

Two Step CVD Growth of SnS₂/MoS₂ Vertical Heterostructures with Adjustable Thickness

Kang Tian Jiamin Chen Hanzhe Gong Wei Zhang Xina Wang*

Hubei Key Laboratory of Ferro & Piezoelectric Materials and Devices, Faculty of Physics and Electronic Science, Hubei University, Wuhan, Hubei, 430062, China

Abstract

SnS₂/MoS₂ heterostructure has attracted much attention due to its large band shift and type II band arrangement. SnS₂ with controllable thickness was prepared on monolayer MoS₂ by adjusting the temperature of carrier gas and reaction source. It is found that the introduction of H₂ into the carrier gas leads to the growth of 2 nm thick SnS₂ wafers on SiO₂/Si at higher source temperature. In contrast, the SnS₂ nanosheets are more than one hundred nanometres under pure Ar carrier gas conditions. SnS₂/MoS₂ vertical double layers can be obtained by epitaxial growth of SnS₂ on MoS₂ substrate. This study provides an effective method for the synthesis of high quality vertical heterostructures.

Keywords

SnS₂; heterostructures; chemical vapor deposition; Raman

两步法 CVD 生长厚度可调的 SnS₂/MoS₂ 垂直堆垛

田康 陈佳旻 龚涵哲 张伟 王喜娜*

湖北大学物理与电子学院铁压电材料与器件湖北省重点实验室, 中国·湖北 武汉 430062

摘要

SnS₂/MoS₂ 异质结构由于具有大的能带偏移和 II 型能带排列而受到关注。本文通过调整载气和反应源温度, 在单层 MoS₂ 上制备了厚度可控的 SnS₂ 片。研究发现, 在较高的源温度下, 载气中引入 H₂, 导致在 SiO₂/Si 上生长 2 nm 厚的 SnS₂ 片。而在纯 Ar 载气条件下, SnS₂ 纳米片为一百多纳米。以单层 MoS₂ 片为衬底, 在 MoS₂ 上外延生长 SnS₂, 可以获得 SnS₂/MoS₂ 的垂直双层叠层。本研究为高质量垂直异质结构的合成提供了一种有效的方法。

关键词

二硫化锡; 异质结; 化学气相沉积; 拉曼

1 引言

范德华异质结构 (vdWhs) 由两种不同的薄层材料组成, 因其新颖的光学和电学性能优于单个组分而引起了人们的广泛关注^[1]。在过渡金属二卤化物 (TMDC) 异质结构中, 范德华叠层将引入异质结构 II 型能带排列, 能极大地促进电荷分离和转移, 进而提高光电性能。在各种半导体 TMDCs 材

料中, MoS₂ 因其适中且可调谐的带隙、高载流子迁移率和结构稳定性而被广泛研究^[2]。当 MoS₂ 的厚度减薄到单层时, 能带结构中的载流子跃迁模式会发生变化, 导致能隙 (E_g) 从 1.54 eV 的块体扩展到 1.78 eV 的单层^[3]。通过熔融和再溶解商业金箔, 在邻近的 Au (111) 薄膜上外延生长了晶圆级单晶 MoS₂ 单分子膜^[4]。大面积合成的成功和直接带隙特性使单层 MoS₂ 成为构建 vdWhs 的良好候选衬底。因此, 在单层 MoS₂ 上生长第二层材料是极其重要的。

SnS₂ 作为一种环境友好、富于地球的半导体层状材料, 其间接带隙为 2.08–2.44 eV, 光吸收系数高达 10⁴ cm⁻¹ 以上, 载流子迁移率高达 2.58 cm² V⁻¹ s⁻¹, 是可持续清洁能源电催化, 电子和光电应用的重要组分^[5–10]。此外, SnS₂/MoS₂ 异质结构具有具有大带偏移的 II 型能带排列, 并且表现出显著

【基金项目】 国家自然科学基金 (项目编号: No.51472080, 11704107); 低维量子物理国家重点实验室开放研究基金项目 (项目编号: No.KF201705); 湖北省优秀青年基金 (项目编号: No.2017CFA038)。

【作者简介】 田康, 电子邮件: ktian@stu.hubu.edu.cn。

【通讯作者】 王喜娜, 电子邮件: xnwang2006@hotmail.com。

的光电特性。例如, 高开关比 ($>10^6$)、迁移率 ($27.6\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$) 和光响应率 (1.36AW^{-1})^[11]。利用厚度减薄到几纳米的 vdWhs 的优点, 在单层 MoS_2 上构建超薄 SnS_2 片应该是很有希望的。虽然 $\text{SnS}_2/\text{MoS}_2$ 异质结构可以通过两步机械剥离转移技术和一步 CVD 方法^[12], 以 Mo 和 Sn 的混合前驱体为蒸发源建立起来的, 但是 $\text{SnS}_2/\text{MoS}_2$ 异质结构的厚度控制仍然是一个很大的挑战。

