

## MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结电子结构与光电性质研究

罗鑫,陈彦聪,李伟源,蒋彬,谢泓任

(中山大学物理学院/广东省磁电物性分析与器件重点实验室/物理力学与生物物理研究中心/光电材料与技术国家重点实验室,广东广州 510275)

**摘要:** 二维材料异质结可以利用各组分二维材料的优异物理性质,实现按需设计制备新型的功能器件。通过构建二维半导体材料 MoS<sub>2</sub> 与二维铁电材料 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的异质结,研究了铁电极化对异质结的能带结构、电荷转移、压电系数及光电响应的影响。结果发现:当极化方向沿着从 MoS<sub>2</sub> 指向 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 方向时,异质结能量更低、结构更稳定、电荷转移更多、能带带隙也更小;相比于面内应变对异质结带隙产生的微弱影响,利用极化方向的翻转可有效地调控异质结的带隙,实现从 I 型能带对齐到 II 型能带对齐;针对最稳定的异质结结构,发现压电系数  $e_{31}$  相比于单层 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 提升了 24 倍。通过实验采用干法转移制备出 MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 异质结,利用拉曼光谱与光致发光光谱对其光电特性进行表征,发现异质结区保留着各自组份材料的拉曼特征峰与激子峰信号,相比于单独的 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,异质结对 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 激子峰具有荧光增强效应。

**关键词:** MoS<sub>2</sub>; In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>; 光电异质结; 压电效应

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2023)03-0440-08

**引文格式:** 罗鑫,陈彦聪,李伟源,等. MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 异质结电子结构与光电性质研究[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(3): 440-447.

LUO Xin, CHEN Yancong, LI Weiyuan, et al. Electronic Structure and Optoelectrical Properties of MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Heterostructure[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(3): 440-447.

二维材料由层与层之间通过较弱的范德华相互作用结合而组成的,也被称为范德华晶体,其典型代表材料有石墨烯<sup>[1]</sup>。由于层与层之间没有分子键相互作用,可以通过机械剥离或化学生长的方法得到单层或少层的二维材料,而且剥离之后的二维材料表面没有悬挂键,因此适合用于人工异质结的构建。以 MoS<sub>2</sub> 为代表的过渡金属硫族化合物(TMD)<sup>[2]</sup>,其具有适中的带隙及较好的载流子迁移率,有望克服传统硅基半导体的短沟道效应,被国际半导体技术蓝图列为 3 nm 工艺以下的核心沟道材料<sup>[3]</sup>。二维材料的带隙与厚度有着显著的依赖关系,如块体的 MoS<sub>2</sub> 拥有 1.2 eV 的间接带隙,随着层数的下降,量子效应使得单层 MoS<sub>2</sub> 变为 1.9 eV 的直接带隙的半导体,以此为基础的 TMD 场效应晶体管和光电探测器也被成功制备了出来<sup>[4-6]</sup>。近些年来,除了涌现出一批载流子迁移率较高的二维半导体材料之外,具有铁电极化或磁性的二维功能材料也受到人们的关注。铁电材料在不施加外电场的情况下能保

持自发极化,并且该极化的方向可以通过外电场进行调控。传统的氧化铁电材料存在临界尺寸的问题,即当铁电材料的厚度低于某一厚度时,铁电极化由于极大的退极化场而消失。近年来,人们经理论预测并在实验上证实二维材料体系内存在单层的二维铁电材料,如具有面内与面外铁电极化耦合锁定的层状材料  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub><sup>[7]</sup>。铁电极化在单层极限厚度下能够存在,为二维铁电材料的器件集成奠定了基础。人们有望利用铁电极化来实现特定需求的功能器件,如非易失性存储或人工突触神经形态计算等。前期工作预言了在  $\beta'$  相 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 中存在反铁电相,并在扫描透射电子显微镜下确认了层内反铁电极化的存在<sup>[8]</sup>。针对有面外铁电极化的  $\alpha$  相 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,基于铁电极化反转能实现可切换的二级管效应<sup>[9]</sup>。

二维半导体材料拥有丰富的电子能带结构,并且可以通过控制层数、施加应变等方法调控带隙的宽度<sup>[10]</sup>。同时,薄层的二维材料拥有长激子寿命、强的光与物质相互作用等特性,使得二维材料在光

收稿日期: 2023-04-16

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金会杰出青年项目(2021B1515020021); 国家自然科学基金面上项目(12172386); 广东省磁电物性分析与器件重点实验室项目(2022B1212010008)

作者简介: 罗鑫, 博士, 教授, 研究方向为新型功能材料与宽禁带半导体材料与器件, E-mail: luox77@mail.sysu.edu.cn。

电探测、光激发等领域中具有广泛的应用价值。通过构建 MoS<sub>2</sub>与  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的异质结结构,本文将研究其电子能带结构与光电特性,并探究  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的铁电极化对二维半导体的电学与光学性质的影响。

## 1 异质结模型及方法

### 1.1 异质结及其模型

由于 MoS<sub>2</sub>与 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>存在较大的晶格常数差异,所以利用其不同大小的单层超胞来构建 MoS<sub>2</sub>/

