

水热法制备 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金材料及晶体结构的研究

王岩, 孙恩奇, 杨学弦*, 朱岭, 陈飞台, 王小云

吉首大学物理与机电工程学院, 湖南 吉首 416000

摘要 采用水热合成法制备合金半导体材料 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ (x 为浓度), 并应用扫描式电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 和拉曼光谱仪 (Raman) 对其形貌和晶体结构进行表征。实验结果表明, 由 SEM 形貌测试发现, 随着掺杂浓度的增加, $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 片状合金材料表面逐渐粗糙; 由 XRD 晶体结构表征发现, 随着掺杂浓度的增加, $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 的晶格常数逐渐增大; 在合金材料的拉曼频移中, 随着掺杂浓度的增加, $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 中 A_{1g} 振动模发生蓝移, 而 E_{2g}^1 振动模发生红移。通过晶格结构和拉曼频移的检测和分析, 证实水热合成法可制备不同浓度的 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金半导体材料。本方法可进一步拓展为二硫化物合金半导体材料的批量制备方法, 为合金半导体器件的制作和设计提供依据。

关键词 材料; 水热合成法; $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金; 拉曼频移; 晶格结构

中图分类号 O472+.3; O766+.3

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202242.0416001

Preparation of $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ Alloy Material and Crystal Structure by Hydrothermal Synthesis

Wang Yan, Sun Enqi, Yang Xuexian*, Zhu Ling, Chen Feitai, Wang Xiaoyun

College of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Jishou University, Jishou, Hunan 416000, China

Abstract The alloy semiconductor material $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ (x is concentration) is prepared by hydrothermal synthesis method. The morphology and crystal structure of $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ are characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Raman spectroscopy (Raman). The experimental results show that the surface of $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ alloy becomes rough with the increase of doping concentration by SEM morphology test. The XRD crystal structure shows that the lattice constant of $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ increases with the increase of doping concentration. In the Raman shift of the alloy material, with the increase of doping concentration, the A_{1g} vibration mode in $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ has a blue shift, while the E_{2g}^1 vibration mode has a red shift. Through the detection and analysis of lattice structure and Raman frequency shift, it is proved that the hydrothermal synthesis method can prepare $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ alloy semiconductor materials with different concentrations. This method can be further extended to the batch preparation method of disulfide alloy semiconductor materials, which provides a basis for the fabrication and design of alloy semiconductor devices.

Key words materials; hydrothermal synthesis method; $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ alloy; Raman frequency shift; lattice structure

1 引言

二硫化钼 (MoS_2) 和二硫化钨 (WS_2) 与石墨相似, 均属六方晶系, 每一层二硫化钼 (钨) 由两层硫夹一层钼 (钨) 构成, 这属于典型的三明治结构^[1]。其

中 Mo—S(W—S) 棱面非常多且比表面积较大, 层内以强共价键结合而成, 层间依靠较弱的范德华力堆叠在一起, 层与层之间容易相互剥离^[2]。二硫化钼 (钨) 在电化学储能^[3]、光电子器件^[4]、传感器^[5]、激光器^[6] 和晶体管^[7-8] 等诸多领域^[9] 有着广阔的应

收稿日期: 2021-06-15; 修回日期: 2021-08-21; 录用日期: 2021-08-27

基金项目: 国家自然科学基金(11602094, 21606101, 11564013)、湖南省自然科学基金(2019JJ50485)

通信作者: *yangxuexian@163.com

用。为了面向更广泛的纳电子器件和纳光电器件应用,过渡金属二硫族化物的能带调控显得非常重要。理论和实验均证明少层 MoS_2 的带隙具有敏感的应变调制特性^[10-11],每 1% 的应变带隙可达 300 meV,是已报道其他半导体的 3 倍,但其调控范围只有 60 meV。合金方法是一种可以调控二维半导体能带的通用方法。过渡金属二硫族化物之间具有非常好的相容性,而且金属元素和硫族元素的候选材料都很多。因此,在二硫化钼中掺入钨元素,可实现对合金材料带隙、价/导带位置以及晶格常数等性能的调控^[12]。

