

专题: 高压下的光电物性调控与原位表征

高压下  $\text{HfS}_2$  的光电性质\*闫晓丽<sup>1)</sup> 冯振豹<sup>1)†</sup> 于蓝<sup>2)‡</sup> 刘才龙<sup>1)††</sup>

1) (聊城大学物理科学与信息工程学院, 山东省极端条件量子材料重点实验室, 聊城 252059)

2) (北京高压科学研究中心, 上海 201203)

(2025 年 7 月 8 日收到; 2025 年 8 月 18 日收到修改稿)

$\text{HfS}_2$  作为一种典型的 IVB 族过渡金属硫化物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) 材料, 凭借其高载流子迁移率和层间电流密度特性, 在光传感、通信、成像等多个前沿领域展现出巨大的潜在应用价值. 近年来的研究揭示了压力对 TMDs 光谱响应范围和电输运性质的重要调控作用, 这激发了我们对  $\text{HfS}_2$  光电性质进行压力调控的研究兴趣. 本研究采用金刚石对顶砧装置进行高压原位光电流、拉曼散射光谱、交流阻抗谱和紫外-可见吸收光谱测量, 并结合第一性原理计算, 系统探究了压力对  $\text{HfS}_2$  电输运和光电性质的影响. 研究结果显示,  $\text{HfS}_2$  的光电流随着压力的增加持续增强. 30.1 GPa 时,  $\text{HfS}_2$  的光电流比初始值提高了 5 个数量级, 这一显著增强归因于 S-S 层间作用力增强导致的带隙和电阻减小. 此外, 光学测量实验及理论计算结果进一步表明,  $\text{HfS}_2$  的晶体结构、禁带宽度及光学性质均可通过压力进行有效调控. 本研究为压力调控层状材料的光电性能提供了新思路.

关键词:  $\text{HfS}_2$ , 高压, 光电性质

PACS: 78.20.-e, 78.40.Fy, 81.40.Vw

DOI: 10.7498/aps.74.20250893

CSTR: 32037.14.aps.74.20250893

## 1 引言

$\text{HfS}_2$  作为一种典型的过渡金属硫化物 (transition metal dichalcogenides, TMDs), 因其独特的电子和光学性质受到科研工作者的广泛关注<sup>[1-6]</sup>. 理论计算表明,  $\text{HfS}_2$  的声子极限室温迁移率为  $1800 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 比常见 VIB 族 TMDs 材料的声子极限室温迁移率高 4—6 倍<sup>[7]</sup>. 基于  $\text{HfS}_2$  的隧道场效应晶体管的片电流密度高达  $650 \mu\text{A}/\mu\text{m}$ , 是被广泛研究的  $\text{MoS}_2$  的 85 倍<sup>[8]</sup>. 为提高  $\text{HfS}_2$  的光响应性能, 科研人员试图通过提高样品质量、构建异质结、制备合金或掺杂等方式提高其光电转换能

力<sup>[9-14]</sup>. Wang 等<sup>[9]</sup> 通过化学气相沉积法在蓝宝石衬底上合成了高质量  $\text{HfS}_2$  薄膜, 基于此薄膜制备的光电探测器的光响应度达到  $0.135 \text{ A/W}$ . Muhammad 等<sup>[10]</sup> 通过构建 p-GaSe/n- $\text{HfS}_2$  异质结的方法制备出的光电探测器拥有  $1 \times 10^4 \text{ A/W}$  的超高响应度和  $377 \text{ nA}$  的光电流. Ye 等<sup>[11]</sup> 通过调整  $\text{HfS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$  合金中 S/Te 比例, 成功调控了其禁带宽度和载流子类型. 他们利用  $\text{HfS}_{0.68}\text{Te}_{1.32}$  和  $\text{HfS}_{1.8}\text{Te}_{0.2}$  合金构建的异质结光电二极管, 在近红外波段表现出高的探测率  $3.5 \times 10^9 \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$  和快的响应时间  $78.9/95 \mu\text{s}$ <sup>[11]</sup>. 此外, Lin 等<sup>[12]</sup> 通过在  $\text{HfS}_2$  中掺杂 Mn, Fe, Cu, Co 元素的方式, 成功调节了  $\text{HfS}_2$  的光学带隙. 研究发现, 掺杂后的

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2023YFA1406200) 和山东省泰山学者青年专家项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fengzhenbao@lcu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: lan.yu@hpstar.ac.cn

†† 通信作者. E-mail: cailong\_liu@jlu.edu.cn

HfS<sub>2</sub> 光响应性能得到了不同程度的提升, 其中以 Co 掺杂 HfS<sub>2</sub> 的光响应性能最为优异<sup>[12]</sup>. 这些进展表明, 通过材料工程手段可以有效提升 HfS<sub>2</sub> 的光电性能, 但探索新的调控机制以进一步优化其性能仍然至关重要.

压力作为重要的热力学参量, 可以有效调控半导体材料的结构与性质<sup>[15-17]</sup>. 基于此, 近年来半导体材料压力调控光电性质的研究日益受到关注, 并在众多材料体系中取得重要进展<sup>[18-27]</sup>. 通过对粉末 ReS<sub>2</sub> 加压至 39.3 GPa, Zhao 等<sup>[24]</sup> 发现其在 39.3 GPa 的光电流比常压下的光电流提高两个数量级. Liu 等<sup>[22]</sup> 发现 WS<sub>2</sub> 在 17.2 GPa 比其在常压下的光电流和响应度提高了 2 个数量级, 同时其光谱响应范围从可见光区域成功拓展到近红外波段. 截止到目前, 高压下 HfS<sub>2</sub> 的研究主要聚焦于压致结构相转变和原位电输运性质. Zhang 等<sup>[28]</sup> 的研究发现, HfS<sub>2</sub> 在 11.0 GPa 附近发生了  $P\bar{3}m1 \rightarrow I4/mmm$  的结构相转变, 126 GPa 以上呈现超导特性. Zhong 等<sup>[29]</sup> 研究表明, 压力可诱导 HfS<sub>2</sub> 发生  $P\bar{3}m1 \rightarrow Immm$  的结构相转变, 该相变在 10 GPa 附近开始, 在 24 GPa 附近结束, 在 68.6 GPa 由半导体转变为金属. 然而, 迄今为止, 针对 HfS<sub>2</sub> 高压光电性质研究仍属空白; 尤其是 Wang 等<sup>[19,30]</sup> 近期对 ZrS<sub>2</sub> 和 ZrSe<sub>2</sub> 高压光电性质的研究表明, 两种材料的光电流均实现了 3 个数量级的显著提升, 卸压后 ZrS<sub>2</sub> 的高压相被截获至常压, 其光电流值仍然比常压初始相的光电流值高 2 个数量级且具有良好的稳定性<sup>[19]</sup>. 这启发了我们针对 HfS<sub>2</sub> 光电性质的压力调控及机理研究.

