

PdSe₂ 纳米线薄膜/Si 异质结近红外集成光电探测器林亚楠¹, 吴亚东³, 程海洋¹, 陆杨^{3***}, 谢超^{2**}, 罗林保^{1*}¹合肥工业大学电子科学与应用物理学院, 安徽 合肥 230601;²安徽大学电子信息工程学院, 安徽 合肥 230601;³合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230601

摘要 提出了一种 PdSe₂ 纳米线(NWs)薄膜/Si 异质结近红外集成光电探测器。采用热辅助硒化预先制备 Pd NWs 的方法合成大面积 PdSe₂ NWs,通过组装和转移 NWs 可制备包含 8×8 器件单元的集成光电探测器。光电性能测试结果表明,所设计的器件在 200~1300 nm 宽波段范围内均有明显的光响应,峰值位于 810 nm 附近。在零偏压下,器件在 810 nm 处的响应度(R)为 166 mA·W⁻¹,当施加-2 V 偏压时, R 值显著提高至 3.24 A·W⁻¹。此外,集成器件呈现出优异的均匀性,64 个器件的电流开关比均为 60 左右。由于良好的性能均匀性,该集成光电探测器可应用于图像传感领域,能可靠地记录近红外光投射的“LASDOP”字母图像,展示了潜在的应用前景。

关键词 光电子学; 光电探测器; PdSe₂ 纳米线薄膜; 近红外光; 集成器件; 图像传感

中图分类号 O472.8

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.2125001

Near-Infrared Integrated Photodetector Based on PdSe₂
Nanowires Film/Si HeterojunctionLin Yanan¹, Wu Yadong³, Cheng Haiyang¹, Lu Yang^{3***}, Xie Chao^{2**}, Luo Linbao^{1*}¹ School of Microelectronics, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230601, China;² School of Electronics & Information Engineering, Anhui University, Hefei, Anhui 230601, China;³ School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230601, China

Abstract In this study, a PdSe₂ nanowires (NWs) film/Si heterojunction-based near-infrared (NIR) integrated photodetector is presented. The large-area PdSe₂ NWs are synthesized via thermal-assisted selenization of pregrown Pd NWs, and the integrated photodetector with 8×8 device units is obtained by assembly and transfer of the NWs. According to optoelectrical characterization, the as-fabricated device shows visible photoresponse over a broad wavelength range of 200–1300 nm with a peak response at approximately 810 nm. The device exhibits a responsivity (R) of 166 mA·W⁻¹ under 810-nm light irradiation at zero bias, which increases to 3.24 A·W⁻¹ when applying a -2 V bias voltage. Furthermore, the integrated device exhibits excellent uniformity, and all 64 devices have a current On/Off ratio of approximately 60. Because of its high-performance uniformity, the integrated photodetector can be used as an optical image sensor to accurately record a “LASDOP” pattern projected by NIR light, indicating a promising future use.

Key words optoelectronics; photodetector; PdSe₂ nanowire film; near-infrared light; integrated device; image sensing

OCIS codes 250.0040; 160.6000; 110.2970

收稿日期: 2021-02-22; 修回日期: 2021-04-22; 录用日期: 2021-05-17

基金项目: 国家自然科学基金(62074048, 51902078)、安徽省自然科学基金(2008085MF205)、中央高校基本科研业务费专项资金(PA2020GDKC0014, JZ2020HG TB0051, JZ2018HGXC0001)

通信作者: *luolb@hfut.edu.cn; **chaoxie@ahu.edu.cn; ***yanglu@hfut.edu.cn

1 引言

二维层状材料具有层数依赖的带隙结构、高光吸收系数、强光-物质相互作用、可调载流子浓度和能带结构等一系列优异的光学和电学性质^[1],被广泛应用于场效应晶体管、太阳能电池和光电探测器等电子和光电子器件中^[2]。其中,光电探测器在包括导弹制导、天基预警、宇宙空间通讯、图像传感、光通信、工业自动控制、环境监测等诸多军事和国民经济领域都有极高的应用价值^[3]。迄今为止,研究人员已经报道了多种二维层状材料,如石墨烯和过渡金属硫属化合物等,这些材料被应用于不同器件结构中并呈现出优异的光电性能,如高探测率石墨烯/Si 异质结光电探测器^[4];还可以应用于新型领域,如具有高透明性和机械韧性的单层 MoS₂ 可应用于穿戴设备等^[5]。近期,作为一种典型的二维层状材料,十族过渡金属硫属化合物由于可调带隙(0~1.75 eV)、高室温载流子迁移率(理论值大于 1000 cm²·V⁻¹·s⁻¹)和优异的空气稳定性等,吸引了研究人员的兴趣^[6]。其中可通过层数和体内缺陷调控,PdSe₂ 实现从体材料零带隙的半金属到单层具有 1.3 eV 间接带隙的半导体之间的转变,展现出在近红外光探测领域巨大的潜力^[7]。Zeng 等^[8]报道了基于 PdSe₂/Si 异质结的光伏型自驱动探测器,可在 0 V 下工作;在 780 nm 光照下,其电流开关比、响应度和比探测率分别为 1.08 × 10⁵、300.2 mA·W⁻¹和 1.18 × 10¹³ Jones。本课题组^[9]通过将 PdSe₂ 薄膜转移至垂直排列的 Ge 纳米锥阵列顶部,构建了 PdSe₂/Ge 纳米锥探测器。该器件对覆盖深紫外到近红外宽光谱范围的光照均有明显响应,在 1550 nm 处的响应度和比探测率分别达 530.2 mA·W⁻¹和 1.45 × 10¹¹ Jones。随后,Wu 等^[10]也报道了类似的 PdSe₂/Ge 异质结探测器,发现所制备的器件对偏振光有显著响应,在 1550 nm 波段处的电流偏振比达 53.8。

