



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114212824 A

(43) 申请公布日 2022.03.22

(21) 申请号 202210165317.5

(22) 申请日 2022.02.23

(71) 申请人 浙江大学杭州国际科创中心
地址 310000 浙江省杭州市萧山区市心北路99号5楼

(72) 发明人 王佩剑 蓝善贵 刘影 张致翔
俞滨

(74) 专利代理机构 杭州五洲普华专利代理事务所(特殊普通合伙) 33260
代理人 姚宇吉

(51) Int.Cl.
C01G 39/06 (2006.01)

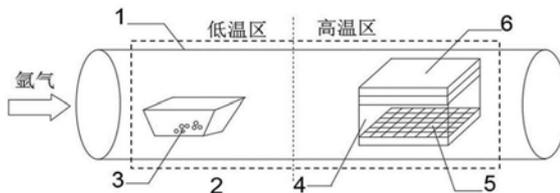
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种可控生长六角星形单层MoS₂的方法

(57) 摘要

本发明属于二维层状材料制备的技术领域,提供了一种可控生长六角星形单层MoS₂的方法。通过将粒径尺寸为40-50 nm的MoO₃粉末的乙醇分散液滴在放置于石墨槽底部的碳布表面, SiO₂/Si衬底倒扣于石墨槽顶部,利用常压化学气相沉积技术,可大规模地合成六角星形单层MoS₂。由于MoO₃粉末粒径尺寸较小(40-50 nm),可提供充足的形核位点,使用本发明提供的方法可以大规模地可控合成六角星形单层MoS₂,在制作大规模基于二维层状材料的忆阻器件领域有应用前景。



1. 一种可控生长六角星形单层 MoS_2 的方法,其特征在于,包括:将纳米 MoO_3 均匀分布在碳布表面,碳布放置于石墨槽的底部,所述石墨槽放置于一个双温区石英管的高温区中,石墨槽顶部倒扣有衬底;

通过加热将石墨槽的 MoO_3 沉积于倒扣在石墨槽顶部的衬底表面,利用一定流速的载气将低温区形成的硫蒸汽携带至高温区的衬底,使 MoO_3 硫化得到六角星形的单层 MoS_2 。

2. 如权利要求1所述的可控生长六角星形单层 MoS_2 的方法,其特征在于,所述纳米 MoO_3 的粒径尺寸为40-50 nm。

3. 如权利要求1所述的可控生长六角星形单层 MoS_2 的方法,其特征在于,将纳米 MoO_3 均匀分布在碳布表面的方法包括:将纳米 MoO_3 乙醇分散液滴在碳布表面,通过对石墨槽进行烘烤使得乙醇挥发,纳米 MoO_3 均匀分布在碳布表面。

4. 如权利要求3所述的可控生长六角星形单层 MoS_2 的方法,其特征在于,所述纳米 MoO_3 乙醇分散液经10 min以上的超声处理且 MoO_3 浓度为1-50 mg/mL,滴加至碳布表面的纳米 MoO_3 乙醇分散液的体积为20-40 μL 。

5. 如权利要求3所述的可控生长六角星形单层 MoS_2 的方法,其特征在于,通过将石墨槽放置于加热板上烘烤来使乙醇挥发,烘烤温度为60-70 $^{\circ}\text{C}$ 。

6. 如权利要求1所述的可控生长六角星形单层 MoS_2 的方法,其特征在于,将0.8-1.2 g硫粉放置于石英舟内,石英舟放置于装载石墨槽的上游,低温区以8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升温至150-250 $^{\circ}\text{C}$ 来对硫粉进行加热,高温区以25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升温至700 $^{\circ}\text{C}$,再以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升温至760 $^{\circ}\text{C}$ 来对石墨槽内的 MoO_3 进行加热从而进行硫化反应。

7. 如权利要求1所述的可控生长六角星形单层 MoS_2 的方法,其特征在于,所述载气为氩气、氮气或氩氢混合气体,流速为100-150 sccm。

8. 如权利要求1所述的可控生长六角星形单层 MoS_2 的方法,其特征在于,所述衬底为 SiO_2/Si 衬底,所述衬底在使用前依次使用丙酮和异丙醇超声处理,再用去离子水将残留的有机溶剂冲洗干净,再对清洗干净后的衬底进行空气等离子体处理。

