

激光与光电子学进展

掺杂型二维材料发光性能研究进展

刘源, 黄友强, 赵英杰, 白功勋*, 徐时清**

中国计量大学光电材料与器件研究院, 浙江 杭州 310018

摘要 二维材料可用于制备原子层级超薄电子和光电子器件, 引起了人们极大的兴趣。通过掺杂可以有效调控二维材料的物理和化学特性, 对于其应用意义重大。本文综述了掺杂型二维材料的发光性能研究进展, 介绍了经典二维材料发光特性, 总结了过渡金属离子以及镧系离子掺杂的二维材料光学性能及其发光原理, 并对基于发光离子掺杂二维材料的超薄光学器件应用和发展进行了总结和展望。

关键词 材料; 掺杂; 二维材料; 过渡族金属离子; 镧系离子; 发光性能

中图分类号 O469 **文献标志码** A

doi: 10.3788/LOP202158.1516014

Luminescence Properties of Doped Two-Dimensional Materials

Liu Yuan, Huang Youqiang, Zhao Yingjie, Bai Gongxun*, Xu Shiqing**

Institute of Optoelectronic Materials and Devices, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China

Abstract Two-dimensional (2D) materials can be used in the preparation of ultrathin electronic and optoelectronic devices at the atomic level, which piques considerable interest. The physical and chemical properties of 2D materials can be effectively modulated by doping, which is crucial to its application. The research progress in the luminescence properties of doped 2D materials is reviewed herein. Furthermore, the luminescence properties of classic 2D materials are introduced and the optical properties and luminescence principles of 2D materials doped with transition metal ions and lanthanide ions are summarized. Finally, the application and development of ultrathin optical devices based on luminescent ion-doped 2D materials are summarized and prospected.

Key words materials; doping; 2D materials; transition metal ions; lanthanide ions; luminescence properties

OCIS codes 160.4236; 160.6990

1 引言

自 2004 年英国曼彻斯特大学的 Geim 及其研究团队首次从石墨中剥离出石墨烯材料^[1]以来, 这一具有独特物理化学特性的新兴材料掀起了全球研究二维材料的热潮。通常把 x 轴和 y 轴方向上尺寸大于 100 nm, 而 z 轴的厚度小于 5 nm 的材料称为二维材料^[2]。虽然这些二维材料的晶体结构各

有差异, 但是根据结构特性可将其分为两种: 层状和非层状二维材料。对层状二维材料而言, 其层内的原子通过较为强烈的化学键连接, 而层与层之间则通过比较弱的范德瓦耳斯力结合。由于层间相互作用比层内的化学键弱得多, 这类二维材料大多通过机械剥离法制备。而另一种非层状二维材料一般通过三维空间内的共价键或化学键等强相互作用而形成块状晶体, 这类材料的制备则相对复杂

收稿日期: 2021-02-22; 修回日期: 2021-04-22; 录用日期: 2021-05-07

基金项目: 浙江省自然科学基金(LZ21E020004)、国家自然科学基金(U1909211)

通信作者: *baigx@cjl.u.edu.cn; **shiqingxu@cjl.u.edu.cn

繁琐。由于独特的晶体结构特性,相较于传统的块状材料,二维材料具有更多新奇的物理和化学特性,在光学、电学、磁学等方面具有更为良好的应用前景。

特别地,光学方面的相关研究与光电子信息技术的发展密切相关,成为广大科研工作者的研究重点^[3]。二维材料与传统块状材料的光致发光原理具有共同点,均可用能带模型来解释。从原理来看,材料中的电子吸收大于禁带宽度的光子能量后跃迁至较高的电子态,形成电子-空穴对,随后发生辐射跃迁而回到较低的能级,这就是光致发光现象。但由于量子尺寸效应等二维材料独特的物理特性,二维材料的发光性能又区别于块状材料。比如二维过渡族金属硫化物材料,当这一材料的层厚度逐渐减小时,其发光峰的位置会出现蓝移,从而可以实现对材料发光范围的调控。再比如近年比较火热的“魔角”,研究发现通过扭转双层二维材料的角度可改变“魔角”的发光性能^[4]。

上述方法对材料发光性能的调控作用有限,因此许多科研工作者为寻找更加有效的方法来调控二维材料的发光性能而孜孜不倦。例如,利用异质结的堆叠^[5-13]、实现合金化^[14-25]以及施加形变^[26-27],可以很好地调控二维材料的光致发光性能。其中,二维材料的光致发光增强研究对于二维材料的器件应用十分重要。关于这方面的研究工作已有许多的报道,比如:Zheng等^[7]利用直接物理气相生长法制备了 WO_3/WS_2 双层异质结二维薄膜,该异质结二维薄膜的光致发光量子产率高达11.6%,远高于单层 WS_2 二维材料的产率;Desai等^[27]通过形变的方法,使得2~4层的 WSe_2 二维材料的光致发光强度得到明显提高,研究表明,当双层 WSe_2 材料在单向拉伸形变到2%左右时,其光致发光强度相较于无形变的材料提高了约35倍,几乎与单层 WSe_2 二维材料的光致发光强度相当;Xu等^[5]通过化学气相沉积法制备了一种 $\text{WS}_2:\text{hBN}:\text{WS}_2$ 层状异质结堆叠物,这种堆叠物的光致发光强度相对于二维 WS_2 材料有了明显提升,并且其相应的电子密度也得到一定的可控调节。然而,通过引入掺杂剂来调控二维材料发光性能的研究比较少,还处于起步阶段。

在半导体物理学中,掺杂可以十分有效地改变本征材料的物理和化学特性,因此科研工作者们采用“掺杂”这一策略来调控二维材料的发光性能。

现阶段所采用的掺杂剂主要集中在过渡族金属离子和镧系发光离子,这些离子也是最受关注的发光离子,而将其发光特性和二维材料独特的物理和化学特性相结合,对低维材料的光子物理学特性和超薄光学器件的应用研究具有十分重要的意义。本文首先对一些经典二维材料的发光性能进行介绍,探讨这些未掺杂的二维材料的基本发光原理;其次,列举掺杂二维材料发光性能的实例,包括过渡族金属离子和镧系离子掺杂的二维材料;最后,对二维掺杂发光器件的相关工作进行介绍,并展望了二维掺杂材料的应用前景。

2 经典二维材料的发光性能

自从单原子层的石墨烯问世以来,有许多类似的材料因其独特的物理和化学性质逐渐引起广大科研工作者的研究兴趣^[28-30]。这类材料大多是采用自下而上法或自上而下法制备的具有原子尺度的二维片状材料,比如过渡族金属硫化物、石墨氮化碳、III-VI族半导体、黑磷等^[31]。凭借独特的物理光学特性,这些典型的二维材料已在光电子学、光子学、自旋电子学等领域得到广泛应用^[32]。

