

金属纳米颗粒与二维材料异质结构的界面调控和物理性质

孙颖慧 穆丛艳 蒋文贵 周亮 王荣明

Interface modulation and physical properties of heterostructure of metal nanoparticles and two-dimensional materials

Sun Ying-Hui Mu Cong-Yan Jiang Wen-Gui Zhou Liang Wang Rong-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 066801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211902

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211902>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二维磁性材料的物性研究及性能调控

Study on physical properties and magnetism controlling of two-dimensional magnetic materials

物理学报. 2021, 70(12): 127801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202146>

二维材料的转移方法

Methods of transferring two-dimensional materials

物理学报. 2021, 70(2): 028201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201425>

二维过渡金属硫化物二次谐波: 材料表征、信号调控及增强

Second harmonic generation of two-dimensional layered materials: characterization, signal modulation and enhancement

物理学报. 2020, 69(18): 184210 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200452>

二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(19): 196602 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709>

新型机械解理方法在二维材料研究中的应用

Applications of new exfoliation technique in study of two-dimensional materials

物理学报. 2018, 67(21): 218201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181636>

综述

金属纳米颗粒与二维材料异质结构的界面调控和物理性质*

孙颖慧[†] 穆丛艳 蒋文贵 周亮 王荣明[‡]

(北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京科技大学数理学院, 磁光电复合材料与界面科学北京市重点实验室, 北京 100083)

(2021 年 10 月 13 日收到; 2021 年 11 月 4 日收到修改稿)

二维材料具有原子级光滑表面、纳米级厚度和超高的比表面积, 是研究金属纳米颗粒与二维材料的界面相互作用, 实时、原位观察金属纳米颗粒的表面原子迁移、结构演化和聚合等热力学行为的重要载体. 设计和构筑金属纳米颗粒与二维材料异质结构界面, 在原子尺度分析和表征界面结构, 揭示材料结构和性能之间的相互关系, 对于理解其相互作用和优化器件性能具有重要价值. 本文总结了近年来金属纳米颗粒在二维材料表面成核、生长、结构演化及其表征的最新进展, 分析了金属纳米颗粒对二维材料晶体结构、电子态、能带结构的影响, 探讨了可能的界面应变、界面反应, 及其对电学和光学等性质的调控, 讨论了金属纳米颗粒对基于二维材料的场效应管器件和光电器件的性能提升策略. 为从原子、电子层次揭示微结构、界面原子构型等影响金属纳米颗粒-二维材料异质结性能的物理机制, 为金属-二维材料异质结构的研制及其在电子器件、光电器件、能源器件等领域的应用奠定了基础.

关键词: 二维材料, 等离激元共振, 界面结构, 透射电子显微镜**PACS:** 68.65.Pq, 73.20.Mf, 61.46.-w, 68.37.Lp**DOI:** 10.7498/aps.71.20211902

1 引言

自 2004 年石墨烯被发现以来, 二维材料成为凝聚态物理和材料领域的研究热点. 二维材料具有可调控的原子结构和界面, 是研究低维限制下新奇物理现象的理想材料, 也是实现更高集成度、更低功耗的下一代信息器件的备选材料之一. 石墨烯具有超高的载流子迁移率和杨氏模量、良好的热导率等物理化学性质^[1-4]. 理想的石墨烯是零带隙材料, 通过引入 N, P 等元素掺杂^[5-7]、制备纳米带等方式可打开带隙^[8,9], 但工艺相对复杂, 对能带的调控有限, 极大地限制了其在半导体领域的应用. 以 MoS₂, WSe₂ 等为代表的二维层状过渡金属硫族化

合物具有丰富的化学组成和晶体结构, 在可见或近红外范围内的可调带隙, 涵盖半导体、绝缘体、导体、超导体等电学性质, 成为石墨烯材料的有力补充, 在新型电子器件和光电器件、能量存储和转换器件等领域展现出潜在的应用价值^[10-15].

在二维材料器件应用中, 二维材料与金属之间的相互作用, 不仅对于形成良好的电极接触具有重要影响, 而且能够提升二维材料性能并衍生出新的功能. 基于界面设计和界面结构调控, 可调节金属和二维材料之间的势垒, 影响界面电荷的注入和输运过程, 实现对二维材料电学和光学等性质的调控. 因此, 近年来对于二维材料与金属纳米颗粒形成的异质界面研究, 受到越来越多的关注. 金属纳米颗粒由于小尺寸效应、表面效应的影响, 其中电

* 国家自然科学基金 (批准号: 11974041, 12034002, 51971025) 和北京市自然科学基金 (批准号: 2212034) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: yhsun@ustb.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: rmwang@ustb.edu.cn

子和声子被限制在纳米尺度的空间内, 在光、电、磁、热、力等各方面呈现出与常规块体材料不同的物理性质, 具有更强的光吸收能力和化学活性, 而且利用金属纳米颗粒的表面等离子共振 (surface plasmon resonance, SPR) 效应, 还可增强其所负载的二维材料的光吸收能力^[16].

将金属纳米颗粒负载在不同二维材料上, 设计并精准构筑具有特定界面原子构型的金属与二维材料异质结构, 可通过调控界面处的势垒、晶格应变或局域电磁场分布来调控二维材料的电、磁、光学等性质, 以实现其在电子学、光电子学、传感、催化、能源等领域的应用^[17]. 利用先进的表征手段揭示其界面原子构型及其在外场条件下的演化过程, 探究二者的界面相互作用机制, 对于推进金属-二维材料异质结构的应用具有重要的意义.

本文将重点介绍金属纳米颗粒和二维材料异质结构的界面调控以及对物理性质的影响. 基于界面设计, 探讨金属纳米颗粒与二维材料晶格之间的相互作用, 研究金属纳米颗粒在二维材料表面的成核、生长和结构演化, 研究金属纳米颗粒对二维材料的能带结构、晶格振动谱、电子输运和界面电荷转移的影响, 并展望其在电子器件、光电器件等方面的应用.

2 金属纳米颗粒-二维材料的成核、生长和结构演化

二维材料丰富的材料体系、特定的表面结构以及纳米级厚度, 为实时、原位观察金属纳米颗粒在其表面的成核、生长和结构演化等热力学行为和动力学行为提供了一个理想的载体. 运用先进的显微表征方法, 可在微米、纳米、原子层次研究金属纳米颗粒的成核生长等行为, 揭示金属颗粒-二维材料的界面原子构型, 探究其在外场下的晶格结构、原子排列的演化及其对物理性质的影响, 对设计、构建结构和性能稳定的基于金属纳米颗粒与二维材料异质结构的电子器件和光电器件奠定了重要的理论和实验基础.

2.1 成核和生长

金属纳米颗粒在二维材料表面的负载, 可以通过物理和化学方法实现. 根据金属和二维材料表面浸润性的差异, 金属纳米颗粒在二维材料表面呈现

出不同的成核和生长模式. 由于理想的二维材料表面无悬挂键, 对于 Au, Ag 等过渡金属而言, 难以在其表面成核生长. 根据经典的晶体成核理论, 点缺陷、晶界等缺陷位置常常是晶体的成核位点. 理论计算和实验结果表明, 石墨烯中的点缺陷能为金属提供成核位点. 英国曼彻斯特大学 Novoselo 研究小组^[18,19]在机械剥离和化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 制备的石墨烯表面, 通过热蒸发沉积 Au 纳米颗粒, 在透射电镜下观察到 Au 纳米颗粒倾向于在石墨烯的碳氢污染物处出现. 将石墨烯氢化处理后发现, 氢化主要发生在碳氢污染物处, 为金属纳米颗粒的成核生长提供了更多的成核位点^[18]. 对于 Al, Pd 和 Ni 等金属在石墨烯上的负载也有类似的现象^[19]. 英国牛津大学 Warner 研究小组^[20]通过球差校正透射电子显微镜 (spherical aberration corrected-transmission electron microscope, AC-TEM) 原位研究了在 800 °C 下 Au 纳米颗粒在石墨烯表面的形核动力学行为, 如图 1(a)–(c) 所示. 可以看出, Au 纳米颗粒优先在石墨烯的缺陷边缘处成核, 然后移动到表面点缺陷位置 (图 1(a) 红圈标示), 并发生表面原子结构重排^[20]. 除碳氢污染物处、表面点缺陷和边缘缺陷处^[21]有利于成核之外, 晶界也是金属颗粒重要的成核位点. 在催化反应中广泛应用的 Pd, Pt 等金属在二维材料表面也观察到类似的成核生长过程^[22–24], 如在 CVD 制备的单层 MoS₂ 上热分解氯铂酸原位观察到 Pt 纳米晶的成核和生长过程. CVD 制备的 MoS₂ 内部存在很多晶界 (图 1(d)), 与中心区域相比, 晶界位置的 Mo/S 原子与 Pt 原子的结合能更高, 观察到 Pt 纳米颗粒优先沿晶界成核, 如图 1(e)–(g) 所示^[24].

以上结果表明, 二维材料表面的点缺陷、晶界等是金属纳米颗粒主要的成核位点. 它可以通过调控缺陷的方式来调控, 进而实现金属纳米颗粒在二维材料表面的调控. 北京理工大学姜澜研究小组^[25]用飞秒脉冲激光照射在 MoS₂ 表面, 通过制造 S 原子缺陷, 构建了具有 S 不饱和键的边缘活性位点 (图 2(a)), 使其成为了 Au 颗粒的原子成核位点 (图 2(b)). 这样就通过改变激光处理条件, 调控 MoS₂ 的表面缺陷分布, 实现了 Au 纳米颗粒密度、尺寸和形貌的调控, 如图 2(c) 和 2(d) 所示. 美国内布拉斯加大学林肯分校的 Li 研究小组^[26]通过激光诱导缺陷和光还原法在层状 MoS₂ 上修饰 Ag

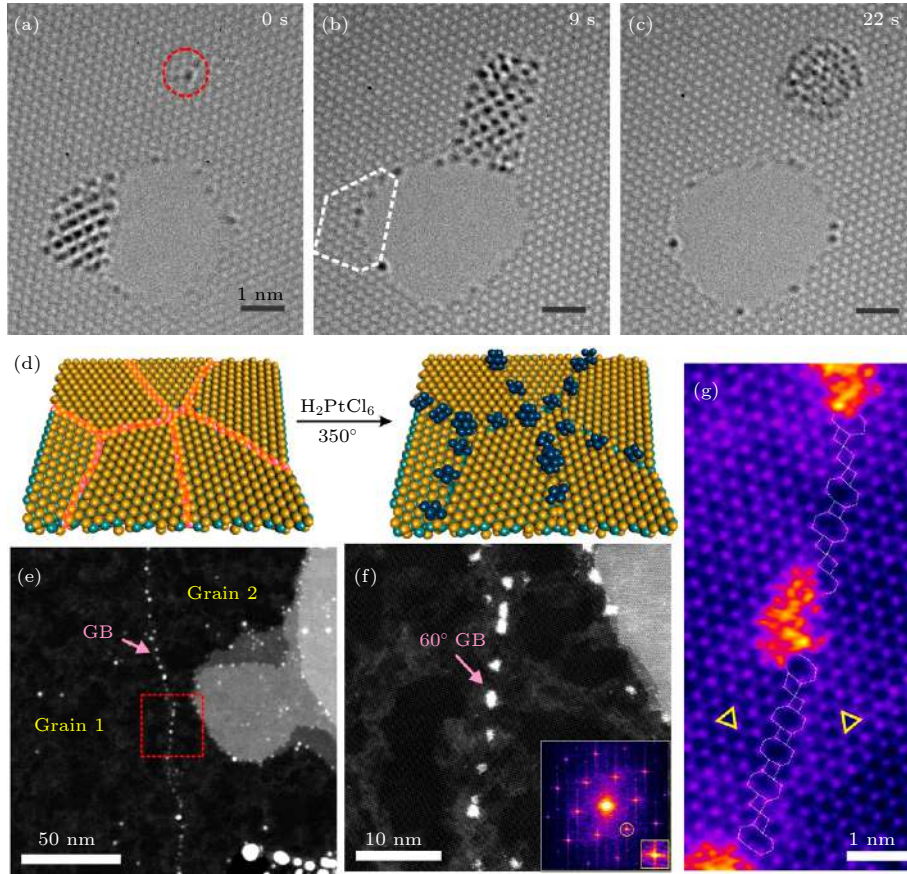


图 1 缺陷和晶界对金属纳米颗粒在二维材料上成核的影响 (a)–(c) AC-TEM 图像显示 Au 纳米团簇在 800 °C 下从石墨烯孔的边缘移动到缺陷位置 (红色虚线圆圈)^[20]; (d)–(g) Pt 纳米颗粒在单层 MoS₂ 的晶界处选择性成核^[24]

Fig. 1. Effects of defects and grain boundaries on the nucleation of metal nanoparticles (NPs) on two-dimensional materials: (a)–(c) AC-TEM images at 800 °C showing Au clusters moving from the edge of a graphene hole to a defective site (indicated by red dotted circle)^[20]; (d)–(g) selective nucleation of Pt NPs at the grain boundary of monolayer MoS₂^[24].

