

过渡金属硫族化合物柔性基底体系的模型与应用

周愈之

Model and applications of transition metal dichalcogenides based compliant substrate epitaxy system

Zhou Yu-Zhi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 218102 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181571

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181571>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[溶胶-凝胶-蒸镀法制备高性能FTO薄膜](#)

The preparation of high-performance FTO thin film by Sol-Gel-evaporation method

物理学报.2016, 65(13): 138101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.138101>

[VO₂ 薄膜表面氧缺陷的修复: F₄TCNQ 分子吸附反应](#)

Healing of oxygen defects on VO₂ surface: F₄TCNQ adsorption

物理学报.2016, 65(8): 088101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.088101>

[GaN 基发光二极管衬底材料的研究进展](#)

Research progress of substrate materials used for GaN-Based light emitting diodes

物理学报.2014, 63(6): 068103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.068103>

[醇热反应低温合成锰钴镍热敏薄膜](#)

Low temperature synthesis of manganese cobalt nickel oxide thin film by alcohol-thermal reaction

物理学报.2013, 62(19): 198104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.198104>

[C 掺杂 TiO 薄膜的制备及其第一性原理研究](#)

Deposition and first-principles calculation of carbon-doped titanium monoxide films

物理学报.2013, 62(19): 198103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.198103>

青年科学评述

过渡金属硫族化合物柔性基底体系的模型与应用*

周愈之^{1)2)3)†}

1) (北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100094)

2) (北京应用物理与计算数学研究所邓稼先创新研究中心, 北京 100088)

3) (中物院高性能数值模拟软件中心, 北京 100088)

(2018年8月22日收到; 2018年9月25日收到修改稿)

柔性基底体系是晶体外延生长领域于20世纪90年代提出的概念. 其核心思想是利用超薄的基底, 使其在外延生长时能同时与外延晶膜发生应变, 以抵消二者之间的晶格失配, 从而减少外延晶膜中的位错, 提高晶膜的质量. 但是人工制备性能优良的超薄基底往往需要较为复杂的工艺. 另一方面, 过渡金属硫族化合物由于其层状结构特性和层间较弱的范德瓦耳斯相互作用, 是天然的柔性基底. 本文介绍近几年来新发展的过渡金属硫族化合物柔性基底体系的模型及应用. 以Au-MoS₂作为柔性基底外延生长的原型, 结合密度泛函理论、线性弹性理论以及位错理论构建模型, 并根据计算结果解释了早先利用透射电子显微镜观测到的Au薄膜在MoS₂上外延生长的相关实验现象. 此外, 本文还介绍了受到该理论模型启发的相关实验工作, 特别是利用Au薄膜分离大面积、单层、高质量MoS₂的技术. 最后, 讨论了在该领域内值得关注和进一步探索的理论问题.

关键词: 柔性基底, 过渡金属硫族化合物, 第一性原理计算, 线性弹性理论

PACS: 81.15.-z, 68.35.Gy

DOI: 10.7498/aps.67.20181571

1 引言

过渡金属硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDCs), 特别是二硫化钼 (MoS₂), 由于其类似石墨烯的层状结构、优良的半导体电学性质以及在光电子器件和二维功能材料中巨大的应用潜力, 近年来引起了相关领域极大的研究兴趣^[1-6]. 在制备相关器件时, 需要将其他材料在TMDCs上生长, 或者将TMDCs生长在其他材料之上. 因此, Au薄膜在MoS₂上的生长值得作为典型体系进行深入研究. 事实上, 晶体生长领域的学者们早在二十世纪六七十年代就通过几乎是最早的原位与非原位透射电子显微镜 (*in situ* & *ex situ* TEM) 对Au在MoS₂上的生长进行了详细的研究^[7-11]. 实验上观察到的一个显著现象是在MoS₂基底上的岛状Au薄膜几乎完全是{111}朝

向生长, 并且晶膜的(110)方向几乎平行于基底的(11 $\bar{2}$ 0)方向(虽然有约 $\pm 0.25^\circ$ 的微小偏离). MoS₂基底上的Ag薄膜也有类似的现象. 另外, 还通过TEM证实了Au薄膜中失配位错的存在^[11].

虽然Jesser和Kuhlmann-Wilsdorf^[8,12]利用当时已有的理论手段模拟了Au薄膜的生长和演化,



周愈之, 北京应用物理与计算数学研究所助理研究员. 2016年加州大学伯克利分校材料工程系博士. 主要的研究方向为计算材料学、低维功能性材料的性质研究, 以及发展相关第一性原理计算的方法. 主要研究成果发表在*Advanced Materials*, *Advanced Functional Materials*, *Physical Review B*, *Physical Review E*, *Physical Review Materials*等期刊上.

周愈之, 北京应用物理与计算数学研究所助理研究员. 2016年加州大学伯克利分校材料工程系博士. 主要的研究方向为计算材料学、低维功能性材料的性质研究, 以及发展相关第一性原理计算的方法. 主要研究成果发表在*Advanced Materials*, *Advanced Functional Materials*, *Physical Review B*, *Physical Review E*, *Physical Review Materials*等期刊上.

* 国家自然科学基金 (批准号: 91730302) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhou_yuzhi@iapcm.ac.cn

但其根本是基于对界面性质的唯象认识。同时, MoS₂ 被认为是块体基底, 没有考虑层间的范德瓦耳斯 (van der Waals, vdW) 相互作用。在传统外延生长模型下考察该体系时, 认为基底无穷厚不会产生形变, 只有薄膜产生形变。此时考虑体系总的弹性能, 会发现 Au 的 {111} 朝向并不是能量最低的构型。{001} 朝向与旋转的 {111} 朝向 (rotated {111}, 简记为 R{111}) 的能量都较 {111} 朝向更低。这三种朝向的构型以及它们弹性能随着薄膜厚度的变化如图 1 所示。最近, 根据 MoS₂ 的 vdW 材料层状结构特性, 我们提出了 TMDCs 柔性基底外延生长体系的理论模型^[13]。以 Au-MoS₂ 为原型, 结合密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算、线性弹性理论和位错理论, 并加入表面、界面能的影响, 我们证明了在柔性基底的模型下, Au 薄膜的 {111} 朝向为能量最低的构型, 如图 1 (e) 所示。另外, 我们还根据模型给出的位错密度估算了 Au 薄膜的晶向与 MoS₂ 相应晶向的偏离值, 这一数值与实验上的观测值符合得很好^[7]。

