



王泽高, 四川大学材料科学与工程学院教授, 博士生导师, 副院长, 国家级重要人才计划青年项目入选者, 四川省科协海智计划特聘专家。聚焦二维半导体晶圆制备与传感器件开展研究, 承担了包括国家级自然科学基金、国家某专项重点项目课题、国家重点研发子课题、省部级科技项目在内的科研项目 20 余项, 在 Nature Electronics 等领域著名期刊发表学术论文 200 余篇, 获授权发明专利 30 余项。

基于液态前驱体 CVD 的 2 英寸 MoS₂ 晶圆 p 型 V/Nb 替位掺杂及高性能器件

张西卡, 刘锦绣, 陈相宇, 文兆宽, 谭超, 王泽高

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘要: 替位掺杂是调控单层二硫化钼(MoS₂)电子性质的有效策略,但由于其本征 n 型特性以及由本征缺陷和界面态引起的强费米能级钉扎效应,实现稳定的 p 型掺杂仍然具有挑战性。本研究通过液体前驱体化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, CVD)方法,利用可调前驱体比例成功制备了 V 与 Nb 掺杂的单层 MoS₂,并通过替位受主型掺杂实现有效的 p 型调控。电学测试结果表明,器件阈值电压发生明显正向移动,电子浓度显著降低,其中 1:1 Nb-MoS₂ 器件表现出最强调控效果,电子浓度由 $1.33 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 降至 $2.19 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$,约下降 83.53%,但整体仍保持 n 型输运特性,未发生极性反转,表明其主要表现为受主型调制行为。值得注意的是, Nb 掺杂相比 V 掺杂表现出更高的 p 型调控效率。此外,通过整合拉曼与光致发光(Photoluminescence, PL)响应特征(包括 A_{1g} 峰红移、PL 峰红移、强度淬灭以及半高宽展宽),我们建立了光学参数变化(作为掺杂程度的间接表征)与电子浓度变化(作为掺杂效应量化指标)之间的定量关联,为评估单层 MoS₂ 中的 p 型掺杂调控提供了可靠依据。

关键词: 二硫化钼; 化学气相沉积; 替位掺杂; p 型调控; 光学-电学关联

中图分类号: TN362 **文献标志码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.260246

p-type V and Nb substitutional doping of 2-inch MoS₂ wafer via liquid-precursor CVD for high-performance device

ZHANG Xika, LIU Jinxiu, CHEN Xiangyu, WEN Zhaokuan, TAN Chao, WANG Zegao

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Substitutional doping is an effective strategy for tuning the electronic properties of monolayer molybdenum disulfide (MoS₂). However, due to its intrinsic n-type nature and the strong Fermi-level pinning induced by native defects and interfacial states, achieving stable p-type modulation remains challenging. In this work, monolayer MoS₂ doped with V and Nb was successfully synthesized via a liquid-precursor chemical va-

收稿日期: 2026-07-29 修回日期: 2026-08-14 接受日期: 2026-08-19

基金项目: 国家自然科学基金(52272160, U2330112, 52502149)

作者简介: 张西卡(2002—), 女, 硕士研究生, 主要从事二维半导体载流子调控研究. E-mail: 772624310@qq.com

通信作者: 王泽高, E-mail: zegao@scu.edu.cn

por deposition (CVD) approach, where the doping level was precisely tuned by adjusting the precursor ratios. p-type modulation was achieved through substitutional incorporation of V and Nb atoms. Electrical measurements reveal a pronounced positive shift in the threshold voltage accompanied by a significant reduction in electron concentration. In particular, the 1:1 Nb-MoS₂ device exhibits the most pronounced modulation effect, with the electron concentration decreasing from $1.33 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ to $2.19 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, corresponding to a reduction of approximately 83.53%. Nevertheless, all devices remain n-type without polarity inversion, indicating effective p-type modulation of the electronic properties of monolayer MoS₂. Notably, Nb doping exhibits a higher p-type modulation efficiency compared with V doping. Furthermore, by integrating Raman and photoluminescence (PL) responses, including A_{1g} peak redshift, PL peak redshift, intensity quenching, and FWHM broadening, a quantitative correlation is established between optical parameter variations (as an indirect indicator of doping level) and electron concentration changes (as a metric of doping-induced electronic modulation), providing an optical basis for assessing p-type modulation in monolayer MoS₂.

Keywords: MoS₂; CVD; substitutional doping; p-type modulation; optical-electrical correlation

原子级厚度的二维二硫化钼(MoS₂)因其超薄结构、本征直接带隙特性以及优异的栅极电场调控能力,近年来受到广泛关注,被认为是构筑超薄场效应晶体管、柔性电子器件以及光电探测器等新型器件的重要候选材料^[1-7]。载流子浓度及输运行为直接影响 MoS₂ 器件的阈值电压、迁移率和接触特性,因此,精准调控载流子类型及浓度是提升器件性能的关键^[8-10]。

然而,由于 MoS₂ 本征表现为 n 型半导体,实现稳定、高效的 p 型调控仍面临巨大挑战。已有研究表明,硫空位缺陷^[9-10]、界面缺陷态以及强烈的费米能级钉扎效应^[8-10]共同诱导了显著的电子积累,从而抑制空穴输运并阻碍有效受主掺杂的实现。因此,抑制 MoS₂ 本征 n 型特征并实现可控 p 型调控,已成为二维半导体载流子工程领域的重要研究方向。

目前,实现 MoS₂ p 型调控的方法主要包括电荷转移掺杂^[11-14]、离子注入^[15-16]以及生长过程中原位替位掺杂^[15,17-21]等。基于化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)的原位替位掺杂,能够在生长过程中实现掺杂原子的原子级引入,提高均匀性和稳定性,避免后处理造成的晶格损伤。因此,该方法被认为是实现二维半导体稳定载流子调控的重要途径之一^[21-23]。

在众多受主型替位掺杂元素中,V 和 Nb 与 Mo 具有相近的原子尺寸及相匹配的过渡金属电子结构,因此被认为是适用于 MoS₂ 晶格调控的候选元素。其中,Nb 与 Mo 均属于 4d 过渡金属,具有较为接近的 d 轨道电子结构和成键特征,有利于形成稳定的 Mo 位替位结构;而 V 属于 3d 过渡金属,其原

