

界面结构可控的 MoS_2 - WS_2 平面异质外延

薛国栋^{1,2}, 郭泉林^{1,2}, 刘 灿^{1,2}, 刘开辉^{1,2}

(1. 北京大学物理学院, 北京 100871; 2. 北京大学人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

摘 要: 二维过渡金属硫族化合物具备丰富的材料种类与物理特性, 通过平面/垂直异质结构设计为拓展其电学及光电功能器件应用提供了更多自由度。异质界面控制, 包括界面结构、耦合强度及外延尺寸设计, 是实现异质结构性能调控的关键手段。通过设计一种精准控制平面异质外延界面结构的新方法, 实现了具备宏观反平行嵌套的 MoS_2 - WS_2 平面异质结构制备。研究表明, 该宏观反平行异质结在微观尺度具备平行晶格排布特征, 即, MoS_2 与 WS_2 晶畴界面仍为原子无缝拼接结构。该研究结果进一步实现了丰富界面结构的 MoS_2 - WS_2 平面异质结构制备, 为二维材料异质外延的精准控制提供了一条新思路。

关键词: 二维材料; 异质外延; 界面调控; 限域空间

中图分类号: O469 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1783-06

网络出版时间: 2022-05-30



Lateral Heteroepitaxy of MoS_2 - WS_2 with Controllable Interface Structure

XUE Guodong^{1,2}, GUO Quanlin^{1,2}, LIU Can^{1,2}, LIU Kaihui^{1,2}

(1. School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China;

2. State Key Laboratory of Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Two-dimensional transition metal chalcogenides have diverse material species and physical properties, and their lateral and vertical heterostructures provide more freedoms to expand their applications in electronic and optoelectronic devices. Interfacial control, such as the interface structure, coupling strength and epitaxial size, is crucial for the heterostructure design. This paper was to develop an effective method to precisely control the in-plane heteroepitaxial interface structure, and reported the effective synthesis of the antiparallel MoS_2 - WS_2 in-plane heterostructure. Based on the multi-scale characterizations, the lattice of the macroscopic antiparallel heterojunction is arranged parallelly in a microscopic scale, resulting in the seamlessly stitching of MoS_2 and WS_2 domains at their interface. MoS_2 - WS_2 in-plane heterojunctions with the interface structures was further synthesized, paving an effective way for the precise interfacial control of two-dimensional material heteroepitaxy.

Keywords: two-dimensional materials; heteroepitaxy; interface control; confined space

二维过渡金属硫族化合物作为一类新兴低维材料在电子器件、光电子器件、能源存储、光催化等领域展现出广阔的应用前景^[1-8]。将不同种类二维材料集成构造异质结构是将其推向未来全二维器件的必要途径^[9-11]。目前, 二维材料异质结的人工构筑方式主要包括: 1) 纵向堆叠形成垂直异质结; 2) 横向扩展形成平面异质结^[12-14]。异质界面控制是实现精准结构设计及功能调控的重要手段。

目前, 通过调节界面应力、控制界面洁净度、设计界面结构尺寸等方式, 可以实现异质结结构-功能的有效控制。Zhang 等^[15]利用异质界面晶格失配带来的局部应力, 实现对 WSe_2 - MoS_2 平面异质结边缘能带结构的有效控制; Zhang 等^[16]利用反向氩气流抑制不同生长阶段的不可控热分解与形核, 获得了高洁净度过渡金属硫化物异质结界面; Zhu 等^[17]利用晶畴拼接晶界处的应力调控, 实现仅有 2~

收稿日期: 2021-11-30。 修订日期: 2022-02-15。

基金项目: 国家自然科学基金(52025023, 51991342)。

第一作者: 薛国栋(1999—), 男, 博士研究生。

通信作者: 刘 灿(1992—), 女, 博士, 助理研究员;

刘开辉(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-30. Revised date: 2022-02-15.

First author: XUE Guodong (1999—), male, Doctoral candidate.

