

层数变化对堆叠生长的 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 电子结构的影响

王文杰 康智林 宋茜 王鑫 邓加军 丁迅雷 车剑滔

Effect of layer variation on the electronic structure of stacked $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ alloy

Wang Wen-Jie Kang Zhi-Lin Song Qian Wang Xin Deng Jia-Jun Ding Xun-Lei Che Jian-Tao

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 240601 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181494

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181494>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[外电场辅助化学气相沉积方法制备网格状 \$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\$ 纳米线及其特性研究](#)

Growth and characterization of grid-like $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires by electric field assisted chemical vapor deposition method

物理学报.2018, 67(21): 218101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180805>

[金辅助催化方法制备 GaAs 和 GaAs/InGaAs 纳米线结构的形貌表征及生长机理研究](#)

Morphology characterization and growth mechanism of Au-catalyzed GaAs and GaAs/InGaAs nanowires

物理学报.2018, 67(18): 188101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180220>

[室温钠离子电池材料及器件研究进展](#)

Research progress of materials and devices for room-temperature Na-ion batteries

物理学报.2018, 67(12): 120601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180847>

[图形化蓝宝石衬底上有序微米半球形 \$\text{SnO}_2\$ 的生长、结构和光学特性研究](#)

Growth, structural and optical properties of orderly SnO_2 microhemispheres on patterned sapphire substrates

物理学报.2017, 66(3): 038101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.038101>

[不同 Sb 含量 p- \$\text{SnO}_2\$ 薄膜的制备和特性](#)

Fabrications of different Sb content p- SnO_2 thin films

物理学报.2015, 64(24): 248101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.248101>

层数变化对堆叠生长的 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 电子结构的影响*

王文杰 康智林 宋茜 王鑫 邓加军† 丁迅雷 车剑滔

(华北电力大学数理学院物理系, 北京 102206)

(2018年8月6日收到; 2018年9月5日收到修改稿)

二维过渡金属硫化物因其独特的光电特性在多功能光电器件方面具有广泛的应用前景. 为了进一步拓展其在微纳光电子器件方面的应用范围, 并提高器件性能, 人们开展了通过合金手段改变端组分材料配比实现对二维半导体材料带隙调控的带隙工程以及调控生长条件改变材料形貌和结构的缺陷工程研究. 本文利用光学、原子力和扫描电子显微镜等设备以及拉曼和光致发光光谱等手段对由化学气相沉积法生长出来的堆叠状 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金的性质进行了研究. 不同于大多数单层或少层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金的情况, 堆叠生长的阶梯状 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金材料在厚度从2.2 nm (约3层) 一直增加到5.6 nm (约7层) 时都显出了较强的发光特性, 甚至在100 nm厚时, 样品的发光谱线仍具有两个发光峰. 两个激子发光峰分别来源于自旋轨道耦合造成的价带劈裂. 随着厚度的增加, 两个峰都逐渐红移, 显示了合金掺杂时的能带弯曲效应. 拉曼光谱给出了类 MoS_2 和类 MoSe_2 两套振动模. 随着厚度的增加, 拉曼峰位几乎不移动, 但面内的两个振动模 $E_{2g}(\text{Mo-Se})$ 和 $E_{2g}(\text{Mo-S})$ 逐渐显现并增强. 显然缺陷和应力是影响堆叠生长 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金样品电子结构的主要因素, 这为特殊功能器件的制备和可控缺陷工程的研究提供了有益的参考.

关键词: 化学气相沉积法, $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金, 堆叠生长, 电子结构

PACS: 06.60.Ei, 81.15.Gh, 74.25.Jb, 31.15.ae

DOI: 10.7498/aps.67.20181494

1 引言

二维过渡金属硫化物因其独特的光电特性在多功能光电器件方面具有广泛的应用前景^[1-5], 为了进一步拓展其在微纳光电子器件方面的应用范围, 并提高器件的性能, 研究者们尝试利用多种方法对二维半导体材料的带隙进行调控^[6]. 通过掺杂形成合金的方法是调制半导体带隙最通用的方法^[7,8], 外延生长形成的横向异质结以及两步取代法、直流溅射法或脉冲激光沉积法合成的纵向异质结也可以实现带隙的调控^[9-12]. 过渡金属硫化物的类质同象使它们成为合成三元合金的最佳端组分材料, 而且不会遇到相分离问题. 近几年来人们做了各种实验和理论方面的努力来研

究 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金的电子结构特性. 通过化学气相沉积法制备的单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金, 随着Se/S的改变带隙值从1.86到1.57 eV连续变化. Su等^[13,14]将预生长的 MoS_2 (MoSe_2) 在不同温度下硒化(硫化), 获得带隙可调的单层 MoS_xSe_y 合金, 并揭示了硒化更易发生在材料边缘位置或缺陷多的位置. Mann^[15]将硫和硒的有机前驱体与 MoO_3 反应, 改变S/Se的值获得了不同禁带宽度的单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金. Li等^[16]报道了组分梯度的双层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金的横向生长, 从中心到边缘Se含量逐渐增加, 相应的带隙逐渐减小.

理论计算得到, 改变 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金的组分分配比不仅可以调控它的带隙, 还可以调控能带的结构甚至使它的导电性能发生转变^[17]. 层状

* 国家自然科学基金(批准号: 91545122)和中央高校基本科研业务费(批准号: JB2015RCY03, 2016MS68)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: djjiaj@ncepu.edu.cn

堆叠的二维合金材料有更大的纵横比例和暴露边缘,表现出更出众的潜在应用价值^[18]. 例如用少层二维材料制备的小型储氢设备、电池和超级电容器等,就具有其他材料不可比的容量大和存储密度大等特点. 此外,层状过渡金属硫化物合金材料具有明显的边缘悬挂键,比少层 MoS₂ 和 MoSe₂ 化学活性更强,应用在加氢脱硫和析氢反应中可以提高催化效率^[19,20]. Li 等^[21] 已经报道了层状 MoS₂ 纳米片的合成. Tongay 等^[22] 通过机械剥离法制备了单层及少层 Mo_(1-x)W_xSe₂. 本文通过调控前驱物用量和炉内生长条件研究了利用化学气相沉积法制备的堆叠生长阶梯状 MoS_{2(1-x)}Se_{2x} 合金的性质. 原子力显微镜 (AFM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和光学测量结果表明,不同于常见的单层 MoS_{2(1-x)}Se_{2x} 合金带隙随 Se 组分增加收缩的情况,在近同一组分配比下,MoS_{2(1-x)}Se_{2x} 合金随层数的改变也显现了明显的带隙弯曲效应,这对研究和制备新型的多功能光电器件具有重要的参考价值.

