

## SiO<sub>2</sub> 基底 Nb 原位掺杂 MoS<sub>2</sub> 纳米薄膜的制备及场效应

孙钰琨<sup>1</sup>, 白波<sup>1,2,✉</sup>, 马美玲<sup>1</sup>, 王洪伦<sup>2</sup>, 索有瑞<sup>2</sup>, 谢黎明<sup>3</sup>, 柴 祺<sup>1</sup>

1 长安大学旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室, 西安 710054

2 中科院西北高原生物研究所, 西宁 810001

3 国家纳米科学中心, 中国科学院纳米标准与检测重点实验室, 北京 100190

以氧化钼 (MoO<sub>3</sub>)、硫 (S) 和氯化铌 (NbCl<sub>5</sub>) 作为前驱体, 利用一锅两步化学气相沉积法, 在 SiO<sub>2</sub> 基底上大面积地生长连续性好、均匀负载的 Nb-MoS<sub>2</sub> 薄膜结构。通过扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 表征可知薄膜具有较好的连续性, 同时使用拉曼光谱 (Raman)、光致发光光谱 (PL) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 证实了掺杂后薄膜内部出现高达 90 meV 的蓝移现象。将薄膜制成场效应管 (FET), 并对其电学性能进行测试得出, 场效应迁移率为 1.22 cm<sup>2</sup> · V<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>, 电流开关比为 10<sup>5</sup>, 并证实了当 Nb 掺杂入 MoS<sub>2</sub> 薄膜后使得薄膜整体阻抗大幅降低, 整体阻抗降低到 66.67 kΩ, 比未掺杂 Nb 的 MoS<sub>2</sub> 薄膜降低了约 40%。本工艺操作简单、成本低、重现率高, 为制备高质量、大面积过渡金属掺杂的 MoS<sub>2</sub> 薄膜光电子学器件提供了新的途径。

关键词 二维薄膜材料 过渡金属硫化物 化学气相沉积法 (CVD) 拉曼光谱 光致发光光谱 场效应晶体管

中图分类号: TB34 文献标识码: A

## Preparation and Field-effect Mobility of Nb Doped MoS<sub>2</sub> Nano-films on SiO<sub>2</sub> Substrate

SUN Yukun<sup>1</sup>, BAI Bo<sup>1,2,✉</sup>, MA Meiling<sup>1</sup>, WANG Honglun<sup>2</sup>, SUO Yourui<sup>2</sup>, XIE Liming<sup>3</sup>, CHAI Zhen<sup>1</sup>

1 Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effects in Arid Region, Chang'an University, Xi'an 710054

2 Northwest Plateau Institutes of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001

3 Key Laboratory of Standardization and Measurement for Nanotechnology of Chinese Academy of Sciences, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190

In this study, large-area growth of Nb-MoS<sub>2</sub> layers on SiO<sub>2</sub> substrates using one-pot chemical vapor deposition via two steps was successfully achieved. For the first time, a facile, cost-effective and mass-scalable direct synthesis approach was designed for doping Nb into MoS<sub>2</sub> layers using MoO<sub>3</sub>, sulfur (S) and NbCl<sub>5</sub> as precursors. The proposed process allowed retaining the uniformity of large area thin layers which are suitable for device fabrication. The structural and optical properties of the resulting Nb-MoS<sub>2</sub> layers were systematically investigated. Scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM), Raman, photoluminescence (PL) spectra and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses confirmed the formation of continuous and crystalline few-layers MoS<sub>2</sub> and Nb-MoS<sub>2</sub>. An obvious blue-shift of up to 90 meV in photoluminescence peaks was observed for samples with different grain sizes. The electrical properties of the as-prepared materials were evaluated by bottom-gate FETs. A field-effect mobility of 1.22 cm<sup>2</sup> · V<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup> and a current on/off ratio of 10<sup>5</sup> were obtained. In particular, Nb-MoS<sub>2</sub> prepared by Nb doping greatly reduced the resistance of the film to 66.67 kΩ. These findings provide a novel route towards scaled-up synthesis of high-quality few-layered MoS<sub>2</sub> by transition-metal doping in TMDCs which are suitable for electronic and optoelectronic devices.

**Key words** two-dimensional films, transition-metal dichalcogenides, chemical vapor deposition (CVD), Raman spectroscopy, photoluminescence spectrum, field effect transistor

### 0 引言

基于其独特的纳米结构和优异的化学、光学和电学特性, 二维 (2D) 过渡金属硫化物 (TMDCs) 薄膜材料<sup>[1]</sup> 引起了越来越多的关注。研究证实, 在各种 2D-TMDCs 材料中, 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜材料表现出了更高的稳定性、可控性及更加优异的光学性能, 使得 2D-MoS<sub>2</sub> 材料在自旋-谷电子学、逻辑晶体管、自发光器件、清洁能源和生物学等领域得到了广泛的应用。

前期 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜材料的制备<sup>[2-3]</sup> 主要集中在使用化学气相沉积法 (CVD) 的过渡金属原子掺杂工艺, 首先制备块状, 后经机械剥离, 获得 2D-单层薄膜结构。但在实际应用中, 该方法操作复杂, 且机械剥离时往往会破坏材料结构。近期, Dolui 等<sup>[4]</sup> 的研究表明, 利用石墨烯等高惰性的基底, 既能够将 Mn 原子掺入到 2D-MoS<sub>2</sub> 单层中, 也为材料的 2D 结

构保护提供了一条很好的思路。为了进一步拓展该技术, 研究人员开始尝试使用非导电性基底 SiO<sub>2</sub> 来取代石墨烯基底, 但当使用 SiO<sub>2</sub> 基底时会导致薄膜的各方面性能下降。例如, 直接将 Mn 加入到以 SiO<sub>2</sub> 为基底生长出的单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜后, 会出现光致发光的完全猝灭, 从而导致薄膜的光电性能下降<sup>[4]</sup>。但根据杂化轨道理论以及原子掺杂理论预测<sup>[5-6]</sup>, 选择结构适合的过渡金属进行掺杂, 由于电子占据效应, 可使得过渡金属在系统中产生大量特异性的电子行为, 防止猝灭现象发生, 有效增强复合材料的光电性能<sup>[7-9]</sup>。

基于上述考虑, 本工作通过一锅两步 CVD 合成法, 尝试将过渡金属铌 (Nb) 原位掺杂到 MoS<sub>2</sub> 中, 并通过外延生长形成大面积 2D-Nb-MoS<sub>2</sub> 薄膜。实验系统地研究了 Nb 掺杂的 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜的光致发光 (PL) 性质, 并对由该薄膜制备的二维场效应晶体管 (FETs) 进行了电学性能研究。本研究的意义在于获得高质量、大面积的 Nb-MoS<sub>2</sub> 薄膜, 为制备高光电

基金项目: 国家自然科学基金 (21176031); 中央高校基本科研项目 (591310829172201; 310829172202; 310829175001; 310829165027)

This work was financially supported by the National Natural Science Foundation of China (21176031), Fundamental Research Funds for the Central Universities (591310829172201, 310829172202, 310829175001, 310829165027).