子尺寸与 Mo 相近,并具有可调的价态特征,同样能够实现 Mo 位点替代。由于 V/Nb 与 Mo 存在价电子差异,替位后可改变局域电子结构并形成受主型调控中心,通过降低电子浓度抑制 MoS₂ 的本征 n 型行为。已有研究表明,V 和 Nb 掺杂均能够在一定程度上实现 MoS₂ 载流子调控^[20-24]。

然而,两种掺杂元素调控效率的差异及其内在机制仍缺乏系统研究。此外,二维材料中理论掺杂浓度与实际载流子调控效果通常存在偏差,因此建立掺杂水平与电学响应之间的关联,对理解受主掺杂机制具有重要意义。

近年来,为实现对掺杂诱导载流子调控效果的准确评价,拉曼(Raman)光谱和光致发光(Photoluminescence, PL)光谱由于对二维半导体电子结构变化及载流子浓度具有较高敏感性,被广泛用于研究掺杂诱导的电子性质变化和能带结构调控^[25-26]。因此,建立光学响应与载流子调控之间的关联,有助于实现掺杂效果的无损评价。

本研究采用液态前驱体辅助化学气相沉积方法制备 V 和 Nb 替位掺杂的单层 MoS₂,并系统研究其 p 型调控效率及载流子输运行为。结合拉曼光谱、PL 光谱、X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)以及场效应晶体管(Field-Effect Transistor, FET)测试,对掺杂 MoS₂ 的结构、电学及光学特性进行了综合分析。V/Nb 掺杂均可降低 MoS₂ 电子浓度,其中 Nb 表现出更高的 p 型调控效率。同时,通过建立 $\Delta\text{Raman}/\Delta\text{PL}$ 与 $\Delta\text{carrier density}$ 之间的关联,进一步表明光谱参数可用于评价掺杂诱导的载流子调控程度,为二维半导体受主掺杂效应的无损表征与载流子工程

调控提供了实验依据。

1 实验方法

1.1 本征和V、Nb掺杂单层MoS₂合成

在2英寸(50.8 mm)c面蓝宝石衬底上通过CVD方法合成大面积V、Nb掺杂MoS₂。将Mo源前驱体Na₂MoO₄和V、Nb掺杂源前驱体NaVO₃和Nb(C₂O₄)₅分别按照Mo:V/Nb原子摩尔比为1:20、1:10、3:10、1:2和1:1称量,并均匀溶解于去离子水中,配制一系列Na₂MoO₄浓度为7.5 mg/mL的Mo、Mo&V和Mo&Nb前驱体溶液。使用匀胶机以100 r/min的转速将约1 mL前

驱体溶液均匀旋涂于2英寸石英玻璃表面,并置于80 °C烘箱中静置烘干5 min。如图1a所示,将载有前驱体的石英玻璃与生长衬底蓝宝石面对面放置于CVD石英管内,并在蓝宝石周围放置6颗尺寸为0.5 cm×0.5 cm的ZnS作为S源。随后,以图1b的反应条件与历程,在1 Torr(1 Torr≈133.322 Pa)低压环境下,以500 sccm(sccm为标准状态下的体积流量,standard cubic centimeter per minute)Ar作为载气,将气化前驱体输运至蓝宝石衬底反应,体系经30 min升温至850 °C后保温30 min,最后自然冷却至室温。获得本征及不同浓度V/Nb掺杂单层MoS₂薄膜。

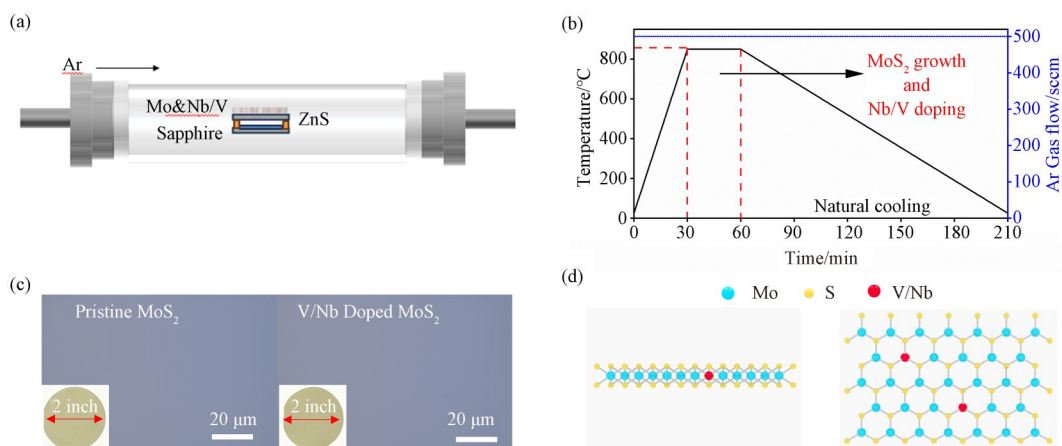


图1 V/Nb掺杂及本征MoS₂的生长

图1 Growth of V/Nb doped and pristine MoS₂

1.2 表征

通过光学显微镜(SG-9XF)观察本征与V/Nb掺杂MoS₂的表面形态;使用拉曼和PL装置(HORIBA)测量拉曼光谱和PL光谱,激光激发波长为532 nm;使用Kratos AXIS SUPRA+测试XPS。

1.3 场效应晶体管制备及测试

采用传统湿法转移方法,将蓝宝石衬底表面生长的单层MoS₂转移至285 nm SiO₂/Si衬底上。首先,在MoS₂表面旋涂质量分数为12%的PMMA溶液,旋涂程序为500 r/min×10 s和4000 r/min×50 s,随后在180 °C下烘烤3 min,使溶剂挥发并完成PMMA固化。随后,利用去离子水的表面张力使PMMA/MoS₂与蓝宝石衬底分离,并使用经过亲水处理的SiO₂/Si衬底进行“打捞”。转移完成后自然干燥2 d,依次采用丙酮和异

丙醇浸泡,去除MoS₂表面的PMMA。

随后,通过光刻工艺对SiO₂/Si衬底表面的MoS₂进行图案化,并采用电子束蒸发在样品表面沉积30 nm厚的Pd作为源极和漏极电极。器件制备完成后,将器件置于管式炉中心,在200 sccm Ar和20 sccm H₂气氛下,于250 °C退火2 h,以改善Pd/MoS₂金属-半导体接触。

