二维过渡金属硫化物在电学应用中的研究进展

邹旭明, 廖蕾*

武汉大学物理科学与技术学院, 人工微结构教育部重点实验室, 武汉 430072

*联系人, E-mail: liaolei@whu.edu.cn

收稿日期: 2016-04-29; 接受日期: 2016-06-27; 网络出版日期: 2016-08-12

国家自然科学基金资助项目(编号: 61222402, 61574101)

摘要 近些年来, 石墨烯由于其独特的层状结构和电学特性已经成为国内外关注的焦点. 随着石墨烯研究的快速发展及材料制备技术的不断革新, 其他具有二维层状结构特征的材料, 如过渡金属硫化物(Transition-Metal Sulfides, TMSs), 也被逐渐研究并应用. 与石墨烯类似, TMSs拥有诸多优良的特性, 例如良好的机械柔韧性和热稳定性、表面无悬挂键以及与硅CMOS工艺相兼容等. 更为重要的是, 零带隙的特点使石墨烯场效应晶体管的开关比很低, 相比起来, 部分TMSs材料具有令人满意的带隙, 因而在半导体器件领域中具有巨大的应用潜力. 本文简要介绍了TMSs的基本结构特点、能带特征及电学性质, 其中重点以硫化钼为例, 评述了其在场效应晶体管、逻辑电路及传感器等方面的具体应用, 最后展望了TMSs未来的发展方向.

关键词 过渡金属硫化物, 硫化钼, 电学性质, 场效应晶体管

PACS: 07.10.Cm, 85.30.-z, 85.30.Tv, 85.35.-p

石墨烯是碳原子以 sp^2 混成轨道呈蜂巢晶格排列构成的单层二维晶体, 它的问世引起了全世界的研究热潮^[1]. 特殊的二维结构特点使其在机械强度、导电性、化学性质等方面具备其他材料难以企及的优异性能. 比如, 石墨烯是迄今为止已报道材料中强度最大的^[2]、室温下拥有高达 $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V s}$ 的电子迁移率^[3]、高于 3000 W/mK 的导热系数^[4]、2.3%的光谱吸收率^[5]、室温下的量子霍尔效应^[6]、能够有效检测吸附的单分子^[7]等. 目前, 石墨烯已在高速电子器件中得到了广泛的应用, 然而, 零带隙的特点使石墨烯场效应晶体管(Field-Effect Transistor, FET)的开关比很难超

过10, 这极大限制了其在逻辑电路中的应用. 大量的研究表明^[8-10], 虽然通过一些方式可以对石墨烯的带隙进行调控, 但都会导致迁移率的显著下降.

相比起来, 过渡金属硫化物(TMSs)具有令人满意的禁带宽度以及较高的迁移率, 因而日益受到关注. 作为具备类石墨烯结构的二维材料, TMSs的带隙随材料厚度的变化而改变, 一般在1–2 eV范围内可调^[11]. Mattheiss^[12]的研究显示, 当TMSs材料由体厚度降低到单层时, 会经历由间接带隙到直接带隙的转变, 同时其电学、光学性能也会发生显著变化, 这些特性为TMSs在半导体电子器件、传感器等方面的应用开辟了机遇.

引用格式: 邹旭明, 廖蕾. 二维过渡金属硫化物在电学应用中的研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 107310
Zou X M, Liao L. Two-dimensional transition metal sulfides for electrical applications (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2016, 46: 107310, doi: 10.1360/SSPMA2016-00226

1 TMSs的基本结构特性

TMSs化学表达式可表述为 MX_2 , M为过渡金属元素($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}, \text{V}$), $\text{X}=\text{S}$. 作为二维材料, 其层状结构可用 X-M-X 表示, 层内由金属原子与硫原子以共价键形式紧密结合, 层间以较弱的范德华力相连, 其结构特性决定了可由胶带机械剥离的方式获取单层或者薄层TMSs材料. 由于堆积方式和金属原子配位方式的不同, TMSs以3种不同类型(1T, 2H, 3R)的体相晶体形式存在. 其结构示意图如图1所示, 其中数字表示重复单元内的层数数目. 金属原子配位方式对应为: 八面体配位、三角棱柱配位^[13].

