

# 钴掺杂 MoSe<sub>2</sub> 共生长中氢气的作用 分析及磁电特性研究\*

张宝军 王芳<sup>†</sup> 沈稼强 单欣 邸希超 胡凯 张楷亮<sup>‡</sup>

(天津理工大学电气电子工程学院, 天津市薄膜电子与通信器件重点实验室, 天津 300384)

(2019年8月29日收到; 2019年11月21日收到修改稿)

采用原位共生长化学气相沉积法, 以 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MoO<sub>3</sub>、Se 粉末为前驱物, 710 °C 下在 SiO<sub>2</sub> 衬底上生长掺钴 MoSe<sub>2</sub> 纳米薄片, 分析讨论氢气含量对其生长及调节机理的影响. 表面形貌分析表明, 氢气的引入促进了成核所需的氧硒金属化合物以及横向生长中需要的 CoMoSe 化合物分子的生成; AFM(Atomic Force Microscope) 结果表明氢气有利于生长单层二维超薄掺钴 MoSe<sub>2</sub>. 随着 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 前驱物用量的增加, 样品的拉曼和 PL(Photoluminescence) 谱图分别表现出红移和蓝移现象, 带隙实现从 1.52—1.57 eV 的调制. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 结果分析得到 Co 的元素组分为 4.4%. 通过 SQUID-VSM (Superconducting QUantum Interference Device) 和器件电学测试分析了样品的磁电特性, 结果表明 Co 掺入后 MoSe<sub>2</sub> 由抗磁性变为软磁性; 背栅 FETs 器件的阈值电压比纯 MoSe<sub>2</sub> 向正向偏移 5 V 且关态电流更低; 为超薄二维材料磁电特性研究及应用拓展提供了基础探索.

**关键词:** 二维材料, MoSe<sub>2</sub>, Co 掺杂, 化学气相沉积

**PACS:** 81.07.-b, 81.15.Gh, 81.10.-h, 75.70.Ak

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191302

## 1 引言

2D-TMDs (Two-dimensional transition metal dichalcogenides) 由于其独特的物理、电子、光电子等性能而表现出巨大的应用潜力<sup>[1-3]</sup>. 元素掺杂是对材料性能进行调节的有效方法, 如对电子结构、物理或化学性质的调节与改变等<sup>[4-6]</sup>, 作为对特定二维材料本征性质的补充, 拓展了材料的功能应用. 原位共生长化学气相沉积法是 2D-TMDs 材料进行掺杂的主要方法. 目前采用硫族掺杂剂掺杂改性 TMDs(如 Se、S、Te 等) 的研究较多<sup>[7-9]</sup>. 由于 2D-TMDs 材料结构为金属原子堆积在上下两层相

邻的硫族原子之间, 金属原子掺杂更具挑战性. Xiao<sup>[10]</sup> 课题组采用 Se、MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub> 原位共生长制备同族金属元素掺钨 MoSe<sub>2</sub>, 为实现二维超薄材料, 生长过程需在低压条件下进行; 但将不同族的金属元素 VII B- II B 族元素掺入 MoSe<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub> 的生长工艺相对困难, 需进一步改进和优化生长工艺. Schwingenschlögl<sup>[11]</sup> 课题组采用第一性原理计算对 Co 掺杂的 MoS<sub>2</sub> 结合能及磁学特性研究表明 (Mo, Co)S<sub>2</sub> 是一种二维稀磁半导体材料; Zhang<sup>[12]</sup> 课题组计算结果表明 Co 掺杂的 WS<sub>2</sub> 有显著磁半金属特性; Zou<sup>[13]</sup> 课题组计算得出 Co 掺杂的 WSe<sub>2</sub> 纳米带表现半金属特性; 表明 Co 掺杂的 2D-TMDs 材料有望获得稀磁性或半金属性, 但目

\* 天津市自然科学基金 (批准号: 18JCZDJC30500, 17JCYBJC16100, 17JCZDJC31700)、国家自然科学基金 (批准号: 61404091, 61274113, 61505144, 51502203, 51502204) 和国家重点研发计划 (批准号: 2017YFB0405600) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: fwang75@163.com

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: kailiang\_zhang@163.com

前关于 Co 掺杂的 TMDs 材料生长报道较少. 魏钟鸣等<sup>[14]</sup> 尝试探索  $\text{Co}_{0.16}\text{Mo}_{0.84}\text{S}_2$  的生长, 制备得到多层样品, 且样品边缘有  $\text{CoS}_2$  聚集. 胡平安等<sup>[15]</sup> 用化学气相沉积法生长获得掺 Co  $\text{MoSe}_2$ , 但生长温度为 900 °C, 不利于器件集成. 目前二维材料生长机理的研究多集中于  $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、 $\text{WSe}_2$  等二元化合物<sup>[16–24]</sup>, 而对三元二维材料原位共生长机理探索较少. 本文主要优化掺 Co  $\text{MoSe}_2$  原位共生长工艺中的氢气流量, 探索氢气辅助下的原位共生长机理, 并分析掺 Co  $\text{MoSe}_2$  的电学和磁学性能.