2 实 验

层状稳定的 MoSe₂ 和 MoS₂ 结构相同, Se 和 S 在元素周期表中又是同一族,所以利用化学气相沉积法 (CVD),通过调节生长过程中的 Se/S 比可以制备出理想的三元合金材料 MoS_{2(1-x)}Se_{2x},其单层结构如图 1(a) 所示, Mo 原子被两层 S 原子包围形成三明治结构,而 Se 原子随机地替代 S 原子^[23,24]. 精确称量粉末前驱物 S 2.0 g, Se 3.0 g 和 MoO₃ 0.1 g. 将单组分粉末源 S 放置在炉外石英管的上游(用加热带缠绕石英管加温), Se 以及 MoO₃ 分别置于炉内第一温区 (350 °C) 和第二温区 (850 °C). 沉积区的浓度梯度和气压是成核关键,浓度梯度决定成核密度,而气压会影响源的扩散速率,进而影响成核速率. 为了比较不同浓度梯度下材料的生长差异,将一片 SiO₂/Si 衬底倒扣置于 MoO₃ 瓷舟上,同时,另置两片同样的 SiO₂/Si 衬底于 MoO₃ 瓷舟下游的第三温区 (850 °C),材料生长实验装置和流程如图 1(b) 所示. 实验前先用 200 sccm (1 sccm = 1 ml/min) 氩气冲刷炉腔 10 min,使炉内处于无氧氛围. 关闭氩气后对炉腔抽真空到 2×10^{-2} Torr (1 Torr $\approx$ 133.322 Pa),然后通氩气使炉内气压稳定在 1.2×10^3 Pa,并控制各温

区升温. 率先加热置于炉膛第二温区的 MoO₃,待 MoO₃ 升温到 670 °C 时加热上游的 S 源. 不断升温的过程中,气压会增大,不同的气压下成核速率和反应速率不同. 调节真空泵旋钮,使炉内气压稳定在 30 Torr,保证载流气体扩散更均匀. 当 MoO₃ 所在温区温度到达 700 °C 时,再加热 Se,让三个温区同时到达程序设定温度. 反应过程中 Ar 作为载流气体,携带上游的 S 和 Se 到达反应区与气态的 Mo 在 850 °C 下反应 20 min 生成 MoS_{2(1-x)}Se_{2x} 在 Si 衬底上沉积. 然后让炉腔自然降温至室温.

3 结果和讨论

图 1(c) — 图 1(e) 分别是在衬底 1 内侧、外侧和衬底 2 上生长所得 MoS_{2(1-x)}Se_{2x} 样品的光学显微镜图像. 从图 1 中可看到在离源 MoO₃ 距离最近的衬底 1 内侧 (图 1(c)) 上生长出了大面积的 MoS_{2(1-x)}Se_{2x} 薄膜和许多厚度大小不一的三角形纳米片; 衬底 1 外侧 (图 1(d)) 则是厚度较薄的 MoS_{2(1-x)}Se_{2x} 薄膜和零星的三角状薄纳米片; 而在远离 Mo 源的衬底 2 上几乎看不到有沉积物生成 (图 1(e)). 根据二维成核的动力学理论^[25], 稳定的二维成核速率 j 公式为

$$j = I \times n(i), \quad (1)$$

其中 I 为碰撞速率, $n(i)$ 为临界核的平衡浓度, 临界核的平衡浓度又可以用下面的式子表示:

$$n(i) = n_0 e^{-\Delta F/(kT)}, \quad (2)$$

其中 n_0 为衬底上气体的 MoO₃ 源浓度, k 和 T 分别为玻尔兹曼常数和温度, ΔF 为形成临界核的自由能, 包括表面自由能和吉布斯自由能两部分. 这意味着 Mo 源的浓度 n_0 越大, 临界核的平衡浓度 $n(i)$ 就越大, 则成核速率 j 也就越快. 倒扣在 MoO₃ 瓷舟上的衬底尺寸比瓷舟宽, 一部分位于 MoO₃ 源正上方 (衬底 1 内侧位置), 另一部分超过瓷舟边缘暴露在瓷舟外端 (衬底 1 外侧位置). 正对 MoO₃ 源的衬底下方气态 Mo 源浓度比暴露在瓷舟外边缘的 Mo 源浓度显然要大很多, 这样其成核速率更快, 成核点密度更大, 因此在该位置材料生长速率最快, 生成了较厚的薄膜和较多的三角状样品. 而位于第三温区的衬底距离反应源太远, 衬底上方浓度梯度很小, 几乎没有成核点形成, 衬底比较干净. 按照 Stranski-Krastanov 生长模型, 由于衬底和 MoS_{2(1-x)}Se_{2x}

薄膜之间存在晶格失配, 在层状样品生长到一定大小后, 应力作用会使其生长由横向变为纵向, 继续

向上生长一层又一层拉紧的薄膜^[26]. 这样堆叠状阶梯型的三角 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 样品就生长出来了.