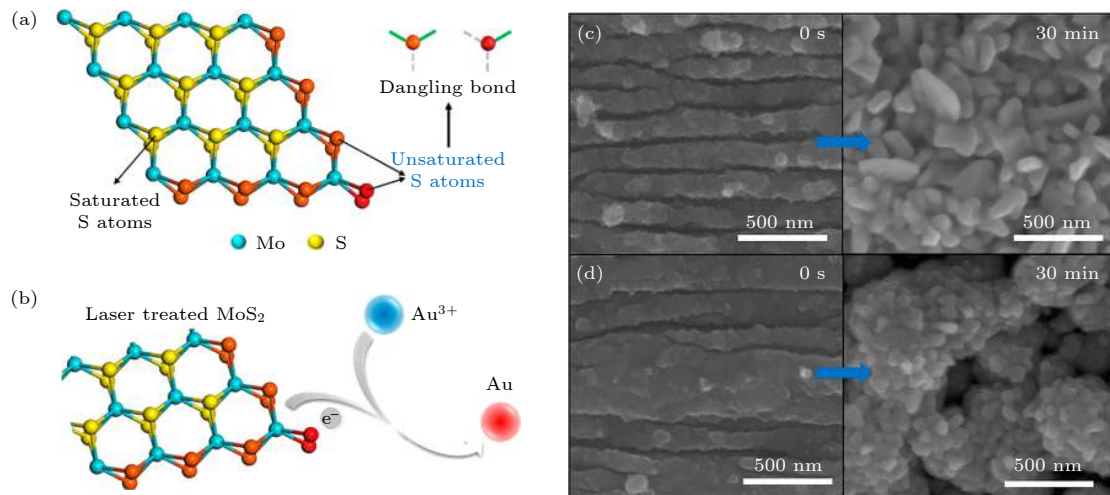


图 2 金纳米颗粒的还原和 MoS₂ 表面结构对金纳米颗粒形貌的影响^[25] (a) 飞秒激光处理后, 在 MoS₂ 边缘形成具有 S 不饱和键的边缘活性位点 (红色圆点) 的示意图; (b) 在边缘活性位点处, 金离子被还原成金原子的示意图; 处理后 MoS₂ 表面分别具有 (c) 短周期结构和 (d) 长周期结构导致的非球形金纳米颗粒对比图 (图中 0 s 和 30 min 表示激光处理后的 MoS₂ 与 AuCl₃ 溶液的反应时间)

Fig. 2. Reduction of Au NPs and the effects of surface structures of MoS₂ on Au morphology^[25]: (a) Schematic of femtosecond pulses irradiating on MoS₂; (b) Au cations were reduced to be Au atoms by laser treated MoS₂; (c) short-periodic structures and (d) long-periodic structures led to different non-spherical Au NPs (“0 s” and “30 min” represent the reaction time of laser-treated MoS₂ and AuCl₃ solution).

纳米颗粒时也发现, Ag 纳米颗粒的尺寸、密度和生长速率可通过照射激光的功率、照射时间和硝酸银的浓度来调控. 在光照下 MoS_2 纳米片产生电子空穴对, Ag^+ 与电子结合后, 在缺陷处形成 Ag 核.

金属纳米颗粒的尺寸、形貌、密度和结构是影响其电学、光学和催化性质的关键因素^[27]. 而纳米颗粒的形状和大小等取决于其成核、生长过程. 一般来讲, 纳米颗粒的成核生长是通过单体附着和纳米构建单元附着聚合两种方式来实现的. 单体一般优先附着在纳米颗粒的高指数晶面上, 这些高指数晶面具有较高的表面能, 和低指数稳定晶面相比, 具有更快的生长速度. 而邻近的纳米颗粒可通过取向附着等方式聚合成更大的纳米颗粒, 进而降低系统的表面能. 在纳米颗粒取向附着生长过程中, 纳米颗粒可能会发生旋转, 以减少颗粒内部和颗粒之间晶界上的位错, 进而降低系统的总能量. 另一种可能的生长机制是通过位错或晶界迁移来实现原子重排. 运用先进的电子显微表征方法, 在原子分辨率原位观察金属纳米颗粒的生长过程, 特别是原子重构与再结晶等结构演化过程, 对于理解纳米颗粒的生长机理, 实现纳米颗粒的控制生长, 推进金属纳米颗粒-二维材料异质结构的应用具有重要的意义.

石墨烯或氧化石墨烯 (GO) 不仅有载体的作用, 还可以辅助金属纳米结构的各向异性生长. 如新加坡南洋理工大学张华研究小组^[28]将氯金酸、1-氨基-9-十八烯和 GO 片混合, 通过控制加热反应条件, 获得了具有六角密排结构、直径约 1.6 nm 的超细 Au 纳米线, 以及具有六角密排和面心立方交替结构的 Au 纳米线. 研究发现, GO 在防止生长过程中 Au 纳米线团聚成束的同时, 吸附 1-氨基-9-十八烯后使超小的 Au 种子通过自组装实现各向异性生长, 为利用二维材料的表面特性调控金属纳米结构的形态和分布, 进而调控材料性质提供了一条可能的途径.

国家纳米中心的孙连峰研究小组^[21]在机械剥离的 MoS_2 基底上热蒸发 Au, 发现单层 MoS_2 表面的 Au 纳米颗粒呈不规则岛状结构, 2—4 层 MoS_2 表面上的 Au 纳米颗粒呈等边三角形或对顶三角形结构, 三角形的边长随 MoS_2 的厚度增大而增大. 高分辨 TEM 分析表明, Au 与 MoS_2 之间存在确定的晶体学取向关系: $[111]_{\text{Au}} // [001]_{\text{MoS}_2}$ 和

$\langle 211 \rangle_{\text{Au}} // \langle 210 \rangle_{\text{MoS}_2}$. Au 的 {220} 面和 MoS_2 的 {110} 面存在 8.8% 的晶格失配, 形成莫尔条纹的间距约为 1.68 nm. 研究表明, MoS_2 较弱的层间相互作用, 对其表面 Au 原子的成核和生长具有重要的调控作用. 美国北爱荷华大学的 Stollenwerk 研究小组^[29]用 STM 发现 MoS_2 表面生长的 Au (111) 纳米岛经高温退火后出现高度和边长量子尺寸效应, Au 和 MoS_2 之间的范德瓦耳斯相互作用促进了 Au 的外延生长和量子阱态的形成.

2.2 结构演化及其表征

在外场条件下, 金属纳米颗粒与二维材料异质结构的稳定性对其性能具有重要的影响, 研究其结构演化对于金属纳米颗粒与二维材料异质结构的应用具有重要的意义. 贵金属纳米颗粒负载的石墨烯或 GO, 在气体吸附和催化等方面表现出良好的应用前景^[30–32]. 贵金属纳米颗粒的催化活性与其形貌、分散度、暴露面等有很大的关系, 其在高温下的结构稳定性, 对材料的催化活性具有十分重要的影响. 美国 Rice 大学 Tour 研究小组^[22]利用化学还原法, 将 Pd 纳米颗粒均匀负载在热剥离的石墨烯表面, 运用扫描透射电子显微镜 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 在高温下原位观察到 Pd 纳米颗粒的迁移和聚集现象. 当加热到 700 °C 时, Pd 纳米颗粒开始在石墨烯表面发生移动, 加热到 800 °C 时, Pd 纳米颗粒在石墨烯表面通过迁移、靠近、桥接、聚合等形成更大的颗粒, 迁移距离可达 100 nm. 韩国科学技术高等研究所 Lee 研究小组^[33]用透射电镜原位观察到石墨烯负载的 Au 纳米颗粒在高能电子束辐照下通过旋转、晶界推移等实现了晶粒的取向聚合, 如图 3 所示. 高能电子束促进小颗粒向大颗粒移动, 形成的小角位错用作颗粒聚合过程中的原子扩散通道 (图 3(a)). 接触颗粒边缘的低配位数原子沿表面向接触界面迁移, 形成位错, 经纳米颗粒旋转形成孪晶界 (图 3(b)—(d)); 或通过原子迁移导致位错/晶界的定向推移, 最终形成一个单晶颗粒 (图 3(e)—(i)). Au 颗粒表面的低配位数原子迁移至高能晶面或接触界面处, 最终形成以 Au {111} 或 {100} 面为暴露面的纳米颗粒. 英国曼彻斯特大学 Novoselo 研究小组^[18]观察到 Au (111) 面在石墨烯表面旋转, 并确定 Au 单原子位于 C 原子正上方附着在石墨烯表面.

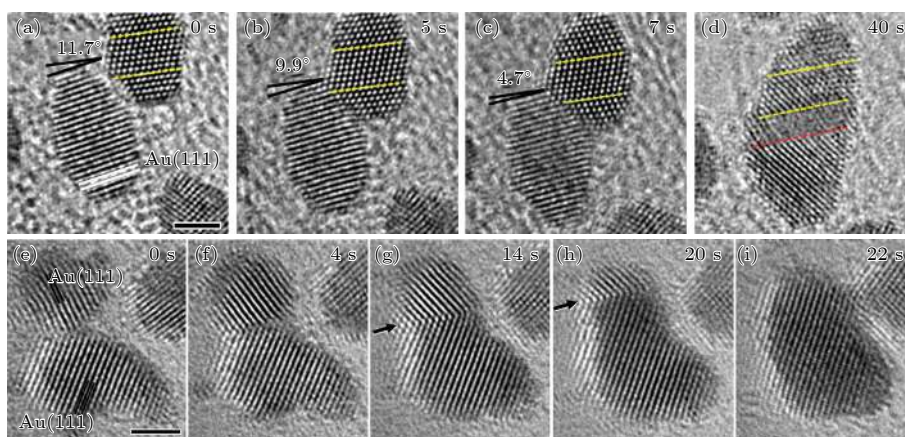


图3 实时高分辨 TEM 图像揭示金纳米颗粒通过旋转和晶界推移实现聚合生长过程^[33] (a) 两个纳米颗粒靠近时的初始位错角为 11.7° ; (b)–(d) 两个纳米颗粒的晶体取向发生旋转, 位错角随时间减小 (黄色虚线代表聚合过程中的内部孪晶界, 红色虚线代表聚合后形成的孪晶界); (e)–(f) 两个纳米颗粒靠近时在界面处形成高曲率的“颈”状结构; (g)–(i) 晶界逐渐推移至聚合颗粒的边缘, 并形成一个单晶颗粒. 标尺为 2 nm

Fig. 3. Real-time HRTEM images of coalescence of Au NPs via the rotation and grain boundary (GB) migration^[33]: (a) Two NPs approach each other with an initial misalignment angle of 11.7° ; (b)–(d) the NPs rotate to align their crystallographic orientations (The yellow and red dotted lines indicate the locked and created twin boundaries, respectively, in the combined particle during coalescence); (e)–(f) two NPs come close together and a neck is formed at the particle-particle interface; (g)–(i) GB moves to the edge of the combined particle, creating a single crystalline particle. Scale bar is 2 nm.

以石墨烯或 GO 为载体, 在电子束辐照下原位观察金属纳米颗粒的生长过程时, 由于金属纳米颗粒容易在石墨烯的缺陷处或无定形碳的位置成核, 所以纳米颗粒的生长受周围无定形碳的影响较大. 相较于石墨烯, MoS_2 在电子束辐照下具有更高的稳定性, 可运用 TEM 等原位手段更深入地研究 MoS_2 等二维材料与金属颗粒的界面相互作用及其对金属纳米颗粒生长的影响.

本研究小组用高分辨透射电子显微镜和高分辨扫描透射电子显微镜 (high resolution-scanning transmission electron microscopy, HR-STEM), 原位研究了少层 MoS_2 表面沉积的 Au 纳米颗粒的原子排列和结构演化^[34]. 观察 Au 颗粒从分散的纳米颗粒向枝晶结构的转变过程, 发现高能电子束加速了 Au 枝晶和 MoS_2 之间的外延取向 (图 4(a)–(c)). 观察到 Au 原子在 MoS_2 上的迁移形成的原子通道促进了相邻 Au 纳米颗粒的聚合生长 (图 4(d)). Au 枝晶 $\{220\}$ 面和 $\text{MoS}_2\{110\}$ 面的晶格失配形成了典型的莫尔条纹 (图 4(e)), 原子分辨 STEM 图像也进一步显示了 Au 枝晶与 MoS_2 晶格的原子外延排列情况 (图 4(f)). 在原子层面上研究金属-二维半导体的界面原子构型及其演化可以为基于金属-二维半导体的纳米器件的设计和研制提供重要的实验基础.

2.3 界面应变及其演化

由于金属纳米颗粒与二维材料在晶体结构、晶格常数等方面的差异, 金属纳米颗粒与二维材料的界面可能存在晶格应变和应力, 这些晶格应变对基于金属颗粒与二维材料的器件性能具有重要的影响, 晶格应变可能出现的弛豫现象依赖于金属颗粒与二维材料之间的界面相互作用、外场等条件, 运用先进的表征手段, 研究金属纳米颗粒与二维材料的界面应变及其演化具有重要的意义.

在上述 Au- MoS_2 异质结构中, 晶格之间存在的晶格失配, 会导致 Au 的晶格发生膨胀. 运用高分辨电子显微成像、选取电子衍射等手段确定了分散的 Au 纳米颗粒和结构演化形成的 Au 枝晶的晶胞参数分别为 4.075 和 4.087 Å, 表明经晶格弛豫后, Au 枝晶的晶胞参数增加了 $\sim 0.3\%$ ^[34]. 英国牛津大学 Warner 研究小组^[23] 运用原位 AC-TEM 观察 800 °C 下高温分解氯铂酸得到的 Pt 纳米晶, 发现该纳米晶具有面心立方结构, 其中尺寸约 3—5 nm 的纳米晶与 MoS_2 呈外延生长关系, Pt 纳米晶 (111) 面的晶面间距比相应体材料扩大了 $\sim 0.6\%$ (图 5(a) 和图 5(b)), 而对于只有 20 个左右 Pt 原子、直径约 1 nm 的团簇, 其 (111) 面晶面间距与 MoS_2 (100) 面的晶格间距 (~ 2.710 Å) 接近, 比 Pt 体材料增加了 7.7—9.5% (图 5(c) 和图 5(d)).

