

## 二维层状材料异质结光电探测器研究进展 (特邀)

陈红富<sup>1,2</sup>, 罗 曼<sup>1,2\*</sup>, 沈倪明<sup>1</sup>, 徐腾飞<sup>1,2</sup>, 秦嘉怡<sup>1</sup>, 胡伟达<sup>2</sup>, 陈效双<sup>2</sup>, 余晨辉<sup>1\*</sup>

- (1. 南通大学信息科学技术学院 江苏省专用集成电路设计重点实验室, 江苏南通 226019;
2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

**摘 要:** 自石墨烯时代以来, 具有独特物理、化学和光电特性的二维层状材料 (Two-Dimensional Layered Materials, 2DLMs) 得到了国内外科研人员的广泛关注。2DLMs 因其种类的多样化与带隙的层数依赖性, 光谱响应范围覆盖了紫外到红外辐射的极宽波段, 具有应用于新一代光电探测器件的潜力。此外, 2DLMs 不受晶格匹配的限制, 能以范德瓦尔斯力 (Van der Waals, vdWs) 与其他维度材料如体材料、纳米线和量子点等结合, 制备得到性能独特且优异的复合结构器件。文中概述了几种应用在光电探测器领域的新型 2DLMs 异质结光电探测器的研究进展, 主要包括基于二硒化钨 (WSe<sub>2</sub>)、黑磷 (AsP)、三硫化铌 (NbS<sub>3</sub>)、二硒化钼 (PbSe<sub>2</sub>) 等异质结光电探测器, 这些异质结光电探测器在异质结器件结构设计与新型二维半导体工艺技术应用方面做出了创新, 在器件增益、结整流比、响应速度与波长探测范围等多个重要器件性能方面获得了突破性的研究成果。同时, 文中还简要分析了这类器件研究当前所面临的挑战, 并对其未来的发展方向进行了展望。

**关键词:** 二维层状材料; 异质结; 光电探测器

中图分类号: TN36 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20211018

## Research progress of two-dimensional layered materials-based heterojunction photodetectors (Invited)

Chen Hongfu<sup>1,2</sup>, Luo Man<sup>1,2\*</sup>, Shen Niming<sup>1</sup>, Xu Tengfei<sup>1,2</sup>, Qin Jiayi<sup>1</sup>,  
Hu Weida<sup>2</sup>, Chen Xiaoshuang<sup>2</sup>, Yu Chenhui<sup>1\*</sup>

- (1. Jiangsu Key Laboratory of ASIC Design, School of Information Science and Technology, Nantong University, Nantong 226019, China;
2. State Key Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract:** Since the era of graphene, two-dimensional layered materials (2DLMs) with distinctive physical, chemical and optoelectronic properties have attracted extensive attention from researchers worldwide. Benefiting from the diversity of material composition and the layer number dependence of their bandgap, the spectral response ranges of 2DLMs can cover an extremely wide band from ultraviolet to infrared radiation. Moreover, because of the lifting of the restriction on lattice matching, 2DLMs can be stacked with other dimensional materials, such as bulk materials, nanowires, and quantum dots, through van der Waals (vdWs) forces, creating unique and exclusive devices from integrated structures. This article reviewed the research progress of several typical 2DLMs heterojunction photodetectors with great potential application in the field of photodetection, focusing on the breakthrough results achieved in performance improvements such as device gain, junction rectification ratio, response time and detection wavelength coverage for devices based on tungsten diselenide (WSe<sub>2</sub>), arsenic phosphorus (AsP), niobium trisulfide (NbS<sub>3</sub>) and palladium diselenide (PbSe<sub>2</sub>), through innovations in heterostructure building and exploitation of 2D processing cutting-edge technology. Meanwhile,

收稿日期: 2020-11-10; 修订日期: 2020-12-17

基金项目: 国家自然科学基金 (62074085); 国家自然科学基金重大研究计划重点项目 (91850208)

we had also briefly analyzed the current challenges confronted by these device researches, and tentatively forecasted its future development trend.

**Key words:** two-dimensional materials; heterojunction; photodetector

## 0 引言

光电探测器是将光信号转换为电信号的功能性器件,例如,铝镓氮/氮化镓 (AlGaIn/GaN) 探测器、铟化铟 (InSb) 纳米线探测器、碲镉汞 (HgCdTe) 探测器等,它们在医学成像、光通信等领域有着广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。传统的光电探测器一般是用体材料制备而成,通常会存在制备条件苛刻、工作温度低等问题,因此迫切需要开发新的材料体系提高光电探测器的性能。二维层状材料 (Two-Dimensional Layered Materials, 2DLMs) 因独特的物理、化学特性表现出很多优异的性质,例如载流子迁移率高、带隙可调、光谱响应范围大、表面悬挂键少、能有效避免短沟道效应等诸多优势<sup>[3]</sup>,是高性能纳米电子器件和光电器件领域的重要候选材料,为新型器件的研制提供了平台。2DLMs 除了具有良好的电、光、热以及机械特性外,大部分材料的带隙能够随材料的厚度而变化。通过改变材料种类及材料厚度能够获得不同的电子能带结构,使得 2DLMs 基探测器的探测波段从紫外到红外可调,极大地增加了 2DLMs 光电器件领域的应用优势。文中基于 2DLMs 光电探测器研究领域已有的研究成果,首先介绍了几种不同的 2DLMs 基异质结光电探测器,主要包括二硒化钨 (WSe<sub>2</sub>) 基异质结光电探测器、黑磷 (AsP) 基异质结光电探测器。这些异质结器件通过构造肖特基结、面内 p-n 结及单边耗尽结等方法不同程度上提高了光电探测器的性能。接着将探测范围聚焦到中红外,介绍了基于三硫化铌 (NbS<sub>3</sub>)、二硒化钡 (PbSe<sub>2</sub>) 的异质结器件,这些器件利用材料自身的带隙优势实现了中红外探测,并通过构造“结”结构提升性能。最后总结了这类器件所面临的挑战并对其未来发展方向进行了展望。

## 1 基于 WSe<sub>2</sub> 的异质结光电器件

WSe<sub>2</sub> 是一种过渡金属硫族化合物 (Transition Metal Dichalcogenides, TMDCs) 材料,与石墨烯单原子层的六边形蜂窝状晶体结构不同, TMDCs 的晶体结

构是由三层原子组成,上下两层为硫族原子,中间为过渡族金属原子,它们以共价键结合,形成典型的三明治结构。大部分 TMDCs 由体材料制成单层材料时,其带隙由间接带隙转变为直接带隙。例如 WSe<sub>2</sub> 的体材料是带隙宽度为 1.2 eV 的间接带隙半导体,而当层数减小至单层时, WSe<sub>2</sub> 转变为 1.65 eV 的直接带隙半导体。此外 WSe<sub>2</sub> 作为一类比较特殊的 TMDCs,在单层时呈现出空穴导电的特性,随着层数增加,逐渐向双极性转变,最后呈现出电子导电的特性。另外,由于本征载流子浓度不高, WSe<sub>2</sub> 易于受外界调控。综上优异性能, WSe<sub>2</sub> 对于制备高性能光电器件具有极大的潜能,以下介绍了三种基于 WSe<sub>2</sub> 研制的光电器件。