一维材料如纳米线等具有大的比表面积、长径比;大量的表面缺陷态可以显著延长载流子寿命;且一维材料沿径向和轴向呈现出显著的各向异性;一维结构可保证载流子沿其轴向定向传输,因而能提供更有利的电荷传输通道^[11-12]。这些独特性质往往能带来一系列新颖的光电特性并提高器件性能。Yang 等^[13]用无机量子点掺杂的有机纳米线成功设计了具有交叉异质结构的光电探测器,这种新颖结构能有效地增大异质结区面积,因而显著提

升了光电响应性能。在 PdSe₂ 纳米结构的研究方面,Nguyen 等^[14]利用氩离子束(Ar⁺)溅射和再生长的方法在原子层面制备了直径为 2.4 nm,长度超过 200 nm 的 PdSe₂ 纳米棒,并制备了场效应晶体管(FET)。除此之外,关于一维结构 PdSe₂ 的合成及其光电应用的研究鲜有报道。

本文成功合成了大面积 PdSe₂ 纳米线(NWs),并对其形貌和结构进行了表征分析。通过将所合成的 NWs 薄膜与 Si 结合,设计了工作于深紫外-可见光-近红外宽波段的包含 8×8 器件单元的异质结集成光电探测器。器件具有典型的整流特性,并可作为在 0 V 下工作的自驱动光电探测器;当工作于 -2 V 偏压下,响应度可显著提升。为了探究集成光电探测器的潜在应用,测试了器件的性能均匀性,并成功将其应用于近红外图像传感。

2 实验部分

2.1 Pd NWs 合成及组装

通过水热法合成 Pd NWs^[15]并利用 Langmuir-Blodgett(LB)方法进行组装^[16]。首先,将质量为 17.7 mg 的氯化钯(纯度为 99.999%)、质量为 300 mg 的碘化钠(纯度大于等于 99%)、质量为 46.8 mg 的氯化钠(纯度大于等于 98%)、质量为 800 mg 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分子量为 55000)、体积为 11 mL 的去离子水分别加入锥形瓶中,搅拌均匀后,逐滴加入 1 mL 五水硫酸铜溶液(浓度为 8 μmol/L),然后加热至 50 °C 并磁力搅拌 3 h;之后,将此混合溶液转移至反应釜(体积为 23 mL)内,于烘箱中加热至 200 °C,保温 2 h;随后,反应完的溶液用 3 倍的异丙醇沉淀,并在 8000 r/min 的转速下离心,用体积为 5 mL 的二甲基甲酰胺(DMF)清洗沉淀并用 10000 r/min 转速离心;最后,将此沉淀分散在 0.5 mL 的 DMF 和 0.5 mL 的氯仿混合溶液中,注射器吸取氯仿混合溶液并逐滴滴在 LB 组装装置的液面上,静置 30 min 之后缓慢挤压液面(单个滑障尺寸为 2 cm×10 cm,挤压速度为 27 mm/min),将薄膜沿垂直方向捞出并自然晾干,即可得到组装的 Pd NWs 薄膜。

2.2 PdSe₂ NWs 合成及器件制备

通过热辅助硒化的方法制备 PdSe₂ NWs。将此前覆有组装好的 Pd NWs 薄膜的衬底转移至双温区管式炉第二加热温区,将硒粉(纯度为 99.99%,质量为 0.2 g)放置于上游的第一加热温

区。随后,将第一/第二加热温区的温度分别设置为 240 °C/320 °C,通入 50 mL/min 的 Ar/H₂ 混合气体(体积比为 19:1),反应 1 h。待反应结束后,即可在衬底上得到 PdSe₂ 纳米线。

器件制备按如下流程进行:首先,利用紫外曝光和湿法刻蚀(BOE,氟化铵的质量为 6 g,氢氟酸的体积为 3 mL,去离子水的体积为 10 mL)在清洗干净的 SiO₂/Si(n 型,电阻率为 1~10 Ω·cm⁻¹)衬底上刻蚀出尺寸为 200 μm×200 μm 的 8×8 个 Si 窗口阵列;随后,进行对准光刻,在 Si 窗口阵列区域形成尺寸为 400 μm×400 μm 的光刻胶窗口,将组装好的 Pd NWs 转移至该衬底上,晾干后去除光刻胶,形成图案化的纳米线薄膜阵列;之后,按上述反应条件,将 Pd NWs 转换成 PdSe₂ NWs;最后,通过另一次对准光刻并利用电子束蒸镀制备与 PdSe₂ NWs 接触的 Ti/Au 电极(膜厚为 5 nm/50 nm),并在衬底背部均匀涂抹 In-Ga 合金作为 Si 接触电极,得到 PdSe₂ NWs 薄膜/Si 异质结集成光电探测器。

2.3 材料表征及器件测试

利用场发射扫描电子显微镜(FESEM;SU8010)和配备能量色散光谱仪的场发射透射电子显微镜(FETEM;JEM-2100F)对 Pd/PdSe₂ NWs 的形貌和晶格结构进行分析。采用具有 532 nm 激光光源的高分辨率拉曼光谱仪(Horiba Jobin Yvon)测试拉曼光谱。采用紫外-可见-近红外分光光度计

(CARY 5000)对吸收光谱进行测试。使用配备探针台的半导体参数分析仪(Keithley 4200-SCS)对器件的电学性能进行测试,测试光源为不同波段的激光二极管(M810L3,M1300L3,Thorlabs)。采用光源(LE-SP-LS-XE)和单色仪(LE-SP-M300)测试器件的光谱响应。

