

二维材料新起之秀: IV-VI族半导体

周 兴, 翟天佑

华中科技大学材料科学与工程学院材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074

摘要 二维层状半导体材料具有独特的电子结构和量子尺寸效应, 在光电子器件等领域受到广泛关注。其中, 二维IV-VI族半导体因其具有成本低、元素丰富、对环境友好等优点, 近年来成为研究热点之一。介绍了二维IV-VI族半导体的独特晶体结构, 总结了机械剥离、液相法、气相沉积等制备方法的研究进展, 讨论了二维IV-VI族半导体在场效应晶体管和光电器件领域的研究现状, 并针对制备和器件应用方面存在的问题及今后的研究方向提出了建议。

关键词 材料; 二维材料; IV-VI族半导体; 电子器件; 光电器件

中图分类号 O472+.8

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0703006

Fresh Blood of Two-Dimensional Materials: Group IV-VI Semiconductors

Zhou Xing, Zhai Tianyou

State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China

Abstract Two-dimensional (2D) layered materials possess unique electron structures and quantum size effects, and have received extensive attention in the fields like optoelectronics devices. Among them, the 2D group IV-VI semiconductors have become one of the research focuses recently due to the advantages as low-cost, earth-abundant, and environment-friendly characteristics. The unique crystal structures of the 2D group IV-VI semiconductors are introduced, and the research progress on their preparation methods including mechanical exfoliation, liquid phase method and vapor deposition is reviewed. The research status of 2D group IV-VI semiconductors in the fields of effect transistors and optoelectronic devices is discussed. The suggestions are presented aiming at the current issues in the preparation and device applications and the future research directions.

Key words materials; two-dimensional materials; group IV-VI semiconductors; electronic devices; optoelectronics devices

OCIS codes 160.6000; 250.0040; 040.5160

1 引 言

二维层状金属硫属化合物(2DLMCs)的超薄结构使其具有不同于体相材料的电子结构和超大比表面, 并引发量子效应等新奇的物理现象, 其在新一代电子、光电子以及柔性器件中具有广阔的应用前景^[1-6]。单层石墨烯的狄拉克电子呈线性分布, 因此在光学调制器以及高频器件中有着广泛的应用, 但是石墨烯本征零带隙的特点却极大地限制了其在微纳器件领域的应用^[7-12]。因此, 具有类石墨烯结构及可控带隙的二维层状过渡金属硫属化合物(TMDCs)(MoS_2 ^[13-23]、 WS_2 ^[24-29]、 TiS_3 ^[30]等)和III-VI族化合物(InSe ^[31-34]、 GaSe ^[35-38]等)成为近年来科研工作者的关注焦点之一, 并且已经在光探测器^[39-41]、气敏传感器^[42-45]、场效应晶体管(FET)^[46-47]、柔性器件^[48-49]等领域崭露头角。

收稿日期: 2017-01-13; 收到修改稿日期: 2017-02-26

基金项目: 国家自然科学基金(51472097)

作者简介: 周 兴(1990—), 男, 博士研究生, 主要从事二维IV-VI族半导体的可控制备及其光电性能方面的研究。

E-mail: zhouxing0903@hust.edu.cn

导师简介: 翟天佑(1980—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事低维无机晶态材料的可控合成及其光电性能方面的研究。E-mail: zhaiy@hust.edu.cn(通信联系人)

与过渡金属硫化物相比,二维IV族金属硫化物(GIVMCs,金属元素包括Ge,Sn,Pb;硫属元素包括O,S,Se,Te)具有成本低、元素储量丰富、对环境友好等优点,为可持续发展的微纳电子和光电子系统提供了新的思路^[50]。二维GeO、SnO等超薄结构在合成方面存在较大困难,目前对其研究主要集中在理论计算方面,单层的GeO和SnO分别具有2.7 eV和2.6 eV的间接带隙。半导体具有非常丰富的电子能带结构(p,n型种类丰富),同时其带隙范围涵盖了紫外(GeS₂带隙为3.4 eV^[51])到中红外(SnTe带隙为0.2 eV^[52]),并且还具具有本征的间接带隙或者直接带隙。这些丰富的带隙范围及带隙变化使其在电子、光电子领域具有非常广阔的应用前景。Shi等^[53]通过理论计算发现,SnSe的厚度即使在原子层厚度量级的情况下依然对可见光有非常高的吸收率,例如在双层时高达47%,在单层时依然可以保持38%的高吸收率,表明其在太阳能电池等能源领域具有重要意义。SnS、SnSe、GeSe等具有各向异性的晶体结构,并且它们的间接带隙与直接带隙相差非常少,这致使它们的单层形态在受到一定的外场作用(应力作用)时甚至可以发生从间接带隙到直接带隙的转变^[54]。为了揭示2D GIVMCs的基本物理性质,科研工作者通过机械剥离得到SnS₂^[55-57]、SnSe₂^[58]、SnS_{2-x}Se_x^[59]纳米片,并构筑了高性能的FET。SnS₂由于Sn空位具有很小的熵而产生浅受主能级,从而表现出本征p型半导体性质^[60],同时对1.3~1.5 eV范围的光有很高的吸收系数(大于10⁴ cm⁻¹),因而成为太阳能电池和光探测器的良好载体^[61]。SnSe₂在激光加热的条件下可以实现从晶态到非晶态的可逆相转变,从而被应用到存储器件中^[62-64]。在掺入Mn元素后,SnSe₂依然能保持完整的二维层状结构,并且表现出室温铁磁性^[65]。由于较低的声学声子振动频率以及声学模式与光学模式之间较弱的耦合作用,与单层2H(三棱柱配位)-TMDCs相比,单层1T-SnSe₂(1T代表三明治结构中的S原子以配位Mo原子为中心旋转180°后形成的配位结构)具有更低的声子热导率和较高的功率因子(室温下为3.27 W·m·K⁻¹),因而在热电源转换领域具有重要应用前景^[66]。此外,基于SnS₂的FET已经达到了230 cm²·V⁻¹·s⁻¹的迁移率以及10⁸的开关比^[55]。鉴于机械剥离法难以实现大规模的材料合成,Su等^[50]利用金属阵列作为晶种,诱导生长了平均尺寸为20 nm的SnS₂纳米薄片阵列。Zhou等^[67]通过改进的化学气相沉积(CVD)方法,利用新型的SnI₂作为Sn源,实现了超薄SnSe₂纳米片的可控制备(厚度约为1.5 nm),并构筑了高性能的光电器件(响应度高达1.1×10³ A·W⁻¹)。

本文介绍了二维IV-VI族半导体具有的独特晶体结构,总结机械剥离、液相法、气相沉积在二维IV-VI族半导体制备方面的研究进展,讨论二维IV-VI族半导体在FET和光电器件领域的研究现状,并针对二维IV-VI族半导体在制备和器件应用方面存在的问题及今后的研究方向提出建议。

2 晶体结构

与MoS₂晶体结构类似,2D GIVMCs在二维方向有很强的化学键,而层与层之间依靠较弱的范德瓦耳斯力结合。一般来说,2D GIVMCs可以分为两类:MX(GeS^[68],GeSe^[69-70],SnS^[71-74],SnSe^[75-77],SnTe^[52,78-79],PbS^[80-81])以及MX₂(GeS₂^[51],GeSe₂^[82-83],SnSe₂^[84-85],SnS₂^[86])。如图1(a)所示,在SnS晶体中,+2价态的Sn原子与三个S原子相连形成褶皱状的Sn-S层,并且层间以范德瓦耳斯力相结合,形成Pnma(P:简单;n:n型滑移面;m:对称面;a:a型滑移面)空间群;而Sn原子为+4价态时,便形成了n型SnS₂,两层S原子中间夹一层Sn原子,形成P-3m1空间群,如图1(b)所示。此外,除了图1(c)所示的GeSe₂属于单斜晶系,Ge(S,Se)都属于四方晶系,并且GeX/X₂(X=S,Se)均为p型本征半导体。

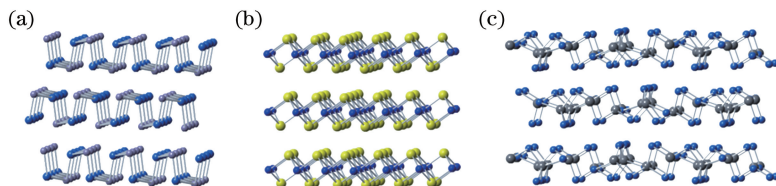


图1 (a) SnS,(b) SnS₂和(c) GeSe₂的晶体结构

Fig. 1 Crystal structures of (a) SnS, (b) SnS₂ and (c) GeSe₂

3 制备方法及表征

目前,二维IV-VI族半导体的制备方法主要有机械剥离^[85]、液相法^[87-88]、气相沉积^[89]、原子层沉积^[71]。

3.1 机械剥离

机械剥离的样品具有较高的质量以及较洁净的表面,同时可以将材料剥离到任意衬底上,因而比较适用于研究二维材料的基础物理性质。大部分机械剥离的材料都是先通过图 2(a)所示的化学气相运输(CVT)方法,经过数天或者数周得到单晶块体,然后再用粘性胶带将单晶反复剥离,直到得到超薄的二维结构。单层或单层结构一般会出现比较厚的样品周围。剥离后材料的厚度可以通过原子力显微镜(AFM)观察,材料的物相可以通过激光共聚焦拉曼显微镜表征。Huang 等^[55]通过 CVT 方法得到了 SnS₂ 单晶块体,如图 2(b)所示,通过胶带反复剥离得到了单层(ML,高度约为 0.6 nm)和双层(BL,高度约为 1.6 nm)的 SnS₂ 纳米片,如图 2(c)所示。他们还采用两种不同波长的激光来测试其拉曼光谱,如图 2(d)所示,指出 4H-SnS₂ 的 313.5 cm⁻¹峰是由 A₁+E 光学振动模式共同引起的,和 2H-SnS₂ 位于 313.5 cm⁻¹处的 A_{1g} 面外振动模式非常相近,因此无法通过这个峰位来判断材料属于哪种多面体。但是 2H-SnS₂ 的 E_g 峰在 205 cm⁻¹处是一个单峰,而 4H-SnS₂ 的 E 模式出现在 200 cm⁻¹和 205 cm⁻¹双峰处,因此可以判断得到的是 4H-SnS₂。他们还进一步对 4H-SnS₂ 的发光性质进行了研究。通过对不同层数的 SnS₂ 纳米片进行荧光光谱测试,发现随着纳米片的厚度从 5 层减少到 1 层,荧光强度降低,并没有出现类似 MoS₂ 层数减少到单层时发生间接带隙到直接带隙转变的现象。并且所有层数的发光强度都非常弱,出现的发光峰在 2.2 eV 左右,对应于 SnS₂ 的间接带隙。与理论计算的结果吻合,SnS₂ 带边的态密度对层间耦合和量子限域效应并不敏感,故 SnS₂ 从块体到单层都表现出间接带隙的特征^[55]。