### 1.1 WSe<sub>2</sub>/ZnO 结场效应晶体管

纳米材料由于其独特的性质,显示出构建光敏元件的巨大潜力。为了提高光电探测器的性能,人们开始将不同维度的纳米材料制成异质结构。其中被广泛采用的方法是利用陷阱辅助增益机制,主要通过引入其他光敏材料来调控沟道材料以提高光增益。然而,当光敏材料受到光照时,光激发载流子寿命较长直接导致此类器件光响应时间过长,这也是陷阱辅助增益机制的常见问题。因此,摆脱载流子寿命对光增益产生的影响是处理光增益和响应时间矛盾的关键,合理设计新型的器件结构就是其中一条有效途径。Hu<sup>[4]</sup> 等人提出了一种由 n 型 ZnO 纳米带作为沟道材料、p 型 WSe<sub>2</sub> 纳米片作为光栅材料的光驱动结型场效应晶体管 (Light-driven Junction Field-Effect Transistor, LJFET)。该器件结构利用增益与载流子寿命解耦成功地处理了光增益和响应时间的矛盾,实现了高增益和快速的光响应。器件的结构如图 1(a) 所示, p<sup>+</sup>-Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上 n 型 ZnO 纳米带作为沟道材料, ZnO 纳米带两端电极分别为源极和漏极, p 型 WSe<sub>2</sub> 纳米片覆盖于 ZnO 沟道和提前制备完成的顶栅电极。在该结构中, p 型 WSe<sub>2</sub> 纳米片除了与 n 型 ZnO 纳米片形成 p-n 结之外,还可以作为连接栅电极和沟道材料

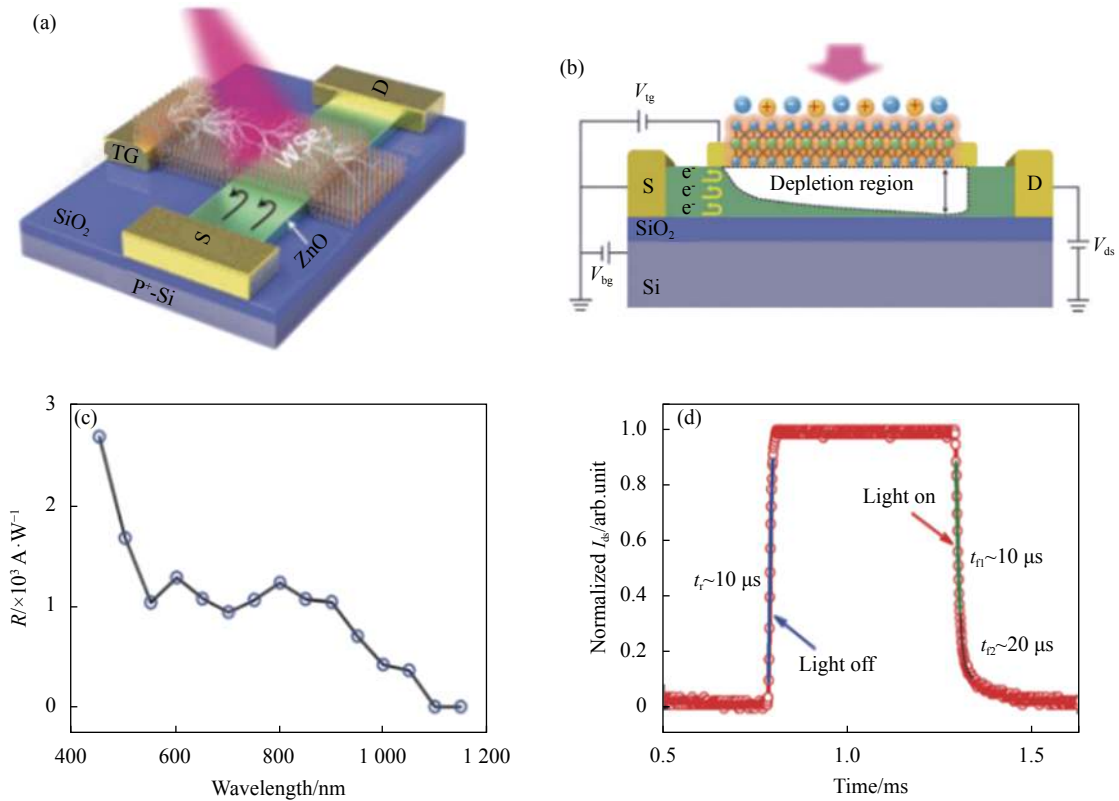


图 1 (a)、(b) WSe<sub>2</sub>/ZnO LJFET 结构在光照下工作示意图; (c) 光谱响应特性曲线; (d) 器件的上升/下降时间

Fig.1 (a), (b) Schematic diagram of WSe<sub>2</sub>/ZnO LJFET operates with light illumination; (c) Spectral response characteristic curve; (d) Rising and falling time of the device

的光吸收层。因此 WSe<sub>2</sub> 可以作为光驱动开关调控施加在 ZnO 沟道上的栅压, 即器件的增益由场效应调制决定, 响应时间由 LJFET 的开关速度决定。对于作为光控开关的 WSe<sub>2</sub> 而言, 当器件处于暗态时, 由于 WSe<sub>2</sub> 的电阻足够高, 此时施加的顶部栅极电压 ( $V_{tg}$ ) 对 ZnO 沟道的影响较小。而当有光照时 (图 1(b)), 若光子能量大小在 ZnO 带隙 (3.3 eV) 和 WSe<sub>2</sub> 带隙 (1.2 eV) 之间, 则只有 WSe<sub>2</sub> 中会有光生载流子产生, 这时 WSe<sub>2</sub> 的电阻显著降低, 为顶栅压  $V_{tg}$  提供了一条传导路径, 进而能够有效调控 ZnO 沟道。当  $V_{tg} < 0$  时, WSe<sub>2</sub>/ZnO 形成的 p-n 结处于反向偏置, ZnO 中增大的耗尽区会导致沟道电阻急剧增加; 反之, 当  $V_{tg} > 0$  时, 沟道的电阻会随栅压减小。这种调控机制实现了增益与载流子寿命解耦合, 使得器件能够在宽光谱范围内同时具备高增益和快速响应时间。在光电探测方面, 它展现出了优异的性质。器件的光电导增益  $G$  是光电探测器一个重要的评估系数, 它是指由单个光子激发引起的源-漏电极收集的电荷数量, 可

以用如下公式来表示:

$$G = \Delta I_{ds} \frac{h\nu}{eP} \quad (1)$$

式中:  $\Delta I_{ds}$  为因  $V_{tg}$  调控引起的源漏电流变化量;  $P$  为入射光功率;  $e$  为电子电荷;  $h\nu$  为入射光子能量。在这个结构中,  $G$  达到了  $1.48 \times 10^4$ 。

响应率  $R$  也是评价光电探测器性能的重要参数, 定义为:

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{in}} \quad (2)$$

式中:  $I_{ph}$  为产生的净光电流值;  $P_{in}$  为照在器件上的功率。如图 1(c) 所示, 器件在可见光范围内的响应率高达  $10^3$  A/W, 而当入射光波长在近红外波段 (Near Infrared, NIR) 时, 响应率  $R$  也能达到  $10^2$  A/W (不同波长的入射光功率强度均为  $1 \text{ mW/cm}^2$ )。此外正如前文提到的, 在图 1(d) 中器件的响应时间也得到了保证, 上升/下降时间约为  $10 \mu\text{s}/30 \mu\text{s}$ 。实验数据证明了该器件结构能够兼顾探测能力和响应时间, 实现了高性

