

低维过渡金属 硫属化合物的 电子性质及调控

苏向英◎著



中国工信出版集团



电子工业出版社
PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY
<http://www.phei.com.cn>

低维过渡金属硫属化合物的 电子性质及调控

苏向英 著

電子工業出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

内 容 简 介

本书是作者近年来在对低维过渡金属硫属化合物材料的有关研究的基础上撰写而成的,系统地介绍了低维过渡金属硫属化合物的电子性质及调控。全书共分8章:前两章介绍了二维材料(特别是二维过渡金属硫属化合物)的研究背景及理论方法,第3章介绍了二维过渡金属硫属化合物纳米膜的电子性质及应力对其电子性质的调控,第4~6章介绍了二维过渡金属硫属化合物自组装杂化结构的性质,第7~8章研究了衬底对过渡金属硫属化合物的影响。

本书可供相关低维材料领域的科技工作者参考,也可作为高等院校相关专业的本科生和研究生的参考书。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

低维过渡金属硫属化合物的电子性质及调控 / 苏向英著. —北京:电子工业出版社, 2017.9

ISBN 978-7-121-32260-0

I. ①低… II. ①苏… III. ①过渡金属化合物—研究 IV. ①O614

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第173970号

策划编辑:王晓庆

责任编辑:王晓庆

印 刷:北京京师印务有限公司

装 订:北京京师印务有限公司

出版发行:电子工业出版社

北京市海淀区万寿路173信箱 邮编:100036

开 本:787×1092 1/16 印张:7.75 字数:198千字

版 次:2017年9月第1版

印 次:2017年9月第1次印刷

定 价:55.00元



凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题,请向购买书店调换。若书店售完,请与本社发行部联系,联系及邮购电话:(010)88254888, 88258888。

质量投诉请发邮件至 zltz@phei.com.cn, 盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

本书咨询联系方式: wangxq@phei.com.cn。

前 言

二维材料是指具有零点几纳米到几纳米厚度（原子或分子层厚度的尺度）和无限平面尺寸的纳米薄膜，也可以称为二维原子薄膜，是迄今为止最薄的功能纳米材料。石墨烯由于其独特的结构和电子特性，成为近年来研究最为广泛的二维材料。随着石墨烯的广泛研究，探寻其他新型低维晶体材料（如 BN、金属硫属化合物、过渡金属氧化物等）已经成为低维材料研究领域的前沿课题。在此过程中，层状过渡金属硫属化合物（TMDCs）由于独特的结构特征及本征的带隙受到广泛关注。因具有独特的力、热、电、光等性质，低维 TMDCs 材料在未来几年甚至十几年内都将成为物理、化学、生物等领域研究的热点，并且在能源转换、生物催化、柔性电子器件、感应器等领域将有着无限可能的应用。而深入理解 TMDCs 材料的电子性质，并能够通过不同方法对其性能进行调控，对基于低维 TMDCs 材料电子器件的制备具有非常重要的意义。

本书首先介绍不同种类低维材料（特别是二维 TMDCs）的研究背景，然后介绍计算中用到的相关理论基础。后面的章节主要介绍作者近年来的研究结果，主要探讨低维 TMDCs 材料的电子结构及通过施加应力、组建异质结和超晶格、引入衬底的方式对其电子结构进行调控。

说明：因彩色图片进行纸张印刷后呈黑白色，故将书中涉及的彩色图片文件进行整理，读者可用手机扫描阅读。正文中保留对彩色图片的文字描述，读者可对照阅读。

本书是在河南科技大学物理工程学院苏向英老师近年来对低维 TMDCs 材料的电子性质及调控的研究基础上撰写而成的。

本书的相关研究和分析工作得到了河南科技大学的大力支持。本书的出版得到了河南科技大学博士科研启动基金的资助。在此表示深深的感谢。

本书在撰写过程中参考的相关文献，已在每章后列出，如有疏漏，敬请海涵，在此，对相关学者表示衷心的感谢。由于作者水平有限，书中难免存在错误和不当之处，敬请专家、学者和读者批评指正。

苏向英

2017 年 8 月

于河南科技大学图书馆



目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 Free Standing 的二维材料	1
1.1.1 石墨烯简介	1
1.1.2 氮化硼 (BN) 的研究	2
1.1.3 二维硫属化合物的分类及结构	3
1.1.4 其他二维材料	4
1.2 二维硫属化合物材料的制备及应用	5
1.2.1 二维硫属化合物纳米材料的制备	5
1.2.2 二维硫属化合物纳米材料的应用	8
1.3 二维过渡金属硫属化合物性质的实验研究	11
1.3.1 力学性质	11
1.3.2 光学性质	13
1.4 二维过渡金属硫属化合物的第一性原理计算	14
1.4.1 电子结构	14
1.4.2 声子结构	15
1.4.3 磁性特征	15
1.4.4 外加应力和电场的作用	16
1.4.5 合金 (Alloys) 材料	18
1.4.6 异质结构和复合材料	18
1.4.7 界面特性	19
1.5 寻找新的二维材料	20
参考文献	21
第 2 章 理论方法和计算软件	27
2.1 密度泛函理论	27
2.1.1 绝热近似	27
2.1.2 Hartree-Fock 近似	29
2.1.3 Thomas-Fermi-Dirac 理论	30
2.1.4 Hohenberg-Kohn 定理	31
2.1.5 自洽 Kohn-Sham 方程	32
2.1.6 交换关联泛函	35
2.2 计算软件简介	37