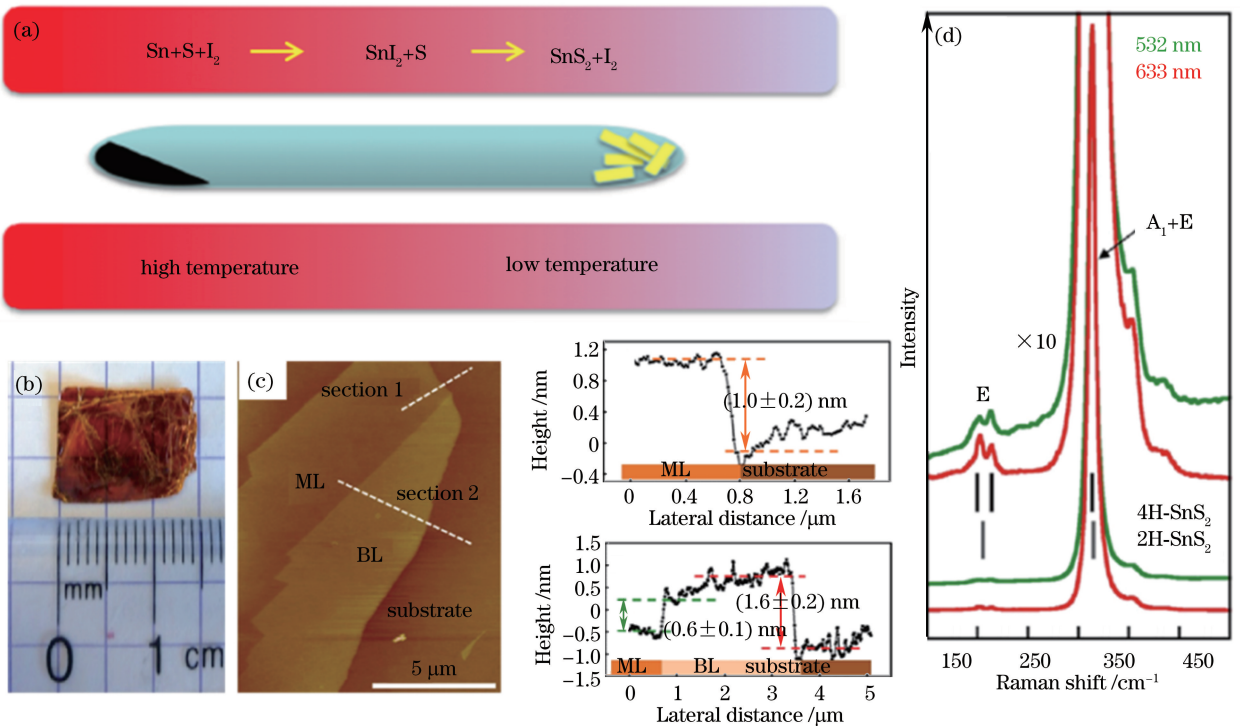


图 2 (a) CVT 沉积法制备 SnS₂ 单晶示意图;(b) SnS₂ 单晶的光学照片;(c)剥离后的单层(ML)和双层(DL) SnS₂ 纳米片的 AFM 照片;(d)不同激发波长下 SnS₂ 的拉曼光谱(532 nm, 633 nm)^[55]

Fig. 2 (a) Schematic diagram of preparing SnS₂ single crystal by CVT deposition technique; (b) optical image of SnS₂ single crystal; (c) AFM image of monolayered (ML) and bilayered (BL) SnS₂ nanosheets after exfoliation; (d) Raman spectra of SnS₂ under different excitation wavelengths (532 nm, 633 nm)^[55]

3.2 液相法

与机械剥离法相比,液相法更容易实现 2D GIVMCs 的大规模制备。大部分液相法都采用 Sn 盐和不同

种类的 S/Se 源,在有机或者无机的液相环境中反应得到 2D GIVMCs 产物,如图 3 所示。其中 S/Se 源和有机溶剂的选择对调控产物形貌、尺寸、产量以及物相非常关键。Li 等^[76]利用 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SeO_2 分别作为 Sn 和 Se 前驱体,同时加入油胺作为还原剂和络合剂,此外还加入 1,10-邻菲罗啉来调控产物形貌,得到了均匀分散的单层 SnSe 纳米片,厚度约为 1 nm。

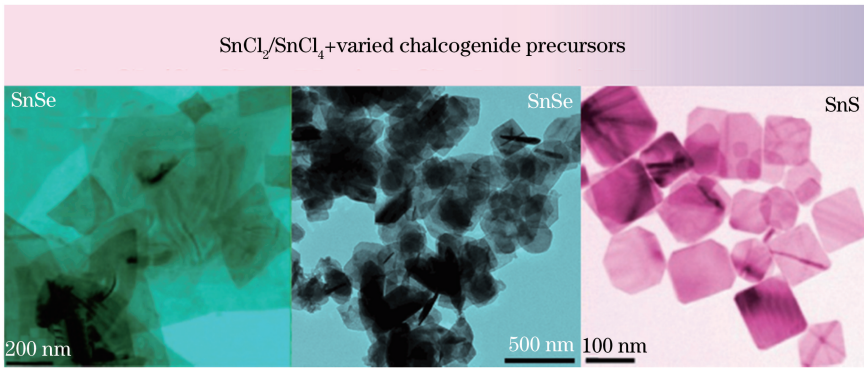


图 3 合成不同形貌的 SnE(E=S,Se)的新方法

Fig. 3 New method for synthesizing SnE (E=S, Se) with different morphologies

3.3 气相沉积法

液相法得到的产物表面通常会有残余官能团或者杂质导致的缺陷,这将严重影响器件的性能。而气相沉积法制备的产物具有表面洁净、形貌可控、组分可调、单晶质量高等优点。

气相沉积法一般利用单一固相原料进行物理气相沉积(PVD),或者通过 S/Se 和金属源共沉积到目标衬底 SiO_2 、 Al_2O_3 或云母等。

PVD法:通过 PVD 可以得到 SnS ^[61]、 SnSe ^[77] 纳米片。Zhao 等^[77]采用 SnSe 粉末作为蒸发源,利用云母衬底外延异质生长超薄 SnSe 纳米片,如图 4(a)、(b)所示,得到均匀分布于衬底的厚度可控的 SnSe 纳米片,并研究了蒸发温度对产物尺寸及厚度的影响。Xia 等^[61]采用 SnS 粉末作为唯一源,以云母作为收集产物衬底,反应温度控制在 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$,使用 Ar 气流作为载气,得到了大尺寸的超薄 SnS 纳米片。其典型厚度为 14 nm,最薄的厚度为 5.5 nm,对应于 10 层 SnS ,并且发现纳米片越薄,边缘和表面越不光洁,这可能是低温下生长的不完全性导致的。他们还研究了不同厚度 SnS 纳米片的拉曼光谱,对较厚的纳米片而言,出现了 4 个比较明显的振动模式: A_{1g} 模式($95.5, 190.7, 216.8\text{ cm}^{-1}$), B_{3g} 模式(162.5 cm^{-1})。然而,在低温下合成的较薄样品(5.5 nm)的结晶性较差,导致其拉曼峰变得非常弱且难以精确分辨出来。在此基础上,他们还研究了 SnS 纳米片的各向异性拉曼光谱,发现 SnS 显示出与黑磷和 ReS_2 类似的很强的各向异性。在此基础上,Zhou 等^[72]通过在 Si 衬底上镀一层 10 nm 厚的 Au 膜作为催化剂,诱导生成了超薄 SnS 纳米片的垂直阵列结构,如图 4(c)、(d)所示,并通过 X 射线衍射仪(XRD)表征,得到与标准 PDF:39-0354 卡片里的特征峰非常吻合的正交晶系 SnS 纯相,如图 4(e)所示,这一方法为二维材料结构的多样化设计提供了新的思路。

CVD法:CVD 在制备高质量、大面积、均匀的石墨烯以及 TMDCs 方面早已显现出非常大的优势^[90-96],而利用 CVD 制备 2D GIVMCs 纳米片还处于初步研究阶段。常规的 CVD 生长方法是在稀有气体保护下(或者加入氢气),蒸发不同的前驱体,并用衬底收集产物。在众多金属前驱体中,金属氧化物是最常见的金属源。Fan 等^[97]提出 SnS_2 在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 容易分解成 Sn 和 S ,限制了其在较高温度的合成。因此,他们采用硫化 SnO 粉末,在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 通过快速升降温的方法,得到了厚度为 100 nm 左右的六边形或者梯形 SnS_2 纳米片。Ahn 等^[98]通过计算 SnO_2 和 S 反应得到 SnS_2 和 SnS 的自由能,得出在同样温度下加入氢气后 SnS 的吉布斯自由能的改变比 SnS_2 的小。因此,他们利用 SnO_2 作为锡源,并将其置于 $620\sim 680\text{ }^\circ\text{C}$ (管式炉的中心温区)和 $0.93\times 10^5\sim 1.07\times 10^5\text{ Pa}$ 的真空度下,通入不同比例混合的氮气和氢气制备出 SnS 和 SnS_2 。他们发现,当氢气和氮气的体积比例大于 0.4 时,更容易生成 SnS 。当氮气和氢气的体积比例小于 0.4 时,倾向于生成不规则形状的 SnS_2 纳米片。当氢气量为 0 时,形成了规则的三角形 SnS_2 纳米片,如图 5(a)所示。Huang 等^[99]采用 SnO_2 纳米线作为模板,通过两步 CVD 法,在碳布上得到了大规模梯形 SnS_2 纳米片。如图 5(b)

