

碲协助法制备二维过渡金属硫属化合物合金及异质结

郭鹏, 段恒利, 闫文盛

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽合肥 230029)

摘要: 二维过渡金属硫属化合物(TMDC)合金和异质结由于具有独特的光电性能,因而在下一代光电器件中有着广泛的应用前景.然而,如何可控地制备出二维TMDC合金和异质结是一个重大的挑战.以 WS_2 与 MoS_2 的异质结和合金为例,通过在钨粉中引入不同含量的低熔点碲粉,有效降低了 WS_2 的生长温度,继而调节了 WS_2 的成核和生长速率,利用一步化学气相沉积方法,可控地制备出 WS_2/MoS_2 垂直异质结和 $Mo_{1-x}W_xS_2$ 合金.拉曼光谱、光致发光谱、拉曼成像和光致发光成像技术表明,制备出的 WS_2/MoS_2 垂直异质结是由单层的 WS_2 和 MoS_2 上下叠加而成,而在 $Mo_{1-x}W_xS_2$ 合金中,W的含量(x)为0.83.此研究为人们提供了一个简单、有效的可控制备二维TMDC异质结和合金的化学气相沉积方法.

关键词: 化学气相沉积;二维过渡金属硫属化合物(TMDC);合金;异质结

中图分类号: O614.6 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2019.12.009

引用格式: 郭鹏,段恒利,闫文盛. 碲协助法制备二维过渡金属硫属化合物合金及异质结[J]. 中国科学技术大学学报,2019,49(12):1018-1024.

GUO Peng, DUAN Hengli, YAN Wensheng. Tellurium-assisted synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenide heterostructure and alloy[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2019,49(12):1018-1024.

Tellurium-assisted synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenide heterostructure and alloy

GUO Peng, DUAN Hengli, YAN Wensheng

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract: Two-dimensional (2D) transition metal dichalcogenide (TMDC) alloys and heterostructures have a great potential in next generation optoelectronic devices due to their unique optoelectronic properties. However, controllable synthesis of 2D TMDC remains a major challenge. Taking the heterostructure and alloy of WS_2 and MoS_2 as examples, we introduce various contents of low melting point Tellurium powder to effectively reduce the growth temperature of WS_2 , and then regulate the nucleation and growth rate of WS_2 . Then the WS_2/MoS_2 vertical heterostructure and the $Mo_{1-x}W_xS_2$ alloy could be controllably synthesized by a one-step chemical vapor deposition method. Raman and photoluminescence spectra and mapping show that the prepared WS_2/MoS_2 vertical heterostructure is formed by superimposing monolayer WS_2 and monolayer MoS_2 . The content of W (x) is 0.83 in the as-synthesized $Mo_{1-x}W_xS_2$ alloy. This work provides a simple and effective method for two-dimensional TMDC heterostructures and alloys.

收稿日期: 2018-10-09; **修回日期:** 2018-11-06

基金项目: 国家自然科学基金(11435012, 11775225)资助.

作者简介: 郭鹏,男,1994年生,硕士.研究方向:二维材料. E-mail: gp7649sh@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 闫文盛,博士/教授. E-mail: ywsh2000@ustc.edu.cn

Key words: chemical vapor deposition; two-dimensional transition metal dichalcogenide (TMDC); alloy; heterostructure

0 引言

二维过渡金属硫属化合物(TMDC)合金和异质结由于具有组分依赖的可调带隙和独特的光电性能,在下一代高性能的光电器件中有广泛的应用前景^[1-4]。目前,为了制备二维 TMDC,人们已经发展了多种物理化学制备方法。例如,机械剥离、超声剥离、水热法、化学气相沉积等。在这些方法中,化学气相沉积由于可以制备出大面积的、厚度均匀的薄膜引起了人们广泛的关注^[5-8]。然而,由于两种异质薄膜生长温度的差异较大、前驱体具有不同的饱和蒸汽压等内在原因^[9],如何通过化学气相沉积方法简单、有效地制备出二维合金及异质结是一个亟需解决的关键问题。

