

专题: 二维材料的宏观制备

硅基底上二维硒氧化铋的化学气相沉积法  
合成及其光电探测应用\*

傅群东 王小伟 周修贤 朱超 刘政†

(新加坡南洋理工大学, 材料科学与工程学院, 新加坡 639798)

(2022 年 3 月 4 日收到; 2022 年 4 月 26 日收到修改稿)

半导体加工工艺微缩过程中, 硅基材料的短沟道效应带来的低能效促使研究人员寻找新型半导体替代材料. 二维半导体因其原子级别的厚度以及范德瓦耳斯表面而倍受关注, 二维硒氧化铋就是其中迁移率、稳定性以及成本各方面较为均衡的一种. 然而, 其制备受到基底很严格的限制, 导致器件加工难度较大. 本文利用化学气相沉积法直接在硅片基底上合成出规格为  $25\ \mu\text{m} \times 51.0\ \text{nm}$  (厚度) 的二维硒氧化铋, 并通过拉曼光谱、原子力显微镜、扫描电子显微镜、X 射线能谱对其进行表征. 同时, 通过场效应晶体管输运的测试得出其迁移率为  $80.0\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  以及光电探测得出其具有  $2.45 \times 10^4\ \text{A/W}$  的光响应度和  $6 \times 10^4$  的光增益等比较出色的表现. 但由于厚度较大, 导致其场效应管开关比低 (2500) 以及不高的光电探测灵敏度 ( $5 \times 10^{10}$  Jones). 由此可知, 硅片基底虽然带来器件加工上的便利性, 但有待进一步优化生长, 并集成更多种材料的应用.

关键词: 二维材料, 化学气相沉积, 硒氧化铋, 光电探测器

PACS: 61.82.Fk, 81.15.Gh, 85.30.-z

DOI: 10.7498/aps.71.20220388

## 1 引言

目前, 半导体的加工工艺尺寸已经微缩至鳍式场效应晶体管 (fin field-effect Transistor, FinFET) 形态的  $5\ \text{nm}$  工艺节点 (实际半金属连接线间隔为  $24\ \text{nm}$ )<sup>[1]</sup>. 随着加工工艺尺寸的进一步发展, 伴随而来的是硅基材料 (Si) 严重的短沟道效应, 包括阈值电压降低、漏致势垒降低、载流子表面散射等<sup>[2]</sup>. 其带来的结果是诸如开关比低、能耗高等问题, 限制了硅基材料在金属-氧化物-半导体场效应晶体管 (metal-oxide-semiconductor field-effect transistors, MOSFET) 的应用. 尽管此前已经有了很多关于二代 (GaAs)<sup>[3,4]</sup>、三代 (GaN)<sup>[5]</sup> 半导体的研究工作以及在部分领域的工业应用, 但是其四面体成键的结构注定了不可避免的悬挂键, 从而无法解决

短沟道效应的问题. 寻找硅基材料在逻辑芯片领域的继任者, 减小生产工艺微缩过程的短沟道效应, 成为近年来倍受关注的科学问题.

二维半导体, 通常指那些在某个维度上接近原子级别尺寸 (小于  $10\ \text{nm}$ ) 的, 近十年来新发现的低维半导体<sup>[6-10]</sup>. 因为其原子级别的厚度以及范德瓦耳斯非悬挂键的表面, 使得其具有优异的电子学性能和调控性以及更多的结构堆叠可能性<sup>[11]</sup>. 例如, 二维半导体二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ )<sup>[12]</sup>, 理论上, 其单层结构 (monolayer) 的有效沟道长度可以低至  $1\ \text{nm}$ <sup>[13]</sup>, 成为硅基材料强有力的潜在替代材料. 然而, 二硫化钼的室温载流子迁移率 ( $100\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ) 相比单晶硅 ( $1350\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ )<sup>[14]</sup>, 两者相差了一个量级. 在已报道的二维半导体中, 黑磷 (black phosphorus)<sup>[10]</sup> 以及一硒化铟 ( $\text{InSe}$ )<sup>[15]</sup> 是具有较高迁移率 ( $1000\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ) 的两种材料. 但是, 二者较差的稳定性,

\* 新加坡教育部资助的课题.

† 通信作者. E-mail: Z.Liu@ntu.edu.sg

使其加工需要在惰性气体氛围下,成为其实际应用发展的一大阻碍.而二硒化钯 ( $\text{PdSe}_2$ )<sup>[16]</sup>、二硒化铂 ( $\text{PtSe}_2$ )<sup>[17]</sup>,虽然有较好稳定性,以及不错的迁移率 ( $200 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ),但贵金属高昂的价格也限制了其大面积应用的可能性.因此,寻找高化学稳定性同时具有高迁移率的二维半导体,成为了近年来的研究热点.

二维硒氧化铋 ( $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ) 是新近发现的一种具有室温高迁移率以及极佳稳定性的二维半导体材料<sup>[18–21]</sup>.其迁移率在室温条件下可达  $450 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,同时能在空气氛围下稳定数月.综合起来,二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  在迁移率,稳定性以及成本因素的均衡性远超其他二维半导体.同时,不仅在晶体管及逻辑电路应用领域,二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  在光电探测、气体探测、压电、热电、忆阻器等领域,也都被证明具有优异的性能<sup>[21]</sup>.然而,基于二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的合成,基底的选择一直具有限制性,局限于氟金云母 ( $\text{F-mica}$ ) 以及钛酸锶 (STO)<sup>[22]</sup> 等.然而这两个基底一方面价格比较高,另一方面,基底本身的大面积生产工艺较难,从而限制了材料的制备以及更为广泛的应用.如果能开发本身具备大面积生产工艺的基底,同时能结合现有的硅基材料工艺的话,将有机会大大拓宽二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的应用范围.很显然,硅片基底就是符合这两个条件的选择.此前,我们已经发展了利用聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 的无刻蚀转移方法,成功将云母上生长的二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  转移到二氧化硅/硅基底 ( $285 \text{ nm SiO}_2/\text{Si}$ , 简称硅片基底) 上,并大大提高了其光电探测的性能<sup>[23]</sup>.如果能进一步直接利用硅片作为基底,进行二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的化学气相沉积法生长,那将节省生产合成与应用的步骤,更加有利于加速二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的应用发展.