## 2 实验

为制备高质量的掺 Co  $\text{MoSe}_2$  样品, 衬底分别在丙酮和异丙醇溶液中超声清洗清洗 15 min. 图 1 为生长示意图, 原位共生长在双温区管式炉中进行, 硒源 (Se 粉末) 放于第 I 温区, 钼源 ( $\text{MoO}_3$ )、钴源 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) 以及衬底放在 II 温区中央, 用量依次为 50, 10, 5 mg. I、II 温区生长温度分别为 350 °C

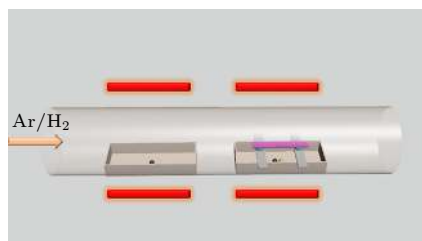


图 1 化学气相沉积原位共生长掺钴  $\text{MoSe}_2$  样品放置示意图

Fig. 1. Schematic illustration for Chemical vapor deposition in situ co-growth of cobalt-doped  $\text{MoSe}_2$ .

和 710 °C. 氩气和氢气作为载气, 总流量设为 70 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 氢气流量调节范围为 4–11 sccm. 采用 OM (Optical Microscope) 和 AFM 对样品进行形貌分析; 拉曼 (Raman) 和 PL 用于表征样品光学特性; 用 XPS 和 EDS (Energy dispersive spectrum) 分析元素价键结构和元素组分比; 经 SQUID 和半导体参数分析仪表表征样品磁学和电学性能.

## 3 结果与讨论

### 3.1 氢气流量对掺 Co $\text{MoSe}_2$ 薄膜生长的影响

如图 2(a)–(h) 所示为氢气流量从 4 sccm 逐渐增加到 11 sccm 原位共生长得到的掺 Co  $\text{MoSe}_2$  样品的光学显微镜图像. 随氢气流量增加样品尺寸增加, 5 sccm 时样品最大达到 20  $\mu\text{m}$ , 氢气流量为 6 sccm 及以上时由于二次成核密度增加, 横向生长受到抑制.

图 3 为不同氢气流量 (4, 5, 9, 10 sccm) 下样品原子力形貌图, AFM 断面扫描获得样品厚度如图 3(e)–(h), 厚度结果表明图 3(a)–(c) 中样品为单层, 图 3(d) 中样品为双层; 选择合适的氢气流量不仅可促进样品横向生长同时实现单层可控生长.

结合光镜图和 AFM 扫描结果, 得到最佳氢气流量为 5 sccm, 该气流量下样品的横向尺寸最大且成核点密度低. 对 5 sccm 氢气流量下制备得到的样品进行 EDS 表征. 如图 4(a) EDS 测试表明薄膜样品中含有 Co、Mo、Se 3 种元素. 图 4(b) 为

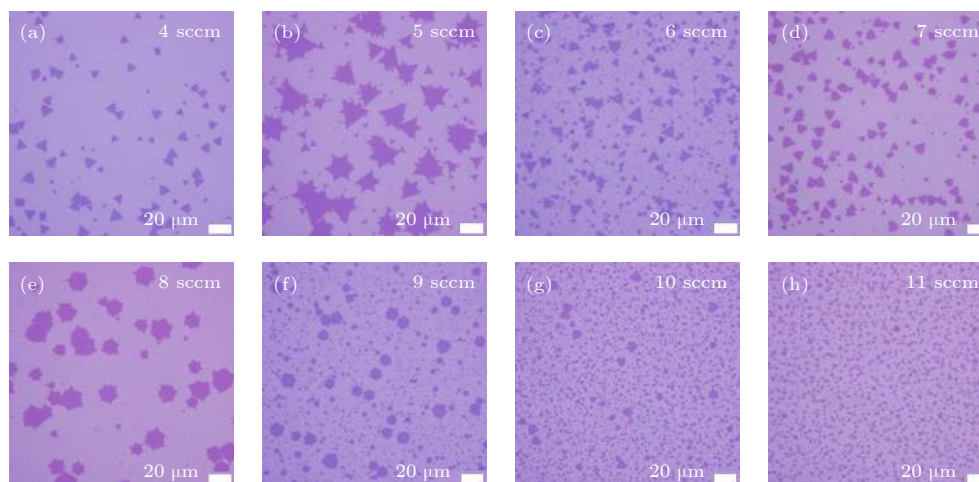


图 2 不同氢气流量下生长掺 Co  $\text{MoSe}_2$  样品 OM 图

Fig. 2. OM of Co-doped  $\text{MoSe}_2$  under different  $\text{H}_2$  flow rates.