9. 如权利要求1所述的可控生长六角星形单层 MoS_2 的方法,其特征在于,所述石墨槽为双壁贯通槽,其长度为1.5 cm,外宽度为1 cm,内高为3 mm。

10. 如权利要求1所述的可控生长六角星形单层 MoS_2 的方法,其特征在于,所述碳布为石墨碳布。

一种可控生长六角星形单层MoS₂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及二维层状材料制备领域,特别涉及一种可控生长六角星形单层MoS₂的方法。

背景技术

[0002] 忆阻器是现代电子电路领域中一类基本的电子元件,其阻值是由流经它的电荷量所确定的。因此,通过测量忆阻器的电阻值,便可得到流经它的电荷量,从而具有记忆电荷的功能。忆阻器在电压扫描情况下可以呈现高电平(对应低阻态)和低电平(对应高阻态),对应“0”和“1”两个状态,具有存储数据功能。忆阻器被证明可用于新型存储器件和神经拟态器件。

[0003] 传统三维半导体材料在突破摩尔定律的限制进而实现器件更高集成度方面受到了极大挑战。二维材料由于具有原子层厚度,在后摩尔时代具有应用于更好缩微性、更高集成度电子器件的潜力。其中,以MoS₂为代表的过渡金属硫族化合物(Transition Metal Dichalcogenides, TMDs)是一种具有诸多优良性质的二维半导体材料。二维过渡金属硫族化合物的晶界为实现忆阻器提供了一个良好的平台,利用MoS₂中晶界处缺陷,可以实现忆阻效应。在传统CVD生长二维过渡金属硫族化合物技术中,晶界一般是随机生长的,这种随机生长严重限制了后续制作大规模集成化的忆阻器件。因此,如何可控地生长大面积均匀分布的具有特定形貌晶界的单层MoS₂是目前亟待解决的问题。

发明内容

[0004] 本发明为了解决传统CVD生长技术晶界分布和形貌不可控的问题,提供了一种可控生长六角星形单层MoS₂的方法,利用纳米粒径的MoO₃作为前驱体,配合碳布,从而可控地生长大面积均匀分布的六角星形单层MoS₂,所述六角星形单层MoS₂具有确定位置的晶界,有望为大规模制作基于过渡金属硫族化合物的忆阻器领域提供新思路。

[0005] 为了实现上述可控生长的目的,本发明提出了一种可控生长六角星形单层MoS₂的方法,包括:将纳米MoO₃均匀分布在碳布表面,碳布放置于石墨槽的底部,所述石墨槽放置于一个双温区石英管的高温区中,石墨槽顶部倒扣有衬底;通过加热将石墨槽的MoO₃沉积于倒扣在石墨槽顶部的衬底表面,利用一定流速的载气将低温区形成的硫蒸汽携带至高温区的衬底,使MoO₃硫化得到六角星形的单层MoS₂。

[0006] 可选的,所述纳米MoO₃的粒径尺寸为40-50 nm。

[0007] 可选的,将纳米MoO₃均匀分布在碳布表面的方法包括:将纳米MoO₃乙醇分散液滴在碳布表面,通过对石墨槽进行烘烤使得乙醇挥发,纳米MoO₃均匀分布在碳布表面。

[0008] 可选的,所述纳米MoO₃乙醇分散液经10 min以上的超声处理且MoO₃浓度为1-50 mg/mL,滴加至碳布表面的纳米MoO₃乙醇分散液的体积为20-40 μL。

[0009] 可选的,通过将石墨槽放置于加热板上烘烤来使乙醇挥发,烘烤温度为60-70℃。

[0010] 可选的,将0.8-1.2 g硫粉放置于石英舟内,石英舟放置于装载石墨槽的上游,低

温区以8°C/min的加热速率升温至150-250°C来对硫粉进行加热,高温区以25°C/min的加热速率升温至700°C,再以10°C/min的加热速率升温至760°C来对石墨槽内的MoO₃进行加热从而进行硫化反应。

[0011] 可选的,所述载气为氩气、氮气或氩氢混合气体,流速为100-150 sccm。

[0012] 可选的,所述衬底为SiO₂/Si衬底,所述衬底在使用前依次使用丙酮和异丙醇超声处理,再用去离子水将残留的有机溶剂冲洗干净,再对清洗干净后的衬底进行空气等离子体处理。

