二维金属性过渡金属硫属化合物的可控制备和潜在应用

郇亚欢¹, 朱莉杰¹, 李宁², 张艳锋^{1*}

1. 北京大学工学院材料科学与工程系, 北京 100871;

2. 中北大学能源动力工程学院, 太原 030051

* 联系人, E-mail: yanfengzhang@pku.edu.cn

2020-05-19 收稿, 2020-07-20 修回, 2020-08-19 接受, 2020-08-20 网络版发表

国家重点研发计划(2018YFA0703700)、国家自然科学基金(51991344, 51991340, 51925201, 51861135201)和北京市自然科学基金(2192021)资助

摘要 二维金属性过渡金属硫属化合物(metal transition metal dichalcogenides, MTMDCs)由于其独特的物性(如电荷密度波相转变、超导和磁性等), 以及在先进纳米电子学和能源相关领域的应用潜力而受到研究者的广泛关注. 为了实现基本物性研究和多方面的应用探索, 化学气相沉积(CVD)技术被引入到高质量二维MTMDCs材料的制备中, 成功地合成了厚度可调的超薄MTMDCs纳米片、大面积均匀的超薄薄膜、垂直取向的纳米片阵列和高质量的纳米片粉体等. CVD方法可以兼顾大畴区、层厚可调和高晶体质量的材料制备需求, 还能与目前的半导体工艺相兼容, 因而受到人们广泛关注. 二维MTMDCs材料具有高的电导率, 可以作为单层/少层半导体性过渡金属硫属化合物(transition metal dichalcogenides, TMDCs)的电极材料, 改善晶体管器件的电极接触, 从而提升器件性能. 此外, 二维MTMDCs纳米片也可作为高效的催化剂应用于电化学析氢反应, 其催化性能显著优于单层/少层MoS₂等半导体性TMDCs催化剂. 本文综述了二维MTMDCs材料的CVD制备方法和新奇物理特性, 以及其在场效应晶体管、电催化析氢应用中的研究进展; 最后讨论了相关领域存在的问题和未来发展方向.

关键词 金属性过渡金属硫属化合物, 化学气相沉积, 异质结, 场效应晶体管, 电催化析氢反应

过渡金属硫属化合物(transition metal dichalcogenides, TMDCs)既具有类石墨烯的层状结构, 又具有独特的物理化学性质^[1,2], 因而在物理学基本问题的研究(例如谷电子学^[3,4]、二维超导^[5-8]、二维磁性^[9]和莫特绝缘体态^[10]等), 以及微纳电子^[11,12]和光电子器件^[13]、催化^[14-16]和能源存储^[17,18]等领域受到广泛关注. 由于电子结构的不同, TMDCs家族成员的性质也是多种多样, 包括绝缘性(例如HfS₂)、半导体性(2H-MoS₂、2H-WS₂)、半金属性(TiSe₂)和金属性(NbS₂、VSe₂)材料. 即使对于同一种材料, 由于相态的不同, 其性质也截然不同. 如1T-MoS₂、1T-MoSe₂和1T-WS₂等是亚稳相的金属性材料^[2]. 以1T-MoS₂为例, 它具有高

的电催化活性^[19]和良好的导电性^[20]. 但1T-MoS₂对环境很敏感, 低温加热^[21]或红外照射^[22]都会使其转变成稳定的2H相. 本文主要聚焦在相态稳定的金属性过渡金属硫属化合物(metal transition metal dichalcogenides, MTMDCs), 尤其以第五副族金属元素和硫族元素形成的MTMDCs材料为代表, 其体相具有电荷密度波(charge-density-wave, CDW)相变^[23,24]、拓扑超导^[25,26]、磁性^[27,28]等新奇的物理特性. 当其层厚减薄到二维限域下的少层/单层时, 表现出更加新颖的层厚依赖的物性调控^[6,29,30], 例如, 随着层厚的减少, TaS₂的CDW相转变温度也逐渐降低^[29]. 更重要的是, 二维MTMDCs的良好导电性和可剪裁的层状结构, 使其成

引用格式: 郇亚欢, 朱莉杰, 李宁, 等. 二维金属性过渡金属硫属化合物的可控制备和潜在应用. 科学通报, 2021, 66: 34-52

Huan Y H, Zhu L J, Li N, et al. Controllable syntheses and potential applications of two-dimensional metallic transition metal dichalcogenides (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 34-52, doi: [10.1360/TB-2020-0607](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0607)

为构建全二维材料场效应晶体管的理想电极材料^[31]。此外,理论预测和实验结果都表明,二维MTMDCs材料具有优异的电催化析氢性能,主要归因于其畴区边缘和表面都具有高的电催化活性,并且晶体内部具有较快的电荷传输特性^[32]。

为了促进上述MTMDCs材料的基础物性研究和应用探索,高质量、单层/少层MTMDCs材料的可控制备尤为关键。传统的机械剥离法虽然可以获得高质量的单层或少层MTMDCs纳米片^[29,33,34],然而在提高产率、调控纳米片的层厚及畴区尺寸上仍面临巨大挑战。为此,研究者发展了化学剥离^[35-38]、胶体合成^[18,39-42]和化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)^[31,43,44]等多种制备方法。其中,CVD法是一种获得大面积均匀、高晶体质量、层厚可控的二维纳米材料的有效方法,同时兼顾了生长效率和生长成本,已经被广泛用于石墨烯^[45,46]、氮化硼^[47,48]和MoS₂^[49,50]等二维层状材料的可控制备。

近年来,CVD法在合成高质量、层厚可控的单层/少层MTMDCs材料上也已初见成效。2015年,美国莱斯大学娄军课题组^[43]以VCl₅为前驱体,利用CVD方法在SiO₂/Si上合成了VS₂材料。随后,本课题组^[31,44]基于VCl₅和S/Se的气相反应,在SiO₂/Si和云母基底上分别获得了厚度为几个纳米、面内尺寸达几十微米的1T-VS₂和1T-VeS₂纳米片。值得一提的是,我们也发现具有一定化学惰性的金箔可以作为MTMDCs薄膜生长的新型基底。通过低压CVD法,我们在金箔基底上获得了厘米尺度均匀、高质量的单层TaSe₂^[51]和少层TaS₂^[52]薄膜。新加坡南洋理工大学刘政课题组^[53]利用盐辅助CVD法,在SiO₂/Si基底上获得了多种MTMDCs纳米片(如TaSe₂、TaS₂、NbSe₂等)。此外,在绝缘基底上预沉积合适的金属或金属氧化物薄层,再进行硫化或硒化处理是制备MTMDCs薄膜的另一种有效途径。南京大学高力波课题组^[54]在蓝宝石基底上先沉积一层氧化铌薄膜,再进行硒化获得了晶圆级尺寸、高质量、层厚可控的NbSe₂薄膜,并证明了其在空气中良好的稳定性。

三维垂直结构MTMDCs具有高的比表面积,在电化学反应中可以提供更多的活性位点,满足能源存储和转换等领域的应用需求。本课题组^[55]利用多孔金作为生长基底,成功地制备了大面积均匀的垂直取向1T-TaS₂纳米片阵列,并探索了其直接作为电催化析氢催化剂的可行性及内在机制。此外,利用批量制备的高质量MTMDCs纳米片粉体可以配制基于MTMDCs材料

的新型墨水,进而通过打印或喷涂法构筑电子学或能源相关的器件。本课题组^[56]选用微米级氯化钠晶体粉末作为生长模板,通过常压CVD(ambient pressure CVD, APCVD)法实现了多种高质量MTMDCs(V₅S₈、TaS₂、NbS₂等)纳米片粉体的批量制备,为其后续应用研究奠定了材料基础。

本文将对目前二维MTMDCs材料的CVD制备方法和物理特性进行综述,涵盖二维MTMDCs纳米片的可控制备和精密表征,以及其在微纳电子学器件和电催化析氢应用方面的研究进展,并对未来发展趋势以及面临的挑战进行总结和展望。

1 二维MTMDCs材料的CVD制备方法

高质量、单层/少层MTMDCs的可控制备是研究其新颖物理化学性质并探索各种应用的前提。为此,许多研究工作专注于二维MTMDCs的可控合成,致力于实现层厚的精确可调、畴区尺寸的定制、不同相态和多样化形貌的调控来满足不同研究领域的需求。本节将分别介绍目前二维MTMDCs纳米片、垂直MTMDCs纳米片阵列,以及二维MTMDCs纳米片粉体的CVD制备方法方面的研究进展,并对不同合成体系中的关键影响因素进行讨论。

1.1 二维MTMDCs纳米片的制备

CVD法已被广泛用于制备高质量的二维TMDCs材料,这种方法可以调控材料的层厚,获得层厚和畴区尺寸均匀的纳米片,也可以调控形成特定的几何形貌(平行或垂直于基底)。CVD法合成二维TMDCs材料有两种典型的路径:(1)使前驱体在高温下发生气相反应并在目标基底上形核和生长;(2)预先在基底上沉积一层相应的金属源前驱体(例如过渡金属单质或过渡金属氧化物),随后在高温下对其进行硫化或硒化生成TMDCs材料。目前,以上两种路径都已被扩展至MTMDCs材料的CVD生长。本小节将对这两种主要的生长路径进行介绍。

1.1.1 合成路径一:利用气相输运金属前驱体的一步制备法

过渡金属氯化物(VCl₃、TaCl₅、NbCl₅)具有相对较低的蒸发温度,在与硫/硒单质的气相反应中具有较高的反应活性,因此通常被作为制备MTMDCs材料的前驱体。常见的绝缘基底,如SiO₂/Si、蓝宝石、云母等,具有超平整的表面和优异的热稳定性,很适合作为

MTMDCs材料的CVD生长基底。娄军课题组^[43]首先报道了一种简便的CVD方法, 选用 VCl_3 和S粉作为前驱体, 在 SiO_2/Si 基底上生长出了单晶1T- VS_2 纳米片, 其形状主要为六边形和半六边形(图1(a)). 他们将生长温度设置为 550°C , 在氮气和氢气比例为10:1的混合载气下生长10 min. 所获得的1T- VS_2 纳米片的厚度从十几纳米到几百纳米不等, 且大多数纳米片的畴区尺寸 $<10\ \mu\text{m}$. 在此基础上, 本课题组^[31]通过优化载气流量和生长温度, 利用APCVD法在 SiO_2/Si 基底上制备出了层厚更薄、畴区尺寸更大的超薄 VS_2 纳米片(图1(b)). 当 VCl_3 前驱体和 SiO_2/Si 基底的温度分别设置为 $275\sim 300$ 和 600°C 时, 获得了厚层的六边形 VS_2 纳米片($>100\ \text{nm}$)和超薄的半六边形 VS_2 纳米片(平均厚度 $\sim 6.7\ \text{nm}$). 此外, 研究还发现氢载气的流量对 VS_2 纳米片的畴区尺寸有显著影响. 当氢气流量从8 sccm降低到2 sccm时, VS_2 纳米片的边缘长度从 $10\ \mu\text{m}$ 增加到 $40\ \mu\text{m}$. 一系列对比实验清晰地表明, 在一定氢气流量范围内, 氢气流量与 VS_2 纳米片边缘长度之间存在反比的关系(图1(c)). 然而, 在无氢气的条件下, SiO_2/Si 基底

上没有 VS_2 纳米片的沉积. 这个生长过程可能的机制在于氢气参与了该体系的化学反应($\text{VCl}_4(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{VS}_2(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g})$), 促进了前驱体的分解从而提升了生长速率. 而过高的氢气含量会导致过高的形核密度, 使得纳米片尺寸变小. 因此, 氢气流量被认为是决定该体系气相反应速率、 VS_2 在 SiO_2/Si 基底上的形核密度, 以及其生长速率的关键影响因素之一. 综上所述, 较低的前驱体供给浓度、较高的生长温度和合适的载气比例是获得大尺寸超薄 VS_2 纳米片的关键.