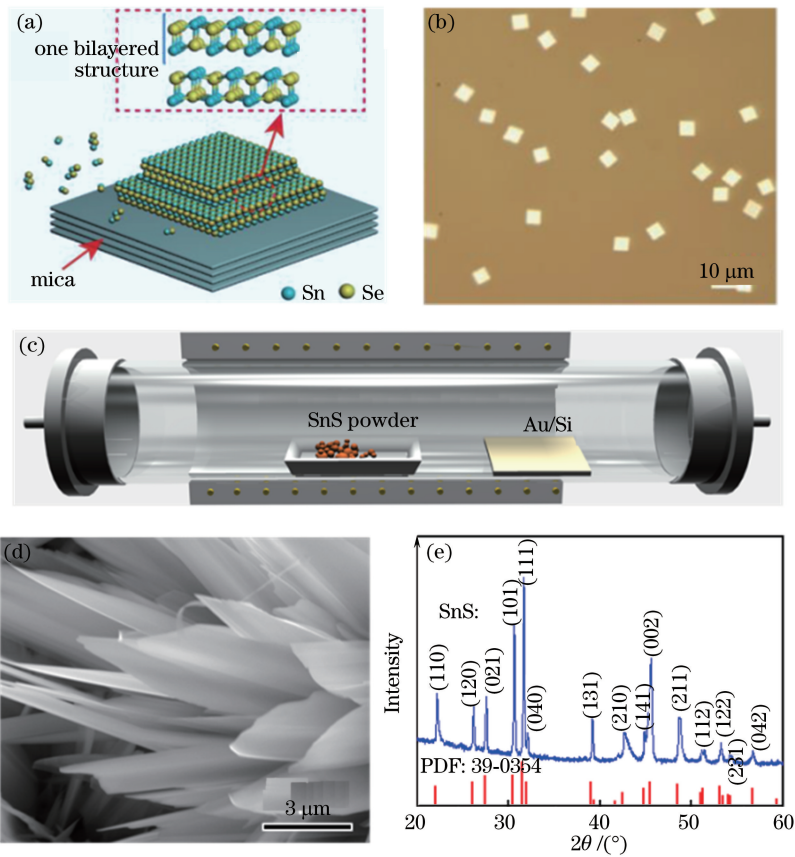


图 4 (a)利用 PVD 法在云母衬底上收集 SnSe 纳米片的示意图;(b) SnSe 纳米片的光学照片^[77];(c)利用 PVD 法制备超薄 SnS 纳米片垂直阵列结构的示意图;(d)均匀分布的超薄 SnS 纳米片垂直阵列;(e)合成的 SnS 纳米片 XRD 图谱^[61]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of collecting SnSe nanosheets on mica substrates with PVD method; (b) optical image of SnSe nanosheets^[77]; (c) schematic diagram of preparing ultrathin SnS nanosheet vertical arrays with PVD method; (d) uniformly distributed ultrathin SnS nanosheet vertical arrays; (e) XRD patterns of as-synthesized SnS nanosheets^[61]

所示,首先在碳布上合成大量的 SnO_2 纳米线阵列,然后通过硫化这些纳米线得到梯形 SnS_2 纳米片,厚度为几十纳米,这为合成方法提供了一种新的思路。Su 等^[50]首次通过在 SiO_2/Si 衬底上预制金属阵列作为晶种,诱导生成了 SnS_2 纳米片阵列。如图 5(c)所示。首先,他们通过微纳加工的方法,在 SiO_2/Si 衬底上制备出 Pb/Cr 或者 Ni 阵列图案,用这些印好金属阵列图案的衬底收集产物。利用硫粉对 SnO_2 粉末进行硫化,700 °C 下保温 5 min,最终得到了厚度为 20 nm 的纳米片阵列。

SnSe 也被用来作为原料合成 SnSe_2 纳米片。Huang 等^[100]通过 Se 粉和 SnSe 粉进行 CVD 反应,得到了 SnSe_2 纳米片,并阐述了衬底对生长过程的重要影响。典型的生长过程为:25 mg SnSe 粉末和 45 mg Se 粉末分别置于两个分开的磁舟中,其中 Se 粉置于上游入口处, SnSe 粉置于中心温区,分别用 SiO_2/Si 和云母衬底收集产物。尽管两种衬底上的纳米片厚度都在 60 nm 左右,但是云母衬底上的 SnSe_2 纳米片的横向尺寸明显大于生长在 SiO_2/Si 衬底上的。这种形态差异可能与不同衬底上 SnSe_2 吸附原子的迁移能不同有关,其中包括衬底和纳米片上的迁移能。与表面悬挂键较多的硅衬底相比,完全干净的云母或 SnSe_2 表面没有悬空键,导致其迁移能较低。因此,吸附原子在云母衬底表面的迁移率高于硅衬底的,进而导致云母衬底上的纳米片尺寸大于硅衬底上的。这可能为合成其他二维材料提供反应过程动力学的理论支持。之后,Huang 等^[99]同样采用 Se 粉和 SnSe 粉作为反应原料,但是他们通过对生长温度的进一步调节得到了 SnSe 和 SnSe_2 纳米片。

Zhou 等^[67]采用一种新型的 SnI_2 粉末作为金属 Sn 源,利用云母衬底收集产物,得到了均匀可控的超薄 SnSe_2 纳米片。 SnI_2 与其他金属前驱体相比,熔点相对更低(约为 320 °C),因而,在反应过程中更容易形成均匀稳定的生长环境。同时,反应($\text{SnI}_2 + 2\text{Se} = \text{SnSe}_2 + \text{I}_2$)的副产物碘单质是一种合成高质量单晶材料的

良好载气,并且已经被广泛用于 CuZnSnS 单晶材料的制备中^[101]。生长过程如图 5(d)所示,10 mg SnI₂ 和 100 mg Se粉末分别置于中心温区和上游,剥离的干净云母衬底置于下游收集产物。反应温度为 600 °C,保温 15 min。他们通过这种改进的 CVD 方法,首次实现了二维超薄 SnSe₂ 纳米片的均匀可控制备。并且以此超薄纳米片为载体,构筑了高性能光电探测器,响应度超过了 1000 A·W⁻¹,响应恢复时间达到了 8.1 ms。在此基础上,Zhou 等^[102]将这种 CVD 方法拓展到了 SnS₂ 纳米片的制备,并得到了大尺寸的超薄 SnS₂ 纳米片(横向尺寸超过 150 μm)。这种改进的 CVD 方法显示出其在合成超薄二维结构上的巨大优势,并且很有可能拓展到其他二维材料的合成上。他们进一步研究了不同厚度 SnS₂ 纳米片的拉曼光谱的变化,如图 5(e)所示。对于 4H-SnS₂ 晶体而言,E 振动模式会出现两个峰 200 cm⁻¹和 214 cm⁻¹,而 2H-SnS₂ 的 E_g 模式只出现在 215 cm⁻¹处。如图 5(e)所示,块体 SnS₂ 只在 215 cm⁻¹处出现了一个单峰,因此,他们制备出的 SnS₂ 晶体属于 2H 型多面体。随着厚度的减小,面内散射中心的减少导致 E_g 模式逐渐减弱甚至探测不到。