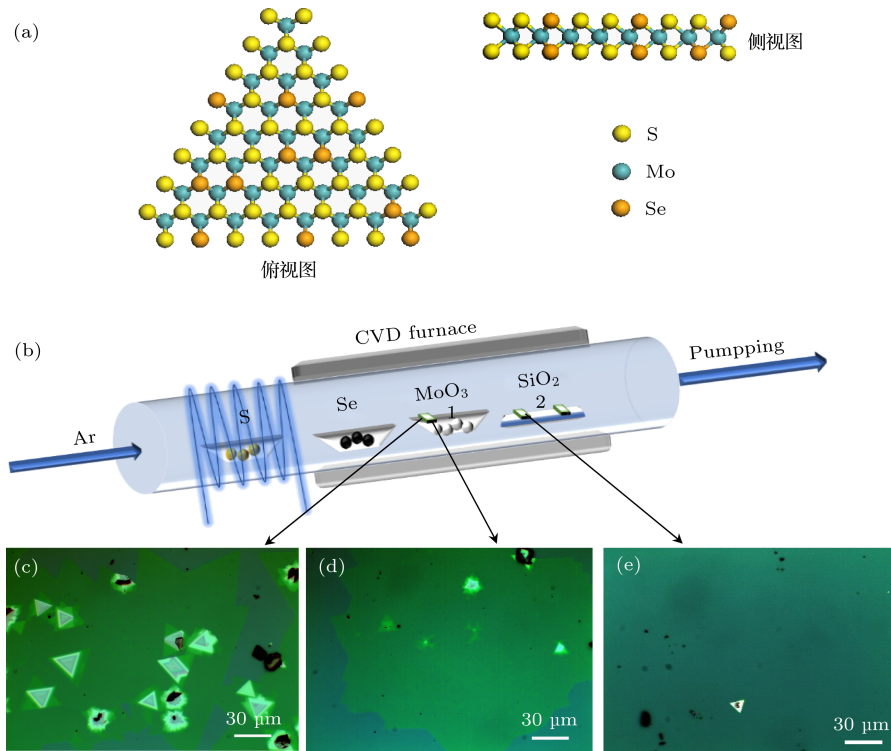


图1 (a) 单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金的结构示意图; (b) 化学气相沉积法制备 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金的装置示意图; (c) 倒扣于 MoO_3 瓷舟上衬底 1 内侧、(d) 外侧和 (e) 第三温区衬底 2 的光学显微镜图像

Fig. 1. (a) Schematic diagram of a monolayer $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ alloy; (b) schematic diagram of a device for preparing $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ alloy by chemical vapor deposition; the optical microscope image of (c) the inner side and (d) the outer side of the substrate 1 buckling upside down on the porcelain boat and (e) the substrate 2 in third temperature zone.

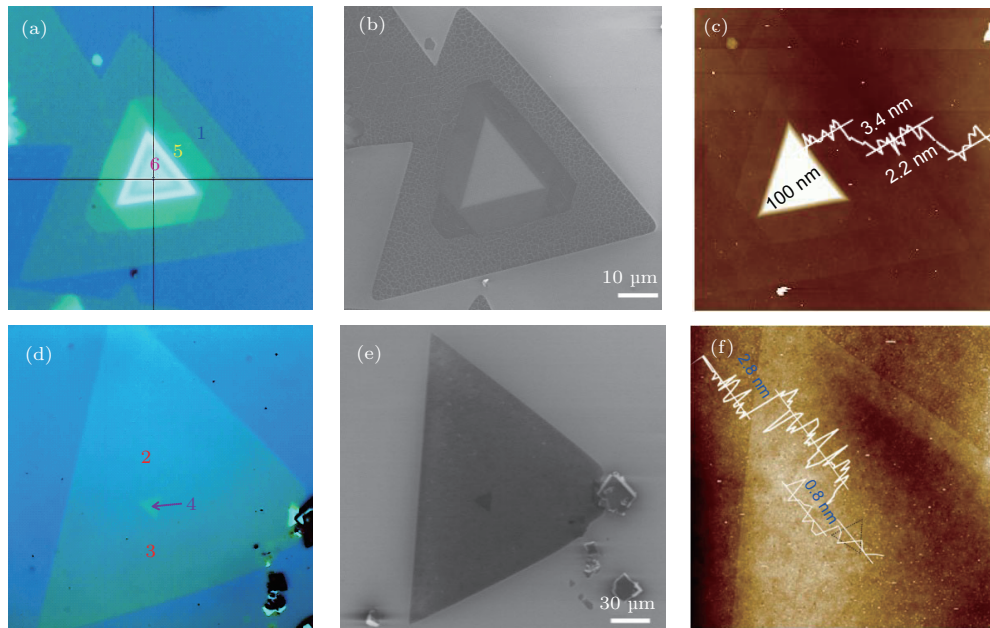


图2 衬底 1 上两个不同尺度 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金样品的 (a), (d) 光学显微镜图像, (b), (e) 扫描电子显微镜图像, (c), (f) 原子力显微镜图像

Fig. 2. (a), (d) Optical microscope images, (b), (e) scanning electron microscope images, (c), (f) atomic force microscope images of two different scale $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ alloy samples on substrate 1.

在衬底1上正对MoO₃源的位置和暴露在瓷舟外的位置分别选取两个堆叠生长的MoS_{2(1-x)}Se_{2x}样品,其光学显微镜的观察结果如图2(a)和图2(d)所示.从光学显微图像中可以清楚地看到,堆叠生长的三角形阶梯状MoS_{2(1-x)}Se_{2x}合金每层的亮度分布均匀,不同层间的颜色亮度对比明显且层间有界面存在.图2(b)和图2(e)给出了样品相应的扫描电子显微镜图像,畴区大小分别约为50和100 μm.衬底倒扣在MoO₃源正上方位置处,Mo蒸汽浓度大,因此成核速率大,晶体生长较快,而瓷舟对载流气体的扰动使Se和S源的迁移并不均匀,晶体表面自由能低,原子没有充足的时间进入晶格内的位置,因此形成的样品呈堆叠的阶梯状,生长尺寸较小.衬底在瓷舟外的位置处,Mo源浓度较小,成核密度小,且气流扩散均匀,生长速率较慢,所以样品堆叠层数较少,生长畴区更大.AFM的测试结果如图2(c)和图2(f)所示,样品上标记为1到6的位置处,其厚度依次为2.2, 2.8, 2.8, 3.6, 5.6和100 nm.按普遍认可的单层厚度0.8 nm计算,这些位置处样品的层数分别对应于3, 4和7层,而位置6处样品已基本可看作体材料了.