能探测,为制备高性能光电器件提供了新途径。

### 1.2 Au/WSe<sub>2</sub>/ITO 肖特基结光电探测器

WSe<sub>2</sub> 材料不仅可以与二维 (Two-Dimensional, 2D) ZnO 纳米片构成高性能异质结光电器件,还可以与金属构成肖特基结光电探测器。Luo 等人<sup>[5]</sup>提出了 Au/WSe<sub>2</sub>/ITO 垂直肖特基结光电探测器 (图 2(a)), 器件中 WSe<sub>2</sub> 纳米片构成了器件的导电沟道,底部的 Au 和顶部的 ITO 构成了器件两端的电极,衬底为 Si/SiO<sub>2</sub>。如图 2(b) 所示,作者测试的空间分辨光电流图谱证明了光电流产生于 Au-WSe<sub>2</sub> 重叠的区域,而在只有 Au 或者 ITO 与 WSe<sub>2</sub> 重叠的区域并没有明显的光电流。图 2(c) 描绘了对器件电学性能进行测试的数据,暗态时的  $I-V$  曲线显示出良好的整流特性,表明在 Au-WSe<sub>2</sub> 表面上形成了肖特基势垒。借助 Au 和 WSe<sub>2</sub> 之间的垂直肖特基结,光电探测器的暗电流被抑制至 pA 量级。通过分析器件的暗电流  $I-V$  曲线可以得到一些典型的特性参数,如器件的整流比 (正偏电流/反偏电流) 和理想因子  $n$ 。当  $V_{\text{bias}}=0.5 \text{ V}$ , 整流系数约为 200 时,流经肖特基势垒二极管的电流可表示为:

$$I=I_s(e^{\frac{qV}{nk_B T}} - 1) \quad (3)$$

式中:  $I_s$  为反偏饱和电流;  $k_B$  为玻尔兹曼常数;  $q$  为电子电荷;  $n$  为理想系数。通过对数据的拟合,得到了  $n=2.3 (>1)$  的理想因子,表明 Au-WSe<sub>2</sub> 表面势垒区或者沟道材料存在缺陷,复合电流占主导。当有功率密度为  $0.567 \text{ mW/mm}^2$  的光正射照在器件上时,光电流与暗电流的比值在零偏压条件下达到了  $10^4$ , 这证明了器件对光实现有效的敏感探测。如器件零偏工作时的简化能带 (图 2(d)) 所示,当 WSe<sub>2</sub> 与 Au 电极接触时, WSe<sub>2</sub> 中的电子将会扩散到 Au 电极中,逐渐地随着电子的不断流动, WSe<sub>2</sub> 中的电子浓度降低,电中性被破坏。此时, Au 和 WSe<sub>2</sub> 形成了一定势垒高度的肖特基接触,空间电荷区的方向由 WSe<sub>2</sub> 界面处指向 Au 表面。内建电场将会引起表面的能带弯曲,在两者之间形成电势差,阻止电子的进一步流动。在该结构中,内建电场不仅有效抑制了暗电流,而且在光照情况下能够加快光生载流子的分离。另一方面,由于底部 Au 电极对入射光的反射作用,使多重吸收使器件光电流提升。此外,图 2(e)~图 (f) 分别展示了器件的响应时间和响应率,当入射光波长从 550~950 nm

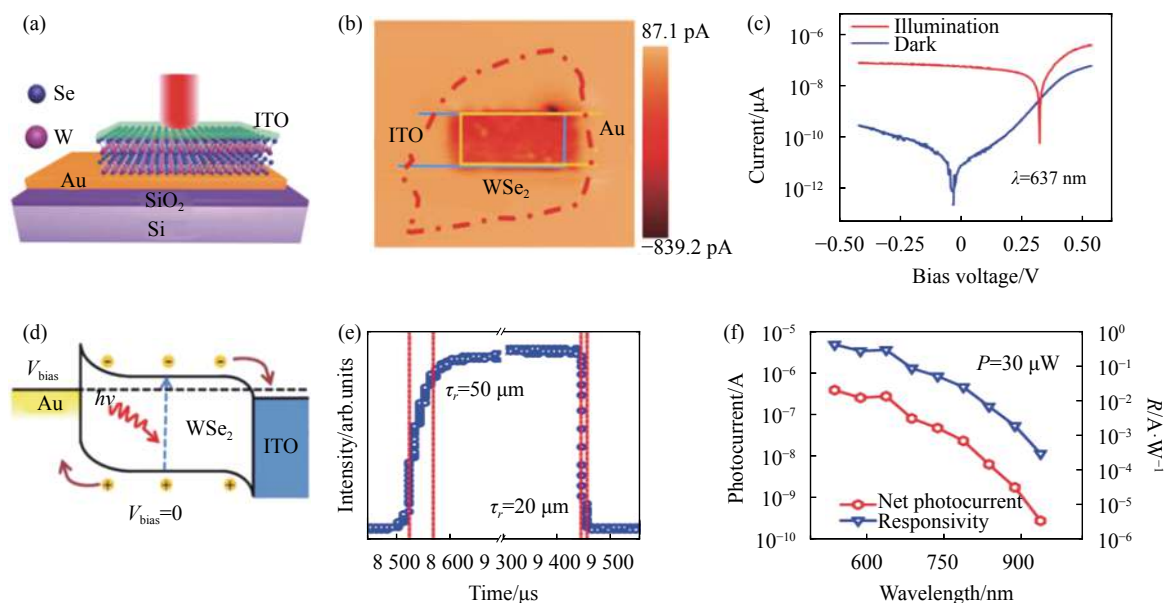


图 2 (a) Au/WSe<sub>2</sub>/ITO 肖特基结器件的结构图; (b) 器件的空间分辨光电流图; (c) 暗态条件下和在入射光功率密度为  $0.567 \text{ mW/mm}^2$  的  $637 \text{ nm}$  激光照射下的  $I-V$  曲线; (d) 有光照条件下零偏时光电探测器简化能带图; (e) 零偏下的时间响应; (f) 响应率和净光电流随波长的变化

Fig.2 (a) Structure schematic of the Au/WSe<sub>2</sub>/ITO Schottky knot device; (b) Spatially resolved photocurrent mapping of the device; (c)  $I-V$  curves of the device at dark condition and under illumination of  $637 \text{ nm}$  with an incident power density of  $0.567 \text{ mW/mm}^2$ ; (d) Simplified energy band diagram of the photodetector with  $V_{\text{bias}}=0 \text{ V}$  under global illumination; (e) Time-resolved photoresponse of the device at  $V_{\text{bias}}=0 \text{ V}$ ; (f) Responsivity and net photocurrent as a function of wavelength



变化时,稳定的光伏响应率为 0.1 A/W。由于超短的导电沟道和内建电场加速了光生载流子的分离,器件的上升/下降时间约分别为 50  $\mu$ s/20  $\mu$ s,这些优异的性能指标使垂直肖特基结器件有望成为光伏探测器的重要结构。

### 1.3 分子内 p-n 结的 WSe<sub>2</sub> 光伏器件

对于光伏器件,整流作用可以抑制暗电流,有效地分离光生电子-空穴对。依据 WSe<sub>2</sub> 导电类型可以随层数调控的固有属性,可以通过电场调控、化学掺杂等方式去构造同质 p-n 结。2019 年, Tang 等<sup>[6]</sup> 人成功制备了高质量的 WSe<sub>2</sub> 面内同质 p-n 结光伏器件。图 3(a) 为器件的三维结构图,首先通过电子束光刻技术在 WSe<sub>2</sub> 样品的部分位置开窗口,随后将样品浸泡在聚乙酰亚胺 (PEI) 溶液中持续几个小时。长链聚合物 PEI 包裹在 WSe<sub>2</sub> 纳米片上, PEI 作为电子供体能够实现 WSe<sub>2</sub> 的 n 型掺杂。未掺杂的 WSe<sub>2</sub> 沟道可利用背栅的感生电荷进行 p 型掺杂,在 WSe<sub>2</sub> 纳米片中同时存在 n 区与 p 区,形成分子层面的 p-n 结。