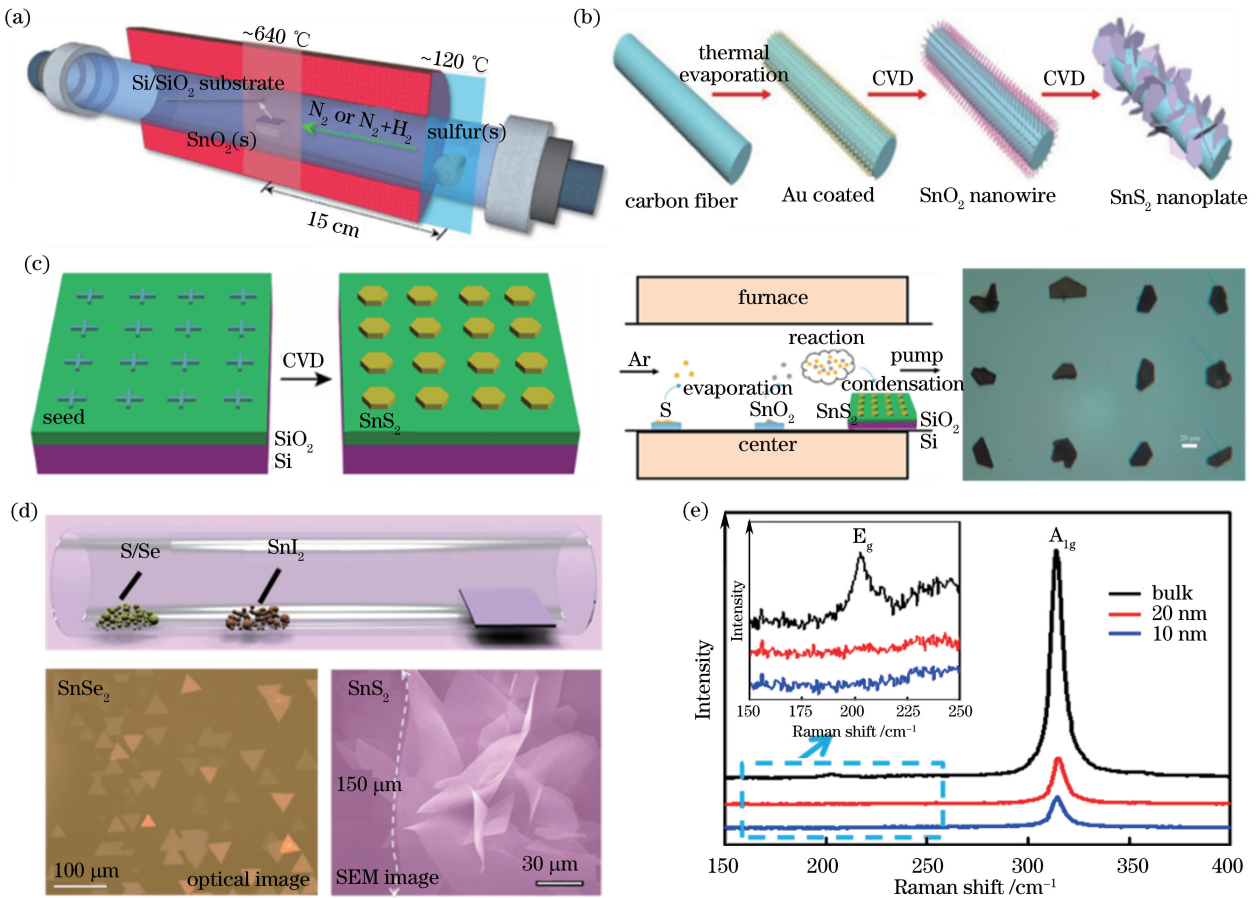


图 5 (a)气相法合成 SnS₂ 和 SnS 晶体的装置示意图^[98]; (b)合成装置示意图^[99];

(c)利用晶种阵列合成 SnS₂ 纳米片阵列的示意图^[50]; (d) CVD 法制备 SnSe₂/S₂ 纳米片的示意图及光学、SEM 照片^[67]; (e)不同厚度的 SnS₂ 晶体的拉曼光谱,插图: SnS₂ 的 E_g 模式^[102]

Fig. 5 (a) Schematic diagram of setup for synthesizing SnS₂ and SnS crystals with gas phase method^[98]; (b) schematic diagram of synthesis setup^[99]; (c) schematic diagram of synthesizing SnS₂ nanosheet arrays with seed crystal arrays^[50]; (d) schematic diagram of preparing SnSe₂/S₂ nanosheets with CVD method, optical and SEM images of as-synthesized SnSe₂/S₂ nanosheets^[67]; (e) Raman spectra of SnS₂ crystals with different thicknesses, inset: E_g mode of SnS₂^[102]

4 器件应用

4.1 场效应晶体管

FET 由漏-源金属电极、介电层、半导体沟道组成,是现代元器件中最重要的重要组成部分之一。高性能的

FET 需要高的载流子迁移率、高的开关比、低的阈值摆幅,这些性能指标主要取决于金属接触^[103-107]、沟道材料(厚度^[108-110]、掺杂^[111]、异质结^[112-113])、介电材料(底栅^[57,114-117]、顶栅^[56,118-120]、液态栅层^[55,121-124])、沟道长度^[111,125]等。金属电极与半导体沟道之间的接触直接影响着载流子的注入过程。因此,高质量的电学接触对高性能的电子器件非常重要。超薄二维结构与金属电极之间形成的 2D/三维(3D)界面对界面缺陷态以及杂质非常敏感(费米能级钉扎效应),并且界面处的范德瓦耳斯作用通常会形成较大的接触电阻^[105]。一种常见的减小接触电阻的方法是利用石墨烯作为电极与半导体和金属接触。通过离散傅里叶变换(DFT)计算发现,石墨烯与金属 Ni 之间具有非常强的杂化作用,有利于形成化学键,从而提高接触效果^[126]。Leong 等^[127]从实验上验证,在高温退火条件下,碳原子可以扩散进入金属 Ni 中,从而形成化学键接触。还可以通过在金属电极和半导体沟道之间插入一层氧化物,形成金属绝缘体半导体(MIS)结构以减小基础电阻。氧化物可以削弱由金属引起的表面态效应,并减小费米能级的钉扎效应。Chen 等^[128]通过在金属 Co 电极和 MoS₂ 之间插入一层 2 nm 厚的 MgO 薄膜,极大地降低了肖特基势垒。

如图 6(a)所示,De 等^[57]通过机械剥离的方法得到了厚度为 15 nm 的 SnS₂ 纳米片,开关比超过了 10⁶。此外,Su 等^[58]机械剥离出了 84 nm 厚的 SnSe₂,并构筑了底栅 FET,温度从室温 300 K 降到 77 K 时,迁移率从 8.6 cm²·V⁻¹·s⁻¹ 上升到 28 cm²·V⁻¹·s⁻¹。

沟道表面和接触衬底处的缺陷或载流子的散射中心都会对 FET 的性能产生重要的影响。具有高介电常数的 Al₂O₃、HfO₂ 等对库伦散射中心起屏蔽作用,从而有利于得到高性能的 FET。如图 6(b)所示,Song 等^[56]利用原子层沉积的方法,在机械剥离的单层 SnS₂ 器件上构筑了 Al₂O₃ (35 nm)顶栅 FET。FET 的迁移率达到了 50 cm²·V⁻¹·s⁻¹,然而其亚阈值摆幅依然有 10 V/decade。他们推断如此高的亚阈值摆幅可能与较低的栅介层沉积温度(150 °C)有关。该 FET 的迁移率较之前报道的底栅器件的提高了一个数量级,表明栅介层对器件性能的影响很大。尽管这种高介电常数的栅介层对库伦散射中心具有很好的屏蔽效应,提高了载流子迁移率,但是其还会引起远程声子散射的增加。这种氧化物介电层里的晶格振动能与二维材料表面的电荷发生相互作用,从而降低了沟道内的载流子迁移率。这两种因素(栅介层对库伦散射中心的屏蔽效应以及远程声子散射的增加)互相竞争,共同影响着器件的载流子迁移率。然而,除了高介电常数的栅介层可以屏蔽电荷杂质以外,二维材料本身的自由载流子浓度在高到一定程度时也可以非常有效地屏蔽电荷杂质。因此,也有部分科研工作者开始尝试利用电解质溶液作为栅介层,将电解质溶液覆盖在沟道材料和顶栅电极表面。在沟道与栅介层之间施加栅压时,电解液中的离子向沟道表面迁移,形成双电层(EDL),一般 EDL 的厚度非常薄(小于 1 nm)。EDL 使得电解液具有较大的电容,导致在很小的偏压下就能达到较高的载流子浓度。载流子浓度的急剧增加不仅能对电荷杂质起到屏蔽作用,还有利于在金属电极与沟道之间形成欧姆接触。

几乎所有的金属半导体器件在接触处都会或多或少地存在一定的肖特基势垒,形成较高的接触电阻,从而降低器件的迁移率,而离子液体栅极可以有效地解决这一问题。Pei 等^[63]采用有机电解液(将 LiClO₄ 质量分数为 20% 的聚氧化乙烯溶于无水甲醇)作为顶栅,同时结合 70 nm 厚的 HfO₂ 作为底栅,共同调控少层 SnSe₂-FET 沟道载流子。其沟道载流子浓度超过了 10¹³ cm⁻²,同时具有较高的开关比(10⁴),较之前报道的底栅 FET 的提高了两个数量级,如图 6(c)、(d)所示,其中 PEO 为聚氧化乙烯,S 代表源极,D 代表漏极。Huang 等^[55]采用去离子水作为顶栅,构筑了基于少层 SnS₂ 的 FET,迁移率高达 230 cm²·V⁻¹·s⁻¹,如图 6(e)、(f)所示,其中 PMMA 为聚甲基丙烯酸甲酯。他们推断优异的 FET 性能可能是由于液态环境减少了表面吸附态,同时高介电常数的液态栅极很有效地屏蔽了界面处的库伦散射中心。Pan 等^[59]通过机械剥离的方法得到了不同 Se 含量的少层 SnS_{2-x}Se_x 纳米片,发现随着 Se 含量的增加,栅极对沟道载流子的调控能力逐渐减弱。Wang 等^[129]利用 BN 作为衬底,外延异质生长了三元合金 Pb_{1-x}Sn_xSe 纳米片,并得到了较好的 FET 性能,如图 6(g)所示。

构筑异质结并利用两种半导体之间的能带耦合实现电荷转移或存储,也是一种非常有效的调控 FET 性能的手段。Yan 等^[130]首次报道了室温下基于机械剥离的黑磷和 SnSe₂ 的隧穿二极管,如图 6(h)所示,剥离得到的黑磷和 SnSe₂ 的厚度分别为 79 nm 和 95 nm。如图 6(i)所示,黑磷(BP)和 SnSe₂ 之间功函数的差异较大,在接触形成 p-n 结时,空穴在黑磷处积累,而电子在 SnSe₂ 处积累,使得两种材料分别形成了非简并的

重掺杂,从而通过很薄的一层隧道势垒形成隧穿二极管,其中 $E_{Cp}, E_{Vp}, E_{Fp}, E_{gp}$ 分别为黑磷的导带,价带,费米能级,能带带隙; $E_{Cn}, E_{Vn}, E_{Fn}, E_{gn}$ 分别为 SnSe₂ 的导带,价带,费米能级,能带带隙。Roy 等^[131] 利用 ZrO₂ 作为栅介层,构筑了基于 WSe₂ 和 SnSe₂ 的异质结,得到了 10⁷ 的开关比。