本研究通过高压原位光电流、拉曼散射光谱、交流阻抗谱和紫外-可见吸收光谱测量技术, 结合第一性原理计算, 深入探讨了 HfS<sub>2</sub> 在压力作用下光电性能增强的物理机制.

## 2 实验

HfS<sub>2</sub> 粉末样品购于泰州巨纳新能源有限公司, 纯度为 99.9999%. 所有高压实验均采用基于砧面直径为 300 μm 的金刚石对顶砧装置 (diamond anvil cell, DAC) 产生高压, 选用厚度为 250 μm 的 T301 不锈钢片作为封压垫片, 通过红宝石的 R<sub>1</sub> 荧光峰位置进行压力标定<sup>[31]</sup>. 在高压原位拉曼散射和紫外-可见吸收光谱测量实验中, 采用硅油

作为传压介质. 在高压原位光电流和高压原位交流阻抗谱测量实验中, 未使用传压介质. 绝缘垫片的制备步骤为: 首先, 将垫片预压至 60 μm 左右, 然后用波长为 355 nm 的激光在压痕中心钻取一个直径约为 180 μm 的圆孔; 其次, 在压痕内填充立方氮化硼 (c-BN) 和环氧树脂黏合剂 (10.5:1) 的混合物, 将垫片加压至 35 GPa; 最后, 用波长为 355 nm 的激光, 在绝缘层中心重新钻取一个直径为 110 μm 的圆孔作为绝缘样品腔. 在高压原位光电流和高压原位交流阻抗谱测量实验中, 利用手工布线方法布置的两片厚度为 4 μm 的 Pt 箔片作为电极<sup>[32,33]</sup>.

在高压原位光电流和高压原位交流阻抗谱测量实验中, 采用高精度电流源表 (Keithley 6220) 和皮安表 (Keithley 6487) 提供外加偏压并实时记录电流. 其中, 高压原位光电流测试实验在高阻电输运性质测量系统 (ET9110-HS) 中完成, 并利用氙灯 (CME-SL500) 模拟太阳光. 高压原位交流阻抗测量实验则通过 Solartron 1260+1296 阻抗分析仪进行, 确保在高压条件下阻抗数据的采集与分析. 在高压原位拉曼散射光谱测量实验中, 我们使用波长为 633 nm 的激光激发样品, 通过 iHR550 拉曼光谱仪采集光谱, 并设置光谱积分时间为 120 s, 以优化信号强度与信噪比. 此外, 在高压原位吸收光谱测量实验中, 我们基于课题组自主搭建的高压原位紫外-可见吸收光谱测试系统开展研究. 该系统采用钨卤素灯作为照射光源, 并配备高灵敏度光纤光谱仪进行光谱采集.

本工作中理论计算利用基于全势线性缀加平面波方法的 WIEN2k 软件来进行. 采用 TB-mBJ 势作为交换关联泛函, 以获得更精确的带隙计算结果<sup>[34]</sup>. 控制基函数集大小的  $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$  取为 9.0. 电子结构和光学性质计算在整个布里渊区分别采用 1000 和 10000 个  $k$  点. 计算过程中, 利用几何结构优化获得 HfS<sub>2</sub> 原胞体积和静压力的变化关系, 选定压力下对晶体结构先进行  $a/c$  晶格常数优化, 再进行原子位置优化.

## 3 结果与讨论

### 3.1 材料表征

图 1(a) 为 HfS<sub>2</sub> 样品的常压 X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD) 图谱. 实验所测得的 XRD 图谱与 JCPDS 标准卡 No.28-0444 的标准化衍射峰符

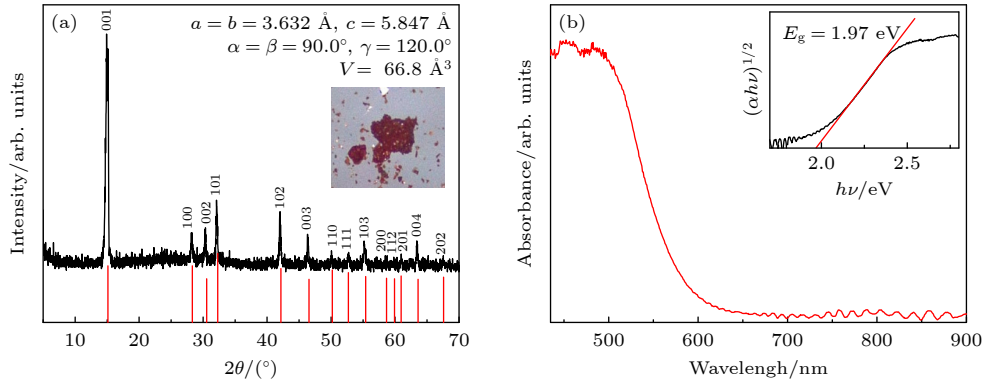


图 1 常温常压下  $\text{HfS}_2$  的 XRD 和紫外-可见吸收光谱 (a) XRD 图谱, 其中黑线代表测量数据, 红线代表标准化衍射峰位置, 插图为  $\text{HfS}_2$  样品光学显微镜照片及对应的晶格参数; (b) 紫外-可见吸收光谱, 插图展示了如何通过 Tauc plot 法拟合获得光学带隙

Fig. 1. The XRD pattern and ultraviolet-visible absorption spectrum of  $\text{HfS}_2$  at ambient pressure: (a) The XRD pattern (the black line represents the measured data, and the red line represents the normalized diffraction peak positions), inset shows optical microscopy image and corresponding lattice parameters of powder sample  $\text{HfS}_2$ ; (b) ultraviolet-visible absorption spectrum, the inset shows the band gap determined by the Tauc plot method.

合得很好, 因此本工作所使用的  $\text{HfS}_2$  晶体结构为三方晶系结构, 归属于  $P\bar{3}m1$  空间群. 通过 Rietveld 对测得的 XRD 数据精修得到晶格参数  $a = b = 3.632 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.847 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90.0^\circ$ ,  $\gamma = 120.0^\circ$ ,  $V = 66.8 \text{ \AA}^3$ . 常温常压下, 测得  $\text{HfS}_2$  样品的紫外-可见吸收光谱如图 1(b) 所示, 通过 Tauc plot 法确定样品的带隙为 1.97 eV, 与文献 [2,35,36] 报道一致.