本文利用化学气相沉积法直接在硅片基底上生长了二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ,拉曼 (Raman) 光谱确定了其特征峰在  $159 \text{ cm}^{-1}$ ,原子力学显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 确定了其厚度约为  $51.0 \text{ nm}$ .因为硅片基底不是极性基底,不能平衡薄层  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  自带的  $z$  方向的极性,降低生长的活化能,所以样品的厚度较大.通过两端场效应管晶体管输运性质测试,可以得到样品的迁移率约为  $80.0 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,在二维半导体中属于较不错的数值.相比薄层的样品,这个数值却还是偏低,可能是因为样品厚度太大,栅压不能对沟道进行有效的调控所致,同时也

导致较低的晶体管开关比 (2500).通过分析光电探测数据可得其光电流在  $0.5 \text{ V}$  的源漏电压下,能达到  $9.69 \mu\text{A}$ ,光响应度最高可以达到  $2.45 \times 10^4 \text{ A/W}$ ,光增益可达  $6 \times 10^4$ .这些均是比较出色的光电探测表现,然而由于较大的暗电流导致低的开关比,同时造成探测灵敏度 ( $5 \times 10^{10} \text{ Jones}$ ) 不高.总结得出,硅片基底带来了器件加工的便利性,以及集成其他二维材料制造逻辑器件的平台,却仍需进一步优化,降低二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的厚度,得到更好的性能表现.

## 2 实验

### 2.1 化学气相沉积法合成

合成材料前,需要对作为生长基底的硅片进行亲水处理.首先用 Piranha Solutions<sup>[24]</sup>(浓硫酸与过氧化氢比例为 3:1 的混合溶液) 加热 30 min,接着用去离子水清洗干净,然后用氧气等离子体 (功率  $100 \text{ W}$ , 流量  $20 \text{ sccm}$ , standard cubic centimeter per minute, 标准立方厘米/分钟) 处理 15 min,即可得到亲水性大幅改善的硅片基底.

如图 1 的示意图所示,实验所用装置为赛默飞加热控温分体式管式炉 (Thermofisher Lindberg/Blue M™  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  Split-Hinge Tube Furnace HTF553 22C 石英管尺寸为长  $1200 \text{ mm}$ , 外径  $50 \text{ mm}$ .实验所用硒化铋和氧化铋粉末均购自 Sigma-Aldrich, 未经过进一步处理.实验中,两种前驱体均放置于氧化铝坩埚中,其中装有氧化铋的坩埚放置于管式炉温区正中间,硒化铋的坩埚放置于上游,两者相隔差不多  $10 \text{ cm}$ .经过亲水处理的硅片基底放置于氟金云母 ( $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ ) 上,放置于石英舟内,置于下游差不多  $10 \text{ cm}$  处.首先,用油泵把反应腔体抽至  $5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$  ( $1 \text{ Torr} = 133.3 \text{ Pa}$ ),接着通入  $130\text{—}170 \text{ sccm}$  的氩气充当惰性气体氛围以及载气.调节针阀位置,使得反应腔的压强维持在  $100 \text{ Torr}$  左右.管式炉加热程序设置为 25 min 内升温至  $615 \text{ }^\circ\text{C}$ ,然后在  $615 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温  $5\text{—}30 \text{ min}$ .不同的流量和生长时间可得到不同的样品厚度,将在结果部分进行讨论.反应完之后,炉子自然降温至室温附近,然后关闭油泵,用氩气把反应腔体充至常压,取出样品.

### 2.2 材料表征

完成材料的生长后,分别用光学显微镜 (optical microscopy, OM), 扫描电子显微镜 (scanning

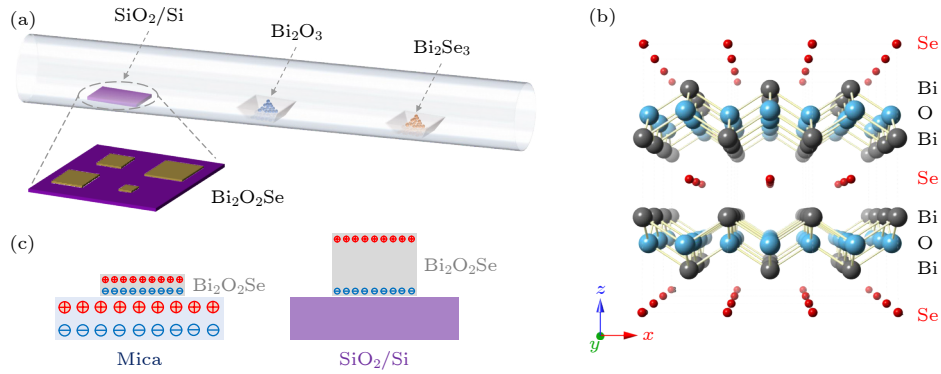


图1 生长与晶体示意图 (a) 化学气相沉积生长示意图; (b)  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  晶体结构示意图; (c) 极性基底 (云母) 与非极性基底 (硅基底) 对样品厚度的影响示意图

Fig. 1. Schematics of synthesis setup and crystal structure: (a) Schematic of chemical vapor deposition process; (b) schematic of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  crystal structure; (c) schematic of the impact of polar and nonpolar substrates to the sample thickness.

electron microscopy, SEM) 以及 X 射线能谱仪 (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS), 拉曼光谱仪 (Raman spectroscopy), 原子力学显微镜对二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  进行表征. 光学显微图片是在 Olympus BX51 显微镜上采集的. SEM 图像以及 EDS 数据是在 JEOL JSM-7600F 上获得的, 加速电压分别为 15 kV 和 20 kV. 拉曼光谱是在 Witec 拉曼光谱仪下收集的, 其中激发光源的激光波长为 532 nm, 物镜放大倍数为 100, 光栅为 600 line/mm. AFM 的数据在 Asylum Research Cypher S 上获取, 接触模式为 AC air topography.