X射线光电子能谱(XPS)可以定性分析材料的不同组分,也可以定量给出不同组分间的配比.对上述两个样品分别进行XPS测试,结果如图3所示.图中显示两个样品均由S, Se和Mo三种元素组成.对应于Mo元素3d态的谱线部分可以退卷积成4个不同的态: Mo⁴⁺的3d^{5/2}, 3d^{3/2}态, Mo⁶⁺的3d^{3/2}和S的2s态.如图3(a1)和图3(b1)中, Mo 3d态的4个峰对应的结合能分别约为229.74, 232.86, 235.70和226.89 eV. Mo⁴⁺的3d^{5/2}, 3d^{3/2}态和S的2s态的存在是由于MoS₂和MoSe₂中Mo的3d态由自旋轨道耦合引起的劈裂;而能谱中出现Mo⁶⁺的原因可能是由于反应体系中有MoO_{3-x}S_x的存在. MoO_{3-x}S_x可能来源于金属Mo在升温过程中的不完全硫化(或硒化),也可能是由沉积得到的MoS_{2(1-x)}Se_{2x}在降温过程中部分分解产生.图3(a2)和图3(b2)中S的2p态谱线呈现两个峰,分别位于162.7和163.9 eV附近,对应的能态分别为S的2p^{3/2}和2p^{1/2}.另一个结合能较低的峰(约161.42 eV)属于Se的3p态.图3(a3)和图3(b3)中Se的3d态谱线包含两个峰: 约55.15和56 eV,查阅XPS表可知对应的是Se的3d^{5/2}和3d^{3/2}两个态.利用元素灵敏度因子法,根据XPS

公式:

$$\frac{S}{Se} = \frac{(I_S \cdot F_{Se})}{(I_{Se} \cdot F_S)}, \quad (3)$$

式中 I_S 和 I_{Se} 分别指XPS谱中S和Se不同化学态下峰的面积, F_S 和 F_{Se} 为S和Se的对称因子,分别为0.4453和0.8493.分峰拟合XPS谱线得到S和Se不同化学态下峰的面积,计算得到两个MoS_{2(1-x)}Se_{2x}合金样品Se的浓度分别为 $x = 0.4$ 和0.5.在同一实验条件下同一衬底上不同区域生长的两个样品,Se含量存在差异,这也同样说明了炉内源气氛扩散的不均匀性对样品的生长有着至关重要的影响.

图4(a)是在氩离子激光器514 nm波长激发,背散射配置下测量堆叠生长的阶梯状MoS_{2(1-x)}Se_{2x}合金样品不同层数区域时采集到的拉曼光谱,出现了四个声子模.在波数210—450 cm⁻¹范围内样品的拉曼谱包含类MoS₂和类MoSe₂两组振动模,分别位于400, 370, 270和220 cm⁻¹附近.这和文献[7]报道的结果一致,据此可以判断材料是MoS_{2(1-x)}Se_{2x}合金相而没有其他相的出现.在370和400 cm⁻¹位置的拉曼峰分别是类MoS₂的Mo-S原子间相对振动的E_{2g}(平面内振动)和A_{1g}模(平面外振动)[27].类似地,在270和220 cm⁻¹的峰是类MoSe₂的振动模,分别对应于Mo-Se原子间在面内的振动模E_{2g}和面外的振动模A_{1g}[28].几乎所有谱线中都出现的位于301 cm⁻¹的拉曼峰(标星号)在样品厚度薄的区域峰值较强,当样品厚度达到100 nm时消失.此外,将未沉积样品的干净衬底在同样条件下测量拉曼光谱也出现该峰,这一结果在其他文献中也见报道,因此我们认为该振动模来源于Si衬底.由图4可以看到当阶梯状样品的厚度从2.2 nm一直增加到5.6 nm时,Mo-Se和Mo-S相关的面内振动模E_{2g}有一个明显的增强与大多数文献中描述的生长过程一样[29],由于S的还原性比Se强,在沉积时MoO₃蒸汽优先与S反应形成MoS₂,然后随着反应时间的延续,Se原子逐步随机替代MoS₂中的S原子并使其浓度增大,相应的面内Mo-Se振动模式逐渐增强.从晶体结构方面分析,MoS₂中的S原子被Se替代后,Se原子半径比S原子的大,MoS₂的六角对称性被破坏,晶格常数变大,这增强了Mo—S键的振动活性,使得随着层厚的增加Mo-S的面内振动模式也明显增强[30].不同于单层或少层MoS_{2(1-x)}Se_{2x}合金

拉曼光谱随着Se浓度的增加而红移, 堆叠生长的阶梯状 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金在层数增加时, 拉曼谱线几乎不出现波数的移动. 此外, 图4(a)中Mo-Se

相关振动模 E_{2g}/A_{1g} 的强度比和线宽随厚度的增加明显增大, 进一步表明Mo-Se面内振动模式的增强和Se掺入晶格的随机性^[31].