[0013] 可选的,所述石墨槽为双壁贯通槽,其长度为1.5 cm,外宽度为1 cm,内高为3 mm。

[0014] 可选的,所述碳布为石墨碳布。

[0015] 综上所述,本发明的有益效果在于:

本发明实施例提供了一种可控生长六角星形单层MoS₂的方法,通过使用粒径为纳米尺度的MoO₃作为前驱体,并将其乙醇分散液进一步分散到碳布表面,使得沉积在SiO₂/Si衬底表面的形核位点数量急剧增加,从而可控地在衬底表面获得面积较大、均匀分布且比较薄的六角星形有确定晶界位置的MoS₂,大大提升了合成六角星形MoS₂的可控性、稳定性和效率,从而增加了可控地、高效率地利用晶界处缺陷来制作基于过渡金属硫族化合物的忆阻器件并走向产业化应用的可能性。

[0016] 为了让本发明的上述内容和其它目的、特征和优点能更明显易懂,下文特举较佳实施例,并配合附图,作详细说明如下。

附图说明

[0017] 图1所示为本发明实施例的装置示意图。

[0018] 图2所示为纳米MoO₃和普通MoO₃的热重曲线。

[0019] 图3所示为本发明实施例中管式炉的低温区和高温区的温度随时间的变化示意图。

[0020] 图4所示为本发明实施例所制备的单层六角星形MoS₂的光学图像。

[0021] 图5所示为本发明实施例所制备的单层六角星形MoS₂的拉曼光谱。

[0022] 图6所示为本发明实施例所制备的单层六角星形MoS₂的厚度测量结果。

[0023] 图7所示为本发明实施例所制备的单层六角星形MoS₂的高分辨二次谐波(SHG)成像。

[0024] 图8所示为不使用碳布制备的MoS₂的光学图像。

[0025] 图中:1-石英管、2-加热炉、3-硫粉、4-石墨槽、5-碳布、6-SiO₂/Si衬底。

具体实施方式

[0026] 为了方便本领域技术人员理解本发明的技术方法,下面将结合具体的实施例对本发明方法的实验装置和操作步骤作进一步详细描述。

[0027] 本发明实施例提供了一种可控生长六角星形单层MoS₂的方法。

[0028] 请参考图1,本发明实施例的实验装置包括安装有石英管1的管式炉。所述石英管为中空圆柱形管,左端和右端设有开口,并安装有金属法兰,分别用于控制气流通入和尾气排出。在本实施例中,所述石英管的长度为1.5 m,外径为8 cm,壁厚为3 mm。在本实施例中,

所述管式炉为含有三个独立温度区域的加热炉2,可以将石英管分成三个独立的温区,加热炉可以稳定地独立控制三个温度区域的加热温度、加热时间、加热速率和冷却速率。由于本发明实施例只需要使用到加热炉的两个温度区域,所以参考图1只标注了两个温度区域,从左至右分别命名为低温区和高温区。

[0029] 在其他实施例中,安装有石英管的管式炉也可以采用双温区管式炉,过渡金属前驱体置于炉内高温区,装有硫粉的石英舟置于炉内低温区。

[0030] 在其他实施例中,管式炉也可以为单温区管式炉,过渡金属前驱体置于炉内高温区,装有硫粉的石英舟置于炉体外部,用加热带加热。

[0031] 请参考图1,本发明实施例包括作为反应前驱体之一的硫粉3。所述硫粉的重量为1 g,放在一个石英舟中。在石英管的低温区温度升至反应温度之前,装有硫粉的石英舟放在加热炉的外侧。当石英管的低温区温度升至反应温度时,利用磁铁和装配有螺丝的石英推杆将装有硫粉的石英舟推入低温区。到达反应时间后,将石英舟拉至加热炉外侧,使整个制备反应停止。

[0032] 本发明实施例的可控生长六角星形单层 MoS_2 的方法改进了传统的CVD生长 MoS_2 的制备工艺。本发明实施例使用纳米 MoO_3 粉末,其粒径尺寸为40-50 nm,在其他实施例中,所述粒径尺寸也可以为20-100nm。

[0033] 请参考图2,为纳米 MoO_3 和普通 MoO_3 的热重曲线,纳米 MoO_3 的熔点相较于普通 MoO_3 低了 32°C ,且易于挥发,可提供适量而充足的形核位点。本实施例中,将6 mg纳米 MoO_3 粉末分散在2 mL乙醇中,并超声处理10 min,以使纳米 MoO_3 粉末均匀分散在乙醇中来配制浓度为3 mg/mL的纳米 MoO_3 乙醇分散液。