具有原子级平整的表面且和拟生长材料具有一定晶格匹配度的绝缘单晶(如云母), 是范德华外延生长超薄TMDCs材料的优异生长基底. 已有报道表明, 在氟金云母基底上可以实现具有统一畴区取向单层 MoS_2 的生长^[57]. 相比于传统的异质外延生长模式, 范德华外延模式有助于释放外延层中的应力, 界面处会更倾向于形成弱的范德华作用而不是强的化学键结合. 基于范德华外延的生长机制, 本课题组^[44]在云母基底上实现了少层1T- VSe_2 纳米片的制备(图1(d)). VSe_2 和云母之间完美的晶格匹配(晶格失配 $\sim 3.8\%$), 以及相同的晶格对

图1 (网络版彩色)绝缘基底上MTMDCs纳米片的制备方法. (a) SiO_2/Si 基底上生长的 VS_2 纳米片的扫描电子显微镜(SEM)图像^[43], Copyright © 2015, John Wiley and Sons; (b) SiO_2/Si 基底上生长的 VS_2 纳米片的光学显微镜(OM)图像^[31]; (c) VS_2 纳米片边缘长度随氢气流速的变化趋势统计图^[31], Copyright © 2017, American Chemical Society. (d), (e) 云母基底上生长的 VSe_2 纳米片的OM图像^[44]; (f) VSe_2 在云母表面的堆积结构示意图^[44]; (g) VSe_2 纳米片的平均厚度随氩气流量变化趋势统计图^[44], Copyright © 2017, John Wiley and Sons

Figure 1 (Color online) The synthetic routes of MTMDCs nanosheets on insulating substrates. (a) SEM image of VS_2 nanosheets synthesized on SiO_2/Si substrates^[43], Copyright © 2015, John Wiley and Sons. (b) OM image of VS_2 nanosheets derived on SiO_2/Si substrates^[31]. (c) Plot of VS_2 edge length vs. H_2 flow rate^[31], Copyright © 2017, American Chemical Society. (d), (e) OM images of VSe_2 nanosheets as-grown on mica substrates^[44]. (f) Two types stacking configurations of VSe_2 domains on mica with a rotation angle of 60° ^[44]. (g) Average thickness of VSe_2 nanosheets plotted as a function of Ar flow rate^[44], Copyright © 2017, John Wiley and Sons

称性被认为是诱导范德华外延生长模式的关键因素。表征结果表明, 云母(001)晶面表面的1T-VSe₂纳米片存在两种优势取向, 相对转角为60°(图1(e)), 与结构模拟的结果一致(图1(f)). 进一步的研究发现, 改变氩气的流量还可以对1T-VSe₂纳米片的厚度进行调控(从几纳米到近百纳米)(图1(g)). 基于此, 范德华外延机制有可能实现大面积、具有特定取向、厚度可调的二维MTMDCs材料的控制生长。

除了绝缘基底, 另一类可以用于合成TMDCs的导电基底(如金箔、石墨烯)也受到了学者的广泛关注. 这种生长体系可以与在位的扫描隧道显微镜/隧道谱(STM/STS)表征相兼容, 实现样品原子尺度结构、缺陷和电子结构的在位表征^[58,59], 极大地避免传统的转移过程对样品的损伤和污染. 获得的样品还可以直接进行电催化^[60]和光催化测试^[61], 进而建立起材料的宏观形貌、微观结构、电子结构和特定应用之间的构效关系, 并为高品质材料的CVD生长提供实验依据和理论

指导。

使用TaCl₅和S粉作为前驱体, 本课题组^[52]发展了一种低压CVD(LPCVD)方法, 首次在金箔基底上制备了厘米级均匀的超薄2H-TaS₂薄膜(生长时间为20 min)(图2(a)). 缩短生长时间到10 min, 可以得到边缘长度约20 μm的三角形2H-TaS₂纳米片(图2(b)). 有趣的是, 随着生长时间的增加, 从最初形成独立畴区到完全覆盖金箔表面形成薄膜, 2H-TaS₂的厚度一直稳定在4层(~3 nm)(图2(c)). 进一步延长生长时间, 在满覆盖的薄膜上形成的新2H-TaS₂畴区厚度也是4层. 这种以4层为1个单元的生长模式很可能是由于2H-TaS₂沿c轴方向存在层与层之间为强耦合作用的周期性超结构. 当生长参数保持不变而改用APCVD时, 2H-TaS₂的生长遵循Volmer-Weber(VW)模式, 获得的2H-TaS₂纳米片为较厚的六边形(图2(d)). 随着生长时间的延长和前驱体分子的不断供给, 2H-TaS₂除了侧向生长以增大其畴区尺寸外, 垂直方向上也不断生长. 因此, 可以通过改变生

图 2 (网络版彩色)导电基底上MTMDCs纳米片/薄膜的制备方法. (a) TaS₂纳米片的低压CVD生长示意图^[52]; (b) 金箔上TaS₂纳米片的SEM图^[52]; (c) 沿着TaS₂薄膜边缘的透射电子显微镜(TEM)图像^[52]; (d) 金箔上TaS₂纳米片的SEM形貌^[52]; (e) TaS₂纳米片的厚度随生长时间的变化统计图^[52]; (f) 单层TaSe₂薄膜的原子力显微镜(AFM)图像和表观高度分析^[51]; (g) TaSe₂纳米片厚度依赖的拉曼光谱^[51]. Copyright © 2018, John Wiley and Sons. 比例尺分别为10 μm(b)、3 nm(c)和4 μm(d)

Figure 2 (Color online) The CVD synthetic routes of MTMDCs nanosheets on conducting substrates. (a) Schematic illustration of the LPCVD growth process of TaS₂ nanosheets on Au foils^[52]. (b) SEM image of CVD-derived TaS₂ nanosheets on the Au foil substrate^[52]. (c) TEM image along 2H-TaS₂ film edge showing its 4-layer feature^[52]. (d) SEM image of TaS₂ nanosheets as-grown on the Au foil^[52]. (e) Plot of the thickness of 2H-TaS₂ as a function of growth time^[52]. (f) AFM image of the monolayer 2H-TaSe₂ film^[51]. (g) Thickness-dependent Raman spectra of 2H-TaSe₂ flakes^[51]. Copyright © 2018, John Wiley and Sons. Scale bars, 10 μm (b), 3 nm (c) and 4 μm (d)

长时间对2H-TaS₂纳米片的厚度进行调控(图2(e)).

此外,通过APCVD,本课题组^[51]选用金箔作为生长基底,还成功地实现了厘米尺度均匀、单层2H-TaSe₂薄膜和层厚可调纳米片的制备(图2(f)).通过控制生长时间从3~25 min,2H-TaSe₂纳米片的畴区尺寸可以从~3增大到20 μm,厚度可以从~2.8增加到350 nm.拉曼光谱测试表明,随着2H-TaSe₂纳米片厚度的增加(~0.8~15 nm),其特征峰E_{2g}和A_{1g}分别发生了红移和蓝移,厚度超过15 nm后,其拉曼峰位不再改变(图2(g)).由此,可以通过拉曼峰位对薄层2H-TaSe₂纳米片的厚度进行判定.

针对合成路径一,即利用过渡金属氯化物和S/Se/Te单质作为前驱体,利用载气将其从上游输运到基底表面的CVD生长方法,基底的晶格结构、表面有无悬挂键,以及表面形貌/起伏均会对MTMDCs材料的形貌产生影响.根据目前的研究进展,总结几种常用的生长基底的特点和面临的挑战.SiO₂/Si基底由于其良好的高温稳定性和与硅基电子器件的兼容性,是制备高质量MTMDCs纳米片的不错选择.但无定形的SiO₂表面无法用于MTMDCs材料的外延生长,因此很难实现MTMDCs单晶薄膜的制备.单晶蓝宝石和云母基底具有原子级平整的表面,利用外延材料和衬底的晶格匹配,有可能实现MTMDCs材料的范德华外延生长.MTMDCs和半导体性TMDCs纳米片(如MoS₂^[62,63]和WSe₂^[64]等)在c面蓝宝石和云母表面的生长都呈现出畴区的优势取向,通过进一步调控生长单一取向进而使畴区间无缝拼接,有望在未来实现大单晶薄膜的制备.值得一提的是,金箔在S/Se蒸气氛围下显示了非常强的化学惰性,能够保持原有的结构和性质.在金衬底上已经实现包括MTMDCs在内的多种高质量TMDCs材料的制备,其内在生长机理仍需进一步探究.S/Se原子与金表面的强相互作用^[65]是否促进了样品的生长还有待证明.在半导体性TMDCs纳米片的制备中,中国科学院金属研究所任文才课题组^[66]发现金基底可以促进WSe₂的快速生长.理论计算表明,在金箔表面W和Se在WSe₂边缘吸附和迁移的能垒很小,且为放热过程.

此外,生长温度(基底温度)和前驱体的供给速率也是影响材料生长的关键因素.生长温度的高低会影响前驱体和反应物分子在基底上的吸附、脱附和表面反应,反映在材料的形核密度和生长速率会有很大差异.例如,在较高生长温度下(600~650°C),可以在h-BN表面获得连续的NbS₂厚层薄膜^[67].而在较低生长温度下

(550~500°C),h-BN表面得到的是大畴区尺寸的单层和双层NbS₂纳米片.前驱体的供给速率可通过载气流量、气压和前驱体的加热温度来进行调控.低压条件下,样品的生长速率受制于其表面反应速率.而常压条件下,生长速率会受到前驱体传输速率的影响.升高前驱体加热温度和增大载气流量都会增加前驱体的供给速率.第五副族过渡金属氯化物具有较低的熔点(如TaCl₅的熔点为216°C),通过低温加热可以为二维MTMDCs纳米片的合成提供充足的金属前驱体.然而,第五副族过渡金属氯化物很容易水解并释放氯化氢气体,因而是一类不稳定的前驱体.为了防止这类氯化物水解为高熔点化合物(如TaCl₅水解为Ta₂O₅),需要在手套箱中称重,并快速送入管式炉内用惰性气体进行保护.此外,其较高的蒸汽压使得生长过程中前驱体的供给速率不易控制,过多过快的前驱体供给会导致厚层材料的生成,不利于大面积均匀、单层/少层MTMDCs的制备.相比之下,第五副族过渡金属氧化物具有较高熔点和较低蒸汽压(如Ta₂O₅的熔点为1800°C),所需挥发温度非常高,在CVD生长过程中很难通过载气将其运输到基底表面.