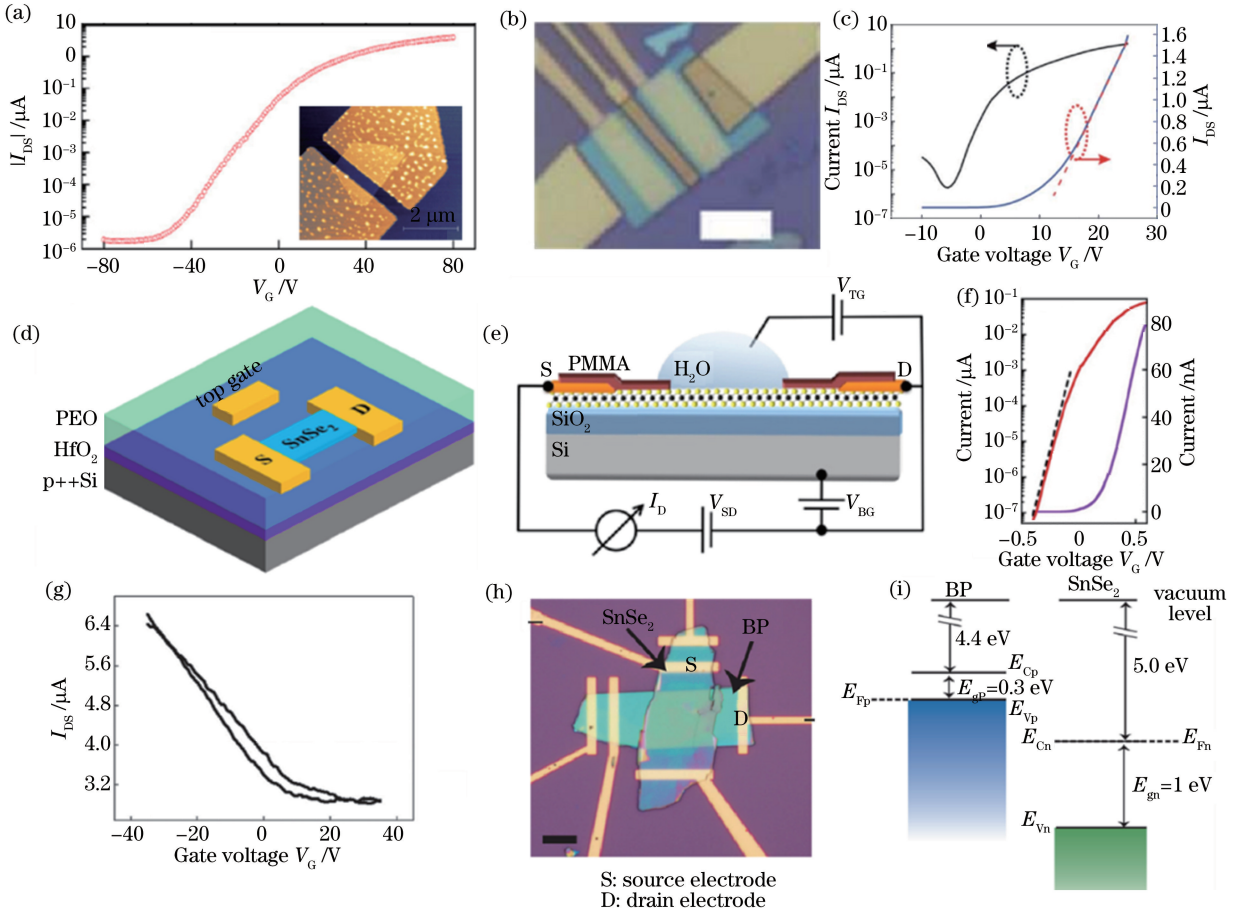


图 6 (a)随栅压 V_G 变化的漏源电流 I_{DS} 曲线,插图:器件 AFM 照片^[57]; (b)顶栅 FET 的光学照片,比例尺为 $5 \mu\text{m}$ ^[56]; (c)顶栅 FET 的转移特性曲线; (d)有机电解液作为顶栅的 SnSe₂ FET 示意图^[63]; (e)液态水作为顶栅的 SnSe₂ FET; (f) SnSe₂ FET 的转移特性曲线^[55]; (g) BN 衬底外延异质生长 Pb_{1-x}Sn_xSe 纳米片构筑的 FET 转移特性曲线^[129]; (h)基于异质结的典型器件光学照片; (i)黑磷和 SnSe₂ 的能带图^[130]

Fig. 6 (a) Drain-source current I_{DS} as a function of gate voltage V_G , inset: AFM image of device^[57]; (b) optical image of top-gated FET, scale bar is $5 \mu\text{m}$ ^[56]; (c) transfer characteristic curves of top-gated FET; (d) schematic diagram of SnSe₂ FET with organic electrolyte as top gate^[63]; (e) schematic diagram of SnSe₂ FET with H₂O solution as top gate; (f) transfer characteristic curves of SnSe₂ FET^[55]; (g) FET transfer characteristic curves of Pb_{1-x}Sn_xSe nanosheets hetero-epitaxially grown on BN substrate^[129]; (h) optical image of typical device based on heterostructure; (i) energy bands of black phosphorous and SnSe₂^[130]

4.2 光电器件

2D GIVMCs 半导体具有较宽的带隙范围(0.9~3.4 eV),并且材料中存在间接和直接带隙的转换:SnS 对 1.3~1.5 eV 范围的光具有很高的吸收系数(大于 10^4 cm^{-1}),非常适于光探测;GeSe 和 SnSe 的厚度减少到单层或双层时,其对可见光的吸收率高达 47%,而且此时 GeSe 还具有直接带隙^[53]。

如图 7(a)所示,Xia 等^[132] 报道了基于 2D SnS₂ 单晶纳米片的快速响应(42 ms)光探测器件,光响应度非常低($2 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$)。Zhou 等^[67] 报道了具有高响应度($10^3 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$)和快速响应恢复时间(8.1 ms)的超薄 SnSe₂ 纳米片光探测器件。此外,他们还通过构筑 SnS₂ 光电晶体管,利用栅压来实现对光电器件性能的有效调控,并系统地研究了栅压对光电性能的影响机制^[102]。如图 7(b)所示,在栅压变化的整个过程中,光电

流始终保持上升趋势,说明与热离子发射和隧穿电流相比,光电流占主导作用。如图 7(c)所示,他们在栅压为 -10 V 时得到的明暗电流比高达 150,在栅压为 20 V 时,得到了 $400\text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的光响应度。Xue 等^[133]报道了 GeSe 纳米片光探测器件的各向异性光响应,如图 7(d)、(e)所示。在平行于纳米片的层间方向,载流子在化学键内传输,然而层外垂直方向需要跳跃才能传输。计算表明,在垂直方向上的空穴有效质量大于平行方向的,故导致了更低的各向异性暗电流。

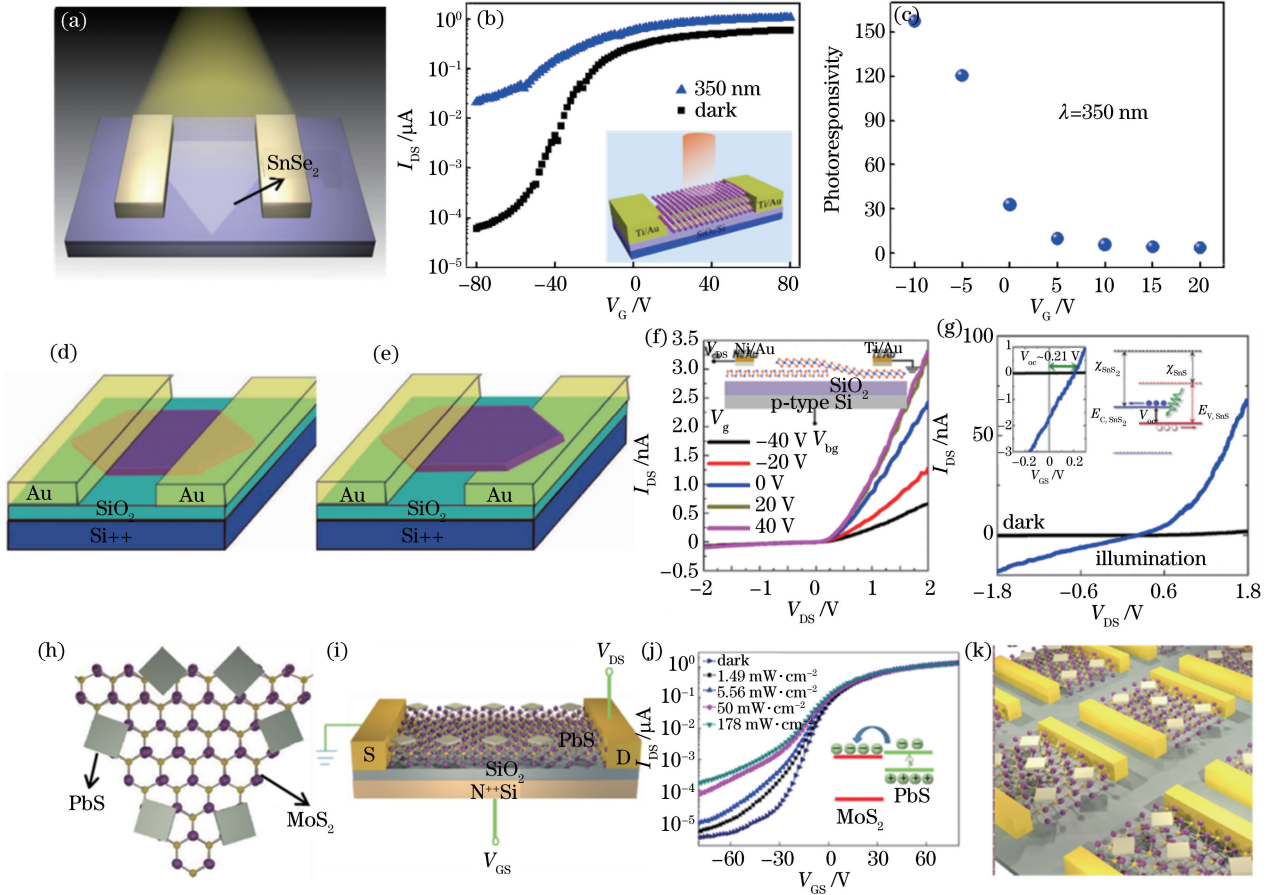


图 7 (a)基于 SnSe_2 的光探测器示意图^[132]; (b)暗态下和光照下的转移特性曲线,插图:光电晶体管示意图;
 (c)随着栅压 V_G 变化的光响应度^[102]; 基于 GeSe 纳米片的 (d)顶接触和 (e)顶-底端接触的光探测器示意图^[133];
 (f)栅压调控的输出特性曲线,插图: SnSe_2 和 SnS 异质结示意图; (g)明暗电流 $I-V$ 曲线^[98]; (h) PbS/MoS_2 异质结及 (i)其器件的示意图; (j)在室温下,偏压 V_{DS} 为 2 V 时,器件在不同功率密度 800 nm 光源照射下的转移特性曲线;
 (k)图案化后的 PbS/MoS_2 器件阵列示意图^[81]