WSe<sub>2</sub> 面内 p-n 结采用 Pd/Au 作为空穴收集电极, Ti/Au 作为电子收集电极。当外加栅压为零时, Pd/Au 电极与本征的 WSe<sub>2</sub> 形成肖特基结,光电响应主要在该区域发生。如图 3(b) 所示,而当背栅电压加至 -40 V 时, PEI 处理过的 WSe<sub>2</sub> 还是 n 型掺杂,能带变化很小,而没有处理过的部分则会由于背栅的影响显现出 p 型半导体的性质。Pd/Au 与 WSe<sub>2</sub> 接触的部分就会由原来的电子收集区变为空穴收集区,形成良好的欧姆接触,从而在沟道中间与掺杂的 n 型 WSe<sub>2</sub> 形成面内 p-n 结。为了探究光电流的起源,利用空间分辨光电流证实了电流产生于 WSe<sub>2</sub> 沟道而不是电极与材料的界面处。进一步,他们对器件的电学性能进行了表征, WSe<sub>2</sub> 分子内 p-n 结在  $V_{gs}=-40$  V 时获得了约为  $10^3$  的最佳整流比。如图 3(c) 所示,为得到 p-n 结的理想因子,将  $V_{gs}=-40$  V 时的实验数据用公式 (3) 进行拟合得到  $n=1.66$ ,比之前所报道的基于二维材料的结型器件更加优异。对于 p-n 结来说,  $n=1$  表示理想器件,这时输出电流主要是扩散电流为主导。  $n>1$  则

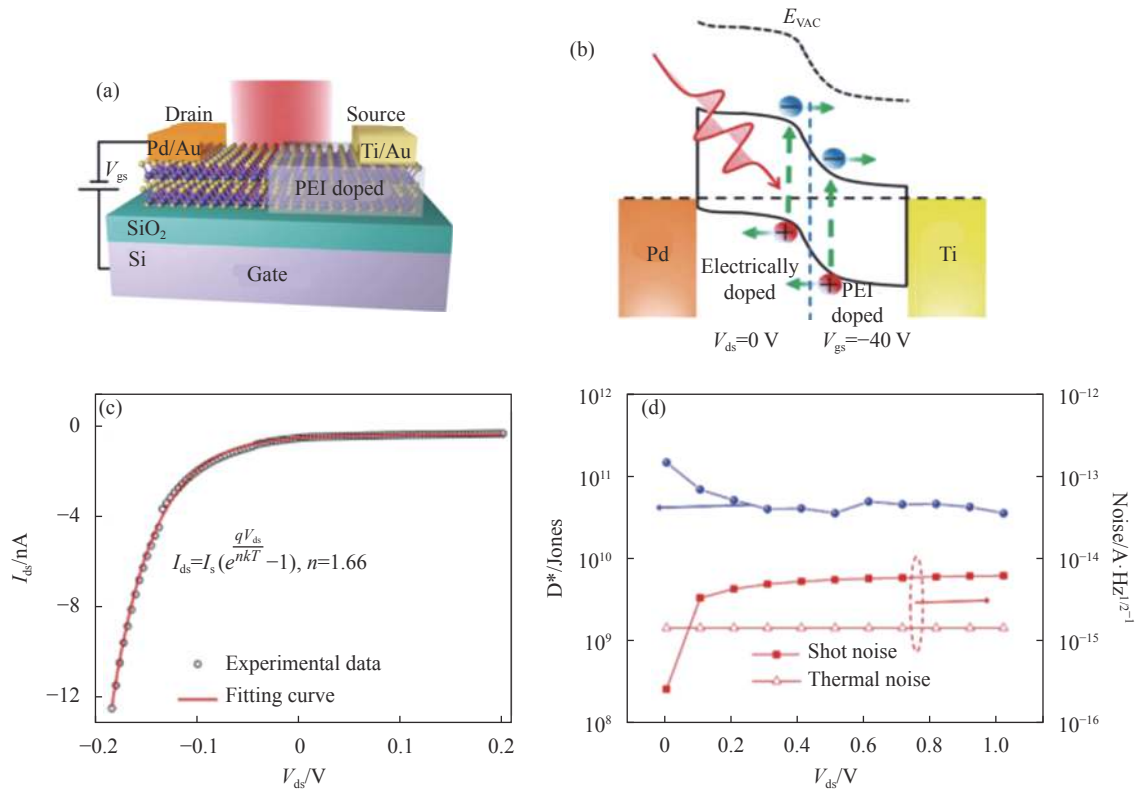


图 3 (a) WSe<sub>2</sub> 光伏器件结构示意图; (b)  $V_{gs}=-40$  V 能带结构示意图; (c)  $V_{gs}=-40$  V 时, 器件的输出特性曲线放大图; (d) 比探测率和相应的散粒噪声、热噪声随  $V_{ds}$  的变化

Fig.3 (a) Schematic of the WSe<sub>2</sub> photovoltaic device; (b) Schematic of the band structure with  $V_{gs}=-40$  V; (c) Enlarged view of the output characteristic curve of the device at  $V_{gs}=-40$  V; (d) Specific detectivity and the corresponding shot noise, thermal noise as a function of bias  $V_{ds}$

意味着 p 区与 n 区交界面处有许多缺陷、杂质的存在,会对载流子起到捕获、复合作用,使得 p-n 结在正偏压下,开启电流上升较慢。而比探测率  $D^*$  也是评价光电探测器的重要参数,结合噪声等效功率 (noise equivalent power, NEP), 可以表示为:

$$D^* = \frac{\sqrt{A\Delta f}}{NEP} = R \sqrt{\frac{A\Delta f}{I_N^2}} \quad (4)$$

式中:  $A$  为光电探测器的光敏面积;  $\Delta f$  为光电探测器的工作带宽。图 3(d) 描绘了在光伏探测模式下,器件对于 520 nm 的入射光的最高比探测率超过  $10^{11}$  Jones。除此以外,由于 p-n 结的形成,器件的暗电流能够维持在一个很低的水平 ( $\approx 10^{-13}$  A), 在 1000 nm 的近红外信号下也有较明显的响应。

以上介绍了几种典型的 WSe<sub>2</sub> 的异质结光电器件,从结果分析可以看到,这些器件在很大程度上都解决了目前很多器件不可避免的问题,展现出了非常优异的探测性能,并成功地二维材料异质结探测器的发展拓宽了道路。

## 2 基于 AsP 的范德瓦尔斯异质结光电器件

与 TMDCs 相比,AsP 属于比较新的二维材料,它是通过利用 As 元素掺杂黑磷 (BP) 制备而成的一种二维半导体材料。与 BP 类似,AsP 同样具有双极性特点,并且带隙更窄 (体材料带隙为 0.25 eV), 合适的带隙范围和高载流子迁移率使得 AsP 非常适合应用在光电子器件领域。本节介绍了两种基于 AsP 制备的范德瓦尔斯 (vdWs) 异质结,其中包含了单边耗尽结和反向隧穿二极管两种新型结构。

