

压致二硒化钼 (MoSe_2) 的带隙调控与光电性能*

张升瀚^{1,2}, 亓文明^{2,3}, 朱智凯², 董洪亮², 董岚^{1*}, 陈志强^{2*}

(1. 上海第二工业大学能源与材料学院材料与化工系, 上海 201209;

2. 北京高压科学研究中心, 上海 201203;

3. 山东理工大学物理与光电工程学院, 山东 淄博 255000)

摘要: MoSe_2 的光电响应波段与光纤通信窗口高度匹配, 是构建可调谐近红外光电探测器的理想材料。利用金刚石对顶砧装置, 通过原位高压 X 射线衍射、拉曼光谱、红外反射光谱和光电流测试, 结合密度泛函理论计算, 系统研究了 MoSe_2 在高压下的结构演化和光电性能调控规律。结果表明, 在 0~10 GPa 范围内, MoSe_2 维持六方 2H 相结构, 呈各向异性压缩, c 轴压缩率约为 a 轴的 3 倍, 红外反射光谱显示, 反射率随压力单调上升, 对应带隙减小趋势。第一性原理计算揭示压力诱导带底不移, 带隙从 1.24 eV (0 GPa) 近乎线性窄化至 0.77 eV (4 GPa), 光吸收能力相应提升。光电测试发现, 光电流随压力先增大后消失, 0.4~3.9 GPa 范围内逐步增强并在 3.9 GPa 达到峰值 (约为常压的 2 倍), 4.3 GPa 时因暗电流淹没信号而完全消失。理论计算与实验结果相互印证, 阐明了压力调控光电性能的电子结构机制, 为基于 MoSe_2 的压致光谱调制器件开发提供了实验基础和理论支撑。

关键词: MoSe_2 ; 高压; 带隙调控; 光电性能; 第一性原理计算

中图分类号: O521.2 **文献标识码:**

光电探测器作为光信号^[1]与电信号^[5]转换的核心器件, 是现代信息技术和光电子系统的关键组成部分。随着机器视觉^[9]、光纤通信^[11]和生物医学监测^[13]等技术的快速发展, 对高性能光电探测器的需求日益迫切, 特别是在光谱响应可调谐性^[15]、宽光谱覆盖范围^[17]、高灵敏度^[19]和快速响应^[21]等方面提出了更高要求。在工业自动化领域, 机器视觉系统依靠高灵敏度光电探测器实现微米级缺陷检测和实时质量监控, 对硅片、平板显示器和电动汽车电池等关键部件进行精密检测^[23]; 在高速光通信领域, 随着数据传输速率向太比特每秒 (Tbps) 量级发展, 光电探测器需要具备更高的带宽和响应速度以满足光纤通信系统的需求^[25]; 在生物医学领域, 可穿戴健康监测设备利用光电探测器实现脉搏血氧测定、组织成像和神经活动传感等功能, 要求器件具备近红外响应能力和柔性集成特性^[27]。传统光电探测器材料如硅 (Si)、锗 (Ge)^[29]等虽然工艺成熟、成本低廉, 但其固定的窄带隙限制了光谱响应范围, 难以实现动态可调的光电探测, 无法充分满足上述多样化应用场景的需求。

近年来, 二维 (2D) 材料凭借其独特的光电性质, 如强光-物质相互作用、可调带隙结构和优异

*收稿日期: 2026-03-25; 修回日期: 2026-05-08

基金项目: 国家自然科学基金委-中国工程物理研究院NSAF联合基金 (U1530402)

作者简介: 张升瀚 (2000-), 男, 硕士研究生, 主要从事高压下材料结构与物理性质的关联研究. E-mail: shenghan.zhang@hpstar.ac.cn

通信作者: 董岚 (1990-), 女, 博士, 教授, 主要从事低维材料的结构与性质的关联研究. E-mail: donglan@sspu.edu.cn

陈志强 (1978-), 男, 博士, 研究员, 主要从事功能材料在极端条件下的结构与性能研究. E-mail: chenzzq@hpstar.ac.cn

的机械柔性,成为光电子应用领域极具前景的候选材料^[31]。特别是过渡金属硫族化合物(TMDs),因其带隙可通过层数^[33]、应变^[34]、电场^{Error! Reference source not found.}等外场调控实现从可见光到近红外的宽光谱覆盖,在可调谐光电探测器和光谱调制器件方面展现出巨大潜力。

外场调控是优化二维材料光电性能的有效手段。其中,静水压调控作为一种“干净”、连续且可逆的物理手段,能够在不引入化学杂质和缺陷的情况下,通过缩短原子间化学键长^[35],精确调控材料的晶体结构^[37]和电子结构^[38],从而实现带隙和光电性质的连续可调。近年来,高压技术在光电材料领域受到广泛关注,为开发可调谐光电探测器和压致光谱调制器件提供了新思路。例如,单层 MoS₂ 在约 1.9 GPa 处发生直接-间接带隙转变,伴随直接带隙蓝移和间接带隙红移,转变后有效带隙随压力增大持续减小,光吸收边显著红移,实现了光谱响应的压强调控^[39]; WS₂ 在压力作用下 S-S 层间相互作用增强,带隙减小,其响应度和外量子效率在 17.2 GPa 附近提升约两个数量级,展现了优异的压力调谐光电响应^[40];此外, Li 等人将该策略拓展至 CsI₃ 体系,发现光通信窗口内的压力驱动带隙工程可显著增强光电流并拓宽探测带宽;与此同时,吸收边在压缩作用下从可见光区连续红移至近红外区(1650 nm),实现了对整个通信波段的完全覆盖^[41]。这些研究表明,通过压力调控实现光谱响应的动态调制,是开发下一代高性能、多功能光电器件的重要策略。

然而,压力对二维材料光电性能的影响机制复杂多样,并非所有材料都呈现单调增强趋势。部分材料在高压下由于载流子散射增强^[42]、缺陷态激活^[43]或暗电流激增^[44]等因素,光电性能可能在特定压力点出现衰减甚至猝灭。这种压力诱导的光电响应非单调演变行为,虽然限制了器件的工作压力窗口,但也为设计具有压力阈值开关特性的新型光电器件^[45]提供了可能。深入理解压力调控下材料光电响应的演变规律及其物理机制,对于优化可调谐光电探测器的性能、拓展压致光谱调制器件的功能具有重要意义。

