

MoS₂ 基复合结构的合成及半导体器件应用新进展

关壬铨¹ 翟宏菊^{1,2*} 孙德武² 王 岩¹ 李佳昕¹

(1.吉林师范大学环境友好材料制备与应用教育部重点实验室,长春 130103;

2.吉林师范大学化学学院,四平 136000)

摘 要 MoS₂ 是典型过渡金属硫化物之一,其带隙能较窄,在半导体器件等方面具有极大的应用前景。MoS₂ 纳米材料作为理想的低功率半导体电子器件,在纳米集成电子或光子系统中有广泛应用。针对国内外最新研究情况,综述了 MoS₂ 纳米复合材料的制备方法及其在半导体器件领域的最新应用研究进展,并探讨其未来发展方向。

关键词 MoS₂, 纳米复合材料, 半导体器件

Research progress in synthesis of MoS₂-based complex structure and its application for semiconductor device

Guan Renquan¹ Zhai Hongju^{1,2} Sun Dewu² Wang Yan¹ Li Jiaxin¹

(1.Key Laboratory of Preparation and Applications of Environmental Friendly Materials of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Changchun 130103; 2.College of Chemistry, Jilin Normal University, Siping 136000)

Abstract MoS₂ is one of the typical layered transition metal sulfur compounds with narrow band gap, which has a great application prospect in semiconductor device. As an ideal low power semiconductor electronic device, MoS₂ nano materials can be widely applied in nano integrated nanoelectronic/photonics systems. Considered of the latest research progress at home and abroad, the preparation of MoS₂-based nanocomposites and its application in semiconductor device were reviewed and the future development direction was discussed.

Key words MoS₂, nano-composite, semiconductor device

随着现代经济的不断发展,电子产品在人们生活中起到越来越重要的作用,开发能够作为电子产品芯片的新型半导体材料成为研究的热点^[1-3]。目前,制造电子产品芯片的理想半导体材料是石墨烯^[4],但其零带隙性质对场效应管的开关特性具有很大的限制,MoS₂ 的带隙能为 1.8eV 左右,能很好地解决石墨烯零带隙性质对场效应管的开关特性的限制,MoS₂ 纳米片具有独特的二维纳米结构,其性质可与目前研究较多的石墨烯相媲美,同时与石墨烯相比,用 MoS₂ 制作晶体管方法更为简单,故 MoS₂ 是替换石墨烯制备低功率电子器件的理想半导体材料,可应用于下一代纳米电子器件。与此同时,MoS₂ 纳米片还具有大的比表面积,并且表现出稳定的化学性能,且其对高温、强酸、强碱的耐受性强,大大增强了其作为电子产品芯片的使用寿命

命^[5-7]。笔者主要介绍了 MoS₂ 基复合结构的常用合成方法及其在半导体器件领域的应用最新进展。

1 MoS₂ 基复合结构在半导体元件中的应用

晶体二极管的基本结构是一个 PN 结,PN 结具有单向导电性,其偶极层还起到电容的作用,这电容随着外加电压的变化而变化。Jin 等^[8]通过控制金属-绝缘体转变,成功将单层 MoS₂ 用作光电流开关。Foad 等^[9]通过连续溶剂交换法控制 MoS₂ 片的尺寸和厚度制作光电晶体管,发现 N-甲基吡咯烷酮作溶剂时,可以有效控制纳米片厚度,而采用 N,N-二甲基甲酰胺作溶剂,能更好控制纳米片尺寸,制作的光敏三极管在 523nm 波长下流动性可达 2.1cm²/(V·s)。

黑磷具有较多的孔洞,其载流子迁移率可高达

基金项目:国家自然科学基金(61308095);吉林师范大学研究生创新项目(2016 研创新 47 号)

作者简介:关壬铨(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为微纳米半导体复合材料的制备及性能研究。

联系人:翟宏菊(1973-),女,博士,教授。

$10000\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,并具有 0.3eV 的直接带隙,因此在电子和光电子应用方面显示出很大的应用前景,然而,以黑磷为基本组成部分的 P-N 结在现代电子和光电子器件中仍未能广泛应用。2014 年,Deng 课题组^[10]报道了一种基于 p 型黑磷/n 型单层 MoS_2 的门极可调 P-N 二极管,在照明时,这些超薄 P-N 二极管在 633nm 波长处显示出 418mA/W 的最大光电探测响应度,并且具有 0.3% 的外部量子效率的光伏能量转化,这一工作在宽带光电探测和太阳能收集方面展现出了巨大的前景。