论文通过调整载气和源温度, 将 SnS_2 片层厚度从几百纳米控制到几层。值得一提的是, 不同层厚的 $\text{SnS}_2/\text{MoS}_2$ 的垂直堆垛在单层 MoS_2 上得到了证实。此外, 还系统地研究了层厚相关的拉曼声子位移和异质结构的电荷分离。

2 实验部分

2.1 样品合成

采用两步 CVD 法生长了 $\text{SnS}_2/\text{MoS}_2$ 异质结构。第一, 在 1 英寸直径的石英管炉中合成了 MoS_2 。将 3 mg 三氧化钼 (MoO_3) 和 0.6 mg 氯化钠 (NaCl) 粉末放置在熔炉中心, 硅片位于钼源上方。将 1 g 升华硫粉末放置在石英管上游的低温区。在管中加入氩气后, 将源加热至 750°C 并在 40 sccm 的流速下保持 3 分钟, 以生长 MoS_2 。生长后, 炉子自然冷却至室温。第二, 以制备的 MoS_2 样品为衬底, 在同一炉中进行 SnS_2 片的生长。5 mg 二氧化锡 (SnO_2) 粉末位于管的中心, 生长了 MoS_2 硅片位于管的下游, S 粉末放置在上游。分别以纯氩和 $10\%\text{H}_2-90\%\text{Ar}$ 混合气体为载气进行了两种生长。 SnO_2 的温度设定为 $670\sim 730^\circ\text{C}$, 这取决于载气的类型。生长时间为 3~5 min, 气体流速保持在 40 sccm。比较而言, 除了使用 MoS_2 衬底外, 在相同的条件下, 在 SiO_2/Si 衬底上合成了 SnS_2 片。

2.2 表征

通过光学显微镜 (Olympus Axio Scope A1)、原子力显微镜 (AFM, 莫斯科, 俄罗斯) 和 X 射线衍射 (XRD, D8A25) 对样品的形貌、厚度和结晶质量进行了表征。采用共聚焦显微镜 (WITec, alpha-300) 和物镜聚焦 473nm 激光进行 PL 测量。在室温下, 用绿光激光器 (532nm) 记录了拉曼光谱。

3 结果与讨论

3.1 SnS_2 纳米片的厚度控制

在源温度为 670°C 的氩气下获得的 SnS_2 纳米片, 其光学图像和 AFM 剖面 (图 1a-b) 显示该片具有部分半六边形形貌。

当生长时间为 5 min 时, 薄片的横向和纵向尺寸分别为 $80\ \mu\text{m}$ 和 $164\ \text{nm}$ 。XRD 图 (图 1c) 中强烈而尖锐的 (001)、(002)、(003) 和 (004) 面表明 2H 型结构具有高结晶质量 (ICSD PDF 编号 89-2358, 晶格常数 $a=b=0.3645\ \text{nm}$, $c=0.5901\ \text{nm}$)^[13]。为了减小厚度, 在生长过程中引入 $10\%\text{H}_2-90\%\text{Ar}$ 气体, 并将源温度提高到 700°C 。如图 1d 中的光学图片所示, SnS_2 纳米片呈典型的三角形, 厚度为 $15\ \text{nm}$, 横向尺寸为 $20\ \mu\text{m}$ 。当源温度进一步提高到 730°C 时, 即使在 5min 的反应时间内, SnS_2 薄片仍呈现椭圆形, 厚度约为 $2\ \text{nm}$ (图 2e), 表明垂直生长受到极大抑制。不同载气条件下 $\text{SnO}_2+\text{S}\rightarrow\text{SnS}_2+\text{SO}_2$ (1) 和 $\text{SnO}_2+\text{H}_2+\text{S}\rightarrow\text{SnS}_2+\text{H}_2\text{O}$ (2) 的反应速率不同是导致生长速率不同的原因。值得注意的是, 混合载气 (H_2/Ar) 的加入影响了材料的形核密度和厚度。当引入一定量的氢时, 部分熔融态将出现在二维 SnS_2 的边缘。当表面扩散时, 吸附的前驱体和新形成的 SnS_2 分子的反应结合在 SnS_2 晶体的边缘, 这促进了二维 SnS_2 的横向生长^[14]。

