

专题: 二维材料与未来信息器件

二维过渡金属硫化物的晶相结构与物性调控*

李宽^{1)2) #} 崔国梁^{1)2) #} 刘美壮^{1)2) †} 徐小志^{1)2) ‡}

1) (华南师范大学物理学院, 广东省高等学校物质结构与相互作用基础研究卓越中心, 广东省量子调控工程与材料重点实验室, 广州 510006)

2) (华南师范大学物理前沿科学研究院, 粤港量子物质联合实验室, 广州 510006)

(2025年8月25日收到; 2025年9月21日收到修改稿)

原子级厚度的二维过渡金属硫化物 (2D-TMDs) 材料展现出丰富的物理性质, 如量子自旋霍尔效应、超导电性、电荷密度波、铁电性和铁磁性等, 而受到了广泛的关注. 2D-TMDs 材料通过不同的层间堆叠方式和元素配位几何, 可以呈现出物理性质迥异的晶相结构. 通过晶相工程改变 2D-TMDs 材料的晶相结构是实现其电子结构、量子态及功能特性调控的有效策略. 本文聚焦于热力学亚稳相 2D-TMDs 的制备, 详细总结了利用物理化学手段诱导晶相结构转变的调控机理和直接相选择合成特定晶相结构的技术进展, 及其对材料电子结构、超导电性、磁性、铁电性等物性的影响. 最后, 对利用晶相工程进行 2D-TMDs 结构和物性调控的研究现状和未来发展进行总结和展望.

关键词: 二维过渡金属硫化物, 晶相工程, 相选择合成, 物性调控**PACS:** 64.70.Nd, 68.65.-k, 81.10.-h**DOI:** 10.7498/aps.74.20251141**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251141

1 引言

自 2004 年石墨烯首次成功剥离以来^[1], 二维材料因其独特的电子学^[2]、热学^[3]、光学^[4]、磁性^[5]和拓扑^[6]等性质, 开启了基础研究和技术创新的新纪元. 其中, 二维过渡金属硫化物 (two-dimensional transition metal dichalcogenides, 2D-TMDs) 凭借丰富的晶相结构 (2H, 3R, 1T 和 1T' 等)^[7]、可调控的电子特性^[8]以及在量子现象^[9]、超导电性^[10]、铁磁电^[11,12]和拓博物性^[13]等领域的潜力, 迅速成为凝聚态物理和材料科学的研究热点. 2D-TMDs 的晶相结构通常直接决定其物理化学性质, 包括能带结构、电子输运以及功能特性等. 例如, 2H 相

MoS₂ 具有半导体特性, 单层时呈现直接带隙, 并具有优异的光电性能^[14]; 而 1T 和 1T' 相 MoS₂ 为金属或半金属性, 在超导^[15-17]、磁性^[18]和二维铁电性^[19]等方面表现出独特的物理特性, 并在电催化及电极材料中得到广泛应用^[20-24]. 2H 相 MoTe₂ 为间接带隙半导体; 1T'-MoTe₂ 是一种半金属, 具有大磁阻和超导性^[25-27]; T_d 相 MoTe₂ 则是典型的第二类 Weyl 半金属, 低温下可表现出非常规超导特性^[28-31]. 晶相结构与材料物性之间的紧密关系不仅为探索低维体系中的能带调控、新奇拓扑态与强关联电子效应等基础物理问题提供了理想平台, 也在新型电子学器件、能源转换、催化及超导等应用领域展现出广阔前景.

近年来, 通过晶相工程改变 2D-TMDs 的原子

* 国家自然科学基金 (批准号: 12322406, 12404206)、广东省自然科学基金 (批准号: 2022A1515111001, 2024A1515012716) 和广州市科技计划项目 (批准号: 2024A04J0002) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: mzliu@m.scnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xiaozhixu@scnu.edu.cn

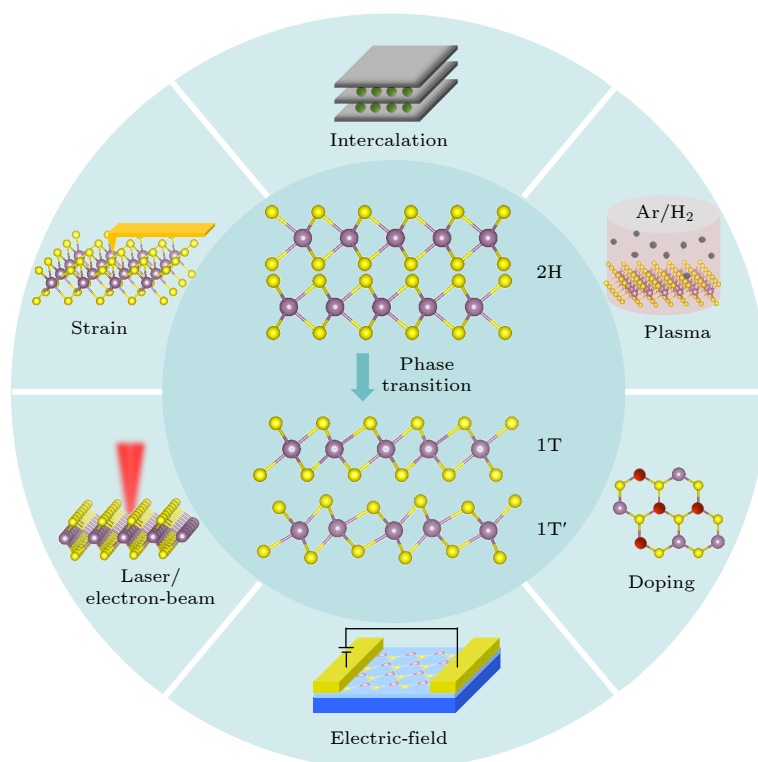


图 1 二维 TMDs 材料诱导相变方法

Fig. 1. Methods for inducing phase transition in 2D-TMDs materials.

堆垛结构, 研究人员实现了半导体-金属相变^[32-34]、莫特绝缘体-超导态转变^[35-37]等物性调控. 该方法已经逐渐成为探索新奇量子物态(如电荷密度波、超导、磁性、铁电性等)和开发新型功能器件的重要途径. 目前, 调控 2D-TMDs 晶相结构的方法主要包括碱金属插层^[38]、掺杂^[39]、热处理^[40]、缺陷^[41]、应力^[42]、电场^[43]以及外部激励(等离子体、电子束、激光辐照)^[44-46](图 1). 这些物理化学手段可以诱导局部晶相结构转变, 适用于研究结构相变过程和机理, 但存在引入杂质与缺陷、外部激励移除后亚稳相易恢复至原始稳态结构以及难以大规模制备等问题. 相比之下, 通过温度控制^[47]、前驱体设计^[48]、界面工程^[49]、籽晶诱导^[50]和异质模板外延生长^[51]等方法实现特定晶相 2D-TMDs 的相选择合成, 则更加便于本征物性表征、规模化制备和电子学器件应用. 本文将主要综述利用物理化学手段诱导 2D-TMDs 晶相结构转变的方法, 以及直接相选择合成特定晶相 2D-TMDs 的策略, 并讨论不同晶相结构所表现出的独特物性.

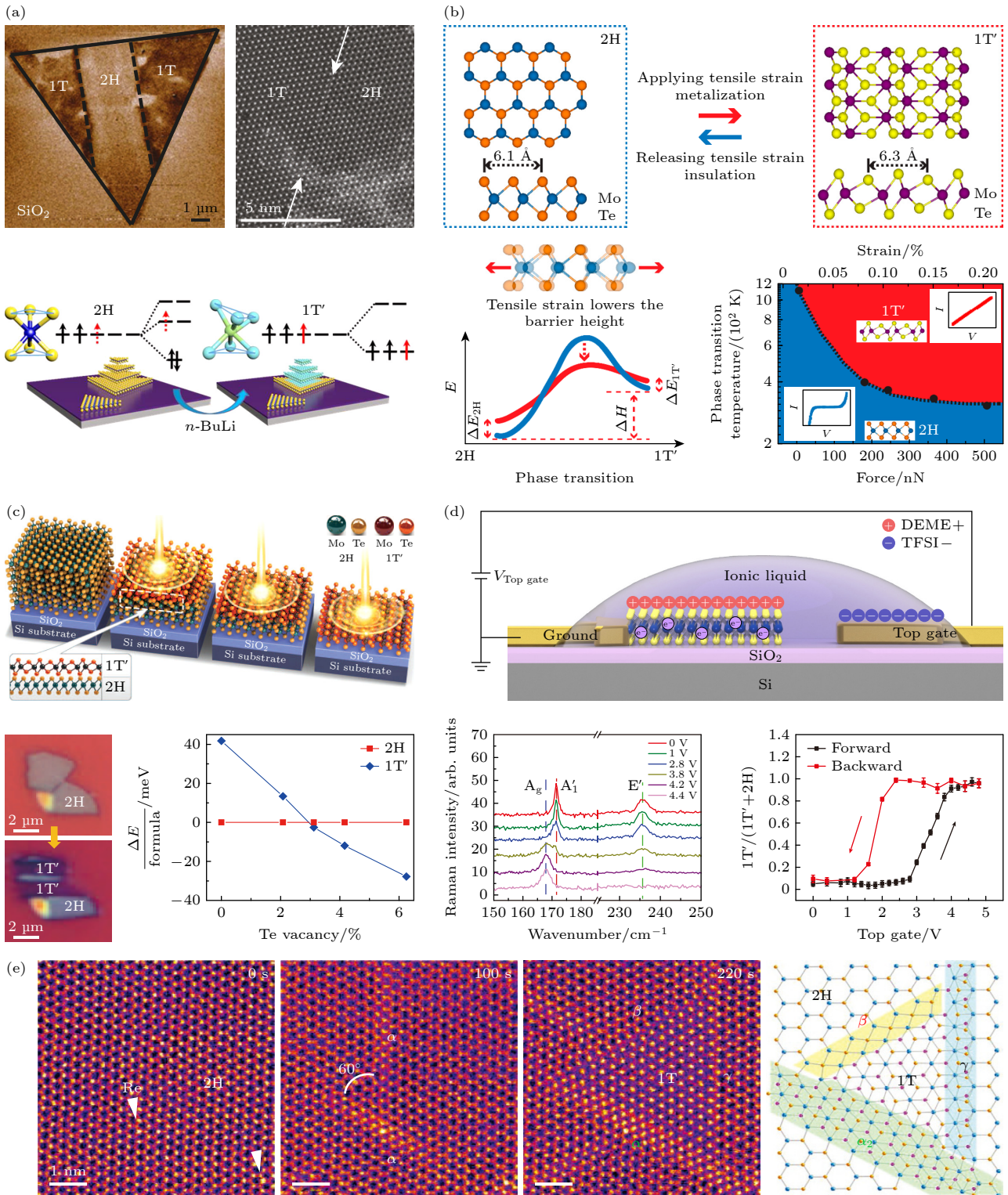
2 2D-TMDs 晶相结构转变

利用物理化学手段诱导 2D-TMDs 晶相结构

转变的关键, 是使热力学亚稳相在特定条件下保持稳定. Kappera 等^[52]提出了一种锂离子插层诱导相变策略, 通过正丁基锂处理电子束曝光区域的 2H 相 MoS_2 , 在局部产生金属性 1T 相, 从而降低接触电阻. 锂离子插层诱导的结构相变源于电子掺杂使 Mo 原子的 d 轨道电子增加, 使得 T 相在热力学上能量低于 H 相, 从而促使结构由 H 相转变为 T 相(图 2(a))^[53]. 单层 MoTe_2 的 2H 相与 1T' 相之间的能量差非常小(约 35 meV/unit cell)^[54], 可通过施加应力、激光辐照及静电掺杂等方法调控晶相结构. Song 等^[55]通过施加 0.2% 拉伸应变降低了 MoTe_2 的相变活化能, 诱导其在室温下发生 2H-1T' 相变, 使电导率提升约 4 个数量级, 为二维器件欧姆接触提供了新方案(图 2(b)). Yang 等^[56]利用激光辐照实现了 MoTe_2 在特定区域由 2H 相转变为 1T' 相, 从而解决了基于 H 相 MoTe_2 电子学器件的欧姆接触问题. 激光辐照产生的 Te 空位在晶相结构转变中起着重要作用, 当 Te 空位浓度超过 3% 时, 1T' 相比 2H 相更稳定, 从而驱动 MoTe_2 发生 2H 相到 1T' 相的晶格转变(图 2(c)). 需要注意的是, 关于激光辐照下生成的 1T' 相 MoTe_2 的 Raman 光谱存在一定争议, 高能激光诱导相转变可能伴随 Te 原子团簇形成, 导致特征峰

