

二维半导体光电探测器: 发展、机遇和挑战

李亮, 皮乐晶, 李会巧, 翟天佑*

华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074

* 联系人, E-mail: zhaity@hust.edu.cn

2016-12-12 收稿, 2017-01-15 修回, 2017-01-18 接受, 2017-07-19 网络版发表

国家自然科学基金(51472097)、国家重点研发计划(2016YFB0401100)和华中科技大学创新交叉重点团队自主创新基金(2015ZDTD038)资助

摘要 二维(2D)材料由于独特的结构和新颖的物理化学性质, 近几年受到越来越多的关注. 作为2D家族最耀眼的成员, 2D半导体有可能实现多功能电子和光电子器件化. 本文综述了近几年2D半导体光电探测器的研究进展, 讨论和介绍了光电流产生的几种机制以及评价光电探测器性能的重要参数; 总结了最近几年发展的各种2D半导体光电探测器, 其中包括单一2D半导体和它们的混合维度结构, 以及几种改善光电性能的策略. 最后, 对全文做了简单回顾并展望了该领域的未来发展方向.

关键词 二维材料, 光电探测器, 范德瓦尔斯, 光电晶体管, 过渡金属硫化物, 黑磷

在20世纪上半叶, 二维(two-dimensional, 2D)晶体是否存在是物理学界广泛争议的一个话题, 这是因为根据经典物理理论, 在任何有限温度下2D晶体由于晶格热振动会破坏原子的长程有序性, 是热力学不稳定的^[1]. 2004年, Novoselov等人^[2]通过胶带剥离获得了石墨烯单原子层的2D材料, 打破了几十年的争议. 在随后的10余年, 掀起了一股2D材料的研究热潮^[3~6]. 由于量子限域效应, 石墨烯在电子学、光电子学、光子学和力学等领域将会带来十分有趣的新现象. 但是在电子学和光电子学方面, 由于石墨烯的零带隙特点, 对光的吸收能力差且开关比低, 限制了它的进一步应用. 近十几年, 一些具有非零带隙的诸如单层或少层过渡金属硫族化物和黑磷等的发现^[7,8], 填补了石墨烯零带隙的缺陷, 为电子学和光电子学领域打开了新方向^[9].

光电探测器能够将光信号转换成电信号^[10], 在红外成像、环境监测和光通信等方面都扮演着十分重要的角色^[11,12]. 目前商业上应用较为广泛的光电探测器大多是以硅材料为基础设计的. 但是, 块体硅由

于其间接带隙特点, 不能对光进行有效的吸收利用; 另外, 其1.1 eV的带隙, 限制了在中远红外和太赫兹范围的应用. 除了上述缺陷外, 其三维(3D)块体晶格很难满足一些延展性和柔性需求较高的应用. 与传统的3D材料相比, 2D层状半导体具有以下优势: 原子层厚度保证了透明性和柔软性, 在光伏器件集成和可穿戴电子等新领域有着极大的应用前景; 量子限域导致强烈的激子束缚效应, 提高了光吸收效率^[7]; 2D层状半导体的带隙与层的厚度密切相关, 可以通过简单地改变层数来调制光学吸收边^[7,13]; 另外, 2D半导体材料具有很强的抗形变能力, 并且应力与电子结构和光学性质强烈关联^[13], 因此, 可以通过应力工程调控光学和电学性质.

本文总结了近几年2D半导体材料在光电探测器方面的研究进展. 需要指出的是, 由于能力有限, 遗漏在所难免, 可能很多优秀的研究工作在该综述没有概括到; 另外, 在石墨烯及类石墨材料光电子学方面已经有不少优秀的综述^[9,14~21]. 本综述分为以下4部分: (1) 探讨光电流产生的5种机制; (2) 介绍评价

引用格式: 李亮, 皮乐晶, 李会巧, 等. 二维半导体光电探测器: 发展、机遇和挑战. 科学通报, 2017, 62: 3134–3153

Li L, Pi L J, Li H Q, et al. Photodetectors based on two-dimensional semiconductors: Progress, opportunity and challenge (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 3134–3153, doi: 10.1360/N972016-01389

光电探测器性能的主要参数; (3) 综述近几年各种2D半导体材料及其复合结构在光电探测器方面的研究; (4) 总结改善2D材料光电性能的策略; (5) 对全文进行简单的总结, 并展望2D半导体光电器件未来的研究方向。

1 光电流产生的机制

通常光电流产生机制可以分为: 光电导效应、光控效应、光生伏特效应、光热电效应和光-辐射热效应5种。

(1) 光电导效应. 光电导效应是光电流产生最常见的机制, 在这种机制中, 半导体材料吸收光子产生外加的自由载流子, 半导体材料的电导率升高(图1)^[22]. 图1(a)和(b)分别表示半导体场效应晶体管(field effect transistor, FET)在暗态和光照情况下的能带图. 在暗态下, 对FET施加一个偏压(V_{ds}), 漏源极间将产生较小的电流 I_{dark} . 在受到光子能量大于半导体带隙的光照射下, 半导体吸收光子产生电子-空穴对, 并在偏压作用下电子-空穴对分离, 分别朝着相反的方向运动, 使得电流净增加(I_{photo}), 如图1(c), (d)所示。

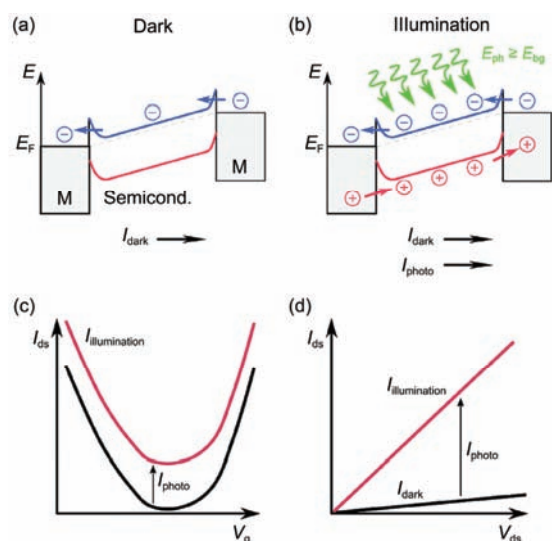


图1 (网络版彩色)光电导效应示意图. (a) 暗态下金属-半导体-金属能带在外置偏压下排布图; (b) 受到光子能量大于带隙激发时的能带排布图; (c) 暗态和光照下漏源电流-栅压(I_{ds} - V_g)关系; (d) 暗态和光照下漏源电流-漏源电压(I_{ds} - V_{ds})关系^[22]

Figure 1 (Color online) Schematic of the photoconductive effect. (a) Band alignment for a semiconductor photodetector under an external bias in dark; (b) band alignment under illumination; (c) I_{ds} - V_g curves at dark and under illumination; (d) I_{ds} - V_{ds} traces at dark and under illumination^[22]

通常情况下, 较大的偏压有利于电子-空穴对的分离和传输. 光生载流子的寿命影响着光增益(photogain, G)和响应速度. 假设在某个光电探测器中多数载流子为电子, 在适中的偏压下, 电子相比空穴具有更高的迁移率, 传输时间更短. 因此, 光生电子比光生空穴在沟道中传输更快. 为了保持电中性, 另一个电极需提供更多的电子并且在空穴寿命期内将会在沟道中循环很多次. G 值为少数载流子寿命和多数载流子传输时间比值: $G = \tau_{lifetime} / \tau_{transit}$ ^[18]. 因此, 要获得较大的 G 值, 电子的传输时间要足够短, 而空穴的寿命要足够长. 另外, 响应时间依赖于空穴的复合过程, 也同样由空穴的寿命决定. 这意味着, 高的光增益, 往往将会降低响应速度. 综上所述, 要想得到光电探测器整体指标的合理值, 需要寻求光电流获得和响应速度间的平衡。

(2) 光控效应. 光控效应可以看成光电导效应的一种特殊情况. 在这种机制下, 半导体受到光激发, 产生电子-空穴对, 其中一种类型的载流子被局域缺陷态捕获, 另一种载流子参与到导电通道中, 这些被捕获的载流子充当局域的门控, 由于静电相互作用, 可以有效地调制半导体电导. 这种光控效应在纳米材料中尤其盛行^[18].

(3) 光生伏特效应. 与光电导效应中通过外加偏压使得电子-空穴对分离不同, 光生伏特效应中电子-空穴分离是内电场引起的. PN结中或金属半导体界面处肖特基势垒都有可能产生内电场. 这种光生伏特效应机制下的光电探测器又通常称之为光电二极管. 在暗态下, 光电二极管展现出整流特性, 而在光照情况下, 光电二极管可以分别工作在光伏和光电导两种模式下. 在第一种模式下, 光生电子-空穴对在内建电场的作用下分离, 并分别向相反的方向传输, 产生光电流. 这种模式下工作, 光电二极管具有最低的暗电流, 因而探测率和灵敏度都会得到提高. 在光电导模式下, 外加电场与内建电场方向相同, 因此, 电子-空穴对的分离效率大大加强, 响应速度也同样提高. 综上所述, 光伏模式适合灵敏度较高的应用, 而光电导模式适合快速探测应用。

(4) 光-热电效应. 半导体材料受到光照不均匀加热效应, 在半导体沟道中产生温度梯度 ΔT , 载流子在温度梯度作用下从高温端向低温端迁移, 产生塞贝克(Seebeck)电势. 由式(1)给出:

$$\Delta T = S \Delta T, \quad (1)$$

其中, S 为 Seebeck 电势, 是热电材料的一个基本参数, 代表着半导体材料多数载流子极化能力^[23].

(5) 光-辐射热效应. 光-辐射热效应建立在材料受到光辐射均匀受热导致电阻改变的基础上, 可以预见, 光-辐射热效应的大小由材料的电导率随温度变化程度和受到光照射自身温度升高多少共同决定^[18,22]. 与光-热电效应不同, 光-热辐射效应并不能驱动电流, 仅是在外偏压和光照作用下改变电流的幅度.

2 评价光电探测器性能的重要参数

评价光电探测器性能好坏主要包括以下参数: 响应度、外量子效率、探测率、响应时间以及信噪比等^[15,22].

(1) 响应度(responsivity). 响应度是指单位有效面积的器件受到单位能量密度的光激发产生的光电流大小, 可以由式(2)表示:

$$R_\lambda = \frac{I_{ph}}{P_\lambda S}, \quad (2)$$

其中, I_{ph} 是指在波长为 λ 的入射光照射下长生的光生电流大小, P_λ 是光功率密度, S 是有效辐照面积. 现今, 商业化的 InGaAs 红外探测器在 1550 nm 入射光下响应度达到 1.2 A/W.

(2) 外量子效率(external quantum efficiency, EQE)是指对光电流起到贡献载流子数目与入射光子数目比值. 可以由式(3)表示为

$$EQE = \frac{R_\lambda hc}{e\lambda}, \quad (3)$$

其中, h , c , e 分别表示布朗克常数、光速和单位电荷.

(3) 响应时间(time response)是评价光电探测器随着光信号调制而变化的能力. 通常是指光电流随着激发光调制大小在 10%~90% 改变所需要耗费的时间.

(4) 信噪比(signal to noise ratio, SNR)是指信号强度和噪音强度的比值. 只有当 $SNR > 1$, 信号才能从噪音中被探测到.

(5) 噪音平衡功率(noise equivalent power, NEP)是指在 1 Hz 的带宽下, 信噪比达到 1 需要最小光激发功率, 由式(4)表示:

$$NEP = \frac{P_1}{\sqrt{\Delta f}}, \quad (4)$$

其中, P_1 是指在信噪比为 1 时需要的光功率, Δf 为带宽. 低的 NEP 意味着可在更小的入射光功率下探测

到信号.

(6) 探测度(detectivity)是评价不同材料、不同几何尺寸的光电探测器探测能力的十分有意义的参数. 通常 2D 材料的探测度可由式(5)给出:

$$D^* \approx \frac{\sqrt{S} R_\lambda}{\sqrt{(2eI_d)}}, \quad (5)$$

其中, I_d 为暗电流.

3 主要的二维半导体光电探测器

3.1 过渡金属硫族化合物

单层过渡金属硫族化合物(transition metal dichalcogenides, TMDs)可以表示为 MX_2 , 其中 M 通常指 Mo, W, Ta, Zr 和 Re 等第 4~7 族过渡金属元素, X 是如 S, Se 和 Te 等硫族元素^[24~26]. TMDs 以 X-M-X 3 个原子层的形式存在^[26], 层与层之间以弱的范德华力结合在一起. TMDs 家族成员约有 40 种, 从金属(NbS₂, VSe₂等)、半金属(WTe₂, TiSe₂等), 到半导体(MoS₂, MoSe₂, WS₂, WSe₂和 ReS₂等), 再到绝缘体(HfS₂)等. 其中 TMDs 半导体在电子器件和光电子器受到了广泛的关注. 大多数 TMDs 半导体带隙随着层数的变化而变化, 更为引人注目的是, 当层数减小到单层时, 块体为间接带隙的半导体成为直接带隙^[16]. 例如, 单层的 MoS₂ 是一个带隙为 1.8 eV 的直接带隙半导体^[7]. 与大多数 TMDs 不同的是, ReS₂ 块体本身就是一个直接带隙半导体, 其带隙并不随着层数变化而变化. 表 1 总结了近几年设计的 TMDs 半导体光电探测器及相应的性能参数^[27~53].