参考文献	37
第 3 章 应力对二维过渡金属硫属化合物纳米膜电子结构的影响	41
3.1 引言	41
3.2 平面双轴应力对多层 MX_2 的影响	42
3.2.1 计算方法和模型	42
3.2.2 结果和讨论	44
3.3 垂直压应力对多层 MX_2 的影响	48
3.3.1 计算方法和模型	48
3.3.2 结果和讨论	49
3.4 本章小结	52
参考文献	53
第 4 章 过渡金属硫属化合物异质结的电子性质及调控	55
4.1 引言	55
4.2 计算模型和方法	56
4.2.1 计算模型	56
4.2.2 计算方法	56
4.3 平衡状态下异质结的电子结构	57
4.3.1 最优几何结构	57
4.3.2 电子结构	58
4.4 面内双轴应力对异质结电子结构的调控	59
4.5 法向压应力对异质结电子结构的调控	62
4.6 本章小结	64
参考文献	64
第 5 章 过渡金属硫属化合物纳米膜超晶格量子阱特性研究	67
5.1 引言	67
5.2 计算模型和方法	69
5.2.1 计算模型	69
5.2.2 计算方法	69
5.3 超晶格的最优结构及稳定性	72
5.3.1 超晶格的最优结构	72
5.3.2 超晶格的稳定性	73
5.4 量子阱的形成及其电子结构特征	74
5.4.1 量子阱的形成	74
5.4.2 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 量子阱的能带结构特征	76
5.4.3 界面间的电荷转移情况	79
5.5 应力对量子阱的影响	79

5.6	2MoS ₂ /2WSe ₂ 量子阱特性	81
5.7	本章小结	83
	参考文献	84
第 6 章	MoS ₂ 基面内超晶格的电子性质及调控	87
6.1	引言	87
6.2	计算模型和方法	88
6.2.1	计算模型	88
6.2.2	计算方法	88
6.3	面内超晶格的结构稳定性	89
6.4	面内超晶格的电子性质	90
6.5	面内双轴应力对超晶格电子性质的调控	91
6.6	本章小结	95
	参考文献	96
第 7 章	SiO ₂ 衬底对单层 MoS ₂ 电子性质的影响	99
7.1	引言	99
7.2	计算模型和方法	99
7.2.1	计算模型	99
7.2.2	计算方法	100
7.3	MoS ₂ /SiO ₂ 结构的稳定性	100
7.4	MoS ₂ /SiO ₂ 的电子结构	102
7.5	本章小结	105
	参考文献	105
第 8 章	LiNbO ₃ 衬底对单层和双层 MoSe ₂ 电子性质的影响	107
8.1	引言	107
8.2	计算模型和方法	107
8.2.1	计算模型	107
8.2.2	计算方法	108
8.3	MoSe ₂ /LiNbO ₃ 和 2MoSe ₂ /LiNbO ₃ 结构的稳定性	109
8.4	MoSe ₂ /LiNbO ₃ 和 2MoSe ₂ /LiNbO ₃ 的电子结构	110
8.5	本章小结	113
	参考文献	113

第1章 绪 论

二维材料在微观上,沿着二维的方向,原子间的结合比较相似,而且为化学键等其他强键作用,弱键作用或者范德华力则作用在其他三维方向上,二维材料从而成为在二维方向上无限扩展的同时在第三个维度上生长受限的材料。宏观上,二维材料(特别是二维类石墨烯材料)在水平面上具有无限拓展空间的同时,在竖直方向上仅有一层或者几层原子层。这种体系由于电子限制在二维方向运动,会具有一些独特的性质,从而使其在纳米电子、光电子器件等领域有着巨大的应用价值。

1.1 Free Standing 的二维材料

1.1.1 石墨烯简介

毫无疑问,石墨烯是近年来纳米科学技术研究领域最热的课题之一。2004年,盖姆和诺沃索洛成功从石墨中剥离出单层的石墨烯^[1],不仅证实了孤立的二维纳米超薄膜可以在室温环境下稳定存在,此后也将许多研究工作者带入了二维纳米科技的研究领域,掀起了二维材料研究的狂潮。石墨烯是一种平面单层紧密打包成一个二维(2D)晶格的碳原子,碳原子以 sp^2 杂化轨道呈蜂巢晶格,石墨烯结构非常稳定,碳碳键长仅为 $1.42\text{ \AA}$,其结构如图1.1所示。

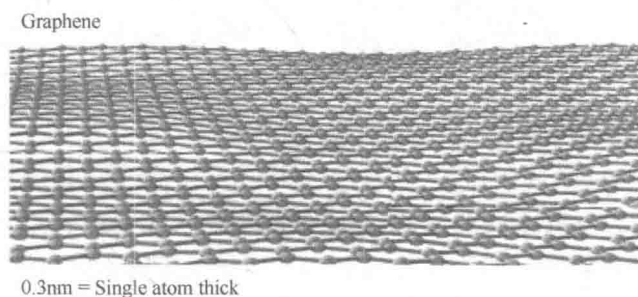


图 1.1 石墨烯的结构

由于二维平面对电子的限制,石墨烯有着不同于石墨的电子结构。众所周知,石墨烯表现为零带隙的金属特性,其载流子显示出独特的狄拉克费米子行为,在狄拉克点附近,其电子的能量与动量呈线性色散关系。零带隙的特性也限制了石墨烯在半导体电子器件方面的应用,尝试打开石墨烯的带隙也已成为一个研究分支。理论研究表明,通过外加电场、机械应变、边缘修饰、功能化表面等方法都可以有效地调节石墨烯的能带结构^[2~5]。例如,Y. Zhang 等人^[5]报道了外加的电场可以打开双层石墨烯的带隙,而且带隙变化可逆,大小可以连续调到 250meV 。一些实验和理论研究也都证明石墨烯的光学、声子和电子特征可以被 $12\%\sim 20\%$ 范围的力学应变所调控。

由于其独特的电子结构, 石墨烯表现出了许多三维材料不曾有的优异性能。例如, 它具有 1TPa 的拉伸模量^[6], 是人类已知测量过的强度最高的物质; 导热系数高于 3000W/mK ^[7]; 室温下, 数值超过 $2.5 \times 10^5\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的高电子迁移率^[8] (理论上限^[9]约为 $2 \times 10^5\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$); 光吸收 $\pi\alpha \approx 2.3\%$ ^[10]等。这些突出的性能保证了石墨烯无限的实际应用价值, 它也已经成为应用于新一代纳米器件的最有潜力的材料。