可能源于 Te 原子团簇而非本征 1T' 相 MoTe₂^[57]. Wang 等^[58] 通过静电掺杂成功实现了单层 MoTe₂ 中 2H 相与 1T' 相的可逆相变. 在正向栅压作用下, 离子液体注入的电子会占据 2H 相导带最低能态, 当电子掺杂浓度达到临界值时, 2H 相整体能量高于 1T' 相从而诱发 2H 到 1T' 的晶相结构转变

(图 2(d)). Lin 等^[59] 利用透射电镜电子束辐照成功实现了单层 MoS₂ 的局域相结构转变, 并原位实时观测了 2H 到 1T 相的转变过程, 发现相变过程涉及以 α 相为必要中间态的硫/钼原子面协同滑移 (图 2(e)). 此外, 引入其他过渡金属也可以调控 2D-TMDs 材料的稳定性, Yang 等^[60] 发现当 Re



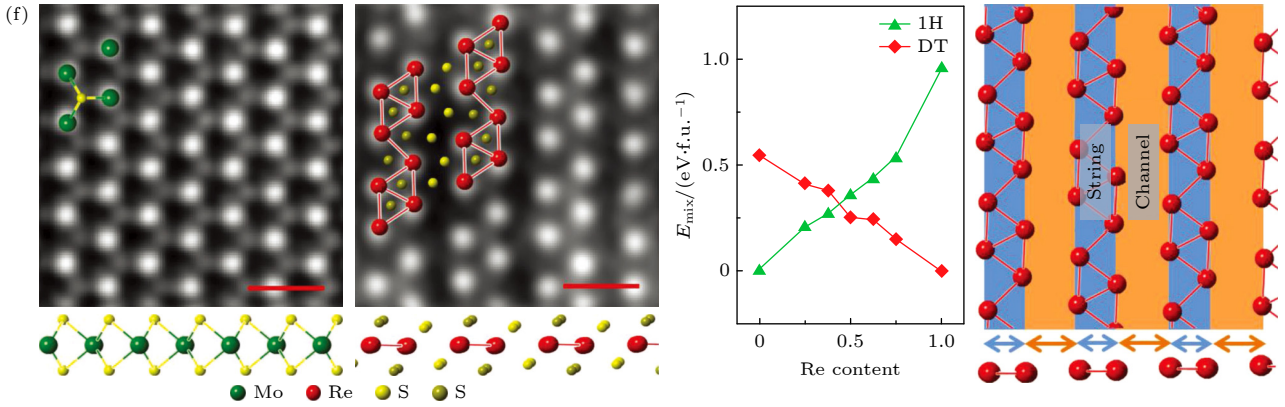


图 2 (a) 通过碱金属插层诱导 MoS₂ 局域 2H 到 1T' 相变 (出自文献 [52], 已获得授权); (b) 通过应变控制 MoTe₂ 的 2H 相和 1T' 相之间的转变和伴随的半导体-金属转变 [55]; (c) 利用激光辐照 MoTe₂ 特定区域来实现 2H 到 1T' 相的转变 (出自文献 [56], 已获得授权); (d) 通过外加电场引导 2H 到 1T' 相变 (出自文献 [58], 已获得授权); (e) 利用电子束辐照诱导 MoS₂ 从 2H 相到 1T 相的转变 (出自文献 [59], 已获得授权); (f) 通过 MoS₂ 中掺杂不同浓度的 Re 原子实现 H 相到 T' 相的转变 (出自文献 [60], 已获得授权)

Fig. 2. (a) Electrostatic force microscopy (EFM) image showing the localized 2H-to-1T' phase transition in MoS₂ induced by alkali metal intercalation (reproduced with permission from Ref. [52]); (b) strain-controlled reversible switching between the 2H and 1T' phases in MoTe₂, accompanied by a semiconductor-to-metal transition [55]; (c) laser-induced selective 2H-to-1T' phase transition in MoTe₂ (reproduced with permission from Ref. [56]); (d) electric-field-driven 2H-to-1T' phase transition (reproduced with permission from Ref. [58]); (e) electron-beam irradiation-induced 2H-to-1T phase transition in MoS₂ (reproduced with permission from Ref. [59]); (f) transition from the H phase to the T' phase in MoS₂ achieved by doping with different concentrations of Re atoms (reproduced with permission from Ref. [60]).

掺杂引入额外电子时, 这些电子会填充至能量更高的 $d_{xz,yz}$ 和 $d_{x^2-y^2,xy}$, 导致体系失稳. 随着 Re 含量增大, H 相 $\text{Re}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 合金体系的能量逐渐升高, 当 Re 掺杂浓度大于 50% 时, H 相向 1T' 相转变在能量上更有利, 其 1T' 相在电催化析氢反应中表现出优异的催化活性 (图 2(f)).

尽管碱金属插层、掺杂或外场调控等手段可以实现 2D-TMDs 的可控相变, 但这些方法仍存在一定的局限性: 一方面, 引入的杂质、缺陷以及外场作用可能损伤晶体结构, 影响本征物理特性的表征研究; 另一方面, 诱导相变通常具有空间局域化特征, 且亚稳态相在外部激励移除后易自发转变为 2H 相. 上述问题严重制约了 2D-TMDs 相变器件在实际应用中的可靠性和稳定性, 因此, 发展不依赖外部作用的直接合成策略, 实现特定晶相 2D-TMDs 的大面积、高质量及高稳定性制备具有重要意义.

3 TMDs 相选择合成及其物性调控

化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 和分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) 作为两种典型的薄膜外延生长技术, 在制备高质量、大尺寸范德瓦耳斯 2D-TMDs 材料方面具

有独特的优势 [61–65]. 通过生长温度控制、前驱体设计、衬底预处理工艺和模板外延生长等方法 [66] 可以实现对材料生长过程中热力学和动力学的精确调控, 从而实现对 2D-TMDs 材料晶相结构 (如半导体性 H 相、金属性 1T/1T' 相) 的选择性可控合成 (图 3).

3.1 生长温度控制

1T' 相与 2H 相 MoTe₂ 的形成能相近, 在 CVD 生长过程中极易生成混合相. Sung 等 [67] 在 CVD 生长中通过控制温度实现了金属性 1T' 相、半导体性 2H 相及混合相 MoTe₂ 的精准调控 (图 4(a)). 扫描透射电子显微镜 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 表征显示, 1T' 相中 Mo/Te 原子呈锯齿状单斜晶胞排列, 而 2H 相则表现为六方堆垛结构 (图 4(c)–(f)). 扫描隧道谱 (scanning tunneling spectroscopy, STS) 结果表明, 2H 相为带隙 1.1 eV 的半导体性, 1T' 相则呈现金属特性 (图 4(b)), 二者能够构筑晶格匹配的金属-半导体面内异质结. 在器件中, 半导体性 2H-MoTe₂ 若直接与金属电极接触, 会在界面处产生肖特基势垒, 限制载流子输运性能. 而在 1T'-2H-1T' MoTe₂ 面内异质结中, 金属相 1T' MoTe₂ 与金属电极接触,

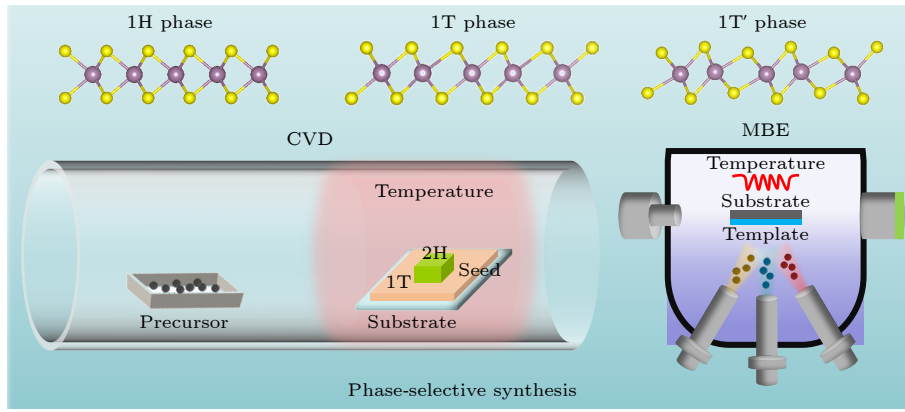


图3 CVD和MBE方法在TMDs相选择合成中的调控手段

Fig. 3. Phase-selective synthesis strategies for TMDs via CVD and MBE techniques.

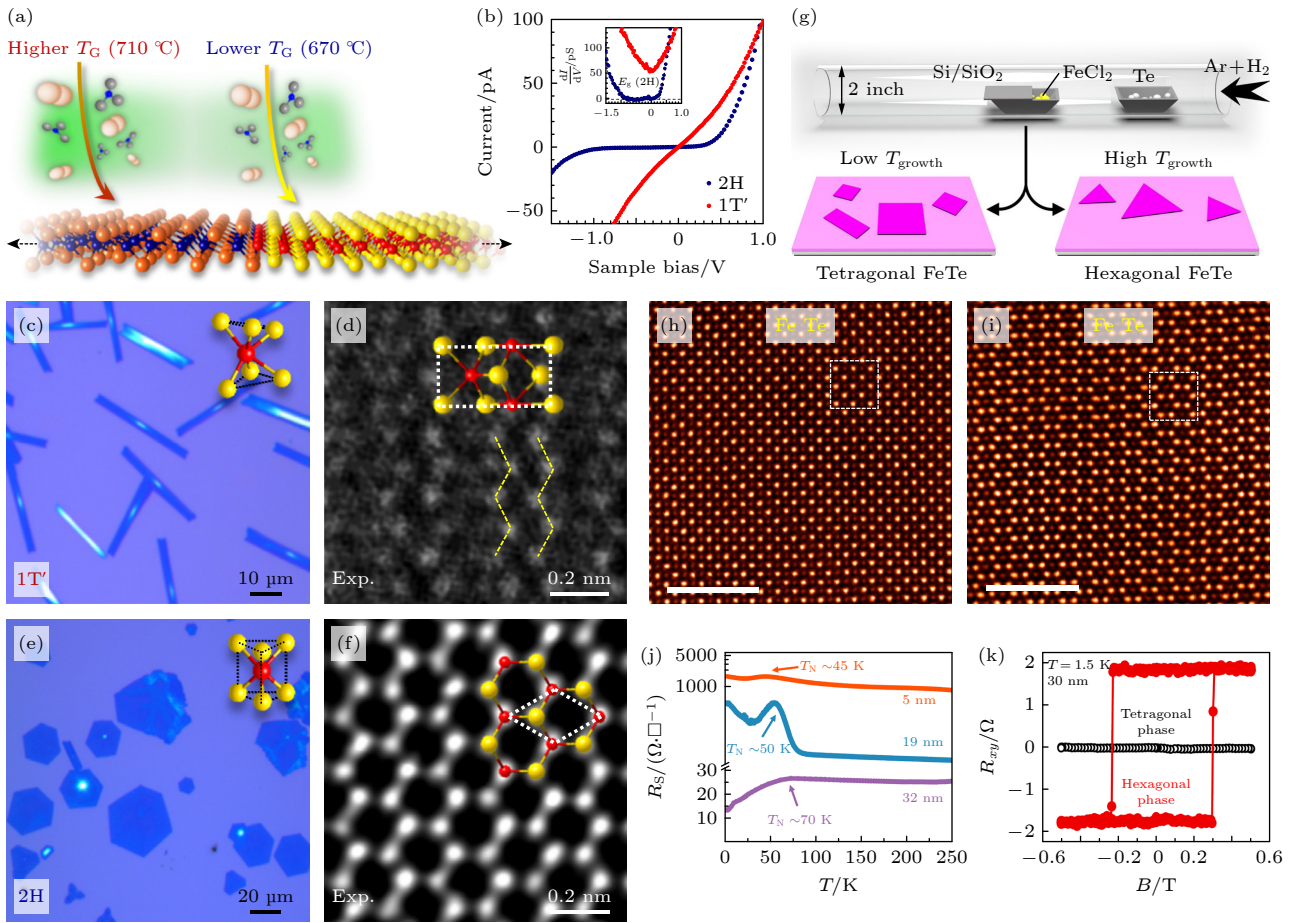


图4 (a) 1T'/2H MoTe₂ 多晶共面异质外延的顺序生长方案; (b) 2H-MoTe₂ 和 1T'-MoTe₂ 晶体的 STS I - V 曲线; (c) 单斜面 1T'-MoTe₂ 晶体的光学显微镜图像; (d) 通过多层法获得的 1T'-MoTe₂ 单层的高倍率 HAADF-STEM 图像与晶胞示意图; (e) 六方面 2H-MoTe₂ 晶体的光学显微镜图像; (f) 少层 2H-MoTe₂ 的高倍率 HAADF-STEM 图像与晶胞示意图 (出自文献 [67], 已获得授权); (g) FeTe 生长过程示意图; (h), (i) 四方相和六方相 FeTe 晶体的 STEM-ADF 图像; (j) 不同厚度的四方相 FeTe 器件的纵向片电阻与温度的关系; (k) 四方相和六方相的 FeTe 分别在 1.5 K 时霍尔电阻对磁场的依赖关系 [71]

Fig. 4. (a) Sequential growth scheme for coplanar heteroepitaxy of 1T'-MoTe₂ polycrystals; (b) STS I - V curves of 2H-MoTe₂ and 1T'-MoTe₂ crystals; (c) optical microscope image of a single-faceted 1T'-MoTe₂ crystal; (d) high-magnification HAADF-STEM image of monolayer 1T'-MoTe₂ obtained via the multilayer method, with corresponding unit cell illustration; (e) optical microscope image of a hexagonal 2H-MoTe₂ crystal; (f) high-magnification HAADF-STEM image of few-layer 2H-MoTe₂ with unit cell illustration (reproduced with permission from Ref. [67]); (g) schematic of the FeTe growth process; (h), (i) STEM-ADF images of tetragonal and hexagonal FeTe crystals; (j) temperature dependence of in-plane resistivity for tetragonal FeTe devices with varying thicknesses; (k) field-dependent Hall resistance of tetragonal and hexagonal FeTe at 1.5 K [71].