在单层TMSs中存在两种晶格结构: 一种是1T- MX_2 型结构, 三角棱柱相, 具备 D_{3d} 点群对称性; 另一个是2H- MX_2 型结构, 八面体相, 具备 D_{3h} 点群对称性^[14]. 在对晶相结构的研究中发现, 由于锂离子的层间插入会导致2H- MoS_2 转变为1T相^[15], Ganai等人^[16]在将锂离子插入时发现可使 TaS_2 的晶相由1T转变为2H. 另外还存在部分相转变的情况, 即存在2H-1T复合结构^[17].

2 TMSs的能带结构及电学性质

随着TMSs纵向尺寸的减小, 材料会展现出一些截然不同的新现象、新性能. 最为显著的变化就是能带结构的改变, 由此引发了学术界对于TMSs能带结构浓厚的研究兴趣. 以TMSs中较为常见的 MoS_2 为例, MoS_2 的能带结构由钼原子的d轨道和硫原子的p_z轨道杂化决定, 随着层数的改变, 其电子结构亦会发生变化^[13,18]. 图2所示为理论计算所得的不同层数 MoS_2 的能带结构, 从左往右依次为体材、四层、双层、单层.

图1 (网络版彩图) TMSs的结构示意图
Figure 1 (Color online) Schematic illustration of TMSs.

图2 (网络版彩图) 不同层数 MoS_2 的能带结构
Figure 2 (Color online) Band structures of the different layers of MoS_2 .

随着层数的逐渐降低, 其带隙逐渐变大, 由最初的间接带隙变为单层的直接带隙^[19], 这些现象的变化主要是受到量子限域效应的影响^[20].

第一性原理和紧束缚近似的结果表明大多数二维层状过渡金属硫化物的能带结构特征大致相似^[21], 比如Kuc等人^[22]的研究发现 WS_2 也表现出与 MoS_2 类似的特征. 根据过渡金属原子与硫元素结合时不同的配位能力和氧化态, 层状TMSs可显示为半导体或金属特性^[23]. 表1总结了几种过渡金属硫化物材料及其对应的电学特性^[13,14].

3 TMSs在电子技术中的应用

在数字信息时代, 半导体技术的核心地位日益突出. 信息产品、微电子器件、集成电路, 任何一样的发展都离不开半导体技术的进步. 随着器件加工从微电子领域进入到纳米尺度, 原先所使用的半导体材料已不能满足当前应用需求. 研究表明, TMSs的电学、结构特性可通过改变自身厚度进行调控, 因而更有利于其在微纳电子器件应用方面的拓展^[12,23]. TMSs材料的发展已经走过数十年的历程, 但对于超薄厚度材料的研究, 尤其是在器件应用方面的涉及还不够深入^[13]. 有鉴于此, 下文将主要讲述TMSs在场效应晶体管、逻辑电路以及传感器方面的应用.

3.1 场效应晶体管

基于TMSs材料的场效应晶体管性能有以下几个特征和影响因素: (1) 迁移率、开关比、亚阈值斜率;

表 1 过渡金属硫化物的电子特性
Table 1 Electronic properties of TMSs

X=S	M							
	Mo	W	V	Nb	Ta	Ti	Pd	Re
电子特性	半导体 直接带隙	半导体 直接带隙	金属	金属	金属	半导体	半导体	半导体
	1.8 eV	2.1 eV	超导特性; 电荷密度波 特性	超导特性; 电荷密度波 特性	超导特性; 电荷密度波 特性	$E_g=0.2-2$ eV 反磁性	$E_g=0.4$ eV 反磁性	反磁性
	间接带隙 1.2 eV	间接带隙 1.4 eV						