E-mail: gdxue@stu.pku.edu.cn

Correspondent author: LIU Can (1992—), female, Ph.D., Assistant Professor;

LIU Kaihui (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: canliu@pku.edu.cn; khliu@pku.edu.cn

30 nm 超窄尺寸外延。然而, 对平面异质外延的一维界面原子结构控制进展还比较有限, 亟需开发精准界面结构控制技术, 实现原子尺度的材料精准制造。

针对界面结构控制问题, 本工作发展了一种精准控制平面异质界面结构的新方法, 报道了界面原子结构可控的 MoS_2 - WS_2 平面异质结制备。利用 ZnS 晶体不同温度下释放硫元素浓度差异^[18], 在限域空间内分步构造局域少硫氛围与局域富硫氛围, 实现了宏观尺度三角形晶畴反平行嵌套、微观尺度平行晶格排布的 MoS_2 - WS_2 平面异质结。通过进一步控制过渡金属元素前驱体相对浓度, 制备出具备不同嵌套结构的 MoS_2 - WS_2 平面异质结, 实现了异质界面结构的精细调控。

1 实验

1.1 样品制备

首先, 将 *c* 面蓝宝石衬底(合肥科晶)用氧等离子体预处理。随后, 根据不同结构设计需求, 将不同浓度钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 阿拉丁; 纯度为 99.0%, 质量分数, 下同)与钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 麦克林; 纯度为 99.5%)水溶液混合后旋涂于衬底表面。旋涂过渡金属前驱体溶液后的衬底在氩气氛围中加热烘干, 将硫化锌晶块放置在衬底上方, 并一同置于化学气相沉积(CVD)管式炉(天津凯恒)内。在系统内通入 $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ 氩气作为保护气体, 约 120 Pa 低压条件下加热到 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 5~15 min; 随后升温到 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 5~15 min。生长结束后管式炉自然冷却至室温。

1.2 表征

光学照片使用日本 Olympus BX51M 显微镜进行拍摄; 扫描电子显微镜型号为美国 ThermoFisher

Quattro SEM; 扫描透射电子显微镜(STEM)型号为美国 FEI Titan Themis G2 300; 原子力显微镜(AFM)型号为美国 Bruker Dimension Icon; Raman 光谱、荧光光谱(PL)、二次谐波产生(SHG)使用自搭建光谱成像系统, Raman 与荧光光谱激发光波长为 514 nm , 功率为 1 mW , 二次谐波激发光波长为 1064 nm , 功率为 20 mW 。

2 结果与讨论

2.1 异质外延生长设计

二维材料生长动力学表明, 具备高自由能的晶畴边缘生长速率高于低自由能晶畴边缘^[19–20]。随着晶畴不断长大, 高自由能边缘逐渐变小并最终消失, 因此, 二维单晶晶畴的截止边缘通常以低自由能边缘为主导。以 MoS_2 单晶晶畴为例, 其晶畴截止边缘通常为 Mo 截止 zigzag 型(Mo-zz)与 S 截止 zigzag 型(S-zz), 即 2 类能量较低边缘结构^[21]。大量研究表明, 通过调控反应过程中 Mo 与 S 源的相对比例, 可以有效调控未饱和边缘的成键速率, 进而决定 MoS_2 晶体的截止边缘类型^[22–24]: 少硫氛围下易获得 Mo-zz 截止边; 富硫氛围下易获得 S-zz 截止边。

鉴于上述理论, 通过设计界面硫元素供应方式, 调控限域空间内硫原子的相对浓度, 实现对不同类型截止边缘的有效控制。如图 1 所示, 利用不同温度下 ZnS 表面悬挂键断裂释放出的硫原子浓度差异^[25–26], 实现对过渡金属硫族化合物(TMDs)边缘结构的有效调控。基本思路为: 在低温阶段($700 \text{ }^\circ\text{C}$)的限域空间少硫环境, 获得 Mo-zz 截止边的 TMDs 晶畴; 在高温阶段($850 \text{ }^\circ\text{C}$)的限域空间富硫环境, 生长 S-zz 截止边的 TMDs 晶畴。通过分步构造

