



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113089088 A

(43) 申请公布日 2021.07.09

(21) 申请号 202110386315.4

C23C 16/01 (2006.01)

(22) 申请日 2021.04.12

C23C 16/56 (2006.01)

(71) 申请人 东北师范大学

地址 130024 吉林省长春市南关区人民大街5268号

(72) 发明人 辛星 陈佳美 张艳梅 刘为振
徐海阳

(74) 专利代理机构 长春市东师专利事务所
22202

代理人 张铁生 刘莹

(51) Int. Cl.

C30B 25/00 (2006.01)

C30B 29/46 (2006.01)

C30B 29/64 (2006.01)

C23C 16/30 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种二维过渡金属硫族化合物的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种二维过渡金属硫族化合物的制备方法,它包括:1)二维过渡金属硫族化合物单晶及薄膜的制备;2)高分子聚合物保护层的涂覆;3)电化学鼓泡转移二维过渡金属硫族化合物单晶及薄膜;4)高分子聚合物保护层的去除;制备的硫族化合物薄膜厚度为0.7~1.0nm;化合物单晶层数为1~10层,整个材料成分均一、厚度可控;优点:1)本方法制备速度快;2)本方法可在常压下进行,具有操作方便、易于调控和易于大面积制备等特点;3)金基底得以反复利用,从而降低制备成本;4)制备的单晶及薄膜,具有高结晶质量,均匀层数,优异的可见光透过性及较高的光致发光特性。

1. 一种二维过渡金属硫族化合物的制备方法,它包括:

1) 二维过渡金属硫族化合物单晶及薄膜的制备:采用水平式反应炉反应,以金箔为生长基底,反应源包括过渡金属源和硫族元素非金属源,升温阶段以10~500毫升/分钟的气体流量通入惰性气体,并以10~50℃/min的升温速度,加热升温至700℃~1000℃;材料生长阶段通入氢气与惰性气体,氢气2~5毫升/分钟,惰性气体100~120毫升/分钟,过渡金属源于硫族元素非金属源发生化学反应,在金箔上生成二维TMDs材料,生长时间超过30秒;生长结束后,快速降温;

2) 高分子聚合物保护层的涂覆:在步骤1)制备的二维过渡金属硫族化合物单晶及薄膜的表面,均匀地涂覆一层高分子聚合物作为保护层;

3) 电化学鼓泡转移方法:用电化学鼓泡转移的方法,使得生长基底与二维过渡金属硫族化合物单晶及薄膜在电解液中分离,得到高分子聚合物/二维过渡金属硫族化合物的复合膜,将二维过渡金属硫族化合物单晶及薄膜从生长基底转移到其它基底;

4) 高分子聚合物保护层的去除:将得到的高分子聚合物/二维过渡金属硫族化合物复合膜放置在目标基底上,用有机溶剂将覆盖在二维过渡金属硫族化合物薄膜表面的高分子聚合物保护膜溶解去除,得到二维过渡金属硫族化合物。

2. 根据权利要求1所述的一种二维过渡金属硫族化合物的制备方法,其特征在于:步骤1)所述的惰性气体为氩气、氮气。

3. 根据权利要求2所述的一种二维过渡金属硫族化合物的制备方法,其特征在于:步骤1)所述的快速降温,是直接将样品推出高温区使得样品在室温下冷却。

4. 根据权利要求3所述的一种二维过渡金属硫族化合物的制备方法,其特征在于:步骤1)所述的金箔,厚度为1μm~200μm纯度大于98wt%;所述水平式反应炉的炉管直径25毫米、反应区长度5厘米。

5. 根据权利要求1、2、3或4所述的一种二维过渡金属硫族化合物的制备方法,其特征在于:所述的过渡金属源为三氧化钼;所述的硫族元素非金属源为硒。

6. 根据权利要求5所述的一种二维过渡金属硫族化合物的制备方法,其特征在于:当所述的金箔重复使用多次后,金箔表面溶入钼源,生长阶段金箔表面钼源溶入析出,金箔重复使用时,不加或减少钼源。

7. 根据权利要求6所述的一种二维过渡金属硫族化合物的制备方法,其特征在于:步骤2)所述的高分子聚合物为聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯中的一种或两种以上。

8. 根据权利要求7所述的一种二维过渡金属硫族化合物的制备方法,其特征在于:步骤3)所述的电解液为氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液,所述的鼓泡转移所用的电流为0.05A~1A。

9. 根据权利要求8所述的一种二维过渡金属硫族化合物的制备方法,其特征在于:步骤4)所述的目标基底为Si/SiO₂基底或者柔性PET基底。

10. 根据权利要求8或9所述的一种二维过渡金属硫族化合物的制备方法,其特征在于:所述的有机溶剂为丙酮、乳酸乙酯、二氯乙烷、三氯乙烯、氯仿等酮类、卤代烃、芳烃类试剂中一种或两种以上。

一种二维过渡金属硫族化合物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于二维材料制备技术领域,具体涉及一种二维过渡金属硫族化合物的制备方法,适于制备大尺寸高质量均匀层数的二维过渡金属硫族化合物。

