材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021052403

二硫化钼薄膜的制备和性质研究

王培羽，王　新*，谭封印，张荣华

（长春理工大学 理学院 电子科学与技术系，长春 130022）

摘　要： 基于第一性原理，应用 Materials Studio 软件对 2H-MoS_2 的能带结构、态密度、光学特性等进行了模拟研究。结果表明：MoS_2 是间接带隙半导体，禁带宽度约为 1.127 5 eV；材料在紫外至可见光波段具有一定吸收，吸收系数随波长增加而减小，拉曼光谱在 375 和 400 cm^{-1} 分别出现了 E^1_{2g} 和 A_{1g} 两个振动模式。在 39.5°，33.5°等位置处出现了(103)，(101)等晶面的衍射峰。采用磁控溅射的方法，在石英衬底上制备了不同厚度的 MoS_2 薄膜，发现该薄膜具有(101)择优取向，在 375 和 407 cm^{-1} 处也分别出现了 E^1_{2g} 和 A_{1g} 两个拉曼峰。随着厚度的增加，薄膜在可见光波段透过率下降，光学带隙向长波长移动，模拟结果与实验结果基本吻合。

关键词： 二硫化钼薄膜；第一性原理；磁控溅射；结构；光学

中图分类号： TQ125.1　**文章编号：** 1001－5868(2021)05－0710－06

Preparation and Properties of MoS_2 Thin Film

WANG Peiyu, WANG Xin, TAN Fengyin, ZHANG Ronghua

(College of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, CHN)

Abstract: Based on the first principles, the materials studio software was used to simulate the energy band structure, density of states, and optics properties of 2H-MoS_2. The results show that MoS_2 was an indirect band gap semiconductor with a band gap of about 1.25 eV; the material had a certain absorption in the ultraviolet to visible wavelength range, and the absorption coefficient decreases with the increase of wavelength. Raman spectra showed E^1_{2g} and A_{1g} vibration modes at 375 and 400 cm^{-1}, respectively. Typical diffraction peaks such as (103) and (101) appeared at the positions 39.5° and 33.5°. Magnetron sputtering method was also used to prepare MoS_2 films with different thicknesses on a quartz substrate in this paper. It was found that the film had (101) preferred orientation, E^1_{2g} and A_{1g} were also presented at 375 and 407 cm^{-1} in the Raman spectrum. As the film thickness increased, the transmittance of the film in the visible light band decreased, and the optical band gap shifted toward longer wavelengths. The simulation results were basically in agreement with the experimental results.

Key words: MoS_2 film; first-principle; magnetron sputtering; structure; optics

0　引言

近年来，过渡金属硫属化合物薄膜材料和器件引起了人们的广泛关注。二硫化钼(MoS_2)作为其中极具代表性的化合物，因其独特的光电特性、可调节的能带结构、广泛的应用前景更是引起广大科研工作者的研究兴趣[1]。MoS_2 有 1T-MoS_2，2H-MoS_2 与 3R-MoS_2 三种不同的晶体结构。其中，只有 2H 相呈稳定的半导体态，其他晶体结构均是亚稳态，可通过加热退火转化为 2H 相的稳态 MoS_2[2]。体材料的 MoS_2 属六方晶系结构，层间通

收稿日期：2021－05－24.

基金项目：国家自然科学基金项目(11874091).