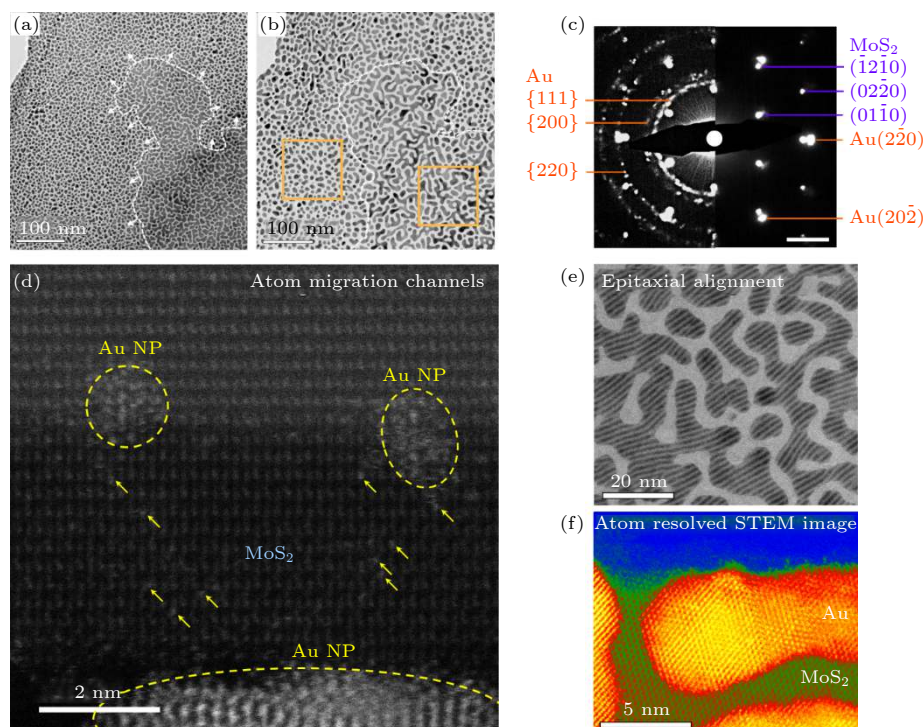


图 4 (a) 金刚刚沉积到 MoS₂ 上的 TEM 图像; (b) 经过在氮气箱中保存 9 d 后, 金在 MoS₂ 上的 TEM 图像; (c) 图 (b) 中纳米颗粒区域和枝晶区域的电子衍射图样; (d) 原子分辨的 STEM 图像显示了金原子在 MoS₂ 表面上的迁移通道 (黄色箭头指示了离散的金原子); (e) 金纳米枝晶在 MoS₂ 上的典型的莫尔条纹; (f) 原子分辨的 STEM 图像显示了金纳米枝晶与 MoS₂ 晶格的外延排列情况^[34]

Fig. 4. (a) TEM images of Au on MoS₂ at the same location just after deposition; (b) TEM images of Au on MoS₂ stored in a nitrogen box after 9 days; (c) selective area electron diffraction patterns for the NP and dendrite regions in (b); (d) the atomic-resolution STEM image showing migration channels of Au atoms on MoS₂ surfaces (The isolated Au atoms are marked by yellow arrows); (e) typical moiré fringes in HRTEM of Au dendrites on MoS₂; (f) the atomic-resolution STEM image showing the lattice match of Au dendrites with MoS₂ lattice^[34].

拉曼光谱作为一种快速、无损检测技术, 已经被广泛运用于二维材料的表征^[35,36]. 声子是固体中最重要的元激发之一, 用拉曼光谱研究声子振动模式, 可以获得二维材料层数^[37]、晶体质量^[38,39]、堆垛顺序^[40–42], 以及层间相互作用的信息^[43–45]. 金属与二维材料的晶体结构、对称性、金属键和共价键作用的差异, 也会影响二维材料的晶格振动, 产生与此相关的声子谱或拉曼光谱的变化. 拉曼光谱中的频移反映了声子模的光散射. 拉伸或压缩应变会导致声子模式软化或硬化, 可用拉曼光谱来测量二维材料的应变.

石墨烯存在的本征波纹导致其在室温下的稳定性, 在石墨烯表面蒸镀 Au 纳米颗粒, 会引起石墨烯的局部形变, 从而改变其本征波纹^[46]. 金属纳米颗粒会导致 C—C 键的键长和键角改变, 破坏石墨烯晶格本身的六角对称性, 消除 Γ 点的 LO 和 TO 双光学声子模的能量简并, 进而 G 模劈裂成 G⁺和 G⁻两个峰, 峰间距 (劈裂) 随应变的增大而增

大^[47]. 同时, 石墨烯的 2D 模式来源于相邻 Dirac 锥之间的电子-空穴对的散射, 是一个双光子共振散射过程, 该模式主要受应变影响. 沉积金属颗粒会导致 2D 模式蓝移, 表明石墨烯受到了 Au 颗粒的压应力^[47]. 此外, 随着石墨烯晶格对称性被打破, 拉曼活性模式的选择定则也可能随之改变, 可能出现一些新的拉曼峰^[46].

在金属纳米颗粒-二维过渡金属硫族化合物 (如 MoS₂, WS₂) 异质结构中, 由于二者之间的晶格失配、热膨胀系数差异等导致的界面应变, 也会引起类似的声子模式变化. 美国得克萨斯大学达拉斯分校 Chabal 研究小组^[48]利用不同金属与 MoS₂ 浸润性的差异, 在单层 MoS₂ 表面沉积了不同形貌和分布的 Pd, Au, Ag 颗粒. 金属沉积后, 加强了 S 原子的面外振动, 导致反映与 Mo 原子相邻的 S 原子反向面外振动的 A_{1g} 模式出现蓝移. 而反映 Mo 和 S 原子面内振动的 E_{2g} 模式的影响因素较为复杂, 实验上可观察到红移、展宽、劈裂等现象. Au,

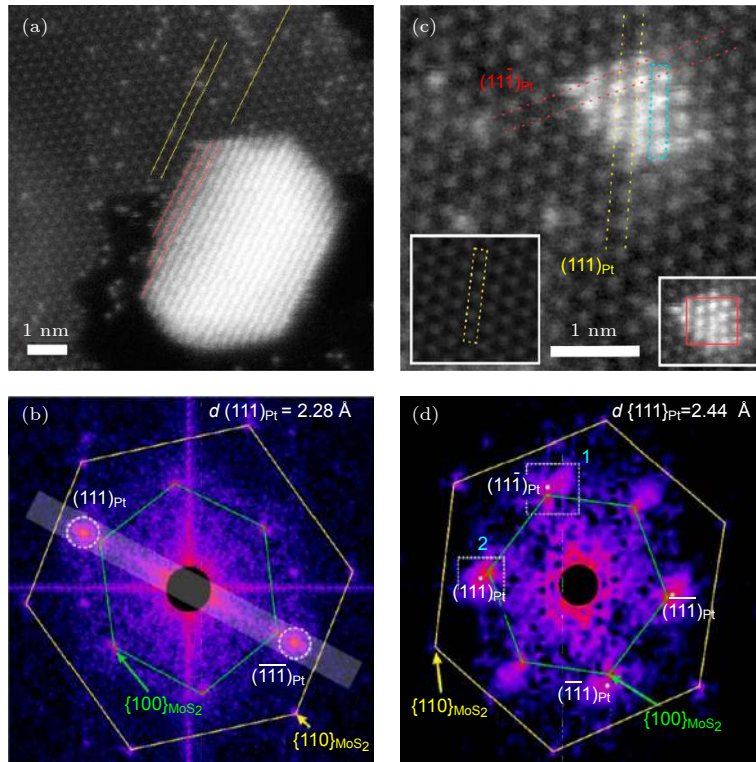


图 5 Pt 纳米晶和团簇在 MoS_2 上的晶格取向和晶面间距^[23] (a) 附着在 MoS_2 边缘上的 Pt 纳米晶的 STEM 图像; (b) 上面 (a) 图的 FFT 图像, 标出了 Pt 和 MoS_2 的晶面指数, 以及 Pt (111) 晶面间距; (c) 超小的 Pt 纳米晶或 Pt 团簇的 STEM 图像显示了与单层 MoS_2 的外延取向, 左下角插图显示了干净的 MoS_2 区域的 STEM 图; (d) 上面 (c) 图的 FFT 图像

Fig. 5. Lattice orientation and spacing of Pt nanocrystals and clusters on MoS_2 ^[23]: (a) STEM image of a Pt nanocrystal attached to the edge of MoS_2 ; (b) FFT image of (a) with the crystal plane indices of Pt and MoS_2 , and the crystal plane spacing of Pt (111); (c) STEM image of an ultrasmall Pt nanocrystal or cluster showing the epitaxial orientation on monolayer MoS_2 (Inset on the left bottom shows a clean region of MoS_2); (d) the FFT image of (c).

Ag 纳米颗粒会引起 MoS_2 内部应变的不均匀分布, 导致 MoS_2 拉曼光谱 E_{2g}^1 峰的劈裂, 劈裂的大小分别为 3.8 和 6.38 cm^{-1} . 同时也发现在不同层数的 MoS_2 , WS_2 表面沉积 Au 和 Ag 纳米颗粒, 也会导致 E_{2g}^1 峰的劈裂. 该劈裂来源于 Au, Ag 纳米颗粒与二维材料接触界面处的局域应变, Au, Ag 的 SPR 增强了局域应变对应的拉曼信号, 可同时观察到来自 MoS_2 或 WS_2 的初始 E_{2g}^1 峰以及拉应变导致的 $E_{2g}^{1'}$ 峰, 二者的频移差产生了拉曼峰的劈裂, 该劈裂可作为局域应变的指标. 定量研究拉曼峰的峰强、峰位和峰形等随界面应变的演化, 发现 Ag- MoS_2 界面的局域应变随时间演化弛豫为 MoS_2 内的非局域应变, 单层 MoS_2 中在 $\sim 70 \text{ d}$ 后发生弛豫, 三层 MoS_2 中在 $\sim 30 \text{ d}$ 后发生弛豫^[50]. 应变弛豫的同时, Ag 表面出现硫化, 降低了局域电场强度^[51]. 本研究小组还研究了基底材料对局域应变演化的影响, 发现 Ag- MoS_2 界面处局域应变的演化行为在很大程度上取决于与基底的界面相互作用

用. 随着时间推移, 在蓝宝石 (Al_2O_3) 上的 MoS_2 中的局域应变经 $\sim 72 \text{ d}$ 后几乎保持不变 (图 6(e)), 而在云母上的 MoS_2 中的局域应变经同样时间几乎全部释放 (图 6(f)). 密度泛函理论计算显示, MoS_2 与 Al_2O_3 基底的界面相互作用最强, 而 MoS_2 与云母的界面相互作用最弱, 表明单层 MoS_2 与基底之间的界面相互作用是调控局域应变演化的关键^[49].

2.4 界面反应

金属纳米颗粒和二维材料之间的晶格相互作用除外延取向排列、界面应力等效应以外, 还可能存在金属与二维材料之间的界面反应. 如英国曼彻斯特大学 Bangert 研究小组^[19]发现, Al, Ti, Cr, Pd 和 Ni 等多种金属会对石墨烯产生反应刻蚀. 图 7(a) 和图 7(b) 显示了金属 Al 对石墨烯反应刻蚀产生孔洞并扩大的系列高角环形暗场像 (high-angle annular dark-field imaging, HAADF). 金属 Ti 与石墨烯的相互作用较强, 在石墨烯上分散

