利用半金属复合纳米结构实现二维 MoS_2的协同光子管理与应变诱导的带隙工程

Xiaoxue Gao[1, *], Sidan Fu[1, *], Tao Fang[1], Xiaobai Yu[1], Haozhe Wang[2], Qingqing Ji[2,3], Jing Kong, [2, **]Xiaoxin Wang, [1, **] Jifeng Liu[1, **]

[1] 塞耶工程学院，达特茅斯学院，15 Thayer Drive，新罕布什尔州汉诺威 03755，美国

[2] 麻省理工学院电气工程与计算机科学系，77 Massachusetts Avenue，马萨诸塞州剑桥 02139，美国

[3] 现地址：上海科技大学物理科学与技术学院，中国上海 201210

[*] 作者贡献相同

[**]通讯作者：Jifeng.Liu@dartmouth.edu；Xiaoxin.Wang@dartmouth.edu；JingKong@mit.edu

摘要

二维 MoS_2 因其在柔性电子和光子器件中的应用而日益受到关注。对于二维材料光电器件，分子级薄二维吸收体的光吸收能力是限制器件效率的关键因素之一，而传统的光子管理技术未必适用于这类器件。 本文展示了两种

用于二维 MoS_2协同光子管理和应变诱导带隙工程的半金属复合纳米结构：（1）准周期 Sn 纳米点；（2）导电氧化亚锡$_x$ (x<1)核壳纳米针结构。无需复杂的纳米光刻，这两种纳米结构均通过物理气相沉积自组装形成。在 Sn 纳米点作用下，二维 MoS_2 在λ=650–950 nm 波段的吸收增强最高可达 >15倍；在 SnOx (x<1)纳米针作用下，λ=700–900 nm 波段的吸收增强可达20–30倍；两者覆盖可见光至近红外区域。MoS_2吸收增强源于强近场增强，以及 Sn 纳米结构诱导的拉伸应变使 MoS_2 带隙减小，这一点已通过拉曼和光致发光光谱得到证实。尤其是，我们证明，采用纳米针结构的导电 SnOx (x<1)，可在二维 MoS_2 中引入最高达3.5%的双轴拉伸应变，使带隙减小~0.35 eV，从而进一步增强长波长处的光吸收。据我们所知，这是首次在二维 MoS_2上实现兼具三重功能的光子管理、应力施加层和导电电极层。此类协同光子管理与带隙工程方法可拓展光谱响应，并进一步应用于其他二维材料，助力未来二维光子器件的发展。

关键词

二维 MoS_2, ph　光子管理、带隙工程、半金属复合纳米结构

1. 引言

二维材料制备技术的最新进展使得人们能够进一步研究超薄二维材料的特性。MoS_2，作为过渡金属二硫族化物家族中的典型成员，块体形式下具有约 1.2 eV 的间接带隙。减薄至单层后，其带隙会转变为约 1.9 eV 的直接带隙 [1]。单层 MoS_2 基场效应晶体管也因其出色的开关电流比和迁移率而受到关注[2]。这些优异的光学和电子特性表明，二维 MoS_2在新型可见光范围内的光电子器件中具有广阔的应用前景。

然而，二维 MoS_2 的光吸收过低，无法用作高效的光探测器或光伏器件。针对二维材料的传统光子管理策略，例如法布里–珀罗微腔 [3] 或光子晶体中的导模共振 [4] ，需要复杂的制造工艺，而且增强的光吸收仅覆盖相对狭窄的光谱范围。另一方面，虽然多层 MoS_2 已用于实现 450 至 2700 nm 的宽带光响应 [5], ，但其量子效率仍受到限制，在可见光范围内（λ~500 nm 处）仅为 ~10%，在 λ>800 nm 处的近红外范围内仅为 <5%。

应变工程，即通过在材料中引入应变来调控其电子和光子特性[6], 为增强二维材料的光吸收带来了新的可能。已有多种将应变引入二维材料的方法。由于二维材料必须由基底支撑，大多数研究都着眼于使块体基底变形或预先对其进行图案化，从而将应变传递到二维材料中 [7]。这些方法要么对基底有特定要求，例如需要具备柔性；要么需要专门设计的机械系统来施加应变，而这与光电子器件集成并不兼容。 其他方法，例如

激光诱导局部加热[7] 或堆叠两种不同二维材料形成异质结构[8],也已得到研究。然而，诱导应变难以控制。通过二维材料异质结构进行应变工程还需要使用 Pt 等特定基底[8], ，而且在转移到其他基底（如硅或二氧化硅）以进行实际器件制造时，应变可能会消失。应力层 [9], 是半导体产业中常用于提高载流子迁移率的薄膜层，其设计目的是将应变传递给有源电子或光子材料。Peña 等人[10] 最近报道了在二维 MoS 上制备多种电绝缘介质薄膜应力盖层$_2$。另一方面，导电应力层对于二维光电器件非常有用，因为它还能同时充当电极。

在这项工作中，我们提出了一种半金属复合纳米结构，它不仅能通过光子管理有效提升二维 MoS_2 的光吸收，还能通过应变诱导的带隙工程同时拓展二维 MoS_2 的光谱吸收范围。二维 MoS_2 在自组装准周期性锡纳米点作用下，吸收增强最高可达 λ=650-950 nm，吸收增强最高可达 15 倍；在自组装氧化亚锡纳米针作用下，λ=700-900 nm 处的吸收增强最高可达 20–30 倍，$_x$(x<1)，两者的作用范围均从可见光延伸至近红外区域。我们的研究表明，锡复合纳米结构利用了锡的超高介电常数[11-13], 通过局域场增强，显著提升了其下方 MoS_2 的光吸收。这些锡基自组装纳米结构采用物理气相沉积（PVD）制备，与二维材料完全兼容，并能保持其完美晶格。由此，锡成为半金属材料体系的代表，可与等离激元金属和高折射率介质相区别，用于增强与二维材料的光学相互作用。此外，二维 MoS_2 在较长波长 >700 nm 处的光谱吸收范围得以拓展，这得益于应变诱导的带隙收缩与光子管理的协同作用。我们自组装的导电氧化亚锡$_x$ (x<1)核壳

纳米针结构可对二维 MoS_2 施加最高达 3.5% 的双轴拉伸应变，并使带隙降低 ~0.35 eV。同时，它还可充当导电电极。据我们所知，这是首次在二维 MoS_2上展示一种简便且协同的三功能结构，同时实现光子管理、应力施加和导电电极层功能。这种协同光子管理与带隙工程方法可拓展光谱响应，并可进一步应用于其他二维材料，以用于未来的二维光电器件。

2. 结果与讨论

2.1 Sn纳米点/MoS_2/石英系统

首先探究锡纳米点的光子管理效应。随后，我们将考察 SnO_2（x_x）纳米针的协同光子管理效应和应变诱导的带隙工程，以及 SnO<1（x）纳米针对二维 MoS_2 的作用。实验中，将通过化学气相沉积（CVD）制备的本征二维 MoS_2 转移至熔融石英衬底上，再以 0.15 Å/s 的速率热蒸发沉积标称厚度为 12 nm 的锡。需要注意的是，锡会在熔融石英衬底表面发生去润湿，因此根据沉积速率计算出的“12 nm 厚度”仅为标称值。热蒸发过程中会自组装形成准周期性锡纳米点，其形貌可通过沉积速率进行调控 [11-12]。关于锡纳米点沉积的详细信息已在先前的工作中报道-12]。