1.1.2 氮化硼 (BN) 的研究

六角氮化硼 (h-BN) 与石墨同构型, 单层的 h-BN 和石墨烯具有相似的结构, 被称为“白石墨烯”。在 h-BN 层内, N 原子和 B 原子交替构成蜂窝状结构, N 和 B 原子间以 sp^2 键结合为强的共价键, 而层间以较弱的范德华力相结合, 其层状结构如图 1.2 所示。虽然 h-BN 与石墨有着相似的几何结构特征, 但是它们的电子结构却完全不同: 石墨为零带隙的半金属, 而 h-BN 却具有 5.97eV 的能隙, 是一种绝缘体 (或者称为宽带隙的半导体)。

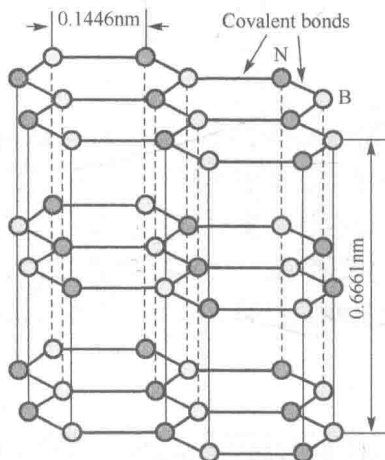


图 1.2 层状 BN 的结构

近年来, 二维 h-BN 纳米膜也得到了广泛的研究。类似于石墨烯, 单层和多层 h-BN 原子薄膜也展现出与体材料不同的性质。化学气相沉积法在铜箔表面上制得的单层 h-BN 膜的光学带隙大约为 6.07eV , 稍大于体材料和多层纳米膜的带隙, 这主要是因为单层膜缺失了层间的耦合作用。h-BN 纳米膜的电子结构也可以通过边缘修饰、外加电场、机械应变、功能化表面等方法进行调控。例如, 不考虑宽度和手征, 完美的氮化硼纳米带 (BNNRs) 显现半导体行为; 裸露的和 H 钝化的之字形 BNNRs 分别是有磁性和无磁性的材料; 而两个 H 钝化的之字形 BNNRs 则具有铁磁性。第一性原理对表面吸附, 或 B 原子和 N 原子被其他原子取代条件下 h-BN 纳米膜的结构、电子和磁性特征的研究, 也已开展。许多吸附或取代原子, 如 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Mo、W、Pt、H、C、Si、B、N、O、Ca、Cu、Pd、Ni 和 Zn 都被考虑, 结果发现当某些吸附原子吸附含量较多时, BN 单层膜将被调节成为具有磁性的金属或者半金属; 当吸附原子的含量较少时, BN 纳米膜的能带结构不会受到很大影响。

另外, 二维 h-BN 纳米膜的力学、光学、磁性和其他一些性质都已得到深入研究。人们发现这些纳米膜具有许多优越的性能, 如低的介电常数、高的热导率、高的机械强度等。这也意味着二维 h-BN 纳米膜将会在许多实际应用方面大放异彩, 例如, 可作为电子器件的电介质、用做深紫外发射器, 还可以作为固体润滑剂或复合材料的填充材料等。这些优异的性质和潜在的应用价值使 h-BN 已成为当代纳米科技研究的热点课题。

1.1.3 二维硫属化合物的分类及结构

随着石墨烯的发展, 由于具有类石墨烯的层状结构特性, 二维过渡金属硫属化合物 (TMD) 原子膜的研究工作也已蓬勃展开^[11~15]。不同组分的变化使过渡金属硫属化合物形成了一个比较庞大的体系。图 1.3 总结了 44 种不同 TMD 的稳定性特征及半导体特性^[16], 其中 4~7 族的金属硫化物主要是层状结构, 而 8~10 族的金属硫化物一般为非层状结构。考虑到与本书研究内容的相关性, 这里主要关心层状结构的过渡金属硫属化合物材料 (LTMD)。这些层状材料一层的厚度在 6~7Å 之间, 层间由弱的范德华力相结合, 层内金属原子 M 和硫族原子 X 以强的共价键相结合, 由此它们可以较容易地获得单层或多层的类石墨烯结构的二维纳米膜材料。目前, 高质量的单层和多层过渡金属硫属化合物原子薄膜已成功获得^[17~18] (其制备方法在 1.2.1 节中有详细介绍)。相较于石墨烯纳米膜的金属性特征, 二维 LTMD 原子膜的结构特征要丰富得多, 如 MoS₂、WS₂、MoSe₂、WSe₂ 等单层原子膜表现出直接带隙半导体特性, 而它们相应的多层原子膜则为间接带隙半导体, NbS₂、NbSe₂、TaS₂、TaSe₂ 等单层原子膜出现的则是金属性^[19~20], 这使得它们在实际应用中具有十分重大的意义, 1.2.2 节详细介绍了这些二维纳米膜在电子器件等方面的应用。

