

基于二维材料二硒化锡场效应晶体管的光电探测器^{*}

孟宪成 田贺 安侠 袁硕 范超[†] 王蒙军 郑宏兴

(河北工业大学电子信息工程学院, 天津 300401)

(2019年12月24日收到; 2020年4月21日收到修改稿)

以二硒化锡作为沟道材料, 设计并制备基于二硒化锡场效应晶体管的光电探测器。以化学气相输运法制备的二硒化锡纯度高且结晶度良好, 对二硒化锡使用机械剥离法制备出层状二硒化锡, 薄膜的横向尺寸最大可达 25—35 μm, 最薄厚度仅为 1.4 nm, 使用图形转移法制备基于二硒化锡的场效应晶体管, 表面光滑无褶皱, 且表现出良好的电学性质, 呈现出 n 型半导体的特征, 作为光电探测器对波长分别为 405, 532, 650 nm 的三基色光表现出明显的光响应。尤其是对 405 nm 的蓝紫光响应度最高, 在光强为 5.40 mW/cm² 时, 响应度达到 19.83 AW⁻¹, 外量子效率达到 $6.07 \times 10^3\%$, 探测率达到 4.23×10^{10} Jones, 并且具有快速的响应速度, 响应反应时间为 23.8 ms。结果表明二硒化锡在可见光光探测器和新一代光电子器件中具有潜在的应用前景。

关键词: 二硒化锡, 机械剥离法, 场效应晶体管, 光电探测器

PACS: 78.66.-w, 78.67.-n, 85.35.-p, 73.61.-r

DOI: 10.7498/aps.69.20191960

探测器上具有巨大的应用前景。

金属硫族化合物不仅在光学、电学和物理化学性质上具有优良特性, 还具有资源储量丰富、开采成本低和环境友好的特点, 与当今世界工业可持续发展的价值观相符^[3], 极大地引起了研究者的兴趣, 使得金属硫族化合物成为二维材料的研究热点。作为新型半导体的金属硫族化合物, 二硒化锡(SnSe_2)拥有窄带隙(约 1 eV)^[4]的特点, 具有正交层状结构, 相邻两层之间同样通过范德华力相互连接。二硒化锡在多种应用领域中具有巨大潜力, 其中就包括了光探测器。Rai 等^[5]通过水热法制备了具有低禁带的 SnSe_2 薄片, 并基于此材料制作出在 532 nm 激光器照射下探测度为 5×10^5 Jones 的光电探测器, Martínez-Escobar 等^[6]通过喷雾热解法制备 SnSe_2 并对其光学和电子学性质进行了研究, 通过改变反应温度和药品喷射速率, 得到光

* 国家自然科学基金(批准号: 61804043)、河北省自然科学基金(批准号: F2017202058)和河北省高等学校科学技术研究项目(批准号: QN2017041)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: fanch@hebut.edu.cn

学带隙为 1.59 eV 的 SnSe_2 薄膜, Mukhokosi 等^[7]还通过改进一种 $\text{SnSe}_2/\text{PEDOT:PSS}$ 的有机-无机混合装置, 实现对 1024 nm 的近红外线的探测, 响应时间为 1.33 s, 以上报道对二硒化锡的合成和光探测性能进行了初步探究, 但仍然需要更多的系统性的研究.

鉴于此, 本文首先采用化学气相输运 (CVT) 的方式将高纯锡粉和高纯硒粉合成高质量的二硒化锡, 然后使用机械剥离法获得二硒化锡薄片, 随后基于二硒化锡薄片使用图形转移法制作场效应晶体管, 对光电探测性能进行研究和分析, 结果表明二维 SnSe_2 光探测器对 405 nm 的蓝紫光响应度最高, 约为 19.83 AW^{-1} , 归一化探测度达到 $4.23 \times 10^{10} \text{ Jones}$.

2 实验方法

2.1 单晶的合成

本文采用化学气相输运法获得二硒化锡单晶, 图 1(a) 为示意图, 将高纯锡粉和硒粉置于真空密封管中, 采用分段式的方式进行加热: 在第一阶段以每小时 30 °C 的速率进行加热, 由室温上升到 560 °C, 并且在该温度下保持 24 h, 在第二阶段采用每小时 5 °C 的速率进行降温, 使温度降至 550 °C, 并在此温度下保持 120 h, 然后以每小时 10 °C 的速率逐渐降低到室温, 最后得到黑色具有金属光泽的二硒化锡单晶如图 1(b) 所示.

