



低功耗、高灵敏的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 光电导探测器

李丹阳 韩旭 徐光远 刘筱 赵枭钧 李庚伟 郝会颖 董敬敬 刘昊 邢杰

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ photoconductive detector with low power consumption and high sensitivity

Li Dan-Yang Han Xu Xu Guang-Yuan Liu Xiao Zhao Xiao-Jun Li Geng-Wei Hao Hui-Ying Dong Jing-Jing Liu Hao Xing Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 248502 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201044

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201044>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

外电场辅助化学气相沉积方法制备网格状 β - Ga_2O_3 纳米线及其特性研究

Growth and characterization of grid-like β - Ga_2O_3 nanowires by electric field assisted chemical vapor deposition method
物理学报. 2018, 67(21): 218101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180805>

钴掺杂 MoSe_2 共生长中氢气的作用分析及磁电特性研究

Effect analysis and magnetoelectric properties of hydrogen in Co-doped MoSe_2 Co-growth
物理学报. 2020, 69(4): 048101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191302>

基于化学气相沉积方法的石墨烯-光子晶体光纤的制备研究

Synthesis of photonic crystal fiber based on graphene directly grown on air-hole by chemical vapor deposition
物理学报. 2020, 69(19): 194202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200750>

基于二维材料的全光器件

All-optical devices based on two-dimensional materials
物理学报. 2020, 69(18): 184216 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200654>

高质量单层二硫化钼薄膜的研究进展

Research progress of high-quality monolayer MoS_2 films
物理学报. 2018, 67(12): 128103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180732>

空位及氮掺杂二维 ZnO 单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO : First-principles calculation and molecular orbital theory analysis
物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

低功耗、高灵敏的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 光电导探测器*李丹阳 韩旭 徐光远 刘筱 赵泉钧 李庚伟[†]
郝会颖 董敬敬 刘昊 邢杰[‡]

(中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083)

(2020年7月2日收到; 2020年8月28日收到修改稿)

窄带隙二维半导体材料 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 由于其具有较高的载流子迁移率和优异的热学、化学稳定性, 在紫外-可见-近红外光谱区的光电子学领域有着广阔的应用前景. 本文通过化学气相沉积法合成了大面积高质量的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 单晶薄膜, 讨论了温度对薄膜形貌的影响规律, 并在此基础上制备了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 光电导探测器, 分别研究了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 在云母基片和氧化硅基片上的光电性能. 在 532 nm 光照下, 源漏电压仅为 0.5 V 时, 云母片上的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜的光电响应度和比探测率高达 45800 A/W 和 2.65×10^{12} Jones (1 Jones = $1 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$), 相应的光电增益超过 10^5 . 研究表明 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 在低功耗、高灵敏度的光电器件中具有优异的探测潜力.

关键词: 二维材料, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, 化学气相沉积, 光电导探测器

PACS: 85.60.Gz, 81.15.Gh, 81.10.-h

DOI: 10.7498/aps.69.20201044

1 引言

二维 (two dimensional, 2D) 材料由于其具有超薄的原子层厚度、可调谐的能带结构、超大的比表面积及丰富的物理化学性质, 在光电探测器、发光二极管、太阳能电池及各种柔性传感器件、能源、环境催化等领域得到了广泛的应用研究^[1-6]. 最近, 2D 层状材料 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 引起了很多人的关注. $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 具有四方晶系结构和 $I4/mmm$ 的空间群对称性 ($a = b = 3.8$, $c = 12.16$), 如图 1(a) 所示, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的晶体结构由阳离子层 (Bi_2O_2)_n²ⁿ⁺ 和阴离子层 (Se)_n²ⁿ⁻ 交替堆叠而成, 层与层之间由相对较弱的静电力结合在一起, 层厚为 0.61 nm^[7-9]. 此外, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 具有更高的化学和热学稳定性, 非常优异的霍尔迁移率 (1.9 K: $29000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 室温: $450 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的带隙只有 0.8 eV,

并且由于量子限域效应, 其带隙还会随着层厚的增加而减小^[10,11]. Fu 等^[7]报道了厚度为 8 nm 的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 光电晶体管, 在 532 nm 光激发, 栅极电压为 -25 V 时, 其响应度 (responsivity, R) 和比探测率 (specific detectivity, D^*) 分别达到 3.6×10^4 A/W 和 9×10^{13} Jones (1 Jones = $1 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$). Tong 等^[12]报道的高灵敏宽光谱范围 (360—1800 nm) 的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 光电晶体管, 在 405 nm 处 $V_{\text{gs}} = 12 \text{ V}$ 时获得的响应度和比探测率分别为 50055 A/W 和 8.2×10^{12} Jones, 且表现出 32 μs 的超快光电响应速度. 这些 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 光电器件虽然具有非常高的光电灵敏度, 但是它们优秀的性能指标均是在一定的栅压下获得的. 特别是比探测率, 通过栅压调控沟道载流子浓度, 使场效应管处于截止态, 暗电流可以降低几个数量级, 从而获得较高的光电性能. 但栅压偏置会带来额外的能耗, 这将不利于 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 在低功耗光电器件中的应用.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11974318) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: ligw@cugb.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: xingjie@cugb.edu.cn