背景技术

[0002] 二维材料是一种具有原子级厚度的超薄材料,具有和普通块体材料相比非常独特的性质,是近年来材料领域的一大研究热点。在二维材料中,石墨烯具备优异的导电性,是一种极好的导电材料,但是石墨烯的零带隙结构限制其在微电子领域以及新型领域的发展。二维过渡金属硫族化合物(Transition Metal Dichalcogenides, TMDs)是一种新型半导体材料,具有优异的力学性能,兼具柔性和透光的特点。随着其层数的不断减少, TMDs逐渐由间接带隙结构转变为直接带隙结构。其中单层TMDs是一种具有直接带隙结构的半导体材料,并且其带隙刚好在可见光范围内,量子效率高,并具有显著的谷极化效应,因此在场效应晶体管、光电探测器、柔性光电子器件、自旋器件等其他微电子领域具有广阔的应用前景。

[0003] 目前已经有多种方法来制备大面积的二维TMDs材料,主要包括机械剥离、化学剥离和化学气相沉积(CVD)。机械剥离得到的样品虽然质量较高,但是存在层数不可控、尺寸较小等一系列问题。化学剥离虽然可以实现样品的批量制备,但样品质量通常较差。相比之下,化学气相沉积方法由于具有产量高、可控性强、制备的材料质量高等特点成为目前最为广泛使用的方法。目前研究表明,在非金属衬底表面生长的TMDs材料可控性较差、难以实现形核密度和层数控制、结晶质量较低,并且制备周期长。因此提出采用金属衬底金作为生长基底,利用金属的高催化活性降低化学反应能垒,同时过渡金属在金中具备一定的溶解度,可以发生溶解析出的过程为二维过渡金属硫族化合物的生长提供更多的过渡金属源,从而实现大尺寸、高质量、均匀层数的TMDs单晶及大面积薄膜的超快制备,并且通过控制前驱体的种类和数量来实现不同种类及不同厚度TMDs材料的制备。同时,利用电化学鼓泡转移方法使得金基底可以被反复使用,进一步降低实验成本。实现大面积、高质量、层数可控的TMDs材料制备是对其物性研究和广泛应用的前提,新制备方法的提出对其他种类二维材料的制备、物性研究、应用等方面也具有一定的借鉴意义。

发明内容

[0004] 本发明目的是为解决二维TMDs材料层数不可控、尺寸小或产品质量差的问题,而提供一种二维过渡金属硫族化合物的制备方法。

[0005] 一种二维过渡金属硫族化合物的制备方法,它包括:

1) 二维过渡金属硫族化合物单晶及薄膜的制备:采用水平式反应炉反应,以金箔为生长基底,反应源包括过渡金属源和硫族元素非金属源,升温阶段以10~500毫升/分钟的气体流量通入惰性气体,并以10~50℃/min的升温速度,加热升温至700℃~1000℃;材料生长阶段通入氢气与惰性气体,氢气2~5毫升/分钟,惰性气体100~120毫升/分钟,,过渡金属

源于硫族元素非金属源发生化学反应,在金箔上生成二维TMDs材料,生长时间超过30秒;生长结束后,快速降温;

2) 高分子聚合物保护层的涂覆:在步骤1)制备的二维过渡金属硫族化合物单晶及薄膜的表面,均匀地涂覆一层高分子聚合物作为保护层;

3) 电化学鼓泡转移方法:用电化学鼓泡转移的方法,使得生长基底与二维过渡金属硫族化合物单晶及薄膜在电解液中分离,得到高分子聚合物/二维过渡金属硫族化合物的复合膜,将二维过渡金属硫族化合物单晶及薄膜从生长基底转移到其它基底;

4) 高分子聚合物保护层的去除:将得到的高分子聚合物/二维过渡金属硫族化合物复合膜放置在目标基底上,用有机溶剂将覆盖在二维过渡金属硫族化合物薄膜表面的高分子聚合物保护膜溶解去除,得到二维过渡金属硫族化合物;

步骤1)所述的惰性气体为氩气、氮气;

步骤1)所述的快速降温,是直接将样品推出高温区使得样品在室温下冷却;

步骤1)所述的金箔,厚度为 $1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 纯度大于98wt%;所述水平式反应炉的炉管直径25毫米、反应区长度5厘米;

所述的过渡金属源为三氧化钼;所述的硫族元素非金属源为硒;

当所述的金箔重复使用多次后,金箔表面溶入钼源,生长阶段金箔表面钼源溶入析出,金箔重复使用时,不加或减少钼源;

步骤2)所述的高分子聚合物为聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯中的一种或两种以上;

步骤3)所述的电解液为氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液,所述的鼓泡转移所用的电流为 $0.05\text{A}\sim 1\text{A}$;

步骤4)所述的目标基底为Si/SiO₂基底或者柔性PET基底;