2.2 器件的制备

采用图形转移法制作二维 SnSe_2 器件. 该方法的优点在于可以使器件表面呈现原子级别的光滑,

且粗糙程度仅在 0.2—0.3 nm. 制备过程首先使用匀胶机在存在 Au 电极的 SiO_2 表面均匀旋涂上一层质量分数为 20% 的 PMMA 苯甲醚溶液, 静置旋涂后的样品待 PMMA 溶液凝固后, 将样品置于 2 mol/L 的 NaOH 溶液中, 得到带有 Au 电极的 PMMA 薄膜, 将此薄膜覆盖在 SnSe_2 薄片的表面, 最后将整片 SiO_2 浸泡在乙酸乙酯溶液中, 除去 PMMA 薄膜, 得到如图 1(c) 所示的二维 SnSe_2 基元器件.

2.3 表征与测试

实验中, 使用 X 射线衍射仪 (XRD Bruker-AXS D8 Discover), X 射线光电子能谱 (XPS Thermo Fisher ESCALAB 250xi) 和透射电子显微镜 (TEM FEI Tecnai G2 F20 S-Twin) 对二硒化锡单晶进行表征, 使用原子力显微镜 (AFM NT-MDT Ntegra Spectra), 拉曼光谱仪 (Raman, Renishaw) 对机械剥离法制备的二硒化锡的形貌、结构和成分进行表征. 器件的电学和光电测试使用半导体参数仪 (Keysight B500A) 和探针台 (PW-600) 进行测试, 使用的激光光源的波长分别为 405, 532 和 650 nm. 所有测试均在室温条件下进行.

3 实验结果及讨论

采用以 Cu K α (1.5059 Å) 作为辐射源的 X 射线衍射仪对二硒化锡进行测试, X 射线衍射图如图 2(a) 所示, X 射线衍射图具有四个特征峰, 2θ 分别为 14°, 28°, 42° 和 56°, 分别对应于 (001), (002), (003) 和 (004) 晶面, 标准峰与二硒化锡标准卡 (JCDPS No.23-0602) 的对应位置一致, 表明

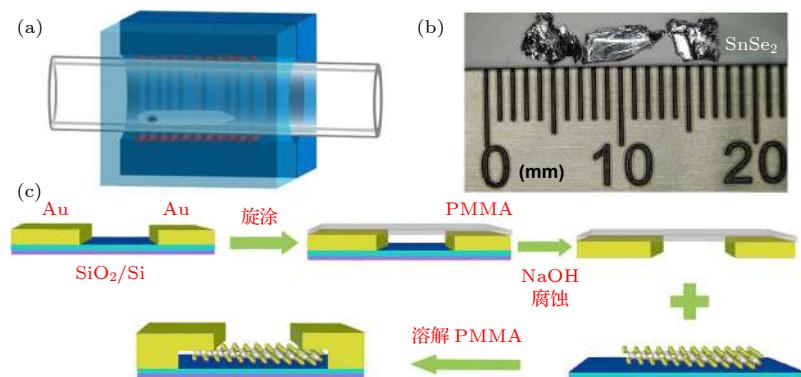


图 1 (a) 化学气相输运示意图; (b) SnSe_2 单晶; (c) 图形转移法流程图

Fig. 1. (a) Diagram of CVT; (b) SnSe_2 single crystal; (c) Diagram of graph transfer method.

化学气相输运法制备的样品不存在其他化合物的峰，并且衍射峰峰尖锐且有很强的择优趋向性，具有很高的结晶质量。图 2(b) 是透射电子显微镜图，图中呈现出明显的晶格条纹，已标记出两种晶格，晶格间距分别为 0.31 和 0.19 nm，分别对应 (100) 和 (110) 晶面，通过 TEM 图进一步说明二硒化锡单晶具有很高的结晶度。

对二硒化锡的 X 射线光电子能谱进行分析，得到的图谱如图 3 所示。碳校正后的测试结果表明，Sn 元素在结合能位于 494.67 和 486.33 eV 处

有两个明显的峰值，分别对应于 Sn $3d_{3/2}$ 和 Sn $3d_{5/2}$ ，表明 Sn 原子处在 Sn^{4+} 的氧化态，Se 元素在 52.5 和 53.5 eV 处有两个明显峰值，对应的轨道分别为 Se $3d_{3/2}$ 和 Se $3d_{5/2}$ ，表明 Se 原子处在 Se^2 的状态，Sn 和 Se 的原子比接近 1:2。