(2) 短沟道效应; (3) 电介质材料的选取及顶栅介质层的沉积; (4) 接触电阻. 早在2004年, Podzorov等人^[24]就开始了对过渡金属硫化物场效应晶体管的研究, 由此拉开了TMSs-FET的研究序幕. 这其中, MoS₂器件因高迁移率、大开关比及良好的亚阈值斜率等特征尤其受到关注. 理论计算表明: MoS₂器件的迁移率可以达到200–400 cm²/V s^[25]. 而在早期的实验工作中, Novoselov等人^[26]利用单层MoS₂制得的背栅晶体管, 其迁移率数值仅为0.5–3 cm²/V s, 这与理论预测值存在不小的差距. 随后Chen等人^[27]和Konar等人^[28]的研究表明, 通过引入高介电常数的栅介质层, 可有效地提升器件迁移率, 原因被归结为高介电常数的栅介质可通过介电屏蔽作用有效降低库仑杂质散射. Kim等人^[29]利用原子层沉积的方式, 生长了50 nm的Al₂O₃用于代替二氧化硅作为介质绝缘层, 相应器件表现出高电子迁移率(>100 cm²/V s)和相对完美的亚阈值斜率(~70 mV/dec). 他们进一步通过肖克利的长沟道晶体管模型和散射机制的计算模拟验证了其实验结果, 器件原理图如图3所示. 另外, 由于表面缺乏悬挂键, MoS₂器件的研究多数局限于背栅结构, 不利于器件的集成应用.

图 3 (网络版彩图)多层MoS₂场效应晶体管的原理图
Figure 3 (Color online) Schematic illustration of multilayer MoS₂ FET.

Zou等人^[30]以化学气相沉积法(Cheical Vapor Deposition, CVD)制备的h-BN作为缓冲层, 与高介电常数的HfO₂结合形成一种堆叠结构的顶栅介质层, 利用CVD过程中h-BN表面的原子缺陷作为原子层沉积的成核点, 成功研制出室温迁移率高达104 cm²/V s, 开关比能达到接近10⁸顶栅MoS₂晶体管. 这种通过选择合适的介质层材料, 用以提升器件迁移率和电流驱动能力的方式, 为今后其他层状材料的研究指明了方向.

随着MoS₂晶体管的研究热潮, 其他过渡金属硫化物也取得了一定的发展. WS₂是过渡金属硫化物中又一代材料, 单层WS₂的禁带宽度达2 eV, 在二维TMSs材料中拥有最高的迁移率^[31]. Ovchinnikov等人^[31]成功研制出n型WS₂场效应晶体管, 室温下, 其电子迁移率数值可达57 cm²/V s, 开关比为10⁶. 在对其电子输运特性的研究中发现迁移率随温度的变化而变化, 当温度从220 K降至83 K时, 其迁移率逐渐增大. 单层WS₂的迁移率最高可达140 cm²/V s, 而双层迁移率则高达300 cm²/V s以上, 具体情况如图4所示. 进一步, Braga等人^[32]以离子液体作为栅介质, 机械剥离的WS₂薄片作为沟道材料, 制备出具备双极性特征的WS₂晶体管. 器件显示出良好的电学特性, 具有较为理想的压阈值斜率及关态电流. WS₂晶体管表现出双极性的原因主要是由于器件栅介质层和导电沟道之间存在近乎完美的静电耦合效应, 其相应器件的 I_d - V_g 转移特性曲线如图5所示.

另外, 对于TaS₂材料而言, Yu等人^[33]利用层状原子晶体1T-TaS₂成功制备出离子栅场效应晶体管, 发现可以通过变化栅压来调控锂离子嵌入1T-TaS₂情况. 大量的电荷掺杂可改变材料的电荷密度波状态, 进而改变材料的电学性能. 但相较MoS₂及WS₂而言, TaS₂的研究更多的还是停留在基础性能调控上.

在对器件性能进行优化的同时, 短沟道效应及材

图4 (网络版彩图)温度与迁移率的关系曲线图

Figure 4 (Color online) The relationship between the temperature and the mobility.