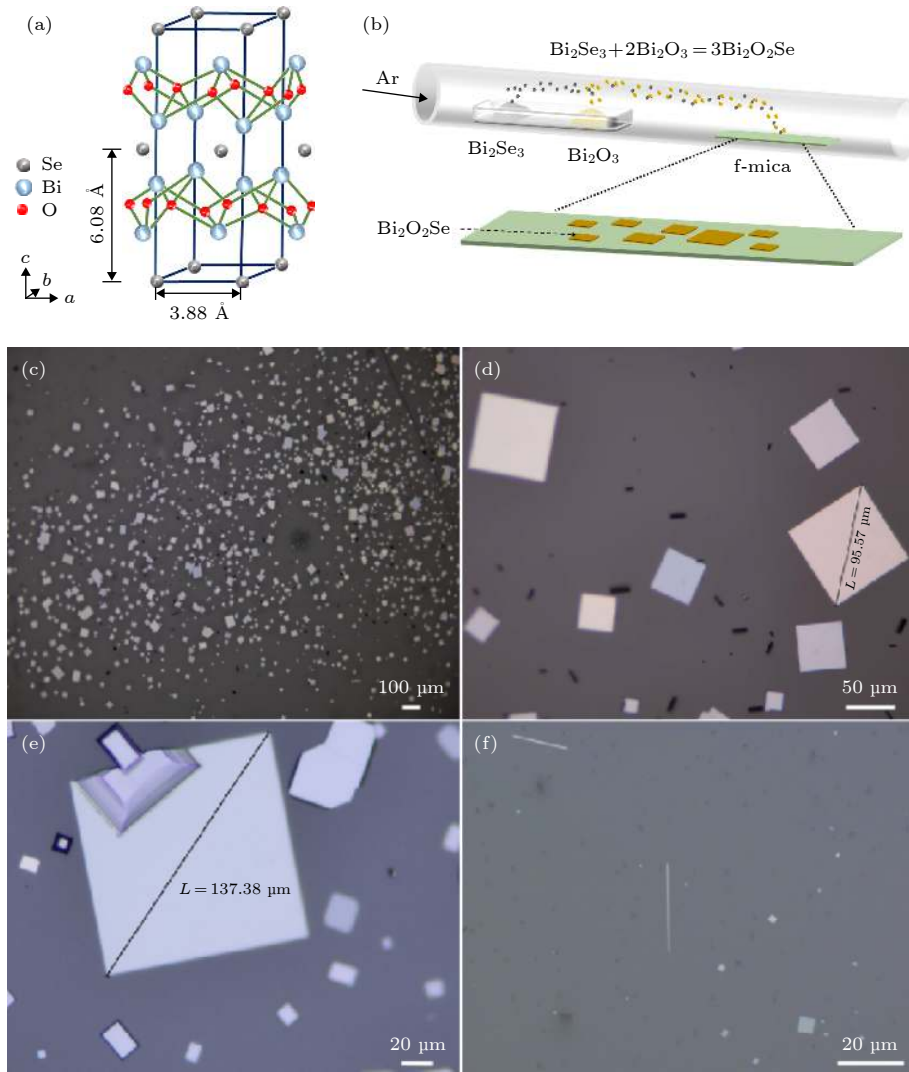


图 1 (a) 层状 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 晶体结构示意图; (b) CVD 法合成 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 实验装置示意图; (c)–(e) 云母上 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜不同放大倍数的光学照片; (f) 云母上 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 纳米线光学照片

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the layered $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ crystal structure; (b) schematic diagram of the CVD experimental setup for synthesis of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ film; (c)–(e) optical images of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ thin films grown on mica at different magnifications; (f) optical image of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ nanowires grown on mica.

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 光电器件在无门压调制下的工作也有报道, 例如 Liu 等^[13] 制备了金属-半导体-金属结构的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 平面光电探测器, 在没有栅压的条件下, 其最大光电响应度为 6 A/W, 比探测率为 1.3×10^8 Jones. Luo 等^[14] 构建了 PbSe 胶体量子点 (colloidal quantum dots, CQDs) 敏化的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 光电探测器, 通过 PbSe 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 之间形成 II 型能带补偿界面, 显著提高了器件的光电响应度, 在没有栅压下 500 nm 处的响应度达到了 $\sim 10^3$ A/W. 但是 CQDs 成本昂贵, 敏化工艺复杂, 并且含有重金属 Pb, 特别是敏化后器件暗电流增加了 1 个数量级, 这些对于器件的应用来说都是不

利的. 因此优化制备工艺, 提高薄膜本身的晶体质量, 进而提高器件在低能耗下的光电性能仍然是一项具有挑战性的工作.

本文使用化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 法在云母上合成了大面积高质量的 2D $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜, 并在此基础上制备了光电导探测器. 室温下, 云母上的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜光电导探测器表现出优异的光电性能, 在没有栅压调控的条件下, 其响应度和比探测率分别高达 45800 A/W 和 2.65×10^{12} Jones, 光增益为 105613, 其结果可以和目前报道的最好器件性能相比拟^[7,9,12,15].

2 实验

2.1 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜的制备

采用一步 CVD 法在云母上合成了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜. CVD 装置是一个单温区的管式炉 (OTF-1200X, 合肥科晶), 石英管外径为 60 mm, 长为 1.2 m. 实验装置如图 1(b) 所示, 首先将 Bi_2Se_3 (99.99%, Alfa Aesar) 和 Bi_2O_3 粉末 (99.999%, Alfa Aesar) 装入石英舟中并置于石英管内, 其中 Bi_2O_3 位于管式炉中心高温区域, Bi_2Se_3 位于石英管上游, 和中心相距 6 cm, 将新剥离的云母片放置在下流, 距离 Bi_2O_3 18—21 cm 之间. 然后将石英管密封抽真空, 并用高纯度 Ar 气体冲洗, 以提供无氧环境, 实验过程中一直通 Ar 作为载气, 其恒定流速设置为 50—100 sccm (1 sccm = 1 mL/min). 具体生长过程为: 首先将管式炉升温至目标温度, 升温速率设置为 10 °C/min, 到达目标温度后保温 ~40 min. 生长结束后炉子自然冷却至室温, 开腔取样.

2.2 聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 辅助的转移方法

采用 PS 辅助的非腐蚀性转移方法将 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜转移到 Si/SiO₂ 衬底上. 首先将 Si/SiO₂ 基片依次在乙醇、异丙醇和去离子水中超声清洗 10 min 并烘干备用. 然后通过匀胶机 (SPIN-1200 D) 将配置好的 PS 溶液在 2000 r/min 下旋涂在样品表面, 时间约为 45 s, 并在自然环境下干燥 10 min. 然后在去离子水 (DI) 的帮助下将 PS 薄膜和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 一起从云母上剥离开, 同时将带有 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的 PS 薄膜转移至 Si/SiO₂ 衬底上, 分别在 80 °C 下干燥 10 min, 并在 130 °C 的热板上加热 30 min, 以改善 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 与 Si/SiO₂ 衬底的接触. 最后将样品浸入到甲苯溶液中浸泡 10 min 以去除 PS 薄膜, 再浸入丙酮中去除有机残留物. 这样, 可以成功实现 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜从云母基片到 Si/SiO₂ 基片上的转移.