### 2.3 器件制备, 输运性质以及光电探测

样品生长完成之后, 使用双层 PMMA (下层为分子量 495k, 浓度为 A3, 上层为 950k, 浓度为 A5) 进行旋涂, 转速 3000 rad/min, 时间为 1 min, 每次加热均为 150 °C 下加热 3 min. 微电极由电子束刻蚀 Raith 系统进行曝光, 然后经过 MIBK (methyl isobutyl ketone, 甲基异丁基酮) 显影和 IPA (iso-propyl alcohol, 异丙醇) 定影. 经过显影定影确认电极曝光成功后, 使用电子束蒸镀系统镀上 5 nm Cr/100 nm Au 作为金属接触. 电子学输运性质以及光电探测在 MicroXact 探针台系统真空条件下使用安捷伦 B1500A 半导体器件参数分析仪进行测量, 所用光源为白光.

## 3 结果及讨论

首先对二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的晶体结构进行简单的介绍. 层状硒氧化铋从属于  $I4/mmm$  空间群, 如图 1(b) 所示, 中间的 O 原子层形成四方的原子点

阵, 上下层的 Bi 原子各自分布于 O 原子点阵间隙形成的两套四方位点中的一套, 而相应的上下层 Se 原子占据另外一套位点. Bi 和 O 原子形成了层状  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  原子层, 层间的 Se 原子通过微弱的静电力连接上下层, 层间距为 0.61 nm. 综上所述, 二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  并不是严格意义上的范德瓦耳斯材料 (图 1(c), 相关内容在下文会有更进一步的讨论), 这导致其少层样品的迁移率会出现大幅下降 [20].

如图 2(a) 所示, 通过控制较小的载气流量 (130 sccm) 和较短的反应时间 (5 min), 可以直接在硅片基底上得到薄层的  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  样品. 经过放大可知 (图 2b), 其晶体尺寸可达 20  $\mu\text{m}$ , 晶体形状是缺角的四方形, 这与 f-mica 上面生长的由晶格决定的四方形样品不同. 推测这是由硅片基底与 f-mica 以及 STO 基底不一样导致的. 通过结构分析可知, f-mica 和 STO 为纵向 ( $z$  方向) 极性基底, 这在生长过程中, 可以降低同样是有  $z$  方向极性的二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  少层样品的活化能. 因而, 二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  更容易在 f-mica 以及 STO 这样的极性基底上成核以及生长. 而随着二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  样品厚度增大时, 其  $z$  方向的极性就慢慢减小, 此时基底的作用不明显. 如图 2(c) 所示, 通过加大流量 (170 sccm) 以及延长生长时间 (30 min), 就能得到相对厚的二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  样品, 并且呈现出了较好的四边形的晶体形状, 这验证了推测. 同时还发现通过控制时间 (15 min), 前期生长的晶形不好的少层  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , 可以作为后期生长的同质基底 (图 2(b), (d) 和 (e)), 进一步生长会出现台阶状的结构. 综上所述, 硅片基底不利于  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的成核, 因此难以在硅片基底上获得高质量的少层样品.



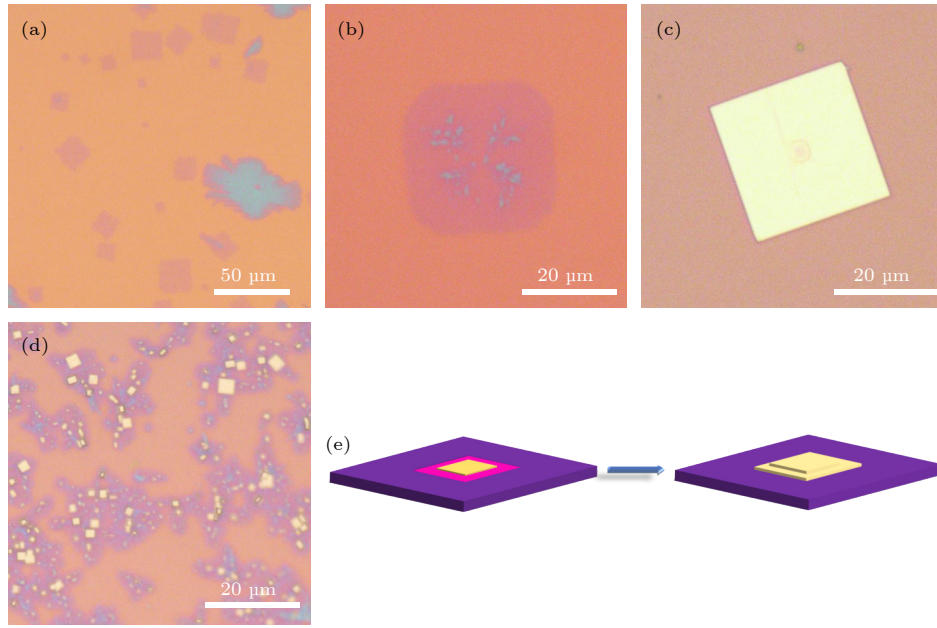


图 2 光学表征与生长机理 (a) 薄层  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的低倍光学照片; (b) 薄层  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的高倍光学照片; (c) 多层  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  光学照片; (d) 多层样品以薄层样品作为基底生长的光学照片; (e) 生长台阶状样品可能的机理示意图

Fig. 2. Optical characterization and growth mechanism: (a) Optical image of thin-layer  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  with low magnification; (b) optical image of thin-layer  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  with high magnification; (c) optical image of multilayer  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ; (d) optical image showing thin-layer sample as growth substrate of multilayer sample; (e) possible growth mechanism of stepped sample.