最近的研究发现,在高熔点过渡金属氧化物(如Nb₂O₅、Ta₂O₅)中混入少量碱金属卤化物作为促进剂,可以实现TMDCs材料的生长^[53,68~70].刘政课题组^[71]通过盐辅助APCVD法(即在NbO_x($x \leq 2.5$)前驱体粉末中加入少量NaCl),在SiO₂/Si基底上获得了边缘长度约0.2 mm的单层NbSe₂纳米片.类似地,该课题组^[72]在TiO_x($x \leq 2$)中混入LiCl作为生长促进剂,在SiO₂/Si基底上合成了尺寸约 $5 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ 的大面积TiSe₂薄膜.目前,研究者认为碱金属卤化物在CVD生长中的作用主要有两个方面^[53,68~73]:(1)碱金属卤化物使高熔点金属前驱体(金属单质或金属氧化物)的熔点降低,在较合适的CVD生长温度范围内(通常800°C以内),气相反应得以高效进行^[53];(2)一些金属氧化物前驱体会和碱金属卤化物反应生成中间产物,这些中间产物可以在适当温度下挥发,从而促进TMDCs材料的CVD生长^[53,68,69].为了进一步推进大面积、层厚可调、高质量的二维MTMDCs材料的合成,更深入的实验探索和理论研究亟须开展,揭示碱金属卤化物在CVD反应中的作用机制.

1.1.2 合成路径二:预先沉积金属前驱体的两步制备法

2012年,娄军课题组^[74]利用电子束蒸镀法,先在

SiO₂/Si基底上沉积几纳米厚的Mo层,随后在CVD系统中进行硫化,获得了大面积少层MoS₂薄膜,为大面积TMDCs薄膜的制备提供了另一种可行的路径。需要指出的是,预沉积层的化学组分、致密性以及后续的CVD反应温度均会影响产物的畴区尺寸和晶体质量。预沉积前驱体层的厚度也是影响TMDCs薄膜层厚的关键因素。2019年,南京大学高力波课题组^[54]将该合成路径扩展到大面积MTMDCs(包括NbSe₂、TiSe₂)薄膜的制备。不同于以往的热蒸镀和电子束蒸镀等沉积方法,该课题组前期采用磁控溅射技术制备金属膜。通过深度除气使溅射过程在无水无氧条件下进行,同时还对蓝宝石基底进行了加热处理。然后通过CVD生长过程,将~1.6 nm厚的Nb膜成功地转变为2英寸(1英寸=2.54 cm)、~1.5 nm厚的均匀NbSe₂薄膜。经过湿法转移后的NbSe₂薄膜在没有保护层的情况下仍具有高的晶体质量和环境稳定性。TEM表征结果表明,该薄膜是一个多晶薄膜,平均畴区尺寸约50 nm,且大部分晶界为5~7圆环拼接的结构。

有趣的是,丹麦技术大学Booth课题组^[75]通过硫化/硒化/碲化Au-M(M代表过渡金属)合金薄膜在Au{111}表面获得了原子级厚度的单晶TMDCs纳米片,包括MoS₂、NbS₂和VS₂等(图3(a), (b))。他们首先在c面蓝宝石基底上沉积了一层过渡金属薄层(~20 nm厚),再溅射一层Au厚层(~500 nm厚),随后将样品在850°C下退火

形成Au-M合金。由于受到下层c面蓝宝石基底的影响,退火后的Au薄膜表面为{111}晶面族。在S/Se/Te等气氛下,Au-M合金中的M会析出,并与硫族元素在固气界面处形成TMDCs纳米片(图3(c))。低能电子衍射(LEED)和角分辨光电子能谱(ARPES)表征结果表明,所生长的MoS₂畴区在Au{111}表面按两个取向均匀分布。其他反应产物如VS₂也表现出同样地按两个取向生长的现象(图3(b))。虽然该方法所合成的TMDCs纳米片的畴区尺寸还较小,但是它为大面积MTMDCs单晶材料的生长提供了实验参考。

总之,合成路径二,即先沉积金属前驱体薄膜再进行硫化或硒化,可以高效地获得二维MTMDCs薄膜。但仍存在诸多挑战,第一步的前驱体沉积工艺和第二步的CVD生长过程等均需要进一步优化和改进,甚至引入新的生长机制。此外,目前合成路径二制备的TMDCs薄膜多为多晶薄膜、畴区尺寸小、晶界多,还不能满足大规模集成器件方面的应用需求。从另一角度来看,这类多晶样品可以为畴区边界处电学特性^[76],以及电化学性质^[77]的研究提供大量的畴区边界和丰富的拼接类型,推动相关机制的研究和性能提升。

1.2 垂直取向MTMDCs纳米片阵列的制备

近年来,三维垂直阵列状TMDCs材料逐渐被应用到电催化析氢、锂离子电池等能源相关领域。与二维

图3 (网络版彩色)基于合成路径二的CVD制备方法。(a),(b)二维NbS₂和VS₂纳米片的SEM图像^[75];(c) Au-M合金薄膜表面TMDCs生长过程示意图^[75]。比例尺为1 μm

Figure 3 (Color online) The CVD synthesis methods by route 2. (a), (b) SEM images of NbS₂ and VS₂ flakes, respectively^[75]. (c) Schematic overview of the synthesis process of TMDCs flakes on the surface of the Au-M layer^[75]. Scale bars, 1 μm

TMDCs材料相比, 三维结构的TMDCs材料具有更大的比表面积, 以及短的离子和气体分子传输距离, 因而表现出优异的电化学性能^[78]. 例如, 斯坦福大学崔屹课题组^[79]在玻碳基底和铝箔表面制备的垂直排列的MoS₂和MoSe₂纳米片均表现出了高的电催化析氢活性. 此外, 武汉大学付磊课题组^[80]在三维石墨烯泡沫上制备了垂直取向的ReS₂纳米片阵列, 并将其作为锂离子电池的阳极材料来提升电池的电流密度. 显然, 利用具有中空或者多孔结构的材料作为生长模板/衬底是制备三维结构MTMDCs材料的可行途径.

相比于传统的二维平面基底, 三维多孔基底的高比表面积使其可以提供大量的形核位点, 来承载更多的垂直取向MTMDCs纳米片的生长. 本课题组^[55]用TaCl₅和单质S作为前驱体, 通过一种简易的APCVD法, 在多孔金基底上合成了垂直取向排列的1T-TaS₂纳米片(图4(a)). 多孔金基底在垂直纳米片阵列的生长中起到如下几点作用: 基底的纳米多孔结构使其表面更加粗糙不平, 存在很多表面能高的位点, 为1T-TaS₂的生长提供了大量的形核位点; 多孔结构使CVD生长过程中

前驱体在基底表面的吸附和反应速率提升; 多孔金局部高曲率表面对1T-TaS₂纳米片的垂直取向生长也产生重要影响. 研究发现: 经过5 min的生长(图4(b)), 在多孔金基底表面可以获得大面积均匀的垂直取向排列的1T-TaS₂纳米片. 纳米片的厚度分布在一个很窄的范围(18~24 nm)(图4(c)). 环形明场STEM图像(图4(d))清晰地显示了其1T相结构和高的晶体质量. 生长参数的研究表明, 载气中氩气和氢气的比例也是影响纳米片生长方向的一个关键因素. 在低氢气比率下, 气相反应无法充分地进行, 无法生成1T-TaS₂纳米片. 在高氢气比率下, 多余的氢气会刻蚀最初生成的1T-TaS₂纳米片, 并降低形核密度, 使纳米片会平行于基底生长. 因此, 合适的氢气比率对于制备垂直取向1T-TaS₂纳米片也尤为重要.

郑州大学单崇新课题组^[81]利用单壁碳纳米管(carbon nanotube, CNT)薄膜作为模板, 通过CVD法合成了具有核心/分支结构的VS₂@CNTs复合物, 其结构如图4(e)所示, VS₂纳米片沿CNT垂直排列. 高分辨TEM图像和SAED图案表明所制备的VS₂纳米片具有高的晶体质

图4 (网络版彩色)垂直MTMDCs纳米片的CVD制备方法. (a) 多孔金上垂直取向1T-TaS₂纳米片的生长示意图^[55]; (b) 多孔金上垂直1T-TaS₂纳米片的SEM图像^[55]; (c) 转移到SiO₂/Si上1T-TaS₂纳米片的AFM图像^[55]; (d) 典型的1T-TaS₂纳米片的环形明场扫描透射电子显微镜(ABF-STEM)图像^[55], Copyright © 2018, John Wiley and Sons; (e) VS₂@CNTs复合物的SEM图像, 插图为VS₂@CNTs复合物核心/分支结构的示意图^[81]; (f) VS₂纳米片的高分辨TEM图像和相应的选区电子衍射(SAED)图案^[81], Copyright © 2019, Royal Society of Chemistry

Figure 4 (Color online) The CVD synthesis methods of vertically oriented MTMDCs nanosheets. (a) Schematic illustration of the growth of vertical 1T-TaS₂ nanosheets on nanoporous gold templates^[55]. (b) SEM image of vertical 1T-TaS₂ nanosheets grown on the nanoporous gold substrate^[55]. (c) AFM image of a transferred 1T-TaS₂ nanosheet on SiO₂/Si^[55]. (d) ABF-STEM image of a typical 1T-TaS₂ nanosheet^[55]. Copyright © 2018, John Wiley and Sons. (e) SEM image of the VS₂@CNTs composite, inset is the schematic illustration of the core-branch structure of the VS₂@CNTs composite^[81]. (f) High-resolution TEM image and corresponding SAED pattern of the derived VS₂ nanosheet^[81]. Copyright © 2019, Royal Society of Chemistry

量(图4(f)). VS_2 @CNTs的核心/分支结构为载流子的传输提供了连通的快速通道,且具有良好的机械稳定性.由此,该 VS_2 @CNTs复合物被直接用作锂离子电池的阳极材料,并表现出较高的可逆放电容量(每200 mA/g达到~850 mAh/g)和~98%的库伦效率.在电催化析氢过程中,垂直结构的MTMDCs纳米片不仅可以暴露更多边缘和基面的活性位点,还可以有效促进电极表面氢气气泡的脱附和释放^[82,83].因此,尝试利用更多三维导电基底(如泡沫碳等)来制备垂直MTMDCs纳米片,并将其应用于能源存储或转化领域具有重要的意义.

1.3 二维MTMDCs纳米片粉体的制备

为了实现MTMDCs材料在能源转换和存储等领域的实际应用,首先需要解决的基本问题是高质量MTMDCs纳米片粉体的批量制备.目前,利用碱金属插层剥离法对块体晶体进行剥离可以获得二维 TaS_2 ^[35,36]和 VS_2 ^[84]纳米片粉体.然而,锂化过程会导致部分MTMDCs材料发生相转变,从而增加纯相态产物的制备难度.例如1T相 TaS_2 在锂化过程中容易转变为2H相^[85,86].此外,由于离子插层浓度的不可控性和插层过程中存在的应力损伤,很难获得层厚和畴区尺寸均匀的高质量MTMDCs纳米片材料^[35].CVD法虽然可以实现高质量MTMDCs纳米片的可控制备,但传统二维基底的有限表面使其无法实现材料的大规模制备.前期研究表明,利用硅藻土^[87]、 SiO_2 微米颗粒^[88]等粉体作为生长模板,可以合成高质量的石墨烯粉体材料.为了获得纯净的二维材料,需通过湿化学法刻蚀去除此类生长基底,过程复杂且会污染和损伤已生成的材料.因此,需要开发一种容易去除的、纯化过程绿色无污染的、成本低廉的生长模板来实现二维MTMDCs纳米片粉体的规模化制备.