✉ baibochina@163.com

1975

DOI: 10.11896/cldb.18040132

性能的器件提供了可能。

## 1 实验

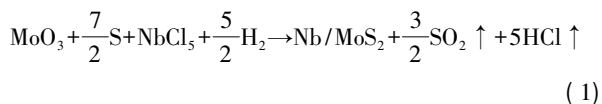
### 1.1 试剂及仪器

本实验采用 Sigma Aldrich 公司生产的氧化钼( $\text{MoO}_3$ , 99%) 和硫粉(S, 99%), Alfa Aesar 公司生产的五氯化铌( $\text{NbCl}_5$ , 99.99%); 基底由厚度约 300 nm 的硅和二氧化硅制成。

扫描电子显微镜(SEM), Hitachi S-4800, 日立, 日本; 原子力显微镜(AFM), MultiMode III d, 威科仪器公司, 美国; 拉曼光谱, Renishaw inVia RE04, 雷尼绍, 英国; 显微分光计, LabRAM HR Evolution, HORIBA 公司, 法国; X 射线光电子能谱, PHI-5000Versaprobe, 美国, 单色化 Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) 照射输出功率为 150 W、500  $\mu\text{m}$  光斑, 元素扫描步长 0.05 eV, 以 C1s(284.6 eV) 为标准正电荷效应进行能量校正。采用 XPSPEAK41 软件进行数据处理, 背景信号用 Shirley 方法扣除, 并且采用 Lorentzian-Gaussian 方法进行分峰拟合。

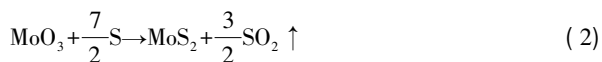
### 1.2 Nb 掺杂的 $\text{MoS}_2$ 薄膜制备

采用两步化学气相沉积法将 Nb 掺杂到 2D- $\text{MoS}_2$  薄膜中: (1) 将 50 mg 的  $\text{MoO}_3$ 、500 mg 的 S 和 1 mg 的  $\text{NbCl}_5$  分别放入三个独立的石英管中, 并且按不同的升温过程加热三个石英管, 使 Nb 原子取代 Mo 原子掺杂到 2D- $\text{MoS}_2$  薄膜中; (2) 保持生长区的温度使得掺杂有 Nb 的 2D- $\text{MoS}_2$  薄膜在 Si/SiO<sub>2</sub> 基底上生长成大面积薄膜。在反应过程中, 将 Si/SiO<sub>2</sub> 基底放置在石英舟上, 与装有  $\text{MoO}_3$  粉末的石英管一同放在炉膛内, 装有 S 和  $\text{NbCl}_5$  的两个石英管分别用加热带 I 和加热带 II 加热, 并将它们放置在炉膛加热区外的两个不同的区域内。加热带 I 和加热带 II 的温度分别设置为 180  $^{\circ}\text{C}$  和 110  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{MoO}_3$  的蒸发温度设置为 700  $^{\circ}\text{C}$ 。整个反应体系是在 20 026.6 Pa 气压下进行, 气体流量为 100 sccm (气体组成, 95% Ar 气和 5%  $\text{H}_2$  气), 60 min 后, 关掉管式炉电源, 将样品转移至室温条件下冷却。化学方程式 (1) 中给出了将 Nb 掺杂到  $\text{MoS}_2$  中的化学反应:



### 1.3 未掺杂的 $\text{MoS}_2$ 薄膜制备

薄层  $\text{MoS}_2$  的合成与 Nb 掺杂的  $\text{MoS}_2$  相似, 只是将装有  $\text{NbCl}_5$  的石英管取出。管内的压力和气体流量与掺有 Nb 的  $\text{MoS}_2$  的制备实验条件相同。整体化学反应过程见化学方程式 (2):



### 1.4 背栅场效应晶体管(FETs)器件的制备

将通过 CVD 法在厚度为 300 nm 二氧化硅基底上生长出的  $\text{MoS}_2$  以及掺 Nb 的  $\text{MoS}_2$  薄膜用于制备 FETs 器件。首先将铜网固定在薄膜材料表面, 然后通过激光刻蚀在铜网表面覆盖厚度为 5 nm 的 Ti 和 50 nm 的 Au, 并以此来作为金属电极, 最后用 Agilent 半导体参数分析仪(4156 C) 双探针系统在

大气压力下测试并分析 FETs 器件的电学性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 大面积 2D-Nb- $\text{MoS}_2$ 薄膜的一锅两步化学气相沉积法

为了证实合成大面积过渡金属掺杂的 2D-Nb- $\text{MoS}_2$  薄膜, 本实验设计了一锅两步化学气相沉积法, 目的是将铌(Nb) 原子掺杂到 2D- $\text{MoS}_2$  薄膜中。过渡金属 Nb 作为掺杂剂, 可以使薄膜获得两个显著的优势<sup>[10-11]</sup>: 一是 Nb 和 Mo 的硫化物具有相似的原子结构, 都是 2H(六方晶系) 结构, 因此通过掺杂能够使材料保持高稳定性; 另一个优势是 Nb 与 Mo 的最外层电子数不同, 当引入掺杂物 Nb 后使整体材料的最外层电子轨道占用率发生变化, 产生一系列优异的性能。从 2D-Nb- $\text{MoS}_2$  薄膜的合成过程来看, 该方法的显著优点在于过渡金属的取代不仅保留了单层半导体的性质, 而且还保留了其他特性, 例如生长出的薄膜具有直接带隙等。此外, 利用 Nb 的过渡金属掺杂方法<sup>[12-14]</sup> 避免了退化掺杂(半导体特性损失) 和分子或金属解吸导致的稳定性差的可能性。图 1a 详细展示了所使用的实验装置以及药品填装位置。

从图 1a 中可以看出, Mo、S 和 Nb 三种源分别放置在三个不同温度区的小石英管中。 $\text{MoO}_3$  前驱体的蒸发温度设置为 700  $^{\circ}\text{C}$ , S 和  $\text{NbCl}_5$  前驱体的温度根据图 1b 的模式进行相应的升温 and 保温。在制备过程中, 这种同步的温度设定确保了在 Mo 蒸气出现前, 装置中 Nb 和 S 的蒸气可以同时、同步且高浓度供应。独立的小石英管可以防止在 CVD 法生长过程中三种蒸气的交叉污染<sup>[15]</sup>。

大面积 2D-Nb- $\text{MoS}_2$  薄膜的生长机理图如图 1c 所示。在薄膜生长过程中, 整个过程分为增殖和生长两个步骤。在第一步中, Nb、S、Mo 三种原子以蒸气形式均匀地分散在沉积区中, 当 Nb 和 Mo 原子与 S 原子接触时, 基于晶体的成核和成键理论<sup>[16]</sup>, Nb、Mo、S 三种原子在 SiO<sub>2</sub> 基底表面紧密结合, 形成许多小的掺杂有 Nb 的  $\text{MoS}_2$  成核位点。随后, 这些 Nb- $\text{MoS}_2$  的成核位点继续生长为一些小的三角形和六角形的孤岛。在第二步中, 这些三角形和六边形孤岛在保温过程中继续沿着外延生长。最终, 所有的 Nb- $\text{MoS}_2$  孤岛连接在一起, 形成了大面积的掺杂有 Nb 的 2D- $\text{MoS}_2$  薄膜。与传统的 CVD 法使用一个单一的内管模式相比, Mo、S、Nb 三种源分别放在不同小管内, 通过精确控制温度, 避免了反应时间提前, 且可以将 Nb 原子均匀、随机地掺杂到  $\text{MoS}_2$  中。因此, 高质量、大面积、高连续性的 2D-Nb- $\text{MoS}_2$  薄膜得以成功合成。除去装有  $\text{NbCl}_5$  的石英管, 以同样的方法可以成功合成高质量的薄层  $\text{MoS}_2$ 。制备 2D- $\text{MoS}_2$  薄膜的装备和温度设置与 Nb 掺杂的  $\text{MoS}_2$  制备过程相似, 仅将 Nb 源去除, 升温曲线如图 1d 所示。由于使用一锅法合成工艺, 极大减少了人为操作的实验过程中的误差, 并且减少了原材料的损耗, 使实验更经济环保。此外, 值得一提的是, 在实验过程中, 系统中的气压被控制在较低的水平, 大大提高了掺 Nb 的 2D- $\text{MoS}_2$  薄膜的性能, 在这种条件下, 可以生长出大面积的纳米级薄膜。因此, 该实验方法有效地提高了在 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上所生长的掺 Nb 的 2D- $\text{MoS}_2$  薄膜的质量。