2.1 过渡族金属硫化物

二维过渡族金属硫化物(TMD)材料的面内具有较强的共价键,面外的范德瓦耳斯相互作用则较弱,因而可以被剥离成单层或少层的二维纳米材料。块状TMD是一种具有间接带隙的半导体,由于几何约束效应,其被剥离成单层时可以转化为直接带隙半导体^[33]。由于具有直接带隙特性,单层TMD材料非常具有吸引力,在低维微纳发光方面具有很大的应用潜力。近年来,人们对其发光特性进行了大量研究,并着重于提高或调制其发光性能。

MoS_2 是最具有代表性的TMD材料之一。它的原型场效应晶体管(FET)展现了很高的电子迁移率以及接近 10^8 的开关比^[34]。图1(a)为 MoS_2 的晶体结构示意图^[35]。在一个 MoS_2 晶胞层中,两个S原子的六边形平面和一个Mo原子的中间六边形平面以S—Mo—S的顺序交替排列。块状 MoS_2 晶体则是由上述晶胞层经范德瓦耳斯力有序堆叠而成,其中包括共价连接的Mo和S原子。由于层间的范德瓦耳斯相互作用较弱,而共价层内相互作用较强,因而获得超薄的二维 MoS_2 材料是可行的。从堆叠顺序来看, MoS_2 晶体有三个相,分别为2H、3R和1T相。在此之中,2H相的剥离效果较好,在

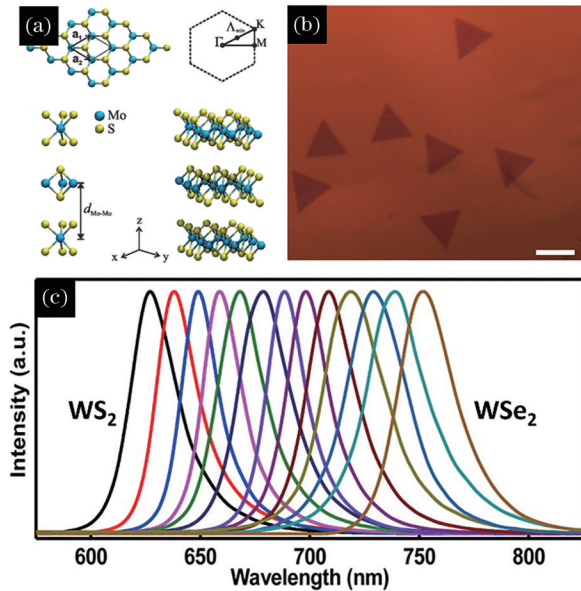


图1 二维过渡族金属硫化物材料的晶体结构、光学显微图片和光致发光图谱。(a) MoS_2 晶体结构图片^[35]；(b)单层 $\text{WS}_x\text{Se}_{2-x}$ 光学照片^[36]；(c)不同配比的单层 $\text{WS}_x\text{Se}_{2-x}$ 归一化光致发光光谱^[36]

Fig. 1 The crystal structure, optical images, and photoluminescence (PL) of two-dimensional transition-metal dichalcogenide. (a) The diagram of the crystal structure of MoS_2 ^[35]; (b) the optical images of $\text{WS}_x\text{Se}_{2-x}$ monolayer^[36]; (c) the normalized PL spectra of $\text{WS}_x\text{Se}_{2-x}$ monolayer with different ratios^[36]

实验研究中受到广泛关注。在2H相堆叠时,S原子位于相邻层Mo原子的正上方和正下方位置,其晶格常数为0.316 nm,层间距离约为0.65 nm。

通过改变生长参数,可合成一系列成分连续可调的单层 $\text{WS}_x\text{Se}_{2-x}$,从而实现可调的光致发光性能^[36]。如图1(b)所示,通过可控的CVD方法可以很好地合成S原子数分数连续可调的三角形纳米片。图1(c)所示为一系列单层 $\text{WS}_x\text{Se}_{2-x}$ 的光致发光光谱,其发光峰从626.6 nm持续可调至751.9 nm,其中位于626.6 nm和751.9 nm处的发光峰分别对应于单层 WS_2 和 WSe_2 。由此可以看出,通过调整纳米片的化学成分可以很好地控制其光致发光性能。2017年,Li等^[37]利用该方法合成了一种带隙可调的 MoS_2 - $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 二维异质结材料。这种二维TMD化学成分变化引起的宽带隙以及可调谐的发光性能,对探索新的功能电子和光电子器件具有十分重要意义。

2.2 二维黑磷

近些年来,黑磷(BP)因其二维特性逐渐引起广

大科研工作者的研究兴趣,同时其也被称为“磷烯材料”。这种材料展现出许多独特的性能,比如可调谐的带隙、强的光-物质之间的相互作用以及优异的电子输运特性^[38-41]。相较于半金属性质的石墨烯,磷烯材料则具有半导体和非零的直接带隙特性。同时,不同层数的磷烯可以有效地调节其光导率,这无疑半导体光子器件的首选材料^[38, 42-43]。

图2(a)所展示的是通过机械剥离法得到的不同厚度(2~5层)的磷烯纳米片的光致发光光谱^[44],可以观察到其光致发光峰的位置和强度都强烈依赖于其层数的变化。正如图2(b)所展示的那样,5层到单层厚度的磷烯材料的发光峰位置涵盖了从 (0.8 ± 0.02) eV 到 (1.75 ± 0.04) eV 的广泛范围^[45]。除了结晶态的BP纳米片外,据报道,高度无序的BP超薄纳米片同样也表现出类似的层厚度依赖特性^[46]。磷烯的光学带隙呈现出随着厚度的减小而急剧增大这一特性,可归因于层间的范德瓦耳斯相互作用和强量子约束效应^[47]。

除了带隙可调谐外,磷烯还具有独特的面内各向异性的光学和电学特性^[47-48]。通过偏振分辨光致发光光谱法研究剥离后的单层BP纳米片,可以发现它们在不同的取向上呈现出明显不同的发光特性^[49]。图2(c)展示了不同激发极化角下光致发光强度与探针方向的关系。当探针和激发极化均沿 x 方向时,光致发光强度达到最大值;而当探针沿 y 方向时,光致发光强度则达到最小值。而且无论激发极化程度如何, y 方向的光致发光强度始终小于 x 方向的3%。这种各向异性的发光特性主要由各向异性的BP激子所决定,这也证明了磷烯在“之”或“扶手”方向上的输运行为是不同的。同时,磷烯的激子结合能也可从光致发光光谱中获得^[49]。