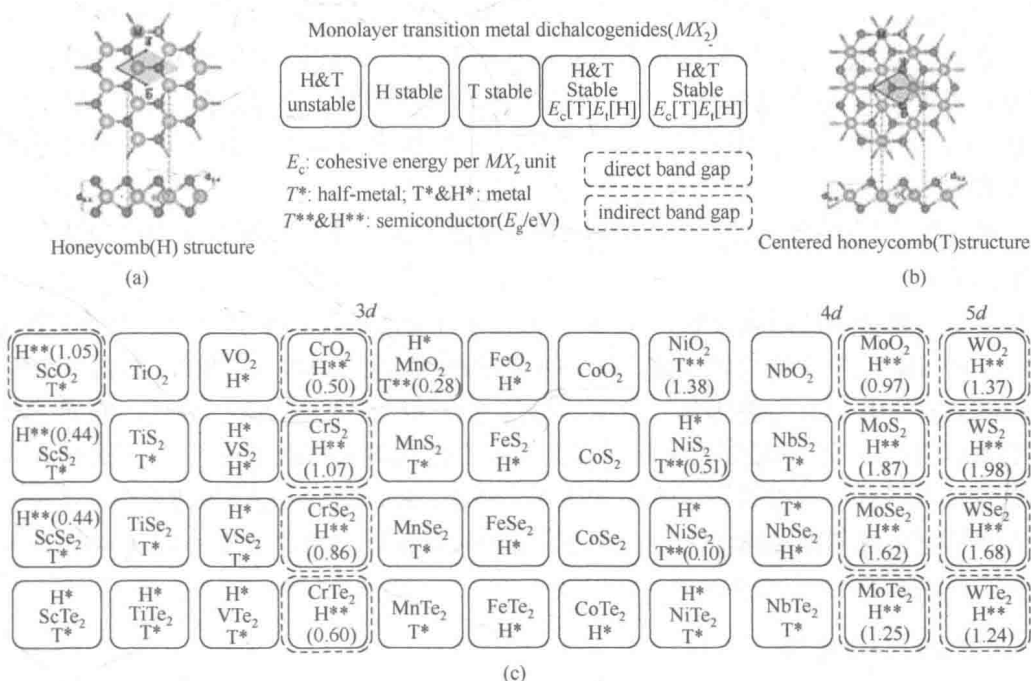


图 1.3 44 种过渡金属硫属化合物稳定性及半导体特性的总结^[16]

单层 TMD 原子膜可以被视为三明治结构：在两个 X 层间夹着一个金属 M 层，其中每个 M 原子有 6 个最近邻的 X 原子，每个 X 原子有 3 个最近邻的 M 原子，形成 p-d 轨道杂化的 M-X 共价键。金属原子 M 提供 4 个电子来形成共价键，M 和 S 的价态分别为 +4 和 -2 价。在层的表面上（垂直于 c 轴）没有悬空键暴露，晶面自身是惰性的，表面能低，所以单层膜非常稳定。M-M 键长处于 3.15~4.03 Å 之间，取决于 M 原子和 X 原子的大小，比相应过渡金属的键长大 15%~25%，意味着过渡金属硫属化合物中 d 轨道有限的能量和空间的重合。

单层 LTMD 有两种晶格结构：一种是蜂窝状的 2H-MX₂ 型结构（三斜晶系），具有 D_{3h} 的点群对称性，如图 1.3(a)所示；另一种是中心蜂窝状的 1T-MX₂ 型结构（八面体晶系），具有 D_{3d} 的点群对称性，如图 1.3(b)所示。由于 2H 和 1T 晶相中金属原子所处的晶体场不同，它们会表现出不同的电子特性，如 2H-MoS₂ 和 2H-WS₂ 为半导体，而 1T-MoS₂ 和 1T-WS₂ 则为金属特性。2H 和 1T 晶相可以通过计算它们的能态密度进行鉴别，也可以利用高分辨率的扫描透射电镜 (STEM) 进行鉴别，例如，Eda 等人^[21~22]利用 STEM 分析了化学液相剥离出的单层 MoS₂ 纳米膜中有 2H 和 1T 晶相的共存态。碱金属插入一些 TMD 会引起晶相的变化，如锂离子在 2H-MoS₂ 层间的插入会导致其晶相变为 1T 态^[23~26]，而锂离子在 TaS₂ 层间的引入则引起了相反的晶相变化，即由 1T 变为 2H^[27]。一般 MoS₂、WS₂、MoSe₂、WSe₂ 纳米膜以稳定的 2H 晶态存在（本书研究的原子超薄膜均为这种稳定的形态），在许多实验研究中，2H-MoS₂ 型的体材料常被用来制备 MoS₂ 纳米膜。那么，利用锂离子内插法液相剥离制备 MoS₂ 原子膜时，一般不会获得较纯粹的 2H 相结构，会有一部分转化为亚稳态的 1T 相。值得一提的是，1T 相是不稳定的，在中等温度退火的条件下即可转化成 2H 相^[22]。二维材料的形态和晶体结构可以利用 TEM 来进行研究。Brivio 等人^[28]已经报道了 2H-MoS₂ 厚度从体材料逐渐减小至单层的过程中，其单胞会失去六重对称性，这会引起对同一晶面族电子衍射强度的变化，如 {1100} 晶面族。单层和多层纳米膜电子衍射图像的不同能够被用来鉴别薄膜的厚度。

二维过渡金属硫属化合物也是本书的研究对象，其电子结构等性质的研究现状将在下面做详细介绍。

相对于过渡金属硫属化合物，III-V 族硫属化合物的单层和多层原子膜的研究较少。目前，一些 III-V 族硫属化合物的二维纳米膜已在实验上获得，如 SnS、GeS、GeSe、GaSe、Bi₂Te₃ 等^[29~30]。这些纳米膜的电子特性方面的研究工作也有了开展，它们也具有不同于体材料的电子结构，如 GaSe 单层膜有大于体材料 1.55eV 的能隙^[31]。这也意味着它们在纳米电子器件等方面有可能得到应用，例如，Hu P. A. 等人^[32]报道了基于 GaSe 多层纳米膜的光电探测器显出比 MoS₂ 和石墨烯纳米装置更高的灵敏度 (2.8 A/W) 及更高的外量子效率 (1367% at 254nm)。

1.1.4 其他二维材料

除了以上介绍的二维材料，还有其他一些二维的纳米材料受到了研究者的关注，

如硅和锗、IV 族和 III-V 族的二元化合物等。Sahin 等人^[33]报道了二维 IV 族和 III-V 族的二元化合物是可以稳定存在的, 并对它们的结构、电子特征也进行了研究, 如图 1.4 所示。

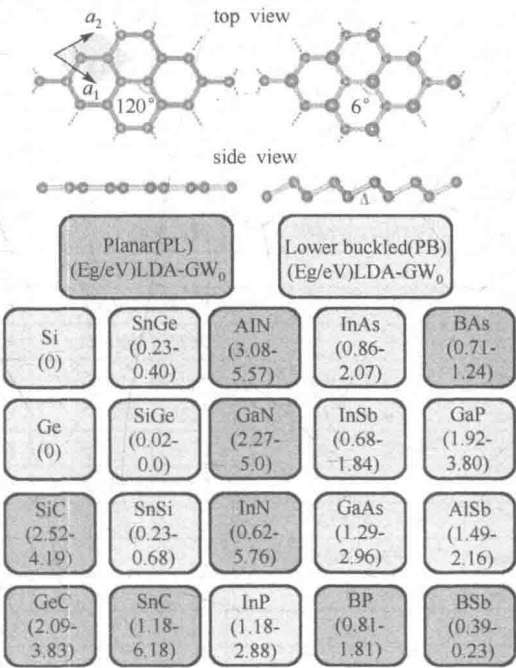


图 1.4 二维 IV 族和 III-V 族的二元化合物总结^[33]