2.3 器件的制备与表征

通过光学显微镜 (Olympus BX53 M)、原子力显微镜 (Bruker Multimode 8) 和显微共焦激光拉曼光谱仪 (Reinshaw inVia-Reflex) 对 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 进行形貌、结构表征. 然后通过紫外光刻技术和热蒸发镀膜设备在 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜上制备金属电极, 具体

过程如下: 1) 通过紫外光刻技术制备电极图案. 首先将样品用去离子水进行清洗, 并在氮气气氛下烘干, 冷却后在样品上旋涂光刻胶 (AZ6130), 转速和时间分别为 4000 r/min 和 60 s, 然后放在烘箱中煎膜 1 min, 将样品放到紫外光刻机中进行曝光, 约 9 s. 最后将曝光后的样品置于显影液中显影 1 min 并用去离子水清洗, 这时掩膜版上的图形被成功转移到光刻胶薄膜上. 2) 利用热蒸发镀膜设备 (北京泰科诺科技有限公司, 高真空电阻蒸发镀膜机 XHD-400) 蒸镀电极, 采用 Cr/Au (5 nm/50 nm) 作为金属电极. 电极制备好后, 再用丙酮和无水乙醇洗去剩余的光刻胶, 最终完成器件制备. 本实验的光电测试采用探针台 (Semishare) 和 Keithley 2634B 源表完成, 光源采用功率可调的 532 nm 激光.

3 结果与讨论

通过 CVD 法在云母上合成了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜. 在实验中, Bi_2Se_3 和 Bi_2O_3 粉末作为原料分别提供 Bi, Se 和 O. 在 CVD 生长 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的过程中, 有两种可能的生长机制: 第一种, Bi_2O_3 分子首先吸附在云母基片上并随之扩散, 然后不断与周围环境中的 Bi_2Se_3 分子反应生成 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜; 第二种, Bi_2O_3 和 Bi_2Se_3 在气相中首先反应生成 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 团簇, 然后再吸附在衬底上, 形核生长. Tong 等^[12] 在盛有 Bi_2O_3 粉末的小舟上倒扣了云母基片, 他们在云母片上获得了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜, 经过分析, 认为 Bi_2O_3 分子先在基片上成核, 再和环境中的 Bi_2Se_3 分子反应生成 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜, 而 Bi_2O_3 粉末处的温度为 550—630 °C. Peng 课题组^[16] 利用氧化铋薄膜硒化反应制备 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, 反应温度为 500 °C. 这些实验表明打断 Bi—O 键需要比较高的温度. 在我们的实验中 (图 1(b)), 云母基片位于石英管下游 20 cm 附近, 由于此处温度只有 400—450 °C, 该温度不足以提供氧化铋的硒化反应. 因此推测在我们的实验中更可能是第二种生长机制主导, 即在中心位置附近生成 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 团簇再迁移到下游, 沉积在基片上. 与过渡金属硫属化合物中的范德瓦耳斯相互作用相比, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 层间静电相互作用较强, 这会导致 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 更倾向于沿垂直方向生长^[14,17], 所以需要选择合适的衬底来减少其垂直生长的趋势以制备超薄的、大面积的 2D $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜. 众所周知, 云母具有高的热稳定性和光滑的惰性表面,

原子在其表面迁移能垒很小. 并且云母的 K⁺层和 Bi₂O₂Se 的 Se²⁻层之间存在较强的静电相互作用, 促进了籽晶层 Bi₂O₂Se 沿云母表面生长^[18]. 因此本文将新鲜剥离的云母片用于 Bi₂O₂Se 的生长. 在生长过程中, Bi₂O₂Se 团簇在云母片上的成核位置是随机的, 从能量的角度来说, 它更易于在表面有缺陷或者台阶边缘等位置成核. 当第一层 Bi₂O₂Se 分子在云母上成核后, 由于 Bi₂O₂Se 表面无悬挂键, 缺少合适的吸附位点, 后续的分子更倾向于吸附在已有晶核的边缘, 因而 Bi₂O₂Se 薄膜将不断沿横向方向生长. 当然, 随着面积的增加, 表面能也在不断升高, 最后导致横向生长结束. 图 1(c)—(e) 为不同倍率下生长在云母片上的 Bi₂O₂Se 薄膜的光学图像. 可以看出 Bi₂O₂Se 大小分布在几十微米到 150 μm 之间. 由图 1(d) 和图 1(e) 可以清楚地看到 Bi₂O₂Se 呈现规则的正方形或矩形, 通过精确调整生长参数 (如生长温度、载气流速和生长时间等), 可以获得超过 100 μm 的大面积的 Bi₂O₂Se 薄膜. 此外, 当生长温度相对较低 (如 620—640 °C) 时, 分子扩散率较低, 管内反应物分子浓度较低, 此时生长过程以动力学过程为主, 在这种情况下, 云母片上 Bi₂O₂Se 更容易沿一维方向生长, 长成纳米线的形貌^[19,20], 如图 1(f) 所示.