### 2.1 单边耗尽结的 MoS<sub>2</sub>/AsP 异质结光电器件

各种基于二维材料制备的光电器件被不断报道具备超高增益、响应率、比探测率、超快响应等高性能,其中大部分具有超高响应率的器件均需工作在光电导模式下,但这类器件存在暗电流过大、响应时间较慢等缺点。因此研制具备高响应率、快速响应时间以及低功耗等优异性能的光电器件成为巨大需求,而半导体光电二极管对于实现这一目标极具潜力。二维材料范德瓦尔斯异质结能够轻松构造这一类结构,现在范德瓦尔斯异质结器件能够通过人工堆叠或直接外延生长等方法进行制备。但是很多范德瓦尔斯异质结构成的光电二极管存在量子效率低的问题,甚

至低于 55%。一方面是因为层间的双边耗尽结中存在严重的光生电子-空穴对隧穿辅助界面复合现象;另一方面是二维材料很容易与金属电极在界面处形成肖特基势垒,致使电极收集载流子的效率低。此外,在普通的异质结器件中,光生电子和空穴需要通过异质结界面传输,在这个过程中,一些不容忽视的缺陷态很容易束缚这些光生载流子,导致响应时间变慢。为了解决这些问题,2019 年 Wu 等人<sup>[7]</sup>率先提出单边耗尽区的 MoS<sub>2</sub>/AsP 异质结光电二极管 (图 4(a)), 其中具有窄带隙高掺杂的 AsP 能够在有效避免肖特基势垒的基础上高效收集载流子。制备方法为通过干法转移将 MoS<sub>2</sub> 转移到位于 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底的 AsP 上,将带隙较大的 MoS<sub>2</sub> 置于下方有利于吸收光信号。其中薄层 MoS<sub>2</sub> 是典型的 n 型半导体,随着层数的增加,厚层 MoS<sub>2</sub> 由于杂质掺杂或缺陷掺杂效应会呈现出弱 p 型的导电性质。因此作者在构造单边耗尽结器件时,需要选取呈 p 型导电性质的厚层 MoS<sub>2</sub>。如图 4(b) 所示,在 MoS<sub>2</sub>/AsP 构造的 pp 异质结中,由于 AsP 是空穴积累的,而 MoS<sub>2</sub> 是空穴耗尽的,这时内建电场的方向从 AsP 指向了 MoS<sub>2</sub> 一侧。与 MoS<sub>2</sub>/AsP p-n 结型二极管中形成的内建电场方向相反,由此这样一个反常的类反向二极管就出现了。如图 4(c) 中黑线所示,当源-漏电压  $V_{ds} < -0.5$  V 时,异质结形成的势垒降低,空穴更容易注入到 MoS<sub>2</sub> 使得器件表现出导通;当  $-0.5$  V  $< V_{ds} < 0.5$  V 时,在肖特基势垒和异质结势垒的影响下,器件电流呈现出非线性趋势;当  $V_{ds} > 0.5$  V 时,势垒较高,多数载流子空穴流受阻,电流始终维持在一个较低的水平。此外,利用红外光响应再次证明了单边耗尽结的产生,p-n 结形式的 MoS<sub>2</sub>/AsP,由于导带偏移较小,AsP 中的光生电子很容易穿过异质界面,从而在这种 p-n 结形式的 MoS<sub>2</sub>/AsP 异质结中形成负短路电流,在 1500 nm 和 2000 nm 都有较明显的响应,而 pp 单边耗尽异质结中,光生空穴被偏移较大的价带所阻挡,导致在 1500 nm 已经没有红外响应。

尽管 AsP 的红外响应被大大地抑制,但在 520 nm 下 MoS<sub>2</sub> 有明显的光响应,如图 4(c) 红色曲线所示,此时光生电子-空穴对产生于 MoS<sub>2</sub> 沟道中。在单边耗尽结较大的内建电场的作用下,光生电子可以自由移动到 AsP 侧并被漏极收集,同时光生空穴可以被源极收集。这种方式极大地抑制了光生电子-空穴对的复

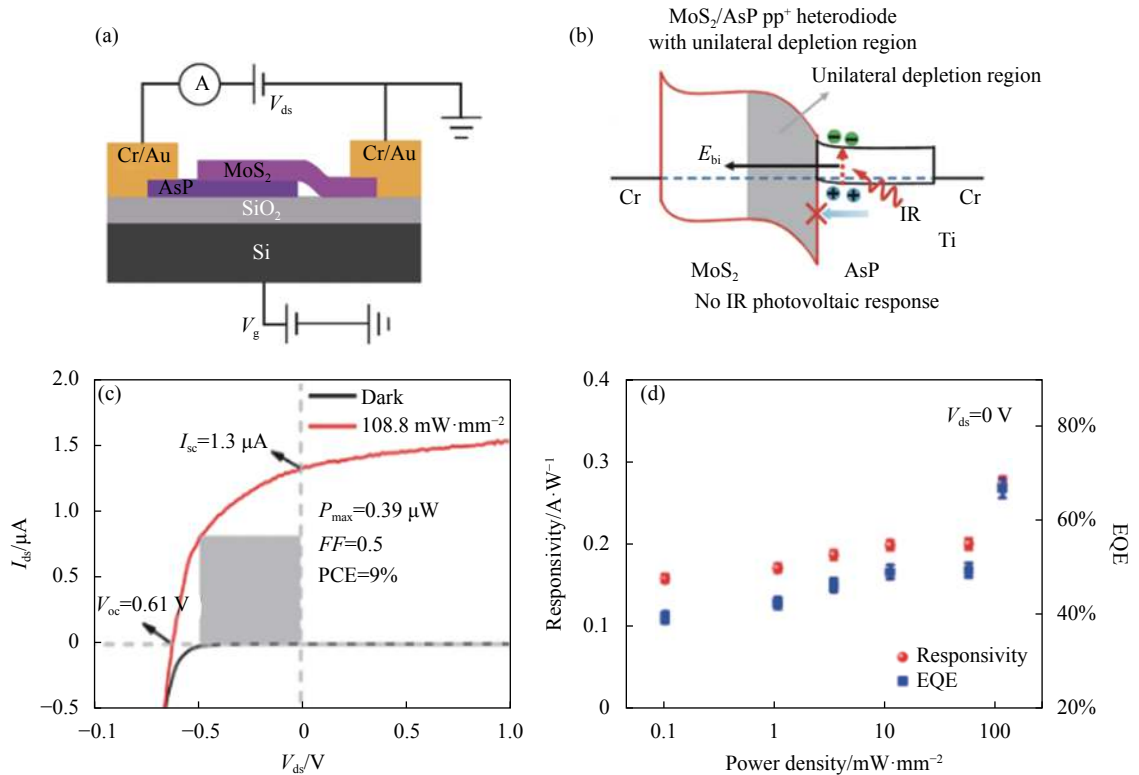


图 4 (a) MoS<sub>2</sub>/AsP vdWs 器件结构示意图; (b) MoS<sub>2</sub>/AsP vdWs pp 异质结在红外光入射下的能带示意图; (c) 暗态 (黑线) 和 520 nm 光照 (红线) 条件下  $I_{ds}-V_{ds}$  曲线; (d) 响应率和外量子效率随入射光功率密度的变化

Fig.4 (a) Schematic of the MoS<sub>2</sub>/AsP vdWs device; (b) Energy band diagram of the MoS<sub>2</sub>/AsP vdWs pp heterodiode under IR illumination; (c)  $I_{ds}-V_{ds}$  curves under dark (black line) and 520 nm laser illumination (red line), respectively; (d) Responsivity and external quantum efficiency as a function of incident power density

合,从而提高了载流子的收集效率,进而提高量子效率。响应率和外量子效率如图 4(d) 所示,器件的响应率可以达到 0.3 A/W,外部量子效率也可以达到 71%。进一步利用空间分辨光电流系统测试,电流主要集中于结区部分,也就是说光电流源于异质结的响应。由于单边耗尽结降低了界面陷阱的影响,此器件的响应时间也有了极大地改善,上升/下降时间为 9 μs/5 μs,也是目前基于二维材料的光伏探测器里面最快的响应时间。

