

二维材料在红外探测器中的应用最新进展 (特邀)

贾欣宇^{1,2}, 兰长勇^{1,2*}, 李 春^{1,2}

(1. 电子科技大学 光电科学与工程学院, 四川 成都 611731;

2. 电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 611731)

摘要: 二维材料, 具有原子厚度, 以其独特的物理、化学性质, 吸引了广大研究人员的关注, 成为了众多研究领域 (如物理、材料、电子、光电子和化学等) 的明星材料。因二维材料具有较高的载流子迁移率、强的光-物质相互作用、电/光学性质各向异性等, 使其在光电子领域具有光明的应用前景。其中, 窄带隙二维材料, 如黑磷、黑磷砷等, 在红外光电探测器中表现出巨大的应用潜力, 成为了红外探测领域的新宠。文中将对二维材料在红外探测器中的应用, 特别是光子型光电探测器的最新进展进行介绍。首先对二维材料的背景进行介绍; 然后介绍表征光电探测器的关键参数; 接着介绍二维材料在红外探测器中的最新进展, 分别展示了单二维材料红外探测器、异质结红外探测器和光波导红外探测器方面的进展; 最后对二维材料在红外探测器中的应用进行展望。

关键词: 二维材料; 异质结; 光电探测器; 红外

中图分类号: TN215 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20220065

Recent advances in two-dimensional materials in infrared photodetectors (*invited*)

Jia Xinyu^{1,2}, Lan Changyong^{1,2*}, Li Chun^{1,2}

(1. School of Optoelectronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China;

2. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

Abstract: Two-dimensional (2D) materials, which have a thickness on the atomic scale, have attracted wide attention due to their unique physical and chemical properties. Because of their high carrier mobility, strong light-matter interaction, and anisotropic electronic/optical properties, etc., 2D materials show promising applications in optoelectronics. Among the 2D materials, narrow band gap semiconductors, such as black phosphorus, black arsenic phosphorus, etc., have shown huge potential in infrared photodetectors and have become star materials in infrared photodetectors. In this review, recent advances in 2D materials in infrared photodetectors are introduced, with an emphasis on photodetectors depending on the inner photoelectronic effect. First, the background of 2D materials is introduced. Then, the key parameters for infrared photodetectors, such as the responsivity, quantum efficiency, specific detectivity, and response speed, are listed. This is followed by the presentation of the recent advances of 2D materials in infrared photodetectors, which is divided into three parts: single component 2D material photodetectors, heterostructure infrared photodetectors, and waveguide photodetectors. Finally, a

收稿日期: 2022-01-21; 修订日期: 2022-03-04

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFB2203504); 国家自然科学基金 (61605024、62074024、61775031)

作者简介: 贾欣宇, 男, 硕士, 主要从事二维半导体材料与器件方面的研究。

通讯作者: 兰长勇, 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事低维光电子材料与器件方面的研究。

summary and outlook are provided for a guideline. We hope the present review will show the huge potential of 2D materials in infrared photodetectors and attract more exciting work on infrared photodetectors based on 2D materials in the future.

Key words: two-dimensional materials; heterostructures; photodetectors; infrared

0 引言

自从石墨烯被发现并引起轰动以来,范德瓦尔斯层状材料引起了研究人员的极大关注^[1-4]。由于层与层之间是通过弱的范德瓦尔斯力结合,这类层状材料极易通过各种方法剥离出单层、少层材料。单层、少层的材料,其厚度在纳米量级,因此被称为二维材料。这类二维材料表现出不同于体材料的许多奇异性质,如同厚度相关的能带结构^[5-6]、强的光-物质相互作用^[7-10]、谷旋光特性^[11-12]等等。正是由于二维材料的独特特性,其引起了研究人员的广泛关注,成为当前物理学、化学、材料学、电子/光电子学等领域的研究热点,使其具有广泛的应用,并且有希望解决传统材料难以解决的棘手问题。例如,随着半导体工艺节点的继续缩小,硅基电路基本上已经到了极限,短沟道效应限制了硅基电路的继续缩小。二维材料具有超薄的特性,可以克服短沟道效应,使得摩尔定律得以延续^[13-14]。二维材料超薄的特性还带来了另外一个优点:机械柔韧性。因此,二维材料特别适合应用于柔性设备、可穿戴设备等,而传统的半导体材料难以胜任^[15-17]。强烈的光-物质相互作用使得二维材料在光电探测器领域具有光明的应用前景^[18-20],特别是其超薄的特性有望减小暗态电流,在红外探测器领域潜力巨大。

光电探测器是一种将光信号转变为电信号的器件,红外光电探测器就是将红外光转变为电信号的器件。红外光电探测器在军用和民用领域均具有很广的应用,如红外测温仪、导弹尾焰探测等。常规用于光子型探测器的红外材料,如 InGaAs、HgTeCd 等,存在制作成本高,同硅基电路集成困难,常常工作于低温等缺点,严重制约了红外探测器的发展。因此,发展新型红外光电探测器具有重要的意义。低维材料由于具有优异的光电特性,在红外探测器方面具有重要的应用,并取得了很大的发展。如基于 III-V 纳米线的红外探测器具有很好的探测性能,如高的响应度和量子效率,引起研究人员的广泛关注^[21-24]。但是对

于一维材料存在着规模化生长的困难,并且难以实现器件的规模化集成^[23]。量子点光电探测器往往需要基于 III-V 多层膜制作工艺,成本较高,且存在同硅基电路集成困难的缺点^[25]。相比于体材料和其它低维材料,二维材料中红外探测器中有许多优势:二维材料表面没有悬挂键,表面复合可以得到有效抑制;二维材料通过堆垛构成异质结,不需要考虑晶格失配问题,可以构建各种类型的异质结,也可以方便的同硅基电路集成;同体材料相比,二维材料体积小,所以具有更小的噪声;二维材料具有强的光-物质相互作用,对红外光吸收强烈;超薄的特性使其在柔性器件中应用潜力巨大;已发现的半导体二维材料带隙覆盖广,基本能够实现整个红外区域的探测,并且带隙易于受外界调控。目前,二维材料在红外探测器方面的应用已经得到了广泛的研究,一系列创新型的研究成果已发表出来。例如,基于石墨烯-半导体量子点的红外光电探测器具有超高的响应度,展示了在宽光谱高灵敏度阵列成像器件方面的应用前景^[26-27]。二维材料单极势垒光电探测器可以实现超低暗态电流和超快响应速度^[28]。尽管二维材料红外光电探测器已显示出诱人的前景,但离实际应用还有很长的路要走。实验室中的探测器往往在某一个参数上占优势,但综合性能并不理想。因此,需要研究人员进一步挖掘,发现新材料、新的器件结构等,将二维材料红外探测器推向实际应用。文中将二维材料在红外探测器中的应用,特别是光子型光电探测器的最新进展进行介绍,以期展示二维材料的独特特性,抛砖引玉。本文首先对二维材料的背景进行介绍;然后介绍表征光电探测器的关键参数;接着介绍二维材料在红外探测器中的最新进展;最后对全文进行总结,并对二维材料在红外探测器中的应用进行展望。

1 光电探测器的关键参数

评价光电探测器性能依赖多个重要的基本参数。因此,理解关键性能参数的准确含义非常重要。

以下列举出文献中经常给出的一些性能参数,并予以适当的描述。

1.1 光响应度

光响应度 (R) 是最常用的表征光电探测器灵敏度的一个参数,定义为照射在光电探测器光敏面上单位功率引起的光电流,即:

$$R = \frac{I_{ph}}{P} \quad (1)$$

式中: I_{ph} 为对应的光电流 (光电流为光照下器件的电流减去暗态下的电流,即 $I_{ph} = I_{light} - I_{dark}$, I_{light} 为光照下的电流, I_{dark} 为暗态下的电流); P 为照射在光敏面上的光功率。如果信号用电压来表示,则称为电压响应度,可定义为一定波长光照下,光电探测器的输出平均光电流 I_{ph} , 与平均入射光功率 P 之比,也可用电压来表示,即:

$$R = \frac{V_{ph}}{P} \quad (2)$$

光响应度表征了探测器入射光信号转换为电信号的能力,光响应度越大,说明单位光功率照射下可以获得更大的光电流/光电压。因此,一般而言光响应度越大越好。光响应度一般是入射光波长和功率的函数,即 $R = R(\lambda, P)$ 。

1.2 量子效率

量子效率一般又分为内量子效率和外量子效率。内量子效率指材料中产生的光生电子-空穴对同吸收的光子数之比。一般而言,器件层面,更值得关注的是入射到材料上的总光子数引起的光生载流子数目,所以往往不计算内量子效率,而是给出外量子效率 (η),即光生载流子量和入射的光子数之比。对于光电探测器,外量子效率可以写为:

$$\eta = \frac{I_{ph}/e}{P/h\nu} \quad (3)$$

式中: I_{ph} 为光生电流; e 为单个电子所带的电荷量; h 为普朗克常量; ν 为入射光频率; P 为入射光功率。量子效率是描述光电器件光电转换能力的参数,与材料的光吸收系数与载流子迁移率有着密不可分的联系。一般来说,对于结型器件,如肖特基光电二极管和 pn 结二极管,没有发生雪崩的情况下,增益小于 1,外量子效率小于 1;对于光电导器件,由于存在增益,外量子效率可大于 1。由外量子效率的定义可知光响

应度和外量子效率存在如下关系:

$$\eta = \frac{h\nu}{e} \cdot R \quad (4)$$

由于 R 是波长和光功率的函数, η 也同样是波长和光功率的函数。

1.3 等效噪声功率

对于光电探测器而言,并非响应度越高,探测器探测微弱信号的能力越强。当器件对微弱信号的响应和噪声处于相同的水平时,信号就难以同噪声区分开。因此,噪声的大小限制了探测器所能探测的微弱信号的水平。为了表征噪声的大小,引入了噪声等效功率 (NEP),其定义为当信号电流 I_{ph} 同噪声电流 i_n 相等时对应的辐照在探测器上的光功率,即探测器的输出信号与噪声功率比值为 1 时对应的光功率。然而,在通常情况下,信噪比为 1 时,信号很难直接测量,因此转而在较高信号电平上通过线性外延得到 NEP ,如公式 (5) 所示:

$$NEP = \frac{P}{I_{ph}/i_n} \quad (5)$$

式中: i_n 为噪声电流。由响应度的定义,可以得到 NEP 同响应度 R 的关系:

$$NEP = i_n/R \quad (6)$$

显然, NEP 正比于噪声电流,反比于响应度。

1.4 比探测度

为了更好地表征光电探测器的性能,将响应度和等效噪声功率结合,定义了一个新的灵敏度参数:探测度 (D),其定义为噪声等效功率的倒数,即 $D = 1/NEP$ 。显然, NEP 越小, D 越大,说明器件探测性能越好。因为 NEP 与探测器的光敏面积 (A) 和工作带宽相关 (Δf),因此 D 也与 A 和 Δf 相关。由于 D 的这个特性,不同探测器之间的优劣比较难以进行,所以需要把与探测器光敏面积和工作带宽相关的参数排除。为此,定义了比探测度 D^* (又称为归一化探测度):

$$D^* = \frac{(A\Delta f)^{1/2}}{NEP} \quad (7)$$

比探测度 D^* 的物理含义是当探测器具有单位面积的光敏面积,工作带宽为 1 Hz 时,单位入射光功率所能获得的信号噪声比,其单位为 $\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$,或写为 Jones。比探测度 D^* 避免了由于光敏面积、工作带宽带来的影响,在一定程度上可区分光电探测器的性能。

