

激光与光电子学进展

二硫化钼光电探测器的研究进展

胡万彪*, 张婉, 顾成鼎

云南大学材料与能源学院, 云南省高校高性能阻容感材料与器件重点实验室, 云南 昆明 650500

摘要 二维材料由于独特的光学和电学特性,在光电子器件领域具有广阔的应用前景。作为最具代表性材料之一的二硫化钼,因具有原子级界面和层数关联的能带结构,在光电探测领域拥有诸多重要的优势。近年来,基于纯粹的二硫化钼器件性能已达瓶颈。为进一步提升性能,能带工程、铁电极化、等离激元共振等方法也已被用于光电探测器,并取得重要进展,但整个知识体系尚未建立完善。基于此,从光电探测器理论和应用出发,简要总结了二硫化钼光电探测的最新研究现状,重点阐述了上述三种二硫化钼新型器件的原理、结构设计、制备与光电性能,为进一步深入研究机理和应用提供了重要参考和指导。

关键词 探测器; 二硫化钼; 能带工程; 铁电; 等离激元

中图分类号 TN364

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1900006

Review of Molybdenum Disulfide Photodetectors

Hu Wanbiao*, Zhang Wan, Gu Chengding

Key Laboratory of LCR Materials and Devices of Yunnan Province, School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming, Yunnan 650500, China

Abstract Owing to their unique optical and electronic properties, two-dimensional (2D) materials have demonstrated broad promising applications in optoelectronic devices. Molybdenum disulfide (MoS_2), a representative 2D material, has shown remarkable advantages in the field of photodetection because of its atomic-level interfaces and thickness-dependent tunable band structure. However, after many years of extensive studies, MoS_2 devices have reached a bottleneck in terms of performance. To further improve the performance of MoS_2 devices, various methods, such as band engineering, ferroelectric polarization, and plasmon resonance, have been investigated. However, a thorough review of such studies has not been conducted. In this paper, we briefly summarize the latest theoretical and practical research into MoS_2 photodetectors. The principles, structure design, preparation, and optoelectronic characteristics of the new MoS_2 photodetectors based on the three aforementioned methods were reviewed. This comprehensive review can broaden the existing understanding of MoS_2 devices and provide important guidelines for future applications.

Key words detectors; MoS_2 ; band engineering; ferroelectric; plasmon

OCIS codes 040.5160; 310.6845; 260.5430; 260.5740

1 引言

基于半导体的光电探测器通过光电效应将光

信号转换成电信号从而直接检测辐射频率和强度,因此在各个领域引起了广泛的关注,如环境监测、光谱分析、图像传感和通信^[1-7]。其中涉及光生电荷

收稿日期: 2021-02-05; 修回日期: 2021-03-10; 录用日期: 2021-03-18

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21773205)

通信作者: *huwanbiao@ynu.edu.cn

载流子的产生、分离和传输,以及将这些电荷载流子提取到外部电路的过程^[8-9]。因此,基于光电半导体的光电探测器研究致力于从光生载流子的数量、电子-空穴对的分离与传输等方向进行器件的性能提升。

近年来,一种基于二维(2D)材料的新型光电探测器引起了人们的广泛关注^[10]。得益于有限的尺寸和超高的表面体积比,二维材料可以产生超常的光-物相互作用,并获得较高的光增益。例如,单层石墨烯可以对 300~2500 nm 的超宽光谱范围产生良好的光响应^[11-12],这种宽光谱探测能力以及快速响应速度^[13-14]已使石墨烯成为 2D 光电探测器领域的新兴光敏材料。但是,载流子寿命处于皮秒级,光吸收弱(~2%)等缺点限制了石墨烯探测器的灵敏度。此外,二硫化钼(MoS₂)表现出卓越的光电性能,如高光响应性、低暗电流,以及可通过层厚度来实现更宽的光吸收带隙等^[15-16],再加上其可从高质量大面积 MoS₂ 晶体和化学气相沉积法(CVD)合成,MoS₂ 在未来的光电探测器中有着广阔的应用前景^[17-19]。因其简单的制造工艺可以和互补的金属氧化物半导体(CMOS)技术兼容,利用 MoS₂ 的本征性质来增强器件的探测能力是非常可取的。为了探索 MoS₂ 光探测能力和增强其光响应能力,科研工作者提出了许多方案,如等离激元共振^[20]、能带工程^[21]和铁电极化^[22]等。

从第一个单层 MoS₂ 光电探测器的诞生到如今结合多种方法提升性能的器件可以看出,基于 MoS₂ 的光电探测器研究已成为当今比较重要的课题。本文从光电探测器的原理入手,综合各类对 MoS₂ 光电探测器的性能提升机制,重点从能带工程、铁电极化、等离激元共振三个研究方向阐述了基于 MoS₂ 光电探测器的研究现状,并对今后的研究方向做出展望。

2 光电探测器概论

人眼是人类最重要的感光、成像设备。人眼可以探测到大约 10 个光子,它的量子效率达到了几个百分点,而对于更高能量的光子以及更高需求的分辨率,人眼则无法探测^[23]。光电探测器的出现突破了人眼对光子能量和分辨率探测的限制。对于光电探测器,其阈值灵敏度接近光子极限,约为 10 至 100 个光子;光谱灵敏度与日光光谱极为吻合;时间分辨率约 0.1 s^[24],非常适用于科技时代的国防军

事、人民生活和经济发展等各个领域。多种半导体器件都可以用来探测光子的存在,都可看作光电探测器。他们把光信号转换成电信号,当过剩光子和电子在光电导体中产生时,材料的电导率就会增加。电导率的变化是光电探测器的基础。根据探测机制,光电探测器分为以下 5 类^[25-26]:

- 1) 光电效应:光子与半导体作用时,能量传递给价带中的电子,使电子向真空能级释放;
- 2) 辐射热:光子使电子过渡到中间态,然后衰变回低能带,导致声子产生热量;
- 3) 极化效应:极化光子引起部分材料偏振态的变化,导致极化效应^[27-28];
- 4) 光化学:光子在材料中产生或引起化学反应;
- 5) 弱相互作用:光子产生二次效应如气体压力变化。

在集成电路中,以光电效应为工作原理的光电探测器占据了主要地位。现就物理机制讨论一下光电导体的光电转换过程。在光电子学中,一切与光有关的现象从本质上都可以认为是量子现象,或者说是物质中有关量子相互作用和能量互换的结果,它与量子跃迁是联系在一起的。在半导体中与光有关的量子(电子或空穴)跃迁是发生在导带与价带之间的。适当能量的光子与半导体相互作用,会把能量传递给价带中的电子,使之跃迁到导带,从而在半导体中出现电子-空穴对。过剩电子产生以后,在外电场作用下,很快地漂移到半导体的阳极。为了保持整个半导体的电中性,材料阴极处会从电路中吸收一个电子,过剩的电子再向阳极漂移。这个过程将持续一段时间。当没有光信号时,光电子将与空穴复合,光电流将会随时间呈指数衰减,由此光电子的产生促使了光电材料内部光电流的变化,即电导率的变化^[29]。