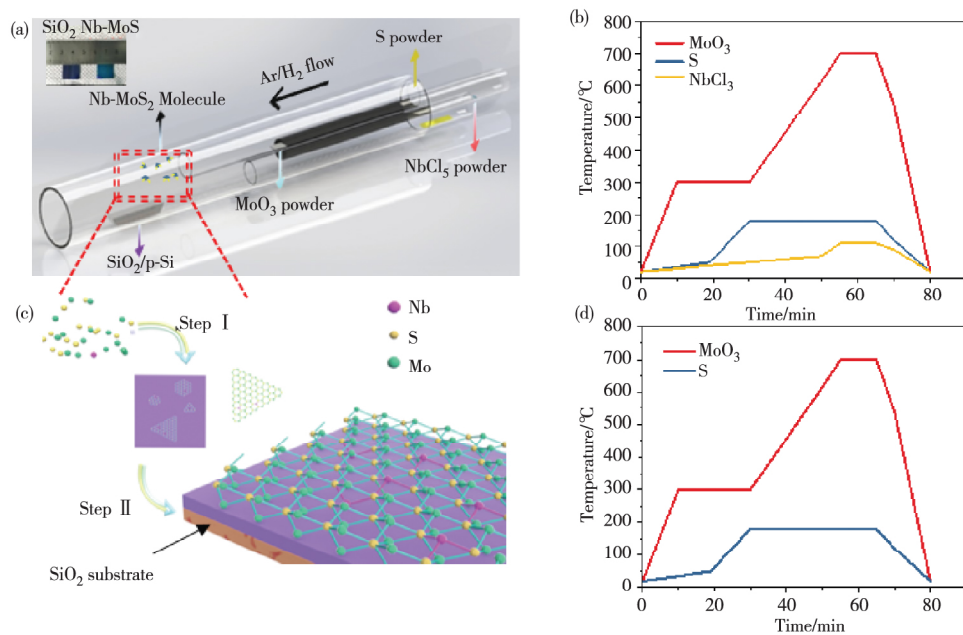


图 1 (a) 实验装置示意图(插入图片为干净的 SiO<sub>2</sub> 基底以及生长 2D-Nb-MoS<sub>2</sub> 薄膜的 SiO<sub>2</sub> 基底对比图); (b) Nb 掺杂的 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜的升温曲线; (c) Nb 原位掺杂的 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜两步生长过程示意图; (d) 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜的升温曲线(电子版为彩图)

**Fig.1** (a) Illustration of the CVD system for Nb doped into MoS<sub>2</sub> synthesis( the inset shows optical images of SiO<sub>2</sub> substrate before and after Nb-MoS<sub>2</sub> deposition); (b) temperature programming process of MoO<sub>3</sub>, NbCl<sub>5</sub> and S precursors; (c) schematic diagram of the deposition process on the SiO<sub>2</sub> substrate in the red frame of the figure (a); (d) temperature programming process of MoO<sub>3</sub> and S precursors

## 2.2 薄膜形貌分析

为了观察 2D-Nb-MoS<sub>2</sub> 薄膜的形貌,利用光学显微镜和 SEM 分别对最终产品的表面形貌进行分析。相对于未生长

薄膜的裸露 SiO<sub>2</sub> 基底,生长有 Nb-MoS<sub>2</sub> 的 SiO<sub>2</sub> 基底明显从深蓝色转变为浅蓝色<sup>[30]</sup>(图 1a 中插图)。

图 2 显示了 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 和 Nb-MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的变焦光学显

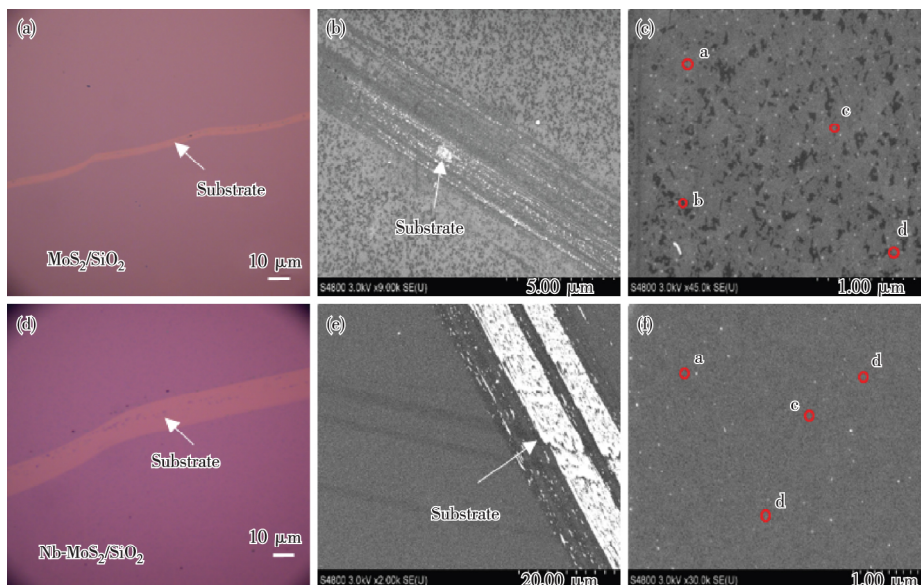


图 2 (a—c) MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的光学照片以及 SEM 照片; (d—f) Nb-MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的光学照片和 SEM 照片(电子版为彩图)

**Fig.2** Optical images and SEM images of (a—c) MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and (d—f) Nb-MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

微镜图像和 SEM 图像。从图 2a 和 d 中可以看出,在微米尺度下,整个衬底上呈现均匀且连续的 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜和 2D-Nb-MoS<sub>2</sub> 薄膜。图 2c 和 f 为不同缩放尺寸的 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜和 2D-Nb-MoS<sub>2</sub> 薄膜的 SEM 图像。为了明显表示出薄膜的形成,图中白色部分为镊子划破薄膜裸露出的 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底(图 2b 和 e)。从图 2b 和 c 中可以看出,CVD 法制备的 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜具有较好的均匀性、连续性和光滑性。由于 MoS<sub>2</sub> 薄膜上成核位点的快速生长,在底层 MoS<sub>2</sub> 薄膜上形成了一

