

硕士学位论文

二维过渡金属硫族化合物的结构修饰与物 性研究

STRUCTURAL MODIFICATION AND PROPERTY INVESTIGATION OF TWO- DIMENSIONAL TRANSITION METAL DICHALCOGENIDES

研 究 生：李岱岳

指 导 教 师：林君浩副教授

南方科技大学

二〇二三年六月

国内图书分类号：O469

学校代码：14325

国际图书分类号：538.9

密级：公开

理学硕士学位论文

二维过渡金属硫族化合物的结构修饰与 物性研究

学位申请人：李岱岳

指导教师：林君浩副教授

学科名称：物理学

答辩日期：2023年5月

培养单位：物理系

学位授予单位：南方科技大学

Classified Index: O469

U.D.C: 538.9

Thesis for the degree of Master of Science

**STRUCTURAL MODIFICATION
AND PROPERTY INVESTIGATION
OF TWO-DIMENSIONAL
TRANSITION METAL
DICALCOGENIDES**

Candidate:	Li Daiyue
Supervisor:	Associate Prof. Lin Junhao
Discipline:	Physics
Date of Defence:	May, 2023
Affiliation:	Department of Physics
Degree-Confering- Institution:	Southern University of Science and Technology

学位论文公开评阅人和答辩委员会名单

公开评阅人名单

答辩委员会名单

南方科技大学学位论文原创性声明和使用授权说明

南方科技大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师指导下独立进行研究工作所取得的成果。除了特别加以标注和致谢的内容外，论文中不包含他人已发表或撰写过的研究成果。对本人的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明。本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：

日 期：

南方科技大学学位论文使用授权书

本人完全了解南方科技大学有关收集、保留、使用学位论文的规定，即：

1. 按学校规定提交学位论文的电子版本。

2. 学校有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的电子版，允许论文被查阅。

3. 在以教学与科研服务为目的前提下，学校可以将学位论文的全部或部分内容存储在有关数据库提供检索，并可采用数字化、云存储或其他存储手段保存本学位论文。

（1）在本论文提交当年，同意在校园网内提供查询及前十六页浏览服务。

（2）在本论文提交 ☐ 当年 / ☐ 年以后，同意向全社会公开论文全文的在线浏览和下载。

4. 保密的学位论文在解密后适用本授权书。

作者签名：

日 期：

指导教师签名：

日 期：

摘 要

过渡金属硫族化合物（Transition metal dichalcogenides，简称 TMDC）是一类通过层与层之间微弱范德瓦尔斯力结合并产生耦合相互作用的层状范德华材料，因此 TMDC 材料非常容易通过外部手段制备至二维厚度。并且 TMDC 材料由多种过渡金属元素以及硫族元素相互组合而成，因此本征 TMDC 材料涵盖多种不同的元素组份，种类十分多样。此外，由于结构对称性的不同，TMDC 材料还包括 1T、2H、1T' 等不同的相结构。这些多样的组份以及相结构使得 TMDC 家族拥有非常丰富的物理性质，包括半导体、半金属、金属、超导体等。因此，TMDC 家族是目前二维材料研究领域中最引人关注的一类材料。关于 TMDC 的结构研究主要包括：本征单层、替位掺杂、缺陷结构、层间堆垛和插层结构等。其中，插层结构是一类使用外来原子插入范德华层间改变本征 TMDC 结构的调控手段。插层结构可以有效改变 TMDC 的层间作用力的类型，使原本的范德华力转变为离子型或共价键型。插层结构可以通过电荷掺杂、轨道杂化等多种效应有效改变被插层 TMDC 的本征结构，使其在导电性、光学、磁性等方面展现出独特的性质。

到目前为止，大量的结构调控手段都已在二维尺度下进行广泛而深刻的讨论。然而，关于插层结构的研究却多聚焦于块体 TMDC，对二维 TMDC 插层结构材料的研究十分缺乏。二维插层结构材料不仅同样表现出新颖的物性，而且由于其纳米级别的厚度有利于对插层结构直接进行原子级表征，这对于插层结构材料的结构物性关联研究具有重大意义。因此，在本研究中，我们使用化学气相沉积法（CVD）成功合成了一种全新的二维异质插层材料——钽插层的二硫化铌（Ta-NbS₂）。Ta 原子作为插层原子进入 NbS₂ 的范德瓦尔斯层间，与层间 S 原子成键，形成一种全新的插层结构。通过扫描透射电子显微镜表征发现，Ta-NbS₂ 在纳米尺度上存在插层超结构。并且随着 CVD 生长参数的调控，可以使 Ta-NbS₂ 呈现出插层 Ta 原子浓度依赖的异质插层超周期。我们对 Ta 原子插层浓度分别达到 33.3%、43.8%、44.4% 时的超结构给出了精准的结构解析，发现不同周期性插层结构中的插层 Ta 原子存在着相关联的插层规律。在输运性质测试中，我们发现 Ta-NbS₂ 展现出金属特性，并且在某些浓度的插层结构中观测到

了反常霍尔效应和负磁阻效应，这证明插层 Ta 原子对 Ta-NbS₂ 的电学性质有着显著的调控作用。本研究为二维异质插层结构材料的研究奠定了基础，同时，基于本研究成果，可以开展更多关于二维异质插层材料的结构研究，进一步拓展异质插层结构的研究领域。

关键词：过渡金属硫族化合物；二维插层结构材料；超结构；化学气相沉积法；扫描透射电子显微镜

Abstract

Transition metal dichalcogenides (TMDC) are a class of layered van der Waals materials that are bound by weak van der Waals forces between layers and exhibit coupled interactions. As a result, TMDC materials can be easily prepared down to a two-dimensional thickness by external means. TMDC materials consist of a variety of transition metal elements and chalcogen elements, so intrinsic TMDC materials encompass a wide range of different elemental compositions and are highly diverse. In addition, due to differences in structural symmetry, TMDC materials include different phase structures such as 1T, 2H, and 1T'. These diverse compositions and phase structures endow the TMDC family with a wealth of physical properties, including semiconductors, semimetals, metals, and superconductors. Therefore, the TMDC family is currently one of the most attractive materials in the field of two-dimensional materials research. Structural studies on TMDC mainly include intrinsic monolayers, substitutional doping, defect structures, interlayer stacking, and intercalation structures. Intercalation structures are a means of modulating the intrinsic TMDC structure by inserting foreign atoms into the van der Waals layers. Intercalation structures can effectively change the type of interlayer forces in TMDC, transforming the original van der Waals forces into ionic or covalent bonds. Intercalation structures can effectively alter the intrinsic structure of the intercalated TMDC through various effects such as charge doping and orbital hybridization, resulting in unique properties in terms of conductivity, optics, and magnetism.

To date, a wide range of structural control methods have been extensively and profoundly discussed at the two-dimensional scale. However, research on intercalation structures has mainly focused on bulk TMDC, and there is a lack of research on two-dimensional TMDC intercalation structure materials. Two-dimensional intercalation structure materials not only exhibit novel physical properties but also, due to their

nanoscale thickness, are conducive to direct atomic-level characterization of the intercalation structure, which is of great significance for the study of structure-property relationships in intercalation structure materials. In this study, we successfully synthesized a novel two-dimensional hetero-intercalated material, tantalum-intercalated niobium disulfide (Ta-NbS₂), using chemical vapor deposition (CVD). Tantalum atoms, as intercalating atoms, enter the van der Waals interlayer of NbS₂ and form bonds with interlayer sulfur atoms, creating a unique intercalation structure. Scanning transmission electron microscopy characterization reveals that Ta-NbS₂ exhibits intercalated superstructures at the nanoscale. Furthermore, by controlling the CVD growth parameters, Ta-NbS₂ can exhibit hetero-intercalated superperiods dependent on the concentration of intercalated Ta atoms. We provide accurate structural analysis of the superstructures when the intercalated Ta atom concentrations reach 33.3%, 43.8%, and 44.4%, respectively, and find that the intercalated Ta atoms in different periodic intercalation structures exhibit correlated intercalation patterns. We provide accurate structural analysis of the superstructures when the intercalated Ta atom concentrations reach 33.3%, 43.8%, and 44.4%, respectively, and find that the intercalated Ta atoms in different periodic intercalation structures exhibit correlated intercalation patterns. In transport property measurements, we find that Ta-NbS₂ exhibits metallic behavior and observe anomalous Hall effects and negative magnetoresistance effects in certain concentrations of intercalation structures, indicating that intercalated Ta atoms play a significant role in modulating the electrical properties of Ta-NbS₂. This study lays the foundation for research on two-dimensional hetero-intercalated structure materials, and based on the results of this study, more structural research can be carried out on two-dimensional hetero-intercalated materials, further expanding the field of hetero-intercalation structure research.

Keywords: Transition metal dichalcogenides; 2D intercalated materials; Superstructures; Chemical vapor deposition; Scanning transmission electron microscope

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第 1 章 绪 论	1
1.1 引言	1
1.2 二维过渡金属硫族化合物	1
1.3 插层材料的研究进展	4
1.3.1 插层对电荷的调控	5
1.3.2 插层对磁性的调控	7
1.3.3 插层对超结构的调控	8
1.4 本论文的选题意义及研究内容	11
第 2 章 二维过渡金属硫族化合物的制备表征手段	13
2.1 二维材料的制备方法	13
2.1.1 机械剥离法	13
2.1.2 化学气相沉积法	14
2.2 (扫描) 透射电子显微镜	18
2.2.1 成像原理	18
2.2.2 TEM 模式	19
2.2.3 STEM 模式	21
2.2.4 X 射线能量色散谱	22
2.3 扫描电子显微镜	23
2.4 原子力显微镜	23
2.5 拉曼光谱仪	24
2.5.1 拉曼光谱原理	24
2.5.2 光致发光光谱在 WS_2 小角度晶界中的应用	25
第 3 章 化学气相沉积法合成钽插层二硫化铌	28
3.1 制备钽插层二硫化铌	28
3.1.1 CVD 生长 NbS_2 和 TaS_2	29
3.1.2 CVD 生长钽插层二硫化铌	32
3.2 无损转移云母衬底生长样品	34

3.2.1 转移用化学药品	35
3.2.2 无损转移技术	35
3.3 本章小结	38
第 4 章 钽插层二硫化铌的结构修饰	39
4.1 钽插层二硫化铌的结构表征	39
4.1.1 钽插层二硫化铌的元素种类分析	39
1.1.1 钽插层二硫化铌的结构分析	40
4.2 钽插层二硫化铌的结构调控	44
4.2.1 43.8%插层浓度的 Ta-NbS ₂	44
4.2.2 33.3%插层浓度的 Ta-NbS ₂	46
4.2.3 44.4%插层浓度的 Ta-NbS ₂	48
4.3 钽插层二硫化铌的形成规律	49
4.4 本章小结	55
第 5 章 钽插层二硫化铌的物性研究	57
5.1 输运测试原理及器件制备	57
5.2 Ta-NbS ₂ 的物性研究	59
5.2.1 Ta-NbS ₂ 的导电性	59
5.2.2 Ta-NbS ₂ 的反常霍尔效应	60
5.2.3 Ta-NbS ₂ 的负磁阻效应	64
5.3 本章小结	65
结 论	66
参考文献	68
致 谢	74
个人简历、在学期间完成的相关学术成果	76

第1章 绪论

1.1 引言

二维材料通过层与层之间的范德华力相互作用，可以形成单个或几个原子层厚的层状结构。石墨烯的成功机械剥离证明了块体范德华材料可以通过机械减薄的手段制备出高质量、稳定存在的单层或少层二维材料^[1]。单层石墨烯的碳原子之间以 sp^2 -杂化键互相连接，组成六角蜂窝结构。单层或少层的石墨烯存在许多与块体石墨截然不同的新奇物性，比如量子霍尔效应^[2]、量子自旋霍尔效应^[3]、二维磁性^[4]、非常规超导^[5]等。并且石墨烯拥有远超传统材料的电子迁移率 ($10,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$)^[6]、热导率 ($5000\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)^[7]、高杨氏模量 (1 TPa)^[8]和良好的透光性^[9]，使其在光电子器件、能源、柔性器件和通讯等方面展现了极大地应用前景。

然而石墨烯的导带与价带相连通^[10]，无法作为带隙宽泛可调的半导体器件载体。因此，研究人员便将目光投向了更为广泛的二维材料家族。近年来，通过机械剥离法、化学气相沉积法、物理气相沉积法、液相剥离法等手段，更多新奇物性的二维材料被源源不断的成功制备合成，其中以过渡金属硫族化合物 (TMDC)、黑磷 (BP)、六方氮化硼 (h-BN) 等二维材料最具代表性。特别是，由于过渡金属硫族化合物 (TMDC) 通过多种过渡金属元素与硫族元素相互组合而成，因此具有十分多样的种类。此外，TMDC 中还存在晶体对称性不同的 1T、2H 等多种相结构。庞大的 TMDC 材料家族涵盖了半导体、半金属、金属、超导等广泛的物理性质，并且通过元素掺杂^[11-14]、异质结构堆叠^[15-19]、插层^[20-22]、电子束诱导^[23-25]等手段实现了对 TMDC 的结构修饰和电子性质调控，进一步挖掘了 TMDC 的潜在应用，为二维材料领域的发展提供强大的推动力。

1.2 二维过渡金属硫族化合物

过渡金属硫族化合物 (Transition metal dichalcogenides, TMDC) 是二维材料中一个重要的分支，其层与层之间仅通过范德华力相互结合，因此可以轻松地将其减薄至纳米级厚度。过渡金属硫族化合物的通式为 MX_2 ，M 为过渡金属元素，包括IVB 族-VIIB 族以及XB 族元素；X 为硫族元素，包括 S、Se、Te 等元素。TMDC 与石墨烯单层结构不同的是，一层石墨烯仅由一层碳原子组成，而一层

TMDC 由两层硫族原子将一层过渡金属原子层上下相夹，因此 TMDC 结构也称为“三明治结构”。图 1-1 (a) 为二硫化钼 (MoS_2) 的结构模型，在 MoS_2 中 Mo 原子和 S 原子以共价键结合，层与层间通过范德华力结合，层间距离为 0.65 nm ^[26]。图 1-1 (b) 为过渡金属硫族化合物涵盖的过渡金属元素与硫族元素种类，可见 TMDC 的种类多样性^[27]。

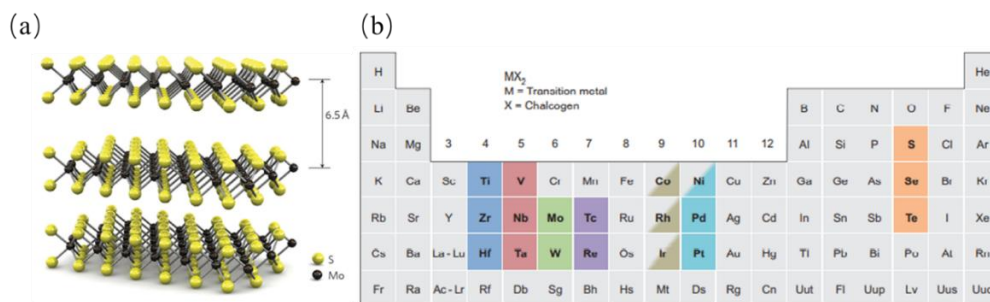


图 1-1 过渡金属硫族化合物

(a) MoS_2 的结构示意图^[26] (b) TMDC 涵盖的元素种类^[27]

由于 TMDC 的层状结构包含两个硫原子层和一个金属原子层，因此 TMDC 会呈现出丰富的对称性结构。以 MoS_2 为代表的 VIB 族金属在不同条件下会呈现出不同的对称性。通常情况下， MoS_2 会生长为 1H 相 (H 代表 hexagonal)，上下硫原子呈三棱柱配位，形成六方晶格结构。在亚稳态条件下 MoS_2 会生长成 1T 相 (T 代表 trigonal)，上下硫原子呈三棱锥配位，形成正八面体结构。此外，部分 TMDC 化合物会随着 1H 结构在多层堆叠顺序的改变出现 2H_a 、 2H_b 和 3R 堆垛相 (R 代表 rhombohedral)。以硫化铌 (NbS_2) 为例，当晶体层数在两层以上时，此时结构中上下硫原子层仍以三棱柱方式配位，但晶体中的结构重复单元变为两层，根据第二层相对第一层的滑移距离不同分为 2H_a 和 2H_b 结构 (通常情况下， 2H_b 被称为 2H 相)^[28]，晶体结构以 ABAB 方式堆叠。当晶体层数在三层以上时，晶体中存在另一种可能的堆叠模式，结构重复单元为三层，每层原子相较上一层都会进行滑移，以 ABCABC 方式堆叠，称为 3R 结构，图 1-2 (a) - (e) 分别为 1H、 2H_a 、 2H_b 、3R 和 1T 相的堆叠结构示意图。此外还存在由 1T 相晶格畸变产生的扭曲八面体结构 $1\text{T}'$ 、 $1\text{T}''$ 和 Td 相，例如碲化钨、碲化钼 (WTe_2 、 MoTe_2) 等碲化物通常呈现 $1\text{T}'$ 和 Td 相结构，而以硫化铼 (ReSe_2) 则通常表现为 $1\text{T}''$ 相结构，如图 1-2 (f)、(g) 所示。

TMDC 除了有多种相结构以外，还具有丰富多样的层数依赖性能。以 MoS_2 为例，随着厚度的改变， MoS_2 可以从间接带隙半导体转变为直接带隙半导体^[29]，带隙大小由块材时的 1.29 eV 增加到单层时的 $\sim 1.9 \text{ eV}$ ^[30]。不同相结构也会导致层

状 TMDC 表现出不同的性质，例如 2H 结构的 MoS_2 表现为半导体性质，而 1T 结构的 MoS_2 则为半金属性质。此外在 TMDC 中即使是外层电子数相同的同主族元素，在与硫族原子配位后也会表现出不同的性质。例如 VIB 族中 2H- MoS_2 和硫化钨 (WS_2) 为半导体性质^[31]，而 MoTe_2 和 WTe_2 却为半金属性质^[32,33]；VB 族中 NbS_2 会在低温下进入超导^[34]，硫化钽 (TaS_2) 会随着温度的改变出现公度以及非公度的 CDW 转变^[35]，硒化钒 (VSe_2) 却可以表现出本征铁磁性^[36]。

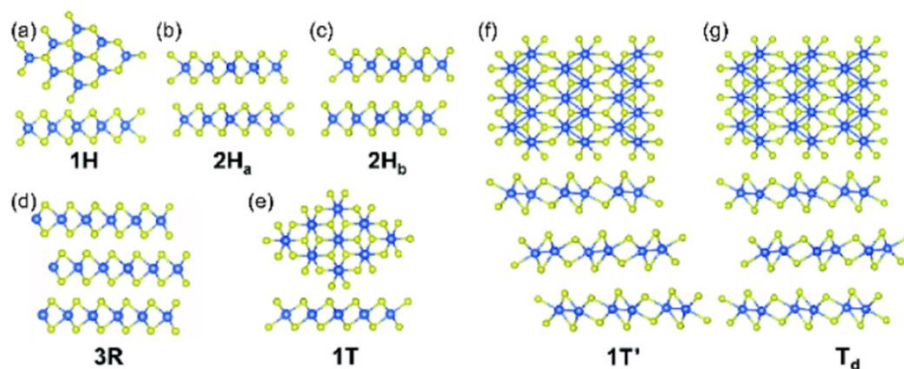


图 1-2 TMDC 结构示意图

(a) - (g) 分别为 1H、2H_a、2H_b、3R、1T、1T' 和 T_d 的堆叠结构示意图^[37]

材料的物理性质往往强烈依赖于材料的元素种类和晶体结构，而 TMDC 材料不仅存在多样的元素种类和丰富的物理性质，更由于其层与层间依靠微弱的范德华力相互作用，能通过不同的减薄手段将其制备至纳米级别的厚度。纳米级别的厚度非常有利于使用透射电子显微镜观察其微观结构，因此可以大大降低材料物性和结构相关联的解析难度。综上所述，过渡金属硫族化合物有着多组分、多结构、多物性和结构易解析的显著优势，为二维材料的研究提供了广阔的发展空间。图 1-3 为 TMDC 家族中各种化合物多样的物理性质。

Table 1 Electronic character of different layered TMDs ²⁵ .			
Group	M	X	Properties
4	Ti, Hf, Zr	S, Se, Te	Semiconducting ($E_g = 0.2\text{-}2\text{ eV}$). Diamagnetic.
5	V, Nb, Ta	S, Se, Te	Narrow band metals ($\rho \sim 10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$) or semimetals. Superconducting. Charge density wave (CDW). Paramagnetic, antiferromagnetic, or diamagnetic.
6	Mo, W	S, Se, Te	Sulfides and selenides are semiconducting ($E_g \sim 1\text{ eV}$). Tellurides are semimetallic ($\rho \sim 10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$). Diamagnetic.
7	Tc, Re	S, Se, Te	Small-gap semiconductors. Diamagnetic.
10	Pd, Pt	S, Se, Te	Sulfides and selenides are semiconducting ($E_g = 0.4\text{ eV}$) and diamagnetic. Tellurides are metallic and paramagnetic. PdTe_2 is superconducting.

ρ , in-plane electrical resistivity.

图 1-3 不同 TMDC 的物理性质^[38]

1.3 插层材料的研究进展

二维材料的研究是凝聚态物理中一个重要的分支，目前二维材料在维度方面的研究工作主要集中在本征单层、堆垛结构以及插层结构。本征单层材料主要聚焦于本征特性^[39]、缺陷^[40]、原子替位^[41]、平面异（同）质结^[17]等在单分子层厚度中表现出的新奇现象。而堆垛则是聚焦于垂直异（同）质结构^[42]、机械堆叠莫尔超晶格^[43]等两到三个分子层厚度的二维材料中的新奇性质。与前面两种研究手段不同的是，插层结构是将离子、原子、分子等组分插入 TMDC 层间，这是由于 TMDC 层间具有范德华间隙，是一类作为插层结构宿主的良好载体。当插层原子进入层间后，会改变层间原子的成键类型，使层间相互作用力由范德华力转变为离子型或共价键型。插层结构可以通过电荷掺杂^[13]、*c* 轴晶格常数膨胀^[44]、轨道杂化^[45]、声子散射^[46]等多种效应改变 TMDC 的本征性质，在导电性、光学、磁性、热电性、催化活性、能量储存和转换性能等许多方面上都可以进行调控。目前流行的插层方法包括气相插层法、湿化学插层法和电化学插层法，图 1-4 为近年来 TMDC 插层结构的研究示意图。

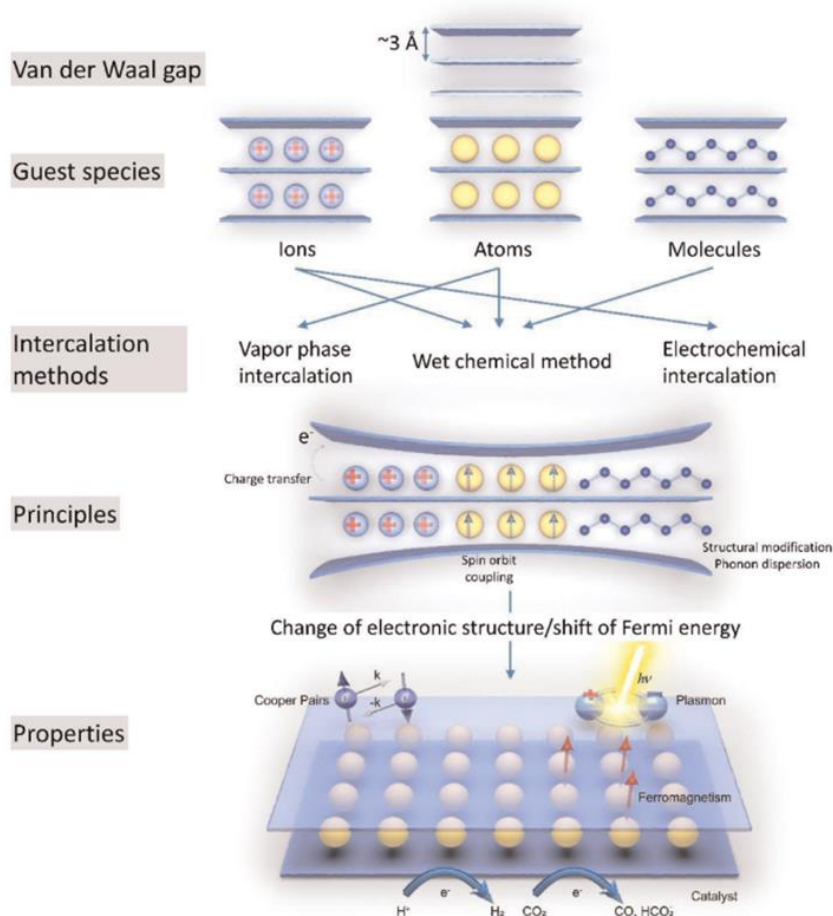


图 1-4 TMDC 插层结构的研究示意图^[47]

1.3.1 插层对电荷的调控

大尺寸元素的插入最直接的影响便是会加大 TMDC 晶格的层间距离，导致层间相互作用减弱，使本体材料的物理性能更接近二维极限。Wang. C 等人报道了一种使用电化学分子插层来获得新插层结构材料的方式，如图 1-5 所示，他们使用分子材料插层黑磷成功增大了黑磷的层间距离。这种插层方式可以有效地分离磷分子层，使得制备出的插层黑磷结构的层间距离是黑磷的两倍以上。在使用单层磷分子超晶格制成的晶体管的电输运研究上显示其开关比超过 10^7 ，并且具有优异的迁移率和稳定性^[44]。

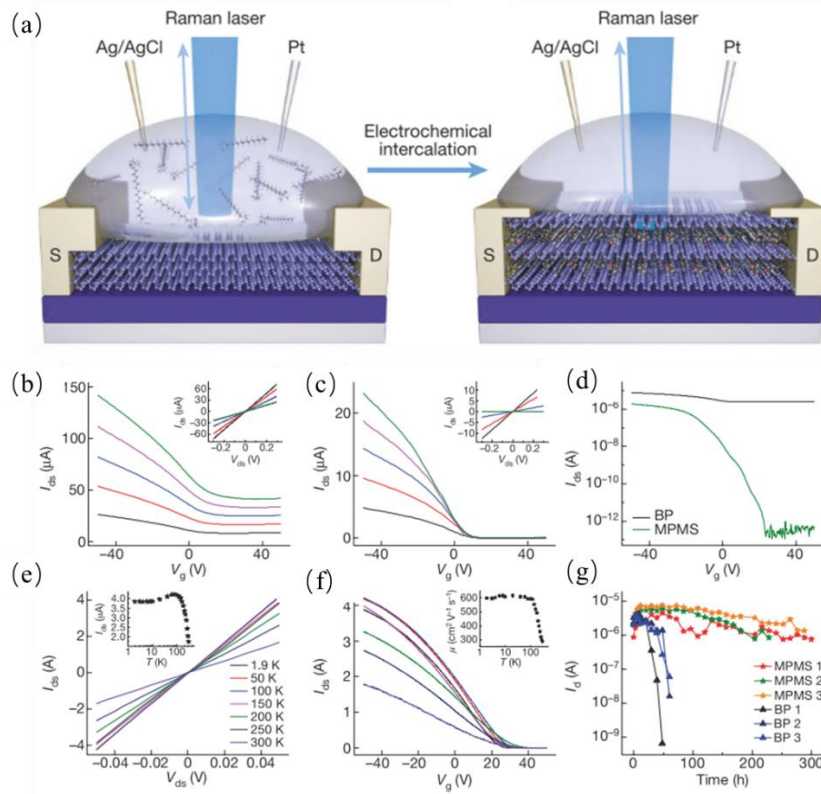


图 1-5 黑磷插层结构示意图及输运性能表征^[44]

(a) 单层磷分子超晶格的插层原理示意图 (b) - (g) 黑磷和单层磷分子超晶格的输运测试和稳定性对比

TMDC 中丰富的电子-电子和电子-声子相互作用会导致各种新颖的物性，如电荷密度波 (charge density wave, CDW) 和超导态 (superconductor)。超导材料的电阻会随着温度的降低趋于零电阻状态，并且在磁场中表现中完全抗磁性。超导态的零电阻可以降低电流传输时的损耗和热效应，而完全抗磁性能使超导体避免外磁场的干扰，因此二维极限下的超导是凝聚态物理学中最吸引人的主题之一^[48,49]。插层结构中的插层原子会和晶格发生电荷转移，诱导材料从半导体向金属

转变或者金属向超导体转变。早在 20 世纪 70 年代, Woollam. J. A 等人就曾报道过 Na、Ca、Sr 插层的 MoS_2 在温度为 3.6 K、4.0 K 和 5.6 K 时具有超导性, 由 K、Rb 和 Cs 插层的 MoS_2 则在 6.9 K 处具有超导性^[50,51]。此外, 由 K 原子插层的 2H- MoS_2 会出现 1T 和 1T' 相的新结构, 在这三种结构中均可以探测到超导转变, 转变温度分别为 6.9 K、2.8 K 和 4.6 K^[52], 如图 1-6 所示。

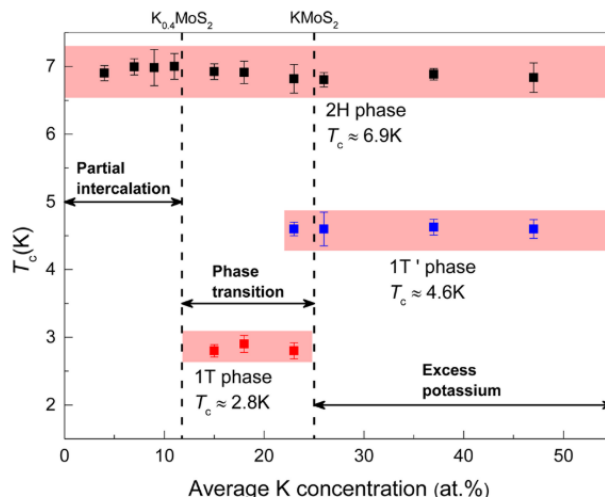


图 1-6 K 插层的 2H- MoS_2 的超导相图^[52]

电荷密度波是晶格与传导电子密度畸变导致的周期性结构调制, 在低温下 CDW 材料的费米能级会分裂并打开额外的带隙, 使材料从正常金属态转变为 CDW 态。过渡金属硫族化合物是研究电荷密度波的经典材料之一, 本征硒化铌 (NbSe_2)、 TaS_2 和硒化钛 (TiSe_2) 等 TMDC 材料已被广泛研究并发现了电荷密度波现象。插层手段除了可以诱导体系出现超导相变, 还可以改变材料的 CDW 周期。Hall. J 等人使用扫描隧道显微镜 (STM) 发现生长在石墨烯上的 2H- TaS_2 在插入 Li 原子后由于电荷转移可以有效调控其 CDW 周期, 使原本的 CDW 周期由 3×3 转变为 2×2 , 并且随着插层 Li 原子浓度的增高, 体系的 CDW 相最终消失^[53], 如图 1-7 所示。

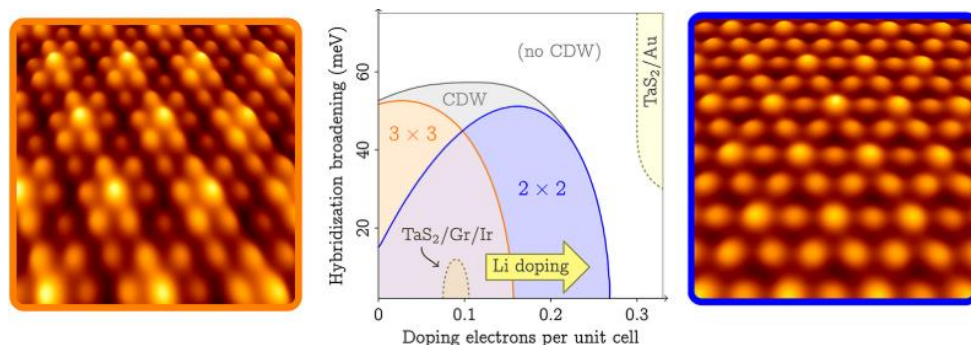


图 1-7 锂插层的 2H- TaS_2 的 CDW 转变相图和 STM 结构图^[53]

在凝聚态物理学中，超导和 CDW 之间的相互作用一直是一个长期关注的问题，由于作用的机制均起源于电声耦合效应，超导与 CDW 可以互相影响也可以相互共存。除了使用栅压调控^[35]和压强诱导^[54]等手段使 CDW 材料中出现超导相外，插层也可以调制 TMDC 材料中的 CDW 态，使其出现超导-CDW 共存。图 1-8 为采用熔融生长法合成的铜插层的 1T-TiSe₂ (Cu_x-TiSe₂)。TiSe₂ 为本征 CDW 材料，而 Cu_x-TiSe₂ 的 CDW 相会随着 Cu 插层浓度的升高被持续抑制，并在 Cu 插层浓度 x 达到 0.04 时，使体系出现超导态^[55]。进一步研究发现，在 Cu_x-TiSe₂ 相图中超导态与非公度 CDW 共存，表明超导很可能来源于体系中的非公度 CDW 态^[56,57]。

