

CVD 生长二硫化钼常见问题总结与解答

作者：上海翰军实验设备有限公司

公司网址：www.shhjeq.com

微信号：13816045761



QQ 群：215628026 (CVD、二维材料与器件)

公众号：hanjunsy

关注翰军 关注实验, 关注最新动态

对于目前广为研究的二维材料领域, 单层 MoS_2 的 CVD 合成仍然是这一领域作为入门级别的科研训练项目, 掌握好 MoS_2 的合成技术, 对于扩展到其他材料体系具有极为重要的借鉴作用, 在这里我们结合自己公司的合成经验和文献中所报道的实验现象, 对 CVD 合成单层 MoS_2 过程中经常遇到的问题进行了比较详细的归纳总结并给出了相应的解决方案。

在这里我们把影响 MoS_2 的因素分为外部因素和内部因素两大类, 外部因素是指设备的配置, 内部因素是指生长参数等。

一、外部因素的影响

1. 设备真空度及气密性, 具体表现在本体真空过高或者关闭真空阀门以后升压率过高。

由于过渡族金属硫化物极易氧化成为金属氧化物, 同时钼的高价氧化物相对于低价氧化物更易挥发。所以很容易理解, 当设备真空性能有问题或者气路漏气时, **系统氧气含量将会超标**, 衬底表面会残留大量的钼的混合价态氧化物 (俗称钼蓝), 严重的甚至完全无法生长出二硫化钼, 如图 1 和图 2 所示。

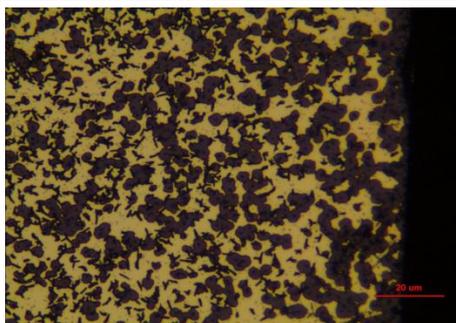
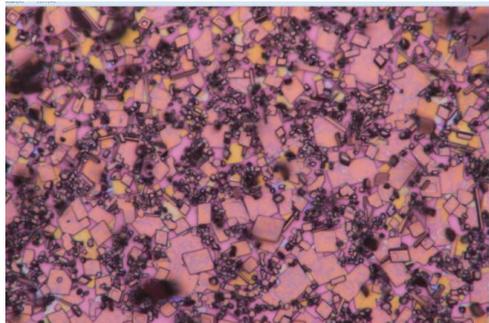


图 1: 钼的混合价态氧化物的典型形貌之一 图 2: 设备漏气, 产品没有生产出来

钼的混合价态氧化物的典型组成, 结构和颜色

表1 混合价氧化钼形状

	CAS 登录号	代 表 式		晶系	颜色
		经验式	分子式		
ε-氧化物	[12136-82-0]	MoO _{2.89}	Mo ₁₁ O ₁₇	三斜	蓝色
β'-氧化物	[12163-89-2]	MoO _{2.89}	Mo ₇ O ₁₀	单斜	紫色
β-氧化物	[12058-34-3]	MoO _{2.84}	Mo ₄ O ₂₃	单斜	紫色
θ-氧化物	[12438-84-5]	MoO _{2.80}	Mo ₃ O ₁₄	四方	蓝紫色
κ-氧化物	[12777-01-4]	MoO _{2.78}	Mo ₁₇ O ₂₇	正交	红蓝色
η-氧化物	[12033-38-4]	MoO _{2.75}	Mo ₄ O ₁₁	单斜	酒红色
γ-氧化物		MoO _{2.75}	Mo ₄ O ₁₁	正交	酒红色

出现该问题的原因有很多, 常见的有以下几点:

- a. 密封胶圈老化或者损伤, 导致空气进入管道, 含氧量升高



密封圈已经出现裂纹

- b. 法兰安装不恰当, 密封圈受力不均导致向一侧偏斜, 空气从不严密的一侧进入管道, 导致含氧量升高。为了防止法兰出现偏斜导致真空度降低的问题, 我公司生产了一中能够带自动加固功能的新型法兰, 而且该法兰具有可快速安装拆卸的优点, 如下图:

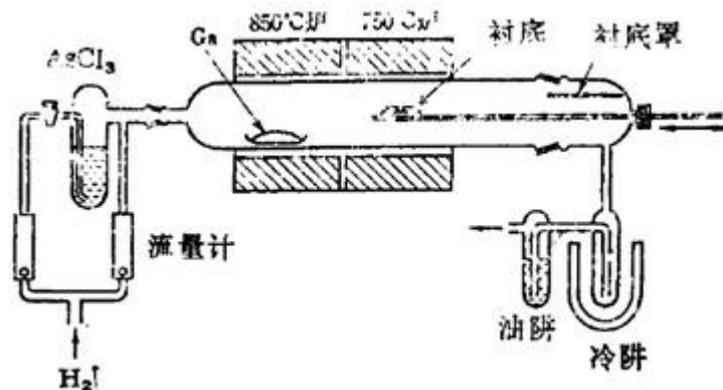


法兰安装偏斜



我司法兰安装快速可拆卸

- c. 石英管与密封胶圈接触面损伤
- d. 波纹管疲劳或者腐蚀穿孔
- e. 真空泵故障或未经过预抽真空和充分洗气
- f. 气瓶与减压阀处漏气
- g. 进行 APCVD (常压 CVD) 时从炉管排出的尾气未经油阱液封，直排大气。误认为此时通过预抽真空和惰性气体洗气就不会有氧气进入炉管内。但是，实际由于炉内气体与炉外空气的氧气水蒸气浓度存在巨大梯度，水和氧气能逆着尾气流动方向扩散进入炉管，导致炉内含氧量升高。



APCVD 典型组成，通过使用油阱（鼓泡器，洗气瓶，通常使用硅油或真空泵油）将外界空气与系统完全隔绝，同时维持系统常压

- h. LPCVD 生长二硫化钨时，真空泵组未加装真空粉尘过滤器和冷阱，导致具有粘性的硫粉尘被吸入真空泵内，将真空泵卡死。



无真空粉尘过滤器保护真空泵



有真空粉尘过滤器保护真空泵

二. 内部因素

这一部分的内容是结合文献(*Nature Materials* 12: 754 - 759, 2013)和我们自己的实验经验总结而得。

1. Mo 源的量

MoO₃ 供应量对 MoS₂ 成核生长的影响。 在其他条件不变的情况下, 通过在 SiO₂ 上分散不同浓度的 MoO₃ 纳米带, 来控制 Mo 源的量。实验发现 MoS₂ 的最终形态与 MoO₃ 源的量多少有很大关系: 系统地减少气态 MoO₃ 源可以导致生成 MoS₂ 的反应变慢和停止。作者通过该实验发现: 在刚开始生长阶段, 小的三角形 MoS₂ 畴区在衬底上随机成核 (Fig. 1a)。然后, 这些成核区域开始生长 **并且在两个或者更多畴区相接的地方生成晶界** (Fig. 1b, c)。如果 Mo 源充足, 那么该过程将继续生长成为连续的大面积的单层 MoS₂ 薄膜 (Fig. 1d)。

