

# 光学学报

## 单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金的合成及 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ ( $x=0.25$ ) 场效应晶体管的光电特性

张佩茹, 刘欢\*, 胡加兴, 邓立儿

西安工业大学光电工程学院, 陕西 西安 710021

**摘要** 二硫化钼的合金化/掺杂是探索二维材料在微电子器件中潜在应用的一种新途径。使用化学气相沉积法, 并利用氯化钠辅助生长, 通过调节硫粉和硒粉的质量比, 在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上获得了 6 种不同组分的单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金, 光致发光峰位置在 678 ( $\sim 1.83$  eV)  $\sim$  813 nm ( $\sim 1.53$  eV) 范围内变化。连续生长的大面积单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.25$ ) 合金的横向尺寸可达到 200  $\mu\text{m}$ 。为了研究  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金的光电特性, 使用了大面积生长的单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.25$ ) 合金制备了场效应晶体管。光电测试结果表明, 520 nm 激光照射下的单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.25$ ) 场效应晶体管响应度达到了  $940 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$ , 检测率为  $5.32 \times 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$ , 快速响应时间为 8 ms。

**关键词** 材料; 硫硒化钼; 化学气相沉积; 过渡金属硫族化合物; 带隙可调; 场效应晶体管

中图分类号 TM23

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1616001

## Synthesis of Monolayer $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ Alloy and Photoelectric Properties of $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ ( $x=0.25$ ) Field-Effect Transistor

Zhang Peiru, Liu Huan\*, Hu Jiaying, Deng Lier

School of Opto-Electronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, Shaanxi, China

**Abstract** Alloying/doping molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) is a new way of exploring the potential applications of two-dimensional materials in microelectronic devices. Chemical vapor deposition is applied, for which sodium chloride is used to assist growth. Moreover, the mass ratio of sulfur powder to selenium powder is adjusted, and six kinds of monolayer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  alloys with different compositions are thereby obtained on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates. The photoluminescence peak position varied between 678 nm ( $\sim 1.83$  eV) and 813 nm ( $\sim 1.53$  eV). The transverse dimension of the continuously grown large-area monolayer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.25$ ) alloys can reach 200  $\mu\text{m}$ . For the investigation of the photoelectric properties of  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  alloys, a large-area monolayer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.25$ ) alloy is used to prepare field-effect transistors. The photoelectric test results show that the response of the monolayer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.25$ ) field-effect transistor irradiated by the 520 nm laser reaches  $940 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$ , with a detection rate of  $5.32 \times 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$  and a fast response time of 8 ms.

**Key words** material;  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ ; chemical vapor deposition; transition metal dichalcogenides; tunable bandgap; field-effect transistor

## 1 引言

二维(2D)过渡金属硫族化合物(TMD)因其独特的物理和化学性质,在基础科学和器件制造领域中引起了广泛的关注。特别是,随着体层到单层层数的减少,2D TMD由间接带隙变为直接带隙<sup>[1-3]</sup>,这一优异的特性为单层 TMD 在电子器件和光电子器件的应用

中提供了新思路。带隙宽度是影响场效应晶体管(FET)、光电二极管、光电晶体管和太阳能电池等基于半导体材料器件性能的重要参数<sup>[4-10]</sup>。由于半导体的合金化在诸如调节光致发光、吸收率和迁移率等新型功能方面显示出了巨大的应用前景,因此 2D TMD 的带隙工程成为了当前新兴的研究重点之一。TMD 的故意掺杂已被证明是调节此类电学和磁学性能的有

收稿日期: 2022-02-09; 修回日期: 2022-02-18; 录用日期: 2022-03-08

基金项目: 陕西省重点研究计划(2019ZDLGY16-01)

通信作者: \*liuhuan@xatu.edu.cn

效方法。为了提高光电器件的性能,带隙工程的调节发挥了重要作用<sup>[11-13]</sup>。

单层硫硒化钼合金 $[\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}]$ 是 2D TMD 的成员之一,由于其带隙可调、电子结构可控和光学性能可控<sup>[14-18]</sup>,故在新型二维材料器件的设计与研究中展现出了巨大的潜力<sup>[19]</sup>。在 Arreola 等<sup>[20]</sup>的工作中, $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.65$ ) 晶体管比二硫化钼( $\text{MoS}_2$ ) 具有更好的场效应特性,实现了 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  通道与金属电极界面间的欧姆接触。Jiang 等<sup>[21]</sup>采用可控的化学溶液沉积法合成了在单个区域内具有厚度梯度的 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金,带隙梯度从 1.83 eV 调整到了 1.73 eV。在此基础上,具有空间带隙梯度的 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  晶体管实现了从可见到近红外的宽光谱响应。在零偏置下,该晶体管可以提供  $311 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$  的响应率、约  $10^{11} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$  的检测率和约  $10^4$  的开关比。然而,在对单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  场效应晶体管的研究中,大多是研究掺杂对器件载流子迁移率的影响,而关于掺杂带来合金带隙上的调整对器件光谱响应范围的影响的研究较少。因此,本文在前人基于单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  场效应晶体管载流子迁移率研究的基础上,对单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  场效应晶体管的其他光电性能进行了研究。通过化学气相沉积法(CVD)生长的二维材料不仅具有较高的单层制备率和可控的生长面积等优点,还与半导体技术更兼容,更适用于生长大面积和高质量的单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  薄膜。在本文关于制备单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  薄膜的研究中,以三氧化钼( $\text{MoO}_3$ )、硫(S)粉和硒(Se)粉作为反应前驱体,氯化钠作为生长辅助剂<sup>[22-23]</sup>,通过调节 Se 粉与 S 粉的质量

比( $m_{\text{Se}}/m_{\text{S}}$ )来控制合成的单层合金中 Se 的含量,成功地实现了合金带隙在 1.53~1.83 eV 之间的调节。同时,使用大面积生长的单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.25$ ) 合金制备了场效应晶体管。光电测试结果表明,器件在可见到近红外光范围内都表现出了光响应。这一研究发现将使 TMD 带隙工程在宽光谱高性能光电探测器的制造中具有更广阔的应用前景,在使用合金材料进行新型二维材料器件的设计与应用中有一定的研究意义。

