

六角星形 MoSe<sub>2</sub> 双层纳米片的制备及其光致发光性能

黄静雯 罗利琼 金波 楚士晋 彭汝芳

Synthesis and photoluminescence property of hexangular star MoSe<sub>2</sub> bilayer

Huang Jing-Wen Luo Li-Qiong Jin Bo Chu Shi-Jin Peng Ru-Fang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 137801 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.137801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.137801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I13>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

小粒径同质/异质壳层结构 NaGdF<sub>4</sub>:3%Nd<sup>3+</sup> 纳米颗粒的近红外发光特性

Near-infrared luminescence properties of small-sized homogeneous/heterogeneous core/shell structured NaGdF<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> nanoparticles

物理学报.2017, 66(10): 107801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.107801>

CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> 红色荧光粉的常压氮化制备及发光性能

CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> red phosphors synthesized by atmospheric nitrogen and their luminescence properties

物理学报.2016, 65(20): 207801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.207801>

SrZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Sn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 荧光粉的发光性质及其能量传递机理

Photoluminescence properties and energy transfer of SrZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Sn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> phosphor

物理学报.2015, 64(24): 247801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247801>

氮对金刚石缺陷发光的影响

Effect of nitrogen on the defect luminescence in diamond

物理学报.2015, 64(24): 247802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247802>

ZnO 纳米花的制备及其性能

Preparation and characteristics of ZnO nanoflowers

物理学报.2015, 64(20): 207802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207802>

# 六角星形MoSe<sub>2</sub>双层纳米片的制备及其光致发光性能\*

黄静雯<sup>1)2)</sup> 罗利琼<sup>1)2)</sup> 金波<sup>1)2)</sup> 楚士晋<sup>1)2)</sup> 彭汝芳<sup>1)2)†</sup>

1)(西南科技大学, 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 绵阳 621010)

2)(西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

(2017年3月9日收到; 2017年5月8日收到修改稿)

采用化学气相沉积法, 以三氧化钼作为钼源, 硒粉作为硒源, 在H<sub>2</sub>/Ar气氛下生长出硒化钼纳米片. 扫描电镜、X射线衍射表征结果表明, MoSe<sub>2</sub>产物呈六角星状, 横向尺寸约10 μm, 具有很好的晶体质量和结构. 拉曼光谱表征其结构, 确定其为双层纳米片. 研究表明, 高温反应时间对双层纳米片的生长具有重要的影响. 通过对双层纳米片的生长机理的探究, 推测其经历了3个生长过程: 在高温下, Mo源和Se源被气化成气态分子并发生硒化反应形成晶核; 晶核呈三角形外延生长; 当反应时间持续增加, 在空间位阻效应的影响下, 晶体以中心原子岛为核, 外延耦合生长出第二层三角形, 最终形成六角星状双层纳米片. 光致发光光谱结果表明, 六角星状MoSe<sub>2</sub>双层纳米片在1.53 eV处具有直接带隙和1.78 eV处具有间接带隙, 其较宽范围的激发光谱响应预测其在光电探测器件领域具有潜在的应用前景.

**关键词:** 六角星状MoSe<sub>2</sub>, 化学气相沉积法, 光致发光, 空间位阻效应

**PACS:** 78.55.-m, 81.07.-b, 81.15.Gh, 81.10.-h

**DOI:** 10.7498/aps.66.137801

## 1 引言

近年来, 过渡金属硫族化合物(TMDs)由于其具有与石墨烯类似的二维无限平面结构, 并且具有较小的禁带宽度(1.1—1.9 eV), 弥补了石墨烯由于缺乏直接带隙不能单独应用于电子器件的缺陷, 从而得到广泛的研究<sup>[1]</sup>. TMDs由于具有优良的光电性能、高电子迁移率、杰出的催化活性等特性, 被广泛用于光电晶体管、场效应晶体管、析氢反应电催化剂等领域<sup>[2-4]</sup>. TMDs可用分子式MX<sub>2</sub>来表示, M代表Mo, W等元素, X代表S, Se, Te等元素. TMDs层状材料具有X-M-X形式的“三明治夹心”结构, 上下层是硫族原子形成的平面, 中间夹着的是过渡金属原子形成的平面. 层内原子间以共价键结合, 而层与层之间多是通过范德瓦耳斯力结合<sup>[5]</sup>. 据研究, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>等纳米硫化物具有很

好的光学性能, 而纳米硒化物如MoSe<sub>2</sub>由于具有与MoS<sub>2</sub>类似的二维结构, 在光致发光、超导性、光催化等领域也有着重要的应用<sup>[6-9]</sup>.