通过机械剥离法得到二硒化锡薄片，使用 AFM 和光学显微镜对二硒化锡薄片的形貌和厚度进行表征，表征结果如图 4(a) 和图 4(b) 所示，从图 4(a) 中可以看出，二硒化锡呈现出不规则的形状，薄膜的横向尺寸最大可达 25—35 μm ，表面平

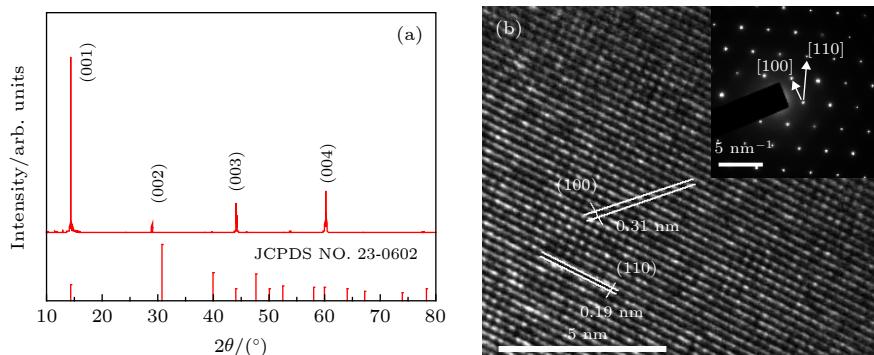


图 2 SnSe_2 的 (a) XRD 衍射图谱和 (b) TEM 图象

Fig. 2. (a) XRD spectrum and (b) TEM image of SnSe_2 .

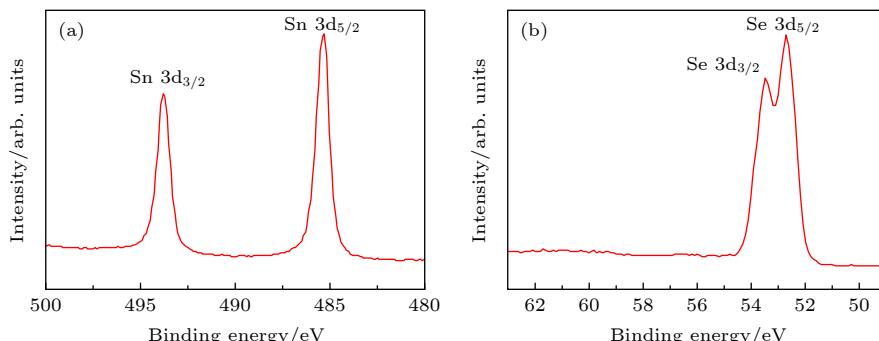


图 3 SnSe_2 的 XPS 图谱

Fig. 3. XPS spectrum of SnSe_2 .

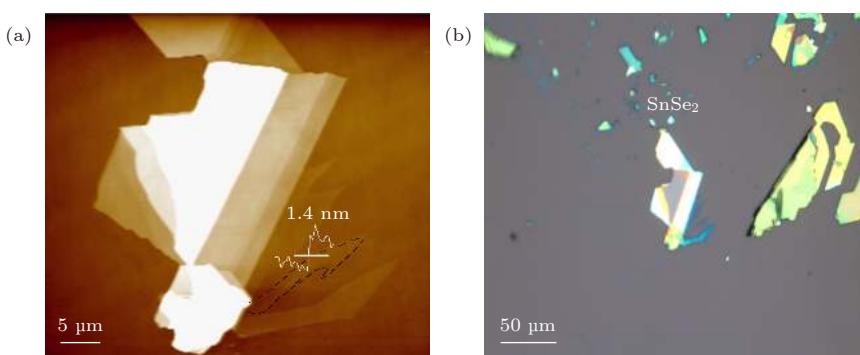


图 4 样品的 (a)AFM 扫描图象和 (b) 光学显微图象

Fig. 4. (a) AFM of sample; (b) Optical micro-image of sample.

整光滑, 层与层之间互相堆叠, 最厚的地方约为 250 nm, 蓝色区域的厚度最薄为 1.4 nm.

对图 4 中蓝色区域进行拉曼测试, 拉曼光谱如图 5 所示, 可以看出, 该图有两个比较明显的峰, 峰值位于 120 和 190 cm⁻¹ 的位置, 这两个峰值分别对应于 SnSe₂ 的 A_{1g} 和 E_g 的振动模式, 除此之外, 在该光谱图中并不具有其他比较明显的峰, 表明蓝色区域也是 SnSe₂.