所述的有机溶剂为丙酮、乳酸乙酯、二氯乙烷、三氯乙烯、氯仿等酮类、卤代烃、芳烃类试剂中一种或两种以上。

[0006] 本发明提供了一种二维过渡金属硫族化合物的制备方法,它包括:1)二维过渡金属硫族化合物单晶及薄膜的制备;2)高分子聚合物保护层的涂覆;3)电化学鼓泡法转移二维过渡金属硫族化合物单晶及薄膜;4)高分子聚合物保护层的去除;本发明制备的单层二维过渡金属硫族化合物薄膜厚度为 $0.7\sim 1.0\text{nm}$;本发明有益效果是:1)本发明结合石墨烯在金属衬底表面生长的优点,提出采用CVD方法利用金作为生长基底实现大尺寸高质量均匀层数二维过渡金属硫族化合物单晶及薄膜的超快制备方法。结合电化学鼓泡转移方法,使得金基底得以反复利用,从而降低制备成本;2)本发明得到的二维过渡金属硫族化合物单晶及薄膜,具有晶粒尺寸较大、很高的结晶质量以及很好的层数可控性;这一系列特点,可以为高质量均匀层数的二维过渡金属硫族化合物在场效应晶体管、自旋器件、柔性电子器件等领域的研究和应用奠定基础;3)本发明提出的CVD方法可在常压下进行,具有操作方便、易于调控和易于大面积制备等特点;4)本发明得到的高质量均匀层数的二维过渡金属硫族化合物单晶层数为 $1\sim 10$ 层,层数取决于过渡金属源供给的量,生长时间以及金使用次数等,单晶尺寸取决于生长时间和温度,薄膜尺寸取决于生长过程中所使用的金基底尺寸,整个材料成分均一、厚度可控。

附图说明

[0007] 图1 制备大尺寸高质量均匀层数的二硒化钼单晶及薄膜的实验装置:1气体入口;2反应源;3金属基底;4气体出口;5加热炉;

图2 金箔表面均匀单层二硒化钼单晶光学及原子力显微镜照片;

图3 金箔表面均匀单层二硒化钼单晶光学照片;

图4 均匀单晶二硒化钼单晶转移及光学表征结果;

图5 硒处理得到均匀单层二硒化钼单晶及转移结果;

图6 双层二硒化钼单晶光学及原子力显微镜照片;

图7 三层二硒化钼单晶光学及原子力显微镜照片;

图8 金箔表面均匀单层二硒化钼薄膜及转移后光学照片。

具体实施方式

[0008] 实施例1

1、均匀单层二硒化钼单晶的制备

如图1所示,采用水平式反应炉生长大尺寸高质量均匀单层的二维二硒化钼单晶,水平式反应炉两端分别设有气体入口1和气体出口4,金基底置于水平式反应炉高温区,将金箔(10毫米×10毫米×100微米,纯度为99.99wt%)放置于水平式反应炉(炉管直径25毫米,反应区长度5厘米)中央区域;三氧化钼粉末(纯度为99.999%)21.3毫克放置在金箔前端3厘米位置处;硒粉(纯度为99.99%)120毫克放置在水平式反应炉的350℃位置处,将反应炉在氩气氛围中加热至900℃(氩气流量为100毫升/分钟,平均升温速度为30℃/分钟),待炉温升至900℃通入氢气和氩气的混合气体(气体流速分别为氢气2毫升/分钟、氩气100毫升/分钟),在900℃条件下开始生长大尺寸高质量的二硒化钼单晶,生长时间为30秒;生长结束后,采用快速冷却的方式降温,是直接将样品推出高温区使得样品在室温下冷却;在金基底表面获得均匀单层的二硒化钼单晶。

[0009] 2、均匀单层二硒化钼单晶的转移

将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的乳酸乙酯溶液(聚甲基丙烯酸甲酯占4wt%)滴到步骤1制备的生长有二硒化钼单晶的金箔表面,用旋涂仪600转/分钟、16秒涂覆一层PMMA薄膜,在170℃温度下烘120分钟后放入0.2mol/L氢氧化钠水溶液中,在65mA电流下进行电化学鼓泡转移,将PMMA/二硒化钼单晶转移到Si/SiO₂基底,然后用丙酮在50℃温度下溶解掉PMMA,最终实现二硒化钼单晶的成功转移。

[0010] 本实施例中,实现了在金箔表面30s内超快制备出尺寸为350μm的单层二硒化钼单晶,单层二硒化钼单晶的厚度为1.01nm,得到均匀单层二硒化钼单晶晶粒尺寸大,且晶粒缺陷较少,结晶质量较高。

[0011] 实施例2

1、均匀单层二硒化钼单晶的制备

如图1所示,采用水平式反应炉生长大尺寸高质量均匀单层的二维二硒化钼单晶,水平式反应炉两端分别设有气体入口1和气体出口4,金基底置于水平式反应炉高温区,将金箔(10毫米×10毫米×100微米,纯度为99.99wt%)放置于水平式反应炉(炉管直径25毫米,反应区长度5厘米)中央区域;三氧化钼粉末(纯度为99.999%)35.6毫克放置在金箔前端