些三角形结构的 MoS<sub>2</sub>(图 2c)。与 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜相比,增加 NbCl<sub>5</sub>,引入 Nb 掺杂的 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜仍然具有良好的均匀性、连续性和完整性。与纯 MoS<sub>2</sub> 薄膜相比,2D-Nb-MoS<sub>2</sub> 薄膜并没有三角形结构的 MoS<sub>2</sub> 存在,表现出更平滑的特性。这是由于在化学键形成过程中引入了 Nb 原子,Nb 原子原位掺杂到 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜后,键能发生了变化,阻碍了三角形 MoS<sub>2</sub> 在成核中心的连续生长。

为了进一步确定薄膜的表面厚度,采用原子力显微镜

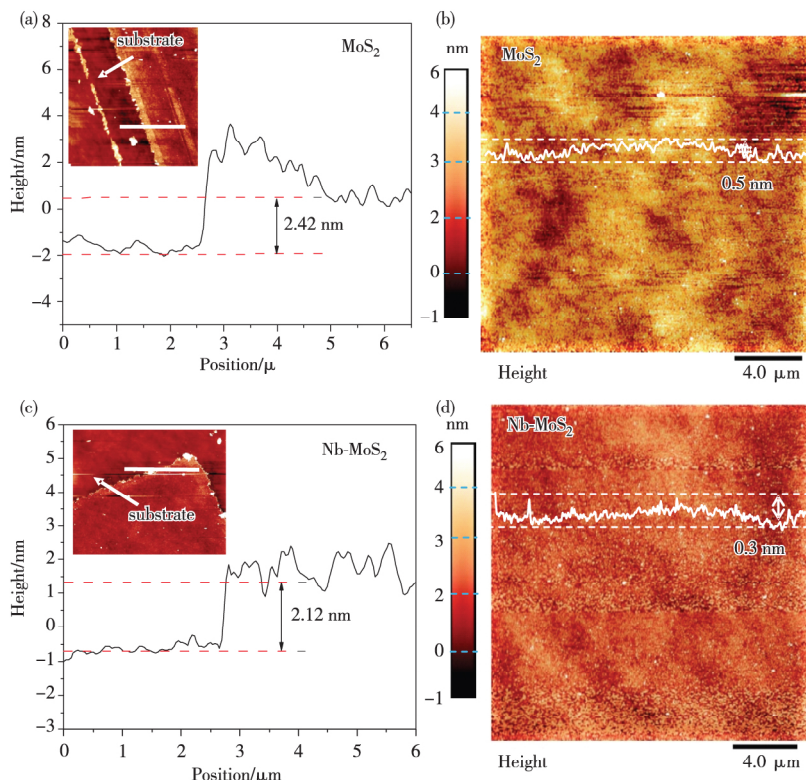


图3 纯2D-MoS<sub>2</sub>薄膜以及2D-Nb-MoS<sub>2</sub>薄膜的AFM测试: (a, b) 2D-MoS<sub>2</sub>薄膜的厚度数据和表面平整度AFM照片; (c, d) 2D-Nb-MoS<sub>2</sub>薄膜的厚度数据和表面平整度AFM照片(电子版为彩图)

Fig.3 (a, c) AFM height profiles of MoS<sub>2</sub> and Nb-MoS<sub>2</sub> layers deposited, respectively. Inset: 2D images of the corresponding MoS<sub>2</sub> and Nb-MoS<sub>2</sub> layers showing thickness information and the darker area marked by white arrows indicates the SiO<sub>2</sub> substrate surface; (b, d) topographical images of MoS<sub>2</sub> and 2D-Nb-MoS<sub>2</sub> layers deposited, respectively

(AFM)分析了在SiO<sub>2</sub>基底表面形成的2D-MoS<sub>2</sub>薄膜和2D-Nb-MoS<sub>2</sub>薄膜的层厚和表面特征,结果如图3所示。首先用镊子将薄膜表面剥离一小部分,露出SiO<sub>2</sub>基底(图3a、c插图)进行测试。然后,使用专业分析软件(NanoScope)对采集的白线区域的厚度进行分析,如图3a和c所示。在未掺杂的情况下,纯2D-MoS<sub>2</sub>薄膜的厚度为2.42 nm(图3a),与三层Nb掺杂的MoS<sub>2</sub>薄膜厚度相近(~2.12 nm,图3c)<sup>[17]</sup>。从图3b和d中观察到2D-Nb-MoS<sub>2</sub>薄膜与2D-MoS<sub>2</sub>薄膜的最大表面高度差分别小于0.3 nm和0.5 nm。该结果表明,Nb掺杂的2D-MoS<sub>2</sub>薄膜的连续性和平整度均优于纯2D-MoS<sub>2</sub>薄膜,与SEM图片观察到的结果一致。AFM图像再次证明了一锅法合成工艺可以很容易地合成高质量、连续性好、表面平整度高的2D-MoS<sub>2</sub>薄膜和2D-Nb-MoS<sub>2</sub>薄膜。通过SEM以及AFM表征结果可知,该工艺与传统低压CVD法所制备的MoS<sub>2</sub>薄膜的结构一致<sup>[6]</sup>。

分别在2D-MoS<sub>2</sub>薄膜和2D-Nb-MoS<sub>2</sub>薄膜中选取四个不同区域(具体位置如图2c和f红圈所示),利用拉曼光谱(Raman)对其进行了测试,结果见图4b和c。可以看出,从区域a到b,即使是不同的位置,所有E<sub>2g</sub>模式的面内的振动峰均出现在384.8 cm<sup>-1</sup>处,A<sub>1g</sub>模式所代表的面外振动峰位于405.7 cm<sup>-1</sup>处<sup>[18]</sup>。这两个特征峰之间的频率差为20.9 cm<sup>-1</sup>。特征峰的宽度和位置表明2D-MoS<sub>2</sub>和2D-Nb-MoS<sub>2</sub>是均匀连续的单层薄膜结构<sup>[19]</sup>。2D-Nb-MoS<sub>2</sub>薄膜和2D-MoS<sub>2</sub>薄膜的拉曼光谱对比如图4a所示,可以看出,在520 cm<sup>-1</sup>处出现一

个强峰,这是基底SiO<sub>2</sub>的特征峰;掺杂与未掺杂Nb薄膜的两个特征峰无明显变化(A<sub>1g</sub> ≈ 408 cm<sup>-1</sup>和E<sub>2g</sub> ≈ 386 cm<sup>-1</sup>)。出现这种峰位变化不明显的原因是NbS<sub>2</sub>和MoS<sub>2</sub>具有相似的2H晶格结构,因此在2H结构中用铌原子取代钼所要克服的能量势垒相对较小,这保证了掺杂后不会引入大的应变<sup>[17]</sup>。类似的晶格常数和较小的掺杂应变,以及与被掺杂的硫化化合物在结构上的“匹配”,使得掺杂原子Nb形成硫化化合物,成功掺杂到MoS<sub>2</sub>中。为了进一步了解Nb掺杂到MoS<sub>2</sub>后对整体薄膜材料的影响,增加了NbCl<sub>5</sub>(Nb源)的用量,并对其影响进行了测试。在相同的实验条件下制备高掺杂的2D-Nb-MoS<sub>2</sub>薄膜(Nb掺杂浓度为20%,质量分数,下同),其内部结构的拉曼光谱分析如图4d和e所示。实验结果表明,当铌的掺杂量增加后,与纯二硫化钼相比,在220 nm处出现一个新增的弱峰<sup>[1]</sup>。这是由于当增加掺杂物Nb的浓度后,可能引起纳米薄膜中NbS<sub>2</sub>和MoS<sub>2</sub>形成合金相,而不是通过Nb原子“原位”取代Mo原子<sup>[20]</sup>。