管式炉的温度对 Bi₂O₂Se 生长非常重要, 控制管式炉温度分别为 640, 660, 680 °C, 在三种温度下生长的样品光学照片如图 2(a)—(c) 所示. 从 3 幅图可以清楚地看到在这 3 个温度下都可以获得矩形的 Bi₂O₂Se 薄膜, 但是它们的分布密度和大小十分不同. 在温度较低和较高的情况下, 薄膜成核点数量较多, 但是尺寸普遍较小, 而在 660 °C 下薄膜成核点数量很少, 但是每个单畴的 Bi₂O₂Se 的尺寸较大. 图 2(d) 为 Bi₂O₂Se 尺寸分布图, 可以更直观地看到纳米片尺寸随温度的变化. 随着温度的升高, Bi₂O₂Se 薄膜尺寸呈现出先增加后减小的变化趋势. 当衬底温度相对较低时, 由于临界形核自由能低, 前驱体容易形核, 形核密度较大, 但是受分子扩散速率较低的影响, 薄膜尺寸较小. 当进一步升高温度时, 临界核半径和成核自由能势垒均增大, 导致成核困难, 成核密度相应降低, 同时分子热运动动能增加, 促进了前驱体分子的表面扩散和互相反应, 因此 Bi₂O₂Se 单畴面积较大. 然而, 当继续升高温度超过某一临界值时, 过高的温度会造成分子热动能过大, 分子运动比较活跃, 造成前驱体分子容易解吸附, 最终导致 Bi₂O₂Se 尺寸又变小.

Bi₂O₂Se 薄膜的原子力显微镜图像如图 3(a) 所示, 可以看到其厚度约为 20 nm, 根据单层的理论

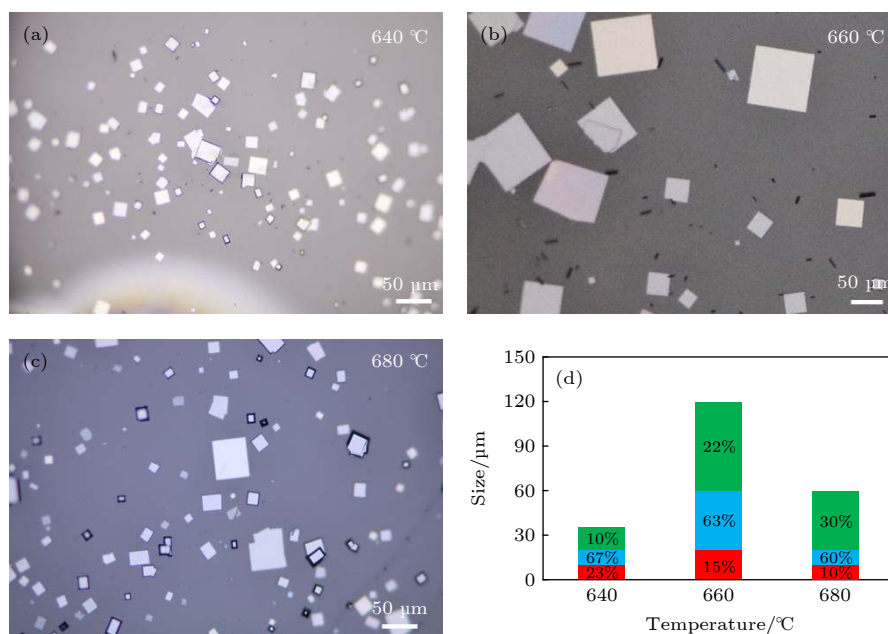


图 2 生长温度对 Bi₂O₂Se 薄膜形貌及尺寸分布的影响 (a)—(c) 不同生长温度下云母上 Bi₂O₂Se 薄膜的光学照片; (d) 不同生长温度下 Bi₂O₂Se 的尺寸分布图, 不同颜色代表不同尺寸范围的 Bi₂O₂Se

Fig. 2. Effect of growth temperature on the morphology and the size distribution of Bi₂O₂Se films: (a)—(c) Optical images of Bi₂O₂Se thin films grown at 640, 660, 680 °C, respectively; (d) size distribution of Bi₂O₂Se films prepared at different growth temperatures. Different color denotes different size range.

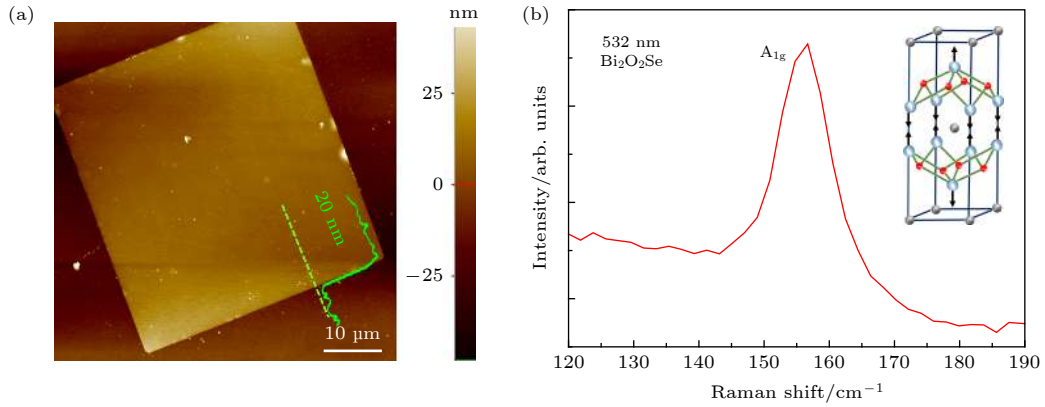


图 3 (a) $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜的原子力显微镜照片; (b) $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜的拉曼光谱, 插图代表 A_{1g} 振动模式中各原子间的相对运动

Fig. 3. (a) Atomic force microscope image of a typical $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ thin film with a thickness of 20 nm; (b) Raman spectrum of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ thin film. The inset shows the relative motion of atoms in the A_{1g} mode.

厚度 0.61 nm ^[9], 20 nm 约等于 32 层的厚度. 图 3(b) 是在室温 532 nm 激光激发下 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的拉曼光谱, 其光学声子振动模式 A_{1g} 特征峰位于 157.7 cm^{-1} 处, A_{1g} 模式是由于 Bi 原子沿晶体 z 轴的面外振动引起的, 原子振动模式如图 3(b) 插图所示^[21,22].