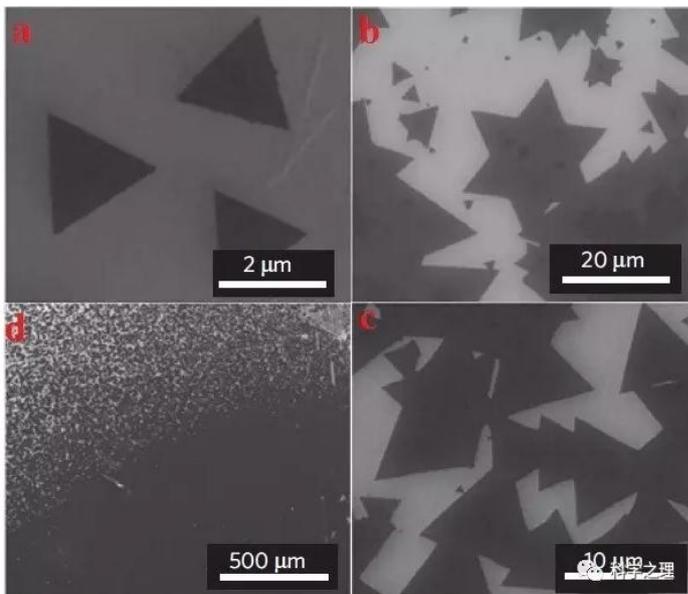


Fig. 1 | 在硫粉的质量和管内气压相同的情况下，增加 Mo 源的量，产生的 MoS₂ 的不同形态。(a-d) 从三角形的小畴区到连续的大面积的单层 MoS₂ 薄膜。

2. S 源的浓度

S 的浓度对 MoS₂ 成核生长的影响。其实，气态 S 与 MoO₃ 发生反应生成 MoS₂ 的机理研究鲜有报道，而 H₂S 与 MoO₃ 发生反应生成 MoS₂ 的机理却被报道过。在之前的报道中发现，H₂S 气体首先将 MoO₃ 还原成 MoO_{3-x}，紧接着生成 Mo 的含硫氧化物。在适当的温度(200°C~400°C)下生长足够的时间，这些硫氧化物就变成了 MoS₂。在这里，作者认为用 S 蒸汽代替 H₂S 气体作为 S 源，其反应过程应该是一样的：刚开始，S 蒸汽与 MoO₃ 反应生成 MoO_{3-x}，随后进一步反应生成 Mo 的含硫氧化物。此时，这些硫氧化物因为熔点较低，开始在基底上蒸发扩散成蒸汽成为分子团，这些分子团与载气带过来的 S 分子进一步完全反应，生成 MoS₂ 分子团随后沉积在衬底上，成核形成三角形的小畴区，随着反应时间的增加，越来越多的 MoS₂ 分子团沉积生长使得畴区增大并导致畴区之间相互连接(连接处就是晶界)形成大片的薄膜，如 Fig. 2a 所示。实验发现，800~850°C 是生成高质量三角形畴区的最佳温度区间。在相同的时间内，S 的浓度可以通过控制 S 源与炉子中心的距离，载气的流量以及 S 的初始质量实现浓度可调。实验结果发现：在 S 不充足的情况下，生成的产物是四方形的 Mo 的含硫氧化物(Fig. 2b, c)；当 S 的质量增加至 0.5-0.7g 时，产物是六方形的 MoS₂(Fig. 2d)；当 S 的质量大于 1g 时，产物主要以三角形的 MoS₂ 为主(Fig. 2e)。