1.5 响应时间

响应时间分为上升时间和下降时间。上升时间指的是从给予光照探测器输出信号从 0 升高到稳定值的 $1-1/e$ 倍, 即稳定值的 63% 所用的时间。下降时间则是指去除光照后, 探测器输出信号由稳定值下降为原来的 $1/e$ 倍, 即稳定值的 37% 所用时间。除此以外, 另外一种常用的响应时间的定义为上升阶段从稳定值的 10% 变到 90% 所用时间为上升时间, 下降阶段从稳定值的 90% 下降到 10% 所用时间为下降时间。

响应时间表征了器件对光照变化的响应速度, 对于实际应用来说非常重要。在大多数场合都要求具有很快的响应速度。限制光子型器件的响应速度因素主要有: 载流子迁移率、载流子寿命和电路的 RC 常数。对于光电导型器件, 主要受到载流子寿命的限制, 对于肖特基和 pn 结光电二极管, 限制因素主要是载流子迁移率, 只有在响应速度非常快的情况下电路的 RC 常数将成为约束响应时间的瓶颈。

1.6 响应光谱范围

对于红外光电探测器, 要求其截止波长在红外光范围之内。对于光子型红外探测器, 探测器的截止波长一般由材料的能带宽度 (E_g) 决定, 工作波长满足下式:

$$\lambda < \lambda_c = \frac{1.24}{E_g} \quad (8)$$

式中: 波长 λ 的单位为 μm ; 能带宽度 E_g 的单位为 eV。对于近红外探测器, 要求截止波长 $\lambda_c > 1.1 \mu\text{m}$ (对应带隙 $E_g < 1.13 \text{ eV}$); 短波红外探测器, 要求 $\lambda_c > 2.5 \mu\text{m}$ (对应带隙 $E_g < 0.5 \text{ eV}$); 中波红外探测器, 要求 $\lambda_c > 5 \mu\text{m}$ (对应带隙 $E_g < 0.25 \text{ eV}$); 长波红外探测器, 要求 $\lambda_c > 14 \mu\text{m}$ (对应带隙 $E_g < 0.09 \text{ eV}$)。由此可见, 随着截止波长的增加, 需要半导体的带隙更窄。除了利用带间跃迁产生光生载流子的方法, 也可以利用缺陷能级到带边的跃迁产生光生载流子, 这样就可以在带隙较大的材料中实现对红外光的吸收。

2 二维材料在红外光电探测器中的应用

二维材料应用于红外光子型光电探测器中, 对其带隙提出了特殊的要求: 即必须是窄带隙半导体。对于较宽带隙的二维材料, 如 MoS_2 , 往往需要在材料中引入缺陷能级, 实现对红外光子的吸收^[29-30]。但是,

缺陷的引入使得材料的其他性质, 如载流子迁移率急剧降低, 不利于高性能光电探测器的实现。因此, 本节仅限于讨论窄带隙二维材料。文中将基于器件的基本结构进行分类讨论: 单个材料和异质结构。基本器件结构为: 金属-半导体-金属结构, 也就是在半导体上制备源、漏两个电极。通常还会引入第三个电极: 栅极, 用以调控半导体中的载流子浓度。如果是单个材料, 且只考虑内生光电效应, 存在两种工作模式: 一种是电极接触为欧姆接触, 给予适当的偏置电压, 器件工作在光电导模式; 一种是电极不是欧姆接触, 没有给予偏压的情况下, 器件工作在肖特基光电二极管模式 (光伏型), 如果接触势垒不是很高, 在给予足够大的偏置电压时, 器件也工作于光电导模式。对于异质结构, 文中主要讨论二维材料堆垛型异质结的最新进展, 其它的异质结情况, 如零维-二维、一维-二维、二维-三维异质结光电探测器, 可以参看相关参考文献 [31-33]。二维堆垛型异质结材料间的能带排列、偏压大小也可以工作于光电导型或者光伏型。此外, 文中还介绍了二维材料在光波导型红外光电探测器中的应用。

2.1 单个材料

2.1.1 黑磷 (BP) 和黑磷砷

黑磷具有范德瓦尔斯层状结构, 层与层之间通过弱的范德瓦尔斯力结合^[34]。在层内, 每一个磷原子同三个近邻磷原子以共价键相连, 形成褶皱的蜂窝状结构, 如图 1(a) 所示。单层黑磷的带隙约为 2 eV, 而块体黑磷带隙为 0.3 eV, 并且都为直接带隙半导体^[35]。同时黑磷具有很高的载流子迁移率, 如~10 nm 厚的黑磷载流子迁移率高达~1000 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ ^[36]。宽的带隙可调范围和优良的电学性能, 使得黑磷在光电子领域具有很大的应用潜力^[35]。Xia F. 等人发现黑磷的带隙可以通过静电场大幅度的调控^[37-38], 如对 10 nm 厚的黑磷, 带隙可以从 300 meV 降到 50 meV, 如图 1(b) 所示。因此, 该研究组将这种现象应用于静电场调谐的光电探测器。对于 10 层的黑磷, 通过施加静电场后, 器件可对 5 和 7.7 μm 的红外光进行响应, 如图 1(c) 所示。在 77 K, 对 3.4 μm 、5 μm 和 7.7 μm 波长的红外光的峰值响应度分别为 518 mA/W、30 mA/W 和 2.2 mA/W。此外, 其响应速度非常快, 带宽可达 1.3 GHz^[38]。除了静电调控调节带隙外, 应变也是比较方便的调节带隙

的方法。最近, Javay A 等研究发现黑磷的带隙可以通过应变得到大幅度的调控, 如图 1(d) 所示^[39]。这种大幅度的能隙调制, 说明其可以被用于探测范围可调谐的红外光电探测器中。该团队制作了基于 BP 的柔性光导型探测器 (如图 1(e) 所示), 用于研究应变对光电探测器性能的影响。黑磷的光响应度随应力、波长发生明显的变化, 如图 1(f) 所示。从图中可见, 其截止波长可以从 2.8 μm 连续调制 4.5 μm 。

为了拓展黑磷的红外探测光谱范围, 需要进一步降低黑磷的能隙, Liu B 等人发现可以通过将磷和砷形成合金, 即黑磷砷 (b-AsP), 使得合金的带隙可以下降到 0.15 eV^[40]。合金化后, 合金依然保持较高的载流子迁移率, 基于 $\text{As}_{0.83}\text{P}_{0.17}$ 纳米片的场效应晶体管空穴迁移率可达 110 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。Amani M 等人制作了基于 b-AsP 的光导型探测器, 发现通过改变组分, 探测器的截止波长可以由 3.9 μm (对应 BP) 变到 4.6 μm

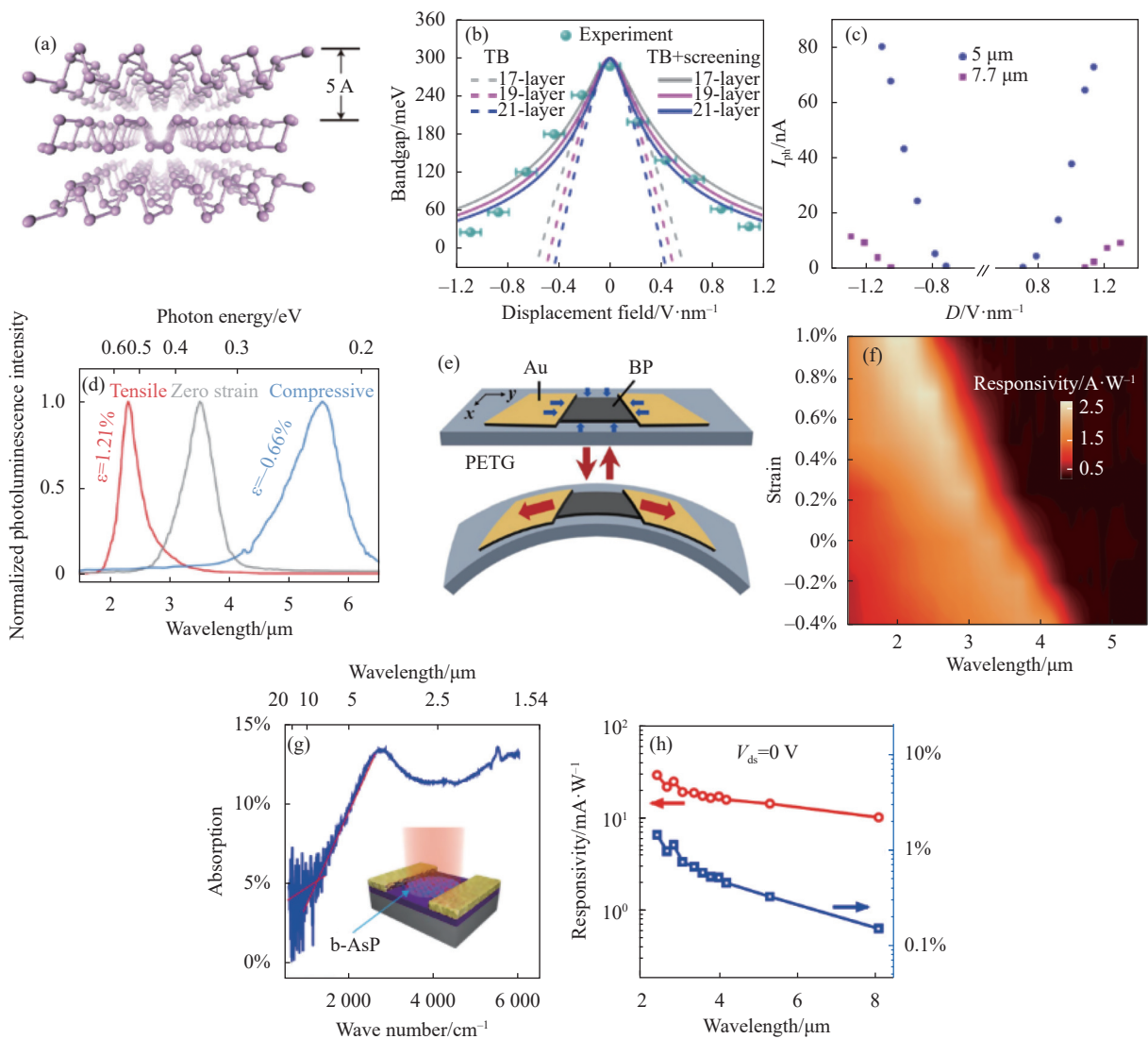


图 1 BP 和 b-AsP 光电探测器。(a) BP 的晶体结构^[36]; (b) 电场对 BP 带隙的调控^[38]; (c) 电场对 BP 光响应的调控^[37]。应变对 BP 能隙和光电探测的调控^[39]; (d) 应变对光致发光的调控; (e) 在 PETG 柔性衬底上光电探测器示意图; (f) 光响应度同波长和应变的关系。b-AsP 光导型探测器^[42]; (g) 含 P 17% 的 b-AsP 吸收谱; (h) 光响应度和外量子效率同波长的关系

