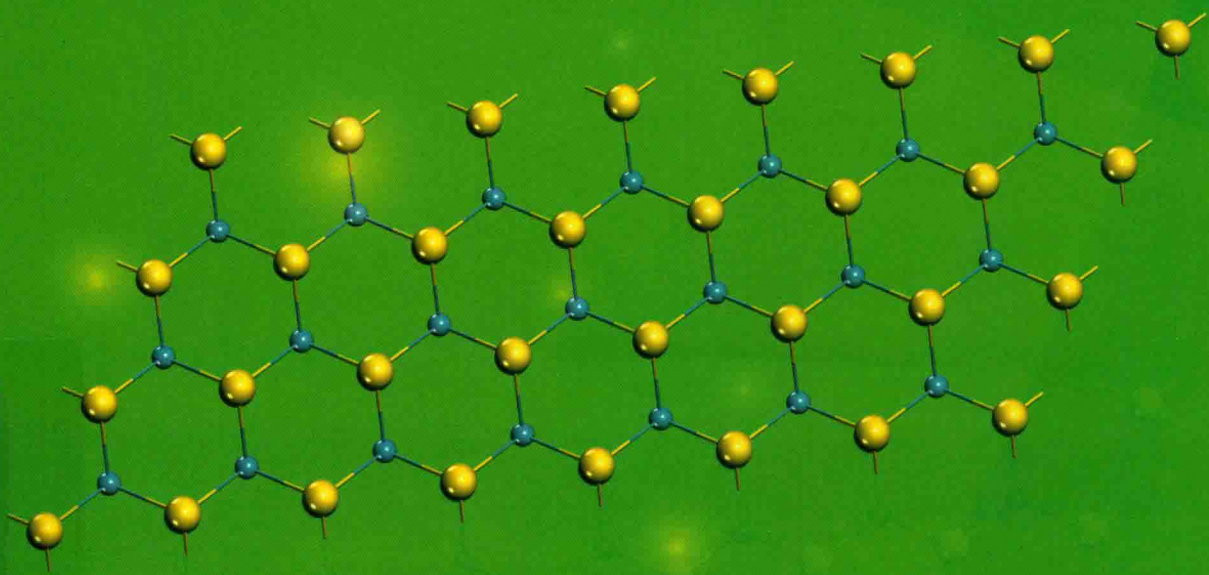


二维过渡金属化合物

向 斌 崔旭东 著



非外借

中国原子能出版社

二维过渡金属化合物

向 斌 崔旭东 著



中国原子能出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

二维过渡金属化合物 / 向斌, 崔旭东著. — 北京 :
中国原子能出版社, 2017. 2
ISBN 978-7-5022-7905-9

I. ①二… II. ①向… ②崔… III. ①过渡金属化合物
IV. ①O614

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 039733 号

二维过渡金属化合物

出版发行 中国原子能出版社 (北京市海淀区阜成路 43 号 100048)
责任编辑 孙凤春
美术编辑 崔 彤
责任校对 冯莲凤
责任印制 潘玉玲
印 刷 保定市中画美凯印刷有限公司
经 销 全国新华书店
开 本 787 mm×1092 mm 1/16
印 张 13. 625 字 数 340 千字
版 次 2017 年 2 月第 1 版 2017 年 2 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5022-7905-9 定 价 68.00 元

网址: <http://www.aep.com.cn>

E-mail: atomep123@126.com

发行电话: 010-68452845

序

2004年安德烈·盖姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫等人通过剥离法制备出单层石墨烯，首次在实验上证明了二维晶体在室温下能够稳定存在，彻底颠覆了之前人们认为二维晶体材料无法在有限温度下稳定存在的理念。此后石墨烯迅速成为材料研究的一个热点。2010年安德烈·盖姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫因石墨烯的发现而获得诺贝尔物理学奖。但由于石墨烯为零带隙结构，在很大程度上限制了其在光电子器件方面的广泛应用，人们转而开始更多地关注半导体型二维层状材料，尤其是以二硫化钼为代表的半导体型层状过渡金属化合物。这类材料的单层膜通常由一层金属原子及上下各一层非金属原子组成“三明治”结构。体相层状材料由这些单层膜堆垛而成，单层膜彼此间以范德华力相结合。这类材料具有可见光波段的带隙结构，高开关比，高机械强度，适合于柔性光电子器件方面的应用。此外，这类材料由于空间对称破缺，近期实验观察到许多新奇的物理效应，在能谷电子学方面有着重要的应用价值。