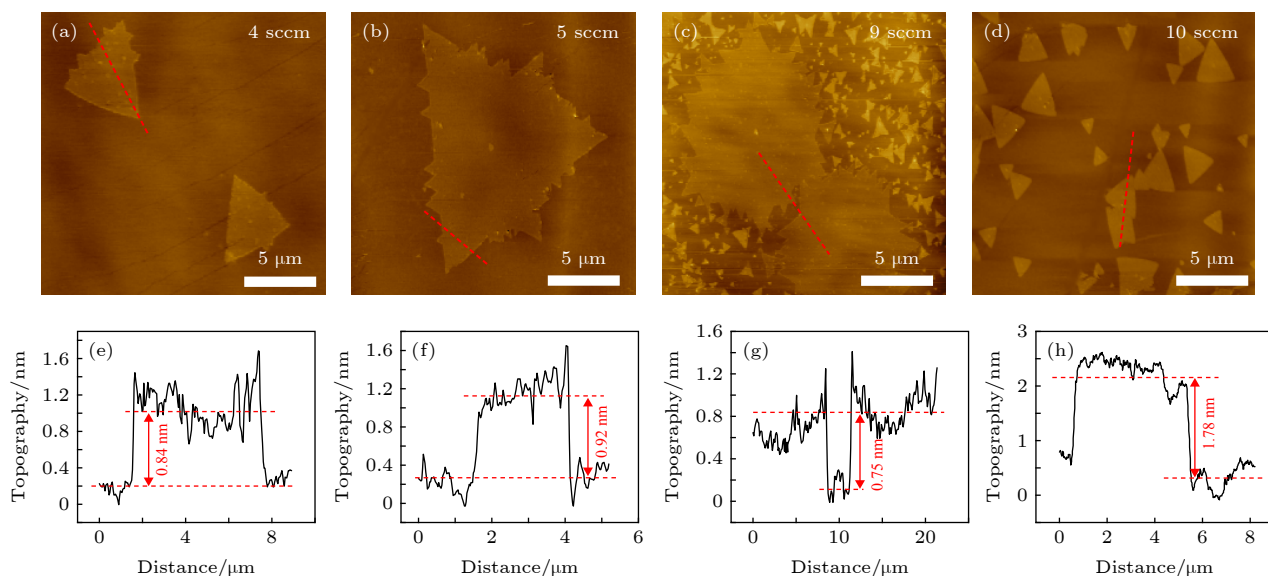


图3 不同氢气流量下样品形貌情况 (a)—(d) 为二维形貌图; (e)—(h) 为沿红色虚线的高度测量结果

Fig. 3. Topographic measurements under different  $H_2$  flow rates: (a)–(d) Topography; (e)–(h) profile line along the red dash line.