MoSe₂ 作为 TMDs 家族的重要成员,具有层数依赖的可调带隙(块体约为 1.09 eV,位于近红外区)^[47]和优异的光电特性,其光电响应波段与光纤通信窗口(1310 nm、1550 nm)高度匹配,在光通信及近红外成像/探测领域具有重要应用价值,是构建可调谐光电探测器的理想材料。然而,目前关于 MoSe₂ 在高压下的光电响应行为研究仍较为缺乏,特别是其光电流随压力的演变规律及内在机制尚不清楚。本工作采用原位高压表征技术,结合高压 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱、红外反射率和光电流测试,系统研究了 MoSe₂ 在压力下的结构演变和光电性能变化,并通过密度泛函理论计算揭示了带隙和光吸收度的压力依赖性。这些结果阐明 MoSe₂ 在高压下的结构稳定性、带隙演变和光电响应特性,不仅有助于深化对二维材料压致光电效应的理解,更为设计基于 MoSe₂ 的压致光谱调制器件、实现光电响应的动态调控提供实验依据和理论指导。

1 实验

1.1 样品处理与常压表征

MoSe₂ 晶体购自深圳六碳科技有限公司,纯度 > 99.9999%。

实验所用 MoSe₂ 样品的结构特性采用 X 射线衍射(XRD)进行表征,使用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(Cu K α 辐射,波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$),工作电压 40 kV,工作电流 40 mA。XRD 测试在 2θ 范围为 $10\text{-}40^\circ$ 内进行,步长 0.02° ,每步计数时间 1 秒。样品的表面形貌和元素组成通过

Phenom Pro 型扫描电子显微镜 (SEM) 配备的能谱仪 (EDS) 进行分析。微观结构进一步采用 JEM-F200 型场发射透射电子显微镜 (TEM) 进行观察, 加速电压 200 kV。光学吸收光谱使用 Agilent Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计进行测试, 用于确定带隙能量。

1.2 原位高压实验

高压 X 射线衍射、拉曼光谱和红外反射光谱实验采用 IIa 型金刚石压砧 (台面直径 300 μm), 具体如下:

高压 X 射线衍射实验在上海同步辐射光源 (SSRF) BL17UM 线站开展, 入射 X 射线能量为 22.85 keV (波长 0.5427 \AA), 经 KB 镜聚焦后形成半高宽约 3 μm (水平) \times 2 μm (垂直) 的矩形微束光斑, 衍射图谱由 EIGER 2X-16M 面探测器记录。装样采用金刚石对顶砧 (DAC) 装置, 选用 IIa 型金刚石压砧 (台面直径 300 μm) 配合 T301 不锈钢垫片, 垫片预压后钻取直径约 120 μm 的样品腔, 将 MoSe_2 样品置于腔体中心, 红宝石微晶置于样品近邻区域用于原位压力标定, 二者以硅油作为传压介质封装于腔体内, 以提供准静水压环境。

高压拉曼光谱测试采用 LabRAM 显微拉曼系统, 激发光源为 532 nm 固体激光器, 光斑尺寸约 2 \times 2 μm^2 , 光谱收集范围为 50-500 cm^{-1} , 激发功率为 1%, 采集时间为 120 s。DAC 装样方案同前述高压 X 射线衍射实验, 将 MoSe_2 样品与红宝石微晶共同封装于腔体内, 传压介质改用氩气 (Ar), 以提供准静水压环境。

高压红外反射光谱实验使用 VERTEX 70v 光谱仪, 采用镜面反射模式, 光斑聚焦至 50 \times 50 μm^2 , 测试前固定光阑尺寸以确保数据定量准确性。DAC 装样方案同前述实验, 选用 IIa 型金刚石压砧 (台面直径 300 μm) 及 T301 不锈钢垫片, 垫片预压后钻取样品腔, 将 MoSe_2 样品紧密填充于腔体内并压平, 使其上表面形成平整镜面以直接接收入射光并产生镜面反射。

高压光电流测试采用 Ia 型金刚石压砧 (台面直径 400 μm) 配合 T301 不锈钢垫片。垫片预压后钻初始孔 (\sim 380 μm), 填充立方氮化硼 (c-BN) 粉末并预压至 20 GPa 形成绝缘层, 随后在垫片表面涂覆绝缘灰胶与侧壁 c-BN 相连并于 140 $^\circ\text{C}$ 固化 3 小时, 二次激光打孔后形成直径约 200 μm 的洁净样品腔。将待测样品装入样品腔后, 采用两线法引入 Pt 电极, 以 0.1 V 偏压通过 Keithley 4200A-SCS 半导体参数分析仪进行光电流信号采集, 其中照射光源为氙灯直接照射 (30 s 光照/30 s 暗态), 光功率密度约为 2 mW/cm^2 。图 1 展示了光电流测试系统的关键组成部分: (a) 为测试原理示意图, 显示了光源、DAC 样品腔、外接电路及电流检测的基本配置; (b) 为装配完毕的 DAC 装置外部实物图, 可见金刚石压砧对中及电极引线引出状态; (c) 为显微镜下样品腔内部结构的俯视图, 清晰展示了 c-BN 绝缘层、中心样品、红宝石 (Ruby) 压力标定微晶以及两侧铂片电极的相对位置布局。

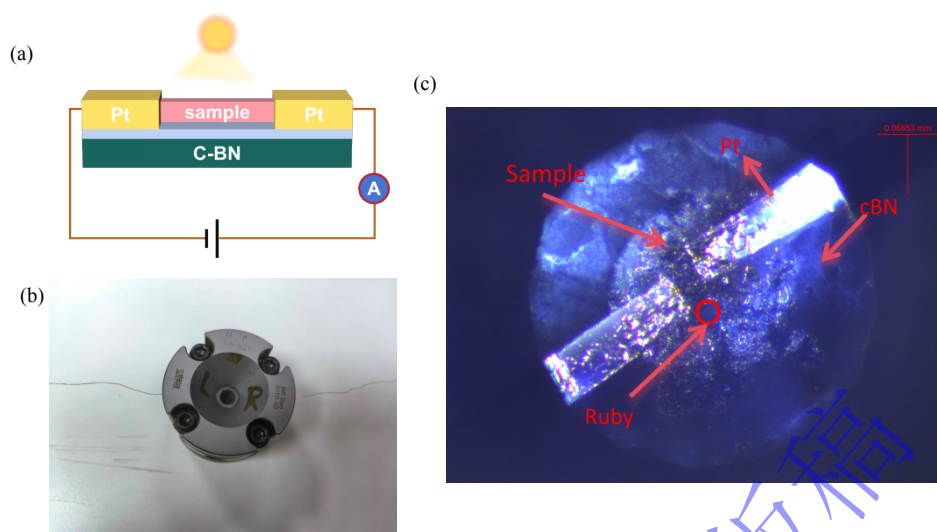


图 1 (a) 原位高压光电流测试原理图; (b) DAC 装置外部实物图; (c) 显微镜下样品腔内部结构俯视图
Fig. 1 (a) Schematic illustration of the in-situ high-pressure photocurrent measurement; (b) Photograph of the external DAC setup; (c) Top-view optical microscope image showing the internal structure of the sample chamber.