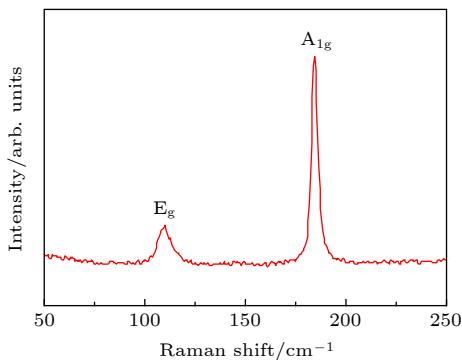


图 5 样品的拉曼光谱图
Fig. 5. Raman spectrum of sample.

接着通过图形转移法制作了基于二硒化锡的场效应晶体管, 并对场效应晶体管性能进行了测试. 图 6(a) 和图 6(b) 的插图分别为二硒化锡场效应晶体管示意图和器件的 AFM 图, 由图可以看出金属与二硒化锡接触紧密, 没有褶皱和气泡的出现, SnSe₂ 膜厚为 1.4 nm. 图 6(a) 为晶体管的输出特性曲线, 可以看到漏源电流 I_{ds} 随着漏源电压 V_{ds} 的增长而表现出明显的线性关系, 说明金属 Au 电极和二维 SnSe₂ 之间存在着比较好的欧姆接触. 栅源电压 V_{gs} 设置区间为 -50 — 50 V, 间隔 25 V, 所有输出曲线均不重合, 可以看出漏极电流随着栅极电压的增大而增大, 表明栅压对二硒化锡

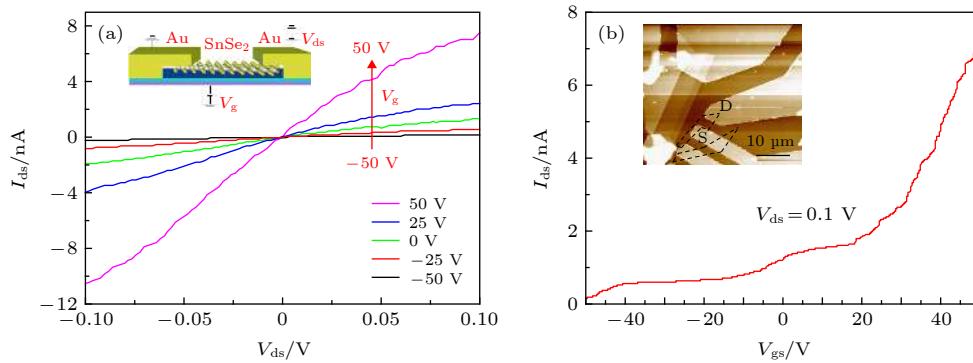


图 6 (a) 二维 SnSe₂ 场效应晶体管输出特性曲线; (b) 器件的转移特性曲线

Fig. 6. (a) Output characteristic of the field effect transistor based on two-dimensional SnSe₂; (b) Transfer characteristic of the field effect transistor.

中的载流子起到了明显的调控作用. 图 6(b) 为晶体管的转移特征曲线, 电流随着栅压的增大而逐渐增大, 说明二硒化锡是 n 型导电材料, 具有明显的整流特性, 并且阈值电压为 -10 V. 电子迁移率 μ 是晶体管的一个重要性能参数, 可以反映出该场效应晶体管的调控效应, 电子迁移率 μ 的表达式为 $\mu = \frac{dI_{ds}}{dV_{gs}} \cdot \left(\frac{L}{WC_{ox}V_{ds}} \right)$, 其中 L, W 为样品的尺寸, 分别对应长度和宽度, C_{ox} 是栅氧层电容, C_{ox} = ε₀ε_r/d, ε₀ = 8.854 × 10⁻¹² F · m⁻¹, SiO₂ 的相对介电常数 ε_r = 3.9, d = 300 nm. 计算得到电子迁移率 μ 为 0.25 cm² · V⁻¹ · s⁻¹, 电流开关比为 47.9. 器件表现的迁移率较低, 原因可能是沉底的界面态和界面处的杂质的影响. 尽管如此, 本文制备的 SnSe₂ 晶体管仍然反映了器件性能稳定可靠, 与其他方法制备的 SnSe₂ 具有相似的电学特性 [8–10].