Fig.1 BP and b-AsP photodetectors. (a) Crystal structure of BP^[36]; (b) Modulation of the bandgap of BP by electrical field^[38]; (c) Modulation of the photoresponse of BP by electrical field^[37]. Modulation of the bandgap and photoresponse of BP by strain^[39]; (d) Modulation of photoluminescence by strain; (e) Schematic of the BP photodetector on PETG flexible substrate; (f) Photoresponsivity vs wavelength and strain. b-AsP photodetector^[42]; (g) Absorbance spectrum of b-AsP with 17% P; (h) Photoresponsivity and EQE vs wavelength

(对应 $b\text{-As}_{0.91}\text{P}_{0.09}$)^[41]。Long M 等人则发现含 P 量为 17% 的 $b\text{-AsP}$ 的带隙只有 0.15 eV, 对应的波长为 $8.27\ \mu\text{m}$ ^[42], 如图 1(g) 所示。因此, Long M 等人制作了基于该组分的光导型探测器, 发现该光电探测器可对 $2.4\sim 8.05\ \mu\text{m}$ 的红外光具有响应, 且随着波长的增加响应度降低, 如图 1(h) 所示。光响应度随波长而降低主要源于光吸收的下降。器件对整个中红外区间的光响应度保持在较高的水平 ($15\sim 30\ \text{mA/W}$), 如图 1(h) 所示。此外, 器件也表现出较快的响应速度, 上升时间和下降时间分别为 0.54 ms 和 0.52 ms。由于 $b\text{-AsP}$ 继承了 BP 的晶体各向异性, 光电流沿晶体不同方向具有不同的大小, 如在 $4.034\ \mu\text{m}$ 光照射下, 沿扶手边方向同沿锯齿边方向光电流比高达 3.51。

2.1.2 过渡金属硫族化合物

过渡金属硫族化合物是被研究比较早的二维材料^[43-46], 如 MoS_2 , WS_2 。对于 MoS_2 和 WS_2 而言, 其带隙都较宽, 不太适合红外波段光的探测^[47-48]。但是可以采用引入缺陷的方法实现对红外光的探测^[29]。过渡金属硫族化合物中存在带隙在红外范围的窄带隙材料, 如 MoTe_2 和近期的热点材料 PdSe_2 和 PtSe_2 等。

(1) MoTe_2

MoTe_2 的稳定晶相为六角晶相 (2H 相或称为 α 相), 空间群为 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ^[49]。体材 MoTe_2 为间接带隙半导体, 带隙为 0.88 eV, 单层 MoTe_2 为直接带隙结构, 带隙为 1.07 eV^[50]。因此, MoTe_2 比较适合应用于短波红外波段探测器。Huang H 等人利用机械剥离的方法剥离出少层的 MoTe_2 , 并制作了基于少层 MoTe_2 的光导型探测器^[51]。该光电探测器具有宽谱响应 ($0.6\sim 1.55\ \mu\text{m}$), 同少层 MoTe_2 的窄带隙相一致, 如图 2(a) 所示。此外, 器件具有较好的响应度 ($1060\ \text{nm}$ 响应度达 $24\ \text{mA/W}$) 和响应速度 (1.6 ms)。为了提升少层 MoTe_2 对近红外光的吸收从而提升器件性能, You J 等人在 MoTe_2 表面铺上一层空心的金纳米棒, 利用空心金纳米棒局域表面等离子共振峰位于近红外的特性, 提升 MoTe_2 与近红外光的相互作用从而使得光电探测器的探测性能得到显著提升^[52]。由于空穴金纳米棒的共振吸收峰是一个很宽的峰, MoTe_2 光导型探测器在很宽的光谱范围内性能都得到了提升 (最大提升近 60 倍), 如图 2(b) 所示。此外, 响应度的提升几乎不对器件响应速度造成影响。

(2) PtSe_2 和 PdSe_2

PtSe_2 晶体具有典型的 1T 型六方晶体结构, 空间群为 $\text{P}\bar{3}\text{m1}$ ^[53]。两个 Se 原子层中间夹一层 Pt 原子层, 由共价键相结合, 构成 Se-Pt-Se 三明治结构。Se-Pt-Se 层之间则通过弱的范德瓦尔斯力结合, 如图 2(c) 所示。第一性原理计算发现单层和双层 PtSe_2 均为间接带隙半导体, 能带宽度分别为 ~ 1.2 和 $\sim 0.3\ \text{eV}$ 。对于更厚的 PtSe_2 , 则为金属性材料。窄带隙表面双层 PtSe_2 可以用于截止波长大于 $4\ \mu\text{m}$ 的中红外光探测。Yu 等人通过采用化学输运过程先合成 PtSe_2 单晶, 然后采用机械剥离的方法得到了单层和双层 PtSe_2 薄片; 基于单层和双层 PtSe_2 薄片构建了光电导光电探测器^[54]。研究发现, 单层 PtSe_2 光导型探测器对波长为 $632\ \text{nm}$ 和 $1.47\ \mu\text{m}$ 的光均具有良好的探测性能 (光响应度分别为 $0.9\ \text{A/W}$ 和 $0.15\ \text{A/W}$), 而对波长为 $10\ \mu\text{m}$ 的光则不能探测, 如图 2(d) 所示, 说明其带隙确实较大, 仅能对近红外波段的光进行探测。对双层 PtSe_2 光导型探测器的测试则发现其对波长为 $632\ \text{nm}$ 和 $1.47\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ 的光均具有很好的光响应, 响应度分别为 $6.25\ \text{A/W}$ 、 $5.5\ \text{A/W}$ 和 $4.5\ \text{A/W}$, 说明双层 PtSe_2 在中红外波段具有巨大的应用潜力, 如图 2(e) 所示。双层 PtSe_2 光导型探测器的响应速度在 ms 量级, 比一些石墨烯和其他半导体二维材料要快。理论上, 双层 PtSe_2 带间跃迁对应的截止波长应该在 $4\ \mu\text{m}$ 左右。通过一系列表征发现, 双层 PtSe_2 中 Se/Pt 原子比例不是严格的 2, 而是 $64/36$, 说明存在大量的 Se 缺位缺陷。因此, 对于 $10\ \mu\text{m}$ 光的响应可能源于缺陷诱导的带隙减小。采用 Ar 等离子对样品轰击人为制造缺陷, 然后测量其带隙, 发现双层 PtSe_2 的带隙进一步减小。通过第一性原理计算, 得到同实验一致的趋势, 说明带隙的减小确实是源于缺陷, 如图 2(f) 所示。该研究结果表明, 可以通过缺陷工程调节双层 PtSe_2 的带隙, 改变对应光电探测器的截止波长, 在多波段光电探测器方面有光明的应用前景。

PdSe_2 和 PtSe_2 均为贵金属硫族化合物, 但二者晶体结构有所区别, PdSe_2 晶体结构属于正交晶系, 空间群为 Pbca ^[55]。 PdSe_2 具有波浪状的层结构, PdSe_2 四面体彼此相连形成波浪状的层结构。研究发现, PdSe_2 具有很好载流子输运特性, 基于机械剥离的薄片 PdSe_2 场效应晶体管电子迁移率可达 $216\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[56]。

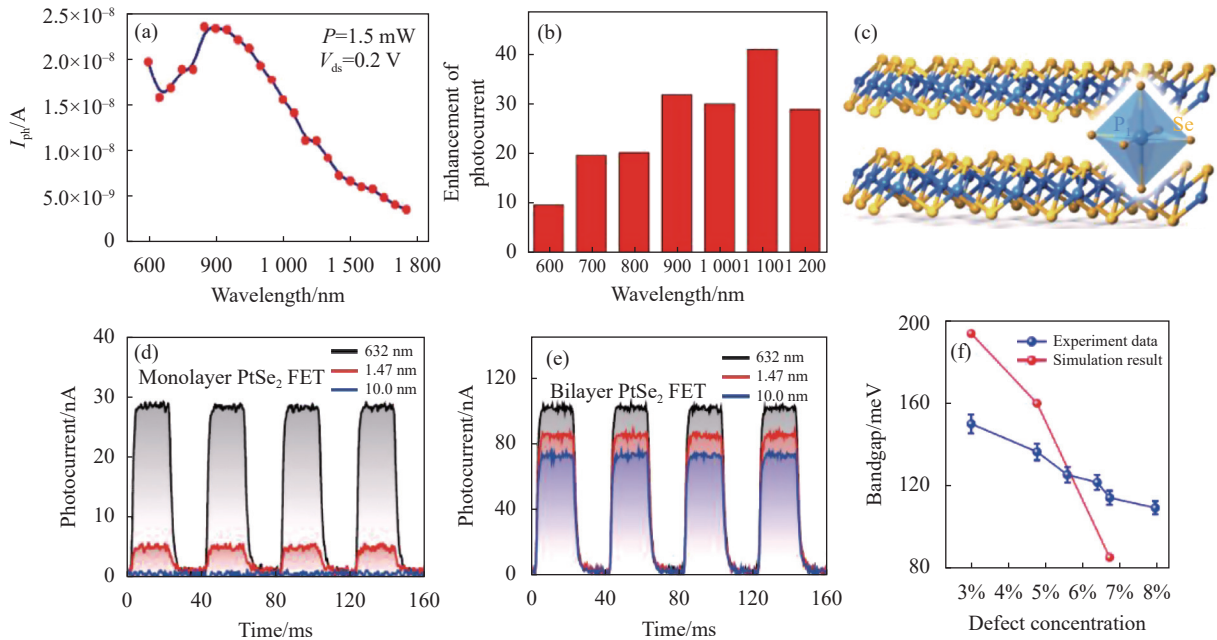


图 2 过渡金属硫化化合物光电探测器。(a) MoTe₂ 光导型探测器响应光谱^[51]；(b) Au 空穴纳米棒增强 MoTe₂ 光导型探测器增强因子同波长的关系^[52]。PtSe₂ 光导型探测器^[54]；(c) PtSe₂ 晶体结构；(d) 单层 PtSe₂ 光导型探测器动态响应；(e) 双层 PtSe₂ 光导型探测器动态响应；(f) PtSe₂ 带隙同缺陷浓度的关系