料厚度的影响不容忽视. 随着晶体管的尺寸日渐降低, 短沟道效应的影响愈发明显. 而MoS₂独特的二维结构特征能有效减小短沟道效应的影响, 即使MoS₂晶体管的沟道长度降低至10 nm以下尺度, 仍然能保持相当可观的开关比^[34]. 对于材料的厚度问题, Li等人^[35]在对不同层数的MoS₂场效应晶体管研究中发现, 导电材料厚度越薄, 其电子迁移率越低. 出现这种现象主要是因为随着材料厚度降低, 尤其是降低至单原子层时, 表面所吸附的气体分子与载流子之间的相互作用距离缩短, 导致界面库仑散射作用增强, 其对载流子的散射能力远超于晶格声子, 极大地影响了电子输运能力, 导致器件性能降低. 另外, Das等人^[36]发现, 随着MoS₂材料厚度的增加, 虽然载流子受基底材料库仑杂质散射的影响会有所降低, 但考虑到层间电阻的影响, MoS₂器件的有效迁移率数值会在达到峰值后出现下降现象. 从载流子迁移率提升的角度, 较为合适的MoS₂材料厚度数值在6–12 nm之间. 沟道材料与金属电极的接触问题同样至关重要, 就场效应晶体管而言, 尽可能小的接触电阻可实现更高效率的载流子注入, 进而获得良好的欧姆接触和高迁移率. Walia等人^[37]系统地研究了不同功函数的金属与MoS₂之间的接触特性. 其中低功函数金属包括Al, W; 高功函数金属包括Au, Pt, 其功函数的范围在4.5–5.7 eV.

图6表示在施加偏压后, 不同金属/MoS₂接触下的I-I特性曲线. 从中可以发现, 采用Al, W电极的器件可获得相对较高的输出电流, 其中Al/MoS₂接触所对应的

图5 (网络版彩图) WS₂离子液体栅控场效应晶体管(a)及其转移特性曲线(b)

Figure 5 (Color online) Schematic illustration (a) and transfer characteristic (b) of WS₂ ionic liquid-gated FET.

电流高达~90 μA, 而采用Au, Pt电极的器件, 其输出电流相对较低, 比如Au/MoS₂仅表现出~20 μA的电流. 由此可见, Au虽然作为常用电极材料, 但是并不适合作为MoS₂器件的接触材料^[34]. 然而Jariwala等人^[38]的研究却发现单层MoS₂与Au电极接触后表现为良好的欧姆接触, 显示出线性I-I特性曲线. 这可能是由于MoS₂厚度降低到单原子层后具有显著的量子隧穿效应, 并且肖特基势垒宽度随尺寸下降而变窄, 因此更多的载流子通过隧穿方式注入. 除此之外选用Sc做接触也发

图6 (网络版彩图)不同金属/MoS₂接触下的*I-V*特性曲线
Figure 6 (Color online) *I-V* characteristics for different metal/MoS₂ contacts.

现器件显示出良好的性能,其制得的场效应晶体管室温下迁移率高达 $700 \text{ cm}^2/\text{V s}$ ^[36]。另外,器件退火、电极蒸镀方式、测试环境同样会影响电极接触质量^[38]。基于金属电极与TMSs材料间接触质量的研究,将为后续器件性能的优化提供指导。

图7总结了各种常见半导体材料的场效应迁移率和开关比,从中可以了解到,虽然TMSs-FET的发展历史并不长,但是相对于有机半导体材料及非晶透明金属氧化物半导体材料却表现出更高的迁移率和开关比,应用前景更为广阔^[37]。

3.2 逻辑电路

随着现代微电子技术的飞速发展,电路系统的结构及功能日趋复杂。鉴于过渡金属硫化物在晶体管应用方面所表现出的巨大优势,今后一个很重要的发展方向就是整合过渡金属硫化物器件制备更为复杂的逻辑电路。

目前, Wang等人^[39]利用双层MoS₂场效应晶体管已经成功制备出五阶环形振荡器、与非门电路、静态随机存取存储器、逻辑反相器,这些集成器件主要由2–12个晶体管直接耦合而成。关于MoS₂反相器的研

图7 (网络版彩图)不同类别材料的开关比和迁移率的总结
Figure 7 (Color online) Summary of on/off ratio and mobility of different classes of materials.

究早在2011年就有报道, Radisavljevic等人^[40]利用2个n型单层MoS₂晶体管实现了反相器的制备,具有放大电信号和执行基本的逻辑操作的能力,即从逻辑“0”(低输入电压)转换为逻辑“1”(高输出电压),器件示意图如图8所示。

室温下其电压增益高于1,随着输入电压的变化,最高时可超过4以上,十分适用于逻辑器件阵列的集成。随后, Zou等人^[41]利用MoS₂顶栅晶体管制备出更高性能的反相器,电压增益可以达到16。而对于环形振荡器来说,它是利用门电路的固有传输延迟时间将奇数个反相器串联并首尾连接而成,其工作频率可达1.6 MHz。图9表示的是五阶环形振荡器的相关示意图^[39]。

在存储器方面,过渡金属硫化物的应用同样取得了一定的成果。Wang等人^[42]利用单层MoS₂成功制备出性能优异的非挥发性浮栅存储器,器件具有优异的开关比($>10^6$), 10 V的存储窗口,稳定的电荷存储时间和接近 10^5 的写入/擦除比。Bertolazzi等人^[43]以单层MoS₂

图8 (网络版彩图)反相器原理图(a)和电压增益与输入电压的关系示意图(b)
Figure 8 (Color online) Schematic diagram of inverter (a) and the relationship between voltage gain and input voltage (b).