为了更直观地衡量光电探测器的性能,利用以下几个性能指标对探测器进行表征和比较^[24-26]:

- 1) 响应时间(τ):光电探测器从最终输出 10% 变为输出 90% 所需的时间,是描述器件对入射辐射响应快慢的参数;
- 2) 量子效率(EQE, η):每个光子产生载流子(电子或空穴)的数目,是描述器件光电转换能力的参数;
- 3) 响应度(R):可以衡量探测器的输入-输出增益,用于表征其将入射光信号转换成电信号的

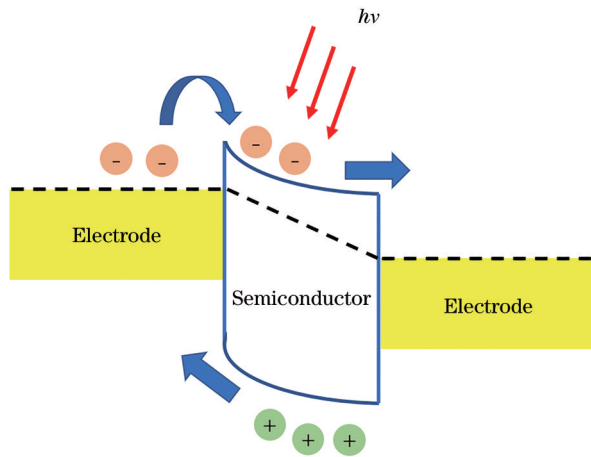


图 1 光电探测器原理图

Fig. 1 Schematic diagram of photodetector

能力；

4) 噪声等效功率 (NEP, P_{NE}): 是测量光探测器或探测器系统灵敏度的一种方法, 定义为在单位赫兹输出带宽中给出信噪比为 1 的信号功率；

5) 探测率 (D^*): 单位入射辐射功率所产生的信噪比, 它等于探测器面积的平方根除以噪声等效功率, 是衡量器件灵敏度的参数；

6) 光电导增益 (G): 光电探测器的输出电流与

入射光子直接产生的电流的比值, 即内置电流增益；

7) 动态线性范围 (LDR, X_{LDR}): 描述光电探测器输出信号与输入信号保持线性关系的程度^[30]；

8) 暗电流 (I_{dark}): 即使在没有光的情况下, 也会流经光电探测器的电流大小。

不同的探测器类型拥有相似的衡量标准。在满足上述标准的要求下, 根据相应应用领域的需要, 光电探测器还需满足各种要求。从器件性能到探测器的实际应用, 其中存在诸多考量, 最后的成品则是综合性权衡的结果。比如, 通常很难将高探测带宽与高灵敏度结合在一起。

3 二硫化钼光电探测器

将光电特性较强的半导体 MoS_2 应用于光电探测领域的研究颇多。2013 年, Lopez-Sanchez 等^[31] 从块体 MoS_2 晶体上剥离出单层 MoS_2 , 并转移至 SiO_2/Si 衬底, 利用电子束刻蚀和蒸镀工艺制备 Au 电极, 构建出基于单层 MoS_2 的光电探测器 [图 2(a)]。该器件不仅表现出非常高的光响应性 (880 A/W), 而且具有较宽的光谱范围 (400~680 nm)。

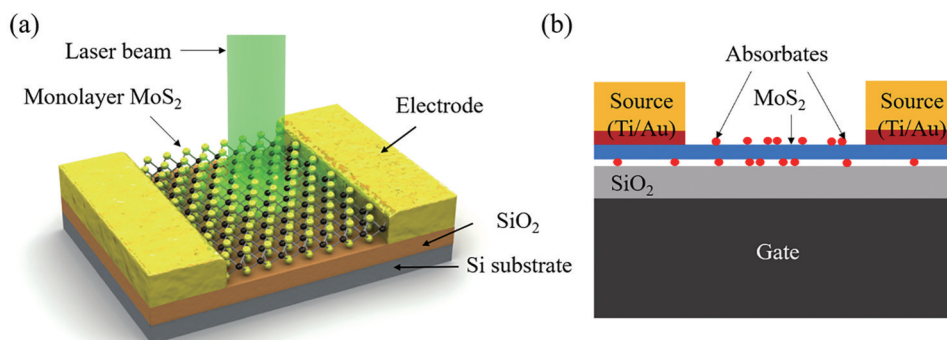
图 2 吸附杂质前后的单层 MoS_2 光电探测器的示意图。(a) 未吸附杂质^[31]；(b) 吸附杂质^[32]

Fig. 2 Schematic diagrams of the monolayer MoS_2 photodetector with and without adsorbates. (a) Without adsorbates^[31]；(b) with adsorbates^[32]

2013 年, Zhang 等^[32] 在 N_2 氛围下通过硫化 MoO_3 合成大面积单层 MoS_2 , 并研究了空气中物质吸附对 MoS_2 光电探测器的影响。结果显示, 吸附在单层 MoS_2 表面或 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 界面上的带电杂质增加了界面的库仑势, 导致载流子散射增强、迁移率降低。吸附物质的吸附/解吸过程提高了光生载流子的复合概率, 使得光响应性和光增益减小。此外, 吸附材料有助于光电流的弛豫, 缩短了光电流的衰减时间。Zhang 等最后将该器件置于真空下测

得 2200 A/W 的高响应率和 5000 的高光增益。此次研究从材料制备方法上改进了 MoS_2 器件的光响应, 并为今后的器件制备和测试环境提供了理论基础。

此后, 从 MoS_2 制备的工艺研发出发, 在性能、成本等方面对光电探测器进行改进^[33]。然而纯粹的 MoS_2 晶体管在光电子领域的性能提升已经达到瓶颈期。为了提高材料的潜在性质, 多种方法被用于提升光电探测器的性能, 如引入异质结^[34]、结合铁电材料

