

过渡金属硫族化合物的制备、特性和光电应用

谢爽^{1,2}, 梁涛^{1,3}, 马向阳^{1,2}, 徐明生^{1,4}

¹浙江大学硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027;

²浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027;

³浙江大学高分子科学与工程学系, 浙江 杭州 310027;

⁴浙江大学信息科学与电子工程学院, 浙江 杭州 310027

摘要 过渡金属硫族化合物(TMD)因其原子层级的厚度和独特的光电性能而受到了广泛的关注和研究。大量文章报道了TMD的可控制备、奇特的光电性能及其在光探测、发光、自旋和能谷电子学等光电子领域的应用。从TMD的材料制备、光电性能及光电应用三个角度对这些工作进行了总结。

关键词 材料; 过渡金属硫族化合物; 制备; 光电特性; 光探测; 发光二极管

中图分类号 O472+.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0703001

Preparation, Properties and Optoelectronic Applications of Transition Metal Dichalcogenides

Xie Shuang^{1,2}, Liang Tao^{1,3}, Ma Xiangyang^{1,2}, Xu Mingsheng^{1,4}

¹State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China;

²School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China;

³Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China;

⁴College of Information Science and Electronic Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

Abstract Due to their atomic-level thickness and unique optoelectronic properties, the transition metal dichalcogenides (TMDs) have been received widespread attention and research. The controllable preparation, novel optoelectronic properties and optoelectronic applications in many fields, such as photodetection, light emission, spin and energy valley electronics of TMD, have been reported widely. From the three perspectives of material preparation, optoelectronic properties and applications of TMD, these works are reviewed.

Key words materials; transition metal dichalcogenides; preparation; optoelectronic properties; photodetection; light emitting diodes

OCIS codes 160.4236; 230.3670; 250.0040

1 引言

自石墨烯及其独特优异的性能被发现以来,以石墨烯为代表的二维材料迅速成为了科学界和工业界关注的焦点之一。除石墨烯外,二维材料还包括过渡金属硫族化合物(TMD)、过渡金属氧化物、四族类石墨烯层状材料以及其他具有二维平面结构的物质。从原子排列来看,块体二维材料具有层状堆积结构,层内原子依靠较强的共价键连接,而相邻层之间靠较弱的范德瓦耳斯力相连,因此可通过剥离的方法从块体材料中得到少数几层甚至单层材料。从电子结构来看,二维材料涵盖了超导体、金属、半导体、绝缘体、拓扑绝缘体等,

收稿日期: 2017-03-08; **收到修改稿日期:** 2017-04-18

基金项目: 国家自然科学基金(51472219, 51672244)、教育部博士点专项基金(20130101110123)

作者简介: 谢爽(1991—),女,博士研究生,主要从事新型二维材料的合成与应用方面的研究。

E-mail: shuang_xie@zju.edu.cn

导师简介: 徐明生(1972—),男,博士,博士生导师,主要从事二维层状材料科学与技术及半导体光电子器件方面的研究。

E-mail: msxu@zju.edu.cn(通信联系人)

这些二维材料具有独特的性质,为构筑基于二维材料的器件提供了多样化的选择,使二维材料器件在电子学、光电子学、传感器等领域均具有广阔的应用前景^[1]。

在众多二维材料中,TMD材料受到了越来越多的关注。其结构为两层硫族原子($X=S, Se, Te$)夹一层金属原子($M=Mo, W, Nb, Re, Ni, V$),化学式为 MX_2 (M 为过渡金属, X 为硫族原子)。根据元素的不同组合,TMD材料有40多种^[1]。根据金属原子和硫族原子排列位置的差别,TMD通常表现出金属相或者半导体相。以硫化钼(MoS_2)的半导体相为例,当 MoS_2 在厚度方向上减小到单层时,量子局限效应使其能带结构发生改变,导带顶移动到布里渊区 K 点,块体 MoS_2 的间接带隙转变成单层 MoS_2 的直接带隙,从而荧光(PL)强度显著增大^[2]。其他过渡金属(主要为 Mo 和 W)的硫族化合物也有相似的能带转变,除此之外,TMD材料还具有与能谷和自旋相关的独特的电学和光学性质^[3-4],这些特性使得构筑新型的高效率器件成为可能。

本文从材料制备、性质及其光电应用方面对TMD材料进行综述。化学气相沉积(CVD)法在可控制备方面具有突出优势,将予以重点介绍。在TMD材料性质中,将重点关注其光学性质和电学性质,最后将简单介绍相关的光电应用。

2 制备方法

TMD的块体材料具有类似于石墨的层状堆叠结构,层与层之间靠较弱的范德瓦耳斯力连接,曾被作为固体润滑剂广泛应用。根据制备方法的不同,单层TMD材料的获得方式可分为“自上而下”和“自下而上”两种,前者包括机械剥离、液相剥离、锂离子插层等方法;后者包括CVD、气相传输、原子层沉积、磁控溅射等方法。不同方法在产率、样品质量和应用上各有优缺点。

2.1 自上而下法

鉴于TMD材料具有与石墨相似的层状堆积结构,单层TMD材料最早也是通过剥离的方式得到^[2]。剥离法是指用外力破坏层与层之间较弱的范德瓦耳斯力,把少层甚至单层的片状分离出来。根据所用外力的不同可分为图1(a)所示的机械剥离^[5]、图1(b)所示的液相剥离^[6-8]、锂离子插层^[9-11]等。机械剥离能最大程度保留块体材料的晶体完整性,因此得到的材料质量最好,比较适合用于基础物理性质的研究;但是产量较低,片层的大小和厚度都不易控制。液相剥离通过选择合适的有机溶剂对块体材料进行超声处理,溶剂与TMD表面能相匹配对于获得高产率的二维材料至关重要^[6-7]。液相剥离可以一次性得到大量单层或少层的片状材料,然而无法得到均一的单层材料,往往混杂着双层或多层。锂离子插层法利用锂离子的扩散增大片层之间的距离,使得片层之间的相互作用变得更弱,从而达到剥离的目的。锂离子插层法可以得到较高产率的单层片层,但可能引起材料结构和相的转变,影响其电学和光学性能。

2.2 自下而上法

与自上而下的剥离法相比,自下而上的合成方法在控制样品的尺寸和质量上具有明显的优势。在CVD法中,通常选用含过渡金属元素的化合物(如 $MoO_3, WO_3, MoCl_3$ 等)和硫族元素单质(如 S, Se, Te)作为材料制备的前驱体,其基本装置是一个多温区管式炉^[12],如图1(f)所示。在制备过程中,固态的前驱体挥发后发生气相反应,中间产物在特定基底上沉积,继续反应生成最终的产物。在这些过程中包含许多影响合成的变量,如前驱体的加热温度、反应气压、载气种类和流量、衬底表面状态等,这些变量对整个合成过程的影响机制各不相同。以 MoO_3 和 S 反应合成 MoS_2 片层为例^[13],反应装置中两种反应物蒸气的分压会直接影响材料的生长机制。在弱还原气氛,即 S 匮乏的情况下, MoO_3 被初步还原形成不完全反应的 MoO_2, Mo_2O_3 或 $MoOS_2$;与之相反,过多的 S 会与未蒸发的 MoO_3 粉末发生反应,形成包裹于前驱体表面的不易挥发的物质,从而无法在衬底上获得目标产物,因此合适的硫化速率才能保证 MoS_2 有效地生长。

目前,以 MoS_2 为代表的二维TMD材料的化学气相合成机制仍未被系统地论述,比较简单且公认的过程包括两步,如图2(a)所示,其中ads代表吸附态,g代表气态。首先 MoO_3 在气相中被 S 还原,生成中间活性产物 MoO_{3-x} ^[14],然后中间产物被载气携带到衬底表面成核,进一步硫化生成 MoS_2 。如果还原反应在气相中一步完成,则沉积到衬底上的是 MoS_2 团簇。调节前驱体的加热温度可以控制前驱体的蒸发速率和浓度,从而影响整个反应的速率,引起单层晶粒形状和尺寸的变化^[15-16],如图2(b)所示。同时,改变参与反应的 $Mo(W)$ 原子与 $S(Se, Te)$ 的比例也会引起晶粒形状的变化,当 Mo, S 原子数比大于化学计量比1:2时,以

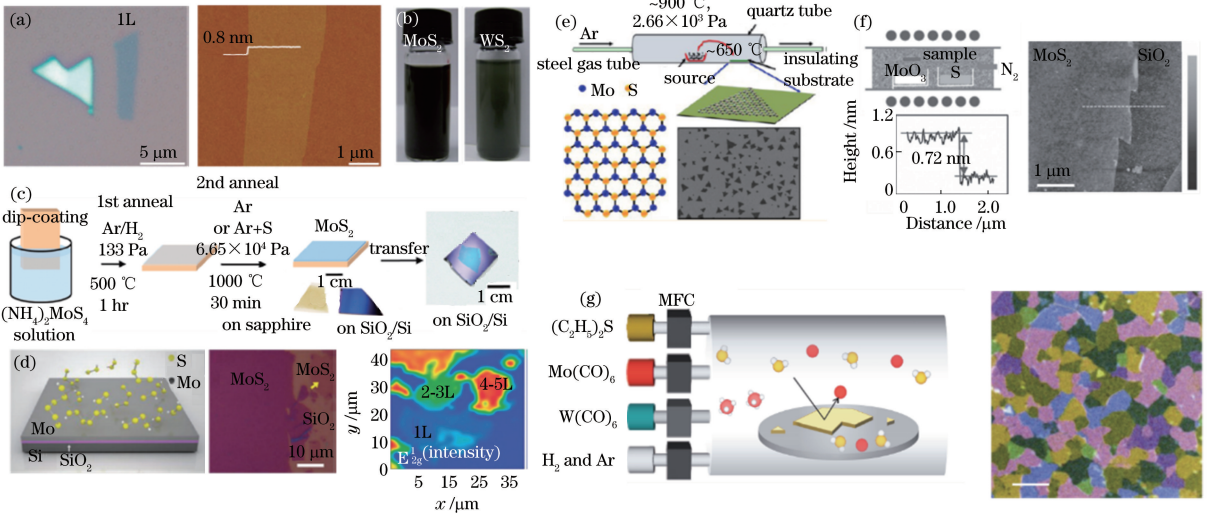


图 1 TMD 材料的制备方法及其表征。(a) 机械剥离法得到的 MoS₂ 薄片, 左图为光学显微镜(OM)照片, 1L 代表单层, 右图为原子力显微镜(AFM)照片^[5]; (b) 液相剥离法得到的 MoS₂ 和 WS₂ 薄片分散液^[8]; (c) 热分解(NH₄)₂MoS₄ 制备 MoS₂ 薄膜的示意图^[47]; (d) 左图为 Mo 膜硫化生长 MoS₂ 薄膜示意图, 中图为 MoS₂ 在 SiO₂ 衬底上的 OM 照片, 右图为 MoS₂ E_{2g}¹ 拉曼峰的强度面扫图, L 表示层^[40]; (e) PVD 法示意图^[49]; (f) 左上图以 MoO₃ 和 S 为前驱体, CVD 生长 MoS₂ 的示意图, 右图和左下图分别为 AFM 照片和照片中白线对应的高度分布图^[12]; (g) 左图为 MOCVD 法示意图, 右图为生长的 MoS₂ 薄膜的伪彩色暗场透射电镜(DF-TEM)照片^[37], 标尺为 1 μm