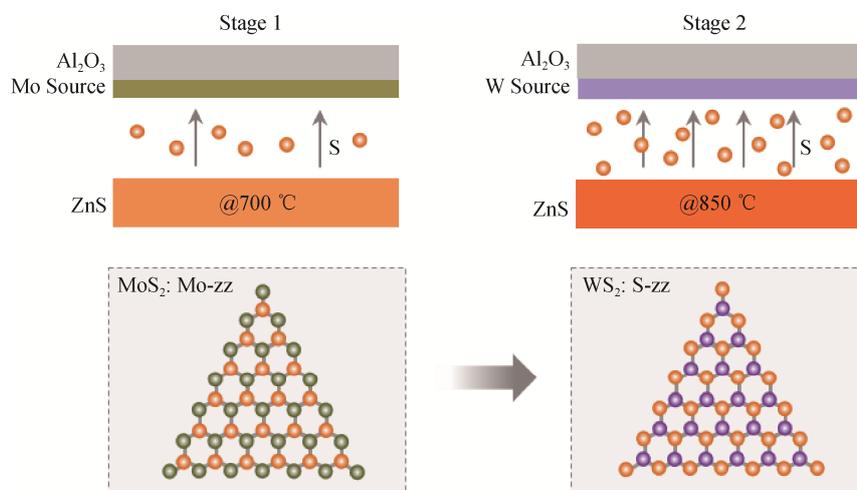


图 1 分步构造局域少硫氛围与局域富硫氛围生长 TMDs 示意图

Fig. 1 Designed growth of transition metal dichalcogenides (TMDs) in the local S-poor and S-rich environment

局域少硫氛围与局域富硫氛围，实现对平面外延界面结构的精细控制。

2.2 宏观尺度反平行嵌套 MoS₂-WS₂ 异质结构

根据上述异质外延生长设计，通过在低温和高温阶段分别生长 MoS₂ 及 WS₂ 晶畴，制备得到独特的单层 MoS₂-WS₂ 反平行嵌套平面异质结(图 2a)。原子力显微镜扫描结果进一步证明该反平行嵌套结构(图 2b)。通过对该异质结进行高度分析可知，异质

结由单层 MoS₂ 和 WS₂ 在平面方向拼接形成，边缘高度为 0.7 nm(单层 TMDs 典型高度)(图 2c)。随后利用 Raman 和荧光光谱对不同区域 TMDs 材料成分进行分析，如图 2d~图 2f 所示。中心区域和外层区域荧光峰分别位于 688 nm 和 630 nm，对应单层 MoS₂ 和 WS₂ 特征激发波长(图 2e)。以 630 nm 为中心进行大面积荧光光谱扫描成像，直观地表明异质结 3 个外侧区域均为单层 WS₂(图 2d)。与荧光光谱结果类似，