自发极化^[22]、涂覆金属等激元^[35]等。表 1 总结了最近文献报道的具有代表性的 MoS₂ 光电探测器的性

能。在本章中,我们将重点介绍能带工程、铁电极化和等激元共振在光电探测应用中的代表性研究。

表 1 具有代表性的 MoS₂ 光电探测器的性能

Table 1 Performance of some representative MoS₂-based photodetector

Optimization type	Device architecture	Performance	Years	Ref.
Band engineering	MoS ₂ /WS ₂	$\tau_{\text{rise}}=50$ fs	2014	[34]
	MoS ₂ -rubrene	$R=0.5$ A/W at 532 nm	2015	[36]
	MoS ₂ /ZnPc	$\tau_{\text{rise}}/\tau_{\text{fall}}=72$ ms / 8 ms, $R=430$ A/W at 532 nm	2018	[37]
	BaTiO ₃ /MoS ₂	$R=120$ A/W, $\eta=4.78 \times 10^4$ %	2020	[38]
Ferroelectrics polarization	MoS ₂ /P(VDF-TrFE)	$R=2570$ A/W, $D^*=2.2 \times 10^{12}$ cm \cdot Hz ^{1/2} \cdot W ⁻¹ at 635 nm	2015	[22]
	MoS ₂ /Hf _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	$R=96.8$ A/W, $D^*=4.75 \times 10^{14}$ cm \cdot Hz ^{1/2} \cdot W ⁻¹ at 637 nm	2020	[39]
Plasmon resonance	Ag nanowire/MoS ₂	$R=59.60$ A/W, $D^*=4.51 \times 10^{10}$ cm \cdot Hz ^{1/2} \cdot W ⁻¹ at 532 nm	2018	[40]
	Graphene ribbon/MoS ₂	$R=1 \times 10^7$ A/W at 6–16 μ m	2018	[20]
	Vertically aligned MoS ₂ /MoS ₂	1000–1750 nm	2020	[41]

3.1 能带工程

在过去的几年中,能带工程作为现代光子和电子工业中半导体性能控制的重要标志之一,已经受到了广泛的研究^[42-44]。通过耦合两个具有适当能带结构的半导体,异质结能够实现较高的分离效率并可实现光生电子-空穴对的输运,这为具有优良性能的光电子器件提供了独特的能带工程。异质结可从界面处两种材料的相对禁带宽度来划分,类型包括:1) I 型异质结,禁带宽度小的半导体材料的导带底和价带顶都处于宽禁带半导体材料的禁带内;2) II 型异质结,两种半导体材料的禁带错开。

大多数基于 MoS₂ 的异质结构呈现 II 型能带对准,能够有效地分离电子-空穴,实现高效的光收集和光检测^[45-49]。其中层间激发的变化可以突破固有带隙的限制并将可探测范围波段扩展至红外波段^[50-51]。Hong 等^[34]在 2014 年首次利用光致发光成像和飞秒泵浦-探针光谱观测光激发 MoS₂/WS₂ 异质结构中的电荷转移[图 3(a)]:在光激发后的 50 fs 内,空穴从 MoS₂ 层转移到 WS₂ 层,这个速率在二维范德瓦尔斯(vdW)异质结的研究中是不容小觑的。此后, Kim 等^[52]在 2016 年构建了垂直堆叠的单层 MoSe₂ 和单层 MoS₂ 异质结[图 3(b)],并研究双分子层中同时存在的正负三重子。研究显示,在 MoSe₂ 和 MoS₂ 之间发生的电荷转移将单层 MoSe₂ 中的三重子极性从负转换为正,导致在相同的单层 MoSe₂ 中存在正三重子,而在相同的单层 MoS₂ 中存在负

三重子。并且,相比于单层 MoS₂,异质堆叠的双分子层中 MoS₂ 的光致发光也显著增强,这表明在垂直双层堆叠后单层 MoS₂ 的直接能带跃迁得到增强。这些结果对单层过渡族金属二卤化物的光学性能的提升做出了巨大贡献,同时也为 MoS₂ 的光电探测应用提供了途径。

对具有 II 型能带对准结构的载流子运输的计算也是与时俱进的, Latini 等^[53]提出一种通用的第一性原理(DFT)方法来计算不相称的 vdW 异质结的电子准粒子能带结构和激子结合能。他们分别计算了插入和不插入化学惰性层 hBN 的 MoS₂/WSe₂ 异质结的能带结构,结果与实验的光致发光光谱非常吻合。Teitz 等^[54]在 2020 年创建了一种公式用于筛选二维半导体 MoS₂ 的二维介电材料界面,包括 SiC/MoS₂ (I 型)、BeO/MoS₂ (II 型)和 hBN/MoS₂ (II 型)界面。该方案考虑了对电介质有用的关键几何参数和电子结构特性(包括:更高的晶格失配,较小的黏附能,较小的原子电荷转移,较大的界面宽度,与隔离材料相似的能带结构以及较小的导带偏移量和价带偏移量)。研究表明,这三种材料都是良好的介电材料。而在所有测试标准中, I 型的 SiC/MoS₂ 因其最强的附着力、最强的电荷转移、最小的界面宽度呈现最差的匹配状态。对于 II 型的 hBN/MoS₂, 最佳传输系数为 0.36。此次研究计算的结果对于设计与 MoS₂ 的高质量接口具有重要意义。