3 结果与分析

本工作中的 PdSe₂ NWs 是通过热辅助硒化预先合成 Pd NWs 的方法制备的。图 1(a)为合成 PdSe₂ NWs 的流程示意图。首先,采用水热法和 LB 组装技术合成并组装大面积 Pd NWs 薄膜;然后,将衬底(SiO₂/Si、石英或柔性衬底)浸入液面以下,捞出并自然干燥后,在衬底表面形成一层 NWs 薄膜;最后,将覆盖 NWs 薄膜的衬底转移至管式炉中硒化,得到 PdSe₂ NWs 薄膜。图 1(b)分别为干净/表面覆盖 Pd NWs 薄膜的石英衬底、干净/表面覆盖 Pd NWs 薄膜的 SiO₂/Si 衬底。可以看出,当转移了 Pd NWs 薄膜之后,有明显的色差。图 1(c)为转移了 Pd NWs 薄膜的器件阵列衬底的扫描电子显微镜(SEM)图片,可以观察到,NWs 规则完整地覆盖在刻蚀的 Si 窗口及周边区域,并呈现出良好的均匀性。同时,图 1(c)右侧展示了放大的 SiO₂ 与 Si 边界的 SEM 图,可知转移的 Pd NWs 排列十分有序,并横穿边界。注意到水热合成过程中也会

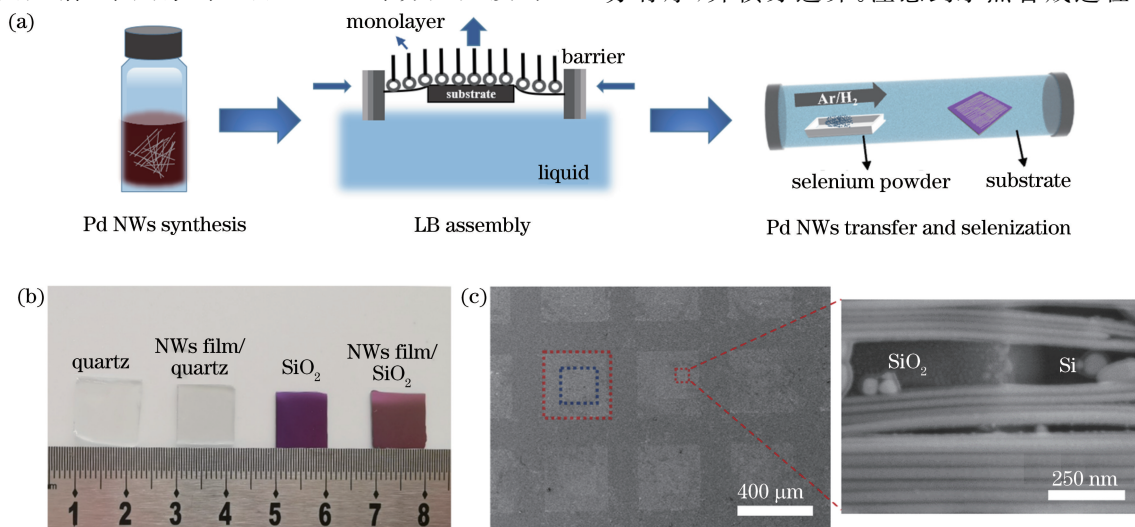


图 1 PdSe₂ NWs 薄膜合成流程和表征。(a)PdSe₂ NWs 薄膜的合成和组装示意图;(b)干净和表面覆盖 Pd NWs 薄膜的石英和 SiO₂/Si 衬底照片;(c)SiO₂/Si 衬底上图案化的 Pd NWs 薄膜的 SEM 图和在 SiO₂ 和 Si 边界处的放大图

Fig. 1 Diagram of PdSe₂ NWs film synthesis procedure and characterization. (a) Schematic of the procedures for synthesis and assembly of PdSe₂ NWs film; (b) digital photograph of quartz and SiO₂/Si substrates with and without Pd NWs film; (c) SEM image of patterned Pd NWs film atop Si/SiO₂ substrate, the right panel shows an enlarged SEM image at the boundary between SiO₂ and Si

产生一些纳米颗粒,在一定程度上会阻碍 NWs 的有序排列。

图 2(a)、(b)分别为在 SiO_2/Si 衬底上组装后的大面积 Pd NWs 和经过硒化后的 PdSe_2 NWs。很明显, Pd NWs 和 PdSe_2 NWs 的长度为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$, 且在衬底上较为有序紧密排列。根据统计, Pd NWs 的直径为 $8\sim 12\ \text{nm}$, 且多为 $9\ \text{nm}$ 左右; 而 PdSe_2 NWs 的直径多为 $35\sim 45\ \text{nm}$ 。NWs 直径和形貌变化是由于硒化过程中 Se 原子与 Pd 原子结合形成了 PdSe_2 。采用 FETEM 对所合成的 PdSe_2 NWs 的形貌和结构特征进行进一步探究。图 2(c) 为单根 PdSe_2 NW 的 FETEM 图像, 可以看出, 该 NW 是由许多不同尺寸的晶畴所组成的多晶结构。此外, 从图 2(c) 右侧的元素能量分布 (EDS) 扫描图