(i) MoS₂. MoS₂ 是 TMDs 家族中研究最为广泛的半导体材料, 单层二硫化钼是带隙为 1.8 eV 的直接带隙半导体^[7,14], 载流子迁移率超过 200 cm²/(V s)^[7,54], 具有良好的光学性能^[54]和优异的机械性能^[55], 这些特点使 MoS₂ 在电子器件和光电子器件以及柔性可穿戴器件方面受到广泛的关注.

Yin 等人^[27]首次将机械剥离得到的单层 MoS₂ 应用到光电探测器上, 他们制作了单层 MoS₂ 光电晶体管(图 2(a)插图), 该器件光电响应截止波长约为 670 nm, 与单层 MoS₂ 能带宽度相对应. 此外, 器件在电荷积累区获得最大响应度, 约为 7.5 mA/W (图 2(a)), 响应时间在 50 ms. Lopez-Sanchez 等人^[28]设计了类似的机械剥离单层 MoS₂ 光电晶体管, 在电子耗尽区响应度达到 880 A/W, 相比前期有了极大的提高, 这主

表 1 TMD半导体光电探测器及相应的性能参数

Table 1 Performance parameter of varies photodetectors based on TMD semiconductors

	器件描述	光谱范围	响应度 (A/W)	响应时间 (ms)	外量子效率 (%)	探测率 (Jones)	参考文献
MoS ₂	机械剥离单层	可见	$\sim 7.5 \times 10^{-3}$	5×10^1	—	—	[27]
	机械剥离单层	可见	8.8×10^2	6×10^2	—	—	[28]
	CVD单层	可见	2.2×10^3	2.2×10^5	—	—	[29]
	染料敏化处理单层	可见近红外	1.17	—	2.8×10^2	1.5×10^7	[30]
	APTES掺杂多层	可见	5.75×10^3	—	—	4.47×10^9	[31]
	HfO ₂ 封装超薄层	可见	$\sim 10^4$	~ 10	—	$\geq 7.7 \times 10^{11}$	[32]
	铁电调控增强型少层 ^{a)}	可见近红外	2.57×10^3	1.8	—	2.2×10^{12}	[33]
MoSe ₂	CVD单层	可见	2.15×10^{-4}	25	—	—	[34]
	CVD单层	可见	1.3×10^{-2}	60	—	—	[35]
	CVD多层	可见	93	$\sim 4 \times 10^2$	—	—	[36]
WS ₂	CVD多层薄膜	可见	9.2×10^{-5}	5.3	—	—	[37]
	机械剥离单层(NH ₃ 气氛)	可见	8.84×10^2	$> 10^3$	3.146×10^3	—	[38]
	机械剥离多层浮置栅极晶体管	可见	1.09×10^2	$\sim 10^4$	~	3.5×10^{11}	[39]
WSe ₂	CVD单层膜	紫外可见	$\sim 10^5$	—	—	$\sim 10^{14}$	[40]
	OTS掺杂多层 ^{b)}	可见	$\sim 4 \times 10^{-3}$	—	—	$\sim 7 \times 10^5$	[41]
	机械剥离少层	可见	7	$\sim 10^{-2}$	40	—	[42]
	PPh ₃ 掺杂少层	可见	1.27×10^6	$\sim 2 \times 10^1$	—	—	[43]
	机械剥离少层	可见	85	—	$\sim 4 \times 10^3$	—	[44]
ReS ₂	机械剥离少层	可见	$\sim 10^3$	—	—	—	[45]
	机械剥离少层	可见	16.14	—	3.168×10^3	—	[46]
	CVD少层	可见	6.04×10^2	2	1.5×10^5	4.44×10^{10}	[47]
	机械剥离少层	可见	8.86×10^5	—	—	1.182×10^{12}	[48]
	氧气体离子处理机械剥离多层	可见	2.5×10^7	6.7×10^2	—	—	[49]
ReSe ₂	Mo掺杂少层(NH ₃ 气氛)	可见	55.5	$\sim 1 \times 10^2$	1.0893×10^4	—	[50]
	CVD少层	可见	2.98	$\sim 5 \times 10^3$	4.58×10^2	—	[51]
	PPh ₃ 掺杂, APTES修饰多层	可见近红外	3.68×10^4	60	—	—	[52]
	机械剥离少层	可见	$\sim 1 \times 10^{-1}$	2	—	—	[53]

a) 少层指小于5层; b) OTS指十八烷基三氯硅烷(octadecyltrichlorosilane)

要得益于迁移率的提高, 高的接触电极质量和定位技术. 如图2(b)所示, 光电流随着光功率的增加而亚线性增加, 说明MoS₂光电响应中有缺陷态电荷参与. 在脉冲栅压的帮助下, 响应时间从4 s减小到600 ms. 亚线性和响应时间较慢表明了缺陷态在光电流产生中起到了主导地位. 另外, 该器件具有十分低的NEP, 约在 1.8×10^{-15} W/Hz, 这主要得益于在电子耗尽区极低的暗电流和单层MoS₂较大的带隙宽度抑制了载流子热激发. Zhang等人^[29]首次将化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)制备得到的单层MoS₂应用到光电晶体管中. 在真空中和在空气中响应度分别达到2200和780 A/W, 这表明气氛环境对光

电器件性能影响很大. 考虑到单层MoS₂大的比表面积, 在空气中, MoS₂表面和MoS₂/衬底界面吸附了大量的空气, 这些吸附物质充当p型掺杂的角色, 并提供附加的库仑电势, 增强了载流子散射, 降低了载流子迁移率、响应度和光增益. 此外, 研究结果表明, 外在的杂质散射是产生剩余光电流(persistent photoconductance, PPC)的主要原因. 变温PPC结果(图2(c))表明, 浅能级的长程库仑电势是光生载流子的主要陷阱中心. 通过改进二维材料和衬底的接触界面是提高光响应速度和高获得的一种有效途径.

除了合理设计器件之外, 将2D半导体功能化也是提高光电器件性能的有效方案. Yu等人^[30]设计了

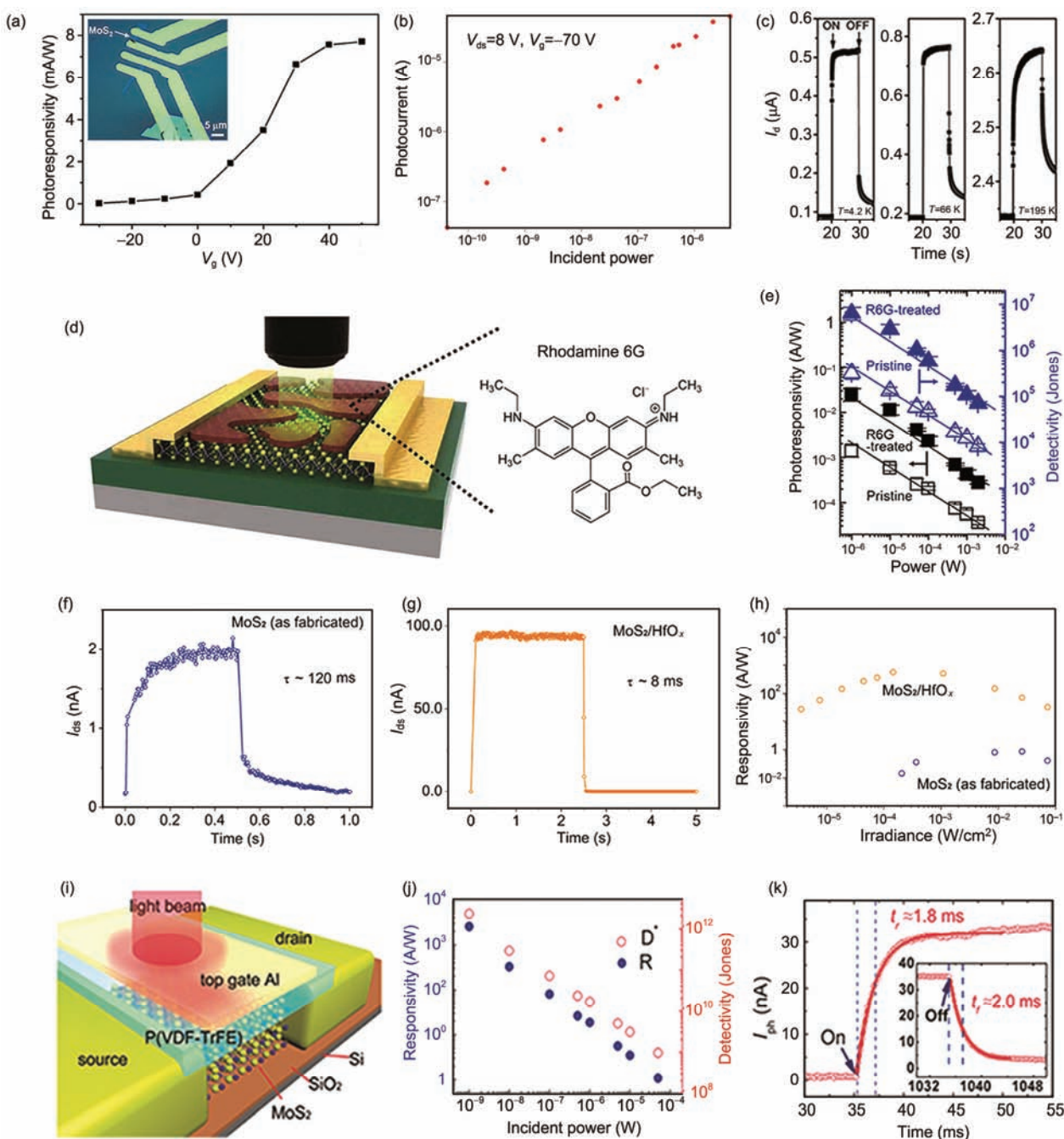


图2 (网络版彩色)代表性的MoS₂光电探测器. (a) 单层MoS₂光电晶体管响应度随栅压变化曲线, 插图为器件的光学照片^[27]; (b) 单层MoS₂光电探测器光电流随光功率变化曲线^[28]; (c) 单层MoS₂光电晶体管不同温度下光电流随着光开关上升和下降曲线^[29]; (d) 有机染料罗丹明(R6G)修饰的MoS₂器件示意图; (e) 未修饰和经R6G修饰的MoS₂器件响应度和探测率随光功率变化关系^[31]; (f) 未经HfO₂封装的MoS₂光电晶体管光电流随光调制变化曲线; (g) 经HfO₂封装的MoS₂光电晶体管光电流随光调制变化曲线; (h) 封装和未封装MoS₂光电晶体管响应度随功率变化关系^[32]; (i) 铁电顶栅调控MoS₂光电晶体管示意图; (j) 响应度和探测率随光功率变化关系; (k) 器件光电响应时间^[33]

Figure 2 (Color online) The representative photodetectors based on MoS₂. (a) Photoresponse at different gate voltage of monolayer MoS₂, inset: optical image of monolayer MoS₂ phototransistor^[27]; (b) power dependent photocurrent of the monolayer MoS₂ phototransistor^[28]; (c) time-resolved photocurrent at different temperature of monolayer MoS₂ photodetector^[29]; (d) schematic diagram of the rhodamine 6G (R6G) treated monolayer MoS₂ photodetectors treated and the structure of the R6G; (e) power dependence of responsivity and detectivity for the pristine and R6G-sensitized MoS₂ photodetectors^[31]; (f) time-resolved photocurrent of bilayer MoS₂ devices; (g) time-resolved photocurrent of corresponding protected device MoS₂/HfO₂; (h) power dependence of responsivity before and after HfO₂ encapsulation of a bilayer MoS₂ photodetector^[32]; (i) 3D schematic diagram of the triple-layer MoS₂ photodetector under light illumination; (j) responsivity and detectivity of the MoS₂ phototransistor; (k) time-resolved photocurrent