[0034] 此外,可采用不同质量的 MoO_3 粉末分散在不同体积的乙醇中,只要制得的纳米 MoO_3 乙醇分散液浓度为1-50 mg/mL都属于本发明的保护范围。

[0035] 在其他实施例中,也可以将所述纳米 MoO_3 粉末分散在其他的溶液中,形成纳米 MoO_3 分散液。

[0036] 请参考图1,本发明实施例的制备装置还包括一个双壁贯通的石墨槽4。所述石墨槽的长度为1.5 cm,外宽度为1 cm,内高为3 mm。为了使纳米 MoO_3 乙醇分散液进一步均匀分散在石墨槽的底部,将30 μL 的纳米 MoO_3 乙醇分散液滴在石墨槽底部的石墨碳布5上。然后将石墨槽放到加热板上烘烤,使得乙醇挥发。具体的,烘烤温度为 $60-70^\circ\text{C}$,烘烤时间为5 min。待乙醇挥发完全后,将石墨槽放置在石英管内的高温区。

[0037] 请参考图1,在石墨槽顶部设置有一个倒扣的 SiO_2/Si 衬底6。所述 SiO_2/Si 衬底在使用前需依次使用丙酮和异丙醇各超声处理10分钟,以去除表面吸附的杂质,再用去离子水将残留的有机溶剂(丙酮和异丙醇)冲洗干净,清洗干净后的 SiO_2/Si 衬底再用空气等离子体处理。具体的,对清洗干净后的 SiO_2/Si 衬底进行空气等离子体处理5 min,气流设定为6 sccm,功率设定为50 W。对 SiO_2/Si 衬底进行空气等离子体处理,增大了 SiO_2/Si 衬底表面的表面能,可以使生长的 MoS_2 均匀分布于衬底表面,且增加覆盖率。

[0038] 经过上述步骤,纳米 MoO_3 被均匀分散在碳布表面,为生长均匀分布且厚度较薄的六角星形 MoS_2 提供了合适条件。

[0039] 在生长 MoS_2 时,由于石墨槽内高较小,石墨槽4将气流限制在其内部较窄的空间范围内,从而提高了石墨槽内部气流的均匀性且降低了气流速率,使得前驱体反应物能够缓

慢而均匀地沉积在 SiO_2/Si 衬底表面,使得生长的 MoS_2 厚度较薄,且增加了 MoS_2 在 SiO_2/Si 衬底表面的均匀性。

[0040] 请参考图1,在反应开始之前,以500 sccm流速往石英管内通入氩气,以排空石英管内的空气,排出空气的时间为5 min。

[0041] 石英管内空气被排出后,以150 sccm的流速往石英管内通入氩气,此时氩气作为载气将硫蒸汽和 MoO_3 混合产生化学反应在 SiO_2/Si 衬底表面生长 MoS_2 。在其他实施例中,载气也可以用氮气、氩气或其他惰性气体、氩氢混合气等其他气体替代。

[0042] 在以150 sccm的流速往石英管内通入氩气的同时,开始用加热炉对石英管加热,高温区和低温区的温度变化曲线请参考图3。高温区首先以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升温至 700°C ,再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升温至 760°C ,低温区以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率同时升温至 200°C 。温度到达所设定温度后,利用磁铁和装配有螺丝的石英推杆将装有硫粉的石英舟推入低温区。反应10 min后,加热炉停止加热,高温区和低温区同时自然冷却至室温,将衬底取出。

[0043] 请参考图4,为使用本发明实施例一种可控生长六角星形单层 MoS_2 的方法所制得的单层六角星形 MoS_2 的光学图像,图中比例尺为 $10\ \mu\text{m}$ 。可见较大比例的单层六角星形 MoS_2 均匀散布在 SiO_2/Si 衬底表面。通过对比样品和衬底的光学图像的对比度,可以发现二者对比度差异较小,可得出采用本发明实施例生长的 MoS_2 厚度很薄的结论。