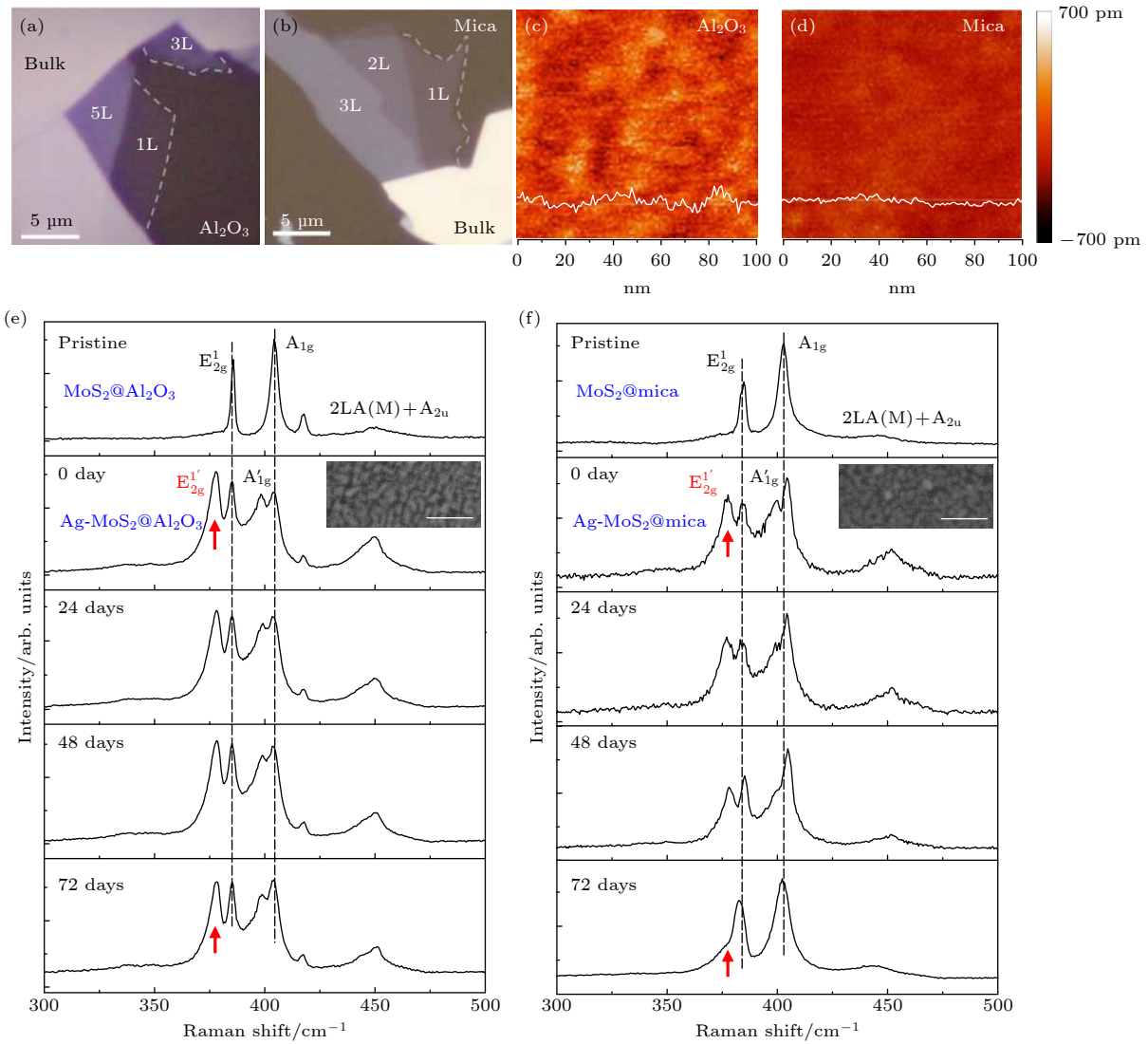


图 6 (a) 在 Al_2O_3 基底上机械剥离不同层数的 MoS_2 的光学照片; (b) 在云母基底上机械剥离不同层数的 MoS_2 的光学照片; (c) Al_2O_3 基底的原子力显微图像; (d) 云母基底的原子力显微图像; (e) 在 Al_2O_3 基底上的单层 MoS_2 沉积 Ag 纳米颗粒前后, 以及不同天数的拉曼光谱; (f) 在云母基底上的单层 MoS_2 沉积 Ag 纳米颗粒前后, 以及不同天数的拉曼光谱. 红色箭头分别指示了 E_{2g}' 峰的峰位^[49]

Fig. 6. Optical images of exfoliated MoS_2 layers on (a) Al_2O_3 and (b) mica substrates; AFM images of (c) Al_2O_3 and (d) mica substrates; comparison of Raman spectra of the pristine and Ag-deposited 1L MoS_2 on (e) Al_2O_3 and (f) mica substrates, as well as the evolution of Raman spectra over time. Raman peak splitting after Ag deposition on the two kinds of substrates can be seen from comparing the first top-most panels and the second panels. The quenching rate of splitting Raman peaks of E_{2g}' modes differs, as indicated by the red arrows. SEM images of Ag-deposited 1L MoS_2 on the two kinds of substrates are shown in the insets. Scale bars are 100 nm^[49].

比较均匀, 它对石墨烯的反应刻蚀相当显著, 甚至可从石墨烯的中间区域刻蚀, 如图 7(c) 和图 7(d) 所示. 密度泛函理论计算表明, 这些过渡金属原子与石墨烯构成异质结构, 会降低石墨烯中的空位形成能, 促进过渡金属原子对石墨烯的反应刻蚀^[52]. 另外, 石墨烯表面的金属纳米颗粒也可导致 C 原子的催化氧化或氢化, 实现反应刻蚀^[53].

和石墨烯相比, MoS_2 具有更强的耐电子束辐

照的能力. 英国牛津大学 Warner 研究小组^[23]发现: Pt-MoS_2 异质结构在室温和 60 kV 高能电子束辐照下, MoS_2 保持结构稳定, Pt 纳米颗粒周围有碳聚集; 温度提高到 800 °C 并保持 3 h, 观察到 Pt 纳米颗粒在电子束作用下开始沿 MoS_2 晶格方向进行反应刻蚀, 刻蚀出具有规则边缘的孔洞 (图 7(e)—(k)). 该方法为在原子尺度裁剪 MoS_2 提供了一种可能途径.

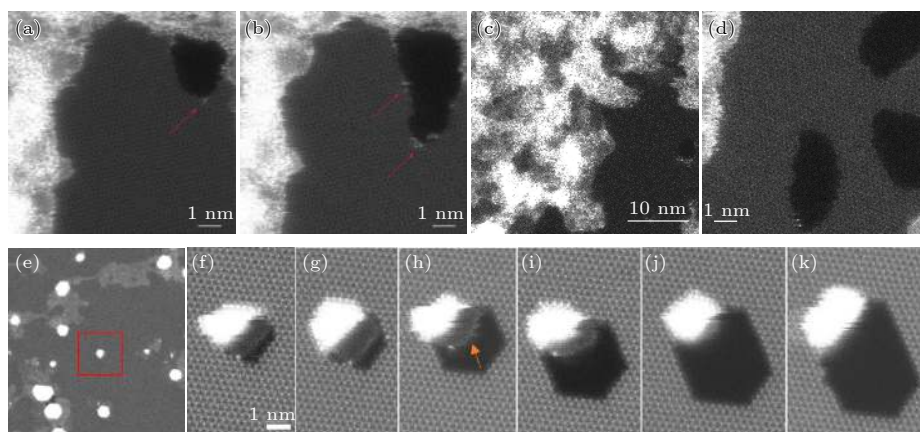


图 7 不同金属团簇刻蚀石墨烯和 MoS₂ 的 HAADF 图像 (a) 蒸镀厚度为 2 Å 的 Al 以后, 从石墨烯边缘刻蚀出现孔洞的 HAADF 图像; (b) 后续孔洞继续扩大的 HAADF 图像, 红色箭头标出了一些 Al 原子; (c) 在石墨烯上蒸镀厚度为 2 Å 的 Ti 的 HAADF 图像; (d) 由于 Ti 和石墨烯的相互作用较强, Ti 直接从中间区域开始刻蚀^[19]; (e) 800 °C 下加热 3 h 后观察到的还原后的 C 和 Pt 纳米晶 ADF-STEM 图像; (f)–(k) 连续 ADF-STEM 图像显示了图 (e) 中红色框标示的 Pt 纳米晶在电子束诱导下对 MoS₂ 的反应刻蚀. 橙色箭头表示无定形碳盘. 相邻图的拍照间隔是 30 s. 标尺都是 1 nm^[23]

Fig. 7. HAADF images of graphene and MoS₂ etched by different metal clusters: (a) Graphene etching in the presence of an Al layer of 2 Å nominal thickness after the start of the hole formation; (b) after the hole enlargement in subsequent scans (Some Al atoms are indicated by red arrows in (a) and (b)); (c) 2 Å titanium evaporated onto monolayer graphene; (d) magnified image showing direct etching of Ti on the basal plane of graphene^[19]; (e) ADF-STEM image of a region after 3 h at 800 °C showing reduced carbon and Pt nanocrystals; (f)–(k) sequence of ADF-STEM images showing catalytic etching of MoS₂ by the Pt nanocrystal labeled in (e), initiated by electron beam irradiation. Orange arrow indicates an amorphous carbon disk. Time between frames is ~30 s. Scale bars are all 1 nm^[23].

3 金属纳米颗粒-二维材料异质结构的功能特性和器件应用

金属纳米颗粒与二维材料构成异质结构, 金属对二维材料的掺杂可调控二维材料的电学性质, 制备的场效应晶体管可用于传感、光电探测等领域. 金属纳米颗粒存在的局域表面等离子共振效应会引起局域电场增强, 导致表面拉曼散射和发光增强. 金属纳米颗粒对二维半导体材料的热电子注入、界面晶格应变等可能引起二维半导体材料的结构相变. 界面相互作用还会影响二维材料的电子态和能带结构, 进而影响其电学和光电等性质. 因此, 可通过调控界面电荷转移、界面局域电场增强、界面晶格应变、热电子注入等, 获得性能优异的基于金属纳米颗粒-二维材料异质结构的光、电功能器件.

3.1 沟道掺杂与界面改性传感

场效应晶体管 (field effect transistor, FET) 是逻辑电路中的基本器件单元. 实现器件的小型化和高集成度, 需要减小 FET 的沟道尺寸, 这将导致短沟道效应、阈值电压减小、漏电流增大等问题.

二维材料具有超薄、表面悬挂键少、载流子迁移率较高等优点, 其替代硅作为沟道材料, 有望克服短沟道效应等问题, 成为下一代高性能电子器件的重要候选材料. 基于二维材料的场效应晶体管器件已被广泛应用于传感、太阳能电池、光电探测等领域.

构建金属-二维材料异质结构, 将金属纳米颗粒和二维材料的功能整合, 并进行界面结构设计, 可有效调控沟道二维材料的电学性质 (如费米面、载流子浓度等), 从而提升器件性能. 美国堪萨斯州立大学 Berry 研究小组^[54]制备了 Au-MoS₂ 纳米异质结构, 并构建了三端 FET 器件, 发现负载 Au 纳米颗粒后 80 K 下器件的电导率提高了 3 个量级, 有效栅电容增大为原来的 9 倍 (图 8). 金属纳米颗粒可通过界面电荷转移掺杂沟道二维材料, 改变其载流子浓度. 沙特阿卜杜拉国王科技大学 Li 研究小组^[55]制备了基于 Au-WSe₂ 异质结构的顶栅 FET 器件, 发现 Au 纳米颗粒对 WSe₂ 产生 P 型掺杂, 空穴迁移率提升 ~1.8 倍, 电子迁移率降为一半左右, 费米面降低了 0.43 eV. 金属纳米颗粒引起的掺杂类型还与二维材料的制备方法、基底类型、金属负载方式等有关, 如在 Au-MoS₂ 异质结构中, Au 纳米颗粒可对 MoS₂ 产生 N 型掺杂^[54], 也可产生 P 型掺杂^[56].

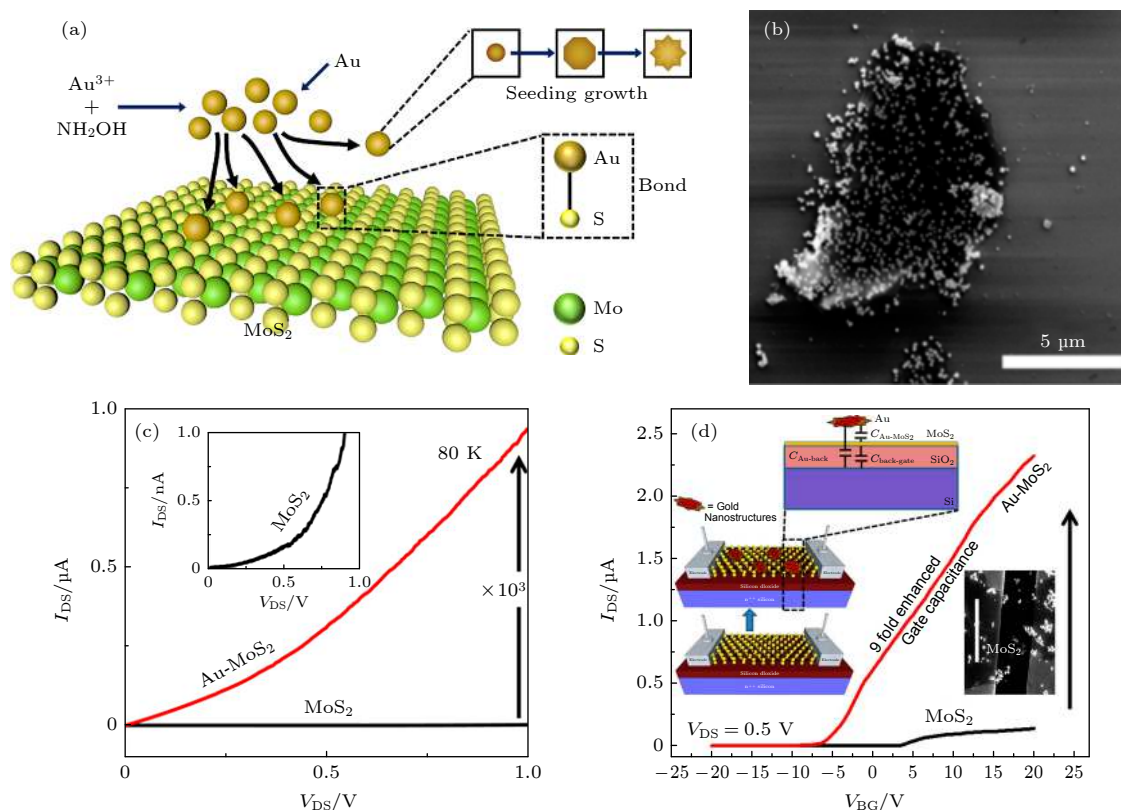


图 8 Au 纳米颗粒修饰 MoS₂ 的 SEM 形貌图和对源漏电流的影响^[54] (a) 通过化学还原法将 Au 纳米颗粒负载在 MoS₂ 上的过程示意图; (b) Au-MoS₂ 杂化体系的 SEM 图; (c) 在 80 K 下, 负载了 Au 颗粒以后 (Au-MoS₂), 器件的电导率增加了 10³ 倍 (插图显示了 80 K 下 MoS₂ 的输出曲线放大图); (d) 在 160 K 下, 源漏电压为 0.5 V 时, MoS₂ 和 Au-MoS₂ FET 的背栅调控转移曲线. 插图分别显示了 MoS₂ 和 Au-MoS₂ FETs 的结构示意图和等效电容电路图, 以及 Au-MoS₂ FET 器件的 SEM 图. 标尺为 10 μm.

