IV-VI族低维半导体材料与器件研究进展

于雅俐, 魏钟鸣*, 夏建白

中国科学院半导体研究所半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083

*通讯作者, E-mail: zmwei@semi.ac.cn

收稿日期: 2021-07-20; 接受日期: 2021-08-30; 网络版发表日期: 2021-10-29

摘要 二维IV族金属硫属化合物作为二维层状材料的重要组成部分, 由于其晶格结构具有较低的对称性且与核心半导体工艺具有很好的兼容性, 在电学、光学、磁性等方面具有优异的性能, 并且在地球上资源丰富且具有低成本、环保的特性, 因此在光电器件领域具有很大的应用潜力. 基于本课题组近年来的研究进展, 本文首先介绍了二维IV族金属硫属化合物及相关异质结、三元合金等的晶体结构、制备方法与物理性能, 然后对基于二维IV族金属硫属化合物的光电器件进行了重点分析, 尤其是对具有面内各向异性的IV族金属硫属化合物将其应用拓展到了偏振敏感的光探测器, 并对今后的研究方向进行了展望.

关键词 IV-VI族材料, 低维半导体, 光电器件, 偏振光探测器

1 引言

2004年, Novoselov等^[1]通过机械剥离的方法制备得到了单层石墨烯薄膜, 并且该薄膜具有超大的比表面积、良好的面内电导率、超高的载流子迁移率等特性, 这些性质可以应用到高频光电探测器中^[2], 因此该研究引起了学术界对层状材料的广泛关注. 与无带隙宽度的石墨烯不同, 具有一定带隙结构的不同体系的二维层状材料逐渐引起研究者的广泛关注^[3]. 典型的二维层状材料包括过渡金属硫化物(TMDCs)^[4~6]、过渡金属碳化物/氮化物(MXenes)^[7,8]、黑磷(BP)^[9~11]、六方氮化硼(h-BN)^[12,13]、层状金属二卤化物(LMDCs)^[14]等. 其中, 过渡金属硫化物克服了石墨烯零带隙的限制, 所制备的场效应晶体管具有较大的开关比^[15]; 并且对于部分具有特殊晶体结构的过渡金属硫化物, 在电子器件、光电子器件等领域中有重要应

用^[16,17]. 二维材料层内以较强的共价键结合, 层间以较弱的范德瓦尔斯(范德华)力结合^[18], 所以容易剥离, 且表面没有悬挂键, 可以容易地实现材料转移. 通常单层二维半导体材料的能带结构主要为直接带隙结构, 因此可以产生优异的光学性质. 并且, 在光电器件应用中^[19~31], 二维材料纳米量级的厚度可以有效地减少由载流子产生-复合而产生的噪声^[32]. 因此, 二维材料在未来新型光电器件领域具有很大的应用前景.

在规模较大的二维材料体系中, 有一类命名为二维金属硫属化合物的半导体材料由于其独特的晶体结构还带来了一些新的应用场景, 比如基于各向异性晶体结构材料的偏振敏感光电探测器^[33~37]. 二维金属硫属化合物的种类繁多, 覆盖了金属性质的导体、不同带隙宽度的半导体、甚至是具有独特属性的超导体和拓扑绝缘体^[3]. 二维金属硫属化合物还可以通过多种材料组建异质结的方式实现电学和光电性能的提

引用格式: Yu Y, Wei Z, Xia JB. Research progress of IV-VI low-dimensional semiconductor materials and devices. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 264–279, doi: 10.1360/SSC-2021-0167

高^[38,39]. 如图1a所示, 本课题组对元素周期表中用蓝色框标出的金属元素与部分红色框标出的硫族元素所组成的二维金属硫属化合物进行了一些较为全面的研究. 其中, 二维锡金属和锗金属硫属化合物($\text{SnS}^{[40]}$ 、 $\text{SnSe}^{[41]}$ 、 $\text{SnS}_2^{[42]}$ 、 $\text{SnSe}_2^{[43]}$ 、 $\text{GeS}^{[44]}$ 、 $\text{GeS}_2^{[45]}$ 、 $\text{GeSe}^{[46]}$ 和 $\text{GeSe}_2^{[47]}$)都是半导体, 为本课题组的研究重点, 其具体形成化合物的结合方式如图1b所示. 这类二维半导体材料基本的物理性质已在表1中进行列举, 部分材料还具有一些独特的物理特性: $\text{SnS}_2^{[48]}$ 和 $\text{SnSe}_2^{[49]}$ 具有出色的光电性能; $\text{SnSe}^{[50-52]}$ 和 $\text{SnS}^{[53]}$ 具有低对称的晶体结构, 表现出优异的各向异性, 可用于热电和偏振光探测.

图 1 (a) 本课题组基于典型二维层状材料的研究(圆圈标注的元素为研究重点); (b) 重点研究元素的组合形式(网络版彩图)

Figure 1 (a) The research based on the typical two-dimensional layered materials of our research group (The elements marked with circles are the focus of the research); (b) focus on the combination of elements (color online).

表 1 典型二维IV族金属硫属化合物的物理性质

Table 1 Physical properties of typical 2D group IV metallic chalcogenides

名称	晶体结构	带隙宽度 (eV)	电子特性	参考文献
GeSe	正交晶系	1.1~1.2	p型	[46]
GeSe ₂	单斜晶系	2.8	p型	[47]
GeS	正交晶系	1.55~1.65	p型	[44]
GeS ₂	正交晶系	2.8~3.4	p型	[45]
SnSe	正交晶系	0.9	p型	[41]
SnSe ₂	六方晶系	1.0	n型	[43]
SnS	正交晶系	间接带隙: 1.07 直接带隙: 1.3	p型	[40]
SnS ₂	六方晶系	2.2	n型	[42]

本文对近年来本课题基于IV–VI族低维半导体材料的相关研究进行了较为全面的综述, 包括材料的晶体结构、制备方法以及基于IV–VI族低维半导体材料构筑形成光电器件, 并对器件的性能及相关的应用领域场景进行了简单的介绍. 最后, 对全文内容进行了总结, 并对今后的研究方向进行了展望.

2 IV–VI族低维半导体材料

IV族金属硫属化合物(IV=Ge, Sn; 硫属元素=O, S, Se), 由于其具有成本低、资源丰富和环境友好等特点, 因此为可持续发展的电子和光子器件提供了机会^[54]. 近年来, 通过机械剥离的方法可以制备得到超薄的IV族金属硫属化合物, 如 $\text{SnS}_2^{[55]}$ 、 $\text{SnSe}_2^{[56]}$ 和 $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x^{[57]}$. 基于这些材料构筑形成的场效应晶体管具有良好的性能.

和其他典型的二维材料结构相似, 二维金属硫属化合物层内原子以共价键形式结合, 层间原子以范德瓦尔斯的形式结合, 其晶体结构和化合物元素的计量比紧密联系在一起, 不同元素计量比的二维金属硫属化合物的晶体结构有很大的差异(图2). 根据化合物元素的计量比, IV族金属硫属化合物可以分成一硫化合物和二硫化合物, 这两类化合物通常使用化学式MX和MX₂表示^[58], 其中M代表IV族元素, X代表VI族元素. 对比二维六角氮化硼和烯类材料(如石墨烯和黑磷)比较单一的组成成分, 由多种元素组成的IV族金属硫属化合物具有更加丰富多样的晶体结构. 同时IV族金属硫属化合物堆叠的多层结构的对称性变化也更加多样, 这种对称性的变化也为其带来独特的物理特性. 多样的晶体结构带来不同的物理特性丰富了IV族金属硫属化合物的应用领域. 此外, 一些IV族金属硫属化合物在不同的外界环境下拥有不同的晶体结构, 如温度、压力、应力及电子掺杂等外界条件的变化都可以诱导晶相转变^[59-61]. IV族硫属化合物MX和MX₂(M为金属原子Ge或者Sn, X为硫属原子S或者Se)结构普遍具有较强的各向异性. MX具有类似黑磷的褶皱蜂窝状晶体结构, 金属原子和硫属原子交叠排列在一起^[62]. MX晶体对比黑磷稳定性要更好一些, 而且它们都是良好的光电材料, 其中SnSe还具有出色的热电性能^[63-65]. GeS₂和GeSe₂具有相似的各向异性的晶体结构, 都是宽带隙的半导体, 他们的带隙分别为3.71^[66]和

图2 典型的二维IV–VI族化合物原子结构示意图(网络版彩图)

Figure 2 Typical diagram of the atomic structure of two-dimensional group IV–VI compounds (color online).

2.7 eV^[67].