Fig.2 Photodetectors based on transition metal chalcogenides. (a) Photoresponse spectrum of MoTe₂ photodetector^[51]; (b) Enhancement factor vs wavelength of the Au hollow nanorod enhanced MoTe₂ photodetector^[52]. PtSe₂ photodetector^[54]; (c) Crystal structure of PtSe₂; (d) Dynamic photoresponse of monolayer PtSe₂ photodetector; (e) Dynamic photoresponse of bilayer PtSe₂ photodetector; (f) Bandgap of PtSe₂ vs defect concentration

光学方面的研究则发现 PdSe₂ 是一种间接带隙半导体，带隙随着厚度的增加而减小，单层带隙为 1.3~1.4 eV，而体材料的带隙有争议。Oyedele A D 等人利用微区光吸收谱结合第一性原理计算，认为体材的带隙为 0^[57]；而 Zhang G 等人利用类似的技术得到体材的带隙为 0.5 eV^[58]。不管怎样，两个研究小组的结果都证实了薄层 PdSe₂ 是一种窄带隙半导体材料。因此，PdSe₂ 在红外光电探测器方面具有较大的应用潜力。Liang Q 等人基于机械剥离的 PdSe₂ 薄片，制作了光电晶体管，该光电晶体管显示出优异的红外光探测性能^[59]。探测器具有很宽的响应光谱，探测范围从可见光到中红外波段 (~4.05 μm)，峰值响应位于 1064 nm，响应度高达 780 A/W。此外，由于 PdSe₂ 晶体结构的各向异性导致光电探测器对偏振光的响应具有各向异性的特性。机械剥离不适用于大规模器件制作，难以满足实际应用需求。为此，研究人员尝试利用化学合成的方法制作薄层 PdSe₂ 并对其红外探测性能进行研究。Mak C H 等人采用

金属 Pd 膜硒化的方法合成了 PdSe₂ 薄膜，并构建了光电导探测器^[60]。该光电导探测器具有较宽的光谱探测范围 (420~1200 nm)，在 3 V 的偏置电压下对 980 nm 的入射光响应度高达 $1.96 \times 10^3 \text{ A/W}$ 。然而，由于薄膜是多晶薄膜，具有较多的缺陷，导致响应速度较慢，上升和下降时间分别为 0.182 s 和 1.5 s。为了获得质量更高的 PdSe₂ 二维材料，研究人员采用化学气相沉积的方法制备单晶 PdSe₂ 纳米片^[61-63]。化学气相沉积制备的 PdSe₂ 单晶纳米片相比于多晶 PdSe₂ 薄膜具有更好的电子迁移率，如少层 PdSe₂ 电子迁移率高达 $294 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[63]，因此有望获得更好的光电探测性能。为此，Xu W T 等人制备了基于 PdSe₂ 纳米片的光导型探测器，该探测器对 914 nm 的激光响应度可达 660 A/W。

2.1.3 Te 纳米片

VI 族的 Te 材料具有独特的一维手性链状晶体结构：Te 原子通过共价键连接，沿 [0001] 方向，呈螺旋状，构成一维原子链。每个 Te 原子通过共价键和原

子链上的近邻 Te 原子相连。一维原子链通过范德瓦尔斯力堆叠构成三维结构,在垂直于 [0001] 方向呈六角排列,如图 3(a) 所示^[64]。孤对电子和反键态轨道使得体相 Te 材料具有间接带隙能带结构,能带宽度为 0.35 eV,在红外区域,对应波长为 3.54 μm ^[65]。尽管 Te 具有一维范德瓦尔斯晶体结构,采用适当的方法依然可以合成二维纳米结构的材料,如热蒸发法、水热法等。Te 除了具有很小的带隙外,实验发现二维 Te 纳米片具有很高的载流子迁移率,其室温空穴迁移率达到了 $700 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[66]。因此,二维 Te 材料在红外光电探测领域具有很好的应用前景。近期, Tong L 等人利用水热的方法制备了 Te 纳米片并将其应用于红外光电探测器,如图 3(b) 所示^[67]。他们发现厚度为 27.5 nm 的 Te 纳米片构成的光电探测器具有很宽的探测范围 (0.52~3.0 μm),如图 3(c) 所示。最为敏感的波长是 1.06 μm ,室温下光响应度高达 $1.36 \times 10^3 \text{ A/W}$,

比探测度 1.15×10^{10} Jones。对于 3 μm 的光也保持较高响应度 ($3.53 \times 10^2 \text{ A/W}$) 和比探测度 (3.01×10^9 Jones)。因为 Te 晶体结构是各向异性的,Te 纳米片光导型探测器对光的响应显示出偏振各向异性,对波长为 2.3 μm 的光响应各向异性比可达 8,如图 3(d) 所示。为了进一步提升 Te 基光电探测器的性能,需要对材料质量做进一步的提高。Peng M 等人采用化学气相沉积的方法制备了高质量的 Te 纳米线和纳米片并将其应用于红外光电探测器^[68]。研究发现,Te 纳米线和 Te 纳米片光导型探测器均具有很好的光电探测性能 (图 3(e)),对黑体具备较高的灵敏度,如 Te 纳米片光导型探测器对 1200 K 黑体的光响应度达到 A/W 量级,并且具有偏振各向异性的特性,如图 3(f) 所示。

2.1.4 Bi₂O₂Se

Bi₂O₂Se 晶体结构属于正交晶系,空间群 I4/mmm, Bi 原子同 O 原子通过共价键构成 Bi₂O₂ 层,且带正

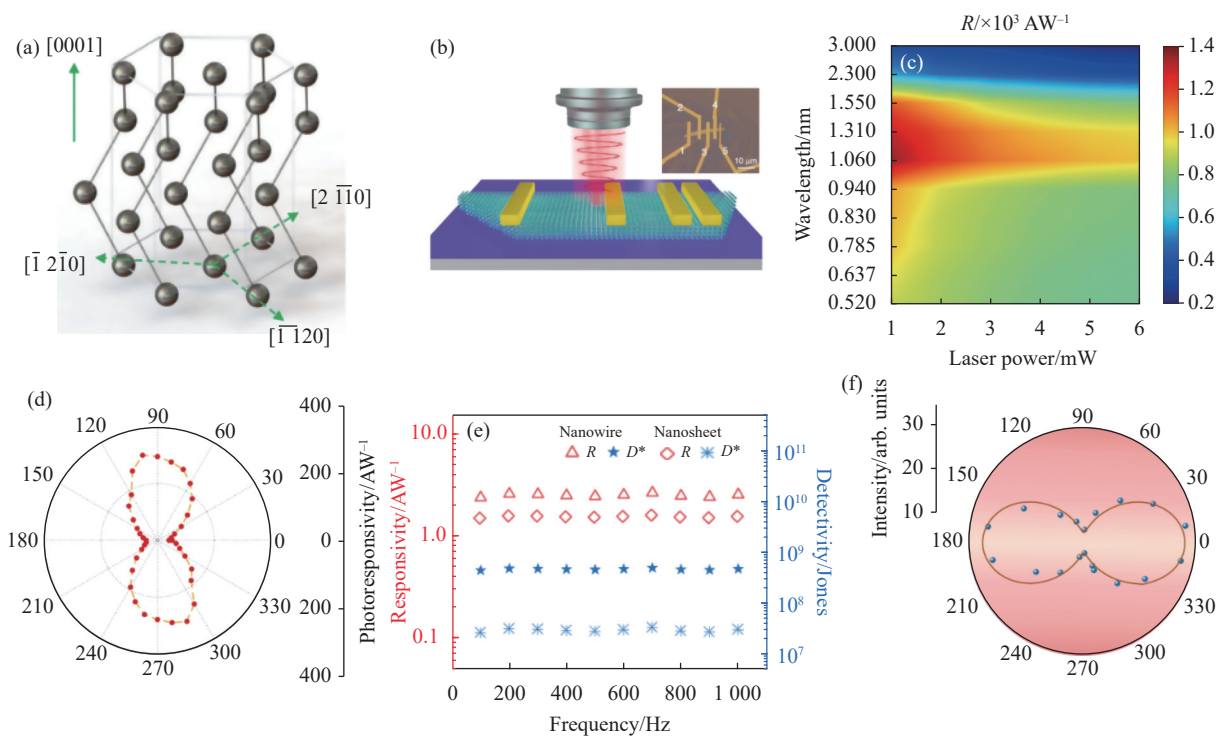


图 3 Te 纳米片光导型探测器。(a) Te 的晶体结构^[64]。基于水热法制备的 Te 纳米片光导型探测器^[67];(b) 器件结构和实物显微镜照片;(c) 响应度与波长和激光功率的关系;(d) 对 2.3 μm 光的各向异性响应。基于化学气相沉积法合成的 Te 纳米材料的光导型探测器^[68];(e) 纳米线和纳米片光电探测器的黑体辐射响应;(f) 纳米片光电探测器的各向异性光响应

Fig.3 Te nanosheet photodetector. (a) Crystal structure of Te^[64]. Photodetector based on Te nanosheet from hydrothermal synthesis^[67]; (b) Schematic of the photodetector; (c) Photoresponsivity vs wavelength and laser power; (d) Anisotropic photoresponse when irradiated by 2.3 μm light. Photodetectors based on Te nanostructures synthesized from chemical vapor deposition^[68]; (e) Photoresponse of nanowire and nanosheet detector to black body irradiation; (f) Anisotropic photoresponse of nanosheet detector

电, Se 层带负电, Bi_2O_2 层与 Se 层交替堆叠构成 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 晶体, 层与层之间靠层间分子力结合^[69]。同大多数的二维材料不同, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 没有标准的范德瓦尔斯间隙。角分辨光电子能谱测试和理论计算发现 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的带隙为 ~ 0.8 eV, 电子有效质量为 $0.14 m_0$ (m_0 为电子质量)^[69]。 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的层状结构使得可以采用化学气相沉积的方法合成 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 纳米片, 方便制作电子和光电子器件。此外, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 在空气中非常稳定。实验测得 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 纳米片的 Hall 迁移率非常高, 1.9 K 为 $2.9 \times 10^4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 室温为 $450 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[69]。高的迁移率和合适的能带宽度有助于制作高灵敏度和高速的光电探测器。因此, Yin J 等人制作了基于

