig. 5 Raman characteristics of CVD-grown MoS₂ films with different layer numbers(a) Raman spectrum; (b) Characteristic peak frequencies and the wavenumber difference between A_{1g} and E_{2g}¹.

对不同层数的 CVD 生长 MoS₂ 薄膜的 PL 光谱进行测试, 如图 6 所示. 结果表明, 单层 CVD 生长的 MoS₂ 的光致发光峰最强, A 激子和 B 激子的峰位分别位于 1.80 eV 和 1.97 eV, 自旋轨道耦合能约为 0.17 eV, 这与单层机械剥离的 MoS₂ 完全一致. 值得一提的是, CVD 生长的单层 MoS₂ 的 PL 峰相较于机械剥离样品更尖锐且半高宽几乎相等, B 峰与 A 峰的强度比(0.13)远小于机械剥离样品(0.5). 双层和三层 MoS₂ 的自旋轨道耦合能比机械剥离的 MoS₂ 小 0.04 eV 左右, 这对进一步开发 MoS₂ 基纳米光电器件的功能具有重要意义. 随

着层数的增加, A 激子的峰位基本不变, B 激子的峰位略有红移(由 1.97 eV 减小到 1.93 eV), 这与机械剥离的 MoS₂ 恰恰相反. 这可能是因为机械剥离的 MoS₂ 纳米片的横向尺度较小, 导致量子限制效应增强, 使得电子和空穴在横向运动受限, 因而 A 激子峰发生蓝移^[18]; 而 CVD 生长的 MoS₂ 薄膜受到了来自基底或层间的应力和应变, 从而使得 B 激子峰发生红移^[17]. A 激子峰的半高宽约为 0.1 eV, 与机械剥离的 MoS₂ 几乎相等, 表明 CVD 生长的 MoS₂ 与机械剥离 MoS₂ 一样具有较高的晶化质量.

图6 不同层数CVD生长MoS₂的PL表征

(a) PL光谱; (b) PL峰能量及声子能量差; (c) PL峰半高宽.

Fig. 6 PL characteristics of CVD-grown MoS₂ films with different layer numbers

(a) PL spectrum; (b) The locations of main peaks and photon energy difference; (c) The FWHMs of A and B peaks.

4 结 论

本文使用拉曼光谱和PL光谱直接比较了CVD生长的MoS₂薄膜和机械剥离的MoS₂纳米片. 二者的拉曼光谱和PL光谱没有显著区别. E_{12g}峰强大于A_{1g}峰强, 随MoS₂层数的增加, E_{12g}峰红移而A_{1g}蓝移, 由A_{1g}和E_{12g}间的波数差能有效判断MoS₂层数; 与机械剥离的MoS₂纳米片相比, CVD生长的MoS₂的拉曼光谱中只观测到E_{12g}和A_{1g}拉曼峰, 未观测到2LA(M)峰, E_{12g}和A_{1g}拉曼峰峰位较机械剥离样品均向低频方向移动约5 cm⁻¹. CVD生长的单层MoS₂的PL峰位与机械剥离样品完全相同, 但峰型相较于机械剥离样品更加尖锐且半高宽几乎相等, B峰与A峰的强度比远小于机械剥离样品; 随着层数的增加, A激子的峰位基本不变, B激子峰略有红移, 与机械剥离的MoS₂恰恰相反; A激子峰的半高宽约为0.1 eV, 与机械剥离的MoS₂几乎相等. 结果表明, CVD生长的MoS₂材料的晶化质量和光电性能可与机械剥离的MoS₂相媲美, 进一步优化生长过程将制备出大面积、高均匀的MoS₂区域, 并可能为器件应用铺平道路.

参考文献:

- [1] Aspiotis N, Morgan K, März B, *et al.* Large-area synthesis of high electrical performance MoS₂ by a commercially scalable atomic layer deposition process [J]. NPJ 2D Mater Appl, 2023, 7: 18.
- [2] Zou L R, Sang D D, Yao Y, *et al.* Research progress of optoelectronic devices based on two-dimensional MoS₂ materials [J]. Rare Met, 2023, 42: 17.
- [3] Tyulnev I, Jiménez-Galán Á, Poborska J, *et al.* Valleytronics in bulk MoS₂ with a topologic optical field [J]. Nature, 2024, 628: 746.
- [4] Zhang Y, Zhang R, Guo Y, *et al.* A review on MoS₂ structure, preparation, energy storage applications and challenges [J]. J Alloys Compd, 2024, 998: 174916.
- [5] Hingangavkar G M, Kadam S A, Ma Y R, *et al.* Highly selective and sensitive MoS₂ nano-sensor for H₂S detection [J]. J Alloys Compd, 2023, 941: 168849.
- [6] Abnavi A, Ahmadi R, Ghanbari H, *et al.* Flexible high-performance photovoltaic devices based on 2D MoS₂ diodes with geometrically asymmetric contact areas [J]. Adv Funct Mater, 2023, 33: 2210619.
- [7] Li H, Wu J, Yin Z, *et al.* Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets [J]. Acc Chem Res, 2014, 47: 1067.
- [8] Zhang X, Ma G, Wang J. Hydrothermal synthesis of two-dimensional MoS₂ and its applications [J]. Tungsten, 2019, 1: 59.
- [9] Zhu Z, You J, Zhu D, *et al.* Effect of precursor ratio on the morphological and optical properties of CVD-grown monolayer MoS₂ nanosheets [J]. Mater Res Express, 2021, 8: 045008.
- [10] Zhu Z S, Yin X C, You J C. APCVD growth and photoelectric properties of high quality monolayer MoS₂ [J]. J Anqing Norm Univ (Nat Sci Ed), 2019, 25(3): 56. [祝祖送, 尹训昌, 尤建村. 高质量单层MoS₂的APCVD生长及光电性能研究[J]. 安庆师范大学学报(自然科学版), 2019, 25(3): 56.]
- [11] Zhu Z, Zhu D, Jiang G, *et al.* Synthesis and characterization of large-sized monolayer MoS₂ nanoflakes by sulfurization of exfoliated MoO₃ powder [J]. AIP Adv, 2022, 12: 035016.
- [12] Wang Y, Xu Y, Cheng C, *et al.* Phase-regulated active hydrogen behavior on molybdenum disulfide for electrochemical nitrate-to-ammonia conversion [J]. Angew Chem Int Edit, 2024, 136: e202315109.

- [13] Li H, Zhang Q, Yap C C R, *et al.* From bulk to monolayer MoS₂: Evolution of Raman scattering [J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 1385.
- [14] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, *et al.* Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂ [J]. *Nano Lett*, 2010, 10: 1271.
- [15] Kravets V G, Wu F, Auton G H, *et al.* Measurements of electrically tunable refractive index of MoS₂ monolayer and its usage in optical modulators [J]. *NPJ 2D Mater Appl*, 2019, 3: 36.
- [16] Michail A, Parthenios J, Anastopoulos D, *et al.* Controllable, eco-friendly, synthesis of highly crystalline 2D-MoS₂ and clarification of the role of growth-induced strain [J]. *2D Mater*, 2018, 5: 035035.
- [17] Rice C, Young R J, Zan R, *et al.* Raman-scattering measurements and first-principles calculations of strain-induced phonon shifts in monolayer MoS₂ [J]. *Phys Rev B*, 2013, 87: 081307.
- [18] Cortijo-Campos S, Prieto C, De Andrés A. Size effects in single-and few-layer MoS₂ nanoflakes: Impact on Raman phonons and photoluminescence [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12: 1330.

(责任编辑: 于白茹)