基于上述IV族金属硫属化合物具有优越的结构特点,本课题组对SnO₂^[68]、SnS₂^[69]、SnS^[70]、GeSe₂^[67]和GeSe^[57]等材料的结构及性能进行了全面的研究.进一步,基于S元素与Se元素为等电子元素,本课题组^[46]也通过化学气相运输的方法制备了SnSe_{2(1-x)}S_{2x}合金,并对基于其构筑形成的器件的性能进行了研究分析.对于构筑形成器件而言,异质结由于其在界面处两种半导体的电子能带结构会由于静电学发生相应的变化,界面可调谐带对准是器件设计和器件性能优化的关键,因此半导体异质结在许多固态器件有应用,如太阳能电池^[71~73]、光探测器^[74~76]、半导体激光器^[77]和发光二极管^[78~81]等.构筑异质结的方法包括机械堆叠法^[82]和直接生长法^[83~85].基于IV族金属硫属化合物及上述的两种构筑异质结的方法,本课题构筑了InSe/GeSe^[86]、SnS₂/MoS₂^[87]和MoS_{2(1-x)}Se_{2x}与SnS_{2(1-y)}Se_{2y}等异质结^[88]结构并对其进行研究.作为一种有意设计的方法,合金允许低维度半导体的能带工程和连续带边可调谐,将合金的可调谐性与异质结构的能带结构相结合是改进器件特性的理想方法.利用化学气相沉积法一步生长MoS_{2(1-x)}Se_{2x}/SnS_{2(1-y)}Se_{2y}三元合金异质结是本课题组最新的研究工作.

3 材料制备方法

二维材料由于其独特的原子结构特征,其材料的

制备工艺也有不同于传统半导体的特别之处.目前比较广泛使用的二维材料制备方法有化学气相沉积法^[89]、化学气相输运法^[90]、机械剥离法^[91]和水热法^[92]等.不同的材料制备方法有各自的特点:化学气相沉积法适合产业化高质量可控地二维晶体制备,机械剥离法适合简单高效的实验室制备,对于不同的需求应该选择合适的制备方法.二维材料可以在光电探测领域实现广泛应用的前提是需要满足工艺简单、低成本、高质量以及高产等要求.

3.1 机械剥离法

二维材料的显著特征为层内原子通过共价键连接形成,而层间原子则由作用力较弱的范德瓦尔斯键进行连接.机械剥离法的原理是基于破坏层间较弱的范德华力,从而得到层状二维结构.它是制备石墨烯采用的第一种物理方法^[1],之后也在TMDs(如MoS₂、MoSe₂、WS₂等)、h-BN以及BP等其他非碳二维层状材料中得到应用.它的工艺步骤为使用透明胶带将层状物质进行反复的粘贴和剥离,从而形成单层或少层的薄膜物质,经过清洗步骤转移到SiO₂衬底表面.通过原子力显微镜(AFM)、光学显微镜、高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)等测量仪器可以判断所得薄膜的层数.用此方法制备得到的薄膜物质与体材料具有相同的晶体结构,并且也可以在一定环境条件下保持稳定的性质.机械剥离法是一种低成本且操作简单的物理方法,制得的薄膜晶体结构完整、缺陷少,但也

伴随着较低的生产效率, 不适用于大规模的进行制备, 因此限制了其在光电子器件生产领域的实际应用. 目前大多数研究的超薄二维IV族金属硫属化合物都是用机械剥离的方法制备的. 首先由化学气相输运(CVT)的方法获得高质量的单晶, 接着将大块单晶压在透明胶带上反复进行粘贴剥离, 最后将获得的少层或单层的材料利用干法转移或湿法转移的方法转移到基底上, 此过程如图3所示.

3.2 化学气相沉积

化学气相沉积法(CVD)可以用来制备大面积的二维材料, 同时也被广泛应用在生长低维三元合金^[93-98]或者异质结构^[99-101]中. 研究表明, 该方法可以在不同的基底上生长出大面积连续的二维材料, 并可以转移到任意衬底表面. 它的工艺过程为将衬底放置在炉管中并暴露于某种运载气体中, 在特定的条件下使前驱物质发生气相反应通过运载气体的输运最后在衬底上发生化学反应以制备所需的材料. 与机械剥离法进行比较可以发现, 化学气相沉积工艺具有操作简单、灵活性强、可重复性好等显著优势, 并且所制备的薄膜厚度可控制、尺寸可扩展, 已经应用于合成大面积均匀的二维半导体材料. 在生长二维IV族金属硫属化合物时, 通常采用硫粉或硒粉与IV族金属单质、IV族金属氧化物粉末或IV族金属氯化物粉末作为进行化学反应的前驱体, 反应过程如图4所示. 同时, 利用化学气相沉积法来生长异质结, 其生长过程也是高度可控的, 可通过精准调节反应时间、生长温度、气体或前体的浓度和流速以及所用前驱体和衬底的性质来控制生长. 然而, 通过CVD直接生长异质结会受到每个二维层状材料生长条件的限制, 使得在不损坏先前制备的层状材料的前提下难以确保高质量的原子晶体, 因此会发生二维材料层间失配的问题.

3.3 化学气相输运

化学气相输运法自20世纪就被用于研究晶体材料的生长, 化学气相输运法也是生长范德瓦尔斯层状材料晶体的重要生长方法之一. 在二维IV族金属硫属化合物的制备中, 化学气相输运法常被用于生长块状的晶体, 这些块状晶体材料后续通过剥离等方法获得二维的晶体材料. 对比较复杂的气相沉积二维晶体制备方法, 通过化学气相输运法获得单晶材料以及后续采

用机械剥离的方法将已获得的单晶剥离形成二维薄层材料是一种简便、高效的方法. 另外, 这种方法也能够实现在生长的过程中加入杂质元素对晶体材料实现掺杂的目的^[102]. 图5是化学气相输运法的示意图.

3.4 水热法

水热法(hydrothermal method)是一种利用密封耐高压的容器在高温高压的环境中, 以水溶液作为化学反应的介质来完成所需材料制备的方法. 利用水热法来生长IV族金属硫属化合物重要有以下优势: 第一, 利用水热法生长所需的温度较低, 得到的材料结晶质量良好, 缺陷少; 第二, 由于化学反应是在密封的容器

图3 机械剥离获得薄层材料的过程示意图(网络版彩图)
Figure 3 Schematic diagram of the process of mechanical stripping to obtain thin layer material (color online).

图4 化学气相沉积示意图(网络版彩图)
Figure 4 Schematic diagram of chemical vapor deposition (color online).

图5 化学气相输运制备单晶示意图(网络版彩图)
Figure 5 Diagram of preparation of single crystal by chemical vapor transport (color online).

内进行的, 因此整个化学反应过程中安全无污染; 第三, 在反应过程中, 水既可作溶剂又可作矿化的促进剂, 因此可以得到颗粒尺度窄小、分散性好、纯度高的样品; 第四, 利用水热法合成材料, 整个实验过程操作简单, 所需反应前驱体价格低廉; 最后, 水热法最主要的优势在于通过改变反应条件和添加不同的表面活性剂等措施可有效地控制合成样品的尺度大小和结构形貌^[103]. 因此, 水热法是制备IV族金属硫属化合物纳米材料的重要手段之一.

4 基于IV族金属硫属化合物的器件

石墨烯的无间隙能带结构导致电子可控性较低, 光响应性较差, 阻碍了其在电子和光电子领域的应用. IV族金属硫属化合物在地球上资源丰富, 带隙在0.9~3.1 eV的大范围内可进行调控, 且具有低成本和环境友好等特点, 因此适合用于光电器件研究领域. 对于部分具有结构各向异性的IV族金属硫属化合物, 我们也可将其用于偏振光探测领域. 本课题组基于“IV–VI族低维半导体材料与光电器件”这个主题进行了一系列较为系统的研究工作, 以生长IV–VI族低维半导体材料为基础, 针对功能化信息器件的应用需求导向从理论计算与实验验证两个方面进行了工作. 以下内容介绍了本课题组基于二维IV族金属硫属化合物所构筑形成光电器件的研究进展.