染料敏化处理的MoS₂光电器件。有机染料罗丹明(Rhodamine 6G, R6G)具有较强的光吸收能力,如图2(d), (e)所示,将R6G旋涂在MoS₂表面上,R6G吸收可见光后光生载流子,并有效地传输给MoS₂,极大地提高了光电性能,其光电响应度达到了1.17 A/W,探测率达到 1.5×10^7 Jones, EQE达到280%。这些数值均高出未经R6G处理的MoS₂器件一个量级。成均馆大学Kang等人^[31]通过3-氨丙基三乙氧基硅烷(aminopropyltriethoxysilane, APTES)表面掺杂有效提高了MoS₂光电晶体管的响应度(5.75×10^3)和探测率(4.47×10^9)。提高机制主要在以下两点:(1)在光照下,电子掺杂形成带负电的由两个电子和一个空穴组成的准粒子,有效地减少了激子间的复合;(2)表面功能化有效地降低了杂质散射,提高了迁移率。为了减小空气中氧气和水分子对光电器件性能的影响,Kufer等人^[32]设计了HfO₂封装的MoS₂光电晶体管器件。HfO₂封装有效降低了吸附气体分子对电荷的捕获,消除了转移特征曲线回滞效应。另外,更低的接触电阻和更高的迁移率,极大地提高了响应速率和响应度(图2(f)~(h))。为了解决传统的光电晶体管源极和栅极可能漏电而引发暗电流增大和自加热问题,Wang等人^[33]设计了铁电材料聚偏氟乙烯-三氟乙烯[poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene), P(VDF-TrFE)]作为介电层的铁电调控光电晶体管器件(图2(i)~(k))。利用P(VDF-TrFE)稳定的剩余极化能力在晶体管沟道中提供超高的局域电场,确保MoS₂中电子被完全耗尽,极大地降低了暗电流($\sim 10^{-11}$ A)。这种器件与传统的MoS₂光电晶体管器件相比,具有出色的光电探测能力(响应度达到2570 A/W,探测率达到 2.2×10^{12} Jones)。除此之外,作为顶栅的P(VDF-TrFE)层还能起到封装的作用,有效钝化MoS₂表面缺陷态,使得器件具有出色的响应速度(~ 2 ms)。更为重要的是,外电场有效地改变了MoS₂的能带结构,将光探测范围拓展到了红外区。

(ii) 其他TMDs半导体。与MoS₂类似,单层的MoSe₂也是直接带隙半导体,带隙大小约在1.5 eV^[56],这意味着MoSe₂在光电子器件具备应用前景。一些课题组通过CVD方法成功合成了单层或少层MoSe₂纳米片和纳米薄膜^[34~36],并将其应用在光电探测器上。典型的单层MoSe₂光电探测器具有较快的响应速度,但响应度较低。例如,Chang等人^[34]和Xia等人^[35]分别获得了响应时间在25 ms、响应度在0.25 mA/W和响

应时间在60 ms、响应度1.3 mA/W的光电探测器。相比之下,多层MoSe₂具有较高的响应度(93.7 A/W)^[36],但响应速率较低(~ 400 ms),这是因为多层MoSe₂能带中具有较多的缺陷能级,使得电子空穴复合速度较慢。

WS₂同样被应用在光电子器件中。Perea-López等人^[57]将CVD制备得到的多层WS₂薄膜设计成二端光电探测器,发现响应度强烈依赖于入射光波长,该器件响应度只有92 μ A/W,但响应速度达到5.3 ms。Huo等人^[38]将机械剥离得到的多层WS₂设计成光电晶体管,发现其光电响应强烈依赖于气氛环境(图3(a)),在NH₃气氛下获得最高的光电响应度,最高值达到884 A/W,比在真空中提高了约80倍。通过光致发光光谱(photoluminescence, PL)可以证明,物理吸附的NH₃分子将电荷转移到WS₂,改变了WS₂的电子掺杂程度,延长了载流子的寿命。最近,Gong等人^[39]设计了WS₂浮置栅极晶体管,如图3(b)所示,他们将Au纳米颗粒设计在HfO₂栅层间,这些Au颗粒能有效捕获电子,抑制暗电流,这种器件在较小的偏置电压(0.02 V)下获得了1090 A/W的响应度,并且探测率达到 3.5×10^{11} ,虽然响应速度不尽如人意(~ 7 s),但可以通过栅压调制,向沟道中注入载流子,提高回复速率(图3(b))。

Zhang等人^[40]探讨了接触金属电极对单层WSe₂光电响应的影响(图3(c))。由Pd作为接触电极的光电器件最高响应度达到 $\sim 10^5$ A/W,而Ti电极光电器件响应度下降了约两个数量级。与之相对的是,Ti电极器件响应速度在23 ms,而Pd电极响应速度在几十秒。如此大的光电响应差别是由于不同金属电极与WSe₂之间形成肖特基势垒高度不同造成的。Kang等人^[41]研究了OTS掺杂对少层WSe₂光电性能的影响。通过合理地使用OTS浓度,可以在非简并区将p型掺杂浓度控制在 $2.1 \times 10^{11} \sim 5.2 \times 10^{11}$ cm⁻²。Pradhan等人^[42]制备了3层WSe₂超快光电探测器,响应度达到7 A/W,响应速度更是达到惊人的10 μ s。Jo等人^[43]采用PPh₃掺杂手段,将p型导电通道转至n型导电通道,并在WSe₂通道底下插入一层h-BN,最终获得了 1.27×10^6 A/W的超高响应度,同时响应时间也只有2.8 ms。Pradhan等人^[44]还探讨了接触电阻对光电性能的影响。他们发现,四端光电器件比传统的两端器件具有更优越的光电响应,如在10层的WSe₂中,四端光电器件光电流比两端器件高出370%,这证明降低接触

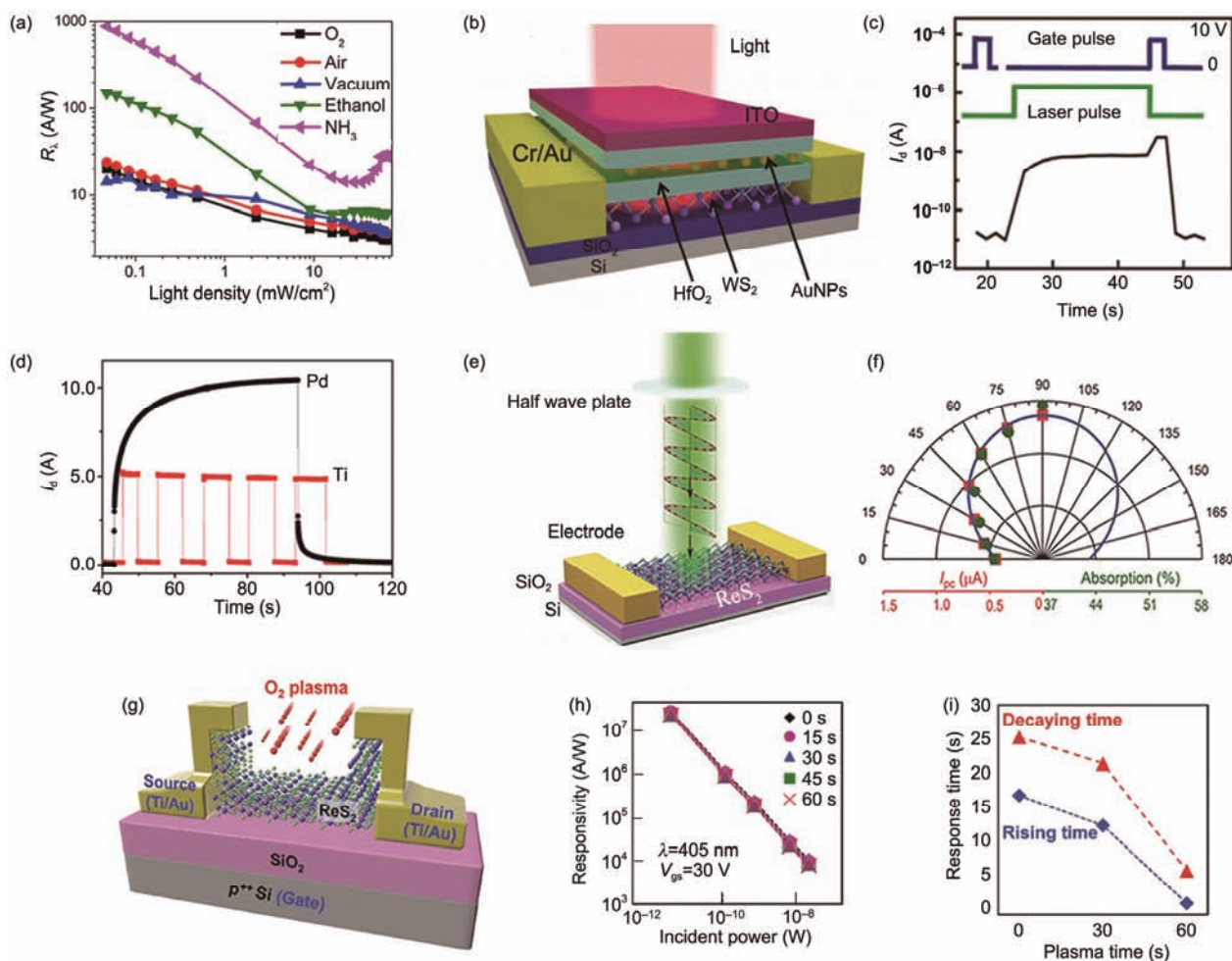


图3 (网络版彩色)代表性的其他过渡金属硫化物光电探测器。(a) WS_2 纳米片光电探测器在不同气氛下响应度随光功率变化关系^[38]；(b) WS_2 纳米片浮栅调控型光电晶体管示意图；(c) 重置栅压辅助下时间分辨的光电响应曲线^[39]；(d) 不同金属电极单层 WSe_2 光电晶体管时间分辨的光电响应曲线^[40]；(e) ReS_2 纳米片光电晶体管示意图；(f) 光电流和光吸收随蓝光极化角度变化关系^[45]；(g) 氧气等离子处理的 ReS_2 光电探测器示意图；(h) 不同时间氧气等离子处理的 ReS_2 响应度随着光功率变化关系；(i) 响应时间随氧气等离子处理时间变化关系^[49]

Figure 3 (Color online) The representative photodetectors based on other TMDs. (a) The power dependent photoresponsivity of WS_2 nanoflakes under various gas atmospheres^[38]; (b) 3D schematic view of floating-gate phototransistors based on WS_2 ; (c) time resolved photoresponse of the WS_2 photodetector device with a reset gate voltage pulse^[39]; (d) time resolved photoresponse of the Pd- and Ti-contacted monolayer WSe_2 photodetectors^[40]; (e) 3D schematic view of the photodetector device based on few-layered ReS_2 with polarized light illumination; (f) the polarization angle of green light dependence of photocurrent (square) and absorption (circle) plotted in polar coordinates^[45]; (g) schematic illustration of ReS_2 phototransistor treated with O_2 -plasma; (h) laser power dependence of photoresponsivity of the ReS_2 photodetectors with various O_2 plasma treatment times; (i) rising and decaying times of the ReS_2 photodetectors with different O_2 plasma treatment time^[49]

电阻可以提高光电性能。

与大多数TMDs具有很高的晶体对称性相比， ReX_2 是扭曲的1T相结构，具有平面各向异性^[58]。正是这种特殊的结构，使得 ReX_2 具有各向异性光学、电输运和力学性能，在电子器件和光电子器件具有新颖的应用前景。Liu等人^[45]研究了单层 ReS_2 的各向异性光电响应(图3(d))。从图3(d)可以看出，随着入射光极化方向的不同， ReS_2 对光的吸收和光电流大小会随之变化，并且，光电流大小和光吸收大小变化一

致，证明了极化光电响应来源于 ReS_2 自身。同时，他们获得了较好的光电响应度($\sim 10^3$ A/W)。Zhang等人^[46]设计了顶栅调控的少层 ReS_2 光电晶体管，响应度和EQE分别达到16.14 A/W和3168%。本课题组^[47]通过CVD方法，首次合成了高质量的单晶 ReS_2 纳米片，并将其应用在光电子器件上，响应度达到604 A/W，EQE达到 1.5×10^5 ，探测率为 4.44×10^{10} ，响应时间也仅为2 ms。如此优异的光电性能得益于合成的 ReS_2 纳米片质量高。Liu等人^[48]设计了多层 ReS_2 光电

晶体管器件, 响应度达到88600 A/W, 如此高的响应度是由于厚的样品具有较高的光吸收能力, 除此之外, 样品中存在较多的缺陷增强了光电流获得. 正是因为高的响应度, 该器件可以探测到极其微弱的信号. 最近, Shim等人^[49]通过氧等离子体处理ReS₂获得了高性能的光电探测器(图3(e)), 最高响应度达到了 2.5×10^7 A/W, 合理的厚度(~30 nm)以及ReS₂直接带隙是获得高响应度的主要原因. 另外通过控制氧离子轰击, 在样品表面制造缺陷, 增加载流子复合速率, 可以有效降低响应时间(图3(e)).

Yang等人^[50]研究了少层Mo掺杂ReSe₂纳米片的光电性能. 在NH₃气氛下, 响应度和EQE分别达到~55.5 A/W和10893%, 相比在空气中得到了较大提高, 这得益于NH₃气分子和ReSe₂之间有效的电荷转移. 本课题组^[51]通过CVD合成的超薄ReSe₂纳米片, 响应度和EQE分别达到2.98 A/W和458%. PPh₃和APTES掺杂是提高光电响应的有效手段, Jo等人^[52]同样将其应用在ReSe₂多层片上, 响应度不仅得到了提高, 响应范围也同样得到了拓宽. Zhang等人^[53]研究了少层ReSe₂纳米片的极化光电响应, 通过极化-光电流图谱, 发现其响应时间在2 ms以下, 除此之外, 利用ReSe₂的高度平面光学各向异性, 该器件可以分别在电子区和空穴区通过栅极调控极化光电响应.