Fig. 1 Preparation methods and characterizations of TMD materials. (a) OM image (left) and AFM image (right) of MoS₂ nanosheets obtained by mechanical exfoliation, 1L means single layer^[5]; (b) MoS₂ and WS₂ nanosheets dispersed solution obtained by liquid exfoliation^[8]; (c) schematic illustration of (NH₄)₂MoS₄ thermolysis process for preparation of MoS₂ thin films^[47]; (d) schematic illustration of Mo film sulfurization for MoS₂ films preparation (left), OM image of MoS₂ film on SiO₂ substrate (middle) and surface scanning map of MoS₂ E_{2g}¹ Raman peak intensity (right), L means layer^[40]; (e) schematic illustration of PVD method^[49]; (f) CVD setup for MoS₂ growth by using MoO₃ and S as precursors (top left), typical AFM image (right) and height profile along the white line in AFM image (bottom left)^[12]; (g) schematic illustration of MOCVD method (left) and false-colour DF-TEM image of as-grown MoS₂ films (right)^[37], scale bar is 1 μm

S 原子作为边界的晶面生长速度大于以 Mo 原子作为边界的晶面生长速度, 最终 S 原子终结的晶面将消失, 单层 MoS₂ 晶粒呈现以 Mo 原子为边缘的正三角形; 当两个原子数比小于 1:2 时, MoS₂ 晶粒形状为三角形且边缘为 S 原子; 只有原子数比刚好为 1:2 时, 两种晶面共同存在, 呈现出正六边形的形状^[17], 宏观上表现为晶粒形状和尺寸沿气流方向出现变化, 如图 2(c) 所示。研究发现, 管式炉内的气压也通过影响前驱体蒸气的分压, 影响着 MoS₂ 单层晶粒的大小和形状^[18]。

由于硫族元素的还原性以 S, Se, Te 的次序减弱, 因此生长后两者的化合物时需要在载气中加入一定比例的 H₂, 来增强反应气氛的还原性以辅助还原反应的进行^[19-20]。同时, 研究发现, 在 WS₂ 的生长过程中加入一定量的 H₂ 后, WS₂ 晶粒边缘由锯齿状转变成了光滑的直线, 如图 2(e) 所示, H₂ 通过增加管内气氛的还原性, 提供了富 WO_{3-x} 的反应环境, 使得反应从扩散控制机制转变为附着控制机制, 促进了热力学性质稳定的几何形状的形成, 即形成边缘平滑的三角形^[21]。较大的载气流量会促进反应中的质量传输过程, 加快反应速率, 从而使 MoS₂ 晶粒的形状偏离热力学平衡状态下的规则形状, 呈现出边缘粗糙的晶粒和树枝状晶粒等形貌^[17]。在载气中加入适量 O₂ (最佳比例为标准状态下 Ar、O₂ 的通气速率分别为 100 mL·min⁻¹、2 mL·min⁻¹), Chen 等^[22] 得到了单晶尺寸达 350 μm 的单层 MoS₂, 如图 3(a) 左图所示。大尺寸单晶 MoS₂ 的场效应迁移率在室温下最高可达 90 cm²·V⁻¹·s⁻¹。O₂ 的作用: 其一, 有效阻止了前驱体“中毒”(即 MoO₃ 在蒸发成气相前被硫化, 生成了不易挥发的产物); 其二, O₂ 在反应过程中能把一些不稳定的成核点刻蚀掉, 从而抑制了 MoS₂ 纳米颗粒和纳米管的生长, 保证二维生长机制占主导。值得指出的是, 在有 O₂ 辅助的 CVD 反应中, O₂ 的促进生长作用和刻蚀作用相互竞争, 如果 O₂ 流量超过临界值, 刻蚀作用开始占主

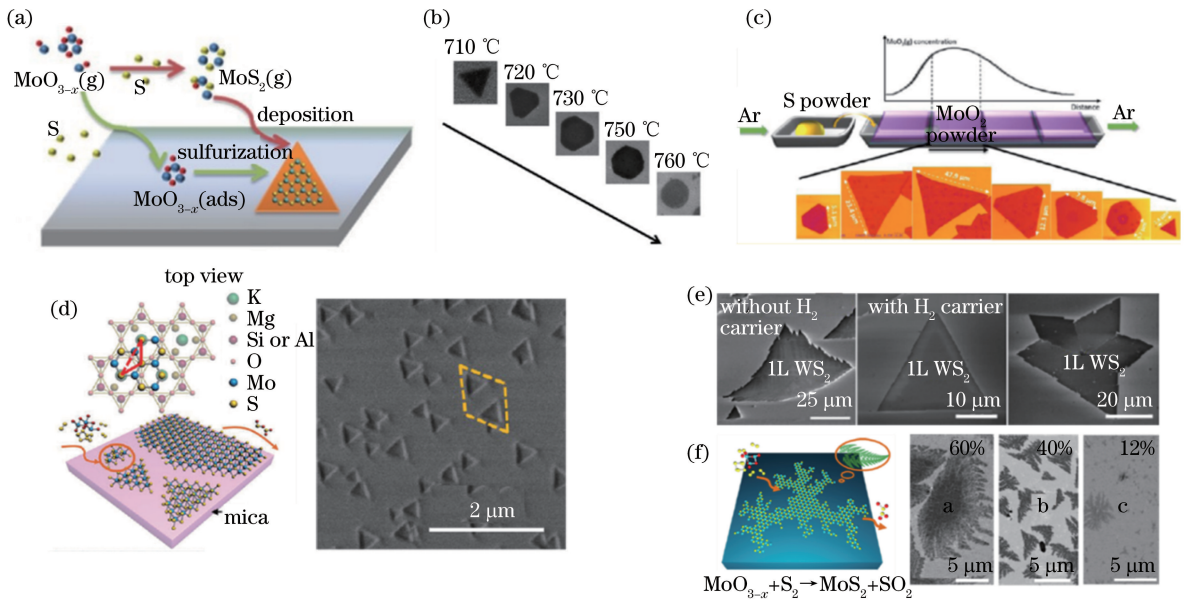


图 2 (a)以 MoO_3 和 S 作为前驱体, CVD 法生长 MoS_2 的机制示意图^[13]; (b) MoS_2 晶粒形状随 MoO_3 的加热温度发生的演变^[15]; (c) MoS_2 晶粒形状与尺寸随衬底与前驱体的距离发生的演变^[17]; (d) 左图为 MoS_2 外延生长时的表面反应, 右图为云母衬底上 MoS_2 外延生长的扫描电镜(SEM)照片^[36]; (e) 蓝宝石衬底上生长 WS_2 及 H_2 对 WS_2 晶粒形状的影响^[21]; (f) SrTiO_3 衬底上生长 MoS_2 示意图和不同覆盖率的“树枝状”晶粒的 SEM 照片^[33]

Fig. 2 (a) Mechanism illustration of MoS_2 growth with CVD method by using MoO_3 and S as precursors^[13]; (b) evolution of grain shape of MoS_2 versus heating temperature of MoO_3 ^[15]; (c) grain shape and size evolutions of MoS_2 grain versus distance between substrate and precursors^[17]; (d) schematic view (left) of surface reaction during epitaxial growth of MoS_2 , and SEM image of MoS_2 during epitaxial growth on mica substrate (right)^[36]; (e) growth of WS_2 on sapphire substrate and effect of H_2 on shape of WS_2 grains^[21]; (f) schematic illustration of MoS_2 growth on SrTiO_3 substrate and SEM images of dendritic grains with different coverage rates^[33]

导, 会出现成核密度和晶粒尺寸逐渐减小的现象; 同时, 如果反应时间超过 30 min, O_2 对 MoS_2 的刻蚀作用开始显现, 如图 3(a) 右图所示。因此, 与氧对石墨烯合成的重要影响相似^[23-24], 控制合适的氧化氛围对以 MoS_2 为代表的 TMD 的制备至关重要。减少成核点是生长大尺寸单晶 TMD 材料的重要手段, 在正式生长前的升温阶段, 前驱体随着温度升高不断挥发, 可能在衬底表面引入大量的不稳定成核点, 因此在此阶段将衬底与前驱体隔离开是降低成核密度的有效手段。基于此思路, Chen 等^[25] 制备得到了单晶尺寸超过 300 nm 的 MoS_2 晶粒, 如图 3(b) 所示。毫米级单层 MoSe_2 单晶及其薄膜的生长也相继被报道^[26], 如图 3(c) 所示。通过简单调节载气的流量, MoSe_2 的成核密度从 10^5 cm^{-2} 降低到了 25 cm^{-2} 。得益于晶界密度的降低, MoSe_2 底栅结构场效应晶体管(FET)的电子迁移率达到了 $42 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

作为表面沉积的制备方法, CVD 法在制备 TMD 材料过程中, 对衬底的状态非常敏感。中间产物 MoO_{3-x} 被载气输送到衬底表面后会在衬底表面经历吸附、脱附、进一步反应、活性组分在表面扩散、形核成键、非活性组分脱附离开衬底表面这几个过程。衬底的加热温度对这几个过程都有一定程度的影响, 比如衬底温度高时, 活性产物容易脱附离开衬底表面, 相应的成核密度会减小, 有利于大尺寸晶粒的生长; 但是, 如果温度太高, 则会造成成核密度过低甚至不成核。在生长之前, 衬底一般会经过一些前期处理, 如“食人鱼”溶液清洗、等离子体轰击等。前期处理除了起到清洗表面的作用外, 还能改变衬底表面悬挂键的数量和性质, 实现大尺寸晶粒^[27]和层数可控的薄膜生长^[28]。另外, 研究表明, 用一些类石墨烯的分子, 比如还原的氧化石墨烯(r-GO)^[12]或芳香族分子(PTAS, PTCDA, CuPc, F_{16}CuPc)^[29-30]来预处理衬底, 可以改善衬底表面的润湿性并降低成核能, 这些类石墨烯分子可成为生长单层 TMD 材料的“种子”, 如图 3(d) 所示。衬底主要分为两类, 一类是非晶态衬底, 以二氧化硅(SiO_2)为代表; 第二类是单晶衬底, 包括蓝宝石^[21]、石英^[31]、云母^[32]、 SrTiO_3 (STO)^[33]、石墨烯^[34]。 SiO_2 作为衬底的优势在于: 第一, SiO_2 是一种不定形的非晶体, 因此以此为衬底生长单层 TMD 材料不存在晶