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的光电探测器^[70]。在不加偏置电压的情况下, 探测器工作于光伏模式, 器件对可见光到 1700 nm 的光均有响应, 同 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的吸收谱一致, 如图 4(b) 所示, 说明光响应来自光生载流子。外加偏置电压后, 器件工作于光电导模式, 此时器件显示出非常高的光响应度。对 1200 nm 的光, 在入射光功率仅 100 pW 量级时, 光响应度高达 65 A/W, 如图 4(c) 所示。此外, 器件具有宽光谱响应, 不同波长的光响应度不同, 可见光较大, 如对 532 nm 的光响应度高达 5800 A/W, 红外光则衰减很快, 对 1550 nm 的光响应度仅 0.1 A/W。器件在零偏压下的具有非常快的响应速度, 约 1 ps (图 4(d)), 等效带宽为 500 GHz, 说明 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 在高速

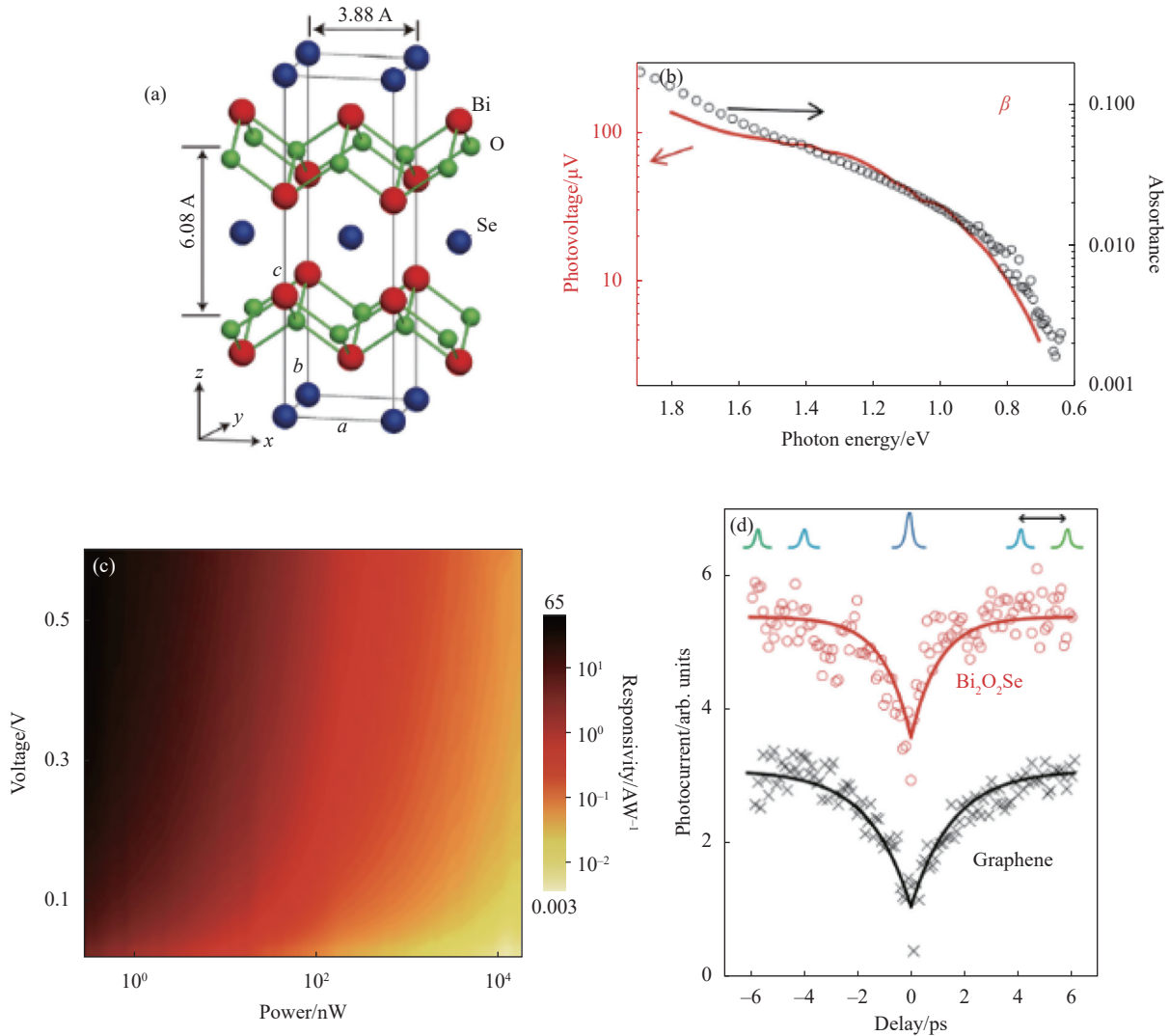


图 4 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 探测器。(a) $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的晶体结构^[69]。 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 探测器性能^[70]: (b) 光响应谱和光吸收谱; (c) 光响应度同偏压和入射光功率的关系; (d) 响应时间

Fig.4 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ photodetector. (a) Crystal structure of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ^[69]. Performance of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ photodetector^[70]: (b) Photoresponse spectrum and absorbance spectrum; (c) Photoresponsivity vs bias voltage and light power; (d) Response time

红外光电探测器领域具有巨大的应用前景。Li J 等人发现对于含氧 O 缺位的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 纳米片,接触为肖特基接触,相比于没有 O 缺位的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 纳米片,暗态电流降低了,对应探测器的比探测度增大^[71]。此外,采用相同的金属电极,对于厚层 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 纳米片是欧姆接触,薄层则为肖特基接触。由于接触的不同和衬底对载流子散射的不同,器件的光响应度随着厚度的增加而变大。

2.2 异质结光电探测器

范德瓦尔斯层状材料,由于表面没有悬挂键,依靠弱的范德瓦尔斯键实现不同层的堆垛构成整体。利用这个特性,可以将不同的二维材料堆叠在一起构成垂直堆垛型异质结,而不需要考虑不同材料之间的晶格失配。由于没有悬挂键,二维材料异质结的异质界面不存在常规材料的界面态问题,光生载流子在界面处通过界面态的复合被抑制,有利于制作高性能光电器件。此外,将具有不同物理特性的二维材料构成异质结,可以实现多功能器件。

二维-二维堆垛型异质结由两种不同的二维材料在垂直面内方向堆垛而成,这类异质结往往表现出奇异的光电特性。近期,在二维材料异质结红外探测器的研究中,研究人员发现了二维材料特有或者易于实现的三种机制的光电探测器:弹道雪崩效应、层间激子效应和单极势垒效应。Gao A 等人研究了由少层 InSe 和少层 BP 构成的垂直堆垛型异质结构成的光电探测器的特性,如图 5(a) 所示^[72]。在适当的栅压下器件表现出整流效应,并且反向电压足够大的情况下出现雪崩击穿现象。通过分析证实这种雪崩效应源于弹道雪崩:空穴被电场加速,在边界碰撞电离产生电子-空穴对;产生的电子被加速,到达另一边界时发生碰撞产生电子-空穴对,碰撞电离仅发生在两个边界处,在两个边界之间不发生,如图 5(b) 所示。低温下 (10 K) 该种类型的器件显示出优异的光电探测性能,如图 5(c) 所示。在 $4\ \mu\text{m}$ 的光照偏置电压为 $-4.3\ \text{V}$ 时倍增因子高达 3×10^4 ,并且光子探测极性接近 6000 个光子。然而,对于红外探测器,人们更希望其能够在室温下工作。由于热激发载流子浓度过高,传统的 III-V 族和 II-V 族半导体红外光电探测器只能工作在低温。最近, Lukman S 等人发现可以利用 WS_2/HfS_2 异质结层间激子效应实现室温下红外光的高效探

测^[73]。他们发现单层 WS_2 /(三层或体材) HfS_2 层间激子的吸收峰在 $0.2\ \text{eV}$ 左右,并且可以通过栅压对吸收峰位置进行调控。通过构建异质结光电探测器(如图 5(d) 所示),发现工作于光电导模式时,器件对于红外光具有很好的光电响应特性,如图 5(e) 所示。单层 WS_2 /三层 HfS_2 异质结器件对 $4.3\ \mu\text{m}$ 和 $4.7\ \mu\text{m}$ 的红外光的峰值响应度分别达到了 $9.5 \times 10^2\ \text{A/W}$ 和 $8.2 \times 10^2\ \text{A/W}$ 。此外,器件的响应速度在毫秒量级,比探测度优于商用红外探测器,特别是工作于室温和高温的状态,如图 5(f) 所示。进一步的,通过静电掺杂,层间激子吸收可以拓展到远红外波段,展现出层间激子效应在红外探测器中的巨大应用前景。采用单极势垒,如 nBn(n 型吸收层、势垒层和 n 型接触层)或者 pBp(p 型吸收层、势垒层和 p 型接触层),抑制器件的暗态电流,也可以提升红外光电探测器的工作温度。势垒层用于阻挡暗态电流,但允许光电流无阻碍通过,对势垒层的能带结构和同半导体的晶格匹配提出了苛刻的要求,在常规材料中实现比较困难。二维材料可用于构建范德瓦尔斯异质结,不受晶格匹配的限制,并且二维材料库中涵盖了各种能带结构的半导体材料,为构建单极势垒光电探测器提供了便利。Chen Y 等人利用二维材料构建了单极势垒红外光电探测器,发现器件展现出优异的性能^[28]。他们制作了 BP/ MoS_2 /石墨烯异质结 pBp 型光电探测器,如图 5(g) 所示,其中 BP 作为 p 型光吸收层,可以实现对红外光的吸收, n 型 MoS_2 作为势垒层,石墨烯作为 p 型接触层。该器件反向偏压下的能带图如图 5(h) 所示。光照下在 BP 中产生的光生空穴被负极快速抽出,而石墨烯处的空穴被 MoS_2 势垒所阻挡。同时,光生电子毫无阻碍的被正极收集。该探测器对黑体辐射具有良好的响应,如图 5(i) 所示。此外,器件还具有较快的响应速度,以 $2\ \mu\text{m}$ 激光作为光源,响应速度为 $28\ \mu\text{s}$,而以黑体作为光源,响应速度为 $92\ \mu\text{s}$ 。由于 BP 具有各向异性的特点,异质结器件也表现出对极化光探测的各向异性,各向异性比可达 4.9。对以上三种类型异质结光电探测器进行对比得到:弹道雪崩型探测器优势在于具有增益,能实现单光子探测,但缺点是工作温度低;层间激子光电探测器具有很高的增益,但工作于光导模式,响应速度慢;单极势垒光电探测器暗电流低,响应速度快,但是缺乏增益。因此,需要在

