

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控

缺陷与掺杂对物性的调控专题编者按

DOI: [10.7498/aps.72.220101](https://doi.org/10.7498/aps.72.220101)

半导体是现代最重要的材料, 在很多前沿研究领域总能看到半导体的身影. 日常生活中, 人们使用的各种电子产品 (如手机、电脑、电视机等) 的核心部件都是由半导体制作. 半导体技术也是目前我国“卡脖子”的关键难题之一, 其中最核心的问题是缺陷与掺杂. 众所周知, 本征半导体是无法实际应用的, 只有实现了可控掺杂后半导体才能制作实用器件. 因此, 半导体的缺陷与掺杂一直是科研领域的重要核心问题.

缺陷与掺杂中蕴含着丰富的物理内容. 缺陷与掺杂的类型众多, 包括原子替代、间隙掺杂、螺旋位错、表面/界面缺陷和原子插层等. 这些缺陷与掺杂往往具有不同的物理特性, 并且对半导体的电学性质、光学性质、力学性质、热学性质、磁学性质等方方面面都有广泛的影响. 通过改变缺陷与掺杂可以实现对材料性能的有效调控, 因此, 缺陷与掺杂的研究在光伏、光催化、光电、热电、微电子等领域占据着重要地位. 半导体的缺陷与掺杂虽然是一个传统的研究方向, 但一直活跃在科研前沿. 以往相关研究主要集中在其体相的静态性质, 随着研究的深入, 人们也逐渐从静态研究过渡到对其动力学以及非平衡态的研究, 从体相研究扩展到表面、界面、晶粒间界的研究. 近年来, 除了传统半导体材料, 各种新型材料如二维半导体、有机-无机杂化半导体等层出不穷. 在这些新型半导体材料中, 缺陷与掺杂往往表现出与传统半导体中不同的行为, 研究这些新材料中的缺陷与掺杂可能揭示新奇的物理现象和物理机制. 这些研究又进一步促进了人们对功能材料的物性调控, 因此十分有必要向读者介绍该领域中的前沿研究进展.

受《物理学报》编辑部委托, 我邀请了国内若干位活跃于缺陷与掺杂前沿研究的中青年学者撰文, 对近年来半导体中缺陷与掺杂的部分热点进行深入的介绍, 遂合成了本期专题. 这其中既包括对该领域已取得的部分成果以及科研进展的短篇综述, 也包括报道最新研究成果的研究论文. 从研究内容上看, 涵盖了缺陷与掺杂的静态以及动力学研究, 探讨了太阳能电池、界面热传导、光电器件、铁磁矿磁性能、金属容器高压储氢中缺陷与掺杂的物理性质以及调控作用等等. 受水平及时间所限, 本专题所反映的研究现状难免挂一漏万, 错失之处恳请各位同仁不吝指正. 希望本专题能对国内缺陷与掺杂研究的学术交流做一点贡献.

(客座编辑: 北京理工大学 马杰)

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants

Preface to the special topic: Modification of material properties by defects and dopants

DOI: [10.7498/aps.72.220101](https://doi.org/10.7498/aps.72.220101)



缺陷与掺杂对物性的调控专题编者按

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 220101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.220101

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.220101>

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

热电材料及应用物理专题编者按

$\text{\$}\{\text{suggestTitleEn}\}$

物理学报. 2021, 70(20): 200101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.200101>

面向类脑计算的物理电子学专题编者按

Preface to the special topic: Physical electronics for brain-inspired computing

物理学报. 2022, 71(14): 140101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.140101>

低维材料的新奇物性专题编者按

Preface to the special topic: Physical electronics for brain-inspired computing

物理学报. 2022, 71(12): 120101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.120101>

固态单量子体系的调控与应用专题编者按

Preface to the special topic: Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

物理学报. 2022, 71(6): 060101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.060101>

机器学习与物理专题编者按

Preface to the special topic: Machine learning and physics

物理学报. 2021, 70(14): 140101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.140101>

柔性电子专题编者按

Preface to the special topic: Flexible electronics

物理学报. 2020, 69(17): 170101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.170101>

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控

界面工程调控 GaN 基异质结界面热传导性能研究*

王权杰[#] 邓宇戈[#] 王仁宗 刘向军[†]

(东华大学机械工程学院, 微纳机电系统研究所, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201600)

(2023 年 5 月 16 日收到; 2023 年 7 月 21 日收到修改稿)

GaN 以其宽禁带、高电子迁移率、高击穿场强等特点在高频大功率电子器件领域有着巨大的应用前景。大功率 GaN 电子器件在工作时存在明显的自热效应, 产生大量焦耳热, 散热问题已成为制约其发展的瓶颈。而 GaN 与衬底间的界面热导是影响 GaN 电子器件热管理全链条上的关键环节。本文首先讨论各种 GaN 界面缺陷及其对界面热导的影响; 然后介绍常见的界面热导研究方法, 包括理论分析和实验测量; 接着结合具体案例介绍近些年发展的 GaN 界面热导优化方法, 包括常见的化学键结合界面类型及范德瓦耳斯键结合的弱耦合界面; 最后总结全文, 为 GaN 器件结构设计提供有价值参考。

关键词: GaN, 界面缺陷, 界面热导, 声子输运**PACS:** 63.20.-e, 44.20.+b, 65.40.-b, 61.72.-y**DOI:** 10.7498/aps.72.20230791

1 引言

目前, 通信、雷达、汽车电子、航空航天、核工业、军用电子等领域对高温、高频、大功率芯片和短波光电子器件有着迫切的需求。GaN 作为第三代宽禁带半导体的典型代表, 具有宽禁带、高电子迁移率、高击穿场强等特点, 很好地满足了当前对于高频大功率电子器件的需求。然而, 高频大功率的工作环境以及封装技术的限制使得大量的焦耳热积聚在 GaN 沟道内, 即产生自热效应^[1]。据报道, 最新的金刚石衬底 GaN 高电子迁移率晶体管 (HEMT) 的近节点热流密度可以达到太阳表面热流密度的 10 倍以上^[2]。节点温度升高将会直接影响器件的可靠性和运行速度, 导致栅极电流崩塌、载流子迁移率下降等现象。

GaN HEMT 节点的热能通过衬底散出, 大体需要经历三个热阻: GaN 器件层本身的热阻、衬底的热阻、GaN 和衬底之间的界面热阻。因此, 提高

GaN 器件散热性能主要包括两个方案: 一个是采用更高导热率的衬底材料; 另外一个减小 GaN 和衬底之间的界面热阻^[3]。随着晶体管尺寸越来越小, 内部界面数量越来越多, 界面热阻在 GaN 器件总热阻中的占比越来越大。例如, 实验和理论研究发现, 以 SiC 为衬底的 GaN HEMT 沟道温度可以达到 115 °C, 其中近一半温升归因于 GaN 与衬底之间的界面热阻^[4]。因此, 减小 GaN 与衬底之间的界面热阻对于解决 GaN 功率器件散热难问题至关重要。

界面热阻又称 Kapitza 阻值 (R , 与界面热导互为倒数), 它是由界面两侧原子振动失配造成的, 具体表现为界面处温度产生跳变, 其阻值大小由界面温差 ΔT 与通过界面的热流密度 J 的比值表示, 即 $R = \Delta T / J$ 。在微纳尺度, 当界面特征尺寸与载流子 (电子或声子) 的平均自由程接近时, 界面热阻将会表现出明显的界面微观结构依赖性, 如界面缺陷、界面粗糙度、界面形貌、晶格取向以及界面结合方式等都会影响界面热输运。GaN 外延生长

* 国家自然科学基金 (批准号: 52150610495, 52206080) 和上海市科委科技基金 (批准号: 21TS1401500, 22YF1400100) 资助的课题。

[#] 同等贡献作者。

[†] 通信作者。E-mail: xjliu@dhnu.edu.cn

过程中, 由于缺乏同质衬底, 在其界面处普遍存在各种缺陷, 图 1 依次展示了界面非晶层^[5]、晶格位错^[6]、应力^[7,8]、空隙^[9]. 相较于晶体结构, 界面非晶层除了具有较低的热导率 ($< 1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[10], 其无序的原子排布会显著地增加界面区域的声子散射, 诱发声子局域化等现象. 例如, 通过非平衡态分子动力学模拟, 研究发现在 GaN/AlN 界面处引入 4 nm 厚非晶层, 其界面热导由理想光滑界面的 $546 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ 降至 $149 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[11]. 当然, 对于界面两侧原子振动失配或质量差别较大的情况, 适当控制界面非晶层厚度及混合形式可能对界面突变的材料属性起到缓冲作用, 减少声阻失配, 从而提高界面热导^[12]. 晶格位错由晶格常数和晶体取向不匹配引起, 实验研究发现, 在 GaN 界面处原子位错密度通常在 $10^7\text{--}10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ^[13]. 这些位错缺陷除了会恶化 GaN 器件的电学和光学特性, 也会充当散射点改变载流子的透射和反射行为, 影响界面热传输. 界面应力具有温度依赖性, 例如在 GaN/SiC 界面, 常温下 GaN 一侧受压, SiC 一侧受拉, 而热膨胀系数的差异导致生长完成后的降温过程中 GaN 变得受拉^[7]. 通常, 应力会改变原子间作用力常数, 引起声子谱频移, 增加非简谐性等. 金刚石具有极高的热导率 ($> 2000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 被认为是解决 GaN 器件散热最具潜力的衬底材料, 然而在 GaN/金刚石界面处的金刚石纳米晶体其热导率只有数十 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 远小于金刚石的

本征导热率^[14]. 通过高分辨率扫描电子显微镜, Yates 等^[9]发现 GaN/金刚石界面粗糙且存在大量空隙, 这些空隙是 GaN 在高温 (700°C 以上) 的成核生长环境中被氢离子刻蚀产生的. 根据传热学, 对流传热的效率要低于热传导, 因此, 界面空隙会产生额外的界面热阻.

除了上述界面缺陷, 界面的结合方式也是影响 GaN 界面热传输的一个重要因素, 尤其在二维电子器件领域, GaN 作为一种衬底材料逐渐受到关注. 通常, 二维材料与衬底之间依靠范德瓦耳斯键连接, 这种结合方式一方面可以不受晶格失配约束, 减少界面缺陷; 另一方面材料间具有较好的兼容性, 可以实现性能互补. 例如, 将二维材料与宽禁带半导体集成可以发挥二维材料良好的静电栅极控制能力和宽禁带半导体高击穿场强优势^[15]. 然而, 与化学键结合的界面相比, 范德瓦耳斯键连接的界面结合力较弱, 导致界面两侧声子的耦合强度也较低. 弱耦合机制对于声子输运存在多方面的影响: 一方面可以减少二维体系内的声子散射, 有利于保持二维材料的本征属性; 但另一方面弱耦合也会在二维材料与衬底间产生巨大界面热阻^[16]. 大量研究显示, 范德瓦耳斯异质界面热导普遍低于 $100 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[17]. 通过分子动力学模拟, 研究发现 MoS_2/GaN 界面热导仅约为 $7 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[18], 这几乎和已经报道的化学键结合界面的最低值相当 (Bi/金刚石^[19], $\sim 8.5 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$). 因此, 减少

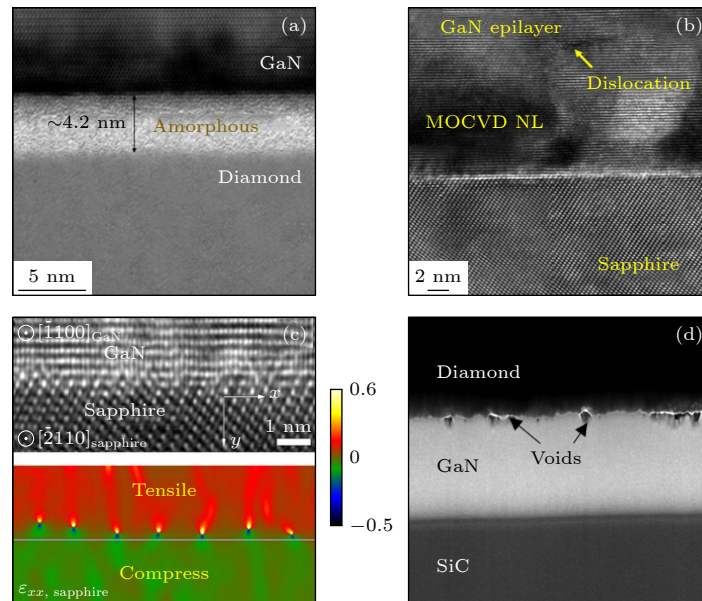


图 1 各种 GaN 界面缺陷 (a) 界面非晶层^[5]; (b) 原子位错^[6]; (c) 应力^[7,8]; (d) 空隙^[9]

Fig. 1. Various types of interfacial defects in GaN: (a) Interfacial amorphous layer^[5]; (b) atoms dislocation^[6]; (c) strain^[7,8]; (d) voids^[9].

范德瓦耳斯异质结界面热阻对于 GaN 基二维电子器件的应用具有重要现实意义. 此外, 界面原子连接的方式也会影响界面热导. 例如, 在 GaN/Al 界面, Zhou 等^[20]发现由于不同原子间结合强度不同, Al—N 连接的界面热导为 $172 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, 而 Al—Ga 连接的界面热导仅为 $102 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$.

本文首先介绍了常见的 GaN 界面缺陷及其对界面热导的影响; 然后介绍了界面热导研究方法, 包括理论分析和实验测量; 接着结合具体案例介绍了近些年报道的 GaN 界面热导优化方法, 其中, 除了常见的化学键结合的界面外, 还介绍了范德瓦耳斯键结合的弱耦合界面; 最后是对全文的总结.

2 界面热导研究方法

2.1 理论研究方法

在半导体和绝缘体内, 声子是主要的热载流子, 而在金属内, 电子和声子同时存在^[21]. 当热流流过 GaN/金属界面时, 金属一侧的电子和声子会相互作用, 导致金属内电子温度和声子温度不相等, 此时需要考虑电声耦合对界面热传输的影响. 由于 GaN 的衬底以半导体为主, 所以主要讨论界

面对声子部分的影响. 根据 Landauer 公式^[10], 当热流从材料 A 穿过界面流向材料 B 时, 界面热导 G 可以量化为不同频率声子贡献的累加, 即

$$G = \frac{1}{2\pi S} \int \hbar\omega \frac{\partial f(\omega, T)}{\partial T} D_A(\omega) v_A(\omega) \xi_{A \rightarrow B}(\omega) d\omega, \quad (1)$$

其中, S 表示界面接触面积; $\hbar$ 为约化普朗克常数; f 为玻色-爱因斯坦分布函数; D_A 和 v_A 为声子的态密度和群速度, 它们是材料的本征属性, 可以通过晶格动力学计算获取; ξ 为声子透射系数. 由 (1) 式可知, 预测界面热导最关键的一步是获取正确的声子透射系数.

2.1.1 连续性模型

声学失配模型 (acoustic mismatch model, AMM) 和扩散失配模型 (diffuse mismatch model, DMM) 是两个最早用于预测界面声子透射的解析模型. AMM 假设界面为一个光滑平面, 声子在界面处的反射和透射遵循 Snell 定律, 即 $\sin\theta_1/v_1 = \sin\theta_2/v_2$, 如图 2(a) 所示. 声子的透射系数取决于界面两侧材料的声学阻抗 (质量密度 $\rho \times$ 声速 v), 具体形式如下:

$$\xi_{A \rightarrow B} = 4\rho_A v_A \rho_B v_B / (\rho_A v_A + \rho_B v_B)^2. \quad (2)$$

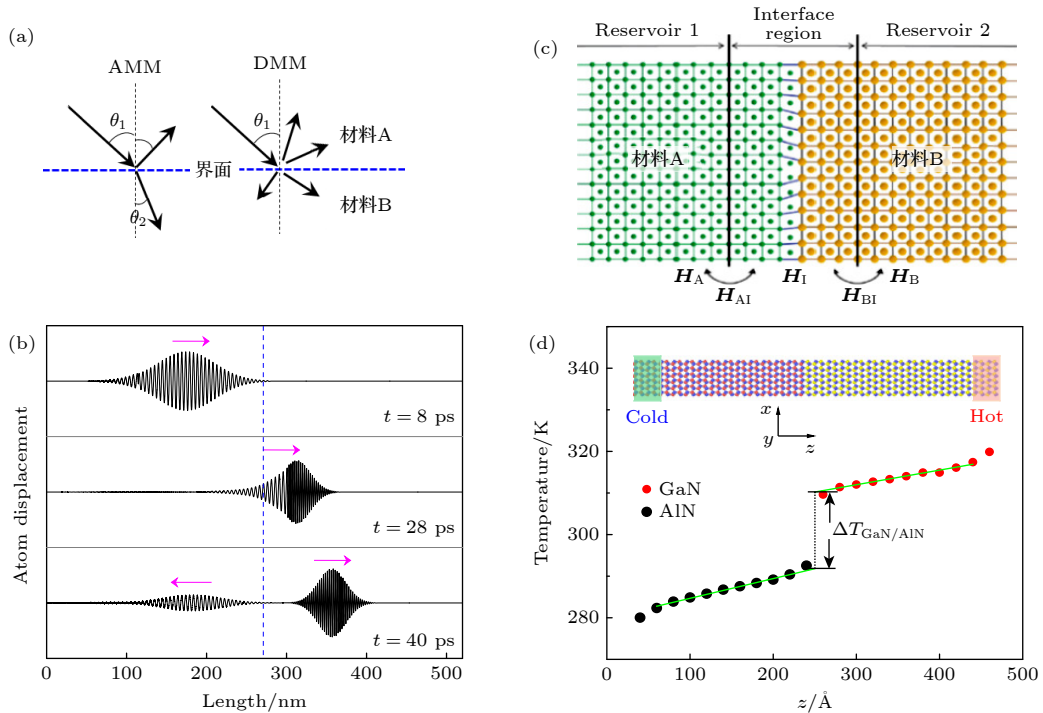


图 2 界面热导研究方法 (a) AMM 和 DMM 模型; (b) 声子波包法; (c) 原子格林函数法; (d) 分子动力学方法

Fig. 2. Study methods for interface thermal transport: (a) AMM and DMM models; (b) phonon wave packet method; (c) atomic Green's function method; (d) molecular dynamics method.

相反, DMM 假设声子在界面处完全发生漫反射, 声子的透射系数与入射角度、偏振方向无关, 仅取决于界面两侧材料的声子态密度 D . 具体形式如下:

$$\xi_{A \rightarrow B} = \frac{\sum_j D_B v_{B,j}}{\sum_j D_A v_{A,j} + D_B v_{B,j}}. \quad (3)$$

由上述可知, AMM 和 DMM 对于声子透射的描述属于两个极端假设, 而实际上, 声子在穿过界面时镜面反射和漫反射同时存在. 例如根据 Ziman 等^[22]的推导, 镜面反射率与界面粗糙度和入射声子波长都有关. 另外, 这两种模型没有考虑界面原子细节, 只是基于界面两侧材料的声子特性来计算声子透射系数. 实验^[23]和理论^[24]研究表明, 界面区域的振动模式与块体材料内的振动模式具有明显差异, 存在特殊的界面声子模式. 目前, AMM (DMM) 主要在低温 (高温) 下对界面热导进行粗略的估计^[25].

2.1.2 声子波包方法

声子波包法同样可以获取声子的透射系数, 其核心思想是在界面一侧施加某个特定模式的扰动, 然后监控该扰动在界面处的传播过程. 每个声子波包可以看作是一系列波矢邻近的平面波叠加而成, 波包的初始化原子位移 u 定义如下:

$$u = \frac{A}{\sqrt{m}} \epsilon \exp[i\mathbf{k}_0(z_l - z_0) - \omega t] \times \exp[-(z_l - z_0)^2/\gamma^2], \quad (4)$$

其中, A 表示波包振幅; m 表示原子质量; z_l 表示第 l 个元胞的位置, z_0 表示波包的中心位置; γ 为波包展宽; $\mathbf{k}_0$ 为波包的波矢; ϵ 为波包所对应的振动模式矢量, 决定单个元胞内原子振动方式. 波包的初始化速度可以通过初始化原子位移的时间求导得到. 波包构建完成后, 使其从界面一侧发射并以一定速度向前传播, 当与界面碰撞后发生散射行为, 如图 2(b) 所示. 一部分波包能量穿过界面, 一部分被界面反弹回来. 根据穿过界面能量与入射波包总能量的比值就可以确定声子的透射系数. 该方法不需要任何散射机理假设, 可以直观地观察到声子在不同界面形貌时的散射画面. 缺点是为了避免其他模式干扰, 需要将温度控制在 0 K 附近. 这也就意味着无法考虑温度对界面热导的影响, 因此声子在界面的透射基本属于简谐作用范畴.

2.1.3 原子格林函数法

原子格林函数法是另外一种基于简谐作用下的界面热导研究方法. 该方法需要给定异质结原子分布及原子间作用势, 通过求解简谐近似下的声子动力学方程可以获取界面处声子透射系数. 原子格林函数 $\mathbf{G}$ 是指原子体系对微小扰动的响应函数, 其数学形式为

$$(\omega^2 \mathbf{I} - \mathbf{H}) \mathbf{G} = \mathbf{I}. \quad (5)$$

其中, $\mathbf{I}$ 是单位矩阵; $\mathbf{H}$ 是原子体系的简谐矩阵, 里边包含原子间作用力常数. 由于整个原子体系的 $\mathbf{H}$ 维度过高, 一般将异质结界面模型划分为三部分 (图 2(c)), 中间界面区域和界面两侧半无限区域. 此时, $\mathbf{H}$ 拆分为五部分, 界面两侧半无限区域矩阵 ($\mathbf{H}_A$, $\mathbf{H}_B$)、中间界面区域矩阵 ($\mathbf{H}_I$)、界面与两侧连接区域矩阵 ($\mathbf{H}_{AI}$, $\mathbf{H}_{BI}$). 在探究界面问题时, 通过对感兴趣的 $\mathbf{H}_I$ 矩阵求逆就可以得到相应的格林函数, 频率相关的声子透射系数可以表示为

$$\xi(\omega) = \text{Tr}[\Gamma_1 \mathbf{G} \Gamma_2 \mathbf{G}^\dagger], \quad (6)$$

其中, $\Gamma = i(\Sigma - \Sigma^\dagger)$, Σ 表示界面两侧半无限区域引起的自能 (self-energy) 矩阵.

2.1.4 分子动力学方法

分子动力学方法可以将晶格振动的简谐和非简谐项同时考虑在内, 因此可以探究温度、界面微观结构等对界面热传输的影响. 在研究界面热导问题时, 应用最多的是非平衡态分子动力学方法. 该方法模拟实验测量, 在界面两侧分别施加一个热源和冷源, 在温差驱动下, 热流会从高温端流向低温端. 由于界面热阻的存在, 在界面处产生一个明显的界面温差, 如图 2(d) 所示. 根据前边提到的界面热阻定义就可以得到相应的界面热阻值. 分子动力学方法除了可以做定性分析, 近些年基于该方法也发展出一些量化分析界面热输运的方法. 例如, Saaskilahti 等^[26]通过采集非平衡态下界面两侧原子的运动速度、力常数等推导出的热流谱分析公式可以量化出不同频率声子对界面热导的贡献. 目前, 已有不少与界面热输运相关的研究借助该方法给予了合理解释, 如热整流效应^[27]、温度效应^[28]、界面原子扩散^[29]以及非简谐作用^[30]对界面热导影响. 从晶格动力学出发, Gordiz 和 Henry^[31]进一步将界面热导分解到各个模态上. Gordiz^[24]根据不同模态在界面热输运中的参与程度, 将振动模态

分为扩展模态、部分扩展模态、孤立模态和界面局域化模态. 通过量化分析, 发现数量占比最少的界面局域化声子模式对界面热导贡献最高效, 例如, 在 Si/Ge 界面, 占全部声子模式数量不足 0.1% 的界面声子模式 (12—13 THz) 对界面热导的贡献达到 15%^[32]. 此外, Zhou 与 Hu^[33] 和 Feng 等^[34] 基于非平衡态分子动力学模拟和时域直接分解方法也发展了相应的谱分析方法. Zhou 与 Hu^[33] 通过考虑三阶力常数, 量化了二声子散射和三声子散射对界面热导的贡献. Feng 等^[34] 发现 Si/Ge 的界面声子模式可以作为连接 Si 和 Ge 声子模式的桥梁, 并使非弹性散射在界面热导中的贡献超过 50%. 近期, Feng 等^[35] 通过谱分解还获得了各个模态的温度分布, 发现在界面热输运过程中, 不同模态声子之间存在明显的非平衡现象.