原位高压实验采用红宝石R1荧光峰标定压力，其波长位移与压力满足如下非线性关系式^[46]为：

$$p = (19.04/5) \times 10^3 \{[(\lambda_0 + \Delta\lambda) / \lambda_0]^5 - 1\} \quad (1)$$

式中： λ_0 为常压R₁峰位； $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$ 为实测位移； λ 为高压R₁峰位，nm。实验中，将红宝石球与样品共同装入样品腔，升压过程中同步记录R₁峰位，并按式(1)计算样品所受压力。

1.3 第一性原理计算方法

本研究的理论计算基于第一性原理密度泛函理论 (DFT) ^[48]，交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) ^[49]泛函描述，使用平面波赝势方法进行波函数展开。为模拟高压环境，计算中对晶胞施加静水压力条件。

为确保计算结果的可靠性，结构优化过程设置了严格的收敛判据：每个原子的自洽能量收敛于 5×10^{-6} eV 以下，原子所受最大力小于 0.01 eV·Å⁻¹，最大应力小于 0.02 GPa，且最大原子位移小于 5×10^{-4} Å。

2 结果与讨论

2.1 MoSe₂的常压表征

采用 GSASII 软件对常压 XRD 数据进行 Rietveld 精修处理，结果如图 2(a)所示。实测数据与计算曲线高度吻合，无杂峰存在，表明样品为纯相 MoSe₂ 且具有高度结晶性。如图 2(b)所示，MoSe₂ 具有六方晶系结构 (空间群 P6₃/mmc)，呈现典型的 2H 相层状特征，其基本结构单元为 Se-Mo-Se 三明治状单层，Mo 原子处于三角棱柱配位中心。

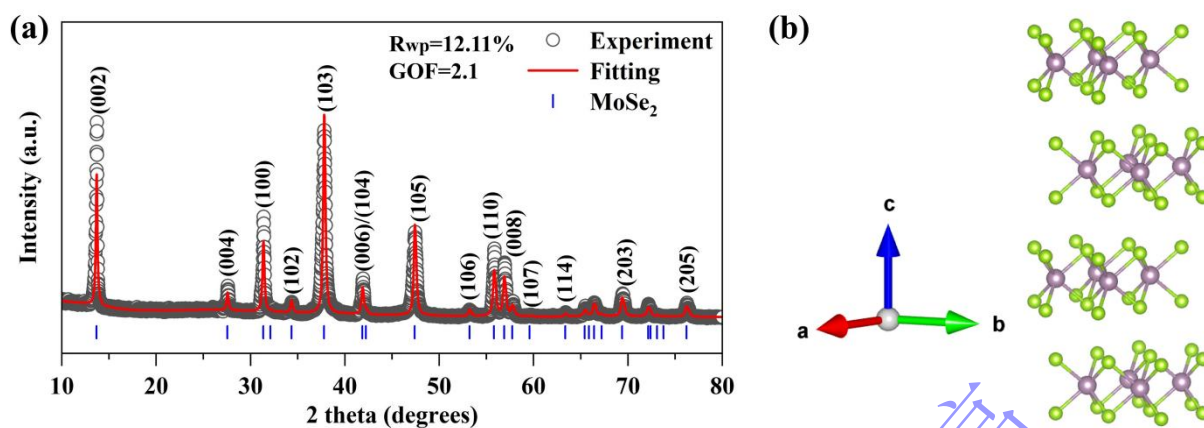


图2 (a) MoSe₂ 在常压下XRD数据的 Rietveld 精修结果; (b) MoSe₂ 的晶体结构示意图 (紫色: Mo; 绿色: Se)
Fig. 2 (a) Rietveld refinement of MoSe₂ at ambient pressure; (b) Schematic illustration of the crystal structure of MoSe₂ (purple: Mo; green: Se)

采用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析 (EDS) 及透射电子显微镜 (TEM) 对样品的形貌、成分及微观结构进行系统表征。如图 3(a)所示, SEM 图像显示 MoSe₂ 呈现显著的层状堆叠特征, 片层结构完整, 边缘规整且可见台阶状边缘。图 3(b)的 EDS 分析表明样品仅含 Mo 与 Se 两种元素, 元素分布均匀, 化学计量比接近理论值 1:2。图 3(c)的 TEM 晶格像显示出清晰、连续的二维原子排列及规整的晶格条纹, 未见明显晶格畸变或无序区域, 证实了样品良好的结晶质量。

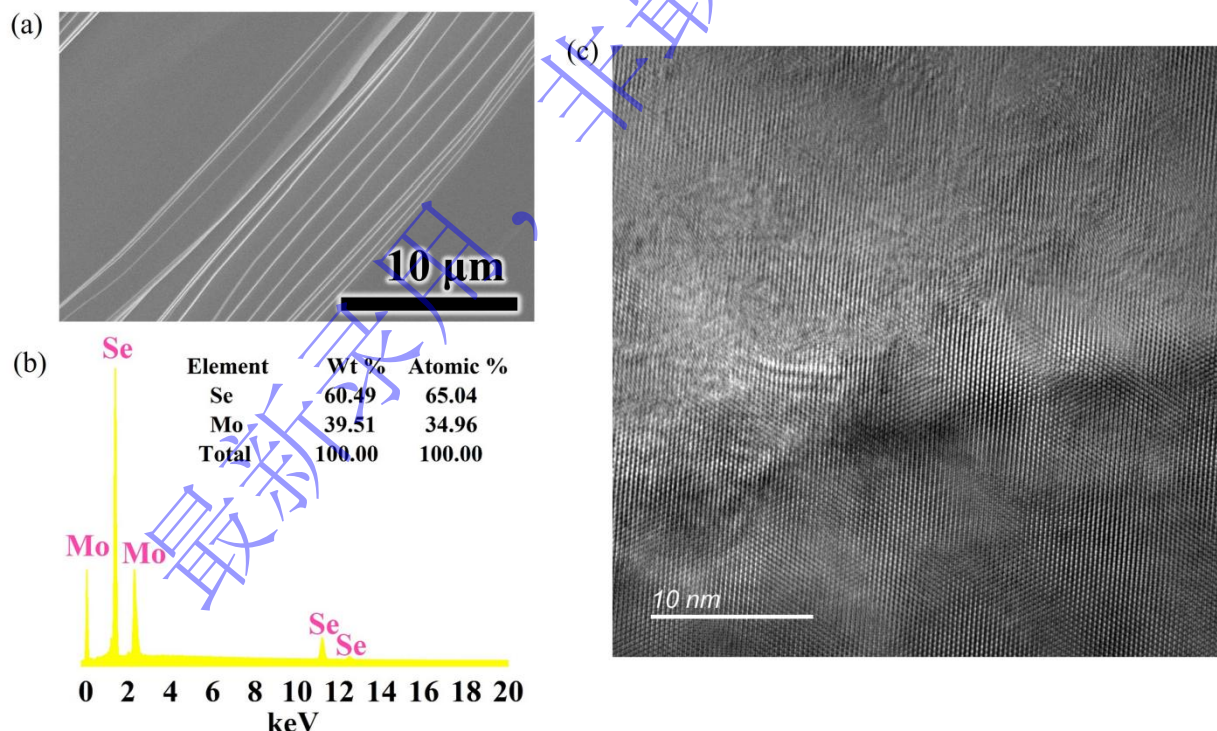


图3 (a) MoSe₂的SEM图像; (b) MoSe₂的EDS能谱及元素组成; (c) MoSe₂的TEM晶格像

Fig. 3 (a) SEM image of MoSe₂; (b) EDS spectrum and elemental composition of MoSe₂; (c) TEM lattice image of MoSe₂