器件的电学性能采用LPS-100真空探针台进行测试,并使用Keithley 2614源表对器件进行电学测量。

2 结果与分析

2.1 本征和V/Nb掺杂MoS₂生长

2英寸本征及掺杂晶圆的光学显微镜图像如图1c所示,所有薄膜均表现出良好的表面连续性。

图1d为V/Nb掺杂单层2H-MoS₂的侧视和俯

视结构示意图。在 CVD 生长过程中, V 或 Nb 原子通过替位掺杂机制引入 MoS_2 晶格, 其中掺杂原子随机占据由硫三角棱柱配位的 Mo 晶格位点^[19-21]。该替位掺杂方式能在保持单层 MoS_2 本征 2H 晶体结构的同时, 实现对其电子结构的有效调控。

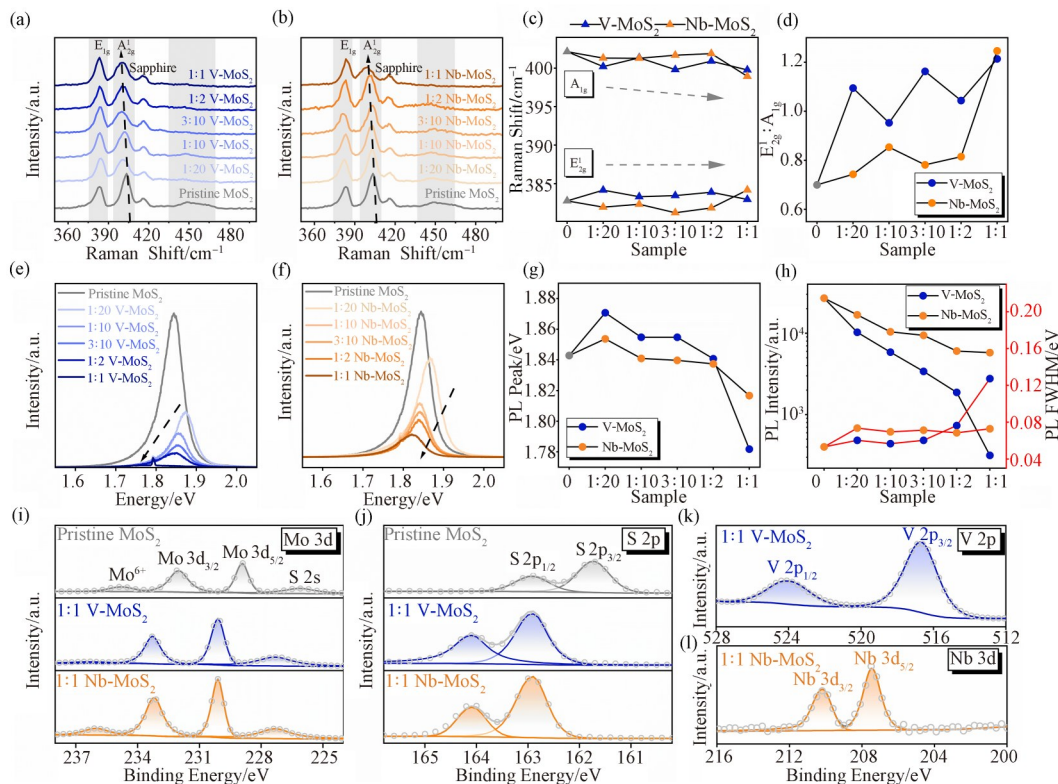
2.2 V/Nb 掺杂诱导的 MoS_2 光谱特性演化

为探究原位 V 和 Nb 替位掺杂对单层 MoS_2 晶格振动特性及电子结构的影响, 对不同前驱体浓度制备的 V/Nb 掺杂 MoS_2 样品进行了拉曼光谱、PL 光谱以及 XPS 表征。

如图 2a、b 所示, 本征单层 MoS_2 呈现两个典型拉曼振动模式, 分别位于 383 cm^{-1} 和 402 cm^{-1} , 对应面内振动模式 E_{2g}^1 和面外振动模式 A_{1g} , 两峰间距约为 19 cm^{-1} 。V/Nb 掺杂后, 所有样品的峰间距仍小于 20 cm^{-1} , 表明掺杂过程未破坏 MoS_2 单层结构特征^[27-28]。随着掺杂浓度增加, E_{2g}^1 和 A_{1g} 峰均出现峰位偏移及峰形展宽, 表明 V/Nb 引入改变了局域声子环境。进一步地, 如图 2c 所示, V 和 Nb 掺杂后 MoS_2 的 A_{1g} 峰均发生明显红移, 且随着掺杂浓度增加, 红移趋势逐渐增强。最高掺杂浓度

下, 1:1 V- MoS_2 和 1:1 Nb- MoS_2 的 A_{1g} 峰分别红移约 2.3 cm^{-1} 和 3.2 cm^{-1} , 而 E_{2g}^1 峰位基本保持不变。这主要是由于 E_{2g}^1 模式对应面内晶格振动, 对应变及结构畸变更敏感^[29], 而 V、Nb 与 Mo 具有相近的原子半径, 替位掺杂引起的晶格畸变较弱, 因此对 E_{2g}^1 峰影响有限^[19-20]。相比之下, A_{1g} 模式对载流子浓度及电子-声子耦合敏感, 其红移表明 V/Nb 掺杂降低电子浓度, 与电学结果一致^[30]。与此同时, 图 2d 中 E_{2g}^1/A_{1g} 峰强比随着掺杂浓度增加而逐渐升高, 由本征 MoS_2 的 0.7 增加至 1.21 和 1.25, 表明掺杂改变了面内与面外晶格振动模式的相对贡献。其中, Nb 掺杂样品表现出更明显的峰强比变化, 说明其具有更强的载流子调控能力。

图 2e、f 展示了不同掺杂浓度下 V/Nb- MoS_2 样品的 PL 光谱。本征单层 MoS_2 在约 1.84 eV 处出现强发光峰, 对应于单层 MoS_2 的直接带隙跃迁^[3]。低浓度 V/Nb 掺杂后, PL 峰发生轻微蓝移, 其中 1:20 V- MoS_2 和 1:20 Nb- MoS_2 分别蓝移约 0.03 eV 和 0.01 eV。该现象通常与 p 型掺杂相关, 即受主态的引入降低了 A^- 负激子比例, 提高了中