## 2 二维 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 及器件的制备

### 2.1 实验原理及方法

实验采用化学气相法制备单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ ,以 $\text{MoO}_3$ 、Se 粉和 S 粉作为反应前驱体,氯化钠作为生长辅助剂, $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (厚度为 300 nm) 作为生长基底,300 nm 厚的二氧化硅层具有很深的颜色,当二维材料沉积在表面时,通过观察光学显微镜下材料与基底的对比度即可大致判断材料的尺寸和层数。使用化学气相沉积法制备单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  的生长示意图如图 1 所示。 $\text{MoO}_3$  粉末的用量固定为 2 mg,NaCl 颗粒的用量固定为 4 mg,首先将 NaCl 颗粒碾碎成粉末与 $\text{MoO}_3$  粉末混合,置于管式炉炉膛中央石英管的石英舟中,混合粉末上方使用直径为 2 mm 的圆柱形分子筛覆盖,并将清洗后的 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底抛光面朝下置于舟的上方。随后,将两只装有 Se 粉和 S 粉的石英舟分别置于石英管的上游区处,料源中心位置分别距石英管边缘 5 cm 和 2 cm,对应位置区域温度均略高于 Se 粉和 S 粉的熔点。

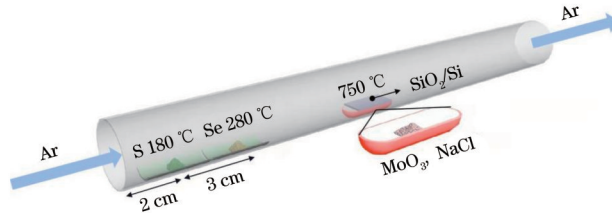
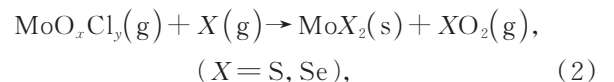
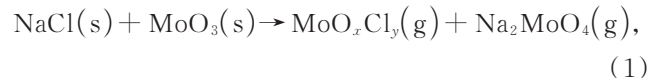


图 1 化学气相沉积法制备单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 的生长示意图

Fig. 1 Growth diagram of monolayer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  prepared by chemical vapor deposition

单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  的生长在 5.08 cm 的单温区管式炉中进行,实验开始前需要向管式炉中通入一段时间的惰性气体(氩气)用来排出管式炉中引入的空气和水蒸气。在排气结束后,设置高温炉的工作温度,并持续通入氩气作为生长载气,保证 Se 粉和 S 粉能够同时蒸发并被 Ar 气运输到管式炉的中心加热区处与 $\text{MoO}_3$  蒸气进行化学反应。在反应开始前,作为生长辅助剂熔融的 NaCl 首先与 $\text{MoO}_3$  反应,生成了较低熔点的 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  或 $\text{MoOCl}_4$  和一种稳定的中间化合物 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 。在后续反应中,由于 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  或 $\text{MoOCl}_4$  的熔点较低,降低了 Mo 源的气化温度,故其为反应提供了充足的 Mo 源,而熔融状态的 Na-Mo-O 液滴作为成核位点为材料的生长成核提供了依赖位点,使材料更

容易在基板上生长,加速了 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  的成核速率。整个反应过程发生的主要化学反应的方程式<sup>[24-25]</sup>为



式中:s,g 分别表示固体和气体。

在研究单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  的生长时,在生长单层 $\text{MoS}_2$  的最适生长参数基础上逐渐添加 Se 粉的用量,在对 $m_{\text{Se}}/m_{\text{S}}$  调控的过程中生长出具有不同组分的单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ , 进而实现 Se 的掺入和生长不同 $x$  组分的单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 。表 1 为实验的详细生长参数。

表 1 实验详细生长参数  
Table 1 Experimental detailed growth parameters

Mass of MoO <sub>3</sub> /mg	Mass of NaCl /mg	Mass of Se /mg	Mass of S /mg	$m_{Se}/m_S$	Temperature /°C
2	4	5	55	1/11	750
2	4	10	50	1/5	750
2	4	15	45	1/3	750
2	4	20	40	1/2	750
2	4	25	35	5/7	750
2	4	30	30	1/1	750

## 2.2 材料的表征

使用光学显微镜(OM)和原子力显微镜(AFM)表征单层 MoS<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub>的形态结构。利用配置有能谱扫描仪的扫描电子显微镜(SEM-EDS)对材料进行组分分析,在测试时设置加速电压为 15 kV、放大倍数为 2000、分辨率为 128.8 eV。由于受到二维材料生长区域和生长尺寸的限制,故为了准确地寻找和测试目标材料,采用共聚焦显微拉曼光谱仪对 8 组不同  $m_{Se}/m_S$  下生长的二维材料进行了拉曼光谱和光致发光(PL)光谱测试,这 8 组样品中包含了 Se 粉质量为 0 mg、S 粉质量为 60 mg 下生长的单层 MoS<sub>2</sub> 和 Se 粉质量为 60 mg、S 粉质量为 0 mg 下生长的单层 MoSe<sub>2</sub>,其他生长参数均与单层 MoS<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub>的生长参数相同。拉曼光谱和 PL 光谱测试的过程均在室温下进行,在对材料进行测试时,所使用的激光波长为 532 nm,光栅常数为 1800 mm<sup>-1</sup>,经 0.1% 的滤光片过滤后,到达材料表面的激光功率为 0.1 μW,激光光斑直径为 721 nm。