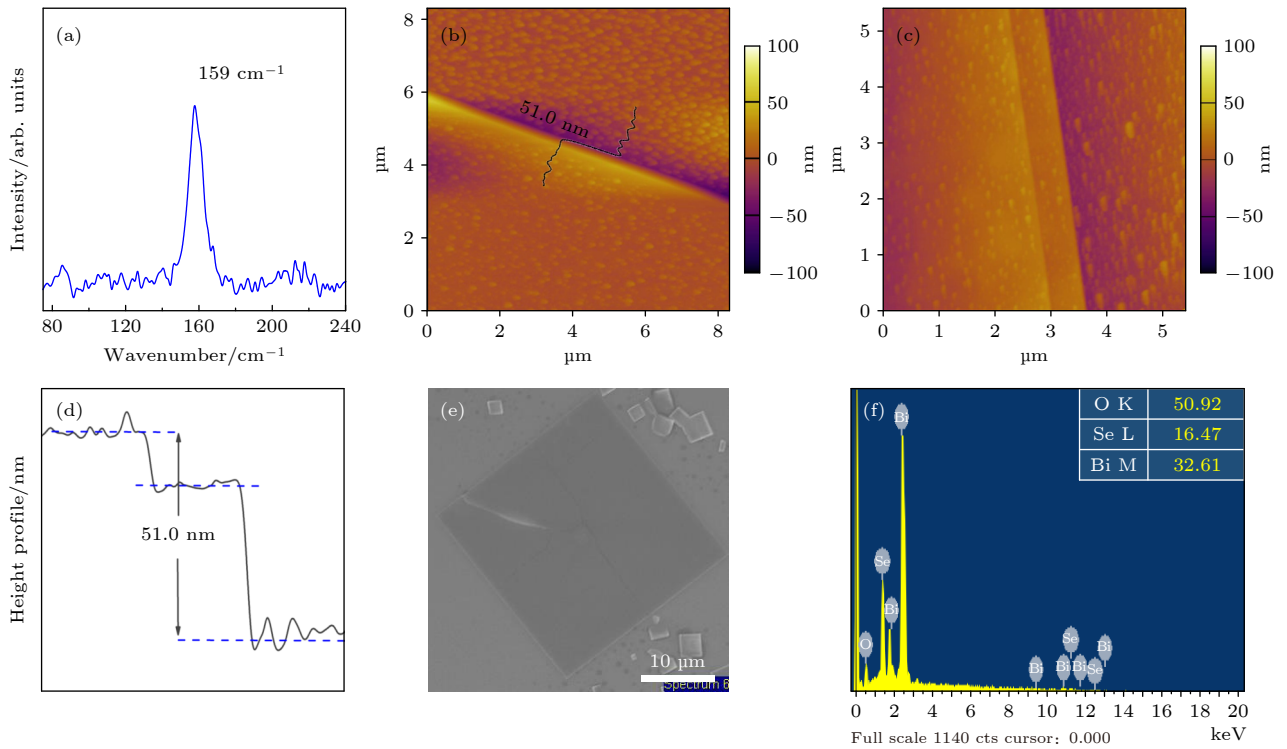


图 3  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的表征 (a) Raman 光谱; (b) 和 (c) AFM 表征; (d) 拓扑高度曲线显示台阶样品厚度约为 51 nm; (e) SEM 照片; (f) EDS 图谱

Fig. 3. Characterization of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ : (a) Raman spectrum; (b) and (c) AFM characterization; (d) topography height profile revealing the thickness of the stepped sample is about 51.0 nm; (e) SEM image; (f) EDS spectrum.

对得到的厚层的  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  样品进行材料表征。  
图 3(a) 展示了样品的拉曼光谱图, 图中仅有一个

位于  $159\text{ cm}^{-1}$  的峰, 与文献 [23] 中报道的特征峰相符, 证实了方形样品确为  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 。值得一提的

是, 由于  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的拉曼光谱信号较弱, 加上薄层的信号会更弱, 因此并未能得到薄层  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的拉曼光谱信号. 图 3(b) 是  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的 AFM 图像, 从图 3(b) 可知, 整体样品比较平整, 表面有一些和基底上一样的小颗粒, 这可能是未反应的前驱体. 通过拓扑高度曲线, 可以得到样品的厚度为 51.0 nm. 尽管这是我们能得到最薄的方形样品, 但是相比云母上生长的样品 (小于 10 nm) 的厚度大了很多, 其原因可能是因为硅片不是极性基底. 此外, 通过 AFM, 还发现了台阶状样品 (图 3(c)), 这是因为后长的  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  以先长的少层材料作为基底, 生长时间长了之后, 就会出现边缘跟中心的厚度差 (图 2(e)). 图 3(e) 展示了  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的 SEM 图像, 样品呈较规则的方形并且较平整. 仔细观察可以发现裂痕的存在, 这可能是硅片基底与  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  样品的热膨胀系数不一样, 降温过程中导致的. EDS 数据能探

测到 Bi 原子与 Se 原子的信号, 并且其原子比例为 16.47:32.61, 接近化学计量比的 1:2, 进一步辅助证明了样品为  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ .

图 4 所示为二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  微电子器件的输运和光电探测性能表征. 实验中, 利用硅片基底的优势, 采用两端法以及  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  的背栅结构进行场效应管的输运测试. 器件加工和输运测试细节详见实验部分. 如图 4(a) 所示, 场效应晶体管的  $I_d$ - $V_g$  输运曲线 ( $I_d$  为源漏电流,  $V_g$  为栅压) 运曲线显示了 n 型半导体的特性, 与此前的报道一致. 根据两端法器件的迁移率 ( $\mu_{2p}$ ) 计算公式:  $\mu_{2p} = \frac{dI_d}{dV_g} \times \frac{L}{WC_iV_d}$ , 其中,  $L$  和  $W$  分别为器件沟道的长度与宽度,  $C_i$  是介电层 ( $\text{SiO}_2$ ) 电容,  $V_d$  为源漏电压. 由此可得,  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  场效应晶体管的迁移率约为  $80.0 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 相比文献 [20, 23] 中报道的数值低, 可能是因为开态电流还未达到饱和状态, 因此迁移率并未完全体现.

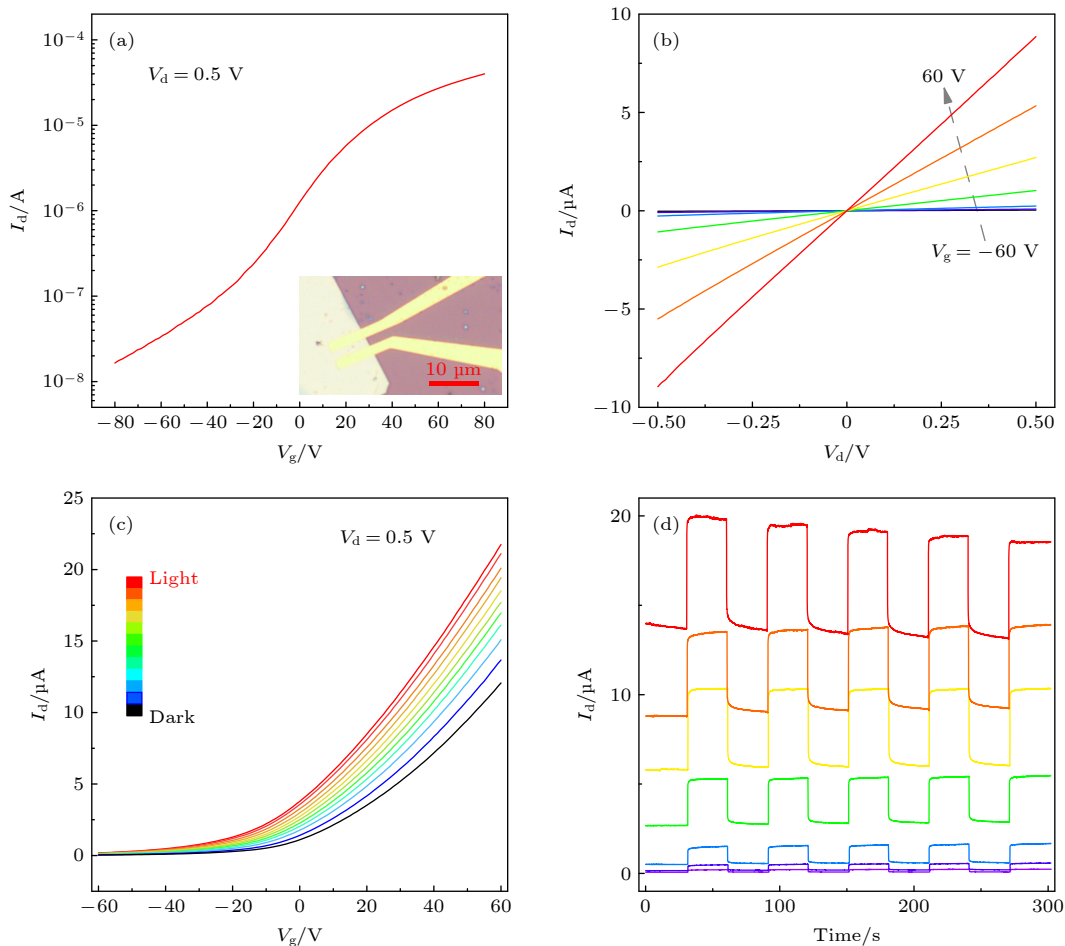


图 4  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的 FET 及光电响应 (a) FET 的  $I_d$ - $V_g$  曲线, 插图为 FET 器件的光学图片; (b) FET 的  $I_d$ - $V_d$  曲线; (c) 晶体管光电响应的  $I_d$ - $V_g$  曲线; (d) 光电晶体管光电开关响应的  $I_d$ - $t$  曲线

Fig. 4. FET and Phototransistor performance of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ : (a) FET  $I_d$ - $V_g$  curve, inset is optical image of FET device; (b) FET  $I_d$ - $V_d$  curve; (c) phototransistor  $I_d$ - $V_g$  curve; (d) phototransistor on/off sensing  $I_d$ - $t$  curve.

其开态电流达  $40.0 \mu\text{A}$ , 闭态电流为  $0.016 \mu\text{A}$ , 开关比仅为  $2.5 \times 10^3$ , 远小于报道中薄层样品的开关比. 这可能是因为样品厚度太大, 背栅结构不能有效的调控沟道电流, 从而闭态电流未达到较好的状态. 同时,  $I_d$ - $V_d$  输运曲线 (图 4(b)) 显示出在不同的  $V_g$  下, 源漏电流 ( $I_d$ ) 随着  $V_g$  的增大而增大, 且其线性关系表明接触金属电极与样品有较好的接触 [25]. 因此, 开关比低应为样品厚度太大导致的.