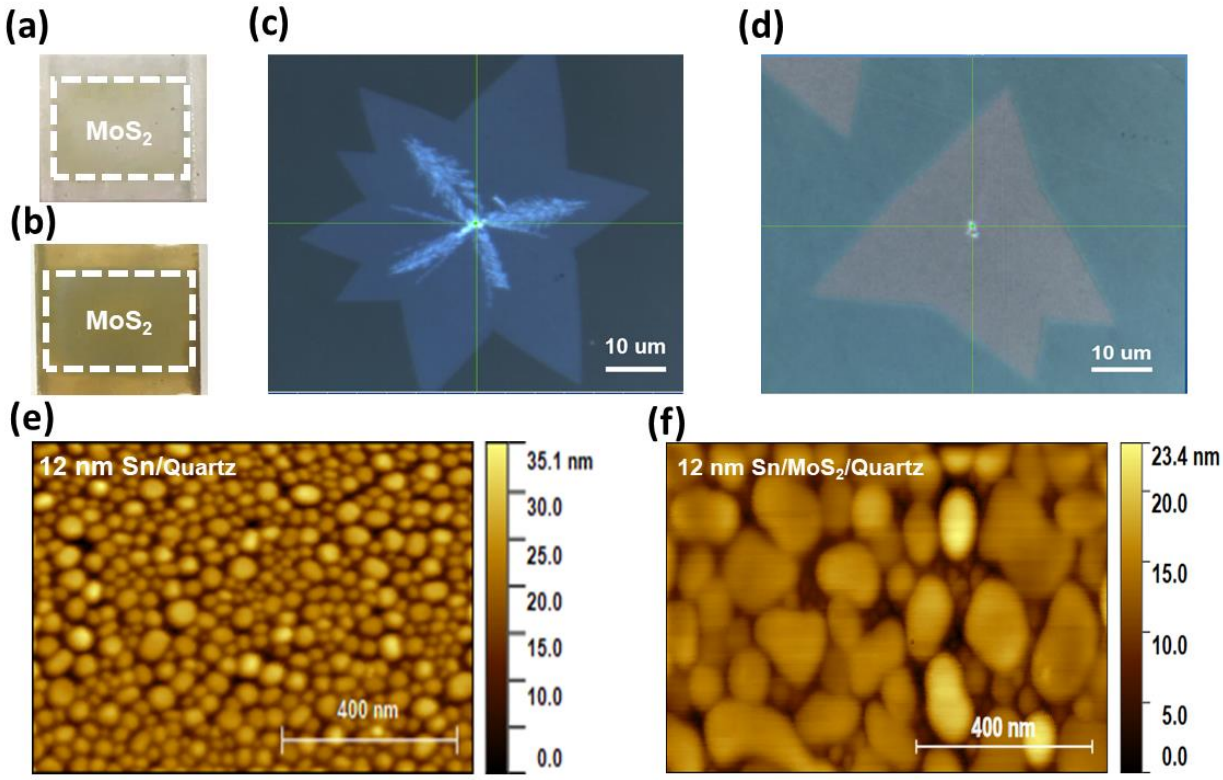


图1. MoS_2/石英样品的照片：(a) 锡纳米点沉积前；(b) 名义厚度为 12 nm 的锡纳米点沉积后。虚线矩形标出了含有 MoS_2 的区域。(c) 和 (d) 为对应的光学显微镜照片。MoS_2 薄片的覆盖面积约为 22.5%。较亮区域是由于 MoS_2的双层或多层重叠所致。锡纳米点沉积前后的颜色变化是由反射光谱的变化引起的。(e) 石英上名义厚度为 12 nm 的锡纳米点的原子力显微镜图像，即不含 MoS_2。(f) 沉积在 MoS_2/石英上的名义厚度为 12 nm 的锡纳米点的原子力显微镜图像，对应于 (b) 和 (d)。

2.1.1 光学显微镜与表面形貌：图 1a 和 1b 对比了以下样品的照片

Sn纳米点沉积前后的 MoS_2/石英样品。沉积锡纳米点之前，在白光照明下，含有 MoS_2 的区域几乎透明。制备锡纳米点后，含有 MoS_2 的区域与周围不含 MoS_2 的区域相比，呈现出明显的色彩对比（图 1b）。图 1c 和图 1d 中对应的光学显微图像对比了制备锡纳米点前后的 MoS_2 薄片；由于吸收/反射光谱发生变化，两者呈现出明显的光学色彩对比差异，具体内容将在下文详述。根据统计分析，石英样品上 MoS_2 的覆盖面积为 ~22.5%。

光学显微图像。图中较亮的区域是由双层和多层 MoS_2重叠造成的。我们还使用原子力显微镜（AFM）表征石英上与 MoS_2上的锡纳米点形貌。图1e和图1f分别展示了同一样品中无 MoS_2 区域和有 MoS_2 区域上的锡纳米点形貌。直接沉积在石英衬底上（即无 MoS_2的区域）的锡纳米点远小于沉积在 MoS_2上的锡纳米点。统计结果显示，石英衬底上的锡纳米点尺寸为 32.7 ± 11.5 nm，而 MoS6 ±上的为 100.$_2$37.4 nm。石英衬底上锡纳米点之间的空气间隙为 16.7 ± 6.9 nm，而 MoS26 ±上的为 $_2$16.5 nm。石英与 MoS_2 之间表面能的差异是造成这种变化的主要原因。这些狭窄的空气间隙对于光子管理十分重要。根据麦克斯韦方程的边界条件，空气间隙处的光功率远强于锡纳米点处的光功率，因为空气的介电常数远小于锡。因此，空气间隙区域正下方的光与 MoS_2 之间的相互作用显著增强。

2.1.2 MoS_2 光吸收增强：为定量测量这种光吸收增强，使用配备积分球的紫外-可见-近红外分光光度计测量透射率（T）和反射率（R）光谱。因此，吸收光谱计算如下：

$$Absorption\ \ (Abs) = 1 - T - R \qquad (1)$$

不过，一个复杂之处在于，正如上文原子力显微镜图像所示，石英上的Sn纳米点形貌与MoS_2, 上的不同。因此，直接将Sn/MoS_2/石英的吸收与其周围环境（不含MoS_2）进行比较，可能会导致评估MoS_2中吸收增强时产生误差。因此，我们使用实验测得的Sn纳米点形貌，在COMSOL Multiphysics软件中模拟了Sn纳米点/MoS_2/石英的总吸收光谱，以及Sn纳米点和MoS_2 各自的贡献

如图1f所示。先前的研究已报道Sn纳米点的折射率n和消光系数k[11]，，而MoS_2 的折射率和消光系数则通过传输矩阵法，根据本研究所用未处理MoS_2/石英样品的透射率和反射光谱推导得出（参见 补充信息第1节）。我们还采用了此前提出并经实验验证的拟周期近似来模拟光学光谱[11,12]。 图2a显示，Sn纳米点/MoS_2/石英的模拟总吸收光谱与实验结果非常吻合，尤其是在650–1200 nm范围内。这一吻合验证了我们的模型，使我们能够进一步区分MoS_2 与Sn纳米点各自的贡献，详见图2a。在较短波长<700 nm处，Sn纳米点对总吸收的贡献更大；而在较长波长下，MoS_2 的贡献更大。

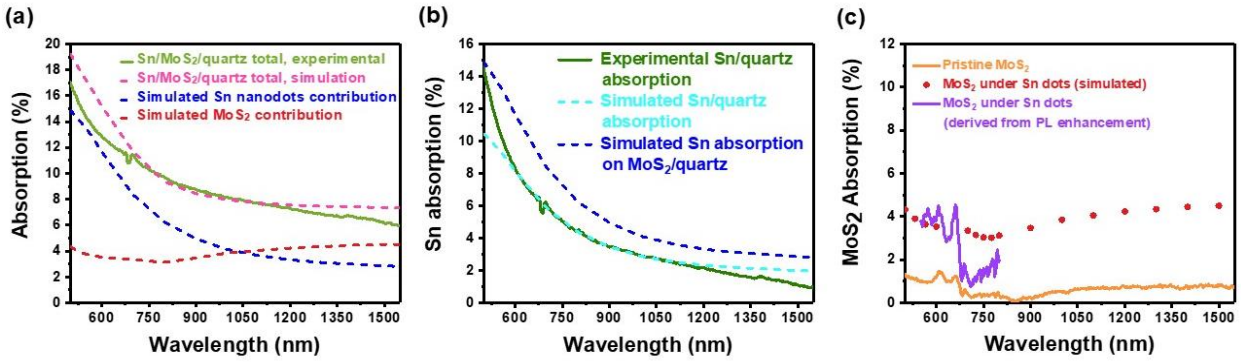


图2。（a）实验测得的Sn纳米点/MoS_2/石英吸收光谱（浅绿色实线）与COMSOL仿真结果（洋红色虚线）的比较，两者吻合良好，尤其是在650–1200 nm范围内。仿真的Sn纳米点吸收和MoS_2 吸收光谱贡献也分别以蓝色虚线和红色虚线表示，两者相加得到洋红色虚线。（b）COMSOL仿真（青色虚线）与实验测得（绿色实线）的Sn纳米点/石英吸收光谱比较。MoS_2 上Sn纳米点的仿真吸收光谱也以蓝色虚线表示。MoS_2 上的Sn纳米点（图1f）与石英上的Sn纳米点（图1e）之间的形貌差异，主要使吸收增加了~1.4倍，这与Sn纳米点面积覆盖率的相同幅度增加相对应，而吸收光谱的形状相似。（c）根据（a）中的仿真得出的Sn纳米点/MoS_2 /石英结构中二维MoS_2的吸收光谱（红点），与根据图3a所示光致发光增强得出的结果（紫线）进行比较。还展示了本征MoS_2/石英的吸收光谱作为参考。参考样品在红外区域观察到少量吸收，这是由于其中少量双层和多层MoS_2，，其吸收也受到Sn纳米点光子管理的增强，导致Sn纳米点/MoS_2 /石英结构中的MoS_2出现显著的红外吸收。

为进一步验证我们针对 Sn 纳米点建立的模型，图2b比较了石英上 Sn 纳米点（直径为=32.7 ±11.5 nm，间隙为=16.7 ± 6.9 nm）的模拟吸收光谱与实验测得的吸收光谱；在 600–1200 nm 波长范围内，两者也高度吻合。这种吻合再次证实了我们模型的可靠性。此外，与石英上 Sn 纳米点的吸收相比，我们发现，MoS_2上的 Sn 纳米点（直径为=100.6 ± 37.4 nm，间隙为=26 ± 16.5 nm）的模拟吸收几乎不受波长影响，始终高出 1.4 倍。由于它们的几何形状相似，且尺寸远小于所关注的波长（见图1e和图1f），Sn 纳米点的吸收大致与面积覆盖率（即 Sn 点所覆盖的面积比例）成正比。石英上 Sn 纳米点的面积覆盖率为 40%，而 MoS_2, 上的 Sn 纳米点为 57%。MoS_2 上 Sn 纳米点与石英上 Sn 纳米点的面积覆盖率之比为~1.4，这确实与两者的光学吸收比一致。这些分析进一步验证了图2a中将 MoS_2 吸收与 Sn 纳米点吸收分离的做法。

