

青年园地

金属元素掺杂二维过渡族金属硫化物研究进展

张梦婕, 李艳芳, 胡 静, 郭月莹, 彭 波

(电子科技大学 国家电磁辐射控制材料工程技术研究中心, 四川 成都 611731)

摘 要: 传统二维材料具有丰富的电学、光学特性, 在电子器件领域中占据着重要位置。金属元素掺杂二维过渡族金属硫化物不仅可以保持原过渡族金属硫化物所特有的优越性能, 还可赋予二维材料特定的铁磁、铁电性能, 使其在光学器件、自旋电子学器件以及信息和数据存储等领域得到更广泛的应用。重点介绍了金属元素掺杂过渡族金属硫化物的理论和制备方法, 对其结构特性、电子特性以及磁学特性进行了详细讨论, 并且着重论述了金属元素掺杂在过渡族金属硫化物中的实验合成方法。其中, 化学气相沉积法、化学气相传输法被广泛使用, 其他实验方法如固相法、磁控溅射法也可结合运用。最后展望了金属元素掺杂过渡族金属硫化物研究面临的挑战以及未来磁性二维材料的发展方向。

关键词: 二维材料; 过渡族金属硫化物; 金属掺杂; 理论计算; 合成方法

中图分类号: O613 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)08-0638-07

Metal-Atom-Doped Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides

ZHANG Mengjie, LI Yanfang, HU Jing, GUO Yueying, PENG Bo

(National Engineering Research Center of Electromagnetic Radiation Control Materials,
University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

Abstract: Traditional two-dimensional materials show great potential application in the field of electronic devices because of its abundant electro-optical properties. Metal-atom-doping in transition metal dichalcogenides can not only preserve their unique optical and electronic properties, but also may give rise to new ferromagnetic and ferroelectric properties, which will open a new application field in spintronics, information storage, and transmission. In this paper, we focus on the theoretical and synthesis study of metal elements doped transition metal dichalcogenides, as well as their structure, electronic and magnetic properties. The experimental synthesis methods of metal atom-doped transition metal dichalcogenides are emphatically discussed, in which chemical vapor deposition and chemical vapor transport methods are widely used, and other ways such as solid state reaction and magnetron sputtering method can also be used together with other methods. Finally, the challenges of metal-atom-doping in transition metal dichalcogenides and the development of magnetic two-dimensional materials are prospect.

Key words: two-dimensional materials; transition metal dichalcogenides; metal-doped; theoretical calculations; synthetic methods

1 前 言

二维材料的研究起源于层状石墨烯的发现^[1]。石墨烯中碳原子以 sp^2 方式杂化, 结构呈二维六角形蜂窝状,

厚度极薄且富有韧性, 具有较高的强度、热导率以及透光率, 并且较一般的金属和半导体有着更快的电子传输速率。石墨烯众多优越的物理及化学特性使得二维材料在机械、热学、电学、光学以及电子学等领域的研究有了很大的发展。然而本征石墨烯零带隙的特性, 限制了其在半导体光电子学等领域中的应用, 而具有直接带隙的过渡族金属硫化物单层二维材料研究的兴起, 打破了石墨烯在光电子领域应用中的限制。

常见的过渡族金属硫化物包括二硫化钼、二硫化钨、二硒化钨、二硒化钼等, 随着其层数的减少, 量子限制效应会引起过渡族金属硫化物从间接带隙到直接带隙的

收稿日期: 2018-06-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51602040); 四川省科技计划项目(M112018JY0025); 电子科技大学新进教师科研基金项目(A03013023601007)

第一作者: 张梦婕, 女, 1993 年生, 硕士研究生

通讯作者: 彭 波, 男, 1982 年生, 教授, 博士生导师, Email:
bo_peng@uestc.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.08.10

转变。单层的过渡族金属硫化物含有3个原子层, 组成“三明治”结构, 原子间以化学键相连接, 构成六方晶格结构。在六方晶格结构下, 又可以分为不同相的构型, 不同相的晶格结构使其可以具备金属性、半金属性和半导体性3种不同性质。例如, 研究最为广泛的二硫化钼有1T和2H两种常见的构型(如图1)^[2], 1T型二硫化钼的钼原子是八面体配位, 2H型二硫化钼的钼原子为三棱柱六配位。其中, 1T型二硫化钼为亚稳态结构, 呈金属性; 2H型二硫化钼较稳定, 为半导体性。其他二维过渡族金属硫化物也因有不同构型而呈现不同属性^[3]。因此, 二维过渡族金属硫化物在众多领域中应用广泛, 如自旋电子学、析氢催化^[4]、光电子学^[5]、化学太阳能电池、润滑剂以及生物医学传感器等^[6]。近年来的研究发现, 向二维过渡族金属硫化物中掺杂金属原子可以调控二维材料的电子特性, 在电子器件和催化等应用中可以产生较为理想的性能^[7], 部分磁性金属元素的掺杂赋予了过渡族金属硫化物新的铁磁、铁电和独特的光学特性等。本文重点讨论了二维过渡族金属硫化物与各种金属原子(如Mn, Cu, Zn, Co, Fe等)的取代、掺杂, 并综述了金属原子掺杂的理论研究、合成方法及其性能表征。

