

文章编号: 1007-4627(2018)01-0072-06

CVD 法单层 MoS₂ 在 ²⁰⁹Bi 离子辐照下的损伤效应研究

吴杨^{1,2}, 孙友梅^{1,†}, 刘杰¹, 翟鹏飞¹, 郭航^{1,2}, 姚会军¹, 刘建德¹, 罗捷¹

(1. 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 通过光学显微镜、拉曼光谱确定了 CVD(化学气相沉积法)制备的不同厚度 MoS₂ 的层数, 采用拉曼分析结合原子力显微镜观测分析了由 HIRFL 提供的高能 ²⁰⁹Bi 离子辐照 CVD 制备的单层 MoS₂ 样品随辐照注量的损伤规律。随辐照注量增加, E_{2g}^1 和 A_{1g} 两种声子振动模式对应的拉曼峰逐渐蓝移, 且拉曼特征峰强度减弱, 这是由于带正电荷的 ²⁰⁹Bi 辐照产生潜径迹型晶格缺陷吸附空气中氧分子而引入 p 型掺杂引起的。同时, 在辐照注量为 5×10^{10} ions/cm² 的单层 MoS₂ 的 AFM 图像中观察到潜径迹主要以凹坑形式出现, 与机械剥离法观测到的凸起径迹明显不同, 分析了不同制备工艺对径迹形貌的影响。比较了机械剥离法制备 MoS₂ 样品的拉曼光谱和 AFM 成像的实验数据和结果, 认为不同制备方法会影响单层或少层 MoS₂ 的电子密度。

关键词: 重离子辐照; MoS₂; 拉曼光谱; 蓝移; AFM

中图分类号: O571.53 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.35.01.072

1 引言

2016 年 10 月 7 日, 美国劳伦斯伯克利国家实验室打破了摩尔定律, 将晶体管制程从 7 nm 缩减到了 1 nm, 其中核心部分就是以 MoS₂ 作为原生半导体, 碳纳米管作为逻辑门中电子流向的控制枢纽^[1]。MoS₂ (二硫化钼)作为自然界中天然存在的材料, 工业应用中可用于固体润滑剂^[2]。而 MoS₂ 的厚度达到薄层(单层或少层)时, 成为一种新型的二维材料, 具有高导热、导电、电流开关比的特性^[3]。相比于近十多年来火热的石墨烯研究, 类石墨烯的单层二硫化钼因其具有合适的直接带隙宽度(约 1.8 eV)的特点, 在逻辑电路元器件-逻辑门中的应用更具可能, 从而在微电子器件中成为有望替代硅的重要候选半导体材料之一。

Ochedowski 等^[4]对机械剥离法制备的 MoS₂ 构成的场效应晶体管进行了不同注量的 1.14 GeV 的 U²⁸⁺ 离子辐照, 并结合拉曼测试和原子力显微镜 (AFM) 观察进行了电学性质测试, 发现了辐照引起了器件明显的外形损坏和电学性质变化。在 4×10^{11} ions/cm² 的最高辐照注量下, MoS₂ 器件被完全损毁。Hopster 等^[5]直接对机械剥离法制备的少层 MoS₂ 进行了 Xe³⁵⁺ 和 Xe⁴⁰⁺ 重离子辐照, 并在 AFM 观察下发现重离子辐照引起的凹坑和凸起, 且发现凹坑的深度和凸起的高度与重离子

的带电量和 MoS₂ 的层数呈一定关系。现有的研究中, 由于机械剥离法制备简单、迅速的优点, 学者们对单层 MoS₂ 的光电性质的测试和辐照实验的进行大多针对的是机械剥离法制备的样品, 而对 CVD(化学气相沉积)法样品的研究较少。

同时, 单层 MoS₂ 的制备方法主要有机械剥离法、液相超声剥离法、激光法以及 CVD 法等。其中机械剥离法和 CVD 法较为常见, 相比于机械剥离法, CVD 制备的单层 MoS₂ 样品尺寸大, 连续性和可重复性强。若将来 MoS₂ 大量用于工业生产, CVD 法是最好的选择。因此进行 CVD 法制备的单层 MoS₂ 样品的相关研究, 更具有实际意义。

