



Y3848459



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

二维过渡金属硫族化合物的化学气相合成及光电性能研究

作者姓名:	李宁宁
指导教师:	何军 研究员 国家纳米科学中心
学位类别:	理学博士
学科专业:	纳米科学与技术
培养单位:	中国科学院大学中丹学院

2021 年 6 月

Y3848459



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

二维过渡金属硫族化合物的化学气相合成及光电性能研究

作者姓名:	李宁宁
指导教师:	何军 研究员 国家纳米科学中心
学位类别:	理学博士
学科专业:	纳米科学与技术
培养单位:	中国科学院大学中丹学院

2021 年 6 月

**Research on Chemical Vapor Synthesis and Optoelectronic
Properties of Two-dimensional Transition Metal Chalcogenides**

**A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Nanoscience and Technology**

By

Li Ningning

Supervisor: Professor He Jun

Sino-Danish College, Chinese Academy of Sciences

June 2021

中国科学院大学 研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名： 李宁宁
日 期： 2021年5月20日

中国科学院大学 学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名： 李宁宁	导师签名： 仝海
日 期： 2021年5月20日	日 期： 2021年5月20日

摘 要

二维材料作为新兴材料体系, 具有许多新颖的特性, 如原子级的超薄厚度, 大的比表面积, 带隙随层数改变以及柔性等独特性质, 为电子和光电子器件研究带来革命性的发展机遇。和传统材料领域的研究理念类似, 目前对二维材料的研究主要分为两个方向: 一是新型二维材料的开发; 二是对已有二维材料的性能改进。其中, 开发高质量的新型二维材料, 是探索二维材料基本性能和应用研究的基础。本论文围绕新型二维材料展开, 通过化学气相沉积 (CVD) 方法实现了四种二维过渡金属硫族化合物及异质结构的可控制备, 并通过微纳加工技术制备了基于这些材料的光电子器件, 系统研究了它们的电学以及光电性能。主要研究内容与结论有以下四点:

(1) 基于 Te/MoS₂ 范德华异质结构的光电探测器

通过范德华外延的方法在 MoS₂ 纳米片的表面外延生长 Te 纳米线阵列, 获得了 Te/MoS₂ 的垂直范德华异质结构。利用拉曼光谱和光致发光谱的表征证明了 Te 与 MoS₂ 间存在有效的层间耦合, 促进了载流子在界面的转移。进一步地, 我们制备并研究了基于 Te/MoS₂ 范德华异质结构的光电晶体管器件, 得益于垂直异质结构的设计以及层间耦合作用, 在近红外波段 1550 nm 处实现了高性能光电探测: 超高的光响应度 ($>10^3$ A/W), 比探测度 ($>10^{13}$ Jones) 以及较为快速的响应时间 (~ 15 ms)。

(2) 新型二维 P 型材料 α -MnS 的合成及光电性能研究

利用 CVD 方法首次可控合成了一种新型二维 P 型半导体材料 α -MnS。合成的 α -MnS 纳米片横向尺寸超过百微米, 厚度薄至几纳米。进一步地, 我们探究了其电学性能和光电性能, 原位制备的 α -MnS 光电晶体管表现出典型的 p 型输运特性, 并且场效应开关比达到 $\sim 10^6$ 的量级, 同时, 在 473 nm 的可见光波段表现了超高的比探测度 ($\sim 3.2 \times 10^{14}$ Jones), 响应度 (~ 139 A/W) 和快速的响应时间 (~ 12 ms)。此外, 制备的 α -MnS 纳米片表现出了良好的环境稳定性以及柔性性能。

(3) 新型二维反铁磁材料 α -MnSe 的合成及性能研究

利用 CVD 方法首次可控合成了超薄 α -MnSe 单晶。有趣的是, 通过引入不

同的 Mn 前驱体, 获得了分别沿着 (001) 和 (111) 面生长的正方形 α -MnSe 和三角形 α -MnSe 纳米片。随后, 系统研究了其温度依赖, 厚度依赖以及角分辨偏振的拉曼光谱。并且用密度泛函微扰理论 (DFPT) 理论模拟了 α -MnSe 的声子色散谱, 与实验观测到的拉曼信号可以很好地匹配。此外, 进一步研究了其电学和光电性能, 原位制备的 α -MnSe 的光电晶体管表现出了明显 p 型传输特性, 而且在 473 nm 处的实现了 2.52×10^3 A/W 的超高响应度。

(4) 新型二维铁磁材料 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 的合成及性能研究

利用 CVD 方法首次合成了三元非层状 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 纳米片, 经过 X 射线光电谱, 高分辨透射电子显微镜以及选区电子衍射等技术对样品进行了详细的表征, 证明了高质量单晶的合成。在此基础之上, 进一步研究了其电学和磁学的性能, 通过电输运测量证明合成 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 单晶具有半导体性质, 通过物性测量系统 (PPMS) 对样品进行磁性测量, 观测到明显的铁磁性能, 由顺磁相到铁磁相的转变温度在 50 K 左右。

关键词: 二维过渡金属硫族化合物, 范德华异质结, 化学气相沉积, 可控制备, 光电性能

Abstract

As an emerging material system, two-dimensional (2D) materials possess many novel properties, such as ultrathin atomic-scale thickness, large specific surface area, band gaps varying with the number of layers and flexibility, which bring revolutionary development opportunities for the research of electronic and optoelectronic devices. Similar to the research concept in the traditional materials field, the current research on 2D materials is mainly divided into two directions: one is the development of new 2D materials, the other is to improve the performance of the existing 2D materials. Developing new 2D materials with high quality is the basis of exploring the basic properties and application of 2D materials. In this thesis, based on chemical vapor deposition (CVD) method, four types of transition metal chalcogenides and heterostructures are prepared and the optoelectronic devices based on these materials are fabricated by micro-nano machining technology, and their electrical and optoelectronic properties are systematically studied. The main results are summarized as following:

(1) Photodetectors based on Te/MoS₂ van der Waals heterostructures

Vertical van der Waals heterostructures of Te/MoS₂ are obtained by epitaxial growth of Te nanowire arrays on the surface of MoS₂ nanosheets. Raman spectroscopy and photoluminescence spectroscopy prove that interlayer coupling exists between Te and MoS₂, which promotes the transfer of charge carriers at the interface. Furthermore, the photodetector based on Te/MoS₂ van der Waals heterostructure are systematically studied. Benefiting from the vertical van der Waals heterostructure and the interlayer coupling, high performance photodetection can be achieved at 1550 nm: ultrahigh responsivity ($>10^3$ A/W), specific detectivity ($>10^{13}$ Jones) and fast response time (~ 15 ms).

(2) Synthesis and optoelectronic properties of a novel 2D p-type material: α -MnS

α -MnS, as a novel 2D p-type semiconductor material, are firstly synthesized for the first time by CVD method. The as-synthesized MnS nanosheet exhibits a large lateral size of over 100 μm and a thin thickness of a few nanometers. Furthermore, the electrical and photoelectric properties are investigated. The in-situ fabricated α -MnS phototransistor a typical p-type semiconducting behavior with an ultrahigh on/off ratio exceeding 10^6 . Meanwhile, the α -MnS phototransistor exhibits an ultrahigh detectivity

of 3.2×10^{14} Jones, as well as an excellent photoresponsivity of 139 A/W and a fast response time of 12 ms. In addition, the synthesized α -MnS nanosheets exhibit good environmental stability and flexibility.

(3) Synthesis and properties of a novel 2D antiferromagnetic material: α -MnSe

Ultrathin α -MnSe single crystals are firstly synthesized by CVD method for the first time. Interestingly, triangular α -MnSe and square α -MnSe nanosheets growing along (001) and (111) planes can be achieved by introducing different Mn precursors. Subsequently, the temperatures-dependent Raman spectra of α -MnSe are systematically studied, and the transition temperature of the α -MnSe from paramagnetic phase to antiferromagnetic phase can be determined to be 160 K. The phonon dispersion spectra of α -MnSe simulated by density functional perturbation theory (DFPT) well match with the observed Raman signals. In addition, the electrical and optoelectronic properties of α -MnSe transistors are investigated. The in-situ fabricated α -MnSe phototransistor exhibits p-type conducting behavior and excellent responsivity of 2.52×10^3 A/W at 473 nm.

(4) Synthesis and properties of a new 2D ferromagnetic material: $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$

Ternary non-layered $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ single crystals are firstly synthesized *via* CVD method. The samples are characterized in detail by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and selected electron diffraction (SAED), which confirmed the synthesis of high-quality single crystal. On this basis, the electrical and magnetic properties of the synthesized $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ single crystals are further studied. The synthesized $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ single crystal possess semiconductor behavior characterized by electric transport measurement. The magnetic properties of the samples are measured by physical property measurement system (PPMS). Significant ferromagnetic properties can be observed, and the transition temperature from paramagnetic phase to ferromagnetic phase is determined to be 50 K.

Key Words: Two-dimensional transition metal chalcogenides, Van der Waals heterostructures, Chemical vapor deposition, Controllable synthesis, Optoelectronic properties

目 录	
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言	1
1.2 二维材料.....	2
1.2.1 二维材料的分类.....	2
1.2.2 二维材料的基本性质.....	6
1.2.3 二维材料的制备方法.....	8
1.3 范德华异质结	15
1.3.1 范德华异质结的基本性质.....	15
1.3.2 范德华异质结的制备方法.....	17
1.4 二维材料及范德华异质结光电应用	20
1.4.1 场效应晶体管.....	20
1.4.2 光电探测器.....	23
1.5 本课题主要研究内容	31
第 2 章 基于 Te/MoS ₂ 范德华异质结构的光电探测器	35
2.1 引言	35
2.2 Te/MoS ₂ 范德华异质结构的制备及表征	36
2.2.1 Te/MoS ₂ 范德华异质结构的制备	36
2.2.2 Te/MoS ₂ 范德华异质结构的表征	36
2.3 Te/MoS ₂ 范德华异质结构的光电性能研究	39
2.3.1 Te/MoS ₂ 范德华异质结构的光电性能测试	39
2.3.2 Te/MoS ₂ 范德华异质结构的光响应机理	45
2.4 本章小结	48
第 3 章 新型二维 p 型材料 α -MnS 的合成与光电性能研究	51
3.1 引言	51
3.2 α -MnS 纳米片的制备及表征	52
3.2.1 α -MnS 纳米片的制备	52
3.2.2 α -MnS 纳米片的表征	55
3.3 α -MnS 纳米片的光电性能研究	58
3.3.1 α -MnS 纳米片的电学性能	58

3.3.2 α -MnS 纳米片的光电性能	62
3.4 α -MnS 的柔性性能	67
3.5 本章小结	68
第 4 章 新型二维反铁磁材料 α -MnSe 的合成及性能研究	69
4.1 引言	69
4.2 α -MnSe 纳米片的制备和表征	70
4.2.1 α -MnSe 纳米片的制备	70
4.2.2 α -MnSe 纳米片的表征	73
4.3 α -MnSe 的拉曼研究	76
4.3.1 α -MnSe 的声子谱计算	76
4.3.2 α -MnSe 的拉曼测试	78
4.4 α -MnSe 光电性能研究	86
4.5 本章小结	87
第 5 章 新型二维铁磁材料 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 的合成及性能研究	89
5.1 引言	89
5.2 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 晶体的制备与表征	89
5.3 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 晶体的电学和磁学性能研究	92
5.4 本章小结	94
第 6 章 结论与展望	97
6.1 论文主要结论	97
6.2 未来工作展望	98
参考文献	101
致 谢	111
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	113

图目录

图 1.1	代表性二维层状材料的晶体结构.....	4
图 1.2	代表性二维非层状材料的晶体结构.....	6
图 1.3	二维材料的能带结构和拉曼光谱随层数的变化.....	7
图 1.4	二维材料的各向异性.....	8
图 1.5	机械剥离法.....	9
图 1.6	液相剥离法.....	10
图 1.7	化学气相沉积法.....	12
图 1.8	二维非层状材料的湿化学合成法.....	13
图 1.9	二维非层状材料的优化化学气相沉积合成法.....	14
图 1.10	范德华异质结构.....	15
图 1.11	范德华异质结的原子级陡峭界面.....	16
图 1.12	范德华异质结的层间耦合作用.....	17
图 1.13	物理转移方法.....	19
图 1.14	外延生长方法.....	20
图 1.15	MOSFET 的器件结构.....	21
图 1.16	基于二维材料的场效应晶体管.....	23
图 1.17	光电导效应和光栅效应.....	25
图 1.18	光伏效应.....	25
图 1.19	光热电效应和辐射热效应.....	26
图 1.20	基于二维材料的光电探测器.....	29
图 1.21	基于范德华异质结构的光电探测器.....	30
图 1.22	基于杂化结构的光电探测器.....	31
图 2.1	Te/MoS ₂ 异质结构的外延生长示意图.....	36
图 2.2	Te/MoS ₂ 异质结构的扫描电子显微镜 (SEM) 表征.....	37
图 2.3	MoS ₂ 和 Te 的原子力显微镜 (AFM) 表征.....	37
图 2.4	Te/MoS ₂ 异质结构的拉曼光谱和光致发光谱.....	39
图 2.5	Te/MoS ₂ 异质结构的光电性能.....	41
图 2.6	Te/MoS ₂ 异质结构的光电性能参数.....	43
图 2.7	Te/MoS ₂ 异质结构的动态光响应.....	44
图 2.8	Te/MoS ₂ 异质结构在不同 Te 纳米线覆盖度下的光响应.....	45
图 2.9	单独 MoS ₂ 和单独 Te 晶体管的光电性能.....	46
图 2.10	单独 Te 与 Te/MoS ₂ 异质结构的光电性能比较.....	47
图 3.1	二维 α -MnS 纳米片的晶体结构和形貌.....	53
图 3.2	NaCl 对 α -MnS 纳米片生长的影响.....	53
图 3.3	α -MnS 纳米片的生长调控.....	55
图 3.4	α -MnS 纳米片的表征.....	56
图 3.5	α -MnS 纳米片的高分辨表征.....	57
图 3.6	五个不同区域的选区电子衍射图样.....	57
图 3.7	α -MnS 场效应晶体管的电学特性.....	58
图 3.8	α -MnS 场效应晶体管温度依赖的电学特性.....	60

图 3.9	不同厚度的 α -MnS 顶栅器件的 OM 图像和相应的 AFM 图像	61
图 3.10	α -MnS 场效应晶体管厚度依赖的电学特性	62
图 3.11	两端器件的环境稳定性测量	62
图 3.12	α -MnS 光电晶体管室温下的光电性质	64
图 3.13	不同状态下 α -MnS 光电晶体管的能带图	65
图 3.14	α -MnS 光电晶体管温度依赖的光电性质	66
图 3.15	α -MnS 光电晶体管的柔性性能	68
图 4.1	α -MnSe 的晶体结构和形貌	71
图 4.2	三角形 α -MnSe 纳米片的生长调制	72
图 4.3	正方形 α -MnSe 纳米片的生长调制	73
图 4.4	α -MnSe 纳米片的表征	74
图 4.5	α -MnSe 纳米片的高分辨表征	75
图 4.6	Mn 源 MnO_2 粉末的 XRD 图谱	76
图 4.7	α -MnSe (001) 的生长示意图	76
图 4.8	α -MnSe 的声子谱计算	77
图 4.9	α -MnSe 纳米片的典型拉曼光谱	79
图 4.10	α -MnSe 纳米片温度依赖的拉曼光谱	81
图 4.11	温度依赖的拉曼光谱中新拉曼模式的出现	82
图 4.12	α -MnSe 纳米片厚度依赖的拉曼光谱	83
图 4.13	三角形 α -MnSe 纳米片的角分辨偏振拉曼光谱	84
图 4.14	正方形 α -MnSe 纳米片的角分辨偏振拉曼光谱	85
图 4.15	α -MnSe 晶体管的转移特性曲线	86
图 4.16	α -MnSe 光电探测器的光电性质	87
图 5.1	$\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 纳米片的表征	90
图 5.2	不同元素比例的 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 样品	91
图 5.3	$\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 样品的高分辨表征	92
图 5.4	$\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 样品的电学性能表征	93
图 5.5	$\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 样品的磁性表征	94

表目录

表 2.1 基于二维异质结构的不同红外探测器的光电性能比较.....48

表 3.1 基于二维材料的不同光电探测器的性能比较.....67

表 4.1 GGA (U=0) 和 GGA+U 法计算的声子频率78

表 4.2 PBE 和 LDA 不同泛函计算的声子频率78

第1章 绪论

1.1 引言

自 20 世纪 60 年代以来,摩尔定律一直推动着半导体工业不断向前发展,即在成本不变的前提下,电子电路中可承载的元器件数量每隔 18-24 个月便会增加一倍,性能也会提升一倍^[1]。因此,微处理器中晶体管的数量是衡量技术进步的一个简单而重要的指标,而缩小晶体管尺寸就是提高晶体管容纳数量的一个最基本的途径。但晶体管的尺寸也不能无限缩小,当传统硅基晶体管缩小到一定程度,就会出现短沟道效应,其主要表现在阈值电压降低,亚阈值特性退化,载流子速度饱和效应以及热载流子效应,从而影响器件性能和寿命^[2,3]。为解决这些问题,科研人员开发了很多新的技术对工艺和器件结构加以改进,例如高介电常数(k)介质-金属栅极技术,绝缘衬底上的硅(Silicon-on-Insulator, SOI)技术,鳍型栅场效应晶体管(FinFETs)技术以及环绕栅极(Gate-All-Around, GAA)技术,这些技术的突破也使得摩尔定律得以延续,并扩展到现在的 7 nm, 5 nm 甚至 3 nm 制程^[4,5]。但是随着沟道厚度进入纳米尺度后,其表面的粗糙度以及悬挂键会对载流子产生散射,从而严重降低载流子的迁移率^[6]。因此,随着传统硅基晶体管正接近其物理极限,在以硅为主导的现有技术中,寻找新的材料体系,发展新技术已成为迫切需要。

2004 年,英国曼彻斯顿大学的两位物理学家 A. K. Geim 和 K. S. Novoselov 首次从石墨中剥离出石墨烯^[7]。石墨烯也因其具有单原子层厚度、高载流子迁移率和高机械强度等特性,被广泛认为是 21 世纪的革命性材料。但是由于零带隙,基于石墨烯的晶体管表现出较低的开/关电流比,从而导致较高的静态功耗,限制了其实际电路应用。随着科研人员的不断探索,过渡金属硫族化合物(TMDCs),六方氮化硼(h-BN),黑磷(BP)等具有一定带隙的二维材料也被开发^[8-10]。这些材料覆盖了从绝缘体,半导体到金属整个范围,为构筑各类二维电子以及光电器件提供了丰富的材料储备。而且,这些二维层状材料的表面并没有悬挂键,层与层之间通过弱的范德华力连接,这使得可以不受晶格常数以及热膨胀系数匹配的限制,在垂直方向以任意方式堆垛形成范德华异质结构,进而实现各类功能性器件。因此,二维材料成为延伸摩尔定律的最佳候选者之一。本章将从二维材料及