作为典型的二维 TMDC 合金和异质结, $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金和 WS_2/MoS_2 垂直异质结由于 MoS_2 和 WS_2 之间较小的晶格失配等优点成为人们的研究范例^[10-14]。Cao 等^[15]采用混合的三氧化钨和三氧化钨粉末作为前驱体,通过化学气相沉积的方法制备出 WS_2/MoS_2 垂直异质结。然而,由于采用两种氧化物为前驱制备样品时, MoS_2 和 WS_2 薄膜的生长温度差值较大,很难获得相同的成核和生长速率制备 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金,因此这种方法难以用于制备合金相。Chen 等^[9]采用六氯化钨和三氧化钨粉末作为生长前驱,使得 MoS_2 和 WS_2 具有相同的生长温度,通过低压化学气相沉积的方法制备出了单层 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金。但是由于六氯化钨饱和蒸汽压较大,这种方法难以实现对成核和生长速率的准确调控制备出不含合金相的 WS_2/MoS_2 垂直异质结。相比于上述方法,根据钨-碲二元相图在钨粉中引入不同质量的碲粉,部分钨与碲形成共熔体在高于液态碲熔点的温度下由固态转化成液态,降低了二硫化钨的生长温度,从而有效地调节了 WS_2 的成核和生长速率。此外,由于 S 比 Te 活性高(电负性大),使得在富硫的条件下 W 优先于 S 发生反应,而 Te 被载气带至下游^[16]。因此这种方法可以制备出不含碲及其化合物的 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金和 WS_2/MoS_2 垂直异质结。

本文采用一步化学气相沉积的方法,通过引入碲粉,在一定的生长温度下,通过调节碲钨前驱的质

量比,可控地制备出了 WS_2/MoS_2 垂直异质结、 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金以及两者的中间产物: $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2\text{-WS}_2/\text{MoS}_2$ 的复杂体。并且采用拉曼光谱、光致发光谱、拉曼成像和光致发光成像以及扫描电子显微镜对制备出的合金、异质结进行形貌、组成以及均匀性的表征。

1 实验

1.1 试剂

试剂为钨粉、碲粉、硫粉、三氧化钨粉。以上试剂均为分析纯,且购于上海国药试剂有限公司。

1.2 样品制备

实验开始前,将 300 nm SiO_2/Si 衬底先后放入丙酮和异丙醇中超声 0.5 h,之后再将衬底放入配制好的食人鱼洗液(浓硫酸:过氧化氢体积比为 3:1 的混合溶液)中 90 °C 加热 2 h。待溶液温度降至常温时分别用去离子水和乙醇冲洗硅片并且用氧等离子体处理 10 min。之后,采用一步化学气相沉积的方法在 SiO_2/Si 衬底上制备合金及异质结。采用钨粉、三氧化钨粉末以及硫粉分别作为钨源、钨源和硫源。为了更好地混合,采用球磨法将一定比例的钨粉和碲粉(碲钨质量比分别为 10:1、15:1、20:1)均匀混合,并将混合后的粉末与三氧化钨粉末、硫粉分别放置管式炉的三个温区中。硫、钨、钨前驱体所在温区的生长温度分别设置为 200 °C、800 °C、800 °C,生长时间为 5 min。用泵抽取管中空气至负压之后再通入氩气冲洗至常压,反复三次后设置氩气流速固定为 10 sccm,设置升温程序,实验开始。待温度控制程序结束,打开管式炉,迅速降至室温,得到样品。

1.3 剥离方法

为了检测合金薄膜中元素组成及含量,我们对薄膜进行剥离用于 ICP-AES 测试,剥离方法如下:首先将制备的样品放在匀胶机中,滴入少量聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)在薄膜上,先后采用 500 r/min 10 s 和 2000 r/min 30 s。将匀胶后的样品放在热板上 180 °C 加热 90 s,之后再将样品放入配置好的 2 mol/L 的氢氧化钾溶液中,90 °C 加热 3~4 h。加热结束后,薄膜样品和涂附的 PMMA 从硅片上剥离下来,将剥离下来的薄膜和 PMMA 复合物放

入去离子水中清洗,之后采用载玻片捞取薄膜并浸没在丙酮中 2~3 min,烘干后将样品溶于王水中用于测试.

1.4 测试表征

采用金相显微镜(BX310B),扫描电子显微镜(SEM, JEOL-6300F)进行样品形貌的表征;采用 514.5 nm 激光的共焦拉曼光谱系统(Horiba HR Evolution)进行样品组成和均匀性的测试.采用原子力显微镜(AFM, Veeco DI Nano-scope MultiMode V 系统)进行样品厚度的测试.采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, Jarrel Ash model 955)对剥离的样品的元素组成及含量进行测试.