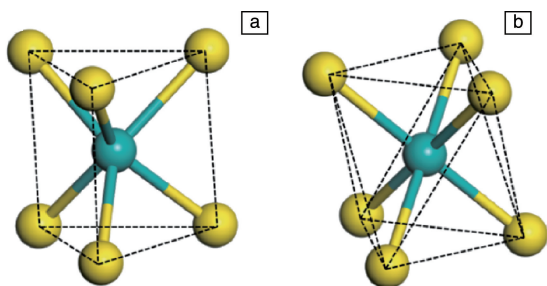


图1 2H相二硫化钼(a)和1T相二硫化钼(b)的原子结构示意图^[2]

Fig. 1 Structure schematic diagram of 2H-MoS₂(a) and 1T-MoS₂(b)^[2]

2 理论研究

实验研究需要以理论为支撑, 对金属元素掺杂过渡族金属硫化物的理论研究涉及到很多方面, 如掺杂后的能带结构、电子自旋特性、磁学性能等。理论研究中使用的最广泛的研究方法是基于第一性原理密度泛函理论(DFT)的计算研究方法。

2.1 结构特性

材料研究的核心是材料成分、结构与性能之间相互联系的探究, 一种新的纳米材料产生起初, 在微观层次上分析其晶体结构的种类以及热力学稳定性十分必要。Fang等^[8]用第一性原理计算研究了掺Mn的单层MoS₂的结构稳定性, 考虑了5种掺杂构型, 即Mn原子分别吸附

在Mo位、S位、Mo与S间的空位, 以及Mn原子对Mo、S原子的取代, 并认为物质结构稳定性取决于化学势。研究表明, 在富S环境下, Mn取代Mo的形成能最低, 该状态是最稳定的状态。Zhao等^[9]研究了金属元素掺杂WSe₂的电子和磁性质, 利用公式(1)计算了不同金属元素掺杂WSe₂的形成能:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{(doped)}} - E_{\text{(pure)}} + n(\mu_{\text{W}} - \mu_{\text{TM}}) \quad (1)$$

其中 $E_{\text{(doped)}}$ 和 $E_{\text{(pure)}}$ 分别是掺杂后的WSe₂和纯WSe₂的总能量, n 代表掺杂原子个数, μ_{W} 和 μ_{TM} 分别为W和金属元素的化学势。计算结果表明, 在富硒条件下, 过渡金属原子Ti, V, Cr及Mn在单层WSe₂中对W元素的替代掺杂的形成能均较低, 其中Ti元素的掺杂形成能最低, 达到-2.214 eV, 见表1。这些结论不仅为合成金属掺杂过渡族金属硫化物的可行性提供了理论依据, 也展现了实施掺杂的最佳实验条件。

Manchanda等^[10]利用半导体中掺杂元素的成分和半导体晶格常数之间的关系, 使用维加德定律研究WSe₂与VSe₂之间的晶格失配得出, 掺杂体系有“双条纹”和“棋盘”两种构型, 在形成能上, “双条纹”构型的W_{0.5}V_{0.5}Se₂单层比“棋盘”构型具有更低的能量。进一步研究了W_{1-x}V_xSe₂单层体系的磁学和电子自旋特性, 随着V掺杂比例的增加, 该体系从非磁性半导体(WSe₂)转向金属铁磁体(VSe₂), 掺杂后磁矩主要位于V原子上, 当 $x = 0.75$ 时, W_{1-x}V_xSe₂单层体系中V原子磁矩达0.98 μ_{B} ; 当 $x = 0.5$ 时, W_{1-x}V_xSe₂单层体系中V原子磁矩达0.83 μ_{B} 。将非磁性半导体中的部分原子用过渡金属元素取代后可以形成磁性半导体, 相关研究引起了广泛的关注, 在半导体中同时利用电子电荷与电子自旋, 这为半导体技术领域中制备新型电子器件提供了可能。

Shu等^[11]利用密度泛函理论研究了Fe掺杂低维MoS₂的结构稳定性(如图2)。在富Mo条件下, Fe原子对S原子的取代(Fe_S)是最稳定的掺杂构型; 在富S条件下, Fe原子对Mo原子的取代(Fe_{Mo})是最稳定的掺杂结构; 而在Fe原子吸附的3种模型中, 只有A_{Mo}(Fe原子在Mo原子的顶部吸附)是稳定的, 但化学势的稳定区域很小, 仅有0.04 eV。因此, Fe掺杂原子更倾向于占据单分子层MoS₂中替代Mo的晶格位置。同时发现Fe原子掺杂MoS₂低维材料的结构稳定性随MoS₂层数的不同而变化。当Fe原子掺杂多层MoS₂时, Fe原子的掺杂位置不仅包括对Mo原子的取代(Fe_{Mo})、S原子的取代(Fe_S), 还包括其嵌入MoS₂层间形成的插层Fe原子(Fe_i)。在双层中掺杂的潜在构型有7种: 2个Fe_{Mo}位于同一层[Fe_{Mo}Fe_{Mo}(S)], 2个Fe_{Mo}位于不同层[Fe_{Mo}Fe_{Mo}(D)], 1个Fe_{Mo}与1个Fe_S位于不同层(Fe_{Mo}Fe_S)、2个Fe_S位于不