In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结。具体而言,采用  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  的 MoS<sub>2</sub>来匹配  $2 \times 2$  的  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,其结构如图 1 所示。从图 1 可见,MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结存在 2 种面外极化方向相反的结构构型。结构 1 是指中间层的 Se 原子与底层的 In 原子垂直对齐的时候, $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的电极化方向指向 MoS<sub>2</sub>面;结构 2 则是指中间 Se 原子与上层的 In 原子垂直对齐的时候, $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>电极化方向由 MoS<sub>2</sub>面指向 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>面,其中 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的极化方向由红色箭头表示。

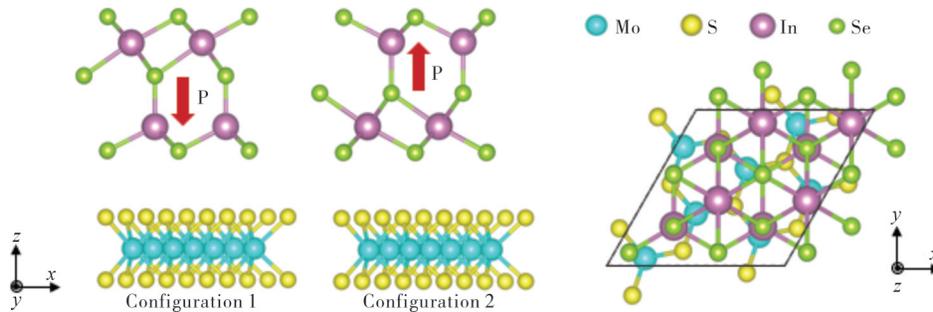


图 1 MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结不同极化状态的侧视图和俯视图

Figure 1 The side view and top view of the heterostructures of MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> in different configurations

对 MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结结构的弛豫优化、压电系数、电子能带结构及电荷转移等性质展开第一性原理计算,具体利用了 VASP 软件包提供的 PBE 泛函和 PAW 方法来计算上述物理量。为了准确描述异质结内材料之间的范德华相互作用,在结构优化中采用了 DFT-D3 方法进行了色散相互作用的修正。其中:动量空间里第一布里渊区内的积分采用 Monkhorst-Pack 方法在 K 空间用离散网格点求和来替代,具体在电子性质计算时采用  $7 \times 7 \times 1$  的网格;基矢平面波的截断能,选取 500 eV;在异质结构的计算中,在  $z$  方向保留了 20 Å 足够大的真空层,用来屏蔽相邻周期的相互作用;电子能量通过自洽方式来计算,收敛条件设为  $1 \times 10^{-7}$  eV,当原子之间平均作用力小于  $0.001 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-1}$  时结构被认为达到完全弛豫。

### 1.2 分析方法

实验中利用二维材料较弱的层间范德华相互作用,通过机械剥离的方法来制备二维 MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结。剪取一段 3M 胶带,用胶带的一端去粘贴块体 MoS<sub>2</sub>,撕开后在胶带上保留了层数较多的 MoS<sub>2</sub>薄片,反复地用胶带的空白区域去贴合薄片区域,再撕开,这样可以快速地减少层数,随后剪取较短的胶带并缓慢地贴合第一条胶带的较薄区域后再撕开,

尽量避免两条胶带在材料周围产生褶皱,该步骤可对层数较少的二维材料持续减薄,直至胶带上的 MoS<sub>2</sub>呈碎晶状。

将聚二甲基硅氧烷(PDMS)胶背面贴于载玻片,3M 胶带的目标区域压上 PDMS 胶的正面,用光学显微镜粗略地观察 PDMS 胶粘下来的 MoS<sub>2</sub>薄片的厚度,薄片 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>也是采用同样的方法来获得。将 SiO<sub>2</sub>/Si 基片置于二维材料转移平台的基台上,通过机械泵抽真空固定住基片位置,基片的上方是被夹具固定的载玻片和 PDMS,且 PDMS 的正面朝下。结合二维转移平台的显微镜和控制杆,在水平方向上移动载玻片以确认 PDMS 上的 MoS<sub>2</sub>位于基片的正上方,随后控制载玻片缓慢向下移动使 PDMS 与硅片贴合。利用转移平台的温控模块,使基台升温至 85 °C 并维持 3 min 以固化 PDMS。PDMS 失去粘性后,MoS<sub>2</sub>依靠范德华作用力与基片结合。用同样的方法将薄 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>转移到已经转移好 MoS<sub>2</sub>的基片上,但是需要依靠显微镜反复调焦确认上方的 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>能准确地搭在下方的目标 MoS<sub>2</sub>区域上。物性表征方面,共聚焦拉曼显微镜(WITec alpha 300R)被用来表征 MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结的拉曼光谱和光致发光光谱,具体使用 532 nm 激发激光器进行光谱测量。由于激光光斑在样品表面的直径约为 1 μm,因此在拉曼测量中使用 600 刻线每毫米的