图2(d)展示了将光致发光强度作为激发和发光峰位置函数时的二维映射图谱。当激发峰位于2.45 eV左右时,单层BP材料的光致发光强度明显增强。通过计算得到的粒子带隙为 (1.3 ± 0.02) eV,而推断出的准粒子带隙为 (2.2 ± 0.1) eV。因此,所计算的磷烯材料的激子结合能(基态激子能量与准粒子带隙之间的差值)为 (0.9 ± 0.12) eV,优于现有的单层TMD材料^[50-51]。这些实验结果与第一性原理的计算结果十分吻合。此外,还观察到典型的准一维激子行为,再次证实了BP激子具有各向异性这一特性。

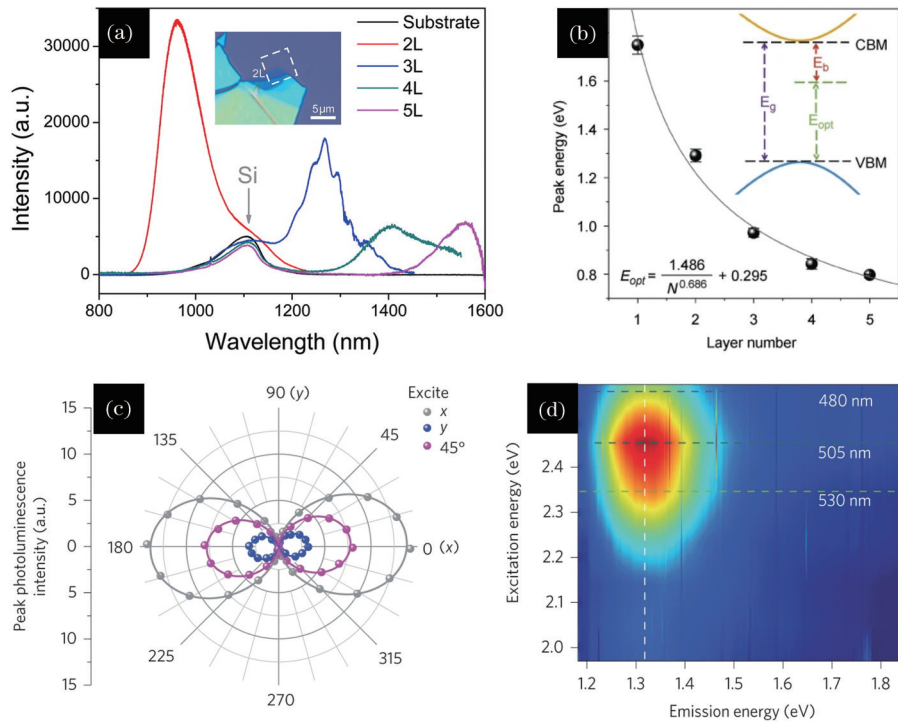


图 2 二维 BP 光致发光图谱。(a)不同厚度的 BP 光致发光光谱^[44]；(b)发射光子能量与 BP 层数的关系^[45]；(c)BP 的面内各向异性的光学特性曲线^[49]；(d)激发和发光峰能量共同依赖的发光峰强度映射图片^[49]

Fig. 2 PL spectra in 2D black phosphorus (BP). (a) PL spectra of BP nanosheets with different layer numbers^[44]；(b) the relationship between the emitting photon energy and layer number^[45]；(c) the excitation polarization angle dependence of PL intensity^[49]；(d) both emission and excitation energies dependence of PL intensity mapping^[49]

3 掺杂型二维材料发光性能

一般而言,掺杂剂影响着许多固体材料的固有物理特性,特别是对于半导体材料,化学掺杂被广泛用于调控半导体电子器件的性能^[52-55]。已有大量掺杂方法被应用于调控电子和光子材料(比如石墨烯、钙钛矿、有机半导体等),迄今为止,已有许多掺杂方法被用于调节二维半导体材料的发光特

性^[54-55]。从原理上讲,掺杂剂可以引入新的电子态或改变二维半导体材料的带隙结构,从而实现对其光致发光特性的调控^[56]。

图 3 展示的是常见的二维材料的掺杂元素位置,已用虚线框标注。而目前常见的用来调控二维材料发光特性的元素则用实线框(Mn 和 Nb 元素)与折线框(镧系元素)标注。可以看出,目前所使用的掺杂元素主要为过渡金属离子和镧系离子,它们

1 H																	2 He														
3 Li	4 Be																	10 Ne													
11 Na	12 Mg																	17 Cl	18 Ar												
19 K	20 Ca	Transition metal																35 Br	36 Kr												
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

图 3 元素周期表中组成二维材料的基质元素和发光掺杂离子

Fig. 3 Elements for the composition of the 2D materials and luminescent doped ions in periodic table

也是最常见的具有发光特性的离子,其中镧系离子的发光特性受基质材料的影响较小,在掺杂二维材料中运用颇多,下面的掺杂二维材料发光特性的工作实例也大多围绕这一离子进行讨论。

3.1 过渡金属离子掺杂二维材料

2015年,Zhang等^[57]利用气相沉积技术制备出锰离子掺杂的单层MoS₂材料。图4(a)所示为Mn离子掺杂的二维MoS₂透射电子显微镜图像,其中圆圈所指的是掺杂的Mn离子。研究发现,在

MoS₂晶格中掺杂Mn离子后,单层MoS₂的发光特性发生了改变。图4(c)所示为掺杂和未掺杂的二维MoS₂的光致发光图谱,可以明显地观察到二维单层MoS₂的光致发光曲线发生了红移,且发光强度减弱。他们推断这些发光特性的变化源于晶格缺陷和Mn离子局域电子态的引入所引起的光致发光的改变。通过Mn离子掺杂这一策略,使得原本二维单层MoS₂材料的发光峰范围得到了有效的拓展。