2 MoS_2 基复合结构在半导体器件中的应用

2.1 双极型晶体管

双极型晶体管由两个 PN 结构成,具有很好的电流放大效应,即在共发射极电路中,微小的基极电流变化可以控制很大的集电极电流变化。2017 年,Lin 等^[11]报道了利用单层的侧面 WSe_2 - MoS_2 结作为导电 p-n 沟道的准异质结双极型晶体管的实验结果,其制造的横向 n-p-n 和 p-n-p 异质结双极晶体管表现出良好的输出特性和电流增益,其中电流增益是其原型二维准异质结双极晶体管的 3 倍,并且他们还观察到电气特性中的负微分电阻,负微分电阻是由于在施加高偏压时形成量子阱而出现的共振隧穿现象引起的,这一研究结果为高频率、高速度、高密度和柔性电子学的二维材料打开了大门。

2018 年, Lee 课题组^[12]报道了一种新型的 p-n-p 双异质结,它是由二维材料(黑磷和 MoS_2)的垂直叠加制成的,采用干转移技术使黑磷和 MoS_2 之间形成高质量的 p-n 异质结,并可通过垂直堆放黑磷/ MoS_2 /黑磷结构形成 p-n-p 双异质结。双异质结允许人们通过控制输入电流来调节输出电流,为制造二维材料的高级异质结纳米(光电)电子器件提供了指导意义。

2.2 场效应管(FET)

在现代微电子科技中,FET 扮演着举足轻重的角色,是一种利用控制输入回路的电场效应来控制输出回路电流的半导体器件,是大规模集成电路的重要元件,不仅可以作为集成电路中最基本的开关电路,还可以级联组成反相器、放大器等功能电路以及传感器、存储器等微电子器件^[13]。由于石墨烯优异的电子性质,使基于石墨烯制备的场效应管在近年来得到人们的普遍关注,但其零带隙性质限制了其场效应管的开关特性。单层 MoS_2 具有 1.8eV 左右的带隙能,是替换石墨烯制备低功率电子器件的

理想半导体材料。

Khan 等^[14]在 2017 年使用源电极和漏电极的离子凝胶对单层和多层 MoS_2 场效应管电特性的自偏置效应进行了研究,发现原始器件的线性输出特性变为非线性,开关比下降了 3 个数量级,使 FET 出现了类似于二极管的行为。这项研究通过在金属 MoS_2 界面处有效注入电子,这些自偏置二极管可以在高频光电子器件和谷底电子器件的开发中起到关键作用。

Lee 等^[3]首次报道了通过范德华力用 NiO_x 肖特基电极与 MoS_2 结合制备出 MoS_2 基金属半导体场效应晶体管(MESFET), NiO_x 肖特基器件的最大迁移率或载流子输运行为几乎不受界面陷阱干扰。10 层厚度的 MoS_2 金属半导体场效应晶体管显示出了 $500\sim 1200\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 的高迁移率,且在 -1V 和 -2V 之间的低阈值电压没有明显迟滞现象。此外, MoS_2 基金属半导体场效应晶体管具有 2ms 高速转换开关和 5000A/W 高灵敏度,支持了其高迁移率。

2.3 大型半导体器件

2015 年,Su 等^[2]报道了通过化学气相沉积法在芯片特定位置上可控制备 SnS_2 薄晶阵列的新方法,并证实 SnS_2 薄晶阵列可应用于快速光探测器,光电流响应时间为 $5\mu\text{s}$,开辟了大量制备层状二维半导体器件的新方法,在纳米集成电子或光子系统中有重要应用。

2017 年 4 月,Stefan 等^[15]制作出了全球首个基于二维材料的微处理器。该微处理器芯片集成有 115 个以 MoS_2 为沟道材料、 Ti/Au 作栅极、 Al_2O_3 为栅氧化层的晶体管,其表面积为 0.6mm^2 。这种以半导体 MoS_2 作为沟道材料的晶体管,将进一步应用于更大型的处理芯片,为以后电子计算机等电子设备的发展奠定了基础。

3 结语与展望

近年来,随着对 MoS_2 复合结构研究的深入,人们发现其是一类非常具有潜力的新型材料,并且 MoS_2 因其优异的性能,在很多领域将具有更广泛的应用前景。在今后的研究中,可尝试将其与多种材料复合,发挥其在电性能方面的优势,使其在半导体器件领域得到更广泛的应用,相信 MoS_2 复合结构将很好地应用于下一代电子设备中。