使用探针台的白光作为光源对器件的光电探测性能进行测试. 图 4(c) 展示了在不同光强下的  $I_d$ - $V_g$  曲线, 可以看见, 随着光强的增大, 光响应电流 ( $I_{ph}$ ) 不断增大, 在  $0.5 \text{ V}$  的  $V_d$  下, 由  $-60 \text{ V}$  的栅压下的  $0.144 \mu\text{A}$  到  $60 \text{ V}$  的栅压下的  $9.69 \mu\text{A}$ , 是相当优异的光电响应表现. 这与通过开关光源的电流开关响应测试  $I_d$ - $t$  曲线得到的数值,  $-60 \text{ V}$  的栅

压下  $0.152 \mu\text{A}$  以及  $60 \text{ V}$  栅压下的  $6.5 \mu\text{A}$ , 相差不大 (图 4(d)). 同时, 光电流开态响应时间大约为  $38 \text{ ms}$ , 关态回落时间大概为  $50 \text{ ms}$  [26], 均是二维材料中较优异的数值 [23].

对得到的光电探测数据进行进一步的分析 (见图 5). 首先是光响应电流  $I_{ph}$  在不同的栅压下随光源功率 ( $P$ ) 的变化. 如图 5(a) 所示, 在栅压为  $-60 \text{ V}$  时, 光电流随功率的变化呈现  $I \sim P^{1.03}$  的相关性, 是较好的线性关系, 而当栅压为  $60 \text{ V}$  时, 其相关性变化为  $I \sim P^{0.748}$ , 线性关系有所下降. 究其原因, 应该是在  $-60 \text{ V}$  的栅压下, 电流密度较低, 载流子浓度不高, 散射以及复合等因素不显著, 因而线性关系较好. 相比之下,  $60 \text{ V}$  的栅压下, 电流密度大, 载流子浓度高, 散射以及复合等因素增强, 线性关系下降 [27]. 图 5(b) 展示了光电探测的重要参数光

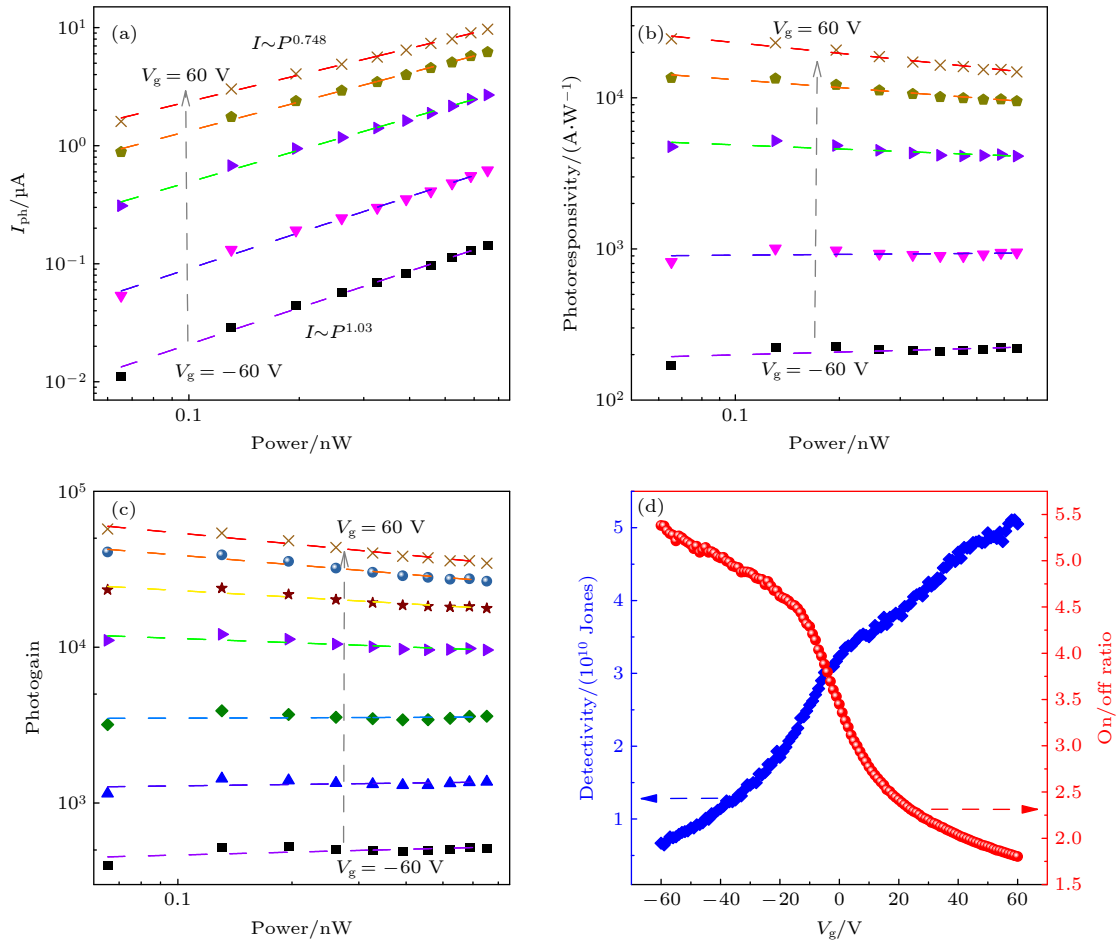


图 5  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  光电晶体管性能分析 (a) 不同栅压下,  $I_{ph}$  与光强的关系; (b) 不同栅压下, 光响应度与光强的关系; (c) 不同栅压下, 光增益与光强的关系; (d) 光检测灵敏度以及开关比与栅压的关系

Fig. 5. Analysis of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  phototransistor data: (a) The relationship of photocurrent ( $I_{ph}$ ) with light source power under different backgate voltages; (b) the relationship of photoresponsivity ( $R$ ) with light source power under different backgate voltages; (c) the relationship of photogain ( $G$ ) with light source power under different backgate voltages; (d) the relationship of detectivity ( $D$ ) and on/off ratio with backgate voltage.