2 结果与讨论

图 1 是一步化学气相沉积方法示意图.采用氩气作为载气和保护气,沿着载气方向分别将硫粉、三氧化钼粉末和单质碲钨混合粉末放置在三个不同温区.其中,碲钨混合粉末均匀分散在 SiO_2/Si 衬底上,碲粉用于促进钨粉的熔化.由于金属钨具有较高的熔点(3 410 $^\circ\text{C}$)以及较小的饱和蒸气压,在一般的生长温度(600~900 $^\circ\text{C}$)下很难挥发出气相钨与硫反应.因此,单一的钨粉很少直接用于生长 WS_2 薄膜^[16].根据钨-碲二元相图^[17],当碲钨质量比例大于 3 : 1,且反应温度高于碲的熔点 451 $^\circ\text{C}$ 时,部分的固态钨因与液态碲形成共熔体而转化为液态钨,而 WS_2 的生长温度与钨源的饱和蒸气压(或熔沸点)以及钨源和硫源的反应温度有关,相比于固态,液态钨饱和蒸气压更大,相应的气相钨的分压增大,使得 WS_2 薄膜与 MoS_2 薄膜具有相同的生长温度区间(700~800 $^\circ\text{C}$).因此,通过碲协助的方法,调节碲钨前驱的质量比,可以实现对 MoS_2 和 WS_2 成核和生长速率的调控,从而可控制制备出合金和异质结.

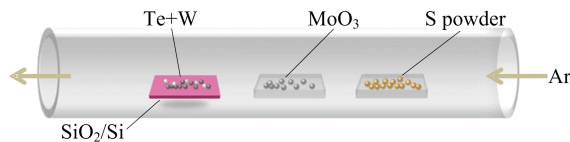


图 1 一步化学气相沉积方法制备异质结和合金设备示意图

Fig. 1 Schematic of the synthesis of heterostructures and alloys by one-step chemical vapor deposition method

通过调节碲钨质量比为 10 : 1,我们制备出了尺寸为 20~40 μm 的 WS_2/MoS_2 垂直异质结.从图 2(c)所示的光学图像可以看出,制备出的样品分为

衬度差别明显的两个区域:底层六边形区域 I 和顶层三角形区域 II.为了表征两个区域样品的组成,我们进行了拉曼光谱测试.如图 2(a)所示,区域 I 的拉曼光谱中的 385 cm^{-1} 和 404 cm^{-1} 的特征峰,分别对应于 MoS_2 的 E_{2g}^1 和 A_{1g} 两种声子模式.根据两个特征峰的拉曼波数差为 19 cm^{-1} 可知区域 I 为单层 MoS_2 ^[18-19].在区域 II 的拉曼光谱中,除了对应于 MoS_2 的两个特征峰外(E_{2g}^1 和 A_{1g}),区域 II 中还出现了分别对应于单层 WS_2 的 E' (353 cm^{-1}) 和 A_1' (416 cm^{-1}) 的两个新峰^[9],表明制备出的样品是由单层 WS_2 和单层 MoS_2 构成的垂直异质结(WS_2 位于顶层, MoS_2 位于底层).此外,在拉曼光谱测试中没有观察到对应于单质 Te、 WTe_2 的特征峰,表明制备的样品中不存在碲及碲化物.这主要是由于,相比于 Te 而言,W 更容易与 S 发生反应形成 WS_2 ,且在富硫的环境下即使形成了碲化钨,也会被进一步硫化,余下的 Te 则会被载气带走^[16].

为了表征 WS_2/MoS_2 垂直异质结的均匀性,我们进一步完成了拉曼成像测试.很显然,在利用 E_{2g}^1 模式(MoS_2 的 385 cm^{-1})的拉曼成像中观察到的强度均匀分布特点,清晰地显示了在 WS_2/MoS_2 垂直异质结中,底层 MoS_2 薄膜是由厚度均匀的单层 MoS_2 构成的(图 2(d)),而位于 416 cm^{-1} (WS_2 的 A_{1g} 模式)的拉曼成像不仅表明了顶层的 WS_2 薄膜是厚度均匀的单层,还进一步证明了样品具有垂直堆叠的异质结构特征(图 2(e)). WS_2/MoS_2 垂直异质结的原子力显微镜(AFM)图像(图 2(g))显示区域 II 中 WS_2 和区域 I 中 MoS_2 的厚度为 0.75 nm 和 0.68 nm,而且厚度分布较为均匀,再一次印证了样品由厚度均匀的单层 WS_2 和 MoS_2 上下堆叠而成^[10].图 2(b)所示的区域 I 的 PL 谱则显示了在 1.83 eV 附近出现了强的特征峰,其对应着单层 MoS_2 直接激子跃迁^[20-21].对于区域 II,PL 光谱显示除了位于 1.83 eV 的 MoS_2 A 激子峰,还存在着位于 1.97 eV 的 WS_2 的 A 激子峰^[22-23].有趣的是,从样品的 PL 谱和位于 1.83 eV 的 PL 强度成像(图 2(f))可以看出,区域 II 中 MoS_2 的 PL 强度相比于区域 I 中 MoS_2 的 PL 强度有着大幅度的减弱(后者是前者的 5 倍).这是由于 WS_2/MoS_2 垂直异质结构筑了第二类能带排列(价带顶位于 WS_2 的价带顶,导带底位于 MoS_2 的导带底),在光激发过程中,光生电子空穴对的层内复合可以促进光发电荷的分离,使得 MoS_2 和 WS_2 分别获得电子和空穴,导