在云母片上原位制备了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 光电导探测器, 图 4(a) 为器件的光学照片. 器件的电流-电压关系曲线如图 4(b) 所示, 其线性行为表明金属电极和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 之间形成了良好的欧姆接触. 器件在 0.5 V 偏压下暗电流只有 10 nA , 功耗只有 5 nW . 当用波长为 532 nm 的激光辐照, 光功率密度为 0.064 mW/cm^2 时, 光电流达到 $0.24 \text{ }\mu\text{A}$, 此时光暗电流比为 24. 图 4(b) 中插图 为器件时间响应的光波图, 可以看出器件具有很好的光开关特性, 器件的上升时间和下降时间差不多, 约为 0.2 s . 图 4(c) 为光电流 (I_{ph}) 随光功率密度 (P) 变化的关系曲线, 可以通过 $I_{\text{ph}} = A \times P^\alpha$ 公式进行拟合, 其中 A 是比例系数, α 是拟合参数. 从图中可以看到, α 值接近于 1, 说明光电流主要是由于光电导效应引起的, 同时也表明我们制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜晶体质量较高, 缺陷较少. 可以看到当偏压为 0.5 V 时, 随着光功率密度从 0.013 mW/cm^2 增加到 0.064 mW/cm^2 , 光电流从 $0.07 \text{ }\mu\text{A}$ 增加到了 $0.23 \text{ }\mu\text{A}$. 光电流响应度和比探测率是评定光电探测器性能的重要参数, 假设散粒噪声是暗电流的主要来源, 其表达式为

$$R = I_{\text{ph}}/PS, \quad (1)$$

$$D^* = RS^{1/2}/(2eI_{\text{dark}})^{1/2}, \quad (2)$$

其中, R 为光电响应度, P 是入射光功率密度, S 是有效照明面积, D^* 为比探测率, e 为单位电量, I_{dark}

为暗电流. 由 (1) 式和 (2) 式计算可得在入射光功率为 0.013 mW/cm^2 , 偏置电压为 0.5 V 下, 响应度为 45800 A/W , 比探测率达到 2.65×10^{12} Jones. Liu 等^[13] 和 Luo 等^[14] 报道的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 光电探测器 (厚度分别为 9.8 nm 和 6.2 nm) 在 500 nm 处获得的响应度分别约为 2.6 A/W 和 10^3 A/W . Wu 等^[15] 制备了 2D $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 阵列集成光电探测器 (厚度为 5 nm), 在 532 nm 处光电响应度为 2000 A/W . 相比较, 我们的探测器指标优于很多其他研究组报道的结果^[9,13-15], 这可能和我们生长的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜具有比较高的晶体质量和比较合适的厚度 (20 nm) 有关. 因为与单层或少层薄膜相比, 多层薄膜态密度远高于单层样品, 对光的绝对吸收量更大, 可以产生更高密度的光电流.

光增益 (G) 是表征光电器件性能的另一个重要参数, 它定义为每个被吸收的入射光子可收集到的电子数. 它可以通过 (3) 式计算

$$G = Rhc/e\lambda, \quad (3)$$

其中, h 为普朗克常数, c 为光速, λ 为入射光波长. 由 (3) 式计算出的 G 值如图 4(d) 所示, 在入射光功率为 0.013 mW/cm^2 , 偏置电压为 0.5 V 时, 最大光增益高达 105613 . 对于光电导探测器来说, 光增益还可以表示为 $G = \tau/\tau_t$, 式中 τ 为光生载流子寿命, 而 τ_t 为沟道载流子的渡越时间. 这里 $\tau_t = L/\mu E = L^2/\mu U$, 其中, L 为两电极间距, μ 为迁移率, E 为两极间电场强度, U 为外加电压. 对于本文器件来说, 高增益意味着载流子寿命长, 电子迁移率高, 这再次说明我们制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜质量较高, 无序、缺陷态导致的复合中心较少. 从图 4(d)

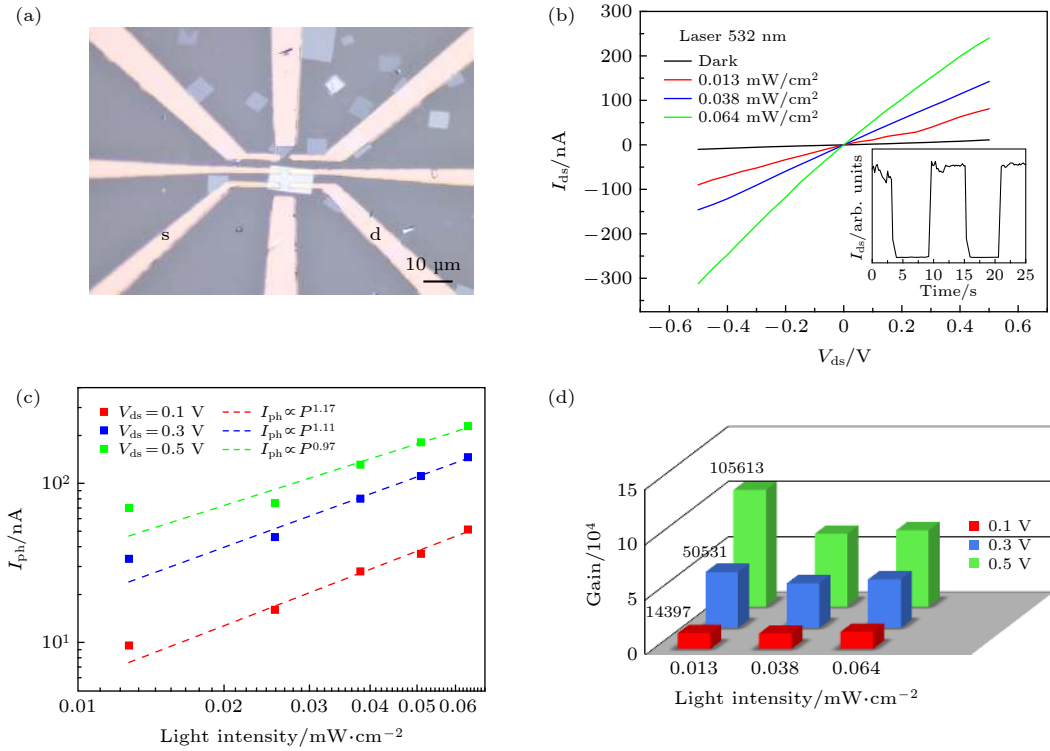


图 4 (a) 云母片上 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 光电导器件的光学图像; (b) 不同光功率密度下 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 器件的 $I_{\text{ds}}-V_{\text{ds}}$ 曲线, 插图为器件时间响应的方波图; (c) 不同偏置电压条件下, 光电流 (I_{ph}) 与光功率密度的关系; (d) 不同偏置电压条件下, 光增益与光功率密度的关系

Fig. 4. (a) Optical image of a $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ photoconductive detector on mica; (b) $I_{\text{ds}}-V_{\text{ds}}$ curves of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ device under illumination by laser with different optical powers; (c) light power dependence of photocurrent (I_{ph}) under different bias; (d) relationship between light gain and light power under different bias.