目前,制备二硫族化物合金半导体材料的主要方法是化学气相沉积(CVD)法。Dumcenco 等^[13]以 Mo 、 W 和 S 为前驱体,通过 CVD 法制备并表征了单层 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ (在纯的二硫化钼中掺入不同浓度比例的钨元素)合金半导体材料。杨瑞龙^[14]通过 CVD 方法制备和表征了 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金半导体材料,并对其进行了光电性能的研究。Chen 等^[15-16]通过 CVD 法制备了一系列的 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ ($x = 0 \sim 1$) 单层合金半导体材料,分析了掺杂浓度对合金半导体 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 能带宽度的调控。CVD 法可提供质量较好的单层或多层合金半导体材料,但是实验设备要求较高,实验操作难度大且产物的产量较少。

水热法^[17]作为制备纳米材料的一种常见方法。对于水热合成 MoS_2 和 WS_2 的相关报道比较多^[18-19],但是运用水热合成法制备合金掺杂的 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 半导体材料还鲜有报道。本文采用水热合成法制备 MoS_2 、 WS_2 和 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金材料,并通过扫描式电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)和拉曼光谱仪(Raman)对材料的结构与形貌进行表征分析,证实水热合成法可制备不同浓度下的 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金半导体材料。定量获取不同浓度下合金材料的晶格常数和拉曼频移值,为合金半导体材料物理性能的深入研究提供了理论依据。

2 实 验

2.1 水热合成 MoS_2 、 WS_2 和 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$

纳米 MoS_2 和 WS_2 粉体的制备材料:钼酸钠为钼源,偏钨酸铵为钨源,硫脲为硫源,草酸为还原剂,水为溶剂。制备过程:将钼源和钨源分别溶于 60 mL 的去离子水中,充分搅拌直至形成透明的溶液(通过氨水来调节溶液的 pH 值);在 220 °C

的温度下反应 48 h,自然冷却后用去离子水和无水乙醇洗涤产物数次;将黑色产物置于温度为 80 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h,并在管式炉中以 900 °C 的温度保温 2 h,最终获得样品。纳米 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金半导体材料的制备:取一定量的偏钨酸铵、钼酸钠、硫脲和草酸溶解于去离子水中,在磁力搅拌器中充分搅拌直至溶解,形成透明的溶液;然后在持续不断搅拌的条件下逐滴加入氨水,将 pH 值调节到 6 左右;密封反应釜置于鼓风干燥箱中以 220 °C 温度进行反应,反应时间为 48 h;产物自然冷却后分离上层清液并抽滤,分别用去离子水和无水乙醇洗涤产物数次;所得黑色产物在温度为 80 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h;将产物放在通氮气保护的管式炉中煅烧,在 900 °C 的温度下保温 2 h,最终获得样品。

2.2 表征分析

采用 SEM、XRD 和 Raman 对所获得的样品进行形貌与结构的表征与分析。本实验使用 Zeiss Sigma 500 型扫描电子显微镜,其配有背散射探测器,可快速方便地实现基础分析。采用 TD-3500 型 X 射线粉末衍射仪,射线源为 Cu 靶(波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$),操作电压为 30 kV,每步扫描 0.02° 。本实验使用 HORIBA JY LabRAM HR Evolution 型拉曼光谱仪,其是高分辨拉曼光谱仪,可扩展到整个波长(200~2100 nm),并可自动切换到整个波长。