范德华异质结出发, 对其基本性质、制备方法及光电应用方面展开论述, 同时阐明本课题的研究内容及实验方法。

1.2 二维材料

1.2.1 二维材料的分类

二维材料作为一类新兴的纳米材料, 其横向尺寸大于百纳米, 或可达几微米甚至更大, 但厚度处于纳米或更小尺度。迄今为止, 科研人员已经成功制备出了大量的超薄二维材料, 虽然它们在组分和晶体结构上各不相同, 但都可以分为两种类型: 层状结构材料和非层状结构材料。对于层状材料, 层内原子之间通过强的共价键或离子键结合, 而层与层之间通过弱的范德华力堆叠在一起。正是由于这种层间弱的范德华作用, 块体材料很容易在外力的辅助下剥离得到超薄的二维层状材料。二维层状材料根据其化学成分可分为以下几类: (1) 单元素晶体, 如石墨烯(Graphene)、黑磷(BP); (2) 过渡金属硫族化合物, 如二硫化钼(MoS_2)、二硫化钨(WS_2)、碲化镓(GaTe); (3) 层状绝缘体, 如氮化硼(BN); (4) 过渡金属氧化物, 如三氧化钼(MoO_3)、五氧化钒(V_2O_5)等。非层状材料是指原子在三维方向都是通过很强的共价键连接, 比如单元素晶体(Ge , Se , Te)、金属氧化物(In_2O_3 , TiO_2)、金属硫化物(PbS , ZnS , In_2S_3)以及 III-V 族化合物(GaAs , GaN , InP)。因此, 相比层状材料, 非层状材料的二维结构制备要困难很多。在本节中, 我们将根据这些二维材料的组分, 详细介绍它们的晶体结构。

石墨烯是一种由碳原子组成的单元素二维纳米材料。如图 1.1 (a) 所示, 晶体结构呈六边形, 每个角上有一个碳原子。层内两个相邻碳原子之间的距离约为 $1.42 \text{ \AA}$, 层与层通过范德华力堆叠在一起, 相邻层之间的距离约为 $3.35 \text{ \AA}$ ^[11]。每个碳原子都是通过 sp^2 杂化结合在一起, 而余下的 p 轨道电子则会形成离域 π 键, 从而导致了石墨烯极高的载流子迁移率。对于 Si/SiO_2 基底上的剥离石墨烯, 测量的迁移率可达 $10000\text{-}15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

与石墨烯类似, 黑磷(BP)是另一种单元素的层状材料。其晶体结构如图 1.1 (b) 所示。在每一层中, 每个磷原子与其他三个相邻的磷原子通过共价键结合, 形成锯齿形结构^[12]。与石墨烯不同, 磷原子的所有价电子都被用来形成共价键, 所以, 黑磷是一种半导体。理论预测单层黑磷在第一布里渊区 Γ 点具有约 2 eV 的直接禁带宽度, 随着厚度的增加, 块体黑磷的带隙可减小到 $\sim 0.33 \text{ eV}$ 。

根据化学计量比, 过渡金属硫族化合物大致可分为三类: (1) 化学式为 MX_2 的 TMDCs, 其中 M 为过渡金属元素 (IVB-VIIB 族; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$ 等元素), X 是硫族元素 (VIA 族; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$); (2) 化学式为 MX (少数为 M_2X_3) 的 III-VI 族和 IV-VI 族化合物 ($\text{M} = \text{In}, \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Ge}$ 等元素, $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$); (3) 化学式为 M_2X_3 的 V-VI 族的拓扑绝缘体 (TIs) ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$ 等元素, $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)。

首先, 对于化学式为 MX_2 的 TMDCs (M 为 IVB-VIIB 族元素, 比如 $\text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$ 等元素; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ 元素)。如图 1.1 (c) 所示, 单层结构是由六个硫族元素 (X) 与中心一个过渡金属原子 (M) 共价结合而成的三棱柱结构排列构成^[13]。在室温条件下, 对于大多数的 VIB 族材料, 以 MoS_2 为例, 由于过渡金属原子配位情况不同, 通常呈现出两种不同的相: 三方柱面体配位的 2H 相和八面体配位的 1T 相, 其中 2H 相最稳定。2H 相的 MoS_2 , 具有从块材到单层的 1.3-1.8 eV 的可调带隙, 表现出半导体性质, 而 1T 相 MoS_2 往往表现出金属性质。

然后, 对于化学式为 MX 的 III-VI 族层状化合物 ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ 等元素; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ 元素), 以研究最多的 InSe 和 GaTe 为例。如图 1.1 (d) 所示, InSe 作为一种典型的二维层状 III-VI 族半导体材料, 具有六方层状晶格结构。 InSe 的单层结构由四元层组成, 沿 c 轴呈 Se-In-In-Se 排列紧密堆积。面内晶格常数 $a = 0.40 \text{ nm}$, 面外的层间距为 0.83 nm ^[14]。 InSe 的带隙从块体的 1.26 eV 增大到单层的 2.11 eV, 其对应的光谱响应覆盖了可见光到红外光整个波段。 GaTe 作为 III-VI 族的另一种化合物, 虽然与 InSe 的化学计量比相同, 但其具有更为复杂的单斜晶体结构。如图 1.1 (e) 所示, 在同一层中包含两种 Ga-Ga 键, 其中 2/3 的 Ga-Ga 键垂直于该原子层, 另外 1/3 平行于原子层^[15]。此外, 有报道称, 块材 GaTe 具有 $\sim 1.65 \text{ eV}$ 的直接带隙, 而且是为数不多的 p 型半导体材料之一。

其次, 对于化学式为 MX 的 IV-VI 族化合物 ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$ 等元素, $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ 元素), 这类化合物具有类似黑磷的结构。以 SnS 为例, 在每一单层内, 每个原子与三个相邻的另一种原子共价结合, 呈现扶手型和“之”字型的排列, 如图 1.1 (f) 所示^[16]。 SnS 的带隙可调谐范围为 1.2-1.5 eV。

最后, 对于化学式为 M_2X_3 的 V-VI 族化合物 ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$ 等元素, $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$), 比如 Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Se_3 , 这类材料多为拓扑绝缘体, 内部为绝缘体状态, 表面或边缘为金属态。而且具有相同的层状晶体结构, 如图 1.1 (g) 所示, 每一层由五个原子层组成, 按 X-M-X-M-X 的顺序通过共价键结合, 厚度约为 1 nm。

每五个原子层之间再通过弱的范德华力连接在一起^[17]。

层状绝缘体六方氮化硼 (h-BN) 属于六方晶系, 具有和石墨烯相似的层状晶体结构, 如图 1.1 (h) 所示。它由数目相等的硼原子和氮原子组成, 层内硼原子和氮原子以化合键相互作用构成六方结构, 层间通过范德华力相连接^[18]。虽然氮化硼的晶体结构跟石墨烯相似, B 原子和 N 原子都是通过 sp^2 杂化, 但是不具备游离电子, 无法形成载流子作定向运动, 所以六方氮化硼是绝缘体, 而且是一种很好的绝缘体材料, 带隙宽度为 5-6 eV。

过渡金属氧化物, 如三氧化钼 (MoO_3)、五氧化钒 (V_2O_5), 这两种氧化物属于斜方晶系。以 MoO_3 为例, 一般存在两种晶相: 热力学稳定态的 α - MoO_3 和亚稳态的 β - MoO_3 。 α - MoO_3 的晶体结构如图 1.1 (i) 所示, 由扭曲的 MoO_6 八面体结构单元沿着 [010] 方向通过范德华力堆叠而成层状的 MoO_3 晶体^[19]。与 α - MoO_3 不同的是, 形成 β - MoO_3 的 MoO_6 八面体在所有三个维度上都有角, 从而形成了一种不适合形成平面晶体的三维结构。在 350 °C 以上, β 相会转变为更稳定的层状 α 相。

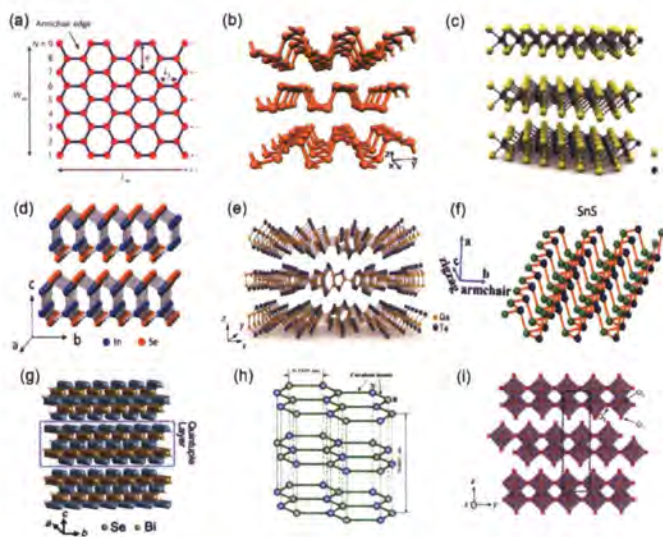


图 1.1 代表性二维层状材料的晶体结构。(a) 石墨烯^[11]。(b) 黑磷^[12]。(c) 化学式为 MX_2 的 TMDCs^[13]。(d) 硒化铟^[14]。(e) 碲化镓^[15]。(f) 硫化锡^[16]。(g) 硒化铋^[17]。(h) 氮化硼^[18]。(i) 三氧化钼^[19]。

Figure 1.1 Crystal structures of representative 2D layered materials. (a) Graphene. (b) BP. (c) TMDCs with chemical formula MX_2 , where X and M stand for a chalcogen and a transition metal, respectively. (d) InSe. (e) GaTe. (f) SnS. (g) Bi_2Se_3 . (h) h-BN. (i) MoO_3 .

非层状单元素晶体, 比如锗 (Ge), 硒 (Se), 碲 (Te)。Ge 在三维方向上都由化学键连接, 因此具有非层状的晶体结构。从垂直于 (111) 面的方向看, 晶体结构呈现 ABC-ABC 叠加顺序, 如图 1.2 (a) 所示。此外, (111) 面具有最密集的叠加方式和最低的形成能, 是二维 Ge 纳米片的最优生长面^[20]。Se, Te 作为硫族元素, 具有一维链状结构, 链上的原子通过共价键结合, 而链与链之间则是利用弱范德华作用堆叠起来, 因此, 沿着 (001) 面生长得到的六边形晶格结构则为非层状结构, 如图 1.2 (b) 所示^[21]。由于具有链状晶体结构, 二维 Se, Te 纳米片具有许多有趣的特性, 如周期为 180° 的角分辨拉曼和非线性光学响应, 在各向异性的电学和光学方面表现出重要研究价值。

非层状金属氧化物, 比如, CeO_2 , ZrO_2 , CuO 等。这些金属氧化物的晶体结构从立方到三斜各不相同。以 CeO_2 为例, CeO_2 具有萤石型的面心立方结构, 如图 1.2 (c) 所示, 由阳离子和阴离子组成的八面体原胞构成, 每个 Ce^{4+} 离子与 8 个等价的最近邻的 O^{2-} 离子配位, 每个 O^{2-} 离子与 4 个最近邻的 Ce^{4+} 离子配位^[22]。

非层状金属硫族化合物, 包括化学式为 MX 的化合物 (其中 $M = \text{Cd}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Cu}$ 等; $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), 以及化学式为 M_2X_3 的化合物, 比如 In_2S_3 , Ga_2S_3 , Cr_2S_3 。其中, 碲化镉 (CdTe) 具有典型的纤锌矿结构, 每个 Cd 原子与周围的四个 Te 原子通过共价键结合, 呈现非层状的晶体结构, 如图 1.2 (d) 所示^[23]。三硫化二铬 (Cr_2S_3) 具有菱形的晶体结构, 如图 1.2 (e) 所示, 由以金属原子 Cr 为中心, S 原子在角边的 CrS_6 八面体为结构单元呈周期性堆积而成^[24]。二维 Cr_2S_3 纳米片表现出明显的亚铁磁性, 将为自旋电子器件的应用开辟新的前景。

非层状 III-V 族化合物, 比如 GaAs , GaN 和 InP 。以 GaN 为例, GaN 有 3 种晶体结构形式, 分别为纤锌矿、闪锌矿和岩盐矿结构。其中, 纤锌矿结构最稳定, 如图 1.2 (f) 所示, 从 $[0001]$ 方向看, Ga 和 N 原子的排列呈现密排六方晶体结构^[25]。 GaN 作为典型的 III-V 族的宽禁带半导体, 禁带宽度为 3.26 eV。

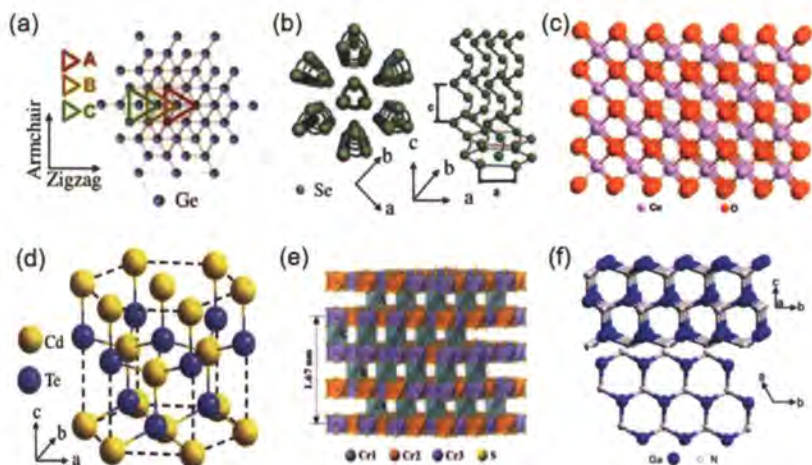


图 1.2 代表性二维非层状材料的晶体结构。(a) 锗^[20]。(b) 硒^[21]。(c) 氧化铈^[22]。
(d) 碲化镉^[23]。(e) 硫化铬^[24]。(f) 氮化镓^[25]。

Figure 1.2 Crystal structures diagrams of representative 2D non-layered materials. (a) Ge. (b) Se. (c) CeO₂. (d) CdTe. (e) Cr₂S₃. (f) GaN.

1.2.2 二维材料的基本性质

二维材料的能带结构都具有一相似的特殊性质：层数依赖的能带结构。图 1.3 (a) 为根据密度泛函理论 (Density functional theory, DFT) 计算得到的 MoS₂ 和 WS₂ 的体材和单层能带结构，可以看到，MoS₂ 带隙随着层数的减少从体材的 1.2 eV 变为单层的 1.9 eV，WS₂ 的带隙大小也随着层数的减少从体材的 1.3 eV 变为单层的 2.1 eV，这种带隙随着层数的发生变化的现象主要归因于量子限域效应，以及由量子限域效应引起的硫原子 p_z 轨道和过渡金属原子 d 轨道杂化的变化^[13]。而且，除了带隙大小随厚度的变化之外，随着层数的减少，所有 MoX₂ 和 WX₂ 化合物都将经历类似的从间接到直接的带隙转换，即体材是间接带隙半导体，而单层材料则变为直接带隙半导体。这一理论计算结果在实验上也得到了证实。如图 1.3 (b) 所示，双层及多层的 MoS₂ 表现出极其轻微的光致发光效应，而单层的 MoS₂ 表现出强烈的光致发光效应，证实了从间接带隙到直接带隙的转换^[26]。层数的变化不仅会引起能带结构的变化，对拉曼信号也会产生影响。如图 1.3 (c, d) 所示，单层、双层和多层 MoS₂ 的拉曼光谱峰位随层数的变化而产生明显的移动，这使我们能够根据拉曼信号准确鉴定样品的层数^[27]。

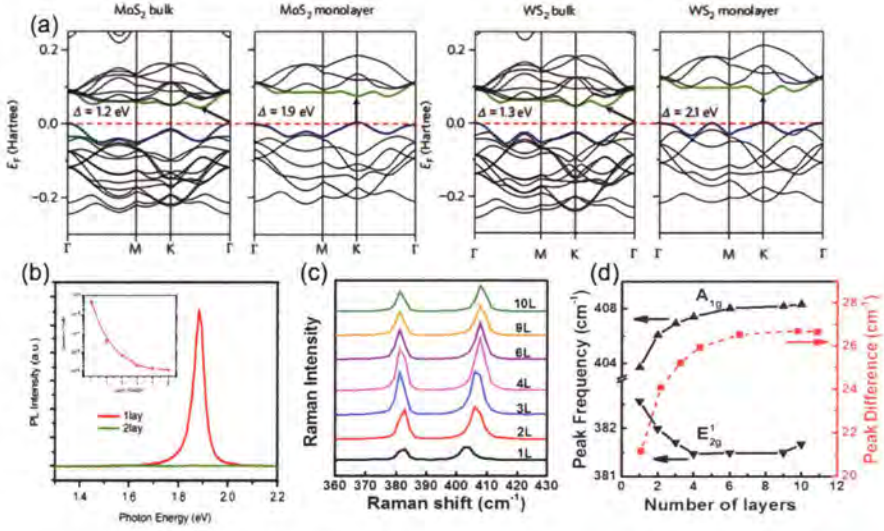


图 1.3 二维材料的能带结构和拉曼光谱随层数的变化。(a) 单层 MoS₂, WS₂ 及相应体材的能带结构^[13]。(b) 单层和双层 MoS₂ 的光致发光谱^[26]。(c, d) 不同层数 MoS₂ 的拉曼光谱以及峰位随层数的变化^[27]。

Figure 1.3 Layer-dependent band structure and Raman spectra of two-dimensional materials. (a) Energy band structure of monolayer and bulk MoS₂, WS₂. (b) Photoluminescence (PL) spectra of monolayer and bilayer MoS₂. (c, d) Raman spectra and peak positions of MoS₂ varying with layers.