目前制备MoSe<sub>2</sub>纳米片的方法有机械剥离法、脉冲激光沉积法(PLD)、水热法和化学气相沉积法(CVD)等. Larentis等<sup>[10]</sup>首先在n型硅(100)面上生长MoSe<sub>2</sub>, 再通过微机械剥离法得到MoSe<sub>2</sub>薄层. 该方法得到的MoSe<sub>2</sub>薄层面积大小不一, 厚度不均匀, 重复性不好. Ullan等<sup>[11]</sup>采用脉冲PLD法, 先在SiO<sub>2</sub>/Si和蓝宝石衬底上沉积一层MoO<sub>3</sub>薄层, 再对其进行硒化, 最后获得单层MoSe<sub>2</sub>薄膜. 该方法得到的MoSe<sub>2</sub>薄膜质量很好, 结晶度高. 但该方法也存在对高功率激光器和靶材的要求很高、操作难度较大、成本较高等缺陷. Tang等<sup>[12]</sup>以Se粉为Se源, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O作Mo源, 并加入NaBH<sub>4</sub>作还原剂, 通过水热反应48 h获得由单片MoSe<sub>2</sub>组成的纳米球状结构. 水热法操作简单、污

\* 国家自然科学基金(批准号: 51327804)和西南科技大学团队基金项目(批准号: 14tdfk05)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: rfpeng2006@163.com

染小, 但反应时间较长, 所得产物厚度难以控制, 纳米片结晶质量不佳.

CVD法是通过高温使反应物在密闭的气室气化, 气态原子发生化学反应, 反应物沉积在衬底上. 该方法由于其简单快速, 无污染并且所得产物晶体质量好, 是当前制备MoSe<sub>2</sub>等二维材料的主要方法<sup>[13]</sup>. Wang等<sup>[14]</sup>以MoO<sub>3</sub>和Se粉为原料, Ar与H<sub>2</sub>混合气体为携载气的CVD法, 制备了大面积MoSe<sub>2</sub>纳米单层, 对产物表征, 发现单个三角形横向尺寸约100 μm, 厚度0.8 nm, 具有很好的结晶度. 并采用电子束蒸发技术在薄膜表面刻蚀金电极, 电学特性曲线表明, 其导电类型为n型导电机制, 计算出其电子迁移率约为50 cm<sup>2</sup>/V·s.

Shaw等<sup>[15]</sup>以类似的CVD法, 通过改变氢气气流大小、反应温度, 在SiO<sub>2</sub>/Si基底上生长了单层、多层的MoSe<sub>2</sub>薄膜, 研究表明, 其生长模式呈显著的三角形堆叠层状生长. 光致发光谱观察到单层MoSe<sub>2</sub>薄膜在1.55 eV处具有较强的发光峰, 而双层MoSe<sub>2</sub>薄膜的发光峰则很弱.

Chang等<sup>[16]</sup>用同样的CVD法, 在800 °C下, 在蓝宝石衬底上制备了形貌均匀的三角状MoSe<sub>2</sub>单层, 横向尺寸约5 μm, 厚度约为0.7 nm. 把生长在蓝宝石衬底上的MoSe<sub>2</sub>单层转移到SiO<sub>2</sub>/Si衬底上制成光电晶体管, 其具有非常小的光响应时间(<25 ms), 比同等条件下制备的MoS<sub>2</sub>光电晶体管的光响应时间(30 ms)小.

本文在以往CVD法制备MoSe<sub>2</sub>纳米材料的基础上<sup>[17]</sup>, 进一步改变工艺条件, 获得了三角形状MoSe<sub>2</sub>单层薄膜和六角星状MoSe<sub>2</sub>双层薄膜. 对于六角星状这种晶体对称性极高的结构, 探究了其生长机理, 并研究了其光致发光性能. 目前关于该种层间耦合生长结构的报道, 大多是针对MoS<sub>2</sub>开展的, 而对MoSe<sub>2</sub>双分子层六角星状的研究未见报道. 因此, 本文探究该种结构的生长机理和光学性能具有重要意义和研究价值.

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

Se粉, 99.99%; MoO<sub>3</sub>粉, 99.9%, 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)颗粒(阿拉丁化学试剂公司); MoSe<sub>2</sub>粉, 99.99%(成都中建材光电材料有限公司); 氢氧化钾, 丙酮, 异丙醇, 苯甲醚, 无水乙醇, 分析纯(成都科龙化工试剂公司).

材料制备采用三温区真空管式电子炉(天津, 中环); 形貌表征采用Ultra-55型场发射电子显微镜(德国, 蔡司), 并利用配备在场发射电镜上的X射线能谱仪(EDS)对材料元素组成进行能谱分析; 晶体结构采用X Pert pro型X射线衍射仪(XRD)(荷兰, 帕纳科)和Libra 200 PE型透射电子显微镜(TEM)(德国, 蔡司)进行表征. 光学性能探究采用InVia拉曼光谱仪(英国, 雷尼绍), 激光光源为514.5 nm He-Cd. 光致发光测试利用InVia光致发光谱系统(激光光源: 325 nm, 英国, 雷尼绍)进行测定.

### 2.2 材料制备

#### 2.2.1 衬底的清洗

衬底的洁净度对MoSe<sub>2</sub>和衬底表面的晶格匹配度有较大影响, 因此衬底的清洗对于获得高质量和特定形貌的产物至关重要. 具体清洗流程如下: 先将300 nm厚的SiO<sub>2</sub>/Si衬底置于丙酮溶液中超声10 min (2次), 后用去离子水清洗, 再把衬底置于异丙醇溶液中超声清洗10 min (2次), 最后将衬底置于无水乙醇中超声20 min, 反复用去离子水清洗后放入真空干燥炉内烘焙60 min.