可在以 2H MoTe_2 为主体的场效应晶体管中实现极低的接触势垒 (~ 25 meV), 器件的开关比可达 10^5 量级, 并且能在 $77\text{--}300$ K 的宽温区内保持优异的稳定性.

二维铁基硫族化合物 (FeS , FeSe , FeTe) 因具有丰富的结构、磁性和电子学特性而受到广泛关注, 其中 FeS 和 FeSe 的本征超导性已被实验证实, 为研究磁性、超导以及相变对超导的影响提供了良好平台^[68–70]. Kang 等^[71] 同样通过温度调控, 实现了 FeTe 晶体的四方相和六方相的选择性生长 (图 4(g)–(i)). 磁学表征和输运测试结果表明 (图 4(j)–(k)), 四方相 FeTe 具有反铁磁特性, 其奈尔温度 (T_N) 随厚度减小从 70 K (32 nm) 降低至 45 K (5 nm), 而六方相 FeTe 呈现铁磁性, 其居里温度 (T_C) 从 30 nm 时的 220 K 降低至 4 nm 时的 170 K. 理论计算表明, 晶格畸变可能在六方相 FeTe 的铁磁性现象中起到关键作用. 此外, 在 O, S 和 Se 元素掺杂的四方相 FeTe 中已观察到超导转变^[72–74], 为探究结构-磁性-超导之间的关联特性提供了重要平台.

NbSe_2 作为典型的电子关联体系, 具有丰富的晶相多样性与电子态竞争行为, 包括莫特绝缘态、电荷密度波 (CDW) 和超导态等^[75,76]. NbSe_2 主要存在 2H 和 1T 两种晶相 (图 5(a)), 其中 2H-NbSe_2 表现出 CDW 与超导性共存的现象, 体相转变温度分别为 $T_{\text{CDW}} = 33.5$ K 和 $T_{\text{sc}} = 7.2$ K, 单层 NbSe_2 属于 Ising 超导体, 受限于维度降低及 CDW 影响, 其超导转变温度下降至约 1.9 K (图 5(b)). 而单层 1T-NbSe_2 在低温下会发生电荷密度波相变, 形成 David 星形结构, 并因强电子间相互作用使电子能带分裂为上、下 Hubbard 带 (UHB, LHB), 呈现出莫特绝缘特性 (图 5(c))^[77]. 在 MBE 生长过程中, 通过调控双层石墨烯衬底温度可实现对单层 NbSe_2 晶相的调控 (图 5(d))^[78].

通过扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscopy, STM)/STS、角分辨光电子能谱仪 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 的联合表征, 系统揭示了单层 H-NbSe_2 的电子结构特征 (图 5(e))^[79]. 在 5 K 下, STS 测量表明单层 H-NbSe_2 具有约 4 meV 的 CDW 能隙, 在正偏压 0.5 V 处出现明显的未占据态峰 C_1 , 在负偏压 -0.2 V 和 -0.8 V 处分别对应占据态峰 V_1 和 V_2 , 其中 V_1 与 V_2 之间的平坦 dI/dV 区域与理论预测的

带隙相符. ARPES 测得的价带结构也与 STS 及 DFT 计算所得的单层 H-NbSe_2 的电子结构相一致. 深入解析单层 H-NbSe_2 的电子结构, 为理解强关联体系中的 CDW 形成和超导机制提供重要依据. 在 1T 相 NbSe_2 的 STS 谱学表征中, 发现位于 160 mV 的特征峰会随温度变化而出现或消失, 该特征峰被认为对应于上 Hubbard 带, 在理论计算中该能带位于导带与价带间 (图 5(f)). 分子动力学分析显示, 温度变化会引起 1T 相 NbSe_2 的结构畸变, 从而改变 Nb 原子的 d 轨道与 Se 原子的 p 轨道的杂化, 进而影响有效库仑作用, 导致上 Hubbard 带发生移动. 这表明应力可能成为调控关联绝缘体系 Mott 参数的有效手段 (图 5(g))^[80].

3.2 前驱体设计

除了通过生长温度调控, 还可以通过设计前驱体中适当的化学计量比来实现 $1\text{T}'$ 亚稳相 TMDs 的可控合成. 对于 MoS_2 , 2H 相为热力学稳定相, 而 1T 和 $1\text{T}'$ 相的形成能分别比 2H 相高约 0.84 eV/unit cell 和 0.55 eV/unit cell. Liu 等^[81] 通过在前驱体中引入 K^+ 降低 $1\text{T}'\text{-MoS}_2$ 的形成能, 实现了 $1\text{T}'\text{-MoS}_2$ 单层及 $1\text{T}'/2\text{H}$ 异相双层的可控合成. 理论计算表明, $1\text{T}'$ 和 $2\text{H-K}_x\text{MoS}_2$ 的稳定性随 K^+ 浓度的增大呈相反变化, 当 K^+ 浓度超过 44% 时, $1\text{T}'$ 相的形成能低于 2H 相, 热力学上更为稳定 (图 6(a)). K^+ 引发的电子转移能够降低 MoS_2 中 Mo-Mo 链滑移所需的能垒, 同时稳定 $1\text{T}'$ 相特有的“锯齿状”配位结构^[82,83]. 研究者在 H_2/Ar 混合还原性气氛 ($5\%\text{--}12\%$ H_2 , $650\text{--}750$ °C) 中可制备出产率约 90% 的单层 $1\text{T}'\text{-MoS}_2$ (图 6(b)). 原子分辨 STEM 图像显示, $1\text{T}'$ 相具有 2.7 Å 的最短 Mo—Mo 键距和 2×1 超晶格特征 (图 6(c)), 而 2H 相则呈现完美的六方对称结构 (图 6(d)). 该方法为合成高纯度亚稳相 2D-TMDs 材料提供了普适策略, 并可拓展至 WS_2 等其他 2D-TMDs 体系, 同时能够构建 $1\text{T}'/2\text{H}$ 垂直异质结, 为二维异相结构的可控制备提供了新思路.

进一步地, Mu 等^[84] 通过类似方法成功合成了大面积的 $1\text{T}'/2\text{H}$ MoS_2 异相双层结构, 并在该体系中观察到室温面外铁电性, 其起源被证实为层间滑动与晶格失配的共同作用. 基于 $1\text{T}'/2\text{H}$ MoS_2 双层构建的铁电隧道结器件, 可在电场调控下实现高阻态与低阻态之间的可逆切换, 表现出稳

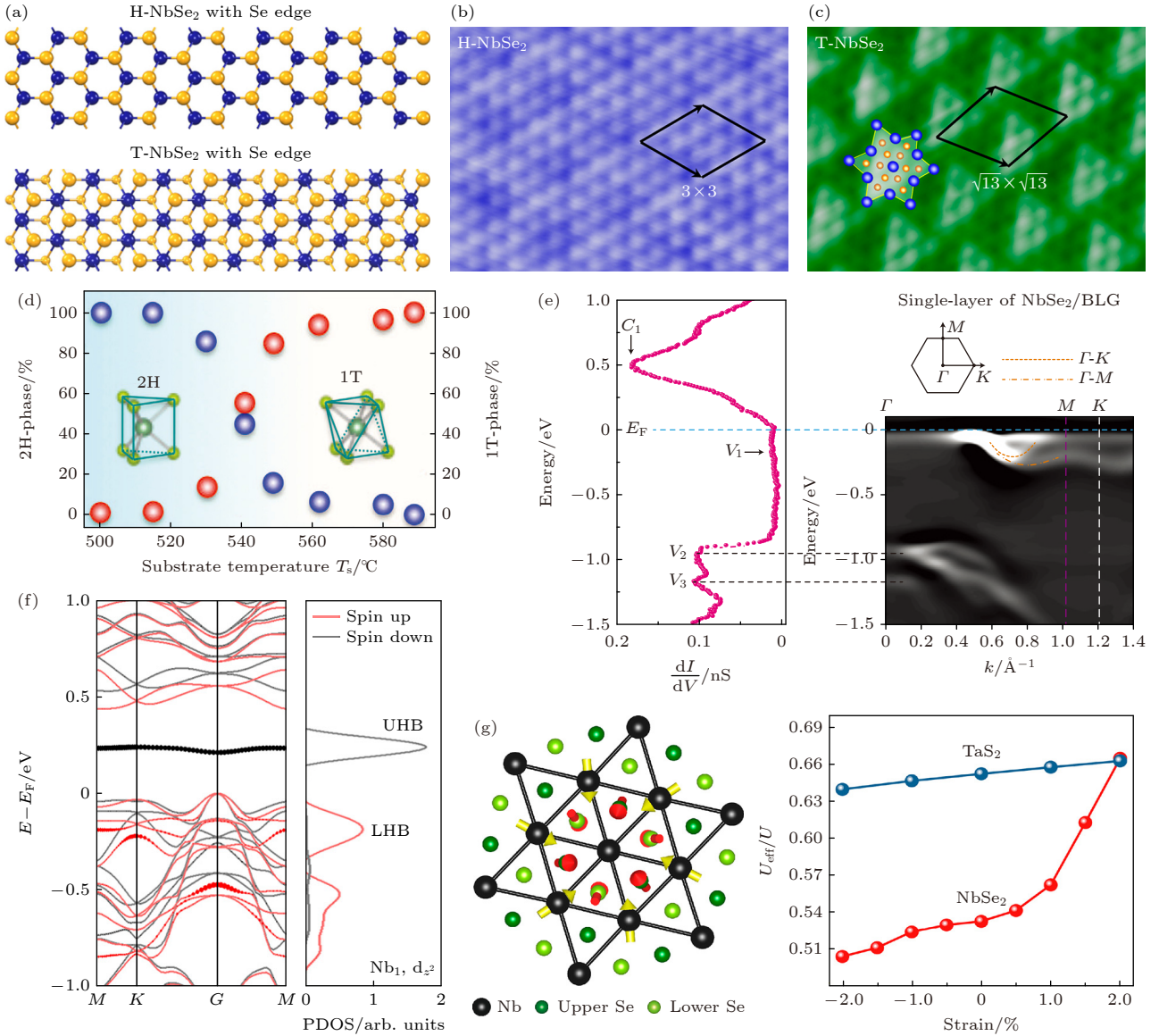


图5 (a) H-NbSe₂和T-NbSe₂晶体结构模型; (b) H-NbSe₂的STM图像; (c) T-NbSe₂的STM图像(出自文献[77], 已获得授权); (d) 1T/2H相比随生长温度的演变关系[78]; (e) 单层NbSe₂/BLG体系的dI/dV谱(左)与ARPES能谱(右)(出自文献[79], 已获得授权); (f) 第一性原理计算的1T-NbSe₂ SOD晶胞电子结构(左)及PDOS分布(右); (g) 暗态到亮态转变过程中近邻Nb和Se原子的晶格畸变及单层1T-NbSe₂的库仑能随应变的变化关系(出自文献[80], 已获得授权)

Fig. 5. (a) Crystal structure models of H-NbSe₂ and T-NbSe₂; (b) STM image of H-NbSe₂; (c) STM image of T-NbSe₂ (reproduced with permission from Ref. [77]); (d) evolution of 1T/2H phase ratio as a function of growth temperature[78]; (e) dI/dV spectra (left) and sp-ARPES second-derivative dispersion (right) of monolayer NbSe₂/BLG (reproduced with permission from Ref. [79]); (f) first-principles calculated SOD electronic structure (left) and PDOS (right) for 1T-NbSe₂ unit cell; (g) lattice distortion of nearest Nb and Se atoms during dark-to-bright state transition and strain-dependent Coulomb energy in monolayer 1T-NbSe₂ (reproduced with permission from Ref. [80]).