光栅进行光谱分析,为了避免激光对样品的损伤,激光功率设为0.5 mW。

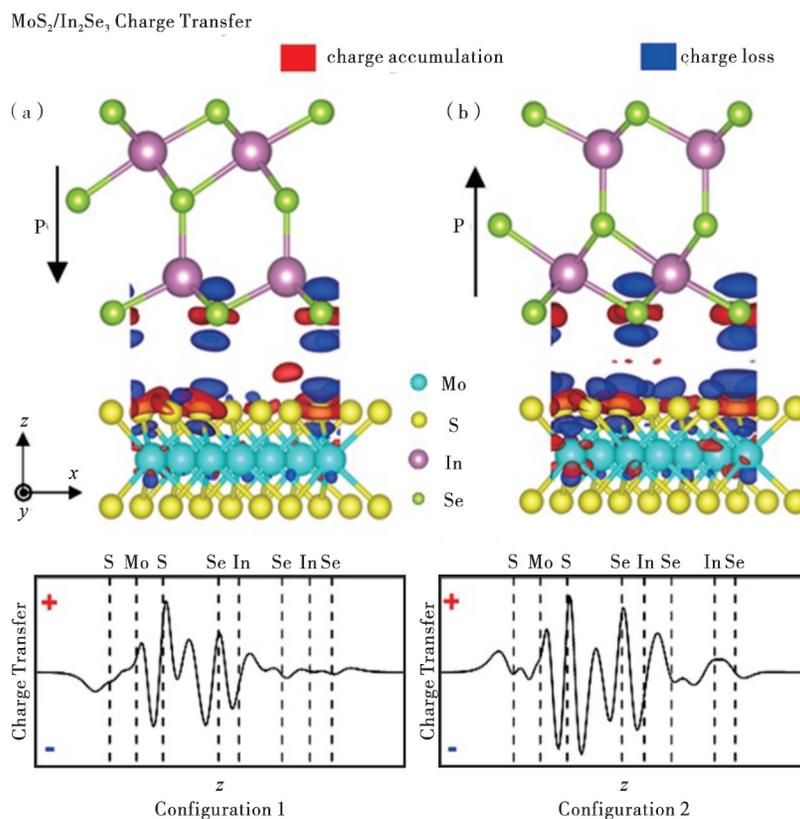
## 2 结果与讨论

### 2.1 MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结的电子能带结构特性

单层 $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>两种极化方向相反的构型在能量上是简并的,通过中间Se原子层位置的不同进行区分<sup>[11]</sup>。MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结中由于界面的引入打破了简并,使得两种构型在能量上有细微的差别。异质结界面的范德华作用相比分子键弱,在MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>中两种结构构型的堆叠存在0.08 eV的能量差,其中结构2的能量最低。

图2为MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结的差分电荷密度分布图。从图2可见:异质结的范德华间隙处产生较

强的电荷交换作用,并且其影响主要是集中在间隙两端的表层原子处,对In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>层内部影响较小,在更薄的MoS<sub>2</sub>层内电荷转移的影响更大;随着In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>极化的切换,结构2异质结中出现了更强的电荷转移效应,使得电荷在空间中的分布趋向于更不均匀,通过MoS<sub>2</sub>与In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>界面处的偶极矩可改变异质结的有效极化强度的大小。为了定量地分析电荷转移,沿着z轴方向做x-y平面的差分电荷的面内平均,其中虚线表示每一个原子层所在的z坐标位置。从一维的面平均差分电荷密度图可以看出:在异质结范德华间隙内存在层间偶极子,即范德华间隙中心两端的转移电荷量并不相等,因此产生了内建电场;对间隙内的差分电荷积分可求出偶极矩大小,发现结构2中的偶极矩比结构1的要大。



(a)—结构1 MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结;(b)—结构2 MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结。

(a)—configuration 1 of MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterojunction; (b)—configuration 2 of MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterojunction.

图2 MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结差分电荷密度图及其一维z方向面平均差分电荷密度图

Figure 2 The differential charge density and their plane averages along the z direction for the MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterostructures

表1为单层In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>和MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结的物理性能比较<sup>[12]</sup>。由表1可知,结构2异质结的面外压电系数 $e_{31}$ 值为 $2.900 \times 10^{-10} \text{ C}\cdot\text{m}^{-1}$ ,结构1异质结的面

外压电系数为 $1.829 \times 10^{-10} \text{ C}\cdot\text{m}^{-1}$ ,而单层的In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的压电系数只有 $0.119 \times 10^{-10} \text{ C}\cdot\text{m}^{-1}$ ;相比于单层In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,异质结的压电系数最高可以实现24倍的增强。