3 结果与讨论

3.1 SEM 表征与分析

采用 SEM 对 MoS_2 、 WS_2 和 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金半导体材料进行形貌表征,如图 1 和图 2 所示。图 1 为 MoS_2 和 WS_2 的 SEM 形貌。从图 1 可以看到, MoS_2 表面干净,纳米片表面光滑且片状大小相对均匀; WS_2 表面较为粗糙且纳米片片状大小不一,有较小的晶粒覆盖表面。图 2 为二硫化钼中掺入不同浓度的钨元素后, $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金半导体材料的 SEM 形貌,钨元素的掺杂浓度分别为 0.05、0.10、0.20、0.40、0.50、0.60 和 0.80。在高倍扫描图(标尺为 100 nm)中, $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金材料由许多厚度约为十几或者几十纳米的纳米片组成,其大小相对均匀,并随着掺杂浓度的增加,片与片之间的间隙逐渐增大,表面附着的细小颗粒逐渐增多。在低倍扫描图(标尺为 1 μm)中, $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金材料上的纳米片相互交错,并随着掺杂浓度的增加,晶粒大小逐渐不均匀。

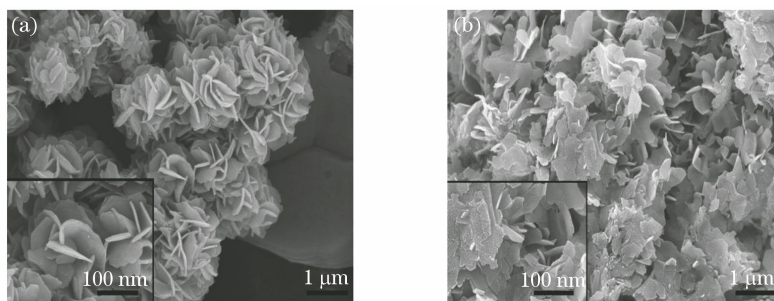


图 1 不同材料的 SEM 照片及其局部放大图。(a) MoS_2 ; (b) WS_2

Fig. 1 SEM photos of different materials and their local enlargements. (a) MoS_2 ; (b) WS_2

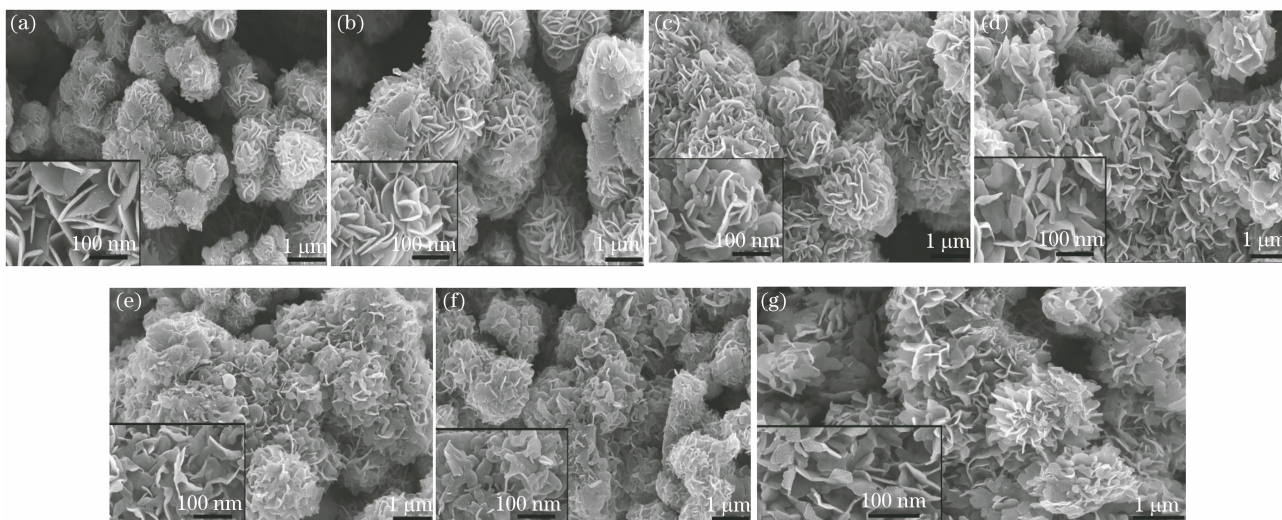


图 2 不同浓度下的 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 的 SEM 照片。(a) 0.05; (b) 0.10; (c) 0.20; (d) 0.40; (e) 0.50; (f) 0.60; (g) 0.80

Fig. 2 SEM images of $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ at different concentrations.