(a) V- MoS_2 的 Raman 光谱; (b) Nb- MoS_2 的 Raman 光谱; (c) V/Nb- MoS_2 的 E_{2g}^1 和 A_{1g} 峰位; (d) V/Nb- MoS_2 的 E_{2g}^1/A_{1g} 强度比; (e) V- MoS_2 的 PL 光谱; (f) Nb- MoS_2 的 PL 光谱; (g) V/Nb- MoS_2 的 PL 峰位; (h) V/Nb- MoS_2 的 PL 强度及 FWHM; (i~l) 本征 MoS_2 、1:1 V- MoS_2 和 1:1 Nb- MoS_2 的 Mo 3d/S 2p XPS 光谱、V 2p 和 Nb 3d 谱。

图 2 本征 MoS_2 及不同掺杂比例的 V/Nb- MoS_2 表征

Fig. 2 Characterization of pristine MoS_2 and V/Nb- MoS_2 with different dopant-to-Mo precursor ratios

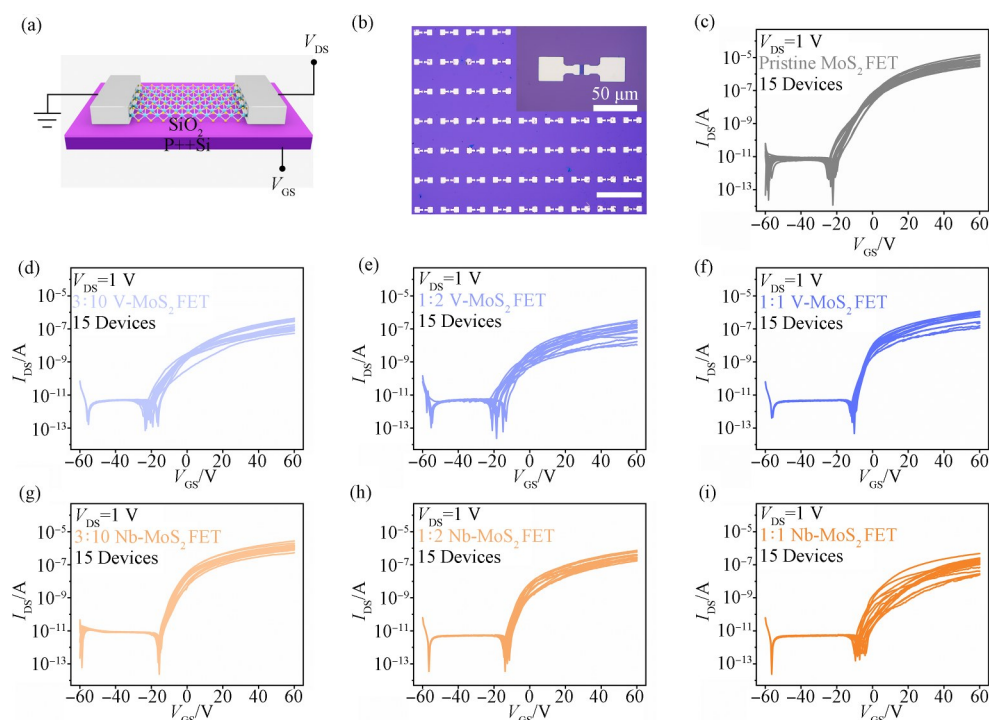
性A激子的发光贡献^[19]。随掺杂浓度增加,PL峰逐渐红移。1:1 V-MoS₂和Nb-MoS₂分别红移约0.06 eV和0.03 eV,表明随着掺杂浓度增加,局域扰动逐渐增强,并导致有效光学带隙降低^[31]。同时,如图2h所示,随掺杂浓度增加,PL强度降低且FWHM增大,说明掺杂引入缺陷态并增强非辐射复合^[32]。相比Nb掺杂MoS₂,V掺杂样品在高浓度条件下表现出更明显的PL淬灭和峰宽展宽,这主要与掺杂原子的电子结构及晶格兼容性差异有关^[33]。Nb与Mo具有更相近的电子结构,因此Nb掺杂引起的晶格扰动较弱,而V的局域d轨道可能导致更强电子-声子相互作用^[20]。

进一步采用XPS对本征MoS₂及V/Nb掺杂MoS₂样品的化学组成进行分析,如图2i,j所示,在本征MoS₂以及V-/Nb-MoS₂样品中均观察到对应于Mo⁴⁺的Mo 3d_{5/2}和Mo 3d_{3/2}双峰以及S 2s特征峰^[28,34]。与本征MoS₂相比,V和Nb掺杂样品中的Mo和S相关核心能级峰均向高结合能方向移动,表明V/Nb替位掺杂改变了MoS₂晶格中的局域电子环境^[34]。由于V/Nb的价电子数较少,替位后可降低局域晶格电子密度,从而使核心能级结合能升高。其中,Nb掺杂样品表现出更明显的结合能

变化,可能与Nb较强的Mo位点替代稳定性以及更有效的局域电子结构调节能力有关。如图2k,l所示,V-MoS₂样品中可观察到明显的V 2p特征峰(V 2p_{1/2}: 523.97 eV;V 2p_{3/2}: 516.67 eV,原子百分比0.53%),而Nb-MoS₂样品中出现Nb 3d特征峰(Nb 3d_{3/2}: 210.87 eV;Nb 3d_{5/2}: 207.45 eV,原子百分比1.10%)^[15,19-20],进一步证明V和Nb元素成功引入MoS₂晶格并实现替位掺杂。综上,拉曼、PL及XPS结果共同证实了V和Nb在MoS₂中的成功替位掺杂,并表明二者能够有效调控MoS₂局域电子结构,其中Nb表现出更优的p型调控能力。

2.3 V/Nb掺杂MoS₂场效应输运特性曲线

为进一步探究V和Nb掺杂对MoS₂载流子输运行为的调控作用,以本征及V/Nb掺杂MoS₂薄膜为沟道材料制备FET阵列。如图3a所示,所制备器件采用典型背栅型结构,其中重掺杂p⁺⁺Si作为全局背栅电极,285 nm SiO₂作为栅介质层。通过无掩膜光刻定义沟道和电极区域,并采用电子束蒸发沉积30 nm Pd源漏电极。器件经Ar/H₂(200/20 sccm)气氛250 °C退火2 h,以改善MoS₂/金属界面接触并降低接触电阻^[35-36]。如图3b所示,所制备FET器件的沟道长度和宽度分别为