#### 2.2.2 制备方法

采用三温区真空管式电子炉制备MoSe<sub>2</sub>纳米片. MoO<sub>3</sub> (0.05 g)作为Mo源, Se粉(0.10 g)作为Se源. 如图1所示: 把装有Se粉和MoO<sub>3</sub>粉的石英舟分别置于石英管的I, II温区; 将SiO<sub>2</sub>/Si衬底倒扣于MoO<sub>3</sub>石英舟上方, 管式炉封装好后抽取真空至5 × 10<sup>0</sup> Pa. 第I温区从室温加热至540 °C, 升温速率为14 °C/min; 第II温区从室温加热至840 °C, 升温速率为22 °C/min. I, II温区保持温度15—20 min后, 关闭加热源, 自然冷却至室温. 整个加热过程中H<sub>2</sub>/Ar体积比为1:4.

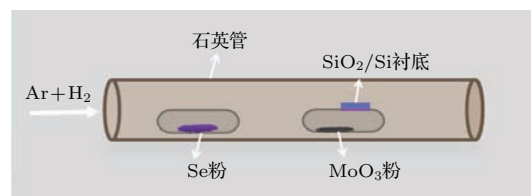


图1 (网刊彩色) CVD法制备MoSe<sub>2</sub>纳米片实验装置示意图

Fig. 1. (color online) Schematic illustration for the experimental set-up of the CVD method growth MoSe<sub>2</sub> nanosheets.

### 2.2.3 TEM 样品制备

实验采用 PMMA 辅助薄膜转移法<sup>[18]</sup> 制备 TEM 样品. 首先将配置好的 PMMA 溶液滴涂在生长有六角星状的 MoSe<sub>2</sub> 纳米片的 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上, 将其置于悬胶机上以 1500 r/min 旋转 1 min. 然后置于 60 °C 真空干燥箱中烘焙 2 h, 待 PMMA 薄膜烘干后将 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底放置在 3 M KOH 溶液中, 静置 24 h. 衬底的 SiO<sub>2</sub> 层被 KOH 刻蚀掉后, 目标 MoSe<sub>2</sub> 会随着 PMMA 薄层与衬底分离漂浮于溶液表面. 用 TEM 栅网捞起漂浮的薄膜, 用去离子水清洗后, 再用丙酮溶液除去 TEM 栅网上的 PMMA. 最后将带有 MoSe<sub>2</sub> 纳米片样品的 TEM 栅网放置于红外灯下烘干待用.

## 3 结果与讨论

实验获得的 MoSe<sub>2</sub> 薄膜通过扫描电子显微镜 (SEM), 对其形貌进行表征. EDS 能谱, XRD, 拉曼光谱 (Raman) 确定其结构, 透射电子显微镜 (TEM) 探究其晶体结构, 并通过光致发发光谱仪 (PL) 探究了其光致发发性能.

图 2 (a) 和图 2 (b) 是同一样品在不同放大倍率下拍摄的 SEM 图片, 从图中可以观察到, MoSe<sub>2</sub> 呈

一个个独立的三角形, 横向尺寸约 8  $\mu\text{m}$ , 结晶质量良好. 该种形貌是通过控制反应温度为 840 °C, 反应时间 15 min, H<sub>2</sub>/Ar 流量比为 1 : 4 时获得的. 当其他条件不变时, 增加反应时间至 20 min, 获得了六角星状 MoSe<sub>2</sub> 双层纳米结构, 如图 2 (c) 和图 2 (d) 所示. 根据 SEM 图, 推测该种形貌是由两个三角形 MoSe<sub>2</sub> 单层纳米片耦合堆叠生长而成, 且两个三角形单层之间的扭曲角  $\theta = 60^\circ$ . 六角星状的 MoSe<sub>2</sub> 纳米片横向尺寸约为 10  $\mu\text{m}$ , 具有很好的对称性和晶体质量.

为了观察每一层 MoSe<sub>2</sub> 薄膜的拉曼散射峰, 测量时选取了图 3 (a) 中中心位置和 2 个尖端位置进行扫描, 结果如图 3 (c) 所示. 边缘位点 1 和位点 2 的主要散射峰都出现在 239.7  $\text{cm}^{-1}$  和 286.9  $\text{cm}^{-1}$  处, 分别对应 MoSe<sub>2</sub> 的 A<sub>1g</sub> 和 E<sub>2g</sub> 振动模式, 而中心位置的 A<sub>1g</sub> 和 E<sub>2g</sub> 振动模式的散射峰分别出现在 241.5  $\text{cm}^{-1}$  和 285.1  $\text{cm}^{-1}$  位置处, 且中心位置的拉曼峰强度高于边缘位置. 根据早期对不同层数的 MoSe<sub>2</sub> 拉曼光谱的研究报道, 两个边缘位置对应的薄膜材料均为单层结构, 而中心位置是双层结构, 因此实验所得的六角星状 MoSe<sub>2</sub> 确定为双层三角形堆叠的纳米结构<sup>[15,19]</sup>.