同层($\text{Fe}_\text{S}\text{Fe}_\text{S}$)、1 个 Fe_Mo 与 1 个 Fe_i ($\text{Fe}_\text{Mo}\text{Fe}_\text{i}$)、1 个 Fe_S 与 1 个 Fe_i ($\text{Fe}_\text{S}\text{Fe}_\text{i}$) 以及 2 个 Fe_i ($\text{Fe}_\text{i}\text{Fe}_\text{i}$)，最终计算得出在

富 S 条件下， $\text{Fe}_\text{Mo}\text{Fe}_\text{i}$ 构型在热力学上可以保持较好的稳定性。

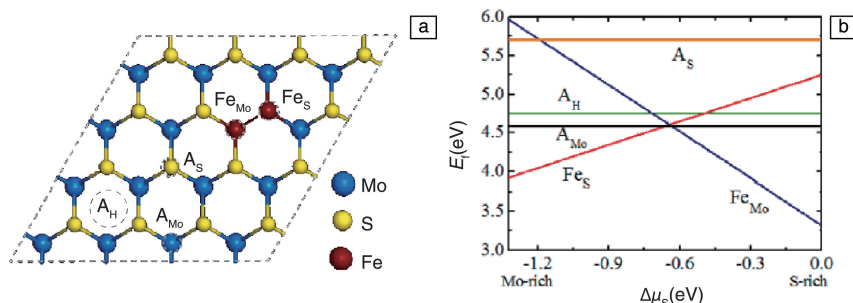


图 2 Fe 原子掺杂在单分子层 MoS_2 不同位置上的掺杂构型(a)和形成能(b)^[11]

Fig. 2 Doping configurations (top view) (a) and formation energies (b) of isolated Fe dopant atom at different doping sites of monolayer MoS_2 , the potential doping sites include two substitution sites (Fe_Mo and Fe_S) and three adsorption sites (A_S , A_Mo and A_H)^[11]

金属元素掺杂过渡族金属硫化物的物质结构不同，物质属性也有异，因此，对相关过渡族金属硫化物结构的了解，为扩大其应用领域提供了理论基础。目前金属元素掺杂过渡族金属硫化物的研究困难主要在于其实验制备环节，如何实现高效率、位置精确的掺杂，是金属元素掺杂过渡族金属硫化物批量生产的关键。

2.2 电子特性

半导体技术可以实现对电子电荷的操控，同时电子由于有额外的自由度如自旋和谷，也可以应用于编码和信息处理。目前半导体电子器件、自旋电子器件在操纵电子和电子自旋方面取得了重大进展，使基于电荷和自旋的信息处理和存储应用有了很大发展。

Cheng 等^[12]用第一性原理计算研究了 Mn 掺杂的 MoS_2 ，Mn 的掺杂可以诱导和控制谷极化。谷极化依赖于自旋轨道耦合的强度和交换相互作用，交换相互作用随掺杂位置和掺杂浓度的变化而变化，因此可以通过磁掺杂来控制谷极化。通过自旋谷耦合实现对圆极化光子的有效控制，对自旋电子学、谷电子学和光子学的研究具有极为重要的科学意义，对其他具有强自旋轨道耦合和反演对称性破缺的低维材料也具有重要的研究价值。

Singh 等^[13]预测 Cr 替代 Mo 掺杂进晶格会导致自旋极化，从而进一步打破谷简并度。计算发现，Cr 的替代掺杂不仅仅是有 Cr 原子 3d 轨道中未配对的电子提供磁矩，且其 3d 电子可以产生关联效应进而增加掺杂原子的磁矩。与 Cr 掺杂相比，在 V 掺杂的情况下，额外的空穴进入临界平坦带，从而使其超过费米能级，在 K 点和 K' 点处，价带边缘呈现明显的谷极化，能带极大值之间的能量差为 120 meV，因此 V 掺杂的单分子层 MoS_2 能较好地保持谷极化特性。在未掺杂的二维过渡族金属硫化物中，由于不存在谷极化，其在信息存储领域的应用受到

限制。附加电场或者磁场可以实现谷极化的调控，但是在叠加场撤离后谷极化无法长久保持，这一发现可以弥补外加场调控谷极化存在的弊端，在非易失性存储器制作方面有望进一步完善应用。

Yang 等^[14]通过 DFT 计算，研究了金属元素掺杂 MoS_2 的 H/F 化学修饰对其电子性能和磁性能的调制效应，发现 H/F 原子的化学修饰可调控金属元素掺杂体系的自旋状态：当用 H 原子修饰时，磁矩会增加 $1 \mu_\text{B}$ ，而用 F 原子修饰时磁矩会减小 $1 \mu_\text{B}$ ，其变化主要与 H/F 原子与金属原子之间的成键性质有关，H 较 F 更容易在金属原子上修饰，即使它吸附在远离金属原子的 MoS_2 表面，也会由于热扩散被驱动到金属原子上。这一策略表明，对金属元素掺杂 MoS_2 的 H/F 化学修饰可以作为制备多态存储器的一条新途径。