Fig. 7 (a) Schematic diagram of photodetector based on SnSe_2 ^[132]; (b) transfer characteristic curves under dark state and light illumination, inset: schematic diagram of phototransistor; (c) photoresponsivity as a function of gate voltage V_G ^[102];
 schematic diagrams of photodetectors based on GeSe nanosheets with (d) top contact and (e) bottom-top contact, respectively^[133]; (f) output characteristics regulated by gate voltage, inset: schematic diagram of SnSe_2/SnS heterostructure;
 (g) $I-V$ curves of dark and bright currents^[98]; schematic diagram of (h) PbS/MoS_2 heterostructure and (i) its device;
 (j) transfer characteristic curves under 800 nm laser illumination with different power densities when biased voltage V_{DS} is 2 V at room temperature; (k) schematic diagram of patterned PbS/MoS_2 device array^[81]

Ahn 等^[98]通过调节氢气得到了 SnS 和 SnSe_2 纳米片,并且构筑了基于 p 型 SnS 和 n 型 SnSe_2 的 p-n 异质结,显示出典型的整流效应,如图 7(f)所示,其中 V_{DS} 为漏源电压。器件在反向偏压下的光响应度达到了 $27.09\text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$,如图 7(g)所示。Perumal 等^[48]通过机械剥离得到了少层的 $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$,响应度达到了 $6000\text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$,同时具有较短的响应时间 9 ms 。他们推断,高的结晶质量以及较少的缺陷态导致了优异的光电性能。Wang 等^[129]直接在 BN 衬底上外延异质生长超薄 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片。外延异质生长释放应力,

且界面处较少的缺陷态可提高光电性能,促进异质结在工业集成领域的应用。 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片本征窄带隙,对中红外(1.7~2.0 μm)波段的光有非常好的响应,从而在环境监测、远程传感、通讯等方面具有广阔的应用前景。Wen 等^[81]利用 CVD 生长的 MoS_2 作为衬底,外延异质生长 PbS 纳米片,如图 7(h) 所示。并以此构筑了光电器件,如图 7(i)~(k) 所示,其中 V_{GS} 为栅源电压。外延异质生长界面处缺陷减少,电荷输运较快,兼具了较短的响应时间(7.8 ms)和较高的响应度(约 $10^4 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$)。在此基础上,通过对 MoS_2 进行图案化微纳加工,以阵列为模板生长 PbS 纳米片,巧妙地构筑了 PbS/MoS_2 异质结阵列器件,这对于实现微纳器件的工业化集成具有非常重要的意义。

5 结束语

与过渡金属硫化物相比,二维 IV-VI 族半导体具有成本低、元素储量丰富、带隙范围宽(0.9~3.4 eV),对环境友好等优点,在电子、光电子领域具有广阔的应用前景。介绍了二维 IV-VI 族半导体的独特晶体结构,总结了机械剥离、液相法、气相沉积在二维 IV-VI 族半导体制备方面的研究进展,讨论了二维 IV-VI 族半导体在 FET 和光电器件领域的研究现状。二维 IV-VI 族半导体已经在 FET 和光电子器件中显示出优异的性能,但目前的器件大多基于单一材料构筑两端电极,这将限制对二维 IV-VI 族半导体基本物理性质的研究及其应用拓展,故对二维 IV-VI 族半导体器件进行结构设计,尤其是多层结构设计,利用不同材料之间的电荷转移构筑高效的电子、光电子器件将是未来器件发展的重要方向。利用二维材料的机械柔性,选择合适的衬底与其力学性能匹配,从而构筑具有优异机械性能的柔性器件,对于可穿戴电子器件、能源转换器件具有重要意义。二维材料在原子尺度下,表面活性非常高,尤其是暴露在具有氧气、水分的环境中时,很容易发生氧化,利用绝缘氧化物、氮化硼、有机物等对构筑的器件进行封装也是后期器件应用过程中需要解决的核心问题之一。

目前还没有合适的方法能实现二维 IV-VI 族半导体的可控制备,开发新的制备方法、打破晶体结构差异性的限制,是实现二维 IV-VI 族半导体可控制备的有效途径之一,也是后期进行更深入更全面物理性质研究的基础之一。

参 考 文 献

- [1] Lembke D, Bertolazzi S, Kis A. Single-layer MoS_2 electronics[J]. Accounts of Chemical Research, 2015, 48(1): 100-110.
- [2] Bhimanapati G R, Lin Z, Meunier V, *et al.* Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene[J]. ACS Nano, 2015, 9(12): 11509-11539.
- [3] Duan X, Wang C, Pan A, *et al.* Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: Opportunities and challenges[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(24): 8859-8876.
- [4] Guo Y, Xu K, Wu C, *et al.* Surface chemical-modification for engineering the intrinsic physical properties of inorganic two-dimensional nanomaterials[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(3): 637-646.
- [5] Huang X, Zeng Z, Zhang H. Metal dichalcogenide nanosheets: Preparation, properties and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(5): 1934-1946.
- [6] Li S L, Tsukagoshi K, Orgiu E, *et al.* Charge transport and mobility engineering in two-dimensional transition metal chalcogenide semiconductors[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(1): 118-151.
- [7] Liu M, Yin X, Ulin-Avila E, *et al.* A graphene-based broadband optical modulator[J]. Nature, 2011, 474(7349): 64-67.
- [8] Son Y W, Cohen M L, Louie S G. Energy gaps in graphene nanoribbons[J]. Physical Review Letters, 2006, 97(21): 216803.
- [9] Berger C, Song Z, Li X, *et al.* Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene[J]. Science, 2006, 312(5777): 1191-1196.
- [10] Geim A K. Graphene: Status and prospects[J]. Science, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [11] 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.
- [12] Xu M, Liang T, Shi M, *et al.* Graphene-like two-dimensional materials[J]. Chemical Reviews, 2013, 113(5): 3766-3798.

- [13] Hui Y Y, Liu X, Jie W, *et al.* Exceptional tunability of band energy in a compressively strained trilayer MoS₂ sheet [J]. ACS Nano, 2013, 7(8): 7126-7131.
- [14] Jeong H Y, Lee S Y, Ly T H, *et al.* Visualizing point defects in transition-metal dichalcogenides using optical microscopy[J]. ACS Nano, 2016, 10(1): 770-777.
- [15] Kwon K C, Kim C, Le Q V, *et al.* Synthesis of atomically thin transition metal disulfides for charge transport layers in optoelectronic devices[J]. ACS Nano, 2015, 9(4): 4146-4155.
- [16] Pogna EA A, Marsili M, De Fazio D, *et al.* Photo-induced bandgap renormalization governs the ultrafast response of single-layer MoS₂ [J]. ACS Nano, 2016, 10(1): 1182-1188.
- [17] Shi J, Zhang X, Ma D, *et al.* Substrate facet effect on the growth of monolayer MoS₂ on Au foils[J]. ACS Nano, 2015, 9(4): 4017-4025.
- [18] Amani M, Lien DH, Kiriya D, *et al.* Near-unity photoluminescence quantum yield in MoS₂ [J]. Science, 2015, 350(6264): 1065-1068.
- [19] Yin X, Ye Z, Chenet D A, *et al.* Edge nonlinear optics on a MoS₂ atomic monolayer[J]. Science, 2014, 344(6183): 488-490.
- [20] Ly T H, Chiu M H, Li M Y, *et al.* Observing grain boundaries in CVD-grown monolayer transition metal dichalcogenides[J]. ACS Nano, 2014, 8(11): 11401-11408.
- [21] Tsai DS, Liu K K, Lien D H, *et al.* Few-layer MoS₂ with high broadband photogain and fast optical switching for use in harsh environments[J]. ACS Nano, 2013, 7(5): 3905-3911.
- [22] 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.
- [23] Zhang W, Huang J K, Chen C H, *et al.* High-gain phototransistors based on a CVD MoS₂ monolayer[J]. Advanced Materials, 2013, 25(25): 3456-3461.
- [24] Xu Z Q, Zhang Y, Lin S, *et al.* Synthesis and transfer of large-area monolayer WS₂ crystals: Moving toward the recyclable use of sapphire substrates[J]. ACS Nano, 2015, 9(6): 6178-6187.
- [25] Yun S J, Chae S H, Kim H, *et al.* Synthesis of centimeter-scale monolayer tungsten disulfide film on gold foils[J]. ACS Nano, 2015, 9(5): 5510-5519.
- [26] Perea-López N, Elías A L, Berkdemir A, *et al.* Photosensor device based on few-layered WS₂ films[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(44): 5511-5517.
- [27] Tongay S, Fan W, Kang J, *et al.* Tuning interlayer coupling in large-area heterostructures with CVD-grown MoS₂ and WS₂ monolayers[J]. Nano Letters, 2014, 14(6): 3185-3190.
- [28] Chernikov A, Ruppert C, Hill H M, *et al.* Population inversion and giant bandgap renormalization in atomically thin WS₂ layers[J]. Nature Photonics, 2015, 9(7): 466-470.
- [29] Britnell L, Ribeiro R M, Eckmann A, *et al.* Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films[J]. Science, 2013, 340(6138): 1311-1314.
- [30] Lipatov A, Wilson P M, Shekhirev M, *et al.* Few-layered titanium trisulfide TiS₃ field-effect transistors[J]. Nanoscale, 2015, 7(29): 12291-12296.
- [31] Lei S, Ge L, Najmaei S, *et al.* Evolution of the electronic band structure and efficient photo-detection in atomic layers of InSe[J]. ACS Nano, 2014, 8(2): 1263-1272.
- [32] Lin M, Wu D, Zhou Y, *et al.* Controlled growth of atomically thin In₂Se₃ flakes by van der Waals epitaxy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(36): 13274-13277.
- [33] Lei S, Wen F, Ge L, *et al.* An atomically layered InSe avalanche photodetector[J]. Nano Letters, 2015, 15(5): 3048-3055.
- [34] Sucharitakul S, Goble N J, Kumar U R, *et al.* Intrinsic electron mobility exceeding 10³ cm²/(V s) in multilayer InSe FETs[J]. Nano Letters, 2015, 15(6): 3815-3819.
- [35] Cai H, Soignard E, Ataca C, *et al.* Band engineering by controlling vdW epitaxy growth mode in 2D gallium chalcogenides[J]. Advanced Materials, 2016, 28(34): 7375-7382.
- [36] Lei S, Ge L, Liu Z, *et al.* Synthesis and photoresponse of large GaSe atomic layers[J]. Nano Letters, 2013, 13(6): 2777-2781.
- [37] Zhou Y, Nie Y, Liu Y, *et al.* Epitaxy and photoresponse of two-dimensional GaSe crystals on flexible transparent mica sheets[J]. ACS Nano, 2014, 8(2): 1485-1490.
- [38] Zhou Y, Deng B, Ren X, *et al.* Low-temperature growth of two-dimensional layered chalcogenide crystals on liquid

