

二维半导体合金的制备、结构和性质

王新胜^a 谢黎明^{*a} 张锦^b

(^a 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)

(^b 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘要 原子层厚度的二维半导体材料因具有特殊的低维效应而被广泛研究. 面向光电器件应用, 需要可控调节二维半导体材料的能带结构, 包括带隙、价带/导带位置等. 合金方法是一种调控半导体能带的通用方法. 本综述介绍了近几年来二维半导体合金材料的研究进展, 包括材料的热力学稳定性、可控制备、结构表征和性质研究. 介绍的材料体系是过渡金属二硫族化物的单层合金材料, 金属元素主要是第六副族的 Mo 和 W, 硫族元素主要是 S 和 Se.

关键词 二维半导体合金; 过渡金属二硫族化合物; 能带调控; 微区光谱; 纳米器件

Preparation, Structure and Properties of Two-dimensional Semiconductor Alloys

Wang, Xinsheng^a Xie, Liming^{*a} Zhang, Jin^b

(^a CAS Key Laboratory of Standardization and Measurement for Nanotechnology, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190)

(^b College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Atomically thick two-dimensional (2D) semiconducting materials have attract broad interest because of their low-dimensional effect. Towards optoelectronic applications, 2D semiconducting materials with tunable band structures (such as tunable band gaps, conducting band and valence band positions) are favored. Alloying is a general approach to tune the band structures. Here, this review introduces the research progresses on 2D semiconductor alloys in recent years, including their thermodynamic stability, controlled preparation, structure characterization and property investigation. The transition-metal dichalcogenide monolayer alloys, mainly Mo, W metal elements and S, Se dichalcogenide elements is focused.

Keywords 2D semiconductor alloy; transition-metal dichalcogenide; band engineering; micro spectroscopy; nano device

1 引言

半导体材料在高科技领域(如集成电路、光电器件、薄膜晶体管、太阳能电池、军事航天等)具有非常重要且广泛的应用. 二维半导体材料是一类新型的低维半导体材料, 其在一个方向上只有单个或少个原子层厚度^[1]. 二维半导体材料的典型代表有石墨烯(带隙为零)^[2]、单层过渡金属二硫族化物(如单层 MoS₂)^[3]、单层六方氮化硼等^[4].

由于限域效应, 二维半导体材料表现出与块体半导体材料(即三维半导体)不一样的性质, 如单层 MoS₂ 的直接带隙等^[5]. 此外, 二维半导体材料还具有超薄、超轻、柔性等特点^[6]. 因此, 二维半导体材料具有诸多独特的潜在应用, 如柔性电子器件^[7]、柔性光电器件^[8]、高功率/质量比的太阳能电池(2500 kW/kg, 比 Si 高 1000 倍)^[9]. 目前人们已经研究出基于二维半导体材料的超高灵敏度光检测器(灵敏度达 880 A/W)^[10]、超薄太阳能电池原型器件^[11]等. 为了面向更广泛的纳电子器件和光电器件应用,

二维半导体材料的能带调控非常重要^[12].

潜在的二维半导体材料很多, 但能够实现带隙连续调控的单组分材料很有限. 图 1 给出了元素周期表中常见二维半导体材料的分布图. 易获得的有 BN (E_g 约 5.9 eV)^[13], 石墨烯($E_g = 0$ eV), MoS₂ (E_g 约 1.8 eV)^[5,14], MoSe₂ (E_g 约 1.5 eV)^[15], WS₂ (E_g 约 2.0 eV)^[16]和 WSe₂ (E_g 约 1.7 eV)^[17]等. 石墨烯的载流子迁移率非常高(20000 cm²·V⁻¹·s⁻¹)^[18], 但带隙为零(器件开关比低), 研究者们尝试了多种方法打开其带隙, 如非对称性垂直电场/非对称性掺杂打开双层石墨烯的带隙^[19]、石墨烯的功能化^[20]、切割成石墨烯纳米带^[21]等, 但是这些方法仍不能可控地获得室温晶体管需要的带隙(>0.4 eV). 理论和实验证明少层 MoS₂ 的能隙具有敏感的应变调制特性^[12a,b], 可达 300 meV 每 1%应变, 是已报道其他半导体的 3 倍, 但其调控范围只有 60 meV.

* E-mail: xielm@nanoctr.cn

Received March 17, 2015; published May 19, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (NSFC) (Nos. 21373066 and 11304052), the Beijing Nova Program (No. 2015B049) and China Postdoctoral Science Foundation (No. 2013M540900).

项目受国家自然科学基金(NSFC) (Nos. 21373066, 11304052)、北京市科技新星计划(No. 2015B049)和中国博士后科学基金(No. 2013M540900)资助.

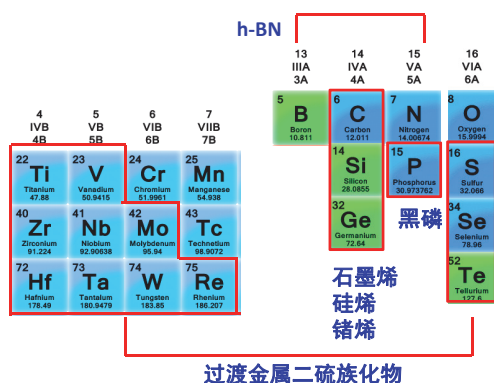


图1 元素周期表中, 常见二维材料的分布, 包括: (1)过渡金属二硫族化物; (2)石墨烯、硅烯^[22]、锗烯^[23]; (3)六方氮化硼; (4)黑磷^[24]等
Figure 1 Distribution of 2D materials in periodic table, including (1) transition metal dichalcogenides, (2) graphene, silicene^[22] and germanene^[23], (3) hexagonal BN, and (4) black phosphorus^[24]

合金方法是一种可以调控二维半导体能带的通用方法. 合金方法不但可以调控带隙, 还可以调控价/导带位置、晶格常数等(图2). 与石墨烯结构类似的层状 B-C-N 化合物受到人们的关注^[25], 理论预测单层 B-C-N 复合物可能是半导体^[25a,26], 但是由于 BN 和石墨烯不混溶^[27], 所以实验上只得到 BN 畴区和石墨烯畴区分离的二维材料, 其带隙大小不能实现连续调控. 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, 因此在单层过渡金属二硫族化物体系中, 可以通过合金方法获得宽光谱范围的能带调控^[28].