参考文献

[1] Yi F, Ren M, Reed J, et al. Optomechanical enhancement of

- doubly resonant 2D optical nonlinearity[J]. Nano Lett, 2016, 16(3):1631-1636.
- [2] Su G, Hadjiev V, Loya P, et al. Chemical vapor deposition of thin crystals of layered semiconductor SnS₂ for fast photodetection application[J]. Nano Lett, 2015, 15(1):506-513.
- [3] Lee H, Baik S, Lee K, et al. Metal semiconductor field-effect transistor with MoS₂/Conducting NiO_x van der Waals Schottky interface for intrinsic high mobility and photoswitching speed[J]. ACS Nano, 2015, 9(8):8312-8320.
- [4] 袁文明. 新颖半导体二硫化钼[J]. 半导体材料, 2013, 38(3):212-215.
- [5] Chhowalla M, Shin H, Eda G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. Nat Chem, 2013, 5(4):263-275.
- [6] Ye L, Xu H, Zhang D, et al. Synthesis of bilayer MoS₂ nanosheets by a facile hydrothermal method and their methyl orange adsorption capacity[J]. Mater Res Bull, 2014, 55(7):221-228.
- [7] Liu K, Zhang W, Lee Y, et al. Growth of large-area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates[J]. Nano Lett, 2012, 12(3):1538-1544.
- [8] Jin H, Hamza Z, Hyun K, et al. Photocurrent switching of monolayer MoS₂ using a metal-insulator transition[J]. Nano Lett, 2017, 17(2):673-678.
- [9] Foad G, Shams M. Sequential solvent exchange method for controlled exfoliation of MoS₂ suitable for phototransistor fabrication[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(45):31179-31191.
- [10] Deng Y, Luo Z, Conrad N, et al. Black Phosphorus-monolayer MoS₂ van der Waals heterojunction p-n diode[J]. ACS Nano, 2014, 8(8):8292-8299.
- [11] Lin C, Zhu X, Tsai S, et al. Atomic-monolayer two-dimensional lateral quasi-heterojunction bipolar transistors with resonant tunneling phenomenon[J]. ACS Nano, 2017, 11(11):11015-11023.
- [12] Lee G, Pearton S, Ren F, et al. Two-dimensionally layered p-black phosphorus/n-MoS₂/p-black phosphorus heterojunctions[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(12):10347-10352.
- [13] Zeng Z, Yin Z, Huang X, et al. Single-layer semiconducting nanosheets: high-yield preparation and device fabrication[J]. Angew Chem Inter Ed, 2011, 50(47):11093-11097.
- [14] Khan M, Rath S, Park J, et al. Junctionless diode enabled by self-bias effect of ion gel in single-layer MoS₂ device[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(32):26983-26989.
- [15] Stefan W, Dmitry K P, Ole B, et al. A microprocessor based on a two-dimensional semiconductor[J]. Nat Commun, 2017, 8:14948-14948.

收稿日期:2018-06-01

修稿日期:2018-07-12

化学所在基于 cell-SELEX 技术的生物标志物发现方面取得系列进展

在国家自然科学基金委、科技部和中国科学院的支持下,中科院化学所活体分析化学国家重点实验室上官隼华课题组研究人员长期致力于生物标志物和分子探针的研究。近年来,他们利用 Cell-SELEX 技术获得了系列识别特定肿瘤细胞的核酸适配体分子探针,研究了核酸适配体识别机理,建立了新的生物标志物检测方法,发展了基于 SILAC 的定量蛋白质组学技术的核酸适配体蛋白靶标的鉴定方法,为基于 Cell-SELEX 技术的生物标志物发现奠定了基础。

神经突的生长是神经发育的关键,识别神经突的分子探针对于评估神经生长发育、药物的神经毒性和促神经再生作用等是必不可少的。为了获得神经突探针,王林林博士生和邴涛副研究员等建立了神经突-SELEX 方法,并筛选获得了一个结合神经突的 DNA 核酸适配体 yly12,鉴定 yly12 的分子靶标为神经细胞粘附分子 L1(L1CAM),以 yly12 为分子探针发现 L1CAM 在多种肿瘤细胞中高表达。他们成功将 yly12 应用于活细胞之间三维神经突网络的成像和正常脑组织切片上的神经纤维染色;并发现 yly12 对

细胞间神经突的生长具有一定抑制作用。yly12 可作为神经突的分子探针用于神经科学研究。目前正在进行 L1CAM 表达与肿瘤的相关性研究。

蛋白的二聚化是生物体内一种重要的生理现象,蛋白的二聚体往往是蛋白质发挥生物学功能的重要形式。但是由于难以获得完整、稳定的蛋白二聚体用于制备分子探针,到目前为止,没有单一分子探针可以用于细胞或组织上蛋白二聚体的原位检测,严重制约了蛋白二聚体的功能研究。

邴涛副研究员和沈璐瑶博士生等利用 cell-SELEX 技术,首次筛选获得了特异性识别碱性磷酸酶异源二聚体、而不识别单体的核酸适配体 BG2。利用该核酸适配体,发现碱性磷酸酶异源二聚体在数种肿瘤细胞上高表达;用核酸适配体成功实现了碱性磷酸酶异源二聚体的分离纯化以及荷瘤小鼠中高表达碱性磷酸酶异源二聚体的肿瘤的原位成像。碱性磷酸酶的同工酶广泛分布在生物体内,但是碱性磷酸酶异源二聚体在组织和细胞中的分布和功能尚未知,核酸适配体 BG2 可为揭开碱性磷酸酶异源二聚体的奥秘以及肿瘤检测提供重要分子工具。(新型)