### 3.2 高压原位光电流测量

为了研究压力对  $\text{HfS}_2$  光电响应的影响, 我们采用两电极法对  $\text{HfS}_2$  样品进行了基于 DAC 的高压原位光电流测量 (实验装置示意图如补充材料图 S1 (online) 所示). 关光状态下, 我们测量了  $\text{HfS}_2$  样品在不同压力下  $I$ - $V$  曲线 (如补充材料图 S2 (online) 所示). 测量结果显示, 所有  $I$ - $V$  曲线均呈现出良好的线性关系, 这表明在整个加压过程中, Pt 电极与  $\text{HfS}_2$  样品之间的肖特基势垒相对较小, 两者之间形成了良好的欧姆接触 [37].

在选定压力下, 测量的光电流随时间的变化曲线 ( $I$ - $t$ ) 如图 2(a) 所示, 开/关光周期为 2 min. 由图 2 可观察到, 随着压力的增大,  $\text{HfS}_2$  的光电流显著增强; 在多周期的开/关光过程中, 光电流呈现稳定且可重复的可见光响应特性. 在 30.1 GPa 的压力下, 测得的最大光电流达到  $3.35 \mu\text{A}$ , 相较于 0.5 GPa 时的初始值, 提升了 5 个数量级. 在较低压力下, 样品的光电流具有较快的光响应速度, 随着压力的增大, 光响应速度出现明显降低, 这是高

压下光热效应的明显增强所致 [18,38].

响应度  $R$  是表征半导体材料光电性能的重要参数之一, 计算公式为

$$R = \frac{I_{\text{ph}}}{P_{\text{in}} \times S},$$

其中  $I_{\text{ph}} = I_{\text{illumination}} - I_{\text{dark}}$  为光电流,  $I_{\text{illumination}}$  是开光时的总电流,  $I_{\text{dark}}$  是暗电流,  $P_{\text{in}}$  是照射样品的光功率密度, 本实验中  $P_{\text{in}} = 500 \text{ mW/cm}^2$ ;  $S$  是光照射在样品上的有效面积, 本实验中  $S = 9.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ .

$\text{HfS}_2$  光电流和响应度随压力的变化曲线如图 2(b) 所示. 从图中可以看出, 0—30.1 GPa, 样品光电流及响应度均呈现出不断上升趋势. 在 0—10.2 GPa 压力范围内, 随着压力的增大,  $\text{HfS}_2$  光电流及响应度表现出较快的上升趋势; 10.2 GPa,  $\text{HfS}_2$  的光电流和响应度 ( $I_{\text{ph}} = 0.32 \mu\text{A}$ ,  $R = 8.19 \mu\text{A/W}$ ) 比 0.5 GPa 时的初始值 ( $I_{\text{ph}} = 1.40 \times 10^{-4} \mu\text{A}$ ,  $R = 3.56 \times 10^{-3} \mu\text{A/W}$ ) 提高了约 3 个数量级. 当压力高于 10.2 GPa, 光电流和响应度的增长速度显著放缓, 这与  $\text{HfS}_2$  在 10.0 GPa 附近发生了结构相变有关 [28]. 卸压后  $\text{HfS}_2$  的光电流和响应度恢复到了初始水平.

### 3.3 高压原位拉曼散射光谱

高压原位拉曼散射光谱是探测高压条件下电荷转移和原子间相互作用变化的有力工具, 有助于深入理解压力对功能材料光电性质的调制作用 [19,30,39,40]. 加压过程中,  $\text{HfS}_2$  拉曼散射光谱随压

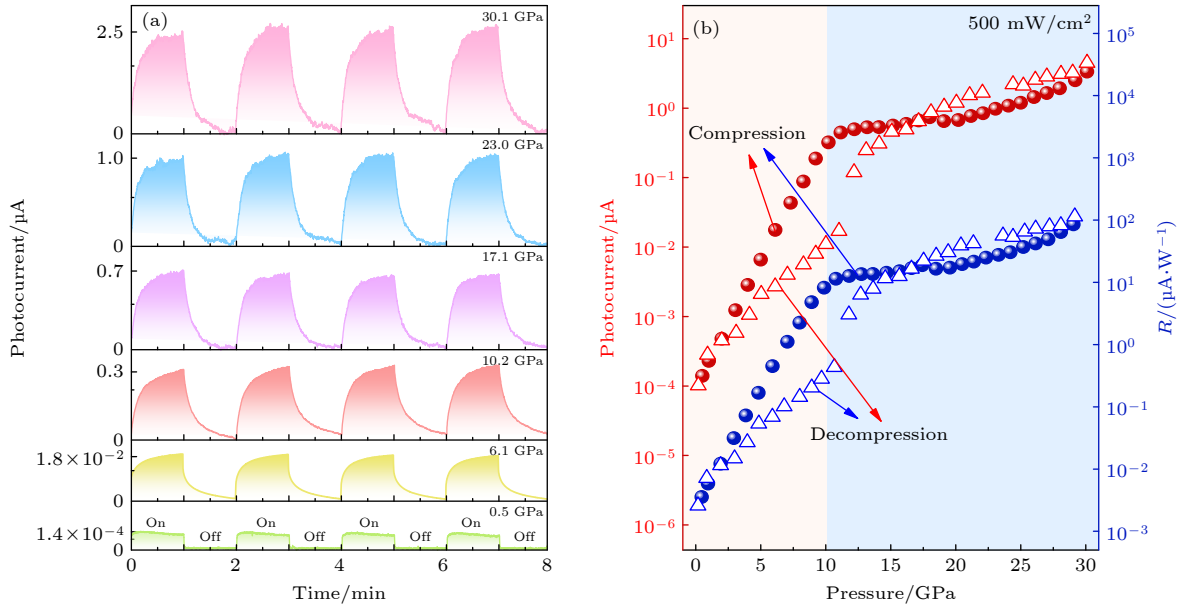


图 2 外加偏压为 0.1 V, 光功率密度为  $500 \text{ mW}/\text{cm}^2$  模拟太阳光照射下  $\text{HfS}_2$  样品不同压力下光电流测量结果 (a) 选定压力下  $\text{HfS}_2$  的光电流 (横轴上方的“on”和“off”分别代表打开光源和关闭光源); (b) 加压和卸压过程中  $\text{HfS}_2$  的光电流和响应度随压力的变化关系 (红色实心球和红色空心三角形分别代表加压和卸压过程的光电流, 蓝色实心球和蓝色空心三角形分别代表加压和卸压过程的响应度)

Fig. 2. Photocurrent measurement results of  $\text{HfS}_2$  sample under  $500 \text{ mW}/\text{cm}^2$  simulated sunlight irradiation with an applied bias voltage of 0.1 V: (a) The photocurrent of  $\text{HfS}_2$  at different pressures (the “on” and “off” above the horizontal axis represent the light source on and off, respectively); (b) pressure dependent photocurrents and responsivity ( $R$ ) of  $\text{HfS}_2$  during compression and decompression processes (red solid ball and red open triangles represent the photocurrent during compression and decompression, respectively; blue solid ball and blue open triangles represent the responsivity ( $R$ ) during compression and decompression, respectively).