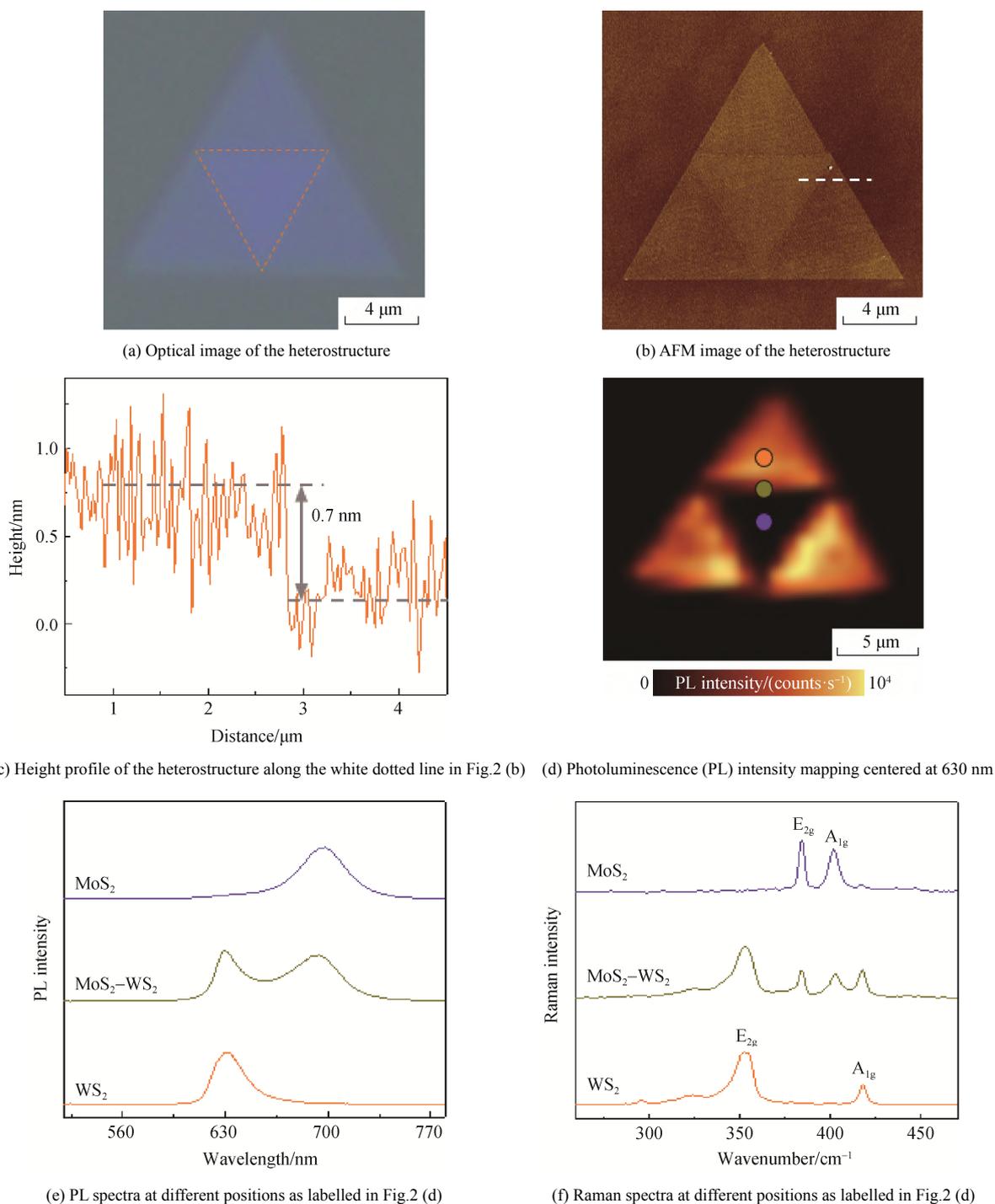


图 2 反平行嵌套单层 MoS₂-WS₂ 平面异质结结构与成分表征

Fig. 2 Structure and composition characterization of the antiparallel in-plane MoS₂-WS₂ heterojunction

Raman 光谱在中心区域展现 384 cm^{-1} 和 403 cm^{-1} 特征峰, 分别对应单层 MoS_2 的 E_{2g} 和 A_{1g} 振动模式^[27]; 外层区域展现 354 cm^{-1} 和 418 cm^{-1} 特征峰, 分别对应 WS_2 的 E_{2g} 和 A_{1g} 振动模式。而界面处则表现为 MoS_2 和 WS_2 的混合结构的特征 Raman 及荧光峰。系列表征结果证明该反平行嵌套异质结由中心区域的单层 MoS_2 与外侧区域的单层 WS_2 拼接构成。

2.3 微观尺度平行晶格排布

通常情况下, 反平行 TMDs 晶畴拼接的平直界面往往是由过渡金属原子与硫族原子交替四元环的 4|4E 型晶界构成^[28]。为进一步研究所获得的宏观尺度反平行嵌套 MoS_2 - WS_2 异质结构, 利用偏振依赖二次谐波产生、水蒸气刻蚀以及扫描透射电子显微镜对异质结晶格取向和界面原子结构进行精准表征。二次谐波扫描成像表明, WS_2 区域比 MoS_2 区域表现出更强的 SHG 信号(图 3a, WS_2 比 MoS_2 具备更强的二次谐波响应特性)。此外, 利用偏振依赖的二次谐波强度图样能够无损地表征二维材料的结构对称性与晶格方向^[29]: 对于 TMDs 材料, 激发光偏振与 zigzag 方向平行时, 二次谐波强度垂直分量与激发光偏振夹角 θ 满足 $P_x \propto \sin^2(3\theta)$ 关系^[30]。在异