2.3 磁学特性

Zhao 等^[9]发现金属元素掺杂的 WSe_2 单层的极化电荷主要来自于金属原子的局域 3d 电子。且由理论计算发现，Sc 和 Zn 掺杂体系使得 WSe_2 具有半金属特征，V，Cr，Ti，Ni 掺杂的 WSe_2 单层均具有非磁性金属性能，Mn，Fe，Co，Cu 掺杂体系具有磁性半导体特性，Sc 掺杂的 WSe_2 单层的磁性最大，为 $2.380 \mu_\text{B}$ ，如表 1。这些结果有助于进一步研究稀磁半导体 WSe_2 单层的性能及应用。金属元素掺杂 WSe_2 单层后内部磁效应的发现，对 WSe_2 在制备自旋器件的应用具有重要的指导意义。

Naveh 等^[15]采用 DFT 计算和蒙特卡罗模拟相结合的方法，研究了掺 Mn 单分子层 MoS_2 的电子和磁性质。在 Mo 位上插入 Mn 后，通过双交换作用可以显示铁磁耦合，进而用经验模型对 DFT 结果进行了参数化处理，并对体系中浓度和居里温度的相关性进行蒙特卡罗研究，发现 Mn 的掺杂浓度(原子比)在 10%~15% 时可以得到超

表 1 过渡金属掺杂单层 WSe₂ 中 Se 和掺杂金属结合键长、磁矩、掺杂体系的总结合能及不同实验条件下的形成能^[9]Table 1 The calculated Se-TM binding length $D_{\text{TM-Se}}$, magnetic moment M_{tot} and total energy of doped system E_{tot} , as well as the formation energy in different experimental conditions E_{form} in TM-doped WSe₂ monolayer^[9]

System	$D_{\text{TM-Se}}(\text{\AA})$	$M_{\text{tot}}(\mu_{\text{B}})$	$E_{\text{tot}}(\text{eV})$	$E_{\text{form}}(\text{eV})$	
				W-rich	Se-rich
Sc	2.628	2.380	-339.481	0.073	-1.623
Ti	2.547	1.005	-341.497	-0.518	-2.214
V	2.491	0	-342.240	-0.086	-1.782
Cr	2.460	0	-342.490	0.197	-1.499
Mn	2.431	1.038	-340.740	1.391	-0.305
Fe	2.413	1.902	-339.046	2.492	0.796
Co	2.406	0.890	-337.095	3.217	1.521
Ni	2.410	1.673	-335.320	3.462	1.766
Cu	2.932	0.803	-332.079	4.901	3.205
Zn	2.620	1.642	-330.121	4.4	2.704

过室温的居里温度。这一研究证明了掺 Mn 单分子层 MoS₂ 在低维稀磁半导体领域中的应用潜力, 但是计算也表明 Mn 替代 Mo 的掺杂机理中, 双交换作用的范围相对较小, 这些计算结果是否可以在实验中体现还需深入研究。

Yun 等^[16]研究了金属原子掺杂单层 MoS₂ 的磁性, 其中 Mo 原子部分被金属原子取代。Sc, Ti 和 Cr 掺杂引起的诱导自旋极化很小, 可以忽略, 而 V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 和 Zn 的掺杂可产生较强的诱导自旋极化, 尤其是 Cu 掺杂使 MoS₂ 表现出强磁性, 其主要原因是 Cu 的 3d 态与邻近 S 原子的 3p 态之间的强烈杂化, 导致费米能级附近的自旋分裂杂质带中存在极不平衡的自旋分布。不同掺杂浓度对掺杂体系的影响也会有差异, Fan 等^[17]通过第一性原理计算, 研究了过渡金属掺杂 MoS₂ 在低掺杂浓度和高掺杂浓度下的结构、电子特性和磁性能。计算结果表明, V, Mn, Fe, Co 和 Cu 掺杂的单层 MoS₂ 在低掺杂浓度下才能产生良好的稀磁半导体特性。对于 V, Mn 和 Fe 掺杂, 由于附近的主原子上的诱导自旋与掺杂原子的自旋是反平行的, 所以总磁矩小于掺杂体系的局域磁矩。相比之下, Co 和 Cu 的掺杂都具有较高的总磁矩, 在掺杂浓度为 12% 时总磁矩降低, 但在杂质浓度为 8% 时, 这两种元素的磁矩都较高。以上研究表明, 对金属元素掺杂过渡族金属硫化物的磁性研究也可以从掺杂浓度调控方面着手, 从而启发后续的应用研究。例如当掺杂浓度控制在一定范围或数值时, 可能出现磁性的有无转变, 产生材料自发的磁性开关现象等, 进一步拓展金属元素掺杂过渡族金属硫化物的应用范围。

3 实验研究

目前, 合成过渡族金属硫化物二维材料较为成熟的方法有化学气相沉积法、化学气相传输法、溶胶辅助化学气相沉积法以及机械剥离法, 还有其他一些合成方法, 例如固相法、湿化学法、离子液体法等, 这些合成方法不仅可以单独使用, 也可以将两种不同的合成方法结合起来使用。