自然界储量丰富的盐(NaCl)具有较好的热稳定性(熔点为~801°C),且在水中具有高溶解度(20°C下质量分数可达~20.9%).基于此,本课题组^[56]选用微米级 NaCl 晶体粉末作为生长模板,通过APCVD法实现了多种MTMDCs纳米片粉体的批量制备,包括 TaS_2 、 NbS_2 和 V_5S_8 (图5(a)).由图5(b)可见,经过CVD生长过程,白色的 NaCl 晶体粉末会变成均匀的灰色/卡其色.更重要的是, NaCl 模板可通过简单的水溶解过滤法完全去除.以 TaS_2 产物为例,纯化后的纳米片粉末在乙醇溶液中表现出良好的分散性(图5(c)).此外, TaS_2 纳米片的厚度和畴区尺寸都分布在很窄的范围内,分别为 38 ± 5 nm和

1 ± 0.5 μm (图5(d)).HAADF-STEM图像表明,纯化后的 TaS_2 纳米片具有很高的晶体质量(图5(e)).通过样品的SEM图像(图5(f),(g))可以观察到, TaS_2 纳米片倾向于在微米级 NaCl 晶体的边缘和棱角处形核生长.显然,这些具有高表面能的高曲率表面更易于前驱体的吸附.

为了探究 TaS_2 纳米片在 NaCl 晶体表面的生长机制,采用特定晶面的 NaCl 单晶基片作为生长基底,在相同的CVD条件下进行 TaS_2 生长.实验结果表明, TaS_2 纳米片倾向平行于 NaCl (100)表面进行生长,而垂直于 NaCl (110)表面生长(图5(h)).这主要归因于前驱体在不同晶面上具有不同的迁移势垒,在 NaCl (110)晶面的迁移势垒明显高于 NaCl (100)晶面(图5(i)),使得生长模式可能从动力学限制转变为扩散限制模式,导致 TaS_2 垂直于(110)表面生长.而在微米级 NaCl 晶体表面,其高曲率表面的择优吸附效应使 TaS_2 更易于在高曲率表面处形核生长. TaS_2 纳米片窄的畴区尺寸和厚度分布区间得益于前驱体在模板粉末堆积的限域空间中的均匀扩散.

简言之, NaCl 晶体粉末模板法是批量制备厚度和畴区尺寸均匀的高质量MTMDCs纳米片的有效途径.该途径可以兼容“绿色超洁净”的转移方法,有利于获得高品质的粉体材料及其分散液,推动其在电催化产氢等相关领域的应用.例如,该方法制备的 TaS_2 纳米片可以装配到任意导电基底上,作为高效的催化剂应用于电催化析氢(塔菲尔斜率为61 mV/dec,交换电流密度可达 $20.88 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)^[56].该合成思路也可以扩展到其他TMDCs纳米片的批量制备.

2 MTMDCs材料的新奇物理特性

二维MTMDCs材料被认为是研究CDW^[11,23,30,89-91]、超导^[8,25,26,92,93]和磁性^[9,27]等物理特性的模型体系.截至目前,已经开展了大量的理论和实验研究.但需要指出的是,关于这些物理现象仍存在一些争论性问题还未解决.本节将简要介绍二维MTMDCs材料物性研究方面的进展并进行评述.

层状过渡金属(Ti、Ta和Nb等)硫属化合物是研究CDW的重要模型材料.CDW指的是材料晶格和电荷密度分布的自发性超周期调制.利用温度依赖的电阻率测试^[29,33]、STM^[94]和拉曼光谱^[95,96]等表征手段可以判定MTMDCs材料的CDW相变温度.其中,STM能够直接观察到二维MTMDCs材料CDW相变导致的周期性晶格畸变.清华大学焦丽颖课题组^[94]在低温(77 K)条件下,通过STM技术观察了 TiSe_2 在CDW态下的 2×2 超结

图 5 (网络版彩色)二维MTMDCs纳米片粉末的CVD制备方法^[56]. Copyright © 2019, American Chemical Society. (a) 微米级NaCl晶体上二维1T-TaS₂纳米片的生长示意图; (b) 1T-TaS₂生长前后NaCl粉末的照片; (c) 1T-TaS₂纳米片均匀分散在酒精中形成不同浓度(~0.05、0.1、0.2 mg/mL)分散液的照片; (d) 分散在SiO₂/Si上1T-TaS₂纳米片的AFM图像; (e) 1T-TaS₂纳米片的HAADF-STEM图像; (f), (g) 微米级NaCl晶体上1T-TaS₂纳米片的SEM图像; (h) NaCl(100)和NaCl(110)单晶表面上1T-TaS₂纳米片生长方向示意图; (i) Ta和S原子在NaCl(100)和NaCl(110)晶面上的迁移势垒计算结果

Figure 5 (Color online) The CVD synthesis methods of 2D MTMDCs nanosheets powders^[56]. Copyright © 2019, American Chemical Society. (a) Schematic illustration of the growth of 2D 1T-TaS₂ nanosheets on micron-sized NaCl crystals. (b) Photographs of NaCl powders before and after 1T-TaS₂ growth. (c) Photographs of the uniformly dispersed 1T-TaS₂ nanosheets in ethanol at concentrations of ~0.05, 0.1, and 0.2 mg/mL. (d) AFM image of dispersed 1T-TaS₂ nanosheets on SiO₂/Si. (e) HAADF-STEM image of a 1T-TaS₂ nanosheet. (f), (g) SEM images of 1T-TaS₂ nanosheets on micron-sized NaCl crystals. (h) Schematic view of the growth orientations of 1T-TaS₂ nanosheets on NaCl(100) and NaCl(110) facets. (i) Surface migration barriers for Ta and S atoms on NaCl(100) and NaCl(110) facets

构(图6(a)). 此外, 温度依赖的拉曼光谱表征被证明是一种更加简便地获得MTMDCs材料CDW相转变温度的途径. 宾夕法尼亚大学Robinson课题组^[96]利用变温拉曼光谱, 研究了基底的调控对超薄1T-TaS₂纳米片(~18 nm)CDW相变的影响. 他们发现样品CDW相变的迟滞程度与基底的表面粗糙度呈反比关系(图6(b)). 实验和理论计算结果表明, 基底表面起伏在1T-TaS₂纳米片中引发的应力会改变CDW相转变温度及其迟滞程度.

二维MTMDCs材料CDW相变的层厚依赖性一直受到学者们的广泛关注^[11,29,30,97]. 复旦大学张远波课题

组^[29]通过构建离子场效应晶体管, 探究了机械剥离法获得的1T-TaS₂纳米片CDW相转变的层厚依赖性. 1T-TaS₂的CDW相转变体现在器件电阻率随温度变化发生跳跃性改变. 公度CDW(CCDW)、近公度CDW(NCCDW)和非公度CDW(ICCDW)的相转变温度均随着样品厚度的减小而逐渐降低. 当1T-TaS₂的层厚降低到3 nm以下时, 样品的CDW相转变现象完全消失并呈现绝缘态. 然而劳伦斯伯克利国家实验室Mo课题组^[97]利用STM技术, 在分子束外延合成的单层2H-TaSe₂中清晰地观察到了稳健的CDW相. 因此, 相对于块体材料单层MTMDCs的CDW究竟是被抑制还是增强, 仍存

图 6 (网络版彩色)二维MTMDCs材料的新奇物理特性。(a) 77 K下厚度为5 nm的TiSe₂纳米片的STM图^[94], Copyright © 2016, American Chemical Society; (b) 5种不同基底上的1T-TaS₂在冷却曲线和加热曲线中的NC/CCDW相变温度^[96], Copyright © 2017, American Chemical Society; (c) 在超导转变附近双层和三层NbSe₂的归一化纵向电阻随温度的变化^[93]; (d) 单层、三层和五层TaS₂电阻随温度的变化^[93]; (e) 重新堆叠的TaS₂的HAADF-STEM图像^[99]; (f) 重新堆叠的TaS₂纳米片和2H-TaS₂粉末的电阻率随温度的变化^[99], Copyright © 2017, American Chemical Society

Figure 6 (Color online) Novel physical properties of 2D MTMDCs. (a) STM image of a ~5.0 nm-thick TiSe₂ nanosheet at 77 K^[94], Copyright © 2016, American Chemical Society. (b) The NC/CCDW phase transitions temperatures of 1T-TaS₂ on five different substrates in both cooling curves and heating curves^[96]. Copyright © 2017, American Chemical Society. (c) Temperature dependence of the normalized longitudinal resistance for bilayer and trilayer NbSe₂ around the superconducting transition^[93]. (d) Temperature-dependent resistance of monolayer, trilayer and five-layer TaS₂^[93]. (e) HAADF-STEM image of restacked TaS₂ nanosheets^[99]. (f) Temperature dependence of electrical resistivity of restacked TaS₂ nanosheets and 2H-TaS₂ powders^[99], Copyright © 2017, American Chemical Society

在争议。进一步的研究需要考虑和排除基底和材料本身缺陷等因素对单层MTMDCs材料的CDW相转变的影响。

二维MTMDCs(如NbSe₂^[98]、TaS₂^[26,93]等)材料中,研究者还发现了二维限域下的独特超导特性。美国康奈尔大学Hunt课题组^[93]通过构建多端输运器件,探究了不同厚度2H-TaS₂和2H-NbSe₂纳米片的超导特性。在较低的测试温度下,所有的测试样品在临界温度均表现出从正常到零电阻状态的急剧转变,呈现超导特性。更有趣的是,二维2H-NbSe₂器件的超导转变温度随着样品层厚的减小而降低(图6(c))。而二维2H-TaS₂材料却表现出了相反的趋势,即当层厚从五层减少到一层时,超导转变温度随之增加(图6(d))。该现象很可能是由于

CDW和超导特性之间的竞争关系导致的。中国科学院上海硅酸盐研究所黄富强课题组^[99]将化学剥离的单层TaS₂随机堆垛形成同质界面(图6(e))。重新堆叠的TaS₂相比于原本的2H-TaS₂($T_c=0.8$ K)表现出了增强的超导特性($T_c=3$ K)(图6(f))。密度泛函理论计算表明,由同质界面效应导致的费米面附近电子态的增加和离域,有助于增强超导特性(提升超导转变温度)和抑制CDW相转变。进一步探究二维MTMDCs的超导特性与CDW之间的关系和转变机制也是一个非常重要的课题。

二维磁性材料是研究低维系统中自旋输运行为的理想体系,同时还为开发自旋电子、磁电以及磁光相关的新应用提供了材料体系。DFT理论计算表明,单层VS₂和VeS₂具有铁磁性^[100,101]。随后,北京大学吴孝松课

课题组^[102]首先探究了CVD制备的超薄1T-V₅S₈纳米片厚度依赖的磁序(厚度范围~3.2~40 nm). 他们利用低温(~1.5 K)磁阻效应和霍尔电阻率测试, 研究了不同厚度样品的磁序. 实验结果表明, 当厚度降到~3.2 nm时, 1T-V₅S₈中的磁序依然保留. 美国南佛罗里达大学Batzill课题组^[9]在单层VSe₂中观察到了强的室温铁磁性. 在10和330 K下, 利用振动样品磁强计获得的磁滞回线清晰地揭示了单层VSe₂薄膜中的铁磁序. 与此同时, 纵向磁光克尔效应表征也证明了单层VSe₂薄膜的室温铁磁性. 此外, 在330 K下, 所测试的多组单层VSe₂薄膜样品的矫顽磁场(H_c)和饱和磁化强度(M_s)均分别为>90 Oe和2700 emu/cm³, 进一步证明单层VSe₂薄膜具有强的室温铁磁性.