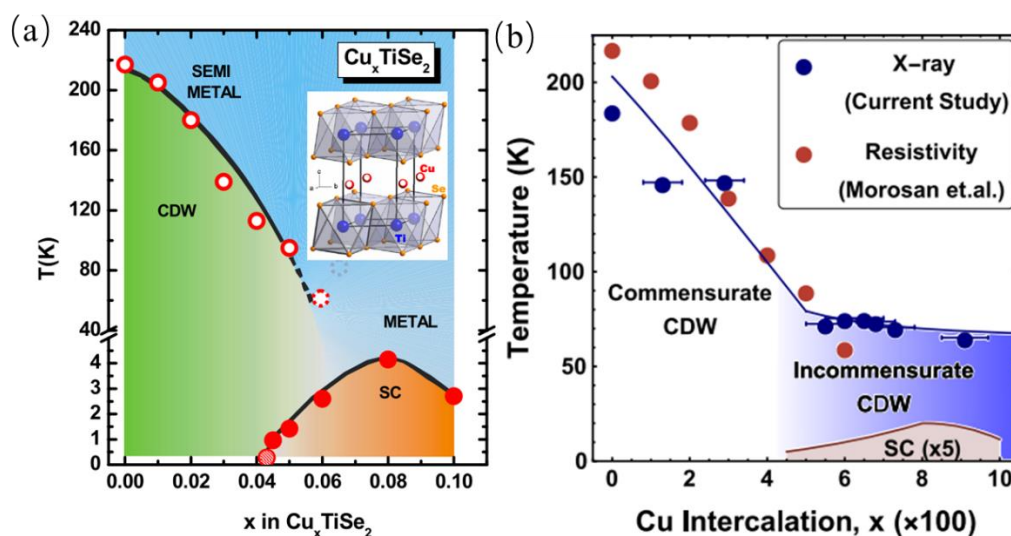


图 1-8 Cu_xTiSe₂ 的 CDW 与超导相图^[56,57]

1.3.2 插层对磁性的调控

根据 Mermin-Wagner 定理，在二维和一维的无限连续系统中，具有旋转或平移对称性的理想晶体在有限温度下不能出现长程有序的自发铁磁性。这是由于非零温下的热涨落导致磁振子无法组成自旋有序相。然而 Zhang. X 等人却在 Cr₂Ge₂Te₆ 中验证了二维磁性的存在^[58]，并且很多研究也相继报道了其他具有（反）铁磁性的二维材料，如 CrI₃^[59]、CrBr₃^[60]、Fe₃GeTe₂^[61]等。这是因为在这些二维磁性材料中存在磁各向异性，磁各向异性会抵抗热扰动对磁有序的影响，因此磁各向异性是二维长程磁性存在的必要条件。与块状磁体相比，二维磁性材料由于其原子级厚度的优势，可以通过层数调整、应力改变以及掺杂等方式设计出具有特定磁性行为的材料。由于电场调控磁性行为基于材料界面，并且二维材料更容易集成到器件结构中^[62]，因此理论上二维磁性器件的电荷响应比块体磁性器件更加有效。此外二维磁性材料还可以通过合成异质结构，利用不同物性材料之间的近

邻效应来扩展二维电子器件的性能，为调控相邻二维材料中的谷自由度提供一种新的手段^[18,63]。除了以上介绍的调控手段外，插层结构也可以诱导 TMDC 展现出磁性。Hardy. W 和 Choe. J 发现铁插层的 2H-TaS₂ 和 1T-TiS₂ 会表现出面外铁磁性。如图 1-9 (a) 和 (b)，在 Fe 插层浓度为 0.28 时，Fe_xTaS₂ 的磁电阻 (MR) 可以达到 60%^[64]，而 Fe_xTiS₂ 会随着 Fe 插层浓度的改变表现出磁各向异性^[65]，如图 1-9 (c)。有趣的是，并非所有 Fe 原子插层的材料都表现为铁磁性行为，Fe 插层的 NbS₂ 在所有 Fe 插层浓度下均表现为反铁磁性^[66,67]。插层结构材料还可以通过改变插层浓度来调控磁性临界转变温度和自旋有序度。例如当 Fe 插层浓度 x 从 0.25 增加到 0.28 时，Fe_xTaS₂ 的转变温度会从 160 K 降低到 70 K^[64,68]；而当 x 进一步增加到 0.4 以上并且温度降低到 85 K 后，Fe_xTaS₂ 则会由铁磁性转变为反铁磁性^[69]。

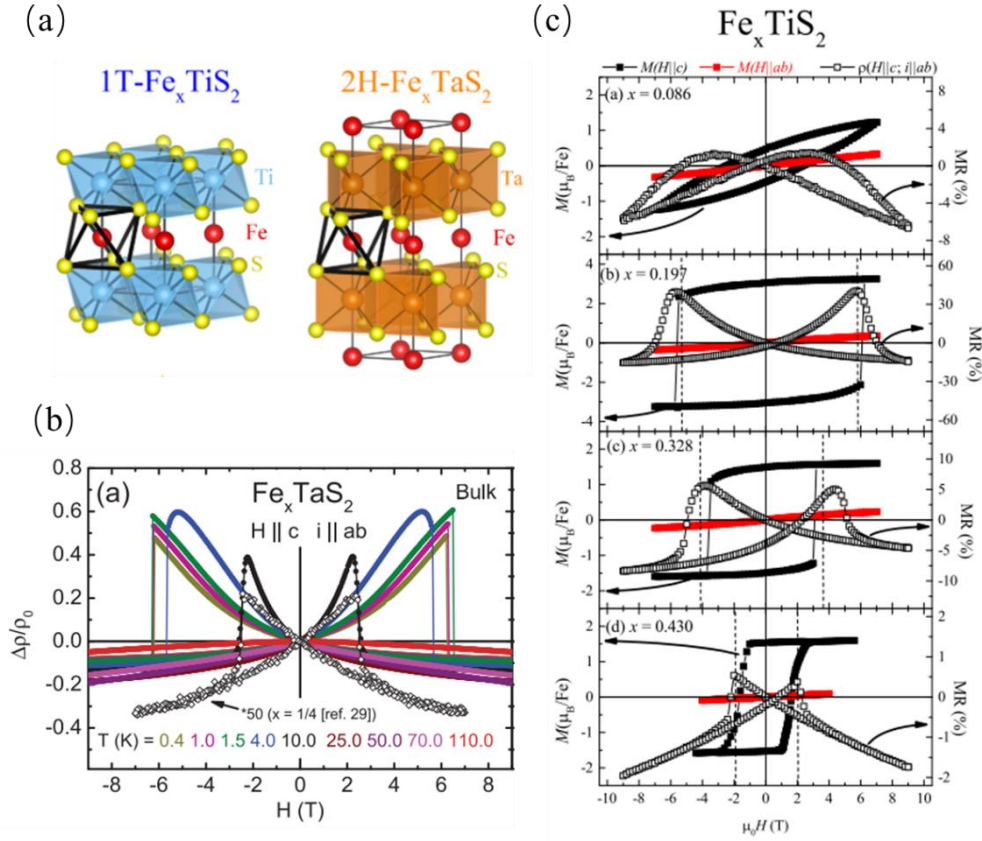


图 1-9 铁插层的 2H-TaS₂ 和 1T-TiS₂ 的磁学性能

(a) 1T-Fe_xTiS₂ 和 2H-Fe_xTaS₂ 的结构示意图 (b) Fe_xTaS₂ 的巨磁阻效应^[64] (c) 不同 Fe 插层浓度下 Fe_xTiS₂ 的磁各向异性^[65]

1.3.3 插层对超结构的调控

1980 年 Parkin 和 Friend 曾报道过使用 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 插层 NbS₂ 可以改变本征晶格的周期性，使 NbS₂ 被不同元素插层时表现出 2×2 和 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 的超

结构^[66]。近年来随着材料制备以及透射电子显微技术的发展，二维尺度下的材料也表现出了由插层原子调控的晶格周期性，并且二维材料的厚度有利于结构表征，大大提升了插层结构的分析优势。

2022年 Zhao. X 等人报道了一类自插层材料，他们发现在 MBE 和 CVD 的生长过程中 Ta 原子会进入双层 $\text{TaS}_2/\text{TaSe}_2$ 的范德瓦尔斯层间，与层间硫族原子进行共价键成键，形成钽插层二硫（硒）化钽的自插层结构。随着插层浓度的增加，这种自插层结构会出现各种周期性超结构，当插层 Ta 原子浓度从 25%、33%、50%、66.7%依次增加到 100%时，会出现 $2\times\sqrt{3}$ 、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 、玻璃相、Kagome 晶格和完全插层的超周期，如图 1-10 所示。这种自插层现象同样还在 $\text{V}_{11}\text{S}_{16}$ 、 $\text{In}_{11}\text{Se}_{16}$ 、 Fe_xTe_y 等材料中被发现^[45]。

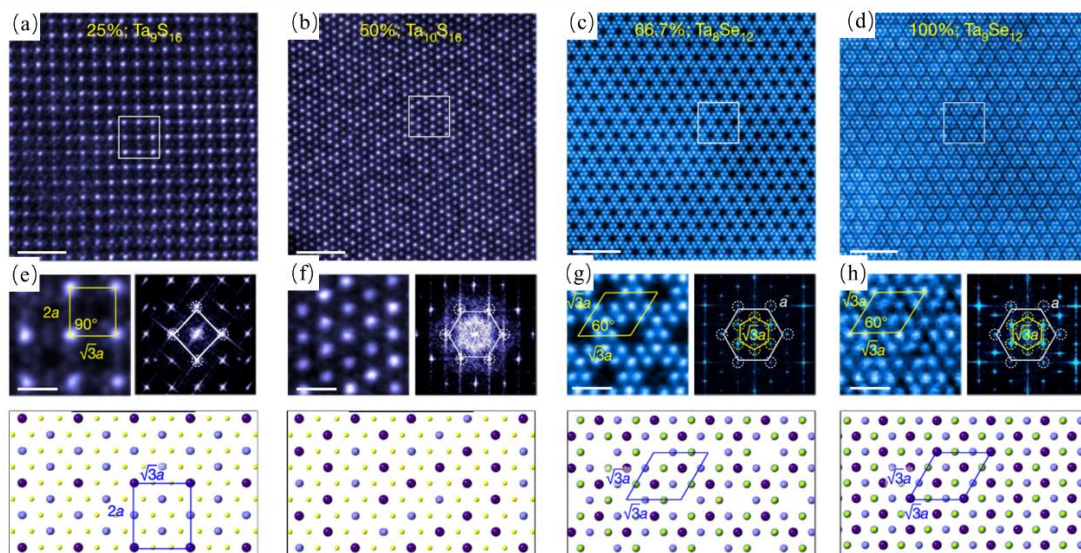
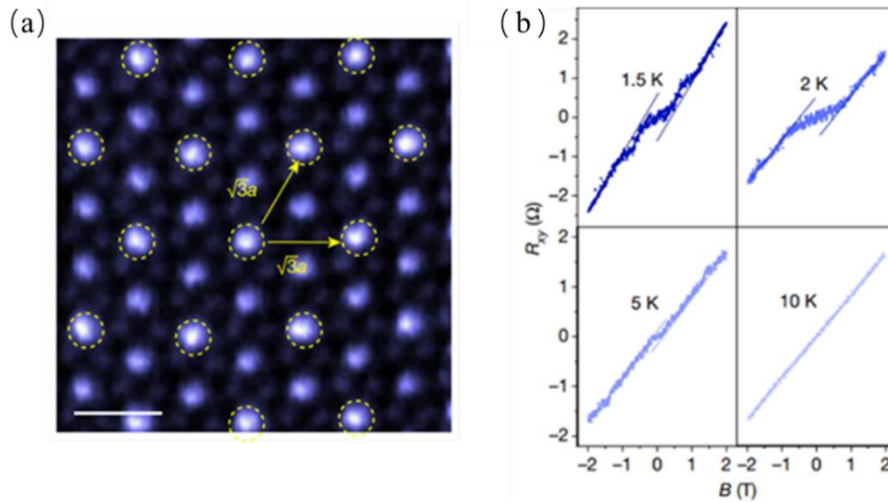
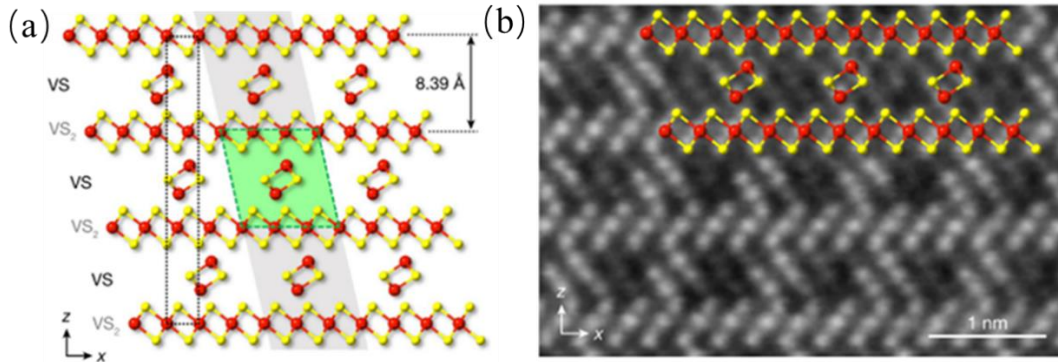


图 1-10 Ta_xS_y 和 Ta_xSe_y 的各种插层浓度所对应的原子像、电子衍射以及原子模型^[45]

除了周期性的改变，他们发现在霍尔效应的运输测试中 33%的 $\text{Ta-Ta}_7\text{S}_{12}$ 表现出面外铁磁^[45]，如图 1-11 所示。计算表明非磁性原子诱导出的铁磁性是由于插层 Ta 原子与 TaS_2 晶格的电荷转移导致的双交换机制引起的，插入的 Ta 原子在费米面上会导致额外的自旋轨道劈裂，产生净自旋密度从而产生磁性。当插层 Ta 原子的比例较低时会发生强电荷转移，而在插层比例较重的化合物中，电荷转移则移相对较弱，因此只在 33.3% TaS_2 的插层结构发现了铁磁性。这一发现的重要性在于除了磁性原子的插层可以诱导本征材料出现磁性外，非磁性原子的插层同样可以诱导出铁磁性，为二维磁性的研究提供了新的方向。

图 1-11 自插层 Ta_7S_{12} 中的铁磁现象^[45](a) Ta_7S_{12} 的原子像 (b) 不同低温下 Ta_7S_{12} 的霍尔电阻曲线

插层结构的层间插层形式除了单原子自插层外还会以别的形式出现。2022 年, Zhou. J 等人发现使用 CVD 生长的 VS_2 的光镜图中出现衬度不均现象, 他们将这个特殊衬度的 VS_2 进行了原子级表征, 发现在本征二维二硫化钒 (VS_2) 的层间插入了一列一维硫化钒 (VS) 链, 如图 1-12 所示。

图 1-12 VS_2 - VS 超晶格结构^[70](a) VS_2 - VS 超晶格结构的原子模型 (b) VS_2 - VS 超晶格的截面原子像

在 VS_2 - VS 超晶格的霍尔效应输运测试中发现, 当外加磁场平行于面内方向时, 可以观察到从 5 K 一直持续到 380 K 的反常霍尔效应, 如图 1-13 所示。但是通常情况下当外加磁场处于面内时, 由于面内电子不受洛伦兹力作用不产生电势差, 霍尔效应通常会消失。他们将在 VS_2 - VS 超晶格中观察到的霍尔现象命名为面内霍尔效应 (IPHE), 它与电流方向无关, 即使电流与磁场平行它也会持续存在, 并且认为 IPHE 是真正的无耗散霍尔效应。这种非常规的霍尔效应归结为面内磁场诱导的面外贝里曲率引起的面内反常霍尔效应。由于本征 VS_2 结构中不存

在反常霍尔效应这，因此研究人员认为该效应的起源可能与层间插层的一维超晶格 VS 链有关。

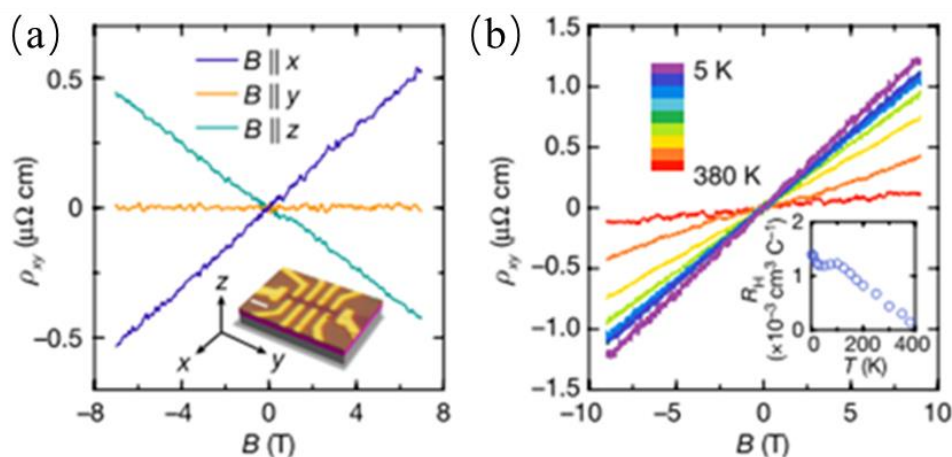


图 1-13 VS₂-VS 超晶格的输运测量^[70]

- (a) $T=150$ K 时不同方向磁场作用下的霍尔电阻率，面内霍尔效应 ($B||x$) 比面外霍尔效应 ($B||z$) 更大 (b) 不同温度下的面内霍尔，插图为霍尔系数的温度依赖性

1.4 本论文的选题意义及研究内容

二维过渡金属硫族化合物具有多样的组份以及独特的结构，是低维物理研究的极大平台。除了二维 TMDC 的本征结构和物性，二维同（异）质结、二维 TMDC 原子掺杂、二维堆叠魔角和 TMDC 插层结构等也是近年来研究的热点。目前，前三类研究在二维 TMDC 中都已进行了广泛和深入的讨论，而关于 TMDC 的插层研究却多聚焦于块体材料，对低维插层结构材料的研究十分稀少，仅在 2020、2022 年由 Zhao. X 和 Zhou. J 报道了两个关于 TaS₂ 和 VS₂ 的低维自插层结构的工作^[45,70]。这两种二维自插层材料展现了奇特的周期性插层结构以及反常霍尔效应，证明低维插层材料不仅同样具有丰富的物性，而且纳米级的厚度有利于插层结构的原子级表征，可以很好地将结构与物性关联起来。因此，我们认为低维尺度下插层材料的结构与物性仍存在探索和挖掘的空间，并且除了前人报道的低维自插层结构外，我们期望设计出一种低维异质插层结构，进行异质插层结构下的物性研究。

NbS₂ 是一种受到广泛关注的 TMDC 材料，其在低温下表现出零电阻的超导电性^[34]，并且由于其独特的堆叠结构有利于通过插层来诱导磁性，早在上世纪 80 年代，英国卡文迪许实验室的 Parkin 和 Friend 就做了一系列实验来研究 3d 过渡元素插层对 NbS₂ 磁性的影响^[66,71]。而作为与 Nb 外层电子排布相同的同族元素——Ta，TaS₂ 同样是研究人员关注的热点材料。TaS₂ 是 CDW 的理想载体，无论在 TaS₂ 的

何种结构中都可以探测到 CDW 的踪迹。随着温度的降低 TaS₂ 会由金属态转变为非公度 CDW、近公度 CDW 和完全公度 CDW 态，并且伴随着 CDW 态的形成会由 Ta 原子构成 $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ 的超结构^[54]。TaS₂ 的 CDW 态极易通过元素替代、加压等方式进行调控，伴随着不同量子序的产生或消失^[72-74]。插层结构可以改变插入原子和被插晶格的电子态，从而使材料的本征属性发生改变，因此我们将以上两种特殊物性的硫化物结合起来，探索 and 发现全新的物态。综上所述，本工作的主要研究内容为：

- (1) 探索使用化学气相沉积法合成一种全新的二维异质插层结构材料——钽插层的二硫化铌。并且介绍一种高质量湿法无损转移技术，最大程度保证材料表征时样品结构的完整性。
- (2) 使用扫描透射电子显微镜表征钽插层二硫化铌的原子级结构，并且通过控制化学气相沉积法的生长参数调控钽插层二硫化铌的插层浓度，探索不同插层浓度下钽插层的二硫化铌的超结构以及形成规律。
- (3) 使用综合物性测量系统表征钽插层二硫化铌的物理性质，包括导电性、霍尔效应以及磁电阻，使用第一性原理解释其形成原因。

第2章 二维过渡金属硫族化合物的制备表征手段

二维材料的制备和结构表征是研究二维材料的基石。本工作主要使用化学气相沉积法制备二维过渡金属硫族化合物。化学气相沉积法发展至今已有十余年，历经多次生长工艺完善，目前已经可以成功合成几十种二维 TMDC，并且通过控制化学气相沉积法的合成参数可以自由调控二维材料的尺寸、结构以及组分。二维材料的分析表征主要使用到扫描透射电子显微镜、拉曼光谱仪、扫描电子显微镜和原子力显微镜，以上表征方法可以从元素种类、性能、原子结构等方面完美解析二维材料。本章将对工作中使用到的制备、表征手段原理进行详细介绍。

2.1 二维材料的制备方法

2.1.1 机械剥离法

自 NOVOSELOV. K. S 等人偶然发现解离过石墨的胶带上残留的碎片是少层甚至单层的石墨烯后^[1]，使用胶带来减薄块体范德华材料便成为研究二维过渡金属硫族化合物的有力手段。机械剥离法制备二维材料包括两三个步骤：第一步需要使用化学气相输运法（CVT）合成块体层状材料；第二步使用白胶带将块体材料进行 3-5 次剥离减薄，再将减薄几次后的材料转移到镀有 SiO_2 的硅片衬底上；第三步在衬底上寻找和判断样品的厚度。由于材料层与层之间仅靠范德华力作用，因此层状材料在减薄过后会趋近于几个纳米左右的厚度。而特定氧化层厚度的硅片（285 nm 左右）在光学显微镜的观察中，由于光路的干涉效应，不同厚度的材料在氧化硅表面会呈现出类似彩虹般的光学衬度，并且当样品与衬底颜色越接近时，制备出的材料厚度越接近单层。在初步判断厚度后，使用原子力显微镜（AFM）精确表征样品的厚度，当使用 AFM 表征材料厚度约为 1 nm 以下时，确定制备的样品厚度为单层，完成二维材料的制备。目前使用白胶带机械剥离法能够制备多种二维材料，包括但不限于石墨烯、过渡金属硫族化合物、氮化硼、黑磷等。图 2-1（a）、（b）为使用胶带减薄前后的 MoS_2 ^[26]。由于存在层间作用力强以及剥离减薄时易破碎的材料，因此单纯使用白胶带和硅片进行解离并不能满足各类材料的需求。针对上述情况，研究人员也进行了多次探索研究，发现金与材料的表面作用力强于硅片和材料的作用力。因此利用这一特点，研究人员使用白胶带对材料先进行解离后，再将胶带贴于镀有金的硅片进行附着^[75]。如图 2-1

(c)、(d) 所示，使用镀金硅片剥离的 MoS_2 单层尺寸可达 $200\ \mu\text{m}$ 。

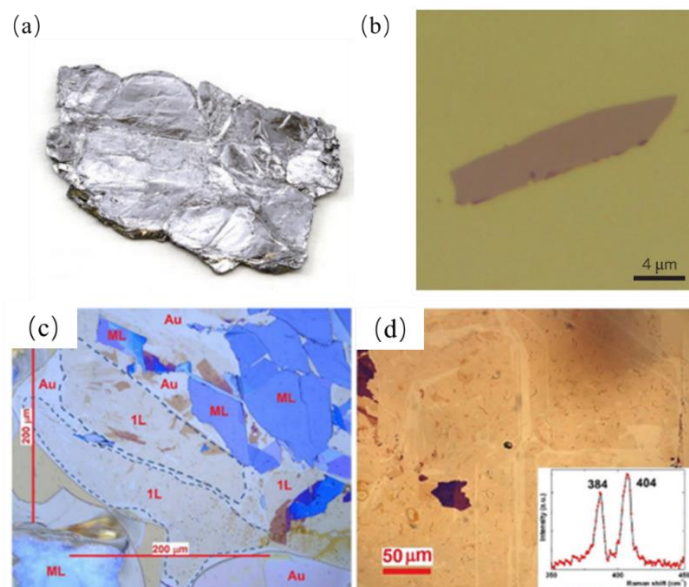


图 2-1 机械剥离法制备二维材料^[26,75]

(a) 块体 MoS_2 (b) 使用胶带解离出的单层 MoS_2 (c)、(d) 镀 Au 二氧化硅衬底辅助剥离的单层 MoS_2

2.1.2 化学气相沉积法

化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD) 是使用气流输运前驱体来生长材料的一种方法。化学气相输运最初用作石墨烯的合成，现在已经被广泛应用到过渡金属硫族化合物等二维材料的制备当中。化学气相沉积法需要使用特定的管式炉，如图 2-2 (a) 为常用的单温区管式炉。在管式炉中间有一段加热区间，管式炉的左右分别为气流出入口，化学气相沉积法通过使用多种化学药品来进行二维材料的合成，接下来以 MoS_2 为例介绍生长步骤和反应原理。

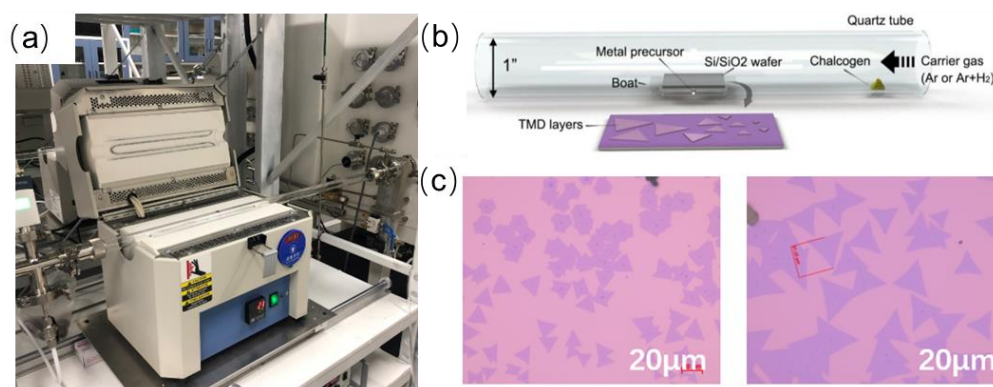


图 2-2 化学气相沉积法生长示意图

(a) CVD 管式炉 (b) CVD 生长过程示意图^[39] (c) CVD 方法生长在 Si/SiO_2 衬底上的单层 MoS_2 的光镜图

生长之前我们需要在管式炉内装入一根 1 英寸直径的石英管，称量合适的 S 粉以及 MoO_3 粉末，分别放置于两个刚玉舟内，在盛有 MoO_3 的舟上放置一块 Si/SiO₂ 衬底。分别将 S 舟和盖有衬底的 MoO_3 舟放置于气流上端和末端，并且在石英管中通入 Ar 或 Ar/H₂ 混合气，如图 2-2 (b)。S 舟位置的温度设定为 130 °C， MoO_3 舟位置的温度设定为 900 °C，这是因为两种化学药品会在这两个温度上达到升华温度。低温区的 S 粉达到温度并蒸发后，会被气体输运至蒸发的 MoO_3 分子团区域，两种分子团相遇后进行化学反应生成 MoS_2 分子团，合成的 MoS_2 分子团会沉积在 Si/SiO₂ 衬底上，并随着保温时间的延长进一步增大生长尺寸^[76]，如图 2-2 (c) 为生长在 Si/SiO₂ 衬底上的单层 MoS_2 样品。

基于 MoS_2 的 CVD 生长技术， MoSe_2 、 WS_2 、 WSe_2 等二维过渡金属族材料也被成功合成出来，但是所合成的样品尺寸仅在十几微米大小，无法应用在半导体器件上。虽然研究人员对生长方法进行了改进，比如尝试将 MoO_3 更换为 MoO_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 、金属 Mo 薄膜或者调整生长所需要的气氛和衬底放置方式等。但是二维材料的尺寸依旧无法增大，制约着 TMDC 材料的应用发展。直到 2015 年新加坡南洋理工的 Li. S 等人，尝试将金属前驱体 $\text{WO}_{2.9}$ 和卤盐混合后进行生长，包括 NaCl、KI、KBr 等卤盐。他们发现混合前驱体可以有效提高 CVD 合成中的二维材料尺寸，使用该方法合成的 WS_2 和 WSe_2 尺寸可以达到上百微米^[77]，如图 2-3 (a) - (g)。研究人员详细研究了混合卤盐的前驱体对材料生长的影响，发现金属氧化物和卤盐混合后可以反应生成氯氧化物 (MO_xCl_y)，如式 (2-1)、(2-2) 所示^[77]，这种氯氧化物挥发性强、熔点低，可以有效增加反应所需蒸气压，降低反应所需温度，大大促进了 WS_2 和 WSe_2 的生长。

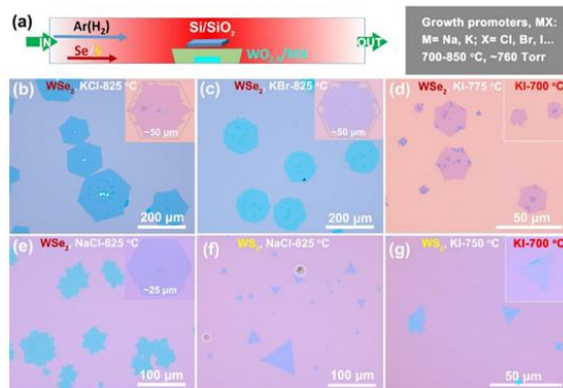
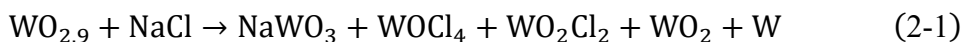


图 2-3 使用 $\text{WO}_{2.9}$ 与不同卤盐混合作为前驱体生长的 WS_2 和 WSe_2 ^[77]

(a) 将 $\text{WO}_{2.9}$ 与卤盐混合后作为金属源前驱体 (b) - (g) 分别为使用 KCl、KBr、KI、NaCl 辅助生长的大尺寸 WS_2 和 WSe_2 光镜图

使用金属氧化物与卤盐混合反应能有效促进过渡金属硫族化合物的合成，因此研究人员开始尝试使用该方法合成出更多二维 TMDC。在 2018 年 Zhou. J、Lin. J 等人证实，熔融盐辅助法生长过渡金属硫族化合物不仅适用在 Mo、W 基 TMDC 上，其他一些由于反应温度过高至今无法生长的二维过渡金属材料也可以被成功制备出来。他们使用熔盐辅助法成功制备出了 47 种过渡金属硫族化合物^[39]，这些 TMDC 涵盖 12 种过渡金属元素（Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Re、Pt、Pd、Fe）以及它们的硫化物、硒化物、碲化物。该方法不仅适用于合成本征二元 TMDC，还可以适用于合成二维多元 TMDC 以及 TMDC 异质结构，如图 2-4 所示。

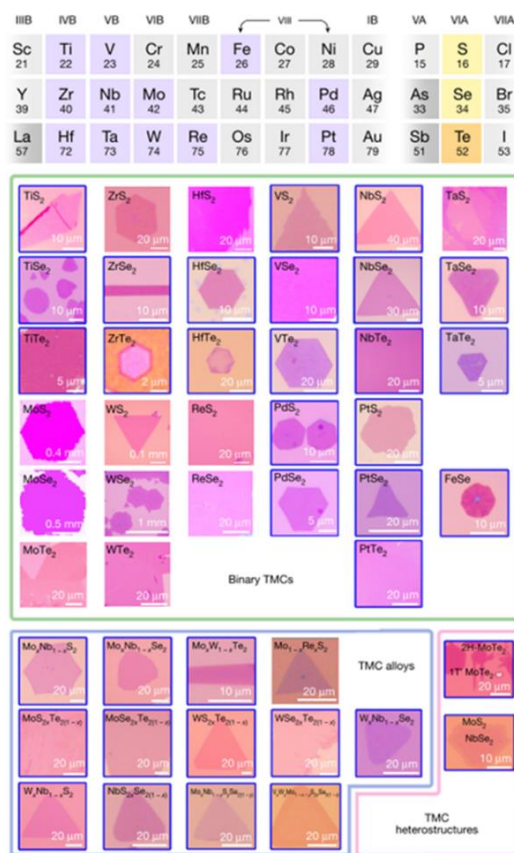


图 2-4 熔融盐辅助法合成的 47 种 TMDC，包括二元 TMDC、多元 TMDC 以及 TMDC 异质结构^[39]

由于金属氧化物与盐反应后会生成金属氯氧化物（ MO_xCl_y ），这种化合物极易挥发，可以有效提高反应所需蒸气压降低反应所需温度，目前已有多位研究人员使用该方法成功制备了多种二维 TMDC^[39,77]。值得注意的是，在金属氧化物与卤盐反应后，除了可以反应生成金属氯氧化物（ MO_xCl_y ）也还可以生成熔融金属钠氧化物（ Na_xMO_y ）^[78]，如图 2-5，有研究人员便从熔盐辅助法的另一种产物出发，研究使用金属钠氧化物合成二维 TMDC。

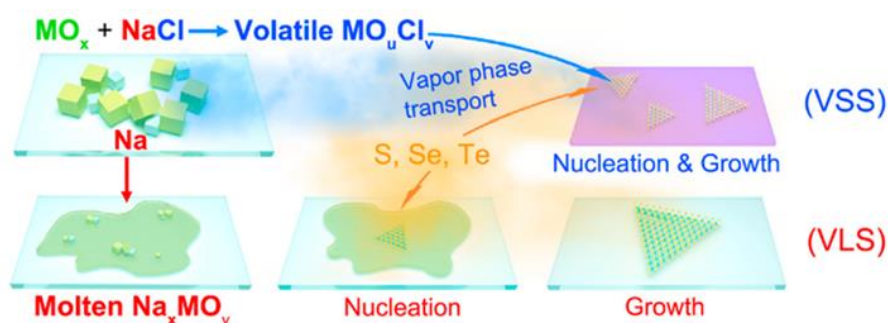


图 2-5 二维 TMDC 的 CVD 生长中过渡金属氧化物和卤盐反应的作用示意图^[78]