薄层 MoS₂ 器件具有非常低的旁路功耗, 能够满足将来在空间的应用需求。考虑到器件在空间或核辐射环境中应用时需要面对复杂的电离辐射损伤, 以及辐照引入缺陷能够调制材料的结构及化学物理性能^[6]。因此, 研究离子在薄层 MoS₂ 材料和器件中的辐照损伤机制及缺陷的形貌特征, 对于认知离子束与超薄层材料的相互作用过程、开拓 MoS₂ 材料和器件的应用领域具有重要意义。

2 实验

实验样品为通过 CVD 法制备的生长在 SiO₂ 衬底上

收稿日期: 2017-04-13; 修改日期: 2017-04-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11675233, 11690041)

作者简介: 吴杨(1991-), 男, 湖北荆门人, 在读硕士生, 从事材料辐照效应研究; E-mail: wuyang@impcas.ac.cn

† 通信作者: 孙友梅, E-mail: ymsun@impcas.ac.cn。

的单层 MoS₂ 薄膜(衬底厚度约 1 mm), 薄膜样品经过 9.5 MeV/u 的 ²⁰⁹Bi 离子辐照。辐照实验是在兰州重离子研究装置(HIRFL)TR5 实验平台上完成的, 辐照环境为室温真空, 离子垂直角度辐照样品, 辐照注量率为 $\sim 1 \times 10^8$ ions/(cm²·s), 总注量为 $5 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{12}$ ions/cm², 注量测量采用由法拉第筒校准的在线非拦截三明治型二次电子探测器完成。在样品表面覆盖一定厚度(20 μm) 的铝箔降能片, 用于调整重离子在样品中能损和射程。单层 MoS₂ 的辐照效应通过拉曼光谱和原子力显微镜来表征, 拉曼光谱仪为法国 JoBinYvon 公司的 LabRam HR-800 型微区拉曼光谱仪, 采用 532 nm 波长激光, 激光功率为 1.88 mW, 信号采集时间为 120 s。原子力显微镜型号为牛津仪器的 Cypher ES AFM, 探针型号为 Multi75, 测试模式为轻敲模式, 扫描范围为 0.5~10 μm, 扫描角度为 90°, 扫描频率为 40 Hz。

3 实验结果及分析

3.1 MoS₂ 样品的层数判定

初始未辐照的 MoS₂ 样品在光学显微镜下观察得到结果如图 1 所示, 图中 MoS₂ 呈三角形, 这是由于在衬底上生长过程中, 以三角形中心为成核点, 一个 Mo 原子连接着两个 S 原子, 这种三角形晶体点阵不断在水平面上重复所致。尺寸多在 10 μm 附近, 且三角形有明有暗, 分别对应不同层数的 MoS₂ 样品, 对不同区域的拉曼光谱测试结果如表 1 所列。参照文献[7]的判断方法, 其中绿色箭头所示的接近 SiO₂ 衬底底色的粉红色三角形为单层样品, 对应 MoS₂ 的拉曼光谱主要特征吸收峰分别为 E_{2g}^1 和 A_{1g} (如图 2 所示), 其中 E_{2g}^1 出现在 386 cm⁻¹ 附近是与 S+Mo 层之间的面内振动相关的, 而 A_{1g} 出现在 404 cm⁻¹ 左右是与 S 原子的面外振动相关的。因此, 如图 3 所示, 可以根据两特征峰的峰

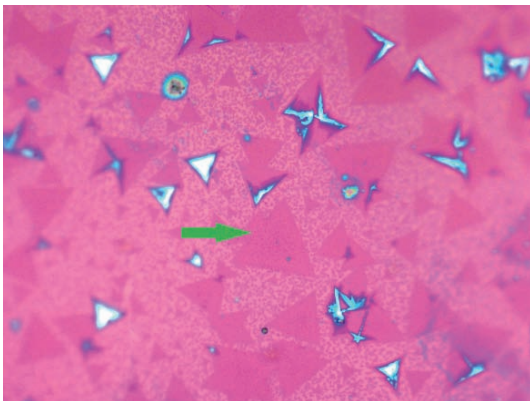


图 1 (在线彩图) CVD 法制备的 MoS₂ 样品光学显微镜图

表 1 初始样品不同区域的层数判定

形状	E_{2g}^1/cm^{-1}	A_{1g}/cm^{-1}	峰间距/ cm^{-1}	层数判定
粉红三角	385.7	404.6	18.9	单层
浅蓝三角	383.8	404.2	20.4	双层
深蓝镰刀	383.3	407.7	24.4	多层