为了衡量光电探测器的工作性能, 采用不同波长的激光对器件进行照射, 并在此条件下对器件的光响应和电学性能进行测试, 图 7(a)—图 7(c) 是在光照条件下的输出曲线图, 所示为不同波长光照条件下漏源电流 I_{ds} 和漏源电压 V_{ds} 的关系, 其中 V_{ds} 的范围为 -5 — 5 V. 图 7(d)—图 7(f) 是周期性光照响应曲线, 光照时间为 10 s, 间隔 10 s, 当器件被光照时, 电流迅速地上升并达到饱和状态, 表明光照条件下器件已有效地将光照信号转换为电信号, 从而实现对照射光的探测, 当光照被撤出时, 电流逐渐衰减并最终恢复到初始状态 [11]. 从图 7 中可以看出随着激光周期性地开和关, 电流呈现周期性地上升和下降, 并且随着光强呈倍数地增加, 电流也呈倍数地增加, 说明器件拥有比较好的重复性和稳定性.

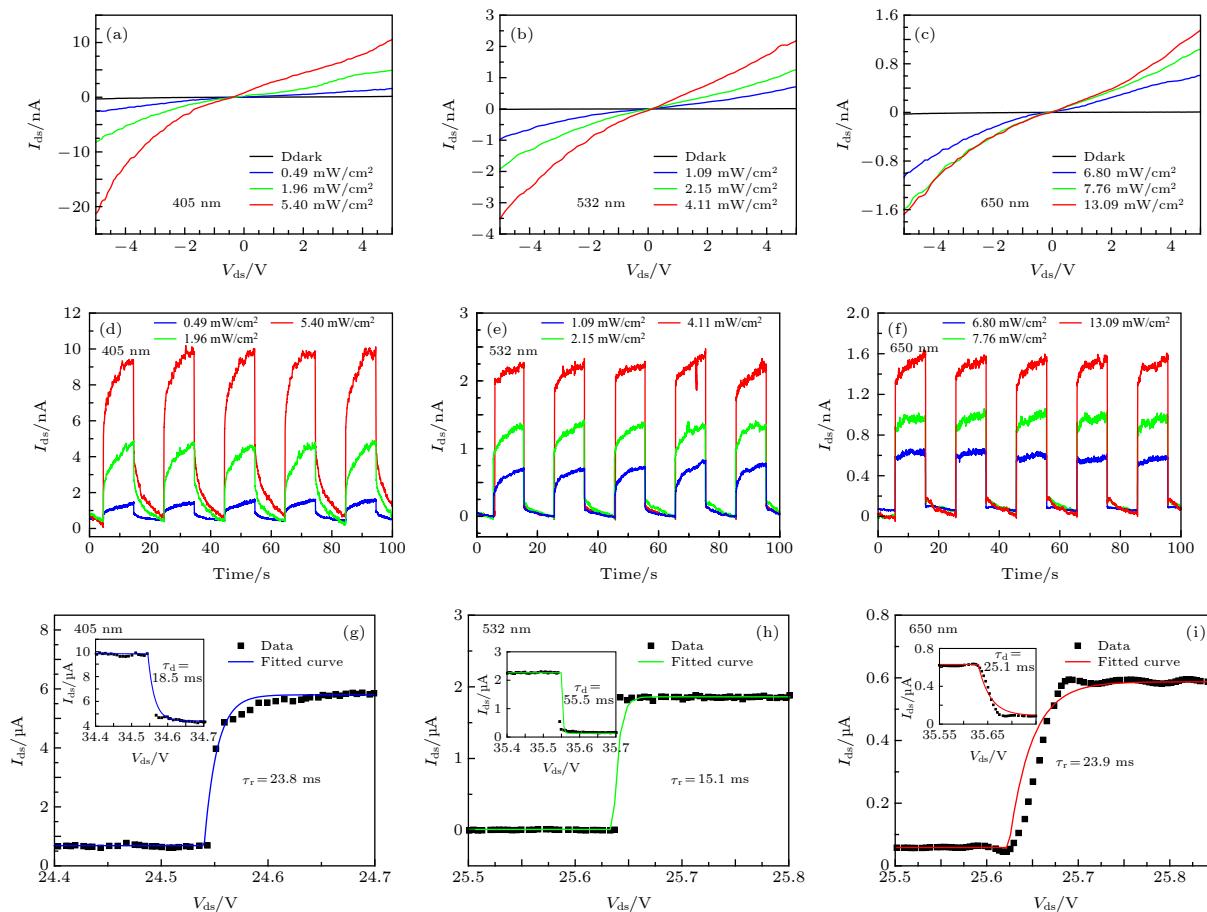


图 7 $I-V$ 特性曲线 (a) 405 nm; (b) 532 nm; (c) 650 nm. 光电流曲线 (d) 405 nm; (e) 532 nm; (f) 650 nm. 光响应的上升沿和下降沿 (g) 405 nm; (h) 532 nm; (i) 650 nm

Fig. 7. $I-V$ curve: (a) 405 nm; (b) 532 nm; (c) 650 nm. Photocurrent curve: (d) 405 nm; (e) 532 nm; (f) 650 nm. Rising edge and falling edge: (g) 405 nm; (h) 532 nm; (i) 650 nm.

