二维过渡金属二硫属化合物的应力调控

周鹭¹, 付磊^{1,2*}

1. 武汉大学高等研究院, 武汉 430072;

2. 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

* 联系人, E-mail: leifu@whu.edu.cn

2019-03-19 收稿, 2019-04-03 修回, 2019-04-10 接受, 2019-05-20 网络版发表

国家自然科学基金(21673161)和中德科学中心基金(1400)资助

摘要 二维过渡金属二硫属化合物(TMDs)因其优异的性质,在光电器件、能量存储、催化等领域具有重要的应用价值. 调节材料的晶格结构可以有效地调控其性质并扩展其应用领域,而应力调控是一种高效调节二维TMDs晶格结构与性质的重要方法. 在过去的几年中,研究人员不断丰富应力调控二维TMDs的策略,拓展其在柔性光电器件、传感器、催化以及储能等领域的应用. 本文主要综述了应力调控二维TMDs结构的各种策略、性质的调控效果以及在器件中的应用,展望了应力调控二维TMDs的发展趋势,并指出了未来研究中存在的挑战.

关键词 二维材料, 过渡金属二硫属化合物, 应力, 性质, 调控, 应用

二维过渡金属二硫属化合物(TMDs)因其特殊的结构和优异的性质^[1],在光电器件、能量存储、催化等领域具有重要的研究价值^[2-4]. 为了进一步满足人们对二维TMDs材料的应用需求,扩大其应用领域,研究人员通过外加电场、应力^[5]等方法,对其性质进行调控. 一方面,外加电场对单层材料能带结构影响较小^[6],相较之下,应力可以连续可逆地调节单层或多层材料的能带结构,且调控范围较大. 另一方面,二维TMDs材料对应力较为敏感,在较小的应力下就可以引起材料性质变化^[7],调节效率高,同时因其具有较大的断裂强度^[8],可承受高达10%左右的应力,能满足大范围性质调控的需求^[9]. 因此,应力是一种合适且高效调控二维TMDs性质的方法. 目前研究表明应力调控可以通过改变二维TMDs材料晶格结构(如键长、键角及原子相对位置^[10])和晶格对称性^[9],实现对二维TMDs材料带隙^[5,9]、载流子有效质量^[11]、导电性^[12]、激子-声子耦合^[13]、自旋-轨道耦合^[14]等性质的调节. 因此二维TMDs材料的应力调控,引起了研究者广泛的研究兴

趣. 本文首先概述应力调控对二维TMDs材料光学、电学、磁学等性质的影响,然后阐述各种引入应力的策略,包括晶格结构诱导、局域形变诱导和宏观调控诱导应力(图1),接着介绍了应力调控后的主要应用,最后展望了应力调控二维TMDs的发展趋势,并指出了未来研究中存在的挑战.

1 应力对二维TMDs性质的影响

TMDs(用 MX_2 表示, M代表过渡金属元素, X代表第VI主族元素(S, Se, Te)^[15])能带结构中导带主要贡献为M的 d_{z^2} 轨道,价带主要贡献为M的 d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ 轨道和X的 p_x , p_y 杂化轨道^[16]. 当二维TMDs材料受到面内拉伸作用时,材料晶格发生拉伸, M和X之间的距离增大, X-M-X键角减小,原子之间的相对位置发生变化,轨道的重叠状态发生改变,因此二维TMDs材料能带结构发生变化,最终影响材料的性质. 首先,研究人员观察到, MoS_2 在面内单轴拉伸应力的作用下, Raman位移为 384 cm^{-1} 的面内振动峰 E_{2g} 发生裂分,如图2(a)中的

引用格式: 周鹭, 付磊. 二维过渡金属二硫属化合物的应力调控. 科学通报, 2019, 64: 1817-1831

Zhou L, Fu L. Strain regulation of two-dimensional transition metal dichalcogenides (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 1817-1831, doi: 10.1360/N972019-00236

图1 (网络版彩色)在二维TMDs中引入应力的策略
Figure 1 (Color online) The strategies to introduce the strains in the two-dimensional TMDs

Raman光谱所示: 当应力范围在0~1.6%之间时, 单层 MoS_2 的裂分峰 E'' 位移 $4.5 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}/\%$ 应力, 裂分峰 E'' 位移则 $1.0 \pm 1 \text{ cm}^{-1}/\%$ 应力, 这表明材料对称性改变^[11]. Li课题组^[17]计算了应力范围为0~9%的双轴应力与光吸收谱的关系, 发现激发能从无应力状态下的2.0 eV降至9%双轴应力下的1.1 eV. 他们使用密度泛函理论(DFT)计算发现: 随拉伸应力的增加, 带隙减小, 如图2(b)所示. 材料晶格常数变化引起导带和价带变化, 如图2(c)所示, 随应力增加, 单层 MoS_2 从直接带隙转变为间接带隙^[18], 多层 WSe_2 则由间接带隙转变为直接带隙^[19], 因此应力影响了二维TMDs材料中电子的跃迁过程. 应力可以诱导二维TMDs能带结构变化^[18,19], 可以诱导材料电阻发生变化, 产生压阻效应. Kis课题组^[22]发现单层 MoS_2 压阻应变系数为 -148 ± 19 , 表明电阻随应力增加而减小, 可以诱导材料从半导体性转变为金属性. 如图2(d)所示, 当压力在10 GPa以内, 电阻率随压力平稳下降, 而当压力处于10~19 GPa之间时, 电阻率陡然下降约3个数量级, 继续加压材料转变为金属性^[20], 可以诱导 ReSe_2 在局部应变的区域发生自旋极化, 产生磁性, 如图2(e)所示. 理论计算表明在完全收敛后, 无应力状态下的磁矩为 $0\mu_B$, 而褶皱状态下磁矩约为 $3.95\mu_B$ ^[21]. 除此之外, 拉伸应力可以改变奇数层二维TMDs材料的对称性, 使其产生压电效应^[23,24], 如图2(f)所示, 应力诱导的极化电荷会影响肖特基势垒, 继而改变材料的导电性, 从而调控材料的输运性质^[12]. 应力调控是一种极为

有效的调节二维TMDs材料性质的方法, 通过改变晶格常数和对称性改变其能带结构, 进而调节材料的光学、电学、压电、压阻、磁性等性质, 使得二维TMDs能够具有更广阔的应用前景.

2 二维TMDs引入应力的方式

按照应力产生的原因, 我们将应力引入二维TMDs的方式分为晶格结构诱导、局域形变诱导和宏观调控诱导. 晶格结构诱导是利用二维TMDs材料内部原子缺陷^[25,26]、异质结构^[27]以及与基底相互作用^[28]等诱导产生应力的方式. 局域形变诱导是材料形成气泡^[29]、褶皱^[30]形貌, 或者利用针尖^[22]以及图案化基底^[31]诱导产生局部应力的方式. 宏观调控诱导主要是通过弯曲、拉伸和压缩柔性基底^[11]、金刚石对顶砧(DAC)^[20], 以及基底材料热膨胀系数差异^[32]等诱导产生应力的方式. 除了以上方式, 特殊堆垛^[33]、外加电场^[34]等方式, 也可以导致二维TMDs晶体被拉伸或压缩.

2.1 晶格结构诱导应力

原子空位^[25]、掺杂^[26]以及合金化^[35]产生的原子缺陷, 异质结构中不同种材料之间晶格失配和材料与基底的相互作用等可以诱导产生应力. 上述几种方式均导致晶体中原子的微环境、原子间的相互作用以及原子的相对位置发生变化, 进而使得晶体的晶格常数改变, 拓宽人们对于原子尺度调控的认识.