图2c随后比较了Sn纳米点下二维MoS_2 （红点）的吸收情况（根据图2a中一致的实验和理论数据得出），并与本征MoS_2/石英参考样品的吸收情况进行了对比。我们观察到，本征MoS_2/石英参考样品在λ>1000 nm处存在吸收，这是由少量双层和多层MoS_2 造成的（例如图1c中较亮的部分），，这与此前报道的实验研究结果[5, 14] 高度吻合；这些研究表明，多层MoS_2 能够在单层MoS_2带隙之外表现出吸收。通过光子管理，在准周期Sn纳米点下，二维MoS_2 在 λ=650-950 nm处的吸收最多可增强15倍。由于双层/多层区域，本征MoS_2 在近红外区域的吸收较弱；而在锡纳米点沉积后，光子管理效应也使其吸收显著增强。

除光子管理外，增强近红外吸收的另一个可能因素是Sn纳米结构与MoS_2之间形成了肖特基势垒。正如先前的实验工作所示，Sn纳米点的功函数约为4.7 eV[15]，而文献[16]报道MoS_2 的电子亲和能约为3.92 eV。因此，从Sn的费米能级向MoS_2 导带注入光电子所需跨越的势垒仅为~0.8 eV。即使波长为1500 nm的光也具有足够的能量，可将电子从Sn激发至MoS_2, 的导带，从而在光子管理作用下显著增强MoS_2.的红外吸收。

2.1.3 通过光致发光（PL）和拉曼增强进一步验证：我们进一步利用图3a中的光致发光增强来确认图2c所示的吸收增强，因为二者均源于二维 MoS_2中的场增强。在光致发光分析中，入射激发波长为 λ_{ex}=532 nm，而光致发光光谱范围为 550 至 800 nm。与本征 MoS_2，相比，在 550 至 800 nm 的宽波长范围内均观察到显著的光致发光增强，这与图2中讨论的宽光谱光子管理相符。波长为 λ_{PL} 时的光致发光增强与相应电场增强之间的关系可近似表示为：

$$\frac{I_{PL}(Sn/MoS_2/quartz)}{I_{PL}(MoS_2)} \approx \left(\frac{|E|^2}{|E_0|^2}\Big|_{\lambda-ex} \cdot T_{ex}\right) \cdot \left(\frac{|E|^2}{|E_0|^2}\Big|_{\lambda-PL} \cdot T_{PL}\right) \qquad (2)$$

这里，$_{PL}$ 表示波长为λ_{PL}处的光致发光强度；E_0 和E分别表示锡纳米点沉积前后 MoS_2中的电场，其值是在激发波长λ_{ex}=532 纳米和光致发光波长λ_{PL}处评估的。T_{ex} 表示激发激光透过锡纳米点的透射率，以激发 MoS_2, ；该值近似为紫外-可见-近红外分光光度计测得的 532 纳米处透射率。T_{PL} 表示 PL 信号透过 Sn/MoS_2

结构的透射率，以便 PL光探测系统采集；该值近似为 PL光谱中λ=550-800 nm 波段的透射光谱（参见补充信息第 2 节，图S1）。因此，公式（2）右侧第一个括号中的各项表示激发波长处增强的吸收，而第二个括号中的各项表示波长为λ_{PL}处增强的PL发射

在方程（3）中，532纳米处的场增强$\frac{|E|^2}{|E_0|^2}|_{\lambda-ex}$由图3b 所示的积分拉曼峰强度增强[11-12]:

$$\frac{I_{E2g+A1g}(Sn\ \ naodot/MoS_2/quartz)}{I_{E2g+A1g}(MoS_2)} \approx \frac{|E|^4}{|E_0|^4}|_{\lambda-ex} \cdot T_{Raman} \qquad (3)$$

此处，$I_{E2g+A1g}$ 表示 MoS_2 的积分拉曼峰强度，包括面内 E_{2g}模式和面外 A_{2g} 模式，如图3b所示。T_{Raman} 表示拉曼散射光子透过 Sn 纳米点/MoS_2 界面的透射率，该值近似取自图S2所示的透射光谱。因此，利用图3以及方程（2）和（3）中的数据，我们推导出 Sn纳米点光子管理作用下 MoS_2 中随波长变化的电场和吸收增强，如图2c中的紫色曲线所示。结果与 COMSOL仿真得到的 MoS_2 吸收结果吻合良好，在 λ=550-660 nm 范围内差异小于 ~0.5%。在 680–800 nm 范围内，通过这两种方法得出的 MoS_2 吸收仍呈现相似趋势，即在约 750 nm 处达到最小值，随后随波长增加而再次上升。在这一光谱范围内出现定量差异，是因为 700–800 nm 范围内二维 MoS_2 参考样品的吸收极弱（<<1%），这会导致该光谱范围内吸收（A）的测量以及用于 COMSOL建模的消光系数 k 的推导产生较大的相对误差。总体而言，光致发光增强进一步有力地证明了

超高折射率半金属 Sn纳米点光子管理可增强 MoS_2 的宽带光吸收。

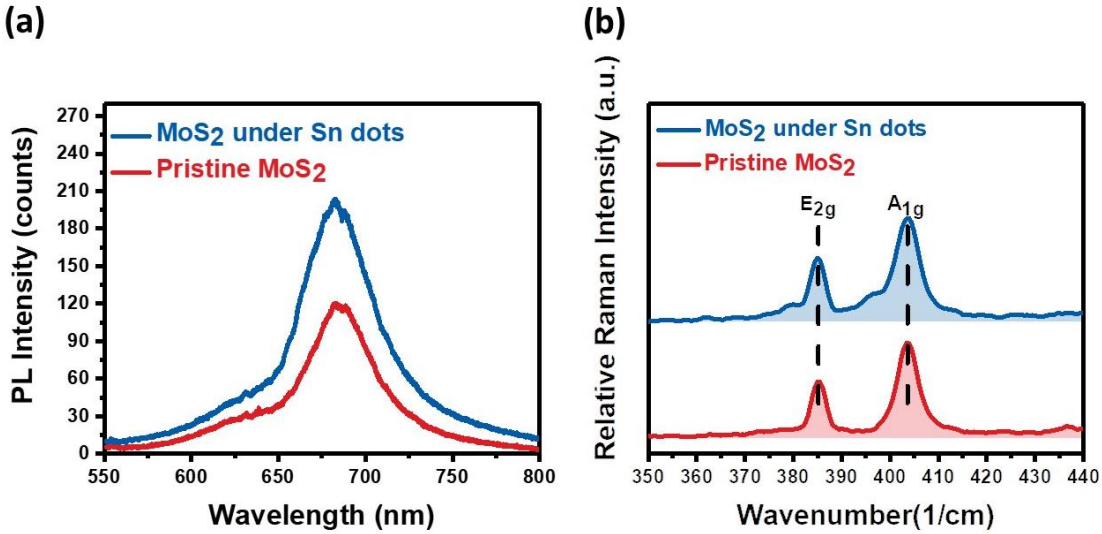


图3。(a) 在激发波长为532纳米的条件下，锡/MoS_2/石英样品上的MoS_2 的光致发光光谱（蓝线），与MoS_2/石英样品上的光致发光光谱（红线）对比。(b) 在锡/MoS_2/石英样品上，使用532纳米激光测得的二维MoS_2 拉曼光谱（蓝线），与在MoS_2/石英样品上测得的拉曼光谱（红线）对比。

2.1.4 应变分析：我们还使用图3b中的拉曼光谱来确认二维 MoS_2 晶格的完整性，并评估锡纳米点沉积后的局部应变。如前所述，观察到 MoS_2 的两个最强拉曼峰：384 cm^{-1}处的面内振动 E_{2g} 和408 cm^{-1} [17]处的面外振动 A_{1g} 。此外，在锡纳米点/MoS_2/石英样品中，还观察到 E_{2g} 和 A_{1g}附近较小的肩峰。这是由于锡纳米点周边存在非均匀拉伸应变，导致拉曼峰信号相较于其他区域发生红移；在 MoS_2 [18]上的银纳米点中也有类似报道。正如前文所述，锡纳米点之间窄间隙处的场增强还增强了这些拉伸应变区域的拉曼信号。这一观察结果表明，锡纳米结构能够在不影响二维晶格完整性的情况下，对 MoS_2 进行应变工程；下一节将针对富锡 SnO_x (x<1)纳米针中的 MoS_2对此进行更详细的讨论。

2.2. SnO_x (x<1) 纳米针/MoS_2/石英系统

如前所述，由锡纳米点在 MoS_2 中诱导的拉伸应变能够使其带隙发生红移，从而扩展近红外区域的吸收范围，但如图3b中肩峰与主峰的分离所示，该应变并不均匀。为了进一步探索二维 MoS_2 中的光子管理，同时实现应变诱导的能带工程，我们通过将锡和氧化亚锡共溅射$_x$ (x<1)到 MoS_2 [13]/石英样品上，制备了另一种半金属复合纳米结构——富锡 SnO_2纳米针。随后，根据我们先前的工作~225 ，在氮气氛围中于 [13, 19–20]°C 退火，以形成纳米针结构。

2.2.1 氧化锡纳米针的微观结构、光学性质和电学性质概述:

如参考文献13所述，并在图4中进一步详述，富锡氧化亚锡$_x$ (x<1)纳米针由锡核/氧化亚锡壳结构构成。俯视图（背散射电子模式，BSE）和横截面扫描电子显微镜（SEM）图像，以及相应的能量色散X射线能谱（EDS）元素分布图（见图4a、c，）清楚地显示了被氧化锡包围的纳米尺度富锡区域。图4b中的X射线衍射（XRD）数据进一步确认存在锡和氧化亚锡两个相，分别对应于图4a、c中观察到的锡核和氧化亚锡包覆层。补充信息中的高分辨透射电子显微镜（HRTEM）图像对此作了进一步表征，见图 S2，其中显示纳米针结构具有矩形和梯形横截面，并由锡/氧化亚锡核壳结构构成。与锡纳米点的情况类似，超高折射率锡核之间的纳米间隙（图4和图 S2），以及高折射率锡/氧化亚锡纳米针（见图4a中的暗色间隙区域），可使纳米间隙下方的二维 MoS_2 区域产生有效的场增强。事实上，这些纳米针结构的有效折射率为 n~2-3，消光系数 k~0为 0.3–1

在可见光和近红外光范围内，其变化趋势与锡半金属相似（见补充信息第4节和图 S3）。与此同时，纳米针网络可提供约 1500–2000 S/cm 的高电导率 [19, 20], ，且已证明它能够协同增强近红外吸收，并与锗光电二极管形成 p-n异质结[19]。因此，氧化锡纳米针有望在 MoS_2 上形成导电电极，同时增强其光吸收。

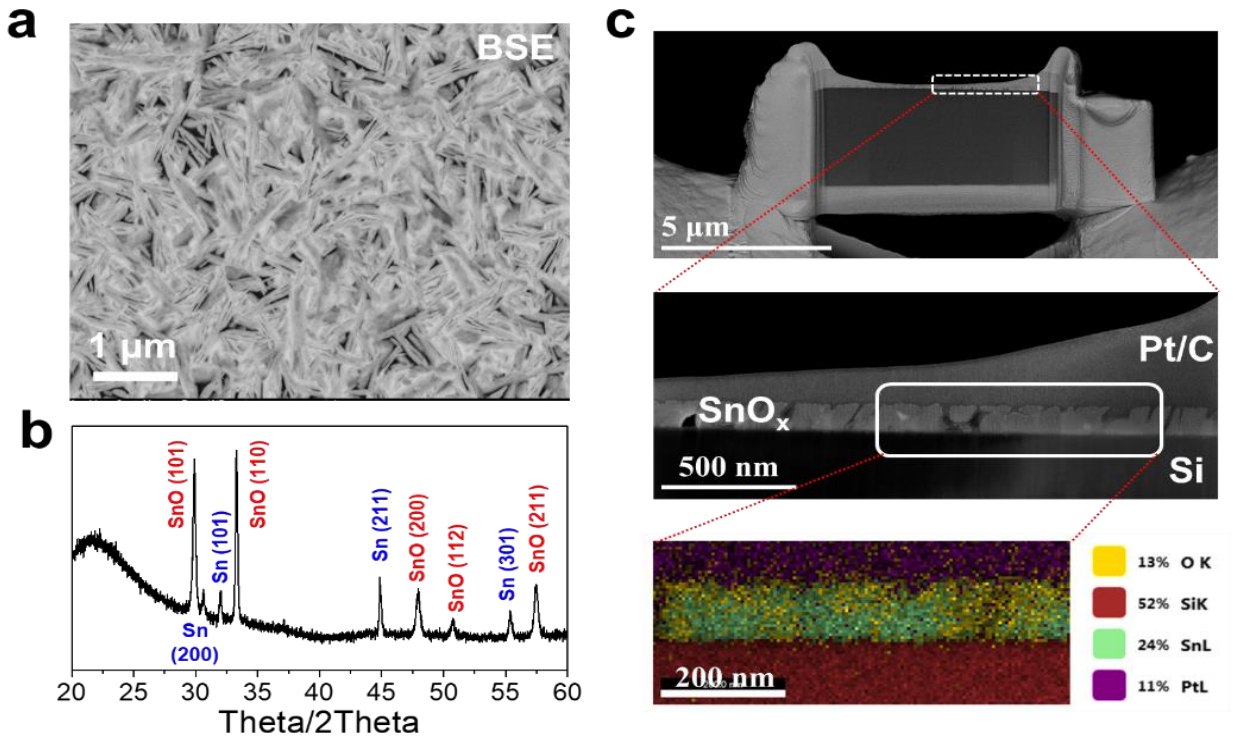


图4 （a）从俯视角度对厚度为115 nm的SnO_x 纳米针结构薄膜进行背散射电子（BSE）模式扫描电子显微镜（SEM）表征。较亮的部分表示锡核，其原子量较高，因此背散射电子产额更高。（b）对生长在熔融石英衬底上的SnO_x 纳米针结构薄膜进行θ-2θ X射线衍射（XRD）分析。观察到锡相和氧化亚锡相。（c）上图为生长在硅基底上的厚度为115 nm的SnO_x 纳米针结构薄膜横截面，该样品使用扫描电子显微镜-聚焦离子束（SEM-FIB）双束系统制备并表征。中图为上图的放大图，显示纳米针具有矩形和梯形横截面。下图为SnO_x纳米针结构薄膜横截面的能量色散X射线能谱（EDS）元素分布图，清晰显示锡核被氧化锡包围。

2.2.2 MoS_2的光吸收增强：沉积 SnOx 纳米针后，采用 UV-Vis-NIR 和拉曼光谱对 SnO_x 纳米针/MoS_2/石英样品进行了进一步表征。图5a中的照片显示，含有 MoS_2 的区域明显比周围不含 MoS_2的区域更暗。如先前报道所述，SnO_x 纳米针的形貌不随基底材料而变化，其中包括石墨烯等二维材料 [13]。因此，我们可以直接利用同一 SnO_x/MoS_2/石英样品上含有和不含 MoS_2 区域之间的光吸收对比（如图5a所示），评估 SnO_x 纳米针光子管理作用下 MoS_2 的吸收。图5b展示了在厚度为 115 nm 和 174 nm 的 SnO_x (x<1) 纳米针薄膜下，二维 MoS_2 吸收光谱的对比。定量而言，在 115 nm 厚的 SnO_x 纳米针下，二维 MoS_2 在 λ~720 nm 处的吸收峰值为 7%。在 174 nm 厚的 SnO_x纳米针下，二维 MoS_2 在 λ ~900 nm 处的吸收达到 11%。增强的吸收覆盖可见光和近红外光区域，这解释了为何在同一 SnO_x/MoS_2/石英样品上，含有 MoS_2 的区域比周围不含 MoS_2 的部分颜色更暗，如图5a所示。我们还注意到，与未处理 MoS_2 在 λ~660 nm（~1.9 eV）处的主要直接带隙吸收峰相比，115 nm 和 174 nm SnO_x/MoS_2/石英样品的吸收峰分别偏移了 ~0.2 eV 和 ~0.5 eV。后文将详细说明，这主要是由 SnO_x 应力层引起的应变诱导带隙收缩所致。

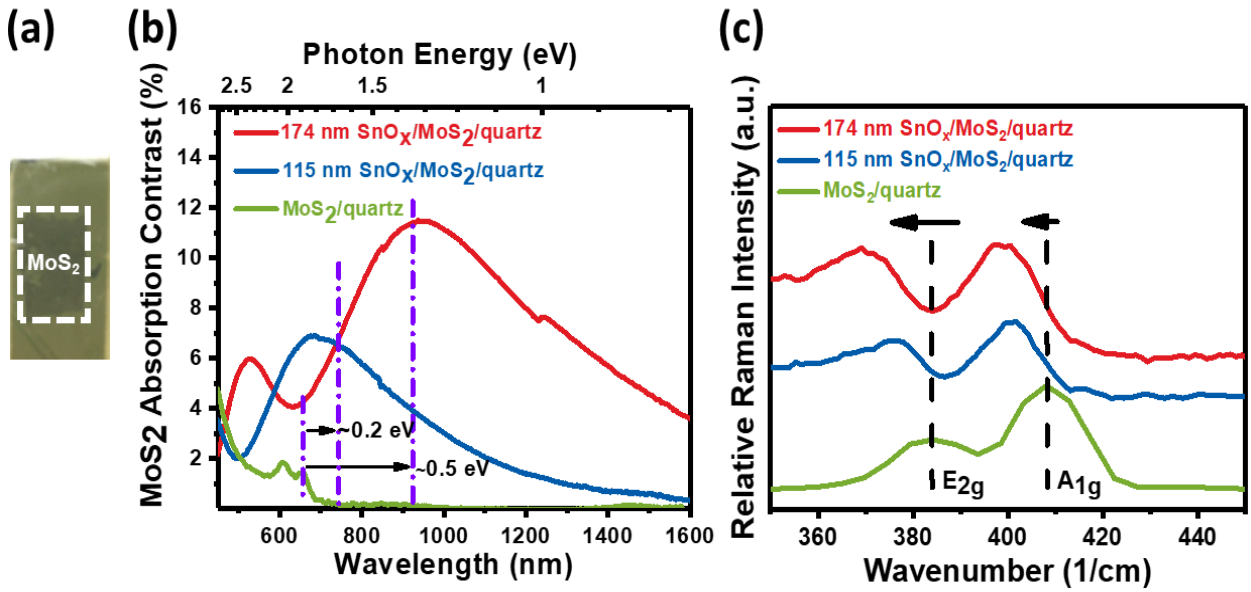


图 5. (a) SnO_x/MoS_2/石英样品的照片，虚线矩形标示了含有二维 MoS_2 的区域。(b) 115 nm SnO_x/MoS_2/石英样品（蓝线）和 174 nm SnO_x/MoS_2/石英样品（红线）中二维 MoS_2 的吸收光谱，并与本征 MoS_2/石英样品（绿线）的吸收光谱进行比较。(c) 115 nm SnO_x/MoS_2/石英样品（蓝线）和 174 nm SnO_x/MoS_2/石英样品（红线）中二维 MoS_2 的拉曼光谱，并与本征 MoS_2/石英样品（绿线）的拉曼光谱进行比较。对于 115 nm 和 174 nm SnO_x (x<1) 纳米针样品，场增强分析见表 1。从 MoS_2/石英样品到 SnO_x/MoS_2/石英样品，拉曼峰位发生红移，表明二维 MoS_2中引入了拉伸应变。