3厘米位置处;硒粉(纯度为99.99%)150毫克放置在水平式反应炉的350℃位置处,将反应炉在氩气氛围中加热至920℃(氩气流量为120毫升/分钟,平均升温速度为30℃/分钟),待炉温升至920℃通入氢气和氩气的混合气体(气体流速分别为氢气3毫升/分钟、氩气120毫升/分钟),在920℃条件下开始生长大尺寸高质量的二硒化钼单晶,生长时间为60秒;生长结束后,采用快速冷却的方式降温,是直接将样品推出高温区使得样品在室温下冷却;在金基底表面获得均匀单层的二硒化钼单晶。

[0012] 2、均匀单层二硒化钼单晶的转移

将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的乳酸乙酯溶液(聚甲基丙烯酸甲酯占4wt%)滴到步骤1制备的生长有二硒化钼单晶的金箔表面,用旋涂仪600转/分钟、16秒涂覆一层PMMA薄膜,在170℃温度下烘120分钟后放入0.2mol/L氢氧化钠水溶液中,在70mA电流下进行电化学鼓泡转移,将PMMA/二硒化钼单晶转移到Si/SiO₂基底,然后用丙酮在50℃温度下溶解掉PMMA,最终实现二硒化钼单晶的成功转移。

[0013] 本实施例中,实现了在金箔表面制备出尺寸为210μm的单层二硒化钼单晶,单层二硒化钼单晶的厚度为1.01nm。得到均匀单层二硒化钼单晶晶粒尺寸大,且晶粒缺陷较少,结晶质量较高。

[0014] 实施例3

1、均匀单层二硒化钼单晶的制备

如图1所示,采用水平式反应炉生长大尺寸高质量均匀单层的二维二硒化钼单晶,水平式反应炉两端分别设有气体入口1和气体出口4,金基底置于水平式反应炉高温区,将金箔(10毫米×10毫米×100微米,纯度为99.99wt%)放置于水平式反应炉(炉管直径25毫米,反应区长度5厘米)中央区域;三氧化钼粉末(纯度为99.999%)13.3毫克放置在金箔前端5厘米位置处;硒粉(纯度为99.99%)60毫克放置在水平式反应炉的350℃位置处,将反应炉在氩气氛围中加热至880℃(氩气流量为100毫升/分钟,平均升温速度为30℃/分钟),待炉温升至880℃通入氢气和氩气的混合气体(气体流速分别为氢气4毫升/分钟、氩气110毫升/分钟),在880℃条件下开始生长大尺寸高质量的二硒化钼单晶,生长时间为90秒;生长结束后,采用快速冷却的方式降温,是直接将样品推出高温区使得样品在室温下冷却;在金基底表面获得均匀单层的二硒化钼单晶。

[0015] 2、均匀单层二硒化钼单晶的转移

将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的乳酸乙酯溶液(聚甲基丙烯酸甲酯占4wt%)滴到步骤1制备的生长有二硒化钼单晶的金箔表面,用旋涂仪600转/分钟、16秒涂覆一层PMMA薄膜,在170℃温度下烘120分钟后放入0.2mol/L氢氧化钠水溶液中,在60mA电流下进行电化学鼓泡转移,将PMMA/二硒化钼单晶转移到Si/SiO₂基底,然后用丙酮在50℃温度下溶解掉PMMA,最终实现二硒化钼单晶的成功转移。

[0016] 本实施例中,实现了在金箔表面制备出尺寸为100μm的单层二硒化钼单晶,单层二硒化钼单晶的厚度为1.01nm。得到均匀单层二硒化钼单晶晶粒尺寸大,且晶粒缺陷较少,结晶质量较高。

[0017] 实施例4

1、均匀单层二硒化钼单晶的制备

如图1所示,采用水平式反应炉生长高质量均匀单层的二维二硒化钼单晶,水平式

反应炉两端分别设有气体入口1和气体出口4,金基底置于水平式反应炉高温区,将金箔(10毫米×10毫米×100微米,纯度为99.99wt%)放置于水平式反应炉(炉管直径25毫米,反应区长度5厘米)中央区域;该实施例中的金箔选用生长次数为16次的金箔,由于高温条件下钼原子在金箔表面的溶解度较大,数次生长后,金箔中会溶入适量的过渡金属钼,在低温反应过程中金箔表面的钼源析出作为该实施例中的钼反应源;硒粉(纯度为99.99%)120毫克放置在水平式反应炉的350℃位置处,将反应炉在氩气氛围中加热至800℃(氩气流量为100毫升/分钟,平均升温速度为30℃/分钟),待炉温升至800℃通入氢气和氩气的混合气体(气体流速分别为氢气2毫升/分钟、氩气100毫升/分钟),在800℃条件下开始生长高质量的二硒化钼单晶,生长时间为2分钟;生长结束后,采用快速冷却的方式降温,是直接将样品推出高温区使得样品在室温下冷却;在金基底表面获得均匀单层的二硒化钼单晶。

[0018] 2、均匀单层二硒化钼单晶的转移

将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的乳酸乙酯溶液(聚甲基丙烯酸甲酯占4wt%)滴到步骤1制备的生长有二硒化钼单晶的金箔表面,用旋涂仪600转/分钟、16秒涂覆一层PMMA薄膜,在170℃温度下烘90分钟后放入0.2mol/L氢氧化钠水溶液中,在65mA电流下进行电化学鼓泡转移,将PMMA/二硒化钼单晶转移到Si/SiO₂基底,然后用丙酮在50℃温度下溶解掉PMMA,最终实现二硒化钼单晶的成功转移。