此外, 二维材料还具有另一种特殊的性质——面内各向异性, 尤其是对于低对称性晶体结构的二维材料。在目前所研究的二维材料中, 黑磷由于其结构的低对称性表现出最强的各向异性, 在波长 1550 nm 的近红外光下, 在扶手椅与之字形两个不同原子排列方向的光电流比可达 8.7^[28]。另一种二维材料黑砷, 由于与黑磷具有相同的正交晶系, 也被报道具有各向异性。角度分辨的拉曼光谱是研究各向异性的重要表征手段。图 1.4 (a) 展示了 B-As 的角分辨拉曼, 从极坐标图来看, 沿扶手椅方向, A_{1g} 峰的强度最强, B_{2g} 峰的强度最弱^[29]。GeSe 拉曼强度对应的等高线图以及 GeAs 的极坐标图都证明了材料的各向异性, 如图 1.4 (b, c) 所示^[30, 31]。此外, 这类各向异性晶体在偏振光电探测领域取得了一定研究进展, 并表现出可观的应用前景。

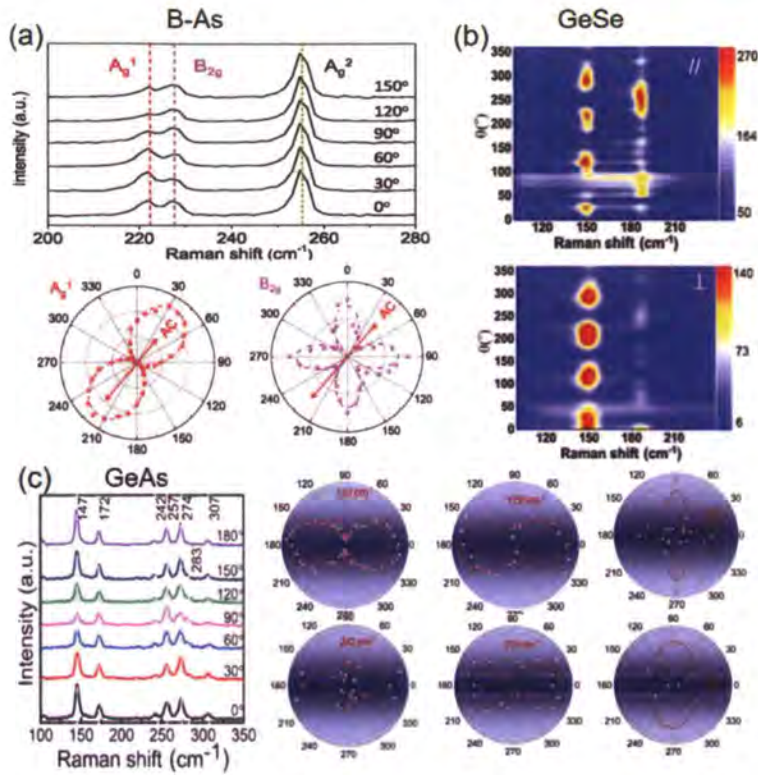


图 1.4 二维材料的各向异性。(a) B-As 的角分辨拉曼光谱及相应的极坐标图^[29]。(b) GeSe 的角分辨拉曼对应的等高线图^[30]。(c) GeAs 的角分辨拉曼光谱及极坐标图^[31]。

Figure 1.4 Anisotropy of two-dimensional materials. (a) The angle-resolved Raman spectra and the corresponding polar figures of B-As. (b) The contour color map of the angle-resolved Raman of GeSe. (c) The angle-resolved Raman spectra and the corresponding polar figures of GeAs.

1.2.3 二维材料的制备方法

经过十几年的快速发展，二维材料的制备方法越来越多样化。一般可分为自上而下和自下而上两种。自上而下法：将大块材料剥离得到单层或少层二维材料。如机械剥离和液相剥离；自下而上法：二维材料由分子和原子通过化学或物理合成的方法组装而成，如化学气相沉积法（CVD）和物理气相沉积法（PVD）。本节将从制备层状材料常用的剥离法和化学气相沉积法以及制备非层状材料常用的湿化学合成法和优化的气相沉积法两个方面进行介绍。

机械剥离。机械剥离最初是由两位物理学家 A. K. Geim 和 K. S. Novoselov 在 2004 年发明的，用于制备单层石墨烯。随后，这种方法被广泛用于制备各种

二维层状材料。简单的机械剥离操作步骤：首先将二维层状材料的薄片放在一片干净的透明胶带上，然后将胶带折叠几次，逐渐变薄，再将胶带反过来放在基片（比如 Si）上。随后，用橡皮或其他物体以适当的力反复摩擦基片几分钟后，就可以在衬底上得到许多不同尺寸和不同厚度的纳米片。但通过这种原始的机械剥离方法往往只能得到小尺寸，低产量的薄片。2015 年，Peter Sutter 课题组报道了一种改良的机械剥离方法，在原来基础上引入两个简单工艺步骤：（1）在剥离之前，将 SiO_2/Si 基底利用氧等离子体去除其表面的环境吸附物；（2）对粘附胶带的基片进行额外的热处理，从而最大限度地提高源晶体和基片之间的附着力和接触面积。改良后样品的产量和尺寸相比之前都有了明显的提升。图 1.5 展示了利用改良的机械剥离法获得的大尺寸石墨烯^[32]。尽管改良后的机械剥离法具有很多优点，例如普适性、高质量、成本低等，但是其低产率和可控性差的缺点导致其只适用于实验室基础研究，限制了其进一步的实际应用。

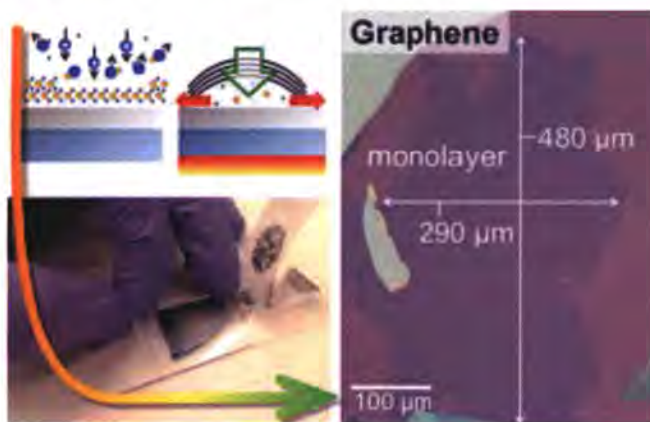


图 1.5 机械剥离法^[32]。

Figure 1.5 Mechanical exfoliation.

液相剥离。2011 年，Valeria Nicolosi 等人开发了一种简单的声波辅助的液相剥离方法。图 1.6 (a) 展示了声波辅助剥离的原理，将块体材料分散到有机溶剂（如 *n*-甲基吡咯烷酮（NMP）和异丙醇（IPA））中，在超声波的辅助下，溶剂中产生气泡，而气泡破裂产生的力会使块体材料剥落成单层或少层二维材料^[33]。图 1.6 (b) 展示了利用该方法得到的 h-BN、 MoS_2 、 WS_2 二维材料的分离液光学图及透射电镜图。这种方法操作简单，可以在短时间内获得大量的单层和多层二维材料。但超声处理可能会对破坏所制备材料的晶体结构，产生大量缺陷，而且这

些溶剂容易残留在样品表面不易去除,从而影响剥离后的纳米片的性能^[34]。为了避免有机溶剂对样品的污染,随后, Hua Zhang 等人开发出了一种绿色电化学路线-锂离子 (Li^+) 插层辅助的液相剥离方法,与使用有机金属材料相比,主要的区别是, Li^+ 的嵌入由电化学力驱动, Li^+ 的来源是 Li 箔而不是有机金属材料。主要流程如下:首先,在锂离子电池中采用层状材料的块体作为阴极,纯碱金属作为阳极,放电过程在电化学驱动力的作用下, Li^+ 插入块体材料;第二步,将锂插层的阴极去除,清洗,并在水或乙醇中超声,以获得大量少层甚至单层的纳米片。图 1.6 (b) 为 Li^+ 插层的原理图以及所制备的 MoS_2 纳米片^[35]。这种 Li^+ 插层辅助的液相剥离方法适用于多数层状材料,如石墨烯、h-BN,以及许多其他金属硫族化合物 (WS_2 、 TiS_2 、 WSe_2 、 Sb_2Se_3 、 Bi_2Te_3)。

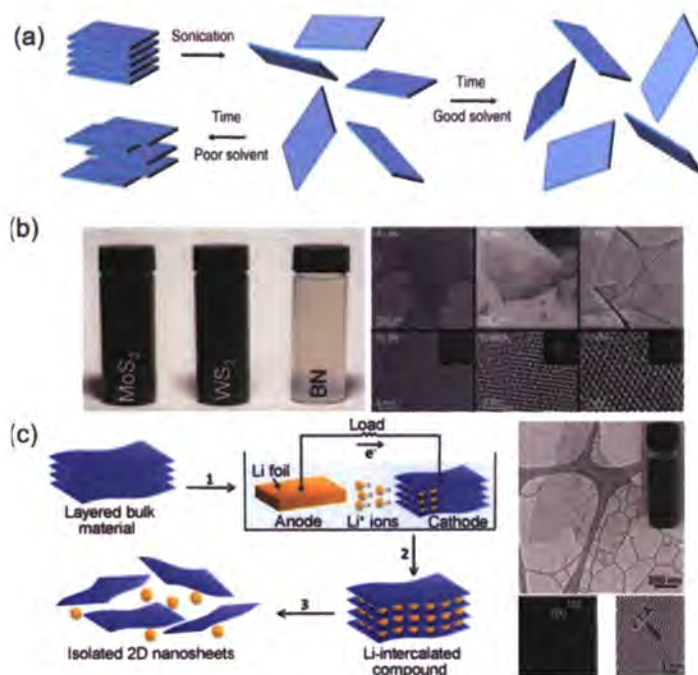


图 1.6 液相剥离法。(a) 超声辅助的液相剥离法原理图^[33]。(b) 超声辅助液相剥离法得到的不同二维材料 (MoS_2 , WS_2 , BN) 的分离液光学图及透射电镜图^[34]。(c) Li^+ 插层辅助的液相剥离法原理图以及得到的 MoS_2 透射电镜图^[35]。

Figure 1.6 Liquid-phase exfoliation methods. (a) Schematic diagram of sonication-assisted liquid-phase exfoliation method. (b) Optical image and Transmission electron microscopy (TEM) image of different 2D materials (MoS_2 , WS_2 , BN) prepared by sonication-assisted liquid-phase exfoliation method. (c) Schematic diagram of Li^+ intercalation-assisted exfoliation method and TEM image of the obtained MoS_2 nanosheet.

化学气相沉积。要使二维材料从实验室走向工业应用，大面积高质量的材料制备是首要前提。在所有制备二维材料的方法中，化学气相沉积（CVD）是一种很有前途的方法，可以合成一系列大规模、高质量二维材料。CVD 的生长过程大致可分为以下五个步骤：（1）气体传输至沉积区；（2）前驱体的形成与运输；（3）前驱体的粘附与扩散；（4）表面反应，导致薄膜沉积和副产物产生；（5）副产物的排出。2013 年，James C. Hone 课题组采用三氧化钼（ MoO_3 ）粉和硫（S）粉分别作为 Mo 源和 S 源，生长得到的单层二硫化钼尺寸可达 $120\text{ }\mu\text{m}$ ^[36]。然而，某些金属或金属氧化物前驱体（如 Nb，Pt 和 Ti）的高熔点和低蒸气压，导致质量通量极低，限制了 TMDCs 的生长行为（如产率和畴区尺寸分布）。2018 年，Zheng Liu 等人报道，在金属氧化物前驱体（如 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 ）中添加少量盐添加剂（如 NaCl、KCl），不仅可以降低这些反应物的熔点，而且生长中盐添加剂会与金属氧化物反应转化为氯氧化物（如 NbO_xCl_y 、 MoO_xCl_y 、 WO_xCl_y ），进而大大提高反应速率。图 1.7（a）展示了熔融盐辅助的化学气相沉积法示意图，通过这种方法成功制备了 47 种二维过渡金属硫族化合物，包括 32 种二元化合物，13 种合金和两种异质结构^[37]。

虽然多种微米尺寸的二维材料已经成功合成并用于基础研究，但实际应用中集成电路的实现必须基于高质量晶圆级薄膜。2014 年，Dongmok Whang 等人采用氢钝化的锗（110）各向异性表面作为基底，通过化学气相沉积法制备出了晶圆级的高质量单晶石墨烯，如图 1.7（b）所示^[38]。2018 年，Yanfeng Zhang 课题组开发了一种面对面的金属前驱体供应方法，在固体钠钙玻璃基底上，仅用 8 min 就合成了 6 英寸的均匀单层 MoS_2 薄膜，如图 1.7（c）所示^[39]。其中钠钙玻璃中的 Na 元素被证实具有降低畴区拼接生长势垒的作用，是快速、大规模均匀生长的理想催化剂。最近，Soo Min Kim 课题组利用 h-BN 晶粒间形成的自准直效应合成了晶圆尺度的单晶 h-BN 薄膜，其关键的步骤在于液态金衬底上的圆形 h-BN 晶粒在静电相互作用的调节下发生旋转并紧密排列，导致 h-BN 的大面积单晶生长，如图 1.7（d）所示^[40]。

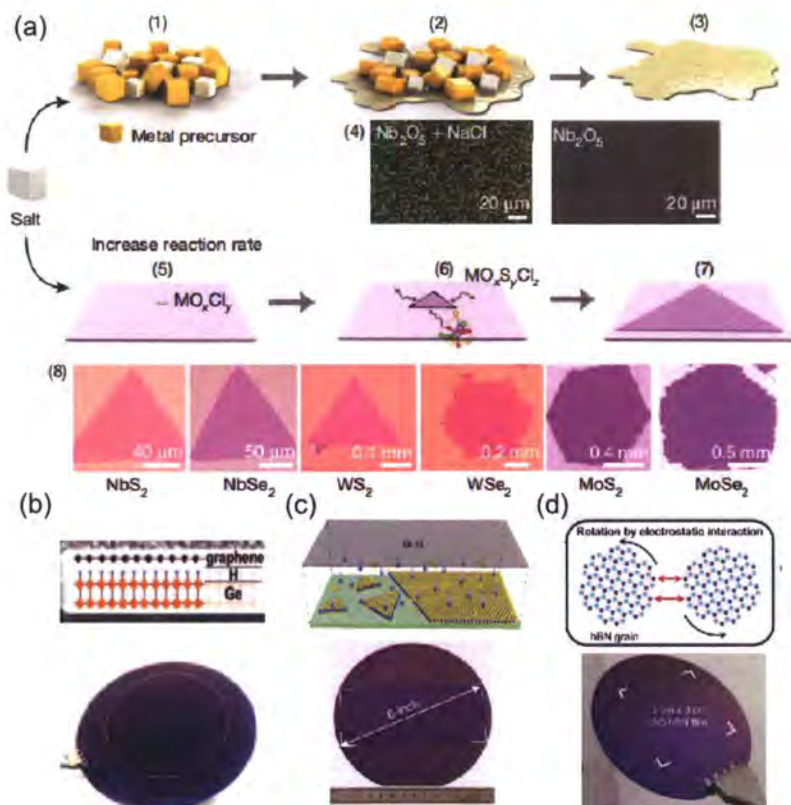


图 1.7 化学气相沉积法。(a) 盐辅助的化学气相沉积法示意图^[37]。(b-d) 化学气相沉积法制备的晶圆级 Graphene^[38], MoS₂^[39]和 BN 薄膜^[40]。

Figure 1.7 Chemical vapor deposition. (a) Schematic diagram of sodium chloride assisted chemical vapor deposition. (b-d) Wafer-scale Graphene, MoS₂ and BN thin films prepared by chemical vapor deposition.

事实上,在所有实验已知的三维材料中,只有很小一部分具有层状结构,而大部分属于非层状材料。与二维层状材料相比,二维非层状材料同时具有原子级的超薄厚度和高活性表面,会表现出更多有趣的特性,在高性能的功能性器件中具有广阔的应用前景。但是,由于非层状晶体在三维方向上都是由强的化学键连接,因此很难通过传统的机械剥离方法得到超薄的非层状材料。另外,由于表面悬挂键的存在,在生长过程中需要材料和基底之间需要严格的晶格匹配和热膨胀系数匹配,大大增加了二维尺度的合成难度。毋庸置疑,超薄非层状材料的合成面临着巨大的挑战。近年来,科研人员提出了一些有效的方法来实现非层状材料的二维合成,合成方法主要分为湿化学合成法和优化的化学气相沉积法两大类。

湿化学合成方法。湿化学合成法是在表面活性剂或聚合物的辅助下,通过液

相反应来获得二维非层状材料的方法。胶体模板合成法和水热/溶剂热合成法是最常见的湿化学合成法。胶体模板合成方法通常以酸、辛胺(OTA)、油胺(OM)表面活性剂为胶体模板,来诱导晶体的各向异性生长。2012年,Hua Zhang等人通过胶体模板法合成了超薄的非层状CuS晶体^[41]。合成路线示意图如图1.8(a)所示,首先由CuCl、OTA和OM反应形成CuCl(OTA,OM)_x层状复合物,然后以该复合物为模板,诱导超薄CuS纳米片的生长。此外,水热/溶剂热合成方法是另一种常用的制备二维非层状纳米材料的方法,将有机溶剂或水作为反应介质密封在容器中,然后将溶剂加热到沸点以上,产生高压,促进反应,提高产品的结晶度。2013年,Yi Xie等人以油酸钠为表面活性剂,通过水热法合成CeCO₃OH片材,超薄CeCO₃OH片材前驱体400℃加热2 min得到超薄CeO₂纳米片,如图1.8(b)所示^[42]。这种湿化学合成方法是一种简单且快速制备二维非层状材料的方法,但也存在一些缺点,如结晶质量差、重复性差、尺寸小。

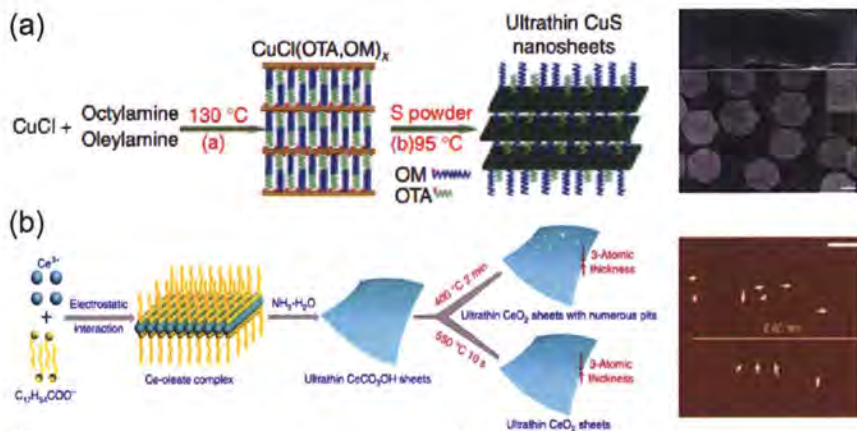


图 1.8 二维非层状材料的湿化学合成法。(a) 胶体模板方法合成的 CuS 纳米片^[41]。

(b) 水热法制备的 CeO₂ 纳米片^[42]。

Figure 1.8 Wet chemical synthesis of 2D non-layered materials. (a) CuS nanosheets prepared by colloidal templating strategy. (b) CeO₂ nanosheets prepared by hydrothermal synthesis.