可以观察到, Pd 和 Se 元素均沿着 NW 方向分布, 边界清晰而规则, 证明所制备的 NW 中元素组分是均匀分布的。进一步, 从 NW 的高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 图像中可以观察到许多不均匀的晶格条纹分布, 再次证实了 NW 为多晶结构, 如图 2 (d) 所示。图 2(e) 为局部高倍 HRTEM 图像, 能看到清晰的晶格条纹, 间距约为 $0.287\ \text{nm}$, 对应于 PdSe_2 的 (002) 平面。图 2(f) 为拉曼光谱, 可以观察到位于 ~ 144 、 ~ 205 、 ~ 222 和 $\sim 256\ \text{cm}^{-1}$ 四个明显的拉曼峰, 分别对应于 A_g^1 、 A_g^2 、 B_{1g} 和 A_g^3 振动模式。其中, 低波数的三个峰对应于 Se 原子的运动模式, 而 A_g^3 则与 Pd 和 Se 原子之间的相对运动有关。拉曼光谱结果与文献 [6] 中一致, 证明 Pd NWs 被成功转换为 PdSe_2 NWs。

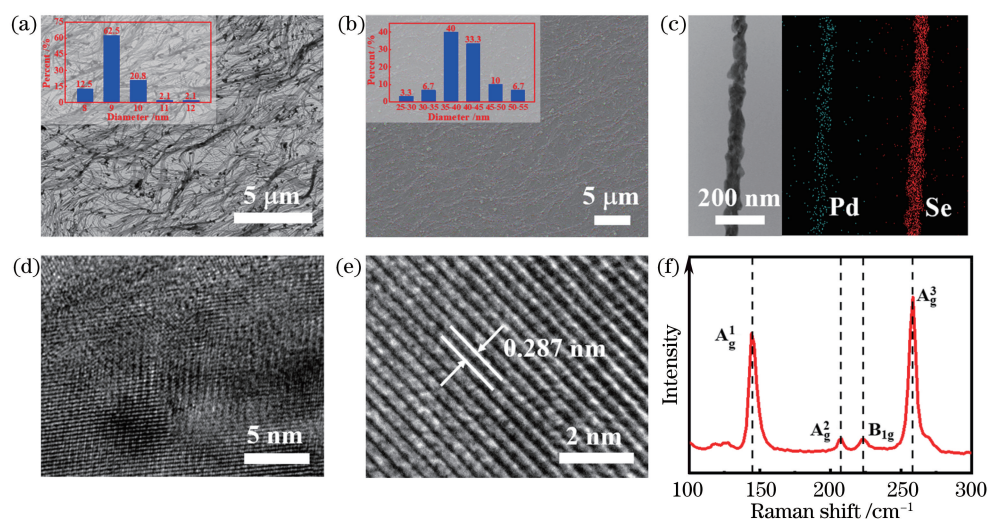


图 2 Pd NWs 和 PdSe_2 NWs 表征。(a) Pd NWs 薄膜的 SEM 图和直径分布图; (b) PdSe_2 NWs 薄膜的 SEM 图和直径分布图; (c) 单根 PdSe_2 NW 的 FETEM 图及 Pd 和 Se 元素映射图; (d) PdSe_2 NW 的 HRTEM 图; (e) 放大的 PdSe_2 NW 的 HRTEM 图; (f) PdSe_2 NW 的拉曼图

Fig. 2 Characterization of Pd NWs and PdSe_2 NWs. (a) SEM image of Pd NWs film and the inset shows the diameter distribution; (b) SEM image of the PdSe_2 NWs film and the inset shows the diameter distribution; (c) FETEM image of single PdSe_2 NW and elemental mapping images of Pd and Se elements; (d) HRTEM image of PdSe_2 NW; (e) magnified HRTEM image of PdSe_2 NW; (f) Raman spectrum of the PdSe_2 NW

图 3 为含 8×8 器件单元的 PdSe_2 NWs 薄膜/ Si 异质结集成光电探测器设计流程, 简单来说, 将 LB 法组装的 Pd NWs 膜转移至图案化 Si 窗口的 SiO_2/Si 衬底上并硒化, 然后分别制备 Ti/Au 顶电极和 In-Ga 底电极。图 4(a) 插图所示为所制备的集成光电探测器的光学照片。首先对单个器件的电学和光电性质进行了表征, 图 4(a) 描述了器件在黑暗情况下的电流-电压 (I-V) 特性曲线, 可以看出典型的整流特性。图 4(b) 为器件在不同强度的 $810\ \text{nm}$ 近红外光照射下的 I-V 曲线。显然, 器件响应十分灵

敏, 并且随着入射光强度的增加 ($22.6\ \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}\sim 6.32\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), 在负偏压下的电流逐渐增大, 这主要是由于强的入射光能激发更多的光生电子-空穴对, 从而产生更大的光电流。紧接着测试了零偏压下, 器件在不同强度的周期性交替开关的光照下电流的变化曲线, 如图 4(c) 所示, 在不同的光照环境下, 器件均呈现出优异的“光开关”特性, 且光电流随着光强增加而变大, 另外在光强为 $8.48\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 电流开关比达约 380。响应曲线具有十分陡峭的上升沿和下降沿, 说明器件中光

生载流子可以迅速被分离和收集,响应速度较快。此外从图 4(b)的 I-V 曲线中提取了光电压和光电流与光照强度的依赖关系,如图 4(d)所示,可以看出,光电压和 0 V 下的光电流均随着光强增加而增大,且当光强较大时,光电压的增大趋势渐缓并倾向于饱和。为了定量阐明器件光电流对光强的依赖关系,通常采用幂定律 $I_{ph} \propto P^\theta$ 进行描述,其中 I_{ph} 为光电流, P 为光强, θ 为拟合指数,其值反应光生载流子的复合情况。如图 4(d)插图所示,在光强为 $22.6 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2} \sim 6.32 \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时拟合曲线,得到 θ 值为 0.887。该拟合值比较接近理想值($\theta=1$),说明该器件缺陷密度较小,光生载流子的复合程度低。进一步,测试了 500 次开关光照下的响应特性,如图 4(e)所示,可以看出,500 次开关循环之后,响应曲线几乎没有变化,表明所制备的探测器具有很好的重复性和稳定性。此外,在光源开关频率为 20 kHz 时测得器件的光响应曲线,如图 4(f)所示,探测器的上升时间(τ_r)和下降时间(τ_f)分别为 27.5 μs 和 31 μs 。相比其他同类型器件,如 KCu_7S_4 NWs/Si 异质结^[17]、 PtTe_2/Si 纳米柱异质结^[18],所提探测器具有较快的响应速度。