该理论模型的提出马上引起了多位实验学

家的关注与兴趣。加州伯克利大学 Javey 团队的 Kiriya 等^[14], 华东师范大学的白伟、唐晓东团队^[15], 乌克兰国家科学院的 Borodinova 等^[16] 都利用该模型解释了他们各自在 MoS₂ 基底或其他类似基底上外延生长时所观察到的晶向关系、薄膜形貌、生长机理等。此外, 鉴于计算结果显示 Au 与 MoS₂ 界面处 Au—S 键强度较高, 可以利用外延 Au 薄膜来操控、分离单层 MoS₂。受该思想的启发, 我们与加州伯克利大学 Javey 团队的 Desai 等合作, 利用 Au 膜成功分离了大面积同时具有几乎完美光电学性质 (optoelectronically-perfect) 的单层 MoS₂^[17]。这项成果可以为发展大规模基于 TMDCs 的光电学器件提供重要的技术基础。

本文第 2 节介绍早期的柔性基底外延生长; 第 3 节以 Au-MoS₂ 为原型体系, 重点介绍基于 TMDCs 柔性基底的理论模型; 第 4 节介绍与该理论相关的一些实验工作, 特别是利用外延生长的 Au 薄膜分离大面积、高质量的单层 MoS₂ 的技术手段; 第 5 节讨论未来值得关注和进一步探索的理论问题。

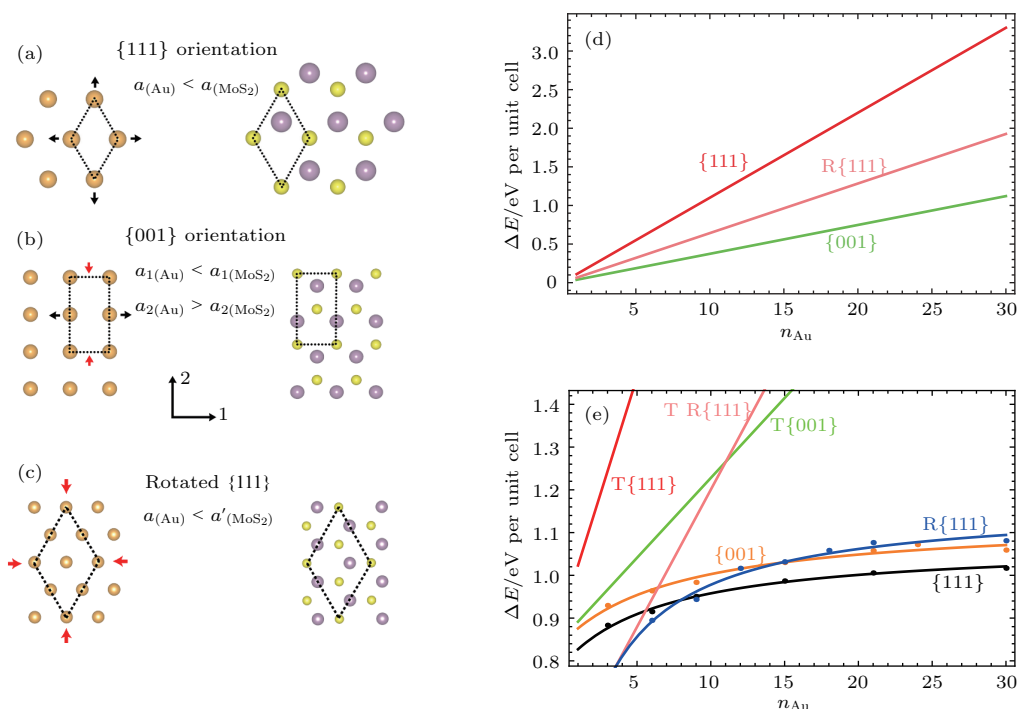


图 1 (a) {111} 朝向、(b) {001} 朝向以及 (c) 旋转的 {111} 朝向 (R{111}) 的界面构型示意图; (d) 在传统外延生长模型下, 三种构型的弹性能随着厚度的变化; (e) 在考虑了表面能与界面能的贡献后, 传统外延生长模型 (有 T 前缀) 依然预测 {001} 为能量最低的构型; 而在柔性基底外延生长模型下 (无 T 前缀), {111} 朝向的能量是最低的^[13]

Fig. 1. Atomic configuration of (a) {111} orientation, (b) {001} orientation and (c) rotated {111} orientation interfaces; (d) under the traditional epitaxy model, the elastic energy in three orientations, assuming a rigid MoS₂ substrate; (e) with the account for the surface and interface energies, traditional epitaxy still predicts the {001} orientation to be the lowest energy configuration (for the most range of thickness); while in the compliant substrate epitaxy (curves without “T” prefix), {111} orientation has the lowest energy^[13].

2 早期的柔性基底外延生长

柔性基底外延生长的模型最早于20世纪90年代由Lo提出^[18], 但最原始的思想, 模型计算和实验展示可以追溯到20世纪80年代Woltersdorf和Pippel^[19,20]关于金属生长的工作. 早期的柔性基底模型与本文介绍的基于TMDCs柔性基底模型的核心特性大体相同, 即超薄的基底在外延生长时能同时与外延晶体发生应变以抵消晶格失配. 但早期的柔性基底都依赖于人工手段的制备, 而复杂的工艺限制了这些模型的大规模推广和应用. 本节对早期典型的柔性基底外延生长的模型做简要介绍.