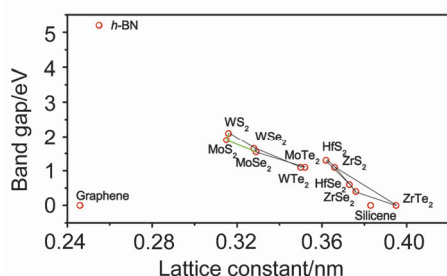
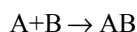


图2 部分二维半导体的带隙-晶格常数作图
绿线表示已经获得的合金材料, 黑线实现表示潜在的合金材料. 数据来自: 石墨烯, 文献[29]; MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, WS₂和 WSe₂, 文献[30]; ZrS₂, ZrTe₂, HfS₂和 HfSe₂, 文献[31]; WTe₂, 文献[32]; h-BN, 文献[33]; 硅烯, 文献[34]; 绿线, 文献[35]
Figure 2 Plot of band gap to lattice parameter for selected 2D semiconductors
Green lines present experimentally obtained 2D alloys. Black lines present potential 2D alloys. Data taken from: graphene, ref. [29]; MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, WS₂ and WSe₂, ref. [30]; ZrS₂, ZrTe₂, HfS₂ and HfSe₂, ref. [31]; WTe₂, ref. [32]; h-BN, ref. [33]; silicene, ref. [34]; Green lines, ref. [35]

2 二维半导体合金的热力学稳定性

合金材料分为有序合金和无序合金(图3). 在反应平衡条件下制备合金材料时, 合金材料的热力学稳定性决定了能否获得该合金材料以及获得合金材料的结构^[36]. 对于一般的合金化反应



其中涉及 A 中 A—A 化学键的断裂、B 中 B—B 化学键的断裂以及 A—B 化学键的形成. 根据固体溶液模型, 合金化过程的自由能变可以写成:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}$$

其中 $\Delta H_{\text{mix}} = -P_{AB}(E_{AB} - 1/2E_{AA} - 1/2E_{BB})$, P_{AB} 为每摩尔反应中形成 A—B 化学键的摩尔数, E_{AB} , E_{AA} 和 E_{BB} 分别是 A—B, A—A 和 B—B 化学键的键能; $\Delta S_{\text{mix}} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$, X_A 和 X_B 分别是形成合金中 A, B 的摩尔分数.

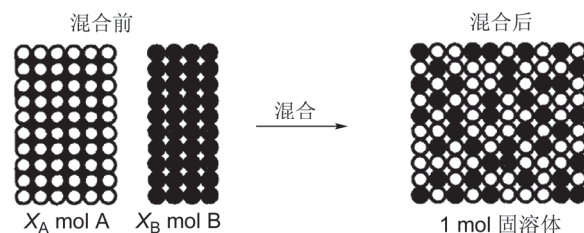


图3 两种单质形成固溶体示意图^[36]
Figure 3 Illustration of solid solution formation of two materials^[36]

考虑简单情形, 当 A—B 的键能远大于 A—A, B—B 的键能时, 即反应是强放热反应(ΔH_{mix} 为负值), 反应自由能主要由 ΔH_{mix} 主导, 倾向形成有序合金.

当 A—B 键能等于 A—A, B—B 键能的平均值时, 即 $\Delta H_{\text{mix}} = 0$, 反应自由能由 $T\Delta S_{\text{mix}}$ 主导, 考虑形成合金过程的 ΔS_{mix} 总为正值, 因此反应自由能总为负值, 因此该无序合金相在任何温度和组份下均能稳定存在.

过渡金属二硫族化物(MX₂, M=Mo, W 等, X=S, Se 等)的单层合金材料可以分为阳离子合金(M_xM'_{1-x}X₂, x 表示 M 的含量)和阴离子合金(MX_{2x}X'_{2(1-x)}, x 表示 X 的含量). 不管是阳离子合金还是阴离子合金, 合金原子之间不直接成键, 预期形成合金反应的焓变接近零, 反应主要由熵变主导, 高温下能形成稳定的无序合金^[37].

研究者们针对二维半导体合金的热力学稳定性进行了模拟计算(图4)^[37,38], 发现 Mo_xW_{1-x}S₂, Mo_xW_{1-x}Se₂, MoS_{2x}Se_{2(1-x)}和 WS_{2x}Se_{2(1-x)}的形成是弱放热反应, 即在任意温度下都能形成无序合金. 另外计算发现, Mo_xW_{1-x}S₂, Mo_xW_{1-x}Se₂, MoS_{2x}Se_{2(1-x)}和 WS_{2x}Se_{2(1-x)}均有更加稳定的有序相存在, 其能量比无序相低约 3 meV/阳离子(约 0.29 kJ/mol), 因此只有在低温下才能获得, 目前还没有在实验上获得该有序相. 单层 MoS_{2x}Te_{2(1-x)}, MoSe_{2x}Te_{2(1-x)}, WS_{2x}Te_{2(1-x)}和 WSe_{2x}Te_{2(1-x)}的形成是弱吸热反应, 在高温下(>700 K)均能形成无序合金.

3 二维半导体合金的可控制备

二维半导体合金的热力学稳定性, 使得化学制备这些材料的单层形式成为可能. 化学气相输运法(chemical vapor transport, CVT)合成合金的块体, 然后结合机械剥离法进行制备是较早采用的手段. 近来, 采用气相沉积方法直接制备单层合金的技术逐渐被发展出来, 如物理

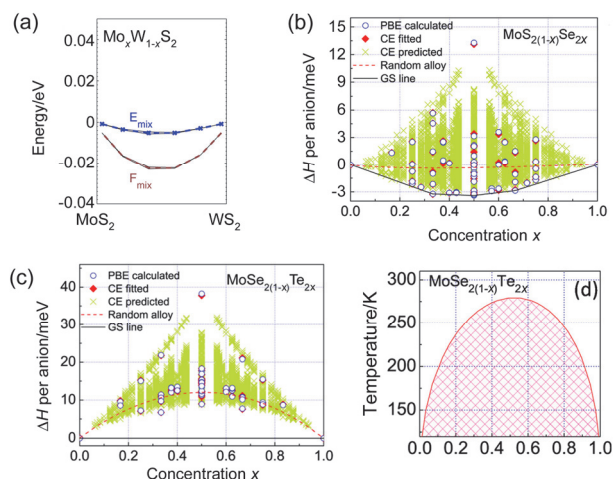


图4 (a)生成单层 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 的焓变(蓝色数据点)和自由能变(红色数据点)^[28a]、(b)生成单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 和(c)生成单层 $\text{MoSe}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ 的焓变及(d)单层 $\text{MoSe}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ 的相图^[37](阴影区为分离相)。

Figure 4 (a) Formation enthalpy (blue data points) and formation free energy (red data points) for $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ monolayer^[28a], and formation enthalpy for (b) $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ monolayer, (c) $\text{MoSe}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ monolayer, and (d) phase diagram of $\text{MoSe}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ monolayer^[37]

气相沉积法(physical vapor deposition, PVD)和化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD), 这些方法的提出进一步促进了二维半导体合金的性质研究和潜在应用。

3.1 化学气相运输法

过渡金属二硫族化物块体合金的化学气相运输法制备早有全面的研究, 特别是国立台湾科技大学的 Ying-Sheng Huang 教授很早就合成了 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ ^[39], $\text{ReS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ^[40]等。CVT 制备过渡金属二硫族化物块体合金单晶的过程通常为将一定比例的单组分粉末材料和一定量的输运试剂(一般是 I_2 或者 Br_2)置于石英管的一端, 真空烧结密封, 并将石英管放入具有温度梯度的反应管中, 最后将放有反应物的石英管一端置于高温区, 另一端置于低温区进行长时间反应(>24 h), 在低温区生长出相应合金单晶块体(图 5)^[41]。

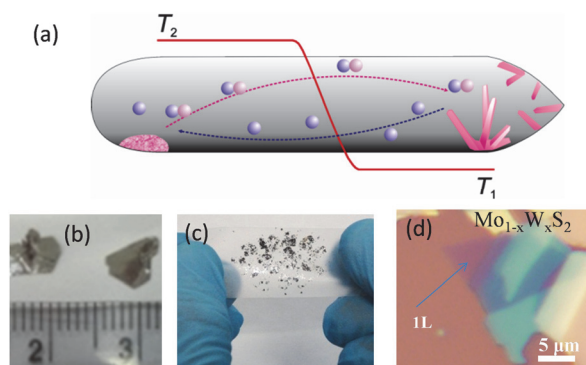


图5 (a) CVT 法生长单晶的示意图^[41]、(b) CVT 法制备的 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 块体单晶^[35b]、(c)机械剥离法中分散在胶带上的层状材料的光学照片^[35b]和(d)机械剥离法获得的单层 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ ^[35b]