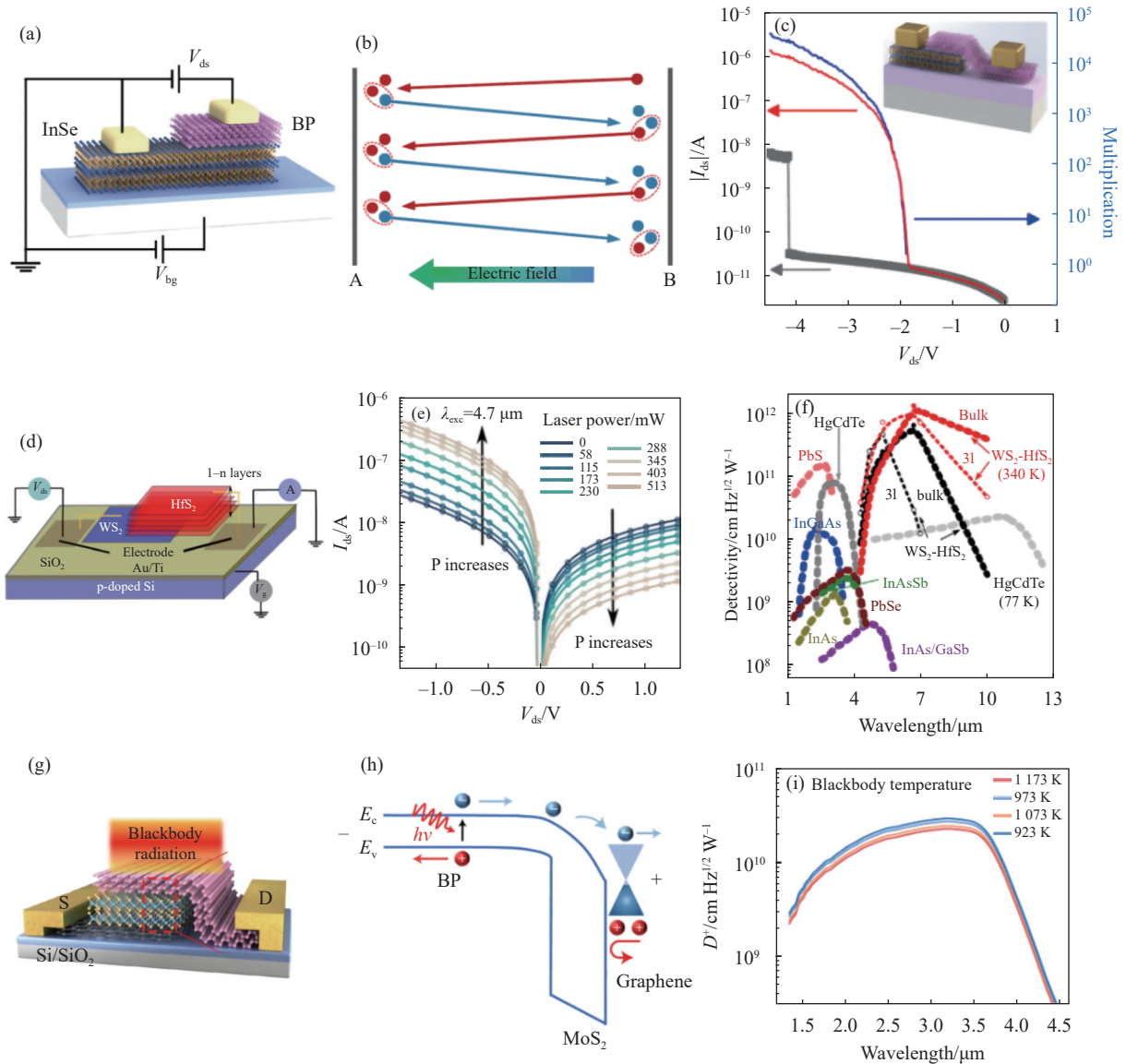


图 5 异质结光电探测器。InSe/BP 异质结雪崩光电探测器^[72]: (a) 器件结构示意图; (b) 弹道雪崩示意图; (c) 光响应特性。WS₂/HfS₂ 层间激子光电探测器^[73]: (d) 器件结构示意图; (e) 光照下的电流-电压曲线; (f) 比探测度对比。BP/MoS₂/石墨烯单极势垒光电探测器^[28]: (g) 器件结构示意图; (h) 反向偏压下的能带结构示意图; (i) 比探测度随波长的变化

Fig.5 Heterostructure photodetectors. Avalanche photodetector based on InSe/BP heterostructure^[72]: (a) Device structure; (b) Schematic of ballistic avalanche; (c) Photoresponse. Interlayer exciton photodetector based on WS₂/HfS₂ heterostructure^[73]: (d) Device structure; (e) Current vs voltage under light irradiation; (f) Specific detectivity vs wavelength. Unipolar barrier photodetector based on BP/MoS₂/graphene heterostructure^[28]: (g) Device structure; (h) Band structure under reverse bias; (i) Specific detectivity vs wavelength

发展室温工作、暗电流低、具备增益的高速探测器方向继续努力。

二维材料除了可以同二维材料构成高质量的异质结外,也可以同其他低维材料和体材料构成异质结,展现出优异的光电性能,可以参考相关综述文献 [31-33]。

2.3 光波导光电探测器

二维材料虽然同光具有强烈的相互作用,但是其

厚度太薄,能够被吸收的光非常有限。为了能够实现 对光的充分利用,研究人员采用了多种结构,如光学共振腔、波导结构等,用于增强光-物质相互作用。文中主要讨论光波导结构的光电探测器。这类探测器的好处是可以充分利用倏逝波,使光同二维材料充分作用。此外,这种结构非常适合应用于集成光学。

在过渡金属硫族化合物中因 MoTe₂ 带隙位于近

红外区间,因此 MoTe₂ 在波导探测器中的应用研究相对成熟。如 Ma 等人利用 MoTe₂ 构造了光波导探测器,示意图如图 6(a) 所示^[74]。将少层 MoTe₂ 光电探测器同硅光波导集成,光电探测器采用两电极结构。MoTe₂ 的一侧直接同金电极接触,另一侧则采用石墨烯将 MoTe₂ 和金电极分隔开。为了保护器件,在 MoTe₂ 顶部用 h-BN 覆盖。金电极和石墨烯放置的离硅波导足够远以防止额外的光损耗和量子效率的减小。由于采用的非对称结构的电极,注入到 MoTe₂ 的载流子减少了,暗态电流得到了抑制。石墨烯的使用有助于光生载流子的提取。在 3 V 的偏压下,对 1310 nm 的红外光响应度为 23 mA/W (19.5 nm MoTe₂)。采用

50 nm 的 MoTe₂, 响应度可以提升至 0.4 A/W。此外,器件还具有非常快的相应速度。同样在 3 V 的偏置电压下,其 3 dB 截止频率可以超过 500 MHz,如图 6(b) 所示。将 MoTe₂ 长度减少为 42 μm, 1 Gbit/s 下依然可以观察到明显的鱼眼图,如图 6(c) 所示。这些结果说明 MoTe₂ 可以被应用于超快的光波导光电探测器。这里的响应速度主要受到载流子渡越时间的限制。为了进一步提升器件的响应速度需要进一步减小电极之间的间距。为了达到足够小的电极间距,Flory 等人采用了上下电极结构,利用了二维材料很薄的特性,使得载流子渡越时间可以极大的减小^[75],其采用的器件结构如图 6(d) 所示。在硅波导上铺一层石墨

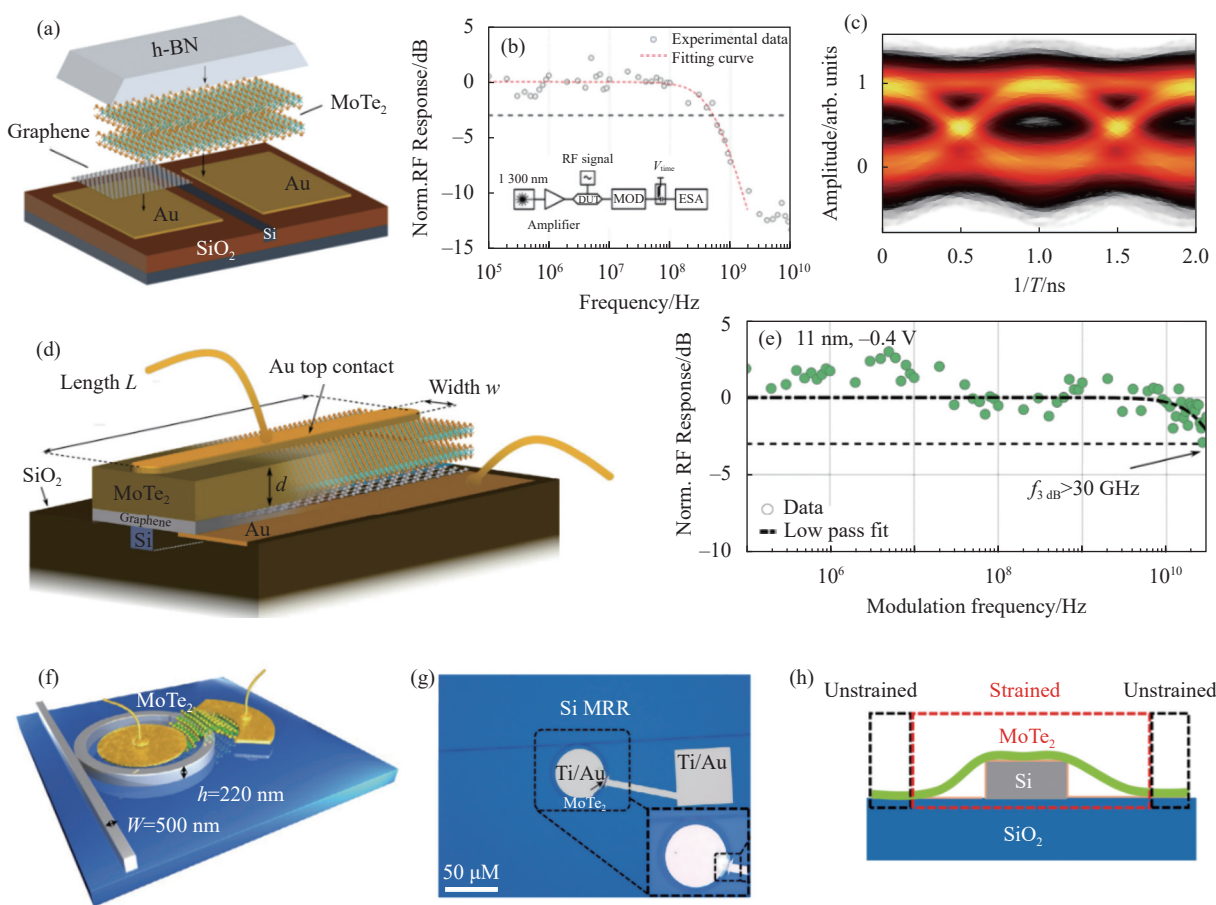


图 6 光波导探测器。左右电极结构的 MoTe₂ 光波导探测器^[74]: (a) 结构示意图; (b) 动态性能; (c) 鱼眼图 (1 Gbit/s)。上下电极结构的 MoTe₂ 光波导探测器^[75]: (d) 结构示意图; (e) 11 nm 厚的 MoTe₂ 光波导探测器的动态性能。含应力的 MoTe₂ 光波导探测器^[76]: (f) 器件结构示意图; (g) 器件实物图; (h) 器件中应变成形示意图