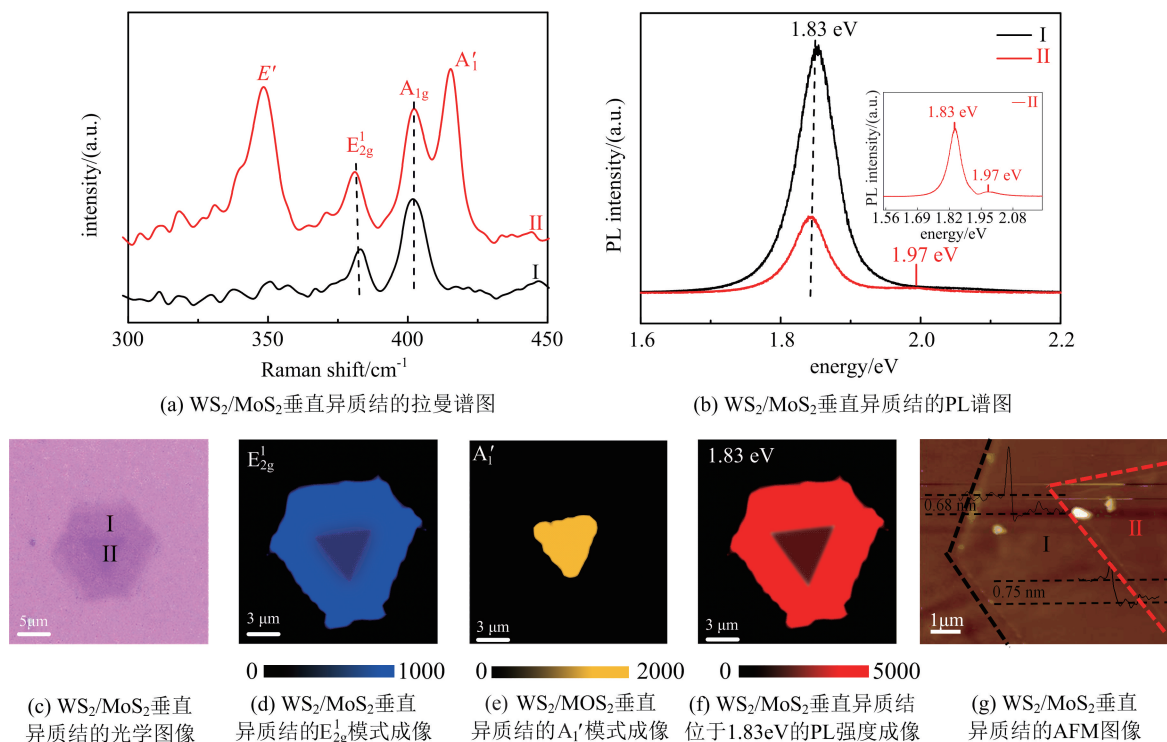


图 2 WS_2/MoS_2 垂直异质结的光学图像、拉曼谱图和 PL 谱图、拉曼和 PL 成像及 AFM 图像

Fig. 2 Optical image, Raman Spectra, PL Spectra, Raman intensity mapping, PL intensity mapping and AFM image of WS_2/MoS_2 heterostructure