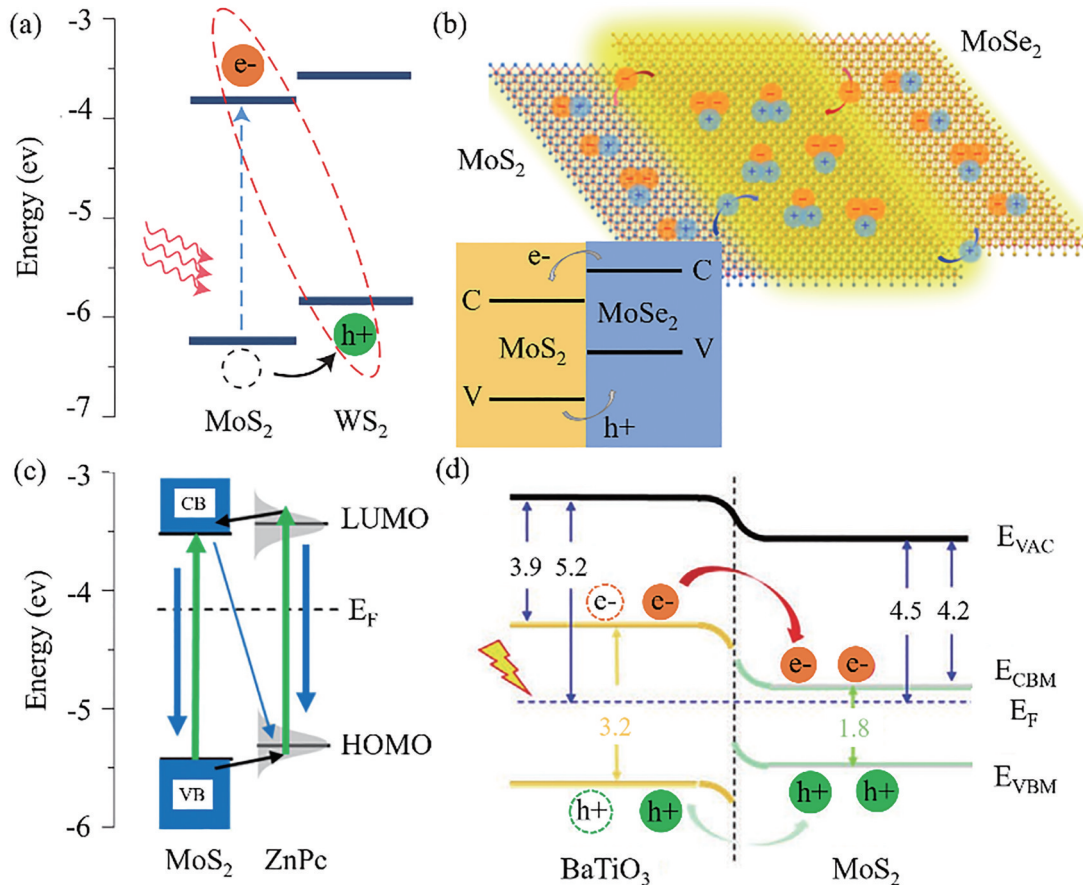


图 3 不同类型的异质结构图示。(a)形成 II 型异质结的 MoS₂/WS₂ 异质结构^[34]；(b)形成 II 型异质结的 MoS₂/MoSe₂ 异质结构^[52]；(c)形成 II 型异质结的 MoS₂/ZnPc 异质结构^[37]；(d)形成 I 型异质结的 BaTiO₃/MoS₂ 异质结构^[38]

Fig. 3 Illustrations of different types of heterostructures. (a) MoS₂/WS₂ heterostructure forming type II heterojunction^[34]; (b) MoS₂/MoSe₂ heterostructure forming type II heterojunction^[52]; (c) MoS₂/ZnPc heterostructure forming type II heterojunction^[37]; (d) BaTiO₃/MoS₂ heterostructure forming type I heterojunction^[38]

除了对 MX₂ 异质结构的研究以外,其他与 MoS₂ 结合的 II 型半导体异质结也在崭露头角。Liu 等^[36] 在 2015 年基于无机 n 型 MoS₂ 和有机 p 型红荧烯构建了 vdW 异质结,并观察到良好的光响应特性。该器件具有 500 mA/W 的高光响应性和小于 5 ms 的快速响应。Huang 等^[37] 通过利用酞菁锌(ZnPc)分子的电荷转移界面,在单层 MoS₂ 中实现了超快光响应,如图 3(c) 所示。所构建的 MoS₂/ZnPc 界面能够使光生空穴立即与 ZnPc 分子分离,远离 MoS₂ 和介质界面中的陷阱。与纯粹的 MoS₂ 探测器相比,该器件的光响应速度提高了 3 个数量级。这些发现为基于层状无机物和有机物的纳米电子和光电器件的设计提供了一条新的途径。各种二维有机材料与 MoS₂ 的结合将为新型电子和光电设备开辟新的机遇。

但是,在 II 型半导体异质结的载流子运输过程

中,异质结区域将不可避免地产生较高的非辐射速率,使得实际应用中的能量消耗增加在所难免。现阶段已经研究出包括有机-无机杂交^[36-37]、化学惰性层^[53] 等一系列方法,但是其结果仍不理想。相反,在具有 I 型能带对准的异质结构中,界面处的能带偏移有利于光生载流子从较宽带隙层自发转移到较窄的带隙层,即将带隙部分扩展到较窄区域^[55-56],这一过程也会导致载流子数量的增加和光致发光的增强。Ying 等^[38] 在 2020 年利用 MoS₂ 的能带特性,结合 BaTiO₃ 这一光收集能力较强的介电材料,尝试操纵电荷转移来构建 I 型异质结构[图 3(b)]。由于 BaTiO₃ 与 MoS₂ 层之间存在载流子的传输过程,与仅基于 MoS₂ 的光电探测器相比,BaTiO₃/MoS₂ 堆叠显示出高响应度(120 A/W vs 1.7 A/W) 和外量子效率(365 nm: 4.78 × 10⁴ % vs 4.5 × 10² %)。该研究证明了 I 型异质结设计在光电探

测器中的可行性,并为开发高性能 MoS₂光电器件提供了实验和理论基础。此外,Gao等^[57]通过构建 PMMA-/PMA2-SiS vdW 异质结从理论上基于 DFT 计算了 I 型能带对准结构。结果表明二维 MMA-/PMA2-SiS vdW 异质结具有直接的 I 型能带对准结构,并存在合适的带偏移和高光吸收。此外,其带隙随着外部电场的增加而线性增加,故二维 MMA-/PMA2-SiS vdW 异质结可以较容易地调制电荷载流子的复合。这些结果表明,二维各向异性材料形成具有 I 型能带对准的 vdW 异质结是一种提升器件光响应性能的路径。

异质结中能带排列的 I 型-II 型跃迁可以促进光生载流子的高效分离,这种可控的能带排列在未来的光电应用中具有巨大的潜力。此种能带的变化在其他材料中早有研究^[58],而目前基于 MoS₂异质结构的 I 型-II 型跃迁调控缺乏足够的研究,这可能是由于 MoS₂的费米能级钉扎效应引起的能带固定所致^[59]。

3.2 铁电极化

在垂直堆叠的异质结研究中,通过空间光电流映射和表面电势曲线并结合有限元模拟^[60],证明在横向和垂直方向上能带可以弯曲,其中能带排列可以通过背栅电压来调整^[61-62]。而且,平面内异质结的能带弯曲仅在横向发生^[63-67]。这种调整能带的方式需要连续的栅极电压,故不可避免地降低了表面的发光强度^[68]。为了实现低功耗,铁电材料已被视为复合

MoS₂的替代方法。此外,铁电材料的自发极化方向可以通过外部刺激进行局部切换,此种性能可以通过调控沟道层的电导率来实现更高的开关比^[69]。

基于铁电材料特性提升 MoS₂光电探测器的研究颇多,其中最经典的则是 Wang 团队^[22]。该团队在 2015 年将 P(VDF-TrFE)铁电材料沉积在二维材料 MoS₂表面,利用铁电材料极强的剩余极化场,使 MoS₂原子晶格重新排布、禁带宽度变小,从而使少层 MoS₂载流子完全耗尽。基于该结构,他们研究了 P(VDF-TrFE)/MoS₂器件的光响应,构建出了高性能的可见-红外光电探测器件。该光电探测器具有高响应率(2570 A/W)、高探测率($2.2 \times 10^{12} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$)、低功耗(0 栅压)、宽波段探测(可见光~1550 nm)、快速响应等特点。此次研究为推进铁电材料与 MoS₂的结合在光电子器件领域的应用提供了新思路。