Fig.6 Waveguide photodetector. Photodetector based on MoTe₂ with left and right electrodes configuration^[74]: (a) Device structure; (b) Dynamic response; (c) Eye diagram (1 Gbit/s). Photodetector based on MoTe₂ with top and down electrodes configuration^[75]: (d) Device structure; (e) Dynamic response of the photodetector with 11 nm thick MoTe₂. Photodetector based on strained MoTe₂^[76]: (f) Device structure; (g) Device picture; (h) Schematic of the formation of strain in the device

烯作为电极同 MoTe₂ 接触, 在 MoTe₂ 顶部镀上金电极。研究发现, 基于该结构的光波导光电探测器对 1300 nm 红外光的 3 dB 截止频率随着 MoTe₂ 厚度的减小而增加, 11 nm 厚的 MoTe₂ 光电探测器 3 dB 截止频率大于 30 GHz(图 6(e)), 显示出其在高速光电探测器中的光明应用前景。光通信中 C 带 (1550 nm) 由于具有很小的传输损耗和信号可被放大的优势, 应用更为普遍。为了将 MoTe₂ 的探测范围拓展到 C 波段, Maiti R. 等人利用应变工程 (如图 6(f)-6(h) 将 MoTe₂ 带隙减小, 从而实现了 1550 nm 光的高效探测, 响应度可达 0.5 A/W, 并且等效噪声功率非常小, 为 90 pW Hz^{-0.5}[76]。此外, 其他的二维材料也在光波导探测器中展现出出色的性能, 如 Bi₂O₂Se^[77]、BP^[78] 等。

2.4 其他二维材料红外探测器最新进展

为进一步提高二维材料探测器件的性能, 可以引入量子点。量子点型光电探测器具有新颖的光电性能, 如在宽光谱中具有较高光学吸收、响应光谱可受量子点形貌调控等。无悬挂键的二维材料可以很好地与量子点进行结合, 在拥有较高载流子迁移率的基础上, 改进二维材料光电探测器对于高吸收的要求, 显著提高了探测器的光响应率与探测器率。Liu X 等人制备了基于氧化锌薄膜/还原氧化石墨烯薄膜的短波红外光电探测器, 并采用 Ge 量子点进行修饰^[79]。根据测试结果, 该探测器在 1.4 μm 波长可以达到 6.42×10¹¹ Jones 的比探测率。除了上述在二维混合异质结的应用, 量子点也可以作为敏化层, 提供陷阱中心, 使载流子能够得到多次循环, 大大提高光电导增益。Kufner D 等人通过在几层 n 型 MoS₂ 覆盖 p 型 PbS 量子点, 制备了 MoS₂/PbS 量子点混合光电导体^[80]。与单纯基于 MoS₂ 的光电探测器对比, 该探测器拥有更宽的光谱响应 (从 0.7 μm 扩展至 1.1 μm), 同时, 其响应度达到约 10⁵~10⁶ A/W。

二维材料所制备的光电探测器, 其性能普遍受到低光吸收的限制, 因此可考虑红外光电探测器与光学纳米结构的集成。例如, 利用金属纳米结构在光照下支持等离子体波的特性, 通过等离子激元的激发和衰减, 将入射光子的能量转移至热电子, 间接诱导光响应, 在一定程度上增强二维材料中光-物质相互作用^[81]。又或者, 如 Azar N S 等人在光学腔衬底上制备了二维 PtSe₂ 光电探测器, 通过改变光学腔衬底厚度

改变探测器光响应谱, 并在长波红外区达到 54 ns 的光响应^[82]。

3 总结与展望

二维材料以其独特而丰富的特性吸引了广大研究人员的广泛关注, 在红外探测器方面具有光明的应用前景。文中对二维材料在红外探测器中的最新进展进行了整理, 分别讨论了单个材料、异质结构和光波导红外探测器。尽管二维材料在红外探测领域取得了巨大的进步, 面向实际应用还存在许多问题。

(1) 二维材料的规模化制备问题。如黑磷、Bi₂O₂Se 等, 目前的报道要么是基于机械剥离, 或者是化学气相沉积制备的纳米片。而器件的规模化制作需要可靠的材料制备方法, 并且能够实现高质量、大面积、规模化的材料制备。这个对于二维材料, 特别是应用于红外光电探测的器的二维材料是急需解决的问题。

(2) 规模化器件制作工艺问题。目前报道的基于二维材料的红外光电探测器, 大多都是单个器件, 这主要源于大面积二维材料的缺乏。但是, 即便实现了大面积二维材料的合成, 规模化器件制作也是一个问题, 特别是对于异质结器件。目前, 已报道的异质结器件大多采用转移的方法制作, 存在难以规模化、器件个体之间差异大的问题。因此, 探索并优化规模化器件的制作工艺也是在应用之前需要解决的棘手问题。

(3) 二维材料的一大优点就是具有很好的机械柔韧性, 可制作柔性器件和可贴附器件, 在可穿戴设备上潜力巨大。红外光波长较长, 可以轻易穿透超薄的二维材料, 不利于提升二维材料红外光电探测器的灵敏度。如何充分利用二维材料超薄的特性又不损失对红外光探测的灵敏度是未来二维材料红外光电探测器在可穿戴设备中应用需要解决的问题。

除了以上三点外, 面向红外光探测的实际应用还有其他很多的问题需要解决, 这里就不再一一列举。随着研究的深入, 必将涌现出新的探测机制、新的器件结构, 相信在不久的将来, 二维材料将有望应用于实际设备中。

参考文献:

- [1] Liu Yuan, Duan Xidong, Shin Hyeon-Jin, et al. Promises and prospects of two-dimensional transistors [J]. *Nature*, 2021,

- 591(7848): 43-53.
- [2] Liu Chunsen, Chen Huawei, Wang Shuiyuan, et al. Two-dimensional materials for next-generation computing technologies [J]. *Nature Nanotechnology*, 2020, 15(7): 545-557.
- [3] Akinwande Deji, Huyghebaert Cedric, Wang Ching-Hua, et al. Graphene and two-dimensional materials for silicon technology [J]. *Nature*, 2019, 573(7775): 507-518.
- [4] Liu Yuan, Huang Yu, Duan Xiangfeng, et al. Van der Waals integration before and beyond two-dimensional materials [J]. *Nature*, 2019, 567(7748): 323-333.
- [5] Splendiani Andrea, Sun Liang, Zhang Yuanbo, et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂ [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(4): 1271-1275.
- [6] Mak Kin Fai, Lee Changgu, Hone James, et al. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(13): 136805.
- [7] Bernardi Marco, Palumbo Maurizia, Grossman Jeffrey C. Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(8): 3664-3670.
- [8] Britnell L, Ribeiro R M, Eckmann A, et al. Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films [J]. *Science*, 2013, 340(6138): 1311-4.
- [9] Li Yilei, Chernikov Alexey, Zhang Xian, et al. Measurement of the optical dielectric function of monolayer transition-metal dichalcogenides: MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂ [J]. *Physical Review B*, 2014, 90(20): 205422.
- [10] Jariwala Deep, Davoyan Artur R, Tagliabue Giulia, et al. Near-unity absorption in van der waals semiconductors for ultrathin optoelectronics [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(9): 5482-5487.
- [11] Zeng Hualing, Dai Junfeng, Yao Wang, et al. Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(8): 490-493.
- [12] Mak Kin Fai, He Keliang, Shan Jie, et al. Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(8): 494-498.
- [13] Desai S B, Madhupathy S R, Sachid A B, et al. MoS₂ transistors with 1-nanometer gate lengths [J]. *Science*, 2016, 354(6308): 99-102.
- [14] Shen Pin-Chun, Su Cong, Lin Yuxuan, et al. Ultralow contact resistance between semimetal and monolayer semiconductors [J]. *Nature*, 2021, 593(7858): 211-217.
- [15] Akinwande Deji, Petrone nicholas and hone james two-dimensional flexible nanoelectronics [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 5678.
- [16] Yao Jiandong, Yang Guowei. 2D group 6 transition metal dichalcogenides toward wearable electronics and optoelectronics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 127(3): 030902.
- [17] Cai Sa, Xu Xiaojie, Yang Wei, et al. Materials and designs for wearable photodetectors [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(18): 1808138.
- [18] Konstantatos Gerasimos. Current status and technological prospect of photodetectors based on two-dimensional materials [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 5266.
- [19] Lan Changyong, Shi Zhe, Cao Rui, et al. 2D materials beyond graphene toward Si integrated infrared optoelectronic devices [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(22): 11784-11807.
- [20] Koppens F H L, Mueller T, Avouris Ph, et al. Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(10): 780-793.
- [21] Guo Yanan, Liu Dong, Miao Chengcheng, et al. Ambipolar transport in Ni-catalyzed InGaAs nanowire field-effect transistors for near-infrared photodetection [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(14): 145203.
- [22] Gao Zhaofeng, Sun Jiamin, Han Mingming, et al. Recent advances in Sb-based III-V nanowires [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(21): 212002.
- [23] Sun Jiamin, Han Mingming, Gu Yu, et al. Recent advances in group III-V nanowire infrared detectors [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(18): 1800256.
- [24] Guo Yanan, Lu Dong, Miao Chengcheng, et al. Recent advances in semiconductor nanowires infrared photodetectors (invited) [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2021, 50(1): 20211010. (in Chinese)
- [25] Barve A V, Lee S J, Noh S K, et al. Review of current progress in quantum dot infrared photodetectors [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2010, 4(6): 738-750.
- [26] Konstantatos Gerasimos, Badioli Michela, Gaudreau Louis, et al. Hybrid graphene-quantum dot phototransistors with ultrahigh gain [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(6): 363-368.
- [27] Goossens Stijn, Navickaite Gabriele, Monasterio Carles, et al. Broadband image sensor array based on graphene-CMOS integration [J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(6): 366-371.
- [28] Chen Yunfeng, Wang Yang, Wang Zhen, et al. Unipolar barrier photodetectors based on van der Waals heterostructures [J]. *Nature Electronics*, 2021, 4(5): 357-363.
- [29] Xie Ying, Liang Fei, Wang Dong, et al. Room-temperature ultrabroadband photodetection with MoS₂ by electronic-structure engineering strategy [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(50): 1804858.