质结不同空间位置, 偏振依赖二次谐波强度图样中最强角度方向一致, 表明整个三角形晶畴晶格取向为平行/反平行结构(图 3b)。

为进一步探究 WS_2 - MoS_2 异质结的晶格取向结构, 将样品置于水蒸气氛围中, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 加热刻蚀 30 h, 该方法可用于分辨反平行晶畴拼接形成的孛晶晶界^[31]。经过上述刻蚀过程, 尽管晶畴边缘已被破坏, 异质结界面处仍未出现刻蚀情况(图 3c), 证明该异质结构的晶畴取向排布为平行结构, 不存在孛晶晶界。同时, 利用高分辨扫描透射电子显微镜对异质结界面原子结构进行精准表征(图 3d), 直观准确地证明了异质结晶畴取向的微观平行排列特征, 在界面处为原子无缝拼接形成的六方晶格结构。通常宏观反向拼接的晶畴具有 4|4 E 或 4|4 P 型晶界, 会明显降低晶体质量并影响材料性质。相较之下, 该宏观反向、微观无缝拼接结构具有更高结晶性, 可以有效避免晶界缺陷带来的材料本征性能降低。

2.4 界面结构调控扩展

该微观平行晶格排列结构的成功构造主要依赖于精准的边界原子结构类型设计, 即, 通过少硫氛围 [$n(\text{Mo}):n(\text{S})$ 摩尔比 > 1:2] 制备具备 Mo-zz 截止边结构

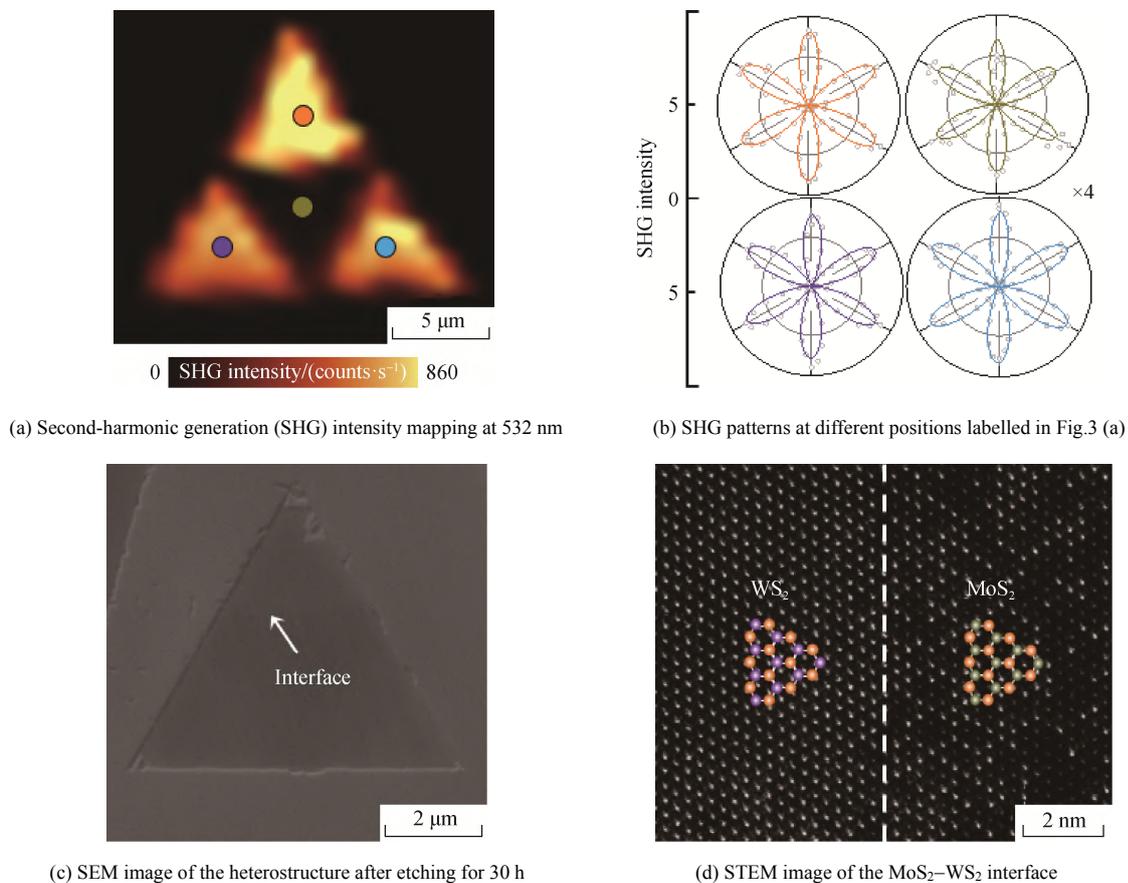


图 3 异质结晶格取向与界面原子结构表征
Fig. 3 Characterization of the lattice orientation and the interface structure