4.1 基于二元IV族金属硫属化合物的光电器件

硒化亚锗(GeSe)是一种典型的二元IV族金属硫属化合物, 以高度各向异性的层状正交方式结晶(空间群 $Pcmn-D_{2h}$)^[104]. 它的带隙范围在1.1~1.2 eV之间, 这使得基于其制备形成的光电器件可以应用于可见光到短波近红外波段. 本课题组利用化学气相运输的方法合成了GeSe晶体, 通过机械剥离的方法剥离获得少层薄膜并通过干法转移的方式转移到Si/SiO₂衬底上^[46]. 图6a为生长单晶块体的实验装置图. 角分辨拉曼光谱(图6b)及角分辨光吸收图谱(图6c)表明该材料具有很好的结构各向异性. 图6d为基于GeSe薄膜构筑形成的光电探测器示意图^[105], 在波长为808 nm激光的辐照下, 当入射偏振激光的方向与材料的特定方向呈不同角度时, 光电流的大小随所加漏极偏压 V_{ds} 的变化如图6e所示, 其各向异性光电流比值可高达3.02. 基于该材料在

近红外激光照射下的高各向异性比值, 且响应时间也较快, 其上升时间约为22.7 μ s, 下降时间约为49.5 μ s, 我们将基于其构筑形成的图像传感器在偏振成像领域实现了应用. 图6f为基于GeSe的光探测器在图像扫描系统和白光的激励下获得的“嫦娥”图像的示意图. 图6g为图像传感器的近红外(808 nm)偏振成像, 红外滤光片(CWL: 808 nm)对被加热目标进行处理后, 在激励极化(从左到右90°、80°、45°、25°、10°、0°)下施加电压0.65 V的三维成像结果. 该研究中提出的成像仪显示了感知双频偏振信号的能力, 并为基于二维材料的多频偏振成像系统、焦平面偏振仪甚至生物成像开辟了新的前景, 对现实应用具有指导作用.

二硒化锗(GeSe₂)作为一种重要的二维层状IV族金属硫属化合物, 与GeSe相比, GeSe₂具有更宽的带隙结构, 单层GeSe₂的带隙可达2.96 eV且为直接带隙, 因此在紫外(UV)检测中具有潜在的应用. 基于上述优势, 本课题组^[67]采用化学气相运输的方法制备了GeSe₂晶体, 通过机械剥离的方法获得薄层材料, 其薄层结构的光学显微镜图如图7a所示. 值得注意的是, 基于GeSe₂单分子层的光学场效应晶体管(图7b), 图7c中, 在漏极电压 V_{ds} 不变的情况下, 该场效应晶体管的漏极电流 I_{ds} 随着栅极电压 V_g 的增大而减小, 因此表现出p型行为. 由于单层GeSe₂的带隙宽度较大, 因此器件在紫外波段具有高的光响应能力, 如图7d所示. 除了具有优异的光响应性能外, 二维GeSe₂晶体还具有垂直的线性二色性的光反转特性, 如图7e所示, 在波长为266 nm激光的照射下, 输出的最大光电流值沿着 a 轴方向; 当入射激光换为405 nm时, 输出的最大光电流值沿着 b 轴方向. 其中, a 轴与 b 轴呈90°. 如图7f所示, 单分子层极限的吸收光谱显示出相似的线性二色性趋势. 综上所述, 二维GeSe₂是一种极有前途的偏振敏感的紫外探测的二维材料.

硫化亚锡(SnS)作为一种典型的IV–VI族半导体材料, 其带隙宽度约为1.57 eV, 特别适用于近红外光的探测. SnS的原子结构与黑磷类似, 锡原子和硫原子交替排列, 结构具有较强的各向异性^[106]. 2020年, 本课题组^[70]通过机械剥离的方法获得纳米片状SnS晶体并将其构筑形成器件. 通过拉曼光谱表征得到该SnS晶体结晶良好(图8a), 角分辨的拉曼光谱显示该晶体具有一定的结构各向异性. 图8b中, 器件的响应度会随着光源波长向红外方向移动而逐渐减小, 在808 nm激光

图 6 (a) GeSe 晶体生长示意图^[46]; (b) 在平行模式下的角分辨拉曼图谱^[46]; (c) 角分辨的光吸收图谱^[46]; (d) 基于 GeSe 晶体构筑形成的偏振光探测器示意图^[105]; (e) 在 808 nm 激光照射下, 器件输出的光电流值随入射角度变化的极坐标图^[46]; (f) 基于 GeSe 光探测器的成像示意图^[105]; (g) 图像传感器在近红外(808 nm)波段的偏振成像结果图^[105] (网络版彩图)

Figure 6 (a) GeSe crystal growth diagram; (b) angle-resolved Raman mapping in parallel mode; (c) angle-resolved light absorption patterns; (d) schematic diagram of polarized light detector based on GeSe crystal construction; (e) polar coordinate diagram of the photocurrent output of the device changing with the incident angle under the irradiation of 808 nm laser (Figures a, b, c and e are reproduced with permission from Ref. [46], Copyright 2017, American Chemical Society); (f) imaging schematic diagram based on GeSe light detector; (g) polarization imaging results of the image sensor in the near infrared (808 nm) band (Figures d, f, g are reproduced with permission from Ref. [105], Copyright 2020, Science China Press and Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature) (color online).

的照射下, 器件的光电流与角度具有很强的依赖性, 如图 8c 所示, 因此该材料适用于进行近红外光的探测. 2015 年, 本课题组^[69]利用水热法合成了 SnS 纳米粒子, 其扫描电子显微镜(SEM)图像如图 8e 所示, 基于其构筑形成的光探测器如图 8d 所示, 通过电学测试曲线(图 8f)可以看到, 器件在真空和空气中均具有很好的光敏特性.

本课题组^[68]对具有低对称晶体结构的准一维二氧化锡(SnO₂)纳米线进行了报道, 文章中采用化学气相沉积的方法制备了 SnO₂ 纳米线, 并对其各向异性和压电性能进行了研究. 图 8g 为极化拉曼光谱图, 634 cm⁻¹ 峰位在水平模式及垂直模式下展现出角度依赖的拉曼峰强变化. 图 8h 为基于 SnO₂ 纳米线制备形成

的光电器件, 对其偏振性能进行分析, 角度依赖的光电流变化(图 8i)显示出该探测器在 360 nm 激光的照射下, 光电流的各向异性比值可以达到 2.3, 因此可以用于紫外偏振光探测领域. 同时, 由于 SnO₂ 纳米线的低对称结构, 在压电领域该材料也展现出了显著的压电性能, 其应变系数可达 4.1×10^3 , 动态压电电流可达 750 pA, 优于 MoS₂ 器件和最先进的硅应变传感器.

4.2 基于三元 IV 族金属硫属化合物的光电器件

带隙调整是使得种类不断增多的二维材料得以在纳米电子器件、纳米光电器件等新型器件中得到广泛应用的一种有效手段, 而制备三元合金材料是有效调控材料带隙的方法之一. 2017 年, 本课题组^[57]通过化

图 7 (a) 单层及薄层GeSe₂的显微镜图像; (b) 基于GeSe₂单分子层场效应晶体管的示意图; (c) 基于GeSe₂单分子层场效应晶体管的转移特性曲线; (d) 基于GeSe₂单分子层场效应晶体管对不同波长入射光的响应能力; (e) 在不同波长入射光的激发下, 器件输出的光电流随入射角度变化的极坐标图谱; (f) 角分辨的光吸收图谱^[67] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Microscopic images of single and thin layers of GeSe₂; (b) schematic diagram of GeSe₂-based monolayer field effect transistor; (c) transfer characteristic curve of GeSe₂-based monolayer FET; (d) response ability of GeSe₂-based monolayer FET to incident light at different wavelengths; (e) polar map of the variation of the output photocurrent of the device with the incident angle under the excitation of incident light of different wavelengths; (f) angle-resolved light absorption pattern (reproduced with permission from Ref. [67], Copyright 2019, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim) (color online).