(a) 0.05; (b) 0.10; (c) 0.20; (d) 0.40; (e) 0.50; (f) 0.60; (g) 0.80

3.2 MoS_2 、 WS_2 和 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 的 XRD 表征与分析

利用 X 射线粉末衍射仪分别对 MoS_2 、 WS_2 和 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 样品进行光学表征。图 3(a) 为 MoS_2 的 XRD 图, 其中 θ 为衍射角。从图 3(a) 可以看到, 在 2θ 分别为 14.3° 、 33.5° 、 39.3° 和 58.9° 处出现 MoS_2 的特征衍射峰, 分别对应 MoS_2 的 (002)、(100)、(103) 和 (110) 晶面, 这些衍射峰与六方 MoS_2 的标准图谱 (PDF # 00-037-1492) 吻合且没有其他杂峰的出现。图 3(b) 为 WS_2 的 XRD 图, 可以看到在 2θ 分别为 14.6° 、 28.2° 、 32.5° 、 39.5° 、 59.3° 和 69.5° 附近出现特征衍射峰, 分别对应 WS_2 的 (002)、(004)、(100)、(103)、(008) 和 (108) 晶面, 这些衍射峰与六方 WS_2 的标准图谱 (PDF # 00-008-0237) 吻合且没有杂峰的出现, 属于 2H 相 WS_2 的晶体结构。对比图 3(a) 和图 3(b) 可知, (004) 和 (108) 晶面的衍射峰为 WS_2 所特有。图 3(c) 和图 3(d) 为不同浓度下 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 的 XRD 衍射图, 可以看到特征衍射峰与六方 WS_2 和 MoS_2 的标

准图谱 (PDF # 00-008-0237 和 PDF # 00-037-1492) 基本吻合。在浓度为 0.1 和 0.2 的 XRD 图谱中, 在 9.46° 附近出现杂峰的主要原因是 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 煅烧未完全, 有剩余的 NH_4^{+} 离子^[20]。从图 3(c) 和图 3(d) 可以看到, 随着掺杂浓度的增加, 晶面 (004) 和 (108) 的衍射峰强从无到有逐渐增强, 这说明合金的掺杂使 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金半导体材料的晶格发生变化。应用 Jade 软件对 XRD 数据进行定量分析, 发现 Mo—S 键与 W—S 键的晶格常数随着掺杂浓度的增加而呈伸长趋势, 如图 4 所示。掺杂浓度与晶格常数 l 的关系可通过线性拟合方程表示为 $l_{\text{Mo-S}} = 0.000861X + 0.31525$ 和 $l_{\text{W-S}} = 0.00149X + 0.31486$ 。从图 4 可以看到, Mo—S 的晶格常数增长趋势较平缓, 而 W—S 的晶格常数增长趋势较明显。根据获取的浓度与晶格常数的关系, 可应用相关计算软件或理论模型^[9,21] 来获取不同浓度下 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 样品的键能、配位数以及禁带宽度等物理量。