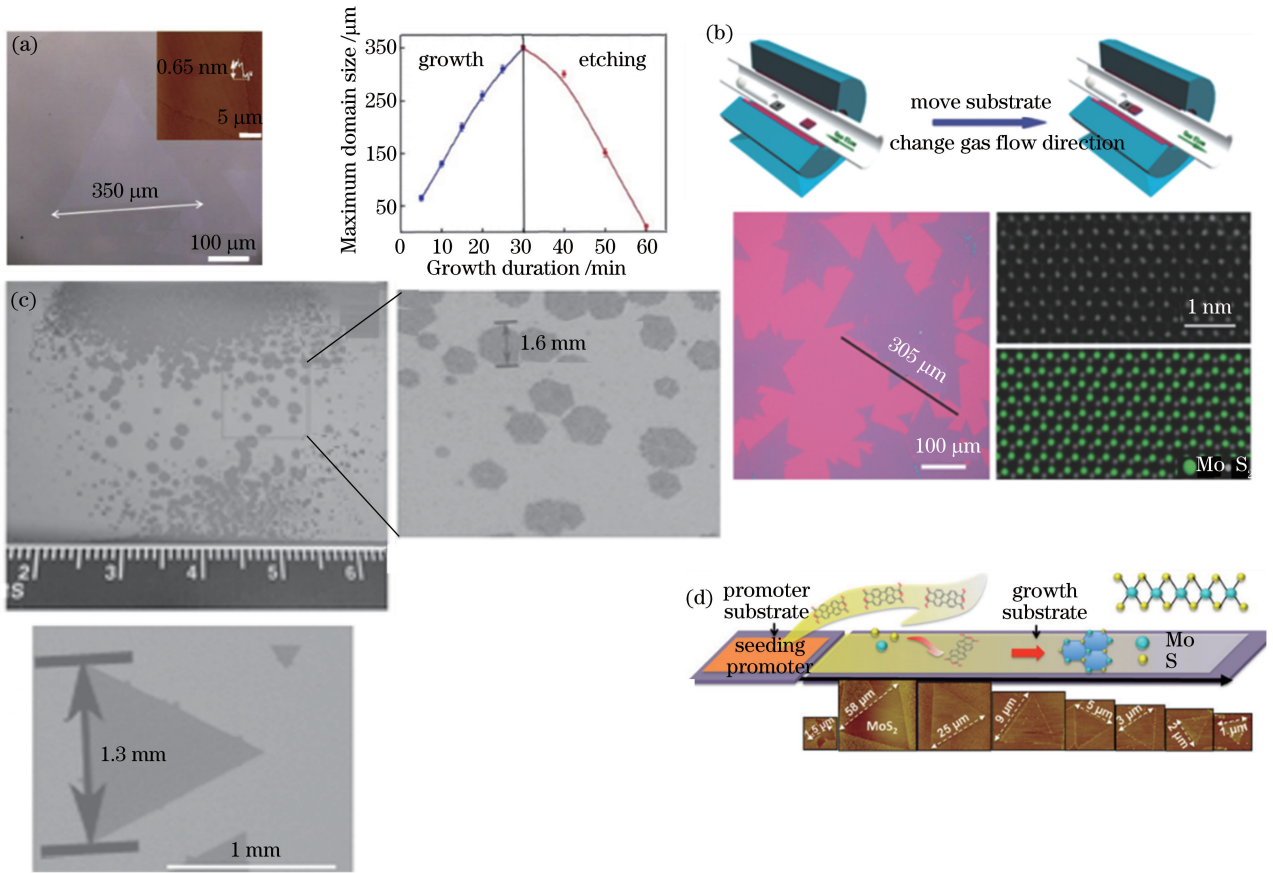


图 3 (a)左图为 O_2 辅助下大尺寸 MoS_2 晶粒的生长(插图为单层 AFM 照片),晶粒尺寸随时间的演化(右图)^[22]; (b)上图为“两步法”CVD 生长大尺寸 MoS_2 单晶示意图,下图为高分辨扫描透射显微镜(STEM)下 MoS_2 晶格的环形暗场(ADF)像和对应的原子模型^[25]; (c)毫米级 $MoSe_2$ 单晶的生长^[26]; (d)芳香烃分子促进 MoS_2 成核示意图及 MoS_2 晶粒的尺寸分布^[30]

Fig. 3 (a) Growth of large-size MoS_2 grain assisted by oxygen (left, insert is AFM image of monolayer), and grain size versus growth duration (right)^[22]; (b) schematic illustration of “two-step” setup for growth of large-size MoS_2 single crystals by CVD (top), and high-magnification STEM ADF images of MoS_2 crystals and corresponding atomic models (bottom)^[25]; (c) growth of millimeter scale $MoSe_2$ single crystals^[26]; (d) schematic illustration of promotion effect of aromatic molecule on MoS_2 nucleation and size distribution of MoS_2 grains^[30]

格不匹配的问题;第二,一定厚度的 SiO_2 薄膜对光有反射和干涉的作用,用光学显微镜(OM)即可清楚地分辨单层 TMD 覆盖区域与其他区域;第三,在 SiO_2 上生长的单层 TMD 能与硅基微电子工艺集成,省去了转移的过程,器件工作性能更加稳定。一些绝缘的单晶晶体也常被作为生长用的衬底,它们平滑的表面有利于促进前驱体在衬底表面的迁移,从而能提高 TMD 薄膜的厚度均匀性。另外,其高热稳定性和化学惰性以及与 TMD 相同的表面六方晶格原子排列,都有利于 TMD 的外延生长。Zhang 等^[21]用低压 CVD 的方法在蓝宝石上尝试生长了 WS_2 。与 SiO_2 不同的是,蓝宝石表面严格的晶格排列限制了活性团簇在某些方向上的扩散,因此出现了定向的“锯齿状”晶粒边缘。但是,由于蓝宝石和 WS_2 之间界面的范德瓦耳斯相互作用还没有强到足以在高温下驱使活性原子按衬底的晶格定向排列,因此,在单晶的蓝宝石衬底上很难得到外延生长的 WS_2 。外延生长取向相同的晶粒需要满足两个条件^[13]:一是合适的生长温度,较低的生长温度能更好地促进取向一致的晶核成核;二是 TMD 与衬底的相互作用在取向上有显著的各向异性。Ji 等^[32]尝试在氟金云母($KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$)衬底上外延生长 MoS_2 ,两者之间有着完美的晶格匹配,同时,反应在约 $530\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温下进行,满足了上述外延生长的两个条件,因此生长得到的 MoS_2 晶粒基本只有两种取向且呈中心对称。如果衬底与 TMD 之间的作用更强一些,TMD 的生长行为就会受到更进一步的调控。一个典型的例子是以 STO 为衬底生长 MoS_2 ^[33],在这个体系中,衬底与 MoS_2 之间存在非常强的相互作用,影响了前驱体在衬底表面的吸附、脱附过程,同时也改变了反应

的表面迁扩散动力学,使 MoS_2 的晶粒形状呈现出独特的“树枝状”形貌。这种形状极其不规则的晶粒仍保留着单晶的特性,同时,丰富的边缘活性催化点也被证明拥有优异的催化产氢性能。 MoS_2 在云母上外延生长的行为,在 SiO_2 上随机取向的生长行为以及在 STO 上树枝状的生长行为都证明衬底与 TMD 的相互作用对 TMD 的生长起着重要作用,如图 2(d)~(f)所示。

除了前面提到的几个影响 CVD 生长的因素外,整个反应过程还受其他一些因素的影响。两种前驱体粉末和衬底两两之间的距离会直接影响前驱体的浓度分布;衬底相对前驱体的摆放方式对衬底附近的气氛影响很大,如 MoO_3 粉末直接放在衬底上^[14]与衬底倒扣在 MoO_3 粉末上^[17]这两种方式在衬底附近制造了一个 MoO_3 富集的气氛,有助于较大晶粒的形成,但是容易造成大量未完全反应的硫化物的沉积。若衬底正面向上放在金属源粉末下游处,杂质的沉积相对会减少很多,但是得到的晶粒尺寸相对也会偏小。另外,管式炉的内部设计^[35-36]、升温方式、两种前驱体的质量等也影响着生长,这里不作一一赘述。

利用金属有机物作为前驱体的金属有机气相沉积(MOCVD)法,在 4 inch(1 inch=25.4 mm) SiO_2 和石英衬底上实现了均匀连续 MoS_2 、 WS_2 单层薄膜的制备^[37],其装置和薄膜的表征如图 1(g)所示。 MoS_2 薄膜以逐层生长的方式沉积到衬底上,第一层覆盖满后第二层才开始生长,尽管得到的多晶薄膜内单个晶粒的尺寸不到 $1 \mu\text{m}$,但是其电学性能非常优异,室温迁移率和低温迁移率高达 $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $114 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,并且 4 inch 薄膜的器件产出率可达 99%。大面积连续单层薄膜的成功制备为实现潜在的诸多应用提供了可能。不过 MOCVD 法存在的一个潜在问题,即含 C 组分的残留对生长和性能的影响。C 元素来源于前驱体中有机基团的热分解,Liu 等^[38]利用俄歇电子能谱(AES)对生长的 MoS_2 进行了 C 元素和 S 元素的深度分布分析,证明了在 MoS_2 和衬底之间存在含 C 的组分。他们同时证明,前驱体中的有机基团是促进 MoS_2 生长的重要因素。在利用 MOCVD 法生长 WSe_2 薄膜的报道中^[39], WSe_2 和衬底之间形成了一层含缺陷的石墨烯薄膜。石墨烯的存在改变了衬底的表面能,导致 WSe_2 的二维生长受阻。

衬底上预沉积的金属 Mo 膜和 W 膜,经过硫化或硒化后得到完整的 TMD 薄膜,Zhan 等^[40]报道了在硫蒸气氛围里对 Mo 膜进行退火生长 MoS_2 的工作,电子束蒸发的 Mo 膜经过硫化后反应成为了 1~5 层的 MoS_2 薄膜,如图 1(d)所示。通过在预沉积的金属膜内掺入一定量的外来原子也可以实现 TMD 薄膜的掺杂^[41]。受限于金属薄膜的制备工艺,这种方法得到的薄膜厚度分布非常不均匀,且表现出金属的输运特性以及很低的开关比。学者们在尝试这种方法生长时,经常发现有垂直生长的现象存在,Kong 等^[42-43]制备了完全垂直生长的 MoS_2 和 MoSe_2 的薄膜,外露的边缘包含许多活性催化位点,适用于各种催化反应。后续研究发现^[44],金属膜的厚度决定着生长方式,随厚度的减小,生长方式从垂直生长占主导逐步转变为水平生长占主导。金属氧化物薄膜代替金属薄膜作为金属源可以得到质量更好且具有半导体性质的 TMD 薄膜,其迁移率和开关比分别可达 $0.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 10^5 ,并且薄膜的尺寸最大可到 4 inch^[45],同样的方法也适用于 WS_2 薄膜的制备^[46]。另外,早期的研究中也有通过热分解 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 制备 MoS_2 薄膜的报道,连续的薄膜可转移到不同衬底上,如图 1(c)所示。在第一次 Ar/ H_2 低温退火的基础上,增加一步 Ar/S 高温退火,显著提高了薄膜的质量,迁移率和开关比都相应提高了两个数量级^[47]。相对于反应和沉积速率较快的 CVD 法,化学气相传输(CVT)法能在较低的反应温度(如 $400 \text{ }^\circ\text{C}$)和较长的反应时间下生长单层 TMD 材料。CVT 法通常被用于制备 TMD 的单晶块体材料,作为机械剥离的原料,而 Hu 等^[48]通过改良 CVT 法,只用一步就得到了大尺寸的单层 MoS_2 晶粒和 WS_2 、 MoSe_2 、 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 、 ReS_2 等二维 TMD 材料。