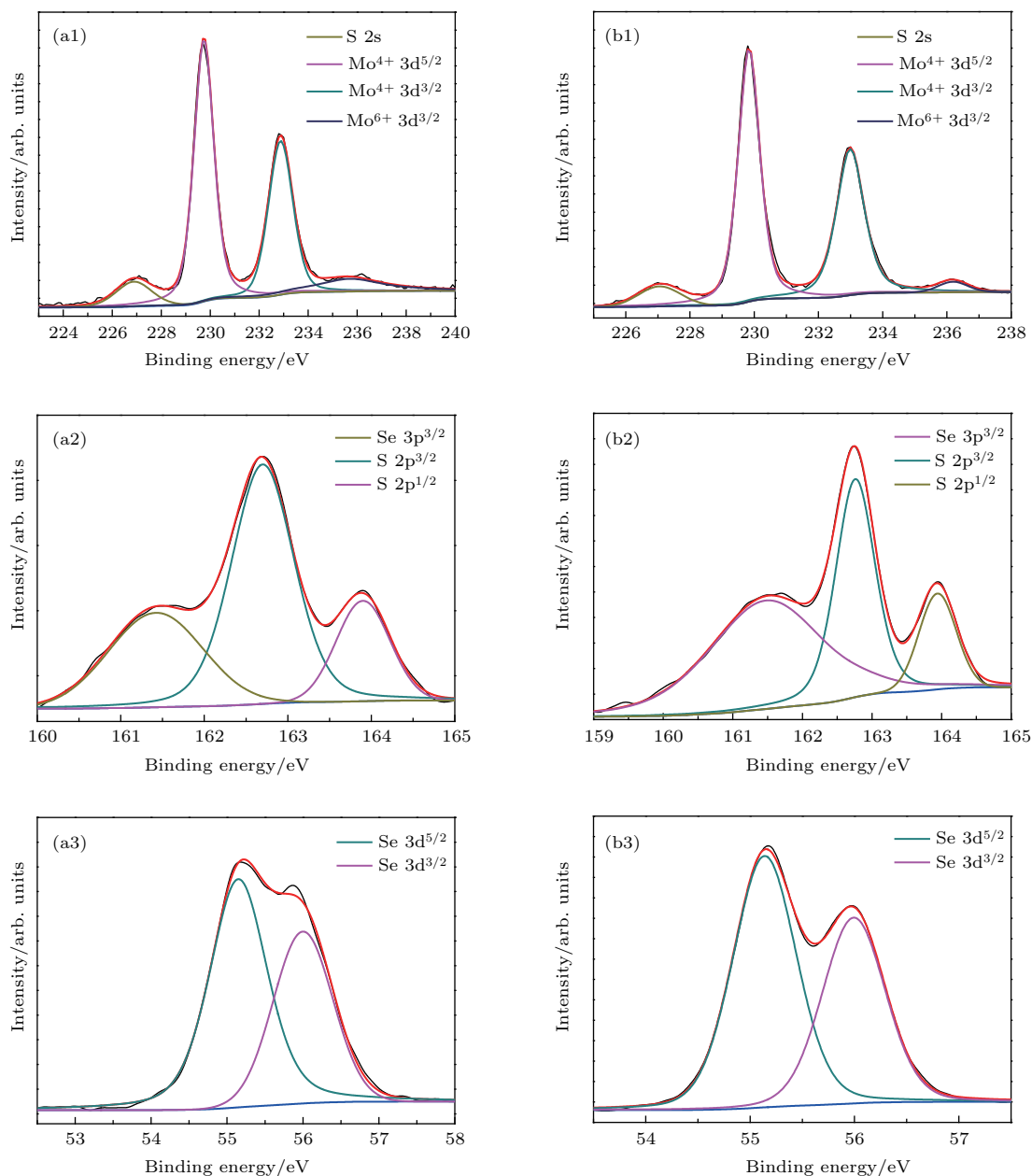


图3 两个 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金样品(50 μm) (a) 和(100 μm) (b)的XPS谱

Fig. 3. XPS spectra of two $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ alloy sample (50 μm) (a) and (100 μm) (b).

图4(b)给出了在波长514 nm的激光激发下不同层厚 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金的PL谱线. 不同于间接带隙的少层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金较弱的PL发射, 我们的样品从三层(约2.2 nm)到七层(约5.6 nm)都可看到较强的发光特性, 甚至在100 nm厚时仍有可观测的发光谱线. 对图4(b)中PL谱线用高斯函数进行分峰拟合, 除了样品厚度在5.6 nm时测到

的PL谱线给出三个发光峰外, 其他的PL谱均表现为双峰结构, 和其他文献报道相一致^[32], 分别把高能端的峰标记为B激子峰, 低能端的峰标记为A激子峰. 这两峰通常认为是由于强的自旋轨道耦合使价带劈裂造成的带边激子发光. A和B激子发光能量随着层数的变化如图4(c)所示, 可以看到明显的红移, 且显示了掺杂引起的能带弯曲效应. MoX_2

($X = \text{S}$ 或 Se) 单层材料带隙收缩主要受两个因素的影响: 构成价带的 Mo 的 d 轨道的展宽和增强的拉伸应变^[33]. Se 的电负性要比 S 的小, Se 替代 S 的位置掺入晶格后, 增强的 Mo—Se 键共价效应使 Mo 的 d 轨道展宽从而使带隙变窄; 另一方面, Se 的原子半径比 S 大, 它进入晶格后, 使其附近的晶格参数变大, 晶格结构扭曲, 产生局域的拉伸应变, 从而使带隙收缩. 实验中多层材料的能带弯曲效应除了受这两个因素影响外, 主要是由于随着厚度增加, 样品的量子尺寸效应逐渐减弱, 层间耦合导致样品带隙减少^[34]. 从图 4(c) 可以看出激子峰 A 和 B 的峰值能量随样品厚度的增加具有相同的红移趋势, 说明这两峰具有同样的发光属性, 确认了本文的指认. 由 A, B 激子峰值的能量差得到的自旋轨道劈裂值 ΔE 随层数的变化规律如图 4(d) 所