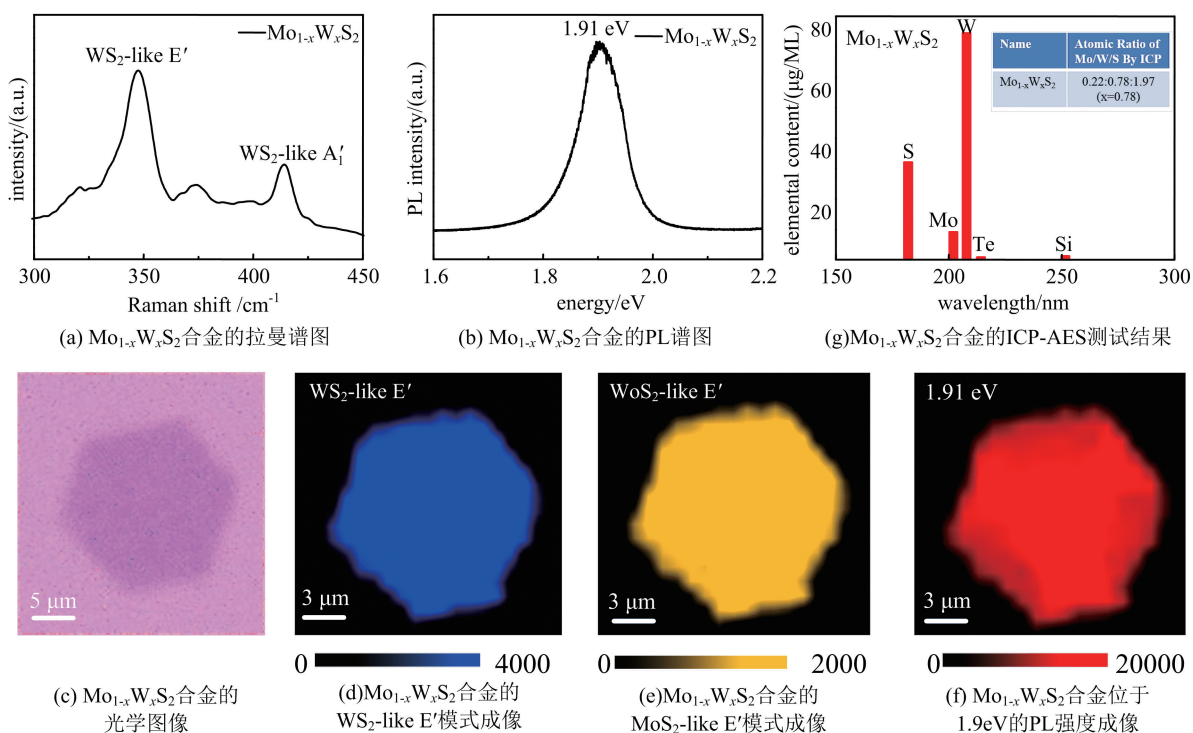


图 3 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金的光学图像、拉曼谱图和 PL 谱图及拉曼和 PL 成像

Fig. 3 Optical image Raman Spectra, PL Spectra, Raman intensity mapping and PL intensity mapping of $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ alloy

致了 MoS_2 的 PL 强度降低^[24-26]. 因此,通过构造垂直结构的 WS_2/MoS_2 异质结有利于实现其在光吸

收器件如光电探测器、光催化、太阳能电池等方面的应用.

在保持钨粉质量不变的情况下, 进一步增加碲粉的质量至碲钨比为 20 : 1 时, 我们制备出了 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金. 正如图 3(c) 所示, 与 WS_2/MoS_2 垂直异质结样品不同, 在 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 样品中只表现出了一个衬度均匀的六边形区域. 在图 3(a) 的拉曼光谱的 353 cm^{-1} 、 377 cm^{-1} 和 416 cm^{-1} 中分别出现了对应于 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金的类 WS_2 E' 、类 MoS_2 E' 和类 WS_2 A'_1 声子模式 (A'_1 表现单模行为, E' 表现双模行为) 的特征峰^[2, 27], 印证了制备出的样品是 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金薄膜. 而且, 不同拉曼声子模式的强度成像(图 3(d)、3(e))证明了样品是均匀的合金薄膜. 样品的 PL 谱(图 3(b))和 PL 成像(图 3(f))显示样品中只有一个位于 1.91 eV 的 PL 峰, 其对应着 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金的 A 激子峰. 由于 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金拥有组分可调的带隙, 因此根据

公式^[28]:

$$E_{\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2} = xE_{\text{WS}_2} + (1-x)E_{\text{MoS}_2} - bx(1-x)x$$

其中, E_{WS_2} 和 E_{MoS_2} 分别为 WS_2 带隙 (1.97 eV) 和 MoS_2 的带隙 (1.83 eV); $E_{\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2}$ 为 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金的带隙; b 是一个值为 0.25 的弯曲系数. 我们计算出 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金中 W 的含量 (x) 为 0.83. 由于样品是不连续的微米大小的薄膜, 无法进行光电电子能谱(XPS)测试, 因此为了准确检测样品中的元素组成及含量, 我们将合金样品剥离后进行电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测试. 如图 3(g) 所示, ICP-AES 测试结果显示 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金中包含 S、Mo、W 三种元素(元素 Si 和 Te 是剥离过程中引入的), 而且合金中 W 的含量 (x) 为 0.78, 与上述公式估算的结果基本一致.