2.2.3 通过拉曼增强进一步验证：如前所述，光致发光增强是进一步验证 MoS_2吸收增强的有效方法。然而，我们发现富锡 SnO_x 本身在 550–800 nm 范围内也有显著的光致发光，这很可能是由 SnO 中的缺陷态造成的；其发光与 MoS_2 的发光重叠，因此难以准确评估 MoS_2 本身的光致发光增强。因此，我们改用拉曼强度增强来评估拉曼激发波长处的场增强，作为替代验证方法。图5c分别展示了未处理的 MoS_2/石英样品、115 nm SnO_x/MoS_2/石英样品以及 174 nm SnO_x/MoS_2/石英样品的拉曼光谱。特征面内振动模式 E_{2g} 位于 384 cm^{-1}，面外振动 A_{1g} 位于 408 cm^{-1}

[17] 可观察到。与公式（3）类似，拉曼峰增强与场增强的关系为

$$\frac{I_{E2g+A1g}(SnOx/MoS_2/quartz)}{I_{E2g+A1g}(MoS_2)} \approx \frac{|E|^4}{|E_0|^4} \cdot T_{Raman} \qquad (4)$$

这里，$I_{E2g+A1g}$ 表示图5c所示的 MoS_2，积分拉曼峰强度。E 和 E_0 分别表示有无 SnO_x 纳米针光子管理时，MoS_2 中的电场。T_{Raman} 表示拉曼散射光子通过 SnO_x/MoS_2界面的透射率。

表1列出了根据拉曼峰增强推算出的这两个样品中 MoS_2 的详细场增强情况。在 514 nm 激发波长下，115 nm SnO_x/MoS_2/石英样品中观察到 ~1.7 倍的光场增强，而 174 nm SnO_x/MoS_2/石英样品中则为 ~3.3 倍。表中还将根据拉曼积分强度增强推算出的二维 MoS_2 吸收与紫外-可见-近红外分光光度计测得的数据（图5b）进行了比较，两者吻合良好。因此，拉曼数据进一步证实了 SnO_x 纳米针结构引起的场增强。

表1. 在514 nm激发波长下，与原始 MoS_2 相比，115 nm SnO_x/MoS_2/石英和174 nm SnO_x/MoS_2/石英样品中，根据拉曼峰位移和强度增强得到的场增强（$|E|^2/|E_0|^2$）及 MoS_2 中的应变汇总。由增强拉曼散射估算的场增强证实了 SnO_x (x<1)纳米针的光子管理作用，这也与图5b所示514 nm处的吸收增强吻合良好。理论应变诱导的带隙收缩也与图5b中的吸收峰位移基本一致。

厚度 氧化亚锡$_x$ 薄膜 (nm)	测量的 MoS_2 拉曼 峰强度比 $\frac{I_{E+A}(MoS_2\ under\ SnOx)}{I_{E+A}(MoS_2)}$	透射率 拉曼散射的 光子 T_{Raman}	MoS_2 场增强 $\frac{E^2\ (MoS_2\ under\ SnOx)}{E_0^2\ (MoS_2)}$	MoS_2 吸收源自 拉曼增强（%）	**MoS_2 吸收测量方法 紫外-可见-近红外 光谱 (%)**	测得 MoS_2中的应变 MoS_2 (%)	预期 应变-诱导 带隙 收缩 **(eV)**
115	0.67	0.23	1.7	2.4	2.2	1.7	0.17
174	0.90	0.085	3.3	4.6	5.3	3.5	0.35

2.1.4. 应变分析：此外，除光子管理效应外，SnO_x 纳米针的另一项重要且独特的特性是，它还能通过引入均匀的双轴拉伸应变来调控二维 MoS_2 的带隙，从而同时在 MoS_2上实现三重功能：光子管理、能带工程和导电电极。在图5c中，沉积 SnO_x 后观察到 E_{2g} 和 A_{1g} 拉曼峰均显著红移，且两峰间距增大。由于用于沉积纳米针的 MoS_2/石英 样品同时包含单层和少层二维 MoS_2, ，因此所测位置处 MoS_2 [17] 的厚度差异也可能导致拉曼峰位移。利用文献[17] 报道的拉曼峰位移与（已弛豫）MoS_2 层数之间的关系，以及文献[22], 报道的 MoS_2 应变诱导的拉曼位移关系，我们可以通过求解分别描述 E_{2g} 和 A_{1g} 峰位移的两个方程，从图5c所观察到的 E_{2g} 和 A_{1g} 峰红移量唯一确定层数和应变这两个未知量。具体而言，相比面外振动模式 A_{1g} [22]，面内振动模式 E_{2g} 受双轴应变的影响更大。因此，在双轴拉伸应变作用下，两峰间距会增大。详细计算见补充信息第 5 节。通过上述分析，我们发现，图5c中115 nm和174 nm SnO_x/MoS_2/石英样品的拉曼数据均来自单层 MoS_2. 。对于115 nm SnO_x/MoS_2/石英样品，SnO_x 应力层引入了1.7%的双轴拉伸应变，预计使带隙减小0.17 eV[22]。对于174 nm SnO_x/MoS_2/石英样品，引入了3.5%的双轴拉伸应变，使带隙收缩0.35 eV [22]。与原始 MoS_2相比，这些数据与这两个样品中分别为~0.2 eV和~0.5 eV的吸收峰红移基本一致（见图5b）。应变诱导的带隙收缩尤其能增强近红外区域的吸收。通过这种方式，MoS_2 的带隙调控避免了复杂的器件

结构或机械弯曲等外部设置 [23]。 此外，我们利用氧化亚锡导电电极应力层，同时实现了光子管理和应变工程$_x$ 纳米针结构，该结构兼具三重功能，并可直接集成到半导体二维 MoS_2 中，用于器件应用。

结论

总之，我们报道了一种用于二维 MoS_2光子管理和带隙工程的协同方法。该方法利用 Sn 从可见光到近红外光范围内的超高折射率来实现光子管理，并通过两种半金属复合纳米结构进行验证：准周期 Sn 纳米点和 SnO_x (x<1) 纳米针。两种纳米结构均为自组装结构，且适用于大规模制造。将其中任一种结构涂覆在二维 MoS_2, 上后，在白光照明下，带有 MoS_2 的区域呈现出明显比周围未带有 MoS_2 的部分更暗的颜色对比。通过分光光度计对吸收增强进行了定量测量，并通过光致发光或拉曼峰强度增强加以验证。在准周期 Sn 纳米点作用下，二维 MoS_2 在 λ=650-950 nm 波段的吸收增强最高可达 15 倍；在 SnO_x (x <1) 纳米针作用下，其在 λ=700-900 nm 波段的吸收增强可达 20–30 倍。SnO_x (x<1) 纳米针结构还可充当导电电极，同时对 MoS_2 施加拉伸应变，从而降低带隙，进一步将光吸收范围扩展至近红外区域。因此，SnO_x 纳米针首次在二维 MoS_2 上实现了兼具光子管理、应变诱导的能带工程和导电电极层的三重功能。这种用于扩展光谱响应的协同光子管理与带隙工程方法，还可进一步应用于其他二维材料，以用于未来的二维光子器件。

对半金属光子结构的研究也为开发超越高折射率介质和等离激元学的光子功能铺平了道路。

方法

半金属复合纳米结构的制备

本文研究的半金属复合纳米结构由物理材料加工方法自组装而成。准周期性锡纳米点通过热蒸发工艺制备，而 SnO_x (x<1) 纳米针则通过共溅射 Sn 和 SnO_2 （比例为 11:2）后进行低温抗氧化退火制备。加工方法的详细信息已在参考文献 11–13 和 19–20 中报道。

在不同衬底上制备二维 MoS_2

采用化学气相沉积（CVD）制备 MoS_2 样品。将硫前驱体（氧化铝舟中的 15 mg 硫粉）放置在炉管的上游侧。在炉管中心，将钼前驱体（氧化铝舟中的 10 mg MoO_3, Alfa Aesar，纯度 99.9%）放入。将 SiO_3 /Si 衬底面朝下放置在 MoO_3 舟上。通入 1000 sccm 氩气吹扫后，在 20 sccm 氩气气氛下，于 15 分钟内将炉温升至 625 °C。保温 3 分钟以促使 MoS_2 生长，随后立即打开炉体进行快速冷却。