本文还对该探测器的延迟特性进行分析, 对 $I_{ds}-T$ 曲线进行数据拟合, 拟合函数采用 $I_{ds} = I - I_0 \exp[-(t - t_0)/\tau_r]$ 和 $I_{ds} = I + I_0 \times \exp[-(t - t_0)/\tau_d]$ 计算后得到样品的上升时间 τ_r 和下降时间 τ_d ^[12-14], 拟合后的曲线和响应时间如图 7(g)–图 7(i) 所示。当使用蓝紫色激光器进行照射时, τ_r 值为 23.8 ms, τ_d 值为 18.5 ms, 当使用绿色激光器进行照射时, τ_r 值为 15.1 ms, τ_d 值为 55.5 ms, 当使用红色激光器进行照射时, τ_r 值为 23.9 ms, τ_d 值为 25.1 ms。

通过响应度 (R), 外量子效应 (EQE) 对光电探测器的性能进行评价^[15, 16]。在三种不同波长激光照射下的光响应曲线如图 8(a)–图 8(c) 所示, 根据光响应度的公式 $R = \frac{I_{ph}}{P_{light}S}$, I_{ph} 是光电流, P_{light} 是入射光功率, S 是光电探测器的源区面积^[17, 18], 该 SnSe_2 器件的有源区大概为 $15 \mu\text{m}^2$ 。蓝紫色激光器照射的光响应度为 19.83 A/W , 当使

用绿色激光器进行照射时, 光响应度最高为 3.98 A/W , 用红色激光器进行照射时, 光响应度最高为 1.23 A/W 。外量子效应可以通过公式 $\text{EQE} = \frac{hcR}{e\lambda}$ 进行表示^[19, 20], h 是普朗克常量, c 是真空中的光速, e 是元电荷量, λ 是入射光波长, R 是响应度, 在蓝紫光激光器、绿光激光器、红光激光器三种波长的激光照射下, 外量子效应分别为 $6.07 \times 10^{3\%}$, $9.28 \times 10^{2\%}$, $2.35 \times 10^{2\%}$, 结果显示该二硒化锡层状材料对蓝紫光的外量子效应最高。

归一化探测度 (D^*) 也是评价光电探测器的另一个重要参数, 对归一化探测度的定义可以改写为 $D^* = \frac{RS^{1/2}}{(2eI_{dark})^{1/2}}$ ^[21, 22], R 表示探测器的响应度, 如图 8(d)–图 8(f) 所示, 通过计算可以得到在蓝紫光激光器、绿光激光器和红光激光器三种激光照射下的归一化探测度分别为 4.23×10^{10} , 8.48×10^9 , 2.62×10^9 Jones。