Figure 5 (a) Illustration of CVT method^[41], (b) $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ bulk single crystals synthesized by CVT^[35b], (c) Photograph of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ flakes on a tape during mechanical exfoliation^[35b] and (d) As-exfoliated $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ monolayer^[35b]

第一个获得的单层二维半导体合金是 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ ^[35b], 它是通过反复机械剥离(即胶带法)CVT 制备的单晶块体, 在 300 nm SiO_2/Si 基底上获得。通过光学照片即能分辨不同层数的 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$, 其光学照片的红色通道衬度约为 10%。随后研究者们使用类似的方法获得了单层 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ ^[35a,42]。

3.2 物理气相沉积法

物理气相沉积法直接在高温下蒸发单组分粉末源, 并在低温区沉积而获得单层合金材料(图 6)^[35c]。实验中使用三温区低压化学气相沉积系统, 单组分粉末源 MoSe_2 和 MoS_2 分别放在第一、二温区(温度在 900~1000 °C), 基底放在第三温区(约 600~700 °C), 通过控制实验条件(如蒸发温度、体系的压力、第三温区的温度梯度、基底的表面处理等), 可以获得组份可调的单层和少层 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 三角形畴区结构或连续薄膜。

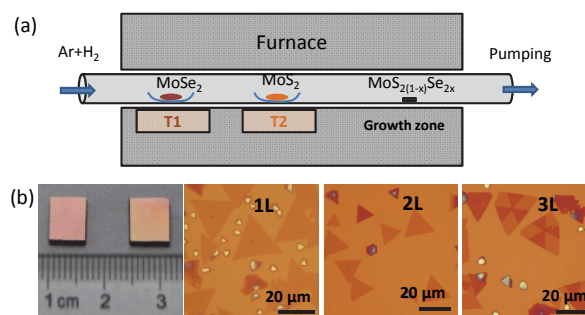


图6 (a)PVD 法制备单层和少层 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 的示意图、(b)PVD 法制备的 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 的光学照片^[35c]

Figure 6 (a) Illustration of $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ synthesized by PVD. (b) Photograph and optical images of PVD-grown $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ monoayers and few-layers^[35c]

沉积区的温度梯度最关键, 实验发现沉积区的温度梯度在 50 °C/cm 时, 能获得畴区较大、层数均匀的单层 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 。反应体系中的 H_2 流量对 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 的生长有很大的影响, H_2 对 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 的边缘有刻蚀作用, 适当量的 H_2 能活化边缘, 促进三角形畴区的长大。另外实验中发现退火后的 SiO_2/Si 基底能获得畴区更大和更干净的单层合金。通过精确控制 MoSe_2 和 MoS_2 的挥发温度可以精确控制获得的 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 的组份(即 x 值, 表 1)。

3.3 化学气相沉积法

3.3.1 氧化物硫化法

氧化物硫化法使用氧化物和硫族单质为反应源, 高温挥发反应生长相应的单层合金材料(图 7)^[43]。在单层 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 的制备中, 使用 S 和 Se 单质(粉末状态或者溶液状态), 反应区放 MoO_3 以及基底(SiO_2/Si)。由于 MoO_3 的熔点较低(795 °C), 在特定温度下(约 800 °C)具有一定的蒸汽压(约 1 kPa)^[44], 能够挥发出来, 然后和气态的 S 和 Se 反应生成 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 并在基底上沉积成单层^[43b]。在反应中控制 S/Se 的挥发比例, 可以控制 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 的组份。

表 1 PVD 法制备单层 $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 中, 不同 MoSe_2 和 MoS_2 挥发温度时获得的不同组份单层 $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ^[35c]

Table 1 In the PVD synthesis of $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ monolayers, the composition changes with evaporation temperatures of MoSe_2 and MoS_2 sources^[35c]

MoSe_2 温度 $T_1/^\circ\text{C}$	MoS_2 温度 $T_2/^\circ\text{C}$	$\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 中 x 值	A 激子发射能量/eV
—(仅 MoS_{22})	940	0	1.8623 ± 0.004
940	940	0.12	1.8208 ± 0.007
945	940	0.15	1.808 ± 0.003
950	940	0.20	1.7911 ± 0.004
955	940	0.25	1.7896 ± 0.001
960	940	0.27	1.7730 ± 0.004
965	940	0.30	1.756 ± 0.004
970	940	0.33	1.747 ± 0.005
975	940	0.40	1.732 ± 0.005

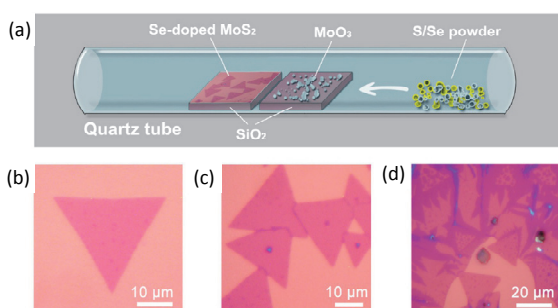


图 7 (a) 氧化物硫化法制备单层 $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 的合成方法示意图和 (b) 所制备单层 $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 的光学照片^[43b]

Figure 7 (a) Illustration of the synthetic method of $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_{2(1-x)}$ monolayers by sulfidation and selenization of MoO_3 and (b) Optical images of as-prepared $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_{2(1-x)}$ monolayers^[43b]

使用不同的氧化物和同一种硫族单质反应也能生成单层合金. 如使用 MoO_3 和 Co_3O_4 在高温下和 S 反应能制备 $\text{Co}_{0.16}\text{Mo}_{0.84}\text{S}_2$ 合金^[45].

3.3.2 异质取代法

使用 Se 蒸汽源和单层或少层 MoS_2 反应, 通过 Se 原子取代 S 原子, 可以获得 $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ^[46]. 实验发现在 700°C 以上该反应就能发生.

4 二维半导体合金的结构表征

4.1 层数表征

二维半导体合金的层数表征一般可通过光学衬度测量和原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 成像来确定. 在基底上单层和少层二维材料在光学显微镜下能被肉眼观察到, 主要原因是 (1) 合适氧化层厚度的 Si 基底 (一般 300 nm), (2) 层状结构产生的干涉效应和 (3) 材料本身的光吸收等因素使得单层和少层二维材料的光学衬度较大 (10% 及以上). 另外, 由于二维半导体材料的层数是不连续的 (即层数是正整数), 因此针对一种材料, 测量不同厚度片层的光学衬度, 并将光学衬度

从小到大排序作图, 可以观察到衬度的台阶变化, 根据该变化规律可以归属二维半导体材料的层数, 然后使用 AFM 成像测量高度可以进一步确认层数 (图 8)^[35b].