## 2.2 InSe/AsP 异质结光电器件

二维材料范德瓦尔斯异质 p-n 结的整流特性不仅由两种组成材料的费米能级之差决定,还受异质结界面处导带和价带带阶影响。AsP 不仅可以和 MoS<sub>2</sub> 构成单边耗尽结的范德瓦尔斯 pp 异质结二极管,还可以与其他二维材料堆叠构成反向隧穿二极管。Wu 等人<sup>[8]</sup>提出了一种由 AsP 和 InSe 垂直堆叠的反向隧穿二极管光电探测器。器件结构如图 5(a) 中的插图所

示,AsP 薄层材料堆叠在 InSe 纳米片上,InSe 和 AsP 上的电极 (Cr/Au) 分别定义为源极和漏极,高掺杂的 Si 衬底作为栅极。通过对比 InSe 和 AsP 晶体管的转移曲线和输出曲线,可以确定 InSe 是 n 型半导体,AsP 晶体管显示出 p 型主导的双极性导电行为。并且在小栅压下,InSe 的输出特性曲线 ( $I_{ds}-V_{ds}$ ) 呈现出非线性,说明此时 InSe 与 Cr 金属界面存在肖特基势垒。随着栅压的增大, $I_{ds}-V_{ds}$  曲线逐渐变成线性,说明形成了欧姆接触。而 AsP 在施加较大的正向栅压时是以电子导电为主,并且在整个栅压调控范围内,AsP 与 Cr 金属始终能够保持较好的欧姆接触。作者接着测试了结型器件的光电性质,在栅压  $V_g$  为 10 V 时的输出特性曲线如图 5(a) 所示。当偏压为正向时器件的电流非常小,而在偏压为负时,电流却高达 10 μA,说明此时形成较好的反向二极管。此时器件的整流比高达 10<sup>7</sup>,高于目前其他基于二维材料的反向二极管。特别之处就在于器件的反向整流比与沟



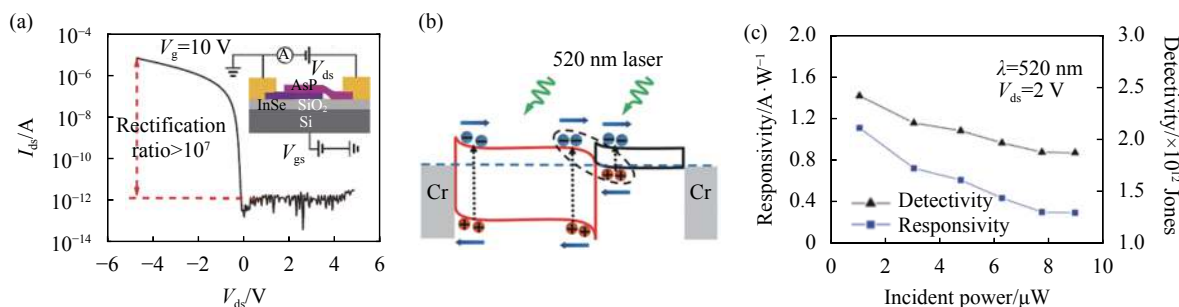


图 5 (a)  $V_g=10\text{ V}$  时  $I_{ds}-V_{ds}$  曲线, 插图是 AsP/InSe vdWs 异质结器件结构示意图; (b) 520 nm 光照下的能带示意图; (c) 响应率和比探测率随入射光功率的变化

Fig.5 (a)  $I_{ds}-V_{ds}$  curve of the device at  $V_g=10\text{ V}$ , inset is the schematic diagram of the AsP/InSe vdWs heterodiode device; (b) Energy band diagram under 520 nm illumination; (c) Responsivity and specific detectivity as a function of incident power

道材料的厚度有关, 尤其是 AsP 纳米材料的厚度。通过比较两种 AsP 厚度差别较大的结型器件的电学特性之后发现, 随着 AsP 薄片厚度的增大, 器件的反向整流比越来越小。当 AsP 薄片的厚度大到一定程度时, AsP 显示出完全的 p 型导电, 且栅控减弱, 说明此时 AsP 是 p 型重掺杂的。当增大栅压时, 异质结的正向电流逐渐出现一个峰谷, 这个现象充分验证了 InSe/AsP 反向隧穿二极管的形成。图 5(b) 给出了该器件在光照下的能带图, 当 520 nm 的激光照射到器件上时, InSe 和 AsP 中产生的电子-空穴对在内建电场的作用下分离。光生电子向 AsP 一端漂移而光生空穴向 InSe 一端漂移, 最后分别被源极和漏极收集, 从而产生负的光伏电压和正的光伏电流。除此之外, 如图 5(c) 所示, 在 520 nm 的激光照射下, 响应率和比探测率为  $1\text{ A/W}$  和  $1 \times 10^{12}\text{ Jones}$ , 这些指标与传统的 GaAs 和 Si 探测器可比拟。

以上, 介绍了基于 AsP 材料的光电器件: 单边耗尽结  $\text{MoS}_2/\text{AsP}$  器件成功地削弱了范德瓦尔斯异质结中存在的界面问题, 极大地提高了响应时间和外量子效率; InSe/AsP 异质结构成的反向隧穿二极管器件也获得了超高的探测性能。这些成果将进一步推进光电器件的应用与开发, 为制备高性能的光电探测器提供了各种可能。

### 3 基于其他二维层状材料的中红外异质结光电探测器

#### 3.1 $\text{NbS}_3$ 肖特基光电探测器

目前, 基于 BP 制备的光电探测器在中红外探测

领域被广泛研究。但是, BP 在空气中稳定性较差, 这严重阻碍了 BP 光电探测器的应用前景。因此寻找适合中红外探测的材料和器件结构是一项挑战。Wang 等人<sup>[9]</sup>提出了一种由具有对称性低、禁带窄等优点的过渡金属三硫化物半导体  $\text{NbS}_3$  构成的肖特基光电探测器 (图 6(a))。通过机械剥离、干法转移等方法制备二维  $\text{NbS}_3$  薄片并将其转移到事先制备完成的金属电极上, 随后在  $\text{NbS}_3$  上制备顶部金属电极。为了避免顶电极遮光, 使用梳状 Cr/Au 电极来增加光吸收面积。由于 Au (5.1 eV) 和 Cr (4.5 eV) 的功函数不同, 器件由肖特基接触的几何形状和不对称电极接触组成, 实现了高达四个量级的开关比。为了进一步证实这种结型探测器的形成, 如图 6(b) 所示, 笔者测试了零偏下的空间分辨光电流图谱, 发现在 Cr 和  $\text{NbS}_3$  的重叠区域呈现出明显的光响应, 表明在 Cr 和  $\text{NbS}_3$  之间形成了肖特基结。如前文中提到的, 响应率、比探测率及响应时间是评价一个器件性能的关键指标。如图 6(c) 所示, 器件在 830 nm 处可以获得的最大光响应率, 约为  $24.7\text{ mA/W}$ , 比探测率也可以达到  $5.7 \times 10^8\text{ Jones}$ 。最后图 6(d) 描绘了器件全波段下的响应时间变化趋势, 说明在不同波长光照射下, 器件光响应过程有所不同。除此之外, 器件在 830 nm 下具有最快的响应, 上升/下降时间为  $11.6\text{ }\mu\text{s}/9.4\text{ }\mu\text{s}$ 。在可见光波段有所变慢是因为缺陷态的影响, 这与其他一些二维材料类似。该器件优异的性能表明这种基于  $\text{NbS}_3$  的光电探测器在中红外探测和成像应用中具有极大的潜力。