示, 变化范围约在 150—230 meV, 这与文献^[34] 中 $x = 0.5$ 附近的实验和理论结果是相符的. 但 ΔE 随层厚的增加呈现先增加后减小的趋势, 在厚度约 3.6 nm 时达到极值 230 meV. 这与文献^[35] 中报道的 Se 浓度增加, ΔE 一直增加的规律不同. 在层数变化的堆叠阶梯状 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金中, 层间耦合的引入会改变自旋轨道的劈裂, 弱的层间耦合可以使自旋轨道劈裂发生不定性的变化. 根据文献^[36] 报道, 层间距的变化会影响多层 MoS_2 能带劈裂的大小. 受生长条件的影响, 本文制备的晶体层数变化不均匀, 层间距的起伏差异导致层间耦合强弱不同, 最终使自旋轨道劈裂值 ΔE 值随着层数递增发生非线性变化. 5.6 nm 厚样品的 PL 谱在高端 650 nm 处出现的 C 峰, 我们认为可能来源于 Se (S) 替位、间隙或团簇引入的缺陷束缚态能级与

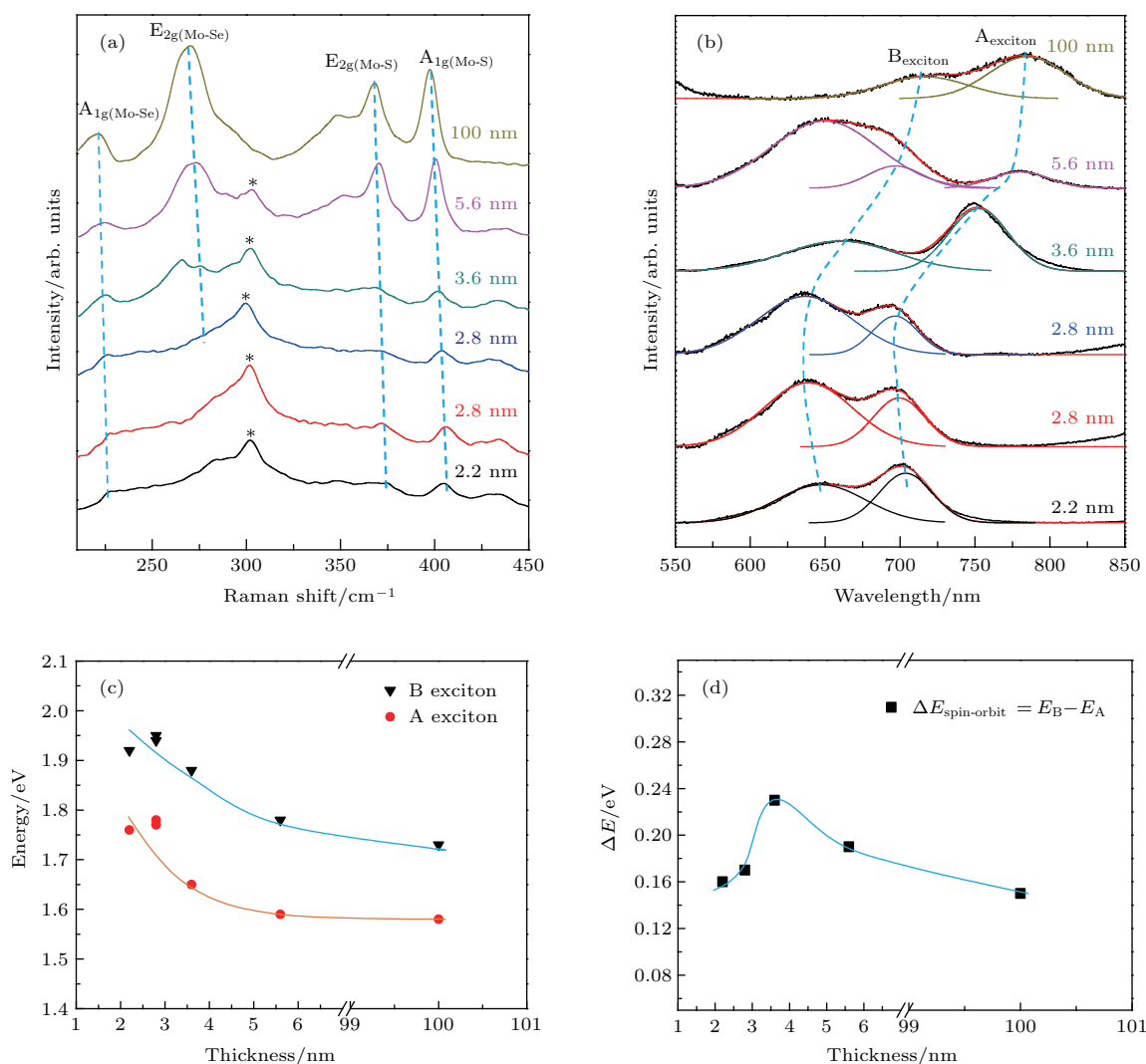


图4 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金的 (a) 拉曼光谱、(b) 光致发光谱、(c) 激子发光能量和 (d) 自旋轨道劈裂值随层数增加的变化
Fig. 4. (a) Raman spectra, (b) photoluminescence spectra, (c) exciton luminescence energy and (d) spin-orbit splitting value of $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ alloy as a function of layer number.

价带的跃迁发光^[37]. 在层数少时, 缺陷少, 所以观测不到该发光. 随着层数增多, 缺陷增加形成束缚能级. 但在材料厚度继续增加直到体材料时, 由于带隙减小, 使带隙小于缺陷态能级, 则该发光在PL谱中消失^[38].