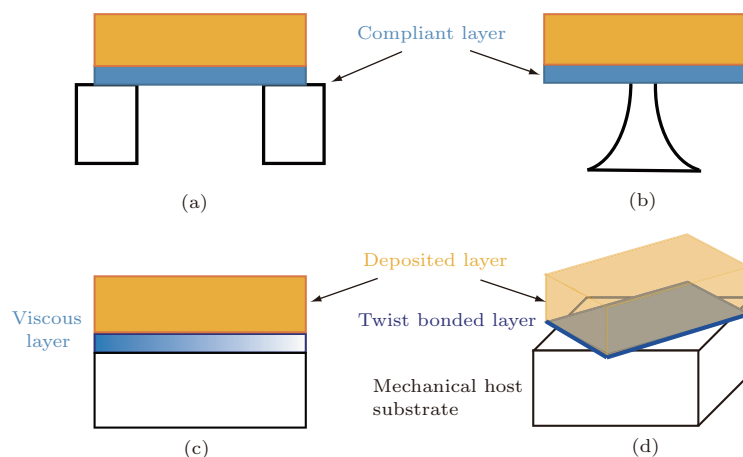


图2 早期柔性基底外延生长的几种典型模式 (a) 空洞式悬空柔性基底; (b) 基座式悬空柔性基底; (c) 黏性层柔性基底; (d) 扭曲层柔性基底

Fig. 2. Models of early compliant substrate epitaxy: (a) Hole-freestanding compliant substrate; (b) pedestal-freestanding compliant substrate; (c) viscous layer compliant substrate; (d) twist-bonded layer compliant substrate.

2) 黏性层柔性基底 (viscous layer compliant substrate). 其基本思想是利用非晶态的 SiO_2 、玻璃(含30%—50% B_2O_3) 或者在生长温度下呈液体的金属In, 形成具有黏性特性, 几乎无摩擦的柔性基底, 如图2(c)所示. 典型性的工作可参考Powell等^[24]、Hansen等^[25], 以及Carter-Coman等^[26]的文章. 这类方法的困难在于制备足够薄的黏性层膜, 其效率也较下面介绍的扭曲层柔性基底偏低.

3) 扭曲层柔性基底 (twist-bonded layer compliant substrate) 最早由Ejeckam等^[27]提出, 其基本思想是利用与固定基底 (mechanical host substrate) 相同的材料作为柔性基底, 但该柔性基底层与固有基底间存在较大的扭曲角度 (large twist angle), 如图2(d)所示. Ejeckam等^[27]进而实现了

1) 悬空柔性基底 (freestanding compliant substrate). 其基本思想是利用刻蚀的手段制备薄膜式的悬空柔性基底. 这方面最早的研究是Chua等^[21]利用支点上的GaAs悬空薄膜生长高质量的 $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{As}$ 膜, 如图2(a)所示. 但这项技术的缺点在于柔性基底会由于外延薄膜中的应力而产生弯曲和破裂. 另一种悬空柔性基底是通过圆平台基座所实现. Jones等^[22]利用光刻蚀技术制备了 $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$ 的基座式悬空柔性基底, 并在其上生长了 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 的外延薄膜以及 $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 的量子阱, 其结构示意图如图2(b)所示. 但基座式的柔性基底结构非常脆弱, 同时基座表面也很难保持水平^[23].

3 nm厚的、具有不同扭曲角度的GaAs柔性基底. 许多研究表明, 当扭曲的角度大于 15° — 20° 时才能形成有效的柔性基底. 该类柔性基底具体的制备工艺在Bourret^[23]和Ayers^[28]的综述中都有较详细的介绍. 原则上, 该类柔性基底技术的适用性较前两种更广.

综上所述, 早期柔性基底外延生长模型依赖于人工手段(腐蚀、光刻等)制备出柔性基底. 制备性能优良的柔性基底往往对工艺的精度有非常高的要求, 同时制备过程也较为繁琐, 从而限制了这些模型进一步发展和应用. 下面所要重点介绍的基于TMDCs的柔性基底体系, 利用vdW材料天然的层状特性实现柔性基底, 从而巧妙地回避了传统柔性基底在制备工艺上的种种问题.

3 Au-MoS₂的柔性基底外延生长体系

我们在仔细考察了Au在MoS₂上的生长后发现^[13], MoS₂等TMDCs由于其层状的结构, 以及层间较弱的vdW相互作用, 当外延晶膜与基底能形成较强的化学键时, 最顶层的基底天然成为柔性基底. 而MoS₂的柔性基底特性在解释Au在MoS₂上外延生长的相关实验现象时非常关键.

3.1 理论模型

该柔性基底模型^[13]的基础是通过线性弹性理论和位错理论描述体系的能量变化, 并借助DFT计算给出关键的材料参数, 如弹性常数、表面和界面能等. Au-MoS₂柔性基底外延生长体系的示意图如图3所示. 相对于材料各自的块体状态而言, 体系的能量变化可以表示为

$$\Delta E = E_{\text{Au,sur}} + E_{\text{film}} + E_{\text{sub}} + E_{\text{Au/S,int}} + E_{\text{slip}} + E_{\text{dis}}, \quad (1)$$

其中 $E_{\text{Au,sur}}$ 是Au膜表面的应变弹性能, E_{film} 是Au膜块体部分的弹性能, E_{sub} 是基底的弹性能, $E_{\text{Au/S,int}}$ 是Au-MoS₂界面的应变弹性能, E_{slip} 是最顶层MoS₂与其余MoS₂基底间的滑移能, E_{dis} 是晶膜中产生位错的弹性能. 下面对各部分能量进行介绍.

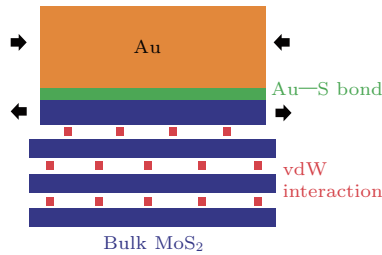


图3 Au-MoS₂柔性基底外延生长体系示意图

Fig. 3. Illustration of the compliant substrate epitaxy system of Au-MoS₂.