考虑到 CVD 法或者剥离法引入的缺陷和杂质可能会增强谷间散射,从而减弱甚至破坏谷极化,为了更好地研究谷物理,通常利用物理气相沉积(PVD)法来制备高质量的单层 TMD,如图 1(e)所示。Wu 等^[49]通过直接加热 MoS_2 粉末的方法制备了单层 MoS_2 ,在 30 K 时荧光极化率接近 100%,而且室温下依然保持着 35%的高荧光极化率。PVD 法也被用于生长单层 TMD 合金 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ ^[50-51],控制 MoS_2 和 MoSe_2 粉末的加热温度即可得到不同组分的单层 TMD 合金。但是这种方法的局限性在于成核随机且厚度不可控,因此不太适用于大面积高质量单层 TMD 的制备。

2.3 其他方法

针对不同的研究目的和应用需求,新的制备方法被不断研发出来,包括磁控溅射^[52]、原子层沉积^[53]、脉冲激光沉积^[54]、水热合成^[55-56]等。鉴于这些方法在材料质量以及光电应用上没有太大的优势,不作详细的阐述。

3 特 性

3.1 光学特性

TMD 材料可分为半导体($M=Mo, W$)和半金属($M=Nb$)两大类^[1],其中属于半导体的 TMD 在块体形态时是间接禁带半导体,因此带边发光是一个声子参与的过程,其发光效率非常低。而当层数逐渐减少到单层后,量子限域效应和空间反演对称性的破坏引起了能带结构的改变。根据图 4(a)所示的密度泛函理论/质子平衡方程(DFT/PBE)计算结果, MoS_2 与 WS_2 的导带底和价带顶都移动到了 K 点,能带结构从间接带隙变成了直接带隙,同时带隙也增大了,而能带结构的变化直接影响 TMD 的光电导、吸收光谱和 PL 等光学性质^[57]。以 MoS_2 为例,相对于两层 MoS_2 ,单层 MoS_2 的发光效率提高了近 4 个数量级,带隙从 1.29 eV 增大到了 1.90 eV;在 1.8 eV 处,即直接带隙对应的能量附近,单层 MoS_2 的光电导迅速增加到三个数量级;单层 MoS_2 的吸收光谱有两个吸收峰 A 峰和 B 峰,分别对应电子从 K 点价带两个劈裂能级到导带的直接跃迁,而在两层 MoS_2 的吸收光谱里还出现了 1.59 eV 处的一个吸收峰,对应于间接禁带的跃迁。这些实验现象都直接反映了单层与两层 MoS_2 能带结构的变化^[2]。其他半导体性的 TMD 也具有相似的性质。单层 TMD 的 PL 对温度^[58]、应力^[59-61]、掺杂^[41]、衬底^[62] 等环境因素比较敏感。对于单层 MoS_2 和 $MoSe_2$,温度升高会导致其发光强度减弱,原因是温度升高导致非辐射复合率呈指数级增长。而在两层或少层 $MoSe_2$ 中,

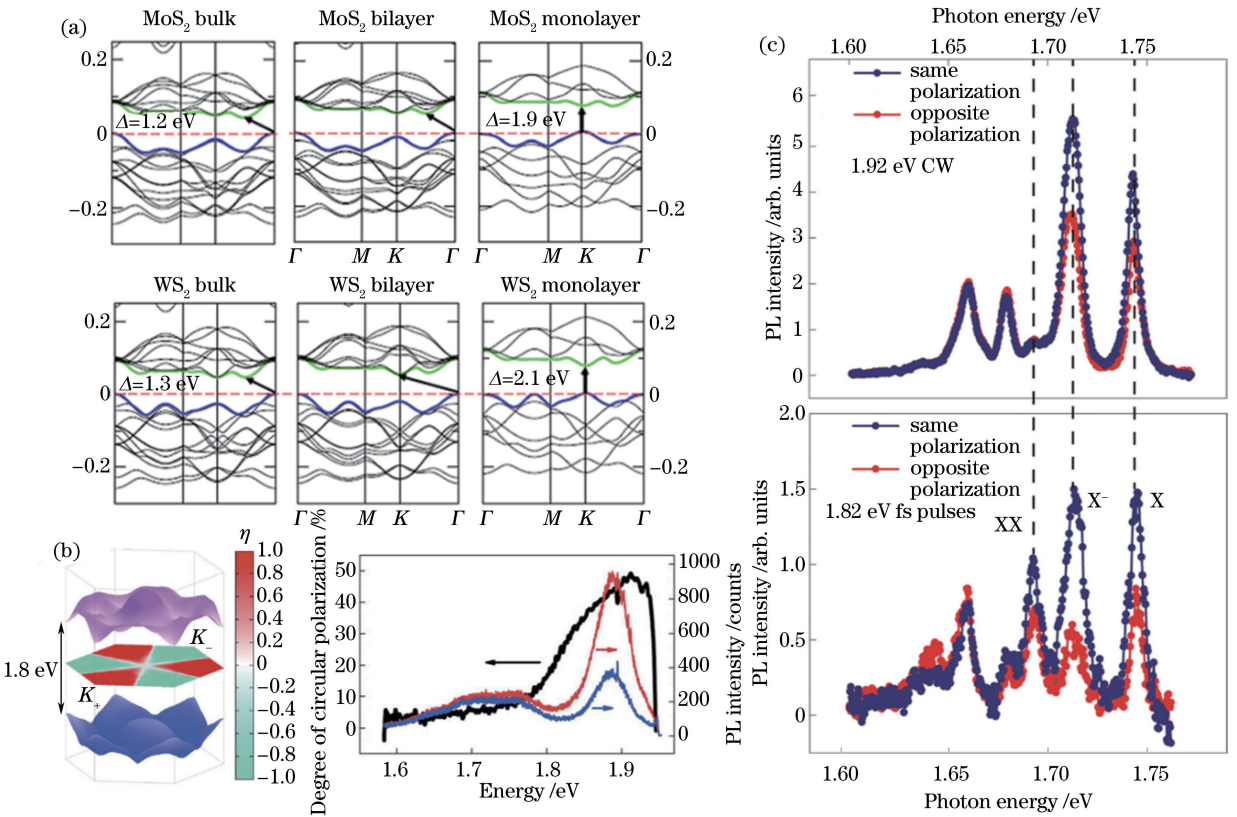


图 4 (a) DFT/PBE 法计算的 MoS_2 与 WS_2 体材料、单层、两层的能带结构^[57]; (b) MoS_2 价带顶(蓝色)和导带底(粉红色)以及圆偏振度标记的布里渊区^[70]; (c) 15 K 下单层 WSe_2 在相同(蓝线)和相反(红线)圆偏振极化态下的 PL 光谱,上图为低激子密度的连续(CW)激光激发,对应光子能量为 1.92 eV,下图为高激子密度的飞秒(fs)脉冲激光激发,对应光子能量为 1.82 eV,中性激子(X)、带负电的激子(X^-)以及双激子(XX)的激发能用虚线标示^[69]

Fig. 4 (a) Band structures of bulk, monolayer and bilayer of MoS_2 and WS_2 calculated with DFT/PBE method^[57]; (b) top valence band (blue) and bottom conduction band (pink), and Brillouin zone colour-coded by circular polarization degree of MoS_2 ^[70]; (c) PL spectra under same (blue) and opposite (red) circularly polarized states for WSe_2 monolayer at 15 K, top figure is for low exciton density with CW excitation at photon energy of 1.92 eV, bottom figure is for high exciton density with fs pulses excitation at photon energy of 1.82 eV, emission energies for neutral (X), negatively charged (X^-) excitons and biexciton (XX) are indicated by dashed lines^[69]

现象刚好相反,高温带来的层间热膨胀使层与层之间的耦合减弱,间接能带转化为与之几乎简并的直接能带^[58]。在单层 MoS₂ 上施加拉应力,PL 光谱中直接带隙对应的 A 激发峰红移且峰形展宽,强度减弱,红移程度为(45±7) meV/%(每施加 1%拉应力产生的红移量);两层 MoS₂ 在受到拉应力后,其 A 峰和间接带隙对应的 I 峰也同样发生红移,红移程度分别为(53±10) meV/%和(129±20) meV/%,但是强度基本保持不变。通过 GW₀-BSE 法计算得到的结果也与实验现象比较符合,说明拉应力引起带隙变窄,解释了 PL 峰红移的原因。对于单层 MoS₂,在施加拉应力的过程中,Γ 点的价带顶能量减小得比 K 点的快,因此 MoS₂ 的光学带隙(实际带隙减去激子束缚能)逐渐变成间接带隙,导致 PL 强度减弱。而在两层 MoS₂ 中,拉应力引起的带隙变窄速度在 K 点和 Γ 点是相当的^[59]。早期的计算结果揭示,单层 TMD 材料具有很高的激子结合能,在 0.5~1 eV 范围内^[63-66],这一点也被吸收光谱、扫描隧道显微镜(STM)等实验手段证实。强的激子相互作用来源于维度的减少以及相关带电载流子之间库伦作用引起的静电屏蔽作用的减弱。除此之外,高阶的一些准粒子,包括三激子、双激子,都能在脉冲激光的激发下被观测到,如图 4(c)所示,而且单层 TMD 材料中存在的准粒子的结合能比传统的准二维半导体内的高一个数量级左右,因此在室温下也能被观测^[67-69]。如此高的激子结合能带来了许多独特的光学特性,比如单层 TMD 表现出独特的光学吸收和光电响应以及很短的辐射寿命(10~100 ps)。同时,理论计算和实验都证实了单层 TMD 材料能实现谷极化,具有圆偏振二色性谷的特性,如图 4(b)所示^[70]。以上简述的光学相关的特性,使得单层 TMD 材料在光电子学、能谷电子学以及自旋电子学等领域有着重要的应用。