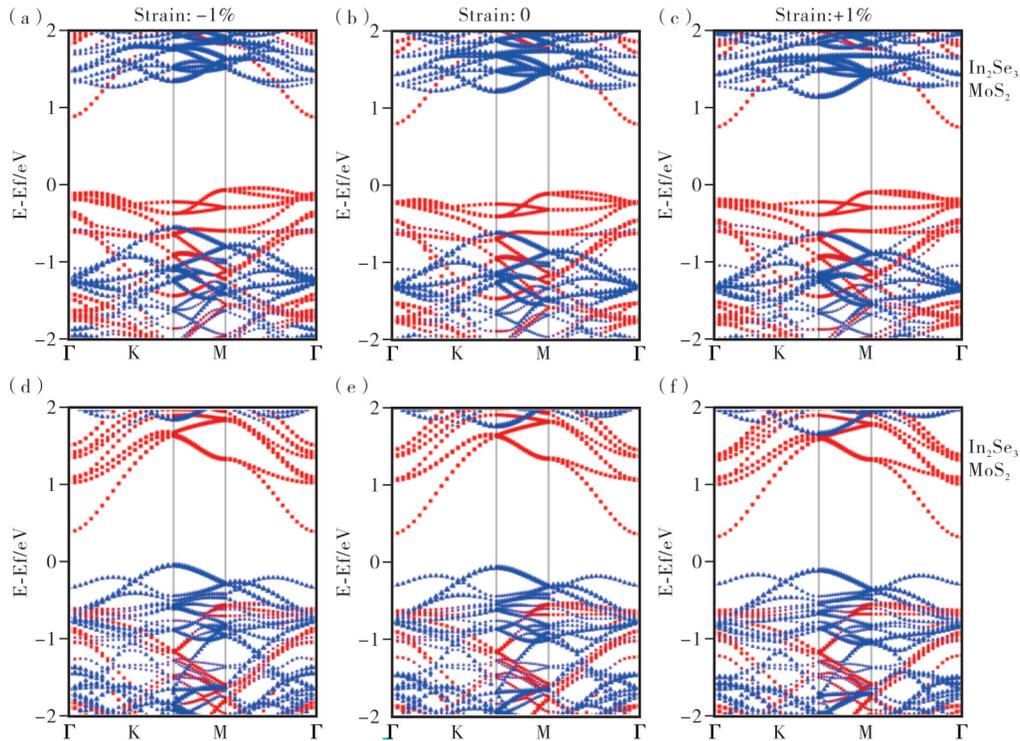
表 1 单层 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>和 MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结的物理性能比较

Table 1 The comparison of the physical properties of monolayer In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterostructures

参数	单层 In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	结构 1-MoS <sub>2</sub> /In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	结构 2-MoS <sub>2</sub> /In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
压电系数 $e_{31}/(\times 10^{-10} \text{ C}\cdot\text{m}^{-1})$	0.119	1.829	2.900
范德华间隙/Å	无	3.44	3.23
能带带隙/eV	0.77	0.88	0.44

图 3 为 MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 异质结在不同应变条件下的电子能带图,其中红色的曲线表示为 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 层所贡献的能带,蓝色的表示为 MoS<sub>2</sub> 材料贡献的能带。从图 3 可以发现,MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 异质结的带隙随着结构 1 到结构 2 的转变,带隙从 0.88 eV 减小为 0.44 eV。极化的束缚电荷对电子的能带结构产生较大的影响。MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 结构 1 异质结是 I 型能带对齐,即价带顶和导带底都由 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 贡献;而结构 2 是 II 型能带对齐,其导带底由 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 贡献,价带顶由 MoS<sub>2</sub> 贡献。当极化状态翻转使得异质结从结构 1 切换到结构 2 时,极化的静电作用与界面偶极矩使得 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 贡献的能带也往下移动,MoS<sub>2</sub> 主导的能带出现上移,

在价带顶的位置取代了 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的能带。这与电场调控下二维材料异质结发生能带对齐方式转变的现象类似<sup>[13]</sup>,所不同的是这里使用电极化对异质结进行施加类似电场的效果。此外,II 型的能带对齐促进了 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 与 MoS<sub>2</sub> 之间范德华间隙内的电荷转移,与差分电荷密度结果一致。异质结中 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 贡献的导带随着拉伸应变的施加往费米面方向移动,而 MoS<sub>2</sub> 贡献的导带低能带在压缩应变下则出现了形状的改变。异质结的能带带隙大小则在不同应变下出现微弱的改变,MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 结构 1 的能带带隙从 -1% 应变下的 0.92 eV 变为 +1% 应变下的 0.83 eV,达到 0.09 eV。



(a) — 结构 1, 应变 -1%; (b) — 结构 1, 无应变; (c) — 结构 1, 应变 +1%; (d) — 结构 2, 应变 -1%; (e) — 结构 2, 无应变; (f) — 结构 2, 应变 +1%。

(a) — -1% compressive strain in configuration 1; (b) — zero strain in configuration 1; (c) — 1% tensile strain in configuration 1; (d) — -1% compressive strain in configuration 2; (e) — zero strain in configuration 2; (f) — 1% tensile strain in configuration 2.

图 3 MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 异质结在不同单轴应变下的电子能带图

Figure 3 The electronic band structures of MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterostructures under different strain conditions

## 2.2 MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结光学特性表征

异质结电子能带结构在极化切换下的变化将不可避免地对其光电特性带来巨大的影响,通过实验进一步构建二维材料异质结来研究其光电性质。通过机械剥离从MoS<sub>2</sub>和In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>块体中获得MoS<sub>2</sub>薄层和In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>薄层,并用干法转移堆叠出MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结。图4为在SiO<sub>2</sub>/Si基片上堆叠得到的In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub>异质结光学图像,图中红色虚线框内代表的是底部的MoS<sub>2</sub>薄膜,蓝色虚线框内代表的是顶部的In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>薄膜。从图4可见:MoS<sub>2</sub>在硅基底上表现出