综上所述, 二维MTMDCs可以作为探究这些物理现象维度效应的理想体系. 然而, 这些物理现象的内在机制还有待进一步探究^[103], 例如: 相比于块体材料, 单层MTMDCs中的CDW相是被增强还是抑制, 仍然存在争议; 二维限域下CDW和超导之间的相互作用还不清楚; 厚度可调MTMDCs材料的批量制备也是一个巨大挑战. 因此, 需要更多的理论和实验工作来探究二维限域下MTMDCs的新颖物理特性.

3 MTMDCs材料在微纳电子器件中的应用

近年来, 二维半导体性TMDCs材料如MoS₂, 其单层为直接带隙(1.8 eV)的半导体, 且具有较高的迁移率, 被证明是构筑超薄场效应晶体管(field-effect transistor, FET)的极好半导体材料^[104]. 随着FET器件中半导体沟道维度的降低/宽度的减小, 半导体与金属源漏电极间的界面电阻对器件性能的影响会变得尤为显著^[105]. 传统的三维金属电极与二维半导体性TMDCs界面间存在的费米能级钉扎效应、晶格应力、金属诱导电子态, 以及聚合物残留等都会抑制载流子的传输, 并且影响电极接触特性^[106~108]. 因此, 大量的研究工作致力于改善二维半导体材料和金属电极间的界面接触. 其中一种方案是形成超洁净的范德华接触, 如用石墨烯作为接触电极降低接触电阻^[109,110], 或是采用机械剥离的金属薄膜作为电极来避免金属沉积过程对二维材料表面造成的损伤^[108]. 另一种有效的方案是利用同一种材料的相态转变来构建半导体-金属TMDCs的同质结构. 例如美国罗格斯大学Chhowalla课题组^[20]利用锂插层法, 将半导体性2H-MoS₂三角形畴区局部转变成金属相1T-MoS₂, 并将其作为中间剩余的半导体性MoS₂的电极来

降低器件的接触电阻. 然而, 金属相1T-MoS₂对环境敏感且不稳定. 随后, 金属-半导体异质结构开始受到关注, 如Kim等人^[111,112]发现NbSe₂/W_xNb_{1-x}Se₂/WSe₂异质结构呈欧姆接触. 本课题组^[31]利用CVD制备的VS₂纳米片做为单层MoS₂ FET器件的电极, 测得的开态电流和迁移率相比于Ni/Au电极的器件均有所提升.

麻省理工学院孔敬课题组^[113]利用两步CVD法制备了VS₂-MoS₂侧向异质结, 并构筑了FET器件来研究其电学特性. 该异质结具有超低的侧向接触电阻, 使单层MoS₂的场效应迁移率(~35 cm²/(V s))相比于采用顶部镍电极的单层MoS₂器件(~5.5 cm²/(V s))显著提升(图7(a)). VS₂和MoS₂具有相似的硫-金属-硫三明治层状结构和相近的面内晶格周期性(~0.32 nm), 使得两种材料面内拼接的一维界面的应力最小化. 在相同的栅极电压(V_G)和源漏电压(V_{DS})下, VS₂接触器件的源漏电流是镍接触器件的6倍(图7(b)), 而其他反映MoS₂沟道性质的指标均相同, 包括阈值电压(-35 V)、亚阈值摆幅(2.5 V/dec)和开关比(10⁶). 这表明两个器件的MoS₂沟道在掺杂程度和态密度上均相同, 开态电流的提高可归因于引入的VS₂电极降低了界面接触电阻. 当栅压 $V_G=50$ V时, 测得VS₂-MoS₂侧面接触电阻 R_C 为~520 Ω μ m, 远远小于Ni-MoS₂的接触电阻(8640 Ω μ m). 此外, 国家纳米科学中心何军课题组^[114]利用两步CVD法制备了NbS₂-WS₂侧向异质结, 其输出特性曲线表明该异质结具有肖特基结的整流特性. 在第二步CVD生长阶段, NbS₂会沿预先生长的单层WS₂边缘外延生长. TEM表征证明, 两步法生长的NbS₂-WS₂侧向异质结没有发生两相互混的情况且拼接界面比较清晰(图7(c)). 基于NbS₂-WS₂侧向异质结, 他们利用反应离子刻蚀技术等一系列器件制造工艺构筑了FET器件, 器件开关比为10⁵, 迁移率为0.14 cm²/(V s)(图7(d)).

相比于上述面内异质结, 范德华异质结(垂直异质结)不受界面拼接和晶格不匹配导致的应力等诸多因素的影响, 可以通过简单的层层堆垛实现多样性的组合. 但研究表明, 范德华异质结构中相邻层间的扭转角对层间耦合和电学接触会产生显著的影响^[115~117]. 此外, 异质结的能带结构是影响其电子和光电子器件性能的关键^[118]. 本课题组^[119]用两步CVD法分别制备了多层(multilayer, ML)VSe₂和单层(single-layer, SL)WSe₂(ML-VSe₂/SL-WSe₂)以及多层VSe₂和单层MoSe₂(ML-VSe₂/SL-MoSe₂)堆垛的两种垂直异质结, 并进一步探究了其载流子传输和电荷转移特性. 研究发现金属性

图 7 (网络版彩色)二维MTMDCs材料在FETs中的应用。(a) 侧向 VS_2 接触的和垂直 Ni 接触的单层 MoS_2 FETs器件示意图^[113]。(b) VS_2 接触和 Ni 接触的单层 MoS_2 FETs器件的输出特性曲线^[113]。Copyright © 2018, American Chemical Society; (c) NbS_2 - WS_2 侧向异质结界面的高分辨TEM图^[114]。(d) NbS_2 - WS_2 器件的转移特性曲线^[114]。Copyright © 2018, John Wiley and Sons; (e) 转移到导电 Si 基底上的 $\text{ML-VSe}_2/\text{SL-WSe}_2$ 和 $\text{ML-VSe}_2/\text{SL-MoSe}_2$ 的卡尔文探针力显微镜(KPFM)表面势图像^[119]。(f) $\text{ML-VSe}_2/\text{SL-WSe}_2$ 和 $\text{ML-VSe}_2/\text{SL-MoSe}_2$ 异质结的能带结构^[119]。Copyright © 2019, American Chemical Society

Figure 7 (Color online) The applications of 2D MTMDCs in FETs. (a) Schematics showing monolayer MoS_2 FETs with the lateral VS_2 contacts and vertical Ni contacts^[113]. (b) $I_{\text{DS}}-V_{\text{DS}}$ characteristics of monolayer MoS_2 devices with VS_2 and Ni contacts^[113]。Copyright © 2018, American Chemical Society. (c) High-resolution TEM images of the NbS_2 - WS_2 lateral interfaces^[114]. (d) Transfer characteristic curve of the NbS_2 - WS_2 device^[114]。Copyright © 2018, John Wiley and Sons. (e) KPFM surface potential maps of transferred $\text{ML-VSe}_2/\text{SL-WSe}_2$ and $\text{ML-VSe}_2/\text{SL-MoSe}_2$ stacks on conductive Si substrates, respectively^[119]. (f) Band gap structures of $\text{ML-VSe}_2/\text{SL-WSe}_2$ and $\text{ML-VSe}_2/\text{SL-MoSe}_2$ vertical stacks^[119]。Copyright © 2019, American Chemical Society

1T- VSe_2 具有高的电导率(可达 10^6 S/m)，是一种理想的电极材料。在第二步CVD生长阶段，由于 VSe_2 的生长温度较低($500\sim 600^\circ\text{C}$)，可避免下层半导体材料被掺杂，使其保持高的晶体质量，且 VSe_2 与 WSe_2 层间的扭转角均为 0° 。对转移到导电硅基底上的样品进行KPFM测试，获得了单层 WSe_2 和 MoSe_2 ，以及多层 VSe_2 的表面势图像(图7(e))。研究表明，CVD合成的单层 WSe_2 和 MoSe_2 分别为p型和n型半导体。实验测得金属性 VSe_2 的功函数均小于 WSe_2 和 MoSe_2 的功函数。由此， VSe_2 与p型 WSe_2 和n型 MoSe_2 的接触特性会出现明显的差异， $\text{ML-VSe}_2/\text{SL-WSe}_2$ 垂直异质结是典型的肖特基接触，而 $\text{ML-VSe}_2/\text{SL-MoSe}_2$ 垂直异质结则是欧姆接触的类型(图7(f))。

随后，湖南大学段曦东课题组和美国加利福尼亚大学洛杉矶分校段镛锋课题组^[120]合作将两步CVD法和激光图案化刻蚀技术相结合，在大面积半导体TMDCs薄膜上制造阵列化缺陷来生长MTMDCs纳米片阵列，最终获得了多种金属-半导体范德华异质结阵列(如 $\text{VSe}_2/\text{WSe}_2$ 、 $\text{NiTe}_2/\text{WSe}_2$ 、 $\text{CoTe}_2/\text{WSe}_2$ 等)。他们

利用相邻的两个 VSe_2 分别作为源漏电极，构建了 $(\text{VSe}_2/\text{WSe}_2)\text{-WSe}_2\text{-(VSe}_2/\text{WSe}_2)$ 晶体管。该FET器件的开关比将近 10^7 ，迁移率可达 $137 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ，均远高于使用金属电极的器件(如 Cr/Au 电极，开关比约 10^4 ，迁移率约 $10 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ 或更低)。

总之，二维MTMDCs材料作为电极能够改善单层/少层TMDCs材料的FET器件接触问题，这得益于MTMDCs优异的导电性以及其与半导体性TMDCs材料相似的晶体结构。两步CVD法在高质量半导体-金属TMDCs面内异质结和层间范德华异质结的制备上均展现了极大的优势，可以实现高质量异质结样品的合成和FET器件的构筑，然而对于面内异质结界面处微观结构、能带结构和载流子传输特性等还需深入研究。此外，范德华异质结中的层间耦合和电荷转移特性也需要进一步深入的探究。

4 MTMDCs材料在电催化析氢反应中的应用

通过电化学分解水技术，实现高效可持续氢气的

生产是目前清洁能源领域的重要课题,其关键是发展高活性的廉价催化剂.最近的研究发现,半导体性TMDCs材料在电催化析氢反应中表现出了高的电催化活性^[77,83],然而其活性位点主要分布在畴区边缘,畴区表面呈惰性.这类半导体性材料有限的活性位点和低导电性使得其整体性能依然无法满足实际应用需求.因此亟须寻求更优异的电催化剂来实现高效的产氢.