[0044] 请参考图5,为使用本发明实施例一种可控生长六角星形单层 MoS_2 的方法所制得的单层六角星形 MoS_2 的拉曼光谱。可使用一束波长为532 nm的激光激发样品,来得到其拉曼光谱,根据本发明实施例制得样品的拉曼光谱显示两个很强的散射峰,峰位分别位于 $383\ \text{cm}^{-1}$ 和 $403\ \text{cm}^{-1}$,分别对应于单层 MoS_2 的 $E_{2g}(1)$ 和 A_{1g} 振动模式,验证了采用本发明实施例所生长的材料为单层 MoS_2 。

[0045] 请参考图6,为利用原子力显微镜(AFM)测得的样品厚度图。如图,样品的厚度约为1 nm,且表面较光滑,说明采用本发明实施例生长的 MoS_2 为单层且表面较平整。

[0046] 请参考图7,为对样品进行高分辨率SHG成像得到的图像,图中,在六角星形 MoS_2 中有六处至肩位的暗条纹,对应于其六处从中间至肩位晶界。不同于其他方法生成的三角形 MoS_2 ,通过本发明实施例制得的 MoS_2 拥有确定位置的晶界,在制作大规模基于二维层状材料的忆阻器件领域有应用前景。

[0047] 请参考图8,在其他实施例中,不使用碳布,直接将纳米 MoO_3 /乙醇分散液滴在石墨槽的底部,其他生长条件与上述实施例保持相同,只能得到少量随机分布的六角星形 MoS_2 ,且只能在衬底的少数特定区域观察到,其他大部分区域主要是三角形的 MoS_2 。由于本发明方法所使用到的碳布可以使纳米 MoO_3 /乙醇分散液进一步分散在石墨槽底部,因此对于生长大面积均匀分布的六角星形 MoS_2 是很重要的。

[0048] 综上所述,本发明通过将粒径为纳米尺度的 MoO_3 粉末前驱体的乙醇分散液滴在放置于石墨槽底部的碳布表面,然后将石墨槽置于加热板上烘烤,从而将乙醇挥发。 SiO_2/Si 衬底倒扣于石墨槽顶部。石英管安装在一个双温区管式炉中,将装配有衬底和前驱体的石墨槽放置在石英管内的高温区。硫粉放在石英舟内,并置于管式炉外侧。管式炉将高温区和低温区分别加热到第一温度条件和第二温度条件后,将装有硫粉的石英舟推入低温区。氩气作为载气以第二流速条件通入石英管内,低温区和高温区分别在氩气流的上游和下游。

由于前驱体粒径尺寸较小,且被均匀分散在碳布表面,可提供充足的形核位点,使用本发明提供的方法可以大规模地可控合成六角星形单层 MoS_2 ,拥有确定位置的晶界,在制作基于二维层状材料的忆阻器件和神经拟态器件领域有应用前景。

[0049] 最后说明,任何依靠本发明装置结构以及所述实施例的技术方案,进行的部分或者全部技术特征的修改或者等同替换,所得到的本质不脱离本发明的相应技术方案,都属于本发明方法以及所述实施方案的专利范围。