定的铁电存储特性。此外, Huangfu 等[85] 还利用单一前驱体, 通过可控的两步还原-氧化过程, 成功制备出具有非中心对称超晶格结构的 2D 高纯度 1T'-MoS₂, 并利用压电力显微镜 (piezoresponse force microscopy, PFM) 在外电场诱导下形成铁电畴, 证实该材料中同样存在室温面外铁电性, 1T'-MoS₂ 的面外自发极化源于硫原子层内的电

荷转移。这些研究不仅拓展了亚稳相 2D-TMDs 的合成策略与物性调控途径, 也为未来低功耗电子器件的设计提供了新材料平台。

Lai 等[86] 利用 K₂WO₄ 前驱体, 成功合成了一系列亚稳态 1T' 相 VIB 族 TMDs 材料。扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 和能量色散 X 射线光谱 (energy dispersive X-ray spec-

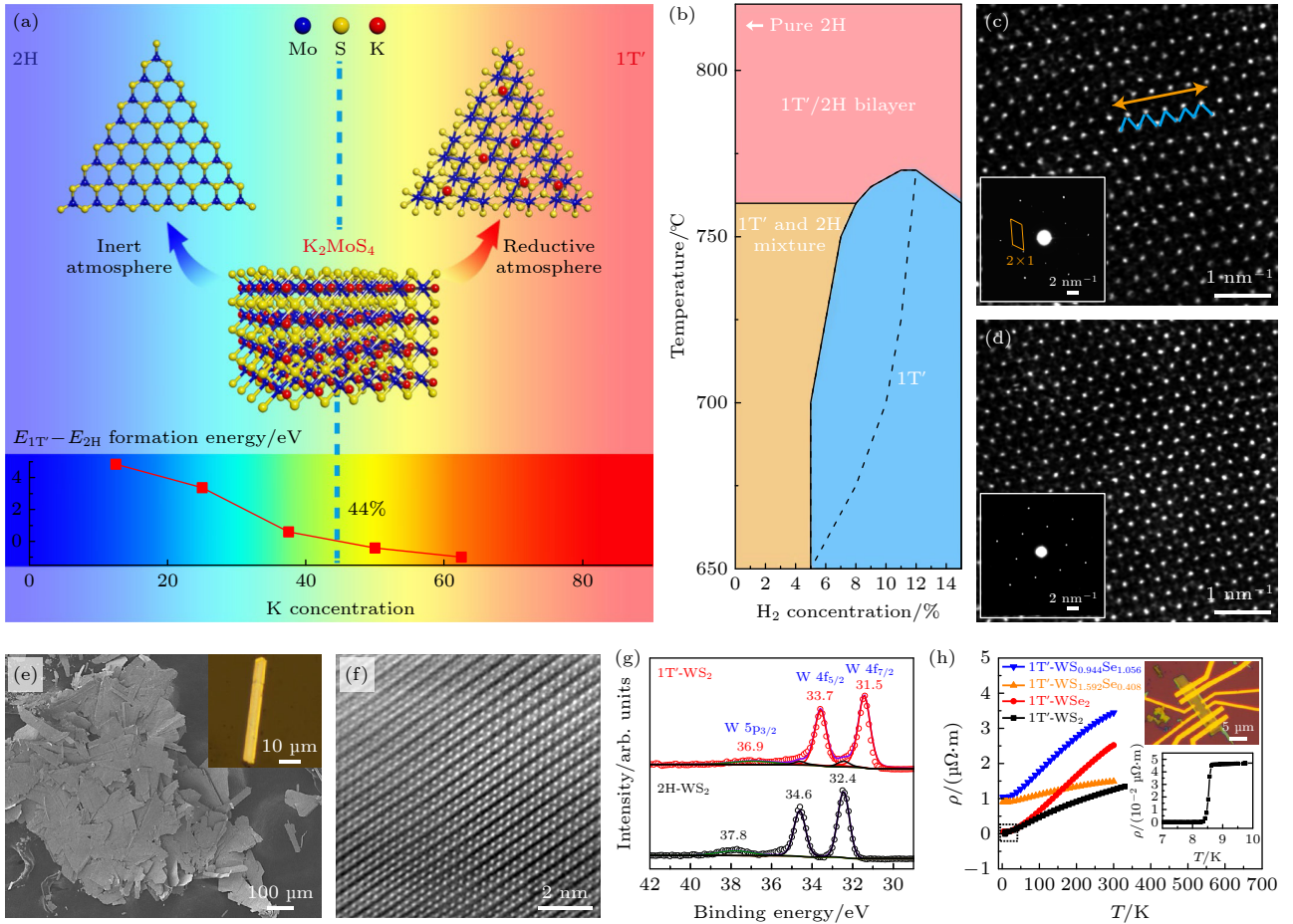


图 6 (a) MoS₂ 相调控策略原理图; (b) 采用 K₂MoS₄ 前驱体制备 MoS₂ 时生长温度与 H₂ 浓度依赖关系的相图; (c), (d) 1T' 和 2H 相 MoS₂ 的 STEM 图像及 SAED 图案 (出自文献 [81], 已获得授权); (e) 1T'-WS₂ 晶体的 SEM 图像及 EDS 能谱; (f) 1T'-WS₂ 的 HAADF-STEM 图像的快速傅里叶变换滤波图像; (g) 1T'-WS₂ 和 2H-WS₂ 的高分辨 XPS 图谱; (h) 机械剥离法制备的 1T'-WS₂, 1T'-WSe₂ 及 1T'-WS_{2x}Se_{2(1-x)} ($x = 0.796$ 和 0.472) 样品在零磁场条件下的电阻率-温度关系 (出自文献 [86], 已获得授权)

Fig. 6. (a) Schematic illustration of the phase modulation strategy for MoS₂; (b) phase diagram depicting the growth temperature versus H₂ concentration relationship for MoS₂ synthesis using K₂MoS₄ precursor; (c), (d) STEM images and corresponding SAED patterns of 1T' and 2H-MoS₂ (reproduced with permission from Ref. [81]); (e) SEM image and EDS spectrum of 1T'-WS₂ crystals; (f) fast Fourier transform filtered HAADF-STEM image of 1T'-WS₂; (g) high-resolution XPS spectra comparing 1T'-WS₂ and 2H-WS₂; (h) temperature-dependent electrical resistivity (ρ - T) curves for mechanically exfoliated 1T'-WS₂, 1T'-WSe₂, and 1T'-WS_{2x}Se_{2(1-x)} ($x = 0.796$ and 0.472) under zero magnetic field (reproduced with permission from Ref. [86]).

troscopy, EDS) 表明, 晶体横向尺寸可达数百微米, 且 W:S 原子比严格为 1:2 (图 6(e)). 快速傅里叶变换滤波图像清晰显示了 W 原子的一维锯齿链排列 (图 6(f)). X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 分析显示, 1T' 相 WS₂ 的 W 4f 峰较 2H 相向低结合能方向偏移 0.9 eV (图 6(g)), 同时 K 2p XPS 和 AES 结果表明样品中不含钾残留. 电学测量结果显示, 1T'-WS₂ 在 8.6 K 出现超导转变, 而 1T'-WSe₂ 和 1T'-WS_{2x}Se_{2(1-x)} 在相应温区未出现超导转变 (图 6(h)). 此外, 1T'-WS₂ 表现出厚度依赖型的本征超导性, 其厚度为 90.1 nm 时超导转变温度为 8.6 K, 而单层时为 5.7 K, 这归

因其高本征载流子浓度和半金属特性.

3.3 界面工程

通过衬底选择和衬底预处理, 可以调控界面相互作用和电荷转移, 从而有效地稳定 2D-TMD 亚稳相并提高相纯度. Li 等 [49] 在非常规 4H 相金纳米线 (4H-Au NWs) 基底上, 采用湿化学方法成功实现了高纯度 1T' 相 TMDs 单层的生长, 包括 WS₂, WSe₂, MoS₂ 和 MoSe₂, 为在金属基底上制备高纯度 1T' 相 TMDs 单层提供了一种温和且高效的新策略 (图 7(a)). 虽然 1H 相 WS₂ 的形成能低于 1T' 相 WS₂ (相差 0.53 eV/unit cell), 但界面结合能计

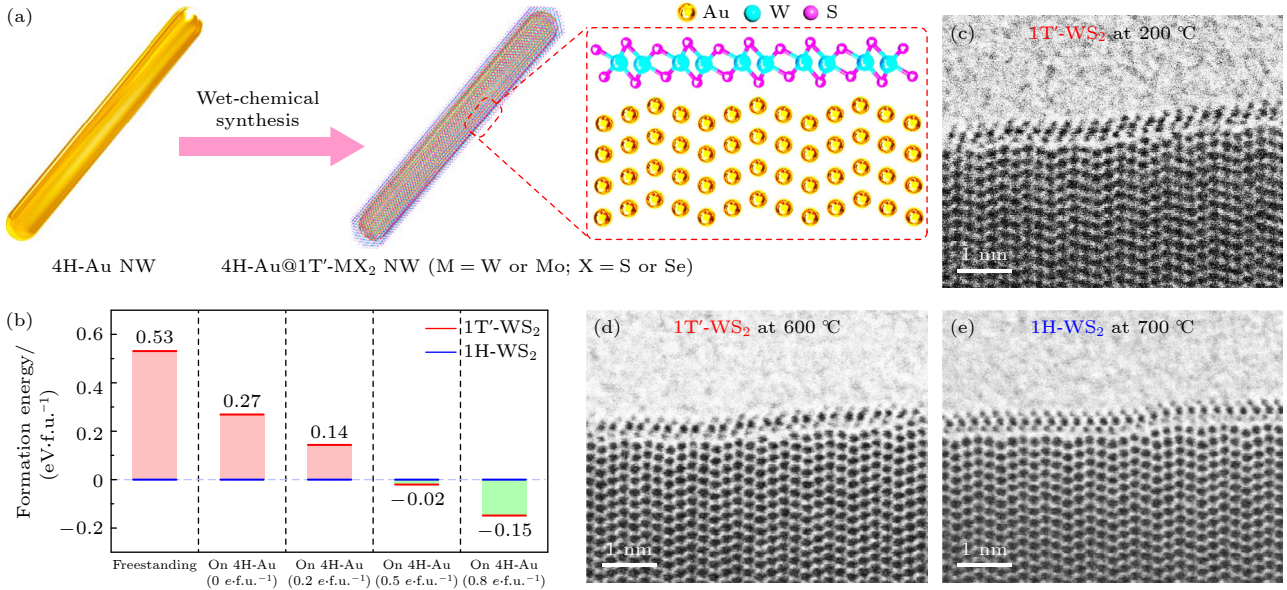


图 7 (a) 单层 1T'-TMD 在 4H-Au 纳米线上的准外延生长示意图; (b) 1T'-WS₂ 与 1H-WS₂ 形成能的区别; (c)–(e) 4H-Au@1T'-WS₂ 纳米线在不同温度下的原位环形明场 STEM 图像 (出自文献 [49], 已获得授权)

Fig. 7. (a) Schematic illustration of the quasi-epitaxial growth of 1T'-TMD MLs on 4H-Au NWs; (b) the formation energy difference between 1T'-WS₂ and 1H-WS₂; (c)–(e) *in-situ* ABF-STEM images taken from a 4H-Au@1T'-WS₂ NW at different temperatures (reproduced with permission from Ref. [49]).