2.1.1 原子缺陷诱导应力

原子缺陷包括原子空位、掺杂、合金化等, 二维材料晶格中部分原子的改变, 将引起周围原子环境变化, 因而产生应力. 晶格中原子产生空位后, 周围的M-X键长将会减小, 产生压缩应力. Lee课题组^[25]采用化学气相沉积法(CVD)合成六边形单层 WS_2 单晶, 如图3(a)所示, 六边形区域由交替的W空位(β 区)和S空位(α 区)组成. 选区电子衍射(SAED)表明 α 区W-W的距离拉长, β 区则缩短, 并且观察到 β 区的光致发光光谱(PL)信号中A激子峰蓝移至614 nm, Raman信号中 E''_{2g} 蓝移 0.1 cm^{-1} , 表明 β 区受到压缩应力的作用. 原子掺杂产生的应力的类型和大小则与取代原子的浓度和大小有关. Wallace课题组^[26]用N取代 MoS_2 中S的位置, 形成稳定的共价掺杂, 如图3(b)所示, 其中N的掺杂量通过 N_2 等离子体处理时间控制. 由于N原子的直径比S小, Mo-N键长为 $2.01 \text{ \AA}$, 而Mo-S键长为 $2.41 \text{ \AA}$, 因此掺杂后原子间相对距离减少, 产生压缩应力. 应力大小 $\epsilon = (a_N - a_p)/a_p$,

图 2 (网络版彩色)应力对二维TMDs性质的影响. (a) 单层MoS₂在0~1.6%的单轴拉伸应力下的Raman光谱信号^[11]; (b) DFT计算单层MoS₂在0~9%的双轴应力下的能带结构^[17]; (c) 单层MoS₂和多层WSe₂在拉伸应力下能带结构变化示意图^[18,19]; (d) 多层MoS₂实验和理论计算(插图)得到的压力与电导的关系^[20]; (e) 在柔性凝胶基底上单层ReSe₂褶皱磁力显微镜的相图和振幅图^[21]; (f) 基于MoS₂在针尖施加0~12.5 nN, 再到0的应力下的电流-电压($I-V_b$)曲线, 插图表示了0.55 V偏压下应力与电流的曲线^[12]

Figure 2 (Color online) The effect of strain on the properties of two-dimensional TMDs. (a) Raman spectra of monolayer MoS₂ under uniaxial tensile strain from 0 to 1.6%^[11]; (b) DFT band structure of monolayer MoS₂ under different biaxial strains from 0 to 9%^[17]; (c) schematic of the evolution of the electronic band structure in monolayer MoS₂ and multilayer WSe₂ under tensile strain^[18,19]; (d) experimental and theoretical (inset) pressure dependent electrical resistivity of multilayer MoS₂^[20]; (e) MFM phase and amplitude images of monolayer ReSe₂ wrinkle flake on gel-film substrate^[21]; (f) $I-V_b$ curves of the MoS₂ device under strain by tip from 0 to 12.5 nN and back to 0, inset showed current under variable strain at voltage of 0.55 V^[12]

其中 a_N 和 a_p (3.16 Å)分别表示N掺杂MoS₂和本征MoS₂的晶格常数, 由于 a_N 比 a_p 小, 因此产生压缩应力, 且 a_N 的大小与N掺杂的浓度有关, 因此掺杂浓度与应力大小有关. 计算表明在MoS₂中N原子的掺杂浓度越高, 产生的压缩应力越大, 当MoS₂外表面的S原子全部被N原子取代时, 所产生的压缩应力约为1.7%, 与实验中N₂等离子体处理时间为60 min时产生的压缩应力对应. 当处理时间分别为2, 7, 15和30 min时, 对应产生的压缩应力分别为0.1%, 0.5%, 1.3%和1.5%. 该工作首次报道单原子掺杂引起二维TMDs材料应变, 为我们拓宽了掺杂和应力研究的视野. 与原子掺杂相比, 合金化则可以引入大量的异质原子. 潘安练课题组^[35]在用Se取代MoS₂中S形成合金的过程中, 观察到取代首先发生在边缘. 由于Se原子半径比S原子大, 电子云密度比S大, 在取代S的过程中, Se原子与Mo成键达到稳定状态时, 形成新键的键长增大, 边缘晶格常数增大, 如图3(c)所示, 这导致在边缘到内部方向上产生长程拉伸应力. 计算表明,

Se取代越多, 晶格常数越大, 取代能垒越低, 如图3(d)所示, 将促进取代的进一步发生. 当Se的取代浓度从0~80%变化时, MoS₂面内的晶格常数从3.16 Å增大到3.23 Å, 计算拉伸应力约为2%. 而S取代MoSe₂过程产生压缩应力, 产生抑制合金形成的效果. 对于具有原子缺陷的二维TMDs材料, 其内部晶格因原子周围环境变化发生拉伸或者压缩, 将影响材料声子振动模式和带隙. 目前这种方法研究较少, 为了实现二维TMDs材料原子尺度上的应力调控, 还需要深入的研究原子缺陷诱导产生应力和内部晶格变化的关系, 以及晶格变化所引起的性质变化.

2.1.2 异质结构和基底相互作用诱导应力

当二维TMDs异质材料之间和材料与基底之间存在晶格失配时, 材料可以产生拉伸或者压缩应力. 异质结构中两种材料一般具有不同晶格常数^[27,36,37]. Pint课题组^[37]合成了C-MoS₂垂直的异质结构, 在界面上由于晶格不匹配, 形成约0.1%的压缩应力. Chang课题组^[36]

图3 (网络版彩色)原子尺度晶格结构诱导应力的方式。(a) WS_2 中W空位和S空位的示意图^[25];(b) N共价掺杂 MoS_2 的示意图^[26];(c) Se取代边缘S过程中,不同位置 MoS_2 的晶格常数^[35];(d) Se的占有率和晶格常数以及取代能垒的关系^[35];(e) 单层横向异质结中 MoS_2 的PL峰位面扫描图^[36];(f) 横向 WSe_2 - MoS_2 异质结在单层 WSe_2 上的STM图^[27];(g) 图(f)局部放大的莫尔条纹图表明应力的空间分布^[27];(h) $\text{MoS}_2/\text{Au}(111)$ 的莫尔超结构模型^[28]

Figure 3 (Color online) The strategies of strain introduction induced by the transformation of atomic-scale structure. (a) Schematic of W vacancy and S vacancy in WS_2 ^[25]; (b) schematic of covalent nitrogen doping in MoS_2 ^[26]; (c) lattice constant in different positions of MoS_2 while the outermost S atoms are substituted by Se atoms^[35]; (d) the relations between Se occupancy ratio, lattice constant and substitution energy barrier^[35]; (e) maps of the PL peak energy of the MoS_2 in monolayer WSe_2 - MoS_2 lateral heterojunctions^[36]; (f) STM image of a lateral WSe_2 - MoS_2 heterojunction stacked on a monolayer WSe_2 ^[27]; (g) a close-up image of the moiré pattern in (e) showed spatially varied strain^[27]; (h) models of the moiré superstructure of $\text{MoS}_2/\text{Au}(111)$ ^[28]

研究 WSe_2 - MoS_2 横向异质结时,发现其因晶格不匹配而产生不均匀的应力,因此外部 MoS_2 的PL峰位面扫描图(PL mapping)也不均匀,如图3(e)所示,不同点的PL的峰位差别约100 meV,以~45 meV/%应力^[11]作为参考,计算得到单层 MoS_2 中应力变化约为2%。同样地,Shih课

题组^[27]对单层 WSe_2 上的 WSe_2 - MoS_2 横向异质结进行扫描隧道显微镜(STM)成像,由于 WSe_2 和 MoS_2 之间的晶格不匹配,在外层的 MoS_2 观察到明显的莫尔条纹,如图3(f)所示,在 a 方向上产生拉伸应力 $\varepsilon_{aa}=1.17\%$,在 b 方向上产生压缩应力 $\varepsilon_{bb}=-0.26\%$,如图3(g)所示。 ε_{aa} 和 ε_{bb}