3.1 化学气相沉积法

化学气相沉积 (CVD) 是半导体工业中较为成熟的薄膜生长工艺, 所制得的薄膜质量高、性能好, 是实验室研究的常用制备手段。

化学气相沉积过程中, 反应物及反应条件都对反应产物有一定影响。Li 等^[18]在制备 Co_xMo_{1-x}S₂ 时发现, 在 680 °C, 且陶瓷舟中 MoO₃ 为 3 mg、Co₃O₄ 为 300 mg 时, 随着硫的质量逐渐增加 (从 0.5 g 增加到 2 g), MoS₂ 形状由六角星逐渐变为六边形, 如图 3。

用密度泛函理论计算六角星和六边形的低维 Co_xMo_{1-x}S₂ 总能量, 结果表明, Co 更容易掺杂在中心位置。该团队分析认为, 硫蒸汽浓度影响硫的分压, 在硫供应不足情况下, Co 更易于位于 S 的边缘, 因此要适当增加硫含量使 Co_xMo_{1-x}S₂ 的生长更加充分、表面形貌更加规则、边缘的悬空键更少。传输特性测试显示, 低维 Co_xMo_{1-x}S₂ 具备 n 型半导体特性, 其迁移率高达 0.52 cm²/(V · s), 开关比低于先前报道中的双层 MoS₂。低维 Co_xMo_{1-x}S₂ 的合成, 证明了金属元素掺杂过渡族金属硫化物在可调谐光电子领域有着巨大的应用潜力, 但是此研究中六角星

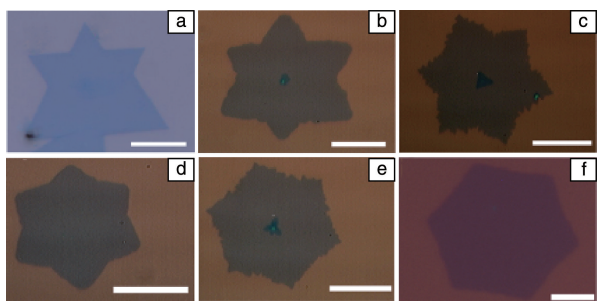


图 3 硫的初始量对低维 $\text{Co}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 形貌的影响: 陶瓷舟中不含 Co_3O_4 (a), 硫含量不足 0.5 g (b), 0.5~0.8 g (c), 0.8~1.2 g (d), 1.2~1.5 g (e) 以及 1.5~2 g (f), 图中标尺代表 10 μm [18]

Fig. 3 Effect of the initial loading of sulfur on the morphology of $\text{Co}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ nanosheets: without Co_3O_4 in the ceramic boat (a), the amounts of sulfur is < 0.5 g (b), 0.5~0.8 g (c), 0.8~1.2 g (d), 1.2~1.5 g (e) and 1.5~2 g (f), respectively. The scale bars are 10 μm [18]

$\text{Co}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 在原子力显微镜下测试的厚度约为 1.5 nm, 而 MoS_2 的理论厚度约为 0.7 nm, 二维的金属元素掺杂过渡族金属硫化物更好的制备工艺仍待进一步探索。

同样, 掺杂物的比例也会对实验产物产生影响, Kochat 等 [19] 研究了 Re 的掺入, 使 MoSe_2 产生了物质结构相变: 随着 Re 浓度的增加, $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{Se}_2$ 的结构发生了从 2H 相到 1T' 相的转变。过渡族金属硫化物等二维材料, 其相结构与电子学性能相关, 这种多组元合金的制备为生长相变可调的 MoSe_2 单分子层提供了一种新的设计思路。同时该团队模拟了不同掺杂浓度下引起相变后材料的自旋密度态, 2H 相的 $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{Se}_2$ ($x = 14\%$) 总磁化强度为 $2.779 \times 10^{-3} \mu_{\text{B}}$, 1T' 相的 $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{Se}_2$ ($x = 83\%$) 总磁化强度为 $6.092 \times 10^{-4} \mu_{\text{B}}$, 该材料中磁有序的发现, 拓展了过渡族金属硫化物在自旋电子学领域中的应用。

不同衬底化学性质不同, 与前驱体的反应规律也不同, 因此产物性质也有差异。Zhang 等 [20] 通过气相沉积技术实现了在不同衬底上制备 Mn 掺杂 MoS_2 单层材料, 实验流程如图 4 所示。并通过 X 射线光电子能谱验证了 Mn 的掺杂, 进一步利用透射电子显微技术证实了 Mn 对 MoS_2 中 Mo 位的掺杂。实验结果表明, 石墨烯比 SiO_2 和蓝宝石更容易实现金属 Mn 的掺入, 并且不容易产生缺陷。除晶体结构外, Mn 的引入改变了基于传统衬底 (蓝宝石和 SiO_2) 上单分子层 MoS_2 的光电性质, MoS_2 在蓝宝石基底上的荧光峰表现出 90 meV 的红移和大于 10 倍强度的猝灭, 而在 SiO_2 基底上会有 50 meV 红移和大于 3 倍强度的猝灭。作者分析这可能是因为 Mn 的掺入破坏了 MoS_2 的晶格结构, Mn 产生的束缚激子引起晶格缺陷, 且