值得注意的是, 分子动力学模拟的准确与否很大程度上取决于势函数能否正确描述原子间作用力. 对于界面处原子间作用力, 目前主要利用混合法则或 Lennard-Jones 势描述, 这仍是一种比较粗糙的方法. 因此, 寻找更加准确的界面势函数对于探究界面热输运问题显得尤为重要. 近些年, 机器学习的出现为势函数的开发提供了一个新的思路, 通过训练, 它可以建立原子构型和势能面之间的映射关系. 可惜的是, 目前针对单一材料的机器学习势函数已有不少报道, 但对于界面间原子作用力的势函数还很有限. 近期, 利用第一性原理结合深度神经网络, 作者和合作者们开发了一个可以准确描述 GaN/AlN 界面的势函数^[36], 并利用该势函数探究了界面原子扩散和原子混乱对界面热导的影响. 另外, 通过该势函数得到的 GaN, AlN 及其合金的弹性模量、热导率与实验测量和第一性原理计算结果都吻合很好.

2.2 实验测量方法

相较宏观尺寸的热流和温度测量, GaN 功率器件由于其纳米级别的薄膜厚度以及复杂的界面微观结构给实验测量带来很大的困难. 下面介绍两种近来比较常用的界面热导测量方法.

2.2.1 时域热反射法

时域热反射法是目前最常见的 GaN 界面热导测量手段. 该方法通过测量样品表面反射率随温度的变化来预测热特性, 实验中样品表面通常需要涂上一层金属 Al 膜作为传感层. 其基本原理是从激光振荡器发射一束单色激光脉冲, 经偏振分束器后分为泵浦光束和探测光束. 前者用于加热样品表面, 后者通过一定机械延迟测量样品表面在很短扩散时间内的温度或者反射率变化. 如图 3(a) 所示, 在 0 时刻一束脉冲激光打在样品表面的 Al 传感层导致其受热温度迅速升高 (黑色线). 加热结束后, Al 膜表面热量会逐渐渗入 GaN 材料内部, 然后经界面流向衬底. 在该过程, 样品表面温度会逐渐下降 (红色线), 而温度下降的速度与材料本征热导率、界面热导等存在数学关系. 通过控制实验中两束激光脉冲的时间延迟, 采集不同时刻的样品表面温度, 然后将这些实验数据点利用求解热扩散模型的解进行拟合, 便可以得到 GaN 薄膜热导率、界面热导等热物性. 该方法结构简单, 适用于表面粗糙度 < 15 nm 的光学光滑样品, 对于光学粗糙样品, 需要将泵浦光和探测光进行光谱分离, 以便利用高效滤光片消除反射泵浦光. 目前利用该方法已经成功测量了 GaN/金刚石^[37], GaN/SiC^[38], Ga₂O₃/SiC^[39] 和 GaN/sapphire^[40] 等的界面热导.

通常, 时域热反射法需要对样品表面的反射率、脉冲能量、激光焦斑大小和测量时间等因素进

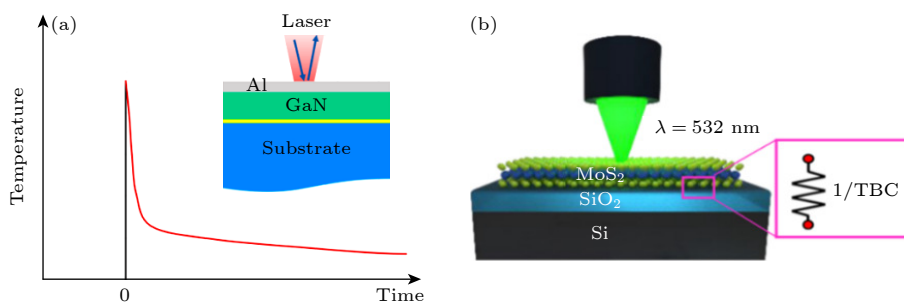


图 3 界面热导实验测量方法 (a) 时域热反射法; (b) 拉曼法测 MoS₂/SiO₂ 界面热导^[45]

Fig. 3. Experimental measured methods for thermal boundary conductance: (a) Time-domain thermo-reflectance method; (b) MoS₂/SiO₂ thermal boundary conductance measured by Raman method^[45].

行校准和补偿, 以保证测量结果的准确性和可靠性; 另外测量中涂上的一层金属膜可能引入额外的接触热阻, 增加了实验的不确定度, 这一定程度上限制了该方法的应用^[41].

2.2.2 拉曼法

对于二维电子器件的界面热导测量可以借助拉曼法, 如图 3(b) 表示 MoS₂/SiO₂ 界面热导的测量. 该方法主要通过分析材料的拉曼光谱中的拉曼峰频移和强度来获得材料中不同热传导机制的信息. 受样品制备方法、质量以及激光波长和能量等影响, 测温前需要标定样品的温度系数, 建立峰频和温度之间的关系, 然后根据实际测得峰频来计算温度. 早期拉曼法最先用来测量二维、三维材料的本征热导率, 例如 MoS₂/SiO₂^[42–44], MoS₂/AlN^[45], WSe₂/SiO₂^[46]. 因为其非接触性、可穿透性高、高空间分辨率(约 1 μm)、可区分不同材料等特点被广泛应用. 对于衬底支撑的 MoS₂, 可以根据柱坐标下 MoS₂ 内的热扩散方程获得温度 (T) 分布:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) - \frac{g}{\kappa_s t} (T - T_a) + \frac{Q}{\kappa_s} = 0, \quad (7)$$

其中, g 为 MoS₂ 和基底之间的界面热导; κ_s 是 MoS₂ 的热导率; t 是 MoS₂ 的厚度; T_a 是环境温度; Q 是等效体积热源, 表示为 $Q = q_0 e^{-r^2/r_0^2}/t$, q_0 是光束光斑中心处单位面积吸收激光功率的峰值. 利用两组不同激光光束尺寸 r_0 得到的 MoS₂ 的温升和激光总吸收功率之间的关系可解耦计算出 g 和 κ_s .

需要注意的是, 光热拉曼方法存在一定的实验误差, 这些误差可能是由于对样品光吸收的测量不准确, 激光光斑尺寸校准的不确定性, 或不可避免地由周围环境的散热和样品支撑区域的界面热导造成.

3 GaN 化学键界面热导调控

3.1 添加界面缓冲层

如上文所述, 造成 GaN 界面出现各种缺陷的一个主要原因是界面两侧材料晶格失配. 因此, 最先想到的就是能否在界面处引入第三种材料, 使其晶格常数介于 GaN 与衬底材料的晶格常数之间, 从而对突变的晶格常数起到缓冲作用. 事实证明, 在 GaN 与衬底之间添加缓冲层确实可以改善 GaN 界面及外延层生长质量. 例如, 在 GaN 与 SiC 衬

底之间添加 AlN 缓冲层不仅可以提高界面处 Ga 原子的浸润性, 而且可以释放掉由于晶格失配产生的应力, 从而减少 GaN 界面缺陷^[47]. Tanaka 等^[48] 研究发现, 当 GaN/SiC 界面引入 1.5 nm 厚的 AlN 缓冲层后, GaN 外延层中的位错密度可以降至 10^7 — 10^8 cm⁻². 此外, 缓冲层还可以作为刻蚀阻挡层, 对 GaN 外延层起到保护作用. 例如, 为了使 GaN 免受金刚石反应器内氢离子的刻蚀, 在 GaN/金刚石界面处通常会插入 SiN 缓冲层^[9,38,49].

根据界面热导提高原理, 这里将缓冲层分为两类, 一是增加界面的结合强度; 二是增加界面两侧的振动耦合. Yates 等^[9] 用时域热反射法分别测量了 GaN/金刚石直接生长与分别使用 AlN 和 SiN 作为其缓冲层时的界面热阻, 结果如图 4(a) 所示. 直接生长时, 发现界面粗糙度高且伴随着大量空隙, 界面热阻高达 41.4 m²·K·GW⁻¹. 而使用 AlN 和 SiN 作为缓冲层时, 界面缺陷明显减少, 界面热阻分别降至 18.2 和 9.5 m²·K·GW⁻¹. 相较 AlN, SiN 缓冲层通过在 GaN 与金刚石界面处形成 Si—C—N 层使得界面结合强度增强, 因此界面热阻更小. 类似, Field 等^[37] 在 GaN 与金刚石之间选用 AlGaIn 作为缓冲层的同时, 又在金刚石与 AlGaIn 缓冲层之间插入了一个 SiC 薄层, 发现 SiC 与金刚石之间由于 C 键的作用界面黏附力变得更强, 从而使得更多声子透过界面, 测得的界面热阻也从 107 降至 30 m²·K·GW⁻¹. 除了借助缓冲层, 实验上使用自组装单层^[50](self-assembled monolayer)、压力控制^[51]、调节表面终端^[52](surface termination) 等方法也可以起到提高界面结合强度的效果.

相比第一类方法, 通过增加界面振动耦合来提高界面热导主要为理论和模拟研究. 早期, English 等^[53] 通过分子动力学模拟结合理论分析探究了缓冲层原子质量对固体/固体界面热导的影响. 结果显示, 当缓冲层的原子质量为界面两侧原子质量的算数平均值时界面热导提高最多. 利用相同的模型, Polanco 等^[54] 则认为当缓冲层的原子质量为界面两侧原子质量的几何平均值时, 界面热导最高. 然而, 在他们的研究中缓冲层都假设为单原子体系, 即每个原胞内只有一个原子. 而在实际应用中, 常见的 GaN 缓冲层如 AlN, SiN, AlGaIn 等为多原子体系, 因此缓冲层内部不仅包括声学声子还包括光学声子. 近期, Lee 和 Luo^[55] 通过模拟探究了缓冲层为多原子体系时对 GaN/SiC 界面热导的

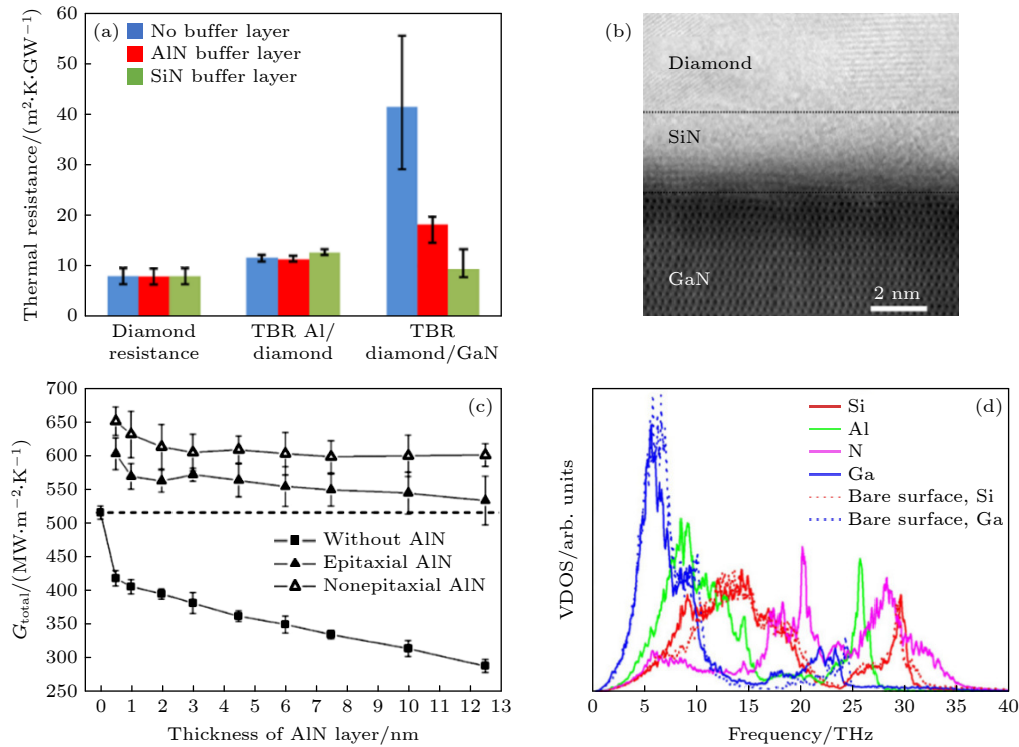


图 4 (a) 利用时域热反射法测量的 GaN/金刚石、GaN/AlN/金刚石、GaN/SiN/金刚石界面热导^[9]; (b) 高分辨率 TEM 下观测到的 GaN/SiN/金刚石界面图像^[9]; (c) GaN/SiC 界面热导与外延和非外延 AlN 插层厚度的关系, 虚线表示非外延插层厚度为 0 时的界面热导^[56]; (d) 对比 GaN/SiC 界面有一个元胞厚的非外延 AlN 插层 (实线) 和没有 AlN 插层 (虚线) 时的声子态密度^[56]

Fig. 4. (a) Measured interfacial thermal resistance for GaN/diamond, GaN/AlN/diamond, and GaN/SiN/diamond interfaces by the time-domain thermo-reflectance technique^[9]; (b) high-resolution TEM image for GaN/SiN/diamond interface^[9]; (c) interfacial thermal conductance between GaN and SiC with epitaxial or non-epitaxial AlN interlayer as a function of AlN thickness. The dashed line refers to the non-epitaxial interface that with no interlayer^[56]; (d) comparison of vibrational density of states of GaN/SiC interface with 1 unit cell non-epitaxial AlN interlayer (solid lines) and bare (dotted lines) GaN/SiC interface^[56].

影响. 结果显示, 与单原子体系不同, GaN/SiC 界面热导不仅与缓冲层元胞整体的质量有关还与元胞内原子间的相对质量有关. 通过分析原子的振动频谱, 发现元胞内原子的相对质量变化会引起光学峰的移动. 调整元胞内原子间的相对质量可以使缓冲层同时与 GaN, SiC 具有较好的振动耦合, 进而起到桥接界面两侧振动模式的作用. 通过测试众多的 III-V 族化合物, Lee 发现 AlN 对 GaN/SiC 界面热导的提高效果最显著, 约为 27%. 这一结果与 Hu 等^[56]的计算结果一致, 如图 4(c) 所示, 相较没有缓冲层的 GaN/SiC 界面, 无论外延 (GaN 和 SiC 侧面原胞数相等) 还是非外延 (侧面原胞数取 GaN 和 SiC 晶格常数的最小公倍数) 连接的情况, 界面热导都有显著提高. 从原子的振动频谱看 (图 4(d)), Al 原子的声学 (光学) 峰刚好位于 Ga 原子与 Si 原子的声学 (光学) 峰之间, 这使得原先一些无法直接从 GaN 进入 SiC 内的声子模式可以先进入 AlN 缓冲层, 然后从 AlN 再进入 SiC.

界面热导除了与缓冲层的质量有关, 缓冲层的厚度、截止频率、质量分布形式都会影响界面热导. 从 Hu 等^[56]的研究可以看出 (图 4(c)), AlN 厚度越小界面热导提高越明显. Chen 和 Zhang^[57]认为当缓冲层的截止频率接近两种材料的较小截止频率时, 将有助于高频声子的传输. 借助一维原子链模型, Xiong 等^[58]发现质量渐变的缓冲层可以更好地减少界面两侧原子的振动失配, 同时其模糊的边界可以避免常规缓冲层内由于声子多重散射产生的声子干涉影响, 因此界面热导增强效果更显著. 另外, 缓冲层的质量渐变形式, 如线性渐变还是指数渐变也会影响界面热导. 具体的缓冲层设计准则可以参考最近 Ma 等^[59]的综述文章.

3.2 图形化界面形貌

界面形貌图形化处理是另外一种有效的 GaN 界面热导优化方法. 首先, 利用该方法同样可以起到减少界面缺陷的效果. 例如, 早在 2002 年, Yun

等^[60]使用表面有凹坑的 SiC 衬底外延 GaN, 发现 GaN 外延层的位错密度可以降低 1 个数量级 (10^9 cm^{-2}). 同年, Neudeck 等^[61]利用表面有台面图案的 SiC 衬底外延 GaN 衬底同样起到了降低 GaN 外延层位错密度的效果. 而通过图形化界面形貌提高界面热导类似于宏观热交换器中阵列排布的翅片, 根本原理是增加界面的有效接触面积. 2011 年, Hu 等^[56]最先使用分子动力学模拟在 GaN 与 SiC 界面处构建了纳米柱 (nanopillars) 交错排列的界面形貌. 计算结果显示, 图案化处理的界面热导相较于平整界面可以提高 50%. 2013 年, Zhou 等^[20]根据分子动力学模拟结果推导了 GaN/Al 界面热导与界面形貌之间的解析关系, 发现界面热导与界面接触面积间存在线性相关性. 类似, Lee 等^[62]利用一阶射线追踪方法结合分子动力学模拟分析了纳米结构界面处声子的入射和透射, 以及界面矩形纳米柱特征尺寸对 GaN/SiC 界面热导的影响. 通过多尺度分析提供了一个优化界面微观结构、提高界面热导的一般性方法, 并将 GaN/SiC 的界面热导提高 42%. 近期, Tao 等^[63]在 GaN/金刚石界面构建了类似的纳米柱结构, 如图 5(a) 所示, 发现界面热导提升超过 80%. 在他们的工作中系统地探究了纳米柱几何尺寸变化, 如长度、截面尺寸、形状、密度、排布方式等对界面热导的影响, 为后续 GaN 界面几何形貌的优化设计提供了重要参考. 另外,

他们还发现在 GaN 与金刚石之间添加单层石墨烯缓冲层可以使靠近界面区域的 GaN 层激发出新的振动模式或界面模式 (图 5(a) 红色箭头表示新的振动峰), 从而使界面热阻进一步降低了大约 33%.

除了理论和模拟研究外, 最近, Lee 等^[64]借助光刻技术在 Si/Al 界面成功制备了不同尺寸和形貌的纳米柱结构, 如图 5(b) 所示. 因为用图形化界面方法提高界面热导需要保证界面的高质量生长, 否则界面缺陷对界面热导产生的负面影响将会抵消由界面面积增加带来的正面影响. Si/Al 界面由于具有比较成熟的制备工艺, 可以减少界面缺陷, 所以 Lee 等^[62]选用了 Si/Al 界面作为研究对象而非之前理论分析中的 GaN/SiC. 图 5(b) 展示了用时域热反射法测量的不同纳米柱间距 (15, 57, 104, 148 nm) 和长度 (30, 50, 64 nm) 下的 Si/Al 界面热导. 相较于平面界面 (水平实线), 界面引入纳米柱后界面热导均显著提高. 而且, 界面间距越小或纳米柱长度越大界面热导提高越明显, 这一趋势和之前的理论和模拟结果基本一致, 即界面接触面积越大界面热导提高越显著. 值得注意的是, 与 Lee 等^[62]之前基于扩散理论推导的理论结果 (图 5(b) 中虚线所示) 相比, 实验测量结果普遍小于理论预测结果, 尤其在小间距范围时. Lee 等^[62]将这一现象归结为两个原因: 1) 在低频区间, 长波声子存在弹道输运现象, 其透射率不会受界面形貌影响, 这与

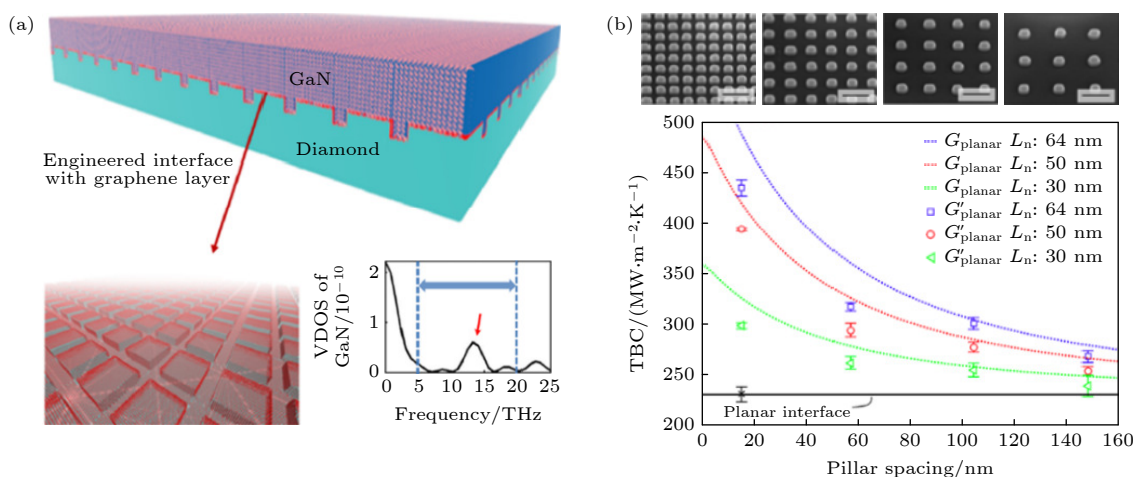


图 5 (a) 带有石墨烯插层的图形化 GaN/金刚石界面形貌以及 GaN/金刚石界面为平面时的 GaN 声子态密度, 其中红色箭头表示受石墨烯影响激发出来声子模式^[63]; (b) 不同纳米柱长度、间隔时的 Al/Si 界面热导, 虚线表示理论预测结果, 实线表示光滑界面时的界面热导^[64].

Fig. 5. (a) Graphical GaN/diamond heterostructure with a graphene interlayer as well the vibrational density of states in GaN, where the red arrow refers to the excited phonon mode by graphene interlayer^[63]; (b) thermal boundary conductance for Si/Al interface with various lengths and intervals of nanopillars, where the dotted lines are predicted by the theoretical model and the solid line refers to the planar interface^[64].

理论分析中的纯扩散假设不符; 2) 小间隙纳米柱会对声子产生阻挡效应, 使部分大角度入射的声子无法到达两个纳米柱之间的“谷底”。

3.3 界面掺杂

通常认为, 提高界面热导需要减少界面缺陷, 因为缺陷会导致额外的声子散射, 增加界面热阻。然而, 部分研究表明, 适当引入界面缺陷有时也可以提高界面热导。例如, Liu 等 [65] 发现在石墨烯/氮化硼界面引入 5 [7 拓扑 (位错) 缺陷可以引起界面产生面外形变, 释放掉由于晶格失配产生的大部分界面应力, 使原先均匀分布的界面应力仅集中在缺陷附近区域。除了二维异质界面, 在体块材料界面也有类似的界面热导增加现象。例如, 利用原子格林函数法, Tian 等 [12] 发现粗糙的 Si/Ge 界面可以“软化”界面两侧的声阻失配, 使部分原先无法穿过界面的中、高频声子经过散射有机会穿过界面。因此, 合理利用缺陷也可以达到提高界面热导目的。

近些年, 有学者通过在 GaN 界面及其附近区域设计一些缺陷如掺杂、原子空位等也达到了同样的界面热导增强效果。例如, Lee 等 [66] 通过非平衡态分子动力学模拟探究了同位素原子掺杂对 GaN/SiC 界面热导的影响。图 6(a) 表示将 GaN 一侧的 ^{69}Ga 原子或 ^{14}N 原子随机替换为相应的同位素原子 ^{71}Ga 或 ^{15}N 。最后界面热导计算结果显示, 相较没

有掺杂的界面 ($f_i^{\text{iso}} = 0$), 无论掺入 ^{71}Ga 原子还是 ^{15}N 原子均可以提高 GaN/SiC 界面热导, 而且随着掺杂浓度增加, 界面热导呈现先增加后收敛的趋势。通过改变掺杂区域的位置、长度, Lee 等 [66] 发现同位素掺杂诱导的声子散射可以优化不同模态声子之间的能量分配, 使 GaN 内的高频光学声子能量通过光学-声学散射传给其低频声学声子, 然后再由低频声学声子通过弹性散射传给 SiC 一侧的低频声学声子, 进而表现为界面热导提高。与此类似, Li 等 [67] 将同位素原子替换为质量较轻的其他原子, 如硼原子。因为根据热流公式:

$$Q_{A \rightarrow B} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} Q_{i \rightarrow j} = - \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \left\{ \frac{\partial U_i}{\partial r_j} \times v_j - \frac{\partial U_j}{\partial r_i} \times v_i \right\}, \quad (8)$$

其中, r_i 表示原子 i 的位置, U_i 表述原子 i 的势能, v_i 和 v_j 分别表示原子 i 和 j 的速度。根据这个公式, 发现增加原子的运动速度可以提高界面热流。该现象也能从 Lee 等 [66] 的结果看出 (图 6(a)), 掺杂原子质量较轻的 ^{15}N 原子时, 其界面热导提高程度明显高于掺杂质量较重的 ^{71}Ga 原子。通过声子频谱和热流谱分析, Li 发现高速运动的轻质量原子会产生更多中频和低频声子模态, 这加强了和 SiC 侧的振动耦合。图 6(b) 展示了不同掺杂浓度 ($f = 10\%, 30\%, 50\%$)、不同掺杂区域长度 (2—20 Å) 时的 GaN/SiC 界面热导计算结果。从图 6(b) 可以

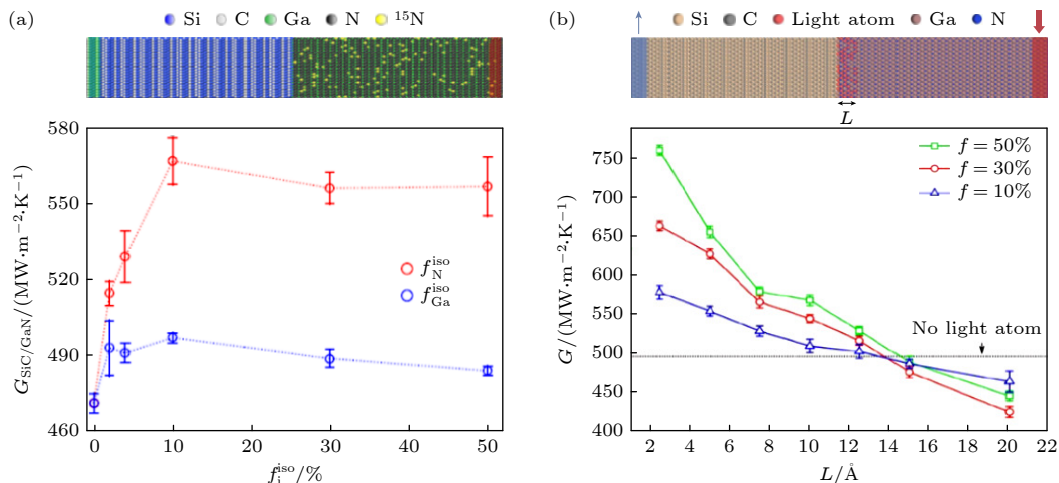


图 6 (a) 同位素掺杂的 SiC/GaN 界面模型, 以及在不同掺杂浓度时的界面热导 [66]; (b) 轻质量原子掺杂的 SiC/GaN 界面模型, 以及在不同掺杂浓度 f 和掺杂长度 L 时的界面热导 [67]

Fig. 6. (a) Structure of GaN/SiC interface with isotope doping, and the calculated thermal boundary conductance with different doping concentrations [66]; (b) structure of GaN/SiC interface with light atoms doping, and the calculated thermal boundary conductance with different doping concentrations (f) and doping lengths (L) [67].