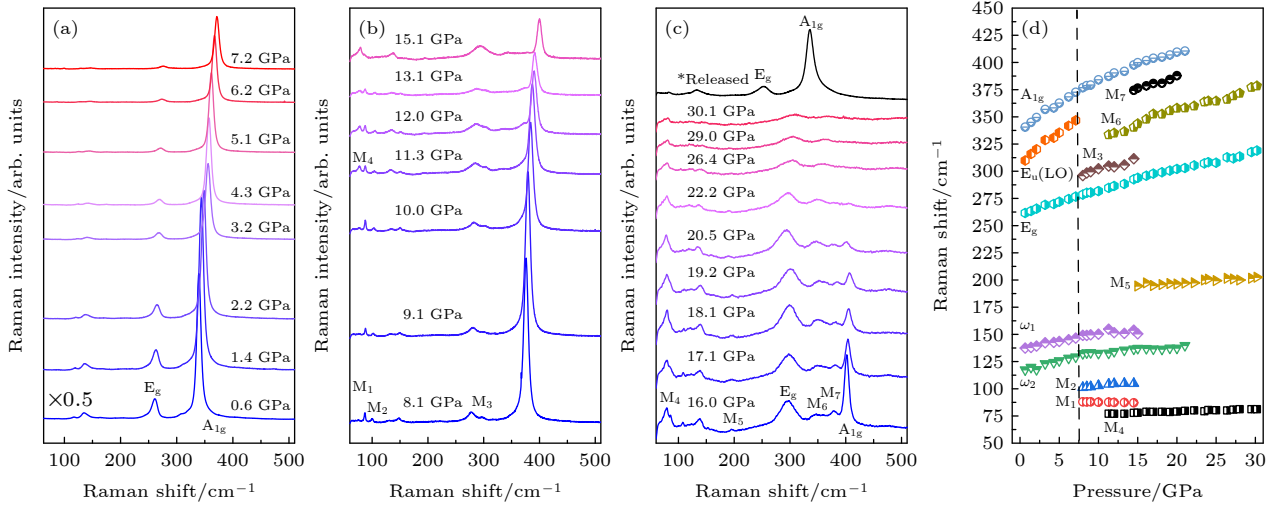


图 3  $\text{HfS}_2$  高压原位拉曼散射光谱 (a)–(c) 不同压力下  $\text{HfS}_2$  的拉曼散射光谱; (d) 压力依赖的拉曼频移

Fig. 3. High-pressure in situ Raman scattering spectra of  $\text{HfS}_2$ : (a)–(c) Raman scattering spectra of  $\text{HfS}_2$  at different pressures; (d) pressure dependence of the Raman shifts.

力的变化如图 3(a)–(c) 所示。常温常压条件下, 在  $50\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$  波数范围内共观察到  $\text{HfS}_2$  的 5 个拉曼峰, 其中  $E_g$  (面内振动) 和  $A_{1g}$  (面外振动) 振动模式表现出拉曼活性<sup>[41]</sup>,  $E_u(\text{LO})$  振动模式表现出红外活性<sup>[42]</sup>, 而  $w_1, w_2$  拉曼峰为弱声子模式<sup>[43,44]</sup>,

这与文献<sup>[29,43–45]</sup>报道一致。从图 3(a)–(c) 可以观察到, 加压至 8.1 GPa, 出现了新的拉曼峰  $M_1$  和  $M_2$ , 同时  $E_u(\text{LO})$  峰消失, 这与先前通过 XRD 测量认定的  $\text{HfS}_2$  在 10.0 GPa 附近发生的结构相变相关<sup>[28,29,46]</sup>。  $\text{HfS}_2$  拉曼峰随压力依赖性关系如

图 3(d) 所示. 由图 3 可观察到, 随压力增大, 所有拉曼峰都向更高频率方向移动, 归因于压力导致原子键长缩短;  $A_{1g}$  振动模式随压力变化的斜率明显大于  $E_g$  振动模式, 这表明  $A_{1g}$  振动模式对压力的响应更敏感, 并且在压力作用下 S-S 层间相互作用力增强 [22,24]. 这种增强的层间作用力进一步提高了  $HfS_2$  电荷迁移率, 进而产生更高的光电流 [27,30,40]. 这一结论也与我们高压原位光电流测量结果相符合. 如图 3(c) 所示, 卸压后  $HfS_2$  的初始拉曼模式重新出现, 表明  $HfS_2$  经历了可逆的结构相转变.

### 3.4 高压原位交流阻抗抗谱

高压下半导体材料的阻抗变化是影响其光电性能的重要因素之一 [47,48]. 为了深入研究高压下  $HfS_2$  样品的电学参数及演变规律, 我们对  $HfS_2$  开展了高压原位交流阻抗测量实验, 并采用 ZView 软件包中的等效电路模型对所测量的 Nyquist 图进行拟合, 这与 Hong 等 [46] 的研究方法一致. 通过对 Nyquist 图的等效电路拟合, 我们获得了  $HfS_2$  的总电阻 ( $R_t$ ) 随压力变化的依赖关系曲线, 如图 4 所示. 在 0.4—10.0 GPa 的压力范围内, 总电阻表现出快速下降趋势, 其降幅超过 3 个数量级; 继续加压至 30.0 GPa,  $HfS_2$  的总电阻比初始值减小约 6 个数量级. 这一结果表明加压过程中  $HfS_2$  载流

子浓度显著提高, 这也是压致  $HfS_2$  光响应显著增强的主要原因 [19,40].

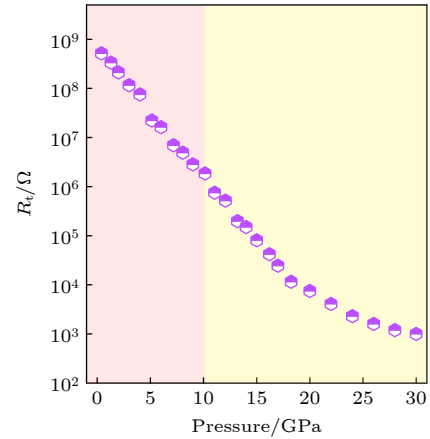


图 4 拟合得到  $HfS_2$  的总电阻 ( $R_t$ )  
Fig. 4. Fitting results for the total resistance ( $R_t$ ).