不同衬底对 MoS_2 光电性质改变的差异, 是 MoS_2 与不同衬底间相互作用产生不同的局域应变导致的。这项工作虽然表明金属元素 Mn 的掺杂可以改变 MoS_2 的电子结构, 但在往后的研究中实现磁学性能方面的表征上仍有大量的工作。

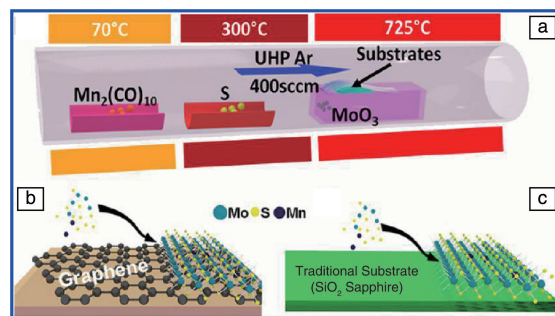


图 4 化学气相沉积法制备 Mn 掺杂 MoS_2 : 十羰基二锰和硫的放置在加热区的上游, 氧化钼和基底放置在中心加热区 (a), 生长基底包括石墨烯 (b) 和传统惰性基底 (蓝宝石和 SiO_2) (c) [20]

Fig. 4 Synthesis of manganese-doped MoS_2 using vaporization techniques; dimanganese decacarbonyl ($\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) and sulfur (S) are located upstream of the hot zone, and molybdenum trioxide (MoO_3) and growth substrate are located in the hot zone (a), the substrates are graphene (b) and traditional insulating substrates (sapphire and SiO_2) (c) [20]

3.2 化学气相传输法

化学气相传输法 (CVT) 与 CVD 法略有不同, 后者主要为物质的分解, 而前者中主要有物质的升华蒸馏和裂解, 且原物质在发生反应后, 又有逆反应重新生成原物质。化学气相传输法是常见的制备高质量层状化合物的方法之一。

Suh 等 [21] 用 CVT 法生长了掺 Nb 的 MoS_2 单晶, 实验采用水平的三温度区炉, 以高温区作为反应区, 低温区作为生长区, 两区距离约为 30 cm, 温度梯度从反应区的 1050 $^{\circ}\text{C}$ 到生长区的 935 $^{\circ}\text{C}$, 并在此条件下保持 500 h 以上, 以便为单晶的生长提供足够的扩散和平衡条件, 实验装置如图 5 所示。此工作证明了金属 Nb 掺杂在 MoS_2 中是一种比较稳定的 p 型掺杂, 且空穴密度可达 $\sim 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。这种制备方法在稳定性方面优于其他基于挥发性物质吸附或插层的掺杂方法, 不仅对稳定的 p 型掺杂半导体器件的应用具有重要意义, 也为探索 MoS_2 的自旋极化提供了一个新的思路。

同样, Li 等 [22] 用 Mo, S, Re 等元素前驱体, 通过 CVT 法在 131 MPa 的高真空以及 1050 $^{\circ}\text{C}$ 的高温下反应 3 个月 (高温区与低温区温差为 50 $^{\circ}\text{C}$), 制备了掺杂 Re 的 MoS_2 晶体, 掺杂浓度 (质量比) 为 0.6%。并且对稀土掺

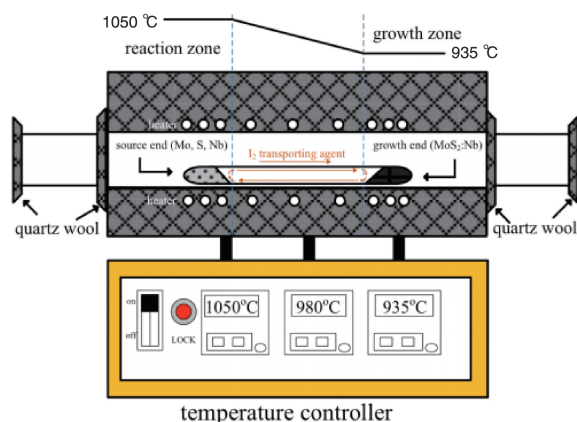


图 5 用于 Nb 掺杂 MoS_2 晶体生长的三区炉设置示意图, 顶部面板显示在生长过程中沿水平石英管的相应温度分布^[21]

Fig. 5 Schematics of the three-zone furnace setup used for the Nb-doped MoS_2 crystal growth. Top panel shows the corresponding temperature profile along the horizontal quartz tube during growth process^[21]

杂 MoS_2 单层、少层和块体样品光学性能和光载流子动力学的影响进行了研究。拉曼光谱、吸收谱和光致发光谱的检测结果表明, 掺杂质量分数 0.6% 的 Re, MoS_2 的晶格结构和能带结构未发生变化, 但是 Re 原子的引入产生了晶格应变和电荷掺杂。由拉曼谱中可以看到声子模红移和变宽, 并且掺杂后光致发光猝灭现象显著增强。这些结果为光电子应用中 MoS_2 掺杂制备工艺的发展提供了有用的信息, 但是 CVT 法普遍存在局限, 即材料生成速率慢、反应时间久、实验周期长, 在高温高压的实验条件下, 制备材料的成本较其他方法略高。