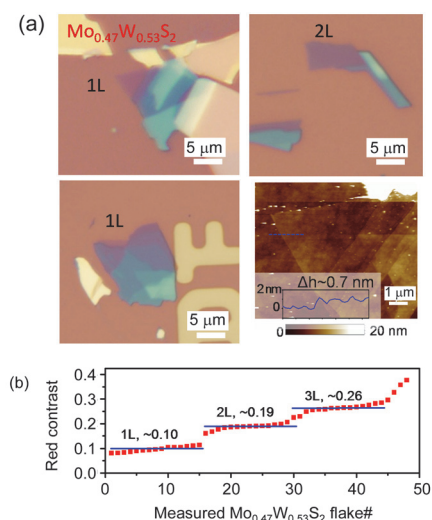


图 8 (a) 机械剥离法获得的单层和少层 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 的光学照片和 AFM 照片及 (b) 单层和少层 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 的红色衬度的从小到大排序作图^[35b]
Figure 8 (a) Optical images and AFM image of mechanically exfoliated $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ monolayers and few-layers and (b) plot of red contrast of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ flakes from low to high^[35b]

另外, 针对特殊材料, 荧光光谱和拉曼光谱也可以给出层数的辅助信息. 如对于 MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 之间形成的二维半导体合金, 由于其单层合金是直接带隙, 具有强的荧光发射. 而相应的双层和多层合金是间接带隙, 荧光信号比单层弱很多^[35b]. 在单层材料中, 特征峰 A'_1 和 E' 的波数差和层数相关 (如单层 MoS_2 中, 波数差约 19 cm^{-1} , 层数增大使波数差增大, 块体的波数差约 24 cm^{-1}).

4.2 组份表征

二维半导体材料的组份表征可以通过 X 射线能谱 (X-ray energy dispersion spectroscopy, EDS) 或 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 获得. 对于机械剥离法制备的二维半导体合金, 可以直接用扫描电镜上的微区 EDS 测量组份 (一般需要较厚的样品). 各组分在样品中分布均匀的情况下, 也可以使用 EDS 或 XPS 测量相应块体单晶的组份. 对于直接生长在基底上的二维半导体合金薄膜, 可以直接使用 EDS 或 XPS 测量各个元素的含量.

另外, 二维半导体合金材料的荧光发射峰和特征拉曼峰位置随组份变化 (该内容在 5.1, 5.2 节详细介绍). 在已知变化规律的情况下, 也可以使用荧光发射波长或拉曼频移来定量材料的组份.

4.3 原子分布表征

为满足不同的需要, 在投射电子显微镜基础上衍化发展出了一些新技术, 这些新技术为表征二维原子晶体材料提供了强有力工具, 如 Liu 等^[3c] 利用投射电镜的电

子束原位辐射 MoS_2 , 自上而下制备了非常有趣的亚纳米带状结构, 计算推测该结构的带隙减小至 0.77 eV , 其后 Lin 等^[34]把该方法发展到其他层状过渡金属二硫化物并提高了可控性, 在投射电镜下获得了可以原位电学测量的纳米集成电路.

对于二维半导体合金, 各原子的排布对于其电子结构至关重要, 表征单层合金中各个原子的位置需要高分辨率(原子尺寸)的化学信息(区别不同原子)成像. 近些年发展的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜技术(High-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)是最佳选择, 该技术能达到原子分辨, 且成像的衬度与原子的原子序数相关(约正比于 $Z^{1.6}$)^[35b,35c].

在单层 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 中, 可以清晰分辨 Mo 和 W 原子, 单原子电子能量损失谱(Electron energy loss spectroscopy, EELS)测量进一步确认 Mo 和 W 原子的归属(图 9)^[35b]. 通过统计 Mo 和 W 原子的排布可以获得近程有序参数 α_i , 发现 α_i ($i=1\sim 4$)都接近 0, 说明 Mo 和 W 原子呈随机分布.

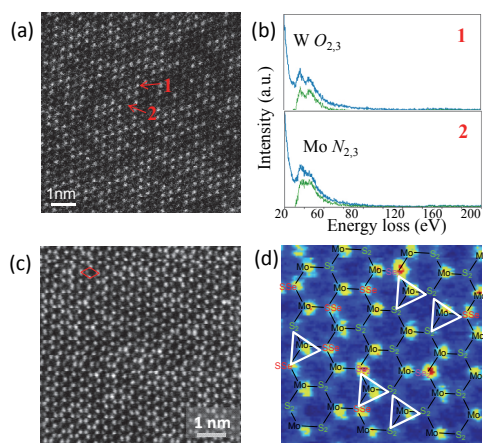


图 9 单层 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 的(a)HAADF-STEM 照片以及 1、2 位置(b)对应的 EELS 谱图^[35b]和单层 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 的(c)HAADF-STEM 照片以及(d)对应的位点归属^[35c]

Figure 9 (a) HAADF-STEM image of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ monolayer and (b) corresponding EELS for location 1 and 2^[35b], and (c) HAADF-STEM image of $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ monolayer and (d) site assignment^[35c]

在单层 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 中, S 和 Se 占据 X_2 位点, 因此具有三种可能的 X_2 位点(S_2 , SSe 和 Se_2)^[35c]. 在单层 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 的 HAADF-STEM 成像中, 首先根据不同位点的强度变化幅度区分 Mo 位点(强度基本不变)和 X_2 位点(强度涨落较大). 针对 X_2 位点, 根据强度可以区分 S_2 , SSe 和 Se_2 位点. 然后统计分析 Mo 原子周围 S_2 , SSe 和 Se_2 配位信息, 发现 S_2 , SSe 和 Se_2 的配位数和 S, Se 随机分布的二项分布一致, 即 S 和 Se 原子随机分布在 Mo 原子周围. 在双层 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 中, 使用类似的分析方法, 可以区分不同位点和统计 S, Se 原子排布的随机性.

已表征的二维半导体合金体系($\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 和 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$)都是无序合金, 这与模拟计算的结果一

致^[37], 即高温时熵变对反应自由能变贡献较大, 有利于形成无序合金.

5 二维半导体合金的性质研究

5.1 荧光光谱

二维半导体合金的一个重要性质就是组份可调的带隙. 对于直接带隙的单层合金, 可以使用微区荧光光谱测量其光学带隙. 在二维材料中, 由于存在大的激子结合能(可达 1 eV)^[47], 荧光光谱测量的是激子发光能量(即光学带隙).

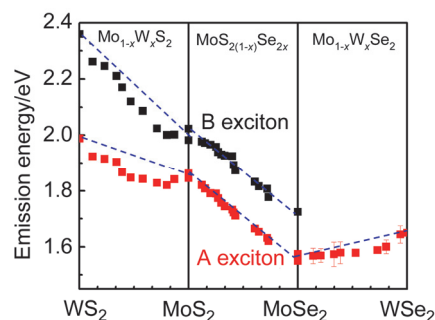


图 10 实验获得不同二维半导体合金的带隙发光能量与组份的关系^[35]

Figure 10 Plot of experimental band gap emission energy against composition for several 2D semiconductor alloys^[35]

图 10 给出了不同组份的 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ ^[35b], $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ ^[35a]和 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ^[35c]的荧光发光光谱以及发光能量与组份的依赖关系. 由于自旋轨道耦合^[5,14], 这些单层合金材料有两个发射峰, 能量较低的称为 A 激子(对应光学带隙), 能量较高的称为 B 激子^[35b,48]. 在组份依赖的发射能量图中可以看出, 带隙值与组份不是线性关系, 而是呈现弯曲效应(bowing effect, 能带弯曲). 合金的带隙值随组份变化规律一般可用二次方程拟合, 即

$$E_{\text{alloy}} = xE_1 + (1-x)E_2 - b(1-x)x$$

其中, E_1 和 E_2 是两个端组份半导体材料的带隙, x 是材料 1 的含量, b 是能带弯曲参数. 通过曲线拟合得到单层 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$, $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ 和 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 中 A 激子发射能量的 b 值分别为 0.25 , 0.05 和 0.145 eV .