4 结 论

本文利用多种手段研究了层数变化对CVD生长的堆叠的阶梯状 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金电子结构的影响. 光学显微镜图像和扫描电子显微镜图像显示了不同层间存在明显的界面. X射线光电子能谱测得衬底上不同区域生长的两个样品存在Se浓度的差异, 说明炉内源气氛的扩散不均匀性对样品生长有重要的影响. 拉曼光谱显示在低波数范围($210\text{--}450\text{ cm}^{-1}$)内, 堆叠生长的阶梯状 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金由两组拉曼模组成, 随着层数变化, 拉曼光谱几乎没有波数的移动, 与单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金随着Se浓度增加拉曼光谱红移不同. 但是, 当样品厚度从2.2 nm增加到5.6 nm时, Mo-S以及Mo-Se相关的面内振动模 E_{2g} 明显增强. 此外, Mo-Se相关的振动模 E_{2g}/A_{1g} 强度比和线宽随着层数的增加也逐渐增大, 辅助说明了阶梯状形貌引起的Mo-Se面内振动模式加强. 对样品的PL谱进行分峰拟合可以发现, 除厚度为5.6 nm的样品外, 其他PL谱均存在双峰结构. 随着样品厚度的增加, 样品的量子尺寸效应减弱, 在能带边缘 K 点层间轨道耦合缺失, 导致带隙值减小, 从而在PL谱上A, B激子发光能量表现出明显的红移和带隙弯曲效应. 说明除了Se进入晶格引起Mo的d轨道展宽以及晶格扭曲产生的拉伸应变会导致带隙收缩外, 阶梯状结构形貌也是影响样品带隙收缩的主要因素. 值得注意的是, 样品厚度为5.6 nm时, PL谱线在高端新增一个C峰, 进一步阐明了合金化引起的缺陷对材料电子结构的影响. 这为特殊功能器件的制备和可控缺陷工程的研究提供了有益参考.

参考文献

- [1] Wu Y J, Shen C, Tan Q H, Zhang J, Tan P H, Zheng H Z 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 147801 (in Chinese) [吴元军, 申超, 谭青海, 张俊, 谭平恒, 郑厚植 2018 物理学报 **67** 147801]
- [2] Bonaccorso F, Colombo L, Yu G, Stoller M, Tozzini V, Ferrari A C, Ruoff R S, Pellegrini V 2015 *Science* **347** 1246501
- [3] Tedstone A A, Lewis D J, O'Brien P 2016 *Chem. Mater.* **28** 1965
- [4] Wei Z, Wang Q Q, Guo Y T, Li J W, Shi D X, Zhang G Y 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 128103 (in Chinese) [魏争, 王琴琴, 郭玉拓, 李佳蔚, 时东霞, 张广宇 2018 物理学报 **67** 128103]
- [5] Wei X, Yan F G, Shen C, Lü Q S, Wang K Y 2017 *Chin. Phys. B* **26** 38504
- [6] Zeng Q S, Wang H, Fu W, Gong Y J, Zhou W, Ajayan P M, Lou J, Liu Z 2015 *Small* **11** 1868
- [7] Feng Q L, Zhu Y M, Hong J H, Zhang M, Duan W J, Mao N N, Wu J X, Xu H, Dong F L, Lin F 2014 *Adv. Mater.* **26** 2648
- [8] Dumcenco D O, Kobayashi H, Liu Z, Huang Y S, Suenaga K 2013 *Nature* **4** 1351
- [9] Hong X, Kim J, Shi S F, Zhang Y, Jin C, Sun Y, Tongay S, Wu J, Zhang Y, Wang F 2014 *Nat. Nano Technol.* **9** 682
- [10] Georgiou T, Jalil R, Belle B D, Britnell L, Gorbachev R V, Morozov S V, Kim Y J, Gholinia A, Haigh S J, Makarovskiy O 2013 *Nat. Nano Technol.* **8** 100
- [11] Zhang W Y, Wu X P, Sun L J, Lin B X, Fu Z X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4471 (in Chinese) [张伟英, 邬小鹏, 孙利杰, 林碧霞, 傅竹西 2008 物理学报 **57** 4471]
- [12] Chen J, Wang X M, Zhang J C, Yin H B, Yu J, Zhao Y, Wu W D 2017 *Chin. Phys. B* **26** 87309
- [13] Su S H, Hsu W T, Hsu C L, Chen C H, Chiu M H, Lin Y C, Chang W H, Suenaga K, He J H, Li L J 2014 *Front. Energy. Res.* **2** 27
- [14] Su S H, Hsu Y T, Chang Y H, Chiu M H, Hsu C L, Hsu W T, Chang W H, He J H, Li L J 2014 *Small* **10** 2589
- [15] Mann J, Ma Q, Odenthal P M, Isarraraz M, Le D, Preciado E, Barroso D, Yamaguchi K, Palacio G V S, Nguyen A, Tran T, Wurch M, Nguyen A, Klee V, Bobek S, Sun D, Heinz T F, Rahman T S, Kawakami R, Bartels L 2014 *Adv. Mater.* **26** 1399
- [16] Li H, Zhang Q, Duan X, Wu X, Fan X, Zhu X, Zhuang X, Hu W, Zhou H, Pan A 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 5284
- [17] Rajbanshi B, Sarkar S, Sarkar P 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 26166
- [18] Jiang S, Yin X, Zhang J T, Zhu X Y, Li J Y, He M 2015 *Nanoscale* **7** 10459
- [19] Jaramillo T F, Jørgensen K P, Bonde J, Nielsen J H, Hørch S, Chorkendorff I 2007 *Science* **317** 100
- [20] Shi J, Ma D, Han G F, Zhang Y, Ji Q, Gao T, Sun J, Song X, Li C, Zhang Y 2014 *ACS Nano* **8** 10196
- [21] Li H, Wu H, Yuan S, Qian H 2016 *Sci. Rep.* **6** 21171
- [22] Tongay S, Narang D S, Kang J, Fan W, Ko C, Luce A V, Wang K X, Suh J, Patel K, Pathak V 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 012101
- [23] Ji L J, Gui Y Z, Gan X W, Li D N 1987 *Acta Scientiarum Naturalium Universiti Pekinesis* **1** 117 (in Chinese) [吉利久, 桂裕铮, 甘学温, 李狄纳 1987 北京大学学报 **1** 117]