都随着与界面距离的增加而减小。当距离为50 nm时, ε_{bb} 从-0.9%降至-0.2%, ε_{bb} 从1.7%降至1.0%。由于WSe₂和MoS₂存在晶格失配, WSe₂-MoS₂横向异质结界面是一个原子突变的界面, 界面处会产生大量错位, 这种畸变将产生各向异性的应力。除此之外, 基底对材料的作用也可以诱导产生应力, 包括绝缘和金属基底。Datta课题组^[38]在蓝宝石基底上生长在MoS₂, 蓝宝石的Al终端与MoS₂中的S的相互作用诱导产生压缩应力, 这种作用随着层数增加而减弱。单层MoS₂的 E_{1g}^1 峰从391.77 cm⁻¹蓝移到383.37 cm⁻¹, A_{1g}^1 峰从410.13 cm⁻¹蓝移到409.88 cm⁻¹, 结合高分辨透射电子显微镜(TEM)图像可以推测蓝宝石基底上MoS₂受到0.52%的压缩应力, 而双层MoS₂受到的压缩应力为0.25%。Murakoshi课题组^[28]在Au(111)面上生长MoS₂和MoSe₂时, 如图3(h)所示, A点(S处于Au原子的上方)S(Se)和Au具有很强的相互作用, S-Mo-S(Se-Mo-Se)键长和键角改变, MoS₂和MoSe₂受到面外压缩应力。一方面, 异质结中不同TMDs材料之间晶格失配会产生拉伸或者收缩应力, 引起材料内部晶格变化, 对异质结构的设计和性质研究具有一定启发作用。另一方面, 二维TMDs材料与基底相互作用产生应力, 引起材料性质变化, 对材料制备工艺和实际应用具有一定的参考意义。

2.2 局域形变诱导应力

二维TMDs材料形成气泡^[29]和褶皱^[21], 或者利用原子力显微镜(AFM)针尖^[22]和图案化基底^[31]诱导材料局域形貌发生变化时, 材料会产生局部应力。通常来说, 形变量越大的区域, 受应力越大, 应力调节作用越明显。这种局部应力可以很大程度调节材料的带隙, 增强材料光吸收, 扩展其应用范围。

2.2.1 气泡和褶皱诱导应力

二维TMDs材料在转移过程中, 材料与基底不完全贴合时, 可能产生气泡^[39]。这种局部形状变化引起材料表面膨胀起伏, 导致晶格变化。Bunch课题组^[29]将N₂缓慢扩散到SiO₂/Si基底的圆柱空腔中, 利用内外压力差使单层MoS₂鼓起或者凹陷, 形成气泡。这个形变将会产生双轴应力, MoS₂膜受到拉伸作用, 晶格产生拉伸形变, 如图4(a)所示。气泡顶端应力最大, 双轴应力大小 $\varepsilon=\sigma(v)(\delta/a)^2$, $\sigma(v)$ 是由泊松比决定的常数, δ 是凸起或凹陷高度, a 是气泡最大半径。改变压强可以连续性改变 δ , 实现应力的连续和可逆调节。他们观察到PL信号中A激子峰出现约500 meV的红移, 如图4(b)所示, 施加

的双轴应力高达5.6%, 表明这是一种非常高效的调节MoS₂能带范围的方式, 为MoS₂在宽波段光吸收器和压力传感器等应用奠定基础。

除了形成气泡, 褶皱形貌也可以产生较大的局部应力。先预拉伸柔性基底后释放的操作, 可以可控地产生褶皱形貌, 如图4(c)所示。在拉力释放过程中, 由于二维材料和柔性基底的弹性系数不同^[21], 材料和柔性基底回复程度不同, 材料被横向压缩^[21,30,41]形成褶皱。二维材料中原子所受应力大小 $\varepsilon\sim\pi^2 h\delta/(1-\nu^2)\lambda^2$, ν 为材料的泊松比, h 为二维材料的厚度, δ 和 λ 分别为褶皱的高度和宽度^[21,30,40]。Steele课题组^[40]形成了与拉伸方向垂直的有序MoS₂褶皱, 观察到2.5%以上的局部拉伸应力, 褶皱顶端的PL信号红移, 直接带隙减小90 meV, 这表明了褶皱顶端的单轴压力改变了K点附近的能带结构, 降低了直接跃迁的能量。由于应力的不均匀, 他们观察到应变材料的“漏斗效应”, 如图4(d)和(e)所示, 激光激发产生的激子, 会在结合前转移至褶皱顶端(材料受到应力最大的区域), 导致局部光吸收强度增强。采用同样的方法, Tongay课题组^[21]研究了局部应力对面内各向异性的ReSe₂光学、磁学和电学性质的影响, 褶皱顶端应力约为1.64%。Ahn课题组^[30]系统性地研究了应力对不同厚度的WS₂和WSe₂的影响。这些局部应力对二维TMDs材料性质影响的研究, 对其器件应用具有重要意义。

2.2.2 针尖诱导应力

在气泡和褶皱诱导施加应力的过程中可以实现对材料光谱信息的原位测量, 而采用针尖诱导可原位测量电学性质的变化。针尖诱导是一种通过AFM针尖直接对二维TMDs材料施加机械力而引起材料应变的方法^[12,22,42]。Wang和Lan^[12]使用AFM针尖对CVD法生长的三角形MoS₂施加应力, 从实验上证实了单层三角形MoS₂受到各向同性应力后, 可以产生压电效应, 在三角形边缘产生极化电荷。这种AFM针尖诱导的应力大小 $\varepsilon=F/(A\cdot E)$, 其中 E 为MoS₂的杨氏模量, A 为AFM探针的截面积, F 为探针直接施加的力, 由于 A 和 E 为常数, 因此 ε 与 F 为正比关系。但是由于MoS₂材料依附于刚性的Si基底上, 应力大小会受到基底的限制。为了避免基底的限制, Kis课题组^[22]用AFM针尖对悬浮的MoS₂材料施加力的作用, 如图5(a)所示。MoS₂受力点位置的形变量为75 nm时, 有限元(FE)模拟出带隙变化(ΔE_g)的空间分布, 如图5(b)和(c)所示, 受力点带隙变化最大, 向两边延伸过程中, 带隙变化逐渐减小, 与应力的强度相一致,

图4 (网络版彩色)气泡和褶皱诱导产生应力。(a)对单层MoS₂施加双轴应力的装置和过程示意图^[29]；(b)单层MoS₂在0~5%的应力下的原位PL光谱信号^[29]；(c)ReSe₂褶皱形成过程^[21]；(d)、(e)MoS₂褶皱产生局部应力导致的“漏斗效应”示意图^[40]
Figure 4 (Color online) Strains induced by bubbles and wrinkles. (a) Schematic of devices and process of applying large biaxial strains in monolayer MoS₂^[29]；(b) *in situ* PL spectra for a monolayer MoS₂ under strains from 0 to 5%^[29]；(c) schematic of the fabrication process of ReSe₂ wrinkles^[21]；(d), (e) schematic of the funnel effect due to the local strain in the wrinkled MoS₂^[40]

所测得的单层MoS₂的能带变化率为 -77.3 ± 10 meV/%应力。并且单层、双层和三层MoS₂的压阻应变系数分别为 -148 ± 19 、 -224 ± 19 和 -43.5 ± 11 ，与硅压力传感器相当。为了在材料性质变化过程中获得更丰富的信息，检测技术也不断发展，如Raschke课题组^[42]调节针尖和样品的相互作用实现局部应力调节的同时，利用针尖增强Raman和针尖增强PL对近场响应进行测量，空间分辨率约 ~ 15 nm，排除缺陷对PL信号的影响。AFM针尖诱导产生应力的方式具有可控、可逆、可连续调节的优点，同时可以测量材料电学性质变化，促进二维TMDs材料在传感器领域的应用。