(a)MoS₂ FET的结构示意图;(b)MoS₂ FET的光学显微镜图像;(c)本征MoS₂ FET的转移曲线;(d~i)不同掺杂剂与Mo前驱体摩尔比下,V-MoS₂和Nb-MoS₂ FET的转移曲线。

图3 V/Nb掺杂MoS₂ FET的结构及转移曲线

Fig. 3 Structure and transfer curves of V/Nb MoS₂ FET

10 μm 和 20 μm 。

图 3c~i 展示了在源漏电压(V_{DS})为 1 V 条件下,本征 MoS_2 及不同掺杂浓度(3:10、1:2 和 1:1)的 V/Nb- MoS_2 FET 阵列转移特性曲线。每个阵列中的 15 个器件均表现出良好的电学一致性,表明掺杂过程具有较好的均匀性和可控性。随着栅极电压(V_{GS})逐渐增加,所有器件的源漏电流(I_{DS})均明显增大,表现出典型的 n 型输运特征,说明电子仍是器件中的主要导电载流子^[37]。

尽管 V/Nb 替位掺杂能够引入受主态并调控 MoS_2 载流子行为,但其主要作用表现为削弱材料本征 n 型特征,而未实现 p 型输运转换。V/Nb 原子替代 Mo 位点后,可通过受主效应降低沟道电子浓度并调节费米能级位置,从而使掺杂器件的阈值电压明显向正方向移动。其中 1:1 V- MoS_2 和 1:1 Nb- MoS_2 器件的 V_{th} 分别由 -17.83 V 移动至 -7.81 V 和 -0.89 V,表明 V/Nb 掺杂有效抑制了 MoS_2 中的电子积累。

然而,由于 MoS_2 本征缺陷及界面态引起的电子补偿效应,受主掺杂尚不足以实现电子向空穴主导输运的转变,因此所有器件仍保持 n 型输运特

征。因此,本文中的 V/Nb 掺杂主要表现为受主型 p 型调控,即通过降低电子浓度削弱 MoS_2 的本征 n 型特征,而未实现完全的 p 型输运转换。

2.4 V/Nb 掺杂 MoS2 器件电学性能分析

为定量评估 V、Nb 替位掺杂对 MoS_2 电学输运特性的影响,基于图 3 中的转移特性曲线提取了器件关键参数,包括阈值电压(V_{th})、亚阈值摆幅(Subthreshold Swing, SS)、开关比($I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$)、电子浓度、开态/关态电流以及场效应迁移率(μ),统计结果如图 4 所示。随掺杂浓度增加,各参数呈现明显演化趋势,其中 Nb 表现出更强电子调控能力。

图 4a 展示了不同掺杂浓度下器件 V_{th} 的统计结果。阈值电压采用恒定电流法提取,即以 $I_{\text{DS}}=10^{-11}$ A 对应的栅极电压作为 V_{th} 。本征 MoS_2 FET 的平均 V_{th} 为 -17.83 V,表现出典型 n 型耗尽型特征^[37]。随着 V、Nb 掺杂浓度增加, V_{th} 逐渐向正方向移动,其中 1:1 V- MoS_2 和 1:1 Nb- MoS_2 器件分别达到 -7.81 V 和 -0.89 V。该正移来源于 V/Nb 替位形成的受主态捕获电子并调节费米能级,实现 p 型调制^[9,23]。

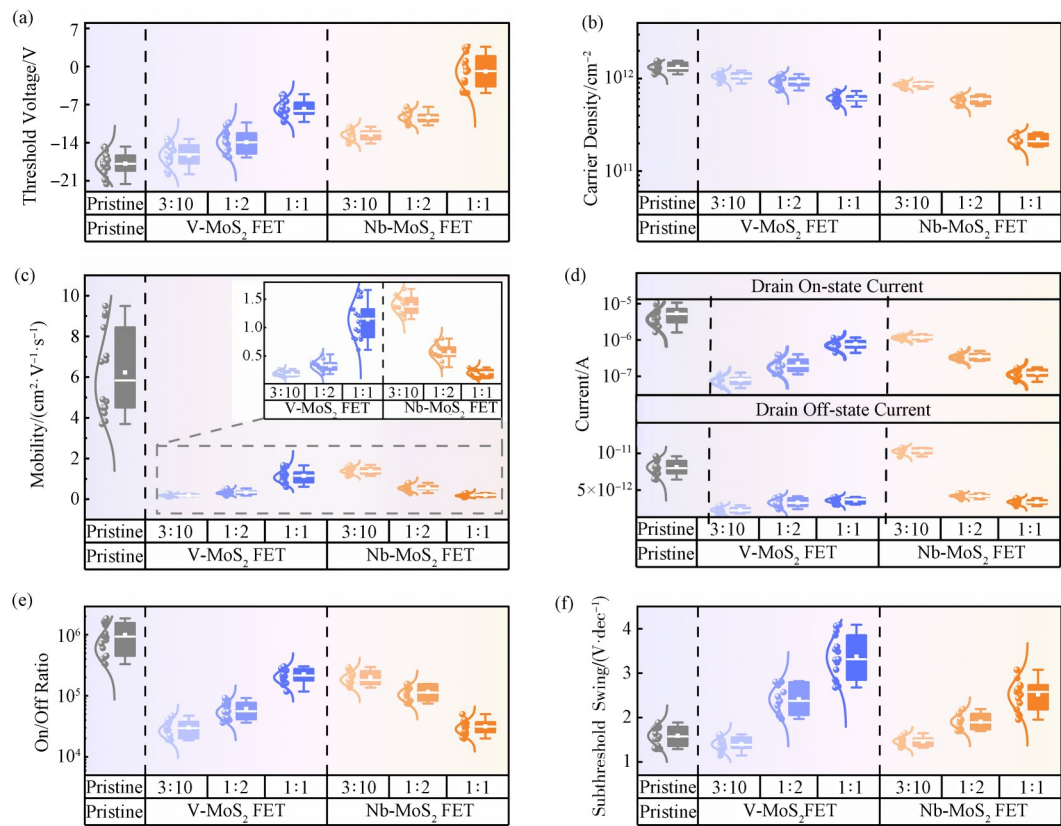


图 4 V/Nb- MoS_2 FET 的转移特性

Fig. 4 Transfer characteristics of V/Nb- MoS_2 FET

为进一步分析掺杂对沟道电子浓度的影响,图4b基于平板电容模型计算了器件等效电子浓度:

$$n = \frac{|V_{th}|C_{SiO_2}}{q} \quad (1)$$

其中, C_{SiO_2} 为SiO₂栅介质单位面积电容(11.6 nF/cm²), q 为元电荷。由于器件保持n型输运特征,因此计算得到的载流子浓度可视为电子浓度。本征MoS₂器件电子浓度为 $1.33 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。随着受主掺杂浓度增加,电子浓度逐渐降低,其中1:1 V-MoS₂降低至 $6.17 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (降低53.61%),而1:1 Nb-MoS₂进一步降低至 $2.19 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (降低83.53%)。结果表明,Nb掺杂相比V掺杂具有更强的受主调控能力,可更有效地抑制MoS₂中的电子积累。

图4c总结了不同器件的场效应迁移率变化,其计算公式为:

$$\mu = \frac{L}{WV_{DS}C_{SiO_2}} \frac{dI_{DS}}{dV_{GS}} \quad (2)$$

其中,沟道长度 L 和宽度 W 分别为10 μm和20 μm, V_{DS} 为1 V。本征MoS₂ FET的平均迁移率为 $6.23 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。随着掺杂浓度增加,迁移率整体下降,1:1 Nb-MoS₂器件降低至 $0.19 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。该变化主要归因于掺杂原子引入的杂质散射中心以及局域缺陷态增加,导致载流子散射增强^[23]。值得注意的是,Nb掺杂相比V掺杂表现出更强的电子耗尽效应,与其更明显的 V_{th} 正移及电子浓度降低趋势相一致。这可能与Nb和Mo更相近的4d电子结构及成键特征有关。相比V的3d轨道电子,Nb的4d轨道具有更大的空间延展性,与Mo位点的电子结构匹配度更高,有利于形成稳定的替位掺杂结构并减少额外晶格扰动,从而提高受主调控效率。此外,Nb掺杂诱导的局域电子结构调节可能更有效地补偿MoS₂中的本征电子来源,使其表现出更明显的电子浓度降低^[3]。

图4d、e给出了器件开态/关态电流及开关比变化。V/Nb掺杂后,器件关态电流变化较小,而开态电流明显降低。其中,1:1 Nb-MoS₂器件 I_{on} 降低至0.12 μA,仅为本征器件(5.44 μA)的2.2%,对应 I_{on}/I_{off} 由 1.03×10^6 降低至 3.16×10^4 。 I_{off} 基本保持稳定,表明器件未出现明显的漏电路径;而 I_{on} 的下降主要源于电子浓度降低及载流子散射增强^[37]。相比V掺杂,Nb掺杂表现出更强的电子抑制能力。

图4f展示了不同器件的亚阈值摆幅(SS):

$$SS = \frac{dV_{GS}}{d(\log I_{DS})} \quad (3)$$

本征MoS₂ FET的SS为1.59 V/dec。随着V/Nb掺杂浓度增加,SS逐渐增大,其中1:1 V-MoS₂和1:1 Nb-MoS₂分别达到3.37 V/dec和2.52 V/dec。SS增加可能与掺杂过程中引入的界面陷阱态及局域缺陷态增加有关,从而降低栅极对沟道电流的调控效率。相比V掺杂,Nb掺杂器件在实现更强电子耗尽的同时仍保持较低SS,表明其具有更有效的费米能级调节能力。

2.5 光谱特征与载流子浓度变化的关联

尽管图4表明V、Nb掺杂能够调节MoS₂载流子输运行为,但掺杂程度与电学调控效果之间的关系仍需进一步建立。由于二维V/Nb-MoS₂真实掺杂浓度难以直接定量,因此需引入间接方法评价掺杂水平。TMDs的Raman和PL响应对载流子浓度、电荷转移及电子-声子耦合敏感,并随掺杂程度变化^[23,32,38-39]。

基于此,本文选取PL峰位、PL强度、FWHM及Raman A_{1g}峰位变化量($\Delta\text{PL energy}$ 、 $\Delta\text{PL intensity}$ 、 $\Delta\text{PL FWHM}$ 和 $\Delta\text{Raman A}_{1g} \text{ shift}$),并分析其与电子浓度变化量($\Delta\text{carrier density}$)的关系,如图5所示。图5a~d分别展示了 $\Delta\text{carrier density}$ 与上述光谱参数之间的关联。随着PL峰红移、强度降低、FWHM增大以及A_{1g}峰红移,V/Nb-MoS₂均表现出电子浓度降低趋势,说明光谱变化与受主掺杂诱导的电子耗尽过程一致。

如图5a所示,PL峰位变化与电子浓度降低呈明显相关性。在单层MoS₂中,PL发射主要来源于中性激子(A exciton)和带负电三激子(A⁻ trion)的辐射复合,其中A⁻ trion的形成与自由电子浓度密切相关^[40]。随着V/Nb受主掺杂增加,电子浓度降低导致A⁻ trion比例减少,而高浓度掺杂引入的局域态及能带重整化效应使PL峰向低能方向移动。

如图5b所示,掺杂引入的杂质和缺陷态可作为非辐射复合中心,降低辐射复合效率,使PL强度下降,因此 $\Delta\text{PL intensity}$ 可反映载流子调控过程^[31,34]。此外,PL FWHM可反映体系中的能级分布和散射行为。如图5c,随着掺杂浓度增加,替位掺杂引起的局域电势波动和晶格无序增强,使激子-缺陷、激子-声子及载流子散射过程加剧,导致PL谱线展宽^[31,41]。FWHM对局域电子环境变化敏感,可作为掺杂演变的辅助指标。