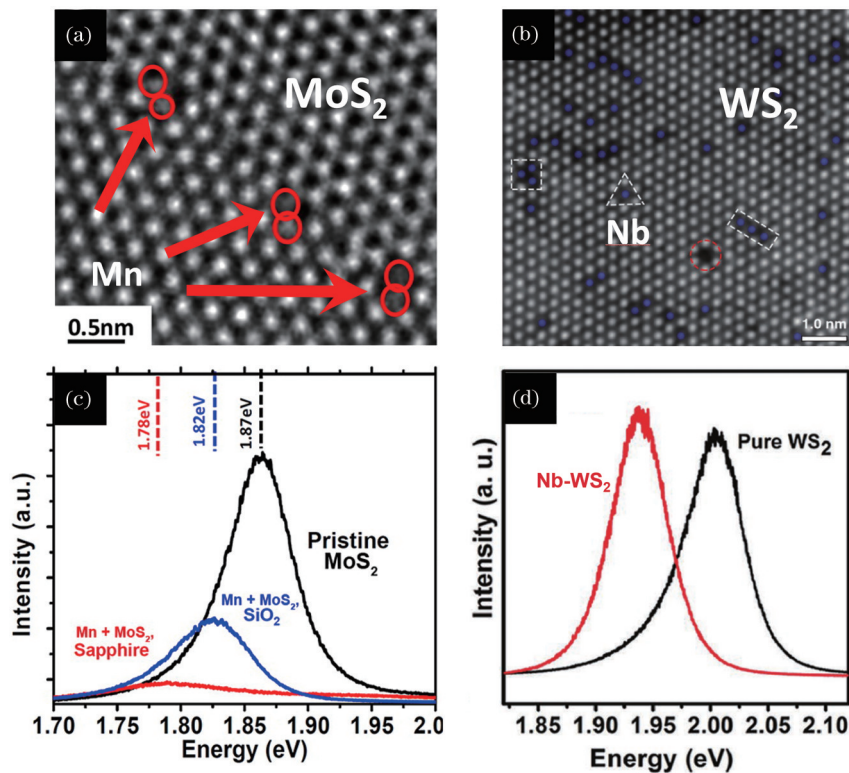


图4 过渡金属离子掺杂的二维材料电镜图片和发光图谱。(a)锰离子掺杂的二维MoS₂透射电镜图片^[57];(b)铌离子掺杂的二维WS₂环形暗场扫描透射电镜图片^[58];(c)掺杂和未掺杂的单层MoS₂光致发光光谱^[57];(d)掺杂和未掺杂的单层硫化物光致发光光谱^[58]

Fig. 4 Transition electron microscope (TEM) images and PL spectra of the transition-metal doped 2D materials. (a) The HR-TEM image of the Mn doped MoS₂^[57]; (b) the HAADF-STEM image of the Nb-doped WS₂^[58]; (c) the PL spectra of the Mn-doped MoS₂ monolayer on sapphire, the Mn-doped MoS₂ monolayer on the silica wafer, and the pristine MoS₂ monolayer^[57]; (d) the PL spectra of the doped and undoped WS₂^[58]

同样地,Gao等^[58]也通过CVD法制备了Nb离子掺杂的二维WS₂材料。图4(b)是Nb离子掺杂WS₂的环形暗场(ADF)扫描透射电子显微镜(STEM)图像,其中Nb原子和W原子分别用蓝色和白色来表示。从图4(b)可以看出,Nb原子的分布与孤立的簇状掺杂物和一维链有所不同,Nb的原子数分数约为6.7%。图4(d)所示为单层Nb离子掺杂和未掺杂的WS₂纳米片的光致发光光谱。由

于K、K'点之间的直接禁带重组产生A激子光致发光带,其呈现出将近40 meV的红移特性。与Mn离子掺杂的单层MoS₂纳米片不同,其实验结果和理论预测都证实了K点带隙减小,并且Nb离子掺杂在布里渊区中没有提供任何中间禁带态。这些研究都表明在二维材料中过渡金属离子的引入改变了材料的本征发光特性,进一步拓宽和丰富了光致发光光谱。

3.2 镧系离子掺杂二维材料

二维材料本征发射的光子一般在可见到近红外波段,这就限制了其在红外发光领域的应用。而稀土发光元素具有丰富的4f能级,通过能级跃迁可以发射从可见到红外波段的光子。因此,稀土掺杂的二维材料可拓宽二维材料的发光性能,从而拓宽其潜在的应用范围。图5(a)所示为Er离子掺杂的单层MoS₂纳米片的球差校正扫描透射电镜图像,可以明显地看出,钼离子格位被铒离子占据^[59]。其上、下转换光致发光光谱分别如图5(b)、(c)所示。图5(b)所示为Er离子在单层MoS₂中的上转换发光光谱,其发光峰位置出现在800 nm左右,对应于⁴I_{9/2}→⁴I_{15/2}的能级跃迁。相较于未掺杂的单层MoS₂纳米片,掺杂Er离子的二维MoS₂材料的上转换发光光谱中出现一个很强的光致发光峰,而图5(b)插图所示为功率依赖的发光峰强度拟合曲线,斜率为1.57,进一步证明

了双光子参与上转换光致发光过程。图5(c)所示为Er离子掺杂的二维MoS₂纳米片的下转换光致发光光谱,可以明显地看到,相较于未掺杂的二维MoS₂材料,Er离子掺杂的二维MoS₂纳米片在1550 nm左右具有很强的发光峰,这一发光峰对应于Er离子的⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}的能级跃迁。而图5(d)进一步展示了在一个200 μm × 100 μm区域内不同位置的位于800 nm处的三维发射光谱。可以明显地观察到,随着位置的变化,其发光峰强度基本保持在一个固定的水平,这进一步表明了所掺杂的Er离子在单层MoS₂纳米片的分布是十分均匀的。这一工作通过引入Er离子极大地扩展了二维MoS₂纳米片的可见光区域,使其具有了近红外范围的光致发光峰。考虑到稀土离子具有丰富的能级,在二维半导体材料中掺杂稀土离子不仅有利于研究许多有趣的基础科学问题,还对开发新型光子器件具有指导意义。

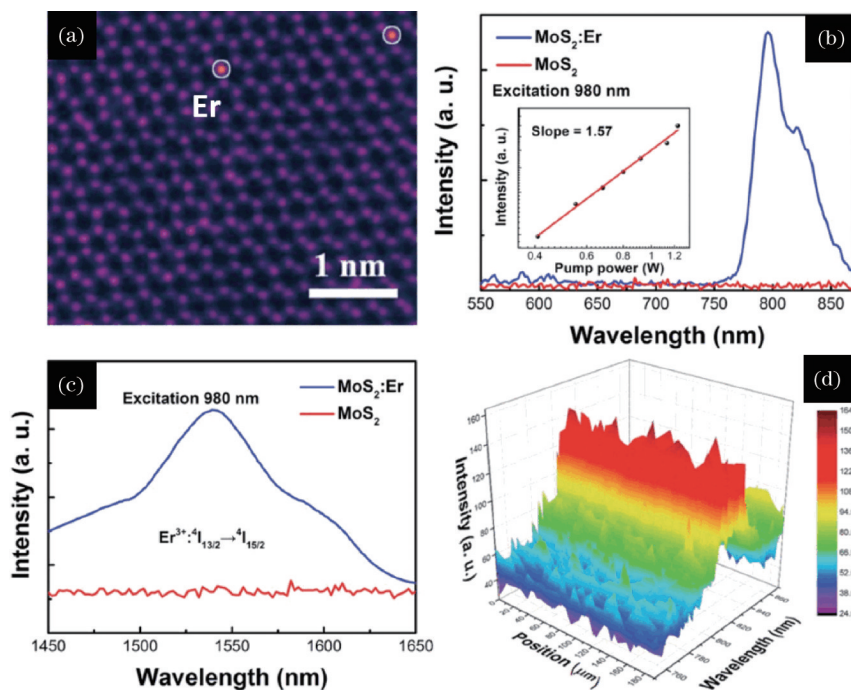


图5 铒离子掺杂的二维MoS₂显微结构图片和发光性能图谱^[59]。(a)所制备纳米片球差校正扫描透射电子显微镜图片; (b)反斯托克斯发光光谱;(c)斯托克斯发光光谱;(d)位于200 μm × 100 μm区域内纳米片的反斯托克斯发光三维图谱
Fig. 5 The microstructure and PL property of the Er doped MoS₂ monolayer^[59]. (a) The CS-STEM image of the atomic scale MoS₂:Er; (b) the anti-Stokes emission of the MoS₂:Er monolayer; (c) the Stokes emission of the MoS₂:Er monolayer; (d) the anti-