1.2 二维硫属化合物材料的制备及应用

1.2.1 二维硫属化合物纳米材料的制备

二维材料丰富的物理化学性质使其在基础研究领域和实际应用领域都有着重要的意义, 但是若要彻底研究其性质或者是将其应用于器件, 都需要首先制备出高质量的二维纳米薄膜。目前常用的二维硫属化合物材料的制备方法有以下几种。

(1) 机械剥离法

自 2004 年盖姆和诺沃索洛报道利用胶带剥离出稳定的石墨烯后^[1], 这种简单剥离原子薄膜的方法越来越多地被应用于其他类石墨烯材料的制备。机械剥离法被认为是制备二维纳米晶体最简单的方法, 即利用两个胶带粘住高取向性的层状材料, 撕开后便得到原晶片 1/2 厚度的薄片。重复以上过程, 得到的片层的厚度将逐渐变薄, 最终可以达到单层或几层原子级别的厚度, 而后可将所得到的纳米膜移至合适的基底上进行表征和测试。一般来说, 能够通过机械剥离的方法制备的二维纳米膜, 其相应的块材应是层状化合物, 层间由较弱的范德华力相结合, 表 1.1 总结了已经或者可能利用机械剥离法制备出原子薄膜的层状材料。

表 1.1 已经或者可能利用机械剥离法制备出原子薄膜的层状材料

第四族	二硫属化合物	三硫属化合物	氧化物	卤化物	潜在的二维材料
Graphene C	VSe ₂ , NbSe ₂	Bi ₂ Se ₃ , Bi ₂ Te ₃	MoO ₃ , V ₂ O ₅ ,	FeCl ₃	Zintl Hosts
Graphane CH	TiS ₂ , ZrS ₂ , HfS ₂	Sb ₂ Te ₃ , Bi ₂ S ₃	WO ₃ , ...	FeBr ₃	CaSi ₂ , CaGe ₂
Fluorographene CF	ReS ₂ , PtS ₂	In ₂ Se ₃ , As ₂ S ₃		CrCl ₃	Ca(Si _{1-x} Ge _x)
Sillicene Si	TiSe ₂ , ZrSe ₂	As ₂ Se ₃ , Nb ₂ Se ₃	氮化物	CrBr ₃	Ba ₃ Sn ₄ As ₆
Germanane GeH	HfSe ₂ , ReSe ₂	TiS ₃ , ZrS ₃ , ZrSe ₃	8N	MoCl ₃	CaMg ₂ N ₂
	PtSe ₂ , SnSe ₂	ZrTe ₃ , HfS ₃		MoBr ₃	CaIn ₂
	TiTe ₂ , ZrTe ₂	HfSe ₃ , HfTe ₃	氯氧化物	TiCl ₂	CaNi ₂ P ₂
Mxenes	VTc ₂ , NbTe ₂	NbS ₃ , TaS ₃	BiOCl, FeOCl,	TiBr ₃	CaAuGa, ...
Tl ₃ C ₂ , Ti ₂ C, Ta ₄ C ₃ ,	TaTe ₂ , MoTe ₂	TaSe ₃ , ...	HoOCl, ErOCl,	InBr ₃	
Tl ₃ (C _{0.5} N _{0.5}) ₂ , ...	WTc ₂ , CoTe ₂		ErOCl, TmOCl,	PbI ₂	
	RhTe ₂ , IrTe ₂	一元硫属化合物	YbOCl, LnOCl, ...	AlCl ₃	
	NiTe ₂ , PdTe ₂	GeSe, GeTe,	层状硅酸盐	InBr ₃	
	PtTe ₂ , SiTe ₂	GaSe, GaS	矿物质	FeCl ₂	
	NbS ₂ , TaS ₂		Egyptian Blue, ...	MgCl ₂	
	MoS ₂ , WS ₂	硫代磷酸盐		CoCl ₂	
	TaSe ₂ , MoSe ₂	FePS ₃ , MnPS ₃		VCl ₂	
	WSe ₂ , MoTe ₂	NiPS ₃ , ...		VBr ₂ , VI ₂	
	SnSe ₂ , SnS ₂ , ...			CdCl ₂	
				CdI ₂ , ...	

力学剥离的方法可以制备出高纯度、高品质的二维薄膜材料，可直接用于基础性质的研究及电子器件的构建。但是，这种方法也有明显的缺陷，例如，制备的薄膜厚度和尺寸不可控、产量低、重复性差、不能满足具有实用价值的电子器件的构筑等。

(2) 液相剥离法

液相剥离法是指借助超声辅助作用将宏观层状材料剥离，然后将稳定剥离开单层或多层二维纳米片用合适的溶剂分散开的方法。2008 年，Coleman 等人^[34]第一次提出通过液相剥离的方法可以制备出大面积无缺陷的石墨稀。随后这一方法被拓展到其他层间由范德华力相结合的层状化合物中，如石墨相 C₃N₄(g-C₃N₄)、六方相 BN(h-BN)、MoS₂、WS₂、MoSe₂、WSe₂、MoTe₂、SnS₂、Bi₂Se₃ 等^[35]。这种方法有经济环保、易于控制、适合大规模制备、易于将获得的层片组装成膜等优点。但是该方法同时也存在不少缺点，如产物厚度不均匀、剥离效率低等。而且，该方法只适用于层间由范德华力结合的层状材料的二维原子膜的制备，一些层间作用力较强的化合物则不能直接通过液相剥离法制备出相应的纳米片。