结合铁电材料的光电探测器的光响应行为可以通过能带图来解释,如图 4 所示。光照会导致电子-空穴对的吸收和激发,故可以通过施加漏极-源极偏压来提取电流。在铁电极化向下状态(P down state)和无极化状态(fresh state)下,光生电流和热电子/隧穿电流均为器件暗电流。在铁电极化向上状态(P up state)下,光生电流占领通道电流的主导地位,这种情况促使材料具有大的光电流和高效的光响应性能。

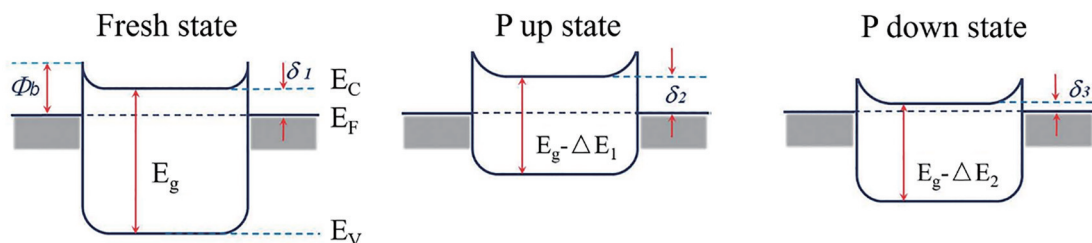


图 4 铁电极化调控 MoS₂光电探测器:三种不同铁电极化态的平衡能带图^[22]

Fig. 4 MoS₂ photodetector controlled by ferroelectric polarization: equilibrium energy band diagrams of three different ferroelectric polarization states^[22]

铁电聚合物需要通过超高的额外电压来极化,而且,复杂的电极制备和极化过程阻碍了极化铁电材料的利用。因此,在更小的电压下,剩余极化能力更强的无机铁电材料成为新兴的选择。Tu等^[39]利用这种优势构建了一种在栅极介电中增加 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂这一无机铁电薄膜的 MoS₂光电探测器,如图 5 所示。由于铁电局部静电场引起的强光选通效应、铁电负电容效应起到电压放大作用,该光电

探测器在室温下表现出 $4.75 \times 10^{14} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 的超高光电探测率。

3.3 等离子共振

对于增强光电子器件的性能,铁电薄膜表现出出色的抑制暗电流的特性。铁电材料引入的超高局部电场耗尽了半导体通道的背景电荷载流子,该背景电荷载流子比传统场效应晶体管中的栅极偏置耗费了更多的电荷。另外,由 Au 纳米粒子激发

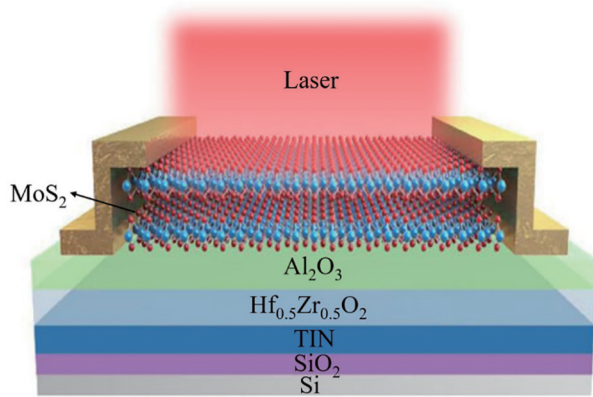


图 5 MoS₂/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂光电探测器^[39]

Fig. 5 Schematic diagram of the MoS₂/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ photodetector^[39]

的等离激元共振是增强光电流响应的另一种有效方法^[70-71]。Au 纳米粒子中的局部表面等离激元共振导致电子振荡。由于振荡,光被捕获在 Au 纳米粒子的表面周围,从而改善了光吸收。

2013 年, Liu 等^[73]将等离激元纳米结构和原子厚度石墨烯结合,其局域等离激元共振增强的有限差分时域模拟结果[图 6(a)~(d)]表明平均光强度随着纳米粒子平面距离的增加而迅速衰减,由此证明具有薄的活性层以及将活性层放置在等离激元纳米结构的紧邻处对于确保最大增强效果的重要性,该研究使得等离激元在二维材料上得以运用。

此后, Bhanu 等^[35]在 2014 年研究了由热沉积产生的 Au-MoS₂ 杂化纳米薄片的器件。光照下,处于 MoS₂ 激发态的电子会转移到 Au,留下一个空穴,从而在 MoS₂ 中引起 p 掺杂,产生电子结构的变化。该结果为研究二维过渡金属硫化物性能的局部可调性提供了新的思路,这也是等离激元效应在 MoS₂ 上的典型应用之一。同期, Najmaei 等^[74]研究了单层 MoS₂ 涂层 Au 纳米管的器件,并使用空间分辨光致发光光谱法研究了这些杂化等离激元纳米结构的光学性质。研究表明,单层 MoS₂ 的光学特性受到纳米管表面等离激元的强烈影响:等离激元的增加增强了 MoS₂ 的光吸收并导致 MoS₂ 局部温度升高。这些影响使得与 Au 纳米管结合的 MoS₂ 光致发光变宽并出现红移。这项研究为混合金属/半导体纳米结构中的等离激元-激子相互作用提供了证据。

除了 Au 以外,对于其他金属纳米结构的研究也很广泛,其中以银最为显著。Butun 等^[72]将银纳米圆盘和面积单层 MoS₂ 结合,并对器件的光响应进行测试,如图 6(e)所示。由于等离激元共振耦合促进了光-物质相互作用,与纯粹的 MoS₂ 器件相比,这一器件的光致发光增强了 12 倍。2018 年, Bang 等^[40]将银纳米线与单层 MoS₂ 结合[图 6(f)],与纯粹的 MoS₂ 相比较,其杂化结构显示出 560 倍的超高光致发光增益。对器件进行光响应测试后发