- [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(3): 2103-2107.
- [39] Chang Y H, Zhang W, Zhu Y, *et al.* Monolayer MoSe₂ grown by chemical vapor deposition for fast photodetection [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 8582-8590.
- [40] Hu P, Wen Z, Wang L, *et al.* Synthesis of few-layer GaSe nanosheets for high performance photodetectors[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(7): 5988-5994.
- [41] Furchi M M, Polyushkin D K, Pospischil A, *et al.* Mechanisms of photoconductivity in atomically thin MoS₂ [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(11): 6165-6170.
- [42] Cheng C C, Wu C L, Liao Y M, *et al.* Ultrafast and ultrasensitive gas sensors derived from a large Fermi-level shift in the Schottky junction with Sieve-layer modulation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(27): 17382-17388.
- [43] Pak Y, Lim N, Kumaresan Y, *et al.* Palladium nanoribbon array for fast hydrogen gas sensing with ultrahigh sensitivity[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(43): 6945-6952.
- [44] Chang C M, Hsu C H, Liu Y W, *et al.* Interface engineering: Broadband light and low temperature gas detection abilities using a nano-heterojunction device[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(47): 20126-20131.
- [45] Cui S, Pu H, Wells S A, *et al.* Ultrahigh sensitivity and layer-dependent sensing performance of phosphorene-based gas sensors[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8632.
- [46] Late D J, Liu B, Luo J, *et al.* GaS and GaSe ultrathin layer transistors[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(26): 3549-3554.
- [47] Chuang S, Battaglia C, Azcatl A, *et al.* MoS₂ p-type transistors and diodes enabled by high work function MoO_x contacts[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(3): 1337-1342.
- [48] Perumal P, Ulaganathan R K, Sankar R, *et al.* Ultra-thin layered ternary single crystals Sn(S_xSe_{1-x})₂ with bandgap engineering for high performance phototransistors on versatile substrates[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(21): 3630-3638.
- [49] Tamalampudi S R, Lu Y-Y, Kumar U R, *et al.* High performance and bendable few-layered InSe photodetectors with broad spectral response[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(5): 2800-2806.
- [50] Su G, Hadjiev V G, Loya P E, *et al.* Chemical vapor deposition of thin crystals of layered semiconductor SnS₂ for fast photodetection application[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(1): 506-513.
- [51] Wang Q, Kang S Z, Li X, *et al.* A facile preparation of crystalline GeS₂ nanoplates and their photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 631(4): 21-25.
- [52] Chang K, Liu J, Lin H, *et al.* Discovery of robust in-plane ferroelectricity in atomic-thick SnTe[J]. *Science*, 2016, 353(6296): 274-278.
- [53] Shi G, Kioupakis E. Anisotropic spin transport and strong visible-light absorbance in few-layer SnSe and GeSe [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6926-6931.
- [54] Kamal C, Chakrabarti A, Ezawa M. Direct band gaps in group IV-VI monolayer materials: Binary counterparts of phosphorene[J]. *Physical Review B*, 2016, 93(12): 125428.
- [55] Huang Y, Sutter E, Sadowski J T, *et al.* Tin disulfide-An emerging layered metal dichalcogenide semiconductor: Materials properties and device characteristics[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10743-10755.
- [56] Song H S, Li S L, Gao L, *et al.* High-performance top-gated monolayer SnS₂ field-effect transistors and their integrated logic circuits[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(20): 9666-9670.
- [57] De D, Manongdo J, See S, *et al.* High on/off ratio field effect transistors based on exfoliated crystalline SnS₂ nanomembranes[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(2): 025202.
- [58] Su Y, Ebrish M A, Olson E J, *et al.* SnSe₂ field-effect transistors with high drive current[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(26): 263104.
- [59] Pan T S, De D, Manongdo J, *et al.* Field effect transistors with layered two-dimensional SnS_{2-x}Se_x conduction channels: Effects of selenium substitution[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(9): 093108.
- [60] Sinsermsuksakul P, Chakraborty R, Kim S B, *et al.* Antimony-doped tin(II) sulfide thin films[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(23): 4556-4562.
- [61] Xia J, Li X Z, Huang X, *et al.* Physical vapor deposition synthesis of two-dimensional orthorhombic SnS flakes with strong angle/temperature-dependent Raman responses[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(4): 2063-2070.
- [62] Guo C, Tian Z, Xiao Y, *et al.* Field-effect transistors of high-mobility few-layer SnSe₂ [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(20): 203104.

- [63] Pei T, Bao L, Wang G, *et al.* Few-layer SnSe₂ transistors with high on/off ratios[J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(5): 053506.
- [64] Chung K M, Wamwangi D, Woda M, *et al.* Investigation of SnSe, SnSe₂, and Sn₂Se₃ alloys for phase change memory applications[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(8): 083523.
- [65] Dong S, Liu X, Li X, *et al.* Room temperature weak ferromagnetism in Sn_{1-x}Mn_xSe₂ 2D films grown by molecular beam epitaxy[J]. APL Materials, 2016, 4(3): 032601.
- [66] Li G, Ding G, Gao G. Thermoelectric properties of SnSe₂ monolayer[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2017, 29(1): 015001.
- [67] Zhou X, Gan L, Tian W, *et al.* Ultrathin SnSe₂ flakes grown by chemical vapor deposition for high-performance photodetectors[J]. Advanced Materials, 2015, 27(48): 8035-8041.
- [68] Ulaganathan R K, Lu Y Y, Kuo C J, *et al.* High photosensitivity and broad spectral response of multi-layered germanium sulfide transistors[J]. Nanoscale, 2016, 8(4): 2284-2292.
- [69] Mukherjee B, Cai Y, Tan H R, *et al.* NIR Schottky photodetectors based on individual single-crystalline GeSe nanosheet[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(19): 9594-9604.
- [70] Yoon S M, Song H J, Choi H C. P-type semiconducting GeSe combs by a vaporization-condensation-recrystallization (VCR) process[J]. Advanced Materials, 2010, 22(19): 2164-2167.
- [71] Ham G, Shin S, Park J, *et al.* Tuning the electronic structure of tin sulfides grown by atomic layer deposition[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(18): 8889-8896.
- [72] Zhou X, Gan L, Zhang Q, *et al.* High performance near-infrared photodetectors based on ultrathin SnS nanobelts grown via physical vapor deposition[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(11): 2111-2116.
- [73] Rabkin A, Samuha S, Abutbul R E, *et al.* New nanocrystalline materials: A previously unknown simple cubic phase in the SnS binary system[J]. Nano Letters, 2015, 15(3): 2174-2179.
- [74] Mutlu Z, Wu R J, Wickramaratne D, *et al.* Phase engineering of 2D tin sulfides[J]. Small, 2016, 12(22): 2998-3004.
- [75] Wang Z, Wang J, Zang Y, *et al.* Molecular beam epitaxy-grown SnSe in the Rock-Salt structure: An artificial topological crystalline insulator material[J]. Advanced Materials, 2015, 27(28): 4150-4154.
- [76] Li L, Chen Z, Hu Y, *et al.* Single-layer single-crystalline SnSe nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(4): 1213-1216.
- [77] Zhao S, Wang H, Zhou Y, *et al.* Controlled synthesis of single-crystal SnSe nanoplates[J]. Nano Research, 2015, 8(1): 288-295.
- [78] Wang Q, Cai K, Li J, *et al.* Rational design of ultralarge Pb_{1-x}Sn_xTe nanoplates for exploring crystalline symmetry-protected topological transport[J]. Advanced Materials, 2016, 28(4): 617-623.
- [79] Shen J, Xie Y, Cha J J. Revealing surface states in In-doped SnTe nanoplates with low bulk mobility[J]. Nano Letters, 2015, 15(6): 3827-3832.
- [80] Wang Q, Wen Y, He P, *et al.* High-performance phototransistor of epitaxial PbS nanoplate-graphene heterostructure with edge contact[J]. Advanced Materials, 2016, 28(30): 6497-6503.
- [81] Wen Y, Yin L, He P, *et al.* Integrated high-performance infrared phototransistor arrays composed of nonlayered PbS/MoS₂ heterostructures with edge contacts[J]. Nano Letters, 2016, 16(10): 6437-6444.
- [82] Wang X, Liu B, Wang Q, *et al.* Three-dimensional hierarchical GeSe₂ nanostructures for high performance flexible all-solid-state supercapacitors[J]. Advanced Materials, 2013, 25(10): 1479-1486.
- [83] Mukherjee B, Hu Z, Zheng M, *et al.* Stepped-surfaced GeSe₂ nanobelts with high-gain photoconductivity[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(47): 24882-24888.
- [84] Park Y W, Jerng S-K, Jeon J H, *et al.* Molecular beam epitaxy of large-area SnSe₂ with monolayer thickness fluctuation[J]. 2D Materials, 2017, 4(1): 014006.
- [85] Yu P, Yu X, Lu W, *et al.* Fast photoresponse from 1T tin diselenide atomic layers[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(1): 137-145.
- [86] Tao Y, Wu X, Wang W, *et al.* Flexible photodetector from ultraviolet to near infrared based on a SnS₂ nanosheet microsphere film[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(6): 1347-1353.
- [87] Yang Z, Liang H, Wang X, *et al.* Atom-thin SnS_{2-x}Se_x with adjustable compositions by direct liquid exfoliation from single crystals[J]. ACS Nano, 2016, 10(1): 755-762.
- [88] Luo B, Fang Y, Wang B, *et al.* Two dimensional graphene-SnS₂ hybrids with superior rate capability for lithium ion

- storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(1): 5226-5230.
- [89] Wu J, Hu Z, Jin Z, *et al.* Spiral growth of SnSe₂ crystals by chemical vapor deposition[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(16): 1600383.
- [90] Huang J K, Pu J, Hsu C L, *et al.* Large-area synthesis of highly crystalline WSe₂ monolayers and device applications [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(1): 923-930.
- [91] Liu B, Fathi M, Chen L, *et al.* Chemical vapor deposition growth of monolayer WSe₂ with tunable device characteristics and growth mechanism study[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(6): 6119-6127.
- [92] Schmidt H, Wang S, Chu L, *et al.* Transport properties of monolayer MoS₂ grown by chemical vapor deposition[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(4): 1909-1913.
- [93] Wang H, Yu L, Lee Y H, *et al.* Integrated circuits based on bilayer MoS₂ transistors[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 4674-4680.
- [94] Zhou H, Wang C, Shaw J C, *et al.* Large area growth and electrical properties of p-Type WSe₂ atomic layers[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(1): 709-713.
- [95] Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, *et al.* Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂[J]. *Nature Nano*, 2013, 8(7): 497-501.
- [96] Zeng H, Dai J, Yao W, *et al.* Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping[J]. *Nature Nano*, 2012, 7(8): 490-493.
- [97] Fan C, Li Y, Lu F, *et al.* Wavelength dependent UV-Vis photodetectors from SnS₂ flakes[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(1): 422-427.
- [98] Ahn J H, Lee M J, Heo H, *et al.* Deterministic two-dimensional polymorphism growth of hexagonal n-type SnS₂ and orthorhombic p-type SnS crystals[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3703-3708.
- [99] Huang Y, Xu K, Wang Z, *et al.* Designing the shape evolution of SnSe₂ nanosheets and their optoelectronic properties [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(41): 17375-17380.
- [100] Huang L, Yu Y, Li C, *et al.* Substrate mediation in vapor deposition growth of layered chalcogenide nanoplates: A case study of SnSe₂ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(12): 6469-6475.
- [101] Burton L A, Colombara D, Abellon R D, *et al.* Synthesis, characterization, and electronic structure of single-crystal SnS, Sn₂S₃, and SnS₂ [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(24): 4908-4916.
- [102] Zhou X, Zhang Q, Gan L, *et al.* Large-size growth of ultrathin SnS₂ nanosheets and high performance for phototransistors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(24): 4405-4413.
- [103] Allain A, Kang J, Banerjee K, *et al.* Electrical contacts to two-dimensional semiconductors[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(12): 1195-1205.
- [104] Yuan H, Cheng G, You L, *et al.* Influence of metal-MoS₂ interface on MoS₂ transistor performance: Comparison of Ag and Ti contacts[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(2): 1180-1187.
- [105] Xu Y, Cheng C, Du S, *et al.* Contacts between two- and three-dimensional materials: Ohmic, Schottky, and p-n heterojunctions[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(5): 4895-4919.
- [106] Das S, Chen H Y, Penumatcha A V, *et al.* High performance multilayer MoS₂ transistors with scandium contacts [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(1): 100-105.
- [107] Fang H, Chuang S, Chang T C, *et al.* High-performance single layered WSe₂ p-FETs with chemically doped contacts [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3788-3792.
- [108] Li S L, Komatsu K, Nakaharai S, *et al.* Thickness scaling effect on interfacial barrier and electrical contact to two-dimensional MoS₂ layers[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(12): 12836-12842.
- [109] Liu H, Neal A T, Ye P D. Channel length scaling of MoS₂ MOSFETs[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(10): 8563-8569.
- [110] Li S L, Wakabayashi K, Xu Y, *et al.* Thickness-dependent interfacial coulomb scattering in atomically thin field-effect transistors[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(8): 3546-3552.
- [111] Kang D H, Shim J, Jang S K, *et al.* Controllable nondegenerate p-type doping of tungsten diselenide by octadecyltrichlorosilane[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(2): 1099-1107.
- [112] Kořmider K, Fernández-Rossier J. Electronic properties of the MoS₂-WS₂ heterojunction[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(7): 075451.
- [113] Liu Y, Weiss N O, Duan X, *et al.* van der Waals heterostructures and devices[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(9): 16042.
- [114] Ghatak S, Pal A N, Ghosh A. Nature of electronic states in atomically thin MoS₂ field-effect transistors[J]. *ACS*

- Nano, 2011, 5(10): 7707-7712.
- [115] Qiu H, Pan L, Yao Z, *et al.* Electrical characterization of back-gated bi-layer MoS₂ field-effect transistors and the effect of ambient on their performances[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(12): 123104.
- [116] Yin L, Zhan X, Xu K, *et al.* Ultrahigh sensitive MoTe₂ phototransistors driven by carrier tunneling[J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(4): 043503.
- [117] Late D J, Liu B, Matte H S, *et al.* Hysteresis in single-layer MoS₂ field effect transistors[J]. ACS Nano, 2012, 6(6): 5635-5641.
- [118] Kiriya D, Tosun M, Zhao P, *et al.* Air-stable surface charge transfer doping of MoS₂ by benzyl viologen[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(22): 7853-7856.
- [119] Lee H S, Baik S S, Lee K, *et al.* Metal semiconductor field-effect transistor with MoS₂/conducting NiO_x van der Waals Schottky interface for intrinsic high mobility and photoswitching speed[J]. ACS Nano, 2015, 9(8): 8312-8320.
- [120] Lembke D, Kis A. Breakdown of high-performance monolayer MoS₂ transistors[J]. ACS Nano, 2012, 6(11): 10070-10075.
- [121] Feng W, Zheng W, Cao W, *et al.* Back gated multilayer InSe transistors with enhanced carrier mobilities via the suppression of carrier scattering from a dielectric interface[J]. Advanced Materials, 2014, 26(38): 6587-6593.
- [122] Choi Y, Kang J, Jariwala D, *et al.* Low-voltage complementary electronics from ion-gel-gated vertical van der Waals heterostructures[J]. Advanced Materials, 2016, 28(19): 3742-3748.
- [123] Kozawa D, Pu J, Shimizu R, *et al.* Photodetection in p-n junctions formed by electrolyte-gated transistors of two-dimensional crystals[J]. Applied Physics Letters, 2016, 109(20): 201107.
- [124] Chu L, Schmidt H, Pu J, *et al.* Charge transport in ion-gated mono-, bi-, and trilayer MoS₂ field effect transistors [J]. Scientific Reports, 2014, 4: 7293.
- [125] Dumcenco D, Ovchinnikov D, Marinov K, *et al.* Large-area epitaxial monolayer MoS₂ [J]. ACS Nano, 2015, 9(4): 4611-4620.
- [126] Stokbro K, Englund M, Blom A. Atomic-scale model for the contact resistance of the nickel-graphene interface[J]. Physical Review B, 2012, 85(16): 165442.
- [127] Leong W S, Nai C T, Thong J T. What does annealing do to metal-graphene contacts? [J]. Nano Letters, 2014, 14(7): 3840-3847.
- [128] Chen J R, Odenthal P M, Swartz A G, *et al.* Control of Schottky barriers in single layer MoS₂ transistors with ferromagnetic contacts[J]. Nano Letters, 2013, 13(7): 3106-3110.
- [129] Wang Q, Wen Y, Yao F, *et al.* BN-enabled epitaxy of Pb_{1-x}Sn_xSe nanoplates on SiO₂/Si for high-performance mid-infrared detection[J]. Small, 2015, 11(40): 5388-5394.
- [130] Yan R, Fathipour S, Han Y, *et al.* Esaki diodes in van der Waals heterojunctions with broken-gap energy band alignment[J]. Nano Letters, 2015, 15(9): 5791-5798.
- [131] Roy T, Tosun M, Hettick M, *et al.* 2D-2D tunneling field-effect transistors using WSe₂/SnSe₂ heterostructures[J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(8): 083111.
- [132] Xia J, Zhu D, Wang L, *et al.* Large-scale growth of two-dimensional SnS₂ crystals driven by screw dislocations and application to photodetectors[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(27): 4255-4261.
- [133] Xue D J, Tan J, Hu J S, *et al.* Anisotropic photoresponse properties of single micrometer-sized GeSe nanosheet[J]. Advanced Materials, 2012, 24(33): 4528-4533.