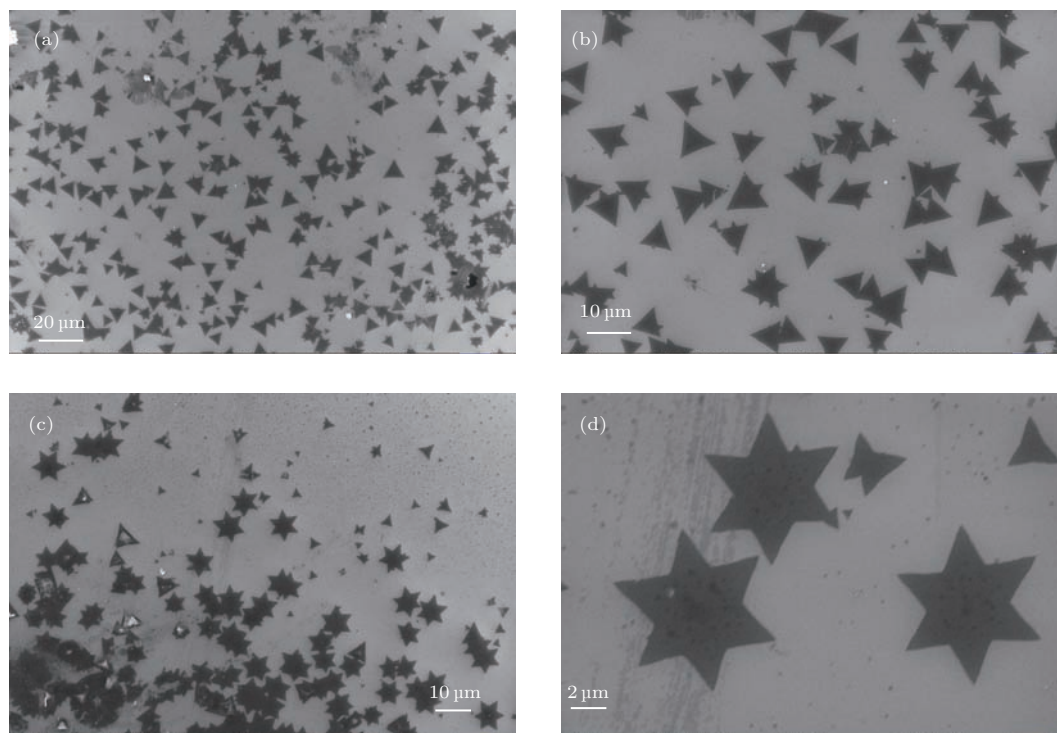


图 2 不同形貌 MoSe<sub>2</sub> 扫描电镜图

Fig. 2. The SEM images of the different morphology of MoSe<sub>2</sub>.



我们对单个六角星双层 MoSe<sub>2</sub> 薄膜进行了能谱扫描, 其结果如图 3(b) 所示. 由于 MoSe<sub>2</sub> 薄膜很薄, 电子打到 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上, 因此出现了较强的 Si, O 峰, C 为仪器自身所产生的峰. 图 3(b) 中插图 Mo 和 Se 元素的原子比(1 : 2.1), 与 Mo 和 Se 元素的 1:2 的化学计量比相近, 也表明该种产物为 MoSe<sub>2</sub>. 采用 XRD 对生长在 SiO<sub>2</sub>/Si 表面的 MoSe<sub>2</sub> 进行表征, 以确认样品的晶体结构. 为对比其表征结果, 对 MoSe<sub>2</sub> 粉末进行 XRD 测量, 对比结果如图 3(d) 所示. 两者的主要衍射峰有较好的对应关系, 但是双层结构的 MoSe<sub>2</sub> 的衍射峰(103) 出现了左移, 并且出现了两个较弱的衍射峰(106),

(108). 六角星结构的 MoSe<sub>2</sub> 的衍射峰峰型较尖锐, MoSe<sub>2</sub> 粉末的衍射峰峰型较宽. 我们推测这是由于 CVD 法生长的 MoSe<sub>2</sub> 薄膜厚度从体材料减小为纳米级, 其 XRD 衍射峰信号比体相的 MoSe<sub>2</sub> 更低, 因此衍射峰比较尖锐, 强度较弱<sup>[4]</sup>. 图中 MoSe<sub>2</sub> 的主要衍射峰可以从六方相的 MoSe<sub>2</sub>(*D*<sub>6h</sub><sup>4</sup>*P*6<sub>3</sub>/*mmc* 空间点群) 上索引到. 与早期研究 MoSe<sub>2</sub> 粉末的 XRD 衍射峰相一致<sup>[20,21]</sup>. 因测试时 MoSe<sub>2</sub> 片结构是生长在硅衬底上的, 所以衍射图谱中有 Si 的峰  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle -110 \rangle$ ,  $\langle 132 \rangle$ , 但没有发现其他的衍射峰, 说明 MoSe<sub>2</sub> 纳米片纯度很高, 结晶度较好.