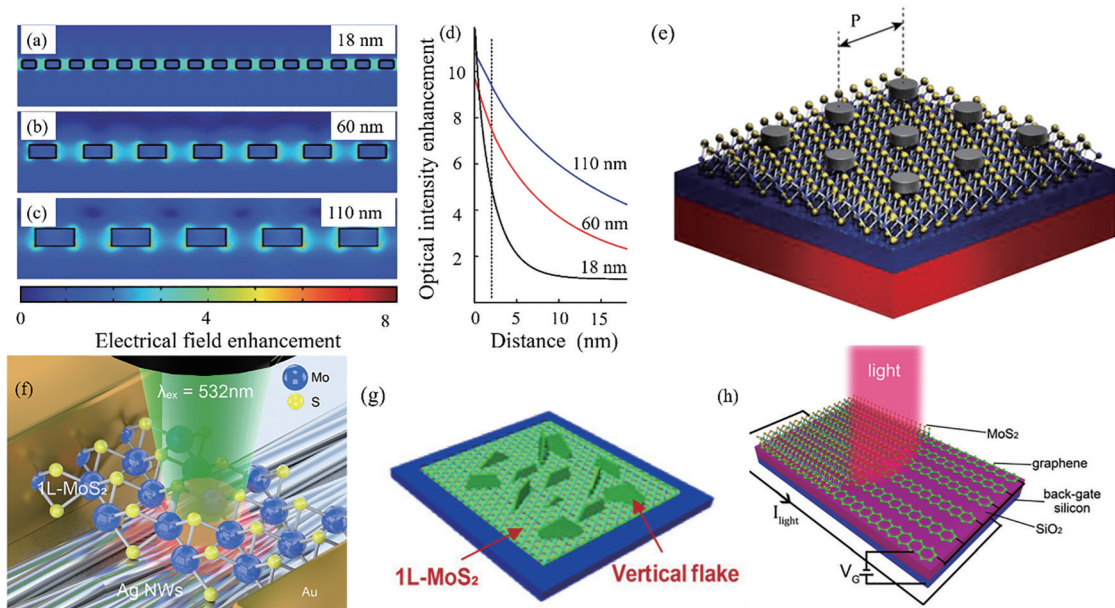


图 6 等离激元应用于 MoS₂ 光电探测器的研究。(a)~(d) 局域等离激元共振增强的有限差分时域模拟^[73]; (e)~(h) 等离激元/MoS₂ 异质结构示意图^[20, 40-41, 72]

Fig. 6 Research of MoS₂ photodetector with plasmon resonance. (a)~(d) Finite-difference time-domain simulation of plasmon resonance enhancement of local optical field^[73]; (e)~(h) schematic representation of plasmonic/MoS₂ heterostructures^[20, 40-41, 72]

现,该器件的光电流比原始光电探测器大 250 倍。而且,该光探测器的光响应性和光探测性提高了约 1000 倍。

众所周知,等离激元可以通过控制载流子密度在宽光谱范围内调制谐振波长。Park 等^[75]在保持 MoS₂ 的厚度为 25 nm 的情况下,通过将液相剥离的 2H-MoS₂ 与等离子体 Ag 纳米晶体结合,使其在 1550 nm 处仍显示出良好的光响应。该器件近红外 (NIR) 的吸收来自化学剥离过程中形成的缺陷,这些缺陷可以改变 MoS₂ 的固有带隙,从而将其光谱响应范围扩大到 NIR 区域。但是,这种化学剥离的方法通常会产生 MoS₂ 的混合相(例如 1T 和 2H),这会极大地影响光电探测器的性能。为了克服这一缺点,Min 等^[41]利用 MoS₂ 纳米片边缘部位的缺陷作为三维等离子体的吸收平台,通过化学气相沉积 (CVD) 工艺在单层 MoS₂ 上生长出垂直排列的 MoS₂ 纳米片,并用氧等离子体处理纳米片使其产生亚化学计量的 MoO_x,如图 6(g) 所示。由于等离激元共振,MoO_x 中 $4.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 的高电子掺杂密度促进了器件在 1000~1750 nm NIR 波长范围的吸收。与金属表面等离激元不同,石墨烯中的等离激元可以通过施加的电压进行有效调节,从而实现可调谐光电器件。Liu 等^[20]研究了采用石墨烯带/MoS₂ 垂直异质结构的光电探测器,如图 6(h) 所示。得益于栅压对石墨烯中高度受限等离子体的调节,该器件在 6~16 μm 波长范围内可实现最高 $1 \times 10^7 \text{ A/W}$ 的响应率。

等离激元增强的光电探测器的出现,表明由金属纳米颗粒和石墨烯等产生的等离激元极化子与 MoS₂ 的耦合,不仅可以提供一种有效的方法来增强 MoS₂ 基光电探测器的光吸收,还能扩大器件的响应范围。

4 结束语

总的来说,以上对于 MoS₂ 光电探测器的性能提升方案,是从光电探测器的原理入手,通过增加光生电子-空穴对的产生、分离以及传输,或是增加器件对光的捕获、吸收的方式来增加器件作为光电探测时的响应率、探测率、开关比等性能。其中,以能带工程为代表的异质结引入,虽能增强器件的响应率和探测率,但由于光生载流子在能带之间的传输,其响应时间会不可避免地降低。此外,铁电极化能改变 MoS₂ 的能带分布,展现出优良的抑制暗

电流的特性,但栅极偏置耗尽了更多的电荷,使得能量使用率较低。最后,由于金属的自由载流子浓度不受外部刺激的影响,金属等离激元共振对于提高开关比的应用是不可取的,因此,基于 MoS₂ 局域等离激元共振还需根据其他材料作进一步研究。

首先,因为如今基于 MoS₂ 的研究大多基于剥离块体这一合成方案,而剥离所得薄膜中载流子迁移率极低,这是影响其性能提升的关键因素,所以采用合适的制备方法合成性能优异的 MoS₂ 是比较重要的任务。其次,由于探测器的均匀性、表面污染和转移过程很大程度上依赖于人工操作的熟练程度,故实现可靠稳定的 MoS₂ 光电探测器的规模化生产仍具有挑战性。

如前所述,要充分利用 MoS₂ 的优势进行有效的光探测,还需要付出更多的努力。一般来说,结合能带工程、铁电极化、等离激元共振仍然是抑制暗电流、提高响应速度和获得高响应率的好策略。