### 3.5 高压原位吸收光谱

带隙大小是决定半导体材料光谱响应范围及产生载流子能力的关键因素 [49]. 为了探究压力对  $HfS_2$  带隙变化的影响, 我们开展了高压原位紫外-可见吸收光谱测量实验, 测量结果如图 5(a) 所示. 随着压力增大,  $HfS_2$  的光学吸收边持续红移. 通过 Tauc Plot 法拟合得到带隙值随压力的变化如图 5(b) 所示. 0—8.6 GPa, 带隙约以 0.06 eV/GPa 的速率随压力的增大缓慢减小, 9.0—13.0 GPa,

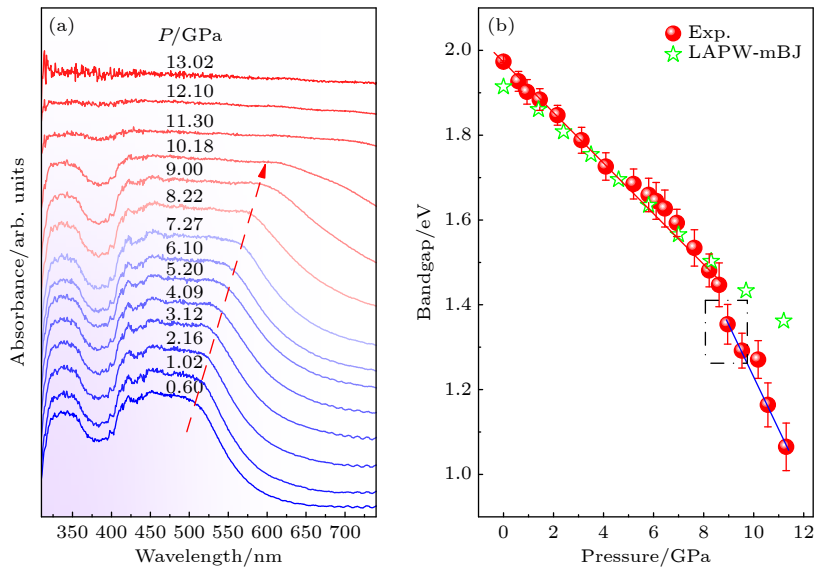


图 5 (a) 不同压力下  $HfS_2$  的紫外-可见吸收光谱; (b) 实验及理论计算的  $HfS_2$  压力依赖的带隙 (其中红色实心球代表实验带隙值, 绿色五角星代表理论计算带隙值)

Fig. 5. (a) The ultraviolet-visible absorption spectra of  $HfS_2$  under different pressures; (b) experimental and theoretical calculations of  $HfS_2$ 's pressure-dependent bandgap (red solid ball represent experimental bandgap values, and green pentagrams represent calculated bandgap values, respectively).

带隙约以 0.13 eV/GPa 的速率随压力增大快速减小. 带隙随压力减小速率发生改变, 与 HfS<sub>2</sub> 在 10.0 GPa 附近发生结构相转变有关, 这一结论也与我们的拉曼散射光谱和交流阻抗谱实验结果相一致. 与 WS<sub>2</sub> 与 ReS<sub>2</sub> 类似<sup>[22,24,27]</sup>, 压力引起 HfS<sub>2</sub> 样品带隙不断减小使价电子在光照时更容易从价带跃迁到导带, 从而增加光生载流子的数量, 最终导致 HfS<sub>2</sub> 在加压过程中产生更高的光电流<sup>[22,24,40]</sup>.

### 3.6 第一性原理计算

为了进一步探究 HfS<sub>2</sub> 加压时光电响应增强的物理机制, 在 0—11.2 GPa 范围内, 计算了 HfS<sub>2</sub> 在初始相 *P3m1* 的电子结构和不同晶向的光学性质随压力的演化. 在 0 GPa 时, 基于 mBJ(modified Becke-Johnson) 交换关联势计算的能带结构及部分态密度分布如图 6 所示. 常压初始相 HfS<sub>2</sub> 为间接带隙半导体, 其导带底位于 *L* 点, 价带顶位于  $\Gamma$  点, 带隙值为 1.91 eV, 与实验结果符合得很好<sup>[35,36]</sup>. 我们还观察到 HfS<sub>2</sub> 价带顶主要来自 S-3p 轨道的电子贡献, 导带底主要来自 Hf-5d 轨道的电子贡献. 在计算的压力范围内, HfS<sub>2</sub> 带隙类型未发生改变, 均为间接带隙半导体 (补充材料图 S3

(online)). 理论计算所得的带隙值随压力的演化如图 5(b) 所示. 在 0—8.6 GPa 压力范围内, 理论计算与实验测量结果符合良好; 当压力超过 8.6 GPa, 二者出现显著偏离, 该偏离归因于 HfS<sub>2</sub> 的压致结构相转变<sup>[28,29,46]</sup>.

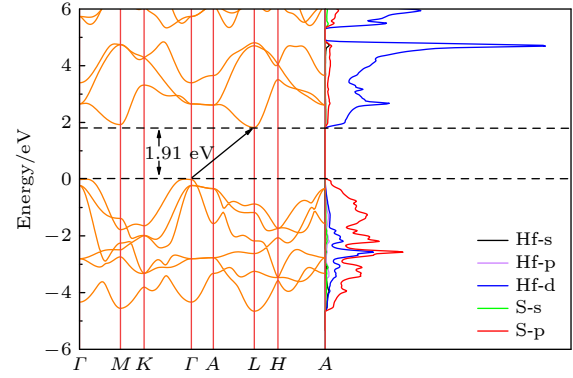


图 6 基于 mBJ 交换关联势计算的 HfS<sub>2</sub> 在 0 GPa 时的能带结构及相应的部分态密度  
Fig. 6. Energy band structure and corresponding density of states of HfS<sub>2</sub> at 0 GPa based on mBJ.