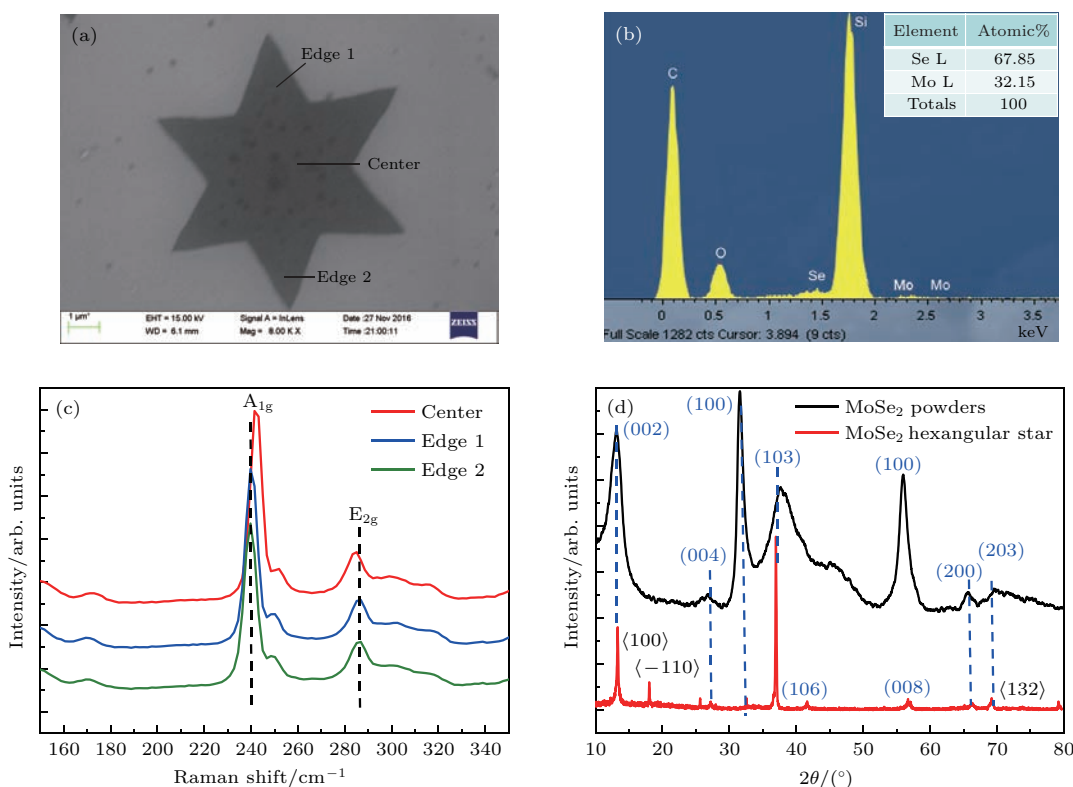


图 3 (网刊彩色) 六角星状 MoSe<sub>2</sub> 的结构表征 (a) 单个六角星状 MoSe<sub>2</sub> 双分子层 SEM 图; (b) 图 3(a) 的 EDS 能谱图; (c) 从图 3(a) 中的中心和边缘位置采集的 Raman 光谱图; (d) MoSe<sub>2</sub> 粉末和硅片表面生长的 MoSe<sub>2</sub> 的 XRD 对比图

Fig. 3. (color online) Construction characterization of the hexangular star MoSe<sub>2</sub> monolayer: (a) The SEM image of single hexangular Star MoSe<sub>2</sub> bilayer; (b) the EDS spectrum acquired from Fig. 3(a); (c) Raman spectrum at center area (red line), edge 1 (blue line) and edge 2 (green line) area of the hexangular star MoSe<sub>2</sub> bilayer; (d) XRD spectrum of the MoSe<sub>2</sub> powders and MoSe<sub>2</sub> sample growth on the SiO<sub>2</sub>/Si substrate.

为进一步研究六角星状的 MoSe<sub>2</sub> 纳米片的晶体结构和晶体质量, 采用 TEM 对其进行表征, 结果如图 4 所示. 图 4(a) 是将 MoSe<sub>2</sub> 从衬底转移到 TEM 栅网上获得的 TEM 明场像. 选区电子衍射图案 (SAED) 如图 4(b) 所示, 从图中可以看到一套清晰的、高对称性的六方相衍射图案, 表明了生

长的 MoSe<sub>2</sub> 纳米片是六方相的晶体结构, 并且具有很好的晶体质量<sup>[16]</sup>. 图 4(c) 显示的是样品的高分辨扫描电镜 (HRTEM) 图像, 从图中可见许多明显的、相互平行的晶格条纹. 利用 DigitalMicrograph 分析软件测得图中两相邻晶面间距为 0.285 nm, 对应的生长方向为 [100] 晶面方向, 与早期的研究结

果一致<sup>[17]</sup>. 为了更清晰地观察MoSe<sub>2</sub>纳米片的原子排布,我们对图4(c)中黑色方框区域的HRTEM图像进行了一个简单的滤波处理,选择了3对衍射图案,经傅里叶变换和反傅里叶变换后获得了如图4(d)所示的结果.图中清晰可见大量晶面方向为(100)的晶格条纹,Mo和Se原子排布如图中绿色和黑色原点组成的六元环所示.