表 1 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 与其他 2D 半导体光电晶体管性能比较 (ME, 机械剥离)

Table 1. Comparison of the performance of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ with other 2D semiconductor phototransistors (ME represents mechanical exfoliation method).

Materials	Fabrication method	Responsivity/ $\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$	Detectivity/Jones	Rise time/ms	Reference
MoS_2	ME	434	10^{11}	120	[23]
ReS_2	CVD	1208	10^{10}	—	[24]
SnS_2	CVD	167	—	100	[25]
SnSe_2	CVD	1000	10^{10}	14.5	[26]
In_2Se_3	ME	59	10^{11}	0.18	[27]
Graphene	CVD	0.73	10^{13}	0.32	[28]
BP	ME	4.8×10^{-3}	—	—	[29]
$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$	CVD	45800	10^{12}	200	This work

可知, 光增益随着偏压的增加而增加, 但随着光功率密度从 $0.013 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 增加到 $0.064 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 光增益降低, 这是因为随着光功率密度的增加, 光生载流子的数目也随之增加, 导致载流子复合率升高, 寿命变短. 与其他 2D 半导体材料光电器件相比 (如表 1), 我们的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 光电探测器在光电灵敏度 and 比探测率方面均表现出了优异的性能.

我们还进一步研究了云母基片上 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 纳米线的光电行为. 图 5(a) 为器件在暗态和不同光

功率照明下的 $I_{\text{ds}}-V_{\text{ds}}$ 特性, 其插图为 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 纳米线器件的光学照片. 可看出 $I_{\text{ds}}-V_{\text{ds}}$ 曲线呈现非常好的线性关系, 表明金属电极和材料之间为欧姆接触, 在光功率密度为 $636.9 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 偏置电压为 1 V 时, 光电流达到了 65.3 nA , 光暗比达到 10^2 . 在光功率密度为 $127.4 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 和偏压为 1 V 时, R 和 D^* 最大值分别为 $0.071 \text{ A}/\text{W}$ 和 $1.63 \times 10^8 \text{ Jones}$ (图 5(b)). 与前面矩形的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 器件相比, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 纳米线光电探测器的 R 和 D^* 要小很多,

这是因为该器件沟道长度为 $50\ \mu\text{m}$, 约为图 4 中器件沟道长度 ($5\ \mu\text{m}$) 的 10 倍, 在相同偏压下, 电场强度将减弱为原来的 1/10, 不利于光生载流子的收集. 另一个更重要的原因是由于我们实验中所用光源光功率密度较大 (光功率密度比前面大了 2000 倍, 没有经过滤光片衰减), 这时光生载流子寿命较短, 导致光增益下降, 灵敏度和比探测率降低.

为了和半导体工艺相兼容, 将云母基片上生长的矩形 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜转移到 Si/SiO_2 衬底上, 评估转移后 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的光电性能. 图 6(a) 为 Si/SiO_2 衬底上 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 光电器件结构示意图, 在暗态和不同光功率的 $532\ \text{nm}$ 激光辐照下, 器件的电流-电压数据如图 6(b) 所示, 在 $V_{\text{ds}} = -1\ \text{V}$ 时, 暗电流低至 $2.4\ \text{nA}$, 并且在 $636.9\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 光功率密度下

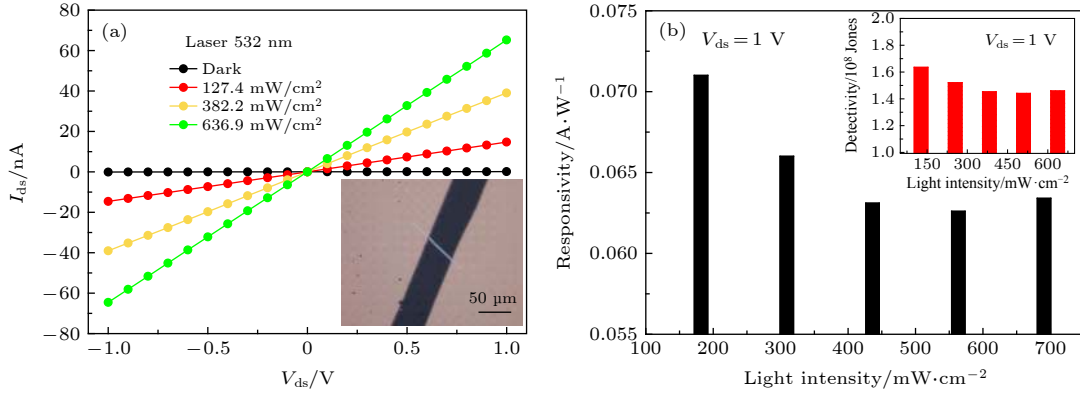


图 5 (a) 不同光功率下 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 纳米线光电探测器的 $I_{\text{ds}}-V_{\text{ds}}$ 曲线, 插图为器件光学图像; (b) 在不同入射光功率密度下器件的响应度和比探测率

Fig. 5. (a) $I_{\text{ds}}-V_{\text{ds}}$ curves of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ nanowire photodetector on mica under different light powers. Inset is an optical image of the device. (b) Responsivity and specific detectivity of the device at different light powers.