半导体材料的光学性质对于其在光电领域的应用尤为重要. 为了探究高压下 HfS<sub>2</sub> 的光学性质, 尤其是与光电特性联系最密切的光吸收系数和光电导率, 通过 WIEN2k 程序计算得到了 HfS<sub>2</sub> 压力

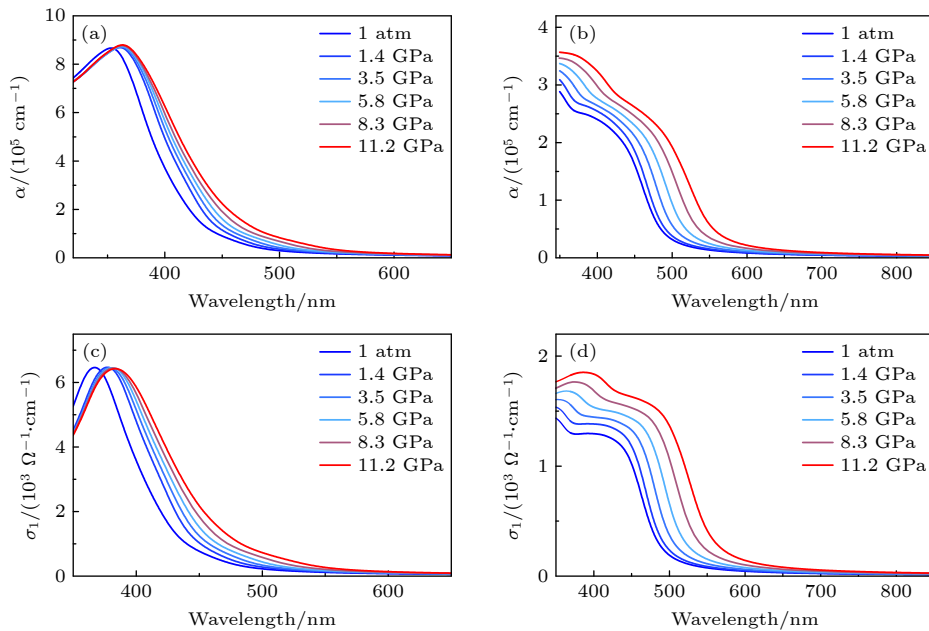


图 7 不同压力下 HfS<sub>2</sub> 的光学性质 (1 atm = 1.013 × 10<sup>5</sup> Pa) (a) 选定压力下垂直于 *c* 轴方向的吸收系数; (b) 选定压力下沿 *c* 轴方向的吸收系数; (c) 选定压力下垂直于 *c* 轴方向的光电导系数实部; (d) 选定压力下沿 *c* 轴方向的光电导系数实部

Fig. 7. Optical properties of HfS<sub>2</sub> at different pressures (1 atm = 1.013 × 10<sup>5</sup> Pa): (a) The absorption coefficient perpendicular to the *c*-axis at selected pressures; (b) the absorption coefficient parallel to the *c*-axis at selected pressures; (c) the real part of the photoconductivity coefficient perpendicular to the *c*-axis at the selected pressures; (d) the real part of the photoconductivity parallel to the *c*-axis at selected pressures.

依赖的吸收系数  $a$  和光电导率实部  $\sigma_1$ , 如图 7 所示. 在垂直于  $c$  轴和平行于  $c$  轴方向  $\text{HfS}_2$  的光学性质具有明显的各向异性. 随着压力的增大,  $\text{HfS}_2$  在所有方向上的光学吸收边都发生红移, 表明压力拓宽了其光谱响应范围, 这是由于压力引起的带隙减小所致. 在 400—550 nm 波长范围内, 随压力的不断增大,  $\text{HfS}_2$  的吸收系数和光电导率实部都呈现出不同程度的增强, 这与实验观察到的显著而快速的光电流增强趋势相符. 我们注意到,  $\text{HfS}_2$  沿  $c$  轴方向的吸收系数和光电导率实部随压力增大而显著提高, 这一变化远高于垂直于  $c$  轴方向的情况. 因此, 我们认为  $\text{HfS}_2$  在初始相时的光电流压致增强现象与其沿  $c$  轴方向的吸收系数和光电导率实部随压力增大的显著提升密切相关<sup>[22]</sup>.

## 4 总 结

本工作通过高压原位光电流、拉曼散射光谱、交流阻抗谱、紫外-可见吸收光谱测量实验, 并结合第一性原理计算, 对  $\text{HfS}_2$  在高压下的光电响应能力及其增强机制进行系统研究. 实验结果表明, 随着压力的增大,  $\text{HfS}_2$  的光电流显著增强. 当加压至 10.2 GPa, 光电流相较于初始值提升约 3 个数量级; 进一步加压至 30.1 GPa, 光电流相较于初始值提升约 5 个数量级. 在加压过程中,  $\text{HfS}_2$  层间相互作用得到显著增强, 这导致了带隙和电阻的急剧减小, 进而产生了更多光生载流子, 从而使  $\text{HfS}_2$  的光电性能显著提升. 进一步地, 采用 WIEN2k 软件包, 并基于改进的 mBJ 交换关联势, 对  $\text{HfS}_2$  在初始相的电子能带结构和光学性质进行计算分析. 计算结果表明, 随着压力的增大,  $\text{HfS}_2$  沿  $c$  轴方向的光学吸收系数和光电导率实部显著提高, 这一现象揭示了相变前  $\text{HfS}_2$  压致光响应增强的内在物理机制. 本研究揭示了压力对  $\text{HfS}_2$  光电性质的显著调控作用.