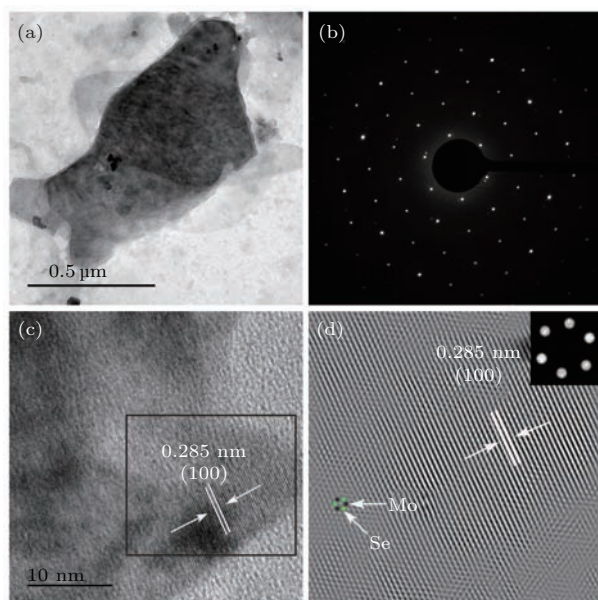


图4 MoSe<sub>2</sub>样品的TEM表征 (a)转移到TEM栅网的MoSe<sub>2</sub>纳米片TEM图;(b)MoSe<sub>2</sub>样品SAED图案;(c)MoSe<sub>2</sub>纳米片HRTEM图;(d)对图4(c)中黑色方框区域进行滤波处理后的晶格条纹图,内插图滤波选择的3对衍射斑点

Fig. 4. TEM characterization of the as-grown MoSe<sub>2</sub> sample: (a) TEM image of MoSe<sub>2</sub> nanosheets transferred to a TEM grid; (b) the SAED pattern of MoSe<sub>2</sub>; (c) the high resolution TEM image of the MoSe<sub>2</sub> nanosheet; (d) a simple filtering process to the black rectangle lines in Fig. 3(c), inset is 3 pair diffraction spots chose for the filtering process.

根据量子效应,随着体相MoSe<sub>2</sub>厚度逐渐减小变为单层或少层,其禁带宽度将从一个间接带隙变为直接带隙<sup>[22]</sup>.图5(a)是单个六角星双层MoSe<sub>2</sub>薄膜在室温时的PL光谱,其PL图谱中包含两个主要的激发峰.我们用Origin 9.0数据分析软件对其进行分峰拟合处理,分别在696.9 nm和810.2 nm处获得了两个独立激发峰(绿色和红色曲线),根据光量子公式计算出其分别对应的的禁带宽度为1.78 eV (696.9 nm,间接带隙)和1.53 eV (810.2 nm,直接带隙).根据文献报道,双层结构的MoSe<sub>2</sub> PL光谱出现分裂,具有直接带隙和间接带隙,是由于双层MoSe<sub>2</sub>分子的自旋-轨道耦合相互作用<sup>[23]</sup>,同

时对单层的MoSe<sub>2</sub>(图3(a) point 1位置)的PL光谱进行测量,结果如图5(b)蓝色曲线所示.发现其在1.55 eV (800.7 nm)处有很强的激发峰,对应于布里渊区的K-谷激子跃迁<sup>[24]</sup>.相比于单层结构的MoSe<sub>2</sub>,双层结构的MoSe<sub>2</sub>在1.53 eV (810.2 nm)处的光致发光强度减弱(图5(b)红色曲线)且出现了较小的红移.双层MoSe<sub>2</sub>的直接带隙由于其层数增加,量子效应减弱,光致发光光谱强度变弱.并且直接带隙的导带极大值和价带极小值是由于过渡金属原子Mo的3d轨道很强的定域性决定的.材料层数的增加造成了其激发峰的红移,直接带隙变窄<sup>[25]</sup>.光致发光的测量结果与早期文献报道一致<sup>[15,19]</sup>.双层结构的MoSe<sub>2</sub>同时具有直接带隙和间接带隙,光致发光光谱响应范围较宽,在光电探测器件方面有潜在的应用.

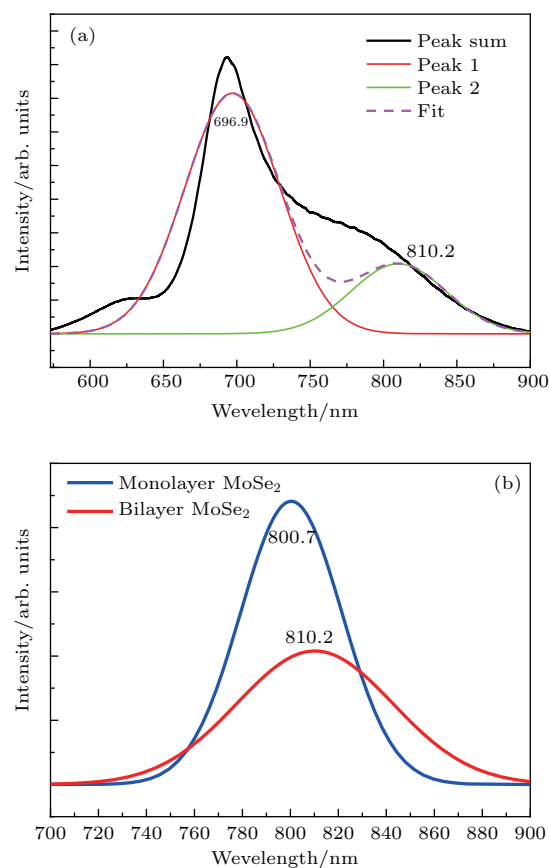


图5 (网刊彩色) MoSe<sub>2</sub>的光致发光光谱

Fig. 5. (color online) PL spectra of the hexagonal star MoSe<sub>2</sub> bilayer.