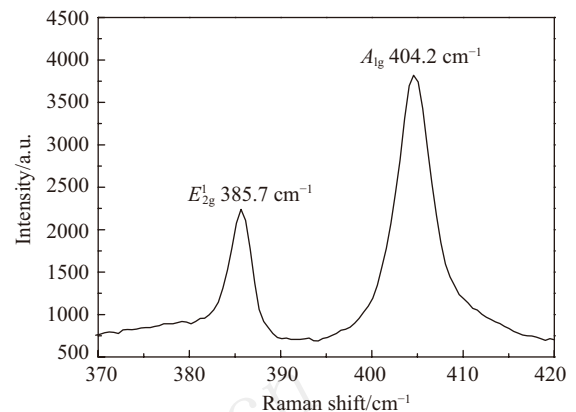


图 2 单层 MoS₂ 样品的拉曼光谱图

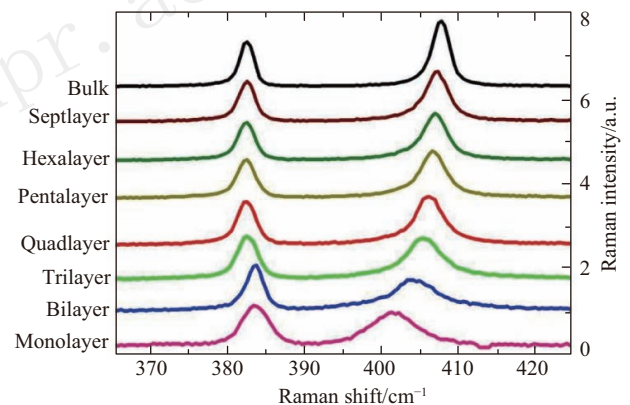


图 3 (在线彩图) 不同层数 MoS₂ 样品的拉曼光谱图

间距来判断 MoS₂ 的层数。在我们的测量中单层 MoS₂ 的特征峰分别为 385.7 和 404.6 cm⁻¹, 峰间距为 18.9 cm⁻¹, 与文献[8]中 19~20 cm⁻¹ 为 CVD 方法制备的 MoS₂ 单层峰间距范围基本一致, 判定为单层 MoS₂, 而蓝色小三角形或镰刀形为双至多层 MoS₂。

3.2 辐照损伤结果分析

图 4 给出了 ²⁰⁹Bi 离子辐照单层 MoS₂ 后, 得到的不同注量下的拉曼光谱图。从图 4 中可以观察到随着辐照注量的增加, MoS₂ 特征峰峰强呈现明显的逐渐减弱趋势。在图 5 中, A_{1g} 峰峰强从未辐照的 3 439 a.u 降至 989 a.u。Bi 离子射入 MoS₂ 样品时, 其能量主要以电子能损方式在短至 10^{-16} s 的时间内沿着入射路径沉积在柱状体积内, 而后产生由能量和动量沿着入射路径转化的扩展型缺陷-潜径迹。第一性原理计算下, 潜

径迹伴随的 S 原子空位会吸附空气中结合能高达 2.395 eV 的氧分子。S 空位处吸附的氧分子因具有较高结合能，会抽取 MoS₂ 中自由电子，形成束缚激子，整体呈现表面电子密度的减小和 P 型掺杂^[9]，进而拉曼测试中电子激发的数目的降低直接导致拉曼信号的减弱，即反映在拉曼特征峰峰强的减弱。为了证实潜径迹缺陷的存在，对样品进行了 AFM 观测。图 6 为在 1 μm 视野下，Bi 离子注量至 5×10¹⁰ ions/cm² 时单层 MoS₂ 辐照前后的 AFM 对比图。图 6(b) 中可观察到潜径迹主要以凹坑形式出现，这与机械剥离法观测到的凸起径迹完全不同。通过对辐照注量与径迹个数的比较，得到的径迹产生率约为 0.7，与机械剥离法的结果基本一致。