响应度 (photoresponsivity):  $R = I_{ph}/P$  (其中  $P$  为光源的功率) 在不同栅压下与功率强度的关系. 由图 5(b) 可知, 在  $-60$  V 的栅压时, 虽然光响应度只有  $200$  A/W, 但是光响应度不随功率增强而改变, 说明了较好的线性关系以及光电转化效率. 而当栅压为  $60$  V 的时候, 其光响应度可达  $2.45 \times 10^4$  A/W, 与文献中报道的数值相近. 但是随着光强的增加, 出现了光响应度反而下降的趋势, 说明了散射以及复合等因素的增强. 这种趋势同样体现在光增益 (Photogain):  $G = Rh\nu/\eta q$  (其中  $\eta$  是外量子效率,  $q$  是电子电荷量,  $h$  是普朗克常数,  $\nu$  是入射光的频率) 的变化中. 在  $-60$  V 的栅压时, 虽然光增益只有不到  $500$ , 但是不随功率增强而改变. 而当栅压为  $60$  V 的时候, 其光增益可达  $6 \times 10^4$ , 但是随着光强的增加而下降. 探测灵敏度 (detectivity):  $D^* = RA^{1/2}/(2eI_{dark})^{1/2}$  (其中,  $R$  是响应度,  $A$  是器件面积,  $e$  是单位元电荷,  $I_{dark}$  是暗电流的大小) 是光电探测器件的另一个重要参数. 如图 5(d) 所示, 随着栅压由  $-60$  V 向  $60$  V 变化, 得益于较大的响应度,  $D^*$  从  $1 \times 10^{10}$  Jones 增大到  $5 \times 10^{10}$  Jones<sup>[28,29]</sup>. 但  $D^*$  相比文献报道的数值要小很多, 根据上述公式, 可能是因为暗电流太大的原因. 这是厚度太大造成栅压的调控有限造成的, 上文已经论述过. 同时可以看出, 光电流开关比是很低的, 而且相反趋势地从  $5.5$  降至  $1.7$ , 说明其光电流增大的比例, 并不及暗电流增大的幅度, 因为载流子散射与复合等增强的因素.

## 4 结 论

本工作成功在硅片基底上利用化学气相沉积法生长了  $25 \mu\text{m}$  长,  $51.0 \text{ nm}$  厚的二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , 并用 AFM, SEM, EDS, Raman 光谱对样品进行了表征. 探讨了硅片上薄层样品不规则, 多层样品厚度较大的原因, 可能是因为硅片基底不是极性基底, 没办法平衡薄层样品本身自带的  $z$  方向的极性, 从而降低生长的活化能. 利用两端场效应管晶体管对二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  就行输运性质的测试, 得到样品的迁移率为  $80.0 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . 这是一个二维半导体中较不错的数值, 但是相比薄层的样品还是偏低, 可能是因为样品厚度太大, 栅压不能对沟道进行有效的关闭所致, 也导致较低的开关比 ( $2500$ ). 对二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的光电性能进行探测, 其光电流

在  $0.5 \text{ V}$  的源漏电压下, 能达到  $9.69 \mu\text{A}$ , 光响应度最高可以达到  $2.45 \times 10^4 \text{ A/W}$ , 光增益可达  $6 \times 10^4$  是比较出色的光电探测表现. 然而由于较大的暗电流导致低的开关比, 同时造成探测灵敏度 ( $5 \times 10^{10}$  Jones) 不高. 总而言之, 硅片基底提供了器件加工的便利性, 以及更多材料组合制造逻辑器件的平台. 希望后期能够进一步优化, 包括极性或者疏水性等, 能进一步降低二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的厚度, 从而得到薄层材料更加优异的性能.