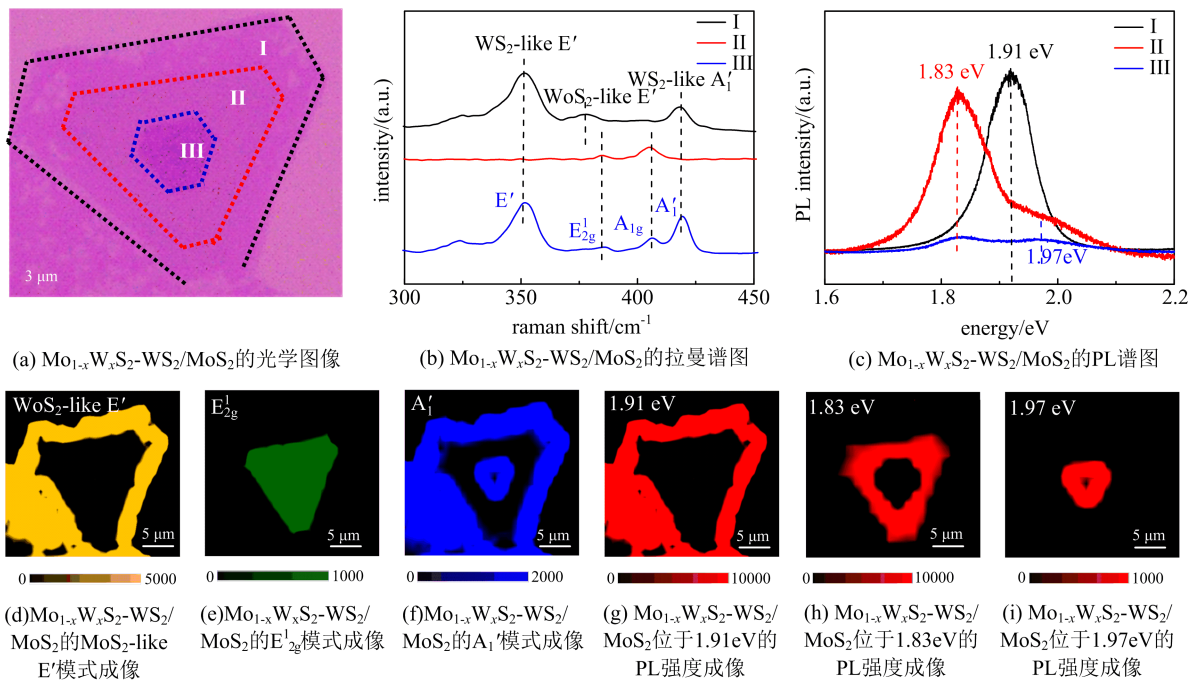


图 4 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2\text{-WS}_2/\text{MoS}_2$ 的光学图像、拉曼谱图和 PL 谱图及拉曼和 PL 成像

Fig. 4 Optical image, Raman Spectra, PL Spectra, Raman intensity mapping and PL intensity mapping of $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2\text{-WS}_2/\text{MoS}_2$

为了进一步探究碲钨质量比的改变对制备出样品的形貌和组成的影响, 我们采用介于 10 : 1 和 20 : 1 之间的碲钨质量比 (15 : 1) 制备出了一种新的结构, 其是由 WS_2/MoS_2 垂直异质结和 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金构成的一个中间结构 ($\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2\text{-WS}_2/\text{MoS}_2$). 从图 4(a) 所示的光学图像可以看出, 此时的样品包含三个衬度不同的区域 (I, II, III), 并且这三个区域都是由形状不规则的六边形构成的. 进一步的拉曼测试结果表明, 区域 II

只有 MoS_2 的两个拉曼特征峰 385 cm^{-1} 和 405 cm^{-1} , 对应着该区域是由单层 MoS_2 组成的. 而在区域 III 中同时观察到具有 MoS_2 和 WS_2 的特征峰 E'_{2g} 、 A'_{1g} 、 E' 、 A'_1 , 表明区域 III 是 WS_2/MoS_2 垂直异质结. 区域 II 和区域 III 的结构与采用碲钨质量比 10 : 1 制备的样品结构类似, 而形貌上的差异可能是由于碲钨质量比增加导致的 WS_2 成核和生长速率增加所引起的. 不同于区域 II 和区域 III, 区域 I 的拉曼测试结果与采用碲钨质量比 20 : 1 制备出的

$\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金的测试结果相同,表明区域 I 的薄膜样品是 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金. 我们通过拉曼成像测试对样品的均匀性进行了表征. 图 4(d)~4(f) 的不同声子模式的拉曼强度成像结果表明,区域 I 中只存在 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金,区域 II 中只存在 MoS_2 ,区域 III 中同时存在 MoS_2 和 WS_2 ,进一步证明了在碲钨质量比 15 : 1 时制备出的样品是 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ - WS_2/MoS_2 的中间结构,并且各个区域拉曼强度的均匀分布表明了样品具有较好的均匀性. 从图 4(c)、4(g)~4(i) 所示样品的 PL 谱和 PL 成像可以看出,区域 II 和区域 III 的 PL 峰位与采用碲钨质量比 10 : 1 制备的样品的结果类似. 通过区域 I 的 PL 谱测试结果可以计算出区域 I 的合金中 W 的含量 (x) 为 0.83,这与采用碲钨质量比 20 : 1 制备出的 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金的组分相同.