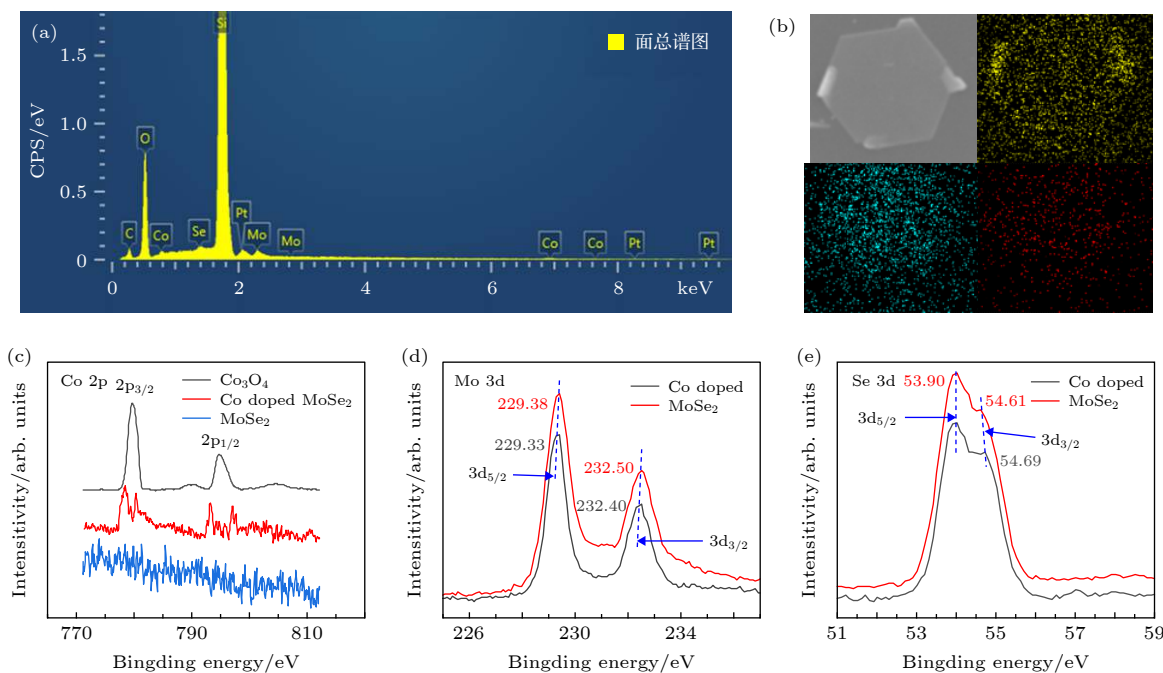


图4 (a) 掺 Co  $MoSe_2$  的 EDS 谱图; (b) 掺 Co  $MoSe_2$  样品 EDS mapping 图; (c)—(e) 为未掺钴与掺钴的二硒化钼样品的 XPS: (c)  $Co2p$  谱, (d)  $Mo3d$  谱和 (e)  $Se3d$  谱

Fig. 4. (a) EDS spectrum of doped Co  $MoSe_2$ ; (b) EDS mapping of Co doped  $MoSe_2$ ; (c–e) XPS contrast spectra of  $MoSe_2$  and cobalt-doped  $MoSe_2$ : (c)  $Co2p$  core level region, (d)  $Mo3d$  core level region and (e)  $Se3d$  core level region, respectively.

EDS mapping 图, 可以看到 Mo、Co、Se 元素在 SEM 样品范围内有均匀的分布, 样品外侧也检测到元素分布, 原因为样品周围的密集成核点产生的, 或是元素与基体表面结合 ( $SiO_2$  表面被加热到生长温度, 一部分羟基被分解, 留下带正电的硅位点, 导致 Mo、Co、Se 与衬底结合) 的缘故。图 4(c)—(e) 为对转移到 Si 衬底上样品的 Co、Mo、Se 三种

元素 XPS 表征结果, 图 4(c) 中掺杂前后的对比得出 Co 元素已经掺入到  $MoSe_2$  样品中, 与  $Co_3O_4$  中 Co 的结合能对比看到明显的偏移, 可以排除 Co 以氧化物形式存在的可能; 图 4(d) 中掺杂后 Mo 元素的结合能降低了 0.1 eV, 使得 Mo 的化合价小幅的降低, 可能与载流子 (电子) 浓度的减小有关; 图 4(e) 中 Se 元素 XPS 表征也看到了  $Se3d_{3/2}$

结合能有微小减弱趋势,表明 Co 元素与 Mo、Se 相互作用. Co、Mo、Se 3 种元素之间原子比为 0.139:0.993:2, Co 元素占到总比例的 4.4%.

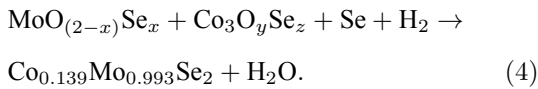
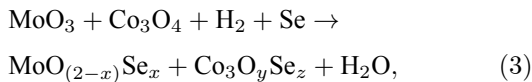
掺 Co MoSe<sub>2</sub> 共生长过程可分为: 先驱物蒸发, 硒在氢气辅助下与金属氧化物反应生成氧硒金属化合物, 进一步反应生成 CoMoSe 化合物并沉积

于衬底表面. 薄膜样品生长首先要在衬底表面生成成核点, 然后进行横向生长. 用  $P_1$  表示氧硒金属化合物的分压,  $P_2$  表示钴钼硒化合物的分压, 分别用 (1) 式和 (2) 式表示, 其中  $n$  代表对应气态物质在石英管中的物质的量,  $P_{total}$  代表总的气压也即标准大气压, carrier 指的是氩气、氢气的总和.

$$P_1 = \frac{n_{\text{钴钼氧化物}}}{(n_{\text{钴钼氧化物}} + n_{\text{钴钼硒化合物}} + n_{\text{se}} + n_{\text{MoO}_3} + n_{\text{Co}_3\text{O}_4} + n_{\text{carrier}})} \times P_{\text{total}}, \quad (1)$$

$$P_2 = \frac{n_{\text{钴钼硒化合物}}}{(n_{\text{钴钼氧化物}} + n_{\text{钴钼硒化合物}} + n_{\text{se}} + n_{\text{MoO}_3} + n_{\text{Co}_3\text{O}_4} + n_{\text{carrier}})} \times P_{\text{total}}. \quad (2)$$

成核是指亚稳态氧硒金属化合物在衬底表面沉积的过程, 成核必须克服高能量势垒, 需要氧硒金属化合物分压 ( $P_1$ ) 达到一定值才能进行成核, 成核后在 CoMoSe 化合物分压 ( $P_2$ ) 下沿成核点横向生长. 氧硒金属化合物以及 CoMoSe 化合物的生成可用 (3) 式和 (4) 式表示.