3.2 电学特性

与半金属性的石墨烯和绝缘性的六方氮化硼(h-BN)不同的是,TMD 材料拥有 1~2 eV 的能带,因此具有比较理想的开关比,在逻辑器件的应用中比石墨烯有优势。由于材料内部一些本征的缺陷,本征单层 TMD 材料总是表现出某种特定的载流子输运特性,如 MoS₂ 因为 S 空位表现为本征 n 型,而 WSe₂ 则为本征 p 型。单层 TMD 材料的载流子被限制于平面内输运,其迁移率受诸多散射影响,其中最重要的是声子散射和库伦散射^[71]。二维晶体内部的极化势场与载流子发生散射及相互作用,引起了声子散射。声子散射概率随温度的升高而增加,进而迁移率降低。引起散射的声子分为声学声子和光学声子,两者在不同温度下表现不同。在小于 100 K 的温度区间内,声学声子是影响载流子输运的主要因素;在 100 K 以上的温度区间内,光学声子则占主导。Kaasbjerg 等^[72]通过计算发现,单层 MoS₂ 的迁移率对载流子密度的依赖程度不大,而受温度的影响很大;计算结果显示,室温下单层 MoS₂ 的迁移率最高只有 410 cm²·V⁻¹·s⁻¹,而 100 K 时理论迁移率有 2450 cm²·V⁻¹·s⁻¹,这一巨大差异来源于光学声子的散射。迁移率 μ 与温度 T 遵循 μ~T^{-γ} 的数量关系,室温时系数 γ=1.69。库伦散射是指单层 TMD 材料内部或表面随机分布的带电杂质引起的散射,在温度较低时起主要影响作用。同样计算发现,使用高介电常数的材料作为顶栅结构 FET 的介电层时,可以有效屏蔽带电杂质引起的散射,提高晶体管的迁移率。Radisavljevic 等^[73]首次使用 HfO₂ 作为 MoS₂ 顶栅 FET 的介电层,室温下测试得到的电子迁移率经校正后^[74-76]为 60~70 cm²·V⁻¹·s⁻¹,开关比高达 10⁸,亚阈值摆幅为 74 mV/decade,迁移率的提高与理论计算的结果一致,同时也揭示了 TMD 材料应用于电子器件的潜在可能。

随着传统 Si 沟道晶体管尺寸接近理论极限——栅极长度 5 nm,短沟道效应出现,表现为源漏极之间的直接隧穿和栅极对沟道的静电调控失效,最终使晶体管无法处于关闭状态。相较于 Si,只有几个原子层厚度的 TMD 材料在短沟道晶体管中有更好的静电调控性能,因此在 5 nm 以下的短沟道晶体管中更具优势。计算证明,MoS₂ 晶体管关闭状态下源漏极的漏电流比同等厚度 Si 晶体管的小两个数量级,且即使沟道长度减小到 1 nm,其漏电流也不影响器件的正常工作^[77]。另外,少层 MoS₂ 比传统半导体具有更小的平面静电常数,因此其静电调控特征长度更短^[78]。基于以上优异的特性,Desai 等^[77]报道了沟道长度仅为 1 nm 的 MoS₂ 晶体管。

单层 TMD 材料中空间反演对称性的破坏使其光学性能和电学性能呈现谷相关的特性,相关的研究被称为能谷电子学。能谷霍尔效应在单层 MoS₂ 中被实验观测到^[79],即在存在一个面内电场而不存在磁场的情况下,两个自旋相反的能谷内的电子分别获得了垂直方向上的异常速率。单层 TMD 材料的能谷相关的光选择性和能谷霍尔效应都证明其是研究能谷电子学的优异备选材料。

4 光电应用

4.1 光伏效应与光探测

由于 1~2 eV 的能带的存在,单层 TMD 材料的光探测原理是基于光伏效应的,与石墨烯相比,TMD 光探测器具有暗电流低、响应度高的优点,带隙随层数及化学组成可调的特性也使探测范围在可见光到近红外光谱范围内可调。与传统的半导体相比,单层 TMD 材料在柔性器件的加工和应用上有优势。但是,载流子迁移率较低、激子结合能较大等特点也使 TMD 材料在光探测应用上存在响应时间长、启动电压较高等缺点,影响了其在快速响应光探测器方向的应用。

基于光伏效应的光探测主要可分为光电导和光电流这两种工作模式。TMD 材料的光电导在光照下因光生载流子的产生而发生变化,通过收集光电导对光照的响应即可实现光探测,如图 5(a)、(b)所示。根据电极与 TMD 材料的相对位置,探测器可分为平面和垂直两种结构。平面结构的器件通常采用晶体管的结构,如图 5(a)所示,因此也被称为光电晶体管。第一个单层 MoS₂ 光探测器件就是基于这种结构^[80],以机械剥离的单层 MoS₂ 作为响应层,在较低的光强(80 mW)下实现了 7.5 mA·W⁻¹的响应度,高于同期相同结构的石墨烯光探测器的(0.5~6.1 mA·W⁻¹),且光电流开关时间只有 50 ms^[81-83]。基于多层 MoS₂ 的光探测器被证明具有更高的响应度(大于 100 mA·W⁻¹),这得益于其更高的载流子迁移率和顶栅结构设计。由于不同层数 MoS₂ 的带隙不同,从紫外到近红外范围内的光探测也得以实现^[84-85]。Lopez-Sanchez 等^[86]通过提高单层 MoS₂ 迁移率、改善电极接触和定点测试的手段使探测器的响应度提高了 10 万倍,在 561 nm 的波长和 150 pW 的光强下测得响应度为 880 A·W⁻¹,噪声等效功率(NEP)只有 1.8×10⁻¹⁵ W·Hz^{-1/2},远小于商用 Si 雪崩光电二极管的^[87],器件结构与工作原理如图 5(a)所示,其中 V_g 为背栅电压,V_t 为阈值电压。在 CVD 生长的单层 MoS₂ 上,Zhang 等^[88]用相似结构制备的光探测器在真空环境中测到了高达 2200 A·W⁻¹的响应度,空气中测试的响应度也有 780 A·W⁻¹。MoS₂ 表面与衬底界面处吸附的杂质为 p 型掺杂,并附加了库伦电势,会造成载流子散射增强而迁移率、响应度和光增益减小,因此探测器的封装对于提高性能至关重要。Kufer 等^[89]用原子层沉积(ALD)的 HfO₂ 封装 MoS₂ 光电晶体管,封装后的器件表现出增强的 n 型掺杂,磁滞现象消失,器件电阻减小,并且光响应度在 10~10⁴ A·W⁻¹ 范围内可随栅压调控,体现了平面结构良好的静电调控性能。垂直结构的光探测器能提供一个更高的偏压场(约 1 V·nm⁻¹),利用多层结构降低激子结合能,可提高激子分离效率^[90]。Britnell 等^[91-92]报道了石墨烯/TMD/石墨烯垂直结构的光探测器,分别实现了 0.1 A·W⁻¹的响应度和高达 55%的外量子效率(EQE)。Massicotte 等^[93]在石墨烯/WSe₂/石墨烯结构中实现了皮秒级的响应速率,如图 5(b)所示,同时兼顾了较高的内量子效率(IQE,大于 70%)和 EQE(7.3%),并且在施加栅压和零偏压的条件下,以没有暗电流和低噪音的状态工作,NEP 约为 5×10⁻¹² W·Hz^{-1/2}。

基于光电流模式的光探测器具有更好的可控性和更高的效率,这种模式的光探测通常通过结来实现,如图 5(c)、(d)所示,结内形成的内建电场能有效地分离光生载流子形成光电流,其中 S 代表源极,D 代表漏极。Fontana 等^[94]用两种具有不同功函数的电极构筑了 MoS₂ 底栅晶体管,使 MoS₂ 在 Au 电极的接触处表现为 n 型特性,在 Pd 电极的接触处表现为 p 型掺杂,空间电荷在两个电极处的累积使 MoS₂ 内部产生了一个内建电场,整个器件表现为不对称的双极性和二极管性能,并在光照下表现出光伏效应。相对于 MoS₂,WSe₂ 的光学质量更高,且较易实现双极性,利用栅极调控 WSe₂ 的静电掺杂,从而构筑 WSe₂ 面内 p-n 结,实现了 100~500 nm 的耗尽区,内建电场强度可达 0.02 V·nm⁻¹,载流子能在内建电场中分离和复合实现光电转换和电光转换^[95-97],如图 5(c)和图 6(c)所示,分别在 WSe₂ 面内 p-n 结光探测器内实现了 210 mA·W⁻¹与 16 mA·W⁻¹的响应度和 0.2%与 0.5%的 EQE^[96-97]。一层和两层 WSe₂ 构成的面内 p-n 结光探测器实现了 256%的 EQE 和 109.75 A·W⁻¹的高响应度,得益于产生光电流的有效面积的扩大^[98]。平面结构的 p-n 结无法提供较宽的载流子耗尽区来捕获激子(激子扩散长度约为 500 nm)和较强的内建电场来有效分离激子,因此,基于这种结构的器件的转换效率很低。较强的内建电场(1 V·nm⁻¹)能在垂直结构的 p-n 结中得以实现,n 型的 TMD 材料(如 MoS₂,WS₂)与 p 型的 TMD 材料(如 WSe₂)在垂直方向上堆垛构成器件。这种结构的优势还在于拥有较大的有效光吸收面积,同时激子也不需要扩散到耗尽区,因此具有较高的光转换效率,图 5(d)所示为垂直 p-n 结的示意图。机械剥离 MoS₂/WSe₂ 构筑的垂直结构 p-n 结被报道^[99-100]具有