优化的化学气相沉积法。由于非层状材料的三维方向都依靠化学键连接,传统CVD方法很难合成非层状晶体的二维结构。因此,人们开发了优化的CVD方法来合成二维非层状材料,包括范德华外延生长、空间限域的CVD和自限制的外延生长。与传统的外延生长方法不同,基于CVD的范德华外延生长方法通过引入一种合适的范德华外延基底,打破了二维材料与基底之间严格的晶格匹配要

求,利用它们之间相对较弱的相互作用促进反应分子的表面迁移,进而实现非层状材料的高度各向异性生长。如图 1.9 (a-c) 所示,2015 年,Jun He 课题组利用范德华外延生长法,以无悬挂键的云母为基底,通过精确调控生长参数得到了非层状 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 的二维纳米片^[43]。2017 年,Tianyou Zhai 课题组提出了空间限域 CVD 法,在原来 CVD 的基础之上,利用两个云母基底沿垂直方向堆叠,从而形成一个前驱体密度极低的局部微反应器,抑制材料沿面外方向生长。前驱体到达基底表面扩散过程成为控制生长的关键,即热力学控制转为动力学控制,从而可以得到形状规则、厚度均匀的纳米片。利用这种方法实现了 In_2S_3 , Ga_2S_3 非层状材料的二维生长,如图 1.9 (d-f) 所示^[44,45]。此外,该团队还提出了一种自限制外延生长法,通过在反应过程中引入一些外来元素(如铟或卤化物)来抑制材料的面外生长,进而获得超薄的二维非层状材料。利用这种方法合成了二维 Ge 纳米片,如图 1.9 (g) 所示,引入的外来元素 Cl 会与 Ge (111) 表面的悬挂键结合,形成的 Ge-Cl 会引起表面晶格畸变,进而限制了晶体沿[111]的生长,实现 Ge 纳米片的二维生长,图 1.9 (h) 为合成的 Ge 纳米片^[20]。

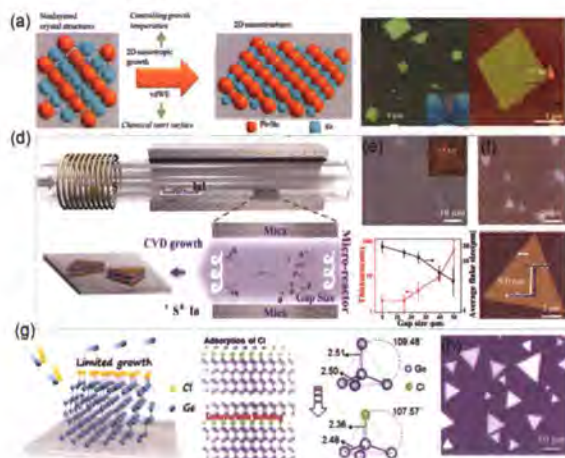


图 1.9 二维非层状材料的优化化学气相沉积合成法。(a-c) 范德华外延生长法合成的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片^[43]。(d, e) 空间限域 CVD 法合成的 In_2S_3 ^[44]。(f) 空间限域 CVD 法合成的 Ga_2S_3 纳米片^[45]。(g, h) 自限制外延生长法合成的 Ge 纳米片^[20]。

Figure 1.9 Optimized CVD methods for synthesis of 2D non-layered materials. (a-c) The $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanosheets prepared by van der Waals epitaxy growth. (d, e) The In_2S_3 nanosheets prepared by space-confined CVD. (f) The Ga_2S_3 nanosheets prepared by space-confined CVD. (g, h) The Ge nanosheets prepared by self-limited epitaxial growth.

1.3 范德华异质结

1.3.1 范德华异质结的基本性质

A. K. Geim 于 2013 年首次提出范德华异质结的概念，这一概念的提出瞬间吸引了广大研究者的关注^[46]。如图 1.10 所示，得益于二维层状材料无悬挂键的表面，可以将不同的二维层状材料垂直堆叠成各类异质结构。重要的是，它们不受传统异质结界面晶格匹配的限制，可以以任何顺序和角度堆叠，为构筑各类复杂的功能性电子和光电子器件提供了重要的途径。

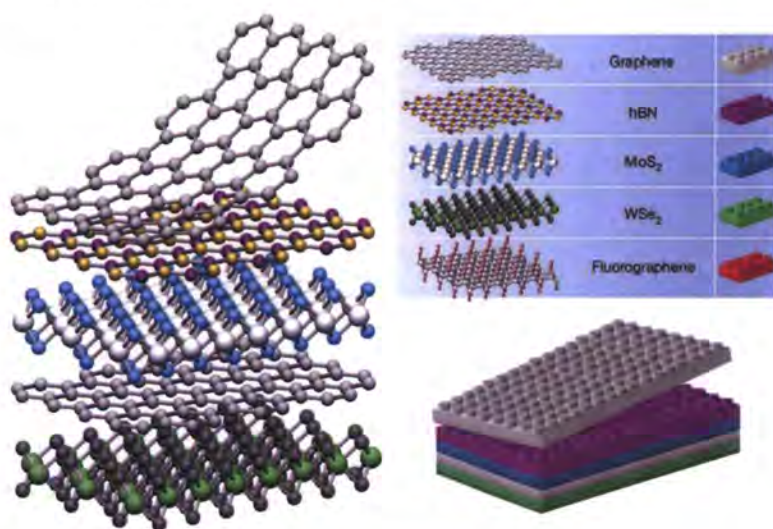


图 1.10 范德华异质结构^[46]。

Figure 1.10 Van der Waals heterostructures.

范德华异质结构最基本的性质就是不受晶格匹配的限制。对于传统外延生长，因为界面形成化学键，所以需要衬底与外延层之间的晶格和热膨胀系数匹配。然而，由于二维材料层与层间通过弱的范德华力结合，没有化学键连接，也就不存在晶格失配，热膨胀系数失配的问题，使得可以将他们以任意角度沿垂直方向堆垛在一起，因此，可以通过外延生长得到各类范德华异质结构。其次，范德华异质结构具有原子级陡峭的界面。2012 年，R. Gorbachev 等人采用扫描透射电子显微镜（STEM）和截面高角环形暗场（high-angle annular dark-field, HAADF）观察到了 Graphene/h-BN 超晶格的原子级陡峭界面，而且测得 graphene/h-BN 超晶格的层间距约为 0.332 nm^[47]。图 1.11（a）给出了 graphene/h-BN 超晶格的 STEM 图和 HAADF 图。如图 1.11（b）所示，2015 年，Abdelkarim Ouerghi 等人通过 STEM 以及拉曼分析可以清楚地观察到石墨烯和氮化硼之间出现的突变界面，证

明没有成分过渡的存在^[48]。

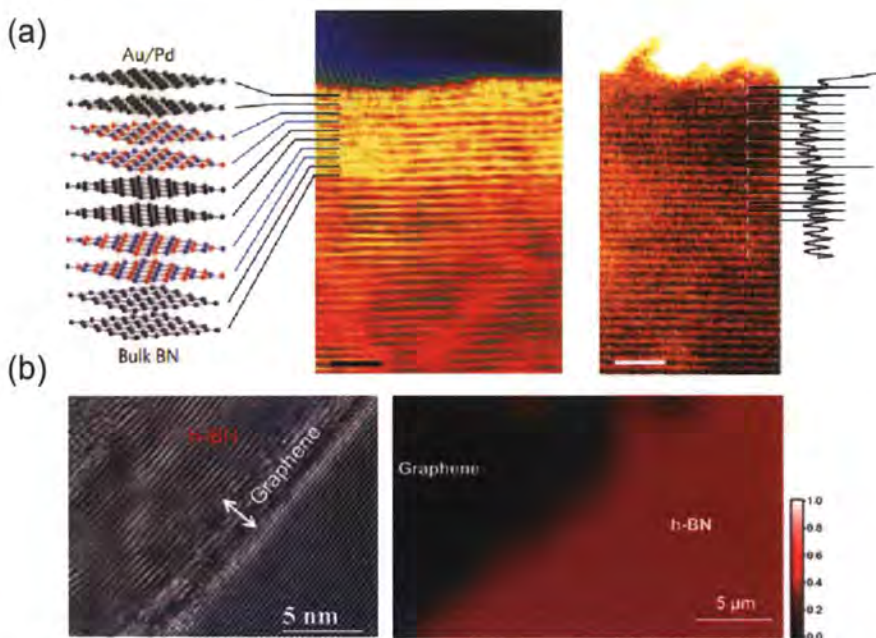


图 1.11 范德华异质结的原子级陡峭界面。(a) Graphene/h-BN 超晶格纵向截面的扫描透射电子显微镜 (STEM) 图和高角环形暗场 (HAADF) 像^[47]。(b) Graphene/h-BN 异质结构纵向截面的 STEM 图和拉曼图^[48]。

Figure 1.11 Atomically sharp interface in van der Waals Heterostructure. (a) The scanning transmission electron microscopy (STEM) image and high angle annular dark field (HAADF) image of Graphene/BN superlattice. (b) The STEM image and Raman mapping of Graphene/BN heterostructure.

范德华异质结还有另一重要性质就是层间耦合作用。拉曼光谱和光致发光谱是表征层间耦合最常用的手段，一般表现为结区拉曼峰位的移动，新拉曼峰的出现以及由层间载流子复合所导致的额外的激子发光峰。2014 年，Lain-Jong Li 等人发现经过适当的热退火可以减小异质结构层间的距离，产生强的层间耦合^[49]。如图 1.12 (a, b) 所示，在 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 重叠区域由于层间耦合作用导致新拉曼峰的出现。此外，层间距也会影响层间的耦合行为。如图 1.12 (c, d) 所示，2014 年，Ali Javey 等人在堆垛产生的异质结构 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 中间插入几层 BN 薄膜，研究了层间距对层间耦合作用的调控，发现 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 之间的层间耦合强度随着 BN 层数的增加而减弱^[50]。此外，得益于异质结超薄的厚度，通过施加栅极的外部电场可以调制层间激子，从而产生栅极可调的光致发光能量，见图 1.12 (e,

f) [51]。而且, 这种较强的层间耦合作用在电荷转移动力学中起着重要的作用。如图 1.12 (g-i) 所示, Feng Wang 等人用超快光谱技术对 MoS_2/WS_2 异质结进行探测, 发现 MoS_2 中的光生空穴可以在 50 fs 的时间内转移到 WS_2 中 [52]。

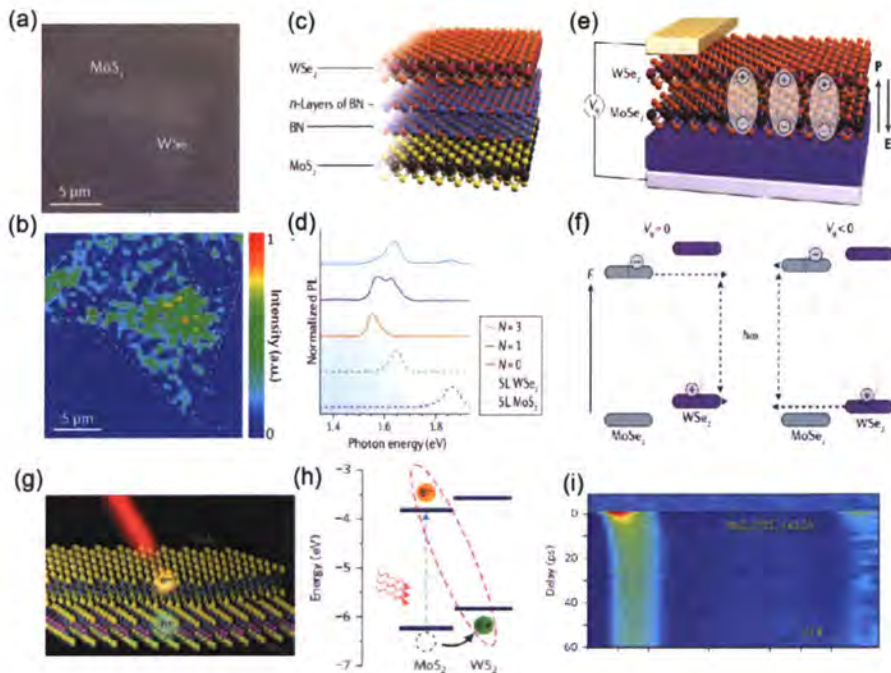


图 1.12 范德华异质结的层间耦合作用。(a, b) MoS_2/WS_2 范德瓦耳异质结的光学图像和拉曼图 [49]。(c, d) 被不同层数 BN 分离的 MoS_2/WS_2 异质结构及相应的光致发光 (PL) 谱 [50]。(e, f) MoS_2/WS_2 异质结构中激子产生和电场可调谐的示意图 [51]。(g-i) MoS_2/WS_2 异质结中的超快电荷转移 [52]。

Figure 1.12 Interlayer coupling in van der Waals heterostructures. (a, b) The optical image and Raman mapping of MoS_2/WS_2 van der Waal heterostructure. (c, d) MoS_2/WS_2 heterostructures separated by different layers of BN and the corresponding photoluminescence (PL) spectra. (e, f) Schematic diagram of exciton generation and electric-field tunability in MoS_2/WS_2 heterostructure. (g-i) Ultrafast charge transfer in the MoS_2/WS_2 heterostructure.

1.3.2 范德华异质结的制备方法

目前, 基于二维材料的范德华异质结的制备方法主要有两种: 一种是物理转移法, 另一种是基于 CVD 的范德华外延生长法。本节将围绕这两种方法来阐述范德华异质结的制备。

物理转移技术又分为湿法转移和干法转移。2010 年, J. Hone 等人首次开发

了湿法转移技术, 利用该技术成功地将剥离的石墨烯转移到 h-BN 上, 成功搭建了石墨烯/BN 的范德华异质结构, 并实现了高迁移率的石墨烯电子器件^[53]。图 1.13 (a) 为湿法转移过程示意图。具体流程如下: (1) 首先将石墨烯剥离到由水溶性层和不溶于水的聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethyl Methacrylate, PMMA) 组成的聚合物层上; (2) 去离子水溶解水溶性层, 使带有石墨烯的 PMMA 漂浮; (3) PMMA 薄膜附着在玻璃转移片上, 通过光学显微镜定位所述石墨烯在 PMMA 薄膜上的位置; (4) 石墨烯与 BN 精确对齐, 并叠加在一起。用丙酮去除 PMMA 薄膜后, 制备了石墨烯/BN 异质结。但在此过程中, 残留聚合物和水溶剂的引入会影响界面质量。高质量的界面是保证器件性能的重要因素。为了进一步提高界面质量, 2013 年, C. R. Dean 等人开发了一种新的无聚合物干法转移技术。图 1.13 (b) 展示了 BN/石墨烯/BN 异质结构的干法转移过程示意图^[54]。该方法是基于层状材料之间的范德华力比材料与基体之间的结合力更强。因此, 该材料可以直接从 SiO₂ 衬底拾取并释放到目标材料上, 而且可以通过多次重复拾取步骤, 来制作多层异质结构。此外, 某些单层或少层范德华材料虽然结构稳定, 但易受富氧环境的影响。特别是最近出现的材料, 如黑磷和钙钛矿, 显示出比其他二维层状材料更强的环境敏感性, 往往掩盖了其有趣的固有电子和光学特性。如图 1.13 (c) 所示, 2016 年, Young Hee Lee 等人建立了一种将四个手套箱集成在一起的无氧无水的真空系统, 四个手套箱与配备有机器人手臂的高真空室相连, 这样可以在始终处于真空状态的情况下将样品从一个手套箱转移到另一个手套箱。从样品制备、样品表征, 器件制备到电学测量等一系列都可以在手套箱内依次进行^[55]。但对于多层的复杂异质结构的搭建, 需要耗费科研人员大量的操作时间, 并且由于在手套箱中实验设备的可操作性降低, 很大程度上降低了异质结构构筑的成功率。为了解决这一问题, 2018 年, Tomoki Machida 等人开发了一种用于范德华异质结构组装的自主机器人系统。如图 1.13 (d) 所示, 该系统配置在惰性气体气氛手套箱中, 每小时可以分析 12,000 张图像并识别出超过 400 个单层石墨烯薄片, 并以每小时 4 层的速度进行异质结构的搭建。并且利用该系统成功制备了由石墨烯和六方氮化硼交替组成的 29 层的超晶格结构, 为范德华超晶格结构的研究开辟了新的道路^[56]。

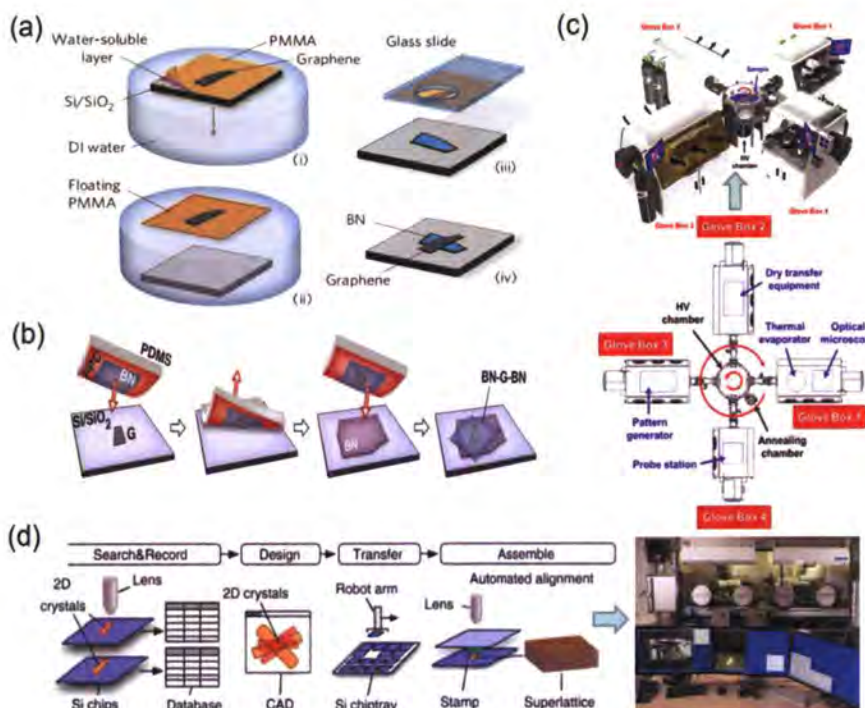


图 1.13 物理转移方法。(a) 湿法转移^[53]。(b) 干法转移^[54]。(c) 集成真空操作系统^[55]。(d) 自主机器人系统^[56]。

Figure 1.13 Physical transfer method. (a) Wet transfer. (b) Dry transfer. (c) Integrated vacuum operating system. (d) Autonomous robotic systems.