的中心 MoS₂ 晶畴, 随后通过富硫氛围 [$n(W):n(S) < 1:2$] 异质外延具备 S-zz 截止边结构的外侧 WS₂ 晶畴, 从而实现宏观反平行嵌套、微观平行晶格排布的异质结构(图 4a 左侧, 图 4b)。为验证该方法在异质外延界面结构调控中的普适性, 通过进一步改变过渡金属前驱体的相对浓度, 实现了丰富的微观界面结构和宏观异质结构控制。如图 4c 所示, 通过降低 Mo 源浓度, 使低温阶段 Mo 与 S 原子释放摩尔比近似为 1:2, Mo-zz 与 S-zz 边缘生长速率相同, 获得 Mo-zz 与 S-zz 边缘交替排布的六边形晶畴; 高温阶段仍保持为富硫氛围 ($W:S < 1:2$), Mo-zz 截止边缘比 S-zz 边缘更易结合 S 原子, 从而实现外层 WS₂ 的外延生长(图 4c), 其宏观异质结构表现为中心区域为六边形, 外侧区域

为三角形拼接构成。当两生长阶段改变为 S 原子充足氛围 [$n(Mo):n(S) < 1:2, n(W):n(S) < 1:2$], 异质外延过程界面结构始终保持 S-zz 边缘, 从而获得宏观平行结构的 MoS₂-WS₂ 平面异质外延(图 4d)。

因此, 发展的界面结构控制平面异质外延技术具备普适性: 两生长阶段具有不同的边缘结构类型, 将诱导产生宏观反平行嵌套异质结; 若异质外延过程始终保持相同边缘结构类型, 则最终获得宏观平行嵌套异质结。且两种生长模式均由界面吸附原子生长, 因而制得的高结晶度异质结无论宏观形貌如何, 均能保持微观尺度平行晶格排布。预期该精细控制方案可同样适用于具有类似晶格结构的平面异质外延, 对于平面异质结构设计具有指导意义。