参 考 文 献

- [1] Yang W, Chen J X, Zhang Y, et al. Silicon-compatible photodetectors: trends to monolithically integrate photosensors with chip technology[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(18): 1808182.
- [2] Wangyang P H, Gong C H, Rao G F, et al. Recent advances in halide perovskite photodetectors based on different dimensional materials[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(11): 1701302.
- [3] Lin C H, Cheng B, Li T Y, et al. Orthogonal lithography for halide perovskite optoelectronic nanodevices[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 1168-1176.
- [4] Alamri A M, Leung S, Vaseem M, et al. Fully inkjet-printed photodetector using a graphene/perovskite/graphene heterostructure[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2019, 66(6): 2657-2661.
- [5] Wang F, Wang Z X, Yin L, et al. 2D library beyond graphene and transition metal dichalcogenides: a focus on photodetection[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(16): 6296-6341.
- [6] Wang J, Luo L B. Advances in Ga₂O₃-based solar-blind ultraviolet photodetectors[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(11): 1100001.
王江, 罗林保. 基于 Ga₂O₃ 日盲紫外光电探测器的研究进展[J]. *中国激光*, 2021, 48(11): 1100001.
- [7] Duan Y H, Cong M Y, Jiang D Y, et al. Spectral response cutoff wavelength of ZnO ultraviolet photodetector modulated by bias voltage[J]. *Acta*

- Optica Sinica, 2020, 40(20): 2004001.
段雨晗, 丛明煜, 蒋大勇, 等. 电压调制 ZnO 紫外探测器光响应截止波长的研究[J]. 光学学报, 2020, 40(20): 2004001.
- [8] Ouyang W, Teng F, He J H, et al. Enhancing the photoelectric performance of photodetectors based on metal oxide semiconductors by charge-carrier engineering[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(9): 1807672.
- [9] Chen H Y, Lu Y, Li C, et al. Multilayer PtSe₂/TiO₂ NRs schottky junction for UV photodetector[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(20): 2025001.
陈红云, 鲁玉, 李辰, 等. 多层 PtSe₂/TiO₂ 纳米棒肖特基结紫外光电探测器[J]. 中国激光, 2020, 40(20): 2025001.
- [10] Han N, Ji T, Cui Y X, et al. Research progress of two-dimensional layered perovskite materials and their applications[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(7): 070002.
韩娜, 冀婷, 崔艳霞, 等. 二维层状钙钛矿材料及其应用研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(7): 070002.
- [11] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, et al. Graphene photonics and optoelectronics[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(9): 611-622.
- [12] Zhang Y Z, Liu T, Meng B, et al. Broadband high photoresponse from pure monolayer graphene photodetector[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1811.
- [13] Urich A, Unterrainer K, Mueller T. Intrinsic response time of graphene photodetectors[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(7): 2804-2808.
- [14] Xia F N, Mueller T, Lin Y M, et al. Ultrafast graphene photodetector[C]//Conference on Lasers and Electro-Optics 2010, May 16-21, 2010, San Jose, California, United States. Washington D. C.: OSA, 2010: CMV1.
- [15] Choi W, Cho M Y, Konar A, et al. Phototransistors: high-detectivity multilayer MoS₂ phototransistors with spectral response from ultraviolet to infrared[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(43): 5832-5836.
- [16] Lee H S, Min S W, Chang Y G, et al. MoS₂ nanosheet phototransistors with thickness-modulated optical energy gap[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3695-3700.
- [17] Lin Z Y, Liu Y, Halim U, et al. Solution-processable 2D semiconductors for high-performance large-area electronics[J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 254-258.
- [18] Castellanos-Gomez A, Buscema M, Molenaar R, et al. Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping[J]. *2D Materials*, 2014, 1(1): 011002.
- [19] Xie Y, Wang Z, Zhan Y J, et al. Controllable growth of monolayer MoS₂ by chemical vapor deposition via close MoO₂ precursor for electrical and optical applications[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(8): 084001.
- [20] Liu Y, Gong T X, Zheng Y N, et al. Ultra-sensitive and plasmon-tunable graphene photodetectors for micro-spectrometry[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(42): 20013-20019.
- [21] Han P Z, St Marie L, Wang Q X, et al. Highly sensitive MoS₂ photodetectors with graphene contacts [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(20): 20LT01.
- [22] Wang X D, Wang P, Wang J L, et al. Ultrasensitive and broadband MoS₂ photodetector driven by ferroelectrics[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(42): 6575-6581.
- [23] Haugan H J, Elhamri S, Szmulowicz F, et al. Study of residual background carriers in midinfrared InAs/GaSb superlattices for uncooled detector operation [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(7): 071102.
- [24] Donati S. Photodetectors: devices, circuits and applications[J]. *Measurement Science and Technology*, 2001, 12(5): 653.
- [25] Stöckmann F. Photodetectors, their performance and their limitations[J]. *Applied Physics*, 1975, 7(1): 1-5.
- [26] Yotter R A, Wilson D M. A review of photodetectors for sensing light-emitting reporters in biological systems[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2003, 3(3): 288-303.
- [27] Bishop P, Gibson A, Kimmitt M. The performance of photon-drag detectors at high laser intensities[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1973, 9(10): 1007-1011.
- [28] Grinberg A A, Luryi S. Theory of the photon-drag effect in a two-dimensional electron gas[J]. *Physical Review B*, 1988, 38(1): 87.
- [29] Neamen D A. *Semiconductor physics and devices* [M]. 4th ed. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2017.
- [30] Hu Y, Marks B S, Menyuk C R, et al. Modeling sources of nonlinearity in a simple p-i-n photodetector [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2014, 32(20):