* 通信作者：王　新

过范德瓦尔兹力相结合，是一种间接带隙的半导体材料，其禁带宽度约为 1.25 eV。MoS_2 从块状材料向单层的变化过程中，随着层数的减少，其能带由间接带隙向直接带隙发生转变[3]，当其减少至单层时直接带隙可以达到 1.9 eV。这种能带的变化会引起发光强度的增加，这对于制备 MoS_2 光致和电致发光器件具有重要意义[4]。此外，MoS_2 还可以制备场效应晶体管和探测器等，在场效应晶体管中其电子迁移率达到了 80 $cm^2/(V \cdot s)$，探测器的最高探测光电响应可达到 5 A/W，且具有良好的稳定性[5]。截至目前，对单层（或几层）MoS_2 薄膜性质和制备方法报道较多[6]，对多层（厚层）MoS_2 的制备和性质研究报道较少。为了发挥 MoS_2 多层（厚层）薄膜材料优势，需要进一步对其性能、制备方法等开展深入研究。

本文首先基于密度泛函理论的第一性原理（First-Principle），利用 Materials Studio 软件，对 MoS_2 的能带结构、态密度、光学、结构等特性进行了模拟研究。随后采用磁控溅射的方法在石英等衬底上制备了 MoS_2 薄膜，并对其结构和光学等特性进行了实验研究，以期为制备高质量的 MoS_2 薄膜材料提供借鉴。

1　MoS_2 薄膜材料性质模拟研究

1.1　模型建立

采用 Materials Studio 软件进行模拟前，需要建立 MoS_2 晶体结构模型。MoS_2 具有类似石墨烯的独特层状结构，其每一层的结构都类似于三明治，Mo 原子于中间，上下由共价键连接着 S 原子。层与层间依靠范德瓦尔兹力相互堆叠[6]。其晶格参数 $a=b=0.313$ nm，$c=1.229$ nm，空间群为 P63/mmc，其原胞中包含 2 个 Mo 原子和 4 个 S 原子。Mo 原子占据 2c 位置(0.333，0.667，0.250)，S 原子占据 4f 位置(0.333，0.667，0.621)[7]。

1.2　计算方法

本研究通过 Materials Studio 8.0 内的 CASTEP 软件包对体材料 MoS_2 进行第一性原理计算。利用第一性原理正则守恒（Norm-Conserving）赝势。电子-电子相互交换和相关势由广义梯度近似（GGA）以及 Perdew 方案[8]处理。先通过 BFGS（Broyden，Fletcher，Goldfarb and Shannon）算法优化 MoS_2 晶体的整体结构。在此基础上，分别计算 MoS_2 的能带结构、态密度、光学性质和拉曼光谱。在通过正则赝势描述价电子与芯态关系时，分别选取 Mo 的 $4d^5 5s^1$ 电子和 S 的 $3s^2 3p^4$ 组态电子为价电子，其他轨道电子设为芯电子。自洽场运算中，单位原子能量自洽精度收敛于 5.0×10^{-6} eV，布里渊区的 K 点设置为 9×9×2。

1.3　模拟结果与分析

1.3.1　MoS_2 的能带结构与态密度

通过 CASTEP 软件包计算所得出的 MoS_2 能带结构如图 1 所示。由图可知，导带底位于布里渊区 G 点与 K 点之间，价带顶位于 G 点，因此，MoS_2 属于间接带隙半导体。模拟所得出带隙值为 1.127 eV，比实验值 1.25 eV 小[9]。这是采用 Materials Studio 软件模拟时经常出现的现象。其原因在于，CASTEP 软件包计算时默认为零温下的基态性质，在求解 Kohn-Sham 方程时并没有考虑体系的激发态，导致计算所得导带及其以上的能级位置相比于实验结果偏低，但价带及其以下能级与实验结果一致。

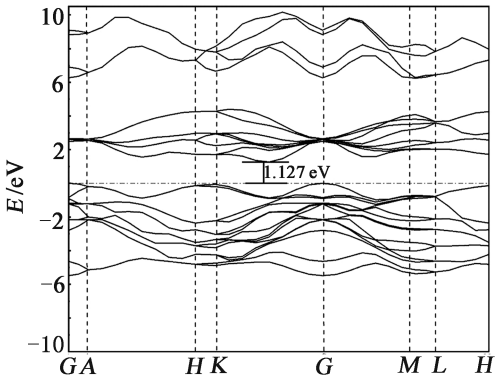


图 1　MoS_2 能带结构图

由图 1 还可以看出，MoS_2 的电子轨道于 H 点出现轨道劈裂，归因于 Mo 原子 d 轨道上电子自旋的干扰。Dressel Haus 曾指出电子的自旋与轨道之间的相互作用能够引起半导体的能带劈裂，被称为 Dressel Haus 自旋轨道耦合[10-11]。在这种耦合的影响下，MoS_2 的导带劈裂，形成了导带和次导带。与之相对应的是价带在 G 点发生简并现象，价带与次价带的简并化形成了位于 G 点的简并能峰。