## 2.3 器件的制造及表征

为了避免对材料造成不必要的损坏,直接使用硬掩模在大面积生长的单层 MoS<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub> ( $x=0.25$ ) 合金材料上制作了器件的电极图案。器件沟道的长为 50 μm、宽为 20 μm,源极和漏极是使用热蒸发真空镀膜机(ZSX-400)沉积的 Au(厚度为 200 nm)。在室温下,使用半导体参数分析仪(Agilent B1500A)和探针台对单层 MoS<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub> ( $x=0.25$ ) 制备的场效应晶体管进行了光电性能测试。使用显微镜将探针扎在器件

源极和漏极两端中,在黑暗条件下进行了电流-电压( $I-V$ )曲线测试,并在 520, 780, 980 nm 波长的激光照射下进行了光响应测试。数字直流电源为激光管向稳定的激光器输出提供稳定的电流和电压。激光功率由激光功率计测量。激光开关状态由函数发生器产生的脉冲信号控制。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $m_{Se}/m_S$ 对单层 MoS<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub>生长尺寸的影响

图 2 为光学显微镜下不同  $m_{Se}/m_S$  生长的单层 MoS<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub> 合金,并对材料进行了 AFM 表征,如图 3 所示,薄膜与基底的高度差约为 0.84 nm,符合文献中关于单层 MoS<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub> 合金厚度的描述,证明制备的薄膜材料为单层<sup>[26]</sup>。图 2(a)中 Se 粉的用量为 5 mg,虽然实验以 5 mg 为单位对  $m_{Se}/m_S$  进行调节,但是在反应进程中反应前驱体用量的微小改变都会给合金组分带来影响。在生长的过程中,由于 Se 粉的掺入量与 S 粉相比相对较少,基底上虽然产生了密集成核点,但是较低的 Se 浓度会造成单晶的横向生长延伸困难,故大部分单晶更趋向于纵向生长。同时,随着生长时间的延长,部分堆叠生长的单晶由单层生长为多层,基底表面上生长厚层 MoS<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub>。在之后的实验中,通过逐渐增加 Se 的比例,使得混合气体中 Se 浓度增加以保证单层 MoS<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub> 合金得以充分生长,如图 2(b)、(c)所示。同时,单层合金薄膜由原来的纵向生长转为横向生长,单层合金的生长尺寸逐渐增加,生长形状也

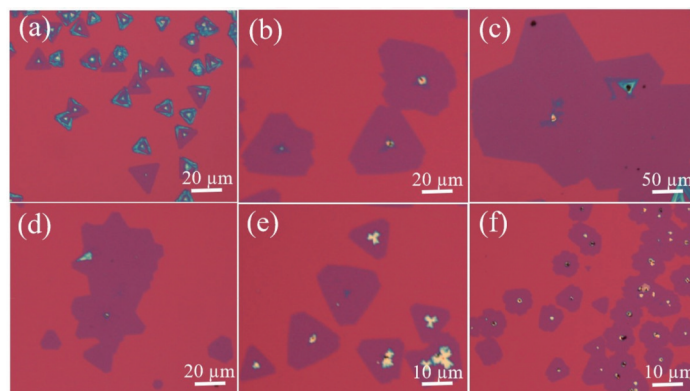


图 2 光学显微镜下不同  $m_{Se}/m_S$  生长出的单层 MoS<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub> 合金形貌。(a)  $m_{Se}/m_S=1/11$ ; (b)  $m_{Se}/m_S=1/5$ ; (c)  $m_{Se}/m_S=1/3$ ; (d)  $m_{Se}/m_S=1/2$ ; (e)  $m_{Se}/m_S=5/7$ ; (f)  $m_{Se}/m_S=1/1$

Fig. 2 Morphology of monolayer MoS<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub> alloy grown by different  $m_{Se}/m_S$  under optical microscope. (a)  $m_{Se}/m_S = 1/11$ ; (b)  $m_{Se}/m_S = 1/5$ ; (c)  $m_{Se}/m_S = 1/3$ ; (d)  $m_{Se}/m_S = 1/2$ ; (e)  $m_{Se}/m_S = 5/7$ ; (f)  $m_{Se}/m_S = 1/1$

不再局限于三角形,连续生长的  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  单晶与周围延伸生长的单晶相遇,从而呈现出形态不规则的大面积单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 。

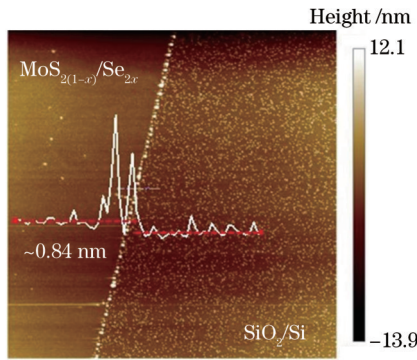


图 3 单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  与  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底交接处的 AFM 图像  
Fig. 3 AFM image at junction of monolayer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  and  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate

通过对比可以发现,当  $m_{\text{Se}}/m_{\text{S}}$  为 1/3 时,单层合金的尺寸最大,约为  $200 \mu\text{m}$ 。在  $m_{\text{Se}}/m_{\text{S}}$  超出 1/3 后,浓度逐渐升高的 Se 蒸气抑制了薄膜的横向生长,单层合金的生长尺寸开始减小,薄膜横向生长基本停止,单层薄膜在原始成核位点上堆叠生长,如图 2(d)~(f) 所示。当 Se 粉的用量为 30 mg 时,伴随着单层合金的生成,密集成核点和高浓度的 Se 蒸气使基底表面吸附堆积了少量反应不完全的黑色粒子,降低了单层薄膜晶体的质量。可以发现,随着  $m_{\text{Se}}/m_{\text{S}}$  比值的增加,即 Se 含量的增加,单层合金的尺寸出现先增大后减小的趋势。图 4 反映了单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  的尺寸与  $m_{\text{Se}}/m_{\text{S}}$  之间的关系。