3.2 黑磷, IIIA, IVA和三元硫族化合物

(i) 黑磷(black phosphorus, BP). 自从2014年复旦大学张远波课题组^[8]和中国科学技术大学陈仙辉课题组将BP制成晶体管以来, BP受到科研界的重新关注. BP是单元素层状p型直接带隙半导体, 块体带隙为0.35 eV, 且随着层数的减小, 带隙增大^[59]. 最主要的是, 与块体不同, 少层的BP具有双极性, 且迁移率高达 $1000 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ^[8]. 除此之外, 由于低对称的折叠型晶体结构, 少层BP具备高度的面内电输运、光学和声子学各向异性^[60,61]. 少层BP由于其超高迁移率和直接带隙的特点, 在电子学和光电子学领域有着很好的应用前景. BP在光电子器件方面的研究总结见表2. Buscema等人^[62]研究了超薄BP (3~8 nm)光电性能与激发波长、光功率大小和频率的关系, 他们发现, BP光电晶体管在可见光到近红外光都具有较好的光电响应, 最大响应度到4.8 mA/W, 响应时间约在1 ms. Wu等人^[63]研究了少层BP在紫外到近红外区间的光电响应, 有趣的是, 在近紫外区(<400

nm)的响应度比红外可见区高出2个数量级, 而响应速率慢了约 10^5 倍. 如此大的差异是因为在不同的光波长区间, 光电流的产生机制不同. 在红外可见区, 光电流产生主要是光电导机制, 而在近紫外区, 光电流产生主要是光伏效应. 该器件最高响应度达到约 9×10^4 A/W, 并且光电流获得高达 10^8 , 探测率也高达约 3×10^{13} . Youngblood等人^[64]设计了栅压调控的光波导集成少层BP光电探测器件, 图4(a), (b)为该器件的示意图和扫描电子显微镜(SEM)图. 通过这种器件设计, BP的载流子类型和浓度可以通过静电场调控, 这样, 可以控制光电流的产生机制, 并优化器件的性能. 通过栅压调控, 将器件控制在低掺杂态并控制光电流产生来源于光伏效应, 该器件获得了高的响应度(图4(c))、高的响应速度和较低的暗电流. 与前面的研究工作不同的是, Guo等人^[65]将BP的探测范围拓展到了中红外区(图4(d)). 通过改变入射光的极化方向, 他们研究了BP的各向异性光电响应(图4(e), (f)). 结果表明, XX方向的光电流比YY方向光电流高3倍以上, 证明了BP的高度平面各向异性. 该器件具有很高的光电流获得. 在波长为 $3.39 \mu\text{m}$ 的入射光照下, 其响应度最高达到了82 A/W. Xu等人^[66]通过Se掺杂提高了BP的光电性能、响应度和EQE分别达到15.33 A/W和2993%, 是未掺杂BP的20倍. 光电性能提高的原因是通过Se的掺杂, 将BP费米能级向导带靠近, 降低了空穴传输的肖特基势垒和接触电阻.

(ii) IIIA硫族化合物. IIIA金属硫化物如GaS, GaSe, GaTe, InSe和In₂Se₃等是层状化合物家族中的古老成员之一, 能带随着材料的不同宽度从1.2 eV过渡到3 eV, 被广泛应用到电子器件和光电子器件中^[19,20]. IIIA金属硫化物作为薄层二维材料在光电探测器方面的应用列在表2中^[62~87], 从表2可以发现, 这一类化合物主要应用在紫外可见近红外区, 这与他们的带隙匹配. 本课题组^[19]前期对这一类化合物在电子和光电子方面的研究进行了相关综述, 这里不再重复.

(iii) IVA硫族化合物. 第四主族元素如Ge, Sn等在地球含量丰富, 其与硫族元素形成的化合物如GeS, SnS₂, SnSe₂等也是层状结构半导体, 近几年受到了广泛关注^[21,88]. 其在光电探测器方面的应用见表2. 本课题组近期在*Advanced Science*上发表了这类新兴材料相关综述, 读者可参考文献[21].

(iv) 三元硫族化合物. 人们在优化光电器件的性能时, 总是希望尽可能地多尺度操控光电性能. 与

表2 BP, IIIA, IVA和三元硫化化合物光电探测器及性能参数

Table 2 Performance parameter of varies photodetectors based on BP, Group IIIA, IVA and ternary metal chalcogenides

	器件描述	光谱范围	响应度(A/W)	响应时间(ms)	外量子效率(%)	探测率(Jones)	参考文献
BP	机械剥离少层	可见近红外	4.8×10^{-3}	1	—	—	[62]
	机械剥离少层	紫外可见近红外	9×10^4	$>10^5$	—	$\sim 3 \times 10^{13}$	[63]
	机械剥离少层	中红外	0.657	—	—	—	[64]
	机械剥离少层	中红外	82	—	—	—	[65]
	Se掺杂液相剥离少层	可见	15.33	$\sim 3 \times 10^2$	2.993×10^3	—	[66]
GaS	PVD ^{a)} 少层	紫外可见	19.2	~ 30	9.373×10^3	$\sim 10^{14}$	[67]
GaSe	机械剥离少层	紫外可见	2.8	20	1.367×10^3	—	[68]
	PVD少层	可见	1.7×10^{-2}	—	5.2	—	[69]
	CVD少层	可见	0.6	—	—	—	[70]
GaTe	机械剥离多层	可见	$\sim 10^4$	6	—	—	[71]
	CVD多层	紫外可见	3×10^{-2}	54	8	—	[72]
InSe	机械剥离少层	可见近红外	1.57×10^2	50	$\sim 10^3$	1.07×10^{11}	[73]
	机械剥离少层	紫外可见近红外	5.68×10^4	5	—	10^{13}	[74]
	机械剥离少层	可见	—	8.7×10^{-2}	—	—	[75]
In ₂ Se ₃	机械剥离多层	紫外可见近红外	3.95×10^2	18	1.63×10^5	2.26×10^{12}	[76]
	机械剥离多层	紫外可见近红外	$\sim 10^4$	5	—	$\sim 10^{13}$	[77]
SnS ₂	机械剥离少层	可见近红外	2.4×10^4	0.165	—	—	[78]
	CVD薄层阵列	可见	$\sim 10^{-2}$	$\sim 5 \times 10^{-3}$	2.4	2×10^9	[79]
	CVD多层	可见	2	42	—	—	[80]
	CVD少层	可见	2.6×10^2	~ 20	9.3×10^4	10^{10}	[81]
SnSe ₂	CVD少层	可见	1.1×10^3	~ 10	2.6×10^5	10^{10}	[82]
	机械剥离少层	可见	0.5	~ 3	—	—	[83]
GeS	机械剥离多层	可见	2.06×10^2	$\sim 10^3$	4.0×10^4	$\sim 2.35 \times 10^{13}$	[84]
CuIn ₇ Se ₁₁	机械剥离少层	紫外可见	0.38	24	—	—	[85]
Ta ₂ NiSe ₅	机械剥离少层	近红外	17.21	$\sim 3 \times 10^3$	2.645×10^3	—	[86]
Sn(S _x Se _{1-x}) ₂	少层机械剥离	可见	$\sim 6 \times 10^3$	9	—	8.2×10^{12}	[87]

a) PVD指物理气相沉积

二元化合物相比,三元化合物具有更多元的元素,这样可以更容易地调控器件的性能^[85].三元层状材料正是因为这种多元性,最近受到了科研界的广泛关注^[86,87,89~91].在光电探测器方面,Lei等人^[85]合成了CuIn₇Se₁₁单晶块体,并首次机械剥离得到了少层的CuIn₇Se₁₁纳米片,将其应用在光电探测器上,该器件具有低的暗电流(1 pA)、高信噪比(95 dB)、响应速度快(24 ms)等特点. Ta₂NiSe₅具有准一维层状晶体结构,具有高度的平面各向异性,块体Ta₂NiSe₅是一种低的直接带隙半导体,本课题组^[86]通过机械剥离获得了少层的Ta₂NiSe₅纳米片,并首次将其应用在红外光电探测器上,响应度达到17.21 A/W, EQE也达到了2645%,除此之外,在真空中和空气中分别发现了光

电流随着光功率超线性和亚线性关系,这是表面吸附气体和能级中存在复合中心共同作用造成的. Perumal等人^[87]设计了薄层Sn(S_xSe_{1-x})₂光电探测器,在633 nm光激发下,最高响应度达到6000 A/W,响应时间在9 ms. 他们认为,如此高的响应度是由于Sn(S_xSe_{1-x})₂在能带结构中存在Van Hove畸点,因而具有很强的光吸收特性.

3.3 混合维度范德瓦尔斯异质结

2D层状结构材料表面没有悬挂键,可以与其他材料很好地集成,并且不受到晶格匹配的限制. 这样,可以人为地创造各种各样的范德瓦尔斯异质结,来实现单一材料不具备的功能. 如图5所示,混合维

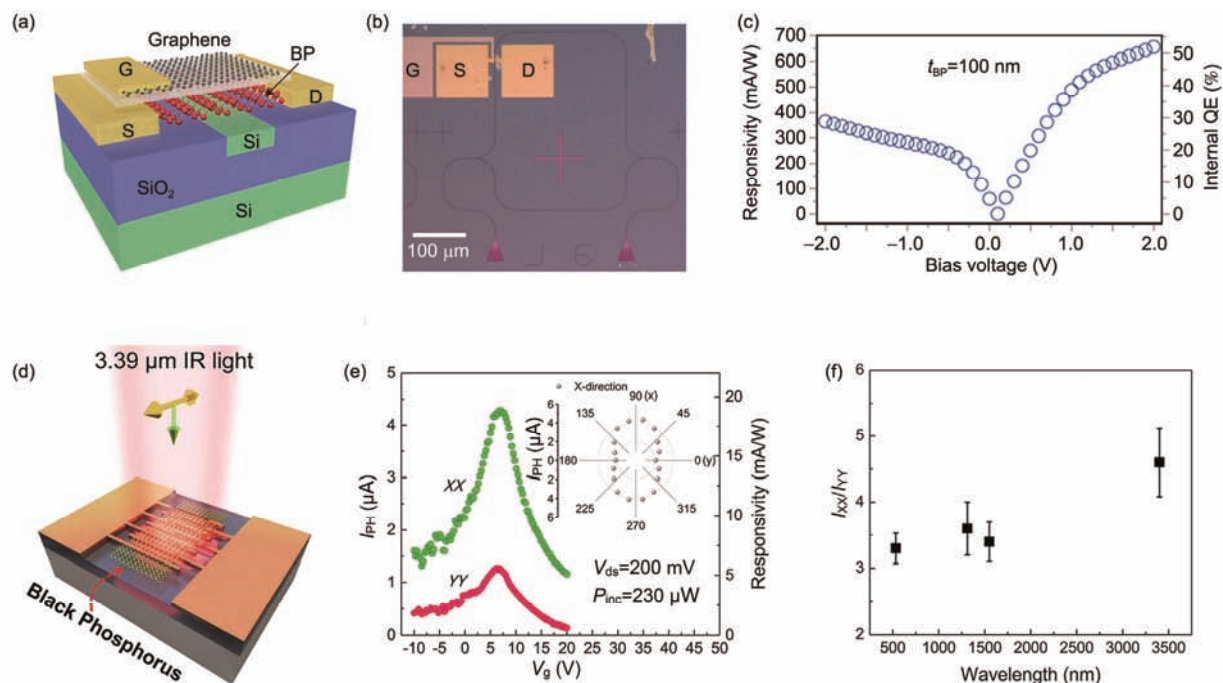


图4 (网络版彩色)代表性的BP光电探测器。(a) 光波导集成BP光电探测器示意图;(b) 器件的光学照片;(c) 响应度和内部量子效率随偏压变化关系^[64];(d) BP中红外光电探测器示意图;(e) 不同极化方向下光电流和响应度随栅压变化关系;(f) 两种极化方向光电流比值随光波长变化关系^[65]

Figure 4 (Color online) The representative photodetectors based on BP. (a) 3D schematic view of black phosphorus photodetector integrated in a silicon photonic circuit; (b) optical microscope image of the device; (c) responsivity and internal quantum efficiency (QE) as a function of applied bias for 100-nm-thick black phosphorus^[64]; (d) schematic of black phosphorus mid-IR photodetectors; (e) back gate voltage dependent photocurrent at different polarized direction; (f) I_{xx} photocurrent (I_{xx}) / YY photocurrent (I_{yy}) ratio at different incident light wavelength^[65]