为表征 MoSe₂ 的光学性质, 对其进行了常压下的紫外-可见-近红外吸收光谱测量。采用 Tauc 法对光谱数据进行分析处理, 如图 4 所示, 以入射光子能量($h\nu$)为横坐标、 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 为纵坐标构建 Tauc 图, 确定了 MoSe₂ 的间接带隙约为 1.19 eV, 与近红外光通信窗口高度契合, 同时该结果与文献^[47]中报道的块体 MoSe₂ 带隙数据 (约 1.09 eV) 符合较好。

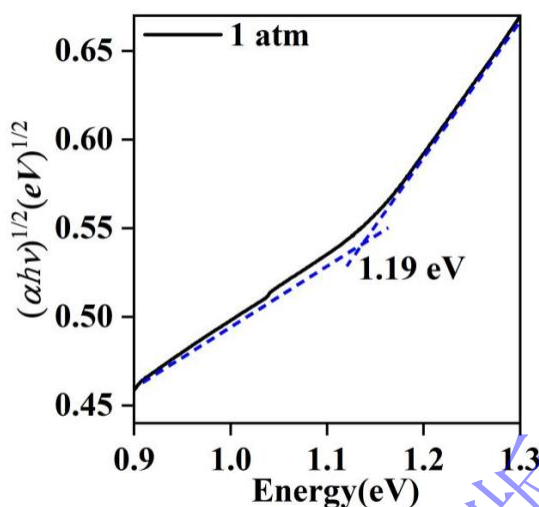


图4 大气压下块体 MoSe₂ 的 Tauc 图

Fig. 4 Tauc plot of bulk MoSe₂ at ambient pressure.

2.2 MoSe₂的高压原位XRD表征

为探究 MoSe₂ 在高压下的结构演化行为，利用金刚石对顶砧装置开展了原位高压 XRD 实验（最高 10.6 GPa）。如图 5(a)所示，随压力增加，所有衍射峰系统性向高角度偏移，表明晶面间距持续压缩；且在 0.3~10.6 GPa 范围内未出现新峰或劈裂，证实 MoSe₂ 维持 2H 相结构，未发生压力驱动的结构相变（图中箭头所指为 0.3 GPa 时 Ruby 压力标定物质的特征峰）。

利用 GSAS-II 软件对高压 XRD 数据进行 Rietveld 精修，获得晶格参数演化如图 5(b)、(c)所示。结果表明，晶格常数 a 、 c 及单胞体积 V 均随压力单调减小，但 c 轴（层间方向）压缩速率显著快于 a 轴（面内方向）。这种各向异性源于 MoSe₂ 层状结构的本质差异： a 轴由强共价 Mo-Se 键构成，抵抗形变能力强；而 c 轴依赖弱的层间范德华作用，易于压缩。

如表 1 所示，在 0~10.6 GPa 范围内， c 轴压缩率达 6.3%（12.911 Å → 12.101 Å），约为 a 轴（2.2%，3.288 Å → 3.216 Å）的三倍；晶胞体积由 120.78 Å³ 降至 108.40 Å³，总体压缩率 10.2%。体积演化曲线平滑，无斜率突变，进一步证实结构稳定性。利用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程拟合得到体弹性模量为 69 GPa，与前人研究高度一致^[50]。

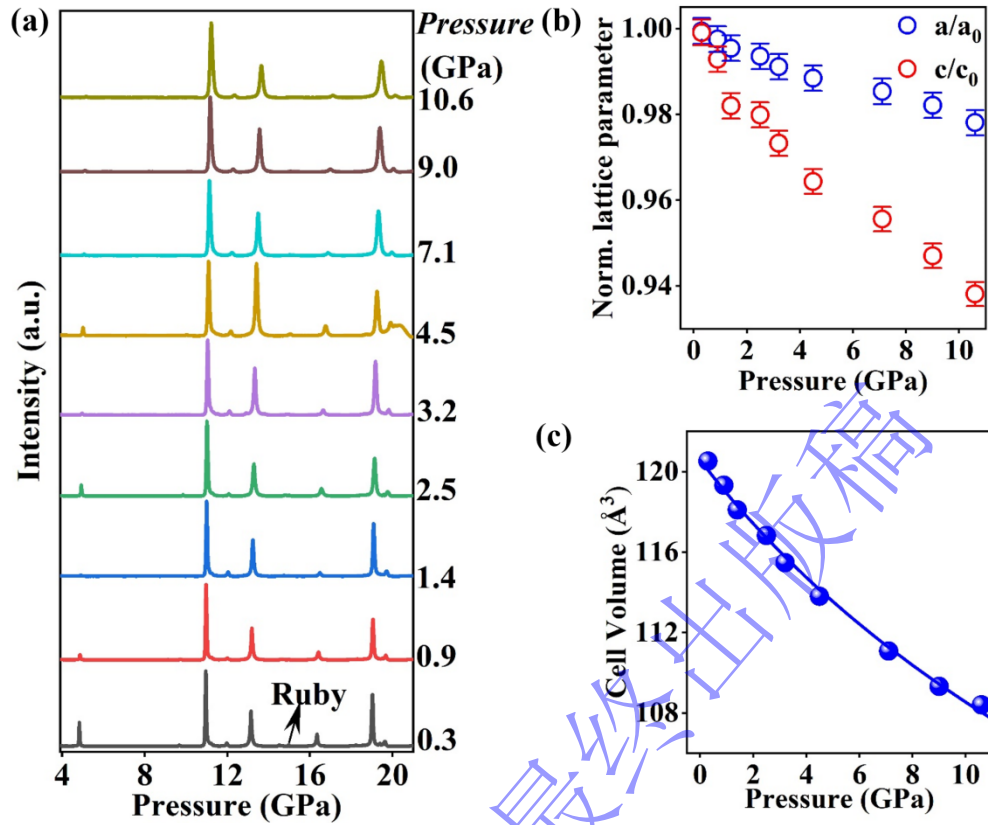


图5 (a) MoSe₂不同压力下的原位XRD图谱; (b) MoSe₂ 归一化晶格参数随压力的演化; (c) MoSe₂ 晶胞体积随压力的演化

Fig. 5 (a) In-situ XRD patterns of MoSe₂ at various pressures; (b) Pressure dependence of normalized lattice parameters of MoSe₂; (c) Evolution of unit cell volume of MoSe₂ with pressure

表1 高压条件下 MoSe₂ 晶体结构参数

Table 1 Crystal structure parameters of MoSe₂ under high pressure.