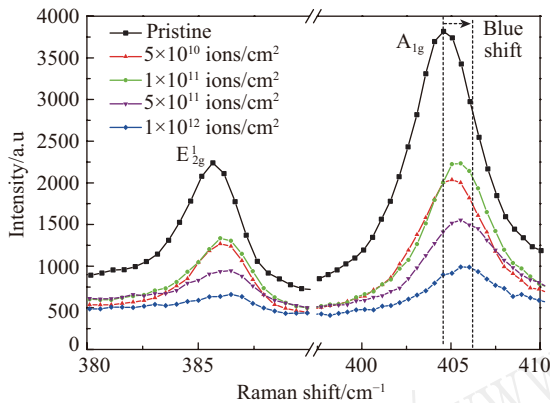


图 4 (在线彩图) ²⁰⁹Bi 离子辐照 MoS₂ 的拉曼光谱图

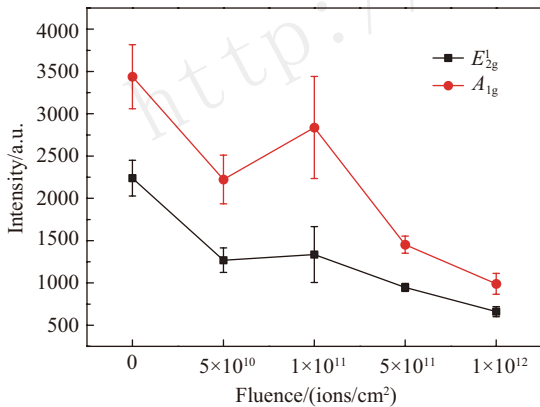


图 5 (在线彩图) 不同注量下 E_{2g}¹ 和 A_{1g} 峰强的变化趋势图

另外，辐照后 MoS₂ 的特征峰 E_{2g}¹ 和 A_{1g} 的峰位出现了不同程度的蓝移，如图 7 所示，幅度分别为 0.9 和 1.4 cm⁻¹。这是由于辐照后潜径迹缺陷的形成，会直接引起晶格形变，同时必然伴随表面应力改变和热导率的降低，激光诱导 MoS₂ 局部升温，引起整体的峰位蓝移。另外，在密度泛函理论中^[10]，MoS₂ 的 E_{2g}¹ 模式的电子、声子耦合程度比 A_{1g} 模式弱很多，导致 E_{2g}¹ 模式下的晶格中声子频率受 p 型掺杂和表面电子密度减小的影响非常弱^[9]，以致不同注量的辐照对 E_{2g}¹ 模式峰位影

响较小，因而 E_{2g}¹ 峰位蓝移程度较小。而 A_{1g} 模式反映的是 MoS₂ 的层内振动变化，声子频率受电子密度影响大，故 A_{1g} 峰位受辐照注量大小带来的 p 型掺杂程度深浅的影响较大，则 A_{1g} 峰位蓝移程度较大。

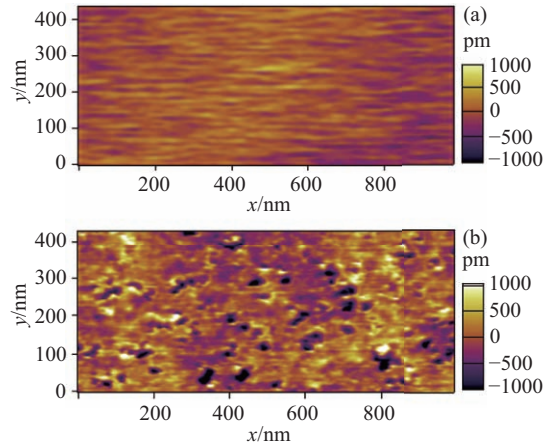


图 6 (在线彩图) 初始单层 MoS₂ 样品 (a) 及 Bi 离子辐照至 5×10¹⁰ ions/cm² 的单层 MoS₂ 的 AFM 图

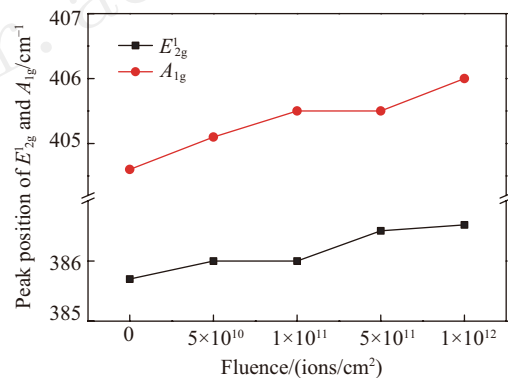


图 7 (在线彩图) 辐照的拉曼光谱图中双峰位的变化曲线

从图 8 可以看到，CVD 法制备的单层 MoS₂ 样品随辐照注量的增加，拉曼双峰峰间距在 19.2 cm⁻¹ 附近波动，认为在此注量范围 (低于 1×10¹² ions/cm² 时) 下单层 MoS₂ 特有的峰间距未受到辐照注量的影响。