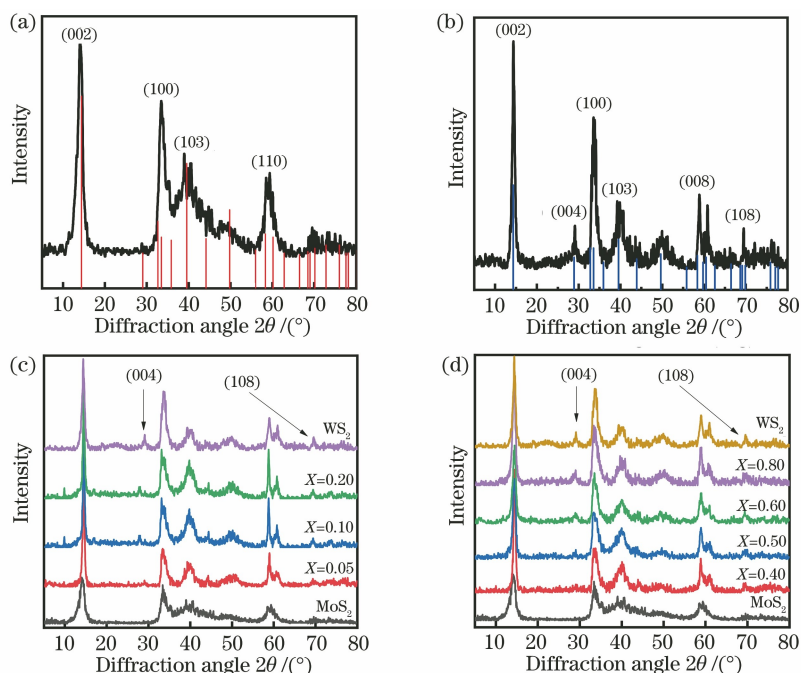


图 3 不同材料的 XRD 图。(a) MoS₂ 的 XRD 图;(b) WS₂ 的 XRD 图;(c)(d)不同浓度下 Mo_{1-x}W_xS₂ 的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of different materials. (a) XRD pattern of MoS₂; (b) XRD pattern of WS₂; (c)(d) XRD patterns of Mo_{1-x}W_xS₂ at different concentrations

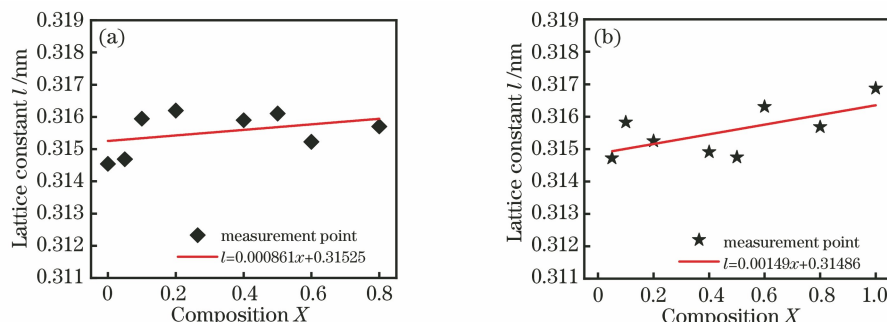


图 4 不同浓度下 Mo—S 键和 W—S 键的晶格常数。(a) Mo—S 键;(b) W—S 键

Fig. 4 Lattice constants of Mo—S bond and W—S bond at different concentrations. (a) Mo—S bond; (b) W—S bond

3.3 MoS₂、WS₂ 和 Mo_{1-x}W_xS₂ 的拉曼光谱表征与分析

采用拉曼光谱仪对样品进行晶体结构的表征。当浓度分别为 0 和 1.00 时, MoS₂ 和 WS₂ 的拉曼散射图如图 5(a)和图 5(b)所示。从图 5(a)和图 5(b)可以看到, 当浓度为 0 时, 水热合成法所制备的 MoS₂ 样品在 375 cm⁻¹ 和 404 cm⁻¹ 附近出现拉曼特征峰, 分别对应 E_{2g}¹ 和 A_{1g} 振动模; 当浓度为 1.00 时, 水热合成法所制备的 WS₂ 样品在 350 cm⁻¹ 和 420 cm⁻¹ 附近出现拉曼特征峰, 分别对应 E_{2g}¹ 和 A_{1g} 振动模。图 5(c)为 Mo_{1-x}W_xS₂ 合

金半导体材料的拉曼光谱。从图 5(c)可知, 当浓度逐渐增大时, E_{2g}¹ 和 A_{1g} 振动模分别发生红移与蓝移, 均逐渐趋近于纯的二硫化钨拉曼特征峰^[19,22], 证明水热合成法可用于大批量制备不同浓度的纳米 Mo_{1-x}W_xS₂ 合金半导体材料; 当浓度分别为 0.40 和 0.50 时, E_{2g}¹ 和 A_{1g} 振动模出现明显的转变, 说明合金掺杂浓度在 0.50 以内, 以被掺杂晶体结构为主; 浓度超过 0.50 以后, 以掺杂元素晶体结构为主。合金掺杂在一定程度上会引起合金材料的晶体结构发生畸变以及物理性能的相互转变, 这可为合金材料物理性能的研究提供一定的实验依据。