光学表征

使用配备 Jasco ISN-470积分球的 Jasco V-570光谱仪测量透射率和反射光谱，扫描范围为 λ=300 nm 至 2500 nm。

材料表面形貌表征

使用 Veeco/Digital Instruments Dimension 3100 原子力显微镜进行形貌表征。

截面样品制备与表征

使用 FEI Scios2 扫描电子显微镜-聚焦离子束双束系统进行截面样品制备。使用 FEI Tecnai F20ST 场发射枪系统拍摄截面样品的透射电子显微镜图像。

补充信息

补充信息中包含根据实验数据推导 MoS_2 和 SnO_x 折射率的方法、Sn纳米点/MoS_2/石英样品的透射光谱、SnO_x 纳米针结构的高分辨透射电子显微镜图像，以及 MoS_2 应变分析。

致谢

本研究得到了美国国家科学基金会合作研究奖 #1509272 和 #1509197 的资助。 我们衷心感谢达特茅斯学院电子显微镜设施和哈佛大学纳米尺度系统中心提供的先进表征仪器。我们也感谢 Austin Akey 博士协助进行聚焦离子束设备操作。

参考文献

1. Splendiani A, Sun L, Zhang Y, Li T, Kim J, Chim CY, Galli G, Wang F. 单层二硫化钼中出现的光致发光。《纳米快报》。2010年4月14日；10(4):1271-5。 2. Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A. 单层二硫化钼晶体管。《自然·纳米技术》。2011年3月；6(3):147-50。 3. Furchi M, Urich A, Pospischil A, Lilley G, Unterrainer K, Detz H, Klang P, Andrews

AM, Schrenk W, Strasser G, Mueller T. 微腔集成石墨烯光探测器。《纳米快报》。2012年6月13日；12(6):2773-7。

4. Liu Y, Chadha A, Zhao D, Piper JR, Jia Y, Shuai Y, Menon L, Yang H, Ma Z, Fan S, Xia F. 通过临界耦合，使大面积单层石墨烯在近红外波段接近全吸收。《应用物理快报》。2014年11月3日；105(18)：181105。

5. Xie Y, Zhang B, Wang S, Wang D, Wang A, Wang Z, Yu H, Zhang H, Chen Y, Zhao M, Huang B. 光谱响应范围为445至2717 nm的超宽带二硫化钼光探测器。《先进材料》。2017年5月；29(17)：1605972。

6. Liu J, Cannon DD, Wada K, Ishikawa Y, Jongthammanurak S, Danielson DT, Michel J, Kimerling LC. 用于C波段和L波段通信的硅平台上受拉应变锗 p-i-n 光探测器。《应用物理快报》。2005年7月4日；87(1)：011110。

7. Peng Z, Chen X, Fan Y, Srolovitz DJ, Lei D. 二维半导体和石墨烯的应变工程：从应变场到能带结构调控与光子学应用。《光：科学与应用》. 2020年11月23日;9(1):1-25.

8. Wan W, Chen L, Zhan L, Zhu Z, Zhou Y, Shih T, Guo S, Kang J, Huang H, Cai W. 石墨烯-铂基底中的应力引起的二硫化钼合成与带隙变化。《碳》. 2018年5月1日; 131:26-30.

9. El Kurdi M, Prost M, Ghrib A, Sauvage S, Checoury X, Beaudoin G, Sagnes I, Picardi G, Ossikovski R, Boucaud P. 利用氮化硅应力层获得直接带隙锗微盘。《ACS光子学》. 2016年3月16日;3(3):443-8.

10. Peña T, Chowdhury SA, Azizimanesh A, Sewaket A, Askari H, Wu SM. 应变

使用薄膜应力封盖层进行二维二硫化钼应变工程。《二维材料》。2021年7月5日；8(4):045001。

11. Fu S、Wang H、Wang X、Song Y、Kong J、Liu J。用于单层石墨烯宽带红外光子管理的自组装超高折射率准周期锡纳米结构。《ACS 光子学》。2018年12月18日；6(1)：50-8。

12. Fu S、Wang X、Wang H、Gao X、Broderick K、Kong J、Liu J。面向可调谐自由空间石墨烯光子表面的光学槽天线耦合腔（SAC）框架。《纳米研究》。2021年5月；14(5)：1364-73。

13. Yu X、Fu S、Song Y、Wang H、Wang X、Kong J、Liu J。宽带光子管理所诱导的白光照明下单层石墨烯的颜色对比。《ACS 应用材料与界面》。2019年12月26日；12(3)：3827-35。

14. Ermolaev GA、Stebunov YV、Vyshnevyy AA、Tatarkin DE、Yakubovsky DI、Novikov SM、Baranov DG、Shegai T、Nikitin AY、Arsenin AV、Volkov VS。单层和块体 MoS2 的宽带光学性质。《npj 二维材料与应用》。2020年7月10日；4(1)：1-6。

15. Wang Z, Wang X, Liu J. 一种高效的纳米光子热电子日盲紫外探测器。《ACS 光子学》。2018年9月28日；5(10):3989-95。

16. Hao L, Liu Y, Gao W, Han Z, Xue Q, Zeng H, Wu Z, Zhu J, Zhang W. 二硫化钼/硅 pn 结的电学和光伏特性。《应用物理学杂志》。2015年3月21日；117(11):114502。

17. Lee C、Yan H、Brus LE、Heinz TF、Hone J、Ryu S. 单层的反常晶格振动——

及少层二硫化钼。ACS Nano. 2010年5月25日；4(5)：2695-700。

18. Moe YA, Sun Y, Ye H, Liu K, Wang R. 通过表面增强拉曼散射探测二硫化钼-金属界面处局部应变的演变。《ACS 应用材料与界面》。2018 Oct 26;10(46):40246-54.

19. Wang X, Wong A, Malek S, Cai Y, Liu J. 硅基纳米针状结构 p+ 氧化锡（x≤ 1）/薄膜 n-Ge 光电二极管中的高性能红外光捕获。《光学快报》。2015 Jun 1;40(11):2603-6.

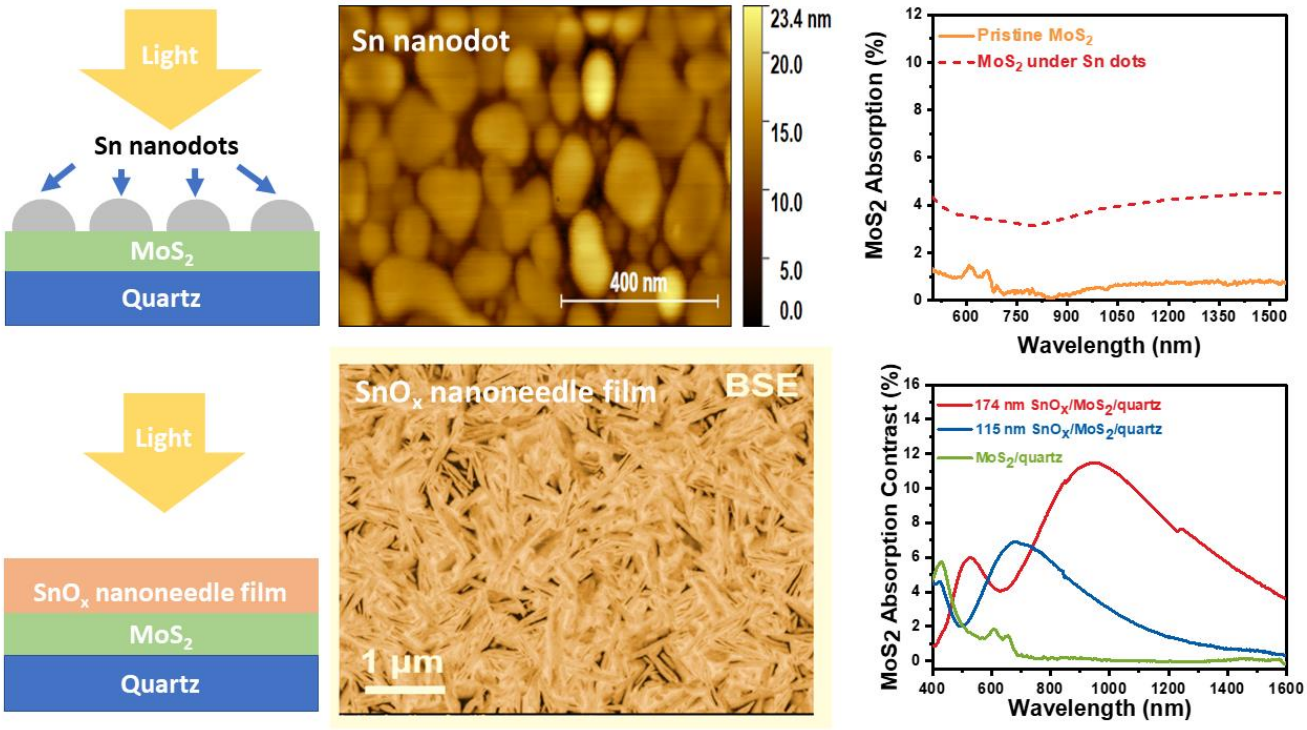
20. Wong A, Wang X, Liu J. 用于红外光电子学的纳米针状结构、双极性高电导率氧化锡（x≤ 1）薄膜。《应用物理学杂志》。2015 Mar 14;117(10):103109.