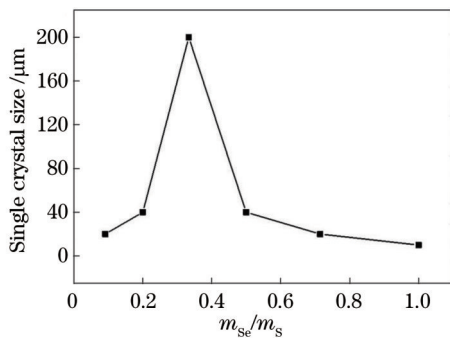


图 4 单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  的尺寸与  $m_{\text{Se}}/m_{\text{S}}$  之间的关系  
Fig. 4 Relationship between size of monolayer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  and  $m_{\text{Se}}/m_{\text{S}}$

### 3.2 $m_{\text{Se}}/m_{\text{S}}$ 对单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 掺杂浓度的影响

通过调节  $m_{\text{Se}}/m_{\text{S}}$  得到了 6 组单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金样品,为了确定样品中各元素的含量和合金中的  $x$  组分即 Se 的掺杂浓度,分别对其进行了能谱分析。分别对每一组样品不同区域内的合金材料进行三次采样,若在这三次采样中,有两组计算值大小在 0.01 范围内波动,则  $x$  组分值就取这两组取样值的平均值。 $x$  组分值粗略的计算公式<sup>[27]</sup>为

$$x = \frac{P_{\text{Se}}}{P_{\text{S}} + P_{\text{Se}}}, \quad (3)$$

式中:  $P_{\text{Se}}$  代表组成  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  中 Se 元素所占据的原子百分比;  $P_{\text{S}}$  代表组成  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  中 S 元素所占据的原子百分比。各元素原子百分比是由谱峰面积和校正因子决定的。在测试开始前已进行灵敏度测试,仪器使用 ZAF 校正,考虑了原子序数、X 射线吸收和荧光效应,原子百分比的计算过程都是由仪器配套的软件自动完成的。

图 5(a)~(f) 为 6 组合金样品的 SEM-EDS 图像,对不同  $m_{\text{Se}}/m_{\text{S}}$  下生成的  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金的元素种类和含量进行了分析,用以计算合金中组分值  $x$ 。6 组 SEM 图像清晰地反映出了 6 组  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  单晶的形状和尺寸,圆圈为能谱点扫描的位置。由 EDS 的峰位测试图可以较为直观地观测到 Mo、S 和 Se 的峰位,证实了 Se 元素的成功掺入。由于在进行元素分析时已通过仪器配套软件扣除了基底元素,因此并没有发现 Si 和 O 的峰位。虽然在生长的过程中使用了 NaCl 作为生长辅助剂,但是 Na 元素的含量在晶体薄膜的构成中极其微小,因此在光谱和原子组成比中没有发现 Na 元素的存在,说明了合金样品的纯度<sup>[28-29]</sup>。在观察 6 组样品组成元素的原子百分比时,可以发现,随着  $m_{\text{Se}}/m_{\text{S}}$  比值的升高,合金样品中 Se 元素的原子百分比逐渐升高,计算所得的  $x$  组分值也逐渐增加,如图 6 所示。

### 3.3 $m_{\text{Se}}/m_{\text{S}}$ 对单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 的带隙调控

分别对 6 种不同  $m_{\text{Se}}/m_{\text{S}}$  下生长的单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  进行了拉曼光谱和 PL 光谱分析。Se 元素的掺入使得原来组成  $\text{MoS}_2$  的分子结构被打乱,而不同浓度的掺杂中 Se 原子取代 S 原子的状况也会有所不同,这会造成组成  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金中  $x$  的组分值不同,这些变化都会在拉曼光谱和 PL 光谱中一一体现。

拉曼光谱可以直接反映低维材料掺杂过程中金属原子与卤素原子之间动态的相互作用,并通过光谱中频谱的位移反映原子逐渐被取代的过程。在图 7(a) 中,  $x=0$  和  $x=1$  分别为  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoSe}_2$  的拉曼扫描结果。 $\text{MoS}_2$  存在两个比较明显的峰分别位于  $381.25 \text{ cm}^{-1}$  和  $398 \text{ cm}^{-1}$  处,其中  $381.25 \text{ cm}^{-1}$  峰是由 Mo 原子和 S 原子的面内振动模式  $E_{2g}^1$  产生的,而  $398 \text{ cm}^{-1}$  峰是由 Mo 原子和 S 原子的面外振动模式  $A_{1g}$  产生的。 $\text{MoSe}_2$  存在多个比较明显的峰分别位于 140, 223, 256, 270, 450  $\text{ cm}^{-1}$  处,其中  $223 \text{ cm}^{-1}$  峰是由 Mo 原子和 Se 原子的面内振动模式  $E_{2g}^1$  产生的,而  $256 \text{ cm}^{-1}$  峰是由 Mo 原子和 Se 原子的面外振动模式  $A_{1g}$  产生的,拉曼曲线上出现的 140, 270, 450  $\text{ cm}^{-1}$  等峰被认为是缺陷诱导的拉曼模式,这是由布里渊带的 M 点和 K 点产生的。由于所有二维材料的生长均在  $\text{MoS}_2$  的最适生长参数下进行,在生长  $\text{MoSe}_2$  时,Se 和 S 的化学活性不同,故此时的各项生长参数已不适用于生长单层  $\text{MoSe}_2$ ,基底表面出现了大面积堆叠生长的  $\text{MoSe}_2$  薄膜,单层薄膜结晶困难。在进行测试前,已对拉曼光谱仪进行了峰位校准,在对单层  $\text{MoSe}_2$  进行拉曼测试时,