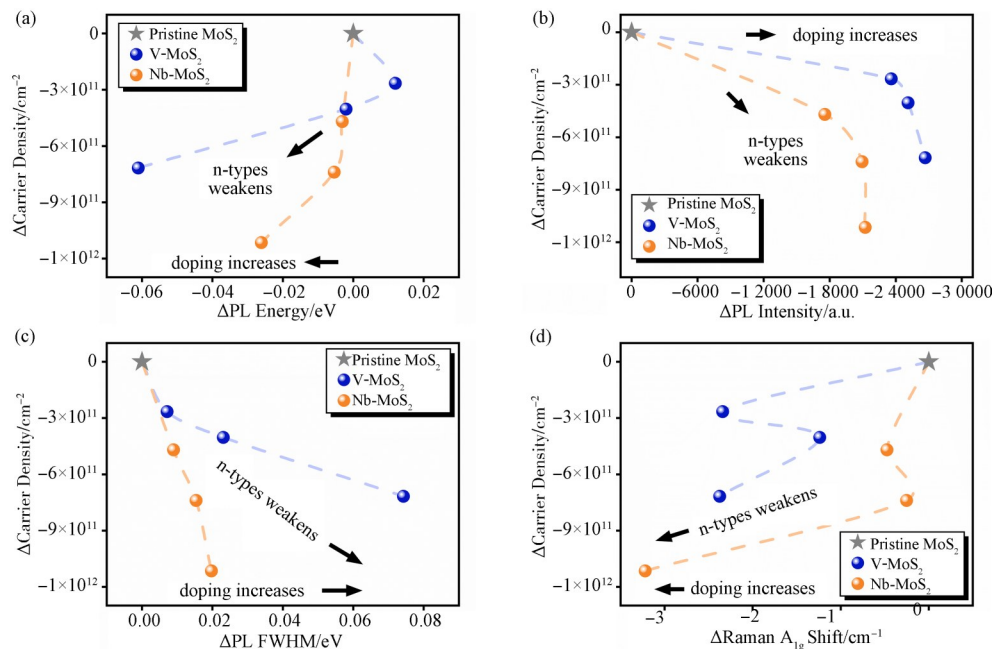


图 5 V 和 Nb 掺杂单层 MoS₂ 中掺杂诱导的光谱演化与载流子浓度变化之间的关联

所有 Δ 值均以本征 MoS₂ 为参考, 并作为掺杂程度的光谱学指标。

Fig. 5 Correlation between doping-induced spectroscopic evolution and carrier density variation in V- and Nb-doped monolayer MoS₂

All Δ values are referenced to pristine MoS₂ and used as spectroscopic indicators of doping level.

Raman 光谱同样表现出明显的载流子调控响应。图 5d 中随着 Δ Raman A_{1g} shift 增加, 电子浓度逐渐降低。A_{1g} 模式来源于 S 原子的面外振动, 对载流子浓度及电子-声子耦合作用较为敏感。受主掺杂导致电子浓度下降, 使电子对晶格振动的屏蔽作用减弱, 从而引起 A_{1g} 峰红移^[38-39]。

综上, 虽然 V/Nb-MoS₂ 中的实际掺杂浓度难以直接定量获得, 但 PL 和 Raman 参数均与电学输运结果表现出一致变化趋势, 因此可作为评价掺杂程度及载流子调控效果的有效间接指标。随着掺杂增强, MoS₂ 中的电子浓度持续降低, 表明 V、Nb 受主掺杂能够有效削弱材料本征 n 型特性并实现载流子调控。相比 V-MoS₂, Nb-MoS₂ 在较小光谱变化幅度下即可产生更明显的电子浓度降低, 说明 Nb 具有更高的受主调控效率和更强的 p 型调控能力。

3 结 论

本文采用液相前驱体辅助 CVD 方法在蓝宝石衬底上实现了单层 V/Nb 替位掺杂 MoS₂ 薄膜的可控生长。Raman、PL 及 XPS 表征结果表明, V/Nb 替位掺杂在保持单层 2H-MoS₂ 晶体结构完整性的同时, 引起 A_{1g} 峰红移、PL 峰位红移、PL 淬灭以及

FWHM 展宽等系统性的光学响应变化。电学测试结果进一步表明, 尽管器件仍保持 n 型输运特征且未发生极性反转, V/Nb 掺杂能够有效抑制 MoS₂ 本征 n 型传导行为, 使阈值电压持续向正方向移动并显著降低电子浓度。其中, Nb 掺杂表现出更强的载流子调控能力, 在 1:1 前驱体比例下实现了约 83.53% 的电子浓度降低。此外, 本工作建立了载流子浓度变化与 Raman/PL 光谱演化之间的关联关系, 表明光谱响应能够有效反映掺杂诱导的载流子调控效应, 揭示了 V/Nb 替位掺杂对单层 MoS₂ 载流子输运与光学响应的协同调控机制, 为二维 TMD 半导体中掺杂效应的非破坏性光学表征提供了新的研究思路。

参考文献:

- [1] Qiu H, Yu Z, Zhao T, *et al.* Two-dimensional materials for future information technology: Status and prospects [J]. *Sci China Inform Sci*, 2024, 67(6): 160400.
- [2] Kim KS, Kwon J, Ryu H, *et al.* The future of two-dimensional semiconductors beyond Moore's law [J]. *Nat Nanotechnol*, 2024, 19(7): 895-906.
- [3] Kumar R, Shringi A K, Wood H J, *et al.* Substitutional doping of 2D transition metal dichalcogenides for device