为了定量地表征所制备光电探测器的性能,计算几个关键参数,即响应度(R)、噪声等效功率(P_{NE})和比探测率(D^*),计算公式分别为

$$R = \frac{I_\lambda - I_d}{P_\lambda S}, \quad (1)$$

$$P_{NE} = \frac{\overline{i_n}^{2/2}}{R}, \quad (2)$$

$$D^* = \frac{(S\Delta f)^{1/2}}{P_{NE}}, \quad (3)$$

式中: I_λ 、 I_d 、 P_λ 、 S 、 $\overline{i_n}^{2/2}$ 、 Δf 分别表示光电流、暗电流、入射光强、有效面积、噪声电流的均方根值、单位带宽。根据实验数据,在 0 V 下,光强为 $22.6 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时 R 值为 $166 \text{mA}\cdot\text{W}^{-1}$ 。此外,如图 4(g)所示,在 1 Hz 时, $\overline{i_n}^{2/2}$ 值约为 $1.47 \times 10^{-13} \text{A}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$ 。由(2)、(3)式计算可得, P_{NE} 为 $8.86 \times 10^{-13} \text{W}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$ 、 D^* 为 $2.26 \times 10^{10} \text{Jones}$ 。进一步发现,偏置电压也会影响器件的光电响应,根据实验数据和(1)式, -2 V 偏压下,响应度 R 可显著提升约 19 倍,至 $3.24 \text{A}\cdot\text{W}^{-1}$ 。这是由于外加电场方向与内建电场一致,不仅加速了光生载流子的分离和传输,还拓宽了耗尽区,使更多载流子参与光电流产生过程。

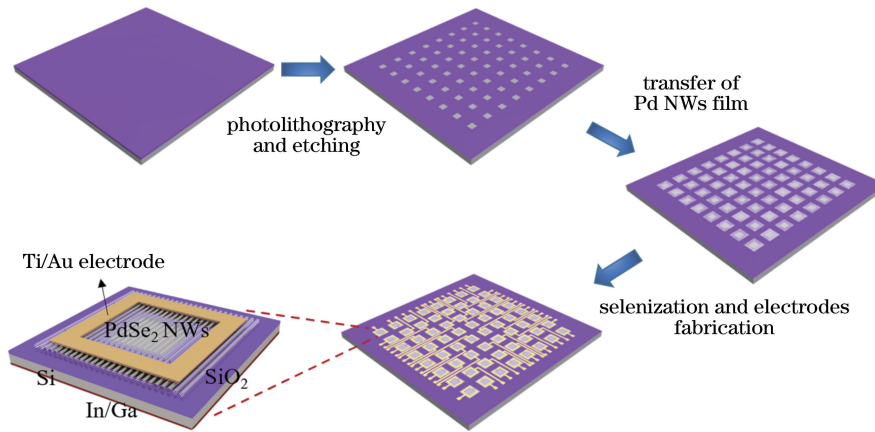


图 3 PdSe₂ NWs 薄膜/Si 异质结集成光电探测器制备流程图

Fig. 3 Schematic of fabrication procedure of the PdSe₂ NWs film/Si heterojunction integrated photodetector

上述优异的光电特性可以通过分析 PdSe₂ NWs/Si 异质结的能带图[如图 5(a)所示]并结合载流子传输过程进行阐明。PdSe₂ NWs 具有半金属特性,其功函数约为 5.27 eV^[8];电阻率为 $1 \sim 10 \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ 的 n-Si 的功函数约为 4.25 eV^[19]。由于功函数的显著差异,当 PdSe₂ NWs 与 Si 接触时, Si 中的电子会流向 PdSe₂,直到二者的费米能级达到一致;与此同时,电荷流动会导致 Si 内靠近 PdSe₂ 一侧的能带向上弯曲(耗尽区),并在界面处形成方向由 Si 指向 PdSe₂ 的内建电场。当入射光光子能

量大于 Si 的带隙时,会激发 Si 中产生电子-空穴对。扩散区至耗尽区的光生载流子被内建电场分离,电子流向 Si 侧并被 In-Ga 底电极收集,空穴流向 PdSe₂ 侧并被 Ti/Au 顶电极收集,最终在回路中形成光电流。此外,当入射光光子能量小于 Si 的带隙时, PdSe₂ NWs 也会通过光电效应激发电子,超过异质结势垒高度能量的电子克服势垒并被注入到 Si 导带中,产生光电流。因此可以预期,所制备的器件可以探测 Si 光响应范围之外的入射光 ($>1100 \text{nm}$)。