基于密度泛函理论的第一性原理计算,可以对TMDCs材料的电催化活性进行预测.多项理论预测结果表明,MTMDCs材料具有高的催化活性^[32,121].斯坦福大学Abild-Pedersen课题组^[121]对包括MTMDCs在内的26种不同的TMDCs材料的催化性能进行了理论评估.深入探究了单层TMDCs的化学组分、晶体结构和表面/边缘终止类型对催化活性和稳定性的影响.对于1T和2H-MX₂表面(M=Ti, V, Nb, Ta, Mo, W, Pd, Pt; X=S, Se),计算所得的氢吸附自由能 ΔG_{H} (活性指标)和HX吸附自由能 ΔG_{HX} (稳定性指标)呈负相关,表明提升MX₂的催化活性通常会伴随稳定性的损失.值得注意的是,MTMDCs材料的这种相关性没有那么强.此外,相比于硒化物,硫化物畴区表面的氢吸附自由能在0.04~0.3 eV间,预测了其相当高的催化活性.特别是第五副族的MTMDCs(MX₂, M=V, Nb, Ta),理论计算结果表明其表面和边缘都具有高的催化活性.

除了理论计算,实验结果也表明MTMDCs(如1T-VS₂^[42,43]、2H-TaS₂^[32,52]、1T-TaS₂^[38,55]、2H-NbS₂^[32])可以作为高效的催化剂应用到电化学析氢反应中.美娄军课题组^[43]将CVD合成的1T-VS₂纳米片作为析氢催化剂,获得了较好的电催化活性和稳定性,过电势为~68 mV,塔菲尔斜率为~34 mV/dec.随后,美国莱斯大学Yakobson课题组^[32]的理论计算和实验结果均表明,H-TaS₂和H-NbS₂具有高的电催化析氢反应性能,过电势分别为-60和-50 mV,塔菲尔斜率分别为37和30 mV/dec,交换电流密度分别为 7.8×10^{-2} 和 1.2×10^{-2} mA/cm².电化学循环测试过程中,H-TaS₂和H-NbS₂纳米片经历了一个从最初的低催化活性转变成高催化活性的过程,主要是由于面内活性位点所产生的氢气在样品的层间贯穿将纳米片剥离,使其层厚减薄且尺寸变小.厚度的减薄缩短了层间电子迁移的路径,提供了更多的具有活性表面/边缘,从而提升了H-TaS₂和H-NbS₂纳米片的电催化活性.

本课题组^[52]利用CVD法,在金箔上直接合成2H-TaS₂纳米片并将其作为高效催化剂应用于电化学析氢

反应(图8(a)).不同厚度的2H-TaS₂样品在电流密度为10 mA/cm时的过电势为60~150 mV,远低于2H-MoS₂(170~250 mV)(图8(b)).此外,2H-TaS₂/Au样品的塔菲尔斜率为31~42 mV/dec,且交换电流密度(~179.47 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)达到了现有指标的最好值.利用密度泛函理论计算对2H-TaS₂边缘和表面的催化活性进行计算,其Ta终止边缘、S终止边缘和表面的氢吸附自由能 ΔG_{H} 分别为-0.04、-0.10和0.15 eV,与2H-MoS₂的边缘催化活性位点接近,但远低于2H-MoS₂表面的值(图8(c)).因此,2H-TaS₂的超高电催化活性归因于其边缘和表面上具有丰富的催化活性位点,并且2H-TaS₂纳米片与金基底具有良好的电极接触,有利于电子的快速传输.

考虑到二维表面上有限的催化剂担载量,构建三维的MTMDCs结构来增加单位面积上的活性位点数目是一个可行的增强电催化析氢性能的策略.本课题组^[55]发现在多孔金基底上利用CVD法可以实现垂直1T-TaS₂纳米片阵列的制备,该体系可以直接用于电催化析氢反应研究(图8(d)).结果表明,垂直的1T-TaS₂纳米片阵列具有丰富的边缘活性位点和良好的电荷传输特性,使其表现出高的电催化活性.此外,1T-TaS₂纳米片的垂直结构还有利于催化剂表面H₃O⁺的传输和H₂的脱附,实现高效的电催化析氢反应过程.由此,不同生长时间所获得的不同厚度和畴区尺寸的样品均表现出低的塔菲尔斜率(67~82 mV/dec)和超高的交换电流密度(37.03~67.61 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)(图8(e), (f)).

总之,理论计算和实验结果均表明MTMDCs材料具有较高的电催化析氢活性.相比于一些半导体性TMDCs催化剂(如MoS₂、WS₂、MoSe₂等),MTMDCs表面和边缘均具有催化活性.基于三维MTMDCs材料的超高比表面积、丰富的活性位点以及优异的导电特性使得其在电催化析氢领域具有潜在的应用前景.

5 结论与展望

本文回顾了近几年针对二维MTMDCs材料研究方面的进展,包括二维MTMDCs纳米片和薄膜的CVD制备,以及其在电子器件和电催化析氢领域的应用.在CVD制备方面,针对不同的合成过程中的关键影响因素进行了详细的分析,探讨了未来材料制备方面的努力方向.尽管相关研究领域已经取得了一些显著的成就,但二维MTMDCs纳米片和薄膜的制备方面还存在许多挑战.可控地合成大尺寸的、厚度可调的高质量MTMDCs单晶还未实现.特别是高质量单层MTMDCs

图8 (网络版彩色)二维MTMDCs材料在电催化析氢反应中的应用。(a) 金箔上2H-TaS₂纳米片电催化析氢应用示意图^[52]。(b) 2H-TaS₂纳米片的极化曲线^[52]。(c) 不同H吸附状态的 ΔG_{H^*} 图表^[52]。(d) 多孔金上垂直取向1T-TaS₂纳米片的电催化析氢应用示意图^[55]。(e) 多孔金上垂直1T-TaS₂纳米片的极化曲线(e)和塔菲尔曲线(f)^[55]

Figure 8 (Color online) The application of MTMDCs in electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER). (a) Schematic illustration of the electrocatalytic hydrogen evolution application of 2H-TaS₂ nanosheets on Au foils^[52]. (b) Polarization curves of 2H-TaS₂ nanosheets^[52]. (c) ΔG_{H^*} diagram of different H adsorption states^[52]. (d) Schematic illustration of the electrocatalytic hydrogen evolution application of vertical 1T-TaS₂ nanosheets as-grown on nanoporous gold surfaces^[55]. Polarization curves (e) and corresponding Tafel plots (f) of vertically oriented 1T-TaS₂ nanosheets on nanoporous gold electrodes^[55]

薄膜的CVD制备以及超洁净无损转移仍面临巨大挑战。现有的生长方法无法精准地调控前驱体的供给速率、形核密度和生长速率,也是制备单层大单晶所面临的主要瓶颈。因此,需要发展更多的制备策略来优化CVD生长过程,如降低形核密度、控制生长速率、调控其相态、抑制缺陷的生成或者降低其密度。其次,引入新的生长机制和衬底材料来实现MTMDCs材料的层厚调控也是关键的科学问题,因为材料的新颖物理化学特性例如电荷密度波相转变、超导和磁性等都与其层厚密切相关。此外,制备高质量晶圆级MTMDCs单晶薄膜是推动集成电子器件研究和发展的关键,晶圆级材料的制备是未来重要的研究方向。为了满足能源转换和存储等领域的应用需求,直接在三维导电基底上合成MTMDCs材料来提升其电催化析氢性能,同时降低成本也是重要的研究方向。

二维MTMDCs被认为是构建二维电子器件的理想电极材料。目前,针对金属性-半导体性TMDCs横向异质结和垂直异质结的制备和FET器件的研究已经取得

了初步的进展。但有关于层厚依赖的能带结构和载流子传输行为等内在机制还需要深入的研究,进而推动其在二维电子、光电子器件领域的应用。此外,界面清晰无元素互混的二维金属性-半导体性TMDCs异质结的制备仍面临巨大挑战,限制着这一应用方向的发展。在电催化析氢的应用方面,二维MTMDCs材料也展现了超高的电催化活性。但相比于贵金属催化剂,二维MTMDCs材料存在开启电位高、交换电流密度小等问题。这主要是由于MTMDCs的活性位点数量有限,现有的合成方法还无法准确调控其边缘终止类型(如2H-TaS₂的Ta终止边缘的活性更高)。因此需要发展边缘类型可定制化的合成工艺来增强材料本身的催化活性。此外,还需要更多有效的策略来提升MTMDCs催化剂的电化学析氢反应性能,如:优化MTMDCs催化剂和基底间的电接触;对催化剂进行形貌调控使其暴露更多的活性位点;通过应力工程来定制MTMDCs的相结构等。此外,还需要通过更多的理论研究来揭示MTMDCs催化剂的工作机制。必须要说明的是,虽然

二维MTMDCs材料的合成和应用仍面临着诸多挑战, 和优异的电催化析氢性能, 在未来的器件和能源领域中会发挥更大的作用。

参考文献

- Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, et al. 2D transition metal dichalcogenides. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 17033
- Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat Chem*, 2013, 5: 263–275
- Rivera P, Seyler K L, Yu H, et al. Valley-polarized exciton dynamics in a 2D semiconductor heterostructure. *Science*, 2016, 351: 688–691
- Wang Z, Shan J, Mak K F. Valley- and spin-polarized Landau levels in monolayer WSe₂. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12: 144–149
- Ye J T, Zhang Y J, Akashi R, et al. Superconducting dome in a gate-tuned band insulator. *Science*, 2012, 338: 1193–1196
- Kim S, Konar A, Hwang W, et al. High-mobility and low-power thin-film transistors based on multilayer MoS₂ crystals. *Nat Commun* 2012, 3: 1011–1017
- Sangwan V K, Lee H S, Bergeron H, et al. Multi-terminal memtransistors from polycrystalline monolayer molybdenum disulfide. *Nature*, 2018, 554: 500–504
- Navarro-Moratalla E, Island J O, Mañas-Valero S, et al. Enhanced superconductivity in atomically thin TaS₂. *Nat Commun*, 2016, 7: 11043
- Bonilla M, Kolekar S, Ma Y, et al. Strong room-temperature ferromagnetism in VSe₂ monolayers on van der Waals substrates. *Nat Nanotechnol*, 2018, 13: 289–293
- Nakata Y, Sugawara K, Shimizu R, et al. Monolayer 1T-NbSe₂ as a Mott insulator. *NPG Asia Mater*, 2016, 8: e321
- Ugeda M M, Bradley A J, Zhang Y, et al. Characterization of collective ground states in single-layer NbSe₂. *Nat Phys*, 2016, 12: 92–97
- Xi X, Wang Z, Zhao W, et al. Ising pairing in superconducting NbSe₂ atomic layers. *Nat Phys*, 2016, 12: 139–143
- Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, et al. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂. *Nat Nanotechnol*, 2013, 8: 497–501
- Jaramillo T F, Jorgensen K P, Bonde J, et al. Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts. *Science*, 2007, 317: 100–102
- Geng X, Sun W, Wu W, et al. Pure and stable metallic phase molybdenum disulfide nanosheets for hydrogen evolution reaction. *Nat Commun*, 2016, 7: 10672
- Voiry D, Yamaguchi H, Li J, et al. Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS₂ nanosheets for hydrogen evolution. *Nat Mater*, 2013, 12: 850–855
- Acerce M, Voiry D, Chhowalla M. Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 313–318
- Zhou J, Wang L, Yang M, et al. Hierarchical VS₂ nanosheet assemblies: A universal host material for the reversible storage of alkali metal ions. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702061
- Voiry D, Salehi M, Silva R, et al. Conducting MoS₂ nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction. *Nano Lett*, 2013, 13: 6222–6227
- Kapper R, Voiry D, Yalcin S E, et al. Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS₂ transistors. *Nat Mater*, 2014, 13: 1128–1134
- Eda G, Yamaguchi H, Voiry D, et al. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. *Nano Lett*, 2011, 11: 5111–5116
- Fan X, Xu P, Zhou D, et al. Fast and efficient preparation of exfoliated 2H MoS₂ nanosheets by sonication-assisted lithium intercalation and infrared laser-induced 1T to 2H phase reversion. *Nano Lett*, 2015, 15: 5956–5960
- Eichberger M, Schäfer H, Krumova M, et al. Snapshots of cooperative atomic motions in the optical suppression of charge density waves. *Nature*, 2010, 468: 799–802
- Wilson J A, di Salvo F J, Mahajan S. Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides. *Adv Phys*, 1975, 24: 117–201
- Yokoy T, Kiss T, Chainani A, et al. Fermi surface sheet-dependent superconductivity in 2H-NbSe₂. *Science*, 2001, 294: 2518–2520
- Sipos B, Kusmartseva A F, Akrap A, et al. From Mott state to superconductivity in 1T-TaS₂. *Nat Mater*, 2008, 7: 960–965
- Xu K, Chen P, Li X, et al. Ultrathin nanosheets of vanadium diselenide: A metallic two-dimensional material with ferromagnetic charge-density-wave behavior. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 10477–10481
- Zhu X, Guo Y, Cheng H, et al. Signature of coexistence of superconductivity and ferromagnetism in two-dimensional NbSe₂ triggered by surface molecular adsorption. *Nat Commun*, 2016, 7: 11210
- Yu Y, Yang F, Lu X F, et al. Gate-tunable phase transitions in thin flakes of 1T-TaS₂. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 270–276
- Xi X, Zhao L, Wang Z, et al. Strongly enhanced charge-density-wave order in monolayer NbSe₂. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 765–769
- Ji Q, Li C, Wang J, et al. Metallic vanadium disulfide nanosheets as a platform material for multifunctional electrode applications. *Nano Lett*, 2017, 17: 4908–4916