看出, 掺杂浓度越高或者掺杂区域越窄, 界面热导提高越显著. 因为掺杂在提高界面热导同时也降低了掺杂区域 GaN 的本征热导率, 掺杂浓度或掺杂区域增大, 热导率降低产生的负面效果逐渐拉低能量重新分配产生的正面效果. 因此, 利用掺杂方法调控界面热导时, 需要适当控制掺杂区域的长度和浓度. 除了掺杂外, Wu 等^[28]在 GaN/石墨界面处引入原子空位, 发现 0.6% 的原子空位可以将界面热导提升 2.4 倍; 而当原子空位浓度过高时, 增强的声子散射对界面热导同样带来负面影响.

上述提到的缺陷调控方式, 在实验上也具有一定可行性. 例如, 同位素或轻质量原子的掺杂可通过分子束外延或离子注入方法实现, 原子空位可借助离子束轰击或激光烧蚀, 掺杂或原子空位的浓度或位置可通过调节离子束或激光束的能量实现.

3.4 退火处理

大量实验表明, 界面原子混乱和成分扩散是一种常见的 GaN 界面问题, 除了前面提到的 GaN/金刚石界面, 在 GaN/Si^[68], GaN/SiC^[69], GaN/AlN^[70]和 GaN/蓝宝石^[71]界面均有报道. 近期, 利用声子

波包法, 我们先后探究了 GaN/AlN 界面非晶层^[72]和界面成分扩散层^[73]对穿过界面声子动力学行为的影响. 与光滑界面相比, 研究发现界面非晶层和成分扩散层均会显著改变界面原子的振动属性, 当声子穿过界面时, 诱发一系列复杂的物理现象. 图 7(a) 表示 LA 模声子波包 ($f = 3.6$ THz) 穿过带有非晶层的 GaN/AlN 界面时的散射画面, 发现除了正常的 LA-LA 模声子之间进行能量传输, 还诱发了 LA-TA, LA-TO 之间的模式转化. 而不同模式声子之间进行转化可以开辟新的声子传输通道, 例如高频 TA 声子在模式转化作用下透射率反常提高, 即便超过了截止频率, 仍有部分声子能量可以透过界面. 此外, 界面非晶层还会引起声子干涉、声子局域化、非弹性散射等现象. 声子干涉是由于低频声子在非晶层内的多重散射引起的相干性行为, 具体表现为声子透射系数周期性振荡. 声子局域化与非晶层内无序的原子排布有关, 因为与晶体不同, 非晶结构的载流子主要分为扩散子、传播子和局域子, 其中只有扩散子具备传播属性. 因此, 当波包穿过界面非晶层时, 一部分声子能量可能被转化为局域子, 即出现声子局域化现象. 在

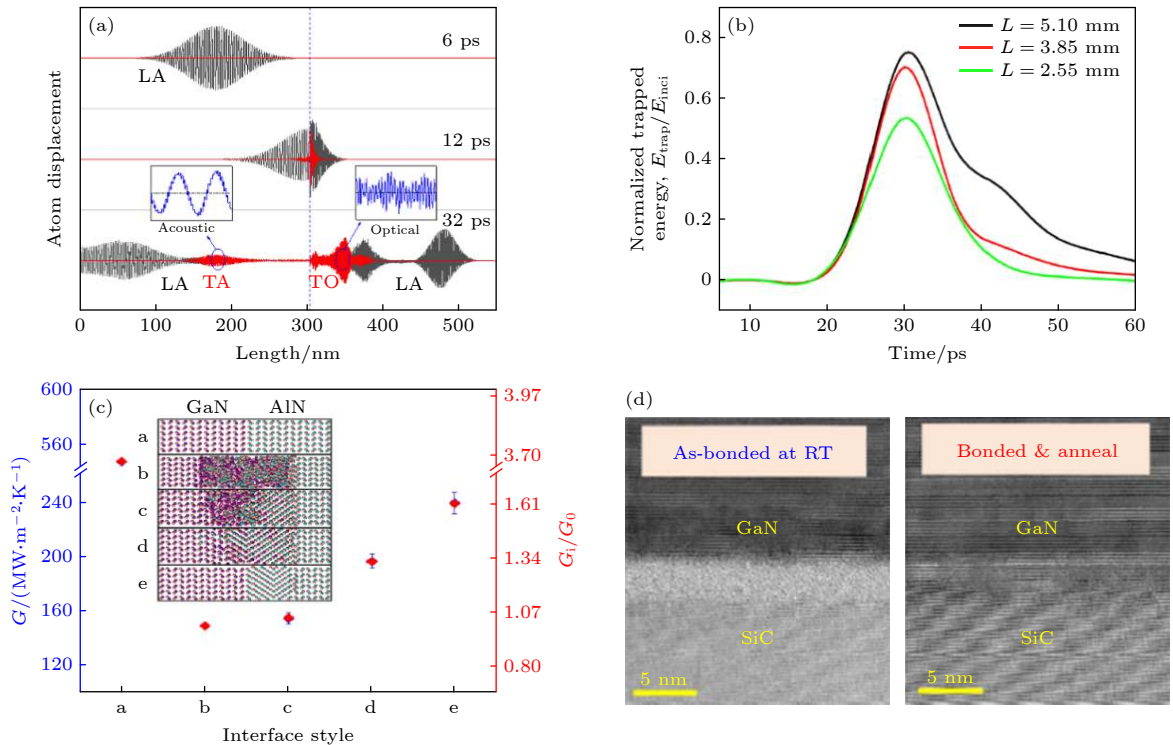


图 7 (a) LA 模声子波包穿过 GaN/AlN 界面非晶层后的散射画面^[72]; (b) TA 模声子波包在穿过不同厚度界面扩散层时扩散层内能量随时间的变化^[73]; (c) 不同 GaN/AlN 界面形貌时的界面热导^[11]; (d) GaN/SiC 退火前后的界面形貌^[69]

Fig. 7. (a) Snapshots of LA wave packet passing through the amorphous layer at GaN/AlN interface^[72]; (b) energy variation in the compositional diffusion layer as a function of time^[73]; (c) thermal boundary conductance of GaN/AlN with different interface morphologies^[11]; (d) interface morphologies of GaN/SiC with and without annealing treatment^[69].

成分扩散界面, 进一步分析了能量局域化程度与扩散层厚度、入射声子频率之间的关系, 发现界面扩散层的厚度越大或入射声子频率越高局域化程度越高. 在图 7(b) 中, TA 模声子波包 ($f = 3.95$ THz) 在穿过具有不同厚度 ($L = 5.10, 3.85, 2.55$ nm) 扩散层的 GaN/AlN 界面时扩散层内部的能量演化. $t = 20$ ps 时, 波包开始进入界面扩散层, 能量迅速升高. 随着时间延长, 波包慢慢穿过界面, 能量的衰减速度反映了波包穿过界面的速度. 可以发现扩散层的厚度越大, 能量的耗散速度越慢, 而当 $t = 60$ ps 时, 仍有一部分能量局域化在扩散层内. 最后的透射性分析显示, 无论界面非晶层还是扩散层均会显著降低声子的透射率, 而且厚度越大透射率越低.

为了提高声子的透射率, 近期通过分子动力学模拟结合模拟退火技术, 发现 GaN/AlN 界面非晶层可以重新结晶^[11], 如图 7(c) 所示. a 为理想光滑界面, b 为非晶界面, c—e 为不同程度退火处理后的界面. 通过调整加热温度和退火速率, 最终优化后的界面 e 可以将界面热导提升约 60%. 声子振动频谱分析显示, 重构后的界面形貌可以提高界面两侧振动耦合. 从声子波包模拟结果发现, 界面非晶层重构后, LA 和 TA 声子的透射率均明显提高. 有趣的是, 由于 AlN 存在多种相态, 在退火过程中, 发现 AlN 会优先生成能量更低、结构更加稳定的岩盐矿相而非原先的纤锌矿相, 从 c—e 也可以看出 AlN 重构部分与原始结构明显不同. 事实上, AlN 的岩盐矿相热导率只有其纤锌矿相的 $1/4$ ^[74], 且两者晶格取向存在差异, 所以, 最终优化后的界面热导相较理想光滑界面依然存在明显差距.

实验上, Mu 等^[68]利用室温表面活化键合技术结合退火技术将 GaN/SiC 的界面热导提升了 36%. 图 7(d) 为 GaN/SiC 键合界面退火前后的扫描电子显微镜图象. 退火前, 界面处存在一个大概 3 nm 厚的非晶薄层 (主要是 SiC 侧), 这是 GaN 和 SiC 在表面活化过程中由于离子束轰击造成的. 而经过高温退火处理后, 该非晶层明显减少, 界面热导测量结果也由 169 提高到 230 $\text{MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, 该结果与目前已知 GaN/SiC 界面热导测量值中的最高值接近^[75].

4 GaN 范德瓦耳斯键界面热导调控

以 GaN 作为衬底的二维电子器件, 如 MoS_2

场效应晶体管^[76], GaN 衬底通常依靠范德瓦耳斯力与二维材料连接. 此时, 集中在沟道层内的焦耳热有两条散热路径: 一是沿二维材料的面内方向扩散; 二是沿二维材料的面外方向通过衬底散出. 这两个路径的散热效率分别取决于二维材料的本征热导率和二维材料与衬底之间的界面热导. 由于二维材料的选取取决于器件的功能需求, 所以目前大多数研究集中在如何提高二维材料与衬底之间的界面热导.

4.1 增加界面声子散射

与化学键结合的界面不同, 二维材料的 ZA 模声子与衬底内具有相同偏振方向的 LA 或 LO 模声子直接耦合, 被认为是二维/三维范德瓦耳斯异质界面的主要热传输通道^[35,77]. 因为界面以及二维材料内弱的声子耦合本质导致二维材料的 ZA 模声子与衬底的面内 TA 或 TO 模声子耦合较弱. 尤其对于缺陷较少的结晶衬底, 从二维材料穿过界面进入到衬底的 ZA 模声子由于缺少相应的声子碰撞事件, 如声子-缺陷、声子-声子散射, 很可能在衬底内经历弹道输运后被再次反弹回二维材料, 这在一定程度上降低了声子的透射率. 因此, 可以在衬底或界面附近适当制造声子散射来增强二维材料与衬底之间的声子耦合.

近期, 研究发现将 GaN 衬底表面粗糙化处理可以大幅提高 MoS_2/GaN 界面热导^[18], 如图 8(a) 所示. 随着衬底表面粗糙度 δ 增加, MoS_2/GaN 界面热导迅速增加, 当 $\delta = 1.92$ 时界面热导达到峰值约 28 $\text{MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, 相较光滑衬底的界面 ($\delta = 0$, 约 7 $\text{MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) 提升了 4 倍. 通过振动频谱分析发现, 粗糙的衬底表面可以消除 MoS_2 与 GaN 之间的层间滑移运动, 使 MoS_2 的表面出现轻微起伏, 这会使 MoS_2 面内声子有机会通过散射流向面外声子, 然后进入 GaN 衬底. 另外, 随着 δ 增加, 衬底表面的中、高频声子数量减少, 而低频声子相应增加, 如图 8(b) 所示, 这也会使 MoS_2 与 GaN 的能量耦合增加. 然而, 当 δ 过大的时, 衬底表层出现的原子间隙会减少 MoS_2 与 GaN 的界面接触面积, 降低能量传输效率. 因此, 衬底表面粗糙化会产生两个竞争机制: 1) 声子耦合增加提高界面热导; 2) 原子间隙减少能量传输通道, 降低界面热导. 在实际应用中, 衬底表面由于氧化而变得粗糙极其普遍, 例如 Loh 和 Chua^[78]发现在 MoS_2

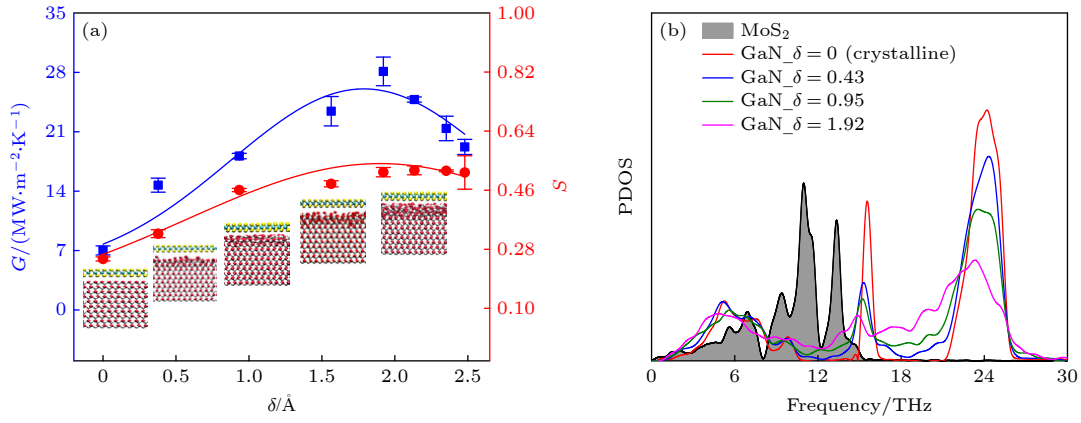


图 8 (a) GaN/MoS₂ 界面热导和声子态密度重叠度 S 随衬底表面粗糙度 δ 的变化^[18]; (b) MoS₂ 和 GaN 衬底不同粗糙度表面层原子的声子态密度分布^[18]

Fig. 8. (a) Evolution of thermal boundary conductance and the density of phonon states overlap factor S as a function of surface roughness δ ^[18]; (b) density of phonon states distributions for MoS₂ and GaN surface atoms with different δ ^[18].

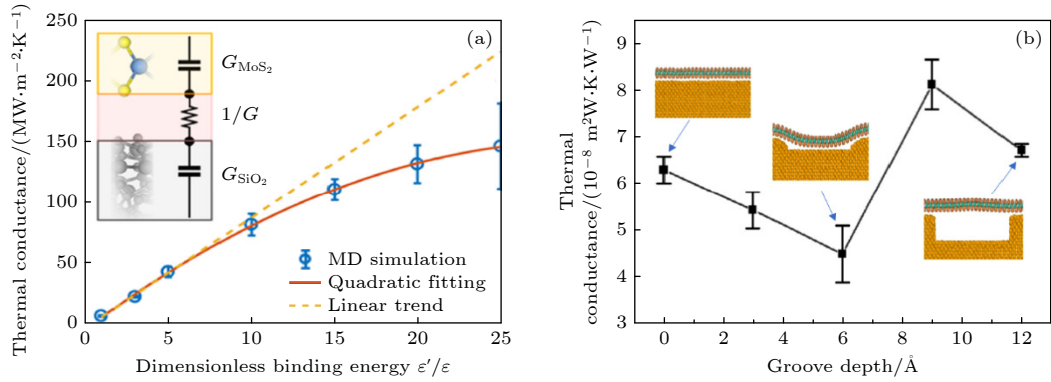


图 9 (a) SiO₂/MoS₂ 界面热导与界面结合能的关系^[82]; (b) SiO₂/MoS₂ 界面热导与衬底表面凹槽深度的关系^[83]

Fig. 9. (a) Correlation between SiO₂/MoS₂ thermal boundary conductance and interface binding energy^[82]; (b) correlation between SiO₂/MoS₂ thermal boundary conductance and groove depth^[83].

生长过程中, 在 Al 衬底表面生成一个 0.65 nm 厚的 Al₂O₃ 非晶/钝化层. 通过该研究, 他们证明可以通过控制衬底表面粗糙度提高二维/三维范德瓦耳斯弱耦合界面热传输效率.

4.2 增加界面结合强度

相较增加界面声子散射, 通过调节界面结合强度优化弱耦合界面热导更有效, 应用也更广泛. 提高界面结合强度有利于增加界面两侧振动耦合, 提高界面热传输效率. 虽然在 GaN 基范德瓦耳斯异质界面还没有该方法应用报道, 但其他相关界面的研究同样具有参考价值.

增强弱耦合界面结合强度的方式可以分为物理法和化学法. 物理法主要借助物理外力, 例如外加电场^[79]和施加压力^[50]等. 化学法主要指通过化学修饰改变界面结合环境, 如在界面添加化学交联

剂^[80,81]. 通过改变界面结合能, Zhang 等^[82]发现随着界面结合强度增加, MoS₂/SiO₂ 界面热导呈现先增加后收敛的趋势, 如图 9(a) 所示. 而对于 MoS₂ 面内热导率, 趋势则相反, 即先迅速降低然后趋于饱和. 谱能量密度分析显示, 界面结合强度增加会使 MoS₂ 内声子出现局域化现象, 这是界面处电场分布不均造成的, 也是导致 MoS₂/SiO₂ 界面热导和 MoS₂ 热导率收敛的原因. 除了上述提到的方法, 适当的设计界面形貌也可以达到提高界面结合强度的效果. 例如, Liu 等^[83]发现在衬底表面构建凹槽可以提高界面局部耦合强度, 如图 9(b) 表示衬底表面凹槽的深度对 SiO₂/MoS₂ 界面热导的影响. 当凹槽宽度固定, 增加凹槽的深度, SiO₂/MoS₂ 界面热阻呈现先减少后增加趋势, 当槽深为 0.6 nm 时界面热阻降低了 29%. 径向分布函数和受力分析显示, 当槽深小于 0.6 nm 时, MoS₂ 悬空部分受衬

底吸引产生受拉形变. 而根据受力平衡, MoS_2 支撑的部分则受排斥力, 这样才可以与悬空部分的吸引力抵消. MoS_2 支撑的部分受力增加会相应的增加界面结合力, 进而提高界面热传输效率. 随着槽深进一步加深, SiO_2 对 MoS_2 的吸引力不足支撑其变形, 因此又迅速恢复平面, 巨大的界面间隙使界面热阻又重新变大. 在 MoS_2 形变过程中, 面内声子散射增强, 因此面内热导率与界面热导表现出刚好相反的趋势, 先降低后增加.

值得注意的是, 目前的二维/衬底范德瓦耳斯异质结界面热导提高手段普遍会影响到二维材料的本征属性. 例如, 实验上使用物理外力增加界面结合强度的同时可能损害二维材料的机械性能. 通过修改衬底表面形貌或粗糙度方式在增加二维材料与衬底声子耦合同时, 增加的声子散射也会影响二维材料的本征热导率和电子迁移率. 而前面提到, 二维材料的面内热导和界面热导都是散热的有效途径. 当然, 为了减少衬底对二维材料的影响, 部分研究尝试在二维材料和衬底之间加入缓冲层如 BN^[84] 或增加二维材料层数^[85]. 这些方法在一定程度上可以起到保护二维材料作用, 但增加的界面数量会带来额外界面热阻. 因为与化学键结合的界面不同, 范德瓦耳斯界面受晶格失配约束小、界面热阻高, 添加缓冲层通常会增加界面热阻. 因此, 如何在不损害二维材料本征属性的前提下, 提高二维/三维异质结界面热导是一个值得关注的话题.

5 总 结

GaN 外延界面由于晶格失配和热失配不可避免存在各种缺陷, 如界面非晶层、晶格位错、应力、界面空隙等. 在微纳尺度, 这些界面缺陷会显著影响界面热传输效率, 复杂界面热输运机理. 近些年, 经过国内外学者的不懈努力, 在降低 GaN 界面缺陷、提高 GaN 界面热传输效率方面取得了重要进展. 本文讨论了几种典型的 GaN 界面热导优化方法以及每种方法背后蕴含的物理机制, 例如添加界面缓冲层、图形化界面形貌、掺杂、退火处理等. 另外, 针对范德瓦耳斯键结合的弱耦合界面, 总结了两种界面热导优化方法: 增加界面声子散射和提高界面结合强度. 希望通过该工作, 可以为 GaN 器件结构设计提供有价值参考.