2.2.3 图案化基底诱导应力

相比于AFM针尖诱导，图案化基底诱导可以保持材料的应变状态，利于应变材料的后续应用。该方法是

将二维TMDs材料转移到纳米锥阵列基底上，材料形成周期性凸起，即产生周期性的局部应力^[31,43~46]。Zheng课题组^[31]将MoS₂转移到图案化的纳米锥形基底上，实现了对MoS₂双轴拉伸应力的调制，如图5(d)所示，形成周期性“人造原子”。他们观察到Raman信号中 E_{2g} 峰和 A_{1g} 峰分别红移2.4和0.6 cm^{-1} ，且 E_{2g} 峰的mapping呈现周期性分布，如图5(e)所示。锥形顶端材料受到应变最大，材料带隙最小，从顶端开始到周边应力逐渐减小，带隙变大，如图5(f)所示。应力不均匀分布造成材料带隙分布不均匀，处在纳米锥顶端的MoS₂会发生很大程度地拉伸弯曲，M-X键长增大，原子之间的轨道耦合受到影响，对带隙大小产生直接影响。这种图案化锥形基底施加的双轴应力不仅将MoS₂的发射光扩展至可见光范围，还可以应用于氢析出催化反应性能的提升^[47]

图 5 (网络版彩色) 针尖和图案化基底诱导产生应力. (a) 以悬浮MoS₂为沟道材料器件, 在应力下直流电流测试示意图^[22], (b) 有限元模拟中间受力点在75 nm形变量下, 能带变化的分布图^[22], (c) 沿(b)中虚线能带变量变化^[22], (d) MoS₂在图案化基底上的SEM伪色图^[31], (e) 图案化基底上MoS₂的 E_{2g}^1 信号的面扫描图^[31], (f) 图案化基底上MoS₂受到拉伸应力的示意图和应力导致的带隙空间变化^[31], (g) 双层MoS₂在图案化蓝宝石基底上的示意图^[43], (h) 热应力形成的模型^[43], (i) 在0.1 V的偏压下, 少量电子从锥形尖端迁移到平缓处^[43]

Figure 5 (Color online) Strains introduced by tip and patterned substrates. (a) Schematic of the setup for direct current electrical characterization of suspended channel MoS₂ device for under strain^[22]; (b) the spatial distribution of ΔE_g under deformation $\delta_{mem} = 75$ nm by FEM^[22]; (c) profile of ΔE_g along the dashed line in (b)^[22]; (d) tilted false-colour SEM image of the 2D strained MoS₂ crystal on patterned substrate, scale bars is 500 nm^[31]; (e) Raman maps of E_{2g}^1 peak frequency of strained MoS₂, scale bars is 1 nm^[31]; (f) schematic of MoS₂ under tensile strain due to patterned substrate and energy band gap spatially modulated by strain^[31]; (g) schematic of MoS₂ bilayers on patterned sapphire substrates^[43]; (h) a model of thermal strain formed^[43]; (i) under 0.1 V bias few electrons migrate from the cone region to flat^[43]

和动力学过程研究^[48], MoS₂承受的应力越大, 氢吸附自由能越小, 更利于氢析出催化反应^[47]. 但是转移过程中部分MoS₂与基底可能不完全贴合, 破坏阵列结构, 对其应用产生影响. 为了避免转移过程, 郭浩中课题组和Chueh课题组^[43]利用CVD法在图案化纳米锥形蓝宝石基底上直接生长MoS₂, 如图5(g)所示. 快速降温后, 由于热膨胀系数差异, MoS₂受到压缩应力, 导致 A_{1g} 峰蓝移 0.7 cm^{-1} , 如图5(h)所示. 双层MoS₂在锥形顶端处的受到压缩应力最大, 如图5(i)所示, 锥形顶端处双层MoS₂材料相较于平缓处带隙大, 形成势垒. 在偏压下,

电子从锥形处的材料迁移到平缓处, 这种趋势便于电子转移到电极, 因此可以应用到光电探测器等器件中. 基于此, 他们采用圆锥形和角锥形图案化基底合成的MoS₂搭建光电探测器, 测得的光电流强度分别是286%和897%. Zahn课题组^[46]采用Au图案化基底, 将光谱信息采集与针尖增强技术连用, 空间分辨率约为2 nm. 图案化基底诱导也是产生较强局部应力的方法. 相对于气泡和褶皱形貌诱导的应变, 这种方法更具有可控性. 图案化基底诱导可以实现材料应力的保持, 形成带隙周期性变化的“人造原子”, 推进了应力调控二维TMDs

的实际应用.

2.3 宏观调控诱导应力

机械外力和热能可以通过基底或者介质传递给二维TMDs材料,使其产生拉伸或者压缩应力.由于二维TMDs材料为原子级厚度,与基底之间存在范德华相互作用,在基底上的二维TMDs材料随着基底形变产生应变,因此基底的形变可以诱导材料的晶格变化.基底的形变可以通过弯曲、拉伸柔性基底^[11],电场诱导压电性质基底^[49],基底受热膨胀^[32]等方式实现.除了通过基底传递,还可以在DAC中通过传压介质,实现垂直应力的施加^[20].这种利用宏观调控诱导应力的方式,具有直观、可操作性强的优点,是目前最普遍的方式.

2.3.1 弯曲、拉伸和压缩柔性基底诱导应力

弯曲、拉伸和压缩柔性基底诱导二维TMDs产生应变,通常是指对转移有单层或少层TMDs材料的柔性基底(如聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[13]、对苯二甲酸乙二酯(PET)^[50]等),施加机械外力使其发生弯曲、拉伸或者压缩形变,进而使其上的二维TMDs材料产生应力的过程. Urbaszek课题组^[50]采用弯曲PET的方式对单层和双层MoS₂施加单轴拉伸应力,如图6(a)所示,当MoS₂处

于PET中间位置时,其所受应力大小 $\varepsilon=\tau/2R$, τ 和 R 分别表示柔性材料厚度和基底弯曲的曲率半径.他们在连续改变基底弯曲程度的同时,采集MoS₂的Raman和PL光谱信息,观察到随着应力的增加单层MoS₂的Raman信号中代表面内振动的 E' 峰裂分成为两个峰,表明在单轴应力下单层MoS₂的对称性从 D_{3h} 转变到 C_s , MoS₂的面内振动模式受应力影响;并且观察到当应力范围在0~0.8%之间时,单层MoS₂的PL信号出现了明显的红移现象,带隙变化率为48 meV/%应力,表明面内拉伸应力可以调节MoS₂的光学带隙.同年, Shan课题组^[53]和 Bolotin课题组^[11]也相继通过弯曲基底对MoS₂进行应力调控,表明弯曲基底是一种有效的调节材料光电性质的方法.此后,研究人员将弯曲基底的方法应用到对单层或多层MoSe₂^[13,54], WS₂^[13,55,56], WSe₂^[13,19,55,57]等TMDs材料,以及其合金^[58]和异质结^[18]材料的研究中. Heinz课题组^[58]对合金半导体Mo_{0.91}W_{0.09}Te₂材料施加拉伸应力,实现材料带隙的调节,在2.3%的拉伸应力下,其光学带隙接近1 eV,光吸收范围扩展到近红外. 同样地, Kim课题组^[18]对WS₂/MoS₂垂直异质结施加拉伸应力和压缩应力,当应力范围在0~0.7%之间时, WS₂和MoS₂的 E'_{2g} 峰随着拉伸应力的变化率分别是-5.04和-

图6 (网络版彩色)宏观机械外力诱导产生应力. (a) 弯曲装置示意图^[50], 异质结中WS₂和MoS₂的PL强度比与拉伸应力(b)和压缩应力(c)的关系^[18]; (d) “吹起基底”实验示意图^[51]; (e) 三层MoS₂在PMN-PT压电基底上的示意图^[49]; (f) DAC实验装置示意图^[52]

Figure 6 (Color online) Strains induced by macroscopic mechanical forces. (a) Schematic of bending apparatus^[50], the dependence of the WS₂ to MoS₂ PL intensity ratio in the heterobilayer under tensile strain (b) and compressive strain (c)^[18]; (d) schematic of blown-bubble bulge measurement^[51]; (e) schematic of trilayer MoS₂ on a piezoelectric PMN-PT substrate^[49]; (f) schematic of the DAC setup^[52]