由图 2 总态密度结合分态密度分析可得：MoS_2 导带态密度（DOS）极大值出现在 2.5 eV 能量附近，主要由 Mo 原子的 4d 态构成，同时杂化了 S 原子的 3p 态。Mo 原子的 4d 与 S 原子的 3p 在 2.5 eV 附近形成能级的堆叠，间接地说明这两轨道间产生了较强的杂化，这种较强的杂化是形成 MoS_2 六方对

称成键原子结构的主因，能带结构图中价带在 G 点的简并证明了这一推测[12]。下价带宽度约为 4 eV，其态密度峰出现在－12.5 eV 附近，主要由 S 的 3s 态构成，同时杂化了 Mo 的 4d，4p 和 5s 态；上价带宽度约为 6.2 eV，峰的位置分别为－1.5，－2.2，－3.7 与－5.7 eV 处，主要由 Mo 的 4d 态和 S 的 3p 态杂化构成，S 的 3s 态与 Mo 的 4p 态、5s 态对上价带只存在少量的贡献。

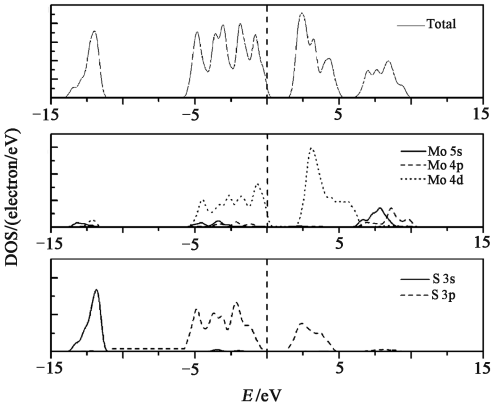


图 2 MoS_2 总态密度和分态密度图

1.3.2 MoS_2 的吸收与透射光谱

吸收系数是表征材料光学性质的重要参数，模拟得到的吸收光谱如图 3 所示，由图可知，在紫外至可见光波段，MoS_2 的吸收系数随着波长的增加逐渐减小，表明 MoS_2 对短波长的光源吸收较高。结合模拟所得吸收光谱，利用吸收系数 α 与透射率的变换公式可推得 MoS_2 的透射光谱，其公式如下：

$$\alpha(\omega) = -\ln T(\omega)/d \tag{1}$$

其中，$\alpha(\omega)$是吸收系数，$T(\omega)$是透过率，d 是材料吸收层厚度[13]。图 4 给出由吸收光谱推导的透射光谱，从图中可以看出，MoS_2 的透射率随波长的增加逐渐变大。