图6(a)所示为Nd离子掺杂的二维硒化铟纳米片的透射电子显微镜扫描图像,可以观察到所制备的纳米片大小约为几百纳米,其颜色呈现出与基底相似的灰度,进一步表明其厚度很薄。在进行原子力显微镜测试之后,可以得出其厚度大约为4.5 nm^[60],根据一

般的定义,其厚度在二维材料的尺寸范围内。图6(b)所示为掺杂Nd离子的硒化铟半导体块状材料和纳米片的光致发光光谱,其发光峰位置位于可见光区域,且纳米片的发射强度略高于块材,这很有可能是因为量子尺寸效应所造成的光致发光强度增强。图6(c)

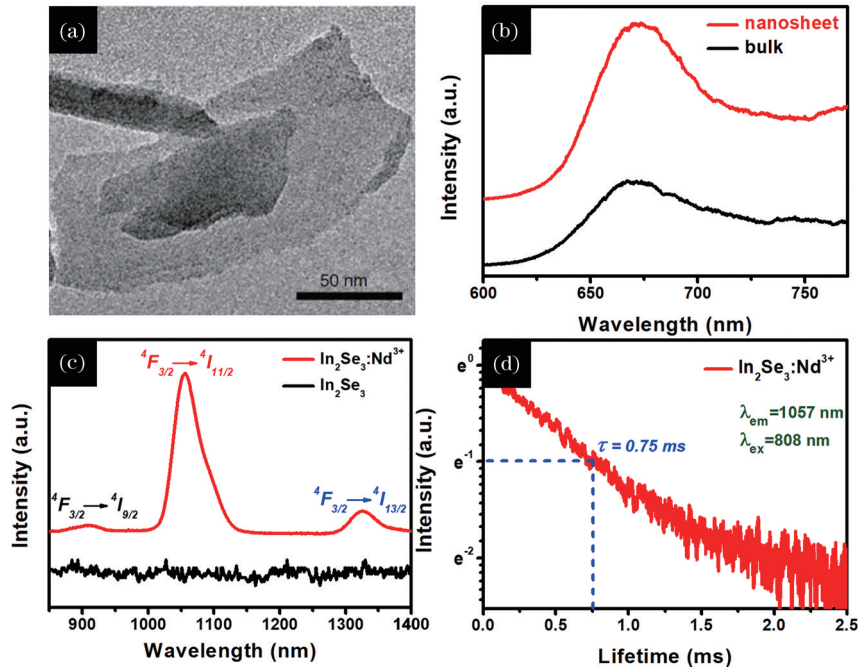


图 6 钕离子掺杂的二维硒化铟纳米片微观结构及发光性能图谱^[60]。(a)二维纳米片的透射电镜图片；(b)纳米片及块状材料的光致发光光谱；(c)斯托克斯发光图谱；(d)所制备纳米片位于 1057 nm 处的发光衰减曲线

Fig. 6 The microstructure and PL properties of the Nd doped 2D In_2Se_3 nanosheets^[60]. (a) The TEM image of the Nd doped 2D In_2Se_3 nanosheets; (b) the intrinsic PL spectra of the Nd doped bulk In_2Se_3 and In_2Se_3 nanosheets; (c) the Stokes emission of the Nd doped 2D In_2Se_3 ; (d) the luminescence decay curve of the 1057 nm in as-prepared nanosheets

所展示的是在 808 nm 激光的激发下, Nd 离子掺杂的硒化铟纳米片的光致发光图谱, 可以明显地观察到相较于未掺杂的硒化铟纳米片, 掺杂的硒化铟纳米片在近红外区域具有 3 个分别位于 910, 1057, 1324 nm 的发光峰。这 3 个发光峰分别对应于 Nd 离子的 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 和 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 能级跃迁。1057 nm 处的荧光寿命如图 6(d) 所示, 可以观察到其荧光寿命为 0.75 ms。通过 Nd 离子掺杂策略, 使得位于可见光区域的硒化铟纳米片的发光峰位置得到了很大的延伸, Nd 离子掺杂的二维硒化铟纳米片同时具备了可见光和近红外区域的发光特性。此外, 硒化铟半导体具有光热特性, 在近红外区域的发光性能使得其在生物跟踪光热治疗方面具有很大的潜能。

Liu 等^[61]通过掺杂策略, 将 Er 离子掺杂入二维硒化铟纳米片, 使其具有很宽的发光范围, 并运用发光峰强度比随温度变化这一特性, 研究了其温度传感特性。图 7(a) 所示为 Er 离子掺杂的硒化铟纳米片的透射电子显微镜扫描图像, 可以很明显地观察到很薄的片状特征, 图 7(a) 插图所展示的是 Er 离子掺杂的硒化铟纳米片的丁达尔特性图片。如图 7(b) 所示, 相较于 Er 离子掺杂的块状硒化铟材料只具有 TO 和 LO 两个振动模式的拉曼光谱特性, 所

制备的二维纳米片材料的拉曼光谱还出现一个 SP 振动模式, 这一佐证进一步表明已成功制备出二维纳米片。所制备的 Er 离子掺杂的硒化铟纳米片的上、下转换光致发光特性如图 7(c)、(d) 所示。图 7(c) 所示的下转换光致发光光谱是在 4 K 的超低温下测得的。相比于室温下的光谱, 当材料所处的温度很低时, 其发光峰的劈裂程度急剧加强, 出现许多次能级跃迁所造成的发光峰。图 7(d) 所示为在 980 nm 激光的激发下的上转换发光光谱, 可以观察到其发光峰的范围覆盖了近紫外至可见光区域。同时, 在很低的温度 (4 K) 下, 出现了许多次能级跃迁。这些光致发光谱线极大地拓宽了本征硒化铟材料的发光特性, 使其同时具备紫外-可见光-近红外的发光性能。Liu 等^[61]还利用 Er 离子的两个次能级跃迁发射强度比随温度的变化而变化这一特性, 研究了其温度传感性能, 这对于低温低维度的材料发光特性及纳米传感器件的研制具有重要意义。