压力 (GPa)	a (\AA)	c (\AA)	V (\AA^3)
0 (1 atm)	3.288	12.911	120.777
0.3	3.286	12.888	120.530
0.9	3.279	12.808	119.329
1.4	3.273	12.667	118.154
2.5	3.266	12.640	116.825
3.2	3.258	12.555	115.473
4.5	3.250	12.441	113.806
7.1	3.241	12.327	111.074
9.0	3.229	12.216	109.323
10.6	3.216	12.101	108.397

2.3 MoSe₂的高压原位拉曼光谱

为深入探究 MoSe₂ 在高压下的局域结构演化，对其进行了原位高压拉曼光谱测试。2H-MoSe₂ 理论上具有 12 个拉曼活性振动模式，其中 E_{2g}（面内剪切振动）和 A_{1g}（面外呼吸振动）模式是表征其结构特征的关键指纹峰^[51]。

如图 6(a)所示，在常压下时，E_{2g} 和 A_{1g} 模式分别位于 286.1 cm⁻¹ 和 241.6 cm⁻¹。如图 6(b)、(c)所示，随着压力从 0.7 GPa 增至 10.2 GPa，两特征峰均连续向高波数方向蓝移，且未观察到新峰出现或原有峰消失，亦未见峰位突变或劈裂，表明 MoSe₂ 在此压力范围内保持了 2H 相结构，未发生压力诱导的结构相变，与高压 XRD 结果相互印证。

这种单调蓝移行为源于高压下原子间距减小及电子云重叠增强，导致有效键力常数增大。值得注意的是，A_{1g} 模式对压力的敏感性显著高于 E_{2g} 模式，表现为更大的频移速率。这反映了面外振动模式对层间距离变化的高度敏感性：A_{1g} 作为 Se-Mo-Se 三明治结构的面外呼吸振动，其频率直接受层间耦合强度影响，压力作用下层间距减小增强了层间 Se-Se 相互作用，从而显著提升了该模式的振动频率；而 E_{2g} 作为面内剪切模式，主要受 Mo-Se 共价键强度调控，层内强共价键对外部压力的响应相对惰性。这种振动模式对压力响应的差异性，进一步佐证了 MoSe₂ 在压缩过程中层间与层内区域形变程度的显著不同，为理解层状材料的高压晶格动力学提供了微观视角。

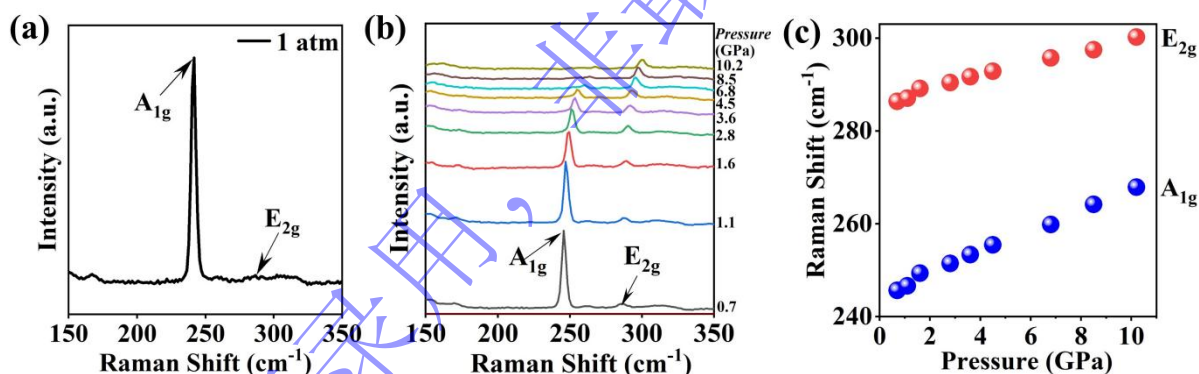


图6 (a) MoSe₂在常压 (1 atm) 下的原位拉曼光谱; (b) MoSe₂不同压力下的原位拉曼光谱; (c) E_{2g}和A_{1g}模式拉曼频移随压力的演化

Fig. 6 (a) Raman spectra of MoSe₂ at ambient pressure (1 atm); (b) In-situ Raman spectra of MoSe₂ at various pressures; (c) Pressure-dependent Raman shifts of the E_{2g} and A_{1g} modes

2.4 MoSe₂的高压原位近红外光谱

为探究 MoSe₂ 在高压下的光学性质演化，对其进行了原位高压近红外反射光谱测试。如图 7(a)所示，在 0.8~9.4 GPa 范围内，MoSe₂ 的反射率随压力升高整体呈上升趋势，反射信号在近红外波段逐渐增强，表明压力有效增强了材料的光与物质相互作用。

反射率的提升源于晶格压缩导致的电子结构变化：压力作用下，原子间距缩短，电子轨道重叠增加，带间跃迁概率增大，同时层间相互作用增强，进一步提升了光学响应。定量分析显示，反射光谱积分强度随压力单调递增，如图 7(b)所示，证实压力对 MoSe₂ 光学性能的有效调控。