1) 弹性能项. 在(1)式中, 右边前四项的表达式可以根据线性弹性理论给出:

$$E_{\text{film}} = \frac{1}{2} C_{f,ijkl} \varepsilon_{f,ij} \varepsilon_{f,kl} V_f, \quad (2)$$

$$E_{\text{sub}} = \frac{1}{2} C_{\text{sub},ijkl} \varepsilon_{\text{sub},ij} \varepsilon_{\text{sub},kl} A_{\text{sub}}, \quad (3)$$

$$E_{\text{Au,sur}} = \gamma_s + f_{s,ij} \varepsilon_{s,ij} + \frac{1}{2} C_{s,ijkl} \varepsilon_{s,ij} \varepsilon_{s,kl} A_s, \quad (4)$$

$$E_{\text{Au/S,int}} = \gamma_I + f_{I,ij} \varepsilon_{I,ij} + \frac{1}{2} C_{I,ijkl} \varepsilon_{I,ij} \varepsilon_{I,kl} A_I, \quad (5)$$

其中 $C_{f,ijkl}$, $C_{\text{sub},ijkl}$ 为晶膜和最顶层基底的弹性常数(应变张量以同样的方式定义); γ_s 和 γ_I 分别为表面能与界面能; 由于表面与界面都依赖于块体晶格而存在, 故没有稳定性的限制, 从而其弹性能表达式含有一阶项 f_{ij} ; V_f 为晶膜在块体材料中的平衡体积; A_{sub} , A_s 和 A_I 分别为基底、表面和界面的平衡体积, 特别地, 表面与界面的平衡面积 A_s 和 A_I 取为Au晶膜的相应平衡面积 A_f , 而 A_{sub} 为单层MoS₂单胞的平衡面积.

在上述参数中, 除了表面弹性能与界面弹性能的零阶项(γ_s , γ_I)、一阶项($f_{I,ij}$, $f_{s,ij}$)与二阶项($C_{s,ijkl}$, $C_{I,ijkl}$), 其他参数都由DFT计算直接获得. 而上述未知的表面与界面参数则是根据上面获得的表达式, 拟合DFT计算所得的不同层数Au膜加单层MoS₂体系的能量得到. 具体的计算和拟合细节请参考关于Au-MoS₂柔性基底理论模型的文章^[13].

2) 基底间的滑移能. 对于最顶层MoS₂与其余MoS₂基底间的滑移能, 通过考察双层MoS₂体系的层间相互作用进行估算. Au-MoS₂体系中, 顶层MoS₂的平均应变约在-5%. 因此, 取第一个双层MoS₂体系为无应变体系作为基准. 每层MoS₂含 20×20 个原胞, 两层MoS₂的堆叠方式与块体中的一致. 第二个双层体系中, 其中一层MoS₂被施加了-5%的双轴应变, 而另一层保持不变. 两个体系的层间相互作用能量差为柔性基底体系滑移能的估计值. 层间的相互作用由Grimme^[29]所提出的含vdW修正的DFT D2表达式计算得到:

$$E_{\text{corr}} = - \sum_i^{\text{Nat1}} \sum_j^{\text{Nat2}} \frac{C_{6ij}}{r_{ij}^6} f_{\text{dmp}}(r_{ij}). \quad (6)$$

这里, 角标 i, j 分别遍历第一层与第二层中的所有原子; r_{ij} 为两原子间的距离. C_{6ij} 是描述两原子间的vdW相互作用强度的参数, 与两个原子的原子种类有关,

$$C_{6ij} = \sqrt{C_{6i} C_{6j}}, \quad (7)$$

其中 C_{6i} 和 C_{6j} 仅与元素种类有关, 与其所在的化学环境几乎无关; $f_{\text{dmp}}(r_{ij})$ 为阻尼函数, 作用是减少奇异性以帮助求和的收敛. 此外, Grimme还在文献^[29]中提供了元素周期表中前五元素的 C_{6i} 数值.

根据我们的计算, -5%应变所产生的滑移能为每单胞5 meV, 故这里考虑的所有Au-MoS₂体系中的滑移能的量级都应在1 meV. 相较于弹性能和

位错能的贡献, 在目前的模型中该部分的能量贡献可以暂时忽略.

3) 失配位错能. 当失配位错出现时, 晶格常数不同所导致的应变可以得到部分抵消, 但代价是产生了位错的形成能. 我们在讨论 Au-MoS₂ 体系中 Au 膜的位错时做了这些假设^[13]: ①位错为全位错 (pure dislocation); ②一组相同的位错平行排列, 并具有统一的间距. 根据位错理论, 一组间距为 p 的位错的形成能为

$$E_{\text{dis},i} = \frac{K_i b_i^2}{4\pi p} \log\left(\frac{4h}{b}\right) A_f. \quad (8)$$

(8) 式中, h 为膜的厚度, A_f 为膜的面积, \mathbf{b} 为伯格斯矢量 (Burgers vector), K_i 是晶格各向异性性能的参数, 而 b_i 为 \mathbf{b} 在相应方向上的投影组分 (各向异性性能的定义和计算请参考 Hirth 等^[30] 的著作). 关于 Au 晶膜 {111}, R{111} 和 {001} 朝向中的位错构型如图 4 所示. 构型和应变的相互关系的具体分析请参考我们 Au-MoS₂ 柔性基底的文章^[13].

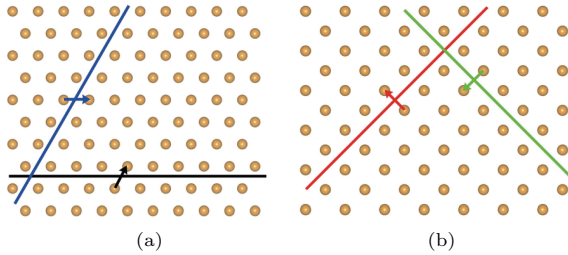


图 4 (a) Au 晶膜 {111} 朝向和 R{111} 朝向中的位错构型 (俯视图), 其中实线代表位错的线方向, 箭头代表 {111} 朝向中的伯格斯矢量, R{111} 中的伯格斯矢量大小相等, 方向相反; (b) {001} 朝向中的位错构型^[13]

Fig. 4. (a) Dislocation geometry in the {111} and R{111} orientation films; solid lines represent the line direction of the dislocation; arrows indicate the Burgers vectors; (b) dislocation geometry in the {001} orientation film^[13].