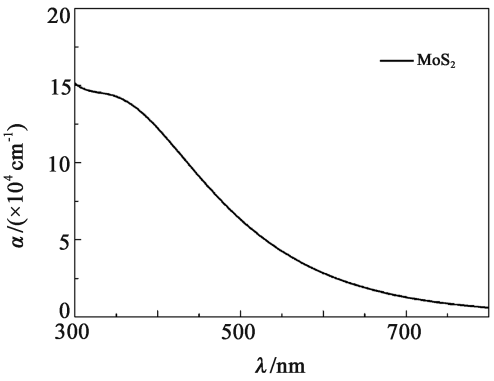


图 3 可见光波段 MoS_2 的吸收光谱

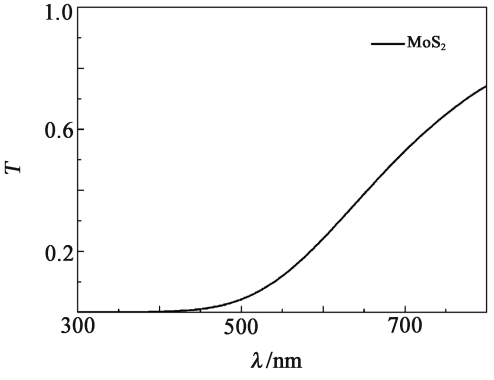


图 4 可见光波段 MoS_2 的透射光谱

由于多层(厚层)MoS_2 薄膜是一种间接带隙半导体材料，利用模拟所得吸收光谱结合 Tauc 方程可知，曲线切线与横轴的交点即为多层(厚层)MoS_2 的光学带隙(E_g)，公式如下：

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g)^{[14]} \tag{2}$$

由图 5 可知，通过 MoS_2 吸收光谱所推 E_g＝1.247 eV，该结果与文献报道的实验带隙值[9]吻合度较高。

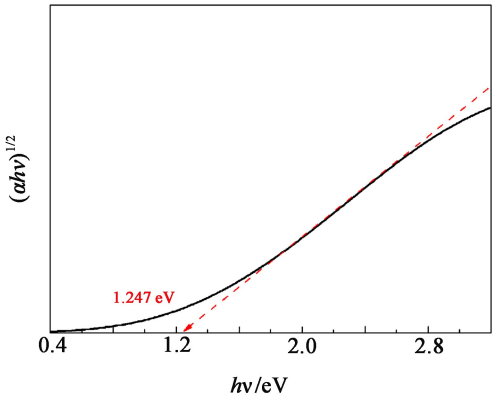


图 5 模拟 MoS_2 的$(\alpha h\nu)^{1/2}$-$h\nu$ 曲线

1.3.3 MoS_2 的拉曼光谱

图 6 给出 MoS_2 拉曼光谱的模拟结果，由图可知，在 375 与 400 cm^{-1} 附近存在两个尖锐的振动峰。位于 375 cm^{-1} 处的 E^1_{2g} 拉曼峰归因于两个 S

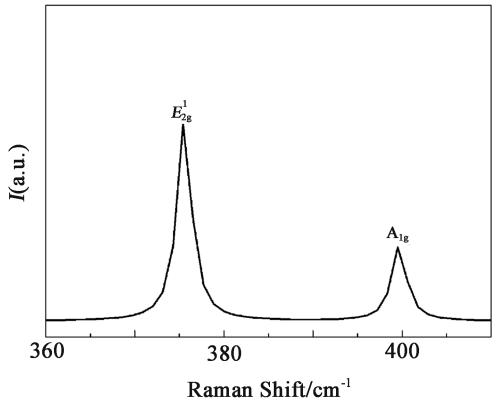


图 6 模拟 MoS_2 拉曼光谱

原子与 Mo 原子沿反方向在面内的振动，位于 400 cm^{-1} 处的 A_{1g} 拉曼峰归因于 S 原子垂直于面内方向的振动[15]。

1.3.4　MoS_2 的 XRD 图谱

利用 Reflex 模块所模拟的 MoS_2 的 X 射线衍射图谱(XRD)如图 7 所示，由图可知，2H-MoS_2 在 2θ 为 14.3°，32.4°，33.5°，39.5°，49.8°时出现了明显的特征峰，分别对应于(002)晶面、(100)晶面、(101)晶面、(103) 晶面和(105)晶面[16]。通过与 MoS_2 标准谱图(JCPDS 37-1492)的对比可以确定，模拟得到的各个晶面的衍射峰与标准图谱基本吻合[17]。