Fig. 8. Morphology of MoS₂ modified by Au NPs and the effect on source-drain current in FET^[54]: (a) Schematic illustration depicting the anchoring of Au NP on MoS₂ via chemical reduction strategy; (b) SEM image of Au-MoS₂ hybrid structure; (c) at 80 K the conductivity of MoS₂ device is increased 10³ folds after Au functionalization (Au-MoS₂) (The inset shows an enlarged view of I_{DS} versus V_{DS} response for MoS₂ at 80 K); (d) at 160 K, with $V_{DS} = 0.5$ V, back-gating characteristics of MoS₂ and Au-MoS₂ FETs are shown. The top inset shows capacitance circuitry of the Au-MoS₂ device. Bottom-left inset shows the structure of MoS₂ FET and Au-MoS₂ FET. Bottom-right inset shows a SEM micrograph of Au-MoS₂ FET. Scale bar is 10 μm.

基于 FET 的传感器在化学和生物检测中也具有非常重要的应用. 设计制备金属纳米颗粒-二维材料异质结构和功能化半导体沟道材料, 可提高电子器件的检测灵敏度. 中国科学院苏州纳米所刘立伟研究小组^[57] 设计制备了基于 Pd 纳米颗粒-还原氧化石墨烯 (rGO) 异质结构的 FET 传感器, 将 NO 的检测灵敏度提高了 5—9 倍. 基于 Pt-MoS₂ 异质结构制备的晶体管器件对 NO₂ 的检测灵敏度比纯 MoS₂ 晶体管提高了 3 倍^[58]. 检测灵敏度的提升主要归因于气体分子吸附量的增多以及金属和二维材料之间肖特基势垒的改变^[58]. 通过金属纳米颗粒改性, 可进一步提高检测的灵敏度和选择性, 构筑基于金属-二维材料异质结构的多功能传感器. 美国威斯康星大学密尔沃基分校 Chen 研究小组^[59] 制备了基于巯基乙酸 (TGA) 功能化的 Au 纳米颗

粒和 rGO 异质结构的多功能传感器. 利用 Au 纳米颗粒的表面功能化, 将 TGA 探针分子锚定在 rGO 表面, 实现了毒性 Hg²⁺ 的高效探测, 使水溶液中有毒性 Hg²⁺ 的检测下限低至 2.5×10^{-8} mol/L, 且能够实现快速响应.

3.2 表面等离激元共振增强拉曼光谱和发光特性

除了界面电荷转移效应, 金属纳米颗粒的局域表面等离激元共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 所引起的局域电场增强, 可以用于表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 和二维半导体材料的发光增强. 二维材料的高比表面积、良好的化学稳定性和热稳定性使得它们常被当作纳米材料的载体, 用于分子

探测. 在二维材料表面负载 Ag, Au, Cu 等贵金属纳米颗粒, 可以有效地引入局域电场增强效应, 进而将这一异质体系用于分子的“指纹”识别和无损痕量检测.

人们发现石墨烯可以有效淬灭被探测分子的荧光, 实现基于它和被探测分子之间电荷转移的以化学增强为主的 SERS 探测^[60]. 如果在石墨烯上负载贵金属纳米颗粒, 可以引入源于 LSPR 的电场增强效应, 从而将化学增强和电磁增强效应结合起来, 获得更高的拉曼增强因子. 此外, 金属/二维过渡金属硫族化合物 (如 MoS₂, MoTe₂ 等) 异质体系作为新型 SERS 基底也成为研究热点之一^[61,62].

人们用化学还原 HAuCl₄ 或 AgNO₃ 的方法制备 Au, Ag 纳米颗粒, 并通过液相混合搅拌获得了 Au, Ag 负载的氧化石墨烯 (GO) 或还原氧化石墨烯 (rGO)^[63–66]. 将机械剥离的 MoS₂ 薄片浸泡到

HAuCl₄ 溶液中, 通过物理和化学方法结合也可以制备出 Au-MoS₂ 结构用于 SERS 探测^[67]. 图 9(a) 显示了直径 40 nm 的 Au 纳米颗粒附着在 GO 上的 TEM 图, 可以看出, Au 纳米颗粒在 GO 表面形成了聚集体, 导致颗粒间存在许多几纳米大小的间隙. Au 纳米颗粒在 GO 表面附着后, 二者之间的相互作用会导致 Au 纳米颗粒本身的 SPR 吸收峰展宽并红移 (图 9(b)). 用对巯基苯胺 (PATP) 作探测分子, 发现同样浓度的 PATP 在 Au-GO 复合体系上的拉曼信号强度远大于在 Au 纳米颗粒上的信号强度 (图 9(c)). 这是因为滴在 Si 片上的 Au 纳米颗粒比较分散, 而在 GO 上负载的 Au 纳米颗粒更容易形成聚集状态, 造成更多的“热点”, 导致 Au 表面等离子共振引起拉曼信号增强^[63]. 利用对氨基苯硫酚 (4-ATP) 和对巯基苯甲酸 (4-MBA) 为探测分子, 与纯 Ag 纳米颗粒胶体作对比, 发现

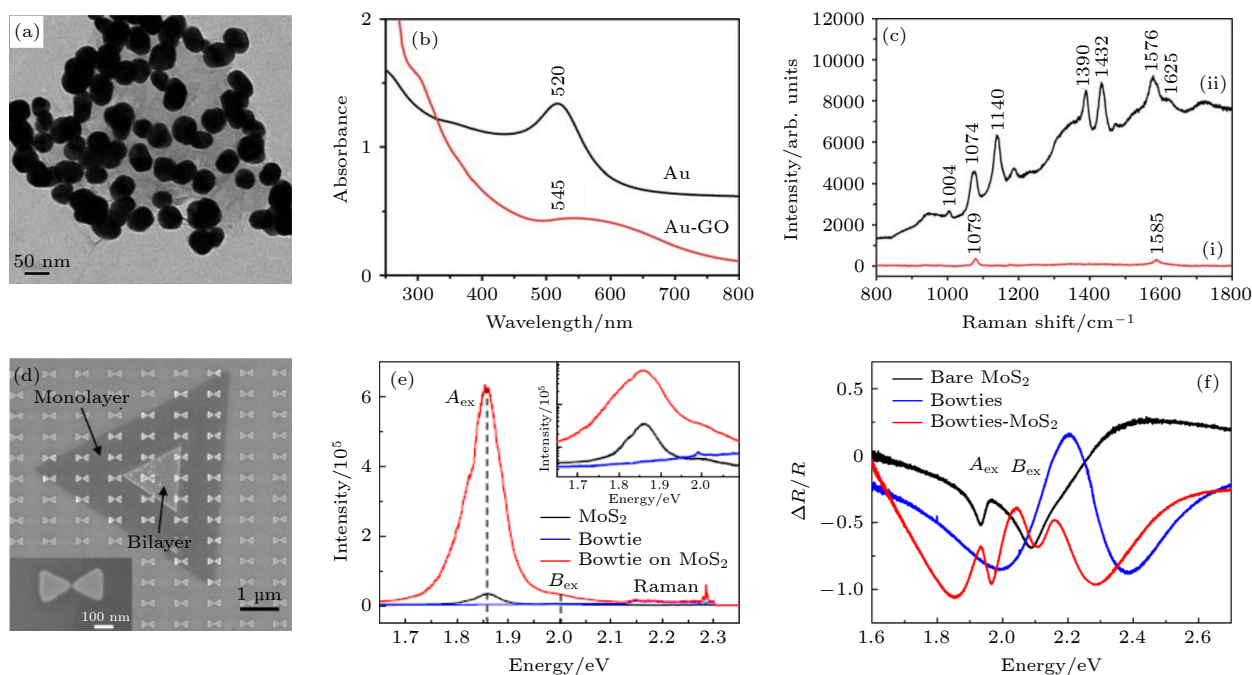


图 9 (a) 直径 40 nm 的 Au 纳米颗粒附着在 GO 上的 TEM 图; (b) Au 纳米颗粒在 GO 上附着前后的水溶液的吸收谱; (c) 分别利用 Au 纳米颗粒 (i) 和 Au-GO 复合体系 (ii) 得到的 PATP 分子的 SERS 光谱^[63]; (d) Ag 领结阵列直接制备在堆叠的单层和双层 MoS₂ 三角形薄片上 (插图显示了放大后的 Ag 领结的 SEM 图); (e) 纯 MoS₂, Ag 领结阵列, 以及 Ag 领结-MoS₂ 的 PL 光谱对比 (插图是对数坐标下的 PL 光谱数据); (f) 在 77 K, TE 激发极化下, 纯 MoS₂, Ag 领结阵列, 以及 Ag 领结-MoS₂ 的 $\Delta R/R$ 反射光谱. Ag 领结-MoS₂ 体系显示出了由于 MoS₂ 激子和 LSPR 模式光学耦合导致的 Fano 共振现象. 其中, Ag 领结阵列的几何参数: 边长 100 nm, x 和 y 方向周期分别为 400 和 300 nm^[68].

Fig. 9. (a) TEM images of 40 nm Au NPs deposited on GO sheets; (b) UV-vis spectra of aqueous solution of 40 nm Au NPs before and after attachment to the GO sheet; (c) SERS spectra of PATP using (i) the 40 nm Au NPs and (ii) the corresponding Au-GO composites as SERS substrates, respectively^[63]; (d) SEM image showing the Ag bowtie array directly patterned on well-defined, stacked triangular flakes of mono- and bilayer MoS₂ (The inset shows the enlarged SEM image of the Ag bowtie); (e) PL spectra of bare MoS₂, bowtie array and bowtie-MoS₂. Inset shows PL in log scale; (f) $\Delta R/R$ spectra of bare MoS₂, Ag bowtie array, and Ag bowtie-MoS₂ at 77 K and TE polarization. Clear Fano resonances are observed when the bowtie lattice-LSP modes overlap with MoS₂ excitons. Ag bowtie array: side length 100 nm, x and y direction periods 400 and 300 nm, respectively^[68].

它们在液相下和 Ag-GO 混合时, 具有更高的拉曼增强特征峰, 增强因子大于 10^4 . 通过调控附着在 GO 上的 Ag 纳米颗粒的形貌和大小, 可以改变复合体系的 LSPR 波长. 当选用与 LSPR 波长相近的激光激发时, 被探测分子的拉曼信号增强最大^[64]. 这说明可通过调控金属纳米颗粒的尺寸来获得更强的 SERS 效应. 美国西肯塔基大学 Gupta 研究小组^[66]比较了不同大小的 Au 颗粒和 Ag 颗粒在 GO, rGO, 以及多层石墨烯上对亚甲基蓝 (MB) 和若丹明 R6G 两种染料分子的 SERS 效应, 发现直径 ~ 30 nm 的 Ag 颗粒和直径 ~ 40 nm 的 Au 颗粒在 rGO 上的 SERS 性能最好. 除了 LSPR 效应引起的电场增强, 金属纳米颗粒与石墨烯之间的电荷转移带来的化学增强也会对 SERS 信号有贡献. 前者与金属纳米颗粒的直径和间距相关, 后者与金属原子/石墨烯碳原子之间的电荷密度分布有关.

除表面增强拉曼散射效应外, 金属纳米颗粒的 SPR 效应还可增强二维半导体材料的发光 (photoluminescence, PL) 特性. 一般而言, 直接带隙半导体的发光量子效率会比间接带隙半导体的效率高, 具有直接带隙的单层悬空 MoS_2 的发光量子产率比具有间接带隙的两层 MoS_2 的产率高两个量级以上^[69]. 但由于直接带隙和间接带隙的不同能谷间的能量差别小, 以及非辐射跃迁通道的存在, 实际的单层 MoS_2 的发光量子效率达不到理想水平^[68,70]. 因此, 调控金属 SPR 波长以增强局域场强, 利用金属热电子与二维半导体材料的界面电荷转移提高电子-空穴复合率, 是提升金属-二维材料异质结构发光量子产率的有效途径.