[0019] 本实施例中,利用金箔表面钼原子的溶入析出方式提供钼源,在金箔表面成功制备出了单层二硒化钼单晶。由于在高温条件下,金属钼在金箔中的溶解度较高(溶解度为1.3 at%),由于这种高溶解特性,导致二硒化钼在金箔表面的制备受限,本实施例中,利用金箔表面钼原子的溶入析出方式在金箔表面成功合成了二硒化钼单晶,进一步证实了钼在金箔表面的溶入析出特性,采用这种在硒处理金箔的方式,可以有效控制金中钼含量,使得实验重复性提高,降低转移难度,利用此种方式得到的均匀单层二硒化钼单晶与正常生长得到的二硒化钼质量相同,并且晶粒缺陷较少,结晶质量较高。

[0020] 实施例5

1、双层二硒化钼单晶的制备

如图1所示,采用水平式反应炉生长高质量双层二硒化钼单晶,水平式反应炉两端分别设有气体入口1和气体出口4,金基底置于水平式反应炉高温区,将金箔(10毫米×10毫米×100微米,纯度为99.99wt%)放置于水平式反应炉(炉管直径25毫米,反应区长度5厘米)中央区域;三氧化钼粉末(纯度为99.999%)10.5毫克放置在金箔前端3厘米位置处;硒粒(纯度为99.999%)124毫克放置在水平式反应炉的350℃位置处,将反应炉在氩气气氛中加热至900℃(氩气流量为100毫升/分钟,平均升温速度为30℃/分钟),待炉温升至900℃通入氢气和氩气的混合气体(气体流速分别为氢气3毫升/分钟、氩气100毫升/分钟),在900℃条件下开始生长大尺寸高质量的二硒化钼单晶,生长时间为5分钟。生长结束后,采用快速冷却的方式降温,是直接将样品推出高温区使得样品在室温下冷却;在金基底表面获得双层的二硒化钼单晶。

[0021] 2、双层二硒化钼单晶的转移

将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的乳酸乙酯溶液(聚甲基丙烯酸甲酯占4wt%)滴到步骤1制备的生长有二硒化钼单晶的金箔表面,用旋涂仪600转/分钟、16秒涂覆一层PMMA薄膜,在170℃温度下烘90分钟后放入0.2mol/L氢氧化钠水溶液中,在60mA电流下进行电化学

鼓泡转移,将PMMA/二硒化钼单晶转移到Si/SiO₂基底,然后用丙酮在50℃温度下溶解掉PMMA,最终实现二硒化钼单晶的成功转移。

[0022] 本实施例中,利用金箔中钼的溶解析出机制,通过延长生长时间在金箔表面得到了双层二硒化钼单晶。得到的双层二硒化钼晶粒缺陷较少,结晶质量很高,同时双层二硒化钼单晶可以无损转移到Si/SiO₂基底进行原子力层数表征。

[0023] 实施例6

1、三层二硒化钼单晶的制备

如图1所示,采用水平式反应炉生长高质量三层二硒化钼单晶,水平式反应炉两端分别设有气体入口1和气体出口4,金基底置于水平式反应炉高温区,将金箔(10毫米×10毫米×100微米,纯度为99.99wt%)放置于水平式反应炉(炉管直径25毫米,反应区长度5厘米)中央区域;三氧化钼粉末(纯度为99.999%)88.4毫克放置在金箔前端4厘米位置处;硒粉(纯度为99.99%)200.7毫克放置在水平式反应炉的350℃位置处,将反应炉在氩气气氛中加热至900℃(氩气流量为100毫升/分钟,平均升温速度为30℃/分钟),待炉温升至900℃通入氢气和氩气的混合气体(气体流速分别为氢气5毫升/分钟、氩气100毫升/分钟),在900℃条件下开始生长大尺寸高质量的二硒化钼单晶,生长时间为10分钟。生长结束后,采用快速冷却的方式降温,是直接将样品推出高温区使得样品在室温下冷却;在金基底表面获得三层二硒化钼单晶。

[0024] 2、三层二硒化钼单晶的转移

将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的乳酸乙酯溶液(聚甲基丙烯酸甲酯占4wt%)滴到生长有二硒化钼单晶的金箔表面,用旋涂仪600转/分钟涂覆一层PMMA薄膜,在170℃温度下烘100分钟后放入0.2mol/L氢氧化钠水溶液中,在75mA电流下进行电化学鼓泡转移,将PMMA/二硒化钼单晶转移到Si/SiO₂基底,然后用丙酮在50℃温度下溶解掉PMMA,最终实现二硒化钼单晶的成功转移。

[0025] 本实施例中,利用金箔中钼的溶解析出机制,通过延长生长时间、增加反应源含量在金箔表面得到了三层二硒化钼单晶。得到的三层二硒化钼晶粒缺陷较少,结晶质量很高,同时三层二硒化钼单晶可以无损转移到Si/SiO₂基底原子力层数表征。