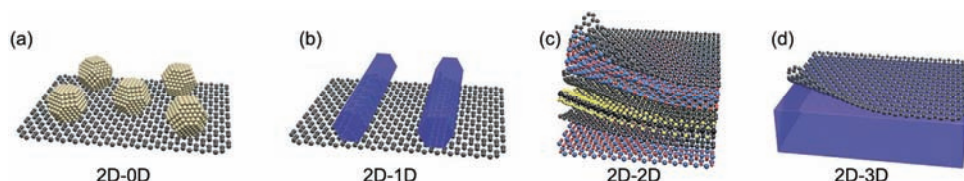


图5 (网络版彩色)混合维度范德瓦尔斯异质结示意图。(a) 2D-0D; (b) 2D-1D; (c) 2D-2D; (d) 2D-3D^[17]

Figure 5 (Color online) Schematic diagram of mixed-dimension van der Waals heterostructures. (a) 2D-0D; (b) 2D-1D; (c) 2D-2D; (d) 2D-3D^[17]

度的范德瓦尔斯异质结通常可以分为2D-0D, 2D-1D, 2D-2D和2D-3D等4种形式。这4种形式的范德瓦尔斯异质结在光电探测器中也被广泛研究,性能参数总结见表3^[75,91~108]。

(i) 2D-0D. 2D-0D结构通常是一些金属纳米颗粒或者半导体量子点与2D材料形成的异质结。金属纳米颗粒包括Au, Al等,是利用这些金属颗粒的表面等离子体增强效应,增强2D材料对光的吸收能力,从而产生更多的电荷空穴对,提高光电流^[75,109]。例如,Lei等人^[75]在InSe表面设计了一些Al纳米点阵列,将InSe的光电流提高了3倍以上,EQE从108%提高到866%。Miao等人^[109]在MoS₂上设计了Au纳米点阵列,

光电流提高了近3倍。半导体量子点和2D材料异质结整合了量子点,如PbS, SnSe等在红外可见较宽波段范围具有很高的光吸收特点和2D材料具有较高迁移率的优势,有效提高了光电探测器的性能。Kufer等人^[92]将PbS量子点旋涂在机械剥离MoS₂纳米片器件上,形成2D MoS₂-0D PbS这种范德瓦尔斯异质结光电晶体管器件(图6(a)),其响应度高达 6×10^5 。Hu等人^[93]和Jia等人^[94]随后也设计了类似的光电探测器。

(ii) 2D-1D. 2D-1D范德瓦尔斯异质结通常有两种:一是将不同导电类型的1D半导体和2D半导体形成p-n二极管结构;二是利用1D结构形成小沟道器件并利用1D材料的介电或压电特性调控器件的性能。

表3 混合维度光电探测器及性能参数

Table 3 Performance parameter of mixed-dimensional van der Waals heterostructures photodetectors

器件类型	材料	光谱范围	响应度 (A/W)	响应时间(ms)	外量子效率 (%)	探测率 (Jones)	参考文献
2D-0D	InSe-Al纳米点	可见	—	$\sim 8 \times 10^{-2}$	8.66×10^2	—	[75]
	MoS ₂ -PbS量子点	可见红外	6×10^5	$\sim 3 \times 10^2$	—	6×10^{11}	[92]
	WSe ₂ -PbS量子点	可见红外	2×10^5	$\sim 5 \times 10^2$	—	$\sim 10^{13}$	[93]
	WS ₂ -SnSe纳米晶	可见红外	9.9×10^{-2}	~ 8	—	—	[94]
2D-1D	MoS ₂ -GaN	可见	7.345×10^2	5	—	—	[95]
	MoS ₂ -碳纳米管	可见红外	~ 12	1.5×10^{-2}	25	—	[96]
2D-2D	WSe ₂ -MoS ₂	可见	10	—	2.4	—	[97]
	BP-MoS ₂	可见	0.418	—	0.3	—	[98]
	MoS ₂ -WS ₂	可见	1.42	—	2.78×10^2	—	[99]
	ReSe ₂ -MoS ₂	可见	6.75	—	1.266×10^3	—	[100]
	GaTe-MoS ₂	可见	1.365	<10	2.66×10^2	—	[101]
	MoS ₂ -BP	可见近红外	0.1534	1.5×10^{-2}	—	2.13×10^9	[102]
	InSe-CuInSe ₂	紫外可见近红外	4.2	—	—	—	[103]
2D-3D	MoS ₂ -Si	可见近红外	—	3×10^{-2}	—	$\sim 10^{13}$	[104]
	GaSe-Si	可见	—	6×10^{-2}	23.6	—	[105]
	WS ₂ -Si	可见红外	1.11	76	1.16×10^2	5×10^{11}	[106]
	BP-SrTiO ₃	可见	1.1×10^5	—	—	—	[107]
	MoSe ₂ -Si	可见红外	0.27	$\sim 3 \times 10^{-3}$	—	7.13×10^{10}	[108]

Jariwala等人^[96]将p型单壁碳纳米管和n型单层MoS₂结合,形成栅压调控型二极管,如图6(b)所示,这种光电二极管具有很快的响应速率(15 μs). Liu等人^[95]将Ga₂N转移到MoS₂上,形成小沟道(200 nm)器件,并利用Ga₂N的压电特性,设计出了压电调控型光电晶体管,如图6(c)所示,其开关比超过10⁵.

(iii) 2D-2D. 2D-2D结构是范德瓦尔斯异质结构中最为常见的形式. 这种异质结可以通过物理机械堆垛获得^[111,112],也可以通过CVD直接合成^[113]. 通常分为垂直结构异质结和平面结构异质结. 垂直结构异质结通常由两种不同类型的材料形成第二类异质结,这种结构有利于增强电子-空穴对的分离效率^[114,115]. 与传统的异质结相比,这种异质结具有原子级别的突变平面、没有原子间的相互扩散、各层材料成分易控且没有晶格匹配方面的约束等优势. 界面间电荷转移往往发生在50 fs到亚皮秒范围内^[115],这种超快电荷转移的特点使得2D-2D垂直型异质结在光电探测器领域发挥着重要作用. WSe₂/MoS₂^[97,116], MoS₂/WS₂^[99], BP/MoS₂^[98,102], ReSe₂/ReS₂^[100], GaTe/MoS₂^[101]和MoTe₂/MoS₂^[117]等光电探测器被设计和研究. 例如, Lee等人^[97]设计了单层WSe₂和MoS₂组成的

垂直异质结,为了加速空穴和电子的注入, Pd和Al电极分别设计在p型WSe₂和n型MoS₂上. 在光照下,异质结器件可以通过栅压调控其光伏响应. 通过光电流图谱结合光致发光测试结果发现,光生伏特效应主要来源于MoS₂和WSe₂层间的光生电荷的快速分离. 这种器件响应度约在2 mA/W,且可以通过将金属换成石墨烯电极,减小界面间光生载流子的复合损失,进一步提高响应度,达到约10 mA/W. Deng等人^[98]设计了背栅调控型BP/MoS₂光电二极管(图6(d)插图所示),从图6(d)的I-V曲线可以看出,该二极管在不同的光功率下展现出很强的整流特性. 作为光电探测器,其响应度达到418 mA/W,约是BP晶体管的100倍. 由于BP的小带隙和高迁移率特点,该光电晶体管非常适合宽波段和超灵敏探测. 最近, Zhang等人^[117]首次报道了MoTe₂/MoS₂第二类异质结界面处红外激发. 通过开尔文探针力显微镜测量,他们证明了第二类异质结能带结构排布和界面处电荷分离. 同时,他们探测到了1550 nm光响应,证明了可以通过这种第二类异质结将光电响应拓宽到红外区.

平面结构异质结通常由CVD方法合成^[113,118]. 这种结构的光电器件通常具有很快的响应速度. 例如,

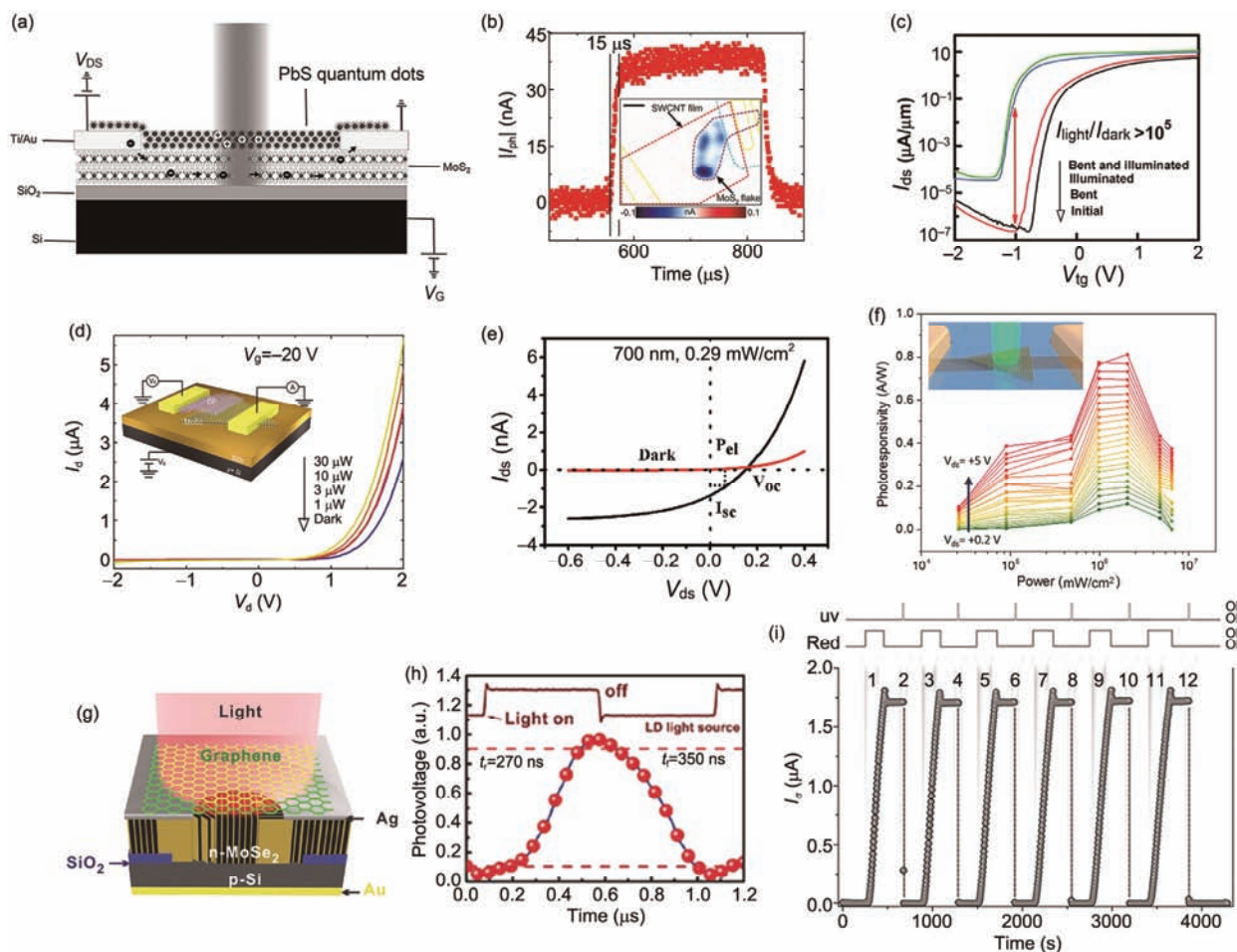


图6 (网络版彩色)代表性的混合维度异质结光电探测器。(a) MoS₂纳米片/PbS量子点 2D-0D光电探测器示意图^[92]；(b) 单层MoS₂/单壁碳纳米管 2D-1D时间分辨的光电流响应曲线，插图：光电流图谱^[96]；(c) MoS₂/GaN纳米线柔性器件漏源电流随栅压变化关系^[95]；(d) BP/单层MoS₂垂直型 2D-2D光电二极管在不同光功率下转移特性曲线，插图：器件示意图^[98]；(e) InSe/CuInSe₂平面型 2D-2D器件光伏型二极管I-V曲线^[103]；(f) Gr/WS₂/Gr光电晶体管响应度随光功率变化关系，插图：器件示意图^[110]；(g) n型MoSe₂/P型Si 2D-3D垂直型光电探测器示意图；(h) 时间分辨的光电响应曲线^[108]；(i) 50 K BP/SrTiO₃ 2D/3D光电探测器光电流随红光和紫外光调制变化关系^[107]

Figure 6 (Color online) The representative photodetectors based on mixed-dimensional van der Waals heterostructures. (a) Schematic view of the MoS₂/PbS photodetector under illumination^[92]; (b) time dependent photoresponse of the monolayer MoS₂/single-walled carbon nanotubes p-n photodiode; inset: scanning photocurrent micrograph of a representative photodetector^[96]; (c) transfer curves of the MoS₂/GaN phototransistors under different test conditions^[95]; (d) I-V characteristics of the BP/monolayer MoS₂ p-n diode under various incident laser powers; inset: schematic view of the device structure^[98]; (e) I-V characteristics of InSe/CuInSe₂ lateral p-n diode in dark and under illumination^[103]; (f) photoresponsivity of bilayer Gr/WS₂/Gr phototransistor as a function of incident light power; inset: 3D Schematic view of Gr/WS₂/Gr photodetector^[110]; (g) schematic view of the Gr/MoSe₂/Si heterojunction photodetector under illumination; (h) rise and fall time intervals between 10% and 90% of peak response^[108]; (i) photoresponse of BP/SrTiO₃ photodetector change with both red and UV is switched on and off alternatively at 50 K^[107]