目前，直接液相剥离法获得了新发展，相比于在超声辅助下利用溶剂和块材料的相互作用进行直接剥离，将离子、小分子或有机物分子插入层间后再进行超声剥离的间接剥离方法，更易于获得单层或多层二维纳米材料。其中，锂离子插层层状材料已被广泛采用。例如，C. N. R. Rao 等人^[36]指出在惰性气氛下使用正丁基锂处理 MoS₂ 和 WS₂ 块材后超声可获取相应的单层纳米片。谢毅课题组^[37]通过正丁基锂处理 TiS₂ 块材剥离出原

子级厚度的含氢 TiS_2 纳米片。张华等人^[38]提出了一种电化学插锂的方法, 通过将相应块材作为锂离子电池的阴极, 制备出一系列层状过渡金属硫属化合物的二维纳米薄片, 如图 1.5(a)~(c)所示。另外, 谢毅课题组^[39]还通过小分子 NH_3 的插入, 实现了 VS_2 超薄纳米片的剥离, 如图 1.5(d)~(f)所示。Hyeon 课题组^[40]利用有机分子插层法, 合成了 1.4nm 厚的 CdSe 二维纳米薄片。他们首先将 CdCl_2 、油胺 (OLA) 和十八胺 (OA) 反应, 生成 $[\text{CdCl}_2(\text{OA}, \text{OLA})_2]$ 层状模板, 然后再将该模板与 Se 作用, 则可生成层间插有有机物长链的具有层状结构的 CdSe 晶体。由于碳氢链的支撑作用和相互间的排斥, 这种层状结构的层间距很大, 在水中通过超声作用即可获得 CdSe 单层纳米薄膜材料。

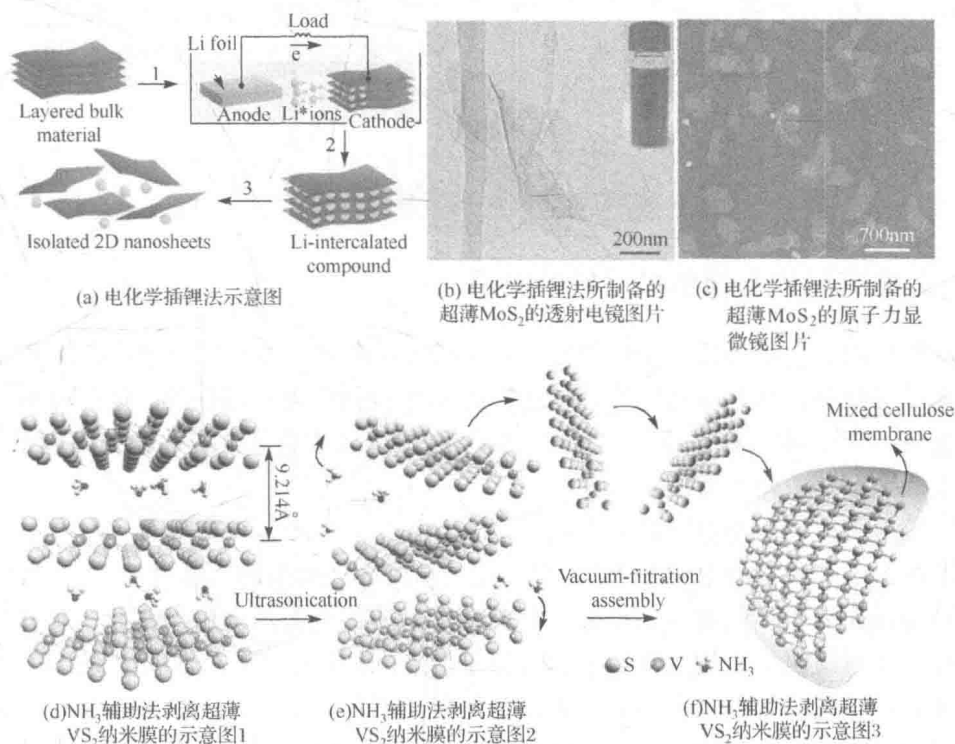
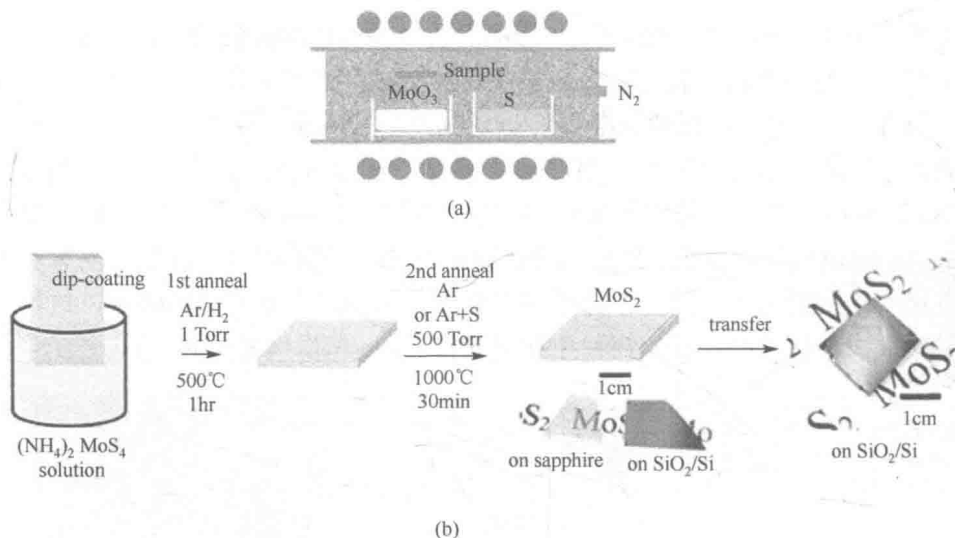