[0026] 实施例7

1、均匀单层二硒化钼薄膜的制备

如图1所示,采用水平式反应炉生长大面积高质量均匀单层的二硒化钼薄膜,水平式反应炉两端分别设有气体入口1和气体出口4,金基底置于水平式反应炉高温区,将金箔(10毫米×10毫米×100微米,纯度为99.99wt%)放置于水平式反应炉(炉管直径25毫米,反应区长度5厘米)中央区域;三氧化钼粉末(纯度为99.999%)23.7毫克放置在金箔前端3厘米位置处;硒粉(纯度为99.99%)120毫克放置在水平式反应炉的350℃位置处,将反应炉在氩气气氛中加热至900℃(氩气流量为100毫升/分钟,平均升温速度为30℃/分钟),待炉温升至900℃通入氢气和氩气的混合气体(气体流速分别为氢气2毫升/分钟、氩气100毫升/分钟),在900℃条件下开始生长大尺寸高质量的二硒化钼薄膜,生长时间为60秒;生长结束后,采用快速冷却的方式降温,是直接将样品推出高温区使得样品在室温下冷却,在金基底表面获得均匀单层的二硒化钼薄膜。

[0027] 2、转移二硒化钼薄膜

将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的乳酸乙酯溶液 (聚甲基丙烯酸甲酯占 4wt%) 滴到步骤1制备的生长有二硒化钼薄膜的金箔表面,用旋涂仪600转/分钟涂覆一层PMMA薄膜,在170℃温度下烘130分钟后放入0.2mol/L氢氧化钠水溶液中,在60mA电流下进行电化学鼓泡转移,将PMMA/二硒化钼薄膜转移到Si/SiO₂基底,然后用丙酮在50℃温度下溶解掉PMMA,最终实现二硒化钼薄膜的成功转移。

[0028] 本实施例中,实现了60秒内制备单层二硒化钼薄膜并实现了成功转移;得到的单层二硒化钼薄膜层数均匀,且缺陷较少,结晶质量较高,二硒化钼薄膜可以无损转移到Si/SiO₂基底。

[0029] 本发明实施例1~7中,用CVD法超快制备大尺寸高质量均匀层数的二硒化钼单晶及薄膜的实验装置如图1所示,主要包括:1气体入口;2反应源;3金属基底;4气体出口;5 加热炉;载气从气体入口1处进入加热炉的管内(反应源2放置在金基底3的上游由载气带入至金箔表面),从气体出口4排出,金属基底3水平放置在加热区的中心位置处。

[0030] 实施例8 光电性能的测试

如图2所示,该CVD法得到的均匀单层二硒化钼单晶,光学照片及原子力显微镜照片显示该材料表面结构完整、层数均匀一致,且为单层,结晶性良好,缺陷少。

[0031] 如图3所示,该CVD法得到的均匀单层二硒化钼单晶,表明金箔表面可以合成高质量不同尺寸的二硒化钼单晶。

[0032] 如图4所示,该CVD法得到的均匀单层二硒化钼单晶可以无损转移至硅片表面进行光学表征,得到的样品具有较高的结晶质量。

[0033] 如图5所示,该CVD法利用硒处理方式得到的均匀单层二硒化钼单晶,证实了金箔表面钼源的溶入析出机制,通过此方式得到的样品具备与正常方式生长的样品相同的结晶质量。

[0034] 如图6所示,该CVD法制备出高质量均匀双层二硒化钼单晶,光学照片及原子力显微镜照片显示该材料表面结构完整、均匀双层。

[0035] 如图7所示,该CVD法制备出高质量均匀三层二硒化钼单晶,光学照片及原子力显微镜照片显示生长的二硒化钼为三层结构。

[0036] 如图8所示,该CVD法得到的单层二维二硒化钼薄膜层数均匀并且可以成功转移至Si/SiO₂衬底表面。

[0037] 上述结果表明,本发明利用金的高催化活性以及过渡金属源在金中的溶解析出过程,利用CVD法在金箔表面实现大尺寸高质量均匀层数的二硒化钼单晶及薄膜的超快制备,结合电化学鼓泡转移的方法,可以使金基底被反复使用,具有制备工艺简单、生产成本低,产物层数和尺寸易于调控、易于大面积制备的特点。这种高质量均匀层数的二硒化钼单晶及薄膜具有高的结晶质量,均匀的层数,优异的可见光透过性以及较高的光致发光特性。这种超快制备方法对二维过渡金属硫族化合物的制备具有重要的意义,同时为二维过渡金属硫族化合物单晶及薄膜在场效应晶体管、光电探测器、柔性光电器件等领域的研究和应用奠定基础。