与物理转移方法相比，基于 CVD 的外延生长法制备的范德华异质结具有高产量、界面清洁、尺寸易于控制等独特优势。2014 年，Pulickel M. Ajayan 等人首次通过一步生长策略实现了 WS_2/MoS_2 异质结的原位生长^[57]。图 1.14 (a) 展示了生长原理图。在生长过程中，分别以 S 粉、W 粉和 MoO_3 粉作为 S、W 和 Mo 源。加入 Te 粉促进 W 粉的熔化。在 Si/SiO_2 衬底上添加 W 和 Te 粉末作为生长衬底。在 850°C 较高的温度下，它倾向于形成 WS_2/MoS_2 垂直的面外异质结构。而面内 WS_2/MoS_2 异质结更倾向于在 650°C 的低温下形成。2017 年，Anlian Pan 等人通过两步生长策略成功获得了 $\text{WSe}_2/\text{SnS}_2$ 垂直异质结构^[58]。两步气相生长过程示意图如图 1.14 (b) 所示，首先，大规模单层 WSe_2 通过气相沉积法生长在 SiO_2/Si 衬底上。然后，利用预先制备的大规模 WSe_2 作为模板，进行随后的范德华外延生长 SnS_2 ，以实现 $\text{WSe}_2/\text{SnS}_2$ 垂直异质结构。此外，通过 CVD 外延法还合成了 $\text{MoS}_2/\text{石墨烯}$ 、 $\text{石墨烯}/\text{h-BN}$ 等许多其他范德华异质结构^[59, 60]。

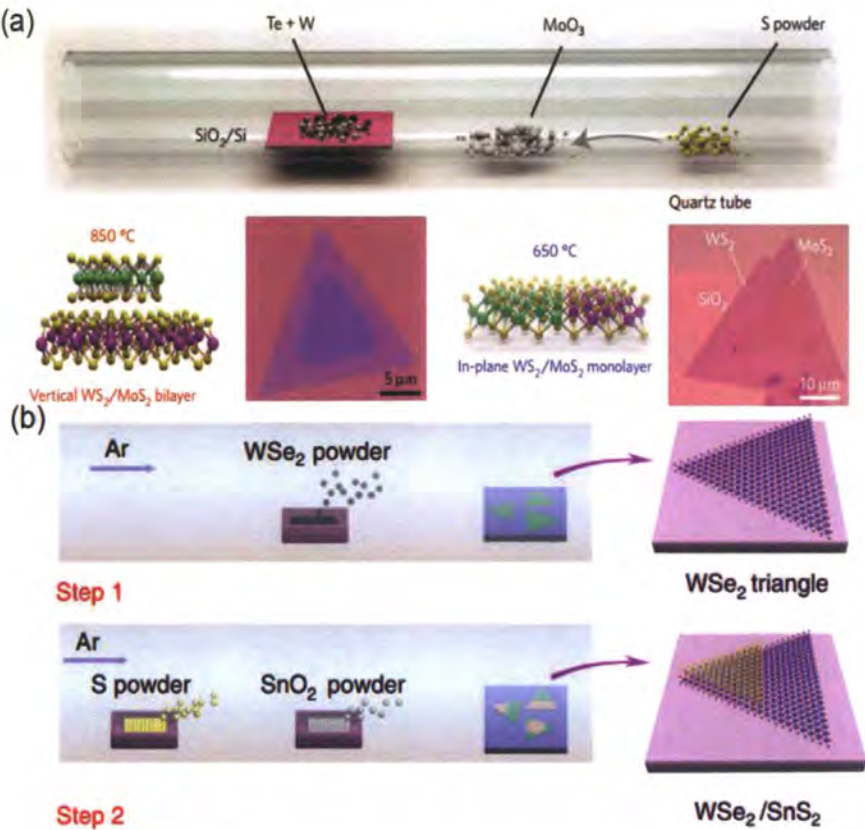


图 1.14 外延生长方法。(a) 一步法生长 WS₂/MoS₂ 异质结^[57]。(b) 两步法生长 WSe₂/SnS₂ 异质结^[58]。

Figure 1.14 Epitaxial growth method. (a) one-step growth of WS₂/MoS₂ heterojunction (b) two-step growth of WSe₂ / SnS₂ heterojunction.

1.4 二维材料及范德华异质结光电应用

正如 1.2.1 和 1.2.2 小节中所介绍的，二维材料具有独特的结构以及可调谐的电学和光学性质，而且范德华异质结构又可以很好地将几种独立的二维材料的性质有机结合在一起，呈现出更加有趣的物理现象。因此，二维材料及其异质结构在新一代电子及光电器件中表现出巨大的应用潜力。本节将以应用最广泛的场效应晶体管 and 光电探测器为例，对器件的工作机理，性能参数以及研究进展进行简单介绍。

1.4.1 场效应晶体管

金属-氧化物-半导体场效应晶体管（Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect

Transistors, MOSFET) 是现在电子器件组成的基本单元, 结构如图 1.15 所示, MOSFET 结构包括栅极、连接源极和漏极电极的沟道区, 以及将栅极与沟道隔开的氧化层^[11]。工作原理可以用一句话概括为: 通过施加在栅极和源极之间的电压 V_{gs} 来调制源到漏沟道区表面电导率, 进而实现器件的开启和关断。

MOSFET 的主要性能参数包括迁移率 (μ), 场效应开关比, 亚阈值摆幅 (SS) 以及阈值电压 (V_{th})。迁移率 (μ) 代表了载流子在电场下的运动速度。载流子迁移率越高, 器件工作速度越快。亚阈值摆幅 SS 是代表源漏电流变化一个量级, 所需栅压的变化量, 是表征晶体管开关态间切换快慢的重要参数。对于热激发机理的晶体管而言, 亚阈值摆幅的极限值约为 60 mV/dec 。 SS 越小代表晶体管开关速率越快。因此, 追求高迁移率, 高开关比和低亚阈值摆幅是发展高性能低功耗电子器件的重要出发点。

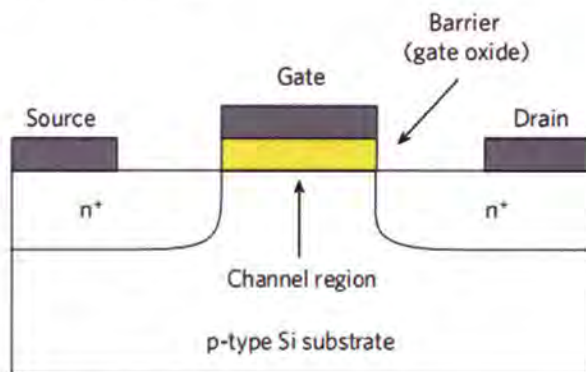


图 1.15 MOSFET 的器件结构^[11]。

Figure 1.15 The device structure of MOSFET.

近几十年来, 科研人员一直通过缩小硅基晶体管的尺寸来满足集成电路低功耗和高性能的持续需求。但在缩小过程中很容易出现短沟道效应, 使器件性能严重退化。通常考虑的策略是通过减小沟道厚度来抑制短沟道效应, 以提高对沟道区域的静电控制。但由于硅表面粗糙度的影响, 随着沟道厚度的减小, 尤其进入纳米量级, 载流子迁移率会严重退化。现在, 硅晶体管已经达到了物理极限。因此, 寻找新的沟道材料体系已成为必然趋势。

二维材料的出现为晶体管提供了一种理想的沟道材料选择。首先, 其原子级的超薄厚度可以很好地避免因器件尺寸缩小引起的短沟道效应。而且, 二维层状材料具有原子级平整度, 表面没有悬挂键, 减小了表面粗糙度和悬挂键对载流子

的散射,即使厚度很薄也能保持较高的载流子迁移率。除此之外,二维材料种类丰富,带隙分布广,为各类电子器件提供了丰富的材料储备。2004年,Novoselov等人利用剥离得到的石墨烯制备了首个基于二维材料的场效应晶体管。厚度仅~0.3 nm的单层石墨烯却表现出了极高的电子迁移率($\sim 10^4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)。但石墨烯是一种没有带隙的半金属,因此电流场效应开关比非常低,产生很大的静态功耗。相比之下,二维过渡金属硫族化合物由于其较高的载流子迁移率以及可见-近红外光谱范围内的可调带隙,在电子器件方面具有更为可观的发展前景。而且,近些年来在其基本性质和器件应用方面也取得了一定进展。如图 1.16(a, c)所示,2011年,A. Kis等人利用高介电常数的氧化铪(HfO_2)作为介电层,制备了基于机械剥离的单层 MoS_2 的场效应晶体管,证明了在室温下具有 $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的高迁移率和 10^8 的高开/关电流比^[61]。除了追求迁移率之外,晶体管的另一个重要的研究方向是减小器件尺寸,制出更小的晶体管。为了实现这一目标,如图 1.16(b, d)所示,2016年,Desai等人创造性地利用单壁碳纳米管作为栅电极,制备出了物理栅长仅为1 nm的二硫化钼晶体管,远低于硅基晶体管5 nm栅极长度的极限^[62]。该器件表现出接近理想状态的 65 mV/dec 的亚阈值摆幅,以及高达 10^6 的电流开关比。尽管二硫化钼具有良好的性能,但由于材料生长工艺和器件制备工艺中存在的问题,在材料均匀性和器件良率控制方面还面临诸多挑战,其应用也仅限于单个或少数器件。

为了实现进一步实际应用,基于二维材料的大规模集成电路技术的开发也是一个重要的研究方向。2018年,Xiangfeng Duan等人通过液相法制备了大面积高质量的 MoS_2 纳米片,并构建了高性能薄膜晶体管阵列^[63]。如图 1.16(e)所示,首先利用旋涂方法在 SiO_2/Si 基底上沉积了大面积且表面均匀的 MoS_2 薄膜,进一步通过器件加工技术制备了背栅 MoS_2 薄膜晶体管阵列,室温下载流子迁移率约为 $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,开关比约为 10^6 。基于该高性能的晶体管大面积阵列,实现了反相器、与非门、或非门、与门、异或门等基本逻辑门的逻辑计算,为基于二维材料的薄膜晶体管在数字集成电路方面的发展提供了可能。

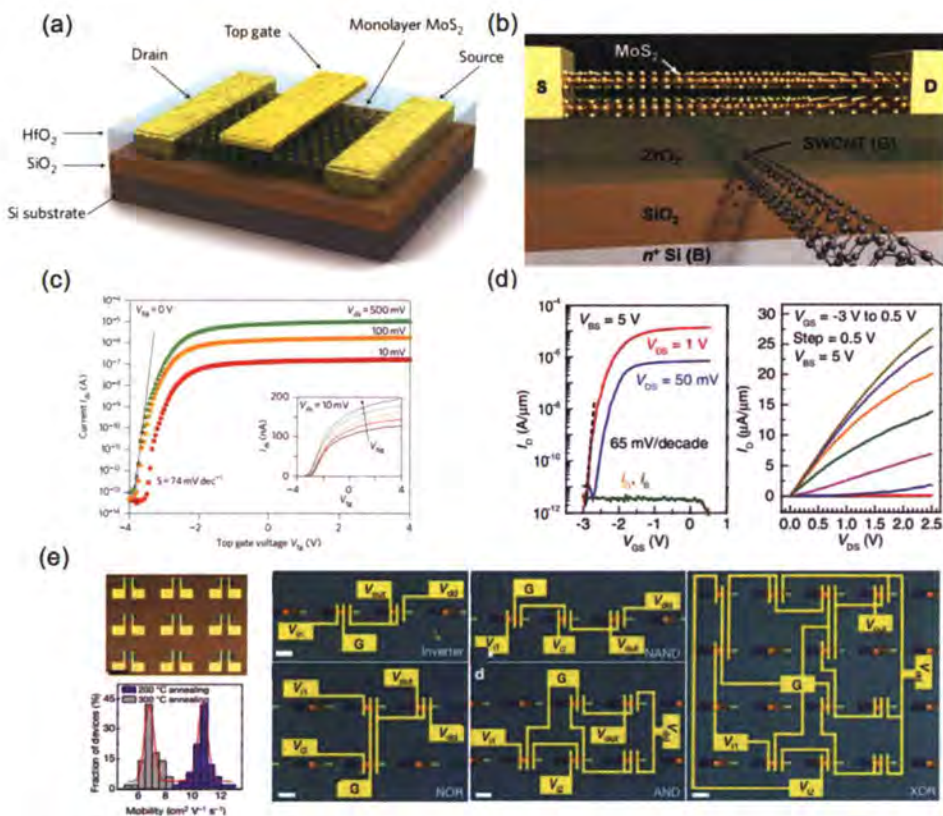


图 1.16 基于二维材料的场效应晶体管。(a, c) MoS₂ 顶栅晶体管^[61]。(b, d) 栅极长度 1 nm 的 MoS₂ 晶体管^[62]。(e) 基于 MoS₂ 薄膜晶体管阵列的逻辑门和计算电路^[63]。

Figure 1.16 Field effect transistors (FETs) based on 2D materials. (a, c) Top-gated MoS₂ transistor. (b, d) MoS₂ transistor with gate length of 1 nm. (e) Logic gates and computational circuits from MoS₂ thin-film transistors.

1.4.2 光电探测器

光电探测器通过将入射的光信号转换成可探测的电信号从而实现光探测的目的。目前，传统硅基的光电探测器在可见光和近红外光波段一直占据市场主导地位，而超出硅探测范围的较长红外波段的光电探测器主要是基于 InGaAs 及其异质结构。虽然这些技术目前都已经成熟应用，但是还是存在许多不足之处，包括材料厚重、制造工艺昂贵、制造条件苛刻以及易碎等。而二维材料所展示出的超薄厚度，与光的强相互作用，以及从紫外光到太赫兹的超宽光谱探测范围等特点，使其成为光电探测器当下最具竞争力的材料之一^[64-66]。本小节主要对二维光电探测器的工作机理，性能参数以及研究进展进行介绍。

光电探测器的工作机理。基于二维材料的光电探测器在过去的几年里也取得

了一定的研究进展,不同的器件结构工作于不同的工作机理往往表现出不同的光电探测性能。

光电导效应。在光电导效应中,材料吸收光子产生电子空穴对,载流子浓度增加,导致半导体电阻降低。图 1.17 (a) 描绘了场效应晶体管的能带图^[67]。在源漏电极之间施加偏置电压 (V_{ds}),暗态下,沟道只允许很小的源漏电流(暗电流, I_{ds}) 通过。加光后,当入射光子能量大于半导体带隙宽度,材料就会吸收光子,产生电子空穴对。产生的电子空穴对随后被偏置电压 (V_{ds}) 分离并分别向漏极和源极移动,见图 1.17 (b) ^[67]。这个过程导致沟道电流的增加,而增加的部分就是产生的光电流 (I_{ph}),如图 1.17 (c, d) 所示。

光栅效应。光栅效应可以看作是光电导效应的一种特殊情况。主要针对低维材料而言,如量子点、纳米线和二维层状材料,体内有缺陷,形成俘获中心。图 1.17 (e-f) 展示了光栅效应机理。可以理解为在光照下,半导体吸收光子后产生电子空穴对,光生电子向正极移动,空穴向负极移动,可是空穴被缺陷态俘获,所以,当电子运动到正极被收集后,被俘获的空穴仍然留在体内,俘获的空穴就会起到类似于栅压的调控作用,它又会将负极的电子感应到沟道中来,在电场的作用下再运动到正极被收集,这样一直持续到俘获的正电荷复合消失,那么初始的光生电流就会被放大,产生增益^[68]。在光照下,由于俘获电荷产生的有效栅场,转移曲线 $I_{ds}-V_g$ 相对于暗态有一个水平移动 (ΔV_g)。 ΔV_g 的正负代表被俘获载流子的类型,如图 1.17 (g-h) 所示,光栅效应可产生正光响应也可导致负光响应。

由于大多数二维材料不可避免地会存在缺陷态或界面态,因此基于二维材料及其异质结构的光电探测机理多表现为光栅效应。与单个二维材料不同,在复合异质结构中,除了有沟道传输层外还有电荷保持层。光生电子或空穴中的某一种载流子经界面传输到沟道层中被夹在沟道层的电极所收集,而另一种载流子可能由于界面内建电场等因素而停留在电荷保持层中,起到类似栅压的作用对沟道层的电导进行调控。基于光栅效应的光电探测器主要是通过延长载流子寿命来实现的,因此,多表现为高增益,较慢的响应速度。

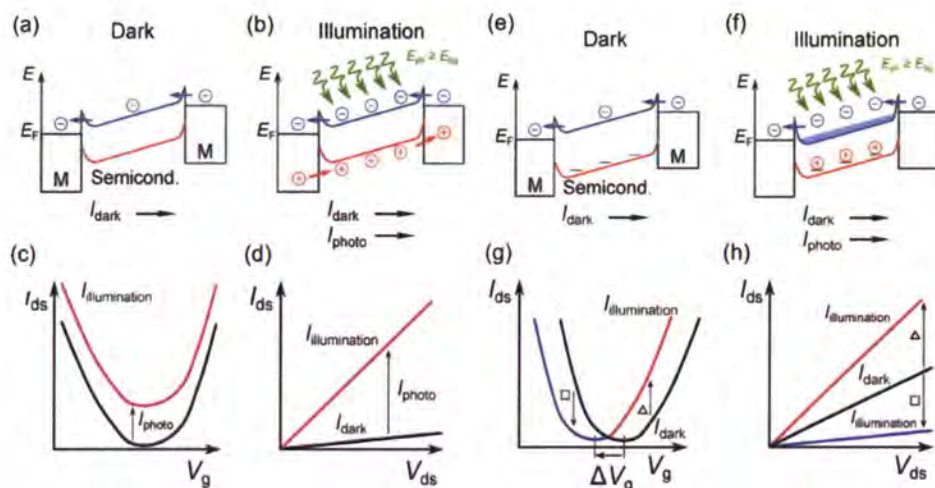


图 1.17 光电导效应和光栅效应^[67]。(a-d) 光电导效应。(e-h) 光栅效应。

Figure 1.17 Photoconductive effect and photogating effect. (a-d) Photoconductive effect. (e-h) Photogating effect.

光伏效应。光伏效应一般存在于 p-n 结或者金属与半导体接触界面的肖特基结中。如图 1.18 (a) 所示，在光照下，光生载流子在 p-n 结或肖特基结形成的内建电场的作用下分离并分别向两电极方向运动，产生光电流，即短路电流 (I_{sc})。如果电路是开路的，光生载流子就会累积在器件的两端，产生光生电压，即开路电压 (V_{oc})，如图 1.18 (b) 所示^[67]。当基于 p-n 结或肖特基结的光电二极管工作在零偏压的光伏模式，由于具有很低的暗电流，可以大大提高探测灵敏度。

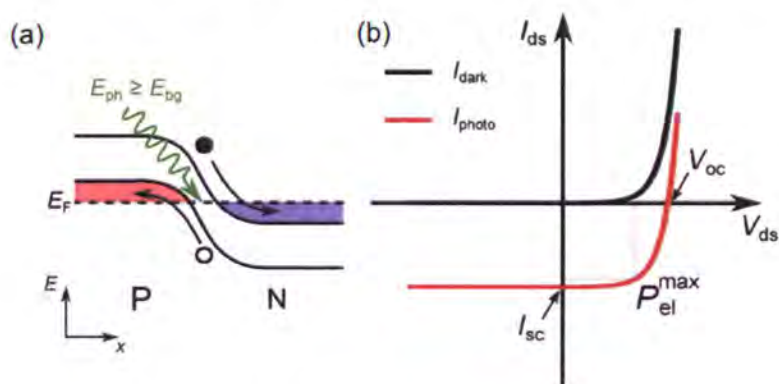


图 1.18 光伏效应^[67]。

Figure 1.18 Photovoltaic effect.