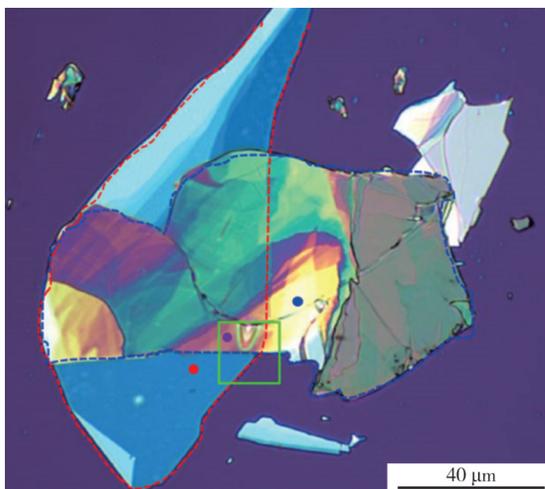
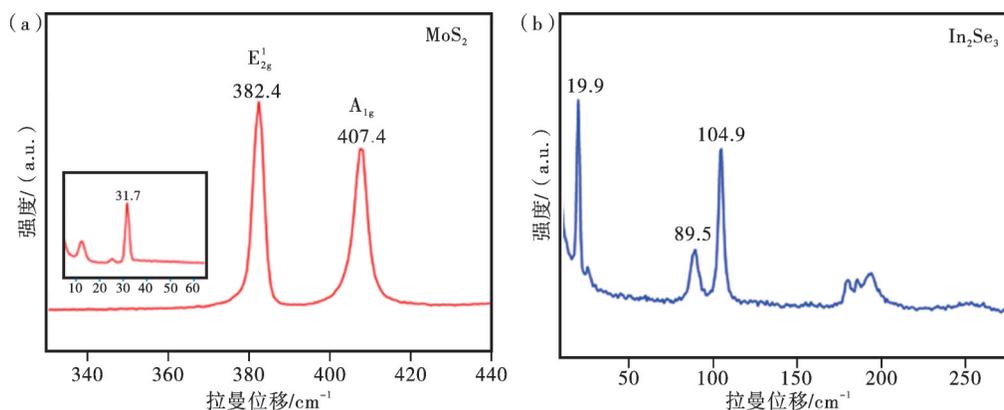


图4 MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结光学显微镜形貌图

Figure 4 Optical image of MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterostructure

淡蓝色,边缘较厚的地方趋向于白色,远离边缘的中心区域部分则呈现出均匀的淡蓝色,异质结中的MoS<sub>2</sub>在尺寸上超过了40 μm;In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>则根据区域的不同在显微镜下展示出紫色、绿色和黄色,横向尺寸接近50 μm。

为了确认MoS<sub>2</sub>和In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>材料的结构,用拉曼光谱来表征。图5为MoS<sub>2</sub>和In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的拉曼散射光谱图,其中入射激发光波长为532 nm,图4中红色、蓝色和紫色3个圆点分别是MoS<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>和他们的异质结拉曼光谱单谱的测量位点,绿色方框为光谱扫描区域。从图5(a)可见:MoS<sub>2</sub>和In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的拉曼散射光谱中均出现了两个主要的特征峰,他们分别为MoS<sub>2</sub>的E<sub>2g</sub><sup>1</sup>峰和A<sub>1g</sub>峰,其中E<sub>2g</sub><sup>1</sup>峰位于382 cm<sup>-1</sup>处、A<sub>1g</sub>峰位于407 cm<sup>-1</sup>,两峰之间相差25 cm<sup>-1</sup>,与文献[14]报道的多层2H相MoS<sub>2</sub>两个特征峰波数差是一致的,间接证明了机械剥离的MoS<sub>2</sub>是2H相结构;通过观察MoS<sub>2</sub>在低波数范围的拉曼散射光谱发现,在12和31.7 cm<sup>-1</sup>处各出现一个振动峰,低波数的拉曼振动峰一般反映出层间的振动模式,出现的12和31.7 cm<sup>-1</sup>处的峰代表MoS<sub>2</sub>的层间出现层间呼吸与剪切模<sup>[15]</sup>,通过对比判断出此处的MoS<sub>2</sub>层数接近10层<sup>[16]</sup>。从图5(b)可见:在89.5和104.9 cm<sup>-1</sup>处出现了In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>拉曼振动峰,验证了机械剥离出了In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>结构<sup>[17]</sup>;在179 cm<sup>-1</sup>处也出现了弱拉曼峰群。经过上述拉曼光谱的表征,确认了机械剥离的MoS<sub>2</sub>和In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>材料薄片分别是2H-MoS<sub>2</sub>和α-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>。



(a) MoS<sub>2</sub>的拉曼光谱;(b) In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的拉曼光谱。

(a) Raman spectrum of MoS<sub>2</sub>; (b) Raman spectrum of In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

图5 MoS<sub>2</sub>和In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>拉曼光谱图

Figure 5 Raman spectra of MoS<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

对In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub>异质结区域的拉曼振动进行测量,测量点为图4中绿色框内的紫色点和区域内的峰强,结果如图6所示。从图6(a)可以发现:异质结

的拉曼光谱,同时出现了MoS<sub>2</sub>和In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的拉曼振动峰;对于MoS<sub>2</sub>,可以观察到E<sub>2g</sub><sup>1</sup>峰和A<sub>1g</sub>峰,以及观察到低波数的层间振动峰蓝移了大约0.7 cm<sup>-1</sup>的现