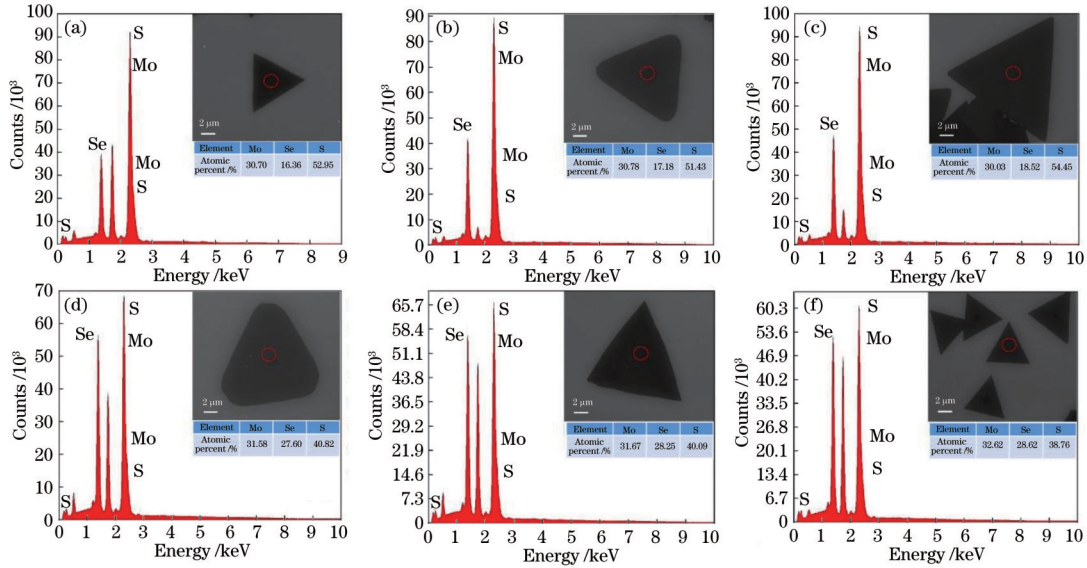


图 5 不同组分单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金的 SEM-EDS 图像。(a)  $x=0.23$ ; (b)  $x=0.24$ ; (c)  $x=0.25$ ; (d)  $x=0.40$ ; (e)  $x=0.41$ ; (f)  $x=0.42$

Fig. 5 SEM-EDS images of monolayer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  alloy with different components. (a)  $x=0.23$ ; (b)  $x=0.24$ ; (c)  $x=0.25$ ; (d)  $x=0.40$ ; (e)  $x=0.41$ ; (f)  $x=0.42$

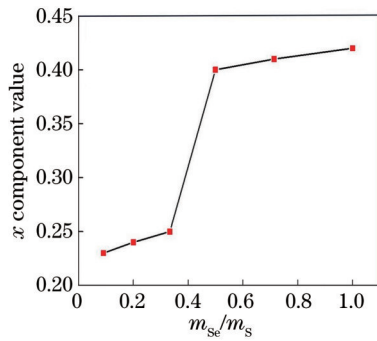


图 6 单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  中  $x$  组分值与  $m_{\text{Se}}/m_{\text{S}}$  之间的关系

Fig. 6 Relationship between  $x$  component value and  $m_{\text{Se}}/m_{\text{S}}$  in monolayer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$

测试区域选为厚层材料边缘的单层区域。从对拉曼光谱测试结果的分析可知,由于单层  $\text{MoSe}_2$  的结晶度较差,故  $\text{MoSe}_2$  的  $A_{1g}$  和  $E_{2g}^1$  振动模式的半峰全宽要大于  $\text{MoS}_2$ 。

图 7(a) 中间 6 条曲线分别为 6 组不同组分合金材

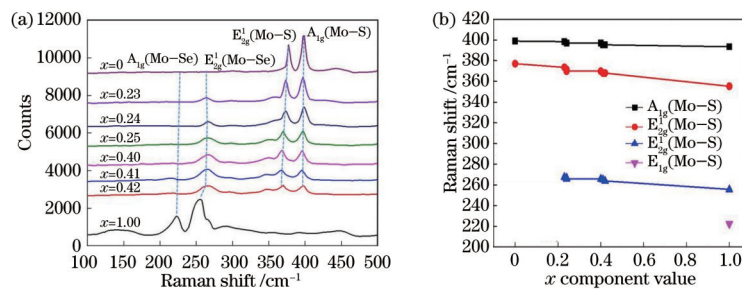


图 7 不同组分单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金的拉曼光谱和拉曼峰位置统计分析图。(a) 拉曼光谱; (b) 拉曼峰位置统计分析图

Fig. 7 Raman spectra and statistical analysis of Raman peak positions of monolayer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  alloy with different components. (a) Raman spectra; (b) statistical analysis of Raman peak positions

料的拉曼扫描结果,结合  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoSe}_2$  两条拉曼曲线,可以发现,随着 Se 掺杂浓度的升高,即  $x$  组分值的增大,各组分  $A_{1g}$  和  $E_{2g}^1$  振动模式的两组拉曼峰显现出由高频到低频的移动趋势,整体表现为由  $\text{MoS}_2$  向  $\text{MoSe}_2$  的转变过程。出现这一现象是因为 Se 原子的原子半径较大,在逐渐取代 S 原子的过程中,Mo-S 键和 Mo-Mo 键的键长发生了改变,削弱了 Mo-S 键的  $E_{2g}^1$  和  $A_{1g}$  的振动模式。在发生原子取代后,Mo-Se 键的  $E_{2g}^1$  和  $A_{1g}$  的振动模式得到了增强,而由于 Mo-Se 键的振动模式的频率低于 Mo-S 键,故频谱峰均会向低频方向移动,如图 7(b) 所示,表明随着  $\text{MoS}_2$  中 Se 的掺入,所有振动模式的拉曼峰会由高频向低频移动<sup>[30]</sup>。然而,在这 6 组掺杂合金样品中,大多数拉曼曲线只能显示一个清晰的  $E_{2g}^1$  (Mo-Se) 峰,而  $A_{1g}$  (Mo-Se) 峰由于强度小,故难以在曲线中观察到,只有在  $x=1$  时的  $\text{MoSe}_2$  中才能观察到清晰的  $A_{1g}$  (Mo-Se) 峰。