Wang 等^[23] 用 CVT 法制备了未掺杂和 Fe 掺杂的 MoS_2 层状晶体, 实验中用 I_2 作为传输物质, Mo 和 S 摩尔比为 1:2, 铁的掺杂浓度(质量比)为 0.5%, 并比较了它们的光学和电学性质: 与未掺杂的 MoS_2 样品相比, 掺杂 MoS_2 后样品的载流子寿命随频率的增加而减小, 霍尔测量还表明, 掺杂 Fe 后 MoS_2 样品的载流子浓度和迁移率比未掺杂样品高, 且都具有 n 型载流子。这些结果为掺杂 Fe 的 MoS_2 材料在电子器件中的使用提供了参考。

3.3 其他方法

用气溶胶辅助化学气相沉积技术(AACVD)沉积过渡族金属硫化物材料, 该方法使用的是单源无机前驱体, 并且可以控制分子化学计量, 避免预先反应, 也可以保证薄膜的清洁度。特别是在硫化物的生产中, 它避免了使用硫化氢带来的毒性危害。Lewis 等^[24] 用 AACVD 在 SiO_2 上采用双前驱体制备 Cr 掺杂 MoS_2 薄膜, 将前驱体溶解在四氢呋喃中, 得到不同摩尔比的溶液, 溶液被放置在压电加湿器上, 由此产生的气溶胶被氩气流带到放有

玻璃基板的石英管中, 温度设置为 450 °C 或 500 °C, 沉积时间为 100 min。经过一系列表征得出, 与未掺杂的 MoS_2 薄膜相比, 掺有摩尔百分比 5%~10% Cr 的 MoS_2 薄膜具有较大的弹性模量, 因而掺杂膜具有更强的持久性, 可以用于汽车发动机抗磨材料。Richey 等^[25] 将双前驱体法和 AACVD 结合, 在 MoS_2 中掺杂金属 Ti, 但 Ti 掺杂对润滑性能的改善小到可以忽略不计。AACVD 主要是利用前驱物的气溶胶传输到基底上, 进而反应生长, 其生长速度快, 更适用于非挥发性的前驱物。

除此之外, Leyral 等^[26] 发现了一种简单的纳米结构 Ni-Mo-S 的合成方法——离子液体法。离子液体是不含有配位离子的盐, 液化温度可以低于 100 °C, 甚至达到室温。由于离子液体的热稳定性较好, 且室温下蒸汽压可以忽略不计, 离子液体法在合成中的使用越来越普遍, 该团队的工作证明了该方法对 MoS_2 催化剂的合成很有帮助, 不仅可以控制结构, 同时也能提高催化性能。但是离子液体法也存在弊端, 最大的缺点是离子液体很容易吸收空气中的水分, 因此需要严格控制反应气氛, 室温下离子液体的安全性也需要考虑。

固相法常用于制造粉体, Luo 等^[27] 采用固相反应法合成了目标组分为 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}_2$ 的多晶样品, 首先将高纯度的 Ti, Cr 和 Se 细粉按照一定的化学计量比称量, 接着进行彻底研磨、球团化, 在 700 °C 的密封石英玻璃管中加热 72 h, 并将制得的粉末再一次研磨、球团化, 随后继续在 700 °C 下烧结 48 h。在 Cr 部分掺杂取代的 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}_2$ 中, Cr^{3+} 以三角晶格点阵排列, 破坏了磁有序, 在低温下没有长程磁有序现象。固相法合成工艺简单, 操作方便, 为 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}_2$ 多晶样品电荷输运和磁学性能等方面更详细的研究提供了条件。

磁控溅射法属于物理气相沉积过程, Ding 等^[28] 报道了用磁控溅射法向 MoS_2 中掺杂金属 Cr 和 Ti 的工作, 发现相较于未掺杂 MoS_2 , 所制备的薄膜硬度大幅提升。并且纯的 MoS_2 涂层仅在干燥的气氛中具有优良的摩擦学性能, 当湿度增加, 其摩擦系数和磨损率随之显著增大, 掺杂少量金属 Cr 和 Ti 时, 即使相对湿度提高 75%, 涂层的摩擦性能仍保持良好。同样, 机械剥离法也是物理方法, 通常与其他方法结合使用。如 Li 等^[22] 先采用化学气相传输法合成了 Re 掺杂 MoS_2 的块状晶体, 再用胶带从这些块状晶体中机械剥离得到单层和少层样品, 并将其转移到 0.5 mm 石英基片上进行光学测量。机械剥离法流程少、工艺简单, 但只能够满足实验室研究制备, 因其产率低和成本高的缺点, 在短期内无法达到工业化和规模化的生产要求。

过渡族金属硫化物的金属元素掺杂可以调控二维材

料的 p 型和 n 型状态, 调节带隙、操控化学灵敏度和磁性等, 但是对目前来说, 磁性金属离子掺杂的实验十分有限, 理论研究和实验论证仍然存在较大差距, 对金属元素掺杂过渡族金属硫化物的进一步实验验证是未来磁性二维材料的研究方向之一。