光热电效应。光热电效应是光辐照引起的一种热效应。如图 1.19 (a), 当两

种不同的导体或半导体受到不均匀光辐射时，产生温度梯度 ΔT ，电子（空穴）就会在温度梯度的作用下从高温区向低温区运动，从而在两端产生电势差，即光热电电压（ V_{PTE} ）。

辐射热效应。辐射热效应也是一种光辐照引起的一种热效应。在对器件进行照射时，对材料产生均匀加热而引起的电导率的变化，如图 1.19（b）所示^[69]。有两个因素决定了这种影响的大小，即由热效应导致的材料温度变化和由温度变化导致的材料电导率变化。光热电效应和辐射热效应最重要的区别在于，光热电产生的光电流与光伏器件一样是自驱动的，而辐射热效应不施加外部偏置就无法观测到光电流。

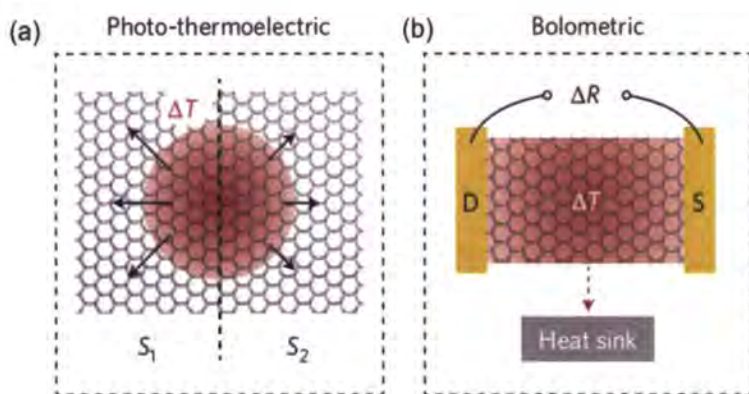


图 1.19 光热电效应和辐射热效应^[69]。(a) 光热电效应。(b) 辐射热效应。

Figure 1.19 Photo-thermoelectric effect and Bolometric effect. (a) Photo-thermoelectric effect. (b) Bolometric effect.

光电探测器的性能参数。为了便于对不同工作原理，不同器件结构和不同材料的光电探测器进行性能评估和比较，习惯上使用一套性能参数，主要包括：响应度、外量子效率、光电导增益、比探测度和响应时间等。

响应度（Responsivity, R ）定义为光电探测器的输出光电流 I_{ph} 与输入光功率的比值。公式表示为^[67]：

$$R = \frac{I_{ph}}{PS} \quad (1.1)$$

其中 I_{ph} 为光电流， P 为光功率密度， S 为探测器的有效面积。该参数代表探测器的光电转换能力，响应度越高，光电转换能力越强。商用硅和 InGaAs 器件在可见-近红外波段的响应度一般为 10^{-1} - 10^1 A/W 之间^[70]。

外量子效率 (External Quantum Efficiency, EQE) 是探测器收集的载流子数 (N_c) 与入射的光子数 (N_i) 的比值。 EQE 可以表示为^[67]:

$$EQE = \frac{N_c}{N_i} = \frac{I_{ph}/q}{P_m/h\nu} = \frac{hc}{q\lambda} R \quad (1.2)$$

其中, h 是普朗克常数, c 是光速, q 是电子电荷, λ 是入射光的波长。另外, 当光照射样品时, 部分光线会发生透射和反射, 因此只有一部分光子被吸收。吸收光子数可用 $N_A = N_i \eta_A$ 表示, 其中 η_A 为光吸收效率。收集的载流子数目与吸收的光子数之比, 称为内量子效率 (Internal Quantum Efficiency, IQE)。因此, IQE 被定义为:

$$IQE = \frac{N_c}{N_A} = \frac{EQE}{\eta_A} \quad (1.3)$$

光电导增益 (Photoconductive Gain, G)。光电导增益它可以被定量地理解为每入射一个光子, 器件探测到的光生载流子的数量, 与外量子效率相似。光电导增益取决于空穴寿命 ($\tau_{lifetime}$) 与电子渡越时间 ($\tau_{transit}$) 的比值, 公式如下:

$$\frac{\tau_{photocarriers}}{\tau_{transit}} = \frac{\tau_{photocarriers} \cdot \mu \cdot V_{ds}}{L^2} \quad (1.4)$$

基于光栅机制的光电探测器往往增益远大于 1, 主要是因为空穴被俘获以及电子与空穴之间迁移率的差异导致少子空穴寿命比多子电子的渡越时间长, 于是电子会多次地贡献光电流, 直到空穴被复合, 这样就相当于放大了初始光生电流, 产生了光增益。

比探测度 (Specific Detectivity, D^*)。比探测度代表了光电探测器的探测灵敏度, 定义为噪声等效功率 (NEP) 的倒数。在不同探测器之间比较时, 需要考虑探测器光敏面积 A , 带宽 Δf 等因素, 于是定义了归一化探测度, 即比探测度:

$$D^* = D \sqrt{A \Delta f} = \frac{\sqrt{A \Delta f}}{NEP} \quad (1.5)$$

为了快速评估探测度, 将暗电流引起的散粒噪声作为主要噪声源, 在测量带宽 Δf 为 1HZ 下, 于是就有了^[67]:

$$D^* = R \sqrt{\frac{A}{2qI_{dark}}} \quad (1.6)$$

其中, R 为响应度, A 为探测器光敏面积, I_{dark} 为暗电流。 D^* 越大表明探测弱光信号的能力越强, 探测灵敏度越高。对于商用 Si 基探测器, 其 NEP 约为 10^{-14} W

$\text{Hz}^{-1/2}$ ，比探测度约为 10^{12} Jones，对于商用 InGaAs 探测器， NEP 约为 10^{-14} - 10^{-16} $\text{W Hz}^{-1/2}$ ，比探测度约为 10^{12} - 10^{14} Jones^[71]。

响应时间。响应时间是评估光电探测器响应速度的性能参数。它包括上升时间 τ_{rise} 和衰减时间 τ_{decay} ，一般有两种方法来确定上升时间和衰减时间，第一种上升时间定义为电流从整个电流增量的 10% 增加到 90% 所需要的时间，衰减时间则为电流从整个电流增量的 90% 衰减到 10% 所需要的时间。第二种方法利用指数函数拟合来对上升部分和下降部分进行提取。上升时间定义为电流变化从最小值到最大值的 63% ($1-e^{-1}$) 所用时间，衰减时间则为电流从最大值衰减至其 37% (e^{-1}) 所需要的时间。商用硅和 InGaAs 器件在可见-近红外波段的响应时间最快可达 10^2 - 10^1 ns，然而由于二维材料本身缺陷状态的存在，基于二维材料的光电器件响应速度会慢很多^[70]。

二维光电探测器的研究进展。二维材料的带隙随层数的变化而变化，且覆盖波长范围广，可实现从紫外到可见，甚至红外太赫兹波段的灵敏探测。2013 年，Andras Kis 团队首次报道了基于单层 MoS_2 的光电晶体管，如图 1.20 (a) 所示，该光电探测器可实现 400-680 nm 波段范围内的探测，并且在 561 nm 波段表现出 880 A/W 的高响应度^[61]。但 MoS_2 的禁带宽度在 1.3-1.8 eV 之间，限制了其在红外波段的探测应用。2015 年，Jianlu Wang 等人首次将铁电材料与二维光电材料了结合，制备了基于 P(VDF-TrFE) 铁电栅的 MoS_2 光电晶体管，如图 1.20 (b) 所示，利用铁电的剩余极化有效抑制了 MoS_2 的暗电流，显著增强了探测器的探测灵敏度。而且，发现产生的铁电极化场可以对 MoS_2 的能带结构进行调控，实现了从可见光扩展到近红外波段 (0.85-1.55 μm) 的光电探测^[72]。黑磷作为一种天然的窄带隙 (块材 ~0.3 eV) 半导体，展现了在红外探测领域的研究前景。2016 年，Yanqing Wu 等人制备了基于黑磷的场效应晶体管，利用镍作为接触电极，如图 1.20 (c) 所示，在 900 nm 的近红外波段，300 K 下实现了 10^3 A/W 的响应度，低温 20 K 下实现了 7×10^6 A/W 的超高响应度^[73]。虽然黑磷表现出优异的红外探测能力，但其环境稳定性比较差。2018 年，Hailin Peng 等人制备了一种基于二维硒化铋 ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$) 半导体的新型近红外探测器，该光电探测器表现出从可见光到近红外区的宽波段响应，在近红外 1200 nm 波段的响应度可高达 65 A/W 左右，而且通过超快光电流动态扫描分析得到该探测器具有约 1 ps 的快速响应时间^[74]。以上研究都是基于单个器件而言，很多情况下单个光电探测器已不能满足系统需

求, 因此, 阵列光电探测器应运而生。Hailin Peng 等人开发了一种微凹版印刷和范德华外延相结合的方法, 如图 1.20(d)所示, 通过这种方法可以将制备的 In_2Se_3 晶体管阵列集成并封装到柔性光电探测器上, 并且在 633 nm 处产生超高的光响应度 $1650 \text{ A/W}^{[75]}$ 。Jongsun Lim 等人通过热分解法在 4 英寸 SiO_2/Si 晶片和柔性衬底上合成了均匀的 MoS_2 薄膜, 并制备了探测器阵列, 如图 1.20(e)所示, 该阵列表现出了良好的光电性能和柔性性能^[76]。

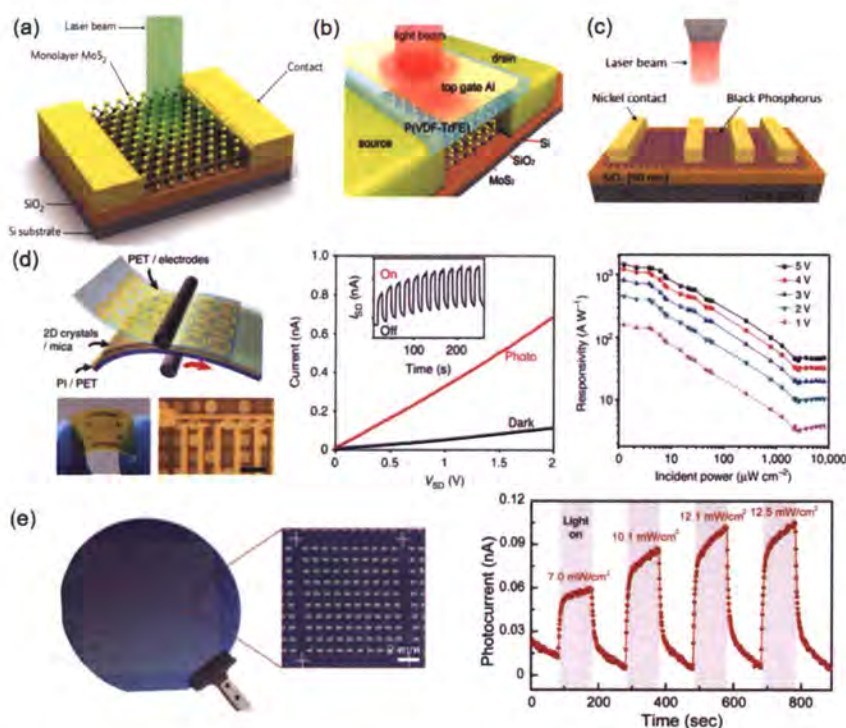


图 1.20 基于二维材料的光电探测器。(a) MoS_2 光电探测器^[61]。(b) 铁电局域场调谐的高性能 MoS_2 光电探测器^[72]。(c) BP 光电探测器^[73]。(d) In_2Se_3 柔性光电探测器阵列^[75]。(e) MoS_2 的光电探测器阵列^[76]。

Figure 1.20 Photodetectors based on 2D materials. (a) MoS_2 photodetector. (b) High performance MoS_2 photodetector tuned by ferroelectric local field. (c) BP photodetector. (d) In_2Se_3 flexible photodetector arrays. (e) MoS_2 photodetector arrays.

除了单独二维材料之外, 范德华异质结构在光电子器件领域也表现出了明显的优势。由于内建电场的存在一方面会降低器件的暗电流, 另一方面会还加速光生载流子的分离, 从而获得快速的响应时间。P. Kim 等人于 2014 年利用单层的 n 型 MoS_2 和 p 型 WSe_2 制备出首个原子级厚度的范德华 p-n 结, 如图 1.21 (a)

所示,该异质结表现出随栅压变化的光伏特性^[77]。图 1.21 (b) 为 Xiangfeng Duan 课题组于 2013 年设计的基于垂直的 graphene/MoS₂/graphene 范德华异质结构的光电探测器,达到了最大的外部量子效率 55%和内部量子效率 85%^[78]。如图 1.21 (c) 所示,2017 年, Miao Feng 课题组设计了 MoS₂/graphene/WSe₂ 异质结光电探测器。该结构实现了从可见光到短波红外波段的宽波段光检测,在近红外波段的比探测度可高达 10¹¹ Jones^[79]。

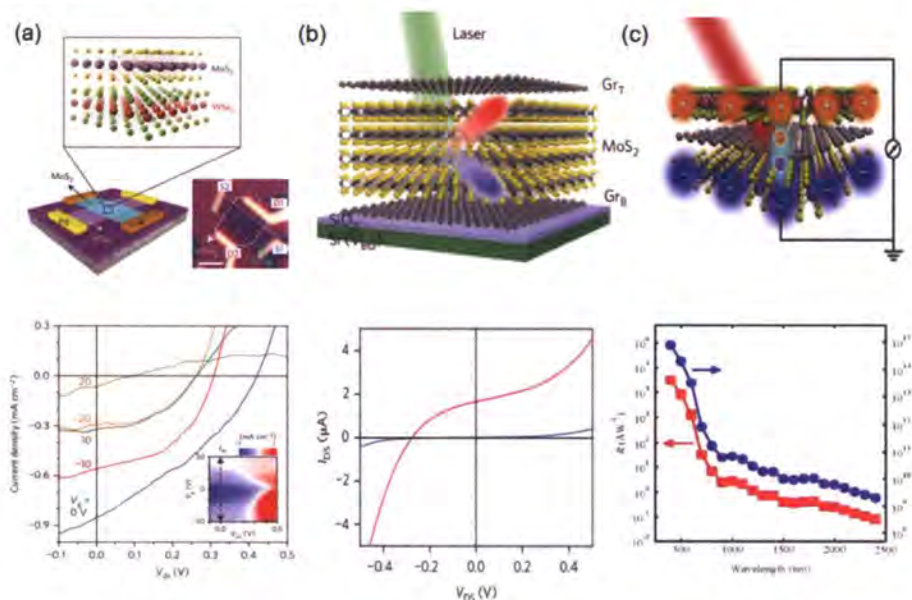


图 1.21 基于范德华异质结构的光电探测器。(a) MoS₂/WSe₂ 异质结光电探测器^[77]。(b) Graphene/MoS₂/graphene 垂直异质结光电探测器^[78]。(c) MoS₂/graphene/WSe₂ 异质结光电探测器^[79]。

Figure 1.21 Photodetectors based on van der Waals heterostructures. (a) Photodetector based on MoS₂/WSe₂ heterostructure. (b) Photodetector based on vertical graphene/MoS₂/graphene heterostructure. (c) Photodetector based on MoS₂/graphene/WSe₂ heterostructure.

对于在弱光下工作的超灵敏光电探测器需要一种增益机制,通过这种机制,一个入射光子可以诱导多个载流子在器件中传导电流。于是,基于二维材料杂化异质结构进入了人们的视野,这种结构由导电沟道层和光吸收层组成,工作于光栅效应机理,可以获得很高的增益^[80]。2012 年, Frank H. L. Koppens 等人利用窄带隙的 PbS 量子点 (QDs) 修饰在石墨烯表面,构建了新型混合零维/二维红外光电晶体管,实现了超高的光电探测增益~10⁸,如图 1.22 (a) 所示^[81]。这种光电

晶体管关键功能的实现是由一层强吸光的胶体量子点提供的, 光生载流子可以从量子点转移到石墨烯, 而另一种相反类型的载流子仍然被困在量子点层中。这些留在量子点层的载流子会导致光栅效应, 进而通过电容耦合改变石墨烯沟道电阻。该类型器件的特点是高增益, 主要源于石墨烯沟道的高载流子迁移率 ($1 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 以及由光栅效应引起的石墨烯沟道中载流子的再循环。如图 1.22(b) 所示, 2017 年, Deren Yang 等人利用硼掺杂的硅量子点与石墨烯的杂化混合结构, 实现了从紫外到近红外光波段的超宽光谱探测, 基于光栅效应, 在可见光波段的响应度高达 10^9 A/W , 比探测度可达 $10^{13} \text{ Jones}^{[82]}$ 。

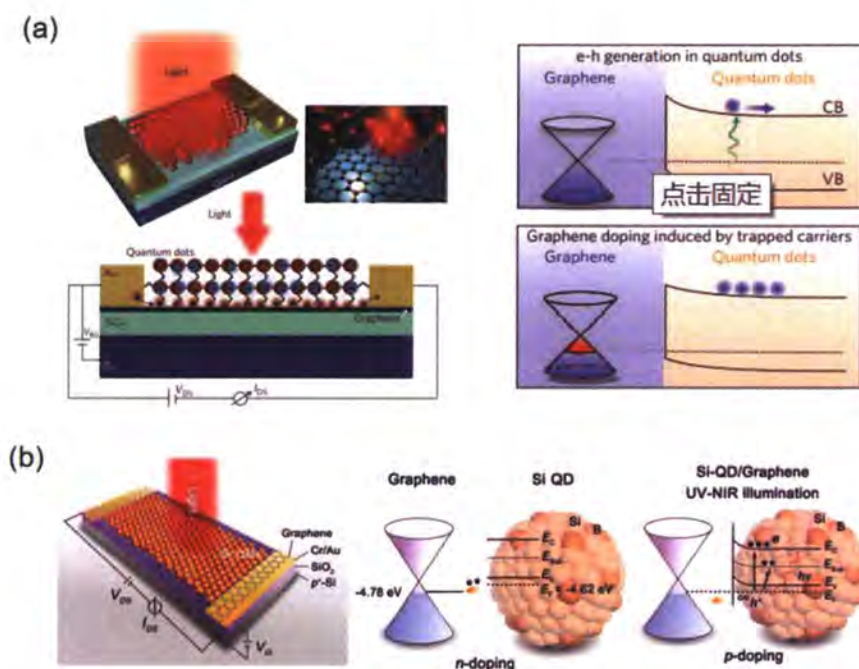


图 1.22 基于杂化结构的光电探测器。(a) 基于 PbS-QDs/graphene 杂化结构的光电探测器^[81]。(b) 基于 Si-QDs/graphene 杂化结构的光电探测器^[82]。

Figure 1.22 Photodetectors based on hybrid structures. (a) Photodetectors based on PbS-QDs/graphene hybrid structure. (b) Photodetectors based on Si-QDs/graphene hybrid structure.