成核需要  $P_1$  高于成核临界气压 (可进行成核

的气压) 时才能够进行,  $P_1$  低于成核临界气压时无法成核, 氢气流量低于 4 sccm 属于这种情况;  $P_1$  大于等于临界气压浓度时完成成核. 横向生长所需的  $P_2$  与成核密度正相关, 当  $P_2$  小于等于相应成核密度所需的 Co-MoSe 化合物分压时, 可得到成核密度低尺寸大的样品, 流量为 4 sccm 和 5 sccm 属于这种情况; 而当  $P_2$  高于所需分压时, Co-MoSe 化合物有剩余, 使  $P_1$  略有升高, 从而样品周围再次成核, 氢气流量为 6, 7, 8 sccm 时属于这种情形. 当  $P_1$  过高, 成核密度急剧升高, 此时若  $P_2$  相对成核密度偏低, 多数成核点长时间暴露而生长活性降低, 无法再进行横向生长, 同时也限制

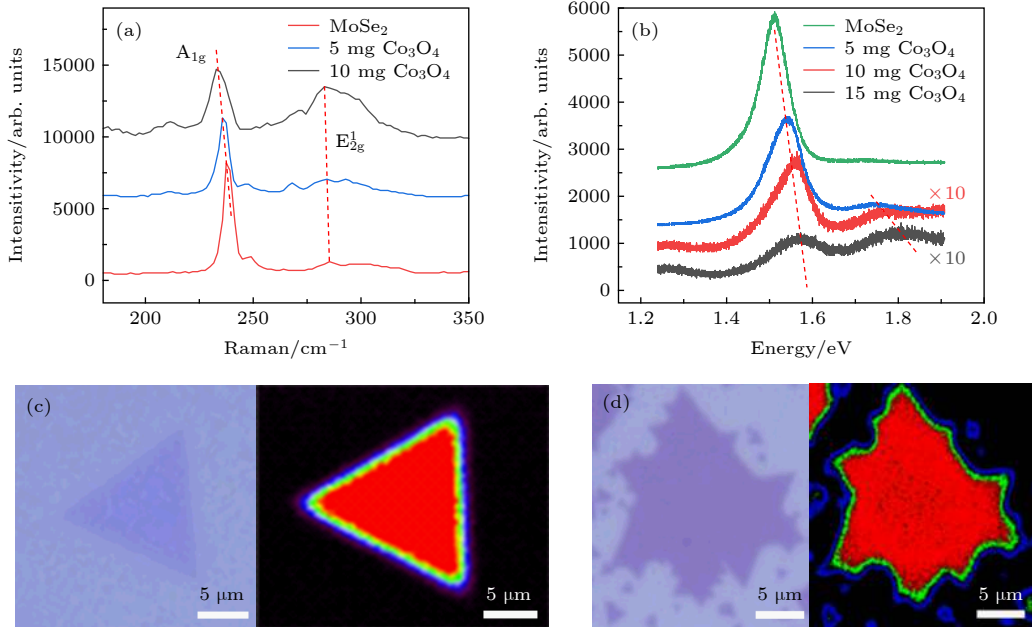


图 5 (a) MoSe<sub>2</sub> 与掺 Co MoSe<sub>2</sub> 的拉曼图谱; (b) PL 图谱; (c) MoSe<sub>2</sub> 拉曼 mapping 图 (238 cm<sup>-1</sup>); (d) 掺 Co MoSe<sub>2</sub> 拉曼 mapping 图 (235 cm<sup>-1</sup>)

Fig. 5. (a) Raman and (b) PL spectra of MoSe<sub>2</sub> and Co-doped MoSe<sub>2</sub>; (c) raman mapping of MoSe<sub>2</sub> (238 cm<sup>-1</sup>); (d) raman mapping Co-doped MoSe<sub>2</sub> (235 cm<sup>-1</sup>).

附近样品横向生长, 9 sccm 与 10 sccm 便是这种情形; 而若  $P_2$  足够高, 所有成核点都能横向生长到相当尺寸, 但过高的  $P_1$  使样品因纵向生长而层数增加, 如 11 sccm 的情形.

用显微拉曼荧光光谱仪对 5 sccm 氢气流量下不同  $\text{Co}_3\text{O}_4$  用量制备的样品进行拉曼和 PL 表征. 拉曼表征结果如图 5(a) 所示, 随  $\text{Co}_3\text{O}_4$  用量增加  $A_{1g}$  峰与  $E_{2g}^1$  峰持续红移,  $A_{1g}$  的半峰宽从  $5.33 \text{ cm}^{-1}$  逐渐增加为  $9.23 \text{ cm}^{-1}$ , 峰强逐渐缩减到掺杂前的 60%. 表明 Co 与 Se、Mo 原子成键, 改变了  $\text{MoSe}_2$  分子的振动跃迁能, 同时在  $265\text{--}270 \text{ cm}^{-1}$  处有微弱的振动峰出现, 随  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的量的增加峰位蓝移, 该峰的出现与 Co 的掺入使  $\text{MoSe}_2$  材料产生晶格畸变有关. 图 5(b) 中随  $\text{Co}_3\text{O}_4$  用量的增加 PL 激子峰逐渐从  $1.52 \text{ eV}$  蓝移到  $1.57 \text{ eV}$ , 说明控制钴的掺入量可对  $\text{MoSe}_2$  带隙连续调节. 钴的掺入扩展了  $\text{MoSe}_2$  的光学带隙范围, PL 光谱随  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的用量增加而强度减弱, PL 谱的峰位由于 Co 与