4.13 $\text{cm}^{-1}/\%$, 随着压缩应力的变化率为3.71和2.63 $\text{cm}^{-1}/\%$, PL峰位随拉伸应力的变化率分别是-68.4和-63.4 $\text{meV}/\%$, 随着压缩应力的变化率为23.9和36.3 $\text{meV}/\%$. 如图6(b)和(c)所示, 在拉伸应力作用下, WS_2/MoS_2 的PL强度比随应力增加而增加, 在压缩应力下则相反, 主要因为拉伸应力下, MoS_2 从直接带隙转变为间接带隙, WS_2 直接带隙减小; 在压缩应力 WS_2 从直接带隙转变为间接带隙, MoS_2 仍为直接带隙. 尽管应用广泛, 但是由于材料与基底之间可能发生滑动, 弯曲基底的方式应力传递效率低, 难以实现更大的应力施加. 为了防止滑动, Feng课题组^[51]用硅胶夹将 MoS_2 材料固定在PDMS中间位置, 再利用 N_2 将PDMS逐渐“吹起”, 如图6(d)所示, 单层 MoS_2 的PL峰位变化率为 $-77.3 \pm 10 \text{ meV}/\%$, E_{2g}^1 峰变化率分别是 $-2.1 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}/\%$, 从PL和Raman分析得到的有效应力分别为2.2%~2.6%和2.9%~3.5%, 实现了较大的拉伸应力调控. 与弯曲基底不同, 拉伸或者压缩基底主要沿着面内方向施加应力, 应力大小 $\varepsilon = \Delta L/L$, ΔL 和 L 分别表示基底的拉伸长度和基底原长度. Yu课题组^[59]通过拉伸PET基底对单层 MoS_2 施加单轴拉伸应力, 观察到应力方向不同, 偏振Raman散射不同, 因此可用来检测 MoS_2 的晶体取向. 除了利用机械外力诱导基底形变, 还可以采用电场诱导基底材料形变. Lau课题组^[49]通过电场诱导压电基底($[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.7}-[\text{PbTiO}_3]_{0.3}$, PMN-PT)压缩, 由于 MoS_2 与基底之间存在范德华力, 基底的收缩形变引起 MoS_2 的收缩使 MoS_2 受到双轴压缩应力, 如图6(e)所示. 在0~0.2%的压缩应力下 MoS_2 光学带隙增大, PL峰位蓝移约300 $\text{meV}/\%$ 应力. 弯曲、拉伸和压缩柔性基底的方式, 具有可操作性强、重现性好、在临界范围内可逆调节等优点, 因此这种方法积累了大量研究经验, 为理论计算和基本物理性质的研究提供了坚实的基础.

2.3.2 DAC诱导应力

除了借助基底传递机械外力, 可以采用DAC通过传压介质对材料施加均匀的应力. DAC诱导指将二维TMDs材料置于DAC中, 在垂直方向上对材料施加高压^[52], 如图6(f)所示, 高压可以直接减少二维TMDs材料中原子与原子之间的距离, 使二维材料的晶格结构发生改变. 而对于 MoS_2 而言, 其能带结构中 Γ 点附近电子态受Mo的d轨道和S的 p_z 影响, 因此随着压力增大轨道交叠, 层与层之间的S原子耦合作用增加, 实现了性质的调节. 为了实现压缩应力的调节, Akinwande课题组分别将多层 MoS_2 ^[20]、多层 WS_2 ^[60]和单层 MoS_2 ^[61]置

于以Ne或者硅油等为传压介质的DAC中. 在较高且均匀的静水压状态下, 材料在垂直方向发生压缩, 原子间距离减少, 电子轨道发生交叠改变, 电导率快速下降, 材料由半导体性向金属性转变. 多层 MoS_2 和 WS_2 比起单层 MoS_2 , 可以在更低的压强下发生半导体性到金属性的转变, 主要因为在高压下多层材料层间距离缩小, 层间相互作用增强^[20,59], 而单层材料主要是面内相互作用的变化^[61]. 除此之外, MoS_2 材料的能带变化^[62]和轨道-自旋耦合和层间耦合作用^[14], 或者其他TMDs材料如 MoSe_2 ^[52,63]等研究也可以采用这种方法. 这种方法可以在精准的压强控制下, 直接对材料施加垂直方向上的压缩应力, 使材料发生向金属性的转变相变, 进而改变材料的电学输运特性.

2.3.3 与基底热膨胀系数差异诱导应力

与弯曲、拉伸和压缩基底产生不均匀应力的方式相比, 热膨胀系数差异诱导可以产生双轴且均匀的应力. 由于基底和二维TMDs材料的热膨胀系数存在差异, 在温度变化的过程中, 基底和二维TMDs材料的膨胀和收缩程度不同, 同时基底与二维TMDs之间具有强相互作用力. 因此, 基底形变可以诱导二维TMDs产生拉伸或者压缩应力^[64-66]. Korn课题组^[67]将 MoS_2 转移到PDMS上, 由于PDMS热膨胀系数大, 升温过程中PDMS膨胀程度大于 MoS_2 , 因此基底的拉伸形变引起了 MoS_2 的拉伸形变, 实现了0.2%双轴应力的施加, 带隙变化率约为105 $\text{meV}/\%$ 应力. 采用激光对PDMS进行局部加热也可以引起热膨胀, 如图7(a)所示, 但是转移可能导致材料与基底之间应力传递效率低. 为了避免转移过程, Javey课题组^[32]用CVD法在不同热膨胀系数的基底上直接生长 WSe_2 , 实现了1%拉伸应力和0.2%压缩应力的施加, 并且观察到 WSe_2 直接带隙与间接带隙之间的转变. 如图7(b)所示, 当基底的热膨胀系数(α_{Sub})小于二维材料 WSe_2 的热膨胀系数(α_{2D})时(如 SiO_2 , AlN), WSe_2 的拉伸程度比基底大, 快速降温后, WSe_2 仍然保持拉伸的状态, 产生拉伸应力. 反之, 当 $\alpha_{\text{Sub}} > \alpha_{2D}$ (如 SrTiO_3)时, WSe_2 产生压缩应力. 当 $\alpha_{\text{Sub}} = \alpha_{2D}$ (如蓝宝石)时, 材料与基底形变程度基本相同, 无应力作用. 通过选择合适的基底和控制温度, 研究人员可以控制二维TMDs材料的应变. Dravid课题组^[68]系统研究了 SiO_2/Si 、蓝宝石、云母和h-BN等基底的热膨胀系数, 并且证明应力的传递与基底的粗糙程度有关, 二维TMDs与基底强相互作用既可以防止相对滑动, 也可以实现应力更有效地传递. 这种利用基底与二维TMDs材料热膨胀系数的差异

图7 (网络版彩色)热膨胀系数差异诱导产生应力。(a) 通过激光加热, PDMS发生受热膨胀, 诱导产生双轴应力的示意图^[67]; (b) 通过热膨胀系数差异诱导WSe₂在生长引入应力的示意图^[32]

Figure 7 (Color online) Strains induced by mismatch thermal expansion coefficient of substrates and 2D TMDs. (a) Schematic of biaxial strain of monolayer MoS₂ due to expansion of PDMS via laser induced local heating^[67]; (b) schematic of the strain-engineered growth of WSe₂ by thermal expansion coefficient-mismatch process^[32]

诱导材料产生双轴应变的方法, 具有均匀高效的优点, 但是基底随温度升高产生的应变会随着温度的降低或者长时间放置^[69]而被缓慢释放掉。值得一提的是, 本课题组^[70]采用给电子元素掺杂的方式, 稳定MoSe₂的拉伸晶格。这种因热膨胀而产生的拉伸晶格处于热力学不稳定状态, 而给电子元素的掺杂使其达到新的静电平衡, 因此可以保留MoSe₂的拉伸晶格, 推进了应力调控二维TMDs的实际应用。