鉴于二维层状材料所具有的重要学术价值以及潜在的应用价值，《二维过渡金属化合物》一书致力于反映二维层状材料研究领域的基本内容和最新进展，力求覆盖较广阔的前沿领域，带领读者进入一个神奇的二维材料世界。本书内容取材主要来自向斌教授课题组及其合作者近四年来在二维材料研究方面所取得的突出成果，多项研究成果均处于二维材料研究前沿，得到了国内外同行的广泛认可和高度评价。该书深入浅出地从二维材料的结构、理论计算、合成制备、能带结构调控、电学性质-电子器件、光学性质-光学器件、电化学性质-储能/能量转换器件等一系列内容进行了详细介绍，是一本了解和学习新型二维材料的优秀图书。本书主要作者向斌教授长期从事新材料的研究探索工作。他在美国加州大学伯克利分校及劳伦斯国家实验室工作学习期间，独立设计了激光辐照下材料原位

电镜表征技术。2012年回国后，向斌教授在中国科学技术大学为本科生和研究生讲授半导体器件物理以及材料表征方法的课程，培养了一批知晓并掌握新材料前沿探索及先进材料表征技术的年轻科研人员。向斌教授在新材料研究探索及材料先进表征技术方面所取得的优秀成果，为本书的成型奠定了扎实的科学基础。

作为长期从事材料研究的科研工作者，我真诚希望本书的出版能够达到普及二维材料知识的目的，为国内广大从事二维层状材料研究的工作者以及青年学生的工作和学习提供参考，尤其希望本书能让更多的年轻研究者对这个令人兴奋的领域产生浓厚的兴趣。

在本书即将付印之前，我很高兴能有机会为本著作此序言。

中国科学院院士



目 录

第一章 概论	1
第二章 二维材料的微结构	10
2. 1 石墨烯	11
2. 1. 1 石墨烯的结构	11
2. 1. 2 石墨烯的性质	14
2. 1. 3 石墨烯的应用	15
2. 2 黑磷	16
2. 2. 1 黑磷的结构	16
2. 2. 2 黑磷的性质及应用	19
2. 2. 3 黑磷的制备方法	20
2. 3 二硫化钼	20
2. 3. 1 二硫化钼的电子结构	20
2. 3. 2 二硫化钼的光电性能	21
2. 4 二维层状材料研究	22
2. 4. 1 单层 MoS_2	22
2. 4. 2 MoS_2 纳米带	23
2. 4. 3 MoSe_2	23
2. 4. 4 WS_2	24
2. 4. 5 WSe_2	24
2. 4. 6 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 与 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$	25
2. 5 本章小结	27

第三章 二维材料的第一性原理计算研究	32
3.1 第一性原理计算	32
3.1.1 第一性原理计算简介	32
3.1.2 密度泛函理论	33
3.2 利用 VASP 计算二维材料的基本电子结构	34
3.2.1 输入输出文件	34
3.2.2 结构优化	36
3.2.3 电子结构计算	38
3.3 双轴拉伸应变作用下单层二硫化钼的电子结构与光学性质	41
3.4 MoS ₂ 单层材料热电性能的第一性原理研究	43
第四章 二维材料的制备方法	49
4.1 剥离法制备层状二维材料	50
4.1.1 机械剥离技术	50
4.1.2 液相超声剥离法	52
4.1.3 锂离子插层剥离	53
4.1.4 电化学电池锂化反应	55
4.1.5 机械剥离的机制及实验结果	57
4.2 水热法	60
4.2.1 水热法的基本概念	60
4.2.2 水热法的特点	61
4.2.3 水热反应的基本设备	61
4.2.4 水热法制备二维材料的研究现状	62
4.2.5 水热法合成纳米结构 MoS ₂	63
4.3 固相反应法	70
4.3.1 固相反应法应用于二维材料制备的研究现状	70
4.3.2 利用固相反应法制备二维材料	73
4.4 化学气相沉积法	79
4.4.1 CVD 法制备单层二硒化钨 (WSe ₂)	80
4.4.2 CVD 法制备单层二硫化钼 (MoS ₂)	82
4.4.3 CVD 法制备单层二硫化钨 (WS ₂)	82
4.4.4 CVD 法合成单层二硒化钼 (MoSe ₂)	89
4.4.5 CVD 法合成二硫化钼 (MoS ₂) 纳米带	89

第五章 能带调控	99
5.1 晶格应力对 MoS_2 纳米片光学性质影响的研究	99
5.1.1 研究背景	99
5.1.2 应力对光学性能的影响	101
5.1.3 应力与带隙之间的内在联系	106
5.2 合金化调控带隙方法	110
5.2.1 单层 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金	111
5.2.2 单层 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 及纳米片合金	115
5.2.3 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 纳米带	120
5.2.4 合金化小结	121
第六章 电子学器件	127
6.1 场效应管	127
6.2 纳米材料场效应管	128
6.2.1 WSe_2 场效应管的制备及输运性能测量	129
6.2.2 小结	134
6.3 量子器件	134
6.3.1 在二硫化钼中引入具有磁性的 1T 相二硫化钼	138
6.3.2 霍尔效应测试的方法	139
6.3.3 电荷密度波导体	140
6.3.4 电荷密度波材料性质	143
6.3.5 二维材料中的电荷密度波材料	144
第七章 基于二硫化钼的光学器件	149
7.1 二硫化钼的负折射效应	149
7.1.1 负折射现象	149
7.1.2 理论计算考虑	151
7.1.3 二硫化钼的光学性质	152
7.1.4 电磁波与二硫化钼材料的相互作用	153
7.1.5 电磁波在体相二硫化钼中的传播模拟	155
7.2 二硫化钼可调谐反射式光栅	157
7.2.1 光栅设计	157
7.2.2 二硫化钼反射式光栅的器件加工及测试	159
7.2.3 光栅器件小结	161