实验获得的带隙和理论计算^[42]得到的值比较吻合. 详细的理论计算还给出了能带弯曲的原因. 如在单层 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 中, 计算发现随着组份变化, 最高占据轨道(HOMO)线性变化, 而最低空轨道(LUMO)呈现弯曲效应^[35b]. 该弯曲效应来自端组份材料(单层 MoS_2 和单层 WS_2)的 LUMO 轨道成分的不同, 单层 MoS_2 的 LUMO 主要由 d_{z^2} 贡献, 而单层 WS_2 的 LUMO 主要由 d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 贡献. 单层 MoS_2 和单层 WS_2 的 HOMO 均由 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 贡献.

5.2 拉曼光谱

过渡金属二硫族化物的特征拉曼峰是 A_{1g} 和 E_{2g}^1 (在

单层中正确表示是 A'_1 和 E' 。单层 MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 和 WSe_2 的 A'_1 和 E' 峰位分别位于在约 ≈ 400 和 $\approx 384 \text{ cm}^{-1}$ [49], ≈ 417 和 $\approx 355 \text{ cm}^{-1}$ [16], ≈ 241 和 $\approx 287 \text{ cm}^{-1}$ [15], ≈ 250 和 $\approx 262 \text{ cm}^{-1}$ [35a]。

在单层合金中, 随着组份变化, 不同的拉曼振动模表现出不同的行为, 如单模行为和双模行为。单模行为是指两个端组份材料的同一种拉曼模在合金中只有一个峰, 双模行为是指两个端组份材料的同一种拉曼模在合金中是分开的两个峰。在单层阳离子合金 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ [35b,50], $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ [35a] 中(图 11), A'_1 表现出单模行为, 而 E' 表现出双模行为, 二阶拉曼峰一般表现出双模行为。在单层阴离子合金 $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_{2(1-x)}$ [35c] 中, A'_1 和 E' 均表现出双模行为。

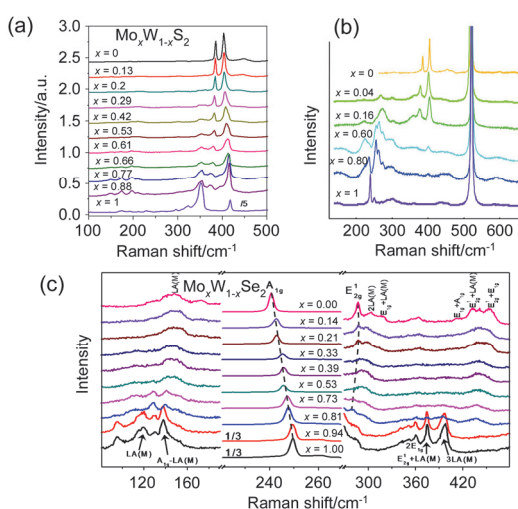


图 11 不同组份合金的拉曼光谱 (a) 单层 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ [50], (b) 单层 $\text{Mo}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ [51] (c) 单层 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ [35a] Figure 11 Raman spectra of 2D semiconductor alloys with different compositions (a) $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ monolayer [50], (b) $\text{Mo}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ monolayer [51] and (c) $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ monolayer [35a]

单层合金中 A'_1 和 E' 的单模或双模行为可以用改进的随机元素等位移模型(Modified random element isodisplacement, MREI)解释 [50]。MREI 模型基于两个假设 [52]: (1) 合金元素随机分布, 即无序合金; (2) 相同种类元素的振动相位和振幅相同。基于上述假设, 可以写出运动方程(图 12), 如在单层 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 中 [50], 对于 A'_1 模

$$m_s \ddot{\mu}_s = -(1-x)F_1 \mu_s - xF_2 \mu_s$$

其中 m_s 和 μ_s 是 S 原子的质量和位移, F_1 和 F_2 是 S-Mo, S-W 在 c 方向振动的力常数。对于 E' 模

$$m_s \ddot{\mu}_s = -(1-x)F_3(\mu_s - \mu_{\text{Mo}}) - xF_4(\mu_s - \mu_{\text{W}})$$

$$m_{\text{Mo}} \ddot{\mu}_{\text{Mo}} = -2F_3(\mu_{\text{Mo}} - \mu_s) - xF_5(\mu_{\text{Mo}} - \mu_{\text{W}})$$

$$m_{\text{W}} \ddot{\mu}_{\text{W}} = -2F_4(\mu_{\text{W}} - \mu_s) - (1-x)F_5(\mu_{\text{W}} - \mu_{\text{Mo}})$$

其中 m_{Mo} 和 μ_{Mo} 是 Mo 原子的质量和位移, m_{W} 和 μ_{W} 是 W 原子的质量和位移, F_3 , F_4 和 F_5 分别是 S-Mo, S-W 和 Mo-W 沿水平方向的振动力常数。

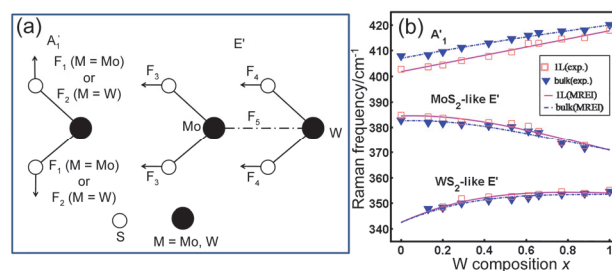


图 12 (a) 单层 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 的 MREI 模型中, 各个振动力常数示意图和 (b) 单层和块体 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 的组份依赖的拉曼峰位变化 [50] Figure 12 The schematics of force constants used in MREI model and (b) composition-dependent Raman frequencies of E' and A'_1 modes in $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ alloys [50]

通过解上述运动方程, 根据解的个数可以判断是单模行为还是双模行为。将解的形式和实验数据拟合, 可以给出各个力的常数信息, 以及 A'_1 和 E' 频率随组份变化的规律。简化后 A'_1 频率与组份的关系如下:

$$\omega_{A'_1} = 401.6(0.002x^2 + 0.080x + 1)^{1/2} \text{ (单层 } \text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2)$$

$$\omega_{A'_1}^{\text{II}} = 240.1(1 + 0.057x - 0.023x^2) \text{ (单层 } \text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2)$$

A'_1 频率随组份的关系可以用于测量未知样品的组份。

5.3 场效应晶体管器件

在二维半导体合金中, 由于合金原子的随机分布, 不同原子具有不同的势能, 预期对电子有更多的散射, 迁移率会下降。然而根据密度泛函理论计算发现, 在单层 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 合金中载流子的有效质量并没有显著下降 [53]。

图 13 给出了理论计算得到的不同二维半导体合金的价带和导带位置。在合金中, 随着组份的变化, 价带和导带位置会发生变化, 甚至有可能发生导电类型的转变 [53]。然而实际情况下, 二维材料中存在缺陷(如硫缺陷 [54]、反位缺陷 [55] 等)以及电极金属和二维材料之间界面偶极和部分费米能级钉扎, 导致二维半导体材料(包括合金)总是表现出 n 型, 而且总是存在界面接触势垒 [56]。