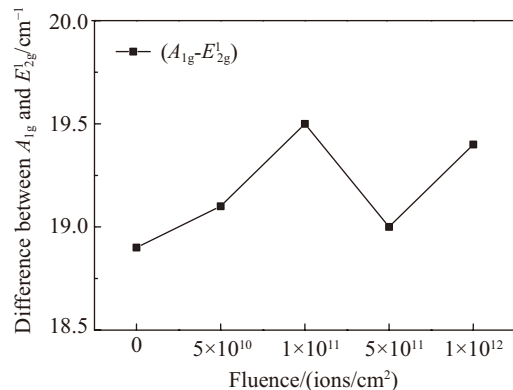


图 8 辐照样品测量的拉曼峰间距

3.3 结果对比讨论

为了研究 CVD 法与机械剥离法制备过程的差异, 比较了课题组针对机械剥离法制备的薄层 MoS₂ 样品的损伤效应分析结果^[11]。在拉曼光谱中, 两者都出现了随着辐照注量的增加 A_{1g} 峰的蓝移和 MoS₂ 拉曼特征峰强减弱的规律, 但仍存在一些不同点。首先, 相比于机械剥离法, CVD 法样品的拉曼峰峰强对辐照注量的灵敏度更高, 在 5×10^{10} ions/cm² 下已经出现大幅度减弱。其次, 峰位整体蓝移程度小, 半高宽谱线展宽不明显。另外, 在 AFM 中观测到的潜径迹形貌不同。这些不同点主要是由制备方法引起的, 分析如下。

如表 2 所列, 在相同拉曼光谱仪参数测量下, 两种制备方法的单层 MoS₂ 的 E_{2g}¹ 峰峰位均在 386.2 cm⁻¹ 附近, 而 CVD 对应的 A_{1g} 峰峰位相比于机械剥离法的 A_{1g} 峰有 1 cm⁻¹ 的蓝移, 进而 CVD 法制备的单层 MoS₂ 的拉曼双峰差要大于机械剥离法对应的峰间距。本身 CVD 法是自下而上的制备过程, 而机械剥离法是自上而下的制备过程。这样的区别决定了, 机械剥离法在一般情况下, 正常的胶带剥离可以撕出如图 9(a) 所示的较平整但尺寸小的单层 MoS₂。而在 CVD 法制备过程中, 受管式炉中温度、气压等条件

的影响, SiO₂ 衬底表面会由于张力发生变形, 经过氧化还原过程生长的 MoS₂ 表面会不平整, 产生轻微突起或褶皱, 形成如图 9(b) 所示平整性一般但连续性较好的样品。轻微突起或褶皱处, 层间具备弱相互作用力—范德瓦尔斯力, 以及与强相互作用力—库仑力的结合, 共同影响下使层内表面处介于单、双层之间的电子态密度, 而 A_{1g} 模式作为层内振动模式的代表, 声子频率受电子密度影响大, 在拉曼光谱下的表现即为蓝移, 峰间距总体表现为机械剥离法制备的 MoS₂ 的 1~2 层对应的双峰差值。

表 2 CVD 法和机械剥离法制备的单层 MoS₂ 的拉曼峰位

制法	E _{2g} ¹ /cm ⁻¹	A _{1g} /cm ⁻¹	峰间距/cm ⁻¹
CVD	386.16	405.34	19.18
ME*	386.25	404.20	17.95

* ME 为机械剥离法简称。

从图 9(c) 和 (d) 的对比, 发现经过同一总注量 (5×10^{10} ions/cm²) 的辐照后, 在 AFM 同一尺度 (500 nm) 观察下的表面形貌图中, 明显 CVD 法 MoS₂ 样品比机械剥离法样品的凸起数少很多, 而潜径迹多以暗色