上半部分示意图展示卤族元素与金属氧化物反应生成金属氯化物 (MO_uCl_v)，通过蒸汽-固体-固体 (VSS) 模式促进二维材料生长。下半部分示意图展示金属氧化物和液化碱金属形成熔融态金属钠氧化物 (Na_xMO_y)，通过蒸汽-液体-固体 (VLS) 模式生长

2021 年报道了 Li. S 等人将含有目标过渡金属元素和硫族元素的钠氧化物溶液混合后进行生长^[79]。以 MoSe_2 的生长为例，将钼酸钠 (Na_2MoO_4) 与硒酸钠 (Na_2SeO_3) 溶液按照比例浓度混合后，悬涂于 Si/SiO_2 衬底上进行 CVD 生长。通过钠氧化物溶液方式合成的 MoSe_2 与使用卤盐辅助生长方法相比，在材料的尺寸、覆盖率以及普适性上得到了极大地提高，如图 2-6 (a) - (d) 所示。使用 Na_2MoO_4 与 Na_2SeO_3 溶液合成的 TMDC 的尺寸可以增大到 $400\text{ }\mu\text{m}$ ，并且在获得的大面积 TMDC 中，各个薄片样品完美拼接相连尺寸甚至可以达到晶圆级别。该方法适用于多种二维 TMDC 生长，如图 2-6 (e)。

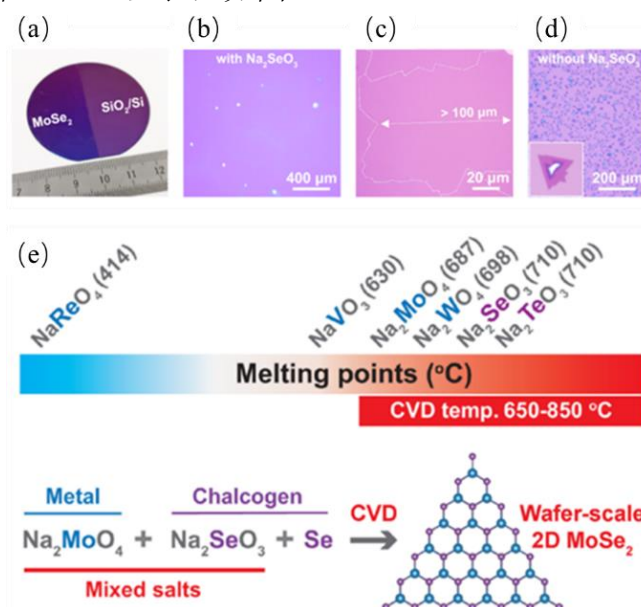


图 2-6 金属钠氧化物合成 TMDC 示意图^[79]

(a) - (d) 有无使用 Na_2MoO_4 - Na_2SeO_3 生长的 MoSe_2 光镜对比图 (e) 钠氧化物合成 TMDC 的过程示意图

2.2 （扫描）透射电子显微镜

2.2.1 成像原理

透射电子显微镜是表征材料的一种有力手段，它利用电子束代替光源，电磁棱镜代替光学透镜进行高分辨成像。从电子枪发射的电子与样品作用的过程中会激发出不同的信号，包括背散射电子、特征 X 射线、二次电子、俄歇电子和阴极射线。当与电子作用的样品厚度小于 100 nm 时，电子束会穿透样品。其中穿透样品的电子，根据与样品的作用机制差异可以被区分为：未发生散射的直射电子，与样品发生了非弹性碰撞的非弹性散射电子以及与样品发生弹性碰撞的弹性散射电子。发生弹性碰撞的电子将携带晶体的结构信息，透射电子显微镜（TEM）、扫描透射电子显微镜（STEM）、选区电子衍射（SAED）等分析技术通常使用弹性散射电子进行成像。而非弹性碰撞由于发生能量损失，这一部分电子将会提供样品的电子结构信息，X 射线能量色散谱（EDS）、电子能量损失谱（EELS）等探测手段通常使用非弹性散射电子进行元素分析，图 2-7 为电子束与样品作用后产生的各类信号^[80]。

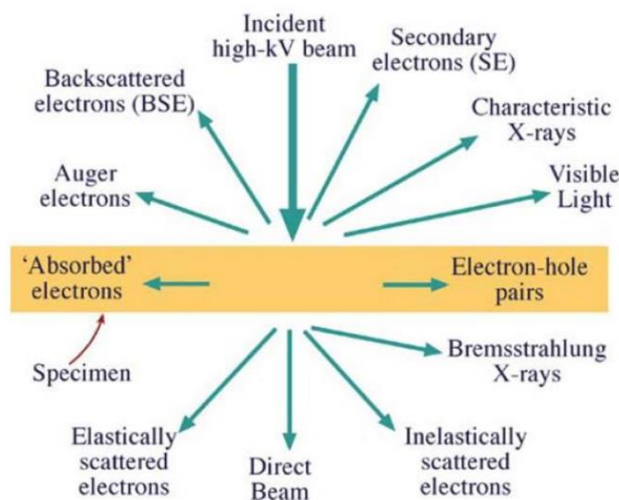


图 2-7 电子与样品发生相互作用后产生的信号类型^[80]

透射电子显微镜的结构主要分为三个部分，包括照明系统、物镜及测角台系统和成像系统^[80]，如图 2-8 所示。其中照明系统包括电子枪和聚光镜，在照明系统中电子通常由两种方式产生，一种是热电子源发射，一种是场发射电子。照明系统中的聚光镜将产生的电子源通过平行束或会聚束的形式照射到样品上，TEM 成像和选区电子衍射（SAED）通常使用平行电子束工作，STEM 成像、EDS 和 EELS 则通常使用会聚电子束工作。物镜和测角台系统是透射电镜的第二个工作部分，包括物镜、中间镜和投影镜。这一部分位于样品台下方，是透射电镜的工

作核心。物镜和测角台系统用来接收与样品发生相互作用的电子，这些电子以两种模式成像，分别为衍射模式和像模式。成像结果通过透射电镜的成像系统进行成像观测，成像系统包括荧光屏和电感耦合元件探测器（CCD）。实验使用的透射电镜型号为 Titan Themis G2 双球差透射电镜。

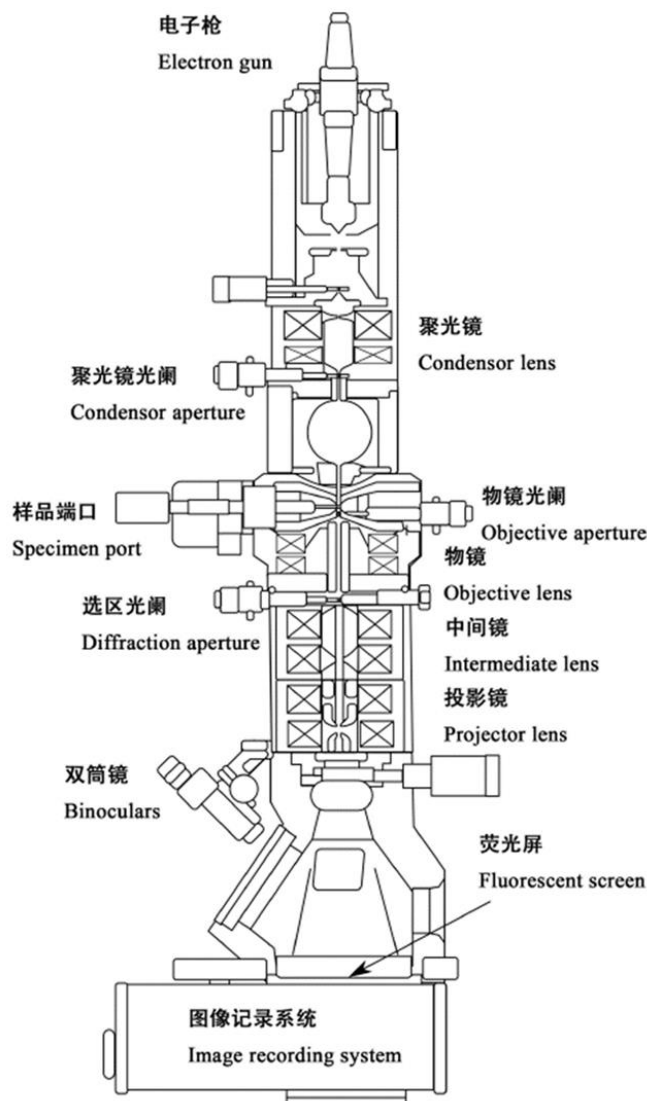


图 2-8 透射电镜结构示意图

2.2.2 TEM 模式

透射电子显微镜根据电子束工作原理和收集器的不同又分为平行电子束入射的 TEM 模式和会聚电子束入射的 STEM 模式^[80]。我们首先介绍使用透射电镜中的 TEM 模式。图 2-9 (a) 为使用平行电子束工作的光路图。电子束经过电磁棱镜的光路调整形成平行入射的电子束。在 TEM 模式中，平行电子束与样品进行相互作用后，来自样品的透射电子波和未经样品散射的直接电子波会相互干涉，形成

不同强度的干涉图样，各个方向的干涉条纹信号相互叠加会形成高分辨透射电镜图像（HRTEM）。HRTEM 由于涉及电子波的干涉作用，细微的参数变化会导致衬度翻转，因此只能用于判断晶体的周期性规律，无法直接判断晶格中的原子信息。若需要得知采集的 HRTEM 中的原子信息，需要基于已知的晶体结构信息对 TEM 相位衬度成像进行模拟，并与实验数据进行比较。通过调整结构参数使模拟图像与实际图像尽可能一致，进而提取出所要的原子信息。

在形成高分辨像之前，与样品发生相互作用的电子会在物镜的后焦面上经过一次傅里叶变换形成反映晶格信息的衍射斑点阵，如图 2-9（b）所示。TEM 中的衍射图案实际上是一种布拉格衍射现象，当电子以一定的入射角度入射至晶格中时，会与晶格发生布拉格衍射。满足同一个布拉格衍射方程的晶面会提供倒易空间的衍射信息，因此倒易空间的衍射点可以反应不同晶面取向的实空间分布。衍射光路图如图 2-9（c）所示，布拉格方程为：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2-3)$$

其中 d 为晶面间距， θ 为入射线、反射线与反射晶面之间的夹角， λ 为波长， n 为反射级数。因此通过衍射点可以判断实空间中原子排列的周期性，计算出晶体中原子层间的距离。在实际操作 TEM 成像模式调整系统透镜时，当中间镜的物平面为物镜后焦面时，可以通过成像系统观测到晶体的衍射图样。而当调整中间镜的物平面为物镜的像平面时，通过投影镜放大则会在成像系统上观察到 HRTEM 图像。

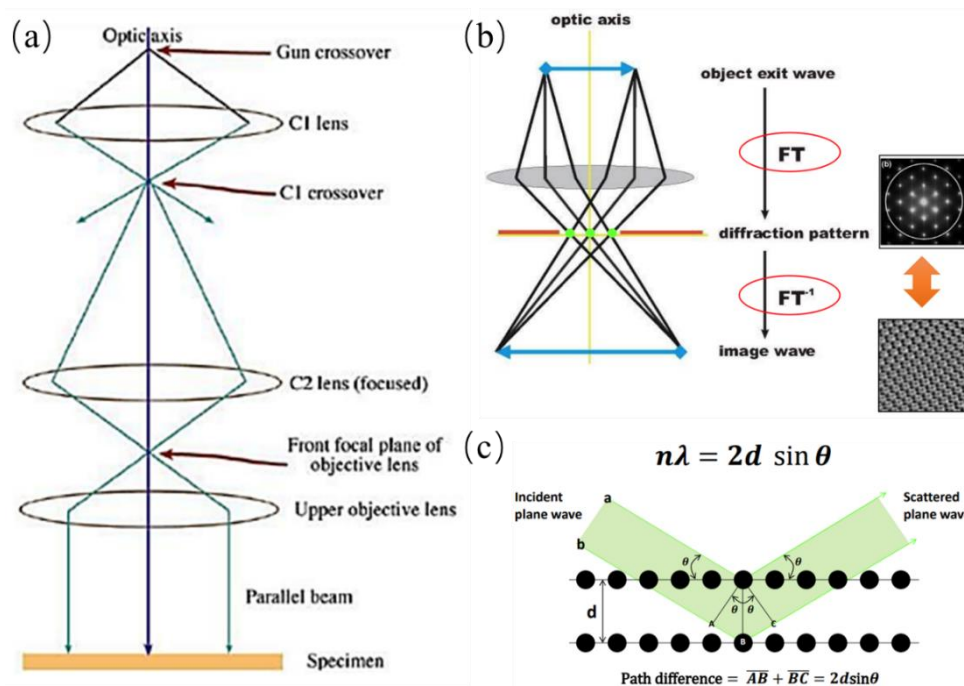


图 2-9 TEM 成像模式^[80]

(a) 透射电子显微镜照明系统 (b) 物镜后焦面成像规则 (c) 布拉格衍射定律

2.2.3 STEM 模式

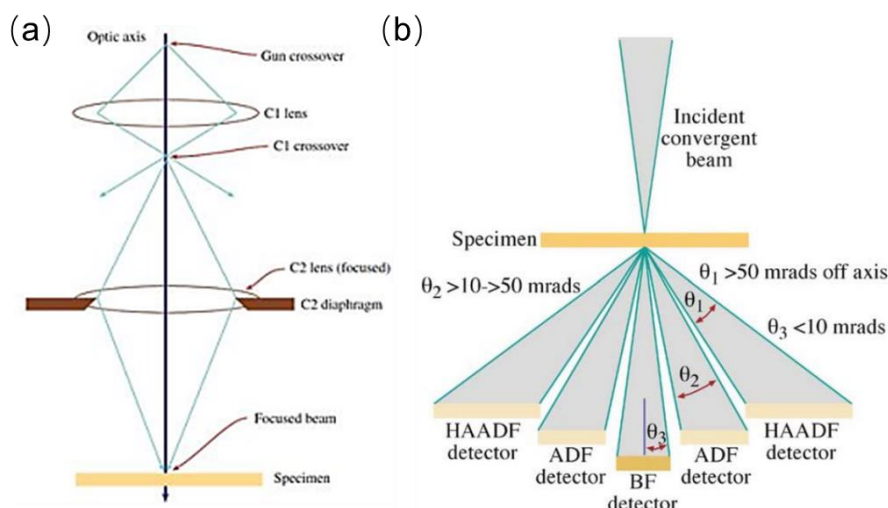
STEM 模式中电子束经过多级电磁透镜会汇聚为一个细小会聚束，在扫描线圈的作用下，会聚束沿着规律的栅格路径逐点扫描样品表面，图 2-10 (a) 为使用汇聚电子束工作的光路图。汇聚电子束与样品作用时会产生弹性散射电子和非弹性散射电子，在 STEM 模式中成像系统中不再使用透镜，而是使用环形电子探测器收集与样品发生弹性散射的电子，并且根据收集到的电子散射角度的不同，将收集信号分为明场 (BF)、环形暗场 (ABF)、中角环形暗场 (MAADF) 和高角环形暗场 (HAADF)，如图 2-10 (b)。因为高角环形暗场主要收集大角度弹性散射电子与热漫散射电子，图像中的非弹性散射和多次散射背景较低，使得图像衬度与原子序数具有较好的比例关系，有利于观察样品的细节结构与进行定量分析，因此在本工作中涉及到的 STEM 成像均使用 HAADF 探测器收集高角度的弹性散射电子。当高角弹性散射的电子与原子核发生相互作用，若只考虑与原子核的库伦相互作用时，其卢瑟福散射截面为^[80]：

$$\sigma_r(\theta) = \frac{e^4 Z^2}{16(4\pi\epsilon_0 E_0)^2} \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (2-4)$$

若同时考虑到核外电子的屏蔽效应和相对论关系时，上式修正为：

$$\sigma_r(\theta) = \frac{Z^2 \lambda_r^4}{64\pi^4 a_0^2} \frac{d\Omega}{\left[\sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{\theta_0^2}{4} \right]^2} \quad (2-5)$$

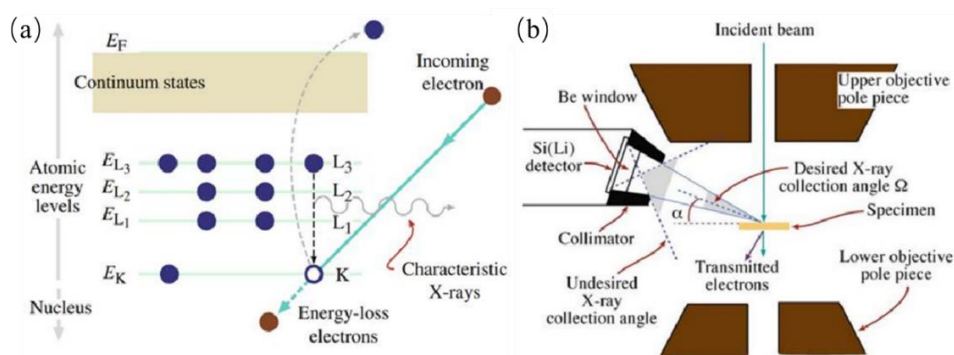
Z 代表目标原子核的原子序数， E_0 是入射电子的能量， θ 是散射角度， λ_r 为考虑相对论效应后的电子波长， θ_0 为屏蔽效应系数。在高角散射时微分散射截面仅与原子序数 Z 相关，并且环形探测器收集到的最终信号是微分散射截面，因此 STEM 中若不考虑相对论效应，原子衬度与原子序数 Z^2 成正比，考虑相对论效应时与 $Z^{-1.7}$ 成正比。因此在使用 HAADF-STEM 进行样品表征时，可以通过原子衬度直接判断晶体中原子类型以及晶格结构。

图 2-10 STEM 成像模式^[80]

(a) 扫描透射电子显微镜照明系统 (b) 探测器收集不同角度散射电子

2.2.4 X 射线能量色散谱

X 射线能量色散谱 (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy, 简称 EDS 或 XEDS) 是一种用于表征材料组成和化学成分的分析技术^[80]。在使用透射电子显微镜进行结构表征时, 通常会使用 X 射线能量色散谱来确定材料中的元素种类, 以方便更加精准的判断原子类型。在透射电镜中使用高能电子轰击样品中的原子时, 材料中的内壳层电子会逸出, 留下内壳层的轨道空穴。为了填补内壳层空位, 外壳层的电子会向下跃迁至这个轨道空穴。在这个过程中, 电子从较高的能量态跃迁到较低的能量态, 释放出特征 X 射线, 如图 2-11 (a) 所示。由于这个跃迁释放出的 X 射线能量仅取决于两个轨道的能量差, 而不同原子轨道的能量不同, 因此通过特定 X 射线可以唯一判断原子的元素种类。图 2-11 (b) 为 TEM 中的 EDS 探测器示意图。

图 2-11 X 射线能量色散谱^[80]

(a) 特征 X 射线产生原理 (b) TEM 中的 EDS 探测器

2.3 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscope，简称 SEM）是一种使用高能电子束而非光束来研究样品表面形貌和组成的高分辨率成像设备^[81]，与 TEM 不同的是，SEM 使用与样品作用后的二次电子/背散射电子进行成像。电子束在 SEM 中经过阳极板加速后，通过透镜可以汇聚成一束极小的光斑，如图 2-12（a）所示，在工作过程中这个极小的束斑通过扫描线圈快速横向偏转，在样品表面进行逐行扫描。电子束与样品作用后，一部分被激发的电子获得足够的能量后会从原子中逸出，成为二次电子（Secondary Electrons，SE）。由于二次电子通常具有较低的能量（50 eV 以下），不能穿透较厚的物质层，主要产生于样品表面 5-10 nm 的区域，所以二次电子对样品的样品表面十分敏感，非常适合观察样品的表面形貌、纹理和粗糙度。背散射电子（Backscattered Electrons，BSE）是入射电子束在与样品原子核的相互作用过程中，发生弹性散射后沿接近原方向返回的电子。背散射电子具有较高的能量，接近于入射电子束的能量，因此背散射电子在样品中会穿越较长的距离，这使得背散射电子成像可以提供样品内部的信息。背散射电子成像的对比度主要受原子序数影响，原子序数较高的元素更容易产生背散射电子。因此，背散射电子成像适合观察样品的组成和相分布。若 SEM 有 X 射线探测系统，还可以同步实现样品相貌以及元素种类的探测。图 2-12（b）为实验使用的飞纳台式场发射电镜。

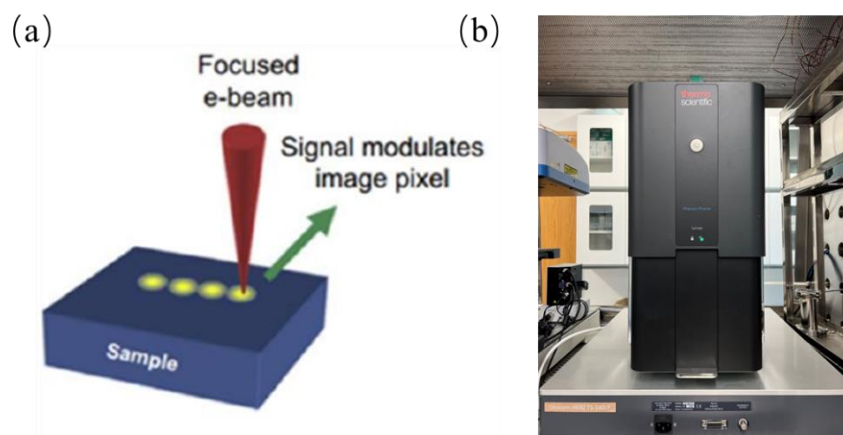


图 2-12 扫描电子显微镜

（a）SEM 工作原理图^[81]（b）飞纳台式场发射电镜

2.4 原子力显微镜

原子力显微镜（Atomic Force Microscope，简称 AFM）是一种表面科学技术，可以在纳米甚至原子尺度上研究样品的表面形貌。与 SEM 不同的是，SEM 只能

呈现样品表面相貌，而 AFM 不仅可以通过针尖探测表面形貌，还可以通过光学以及压电反馈来探测材料的表面起伏衬度和材料厚度。如图 2-13 (a) 为 AFM 的工作原理图，AFM 使用一根非常尖锐的微米级探针与样品表面进行扫描，探针尖端与样品表面之间的距离通常在纳米范围内，在这个距离范围内，探针尖端与样品表面原子之间的范德华力、化学键力等微弱力开始显著，当探针沿样品表面扫描时，表面的凸起和凹陷会导致探针受到的力发生变化。AFM 主要有两种基本操作模式：接触模式 (Contact mode) 和轻敲模式 (Tapping mode)。接触模式下针尖会接触样品表面进行扫描，当设定针尖与样品的接触力大小后，为维持接触力大小，当表面高度改变时悬臂梁将会发生相应的位移改变量，这个改变量可以用来探测样品形貌的起伏程度。在悬臂梁进行弯曲变化后，通过悬臂梁上的激光来放大反馈相应的表面形貌，进行收集成像。轻敲模式下，悬臂梁达到其共振频率后会开始振动并对样品表面进行点扫，其反馈与接触模式类似，通过维持振动幅度来调整悬臂梁的位移，进而探测材料表面起伏程度。图 2-13 (b) 为实验使用的 Oxford Cypher S 原子力显微镜。

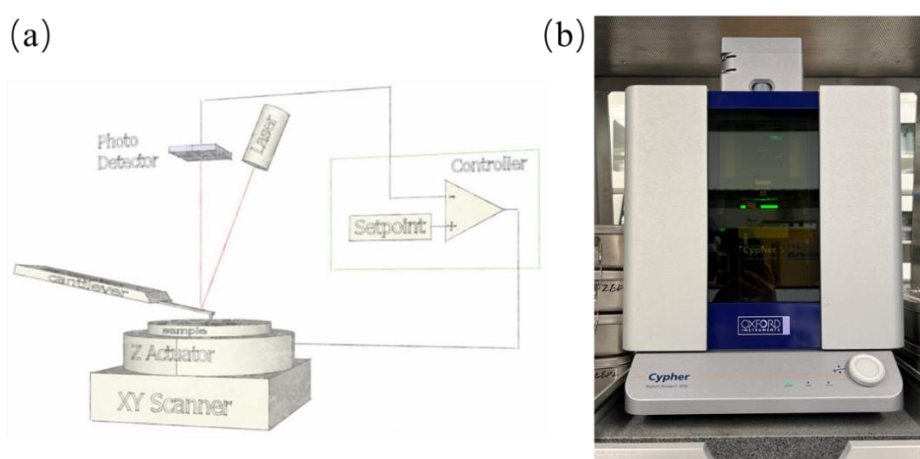


图 2-13 原子力显微镜

(a) AFM 工作原理图，图片引自 Oxford 公司仪器操作手册 (b) Oxford Cypher S 原子力显微镜

2.5 拉曼光谱仪

2.5.1 拉曼光谱原理

拉曼光谱是在 1928 年由 Raman C V 首次提出的^[82]，拉曼表征技术为材料无损表征打开了崭新的大门。拉曼光谱利用激光与样品进行相互作用，当光子进入材料结构时，分子在吸收一部分光子能量后会进入虚能态，虚能态并不稳定存在，

所以经过一段时间后分子会衰减到本征态。在衰减过程中，分子会散射出一定能量的光子。这些散射光子分为瑞利散射和拉曼散射，瑞利散射是与入射光能量相同的弹性散射，而拉曼散射光能量则与入射光不同，拉曼散射是非弹性散射。拉曼散射中存在两种非弹性散射过程，包括斯托克斯散射（散射光能量<入射光能量）和反斯托克斯散射（散射光能量>入射光能量），如图2-14（a）。拉曼光谱中通常探测斯托克斯散射的能量差来标定拉曼峰，由于每个拉曼特征峰都是独一无二的，因此拉曼峰又称为“指纹峰”。使用拉曼光谱表征样品可以得到独一无二的振动信号，因此在二维材料的表征中常用拉曼光谱来鉴别材料结构。图 2-14（b）为实验使用的 Horiba Xplora plus 拉曼光谱仪。

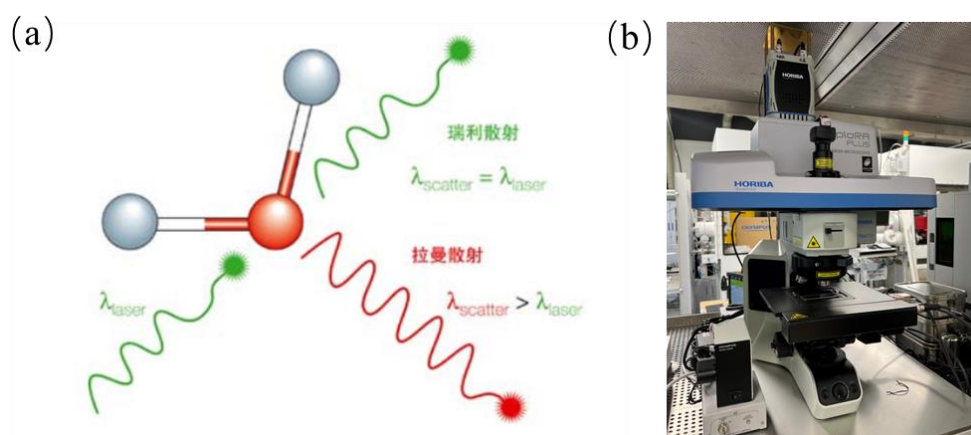
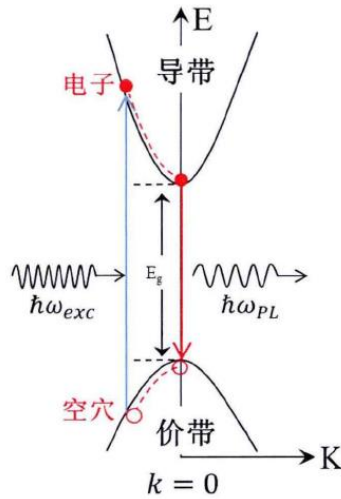


图 2-14 拉曼光谱仪

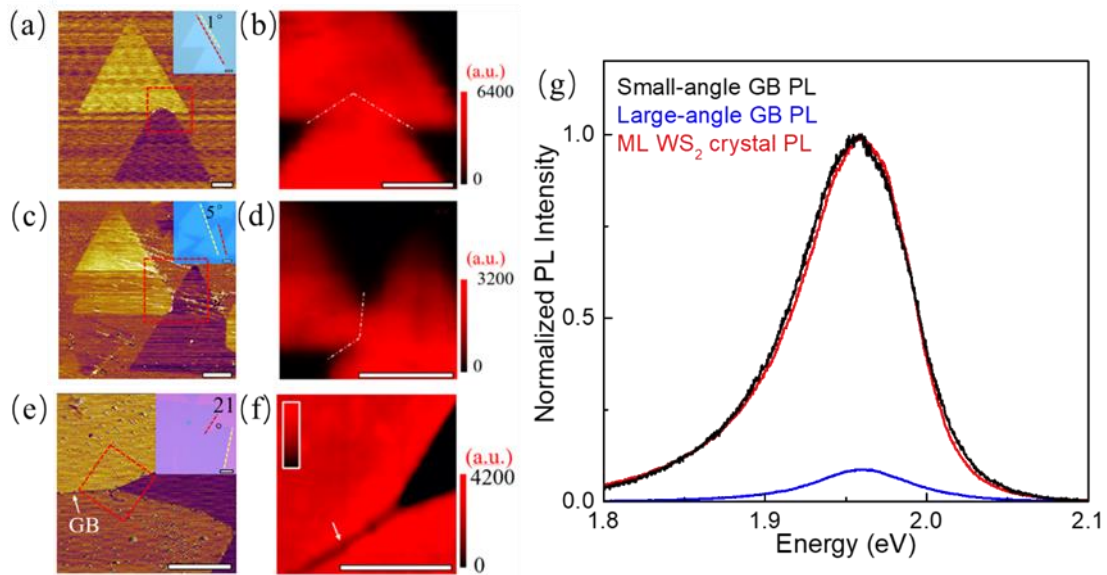
（a）拉曼测量中各能级光子跃迁图，图片引自 Horiba 公司仪器操作手册 （b）Horiba Xplora plus 拉曼光谱仪

2.5.2 光致发光光谱在 WS₂ 小角度晶界中的应用

在拉曼光谱仪中除了使用拉曼散射无损表征材料结构以外，光致发光（Photoluminescence，简称 PL）也是拉曼光谱仪中探索材料结构的一个重要功能。图 2-15 为半导体材料中的光致发光原理图，以直接带隙半导体的单层 WS₂ 为例。当拉曼光谱仪的入射激光照射到样品上时入射光子会被吸收，导致半导体处于激发态并在半导体的导带底和价带顶形成电子和空穴。这些由激发产生的电子和空穴并不稳定，因此在一段时间后高能级的电子会向下跃迁至本征态，产生电子空穴对复合，并以光子的形式释放出多余能量。光致发光光谱通过测量不同波长的发光强度，可以获得光致发光光谱。这个光谱可以提供关于材料能带结构、缺陷态、材料组成等方面的信息。


 图 2-15 直接带隙半导体的光致发光过程^[83]

光致发光光谱广泛用于二维材料的研究当中。其中，在晶界研究中发现，当二维材料的表面存在晶界时，由于晶界处缺陷的产生会导致光致发光出现增强或者淬灭的现象^[84]，例如 Arend M. van der Zande 等人发现在镜像晶界处的 8-4-4 缺陷是富钨的，这将使边界表现为 n 型掺杂，导致光致发光光谱增强；而在倾斜晶界处的 5-7 缺陷是富硫的，这将使边界表现为 p 型掺杂，导致光致发光光谱淬灭^[85]。


 图 2-16 WS_2 的 LFM 和 PL 表征

(a) - (f) 分别为晶界角度为 1° 、 5° 、 21° 的晶界 LFM 表征和对应的 PL 表征 (g) 红色、蓝色和黑色曲线分别为本征、大角度、小角度晶界 WS_2 的光致发光峰强

这里介绍一个利用光致发光光谱研究二维材料晶界结构与发光性能的范围。

目前关于晶界对材料的光致发光影响主要聚焦于大角度晶界，而对小角度晶界处的光致发光影响还未有相关研究。因此我们使用负压 CVD 技术生长出大批量洁净的单层 WS_2 样品，在衬底上寻找小角度晶界的样品，使用 AFM 的侧向力显微镜（Lateral Force Microscope，简称 LFM）确认两个生长方向相似的晶粒拼接处的小角度晶界。如图 2-16（a）、（c）为两个拼接在一起的单层 WS_2 样品，两个晶粒之间的晶界夹角分别为 1° 和 5° 。选择一个晶界为 21° 的大角度晶界 WS_2 作为实验对照组，如图 2-16（e）所示。我们使用拉曼光谱仪对确认晶界角度的样品进行光致发光表征，使用 532 nm 的激光和 600 mm^{-1} 刻度的光栅，在 $100 \mu\text{W}$ 激光功率下以 100 nm 的步长对样品采集 1 s。图 2-16（b）、（d）、（f）为各个晶界样品对应的光致发光图。可以发现晶界为 21° 的样品的光致发光光谱在晶界处与本征单层 WS_2 样品相比，其峰值强度明显减弱，如图 2-16（g）蓝色曲线。在此晶界角度的晶界处的光致发光图中出现淬灭现象，如图 2-16（f）。而晶界角度分别为 1° 和 5° 样品在晶界处的光致发光光谱强度相较本征单层 WS_2 样品无明显变化，如图 2-16（g）黑色和红色曲线分别为小角度晶界 WS_2 在晶界处的 PL 峰强和本征单层 WS_2 的 PL 峰强。在光致发光图中小角度晶界样品的晶界处无明显 PL 淬灭或增强现象，如图 2-16（b）和（d）。综上所述，我们认为小角度晶界的存在对材料的光致发光无明显影响。目前二维材料在半导体器件中的应用十分广泛，而在大面积半导体器件的制备中，晶圆级尺寸样品难以避免有晶界的存在。上述利用光致发光光谱的研究证明当二维样品中存在小角度晶界时，对晶体质量的影响可以忽略不计。