学气相运输的方法实现了带隙宽度在1.37 eV(SnSe₂带隙宽度)~2.27 eV(SnS₂带隙宽度)范围内连续可调的SnSe_{2(1-x)}S_{2x}合金, 利用光刻图案转移法(PPT)构筑了SnSe_{2(1-x)}S_{2x}合金场效应管。图9a为在透射电子显微镜下获得的高分辨图像, 从图中可以看到Se原子和S原子在SnSeS纳米片中随机分布, 原子排布有序, 报道的SnSeS纳米片具有很好的晶体质量, 晶体结构为典型的六方结构。如图9b所示, SnSe_{2(1-x)}S_{2x}合金场效应管在无光照和有光照条件下的输出曲线均很稳定; 在波长为532 nm的激光条件下, 二维SnSeS纳米片场效应管的迁移率从10.34提高至12.16 cm² V⁻¹ S⁻¹, 说明二维SnSe_{2(1-x)}S_{2x}合金纳米片在光电晶体管领域具备应用潜力。2019年, 本课题组^[107]通过化学气相运输的方法生长得到了具有高各向异性的混合价态准一维Sn^{II}Sn^{IV}S₃纳米线, 该材料在室温下具有很好的稳定性, 原子结构示意图如图9c所示。对该材料的角分辨拉曼图谱进行测试, 测试结果表明该纳米线对应的峰位在平行模式及垂直模式下均展现出了有规律的、角度相依赖的变化, 其结果如图9d, e所示。基于准一维Sn^{II}Sn^{IV}S₃

纳米线构筑形成的光电探测器, 其在宽光谱范围内均具有响应, 在不同波长激光照射下的响应度如图9f所示。在图9g中, 在532 nm激光的照射下, 器件的光电流各向异性比值可达3.4, 且在其他波长下也具有较为稳定的光电流各向异性比值。2021年, 本课题组^[108]以GeS₂作为类似的结构模型, 设计合成了具有超宽带隙(少层: 3.94 eV和单层: 4.50 eV)的GaPS₄合金半导体, 成为未来太盲紫外和偏振敏感传感器的候选材料。其中, Ga元素与P元素共同取代了Ge元素, 其取代示意图和GaPS₄合金原子结构示意图如图9h, i所示。对基于该材料构筑形成的光电探测器施加不同波长的激光照射, 测得的输出曲线如图9j所示。随着入射激光功率密度的变化, 响应度、探测率及外量子效率的相应变化如图9k所示。得益于该材料具有平面内的结构各向异性, 如图9l所示, 光电探测器在254 nm处表现出了偏振敏感的光响应, 各向异性的光电流比值为1.85。因此, 基于GaPS₄合金构筑形成的光电探测器具有高灵敏度(4.89 A W⁻¹)和高探测率(1.98×10¹² Jones)。GaPS₄固有的超宽带隙和平面内的结构各向异性的特性为其未来

图 8 (a) SnS晶体的拉曼图谱^[70]; (b) 器件对不同波长激光的响应能力^[70]; (c) 在不同波长激光的照射下, 器件输出的光电流与激光入射方向之间的关系^[70]; (d) 基于SnS纳米粒子构筑形成的光探测器^[69]; (e) SnS纳米粒子的SEM图像^[69]; (f) 器件在不同条件下的输出曲线^[69]; (g) 基于SnO₂纳米线拉曼峰位强度在垂直及水平模式下展现出来的角度依赖性^[68]; (h) 基于SnO₂纳米线构筑形成的偏振光探测器^[68]; (i) 在360 nm激光照射下, 器件输出的光电流随入射角度变化的极坐标图谱^[68] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Raman pattern of SnS crystal; (b) the responsiveness of the device to lasers of different wavelengths; (c) the relationship between the photocurrent output from the device and the incident direction of the laser under the irradiation of different wavelengths of laser (Figures a–c are reproduced with permission from Ref. [70], Copyright 2021, Tsinghua University Press and Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature); (d) light detector based on SnS nanoparticles; (e) SEM images of SnS nanoparticles; (f) output curves of devices under different conditions (Figures d–f are reproduced with permission from Ref. [69], Copyright 2012, Royal Society of Chemistry); (g) angle dependence of Raman peak strength based on SnO₂ nanowires in vertical and horizontal modes; (h) polarized light detector based on SnO₂ nanowires; (i) polar coordinate map of the change of the photocurrent output of the device with incident angle under the irradiation of 360 nm laser (Figures g–i are reproduced with permission from Ref. [68], Copyright 2020, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim) (color online).

在日盲偏振传感中实现应用提供了可能。

4.3 基于IV族金属硫属化合物异质结的光电器件

异质结对比单组分材料可以实现性能的提高和物理特性的改变。通过化学气相沉积的方法外生长异质结是实现异质结高质量、大批量、产业化生产的重要方法。表2概括了基于IV族金属硫属化合物构筑形成相应异质结的一些实例, 以下对本组的重点工作进行了详细的介绍^[109–112]。2016年, 本课题组^[87]利用化学气相沉积的方法研究了实验上晶格失配较大的SnS₂/

MoS₂异质结的一步法生长, 成功得到了垂直堆叠结构的异质结, 其SEM图像如图10a所示。对该异质结进行表征分析, 由于其具有高的晶格失配度, 发现该异质结展现出了明显的周期性莫尔超晶格图案。通过对该异质结的光电性质进行研究, 发现该异质结在有激光和没激光照射的源漏电流电压测试曲线(图10b)中展示了明显的光伏效应, 开路电压是0.047 V, 闭路电流是1 pA。并且将该异质结与单个材料相比, 其可以展示出更优异的光电性能。作为该研究的进一步优化, 2021年, 本课题组^[88]通过利用异质结界面的可调谐对

图 9 (a) $\text{SnSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ 合金的高分辨TEM图像^[57]; (b) $\text{SnSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ 合金场效应管在不同条件下的输出曲线^[57]; (c) 准一维 $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_3$ 纳米线的原子结构示意图^[107]; (d) 在平行模式下的角分辨拉曼图谱^[107]; (e) 在垂直模式下的角分辨拉曼图谱^[107]; (f) 器件在不同波长激光照射下的响应度^[107]; (g) 器件在不同波长激光照射下输出的光电流值与入射光角度的依赖关系的极坐标图^[107]; (h) Ga元素与P元素取代Ge元素的示意图^[108]; (i) GaPS_4 的原子结构示意图^[108]; (j) 在不同激光照射下器件的输出曲线^[108]; (k) 响应度、探测率及外量子效率随入射光功率的变化曲线^[108]; (l) 在254 nm激光照射下, 器件的光电流值与入射光角度的依赖关系的极坐标图^[108] (网络版彩图)

Figure 9 (a) HRTEM images of $\text{SnSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ alloy; (b) output curves of $\text{SnSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ alloy field effect tubes under different conditions (Figures a, b are reproduced with permission from Ref. [57], Copyright 2012, Royal Society of Chemistry); (c) schematic diagram of atomic structure of quasi-one-dimensional $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_3$ nanowires; (d) angle-resolved Raman atlas in parallel mode; (e) angle-resolved Raman atlas in vertical mode; (f) the responsiveness of the device under laser irradiation of different wavelengths; (g) polar coordinate diagram of the dependence between the photocurrent output value of the device under laser irradiation of different wavelengths and the angle of incident light (Figures c–g are reproduced with permission from Ref. [107], Copyright 2019, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim); (h) schematic diagram of substitution of Ga element and P element for Ge element; (i) schematic diagram of atomic structure of GaPS_4 ; (j) the output curve of the device under different laser irradiation; (k) curves of responsiveness, detection rate and external quantum efficiency changing with incident light power; (l) polar coordinate diagram of the dependence between the photocurrent value of the device and the angle of the incident light under the irradiation of 254 nm laser (Figures h–l are reproduced with permission from Ref. [108], Copyright 2021, WILEY-VCH Verlag GmbH) (color online).

准特性与合金材料的带隙宽度可调的特性采用化学气相沉积的方法设计合成了($\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}/\text{SnS}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$)

异质结。通过电子衍射图谱可以看到该异质结的原子排布有序, 并且观察到沿界面的近原子级锐利且无缺

陷的边界, 如图10c所示. 通过KPFM测量(图10d)得到了 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}/\text{SnS}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$ 的表面电位图, 结果表明 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 与 $\text{SnS}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$ 的费米能级差值为58 mV, 其结果显示在图10e中. 同时, 文中构筑了两种不同结构的异质结器件, 包括顶部-顶部(平面)接触和顶部-底部(垂直)接触. 通过电学测试其结果表明, 顶部-顶部(平面)接触结构的电子迁移率和整流率均比组成材料提高了一级或二级. 并且在顶部-底部(垂直)接触结构中, 器件出现了整流特性, 如图10f所示. 以上介绍的异质结结构均为通过使用化学气相沉积的方法一步生长得到的结构, 以下介绍通过人工堆叠构筑形成的异质结.