第八章 二维材料在能源中的应用	164
8. 1 电池应用	164
8. 1. 1 石墨烯增强 MnO 纳米线应用于锂离子电池	164
8. 1. 2 三维互连的 TaS ₃ 网络用作高性能柔性锂离子电池负极	171
8. 2 产氢应用	175
8. 2. 1 贵金属与 MoS ₂ 复合结构用于产氢	175
8. 2. 2 MoS ₂ /NbSe ₂ 复合纳米带用于产氢	178
8. 2. 3 MoS ₂ (1-x)Se _{2x} 纳米带用于增强产氢	181
8. 2. 4 MoS ₂ 纳米片与 TiO ₂ 纳米线复合核-壳结构用于光催化	184
8. 3 本章小结	186
第九章 二维过渡金属层状材料气体传感器	190
9. 1 引言	190
9. 1. 1 二维层状材料传感机制	191
9. 1. 2 气体传感器结构	191
9. 2 二维过渡金属层状材料气体传感器	192
9. 2. 1 MoS ₂ 气体传感器	192
9. 2. 2 MoSe ₂ 气体传感器	196
9. 2. 3 WS ₂ 气体传感器	196
9. 2. 4 SnS ₂ 气体传感器	197
9. 2. 5 黑磷气体传感器	197
9. 3 我们的工作	198
9. 4 本章小结	203
后记	208

第一章 概论

自 2004 年二维材料石墨烯被发现以来,引起了人们极大的关注。特别是 2010 年,英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·盖姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫因石墨烯的发现而获得诺贝尔物理学奖后,引发了人们探索石墨烯类二维材料的热潮^[1]。在石墨烯发现以前,大多数物理学家认为热力学涨落不会允许任何二维晶体在有限温度下稳定存在,因此,石墨烯迅速成为材料科学及凝聚态物理等领域最为活跃的研究前沿。石墨烯是由碳原子通过 sp^2 杂化方式排列而成的二维蜂窝状六角平面晶体,碳-碳键长度大约为 0.142 nm,厚度约 0.335 nm。石墨烯具有优异的电学、热学、光学及力学性能,被公认为是一种最具战略意义的新材料。石墨烯是目前世界上最薄的材料,具有非常高的机械强度(其杨氏模量高达 1.0 TPa),比钻石坚硬,比钢铁强度高 100 倍。它对可见光几乎透明,这一性能决定了其在透明元器件方面有着广泛的应用前景。除了优异的力学、光学性能外,它还具有极高的热导率及负的热膨胀系数,其热导率高达 $6\,000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,远高于金($315\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)、银($427\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)、铜($398\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)及金刚石($2\,000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。在石墨烯中,每个碳原子形成 3 个 π 键,剩下一个 p 电子,这些 p 电子可以自由地在石墨烯平面运动,其运动速度为光速的 $1/300$,正是这样的电子结构赋予了石墨烯良好的导电性。石墨烯中载流子的迁移率高达 $2\times 10^5\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,是传统硅材料的 100 多倍,其电导率高达 $10^4\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$,是室温下导电性最佳的材料^[2]。通常传统材料的能带结构呈抛物线形,而在石墨烯中电子能量与其波矢在狄拉克点成线性色散关系,正是这种特殊的电子结构,使其表现出许多新奇的物理性质,如量子霍尔效应等。最近俞大鹏院士团队刘开辉教授在微米级单晶石墨烯制备合成上的突破,有望促进石墨烯在量子信息等高端领域的应用发展。但是石墨烯这种禁带宽度几乎为零的半金属性,却阻碍了其在半导体器件领域的广泛应用,且存在制备成本高、难以实现光电器件化的困难。值得一提的是,国内已经涌现出一批著名的石墨烯生产企业,其中包括宁波墨西科技、常州第六元素材料科技、重庆墨烯科技有限公司等已经实现了石墨烯的量产,并朝着低成本的方向发展,但仍任重道远。