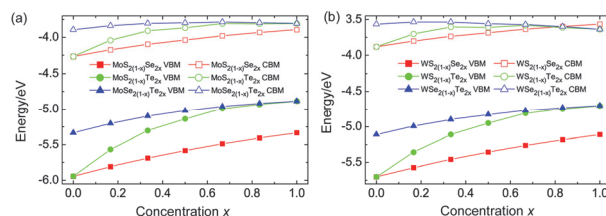


图 13 理论计算得到的 (a) 单层 $\text{MoX}_{2(1-x)}\text{X}'_{2x}$ 和 (b) 单层 $\text{WX}_{2(1-x)}\text{X}'_{2x}$ 的价带和导带随组份的变化 [37] Figure 13 Calculated conduction band and valence band positions for (a) $\text{MoX}_{2(1-x)}\text{X}'_{2x}$ monolayers and (b) $\text{WX}_{2(1-x)}\text{X}'_{2x}$ monolayers [37]

以二维半导体合金薄膜作为导电通道的场效应晶体管的电学测量(图 14)表明单层 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ [35a] 和 $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_{2(1-x)}$ [35c] 均表现出 n 型导电特性, 器件开关比达 10^6 , 开启电流达 $0.1 \sim 1 \mu\text{A} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, 载流子迁移率在

$0.1 \sim 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 随着组份的变化, 单层 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ 和 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 器件的开启栅电压有小的变化. 在单层 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 器件中, 在 Se 组份较高时, 出现一定的双极性特征.

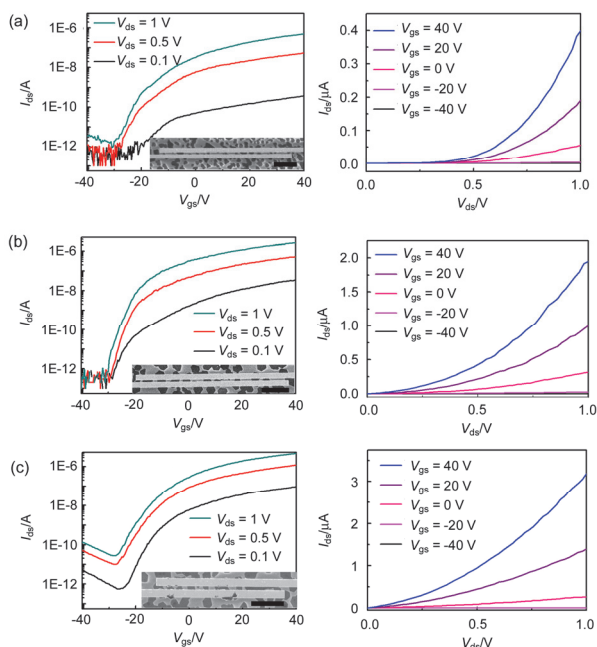


图 14 (a) $x=0$, (b) $x=0.15$, (c) $x=0.30$ 时单层 $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ 场效应晶体管电学测量曲线^[35c]

Figure 14 IV curves of $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ monolayer field effect transistors at (a) $x=0$, (b) $x=0.15$, (c) $x=0.30$ ^[35c]

6 展望

二维半导体合金材料的研究还处于起步阶段, 现在已经获得了多个合金体系材料, 并获得了宽光谱范围的带隙以及可调的价带/导带位置. 下一个重要方向是利用二维半导体合金材料的可调能带结构, 制备各种类型的异质结, 发展其光电器件应用, 如超薄太阳能电池、柔性近红外检测器件等.

另外, 现有的二维半导体合金主要集中在等电子元素之间的合金, 考虑二维半导体材料的选择很多(第四、五、六、七副族, 其 d 电子填充状态也不同, 图 15), 可

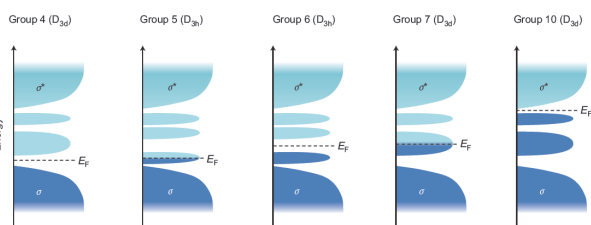


图 15 不同副族元素的二硫族化物的 d 轨道填充的定性描述^[6]
八面体配位为 D_{3d} 点群, 三棱柱配位为 D_{3h} 点群

Figure 15 Qualitative illustration of d orbitals filling for transition-metal dichalcogenides^[6]
Note that D_{3d} point group for octahedral coordination and D_{3h} for triangle prism coordination

以制备非等电子元素之间的二维半导体合金. 这些二维半导体单组分材料本身具有非常丰富的电学和磁学等性质, 如电荷密度波、超导、金属-半导体相变. 通过合金化(包括掺杂), 可以调控晶格常数以及电子填充状态, 因此可以调控二维半导体材料的电学和磁学性质.

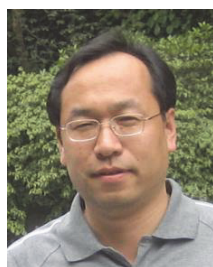
作者简介



王新胜, 1981 年出生, 现任国家纳米科学中心纳米表征研究室助理研究员. 2011 年在南开大学生命科学学院获博士学位, 2011~2013 年在清华大学化学系从事博士后研究, 2014 年在香港理工大学应用物理系从事博士后研究. 2014 年底加入国家纳米科学中心. 研究兴趣为二维半导体材料的合成及其在纳电子学领域的应用.



谢黎明, 1982 年出生, 国家纳米科学中心研究员, 博士生导师. 2009 年获得北京大学博士学位, 2007~2008 前往美国 MIT 进行联合培养; 2009 年~2012 年在美国斯坦福大学从事博士后研究. 2014 年入选中科院卓越青年科学家, 2015 年入选北京市科技新星. 在 *JACS*, *Nano Lett.*, *ACS nano*, *Adv. Mater.* 等杂志上发表论文 30 余篇, 引用次数 1900 余次. 目前的研究方向是低维纳米材料的结构和性质表征.



张锦, 1969 年出生, 北京大学教授、国家杰出青年基金获得者、教育部长江学者特聘教授、科技部中青年科技创新领军人才入选者. 主要从事碳纳米材料的控制合成、应用及其拉曼光谱学研究, 已发表 SCI 收录论文 180 余篇. 荣获 2001 年度中国化学会青年化学奖、2005 年度教育部“新世纪优秀人才资助计划”、2007 年教育部自然科学奖一等奖(第二完成人)、

2008 年国家自然科学奖二等奖(第二完成人)和 2011 年全国优秀博士学位论文指导教师。现任《Carbon》杂志的 Editor 以及《Nano Res.》、《化学学报》和《光散射学报》的编委。