3.3 离子掺杂型二维材料发光器件

2020 年, Wang 等^[62]同样通过掺杂策略研究了二维材料的光致发光和电致发光特性, 并制备出一种共掺杂的硒化铟-硒化钨异质结发光器件。图 8(a) 所示为 Yb 和 Er 离子共掺杂的二维硒化铟

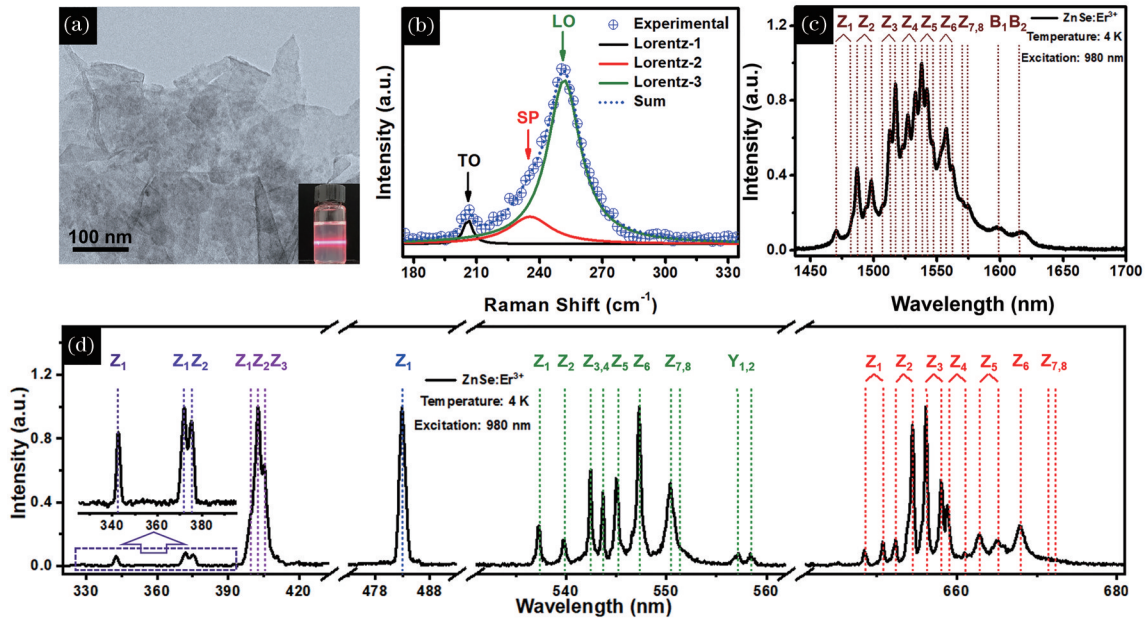


图 7 铒离子掺杂的二维硒化锌纳米片微观结构、拉曼光谱和上下转换光致发光图谱^[61]。(a)二维纳米片透射电子显微镜图片；(b)纳米片拉曼光谱；(c)4 K 下的斯托克斯发光光谱；(d)4 K 下的反斯托克斯发光光谱

Fig. 7 The microstructure, Raman spectra, and the PL spectra of the Er doped 2D ZnSe nanosheets^[61]. (a) The TEM image of the ZnSe:Er nanosheets; (b) Raman spectra of the ZnSe:Er nanosheets; (c) the Stokes emission of the ZnSe:Er nanosheets at 4 K; (d) the anti-Stokes emission of the ZnSe:Er nanosheets at 4 K

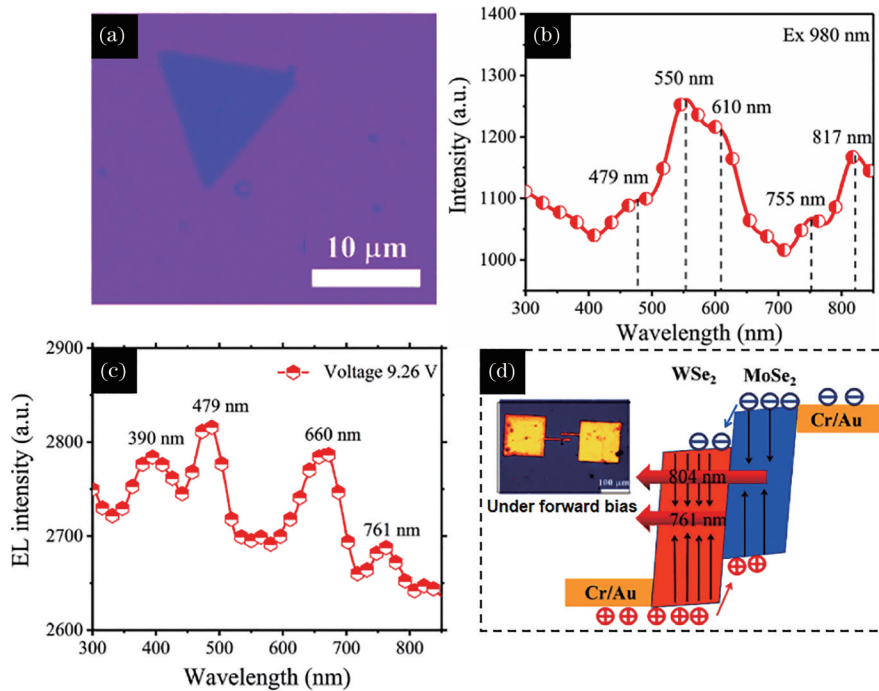


图 8 铈和铒离子共掺杂的二维纳米片光学照片、光致电致发光光谱和相关发光二极管示意图^[62]。(a)共掺杂硒化钨纳米片光学显微镜图片；(b)共掺杂硒化钨纳米片的反斯托克斯发光光谱；(c)共掺杂硒化钨-硒化钼异质结纳米片电致发光光谱；(d)共掺杂的硒化钨-硒化钼异质结发光二极管示意图

Fig. 8 The microstructure and PL and EL spectra of the Yb, Er codoped 2D nanosheets, and the diagram of the LED^[62]. (a) The optical image of the Yb, Er codoped 2D nanosheets; (b) the anti-Stokes emission of the Yb, Er codoped 2D nanosheets under 980 nm excitation; (c) the EL spectrum of the tungsten selenide and molybdenum selenide heterojunction; (d) the diagram of the LED based on Yb, Er codoped tungsten selenide and molybdenum selenide heterojunction

米片的光学照片,可以看出所制备的三角形纳米片结构规整,尺寸大约为 $10\ \mu\text{m}$ 。共掺杂的硒化物光致发光图谱如图 8(b)所示,可以看到在 479, 550, 610, 755, 817 nm 处出现发光峰,这些发光峰来源于所掺杂稀土离子在 980 nm 激光激发下的能级跃迁。图 8(c)所示为 Yb 和 Er 共掺的硒化钨-硒化钼异质结的电致发光图谱,可以观察到在 390, 479, 660, 761 nm 处出现发光峰,这些丰富的发光峰同样来源于所掺杂的稀土离子的能级跃迁,其电致发光电压为 9.26 V。由于其有趣的电致发光特性,研究人员制备了一种稀土离子掺杂的二维纳米片发光器件,如图 8(d)所示。在图 8(d)插图中可以明显地观察到在通电之后,所制备的器件具有明亮的黄红色发光特性,其主要来源于所掺杂的稀土离子的发光特性。这一十分有趣的工作对于通过掺杂策略来调控二维纳米材料发光特性及其超薄的二维发光器件的制备具有十分重要的意义。