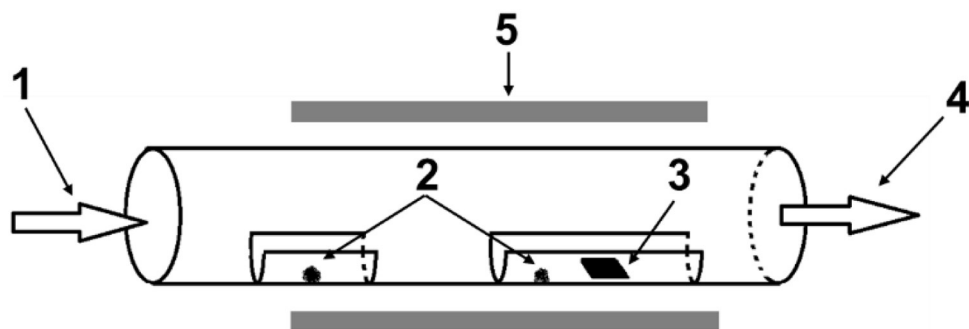


图1

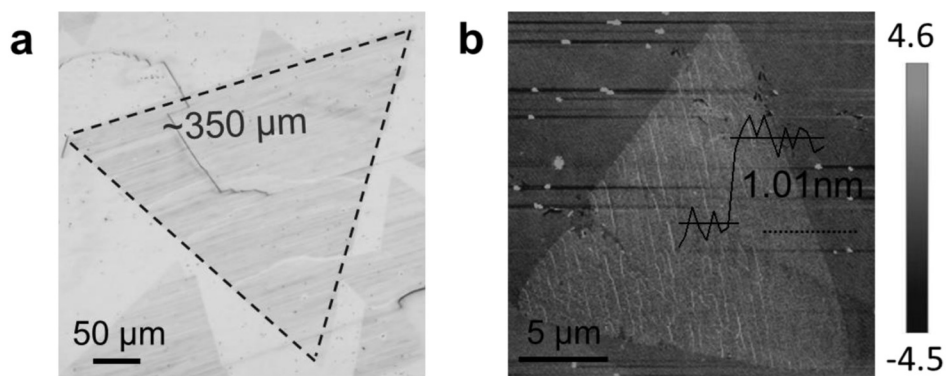


图2

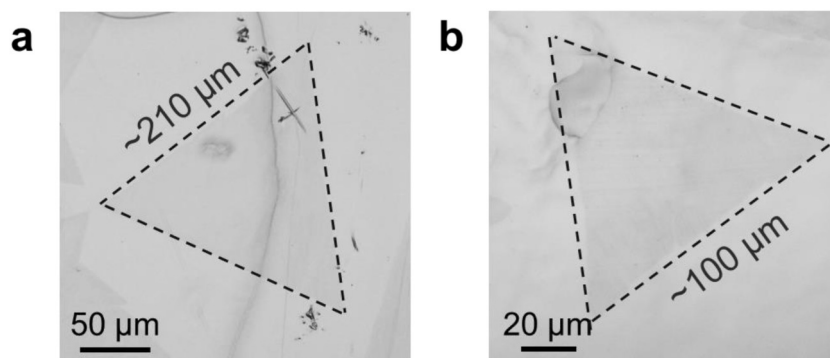


图3

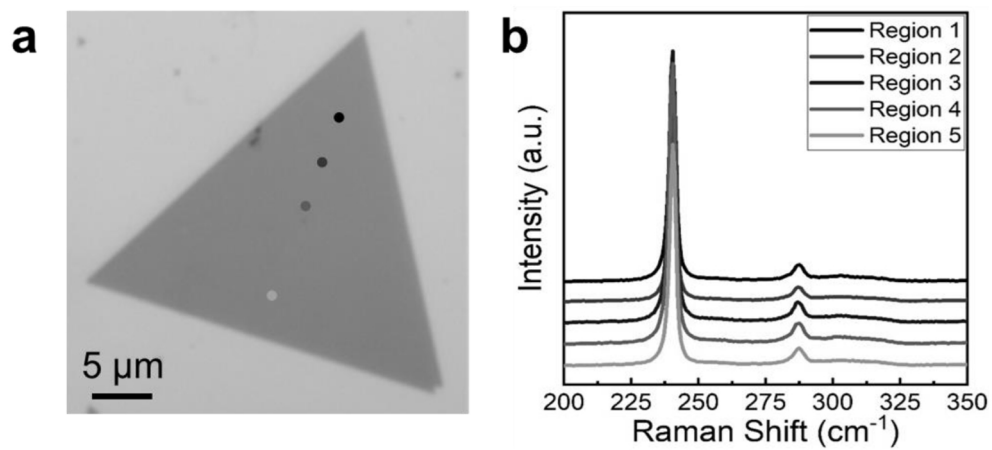


图4