算表明, 1T'-WS₂/4H-Au 体系的结合能 (0.69 eV/unit cell) 高于 1H-WS₂/4H-Au 体系 (0.43 eV/unit cell), 显示 4H-Au 基底对 1T'相具有更强的界面作用, 使其成为热力学优势相 (图 7(b)). 原位 STEM 表征显示, 1T'-WS₂ 单层在 200–600 °C 范围内保持相结构稳定, 仅在 700 °C 时转变为 1H 相, 其相变温度远高于此前报道, 说明 4H-Au 基底在提升单层 1T'-WS₂ 热稳定性方面发挥了重要作用 (图 7(c)–(e)). 实验结果表明, 1T'-WS₂/4H-Au 体系界面形成了键长短至 2.40 Å 的近共价型 Au–S 键, 其强度高于 1H-WS₂ 与 4H-Au 基底之间的键合, 加之还原性胺溶液向 1T'-WS₂ 提供电荷, 可以减小 1T'相与 1H 相之间的形成能差, 从而有助于 1T'相热稳定性的显著提升. 该研究为在金属模板上制备具有高相纯度与高热稳定性的单层 1T'相 TMDs 提供了方法支持与理论依据.

Cheng 等 [87] 在未处理的 Au(111) 和硒预处理的 Au(111) 表面, 实现了 1H 和 1T'相 MoSe₂ 的选择性外延生长. 在未处理的 Au(111) 表面, 1H-MoSe₂ 的外延生长更为有利 (图 8(a), (b)), 呈现典型的六方晶格结构, 晶格常数约为 3.30 Å. 由于 MoSe₂ 与 Au(111) 晶格不匹配, STM 图像中可以观察到周期约为 2.30 nm 的摩尔条纹 (图 8(c)). 在 Au(111) 基底上进行 Se 原子预沉积, 会形成稳定

的 Se/Au(111) 重构结构 (图 8(d)). 在此基础上外延生长的 MoSe₂ 更倾向于形成 1T'相, 1T'-MoSe₂ 呈现明暗相间的条带状结构, 晶格参数 $a = 3.25 \text{ \AA}$, $b = 5.98 \text{ \AA}$, 符合单斜 1T'相特征 (图 8(e)). STS 表征显示, 1H 相存在约 1.8 eV 的带隙, 而 1T'相在费米能级附近表现出显著增强的电导特性, 体现其金属特性 (图 8(g)). STM 表征进一步揭示, Mo 原子团簇的初始形成及后续退火处理, 是诱导 1T'-MoSe₂ 生长的关键步骤. 在 Se 预处理的 Au(111) 表面, Mo 原子会自发迁移至硒原子层下方的空隙位点, 倾向嵌入 Se 与 Au(111) 之间的界面位置, 形成 Se-Mo-Au 夹层结构. 在 Mo 插层的 Au(111) 基底上, MoSe₂ 的 1T'相形成能较 1H 相降低 0.851 eV, 这一显著能量差异表明 Mo 插层对 1T'相的稳定化起关键作用 (图 8(f)). 通过界面工程实现 2D-TMDs 材料不同晶相的选择性生长, 为 2D-TMDs 的相工程研究提供了新思路.

3.4 籽晶诱导外延生长

籽晶作为单晶生长的种子, 可诱导生长出晶格结构和晶向相同的大体积单晶. Xu 等 [50] 提出了一种基于相变和重结晶过程的籽晶诱导外延生长新方法, 成功制备了晶圆级二维单晶 2H-MoTe₂ 半导体薄膜. 实验首先通过碲蒸气碲化钼膜获得多晶

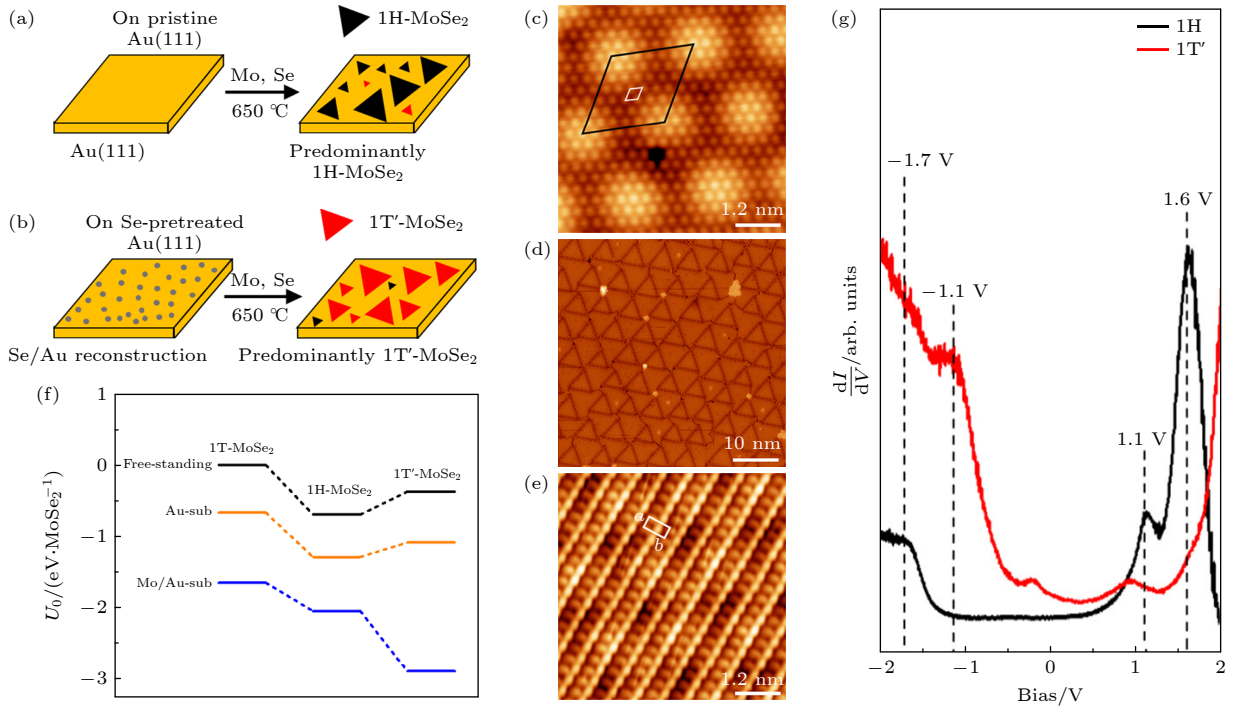


图 8 (a), (b) MoSe₂ 在 Au(111) 上的相控生长示意图; (c) 在原始 Au(111) 上生长的 1H-MoSe₂ 的原子分辨 STM 图像; (d) 硒预处理 Au(111) 的 STM 图像; (e) 在硒预处理 Au(111) 上生长的 1T'-MoSe₂ 的原子分辨 STM 图像; (f) 1T-, 1H- 和 1T'-MoSe₂ 在 Au(111) 和 Mo/Au(111) 衬底上的相对能量; (g) 1H- 和 1T'-MoSe₂ 的 STS 图谱 (出自文献 [87], 已获得授权)

Fig. 8. (a), (b) Schematic illustration of phase-controlled growth of MoSe₂ on Au(111); (c) atomic-resolution STM images of 1H-MoSe₂ grown on pristine Au(111); (d) STM images of Se-pretreated Au(111); (e) atomic-resolution STM images of 1T'-MoSe₂ grown on Se-pretreated Au(111); (f) relative energy of 1T-, 1H-, and 1T'-MoSe₂ on Au(111) and Mo/Au(111) substrates; (g) STS acquired on the 1H- and 1T'-MoSe₂ (reproduced with permission from Ref. [87]).

1T'-MoTe₂ 薄膜, 然后将机械剥离的单晶 2H-MoTe₂ 纳米片作为籽晶定向转移到薄膜中央, 再用氧化铝薄膜覆盖, 并仅在籽晶区域打孔, 为加热过程中的 Te 原子提供补给通道, 该设计有效抑制了 2H-MoTe₂ 在 1T'-MoTe₂ 薄膜中自发成核且晶向随机的问題, 从而实现单核诱导相变生长 2H 相 MoTe₂ 单晶 (图 9(a)). 在生长过程中, Te 原子经籽晶通道扩散进入, 填补 1T'-MoTe₂ 空位, 引发其固-固相变与重结晶. 相变先在垂直 2H/1T' 界面发生, 以籽晶晶格和取向为模板, 引导界面处 Te/Mo 原子按 2H 相六方晶格扩散重排. 随后该过程自籽晶区向外扩展, 最终获得晶圆尺度上晶向一致、无缝连接的 2H 相单晶薄膜. STEM 表征显示, 较厚的籽晶区域呈典型六方晶格结构, 未观察到摩尔条纹, 底部 MoTe₂ 的晶格结构、取向及堆垛顺序与籽晶完全一致. 截面 STEM 表征进一步确认, 原始 1T' 区域和外延 2H 区域均保持完美 AB 堆垛顺序, 界面处未见明显间隙 (图 9(b)). 基于该单晶薄膜, Xu 等 [50] 成功制备了晶圆级共面异相 1T'/2H/1T'-MoTe₂ 场效应晶体管阵列 (图 9(c)). 电学测试显示器件具

有典型 p 型晶体管特性, 在 0.5 V 和 0.1 V 偏压条件下均表现出良好的性能: 接触势垒较低, 室温场效应迁移率达 45 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 开关比高达 1.5×10⁴ (图 9(d), (e)). 这些性能指标与文献报道的单晶 2H-MoTe₂ 纳米片晶体管相当, 展现出该方法在器件集成中的明显优势. 该研究不仅为二维材料晶相调控提供了新方法, 其发展的共面异相集成技术也为未来二维电子器件的规模化制备奠定了基础.

3.5 异质模板外延生长

在化学气相沉积生长中, 已有多种策略可用于相选择合成, 但对于分子束外延生长, 除生长温度调控外, 尚缺乏普适策略实现 2D-TMDs 的相选择生长. Liu 等 [88] 提出了一种利用晶格匹配的面内外延模板诱导来实现 2D-TMDs 相选择 MBE 生长的新策略 (图 10(a)). 实验中, 单独生长硒化铬会得到非层状生长的铁磁性 Cr₂Se₃, 或 1T 和 1T' 共存的 CrSe₂ 多相结构 [89], MBE 生长中 T-CrSe₂ 则呈现六边形岛状结构并伴随 ~0.3 nm 厚的非层状生长特征 (图 10(c)). 通过选择与 H-CrSe₂ 晶格相匹