## 参考文献

- [1] Mattinen M, Popov G, Vehkamäki M, King P J, Mizohata K, Jalkanen P, Raisanen J, Leskela M, Ritala M 2019 *Chem. Mater.* **31** 5713
- [2] Yan C Y, Gan L, Zhou X, Guo J, Huang W J, Huang J W, Jin B, Xiong J, Zhai T Y, Li Y R 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1702918
- [3] Zhao Q Y, Guo Y H, Si K Y, Ren Z Y, Bai J T, Xu X L 2017 *Phys. Status Solidi B* **254** 1700033
- [4] Xuan J Z, Luan L J, He J, Chen H X, Zhang Y, Liu J, Tian Y, Liu C, Yang Y, Wang X Q, Yuan C G, Duan L 2022 *Physics E* **144** 115456
- [5] Antoniazzi I, Woźniak T, Pawbake A, Zawadzka N, Grzeszczyk M, Muhammad Z, Zhao W S, Ibáñez J, Faugeras C, Molas M R 2024 *J. Appl. Phys.* **136** 035901
- [6] Zhang Q H, Gu H G, Guo Z F, Liu S Y 2025 *Appl. Surf. Sci. Adv.* **27** 100763
- [7] Zhang W X, Huang Z S, Zhang W L, Li Y 2014 *Nano Res.* **7** 1731
- [8] Fiori G, Bonaccorso F, Iannaccone G, Palacios T, Neumaier D, Seabaugh A, Banerjee S K, Colombo L 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 768
- [9] Wang D G, Lu Y, Meng J H, Zhang X W, Yin Z G, Gao M L, Wang Y, Cheng L K, You J B, Zhang J C 2019 *Nanoscale* **11** 9310
- [10] Muhammad Z, Islam R, Wang Y, Autieri C, Lv Z, Singh B, Vallobra P, Zhang Y, Zhu L, Zhao W S 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 35927
- [11] Ye J F, Liao K, Fu X, Zhong F, Li Q, Wang G, Miao J S 2022 *Infrared Phys. Technol.* **123** 104139
- [12] Lin D Y, Shih Y T, Tseng W C, Lin C F, Chen H Z 2021 *Materials* **15** 173
- [13] Sun Q G, Yang C L, Li X H, Liu Y L, Zhao W K, Gao F 2025 *J. Mater. Chem. C* **10** 1039
- [14] Luo Q L, Liang Y C, Li X X, Li W Q, Chen Q 2025 *Mol. Catal.* **583** 115227
- [15] Qin X X, Zhang G Z, Chen L, Wang Q L, Wang G Y, Zhang H W, Li Y, Liu C L 2024 *Ultrafast Sci.* **4** 0044
- [16] Chen L, Chu Y, Qin X X, Gao Z J, Zhang G Z, Zhang H W, Wang Q L, Li Q, Guo H Z, Li Y W, Liu C L 2024 *Adv. Sci.* **11** 2308016
- [17] Yin X T, Liao D Y, Pan D, Wang P, Liu B B 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 067802 (in Chinese) [殷雪彤, 廖敦渊, 潘东, 王鹏, 刘冰冰 2025 物理学报 **74** 067802]
- [18] Fang S X, Li Q J, Li Z L, Dong Q, Jing X L, Li C Y, Li H Y, Liu B, Liu R, Liu B B 2023 *Mater. Res. Lett.* **11** 134
- [19] Wang N, Zhang G Z, Wang G Y, Feng Z B, Li Q, Zhang H W, Li Y W, Liu C L 2024 *Small* **20** 2400216
- [20] Ou T J, Liu C L, Yan H C, Han Y H, Wang Q L, Liu X Z, Ma Y Z, Gao C X 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 062105
- [21] Lü X J, Wang Y G, Stoumpos C C, Hu Q Y, Guo X F, Chen H J, Yang L X, Smith J S, Yang W G, Zhao Y S, Xu H W, Kanatzidis M G, Jia Q X 2016 *Adv. Mater.* **28** 8663
- [22] Zhang X T, Dong Q, Li Z L, Jing X L, Liu R, Liu B, Zhao T T, Lin T, Li Q J, Liu B B 2022 *Mater. Res. Lett.* **10** 547
- [23] Yue L, Tian F Y, Liu R, Li Z L, Li R X, Li C Y, Li Y C, Yang D L, Li X D, Li Q J, Zhang L J, Liu B B 2024 *Natl. Sci. Rev.* **12** 419
- [24] Wang P, Wang Y G, Qu J Y, Zhu Q, Yang W G, Zhu J L, Wang L P, Zhang W W, He D W, Zhao Y S 2018 *Phys. Rev. B* **97** 235202
- [25] Arpita Aparajita A N, Shwetha G, Sanjay Kumar N R, Srihari V, Mani A 2025 *Mater. Chem. Phys.* **345** 131258
- [26] Lu R H, Li Z L, Yue L, Song L Y, Fang S X, Liu T Y, Shen P F, Li Q J, Jin X L, Liu B B 2024 *Mater. Today Phys.* **42** 101381
- [27] Chen S X, Li Z L, Li S C, Xu K B, Ma N, Yue L, Jin X L, Liu R, Dong Q, Li Q J, Liu B B 2025 *Laser Photonics Rev.* **19** 2500250
- [28] Zhang S H, Wang H L, Liu H, Zhen J P, Wan S, Deng W, Han Y H, Chen B, Gao C X 2023 *Phys. Rev. Mater.* **7** 104802

- [29] Zhong W, Deng W, Hong F, Yue B B 2023 *Phys. Rev. B* **107** 134118
- [30] Wang N, Moutaabbid H, Feng Z B, Wang G Y, Zhang H W, Zhang G Z, Cao Z Y, Li Y W, Liu C L 2024 *Appl. Phys. Lett.* **125** 093904
- [31] Feng J M, Qi M Y, Song H, Ye M Y, Runowski M, Hu Z Y, Huang L K, Lian M, Zhao X B, Dan Y Q, Ma S L, Cui T 2025 *Chem. Eng. J.* **515** 163611
- [32] Shi H, Chen L, Moutaabbid H, Feng Z B, Zhang G Z, Wang L R, Li Y W, Guo H Z, Liu C L 2024 *Small* **20** 2405692
- [33] Zhang Y Z, Zhang G Z, Zhang H W, Ou T J, Wang Q L, Wang L R, Li Y W, Liu C L 2023 *Appl. Phys. Lett.* **122** 132101
- [34] Tran F, Blaha P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 226401
- [35] Terashima K, Inai I 1987 *Solid State Commun.* **63** 315
- [36] Greenaway D L, Nitsche R 1965 *J. Phys. Chem. Solids* **26** 1445
- [37] Jiang H 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 204705
- [38] Zhang G H, Zhang Q, Hu Q Y, Wang B H, Yang W G 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 4019
- [39] Li Z L, Li H Y, Liu N N, Du M Y, Jin X L, Li Q J, Du Y, Guo L, Liu B B 2021 *Adv. Opt. Mater.* **9** 2101163
- [40] Li Z L, Li Q J, Li H Y, Yue L, Zhao D L, Tian F Y, Dong Q, Zhang X T, Jin X L, Zhang L J, Liu R, Liu B B 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2108636
- [41] Lucovsky G, White R M, Benda J A, Revelli J F 1973 *Phys. Rev. B* **7** 3859
- [42] Cingolani A, Lugara M, Scamarcio G, Lévy F 1987 *Solid State Commun.* **62** 121
- [43] Roubi L, Carlone C 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6808
- [44] Neal S N, Li S, Birol T, Musfeldt J L 2021 *npj 2D Mater. Appl.* **5** 45
- [45] Ibáñez J, Woźniak T, Dybala F, Oliva R, Hernández S, Kudrawiec R 2018 *Sci. Rep.* **8** 12757
- [46] Hong M L, Dai L D, Hu H Y, Zhang X Y, Li C, He Y 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 10541
- [47] Liu B, Yang J, Han Y H, Hu T J, Ren W B, Liu C L, Ma Y Z, Gao C X 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 053717
- [48] Wang Y, Shao B H, Chen S L, Wang C J, Gao C X 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 096101 (in Chinese) [王月, 邵渤淮, 陈双龙, 王春杰, 高春晓 2022 物理学报 **71** 096101]
- [49] Li Z L, Li Q J, Li H Y, Tian F Y, Du M Y, Fang S X, Liu R, Zhang L J, Liu B B 2022 *Small Methods* **6** 2201044