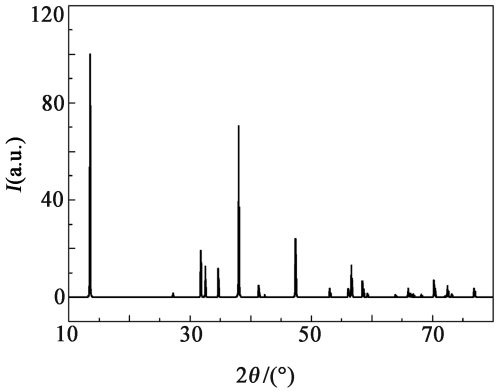


图 7　模拟得到的 MoS_2 XRD 图谱

2　MoS_2 薄膜的制备和性质实验研究

2.1　MoS_2 薄膜的制备

本文采用射频磁控溅射的方法，以高纯度的 MoS_2 陶瓷靶作为溅射靶材，以 Ar 气作为溅射气体，在石英衬底上通过调整溅射时间(10，20，30，40，50 min)制备了一系列的 MoS_2 薄膜样品，溅射时溅射功率保持在 100 W，衬底温度 300 ℃。

2.2　MoS_2 薄膜的结构特性

图 8 给出了制备的不同溅射时间 MoS_2 薄膜的 X 射线衍射测量结果。通过比对不同样品的 XRD 图谱发现，溅射时间为 10 min 时，由于薄膜较薄，样品中并未观察到明显的衍射峰，随着溅射时间的增加，MoS_2 薄膜变厚，样品在 33.5°处出现了衍射峰。通过与 MoS_2 标准 pdf 卡片(JCPDS 37-1492)和本文的模拟结果(图 7)进行比对，该衍射峰为 MoS_2 的(101)衍射峰。表明本实验制备的 MoS_2 薄膜是一种具有(101)择优取向的多晶薄膜。

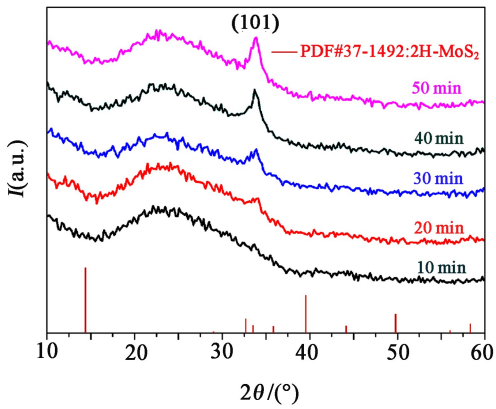


图 8　实验制备 MoS_2 薄膜的 XRD 图谱

2.3　MoS_2 薄膜的光学特性

2.3.1　MoS_2 的吸收透射光谱

图 9、图 10 分别给出了不同溅射时间制备的 MoS_2 薄膜材料的吸收光谱和透射光谱实验测量结果。由图可知，MoS_2 薄膜的吸收随波长增加而逐渐降低。相反，MoS_2 薄膜的透射随波长的增加逐渐升高。这与先前模拟结果的规律基本一致。