3.2 数值模拟

Au-MoS₂ 理论模型的计算结果分为两部分.

1) 不含位错能的参数拟合. 首先需要在不含位错的 ΔE 表达式中, 通过对 DFT 计算结果的拟合, 给出表面和界面的相关弹性参量. (1) 式中, 给定 Au 膜的厚度, 平衡状态时 ΔE 的表达式由以应变为变量求极小值得到. 在求极小时应注意到在 Au 与 MoS₂ 的界面处对二者的应变有晶格匹配的约束条件. 同时, 晶格对称性和界面构型对应变矩阵形式也有简化. 以 {111} 朝向为例, Au 晶膜与 MoS₂ 都不含剪切应变. 此外, 由于晶格对称性的

要求, 其正交应变在 x, y 方向上的分量是相等的 ($\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$). 因此, 界面处晶格匹配的约束条件为

$$a_{\text{Au}}(1 + \varepsilon_{\text{Au},11}) = a_{\text{MoS}_2}(1 + \varepsilon_{\text{MoS}_2,11}), \quad (9)$$

式中, a_{Au} 和 a_{MoS_2} 代表晶格常数. 在将约束代入 ΔE 的表达式之后, 将该表达式相对于应变张量中所有的独立变量求极小. 最后再根据极小值的表达式拟合 DFT 计算所得到的 ΔE 以及应变随厚度所变化的数据. ΔE 拟合结果如图 5 中圆点和实线所示. 而根据拟合所得到的表面和界面的弹性参数则可应用于后面包含位错能项的 ΔE 的计算.

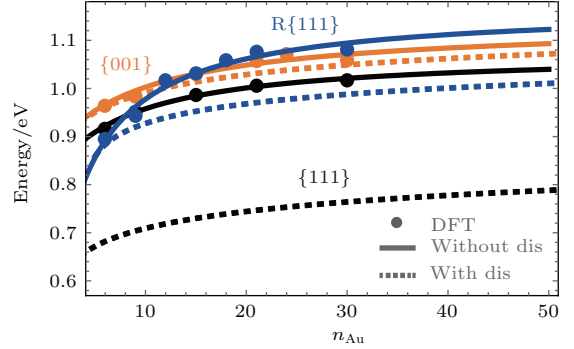


图 5 不同朝向下 ΔE 随 Au 膜层数变化的曲线, 其中实线为不含位错能项对 DFT 计算数据 (圆点) 的拟合结果, 虚线为含位错能项的最终结果^[13]

Fig. 5. ΔE versus Au thickness for three orientations. Solid lines are the fitting results of ΔE without the dislocation energy term to the DFT results (circle). Dashed lines are the final results of ΔE (with the dislocation term)^[13].

2) 含位错能的总结果. 在获得表面和界面的弹性参数后, 可以将位错能的贡献加入 ΔE . 此时, 由于位错的出现, 界面处的晶格匹配的约束条件多了位错对应变的释放. 以 {111} 朝向为例, 此时界面处的约束条件为

$$\frac{\sqrt{3}|\mathbf{b}|}{2p} = \frac{a_{\text{MoS}_2}(1 + \eta_{\text{Mo},11}) - a_{\text{Au}}}{a_{\text{Au}}} - \eta_{\text{Au},11}, \quad (10)$$

其中等号左边的部分来自于位错的贡献; \mathbf{b} 和 p 分别为位错的伯格斯矢量和间距. 同时注意到 {111} 朝向的对称性, 图 4 中的两组位错具有相同的间距 p . 为区别于不含位错时的约束条件, 这里 η 代表应变. 同样将该约束条件代入含位错能的 ΔE 表达式, 再对应变张量的独立分量和位错密度 $1/p$ 求极小值, 可以获得平衡状态时 ΔE 的数值. 含位错能时 ΔE 随厚度的变化如图 5 中虚线所示.

3.3 相关讨论

与传统外延生长理论所不同的是, 根据 Au-MoS₂ 柔性基底的模型, {111} 朝向成为了能量最

低的外延生长构型,如图1(e)和图5所示.这一结果与实验上观测到的Au薄膜几乎都是{111}朝向的现象^[7]相符合.除了MoS₂柔性基底的特性,还有一个重要因素使得{111}朝向能量更低:即Au-MoS₂的界面性质.界面对于稳定性的影响在{111}朝向和R{111}朝向两种构型的比较中尤为明显.考虑到这两种构型唯一的区别就是界面处的结构不同,如图1所示:在{111}构型中,界面处每一个S原子上方都有一个Au原子,因而Au—S成键较强;而在R{111}朝向中,界面处仅有约1/4的Au原子在S原子上方直接成键,因而Au—S成键较弱.拟合所得的界面能数值同样体现了这一点:{111}构型的界面能较R{111}的低0.03 eV/Å,同时Au—S键的强度约为0.3 eV^[13].这一认识也与人们早先在硫醇类和二硫化物中发现的Au—S键强度相符合^[31].因此,Au-MoS₂在外延体系中,界面处的Au—S键强度也是{111}朝向构型较其他朝向更稳定的重要因素之一.更重要的是,可以通过Au—S键操控单层MoS₂,因为Au—S的强度要强于层间的vdW相互作用.将在下一节介绍实验上受到Au-MoS₂体系计算结果启发而实现的大面积单层MoS₂的分离^[17].