图 1.5 液相剥离法

(3) 化学气相沉积法

化学气相沉积法是一种化学气相生长的方法, 简称 CVD (Chemical Vapor Deposition) 技术, 被广泛地用来合成高品质的各种维度的单晶和多晶样品。CVD 法把含有要合成物质元素的一种或几种化合物的气体提供给基片, 然后借助气相作用或基片表面的化学反应生成目标产物。CVD 法制备的二维纳米材料具有厚度均匀、纯度高、缺陷少、结晶好等优点, 近年来被广泛地用来合成各种高品质的原子级厚度的二维晶体薄膜, 例如, 利用 S 粉和 MoO_3 作为原料, 沉积出原子级厚度的 MoS_2 纳米片, 如图 1.6(a)所示^[41]; 两步热分解 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 制备出原子级厚度的 MoS_2 二维晶体, 如图 1.6(b)所示^[42]。但是, CVD 法也存在着一些缺陷, 如反应温度较高, 一般高达几百甚至上千摄氏度, 对设备、基底材料要求高, 这些缺点无疑限制了其广泛的应用。

图 1.6 CVD 法制备 MoS₂ 二维纳米薄膜^[41~42]

1.2.2 二维硫属化合物纳米材料的应用

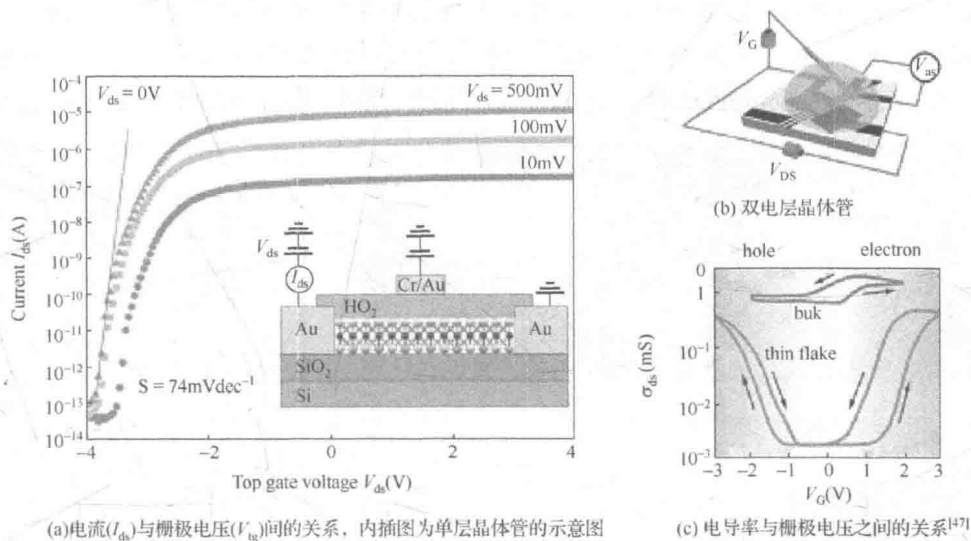
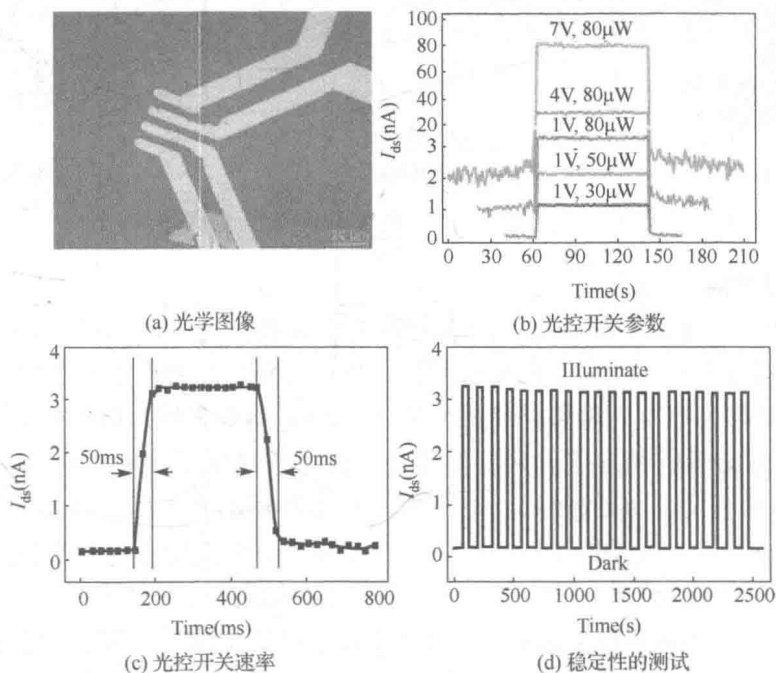
二维材料由于其独特的电子结构特性,表现出许多异于体材料的力学、电学、热学、磁学、光学等性质,这些独特的性能使得二维纳米材料在电子器件等方面有着巨大的实际应用价值^[43~45]。本节将介绍二维材料(特别是二维过渡金属硫属化合物)在电子器件、传感器及能源存储方面的应用。

(1) 应用于电子和光电子器件方面

石墨烯由于其独特的电学和光学性能,成为构建电子器件的优越材料而被广泛研究。同时,石墨烯无能隙等固有缺陷也限制了其在纳米器件方面的应用,由此,具有半导体特性的过渡金属硫属化合物二维纳米膜(如单层 MoS₂ 具有 1.9eV 的光学能隙)则代替石墨烯成为构建低功耗纳米电子器件的最佳材料。例如,2011 年 Radisavljevic 等人^[46]以 HfO₂ 作为栅极,构建了基于单层 MoS₂ 的晶体管,得到单层 MoS₂ 的电子迁移率高达 $200\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,该值接近于石墨稀纳米带,同时晶体管的室温电流开关率达到 1×10^8 ,如图 1.7(a)所示。另外,Yijin Zhang 等人^[47]构建了基于 MoS₂ 的双电层晶体管(EDLT),图 1.7(b)和(c)分别描述了其示意图和电导率与栅极电压之间的关系。MoS₂ 超薄纳米膜显示的电子和空穴传输的开关比均大于 10^2 ,而且霍尔效应测试揭示了电子和空穴的迁移率分别为 $44\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $88\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,载流体的密度达到了 $1\times 10^{14}\text{cm}^{-2}$,比传统的晶体管高一个数量级,以至于使 MoS₂ 中的电荷输运表现出金属性。