参考文献

- [1] Li M, Chen F L, Kocher C, Zhang H, Li S X, Huang F, Zhang J, Taylor R A 2020 *ACS Appl. Electron. Mater.* **2** 571
- [2] Cheng Z 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 236502 (in Chinese) [程哲 2021 物理学报 **70** 236502]
- [3] Li Y H, Qi R S, Shi R C, Hu J N, Liu Z T, Sun Y W, Li M Q, Li N, Song C L, Wang L, Hao Z B, Luo Y, Xue Q K, Ma X C, Gao P 2022 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **119** e2117027119
- [4] Filippov K A, Balandin A A 2003 *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **8** 4
- [5] Cheng Z, Mu F W, Yates L, Suga T, Graham S 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 8376
- [6] Shih H Y, Shiojiri M, Chen C H, Yu S F, Ko C T, Yang J R, Lin R M, Chen M J 2015 *Sci. Rep.* **5** 13671
- [7] Kai C H, Wang R, Yang D R, Pi X D 2021 *J. Synth. Cryst.* **50** 1780 (in Chinese) [开翠红, 王蓉, 杨德仁, 皮孝东 2021 人工晶体学报 **50** 1780]
- [8] Lee S B, Ju J W, Kim Y M, Yoo S J, Kim J G, Han H N, Lee D N 2015 *AIP Adv.* **5** 077180
- [9] Yates L, Anderson J, Gu X, Lee C, Bai T Y, Mecklenburg M, Aoki T, Goorsky M S, Kuball M, Piner E L, Graham S 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 24302
- [10] Chen J, Xu X F, Zhou J, Li B W 2022 *Rev. Mod. Phys.* **94** 025002
- [11] Wang Q J, Wang X J, Liu X J, Zhang J 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 235102
- [12] Tian Z T, Esfarjani K, Chen G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 235304
- [13] Jani O, Yu H B, Trybus E, Jampana B, Ferguson I, Doolittle A, Honsberg C 2007 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference Milan, Italy September 3–7, 2007 p64
- [14] Anaya J, Rossi S, Alomari M, Kohn E, Tóth L, Pécz B, Hobart K D, Anderson T J, Feygelson T I, Pate B B, Kuball M 2016 *Acta Mater.* **103** 141
- [15] Krishnamoorthy S, Lee E W, Lee C H, Zhang Y W, McCulloch W D, Johnson J M, Hwang J, Wu Y Y, Rajan S 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 183505
- [16] Pan D K, Zong Z C, Yang N 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 086302 (in Chinese) [潘东楷, 宗志成, 杨诺 2022 物理学报 **71** 086302]
- [17] Zhang H G, Wang H Y, Xiong S Y, Han H X, Volz S, Ni Y X 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 2641
- [18] Wang Q J, Zhang J, Xiong Y C, Li S H, Chernysh V, Liu X J 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 3377
- [19] Lyoo H K, Cahill D G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 144301
- [20] Zhou X W, Jones R E, Kimmer C J, Duda J C, Hopkins P E 2013 *Phys. Rev. B* **87** 094303
- [21] Bao H, Chen J, Gu X K, Cao B Y 2018 *ES Energy Environ.* **1** 16
- [22] Ziman J M 2001 *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids* (Oxford: Oxford university press) p459
- [23] Cheng Z, Li R Y, Yan X X, Jernigan G, Shi J J, Liao M E, Hines N J, Gadre C A, Idrobo J C, Lee E, Hobart K D, Goorsky M S, Pan X Q, Luo T F, Graham S 2021 *Nat. Commun.* **12** 6901
- [24] Gordiz K, Henry A 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 015101
- [25] Giri A, Hopkins P E 2019 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1903857
- [26] Sääskilahti K, Oksanen J, Volz S, Tulkki J 2015 *Phys. Rev. B* **91** 115426
- [27] Chen X K, Pang M, Chen T, Du D, Chen K Q 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 15517
- [28] Wu D, Ding H, Fan Z Q, Jia P Z, Xie H Q, Chen X K 2022

- Appl. Surf. Sci.* **581** 152344
- [29] Ni Y X, Zhang H G, Hu S, Wang H Y, Volz S, Xiong S Y 2019 *Int. J. Heat Mass Transfer* **144** 118608
- [30] Sääskilähti K, Oksanen J, Volz S, Tulkki J 2015 *Phys. Rev. B* **92** 245411
- [31] Gordiz K, Henry A 2015 *New J. Phys.* **17** 103002
- [32] Gordiz K, Henry A 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 025102
- [33] Zhou Y G, Hu M 2017 *Phys. Rev. B* **95** 115313
- [34] Feng T L, Zhong Y, Shi J J, Ruan X L 2019 *Phys. Rev. B* **99** 045301
- [35] Feng T L, Yao W J, Wang Z Y, Shi J J, Li C, Cao B Y, Ruan X L 2017 *Phys. Rev. B* **95** 195202
- [36] Huang Z X, Wang Q J, Liu X Y, Liu X J 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 2349
- [37] Field D E, Cuenca J A, Smith M, Fairclough S M, Massabau F C, Pomeroy J W, Williams O, Oliver R A, Thayne I, Kuball M 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 54138
- [38] Malakoutian M, Field D E, Hines N J, Pasayat S, Graham S, Kuball M, Chowdhury S 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 60553
- [39] Song Y W, Shoemaker D, Leach J H, McGray C, Huang H L, Bhattacharyya A, Zhang Y Y, Gonzalez-Valle C U, Hess T, Zhukovsky S, Ferri K, Lavelle R M, Perez C, Snyder D W, Maria J P, Ramos-Alvarado B, Wang X J, Krishnamoorthy S, Hwang J, Foley B M, Choi S 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 40817
- [40] Zheng W D, McClellan C J, Pop E, Koh Y K 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 22372
- [41] El Sachat A, Könenmann F, Menges F, Del Corro E, Garrido J A, Torres C M S, Alzina F, Gotsmann B 2019 *2D Mater.* **6** 025034
- [42] Taube A, Judek J, Lapinska A, Zdrojek M 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 5061
- [43] Yalon E, McClellan C J, Smithe K K H, Munoz Rojo M, Xu R L, Suryavanshi S V, Gabourie A J, Neumann C M, Xiong F, Farimani A B, Pop E 2017 *Nano Lett.* **17** 3429
- [44] Zhang X, Sun D Z, Li Y L, Lee G H, Cui X, Chenet D, You Y M, Heinz T F, Hone J C 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 25923
- [45] Yalon E, Aslan B, Smithe K K H, McClellan C J, Suryavanshi S V, Xiong F, Sood A, Neumann C M, Xu X Q, Goodson K E, Heinz T F, Pop E 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 43013
- [46] Behranginia A, Hemmat Z, Majee A K, Foss C J, Yasaei P, Aksamija Z, Salehi-Khojin A 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 24892
- [47] Waltereit P, Brandt O, Trampert A, Ramsteiner M, Reiche M, Qi M, Ploog K H 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3660
- [48] Tanaka S, Iwai S, Aoyagi Y 1997 *J. crystal growth* **170** 329
- [49] Siddique A, Ahmed R, Anderson J, Nazari M, Yates L, Graham S, Holtz M, Piner E L 2019 *ACS Appl. Electron. Mater.* **1** 1387
- [50] Losego M D, Grady M E, Sottos N R, Cahill D G, Braun P V 2012 *Nat. Mater.* **11** 502
- [51] Hsieh W P, Lyons A S, Pop E, Keblinski P, Cahill D G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 184107
- [52] Li M, Zhang J C, Hu X J, Yue Y N 2015 *Appl. Phys. A* **119** 415
- [53] English T S, Duda J C, Smoyer J L, Jordan D A, Norris P M, Zhigilei L V 2012 *Phys. Rev. B* **85** 035438
- [54] Polanco C A, Rastgarkafshgarkolaei R, Zhang J J, Le N Q, Norris P M, Ghosh A W 2017 *Phys. Rev. B* **95** 195303
- [55] Lee E, Luo T F 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 18407
- [56] Hu M, Zhang X L, Poulidakos D, Grigoropoulos C P 2011 *Int. J. Heat Mass Transfer* **54** 5183
- [57] Chen B, Zhang L F 2015 *J. Phys. Condens. Matter.* **27** 125401
- [58] Xiong G H, Wang J S, Ma D K, Zhang L F 2020 *EPL (Europhysics Letters)* **128** 54007
- [59] Ma D K, Xing Y H, Zhang L F 2023 *J. Phys. Condens. Matter.* **35** 053001
- [60] Yun F, Reshchikov M A, He L, Morkoç H, Inoki C K, Kuan T S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4142
- [61] Neudeck P G, Powell J A, Beheim G M, Benavage E L, Abel P B, Trunek A J, Spry D J, Dudley M, Vetter W M 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 2391
- [62] Lee E, Zhang T, Hu M, Luo T 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 16794
- [63] Tao L, Theruvakkattil Sreenivasan S, Shahsavari R 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 989
- [64] Lee E, Zhang T, Yoo T, Guo Z, Luo T F 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 35505
- [65] Liu X J, Zhang G, Zhang Y W 2016 *Nano Lett.* **16** 4954
- [66] Lee E, Luo T F 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 011603
- [67] Li R Y, Gordiz K, Henry A, Hopkins P E, Lee E, Luo T F 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 17029
- [68] Zhou Y, Zhou S, Wan S, Zou B, Feng Y X, Mei R, Wu H, Shigekawa N, Liang J B, Tan P H, Kuball M 2023 *Appl. Phys. Lett.* **122** 082103
- [69] Mu F W, Cheng Z, Shi J J, Shin S, Xu B, Shiomi J, Graham S, Suga T 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 33428
- [70] Spindlberger A, Kyslychyn D, Thumfart L, Adhikari R, Rastelli A, Bonanni A 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 062105
- [71] Péc̆z B, Makkai Z, Frayssinet E, Beaumont B, Gibart P 2005 *Phys. Status Solidi C* **2** 1310
- [72] Wang Q J, Zhang J, Chernysh V, Liu X J 2023 arXiv: 2306.14901 [physics.app-ph]
- [73] Liu X Y, Wang Q J, Wang R Z, Wang S, Liu X J 2023 *J. Appl. Phys.* **133** 095101
- [74] Shulumba N, Raza Z, Hellman O, Janzén E, Abrikosov I A, Odén M 2016 *Phys. Rev. B* **94** 104305
- [75] Ziade E, Yang J, Brummer G, Nothern D, Moustakas T, Schmidt A J 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 091605
- [76] Lee E W, Lee C H, Paul P K, Ma L, McCulloch W D, Krishnamoorthy S, Wu Y Y, Archart A R, Rajan S 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 103505
- [77] Ong Z Y, Qiu B, Xu S L, Ruan X L, Pop E 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 115107
- [78] Loh T A, Chua D H 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 15966
- [79] Muruganathan M, Sun J, Imamura T, Mizuta H 2015 *Nano Lett.* **15** 8176
- [80] Liu X J, Zhang G, Zhang Y W 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 12541
- [81] Chen W, Zhang J C, Yue Y N 2016 *Int. J. Heat Mass Transfer* **103** 1058
- [82] Zhang L N, Zhong Y, Qian X, Song Q C, Zhou J W, Li L, Guo L, Chen G, Wang E N 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 46055
- [83] Liu W X, Huang X N, Yue Y N 2023 *Int. J. Heat Mass Transfer* **201** 123673
- [84] Liu D H, Chen X S, Yan Y P, et al. 2019 *Nat. Commun.* **10** 1188
- [85] Sadeghi M M, Jo I, Shi L 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **110** 16321

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants

Interface engineering moderated interfacial thermal conductance of GaN-based heterointerfaces^{*}Wang Quan-Jie[#] Deng Yu-Ge[#] Wang Ren-Zong Liu Xiang-Jun[†]

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Institute of Micro/Nano Electromechanical System,
College of Mechanical Engineering, Donghua University, Shanghai 201600, China)

(Received 16 May 2023; revised manuscript received 21 July 2023)

Abstract

Gallium nitride (GaN) has great potential applications in the field of high-frequency and high-power electronic devices because of its excellent material properties such as wide band gap, high electron mobility, high breakdown field strength. However, the high power GaN electronic device also exhibits significant self-heating effects in operation, such as a large amount of Joule heat localized in the thermal channel, and heat dissipation has become a bottleneck in its applications. The interface thermal conductance (ITC) between GaN and its substrate is the key to determining the thermal dissipation. In this work the various GaN interface defects and their effects on ITC are first discussed, and then some methods of studying interface thermal transport are introduced, including theoretical analysis and experimental measurements. Then, some GaN ITC optimization strategies developed in recent years are introduced through comparing the specific cases. In addition to the common chemical bond interface, the weak coupling interface by van der Waals bond is also discussed. Finally, a summary for this review is presented. We hope that this review can provide valuable reference for actually designing GaN devices.

Keywords: GaN, interface defects, interfacial thermal conductance, phonon transport**PACS:** 63.20.-e, 44.20.+b, 65.40.-b, 61.72.-y**DOI:** 10.7498/aps.72.20230791

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52150610495, 52206080) and the Shanghai Committee of Science and Technology, China (Grant Nos. 21TS1401500, 22YF1400100).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: xjliu@dhu.edu.cn

界面工程调控GaN基异质结界面热传导性能研究

王权杰 邓宇戈 王仁宗 刘向军

Interface engineering moderated interfacial thermal conductance of GaN-based heterointerfaces

Wang Quan-Jie Deng Yu-Ge Wang Ren-Zong Liu Xiang-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 226301 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230791

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230791>

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

石墨烯/碳化硅异质界面热学特性的分子动力学模拟

Thermal property of graphene/silicon carbide heterostructure by molecular dynamics simulation

物理学报. 2021, 70(18): 187302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210613>

纳米尺度热物理中的声子弱耦合问题

Phonon weak couplings in nanoscale thermophysics

物理学报. 2022, 71(8): 086302 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220036>

超导转变边沿探测器梁架尺寸估算方法

Estimation method for beam size of superconducting transition edge detector

物理学报. 2022, 71(15): 158502 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220335>

石墨烯基复合热界面材料导热性能研究进展

Research progress of thermal transport in graphene-based thermal interfacial composite materials

物理学报. 2022, 71(16): 166501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220306>

基于界面原子混合的材料导热性能

Thermal conductivity of materials based on interfacial atomic mixing

物理学报. 2022, 71(9): 093102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211451>

表面修饰工程协同优化Bi₂Te₃基微型热电器件的界面性能

Interface performance of Bi₂Te₃-based micro thermoelectric devices optimized synergistically by surface modification engineering

物理学报. 2022, 71(16): 167101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220549>

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控 • 封面文章

MoS₂ 中 S 原子空位形成的非绝热动力学研究*

王月 马杰†

(北京理工大学物理学院, 先进光电量子结构设计与测量教育部重点实验室, 北京 100081)

(2023 年 5 月 15 日收到; 2023 年 7 月 13 日收到修改稿)

缺陷是半导体领域中最核心的问题. 采用含时密度泛函方法, 模拟了 S 原子脱离 MoS₂ 晶格形成空位缺陷过程中的电子动力学行为, 发现该过程中存在显著的非绝热效应. 非绝热效应导致 S 原子需要消耗更多能量以脱离晶格形成空位缺陷. 随着 S 原子的初始动能增大, 其脱离晶格形成空位的能量势垒也持续增大, 并且在初始动能达到 22 eV 附近时发生了阶跃式的增长. 这是由朗道-齐纳电子跃迁和能级间库仑作用共同导致的. 非绝热效应还改变了脱离晶格的 S 原子上电荷的轨道分布, 以及晶格中缺陷附近的电荷分布. 此外, 还发现该过程中自旋轨道耦合十分重要, 必须被考虑. 本文阐明了 MoS₂ 中 S 原子空位的形成机制, 尤其是电子非绝热动力学的重要作用, 为进一步研究缺陷对材料物理性质的调控提供了理论基础.

关键词: 非绝热动力学, 空位缺陷, MoS₂, 含时密度泛函理论**PACS:** 61.72.jd, 61.80.Az, 68.55.Ln**DOI:** 10.7498/aps.72.20230787

1 引言

MoS₂ 作为二维过渡金属硫属化合物^[1] 中半导体材料的代表, 因其优异的理化性能和广阔的应用前景受到科研人员的持续关注. MoS₂ 具有高载流子浓度、强自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 等特点^[2,3], 在多种前沿基础研究领域受到重视, 例如光电子学、谷电子学和自旋电子学等^[3-6]. 在应用方面, MoS₂ 也可以作为核心材料用于多种应用场景, 例如场效应晶体管^[7]、传感器^[8]、柔性产品^[3] 和析氢反应^[9] 等. 实际应用中 MoS₂ 材料往往是含有缺陷的^[10]. 缺陷能改变 MoS₂ 的电子结构, 例如在带隙中引入缺陷态^[11,12]、改变局部载流子类型^[6,11,13] 以及降低肖特基势垒高度^[14,15], 能影响材料的光学响应^[16]、增强 MoS₂ 的析氢催化性能^[17] 等. 缺陷的出现虽然一定程度上改变了材料的固有属性, 但是也为人为改造材料理化性质, 使之朝着更适合人们

需求的方向发展提供了可能性^[10,18,19].

实验上发现 MoS₂ 中最主要的缺陷类型为 S 原子空位缺陷^[11]. 然而, Komsa 等^[20] 指出, 在透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 实验中观察到的 S 原子空位缺陷可能不是 MoS₂ 中固有的, 而是在实验过程中人为造成的. 这是因为 TEM 在扫描材料结构的过程中, 其高能电子束会对 MoS₂ 晶格造成损伤, 使 S 原子脱离晶格. 这种由电子束辐射导致的 S 原子空缺有 3 种形成机制: 电子与原子之间弹性碰撞导致的原子散射, 又称为“knock-on”损伤^[20,21]; 非弹性电子散射诱导的辐射分解和电离^[22-24]; 化学蚀刻^[25,26]. 当电子束能量较高时, S 原子空位缺陷主要由弹性碰撞引起^[27]. 碰撞发生后, S 原子从电子束获得一定的动能. 当这一能量足够大时, 原子将脱离晶格、不再复合, 即在 MoS₂ 晶格中留下一个空位缺陷. 分子动力学研究表明, S 原子脱离晶格所需的最小初始动能 (“knock-on” 阈值能量) 为 6.9 eV, 与系统的空位形

* 国家自然科学基金 (批准号: 12074032) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: majie@bit.edu.cn

成能基本相等^[20]. 但是, 分子动力学是基于绝热近似的, 在模拟过程中电子始终处于基态, 因此体系的势能只与原子间相对位置有关而与初始动能无关. 在实际过程中, 由于 S 原子有很高的初始动能, S 原子脱离晶格形成空位必然是一个非绝热过程, 即电子会被激发到高能态的激发态. 非绝热效应也将影响包括 S 空位形成的阈值能量在内的一系列物理性质, 因此采用非绝热的模拟方法研究该过程十分必要.

本文基于含时密度泛函理论 (time-dependent density functional theory, TDDFT)^[28], 对单层 MoS₂ 体系中 S 原子空位缺陷的形成过程进行了一系列非绝热的模拟与分析研究. 通过改变 S 原子脱离晶格的初始动能, 研究了该变量对系统能量转化、本征能级变化、电子占据、电荷分布等物理性质的影响, 发现在该过程中存在的朗道-齐纳 (Landau-Zener, LZ) 电子跃迁现象是造成上述影响的根本原因. 通过比较非绝热模拟和绝热模拟结果之间的差异, 揭示了空位形成过程中的微观机制, 尤其是非绝热效应对电子动力学和缺陷形成的影响.

2 计算方法

2.1 计算模型

计算都采用第一性原理计算包 PWmat^[29,30] 实现. 为研究非绝热效应, 采用 PWmat 的实时含时密度泛函理论 (real-time TDDFT, RT-TDDFT) 计算模块进行模拟. 在所有模拟中, 采用局域密度近似 (local density approximation, LDA)^[31] 交换关联泛函和 ONCVSP (optimized norm-conservation Vanderbilt pseudopotential)^[32] 模守恒赝势. 若后文无特殊说明, 模拟中均考虑 SOC. 在 RT-TDDFT 计算中时间步长取为 0.1 fs, 波函数截断能量为 36 Ryd (1 Ryd = 13.6057 eV), k 点抽样只选取单 Γ 点. 图 1(a) 为单层 MoS₂ 的结构, 为研究 S 原子空位的形成, 搭建了 5×5 的超胞.

2.2 初始动能的选取

当完整的 MoS₂ 晶格受到高能电子束的轰击后, 表面的 S 原子将获得一定的动能, 从而有可能脱离晶格并形成空位. 内部的 Mo 原子由于受到两

侧 S 原子层的阻挡, 无法挣脱晶格^[20]. 因此, 只讨论 S 原子空位形成的过程, 即在模拟过程中只赋予一个 S 原子以较大的初始动能, 如图 1(b) 所示.

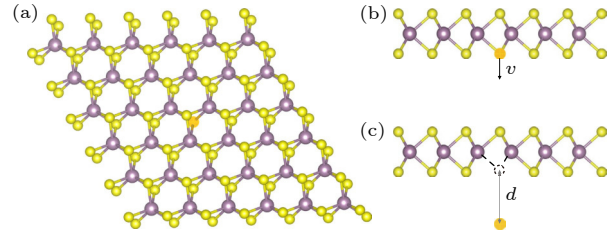


图 1 (a) 5×5 的完整 MoS₂ 超胞; (b) 发生弹性碰撞后, S 原子获得一定的初始速度 v 脱离晶格, 其速度方向垂直于晶格; (c) S 原子脱离晶格后运动到距离晶格为 d 的位置. 图中黄色球与紫色球分别代表 S 原子与 Mo 原子, 高亮的原子为脱离晶格的 S 原子

Fig. 1. (a) The 5×5 supercell of MoS₂; (b) after the elastic collision with electrons, the S atom gets an initial velocity v , whose direction is perpendicular to the lattice; (c) the moving distance d of the S atom after sputtering from the lattice. Yellow and purple balls represent the sulfur and molybdenum atoms, respectively. The highlighted ball represents the sputtered S atom.

高能电子束与 S 原子的碰撞过程符合相对论两体碰撞模型. 本文只考虑 S 原子初始速度垂直于 MoS₂ 平面的情况, 如图 1(b) 所示. 此时原子获得的最大动能符合^[21]:

$$E_k = \frac{\left[2\sqrt{E_e(E_e + 2m_e c^2)} + m_s v_0 c \right]^2}{2m_s c^2}, \quad (1)$$

其中, E_k 为碰撞后 S 原子的动能, 也是 S 原子在脱离晶格模拟过程中的初始动能. 它由入射电子动能 E_e 和碰撞前 S 原子在晶格中的振动速度 v_0 共同决定. m_e 与 m_s 分别为电子和 S 原子的质量, c 为光速.

根据密度泛函计算, MoS₂ 系统中 S 原子脱离晶格形成空位所需的最小动能约为 6.9 eV, 相应的高能电子束能量为 80—90 keV^[20,27]. 为了确保模拟中 S 原子能完全脱离晶格而不发生复合, 将 S 原子的最小初始动能取为 7.6 eV. 通常, TEM 中的电子束电压上限可达 300 kV, 且 MoS₂ 材料在该辐射能量下仍不会遭到严重损坏^[20,33], 此时 S 原子获得的初始动能接近 30 eV. 因此, 在 7.6—30.4 eV 内选取了不同的 S 原子初始动能, 进行了一系列 TDDFT 模拟, 以探究 S 原子脱离晶格形成空位过程中的电子动力学行为, 及其对缺陷形成的影响机制.

3 结果与讨论

3.1 S 原子脱离晶格的能量势垒

首先在绝热近似下模拟了 MoS_2 中 S 原子脱离晶格的过程, 其能量势垒为 6.9 eV, 且不依赖于初始动能, 与文献 [20] 中的结果一致. 接着, 采用 TDDFT 方法, 非绝热地模拟了 MoS_2 中 S 原子以不同初始动能脱离晶格束缚的过程, 系统 (包括 MoS_2 晶格与脱离晶格的 S 原子) 势能 E_p 随 S 原子运动距离 d 的变化关系如图 2(a) 所示. 在非绝热模拟中, S 原子脱离晶格的势垒明显依赖于初始动能.

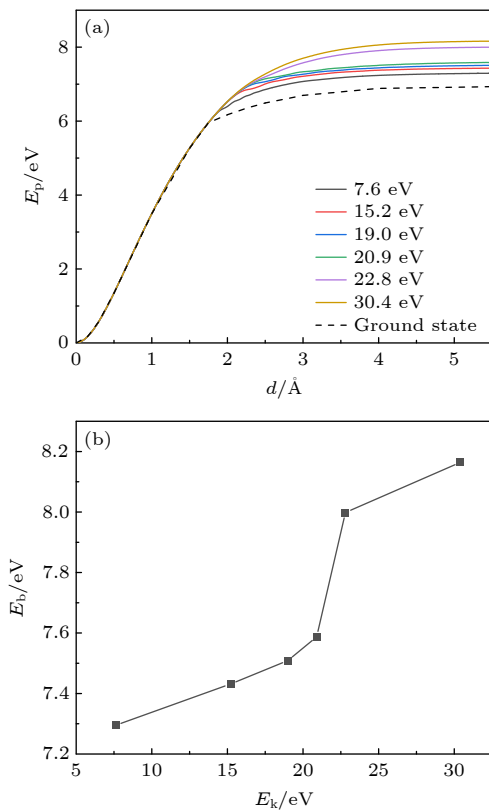


图 2 (a) 当 S 原子以不同初始动能脱离晶格时, 系统势能 E_p 随 S 原子运动距离 d 的变化关系, 其中初始时刻完整 MoS_2 晶格的情况为势能零点; (b) S 原子脱离晶格所需越过的能量势垒与初始动能的关系

Fig. 2. (a) For the sulfur atom with various initial kinetic energies, the energy E_p as a function of the atom distance d , where the energy of the perfect MoS_2 lattice is set to zero; (b) energy barriers for the S sputtering process as a function of the initial kinetic energy.