4 结 语

随着二维材料制备与表征技术日新月异的发展, 越来越多的研究证实了二维材料具有优异、多样的光学、电学和磁学特性。过渡族金属硫化物的发现不仅解决了零带隙石墨烯在应用上的不足, 对其进行金属元素的掺杂更是开启了一扇新的研究大门。在当前的研究中, 二维材料的研究重心逐步从单一的二维材料过渡到二维材料的异质掺杂以及二维材料组成的异质结。目前, 各种金属元素的掺杂技术仍有较大的发展空间、开发更好的材料制备方法也是亟待攻克的一个巨大挑战。另外, 对带隙控制、铁电性、铁磁性的研究提供新的研究体系, 对来自自旋电子学、光电器件、信息存储和传递的发展具有重要的科学意义。

2017 年, Huang 等^[29]首次报道了在单层三碘化铬(CrI_3)中观测到了铁磁性, 研究者使用磁光克尔效应(MOKE)证明了单层 CrI_3 具有平面外自旋取向的铁磁特性, 此前有科学家制出的超薄磁性晶体材料也是多层相叠, 单原子层没有磁性。更为难得的是随着 CrI_3 层数的增加其磁性也会发生变化, 奇数层表现为铁磁性, 偶数层则变现为反铁磁性。二维材料由于其独特的电学、光学、磁学性质, 在各个领域都有不俗的表现, CrI_3 的发现为二维材料在传感、信息和数据存储领域的应用带来了新的灵感, 其技术的产业化及其他新的磁性二维材料的发现亟待深入研究。

参考文献 References

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*[J], 2004, 306(5696): 666–669.
- [2] Wu D, Huang H, Zhu X, et al. *Crystals*[J], 2016, 6(11): 151.
- [3] Ataca C, Sahin H, Ciraci S. *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(116): 8983–8999.
- [4] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. *Nature Chemistry*[J], 2013, 5(4): 263–275.
- [5] Wang X, Huang L, Peng Y, et al. *Nano Research*[J], 2016, 9(2): 507–516.
- [6] Zhang H. *ACS Nano*[J], 2015, 9(10): 9451–9469.
- [7] Wang X, Sun G, Routh P, et al. *Chemical Society Reviews*[J], 2014, 43(20): 7067–7098.
- [8] Fang Q, Zhao X, Huang Y, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2017, 20(1): 553–561.
- [9] Zhao X, Chen P, Wang T. *Superlattices & Microstructures*[J], 2016, 100: 252–257.
- [10] Manchanda P, Skomski R. *Journal of Physics Condensed Matter an Institute of Physics Journal*[J], 2016, 28(6): 1–6.
- [11] Shu H, Luo P, Liang P, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(14): 7534–7541.
- [12] Cheng Y C, Zhang Q Y, Schwingenschlögl U. *Physical Review B*[J], 2014, 89(15): 162–169.
- [13] Singh N, Schwingenschlögl U. *Advanced Materials*[J], 2016, 29(1): 1–5.
- [14] Yang S, He J, Zhou P, et al. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*[J], 2017, 422: 243–248.
- [15] Naveh D, Ramasubramaniam A. *Physical Review B*[J], 2013, 87(19): 2624–2628.
- [16] Yun W S, Lee J D. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2014, 16(19): 8990–8996.
- [17] Fan X, An Y, Guo W. *Nanoscale Research Letters*[J], 2016, 11(1): 1–10.
- [18] Li B, Huang L, Zhong M, et al. *ACS Nano*[J], 2015, 9(2): 1257–1262.
- [19] Kochat V, Apte A, Hachtel J A, et al. *Advanced Materials*[J], 2017, 29(43): 01–08.
- [20] Zhang K, Feng S, Wang J, et al. *Nano Letters*[J], 2015, 15(10): 6586–6591.
- [21] Suh J, Park T E, Lin D Y, et al. *Nano Letters*[J], 2014, 14(12): 6976–6982.
- [22] Li Y, Liu Q, Cui Q, et al. *Nanoscale*[J], 2017, 9(48): 19360–19366.
- [23] Wang S Y, Shine Ko T, Huang C C, et al. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2014, 53(04EH07): 01–05.
- [24] Lewis D J, Tedstone A A, Zhong X L, et al. *Chemistry of Materials*[J], 2015, 27(4): 1367–1374.
- [25] Richey N E, Haines C, Tami J L, et al. *Chemical Communications*[J], 2017, 53: 7728–7731.
- [26] Leyral G, Ribes M, Courthéoux L, et al. *European Journal of Inorganic Chemistry*[J], 2012(31): 4967–4971.
- [27] Luo H, Krizan J W, Seibel E M, et al. *Chemistry of Materials*[J], 2015, 27(19): 6810–6817.
- [28] Ding X, Zeng X T, He X Y, et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 205(1): 224–231.
- [29] Huang B, Clark G, Navarromoratalla E, et al. *Nature*[J], 2017, 546(7657): 270–273.

(编辑 张雨明 惠 琼)