Mo 及 Se 成键而产生蓝移, 同时由于 Co 掺入引起晶格畸变和缺陷态的增加而使得峰强的减弱, 同时也在  $1.78\text{--}1.8 \text{ eV}$  处有微弱的激子峰出现. 如图 5(c) 和图 5(d) 为  $\text{MoSe}_2$  和掺 Co  $\text{MoSe}_2$  样品拉曼 mapping 测试结果, 图 5(d) 中样品是在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  用量为 10 mg 得到, 掺 Co 后 mapping 图样品内部分区域出现强度极弱的位点, 与材料中存在的晶格畸变及缺陷态有关.

### 3.2 掺 Co $\text{MoSe}_2$ 磁学和电学性能研究

用超导量子干涉仪对薄膜样品磁学性能进行测试. 如图 6(a) VSM 测试结果表明纯  $\text{MoSe}_2$  表现抗磁性; 而图 6(b) 中掺 Co  $\text{MoSe}_2$  样品表现软磁性, 矫顽力为 166 Oe,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  用量分别为 5, 10, 15 mg, 随  $\text{Co}_3\text{O}_4$  用量的增加饱和磁化强度逐渐增加, 而矫顽力没有明显的变化. 说明通过控制前驱物用量可以调节掺 Co  $\text{MoSe}_2$  的饱和磁化强度.

以优化条件下生长的薄膜样品为沟道材料制

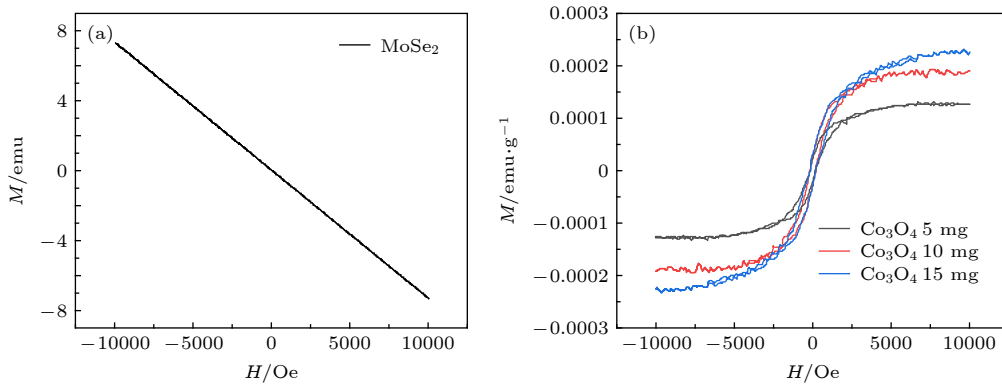


图 6 (a)  $\text{MoSe}_2$  与 (b) 不同  $\text{Co}_3\text{O}_4$  用量的掺 Co  $\text{MoSe}_2$  的 VSM 图

Fig. 6. VSM of (a)  $\text{MoSe}_2$  and (b) Co doped  $\text{MoSe}_2$  with different  $\text{Co}_3\text{O}_4$  use level.