由图 2(a) 可知, 随着 S 原子逐渐远离 MoS_2 , 不论是绝热模拟还是非绝热模拟, 系统的势能均先显著增长后趋于稳定. 这是由于原子脱离晶格时,

其动能不断转化为势能. 当原子距离晶格较近 ($d < 2 \text{ \AA}$) 时, S 原子与 MoS_2 两者间的相互作用较强, E_p 持续增长, 能量变化明显; 当原子距晶格较远 ($d > 2 \text{ \AA}$) 时, 相互作用逐渐减弱, E_p 变化放缓, 并最终达到稳定. 此外, 可以看到, 当 $d < 2 \text{ \AA}$ 时, 绝热模拟与非绝热模拟给出的势能曲线重合, 这表明此时不存在明显的非绝热效应, E_p 的大小与 S 原子脱离晶格的初始动能无关, 只与原子的运动距离有关. 而当 $d > 2 \text{ \AA}$ 时, 非绝热模拟给出的势能曲线与绝热模拟的结果不再重合, 且不同初始动能所对应的曲线也不再相同, 即存在明显的非绝热效应. 与绝热模拟相比, 非绝热模拟下势能的增长幅度明显变大. 由此可知, 非绝热效应推高了系统的能量. S 原子的初始动能越大, 相应非绝热模拟所得的系统势能也越大, 即非绝热效应越明显.

当 S 原子与晶格的距离 $d > 4 \text{ \AA}$ 时, 势能曲线基本不再变化, 此时 S 空位缺陷已经形成. 缺陷形成后与缺陷形成前 ($d = 0 \text{ \AA}$), 系统势能的差值即为 S 原子脱离晶格的能量势垒 E_b . E_b 与 S 原子初始动能 E_k 的关系如图 2(b) 所示, E_b 随 E_k 增加而增加. S 原子初始动能在 7.6—30.4 eV 之间时, 其相应的能量势垒在 7.3—8.2 eV, 变化幅度约为 1 eV. 所有非绝热模拟给出的能量势垒均高于绝热模拟给出的 6.9 eV. 这表明当考虑非绝热效应后, S 原子将消耗更多的能量以脱离 MoS_2 晶格的束缚, 且初始动能越大的 S 原子在脱离晶格的过程中消耗的能量越多. 此外, 还可以注意到, 当 S 原子初始动能不超过 20.9 eV 时, 随着初始动能的增长, E_b 增幅基本保持线性; 而当初始动能从 20.9 eV 增至 22.8 eV 时, E_b 曲线出现阶跃式增长; 随后, 其增速再次放缓.

3.2 非绝热跃迁

首先忽略 SOC, 在非绝热模拟中, 电子能级随 S 原子距离 d 的变化关系如图 3(a) 所示, 红色气泡表示该能级被电子占据, 气泡大小表示电子的占据数. 随着脱离晶格的 S 原子的运动距离 d 不断增加, 初始时价带里的两条简并的能级能量上升 (这两条能级主要由脱离晶格的 S 原子的 p_x 和 p_y 轨道构成), 而导带里的一条能级能量下降 (这条能级主要由脱离晶格的 S 原子的 p_z 轨道构成). 在 $d = 1.9 \text{ \AA}$ 时, 以上 3 条能级的能量发生交叉. 我们注意到能级交叉时并未打开能隙, 这表明这些

能级相互之间不耦合. 能级交叉后, 两条简并的 p_x 和 p_y 能级的能量继续上升, 而 p_z 能级的能量继续下降. 由于能级间不耦合, 电子不会在能级间跃

迁, 因而 p_x 和 p_y 两条能级一直是满占据的, 而 p_z 能级一直是空的.

考虑 SOC 后, 电子能级随 S 原子距离 d 的变化如图 3(b) 和图 3(c) 所示. 与无 SOC 的情况类似, 随着 d 的不断加, 初始时价带里的两条双重简并能级的能量上升, 而导带里的一条双重简并能级的能量下降. 但与无 SOC 情况不同的是, 当这些能级发生交叉时打开了带隙, 这表明能级之间存在耦合. 在能级交叉前, 能量低的两条能级由脱离晶格的 S 原子的 p_x 和 p_y 轨道构成, 能量高的能级则由脱离晶格的 S 原子的 p_z 轨道构成; 能级交叉后, 由于能级间存在耦合, 其轨道成分也出现混合, 能量最低的能级的主要成分是脱离晶格的 S 原子的 p_z 轨道, 其他能量高的能级的主要成分是脱离晶格的 S 原子的 p_x 和 p_y 轨道, 即交叉前后能级顺序发生反转, 这也与无 SOC 的情况相同. 此外, 发现 p_x 和 p_y 能级中只有一条和 p_z 能级耦合, 另一条 p_{xy} 能级不参与耦合. 不参与耦合的能级一直是满占据, 而电子可以在相互耦合的能级间发生跃迁.

电子的这种非绝热跃迁可以用 LZ 跃迁模型描述^[34,35]. 对于两个随绝热参数 x 变化的本征能级, 含时薛定谔方程可以表示为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1(x) & \Omega/2 \\ \Omega/2 & E_2(x) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

其中 $\Phi_{1,2}$ 为这两个本征态, Ω 为两态之间的耦合系数; $E_{1,2}$ 为无耦合 ($\Omega = 0$) 时两本征态所对应的本征能量, 并且其值在 x_c 处相等. 当考虑耦合后, 两本征能级在 x_c 处不再相等. 反映在能级演化图像上, 原本发生交叉的本征能级在考虑耦合后打开了一定宽度的能隙.

如果电子在远离 x_c 处时处于某一本征能级上, 当逐渐靠近并越过 x_c 点时, 电子有机会从该能级跃迁至另一能级, 其跃迁几率 P_{LZ} 符合

$$P_{LZ} = \exp \left[-2\pi(\Omega/2)^2 / (\hbar v_s \beta) \right], \quad (3)$$

其中, β 为两本征能级在 x_c 处斜率的差, 即

$$\beta = \left| \frac{\partial E_1(x)}{\partial x} - \frac{\partial E_2(x)}{\partial x} \right|_{x=x_c}. \quad (4)$$

这里, $v_s = \frac{dx}{dt}$ 为系统变化的本征速度. P_{LZ} 与 v_s 呈正相关. 对于 MoS_2 系统, 电子跃迁几率与脱离晶格 S 原子的运动速度呈正相关.

为了更清晰直观地阐述 S 空位形成过程中电

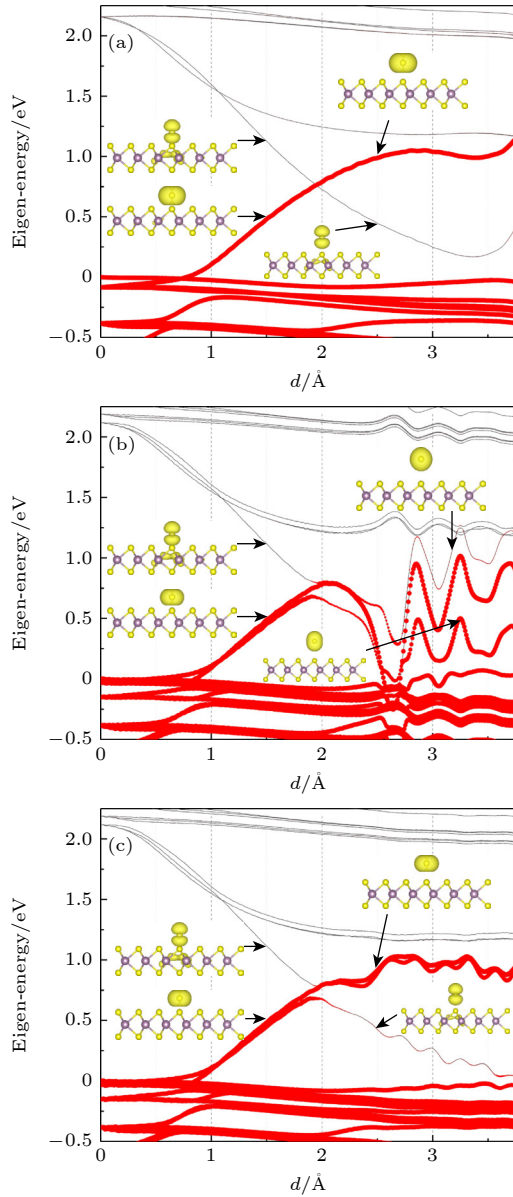


图 3 系统能级随 S 原子运动距离 d 的变化情况. 能级上的红色气泡表示该能级被电子占据, 气泡大小表示电子占据数. 插图为箭头所指能级的电荷分布 (a) 不考虑 SOC; (b) 考虑 SOC 且脱离晶格的 S 原子的初始动能较低 ($E_k = 15.2$ eV); (c) 考虑 SOC 且脱离晶格的 S 原子的初始动能较高 ($E_k = 30.4$ eV)

Fig. 3. Energy levels of the system as a function of the atom distance d . Red bubble on an energy level indicates that the energy level is occupied by electrons, and the size of the bubble indicates the number of electrons occupied. The insets show the charge densities of the corresponding states: (a) Without SOC; (b) with SOC and a low initial kinetic energy of the S atom ($E_k = 15.2$ eV); (c) with SOC and a high initial kinetic energy of the S atom ($E_k = 30.4$ eV).

子的跃迁规律, 给出了不同原子运动速度条件下, 相关能级上的电子数目变化情况, 如图 4 所示. 低速时 (图 4(a)), S 原子的初始动能为 15.2 eV, 能量高的能级在交叉前 (此时能级的主要成分为脱离晶格的 S 原子的 p_z 轨道) 电子占据数为 0, 当 S 原子运动距离 $d = 1.8 \text{ \AA}$ 附近时开始出现电子占据, 当 $d > 2.4 \text{ \AA}$ 后 (此时能级的主要成分为脱离晶格的 S 原子的 p_{xy} 轨道) 大约有 0.28 个电子占据. 相应地, 能量低的能级在能级交叉前 (此时能级的主要成分为脱离晶格的 S 原子的 p_{xy} 轨道) 是满占据的, 在交叉后 (此时能级的主要成分为脱离晶格 S 原子的 p_z 轨道) 电子占据数约为 1.7. 比较能级交叉前后 p_z 轨道和 p_{xy} 轨道上的电子占据数可知, 存在约 1.7 个电子从 p_{xy} 轨道跃迁至 p_z 轨道. 在绝热近似下, 能量高的能级上应无电子占据而能量低的能级上电子应满占据, 因此在 S 原子脱离晶格形成空位缺陷的过程中存在显著的非绝热效应. 此外, 电子的占据情况与不考虑 SOC 时截然不同. 这也表明, 尽管在整个过程中系统没有产生磁矩、时间反演对称性没有被打破、所有能级都是二重简并的, 但 SOC 仍然起了很重要的作用, 因而必须被考虑.

高速时 (图 4(b)), S 原子的初始动能为 30.4 eV, 能量高的能级在交叉前 (此时能级的主要成分为脱离晶格的 S 原子的 p_z 轨道) 电子占据数为 0, 同样在 $d = 1.8 \text{ \AA}$ 附近出现电子占据, 当 $d > 2.4 \text{ \AA}$ 后 (此时能级的主要成分为脱离晶格的 S 原子的 p_{xy} 轨道) 电子占据数为 1.82. 能级交叉前低能量的 p_{xy} 轨道是满占据, 因此大约有 0.18 个电子从 p_{xy} 轨道跃迁至 p_z 轨道.

能级交叉后, 能量高的能级上的电子占据数随 S 原子初始动能的变化如图 4(c) 所示. 随着 S 原子的初始动能增大, 能量高的能级上的电子占据数增加, 即非绝热效应增强, 这也与 LZ 模型相符. 由于电子占据了能量高的能级, 推高了系统的能量, 因此非绝热效应导致 S 原子脱离晶格的势垒上升, 即 S 原子空位形成所需的能量增加, 这就解释了图 2(b) 中势垒随 S 原子的初始动能增加而增加的趋势.

除能级上的电子占据数外, 有电子占据的能级的能量也会影响 S 原子脱离晶格的能量势垒. 比较图 3(b) 和图 3(c), 注意到在低速和高速两种情况下, 能级交叉后其能量的走势也不尽相同. 在低速情况下, 如图 3(b) 所示, 虽然各能级的能量出现一定程度的振荡, 但总的趋势是在能级交叉后其能量降低; 在高速情况下, 如图 3(c) 所示, 在能级交叉后, 电子主要占据的能级则能量升高. 特别指出, 虽然如上所述其中一条 p_{xy} 轨道能级不与其他能级耦合, 但由于这条能级上一直是满占据, 因此该能级的能量走势仍对 S 原子脱离晶格的势垒有重要影响: 当该能级的能量降低时, S 原子脱离晶格的势垒也较低, 而当该能级的能量升高时, 势垒也将被推高.

能级能量走势的差异是由库仑相互作用导致. 不参与耦合的能级主要由脱离晶格的 S 原子的 p_x 和 p_y 轨道构成, 与能量高的能级的轨道成分相同. 当脱离晶格的 S 原子初始动能低时, 能量高的能级上的电子占据数小, 该能级与不耦合的能级之间的库仑排斥作用弱, 因此这两条能级能量的走势

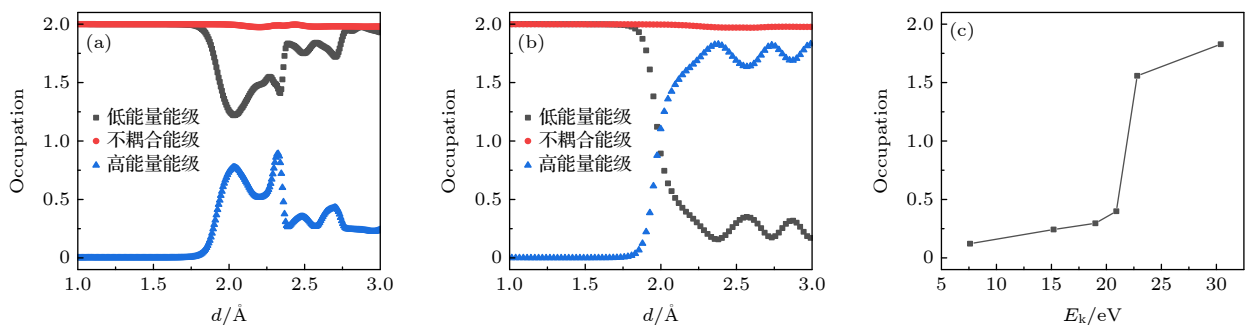


图 4 (a) 当脱离晶格的 S 原子初始动能较低时 ($E_k = 15.2 \text{ eV}$), 相关能级上电子占据数的变化; (b) 当脱离晶格的 S 原子初始动能较高时 ($E_k = 30.4 \text{ eV}$), 相关能级上电子占据数的变化; (c) 原子运动距离 $d = 3 \text{ \AA}$ 时, 高能量能级上的电子占据数随 S 原子初始动能 E_k 的变化

Fig. 4. (a) When the initial kinetic energy of the sputtered S atom is low ($E_k = 15.2 \text{ eV}$), the electron occupations on the relevant states as functions of the atom distance; (b) when the initial kinetic energy of the sputtered S atom is high ($E_k = 30.4 \text{ eV}$), the electron occupations on the relevant states as functions of the atom distance; (c) electron occupation on the high-energy state as a function of the initial kinetic energy E_k of the sputtered S atom, when the atom distance $d = 3 \text{ \AA}$.

下降. 然而, 当脱离晶格的 S 原子初始动能高时, 能量高的能级上的电子占据数大, 如图 4(c) 所示甚至超过 1.5, 由于该能级和不耦合的能级轨道成分相同, 能级之间的库仑排斥作用强, 因此两条能级的能量都被推高. 发现当 S 原子初始动能小于 20.9 eV 时, 能级交叉后其能量普遍下降, 而初始动能大于 22.8 eV 时, 能级交叉后其能量普遍上升, 即在 20.9—22.8 eV 附近存在转变. 这一转变点与图 2(b) 中势垒的阶跃式增长所对应的 S 原子的初始动能一致.

根据以上讨论可知, 当脱离晶格的 S 原子初始动能 E_k 较低时, 即在 7.6—20.9 eV 之间时, 随着 S 原子的初始动能增加, 非绝热效应增强, 更多电子占据能量高的能级 (LZ 模型), 因此 S 原子脱离晶格的势垒线性增加. 当 E_k 从 20.9 eV 升至 22.8 eV 时, 能量高的能级上的电子占据数迅速上升, 且能级交叉后电子占据的能级能量走势由下降转变为上升, 因此能量势垒呈现出阶跃式的增长. 当 E_k 超过 22.8 eV 后, 势垒随初始动能仍线性增长, 其增长的斜率与 E_k 低于 20.9 eV 时相近, 即在高速区势垒的增长仍由高能级能级的电子占据数增多导致. 由此可见, 图 2(b) 中 S 原子脱离晶格的势垒由 LZ 电子跃迁和能级间的库仑排斥共同决定.

3.3 电荷分布

下面讨论非绝热效应对 S 原子脱离晶格过程

中电荷分布的影响. 图 5 给出了脱离晶格的 S 原子在不同初始动能情况下, 运动至距晶格不同位置时, 非绝热模拟与绝热模拟所得的电荷密度之差.

当 $d = 1.75$ Å 时, 如图 5(a) 和图 5(d) 所示, 非绝热模拟与绝热模拟所得的电荷密度分布相同. 这是由于此时系统能级尚未发生交叉, 电子完全处于基态, 不存在非绝热效应. 当 $d = 2.25$ Å 时, 高能级的能级上出现了电子占据, 非绝热效应已然显现. 原子速度较低时, 如图 5(b) 所示, 非绝热模拟中电荷更多地出现在脱离晶格的 S 原子的 p_z 轨道上. 这是因为如前所述, 在低速情况下, 能级交叉后大量电子从 p_{xy} 轨道跃迁到 p_z 轨道. 当原子速度较高时, 如图 5(e) 所示, 非绝热模拟中电荷则更多是出现在 S 原子的 p_x 与 p_y 轨道上. 这也是因为如前所述, 在高速情况下, 能级交叉后 p_z 轨道上几乎没有电子占据. 这些结果表明非绝热效应影响了脱离晶格的 S 原子上电荷的轨道分布. 此外, 非绝热效应也导致 MoS₂ 晶格内电荷分布的改变, 且高速时这种改变更明显. 当 $d = 5.00$ Å 时, S 原子完全脱离了晶格, 空位缺陷已经形成. 脱离晶格的 S 原子上的电荷分布情况与 $d = 2.25$ Å 时的类似, 即在低速情况下, 其 p_z 轨道上电荷更多, 而在高速情况下, 其 p_{xy} 轨道上电荷更多. 还可以看到, 不论原子初始动能如何, MoS₂ 晶格中的电荷都减少, 即 S 原子脱离晶格的过程中从晶格内多带走了一部分电荷.

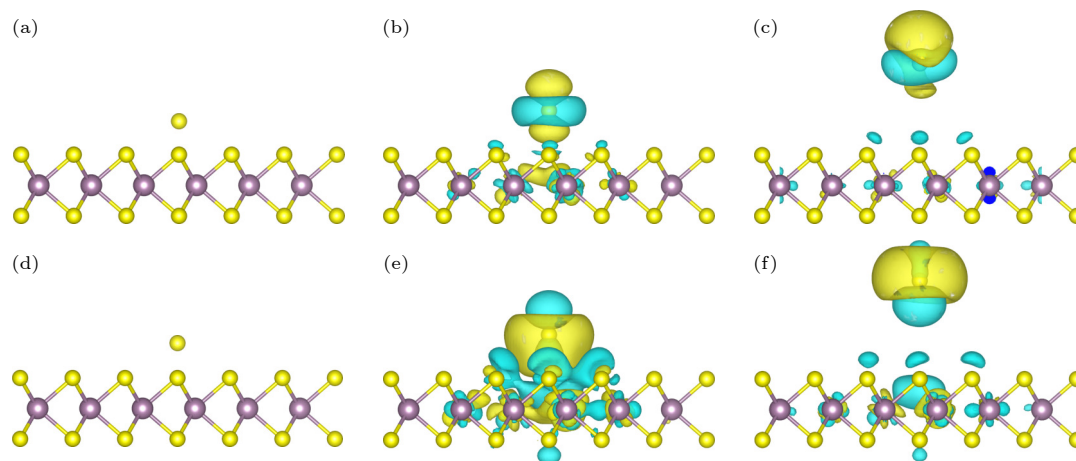


图 5 当脱离晶格原子的运动距离 d 取不同值时, 非绝热模拟与绝热模拟所得的电荷密度之差 (蓝色和黄色等值面分别代表电荷的减少和增加) (a)—(c) 低速条件 ($E_k = 15.2$ eV) 下, (a) $d = 1.75$ Å, (b) $d = 2.25$ Å, (c) $d = 5.00$ Å; (d)—(f) 高速条件 ($E_k = 30.4$ eV) 下, (d) $d = 1.75$ Å, (e) $d = 2.25$ Å, (f) $d = 5.00$ Å

Fig. 5. Charge density difference between the non-adiabatic and adiabatic results at different atom distances d (Blue and yellow isosurfaces represent the charge depletion and accumulation respectively): (a)—(c) When the initial kinetic energy of the sputtered S atom is low ($E_k = 15.2$ eV), (a) $d = 1.75$ Å, (b) $d = 2.25$ Å, (c) $d = 5.00$ Å; (d)—(f) when the initial kinetic energy of the sputtered S atom is high ($E_k = 30.4$ eV), (d) $d = 1.75$ Å, (e) $d = 2.25$ Å, (f) $d = 5.00$ Å.

为更清楚地了解脱离晶格 S 原子上的电荷变化情况, 利用 Hirshfield 算法^[36] 计算了该原子上的电荷数, 其结果如图 6 所示. 随着脱离晶格的 S 原子逐渐远离 MoS₂, 该原子上的电荷数不断增加. 当 S 原子的运动距离 $d < 1.8$ Å 时, 能级尚未交叉, 系统内不存在非绝热效应, 因此脱离晶格的 S 原子所携带的电荷数不依赖于其初始动能. 当 $d > 1.8$ Å 时, 电子跃迁开始发生, 图 6 中不同初始动能所对应的曲线开始展现出差异. 无论初始动能多大, 脱离晶格的 S 原子上的电荷数都大于 6, 即从晶格中带出了额外的电荷. 其基本趋势是随着 S 原子的初始动能增大, 非绝热效应变强, S 原子带出的电荷数也增大, 即在 S 原子空位缺陷附近留下了更多的空穴. 这说明非绝热效应也改变了晶格中缺陷处的电荷分布.

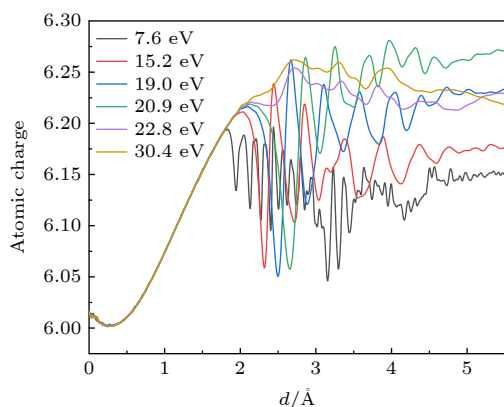


图 6 不同初始动能下, 非绝热模拟中脱离晶格的 S 原子上的电荷数随 d 的关系

Fig. 6. Number of charges on the sputtered S atom as a function of d with different initial kinetic energies.

4 结 论

采用 TDDFT 模拟研究了 MoS₂ 系统中的 S 原子脱离晶格形成空位缺陷过程中的电子动力学. S 原子脱离晶格时具有很大的初始动能, 该过程是非绝热的, 涉及到系统内的电子跃迁至激发态. 非绝热效应的出现影响了 S 原子脱离晶格的能量势垒. 相比于绝热近似, 考虑非绝热效应后 S 原子需消耗更多能量以脱离晶格的束缚. 随着 S 原子的初始动能增大, 更多电子被激发到高能级的能级, 即非绝热效应变强. 当 S 原子的初始动能大于 22 eV 后, 由于大量电子占据了高能级的 p_{xy} 能级, 库仑排斥作用使得 p_{xy} 能级的能量进一步上升. 电子的

非绝热跃迁和库仑作用共同导致了 S 原子脱离晶格的能量势垒随初始动能增加而增加, 并在 $E_k = 22$ eV 附近发生阶跃式增长. 此外, 非绝热效应还使得 S 原子脱离晶格时携带了更多的电子, 即在晶格中空位缺陷附近留下空穴. 在低速情况下, 脱离晶格的 S 原子上电荷更多地分布在 p_z 轨道, 而在高速情况下, 电荷则更多地分布在 p_{xy} 轨道. 值得指出的是, 尽管在 S 原子脱离晶格的过程中系统并未产生磁矩, 但 SOC 仍然对系统性质有不可忽略的影响, 因此必须被考虑.