- 3710-3720.
- [31] Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, et al. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂[J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(7): 497-501.
- [32] 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.
- [33] Yu H, Liao M Z, Zhao W J, et al. Wafer-scale growth and transfer of highly-oriented monolayer MoS₂ continuous films[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(12): 12001-12007.
- [34] Hong X, Kim J, Shi S F, et al. Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS₂/WS₂ heterostructures [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(9): 682-686.
- [35] Bhanu U, Islam M R, Tetard L, et al. Photoluminescence quenching in gold-MoS₂ hybrid nanoflakes[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 5575.
- [36] Liu F C, Chow W L, He X X, et al. Van der Waals p-n junction based on an organic-inorganic heterostructure[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(36): 5865-5871.
- [37] Huang Y, Zhuge F W, Hou J X, et al. Van der Waals coupled organic molecules with monolayer MoS₂ for fast response photodetectors with gate-tunable responsivity[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 4062-4073.
- [38] Ying H T, Li X, Wang H M, et al. Band structure engineering in MoS₂ based heterostructures toward high-performance phototransistors[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(13): 2000430.
- [39] Tu L Q, Cao R R, Wang X D, et al. Ultrasensitive negative capacitance phototransistors[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 101.
- [40] Bang S, Duong N T, Lee J, et al. Augmented quantum yield of a 2D monolayer photodetector by surface plasmon coupling[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(4): 2316-2323.
- [41] Min B K, Nguyen V T, Kim S J, et al. Surface plasmon resonance-enhanced near-infrared absorption in single-layer MoS₂ with vertically aligned nanoflakes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 14476-14483.
- [42] Arp T B, Pleskot D, Aji V, et al. Electron-hole liquid in a van der Waals heterostructure photocell at room temperature[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(4): 245-250.
- [43] Jauregui L A, Joe A Y, Pistunova K, et al. Electrical control of interlayer exciton dynamics in atomically thin heterostructures[J]. *Science*, 2019, 366(6467): 870-875.
- [44] Zeng Q S, Liu Z. Novel optoelectronic devices: transition-metal-dichalcogenide-based 2D heterostructures [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2018, 4(2): 1700335.
- [45] Terrones H, López-Urías F, Terrones M. Novel hetero-layered materials with tunable direct band gaps by sandwiching different metal disulfides and diselenides[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1549.
- [46] Komsa H P, Krasheninnikov A V. Electronic structures and optical properties of realistic transition metal dichalcogenide heterostructures from first principles[J]. *Physical Review B*, 2013, 88(8): 085318.
- [47] Kośmider K, Fernández-Rossier J. Electronic properties of the MoS₂-WS₂ heterojunction[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(7): 075451.
- [48] Kang J, Tongay S, Zhou J, et al. Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(1): 012111.
- [49] Gong C, Zhang H J, Wang W H, et al. Band alignment of two-dimensional transition metal dichalcogenides: application in tunnel field effect transistors[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(5): 053513.
- [50] Ross J S, Rivera P, Schaibley J, et al. Interlayer exciton optoelectronics in a 2D heterostructure p-n junction[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(2): 638-643.
- [51] Kim S G, Kim S H, Park J, et al. Infrared detectable MoS₂ phototransistor and its application to artificial multilevel optic-neural synapse[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 10294-10300.
- [52] Kim M S, Seo C, Kim H, et al. Simultaneous hosting of positive and negative trions and the enhanced direct band emission in MoSe₂/MoS₂ heterostacked multilayers[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 6211-6219.
- [53] Latini S, Winther K T, Olsen T, et al. Interlayer excitons and band alignment in MoS₂/hBN/WSe₂ van der Waals heterostructures[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(2): 938-945.
- [54] Teitz L, Toroker M C. Theoretical investigation of dielectric materials for two-dimensional field-effect transistors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(18): 1808544.
- [55] Williams K R, Diroll B T, Watkins N E, et al. Synthesis of type I PbSe/CdSe dot-on-plate heterostructures with near-infrared emission[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019,

- 141(13): 5092-5096.
- [56] Li Q Y, Wu K F, Chen J Q, et al. Size-independent exciton localization efficiency in colloidal CdSe/CdS core/crown nanosheet type-I heterostructures[J]. ACS Nano, 2016, 10(3): 3843-3851.
- [57] Gao R, Liu H R, Yang J E, et al. 2D anisotropic type-I SiS vdW heterostructures toward infrared polarized optoelectronics applications[J]. Applied Surface Science, 2020, 529: 147026.
- [58] Liao C S, Yu Z L, He P B, et al. Effects of composition modulation on the type of band alignments for Pd₂Se₃/CsSnBr₃ van der Waals heterostructure: a transition from type I to type II[J]. Journal of Power Sources, 2020, 478: 229078.
- [59] Liu Y, Guo J, Zhu E, et al. Approaching the Schottky-Mott limit in van der Waals metal-semiconductor junctions[J]. Nature, 2018, 557(7707): 696-700.
- [60] Jariwala D, Howell S L, Chen K S, et al. Hybrid, gate-tunable, van der Waals p-n heterojunctions from pentacene and MoS₂[J]. Nano Letters, 2016, 16(1): 497-503.
- [61] Jariwala D, Sangwan V K, Seo J W T, et al. Large-area, low-voltage, antiambipolar heterojunctions from solution-processed semiconductors[J]. Nano Letters, 2015, 15(1): 416-421.
- [62] Jariwala D, Sangwan V K, Wu C C, et al. Gate-tunable carbon nanotube-MoS₂ heterojunction p-n diode[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110(45): 18076-18080.
- [63] Pospischil A, Furchi M M, Mueller T. Solar-energy conversion and light emission in an atomic monolayer p-n diode[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(4): 257-261.
- [64] Buscema M, Groenendijk D J, Steele G A, et al. Photovoltaic effect in few-layer black phosphorus PN junctions defined by local electrostatic gating[J]. Nature Communications, 2014, 5: 4651.
- [65] Groenendijk D J, Buscema M, Steele G A, et al. Photovoltaic and photothermoelectric effect in a double-gated WSe₂ device[J]. Nano Letters, 2014, 14(10): 5846-5852.
- [66] Baugher B W H, Churchill H O H, Yang Y F, et al. Optoelectronic devices based on electrically tunable p-n diodes in a monolayer dichalcogenide[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(4): 262-267.
- [67] Ross J S, Klement P, Jones A M, et al. Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe₂ p-n junctions[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(4): 268-272.
- [68] Chen J W, Lo S T, Ho S C, et al. A gate-free monolayer WSe₂ pn diode[J]. Nature Communications, 2018, 9: 3143.
- [69] Wu G J, Wang X D, Chen Y, et al. MoTe₂ p-n homojunctions defined by ferroelectric polarization [J]. Advanced Materials, 2020, 32(16): e1907937.
- [70] Liu Y, Huang W, Gong T X, et al. Ultra-sensitive near-infrared graphene photodetectors with nanopillar antennas[J]. Nanoscale, 2017, 9(44): 17459-17464.
- [71] Guo J X, Li S D, He Z B, et al. Near-infrared photodetector based on few-layer MoS₂ with sensitivity enhanced by localized surface plasmon resonance[J]. Applied Surface Science, 2019, 483: 1037-1043.
- [72] Butun S, Tongay S, Aydin K. Enhanced light emission from large-area monolayer MoS₂ using plasmonic nanodisc arrays[J]. Nano Letters, 2015, 15(4): 2700-2704.
- [73] Liu Y, Cheng R, Liao L, et al. Plasmon resonance enhanced multicolour photodetection by graphene[J]. Nature Communications, 2011, 2: 579.
- [74] Najmaei S, Mlayah A, Arbouet A, et al. Plasmonic pumping of excitonic photoluminescence in hybrid MoS₂-Au nanostructures[J]. ACS Nano, 2014, 8(12): 12682-12689.
- [75] Park M J, Park K, Ko H. Near-infrared photodetector achieved by chemically-exfoliated multilayered MoS₂ flakes[J]. Applied Surface Science, 2018, 448: 64-70.