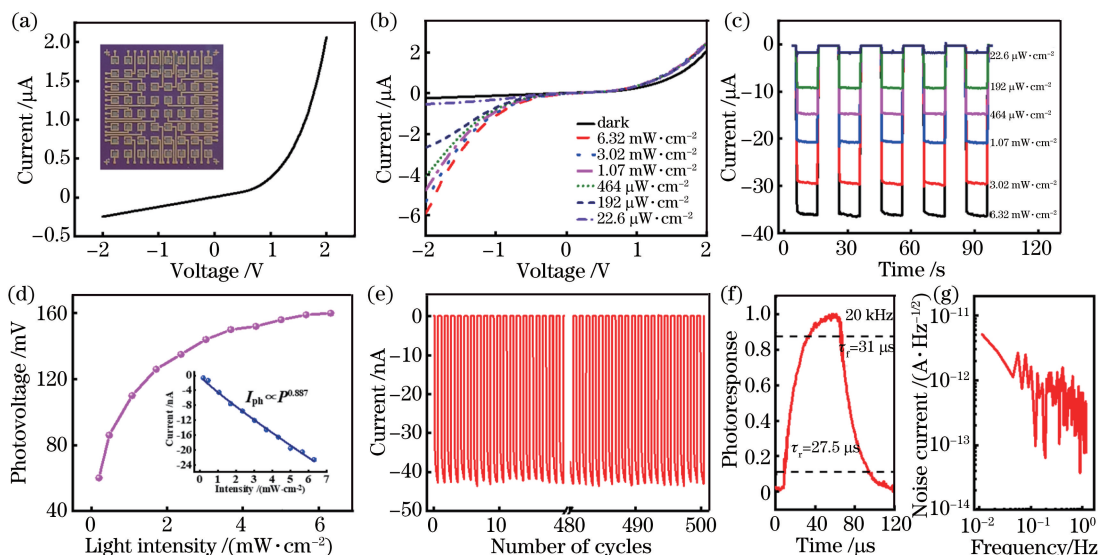


图 4 器件的光电响应性能。(a) 异质结器件在暗场下的 I-V 曲线和集成器件的照片;(b) 不同光功率下的 I-V 曲线;(c) 不同光功率下的电流-时间(I-T)曲线;(d) 光电电压和光强的函数关系,光电流和光强的拟合曲线;(e) 500 个周期下的光响应;(f) 频率为 20 kHz 下的 I-T 曲线;(g) 噪声等效功率图

Fig. 4 Photoelectric response properties of the device. (a) I-V curve of a typical heterojunction device measured in darkness and digital graph of the integrated device; (b) I-V curves of the device under different light power; (c) current-time (I-T) curves of the device under different light power; (d) photovoltage as a function of light intensity, the inset shows the fitting curve of photocurrent with light intensity; (e) photo-response upon five hundreds of cycles of operation; (f) I-T curve under the frequency of 20 kHz; (g) noise equivalent power diagram

为了探究器件的光谱响应特性,利用单色仪进行测试,结果如图 5(b)所示。器件的光响应随着波

长从 200 nm 增加至 810 nm 单调增加,继续增加波长至 1300 nm 时则逐渐降低,且在约 800 nm 处达

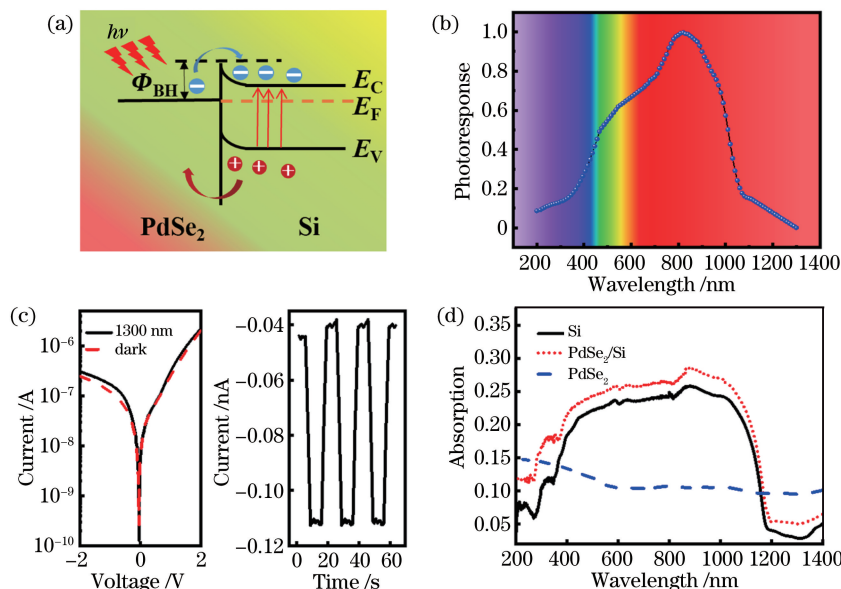


图 5 器件的能带结构分析和光谱响应。(a) 零偏压下的能带结构图;(b) 200~1300 nm 范围内的光谱响应;

(c) 1300 nm 光源照射下的光响应;(d) Si、PdSe₂ NWs 薄膜和异质结器件的吸收图谱

Fig. 5 Analysis of energy band structure and spectral response. (a) Energy band diagram at zero bias; (b) normalized photoresponse as a function of incident light wavelength (200–1300 nm); (c) photoresponse under 1300 nm illumination; (d) absorption spectra of silicon, PdSe₂ NWs film, and heterojunction device

到峰值。光响应随波长的变化趋势与器件的光吸收曲线基本保持一致,如图 5(d)所示。为了进一步研究 Si 光响应范围之外的性能,测试了器件在 1300 nm 光照射下的响应特性。图 5(c)描述了在波长为 1300 nm、强度为 $0.47 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照下的 I-V 曲线和 I-T 曲线。很显然,器件对 1300 nm 光的响应较弱,但仍然呈现出明显的“光开关”特征,电流开关比约为 2.75。这种响应主要得益于 PdSe₂ NWs 在近红外波段的光吸收,如图 5(d)所示,符合能带分析的预期。