2019年, 本课题组^[86]通过人工堆垛的方式构筑了InSe/GeSe异质结并将其制备形成可设计的半波整流器件. 该装置具有正向和反向整流性能无级调节, 输出电平有多种工作状态. 如图10g所示, InSe/GeSe异质结为二类带阶结构. 图10h为完整的InSe/GeSe范德瓦尔斯异质结场效应晶体管器件的结构示意图, 文中基于该器件完成了不同条件下的电学性能测试, 对其输出特性及转移特性均进行了详细的介绍报道. 接着, 文中介绍了InSe/GeSe vdWHs应用于门可调谐半波整流电路的性能. 图10i表示的是门控异质结桥式整流器(GC-HBR)的AC/DC转换概念, GC-HBR类似于传统的桥式整流器, 用vdW-FET来代替pn结二极管^[113]. 四个vdWH-FET集成在同一个基片上, 并通过电线连接. 因此, GC-HBR的电路效率高于门可调谐半波整流器. 栅极电压可以同时所有四个vdW-FET上分配反向作用. 近断带准直vdW-FET的可调谐整流特性使GC-HBR具有幅度可调、极性可控等特点, 是一种实用

的多功能桥整流器, 作为一种新型的交直流变换器具有重要的发展潜力. 2021年, 采用相同的人工堆垛的方式, 本课题组构筑了GeSe/MoS₂异质结, 并且通过集成GeSe/MoS₂异质结和聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)基铁电聚合物, 设计了一种铁电调谐范德瓦尔斯异质结器件结构, 器件的实物图如图10j所示. 该器件可以有效地调节GeSe/MoS₂异质结的能带排布, 通过由铁电极性化所产生的超高电场, 可以实现异质结从II型到I型的带对准转变. 如图10k所示, 器件结构由串联电阻模式下的三个功能部件组成: p型GeSe铁电场效应晶体管(p-FeFET)、n型MoS₂铁电场效应晶体管(n-FeFET)和GeSe/MoS₂铁电场效应晶体管. 在器件工作过程中, 我们可以通过改变栅压或偏置电压来决定哪一个功能部件占主导地位. 图10l显示了器件在不同极化态“Fresh”、“P_{up}”和“P_{down}”三种状态下的输出特性. 在“Fresh”态, GeSe/MoS₂结作为一个pn二极管, 形成II型异质结, 有利于光致载流子分离, 但它的整流比很小. 在“P_{up}”态, GeSe中的空穴堆积, MoS₂中的电子耗尽, 导致GeSe中的能带向上弯曲, 两侧少数载流子的漂移电流受到限制, 从而抑制反向电流, 反向电流约为0.2 nA, 比“Fresh”态低. 在“P_{down}”态时, 反向电流在偏置较小时被抑制, 而在偏置较大时则增大, 这是由于在导带上存在三角形势垒, 并且在该状态下形成I型异质结. 综上所述, 由于异质结界面带结构的改变, 铁电极化状态对反向电流有相当大的影响, 而正向电流则基本不变. 该工作为创建多功能器件提供了一种有效的带工程方法, 在复杂的光信息传感中具有巨大的多功能检测应用潜力.

表 2 基于IV族金属硫属化合物构筑形成的异质结

Table 2 The heterojunction based on the group IV metal chalcogenide

名称	堆垛方式	能带排列	搭建方式	参考文献
Sn ₈ /SnS ₂	垂直	二类带阶	机械剥离	[109]
SnSe ₂ /SnS ₂	垂直	一类带阶	机械剥离	[109]
MoS ₂ /SnS ₂	垂直	二类带阶	CVD	[87]
InSe/GeSe	垂直	二类带阶	机械剥离	[86]
MoS _{2(1-x)}} Se _{2x} /SnS _{2(1-y)}} Se _{2y}	垂直	二类带阶	CVD	[88]
WSe ₂ /SnS ₂	垂直	二类带阶	机械剥离	[110]
MoS ₂ /SnSe ₂	垂直	二类带阶	CVD	[111]
WSe ₂ /SnSe ₂	垂直	二类带阶	机械剥离	[112]

图 10 (a) $\text{SnS}_2/\text{MoS}_2$ 异质结的 SEM 图像^[87]; (b) 基于 $\text{SnS}_2/\text{MoS}_2$ 异质结构形成的光探测器的输出曲线^[87]; (c) $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}/\text{SnS}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$ 异质结的高分辨 TEM 图像^[88]; (d) $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}/\text{SnS}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$ 异质结的表面电位图^[88]; (e) $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}/\text{SnS}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$ 异质结的能带图^[88]; (f) 器件在不同条件下的输出曲线^[88]; (g) InSe/GeSe 异质结的能带示意图^[86]; (h) 基于 InSe/GeSe 异质结场效应晶体管器件的结构示意图^[86]; (i) 门控异质结桥式整流器 (GC-HBR) AC/DC 转换概念图^[86]; (j) GeSe/MoS_2 异质结器件实物图^[113]; (k) GeSe/MoS_2 异质结器件结构组成图^[113]; (l) 器件在不同状态下的输出特性曲线^[113] (网络版彩图)

Figure 10 (a) SEM image of $\text{SnS}_2/\text{MoS}_2$ heterojunction; (b) the output curve of the light detector based on $\text{SnS}_2/\text{MoS}_2$ heterostructure (Figures a, b are reproduced with permission from Ref. [87], Copyright 2016, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim); (c) HRTEM images of $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}/\text{SnS}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$ heterojunction; (d) surface potential of $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}/\text{SnS}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$ heterojunction; (e) band diagram of $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}/\text{SnS}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$ heterojunction; (f) output curves of device under different conditions (Figures c–f are reproduced with permission from Ref. [88], Copyright 2021, WILEY-VCH Verlag GmbH); (g) band diagram of InSe/GeSe heterojunction; (h) structure diagram of InSe/GeSe heterojunction field effect transistor device; (i) concept diagram of AC/DC conversion for GC-HBR (Figures g–i are reproduced with permission from Ref. [86], Copyright 2021, WILEY-VCH Verlag GmbH); (j) GeSe/MoS_2 heterojunction device physical diagram; (k) structure composition of GeSe/MoS_2 heterojunction device; (l) output characteristic curves of devices in different states (Figures g–l are reproduced with permission from Ref. [113], Copyright 2021, Springer Nature) (color online).

4.4 基于IV族金属硫属化合物的磁性掺杂

二维磁性材料因其在自旋电子学中的重要应用潜力而引起了人们的广泛关注, 通过在 SnS_2 中掺入磁性元素Fe可以制备得到高质量的具有铁磁特性的晶体, 进一步通过机械解理的方法可以获得单层的Fe掺杂的 SnS_2 薄膜. 基于 $\text{Fe}_{0.021}\text{Sn}_{0.979}\text{S}_2$ 单层薄膜构筑形成的场效应晶体管可以表现出n型特性和良好的性能. 如图11a所示, 图中曲线为场效应晶体管的转移曲线, 其中插图为测试器件的AFM图像, 并且通过计算可得, 该场效应晶体管的电子迁移率为 $8.15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 且迁移率会随着铁元素含量的增大而增大. $\text{Fe}_{0.021}\text{Sn}_{0.979}\text{S}_2$ 的铁磁性为在实验中通过使用物理性能测量系统 (PPMS) 中的振动样品磁强计 (VSM) 来进行测量. 如图11b所示, $\text{Fe}_{0.021}\text{Sn}_{0.979}\text{S}_2$ 纳米片的磁滞回线 (M - H) 曲线在 $H_{\perp}$ 方向和 $H_{\parallel}$ 方向上表现出显著的各向异性. 垂直于材料 $[001]$ 晶向的磁场强度的矫顽力和剩余磁化强度大约为平行于材料 $[001]$ 晶向的磁场强度的3~5倍. 图11c中磁场与温度的曲线显示居里温度(T_C)约为31 K. 基于本课题组上述对Fe掺杂 SnS_2 薄膜的铁磁特性的研究, 且通过引入自旋轨道耦合和通过邻近效应引入交

换场有利于石墨烯实现拓扑非平庸态, 而Fe掺杂 SnS_2 薄膜具有很好的层状结构且具有铁磁性, 因此它可以与石墨烯建立原子级的异质结构, 使石墨烯实现极大的近似调制^[114]. 图11d为器件背栅(V_g)的转移曲线, 纵向电阻 R_{xx} 在 V_g 为20 V时出现峰值, 当 V_g 大于70 V时, 纵向电阻 R_{xx} 增加. 图11d中的插图为研究过程中石墨烯/ Fe-SnS_2 杂化器件的实物图, 在Pd/Au电极(5/80 nm)沉积后, 通过氧等离子体刻蚀将石墨烯薄片刻蚀成多端霍尔棒形状. 图11e为器件所施加的栅压对饱和的反常霍尔电阻值的调制作用. 在 V_g 大约20 V时, 饱和的反常霍尔电阻值会出现一个急剧的峰值, 并在 V_g 接近上限扫描时再次逐渐增加. 基于异质结构界面对称性的破坏可以大大增强石墨烯的自旋轨道耦合这一实验现象, 图11f展示了 $V_g=0$ 和20 V时的弱局域效应, 通过量子干涉的电导修正, 可以很好地拟合实验数据. 从量子干涉域的数据拟合中提取 τ_{asy} , 其中 τ_{asy} 为非对称和对称自旋轨道散射时间, 可以发现石墨烯/ Fe-SnS_2 异质结的自旋轨道散射时间明显小于原始的石墨烯样品, 因此可以很好地说明石墨烯/ Fe-SnS_2 界面的自旋轨道散射增强.

