

一维碳纳米管/二维二硫化钼混合维度异质结的原制备与电荷转移研究

邹菁云¹, 高冰², 张小品², 唐磊¹, 冯思敏¹, 金赫华², 刘碧录^{1,*}, 成会明^{1,3,*}

¹清华大学, 清华伯克利-深圳学院&清华大学深圳国际研究生院, 深圳盖姆石墨烯中心, 广东 深圳 518055

²中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 纳米器件与应用重点实验室, 江苏 苏州 215123

³中国科学院金属研究所, 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016

Direct Growth of 1D SWCNT/2D MoS₂ Mixed-Dimensional Heterostructures and Their Charge Transfer Study

Jingyun Zou¹, Bing Gao², Xiaopin Zhang², Lei Tang¹, Simin Feng¹, Hehua Jin², Bilu Liu^{1,*}, Hui-Ming Cheng^{1,3,*}

¹ Shenzhen Geim Graphene Center, Tsinghua-Berkeley Shenzhen Institute & Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China.

² Key Laboratory of Nanodevices and Applications, Suzhou Institute of Nanotech and Nano-bionics, Chinese Academy of Science, Suzhou, 215123, China.

³ Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China.

*Corresponding authors. Emails: bilu.liu@sz.tsinghua.edu.cn (B.L.); hmcheng@sz.tsinghua.edu.cn (H.C.).

生长工艺的优化:

碳纳米管表面吸附的有机分散剂及其从环境中吸附的一些其他物质会影响 MoS_2 的形核生长。如图所示, 采用常用的成熟的生长工艺(图 S1a), 我们可在空白硅衬底上生长出大尺寸的 MoS_2 单晶片层(图 S1c)。但对于负载有 SWCNT 的硅基衬底, 有机分散剂及其他吸附物将成为成核活性位点, 促进 MoS_2 的形核, 产生过量的非有效形核, 最终生长出大量的 MoS_2 颗粒(图 S1d)。优化生长工艺, 将钼源升温至 650°C 后, 再加热硫源。有机分散剂及其他吸附物可在室温至 650°C 的加热过程中蒸发、热解或碳化失去活性, 其对形核的影响被降低, 从而长出了图 S1e 所示的三角形 MoS_2 片层, 其中有部分片层为单层 MoS_2 。图 S1f 所示的拉曼图谱验证了 SWCNT/ MoS_2 异质结的形成, 其中 MoS_2 的 E_{2g} 与 A_{1g} 峰间波数差为 18 cm^{-1} , 证实了生长出的 MoS_2 为单层。后续进一步优化工艺后, 我们可以长出更大尺寸的单层 MoS_2 。

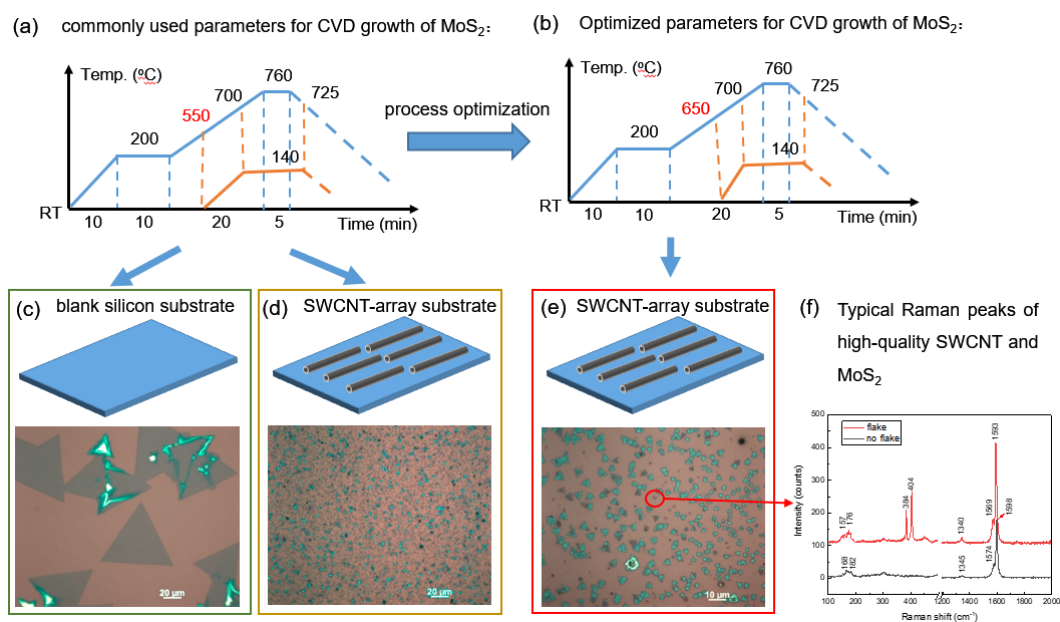


图 S1 SWCNT/ MoS_2 异质结原位生长工艺的优化

Fig. S1 Optimization of the *in situ* CVD growth of the SWCNT/ MoS_2 heterostructure.