黑磷的出现,似乎有望替代石墨烯成为新材料下一个的金矿。黑磷位于元素周期表第15位,具有黑色金属光泽,其结构有如下四种:无定形、斜方、菱形及立方。与石墨烯相似,黑磷具有层状结构,层与层之间以范德华力相结合。无论是体相黑磷还是单层黑磷都具备直接带隙结构,其带隙大小随着材料厚度的变化从体相的0.3 eV到单层的1.88 eV,覆盖了可见光波长到用于通讯的红外波长范围。2014年,张远波及陈仙辉等课题组演示了黑磷基场效应管器件性能,其漏电流调制幅度为 10^5 数量级,所获得的最高迁移率为 $1\,000\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1[3]}$ 。但是黑磷不稳定,容易与水或氧气反应,而且它同石墨烯一样,工业化生产的成本仍然偏高。目前针对黑磷在半导体器件领域工业化应用的企业并不多见。

近年来,过渡金属层状化合物的出现,掀起了层状材料研究的又一个新高潮。过渡金属层状化合物层间以范德华力结合,层内以离子键、共价键结合。由于这种各向异性的结构,使得其单层结构表现出与体相不同的物理性质。例如,体相二硫化钼具有间接带隙,大小为1.34 eV左右,而单层二硫化钼具有直接带隙,大小为1.9 eV左右。单层二硫化钼的每个钼原子有6个最近邻的硫原子,形成一个三棱柱,在空间上产生反演对称性破缺。其价带顶及导带底均处于布里渊区的k点,彼此不接触,形成带隙,这些位置被称为狄拉克点(Dirac point),即我们通常所说的能谷。这些能谷在k空间的距离很远,从而彼此间的散射被强烈抑制。这些能谷可以形成分立的自由度,与之相关的研究就是近年来备受关注的能谷电子学(Valleytronics)。美国德州大学的牛谦教授课题组从理论上提出如果在狄拉克锥(Dirac cone)处出现能隙,那么将出现奇特的量子输运行为和能谷圆偏振二色性选择吸收现象^[4]。最近的实验发现通过外磁场的能谷塞曼效应可打破能谷对称性,对称破缺之后,出现了依赖于能谷的光学及电输运行为,实现了能谷极化^[5]。这些研究表明,能谷可作为一种新的量子自由度被探测和控制,这为微观层次的信息编码和操作提供了巨大的潜力,而二硫化钼类层状材料是实现能谷电子学最有希望的一类材料。本课题组较早地开展了单层二维层状过渡金属化合物的研究,虽然取得了一定的成果,但仍然处于起步阶段,希望本书的出版,能够吸引更多的青年科学家加入我们队伍中,共同丰富和发展二维材料的研究。

本书共分九章,我们将从结构、物性、器件加工及应用等方面系统介绍二维层状过渡金属化合物材料。

在第二章,将重点研究层状过渡金属化合物的微观结构。对于石墨烯、二硫化钼、黑磷等常见的二维材料而言,它们的晶体结构有着相似之处。石墨烯是一种二维蜂窝状六角晶体,而黑磷与二硫化钼都属于类石墨烯结构,其层与层之间依靠微弱的范德华力结合而成,层内相邻原子间以共价键形式结合。二维材料的晶体结构在很大程度上影响着它们的性质。就石墨烯而言,它是由碳原子构成的二维蜂窝状平面晶体,相邻的碳原子以 SP^2 杂化方式相连,一个碳原子以 σ 键与三个碳原子相连,当石墨烯受力时,其碳原子会产生相应的扭曲,因此这种键不容易断裂,构成的六边形非常稳定,使石墨烯表现出优

异的力学性质^[6]。在石墨烯的内部还存在着离域的大 Π 键,电子可以自由运动,这导致石墨烯具有非常优异的导电性。研究发现,在室温下石墨烯的载流子迁移率达到了 $200\,000\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[7]。二硫化钼是六方晶系结构,单层的二硫化钼是由 S-Mo-S 三层原子构成,中间一层钼原子上下各夹一层硫原子而形成的一种“三明治”结构。与零带隙的单层石墨烯不同,单层二硫化钼具有直接带隙,其大小在可见光范围。尽管单层二硫化钼的载流子迁移率远小于石墨烯,但是它的开关比非常大,因此其在光电领域有着极大的应用前景。体相二硫化钼具有间接带隙,大小为 1.3 eV。随着层数减小,带隙逐渐增大;当减为单层时,变为直接带隙半导体。二硫化钼具有三种晶体结构:1T,2H 和 3R 相。由于晶体结构的不同,其性质也存在差异,并且不同晶体结构之间可相互转变。在室温下通常只有 2H-MoS₂ 能够稳定存在,Mo 原子是三棱柱配位,并呈现抗磁性。1T-MoS₂ 与 3R-MoS₂ 的晶体结构都是亚稳态,1T-MoS₂ 则具有金属性,Mo 原子是八面体配位;3R-MoS₂ 则具有半导体性,Mo 原子是三棱柱配位^[8]。研究人员发现在高温退火条件下,1T 相可以转变为 2H 相^[9],此时单层二硫化钼不再具有金属导电性,其能带结构会打开一个直接带隙而呈现半导体材料特性。如果在高温高压条件下对 2H-MoS₂ 进行淬火,2H-MoS₂ 会发生相变,变为 3R-MoS₂^[10]。由此可见,晶体结构时刻影响材料的性质,晶体结构的差异会使二维材料的性质发生根本性变化。通过调控、修饰二维材料的晶体结构,可使材料呈现出不同的性质,扩大其应用领域,满足一些特殊器件的需求^[11]。因此,为了更充分地利用二维材料优异的性质,我们需要充分了解二维材料的晶体结构。所以在第二章中,我们以二硫化钼等为代表,系统地研究了二维过渡金属化合物的晶体结构及性质。