除此之外,该柔性基底模型也可以成功预测实验上观测到的Au薄膜与MoS₂晶向间的微小偏移(由TEM所得到的Moiré条纹测得)^[17].经过仔细分析,我们认为晶向间的微小偏移是由于Au{111}朝向的薄膜中两组位错的间距或个数不严格一致所导致的^[13].理想情况下,图4(a)中两组位错的间距应当严格相等.然而,当二者的间距产生微小的偏离 Δp 时,会在畸变张量(distortion tensor)中产生反对称的旋转分量,从而导致的旋转角度为 $|\mathbf{b}|\Delta p/(4p^2)$.根据实验文献,TEM照片里的Au膜的大小约为20 nm.同时模型中计算得到的5 nm厚的Au薄膜中位错的间距约为4 nm.当两组位错的个数产生微小的差别(± 1)时,可计算得晶膜的旋转量为 $\pm 0.26^\circ$.这与实验上观测到的旋转量 $\pm 0.25^\circ$ 符合得非常好^[7].

4 Au-MoS₂柔性基底的应用:分离大面积单层MoS₂

Au-MoS₂柔性基底理论模型的提出引起了多位实验学家的关注与兴趣.加州伯克利大学Javey

团队的Kiriya等^[14]根据我们的模型^[13],推测出当Au纳米线在MoS₂基底上互成60°生长时,Au与MoS₂间的晶向关系很有可能是之前所讨论的{111}朝向的构型.华东师范大学的白伟、唐晓东团队^[15]利用柔性基底模型中表面、界面能的概念解释了SrTiO₃基底上MnTe薄膜{111}朝向存在的合理性.乌克兰国家科学院的Borodinova等^[16]认为正是由于柔性基底的特性使得不同Au纳米结构能在MoS₂基底上生长,并通过实验展示了在不同生长条件下在MoS₂基底上得到的Au纳米颗粒、纳米线、纳米三角形及六边形薄膜等结构.

目前该模型最重要的应用是分离大面积单层MoS₂.如前面所提到的,由于界面处Au—S键的强度较高,同时MoS₂层间的vdW相互作用较弱,因而可以通过Au—S键操控最顶层的MoS₂.受这一想法启发,我们的实验合作者加州伯克利大学Javey团队的Desai等^[17]通过利用MoS₂表面生长的Au膜,成功分离了大面积同时具有几乎完美光电学性质(optoelectronically-perfect)的单层MoS₂^[17].

在此,我们对这项技术做简要介绍:第一步是在块体MoS₂上沉积生长Au薄膜.由于Au—S的成键强度要高于MoS₂层间的vdW相互作用,同时顶层MoS₂中产生的应变减弱了其与下层MoS₂的相互作用,因此可以选择性地剥离最顶层的MoS₂.具体分离时使用的是热剥离胶带,将最顶层MoS₂转移到目标基底上(Si/SiO₂).在转移之后,再利用化学刻蚀的手段(KI/I₂)清除单层MoS₂上的Au膜.最后使用丙酮和异丙醇(acetone and isopropyl alcohol)清洁单层MoS₂上的残留物.通过这种方法获得的单层MoS₂,成功率较传统胶带分离的方法更高,同时分离出的单层MoS₂的面积也至少要高一个量级^[17],如图6(c)所示.进一步的光学和电学的表征实验证明这种分离方法得到的单层MoS₂具有很好的均匀性以及优秀的光电学性质.分离所得的大面积、单层而高质量的MoS₂薄膜,为大规模TMDCs器件的发展提供了有力的保证.这项工作引起了该领域科研人员的广泛关注,并立即为之后的许多综述所提及^[32–34].关于具体分离、表征和测量的实验细节,感兴趣的读者可以参考文献^[17].

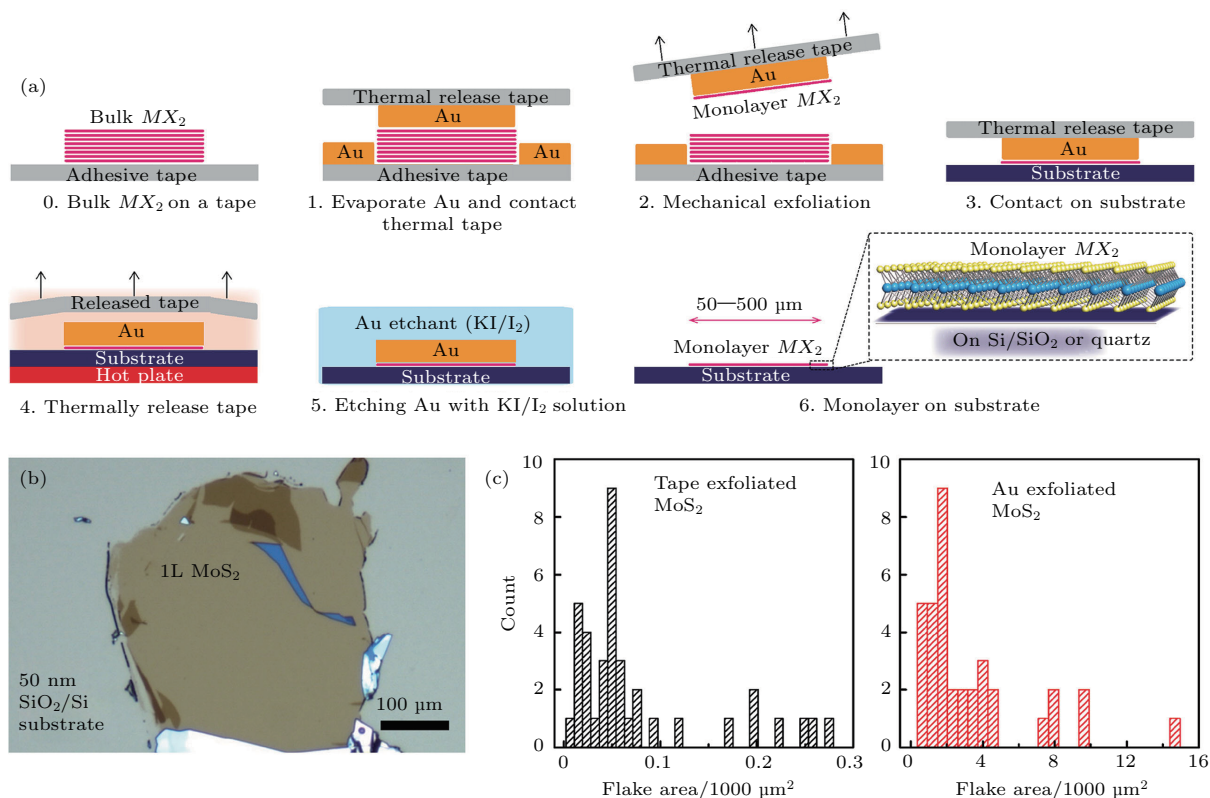


图6 (a) 利用 Au 晶膜外延生长而实现的分离大面积单层 MoS₂ 的实验步骤示意图; (b) 分离所得的单层 MoS₂ 的实际照片; (c) 胶带分离 (tape exfoliated) 与 Au 膜分离所得到的 MoS₂ 面积的柱状图^[17]