器件性能的均匀性是保证集成光电探测器走向实用化的关键。因此,分别测试了所制备的 64 个器件单元的光电特性并对其进行比较。图 6(a)描述

了这 64 个器件的暗电流值和光电流值(在 810 nm 波长下为 $5.67 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)。为了便于比较,测试结果被绘制成二维电流对比图,如图 6(b)、(c)所示。显然,所有的器件均可以正常工作。进一步分析表明:这些器件的暗电流均为 $0.4 \sim 0.5 \text{ nA}$,平均值为 0.43 nA ;光电流为 $19 \sim 30 \text{ nA}$,平均值为 24.9 nA ;64 个器件的暗电流与光电流值相差不大,其中暗电流的标准偏差为 9.1 pA ,光电流的标准偏差为 2.9 nA 。此外,图 6(d)绘制了 64 个器件的电流开关比,可以看出,大部分器件的电流开关比均为 60 左右。上述结果表明,所设计的集成光电探测器具有良好的器件性能均匀性,这对图像传感应用至关重要。

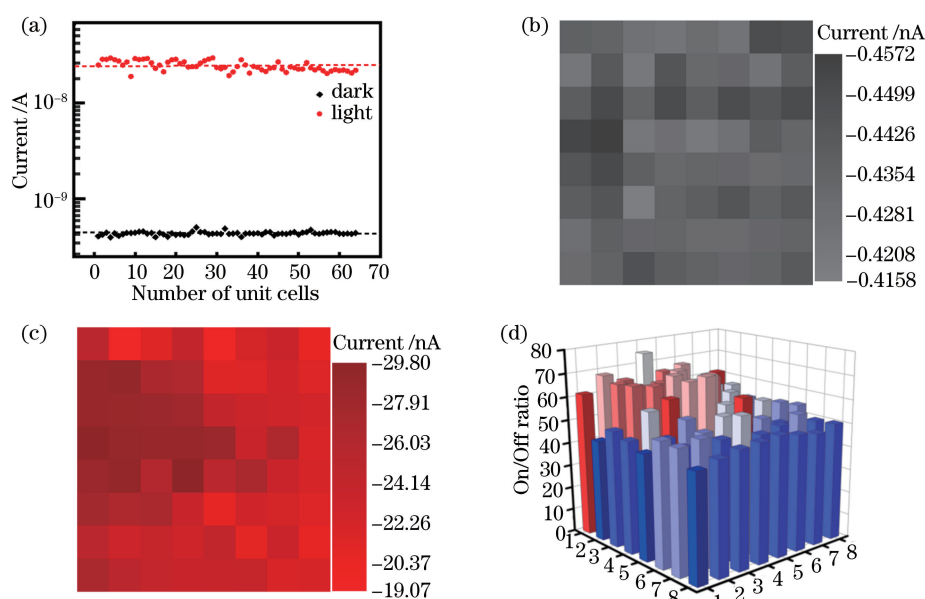


图 6 集成器件的均匀性分析。(a) 每个器件单元的光电流和暗电流;(b)暗电流的二维对比图;(c)光电流的二维对比图;(d)开关比的三维图

Fig. 6 Uniformity analysis of the integrated device. (a) Currents in dark and light irradiation for each device unit; (b) 2D contrast map of dark current; (c) 2D contrast map of photo current; (d) 3D diagram of the current On/Off ratio

为了验证所制备集成光电探测器在图像传感领域的应用潜力,设计了如下实验:分别将实验室自制的具有字母“L”、“A”、“S”、“D”、“O”、“P”的中空图案的模具放置在 810 nm 光源和集成光电探测器之间,如图 7(a)所示,保持光照状态,只有处在模具中空部分的器件单元能接收光照并产生光电流。分别测试 64 个器件单元的电流值,并将结果绘制成二维电流对比图。如图 7(b)所示,“LASDOP”图案可以清晰显示出来,且具有良好的空间分辨率,表明所设计的集成光电探测器具有优良的近红外图像传感能力。后续还可以借助位移平台扩展分辨率或将器件与电路集成拓宽应用范围^[20-21]。

4 结 论

利用热辅助硒化预先合成 Pd NWs 的方法制备了大面积 PdSe₂ NWs,并对其形貌和结构进行了表征。通过 NWs 的组装和转移,设计了包含 8×8 器件单元的 PdSe₂ NWs 薄膜/Si 异质结集成光电探测器。所制备的器件可探测 200~1300 nm 宽波段范围的入射光,且可作为自驱动光电探测器。在 0 V 电压下,器件对 810 nm 入射光的电流开关比和响应度为 380 和 $166 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 。工作于 -2 V 时,响应度可显著提升至 $3.24 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 。此外,得益于优良的性能均匀性,该集成光电探测器能可靠地记