21. Ghosh G. 一些光学玻璃的塞尔迈耶系数及热光系数的色散。《应用光学》。1997 Mar 1;36(7):1540-6.

22. Lloyd D, Liu X, Christopher JW, Cantley L, Wadehra A, Kim BL, Goldberg BB, Swan AK, Bunch JS. 悬空单层二硫化钼中超大双轴应变实现的带隙工程。《纳米快报》。2016年9月14日；16(9)：5836-41。

23. He K, Poole C, Mak KF, Shan J. 原子级薄二硫化钼中通过应变实现连续电子结构调控的实验证明。《纳米快报》。2013年6月12日；13(6)：2931-6。

目录


Light
Sn nanodots
MoS2
Quartz
Sn nanodot
400 nm
23.4 nm
20.0
15.0
10.0
5.0
0.0
Pristine MoS2
MoS2 under Sn dots
MoS2 Absorption (%)
Wavelength (nm)
Light
SnOx nanoneedle film
MoS2
Quartz
SnOx nanoneedle film
BSE
1 µm
174 nm SnOx/MoS2/quartz
115 nm SnOx/MoS2/quartz
MoS2/quartz
MoS2 Absorption Contrast (%)
Wavelength (nm)

补充信息

协同光子管理与应变诱导的

二维 MoS_2 的带隙工程

使用半金属复合纳米结构

Xiaoxue Gao[1, *], Sidan Fu[1, *], Tao Fang[1], Xiaobai Yu[1], Haozhe Wang[2], Qingqing Ji[2,3], Jing Kong, [2, **]Xiaoxin Wang, [1, **] Jifeng Liu[1, **]

[1] 塞耶工程学院，达特茅斯学院，美国新罕布什尔州汉诺威市 Thayer Drive 15号，邮编03755

[2] 麻省理工学院电气工程与计算机科学系，美国马萨诸塞州剑桥市马萨诸塞大道77号，邮编02139

[3] 上海科技大学物理科学与技术学院，中国上海201210（现地址）

[*] 作者贡献相同

[**]通讯作者：Jifeng.Liu@dartmouth.edu；Xiaoxin.Wang@dartmouth.edu；JingKong@mit.edu

1. MoS_2的折射率

模拟中使用的 MoS_2 折射率 n 和 k 由光学跃迁矩阵模型以及在 SiO_2 基底上的 MoS_2 的实验测得的吸收、反射和透射数据推导得出。测量时，入射光垂直照射 MoS_2 层。MoS_2 层的吸收为

$$A = 1 - e^{\alpha l}$$

其中，l 是 MoS_2 层的厚度，α 是吸收系数。由于 MoS_2, 的 k 几乎为零，吸收系数与折射率虚部 k 成正比,

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k$$

其中，λ 是入射光的波长。

因此,

$$A = 1 - e^{\frac{4\pi}{\lambda} kl} \approx \frac{4\pi kl}{\lambda}$$

由于 MoS_2 层的厚度远小于入射光的波长，该方程得以简化。

获得 k 值后，即可通过光学传输矩阵和透射数据推导出实部 n,

$$T = \frac{\beta'}{\beta} |t_1|^2 |t_2|^2 e^{-\alpha l}$$

这里，β' 和 β 分别是最终介质和初始介质中的波矢。对于该系统，该比值为 1.46。t_1 是空气-MoS_2 界面的透射系数，t_2 是 MoS_2-SiO_2 界面的透射系数，

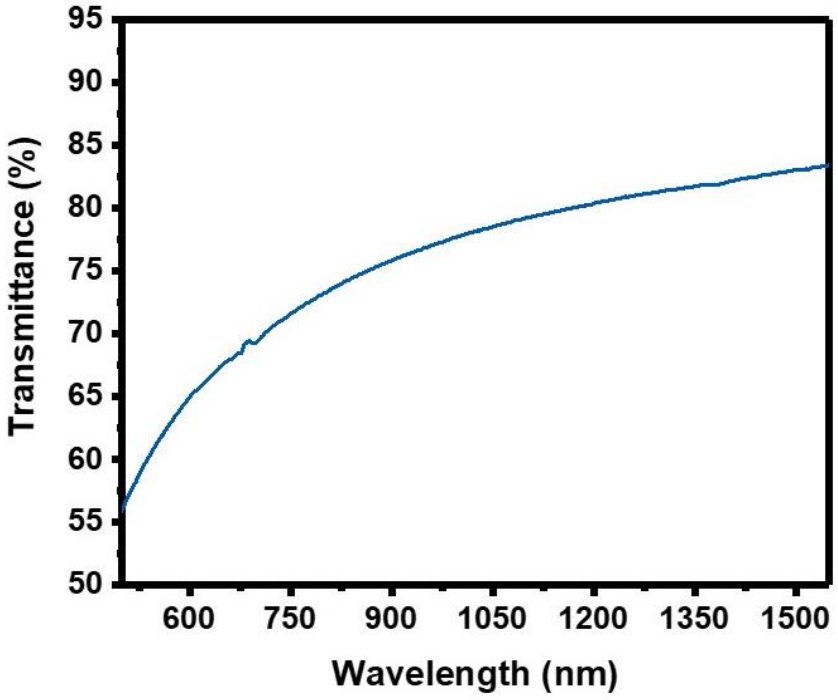
$$t_1 = \frac{2}{1 + n + ik}$$

$$t_2 = \frac{2(n + ik)}{n + ik + 1.46}$$

利用此前从吸收光谱中得出的 k 值，我们可以通过此方程求出 n 值。

此计算的一个限制是仅考虑一阶吸收和透射，计算中忽略了多重反射效应。然而，对于 MoS_2系统而言，高阶效应远小于一阶效应，因为 n 和 k 值都不大。与文献中的数值相比，我们的 n 值几乎相同，而 k 值略小于文献中的数值 [1]。因此，这种近似是有效的。

2. Sn纳米点/MoS_2/石英样品的透射光谱



图S1. Sn纳米点/MoS_2/石英样品的透射光谱

3. 氧化亚锡$_x$ 纳米针结构的透射电子显微镜图

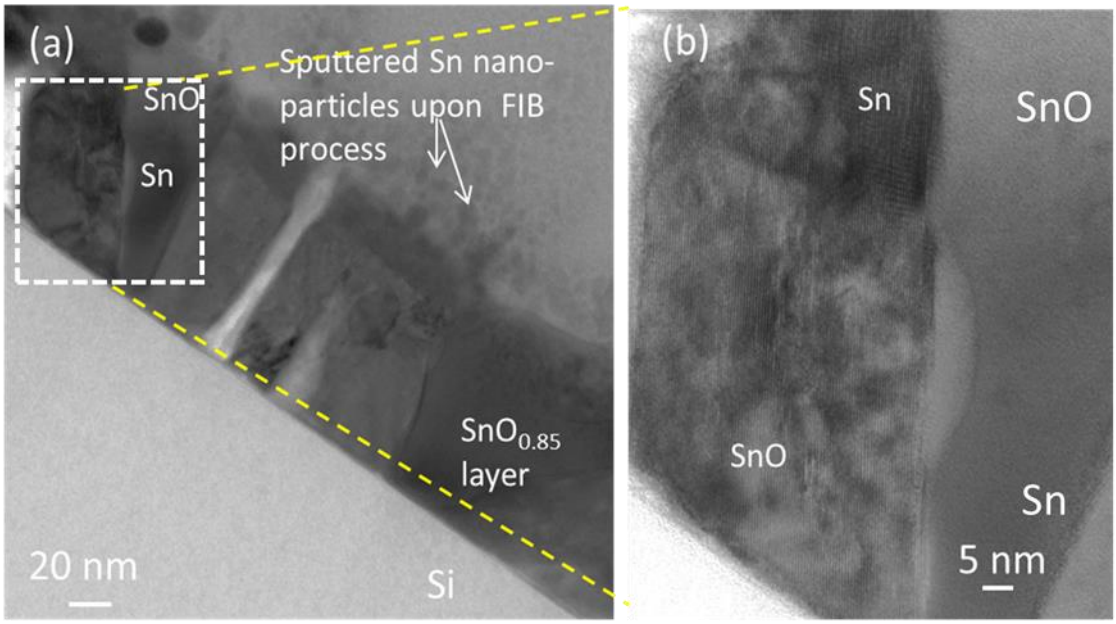


图 S2. (a) SnO (x<1) 纳米针横截面的透射电子显微镜照片。可以观察到纳米针呈矩形/菱形横截面。在一个纳米针横截面中可以清晰观察到核壳结构，如白色虚线方框所示。(b) (a) 中黄色虚线标记区域的高分辨率透射电子显微镜图像。深色区域为 Sn相，浅色区域为氧化亚锡相。

4. 氧化锡$_x$ 薄膜的折射率

假设氧化锡薄膜均匀，我们可以通过推导其折射率来理解该薄膜的光子管理效应。氧化锡薄膜的折射率随其厚度变化，这可以用不同厚度氧化锡薄膜之间的化学计量比差异来解释。正如我们研究小组此前报道的，115 nm 和 174 nm 薄膜中氧化锡的 x 值分别为 1.02 和 0.75 [2]。因此，与 115 nm 氧化锡薄膜相比，174 nm 薄膜中含有更多的 Sn。