(a) Commonly used growth parameter; (b) optimized growth parameter; (c) large-scale MoS_2 flakes grown on the blank silicon substrate using commonly used parameter; (d) MoS_2 particles grown on the SWCNT/Si substrate using common used parameter; (e) MoS_2 flakes grown on the SWCNT/Si substrate using optimized growth parameter; (f) Raman spectra taken at the monolayer MoS_2 flake and the nearby blank area.

SWCNT 排布取向度的偏振拉曼分析:

我们根据取向的碳纳米管对偏振光敏感的特性¹, 补充了偏振拉曼测试, 对 SWCNT 网络及 SWCNT 阵列的取向度做了进一步的定量分析。如图 S2a 所示, 无序的 SWCNT 网络对偏振光不敏感, 其拉曼 G 峰强度几乎不随入射光偏振角度的变化而变化, G 峰强度-入射光偏振角度的计划坐标图中几乎呈圆形 (图 S2b), 根据取向度公式²:

$$F(\psi, D_a, \sigma) = \frac{1 - D_a}{\pi} + D_a \frac{1}{\sigma \sqrt{\pi/2}} e^{-2\psi^2/\sigma^2}$$

可以计算出 SWCNT 网络的取向度仅有 9% (0 为完全无序, 100%为完全取向), 证明我们采用的 SWCNT 网络中 SWCNT 分布的随机性。而如图 S2c 所示, 取向排布的 SWCNT 阵列对偏振光极其敏感, 其拉曼 G 峰强度随入射光偏振角度的变化而大幅变化, 图 S2d 所示的极坐标图中可以看到明显的消光现象, 证明其取向度极高, 根据上述公式可计算出其取向度 D_a 达到 85%, 为高度取向的 SWCNT 阵列。因此, 通过偏振拉曼, 我们定量的描绘了所采用的 SWCNT 衬底的取向度。

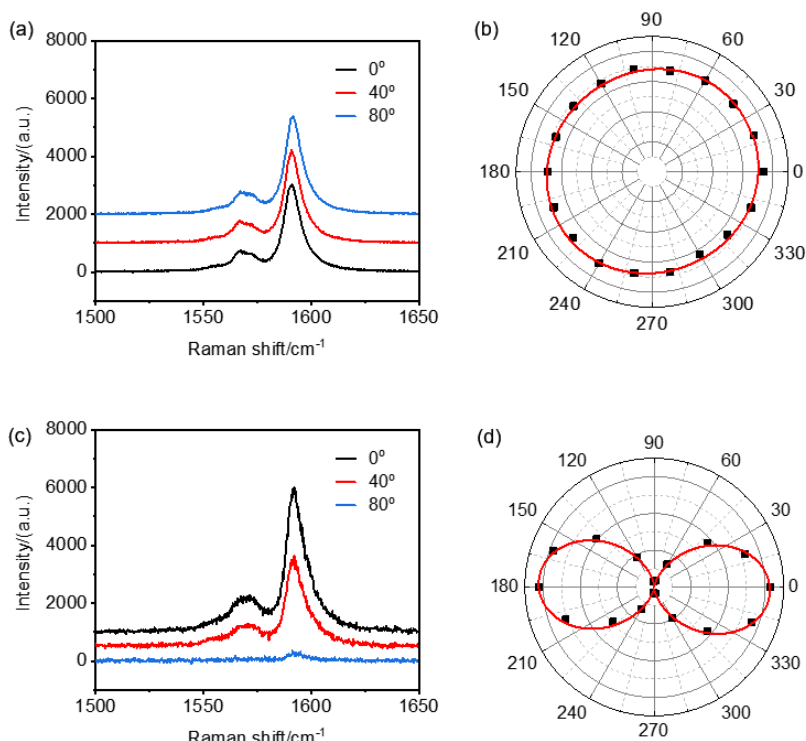


图 S2 r-SWCNT 薄膜及 a-SWCNT 阵列的偏振拉曼表征

Fig. S2 Polarized Raman characterization of the r-SWCNT film and a-SWCNT array.