利用非绝热模拟, 考虑系统中电子跃迁带来的影响, 对 MoS₂ 系统中的 S 原子空位形成过程有了更清晰、深入的认识. 相比于绝热模拟, 非绝热的模拟结果更加接近真实的实验情形, 也能更准确地反映材料理化性质的变化过程. 除 S 原子空位外, MoS₂ 材料其他缺陷的形成中也可能涉及到非绝热过程, 因此也可以利用 TDDFT 方法研究其他缺陷形成过程中的电子动力学. 此外, 由于其他过渡金属硫属化合物与 MoS₂ 有相似的物理性质, 我们预期在这些材料中能观察到相似的非绝热动力学行为.

参考文献

- [1] Bozheyev F, Ellmer K 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 9327
- [2] Khatua D P, Singh A, Gurung S, Khan S, Tanwar M, Kumar R, Jayabalan J 2022 *J. Phys. Condens. Matter* **34** 155401
- [3] Ganatra R, Zhang Q 2014 *ACS Nano* **8** 4074
- [4] Singh E, Singh P, Kim K S, Yeom G Y, Nalwa H S 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 11061
- [5] Nawz T, Safdar A, Hussain M, Sung Lee D, Siyar M 2020 *Crystals* **10** 902
- [6] Sanikop R, Sudakar C 2019 *ACS Appl. Nano Mater.* **3** 576
- [7] Islam M M, Dev D, Krishnaprasad A, Tetard L, Roy T 2020 *Sci. Rep.* **10** 21870
- [8] Wu F, Tian H, Shen Y, Hou Z, Ren J, Gou G Y, Sun Y B, Yang Y, Ren T L 2022 *Nature* **603** 259
- [9] Cao Y 2021 *ACS Nano* **15** 11014
- [10] Zhao G Y, Deng H, Nathaniel T, Michael G, Abdellah L, Peng Q, Yan J A, Wang C D, Lan Y C 2019 *Appl. Sci.* **9** 678
- [11] Pandey M, Rasmussen F A, Kuhar K, Olsen T, Jacobsen K W, Thygesen K S 2016 *Nano Lett.* **16** 2234
- [12] Wang Y Q, Deng L J, Wei Q L, Wan Y, Liu Z, Lu X, Li Y, Bi L, Zhang L, Lu H P, Chen H Y, Zhou P H, Zhang L B, Cheng Y C, Zhao X X, Ye Y, Huang W, Pennycook S J, Loh K P, Peng B 2020 *Nano Lett.* **20** 2129
- [13] Taffelli A, Dirè S, Quaranta A, Pancheri L 2021 *Sensors* **21** 2758
- [14] Sorkin V, Zhou H, Yu Z G, Ang K W, Zhang Y W 2022 *Sci. Rep.* **12** 18001
- [15] Wang Y, Liu S, Li Q, Quhe R, Yang C, Guo Y, Zhang X, Pan Y, Li J, Zhang H, Xu L, Shi B, Tang H, Li Y, Yang J,

- Zhang Z, Xiao L, Pan F, Lu J 2021 *Rep. Prog. Phys.* **84** 056501
- [16] Cheng Y, Wan R, Li L, Liu Z, Yan S, Li L, Wang J, Gao Y 2022 *J. Opt.* **24** 2040
- [17] Cheng Y, Song H, Wu H, Zhang P, Tang Z, Lu S 2020 *Chem. Asian J.* **15** 3123
- [18] Xie Y, Liang F, Chi S, Wang D, Zhong K, Yu H, Zhang H, Chen Y, Wang J 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 7351
- [19] Yang Z, Zhu L, Lü C, Zhang R, Wang H, Wang J, Zhang Q 2021 *Mater. Chem. Front.* **5** 5880
- [20] Komsa H P, Kotakoski J, Kurasch S, Lehtinen O, Kaiser U, Krasheninnikov A V 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 035503
- [21] Susi T, Meyer J C, Kotakoski J 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 397
- [22] Yoshimura A, Lamparski M, Kharche N, Meunier V 2018 *Nanoscale* **10** 2388
- [23] Ugurlu O, Haus J, Gunawan A A, Thomas M G, Maheshwari S, Tsapatsis M, Mkhoyan K A 2011 *Phys. Rev. B* **83** 113408
- [24] Lehnert T, Lehtinen O, Algara-Siller G, Kaiser U 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 033106
- [25] Tai K L, Huang C W, Cai R F, Huang G M, Tseng Y T, Chen J, Wu W W 2020 *Small* **16** 1905516
- [26] Meyer J C, Eder F, Kurasch S, Skakalova V, Kotakoski J, Park H J, Roth S, Chuvilin A, Eyhusen S, Gred B, Krasheninnikov A V, Kaiser U 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196102
- [27] Kretschmer S, Lehnert T, Kaiser U, Krasheninnikov A V 2020 *Nano Lett.* **20** 2865
- [28] Runge E, Gross E K 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 997
- [29] Jia W, Fu J, Cao Z, Wang L, Chi X, Gao W, Wang L W 2013 *J. Comput. Phys.* **251** 102
- [30] Jia W, Cao Z, Wang L, Fu J, Chi X, Gao W, Wang L W 2013 *Comput. Phys. Commun.* **184** 9
- [31] Hamann D R, Schlüter M, Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
- [32] Hamann D R 2013 *Phys. Rev. B* **88** 085117
- [33] Shen Y T, Xu T, Tan X D, He L B, Yin K B, Wan N, Sun L T 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705954
- [34] Zener C 1932 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **137** 696
- [35] Olson A J, Wang S J, Niffenegger R J, Li C H, Greene C H, Chen Y P 2014 *Phys. Rev. A* **90** 013616
- [36] Wang L W 2002 *Phys. Rev. B* **65** 153410

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants •
COVER ARTICLENon-adiabatic dynamic study of S vacancy formation in MoS₂*Wang Yue Ma Jie[†]*(Key Lab of Advanced Optoelectronic Quantum Architecture and Measurement (MOE), School of Physics,
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)*

(Received 15 May 2023; revised manuscript received 13 July 2023)

Abstract

Defect is one of the central issues in semiconductors. MoS₂ is sensitive to irradiation and can be damaged by electron beams, accompanied with the generation of sulfur vacancies. However, the dynamics for the defect generation process is still unclear. In this work, we employ the time-dependent density functional theory to simulate the process of a sulfur atom sputtering from the MoS₂, producing a sulfur vacancy defect in the lattice. We find that there exists a strong non-adiabatic effect in the process.

During the formation of the sulfur vacancy, there exist electron transitions which can be described by the Landau-Zener model. As the sulfur atom leaves away from the lattice, two energy levels from the valence bands rise up and one energy level from the conduction band falls down. When the spin-orbit coupling (SOC) is not considered, those levels do not couple with each other. However, when the SOC is taken into account, electrons can transit between those levels. The transition probability is related to the kinetic energy of the sputtered sulfur atom. As the kinetic energy of the sulfur atom increases, the non-adiabatic electron transitions are enhanced. The evolution of the energy levels is also strongly dependent on the kinetic energy of the sputtered sulfur atom, which is induced by the non-adiabatic electron transition. It is worth noting that the SOC plays a key role in sputtering sulfur atoms, although the system produces no magnetic moments in the whole process.

The non-adiabatic effect enhances the energy barrier of the sulfur sputtering. As the initial kinetic energy of the sputtered sulfur atom increases, the energy barrier increases, and exhibits a jump around the initial kinetic energy of ~22 eV, which can be explained by the non-adiabatic electron occupation and the Coulomb repulsion. Beside the energy barrier, the non-adiabatic effect also modifies the charge distribution. When the kinetic energy of the sputtered sulfur atom is relatively low, more electrons occupy the p_z level; when the kinetic energy is relatively high, more electrons occupy the p_{xy} level instead. The sputtered sulfur atom always carries a bit more electrons, leaving holes around the vacancy defect.

Our work reveals the dynamics of the sulfur sputtering and vacancy formation in MoS₂, particularly the non-adiabatic effect in the process. It builds the theoretical foundation for defect engineering.

Keywords: non-adiabatic dynamics, vacancy defect, MoS₂, time-dependent density functional theory**PACS:** 61.72.jd, 61.80.Az, 68.55.Ln**DOI:** 10.7498/aps.72.20230787

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074032).

[†] Corresponding author. E-mail: majie@bit.edu.cn

MoS₂中S原子空位形成的非绝热动力学研究

王月 马杰

Non-adiabatic dynamic study of S vacancy formation in MoS₂

Wang Yue Ma Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 226101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230787

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230787>

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

石墨烯/碳化硅异质界面热学特性的分子动力学模拟

Thermal property of graphene/silicon carbide heterostructure by molecular dynamics simulation

物理学报. 2021, 70(18): 187302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210613>

冲击加载下环三亚甲基三硝胺的初始动态响应及反应机理

Initial dynamic response and reaction mechanism of cyclotrimethylenetrinitramine under shock loading

物理学报. 2021, 70(15): 158202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201279>

离子辐照对磷烯热导率的影响及其机制分析

Effect of ion irradiation on thermal conductivity of phosphorene and underlying mechanism

物理学报. 2022, 71(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211857>

(Cu,N)共掺杂TiO₂/MoS₂异质结的电子和光学性能:杂化泛函HSE06

Electronic and optical performances of (Cu, N) codoped TiO₂/MoS₂ heterostructure photocatalyst: Hybrid DFT (HSE06) study

物理学报. 2018, 67(23): 233101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181520>

几种典型含能材料光激发解离的含时密度泛函理论研究

Theoretical research of time-dependent density functional on initiated photo-dissociation of some typical energetic materials at excited state

物理学报. 2021, 70(20): 203301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210670>

V掺杂二维MoS₂体系气体吸附性能的第一性原理研究

First-principles investigations on gas adsorption properties of V-doped monolayer MoS₂

物理学报. 2021, 70(8): 080701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202043>

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控

利用 Li^+ 插层调控 WS_2 光电器件响应性能研究*

宋雨心# 李玉琦# 王凌寒 张晓兰 王冲† 王钦生‡

(北京理工大学物理学院, 量子物理实验中心, 先进光电量子结构设计与测量教育部重点实验室, 北京 100081)

(2023 年 6 月 16 日收到; 2023 年 9 月 20 日收到修改稿)

过渡金属硫族化合物由于其具有独特的结构和性质, 在光电子学、纳米电子学、储能器件、电催化等领域具有广泛的应用前景, 是一类被持续关注的代表性二维层状材料. 在材料应用过程中, 对材料掺杂特性的调控会极大地改变器件的响应性能. 因而, 对利用掺杂手段调控过渡金属硫族化合物器件响应性能的研究具有重要的意义. 电化学离子插层方法的发展为二维材料的掺杂调控提供了新的手段. 本文以 WS_2 为例, 采用电化学离子插层方法对厚层 WS_2 的掺杂特性进行优化, 观察到离子插入后器件电导率的显著增强 (约 200 倍), 以及栅压对器件光电响应性能的有效且可逆的调控. 本文通过栅压控制离子插层的方法实现对 WS_2 器件光电响应的可逆可循环调节, 为利用离子插层方法调控二维材料光电器件响应性能研究提供了实验基础.

关键词: WS_2 , 离子插层, 光电响应, 掺杂调控**PACS:** 68.35.bg, 68.55.Ln, 72.40.+w, 85.40.Ry**DOI:** 10.7498/aps.72.20231000

1 引言

二维材料具有优异的光学、电学、力学等性质^[1-3], 在近十几年来得到深入的研究. 其中, MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 等过渡金属硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDCs) 由于其独特的能带结构及合适的能隙大小^[4], 在光电子器件方面具有广泛的应用前景. 近年来, 基于 TMDCs 材料体系的光电子器件方面的研究成果显著, 科研人员不断探索新的手段来挖掘和提高器件的性能. 研究发现, 对材料掺杂特性的调控会极大地改变器件的响应性能, 因而, 对掺杂调控 TMDCs 器件响应性能的深入探索具有重要的意义. 以往对于 TMDCs 材料的电学调控大多是利用固态栅电极^[5,6]或者离子液体^[7-9]对材料进行静电调控, 这些方法

虽然能够改变材料的掺杂特性, 但是由于静电调控能力有限, 对于 TMDCs 器件特别是基于 TMDCs 厚层材料的器件响应性能调控不够显著. 随着对离子插层方法的研究逐渐深入, 利用电化学方法, 即在电极表面施加电场或电感使离子进入材料从而改变其性质的技术得到了发展. 电化学离子插层的整个过程可以通过外加栅压控制, 并且当离子进入材料后反向改变栅压可以使离子撤离材料^[10], 这为二维材料的掺杂调控提供了新的手段. 因此, 利用离子插层的掺杂形式来调节材料特性逐渐受到广泛关注^[11-13]. 与以往利用固态栅电极施加垂直电场对材料进行静电掺杂相比, 离子插层形式的化学掺杂会将外来离子注入晶体, 充当电子受主或施主的角色, 从而更大程度地改变原有材料的掺杂特性. TMDCs 具有层状结构, 材料层内以共价键连接, 层间以范德瓦耳斯力连接, 该结构使得其具有

* 国家重点研发计划 (批准号: 2020YFA0308800, 2022YFA1206600)、国家自然科学基金 (批准号: 12074036) 和北京市自然科学基金 (批准号: Z190006) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: chongwang@bit.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: tsingson@bit.edu.cn

较大的层间距,因而层间可以较容易地容纳碱金属离子 (Na^+ , K^+ , Li^+), 是离子插层调控材料物性研究的理想材料平台. 采用栅压调控离子插入的方式, 可以在不破坏化学键的情况下通过离子掺杂提供对主体材料性质的可逆调节^[13].

2013年, Wang等^[14]发现受控的离子插入对 MoS_2 材料光致发光具有较大的调制作用, 他们利用电化学方法控制插入 2H-MoS_2 纳米片的离子数量, 在离子插入后样品的光致发光强度得到明显增强. 2015年, Yu等^[15]构建了一种称为“离子场效应晶体管”的新型器件, 在其外部施加栅极电压驱动 Li^+ 进出薄层 1T-TaS_2 的原子层, 实现了大量的电荷掺杂, 同时可以通过栅极控制相变来调制材料的电子特性. 同年, Xiong等^[16]使用两种方法, 在覆盖锂颗粒的栅极施加电压的电化学方法和在锂离子溶液中浸泡 2 h 的化学方法进行离子插层, 在透射谱中观察到插层后的材料的光透射率有大幅提高. 2021年, Muscher等^[17]通过在 $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ 中电化学插入少量 Li^+ , 发现了材料结构出现大幅膨胀, 实现了对 WTe_2 二维层平面的大规模单轴拉伸. Wang等^[18]在 2022 年对 $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ 进行 Li^+ 插层, 在电阻随温度变化的测试中观察到能带结构变为半导体型, 同时载流子浓度减小 2 个数量级.

上述工作展示了离子插层可以作为材料结构及光学、电学等性质的有效调控手段, 但是目前对于利用离子插层手段调控材料光电性能的研究相对较少. 本文重点关注对于离子插层调控材料光电性能的研究, 利用栅压调控 Li^+ 插层并结合扫描光电显微成像手段, 研究了锂离子凝胶对厚层 WS_2 光电器件光电响应性能的调控. 实验结果显示, WS_2 光电器件的光电响应大小随离子插入发生了显著变化. 在 0—3 V 内调控栅极电压, 可以使器件光电响应幅值在一侧电极附近随栅压增大逐步增强, 而在另一侧电极附近随栅压增大持续减小. 当栅压由 3 V 降至 0 V 时, 器件光电响应基本回到初始状态. 该结果证明了离子插层能够可逆地调控 WS_2 光电器件的光电响应行为. 实验同时发现, 在上述栅压调控过程中, 拉曼光谱中未观察到新的拉曼峰出现及拉曼峰移动, 这说明 WS_2 在插层过程中样品结构未发生相变. 本文证实了 Li^+ 插层方法可以作为调节 WS_2 光电器件响应性能的有效调控手段, 该结果为设计基于 WS_2 材料的光电器件提供了依据.

2 实验结果与讨论

首先采用机械剥离方法^[19]在 Si/SiO_2 衬底上制备 WS_2 厚层样品, 并对样品进行了拉曼光谱表征. 剥离的样品大小约为 $15\text{ }\mu\text{m} \times 25\text{ }\mu\text{m}$, 而后通过电子束曝光技术在样品上进行曝光并利用电子束蒸发镀膜 (Cr/Au , 5 nm/100 nm) 制备了源漏电极和栅电极, 如图 1(b) 所示, 其中源漏电极宽度均为 $2\text{ }\mu\text{m}$, 相距约 $15\text{ }\mu\text{m}$, 栅电极窗口大小为 $80\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$, 距离样品约 $40\text{ }\mu\text{m}$. 在手套箱中, 将无水乙腈倒入聚环氧乙烷 (PEO) 和双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 中, 搅拌直至均匀透明获得锂离子凝胶^[20]. 将获得的锂离子凝胶滴在载有 WS_2 器件的衬底上, 并通过匀胶机旋涂获得锂离子凝胶薄膜, 将其在真空中放置 4 h 蒸发掉溶剂, 最终可以获得用于 Li^+ 插层调控的 WS_2 器件. 图 1(c) 显微照片显示器件旋胶均匀, 样品清晰. 由于锂离子凝胶对空气敏感, 所以本文所有的测试均在真空环境下进行.

首先测试了栅压 V_G 对 WS_2 器件电阻的调控效果. 在栅压调控过程中, 施加负栅压可能会导致锂离子凝胶中的大尺寸负离子进入样品, 而施加过大的正栅压则使得更多的 Li^+ 进入样品造成较大的结构畸变, 可能使得插层调控得到无法逆转且不可控制的结果^[21,22]. 因此为了避免插层发生不可逆的变化, 选择栅压调控范围为 0—3.2 V, 将栅压以 1 mV/s 的速度从 0 V 增至 3.2 V, 同时对器件源漏电极两端电阻进行测量. 图 2(b) 在对数坐标下展示了器件电阻随栅压的变化, 由实验数据可以看出, 器件电阻由 $V_G = 0$ 下的 $4 \times 10^6\text{ }\Omega$, 变化为 $V_G = 3.2\text{ V}$ 下的 $2 \times 10^4\text{ }\Omega$. 在调控过程中, 当栅压处于 1—2 V 之间时, 电阻快速减小, 而在其他栅压范围内, 阻值变化相对平缓. 在栅压调节至 $V_G = 2.0, 2.5, 3.0, 3.2\text{ V}$ 处各停留 15 min, 测量该段时间内电阻随时间的变化, 从图 2(c) 可以看出, 在每一栅压下停留时, 电阻会持续减小, 但变化速率呈下降趋势. 由此说明在栅压作用 Li^+ 下随时间持续插入 WS_2 样品, 并随插层过程逐渐趋于稳定. 在给定的栅压的情况下, 离子插层过程需要一定时间才能达到平衡, 这也对应了图 2(b) 中同一栅压下阻值出现的不连续突变. 在去插层过程中, 以 1 mV/s 的速度将栅压从 3.2 V 连续降至 0 V, 在此过程中虽然

样品的电阻整体有很大的增大,但在 $V_G = 0$ V 时未完全恢复到初始数值. 分析原因主要有两个,一方面离子的运动是一个动态过程,当栅压保持不变时 Li^+ 脱离样品的过程仍在进行,达到平衡需要一

定的时间;另一方面,当 Li^+ 数量插入过多时,可能会导致一些 Li^+ 无法脱出材料,器件不能从锂化状态中完全恢复,而较厚的样品容纳更多的 Li^+ ,所以这种现象在厚层 WS_2 样品中尤为明显.

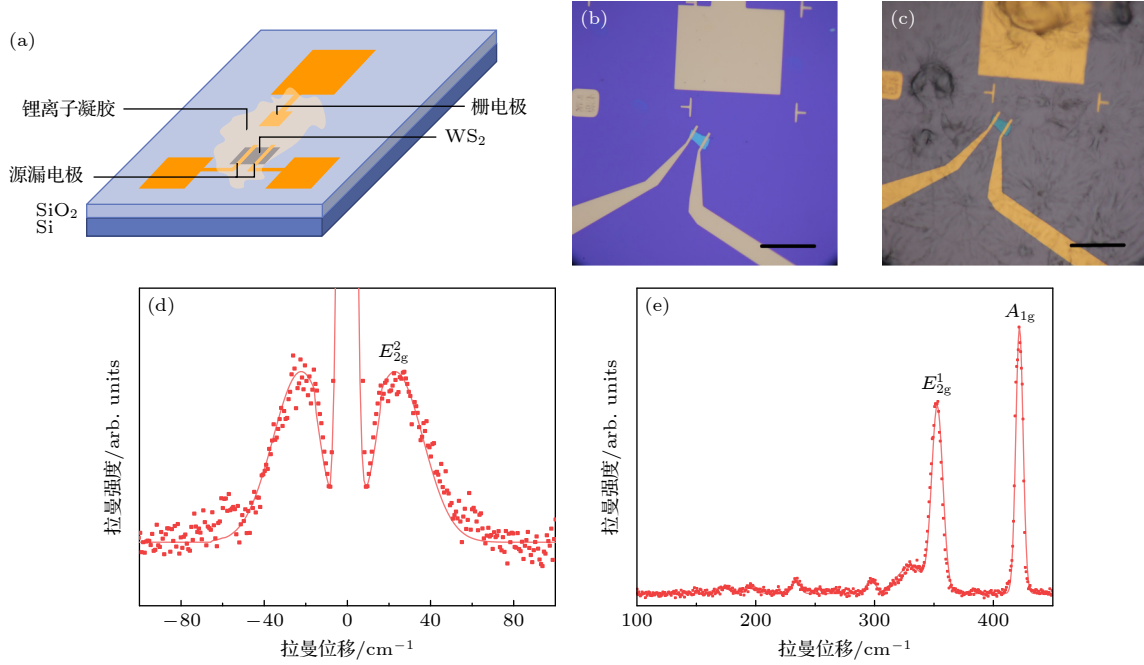


图1 (a) WS_2 器件结构示意图; (b) 旋涂锂离子凝胶前的 WS_2 器件显微图像, 样品尺寸约为 $15\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$, 源漏电极宽度约 $2\ \mu\text{m}$, 栅电极尺寸约为 $80\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; (c) 旋涂锂离子凝胶后器件显微图像; (d), (e) WS_2 样品不同波段的拉曼光谱表征, 所有峰位与 WS_2 特征峰吻合. 图中比例尺均为 $50\ \mu\text{m}$

Fig. 1. (a) Schematic diagram of WS_2 device for ion intercalation; (b) optical image of WS_2 device before spin coating lithium ion gel, the size of sample is about $15\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$, the width of the source and drain electrode is about $2\ \mu\text{m}$, and the size of the gate electrode is about $80\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; (c) optical image of device after spin coating lithium ion gel; (d), (e) Raman spectra characterization of the bulk WS_2 , all the peaks showed in Raman spectra are consistent with the characteristic peaks of WS_2 . The scale bars are $50\ \mu\text{m}$.