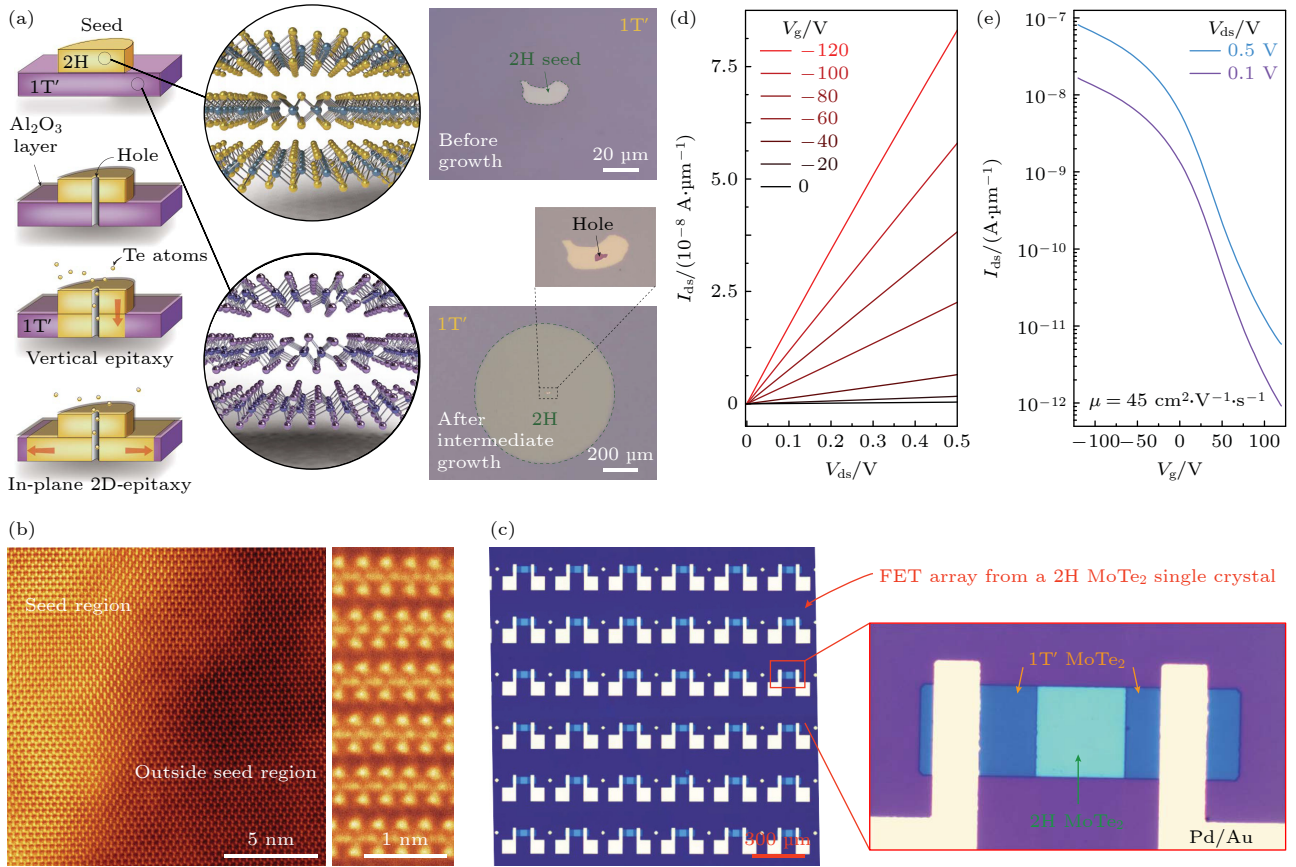


图9 (a) 晶圆级单晶 2H-MoTe₂ 薄膜面内二维外延合成示意图; (b) 2H-MoTe₂ 种子边缘的高角度环形暗场 STEM 图像及外延 2H MoTe₂ 薄膜的高角度环形暗场 STEM 横截面图像; (c) 1T'/2H/1T' MoTe₂ 场效应管阵列的光学图像; (d) 场效应管在不同栅极电压下的典型 I_{ds} - V_{ds} 曲线; (e) 场效应管的典型传输曲线 (出自文献 [50], 已获得授权)

Fig. 9. (a) Schematic diagrams for the in-plane 2D-epitaxy synthesis of wafer-scale single-crystalline 2H-MoTe₂ thin film; (b) HAADF-STEM image around the edge of the 2H-MoTe₂ seed and cross-sectional HAADF-STEM image of the epitaxial 2H-MoTe₂ film; (c) optical image of the 1T'/2H/1T' MoTe₂ FET array; (d) typical I_{ds} - V_{ds} curves of FET measured under various gate voltages; (e) typical transfer curves of the FET (reproduced with permission from Ref. [50]).

配的 MoSe₂ 纳米带作为面内外延模板, 利用其边缘存在的悬挂键为 Cr 和 Se 原子提供优先成核的活性位点, 并使界面能量最小化, 最终实现 H-CrSe₂ 的相选择生长. H-CrSe₂ 具有 D_{3h} 对称性的三角棱柱配位结构, 使 d 轨道分裂为 d_{z^2} , $d_{x^2-y^2, yz}$ 和 $d_{xz, yz}$ 三组能级, 并形成显著带隙 (图 10(b)). STM/非接触式原子力显微镜 (non-contact atomic force microscopy, nc-AFM) 表征显示, MoSe₂-CrSe₂ 横向异质结具有原子级平整界面 (图 10(d), (g)), 且在异质结界面上存在一条连续的镜像孪晶边界 (mirror twin boundaries, MTB) 缺陷, 这反映了面内异质外延模板效应, 同时 MTB 缺陷为 H 相结构提供了有力证据 (图 10(f)). STS 测量进一步表明, 该异质结呈 Type-I 型能带排列 (MoSe₂ 带隙约为 2.30 eV, CrSe₂ 带隙约为 0.75 eV), 界面处显著的能带弯曲源于 MoSe₂ 与 CrSe₂ 之间的电荷转移 (图 10(e)),

(h). 该研究不仅揭示了 H-CrSe₂ 及其横向异质结界面的物性, 也为 MBE 生长提供了一种面内异质模板诱导的相选择外延生长策略, 利用该策略也成功制备得到了单层 H-VSe₂, 证明了其有潜力成为一种 2D-TMDs 外延制备的普适策略, 能够为 2D-TMDs 相结构调控及特定相结构的新奇物性探索奠定基础.

4 总结与展望

本文综述了通过物理与化学手段实现 2D-TMDs 晶相调控及其独特物性与器件应用的研究进展, 包括相变调控与相选择合成两大方向. 在相变调控方面, 热处理、应力、电场及激光/电子束辐照等物理方法, 以及碱金属插层、掺杂与缺陷工程等化学方法, 均可实现 2H, 1T, 1T' 等晶相的可控

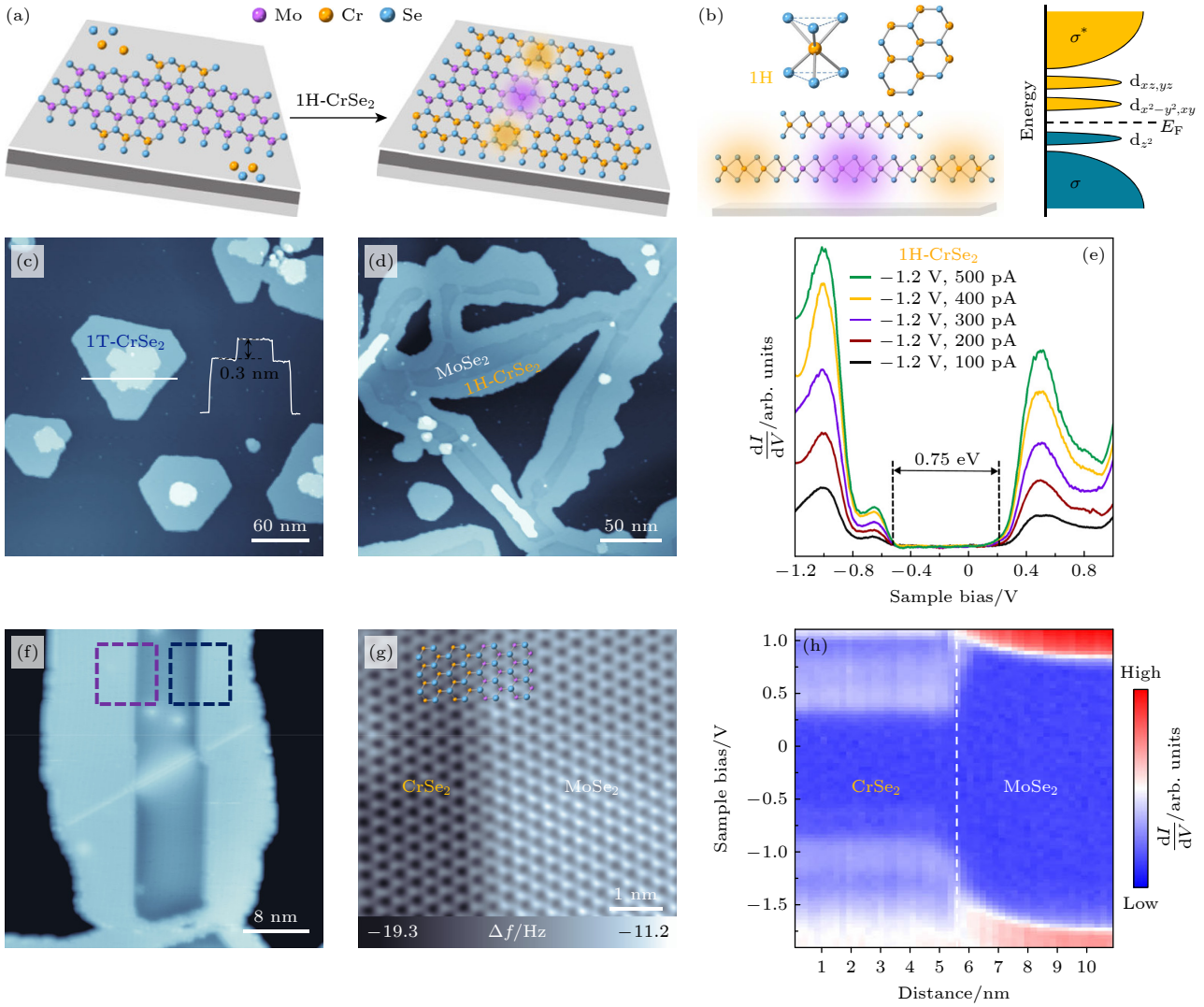


图 10 (a) H-CrSe₂ 外延生长示意图; (b) H-CrSe₂ 的球棍原子模型和电子能谱图; (c) MoSe₂ 纳米带的 STM 图像; (d) H-CrSe₂ 与 MoSe₂ 纳米带无缝拼接形成的横向异质结的 STM 图像; (e) 相同偏置电压、不同隧穿电流条件下在横向异质结的 CrSe₂ 区域上测得的 dI/dV 谱; (f) 具有连续 MTB 线缺陷贯穿异质界面的 MoSe₂-CrSe₂ 横向异质结的 STM 图像; (g) 在 MoSe₂ 纳米带 Se 边缘处 MoSe₂-CrSe₂ 界面结构的非接触 AFM 图像; (h) 基于 $\log(dI/dV)$ 的 MoSe₂-CrSe₂ 横向异质结能带剖面实空间成像^[88]

Fig. 10. (a) Schematic illustration of epitaxial growth of H-CrSe₂; (b) ball-and-stick atomic model and electronic spectrum of H-CrSe₂; (c) STM image of MoSe₂ nanoribbon; (d) STM image of lateral heterostructures with H-phase CrSe₂ seam-lessly connected to MoSe₂ nanoribbons; (e) dI/dV spectra measured on CrSe₂ regions of the lateral heterostructure under the same bias voltage but different tunneling currents; (f) STM image of the MoSe₂-CrSe₂ lateral heterostructure with a continuous MTB linear defect crossing through the interface; (g) nc-AFM image of the MoSe₂-CrSe₂ interfaces taken at the Se-edge of MoSe₂ nanoribbon; (h) real-space imaging of the band profile of the MoSe₂-CrSe₂ lateral heterostructure plotted in terms of $\log(dI/dV)$ ^[88].

转变, 并揭示了不同晶相结构的独特物性与调控机理, 为新奇物态探索和新型器件开发提供了契机. 然而仍存在引入杂质与缺陷、相变稳定性不足和规模化制备受限等问题. 相选择合成则通过温度控制、前驱体设计、界面工程、籽晶诱导和异质模板外延生长等策略可以直接获得特定晶相的高质量 2D-TMDs 材料, 避免了诱导相变过程中带来的问题, 更加有利于本征物性表征、规模化制备和电子学器件应用.