WS₂/WSe₂平面异质结光电探测器其响应时间小于100 μs^[118]。光电流谱表明，光电流主要产生在低掺杂的WS₂和WS₂/WSe₂界面区域，这说明光生载流子的产生和分离主要发生在异质结处。最近，Feng等人^[103]通过简单的固相方法将部分InSe转化成CuInSe₂，形成了InSe/CuInSe₂平面异质结(图6(e)插图)。如图6(e)所示，在700 nm, 0.29 mW/cm²光照下，展现出明显的光伏特性。由于低带隙特点，这种平面二极管在紫外

到近红外宽波段范围内具有光电响应，在紫外光照下，其探测率达到8.4 A/W。

不同的金属由于功函数不同，与2D半导体接触形成不同势垒高度，影响着电子器件的性能^[119,120]。前期研究表明，传统金属与2D半导体接触，具有较强的费米能级钉扎效应，形成大的肖特基势垒^[119]。2D金属与2D半导体形成的金属半导体接触被认为能有效地缓解这种效应，降低肖特基势垒，减小接触电

阻^[120,121]. 最近, Tan等人^[110]将石墨烯(Gr)作为接触电极设计了Gr/WS₂/Gr光电子器件, 结构示意图如图6(f)插图所示, 石墨烯在WS₂两端作为传导电极. 这种光电探测器在空气环境中响应度达到3.5 A/W, 他们认为如此优异的性能得益于Gr的有限态密度, 使得通过栅压和光功率改变肖特基势垒变得更容易. 另外, 他们发现, 在一定范围内随着光功率的增大, 响应度提高(图6(f)), 这种有趣的现象将来有可能被应用到强光功率下高响应光电探测器.

(iv) 2D-3D. 得益于快速发展的制备手段和转移技术, 2D材料现在可以方便地与传统的块体集成, 形成具有原子级别突变2D/3D范德瓦尔斯异质结. MoS₂/Si^[104], GaSe/Si^[105], WS₂/Si^[106], BP/SrTiO₃^[107]和MoSe₂/Si^[108]等异质结成功地被设计并应用到光电探测器中. Wang等人^[104]通过磁控溅射将MoS₂沉积在p型硅上, 形成垂直结构型2D-3D光电二极管, 利用光伏机制, 光电探测器可以在零偏压下工作. 另外, 这种探测器在可见和红外光波段都具有很好的光电响应, 最高探测率达到10¹³, 响应时间也只有3 μs, 优于绝大多数MoS₂基光电探测器. 更为重要的是, 这种探测器在空气中放置一个月, 其光电性能几乎没有衰退. 这种可以大规模制备具有优异光电响应和长期稳定性的光电探测器有望进入人们的日常生活. Yuan等人^[105]采用分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)在Si片可控大规模制备2D GaSe, 形成这种2D-3D结构的p-n二极管, 响应速度约在3 μs, EQE也达到23.6%. 可以大规模制备和较优异的性能使其有望实现商业应用. Mao等人^[108]设计了Gr/MoSe₂/Si异质结器件, 结构如图6(g)所示. 这种结构中, MoSe₂高的平面迁移率保证了光生载流子从内表面到顶层电极的快速分离. 另外, 3层的石墨烯作为透明导电电极进一步增强了载流子的收集能力并降低了异质结界面处载流子的复合. 在两者的作用下, 这种结构的光电探测器在365~1310 nm宽波段范围具有超快的响应, 响应时间约为270 ns(图6(i)). 最近, Liu等人^[107]设计了2D BP/3D SrTiO₃光电子器件, 十分有趣的是, 这种器件在红光下光电流缓慢上升, 而在紫外光照射下光电流立刻消失(图6(f)), 这是因为紫外光只能激发SrTiO₃表面的深能级和浅能级缺陷, 而红外光可以激发整个SrTiO₃样品的浅能级缺陷. 利用这种对不同波长光响应的不同, 可以设计成光电记忆器件, 该器件的响应度高达10⁵ A/W.

4 改善光电性能的策略

从第1节的讨论知道, 光电探测器工作的第一步是材料吸收光子, 产生电荷-空穴对. 由此可见, 材料对光的吸收能力是光电转换能力至关重要的一环. 2D材料由于其原子层的厚度, 对光吸收率往往低于10%. 可见, 光电探测器性能还有很大提升空间, 这其中最为关键的就是提高光吸收率. 最近, 一些诸如等离子体天线^[82,109,122,123]、光波导^[64,124,125]和光学共振腔^[126,127]等手段可以用来增强光吸收能力.

4.1 等离子体天线

等离子金属纳米天线结构增强光吸收通常有以下两种方式: (1) 金属纳米结构局域表面等离子体引起金属传导电子共振, 极大地增强了局域电磁场, 提高了半导体对光的吸收^[109,122]; (2) 金属纳米天线充当亚波长散射单元, 并且能够耦合和捕获入射光的平面波等. 除了增强光吸收之外, 等离子体光学天线纳米结构中共振激发的表面等离子体的衰退能产生热电子, 并将热电子注入半导体材料中, 从而提高光电探测器性能^[109,122].

基于以上几点考虑, Miao等人^[109]在MoS₂表面设计了Au纳米天线阵列, 这种Au阵列结构将MoS₂光电探测器光电流提高了3倍. Lei等人^[75]设计了Al纳米天线阵列增强型雪崩光电探测器(图7(a)), 从图7(a)可以看出, 该结构的光电探测器相比未经Al天线增强的光电响应有了很大改善.

4.2 光波导

光波导也是一种有效提高光吸收的手段. 光波导引导光在介质中传播, 介质可以吸收波导边界的消逝场, 并产生电荷-空穴对, 从而提高光电流. 图7(b)显示了Wang等人^[125]设计的Gr/Si异质结光波导光电探测器. 整个器件设计到硅绝缘层表面, 通过将石墨烯集成到硅光波导表面, 并在两端设计了一些悬空的模板波导用来避免氧化物对中红外光的吸收, 他们获得了这种高性能光电二极管, 在中红外区响应度高达0.13 A/W.

4.3 光学共振腔

另外一个策略是将2D材料放置在如图7(c)所示的光学共振腔中提高入射光的强度^[127,128]. 由于光的反射和相干, 腔体中的电场会大大加强, 这种方法在

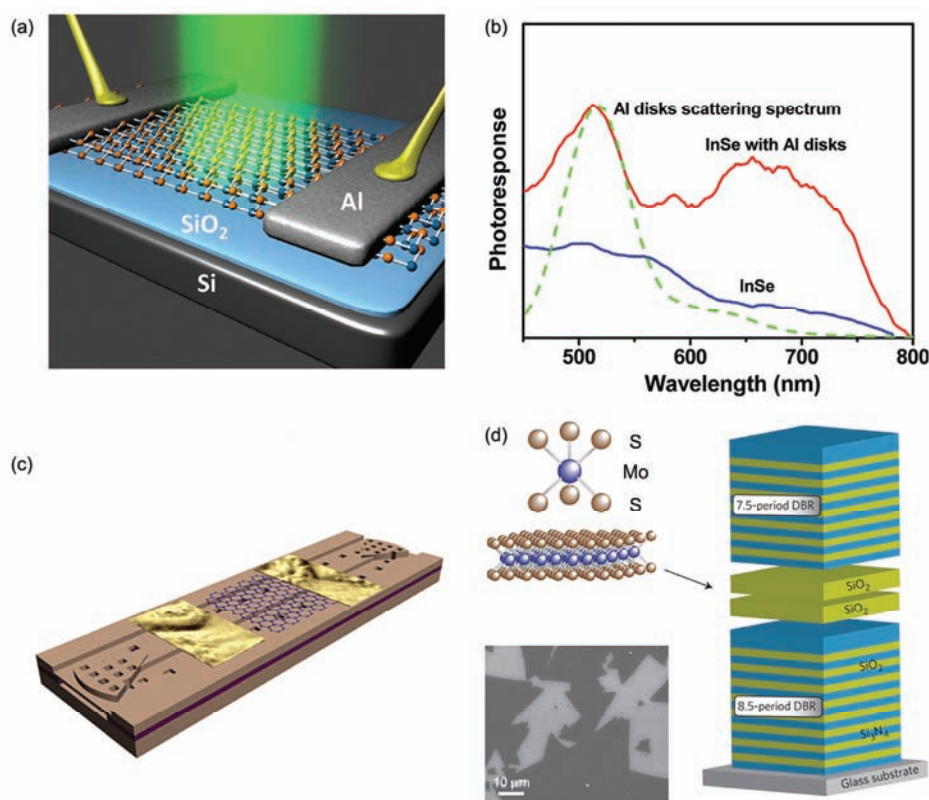


图7 (网络版彩色)几种提高光2D材料吸收率的手段。(a) Al纳米点阵列等离子体增强型InSe光电探测器示意图; (b) InSe, Al纳米点阵列修饰的InSe光电流响应谱和Al阵列暗场散射谱图^[75]; (c) Gr/Si异质结光波导增强型光电探测器示意图^[125]; (d) MoS₂的结构、光学照片和光学共振微腔示意图^[128]

Figure 7 (Color online) The typical methods for the enhancement of light absorption of 2D materials. (a) Schematic of InSe photodetector patterned with Al nanodisk arrays; (b) photocurrent of InSe, Al nanodisks decorated InSe, and the dark-field scattering spectrum of the Al nanodisks^[75]; (c) schematic view of Gr/Si heterostructure waveguide photodetector^[125]; (d) structure of the CVD-grown MoS₂ microcavity^[128]

光通信领域有很好的应用前景。令人遗憾的是, 这种光学共振腔往往只能在很窄的带宽下增大光强。

另外, 2D材料由于自身的元素空位、杂质和表面污染等影响, 往往存在较多的缺陷态, 这些缺陷态将载流子捕获, 降低了电子-空穴的复合速率。因此, 2D材料响应速度往往较慢, 通常在毫秒量级, 难以满足如高速成像和远程通信等对响应速度要求较高的领域方面的应用。一些方法可以用来提高器件的响应速度。例如, Lei等人^[75]设计的InSe雪崩型光电探测器, 得益于Al电极和InSe间形成的极大的肖特基势垒, 可以在InSe样品上施加大的电场, 激发雪崩效应, 响应时间仅在60 μs 。设计光电二极管可能是最常用的提高响应速度的方案^[96,108], 由于界面处内建电场的存在, 减小了载流子的传输时间, 提高了响应速度。采用石墨烯作为电极也是提高响应速率的一种手段, 利用石墨烯的超高载流子迁移率和费米能及与InSe相近的特点, Luo等人^[129]获得了响应时间约

在220 μs 的光电探测器件, 是普通金属电极的1/20。此外, 封装用以避免外界污染也是提高响应速度的途径之一^[32]。

宽的响应范围, 特别是波长较长的红外区响应, 也是2D半导体光电探测器的一个难题。这是因为除了BP外, 2D半导体材料能带宽度大多在1~2 eV。一些方法可以用来拓宽响应范围。首先是将其其他的低带隙, 如PbS材料与2D半导体复合^[93,130], 利用PbS在红外光区域具有较好的光吸收特性, 拓宽了2D半导体的响应区间; 其次, 利用不同2D半导体材料层间的带间激发, 也是拓宽响应范围的有效途径^[117]; 利用一些手段如电场极化减小2D半导体的带隙^[33,78]。

5 总结与展望

经过十几年的努力, 2D层状半导体光电探测器取得了快速发展。2D半导体家族成员不断扩充, 新的二维半导体材料不断涌现, 光吸收范围从中红外区

到紫外光区;各种不同类型的2D光电探测器,如光电晶体管、二极管被很多课题组设计和研究;光电性能不断优化和提高,正一步步向商业化应用靠近.

但是,2D光电探测器仍然存在诸多问题等待解决.高的响应度和快的响应速度往往难以同时获得;2D材料由于其厚度薄对光的吸收往往低于10%;如何长期稳定高效的工作也是2D半导体光电器件的一个问题;由于2D材料表面没有悬挂键,对其进行有效的、稳定的表面改性也是一个难题;2D材料和金属

电极间的良好接触问题.

为了实现高性能的2D光电探测器,满足各种不同的实际需求,未来可以从以下几个方面努力:继续寻找新的具有高迁移率和高光吸收特性的2D半导体材料;发展大规模制备高质量2D材料的新方法^[131];与现有的微电子器件集成;在掺杂及表面改性现有的2D半导体材料方面努力;采用一些光学手段,如等离子基元、光波导、光学谐振腔等提高2D材料对光的吸收.