第三章,主要利用第一性原理计算作为理论研究手段,系统研究层状过渡金属化合物的物理性质,包括层状过渡金属化合物电子结构、光学性质、热电特性等一系列性质。相对于实验研究而言,通过第一性原理计算理论方法研究分析材料特性,能够清晰地给出材料微观电子结构,帮助人们深入理解其内在物理机制,为实验中材料设计合成、性能人工调控等提供理论支撑。我们将简单介绍第一性原理计算基本概念以及如何利用理有的第一性原理计算软件或程序对二维材料基本物理化学性能进行研究分析,同时简要介绍我们在二维材料第一性原理计算领域所做的一些工作。

第四章,主要集中研究层状过渡金属化合物的不同制备方法。目前制备二维材料的方法分为两类^[12-15]:一是自上而下的制备方法,即从块体材料得到二维材料的方法,包括微机械剥离、液相剥离等方法;二是自下而上的制备方法,比如水热法、溶剂法、化学气相沉积法等。机械剥离法是最原始、最简单的制备单层二维材料的方法,这种方法的优势是制备的样品缺陷少,但是缺点是效率极低,单层样品尺寸小,随机性大,无法满足应用需求。而液相剥离法,包括超声剥离、电化学剥离等,虽然可以制备大量样品,但是制备的样品纯度低,尺寸小,大小一般为几百纳米到几个微米之间,并且残留在样品表面的化

学试剂总是影响材料的性质,另外还存在制备的样品缺陷多,部分被氧化等问题,极大地影响了二维材料的本征性能。水热法虽然具有操作简单、条件温和等优势,但反应过程中纳米粒子易团聚,无法控制层数,且得到的材料尺寸小、结晶性差^[16-17]。在众多的制备方法中,气相沉积法(包括化学气相沉积法和物理气相沉积法)具有独特的优势,现有的研究已可以在不同的基底上生长大面积的单层二维材料,并且可以对二维材料进行大规模合成,这使得大规模器件组装应用成为可能。通过对气相沉积生长条件的调控,可得到尺寸可控的高质量薄层二维材料,并且样品面积远大于其他方法所获得的样品面积。它是目前这些制备方法中,高效且低成本制备大面积二维材料最为可行的途径,也是新型二维材料得以广泛应用的关键因素。因此,本章我们重点对二维材料的制备方法进行系统性的研究。

第五章,对层状过渡金属化合物开展了能带调控工程的研究。能带工程是通过对材料物理参数和几何参数的调控来改变其能带结构和带隙,以优化其电学、光学等性质。在纳电子器件和光电子器件应用中,调控材料的带隙具有极为重要的实际意义。如果半导体的能隙能够通过外加条件进行调控或者实现半导体向金属的转变,那么半导体的应用范围不仅会扩大,而且还可构造出可调控的微纳装置系统。本征石墨烯的带隙为零,表现为半金属性,从而限制了其开关电流比,这极大地限制了其在很多领域的应用^[18]。只有通过对石墨烯的零带隙结构进行有效的调控,使其同时具有较大的能隙和较高的迁移率,才有可能实现石墨烯在下一代高性能电子器件中的广泛应用。因此人们对石墨烯的能带结构调控进行了深入的研究。例如 D. V. Vyalikh 等^[19]通过氮元素掺杂,实现了石墨烯 200 meV 大小的带隙。Zhang 等^[20]为了避免掺杂离子浓度不可控的缺点,在外加栅压的条件下研究双层石墨烯带隙的变化。通过栅极电压调节,实现了双层石墨烯带隙的可连续调控,调控范围从 0 meV 到 250 meV。D. Haberer 等^[21]研究了氢化石墨烯带隙与吸附氢原子量之间的关系,发现当氢原子覆盖率达到 8 % 时,石墨烯禁带宽度高达 1.0 eV。但 Xia 等^[22]将双层石墨烯应用于场效应管时,其室温下的开关比仅为 100,这说明石墨烯在纳米电子器件的应用方面仍然受限。二维过渡金属化合物,例如单层二硫化钼具有非零的带隙结构,其大小在可见光范围内,并且具有优于石墨烯的开关比,因此越来越多的科研人员开始关注极具应用潜力的半导体型二维过渡金属化合物的能带调控研究。当前可通过机械应力、外加电场、功能化表面、掺杂等手段对层状过渡金属化合物带隙进行有效调节。例如 J. Scott Bunch 等^[2]对悬浮的单层二硫化钼薄膜施加超大的双轴应力,实现了连续、可逆的带隙调节,其可调节大小约 500 meV。Chen 等^[23]报道了通过化学气相输运法合成单层的 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金,通过改变合金中钼、硫原子的比例,实现了其带隙的可控调节(1.82~1.99 eV)。Wang 等^[24]通过电化学手段对 MoS_2 纳米片层间插入 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等离子,这些离子的嵌入使得 MoS_2 的晶格发生了膨胀,最终导致 MoS_2 的电子结构发生改变,实现了二硫化钼从半导体向金属的转变。Ramasubramaniam 等^[25]对