在整个压力区间内，反射光谱形状保持稳定，表明材料维持半导体特性，未发生金属化转变。这

些结果为 MoSe₂ 在高压光电探测领域的应用提供了实验基础。

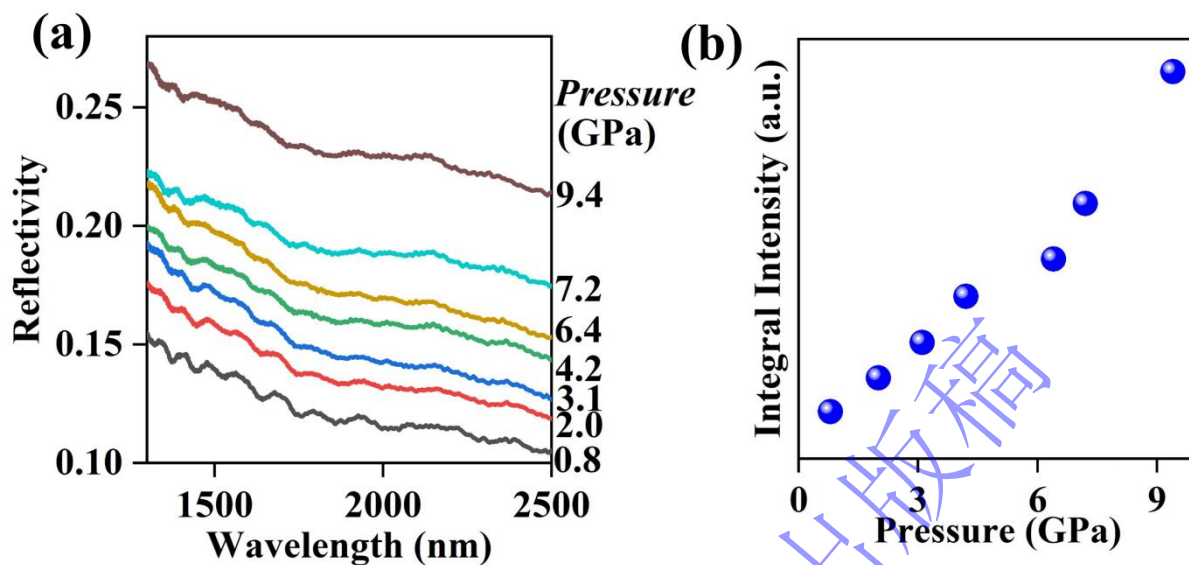


图7 (a) MoSe₂不同压力下的近红外反射光谱; (b) 积分强度随压力的演化

Fig. 7 (a) Near-infrared reflectivity spectra of MoSe₂ at various pressures; (b) Evolution of integral intensity with pressure

2.5 MoSe₂的高压原位光电响应性能表征

为探究 MoSe₂ 在高压下的光电响应特性，在金刚石对顶砧装置中开展了原位光电流测试。如图 8(a)所示，在 0.4~4.8 GPa 范围内，I-V 曲线均呈现良好的线性特征，表明样品与 Pt 电极保持了稳定的欧姆接触。结果如图 8(b)所示，光电流表现出良好的开关特性和可重复性，但随压力升高响应曲线波动加剧，表明高压下缺陷态密度增加，光生载流子被缺陷暂时捕获后缓慢释放^[52]。

如图 8(c)所示，光电流随压力演化呈现先上升后消失的趋势：从 0.4 GPa 开始光电流逐步增大，约 2 GPa 后增长速率减缓，在 3.9 GPa 达到最大值（增强约 2 倍）；当压力达到 4.3 GPa 后光电流信号消失。光电流的提升归因子压力诱导的带隙窄化增强了光吸收能力；而高压区的信号消失则是由于暗电流急剧增大，完全淹没了光电流信号。这一结果证实了高压对 MoSe₂ 光电性能的有效调控，同时揭示了高压光电测试中暗电流控制的重要性。

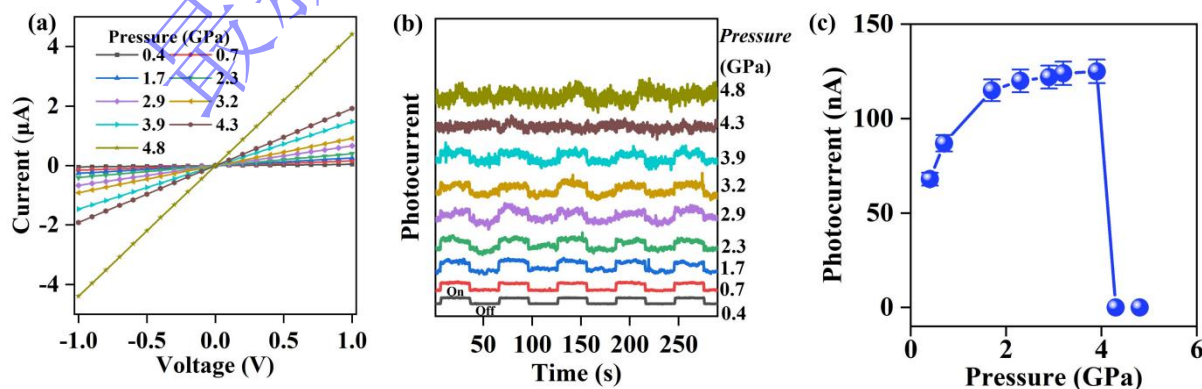


图8 (a) MoSe₂在不同压力下的I-V特性曲线; (b) 不同压力下光电流的时域响应 (30 s光照/30 s暗态循环); (c) 光电流随压力的演化规律

Fig. 8 (a) I-V characteristic curves of MoSe₂ at various pressures; (b) Time-dependent photocurrent response under periodic illumination (30 s light on/30 s light off cycles) at various pressures; (c) Evolution of photocurrent as a function of pressure

2.6 MoSe₂的高压原位理论计算研究

为深入阐明 MoSe₂ 高压光电响应的电子结构起源，本研究基于密度泛函理论计算了其能带结构与光学吸收特性。如图 9(a)所示，常压下 MoSe₂ 为间接带隙半导体，带隙值为 1.24 eV，与实验测量值及前期理论报道^[47]契合良好。施加压力后，导带底向低能方向移动，至 4 GPa 时带隙降至 0.77 eV，但仍保持间接带隙特性。图 9(b)定量给出了带隙随压力的演变规律，带隙与压力呈近似线性关系，压力系数约为 -0.122 eV/GPa。这一变化主要源于导带底能级的持续下移，表明压力对导带电子态具有显著的调控作用。进一步的光学吸收计算结果如图 9(c)所示，相较于 0 GPa，4 GPa 压力下的吸收光谱在可见至近红外区域的积分面积增加约 20%，表明材料的光捕获能力随压力显著提升。这一理论结果与实验中观察到的光电流增强趋势相吻合，从电子结构层面证实了高压调控对 MoSe₂ 光电性能的有效调制。