4 结束语

掺杂二维材料是将掺杂离子引入二维材料晶体中,实现其发光性能的改善和调控。由于传统的块体材料在一些微小尺寸的光学元器件上无法满足其应用要求,因此对二维材料发光性能的研究具有重要意义。通过掺杂这一策略可以进一步改变和延伸经典二维材料无法具备的发光特性,已经引起了科研人员的研究兴趣,并且也取得了一些进展。

在掺杂过渡族金属离子的二维材料研究中,研究者们通过将 Mn 离子和 Nb 离子掺入过渡族金属硫化物晶格中,从而实现了本征二维材料发光峰位置的有效调控。将稀土离子 Er 离子掺杂到 MoS_2 晶格中,使得原本只具备在可见光区域发射的二维材料能够在近红外区域发射,极大地拓展了二维材料的发射光谱范围,并且其所具备的 1540 nm 左右的近红外发射在通信领域具有很好的应用前景。在硒化钨半导体材料中引入具有近红外发光特性的 Nd 离子,使其在很低的纳米片浓度下具备较强的发光峰强度,并且由于本征硒化钨半导体具有优良的光热特性,其在示踪光热治疗方面有很大的潜力。将 Er 离子掺杂入硒化钨纳米片中,通过研究其低温发射光谱,解析其在低温及二维尺度下的发射谱线,并分析其在荧光温度传感方面的应用,发现其在光子物理学和纳米温度传感方面具有重要的意义。Yb/Er 共掺的过渡族金属硫化

物及其异质结纳米片材料,丰富了掺杂二维材料的发光性能,使其具备了光致发光和电致发光特性,其所制备的发光器件对于未来的小尺寸超薄光学器件具有很高的研究价值。

尽管掺杂二维材料的发光性能已逐渐引起广大研究者的兴趣,但其在低维度下的量子光学原理、材料的内在物理性质、光动力学特性及其在光学领域的应用等方面仍需更深入的研究。此外,在生物应用方面,对于所制备材料的生物相容性的研究鲜有报道,亟待广大科研工作者更进一步的研究和应用。

参 考 文 献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Tan C L, Cao X H, Wu X J, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(9): 6225-6331.
- [3] Yao J, Miao X, Wang S, et al. Preparation of graphene- MoS_2 vertical heterojunction for high-responsivity photodetectors[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(15): 1516005.
姚杰, 缪鑫, 王帅, 等. 石墨烯-二硫化钼垂直异质结的制备与光电器件研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(15): 1516005.
- [4] Hu G, Ou Q, Si G, et al. Topological polaritons and photonic magic angles in twisted α - MoO_3 bilayers[J]. *Nature*, 2020, 582(7811): 209-213.
- [5] Xu W S, Kozawa D, Zhou Y Q, et al. Controlling photoluminescence enhancement and energy transfer in WS_2 :hBN: WS_2 vertical stacks by precise interlayer distances[J]. *Small*, 2020, 16(3): 1905985.
- [6] Briggs N, Bersch B, Wang Y X, et al. Atomically thin half-van der Waals metals enabled by confinement heteroepitaxy[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(6): 637-643.
- [7] Zheng B Y, Zheng W H, Jiang Y, et al. WO_3 - WS_2 vertical bilayer heterostructures with high photoluminescence quantum yield[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(30): 11754-11758.
- [8] Seo D M, Lee J H, Lee S, et al. Ultrafast excitonic behavior in two-dimensional metal-semiconductor heterostructure[J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(6): 1379-1386.
- [9] Price C C, Frey N C, Jariwala D, et al. Engineering zero-dimensional quantum confinement in transition-

- metal dichalcogenide heterostructures[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7): 8303-8311.
- [10] Dai Y W, Ren X B, Zhang J Q, et al. Multifarious interfaces, band alignments, and formation asymmetry of WSe_2 - MoSe_2 heterojunction grown by molecular-beam epitaxy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(46): 43766-43773.
- [11] Apte A, Krishnamoorthy A, Hachtel J A, et al. Two-dimensional lateral epitaxy of 2H (MoSe_2)-1T' (ReSe_2) phases[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(9): 6338-6345.
- [12] Kozawa D, Carvalho A, Verzhbitskiy I, et al. Evidence for fast interlayer energy transfer in $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$ heterostructures[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(7): 4087-4093.
- [13] Zhang Z W, Chen P, Duan X D, et al. Robust epitaxial growth of two-dimensional heterostructures, multiheterostructures, and superlattices[J]. *Science*, 2017, 357(6353): 788-792.
- [14] Wang Z X, Zhao X X, Yang Y K, et al. Phase-controlled synthesis of monolayer $\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{S}_2$ alloy with improved photoresponse performance[J]. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 2020, 16(20): e2000852.
- [15] Zi Y B, Li C, Niu C Y, et al. Reversible direct-indirect band transition in alloying TMDs heterostructures via band engineering[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2019, 31(43): 435503.
- [16] Liang F, Xu H J, Dong Z Y, et al. Substrates and interlayer coupling effects on $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ alloys[J]. *Journal of Semiconductors*, 2019, 40(6): 75-80.
- [17] Zhuang M H, Gan L Y, Zou M C, et al. Engineering sub-100 nm $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ crystals for efficient hydrogen evolution catalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(7): 2900-2907.
- [18] Wang D G, Zhang X W, Guo G C, et al. Large-area synthesis of layered $\text{HfS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ alloys with fully tunable chemical compositions and bandgaps[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(44): e1803285.
- [19] Susarla S, Hachtel J A, Yang X, et al. Thermally induced 2D alloy-heterostructure transformation in quaternary alloys[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(45): e1804218.
- [20] Park J, Kim M S, Park B, et al. Composition-tunable synthesis of large-scale $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ alloys with enhanced photoluminescence[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 6301-6309.
- [21] Bampoulis P, Sotthewes K, Siekman M H, et al. Local conduction in $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$: the role of stacking faults, defects, and alloying[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(15): 13218-13225.
- [22] Yu P, Lin J H, Sun L F, et al. Metal-semiconductor phase-transition in $\text{WSe}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ monolayer[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(4): 1603991.
- [23] Sun Y F, Fujisawa K, Lin Z, et al. Low-temperature solution synthesis of transition metal dichalcogenide alloys with tunable optical properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(32): 11096-11105.
- [24] Li X F, Puzek A A, Sang X H, et al. Suppression of defects and deep levels using isoelectronic tungsten substitution in monolayer MoSe_2 [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(19): 1603850.
- [25] Kobayashi Y, Mori S, Maniwa Y, et al. Bandgap-tunable lateral and vertical heterostructures based on monolayer $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ alloys[J]. *Nano Research*, 2015, 8(10): 3261-3271.
- [26] Apte A, Kochat V, Rajak P, et al. Structural phase transformation in strained monolayer MoWSe_2 alloy [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3468-3476.
- [27] Desai S B, Seol G, Kang J S, et al. Strain-induced indirect to direct bandgap transition in multilayer WSe_2 [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4592-4597.
- [28] Jie W J, Yang Z B, Zhang F, et al. Observation of room-temperature magnetoresistance in monolayer MoS_2 by ferromagnetic gating[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(7): 6950-6958.
- [29] Wang C, Yang S, Duan M, et al. Nonlinear material MXene-enhanced all-optical wavelength converter[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(14): 1419001.
王聪, 杨飒, 段敏, 等. 二维非线性材料MXene增强的全光波长转换器[J]. *光学学报*, 2021, 41(14): 1419001.
- [30] Huang X, Zeng Z Y, Zhang H. Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(5): 1934-1946.
- [31] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2005, 102(30): 10451-10453.
- [32] Wang Q, Zhong Y G, Zhao L Y, et al. Lasers based on two-dimensional layered materials[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(7): 0701008.
王琪, 钟阳光, 赵丽云, 等. 基于二维层状材料的激光器[J]. *中国激光*, 2020, 47(7): 0701008.
- [33] Duan X D, Wang C, Fan Z, et al. Synthesis of