在室温下,使用共聚焦显微拉曼光谱仪对 8 组不同组分的样品材料进行 PL 光谱测试,测试结果如图 8

(a)所示。在这 8 组 PL 光谱测试图中,在不同  $x$  组分的样品中均存在一个较强的发射峰可以反映单层样品的 PL 光谱曲线特征。随着  $x$  组分的增加,即 Se 原子逐渐取代 S 原子,由上到下样品的发射峰位置由 678 nm ( $\text{MoS}_2$ ) 移动到了 813 nm ( $\text{MoSe}_2$ ),其 PL 发射峰波长位置随  $x$  组分的变化曲线如图 8(b)所示。 $x$  组分与带隙之间的关系如图 8(c)所示,随着 Se 含量的增加,样品的光学带隙逐渐减小,实现了通过调节  $m_{\text{sc}}/m_{\text{s}}$  对合金样品的带隙进行调制,并反映了实验值与理论计算值之间的偏差。由 PL 峰转换得到的带隙值  $E_{\text{g}}$  (单位

为 eV)的计算公式<sup>[31]</sup>为

$$E_{\text{g}} = \frac{1239.8}{\lambda}, \quad (4)$$

式中: $\lambda$ 为波长,单位为 nm。

理论计算值的计算公式<sup>[32]</sup>为

$$E_{\text{g}}^{(x)} = xE_{\text{g}}^{\text{MoSe}_2} + (1-x)E_{\text{g}}^{\text{MoS}_2} - bx(1-x), \quad (5)$$

式中: $E_{\text{g}}^{(x)}$ 、 $E_{\text{g}}^{\text{MoS}_2}$ 、 $E_{\text{g}}^{\text{MoSe}_2}$  分别为  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$  的带隙发射能量; $b$ 为弯曲参数,此处其值为 0.05。计算结果中理论值略小于实验值,结论与其他类似研究报告中得到的结论一致。

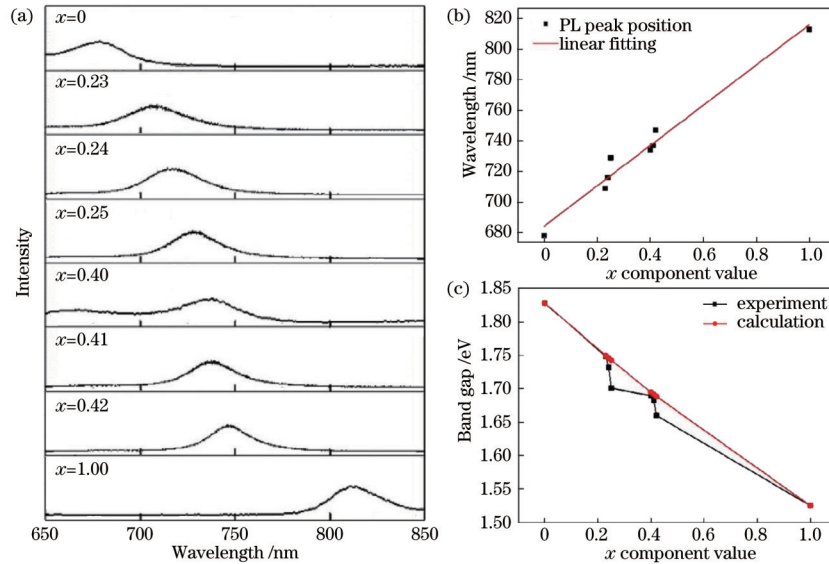


图 8 不同组分单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金的 PL 光谱、峰位统计分析和带隙偏差图。(a)不同组分单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金的 PL 光谱;(b)各组分合金 PL 峰波长位置与组分值  $x$  之间的关系;(c)由 PL 光谱转换得到的带隙值与根据带隙关系计算得到的带隙值间的偏差图

Fig. 8 PL spectra, statistical analysis of peak positions and deviation diagram of band gap of monolayer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  alloy with different components. (a) PL spectra of monolayer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  alloy with different components; (b) relationship between wavelength position of PL peak of each component alloy and component value  $x$ ; (c) deviation diagram between band gap value converted by PL spectrum and band gap value calculated according to band gap relationship

由于相同组分的合金与其对应的拉曼特征峰和 PL 发射峰应该是一一对应的关系,故通过比对本文与文献中相同组分合金的拉曼特征峰和 PL 发射峰可以对本文研究结果的可信度进行一定程度上的评估。在众多关于  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  带隙调节的报告中,由于合成方式与研究方法不尽相同,因此得到的  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  组分也有所不同,表 2 为关于  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  带隙调节的报道中与本文组分相同的  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金的拉曼特征峰和 PL 发射峰位置的对比结果,表格括号内为文献中  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金的拉曼特征峰和 PL 发射峰位置信息。可以发现,去除测试设备与测试条件的差异,与文献中研究结果相比,两者的拉曼特征峰位置差距大多不大于  $2 \text{ cm}^{-1}$ , PL 发射峰位置差距大多不大于 2 nm。因此,一定程度上可以证明本研究的可靠性。

### 3.4 单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 光电晶体管特性

单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.25$ ) 场效应晶体管的器件结构示意图如图 9(a)所示。图 9(b)为黑暗条件下器件的  $I$ - $V$  曲线图, $I$ - $V$  曲线近似线性,表明单层

$\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  与电极之间接触良好,有益于光生载流子的传输。使用激光波长为 520, 780, 980 nm 的激光器对器件进行光响应测试,激光的输出功率为 30 mW,测试偏压为 5 V,测得的器件的光响应曲线如图 9(c)所示。图 9(c)中箭头处的光响应上升曲线如图 9(d)所示,上升时间 ( $\tau_{\text{rise}}$ ) 为 8 ms,截取此处光响应下降曲线可得器件的下降时间 ( $\tau_{\text{fall}}$ ) 同样为 8 ms。可以发现,单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.25$ ) 场效应晶体管在 520 nm 波段附近具有较强的光响应,响应度高达  $940 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ ,探测率为  $5.32 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。这是因为单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.25$ ) 的带隙为 1.70 eV,器件在可见光区域内具有较好的光响应,而对近红外范围内的光敏感度不高,响应较弱。表 3 为本文所制备的场效应晶体管的性能测试结果和文献中测试结果的对比。