- 32 Liu Y, Wu J, Hackenberg K P, et al. Self-optimizing, highly surface-active layered metal dichalcogenide catalysts for hydrogen evolution. *Nat Energy*, 2017, 2: 17127
- 33 Liu G, Debnath B, Pope T R, et al. A charge-density-wave oscillator based on an integrated tantalum disulfide-boron nitride-graphene device operating at room temperature. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11: 845–850
- 34 Yoshida M, Suzuki R, Zhang Y, et al. Memristive phase switching in two-dimensional 1T-TaS₂ crystals. *Sci Adv*, 2015, 1: e1500606
- 35 Peng J, Wu J, Li X, et al. Very large-sized transition metal dichalcogenides monolayers from fast exfoliation by manual shaking. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 9019–9025
- 36 Wu J, Peng J, Yu Z, et al. Acid-assisted exfoliation toward metallic sub-nanopore TaS₂ monolayer with high volumetric capacitance. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 493–498
- 37 Zeng Z, Tan C, Huang X, et al. Growth of noble metal nanoparticles on single-layer TiS₂ and TaS₂ nanosheets for hydrogen evolution reaction. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 797–803
- 38 Li H, Tan Y, Liu P, et al. Atomic-sized pores enhanced electrocatalysis of TaS₂ nanosheets for hydrogen evolution. *Adv Mater*, 2016, 28: 8945–8949
- 39 Zhao W, Dong B, Guo Z, et al. Colloidal synthesis of VSe₂ single-layer nanosheets as novel electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Chem Commun*, 2016, 52: 9228–9231
- 40 He P, Yan M, Zhang G, et al. Layered VS₂ nanosheet-based aqueous Zn ion battery cathode. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1601920
- 41 Sun R, Wei Q, Sheng J, et al. Novel layer-by-layer stacked VS₂ nanosheets with intercalation pseudocapacitance for high-rate sodium ion charge storage. *Nano Energy*, 2017, 35: 396–404
- 42 Zhang J, Zhang C, Wang Z, et al. Synergistic interlayer and defect engineering in VS₂ nanosheets toward efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Small*, 2018, 14: 1703098
- 43 Yuan J, Wu J, Hardy W J, et al. Facile synthesis of single crystal vanadium disulfide nanosheets by chemical vapor deposition for efficient hydrogen evolution reaction. *Adv Mater*, 2015, 27: 5605–5609
- 44 Zhang Z, Niu J, Yang P, et al. Van der Waals epitaxial growth of 2D metallic vanadium diselenide single crystals and their extra-high electrical conductivity. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702359
- 45 Reina A, Jia X, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2009, 9: 30–35
- 46 Li X, Cai W, An J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 2009, 324: 1312–1314
- 47 Lee J S, Choi S H, Yun S J, et al. Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride film via self-collimated grain formation. *Science*, 2018, 362: 817–821
- 48 Wang L, Xu X, Zhang L, et al. Epitaxial growth of a 100-square-centimetre single-crystal hexagonal boron nitride monolayer on copper. *Nature*, 2019, 570: 91–95
- 49 Yang P, Zou X, Zhang Z, et al. Batch production of 6-inch uniform monolayer molybdenum disulfide catalyzed by sodium in glass. *Nat Commun*, 2018, 9: 979
- 50 Shi J, Zhou X, Han G F, et al. Narrow-gap quantum wires arising from the edges of monolayer MoS₂ synthesized on graphene. *Adv Mater Interfaces*, 2016, 3: 1600332
- 51 Shi J, Chen X, Zhao L, et al. Chemical vapor deposition grown wafer-scale 2D tantalum diselenide with robust charge-density-wave order. *Adv Mater*, 2018, 30: 1804616
- 52 Shi J, Wang X, Zhang S, et al. Two-dimensional metallic tantalum disulfide as a hydrogen evolution catalyst. *Nat Commun*, 2017, 8: 958
- 53 Zhou J, Lin J, Huang X, et al. A library of atomically thin metal chalcogenides. *Nature*, 2018, 556: 355–359
- 54 Lin H, Zhu Q, Shu D, et al. Growth of environmentally stable transition metal selenide films. *Nat Mater*, 2019, 18: 602–607
- 55 Huan Y, Shi J, Zou X, et al. Vertical 1T-TaS₂ synthesis on nanoporous gold for high-performance electrocatalytic applications. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705916
- 56 Huan Y, Shi J, Zou X, et al. Scalable production of two-dimensional metallic transition metal dichalcogenide nanosheet powders using NaCl templates toward electrocatalytic applications. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 18694–18703
- 57 Ji Q, Zhang Y, Gao T, et al. Epitaxial monolayer MoS₂ on mica with novel photoluminescence. *Nano Lett*, 2013, 13: 3870–3877
- 58 Zhou X, Shi J, Qi Y, et al. Periodic modulation of the doping level in striped MoS₂ superstructures. *ACS Nano*, 2016, 10: 3461–3468
- 59 Zhang Z, Ji X, Shi J, et al. Direct chemical vapor deposition growth and band-gap characterization of MoS₂/h-BN van der Waals heterostructures on Au foils. *ACS Nano*, 2017, 11: 4328–4336
- 60 Shi J, Yang Y, Zhang Y, et al. Monolayer MoS₂ growth on Au foils and on-site domain boundary imaging. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 842–849
- 61 Shi J, Tong R, Zhou X, et al. Temperature-mediated selective growth of MoS₂/WS₂ and WS₂/MoS₂ vertical stacks on Au foils for direct photocatalytic applications. *Adv Mater*, 2016, 28: 10664–10672
- 62 Dumcenco D, Ovchinnikov D, Marinov K, et al. Large-area epitaxial monolayer MoS₂. *ACS Nano*, 2015, 9: 4611–4620

- 63 Aljarb A, Cao Z, Tang H L, et al. Substrate lattice-guided seed formation controls the orientation of 2D transition-metal dichalcogenides. *ACS Nano*, 2017, 11: 9215–9222
- 64 Chen L, Liu B, Ge M, et al. Step-edge-guided nucleation and growth of aligned WSe₂ on sapphire via a layer-over-layer growth mode. *ACS Nano*, 2015, 9: 8368–8375
- 65 Huang Y, Pan Y H, Yang R, et al. Universal mechanical exfoliation of large-area 2D crystals. *Nat Commun*, 2020, 11: 2453
- 66 Gao Y, Hong Y L, Yin L C, et al. Ultrafast growth of high-quality monolayer WSe₂ on Au. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700990
- 67 Wang X, Lin J, Zhu Y, et al. Chemical vapor deposition of trigonal prismatic NbS₂ monolayers and 3R-polytype few-layers. *Nanoscale*, 2017, 9: 16607–16611
- 68 Li S, Lin Y C, Zhao W, et al. Vapour-liquid-solid growth of monolayer MoS₂ nanoribbons. *Nat Mater*, 2018, 17: 535–542
- 69 Chen K, Chen Z, Wan X, et al. A simple method for synthesis of high-quality millimeter-scale 1T' transition-metal telluride and near-field nanooptical properties. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700704
- 70 Li S, Wang S, Tang D M, et al. Halide-assisted atmospheric pressure growth of large WSe₂ and WS₂ monolayer crystals. *Appl Mater Today*, 2015, 1: 60–66
- 71 Wang H, Huang X, Lin J, et al. High-quality monolayer superconductor NbSe₂ grown by chemical vapour deposition. *Nat Commun*, 2017, 8: 394
- 72 Wang H, Chen Y, Duchamp M, et al. Large-area atomic layers of the charge-density-wave conductor TiSe₂. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704382
- 73 Han W, Liu K, Yang S, et al. Salt-assisted chemical vapor deposition of two-dimensional materials. *Sci China Chem*, 2019, 62: 1300–1311
- 74 Zhan Y, Liu Z, Najmaei S, et al. Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS₂ atomic layers on a SiO₂ substrate. *Small*, 2012, 8: 966–971
- 75 Shivayogimath A, Thomsen J D, Mackenzie D M A, et al. A universal approach for the synthesis of two-dimensional binary compounds. *Nat Commun*, 2019, 10: 2957
- 76 Hong M, Zhou X, Gao N, et al. Identifying the non-identical outermost selenium atoms and invariable band gaps across the grain boundary of anisotropic rhenium diselenide. *ACS Nano*, 2018, 12: 10095–10103
- 77 He Y, Tang P, Hu Z, et al. Engineering grain boundaries at the 2D limit for the hydrogen evolution reaction. *Nat Commun*, 2020, 11: 57
- 78 Yun Q, Lu Q, Zhang X, et al. Three-dimensional architectures constructed from transition-metal dichalcogenide nanomaterials for electrochemical energy storage and conversion. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 626–646
- 79 Kong D, Wang H, Cha J J, et al. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers. *Nano Lett*, 2013, 13: 1341–1347
- 80 Zhang Q, Tan S, Mendes R G, et al. Extremely weak van der Waals coupling in vertical ReS₂ nanowalls for high-current-density lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2016, 28: 2616–2623
- 81 Li X, Fu J, Sun Y, et al. Design and understanding of core/branch-structured VS₂ nanosheets@CNTs as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2019, 11: 13343–13353
- 82 Faber M S, Dziedzic R, Lukowski M A, et al. High-performance electrocatalysis using metallic cobalt pyrite (CoS₂) micro- and nanostructures. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 10053–10061
- 83 Deng J, Li H, Wang S, et al. Multiscale structural and electronic control of molybdenum disulfide foam for highly efficient hydrogen production. *Nat Commun*, 2017, 8: 14430
- 84 Feng J, Sun X, Wu C, et al. Metallic few-layered VS₂ ultrathin nanosheets: High two-dimensional conductivity for in-plane supercapacitors. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17832–17838
- 85 Wu J, Peng J, Zhou Y, et al. Solution processing for lateral transition-metal dichalcogenides homojunction from polymorphic crystal. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 592–598
- 86 Wang Z, Sun Y Y, Abdelwahab I, et al. Surface-limited superconducting phase transition on 1T-TaS₂. *ACS Nano*, 2018, 12: 12619–12628
- 87 Chen K, Li C, Shi L, et al. Growing three-dimensional biomorphic graphene powders using naturally abundant diatomite templates towards high solution processability. *Nat Commun*, 2016, 7: 13440
- 88 Shi L, Pang C, Chen S, et al. Vertical graphene growth on SiO microparticles for stable lithium ion battery anodes. *Nano Lett*, 2017, 17: 3681–3687
- 89 Samnakay R, Wickramaratne D, Pope T R, et al. Zone-folded phonons and the commensurate-incommensurate charge-density-wave transition in 1T-TaSe₂ thin films. *Nano Lett*, 2015, 15: 2965–2973
- 90 Hellgren M, Baima J, Bianco R, et al. Critical role of the exchange interaction for the electronic structure and charge-density-wave formation in TiSe₂. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 176401
- 91 Joe Y I, Chen X M, Ghaemi P, et al. Emergence of charge density wave domain walls above the superconducting dome in 1T-TiSe₂. *Nat Phys*, 2014, 10: 421–425
- 92 Heil C, Poncé S, Lambert H, et al. Origin of superconductivity and latent charge density wave in NbS₂. *Phys Rev Lett*, 2017 119: 087003
- 93 de la Barrera S C, Sinko M R, Gopalan D P, et al. Tuning ising superconductivity with layer and spin-orbit coupling in two-dimensional transition-