美国西北大学 Aydin 研究小组^[71]用电子束曝光 (electron beam lithography, EBL) 方法制备了 Ag 纳米盘阵列- MoS_2 异质结构, Ag 纳米盘的 SPR 效应增强了激发场与辐射场, 导致光场与 MoS_2 产生较强的相互作用, 使 Ag- MoS_2 异质结构的 PL 峰增强了 ~ 12 倍. 采用不同的 SPR 纳米结构设计, 可实现低负载率 Au, Ag 等贵金属对 MoS_2 材料 PL 峰的增强^[68,70,72,73]. 美国宾夕法尼亚大学 Agarwal 研究小组^[68]设计制备了边长、周期、间距等几何参数可调的 Ag 纳米领结负载 MoS_2 异质结构 (图 9(d)), 用 532 nm 激光测量时, 其发光峰强比纯 MoS_2 增强超过一个量级 (图 9(e)). 当 Ag 领结阵列的 LSPR 吸收峰位与 MoS_2 的 A, B 激子能量相近时, Ag- MoS_2 的 PL 峰增强最大, 同时 Ag 领

结阵列的 LSPR 效应还会引起 PL 峰形变化. 总的发光增强因子 g_{total} 可用激发率增强因子 g_{ex} 和发射率增强因子 g_{em} 的乘积表示, 即 $g_{\text{total}} = g_{\text{ex}} \cdot g_{\text{em}}$, 其中激发率增强主要来源于局域电场增强, 一般都不会引起 PL 的峰形和峰位变化, 发射率增强可用内部量子效率 η 的变化来解释. η 与辐射复合率 k_r 和非辐射复合率 k_{nr} 有关, 即 $\eta = k_r / (k_r + k_{\text{nr}})$. 对于 SPR 耦合体系, k_r 主要由局域等离激元场决定, k_{nr} 和等离激元损耗、激子淬灭相关, 二者都是频率的函数. 因此, PL 峰形变化说明发光增强主要来源于发射增强^[68]. 金属纳米颗粒的形状 (如纳米立方体、球、八面体等) 会影响其 SPR 模式, 上述发光增强因子 g_{total} 还需要加入与金属纳米颗粒 SPR 模式发射方向有关的收集效率 β 项, 即 $g_{\text{total}} = g_{\text{ex}} \cdot g_{\text{em}} \cdot \beta / \beta_0$, β_0 为无金属纳米颗粒时的发光收集效率^[74].

3.3 金属诱导结构相变

金属-二维材料的界面电荷转移不仅会引起二维材料中载流子浓度和费米面的变化, 影响电子-空穴复合率, 还可能导致一些二维材料的结构相变.

二维材料大多具有层状结构, 也可能存在多种晶体结构. 不同晶体结构、不同堆垛方式等会影响其电学、光学、力学、热学等物理性质, 不同的晶体结构在特定条件下可能发生转换, 产生相变. 诱导二维材料发生相变的方法包括加压、加热, 以及掺杂等^[75]. 比如, 通过加压可以使 MoS_2 发生半导体-金属转变^[76,77], 使 WSe_2 发生半导体-半金属转变^[78]; 通过掺杂 Re, Mn 等单原子可以使 MoS_2 或 WS_2 发生 2H-1T 相变^[79,80]; 通过碱金属嵌入可使 MoS_2 , WS_2 , TiS_2 等发生相变. 1982 年, Py 和 Haering^[81]通过原位 X 射线衍射发现 MoS_2 在 Li 离子嵌入后会发生一阶相变. 中国科学院物理所白雪冬研究小组^[82]利用原位透射电镜证实了 Li 离子嵌入 MoS_2 中会产生 2H-1T 结构相变, 王兆翔研究小组^[83]通过原位 X 射线衍射和球差电镜在原子分辨下验证了 Na^+ 嵌入时 MoS_2 的结构变化. 除了以上诱导相变的方法, 利用金属纳米颗粒 SPR 效应, 设计制备特定的金属纳米颗粒-二维材料异质结构, 在特定波段内激发金属的光响应, 产生的热电子注入到二维材料中, 可引起二维材料本征电子态的变化, 甚至产生相变.

北京大学方哲宇研究小组^[84]在单层 MoS_2 表

面沉积了 Au 纳米颗粒, 采用近场光学显微镜和拉曼光谱仪在 77 K 对 Au-MoS₂ 异质结构的形貌、拉曼光谱和发光 (PL) 光谱进行了表征. 如图 10(a) 所示, 沉积 Au 纳米颗粒导致 PL 峰的红移和展宽, 该红移可能来源于 MoS₂ 从 2H 相到 1T 相转变引起的带隙窄化; 如图 10(b) 所示, 沉积 Au 纳米颗粒后拉曼光谱出现了 1T 相 MoS₂ 的特征拉曼峰, 进一步验证了 MoS₂ 从 2H 到 1T 的结构相变. 他们提出, Au 纳米颗粒经光照产生 SPR 激发, 伴随等离激元衰减产生的热电子转移到 MoS₂ 表面, 填充在未占据的 Mo 4d 轨道. 根据晶体配位场理论, 2H 相中的 Mo 原子采用三棱柱配位形式, Mo 4d 轨道具有 3 种简并轨道, 分别是 d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} , d_{xz} 和 d_{yz} . 而 1T 相中的 Mo 原子采用八面体配位形式, Mo 4d 轨道具有 2 种简并轨道^[85], 分别是 d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 和 d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, 如图 10(e) 所示. +4 价的

Mo 有两个 d 电子, 当热电子转移到 MoS₂ 去填充未占据的 Mo 4d 轨道时, 1T 相能量更低、更稳定^[84]. 通过热电子注入, MoS₂ 从半导体性的 2H 相转变到金属性的 1T 相. 利用金属纳米颗粒的 SPR 效应, 是一种有效调控二维材料电子态和能带结构的方法.

MoS₂ 从 2H 相到 1T 相转变, 不仅提高了 MoS₂ 的导电性, 而且降低了其与金属纳米颗粒的接触电阻, 更有利于界面电荷转移. 同时, 在相变过程中会产生更多的晶界, 提供更多活性位点, 也有利于提高金属纳米颗粒-二维材料异质结构的催化活性. 北京大学方哲宇研究小组^[86]发现 Au@Ag 纳米棒-MoS₂ 异质结构经可见光照射激发热电子导致 MoS₂ 从 2H 到 1T 的相变, 形成的金属-1T 相界面提高了析氢催化反应效率. 吉林大学郑伟涛、崔小强研究小组^[87-89]通过构筑大晶格失配的金属 Pd-

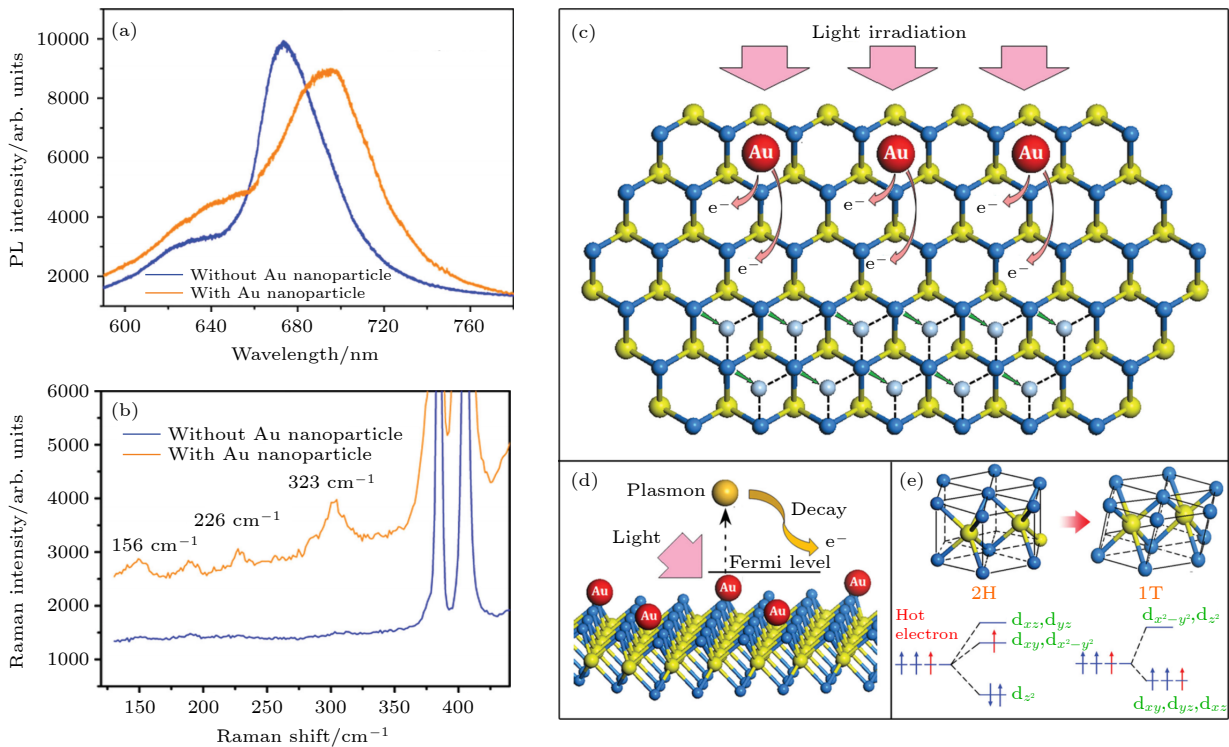


图 10 表面等离激元共振产生的热电子诱导 MoS₂ 单层从 2H 相到 1T 相相变^[84] (a) 在 MoS₂ 上沉积直径 5 nm 的金纳米颗粒后, PL 光谱出现红移和展宽; (b) 在 Au 纳米颗粒沉积后出现的三个新的拉曼峰与 1T 相一致; (c) MoS₂ 薄膜的示意图, 其中 Au 纳米颗粒产生的热电子转移到 MoS₂ 中; (d) Au 纳米颗粒中的等离激元衰减成热电子, 其最高的电子能量在费米能级以上一个等离激元量子 (热电子产生的原理), 而热电子可以转移到 MoS₂ 的导带中; (e) 2H 和 1T 晶格结构之间的转变 (在晶体配位场理论中, 2H 相中的 Mo 4d 轨道具有 3 个能级, 而 1T 中的 Mo 4d 轨道仅具有 2 个能级. 当热电子填充未占据的 Mo 4d 轨道时, 1T 相稳定)

Fig. 10. Plasmonic hot electron induced structural phase transition from 2H to 1T in monolayer MoS₂^[84]: (a) PL spectrum red-shifting and broadening was found after the 5 nm Au NPs were deposited on MoS₂; (b) three new Raman peaks consistent with the 1T phase recorded after the Au NP deposition; (c) schematic of a MoS₂ film with hot electrons generated from Au NPs; (d) the principle of hot electron generation is Au NP plasmon decay into hot electrons with the highest electron energies one plasmon quantum above the Fermi level; (e) the transition between 2H and 1T structure (The Mo 4d-orbitals in 2H phase have three groups, and in 1T phase have two. When an extra electron fill an unoccupied Mo 4d-orbital, the 1T phase is stabilized).

MoS₂, Co-MoS₂ 异质结构, 利用界面应力调控实现了 MoS₂ 从 2H 到 1T 的相变, 使金属-MoS₂ 体系表现出优异的析氢催化性能, 如单原子 Co-MoS₂ 异质结构的电化学制氢性能甚至可和商用 Pt/C 媲美.

3.4 光电流特性和光电器件

以 MoS₂ 为代表的二维半导体材料具有优异的电学、光学等物理性质, 在纳米电子学和光电子学中被广泛研究. 但由于二维半导体材料的光吸收能力较差, 如单层 MoS₂ 仅能吸收入射光功率的 5.6%, 所以制备的光电晶体管的光响应率低. 运用光学性质优异的金属纳米结构改进二维材料的光吸收能力, 是优化二维材料光电器件性能的重要途径. 金属纳米颗粒的 LSPR 效应可有效提高对特定频率光的吸收率并提供大量热电子, 影响界面载流子转移, 进而调控器件性能. 金属纳米颗粒-二维材

料异质结构已经被广泛应用于各种二维光电器件中, 并极大地提升了器件光电性能.

中国科学院上海技术物理研究所胡伟达研究小组^[90]在少层 MoS₂ 上放置 Au 纳米材料, 发现 Au 的 SPR 效应可以增强局域电场, 从而显著提高了 MoS₂ 光电晶体管的光电流响应. 在少层 MoS₂ 光电晶体管上沉积 4 nm 厚 Au 的器件的光电流响应增强了一倍, 而设计的周期性 Au 纳米颗粒阵列制备的器件表现出 3 倍增强的光电流响应^[90]. 在 Ag-MoS₂, Au-MoTe₂, Au-SnS₂ 等光电晶体管中也报道了显著的光电流响应增强^[91–93]. 在 Au-MoTe₂ 异质结构中, Au 的电子转移导致 MoTe₂ 导电模式从 p 型为主变为 n 型为主, 进一步增强了光电流. 在 365 和 405 nm 光照下, 器件的光电流提高了 210 倍以上^[92].