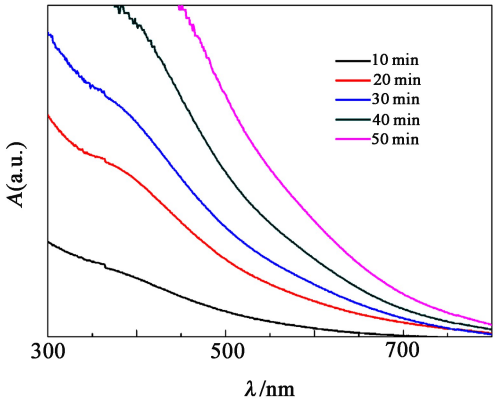


图 9　不同溅射时间制备的 MoS_2 薄膜的吸收光谱

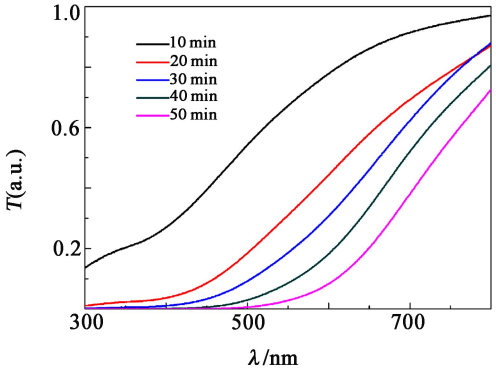


图 10　不同溅射时间制备的 MoS_2 薄膜的透射光谱

由于溅射时间不同，薄膜的厚度也不相同，时间越长，薄膜越厚。由图 9、图 10 发现，随着厚度的增加，MoS_2 薄膜的光学吸收强度逐渐增加，透射率逐

渐降低，光学吸收边出现“红移”现象。Eda[19]与Dhakal等[20]在采用化学方法制备的MoS_2薄膜中也观察到了这一现象。

图11给出根据实验测得的吸收光谱，再通过Tauc方程变换而来的$(\alpha h\nu)^{1/2}$-$h\nu$曲线。插图为溅射时间分别为10和50 min样品光学带隙计算结果。其中，10 min样品的光学带隙值为1.55 eV，50 min样品的光学带隙值为1.31 eV，其余3块样品(20，30，40 min)的光学带隙分别为1.48，1.41，1.36 eV(未在图中给出)。这是由于，随着溅射时间增加，薄膜变厚，量子限域效应减弱，使吸收边向长波长方向移动，产生“红移”。此外，发现溅射时间为50 min样品的光学带隙(1.31 eV)与模拟结果中图5的带隙值(1.247 eV)吻合度较高。

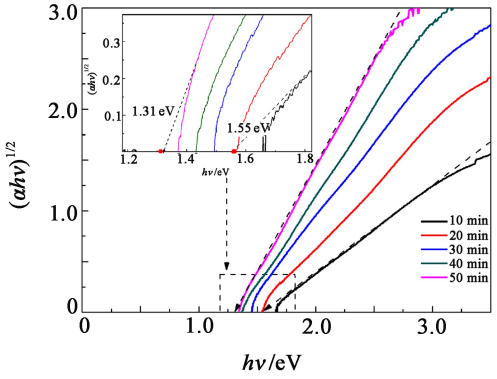


图11 MoS_2薄膜的$(\alpha h\nu)^{1/2}$-$h\nu$曲线

2.3.2 MoS_2的拉曼光谱

图12给出不同溅射时间下MoS_2薄膜的拉曼光谱，所有样品在375和407 cm^{-1}出现了两个拉曼峰，与前文模拟结果(图6)基本吻合。由图12可以清楚地观察到，MoS_2薄膜具有两个振动模式。375 cm^{-1}处的E^1_{2g}归因于两个S原子与Mo原子沿反方向在面内振动，407 cm^{-1}处的A_{1g}归因于S原子垂直于面内方向的振动。不同溅射时间的样品拉曼峰位并没有较大的变化，这说明溅射时间对MoS_2薄膜拉曼峰影响较小。

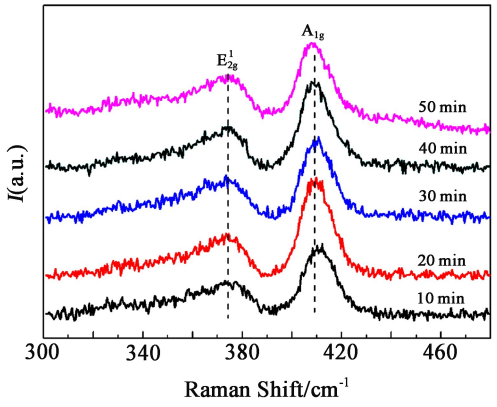


图12 MoS_2薄膜的拉曼光谱

本文对磁控溅射制备的MoS_2的结构和光学吸收等特性进行了分析，并采用模拟与实验相结合的方法证明了磁控溅射制备MoS_2薄膜的可靠性。未来，我们还将进一步优化MoS_2的制备方法，并对其他方面性质开展更加深入的实验研究。