为了更充分地证明Nb原子成功掺杂到MoS<sub>2</sub>中,采用X射线光电子能谱(XPS)对试样进行分析。2D-MoS<sub>2</sub>薄膜和2D-Nb-MoS<sub>2</sub>薄膜的XPS能谱如图5a-c所示。从图5b和c可以看出,Nb掺杂的MoS<sub>2</sub>相比于纯的MoS<sub>2</sub>,Mo的3d<sub>5/2</sub>峰(230.31 eV)和3d<sub>3/2</sub>峰(233.44 eV)以及S的2s和2p峰位都增大了1 eV,说明掺杂后化学键的结合能增强<sup>[21]</sup>。出现这一现象的原因是引入Nb原子后导致n型掺杂,使费米能级中导带底提升了1 eV,整个薄膜体系的能量增大<sup>[22]</sup>。由

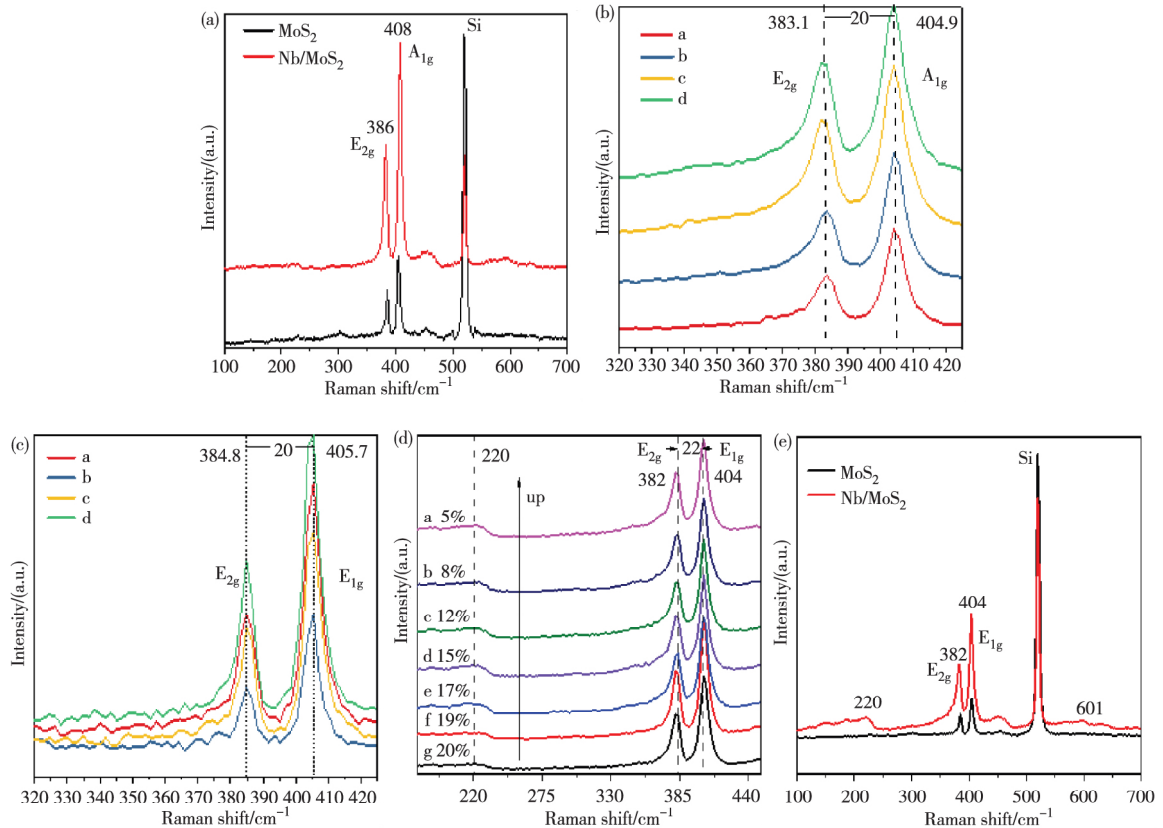


图 4 (a) 室温条件下 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜与 2D-Nb-MoS<sub>2</sub> 薄膜的拉曼图谱; (b) 图 2c 中不同区域的 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜的拉曼光谱; (c) 图 2f 中不同区域的 2D-Nb-MoS<sub>2</sub> 薄膜的拉曼光谱; (d) 不同掺杂浓度的 2D-Nb-MoS<sub>2</sub> 薄膜的拉曼光谱; (e) 室温下 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜与 Nb 掺杂浓度为 20% 的 2D-Nb-MoS<sub>2</sub> 薄膜的拉曼光谱 (电子版为彩图)

Fig.4 (a) Raman spectra taken from monolayer undoped MoS<sub>2</sub> and tri-layer Nb-doped MoS<sub>2</sub> at room temperature; (b) Raman spectra of the red mark in Fig.2c on the same piece of MoS<sub>2</sub> film; (c) Raman spectra of the red mark in Fig.2f on the same piece of Nb-doped MoS<sub>2</sub>; (d) Raman spectra taken from different Nb doping content for Nb-doped MoS<sub>2</sub> films; (e) Raman spectra for undoped MoS<sub>2</sub> and high Nb doping content for Nb-MoS<sub>2</sub> films

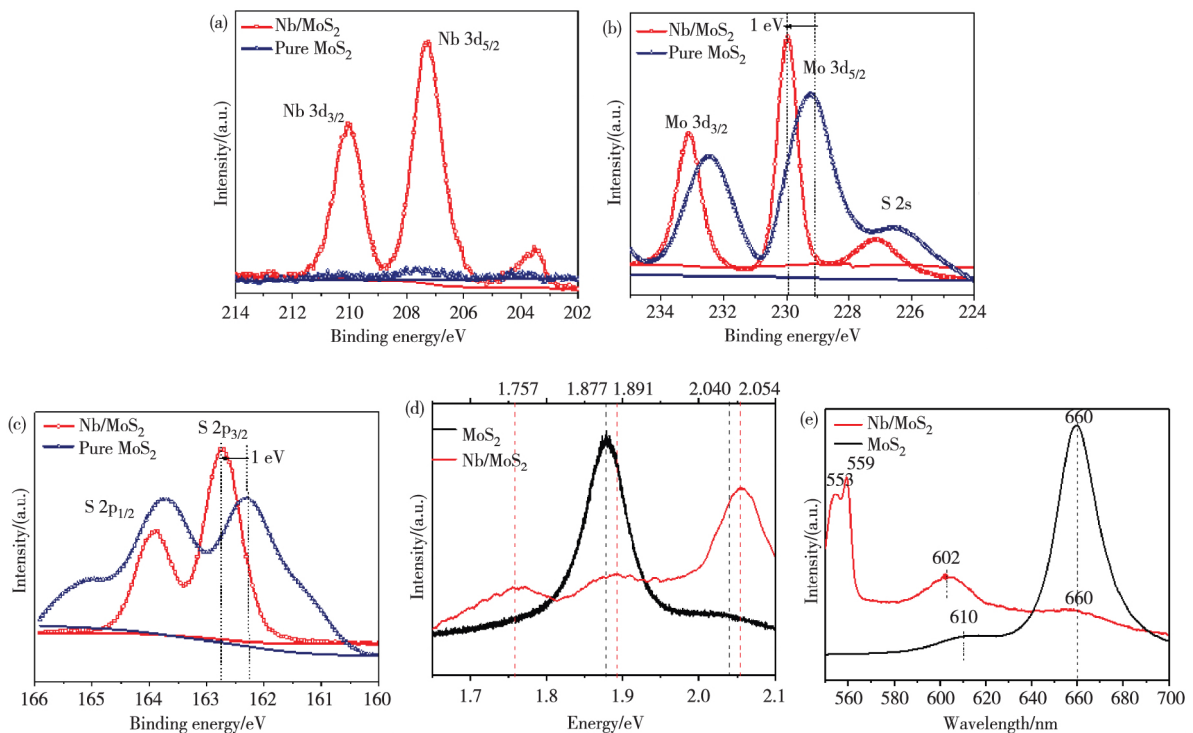


图 5 (a—c) 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜和 2D-Nb-MoS<sub>2</sub> 薄膜的 XPS 能谱; (d, e) 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜和 2D-Nb-MoS<sub>2</sub> 薄膜的 PL 能谱 (电子版为彩图)