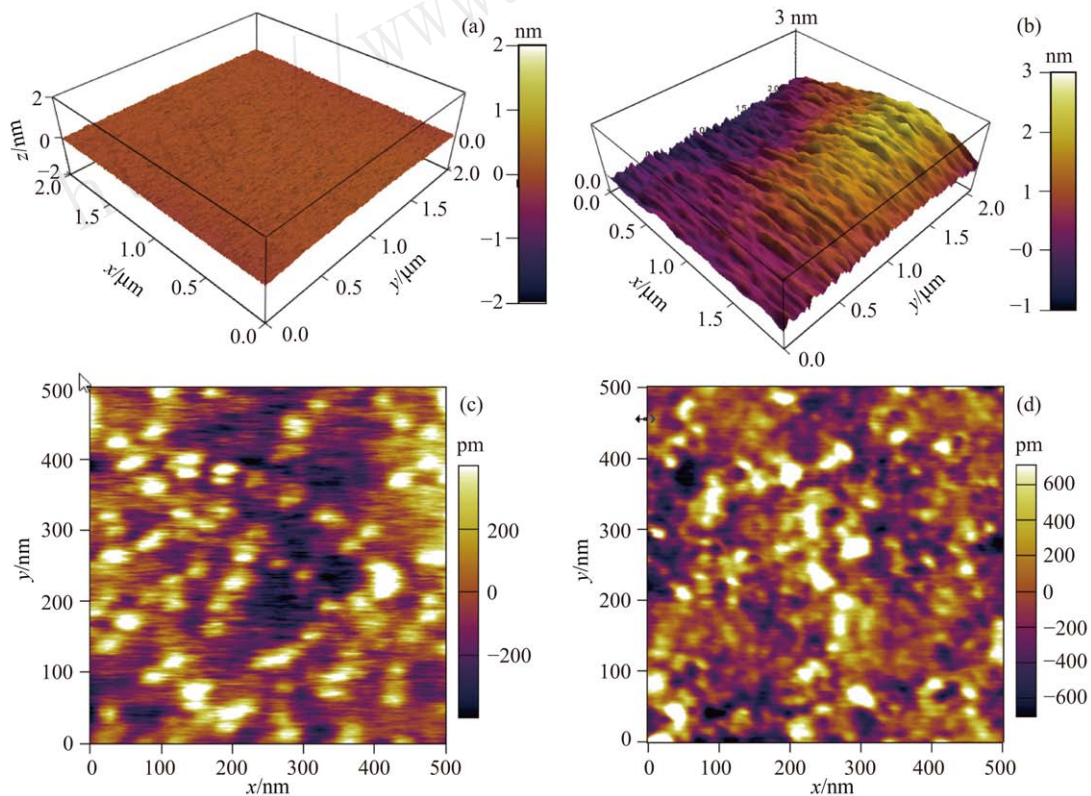


图 9 (在线彩图) 两种制备方法单层 MoS₂ 辐照前后 AFM 图对比

(a) AFM 观察下的机械剥离法单层 MoS₂ 未辐照样品的 2 μm 基平面; (b) AFM 观察下的 CVD 法单层 MoS₂ 未辐照样品的 3 μm 基平面; (c) 5×10^{10} ions/cm² 辐照下机械剥离法单层 MoS₂ 的 AFM 图; (d) 5×10^{10} ions/cm² 辐照下 CVD 法单层 MoS₂ 的 AFM 图。

凹坑出现。这是由于本身制备手段的不同, ME 法转移单层 MoS₂ 时, 需要用胶带按压基底 (CVD 属于自然生长), 这样本身使得表面应力的程度不同, 同时 MoS₂ 在衬底之间的附着力会弱于机械剥离法样品情形。本实验选择的 Bi 离子入射能量为 0.71 GeV, 且 Bi 离子在单层 MoS₂ 中理论电子能损阈值约为 35.3 keV/nm, 高于一般半导体的能损阈值 20 keV/nm, 则辐照过程能够形成原子离位损伤, 形成凹坑型潜径迹。SRIM 程序计算下, 离子穿透 MoS₂ 层后, 仍会射入约 53 μm 深度的 SiO₂ 衬底。其间与衬底原子连续碰撞, 在衬底表面会形成溅射或突起形式的潜径迹, CVD 法 MoS₂ 与衬底 SiO₂ 交界处附着力较小而分子层间隙较大, 这样溅射或突起效应无法明显传递到 MoS₂ 表面, 最终体现出 CVD 法样品潜径迹主要为凹坑形式。