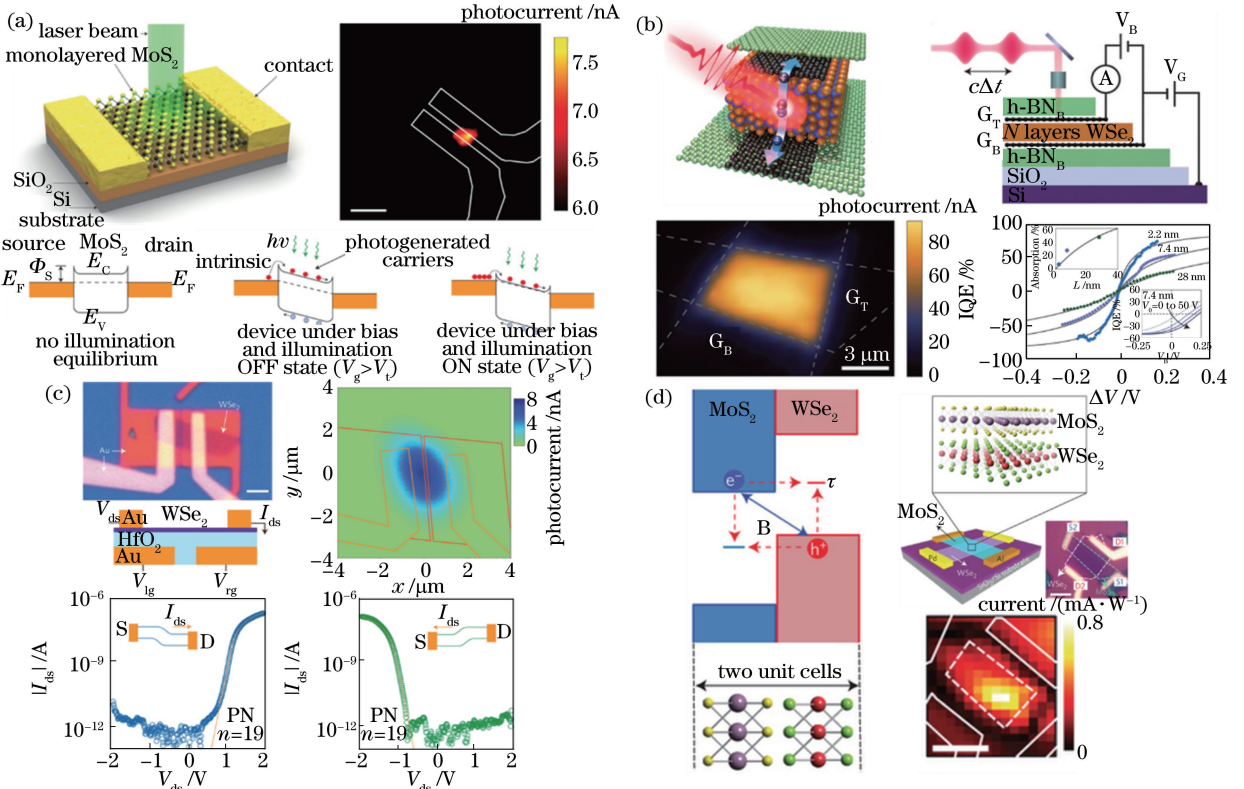


图 5 基于(a)(b)光电导与(c)(d)光电流模式的 TMD 光探测应用。(a)平面 MoS₂ 光电晶体管, 左上图为单层 MoS₂ 光电晶体管的三维示意图, 右上图为光电流的面扫图, 标尺为 5 μm, 下图为平衡态(不加偏压和没有光照)、OFF 态($V_g < V_t$, 有光照)和 ON 态($V_g > V_t$, 有光照)下器件的能带示意图^[86]; (b)垂直 WSe₂ 光探测器, 左上图为 h-BN/G/WSe₂/G/h-BN 异质结示意图, 右上图为时间分辨光电流测试装置示意图及器件的断面图, 左下图为光电流的面扫图(激光波长为 759 nm, 功率为 5 μW), 右下图为 IQE 与 WSe₂ 内部压降 ΔV 的关系, 三个器件的 WSe₂ 厚度分别为 2.2, 7.4, 28 nm, 左上插图图为光吸收与 WSe₂ 厚度关系的拟合曲线, 右下插图图为 7.4 nm 厚器件中 IQE 与偏置电压 V_B 的关系曲线^[93]; (c)平面 WSe₂ p-n 结光探测器, 左上图为器件 OM 照片及断面示意图, 标尺为 2 μm, 右上图为光电流的面扫图, 激光波长和功率分别为 830 nm 和 75 μW, 左下和右下图分别为 PN(蓝圈)和 NP(绿圈)状态下的偏置电压-偏置电流(I_{ds} - V_{ds})的半对数曲线, 插图为对应的二极管能带示意图^[97]; (d)垂直 MoS₂/WSe₂ p-n 结光探测器, 左图为垂直结构 p-n 结的能带示意图, 右上图为器件结构示意图及照片, 右下图为光电流的面扫图, 标尺为 3 μm^[100]

Fig. 5 Applications of TMD in photodetectors based on (a)(b) photoconductor mode and (c)(d) photocurrent mode. (a) Planar MoS₂ phototransistor, three-dimensional schematic view of monolayered MoS₂ photodetector (top left), surface scanning map of photocurrent with scale bar of 5 μm (top right) and band diagrams of devices (bottom) under equilibrium state (no bias voltage, no illumination), OFF state ($V_g < V_t$ under illumination) and ON state ($V_g > V_t$ under illumination)^[86]; (b) vertical WSe₂ photodetectors, schematic representation of h-BN/G/WSe₂/G/h-BN heterostructure (top left), schematic illustration of experimental time-resolved photocurrent setup and cross-sectional view of device (top right), surface scanning map of photocurrent obtained by focused laser beam with wavelength of 759 nm and power of 5 μW (bottom left), IQE as a function of potential drop across WSe₂ layer ΔV for devices with thickness of 2.2, 7.4 and 28 nm (bottom right), fitted curve between absorptivity and WSe₂ thickness (top left inset), IQE versus bias voltage V_B measured on 7.4 nm thick device (bottom right inset)^[93]; (c) planar photodetector based on WSe₂ p-n junction, OM image of device and schematic side view of crosssection with scale bar of 2 μm (top left), surface scanning map of photocurrent for diode laser with power of 75 mW, wavelength of 830 nm (top right), bottom left and right are semi-logarithmic plots of bias current I_{ds} as a function of bias voltage V_{ds} under PN (blue circles) and NP (green circles) states, and insets are corresponding energy band diagrams of diodes^[97]; (d) vertical photodetector based on MoS₂/WSe₂ p-n junction, energy band diagram of vertical p-n junction (left), schematic diagram and optical image of device (top right), and surface scanning map of photocurrent with scale bar of 3 μm (bottom right)^[100]

10%~30%的 EQE,而对于 CVD 生长的 WSe_2 与机械剥离的 MoS_2 ,其 EQE 也达到了 12%^[101]。这种垂直方向上的堆垛延伸到其他 TMD 材料和其他二维材料,如石墨烯、h-BN 等,构成了一个全新的研究领域:范德瓦耳斯异质结。范德瓦耳斯异质结的构筑、能带调控以及其中新奇的物理现象正有待更深入的研究^[102]。

4.2 发光二极管

Sundaram 等^[103]报道了基于单层 MoS_2 FET 的发光器件,根据吸收光谱、PL 光谱及电致发光(EL)光谱,如图 6(a)右图所示,其 EL 峰与 PL 峰一致,证明其发光来源于带边复合,同时他们发现发光是一个热载流子过程,发光区域集中在电极周围,如图 6(a)左图所示。 WSe_2 平面 p-n 结被报道在低电压的激发下实现了 EL,发光效率达到了 1%^[95-96]。基于 h-BN/ Gr_B /TMD/ Gr_T /h-BN 范德瓦耳斯异质结结构的隧穿 LED^[104]展现出了 10%的发光效率,如图 6(b)所示,同时通过改变发光层的种类和组合方式,实现了发光范

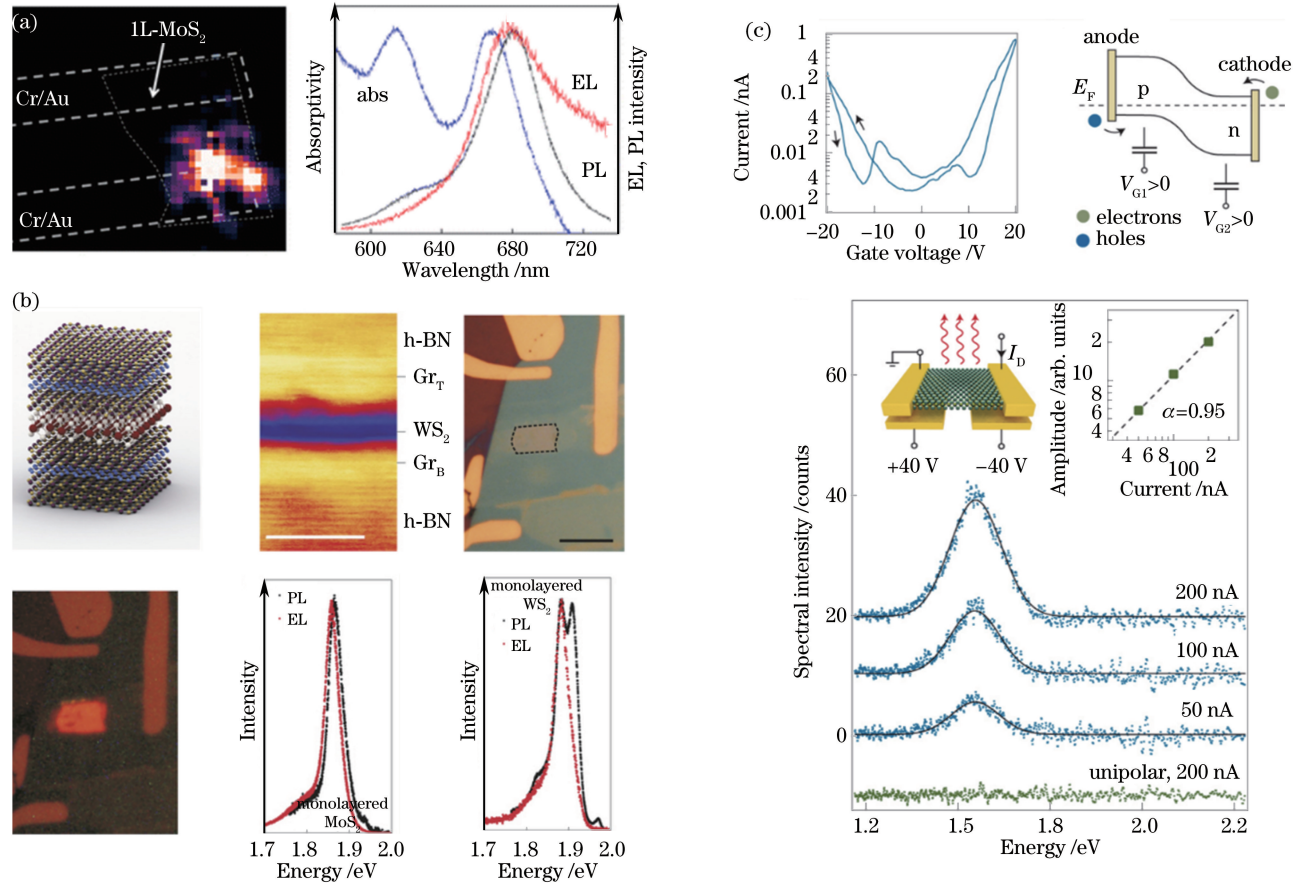


图 6 (a)单层 MoS_2 的 EL 器件的伪彩色 EL 照片及其吸收、EL 和 PL 光谱^[103]; (b)上左、中图分别为 h-BN/ Gr_B / WS_2 / Gr_T /h-BN 范德瓦耳斯异质结示意图及对应的明场 STM 的断面照片(标尺为 5 nm),上右、下左图分别为 h-BN/ Gr_B / WS_2 / Gr_T /h-BN 异质结的 OM 照片(标尺为 10 nm)以及器件 EL 照片,下中、右图分别为单层 MoS_2 和单层 WS_2 器件的 PL 与 EL 光谱^[104]; (c) WSe_2 平面 p-n 结 LED,左上图为器件的栅极性能测试结果,右上图为 p-n 结的能带示意图,下图为器件在不同电流下的 EL 光谱,左插图为器件示意图,右插图为 EL 振幅与电流的双对数曲线^[96]