尽管在相选择合成方面已取得显著进展, 但该领域仍存在一些重要挑战与发展机遇. 生长温度调控方法操作简便, 需控制合适的温度来调控不同竞争相的生长比例, 适用于形成能相近的 2D-TMDs 体系, 但难以调控不同晶相间能量差距较大的 2D-TMDs 的相选择生长. 前驱体设计方法多用于 1T' 相 2D-TMDs 的 CVD 生长, 但引入碱金属的前驱体合成工艺复杂, 碱金属的残留会影响材料的本征物性. 界面工程需要通过选择合适的衬底或衬底预

处理来增强衬底界面与 1T' 相 2D-TMDs 的相互作用,使其成为热力学优势相,但金属衬底的选择会影响后续电子器件的制备和应用,材料生长依赖衬底表面状态也可能会引入应力或缺陷. 籽晶诱导外延生长可实现高质量、大尺寸及高纯度的单晶 TMD 晶体的制备,但目前限于利用籽晶诱导和目标晶相相能量差较小的体系. 异质模板外延生长方法可以在较低的生长温度下实现相选择性生长,能够有效避免亚稳相在高温下结构相变的可能,便于本征物性的表征和研究以及构建异质结构产生新奇量子物态,但需要制备晶格匹配的外延模板,难以得到大尺寸 2D-TMDs 样品. 具有普适性的相选择合成策略与机制还需要进一步拓展与探索,未来有望通过多尺度理论模拟与机器学习驱动预测,结合先进的原位表征,建立具有普适性和高效性的相调控策略与理论框架,将其推广至更多的 2D-TMDs 材料体系. 2D-TMDs 材料的晶相多样性为研究强关联电子行为、非常规超导、电荷密度波、铁电以及拓扑量子态等前沿物性提供了理想平台. 随着相调控方法的不断成熟,2D-TMDs 材料有望在量子器件、柔性电子、能源存储与转化以及催化等多领域实现跨学科的应用突破.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [3] Cai Q R, Scullion D, Gan W, Falin A, Zhang S Y, Watanabe K, Taniguchi T, Chen Y, Santos E J G, Li L H 2019 *Sci. Adv.* **5** 0129
- [4] Qin B, Ma C J, Guo Q L, Li X Z, Wei W Y, Ma C J, Wang Q H, Liu F, Zhao M Z, Xue G D, Qi J J, Wu M H, Hong H, Du L J, Zhao Q, Gao P, Wang X Q, Wang E G, Zhang G Y, Liu C, Liu K H 2024 *Science* **385** 99
- [5] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2017 *Nature* **546** 270
- [6] Li Z F, Zhang H, Li G Q, Guo J T, Wang Q P, Deng Y, Hu Y, Hu X G, Liu C, Qin M H, Shen X, Yu R C, Gao X S, Liao Z M, Liu J M, Hou Z P, Zhu Y M, Fu X W 2024 *Nat. Commun.* **15** 1017
- [7] Choi W, Choudhary N, Han G H, Park J, Akinwande D, Lee Y H 2017 *Mater. Today* **20** 116
- [8] Che X L, Deng Y J, Fang Y Q, Pan J, Yu Y J, Huang F Q 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1900462
- [9] Zhao S W, Huang J Q, Crépel V, Xiong Z R, Wu X G, Zhang T Y, Wang H W, Han X Y, Li Z Y, Xi C Y, Pan S Y, Wang Z S, Kuang G L, Luo J, Shen Q X, Yang J, Zhou R, Watanabe K, Taniguchi T, Sacépé B, Zhang J, Wang N, Lu J M, Regnault N, Han Z V 2024 *Nat. Electron.* **7** 1117
- [10] Xia Y Y, Han Z D, Watanabe K, Taniguchi T, Shan J, Mak K F 2025 *Nature* **637** 833
- [11] Han W X, Zhang T S, Zhao P C, Yang L F, Cheng M, Yang L, Shi J P, Chen Y B 2024 *Small* **20** 2400987
- [12] Chang C, Zhang X W, Li W X, Guo Q L, Feng Z, Huang C, Ren Y L, Cai Y Y, Zhou X, Wang J H, Tang Z L, Ding F, Wei W Y, Liu K H, Xu X Z 2024 *Nat. Commun.* **15** 4130
- [13] Thompson E, Chu K T, Mespel F, Zhang X W, Hu C, Zhao Y, Park H, Cai J, Anderson E, Watanabe K, Taniguchi T, Yang J, Chu J H, Xu X, Cao T, Xiao D, Yankowitz M 2025 *Nat. Phys.* **21** 1224
- [14] Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, Radenovic A, Kis A 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 497
- [15] Septianto R D, Romagosa A P, Dong Y, Matsuoaka H, Ideue T, Majima Y, Iwasa Y 2024 *Nano Lett.* **24** 13790
- [16] Shang C, Lei B, Zhuo W Z, Zhang Q, Zhu C S, Cui J H, Luo X G, Wang N Z, Meng F B, Ma L K, Zeng C G, Wu T, Sun Z, Huang F Q, Chen X H 2019 *Phys. Rev. B* **100** 020508
- [17] Peng J, Liu Y H, Luo X, Wu J J, Lin Y, Guo Y Q, Zhao J Y, Wu X J, Wu C Z, Xie Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900568
- [18] Yan S M, Qiao W, He X M, Guo X B, Xi L, Zhong W, Du Y W 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 012408
- [19] Shirodkar S N, Waghmare U V 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 157601
- [20] Voiry D, Salehi M, Silva R, Fujita T, Chen M, Asefa T, Shenoy V B, Eda G, Chhowalla M 2013 *Nano Lett.* **13** 6222
- [21] Fan X L, Yang Y, Xiao P, Lau W M 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 20545
- [22] Geng X M, Jiao Y C, Han Y, Mukhopadhyay A, Yang L, Zhu H L 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1702998
- [23] Zhang Y X, Wang J, Shan L N, Han B, Gao Q, Cai Z, Zhou C G, Tian X K, Sun R M, Mai L Q 2024 *Adv. Energy Mater.* **14** 2303464
- [24] Hou X Y, Zhang W, Peng J X, Zhou L J, Wu J C, Xie K Y, Fang Z 2022 *ACS Appl. Energy Mater.* **5** 11292
- [25] Keum D H, Cho S, Kim J H, Choe D H, Sung H J, Kan M, Kang H, Hwang J Y, Kim S W, Yang H, Chang K J, Lee Y H 2015 *Nat. Phys.* **11** 482
- [26] Gan Y, Cho C W, Li A L, Lü J, Du X, Wen J S, Zhang L Y 2019 *Chin. Phys. B* **28** 117401
- [27] Voiry D, Mohite A, Chhowalla M 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2702
- [28] Qi Y, Naumov P G, Ali M N, Rajamathi C R, Schnelle W, Barkalov O, Hanfland M, Wu S C, Shekhar C, Sun Y, Stüb V, Schmidt M, Schwarz U, Pippel E, Werner P, Hillebrand R, Förster T, Kampert E, Parkin S, Cava R J, Felser C, Yan B, Medvedev S A 2016 *Nat. Commun.* **7** 11038
- [29] Jindal A, Saha A, Li Z, Taniguchi T, Watanabe K, Hone J C, Birol T, Fernandes R M, Dean C R, Pasupathy A N, Rhodes D A 2023 *Nature* **613** 48
- [30] Cui J, Li P L, Zhou J D, He W Y, Huang X W, Yi J, Fan J, Ji Z Q, Jing X N, Qu F M, Cheng Z G, Yang C L, Lu L, Suenaga K, Liu J W, Law K T, Lin J H, Liu Z, Liu G T 2019 *Nat. Commun.* **10** 2044
- [31] Deng Y, Zhao X X, Zhu C C, Li P L, Duan R H, Liu G T, Liu Z 2021 *ACS Nano* **15** 12465
- [32] Xiao Y, Zhou M Y, Liu J L, Xu J, Fu L 2019 *Sci. China Mater.* **62** 759
- [33] Qian Z Y, Jiao L Y, Xie L M 2020 *Chin. J. Chem.* **38** 753
- [34] Kim J H, Sung H, Lee G H 2024 *Small Sci.* **4** 2300093
- [35] Huang H H, Fan X, Singh D J, Zheng W T 2020 *Nanoscale* **12** 1247

- [36] Wang R Y, Yu Y W, Zhou S S, Li H Q, Wong H L, Luo Z T, Gan L, Zhai T Y 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1802473
- [37] Chen H, Zhang J W, Kan D X, He J B, Song M S, Pang J H, Wei S R, Chen K Y 2022 *Cryst.* **12** 1381
- [38] Wang X F, Shen X, Wang Z X, Yu R C, Chen L Q 2014 *ACS Nano* **8** 11394
- [39] Ho C H, Chen W H, Tiong K K, Lee K Y, Gloter A, Zobelli A, Stephan O, Tizei L H G 2017 *ACS Nano* **11** 11162
- [40] Yin X M, Tang C S, Wu D, Kong W L, Li C J, Wang Q X, Cao L, Yang M, Chang Y H, Qi D Y, Ouyang F P, Pennycook S J, Feng Y Pi, Breese M B H, Wang S J, Zhang W J, Rusydi A, Wee A T S 2019 *Adv. Sci.* **6** 1802093
- [41] Cho S, Kang S H, Yu H S, Kim H W, Ko W, Hwang S W, Han W H, Choe D H, Jung Y H, Chang K J 2017 *2D Mater.* **4** 021030
- [42] Zheng X D, Han W, Yang K, Wong L W, Tsang C S, Lai K H, Zheng F Y, Yang T F, Lau S P, Ly T H, Yang M, Zhao J 2022 *Sci. Adv.* **8** 0773
- [43] Li Y, Duerloo K A N, Wauson K, Reed E J 2016 *Nat. Commun.* **7** 10671
- [44] Zhu J Q, Wang Z C, Yu H, Li N, Zhang J, Meng J L, Liao M Z, Zhao J, Lu X B, Du L J, Yang R, Shi D X, Jiang Y, Zhang G Y 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 10216
- [45] Katagiri Y, Nakamura T, Ishii A, Ohata C, Hasegawa M, Katsumoto S, Cusati T, Fortunelli A, Iannaccone G, Fiori G, Roche S, Haryama J 2016 *Nano Lett.* **16** 3788
- [46] Shautsova V, Sinha S, Hou L, Zhang Q, Tweedie M, Lu Y, Sheng Y, Porter B F, Bhaskaran H, Warner J H 2019 *ACS Nano* **13** 14162
- [47] Empante T A, Zhou Y, Klee V, Nguyen A E, Lu I H, Valentin M D, Naghibi Alvililar S A, Preciado E, Berges A J, Merida C S, Gomez M, Bobek S, Isarraraz M, Reed E J, Bartels L 2017 *ACS Nano* **11** 900
- [48] Zhou L, Xu K, Zubair A, Liao A D, Fang W J, Ouyang F P, Lee Y H, Ueno K, Saito R, Palacios T, Kong J, Dresselhaus M S 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 11892
- [49] Li Z J, Zhai L, Zhang Q H, Zhai W, Li P, Chen B, Chen C S, Yao Y, Ge Y Y, Yang H, Qiao P Z, Kang J N, Shi Z Y, Zhang A, Wang H Y, Liang J Z, Liu J W, Guan Z, Liao L W, Neacsu V A, Ma C, Chen Y, Zhu Y, Lee C S, Ma L, Du Y H, Gu L, Li J F, Tian Z Q, Ding F, Zhang H 2024 *Nat. Mater.* **23** 1355
- [50] Xu X L, Pan Y, Liu S, Han B, Gu P F, Li S H, Xu W J, Peng Y X, Han Z, Chen J, Gao P, Ye Y 2021 *Science* **372** 195
- [51] Zhang C, Liu W, Zhan F Y, Zhang T, Liu L W, Zhang M, Xie S, Li Z W, Sang H, Ge H R, Yan Y G, Wang R, Wang Y L, Zhang Q J, Tang X F 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2103384
- [52] Kappera R, Voiry D, Yalcin S E, Branch B, Gupta G, Mohite A D, Chhowalla M 2014 *Nat. Mater.* **13** 1128
- [53] Sun L F, Yan X X, Zheng J Y, Yu H D, Lu Z X, Gao S P, Liu L N, Pan X Q, Wang D, Wang Z G, Wang P, Jiao L Y 2018 *Nano Lett.* **18** 3435
- [54] Xu X L, Chen S L, Liu S, Cheng X, Xu W J, Li P, Wan Y, Yang S Q, Gong W T, Yuan K, Gao P, Ye Y, Dai L 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 2128
- [55] Song S, Keum D H, Cho S, Perello D, Kim Y, Lee Y H 2016 *Nano Lett.* **16** 188
- [56] Cho S, Kim S, Kim J H, Zhao J, Seok J, Keum D H, Baik J, Choe D H, Chang K J, Suenaga K, Kim S W, Lee Y H, Yang H 2015 *Science* **349** 625
- [57] Chen S Y, Naylor C H, Goldstein T, Johnson A T C, Yan J 2017 *ACS Nano* **11** 814
- [58] Wang Y, Xiao J, Zhu H Y, Li Y, Alsaid Y, Fong K Y, Zhou Y, Wang S Q, Shi W, Wang Y, Zettl A, Reed E J, Zhang X 2017 *Nature* **550** 487
- [59] Lin Y C, Dumcenco D O, Huang Y S, Suenaga K 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 391
- [60] Yang S Z, Gong Y J, Manchanda P, Zhang Y Y, Ye G L, Chen S M, Song L, Pantelides S T, Ajayan P M, Chisholm M F, Zhou W 2018 *Adv. Mater.* **30** 1803477
- [61] Cai Z Y, Liu B L, Zou X L, Cheng H M 2018 *Chem. Rev.* **118** 6091
- [62] Chang C, Kou J Z, Xu X Z 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 208101 (in Chinese) [常超, 寇金宗, 徐小志 2023 *物理学报* **72** 208101]
- [63] Cui G L, Qi J J, Liang Z H, Zeng F K, Zhang X W, Xu X Z, Liu K H 2024 *Precis. Chem.* **2** 330
- [64] He Q Y, Li P J, Wu Z H, Yuan B, Luo Z T, Yang W L, Liu J, Cao G Q, Zhang W F, Shen Y L, Zhang P, Liu S L, Shao G S, Yao Z Q 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901578
- [65] Zheng P M, Wei W Y, Liang Z H, Qin B, Tian J P, Wang J H, Qiao R X, Ren Y L, Chen J T, Huang C, Zhou X, Zhang G Y, Tang Z L, Yu D P, Ding F, Liu K H, Xu X Z 2023 *Nat. Commun.* **14** 592
- [66] Zhang J, Wang F, Shenoy V B, Tang M, Lou J 2020 *Mater. Today* **40** 132
- [67] Sung J H, Heo H, Si S, Kim Y H, Noh H R, Song K, Kim J, Lee C S, Seo S Y, Kim D H, Kim H K, Yeom H W, Kim T H, Choi S Y, Kim J S, Jo M H 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 1064
- [68] Cho D, Bastiaans K M, Chatzopoulos D, Gu G D, Allan M P 2019 *Nature* **571** 541
- [69] Lee J J, Schmitt F T, Moore R G, Johnston S, Cui Y T, Li W, Yi M, Liu Z K, Hashimoto M, Zhang Y, Lu D H, Devereaux T P, Lee D H, Shen Z X 2014 *Nature* **515** 245
- [70] Zhou J D, Zhu C, Zhou Y, Dong J C, Li P L, Zhang Z W, Wang Z, Lin Y C, Shi J, Zhang R W, Zheng Y Z, Yu H M, Tang B J, Liu F C, Wang L, Liu L W, Liu G B, Hu W D, Gao Y F, Yang H T, Gao W B, Lu L, Wang Y L, Suenaga K, Liu G T, Ding F, Yao Y G, Liu Z 2023 *Nat. Mater.* **22** 450
- [71] Kang L X, Ye C, Zhao X X, Zhou X Y, Hu J X, Li Q, Liu D, Das C M, Yang J F, Hu D, Chen J Q, Cao X, Zhang Y, Xu M Z, Di J, Tian D, Song P, Kutty G, Zeng Q S, Fu Q D, Deng Y, Zhou J D, Ariando A, Miao F, Hong G, Huang Y Z, Pennycook S J, Yong K T, Ji W, Wang X R, Liu Z 2020 *Nat. Commun.* **11** 3729
- [72] Narangamma L K, Liu X, Nie Y F, Rueckert F J, Budnick J I, Hines W A, Gu G, Wells B O 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 102604
- [73] Maheshwari P K, Reddy V R, Gahtori B, Awana V P S 2018 *Mater. Res. Express* **5** 126002
- [74] Hu D Y, Ye C, Wang X W, Zhao X X, Kang L X, Liu J W, Duan R H, Cao X, He Y C, Hu J X, Li S Y, Zeng Q S, Deng Y, Yin P F, Ariando A, Huang Y, Zhang H, Wang X R, Liu Z 2021 *Nano Lett.* **21** 5338
- [75] Lian C S, Si C, Duan W 2018 *Nano Lett.* **18** 2924
- [76] Liu L W, Yang H, Huang Y T, Song X, Zhang Q Z, Huang Z P, Hou Y H, Chen Y Y, Xu Z Q, Zhang T, Wu X, Sun J T, Huang Y, Zheng F W, Li X B, Yao Y G, Gao H J, Wang Y L 2021 *Nat. Commun.* **12** 1978
- [77] Zhang Q Z, Hou Y H, Zhang T, Xu Z Q, Huang Z P, Yuan P W, Jia L G, Yang H X, Huang Y, Ji W, Qiao J S, Wu X, Wang Y L 2021 *ACS Nano* **15** 16589
- [78] Nakata Y, Sugawara K, Shimizu R, Okada Y, Han P, Hitosugi T, Ueno K, Sato T, Takahashi T 2016 *NPG Asia Mater.* **8** 321
- [79] Ugeda M M, Bradley A J, Zhang Y, Onishi S, Chen Y, Ruan