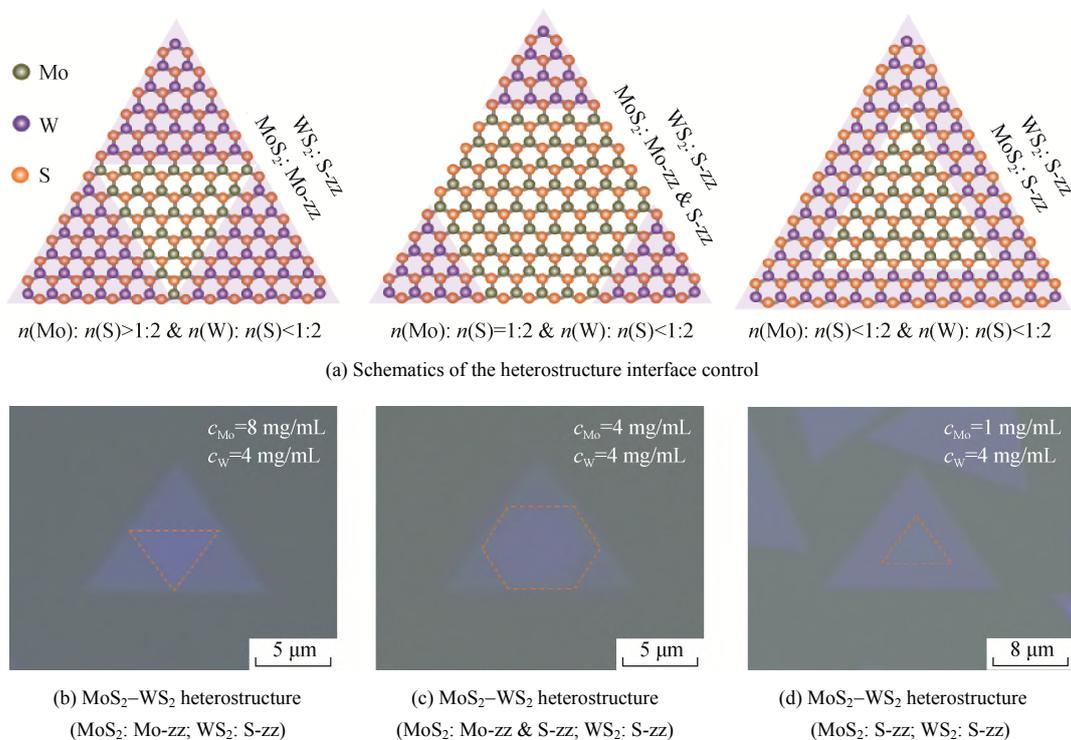


图 4 各类平面异质结的精准界面结构控制
Fig. 4 Precise interfacial control of various MoS₂-WS₂ heterostructures

3 结论

通过设计一种精准控制平面异质外延界面结构的新方法, 实现了与常规宏观平行 MoS₂-WS₂ 平面异质结不同的反平行嵌套异质结构。精准结构表征及分析表明, 尽管该异质结在宏观上表现为反平行嵌套结构, 但在微观层面上依然是由具有平行晶格结构的 MoS₂ 与 WS₂ 晶畴拼接而成, 原子尺度无晶界缺陷。其形成机理在于对边缘原子类型的精准控制和外延制备。该方法对不同类型平面异质外延具备普适性, 为二维材料精准结构控制和功能设计提供了一条新路径。

参考文献:

- [1] WANG Q H, KALANTAR-ZADEH K, KIS A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. Nat Nanotechnol, 2012, 7(11): 699-712.
- [2] CHHOWALLA M, SHIN H S, EDA G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. Nat Chem, 2013, 5(4): 263-275.
- [3] NAJMAEI S, LIU Z, ZHOU W, et al. Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers[J]. Nat Mater, 2013, 12(8): 754-759.
- [4] YE Z, CAO T, O'BRIEN K, et al. Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide[J]. Nature, 2014, 513(7517): 214-218.
- [5] LI S, LIN Y-C, ZHAO W, et al. Vapour-liquid-solid growth of monolayer MoS₂ nanoribbons[J]. Nat Mater, 2018, 17(6): 535-542.
- [6] WEN X, GONG Z, LI D. Nonlinear optics of two-dimensional