参考文献

- Miró P, Audiffred M, Heine T. An atlas of two-dimensional materials. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 6537–6554
- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Novoselov K, Geim A K, Morozov S, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 2005, 438: 197–200
- Novoselov K, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 10451–10453
- Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 2005, 438: 201–204
- Neto A C, Guinea F, Peres N M, et al. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys*, 2009, 81: 109
- Mak K F, Lee C, Hone J, et al. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 136805
- Li L, Yu Y, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 372–377
- Mak K F, Shan J. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides. *Nat Photon*, 2016, 10: 216–226
- Zhang Q, Li H, Ma Y, et al. ZnSe nanostructures: Synthesis, properties and applications. *Prog Mater Sci*, 2016, 83: 472–535
- Zhai T, Li L, Wang X, et al. Recent developments in one-dimensional inorganic nanostructures for photodetectors. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 4233–4248
- Zhai T, Li L, Ma Y, et al. One-dimensional inorganic nanostructures: Synthesis, field-emission and photodetection. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2986–3004
- Yun W S, Han S, Hong S C, et al. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX₂ semiconductors (M=Mo, W; X=S, Se, Te). *Phys Rev B*, 2012, 85: 033305
- Duan X, Wang C, Pan A, et al. Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: Opportunities and challenges. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 8859–8876
- Dhanabalan S C, Ponraj J S, Zhang H, et al. Present perspectives of broadband photodetectors based on nanobelts, nanoribbons, nanosheets and the emerging 2D materials. *Nanoscale*, 2016, 8: 6410–6434
- Li S L, Tsukagoshi K, Orgiu E, et al. Charge transport and mobility engineering in two-dimensional transition metal chalcogenide semiconductors. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 118–151
- Liu Y, Weiss N O, Duan X, et al. Van der Waals heterostructures and devices. *Nat Rev Mater*, 2016, doi: 10.1038/natrevmats.2016.42
- Xie C, Mak C, Tao X, et al. Photodetectors based on two-dimensional layered materials beyond graphene. *Adv Funct Mater*, 2016, doi:10.1002/adfm.201603886
- Huang W, Gan L, Li H, et al. 2D layered group IIIA metal chalcogenides: Synthesis, properties and applications in electronics and optoelectronics. *CrystEngComm*, 2016, 18: 3968–3984
- Xu K, Yin L, Huang Y, et al. Synthesis, properties and applications of 2D layered M III X VI (M=Ga, In; X=S, Se, Te) materials. *Nanoscale*, 2016, 8: 16802–16818
- Zhou X, Zhang Q, Gan L, et al. Booming development of group IV–VI semiconductors: Fresh blood of 2D family. *Adv Sci*, 2016, 3: 1600177
- Buscema M, Island J O, Groenendijk D J, et al. Photocurrent generation with two-dimensional van der Waals semiconductors. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 3691–3718
- Li L, Jin C, Xu S, et al. Thermal conductivity of a single Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ single-crystalline nanowire. *Nanotechnology*, 2014, 25: 415704
- Lu J, Liu H, Tok E S, et al. Interactions between lasers and two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 2494–2515

- 25 Chhowalla M, Jena D, Zhang H. Two-dimensional semiconductors for transistors. *Nat Rev Mater*, 2016, 16052
- 26 Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 699–712
- 27 Yin Z, Li H, Li H, et al. Single-layer MoS₂ phototransistors. *ACS Nano*, 2012, 6: 74–80
- 28 Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, et al. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂. *Nat Nanotechnol*, 2013, 8: 497–501
- 29 Zhang W, Huang J K, Chen C H, et al. High-gain phototransistors based on a CVD MoS₂ monolayer. *Adv Mater*, 2013, 25: 3456–3461
- 30 Yu S H, Lee Y, Jang S K, et al. Dye-sensitized MoS₂ photodetector with enhanced spectral photoresponse. *ACS Nano*, 2014, 8: 8285–8291
- 31 Kang D H, Kim M S, Shim J, et al. High-performance transition metal dichalcogenide photodetectors enhanced by self-assembled monolayer doping. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 4219–4227
- 32 Kufer D, Konstantatos G. Highly sensitive, encapsulated MoS₂ photodetector with gate controllable gain and speed. *Nano Lett*, 2015, 15: 7307–7313
- 33 Wang X, Wang P, Wang J, et al. Ultrasensitive and broadband MoS₂ photodetector driven by ferroelectrics. *Adv Mater*, 2015, 27: 6575–6581
- 34 Chang Y H, Zhang W, Zhu Y, et al. Monolayer MoSe₂ grown by chemical vapor deposition for fast photodetection. *ACS Nano*, 2014, 8: 8582–8590
- 35 Xia J, Huang X, Liu L Z, et al. CVD synthesis of large-area, highly crystalline MoSe₂ atomic layers on diverse substrates and application to photodetectors. *Nanoscale*, 2014, 6: 8949–8955
- 36 Jung C, Kim S M, Moon H, et al. Highly crystalline CVD-grown multilayer MoSe₂ thin film transistor for fast photodetector. *Sci Rep*, 2015, 5: 15313
- 37 Zu S, Li B, Gong Y, et al. Active control of surface plasmon resonance in MoS₂-Ag hybrid nanostructures. 2016, arXiv: 160204464
- 38 Huo N, Yang S, Wei Z, et al. Photoresponsive and gas sensing field-effect transistors based on multilayer WS₂ nanoflakes. *Sci Rep*, 2014, 4: 5209
- 39 Gong F, Luo W, Wang J, et al. High-sensitivity floating-gate phototransistors based on WS₂ and MoS₂. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 6084–6090
- 40 Zhang W, Chiu M H, Chen C H, et al. Role of metal contacts in high-performance phototransistors based on WSe₂ monolayers. *ACS Nano*, 2014, 8: 8653–8661
- 41 Kang D H, Shim J, Jang S K, et al. Controllable nondegenerate p-type doping of tungsten diselenide by octadecyltrichlorosilane. *ACS Nano*, 2015, 9: 1099–1107
- 42 Pradhan N R, Ludwig J, Lu Z G, et al. High photoresponsivity and short photoresponse times in few-layered WSe₂ transistors. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7: 12080–12088
- 43 Jo S H, Kang D H, Shim J, et al. A high-performance WSe₂/h-BN photodetector using a triphenylphosphine (PPh₃)—Based n-doping technique. *Adv Mater*, 2016, 28: 4824–4831
- 44 Pradhan N R, Garcia C, Holleman J, et al. Photoconductivity of few-layered p-WSe₂ phototransistors via multi-terminal measurements. *2D Mater*, 2016, 3: 041004
- 45 Liu F, Zheng S, He X, et al. Highly sensitive detection of polarized light using anisotropic 2D ReS₂. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 1169–1177
- 46 Zhang E, Jin Y, Yuan X, et al. ReS₂-based field-effect transistors and photodetectors. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 4076–4082
- 47 Hafeez M, Gan L, Li H, et al. Large-area bilayer ReS₂ film/multilayer ReS₂ flakes synthesized by chemical vapor deposition for high performance photodetectors. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 4551–4560
- 48 Liu E, Long M, Zeng J, et al. High responsivity phototransistors based on few-layer ReS₂ for weak signal detection. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 1938–1944
- 49 Shim J, Oh A, Kang D H, et al. High-performance 2D rhenium disulfide (ReS₂) transistors and photodetectors by oxygen plasma treatment. *Adv Mater*, 2016, 28: 6985–6992
- 50 Yang S, Tongay S, Yue Q, et al. High-performance few-layer mo-doped ReSe₂ nanosheet photodetectors. *Sci Rep*, 2014, 4: 5442
- 51 Hafeez M, Gan L, Li H, et al. Chemical vapor deposition synthesis of ultrathin hexagonal ReSe₂ flakes for anisotropic raman property and optoelectronic application. *Adv Mater*, 2016, 28: 8296–8301
- 52 Jo S H, Park H Y, Kang D H, et al. Broad detection range rhenium diselenide photodetector enhanced by (3-aminopropyl) triethoxysilane and triphenylphosphine treatment. *Adv Mater*, 2016, 28: 6711–6718
- 53 Zhang E, Wang P, Li Z, et al. Tunable ambipolar polarization-sensitive photodetectors based on high-anisotropy ReSe₂ nanosheets. *ACS*

- Nano, 2016, 10: 8067–8077
- 54 Eda G, Yamaguchi H, Vohry D, et al. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. Nano Lett, 2011, 11: 5111–5116
- 55 Bertolazzi S, Brivio J, Kis A. Stretching and breaking of ultrathin MoS₂. ACS Nano, 2011, 5: 9703–9709
- 56 Zhang Y, Chang T R, Zhou B, et al. Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂. Nat Nanotechnol, 2014, 9: 111–115
- 57 Perea-López N, Elías A L, Berkdemir A, et al. Photosensor device based on few-layered WS₂ films. Adv Funct Mater, 2013, 23: 5511–5517
- 58 Tongay S, Sahin H, Ko C, et al. Monolayer behaviour in bulk ReS₂ due to electronic and vibrational decoupling. Nat Commun, 2014, 5: 3252
- 59 Tran V, Soklaski R, Liang Y, et al. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. Phys Rev B, 2014, 89: 235319
- 60 Qiao J, Kong X, Hu Z X, et al. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. Nat Commun, 2014, 5: 4475
- 61 Xia F, Wang H, Jia Y. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. Nat Commun, 2014, 5: 4458
- 62 Buscema M, Groenendijk D J, Blanter S I, et al. Fast and broadband photoresponse of few-layer black phosphorus field-effect transistors. Nano Lett, 2014, 14: 3347–3352
- 63 Wu J, Koon G K W, Xiang D, et al. Colossal ultraviolet photoresponsivity of few-layer black phosphorus. ACS Nano, 2015, 9: 8070–8077
- 64 Youngblood N, Chen C, Koester S J, et al. Waveguide-integrated black phosphorus photodetector with high responsivity and low dark current. Nat Photon, 2015, 9: 247–252
- 65 Guo Q, Pospischil A, Bhuiyan M, et al. Black phosphorus mid-infrared photodetectors with high gain. Nano Lett, 2016, 16: 4648–4655
- 66 Xu Y, Yuan J, Fei L, et al. Selenium-doped black phosphorus for high-responsivity 2D photodetectors. Small, 2016, 12: 5000–5007
- 67 Hu P, Wang L, Yoon M, et al. Highly responsive ultrathin GaS nanosheet photodetectors on rigid and flexible substrates. Nano Lett, 2013, 13: 1649–1654
- 68 Hu P, Wen Z, Wang L, et al. Synthesis of few-layer GaSe nanosheets for high performance photodetectors. ACS Nano, 2012, 6: 5988–5994
- 69 Lei S, Ge L, Liu Z, et al. Synthesis and photoresponse of large GaSe atomic layers. Nano Lett, 2013, 13: 2777–2781
- 70 Zhou Y, Nie Y, Liu Y, et al. Epitaxy and photoresponse of two-dimensional GaSe crystals on flexible transparent mica sheets. ACS Nano, 2014, 8: 1485–1490
- 71 Liu F, Shimotani H, Shang H, et al. High-sensitivity photodetectors based on multilayer GaTe flakes. ACS Nano, 2014, 8: 752–760
- 72 Wang Z, Safdar M, Mirza M, et al. High-performance flexible photodetectors based on GaTe nanosheets. Nanoscale, 2015, 7: 7252–7258
- 73 Tamalampudi S R, Lu Y Y, Kumar U R, et al. High performance and bendable few-layered InSe photodetectors with broad spectral response. Nano Lett, 2014, 14: 2800–2806
- 74 Feng W, Wu J B, Li X, et al. Ultrahigh photo-responsivity and detectivity in multilayer InSe nanosheets phototransistors with broadband response. J Mater Chem C, 2015, 3: 7022–7028
- 75 Lei S, Wen F, Ge L, et al. An atomically layered InSe avalanche photodetector. Nano Lett, 2015, 15: 3048–3055
- 76 Jacobs-Gedrim R B, Shanmugam M, Jain N, et al. Extraordinary photoresponse in two-dimensional In₂Se₃ nanosheets. ACS Nano, 2013, 8: 514–521
- 77 Island J O, Blanter S I, Buscema M, et al. Gate controlled photocurrent generation mechanisms in high-gain In₂Se₃ phototransistors. Nano Lett, 2015, 15: 7853–7858
- 78 Wu G, Wang X, Wang P, et al. Visible to short wavelength infrared In₂Se₃-nanoflake photodetector gated by a ferroelectric polymer. Nanotechnology, 2016, 27: 364002
- 79 Su G, Hadjiev V G, Loya P E, et al. Chemical vapor deposition of thin crystals of layered semiconductor SnS₂ for fast photodetection application. Nano Lett, 2014, 15: 506–513
- 80 Xia J, Zhu D, Wang L, et al. Large-Scale growth of two-dimensional SnS₂ crystals driven by screw dislocations and application to photodetectors. Adv Funct Mater, 2015, 25: 4255–4261
- 81 Zhou X, Zhang Q, Gan L, et al. Large-size growth of ultrathin SnS₂ nanosheets and high performance for phototransistors. Adv Funct Mater, 2016, 26: 4405–4413
- 82 Zhou X, Gan L, Tian W, et al. Ultrathin SnSe₂ flakes grown by chemical vapor deposition for high-performance photodetectors. Adv Mater, 2015, 27: 8035–8041
- 83 Yu P, Yu X, Lu W, et al. Fast photoresponse from 1T tin diselenide atomic layers. Adv Funct Mater, 2016, 26: 137–145