Fig.5 (a—c) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) scans of pure MoS<sub>2</sub> and Nb-MoS<sub>2</sub>; (d, e) PL spectra of MoS<sub>2</sub> and Nb-MoS<sub>2</sub>

图 5a 可以看出, 掺杂 Nb 原子的 MoS<sub>2</sub> 在 207.3 eV 和 210.2 eV 处出现了两个很明显的峰位, 分别对应 Nb 3d<sub>5/2</sub> 和 Nb 3d<sub>3/2</sub> 的特征峰, 峰位结果与文献 [23] 中的 Nb 原子在 NbS<sub>2</sub> 中 3d 轨道的能量一致, 这表明样品中已成功掺杂了 Nb 原子, 且 Nb 原子已经与 S 原子成功结合。还应该注意的是, 图 5c 中只检测到一种 S 的化学状态 (S 2p), 这是因为体系中的 S 原子不仅与 Nb 原子成键, 还与 Mo 原子结合成键。因为体系中 Mo 原子含量远超过 Nb 原子, 所以 S 原子与更多的 Mo 原子结合而不是 Nb 原子, 使得 S 的化学状态在能谱中更接近 MoS<sub>2</sub> 中的 S 2p<sup>[24]</sup>。

采用光致发光法研究 2D-Nb-MoS<sub>2</sub> 薄膜的发光特性。PL 光谱数据表明, 与纯 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜相比, 2D-Nb-MoS<sub>2</sub> 薄膜的 PL 特征峰位出现蓝移现象, 整体峰位提升 (图 5d), 且在相同激光功率下, 峰值强度保持不变。在 Nb 掺杂的 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜中, 观察到位于 1.757 eV 处的峰发生了轻微的移动和出现了一个较弱的附加峰<sup>[25-27]</sup>。波型的变化可归因于空间分离载流子的复合以及晶界密度变化时的掺杂或应变效应。首先, 局域掺杂产生于晶格空位, 并在边界处吸附<sup>[28]</sup>。晶界电荷密度的变化导致荧光的猝灭/增强<sup>[29]</sup>; 其次, 原位掺杂可以改变带隙宽度, 进而改变发射能<sup>[28]</sup>。

为了进一步证明掺杂 Nb 后有可能改变 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜的特性, 利用公式改变横坐标, 结果如图 5e 所示。Nb 掺杂的 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜的光谱特征与纯 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜相似, 均在 660 nm 处有一个特征峰, 对应于直接带隙的 A1 激发, 而 610 nm 处的原始峰向左平移到了 602 nm, 对应于由强自旋轨道耦合产生的价带分裂进而产生的 B1 激发。但不同的是, 当掺杂 Nb 原子后, 在 553 nm 和 559 nm 处也出现了两个新的尖峰, 这是晶体结构因掺杂产生了新的缺陷峰。

### 3 2D-Nb-MoS<sub>2</sub> 与 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜的电性能

根据以往的经验, 改善金属-半导体的接触方式, 降低金属-半导体的接触电阻, 对高性能的 2D-TMDCs 电子器件和光电子器件至关重要<sup>[30-33]</sup>。过渡金属原子在薄膜体系中的直接取代通常能有效地降低接触电阻<sup>[17]</sup>, 从而使材料的电性增强。因此, 为了评估 Nb 掺杂对 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜接触电阻的影响, 设计了背栅场效应晶体管 (FETs) 器件, 对 2D-Nb-MoS<sub>2</sub> 薄膜以及未掺杂 Nb 的 MoS<sub>2</sub> 薄膜进行了电输运性能测量。

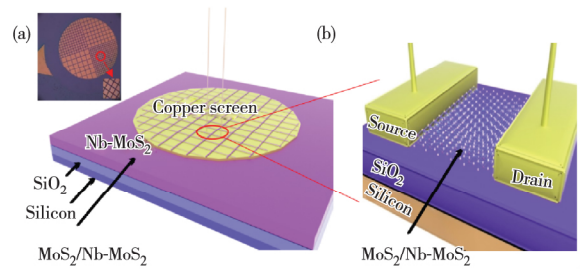


图 6 (a) MoS<sub>2</sub> 和 Nb-MoS<sub>2</sub> 的 FETs 器件示意图, 插图为所测量区域的光学照片; (b) 局部放大的器件示意图

Fig.6 (a) Schematic diagram of the Nb-doped MoS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> FETs, illustration is an optical photograph of the measured area; (b) an amplify of 3D schematic diagram

图 6a 和 b 展示了器件的光学照片以及示意图。图 6a 中的插图为器件的测量区域。如图 6b 所示, 器件沟道长度  $L=20 \mu\text{m}$ , 沟道宽度  $W=50 \mu\text{m}$ 。

图 7a 和 b 是典型器件的输出和传输曲线, 从图中曲线走势可以看出, 器件为典型的 n 型晶体管<sup>[34-35]</sup>。估算两种器件 (2D-Nb-MoS<sub>2</sub> 和 2D-MoS<sub>2</sub> 薄膜) 的阈值电压和开关比