- [24] Li G, Chen M Q, Zhao S X, Li P W, Hu J, Sang S B, Hou J J 2016 *Acta Phys. Chem. Sin.* **32** 2905 (in Chinese) [李刚, 陈敏强, 赵世雄, 李朋伟, 胡杰, 桑胜波, 侯静静 2016 物理化学学报 **32** 2905]
- [25] Hirth J, Pound G M 1964 *Condensation and Evaporation; Nucleation and Growth Kinetics* **11** p191
- [26] Baskaran A, Smereka P 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 044321
- [27] Ramakrishna Matte H, Gomathi A, Manna A K, Late D J, Datta R, Pati S K, Rao C 2010 *Angew. Chem. Int. Edit.* **49** 4059
- [28] Kiran V, Mukherjee D, Jenjeti R N, Sampath S 2014 *Nanoscale* **6** 12856
- [29] Yang L, Fu Q, Wang W, Huang J, Huang J, Zhang J, Xiang B 2015 *Nanoscale* **7** 10490
- [30] Jadczak J, Dumcenco D O, Huang Y S, Lin Y C 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 193
- [31] Kong D, Wang H, Cha J J, Pasta M, Koski K J, Yao J, Cui Y 2013 *Nano Lett.* **13** 1341
- [32] Le C T, Clark D J, Ullah F, Jang J I, Senthilkumar V, Sim Y, Seong M J, Chung K H, Ji W K, Park S 2016 *ACS Photon.* **4** 38
- [33] Castellanos-Gomez A, Roldán R, Cappelluti E, Buscema M, Guinea F, van der Zant H S, Steele G A 2013 *Nano Lett.* **13** 5361
- [34] Kang J, Zhang L, Wei S H 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 597
- [35] Komsa H P, Kotakoski J, Kurasch S, Lehtinen O, Kaiser U, Krashennnikov A V 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 035503
- [36] Fan X, Singh D J, Zheng W 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 2175
- [37] Echeverry J P, Urbaszek B, Amand T, Marie X, Gerber I C 2016 *Phys. Rev. B* **93** 121107
- [38] Dubey S, Lisi S, Nayak G, Herziger F, Nguyen V D, Le T Q, Cherkez V, González C, Dappe Y J, Watanabe K 2017 *ACS Nano* **11** 11206

Effect of layer variation on the electronic structure of stacked $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ alloy*

Wang Wen-Jie Kang Zhi-Lin Song Qian Wang Xin Deng Jia-Jun†

Ding Xun-Lei Che Jian-Tao

(Department of Physics, School of Mathematics and Physics, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

(Received 6 August 2018; revised manuscript received 5 September 2018)

Abstract

Two-dimensional transition metal dichalcogenides (TMDCs) have the extensive application prospect in multifunctional electronics and photonics due to their unique electro-optical properties. In order to further expand their application scope in micro-nano optoelectronic devices and improve the performance of devices, the band-gap and defective engineering have been studied to tune the band-gap, morphology and structure of two-dimensional semiconductor materials. The tuning of the bandgap of $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ alloy has been typically achieved by controlling the Se concentration. Theoretical calculations revealed that layered stacked two-dimensional alloy materials with a larger aspect ratio, exposed edges and obvious edge dangling bonds show enhanced HER activity as compared with TMDCs. In this paper, the properties of stacked $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ alloy grown by the chemical vapor deposition method in a quartz tube furnace are investigated by using optical microscopy (OM), atomic force microscopy (AFM), scanning tunneling microscopy (STM), Raman, photoluminescence (PL), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The OM and SEM images of the as-synthesized stacked $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ alloy show apparent interface between layers and their thickness is further acquired by AFM. Unlike most of single-layer or few-layer $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ alloys, stack-grown stepped $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ alloy materials all present the strong luminescence properties despite the thickness increasing from 2.2 nm (~ 3 layers) to 5.6 nm (~ 7 layers). And even till 100 nm, the emission spectrum with two luminescence peaks can still be observed. The two exciton luminescence peaks A and B are derived from the valence band splitting caused by the spin-orbit coupling, respectively. As the thickness increases, the two luminescence peaks are red-shifted and exhibit a band-bending effect that is only present when the alloy doping concentration is changed. As the sample thickness is 5.6 nm, a C-peak at 650 nm at the high energy end of the PL spectrum is observed, which may be attributed to the transition luminescence from the defect energy level introduced by Se (S) substitution, interstice or cluster. When the number of layers is small, the number of defects is small, so that the luminescence is not observed. As the number of layers increases, the defects increase to form a defect energy level. However, when the material thickness continuously increases until the bulk material is formed, the luminescence disappears in the PL spectrum because the band gap is reduced and the band gap is made smaller than the defect energy level. Raman spectroscopy gives two sets of vibration modes: like- MoS_2 and like- MoSe_2 . The Raman peak is almost unchanged as the thickness increases, but the two vibration modes $E_{2g}(\text{Mo-Se})$ and $E_{2g}(\text{Mo-S})$ in the plane gradually appear and increase. At the same time, the intensity ratio and line width of Mo-Se related vibration mode E_{2g}/A_{1g} increase with thickness increasing, which indicates the enhancement of the Mo-Se in-plane vibration mode and the incorporation of randomness of Se into the lattice. Obviously, the defects and stress are the main factors affecting the electronic structure of stacked $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ alloy, which provides a meaningful reference for preparing the special functional devices and studying the controllable defect engineering.

Keywords: chemical vapor deposition, $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ alloy, stack growth, electronic structure

PACS: 06.60.Ei, 81.15.Gh, 74.25.Jb, 31.15.ae

DOI: 10.7498/aps.67.20181494

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91545122) and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. JB2015RCY03, 2016MS68).

† Corresponding author. E-mail: djjiaj@ncepu.edu.cn