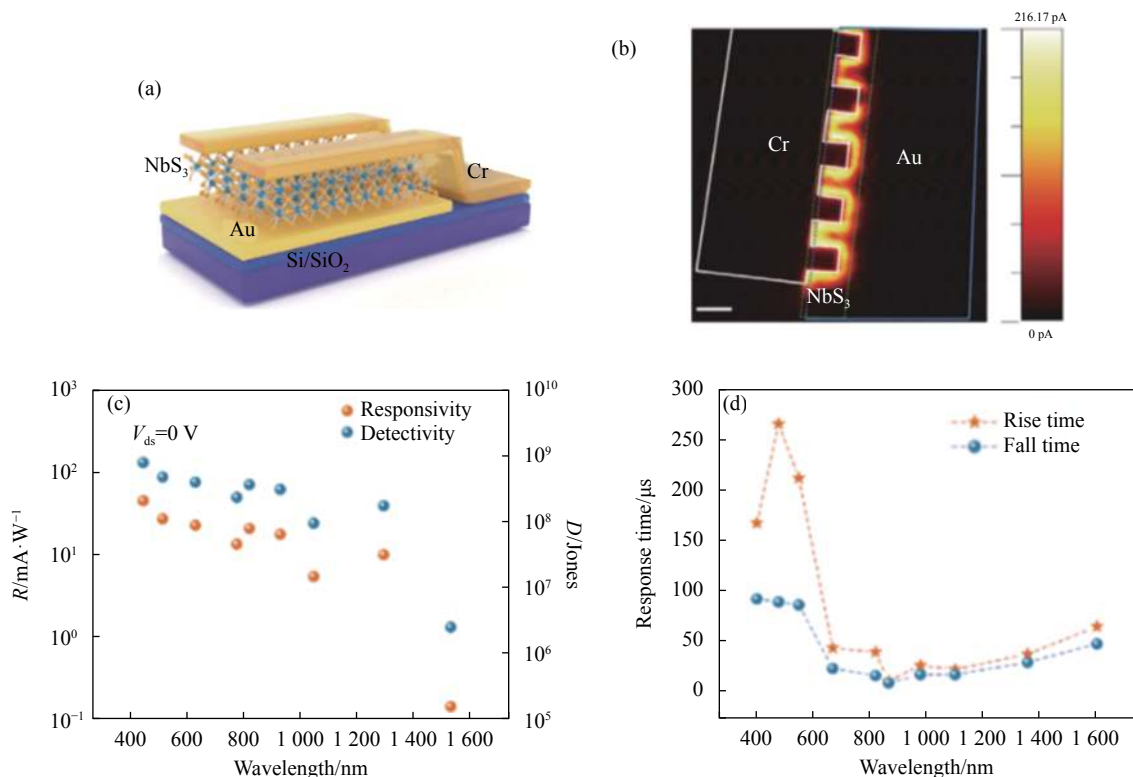


图 6 (a) NbS<sub>3</sub> 肖特基光电探测器的结构示意图; (b) 器件的空间分辨光电流图; (c) 零偏压下不同波长光照下器件的响应率和比探测率; (d) 响应时间随波长的变化

Fig.6 (a) Schematic of NbS<sub>3</sub> Schottky photodetector; (b) Spatially resolved photocurrent mapping of the device; (c) Responsivity and specific detectivity of the device under light illumination with different wavelengths at  $V_{bias}=0$  V; (d) Response time as a function of wavelength

### 3.2 PdSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结光电探测器

除了以上提到的 NbS<sub>3</sub>, PdSe<sub>2</sub> 也是一种应用较多的窄带隙二维材料,它具有高载流子迁移率和带隙随层数变化的特性。单层带隙为 1.2 eV,随着层数的增加,带体材料将转变为半金属。这种独特的特性使得 PdSe<sub>2</sub> 材料成为设计中红外探测器的理想选择。Hu<sup>[10]</sup> 等人研制了一种 PdSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结光电探测器(图 7(a)),在 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上将 n 型 MoS<sub>2</sub> 覆盖在弱 p 型 PdSe<sub>2</sub> 上形成范德瓦尔斯异质结。MoS<sub>2</sub> 上的电极为源极, PdSe<sub>2</sub> 上的电极为漏极,高掺杂 Si 衬底作为栅极。通过构建范德瓦尔斯异质结构来抑制 PdSe<sub>2</sub> 材料的暗电流,结处的内建电场可以显著降低暗电流。作者研究了 PdSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结的宽波段响应特性,图 7(b) 展示了在光功率为 435.9 nW 的 10.6 μm 入射光照射下器件的光响应特性,可以发现,光照下的光电流远远高于暗态下的光电流,插图展示了在 10.6 μm 信号下 PdSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结构器件的时间响

应,可以看到光电流最小为 80 nA。此外,这种异质结构器件在 NIR 波长范围内显示非常好的光伏响应。当源-漏电压  $V_{ds}=1$  V 时,从 PdSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结构器件对可见光 (637 nm) 和近红外光 (940 nm) 的光响应与入射光功率的关系中可看出,响应率  $R$  在 637 nm 时高达 11.15 A/W,在 940 nm 处高达 4.24 A/W。图 7(c) 展示了随着入射光波长从 450 nm 增加到 940 nm,  $R$  从 22.86 A/W 下降到 4.24 A/W,当照明波长增加到 10.6 μm 时,  $R$  在 4 A/W 时变得稳定。除此以外,如图 7(d) 所示, PdSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结构器件的比探测率于 4.012 μm 时最大,可以达到  $6.09 \times 10^{10}$  Jones。

以上,介绍了基于不同类别的二维材料异质结中红外光电探测器,从器件性能的角度来看,它们均表现出了良好的光电响应特性,这些工作有力推动了基于二维材料的中红外光电探测器的发展和应用,进一步巩固了二维材料及其异质结构在多功能光电子器件领域的地位。