图 11 (a) 基于 $\text{Fe}_{0.021}\text{Sn}_{0.979}\text{S}_2$ 单层薄膜构筑形成的场效应晶体管的转移曲线^[102]; (b) 在垂直与平行 $\text{Fe}_{0.021}\text{Sn}_{0.979}\text{S}_2$ 纳米片 $[001]$ 晶向上的磁滞回线^[102]; (c) $\text{Fe}_{0.021}\text{Sn}_{0.979}\text{S}_2$ 纳米片磁性随温度的关系^[102]; (d) 多端霍尔棒石墨烯/ Fe-SnS_2 混合器件的纵向电阻转移曲线(插图为器件的光学图像, 图中的电阻由4~5端子测量得到)^[114]; (e) 栅压 V_g 对饱和反常霍尔电阻 R_{AH} 的调制作用^[114]; (f) $V_g=0$ 和20 V时的弱局域效应(利用量子干涉(实线)的电导修正, 可以很好地拟合实验数据)^[114] (网络版彩图)

Figure 11 (a) The transfer curve of the field effect transistor based on $\text{Fe}_{0.021}\text{Sn}_{0.979}\text{S}_2$ monolayer film; (b) the hysteresis loops in vertical and parallel $\text{Fe}_{0.021}\text{Sn}_{0.979}\text{S}_2$ nanosheets $[001]$; (c) the magnetism versus temperature curves of $\text{Fe}_{0.021}\text{Sn}_{0.979}\text{S}_2$ nanosheets (Figures a–c are reproduced with permission from Ref. [102], Copyright 2017, Springer Nature); (d) the transfer curve of longitudinal resistance in a multiterminal Hall bar graphene/ Fe-SnS_2 hybrid device; (e) the gate modulation on the saturated R_{AH} ; (f) the weak localization effect at $V_g=0$ and 20 V. The experimental data are well fitted by the conductance correction from quantum interference (Figures d–f are reproduced with permission from Ref. [114], Copyright 2021, American Physical Society) (color online).

5 总结与展望

在过去的一段时间里, 基于学者们对二维IV族金属硫属化合物的广泛关注, 二维IV族金属硫属化合物在理论计算和实验研究方面都取得了很大的进步. 通过掺杂制备形成三元合金或与其他性能优异的合适的二维材料进行异质结的构筑可以使材料性能不断进行优化, 获得更多的功能从而在不同的领域内实现应用. 例如, 在新型电子和光电子器件中, 由于部分二维IV族金属硫属化合物具有面内各向异性结构, 当入射光沿材料的不同方向进行照射时, 光电器件会输出大小不同的光电流值, 因此该材料可以在偏振探测领域实现应用.

该领域的快速发展需要更多的工作来充分了解二维IV族金属硫属化合物的结构及其物理性质. 目前, 获

得二维IV族金属硫属化合物的方法主要有机械剥离法及化学气相沉积两种方法. 机械剥离法简单易操作并且可以获得质量较好的纳米片, 但是该方法生产效率较低且材料的层数难以得到精确的控制; 化学气相沉积法可以获得高质量、大面积的纳米片, 并且也可以通过控制生长条件对纳米片的厚度进行控制, 因此可以对该工艺继续优化, 特别是制备超薄的单层或少层材料.

基于二维IV族金属硫属化合物在实验研究中已经取得了一定的进展, 但是面向大规模的实际应用还存在一定的挑战. 未来, 我们可以继续优化二维IV族金属硫属化合物的生长制备方法和器件构筑的工艺, 进一步探索其在光电探测器、图像传感器等方面实现规模化应用的可能性.

参考文献

- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Gao L, Ni GX, Liu Y, Liu B, Castro Neto AH, Loh KP. *Nature*, 2014, 505: 190–194
- Li X, Tao L, Chen Z, Fang H, Li X, Wang X, Xu JB, Zhu H. *Appl Phys Rev*, 2017, 4: 021306
- Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev OV, Kis A. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 17033
- Hsu YT, Vaezi A, Fischer MH, Kim EA. *Nat Commun*, 2017, 8: 14985
- Rivera P, Yu H, Seyler KL, Wilson NP, Yao W, Xu X. *Nat Nanotech*, 2018, 13: 1004–1015
- Hantanasirisakul K, Gogotsi Y. *Adv Mater*, 2018, 30: 1804779
- Xia Y, Mathis TS, Zhao MQ, Anasori B, Dang A, Zhou Z, Cho H, Gogotsi Y, Yang S. *Nature*, 2018, 557: 409–412
- Xia F, Wang H, Hwang JCM, Neto AHC, Yang L. *Nat Rev Phys*, 2019, 1: 306–317
- Chang PH, Li CS, Fu FY, Huang KY, Chou AS, Wu CI. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1800179
- Li L, Yu Y, Ye GJ, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen XH, Zhang Y. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 372–377
- Wu X, Ge R, Chen PA, Chou H, Zhang Z, Zhang Y, Banerjee S, Chiang MH, Lee JC, Akinwande D. *Adv Mater*, 2019, 31: 1806790
- Chen X, Yang H, Wu B, Wang L, Fu Q, Liu Y. *Adv Mater*, 2019, 31: 1805582
- Dong N, Li Y, Zhang S, McEvoy N, Gatensby R, Duesberg GS, Wang J. *ACS Photon*, 2018, 5: 1558–1565
- Seyler KL, Schaibley JR, Gong P, Rivera P, Jones AM, Wu S, Yan J, Mandrus DG, Yao W, Xu X. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 407–411
- Cao T, Li Z, Qiu DY, Louie SG. *Nano Lett*, 2016, 16: 5542–5546
- Wei Q, Shen B, Chen Y, Xu B, Xia Y, Yin J, Liu Z. *Mater Lett*, 2017, 193: 101–104
- Geim AK, Grigorieva IV. *Nature*, 2013, 499: 419–425
- Bhimanapati GR, Lin Z, Meunier V, Jung Y, Cha J, Das S, Xiao D, Son Y, Strano MS, Cooper VR, Liang L, Louie SG, Ringe E, Zhou W, Kim SS, Naik RR, Sumpter BG, Terrones H, Xia F, Wang Y, Zhu J, Akinwande D, Alem N, Schuller JA, Schaak RE, Terrones M, Robinson JA. *ACS Nano*, 2015, 9: 11509–11539
- Ballarini D, De Giorgi M, Cancellieri E, Houdré R, Giacobino E, Cingolani R, Bramati A, Gigli G, Sanvitto D. *Nat Commun*, 2013, 4: 1778
- Xiong K, Wang P, Yang G, Liu Z, Zhang H, Jin S, Xu X. *Sci Rep*, 2017, 7: 15095
- Hong S, Zagni N, Choo S, Liu N, Baek S, Bala A, Yoo H, Kang BH, Kim HJ, Yun HJ, Alam MA, Kim S. *Nat Commun*, 2021, 12: 3559
- Son J, Lee S, Kim SJ, Park BC, Lee HK, Kim S, Kim JH, Hong BH, Hong J. *Nat Commun*, 2016, 7: 13261
- Ji X, Paulsen BD, Chik GKK, Wu R, Yin Y, Chan PKL, Rivnay J. *Nat Commun*, 2021, 12: 2480