双层过渡金属硫族化合物施加电场,随着电场强度的增加,其带隙单调递减,最后呈现金属性。关于二维过渡族金属化合物带隙可调控的研究日益增多^[26-27],然而整体上在这个方向的研究仍然存在巨大的挑战,还需要进一步对这方面进行研究。首先,应力调控都集中在单层和双层原子结构,而多层纳米片的实验研究还没有涉及,如何结合理论和实验来量化应力大小与带隙的关系也值得探讨。其次,Duan 等^[27]虽然实现了组分可调的硒硫化物合金的制备,但是在可控生长大面积的单层硒硫化物合金方面鲜有报道。此外与其合金相关的实际应用工作的报道较少,例如合金的电催化、场效应管性能的研究等。因此,这一章我们重点研究如何实现过渡金属化合物能带调控,解释其带隙可调的机理及对其实际应用的探讨。

第六章,重点研究了层状过渡金属化合物的电输运特性。现代电子技术的发展,要求电子器件有更高的性能,更低的能耗和更小的尺寸。这就驱使我们寻找新的材料,研究新的器件架构,发展新的制造工艺。随着半导体及器件制备技术的进步,半导体芯片技术已经实现 14 nm 生产工艺,正在研发 10 nm 以下生产工艺。器件的集成度随摩尔定律发展至今,处理器上的晶体管数量已能达到 40 多亿个。然而,随着器件尺寸的缩小,线路间的距离越来越小,最终导致信号的相互干扰。通常可以通过减小电流来降低线路间的干扰,但此时信号的噪声会变得很大。而且由于器件的尺寸已达到纳米尺度,器件的性能已不能用传统的电子学来解释,随着量子效应的出现,需要用量子物理学的知识来解释。能否有效地利用器件的量子效应,是研究新一代器件的关键。量子器件根据量子物理学的基本原理,利用电子的隧道效应,突破电子在经典物理学中无法逾越的能量界限,实现器件的开关效应。目前电子器件的尺寸已经接近硅材料的极限,为了能在纳米尺度下很好地实现器件的开关效应,我们需要寻找新的材料来替代现有的硅材料。由于体相硅材料性质的限制,硅基半导体晶体管的高频模拟电子设备频率只能达到几百 GHz。新型二维材料石墨烯具有很高的电子迁移率,非常适于制造射频电子器件,并可达到很高的频率^[28-29]。但由于石墨烯是一个零带隙的半金属性材料,无法作为半导体满足场效应晶体管的要求。然而同属于二维层状材料的过渡族金属化合物,例如单层二硫化钼,它由一层钼原子及上下各一层硫原子而组成的类三明治结构,具有直接带隙,大小为 1.8 eV,并且具有高载流子迁移率、强机械性能及高开关比,作为极薄的场效应晶体管沟道材料已成功地运用于数字电子晶体管^[30-31]。影响晶体管小型化的主要因素包括短沟道效应和功耗。在场效应管器件应用中,二硫化钼作为导电沟道材料,其载流子迁移率可达 $200 \sim 500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,并且器件的漏电流很小,功耗低,其他性质也符合 CMOS 电路的要求^[30-32]。现今已有研究人员利用碳纳米管作为栅极、二硫化钼作为导电沟道材料实现了 1 nm 制程晶体管,打破了传统硅技术的 5 nm 限制,这是对摩尔定律的一个突破^[33]。这使得二维材料电子器件在未来具有广泛的应用前景。因此,这一章我们重点研究二维过渡金属化合物的电学性质。