- applications: Current status, challenges and prospects [J]. *Mater Sci Eng R*, 2025, 163: 100946.
- [4] Wu H, Liu J, Peng Z, *et al.* Symmetry-broken MoS₂ for polarization-sensitive photodetector enabled by interfacial charge coupling with low-symmetric BiOCl [J]. *Mater Sci Eng B*, 2024, 308: 117579.
- [5] Zhang Z, Tian Q, Huo S, *et al.* Photodoping strategies in two-dimensional semiconductors: Mechanisms, characterizations, and emerging applications [J]. *InfoMat*, 2025, 7(12): e70092.
- [6] Liu Z, Gong X, Cheng J, *et al.* Wafer-scale synthesis of two-dimensional materials for integrated electronics [J]. *Chip*, 2024, 3(1): 100080.
- [7] Lan X, Cheng Y, Yang X, *et al.* Wafer-scale engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides [J]. *Chip*, 2023, 2(3): 100057.
- [8] Wang D, Li X B, Sun H B. Modulation doping: A strategy for 2D materials electronics [J]. *Nano Lett*, 2021, 21(14): 6298-6303.
- [9] Tang L, Zou J. P-type two-dimensional semiconductors: From materials preparation to electronic applications [J]. *Nano-Micro Lett*, 2023, 15(1): 230.
- [10] He Q, Liu Y, Tan C, *et al.* Quest for p-type two-dimensional semiconductors [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(11): 12294-12300.
- [11] Jeong H, Choi I C, Kwon C, *et al.* High-performance p-type tellurium field-effect transistors by lignin-induced doping [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17(50): 68114-68122.
- [12] Kamruzzaman M, Zapien J A, Afrose R, *et al.* A comparative study of Ag doping effects on the electronic, optical, carrier conversion, photocatalytic and electrical properties of MoS₂ [J]. *Mater Sci Eng B*, 2021, 273: 115409.
- [13] Ngo T D, Wu X, Banerjee K, *et al.* Controllable p-type doping of 2D WSe₂ pFET by engineered surface charge transfer doping with metal co-seeding [J]. *IEEE Electr Device L*, 2025, 46(12): 2365-2368.
- [14] Li Z, Li D, Wang H, *et al.* Universal p-type doping via lewis acid for 2D transition-metal dichalcogenides [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(3): 4884-4891.
- [15] Seo J, Son E, Kim J, *et al.* Controllable substitutional vanadium doping in wafer-scale molybdenum disulfide films [J]. *Nano Res*, 2023, 16(2): 3415-3421.
- [16] Shen C, Zhou Y, Li X, *et al.* Effect of ultraviolet irradiation on surface doping and strain properties of chemical vapor deposition-grown MoS₂ [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17(51): 70186-70193.
- [17] Jiang J, Xu L, Du L, *et al.* Yttrium-doping-induced metallization of molybdenum disulfide for ohmic contacts in two-dimensional transistors [J]. *Nat Electron*, 2024, 7(7): 545-556.
- [18] Maity D, Sharma R, Sahoo K R, *et al.* Tuning the electronic structure of monolayer MoS₂ towards metal like via vanadium doping [J]. *Phys Rev Mater*, 2024, 8(8): 084002.
- [19] Wang Z, Yao Z, Luo T, *et al.* Wafer-scale p-type MoS₂ monolayers achieved via controllable niobium doping in metal-organic chemical vapor deposition [J]. *Commun Mater*, 2026, 7: 54.
- [20] Yang Y, Liang Q R, Zhu C L, *et al.* Chemical vapor deposition synthesis of V-doped MoS₂ [J]. *Rare Metals*, 2023, 42(12): 3985-3992.
- [21] Zhang T, Fujisawa K, Zhang F, *et al.* Universal *in situ* substitutional doping of transition metal dichalcogenides by liquid-phase precursor-assisted synthesis [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 4326-4335.
- [22] Rai A, Movva H, Roy A, *et al.* Progress in contact, doping and mobility engineering of MoS₂: An atomically thin 2D semiconductor [J]. *Crystals*, 2018, 8(8): 316.
- [23] Suh J, Park T E, Lin D Y, *et al.* Doping against the native propensity of MoS₂: Degenerate hole doping by cation substitution [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(12): 6976-6982.
- [24] Qin Z, Loh L, Wang J, *et al.* Growth of Nb-doped monolayer WS₂ by liquid-phase precursor mixing [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 10768-10775.
- [25] Yang S, Chen Y, Jiang C. Strain engineering of two-dimensional materials: Methods, properties, and applications [J]. *InfoMat*, 2021, 3(4): 397-420.
- [26] Michail A, Delikoukos N, Parthenios J, *et al.* Optical detection of strain and doping inhomogeneities in single layer MoS₂ [J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 108(17): 173102.
- [27] Lu X, Liu J, Lu D, *et al.* Growth of highly uniform 2-inch MoS₂ wafers using liquid precursor spraying [J]. *Nanoscale*, 2025, 17(37): 21565-21572.
- [28] Liu J, Zhang C, Huang Y, *et al.* Promotion of a Mo-based ionic crystal precursor for MoS₂ wafer growth [J]. *Nanoscale*, 2024, 16(48): 22403-22410.
- [29] Li H, Zhang Q, Yap C C R, *et al.* From bulk to monolayer MoS₂: Evolution of Raman scattering [J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(7): 1385-1390.
- [30] Rao R, Yadav R A, Padma N, *et al.* Investigation

- of electron-phonon interaction in bulk and nanoflakes of MoS_2 using anomalous “ b ” mode in the resonant Raman spectra [J]. *J Appl Phys*, 2020, 128(16): 165703.
- [31] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, *et al.* Emerging photoluminescence in monolayer MoS_2 [J]. *Nano Lett*, 2010, 10(4): 1271-1275.
- [32] Chakraborty B, Bera A, Muthu D V S, *et al.* Symmetry-dependent phonon renormalization in monolayer MoS_2 transistor [J]. *Phys Rev B*, 2012, 85(16): 161403.
- [33] Dai Z, Liu L, Zhang Z. Strain engineering of 2D materials: Issues and opportunities at the interface [J]. *Adv Mater*, 2019, 31(45): 1805417.
- [34] 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.
- [35] Allain A, Kang J, Banerjee K, *et al.* Electrical contacts to two-dimensional semiconductors [J]. *Nat Mater*, 2015, 14(12): 1195-1205.
- [36] Liu Y, Guo J, Zhu E, *et al.* Approaching the Schottky-Mott limit in van der Waals metal-semiconductor junctions [J]. *Nature*, 2018, 557(7707): 696-700.
- [37] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, *et al.* Single-layer MoS_2 transistors [J]. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6(3): 147-150.
- [38] Mouri S, Miyauchi Y, Matsuda K. Tunable photoluminescence of monolayer MoS_2 via chemical doping [J]. *Nano Lett*, 2013, 13(12): 5944-5948.
- [39] Miller B, Lindlau J, Bommert M, *et al.* Tuning the Fröhlich exciton-phonon scattering in monolayer MoS_2 [J]. *Nat Commun*, 2019, 10: 807.
- [40] Jung Y S, Kim J Y, Shen W, *et al.* Efficient n- and p-type molecular dopings in large-scale monolayer dichalcogenides for high-performance field-effect transistors [J]. *ACS Nano*, 2025, 19(18): 17438-17449.
- [41] Birmingham B, Yuan J, Filez M, *et al.* Probing the effect of chemical dopant phase on photoluminescence of monolayer MoS_2 using *in situ* Raman microspectroscopy [J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(25): 15738-15743.

(责任编辑: 于白茹)