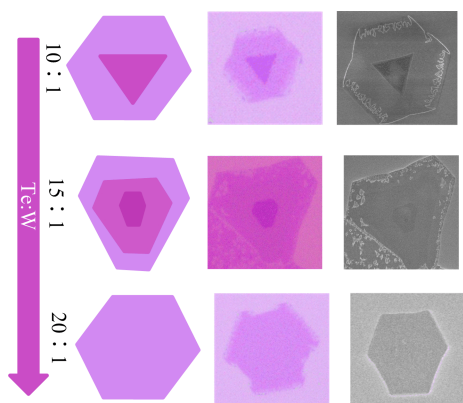


图 5 采用不同碲钨质量比制备出的样品的示意图、光学图像和扫描电子显微镜图像

Fig. 5 Schematic, optical image and SEM image of samples synthesized with different Te:W ratio

由上面的讨论可知,在保持钨粉质量不变的情况下,调节碲钨质量比会制备出不同的形貌和组成的样品(图 5 所示). 通过调节碲钨质量比为 10 : 1,我们可以制备出 WS_2/MoS_2 垂直异质结. 当碲钨质量比增加至 15 : 1 时,制备的样品边缘区域开始出现合金,而中心区域仍然保持 WS_2 和 MoS_2 垂直堆叠的结构. 当碲钨质量比进一步增至 20 : 1 时, WS_2/MoS_2 异质结消失,制备出的样品中只有 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金薄膜. 这是由于在碲钨质量比例为 10 : 1 的条件下, WS_2 的成核和生长速率远小于 MoS_2 的成核和生长速率,制备的薄膜样品中只有 WS_2/MoS_2 异质结. 随着碲钨质量比的增加,参与反应的气相钨的分压也会增加,使得 WS_2 成核和生长速率不断增加,当碲钨质量比增至 20 : 1 时, WS_2

的成核和生长速率与 MoS_2 的成核和生长速率相同,从而制备出了单一相的 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金. 而采用碲钨质量比 15 : 1 制备出的样品进一步证明了通过改变碲钨质量比调节 WS_2 成核和生长速率的结论. 不同的是,相比 20 : 1,碲钨质量比为 15 : 1 时只有部分 WS_2 的成核和生长速率与 MoS_2 的成核和生长速率相同. 因此,样品边缘区域 I 中 WS_2 成核和生长速率达到了与 MoS_2 相同的成核和生长速率制备出了合金,而中间区域 II、III 中的 WS_2 成核和生长速率仍然小于 MoS_2 的成核和生长速率,使得样品保持着垂直异质结结构. 这也与之前文献报道的采用其他生长条件制备的 WS_2/MoS_2 在边缘区域出现少量的 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金的结果相一致^[25,29]. 因此,通过在金属单质中引入碲粉,并且根据金属-碲的二元相图选取合适的比例以及生长温度,一步法制备出二维过渡金属硫化物的合金以及异质结的方法可以扩展到其他硫化物化合物的合金和异质结的制备. 此外,若是采用其他非金属单质在金属单质混合时可以形成低共熔体而降低金属硫化物的生长温度,而且不与金属形成化合物影响最终产物,这些非金属单质也可以用于协助制备合金和异质结.

3 结论

通过将碲粉均匀混入钨粉中,采用一步化学气相沉积法,使得钨粉在相对较低的温度下可以与硫发生反应. 同时通过改变碲钨质量比例调控成核和生长速率,得到了不同的产物. 碲钨质量比为 10 : 1 时,制备出 WS_2/MoS_2 异质结. 当两者比例为 15 : 1,制备的样品为 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金与 WS_2/MoS_2 垂直异质结的面内异质结. 质量比为 20 : 1 时,制备出了 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金. 我们的实验提供了一种简便、普适性的方法,精确控制生长过程制备出二维 TMDC 合金和异质结.

参考文献(References)

- [1] LIU Y, WEISS N O, DUAN X, et al. Van der Waals heterostructures and devices [J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1(9): 16042.
- [2] CHEN Y, DUMCENCO D O, ZHU Y, et al. Composition-dependent Raman modes of $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ monolayer alloys [J]. Nanoscale, 2014, 6(5): 2833-2839.
- [3] XIE L. Two-dimensional transition metal dichalcogenide