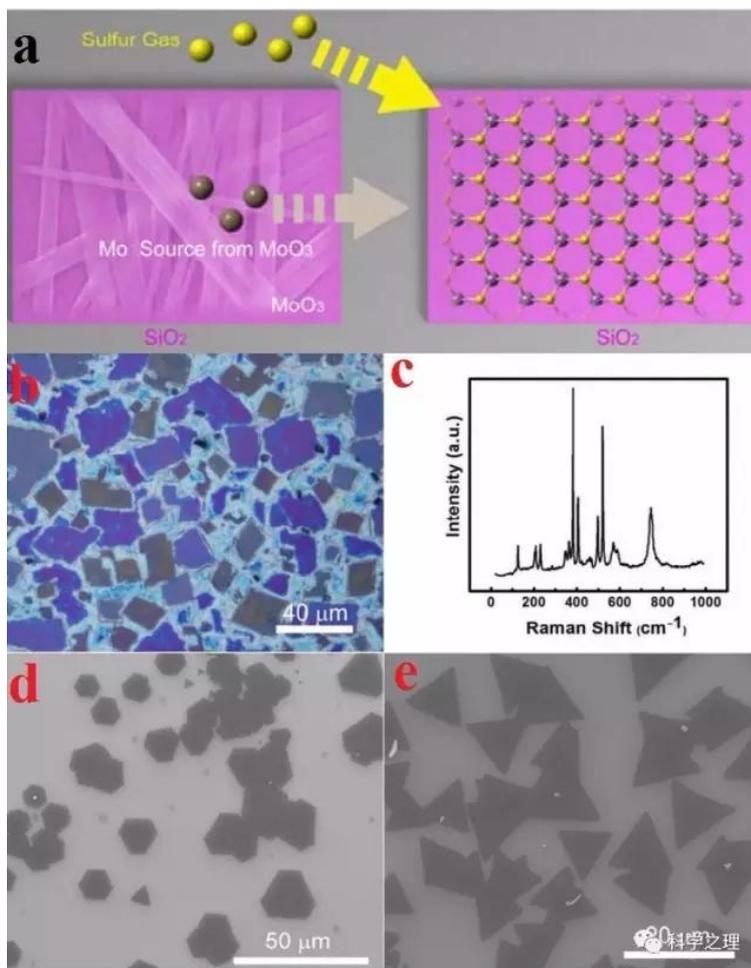
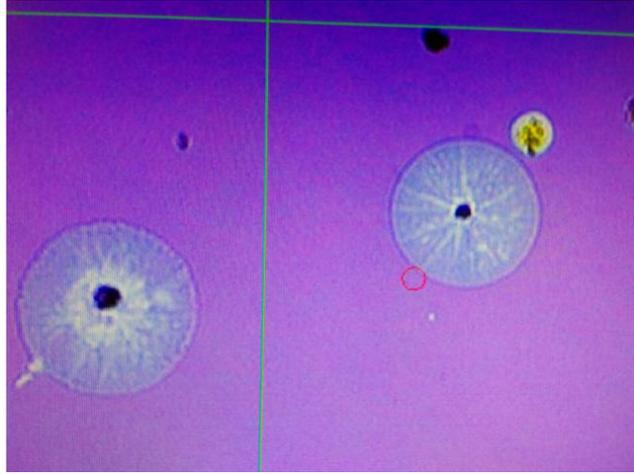


Fig. 2 | (a) MoO_{3-x} 与 S 反应生成 MoS_2 的示意图。(b) S 的浓度不足时, 小于 0.5g, 生成四方形的 Mo 的含硫氧化物。(c) Raman 表征显示这些含硫氧化物是 MoOS_2 。四方形正好与 MoO_3 的正交晶系晶体结构相吻合。继续增加 S 的量, 则可以生成 MoS_2 , 说明只有当 MoO_3 和 MoOS_2 被全部硫化之后, 才能在衬底表面上成核生长 MoS_2 。所以要做出 MoS_2 , S 的量一定要充足。(c) 当 S 的量在 0.5~0.7g 时, 形成单层六方形的 MoS_2 畴区。(d) 当 S 的量大于 0.7g 时, S 的供应充足则生成三角形的 MoS_2 。

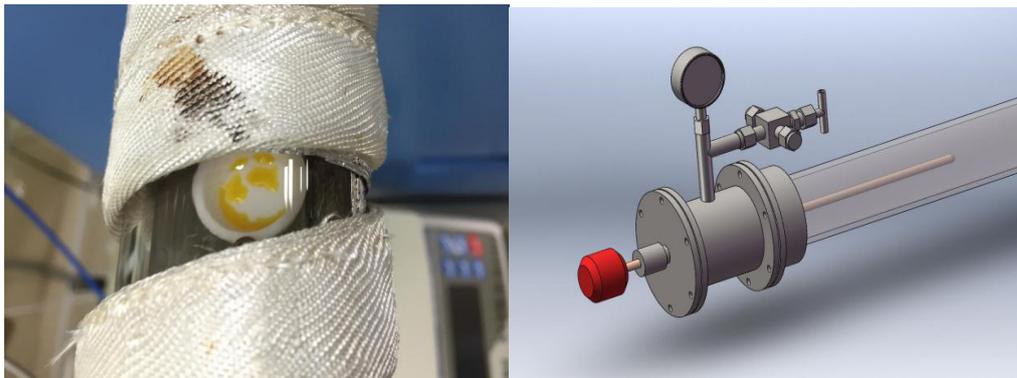
在我们的试验中, 我们认真分析了 S 的浓度对 MoS_2 生长形态的影响, 如下:

- 不使用硫粉预热器加热硫粉, 靠主炉体温区热辐射加热或者将硫粉放置于多温区炉第一个温区, 由于主炉体热辐射或者第二温区热辐射影响导致硫粉温度和蒸发时机不可控。
- 硫粉预热器与主炉体直接存在较大间隙导致硫蒸气在此处温度降低冷凝, 此时硫的实际等效蒸发温度为此冷凝区域的温度。



硫化不足导致形成圆形或者六边形形貌

- c. 测温点与硫舟实际温度相差过大。由于硫蒸发温度常常控制在 200°C 以下，同时管内通气带走热量，再加上硫粉预热器测温热电偶通常处于炉管外部，部分厂家使用的 K 型热电偶的负极，在 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 范围内要发生磁性转变，致使在室温至 230°C 范围测温精度和重复性不佳。



典型的自制硫粉预热器建议使用内测控温热电偶的硫粉预热器

- d. 硫蒸汽挥发过早或过迟。硫蒸汽过早与三氧化钼接触会导致表面被完全硫化生成二硫化钼外壳，内部的三氧化钼难以挥发甚至完全无法挥发。过迟则会导致衬底表面蒸发上过量的氧化钼。
- e. 硫粉量过少，蒸发后期液态硫表面积缩小，导致硫蒸气流量变小。
- f. 硫蒸发温度过高或者气流量过大，导致气相成核生成类似富勒烯状二硫化钼 (IF-MoS₂) 的密集颗粒

3. 炉内压强的影响

炉内压强对 MoS_2 成核生长的影响。炉内压强有两部分组成:载气压强和 S 的蒸气压 (MoO_3 的蒸气压因为太小可以忽略不计)。为了维持管内压强一定,当 S 蒸发时就降低载气压强以达到恒定值。这样就通过调节炉内压强达到调节 S 的浓度的目的。压强的测量值是炉内最大压强与大气压的差值。所得 MoS_2 的形貌随压强的变化如 Fig. 3 所示。