第3章 化学气相沉积法合成钽插层二硫化铌

我们通过化学气相沉积法合成出一种全新的二维插层结构材料——钽插层的二硫化铌 (Ta-NbS_2), 并研究它的插层结构、插层规律以及输运性能。我们首先探索使用化学气相沉积法合成少层 TaS_2 和 NbS_2 的生长条件, 在一定的生长参数范围内探索合成二维 Ta-NbS_2 。因此本章我们将介绍使用 CVD 方法合成 TaS_2 、 NbS_2 、 Ta-NbS_2 的生长方法以及初步表征的结果。此外, 介绍一种使用聚甲基丙烯酸甲酯辅助无损转移云母衬底生长样品的转移技术。

3.1 制备钽插层二硫化铌

TaS_2 和 NbS_2 具有丰富多样的性质, 例如低温超导^[34]、CDW 转变^[54]等, 近年来研究人员对这两种材料进行了深入的研究。然而这两种材料的薄膜在空气中并不稳定, 极易氧化。因此为了成功合成这两种材料并对其进行结构、性能上的表征, 我们必须保证材料一直处于隔绝水氧的环境中。我们课题组成功搭建了世界上首例隔绝水氧的二维材料生长-转移-表征-测试氛围保护互联系统, 手套箱互联系统可以对二维材料从生长到初步表征到转移再到送入电镜表征以及器件制备的全过程进行水氧隔绝, 最大程度上保证材料结构的完整性。如图 3-1 (a) 为手套箱互联系统, 手套箱内装有表征需要的光学显微镜、药品称量台、AFM、SEM、Raman 等仪器如图 3-1 (b)、(c) 所示, 表征设备见第二章 2.3-2.5 节表征设备介绍。图 3-1 (d) 为与手套箱相连的 CVD 管式炉, 管式炉与手套箱相连可以保证样品在生长前后完全处于惰性气体氛围中, 最大限度维护材料的生长环境。

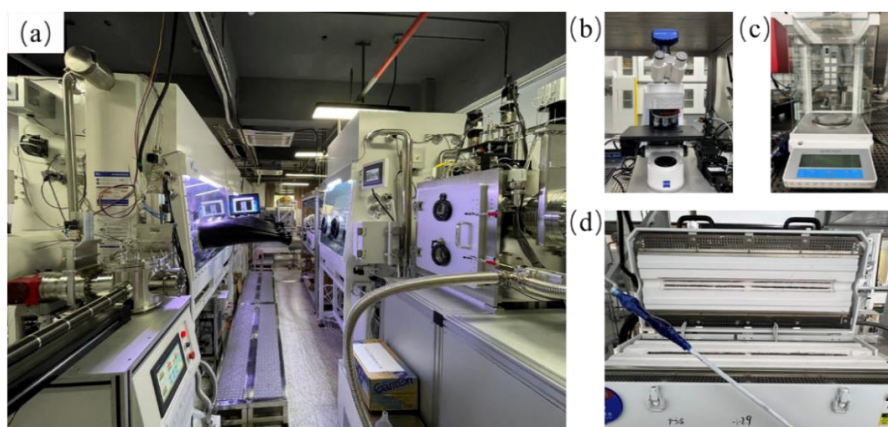


图 3-1 生长表征转移手套箱互联系统

(a) 手套箱互联系统 (b)、(c)、(d) 惰性氛围中的光镜、药品称量台、CVD 管式炉

图 3-2 为使用化学气相沉积法合成二维 TMDC 实验中所需要的耗材。图 3-2 (a) - (d) 分别为 CVD 生长中使用的 1 英寸石英管、刚玉舟、4 英寸 Si/SiO₂ 衬底、1 cm×1 cm 云母衬底。石英管作为 CVD 合成中的反应腔；刚玉舟盛放合成所需化学药品；Si/SiO₂ 为生长衬底，实验时需裁剪为 1 cm×3 cm 大小；云母为包含钾、铝、镁、铁、锂等金属的铝硅酸盐，正反面均可用作生长衬底。表 3-1 为合成中所使用的化学药品及详细信息。

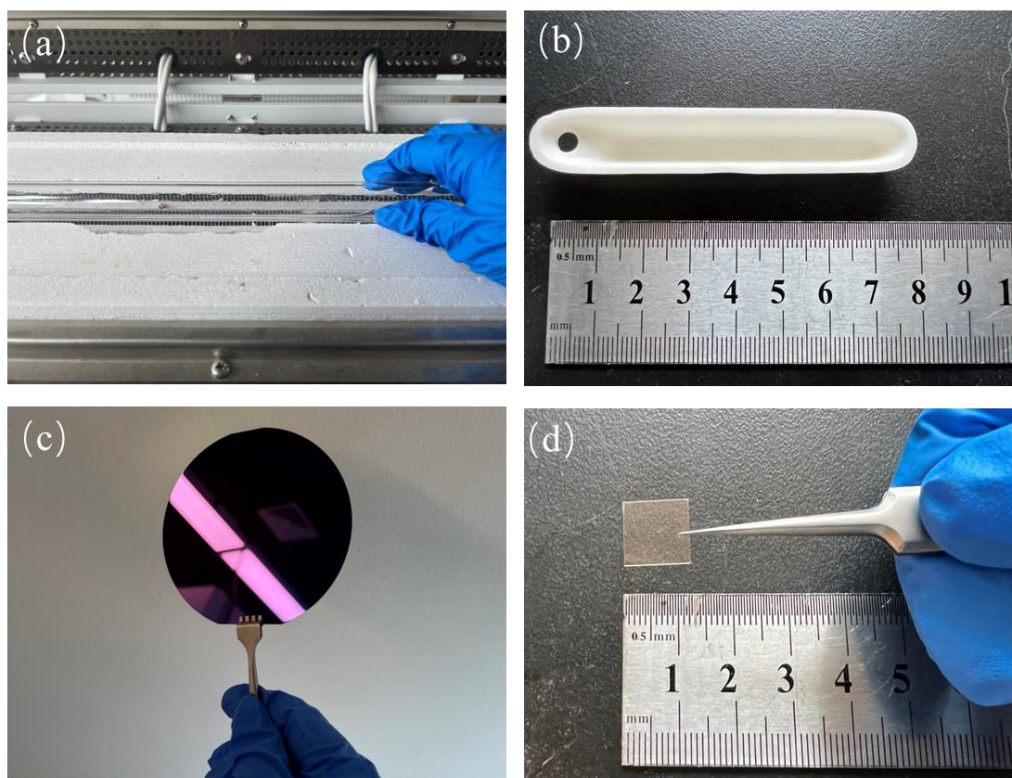


图 3-2 化学气相沉积法合成二维 TMDC 所需耗材
(a) 石英管 (b) 刚玉舟 (c) Si/SiO₂ 衬底 (d) 云母片

表 3-1 实验药品及相关信息

药品名称	化学式	纯度	生产厂家
硫粉	S	99.99%	阿拉丁试剂
五氧化二铌	Nb ₂ O ₅	99.99%	阿尔法试剂
五氧化二钽	Ta ₂ O ₅	99.99%	阿尔法试剂
五氯化钽	TaCl ₅	99.99%	阿拉丁试剂

3.1.1 CVD 生长 NbS₂ 和 TaS₂

如图 3-3 (a) 为 NbS₂ 的生长示意图，左侧为气流进气端，右侧为气流尾气端，我们选用 S 粉以及 Nb₂O₅ 粉末进行 NbS₂ 的合成，使用 Si/SiO₂ 作为衬底，实验中

我们将 S 粉放置于气流上端的低温区，金属前驱体放置于气流尾端的高温区。为了达到维护手套箱以及管式炉中的惰性气体氛围的目的，需要在手套箱内进行药品的称量。我们称取 100 mg S 粉将其单独放置于一个刚玉舟内，再分别称取 20 mg Nb_2O_5 和 5 mg NaCl 粉末，将其混合均匀后放置于另一个刚玉舟内。刚玉舟从手套箱内放入管式炉前，需要对管式炉内部氛围进行预处理，使用机械泵将管内抽至 10^{-3} mbar 再补入 Ar 恢复常压，此操作需进行两次以保证反应腔室氛围纯净。预处理步骤结束后我们将两个刚玉舟放入指定位置，设置低温区温度为 180°C ，高温区为 850°C ，高温区温度达到 600°C 后低温区开始升温，各温区以每分钟 40°C 的速率升温，到达高温区设定的 850°C 后对反应腔室保温 10 分钟，反应结束后快速打开管式炉，使用电风扇对炉体进行快速降温，整个反应过程中通入 20 sccm (Standard cubic centimeter per minute) 的 H_2 和 80 sccm 的 Ar，图 3-3 (b) 为生长 NbS_2 时两个温区的温控曲线。

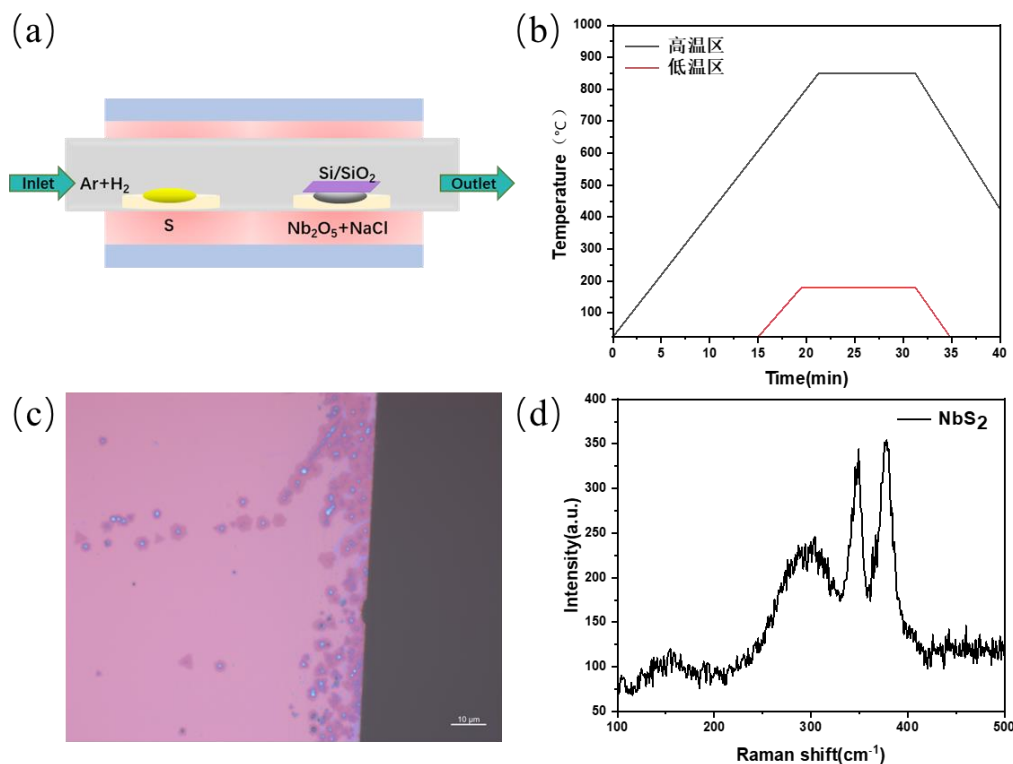


图 3-3 化学气相沉积法制备少层 NbS_2

(a) NbS_2 的 CVD 生长示意图 (b) 双温区管式炉中高、低温区的温控曲线 (c) 生长在 Si/SiO_2 衬底上的 NbS_2 光镜图 (d) NbS_2 的拉曼光谱图

实验结束后，我们将恢复至室温的样品从管式炉中取出，并放置于手套箱内的光镜下进行观察。图 3-3 (c) 为生长在 Si/SiO_2 衬底上的 NbS_2 ，光镜图中颜色为深粉色的样品为少层 NbS_2 ，其外形为六边形或三角形，符合 NbS_2 的六方晶格

属性。图 3-3 (d) 为 NbS_2 的拉曼光谱表征结果, 特征峰分别为 297 cm^{-1} 、 345 cm^{-1} 和 376 cm^{-1} , 符合之前研究报道的 NbS_2 的拉曼光谱特征峰^[86]。

在 2016 年和 2018 年 Fu. W^[87]、Wang. X^[88]等人都使用了 TaCl_5 作为前驱体进行气相输运生长 TaS_2 , 他们分别使用 Si/SiO_2 和 h-BN 作为衬底, 如图 3-4 (a) 和 (b)。基于以上工作我们尝试使用 TaCl_5 作为金属前驱体合成 TaS_2 , 生长衬度选择云母薄片, 这是因为云母表面悬挂键丰富, 并且相较 h-BN 云母更易于制备。图 3-4 (c) 为使用 TaCl_5 作为前驱体的生长示意图。图 3-4 (d) 为 TaS_2 生长结果光镜图, 图 3-4 (e) 为使用 AFM 的 *contact mode* 测量的 TaS_2 厚度, 厚度为 17.13 nm 。这是由于作为氯化物的 TaCl_5 挥发性过强, 使 TaS_2 的反应过于剧烈, 导致合成的样品多为 10 nm 以上的厚层材料, 不满足二维少层材料所需厚度。

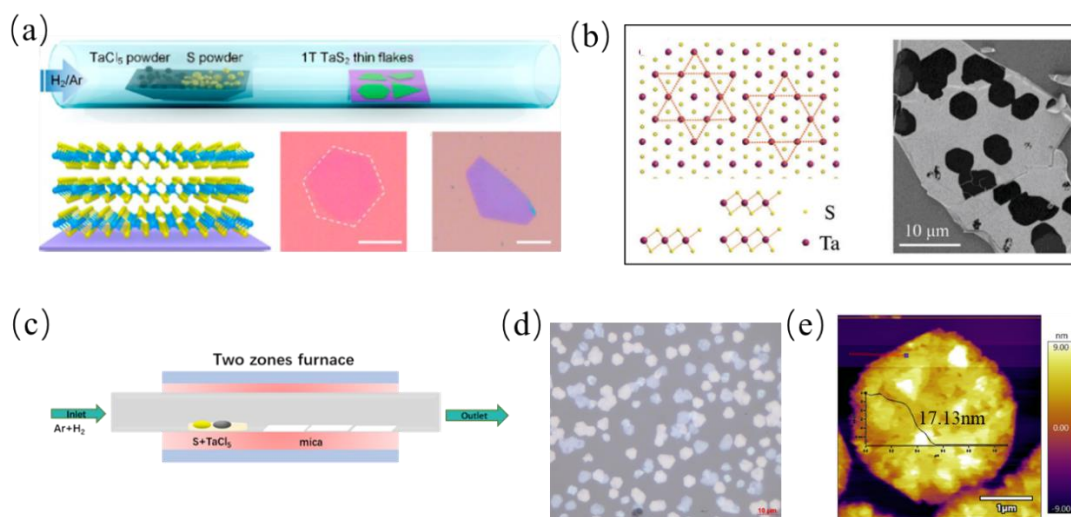


图 3-4 化学气相沉积法制备 TaS_2

(a)、(b) 使用 TaCl_5 作为前驱体, 分别生长在 Si/SiO_2 衬底^[87]和 h-BN 衬底上的少层 TaS_2 ^[88] (c) TaS_2 的 CVD 生长示意图, 前驱体为 TaCl_5 (d) 厚层 TaS_2 光镜图 (e) TaS_2 的 AFM 测量图

由于使用 MoO_3 、 WO_3 、 Nb_2O_5 等氧化物粉末已经可以成功合成出少层 MoS_2 、 WS_2 、 NbS_2 , 于是我们尝试摒弃多数研究者使用 TaCl_5 作为前驱体的方法, 尝试使用 Ta_2O_5 作为前驱体生长薄层 TaS_2 。图 3-5 (a) 为使用 Ta_2O_5 作为前驱体合成 TaS_2 的 CVD 生长示意图, 我们称量 100 mg S 粉放置于反应低温区, 称量 10 mg Ta_2O_5 和 3 mg NaCl 混合均匀后放置于反应高温区, 云母衬底覆盖在刚玉舟上方。两个温区的反应温度分别设为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $820\text{ }^\circ\text{C}$, 当高温区升温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时低温区开始加热, 每个温区以 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 每分钟的升温速率进行加热, 高温区达到 $820\text{ }^\circ\text{C}$ 后开始保温, 保温时间 10 min 。反应结束后打开炉体使用风扇快速降温, 整个反应过程中

通入 18 sccm 的 H_2 和 100 sccm 的 Ar。图 3-5 (b) 为生长 TaS_2 时两个温区的温控曲线。降温结束后我们将云母衬底放置于手套箱内的光镜下观察，图 3-5 (c) 为生长在云母衬底上的少层 TaS_2 ，由于云母衬底透光率高，衬底颜色较浅，单层样品需要仔细寻找判别。图 3-5 (d) 为使用 AFM 的 contact mode 测量的 TaS_2 厚度，厚度为 2.65 nm，相较使用 $TaCl_5$ 作为前驱体生长出的 TaS_2 样品的厚度明显减薄。图 3-5 (e) 为拉曼光谱表征的目标样品，其特征峰位分别位于 220 cm^{-1} 、 308 cm^{-1} 和 385 cm^{-1} ，符合之前研究工作表征的 TaS_2 拉曼光谱^[89]。

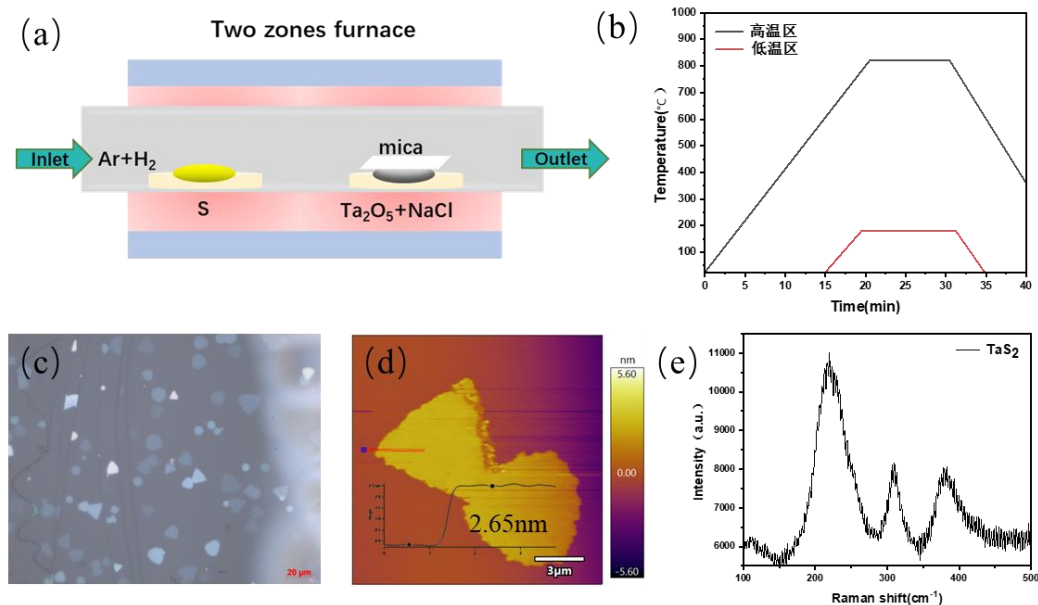


图 3-5 化学气相沉积法制备少层 TaS_2

(a) TaS_2 的 CVD 生长示意图，前驱体为 Ta_2O_5 (b) 双温区管式炉中高、低温区的温控曲线 (c) 少层 TaS_2 光镜图 (d) TaS_2 的 AFM 测量图 (e) TaS_2 的拉曼光谱图

3.1.2 CVD 生长钽插层二硫化钨

使用 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 作为前驱体粉末、使用云母作为生长衬底、反应温度介于 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、保温时间为 10min 左右时可以成功合成出少层的 NbS_2 和 TaS_2 样品，因此我们参考以上条件尝试使用 CVD 合成钽插层二硫化钨 ($Ta-NbS_2$)。如图 3-6 (a) 为合成钽插层二硫化钨的 CVD 示意图。我们称量 100 mg S 粉盛放于单独的刚玉舟内，放置于反应低温区。分别称取适量的 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 和 NaCl 粉末混合均匀后盛放于一个刚玉舟内，放置于反应高温区，两个温区的反应温度分别为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，升温速率为每分钟 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当高温区升温至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时低温区开始加热，高温区达到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后保温 10min。如图 3-6 (b) 为生长过程中高、低温区的温控曲线。整个反应过程中通入 30 sccm 的 H_2 和 30 sccm 的 Ar。生长前需要将腔体内抽至 10^{-3} mbar 再补入 Ar 恢复常压，此步骤需进行两次以制造纯净的

生长氛围。生长结束后打开炉体，使用风扇快速降温。降温结束后将云母片放置手套箱内的光镜下进行观察，如图 3-6 (c)，生长出的样品形貌为三角形，符合 NbS_2 和 TaS_2 的六方晶格属性，三角形薄片的尺寸在 $8\ \mu\text{m}$ 左右。样品颜色接近衬底颜色，判断材料厚度趋近于单层。图 3-6 (d) 为使用 AFM 的 **contact mode** 表征的样品厚度，发现材料的厚度为 $1.65\ \text{nm}$ 左右，已知单层材料的厚度约为 $0.6\ \text{nm}$ ，我们判断生长出的材料厚度约为两层左右。

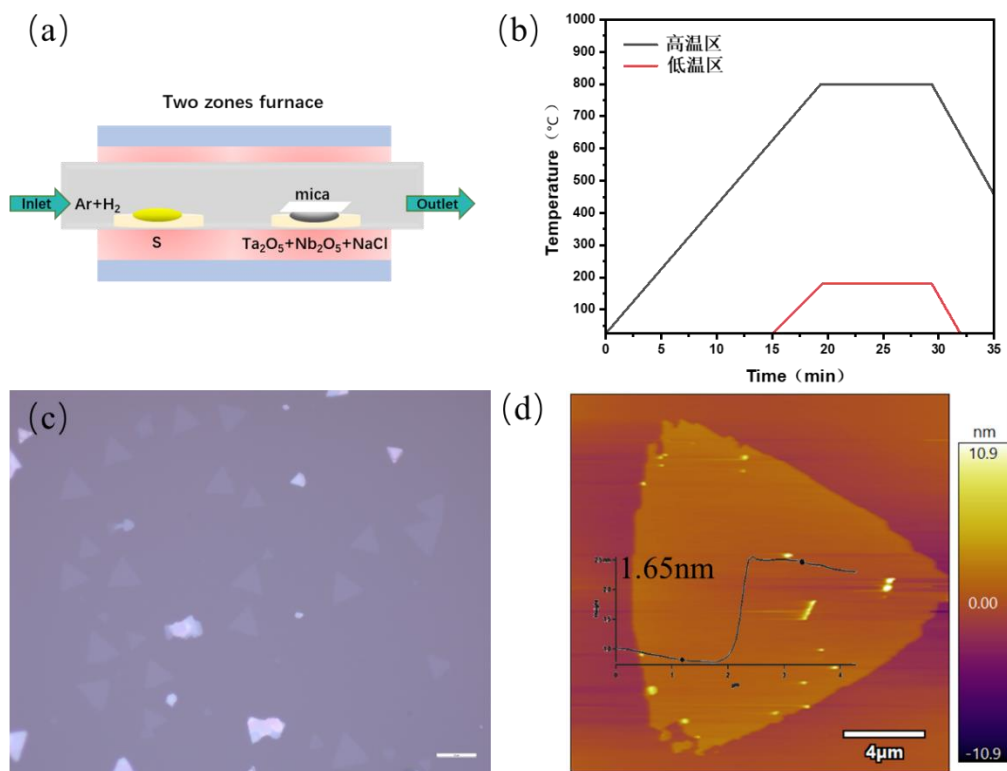


图 3-6 化学气相沉积法制备 Ta-NbS_2

(a) CVD 生长 Ta-NbS_2 的过程示意图 (b) 双温区管式炉中高、低温区的温控曲线 (c) Ta-NbS_2 光镜图 (d) Ta-NbS_2 的 AFM 测量图

我们将样品进行拉曼光谱表征以确认生长出的材料不同于本征的 NbS_2 和 TaS_2 样品，如图 3-7 (a) 所示，其中橙色、黄色、绿色曲线分别代表 Ta-NbS_2 、 TaS_2 、 NbS_2 的拉曼谱图。可以发现，合成出的 Ta-NbS_2 材料的拉曼谱峰位完全不同于本征的 NbS_2 和 TaS_2 的拉曼峰位，其相较本征材料而言，在 $172\ \text{cm}^{-1}$ 、 $221\ \text{cm}^{-1}$ 、 $338\ \text{cm}^{-1}$ 、 $376\ \text{cm}^{-1}$ 、 $411\ \text{cm}^{-1}$ 、 $431\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了新的特征峰，并且伴随部分本征 NbS_2 和 TaS_2 的峰位消失，证明晶体结构中的振动模式发生了改变。

由于拉曼表征无法判断拉曼峰位的改变究竟是由于插层结构所导致的，还是由于本征材料出现新相所导致的，因此我们对该材料又进行了 EDS 元素分析。由于材料生长衬底为云母薄片，云母为钾、铝、镁、铁、锂等金属的铝硅酸盐，无

法导电，因此在使用 SEM 的能谱分析时需要对云母表面喷金使衬底导电。如图 3-7 (b) 为该材料的形貌图，我们选择一部分区域对其进行 EDS 能谱分析。如图 3-7 (c) 为能谱分析结果，表中结果展示样品中同时包含 Ta、Nb、S 三种元素，并且金属元素中 $C_{Nb} > C_{Ta}$ ，C 代表原子浓度。其中 Au 为表面喷金引入，O、Mg、Si、F、K、Br 为云母中元素。

综上所述，该材料出现的拉曼峰位改变现象极有可能由 Ta、Nb、S 三元合金出现的新结构所导致，但是该新结构是否为插层结构还需要将其转移至透射电子显微镜中进行结构表征并解析，表征结果将在下章详细介绍。

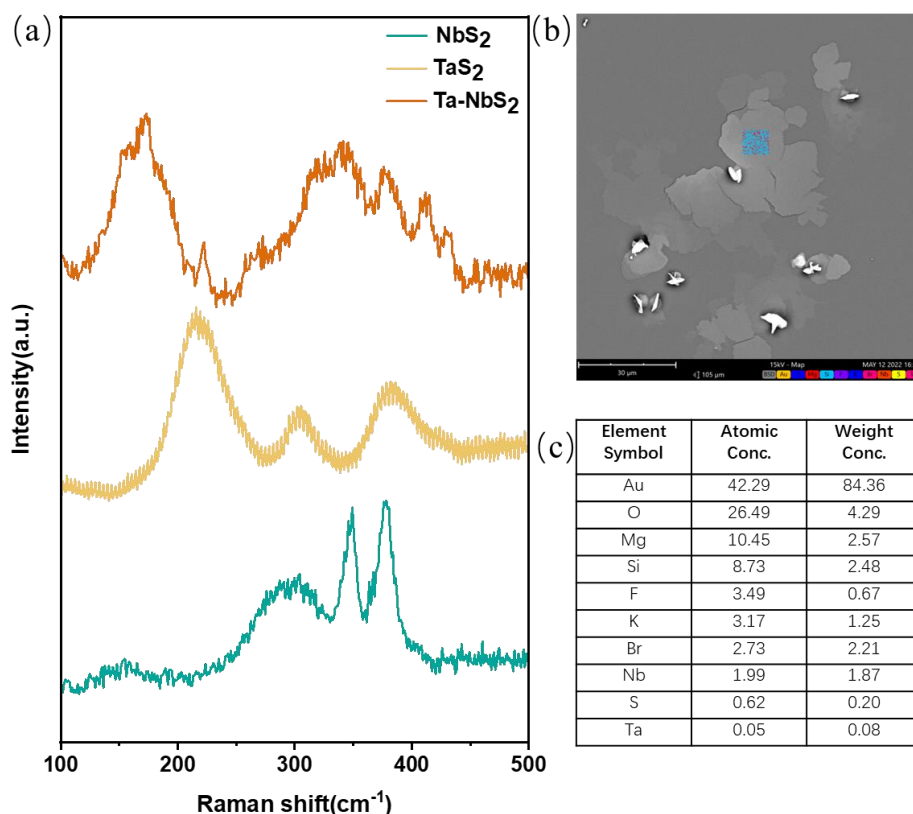


图 3-7 Ta-NbS₂ 初步表征

(a) 从上向下分别为 Ta-NbS₂、TaS₂ 和 NbS₂ 的拉曼图谱，(b) Ta-NbS₂ 的 SEM 形貌图，彩色方形区域为 EDS 探测区域 (c) Ta-NbS₂ 的 EDS 表征结果，证明样品包含 Ta、Nb、S 三种元素

3.2 无损转移云母衬底生长样品

对样品进行透射电镜表征时需要将二维材料从衬底转移至透射电镜专用的透射电镜微栅上 (TEM grid)，使样品悬空。前文提到，云母表面有许多悬挂键，这样的结构非常利于材料的生长，但是却会使材料与衬底产生很强的结合力，不利于材料的转移。因此本节将介绍一种无损转移云母衬底生长二维材料的转移技术。

3.2.1 转移用化学药品

在硅片上生长的样品通常借助氢氟酸（HF）与 Si/SiO₂ 反应的原理，将样品与 Si/SiO₂ 的接触表面进行刻蚀，进而使样品离开衬底的束缚后吸附在 TEM grid 的碳膜上，完成样品从硅片到 TEM grid 的转移。由于云母并不与 HF 反应，无法使用相同的方法完成云母衬底样品的转移。因此接下来我们将介绍使用聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）进行湿法无损转移云母衬底样品的方法，表 3-2 为转移过程所需溶液以及相关信息。PMMA 溶液制作流程为：称取 500 mg 聚甲基丙烯酸甲酯颗粒和 50 mL 氯代苯溶液，放入装有磁转子的小棕瓶内，使用 1000 rpm 转速的磁力搅拌器将溶液充分混合 6 小时以上。

表 3-2 转移所需溶液及相关信息

材料	英文名称	生产厂家
异丙醇	Isopropyl Alcohol (IPA)	阿拉丁试剂
丙酮	Acetone	上海凌峰化学试剂
聚甲基丙烯酸甲酯	Polymethyl methacrylate (PMMA)	Micro Chem
氯代苯	Chlorobenzene	国药化试

3.2.2 无损转移技术

准备好转移所需的溶液及耗材后我们将其放入手套箱内，装有溶液的容器在放入手套箱前需要提前进行抽真空处理，防止瓶内空气破坏手套箱内的惰性气体氛围，转移过程需全程在手套箱中进行。图 3-8（a）为使用光学显微镜定点的需要转移的样品区域，确认好样品区域后正式开始转移步骤：

- (1) 使用移液枪吸取 3 μ L 的 PMMA 溶液，将 PMMA 溶液滴在需要转移的区域，静置约 1min 左右，当 PMMA 开始凝固并且不再流动后，将滴有 PMMA 的云母片放置于手套箱内的加热台上，加热台温度设为 80 $^{\circ}$ C，烘烤云母片 15min，加速 PMMA 溶液凝固，如图 3-8（b）所示。
- (2) 烘烤结束后将云母片放置于一块洁净的载玻片上，使用滴管吸取 2 mL 水溶液，将其均匀点滴在 PMMA 膜周围，如图 3-8（c）所示。利用水的表面张力将云母片与 PMMA 膜分离，若水溶液开始挥发需要及时补充，保证水溶液的表面张力持续作用于 PMMA 膜与云母片接触区域。
- (3) 在等待 PMMA 剥离时，夹取一片透射电镜使用的 Au TEM grid，将其碳膜朝上放置在一块洁净的硅片上，如图 3-8（d）所示。当 PMMA 膜被水溶液完全撑开离开云母衬底时，使用尖头镊子轻轻夹起 PMMA 膜，将带有样品的

PMMA 膜表面贴放于 Au TEM grid 的碳膜上, 如图 3-8 (e) 所示。若一次性贴放 PMMA 膜未成功, 需要立即在 PMMA 和 Au TEM grid 之间滴入一滴水溶液, 借助水溶液调整 PMMA 膜的位置。需要注意的是, 在使用尖头镊子夹取 PMMA 膜时需要尽可能保证 PMMA 膜平整, 以便 PMMA 膜能与碳膜紧密贴合。

- (4) 在光镜下确认样品已经成功贴于碳膜上后, 将盛有 Au TEM grid 和 PMMA 膜的硅片放置于加热台上, 加热台温度设为 80 °C, 烘烤时间 15min, 该步骤是为了完全烘干水分使各表面紧密贴合。烘烤结束后将盛有 Au TEM grid 和 PMMA 膜的硅片轻轻放置于装有丙酮溶液的聚四氟乙烯瓶中, 浸泡约 2 小时, 充分溶解 PMMA, 如图 3-8 (f)。
- (5) 丙酮浸泡结束后, 使用尖头镊子将 grid 从瓶中捞出, 将 grid 再放置于异丙醇 (IPA) 溶液中, 稀释表面残留的丙酮溶液。因为此时的丙酮溶液中已有溶解的 PMMA 成分, 使用 IPA 再次浸泡稀释后可以有效降低样品表面有机物的残留, 减少透射电镜表征过程中的积碳情况。
- (6) 将转移完成的 TEM grid 放入超高真空退火炉内, 在 320 °C 下对样品进行八小时的超高真空退火, 高温处理表面残留的有机物, 最大可能减少透射电镜表征中出现积碳的几率, 使样品在表征中呈现最好的洁净度。