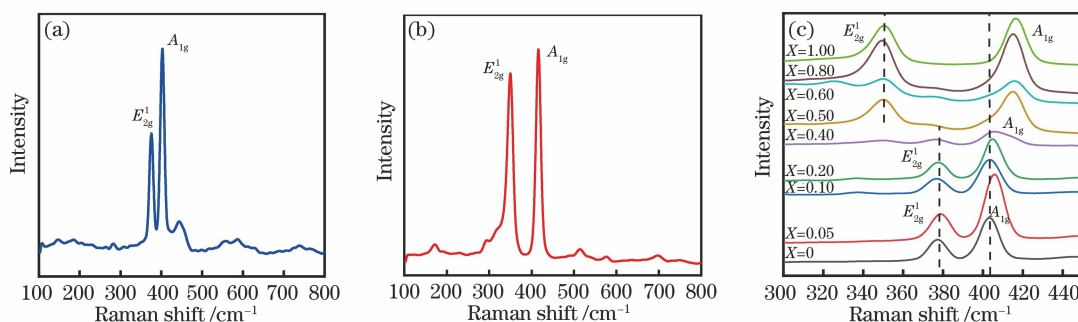


图 5 不同材料的拉曼散射图。(a) MoS_2 的拉曼散射图;(b) WS_2 的拉曼散射图;
(c)不同浓度下的 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 的拉曼散射图

Fig. 5 Raman scattering diagrams of different materials. (a) Raman scattering diagram of MoS_2 ;
(b) Raman scattering diagram of WS_2 ; (c) Raman scattering diagram of $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ at different concentrations

4 结 论

通过水热合成法制备了纳米 MoS_2 、 WS_2 和 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金半导体材料,利用 SEM、XRD 和 Raman 对它们的结构与形貌进行了表征。通过 SEM 表征发现,所制备的纯二硫化钼表面干净光滑,片状大小均匀,整体呈团簇状;二硫化钨表面较为粗糙,片状大小不一,整体团簇状不均匀;随着掺杂浓度的增加, $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 表面逐渐粗糙。通过 XRD 表征发现,随着掺杂浓度的增加, $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 的晶格常数随着掺杂浓度的增加而增大,且与掺杂浓度呈线性关系。通过 Raman 表征发现,随着掺杂浓度的增加, $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 中 A_{1g} 振动模发生蓝移,而 E_{2g}^1 振动模发生红移并逐渐趋近于纯的 WS_2 的拉曼特征峰。本文以 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金半导体材料为研究对象,应用水热合成法制备了 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金半导体材料,并获取了不同浓度下的晶格结构参量。本方法可进一步拓展为二硫族化合物合金半导体材料的批量制备法,为合金半导体器件的制作和设计提供理论指导。

参 考 文 献

- [1] Zhao W, Zhang H. Preparation and electrochemical investigation of graphene/molybdenum disulfide composites obtained by hydrothermal method [J]. Journal of Shenyang University of Chemical Technology, 2019, 33(1): 77-82.
赵威, 张辉. 水热法制备石墨烯/二硫化钼复合物及其电化学性能的研究 [J]. 沈阳化工大学学报, 2019, 33(1): 77-82.
- [2] Feng G B, Wei A X, Zhao Y, et al. Synthesis of flower-like MoS_2 nanosheet microspheres by hydrothermal method [J]. Journal of Synthetic
- [3] Wang T Y, Chen S Q, Pang H, et al. MoS_2 -based nanocomposites for electrochemical energy storage [J]. Advanced Science, 2017, 4(2): 1600289.
- [4] Sundaram R S, Engel M, Lombardo A, et al. Electroluminescence in single layer MoS_2 [J]. Nano Letters, 2013, 13(4): 1416-1421.
- [5] 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.
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.
- [6] Yang C Y, Liu M L, Yu W T, et al. Q-switched characteristics of tungsten disulfide Er-doped fiber laser [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(7): 0703015.
杨春玉, 刘孟丽, 于维天, 等. 二硫化钨掺铒光纤激光器调 Q 特性 [J]. 中国激光, 2017, 44(7): 0703015.
- [7] 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.
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.
- [8] Raichman D, Strawser D A, Lellouche J P. Covalent functionalization/polycarboxylation of tungsten disulfide inorganic nanotubes (INTs- WS_2) [J]. Nano Research, 2015, 8(5): 1454-1463.
- [9] Yang X X, Peng C, Li L, et al. Multifield-resolved phonon spectrometry: structured crystals and