References

- [1] Song, X. F.; Hu, J. L.; Zeng, H. B. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2952.
- [2] (a) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666. (b) Chen, J.-S.; Wu, B.; Liu, Y.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 359. (陈集思, 武斌, 刘云圻, 化学学报, **2014**, *72*, 359.) (c) Zhou, L.; Zhang, L.-M.; Liao, L.; Yang, M.-M.; Xie, Q.; Peng, H.-L.; Liu, Z.-R.; Liu, Z.-F. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 289. (周琳, 张黎明, 廖磊, 杨明娟, 谢芹, 彭海琳, 刘志荣, 刘志范, 化学学报, **2014**, *72*, 289.)
- [3] (a) Wang, Q. H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J. N.; Strano, M. S. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 699. (b) Sorkin, V.; Pan, H.; Shi, H.; Quek, S. Y.; Zhang, Y. W. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2014**, *39*, 319. (c) Liu, X.; Xu, T.; Wu, X.; Zhang, Z.; Yu, J.; Qiu, H.; Hong, J. H.; Jin, C. H.; Li, J. X.; Wang, X. R.; Sun, L. T.; Guo, W. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1776. (d) Lin, J.; Cretu, O.; Zhou, W.; Suenaga, K.; Prasai, D.; Bolotin, K. I.; Cuong, N. T.; Otani, M.; Okada, S.; Lupini, A. R.; Idrobo, J. C.; Caudel, D.; Burger, A.; Ghimire, N. J.; Yan, J.; Mandrus, D. G.; Pennycook, S. J.; Pantelides, S. T. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 436.
- [4] Pacilé, D.; Meyer, J. C.; Girit, C. O.; Zettl, A. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 133107.
- [5] Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y.; Li, T.; Kim, J.; Chim, C. Y.; Galli, G.; Wang, F. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1271.
- [6] Chhowalla, M.; Shin, H. S.; Eda, G.; Li, L. J.; Loh, K. P.; Zhang, H. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 263.
- [7] Akinwande, D.; Petrone, N.; Hone, J. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5678.
- [8] Jariwala, D.; Sangwan, V. K.; Lauhon, L. J.; Marks, T. J.; Hersam, M. C. *ACS Nano* **2014**, *8*, 1102.
- [9] Bernardi, M.; Palumbo, M.; Grossman, J. C. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3664.
- [10] Lopez-Sanchez, O.; Lembke, D.; Kayci, M.; Radenovic, A.; Kis, A. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 497.
- [11] (a) Bonaccorso, F.; Colombo, L.; Yu, G.; Stoller, M.; Tozzini, V.; Ferrari, A. C.; Ruoff, R. S.; Pellegrini, V. *Science* **2015**, *347*, 1246501. (b) Lopez-Sanchez, O.; Llado, E. A.; Koman, V.; Morral, A. F. I.; Radenovic, A.; Kis, A. *ACS Nano* **2014**, *8*, 3042.
- [12] (a) Lu, P.; Wu, X.; Guo, W.; Zeng, X. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13035. (b) Hui, Y. Y.; Liu, X.; Jie, W.; Chan, N. Y.; Hao, J.; Hsu, Y. T.; Li, L. J.; Guo, W.; Lau, S. P. *ACS Nano* **2013**, *7*, 7126. (c) Jiao, X.-L.; Zhang, Y.-W.; He, C.; Xu, J.-F.; Yang, J.-X.; Hong, Z. L. *Mater. Rev.* **2012**, *26*, 12. (焦小亮, 张悦炜, 何潺, 徐剑峰, 杨靖霞, 洪樟连, 材料导报, **2012**, *26*, 12.)
- [13] Tarrío, C.; Schnatterly, S. E. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 7852.
- [14] Mak, K. F.; Lee, C.; Hone, J.; Shan, J.; Heinz, T. F. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 136805.
- [15] Tongay, S.; Zhou, J.; Ataca, C.; Lo, K.; Matthews, T. S.; Li, J.; Grossman, J. C.; Wu, J. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5576.
- [16] Gutierrez, H. R.; Perea-Lopez, N.; Elias, A. L.; Berkdemir, A.; Wang, B.; Lv, R.; Lopez-Urias, F.; Crespi, V. H.; Terrones, H.; Terrones, M. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3447.
- [17] Zhao, W.; Ghorannevis, Z.; Chu, L.; Toh, M.; Kloc, C.; Tan, P. H.; Eda, G. *ACS Nano* **2013**, *7*, 791.
- [18] (a) Du, X.; Skachko, I.; Barker, A.; Andrei, E. Y. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 491. (b) Geim, A. K. *Science* **2009**, *324*, 1530.
- [19] (a) Quhe, R. G.; Zheng, J. X.; Luo, G. F.; Liu, Q. H.; Qin, R.; Zhou, J.; Yu, D. P.; Nagase, S.; Mei, W. N.; Gao, Z. X.; Lu, J. *Npg Asia Mater.* **2012**, *4*, e6. (b) Zhou, S. Y.; Gweon, G. H.; Fedorov, A. V.; First, P. N.; De Heer, W. A.; Lee, D. H.; Guinea, F.; Castro Neto, A. H.; Lanzara, A. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 770. (c) Zhang, Y.-Q.; Liang, Y.-M.; Zhou, J.-X. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 367. (张芸秋, 梁勇明, 周建新, 化学学报, **2014**, *72*, 367.)
- [20] (a) Balog, R.; Jorgensen, B.; Nilsson, L.; Andersen, M.; Rienks, E.; Bianchi, M.; Fanetti, M.; Laegsgaard, E.; Baraldi, A.; Lizzit, S.; Slijivancanin, Z.; Besenbacher, F.; Hammer, B.; Pedersen, T. G.; Hofmann, P.; Hornekaer, L. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 315. (b) Withers, F.; Dubois, M.; Savchenko, A. K. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*.
- [21] (a) Jiao, L.; Zhang, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Dai, H. *Nature* **2009**, *458*, 877. (b) Jiao, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Wang, H.; Dai, H. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 321. (c) Xie, L. M.; Jiao, L. Y.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14751.
- [22] Vogt, P.; De Padova, P.; Quaresima, C.; Avila, J.; Frantzeskakis, E.; Asensio, M. C.; Resta, A.; Ealet, B.; Le Lay, G. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 155501.
- [23] Cahangirov, S.; Topsakal, M.; Akturk, E.; Sahin, H.; Ciraci, S. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 236804.
- [24] Tran, V.; Soklaski, R.; Liang, Y. F.; Yang, L. *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 235319.
- [25] (a) Lam, K. T.; Lu, Y. H.; Feng, Y. P.; Liang, G. C. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 022101. (b) Zhou, Y.; Gao, F.-M.; Guo, W.-F.; Hou, L. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 436. (周友, 高发明, 郭文锋, 侯莉, 化学学报, **2012**, *70*, 436.) (c) Yang, J.; Qiu, T.; Shen, C.-Y.; Pan, L.-M. *J. Inorg. Mater.* **2009**, *24*, 13. (杨建, 丘泰, 沈春英, 潘丽梅, 无机材料学报, **2009**, *24*, 13.) (d) Yang, J.; Qiu, T.; Shen, C.-Y. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2005**, *24*, 1373. (杨建, 丘泰, 沈春英, 物理化学学报, **2005**, *24*, 1373.)
- [26] Peng, Q.; De, S. *Physica E* **2012**, *44*, 1662.
- [27] Tomashik, V. *Refractory Metal Systems* **2009**, *11E1*, 444.
- [28] (a) Komsa, H. P.; Krasheninnikov, A. V. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3652. (b) Ajalkar, B. D.; Mane, R. K.; Sarwade, B. D.; Bhosale, P. N. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *81*, 101.
- [29] Yoon, D.; Cheong, H. In *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Eds.: Kumar, C. S., Springer, Heidelberg, **2012**, p. 191.
- [30] Manzke, R.; Skibowski, M. In *Electronic Structure of Solids: Photoemission Spectra and Related Data' of Landolt—Börnstein - Group III Condensed Matter*, Subvolume B, Vol. 23b, Eds.: Goldmann, A., Springer, Heidelberg, **1994**, pp. 131~142.
- [31] Manzke, R.; Skibowski, M. In *Electronic Structure of Solids: Photoemission Spectra and Related Data' of Landolt-Börnstein—Group III Condensed Matter*, Subvolume B, Vol. 23b, Eds.: Goldmann, A., Springer, Heidelberg, **1994**, pp. 104~111.
- [32] Kück, S.; Madelung, O.; Werheit, H.; Rössler, U.; Schulz, M. In *Electronic Structure of Solids: Photoemission Spectra and Related Data' of Landolt-Börnstein—Group III Condensed Matter*, Subvolume D, Vol. 41D, Springer, Heidelberg, **2000**.
- [33] Chiang, T.; Himpsel, F. In *Electronic Structure of Solids: Photoemission Spectra and Related Data' of Landolt-Börnstein—Group III Condensed Matter*, Subvolume A, Vol. 23a, Eds.: Goldmann, A.; Koch, E.-E., Springer, Heidelberg, **1989**, pp. 30~34.
- [34] Durgun, E.; Tongay, S.; Ciraci, S. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 075420.
- [35] (a) Zhang, M.; Wu, J.; Zhu, Y.; Dumcenco, D. O.; Hong, J.; Mao, N.; Deng, S.; Chen, Y.; Yang, Y.; Jin, C.; Chaki, S. H.; Huang, Y. S.; Zhang, J.; Xie, L. *ACS Nano* **2014**, *8*, 7130. (b) Chen, Y.; Xi, J.; Dumcenco, D. O.; Liu, Z.; Suenaga, K.; Wang, D.; Shuai, Z.; Huang, Y. S.; Xie, L. *ACS Nano* **2013**, *7*, 4610. (c) 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. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2648.
- [36] Porter, D. A.; Easterling, K. E.; Sherif, M. *Phase Transformations in Metals and Alloys, (Revised Reprint)*, CRC press, Florida, **2011**, pp. 10~13.
- [37] Kang, J.; Tongay, S.; Li, J. B.; Wu, J. Q. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 140703.
- [38] Gan, L. Y.; Zhang, Q.; Zhao, Y. J.; Cheng, Y.; Schwingenschlogl, U. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6691.
- [39] (a) Dumcenco, D. O.; Su, Y. C.; Wang, Y. P.; Chen, K. Y.; Huang, Y. S.; Ho, C. H.; Tiong, K. K. In *Solid Compounds of Transition Elements*, Vol. 170, Eds.: Bobet, J. L.; Chevalier, B.; Fruchart, D., Trans Tech Publications, Switzerland, **2011**, pp. 55~59. (b) Dumcenco, D. O.; Chen, K. Y.; Wang, Y. P.; Huang, Y. S.; Tiong, K. K. *J. Alloys Compd.* **2010**, *506*, 940.
- [40] Ho, C. H.; Huang, Y. S.; Liao, P. C.; Tiong, K. K. *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60*, 1797.
- [41] Schmidt, P.; Schmidt, M.; Binnewies, M.; Glaum, R. *Chemical Vapor Transport Reactions — Methods, Materials, Modeling*, INTECH Open Access Publisher, **2013**, Chapter 9, pp. 227~229.
- [42] Tongay, S.; Narang, D. S.; Kang, J.; Fan, W.; Ko, C. H.; Luce, A. V.; Wang, K. X.; Suh, J.; Patel, K. D.; Pathak, V. M.; Li, J. B.; Wu, J. Q. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 012101.
- [43] (a) Zheng, S.; Sun, L.; Yin, T.; Dubrovkin, A. M.; Liu, F.; Liu, Z.; Shen, Z. X.; Fan, H. J. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 063113. (b) Gong, Y.; Liu, Z.; Lupini, A. R.; Shi, G.; Lin, J.; Najmaei, S.; Lin, Z.; Elias, A. L.; Berkdemir, A.; You, G.; Terrones, H.; Terrones, M.; Vajtai, R.; Pantelides, S. T.; Pennycook, S. J.; Lou, J.; Zhou, W.;