1.5 本课题主要研究内容

到目前为止, 科研人员已经开发出数千种二维材料。这些材料有各自的优点也有各自的局限性, 在电子及光电子领域也得到了广泛的研究。但二维材料作为一新兴研究领域, 我们目前的研究成果仅仅是冰山一角, 更多具有特色的新型二

维材料及其功能器件有待进一步的探索和研究。本论文围绕新型低维材料展开,通过化学气相沉积方法实现了四种新型二维过渡金属硫族化合物及异质结构的可控制备,并系统研究了它们的电学和光电性能以及在电子和光电子器件中的应用潜力。本论文的论述主要从下面几个方面展开:

第一章简要介绍了本论文的研究背景。阐述了二维材料及其范德华异质结的基本性质、制备方法以及在电子、光电子器件领域的应用。针对目前的研究现状,提出本课题的研究内容。

第二章以构筑高性能红外探测器的角度出发,利用窄带隙 Te 为红外吸收层,MoS₂ 为导电沟道层,通过范德华外延法获得了 Te/MoS₂ 的垂直范德华异质结构。并系统研究了基于 Te/MoS₂ 范德华异质结构的光电探测性能,在通信波段 1550 nm 实现了高性能探测:超高的光响应度 ($>10^3$ A/W),比探测度 ($>10^{13}$ Jones) 以及快速的响应时间 (~ 15 ms)。

第三章基于目前二维材料领域 p 型材料紧缺的现状,以探寻新型二维 p 型半导体材料为目标。通过 CVD 方法首次可控合成了一种新型超薄 P 型半导体材料 α -MnS,并进一步探究了其电学性能和光电性能。基于 α -MnS 光电晶体管表现出典型的 p 型半导体特性,并且场效应开关比达到 10^6 的量级,而且在 473 nm 的可见光波段表现了超高的比探测度 ($\sim 3.2 \times 10^{14}$ Jones),响应度 (~ 139 A/W) 以及快速的响应时间 (~ 12 ms)。此外, α -MnS 纳米片表现出了良好的环境稳定性和优异的柔性能。

第四章在上一章基础之上,继续探寻新型二维材料 α -MnSe 的合成。利用 CVD 方法可控合成了超薄 α -MnSe 单晶,并且通过引入不同的 Mn 前驱体,获得了分别沿着 (001) 和 (111) 面生长的正方形样品和三角形样品。通过对其温度依赖的拉曼光谱的研究,确定了二维 α -MnSe 由顺磁相到反铁磁相的转变温度。并进一步研究了电学和光电性能,基于 α -MnSe 的晶体管表现出了明显 p 型传输特性,而且在 473 nm 处的具有 2.52×10^3 A/W 的超高响应度。

第五章以探寻新型三元二维铁磁材料的角度出发,利用 CVD 方法首次合成了三元非层状 Cr_xCu_{1-x}Se 单晶。并进一步研究了其电学和磁学性能,通过电输运测量证明 Cr_xCu_{1-x}Se 单晶具有半导体性质,通过物性测量系统的磁性测量,观测到明显的铁磁性能。

第六章是结论和展望。总结本课题的主要研究成果,针对已有结果,提出对

未来进一步深入研究的计划和展望。

第2章 基于 Te/MoS₂ 范德华异质结构的光电探测器

2.1 引言

红外探测已广泛应用于热成像、生物医学成像、夜视、信息通信、军事等现代多功能技术领域。根据探测波长,可分为近红外(NIR, 750 nm-3 μm), 中红外(MIR, 3 μm -15 μm)和远红外(MIR, 15 μm -1 mm)三个波段。不同波段的检测技术是由具有相应带隙的半导体来实现的。例如, Si, Ge 和 InGaAs 等半导体常用于近红外波段的探测,而中红外波段的探测通常依赖于窄带隙半导体化合物,如 PbS, PbSe 和 HgCdTe,在远红外波段的探测方面常用的是热传感技术。尽管传统的红外探测器已经成熟,但大规模发展仍面临许多挑战。例如, InGaAs/HgCdTe 技术既要承受昂贵的制造工艺,又要承受恶劣的操作条件, Hg 的毒性也给器件制造带来了严重的安全问题。而且,传统探测器的小型化困难和低柔性阻碍了其在柔性光电子领域的进一步应用。因此,迫切需要具有合适的带隙、宽带光谱范围内的高吸收率、高灵活性和高质量的新型材料来制备小型化和高性能的红外探测器。

近年来,基于二维材料的范德华异质结构由于可实现灵活的异质集成功能设计,而成为当前的研究热点。目前,基于二维范德华异质结构的光电二极管,如 BP/MoS₂、BP/WSe₂ 和 MoTe₂/MoS₂,已被用于红外光电检测^[83-85]。然而,由于缺乏内部增益,它们总是表现出非常低的光响应度。为了提高增益,人们开发了基于胶体量子点和二维材料的杂化结构,比如 PbS 量子点与 Graphene、MoS₂ 和 WSe₂ 等二维材料的结合^[86-89]。虽然获得了较高的增益,但是量子点的引入会给界面带来残留的表面活性剂和缺陷态,导致了低的界面质量,从而延长了响应时间。因此,设计一种既具有高响应度又具有快速响应时间的红外探测器已成为迫切需要。在本章的工作中,我们通过设计并利用外延生长法制备了一种新型的 Te/MoS₂ 范德华异质结构,通过拉曼和光致发光谱研究了两种材料之间的界面耦合作用,并进一步系统地研究了基于该结构的光电晶体管对红外波段的探测性能。本章的工作为范德华异质结在高性能、小型化的红外探测器中的应用提供了一种新的设计思路。

2.2 Te/MoS₂ 范德华异质结构的制备及表征

2.2.1 Te/MoS₂ 范德华异质结构的制备

图 2.1 为 Te/MoS₂ 范德华异质结构的外延生长示意图。第一步是在双温区真空石英管炉中, 利用 CVD 法在 SiO₂/Si 衬底上合成大面积单层 MoS₂ 纳米片。在这个过程中, 以三氧化钼 (MoO₃) 粉为钼 (Mo) 源, 硫 (S) 粉为 S 源, Si/SiO₂ 为生长基底。MoO₃ 粉末放置在高温区, 而 S 粉放置在低温区。放置好反应物后, 将石英管两端密封, 用纯氩气 (Ar) 清洗石英管 20 分钟以排除石英管内的氧气。然后设置高温区和低温区的温度分别为 850 °C 和 150 °C, 反应过程中以 50 sccm 的氩气 (Ar) 作为载气, 常压生长持续 15 min。反应结束后待系统自然冷却后, 在 Si/SiO₂ 基底上就得到了大面积的单层 MoS₂ 纳米片。

第二步, 以第一步中预先制备的单层 MoS₂ 纳米片作为基底, 利用物理气相沉积 (PVD) 方法在 MoS₂ 纳米片表面外延生长 Te 纳米线, 从而获得 Te/MoS₂ 的范德华异质结构。在这个过程中, Te 粉末作为 Te 源放置在高温区, 预先制备好的 MoS₂ 纳米片放置在低温区。同样地, 放置好反应物后, 将石英管两端密封, 用纯氩气 (Ar) 清洗石英管 20 分钟以排除石英管内的氧气。然后设置高温区和低温区的温度分别为 300 °C 和 150 °C, 利用 30 sccm 的氩气 (Ar) 作为载气将挥发的 Te 气氛携带到 MoS₂ 表面进行外延生长。由于 Te 具有一维螺旋链状结构, 链上的原子之间通过共价键连接, 而链与链间通过弱的范德华力结合, 所以 Te 倾向于生长为一维纳米结构^[90]。因此, 最终得到 1D/2D 混合维度的 Te/MoS₂ 的范德华异质结构。



图 2.1 Te/MoS₂ 异质结构的外延生长示意图。

Figure 2.1 Schematic illustration of epitaxial growth of Te/MoS₂ heterostructures.

2.2.2 Te/MoS₂ 范德华异质结构的表征

图 2.2 (a) 为利用外延生长法得到的 Te/MoS₂ 异质结构的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。可以看到, 上层 Te 纳米线的长度多数在 5 μm 左右, 下层 MoS₂ 纳米片的尺寸可达 35 μm。图 2.3 (a, b) 中给出了 MoS₂ 纳米片和 Te 纳米线的

原子力显微镜 (AFM) 图像, MoS₂ 纳米片的厚度为 0.8 nm, 确定为单层, 两根代表性的 Te 纳米线厚度分别为 31.4 nm 和 31.6 nm。而且, 我们发现生长在 MoS₂ 表面的 Te 纳米线有三种特定的生长方向, 角度间隔为 60°。图 2.2 (b) 显示了 Te 纳米线取向分布的直方图统计, 其中 86% 的 Te 纳米线遵循三种特定方向生长^[91]。而在以往的量子点与二维材料的杂化结构中, 转移到二维材料表面的量子点是随机分布的, 而且水热法合成的量子点缺陷态较多, 表面不可避免地留有残余的活性剂, 导致界面接触质量差。与此相反, 利用直接外延生长的 Te 纳米线与 MoS₂ 之间形成了高质量的范德华界面, 进而增强了层间的耦合作用。

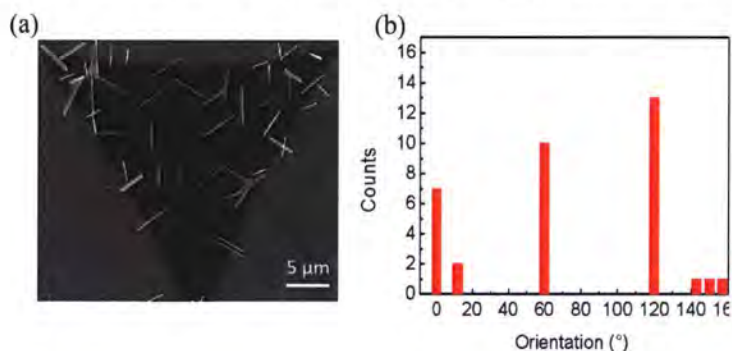


图 2.2 Te/MoS₂ 异质结构的扫描电子显微镜 (SEM) 表征。(a) 外延生长得到的 Te/MoS₂ 异质结构的 SEM 图。(b) Te 纳米线在 MoS₂ 表面外延生长取向分布的直方图统计。

Figure 2.2 Scanning electron microscopy (SEM) characterization of Te/MoS₂ heterostructures. (a) SEM image of Te/MoS₂ heterostructures. (b) The histogram statistics of the orientation distribution of Te nanowires onto MoS₂.

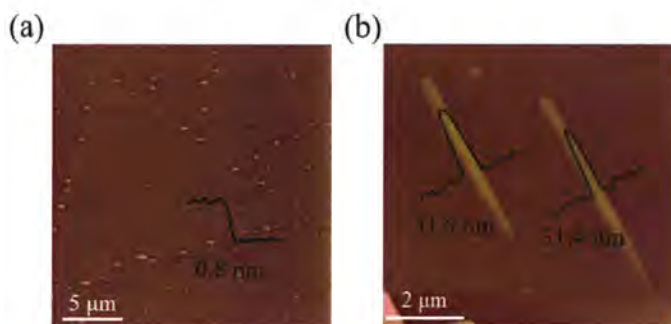


图 2.3 MoS₂ 和 Te 的原子力显微镜 (AFM) 表征。(a) MoS₂ 纳米片的 AFM 图像。(b) Te 纳米线的 AFM 图像。

Figure 2.3 Atomic Force Microscopy (AFM) characterization of Te/MoS₂ heterostructures. (a) AFM image of MoS₂ nanosheet. (b) AFM image of Te nanowires.

进一步地,我们采用拉曼光谱和光致发光(PL)谱来表征 Te 与 MoS₂ 范德华异质结的层间耦合作用。拉曼光谱和光致发光谱作为表征层间耦合效应最常用的工具,一般表现为结区拉曼峰位的移动及 PL 峰强度的淬灭^[92-94]。为此,我们分别通过外延生长法和物理转移法构建了两种类型的 Te/MoS₂ 异质结构来进行比较。外延生长法就是 2.2.1 小节中所阐述的制备方法,而对于物理转移法,具体步骤如下,(1) 分别在 SiO₂/Si 衬底上利用 CVD 和 PVD 方法合成 MoS₂ 纳米片和 Te 纳米线;(2) 将聚碳酸丙烯酯(Polypropylene carbonate, PPC)溶于苯甲醚得到 0.2 g/mL 的溶液,再将溶液旋涂到生长 Te 纳米线的硅片表面,并在 100℃ 下加热 10 分钟;(3) 在旋涂后的硅片四周固定塑料支撑框架,将 PPC 薄膜(包含 Te 纳米线)直接从硅片上剥离,并固定在转移台上;(4) 在光学显微镜下调整 Te 纳米线和 MoS₂ 的相对位置,使两者慢慢贴合,用 100℃ 加热增强两者的结合;(5) 将带有 PPC 和异质结的硅片放入丙酮中,加热至 60℃ 溶解掉 PPC 薄膜,从而得到转移的 Te/MoS₂ 的范德华异质结构。图 2.4(a)展示了单独的 MoS₂, 外延生长的 Te/MoS₂ 异质结构和物理转移的 Te/MoS₂ 异质结构的拉曼光谱。首先,对于单独 MoS₂ 的拉曼光谱,我们可以观察到单层 MoS₂ 的两个拉曼特征峰:面外振动模式的 A_{1g} 峰(~403.4 cm⁻¹)和面内振动模式的 E_{2g} 峰(~384.9 cm⁻¹)。对于外延生长的 Te/MoS₂ 异质结构的结区, A₁ (~119.6 cm⁻¹) 和 E₁ (~139.1 cm⁻¹) 分别对应 Te 的两个特征峰,而 A_{1g} 峰(~400.9 cm⁻¹) 和 E_{2g} 峰(~384.2 cm⁻¹) 是结区 MoS₂ 的特征峰^[95]。我们发现,与单独的 MoS₂ 相比,结区 MoS₂ 的 A_{1g} 和 E_{2g} 峰都发生了不同程度的红移,这表明了界面间发生了电荷的转移,即 Te 中的光生电子转移到了 MoS₂ 中^[93, 94]。而且,由于电子与 A_{1g} 声子的耦合比 E_{2g} 声子强,所以观测到 A_{1g} 峰有明显的红移(~2.5 cm⁻¹),而 E_{2g} 峰有轻微的红移^[94]。而对于物理转移的 Te/MoS₂ 异质结构,在转移过程中不可避免地会在界面残留一些聚合物等杂质,导致一个弱耦合的界面,因此,结区 MoS₂ 的 A_{1g} 和 E_{2g} 峰相比于单独的 MoS₂ 并没有明显的红移。图 2.4(b)展示了单独 MoS₂, 外延生长 Te/MoS₂ 异质结构和物理转移 Te/MoS₂ 异质结构的光致发光(PL)谱。与单独的 MoS₂ 相比,外延生长的异质结构中激子峰发生了明显红移,而且 PL 峰强度明显降低,再次印证了 Te/MoS₂ 界面存在电荷转移。由于从 Te 转移到 MoS₂ 的电子可以与 MoS₂ 中的光生电子空穴对结合形成带负电的激子(trion), trion 的形成会降低电荷复合,从而导致 PL 峰强度明显降低^[96]。但对于物理转移的 Te/MoS₂ 异质结构,

我们发现由于界面耦合较弱，其与单独的 MoS₂ 的 PL 谱相比无论是峰位还是峰强度都没有很明显的变化。因此，一系列表征证明外延生长的 Te/MoS₂ 异质结构具有更强的层间耦合作用，有效地保证了层间的载流子转移。

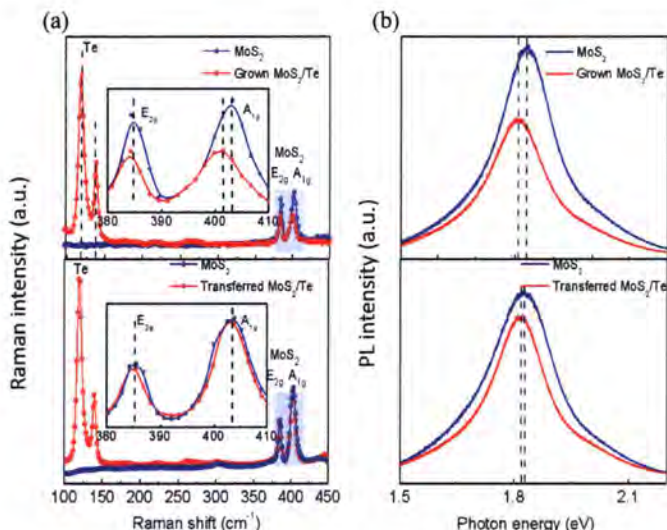


图 2.4 Te/MoS₂ 异质结构的拉曼光谱和光致发光谱。(a) 单独 MoS₂，外延生长 Te/MoS₂ 异质结构和物理转移 Te/MoS₂ 异质结构的拉曼光谱。(b) 单独 MoS₂，外延生长 Te/MoS₂ 异质结构和物理转移 Te/MoS₂ 异质结构的光致发光 (PL) 谱。图 (a) 中的插图是标记的蓝色区域的详细信息。

Figure 2.4 Raman and PL spectra of Te/MoS₂ heterostructures. (a) Raman and (b) PL spectra of individual MoS₂, Te/MoS₂ heterostructure prepared by epitaxial growth and Te/MoS₂ heterostructure prepared by physical transfer. The inset in Figure (a) is the details of the marked blue region.