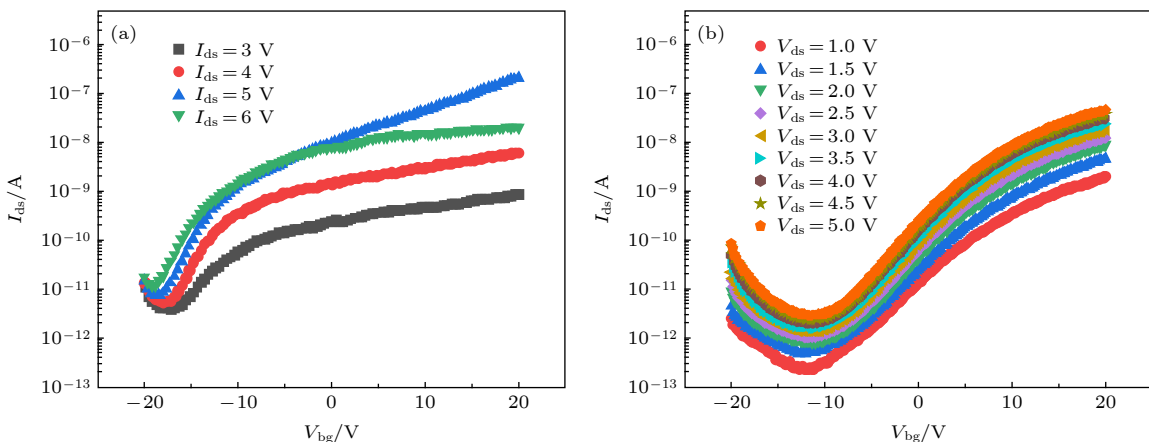


图 7 (a) 未掺杂  $\text{MoSe}_2$  与 (b) 掺 Co  $\text{MoSe}_2$  FETs 器件转移特性线性和对数坐标图

Fig. 7. Typical transfer characteristics of (a) undoped  $\text{MoSe}_2$  and (b) Co doped  $\text{MoSe}_2$  FETs device with semilog scale.

作背栅场效应晶体管器件, p 型重掺硅为栅极, SiO<sub>2</sub> 为介电层, 源漏电极为 Ti/Au (10 nm/80 nm), 图 7 为半导体参数分析仪测试的器件转移特性曲线. 结果表明掺 Co 后 MoSe<sub>2</sub> 仍为 n 型, 关态电流仅为  $3 \times 10^{-12}$  A, 与掺 Co 引入 MoSe<sub>2</sub> 的缺陷态增加以及载流子浓度的降低有关, 较低的关态电流能够有效降低器件关态下功率损耗; 阈值电压正向偏移 5 V 且随着栅压的增加, 阈值电压保持稳定, 与载流子浓度减小有关, 同时掺 Co 后制备器件的转移曲线的饱和电流略高于未掺 Co 样品, 原因也与费米能级在带隙内缓慢向价带移动有关.

## 4 结 论

本文采用原位共生长化学气相沉积法生长掺 Co MoSe<sub>2</sub>, 探讨 H<sub>2</sub> 对生长产生影响及机理, 优化最佳 H<sub>2</sub> 含量可促进重要过程产物氧硒金属化合物和 CoMoSe 化合物的生成进而优化样品生长. 拉曼测试表明随前驱物 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的用量增加 A<sub>1g</sub> 和 E<sub>2g</sub><sup>1</sup> 持续红移; PL 测试表明随前驱物 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的用量增加 MoSe<sub>2</sub> 带隙由 1.52 eV 逐渐变为 1.57 eV, 扩展了 MoSe<sub>2</sub> 光学带隙范围. 磁学性能测试结果表明, 掺入 Co 后 MoSe<sub>2</sub> 样品由抗磁性转化为软磁性, 矫顽力可达 166 Oe. 电学测试表明掺 Co 后 MoSe<sub>2</sub> 为 n 型导电特性, 阈值电压正向偏移 5 V, 且关态电流有所降低. 为拓展超薄二维材料 MoSe<sub>2</sub> 的磁电应用提供了基础.