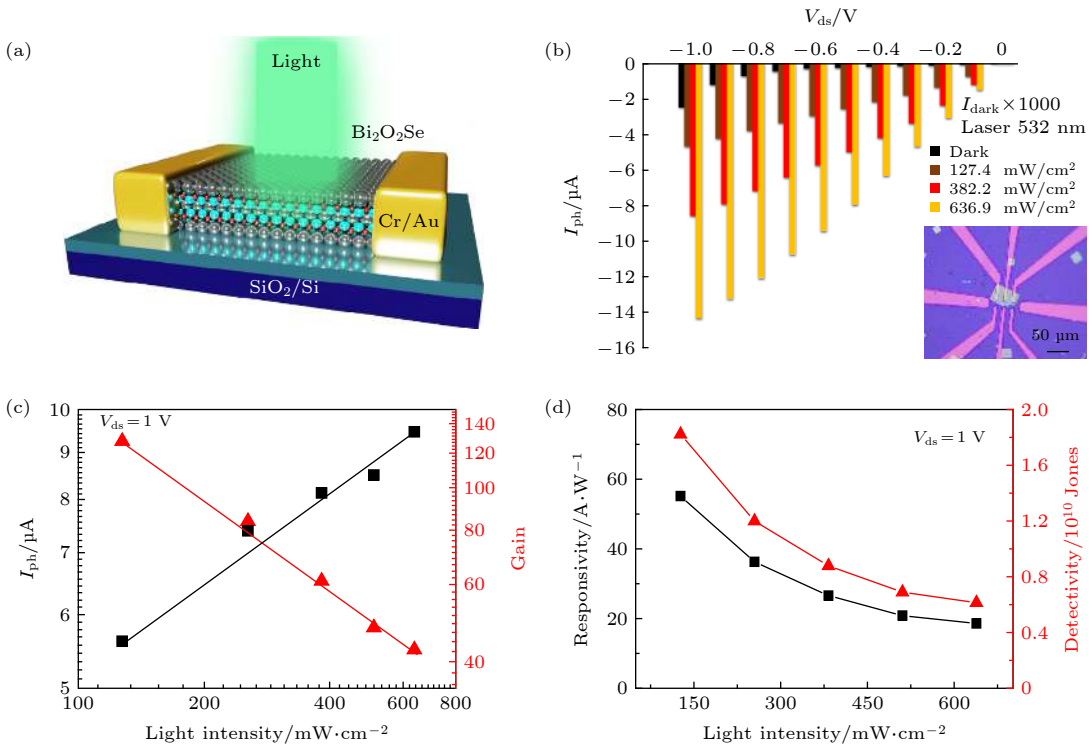


图 6 (a) Si/SiO_2 衬底上的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 器件示意图; (b) 不同光功率下 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 探测器的 $I_{\text{ds}}-V_{\text{ds}}$ 行为, 插图为器件的光学图像; (c) I_{ph} 、光增益与光源功率密度的关系; (d) $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 探测器的响应度和比探测率对光源功率密度的依赖关系

Fig. 6. (a) Schematic diagram of the $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ photodetector on a Si/SiO_2 substrate; (b) $I_{\text{ds}}-V_{\text{ds}}$ of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ detector under different light powers, the inset is an optical image of the device; (c) under different biases, the relationship between photocurrent, optical gain and light intensity; (d) light power dependence of responsivity and specific detectivity of the $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ detector.

光暗比达到 10^3 . 当入射光功率为 636.9 mW/cm^2 , 偏置电压为 -1 V 时, 其光电流可以达到 $14.4 \text{ }\mu\text{A}$. 从图 6(c)可以看出光电流随光功率的增加而增加, 而光增益却与之相反, 在 $V_{\text{ds}} = 1 \text{ V}$, 光功率为 127.4 mW/cm^2 时, G 值达到 127. 图 6(d) 为器件在不同光功率密度下获得的光响应度和比探测率, 可以看到响应度和比探测率均随光功率密度的增大而减小. 在入射光功率密度为 127.4 mW/cm^2 , 偏置电压为 1 V 时, 响应度达到 55.1 A/W , 比探测率高达 1.82×10^{10} Jones, 这里响应度仍远远高于商用硅光电器件的响应度 0.78 A/W ^[30].

4 结 论

本文通过 CVD 法成功制备了大面积高质量的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜, 在 $660 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空条件下薄膜横向尺寸可达 $100 \text{ }\mu\text{m}$, 且在温度较低 ($620\text{--}640 \text{ }^\circ\text{C}$) 时获得了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 纳米线. 基于云母基片上 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的光电导探测器在入射光功率为 0.013 mW/cm^2 , 偏置电压为 0.5 V 时, 光电响应度、比探测率和光增益分别达到 45800 A/W , 2.65×10^{12} Jones 和 105613. 这些指标优于很多其他 2D 材料光电器件, 并且可以和最好的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 器件结果相比拟. $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 纳米线和转移到 Si/SiO_2 上的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 薄膜在高光功率密度下也表现出了优秀的光电探测品质. 由于我们的光电器件是一个基于光电导机制的两端器件, 器件结构简单, 易于与半导体平面工艺相兼容, 因此在未来的低功耗、高灵敏度的光电子器件领域具有广阔发展前景.