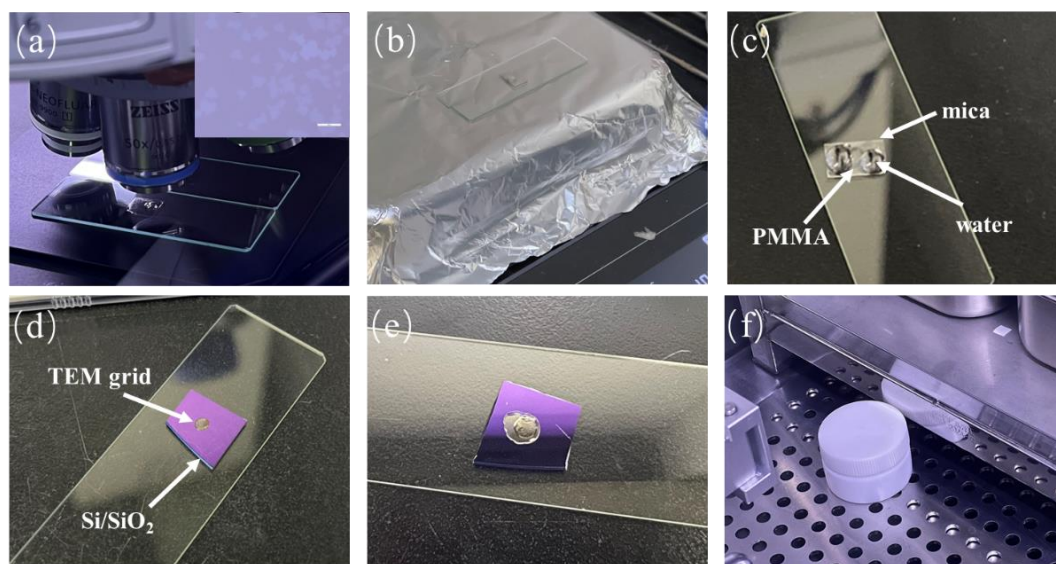


图 3-8 PMMA 辅助无损转移流程图

- (a) 使用光镜确认需要转移的目标区域, 插图为该区域样品的光镜图 (b) 放置在加热台上的滴有 PMMA 溶液的云母片 (c) 借助水的表面张力分离 PMMA 膜和云母片 (d) 放置于洁净硅片上的 Au TEM grid (e) 将带有样品的 PMMA 膜贴放于 Au TEM grid 碳膜上方。 (f) 丙酮溶解 PMMA, 需使用聚四氟乙烯瓶

退火结束后我们将 TEM grid 从真空退火炉中取出，放在手套箱内的光镜下观察。如图 3-9 (a) 为转移的目标样品，图 3-9 (b) 为转移过后的 Au TEM grid，图中可以看出使用该方法转移过后的碳膜无任何破损，并且碳膜平整。图 3-9 (c) 为使用 100 倍光学显微镜的物镜观察的 Au TEM grid 网栅以及碳膜，图中清晰可见各网栅上样品的形貌，每个样品薄片完整附着在碳膜上。图 3-9 (d) 为样品在透射电镜表征中在碳膜上的低倍 STEM 图像。STEM 图中不同颜色代表不同的衬度，其中深灰色背底为碳膜，黑色圆孔为碳膜上的真空洞，浅灰色为我们转移的样品形貌。可以看见碳膜上的样品十分完整，没有卷曲以及破损的情况。仔细观察图 3-9 (d) 可以发现，我们转移的每一个样品在真空碳膜孔处也没有出现破损的情况。

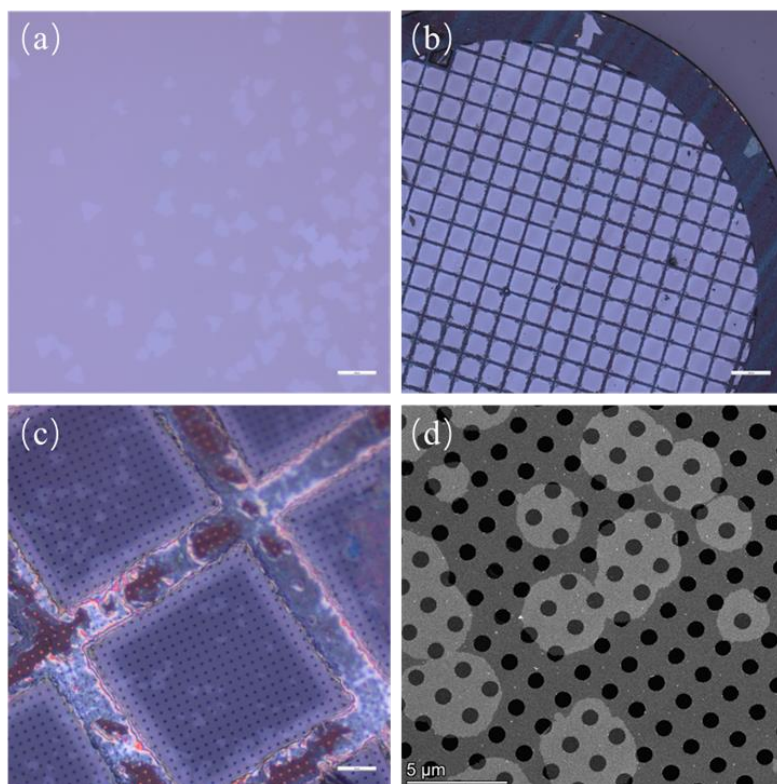


图 3-9 PMMA 辅助无损转移样品形貌图

(a) 样品光镜图 (b) Au TEM grid 的低倍光镜图，碳膜完整 (c) Au TEM grid 的高倍光镜图，碳膜和样品完整 (d) 透射电镜表征的低倍样品 STEM 图，碳膜和样品完整

这项转移技术参考 2021 年 Shen. Y 报道的辅助湿法转移方法^[90]，我们将该转移方法应用在生长于云母衬底的样品转移上。由于我们的转移步骤在手套箱中进行，因此也对文章中报道的转移步骤稍作调整。文章中的 PMMA 溶液使用旋涂仪悬涂于衬底上，并使用载玻片打捞。而我们则使用移液枪吸取少量 PMMA 后直接

滴于衬底上，当 PMMA 膜被水溶液撑开后直接使用镊子夹起。悬涂的 PMMA 膜厚度远薄于使用移液枪点滴的 PMMA 小液滴的厚度，这样的厚度有利于提高除胶时的洁净度，但是悬涂的 PMMA 膜在打捞时极易粘附在一起，降低转移成功率，并且我们的转移步骤在手套箱中进行，灵活程度低于箱外，因此我们选择使用移液枪直接点滴的方式进行 PMMA 辅助转移。直接点滴 PMMA 溶液的方式可以增加 PMMA 膜的厚度，提高 PMMA 膜的刚性，可以有效防止 PMMA 膜上的样品出现褶皱，并且这样的厚度非常方便剥离起衬底上的 PMMA 膜。而增加 PMMA 溶液的使用量后只需要延长丙酮溶解时间，即可成功除胶，相较文章中的浸泡 30 分钟时间，我们在改变 PMMA 悬涂方式后则需要延长浸泡时间至 2h 以上。综上所述，我们的转移技术可以做到转移时碳膜完整、样品不卷曲、样品不破损并且稳定附着在碳膜上，为后续的材料结构表征带来极大地优势及便利。

3.3 本章小结

本章通过调控化学气相沉积法成功合成了包含 Ta、Nb、S 元素的二维三元化合物薄膜，使用 PMMA 辅助转移方法，实现了无损转移云母衬底生长的样品，主要结论如下：

- (1) 我们使用化学气相沉积法成功在硅片衬底和云母衬底上合成了少层 NbS₂ 和少层 TaS₂。确定了 NbS₂ 和 TaS₂ 的生长条件及拉曼振动谱。
- (2) 我们在合成两种母体材料的条件基础上，使用化学气相沉积法合成出了一种包含 Ta、Nb、S 元素的三元化合物，在拉曼光谱图中发现该三元材料的拉曼振动峰明显区别于本征 NbS₂ 和 TaS₂，并且在原子力显微镜表征中发现材料厚度约为两层。
- (3) 为了进一步表征样品结构，需要将生长在云母衬底上的样品转移到透射电镜 TEM grid 上进行原子结构表征，而云母衬底由于表面悬挂键的存在，难以进行转移。因此我们介绍了一种使用聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）辅助无损转移生长在云母衬底上的二维少层样品的无损转移技术，该无损转移技术可以使生长在云母衬底的样品做到转移时碳膜完整、样品不卷曲、样品不破损并且稳定附着在碳膜上。

第4章 钽插层二硫化铌的结构修饰

上章介绍到经过一系列生长参数的调控，我们使用化学沉积法成功合成出了一种明显区别于本征 NbS_2 和 TaS_2 拉曼光谱的新材料，并且在此材料的元素表征中发现同时包含 Ta、Nb、S 三种元素。本章将介绍使用扫描透射电子显微镜进一步表征该样品的原子结构，确认样品为钽插层的二硫化铌。通过控制化学沉积法的合成条件调控 Ta-NbS_2 的插层浓度，研究不同插层浓度下 Ta-NbS_2 的原子结构演变规律。

4.1 钽插层二硫化铌的结构表征

4.1.1 钽插层二硫化铌的元素种类分析

我们在透射电镜中对样品再一次进行了 EDS 元素分析，这是因为转移至 TEM grid 上的样品元素信号不再受衬底元素影响，表征结果更加准确。图 4-1 为在透射电镜中表征的元素分析结果，在图 4-1 (a) 中可以看到元素分析结果中包含我们 CVD 合成中提供的三种元素：S、Nb、Ta，并且 Nb 原子含量远远大于 Ta 原子的含量，因此我们判断三元合金的主体应为 NbS_2 ，Ta 原子可能以插层原子或者掺杂替位原子的形式存在于这个结构中。Au 元素由 Au TEM grid 提供。图 4-1 (b) 为该区域的 EDS 图谱，S、Nb、Ta 三种元素分布均匀，不存在聚集或者团簇的情况，证明三种元素均匀且广泛分布于样品中

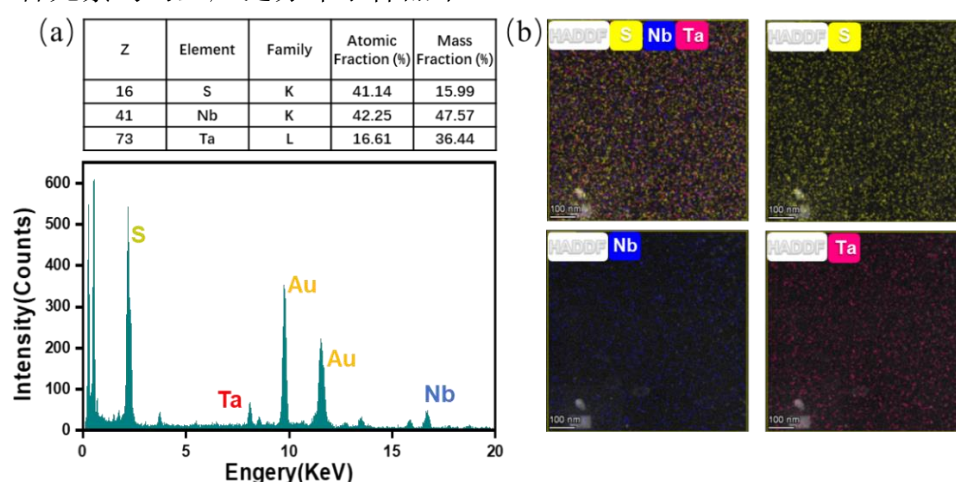


图 4-1 Ta-NbS_2 元素分析

(a) Ta-NbS_2 的 EDS 能谱分析，Nb 原子含量大于 Ta 原子含量 (b) Ta-NbS_2 的 EDS 图谱，三种元素分布均匀

1.1.1 钼插层二硫化铌的结构分析

在确认原子种类后，我们使用扫描透射电子显微镜收集弹性散射电子进行高角环形暗场（HAADF-STEM）成像，详细原理见 2.2 节。由于 HAADF-STEM 收集到的最终信号仅与原子序数 $Z^{-1.7}$ 成正比，因此我们可以直接通过获得的原子像衬度来判别原子种类：原子序数越大的原子，成像衬度越亮；原子序数越小的原子，成像衬度越暗。如图 4-2（a）为我们获得的样品形貌图，左侧箭头指向衬度较暗的区域，右侧箭头指向衬度较亮的区域，衬度明暗不同表明这两个区域的原子构成成分并不相同。我们使用 300 KeV 的 HAADF-STEM 对该区域进一步放大，如图 4-2（b）所示，图中清晰可见区域①的原子衬度明显低于区域②，并且可以在区域②的原子像中可见周期性规律的原子亮点。

图 4-2（c）、（d）为图（b）区域①的高倍原子结构，图中可以得到两套投影原子柱，由于 EDS 能谱结果表明该结构的主体为 NbS_2 ，因此我们可以判断其中较暗的原子柱为 S 原子柱，较亮的原子柱为 Nb 原子柱，这两类原子柱组成明暗相间的六元环结构，六元环中未见其他原子的存在。因为衍射点至中心透射斑的距离为晶面间距的倒数，即 $a=1/d$ ，其中 d 为晶面间距， a 为衍射斑至透射斑的距离，因此我们可以通过衍射斑来判断晶面间距，进而判断结构类型。图 4-2（e）为区域①的傅里叶变化图（FFT），图中由白色圆环标记的斑点为晶格的一阶衍射点。一阶衍射斑由晶面间距为 0.29 nm 的晶面提供，对照标准结构模型后，确定该套衍射斑点符合本征 NbS_2 的结构。结合之前的 AFM 样品厚度测量，我们可以推断图（b）的区域①为的单层 1H-NbS_2 结构。

图 4-2（f）为图（b）区域②的高倍原子结构，在图（f）中的存在两种衬度的亮点原子，这两种衬度的亮点均为 NbS_2 中的金属原子点位，这是因为在此放大倍数 S 原子由于原子序数较低，衬度较弱。当进一步放大 STEM 成像倍数后，如图 4-2（g）所示，可以看见在金属原子周围存在一圈 S 原子柱。因此在图 4-2（f）存在三套投影原子柱，分别是 S 原子柱、金属原子 A 柱和金属原子 B 柱（由于两种金属原子柱的衬度不同而且类型未知，我们先称为金属原子 A 柱和金属原子 B 柱）。图 4-2（d）和（g）为同一时间段、同一成像条件下采集的高倍原子像。图（g）中不仅存在两套衬度的金属原子柱，而且原子衬度明显亮于图（d）。所以判断图（g）中的原子类型不同于图（d），并且原子柱内的原子序数集合大于图（d）。再观察图（g）中原子结构发现，两套金属原子柱和 S 原子柱不再构成阴阳离子相间的六元环，而是在金属原子柱周围围绕 6 个 S 原子柱，这种结构符合 TMDC 的单层 1T 结构以及双层 2H_a 结构，然而区域②的衬度明显亮于区域①，因此我们判断该区域为 NbS_2 的双层结构，两层呈 2H_a 堆叠。图 4-2（h）为区域②的

FFT 图，图中由白色圆环标记的斑点为一阶衍射点（0.29 nm），在一阶衍射点内出现超衍射点，说明在双层结构中出现了新的周期性规律结构。由于 Ta 的原子序数（ $Z_{\text{Ta}}=73$ ）大于 Nb 的原子序数（ $Z_{\text{Nb}}=41$ ），并且在图 4-2（f）中呈现三个亮点原子聚集成三角形的周期性规律，因此我们推测图 4-2（f）中的亮点是由 Ta 引起的，图 4-2（h）中的超衍射点由图 4-2（f）中的规律性原子亮点组成的新结构提供。

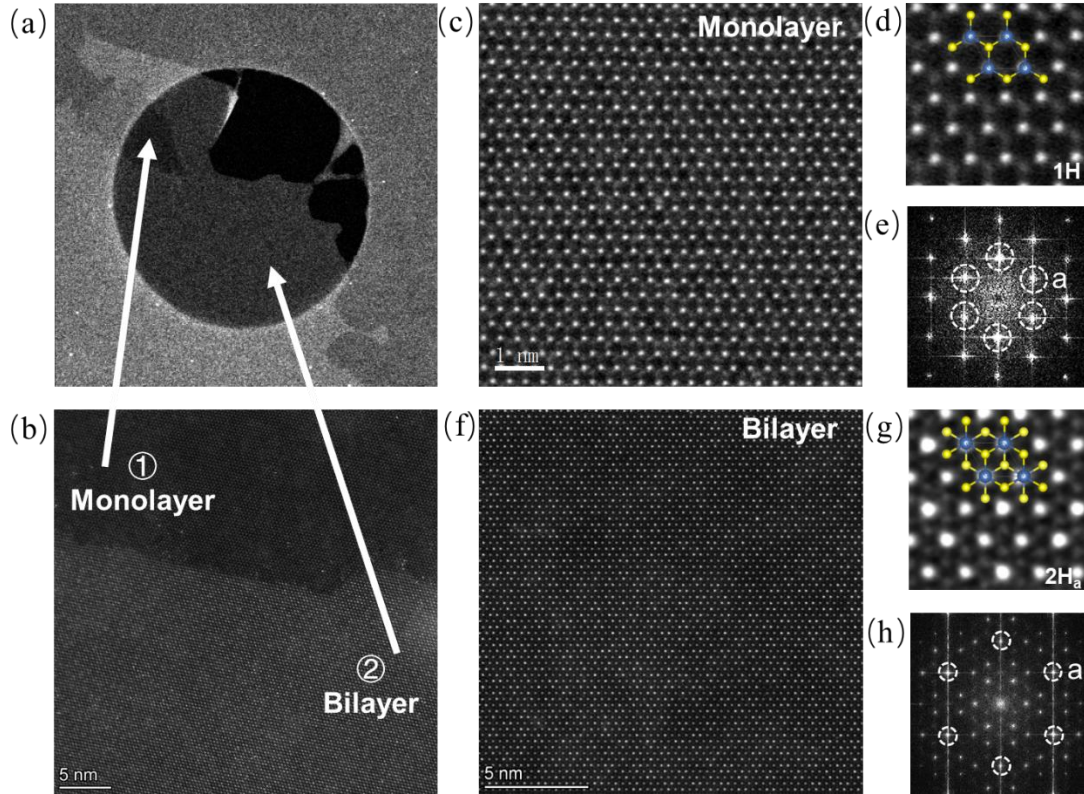


图 4-2 Ta-NbS₂ 单双层结构原子像

（a）低倍相貌图，箭头所指区域厚度不同（b）300 KeV HAADF-STEM 采集的单双层交界区域原子像，①为单层结构和②为双层结构（c）、（d）为单层 1H-NbS₂ 结构（e）为图（c）原子像的傅里叶变换图，白色圆环标记斑点为一阶衍射点， $a=0.29$ nm（f）、（g）为双层 2H-Ta-NbS₂ 结构（h）为图（f）原子像的傅里叶变换图，白色圆环标记斑点为一阶衍射点， $a=0.29$ nm，一阶衍射点内出现超衍射点

在 NbS₂ 晶格中 Ta 原子有两种可能的存在形式：一是 Ta 作为替位原子，替换掉 NbS₂ 晶格中的 Nb 原子；二是 Ta 作为插层原子，进入 NbS₂ 的范德瓦尔斯层间与 S 原子成键。由于在我们所采集的原子像中，未发现在 NbS₂ 的单层结构中出现 Ta 原子替位 Nb 原子的情况，因此我们排除 Ta 原子作为替位原子的可能，那么在我们的结构中 Ta 原子则是以插层原子的形式进入 NbS₂ 晶格。为了确认 Ta 原子在晶格中的插层位点，我们寻找到一个存在不同堆叠方式的双层结构，如图 4-3（a）

所示，图中白色虚线标记的区域为两种堆叠结构的交界处，能清晰地观察到相界处突变的原子结构。图 4-3 (a) 中左侧原子像呈六元环结构，右侧原子像呈链状密堆结构，两种结构在白色虚线处相接。图 4-3 (b)、(d) 分别为图 4-3 (a) 蓝色和黄色方框区域的高倍原子像，图 4-3 (b) 为双层 NbS_2 的 2H_a 堆叠结构，其中衬度较亮的点由 2 或 3 个金属原子组成，衬度较暗的点由 2 个 S 原子提供，构成由 6 个 S 原子柱围绕 1 个金属原子柱的结构，图 4-3 (c) 为 NbS_2 的 2H_a 堆叠结构截面图。图 4-3 (d) 为双层 NbS_2 的 2H 堆叠结构，每一个亮点都由 1 个金属原子和 2 个 S 原子组成，所有亮点组成六元环结构，每个位点衬度一致，图 4-3 (e) 为 NbS_2 的 2H 堆叠截面结构。可以看见在图 4-3 (b) 中同样存在图 4-2 (f) 中的明暗相间的金属原子位点。而在 4-3 (d) 中却并未出现衬度不同的原子位点。这是因为在 2H_a 的堆叠结构中，由于其金属原子与上层原子的距离会比 2H 堆叠结构中的距离增大 30%，所以非常有利于原子进入层间插层。

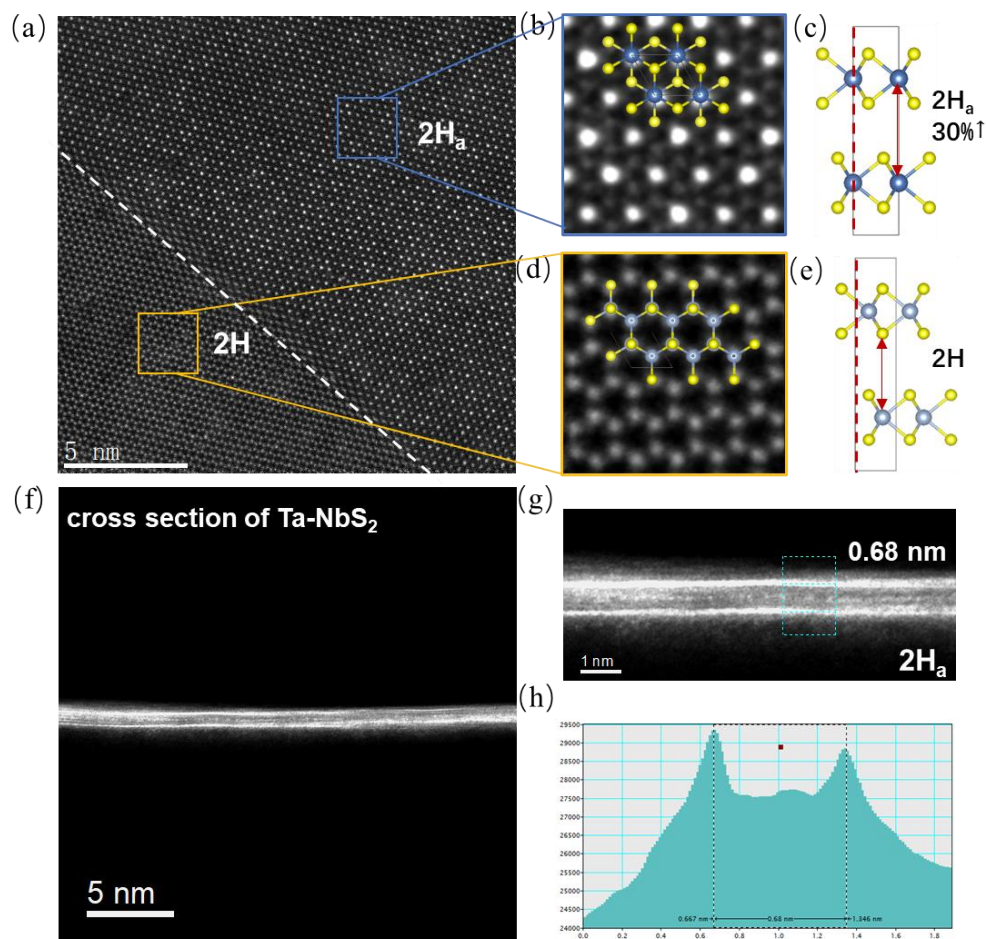


图 4-3 NbS_2 的两种堆叠结构及 Ta-NbS_2 的横截面 STEM 像

(a) 300 KeV HAADF-STEM 采集的双层 NbS_2 两种堆叠结构的原子像 (b) 2H_a 堆叠结构原子像 (c) 2H_a 堆叠结构原子模型的侧视图 (d) 2H 堆叠结构原子像 (e) 2H 堆叠结构原子模型的侧视图 (f) - (h) Ta-NbS_2 的横截面 STEM 图及衬度强度对比图

我们使用聚焦离子束（Focus ion beam, FIB）对 Ta-NbS₂ 制作了横截面样品并使用 STEM 表征其结构，以确认 Ta-NbS₂ 为插层结构，如图 4-3（f）-（h）所示。可以看见在横截面的 STEM 图像中，上下两层 NbS₂ 之间相距 0.68 nm，符合双层结构的层间距离，并且在上下两层 NbS₂ 的中间位置出现一层原子亮点，证明在两个 NbS₂ 层间存在插层的 Ta 原子。

为了验证我们的推测，我们使用 Material studio 制作了钽插层二硫化铌的结构模型，使用 QSTEM 模拟其原子衬度。如图 4-4（a）为我们使用 60 KeV 采集的 Ta-NbS₂ 的高倍 HADDF-STEM 原子像，需要解释的是，由于原子分辨率与采集时的电压呈正相关，因此在使用 60 KeV 电压采集的原子像中的分辨率低于使用 300 KeV 时的分辨率，并且由于 S 原子的原子序数（ $Z_S=16$ ）小于 Nb 原子（ $Z_{Nb}=41$ ）和 Ta 原子（ $Z_{Ta}=73$ ）的原子序数，并且远远小于双层结构中两个 Nb 原子以及两个 Nb 原子加一个 Ta 原子的原子序数之和，因此在使用 60 KeV 采集的图像中无法观测到 S 原子的衬度。图 4-4（b）为使用 QSTEM 模拟的 Ta 插层 NbS₂ 的原子像。我们使用 Digital Micrograph 软件中的 Line profile 功能确认实验和模拟原子像的原子柱衬度，图 4-4（c）中黄色曲线为使用 HADDF-STEM 采集的实空间中的原子衬度，蓝色曲线为 QSTEM 模拟的理论结构中的原子衬度。从左至右的波峰分别为 2Nb、Ta+2Nb、Ta+2Nb、2Nb 四个原子柱的衬度强度。可以看见使用 Ta-NbS₂ 的结构模型模拟出来的原子衬度能够与实验获得的原子衬度精确吻合，并且我们解析的 Ta 插层 NbS₂ 的结构规律也可以与实空间完美重合，结构规律分析将在下节进行介绍。因此，基于以上数据，我们确认样品结构为钽插层的双层二硫化铌，其中二硫化铌为 2H_a 堆叠结构。

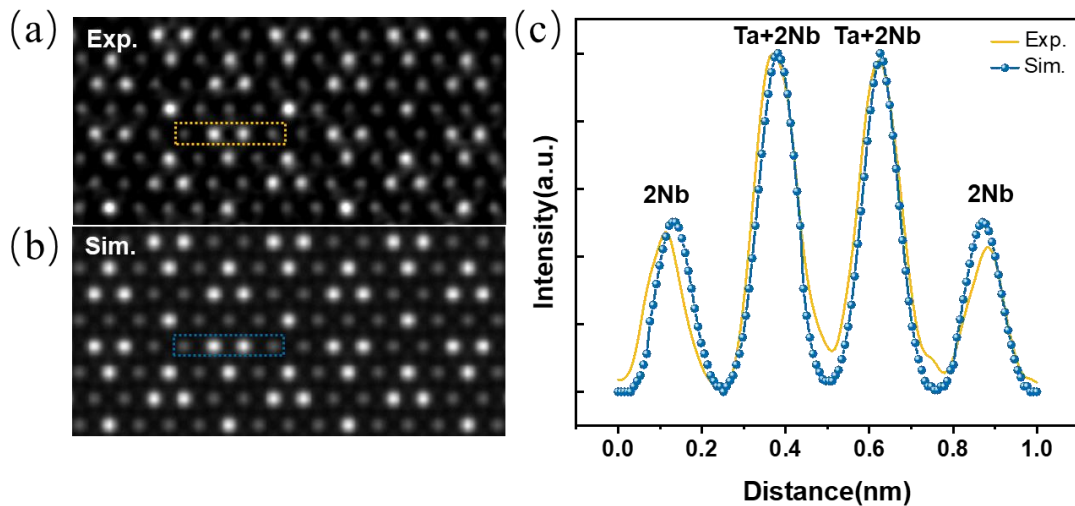


图 4-4 Ta-NbS₂ 原子像衬度模拟对比

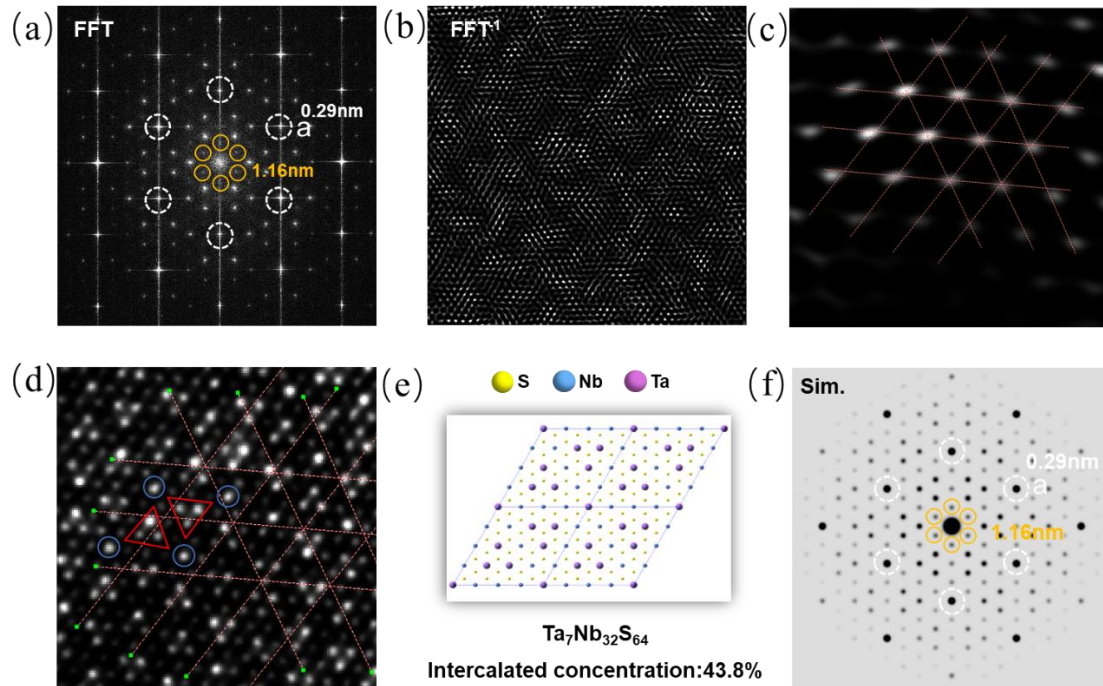
（a）60 KeV HADDF-STEM 采集的 Ta-NbS₂ 原子像 （b）QSTEM 模拟的 Ta-NbS₂ 原子像
（c）实验以及模拟的原子衬度对比图，实验与模拟结果吻合

4.2 钽插层二硫化铌的结构调控

我们通过 HADDF-STEM 采集的原子像分析并确认样品为钽插层的双层二硫化铌结构。在原子像中我们发现插层的 Ta 原子会构成三个 Ta 原子聚集的三角形图案，诱导样品的傅里叶变换图中出现超衍射点，证明在晶体中出现了新的周期性结构。因此本节我们将探索插层 Ta 原子的超结构规律，并通过调控生长参数来控制插层 Ta 原子的插层浓度以及周期性插层规律。

4.2.1 43.8%插层浓度的 Ta-NbS₂

图 4-5 (a) 为 Ta-NbS₂ 原子像的傅里叶变换图，图中由白色圆环标记的亮点为 NbS₂ 的一阶衍射点 (0.29 nm)，黄色圆环标记的亮点为最内圈的衍射点 (1.16 nm)，该套衍射点由此结构的最大重复单元提供。我们使用 Digital Micrograph 软件的 spots mask 选中最内圈衍射点 (1.16 nm)，使用这套衍射点做反傅里叶变换 (FFT⁻¹)。图 4-5 (b) 为 1.16 nm 衍射点的 FFT⁻¹，图中亮点区域的晶面提供了该套衍射斑点，我们将 FFT⁻¹ 中的周期性规律投影至实空间原子像上，以寻找晶体结构中存在的超结构周期，如图 4-5 (c)、(d) 所示，可以看见在图 4-5 (d) 中三个插层 Ta 原子会聚集形成三角形貌的插层 Ta 原子，三角形存在朝上和朝下的方向，图中用红色三角形标出。图 4-5 (d) 中还存在独立的插层 Ta 原子，用蓝色圆圈标出，这些孤立位于三角形插层原子的四角。由于图中最内圈以及最外圈衍射点对应晶面间距的比值为 4，我们可以得到超晶胞为 4a×4a 大小。我们通过图 4-5 (d) 获得的超结构结构信息，判断出各插层原子所占据的位置，使用 Material studio 构建出该超结构。如图 4-5 (e) 为我们构建的 Ta-NbS₂ 的结构模型，其中黄色代表 S 原子、蓝色代表 Nb 原子、粉色代表插层的 Ta 原子。可以看见在 Ta-NbS₂ 的 4a×4a 的超晶胞中，四角为独立的插层 Ta 原子，插层结构内部形成上下方向相反的三个 Ta 原子聚集的三角插层。该结构的超晶胞为 Ta₇Nb₃₂S₆₄，Ta 原子在每层 NbS₂ 的 Nb 原子上的插层概率为 7/16，即 Ta 原子的插层浓度为 43.8%，因此我们将这个结构命名为 43.8% Ta-NbS₂。我们将模型导入 Crystal Maker 软件中模拟晶体结构的衍射斑点，如图 4-5 (f) 所示，其中白色圆环标记的亮点为 NbS₂ 的一阶衍射点 (0.29 nm)，黄色圆环标记的亮点为超晶胞衍射点 (1.16 nm)。我们仔细对比了图 4-5 (a) 和 (f) 中的各衍射点，发现在图 4-5 (f) 中模拟的各衍射点的衬度与实验中采集的各衍射点衬度一致。并且我们对实验和模拟获得的衍射点所对应的晶面间距进行了仔细对比，发现两幅衍射点对应的晶面间距相同，证明两套衍射点反应的空间频率一致，因此证明我们构建的超晶胞结构规律符合实空间采集到的原子像结构。