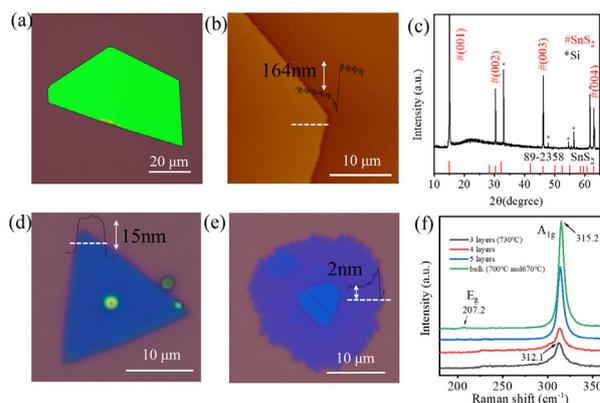


图 1 SiO_2/Si 衬底上 SnS_2 薄片的厚度控制

(a) Ar 气氛下生长的 SnS_2 薄片的光学照片, (b) 图 a 中 SnS_2 的 AFM 图片。并给出了沿白线 (插图) 的原子力显微镜高度剖面图来说明厚度。(c) SnS_2 薄片的 XRD 图谱。(d) (e) 是氢氩混合气下 SnS_2 薄片的光学照片。(f) 从图 1e 中薄片收集的拉曼光谱。

图 1f 显示了 SnS_2 薄片的厚度相关拉曼位移。对于多层薄片, 在不同厚度的圆形区域采集了微区拉曼信号。对于厚度约为三层的 $2\ \text{nm}$ 厚区域, 在 312.1cm^{-1} 处可以观察到一个弱 A_{1g} 声子模式, 对应于 S 原子的面外振动。对于四层和五层厚区域, 振动频率通常分别移到 313.4 和 $314.3\ \text{cm}^{-1}$ 的更高能量位置。一旦厚度超过 $6\ \text{nm}$, 频率将保持在 $315.2\ \text{cm}^{-1}$ 的更稳定位置, 与体积特性相对应。 A_{1g} 模式随厚度的加强与

其他 TMDs 材料非常相似，可以理解为，层间范德华力限制了 SnS₂ 晶格中的原子振动，并随着厚度的增加增强了层内力常数。随着层数的增加，由于远离平面的配位运动被放大，峰值强度显著增强。因此，采用不同的载气 CVD 工艺，可以在 SiO₂/Si 衬底上获得厚度可控的 SnS₂ 薄片。

3.2 单层 MoS₂ 的生长

为了制备 SnS₂/MoS₂ 异质结构，通过改变生长时间在 SiO₂/Si 衬底上制备了厚度为单层的 MoS₂ 支撑层。图 2a 显示了生长时间为 3 分钟时，SiO₂/Si 基板上尺寸在 10–50μm 范围内的 MoS₂ 畴区的光学图像。由于 SiO₂ 层的非晶态性质，薄片显示出典型的三角形，具有与基板平行的随机取向。从高度剖面（图 2b）确定三角形的厚度为 0.8nm，表明厚度为单层。根据拉曼光谱（图 2c），可在 385.0 和 405cm⁻¹ 处分别检测到典型的模式和 A_{1g} 模式，两种模式之间的能量差为 20cm⁻¹，表明单层厚度^[15–20]。