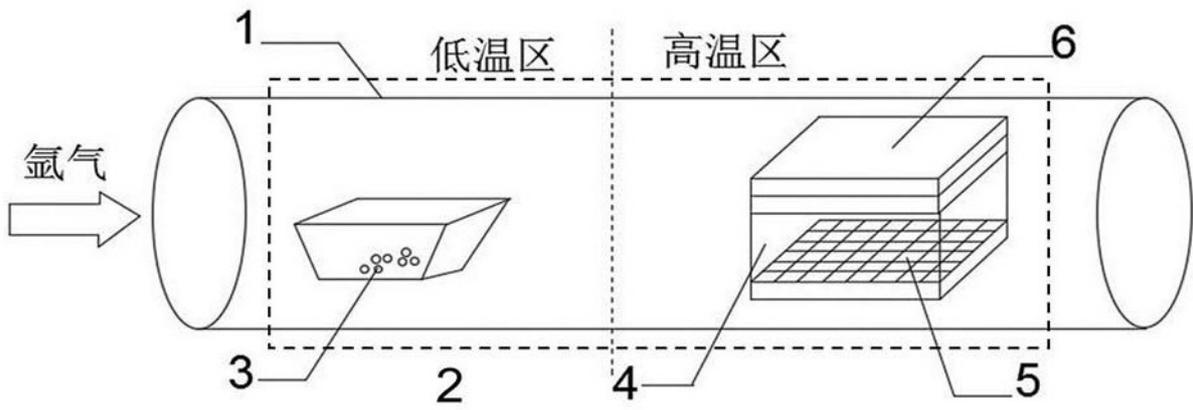


图1

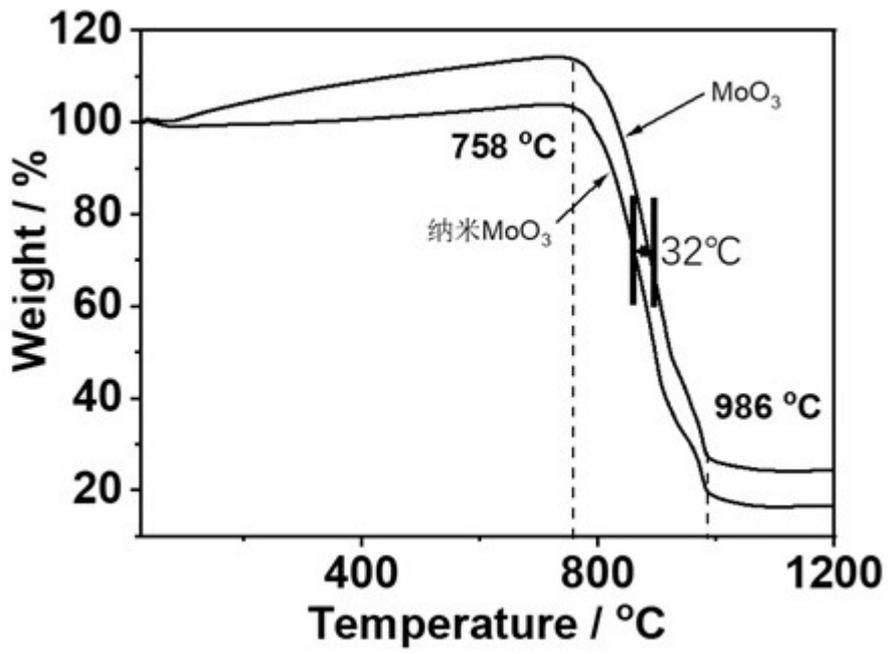


图2

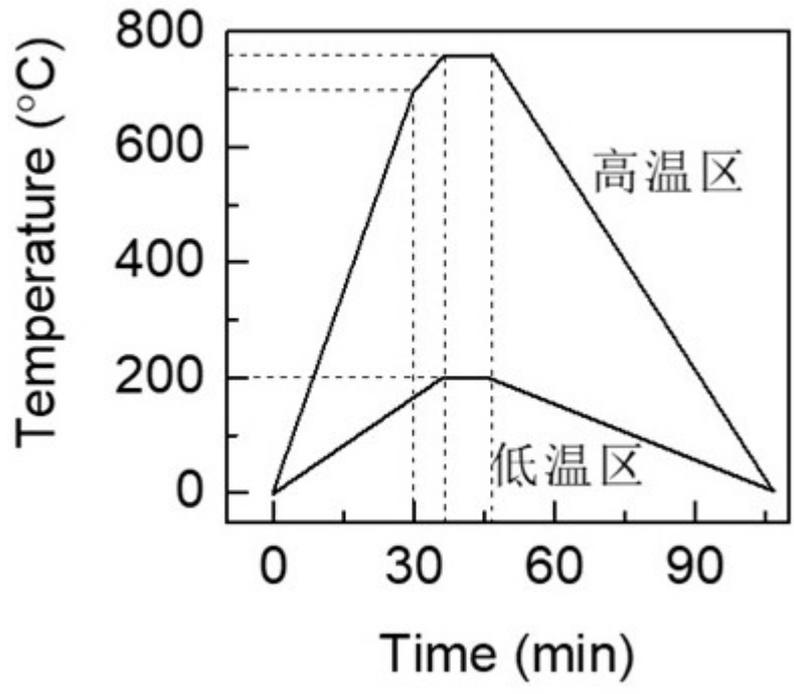


图3



图4