Fig. 6. (a) Schematic illustration of the Au exfoliation process; (b) optical microscope image of a large monolayer MoS₂ flake; (c) histogram of flake areas for tape-exfoliated versus Au-exfoliated MoS₂^[17].

5 总结与展望

本文主要讨论了基于 TMDCs 的柔性基底体系的最新理论进展以及应用。我们通过结合 DFT、线性弹性理论以及位错理论, 以 Au-MoS₂ 作为此类柔性基底外延生长的原型进行了全面介绍。并通过计算结果解释了早先实验上观测到的但传统外延生长模型无法解释的实验现象。着重介绍了受该理论模型启发, 利用 MoS₂ 表面生长的 Au 膜实现分离大面积、高光电学质量的单层 MoS₂ 的技术手段。这项技术对于发展大规模 TMDCs 光电器件有重要的意义。

虽然 TMDCs 的柔性基底体系在理论和实践上都取得了许多进展, 但仍有不少值得进一步探索的重要问题。

1) 其他 TMDCs 的柔性基底外延生长体系。对 Au-MoS₂ 工作一个自然的延伸就是寻找其他类似的 TMDCs 的柔性基底体系。由于柔性基底外延体系对晶格常数匹配的要求远低于传统外延生长 (Au 与 MoS₂ 的晶格失配达到了 6%—8%), 因而在常见

的金属与 TMDCs 的组合中, 可以找到许多潜在的柔性基底体系。当然, 其他二维材料如石墨烯和氮化硼也可以作为柔性基底。这些新的柔性基底体系是否有特殊的性质? 是否能将这特性应用到功能性材料、能源、新型电子器件等领域? 这些问题值得进一步探索。同时, 根据所需性质设计、寻找柔性基底体系的课题很适合利用高通量计算的手段去研究。

2) 分离单层 MoS₂ 技术的模拟与优化。优化的核心问题在于寻找最优的 Au 膜厚度以及膜的形貌图样, 使得 Au 膜协助分离单层 MoS₂ 时, 最顶层 MoS₂ 与第二层间的 vdW 相互作用最弱。DFT 计算虽然准确性较高, 但构建一层有 ~5% 应变、一层无应变的双层 MoS₂ 体系需要超大超胞 (至少千原子量级)。同时由于分离过程涉及 vdW 的相互作用, 电子自洽计算以及结构弛豫需要很高的精度。这远远超出了现有计算集群的计算能力。折衷的方法或许是使用分子动力学去研究层间 vdW 相互作用以及层间分离的动力学模式。目前我们认为最合适的分子动力学经验势为 Liang 等^[35,36] 与 Stewart 和 Spearot^[37] 发展的, 能够同时描述 MoS₂ 层间与

层内成键的Mo-S经验势。最近,伯克利材料系的Chrzan团队在该方向上已有最新的进展^[38]。但此经验势描述层间分离过程的准确性,以及是否有必要发展新的经验势以研究此类问题的必要性,有待进一步的探索和论证。

3) 无公度体系的电子结构计算方法。在Au-MoS₂柔性基底体系中,顶层MoS₂由于其应变数值的任意性,非常可能与第二层MoS₂形成无公度体系(incommensurate system),即虽然每层内都具有周期性,但体系整体无周期性。无公度体系也常见于TMDCs的异质结结构。从理论上认识、研究无公度体系对于二维材料的基础研究和应用有着重要的意义。目前常用的方法是用大超胞的有公度体系去近似无公度体系,进而可以利用传统的Bloch定理进行电子结构计算^[39-41]。但是这种近似方法的合理性和准确性仍存在疑问。因此,我们认为很有必要针对无公度体系发展一套高效率与高精度的计算方法。关键问题在于利用更严格的数学语言和工具去描述无公度体系,并在该框架下发展求解Kohn-Sham方程的系统理论。我们在这方面已有初步的探索。