第七章,重点研究了层状过渡金属化合物的光学特性及其在光器件方面的应用。层

状过渡金属化合物层间以范德华力作用相结合,层内则以共价键作用相结合。强的共价键作用只存在于层内,从而导致层状过渡金属化合物表现出很强的各向异性。例如二硫化钼晶体的各向异性参数能达到 2.5 以上。研究表明,不具有负折射率的材料通过引入各向异性参量,在一定的入射角范围内也可以产生负折射现象^[34-35]。因此本章针对二硫化钼这类单轴晶体,系统地研究了它们的介电函数及折射率等光学特性,研究成果开创了类二硫化钼层状过渡金属化合物在光学研究方面的一个新方向。另外,本章还系统研究了应变作用下,层状过渡金属化合物的电子结构及光学性质的变化。研究发现,在拉伸应变作用下,二硫化钼的光学反射谱发生线性位移。利用此对应关系,设计并加工了基于二硫化钼的新型可调谐反射式光栅器件,并应用于测量柔性电子器件应变的传感装置。

第八章,系统研究了层状过渡金属化合物在储能及能量转化方面的应用。氢气作为一种理想的清洁替代能源日益受到人们关注,有效地利用氢气取代化石能源是解决当前能源危机的重要途径之一。然而,因面临着诸多的问题,传统生产纯氢的方式束缚了氢能的应用,比如,产氢过程中,二氧化碳的大量排放会造成温室效应等问题。水是生产纯氢的理想资源,它不仅储量丰富,而且在利用水生产氢气的过程中不会排放二氧化碳。电解水是一种清洁的、可持续发展的制氢技术,将是未来解决环境和能源问题的重要途径之一。在过去的实践中,人们认识到铂催化剂在电解水反应中具有相当高的效率。但是,铂元素储量稀少以及价格昂贵,使其无法被大规模推广使用。最近几年,以二硫化钼为代表的层状过渡金属化合物产氢催化剂因其低廉的价格以及良好的性能而引起人们的广泛关注。本章系统研究了层状过渡金属化合物电化学特性,探索这类层状材料的维度、结构、尺寸及催化活性等之间的依赖关系,为实现高质量、高稳定性、高催化性能的材料结构提供强有力的科学依据。另外,层状过渡金属化合物层间以范德华力相结合,为锂离子在层状材料中的存储提供了可行性,因此本章还系统研究了层状过渡金属化合物在锂离子电池等储能器件领域的应用。

第九章,我们着重研究二维层状过渡金属化合物在气敏领域的研究进展及发展前景。由于二维材料具有较大的比表面积,边界活性位点多,能与气体分子有较强的相互作用,并且其具备可调控的物化性质,因此在气体传感器方面的应用具有其独特的优势。二维层状材料易于加工,且具备良好的力学性能,在柔性气敏传感器方面有着不可替代的应用潜力。同样,借助二维层状材料的优良特性,与传统气敏材料杂化组合也为气敏材料的多样性发展开辟了一条新的途径。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666-669.
- [2] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer H L. Ultrahigh elec-

- tron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.*, 2008, 146: 352–355.
- [3] Li L, Yu Y, Ye G, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X, Zhang Y. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature. Nanotech.*, 2014, 9: 372–377.
- [4] Xiao D, Yao W, Niu Q. Valley-contrasting physics in graphene: magnetic moment and topological transport. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99: 236809.
- [5] Yuan H, Bahramy M, Morimoto K, Wu S, Nomura K, Yang B, Shimotani H, Suzuki R, Toh M, Kloc C, Xu X, Arita R, Nagaosa N, Iwasa Y. Zeeman-type spin splitting controlled by an electric field. *Nature. Phys.*, 2013, 9: 563–569.
- [6] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321: 385–388.
- [7] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer H L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.*, 2008, 146: 352–355.
- [8] Wang Q H, Kalantat-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M. S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature. Nanotech.*, 2012, 7: 699–712.
- [9] Eda G, Yamaguchi H, Voiry D, Fujita T, Chen M, Chhowalla M. Photoluminescence from chemically exfoliation MoS_2 . *Nano Lett.*, 2011, 11: 5111–5116.
- [10] Wang S, Zhang J, He D, Zhang Y, Wang L, Xu H, Wen X, Ge H, Zhao Y. Sulfur-catalyzed phase transition in MoS_2 under high pressure and temperature. *J. Phy. Chem. Solids*, 2014, 75: 100–104.
- [11] Ruffieux P, Wang S, Yang B, Sánchez-Sánchez G, Liu J, Dienel T, Talirz L, Shinde P, Pignedoli G A, Passerone D, Dumsclaff T, Feng X, Müllen K, Fasel R. On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology. *Nature*, 2016, 531: 489–482.
- [12] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature. Nanotech.*, 2012, 7: 699–712.
- [13] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, Bergin S D, King P J, Khan U, Young K, Gaucher A, De S, Smith R J, Shvets I V, Arora S K, Stanton G, Kim H, Lee K, Kim G T, Duesberg G S, Hallam T, Boland J J, Wang J, Donegan J F, Grunlan J C, Moriarty G, Shmeliov A, Nicholls R J, Perkins J M, Grievson E M, Theuwissen K, McComb D W, Nellist P D, Nicolosi V. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 2011, 331: 568–571.
- [14] Nicolosi V, Chhowalla M, Kanatzidis M G, Strano M S, Coleman J N. Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 2013, 340: 1226419.
- [15] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 2009, 324: 1312–1314.
- [16] Xie J, Zhang H, Li S, Wang R, Sun X, Zhou M, Zhou J, Lou X W, Xie Y. Defect-rich MoS_2 ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution. *Adv. Mater.*, 2013, 25: 5807–5813.
- [17] Li Y, Wang H, Xie L, Liang Y, Hong G, Dai H. MoS_2 nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 7296–7299.