2.4 其他引入应力的方式

在二维TMDs中产生应力的方法不局限于以上所述, 特殊堆垛或者电场等也可以诱导应力产生。戴宁课题组^[33]发现具有独特对称结构的局部范德华堆垛MoS₂, 其无堆垛的单层区域受到单轴应力, 这种结构用 $1+\alpha L$ (L 为下层, αL 为不完全堆垛上层)表示。第一性原理平面波计算表明, 下层堆垛区的MoS₂与上层MoS₂晶格匹配会引发其同层周围无堆垛区域受到单轴压缩应力。Zhang课题组^[34]在MoS₂材料的面内沿着扶手椅的方向施加面内横向的电场, Mo-2S偶极子被拉伸, 晶胞发生扭曲, 在 x 轴方向受到压缩应力, y 轴方向受到拉伸应力。这些方法对材料的基础研究和性质调控具有重要的意义, 对引入应力的方式研究具有启

发意义。

3 应力调控二维TMDs的应用

基于应力对二维TMDs性质的调控, 研究人员构筑了场效应晶体管(FET)、柔性光电探测器、压力传感器等器件。Appenzeller课题组^[57]将MoS₂转移到柔性的聚酰亚胺基底上构筑了一个三终端FET器件, 然后通过弯曲柔性基底对FET器件施加可控的应力。如图8(a)所示, 实线表示1.3%拉伸应力, 虚线表示0%应力, 其中栅极电压(V_{gs})从-4~6 V以2 V为步长进行扫描。相较于无应力的状态, 1.3%拉伸应力状态下电流增加了16%, 表明肖特基势垒降低。图8(b)表示源漏电压(V_{ds})为0.2和0.50 V状态下, 施加1.3%拉伸应力时FET器件具有更高的开关比。利用MoS₂的压电效应, Wang和Lan课题组^[12]构筑了压力传感器。他们发现在局部各向同性的拉伸应力下, 三角形MoS₂的3个锯齿边缘处产生正极化电荷, 而这种极化电荷可以吸引金属和MoS₂界面处的自由电子, 从而降低接触界面的肖特基势垒, 获得更大的电流信号。相反, 在压缩应力下, 产生负极化电荷, 耗尽界面处自由电子, 增大肖特基势垒, 因而电流减小。如图8(c)所示, 在1 V的偏压下, 电流在施加10 nN拉伸应力后的1.79 s内快速上升, 在拉伸应力撤去后的1.23 s

图 8 (网络版彩色)应力调控MoS₂的应用. (a) MoS₂的FET器件分别在0(点线)和1.3%(实线)应力下的 V_{ds} - I_d 曲线, V_{gs} 从-4 V到6 V以2 V为步长进行扫描^[57]; (b) MoS₂的FET器件分别在0(点线)和1.3%(实线)应力下的 V_{gs} - I_d 曲线, V_{ds} 为0.2 V和0.5 V^[57]; (c) 在1 V偏压下和周期性10 nN应力下, MoS₂器件的电流响应^[12]; (d) 单层MoS₂光电探测器的压电光电信号响应^[71]

Figure 8 (Color online) The applications of strain regulated MoS₂. (a) Output characteristics of MoS₂ FET device under 0 (dotted) and 1.3% strain (solid), $V_{gs} = -4$ V to 6 V in step of 2 V^[57]; (b) transfer characteristics of MoS₂ FET device under 0 (dotted) and 1.3% strain (solid), $V_{ds} = 0.2$ V and 0.5 V^[57]; (c) current response of MoS₂ device at repeated tensile strains (10 nN) at bias voltage of 1 V^[12]; (d) mechanism of piezophototronic response in single layer MoS₂ photodetector^[71]

内快速下降, 表明这种基于MoS₂的压力传感器具有较高的稳定性和较短的响应时间. 这种基于单层MoS₂的压力传感器的应变系数高达1160, 比传统的金属传感器的应变系数(1~5)高, 与目前最高的碳纳米管(~600~1000)相当. 王中林课题组^[71]利用单层MoS₂的压电光电效应构筑了高响应信号的柔性光电探测器. 其中应力诱导单层MoS₂产生局部极化电荷, 影响MoS₂和金属接触界面的光生载流子的分离和输运. 他们观察到在低光照强度($3.4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)和0.38%的压缩应力下, 器件的光响应信号最强, 为 2.3×10^4 A/W. 如图8(d)所示, 光子诱导MoS₂产生电子-空穴对, 在无应力的状态下, 外电场驱动空穴和电荷的分离和输运产生光电流. 当施加拉伸应力时, 正极化电荷在漏极的肖特基界面产生, 且源极的电子传输能垒升高, 光生电子和空穴的传输都受到了抑制. 当受到较小压缩应力时, 在源漏极分别产生正负极化电荷, 且此时应力诱导产生的能带弯曲, 有利于光生电子和空穴的传输, 因此产生更高的光电

流. 当压缩应力进一步增大后, 漏极将产生新空穴传输的能垒, 这在阻碍电子和空穴的分离的同时促进它们在界面复合, 向上弯曲的导带则会导致暗电流的产生. 综上, 这种应力调控的柔性光电器件在0.38%的压缩应力可以实现高达 2.3×10^4 A/W的光响应. 目前, 应力调控二维TMDs的应用在FET、柔性光电器件和传感器中, 其应用将涵盖光学、电学、力学等多个领域, 未来其应用范围将更加广阔.

4 总结和展望

二维TMDs材料凭借优异的光学、电学、磁学、力学性质, 在光电器件、催化、储能等领域具有重要的应用前景. 而应力对二维TMDs材料性质的调节可显著扩展其在可穿戴光电器件、催化、储能、传感器件等领域的应用范围. 本文总结了应力调节二维TMDs材料的晶格结构和对称性, 改变其能带结构, 对其光学、电学、压电、压阻、磁性等性质进行调节, 然后介绍

了应力调控的二维TMDs在FET、柔性光电探测器、压力传感器等方面的应用现状。本文将引入应力的方式分为晶格结构诱导、局域形变诱导和宏观调控诱导。晶格结构诱导主要包括原子缺陷、异质结和材料与基底相互作用诱导应力；局域形变诱导主要包括气泡褶皱形貌、AFM针尖和图案化基底诱导应力；宏观应力调控主要包括弯曲拉伸压缩基底、热膨胀系数差异和DAC诱导应力。由于原子尺度影响因素多且探测手段有限，目前原子尺度上的研究较少，缺乏对应力调节材料结构和性质本质关系的研究。因此获得更多单原子

层面，特别是原位的实验证据，对深入理解机理和实现二维TMDs原子尺度上的应力调控具有重要意义。目前的应力调节方式难以在稳定持续保持材料应变状态的同时，兼具工艺过程简单、可控性强等需求；且实验难以达到理论计算得到的二维TMDs材料的断裂强度。因此还需要探索新的方式或者优化目前已存在的方式，实现更大范围内的应力调节，使其性质调控具有突破性变化。应力是一种有效的调节二维TMDs性质的方法，我们相信应力调控的研究将进一步丰富二维TMDs的性质，扩大二维TMDs材料的应用范围。