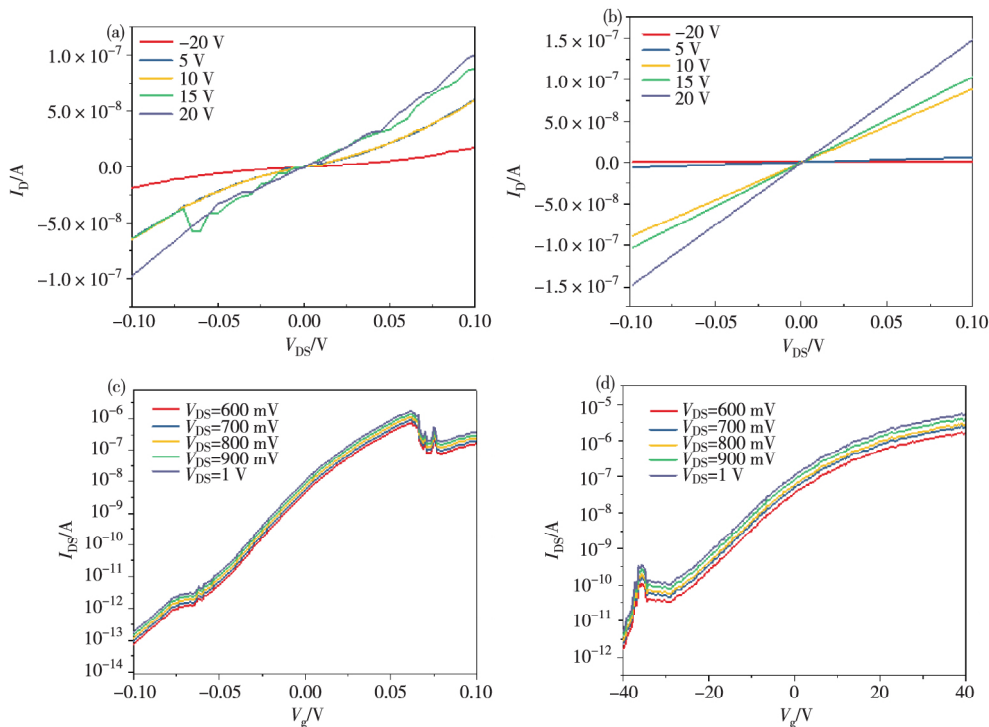


图 7 (a) MoS<sub>2</sub> 器件的输出特性曲线; (b) Nb-MoS<sub>2</sub> 器件的输出特性曲线; (c) MoS<sub>2</sub> 器件的电子迁移率曲线; (d) Nb-MoS<sub>2</sub> 器件的电子迁移率曲线 (电子版为彩图)

Fig.7 Output characteristics curves of (a) MoS<sub>2</sub> and (b) Nb-doped MoS<sub>2</sub> films; transfer characteristics curves of (c) MoS<sub>2</sub> and (d) Nb-doped MoS<sub>2</sub> films

分别为 $-30\text{ V}$ 和 $\sim 10^5$ 。图7c和d为样品的电子迁移率曲线。由图7c和d可见 $I_{\text{DS}}-V_{\text{g}}$ (漏极电流-栅极电压)为非线性曲线,这归因于有限的肖特基势垒高度减少了电子从接触金属到半导体的注入数量,使得 $I_{\text{DS}}$ 与 $V_{\text{g}}$ 呈非线性关系。从图7c和d还可以看出,掺杂Nb后的2D-MoS<sub>2</sub>薄膜的电学性能明显优于未掺杂Nb的MoS<sub>2</sub>薄膜,即使没有采用退火工艺处理2D-Nb-MoS<sub>2</sub>薄膜器件在栅极电压为 $-20\sim 20\text{ V}$ 间都表现出良好的欧姆行为,器件的迟滞效应可以忽略不计。这可归因于掺杂后电荷注入所需的肖特基势垒减小,从金属电极到过渡金属硫化物内部的电子数量增加。

为了进一步研究器件的电学性质,采用标准晶体管模型<sup>[36-37]</sup>计算纯MoS<sub>2</sub>和Nb-MoS<sub>2</sub>器件的电子迁移率。从 $\Delta I_{\text{DS}}/\Delta V_{\text{GS}}$ 的斜率中提取场效应迁移率( $\mu_{\text{FE}}$ ),该斜率符合传输曲线的线性公式,见式(3):

$$\mu_{\text{FE}} = \frac{L}{WC_{\text{ox}}V_{\text{DS}}} \times \frac{\Delta I_{\text{DS}}}{\Delta V_{\text{GS}}} \quad (3)$$

式中: $W$ 是沟道宽度( $5\ \mu\text{m}$ ) $L$ 是沟道长度( $10\ \mu\text{m}$ ) $C_{\text{ox}}$ 是栅极电介质每单位面积的电容( $1.15 \times 10^{-8}\text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) $V_{\text{DS}}$ 是外加的漏极电压( $V_{\text{DS}} = 1\text{ V}$ ) $\Delta I_{\text{DS}}/\Delta V_{\text{GS}}$ 是电子迁移曲线( $I_{\text{DS}}-V_{\text{GS}}$ )的斜率。对于纯的MoS<sub>2</sub>薄膜制备的器件,在 $1\text{ V}$ 的 $V_{\text{DS}}$ 下 $\mu_{\text{FE}}$ 为 $0.45\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。该数值与文献[38]中从SiO<sub>2</sub>上剥离的MoS<sub>2</sub>的电子场效应迁移率( $0.1\sim 10\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )非常接近。对于Nb掺杂的2D-MoS<sub>2</sub>薄膜器件,在 $1\text{ V}$ 的 $V_{\text{DS}}$ 下 $\mu_{\text{FE}}$ 增加到 $1.22\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,由此得出当掺杂Nb后可以大大增强纳米薄膜器件的场效应迁移率。

对器件的总电阻进行计算,由式(4)得出:

$$R_{\text{T}} = \frac{\Delta U}{\Delta I} \quad (4)$$

式中: $R_{\text{T}}$ 为总电阻 $U$ 为外加漏极电压( $V_{\text{DS}}$ ) $I$ 为外加漏电流( $I_{\text{DS}}$ )。对于纯MoS<sub>2</sub>薄膜器件,在室温( $300\text{ K}$ )下,计算出在外加 $20\text{ V}$ 电压下,器件的 $R_{\text{T}}$ 值为 $100.00\text{ k}\Omega$ 。与未掺杂Nb的2D-MoS<sub>2</sub>薄膜相比,2D-Nb-MoS<sub>2</sub>薄膜器件的 $R_{\text{T}}$ 降低到 $66.67\text{ k}\Omega$ 。其原因在于,Nb掺杂后的器件费米能级上升,金属-半导体界面损耗层宽度减小,器件的整体电阻大幅度减小。对比表明,无论是掺杂Nb的器件还是未掺杂的器件,它们的开关比比大多数文献中的值都低。其原因可能是MoS<sub>2</sub>合成过程中SiO<sub>2</sub>介电层的损坏导致边界处存在空隙和漏电情况<sup>[28]</sup>,薄膜中局部的空隙会影响薄膜的输运特性,漏电现象增大了薄膜的断开电流<sup>[39]</sup>,这些都会导致开关比下降。但从整体测试结果不难发现,利用过渡金属Nb掺杂后明显改善金属电极与MoS<sub>2</sub>薄膜半导体的接触,降低了薄膜内电子迁移导致的电学损耗。

## 4 结论

(1) 一锅两步化学气相沉积法(CVD)成功制备Nb原位掺杂的高质量、大面积2D-Nb-MoS<sub>2</sub>薄膜。SEM和AFM结构表征表明,该薄膜为三层薄膜结构,厚度为 $2.12\text{ nm}$ ,具有良好的连续性和平整性,且具有直接禁带半导体性能。

(2) XPS和PL光谱分析表明,Nb掺杂后使2D-MoS<sub>2</sub>薄膜材料能带发生变化,在晶界处产生应变效应。背栅场效应

晶体管(FETs)对Nb-MoS<sub>2</sub>薄膜的电学性能测试表明,在 $1\text{ V}$ 的电压下,薄膜的开关比约为 $10^5$ ,场效应迁移率可达 $1.22\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,与采用相同方法制备的纯MoS<sub>2</sub>薄膜相比,掺杂后的薄膜电学性能有了明显的提高。

(3) 一锅两步法不需要昂贵的实验仪器,合成工艺简单、经济、可扩展。在节约前驱体的前提下,又可以生长出大面积、均匀、稳定性好的Nb-MoS<sub>2</sub>薄膜,也为利用其他衬底制备薄膜材料提供了新的思路。下一步的工作重点是通过控制CVD反应器中杂质浓度来调整掺杂水平。