图9 (网络版彩图) (a)-(d) 依次为基于MoS₂的五阶环振荡器的原理图、光学示意图、电路图、输出信号的功率谱

Figure 9 (Color online) (a) Schematic representation of a 5-stage ring oscillator based on ultrathin MoS₂; (b) optical micrograph of the ring oscillator fabricated on a bilayer MoS₂ thin film; (c) schematic of the electronic circuit; (d) the power spectrum of the output signal.

作为导电沟道, 石墨烯作为接触电极, 多层石墨烯作为浮栅, 所制得的MoS₂场效应晶体管可有效地用于电荷存储. 在薄膜晶体管集成电路应用方面, 高介电常数介质层的顶栅MoS₂晶体管具有极大的优势. Zou等人^[41]通过界面调控, 利用MoS₂/Y₂O₃/HfO₂的结构来进一步优化顶栅MoS₂晶体管的性能, 尤其是当介质层HfO₂尺寸降到9 nm时, 得到接近完美的65 mV/dec的亚阈值斜率, 表现出优越的器件性能, 为MoS₂在薄膜晶体管领域的应用创造了新的机遇. 除二硫化钼外的其他过渡金属硫化物在逻辑电路中的应用涉及较少, 还存在很多值得探索的地方.

3.3 传感器

基于场效应晶体管高性能传感器的研制一直是人们关注的焦点, 二维TMSs材料具有大的比表面积、良好的电学性能、高的表面化学活性等特征, 使其在传感器方面的应用具有得天独厚的优势. 其检测范围十分广泛, 可从气体分子覆盖到生物分子. 基于过渡金属硫化物场效应晶体管的传感器有望获得高的灵敏度, 快的响应时间, 因而拥有巨大的应用前景.

近年来, Yue等人^[44]系统地研究了不同气体分子吸附对单层MoS₂电学特性的影响. 结果显示H₂, O₂, NO, NO₂充当电荷受体, 导致p型掺杂; NH₃充当电荷给体, 产生n型掺杂. 这些重要的发现为MoS₂在气敏传感器方面的应用提供了坚实的理论基础. 据此, Late等人^[45]应用双层和多层MoS₂晶体管进行气体检测, 其检测装置如图10(a)所示. 检测结果发现采用多层MoS₂的晶体管能较好地实现对NO₂, NH₃的高灵敏度检测, 并且对NH₃的响应效果正好与NO₂相反. 另外灵敏度可通过施加栅压来进行调控, 其结果如图10(b)和(c)所示.

随后的研究主要集中在不同导电类型沟道材料的应用上. Li等人^[46]成功将单层和多层二硫化钼晶体管用于NO气体检测, 通过实时电流响应检测可知双层、三层、四层硫化钼晶体管均能获得较快的响应速度, 并且电流大小随气体浓度增加而稳定下降, 其检测极限可达0.8 ppm (1 ppm=1×10⁻⁶). 单层硫化钼器件虽然也能表现出较高的灵敏度, 但是其电流变化并不稳定, 随着时间的推移, 其电流值出现了一个陡增的高峰. 具体检测机理为, 当MoS₂与NO气体接触后, NO分子夺走MoS₂中的电子, 使沟道中载流子浓度降低,

图 10 (网络版彩图) (a) NH₃和NO₂的气敏检测装置; (b)和(c) 不同条件下气体分子的浓度与灵敏度的关系

Figure 10 (Color online) (a) Experimental setup used for NH₃ and NO₂ gas-sensing; (b) and (c) the relationship between the concentration of gas molecules and sensitivity under different conditions.