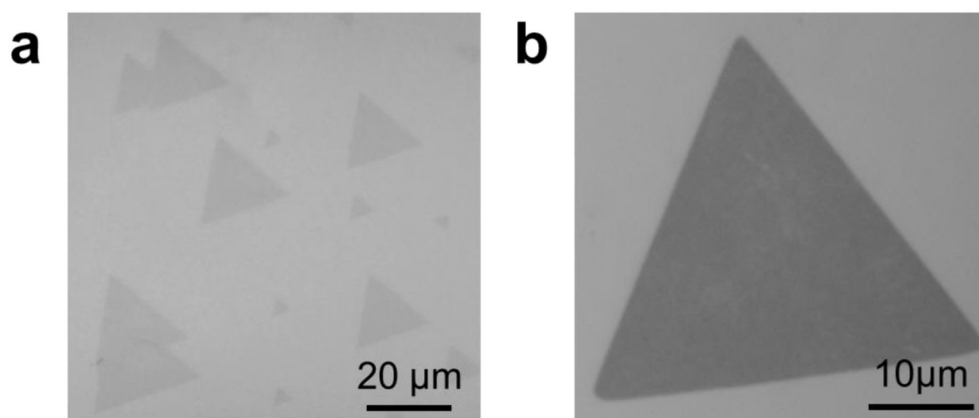


图5

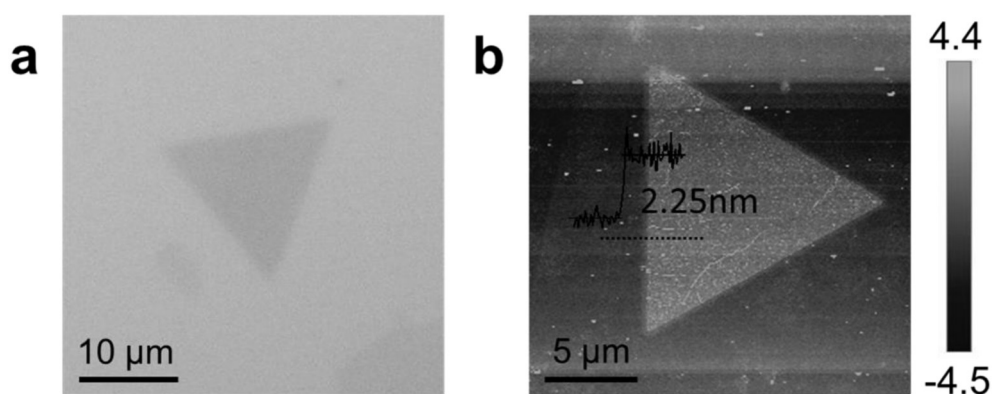


图6

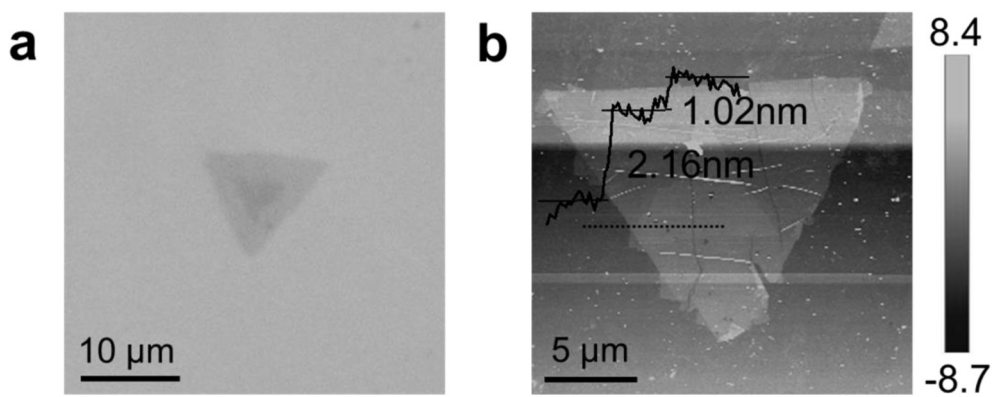


图7

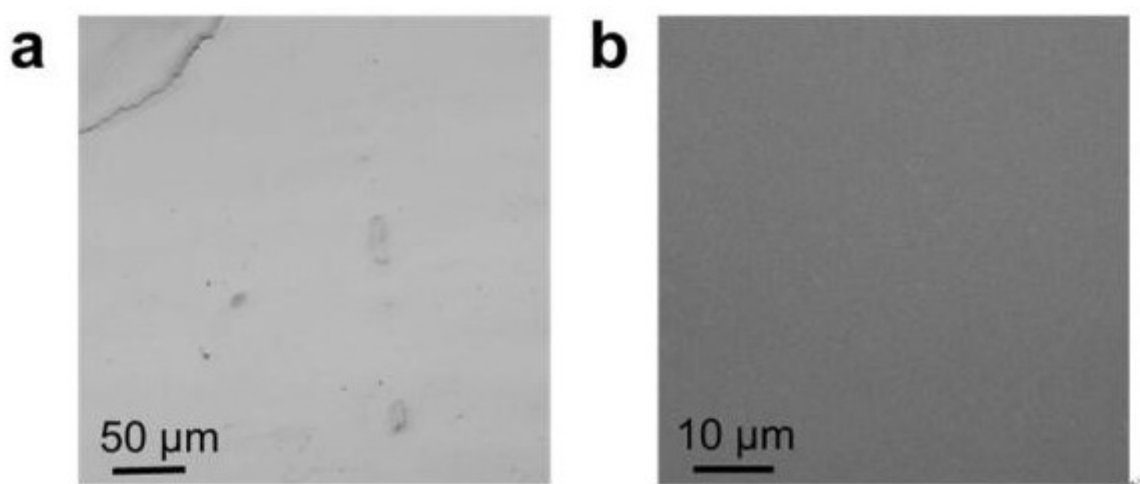


图8