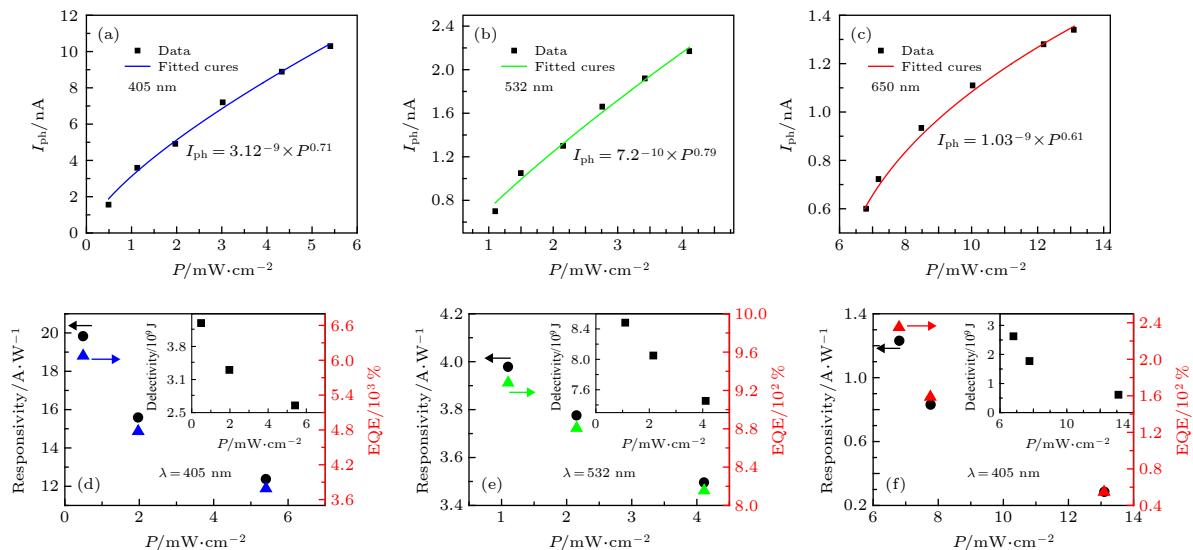


图 8 光响应曲线 (a) 405 nm; (b) 532 nm; (c) 650 nm. 器件的探测度和响应度散点图: (d) 405 nm; (e) 532 nm; (f) 650 nm

Fig. 8. Light response curve: (a) 405 nm; (b) 532 nm; (c) 650 nm. Responsivity and detectivity scatter plot of device: (d) 405 nm; (e) 532 nm; (f) 650 nm.

4 结 论

本文采用机械剥离法制备了高质量的二硒化锡层状材料, 随后通过图形转移法制作了基于二硒化锡的场效应晶体管, 并对光探测的性能进行了测试和分析。首先采用化学气相输运法得到二硒化锡, 并使用机械剥离法得到 SnSe_2 层状材料, 表征结果显示制备的 SnSe_2 结晶质量好, 并且纯度高。尺寸约为 25—35 μm , 厚度为 1.4 nm。通过图形转移法制备的场效应晶体管电极和沟道材料二硒化锡之间接触良好, 接触端表面光滑无褶皱。场效应晶体管表现出一定的整流特性, 分别使用波长为 405, 532, 650 nm 的三基色光照射, 测试其对可见光的光探测性能。结果表明该器件对三种光均具有明显的光响应, 特别是对 405 nm 的蓝紫光表现最敏感, 响应度达到了 19.83 A/W, 外量子效应达到 $6.07 \times 10^3\%$, 归一化探测度达到 4.23×10^{10} Jones, 上升时间和下降时间分别为 23.8 和 18.5 ms。本文研究结果表明二硒化锡光电探测器在光信号探测和光电信号转换方面具有巨大的应用前景。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Splendiani A, Sun L, Zhang Y B, Li T S, Kim J W, Chim C Y, Galli G L, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [3] Zhou X, Zhang Q, Gan L, Li H Q, Xiong J, Zhai T Y 2016 *Adv. Sci.* **3** 1600177
- [4] Huang Y, Xu K, Shifa A T, Wang Q S, Wang F, Jiang C, He J 2015 *Nanoscale* **7** 17375
- [5] Rai R K, Islam S, Roy A, Agrawal G, Singh A K, Ghosh A, Ravishankar N 2019 *Nanoscale* **11** 870
- [6] Martínez-Escobar D, Ramachandran M, Sánchez-Juárez A, Rios N J S 2013 *Thin Solid Films* **535** 390
- [7] Mukhokosi P E, Krupanidhi S B, Nanda K K 2018 *Phys. Status Solidi A* **215** 1800470
- [8] Moonshik K, Rathi S, Lee I, Li L, Khan M A, Lim D, Lee D, Lee Y, Park J, Pham A T, Duong A T, Cho S, Yun J L, Kim G H 2018 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **18** 4243
- [9] Zhou X, Gan L, Tian W M, Zhang Q, Jin S Y, Li H Q, Bando Y, Golberg D, Zhai T Y 2015 *Adv. Mater.* **27** 8035
- [10] Krishna M, Kallatt S 2017 *Nanotechnology* **29** 03250
- [11] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [12] Tian H, Fan C, Liu G Z, Zhang Y H, Wang M J, Li E P 2018 *J. Mater. Sci.* **54** 2059
- [13] Zheng Z, Sun M X, Zhang Q, Wu H Y 2018 *Mod. Chem. Ind.* **38** 122 (in Chinese) [郑朝, 孙明轩, 张强, 吴淞要 2018 现代化工 **38** 122]
- [14] Liu Y, Guo J, Zhu E B, Lee S J, Ding M N, Shakir I, Gambin V, Huang Y, Duan X F 2018 *Nature* **557** 696
- [15] Fu Z Y, Xing S, Shen T, Tai B, Dong Q M, Shu H B, Liang P 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 016102 (in Chinese) [傅重源, 邢泓, 沈涛, 邱博, 董前民, 舒海波, 梁培 2015 物理学报 **64** 016102]
- [16] Sun L, Zhang L, Ma F 2017 *Mat-China* **36** 40 (in Chinese) [孙兰, 张龙, 马飞 2017 中国材料进展 **36** 40]
- [17] Zheng J J, Wang Y R, Yu K H, Xv X X, Sheng X X, Hu E T, Wei W 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 118502 (in Chinese) [郑加金, 王雅如, 余柯涵, 徐翔星, 盛雪曦, 胡二涛, 韦玮 2018 物理学报 **67** 118502]
- [18] Tan P F, Chen X, Wu L D, Shang Y Y, Liu W W, Pan J, Xiong X 2017 *Appl. Catal., B* **202** 326
- [19] Joensen P, Frindt R F, Morrison S R 1986 *Mater. Res. Bull.* **21** 457
- [20] Feldman Y, Wasserman E, Srolovitz D J, Tenne R 1995