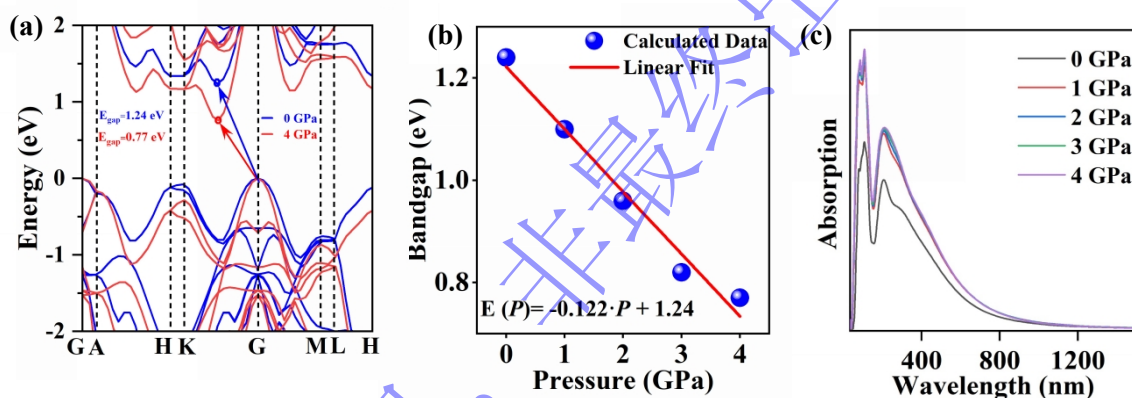


图9 (a) MoSe₂在不同压力下的能带结构; (b) 带隙随压力的线性演化关系; (c) 不同压力下的光吸收谱
Fig. 9 (a) Calculated band structures of MoSe₂ at different pressures; (b) Linear evolution of bandgap as a function of pressure; (c) Calculated optical absorption spectra at various pressures

3 结 论

综上所述，本研究系统探究了高对称 2H 相 MoSe₂ 在高压下的结构演化、电子能带调控及光电响应特性。实验与理论计算表明，在 0-10 GPa 范围内 MoSe₂ 保持六方 2H 相结构，呈现显著的各向异性压缩（c轴压缩率约6.3%，a轴约2.2%）。压力诱导导带底持续下移，使带隙从1.24 eV近乎线性降至0.77 eV（4 GPa），光吸收能力相应提升。高压光电测试显示，光电流在0.4-3.9 GPa范围内逐步增强并于3.9 GPa达到最大值（提升约2倍），但随后因暗电流急剧增大而于4.3 GPa处完全淹没。研究揭示了MoSe₂在高压下的结构稳定性与能带可调性，阐明了导带底下移主导的带隙窄化机制及暗电流对高压光电探测的制约作用，为压力调谐型近红外光电探测器的设计提供了实验依据。

衷心感谢上海同步辐射装置BL17UM的光束线科学家和北京高压科学研究中心高压拉曼和红外光谱的科研人员，在原位高压X射线衍射和原位高压红外反射和拉曼数据收集和处理过程中提供的宝贵支持与帮助！

参考文献

- [1] ZOU X, LIU X, Li W, et al. Optoelectronic oscillators (OEOs) to sensing, measurement, and detection[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2015, 52(1): 1-16.
- [2] LAY-EKUAKILLE A, MASSARO A, SINGH S P, et al. Optoelectronic and nanosensors detection systems: A review[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2021, 21(11): 12645-12653.
- [3] JANG S, HWANG E, LEE Y, et al. Multifunctional graphene optoelectronic devices capable of detecting and storing photonic signals[J]. *Nano letters*, 2015, 15(4): 2542-2547.
- [4] WOJTAS J, STACEWICZ T, BIELECKI Z, et al. Towards optoelectronic detection of explosives[J]. *Opto-Electronics Review*, 2013, 21(2): 210-219.
- [5] ZHANG Y, WANG Y C, WANG L, et al. Highly sensitive photoelectric detection and imaging enhanced by the pyro-phototronic effect based on a photoinduced dynamic Schottky effect in 4H-SiC[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(35): 2204363.
- [6] WANG D, LI G. Advances in photoelectric detection units for imaging based on perovskite materials[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2022, 16(7): 2100713.
- [7] LI Z, JIN X, YUAN C, et al. Photon detector technology for laser ranging: a review of recent developments[J]. *Coatings*, 2025, 15(7): 798.
- [8] JIANG B, HOU Y, WU J, et al. In-fiber photoelectric device based on graphene-coated tilted fiber grating[J]. *Opto-Electronic Science*, 2023, 2(6): 230012-1-230012-10.
- [9] CHEN W, ZHANG Z, LIU G. Retinomorphic optoelectronic devices for intelligent machine vision[J]. *Iscience*, 2022, 25(1).
- [10] JANG H, LIU C, HINTON H, et al. An atomically thin optoelectronic machine vision processor[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(36): 2002431.
- [11] WU J, HAN L, ZHANG Q. Optoelectronic fiber devices: Design, advancements, and perspectives[J]. *Matter*, 2026, 9(2).
- [12] YANO H, SASAKI G, MURATA M, et al. An ultra-high-speed optoelectronic integrated receiver for fiber-optic communications[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2002, 39(10): 2254-2259.
- [13] METUH P, PETERSON P M, OU Y. Recent advances in wireless optoelectronic biomedical implants[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2024, 18(12): 2300752.
- [14] ZHANG H, PENG Y, ZHANG N, et al. Emerging optoelectronic devices based on microscale LEDs and their use as implantable biomedical applications[J]. *Micromachines*, 2022, 13(7): 1069.
- [15] CHEN X, LU X, DENG B, et al. Widely tunable black phosphorus mid-infrared photodetector[J]. *Nature communications*, 2017, 8(1): 1672.
- [16] LI Y, HE X, CHEN S C, et al. Intelligent photodetectors: postmanufacturing tunability toward enhanced performance and advanced functions[J]. *Chemical Reviews*, 2025, 125(15): 6977-7022.
- [17] WANG W, ZHANG F, LI L, et al. Highly sensitive polymer photodetectors with a broad spectral response range from UV light to the near infrared region[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(28): 7386-7393.
- [18] KONSTANTATOS G, CLIFFORD J, LEVINA L, et al. Sensitive solution-processed visible-wavelength photodetectors[J]. *Nature photonics*, 2007, 1(9): 531-534.
- [19] REZAEI M, BIANCONI S, LAUHON L J, et al. A new approach to designing high-sensitivity low-dimensional photodetectors[J]. *Nano letters*, 2021, 21(23): 9838-9844.
- [20] WANG J, JIAO H, WANG X, et al. High-sensitivity GaN UV photodetector integrated with graphene[J]. *Applied Physics Letters*, 2025, 126(17).