- WS₂Se_{2-2x} alloy nanosheets with composition-tunable electronic properties[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(1): 264-269.
- [34] Jie W J, Yang Z B, Bai G X, et al. Luminescence in 2D materials and van der Waals heterostructures[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(10): 1701296.
- [35] Splendiani A, Sun L, Zhang Y B, et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(4): 1271-1275.
- [36] Padilha J E, Peelaers H, Janotti A, et al. Nature and evolution of the band-edge states in MoS₂: from monolayer to bulk[J]. *Physical Review B*, 2014, 90(20): 205420.
- [37] Li H L, Wu X P, Liu H J, et al. Composition-modulated two-dimensional semiconductor lateral heterostructures via layer-selected atomic substitution [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(1): 961-967.
- [38] Gusmão R, Sofer Z, Pumera M. Black phosphorus rediscovered: from bulk material to monolayers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(28): 8052-8072.
- [39] Bellus M Z, Yang Z B, Hao J H, et al. Amorphous two-dimensional black phosphorus with exceptional photocarrier transport properties[J]. *2D Materials*, 2017, 4(2): 025063.
- [40] Liu H, Du Y C, Deng Y X, et al. Semiconducting black phosphorus: synthesis, transport properties and electronic applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(9): 2732-2743.
- [41] Li L K, Yu Y J, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372-377.
- [42] Eswaraiah V, Zeng Q S, Long Y, et al. Black phosphorus nanosheets: synthesis, characterization and applications[J]. *Small*, 2016, 12(26): 3480-3502.
- [43] Castellanos-Gomez A. Black phosphorus: narrow gap, wide applications[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(21): 4280-4291.
- [44] Zhang S, Yang J, Xu R J, et al. Extraordinary photoluminescence and strong temperature/angle-dependent Raman responses in few-layer phosphorene [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(9): 9590-9596.
- [45] Yang J, Xu R J, Pei J J, et al. Optical tuning of exciton and trion emissions in monolayer phosphorene [J]. *Light: Science & Applications*, 2015, 4(7): e312.
- [46] Yang Z B, Hao J H, Yuan S G, et al. Field-effect transistors based on amorphous black phosphorus ultrathin films by pulsed laser deposition[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(25): 3748-3754.
- [47] Wang X, Jones A M, Seyler K L, et al. Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(6): 517-521.
- [48] Liu H, Neal A T, Zhu Z, et al. Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 4033-4041.
- [49] Tran V, Soklaski R, Liang Y F, et al. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus[J]. *Physical Review B*, 2014, 89(23): 235319.
- [50] Zhu B, Chen X, Cui X. Exciton binding energy of monolayer WS₂[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 9218.
- [51] Li Z W, Xiao Y D, Gong Y J, et al. Active light control of the MoS₂ monolayer exciton binding energy [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(10): 10158-10164.
- [52] Wu Z P, Bai G X, Qu Y Y, et al. Deep ultraviolet photoconductive and near-infrared luminescence properties of Er³⁺-doped β-Ga₂O₃ thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(21): 211903.
- [53] Lin Y C, Dumcenco D O, Komsa H P, et al. Properties of individual dopant atoms in single-layer MoS₂: atomic structure, migration, and enhanced reactivity[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(18): 2857-2861.
- [54] Robertson A W, Lin Y C, Wang S S, et al. Atomic structure and spectroscopy of single metal (Cr, V) substitutional dopants in monolayer MoS₂[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(11): 10227-10236.
- [55] Pham V P, Yeom G Y. Recent advances in doping of molybdenum disulfide: industrial applications and future prospects[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(41): 9024-9059.
- [56] Sun Q C, Yadgarov L, Rosentsveig R, et al. Observation of a burstein-moss shift in rhenium-doped MoS₂ nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(4): 3506-3511.
- [57] Zhang K H, Feng S M, Wang J J, et al. Manganese doping of monolayer MoS₂: the substrate is critical [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6586-6591.
- [58] Gao J, Kim Y D, Liang L, et al. Transition-metal substitution doping in synthetic atomically thin semiconductors[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(44): 9735-9743.
- [59] Bai G X, Yuan S G, Zhao Y D, et al. 2D layered materials of rare-earth Er-doped MoS₂ with NIR-to-NIR down- and up-conversion photoluminescence[J].

- Advanced Materials, 2016, 28(34): 7472-7477.
- [60] Liu Y, Bai G X, Jiang L, et al. Lanthanide Nd ion-doped two-dimensional In_2Se_3 nanosheets with near-infrared luminescence property[J]. Nanophotonics, 2020, 9(8): 2407-2414.
- [61] Liu Y, Bai G X, Lyu Y X, et al. Ultrabroadband tuning and fine structure of emission spectra in lanthanide Er-doped ZnSe nanosheets for display and temperature sensing[J]. ACS Nano, 2020, 14(11): 16003-16012.
- [62] Wang C Y, Xu L Y, Jin H N, et al. Yb/Er coordinatively doping in bilayer WSe_2 for fascinating up-conversion luminescence[J]. Nano Energy, 2020, 78: 105317.