- liquids[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2019, 55: 20-66.
- [10] Lu P, Wu X, Guo W, et al. Strain-dependent electronic and magnetic properties of MoS₂ monolayer, bilayer, nanoribbons and nanotubes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(37): 13035-13040.
- [11] Hui Y Y, Liu X F, Jie W J, et al. Exceptional tunability of band energy in a compressively strained trilayer MoS₂ sheet [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(8): 7126-7131.
- [12] Wang X S, Xie L M, Zhang J. Preparation, structure and properties of two-dimensional semiconductor alloys[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2015, 73(9): 886-894.
王新胜, 谢黎明, 张锦. 二维半导体合金的制备、结构和性质[J]. *化学学报*, 2015, 73(9): 886-894.
- [13] Dumcenco D O, Kobayashi H, Liu Z, et al. Visualization and quantification of transition metal atomic mixing in Mo_{1-x}W_xS₂ single layers [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1351-1356.
- [14] Yang R L. Study on the photoelectric detection properties of tungsten sulfide and its alloys materials synthesized by CVD method [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2019: 81-102.
杨瑞龙. CVD 法合成硫化钨及其合金材料的光电探测性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2019: 81-102.
- [15] 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.
- [16] Chen Y F, Dumcenco D O, Zhu Y M, et al. Composition-dependent Raman modes of Mo_{1-x}W_xS₂ monolayer alloys[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(5): 2833-2839.
- [17] Liu X T, Hu X B, Xu X G. Synthesis and characterization of hexagonal phase wurtzite-type ZnS microspheres[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(8): 0816001.
刘鑫彤, 胡小波, 徐现刚. 六方相纤锌矿硫化锌微球的制备及性能研究[J]. *光学学报*, 2016, 36(8): 0816001.
- [18] Fu C Y, Xing S, Shen T, et al. Synthesis and characterization of flower-like MoS₂ microspheres by hydrothermal method[J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(1): 016102.
傅重源, 邢淞, 沈涛, 等. 水热法合成纳米花状二硫化钼及其微观结构表征[J]. *物理学报*, 2015, 64(1): 016102.
- [19] Cao S X. Hydrothermal synthesis and optical absorption properties of tungsten sulfide (WS₂) nanomaterials [D]. Chongqing: Chongqing University, 2015: 15-68.
曹仕秀. 二硫化钨(WS₂)纳米材料的水热合成与光吸收性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015: 15-68.
- [20] Jeffery A A, Nethravathi C, Rajamathi M. Two-dimensional nanosheets and layered hybrids of MoS₂ and WS₂ through exfoliation of ammoniated MS₂ (M=Mo, W)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(2): 1386-1396.
- [21] Sun C Q, Yang X X, Huang Y L. Electron and phonon spectrometrics [M]. Beijing: Science Press, 2021: 122-126.
孙长庆, 杨学弦, 黄勇力. 电子声子计量谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2021: 122-126.
- [22] Hu X, Hemmat Z, Majidi L, et al. Controlling nanoscale thermal expansion of monolayer transition metal dichalcogenides by alloy engineering [J]. *Small*, 2020, 16(3): 2070018.