图 4-5 Ta-NbS₂ 超结构分析

(a) 43.8% Ta-NbS₂ 的傅里叶变换图 (b) 最内圈衍射点的反傅里叶变换图 (c)、(d) 使用反傅里叶变换寻找的超结构规律 (e) 43.8%-Ta-NbS₂ 的结构模型, S、Nb、Ta 原子分别由黄、蓝、粉色表示 (f) 通过结构模型模拟的 43.8% Ta-NbS₂ 的衍射图

图 4-6 (a) 为使用 60 KeV HADDF-STEM 采集的 43.8% Ta-NbS₂ 的原子像, 图中衬度较亮的点为 Ta+2Nb 原子柱, 衬度较暗的点为 2Nb 原子柱, 此放大倍数和电压下不可见 S 原子衬度。图 4-6 (a) 中存在孤立以及三角形聚集的插层 Ta 原子亮点, 清晰可见周期性晶体结构。图 4-6 (b) 为图 4-6 (a) 中白色方框标记区域, 由黄色线条标记的区域为 43.8% Ta-NbS₂ 的 $4a \times 4a$ 超晶胞结构, 超结构四角为孤立的插层 Ta 原子, 内部有两套取向相反的三角形插层 Ta 原子, 43.8% Ta-NbS₂ 的结构按照此规律进行平移重复。图 4-6 (c) 为 43.8% Ta-NbS₂ 结构的 FFT 图, 其中由白色六边形标记的点为 NbS₂ 的一阶衍射点, 代表晶面间距为 0.29 nm 的晶面族, 黄色六边形标记的衍射点为最内圈超衍射点, 代表晶面间距为 1.16 nm 的晶面族, 反映 43.8% Ta-NbS₂ 的超晶胞大小。由 FFT 可以得到, 43.8% Ta-NbS₂ 的结构为六重对称, 超结构基矢方向与本征 NbS₂ 的晶格一致, 超周期大小为本征 NbS₂ 周期的四倍。除最内圈超衍射点外, 43.8% Ta-NbS₂ 的 FFT 还存在三套超衍射点, 由紫色三角形标记。这些额外的超衍射点由 43.8% Ta-NbS₂ 超结构中的精细结构所导致, 即由形成的三角形插层 Ta 原子和孤立插层 Ta 原子所导致。图 4-6 (d) 为 43.8% Ta-NbS₂ 的理论模型, S、Nb、Ta 原子分别由黄、蓝、粉色表示,

其中由紫色四边形标记的区域为理论模型中 43.8% Ta-NbS₂ 的 $4a \times 4a$ 超晶胞结构, 蓝色四边形标记的区域为本征 NbS₂ 的晶胞结构, 图 4-6 (d) 的原子模型可以完美匹配图 4-6 (b) 中实验采集的原子像。

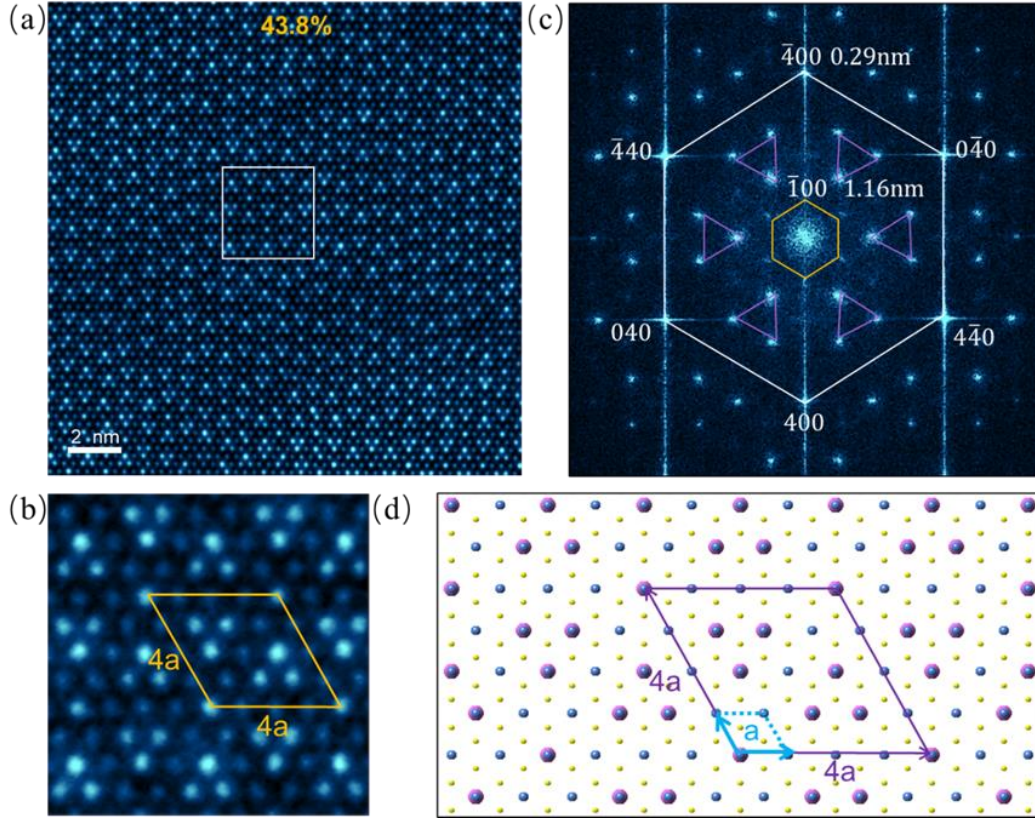


图 4-6 43.8%插层浓度的 Ta-NbS₂

(a) 60 KeV HADDF-STEM 采集的 43.8% Ta-NbS₂ 的原子像 (b) 对应图 (a) 白色方框标记区域, 超晶胞大小为 $4a \times 4a$ (c) 43.8% Ta-NbS₂ 的傅里叶变换图, 白色六边形区域内的衍射点均为超衍射点 (d) 43.8% Ta-NbS₂ 的理论结构模型

4.2.2 33.3%插层浓度的 Ta-NbS₂

我们尝试通过改变 Ta-NbS₂ 的 CVD 生长条件来调控 Ta-NbS₂ 中 Ta 原子的插层浓度, 进而调整 Ta-NbS₂ 的超结构周期性。如图 4-7 为降低 CVD 生长中 Ta 源、Nb 源的质量比后生长出的 Ta-NbS₂ 样品, 该样品具有不同于 43.8% Ta-NbS₂ 的新插层规律。图 4-7 (a) 为使用 60 KeV HADDF-STEM 采集到的另一插层浓度下的 Ta-NbS₂ 原子像, 图中衬度较亮的点为 Ta+2Nb 原子柱, 衬度较暗的点为 2Nb 原子柱, 此放大倍数和电压下不可见 S 原子衬度。在图 4-7 (a) 中清晰可见孤立的插层 Ta 原子亮点, 插层原子存在链状规律。在经过同 43.8% Ta-NbS₂ 一样的结构解析后, 我们得到该新插层结构为 Ta₁Nb₆S₁₂, Ta 原子在每层 NbS₂ 的 Nb 原子上的插

层概率为 $1/3$ ，即 Ta 原子的插层浓度为 33.3%，我们将这个新结构命名为 33.3% Ta-NbS₂。图 4-7 (b) 为图 (a) 白色方框标记区域，在 33.3% Ta-NbS₂ 中每个孤立的插层 Ta 原子之间相距 $\sqrt{3}a$ ，插层原子呈链状排布，黄色四边形标记的区域为 33.3% Ta-NbS₂ 的 $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ 的超晶胞结构。图 4-7 (c) 为 33.3% Ta-NbS₂ 的 FFT 图，图中由白色六边形标记的点为 NbS₂ 的一阶衍射点，代表晶面间距为 0.29 nm 的晶面族，黄色六边形标记的点为 33.3% Ta-NbS₂ 的超衍射点，代表晶面间距为 0.50 nm 的晶面族，即 33.3% Ta-NbS₂ 的超晶格大小。由 FFT 可得，33.3% Ta-NbS₂ 的结构为六重对称，超结构基矢方向相对本征 NbS₂ 的晶格旋转 30° ，超周期大小为本征 NbS₂ 周期的 $\sqrt{3}$ 倍，因此该超结构的晶胞大小为 $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a R30^\circ$ ，简称 $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ 。图 4-7 (d) 为 33.3% Ta-NbS₂ 的理论模型，S、Nb、Ta 原子分别由黄、蓝、粉色表示，其中由紫色四边形标记的区域为理论模型中 33.3% Ta-NbS₂ 的 $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ 超晶胞结构，蓝色四边形标记的区域为本征 NbS₂ 的晶胞结构，33.3% Ta-NbS₂ 的超结构基矢方向相对本征晶格旋转 30° 。图 4-7 (d) 中的理论模型与图 4-7 (b) 中使用 HADDF-STEM 采集的实空间原子像一致。

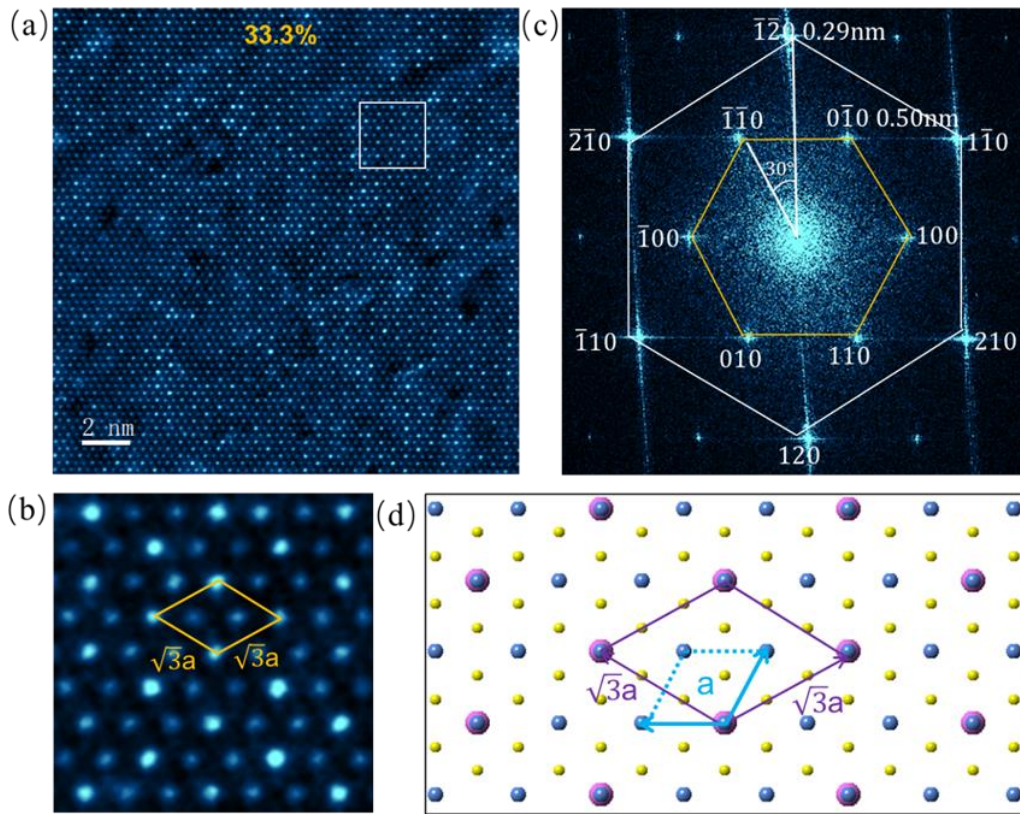
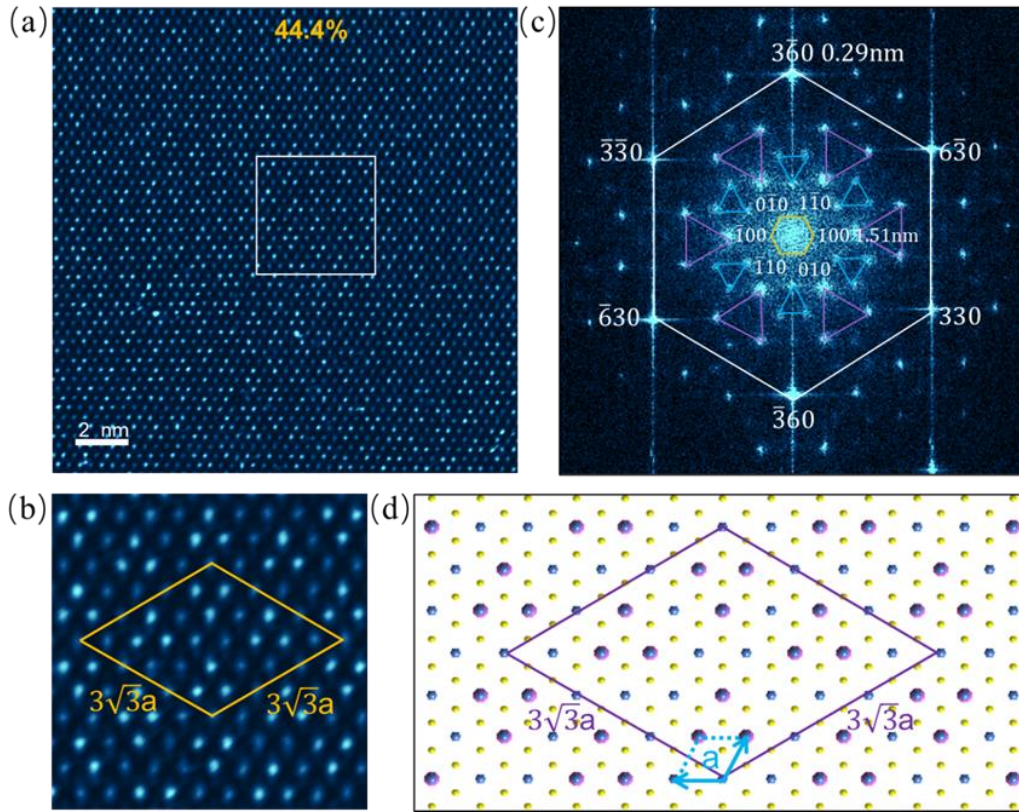


图 4-7 33.3%插层浓度的 Ta-NbS₂

(a) 60 KeV HADDF-STEM 采集的 33.3% Ta-NbS₂ 的原子像 (b) 对应图 (a) 白色方框标记区域，超晶胞大小为 $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a R30^\circ$ (c) 33.3% Ta-NbS₂ 的傅里叶变换图，白色六边形区域内为超衍射点 (d) 33.3% Ta-NbS₂ 的理论结构模型

4.2.3 44.4%插层浓度的 Ta-NbS₂

降低 CVD 生长 Ta-NbS₂ 中的 Ta 源、Nb 源的质量比后可以有效降低 Ta-NbS₂ 的插层浓度，生长出具有孤立插层 Ta 原子的 33.3% Ta-NbS₂。因此我们尝试提高 CVD 生长中 Ta 源、Nb 源的质量比以提高 Ta-NbS₂ 的插层浓度。如图 4-8 为提高金属源前驱体比例后生长出的 Ta-NbS₂，图 4-8 (a) 为使用 60 KeV HADDF-STEM 采集的该浓度下的原子像，其中衬度较亮的点为 Ta+2Nb 原子柱，衬度较暗的点为 2Nb 原子柱，此放大倍数和电压下不可见 S 原子衬度，图中广泛可见三角形聚集的插层 Ta 原子。在经过同 4.2.1 条一样的结构解析后，我们得到这个新的插层结构为 Ta₁₂Nb₅₄S₁₀₈，Ta 原子在每层 NbS₂ 的 Nb 原子上的插层概率为 12/27，即 Ta 原子的插层浓度为 44.4%，因此我们将这个结构命名为 44.4% Ta-NbS₂。图 4-8 (b) 为图 (a) 白色方框标记区域，黄色四边形勾勒的区域为 44.4% Ta-NbS₂ 的 $3\sqrt{3}a \times 3\sqrt{3}a$ 的超晶胞结构，超结构内部存在四套取向不同的三角插层 Ta 原子，44.4% Ta-NbS₂ 的结构按照此插层规律进行平移重复。图 4-8 (c) 为 44.4% Ta-NbS₂ 的 FFT 图，其中白色六边形标记的亮点为 NbS₂ 的一阶衍射点，代表晶面间距为 0.29 nm 的晶面族，黄色六边形所标记的亮点为最内圈超衍射点，代表晶面间距为 1.51 nm 的晶面族，由 44.4% Ta-NbS₂ 超结构中的最大晶面间距提供。由 FFT 可得 44.4% Ta-NbS₂ 的结构为六重对称性，超结构的基矢方向相对于 NbS₂ 的本征晶格基矢旋转 30°，超周期大小为本征 NbS₂ 周期的 $3\sqrt{3}$ 倍。因此 44.4% Ta-NbS₂ 的超晶胞大小为 $3\sqrt{3}a \times 3\sqrt{3}a$ R30°，简称 $3\sqrt{3}a \times 3\sqrt{3}a$ 。除最内圈的超衍射点外，44.4% Ta-NbS₂ 的 FFT 中还存在六套超衍射点，分别由蓝色和紫色的三角形标记，这些衍射点由 44.4% Ta-NbS₂ 超结构中的精细结构所导致。相较 43.8% Ta-NbS₂ 来说，在 44.4% Ta-NbS₂ 的插层结构中，插层 Ta 原子均以三角聚集的形式出现，这些聚集的插层 Ta 原子会导致晶胞中出现更多不等价的晶面族，进而产生更多的超衍射点。图 4-8 (d) 为 44.4% Ta-NbS₂ 的理论模型，S、Nb、Ta 原子分别由黄、蓝、粉色表示，其中由紫色四边形标记的区域为理论模型中 44.4% Ta-NbS₂ 的 $3\sqrt{3}a \times 3\sqrt{3}a$ 超晶胞结构，蓝色四边形标记的区域为本征 NbS₂ 的晶胞结构，44.4% Ta-NbS₂ 的超结构基矢方向相对本征晶格旋转 30°。图 4-8 (d) 中的理论模型与图 4-8 (b) 中使用 HADDF-STEM 采集的实空间原子像一致。


 图 4-8 44.4%插层浓度的 Ta-NbS₂

(a) 60 KeV HADDF-STEM 采集的 44.4% Ta-NbS₂ 的原子像 (b) 对应图 (a) 白色方框标记区域, 超晶胞大小为 $3\sqrt{3}a \times 3\sqrt{3}a$ $R30^\circ$ (c) 44.4% Ta-NbS₂ 的傅里叶变换图, 白色六边形区域内为超衍射点 (d) 44.4% Ta-NbS₂ 的理论结构模型

4.3 钽插层二硫化铌的形成规律

调控 CVD 生长 Ta-NbS₂ 时的 Ta、Nb 源质量比可以有效改变 Ta 原子在双层 NbS₂ 里的插层浓度, 为了探究在不同生长条件下不同插层结构之间的关联, 我们对 Ta-NbS₂ 进行了多次 CVD 生长以及原子像表征。我们使插层 Ta 原子随着 CVD 生长条件中 Ta 源占比的增加, 从无序的插层状态变为有序的 33.3% Ta-NbS₂ 的插层结构, 并且随着生长浓度的增加一直过渡至最高的 44.4% Ta-NbS₂ 的插层结构。图 4-9 (a) - (f) 为各个插层浓度下的 HADDF-STEM 原子像, 右上插图为该插层浓度下原子像的 FFT 图, 其中 NbS₂ 的一阶衍射点由白色六边形标记, 一阶衍射点以内的衍射点均为超衍射点。

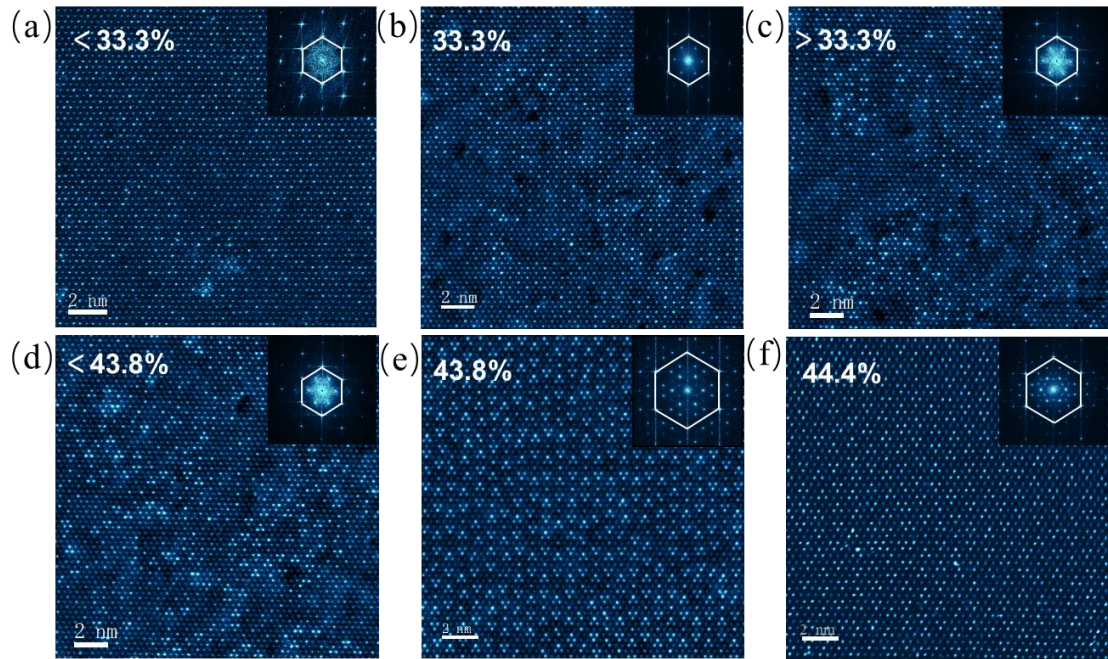


图 4-9 不同插层浓度下 Ta-NbS₂ 的 HADDF-STEM 原子像

(a) - (f) 为不同 Ta 原子插层浓度下的 HADDF-STEM 原子像，插层结构分别命名为：<33.3%、33.3%、>33.3%、<43.8%、43.8%和 44.4% Ta-NbS₂。右上角插图为该插层浓度下结构的 FFT 图，白色六边形标记衍射点为 NbS₂ 的一阶衍射点

当调控 CVD 生长时的 Ta、Nb 源比使其低于 33.3%Ta-NbS₂ 的生长条件时，如图 4-9 (a) 所示，插层的 Ta 原子不再呈现长程有序的周期性分布，而是无规律的插层在 NbS₂ 层间。此时在一阶衍射点 (0.29 nm) 内部出现弥散的圆环，证明这些插层点未形成规律性结构，不能贡献完整的衍射点，只能呈现出弥散的衍射斑点。我们将此还未形成周期性插层结构的 Ta-NbS₂ 称为 <33.3%Ta-NbS₂。

当增加前驱体中的 Ta、Nb 源比例后，插层 Ta 原子开始形成规律性插层结构，如图 4-9 (b) 所示，此时插层浓度为 33.3% Ta-NbS₂，插层 Ta 原子之间相距 $\sqrt{3}a$ ，呈链状排列，超结构大小为 $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ 。FFT 图中超衍射点清晰可见，在 0.29 nm 的一阶衍射点内出现 0.50 nm 的超衍射点，证明该浓度下的插层原子存在长程有序的周期性结构。

当继续提高 Ta、Nb 源比后，我们发现在 33.3%Ta-NbS₂ 的链状插层 Ta 原子附近开始聚集 Ta 原子，并且趋向三角形聚集，如图 4-9 (c) 所示。当提供的 Ta 原子进一步增多后，三角形插层的 Ta 原子也逐渐增加，如图 4-9 (d) 所示。此时 0.50 nm 附近的衍射点开始变得弥散，见图 4-9 (c)、(d) 右上插图，这是由未形成周期性的三角插层 Ta 原子所导致的弥散衍射斑。间接证明 43.8% Ta-NbS₂ 的三角形超周期是由三角插层 Ta 原子所引起。我们将图 4-9 (c)、(d) 的插层结构

分别命名为 $>33.3\%$ Ta-NbS₂ 和 $<43.8\%$ Ta-NbS₂

当我们再次提高金属源前驱体比例后，就可以获得具有规律性插层周期的 43.8% Ta-NbS₂，如图 4-9 (e) 所示，在此插层浓度下，存在孤立的插层 Ta 原子以及三角插层 Ta 原子，这两种类型的插层 Ta 原子以特殊的超结构单元存在，超结构大小为 $4a \times 4a$ ，在一阶衍射点内出现多圈超衍射点，证明存在长程有序的周期性结构。在提高金属源前驱体至插层 Ta 原子饱和后，我们的插层 Ta 原子将完全以三个 Ta 原子聚集为三角的形式出现，如图 4-9 (f) 所示，此时呈现新的结构周期性，超结构大小变为 $3\sqrt{3}a \times 3\sqrt{3}a$ ，超衍射点内出现多套超结构衍射斑，由三角形式的插层 Ta 原子提供。

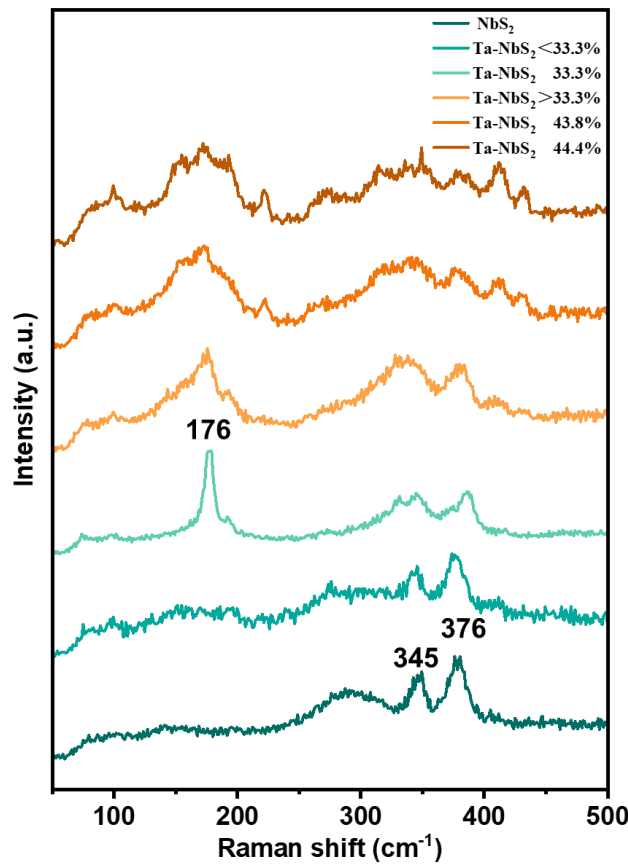


图 4-10 本征 NbS₂ 及各个插层浓度下 Ta-NbS₂ 的拉曼谱图

图 4-10 为各个插层浓度下的样品对应的拉曼谱图，位于最下方的曲线为本征 NbS₂ 的拉曼谱图，自下往上分别为各个提高插层浓度后的 Ta-NbS₂ 对应的拉曼谱。我们发现随着 Ta-NbS₂ 插层结构的出现，本征的拉曼谱峰位会出现三个变化：首先是在 NbS₂ 的主要特征峰位 345 cm⁻¹ 和 376 cm⁻¹ 处，可以看见当有 Ta 原子开始进入 NbS₂ 层间后，这两个特征峰开始展宽，并且随着插层浓度提高到 43.8% 和 44.4% 时，在 300 cm⁻¹ 至 400 cm⁻¹ 峰位之间出现很多细小的拉曼谱峰。其次，当结

构开始出现周期性插层规律时, 即 33.3% Ta-NbS₂, 可以看见在 33.3% 的拉曼峰位的 176 cm⁻¹ 处会出现一个新的特征峰, 这个峰位的拉曼峰同样会随着插层浓度的增加开始展宽。最后当插层浓度提升至 43.8% 和 44.4% 的浓度时, 在本征 NbS₂ 的拉曼峰位的 140 cm⁻¹ 至 220 cm⁻¹ 处出现细小的拉曼峰。这些拉曼表征结果来自转移透射电镜表征样品时的定点拉曼测试结果。由于不同浓度下生长出的样品数量多、浓度均匀并且转移过程为定区域转移, 所以可以保证各个插层浓度的 Ta-NbS₂ 结构与拉曼表征结果一一对应, 从而提供快速确定样品插层浓度的实验方法。

我们还发现插层 Ta 原子形成的不同周期性结构中存在着一个内禀的规律: 插层单元互不相邻。即无论是孤立的插层 Ta 原子还是三角形插层 Ta 原子, 它们与另一个插层单元之间永远都会被未插层的 Nb 原子间隔。图 4-11 (a)、(b)、(c) 分别为 33.3%、43.8% 和 44.4% Ta-NbS₂ 的理论结构模型, S、Nb、Ta 原子分别由黄、蓝、粉色表示。我们将插层单元四周的 Nb 原子使用不同颜色的六边形标记, 粉色为单个插层 Ta 原子周围的 Nb 原子, 蓝色和紫色为三角形插层 Ta 原子周围的 Nb 原子, 两种颜色区分三角取向。可以看见在 33.3% Ta-NbS₂ 的结构中每个插层 Ta 原子周围都会存在 6 个未被插层的 Nb 原子, 插层 Ta 原子以互不相邻的规律形成超结构, 如图 4-11 (a) 所示。随着 Ta 原子插层浓度的提高, Ta 原子开始趋向于三个原子相互聚集的形式出现, 此时在三角插层 Ta 原子的周围存在 9 个未被插层的 Nb 原子, 这些 Nb 原子将其与其他插层单元相隔。为了使用最少的 Nb 原子满足互不相邻的插层规律, 当三角插层 Ta 原子靠近时则会取向相反的进行排列。当插层浓度达到 44.4% 时所有插层原子聚集成三角并且按此规律进行排列, 形成图 4-11 (c) 所示的三角形插层 Ta 原子取向。当插层浓度未饱和并且处于 43.8% 的插层浓度下时, 存在两种类型的插层单元, 单个插层 Ta 原子和三角插层 Ta 原子, 依照插层单元互不相邻的规律则形成图 4-11 (b) 的插层结构。这种插层单元互不相邻的结构可能是由于 Ta 原子插层后, 需要与上下层的 S 原子成键, 打破原本 NbS₂ 的电子配对状态, 使 Nb、S 原子的外层电子占据的轨道进行重新分配。只有当 Nb 原子呈现实验中的包围插层单元的结构时, 各单元内的 Ta、Nb、S 原子的外层电子达到电荷平衡, 才能使插层结构的各个原子外层电子结构呈最稳定的状态。

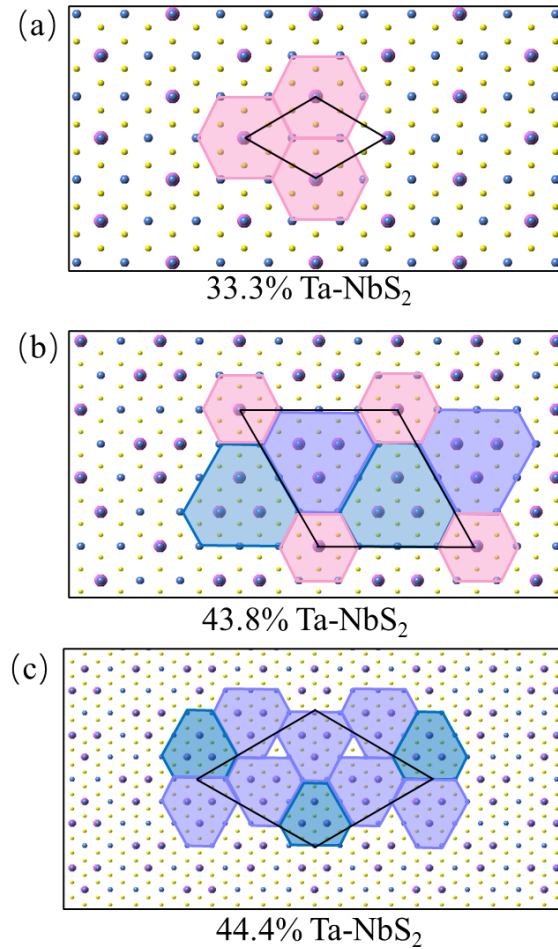


图 4-11 各个插层浓度下的插层结构规律

(a) - (c) 分别为 33.3%、43.8% 和 44.4% Ta-NbS₂ 的理论结构模型。插层单元四周的 Nb 原子使用不同颜色的六边形标记，粉色表示单个插层 Ta 原子周围的 Nb 原子，蓝色和紫色为三角形插层 Ta 原子周围的 Nb 原子，两种颜色区分三角取向，各个插层单元互不