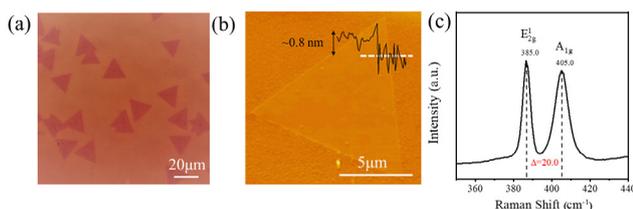


图 2 单层的 MoS₂ 的生长

(a) MoS₂ 光学图像。(b) MoS₂ 薄膜和衬底之间的 AFM 图像。(c) MoS₂ 畴和薄膜的拉曼光谱。

3.3 厚度可变的 SnS₂/MoS₂ 垂直堆垛

以上述单层厚的 MoS₂ 畴区和薄膜为衬底，采用不同的载气进行 SnS₂ 片的生长。图 3a–b 显示了 SnS₂ 在 H₂/Ar 混合载气中生长前后单层 –MoS₂ 三角畴区的光学图像。SnS₂ 生长后，三角形的颜色从深紫色变为深绿色，高度剖面显示厚度为 1.6 nm。与纯 MoS₂ 畴区的厚度 (0.8 nm) 相比，这表明垂直堆积结构由单层 –SnS₂ 和单层 –MoS₂ 组成。图 2d 显示了从中心区域 (红圈专用) 检测到的拉曼光谱，其中在 310.4 cm⁻¹ 处可以观察到 SnS₂ 的典型 A_{1g} 模式，在 385.0 和 405.0 cm⁻¹ 处可以观察到 MoS₂ 的 A_{1g} 和模式。这进一步证明了 SnS₂ 和 MoS₂ 层的单层厚度。尽管在 MoS₂ 薄片的边缘容易形成小的 SnS₂ 晶粒，但薄膜的中心区域相当平滑，表明 SnS₂ 在 MoS₂ 上均匀生长，从而在 SiO₂/Si 上形成高质量的单层异质结。结果表明，单层 SnS₂ 的 A_{1g} 模与三层相比有约 1.7 cm⁻¹

的红移，表明单层 SnS₂ 的层间耦合较弱^[21]。

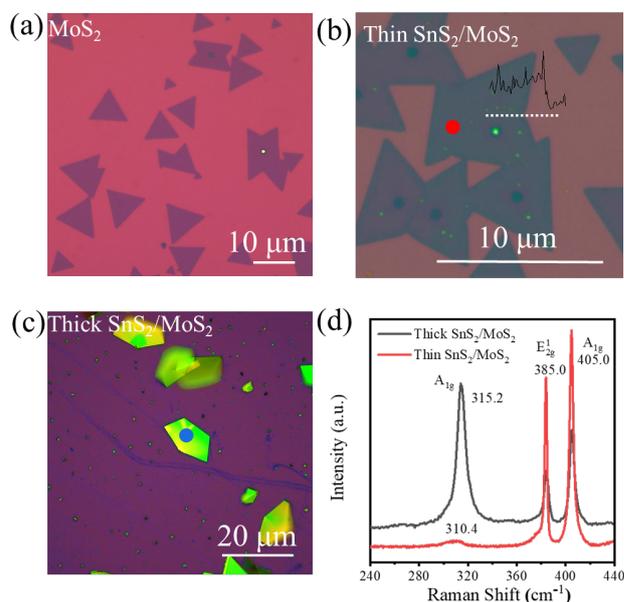


图 3 SnS₂/MoS₂ 异质结构在 SiO₂/Si 上的两种堆积类型

(a) 均匀分布的单分子膜 MoS₂。(b) 双层 SnS₂/MoS₂ 堆叠薄片的光学，沿白线插入高度剖面。(c) 厚 SnS₂ 层在 ML–MoS₂ 薄膜上的光学图像。(d) 厚 SnS₂/单层 –MoS₂ 和单层 SnS₂/单层 –MoS₂ 堆叠层的拉曼光谱。

图 3c 展示了在 Ar 载气中通过 CVD 生长获得的厚层 –SnS₂/单层 –MoS₂ 的另一种垂直堆积方式。在均匀的 MoS₂ 薄膜上，SnS₂ 薄片呈半六边形，横向尺寸约为 10μm。从相应的拉曼光谱（图 3d）中，除了 MoS₂ 的振动模式外，在 315.2 cm⁻¹ 处还可以清楚地观察到强烈的 A_{1g} 振动，与 SiO₂/Si 上裸露的 SnS₂ 厚薄片相同（图 1f）。与双层 SnS₂/MoS₂ 叠层相比，SnS₂ 覆盖层的振动强度大大超过底层 MoS₂ 膜^[22–25]。

4 结语

综上所述，通过改变载气和 CVD 源温度，在 SiO₂/Si 上制备了不同厚度的 SnS₂ 片。在较高的源温度下，在载气中引入 H₂，由于 SnS₂ 片的优先熔融状态和前驱体在片的边缘吸附，导致 SnS₂ 片的生长，其厚度约为 2nm。而在纯 Ar 载气条件下，可以生长出几十纳米或上百纳米厚度的厚晶片。然后，在单层 MoS₂ 片上外延生长 SnS₂，得到垂直双层 SnS₂/MoS₂。本研究为高质量垂直异质结构的合成提供了一种有效的方法。