(a, c) Polarized Raman spectra of the r-SWCNT film and a-SWCNT array; (b, d) polar plot of the relationship between the G peak intensity and the polarization angle of the incident laser.

r-SWCNT 薄膜衬底与 a-SWCNT 阵列衬底生长结果的拉曼及电镜分析:

r-SWCNT 薄膜上会吸附过量钼源及硫源,从而长出大量的多层 MoS₂,其拉曼 E_{2g} 峰与 A_{1g} 峰间波数差为 26 cm⁻¹ (图 S2a),为层数极多的 MoS₂。A-SWCNT 阵列可减少吸附的钼源及硫源量,生长出的单层 MoS₂ 比例大幅增加(图 s2c),其拉曼 E_{2g} 峰与 A_{1g} 峰间波数差为 18–20 cm⁻¹ (图 S2a),为单层 MoS₂。SEM 照片可显示出更多生长细节,如锯齿状的片层边缘证实了 SWCNT 沟槽吸附生长机制,但其无法直观现实层数信息,其导电性远高于周围绝缘的 SiO₂ 介电层,MoS₂ 整体呈黑色,无法直接确定其层数。

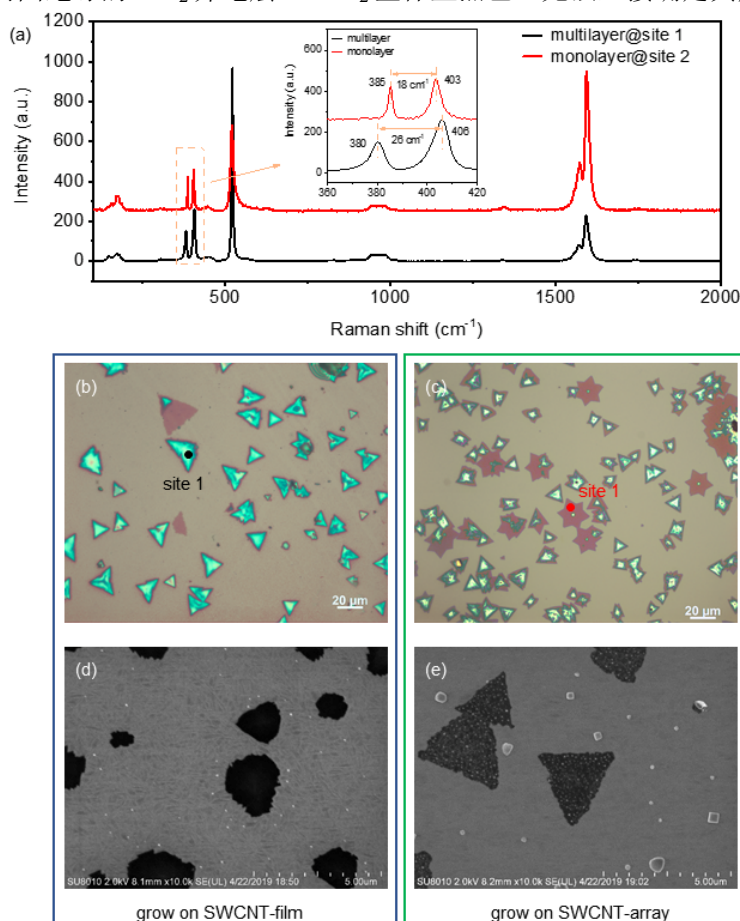


图 S3 r-SWCNT 薄膜衬底与 a-SWCNT 阵列衬底生长结果的拉曼及电镜对比

Fig. S3 Comparison of the growth result on the r-SWCNT film and a-SWCNT array using Raman and SEM.

(a) Raman spectra of the thick MoS₂ grown on the r-SWCNT film and the monolayer MoS₂ grown on the a-SWCNT array; (b, c) OM images of the MoS₂ flakes grown on the r-SWCNT film (b) and the a-SWCNT array (c); (d, e) SEM images of the MoS₂ flakes grown on the r-SWCNT film (d) and the a-SWCNT array (e).

References

- (1) Islam, M. F.; Milkie, D. E.; Kane, C. L.; Yodh, A. G.; Kikkawa, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 037404. doi:10.1103/PhysRevLett.93.037404
- (2) Fischer, J. E.; Zhou, W.; Vavro, J.; Llaguno, M. C.; Guthy, C.; Haggenueller, R.; Casavant, M. J.; Walters, D. E.; Smalley, R. E. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 2157. doi:10.1063/1.1536733