## 4 结 论

采用化学气相沉积法,使用氯化钠作为生长辅助

表 2 不同组分单层合金的拉曼特征峰和 PL 发射峰位置与文献结果对比

Table 2 Comparison of Raman characteristic peaks and PL emission peak positions of monolayer alloy with different components with literature results

$x$ component value	$A_g^1$ (Mo—Se) / $cm^{-1}$	$E_{2g}^1$ (Mo—Se) / $cm^{-1}$	$E_{2g}^1$ (Mo—S) / $cm^{-1}$	$A_g^1$ (Mo—S) / $cm^{-1}$	PL peak position / nm	Literature
0.23		271 (272)	375 (373)	400 (399)	709 (708)	[18]
0.24		272	375	399	716	
0.25		272 (270)	374 (372)	399 (401)	729	[19]
0.40		272	373	399	734	
0.41		271 (268)	372 (374)	399 (399)	737 (735)	[24]
0.42		270 (274)	371 (376)	399 (400)	739 (731)	[28]

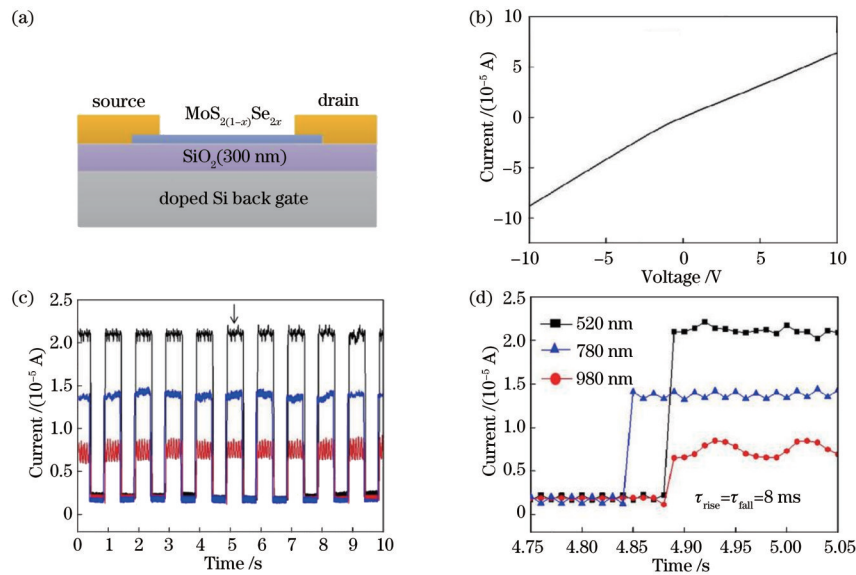


图 9 单层  $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$  FET 的器件结构和光电测试图。(a) 器件结构示意图；(b) 黑暗条件下单层  $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$  ( $x=0.25$ ) 器件的  $I-V$  曲线；(c) 单层  $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$  ( $x=0.25$ ) 器件在 520, 780, 980 nm 激光激发下的光响应电流曲线；(d) 图 9(c) 中箭头标记处光响应电流曲线的放大图

Fig. 9 Device structure and photoelectric test diagram of monolayer  $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$  FET. (a) Structural diagram of device; (b)  $I-V$  curve of monolayer  $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$  ( $x=0.25$ ) device under darkness; (c) photoresponse current curves of monolayer  $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$  ( $x=0.25$ ) device excited by 520, 780, 980 nm laser; (d) enlarged view of photoresponse current curves at arrow mark in Fig. 9(c)

表 3 本文所制备的场效应晶体管性能测试结果和文献中测试结果的对比

Table 3 Comparison between performance test results of FET prepared in this paper and test results in literatures

FET	Mobility / $(cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1})$	Response range / nm	Responsivity / $(A \cdot W^{-1})$	Detectivity / $(cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1})$	Response time / s	Literature
$MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ ( $x=0.15$ )	0.10					[14]
$MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ ( $x=0.25$ )	0.10					[15]
$MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ ( $x=0.25$ )		520–980	0.94	$5.32 \times 10^{10}$	0.008	This work
$MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ ( $x=0.30$ )	0.40					[14]
$MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ ( $x=0.31$ )	0.02					[15]
$MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ ( $x=0.43$ )	0.45					[16]
$MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ ( $x=0.65$ )	3.72					[17]
$MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ ( $x=0.74$ )	0.06					[18]

剂,通过改变  $m_{Se}/m_S$  来控制单层  $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$  合金中 Se 的含量,制备出 6 组具有不同带隙的单层合金。此外,利用大面积生长的单层  $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$  ( $x=0.25$ ) 制

备了场效应晶体管,光电测试结果表明,合金器件具有从可见到近红外的宽光谱响应范围,其中 520 nm 激光照射下的光响应较高,响应度高达  $940 mA \cdot W^{-1}$ ,探测

率为  $5.32 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ , 快速响应时间约为 8 ms。总之, 本工作为制备高质量、大面积、可调带隙单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金提供了一种简单可行的方法, 并为将来  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金在新型二维材料器件的设计与应用中提供了一定的参考价值。