导致器件电流下降. 而在Zeng等人^[47]利用锂插入法剥离的单层二硫化钼对不同浓度的NO进行检测时, 结果却显示, 当NO分子吸附时会引起器件电流上升; 当NO分子解吸时, 器件电流下降, 这与机械剥离的MoS₂制备的传感器表现出截然相反的电流响应特性. 这种现象归结于p型的MoS₂导电沟道, 当NO气体分子吸附在沟道材料时, 形成p型掺杂, 空穴载流子浓度增加, 沟道电流增加. 锂插入法能得到高产量的单层MoS₂, 可用于场效应晶体管的大批量制备, 有利于在传感器方面更进一步的研究.

除气体检测之外, 有报道利用电化学方法得到的还原性MoS₂用作电化学生物传感器实现了对葡萄糖、多巴胺的有效检测^[48]. 另外, 人们还发现液相剥离的VS₂可被用作湿度传感器^[49], 实现对手指中水分的高灵敏度检测, 极大的拓宽了检测范围.

尽管以上报道的传感器在诸多领域都表现出了很大的应用潜力, 但是目前基于TMSs材料的器件多

数为耗尽型, 导致传感器在灵敏度及选择性上的表现仍然难以令人满意. 如何实现相应器件阈值电压的有效调控, 将是后续研究的重点之一.

4 总结与展望

二维过渡金属硫化物拥有独特的二维结构及优良的电学特性, 因而在诸多领域表现出巨大的应用潜质. 在材料制备方面, 二维过渡金属硫化物大部分是通过机械剥离或CVD方法获取, 前者无法控制材料的尺寸及厚度, 不利于实际应用; 后者需要由生长基底转移至目标衬底, 这一过程通常会导致材料的破损、褶皱, 并引入额外的杂质散射, 降低器件性能. 因此, 更为有效地生长及转移技术是过渡金属硫化物走向实际应用前亟待解决的问题. 在场效应晶体管应用方面, 目前的研究主要围绕金属电极接触、沟道材料掺杂、器件散射机理、介质层优化等方面进行展开. 在此基础上, 器件各项性能参数的提升均取得了不错的

进展,如迁移率、开关比、亚阈值斜率等.另外,研究显示利用石墨烯与硫化钼异质结构制得的场效应隧穿晶体管,电流开关比可达到 10^4 以上^[50].这为不同二维层状材料的异质复合,实现器件结构的多样化设计开辟了新的思路,必将成为未来晶体管发展的重要研究方向.对于传感器而言,由于二维过渡金属硫化物的传感机理还存在一些盲区,其研究方向大部分还是基于对检测极限、灵敏度等方面的探讨,而在检测分

子特异性识别、可重复性和集成应用方面的研究仍然存在许多不足,未来对材料表面功能化修饰的研究将有助于高性能传感器的实现.

随着理论研究和实验的不断深入,二维过渡金属硫化物更多新颖的性质将逐渐被发掘,如超导体特性、自旋轨道耦合效应等,我们有理由相信二维过渡金属硫化物必将展现出更为广阔的应用前景.