由衷地感谢中国科学院数学与系统科学研究院刘歆教授以及北京师范大学数学系陈华杰教授的讨论。

参考文献

- [1] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [2] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [3] Xu M, Liang T, Shi M, Chen H 2013 *Chem. Rev.* **113** 3766
- [4] Fang H, Chuang S, Chang T C, Takei K, Takahashi T, Javey A 2012 *Nano Lett.* **12** 3788
- [5] Butler S Z, Hollen S M, Cao L, Cui Y, Gupta J A, Gutiérrez H R, Heinz T F, Hong S S, Huang J, Ismach A F, Johnston-Halperin E, Kuno M, Plashnitsa V V, Robinson R D, Ruoff R S, Salahuddin S, Shan J, Shi L, Spencer M G, Terrones M, Windl W, Goldberger J E 2013 *ACS Nano* **7** 2898
- [6] Wei Z, Wang Q Q, Guo Y T, Li J W, Shi D X, Zhang G Y 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 128103 (in Chinese) [魏争, 王琴琴, 郭玉拓, 李佳蔚, 时东霞, 张广宇 2018 物理学报 **67** 128103]
- [7] Jacobs M H, Stowell M J 1965 *Philos. Mag.* **11** 591
- [8] Jesser W A, Kuhlmann-Wilsdorf D 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 5128
- [9] Honjo G, Yagi K 1969 *J. Vac. Sci. Technol.* **6** 576
- [10] Pashley D W, Stowell M J, Jacobs M H, Law T J 1964 *Philos. Mag.* **10** 127
- [11] Jacobs M H, Pashley D W, Stowell M J 1966 *Philos. Mag.* **13** 129
- [12] Jesser W A, Kuhlmann-Wilsdorf D 1967 *Phys. Stat. Sol.* **19** 95
- [13] Zhou Y, Kiriya D, Haller E E, Ager J W, Javey A, Chrzan D C 2016 *Phys. Rev. B* **93** 054106
- [14] Kiriya D, Zhou Y, Nelson C, Hettick M, Madhvapathy S R, Chen K, Zhao P, Tosun M, Minor A M, Chrzan D C, Javey A 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 6257
- [15] Zhu X, Song K, Tang K, Bai W, Bai J, Zhu L, Yang J, Zhang Y, Qi R, Huang R, Tang X, Chu J 2017 *J. Alloys Compd.* **729** 95
- [16] Borodinova T I, Styopkin V I, Vasko A A, Kutsenko V, Marchenko O A 2018 *J. Nano-Electron. Phys.* **10** 03017
- [17] Desai S, Madhvapathy S, Amani M, Kiriya D, Hettick M, Tosun M, Zhou Y, Dubey M, Ager J, Chrzan D, Javey A 2016 *Adv. Mater.* **28** 4053
- [18] Lo Y H 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 2311
- [19] Woltersdorf J, Pippel E 1983 *Phys. Status Solidi A* **78** 475
- [20] Pippel E, Woltersdorf J 1983 *Phys. Status Solidi A* **79** 189
- [21] Chua C L, Hsu W Y, Lin C H, Christenson G, Lo Y H 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 3640
- [22] Jones A M, Jewell J L, Mabon J C, Reuter E E, Bishop S G, Roh S D, Coleman J J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1000
- [23] Bourret A 2000 *Appl. Surf. Sci.* **164** 3
- [24] Powell A R, Iyer S S, LeGoues F K 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1856
- [25] Hansen D, Moran P, Dunn K, Babcock S, Matyi R, Kuech T 1998 *J. Cryst. Growth* **195** 144
- [26] Carter-Coman C, Bicknell-Tassius R, Brown A S, Jokerst N M 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1754
- [27] Ejeckam F E, Seaford M L, Lo Y H, Hou H Q, Hammons B E 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 776
- [28] Ayers J 2008 *J. Electron. Mater.* **37** 1511
- [29] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [30] Hirth J P, Lothe J 1991 *Theory of Dislocations* (Florida, USA: Krieger Publishing Company)
- [31] Grönbeck H, Curioni A, Andreoni W 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 3839
- [32] Tan C, Cao X, Wu X J, He Q, Yang J, Zhang X, Chen J, Zhao W, Han S, Nam G H, Sindoro M, Zhang H 2017 *Chem. Rev.* **117** 6225
- [33] Lin Z, McCreary A, Briggs N, Subramanian S, Zhang K, Sun Y, Li X, Borys N J, Yuan H, Fullerton-Shirey S K, Chernikov A, Zhao H, McDonnell S, Lindenberg A M, Xiao K, LeRoy B J, Drndić M, Hwang J C M, Park J, Chhowalla M, Schaak R E, Javey A, Hersam M C, Robinson J, Terrones M 2016 *2D Mater.* **3** 042001
- [34] McDonnell S J, Wallace R M 2016 *Thin Solid Films* **616** 482
- [35] Liang T, Phillpot S R, Sinnott S B 2009 *Phys. Rev. B* **79** 245110
- [36] Liang T, Phillpot S R, Sinnott S B 2012 *Phys. Rev. B* **85** 199903
- [37] Stewart J A, Spearot D E 2013 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **21** 045003

- [38] Sun H, Sirott E W, Mastandrea J, Gramling H M, Zhou Y, Poschmann M, Taylor H K, Ager J W, Chrzan D C 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 094004
- [39] Komsa H P, Krashennnikov A V 2013 *Phys. Rev. B* **88** 085318
- [40] Ebnonnasir A, Narayanan B, Kodambaka S, Ciobanu C V 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 031603
- [41] Koda D S, Bechstedt F, Marques M, Teles L K 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 10895

Young Scientists' Forum

Model and applications of transition metal dichalcogenides based compliant substrate epitaxy system*

Zhou Yu-Zhi^{1)2)3)†}

1) (Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100094, China)

2) (Deng JiaXian Innovation Center, Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China)

3) (CAEP Software Center for High Performance Numerical Simulation, Beijing 100088, China)

(Received 22 August 2018; revised manuscript received 25 September 2018)

Abstract

The concept of compliant substrate epitaxy was first proposed by the scientists engaged in crystal growth in the early 1990s. The core idea is to take advantage of such an ultra-thin substrate that the film and the substrate generate strain together to relieve the lattice mismatch during the epitaxy growth. The quality of the epitaxial film is improved due to the reduction of the mismatch dislocation density. However, the preparation of the artificial ultra-thin substrate with good quality requires rather complicated fabrication process. On the other hand, many transition metal dichalcogenides naturally form the compliant substrates, due to their layered structure and weak van der Waals interlayer interaction. In this paper, we introduce the transition metal dichalcogenides based compliant substrate epitaxy model and relevant applications. Through combining density functional theory, linear elasticity theory and dislocation theory, we introduce the model comprehensively by using the Au-MoS₂ as a prototypical example. And we explain the experimental results of Au growing on MoS₂ from the early transition electron microscopy. In addition, we introduce the experimental work related to the model, especially the Au-mediated exfoliation of large, monolayer and high-quality MoS₂. Future directions and relevant important problems to be solved are also discussed.

Keywords: compliant substrate systems, transition metal dichalcogenides, first principle calculations, linear elasticity theory

PACS: 81.15.-z, 68.35.Gy

DOI: 10.7498/aps.67.20181571

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91730302).

† Corresponding author. E-mail: zhou_yuzhi@iapcm.ac.cn