## 参 考 文 献

- [1] Choi W, Cho M Y, Konar A, et al. Phototransistors: high-detectivity multilayer  $\text{MoS}_2$  phototransistors with spectral response from ultraviolet to infrared[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(43): 5902.
- [2] Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, et al. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer  $\text{MoS}_2$  [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(7): 497-501.
- [3] Chang Y H, Zhang W J, Zhu Y H, et al. Monolayer  $\text{MoSe}_2$  grown by chemical vapor deposition for fast photodetection[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 8582-8590.
- [4] Tongay S, Narang D S, Kang J, et al. Two-dimensional semiconductor alloys: monolayer  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(1): 012101.
- [5] 陈华俊, 李洋, 陈昌兆, 等. 基于单层二硫化钼纳米机械振子的全光学质量传感[J]. *光学学报*, 2017, 37(1): 0123001.  
Chen H J, Li Y, Chen C Z, et al. All-optical mass sensing based on monolayer molybdenum disulfide nanomechanical oscillator[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(1): 0123001.
- [6] Zhao Y P, Zhang Z, Ouyang G. Band shift of 2D transition-metal dichalcogenide alloys: size and composition effects[J]. *Applied Physics A*, 2018, 124(4): 292.
- [7] 李平雪, 张光举, 张晗, 等. 反射式二硫化钼可饱和吸收体实现 Nd:YVO4 激光器的调 Q 和调 Q 锁模输出[J]. *光学学报*, 2015, 35(s1): s114003.  
Li P X, Zhang G J, Zhang H, et al. Q-switched and Q-switched mode-locking operation from Nd:YVO4 laser using reflective  $\text{MoS}_2$  saturable absorber[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(s1): s114003.
- [8] Huang J, Wang W H, Fu Q, et al. Stable electrical performance observed in large-scale monolayer  $\text{WSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$  with tunable band gap[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(13): 13LT01.
- [9] Kiran V, Mukherjee D, Jenjeti R N, et al. Active guests in the  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$  host lattice: efficient hydrogen evolution using few-layer alloys of  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(21): 12856-12863.
- [10] 邓大申, 秦祥, 黄国家, 等. 铜沉积二硫化钨膜包覆薄芯光纤气体传感器的设计与应用[J]. *光学学报*, 2017, 37(11): 1106002.  
Deng D S, Qin X, Huang G J, et al. Design and application of copper deposited tungsten disulfide film coated thin-core optical fiber gas sensor[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(11): 1106002.
- [11] Sun Y F, Fujisawa K, Lin Z, et al. Low-temperature solution synthesis of transition metal dichalcogenide alloys with tunable optical properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(32): 11096-11105.
- [12] Li X F, Puzetky A A, Sang X H, et al. Suppression of defects and deep levels using isoelectronic tungsten substitution in monolayer  $\text{MoSe}_2$ [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(19): 1603850.
- [13] Qiu Q X, Huang Z M. Photodetectors of 2D materials from ultraviolet to terahertz waves[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(15): 2008126.
- [14] Fu Q, Yang L, Wang W H, et al. Synthesis and enhanced electrochemical catalytic performance of monolayer  $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  with a tunable band gap[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(32): 4732-4738.
- [15] Gusakova J, Gusakov V, Tay B K. DFT study of structural and electronic properties of  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  alloy ( $x=0.25$ )[J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 123(16): 161594.
- [16] Tang D X, Wang F, Zhang B J, et al. Field effect properties of single-layer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  nanosheets produced by a one-step CVD process[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(20): 14447-14455.
- [17] Xu H, Zhu J T, Zou G F, et al. Spatially bandgap-graded  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  homojunctions for self-powered visible-near-infrared phototransistors[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(1): 26.
- [18] Bay M, Özden A, Ay F, et al. Bandgap tuning of monolayer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  alloys by optimizing parameters [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, 99: 134-139.
- [19] Yao W W, Kang Z L, Deng J J, et al. Synthesis of 2D  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  semiconductor alloy by chemical vapor deposition[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(69): 42172-42177.
- [20] Arreola V M A, Salazar M F, Zhang T Y, et al. Direct growth of monolayer 1T—2H  $\text{MoS}_2$  heterostructures using KCl-assisted CVD process[J]. *2D Materials*, 2021, 8(2): 025033.
- [21] Jiang Y, Baben M T, Lin Y K, et al. Analyzing growth kinematics and fractal dimensions of molybdenum disulfide films[J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(24): 245602.
- [22] Singh A, Moun M, Sharma M, et al. NaCl-assisted substrate dependent 2D planar nucleated growth of  $\text{MoS}_2$  [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 538: 148201.
- [23] Wang Z, Xie Y, Wang H L, et al. NaCl-assisted one-step growth of  $\text{MoS}_2$ - $\text{WS}_2$  in-plane heterostructures[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(32): 325602.
- [24] Feng Q L, Mao N N, Wu J X, et al. Growth of  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.41-1.00$ ) monolayer alloys with controlled morphology by physical vapor deposition[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(7): 7450-7455.
- [25] Singh V, Late D J, Rath S. Tunable light emission from chemical vapor deposited two-dimensional  $\text{MoSe}_2$  by layer variation and S incorporation[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2020, 38(2): 023402.
- [26] Umrao S, Jeon J, Jeon S M, et al. A homogeneous atomic layer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  alloy prepared by low-pressure



- chemical vapor deposition, and its properties[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(2): 594-603.
- [27] Yang L, Fu Q, Wang W H, et al. Large-area synthesis of monolayered  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  with a tunable band gap and its enhanced electrochemical catalytic activity[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(23): 10490-10497.
- [28] Liu P, Li H, Yang L, et al. Rational synthesis of bandgap-tunable  $\text{MS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) alloys and their physical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 710: 628-634.
- [29] Duan X D, Wang C, Fan Z, et al. Synthesis of  $\text{WS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  alloy nanosheets with composition-tunable electronic properties[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(1): 264-269.
- [30] Li H L, Zhang Q L, Duan X D, et al. Lateral growth of composition graded atomic layer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  nanosheets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (16): 5284-5287.
- [31] 冯晴亮. 石墨烯基纳米生物材料修饰电极和单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金的制备及电分析、催化应用研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2016.
- Feng Q L. Synthesis, electroanalysis, and catalysis application of graphene based nano-biomaterials modified electrode and monolayer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  alloy[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2016.
- [32] 唐登轩. 掺硒二硫化钼的制备及其电学性能的研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2018.
- Tang D X. Investigation on synthesis and electrical properties of  $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$  nanosheets[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2018.