目前对于这种双层结构的MoSe<sub>2</sub>的报道并不多,其生长机理不太清楚.根据Liu等<sup>[23]</sup>对于MoS<sub>2</sub>双层分子层间耦合演化的研究和Liu等<sup>[26]</sup>对MoS<sub>2</sub>原子层生长的研究等工作,结合实验观察的现象进一步对六角星状的MoSe<sub>2</sub>的生长机理进

行研究, 推测其生长机理可能包含3个过程: 硒化成核, 外延生长, 层间耦合生长. 如图5所示, 首先在高温下,  $\text{MoO}_3$  和Se粉被气化成气态分子相遇, 在 $\text{H}_2$ 氛围下, 发生硒化反应形成晶核; 根据热力学稳定几何学理论, 晶核将呈三角形外延生长; 随着反应时间的增加, 硒化反应进一步进行, 在空间位阻效应的影响下, 晶体以中心原子岛为核, 在第一层三角形单层 $\text{MoSe}_2$ 表面外延耦合生长出第二层三角形, 最终形成六角星状双层纳米片.

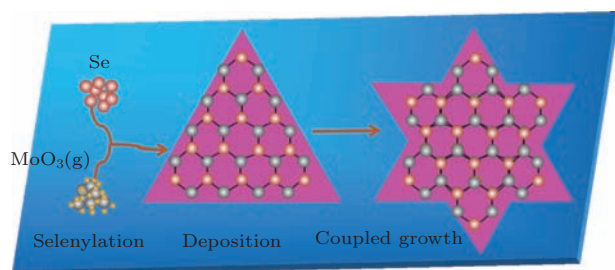


图6 (网刊彩色) 六角星形 $\text{MoSe}_2$ 双分子层3步生长机理图

Fig. 6. (color online) The three-step growth process schematic illustration of the hexagonal star  $\text{MoSe}_2$  bilayer.

## 4 结 论

实验采用简单的CVD法, 在 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上生长出来高质量的六角星状双层 $\text{MoSe}_2$ , 双层 $\text{MoSe}_2$ 横向尺寸约 $8\ \mu\text{m}$ , 两层三角形之间的扭曲角度为 $60^\circ$ , 形貌均匀. XRD获得的衍射峰与标准PDF卡对应, 说明生长的 $\text{MoSe}_2$ 是六方相晶体, 结晶度好. Raman光谱表明, 这种六角星状 $\text{MoSe}_2$ 是双层结构, PL光谱表明双层结构的 $\text{MoSe}_2$ 同时具有直接带隙和间接带隙, 其禁带宽度分别为 $1.55\ \text{eV}$ 和 $1.78\ \text{eV}$ . 根据 $\text{MoS}_2$ 双分子层的理论研究和实验结果, 本文推测了双层六角星状 $\text{MoSe}_2$ 的形成可能经过三个过程: 硒化成核, 外延生长, 层间耦合生长.

## 参考文献

- [1] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [2] Lin J, Zhong J Q, Zhong S, Li H, Zhang H, Chen W 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 063109
- [3] Najmaei S, Liu Z, Zhou W, Zou X L, Shi G, Lei S D, Yakobson B I, Idrobo J C, Ajayan P M, Lou J 2013 *Nat. Mater.* **12** 754
- [4] Zhan Y J, Liu Z, Najmaei S, Ajayan P M, Lou J 2012 *Small* **8** 966
- [5] Ji Q Q, Zhang Y, Zhang Y F, Liu Z F 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2587
- [6] Dong Y F, He D W, Wang Y S, Xu H T, Gong Z 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 128101 (in Chinese) [董艳芳, 何大伟, 王永生, 徐海涛, 巩哲 2016 物理学报 **65** 128101]
- [7] Wang B B, Zhu K, Wang Q 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 038102 (in Chinese) [王必本, 朱恪, 王强 2016 物理学报 **65** 038102]
- [8] Roy A, Movva H C P, Satpati B, Kim K, Dey R, Rai A, Pramanik T, Guchhait S, Tutuc E, Banerjee S K 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 7396
- [9] Tang H, Dou K P, Kaun C C, Kuang Q, Yang S H 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 360
- [10] Larentis S, Fallahzad B, Tutuc E 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 223104
- [11] Ullah F, Nguyen T K, Le C T, Kim Y S 2016 *CrystEngComm* **18** 6992
- [12] Tang H, Huang H, Wang X S, Wu K Q, Tang G G, Li C S 2016 *Appl. Surf. Sci.* **379** 296
- [13] Chen Z X, Liu H Q, Chen X C, Chu G, Chu S, Zhang H 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 20267
- [14] Wang X L, Gong Y J, Shi G, Chow W L, Keyshar K, Ye G L, Vajtai R, Lou J, Liu Z, Ringe E B, Tay B K, Ajayan P M 2014 *ACS Nano* **8** 5125
- [15] Shaw J C, Zhou H L, Chen Y, Weiss N O, Liu Y, Huang Y, Duan X F 2014 *Nano Res.* **7** 511
- [16] Chang Y H, Zhang W J, Zhu Y H, Han Y, Pu J, Chang J K, Hsu W T, Huang J K, Hsu C L, Chiu M H, Takenobu T S, Li H N, Wu C, Chang W H, Wee A T S, Li L J 2014 *ACS Nano* **8** 8582
- [17] Liu H Q, Chen Z X, Chen X C, Chu S, Huang J W, Peng R F 2016 *J. Mater. Chem.* **4** 9399
- [18] Huang J, Yang L, Liu D, Chen J J, Fu Q, Xiong Y J, Lin F, Xiang B 2015 *Nanoscale* **7** 4193
- [19] Tonndorf P, Schmidt R, Böttger P, Zhang X, Börner J, Liebig A, Albrecht M, Kloc C, Gordan O, Zahn D R T, Michaelis S, Bratschiitsch R 2013 *Opt. Express* **21** 4908
- [20] Coehoorn R, Haas C, Dijkstra J, Flipse C J F, Groot R A D 1987 *Phys. Rev. B* **35** 6195
- [21] Bissessur R, Xu H 2009 *Mat. Chem. Phys.* **117** 335
- [22] Zha L Y, Fang L, Peng X Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 018710 (in Chinese) [张理勇, 方粮, 彭向阳 2015 物理学报 **64** 018710]
- [23] Liu K H, Zhang L M, Cao T, Jin C H, Qiu D N, Zhou Q, Zettl A, Yang P D, Louie S G, Wang F 2014 *Nat. Commun.* **5** 4966
- [24] Tongay S, Zhou J, Ataca C, Lo K, Matthews T S, Li J B, Grossman J C, Wu J Q 2012 *Nano Lett.* **12** 5576
- [25] Mak K F, Lee C G, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 13
- [26] Liu Z, Amani M, Najmaei S, Xu Q, Zou X L, Zhou W, Yu T, Qiu C Y, Birdwell A G, Crowne F J, Vajtai R, Yakobson B I, Xia Z H, Dubey M, Ajayan P M, Lou J 2014 *Nat. Commun.* **5** 5246