参考文献

- [1] Fu Q, Yang L, Wang W H, Han A L, Huang J, Du P W, Fan Z Y, Zhang J Y, Xiang B 2015 *Adv. Mater.* **27** 4732
- [2] Mak K F, Lee C G, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [3] Wu P, Hu X, Zhang J, Sun L F 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 218102 (in Chinese) [武佩, 胡潇, 张健, 孙连峰 2017 物理学报 **66** 218102]
- [4] Tongay S, Zhou J, Ataca C, Lo K, Matthews T S, Li J B, Grossman J C, Wu J Q 2012 *Nano Lett.* **12** 5576
- [5] Li B, Huang L, Zhong M, Li Y, Wang Y, Li J B, Wei Z M 2016 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1600298
- [6] Huang L Q, Zhou L Y, Yu W, Yang D, Zhang J, Li C 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038103 (in Chinese) [黄林泉, 周玲玉, 于为, 杨栋, 张坚, 李灿 2015 物理学报 **64** 038103]
- [7] Fu Q D, Zhu C, Zhao X X, et al. 2019 *Adv. Mater.* **31** 1804945
- [8] Tian X L, Luo H Y, Wei R F, et al. 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801021
- [9] Yin J B, Tan Z J, Hong H, et al. 2018 *Nat. Commun.* **9** 3311
- [10] Wu J X, Qiu C G, Fu H X, et al. 2019 *Nano Lett.* **19** 197
- [11] Wu J X, Yuan H T, Meng M M, et al. 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 530
- [12] Tong T, Chen Y F, Qin S C, et al. 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1905806
- [13] Liu X L, Li R P, Hong C Y, Huang G F, Pan D F, Ni Z H, Huang Y Q, Ren X M, Cheng Y C, Huang W 2019 *Nanoscale* **11** 20707
- [14] Luo P, Zhu Ge F W, Wang F K, Lian L Y, Liu K L, Zhang J B, Zhai T Y 2019 *ACS Nano* **13** 9028
- [15] Wu J X, Liu Y J, Tan Z J, Tan C W, Yin J B, Li T R, Tu T, Peng H L 2017 *Adv. Mater.* **29** 1704060
- [16] Zhang C C, Wu J X, Sun Y W, Tan C W, Li T R, Tu T, Zhang Y C, Liang Y, Zhou X H, Gao P, Peng H L 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 2726
- [17] Wu J X, Tan C W, Tan Z J, Liu Y J, Yin J B, Dang W H, Wang M Z, Peng H L 2017 *Nano Lett.* **17** 3021
- [18] Wu Z, Liu G L, Wang Y X, Yang X, Wei T Q, Wang Q J, Liang J, Xu N, Li Z Z, Zhu B, Qi H S, Deng Y, Zhu J 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1906639
- [19] Li J, Wang Z X, Wen Y, Chu J W, Yin L, Cheng R Q, Lei L, He P, Jiang C, Feng L P, He J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1706437
- [20] Li J, Wang Z X, Chu J W, Cheng Z Z, He P, Wang J J, Yin L, Cheng R Q, Li N N, Wen Y, He J 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 151104
- [21] Cheng T, Tan C, Zhang S Q, Teng Tu, Peng H L, Liu Z R 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 19970
- [22] Pereira A L J, Santamaría-Pérez D, Ruiz-Fuertes J, et al. 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 8853
- [23] Kufer D, Konstantatos G 2015 *Nano Lett.* **15** 7307
- [24] Liu E, Long M S, Zeng J W, et al. 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 1938
- [25] Huan Y, Zhan X Y, Xu K, Yin L, Cheng Z Z, Jiang C, Wang Z X, He J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 013101
- [26] 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
- [27] Jacobs-Gedrim R B, Shanmugam M, Jain N, Durcan C A, Murphy M T, Murray T M, Matyi R J, Moore R L II, Yu B 2014 *ACS Nano* **8** 514
- [28] Li X M, Zhu M, Du M D, Lv Z, Zhang L, Li Y C, Yang Y, Yang T T, Li X, Wang K L, Zhu H W, Fang Y 2016 *Small* **12** 595
- [29] Yuan H T, Liu X G, Afshinmanesh F, Li W, Xu G, Sun J, Lian B, G. Curto A, Ye G J, Hikita Y, Shen Z X, Zhang S C, Chen X H, Brongersma M, Hwang H, Cui Y 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 707
- [30] Yu Z R, Aceves-Mijares M, Luna J A L, Deng J X 2009 *Proc. SPIE* **7381** 73811H

Bi₂O₂Se photoconductive detector with low power consumption and high sensitivity*

Li Dan-Yang Han Xu Xu Guang-Yuan Liu Xiao Zhao Xiao-Jun
Li Geng-Wei[†] Hao Hui-Ying Dong Jing-Jing Liu Hao Xing Jie[‡]

(School of Science, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

(Received 2 July 2020; revised manuscript received 28 August 2020)

Abstract

With the advent of graphene, atomically thin two-dimensional materials receive great attention in both science and technology. However, the characterization of zero-band gap of graphene hinders its applications in semiconductor logic and memory devices. To make up for the imperfection of graphene, one has made efforts to search for other two-dimensional layered materials. The Bi₂O₂Se is an emerging material with very high electron mobility, modest bandgap, and excellent thermal and chemical stability. In this work, high-quality Bi₂O₂Se thin films are synthesized through chemical vapor deposition. The effect of temperature on the morphology and size distribution of Bi₂O₂Se thin film are discussed in detail experimentally. Under an optimized experimental condition, the Bi₂O₂Se thin films with a lateral size of 100 μm are achieved. Interestingly, Bi₂O₂Se nanowires are obtained at a lower growth temperature (620–640 °C). The photoelectric performances of Bi₂O₂Se on mica and silicon oxide substrate are examined based on a photoconductive mode. At a small bias of 0.5 V, the responsivity and specific detectivity of the rectangular Bi₂O₂Se thin film on the mica substrate reach 45800 A/W and 2.65 × 10¹² Jones, respectively, and the corresponding photoelectric gain is greater than 10⁵. The photoelectric performance of our device is comparable to the best results achieved by other research groups, which may be related to the higher quality and appropriate absorption thickness. The Bi₂O₂Se nanowire and Bi₂O₂Se thin film transferred to Si/SiO₂ by a polystyrene-assisted method also exhibit a good photoresponse under the illumination of a 532 nm laser with a high optical power density (127.4 mW/cm²). The experimental results demonstrate that the Bi₂O₂Se has great potential applications in the optoelectronic devices with low power consumption and high sensitivity.

Keywords: two-dimensional material, Bi₂O₂Se, chemical vapor deposition, photoconductor

PACS: 85.60.Gz, 81.15.Gh, 81.10.-h

DOI: 10.7498/aps.69.20201044

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11974318).

[†] Corresponding author. E-mail: ligw@cugb.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: xingjie@cugb.edu.cn