- 25 Yu Y, Xiong T, Zhao K, Zhou Z, Ren Z, Yang J, Liu Y-Y, Wei Z. *IEEE Trans Electron Dev*, 2021
- 26 Ling X, Lin Y, Ma Q, Wang Z, Song Y, Yu L, Huang S, Fang W, Zhang X, Hsu AL, Bie Y, Lee YH, Zhu Y, Wu L, Li J, Jarillo-Herrero P, Dresselhaus M, Palacios T, Kong J. *Adv Mater*, 2016, 28: 2322–2329
- 27 Hong JY, Shin YC, Zubair A, Mao Y, Palacios T, Dresselhaus MS, Kim SH, Kong J. *Adv Mater*, 2016, 28: 2382–2392
- 28 Wang Z, Nayak PK, Caraveo-Frescas JA, Alshareef HN. *Adv Mater*, 2016, 28: 3831–3892
- 29 Xiong X, Huang M, Hu B, Li X, Liu F, Li S, Tian M, Li T, Song J, Wu Y. *Nat Electron*, 2020, 3: 106–112
- 30 Skrypnichuk V, Wetzelaer GJAH, Gordiichuk PI, Mannsfeld SCB, Herrmann A, Toney MF, Barbero DR. *Adv Mater*, 2016, 28: 2359–2366
- 31 Liu C, Ma W, Chen M, Ren W, Sun D. *Nat Commun*, 2019, 10: 4873
- 32 Bullock J, Amani M, Cho J, Chen YZ, Ahn GH, Adinolfi V, Shrestha VR, Gao Y, Crozier KB, Chueh YL, Javey A. *Nat Photon*, 2018, 12: 601–607
- 33 Yuan H, Liu X, Afshinmanesh F, Li W, Xu G, Sun J, Lian B, Curto AG, Ye G, Hikita Y, Shen Z, Zhang SC, Chen X, Brongersma M, Hwang HY, Cui Y. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 707–713
- 34 Wei J, Xu C, Dong B, Qiu C-W, Lee C. *Nat Photon*, 2021, 15: 614–621
- 35 Basyooni MA, Zaki SE, Shaban M, Eker YR, Yilmaz M. *Sci Rep*, 2020, 10: 15926
- 36 Island JO, Biele R, Barawi M, Clamagirand JM, Ares JR, Sánchez C, van der Zant HSJ, Ferrer IJ, D'Agosta R, Castellanos-Gomez A. *Sci Rep*, 2016, 6: 22214
- 37 Ho CH, Hsu TY, Muhimmah LC. *npj 2D Mater Appl*, 2021, 5: 8
- 38 Zhou J, Lin J, Huang X, Zhou Y, Chen Y, Xia J, Wang H, Xie Y, Yu H, Lei J, Wu D, Liu F, Fu Q, Zeng Q, Hsu CH, Yang C, Lu L, Yu T, Shen Z, Lin H, Yakobson BI, Liu Q, Suenaga K, Liu G, Liu Z. *Nature*, 2018, 556: 355–359
- 39 Li J, Guan X, Wang C, Cheng HC, Ai R, Yao K, Chen P, Zhang Z, Duan X, Duan X. *Small*, 2017, 13: 1701034
- 40 Khan H, Mahmood N, Zavabeti A, Elbourne A, Rahman MA, Zhang BY, Krishnamurthi V, Atkin P, Ghasemian MB, Yang J, Zheng G, Ravindran AR, Walia S, Wang L, Russo SP, Daeneke T, Li Y, Kalantar-Zadeh K. *Nat Commun*, 2020, 11: 3449
- 41 Li CW, Hong J, May AF, Bansal D, Chi S, Hong T, Ehlers G, Delaire O. *Nat Phys*, 2015, 11: 1063–1069
- 42 Li J, Shen J, Ma Z, Wu K. *Sci Rep*, 2017, 7: 8914
- 43 Oliva N, Backman J, Capua L, Cavalieri M, Luisier M, Ionescu AM. *npj 2D Mater Appl*, 2020, 4: 5
- 44 Jia S, Li H, Gotoh T, Longeaud C, Zhang B, Lyu J, Lv S, Zhu M, Song Z, Liu Q, Robertson J, Liu M. *Nat Commun*, 2020, 11: 4636
- 45 Li CC, Wang B, Chen D, Gan LY, Feng Y, Zhang Y, Yang Y, Geng H, Rui X, Yu Y. *ACS Nano*, 2020, 14: 531–540
- 46 Wang X, Li Y, Huang L, Jiang XW, Jiang L, Dong H, Wei Z, Li J, Hu W. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14976–14982
- 47 Barik AR, Bapna M, Drabold DA, Adarsh KV. *Sci Rep*, 2014, 4: 3686
- 48 Han X, Xing J, Xu H, Huang Y, Li D, Lu J, Li P, Wu Y. *Nanotechnology*, 2020, 31: 215201
- 49 Liu JS, Li XH, Guo YX, Qyyum A, Shi ZJ, Feng TC, Zhang Y, Jiang CX, Liu XF. *Small*, 2019, 15: 1902811
- 50 Zhao LD, Lo SH, Zhang Y, Sun H, Tan G, Uher C, Wolverton C, Dravid VP, Kanatzidis MG. *Nature*, 2014, 508: 373–377
- 51 Yang S, Liu Y, Wu M, Zhao LD, Lin Z, Cheng H, Wang Y, Jiang C, Wei SH, Huang L, Huang Y, Duan X. *Nano Res*, 2018, 11: 554–564
- 52 Li XZ, Xia J, Wang L, Gu YY, Cheng HQ, Meng XM. *Nanoscale*, 2017, 9: 14558–14564
- 53 Kumar M, Patel M, Kim JS, Kim J, Kim BS. *Mater Lett*, 2018, 213: 122–125
- 54 Zhou X, Gan L, Zhang Q, Xiong X, Li H, Zhong Z, Han J, Zhai T. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 2111–2116
- 55 Xu H, Xing J, Lu J, Han X, Li D, Zhou Z, Bao L, Gao H, Huang Y. *Appl Surf Sci*, 2019, 484: 39–44
- 56 Xu H, Xing J, Huang Y, Ge C, Lu J, Han X, Du J, Hao H, Dong J, Liu H. *Nanoscale Res Lett*, 2019, 14: 17
- 57 Wang Y, Le Huang LH, Li B, Shang J, Xia C, Fan C, Deng HX, Wei Z, Li J. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 84–90
- 58 Cui Y, Zhou Z, Li T, Wang K, Li J, Wei Z. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1900040
- 59 Duerloo KAN, Li Y, Reed EJ. *Nat Commun*, 2014, 5: 4214
- 60 Li Y, Duerloo KAN, Wauson K, Reed EJ. *Nat Commun*, 2016, 7: 10671
- 61 Xia J, Li DF, Zhou JD, Yu P, Lin JH, Kuo JL, Li HB, Liu Z, Yan JX, Shen ZX. *Small*, 2017, 13: 1701887
- 62 Liu F, Shimotani H, Shang H, Kanagasekaran T, Zólyomi V, Drummond N, Fal'ko VI, Tanigaki K. *ACS Nano*, 2014, 8: 752–760
- 63 Horide T, Murakami Y, Hirayama Y, Ishimaru M, Matsumoto K. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 27057–27063
- 64 Chen ZG, Shi X, Zhao LD, Zou J. *Prog Mater Sci*, 2018, 97: 283–346