参考文献

- Jia X, Campos-Delgado J, Terrones M, et al. Graphene edges: A review of their fabrication and characterization. *Nanoscale*, 2011, 3: 86–95
- Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321: 385–388
- Mayorov A S, Gorbachev R V, Morozov S V, et al. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano Lett*, 2011, 11: 2396–2399
- Balandin A A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat Mater*, 2011, 10: 569–581. arXiv: [1106.3789](#)
- Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 2008, 320: 1308
- Gu Z B, Ji G H, Lu M H. Research progress of 2-D carbon material graphene (in Chinese). *J Nanjing Univ Tech*, 2010, 3: 105–110 [顾正彬, 季根华, 卢明辉. 二维碳材料—石墨烯研究进展. 南京工业大学学报, 2010, 3: 105–110]
- Fu Q, Bao X H. Progress in graphene chemistry (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2009, 18: 2657–2666 [傅强, 包信和. 石墨烯的化学研究进展. 科学通报, 2009, 18: 2657–2666]
- Lin M W, Ling C, Zhang Y, et al. Room-temperature high on/off ratio in suspended graphene nanoribbon field-effect transistors. *Nanotechnology*, 2011, 22: 265201. arXiv: [1104.1599](#)
- Li X, Wang X, Zhang L, et al. Chemically derived, ultrasoft graphene nanoribbon semiconductors. *Science*, 2008, 319: 1229–1232
- Han M Y, Özyilmaz B, Zhang Y, et al. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 206805
- Wilson J A, Yoffe A D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Adv Phys*, 1969, 18: 193–335
- Mattheiss L F. Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds. *Phys Rev B*, 1973, 8: 3719–3740
- Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 699–712
- 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
- Py M A, Haering R R. Structural destabilization induced by lithium intercalation in MoS_2 and related compounds. *Can J Phys*, 1983, 61: 76–84
- Ganal P, Olberding W, Butz T, et al. Soft chemistry induced host metal coordination change from octahedral to trigonal prismatic in 1T- TaS_2 . *Solid State Ionics*, 1993, 59: 313–319
- Eda G, Yamaguchi H, Voiry D, et al. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS_2 . *Nano Lett*, 2011, 11: 5111–5116
- Tang P, Xiao J J, Zheng C, et al. Graphene-like molybdenum disulfide and its application in optoelectronic devices (in Chinese). *Acta Phys-Chim Sin*, 2013, 4: 667–677 [汤鹏, 肖坚坚, 郑超, 等. 类石墨烯二硫化钼及其在光电子器件上的应用. 物理化学学报, 2013, 4: 667–677]
- Splendiani A, Sun L, Zhang Y, et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS_2 . *Nano Lett*, 2010, 10: 1271–1275
- Mak K F, Lee C, Hone J, et al. Atomically thin MoS_2 : A new direct-gap semiconductor. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 136805. arXiv: [1004.0546](#)
- Ataca C, Şahin H, Ciraci S. Stable, single-layer MX_2 transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 8983–8999
- Kuc A, Zibouche N, Heine T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS_2 . *Phys Rev B*, 2011, 83: 245213. arXiv: [1104.3670](#)
- Xu M, Liang T, Shi M, et al. Graphene-like two-dimensional materials. *Chem Rev*, 2013, 113: 3766–3798
- Podzorov V, Gershenson M E, Kloc C, et al. High-mobility field-effect transistors based on transition metal dichalcogenides. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 3301–3303