象;对于In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,其原本在低波数的19.9 cm<sup>-1</sup>处的拉曼峰位不变,In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>在89.5、104.9 cm<sup>-1</sup>处的峰分别红移到了87.9和104.2 cm<sup>-1</sup>。从图6(b)和(c)异质结拉曼峰104.2及383.1 cm<sup>-1</sup>的峰强二维扫描图可见:在104.2 cm<sup>-1</sup>处的峰代表着In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的拉曼振动峰,在没有覆盖In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的下半区域104 cm<sup>-1</sup>振动峰消失,而覆盖了In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的上半区域则出现了104 cm<sup>-1</sup>振动

峰,在上半区域的三角形气泡处拉曼峰消失,证明形貌对于拉曼光谱的影响比较大;在383.1 cm<sup>-1</sup>处峰强的底部的左半区域出现了MoS<sub>2</sub>峰强,并且在没有覆盖In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的区域强度比覆盖了In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的区域要大;在三角形气泡区域可以发现内部仍然存在一些微弱的峰强信号,可以推断气泡出现在In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>层,极有可能是在In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>转移到MoS<sub>2</sub>过程中带来的应变缺陷。

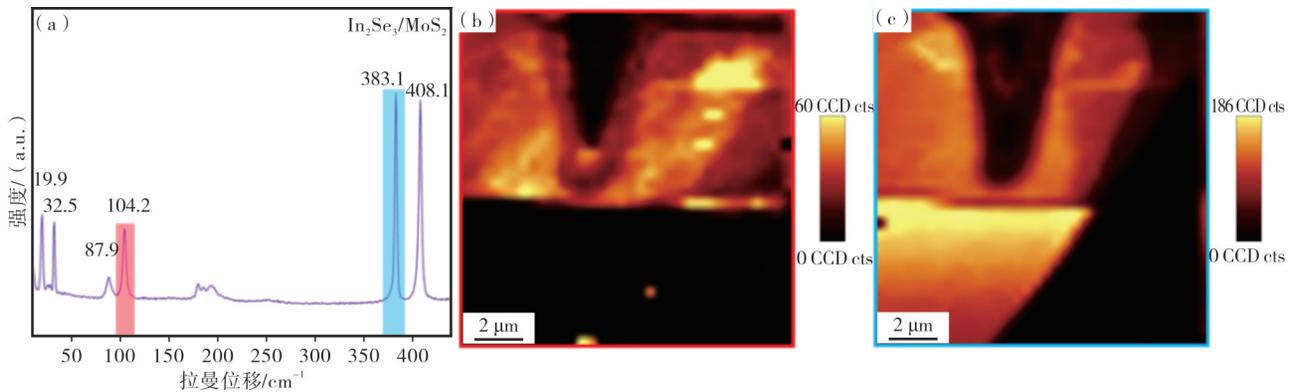


图6 MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结的拉曼光谱与二维面扫图  
Figure 6 The Raman spectrum of the MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterostructure and the 2D Raman mapping  
(a)—MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结的拉曼光谱;(b)—104 cm<sup>-1</sup>拉曼峰强扫描图;(c)—383 cm<sup>-1</sup>拉曼峰强扫描图。  
(a)—Raman spectrum of MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterojunction; (b) 2D Raman mapping of 104 cm<sup>-1</sup> peak; (c) 2D Raman mapping of 383 cm<sup>-1</sup> peak.

光致发光现象是由价带电子受激发射至导带,然后再跃迁回价带所产生的,跃迁所激发出的光波长在一定程度上间接地反映了材料的电子能带带隙,通常可以无损地表征材料的光电性能。因

此,对In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、MoS<sub>2</sub>及其异质结在同一片区域的光致发光光谱进行了研究。图7为MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结的光致发光光谱及二维光致发光强度面扫图。

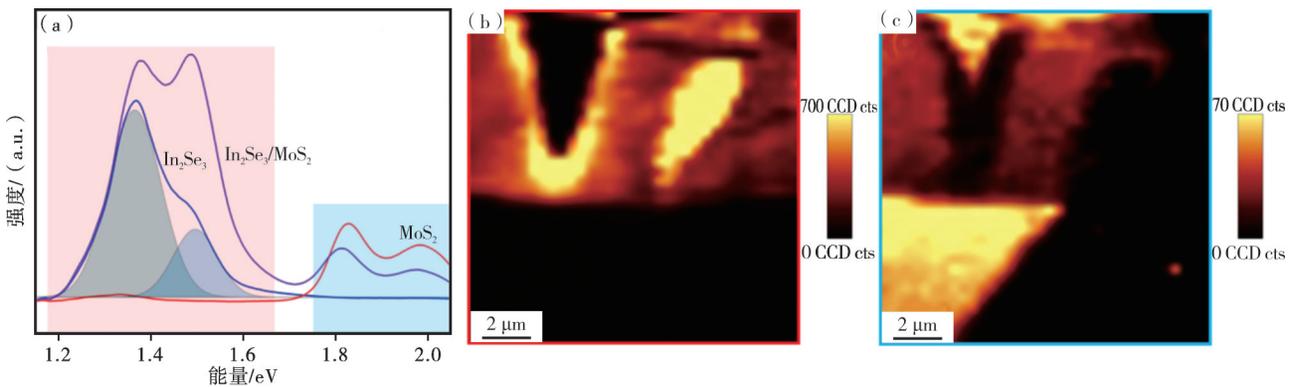


图7 MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结的光致发光光谱与二维光致发光强度面扫图  
Figure 7 The photoluminescence spectrum of MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterostructure and the photoluminescence mapping  
(a)—异质结区域的光致发光光谱图;(b)—1.2—1.6 eV的峰强扫描图;(c)—1.7—2.1 eV的峰强扫描图。  
(a)—photoluminescence (PL) spectrum of the heterojunction region; (b) 2D photoluminescence mapping at 1.2—1.6 eV; (c) 2D photoluminescence mapping at 1.7—2.1 eV.