- [18] Son Y W, Cohen M L, Louie S G. Half-metallic Graphene Nanoribbons. *Nature*, 2006, 444: 347-349.
- [19] Usachov D, Vilkov O, Grüneis A, Haberer D, Fedorov A, Adamchuk V K, Preobrajenski A B, Dudin P, Barinov A, Oehzelt M, Laubschat C, Vyalikh D V. Nitrogen-doped graphene: efficient growth, structure, and electronic properties. *Nano Lett.*, 2011, 11: 5401-5407.
- [20] Zhang Y, Tang T T, Girit C, Hao Z, Martin M C, Zettl A, Crommie M F, Shen Y, Wang F. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*, 2009, 459: 820-823.
- [21] Haberer D, Vyalikh D V, Taioli S, Dora B, Farjam M, Fink J, Marchenko D, Pichler T, Ziegler K, Simonucci S, Dresselhaus M S, Knupfer M, Büchner B, Grüneis A. Tunable band gap in hydrogenated quasi-free-standing graphene. *Nano Lett.*, 2010, 10: 3360-3366.
- [22] Xia F, Farmer D B, Lin Y M, Avouris P. Graphene field-effect transistors with high On/Off current ratio and large transport band gap at room temperature. *Nano Lett.*, 2010, 10: 715-718.
- [23] Chen Y, Xi J, Dumcenco D O, Liu Z, Suenaga K, Wang D, Shuai Z, Huang Y S, Xie L. Tunable band gap photoluminescence from atomically thin transition-metal dichalcogenide alloys. *ACS Nano*, 2013, 7: 4610-4616.
- [24] Wang Y, Ou J Z, Balendhran S, Chrimes A F, Mortazavi M, Yao D D, Field M R, Latham K, Bansal V, Friend J R, Zhuiykov S, Medhekar N V, Stranul M S, Kalantar-zadeh K. Electrochemical control of photoluminescence in two-dimensional MoS₂ nanoflakes. *ACS Nano*, 2013, 7: 10083-10093.
- [25] Ramasubramaniam A, Naveh D, Towe E. Tunable band gaps in bilayer transition-metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, 2011, 84: 205325.
- [26] Li H, Duan X, Wu X, Zhuang X, Zhou H, Zhang Q, Zhu X, Hu W, Ren P, Guo P, Ma L, Fan X, Wang X, Xu J, Pan A, Duan X. Growth of alloy MoS_{2x}Se_{2(1-x)} nanosheets with fully tunable chemical compositions and optical properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136: 3756-3759.
- [27] Li H, Zhang Q, Duan X, Wu X, Fan X, Zhu X, Zhuang X, Hu W, Zhou H, Pan A, Duan X. Lateral growth of composition graded atomic layer MoS_{2(1-x)}Se_{2x} nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137: 5284-5287.
- [28] Lin Y-M, Dimitrakopoulos C, Jenkins K A, Farmer D B, Chiu H-Y, Grill A, Avouris P. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science*, 2010, 327: 662.
- [29] Wu Y, Lin Y-M, Bol A A, Jenkins K A, Xia F, Farmer D B, Zhu Y, Avouris P. High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon. *Nature*, 2011, 472: 74-78.
- [30] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A. Single-layer MoS₂ Transistors, *Nat. Nanotech.*, 2011, 6: 147-150.
- [31] Wang Q, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotech.*, 2012, 7: 699-712.
- [32] Kim S, Konar A, Hwang W-S, Lee J H, Lee J, Yang J, Jung C, Kim H, Yoo J-B, Choi J-Y, Jin Y W, Lee S Y, Jena D, Choi W, Kim K. High-mobility and low-power thin-film transistors Based on multilayer MoS₂ crystals. *Nat. Comm.*, 2012, 3: 1011.
- [33] Desai S B, Madhupathy S R, Sachid A B, Llinas J P, Wang Q, Ahn G H, Pitner G, Kim M J, Bokor J, Hu C, Wong H-S P, Javey A. MoS₂ transistors with 1-nanometer gate lengths. *Science*,