图 S3a 和图 S3b 中的蓝色和红色曲线分别是熔融石英衬底上厚度为 115 nm 和 174 nm 的氧化锡薄膜的实测透射率和反射光谱。根据这些实验测得的光谱，可以得出氧化锡薄膜的折射率 n 和 k

，方法是结合光学传输矩阵和塞尔迈耶方程[3]。这里，我们假设熔融石英的厚度为无限大，因为它比氧化锡薄膜的厚度大几个数量级。首先，可通过光学传输矩阵求得λ<650 nm 和λ>1400 处的折射率。由于在 650 nm 至 1400 nm 范围内没有数值解，因此无法通过光学传输矩阵求得该范围内的折射率。随后，将这些计算得到的折射率代入下列塞尔迈耶方程，以计算塞尔迈耶系数 A_1, 、B_1, 、C_1, 、D_1, 和 E_1:

$$n^2(\lambda) = A_1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{D_1\lambda^2}{\lambda^2 - E_1}.$$

其中，n 为折射率的实部，λ 为入射光在真空中的波长。利用推导得出的塞尔迈耶系数，还可以推算出 650 nm 至 1400 nm 范围内的折射率。

图 S3c 展示了推导得到的 SnO_x 薄膜折射率。对于厚度为 115 nm 的 SnO_x薄膜，折射率 n 在可见光区逐渐降低，在近红外光区则保持相对平稳。对于厚度为 174 nm 的 SnO_x 薄膜，n 从约 700 nm 处开始升高。这与我们此前的观察一致：随着 SnO_x 薄膜厚度增加，薄膜中的 Sn 相含量也随之增加。换言之，在较厚的薄膜中，Sn 对整体折射率的贡献会更加显著。

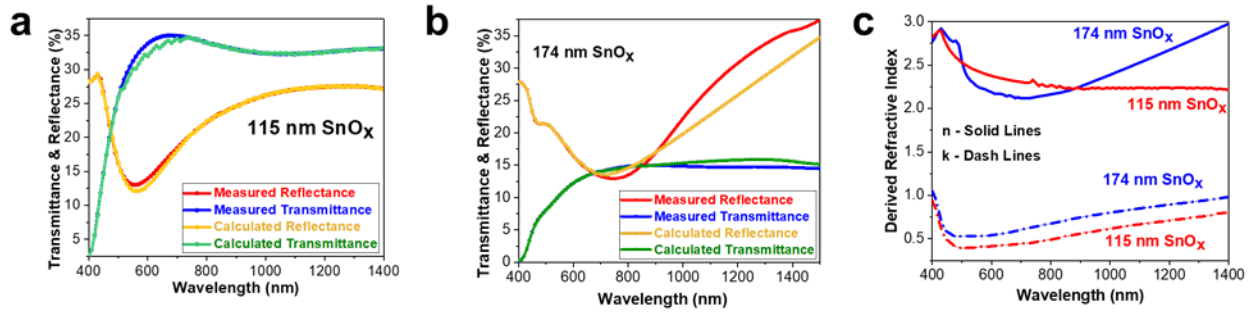


图 S3 (a-**b)** 蓝色和红色曲线：实验测得的氧化亚锡$_x$ (x<1)薄膜的透射率和反射光谱，厚度分别为**(a)** 115 nm 和**(b)** 174 nm。绿色和黄色曲线：重新计算得到的氧化亚锡$_x$ (x<1)薄膜的透射率和反射光谱，厚度分别为**(a)** 115 nm 和**(b)** 174 nm。**(c)** 利用光学传输矩阵法和塞尔迈耶方程，根据实验测得的透射率和反射光谱，得到厚度为 115 nm 和 174 nm 的氧化亚锡$_x$ (x<1)薄膜的折射率。

利用图 S3c 中推导得到的可见光至近红外光区折射率，我们可以通过光学传输矩阵重新计算透射率和反射光谱。计算得到的光谱以绿色和黄色曲线分别显示在图 S3a 和图 S3b 中。对于厚度为 115 nm 的 SnO_x 薄膜，重新计算的光谱与实测光谱非常吻合。然而，对于厚度为 174 nm 的 SnO_x 薄膜，实测光谱与计算光谱之间存在一定差异。这表明，对于厚度为 174 nm 的 SnO_x 薄膜，锡纳米结构的散射效应已变得显著。对于较厚的 SnO_x 薄膜，将 SnO_x 层视为均匀薄膜的假设并不恰当。要理解较厚 SnO_x 薄膜的光子管理，还需要采用考虑散射效应的模型。

5. 锡氧化物纳米针结构引入二维 MoS_2 中的应变计算

未应变单层 MoS_2 最显著的两个拉曼峰分别是位于 385 cm^{-1} 的面内 E_{2g} 峰，以及位于 405 cm^{-1}的面外 A_{1g} 峰。在图5c中，可以观察到 E_{2g} 和 A_{1g}拉曼峰发生了显著红移。 然而，二维 MoS_2 的厚度和二维 MoS_2 中引入的应变都可能导致拉曼峰位移动 [4-5]。为了定量分析 MoS_2, 中引入的应变，首先推导拉曼峰位移动、MoS_2 厚度与应变之间的关系。正如 Lloyd、David等 [5],的实验研究所示，拉曼峰位移动与应变呈线性关系。在这一线性关系中,

斜率和 y轴截距是厚度的函数，因此我们可以构建 以下方程来表示这种关系：

$$f(x,y) = f_1(y) * x + f_2(y)$$

其中，$f(x,y)$是拉曼峰位的偏移量，x 是二硫化钼中的应变，y 是二硫化钼的层数。$f_1(y)$表示拉曼峰与应变之间的关系，可根据参考文献5和参考文献6中的数据拟合得到。$f_2(y)$表示无应变时拉曼峰与厚度之间的关系，可根据参考文献4中的数据拟合得到。

由于二硫化钼系统中有两个特征拉曼峰位，因此我们可以根据实验数据建立两个方程，求解两个未知变量 x 和 y。例如，下面给出了求解 115 nm 氧化亚锡/二硫化钼样品中 x 和 y 的两个方程：

$$E2g: f(x,y) = (0.366y^2 - 0.481y - 5.06) * x + \frac{2.57}{y} - 2.52$$

$$A1g: g(x,y) = (0.528y^2 - 1.57y - 0.745) * x - \frac{5}{y} + 4.78$$

其中，此处的$f(x,y)$ 是 $E2_g$ 峰位的偏移量，而 $g(x,y)$ 表示 $A1_g$ 峰位的偏移量。通过该模型，可以根据拉曼峰位的偏移量计算二硫化钼的层数和诱导应变。

引入的应变分为两类：压缩应变和拉伸应变。每类又可根据方向进一步分为两种：单轴和双轴。压缩应变和拉伸应变都会导致拉曼峰位发生偏移，但偏移趋势不同。拉伸应变会使拉曼峰位红移，而压缩应变则会使拉曼峰位蓝移 [7]。根据图5c所示的趋势，此处由 SnO_x纳米针引入的应变为拉伸应变。为分析这种拉伸应变的方向，我们采用上一段所述的数学模型，对参考文献中的单轴和双轴拉伸应变数据进行拟合。

5 和参考文献6。单轴拉伸应变拟合结果显示，MoS_2 层的数量为0.4，这一结果并不合理。因此，我们采用双轴拉伸应变拟合结果：对于115 nm SnO_x 在 MoS_2 样品上，拉曼光谱表征区域为单层 MoS_2，其受到1.7%的双轴拉伸应变。据参考文献5的实验研究报道，该区域的1.7%双轴拉伸应变可使单层 MoS_2 的光学带隙降低0.169电子伏特。同样，对于174 nm SnO_x 在 MoS_2 样品上，表征区域也为单层 MoS_2，其受到3.5%的双轴拉伸应变。在这种情况下，光学带隙降低了0.346电子伏特。

参考文献

1. Zhang H, Ma Y, Wan Y, Rong X, Xie Z, Wang W, Dai L. 高置信度测量高结晶度单层二硫化钼的折射率。《科学报告》。2015年2月13日；5(1):1- 7。

2. Wang X, Wong A, Malek S, Cai Y, Liu J. 纳米针结构 pSnO x 中的高性能红外光捕获（x+ ）≤ 1/硅基薄膜 n-锗光电二极管。《光学快报》。2015年6月1日；40(11):2603-6。

3. Chuang SL. 光子器件物理学。John Wiley & Sons；2012年11月7日。4. Lee C, Yan H, Brus LE, Heinz TF, Hone J, Ryu S. 单层和

少层二硫化钼的反常晶格振动。《ACS Nano》。2010年5月25日；4(5):
2695-700。

5. Lloyd D, Liu X, Christopher JW, Cantley L, Wadehra A, Kim BL, Goldberg BB, Swan AK,

Bunch JS. 利用悬空单层二硫化钼中的超大双轴应变实现带隙工程。《纳米快报》。
2016年9月14日；16(9)：5836-41。

6. Rice C, Young RJ, Zan R, Bangert U, Wolverson D, Georgiou T, Jalil R, Novoselov KS. 拉曼

散射测量及单层二硫化钼中应变诱导声子频移的第一性原理计算。《物理评论B》。
2013年2月15日；87(8)：081307。

7. Scalise E, Houssa M, Pourtois G, Afanas VV, Stesmans A. 应变二维二硫化钼的第一性原理研究。《Physica E：低维系统与纳米结构》。2014年2月1日；56：416-21。