- [21] LI J, MA W, JIANG L, et al. High performance of room-temperature NbSe₂ terahertz photoelectric detector[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(12): 14331-14341.
- [22] LU Y. Short distance detection and control system based on photoelectric sensor and its application in target detection of handling robot[J]. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2023, 18(8): 964-970.
- [23] QIN W, MA T, FAN X, et al. Optical Sensing Technologies for Gas-Insulated Equipment: Advances and Perspectives[J]. *CSEE Journal of Power and Energy Systems*, 2025, 11(6): 2983-3011.
- [24] YILDIRIM K, NAGARAJAN B, TJAHOJOWIDODO T, et al. Development of a multi-sensor system for in-situ process monitoring of femtosecond laser micromachining[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2024, 135(1): 799-813.
- [25] CHAN V W S, HALL K L, MODIANO E, et al. Architectures and technologies for high-speed optical data networks[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 1998, 16(12): 2146.
- [26] CHE D, DEAKIN C, CHEN X, et al. 440-GBaud all-electronic signaling enabling single-wavelength net rate over 1 Tb/s per modulation dimension[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2026, 44(3): 1178-1193.
- [27] POLAT E O, MERCIER G, NIKITSKIY I, et al. Flexible graphene photodetectors for wearable fitness monitoring[J]. *Science Advances*, 2019, 5(9): eaaw7846.
- [28] EBRAHIMI Z, GOSSELIN B. Photodetector innovations for advancing wearable optical biosensors: A review[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2024, 25(3): 4070-4095.
- [29] SCLAR N. Properties of doped silicon and germanium infrared detectors[J]. *Progress in Quantum Electronics*, 1984, 9(3): 149-257.
- [30] WANG K L, CHA D, LIU J, et al. Ge/Si self-assembled quantum dots and their optoelectronic device applications[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2007, 95(9): 1866-1883.
- [31] WANG H, LI Z, LI D, et al. Van der Waals integration based on two-dimensional materials for high-performance infrared photodetectors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(30): 2103106.
- [32] WANG J, FANG H, WANG X, et al. Recent progress on localized field enhanced two-dimensional material photodetectors from ultraviolet—visible to infrared[J]. *Small*, 2017, 13(35): 1700894.
- [33] HEINE T. Transition metal chalcogenides: ultrathin inorganic materials with tunable electronic properties[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(1): 65-72.
- [34] JOHARI P, SHENOY V B. Tuning the electronic properties of semiconducting transition metal dichalcogenides by applying mechanical strains[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5449-5456.
- [35] PAN L, ZOU B, SHIL J. Electric field modulation of the band gap, dielectric constant and polarizability in SnS atomically thin layers[J]. *Physics Letters A*, 2016, 380(27-28): 2227-2232.
- [36] HEMLEY R J. Effects of high pressure on molecules[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2000, 51(1): 763-800.
- [37] HAZEN R M, FINGER L W. Bulk moduli and high-pressure crystal structures of rutile-type compounds[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1981, 42(3): 143-151.
- [38] ZHANG L, WANG Y, LV J, et al. Materials discovery at high pressures[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(4): 17005.
- [39] FU L, WAN Y, TANG N, et al. K- Λ crossover transition in the conduction band of monolayer MoS₂ under hydrostatic pressure[J]. *Science Advances*, 2017, 3(11): e1700162.
- [40] ZHANG X, DONG Q, LI Z, et al. Significant pressure-induced enhancement of photoelectric properties of WS₂ in the near-infrared region[J]. *Materials Research Letters*, 2022, 10(8): 547-555.
- [41] LI Z, LI Q, LI H, et al. Pressure-tailored band engineering for significant enhancements in the

- photoelectric performance of CsI₃ in the optical communication waveband[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(8): 2108636.
- [42] SHUAI J, MAO J, SONG S, et al. Tuning the carrier scattering mechanism to effectively improve the thermoelectric properties[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(3): 799-807.
- [43] ZHANG N, JALIL A, WU D, et al. Refining defect states in W₁₈O₄₉ by Mo doping: a strategy for tuning N₂ activation towards solar-driven nitrogen fixation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(30): 9434-9443.
- [44] BOUANGEUNE D, SHIM K H, LEEM S J, et al. Investigation of the Surge Immunity of Monocrystalline Silicon Photovoltaic Modules Using Dark Current-Voltage and 1/f Noise Power Spectrum Density Characteristics[J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2015, 12(5): 751-755.
- [45] SAI H, WANG L, ZHANG J, et al. Portable device to assist with force control in ultrasound acquisition[J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2022, 70(9): 930-943.
- [46] MAO H K, BELL P M, SHANER J W, et al. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R₁ fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar[J]. *Journal of applied physics*, 1978, 49(6): 3276-3283.
- [47] GUSAKOVA J, WANG X, SHIAU L L, et al. Electronic properties of bulk and monolayer TMDs: theoretical study within DFT framework (GVJ-2e method)[J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2017, 214(12): 1700218.
- [48] BARTOLOTTI L J, FLURCHICK K. An introduction to density functional theory[J]. *Reviews in computational chemistry*, 1996: 187-216.
- [49] ERNZERHOF M, SCUSERIA G E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 110(11): 5029-5036.
- [50] Zhao Z, Zhang H, Yuan H, et al. Pressure induced metallization with absence of structural transition in layered molybdenum diselenide[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 7312.
- [51] Nam D, Lee J U, Cheong H. Excitation energy dependent Raman spectrum of MoSe₂[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 17113.
- [52] Li Z, Wang Y, Zeng X, et al. Pressure-regulated bandgap narrowing and photoelectric activity enhancement in layered halide compound GeI₂[J]. *Journal of Applied Physics*, 2025, 137(8).

Pressure-Tuned Bandgap and Optoelectronic Properties of Molybdenum

Diselenide

ZHANG Shenghan^{1,2}, QI Wenming^{2,3}, ZHU Zhikai², DONG Hongliang², DONG Lan^{1*}, CHEN Zhiqiang^{2*}

(1. Department of Materials and Chemical Engineering, School of Energy and Materials, Shanghai

Polytechnic University, Shanghai 201209, China;

2. Center for High Pressure Science & Technology Advanced Research (HPSTAR), Shanghai 201203, China;

*3. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo
255000, Shandong, China)*

Abstract: MoSe₂ is a promising candidate for tunable near-infrared photodetectors owing to its band gap alignment with optical fiber communication windows. We combine diamond anvil cell techniques with density functional theory calculations to investigate pressure-induced structural evolution and optoelectronic modulation in MoSe₂. X-ray diffraction and Raman spectroscopy confirm that the hexagonal 2H phase remains stable up to 10 GPa, exhibiting pronounced anisotropic compression. The c-axis compressibility is approximately three times that of the a-axis. Infrared reflectivity spectra show a monotonic increase in reflectance with pressure, indicating a bandgap narrowing trend. First-principles calculations reveal a pressure-driven downward shift of the conduction band minimum, with the band gap narrowing linearly from 1.24 eV at ambient pressure to 0.77 eV at 4 GPa and optical absorption being enhanced. Photocurrent increases progressively from 0.4 to 3.9 GPa, peaking at approximately twice the ambient value before vanishing at 4.3 GPa due to overwhelming dark current. The consistency between theoretical predictions and experimental observations elucidates the electronic origin of the pressure-tuned optoelectronic response, providing a foundation for MoSe₂-based pressure-modulated spectral devices.

Keywords: MoSe₂; high pressure; bandgap engineering; optoelectronic properties, first-principles calculation