理论研究表明,过渡金属硫化物原子薄膜的光学带隙和膜厚有关,如 MoS₂ 原子膜的能隙处在 1.2~1.9eV 之间、MoSe₂ 原子膜的能隙处在 1.1~1.5eV 之间、WS₂ 原子膜的能隙处在 1.2~1.9eV 之间、WSe₂ 原子膜的能隙处在 1.2~1.7eV 之间,当所取原子膜的厚度合适时,它们的能隙能够很好地和可见光的范围相匹配,这就使得这些原子膜可能应用于光电子器件的构造。Hua Zhang 课题组^[48]已经构建了单层 MoS₂ 光电晶体管,

图 1.8(a)和(b)分别为其光学图像和不同光学倍率 (P_{ligh}) 与漏电压下 (V_{ds}) 的光控开关参数, 图 1.8(c)和(d)分别为其光控开关和稳定性测试。他们报道出该单层 MoS_2 光电晶体管电流的开关率可以达到 10^3 的数量级, 电子迁移率为 $0.11\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 光电流可以在 ca. 50ms 之间在开关之间进行切换。

图 1.7 MoS_2 基晶体管图 1.8 单层 MoS_2 光电晶体管

(2) 应用于传感器方面

近年来, 基于石墨烯场效应晶体管的传感器已经被广泛研究和应用, 它们有着低噪

声和可以对不同分子高灵敏度检测的特性。基于石墨烯传感器在实际中的成功应用,也激励人们尝试将基于 MoS_2 原子膜的场效应晶体管应用于传感器。张华课题组^[49]已经利用双层的 MoS_2 原子膜构建出了 NO 传感器,可以用来检测空气中有毒的 NO 气体的存在,并且具有较高的灵敏性,检测下限可以达到 190ppt,如图 1.9(a)~(c)所示。该课题组^[50]还以 rGO 为电极、以 MoS_2 为隧道焊接而成易弯曲的传感器(如图 1.9(d)所示),用于对 NO_2 的检测,表现出较高的灵敏性。另外, MoS_2 纳米膜与 Pt 纳米粒子(NPs)的进一步功能化将传感器的灵敏性提高了 3 倍,检测下限低至 2ppt,如图 1.9(e)~(f)所示。

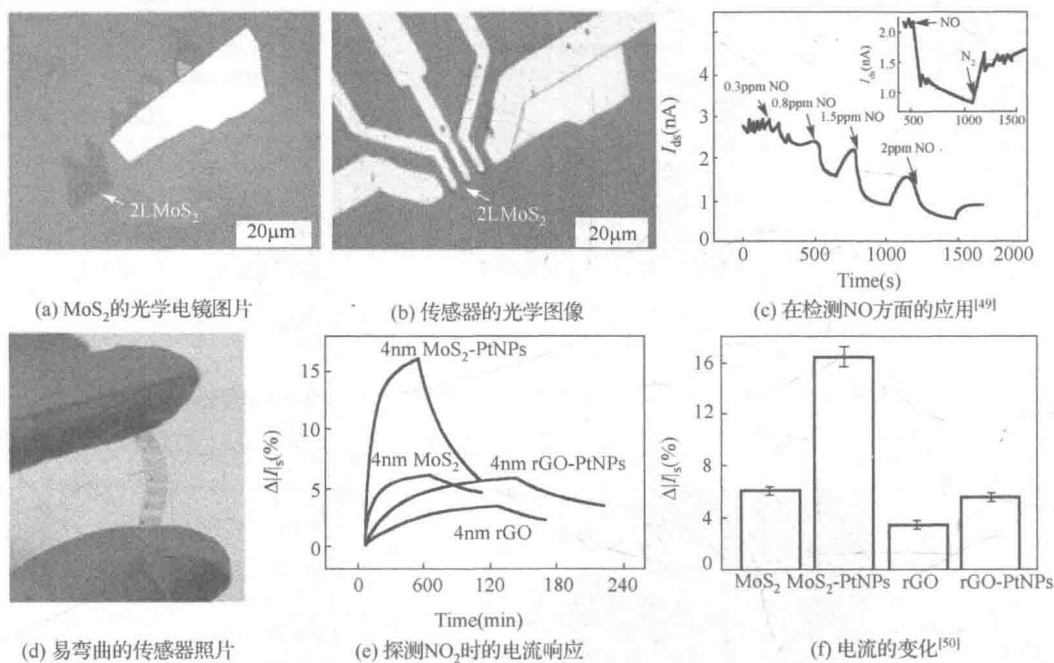


图 1.9 MoS_2 基传感器

(3) 应用于能源存储方面

目前,锂电池(LIB)被认为是最有前途的储能装置之一,一些层状体材料如石墨烯、 TiS_2 、 MoS_2 等是锂电池传统的电极材料。单层和多层二维原子薄膜的成功制备使原子膜代替体材料作为电池的电极材料成为可能。 MoS_2 纳米膜作为电极材料的电池,相较于 MoS_2 体材料电极展现出了更好的循环稳定性,前者经过 50 个充放电循环仍保持 $750\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的蓄电量,而后者经过 50 个充放电循环后的蓄电量,则由 $800\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低为 $226\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[51]。以前的研究^[52]表明,石墨烯及其衍生物可以和其他电化学活性材料复合作为电池的电极材料,来提高其充放电循环的稳定性。2011 年,Chang and Chen^[53]将 MoS_2 纳米膜和 reduced Graphene Oxide (rGO) 的复合材料用做锂电池的电极材料,当电流为 $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,其电容率可高达 $1100\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,而且它还表现出了优越的循环稳定性和大电流性能,如图 1.10(a)和(b)所示。

超级电容器是另一种典型的储能装置,相较于电池具有更高的功率密度和更长的循环寿命。超级电容器分为两类:一类是双电层电容器(EDLC),它是通过电荷在电极-