- [30] Huang Zhongzheng, Zhang Tianfu, Liu Junku, et al. Amorphous MoS₂ photodetector with ultra-broadband response [J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2019, 1(7): 1314-1321.
- [31] Wang Haoyun, Li Zexin, Li Dongyan, et al. Van der waals integration based on two-dimensional materials for high-performance infrared photodetectors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(30): 2103106.
- [32] Wu Jiangbin, Wang Nan, Yan Xiaodong, et al. Emerging low-dimensional materials for mid-infrared detection [J]. *Nano Research*, 2021, 14(6): 1863-1877.
- [33] An Junru, Wang Bin, Shu Chang, et al. Research development of 2D materials based photodetectors towards mid-infrared regime [J]. *Nano Select*, 2021, 2(3): 527-540.
- [34] Takao Yukihiro, Asahina Hideo, Morita Akira. Electronic structure of black phosphorus in tight binding approach [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1981, 50(10): 3362-3369.
- [35] Hu Zehua, Niu Tianchao, Guo Rui, et al. Two-dimensional black phosphorus: its fabrication, functionalization and applications [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(46): 21575-21603.
- [36] Li Likai, Yu Yijun, Ye Guojun, et al. Black phosphorus field-effect transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372-377.
- [37] Chen Xiaolong, Lu Xiaobo, Deng Bingchen, et al. Widely tunable black phosphorus mid-infrared photodetector [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1672.
- [38] Deng Bingchen, Tran V, Xie Yujun, et al. Efficient electrical control of thin-film black phosphorus bandgap [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 14474.
- [39] Kim Hyungjin, Uddin Shiekh Zia, Lien Der-Hsien, et al. Actively variable-spectrum optoelectronics with black phosphorus [J]. *Nature*, 2021, 596(7871): 232-237.
- [40] Liu Bilu, Köpf Marianne, Abbas A N, et al. Black arsenic-phosphorus: Layered anisotropic infrared semiconductors with highly tunable compositions and properties [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(30): 4423-4429.
- [41] Amani Matin, Regan Emma, Bullock James, et al. Mid-wave infrared photoconductors based on black phosphorus-arsenic alloys [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 11724-11731.
- [42] Long Mingsheng, Gao Anyuan, Wang Peng, et al. Room temperature high-detectivity mid-infrared photodetectors based on black arsenic phosphorus [J]. *Sci Adv*, 2017, 3(6): e1700589.
- [43] Wang Qing Hua, Kalantar-Zadeh Kourosh, Kis Andras, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(11): 699-712.
- [44] Liu Guibin, Xiao Di, Yao Yugui, et al. Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-VIB transition metal dichalcogenides [J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(9): 2643-63.
- [45] Manzeli Sajede, Ovchinnikov Dmitry, Pasquier Diego, et al. 2D transition metal dichalcogenides [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(8): 17033.
- [46] Wang Feng, Wang Zhenxing, Yin Lei, et al. 2D library beyond graphene and transition metal dichalcogenides: a focus on photodetection [J]. *Chem Soc Rev*, 2018, 47(16): 6296-6341.
- [47] Sun Zhenhua, Chang Haixin. Graphene and graphene-like two-dimensional materials in photodetection: mechanisms and methodology [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4133-4156.
- [48] Bernardi Marco, Ataca Can, Palumbo Maurizia, et al. Optical and electronic properties of two-dimensional layered materials [J]. *Nanophotonics*, 2017, 6(2): 479-493.
- [49] Puotinen D, Newnham R. E. The crystal structure of MoTe₂ [J]. *Acta Crystallographica*, 1961, 14(6): 691-692.
- [50] Lezama Ignacio Gutiérrez, Arora Ashish, Ubalindi Alberto, et al. Indirect-to-direct band gap crossover in few-layer MoTe₂ [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(4): 2336-2342.
- [51] Huang Hai, Wang Jianlu, Hu Weida, et al. Highly sensitive visible to infrared MoTe₂ photodetectors enhanced by the photogating effect [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(44): 445201.
- [52] You Jiawen, Yu Ye, Cai Kai, et al. Enhancement of MoTe₂ near-infrared absorption with gold hollow nanorods for photodetection [J]. *Nano Research*, 2020, 13(6): 1636-1643.
- [53] Guo G Y, Liang W Y. The electronic structures of platinum dichalcogenides: PtS₂, PtSe₂ and PtTe₂ [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1986, 19(7): 995-1008.
- [54] Yu Xuechao, Yu Peng, Wu Di, et al. Atomically thin noble metal dichalcogenide: a broadband mid-infrared semiconductor [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1545.
- [55] Grønvdal F, Røst E. The crystal structure of PdSe₂ and PdS₂ [J]. *Acta Crystallographica*, 1957, 10(4): 329-331.
- [56] Chow Wai Leong, Yu Peng, Liu Fucai, et al. High mobility 2D palladium diselenide field-effect transistors with tunable ambipolar characteristics [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(21): 1602969.
- [57] Oyedele Akinola D, Yang Shize, Liang Liangbo, 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.
- [58] Zhang George, Amani Matin, Chaturvedi Apoorva, et al. Optical and electrical properties of two-dimensional palladium

- diselenide [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(25): 253102.
- [59] Liang Qijie, Wang Qixing, Zhang Qian, et al. High-performance, room temperature, ultra-broadband photodetectors based on air-stable PdSe₂ [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(24): 1807609.
- [60] Mak Chun Hin, Lin Shenghuang, Rogée Lukas, et al. Photoresponse of wafer-scale palladium diselenide films prepared by selenization method [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2019, 53(6): 065102.
- [61] Xu Weiting, Jiang Jiayang, Ma Huifang, et al. Vapor phase growth of two-dimensional PdSe₂ nanosheets for high-photoresponsivity near-infrared photodetectors [J]. *Nano Research*, 2020, 13(8): 2091-2097.
- [62] Lu Lisyuan, Chen Guan hao, Cheng Huiyu, et al. Layer-dependent and in-plane anisotropic properties of low-temperature synthesized few-layer PdSe₂ single crystals [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 4963-4972.
- [63] Gu Yiyi, Cai Hui, Dong Jichen, et al. Two-dimensional palladium diselenide with strong in-plane optical anisotropy and high mobility grown by chemical vapor deposition [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(19): 1906238.
- [64] Von Hippel A. Structure and conductivity in the vib group of the periodic system [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1948, 16(4): 372-380.
- [65] Coker Ayodele, Lee Taesul, Das T P. Investigation of the electronic properties of tellurium--energy-band structure [J]. *Physical Review B*, 1980, 22(6): 2968-2975.
- [66] Wang Yixiu, Qiu Gang, Wang Ruoxing, et al. Field-effect transistors made from solution-grown two-dimensional tellurene [J]. *Nature Electronics*, 2018, 1(4): 228-236.
- [67] Tong Lei, Huang Xinyu, Wang Peng, et al. Stable mid-infrared polarization imaging based on quasi-2 D tellurium at room temperature [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2308.
- [68] Peng Meng, Xie Runzhang, Wang Zhen, et al. Blackbody-sensitive room-temperature infrared photodetectors based on low-dimensional tellurium grown by chemical vapor deposition [J]. *Sci Adv*, 2021, 7(16): eabf7358.
- [69] Wu Jinxiong, Yuan Hongtao, Meng Mengmeng, et al. High electron mobility and quantum oscillations in non-encapsulated ultrathin semiconducting Bi₂O₂Se [J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(6): 530-534.
- [70] Yin Jianbo, Tan Zhenjun, Hong Hao, et al. Ultrafast and highly sensitive infrared photodetectors based on two-dimensional oxyselenide crystals [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 3311.
- [71] Li Jie, Wang Zhenxing, Wen Yao, et al. High-Performance Near-Infrared Photodetector Based on Ultrathin Bi₂O₂Se Nanosheets [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(10): 1706437.
- [72] Gao Anyuan, Lai Jiawei, Wang Yaojia, et al. Observation of ballistic avalanche phenomena in nanoscale vertical InSe/BP heterostructures [J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(3): 217-222.
- [73] Lukman Steven, Ding Lu, Xu Lei, et al. High oscillator strength interlayer excitons in two-dimensional heterostructures for mid-infrared photodetection [J]. *Nature Nanotechnology*, 2020, 15(8): 675-682.
- [74] Ma P, Flöry N, Salamin Y, et al. Fast MoTe₂ waveguide photodetector with high sensitivity at telecommunication wavelengths [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(5): 1846-1852.
- [75] Flöry Nikolaus, Ma Ping, Salamin Yannick, et al. Waveguide-integrated van der Waals heterostructure photodetector at telecom wavelengths with high speed and high responsivity [J]. *Nature Nanotechnology*, 2020, 15(2): 118-124.
- [76] Maiti R, Patil C, Saadi M A S R, et al. Strain-engineered high-responsivity MoTe₂ photodetector for silicon photonic integrated circuits [J]. *Nature Photonics*, 2020, 14(9): 578-584.
- [77] Wu Jianghong, Wei Maoliang, Mu Jianglong, et al. High-performance waveguide-integrated Bi₂O₂Se photodetector for Si photonic integrated circuits [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(10): 15982-15991.
- [78] Youngblood Nathan, Chen Che, Koester S J, et al. Waveguide-integrated black phosphorus photodetector with high responsivity and low dark current [J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(4): 247-252.
- [79] Liu Xiang, Ji Xiangbing, Liu Mingjiu, et al. High-performance Ge quantum dot decorated graphene/zinc-oxide heterostructure infrared photodetector [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(4): 2452-2458.
- [80] Kufer Dominik, Nikitskiy Ivan, Lasanta Tania, et al. Hybrid 2D-0D MoS₂-PbS quantum dot photodetectors [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(1): 176-180.
- [81] Zha Jiajia, Luo Mingcheng, Ye Ming, et al. Infrared photodetectors based on 2D materials and nanophotonics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(15): 2111970.
- [82] Sefidmooye Azar Nima, Bullock James, Shrestha Vivek Raj, et al. Long-wave infrared photodetectors based on 2 D platinum diselenide atop optical cavity substrates [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 6573-6581.