3 结论

基于第一性原理，采用模拟计算的方法对MoS_2的一些物理性质(能带结构、态密度、光学、结构)等进行了研究，并采用射频磁控溅射的方法制备了具有(101)择优取向的MoS_2薄膜。该薄膜出现了多层(厚层)MoS_2的典型拉曼振动模式，在可见光波段随着波长的增加，吸收系数减小，透射率增大。模拟结果和实验结果基本吻合。此外，在实验中还发现，MoS_2薄膜的吸收边随厚度增加会出现红移现象。这些模拟和实验结果，为深入研究MoS_2薄膜材料的各种性质和制备高质量的MoS_2，发挥材料应用潜能提供了借鉴。

参考文献：

[1] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, et al. 2D materials and van der waals heterostructure[J]. Science, 2016, 353(6298): 9439-1-9439-5.

[2] 汤 鹏，肖坚坚，郑 超，等. 类石墨烯二硫化钼及其在光电子器件上的应用[J]. 物理化学学报，2013，29(4)：667-677.
Tang P, Xiao J J, Zheng C, et al. Graphene-like molybdenum disulfide and its application in optoelectronic devices[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(4): 667-677.

[3] 顾品超，张楷亮，冯玉林，等. 层状二硫化钼研究进展[J]. 物理学报，2016，65(1)：018102-1-018102-9.
Gu P C, Zhang K L, Feng Y L, et al. Recent progress of two-dimensional layered molybdenum disulfide[J]. Acta Physica Sinica, 2016, 65(1): 018102-1-018102-9.

[4] 肖旭凌. 二硫化钼薄膜生长调控及光电性质测量[D]. 湘潭：湘潭大学，2019：3-5.
Xiao X L. Growth control and photoelectric properties measurement of molybdenum disulfide thin films [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2019: 3-5.

[5] Zhang Q, Pang W, Sun C L. Molybdenum disulfide photodetector based on field effect transistor [J]. Nanotechnology and Precision Engineering, 2016, 14(5): 360-364.

[6] Mak K F, Lee C, Hone J, et al. Atomically thin MoS_2: A new direct-gap semiconductor[J]. Phys. Rev. Lett., 2010,

105(13)：2-5.

[7] 陈继超，刘正堂，冯丽萍，等. MoS_2 电子结构、振动和介电性质的第一性原理计算[J]. 稀有金属材料与工程，2015，44(1)：118-121.
Chen J C，Liu Z T，Feng L P，et al. First-principles study of electronic structure，vibrational and dielectric properties of MoS_2[J]. Rare Metal Materials and Engineering，2015，44(1)：118-121.

[8] 吴木生，徐　波，刘　刚，等. 应变对单层二硫化钼能带影响的第一性原理研究[J]. 物理学报，2012，61(22)：227102-1-227102-5.
Wu M S，Xu B，Liu G，et al. The effect of strain on band structure of single-layer MoS_2：an abinitio study[J]. Acta Physica Sinica，2012，61(22)：227102-1-227102-5.

[9] Perdew J P，Burke K，Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys. Rev. Lett.，1996，77(18)：3865-3868.

[10] Xue X X，Feng Y X，Chen K Q，et al. The vertical growth of MoS_2 layers at the initial stage of CVD from first-principles[J]. The J. of Chemical Physics，2018，148(13)：134704.

[11] Andrada E A，Sliva E，Rocca G C，et al. Spin-split subbands and magneto oscillations in Ⅲ-Ⅴ asymmetric heterostructures[J]. Phys. Rev. B，1994，50：8523.

[12] Junren S，Ping Z，Di X，et al. Proper definition of spin current in spin-orbit coupled systems[J]. Phys. Rev. Lett.，2006，96：076604.