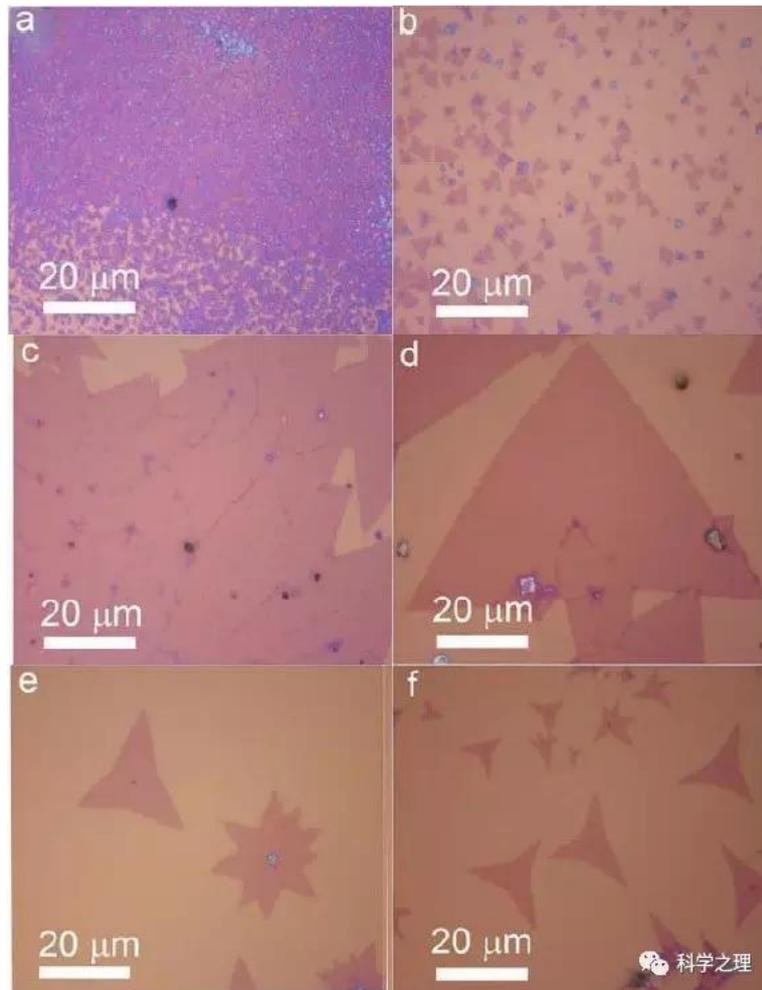


Fig. 3 | 压强对 MoS_2 的成核生长的影响。(a) 0.5-1KPa, 颗粒状薄膜。(b) 1-4KPa, 高密度的三角形成核畴。(c) 4-10KPa, 形成连续的大面积薄膜。(d) 10-40KPa, 大面积的三角形的 MoS_2 。(e) 40-80KPa, 形成孤立的不同形状的 MoS_2 畴。(f) 80-120KPa, 星状的 MoS_2 畴。

Fig. 3 给出了不同压强下, MoS_2 的最具代表性的形貌图。在接近常压(0.5-1KPa)的情况下, S 的供应量不足,但是 MoO_3 的蒸发量很大,此时就会得到 MoOS_2 和六方形的 MoS_2 畴区(Fig. 2b, d)。除此之外,颗粒状和厚层薄膜也会出现(Fig. 3a)。当压强增加到 1-4KPa 时,小三角形畴区开始形成(Fig. 3b),并随着压强增大到 4-10KPa, 这些小畴区相互连接成为大面积的连续薄膜(Fig. 3c)。在这些压强下, MoO_3 的蒸发量和 S 的供应量都是足够的,因此可

以促使形成大量的三角形畴区并使这些畴区生长连接聚合成为大面的薄膜。继续升高压力(40-80KPa), S 的供应足够, 但是 MoO_3 的蒸发量减少很多, 此时成核密度下降, 但是能够生长出孤立的大尺寸(50-80 μm) 三角形 MoS_2 (Fig. 3d)。继续升高压力至 40-80KPa, 这些孤立的 MoS_2 的尺寸会减小并伴随着形貌的变化 (Fig. 3e)。继续升高压力至炉子能够承受的最大压强(80-120KPa), 孤立的星状 MoS_2 出现了 (Fig. 3f)。综上, 在生长 MoS_2 的过程中, S 的浓度决定了 MoS_2 的单晶的形貌和尺寸, 而 MoO_3 的蒸发量决定了成核密度的大小以及是否可以生长为大面积的 MoS_2 。

为了系统解决以上问题, 我们公司专门设计制备了针对二维材料尤其是 MoS_2 生长的实验装置, 如下图。Mo 源的量经过精确称量, 可以控制 Mo 源的初始质量, 将 S 粉利用一个单温区管式炉单独控制 S 粉的蒸发量和蒸发时机, 利用真空计随时监测炉内压强, 并及时通过通气流量大小改变压强, 从而较为系统地解决了 MoS_2 生长过程中各项参数的同步调控。



我公司生产的专业二硫化钼 CVD 系统, 内置低温热电偶, 自带硫粉加热功能!