## SPECIAL TOPIC—High-pressure modulation and in situ characterization of optoelectronic properties

Photoelectric properties of HfS<sub>2</sub> under high pressure\*YAN Xiaoli<sup>1)</sup> FENG Zhenbao<sup>1)†</sup> YU Lan<sup>2)‡</sup> LIU Cailong<sup>1)††</sup>

1) (Shandong Provincial Key Laboratory of Quantum Materials under Extreme Conditions, School of Physics Science &amp; Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

2) (Center for High Pressure Science &amp; Technology Advanced Research, Shanghai 201203, China)

( Received 8 July 2025; revised manuscript received 18 August 2025 )

## Abstract

HfS<sub>2</sub>, as a typical IVB group transition metal dichalcogenide (TMD) material, has shown great potential applications in various fields such as photo-sensing, communication, and imaging due to its high carrier mobility and interlayer current density characteristics. Recent studies have revealed the significant role of pressure in modulating the spectral response range and electrical transport properties of TMDs, which has aroused our interest in studying the pressure regulation of the optoelectronic properties of HfS<sub>2</sub>. In this study, diamond anvil cell based high-pressure in-situ photocurrent, Raman scattering spectroscopy, alternating current impedance spectroscopy, ultraviolet-visible absorption spectroscopy measurements, and combined first-principles calculations are used to systematically investigate the effects of pressure on the electrical transport and optoelectronic properties of HfS<sub>2</sub>. The experimental results show that the photocurrent of HfS<sub>2</sub> continuously increases with pressure rising. Within a pressure range of 0–10.2 GPa, the photocurrent and response of HfS<sub>2</sub> show a rapid upward trend with pressure rising; at 10.2 GPa, the photocurrent and response of HfS<sub>2</sub> ( $I_{\text{ph}} = 0.32 \mu\text{A}$ ,  $R = 8.19 \mu\text{A/W}$ ) are about three orders of magnitude higher than their initial values at 0.5 GPa ( $I_{\text{ph}} = 1.40 \times 10^{-4} \mu\text{A}$ ,  $R = 3.56 \times 10^{-3} \mu\text{A/W}$ ). At the pressure above 10.2 GPa, the growth rate of photocurrent and response slow down significantly, which are related to the structural phase transition of HfS<sub>2</sub> near 10.0 GPa. Further compression to 30.1 GPa results in a maximum photocurrent of 3.35  $\mu\text{A}$ , which is five orders of magnitude higher than its initial value at 0.5 GPa. This significant enhancement is attributed to the strengthening of S-S interlayer interaction forces under pressure, which leads band gap and resistivity to decrease. In addition, based on the modified Becke-Johnson (mBJ) exchange-correlation potential, the electronic band structure and optical properties of HfS<sub>2</sub> in its initial phase are calculated and analyzed using WIEN2K software package. The calculation results show that with the increase of pressure, the optical absorption coefficient and the real part of the photoconductivity of HfS<sub>2</sub> along the c-axis significantly increase, which further reveals the intrinsic physical mechanism of the enhanced photoresponse of HfS<sub>2</sub> under pressure. This study offers a new insight into pressure regulated optoelectronic properties of layered materials.

**Keywords:** HfS<sub>2</sub>, high pressure, photoelectric properties**PACS:** 78.20.-e, 78.40.Fy, 81.40.Vw**DOI:** 10.7498/aps.74.20250893**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250893

\* Project supported by the National Key R&amp;D Program of China (Grant No. 2023YFA1406200) and the Special Construction Project Fund for Shandong Province Taishan Scholars, China.

† Corresponding author. E-mail: [fengzhenbao@lcu.edu.cn](mailto:fengzhenbao@lcu.edu.cn)‡ Corresponding author. E-mail: [lan.yu@hpstar.ac.cn](mailto:lan.yu@hpstar.ac.cn)†† Corresponding author. E-mail: [cailong\\_liu@jlu.edu.cn](mailto:cailong_liu@jlu.edu.cn)

## 高压下HfS<sub>2</sub>的光电性质

闫晓丽 冯振豹 于蓝 刘才龙

### Photoelectric properties of HfS<sub>2</sub> under high pressure

YAN Xiaoli FENG Zhenbao YU Lan LIU Cailong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 177801 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250893

CSTR: 32037.14.aps.74.20250893

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250893>

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

As/HfS<sub>2</sub>范德瓦耳斯异质结电子光学特性及量子调控效应

Electronic and optical properties and quantum tuning effects of As/HfS<sub>2</sub> van der Waals heterostructure

物理学报. 2022, 71(17): 177304 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220371>

第一性原理对CsSnBr<sub>3</sub>施加静水压力后光电性质的探究

First-principles study of photoelectric properties of CsSnBr<sub>3</sub> under hydrostatic pressure

物理学报. 2021, 70(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210397>

高压下TiO<sub>2</sub>纳米线晶粒和晶界性质及电输运行为

Grain and grain boundary behaviors and electrical transport properties of TiO<sub>2</sub> nanowires under high pressure

物理学报. 2022, 71(9): 096101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212276>

高压下三元半导体Al<sub>4</sub>In<sub>2</sub>N<sub>6</sub>结构、弹性及电子性质的第一性原理研究

First-principles study of structure, elasticity, and electronic properties of ternary semiconductor Al<sub>4</sub>In<sub>2</sub>N<sub>6</sub> under high pressure

物理学报. 2025, 74(17): 177102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250287>

高压下缺陷对锐钛矿相TiO<sub>2</sub>多晶电输运性能的影响: 交流阻抗测量

Effects of defects on electrical transport properties of anatase TiO<sub>2</sub> polycrystalline under high pressure: AC impedance measurement

物理学报. 2023, 72(12): 126401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230020>

高压导致纳米TiO<sub>2</sub>形变的电子显微研究

Electron microscopic study on high-pressure induced deformation of nano-TiO<sub>2</sub>

物理学报. 2023, 72(3): 036201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221656>