- W, Ojeda-Aristizabal C, Ryu H, Edmonds M T, Tsai H Z, Riss A, Mo S K, Lee D, Zettl A, Hussain Z, Shen Z X, Crommie M F 2016 *Nat. Phys.* **12** 92
- [80] Liu Z Y, Qiao S, Huang B, Tang Q Y, Ling Z H, Zhang W H, Xia H N, Liao X, Shi H, Mao W H, Zhu G L, Lü J T, Fu Y S 2021 *Nano Lett.* **21** 7005
- [81] Liu L N, Wu J X, Wu L Y, Ye M, Liu X Z, Wang Q, Hou S Y, Lu P F, Sun L F, Zheng J Y, Xing L, Gu L, Jiang X W, Xie L M, Jiao L Y 2018 *Nat. Mater.* **17** 1108
- [82] Calandra M 2013 *Phys. Rev. B* **88** 245428
- [83] Enyashin A N, Seifert G 2012 *Comput. Theor. Chem.* **999** 13
- [84] Mu W J, Ke C M, Huangfu C, Dong J H, Zhou Y M, Zheng J Y, Yue S F, Li J, Liu S, Jiao L Y 2025 *Adv. Mater.* **37** 2504941
- [85] Huangfu C G, Zhou Y M, Ke C M, Liao J Y, Wang J C, Liu H, Liu D M, Liu S, Xie L M, Jiao L Y 2024 *ACS Nano* **18** 14708
- [86] Lai Z C, He Q Y, Tran T H, Repaka D V M, Zhou D D, Sun Y, Xi S B, Li Y X, Chaturvedi A, Tan C L, Chen B, Nam G H, Li B, Ling C Y, Zhai W, Shi Z Y, Hu D Y, Sharma V, Hu Z N, Chen Y, Zhang Z C, Yu Y F, Wang X R, Ramanujan R V, Ma Y M, Hippalgaonkar K, Zhang H 2021 *Nat. Mater.* **20** 1113
- [87] Cheng F, Hu Z, Xu H, Shao Y, Su J, Chen Z, Ji W, Loh K P 2019 *ACS Nano* **13** 2316
- [88] Liu M Z, Gou J, Liu Z X, Chen Z X, Ye Y L, Xu J, Xu X Z, Zhong D Y, Eda G, Wee A T S 2024 *Nat. Commun.* **15** 1765
- [89] Liu M Z, Huang Y L, Gou J, Liang Q J, Chua R, Arramel, Duan S S, Zhang L, Cai L L, Yu X J, Zhong D Y, Zhang W J, Wee A T S 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 7752

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

Modulating phase structures and physical properties of two-dimensional transition metal dichalcogenides*

LI Kuan^{1)2)#} CUI Guoliang^{1)2)#} LIU Meizhuang^{1)2)†} XU Xiaozhi^{1)2)‡}

1) (*Guangdong Provincial Key Laboratory of Quantum Engineering and Quantum Materials, Guangdong Provincial Center of Excellence for Basic Research on Material Structure and Interaction in Higher Education Institutions,*

School of Physics, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

2) (*Guangdong-Hong Kong Joint Laboratory of Quantum Matter, Frontier Research Institute for Physics,*

South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

(Received 25 August 2025; revised manuscript received 21 September 2025)

Abstract

Two-dimensional transition metal dichalcogenides (2D-TMDs) with atomic thickness have attracted extensive attention due to their various physical properties, such as quantum spin Hall effect, superconductivity, charge density waves, ferroelectricity, and ferromagnetism. Owing to different interlayer stacking configurations and elemental coordination geometries, 2D-TMDs exhibit diverse crystalline phase structures with different physicochemical properties. Changing the crystalline phase structures of TMDs through phase engineering can be an effective strategy for modulating the electronic structures, quantum states, and functional characteristics. This review focuses on the manufacture of thermodynamically metastable-phase 2D-TMDs, providing a detailed discussion on the mechanisms of phase transition induced by physicochemical approaches and the latest advances in direct phase-selective synthesis of specific crystalline phase structures. The influences of phase engineering on electronic structures, superconductivity, magnetism, ferroelectricity, and other physical properties are systematically elucidated. The research advances in structure and property

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12322406, 12404206), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant Nos. 2022A151511001, 2024A1515012716), and the Science and Technology Program of Guangzhou, China (Grant No. 2024A04J0002).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: mzliu@m.scnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xiaozhixu@scnu.edu.cn

modulation of 2D-TMDs via phase engineering are summarized.

At present, a variety of approaches including alkali metal intercalation, doping, defects, strain, electric field, and external stimuli (plasma, electron beam and laser irradiation) have been developed for controlled phase transition in 2D-TMDs. These physical and chemical approaches can induce local transitions of phase structure, which have the advantage of studying the process and mechanism of phase transition. However, there are still some problems such as the introduction of impurities and defects, insufficient phase stability, and challenges in large-scale fabrication. In contrast, the phase-selective synthesis of 2D-TMDs through methods such as temperature control, precursor design, interface engineering, seed crystal induction, and templated heteroepitaxial growth is more conducive to the characterization of intrinsic physical properties, large-scale fabrication, and electronic device applications. Despite the significant progress made in phase-selective synthesis, there are still several important challenges and development opportunities in this field. The general strategies and mechanisms of phase-selective synthesis still need to be further expanded and explored. In the future, it is expected that through theoretical simulations, machine learning-driven predictions and the integration of advanced *in-situ* characterization techniques, a universal and efficient phase engineering strategy will be developed, which can be extended to more 2D-TMD material systems.

Keywords: two-dimensional transition metal dichalcogenides, phase engineering, phase-selective synthesis, physical property modulation

PACS: 64.70.Nd, 68.65.-k, 81.10.-h

DOI: [10.7498/aps.74.20251141](https://doi.org/10.7498/aps.74.20251141)

CSTR: [32037.14.aps.74.20251141](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20251141)

二维过渡金属硫化物的晶相结构与物性调控

李宽 崔国梁 刘美壮 徐小志

Modulating phase structures and physical properties of two-dimensional transition metal dichalcogenides

LI Kuan CUI Guoliang LIU Meizhuang XU Xiaozhi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 226401 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251141

CSTR: 32037.14.aps.74.20251141

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251141>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二维磁性过渡金属卤化物的分子束外延制备及物性调控

Two-dimensional magnetic transition metal halides: molecular beam epitaxy growth and physical property modulation

物理学报. 2022, 71(12): 127505 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220727>

基于扫描热探针技术的二维材料物性调控研究进展

Research progress of regulation of physical properties of two-dimensional materials based on thermal scanning probe lithography

物理学报. 2025, 74(3): 038101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241590>

过渡金属二硫化物/三卤化铬范德瓦耳斯异质结的反折叠能带

Study of transition metal dichalcogenides/chromium trihalides van der Waals heterostructure by band unfolding method

物理学报. 2022, 71(14): 147101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220326>

金属纳米颗粒与二维材料异质结构的界面调控和物理性质

Interface modulation and physical properties of heterostructure of metal nanoparticles and two-dimensional materials

物理学报. 2022, 71(6): 066801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211902>

亚波长介质光栅对单层过渡金属硫化物的发光增强

Enhancement of photoluminescence of monolayer transition metal dichalcogenide by subwavelength TiO₂ grating

物理学报. 2022, 71(8): 087801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212358>

二维原子层谷电子学材料和器件

Valleytronic properties and devices based on two-dimensional atomic layer materials

物理学报. 2021, 70(2): 027302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201415>

二维磁性过渡金属卤化物的分子束外延制备及物性调控

Two-dimensional magnetic transition metal halides: molecular beam epitaxy growth and physical property modulation

物理学报. 2022, 71(12): 127505 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220727>

基于扫描热探针技术的二维材料物性调控研究进展

Research progress of regulation of physical properties of two-dimensional materials based on thermal scanning probe lithography
物理学报. 2025, 74(3): 038101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241590>

过渡金属二硫化物/三卤化铬范德瓦耳斯异质结的反折叠能带

Study of transition metal dichalcogenides/chromium trihalides van der Waals heterostructure by band unfolding method
物理学报. 2022, 71(14): 147101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220326>

金属纳米颗粒与二维材料异质结构的界面调控和物理性质

Interface modulation and physical properties of heterostructure of metal nanoparticles and two-dimensional materials
物理学报. 2022, 71(6): 066801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211902>

亚波长介质光栅对单层过渡金属硫化物的发光增强

Enhancement of photoluminescence of monolayer transition metal dichalcogenide by subwavelength TiO_2 grating
物理学报. 2022, 71(8): 087801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212358>

二维原子层谷电子学材料和器件

Valleytronic properties and devices based on two-dimensional atomic layer materials
物理学报. 2021, 70(2): 027302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201415>