- alloys: preparation, characterization and applications[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(44): 18392-18401.
- [4] XUE Y, ZHANG Y, LIU Y, et al. Scalable production of a few-layer MoS₂/WS₂ vertical heterojunction array and its application for photodetectors[J]. *ACS Nano*, 2015, 10(1): 573-580.
- [5] SONG J-G, RYU G H, LEE S J, et al. Controllable synthesis of molybdenum tungsten disulfide alloy for vertically composition-controlled multilayer[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7817.
- [6] CHEN H, WEN X, ZHANG J, et al. Ultrafast formation of interlayer hot excitons in atomically thin MoS₂/WS₂ heterostructures [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12512.
- [7] GONG Y, LEI S, YE G, et al. Two-step growth of two-dimensional WSe₂/MoSe₂ heterostructures [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(9): 6135-6141.
- [8] CHOUDHARY N, PARK J, HWANG J Y, et al. Centimeter scale patterned growth of vertically stacked few layer only 2D MoS₂/WS₂ van der Waals heterostructure[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 25456.
- [9] WANG Z, LIU P, ITO Y, et al. Chemical vapor deposition of monolayer Mo_{1-x}W_xS₂ crystals with tunable band gaps [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 21536.
- [10] GONG Y, LIN J, WANG X, et al. Vertical and in-plane heterostructures from WS₂/MoS₂ monolayers [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(12): 1135.
- [11] TAN H, XU W, SHENG Y, et al. Lateral graphene-contacted vertically stacked WS₂/MoS₂ hybrid photodetectors with large gain [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(46): 1702917.
- [12] ZHANG Q, XIAO X, ZHAO R, et al. Two-dimensional layered heterostructures synthesized from core-shell nanowires [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(31): 8957-8960.
- [13] WANG Z, SHEN Y, ITO Y, et al. Synthesizing 1T-1H two-phase Mo_{1-x}W_xS₂ monolayers by chemical vapor deposition [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1571-1579.
- [14] LIU H, ANTWI K A, CHUA S, et al. Vapor-phase growth and characterization of Mo_{1-x}W_xS₂ (0 ≤ x ≤ 1) atomic layers on 2-inch sapphire substrates [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(1): 624-629.
- [15] YU Y, HU S, SU L, et al. Equally efficient interlayer exciton relaxation and improved absorption in epitaxial and nonepitaxial MoS₂/WS₂ heterostructures[J]. *Nano Letters*, 2014, 15(1): 486-491.
- [16] GONG Y, LIN Z, YE G, et al. Tellurium-assisted low-temperature synthesis of MoS₂ and WS₂ monolayers [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12): 11658-11666.
- [17] 梁基谢夫. 金属二元系相图手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [18] LI H, ZHANG Q, YAP C C R, et al. From bulk to monolayer MoS₂: evolution of Raman scattering[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(7): 1385-1390.
- [19] LEE C, YAN H, BRUS L E, et al. Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂ [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(5): 2695-2700.
- [20] SCHEUSCHNER N, OCHEDOWSKI O, KAULITZ A-M, et al. Photoluminescence of freestanding single- and few-layer MoS₂ [J]. *Physical Review B*, 2014, 89(12): 125406.
- [21] MOURI S, MIYAUCHI Y, MATSUDA K, et al. Tunable photoluminescence of monolayer MoS₂ via chemical doping [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(12): 5944-5948.
- [22] GUTIÉRREZ H R, PEREA-LÓPEZ N, ELÍAS A L, et al. Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS₂ monolayers [J]. *Nano Letters*, 2012, 13(8): 3447-3454.
- [23] YANG L, SINITSYN N A, CHEN W, et al. Long-lived nanosecond spin relaxation and spin coherence of electrons in monolayer MoS₂ and WS₂ [J]. *Nature Physics*, 2015, 11(10): 830.
- [24] TONGAY S, FAN W, KANG J, et al. Tuning interlayer coupling in large-area heterostructures with CVD-grown MoS₂ and WS₂ monolayers [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(6): 3185-3190.
- [25] CHEN F, WANG L, JI X, et al. Temperature-dependent two-dimensional transition metal dichalcogenide heterostructures: controlled synthesis and their properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(36): 30821-30831.
- [26] HONG X, KIM J, SHI S-F, et al. Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS₂/WS₂ heterostructures [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(9): 682.
- [27] TEDSTONE A A, LEWIS E A, SAVJANI N, et al. Single-source precursor for tungsten dichalcogenide thin films; Mo_{1-x}W_xS₂ (0 ≤ x ≤ 1) alloys by aerosol-assisted chemical vapor deposition [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(9): 3858-3862.
- [28] CHEN Y, XI J, DUMCENCO D O, et al. Tunable band gap photoluminescence from atomically thin transition-metal dichalcogenide alloys [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(5): 4610-4616.
- [29] ZHENG S, SUN L, YIN T, et al. Monolayers of W_xMo_{1-x}S₂ alloy heterostructure with in-plane composition variations [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(6): 063113.