相邻

为了验证实验采集的各个插层浓度下的结构为最稳定的状态，我们模拟了可能存在的插层结构，并对其进行了结构形成能的计算，能量越低，结构就处于越稳定的状态。由于撰写论文时 44.4% 的结构仍在计算中，因此此处暂不讨论该插层结构。我们将可能发生的插层类型分为两种情况，分别为单个 Ta 原子插层 (monodisperse) 和三角聚集的 Ta 原子插层 (trimmer)。我们共模拟了 8 种可能存在的插层浓度以及这些浓度下可能发生的插层结构。这些结构分别为 2×2、3×3、4×4 的晶胞大小，晶胞中的单层 Nb 原子个数分别为 4、9、16。图 4-12 (a) 和 (b) 为单分散和三角插层这两种插层类型的结构示意图，其中绿色和黄色原子分别代表 Nb 和 S 原子，蓝色十字代表插层原子所处的位置。图 4-12 (c) 为我们

模拟的八种插层浓度，以表中 1Ta-16NbS₂ 为例，1Ta 代表插层 Ta 原子数目为 1，16NbS₂ 代表结构中单层 Nb 原子数目为 16。

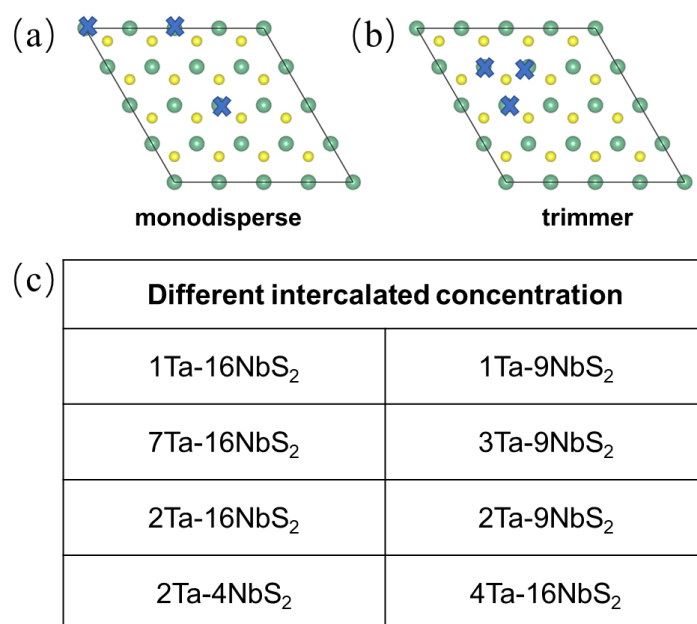


图 4-12 模拟 Ta-NbS₂ 的插层结构

(a) 单个 Ta 原子插层的结构模型 (b) 三角 Ta 原子插层的结构模型 (c) 八种可能的插层浓度，左为插层 Ta 原子数目，右为单层 Nb 原子数目

如图 4-13 为这些浓度条件下各种可能发生的插层情况以及其对应的形成能。表中纵轴代表形成能 ΔH ，单位为 eV/atom；横轴代表插层浓度， N_{Ta} 代表插层 Ta 原子数目， N_{Nb} 代表双层插层结构中一层 NbS₂ 中的 Nb 原子数目。当未有 Ta 原子插层时，即本征 NbS₂ 结构，此结构对应图中的坐标零点，我们将形成本征 NbS₂ 的形成能设为 0 eV/atom。当产生插层现象时形成能设为负值，代表其形成所需要的能量小于形成 NbS₂ 所需要的能量。形成能越小表示结构越容易形成、结构越稳定。图中红色圆圈标记的点分别为实验中获得 33.3%Ta-NbS₂ 和 43.8%Ta-NbS₂ 所对应的形成能。图中可以看见，实验中获得 43.8%Ta-NbS₂ 的结构是所有可能结构中的能量最低态。虽然 50%插层浓度下的形成能低于 33.3%Ta-NbS₂ 的形成能，但是 50%插层浓度为模拟的 2Ta-4NbS₂ 结构，即在 2×2 的 NbS₂ 晶格中插入 2 个 Ta 原子。该浓度下有且仅有单分散这一种插层类型，插层 Ta 原子在 2×2 晶胞的位置如图 4-14 (a) 所示，插层 Ta 原子用紫色标记，这种插层结构可以使 2Ta-4NbS₂ 中插层原子的有效个数为 2 个。我们将 2Ta-4NbS₂ 的超结构进行扩展发现，在图 4-14 (a) 里中使用黄色阴影标记的取向向上的原子，与 33.3%Ta-NbS₂ 中 $\sqrt{3}a$ 距离的插层位点完全相同，如图 4-14 (b) 所示。并且在 2Ta-4NbS₂ 中插层原子呈单向链状排布，相邻插层原子距离不相等，能量分布不均匀。因此我们认为 2Ta-

4NbS_2 的结构在理论和实验上均不存在，故不考虑该点形成能。因此 $33.3\%\text{Ta-NbS}_2$ 的形成能为仅次于 $43.8\%\text{Ta-NbS}_2$ 的第二低形成能。

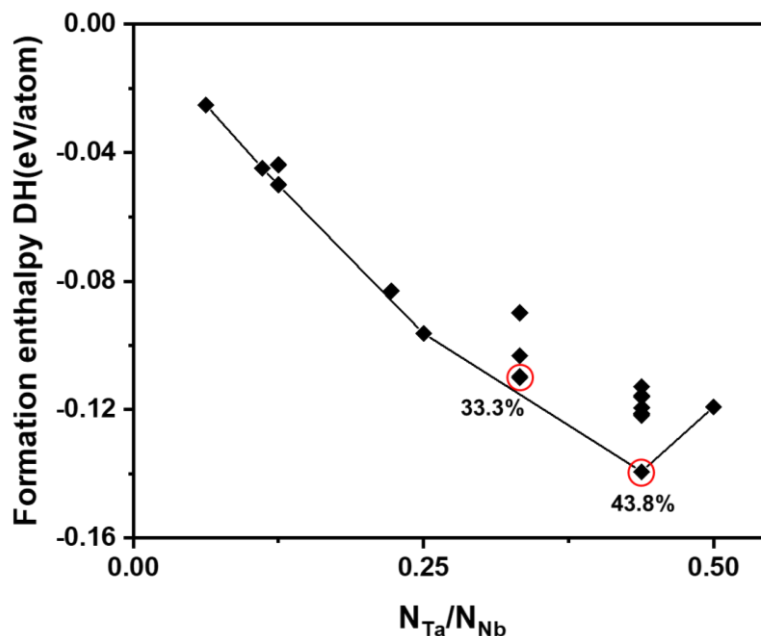


图 4-13 各种可能的插层结构对应的形成能，红色圆圈标记的点分别为实验中获得的 $33.3\%\text{Ta-NbS}_2$ 和 $43.8\%\text{Ta-NbS}_2$ 所对应的形成能

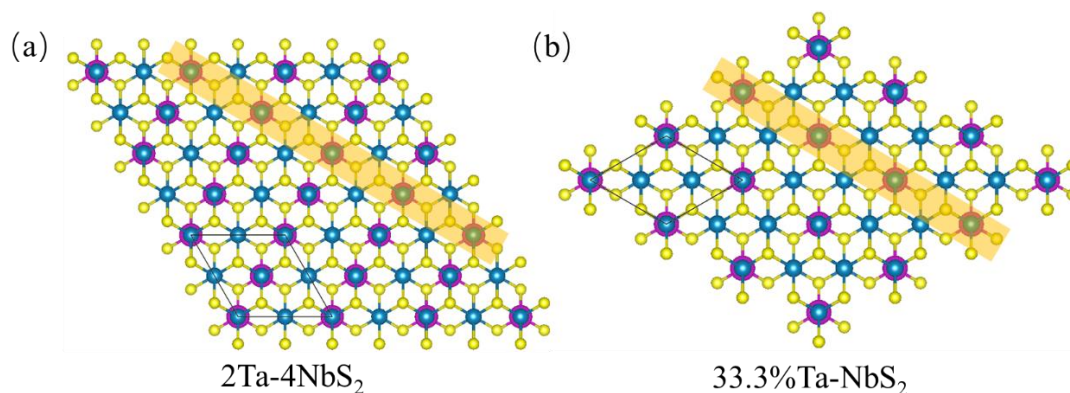


图 4-14 (a) 50%插层浓度下在 2Ta-4NbS_2 结构中 Ta 原子占据的位点 (b) $33.3\%\text{Ta-NbS}_2$ 的插层规律条件下 Ta 原子占据的位点，黄色阴影标记区域为两种结构中相同的插层位置

4.4 本章小结

本章我们使用扫描透射电子显微镜确认了 Ta-NbS_2 为双层的钽插层二硫化铌结构，并且通过调控化学气相沉积法的合成条件，使 Ta-NbS_2 在不同插层浓度下呈现完全不同的异质插层超结构，具体结论如下：

- (1) 我们通过扫描透射电子显微镜表征样品中的单双层区域结构以及 EDS 元素含量分析, 确认样品为钽插层的二硫化铌。Ta-NbS₂ 以 2H_a 堆叠的 NbS₂ 作为主体结构, Ta 原子作为插层原子在 NbS₂ 的范德瓦尔斯层间与 S 原子成键。在 HADDF-STEM 原子像中插层 Ta 原子存在周期性插层规律。
- (2) 通过控制 CVD 生长中的条件我们实现了插层 Ta 原子的浓度调控。我们发现 Ta-NbS₂ 具有三种长程有序的周期性结构, 我们分别将这三种周期性超结构命名为 33.3%Ta-NbS₂、43.8%Ta-NbS₂ 和 44.4%Ta-NbS₂, 其超结构大小分别为 $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ 、 $4a \times 4a$ 和 $3\sqrt{3}a \times 3\sqrt{3}a$ 。这三种超结构具有不同的插层规律与周期性, 其中 33.3%Ta-NbS₂ 中各个 Ta 原子相距 $\sqrt{3}a$, 插层 Ta 原子呈链状排布; 43.8%Ta-NbS₂ 中插层 Ta 原子不仅在超晶胞的四角呈单个原子插层, 而且在超晶胞内部形成两套取向相反的三角形 Ta 原子插层; 44.4%Ta-NbS₂ 的插层 Ta 原子均形成三角插层, 超晶胞内有四套三角形 Ta 原子插层。
- (3) 通过多次试验确认了各个浓度之间的过渡状态以及每个浓度对应的拉曼谱, 发现当插层浓度低于 33.3% 时插层 Ta 原子呈无序状态, 在浓度提高至 33.3% 后开始出现周期型结构, 随着插层浓度逐步提高, 单个的插层 Ta 原子周边开始聚集 Ta 原子并形成三角结构, 当进一步增大后将呈现 43.8% 和 44.4% 的三角插层形式。
- (4) 不同的周期性插层结构中都存在一个内禀的规律: 插层单元互不相邻。在 33.3%、43.8% 和 44.4% Ta-NbS₂ 结构中, 孤立的插层 Ta 原子和三角形式的插层 Ta 原子之间总是会被未插层的 Nb 原子间隔, 这样的规律满足每一个 Ta-NbS₂ 插层结构。
- (5) 我们对采集到的结构进行了形成能计算, 发现在多种可能的插层结构下, 仅在实验采集的结构中呈能量最低态, 证明我们实验获得的结构理论上唯一存在且结构稳定。

第5章 钽插层二硫化铌的物理研究

二维过渡金属硫族化合物材料在低温下会出现许多新奇的物理性质，例如超导^[91,92]、磁性^[36,62]及其电荷密度波^[35,88]。已有研究报道，本征 NbS₂ 在居里温度~7 K 下会出现电阻骤降的超导现象。本征 TaS₂ 则是随着温度降低出现 CDW 转变。因此由 Ta、Nb、S 元素合成的钽插层的二硫化铌在低温下可能会出现奇特的物理性质。因此本章将介绍我们使用综合物性测试系统研究 Ta-NbS₂ 的电导性、霍尔效应以及磁电阻，并使用第一性原理解释其来源。

5.1 输运测试原理及器件制备

材料输运测试使用美国 Quantum Design 公司的综合物性测试系统（Physical Property Measurement System, PPMS），如图 5-1 所示。PPMS 是一套非常成熟的物性测量设备，可以对材料施加不同的温度、磁场大小、磁场方向，研究在外部条件改变下材料的电学、磁学等性能的变化。我们使用 PPMS 研究 Ta-NbS₂ 在低温下的物理现象，实验中 PPMS 的温度调控范围为 1.8 K-300 K，磁场改变范围为 ± 12 T。



图 5-1 综合物性测试系统

我们对 Ta-NbS₂ 进行变温变磁场的输运测试，因此在制备器件时需要使用霍尔器件结构，接下来将对霍尔效应的原理做简要介绍。霍尔效应的原理图如图 5-2 所示，我们以载流子带正电荷运动为例介绍其原理。实验时我们对样品施加外

加电流以及外加磁场，图中 x 方向代表外加电流方向， z 代表外加磁场方向，此时磁场为面外磁场。由于载流子同时受到电流和磁场的作用，根据左手洛伦兹定则，此时载流子将受到洛伦兹力的作用，从而使得正负电荷分别在 AC 和 $A'C'$ 两侧聚集，在样品两边产生内建的霍尔电场 E_H 。内建电场的形成会阻碍电荷进一步积累，最终使电场力与洛伦兹力达到平衡。实验中我们稳定外加电流大小，通过改变样品环境温度和磁场大小来观察 R_{xx} （本征电阻）和 R_{xy} （霍尔电阻）的变化，分析材料的变温电阻、霍尔电阻以及磁电阻现象。

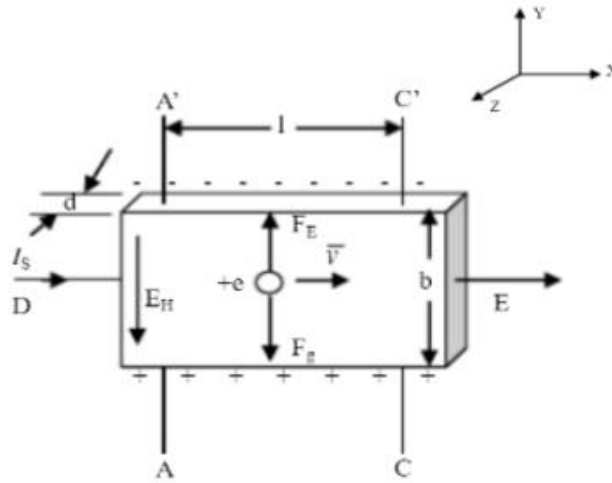


图 5-2 霍尔效应原理图， x 为电流方向， z 为外加磁场方向

由于样品生长在云母衬底上，而云母衬底透光率高导致样品与衬底颜色非常接近，不利于在器件制备时确定样品。并且由于云母为层状结构，在制备电极时会意外剥离衬底。因此在测试之前我们需要将样品转移至 Si/SiO_2 衬底上， Si/SiO_2 衬底不仅可以有利于分辨样品衬度，并且可以对样品施加栅压调控，有利于调制沟道或者调整半导体的带隙。转移方法同 3.2 节介绍的无损转移透射电镜样品步骤一致，只需将转移步骤中的 TEM grid 更换为硅片即可。当样品转移至硅片后我们需要在样品上蒸镀电极，具体步骤包括：（1）在样品上使用旋涂仪悬涂特制的对电子敏感的光刻胶。（2）根据样品大小设计出合适的电极结构，使用电子束光刻机（EBL）在涂有光刻胶的硅片上绘制出与设计图相符的电极结构。（3）将 EBL 光刻过的区域使用显影液曝光，在硅片上暴露出需要蒸镀电极的区域。（4）使用电子束蒸镀仪在硅片上蒸镀 Ti/Au 电极，蒸镀结束后使用丙酮洗掉多余光刻胶，电极制备完毕。由于测试材料对空气敏感，因此在样品上蒸镀好电极后我们需要使用干法转移在样品上覆盖六方氮化硼（ h-BN ）进行封装，以避免材料氧化分解。图 5-3 为制作的霍尔器件的光学显微镜照片，样品使用六方氮化硼进行封装。

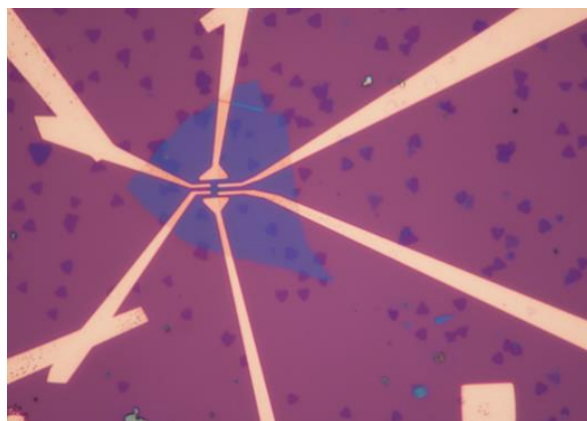
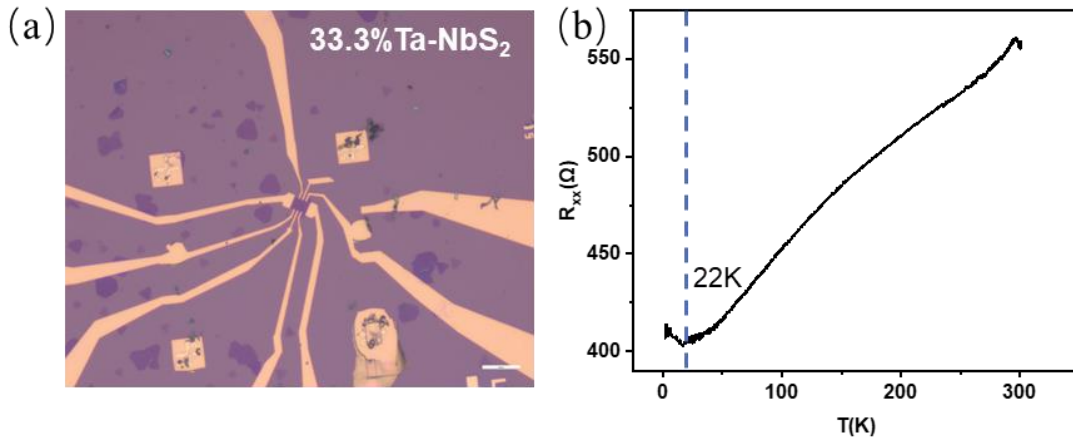


图 5-3 霍尔器件的光学显微镜照片

5.2 Ta-NbS₂ 的物性研究

5.2.1 Ta-NbS₂ 的导电性

我们首先对 Ta-NbS₂ 进行了变温电阻的测量，图 5-4 (a)、(b) 为 33.3% Ta-NbS₂ 的器件光镜图和变温电阻曲线。可以看见 33.3% Ta-NbS₂ 的变温电阻曲线在温度为 300 K 时电阻约为 550 Ω ，随着外部温度的降低，电阻阻值开始下降，表现出阻值随温度降低而降低的现象。这是由于随着温度降低电子热效应降低，电子活动趋于平静，导致体系阻值降低。43.8% Ta-NbS₂ 的导电性同 33.3% Ta-NbS₂ 一致，这种温度依赖的电阻关系表明 Ta-NbS₂ 为金属性，Ta 插层没有剧烈改变母体材料 NbS₂ 的性质。除了在变温电阻曲线中展现出金属性外，我们还发现当环境温度降低至液氮温度以下，在 22 K 时 33.3% Ta-NbS₂ 的电阻不再持续降低反而随温度降低而上升，在 22 K 时出现电阻极小值。这个电阻出现极小值的现象可能由近藤效应、金属-绝缘体转变、弱电子局域化导致，这几种可能的机制都会使材料在低温条件下出现电阻突然上升的现象。由于我们在对插层 Ta 原子的态密度计算中发现 Ta 原子存在净自旋磁矩（见 5.2.2 节），而近藤效应是指掺有磁性杂质的非磁性金属在低温下出现电阻极小值的现象。因此，虽然 Ta 为非磁性元素，但由于其净自旋磁矩的存在，可能会导致在低温下 Ta 原子中这些具有孤立磁矩的电子捕获体系中参与导电的巡游电子，从而导致体系中参与导电的电子数量减少，体系阻值增大。因此目前我们将电阻极小值的现象暂时归因于近藤效应，但是关于近藤效应的进一步确定需要更深入的讨论。由于 44.4% Ta-NbS₂ 还未进行输运测试，因此本章暂不讨论。

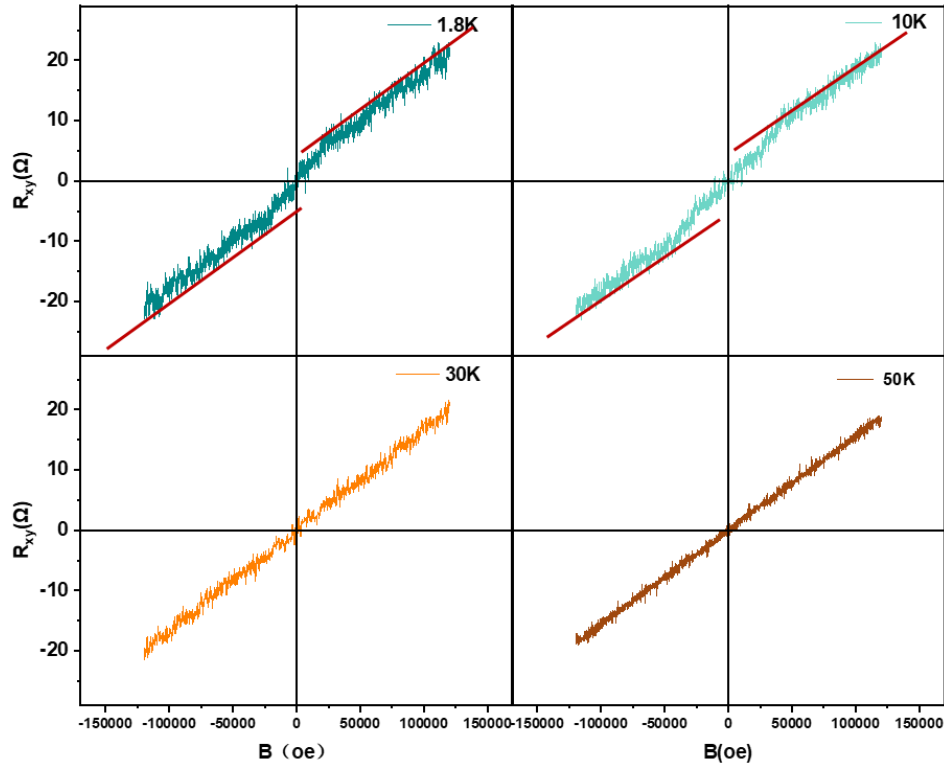
图 5-4 33.3% Ta-NbS₂ 的输运测试

(a) 33.3% Ta-NbS₂ 的器件光镜图 (b) 温度依赖的电阻曲线, Ta-NbS₂ 表现为金属性

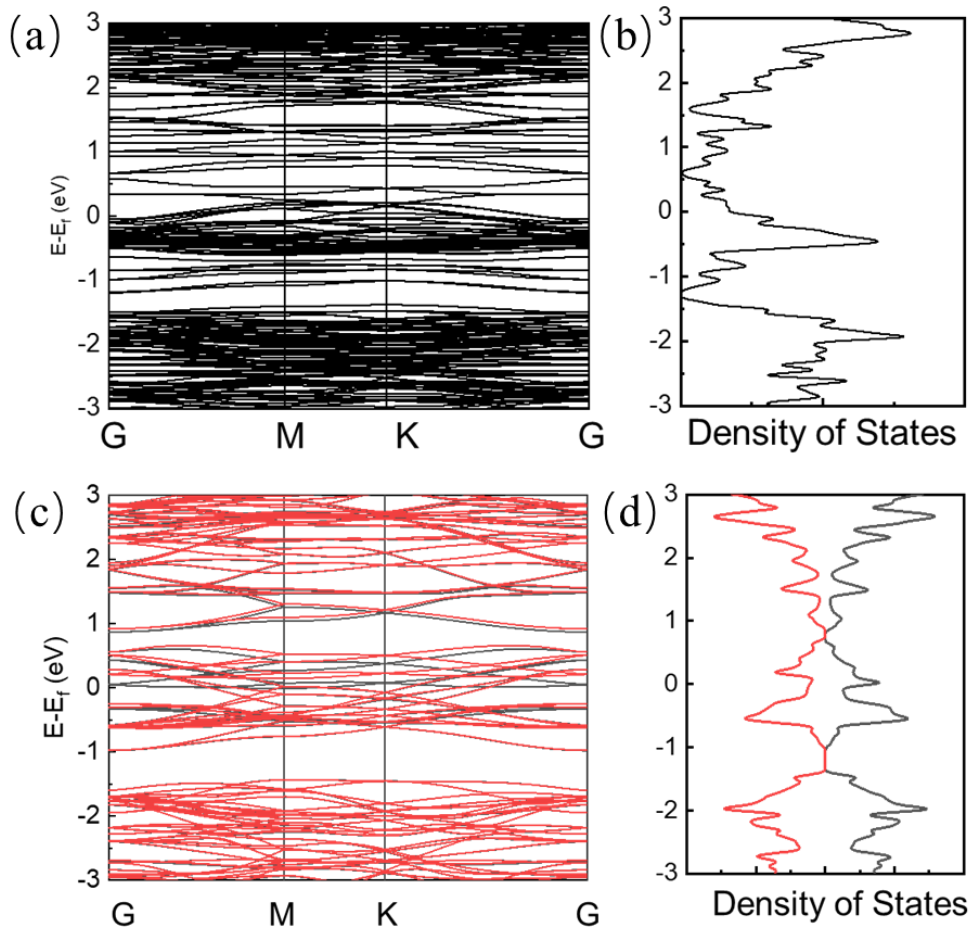
5.2.2 Ta-NbS₂ 的反常霍尔效应

我们对 Ta-NbS₂ 进行了霍尔效应的测试, 如图 5-5 为 33.3% Ta-NbS₂ 在不同温度下随磁场改变的霍尔电阻, 横轴代表外加磁场 B , 外加磁场平行于 c 轴, 磁场大小从 -120000 oe 到 120000 oe (1 T=10000 oe)。纵轴为霍尔电阻 R_{xy} , 单位为 Ω , 由霍尔电压 E_H 得到。当外加磁场为 0 T 时, 此时霍尔电阻为 0 Ω , 代表材料中的电子尚未发生偏移, 未形成霍尔电势差。当对材料施加磁场大小和方向的改变时, 由于载流子受到洛伦兹力的作用会发生偏转, 产生电荷积累, 导致霍尔电压 E_H 和霍尔电阻 R_{xy} 发生改变。若材料中没有可以被外加磁场调控的磁矩, 当改变外加磁场的大小和方向时, 则不会发生霍尔效应的改变, 即霍尔效应曲线始终为一条直线。

如图 5-5 为我们使用霍尔器件测量的 33.3% Ta-NbS₂ 的霍尔效应曲线, 可以看见当环境温度为 30 K 和 50 K 时, 由于热扰动的存在, 33.3% Ta-NbS₂ 的霍尔效应曲线仍呈直线样貌。当温度继续降低至 10 K 时, 霍尔曲线在 ± 5 T 附近出现拐点, 表现出反常霍尔效应现象。随着温度降低至 1.8 K 时, 霍尔曲线在 ± 2.5 T 处出现拐点, 仍呈现反常霍尔效应现象。在 43.8% Ta-NbS₂ 的霍尔效应测试中, 在环境温度以及外加磁场的改变下, 始终观察到直线样貌的霍尔效应曲线。

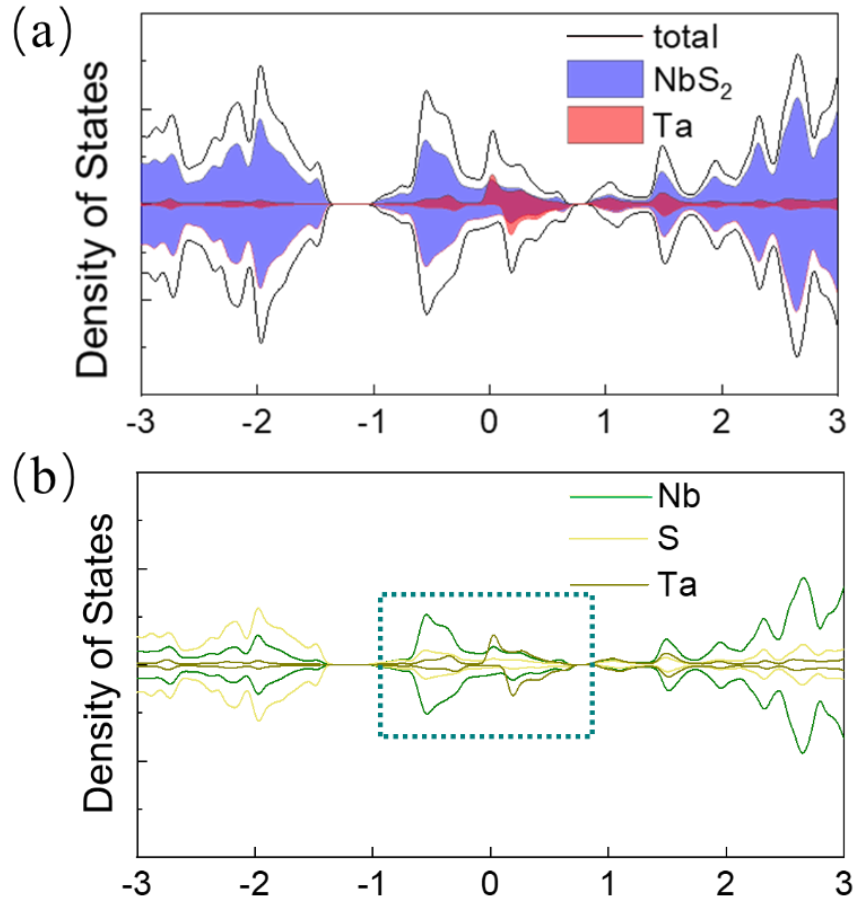
图 5-5 33.3% Ta-NbS₂ 的霍尔效应曲线

为了探究 33.3% Ta-NbS₂ 中反常霍尔的来源，我们对这两个插层结构的材料进行了能带以及态密度的第一性原理计算，图 5-6 (a)、(b) 和 (c)、(d) 分别表示 43.8% 和 33.3% Ta-NbS₂ 的能带及态密度。在图 5-6 (a) 中可以看见，当插层结构为 43.8% Ta-NbS₂ 时，由于能带中未发生能级劈裂，自旋朝上与自旋朝下的电子态数目一致，电子成对出现，材料中没有磁矩提供，如图 5-6 (b) 所示，因此在霍尔效应的测量中只能观察到线性霍尔效应曲线。图 5-6 (c) 为 33.3% Ta-NbS₂ 的能带，图中红色和黑色的能带曲线分别代表自旋朝上和自旋朝下的电子态的色散关系，这两种自旋朝向的电子态在费米能级附近出现了退简并现象，因此在图 5-6 (d) 中可以看见，在费米能级附近两种自旋朝向的电子态密度呈现非对称性，说明在费米能级处发生能级劈裂。根据泡利不相容原理，每个轨道最多只能容纳两个自旋方向相反的电子，由于这些不同朝向的自旋电子无法全部两两配对，导致体系中出现未配对的电子，这些未配对的电子可以贡献自旋净磁矩，在外磁场的作用下形成磁有序，从而在我们观测的 33.3% Ta-NbS₂ 的霍尔效应中出现反常霍尔效应曲线。


 图 5-6 33.3%和 43.8% Ta-NbS₂ 的能带结构

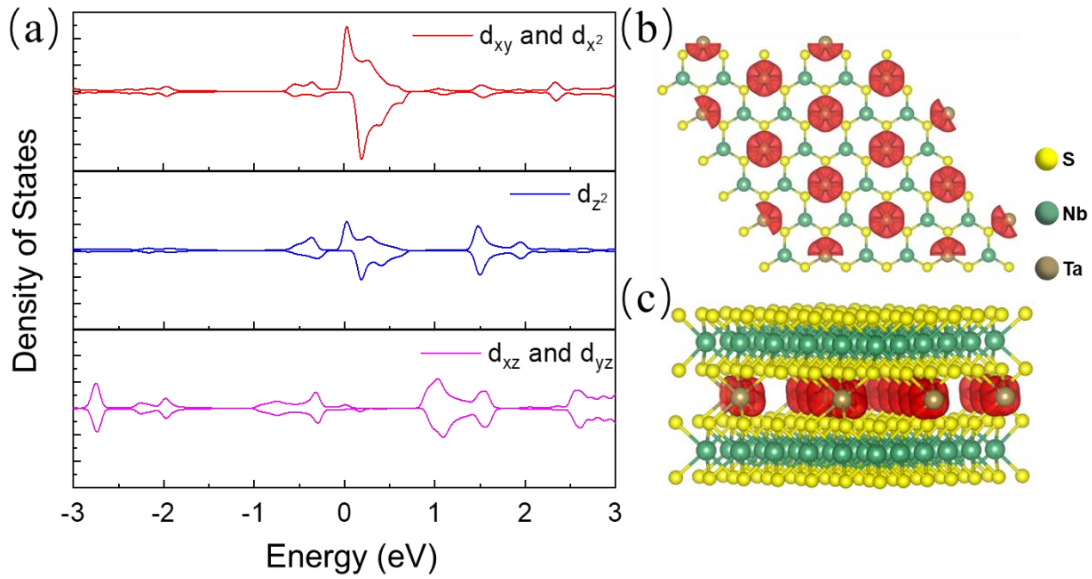
(a)、(b) 分别为 43.8% Ta-NbS₂ 的能带及态密度 (c)、(d) 分别为 33.3% Ta-NbS₂ 的能带及态密度