- 84 Ulaganathan R K, Lu Y Y, Kuo C J, et al. High photosensitivity and broad spectral response of multi-layered germanium sulfide transistors. *Nanoscale*, 2016, 8: 2284–2292
- 85 Lei S, Sobhani A, Wen F, et al. Ternary $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$: Towards ultra-thin layered photodetectors and photovoltaic devices. *Adv Mater*, 2014, 26: 7666–7672
- 86 Li L, Wang W, Gan L, et al. Ternary Ta_2NiSe_5 flakes for a high-performance infrared photodetector. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 8281–8289
- 87 Perumal P, Ulaganathan R K, Sankar R, et al. Ultra-thin layered ternary single crystals $\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ with bandgap engineering for high performance phototransistors on versatile substrates. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 3630–3638
- 88 Ma Y. Ultrathin SnSe_2 flakes: A new member in two-dimensional materials for high-performance photodetector. *Sci Bull*, 2015, 20: 1789–1790
- 89 Chen Y, Xi J, Dumcenco D O, et al. Tunable band gap photoluminescence from atomically thin transition-metal dichalcogenide alloys. *ACS Nano*, 2013, 7: 4610–4616
- 90 Feng Q, Zhu Y, Hong J, et al. Growth of large-area 2D $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ semiconductor alloys. *Adv Mater*, 2014, 26: 2648–2653
- 91 Yu J, Xu C Y, Li Y, et al. Ternary $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ alloys nanosheets and nanosheet assemblies with tunable chemical compositions and band gaps for photodetector applications. *Sci Rep*, 2015, 5: 17109
- 92 Kufer D, Nikitskiy I, Lasanta T, et al. Hybrid 2D-0D MoS_2 -PbS quantum dot photodetectors. *Adv Mater*, 2015, 27: 176–180
- 93 Hu C, Dong D, Yang X, et al. Synergistic effect of hybrid PbS quantum dots/2D- WSe_2 toward high performance and broadband phototransistors. *Adv Funct Mater*, 2016, 27: 1603605–1603613
- 94 Jia Z, Xiang J, Wen F, et al. Enhanced photoresponse of SnSe nanocrystals decorated WS_2 monolayer phototransistor. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 4781–4788
- 95 Liu X, Yang X, Gao G, et al. Enhancing photoresponsivity of self-aligned MoS_2 field-effect transistors by piezo-phototronic effect from GaN nanowires. *ACS Nano*, 2016, 10: 7451–7457
- 96 Jariwala D, Sangwan V K, Wu C C, et al. Gate-tunable carbon nanotube- MoS_2 heterojunction p-n diode. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 18076–18080
- 97 Lee C H, Lee G H, Van Der Zande A M, et al. Atomically thin p-n junctions with van der Waals heterointerfaces. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 676–681
- 98 Deng Y, Luo Z, Conrad N J, et al. Black phosphorus-monolayer MoS_2 van der waals heterojunction p-n diode. *ACS Nano*, 2014, 8: 8292–8299
- 99 Huo N, Kang J, Wei Z, et al. Novel and enhanced optoelectronic performances of multilayer MoS_2 - WS_2 heterostructure transistors. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 7025–7031
- 100 Wang X, Huang L, Peng Y, et al. Enhanced rectification, transport property and photocurrent generation of multilayer $\text{ReSe}_2/\text{MoS}_2$ p-n heterojunctions. *Nano Res*, 2016, 9: 507–516
- 101 Yang S, Wang C, Ataca C, et al. Self-driven photodetector and ambipolar transistor in atomically thin GaTe- MoS_2 p-n vdW heterostructure. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 2533–2539
- 102 Ye L, Li H, Chen Z, et al. Near-infrared photodetector based on MoS_2 /black phosphorus heterojunction. *ACS Photon*, 2016, 3: 692–699
- 103 Feng W, Zheng W, Chen X, et al. Solid-state reaction synthesis of a $\text{InSe}/\text{CuInSe}_2$ lateral p-n heterojunction and application in high performance optoelectronic devices. *Chem Mater*, 2015, 27: 983–989
- 104 Wang L, Jie J, Shao Z, et al. MoS_2/Si heterojunction with vertically standing layered structure for ultrafast, high-detectivity, self-driven visible-near infrared photodetectors. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 2910–2919
- 105 Yuan X, Tang L, Liu S, et al. Arrayed van der Waals vertical heterostructures based on 2D GaSe grown by molecular beam epitaxy. *Nano Lett*, 2015, 15: 3571–3577
- 106 Chowdhury R K, Maiti R, Ghorai A, et al. Novel silicon compatible p- WS_2 2D/3D heterojunction devices exhibiting broadband photoresponse and superior detectivity. *Nanoscale*, 2016, 8: 13429–13436
- 107 Liu F, Zhu C, You L, et al. 2D black phosphorus/ SrTiO_3 -based programmable photoconductive switch. *Adv Mater*, 2016, 28: 7768–7773
- 108 Mao J, Yu Y, Wang L, et al. Ultrafast, broadband photodetector based on $\text{MoSe}_2/\text{Silicon}$ heterojunction with vertically standing layered structure using graphene as transparent electrode. *Adv Sci*, 2016, 3: 1600018
- 109 Miao J, Hu W, Jing Y, et al. Surface plasmon-enhanced photodetection in few layer MoS_2 phototransistors with Au nanostructure arrays. *Small*, 2015, 11: 2392–2398
- 110 Tan H, Fan Y, Zhou Y, et al. Ultrathin 2D Photodetectors utilizing chemical vapor deposition grown WS_2 with graphene electrodes. *ACS Nano*, 2016, 10: 7866–7873
- 111 Wang L, Meric I, Huang P, et al. One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material. *Science*, 2013, 342: 614–617

- 112 Wang F, Yin L, Wang Z X, et al. Configuration-dependent electrically tunable van der Waals heterostructures based on MoTe₂/MoS₂. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 5499–5506
- 113 Gong Y, Lin J, Wang X, et al. Vertical and in-plane heterostructures from WS₂/MoS₂ monolayers. *Nat Mater*, 2014, 13: 1135–1142
- 114 Fang H, Battaglia C, Carraro C, et al. Strong interlayer coupling in van der Waals heterostructures built from single-layer chalcogenides. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: 6198–6202
- 115 Hong X, Kim J, Shi S F, et al. Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS₂/WS₂ heterostructures. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 682–686
- 116 Furchi M M, Pospischil A, Libisch F, et al. Photovoltaic effect in an electrically tunable van der Waals heterojunction. *Nano Lett*, 2014, 14: 4785–4791
- 117 Zhang K, Zhang T, Cheng G, et al. Interlayer transition and infrared photodetection in atomically thin type-II MoTe₂/MoS₂ van der Waals heterostructures. *ACS Nano*, 2016, 10: 3852–3858
- 118 Duan X, Wang C, Shaw J C, et al. Lateral epitaxial growth of two-dimensional layered semiconductor heterojunctions. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 1024–1030
- 119 Das S, Chen H Y, Penumatcha A V, et al. High performance multilayer MoS₂ transistors with scandium contacts. *Nano Lett*, 2012, 13: 100–105
- 120 Xu Y, Cheng C, Du S, et al. Contacts between two- and three-dimensional materials: Ohmic, Schottky and p-n heterojunctions. *ACS Nano*, 2016, 10: 4895–4919
- 121 Kappera R, Voiry D, Yalcin S E, et al. Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS₂ transistors. *Nat Mater*, 2014, 13: 1128–1134
- 122 Knight M W, Sobhani H, Nordlander P, et al. Photodetection with active optical antennas. *Science*, 2011, 332: 702–704
- 123 Kern J, TrüGler A, Niehues I, et al. Nanoantenna-enhanced light-matter interaction in atomically thin WS₂. *ACS Photon*, 2015, 2: 1260–1265
- 124 Gan X, Shiue R J, Gao Y, et al. Chip-integrated ultrafast graphene photodetector with high responsivity. *Nat Photon*, 2013, 7: 883–887
- 125 Wang X, Cheng Z, Xu K, et al. High-responsivity graphene/silicon-heterostructure waveguide photodetectors. *Nat Photon*, 2013, 7: 888–891
- 126 Furchi M, Urich A, Pospischil A, et al. Microcavity-integrated graphene photodetector. *Nano Lett*, 2012, 12: 2773–2777
- 127 Wu S, Buckley S, Schaibley J R, et al. Monolayer semiconductor nanocavity lasers with ultralow thresholds. *Nature*, 2015, 520: 69–72
- 128 Liu X, Galfsky T, Sun Z, et al. Strong light-matter coupling in two-dimensional atomic crystals. *Nat Photon*, 2015, 9: 30–34
- 129 Luo W, Cao Y, Hu P, et al. Gate tuning of high-performance InSe-based photodetectors using graphene electrodes. *Adv Opt Mater*, 2015, 3: 1418–1423
- 130 Wen Y, Yin L, He P, et al. Integrated high-performance infrared phototransistor arrays composed of nonlayered PbS-MoS₂ heterostructures with edge contacts. *Nano Lett*, 2016, 16: 6437–6444
- 131 Huo C, Yan Z, Song X, et al. 2D materials via liquid exfoliation: A review on fabrication and applications. *Sci Bull*, 2015, 60: 1994–2008

Summary for “二维半导体光电探测器：发展、机遇和挑战”

Photodetectors based on two-dimensional semiconductors: Progress, opportunity and challenge

LI Liang, PI LeJing, LI HuiQiao & ZHAI TianYou *

State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

* Corresponding author, E-mail: zhaity@hust.edu.cn

Two-dimensional (2D) materials have attracted increasingly great interest in recent years due to their unique structures and novel physical and chemical properties. 2D semiconductors, the brightest member of the family of 2D materials, allow for realizing versatile electronic and optoelectronic devices. Their layered structure and atomic thickness render them have promising applications in monolithic integration, flexible devices and wearables electronics. Moreover, their bandgaps are usually related to the thickness and external strain, which mean the electronic optoelectronic properties can be tuned by changing the number of layers or strain engineering. Interestingly, some 2D semiconductors such as black phosphorus, GeS, and ReS₂ have low symmetry crystal structures, their electronic and optical properties are highly anisotropic, such characteristics give us another degree of freedom to photodetections using polarized light. This feature article reviews the recent research activities that focus on applications of 2D semiconductors as photodetectors.

It begins with survey of photocurrent generation mechanisms, which include photoconductive effect, photogating effect, photovoltaic effect, photo-thermoelectric effect and bolometric effect. These mechanisms are systematically introduced and discussed.

Then, the general meaning of figure of merit that evaluates the performance of photodetectors is introduced, including responsivity, external quantum efficiency, time response, signal to noise ratio, noise equivalent power, detectivity.

Furthermore, the recent photodetectors based on 2D semiconductors including transition metal dichalcogenides (TMDs), black phosphorus, ternary chalcogenides and their hybrid structures such as 2D-0D, 2D-1D, 2D-2D and 2D-3D structures are presented. MoS₂ is the most studied TMD semiconductor, photodetectors based on monolayer and multilayers MoS₂ are widely studied, some strategies including doping, encapsulation, and device design for improving photoelectronic performance are presented. Another interesting TMD is ReS₂, due to its direct bandgap nature regardless of thickness and the low symmetry structure, it is supposed to have promising optoelectronic properties including in plane anisotropy. Black phosphorus, a p-type direct bandgap semiconductor with ultrahigh room temperature mobility beyond 1000 cm²/V s, have also received much attentions in recent years. Unlike most 2D semiconductor have bandgap range from 1–2 eV, black phosphorus have a much wide tunable bandgap from 0.3–1.5 eV, depending on the thickness, which means it can be used for infrared detection. Besides, like ReS₂, black phosphorus also have in plane anisotropy in optic and electronic properties, proving us another additional opportunity by using polarization techniques to control the photoelectronic properties. The no dangling bonds nature at surface of 2D materials make the mixing of 2D materials with each other and other materials possible without the constraints of crystal lattice matching possible. These 2D based hybrid structures are also used in photodetectors to broaden the response range, increase response speed, and even investigate new physics.

The most challenges of 2D semiconducting photodetectors are the low absorptions, slow response and narrow detect range. We also summarize some strategies to improve the above mentioned problems. Plasmon antenna, optical waveguides and optical microcavities can help to improve light absorption of 2D semiconductors. p-n Diode devices not only have fast response, but also wide detect range, other strategies such as encapsulation, surface modification, electrode design and so on might also help. Finally, the article ends with a summary and outlook on the future developments in this growing field.

two-dimensional materials, photodetector, van der Waals, phototransistor, transition metal dichalcogenides, black phosphorus

doi: 10.1360/N972016-01389