- Ajayan, P. M. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 442. (c) Li, H.; Duan, X.; Wu, X.; Zhuang, X.; Zhou, H.; Zhang, Q.; Zhu, X.; Hu, W.; Ren, P.; Guo, P.; Ma, L.; Fan, X.; Wang, X.; Xu, J.; Pan, A.; Duan, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3756.
- [44] Gulbransen, E. A.; Andrew, K. F.; Brassart, F. A. *J. Electrochem. Soc.* **1963**, *110*, 242.
- [45] Li, B.; Huang, L.; Zhong, M.; Huo, N.; Li, Y.; Yang, S.; Fan, C.; Yang, J.; Hu, W.; Wei, Z.; Li, J. *ACS Nano* **2015**, *9*, 1257.
- [46] Su, S. H.; Hsu, Y. T.; Chang, Y. H.; Chiu, M. H.; Hsu, C. L.; Hsu, W. T.; Chang, W. H.; He, J. H.; Li, L. *J. Small* **2014**, *10*, 2589.
- [47] (a) Ramasubramaniam, A. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 115409. (b) Berkelbach, T. C.; Hybertsen, M. S.; Reichman, D. R. *Phys. Rev. B* **2013**, *88*, 045318. (c) Mak, K. F.; He, K.; Lee, C.; Lee, G. H.; Hone, J.; Heinz, T. F.; Shan, J. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 207.
- [48] Ho, C. H.; Wu, C. S.; Huang, Y. S.; Liao, P. C.; Tiong, K. K. *J. Phys.: Condens. Matter.* **1998**, *10*, 9317.
- [49] Lee, C.; Yan, H.; Brus, L. E.; Heinz, T. F.; Hone, J.; Ryu, S. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2695.
- [50] Chen, Y.; Dumcenco, D. O.; Zhu, Y.; Zhang, X.; Mao, N.; Feng, Q.; Zhang, M.; Zhang, J.; Tan, P. H.; Huang, Y. S.; Xie, L. *Nanoscale* **2014**, *6*, 2833.
- [51] Mann, J.; Ma, Q.; Odenthal, P. M.; Isarraraz, M.; Le, D.; Preciado, E.; Barroso, D.; Yamaguchi, K.; von Son Palacio, G.; Nguyen, A.; Tran, T.; Wurch, M.; Nguyen, A.; Klee, V.; Bobek, S.; Sun, D.; Heinz, T. F.; Rahman, T. S.; Kawakami, R.; Bartels, L. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1399.
- [52] Chang, I. F.; Mitra, S. S. *Phys. Rev.* **1968**, *172*, 924.
- [53] Xi, J. Y.; Zhao, T. Q.; Wang, D.; Shuai, Z. G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 285.
- [54] Qiu, H.; Xu, T.; Wang, Z.; Ren, W.; Nan, H.; Ni, Z.; Chen, Q.; Yuan, S.; Miao, F.; Song, F.; Long, G.; Shi, Y.; Sun, L.; Wang, J.; Wang, X. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2642.
- [55] Zhou, W.; Zou, X.; Najmaei, S.; Liu, Z.; Shi, Y.; Kong, J.; Lou, J.; Ajayan, P. M.; Yakobson, B. I.; Idrobo, J. C. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2615.
- [56] Gong, C.; Colombo, L.; Wallace, R. M.; Cho, K. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1714.

(Zhao, C.)