参考文献

- 1 Xiao Y, Zhou M, Liu J, et al. Phase engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Sci China Mater*, 2019, 62: 759–775
- 2 Ju M, Liang X, Liu J, et al. Universal substrate-trapping strategy to grow strictly monolayer transition metal dichalcogenides crystals. *Chem Mater*, 2017, 29: 6095–6103
- 3 Zhang Q, Fu L. Novel insights and perspectives into weakly coupled ReS₂ toward emerging applications. *Chem*, 2019, 5: 505–525
- 4 Zhang Q, Xiao Y, Zhang T, et al. Iodine-mediated chemical vapor deposition growth of metastable transition metal dichalcogenides. *Chem Mater*, 2017, 29: 4641–4644
- 5 Zeng M, Xiao Y, Liu J, et al. Exploring two-dimensional materials toward the next-generation circuits: From monomer design to assembly control. *Chem Rev*, 2018, 118: 6236–6296
- 6 Ramasubramanian A, Naveh D, Towse E. Tunable band gaps in bilayer transition-metal dichalcogenides. *Phys Rev B*, 2011, 84: 205325
- 7 Yun W S, Han S W, Hong S C, et al. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX₂ semiconductors (M=Mo, W; X=S, Se, Te). *Phys Rev B*, 2012, 85: 033305
- 8 Bertolazzi S, Brivio J, Kis A. Stretching and breaking of ultrathin MoS₂. *ACS Nano*, 2011, 5: 9703–9709
- 9 Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, et al. 2D transition metal dichalcogenides. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 17033
- 10 Deng S, Sumant A V, Berry V. Strain engineering in two-dimensional nanomaterials beyond graphene. *Nano Today*, 2018, 22: 14–35
- 11 Conley H J, Wang B, Ziegler J I, et al. Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS₂. *Nano Lett*, 2013, 13: 3626–3630
- 12 Qi J, Lan Y W, Stieg A Z, et al. Piezoelectric effect in chemical vapour deposition-grown atomic-monolayer triangular molybdenum disulfide piezotronics. *Nat Commun*, 2015, 6: 7430
- 13 Niehues I, Schmidt R, Drüppel M, et al. Strain control of exciton-phonon coupling in atomically thin semiconductors. *Nano Lett*, 2018, 18: 1751–1757
- 14 Dou X, Ding K, Jiang D, et al. Probing spin-orbit coupling and interlayer coupling in atomically thin molybdenum disulfide using hydrostatic pressure. *ACS Nano*, 2016, 10: 1619–1624
- 15 Xiao Y, Jiang B, Yang K N, et al. Controllable synthesis of two dimensional heterostructures and their application (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 2262–2278 [肖遥, 江贝, 杨柯娜, 等. 二维材料异质结的可控制备及应用的不可控制备及应用. 科学通报, 2017, 62: 2262–2278]
- 16 Roldán R, Castellanos-Gomez A, Cappelluti E, et al. Strain engineering in semiconducting two-dimensional crystals. *J Phys-Condens Matter*, 2015, 27: 313201
- 17 Feng J, Qian X, Huang C W, et al. Strain-engineered artificial atom as a broad-spectrum solar energy funnel. *Nat Photon*, 2012, 6: 866–872
- 18 Pak S, Lee J, Lee Y W, et al. Strain-mediated interlayer coupling effects on the excitonic behaviors in an epitaxially grown MoS₂/WS₂ van der Waals heterobilayer. *Nano Lett*, 2017, 17: 5634–5640
- 19 Desai S B, Seol G, Kang J S, et al. Strain-induced indirect to direct bandgap transition in multilayer WSe₂. *Nano Lett*, 2014, 14: 4592–4597
- 20 Nayak A P, Bhattacharyya S, Zhu J, et al. Pressure-induced semiconducting to metallic transition in multilayered molybdenum disulphide. *Nat Commun*, 2014, 5: 3731
- 21 Yang S, Wang C, Sahin H, et al. Tuning the optical, magnetic, and electrical properties of ReSe₂ by nanoscale strain engineering. *Nano Lett*, 2015, 15: 1660–1666
- 22 Manzeli S, Allain A, Ghadimi A, et al. Piezoresistivity and strain-induced band gap tuning in atomically thin MoS₂. *Nano Lett*, 2015, 15: 5330–5335
- 23 Blonsky M N, Zhuang H L, Singh A K, et al. *Ab initio* prediction of piezoelectricity in two-dimensional materials. *ACS Nano*, 2015, 9: 9885–9891

- 24 Wu W, Wang L, Li Y, et al. Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS₂ for energy conversion and piezotronics. *Nature*, 2014, 514: 470–474
- 25 Jeong H Y, Jin Y, Yun S J, et al. Heterogeneous defect domains in single-crystalline hexagonal WS₂. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605043
- 26 Azcatl A, Qin X, Prakash A, et al. Covalent nitrogen doping and compressive strain in MoS₂ by remote N₂ plasma exposure. *Nano Lett*, 2016, 16: 5437–5443
- 27 Zhang C, Li M Y, Tersoff J, et al. Strain distributions and their influence on electronic structures of WSe₂-MoS₂ laterally strained heterojunctions. *Nat Nanotechnol*, 2018, 13: 152–158
- 28 Yasuda S, Takahashi R, Osaka R, et al. Out-of-plane strain induced in a Moiré superstructure of monolayer MoS₂ and MoSe₂ on Au(111). *Small*, 2017, 13: 1700748
- 29 Lloyd D, Liu X, Christopher J W, et al. Band gap engineering with ultralarge biaxial strains in suspended monolayer MoS₂. *Nano Lett*, 2016, 16: 5836–5841
- 30 Dhakal K P, Roy S, Jang H, et al. Local strain induced band gap modulation and photoluminescence enhancement of multilayer transition metal dichalcogenides. *Chem Mater*, 2017, 29: 5124–5133
- 31 Li H, Contryman A W, Qian X, et al. Optoelectronic crystal of artificial atoms in strain-textured molybdenum disulphide. *Nat Commun*, 2015, 6: 7381
- 32 Ahn G H, Amani M, Rasool H, et al. Strain-engineered growth of two-dimensional materials. *Nat Commun*, 2017, 8: 608
- 33 Zhang K, Hu S, Zhang Y, et al. Self-induced uniaxial strain in MoS₂ monolayers with local van der Waals-stacked interlayer interactions. *ACS Nano*, 2015, 9: 2704–2710
- 34 Zhu H, Wang Y, Xiao J, et al. Observation of piezoelectricity in free-standing monolayer MoS₂. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 151–155
- 35 Li H, Liu H, Zhou L, et al. Strain-tuning atomic substitution in two-dimensional atomic crystals. *ACS Nano*, 2018, 12: 4853–4860
- 36 Hsu W T, Lu L S, Wang D, et al. Evidence of indirect gap in monolayer WSe₂. *Nat Commun*, 2017, 8: 929
- 37 Oakes L, Carter R, Hanken T, et al. Interface strain in vertically stacked two-dimensional heterostructured carbon-MoS₂ nanosheets controls electrochemical reactivity. *Nat Commun*, 2016, 7: 1796
- 38 Sahu R, Radhakrishnan D, Vishal B, et al. Substrate induced tuning of compressive strain and phonon modes in large area MoS₂ and WS₂ van der Waals epitaxial thin films. *J Cryst Growth*, 2017, 470: 51–57
- 39 Zheng C, Xu Z Q, Zhang Q, et al. Profound effect of substrate hydroxylation and hydration on electronic and optical properties of monolayer MoS₂. *Nano Lett*, 2015, 15: 3096–3102
- 40 Castellanos-Gomez A, Roldán R, Cappelluti E, et al. Local strain engineering in atomically thin MoS₂. *Nano Lett*, 2013, 13: 5361–5366
- 41 Zhang Q, Chang Z, Xu G, et al. Strain relaxation of monolayer WS₂ on plastic substrate. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 8707–8714
- 42 Park K D, Khatib O, Kravtsov V, et al. Hybrid tip-enhanced nanospectroscopy and nanoimaging of monolayer WSe₂ with local strain control. *Nano Lett*, 2016, 16: 2621–2627
- 43 Wang S W, Medina H, Hong K B, et al. Thermally strained band gap engineering of transition-metal dichalcogenide bilayers with enhanced light-matter interaction toward excellent photodetectors. *ACS Nano*, 2017, 11: 8768–8776
- 44 Chaste J, Missaoui A, Huang S, et al. Intrinsic properties of suspended MoS₂ on SiO₂/Si pillar arrays for nanomechanics and optics. *ACS Nano*, 2018, 12: 3235–3242
- 45 Mangu V S, Zamiri M, Brueck S R J, et al. Strain engineering, efficient excitonic photoluminescence, and exciton funnelling in unmodified MoS₂ nanosheets. *Nanoscale*, 2017, 9: 16602–16606
- 46 Milekhin A G, Rahaman M, Rodyakina E E, et al. Giant gap-plasmon tip-enhanced Raman scattering of MoS₂ monolayers on Au nanocluster arrays. *Nanoscale*, 2018, 10: 2755–2763
- 47 Li H, Tsai C, Koh A L, et al. Erratum: Corrigendum: Activating and optimizing MoS₂ basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies. *Nat Mater*, 2016, 15: 364
- 48 Li H, Du M, Mleczko M J, et al. Kinetic study of hydrogen evolution reaction over strained MoS₂ with sulfur vacancies using scanning electrochemical microscopy. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 5123–5129
- 49 Hui Y Y, Liu X, Jie W, et al. Exceptional tunability of band energy in a compressively strained trilayer MoS₂ sheet. *ACS Nano*, 2013, 7: 7126–7131
- 50 Zhu C R, Wang G, Liu B L, et al. Strain tuning of optical emission energy and polarization in monolayer and bilayer MoS₂. *Phys Rev B*, 2013, 88: 121301
- 51 Yang R, Lee J, Ghosh S, et al. Tuning optical signatures of single- and few-layer MoS₂ by blown-bubble bulge straining up to fracture. *Nano Lett*, 2017, 17: 4568–4575
- 52 Fu X, Li F, Lin J F, et al. Pressure-dependent light emission of charged and neutral excitons in monolayer MoSe₂. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 3556–3563
- 53 He K, Poole C, Mak K F, et al. Experimental demonstration of continuous electronic structure tuning via strain in atomically thin MoS₂. *Nano Lett*,

