玻璃球上的魔法: 二维原子晶体的可控带隙生长

刘津欣, 曾梦琪, 付磊*

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

* 联系人, E-mail: leifu@whu.edu.cn

Magic on the glass balls: Growth of two-dimensional atomic crystals with tunable bandgap

Jinxin Liu, Mengqi Zeng & Lei Fu*

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China

* Corresponding author, E-mail: leifu@whu.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2020-0484

对于半导体材料, 带隙是一个非常重要的性质标签^[1], 其表示半导体中电子被激发到能参与导电的状态所需要的最小能量, 决定了材料的众多基本物理特性, 如光子的吸收激发和电子传输等, 带隙的精确调控有利于获取具有特定性质的订制材料. 目前报道的二维原子晶体带隙调控方法主要分为化学调控及物理调控两大类, 其中化学调控一般是通过掺杂^[2]、合金化^[3]等过程实现化学组成的改变, 但这类方法很难再恢复材料原本的性能或者实现连续的带隙调控; 物理调控则需要施加物理外场, 如应力^[4]、电场^[5]等, 但这类方法不仅需要持续不断的外部刺激, 而且通常很难实现均匀高效的带隙调控. 对于二维原子晶体的实际应用而言, 发展适合规模化制备的集精确性、可靠性和均匀性于一体的高效带隙调控方法至关重要. 我们利用液态玻璃在不浸润表面的自发形变过程, 将可控的晶格应变引入到二维 MoS₂ 晶体的化学气相沉积(CVD)生长过程中, 以此提出了球径工程的生长策略来直接制备带隙可控的二维原子晶体. 该方法兼具高精确性、可靠性和均匀性, 十分适合于具有特定性质的二维原子晶体的批量制备. 相关研究成果 2020 年 2 月在线发表于 *Nature Materials*^[6].

1 球径工程调节带隙的精确性

由于液态玻璃与石墨表面之间的低润湿性, 熔融后的玻璃平面将逐渐自发形变成球形, 由此带来了显著的曲率变化. 如果预先在玻璃平面上生长高质量的二维 MoS₂ 晶体, 玻璃的自发形变过程就会诱使其上所支撑的晶体发生晶格应变, 从而实现样品的带隙调控. 对于不同大小的玻璃球, 其成型过程中的形变程度也不同, 使得其表面生长的 MoS₂ 晶体的晶格应变也具有差异, 表现出不

同的带隙性质(图 1). 基于对不同球径玻璃球上 MoS₂ 晶体的光致发光(PL)测试, 我们发现样品的光学带隙与对应的球形基底曲率间存在一一对应的关系, 并且两者之间可以建立理想的线性工作曲线. 这使得 MoS₂ 的带隙可以在 360 meV 的范围内通过调节玻璃球的直径而实现连续精确的调控.

2 球径工程调节带隙的均匀性

理想球形的各向同性表面使得其对二维 MoS₂ 晶体施加的应力分布高度均匀. 我们对一个玻璃球四分之一球面上不同位置处的晶体带隙大小进行了分析, 结果显示整个区域内晶体的 PL 峰位分布十分均匀, 对应的相对偏差仅为约 1.05%. 另外, 我们也对单个 MoS₂ 单晶的带隙分布均匀性进行了分析. 均一的 PL 峰位和峰强分布表明整个晶体受到了均匀的应力, 证实了球径工程调控带隙在单个晶体上的均匀性. 基于二维 MoS₂ 带隙与玻璃球曲率之间的精确对应关系, 我们还对多组具有相同球径(通过控制玻璃前体的量来实现)的不同玻璃球上承载的单层晶体的 PL 性质进行了分析, 统计得到的 PL 峰位的相对标准偏差均小于 5%, 这进一步证实了球径工程调控带隙的均匀性和精准性, 使得规模化生产具有特定带隙的 MoS₂ 晶体成为了可能.

3 球径工程调节带隙的可设计性

球径工程调节带隙策略还具有高度的可设计性. 通过使用低软化点的玻璃, 我们能够在不破坏所生长的 MoS₂ 晶体的条件下实现已成型玻璃球的再变形, 从而进

图1 (网络版彩色)球径工程调节二维 MoS₂ 晶体带隙

Figure 1 (Color online) Bandgap tuning of two-dimensional MoS₂ crystals by sphere diameter engineering

一步调节所生长的二维原子晶体的带隙。例如，将两个小玻璃球融合为一个玻璃球，玻璃球径增大使得基底的形变程度减弱，其上所承载的二维原子晶体所受的晶格应力会因此减小，带隙也会相应发生变化。而在两个小玻璃球完全融合之前，其相互接触部分的表面呈现为负曲率状态，对应的 MoS₂ 晶格为压缩状态，其带隙数值也相应地高于本征晶体的数值。此外，由于晶体带隙随球面曲率的变化关系主要与液态玻璃的自发变形过程相关，通过改变支撑液态玻璃的基底从而调整两者间的润湿形变行为，可以获得具有不同调控度的球径工程体系，实现对二维原子晶体

带隙的调控。

4 结语

我们利用液态玻璃在低润湿性基底上自发形变成球的过程，将均匀的各向同性应力直接引入到了其所生长的二维 MoS₂ 晶体中。该工作首次提出了一种兼具高精度性、可靠性和均匀性的批量带隙调控方法，为研究者提供了一种可工业化的通用策略来订制具有特定性质的低维材料。

推荐阅读文献

- 1 Xia F, Wang H, Xiao D, et al. Two-dimensional material nanophotonics. *Nat Photon*, 2014, 8: 899–907
- 2 Wei D, Liu Y, Wang Y, et al. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties. *Nano Lett*, 2009, 9: 1752–1758
- 3 Feng Q, Zhu Y, Hong J, et al. Growth of large-area 2D MoS₂(1-x)Se_{2x} semiconductor alloys. *Adv Mater*, 2014, 26: 2648–2653
- 4 Hui Y Y, Liu X, Jie W, et al. Exceptional tunability of band energy in a compressively strained trilayer MoS₂ sheet. *ACS Nano*, 2013, 7: 7126–7131
- 5 Castro E V, Novoselov K S, Morozov S V, et al. Biased bilayer graphene: semiconductor with a gap tunable by the electric field effect. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 216802
- 6 Zeng M, Liu J, Zhou L, et al. Bandgap tuning of two-dimensional materials by sphere diameter engineering. *Nat Mater*, 2020, 19: 528–533