- metal dichalcogenides. *Nat Commun*, 2018, 9: 1427
- 94 Wang J, Zheng H, Xu G, et al. Controlled synthesis of two-dimensional 1T-TiSe₂ with charge density wave transition by chemical vapor transport. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 16216–16219
 - 95 Goli P, Khan J, Wickramaratne D, et al. Charge density waves in exfoliated films of van der Waals materials: Evolution of Raman spectrum in TiSe₂. *Nano Lett*, 2012, 12: 5941–5945
 - 96 Zhao R, Wang Y, Deng D, et al. Tuning phase transitions in 1T-TaS₂ via the substrate. *Nano Lett*, 2017, 17: 3471–3477
 - 97 Ryu H, Chen Y, Kim H, et al. Persistent charge-density-wave order in single-layer TaSe₂. *Nano Lett*, 2018, 18: 689–694
 - 98 Xing Y, Zhao K, Shan P, et al. Ising superconductivity and quantum phase transition in macro-size monolayer NbSe₂. *Nano Lett*, 2017, 17: 6802–6807
 - 99 Pan J, Guo C, Song C, et al. Enhanced superconductivity in restacked TaS₂ nanosheets. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 4623–4626
 - 100 Ma Y, Dai Y, Guo M, et al. Evidence of the existence of magnetism in pristine VX₂ monolayers (X = S, Se) and their strain-induced tunable magnetic properties. *ACS Nano*, 2012, 6: 1695–1701
 - 101 Fuh H R, Yan B, Wu S C, et al. Metal-insulator transition and the anomalous Hall effect in the layered magnetic materials VS₂ and VSe₂. *New J Phys*, 2016, 18: 113038
 - 102 Niu J, Yan B, Ji Q, et al. Anomalous Hall effect and magnetic orderings in nanothick V₅S₈. *Phys Rev B*, 2017, 96: 075402
 - 103 Shi J, Hong M, Zhang Z, et al. Physical properties and potential applications of two-dimensional metallic transition metal dichalcogenides. *Coord Chem Rev*, 2018, 376: 1–19
 - 104 Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS₂ transistors. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 147–150
 - 105 Wang Y, Kim J C, Wu R J, et al. Van der Waals contacts between three-dimensional metals and two-dimensional semiconductors. *Nature*, 2019, 568: 70–74
 - 106 Yuk J M, Park J, Ercius P, et al. High-resolution EM of colloidal nanocrystal growth using graphene liquid cells. *Science*, 2012, 336: 61–64
 - 107 Allain A, Kang J, Banerjee K, et al. Electrical contacts to two-dimensional semiconductors. *Nat Mater*, 2015, 14: 1195–1205
 - 108 Liu Y, Guo J, Zhu E, et al. Approaching the Schottky-Mott limit in van der Waals metal-semiconductor junctions. *Nature*, 2018, 557: 696–700
 - 109 Cui X, Lee G H, Kim Y D, et al. Multi-terminal transport measurements of MoS₂ using a van der Waals heterostructure device platform. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 534–540
 - 110 Sup Choi M, Lee G H, Yu Y J, et al. Controlled charge trapping by molybdenum disulphide and graphene in ultrathin heterostructured memory devices. *Nat Commun*, 2013, 4: 1624
 - 111 Kim A R, Kim Y, Nam J, et al. Alloyed 2D metal-semiconductor atomic layer junctions. *Nano Lett*, 2016, 16: 1890–1895
 - 112 Kim Y, Kim A R, Yang J H, et al. Alloyed 2D metal-semiconductor heterojunctions: Origin of interface states reduction and Schottky barrier lowering. *Nano Lett*, 2016, 16: 5928–5933
 - 113 Leong W S, Ji Q, Mao N, et al. Synthetic lateral metal-semiconductor heterostructures of transition metal disulfides. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 12354–12358
 - 114 Zhang Y, Yin L, Chu J, et al. Edge-epitaxial growth of 2D NbS₂-WS₂ lateral metal-semiconductor heterostructures. *Adv Mater*, 2018, 30: 1803665
 - 115 Liao M, Wu Z W, Du L, et al. Twist angle-dependent conductivities across MoS₂/graphene heterojunctions. *Nat Commun*, 2018, 9: 4068
 - 116 Wang K, Huang B, Tian M, et al. Interlayer coupling in twisted WSe₂/WS₂ bilayer heterostructures revealed by optical spectroscopy. *ACS Nano*, 2016, 10: 6612–6622
 - 117 Liu K, Zhang L, Cao T, et al. Evolution of interlayer coupling in twisted molybdenum disulfide bilayers. *Nat Commun*, 2014, 5: 4966
 - 118 Liu Y, Stradins P, Wei S. Van der Waals metal-semiconductor junction: Weak Fermi level pinning enables effective tuning of Schottky barrier. *Sci Adv*, 2016, 2: e1600069
 - 119 Zhang Z, Gong Y, Zou X, et al. Epitaxial growth of two-dimensional metal-semiconductor transition-metal dichalcogenide vertical stacks (VSe₂/MX₂) and their band alignments. *ACS Nano*, 2018, 13: 885–893
 - 120 Li J, Yang X, Liu Y, et al. General synthesis of two-dimensional van der Waals heterostructure arrays. *Nature*, 2020, 579: 368–374
 - 121 Tsai C, Chan K, Nørskov J K, et al. Theoretical insights into the hydrogen evolution activity of layered transition metal dichalcogenides. *Surf Sci*, 2015, 640: 133–140

Summary for “二维金属性过渡金属硫属化合物的可控制备和潜在应用”

Controllable syntheses and potential applications of two-dimensional metallic transition metal dichalcogenides

Yahuan Huan¹, Lijie Zhu¹, Ning Li² & Yanfeng Zhang^{1*}

¹ Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

² School of Energy and Power Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China

* Corresponding author, E-mail: yanfengzhang@pku.edu.cn

Two-dimensional (2D) metallic transition metal dichalcogenides (MTMDCs) have received great research attention due to their exotic physical properties (such as charge-density wave (CDW) order, superconductivity, and magnetism) and potential applications in nano-electronics and energy-related fields. To fully promote the fundamental researches or the versatile applications of such 2D MTMDCs, the preparation of mono- or multilayered nanosheets/films with high crystalline quality is highly needed. In this review, recent research achievements towards the controllable syntheses of MTMDCs through chemical vapor deposition (CVD) method, the exotic physical properties of MTMDCs, as well as their applications in FET devices and electrocatalytic HER are highlighted.

CVD method can meet many sample requirements such as large domains, adjustable layer thickness, and high crystal quality. Meanwhile, it is compatible with modern semiconductor technology. Thus, this strategy has been extended to the growth of MTMDCs, and allowed for the successful synthesis of tunable thickness MTMDCs nanosheets, large-area-uniform ultrathin MTMDCs films, vertically oriented 1T-TaS₂ nanosheets and high-quality MTMDCs nanosheet powders. All of these synthetic routes and corresponding crucial influencing factors are summarized. The different growth mechanisms via the one-step reaction and deposition of gaseous metal and chalcogen feedstocks, or the sulphurisation of pre-deposited metal-based precursors are introduced. In addition, the differences in growth behaviour caused by commonly used amorphous SiO₂/Si, insulating single crystal substrates (e.g., mica), unique conducting substrates (e.g., Au foil), porous substrates (e.g., nanoporous gold), and novel microcrystalline NaCl crystals are comparatively presented.

Simultaneously, the exotic physical phenomena in 2D MTMDCs, such as CDW order, unconventional superconductivity, and magnetism are comprehensively discussed. In particular, this review focuses on the introduction about the origin of CDW order and its thickness-dependence in MTMDCs, as well as the interplay between CDW order and superconductivity in the 2D limit. The challenges regarding the exploration of fundamental physical properties are also proposed.

The next part deals with the potential applications of 2D MTMDCs in advanced nano-electronics and energy-related fields. Notably, the excellent electrical conductivities endow MTMDCs as electrodes to improve the electrical contact of semiconducting TMDC field effect transistor (FET) devices. Typically, lateral VS₂-MoS₂ contact contributes to 6-fold improved field-effect mobility for monolayer MoS₂, compared to the conventional on-top nickel contacts. More intriguingly, the 2D metal-semiconductor TMDCs heterostructures present either 2D Schottky barrier diodes or Ohmic contact-type junctions depending on different band alignments (e.g., VSe₂ with WSe₂ or MoSe₂). Motivated by those experimental results, we believe that significant research interests would be sparked about the oriented syntheses of 2D metal-semiconductor TMDCs heterostructures towards versatile applications in electronic and optoelectronic devices. Furthermore, both theoretical predictions and experimental results have proven the superior electrocatalytic performances of MTMDCs in hydrogen evolution reactions (HERs) compared to semiconducting TMDCs, due to their abundant active sites located on both the edges and basal planes and their excellent electrical conductivities. Therefore, MTMDC materials are promising candidates as the non-noble metal catalysts for HER in view of their excellent surface/edge activity, high stability, and compatibility with the batch production methods.

Finally, challenges regarding the preparation of MTMDC are discussed, and the future research directions in the advanced nano-electronics and energy-related fields are also proposed.

metallic transition metal dichalcogenides, chemical vapor deposition, heterostructures, field effect transistor, electrocatalytic hydrogen evolution reaction

doi: [10.1360/TB-2020-0607](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0607)