## 参考文献

- [1] 2021 IRDS Lithography Report
- [2] Winstead B, Ravaioli U 2000 *IEEE T. Electron Dev.* **47** 1241
- [3] Hooper W, Lehrer W 1967 *Proc. IEEE* **55** 1237
- [4] Sze S, Irvin J 1968 *Solid-State Electron.* **11** 599
- [5] Asif Khan M, Kuznia J, Bhattarai A, Olson D 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 1786
- [6] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A* **102** 10451
- [7] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W, Chang M T, Lin C T, Chang K D, Yu Y C, Wang J T, Chang C S, Li L J, Lin T W 2012 *Adv. Mater.* **24** 2320
- [8] Zhan Y, Liu Z, Najmaei S, Ajayan P M, Lou J 2012 *Small* **8** 966
- [9] Duan X, Wang C, Shaw J C, Cheng R, Chen Y, Li H, Wu X, Tang Y, Zhang Q, Pan A 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 1024
- [10] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H, Zhang Y 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [11] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [12] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [13] Li W, Zhou J, Cai S, Yu Z, Zhang J, Fang N, Li T, Wu Y, Chen T, Xie X 2019 *Nat. Electron.* **2** 563
- [14] Cronmeyer D C 1957 *Phys. Rev.* **105** 522
- [15] Bandurin D A, Tyurmina A V, Gelang L Y, Mishchenko A, Zolyomi V, Morozov S V, Kumar R K, Gorbachev R V, Kudrynskiy Z R, Pezzini S 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 223
- [16] Chow W L, Yu P, Liu F, Hong J, Wang X, Zeng Q, Hsu C H, Zhu C, Zhou J, Wang X 2017 *Adv. Mater.* **29** 1602969
- [17] Zhao Y, Qiao J, Yu Z, Yu P, Xu K, Lau S P, Zhou W, Liu Z, Wang X, Ji W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604230
- [18] Wu J, Liu Y, Tan Z, Tan C, Yin J, Li T, Tu T, Peng H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1704060
- [19] Wu J, Tan C, Tan Z, Liu Y, Yin J, Dang W, Wang M, Peng H 2017 *Nano Lett.* **17** 3021
- [20] Wu J, Yuan H, Meng M, Chen C, Sun Y, Chen Z, Dang W, Tan C, Liu Y, Yin J 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 530
- [21] Li T, Peng H 2021 *Acc. Mater. Res.* **2** 842
- [22] Tan C, Tang M, Wu J, Liu Y, Li T, Liang Y, Deng B, Tan Z, Tu T, Zhang Y 2019 *Nano Lett.* **19** 2148
- [23] Fu Q, Zhu C, Zhao X, Wang X, Chaturvedi A, Zhu C, Wang X, Zeng Q, Zhou J, Liu F 2019 *Adv. Mater.* **31** 1804945
- [24] Seu K J, Pandey A P, Haque F, Proctor E A, Ribbe A E, Hovis J S 2007 *Biophys. J.* **92** 2445



- [25] Liu Y, Guo J, Zhu E, Liao L, Lee S-J, Ding M, Shakir I, Gambin V, Huang Y, Duan X 2018 *Nature* **557** 696
- [26] Grinvald A, Steinberg I Z 1974 *Anal. Biochem.* **59** 583
- [27] Furchi M M, Polyushkin D K, Pospischil A, Mueller T 2014 *Nano Lett.* **14** 6165
- [28] Gong X, Tong M, Xia Y, Cai W, Moon J S, Cao Y, Yu G, Shieh C-L, Nilsson B, Heeger A J 2009 *Science* **325** 1665
- [29] Liu S, Wei Z, Cao Y, Gan L, Wang Z, Xu W, Guo X, Zhu D 2011 *Chem. Sci.* **2** 796

## SPECIAL TOPIC—Scalable production of two-dimensional materials

# Synthesis of two-dimensional Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se on silicon substrate by chemical vapor deposition and its photoelectric detection application\*

Fu Qun-Dong   Wang Xiao-Wei   Zhou Xiu-Xian   Zhu Chao   Liu Zheng<sup>†</sup>

(School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798, Singapore)

( Received 4 March 2022; revised manuscript received 26 April 2022 )

**Abstract**

As the scaling-down of semiconductor processing technology goes on, it is urgent to find the successor of silicon-based materials since the severe short channel effect lowers down their energy efficiency as logic devices. Owing to its atomic thickness and van der Waals surface, two-dimensional semiconductors have received huge attention in this area, among which Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se has achieved a good trade-off among the carrier mobility, stability and costing. However, the synthesis of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se need some polarized substrates, which hinders its processing and application. Here, a Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se layer with 25 μm in size and 51.0 nm in thickness is directly synthesized on a silicon substrate via chemical vapor deposition. A Field-effect transistor with a carrier mobility of 80.0 cm<sup>2</sup>/(V·s) and phototransistor with a photoresponsivity of 2.45×10<sup>4</sup> A/W and a photogain of 6×10<sup>4</sup> is also demonstrated, which hposesses quite outstanding photodetection performance. Nevertheless, the high dark current and low on/off ratio brought by the large thickness leads to a fair detectivity (5×10<sup>10</sup> Jones). All in all, , although silicon substrate brings convenience in device fabricating, it is still needed to further optimizing the growth and integrating more applications of various two-dimensional materials.

**Keywords:** two-dimensional materials, chemical vapor deposition, Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se, Photodetector**PACS:** 61.82.Fk, 81.15.Gh, 85.30.-z**DOI:** 10.7498/aps.71.20220388

\* Project supported by Singapore Ministry of Education (MOE).

† Corresponding author. E-mail: [Z.Liu@ntu.edu.sg](mailto:Z.Liu@ntu.edu.sg)





## 硅基底上二维硒氧化铋的化学气相沉积法合成及其光电探测应用

傅群东 王小伟 周修贤 朱超 刘政

## Synthesis of two-dimensional $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ on silicon substrate by chemical vapor deposition and its photoelectric detection application

Fu Qun-Dong Wang Xiao-Wei Zhou Xiu-Xian Zhu Chao Liu Zheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 166101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220388

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220388>

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

化学气相沉积法制备大面积二维材料薄膜: 方法与机制

Chemical vapor deposition growth of large-areas two dimensional materials: Approaches and mechanisms

物理学报. 2021, 70(2): 026802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201398>

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

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

物理学报. 2020, 69(24): 248502 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201044>

基于二维材料二硒化锡场效应晶体管的光电探测器

Field effect transistor photodetector based on two dimensional  $\text{SnSe}_2$

物理学报. 2020, 69(13): 137801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191960>

钴掺杂 $\text{MoSe}_2$ 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  $\text{MoSe}_2$  Co-growth

物理学报. 2020, 69(4): 048101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191302>

外电场辅助化学气相沉积方法制备网格状 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 纳米线及其特性研究

Growth and characterization of grid-like  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  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>

化学气相沉积石墨烯薄膜的洁净转移

Clean transfer of chemical vapor deposition graphene film

物理学报. 2019, 68(9): 096801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190279>