从图7(a)可见:MoS<sub>2</sub>的光致发光峰(红线)出现在1.83 eV处,这与文献[18]报道的多层MoS<sub>2</sub>光致

发光峰是一致的,并且在1.97 eV处出现第二个发光峰,这个峰对应的是MoS<sub>2</sub>内直接的激子吸收峰;

In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>光致发光光谱(蓝线)在1.37 eV处出现一个峰,表现为多层的 $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>峰位<sup>[19]</sup>,同时在1.5 eV附近还有一个小峰,利用高斯曲线拟合其光致发光峰(图中1.2—1.7 eV曲线下的色块所示),材料的光致发光曲线由两个发光峰组成,分别是处于1.37 eV处的In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>本征光致发光峰及在1.5 eV附近可能由于材料内部缺陷所引起的激发峰;而在异质结堆叠区域内各个材料对应的峰仍然存在,但是明显观察到In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>峰的增强,特别是对于1.5 eV处的光致发光峰,由原来只有1.37 eV处峰强的三分之一变为了相同的量级,并且第一个峰位从1.36 eV蓝移到了1.38 eV;而代表MoS<sub>2</sub>的激子峰则出现了信号减弱的现象,可能是由于MoS<sub>2</sub>是处在异质结的下层,光激发的信号被In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>层所阻挡,但是第一个激发峰从1.83 eV处红移到了1.81 eV处,而第二个峰的峰位则没有明显的变化。根据峰位的移动可以判断出层间出现了电荷转移现象或者出现了应变,但是由于异质结中两种材料较厚,电荷转移效应较弱;由于MoS<sub>2</sub>和In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>在异质结中一个受到拉应变而另一个材料则将受到压应变,所以观察到的光致发光峰会出现一个蓝移而另一个红移,但相对的位移较小,这与前面第一性原理计算中发现的应变对带边影响较小的结论是一致的。

通过对图7(a)中左侧红色区域的峰强及右侧蓝色区域的峰强进行扫描发现:覆盖有In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的上半区域在1.2—1.6 eV处出现了激子峰信号,底部MoS<sub>2</sub>在左半区域在1.7—2.1 eV处出现了激子峰信号,这体现出异质结及他的边界构成;需要注意的是在图7(b)中三角形气泡的附近光致发光的强度出现了明显的增强,强度比异质结区域及右侧的纯In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>区域高,而在三角形区域右侧的亮斑位置对应的是In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>底下MoS<sub>2</sub>形成的台阶,台阶的边缘处则会对In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>产生应变作用而导致发光峰的增强,这是因为在二维材料应变的边缘出现的激子聚集现象而导致了缺陷的边缘出现了亮的发光峰<sup>[20]</sup>,这些光致发光有望用于发光二极管等领域中<sup>[21]</sup>;底层MoS<sub>2</sub>的光致发光光谱扫描图(图7(c))则与In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的形成了鲜明的对比,在只有MoS<sub>2</sub>的地方出现了强的光学激子峰,而在异质结区域信号普遍减弱,三角形气泡边缘附近没有像In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的峰那样出现增强效应,反而由于气泡的折射丢失了信号,这也侧面反映了气泡缺陷主要存在In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>层。

由于受限于材料尺寸及结构的限制,所测量的是一种相对稳定的异质结结构,后续工作中还将开展极化反转时异质结里电子结构与光电物性的变

化,以及低温下极化对层间激子的调控研究等,这对理解微纳米尺度下极化与半导体载流子的相互作用机制,以及缺陷在中间的影响等有很大的帮助。

### 3 结语

二维材料异质结也被称为原子乐高,其可以根据科学需要进行成分及能带的裁减,实现前所未有的物理及化学性能。以二维铁电材料In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>与二维半导体材料MoS<sub>2</sub>为例,通过理论计算方法研究了MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结的电子能带结构,以及极化和应变对界面电子特性(如带隙)的影响,发现了极化可以极大地增强异质结的压电效应,同时在实验上探索了二维材料异质结的制备,并利用拉曼光谱及光致发光光谱研究了MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结的光电特性,发现异质结中的拉曼特征峰相对于单个组份材料的峰位偏移,并且异质结中In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>出现荧光增强效应,这些研究为将来光电传感与存储器件的发展打下基础<sup>[22]</sup>。