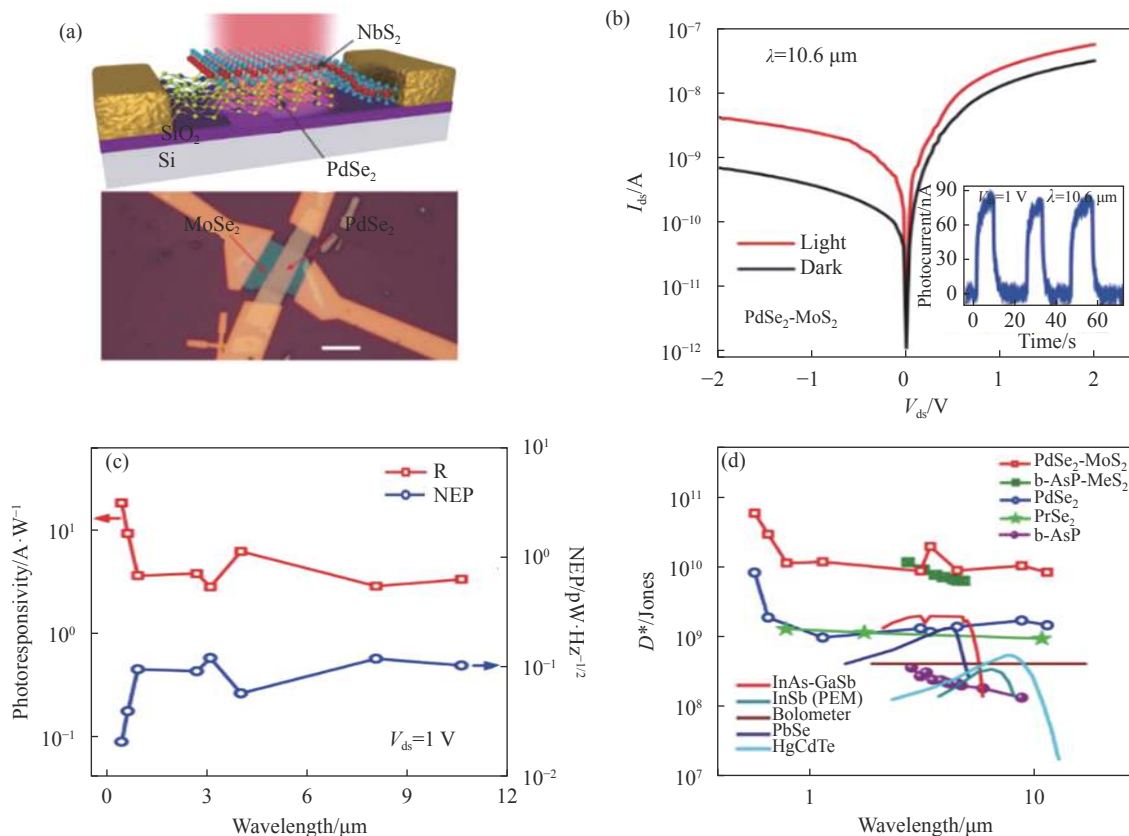


图 7 (a) PdSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 红外光电探测器结构示意图和实物电镜照片; (b) 暗态时和在入射光功率为 439.5 nW 的 10.6 μm 激光照射时 I<sub>ds</sub>-V<sub>ds</sub> 特性曲线的半对数图, 插图: V<sub>ds</sub>=1 V, 10.6 μm 的激光照射下 PdSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 光电探测器的时间分辨光电流响应; (c) 响应率和噪声等效功率随波长的变化; (d) 室温下各种二维材料和常规红外材料, 比探测率随波长的变化函数

Fig.7 (a) Schematic image of the PdSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> infrared photodetector and optical photograph; (b) Semi-logarithmic plot of I<sub>ds</sub>-V<sub>ds</sub> characteristic curves at dark condition and under illumination of 10.6 μm with an incident power of 435.9 nW, Inset: The time-resolved photoresponse of PdSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> photodetector under a 10.6 μm wavelength illumination at 1 V bias; (c) Responsivity and noise equivalent power as a function of wavelength; (d) Room temperature specific detectivity as a function of wavelength for various 2D materials and conventional infrared materials

#### 4 结束语

文中主要对几种基于二维材料的异质结光电探测器相关的研究成果进行了回顾和总结。其中, WSe<sub>2</sub>/ZnO LJFET 成功地解决了光增益和响应时间之间的矛盾, 实现了高增益和快速的光响应; 单边耗尽结的 MoS<sub>2</sub>/AsP 范德瓦尔斯 pp 结实现了 9 μs 的快速响应时间; InSe/AsP 反向隧穿器件高达 10<sup>7</sup> 的反向整流比; NbS<sub>3</sub> 和 PdSe<sub>2</sub> 作为很有前途的新型窄带二维层状材料, 在中红外光电探测中展示了出色的性能。但在实际应用上, 二维材料仍面临很大的挑战。例如大部分 2DLMs 需要通过机械剥离的方法所获得, 这种材料制备方式无法满足大面积需求。除此以外, 基于体材料的器件无论在科学研究还是在应用领域仍处

于领先地位。应该充分发挥 2DLMs 独特的材料属性和器件设计的灵活性, 结合体材料设计性能优异的器件。此外, 在光电探测器的研制中, 合理的工艺优化和结构设计是获得优异探测性能的保障。希望通过文中的介绍能激发感兴趣的学者在 2DMLs 的类别、结构、工艺及应用等方面进行更深入地研究。

#### 参考文献:

[1] Xu T F, Wang H L, Chen X Y, et al. Recent progress on infrared photodetectors based on InAs and InAsSb nanowires [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(29): 294004.  
 [2] Hu Weida, Li Qing, Chen Xiaoshuang, et al. Recent progress on advanced infrared photodetectors [J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(12): 12070. (in Chinese)

- 胡伟达, 李庆, 陈效双, 等. 具有变革性特征的红外光电探测器[J]. 物理学报, 2019, 68(12): 12070.
- [3] Luo Man, Wu Feng, Zhang Lili, et al. Detection of polarized light using two-dimensional atomic materials [J]. *Journal of Nantong University (Natural Science Edition)*, 2019, 18(3): 1-10. (in Chinese)  
罗曼, 吴峰, 张莉丽, 等. 二维材料偏振响应光电探测[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2019, 18(3): 1-10.
- [4] Guo N, Xiao L, Gong F, et al. Light-driven WSe<sub>2</sub>-ZnO junction field-effect transistors for high-performance photodetection [J]. *Advanced Science*, 2020, 7(1): 1901637.
- [5] Luo M, Wu F, Long M S, et al. WSe<sub>2</sub>/Au vertical Schottky junction photodetector with low dark current and fast photoresponse [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(44): 444001.
- [6] Tang Y C, Wang Z, Wang P, et al. WSe<sub>2</sub> photovoltaic device based on intramolecular p-n junction [J]. *Small*, 2019, 15(12): 1805545.
- [7] Wu F, Li Q, Wang P, et al. High efficiency and fast van der Waals hetero-photodiodes with a unilateral depletion region [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 4663.
- [8] Wu F, Xia H, Sun H D, et al. AsP/InSe Van der Waals tunneling heterojunctions with ultrahigh reverse rectification ratio and high photosensitivity [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(12): 1900314.
- [9] Wang Yang, Wu Peisong, Wang Zhen, et al. Air-stable low-symmetry narrow-bandgap 2D sulfide niobium for polarization photodetection [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(45): 2005037.
- [10] 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.



第一作者简介: 陈红富 (1996-), 男, 2019 年 9 月于南通大学信息科学技术学院攻读信息与通信工程专业硕士学位, 主要从事异维集成吸收区与倍增区分离雪崩光电二极管的研究工作, 当前以第二作者申请国家发明专利 2 篇。Email: 1107908424@qq.com



通讯作者简介: 罗曼 (1991-), 女, 讲师。2014 年 9 月至 2019 年 6 月于中国科学院上海技术物理研究所微电子学与固体电子学专业攻读工学博士学位; 2019 年 7 月加入南通大学。主要从事二维材料光电子器件与光电探测器研究, 已发表 SCI 论文十余篇, 包括 *Advanced Materials*, *Advanced Functional Materials*, *Advanced Science*, *Nanotechnology* 等期刊。Email: luoman@ntu.edu.cn



通讯作者简介: 余晨辉 (1976-), 男, 教授, 博士生导师。2003 年 9 月至 2007 年 6 月于中国科学院上海技术物理研究所微电子学与固体电子学专业攻读理学博士学位。毕业后在西南技术物理研究所 (中国兵器工业集团 209 所)、华中科技大学武汉光电国家实验室 (筹)、上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室、加拿大曼尼托巴大学等单位相继从事半导体相关研究工作。2011 年 3 月至今, 任职于南通大学江苏省专用集成电路设计重点实验室, 主要从事半导体器件及系统应用等教学和研究工作, 迄今为止已发表 SCI 论文 50 余篇, 申请国家发明专利近 20 余项。Email: ychntu@126.com