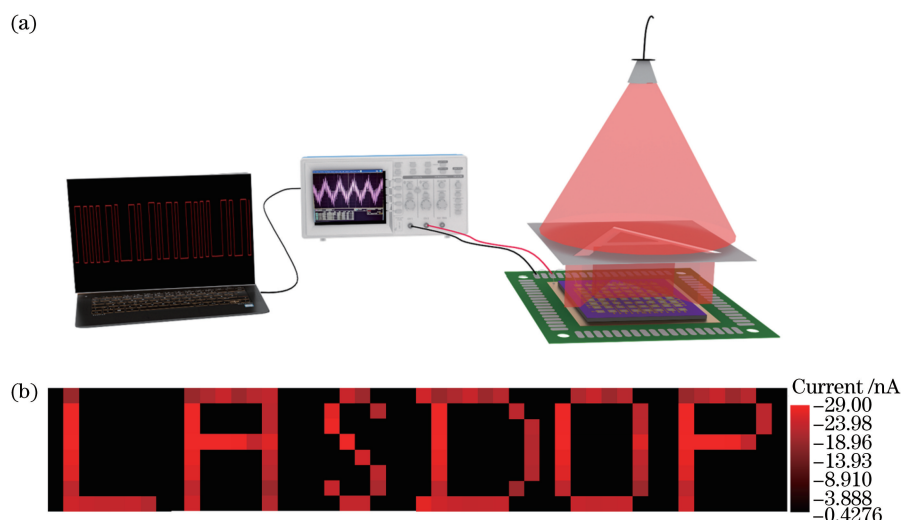


图 7 图像传感的应用。(a) 基于异质结器件的图像传感器工作原理;(b)探测器阵列对字母图像的二维电流对比图
Fig. 7 Image sensor application. (a) Working mechanism of the image sensor based on the heterojunction device;
(b) 2D current contrast diagram of detector array to letter images

录近红外光投射的图像,展现了在近红外图像传感领域的应用潜力。

参 考 文 献

- [1] Wang Q, Zhong Y G, Zhao L Y, et al. Lasers based on two-dimensional layered materials [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(7): 0701008.
王琪, 钟阳光, 赵丽云, 等. 基于二维层状材料的激光器[J]. 中国激光, 2020, 47(7): 0701008.
- [2] Chen Z D, Li J C, Xiao S L, et al. Laser reduced graphene oxide for thin film flexible electronic devices [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(11): 111428.
陈招弟, 李纪超, 萧善霖, 等. 激光还原氧化石墨烯制备薄膜柔性电子器件[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(11): 111428.
- [3] Chen J X, Ouyang W X, Yang W, et al. Recent progress of heterojunction ultraviolet photodetectors: materials, integrations, and applications [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(16): 1909909.
- [4] Li X M, Zhu M, Du M D, et al. High detectivity graphene-silicon heterojunction photodetector [J]. Small, 2016, 12(5): 595-601.
- [5] Yang X G, Li B J. Monolayer MoS₂ for nanoscale photonics[J]. Nanophotonics, 2020, 9(7): 1557-1577.
- [6] Long M S, Wang Y, Wang P, et al. Palladium diselenide long-wavelength infrared photodetector with high sensitivity and stability[J]. ACS Nano, 2019, 13(2): 2511-2519.
- [7] Oyedele A D, Yang S Z, Liang L B, et al. PdSe₂: pentagonal two-dimensional layers with high air stability for electronics[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(40): 14090-14097.
- [8] Zeng L H, Wu D, Lin S H, et al. Photodetectors: controlled synthesis of 2D palladium diselenide for sensitive photodetector applications [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(1): 1970005.
- [9] Luo L B, Wang D, Xie C, et al. PdSe₂ multilayer on germanium nanocones array with light trapping effect for sensitive infrared photodetector and image sensing application [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(22): 1900849.
- [10] Wu D, Guo J W, Du J, et al. Highly polarization-sensitive, broadband, self-powered photodetector based on graphene/PdSe₂/germanium heterojunction [J]. ACS Nano, 2019, 13(9): 9907-9917.
- [11] Yang X G, Liu Y, Lei H X, et al. An organic-inorganic broadband photodetector based on a single polyaniline nanowire doped with quantum dots [J]. Nanoscale, 2016, 8(34): 15529-15537.
- [12] Gao M, Li H L, Wang D K, et al. Effects of Ar plasma treatment on photoluminescence properties of GaAs nanowires [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(2): 0211005.
高美, 李浩林, 王登魁, 等. Ar 等离子体处理对 GaAs 纳米线发光特性的影响[J]. 中国激光, 2019, 46(2): 0211005.
- [13] Yang X G, Bao D H, Zhang Y, et al. Single crossed heterojunction assembled with quantum-dot-embedded polyaniline nanowires[J]. ACS Photonics, 2016, 3(7): 1256-1264.
- [14] Nguyen G D, Oyedele A D, Haglund A, et al.

- Atomically precise PdSe₂ pentagonal nanoribbons[J]. ACS Nano, 2020, 14(2): 1951-1957.
- [15] Lim M B, Hanson J L, Vandsburger L, et al. Copper- and chloride-mediated synthesis and optoelectronic trapping of ultra-high aspect ratio palladium nanowires [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(14): 5644-5651.
- [16] Yu G, Li J C, Wen P J, et al. Research progress on semiconductor micro/nanowire lasers [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(7): 0701011.
于果, 李俊超, 温培钧, 等. 半导体微纳米线激光器研究进展[J]. 中国激光, 2020, 47(7): 0701011.
- [17] Wang Y Y, Wu Y D, Peng W, et al. Self-assembled KCu₇S₄ nanowire monolayers for self-powered near-infrared photodetectors [J]. Nanoscale, 2018, 10(39): 18502-18509.
- [18] Tong X W, Wang J J, Li J X, et al. Enhancing the device performance of SiNP array/PtTe₂ heterojunction photodetector by the light trapping effect[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2021, 322: 112625.
- [19] Xie C, Zeng L H, Zhang Z X, et al. High-performance broadband heterojunction photodetectors based on multilayered PtSe₂ directly grown on a Si substrate [J]. Nanoscale, 2018, 10(32): 15285-15293.
- [20] Kang J W, Zhang C, Cao K J, et al. High-performance light trajectory tracking and image sensing devices based on a γ -In₂Se₃/GaAs heterostructure [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(39): 13762-13769.
- [21] Wen L, Liang L, Yang X G, et al. Multiband and ultrahigh figure-of-merit nanoplasmonic sensing with direct electrical readout in Au-Si nanojunctions [J]. ACS Nano, 2019, 13(6): 6963-6972.