设计并精准构筑金属纳米颗粒的单体结构或者阵列结构, 可进一步增强光电流. 中国台湾清华

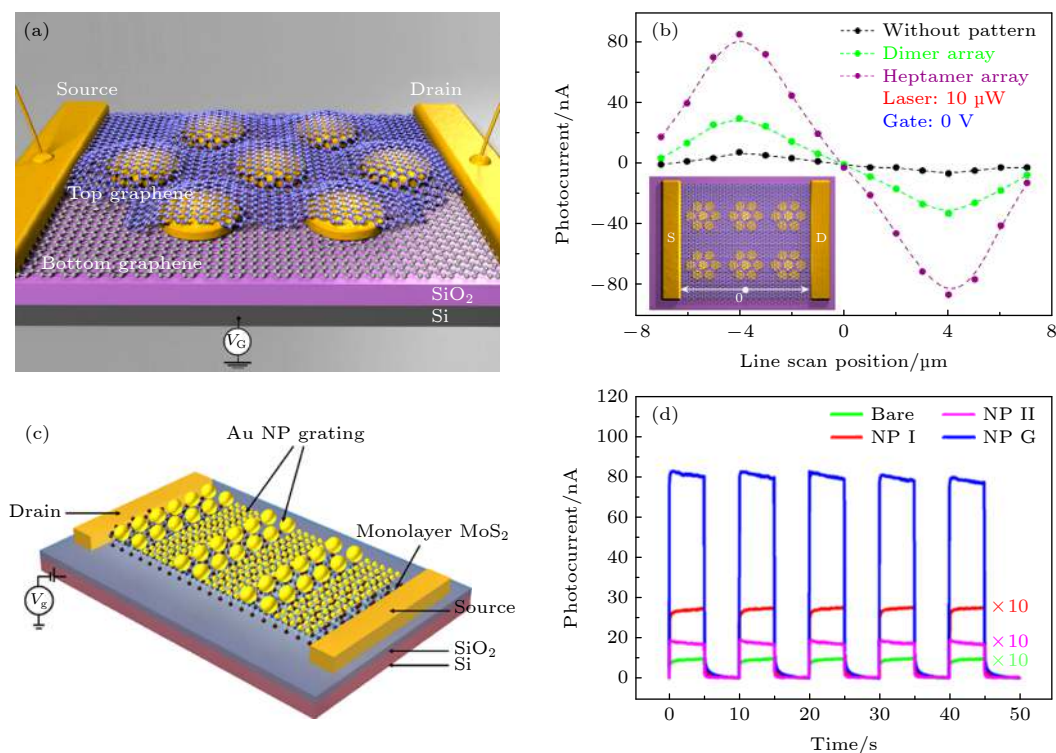


图 11 (a) 夹在两片单层石墨烯之间的单个 Au 纳米盘七聚体的示意图; (b) 沿着插图中所示的线扫描方向, 对没有 Au 纳米天线、有 Au 纳米盘二聚体和七聚体阵列修饰的石墨烯的光电流的测量结果^[95]; (c) 负载 Au 纳米颗粒光栅结构的单层 MoS₂ 光电探测器的示意图; (d) 不同光电探测器的光电流随时间的变化曲线, 其中 $V_G = 0$ V, $V_{DS} = 1$ V. Bare 表示没有 Au 纳米颗粒负载的单层 MoS₂, NP I 和 NP II 分别表示 MoS₂ 上负载的 Au 纳米颗粒具有不同的直径和密度, NP G 表示 Au 纳米颗粒光栅结构^[73].

Fig. 11. (a) Schematic illustration of a single Au heptamer sandwiched between two sheets of monolayer graphene; (b) photocurrent measurements of graphene without Au nanoantennas and modified by Au dimer and heptamer arrays, obtained along the line scan direction shown in the inset; (c) schematic diagram of a monolayer MoS₂ photodetector loaded with Au NP grating; (d) photocurrent-time response of different photodetectors, where $V_G = 0$ V and $V_{DS} = 1$ V. Bare denotes monolayer MoS₂ without Au NPs, NP I and NP II denote Au NPs loaded on MoS₂ with different diameters and densities, respectively, and NP G denotes Au NP grating structure^[73].

大学 Yen 研究小组^[94]的实验结果表明: 当把 Au 纳米立方体附着在双层 MoS₂ 上时, 将会产生比 Au 纳米八面体、Au 纳米球更大的光电流, 是本征双层 MoS₂ 器件的 8 倍; 在同样的辐照和测试条件下, Au 纳米立方体附着会导致光响应度提高 6.8 倍. 北京大学方哲宇研究小组^[95]设计制备了 Au 纳米盘七聚体阵列, 夹在两片石墨烯单层之间构建了光电探测器 (图 11(a)), 该探测器显示出优异的光电性能, 选用 Au 纳米盘七聚体 Fano 共振波长激光 (785 nm) 激发时器件的光电流比本征的石墨烯器件提高了 800 %, 如图 11(b) 所示. 中国科学院重庆绿色智能技术研究所魏兴战研究小组^[73]设计制备的基于光栅图案 Au 纳米颗粒-单层 MoS₂ 异质结构的光电探测器 (图 11(c)), 在 532 nm 激光激发下, 光电流达到了无 Au 纳米颗粒层相同尺寸器件的 111 倍 (图 11(d)). Au 纳米颗粒光栅结构显

示了很强的 LSPR 效应, 极大地提高了光电流^[73].

除 Au 和 Ag 等具有强等离激元响应的金属外, Pt, Pd 等过渡金属 also 具有很强的催化活性和宽谱 SPR 响应, 在未来纳米等离激元器件的设计中具有重要地位. 印度国家物理实验室 Husale 研究小组^[96]利用聚焦离子束工艺制备了基于 Pt 纳米带-双层 MoS₂ 异质结构的光电探测器 (图 12(a)), 在 532 nm 可见光照射下, 光电流增加了~3 个量级 (图 12(b)), 并可实现宽光谱探测和对紫外光、红外光的高敏感响应 (图 12(c) 和图 12(d)), 且光电流随照射激光的功率密度线性增加 (图 12(d) 插图).

4 总结与展望

二维材料具有原子级光滑表面、纳米级厚度和超高的比表面积, 为研究金属纳米颗粒与二维材料的界面相互作用, 实时、原位观察金属纳米颗粒的

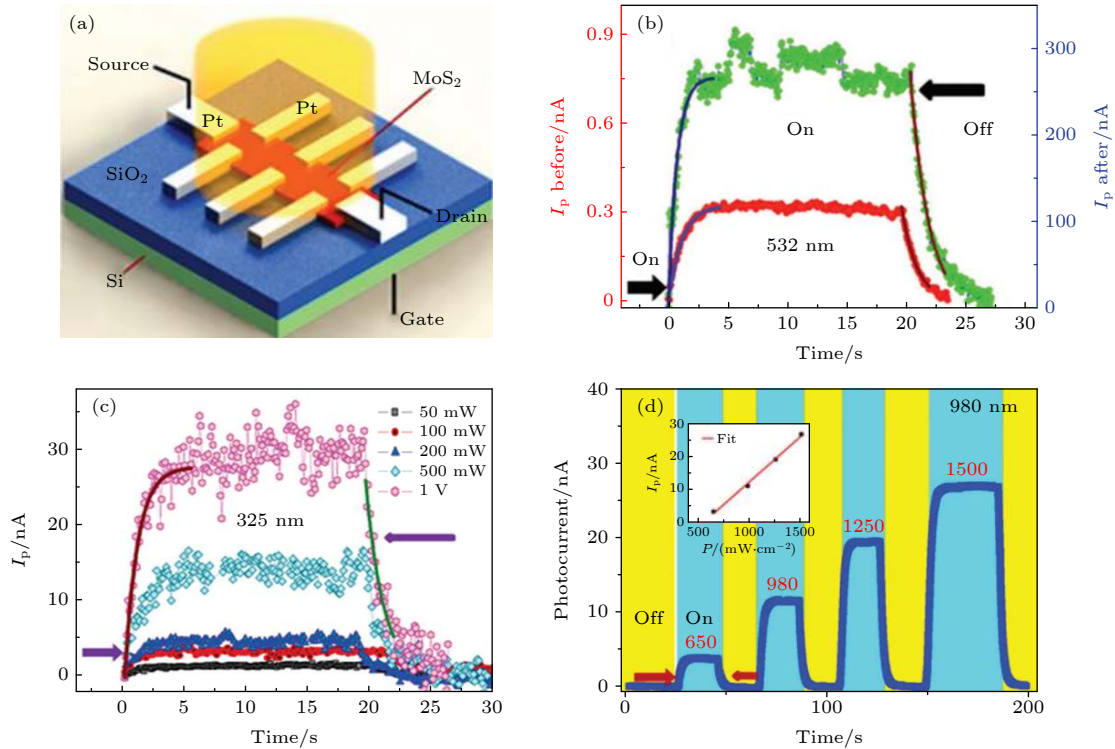


图 12 (a) 修饰有 Pt 纳米带的双层 MoS₂ 光电器件示意图; (b) 在可见光 (532 nm) 照射下, 测量沉积 Pt 纳米带前后器件光电流随时间的变化 (红色表示沉积前的结果, 绿色表示沉积后的结果); (c) 在紫外光 (325 nm) 照射下, 测量不同偏置电压下的光电流随时间的变化 (光功率密度: 184 mW·cm⁻²); (d) 在近红外光 (980 nm) 照射下, 改变入射光功率密度, 测得的时间依赖的光电流曲线 (偏置电压: 1 V). 插图显示光电流正比于入射激光功率^[96]

Fig. 12. (a) Schematic diagram of a bilayer MoS₂ device deposited with Pt nanostrips; (b) time-dependent photocurrent measurement before and after deposition of Pt nanostrips under visible light (532 nm) irradiation (Red curve indicates the result before deposition and green curve indicates that after deposition); (c) photocurrent measurement at different bias voltages under UV light (325 nm) irradiation (power density 184 mW·cm⁻²); (d) time-dependent photocurrent measurements under exposure to different NIR light (980 nm) intensities (bias voltage: 1 V), where the inset shows that the linear dependence of the photocurrent on the incident laser power intensity^[96].

表面原子迁移、结构演化和聚合等热力学行为提供了一个理想的平台. 相关研究为实现金属纳米颗粒与二维材料异质结构的界面调控和性能优化奠定了基础. 金属纳米颗粒与二维材料的界面相互作用, 不仅体现在晶格结构的相互影响上, 还体现在金属对二维材料的电子态和能带结构的影响上. 如金属与二维材料界面可能存在的局域应变不仅会影响二维材料的晶格振动模式, 而且会影响其能带结构. 设计特定的界面结构, 通过调控其界面局域应变, 可以实现对二维半导体材料电学和光学等性质的调控. 金属和二维半导体材料之间存在的肖特基势垒会影响界面电荷的注入和输运过程, 进而显著地影响二维半导体的电学和光电性质. 从原子、电子层次去理解金属和二维半导体材料界面存在的电荷注入或转移, 对改善器件接触、提升器件性能, 具有非常重要的科学意义. 面向特定性质金属-二维半导体异质结构的精准构筑, 异质结构在工作条件下的结构稳定性与结构演化、在原子尺度揭示材料的微结构、界面结构和性质之间的关系等问题成为研究重点和难点. 金属-二维半导体异质结构的精准构筑也需要人们能从原子、电子层次认识和调控金属与二维半导体材料的界面及相互作用. 近年来, 先进表征设备和分析方法的高速发展为这些问题的解决提供了可能, 特别是环境气氛球差校正透射电镜的出现和应用, 实现了气体环境条件下样品的原子分辨原位表征, 可实时观察纳米颗粒的成核、生长、结构相变和反应过程, 为在原子尺度上理解金属-二维半导体异质结构的动态行为、界面相互作用及与物理、化学性质之间的相互关系提供了强有力的工具. 利用环境气氛透射电子显微镜, 模拟材料生长物理化学过程, 结合球差校正技术, 可以在原子尺度原位观察金属-二维半导体异质结构的动态原子迁移、界面原子构型、能带结构和电子态演变过程等, 为构筑金属-二维半导体异质结构及其原子级调控研究提供了直接的实验证据.

在金属-二维半导体异质结构的精准构筑和界面结构与性质研究的基础上, 设计具有特定功能和性能的金属-二维半导体异质结构纳米器件和结构组件, 利用界面电子转移、表面等离激元与激子相互作用等物理过程, 提高电子器件、光电器件的工作性能, 有望为后硅时代的新型器件研制和应用奠定实验和理论基础.