- 2013, 13: 2931–2936
- 54 Island J O, Kuc A, Diependaal E H, et al. Precise and reversible band gap tuning in single-layer MoSe₂ by uniaxial strain. *Nanoscale*, 2016, 8: 2589–2593
- 55 Dadgar A M, Scullion D, Kang K, et al. Strain engineering and raman spectroscopy of monolayer transition metal dichalcogenides. *Chem Mater*, 2018, 30: 5148–5155
- 56 Jianting J, Anmin Z, Tianlong X, et al. Strain-modulated excitonic gaps in mono- and bi-layer MoSe₂. *Chin Phys B*, 2016, 25: 077802
- 57 Shen T, Penumatcha A V, Appenzeller J. Strain engineering for transition metal dichalcogenides based field effect transistors. *ACS Nano*, 2016, 10: 4712–4718
- 58 Aslan O B, Datye I M, Mleczko M J, et al. Probing the optical properties and strain-tuning of ultrathin Mo_{1-x}W_xTe₂. *Nano Lett*, 2018, 18: 2485–2491
- 59 Wang Y, Cong C, Qiu C, et al. Raman spectroscopy study of lattice vibration and crystallographic orientation of monolayer MoS₂ under uniaxial strain. *Small*, 2013, 9: 2857–2861
- 60 Nayak A P, Yuan Z, Cao B, et al. Pressure-modulated conductivity, carrier density, and mobility of multilayered tungsten disulfide. *ACS Nano*, 2015, 9: 9117–9123
- 61 Nayak A P, Pandey T, Voiry D, et al. Pressure-dependent optical and vibrational properties of monolayer molybdenum disulfide. *Nano Lett*, 2015, 15: 346–353
- 62 Peña-Álvarez M, del Corro E, Morales-García Á, et al. Single layer molybdenum disulfide under direct out-of-plane compression: Low-stress band-gap engineering. *Nano Lett*, 2015, 15: 3139–3146
- 63 Zhao Z, Zhang H, Yuan H, et al. Pressure induced metallization with absence of structural transition in layered molybdenum diselenide. *Nat Commun*, 2015, 6: 7312
- 64 Frisenda R, Drüppel M, Schmidt R, et al. Biaxial strain tuning of the optical properties of single-layer transition metal dichalcogenides. *NPJ 2D Mater Appl*, 2017, 1: 10
- 65 Meng L, Zhang Y, Hu S, et al. Two dimensional WS₂ lateral heterojunctions by strain modulation. *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 26
- 66 Zhao H Q, Mao X, Zhou D, et al. Bandgap modulation of MoS₂ monolayer by thermal annealing and quick cooling. *Nanoscale*, 2016, 8: 18995–19003
- 67 Plechinger G, Castellanos-Gomez A, Buscema M, et al. Control of biaxial strain in single-layer molybdenite using local thermal expansion of the substrate. *2D Mater*, 2015, 2: 015006
- 68 Chae W H, Cain J D, Hanson E D, et al. Substrate-induced strain and charge doping in CVD-grown monolayer MoS₂. *Appl Phys Lett*, 2017, 111: 143106
- 69 Feng S, Yang R, Jia Z, et al. Strain release induced novel fluorescence variation in CVD-grown monolayer WS₂ crystals. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 34071–34077
- 70 Liu J, Zhou L, Huang K, et al. Regulation of two-dimensional lattice deformation recovery. *iScience*, 2019, 13: 277–283
- 71 Wu W, Wang L, Yu R, et al. Piezophototronic effect in single-atomic-layer MoS₂ for strain-gated flexible optoelectronics. *Adv Mater*, 2016, 28: 8463–8468

Summary for “二维过渡金属二硫属化合物的应力调控”

Strain regulation of two-dimensional transition metal dichalcogenides

Lu Zhou¹ & Lei Fu^{1,2*}

¹ The Institute for Advanced Studies, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

² College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China

* Corresponding author, E-mail: leifu@whu.edu.cn

As layered materials beyond graphene discovered after 2004, two-dimensional (2D) transition metal dichalcogenides (TMDs) are vital to fundamental research and practical applications, owing to their unique crystal structures and excellent properties, as well as diversity of the electronic band structures. 2D TMDs have played an important role in electronics, optoelectronics, energy storage and catalysis. To meet with the increasing requirements of programmable and function-integrated devices, property modulation could be concerned as one of the most essential strategies for 2D TMDs. In comparison with conventional external electrical field induction, strain regulation could be much more efficient. In detail, external induction through the electrical field leads to the electron delocalization along the field direction and then induces the transformation of band structures, but electrical field exhibits small modulation for monolayer TMDs. On the contrary, the strain regulation shows excellent tuning efficiency for continuous and reversible modulation. As a result, the strain regulation has become a commonly-used strategy for property tuning of 2D TMDs. On the basis of the lattice transformation, the strain regulation of 2D TMDs can lead to different overlapping of *d* and *p* orbits of metal and chalcogen atoms, and then affect the electronic structures of 2D TMDs. Therefore, it can be applied to electronics, optoelectronics, magnetic devices and piezoelectronics.

The strategies of introducing strains to 2D TMDs are classified into lattice induction, local deformation, macroscopic regulation and so on. Lattice induction is attributable to the structural distortions and mismatches, including atomic defect induction and lattice mismatch induction. The former one demonstrates that the microenvironment affected by atomic vacancies and doping atoms can introduce strain to 2D TMDs. The latter one means that the lattice mismatches between two materials (between two different TMDs in a heterostructure or between a TMD and the substrate) can result in lattice distortion and then induce the strain. However, strain introduced through lattice induction is fixed and difficult to achieve the reversible modulation. Local deformation refers to the morphological transformation at the scale of several micrometers, which can be induced by the bubbles and wrinkles of 2D TMDs, external forces of tips, as well as patterned substrates. Generally, large but nonuniform strain can be introduced to 2D TMDs through the local deformation, which results in the funnel effects and then induces large property variation. Furthermore, macroscopic regulation introduces the strains to the lattices, including the deformation of flexible substrates (bend, tension and compression), external pressure (applied by the diamond anvil cell) and thermal expansion coefficient mismatch. Macroscopic regulation would be compatible with industrial manufacture to achieve strain regulation on an extremely large scale in the future. There are some other ways to achieve strain regulation such as the design of special stack structures and the induction of the external electrical field.

After summarizing the methods of introducing strain to 2D TMDs, we presented the applications based on strain regulation, such as field effect transistors, flexible photodetectors and strain sensors. Finally, we pointed out the further development and challenges of strain regulation of 2D TMDs.

two-dimensional material, transition metal dichalcogenides, strain, properties, regulation, application

doi: [10.1360/N972019-00236](https://doi.org/10.1360/N972019-00236)