## 参考文献

- [1] Larentis S, Fallahzad B, Tutuc E 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 223104
- [2] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [3] Li Y, Zhang K, Wang F, Feng Y, Li Y, Han Y, Tang D, Zhang B 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **9** 36009
- [4] Li X, Puzos A A, Sang X, KC S, Tian M, Ceballos F, Mahjouri - Samani M, Wang K, Unocic R R, Zhao H 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1603850
- [5] Huang B, Yoon M, Sumpster B G, Wei S-H, Liu F 2015 *Appl. Phys. Lett.* **115** 126806
- [6] Fan S, Shen W, An C, Sun Z, Wu S, Xu L, Sun D, Hu X, Zhang D, Liu J 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **10** 26533
- [7] Feng Q, Mao N, Wu J, Xu H, Wang C, Zhang J, Xie L 2015 *ACS Nano.* **9** 7450
- [8] Feng Q, Zhu Y, Hong J, Zhang M, Duan W, Mao N, Wu J, Xu H, Dong F, Lin F, Jin C, Wang C, Zhang J, Xie L 2014 *Adv. Mater.* **26** 2648
- [9] Tang D, Wang F, Zhang B, Li Y, Li Y, Feng Y, Han Y, Ma J, Ren T, and Zhang K 2018 *J. Mater. Sci.* **53** 14447
- [10] Li X, Lin M W, Basile L, Hus S M, Puzos A A, Lee J, Kuo Y C, Chang L Y, Wang K, Idrobo J C, Li A P, Chen C-H, Rouleau C M, Geohagan D B, Xiao K 2016 *Adv. Mater.* **28** 8240
- [11] Cheng Y C, Zhu Z, Mi W B, Guo Z B, Schwingenschlöggl U 2013 *Phys. Rev. B.* **87** 100401
- [12] Xie L Y, Zhang J M 2016 *Superlattices Microstruct.* **98** 148
- [13] Xu R, Liu B, Zou X, Cheng H M 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **9** 38796
- [14] Li B, Huang L, Zhong M, Huo N, Li Y, Yang S, Fan C, Yang J, Hu W, Wei Z, Li J 2015 *ACS Nano.* **9** 1257
- [15] Chen X, Qiu Y, Liu G, Zheng W, Feng W, Gao F, Cao W, Fu Y, Hu W, Hu P 2017 *J. Mater. Chem. A.* **5** 11357
- [16] Huang J W, Luo L Q, Jin B, Chu S J, Peng R F 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 137801 (in Chinese) [黄静雯, 罗利琼, 金波, 楚士晋, 彭汝芳 2017 物理学报 **66** 137801]
- [17] Zhang J, Yu H, Chen W, Tian X, Liu D, Cheng M, Xie G, Yang W, Yang R, Bai X, Shi D, Zhang G 2014 *ACS nano.* **8** 6024
- [18] Tu Z, Li G, Ni X, Meng L, Bai S, Chen X, Lou J, Qin Y 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 223101
- [19] Rong Y, Fan Y, Koh A L, Robertson A W, He K, Wang S, Tan H, Sinclair R, Warner J H 2014 *Nanoscale.* **6** 12096
- [20] Chen J, Liu B, Liu Y, Tang W, Nai C T, Li L, Zheng J, Gao L, Zheng Y, Shin H. S, Jeong H Y, Loh K P 2015 *Adv. Mater.* **27** 6722
- [21] Zhan L, Wan W, Zhu Z, Xu Y, Shih T-M, Zhang C, Lin W, Li X, Zhao Z, Ying H, Yao Q, Zheng Y, Zhu Z, Cai W 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 4703
- [22] Chen J, Zhao X, Tan S J, Xu H, Wu B, Liu B, Fu D, Fu W, Geng D, Liu Y, Liu W, Li L, Zhou W, Sum T C, Loh K P 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 1073
- [23] Cheng J, Jiang T, Ji Q, Zhang Y, Li Z, Shan Y, Zhang Y, Gong X, Liu W, Wu S 2015 *Adv. Mater.* **27** 4069
- [24] Gao Y, Hong Y L, Yin L C, Wu Z, Yang Z, Chen M L, Liu Z, Ma T, Sun D M, Ni Z, Ma X-L, Cheng H-M, Ren W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700990

# Effect analysis and magnetoelectric properties of hydrogen in Co-doped MoSe<sub>2</sub> Co-growth\*

Zhang Bao-Jun   Wang Fang<sup>†</sup>   Shen Jia-Qiang   Shan Xin  
Di Xi-Chao   Hu Kai   Zhang Kai-Liang<sup>‡</sup>

(*Tianjin Key Laboratory of Film Electronic & Communication Devices, School of Electrical and Electronic Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China*)

( Received 29 August 2019; revised manuscript received 21 November 2019 )

## Abstract

In this paper, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MoO<sub>3</sub> and Se powders were used as precursors in in-situ co-growth chemical vapor deposition method. Cobalt-doped MoSe<sub>2</sub> nanosheets were grown on SiO<sub>2</sub> substrate at 710 °C. The influence of hydrogen content on its growth and regulation mechanism was discussed. Surface morphology analysis showed that the introduction of hydrogen promoted the formation of oxy-selenium metal compounds required for nucleation and the CoMoSe compound molecules required for lateral growth. AFM(atomic force microscope) results show that hydrogen is beneficial to the growth of single-layer two-dimensional cobalt-doped MoSe<sub>2</sub>. With the increase of the amount of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> precursor, the Raman and PL(photoluminescence) spectra of the sample showed red shift and blue shift, respectively, and the bandgap was modulated from 1.52 eV to 1.57 eV. The XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) results analysis showed that the elemental composition ratio of Co was 4.4%. The magneto and electric properties of the samples were analyzed by SQUID-VSM(superconducting quantum interference device) and semiconductor parameter analyzer for electrical testing. The results show that MoSe<sub>2</sub> changes from diamagnetic to soft magnetic after Co incorporation; the threshold voltage of back gate FETs is shifted by 5 V from pure MoSe<sub>2</sub>, and the off-state current is lower. This research provides a basis for the research and application development of ultra-thin two-dimensional materials.

**Keywords:** two-dimensional materials, MoSe<sub>2</sub>, Cobalt-doping, chemistry phase deposition(CVD)

**PACS:** 81.07.-b, 81.15.Gh, 81.10.-h, 75.70.Ak

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191302

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant Nos. 18JCZDJ C30500, 17JCYBJC16100, 17JCZDJC31700), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61404091, 61274113, 61505144, 51502203, 51502204), and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFB0405600).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [fwang75@163.com](mailto:fwang75@163.com)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [kailiang\\_zhang@163.com](mailto:kailiang_zhang@163.com)