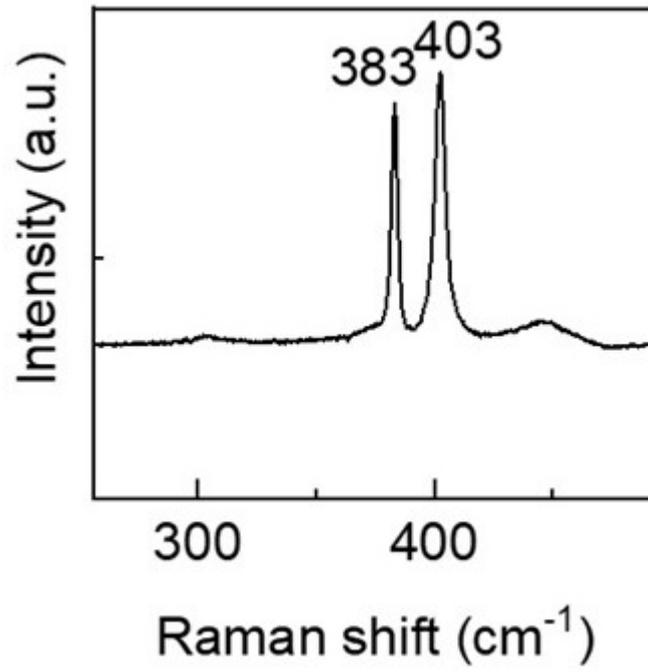


图5

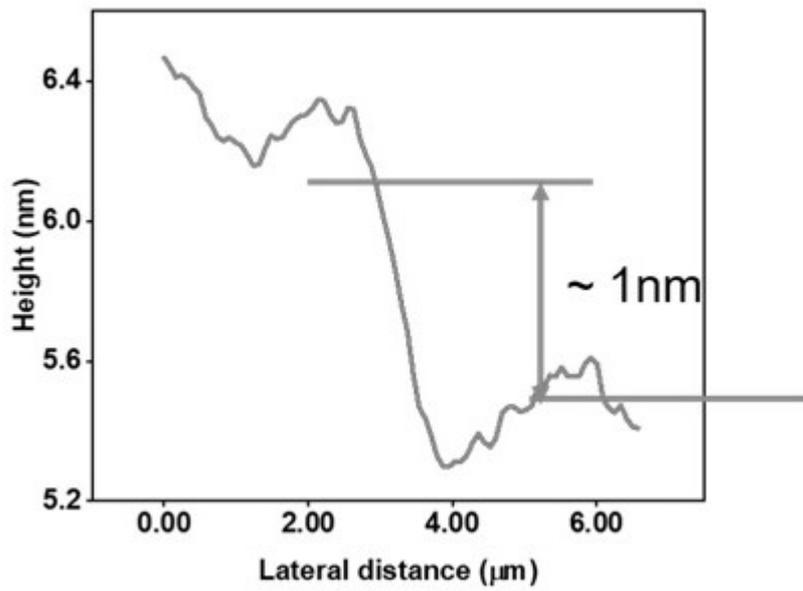


图6

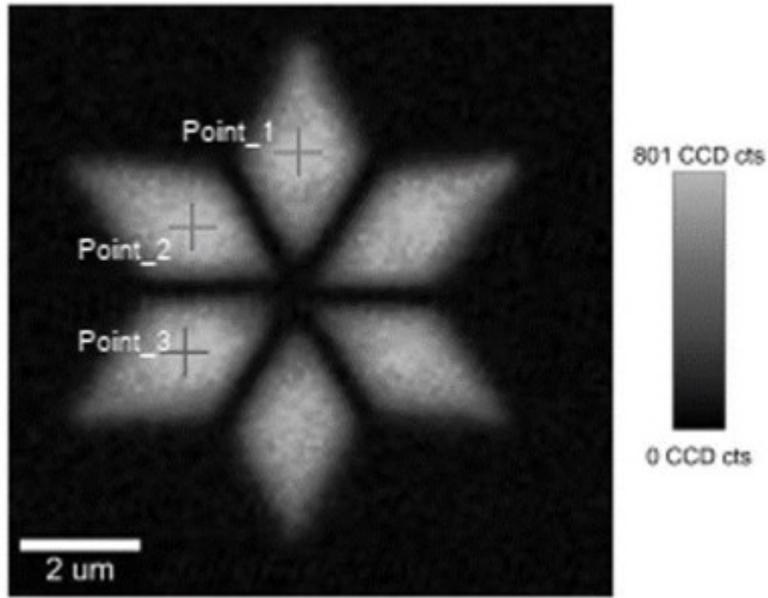


图7



图8