参考文献

[1] Yu Y, Hu S, Su L, et al. Equally efficient interlayer exciton relaxation

- and improved absorption in epitaxial and nonepitaxial MoS₂/WS₂ heterostructures [J]. *Nano Lett*, 2015, 15(1): 486–491.
- [2] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS₂ transistors [J]. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6(3): 147–150.
- [3] Kappera R, Voiry D, Yalcin S E, et al. Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS₂ transistors [J]. *Nat Mater*, 2014, 13(12): 1128–1134.
- [4] Yang P, Zhang S, Pan S, et al. Epitaxial Growth of Centimeter-Scale Single-Crystal MoS₂ Monolayer on Au(111) [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 5036–5045.
- [5] Ye G, Gong Y, Lei S, et al. Synthesis of large-scale atomic-layer SnS₂ through chemical vapor deposition [J]. *Nano Research*, 2017, 10(7): 2386–2394.
- [6] Zhao E, Gao L, Yang S, et al. In situ fabrication of 2D SnS₂ nanosheets as a new electron transport layer for perovskite solar cells [J]. *Nano Research*, 2018, 11(11): 5913–5923.
- [7] Sriv T, Kim K, Cheong H. Low-Frequency Raman Spectroscopy of Few-Layer 2H-SnS₂ [J]. *Sci Rep*, 2018, 8(1): 10194–10120.
- [8] Gong Y, Yuan H, Wu C L, et al. Spatially controlled doping of two-dimensional SnS₂ through intercalation for electronics [J]. *Nat Nanotechnol*, 2018, 13(4): 294–299.
- [9] Liu G, Li Z, Chen X, et al. Non-planar vertical photodetectors based on free standing two-dimensional SnS₂ nanosheets [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(26): 9167–9174.
- [10] Yang Y B, Dash J K, Littlejohn A J, et al. Large Single Crystal SnS₂ Flakes Synthesized from Coevaporation of Sn and S [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(2): 961–973.
- [11] BO Li, L H, Yan Li, et al. Direct Vapor Phase Growth and Optoelectronic Application of Large Band Offset SnS₂/MoS₂ Vertical Bilayer Heterostructures with High Lattice Mismatch [J]. 2016, 2 :1600298–1600298
- [12] Samad L, Baldow S M, Ding Q, et al. Layer-Controlled Chemical Vapor Deposition Growth of MoS₂ Vertical Heterostructures via van der Waals Epitaxy [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(7): 7039–7046.
- [13] Xia J, Zhu D, Wang L, et al. Large-Scale Growth of Two-Dimensional SnS₂ Crystals Driven by Screw Dislocations and Application to Photodetectors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(27): 4255–4261.
- [14] Zhang H, Van Pelt T, Mehta A N, et al. Nucleation and growth mechanism of 2D SnS₂ by chemical vapor deposition: initial 3D growth followed by 2D lateral growth [J]. *2D Materials*, 2018, 5(3): 1355–1362.
- [15] Xie Y, Ma X, Wang Z, et al. NaCl-Assisted CVD Synthesis, Transfer and Persistent Photoconductivity Properties of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides [J]. *MRS Advances*, 2018, 3(6–7): 365–371.
- [16] Chu D, Kim E K. Recent Advances in Synthesis and Assembly of van der Waals Materials [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2018, 73(6): 805–816.
- [17] Fu Y, Liu E, Yuan H, et al. Gated tuned superconductivity and phonon softening in monolayer and bilayer MoS₂ [J]. *npj Quantum Materials*, 2017, 2(1): 52–59
- [18] Hu P, Ye J, He X, et al. Control of Radiative Exciton Recombination by Charge Transfer Induced Surface Dipoles in MoS₂ and WS₂ Monolayers [J]. *Sci Rep*, 2016(06):24105–24113.
- [19] Hao L, Liu Y, Gao W, et al. Electrical and photovoltaic characteristics of MoS₂/Si p–n junctions [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(11):4502–4508
- [20] Bilgin I, Liu F, Vargas A, et al. Chemical Vapor Deposition Synthesized Atomically Thin Molybdenum Disulfide with Optoelectronic-Grade Crystalline Quality [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(9): 8822–8832.
- [21] Xu L, Zhang P, Jiang H, et al. Large-Scale Growth and Field-Effect Transistors Electrical Engineering of Atomic-Layer SnS₂ [J]. *Small*, 2019, 15(46): 1904116–194126.
- [22] Zhang X, Zhu T, Huang J, et al. Electric Field Tuning of Interlayer Coupling in Noncentrosymmetric 3R-MoS₂ with an Electric Double Layer Interface [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(41): 46900–46907.
- [23] He Z, Wei T, Huang W, et al. Electrostatically Enhanced Electron-Phonon Interaction in Monolayer 2H-MoSe₂ Grown by Molecular Beam Epitaxy [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(39): 44067–44073.
- [24] Chen K, Deng J, Shi Q, et al. Charge doping induced reversible multistep structural phase transitions and electromechanical actuation in two-dimensional 1T'-MoS₂ [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(23): 12541–12550.
- [25] Sohier T, Ponomarev E, Gibertini M, et al. Enhanced Electron-Phonon Interaction in Multivalley Materials [J]. *Physical Review X*, 2019, 9(3): 31019–31117.