## 参考文献

- Xu M, Liang T, Shi M, et al. *Chemical Reviews*, 2013, 113(5) 3766.
- Zhang K, Feng S, Wang J, et al. *Nano Letters*, 2015, 15(10) 6586.
- Gao J, Kim Y D, Liang L, et al. *Advanced Materials*, 2016, 28(44), 9735.
- Suh J, Park T E, Lin D Y, et al. *Nano Letters*, 2014, 14(12) 6976.
- Lin Y C, Dumcenco D O, Komsa H P, et al. *Advanced Materials*, 2014, 26(18) 2857.
- Zeng H, Dai J, Yao W, et al. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(8), 490.
- Dolui K, Rungger I, Das Pemmaraju C, et al. *Physical Review B*, 2013, 88(7) 4192.
- Naveh D, Ramasubramaniam A. *Physical Review B*, 2013, 87(19), 2624.
- Ivanovskaya V V, Zobelli A, Gloter A, et al. *Physical Review B*, 2008, 78(13), 134104.
- Suh J, Park T E, Lin D Y, et al. *Nano Letters*, 2014, 14(12) 6976.
- Li H, Zhang G, Wang L. *Journal of Physics D—Applied Physics*, 2016, 49(9) 095501.
- Shi Y, Huang J K, Jin L, et al. *Scientific Reports*, 2013, 3(5) 1839.
- Sarkar D, Xie X, Kang J, et al. *Nano Letters*, 2015, 15(5) 2852.
- Yang L, Majumdar K, Liu H, et al. *Nano Letters*, 2014, 14(11) 6275.
- Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W, et al. *Advanced Materials*, 2012, 24(17) 2320.
- Park M, Park Y, Chen X, et al. *Advanced Materials*, 2016, 28, 2556.
- Yu Y, Li C, Liu Y, et al. *Scientific Reports*, 2013, 3(5) 1866.
- Lee C, Yan H, Brus L E, et al. *ACS Nano*, 2010, 4(5) 2695.
- Hai L, Yin Z, He Q, et al. *Small*, 2012, 8(1) 63.
- Zhang K, Feng S, Wang J, et al. *Nano Letters*, 2015, 15(10) 6586.
- Biesinger M C, Payne B P, Grosvenor A P, et al. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7) 2717.
- Fujita T, Ito Y, Tan Y, et al. *Nanoscale*, 2014, 6(21) 12458.
- Mcguire G E, Schweitzer G K, Carlson T A. *Chemischer Informationsdienst*, DOI: 10.1002/chin.197348010.
- Zande A M V D, Huang P Y, Chenet D A, et al. *Nature Materials*, 2013, 12(6) 554.
- Duan X, Wang C, Shaw J C, et al. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(12) 1024.
- Ovchinnikov D, Allain A, Huang Y S, et al. *ACS Nano*, 2014, 8(8), 8174.
- Georgiou T, Jalil R, Belle B D, et al. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(2) 100.
- Huang P Y, Ruizvargas C S, Am V D Z, et al. *Nature*, 2011, 469(7330) 389.
- Mak K F, He K, Lee C, et al. *Nature Materials*, 2013, 12(3) 207.
- Gao J, Li L, Tan J, et al. *Nano Letters*, 2016, 16(6) 3780.
- Lin T W, Su C Y, Zhang X Q, et al. *Small*, 2012, 8(9) 1384.
- Kaasbjerg K, Thygesen K S, Jacobsen K W. *Physical Review B*, 2012, 85(11) 115317.
- Baughner B W H, Churchill H O H, Yang Y, et al. *Nano Letters*, 2013, 13(9) 4212.
- Hussain S, Shehzad M A, Vikraman D, et al. *Nanoscale*, 2016, 8(7), 4340.
- Das S R, Kwon J, Prakash A, et al. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(8) 147.

- 36 Yoon Y, Ganapathi K, Salahuddin S. *Nano Letters*, 2011, 11(9) 3768.  
 37 Pu J, Yomogida Y, Liu K K, et al. *Nano Letters*, 2012, 12(8) 4013.  
 38 Zhang J, Yu H, Chen W, et al. *ACS Nano*, 2014, 8(6) 6024.



**Yukun Sun** received his B.S. and M.S. degrees from Chang'an University. He is now pursuing his Ph.D. degree in environmental engineering at School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University. His research interests are focused on the themes of 2D materials and synthesize the new photocatalytic materials, such as to synthesize new few layer 2D materials using an advanced chemical vapor deposition (CVD) technique, to fabricate heterostructures from the synthesized 2D materials, to analyze the newly grown 2D materials, and to explore the electronic and structural properties of the 2D materials-based devices.

孙钰琨, 于 2015 年毕业于长安大学, 获得本科学历。于 2016 年 9 月至 2017 年 5 月在中国科学院·国家纳米科学中心联合培养学习。目前在长安大学攻读博士学位, 主要从事二维材料和光催化材料领域的研究。

- 39 Xie S, Xu M, Liang T, et al. *Nanoscale*, 2015, 8(1) 219.

(责任编辑 向秀洮)



**Bo Bai** obtained his Ph.D. degree in chemical engineering from Xi'an Jiaotong University in 2003. He joined School of Environment Science and Engineering, Chang'an University in 2004. From 2009 to 2011, he visited a scholar at University of Nottingham. Afterward, he obtained postdoctoral degree in Chang'an University successfully. His research interests include the synthesis of nanocomposites and their photocatalytic application of degradation pollutants in sewage.

白波, 于 2003 年毕业于西安交通大学, 获得博士学位。2004 年加入长安大学环境科学与工程学院任教。2009 年至 2011 年, 以访问学者的身份访学诺丁汉大学。并在长安大学获得了博士后学位。主要从事纳米复合材料的合成及其在污水中光催化降解污染物的研究。

### (上接第 1958 页)

- 25 Jia Z, Dai C S, Chen L. *Electrochemistry measurement methods*, Chemical Industry Press, China, 2006 (in Chinese).  
 贾铮, 戴长松, 陈玲. *电化学测量方法*, 化学工业出版社, 2006.



**Ming Liu** received her B.S. degree in organic chemistry from Sichuan University and Ph.D. degree in materials science and engineering from Dalian Jiaotong University. She was appointed to the faculty upon graduation, and is currently an associate professor of the DJTU. She has published more than 30 journal papers, applied 5 national invention patents and 3 of them were authorized. Her research interests focus on the surface modification of metal materials, the preparation of fuel cell key component, and design & preparation & property control about MOFs as electrode materials for supercapacitors.

刘明, 大连交通大学副教授, 博士研究生。1995 年毕业于四川大学化学系, 2003 年研究生毕业于大连交通大学材料科学与工程专业, 毕业后留校任教。在国内外学术期刊上发表论文 30 余篇, 申请国家发明专利 5 项, 其中授权 3 项。主要研究方向包括: 金属材料表面改性, 燃料电池核心材料制备, 金属有机框架化合物(MOFs) 用作高容量超级电容器电极材料的设计、制备和性能控制等方面。负责或参加科研项目 20 余项, 包括国家自然科学基金、国家“863 计划”、国家“973 计划”、国家自然科学基金、辽宁省教育厅基金、辽宁省科技厅基金、辽宁省自然科学基金等。

- 26 Wang Y F, Zuo S L. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 33(2), 481 (in Chinese).

王永芳, 左松林. *物理化学学报*, 2016, 32(2), 481.

(责任编辑 李敏)