本征 NbS₂ 和 TaS₂ 中并不存在净磁矩, 所以磁矩的出现可能是由于插层新结构 Ta-NbS₂ 所导致的, 因此我们计算了参与结构形成的 NbS₂ 和插层 Ta 原子在费米面附近的态密度, 如图 5-7 (a) 所示, 其中黑色线条表示 Ta-NbS₂ 在费米面附近的总态密度, 紫色和红色区域分别代表 NbS₂ 和插层 Ta 原子在费米面附近的态密度, 可以看见仅有 Ta 原子在费米面附近出现不对称的态密度。我们对参与化合物形成的 Ta、Nb、S 原子也进行了相关的态密度计算, 如图 5-7 (b) 所示。可以看见在费米面附近, 材料中的 Nb、S 原子在费米面附近的态密度呈现对称性, 仅插层 Ta 原子表现出不对称的态密度。综上我们认为在 33.3% Ta-NbS₂ 出现的净磁矩由插层 Ta 原子提供的。

图 5-7 33.3% Ta-NbS₂ 的态密度计算

(a) 33.3% Ta-NbS₂ 中 NbS₂ 和插层 Ta 原子在费米面附近的态密度 (b) Nb、Ta、S 原子在费米面附近的态密度

Ta 原子的最外层电子排布为 $4f^{14}5d^36s^2$ ，因此磁矩可以定位至 Ta 原子的 d 轨道，我们对电子在 Ta 原子的 d_{xy} 、 d_{x^2} 、 d_{z^2} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 轨道中的态密度进行了计算，如图 5-8 (a) 所示。可以看见在 Ta 原子的 d_{xy} 、 d_{x^2} 、 d_{z^2} 轨道中出现了不对称的电子态密度，即处于这些轨道的未成对电子提供了 33.3% Ta-NbS₂ 中的净磁矩，表明 33.3% Ta-NbS₂ 中不仅存在面外磁矩，还存在面内磁矩。我们将 Ta 原子周围的磁矩以自旋密度等值面的方式进行表示，如图 5-8 (b)、(c) 所示。自旋密度等值面是一种用于描述电子自旋分布的几何表示方式，图中红色区域代表自旋密度等值面，在这个曲面上自旋密度具有相同的值。在图 5-8 (b)、(c) 中，自旋密度等值面的俯视图和侧视图上，插层 Ta 原子四周都存在红色的自旋密度等值面，表明在 Ta 原子四周均存在净自旋磁矩。

图 5-8 33.3% Ta-NbS₂ 的 *d* 轨道磁矩

(a) 33.3% Ta-NbS₂ 中 Ta 原子 *d* 轨道中的电子态密度 (b)、(c) 分别为 33.3% Ta-NbS₂ 自旋密度等值面的俯视图和侧视图

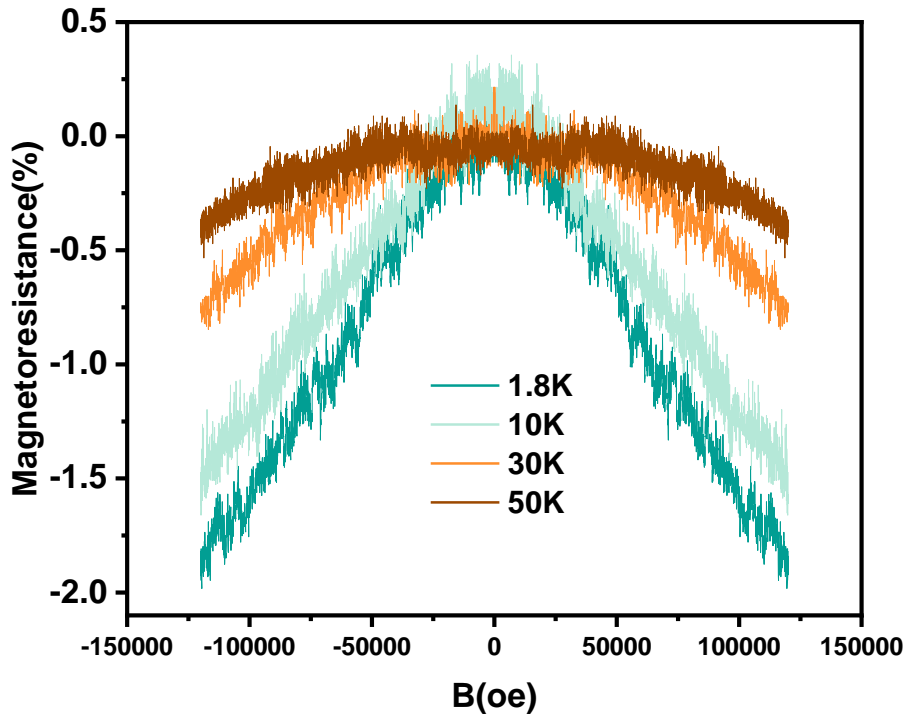
5.2.3 Ta-NbS₂ 的负磁阻效应

在霍尔效应的测量中我们对 Ta-NbS₂ 的磁电阻也进行了相关测试。磁电阻指材料在磁场中作用后前后纵向电阻发生的改变，磁电阻的定义式为：

$$MR = \frac{R_{xx}(H) - R_{xx}(0)}{R_{xx}(0)} \times 100\% \quad (5-1)$$

其中 $R(H)$ 代表施加磁场后的磁电阻大小， $R(0)$ 代表未进入磁场时的磁电阻大小。材料在受到外加磁场和电流时，由于电子受到洛伦兹力的作用，电子漂移路径会发生偏转，导致电子的平均自由程增大，散射概率增大，因此电阻增大。随着磁场的增大发生的体系磁电阻增大的现象称为正磁阻效应，随着磁场的增大发生的体系磁电阻减小的现象称为负磁阻效应。

图 5-9 为 33.3% Ta-NbS₂ 的磁电阻曲线，其中横轴为外加磁场 B ，外加磁场平行于 c 轴，磁场大小从 -120000 oe 到 120000 oe (1 T=10000 oe)。纵轴为磁电阻 MR，我们对 33.3% Ta-NbS₂ 的磁电阻进行了不同温度下的测量，图 5-9 中的磁电阻曲线从下往上分别为 1.8 K、10 K、30 K、50 K 时测试的磁电阻曲线，可以发现 33.3% Ta-NbS₂ 的磁电阻表现出随磁场增大而减小的负磁阻现象。当温度处于 1.8 K、外加磁场达到 12 T 时，Ta-NbS₂ 负磁阻值达到 -2%。随着温度升高负磁阻现象减弱，当温度处于 50 K 时，Ta-NbS₂ 负磁阻值达到 -0.5%。负磁阻产生的原因极有可能是插层 Ta 原子所导致的，但是具体原因我们仍在探索中。

图 5-9 33.3% Ta-NbS₂在不同温度下的磁电阻曲线

5.3 本章小结

本章我们依托 PPMS 物性测试系统对 Ta-NbS₂ 进行了电导性、霍尔效应以及磁电阻的输运性质的测量，具体结论如下：

- (1) 在电导性测量中 Ta-NbS₂ 的变温电阻曲线表现为电阻随温度降低而降低的现象，表明 Ta-NbS₂ 为金属性。当温度降低至 22 K 时，电阻出现极小值，随后阻值开始上升，这一现象可能由近藤效应导致。
- (2) 在 Ta-NbS₂ 的霍尔效应测量中发现，当温度为 10 K、外加磁场为 ±5 T 时表现出反常霍尔效应，并且随着温度降低至 1.8 K 时，反常霍尔效应现象变得显著。在对 33.3% Ta-NbS₂ 进行能带和态密度的计算后发现，33.3% Ta-NbS₂ 的反常霍尔可能由 33.3% Ta-NbS₂ 中插层的 Ta 原子的净自旋磁矩所提供的，磁矩来自 Ta 原子 d_{xy} 、 d_{x^2} 、 d_{z^2} 轨道中不对称的自旋电子态密度。
- (3) 洛伦兹力的产生会使电子漂移路径增加，通常情况下磁电阻会随着外加磁场的增大而增大，产生正磁阻效应。而在 33.3% Ta-NbS₂ 的磁阻测量中发现，磁电阻表现为随磁场增大而减小的负磁阻现象，可能由插层 Ta 原子导致。

结 论

本工作使用化学气相沉积法（CVD）合成了一种全新的二维异质插层结构——钽插层的二硫化铌（Ta-NbS₂）。我们使用扫描透射电子显微镜详细表征了 Ta-NbS₂ 的插层结构，并且通过控制 CVD 合成 Ta-NbS₂ 的条件，调控插层 Ta 原子的插层规律，使 Ta-NbS₂ 展现出不同的周期性结构。此外我们使用器件输运测量详细研究了 Ta-NbS₂ 的导电性、反常霍尔效应以及负磁阻效应。主要结论如下：

我们在使用化学气相沉积法合成 NbS₂ 和 TaS₂ 的基础上，进一步优化合成方法，制备了包含 Ta、Nb、S 元素的三元化合物，该材料的拉曼光谱表征结果区别与 NbS₂ 和 TaS₂。在原子力显微镜表征中观察到材料厚度约为两层。为了进一步表征该样品的原子结构，我们需要对其进行透射电子显微镜表征。但由于云母衬底表面悬挂键的存在，转移难度较大。因此我们介绍了一种使用聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）辅助无损转移的技术，可以使生长在云母衬底上的样品完整的转移至 TEM grid 上。

我们使用扫描透射电子显微镜确认了 Ta-NbS₂ 为双层的钽插层二硫化铌结构，Ta-NbS₂ 以 2H_a 堆叠的 NbS₂ 作为主体结构，Ta 原子作为插层原子在 NbS₂ 的范德瓦尔斯层间与 S 原子成键。通过控制 CVD 生长中的条件我们可以有效调控插层 Ta 原子的浓度，在不同的生长条件下 Ta-NbS₂ 呈现出三种长程有序的周期性插层结构，分别将其命名为 33.3% Ta-NbS₂、43.8% Ta-NbS₂ 和 44.4% Ta-NbS₂，其超结构大小分别为 $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ 、 $4a \times 4a$ 和 $3\sqrt{3}a \times 3\sqrt{3}a$ 。这三种超结构在插层规律和周期性方面各不相同，在 33.3% Ta-NbS₂ 中，每个 Ta 原子相距 $\sqrt{3}a$ ，插层的 Ta 原子呈链状排列。在 43.8% Ta-NbS₂ 中，Ta 原子不仅单个插层在超晶胞的四角，在超晶胞内部还会形成两套取向相反的三角形插层 Ta 原子。在 44.4% 的 Ta-NbS₂ 中，插层原子都组成三角形插层 Ta 原子，超晶胞内有四套三角形 Ta 原子插层。

在多次一一对应的原子结构和拉曼表征中，我们确认了各个插层浓度和插层过渡态的原子像及其对应的拉曼谱，发现当插层浓度低于 33.3% 时插层 Ta 原子呈无序插层状态，随着插层浓度逐步提高，单个的插层 Ta 原子周边开始聚集 Ta 原子并形成三角插层结构。在插层结构中我们发现存在一条内禀的形成规律：所有插层单元互不相邻，即无论是孤立的插层 Ta 原子还是三角形式的插层 Ta 原子，它们与另一个插层单元之间永远都会被未插层的 Nb 原子间隔。我们对采集到的各个插层结构进行了形成能计算，发现实验获得的结构在理论上唯一存在且结构

稳定。

我们利用综合物性测试系统改变 Ta-NbS₂ 的环境磁场和温度，对样品进行了电导性、霍尔效应以及磁电阻效应的性质测量。在电导性测量中，我们发现 Ta-NbS₂ 表现出电阻随温度降低而降低的现象，表明其具有金属性。此外，当温度降低至 22 K 时，出现由近藤效应导致的电阻极小值。在对 Ta-NbS₂ 的霍尔效应的测量中，我们发现 33.3% Ta-NbS₂ 在温度为 10 K、在外加磁场为 ± 5 T 时表现出反常霍尔效应，并且随着温度降低至 1.8 K 时，这种效应变得更加显著。计算发现，33.3% Ta-NbS₂ 的反常霍尔由 33.3% Ta-NbS₂ 中插层 Ta 原子的净自旋磁矩所提供的，磁矩来自 Ta 原子 d_{xy} 、 d_{x^2} 、 d_{z^2} 轨道中不对称的自旋电子态密度。在磁电阻测量中，33.3% Ta-NbS₂ 表现出磁场增大磁电阻减小的负磁阻现象，这与通常情况下磁电阻随着外加磁场增大而增大的正磁阻效应不同，可能由于其特殊的插层结构所导致。

我们的工作首次提出了二维异质插层的概念，并且在二维异质插层结构中展现出了奇特的插层规律以及完全区别于母体材料的新物性，为二维插层研究提供了新的研究思路，对推动低维插层结构材料的合成、表征与物性测量具有重要意义。

参考文献

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666–669.
- [2] ZHANG Y, TAN Y-W, STORMER H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 201–204.
- [3] KANE C L, MELE E J. Quantum Spin hall effect in graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(22): 1–4.
- [4] FERNÁNDEZ-ROSSIER J, PALACIOS J J. Magnetism in graphene nanoislands[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(17): 1–4.
- [5] CAO Y, FATEMI V, FANG S, et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices[J]. *Nature*, 2018, 556(7699): 43–50.
- [6] NOVOSELOV K S, JIANG Z, ZHANG Y, et al. Room-temperature quantum hall effect in graphene[J]. *Science*, 2007, 315(5817): 1379.
- [7] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902–907.
- [8] LEE C, WEI X, KY SAR J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385–388.
- [9] NAIR R R, BLAKE P, GRIGORENKO A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308.
- [10] CASTRO NETO A H, GUINEA F, PERES N M R, et al. The electronic properties of graphene[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 109–162.
- [11] LI S, HONG J, GAO B, et al. Tunable Doping of Rhenium and Vanadium into Transition Metal Dichalcogenides for Two-Dimensional Electronics[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(11): 1–8.
- [12] SUH J, PARK T E, LIN D Y, et al. Doping against the native propensity of MoS₂: Degenerate hole doping by cation substitution[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(12): 6976–6982.
- [13] GONG Y, YUAN H, WU C L, et al. Spatially controlled doping of two-dimensional SnS₂ through intercalation for electronics[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(4): 294–299.
- [14] SUH J, TAN T L, ZHAO W, et al. Reconfiguring crystal and electronic structures of MoS₂ by substitutional doping[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1–7.
- [15] VU V T, VU T T H, PHAN T L, et al. One-Step Synthesis of NbSe₂/Nb-Doped-WSe₂ Metal/Doped-Semiconductor van der Waals Heterostructures for Doping Controlled Ohmic Contact[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(8): 13031–13040.
- [16] NIU K, QIU G, WANG C, et al. Self-Intercalated Magnetic Heterostructures in 2D Chromium Telluride[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 33(2).
- [17] GONG Y, LIN J, WANG X, et al. Vertical and in-plane heterostructures from WS₂ /MoS₂

- monolayers[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(12): 1135–1142.
- [18] ZHONG D, SEYLER K L, LINPENG X, et al. Van der Waals engineering of ferromagnetic semiconductor heterostructures for spin and valleytronics[J]. *Science Advances*, 2017, 3(5): 1–7.
- [19] FU L, FU L, SUN Y, et al. Direct Growth of MoS₂/h-BN Heterostructures via a Sulfide-Resistant Alloy[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 2063–2070.
- [20] KUMAR P, SKOMSKI R, PUSHPA R. Magnetically Ordered Transition-Metal-Intercalated WSe₂[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(11): 7985–7990.
- [21] WU Y, LI D, WU C L, et al. Electrostatic gating and intercalation in 2D materials[J]. *Nature Reviews Materials*, 2023, 8(1): 41–53.
- [22] WAN J, LACEY S D, DAI J, et al. Tuning two-dimensional nanomaterials by intercalation: Materials, properties and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(24): 6742–6765.
- [23] SHIN D, WANG G, HAN M, et al. Preferential hole defect formation in monolayer WSe₂ by electron-beam irradiation[J]. *Physical Review Materials*, 2021, 5(4): 1–10.
- [24] LIN J, CRETU O, ZHOU W, et al. Flexible metallic nanowires with self-adaptive contacts to semiconducting transition-metal dichalcogenide monolayers[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(6): 436–442.
- [25] LIN J, ZHANG Y, ZHOU W, et al. Structural Flexibility and Alloying in Ultrathin Transition-Metal Chalcogenide Nanowires[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 2782–2790.
- [26] 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.
- [27] CHHOWALLA M, SHIN H S, EDA G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(4): 263–275.
- [28] WILSON J A, YOFFE A D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties[J]. *Advances in Physics*, 1969, 18(73): 193–335.
- [29] MAK K F, LEE C, HONE J, et al. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(13): 2–5.
- [30] SPLENDIANI A, SUN L, ZHANG Y, et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(4): 1271–1275.
- [31] KAM K K, PARKINSON B A. Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VI transition metal dichalcogenides[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86(4): 463–467.
- [32] LI P, WEN Y, HE X, et al. Evidence for topological type-II Weyl semimetal WTe₂[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 8–15.
- [33] JIANG J, LIU Z K, SUN Y, et al. Signature of type-II Weyl semimetal phase in MoTe₂[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 1–6.
- [34] GUILLAMÓN I, SUDEROW H, VIEIRA S, et al. Superconducting density of states and vortex cores of 2H-NbS₂[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(16): 2–5.

- [35] YU Y, YANG F, LU X F, et al. Gate-tunable phase transitions in thin flakes of 1T-TaS₂[J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(3): 270–276.
- [36] BONILLA M, KOLEKAR S, MA Y, et al. Strong room-temperature ferromagnetism in VSe₂ monolayers on van der Waals substrates[J]. Nature Nanotechnology, 2018, 13(4): 289–293.
- [37] WANG J, WEI Y, LI H, et al. Crystal phase control in two-dimensional materials[J]. Science China Chemistry, 2018, 61(10): 1227–1242.
- [38] CHHOWALLA M, SHIN H S, EDA G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. Nature Chemistry, 2013, 5(4): 263–275.
- [39] ZHOU J, LIN J, HUANG X, et al. A library of atomically thin metal chalcogenides[J]. Nature, 2018, 556(7701): 355–359.
- [40] LIN J, PANTELIDES S T, ZHOU W. Vacancy-induced formation and growth of inversion domains in transition-metal dichalcogenide monolayer[J]. ACS Nano, 2015, 9(5): 5189–5197.
- [41] GONG Y, LIU Z, LUPINI A R, et al. Band Gap Engineering and Layer-by-Layer Mapping of Selenium-Doped Molybdenum Disulfide[J]. 2014. ,2014.
- [42] GUO Z, WANG L, HAN M, et al. One-Step Growth of Bilayer 2H-1T' MoTe₂ van der Waals Heterostructures with Interlayer-Coupled Resonant Phonon Vibration[J]. ACS Nano, 2022, 16(7): 11268–11277.
- [43] YOO H, ENGELKE R, CARR S, et al. Atomic and electronic reconstruction at the van der Waals interface in twisted bilayer graphene[J]. Nature Materials, 2019, 18(5): 448–453.
- [44] WANG C, HE Q, HALIM U, et al. Monolayer atomic crystal molecular superlattices[J]. Nature, 2018, 555(7695): 231–236.
- [45] ZHAO X, SONG P, WANG C, et al. Engineering covalently bonded 2D layered materials by self-intercalation[J]. Nature, 2020, 581(7807): 171–177.
- [46] WAN C, GU X, DANG F, et al. Flexible n-type thermoelectric materials by organic intercalation of layered transition metal dichalcogenide TiS₂[J]. Nature Materials, 2015, 14(6): 622–627.
- [47] WANG Z, LI R, SU C, et al. Intercalated phases of transition metal dichalcogenides[J]. SmartMat, 2020, 1(1): 1–27.
- [48] LI L J, O'FARRELL E C T, LOH K P, et al. Controlling many-body states by the electric-field effect in a two-dimensional material[J]. Nature, 2016, 529(7585): 185–189.
- [49] SAITO Y, NOJIMA T, IWASA Y. Highly crystalline 2D superconductors[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 2(1): 1–18.
- [50] WOOLLAM J A, SOMOANO R B. Physics and chemistry of MoS₂ intercalation compounds[J]. Materials Science and Engineering, 1977, 31(C): 289–295.
- [51] SOMOANO R B, HADEK V, REMBAUM A, et al. The alkaline earth intercalates of molybdenum disulfide[J]. The Journal of Chemical Physics, 1975, 62(3): 1068–1073.
- [52] ZHANG R, TSAI I L, CHAPMAN J, et al. Superconductivity in Potassium-Doped Metallic Polymorphs of MoS₂[J]. Nano Letters, 2016, 16(1): 629–636.
- [53] HALL J, EHLEN N, BERGES J, et al. Environmental Control of Charge Density Wave Order

- in Monolayer 2H-TaS₂[J]. ACS Nano, 2019, 13(9): 10210–10220.
- [54] SIPOS B, KUSMARTSEVA A F, AKRAP A, et al. From Mott state to superconductivity in 1T-TaS₂[J]. Nature Materials, 2008, 7(12): 960–965.
- [55] MOROSAN E, ZANDBERGEN H W, DENNIS B S, et al. Superconductivity in Cu_xTiSe₂[J]. Nature Physics, 2006, 2(8): 544–550.
- [56] KOGAR A, DE LA PENA G A, LEE S, et al. Observation of a Charge Density Wave Incommensuration Near the Superconducting Dome in Cu_xTiSe₂[J]. Physical Review Letters, 2017, 118(2): 1–5.
- [57] MOROSAN E, ZANDBERGEN H W, DENNIS B S, et al. Superconductivity in Cu_xTiSe₂[J]. Nature Physics, 2006, 2(8): 544–550.
- [58] GONG C, LI L, LI Z, et al. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals[J]. Nature, 2017, 546(7657): 265–269.
- [59] HUANG B, CLARK G, NAVARRO-MORATALLA E, et al. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit[J]. Nature, 2017, 546(7657): 270–273.
- [60] CHEN W, SUN Z, WANG Z, et al. Direct observation of van der Waals stacking-dependent interlayer magnetism[J]. Science, 2019, 366(6468): 983–987.
- [61] DENG Y, YU Y, SONG Y, et al. Gate-tunable room-temperature ferromagnetism in two-dimensional Fe₃GeTe₂[J]. Nature, 2018, 563(7729): 94–99.
- [62] MAK K F, SHAN J, RALPH D C. Probing and controlling magnetic states in 2D layered magnetic materials[J]. Nature Reviews Physics, 2019, 1(11): 646–661.
- [63] MAK K F, XIAO D, SHAN J. Light-valley interactions in 2D semiconductors[J]. Nature Photonics, 2018, 12(8): 451–460.
- [64] HARDY W J, CHEN C W, MARCINKOVA A, et al. Very large magnetoresistance in Fe_{0.28}TaS₂ single crystals[J]. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2015, 91(5): 1–7.
- [65] CHOE J, LEE K, HUANG C L, et al. Magnetotransport in Fe-intercalated TS₂: Comparison between T=Ti and Ta[J]. Physical Review B, 2019, 99(6): 1–10.
- [66] PARKIN S S, FRIEND R H. 3d transition-metal intercalates of the niobium and tantalum dichalcogenides. I. Magnetic properties[J]. Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties, 1980, 41(1): 65–93.
- [67] FRIEND R H, BEAL A R, YOFFE A D. Electrical and magnetic properties of some first row transition metal intercalates of niobium disulphide[J]. Philosophical Magazine, 1977, 35(5): 1269–1287.
- [68] MOROSAN E, ZANDBERGEN H W, LI L, et al. Sharp switching of the magnetization in Fe_{1/4}TaS₂[J]. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2007, 75(10): 3–9.
- [69] NARITA H, IKUTA H, HINODE H, et al. Preparation and Physical Properties of Fe_xTaS₂ (0.15 ≤ x ≤ 0.50) Compounds[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1994, 108(1): 148–151.
- [70] ZHOU J, ZHANG W, LIN Y-C, et al. Heterodimensional superlattice with in-plane anomalous

- Hall effect[J]. *Nature*, 2022, 609(7925): 46–51.
- [71] PARKIN S S, FRIEND R H. 3d transition-metal intercalates of the niobium and tantalum dichalcogenides. II. Transport properties[J]. *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties*, 1980, 41(1): 95–112.
- [72] FREITAS D C, RODIÈRE P, OSORIO M R, et al. Strong enhancement of superconductivity at high pressures within the charge-density-wave states of 2H-TaS₂ and 2H-TaSe₂[J]. *Physical Review B*, 2016, 93(18): 2–7.
- [73] HU W Z, LI G, YAN J, et al. Optical study of the charge-density-wave mechanism in 2H-TaS₂ and Na_xTaS₂[J]. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2007, 76(4): 1–5.
- [74] VAÑO V, AMINI M, GANGULI S C, et al. Artificial heavy fermions in a van der Waals heterostructure[J]. *Nature*, 2021, 599(7886): 582–586.
- [75] MAGDA G Z, PETÕ J, DOBRIK G, et al. Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 3–7.
- [76] LEE Y H, ZHANG X Q, ZHANG W, et al. Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(17): 2320–2325.
- [77] LI S, WANG S, TANG D M, et al. Halide-assisted atmospheric pressure growth of large WSe₂ and WS₂ monolayer crystals[J]. *Applied Materials Today*, 2015, 1(1): 60–66.
- [78] LI S. Salt-assisted chemical vapor deposition of two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. *iScience*, 2021, 24(11): 103229.
- [79] LI S, LIN Y-C, HONG J, et al. Mixed-Salt Enhanced Chemical Vapor Deposition of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(18): 7301–7308.
- [80] WILLIAMS D B, CARTER C B. *Transmission Electron Microscopy*[M]. Boston, MA: Springer US, 1996: 3-17.
- [81] HÜBSCHEN G, ALTPETER I, TSCHUNCKY R, et al. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization[M]. Woodhead Publishing, 2016: 17–43.
- [82] RAMAN C V., KRISHNAN K S. A new type of secondary radiation[J]. *Nature*, 1928, 121(3048): 501–502.
- [83] 彭青. 二维单层二硫化钨环境作用的光致发光光谱表征[D]. 中国科学技术大学, 2021.
- [84] 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.
- [85] 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.
- [86] LV Q, QIN X, LV R. Controllable Growth of Few-Layer Niobium Disulfide by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition for Molecular Sensing[J]. *Frontiers in Materials*, 2019,

- 6(November): 1–9.
- [87] FU W, CHEN Y, LIN J, et al. Controlled Synthesis of Atomically Thin 1T-TaS₂ for Tunable Charge Density Wave Phase Transitions[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(21): 7613–7618.
- [88] WANG X, LIU H, WU J, et al. Chemical Growth of 1T-TaS₂ Monolayer and Thin Films: Robust Charge Density Wave Transitions and High Bolometric Responsivity[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(38): 1–7.
- [89] JOSHUA I. Quantum transport in superconducting hybrids: Molecular devices and layered materials[M]. [2016]. <https://doi.org/10.4233/uuid:257795db-f94a-421e-80ab-fae7b8c17d4d>.
- [90] SHEN Y C, WU Y T, LEE L, et al. Rational Design on Wrinkle-Less Transfer of Transition Metal Dichalcogenide Monolayer by Adjustable Wettability-Assisted Transfer Method[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(45): 1–12.
- [91] WANG Z, CHEON C-Y, TRIPATHI M, et al. Superconducting 2D NbS₂ Grown Epitaxially by Chemical Vapor Deposition [J]. *ACS Nano*, 2021.
- [92] MAJUMDAR A, VANGENNEP D, BRISBOIS J, et al. Interplay of charge density wave and multiband superconductivity in layered quasi-two-dimensional materials: The case of 2H-NbS₂ and 2H-NbSe₂[J]. *Physical Review Materials*, 2020, 4(8): 84005.

致 谢

行文至此，终将落笔。我的三年求学生涯随着新冠疫情的开始而开始，随着疫情的结束而结束。三年前父母陪我来南科大报道的日子还历历在目，转眼间我的硕士生涯就要在 2023 年的夏天画上句号。

三年前选择了南科大是我至今没有后悔的决定。感谢南科大的老师、资源平台和环境氛围开阔了我的眼界，让我拥有了完全不同于本科四年的人生经历。

在研究生与导师双选时，我坚定的选择了林君浩老师作为我的导师，也非常感谢在众多学生当中，林老师选择让我成为他的学生。幸有林老师在入校时便教导我们要把自己的心态从学生转变为科研工作者，我才得以没有虚度研究生三年。在科研的道路上，林老师一直言传身教，成为我们学习的楷模。每周林老师都会关注我们的实验项目进展，挤出宝贵时间帮助我们分析实验中遇到的问题，并提供有效的建议。当我们的项目遇到瓶颈需要帮助时，林老师也会第一时间为我们解决问题或者联系相关领域的合作老师，始终把我们学生的需求放在首位。林老师始终教导我们要保持对科研的好奇心和探索精神，鼓励我们在自己不擅长的领域中，也要勇于学习增加自己的知识储备。在文献学习中，林老师强调我们要具备批判性思维，因为科研成果并无教科书般的唯一答案，所以我们必须学会辩证地学习并借鉴他人的优秀成果。正是在林老师的谆谆教诲下，我在跌跌撞撞的研究生三年中渐渐培养出了自己独立的思考和认识。在此，我要向林老师表达我由衷的感谢！

当我初入实验室作为一个科研小白时，组内的师兄师姐以及博士后们给予了我非常大的帮助。在此我要首先感谢组里的郭增龙师兄，感谢他手把手且毫无保留的传授我二维材料的生长技巧，当我合成材料遇到瓶颈时他会给我提出有价值的参考性建议；当我遇到仪器使用困难或者设备故障时他也会不厌其烦的教我使用方法和指导我排查设备故障，是郭增龙师兄将我从一个二维材料生长的新手慢慢的培养了起来，拥有了独立制备样品的工作能力。接下来我要感谢组里的王刚师兄，我工作中的大部分电镜数据都是王刚师兄帮我采集的。他不仅经常熬夜和我一起拍电镜，还手把手教我电镜数据分析技术，无论是当我遇到不懂的电镜相关知识向他请教时，还是数据分析遇到的不能处理的问题时，王刚师兄都非常耐心和毫无保留的传授指导我。甚至在我第一次与合作老师讨论工作前，王刚师兄还耐心的帮我完善 PPT 中存在的问题，指导我如何与老师们讨论工作。非常感谢

在我的科研之路上有这样两位无私的师兄作为引路人，衷心祝愿他们在未来的科研和工作之路上能一切顺利。其次我要感谢我的师姐也是我的好朋友牛康迪，在我硕士三年里牛康迪和我共度了很多快乐的时光，她常常在我遭遇挫折和打击时给予我安慰和鼓励，是她陪伴我度过了一个没有阴霾的研究生生活。当我在科研上遇到困难时，她更是会毫不犹豫的帮助我，在生活上我是一个很优柔寡断的人，从她身上我学到了做事情就应该敢想敢干，非常幸运能在研究生期间交到这样一位好友。在此还要感谢：林培坚、乐美、刘孜、李松格、杨其朔、余熙熙、李星星，感谢在这三年时间里身边有这样一群善良欢乐的朋友们。还要感谢我 13 年的好友张雅洁，我们自初中结识，一路从中考、高考、研究生考试走到现在，感谢在这些年中迷茫和抉择的时刻都有你的支持和陪伴。最后课题组的其他同学和老师们的也在这三年给予了我莫大的帮助，感谢：侯福臣、郭蔚腾、蒋绍龙、康黎星、朱亮、韩梦娇、周伯键等老师和同学们。

在此还要感谢与我共同推进项目以及给予指导的老师和同学们，感谢浙江大学的郑毅老师和胡翔宇同学、中科院物理所纳米物理与器件实验室的杜世萱老师、潘金波老师和张瑞梓师兄、南方科技大学的李军学老师等。

最后感谢我的爸爸、妈妈、奶奶这些年对我的支持和包容。我的家人思想开明且尊重我的意见，让我一直生活在一个充满爱的家庭。我的家人是我一生中最坚实的后盾，正是在你们的鼓励和支持下我才能走到现在。

再次感谢所有给予我帮助的人！

李岱岳

2023 年 4 月于深圳

个人简历、在学期间完成的相关学术成果

个人简历

1998 年 11 月出生于陕西省汉中市。

2016 年 9 月考入湖北大学物理与电子科学学院物理学专业，2020 年 6 月本科毕业并获得理学学士学位。

2020 年 9 月——2023 年 6 月，在南方科技大学理学院物理系学习攻读理学硕士学位。

获奖情况：湖北省第五届大学生物理实验创新设计竞赛省一等奖、湖北大学优秀学生三等奖学金、湖北大学科研创新奖学金、湖北大学校级优秀毕业论文、南方科技大学优秀学生干部、南方科技大学优秀共青团员等。

在学期间完成的相关学术成果

学术论文

- [1] **LI D**, et al. Hetero-intercalated superstructure[J]. In preparation.
- [2] HOU F, ZHANG Y, **LI D**, et al. Deciphering the structure-photoluminescence correlation at small-tilt-angle grain boundaries in monolayer WS₂[J]. Applied Physics Letters, 2022, 121(5): 051104. (共同第一作者, SCI 收录, IF=3.971, 对应学位论文 2.5.2 条)
- [3] NIU K, QIU G, WANG C, **LI D**, et al. Self-Intercalated Magnetic Heterostructures in 2D Chromium Telluride[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(2). (SCI 收录, IF=19.924)
- [4] WANG G, WANG Y P, LIS, YANG Q, **LI D**, et al. Engineering the Crack Structure and Fracture Behavior in Monolayer MoS₂ By Selective Creation of Point Defects[J]. Advanced Science, 2022, 9(22): 1–10. (SCI 收录, IF=17.521)