Science 267 222

- [21] Zhou X, Zhang Q, Gan L, Li H Q, Zhai T Y 2016 *Adv. Sci.* **26** 4405
 [22] Xv H, Meng L, Li Y, Yang T Z, Bao L H, Liu G D, Zhao L,

Liu T S, Xing J, Gao H J, Zhou X J, Huang Y 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 218201 (in Chinese) [许宏, 孟蕾, 李杨, 杨天中, 鲍丽宏, 刘国东, 赵林, 刘天生, 邢杰, 高鸿钧, 周兴江, 黄元 2018 *物理学报* **67** 218201]

Field effect transistor photodetector based on two dimensional SnSe₂^{*}

Meng Xian-Cheng Tian He An Xia Yuan Shuo Fan Chao[†]
 Wang Meng-Jun Zheng Hong-Xing

(School of Electronic and Information Engineering, Hebei University of technology, Tianjin 300401, China)

(Received 24 December 2019; revised manuscript received 21 April 2020)

Abstract

Two dimensional materials have been attracting intensive interest due to their unique physical and optoelectronic properties. As an emerging two dimensional materials, SnSe₂ have shown a considerable potential for next-generation electronic and optoelectronic. Herein, SnSe₂ bulk crystals have been prepared by a chemical vapour transport method with high purity tin and selenium powder as precursors. Then SnSe₂ multilayers has been successfully prepared by a micromechanical exfoliation method from the SnSe₂ bulk crystals. The phase structures and elemental composition of the bulk crystal are investigated using an X-Ray diffractometer, an X-ray photoelectrons spectrometer and a Raman spectrometer. And the morphologies are observed using an optical microscope, an atomic force microscope and a transmission electron microscope. The measurement results show that the SnSe₂ bulks are single crystals with a high crystallization and purity. The SnSe₂ multilayers have a size of 25–35 μm and a thickness of 1.4 nm. To detect the electronic and photoresponse characteristics of the SnSe₂ multilayers, a field effect transistor based on such SnSe₂ are fabricated via a photolithographic-pattern-transfer method. The transistor has a smooth surface without wrinkles and bubbles, and also has a good contact with Au electrodes. The transistor shows a linear output characteristic and an obvious rectification. The on/off ratio of the device is 47.9 and the electron mobility is 0.25 cm²·V⁻¹·s⁻¹. As a photodetector, the field effect transistor exhibits obvious photoresponse to three visible lights with the wavelengths of 405, 532, and 650 nm. As the lasers are turned on and the device is under illuminations of three visible lights, the current increase rapidly to a saturation state. Then as the lasers are switched off, the current decrease and recover to the original state. The drain-source current can alternate between high and low states rapidly and reversibly, which demonstrates photoresponse characteristics of the devices are stable and sensible. Notably, it shows a strongest response to the 405 nm light at an intensity of 5.4 mW/cm² with a high responsivity of 19.83 A/W, a good external quantum efficiency of 6.07 × 10³%, a normalized detectivity of 4.23 × 10¹⁰ Jones, and a fast response time of 23.8 ms. The results of this work demonstrate that layered SnSe₂ can be a suitable and excellent candidate for visible light photodetector and has a huge potential for high-performance optoelectronic devices.

Keywords: tin diselenide, micromechanical exfoliation, field-effect transistor, photodetector

PACS: 78.66.-w, 78.67.-n, 85.35.-p, 73.61.-r

DOI: 10.7498/aps.69.20191960

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61804043), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. F2017202058), and the Science and Technology Research Program for Colleges and Universities of Hebei Province, China (Grant No. QN2017041).

† Corresponding author. E-mail: fanch@hebut.edu.cn