- 65 Heo SH, Jo S, Kim HS, Choi G, Song JY, Kang JY, Park NJ, Ban HW, Kim F, Jeong H, Jung J, Jang J, Lee WB, Shin H, Son JS. *Nat Commun*, 2019, 10: 864
- 66 Yang Y, Liu S, Wang X, Li Z, Zhang Y, Zhang G, Xue D, Hu J. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1900411
- 67 Yan Y, Xiong W, Li S, Zhao K, Wang X, Su J, Song X, Li X, Zhang S, Yang H, Liu X, Jiang L, Zhai T, Xia C, Li J, Wei Z. *Adv Opt Mater*, 2019, 7: 1900622
- 68 Li L, Gao W, Chen H, Zhao K, Wen P, Yang Y, Wang X, Wei Z, Huo N, Li J. *Adv Electron Mater*, 2020, 6: 1901441
- 69 Lu F, Yang J, Li R, Huo N, Li Y, Wei Z, Li J. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 1397–1402
- 70 Cui Y, Zhou Z, Wang X, Wang X, Ren Z, Pan L, Yang J. *Nano Res*, 2021, 14: 2224–2230
- 71 Zhou L, Chang J, Liu Z, Sun X, Lin Z, Chen D, Zhang C, Zhang J, Hao Y. *Nanoscale*, 2018, 10: 3053–3059
- 72 Zhang XM, Golberg D, Bando Y, Fukata N. *Nanoscale*, 2012, 4: 737–741
- 73 Tang R, Zheng ZH, Su ZH, Li XJ, Wei YD, Zhang XH, Fu YQ, Luo JT, Fan P, Liang GX. *Nano Energy*, 2019, 64: 103929
- 74 Kong WY, Wu GA, Wang KY, Zhang TF, Zou YF, Wang DD, Luo LB. *Adv Mater*, 2016, 28: 10725–10731
- 75 Tian W, Zhai T, Zhang C, Li SL, Wang X, Liu F, Liu D, Cai X, Tsukagoshi K, Golberg D, Bando Y. *Adv Mater*, 2013, 25: 4625–4630
- 76 Xiao P, Mao J, Ding K, Luo W, Hu W, Zhang X, Zhang X, Jie J. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801729
- 77 Lee YH, Song JI, Kim MS, Shim CS, Tell B, Leibenguth RE. *IEEE Photon Technol Lett*, 1992, 4: 479–482
- 78 Morteani AC, Dhoot AS, Kim JS, Silva C, Greenham NC, Murphy C, Moons E, Ciná S, Burroughes JH, Friend RH. *Adv Mater*, 2003, 15: 1708–1712
- 79 Seo J, Cho MJ, Lee D, Cartwright AN, Prasad PN. *Adv Mater*, 2011, 23: 3984–3988
- 80 Zhang XM, Lu MY, Zhang Y, Chen LJ, Wang ZL. *Adv Mater*, 2009, 21: 2767–2770
- 81 Chen D, Liu K, Gan L, Liu M, Gao K, Xie G, Ma Y, Cao Y, Su SJ. *Adv Mater*, 2016, 28: 6758–6765
- 82 Cui X, Lee GH, Kim YD, Arefe G, Huang PY, Lee CH, Chenet DA, Zhang X, Wang L, Ye F, Pizzocchero F, Jessen BS, Watanabe K, Taniguchi T, Muller DA, Low T, Kim P, Hone J. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 534–540
- 83 Zhong S, Zhong JQ, Mao HY, Wang R, Wang Y, Qi DC, Loh KP, Wee ATS, Chen ZK, Chen W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 3134–3140
- 84 Kamarauskas M, Agafonov V, Daugalas T, Balakauskas S, Mironas A, Nedzinskas R, Niaura G, Treideris M, Šetkus A. *Nanotechnology*, 2020, 31: 425603
- 85 Bogdanowicz R, Ficek M, Sobaszek M, Nosek A, Gołuński L, Karczewski J, Jaramillo-Botero A, Goddard Iii WA, Bockrath M, Ossowski T. *Adv Funct Mater*, 2018, 29: 1805242
- 86 Yan Y, Li S, Du J, Yang H, Wang X, Song X, Li L, Li X, Xia C, Liu Y, Li J, Wei Z. *Adv Sci*, 2021, 8: 1903252
- 87 Li B, Huang L, Zhong M, Li Y, Wang Y, Li J, Wei Z. *Adv Electron Mater*, 2016, 2: 1600298
- 88 Wang X, Pan L, Yang J, Li B, Liu YY, Wei Z. *Adv Mater*, 2021, 33: 2006908
- 89 Lu Z, Sun L, Xu G, Zheng J, Zhang Q, Wang J, Jiao L. *ACS Nano*, 2016, 10: 5237–5242
- 90 Talib M, Tabassum R, Islam SS, Mishra P. *RSC Adv*, 2019, 9: 645–657
- 91 Lipatov A, Loes MJ, Lu H, Dai J, Patoka P, Vorobeve NS, Muratov DS, Ulrich G, Kästner B, Hoehl A, Ulm G, Zeng XC, Rühl E, Gruverman A, Dowben PA, Sinitskii A. *ACS Nano*, 2018, 12: 12713–12720
- 92 Ding W, Hu L, Dai J, Tang X, Wei R, Sheng Z, Liang C, Shao D, Song W, Liu Q, Chen M, Zhu X, Chou S, Zhu X, Chen Q, Sun Y, Dou SX. *ACS Nano*, 2019, 13: 1694–1702
- 93 Zhang W, Li X, Jiang T, Song J, Lin Y, Zhu L, Xu X. *Nanoscale*, 2015, 7: 13554–13560
- 94 Zhang Y, Liu K, Wang F, Shifa TA, Wen Y, Wang F, Xu K, Wang Z, Jiang C, He J. *Nanoscale*, 2017, 9: 5641–5647
- 95 Sun H, Wang J, Wang F, Xu L, Jiang K, Shang L, Hu Z, Chu J. *Nanoscale*, 2018, 10: 11553–11563
- 96 Chen ZM, Pu HB, Wo LM, Lu G, Li LB, Tan CX. *Microelectron Eng*, 2006, 83: 170–175
- 97 Yang H, Zhang T, Zhu H, Zhang M, Wu WW, Du ML. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42: 1912–1918
- 98 Gan W, Han N, Yang C, Wu P, Liu Q, Zhu W, Chen S, Wu C, Habib M, Sang Y, Muhammad Z, Zhao J, Song L. *ACS Nano*, 2017, 11: 1371–1379
- 99 Zhou J, Liu J, Wang X, Song J, Tummala R, Xu NS, Wang ZL. *Small*, 2007, 3: 622–626
- 100 Li F, Qi J, Xu M, Xiao J, Xu Y, Zhang X, Liu S, Zhang Y. *Small*, 2017, 13: 1603103

- 101 Ma L, Hu W, Zhang Q, Ren P, Zhuang X, Zhou H, Xu J, Li H, Shan Z, Wang X, Liao L, Xu HQ, Pan A. *Nano Lett*, 2014, 14: 694–698
- 102 Li B, Xing T, Zhong M, Huang L, Lei N, Zhang J, Li J, Wei Z. *Nat Commun*, 2017, 8: 1958
- 103 Ge ZH, Zhang BP, Shang PP, Li JF. *J Mater Chem*, 2011, 21: 9194–9200
- 104 Xue DJ, Tan J, Hu JS, Hu W, Guo YG, Wan LJ. *Adv Mater*, 2012, 24: 4528–4533
- 105 Wang X, Zhong F, Kang J, Liu C, Lei M, Pan L, Wang H, Wang F, Zhou Z, Cui Y, Liu K, Wang J, Shen G, Shan C, Li J, Hu W, Wei Z. *Sci China Mater*, 2021, 64: 1230–1237
- 106 Tian Z, Guo C, Zhao M, Li R, Xue J. *ACS Nano*, 2017, 11: 2219–2226
- 107 Yang H, Pan L, Wang X, Deng H, Zhong M, Zhou Z, Lou Z, Shen G, Wei Z. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1904416
- 108 Yan Y, Yang J, Du J, Zhang X, Liu YY, Xia C, Wei Z. *Adv Mater*, 2021, 33: 2008761
- 109 Tian H, Meng X, Yang J, Fan C, Yuan S, An X, Sun C, Zhang Y, Wang M, Zheng H, Wei Z, Li E. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3: 6847–6854
- 110 Zhou X, Hu X, Zhou S, Song H, Zhang Q, Pi L, Li L, Li H, Lü J, Zhai T. *Adv Mater*, 2018, 30: 1703286
- 111 Zhou X, Zhou N, Li C, Song H, Zhang Q, Hu X, Gan L, Li H, Lü J, Luo J, Xiong J, Zhai T. *2D Mater*, 2017, 4: 025048
- 112 Roy T, Tosun M, Hettick M, Ahn GH, Hu C, Javey A. *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 083111
- 113 Chen Y, Wang X, Huang L, Wang X, Jiang W, Wang Z, Wang P, Wu B, Lin T, Shen H, Wei Z, Hu W, Meng X, Chu J, Wang J. *Nat Commun*, 2021, 12: 4030
- 114 Song HD, Zhu PF, Fang J, Zhou Z, Yang H, Wang K, Li J, Yu D, Wei Z, Liao ZM. *Phys Rev B*, 2021, 103: 125304

Research progress of IV–VI low-dimensional semiconductor materials and devices

Yali Yu, Zhongming Wei^{*}, Jian-Bai Xia

State Key Laboratory of Semiconductor Superlattices, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China

^{*}Corresponding author (email: zmwei@semi.ac.cn)

Abstract: As an important component of two-dimensional (2D) layered materials, the two-dimensional group IV metal chalcogenides have great application potential in the field of photoelectric devices, because of their low symmetry lattice structures, great compatibility with key semiconductor technology, as well as the excellent electrical, optical, and magnetic performance. Furthermore, they are low-cost, eco-friendly, and abundant on the earth. Based on the research progress in our group, this review first introduces the crystal structures, preparation methods, and physical properties of the 2D group IV metal chalcogenides as well as the related ternary alloys and heterojunctions. In addition, the performance of photoelectric devices based on the 2D group IV metal chalcogenides, especially polarization-sensitive photodetectors based on the 2D group IV metal chalcogenides with in-plane anisotropy, is analyzed in detail. Finally, the future research directions are discussed.

Keywords: IV–VI materials, low dimensional semiconductor, photoelectric devices, polarization photodetectors

doi: [10.1360/SSC-2021-0167](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0167)