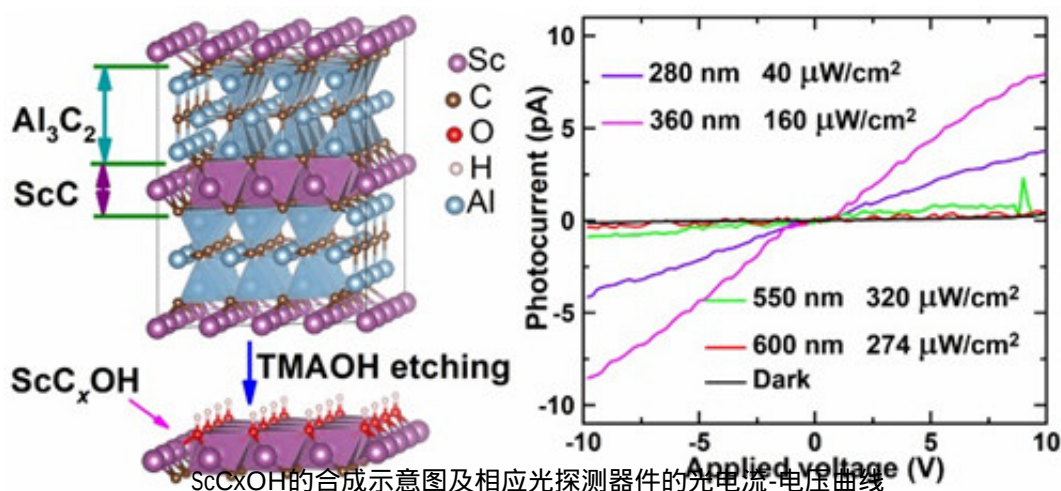


宁波材料所合成半导体型类MXene二维过渡金属碳化物材料

随着柔性透明电子技术的兴起,二维半导体材料近年来备受关注,特别是直接带隙特性使得这些二维结构有望应用在光电子学领域。在过去十年里,研究者们已相继发展出MoS₂和磷烯等典型的具有直接带隙的二维半导体材料。然而,MoS₂的带隙是层数依赖性的,直接带隙仅能在单层结构中实现,而磷烯在空气环境中的化学性质不稳定。因此,近年来众多研究致力于优化这些二维结构并探索更多的二维半导体组元。二维过渡金属碳化物(MXenes)是自2011年以来新兴发展起来的一类二维材料,其丰富的化学元素组成及可调谐的表面官能团为其性质的多样化提供了广阔的空间。MXenes材料主要由选择性刻蚀三维层状MAX相材料的A层Al原子获得,其中M表示前过渡金属,A主要是来自第13-16族的元素,X是C和/或N。MXenes材料丰富的化学元素组成和可调谐的性质使其在储能、电磁干扰屏蔽、复合材料、水体净化及传感器等领域展现出良好的应用前景。一般来说,这些二维碳化物呈现本征的金属性,并且其中的诸多组元兼具导电性和亲水性。在适当表面官能团Tx调谐下,Mo₂CTx和Mo₂TiC₂Tx等少数组元呈现类似半导体的输运性质,理论工作则表明其具有间接带隙。尽管理论工作预测了MXenes中的一些组元具有直接带隙半导体性质,但在实验合成上仍面临挑战。因此,进一步丰富MXenes材料体系,引入具有直接带隙半导体性质的组元对拓展MXenes材料化学、结构多样性并拓展其在光电子器件等领域的潜在应用具有重要意义。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所先进能源材料工程实验室前期的理论工作表明,Sc₂C是MXenes体系中唯一一个半导体特性不依赖于表面官能团的组元,此外羟基官能化的Sc₂COH被预测具有直接带隙特性。但是,过渡金属Sc很难形成相应的含Al的MAX相结构。最近,瑞典林雪平大学团队通过将Sc引入三元Mo-Al-C系统,分别合成了面外有序的o-MAX和面内化学有序的i-MAX层状材料,基于选择性刻蚀法又相继获得了Mo₂ScC₂Tx和Mo_{1.33}CTx MXenes,但在含氟化物的溶液中同时发生了Al和Sc原子的选择性刻蚀。以上工作表明基于传统思路,在腐蚀性含氟溶液中选择性刻蚀MAX相来合成全Sc系MXene非常困难。因此,通过结构设计获得可刻蚀的前驱体,并建立温和相容的刻蚀化学对获得全Sc系MXene非常重要。先进能源材料工程实验室利用一类新型非MAX相层状材料作为前驱体,通过刻蚀Zr₃Al₃C₅及Hf₃(AlSi)₄C₆中的Al(Si)-C亚层的全新路径,相继在MXenes体系中引入了Zr₃C₂Tx (Angewandte Chemie International Edition, 128 (16), 5092-5097)及Hf₃C₂Tx (ACS nano 11 (4), 3841-3850) MXenes组元。在此基础上,实验室研究人员合成了类MAX相结构的ScAl₃C₃前驱体,在相对温和的有机碱液TMAOH中,选择性刻蚀ScAl₃C₃相中的Al-C亚层获得了二维全钪系碳化物ScC_xOH。通过光电子能谱、电子能量损失谱及透射电镜等表征手段证实其表面主要含-OH官能团。与瑞典林雪平大学教授Per Persson团队合作,基于价电子能量损失谱(VEELS)及阴极荧光光谱(CL)证实该新型Sc系二维碳化物具有约2.5 eV的直接带隙。与日本国立材料研究所教授廖梅勇团队合作,以剥离态的几层结构ScC_xOH片层制作了光探测器件,发现其在紫外可见光区域具有良好的光电响应性(0.125 A/W, 10 V, 360 nm)及高量子效率(~43%),瞬态响应良好,无明显缺陷陷阱效应。该材料的响应率与基于石墨烯、少层MoS₂及GaSe等二维材料制作的光探测器具有可比性,且接近传统的GaN薄膜光探测器件(0.148 A W⁻¹, 51%)。具有适中带隙值的直接带隙半导体型ScC_xOH材料有望在可见光探测器及光催化等领域获得应用。

该工作近期发表于ACS Nano期刊(DOI: 10.1021/acsnano.8b06279)。相关研究得到国家自然科学基金、国家重点研发计划、中科院前沿科学重点研究计划、王宽诚教育基金、普渡大学ITaP计算资源、中科院跨学科创新团队等的经费支持。



原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/135027.html>