参考文献

- [1] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [2] Chen J H, Jang C, Xiao S, Ishigami M, Fuhrer M S 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 206
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [4] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [5] Panchokarla L S, Subrahmanyam K S, Saha S K, Govindaraj A, Krishnamurthy H R, Waghmare U V, Rao C N R 2009 *Adv. Mater.* **21** 4726
- [6] Wei D, Liu Y, Wang Y, Zhang H, Huang L, Yu G 2009 *Nano Lett.* **9** 1752
- [7] Latorre-Sanchez M, Primo A, Garcia H 2013 *Angew. Chem. Int. Edit.* **52** 11813
- [8] Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G, Dai H 2009 *Nature* **458** 877
- [9] Jiao L, Wang X, Diankov G, Wang H, Dai H 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 321
- [10] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [11] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [12] Mak K F, Shan J 2016 *Nat. Photonics* **10** 216
- [13] Lü R, Terrones H, Elias A L, Perea-Lopez N, Gutierrez H R, Cruz-Silva E, Rajukumar L P, Dresselhaus M S, Terrones M 2015 *Nano Today* **10** 559
- [14] Tan C L, Cao X H, Wu X J, He Q Y, Yang J, Zhang X, Chen J Z, Zhao W, Han S K, Nam G H, Sindoro M, Zhang H 2017 *Chem. Rev.* **117** 6225
- [15] Zhou L, Xia T, Cao T, Wang L, Chen Y, Li S, Wang R, Guo H 2020 *J. Alloys Compd.* **818** 152909
- [16] Najmaei S, Mlayah A, Arbouet A, Girard C, Leotin J, Lou J 2014 *ACS Nano* **8** 12682
- [17] Xiu X W, Zhang W C, Hou S T, Li Z, Lei F C, Xu S C, Li C H, Man B Y, Yu J, Zhang C 2021 *Chin. Phys. B* **30** 088801
- [18] Zhan R, Bangert U, Ramasse Q, Novoselov K S 2011 *Small* **7** 2868
- [19] Zhan R, Bangert U, Ramasse Q, Novoselov K S 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 953
- [20] Chen Q, He K, Robertson A W, Kirkland A I, Warner J H 2016 *ACS Nano* **10** 10418
- [21] Zhou H, Yu F, Guo C F, Wang Z, Lan Y, Wang G, Fang Z, Liu Y, Chen S, Sun L F, Ren Z 2015 *Nanoscale* **7** 9153
- [22] Jin Z, Nackashi D, Lu W, Kittrell C, Tour J M 2010 *Chem. Mater.* **22** 5695
- [23] Wang S, Sawada H, Chen Q, Han G G D, Allen C, Kirkland A I, Warner J H 2017 *ACS Nano* **11** 9057
- [24] Wang S, Sawada H, Han X, Zhou S, Li S, Guo Z X, Kirkland A I, Warner J H 2018 *ACS Nano* **12** 5626
- [25] Zuo P, Jiang L, Li X, Li B, Xu Y, Shi X, Ran P, Ma T, Li D, Qu L, Lu Y, Grigoropoulos C P 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 7447
- [26] Lei Y T, Li D W, Zhang T C, Huang X, Liu L, Lu Y F 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 8883
- [27] Liu X W, Wang D S, Li Y D 2012 *Nano Today* **7** 448
- [28] Huang X, Li S, Wu S, Huang Y, Boey F, Gan C L, Zhang H 2012 *Adv. Mater.* **24** 979
- [29] Kidd T E, Weber J, Holzapfel R, Doore K, Stollenwerk A J 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 191603
- [30] Muszynski R, Seger B, Kamat P V 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 5263
- [31] Kamat P V 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 520

- [32] Li Y, Fan X, Qi J, Ji J, Wang S, Zhang G, Zhang F 2010 *Nano Res.* **3** 429
- [33] Yuk J M, Jeong M, Kim S Y, Seo H K, Kim J, Lee J Y 2013 *Chem. Commun.* **49** 11479
- [34] Sun Y, Zhao H, Zhou D, Zhu Y, Ye H, Moe Y A, Wang R 2019 *Nano Res.* **12** 947
- [35] Lu X, Luo X, Zhang J, Quek S Y, Xiong Q 2016 *Nano Res.* **9** 3559
- [36] Wu J B, Lin M L, Cong X, Liu H N, Tan P H 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 1822
- [37] Lee C, Yan H, Brus L E, Heinz T F, Hone J, Ryu S 2010 *ACS Nano* **4** 2695
- [38] Liu H T, Ryu S M, Chen Z Y, Steigerwald M L, Nuckolls C, Brus L E 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 17099
- [39] Martins F E H, Moutinho M V O, Stavale F, Lucchese M M, Capaz R B, Achete C A, Jorio A 2010 *Phys. Rev. B* **82** 125429
- [40] Lui C H, Malard L M, Kim S, Lantz G, Laverge F E, Saito R, Heinz T F 2012 *Nano Lett.* **12** 5539
- [41] Wu J B, Zhang X, Ijaes M, Han W P, Qiao X F, Li X L, Jiang D S, Ferrari A C, Tan P H 2014 *Nat. Commun.* **5** 5309
- [42] Zhang X, Han W P, Qiao X F, Tan Q H, Wang Y F, Zhang J, Tan P H 2016 *Carbon* **99** 118
- [43] Zhang X, Han W P, Wu J B, Milana S, Lu Y, Li Q Q, Ferrari A C, Tan P H 2013 *Phys. Rev. B* **87** 115413
- [44] Zhao H, Wu J B, Zhong H X, Guo Q S, Wang X M, Xia F N, Yang L, Tan P H, Wang H 2015 *Nano Res.* **8** 3651
- [45] Liu K, Zhang L, Cao T, Jin C, Qiu D, Zhou Q, Zettl A, Yang P, Louie S G, Wang F 2014 *Nat. Commun.* **5** 4966
- [46] Wang P, Zhang D, Zhang L, Fang Y 2013 *Chem. Phys. Lett.* **556** 146
- [47] Qiu C, Zhou H, Cao B, Sun L, Yu T 2013 *Carbon* **59** 487
- [48] Gong C, Huang C, Miller J, Cheng L, Hao Y, Cobden D, Kim J, Ruoff R S, Wallace R M, Cho K, Xu X, Chabal Y J 2013 *ACS Nano* **7** 11350
- [49] Sun Y, Moe Y A, Xu Y, Sun Y, Wang X, Li F, Liu K, Wang R 2019 *Nanoscale* **11** 22432
- [50] Sun Y H, Liu K, Hong X P, Chen M, Kim J, Shi S F, Wu J Q, Zettl A, Wang F 2014 *Nano Lett.* **14** 5329
- [51] Moe Y A, Sun Y H, Ye H Y, Liu K, Wang R 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 40246
- [52] Boukhalvalov D W, Katsnelson M I 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 023109
- [53] Campos L C, Manfrinato V R, Sanchez-Yamagishi J D, Kong J, Jarillo-Herrero P 2009 *Nano Lett.* **9** 2600
- [54] Sreeprasad T S, Phong N, Kim N, Berry V 2013 *Nano Lett.* **13** 4434
- [55] Chen C H, Wu C L, Pu J, Chiu M H, Kumar P, Takenobu T, Li L J 2014 *2D Mater.* **1** 034001
- [56] Shi Y, Huang J K, Jin L, Hsu Y T, Yu S F, Li L J, Yang H Y 2013 *Sci. Rep.* **3** 1839
- [57] Li W W, Geng X M, Guo Y F, Rong J Z, Gong Y P, Wu L Q, Zhang X M, Li P, Xu J B, Cheng G S, Sun M T, Liu L W 2011 *ACS Nano* **5** 6955
- [58] He Q, Zeng Z, Yin Z, Li H, Wu S, Huang X, Zhang H 2012 *Small* **8** 2994
- [59] Chen K, Lu G, Chang J, Mao S, Yu K, Cui S, Chen J 2012 *Anal. Chem.* **84** 4057
- [60] Xu W G, Mao N N, Zhang J 2013 *Small* **9** 1206
- [61] Jing X X, Li D Q, Zhang Y, Hou X Y, Jiang J, Fan X C, Wang M C, Feng S P, Yu Y F, Lu J P, Hu Z L, Ni Z H 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 074203
- [62] Li J H, Zhang S N, Zhai Y J, Ma J G, Fang W H, Zhang Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 134203
- [63] Huang J, Zhang L, Chen B, Ji N, Chen F, Zhang Y, Zhang Z 2010 *Nanoscale* **2** 2733
- [64] Hou H, Wang P, Zhang J, Li C, Jin Y 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 18038
- [65] Liu M, Chen W 2013 *Biosens. Bioelectron.* **46** 68
- [66] Gupta S, Banaszak A, Smith T, Dimakis N 2018 *J. Raman Spectrosc.* **49** 438
- [67] Singha S S, Nandi D, Singha A 2015 *RSC Adv.* **5** 24188
- [68] Lee B, Park J, Han G H, Ee H S, Naylor C H, Liu W, Johnson A T C, Agarwal R 2015 *Nano Lett.* **15** 3646
- [69] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [70] Lee K C J, Chen Y H, Lin H Y, Cheng C C, Chen P Y, Wu T Y, Shih M H, Wei K H, Li L J, Chang C W 2015 *Sci. Rep.* **5** 16374
- [71] Butun S, Tongay S, Aydin K 2015 *Nano Lett.* **15** 2700
- [72] Sobhani A, Lauchner A, Najmaei S, Ayala-Orozco C, Wen F, Lou J, Halas N J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 031112
- [73] Li J, Nie C, Sun F, Tang L, Zhang Z, Zhang J, Zhao Y, Shen J, Feng S, Shi H, Wei X 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 8429
- [74] Gao W, Lee Y H, Jiang R, Wang J, Liu T, Ling X Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 701
- [75] Zhang H Z, Xu C Y, Nan H Y, Xiao S Q, Gu X F 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 246101
- [76] Chi Z H, Zhao X M, Zhang H, Goncharov A F, Lobanov S S, Kagayama T, Sakata M, Chen X J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 036802
- [77] Nayak A P, Bhattacharyya S, Zhu J, Liu J, Wu X, Pandey T, Jin C, Singh A K, Akinwande D, Lin J F 2014 *Nat. Commun.* **5** 3731
- [78] Liu B, Han Y H, Gao C X, Ma Y Z, Peng G, Wu B J, Liu C L, Wang Y, Hu T J, Cui X Y, Ren W B, Li Y, Su N N, Liu H W, Zou G T 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 14251
- [79] Lin Y C, Dumcenccon D O, Huang Y S, Suenaga K 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 391
- [80] Loh T A J, Chua D H C 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 27496
- [81] Py M A H, Haering R R 1983 *Can. J. Phys.* **61** 76
- [82] Wang L, Xu Z, Wang W, Bai X D 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 6693
- [83] Wang X F, Shen X, Wang Z X, Yu R C, Chen L Q 2014 *ACS Nano* **8** 11394
- [84] Kang Y, Najmaei S, Liu Z, Bao Y, Wang Y, Zhu X, Halas N J, Nordlander P, Ajayan P M, Lou J, Fang Z Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 6467
- [85] Gong C, Zhang H J, Wang W H, Colombo L, Wallace R M, Cho K J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 053513
- [86] Kang Y, Gong Y, Hu Z, Li Z, Qiu Z, Zhu X, Ajayan P M, Fang Z 2015 *Nanoscale* **7** 4482
- [87] Wei S, Cui X Q, Xu Y, Shang B, Zhang Q, Gu L, Fan X, Zheng L, Hou C, Huang H, Wen S, Zheng W T 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 368
- [88] Shang B, Cui X Q, Jiao L, Qi K, Wang Y W, Fan J C, Yue Y Y, Wang H Y, Bao Q L, Fan X F, Wei S T, Song W, Cheng Z L, Guo S J, Zheng W T 2019 *Nano Lett.* **19** 2758
- [89] Qi K, Cui X Q, Gu L, Yu S, Fan X, Luo M, Xu S, Li N, Zheng L, Zhang Q, Ma J, Gong Y, Li F, Wang K, Huang H, Zhang W, Guo S, Zheng W T, Liu P 2019 *Nat. Commun.* **10** 5231
- [90] Miao J, Hu W, Jing Y, Luo W, Liao L, Pan A, Wu S, Cheng J, Chen X, Lu W 2015 *Small* **11** 2392
- [91] Lan H Y, Hsieh Y H, Chiao Z Y, Jariwala D, Shih M H, Yen

- T J, Hess O, Lu Y J 2021 *Nano Lett.* **21** 3083
- [92] Chen W, Liang R, Liu Y, Zhang S, Cheng W, Zhao L, Xu J 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 142102
- [93] Han X, Xing J, Xu H, Huang Y, Li D, Lu J, Li P, Wu Y 2020 *Nanotechnology* **31** 215201
- [94] Sriram P, Wen Y P, Manikandan A, Hsu K C, Tang S Y, Hsu B W, Chen Y Z, Lin H W, Jeng H T, Chueh Y L, Yen T J 2020 *Chem. Mater.* **32** 2242
- [95] Fang Z Y, Liu Z, Wang Y, Ajayan P M, Nordlander P, Halas N J 2012 *Nano Lett.* **12** 3808
- [96] Kumar R, Sharma A, Kaur M, Husale S 2017 *Adv. Opt. Mater.* **5** 1700009

REVIEW

Interface modulation and physical properties of heterostructure of metal nanoparticles and two-dimensional materials^{*}

Sun Ying-Hui[†] Mu Cong-Yan Jiang Wen-Gui

Zhou Liang Wang Rong-Ming[‡]

(Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, School of Mathematics and Physics, Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 13 October 2021; revised manuscript received 4 November 2021)

Abstract

Two-dimensional (2D) material has atomic smooth surface, nano-scale thickness and ultra-high specific surface area, which is an important platform for studying the interface interaction between metal nanoparticles (NPs) and 2D materials, and also for observing the surface atomic migration, structural evolution and aggregation of metal NPs in real time and *in situ*. By rationally designing and constructing the interfaces of metal NPs and 2D materials, the characterization of the interface structure on an atomic scale is very important in revealing the structure-property relationship. It is expected that the investigation is helpful in understanding the mechanism of interaction between metal and 2D materials and optimizing the performance of the devices based on metal-2D material heterojunctions.

In this review, the recent progress of interface modulation and physical properties of the heterostructure of metal NPs and 2D materials are summarized. The nucleation, growth, structural evolution and characterization of metal NPs on the surface of 2D materials are reviewed. The effects of metal NPs on the crystal structure, electronic state and energy band of 2D materials are analyzed. The possible interfacial strain and interfacial reaction are also included. Because of the modulation of electrical and optical properties of 2D materials, the performance of metal NPs-2D material based field effect transistor devices and optoelectronic devices are improved. This review is helpful in clarifying the physical mechanism of microstructure affecting the properties of metal NPs-2D material heterostructures on an atomic scale, and also in developing the metal-2D material heterostructures and their applications in the fields of electronic devices, photoelectric devices, energy devices, etc.

Keywords: two-dimensional materials, plasmon resonance, interface structure, transmission electron microscopy

PACS: 68.65.Pq, 73.20.Mf, 61.46.-w, 68.37.Lp

DOI: 10.7498/aps.71.20211902

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11974041, 12034002, 51971025) and the Beijing Natural Science Foundation, China (Grant No. 2212034).

[†] Corresponding author. E-mail: yhsun@ustb.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: rmwang@ustb.edu.cn