- 25 Kaasbjerg K, Thygesen K S, Jacobsen K W. Phonon-limited mobility in n-type single-layer MoS₂ from first principles. *Phys Rev B*, 2012, 85: 115317. arXiv: [1201.5284](#)
- 26 Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci*, 2005, 102: 10451–10453
- 27 Chen F, Xia J, Ferry D K, et al. Dielectric screening enhanced performance in graphene FET. *Nano Lett*, 2009, 9: 2571–2574
- 28 Konar A, Fang T, Jena D. Effect of high- κ gate dielectrics on charge transport in graphene-based field effect transistors. *Phys Rev B*, 2010, 82: 115452. arXiv: [0902.0819](#)
- 29 Kim S, Konar A, Hwang W S, et al. High-mobility and low-power thin-film transistors based on multilayer MoS₂ crystals. *Nat Commun*, 2012, 3: 1011
- 30 Zou X, Huang C W, Wang L, et al. Dielectric engineering of a boron nitride/hafnium oxide heterostructure for high-performance 2D field effect transistors. *Adv Mater*, 2016, 28: 2062–2069
- 31 Ovchinnikov D, Allain A, Huang Y S, et al. Electrical transport properties of single-layer WS₂. *ACS Nano*, 2014, 8: 8174–8181
- 32 Braga D, Gutiérrez L I, Berger H, et al. Quantitative determination of the band gap of WS₂ with ambipolar ionic liquid-gated transistors. *Nano Lett*, 2012, 12: 5218–5223
- 33 Yu Y, Yang F, Lu X F, et al. Gate-tunable phase transitions in thin flakes of 1T-TaS₂. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 270–276. arXiv: [1407.3480](#)
- 34 Ganatra R, Zhang Q. Few-layer MoS₂: A promising layered semiconductor. *ACS Nano*, 2014, 8: 4074–4099
- 35 Li S L, Wakabayashi K, Xu Y, et al. Thickness-dependent interfacial coulomb scattering in atomically thin field-effect transistors. *Nano Lett*, 2013, 13: 3546–3552
- 36 Das S, Chen H Y, Penumatcha A V, et al. High performance multilayer MoS₂ transistors with scandium contacts. *Nano Lett*, 2013, 13: 100–105
- 37 Walia S, Balendhran S, Wang Y, et al. Characterization of metal contacts for two-dimensional MoS₂ nanoflakes. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 232105
- 38 Jariwala D, Sangwan V K, Lauhon L J, et al. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. *ACS Nano*, 2014, 8: 1102–1120
- 39 Wang H, Yu L, Lee Y H, et al. Integrated circuits based on bilayer MoS₂ transistors. *Nano Lett*, 2012, 12: 4674–4680
- 40 Radisavljevic B, Whitwick M B, Kis A. Integrated circuits and logic operations based on single-layer MoS₂. *ACS Nano*, 2011, 5: 9934–9938
- 41 Zou X, Wang J, Chiu C H, et al. Interface engineering for high-performance top-gated MoS₂ field-effect transistors. *Adv Mater*, 2014, 26: 6255–6261
- 42 Wang J, Zou X, Xiao X, et al. Floating gate memory-based monolayer MoS₂ transistor with metal nanocrystals embedded in the gate dielectrics. *Small*, 2015, 11: 208–213
- 43 Bertolazzi S, Krasnozhan D, Kis A. Nonvolatile memory cells based on MoS₂/graphene heterostructures. *ACS Nano*, 2013, 7: 3246–3252
- 44 Yue Q, Shao Z, Chang S, et al. Adsorption of gas molecules on monolayer MoS₂ and effect of applied electric field. *Nanoscale Res Lett*, 2013, 8: 425
- 45 Late D J, Huang Y K, Liu B, et al. Sensing behavior of atomically thin-layered MoS₂ transistors. *ACS Nano*, 2013, 7: 4879–4891
- 46 Li H, Yin Z, He Q, et al. Fabrication of single- and multilayer MoS₂ film-based field-effect transistors for sensing NO at room temperature. *Small*, 2012, 8: 63–67
- 47 Zeng Z, Yin Z, Huang X, et al. Single-layer semiconducting nanosheets: High-yield preparation and device fabrication. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 11093–11097
- 48 Wu S, Zeng Z, He Q, et al. Electrochemically reduced single-layer MoS₂ nanosheets: Characterization, properties, and sensing applications. *Small*, 2012, 8: 2264–2270
- 49 Feng J, Peng L, Wu C, et al. Giant moisture responsiveness of VS₂ ultrathin nanosheets for novel touchless positioning interface. *Adv Mater*, 2012, 24: 1969–1974
- 50 Britnell L, Gorbachev R V, Jalil R, et al. Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures. *Science*, 2012, 335: 947–950. arXiv: [1112.4999](#)

Two-dimensional transition metal sulfides for electrical applications

ZOU XuMing & LIAO Lei*

School of Physics and Technology, and Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-structures of Ministry of Education, Wuhan University, Wuhan 430072, China

In recent years, due to its unique layered structure and electrical properties, Graphene has attracted tremendous research attention. So far, the rapid pace of progress in graphene and the methodology developed in preparing ultrathin layers has led to exploration of other 2D materials, such as transition-metal sulfides (TMSs). Similar to their well-known cousin, graphene, TMSs exhibit many excellent properties, including the superior mechanical flexibility, impressive thermal stability, absence of dangling bonds and compatibility to silicon CMOS processes. More importantly, field-effect transistors (FETs) made from graphene cannot be effectively switched off and have low on/off switching ratios because graphene lacks a bandgap. In a distinct contrast to the bandgap issue of graphene, some of TMSs are semiconducting with a satisfied thickness-dependent bandgap, which can enable lots of fascinating device applications in FETs. This paper describes the basic structural properties, band structure and electrical properties of TMSs. Here, we focus on MoS₂ as a typical example to introduce its applications in FETs, logic circuit, sensors and so on. Finally, the prospects for future advances in TMSs are briefly discussed.

transition-metal sulfides, MoS₂, electrical properties, FETs

PACS: 07.10.Cm, 85.30.-z, 85.30.Tv, 85.35.-p

doi: [10.1360/SSPMA2016-00226](https://doi.org/10.1360/SSPMA2016-00226)