Fig. 6 (a) False-color EL image of EL device based on monolayered MoS_2 and its absorption, EL, and PL spectra^[103]; (b) schematic diagram of van der Waals heterostructure based on h-BN/ Gr_B / WS_2 / Gr_T /h-BN and corresponding cross-sectional bright-field STM image with scale bar of 5 nm (top left and top middle), OM image and device EL picture of h-BN/ Gr_B / WS_2 / Gr_T /h-BN heterostructure with scale bar of 10 nm (top right and bottom left), PL and EL spectra for monolayered MoS_2 and WS_2 devices, respectively (bottom middle and right)^[104]; (c) planar LED based on WSe_2 p-n junction, testing results of gate performance of device (top left), energy band diagram of p-n junction (top right), EL spectra of devices under different currents (bottom), schematic diagram of device (left inset), and double-logarithmic curve between EL amplitude and current (right inset)^[96]

围的可调和拓宽,其中 G_{r_B} 、 G_{r_T} 分别代表石墨烯底部、顶部电极。发光二极管(LED)的工作原理是电子空穴的辐射复合,在上述器件结构中也可以实现,如图 6(c)所示^[95-97,99-100]。通过在 WSe_2 的 LED 中控制注入电流,发光峰可以在中性激子和三激子这两种激发模式下调节^[95]。目前,基于 TMD 的 LED 的发光效率普遍较低,很大程度上是 PL 量子产率太低导致的,因此通过生长高光学质量的材料以及表面化学处理^[105]等方式提高量子产率是改善 LED 性能的重要途径。

5 结束语

TMD 材料因其特殊二维结构以及优异的光电性能而受到了广泛的关注和深入的研究。目前,简单的生长和器件制备技术已日趋成熟,但随着研究的深入,许多深刻的问题浮现出来。比如,在材料生长方面,生长大规模高质量均匀以及层数可控的 TMD 薄膜仍不可实现,成为了制约“下游”器件应用的最大瓶颈之一,同时普适的生长机理也还未建立。在光电器件应用方面,激子分离和相互作用的机制仍不成熟,器件结构还比较单一,单独 TMD 材料的应用空间比较狭窄,造成光电器件性能与传统半导体器件存在很大差距。

针对存在的问题,研究者们提出了一些可行的解决方案。在材料生长方面,利用气相前驱体代替固相前驱体,能更好地控制反应物浓度和反应速率,有望生长出大面积高质量的均匀 TMD 薄膜。此外,气相源的连续供应也能提高制备效率和产出。同时,合金的可控生长能有效地调控 TMD 性能。在生长机理方面,一些原位表征手段的开发,如原位透射电镜、X 射线光电子能谱分析、拉曼表征等,使学者们对 TMD 材料的生长机制和物理性质有了更深入的了解。在器件应用方面,由 TMD 材料及其他二维材料构筑新型的范德瓦耳斯异质结,与其他维度的材料(如零维的量子点、一维的纳米线、三维的体相材料)构筑复合结构等策略都有助于拓宽 TMD 材料的应用领域,同时不同复合体系中可能产生的奇特效应也是今后研究的重要方向之一。另外,鉴于 TMD 材料在单层时就已具备完整的光电性能,其在柔性光电器件领域具有非常大应用优势。同时,器件的几何设计、界面调控以及器件工作时光和物质的相互作用都是未来光电器件研究需要关注的方向。

参 考 文 献

- [1] Xu M S, Liang T, Shi M M, *et al.* Graphene-like two-dimensional materials[J]. *Chemical Review*, 2013, 113(5): 3766-3798.
- [2] Mak K F, Lee C G, Hone J, *et al.* Atomically thin MoS_2 : A new direct-gap semiconductor[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(13): 136805.
- [3] Xiao D, Liu G B, Feng W X, *et al.* Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS_2 and other group-VI dichalcogenides[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(19): 196802.
- [4] Xu X D, Yao W, Xiao D, *et al.* Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides[J]. *Nature Physics*, 2014, 10(5): 343-350.
- [5] Li H, Yin Z Y, He Q Y, *et al.* Fabrication of single-and multilayer MoS_2 film-based field-effect transistors for sensing NO at room temperature[J]. *Small*, 2012, 8(1): 63-67.
- [6] Coleman J N, Lotya M, O' Neill A, *et al.* Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. *Science*, 2011, 331(6017): 568-571.
- [7] Cunningham G, Lotya M, Cucinotta C S, *et al.* Solvent exfoliation of transition metal dichalcogenides: Dispersibility of exfoliated nanosheets varies only weakly between compounds[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(4): 3468-3480.
- [8] Zeng Z Y, Yin Z Y, Huang X, *et al.* Single-layer semiconducting nanosheets: High-yield preparation and device fabrication[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(47): 11093-11097.
- [9] Yang X, Fu W F, Liu W Q, *et al.* Engineering crystalline structures of two-dimensional MoS_2 sheets for high-performance organic solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(21): 7727-7733.
- [10] Yang X, Liu W Q, Xiong M, *et al.* Au nanoparticles on ultrathin MoS_2 sheets for plasmonic organic solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(36): 14798-14806.
- [11] Yang X, Li J, Liang T, *et al.* Antibacterial activity of two-dimensional MoS_2 sheets[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(17): 10126-10133.
- [12] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W J, *et al.* Synthesis of large-area MoS_2 atomic layers with chemical vapor deposition[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(17): 2320-2325.

- [13] Ji Q Q, Zhang Y, Zhang Y F, *et al.* Chemical vapour deposition of group-VIB metal dichalcogenide monolayers: Engineered substrates from amorphous to single crystalline[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(9): 2587-2602.
- [14] Liang T, Xie S, Huang Z T, *et al.* Elucidation of zero-dimensional to two-dimensional growth transition in MoS₂ chemical vapor deposition synthesis[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(4): 1600687.
- [15] Xie S, Xu M S, Liang T, *et al.* A high-quality round-shaped monolayer MoS₂ domain and its transformation[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(1): 219-225.
- [16] Liu B L, Fathi M, Chen L, *et al.* Chemical vapor deposition growth of monolayer WSe₂ with tunable device characteristics and growth mechanism study[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(6): 6119-6127.
- [17] Wang S S, Rong Y M, Fan Y, *et al.* Shape evolution of monolayer MoS₂ crystals grown by chemical vapor deposition [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(22): 6371-6379.
- [18] Najmaei S, Liu Z, Zhou W, *et al.* Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(8): 754-759.
- [19] Huang J K, Pu J, Hsu C L, *et al.* Large-area synthesis of highly crystalline WSe₂ monolayers and device applications [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(1): 923-930.
- [20] Wang X L, Gong Y J, Shi G, *et al.* Chemical vapor deposition growth of crystalline monolayer MoSe₂ [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 5125-5131.
- [21] Zhang Y, Zhang Y F, Ji Q Q, *et al.* Controlled growth of high-quality monolayer WS₂ layers on sapphire and imaging its grain boundary[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10): 8963-8971.
- [22] Chen W, Zhao J, Zhang J, *et al.* Oxygen-assisted chemical vapor deposition growth of large single-crystal and high-quality monolayer MoS₂ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(50): 15632-15635.
- [23] Liang T, He G Y, Huang G W, *et al.* Graphene nucleation preferentially at oxygen-rich Cu sites rather than on pure Cu surface[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(41): 6404-6410.
- [24] Liang T, Luan C Y, Chen H Z, *et al.* Exploring oxygen in graphene chemical vapor deposition synthesis[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(11): 3719-3735.
- [25] Chen J Y, Tang W, Tian B B, *et al.* Chemical vapor deposition of high-quality large-sized MoS₂ crystals on silicon dioxide substrates[J]. *Advanced Science*, 2016, 3(8): 1600033.
- [26] Gong Y J, Ye G L, Lei S D, *et al.* Synthesis of millimeter-scale transition metal dichalcogenides single crystals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(12): 2009-2015.
- [27] van der Zande A M, Huang P Y, Chenet D A, *et al.* Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(6): 554-561.
- [28] Jeon J, Jang S K, Jeon S M, *et al.* Layer-controlled CVD growth of large-area two dimensional MoS₂ films[J]. *Nanoscale*, 2015, 7: 1688-1695.
- [29] Lee Y H, Yu L L, Wang H, *et al.* Synthesis and transfer of single-layer transition metal disulfides on diverse surfaces [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1852-1857.
- [30] Ling X, Lee Y H, Lin Y X, *et al.* Role of the seeding promoter in MoS₂ growth by chemical vapor deposition[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(2): 464-472.
- [31] Bilgin I, Liu F Z, Vargas A, *et al.* Chemical vapor deposition synthesized atomically thin molybdenum disulfide with optoelectronic-grade crystalline quality[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(9): 8822-8832.
- [32] Ji Q Q, Zhang Y F, Gao T, *et al.* Epitaxial monolayer MoS₂ on mica with novel photoluminescence [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(8): 3870-3877.
- [33] Zhang Y, Ji Q Q, Han G F, *et al.* Dendritic, transferable, strictly monolayer MoS₂ flakes synthesized on SrTiO₃ single crystals for efficient electrocatalytic applications[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 8617-8624.
- [34] Shi Y M, Zhou W, Lu A Y, *et al.* van der Waals epitaxy of MoS₂ layers using graphene as growth templates[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(6): 2784-2791.
- [35] Zhang J, Yu H, Chen W, *et al.* Scalable growth of high-quality polycrystalline MoS₂ monolayer on SiO₂ with tunable grain sizes[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 6024-6030.
- [36] Tu Z Y, Li G D, Ni X, *et al.* Synthesis of large monolayer single crystal MoS₂ nanosheets with uniform size through a double-tube technology[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(22): 223101.
- [37] Kang K B, Xie S E, Huang L J, *et al.* High-mobility three-atom-thick semiconducting films with wafer-scale homogeneity[J]. *Nature*, 2015, 520(7549): 656-660.
- [38] Liu L N, Qiu H L, Wang J Y, *et al.* Atomic MoS₂ monolayers synthesized from a metal-organic complex by chemical