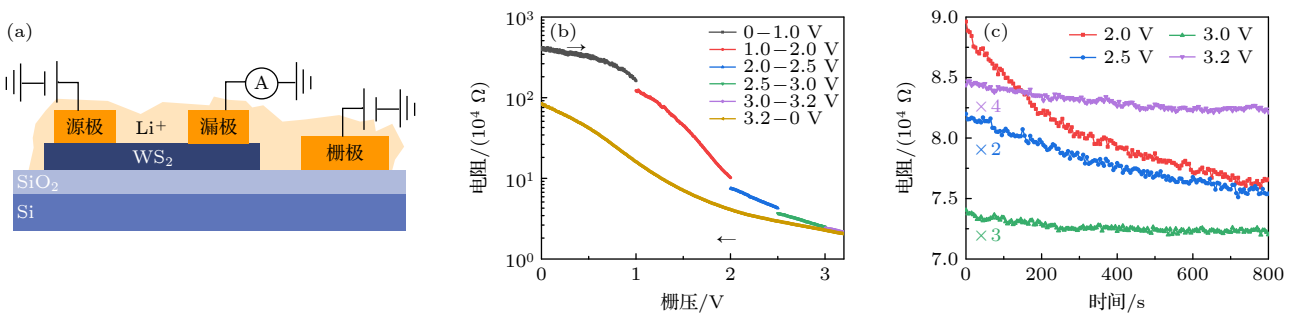


图2 WS_2 器件源漏间电阻的栅压依赖测试 (a) 离子插层过程电阻的测试示意图, 在栅电极施加不同栅压 V_G , 源电极施加偏压 $V_B = 0.5$ V, 漏电极读取不同 V_G 下的电流值; (b) WS_2 电阻随栅压 V_G 变化的曲线, 栅压变化的速率为 $1\ \text{mV/s}$. 图中箭头表示增加栅压 (插层, Li^+ 进入 WS_2) 和减小栅压 (去插层, Li^+ 离开 WS_2) 的过程; (c) WS_2 电阻随时间的变化曲线, 其中不同颜色的曲线代表测试时在不同的栅压停留

Fig. 2. Gate voltage dependence of source-drain resistance of WS_2 devices: (a) Schematic diagram of resistance measurement during ion intercalation, gate voltage V_G was applied from the gate electrode with a bias voltage of $V_B = 0.5$ V at the source electrode, the currents under different V_G were measured at the drain electrode; (b) gate voltage dependence of WS_2 device resistance, gate voltage changes at a rate of $1\ \text{mV/s}$, the arrows in the figure represent the process of increasing gate voltage (intercalation, Li^+ moving towards WS_2) and decreasing gate voltage (de-intercalation, Li^+ leaving WS_2); (c) time dependence of WS_2 resistance at given gate voltages during intercalation, waiting at different gate voltages is represented by curves in different colors.

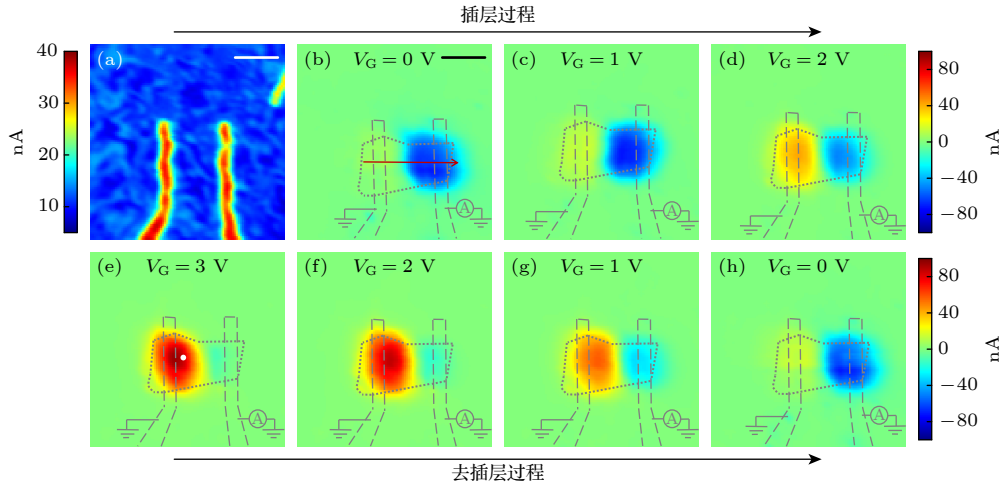


图3 零偏压下 WS_2 器件的扫描光电流图像随栅压的变化, 激发光波长为 633 nm, 功率为 80 μW , 使用 40 $\times$ 物镜进行聚焦, 聚焦后光斑直径约 4 μm (a) 零栅压下的扫描反射图像; (b)–(h) 不同栅压下的扫描光电流图像, 标注数值为栅压大小, 黑色箭头表示插层 (增大栅压, Li^+ 进入 WS_2) 和去插层 (减小栅压, Li^+ 离开 WS_2) 的过程. 图中所有比例尺为 10 μm

Fig. 3. Scanning photocurrent images of WS_2 device under 633 nm excitation light with a power of 80 μW at 0 V bias, the excitation light is focused using a 40 $\times$ objective lens and the focused spot size is about 4 μm : (a) Scanning reflection image under 0 V gate voltage; (b)–(h) scanning photocurrent images at different gate voltages, the marked value is the magnitude of gate voltage, and the black arrows represent the intercalation (increasing gate voltage, Li^+ moving towards WS_2) and de-intercalation (decreasing gate voltage, Li^+ leaving WS_2) processes. The scale bars are 10 μm .

接下来利用扫描光电流显微成像手段, 研究了利用栅压控制离子的插层对厚层 WS_2 光电器件的光电响应性能的调控. 由上述栅压调控器件电阻的实验结果可知, 离子插层在栅压变化后需要一定的时间才能达到相对稳定的状态, 为使响应测试结果尽可能准确, 在调控栅压 $V_G = 1, 2, 3$ V 后停留 30 min, 再进行扫描光电流测试. 在图3的扫描光电流图像中, 随着栅压的增大, 可以观察到在两个电极附近的光电响应的幅值和范围发生了明显的变化. 具体来讲, 光电响应幅值在一侧电极附近随着栅压的增大逐渐增强, 而在另一侧电极附近则持续减小, 这表明栅压对器件的响应性能有显著的调控作用. 当撤去栅压后, 光电响应的恢复过程在逐渐进行, 随着栅压的降低, 可以观察到两电极附近的光电响应逐渐向初始状态恢复, 最终可以完全还原到初始情况, 这表明在整个插层-去插层循环的过程中, 栅压对器件的响应性能调控有着良好的可逆性. 扫描光电流测试的结果表明, 栅压能有效地调节器件的光电性能, 通过改变栅压的大小, 可以改变器件的光电响应幅值和范围, 从而实现对器件光电性能的精确控制.

为了更直观地观察光电响应大小随着栅压调控的变化, 对 WS_2 器件上某一固定点的光电流随栅压调控的变化进行测试. 在实验中, 使用波长为 633 nm 的激光, 将其聚焦在 WS_2 器件的特定位置,

并以 0.1 mV/s 的速率连续改变栅压, 记录下相应的光电流值, 得到光电流的栅压依赖曲线. 随着栅压的变化, 我们观察到光电流的变化趋势. 由图4可以看出, 光电流的大小在 $V_G = 2\text{--}3$ V 附近达到最大值, 响应最大值约为 $V_G = 0$ V 下响应幅度的 5 倍, 与扫描光电流图像中的结果一致.

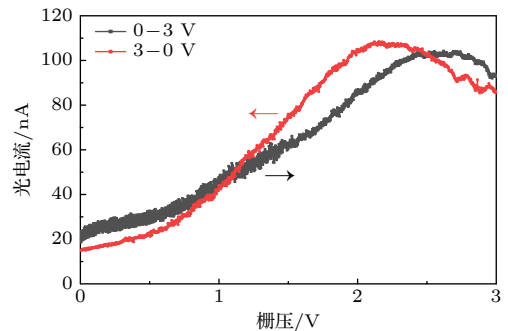


图4 零偏压下 WS_2 器件的光电流响应的栅压依赖曲线. 激发光波长为 633 nm、功率为 80 μW , 激光光斑位置为图3(e)中白色圆圈, 栅压变化的速率为 0.1 mV/s, 黑色箭头和曲线代表增大栅压 (插层) 的过程, 红色箭头和曲线表示减小栅压 (去插层) 的过程

Fig. 4. Gate voltage dependence of photocurrent of WS_2 device at 0 V bias, the wavelength of excitation light is 633 nm and the power is 80 μW , the white circle in Fig. 3(e) indicates the focus position of laser, gate voltage changes at a rate of 0.1 mV/s, the black arrow and curve show the process of increasing gate voltage (intercalation), and the red arrow and curve show the process of decreasing gate voltage (de-intercalation).

在 $V_G = 3\text{ V}$ 时, 停留 15 min 使插层尽可能稳定, 这段时间内 Li^+ 仍在进入样品, 故出现了栅压上升和下降两条曲线的光电流值突变. 另外, 在调节栅压的上升与下降过程中, 光电流的大小展现出一定的回滞现象. 这一方面可能是由于过电位效应的存在, 即电化学反应实际运行时由于需要克服一些动力学等其他过程的阻碍, 使得工作电位高于平衡电位^[23]. 另一方面, 可能是施加栅压的速率略高于离子插层稳定的速率, 使得在栅压调控过程中由于离子插层浓度未完全达到平衡状态而造成了往返过程出现的回滞现象.

接下来测试了激发光的不同波长下 WS_2 光电响应在离子调控过程的变化情况. 厚层 WS_2 为间接带隙材料, 带隙大小约为 1.4 eV ^[24]. 为研究不同波长激发下器件的响应, 除之前实验中使用的大于材料带隙的光子能量 $E_{\text{ph}} = 1.96\text{ eV}$ ($\lambda = 633\text{ nm}$) 的激发光进行激发外, 我们还使用光子能量在带隙附近 $E_{\text{ph}} = 1.4\text{ eV}$ ($\lambda = 880\text{ nm}$) 以及光子能量低于带隙的 $E_{\text{ph}} = 1.24\text{ eV}$ ($\lambda = 1000\text{ nm}$) 的激发光进行测试. 在 $E_{\text{ph}} = 1.4\text{ eV}$ 和 $E_{\text{ph}} = 1.24\text{ eV}$ 激发光的激发下, WS_2 器件在插层-去插层过程中扫描光电流的测试结果如图 5 所示.

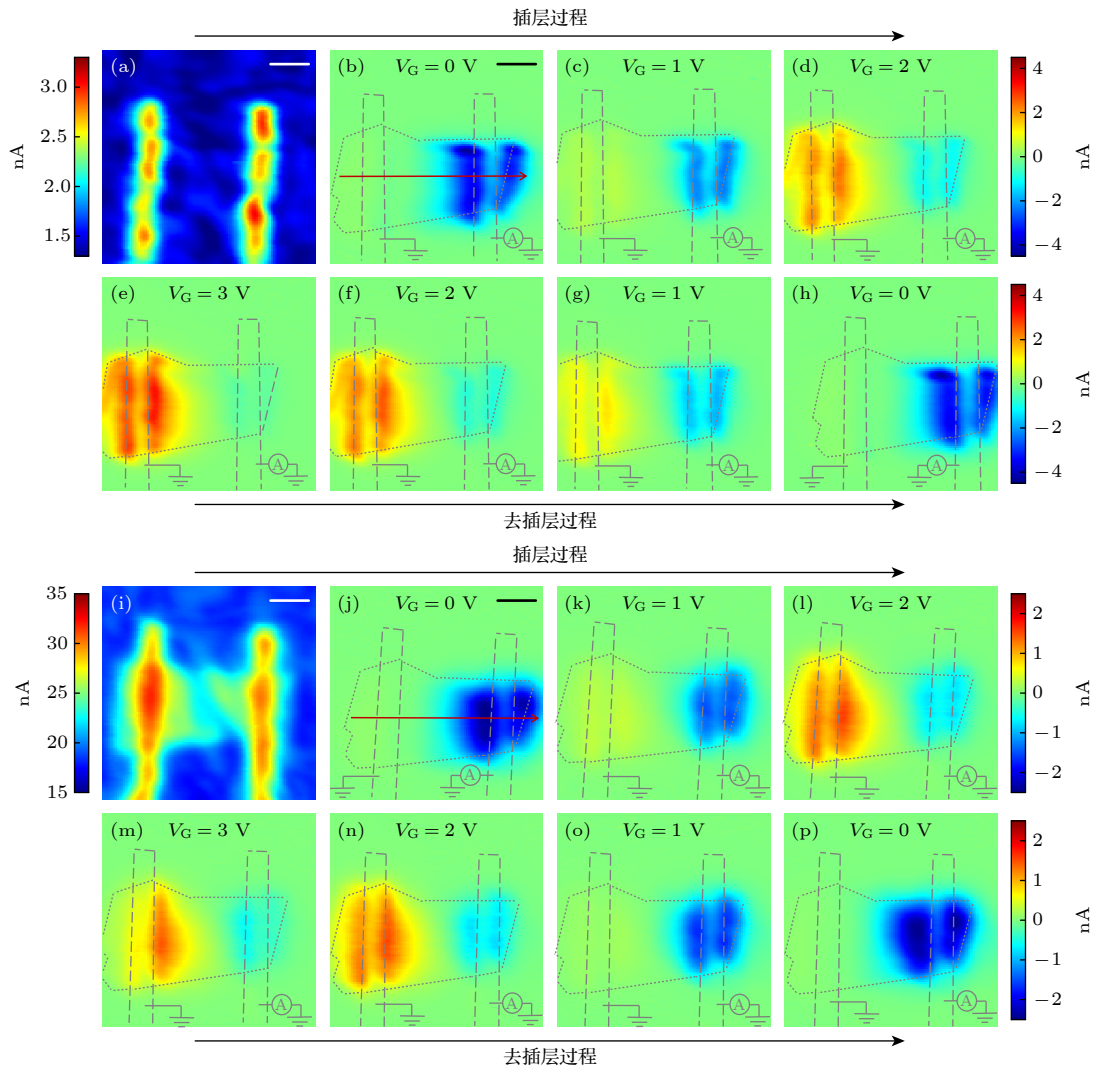


图 5 零偏压下 WS_2 器件的扫描光电流图像随栅压的变化 (a)–(h) 激发光波长为 880 nm 、功率为 $80\text{ }\mu\text{W}$, 其中 (a) 是零栅压下 WS_2 器件的扫描反射图像; (b)–(h) WS_2 器件在不同栅压下的扫描光电流图像; (i)–(p) 激发光波长为 1000 nm 、功率为 $80\text{ }\mu\text{W}$, 其中 (i) 是零栅压下 WS_2 的扫描反射图像, (g)–(p) WS_2 器件在不同栅压下的扫描光电流图像. 所有比例尺都为 $5\text{ }\mu\text{m}$

Fig. 5. Scanning photocurrent images of WS_2 device under different gate voltages at 0 V bias voltage: (a)–(h) Excitation light wavelength is 880 nm , power is $80\text{ }\mu\text{W}$, (a) the scanning reflection image of the WS_2 device at 0 V gate voltage; (b)–(h) the scanning photocurrent images of the WS_2 device at different gate voltages; (i)–(p) excitation light wavelength is 1000 nm , power is $80\text{ }\mu\text{W}$, (i) the scanning reflection image of WS_2 at 0 V gate voltage; (g)–(p) the scanning photocurrent images of the WS_2 device at different gate voltages. The scale bars are $5\text{ }\mu\text{m}$.

在激发光波长为 880 nm 和 1000 nm 的测试结果中都可以观察到栅压对 WS_2 光电响应的调控效果, 且不同波长下 WS_2 器件的光电响应随着栅压调控的变化趋势一致, 即随栅压增大, 光电响应幅值在一侧电极附近增强, 在另一侧电极附近减小; 而随着栅压减小, 两电极附近光电响应逐渐向初始值恢复, 并在去插层结束后, 基本恢复到初始状态. 这意味着栅压不仅可以调控器件的响应性能, 并且这种调控手段不受激发光波长的影响. 图 6 展示了在 4 个不同栅压条件时, 对应 3 个波长激发下的器件中央切线处的光电流响应. 从图 5 和图 6 的结果可以看出, 在波长为 880 nm 及 1000 nm 激发下光电响应的幅值均远小于波长为 633 nm 激发下的响应, 其中在波长为 633 nm 的激光照射下 WS_2 的光电流可以达到大约 100 nA, 而在波长为 880 nm 与 1000 nm 激发下, 光电流最大为 4 nA 与 2 nA. 另外, 3 个波长下的光电响应位置也有所差异. 在

使用波长为 633 nm 的激发光时, 响应区域中心为源漏电极中某一电极附近较大的区域. 而当使用波长为 880 nm 和 1000 nm 的激发光时, 主要响应区域为上述电极两侧. 另外值得注意的是, 在使用低于带隙的波长为 1000 nm 的激发光时, 依然可以看到光电流的产生, 并且响应的幅值及位置与波长为 880 nm 激发光下的结果相近.

为了研究不同激发波长下光电响应强度及响应区域出现差异的原因, 对 WS_2 器件在不同波长激光激发下, 器件电极附近的一个固定位置处的响应强度随激发波长的变化情况进行测试, 结果如图 7 所示. 光电流在激发波长为 520 nm ($E_{\text{ph}} = 2.38$ eV) 和 620 nm ($E_{\text{ph}} = 2.0$ eV) 处存在两个响应极大值, 该极大值与 WS_2 的激子吸收峰位置 1.95 eV 及 2.38 eV 基本一致, 其中 A 激子吸收峰在 1.95 eV, B 激子吸收峰在 2.38 eV^[24-26]. 这两个位置的强吸收峰是源于 WS_2 中能带 K 点处的直接

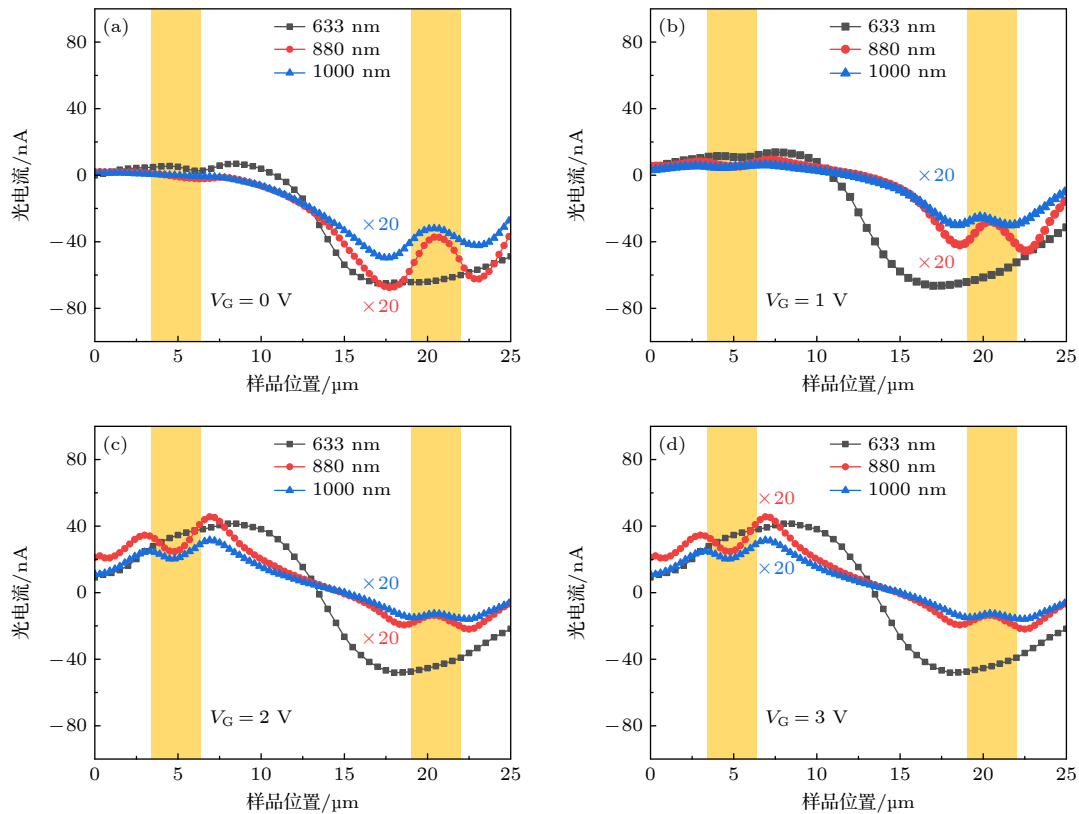


图 6 WS_2 器件中央切线处的光电流响应在离子插层过程对于激发光的波长依赖曲线 (a)–(d) 在不同栅压的条件下, $V_G = 0$ V, $V_G = 1$ V, $V_G = 2$ V, $V_G = 3$ V, 激发光功率为 80 μW , 波长分别为 633 nm (黑色)、880 nm (红色)、1000 nm (蓝色), 切线位置分别为图 3(b) 和图 5(b), (j) 中红色箭头对应的样品位置, 黄色填充部分表示电极区域

Fig. 6. Wavelength dependence of photocurrent at the center line of WS_2 device in the ion intercalation process: (a) $V_G = 0$ V, (b) $V_G = 1$ V, (c), $V_G = 2$ V, (d) $V_G = 3$ V are the conditions of different gate voltages. The excitation light power is 80 μW , and the wavelengths are 633 nm (black), 880 nm (red), and 1000 nm (blue), respectively. The sample positions corresponding to the red arrows in Figs. 3(b), 5(b), (j) represent the linecut positions. The yellow filled parts are the electrode area.

跃迁, 钨原子 d 轨道的轨道自旋耦合导致了在 WS_2 价带的 K 点附近出现 0.43 eV 的能带劈裂, 这一能带劈裂的大小与层厚无关, 不同层厚 WS_2 的光致发光光谱研究中也显示了类似的结果 [26]. 当激发光的光子能量位于 A 激子峰和间接带隙之间时, 材料对光的吸收需要大动量的声子参与以满足动量守恒定律, 故而在该波段范围内, 光的吸收较弱. 而对于激发光光子能量小于间接带隙时, 带隙内的缺陷态仍能对该波段的光子进行吸收, 进而通过光热电机产生光电流响应 [27].

图 8(a)–(c) 为上文 3 个激发波长下 WS_2 器件中间截线处光电响应的栅压依赖曲线. 随着栅压增大, 在 3 个波长下都可以明显看到 WS_2 光电响应从负响应向正响应变化的趋势, 以及光电响应区域由一侧电极附近向另一侧电极移动的趋势. 图 8(d)–(f) 为插层前和去插层后同在 $V_G = 0$ 时的光电流曲线的对比, 经历插层-去插层一个循环后, 两电极附近的光电响应位置和大小都基本恢复, 证明栅压的调控能实现对 Li^+ 插层过程的可逆操作.

接下来, 对 Li^+ 插层调控厚层 WS_2 光电响应的原因进行相关讨论. 离子插层对于材料结构和性质

的调控主要有两种机制. 一方面, 离子进入层间后会改变材料的晶格结构 [12,14–18,23]. 例如, 在 2H-MoS_2

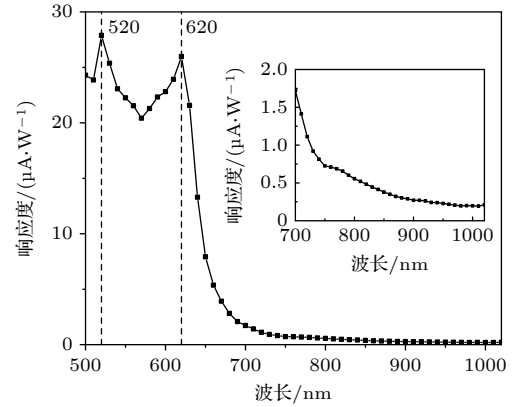


图 7 WS_2 器件的归一化光电流谱, 激光光斑位置为图 10(c) 中红色圆圈, 激发光波长范围为 500–1020 nm, 测试波长间隔为 10 nm, 520 nm 与 620 nm 波长处的两个响应峰值对应于 WS_2 的两个激子吸收峰, 插图为激光波长范围为 700–1020 nm 的归一化光电流谱

Fig. 7. Normalized photocurrent spectrum of WS_2 device. The red circle in Fig. 10(c) indicates the focus position of laser, the laser wavelength range of the measurement is 500–1020 nm, and the wavelength step is 10 nm. The two peaks at 520 nm and 620 nm correspond to the absorption peaks of two excitons of WS_2 . The inset shows the normalized photocurrent spectrum of the range 700–1020 nm.