### 参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696):666-669.
- [2] SONG X, GUO Z, ZHANG Q, et al. Progress of large-scale synthesis and electronic device application of two-dimensional transition metal dichalcogenides [J]. *Small*, 2017, 13(35):1700098.
- [3] LI N, WANG Q, SHEN C, et al. Large-scale flexible and transparent electronics based on monolayer molybdenum disulfide field-effect transistors [J]. *Nature Electronics*, 2020(3):711-717.
- [4] 刘兆肃,刘国濠,叶晓宜,等.二硫化钨二维材料制备及其表面增强拉曼散射性能研究[J]. *材料研究与应用*, 2021, 15(5):486-495.
- [5] 刘丽银,杨慕紫,龚力,等.激光照射对InSe结构及光电性质的作用研究[J]. *材料研究与应用*, 2021, 15(5):448-445.
- [6] 段维振,张海燕,张尚尚.二维碳化钛/多孔碳纤维的制备及性能研究[J]. *材料研究与应用*, 2022, 16(2):269-274.
- [7] XUE F, HU W J, LEE K C, et al. Room-temperature ferroelectricity in hexagonally layered  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanoflakes down to the monolayer limit [J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28:1803738.
- [8] XU C, CHEN Y, CAI X, et al. Two-dimensional antiferroelectricity in nanostripe-ordered In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [J]. *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 47601.
- [9] HE Q, TANG Z, DAI M, et al. Epitaxial growth of large area two-dimensional ferroelectric  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [J].

- Nano Lett, 2023, 23:3098-3105.
- [10] ZHANG H, Ultrathin two-dimensional nanomaterials [J]. ACS Nano, 2015(9): 9451-9469.
- [11] DING W J, ZHU J B, WANG Z, et al. Prediction of intrinsic two-dimensional ferroelectrics in In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and other III<sub>2</sub>-VI<sub>3</sub> van der Waals materials [J]. Nat Commun, 2017(8):14956.
- [12] HU H, HUANG X R. Peculiar electronic, strong in-plane and out-of-plane second harmonic generation and piezoelectric properties of atom-thick  $\alpha$ -M<sub>2</sub>X<sub>3</sub> (M=Ga, In; X=S, Se): Role of spontaneous electric dipole orientations[J]. RSC Adv, 2017(7):55034.
- [13] DU J, XIA C, XIONG W, et al. Two-dimensional transition-metal dichalcogenides-based ferromagnetic Van der Waals heterostructures [J]. Nanoscale, 2017(9):17585-17592.
- [14] LI H, ZHANG Q, YAP C C R, et al. From bulk to monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of raman scattering [J]. Adv Funct Mater, 2012, 22:1385-1390.
- [15] ZHAO Y, LUO X, LI H, et al. Interlayer breathing and shear modes in few-trilayer MoS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> [J]. Nano Lett, 2013, 13:1007-1015.
- [16] BOUKHICHA M, CALANDRA M, MEASSON M A, et al. Anharmonic phonons in few-layer MoS<sub>2</sub>: Raman spectroscopy of ultralow energy compression and shear modes[J]. Phys Rev B, 2013, 87:195316.
- [17] LIU L, DONG J, HUANG J, et al. Atomically resolving polymorphs and crystal structures of In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [J]. Chemistry of Materials, 2019, 31:10143-10149.
- [18] SPLENDIANI A, SUN L, ZHANG Y B, et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub> [J]. Nano Lett, 2010(10):1271-1275.
- [19] SAHA A K, SI M W, YE P D, et al. Alpha-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> based ferroelectric-semiconductor metal junction for non-volatile memories[J]. Appl Phys Lett, 2020, 117:183504.
- [20] LEE J, YUN S J, SEO C, et al. Switchable, tunable, and directable exciton funneling in periodically wrinkled WS<sub>2</sub>[J]. Nano Lett, 2021, 21:43-50.
- [21] 吴润锋, 陆冠桦, 郑华, 等. 蓝光钙钛矿发光二极管的性质及性能优化方法[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(5):685-702
- [22] TSYMBAL E Y, GRUVERMAN A, GARCIA V, et al. Ferroelectric and multiferroic tunnel junctions[J]. MRS Bull, 2012, 37:138-143.

## Electronic Structure and Optoelectrical Properties of MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Heterostructure

LUO Xin, CHEN Yancong, LI Weiyuan, JIANG Bin, XIE Hongren

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Magnetoelectric Physics and Devices/State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies/Centre for Physical Mechanics and Biophysics/School of Physics, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** Two-dimensional (2D) material heterojunctions can utilize the excellent physical properties of each component to achieve the on-demand design and preparation of new functional devices. In this paper, the influence of ferroelectric polarization on the electronic band structure, charge transfer and piezoelectric coefficient of the heterostructure is theoretically studied by constructing the heterostructure of 2D semiconductor material MoS<sub>2</sub> and 2D ferroelectric material In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Research has found that when the polarization is along the direction from MoS<sub>2</sub> to In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, the configuration is more stable, resulting in more charge transfer and smaller band gap. Compared to the effect of in-plane strain on the band gap of heterojunction, the reversal of polarization direction can effectively regulate the band gap of heterojunctions, achieving band alignment from type I to type II. For the stable MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterojunction, we found that the piezoelectric coefficient of  $e_{31}$  is 24 times higher than that of single-layer In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Finally, we experimentally prepared the MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterojunction through dry transfer technic, and characterized it using Raman spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. It was found that the heterojunction region retained the Raman spectra and exciton signals of its respective components, and compared to In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> few layer, the heterostructure had a fluorescence enhancement effect on the In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> exciton peak.

**Keywords:** MoS<sub>2</sub>; In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>; photoelectric heterojunction; piezoelectric constants

(学术编辑:褚欣)