4 结论

本文对 CVD 法制备的单层和少层 MoS₂ 的损伤机制进行了系统分析, 结果表明, 离子辐照引入了 P 型掺杂, 从而引起了电子密度的改变。拉曼光谱给出, 掺杂及电子密度的改变程度与离子注量呈正相关趋势。辐照后特征峰 A_{1g} 和 E_{2g}¹ 的峰位出现了不同程度的蓝移, 且半高宽出现了微弱展宽, 这是由于辐照后形成的潜径迹缺陷引起的晶格形变而导致的表面应力的改变而引起的。CVD 法是大规模制备单层或少层 MoS₂ 的主要途径, 本文从制备工艺出发, 比较了 CVD 法和机械剥离法制备的单层 MoS₂ 的离子损伤机制的异同性, 结果对

于单层 MoS₂ 进一步应用具有一定的参考意义。

参考文献:

- [1] DESAI S B, MADHVAPATHY S R, SACHID A B, *et al.* Science, 2016, **354**(6308): 100.
- [2] WANG Guo dong, JIANG Li Juan, LI Lai ping, *et al.* Chinese Molybdenum Industry, 2013, **37**(5): 10. (in Chinese) (王国栋, 蒋丽娟, 李来平, 等. 中国钼业, 2013, **37**(5): 10.)
- [3] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, *et al.* Nature nanotechnology, 2011, **6**(5): 10.
- [4] OCHEDOWSKI O, MARINOV K, WILBS G, *et al.* Journal of Applied Physics, 2013, **113**(21): 197.
- [5] HOPSTER J, KOZUBEK R, KRAMER J, *et al.* Nucl Instr Meth B, 2013, **317**(12): 165.
- [6] SUN Youmei, LIU Jie, WANG Zhiguang, *et al.* Nuclear Techniques, 2007, **30**(4): 342. (in Chinese) (孙友梅, 刘杰, 王志光, 等. 核技术, 2007, **30**(4): 342.)
- [7] ZHOU Chaoxun. Synthesis and optical properties of monolayer molybdenum disulfide[D]. Heifei: University of Science and Technology of China, 2015. (in Chinese) (周朝迅. 单层二硫化钼的制备及光学性质研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.)
- [8] ZHENG S, SUN L, YIN T, *et al.* Applied Physics Letters, 2015, **106**(6): 682.
- [9] NAN H, WANG Z, WANG W, *et al.* Acs Nano, 2014, **8**(6): 5738.
- [10] CHAKRABORTY B, BERA A, MUTHU D V S, *et al.* Physical Review B, 2012, **85**(16): 396.
- [11] GUO H, SUN Y, ZHAI P, *et al.* Applied Physics A, 2016, **122**(4): 1.

Damage Effects of CVD Single-layer MoS₂ Irradiated by ²⁰⁹Bi Ions

WU Yang^{1,2}, SUN Youmei^{1,†}, LIU Jie¹, ZHAI Pengfei¹, GUO Hang^{1,2}, YAO Huijun¹, LIU Jiande¹, LUO jie¹

(*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The layer number of MoS₂ with different thickness was determined by the optical microscope and Raman spectra. And the damage effect of the CVD (chemical vapor deposition) prepared single-layer MoS₂ sample irradiated by ²⁰⁹Bi ions was analyzed by the combination of Raman analysis and AFM observations. With the increase of irradiation fluence, the Raman characteristic peaks of E_{2g}^1 and A_{1g} corresponding to both phonon vibration modes gradually blue shift, and the intensity of the peaks obviously decreased. This is due to the fact that the ²⁰⁹Bi ion irradiation results in the latent track type lattice defects and they adsorb the oxygen molecules in the air ended with the p-type doping. Meanwhile, from the AFM image of the mono-layer of irradiated MoS₂ under the 5×10^{10} ions/cm², it can be seen that latent tracks mainly occur in the form of pits, which different from the hillock tracks observed by mechanical stripping method. The influence of different preparation technology to the track morphology is analyzed. Compared with the Raman and AFM results of MoS₂ prepared by mechanical stripping, it is considered that different preparation methods will affect the electron density in single or few layers of MoS₂.

Key words: heavy ion irradiation; MoS₂; raman spectrum; blue shift; AFM

Received date: 13 Apr. 2017; **Revised date:** 25 Apr. 2017

Foundation item: National Natural Science Foundation of China(11675233, 11690041)

† Corresponding author: SUN Youmei, E-mail: ymsun@impcas.ac.cn.