[13] 危　阳，马新国，祝　林，等. 二硫化钼/石墨烯异质结的界面结合作用及其对带边电位影响的理论研究[J]. 物理学报，2017，66(8)：087101-1-087101-10.
Wei Y，Ma X G，Zhu L，et al. Interfacial cohesive interaction and band modulation of two-dimensional MoS_2/graphene heterostructure[J]. Acta Physica Sinica，2017，66(8)：087101-1-087101-10.

[14] 方容川. 固体光谱学[M]. 合肥：中国科学技术大学出版社，2001：14-15.
Fang R C. Solid State Spectroscopy[M]. Hefei：University of Science and Technology of China Press，2001：14-15.

[15] Hao L Z，Liu Y J，Gao W，et al. High hydrogen sensitivity of vertically standing layered MoS_2/Si heterojunctions[J]. J. of Alloys and Compounds，2016，682：29-34.

[16] Song I，Park C，Choi C H. Synthesis and properties of molybdenum disulfide：from bulk to atomic layers[J]. RSC Advances，2015，5：7495-7514.

[17] 翟英娇，李金华，楚学影，等. 纳米结构二硫化钼的制备及其应用[J]. 无机材料学报，2015，30(9)：897-905.
Zhai Y J，Li J H，Chu X Y，et al. Preparation and application of molybdenum disulfide nanostructures[J]. J. of Inorganic Materials，2015，30(9)：897-905.

[18] 田　野，何　俣，尚　静，等. 水热法合成 MoS_2 层状材料及其结构表征[J]. 化学学报，2004，62(18)：1807-1810.
Tian Y，He Y，Shang J，et al. Hydrothermal synthesis and characterization of laminar MoS_2[J]. Acta Chimica Sinica，2004，62(18)：1807-1810.

[19] Eda G，Yamaguchi H，Voiry D，et al. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS_2[J]. Nano Lett.，2011，11：5111-5116.

[20] Dhakal K P，Duong D L，Lee J，et al. Confocal absorption spectral imaging of MoS_2：Optical transitions depending on the atomic thickness of intrinsic and chemically doped MoS_2[J]. Nanoscale，2014，6(21)：13028-13035.

作者简介：

王培羽(1996－)，男，山东省人，硕士生，主要研究方向为光电薄膜材料与成像器件；

王　新(1978－)，男，辽宁锦州人，博士，教授，博士生导师，主要研究方向为光电薄膜材料与成像器件。

(上接第 709 页)

[9] 魏智康，侯　燕，段彦军，等. 两种微型热管传热性能对比研究[J]. 半导体光电，2020，41(6)：860-864.
Wei Zhikang，Hou Yan，Duan Yanjun，et al. Comparative study on the heat transfer performance of two types of micro heat pipes[J]. 2020，41(6)：860-864.

[10] 刘　勇，潘洪涛，赵树弥，等. 用于微流控 PCR 的 TEC 温控系统结构优化设计[J]. 传感器与微系统，2013，32(9)：85-88.
Liu Yong，Pan Hongtao，Zhao Shumi，et al. Optimization design of structure of TEC temperature control system for microfluidic PCR [J]. Transducer and Microsystem Technologies，2013，32(9)：85-88.

[11] 王健石. 电子散热器技术手册[M]. 北京：中国电力出版社，2011.
Wang Jianshi. Technical Manual of Electronic Radiator[M]. Beijing：China Electric Power Press，2011.

[12] 邬佑靖，戴健行. 热管传热模型热阻的计算[J]. 节能技术，1983(2)：49-55.
Wu Youjing，Dai Jianxing. Calculation of thermal resistance of heat transfer model of heat pipe[J]. Energy Conservation Technol.，1983(2)：49-55.

作者简介：

孟凡凯(1982－)，男，山东济宁人，博士，副教授，硕士生导师，主要从事热电制冷技术研究。