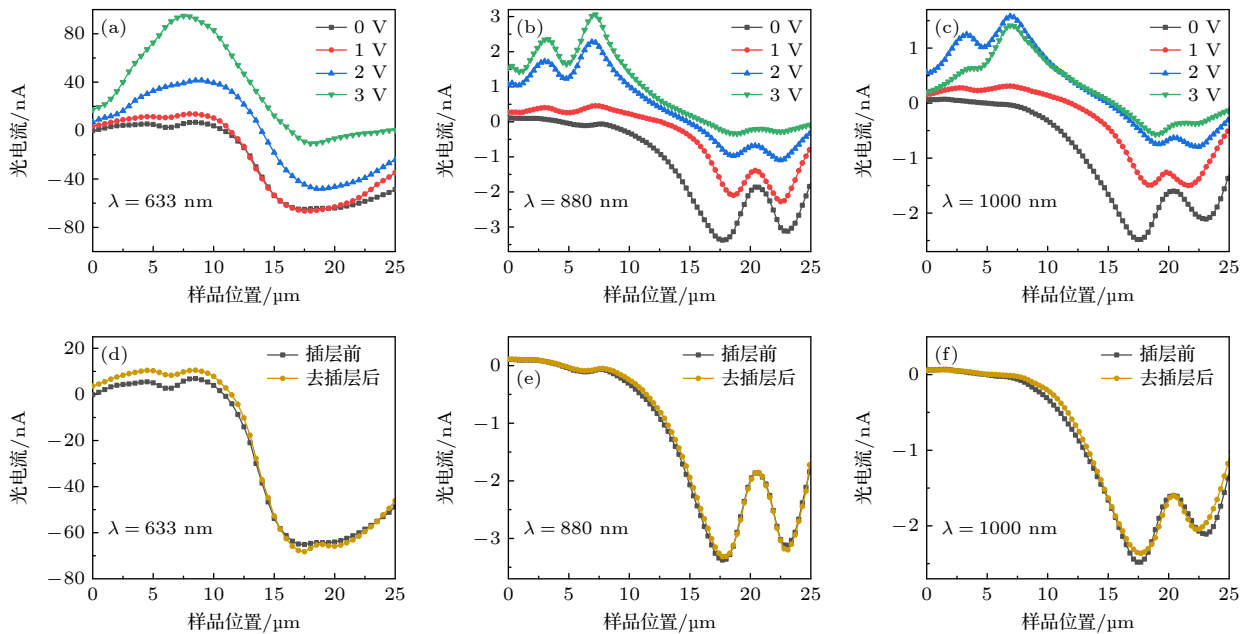


图 8 (a)–(c) WS_2 器件中央切线处在离子插层过程 (增大栅压) 的光电流响应; (d)–(f) 离子插层前在 $V_G = 0$ V 和去插层后在 $V_G = 0$ V 时中央切线处的光电流响应对比, 激发光功率为 80 μW , 波长分别为 633 nm (a), (d), 880 nm (b), (e), 1000 nm (c), (f). 横坐标表示图 3(b), 5(b), (j) 中红色箭头对应的样品位置, 纵坐标为对应位置的光电流大小

Fig. 8. (a)–(c) Photocurrent at the center line of WS_2 device during ion intercalation (increasing gate voltage); (d)–(f) comparison of linecut photocurrent at $V_G = 0$ V before intercalation and after intercalation, excitation light power is 80 μW , wavelengths are (a), (d) 633 nm, (b), (e) 880 nm, (c), (f) 1000 nm, respectively. The x -coordinate represents the sample position corresponding to the red arrows in Fig. 3(b), 5(b), (j), and the y -coordinate represents the photocurrent at the corresponding position.

材料中, 利用 X 射线衍射^[28]、X 射线光电子能谱^[14]以及拉曼光谱^[16,23]发现 Li^+ 插入后使材料结构发生 2H 到 1T 的相变; 同样, 在 $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ 材料中, 利用 X 射线衍射发现 Li^+ 插入后的样品结构发生明显变化——晶胞沿 a , b 和 c 轴分别扩展了 5.2%, 0.2% 和 6.1%, 此具有独特的膨胀特性的未知相被命名为 $\text{T}_d'\text{-WTe}_2$ ^[17]. 另一方面, 插层离子对材料的电子掺杂会改变材料的电子结构^[14,16,23,29-31]. 在半导体 2H-MoS₂ 中利用密度泛函理论^[30]计算出 Li^+ 插入后的能带结构, 发现 MoS₂ 的导带与价带出现重叠, 能带结构由半导体型变为金属型; 在半金属 $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ 中发现注入 Li^+ 后的材料表现出随温度降低阻值增大的半导体性质^[18], 这表明新的锂化相 $\text{T}_d'\text{-WTe}_2$ 出现能隙, Li^+ 注入使材料的能带结构发生从半金属型到半导体型的转变.

在本实验中, 当栅压增至 3 V 时, 器件的显微图像 (图 9(b)) 显示出栅电极和样品的中间区域的锂离子凝胶的表面形貌变得平整, 并且靠近栅极一侧的 WS₂ 样品边缘颜色变深, 这表明 Li^+ 从样品边缘逐渐向中心运动插入 WS₂ 层间, 同时 WS₂ 结构可能发生变化. 为了确定 WS₂ 在离子插入后结构是否改变, 对其进行拉曼光谱测试 (图 9(c)). 未调控 $V_G = 0$ V 时, 在 350 cm^{-1} 和 420 cm^{-1} 可以观察到两个拉曼峰, 对应于 2H-WS₂ 的两个特征峰, 即 E_{2g}^1 和 A_{1g} 两种拉曼振动模式^[32]. 在对 WS₂ 器件施加栅压的过程中, 并未观察到出现新的特征峰,

也没有发现拉曼峰发生位移. 由此可以推断 WS₂ 材料在离子插层过程中并未发生结构相变.

本工作已经在源漏电阻测试中得到 WS₂ 电导率增大约 200 倍的结果, 并排除了 WS₂ 发生结构变化的可能, 所以 Li^+ 插层调控 WS₂ 器件光电响应的原因可能来源于电子掺杂: 其一, WS₂ 材料中存在大量 S 空位, Li^+ 进入材料伴随着等量电子进入, 载流子浓度的增大使 WS₂ 器件的电导率增大, 同时可能改变材料的费米能级, 从而影响 WS₂-金属电极界面肖特基势垒内建电场的大小, 改变光电流. 其二, 电子掺杂可能会改变 WS₂ 的能带构型, 能隙消失会使 WS₂ 对光的本征吸收减少, 从而影响光激发的电子-空穴对的数量, 改变光电流大小.

最后, 对实验中可能存在的一些问题进行了相关补充研究. 首先使用完全相同的步骤与参数制作了第 2 个 WS₂ 器件, 对比了仅旋涂锂离子凝胶前后的光电响应变化. 由图 10(e) 可以看到, 由于锂离子凝胶的覆盖, 旋胶后 WS₂ 器件的反射图像无法清晰分辨样品. 在未使用栅压调控前, 使用波长为 633 nm 的激光激发, 对比 WS₂ 器件在旋涂锂离子凝胶前后的扫描光电流图像 (图 10(b), (e)) 后, 发现与旋胶前相比, WS₂ 的扫描光电流响应图像并未发生明显改变, 仅正负响应幅值有轻微增大. 这种现象的产生可能是由于在零栅压的条件下, 一部分 Li^+ 由于无规则的热运动已经自由扩散进入了材料中, 注入的 Li^+ 改变了器件的光电响应.

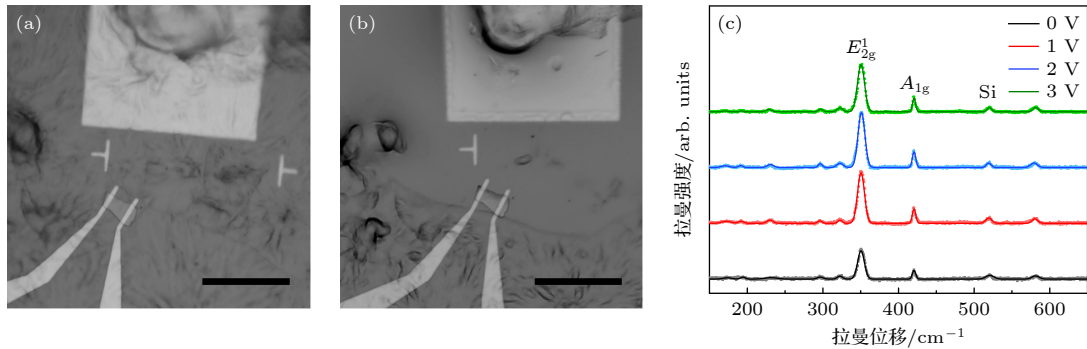


图 9 WS₂ 样品在插层过程中的显微图像和拉曼光谱 (a) $V_G = 0$ V 时, 未离子插层前的器件显微图像; (b) $V_G = 3$ V 时, 离子插入后的器件显微图像. 图中比例尺均为 50 μm ; (c) 不同栅压下的拉曼光谱, 激发光波长为 532 nm, 功率为 1 mW, 激光光斑位置为图 3(e) 中白色圆圈位置, 取样积分时间为 5 s. 在增大栅压进行离子插层时, 分别在 $V_G = 0$ V (黑色), $V_G = 1$ V (红色), $V_G = 2$ V (蓝色), $V_G = 3$ V (绿色) 处采取 WS₂ 拉曼信号. 图中标注出的峰位与 2H-WS₂ 特征峰一致

Fig. 9. Optical images and Raman spectra of WS₂ device during intercalation: (a) $V_G = 0$ V, the optical image before ion intercalation; (b) $V_G = 3$ V, the optical image after ion intercalation. The scale bars are 50 μm ; (c) Raman spectra of WS₂ at different gate, the excitation light wavelength is 532 nm, the power is 1 mW. The white circle in Fig. 3(e) is the focus position of laser and the sampling integration time is 5 s. When increasing gate voltage for ion intercalation, WS₂ Raman signals are taken at $V_G = 0$ V (black), $V_G = 1$ V (red), $V_G = 2$ V (blue), $V_G = 3$ V (green). The peak marked in the figure is consistent with the characteristic peak of 2H-WS₂.

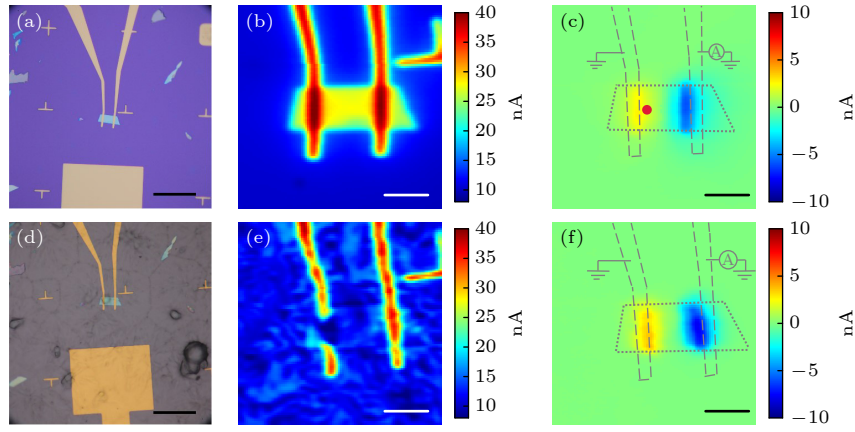


图 10 WS_2 器件在旋涂锂离子凝胶前后的扫描光电流图像对比 (a), (d) 旋涂锂离子凝胶前后的器件图像, 比例尺为 $50\ \mu\text{m}$. 零偏压下, 旋涂锂离子凝胶前后的扫描反射图像 (b), (e) 和扫描光电流响应图像 (c), (f). 激发光波长为 $633\ \text{nm}$, 功率为 $80\ \mu\text{W}$, 比例尺为 $10\ \mu\text{m}$

Fig. 10. Scanning photocurrent images of WS_2 device before and after spinning coating lithium ion gel. (a), (d) Optical images of WS_2 device before and after spin coating lithium ion gel, the scale bars are $50\ \mu\text{m}$. Scanning reflection images (b), (e) and scanning photocurrent images (c), (f) of corresponding position before and after spin coating lithium ion gel at $0\ \text{V}$ bias. Excitation wavelength is $633\ \text{nm}$, power is $80\ \mu\text{W}$, the scale bars are $10\ \mu\text{m}$.

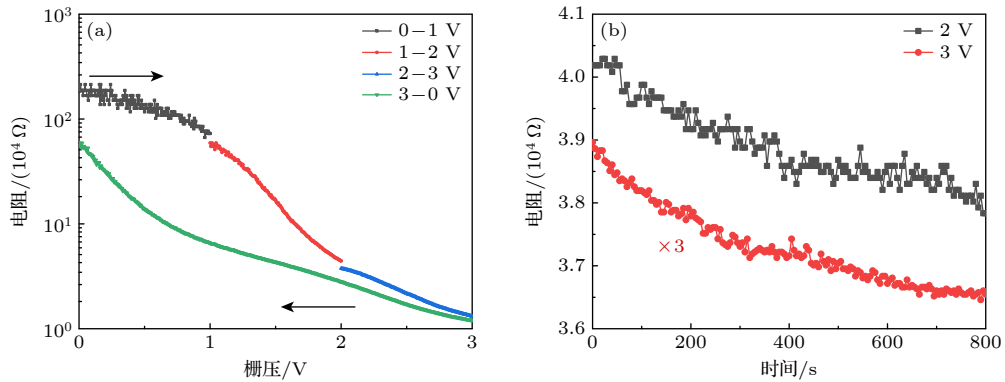


图 11 WS_2 器件源漏间电阻的栅压依赖测试 (a) WS_2 电阻随栅压 V_G 变化的曲线, 栅压变化的速率为 $1\ \text{mV/s}$, 图中箭头同样表示增加栅压 (插层, Li^+ 进入 WS_2) 和减小栅压 (去插层, Li^+ 离开 WS_2) 的过程; (b) WS_2 电阻随时间的变化曲线

Fig. 11. Gate voltage dependence of source-drain resistance the WS_2 device: (a) Gate dependence of WS_2 device resistance, gate voltage changes at a rate of $1\ \text{mV/s}$, the arrows in the figure represent the process of increasing gate voltage (intercalation, Li^+ moving towards WS_2) and decreasing gate voltage (de-intercalation, Li^+ leaving WS_2); (b) time dependence of WS_2 resistance at given gate voltages during intercalation.

除此以外, 为了测试栅压对不同器件的调控能力, 对第 2 个 WS_2 器件也进行电阻测试. 通过图 11 的测试结果可以看到 Li^+ 进入样品的过程中, 电阻的变化趋势与第一个器件相同, 在外加栅压小于 $2\ \text{V}$ 时电阻变化迅速, 并且通过对比发现两个器件的电阻在离子插层后都减小 200 倍左右.

3 结 论

利用栅压调控 Li^+ 插层并结合扫描光电流显微成像手段, 研究了旋涂锂离子凝胶对厚层 WS_2 光电器件光电响应性能的调控. 实验结果表明, 通

过在 $0\text{--}3\ \text{V}$ 内增大栅极电压, WS_2 光电器件的电导率及光电响应发生了显著变化. 当栅压由 $3\ \text{V}$ 降至 0 时, 器件的电导率及光电响应基本回到初始状态. 离子插层调控材料特性的机理比较复杂, 在上述栅压调控过程中, 通过拉曼光谱排除了 WS_2 在插层过程中样品结构发生相变的可能, 因此对于材料光电响应的调控机制可能来源于 Li^+ 对 WS_2 的电子掺杂, 主要包括电子掺杂引起的费米能级变化和能带结构变化. 本文发现 Li^+ 插层方法可以作为调节 WS_2 光电器件响应性能的有效调控手段, 该结果为设计基于 WS_2 材料的光电器件提供了依据.

参考文献

- [1] Khan K, Tareen A K, Aslam M, Wang R H, Zhang Y P, Mahmood A, Ouyang Z B, Zhang H, Guo Z Y 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 387
- [2] Qiu Q X, Huang Z M 2021 *Adv. Mater.* **33** 2008126
- [3] Yang S X, Chen Y J, Jiang C B 2021 *InFoMat.* **3** 397
- [4] Huang L J, Krasnok A, Alu A, Yu Y L, Neshev D, Miroshnichenko A E 2022 *Rep. Prog. Phys.* **85** 046401
- [5] Amann J, Volkl T, Rockinger T, Kochan D, Watanabe K, Taniguchi T, Fabian J, Weiss D, Eroms J 2022 *Phys. Rev. B* **105** 115425
- [6] Bai Z Q, Xiao Y, Luo Q, Li M M, Peng G, Zhu Z H, Luo F, Zhu M J, Qin S Q, Novoselov K 2022 *ACS NANO* **16** 7880
- [7] Vaquero D, Clerico V, Salvador-Sanchez J, Quereda J, Diez E, Perez-Munoz A M 2021 *Micromachines* **12** 1576
- [8] Qin M S, Han X Y, Ding D D, Niu R R, Qu Z Z, Wang Z Y, Liao Z M, Gan Z Z, Huang Y, Han C R, Lu J M, Ye J T 2021 *Nano Lett.* **21** 6800
- [9] Choi W R, Hong J H, You Y G, Campbell E E B, Jhang S H 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 223105
- [10] Cao Q, Grote F, Hußmann M, Eigler S 2021 *Nanoscale. Adv.* **3** 963
- [11] Zhou J, Lin Z, Ren H, Duan X, Shakir I, Huang Y, Duan X 2021 *Adv. Mater.* **33** 2004557
- [12] Zhang Z, Wang Y, Zhao Z L, Song W J, Zhou X L, Li Z 2023 *Molecules* **28** 959
- [13] Wu Y C, Li D F, Wu C L, Hwang H Y, Cui Y 2023 *Nat. Rev. Mater.* **8** 41
- [14] Wang Y C, Ou J Z, Balendhran S, et al. 2013 *ACS Nano* **7** 10083
- [15] Yu Y J, Yang F Y, Lu X F, et al. 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 270
- [16] Xiong F, Wang H T, Liu X G, Sun J, Brongersma M, Pop E, Cui Y 2015 *Nano Lett.* **15** 6777
- [17] Muscher P K, Rehn D A, Sood A, Lim K, Luo D, Shen X, Zajac M, Lu F, Mehta A, Li Y, Wang X, Reed E J, Chueh W C, Lindenberg A M 2021 *Adv. Mater.* **33** 2101875
- [18] Wang M J, Kumar A, Dong H, Woods J M, Pondick J V, Xu S Y, Hynek D J, Guo P J, Qiu D Y, Cha J J 2022 *Adv. Mater.* **34** 2200861
- [19] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [20] Bediako D K, Rezaee M, Yoo H, Larson D T, Zhao S Y F, Taniguchi T, Watanabe K, Brower-Thomas T L, Kaxiras E, Kim P 2018 *Nature* **558** 425
- [21] Xiao J, Choi D W, Cosimbescu L, Koech P, Liu J, Lemmon J P 2010 *Chem. Mater.* **22** 4522
- [22] Zhou X S, Wan L J, Guo Y G 2012 *Nanoscale* **4** 5868
- [23] Zhang J S, Yang A K, Wu X, et al. 2018 *Nat. Commun.* **9** 5289
- [24] Wang G, Chernikov A, Glazov M M, Heinz T F, Marie X, Amand T, Urbaszek B 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 021001
- [25] Li Y L, Chernikov A, Zhang X, Rigosi A, Hill H M, van der Zande A M, Chenet D A, Shih E M, Hone J, Heinz T F 2014 *Phys. Rev. B* **90** 205422
- [26] Zeng H L, Liu G B, Dai J F, Yan Y J, Zhu B R, He R C, Xie L, Xu S J, Chen X H, Yao W, Cui X D 2013 *Sci. Rep.* **3** 1608
- [27] Buscema M, Barkelid M, Zwiller V, van der Zant H S J, Steele G A, Castellanos-Gomez A 2013 *Nano. Lett.* **13** 358
- [28] Py M A, Haering R R 1983 *Can. J. Phys.* **61** 76
- [29] Fu D Z, Zhang B W, Pan X C, Fei F C, Chen Y D, Gao M, Wu S Y, He J, Bai Z B, Pan Y M, Zhang Q F, Wang X F, Wu X L, Song F Q 2017 *Sci. Rep.* **7** 12688
- [30] Enyashin A N, Seifert G 2012 *Comput. Theor. Chem* **999** 13
- [31] Liao M H, Wang H, Zhu Y Y, Shang R N, Rafique M, Yang L X, Zhang H, Zhang D, Xue Q K 2021 *Nat. Commun.* **12** 5342
- [32] Zhang X, Qiao X F, Shi W, Wu J B, Jiang D S, Tan P H 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2757

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants

Li intercalation modulated photocurrent response
in WS₂ optoelectronic devices*

Song Yu-Xin[#] Li Yu-Qi[#] Wang Ling-Han Zhang Xiao-Lan
Wang Chong[†] Wang Qin-Sheng[‡]

(Key Laboratory of Advanced Optoelectronic Quantum Architecture and Measurement (Ministry of Education), Center for Quantum Physics, School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(Received 16 June 2023; revised manuscript received 20 September 2023)

Abstract

Transition metal dichalcogenides have emerged as a prominent class of two-dimensional layered material, capturing sustained attention from researchers due to their unique structures and properties. These distinctive characteristics render transition metal dichalcogenides highly versatile in numerous fields, including

optoelectronics, nanoelectronics, energy storage devices, and electrocatalysis. In particular, the ability to modulate the doping characteristics of these materials plays a crucial role in improving the photoelectric response performance of devices, making it imperative to investigate and understand such effects.

In recent years, the electrochemical ion intercalation technique has emerged as a novel approach for precise doping control of two-dimensional materials. Building upon this advancement, this paper aims to demonstrate the effective doping control of transition metal dichalcogenides devices by utilizing the electrochemical ion intercalation method specifically on thick WS_2 layers. The results show that the conductivity is significantly improved, which is about 200 times higher than the original value, alongside the achievement of efficient and reversible control over the photoelectric response performance is effectively and reversibly controlled by manipulating the gate voltage. One of the key findings in this work is the successful demonstration of the reversible cyclic control of the photoelectric response in WS_2 devices through ion intercalation, regulated by the gate voltage. This dynamic control mechanism showcases the potential for finely tuning and tailoring the performance of photoelectric devices made from two-dimensional materials. The ability to achieve reversible control is especially significant as it allows for a versatile range of applications, enabling devices to be adjusted according to specific requirements and operating conditions.

The implications of this work extend beyond the immediate findings and present a foundation for future investigation into response control of photoelectric devices constructed by using two-dimensional materials through the utilization of the ion intercalation method. By establishing the feasibility and efficacy of this technique in achieving controlled doping and precise modulation of photoelectric response, researchers can explore its potential applications in various technological domains. Furthermore, this research serves as a stepping stone for developing the advanced doping strategies, enabling the design and fabrication of high-performance devices with enhanced functionalities.

In summary, this work showcases the significance of doping control in transition metal dichalcogenide devices and demonstrates the potential of the electrochemical ion intercalation method for achieving precise modulation of their photoelectric response performance. The observed enhancements in electrical conductivity and the ability to reversibly control the photoelectric response highlight the promising prospects of this technique. Ultimately, this work paves the way for future advancements in the field of two-dimensional materials and opens up new way for designing and optimizing photoelectric devices with improved functionality and performance.

Keywords: WS_2 , ion intercalation, photoelectric response, doping control

PACS: 68.35.bg, 68.55.Ln, 72.40.+w, 85.40.Ry

DOI: [10.7498/aps.72.20231000](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231000)

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2020YFA0308800, 2022YFA1206600), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074036), and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. Z190006).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: chongwang@bit.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: tsingson@bit.edu.cn

利用 Li^+ 插层调控 WS_2 光电器件响应性能研究

宋雨心 李玉琦 王凌寒 张晓兰 王冲 王钦生

Li intercalation modulated photocurrent response in WS_2 optoelectronic devices

Song Yu-Xin Li Yu-Qi Wang Ling-Han Zhang Xiao-Lan Wang Chong Wang Qin-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 226801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231000

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231000>

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

Fe原子吸附的锑烯/ WS_2 异质结的磁电子性质及调控效应

Magneto-electronic properties and manipulation effects of Fe-adsorbed Sb/ WS_2 heterostructure

物理学报. 2022, 71(21): 218503 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220949>

过渡金属原子 X ($X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$) 掺杂二维 WS_2 第一性原理研究

First-principles study of transition metal atoms X ($X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$) doped two-dimensional WS_2 materials

物理学报. 2022, 71(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212439>

WS_2 与 WSe_2 单层膜中的A激子及其自旋动力学特性研究

Dynamics of A-exciton and spin relaxation in WS_2 and WSe_2 monolayer

物理学报. 2019, 68(1): 017201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181769>

基于层状 WS_2 调制激光泵浦的光学参量振荡中红外运转特性

Operation characteristics of mid-infrared optical parametric oscillation pumped by layered WS_2 modulated laser

物理学报. 2022, 71(2): 024204 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211409>

海胆状Au-Ag-Pt-Pd四元纳米合金的近红外光电响应特性及拉曼散射增强的研究

Research on near infrared photoelectric response and surface-enhanced Raman scattering of urchin-like Au-Ag-Pt-Pd nanoalloy

物理学报. 2022, 71(10): 107401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212094>

二硫化钨/石墨烯异质结的界面相互作用及其肖特基调控的理论研究

Interfacial interaction and Schottky contact of two-dimensional WS_2 /graphene heterostructure

物理学报. 2019, 68(9): 097101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190020>