# Synthesis and photoluminescence property of hexangular star MoSe<sub>2</sub> bilayer\*

Huang Jing-Wen<sup>1)2)</sup> Luo Li-Qiong<sup>1)2)</sup> Jin Bo<sup>1)2)</sup> Chu Shi-Jin<sup>1)2)</sup> Peng Ru-Fang<sup>1)2)†</sup>

1) (State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

( Received 9 March 2017; revised manuscript received 8 May 2017 )

## Abstract

Transition metal dichalcogenides (TMDs) have received widespread attention because of their excellent performances in the field of optoelectronic, nanoelectronic device and photocatalytic exploration. The structures of TMDs can be expressed by the  $MX_2$ ,  $M = \text{Mo, W}$ ;  $X = \text{S, Se, Te, etc.}$  As a typical TMD, MoSe<sub>2</sub> has a graphene-like two-dimensional periodic structure with perfect physical, photoelectric and catalytic properties. Currently, there are various methods to prepare the nanolevel MoSe<sub>2</sub>, such as the mechanical exfoliation, physical vapor deposition (PVD), hydrothermal method, chemical vapor deposition (CVD), etc, and most studies focused on regular triangular morphologies of the surfaces of different substrates. The new morphology, such as the hexangular star bilayer, has not been systematically investigated. In this study, the hexangular star MoSe<sub>2</sub> nanosheets are successfully synthesized by using a simple CVD method in an atmosphere of mixed H<sub>2</sub>/Ar with a flow rate ratio of 1 : 4. Molybdenum trioxide (MoO<sub>3</sub>) and selenium (Se) powders are chosen to be the Mo and Se source, respectively. Moreover, the structure of the obtained MoSe<sub>2</sub> nanosheet is characterized by Raman, SEM, EDS, XRD and TEM. The results of Raman spectrum and SEM indicate that the hexangular star MoSe<sub>2</sub> possesses a bilayer structure. The TEM characterization reveals that the MoSe<sub>2</sub> is a single crystal with a hexagonal lattice structure and good quality. The heating time at high temperature has a remarkable influence on the MoSe<sub>2</sub> bilayer growth process. The growth process of the hexangular star MoSe<sub>2</sub> bilayer is inferred to experience a three-step process. First, Mo and Se sources are gasified into gaseous molecules and then the Mo molecules are selenized into the MoSe<sub>2</sub> crystal nucleus under high temperature. Next, these crystal nucleus are in a triangular epitaxial growth under the action of carrier gas. As heating time increases, the space steric effect leads to different interlayer separations between the two MoSe<sub>2</sub> layers in various stacking configurations, eventually forming a hexangular star bilayer. The PL result shows that the spectra split into two main emission peaks, i.e., the direct and indirect bandgaps of the hexangular star structure appearing at 1.53 eV (810.2 nm) and 1.78 eV (696.9 nm), respectively. It might be due to the spin-orbit coupling interaction between the double MoSe<sub>2</sub> molecules. The wide spectral range of the MoSe<sub>2</sub> bilayer indicates that it has a potential application in the photoelectric detectors.

**Keywords:** hexangular star MoSe<sub>2</sub>, chemical vapor deposition, photoluminescence, the repulsive steric effects

**PACS:** 78.55.-m, 81.07.-b, 81.15.Gh, 81.10.-h

**DOI:** 10.7498/aps.66.137801

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51327804) and Open Project of State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional, China (Grant No. 14tdfk05).

† Corresponding author. E-mail: [rfpeng2006@163.com](mailto:rfpeng2006@163.com)