- transition metal dichalcogenides[J]. *InfoMat*, 2019, 1(3): 317–337.
- [7] CHOWDHURY T, KIM J, SADLER E C, et al. Substrate-directed synthesis of MoS₂ nanocrystals with tunable dimensionality and optical properties[J]. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15(1): 29–34.
- [8] XU X, PAN Y, LIU S, et al. Seeded 2D epitaxy of large-area single-crystal films of the van der Waals semiconductor 2H MoTe₂[J]. *Science*, 2021, 372(6538): 195–200.
- [9] NOVOSELOV K, MISHCHENKO A, CARVALHO A, et al. 2D materials and van der Waals heterostructures[J]. *Science*, 2016, 353(6298): aac9439.
- [10] 朱宏伟, 王敏. 二维材料: 结构、制备与性能[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(8): 1043–1053.
ZHU Hongwei, WANG Min. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(8): 1043–1053.
- [11] LIU Y, WEISS N O, DUAN X, et al. Van der Waals heterostructures and devices[J]. *Nat Rev Mater*, 2016, 1(9): 16042.
- [12] DUAN X, WANG C, SHAW J C, et al. Lateral epitaxial growth of two-dimensional layered semiconductor heterojunctions[J]. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9(12): 1024–1030.
- [13] GONG Y, LIN J, WANG X, et al. Vertical and in-plane heterostructures from WS₂/MoS₂ monolayers[J]. *Nat Mater*, 2014, 13(12): 1135–1142.
- [14] HUANG C, WU S, SANCHEZ A M, et al. Lateral heterojunctions within monolayer MoSe₂–WSe₂ semiconductors[J]. *Nat Mater*, 2014, 13(12): 1096–1101.
- [15] ZHANG C, LI M-Y, TERSOFF J, et al. Strain distributions and their influence on electronic structures of WSe₂–MoS₂ laterally strained heterojunctions[J]. *Nat Nanotechnol*, 2018, 13(2): 152–158.
- [16] ZHANG Z, CHEN P, DUAN X, et al. Robust epitaxial growth of two-dimensional heterostructures, multiheterostructures, and superlattices[J]. *Science*, 2017, 357(6353): 788–792.
- [17] ZHU C, YU M, ZHOU J, et al. Strain-driven growth of ultra-long two-dimensional nano-channels[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 772.
- [18] ZUO Y, LIU C, DING L, et al. Robust growth of two-dimensional metal dichalcogenides and their alloys by active chalcogen monomer supply[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 1007.
- [19] LIU C, WANG L, QI J, et al. Designed growth of large-size 2D single crystals[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(19): 2000046.
- [20] ZHANG L, DONG J, DING F. Strategies, status, and challenges in wafer scale single crystalline two-dimensional materials synthesis[J]. *Chem Rev*, 2021, 121(11): 6321–6372.
- [21] LAURITSEN J V, KIBSGAARD J, HELVEG S, et al. Size-dependent structure of MoS₂ nanocrystals[J]. *Nat Nanotechnol*, 2007, 2(1): 53–58.
- [22] WANG S, RONG Y, FAN Y, et al. Shape evolution of monolayer MoS₂ crystals grown by chemical vapor deposition[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(22): 6371–6379.
- [23] GOVIND RAJAN A, WARNER J H, BLANKSCHTEIN D, et al. Generalized mechanistic model for the chemical vapor deposition of 2D transition metal dichalcogenide monolayers[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 4330–4344.
- [24] VAN DER ZANDE A M, HUANG P Y, CHENET D A, et al. Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide[J]. *Nat Mater*, 2013, 12(6): 554–561.
- [25] LIU C, XU X, QIU L, et al. Kinetic modulation of graphene growth by fluorine through spatially confined decomposition of metal fluorides[J]. *Nat Chem*, 2019, 11(8): 730–736.
- [26] XU X, ZHANG Z, QIU L, et al. Ultrafast growth of single-crystal graphene assisted by a continuous oxygen supply[J]. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11(11): 930–935.
- [27] TERRONES H, DEL CORRO E, FENG S, et al. New first order Raman-active modes in few layered transition metal dichalcogenides[J]. *Sci Rep*, 2014, 4(1): 4215.
- [28] ZHOU W, ZOU X, NAJMAEI S, et al. Intrinsic structural defects in monolayer molybdenum disulfide[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(6): 2615–2622.
- [29] LIANG J, ZHANG J, LI Z, et al. Monitoring local strain vector in atomic-layered MoSe₂ by second-harmonic generation[J]. *Nano Lett*, 2017, 17(12): 7539–7543.
- [30] KUMAR N, NAJMAEI S, CUI Q, et al. Second harmonic microscopy of monolayer MoS₂[J]. *Phys Rev B*, 2013, 87(16): 161403.
- [31] WANG J, XU X, QIAO R, et al. Visualizing grain boundaries in monolayer MoSe₂ using mild H₂O vapor etching[J]. *Nano Res*, 2018, 11(8): 4082–4089.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



薛国栋 北京大学前沿交叉学科研究院博士研究生。2021 年本科毕业于电子科技大学。主要研究方向为二维过渡金属硫族化合物及其复合材料的制备、表征及应用。



刘灿 中国人民大学物理系研究员。2019 年于北京大学前沿交叉学科研究院获得博士学位，之后于北京大学物理学院开展博士后研究工作。2022 年入职中国人民大学物理系。主要从事低维材料的表界面调控及纳米光谱学研究。在国际顶级期刊 *Nature Nanotechnology*、*Nature Chemistry*、*Nature Communications* 等发表一作及通讯作者文章 11 篇。曾获 2020 年度未来女科学家计划、全国博士后创新人才支持计划等项目支持。



刘开辉 北京大学物理学院教授，博士生导师。主要从事材料物理及光谱物理相关研究。近年来，在二维材料表界面生长调控、米级单晶薄膜通用制造技术、表界面耦合物理及器件方向取得了系列研究进展。近年来发表通讯作者文章论文 50 余篇，其中包括 *Nature* 2 篇、*Nature* 子刊 13 篇；获得 2021 年科学探索奖、2020 年国家杰出青年基金项目资助；先后担任国家重点研发计划课题负责人、国家计划重点项目负责人、*Science Bulletin* 副主编。