- vapor deposition[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(8): 4486-4490.
- [39] Zhang X T, Al Balushi Z Y, Zhang F, *et al.* Influence of carbon in metalorganic chemical vapor deposition of few-layer WSe₂ thin films[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45(12): 6273-6279.
- [40] Zhan Y J, Liu Z, Najmaei S, *et al.* Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS₂ atomic layers on a SiO₂ substrate[J]. *Small*, 2012, 8(7): 966-971.
- [41] Bai G X, Yuan S G, Zhao Y D, *et al.* 2D layered materials of rare-earth Er-doped MoS₂ with NIR-to-NIR down-and up-conversion photoluminescence[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(34): 7472-7477.
- [42] Kong D S, Wang H T, Cha J J, *et al.* Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(3): 1341-1347.
- [43] Wang H T, Kong D S, Johannes P, *et al.* MoSe₂ and WSe₂ nanofilms with vertically aligned molecular layers on curved and rough surfaces[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(7): 3426-3433.
- [44] Jung Y W, Shen J, Liu Y H, *et al.* Metal seed layer thickness-induced transition from vertical to horizontal growth of MoS₂ and WS₂ [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(12): 6842-6849.
- [45] Lin Y C, Zhang W J, Huang J K, *et al.* Wafer-scale MoS₂ thin layers prepared by MoO₃ sulfurization[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(20): 6637-6641.
- [46] Elias A L, Perea-Lopez N, Castro-Beltran A, *et al.* Controlled synthesis and transfer of large-area WS₂ sheets from single layer to few layers[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(6): 5235-5242.
- [47] Liu K K, Zhang W J, Lee Y H, *et al.* Growth of large-area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1538-1544.
- [48] Hu D K, Xu G C, Xing L, *et al.* Two-dimensional semiconductors grown by chemical vapor transport[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(13): 3611-3615.
- [49] Wu S F, Huang C M, Aivazian G, *et al.* Vapor solid growth of high optical quality MoS₂ monolayers with near-unity valley polarization[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(3): 2768-2772.
- [50] Feng Q L, Mao N N, Wu J X, *et al.* Growth of MoS_{2(1-x)}Se_{2x} ($x = 0.41-1.00$) monolayer alloys with controlled morphology by physical vapor deposition[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(7): 7450-7455.
- [51] Feng Q L, Zhu Y M, Hong J H, *et al.* Growth of large-area 2D MoS_{2(1-x)}Se_{2x} semiconductor alloys[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(17): 2648-2653.
- [52] Tao J G, Chai J W, Lu X, *et al.* Growth of wafer-scale MoS₂ monolayer by magnetron sputtering[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(6): 2497-2503.
- [53] Song J G, Park J, Lee W, *et al.* Layer-controlled, wafer-scale, and conformal synthesis of tungsten disulfide nanosheets using atomic layer deposition[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 11333-11340.
- [54] Serna M I, Yoo S H, Moreno S, *et al.* Large-area deposition of MoS₂ by pulsed laser deposition with in situ thickness control[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 6054-6061.
- [55] Cai Y, Yang X, Liang T, *et al.* Easy incorporation of single-walled carbon nanotubes into two-dimensional MoS₂ for high-performance hydrogen evolution[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(46): 465401.
- [56] Huang G W, Liu H, Wang S P, *et al.* Hierarchical architecture of WS₂ nanosheets on graphene frameworks with enhanced electrochemical properties for lithium storage and hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(47): 24128-24138.
- [57] Kuc A, Zibouche N, Heine T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂ [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(24): 245213.
- [58] Tongay S, Zhou J, Ataca C, *et al.* Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂ [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5576-5580.
- [59] Conley H J, Wang B, Ziegler J I, *et al.* Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS₂ [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(8): 3626-3630.
- [60] He K L, Poole C, Mak K F, *et al.* Experimental demonstration of continuous electronic structure tuning via strain in atomically thin MoS₂ [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2931-2936.
- [61] Zhu C R, Wang G, Liu B L, *et al.* Strain tuning of optical emission energy and polarization in monolayer and bilayer MoS₂ [J]. *Physics Review B*, 2013, 88(12): 121301.
- [62] Buscema M, Steele G A, van der Zant H S J, *et al.* The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS₂ [J]. *Nano Research*, 2015, 7(4): 561-571.
- [63] Ramasubramanian A. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides[J]. *Physics*

- Review B, 2012, 86(11): 115409.
- [64] Komsa H P, Krasheninnikov A V. Effects of confinement and environment on the electronic structure and exciton binding energy of MoS₂ from first principles[J]. Physical Review B, 2012, 86(24): 241201.
- [65] Berkelbach T C, Hybertsen M S, Reichman D R. Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides[J]. Physical Review B, 2013, 88(4): 045318.
- [66] Qiu D Y, Felipe H, Louie S G. Optical spectrum of MoS₂: Many-body effects and diversity of exciton states[J]. Physical Review Letters, 2013, 111(21): 216805.
- [67] Mak K F, Shan J. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides[J]. Nature Photonics, 2016, 10(4): 216-226.
- [68] Shang J Z, Shen X N, Cong C X, *et al.* Observation of excitonic fine structure in a 2D transition-metal dichalcogenide semiconductor[J]. ACS Nano, 2015, 9(1): 647-655.
- [69] You Y M, Zhang X X, Berkelbach T C, *et al.* Observation of biexcitons in monolayer WSe₂ [J]. Nature Physics, 2015, 11(6): 477-481.
- [70] Cao T, Wang G, Han W P, *et al.* Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide [J]. Nature Communications, 2012, 3: 887-891.
- [71] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, *et al.* Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. Nature Nanotechnology, 2012, 7(11): 699-712.
- [72] Kaasbjerg K, Thygesen K S, Jacobsen K W. Phonon-limited mobility in n-type single-layer MoS₂ from first principles [J]. Physical Review B, 2012, 85(11): 115317.
- [73] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, *et al.* Single-layer MoS₂ transistors[J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(3): 147-150.
- [74] Fuhrer M S, Hone J. Measurement of mobility in dual-gated MoS₂ transistors[J]. Nature Nanotechnology, 2013, 8(3): 146-147.
- [75] Radisavljevic B, Kis A. Reply to ‘Measurement of mobility in dual-gated MoS₂ transistors’[J]. Nature Nanotechnology, 2013, 8(3): 147-148.
- [76] Radisavljevic B, Kis A. Mobility engineering and a metal-insulator transition in monolayer MoS₂ [J]. Nature Materials, 2013, 12(9): 815-820.
- [77] Desai S B, Madhupathy S R, Sachid A B, *et al.* MoS₂ transistors with 1-nanometer gate lengths[J]. Science, 2016, 354(6308): 99-102.
- [78] Suzuki K, Tanaka T, Tosaka Y, *et al.* Scaling theory for double-gate SOI MOSFET’s[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 1993, 40(12): 2326-2329.
- [79] Mak K F, McGill K L, Park J, *et al.* The valley Hall effect in MoS₂ transistors[J]. Science, 2014, 344(6191): 1489-1492.
- [80] Yin Z Y, Li H, Li H, *et al.* Single-layer MoS₂ phototransistors[J]. ACS Nano, 2012, 6(1): 74-80.
- [81] Xia F N, Mueller T, Lin Y M, *et al.* Ultrafast graphene photodetector[J]. Nature Nanotechnology, 2009, 4(12): 839-843.
- [82] Xia F N, Mueller T, Golizadeh-Mojarad R, *et al.* Photocurrent imaging and efficient photon detection in a graphene transistor[J]. Nano Letters, 2009, 9(3): 1039-1044.
- [83] Mueller T, Xia F N, Avouris P. Graphene photodetectors for high-speed optical communications[J]. Nature Photonics, 2010, 4(5): 297-301.
- [84] Lee H S, Min S W, Chang Y G, *et al.* MoS₂ nanosheet phototransistors with thickness-modulated optical energy gap [J]. Nano Letters, 2012, 12(7): 3695-3700.
- [85] Choi W, Cho M Y, Konar A, *et al.* High-detectivity multilayer MoS₂ phototransistors with spectral response from ultraviolet to infrared[J]. Advanced Materials, 2012, 24(43): 5832-5836.
- [86] Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, *et al.* Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂ [J]. Nature Nanotechnology, 2013, 8(7): 497-501.
- [87] Krainak M A, Sun X L, Yang G N, *et al.* Comparison of linear-mode avalanche photodiode lidar receivers for use at one-micron wavelength[C]. SPIE, 2010, 7681: 76810Y.
- [88] Zhang W J, Huang J K, Chen C H, *et al.* High-gain phototransistors based on a CVD MoS₂ monolayer[J]. Advanced Materials, 2013, 25(25): 3456-3461.
- [89] Kufer D, Konstantatos G. Highly sensitive, encapsulated MoS₂ photodetector with gate controllable gain and speed

- [J]. Nano Letters, 2015, 15(11): 7307-7313.
- [90] Chernikov A, Berkelbach T C, Hill H M, *et al.* Exciton binding energy and nonhydrogenic Rydberg series in monolayer WS₂ [J]. Physical Review Letters, 2014, 113(7): 076802.
- [91] Britnell L, Ribeiro R, Eckmann A, *et al.* Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films [J]. Science, 2013, 340(6138): 1311-1314.
- [92] Yu W J, Liu Y, Zhou H L, *et al.* Highly efficient gate-tunable photocurrent generation in vertical heterostructures of layered materials [J]. Nature Nanotechnology, 2013, 8(12): 952-958.
- [93] Massicotte M, Schmidt P, Vialla F, *et al.* Picosecond photoresponse in van der Waals heterostructures [J]. Nature Nanotechnology, 2016, 11(1): 42-46.
- [94] Fontana M, Deppe T, Boyd A K, *et al.* Electron-hole transport and photovoltaic effect in gated MoS₂ Schottky junctions [J]. Scientific Reports, 2012, 3(15): 1634.
- [95] Ross J S, Klement P, Jones A M, *et al.* Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe₂ p-n junctions [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(4): 268-272.
- [96] Pospischil A, Furchi M M, Mueller T. Solar-energy conversion and light emission in an atomic monolayer p-n diode [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(4): 257-261.
- [97] Baugher B W H, Churchill H O H, Yang Y F, *et al.* Optoelectronic devices based on electrically tunable p-n diodes in a monolayer dichalcogenide [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(4): 262-267.
- [98] Xu Z Q, Zhang Y P, Wang Z Y, *et al.* Atomically thin lateral p-n junction photodetector with large effective detection area [J]. 2D Materials, 2016, 3(4): 041001.
- [99] Furchi M M, Pospischil A, Libisch F, *et al.* Photovoltaic effect in an electrically tunable van der Waals heterojunction [J]. Nano Letters, 2014, 14(8): 4785-4791.
- [100] Lee C H, Lee G H, van der Zande A M, *et al.* Atomically thin p-n junctions with van der Waals heterointerfaces [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(9): 676-681.
- [101] Cheng R, Li D H, Zhou H L, *et al.* Electroluminescence and photocurrent generation from atomically sharp WSe₂/MoS₂ heterojunction p-n diodes [J]. Nano Letters, 2014, 14(10): 5590-5597.
- [102] Geim A K, Grigorieva I V. Van der Waals heterostructures [J]. Nature, 2013, 499(7459): 419-425.
- [103] Sundaram R S, Engel M, Lombardo A, *et al.* Electroluminescence in single layer MoS₂ [J]. Nano Letters, 2013, 13(4): 1416-1421.
- [104] Withers F, Del Pozo-Zamudio O, Mishchenko A, *et al.* Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures [J]. Nature Materials, 2015, 14(3): 301-306.
- [105] Amani M, Lien D H, Kiriya D, *et al.* Near-unity photoluminescence quantum yield in MoS₂ [J]. Science, 2015, 350(6264): 1065-1068.