2.3 Te/MoS₂ 范德华异质结构的光电性能研究

2.3.1 Te/MoS₂ 范德华异质结构的光电性能测试

首先，对于器件结构的设计，我们选用窄带隙 (~0.35 eV) 的 Te 纳米线作为红外吸收层，单层 MoS₂ 作为导电沟道层。图 2.5 (a) 展示了基于 Te/MoS₂ 异质结构的光电晶体管的示意图。由于 MoS₂ 本征带隙是在 1.2 eV~1.8 eV 之间，限制了其在红外波段的探测，而窄带隙 Te 纳米线的引入可以对红外光产生强烈吸收。进一步，得益于 Te 与 MoS₂ 之间形成的内建电场，Te 吸收光子后产生的光生载流子能够在内建电场的作用下转移到 MoS₂ 中，从而被夹在 MoS₂ 上的电极所收集，产生光电流，实现对红外光的探测。由于窄带隙的 Te 载流子浓度大，基于

单独 Te 的器件会产生很大的暗电流，所以，我们引入 MoS_2 作为导电沟道来降低暗电流，进而提高器件的比探测度。然后，对于器件的制备，我们先对外延生长的 Te/MoS_2 异质结构进行源极和漏极的图案设计，再通过电子束曝光技术（EBL）进行曝光，显影后再利用热蒸镀进行 Cr/Au （10/60 nm）的蒸镀，用作源/漏电极，硅基底作为栅极。最后，对于器件光电性能的测试，所有的测试都是通过 Lakeshore（TTP4）探针台进行的，并使用 Keithley 4200 半导体表征系统对数据进行收集。为了以防外界环境对器件性能的干扰，器件在测试过程中保持在 10^{-5} Pa 的真空环境下。而且，采用光斑直径分别为 0.92 cm 和 0.22 cm 的 1550 nm 和 808 nm 波长的激光器来测量器件的光电性能。

图 2.5（b）展示了 Te/MoS_2 异质结构光电晶体管在暗态和在 1550 nm 激光不同功率密度照射下的转移特性曲线，可以清楚地看到，电流随着功率密度的增加而增加，即使在 $0.07 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的超低功率密度下也能观察到明显的光响应。图 2.5（c）给出了暗态和光照状态下的输出特性曲线，也表现出了明显的光响应。光电流是光照下的源漏电流与暗电流（ I_{dark} ）之差，进一步，我们提取了不同栅压下光电流（ I_{ph} ）随功率密度（ P ）的关系，如图 2.5（d）所示，我们可以观察到光电流随功率密度单调线性增加，这表明光电流主要由光子的吸收产生。

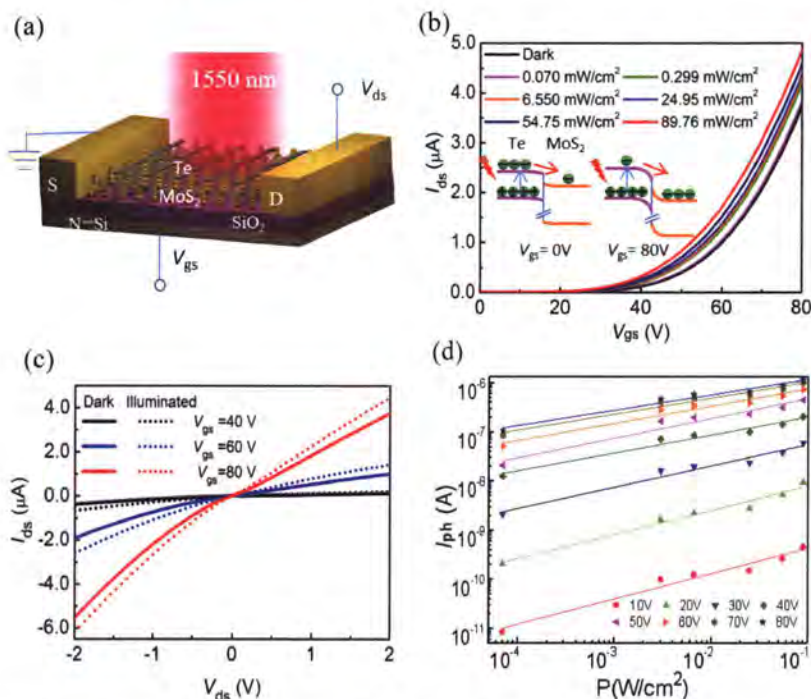


图 2.5 Te/MoS₂ 异质结构的光电性能。(a) Te/MoS₂ 光电晶体管的示意图。(b) 暗态和光照状态下的转移特性 (I_{ds} - V_{gs}) 曲线, 插图是 Te 和 MoS₂ 在 $V_{gs}=0$ V 和 80 V 时形成的能带图。(c) 暗态和光照状态下的输出特性 (I_{ds} - V_{ds}) 曲线。(d) 光电流与光功率密度的关系。

Figure 2.5 Optoelectronic properties of Te/MoS₂ heterostructures. (a) Schematic of Te/MoS₂ phototransistor. (b) Transfer characteristic (I_{ds} - V_{gs}) curves under dark and illumination state, the inset is the energy band diagrams at the junction formed by Te and MoS₂ under $V_{gs}=0$ V and 80 V. (c) Output characteristic (I_{ds} - V_{ds}) curves under dark and illumination state. (d) Photocurrent is plotted as a function of power densities.

为了进一步评估基于 Te/MoS₂ 异质结构的光电晶体管的光电探测性能, 我们计算了器件的响应度 (R)、比探测度 (D^*) 和光电导增益 (G)。2.6 (a) 给出了 Te/MoS₂ 异质结构在不同功率密度下的响应度与栅压的关系, 可以看到, 响应度随栅压的增大而增大, 并且在 $P=0.299$ mW/cm² 和 $V_{gs}=80$ V 时达到了最大响应度 $\sim 10^3$ A/W。这种光响应的栅压可调性现象可以解释为: 由于电场的屏蔽效应, 所施加的栅极电压主要调节下层 MoS₂ 的费米能级, 如图 2.5 (b) 中的插图所示, 当栅极电压较低 ($V_{gs}=80$ V) 时, MoS₂ 导电沟道处于关态, Te 与 MoS₂ 之间形成较弱的内建电场, 导致 Te 中的部分光生电子转移到 MoS₂, 产生较小的光电流^[97]。随着栅极电压的增加, MoS₂ 的费米能级上升, 使得 Te 和 MoS₂ 之间形成更

强的内建电场，增强的内建电场促进了光生载流子更有效的传输，直接导致光电流的增加，进而提高响应度。此外，我们还研究了响应度 (R) 与功率密度 (P) 之间的关系。如图 2.6 (b) 所示，随着功率密度的增加，光响应度呈下降趋势，这种现象一方面可能是由于随着功率密度的增加，被内建电场分开的光生载流子增多，而分离的光生载流子又会产生一个与内建电场方向相反的电场从而削弱内建电场。减弱的内建电场导致了部分光生载流子的复合，使得光生载流子不能有效分离，从而降低了响应度；另一方面可能是由于材料本身缺陷态的存在，导致部分光生载流子被俘获。比探测度 (D^*) 是表征光电探测器性能的另一个关键参数。图 2.6 (a) 给出了比探测度和栅压的关系，可以看出，在 $V_{gs}=80\text{ V}$ 和 $P=0.299\text{ mW/cm}^2$ 时，最大探测度可达 $\sim 10^{12}$ Jones，可与目前最先进的二维材料光电探测器相媲美。此外，图 2.6 (d) 给出了光电导增益 (G) 随功率密度的变化，最大增益可达 $\sim 10^3$ 。高增益的来源可以归结于光栅效应，在 Te 和 MoS_2 之间的垂直内建电场的作用下，Te 纳米线中的光生电子转移到 MoS_2 导电沟道层中，产生光电流。而由于势垒的存在，光生空穴会留在 Te 一侧。这样留在 Te 一侧的空穴会起到类似栅场的作用，会将负极的电子感应到 MoS_2 沟道中来，该电子又会在电场的作用下运动到正极被收集，如此循环直到正电中心消失，这就放大了初始光生电流，产生高增益，进而得到高响应度。

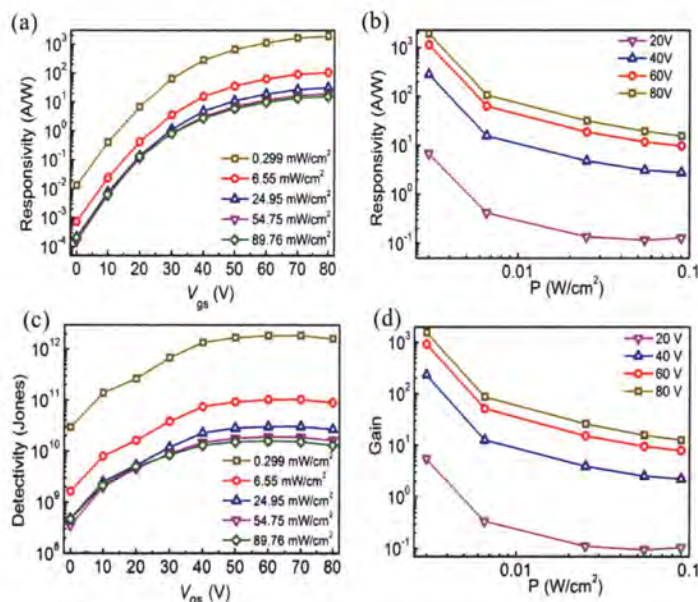


图 2.6 Te/MoS₂ 异质结构的光电性能参数。(a) Te/MoS₂ 异质结构的响应度与栅压的关系。(b) 响应度与功率密度的关系。(c) 比探测度与栅压的关系。(d) 光电导增益与功率密度的关系。

Figure 2.6 Optoelectronic properties parameters of Te/MoS₂ heterostructures. (a) Responsivity of the Te/MoS₂ heterostructures is plotted as a function of gate voltages. (b) Responsivity is plotted as a function of power densities. (c) Specific detectivity is plotted as a function of gate voltages. (d) Photoconductive gain is plotted as a function of power densities.

此外，可重复和可逆的动态光响应也是评估光探测器性能的一个重要方面。在开启光源 10 s 和停止照射 10 s 的循环照射下，图 2.7 (a) 给出了在功率密度分别为 24.95 mW/cm² 和 6.55 mW/cm² 时，光电探测器的光开关响应。稳定的光开关响应表明了 Te/MoS₂ 光电晶体管具有良好的光开关特性和长期稳定性。图 2.7 (b) 显示了一个放大后的光响应周期，受仪器测量分辨率的影响，测得的上升时间和下降时间分别为 15 ms 和 32 ms，与之前基于量子点与二维材料异质结构的光电晶体管相比，其响应速度要快很多。此外，我们还测试了器件在 808 nm 激光下的光响应。如图 2.7 (c) 所示，在 808 nm 波长下，也可以观察到稳定的可逆光开关行为，而且得到了更快的上升时间 11 ms 和下降时间 22 ms，见图 2.7 (d)。

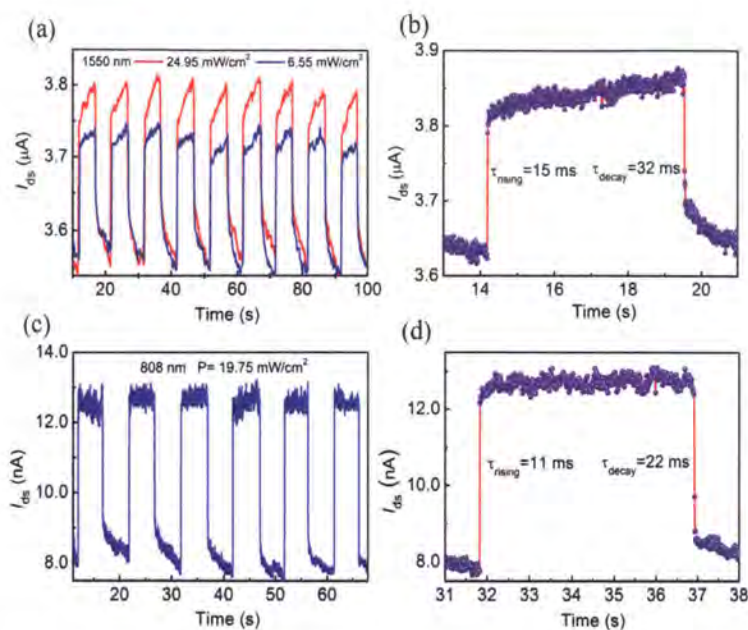


图 2.7 Te/MoS₂ 异质结构的动态光响应。(a) 在 1550 nm 激光下, Te/MoS₂ 异质结构的动态光响应。(b) 在 1550 nm 激光下的响应时间。(c) 在 808 nm 激光下, Te/MoS₂ 异质结构的动态光响应。(d) 在 808 nm 激光下的响应时间。

Figure 2.7 Dynamic photoresponse of Te/MoS₂ heterostructures. (a) Dynamic photoresponse of Te/MoS₂ heterostructures at 1550 nm. (b) The response time at 1550 nm. (c) Dynamic photoresponse of Te/MoS₂ heterostructures at 808 nm. (d) The response time at 808 nm.

在我们的器件结构中, Te 作为红外吸收层对器件的探测性能影响是非常重要的, 所以, 我们还系统研究了 Te 纳米线在 MoS₂ 表面的覆盖度对 Te/MoS₂ 异质结构器件探测性能的影响。在外延生长过程中, Te 纳米线的生长密度与生长时间有密切关系。我们发现, Te 纳米线的密度随着生长时间的增加而增加。所以, 通过控制生长时间我们得到了不同覆盖度的 Te 纳米线。如图 2.8 (a) 所示, 当 Te 纳米线表面覆盖度约 30% 时, 测得的光电探测器上升时间约为 23 ms, 下降时间约为 39 ms。随着 Te 纳米线的覆盖度进一步增加到 50% 甚至 60%, 上升和衰减时间分别约为 23 ms 和 32 ms, 15 ms 和 32 ms, 如图 2.8 (b, c) 所示。这一结果表明, 响应时间对 Te 纳米线的表面覆盖没有明显的依赖性。图 2.8 (d) 展示了异质结构的光响应度与 Te 纳米线表面覆盖度的关系。可以清楚地看到, 光响应度随着 Te 纳米线密度的增加而增大。这主要是由于 Te 的密度越大, 则光敏面积越大, 吸收的光子越多, 转移到沟道层的光生载流子越多, 产生的电流就

越大, 进而响应度越大。但 Te 纳米线的表面覆盖度也不能过大, 否则很容易连入沟道, 产生很大的暗电流, 进而导致器件性能退化。

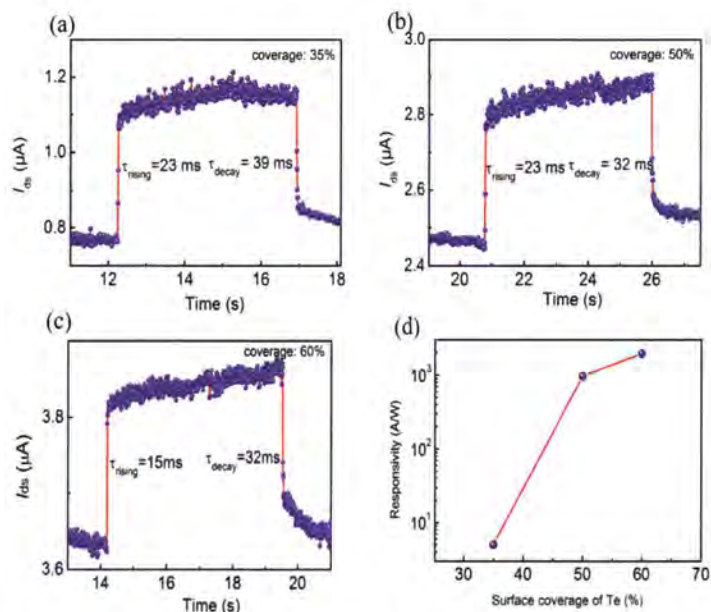


图 2.8 Te/MoS₂ 异质结构在不同 Te 纳米线覆盖度下的光响应。(a-c) Te/MoS₂ 异质结构在不同 Te 纳米线覆盖度下的响应时间。(d) Te/MoS₂ 异质结构在不同 Te 纳米线覆盖度下的响应度。

Figure 2.8 Photoresponse of Te/MoS₂ heterostructures with different coverage of Te nanowires. (a-c) The response time of Te/MoS₂ heterostructures with different coverage of Te nanowires. (d) The responsivity of Te/MoS₂ heterostructures with different coverage of Te nanowires.

2.3.2 Te/MoS₂ 范德华异质结构的光响应机理

为了进一步分析 Te/MoS₂ 异质结构的光响应机理, 我们分别制备了基于单独 MoS₂ 纳米片和 Te 纳米线的光电晶体管。图 2.9 (a) 给出了 MoS₂ 晶体管的转移曲线, 具有 n 型导电特性, 场效应开关比可达 6 个量级, 由于带隙本身限制, 在 1550 nm 激光照射下并没有表现出明显光响应, 见 2.9 (b)。而对于 Te 晶体管, 表现出了弱 P 型的导电特性, 而且在 1550 nm 处具有很明显的光响应, 如图 2.9 (c) 所示。这证明了在我们的 Te/MoS₂ 异质结构中, 光产生的载流子主要来源于 Te 纳米线, 然后再经界面转移到 MoS₂ 沟道层被收集, 从而达到红外探测的目的。

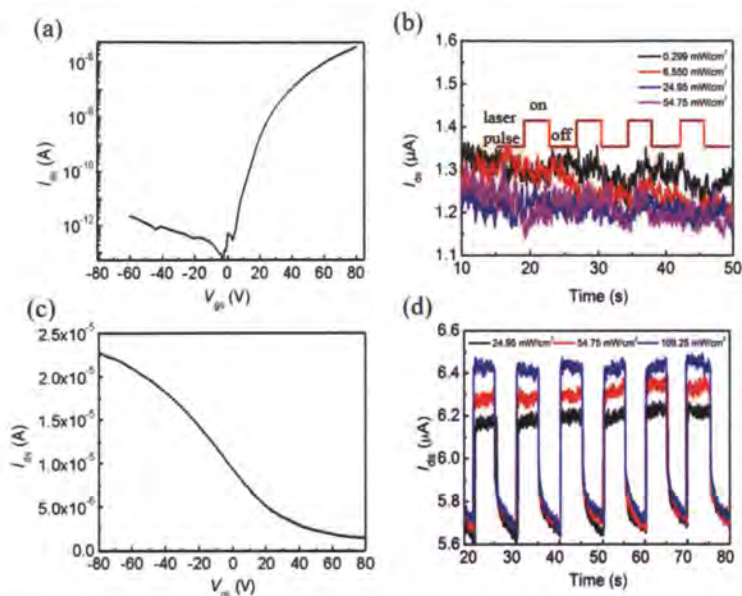


图 2.9 单独 MoS₂ 和单独 Te 晶体管的光电性能。(a) 基于单独 MoS₂ 的晶体管的暗态转移曲线。(b) 单独 MoS₂ 在 1550 nm 激光照射下的动态光响应。(c) 基于单独 Te 晶体管的暗态转移曲线。(d) 单独 Te 在 1550 nm 激光照射下的动态光响应。

Figure 2.9 Optoelectronic properties of individual MoS₂ and individual Te transistors. (a) Transfer curve of individual MoS₂ transistor at dark state. (b) Dynamic photoresponse of individual MoS₂ transistor under illumination of 1550 nm. (c) Transfer curve of individual Te transistor at dark state. (d) Dynamic photoresponse of individual Te transistor under illumination of 1550 nm.

紧接着，我们测试了单独 Te 纳米线晶体管对 1550 nm 红外光的探测性能，并在响应时间，光响应度，比探测度以及光开关比等方面将其与 Te/MoS₂ 异质结构进行比较。首先，在响应时间方面，如图 2.10 (a) 所示，单独 Te 的器件测得的上升时间和下降时间分别为 110 ms 和 170 ms，响应速度明显低于 Te/MoS₂ 异质结构的响应时间 15 ms 和 32 ms。这是因为 Te/MoS₂ 异质结中形成的垂直内建电场的存在加速了光生电子与空穴的分离，同时，Te 与 MoS₂ 之间的层间耦合作用促进了界面处的电荷转移，使得响应时间比单独 Te 器件更快。在光响应度方面，由于 Te 纳米线的光敏面积非常小，根据响应度的定义公式，响应度与器件的有效面积成反比，因此，单独的 Te 器件比 Te/MoS₂ 异质结构器件表现出稍高的响应度，如图 2.10 (c, d) 所示。值得注意的是，单独 Te 器件由于带隙窄，载流子浓度高，导致了很高的暗电流 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ A，见图 2.9 (c)。而暗电流等效于

一个噪声源,暗电流越大,噪声越大,对弱光信号的探测能力越差,进而导致低的比探测度 $\sim 10^{10}$ Jones,如图 2.10 (c) 所示。然而,在 Te/MoS₂ 异质结构器件中利用 MoS₂ 作为导电通道层,具有相对较低的暗电流 $\sim 10^{-13}$ A,见图 2.9 (a),因此表现出更高的比探测度 $\sim 10^{13}$ Jones。同时,由于 Te 的暗电流大,测得的光开关比仅为 1.5,而在 Te/MoS₂ 异质结构中,光开关比可达 100,如图 2.10 (e, f) 所示。因此,综上所述,Te/MoS₂ 异质结构器件的光探测性能整体优于单独 Te 纳米线器件。

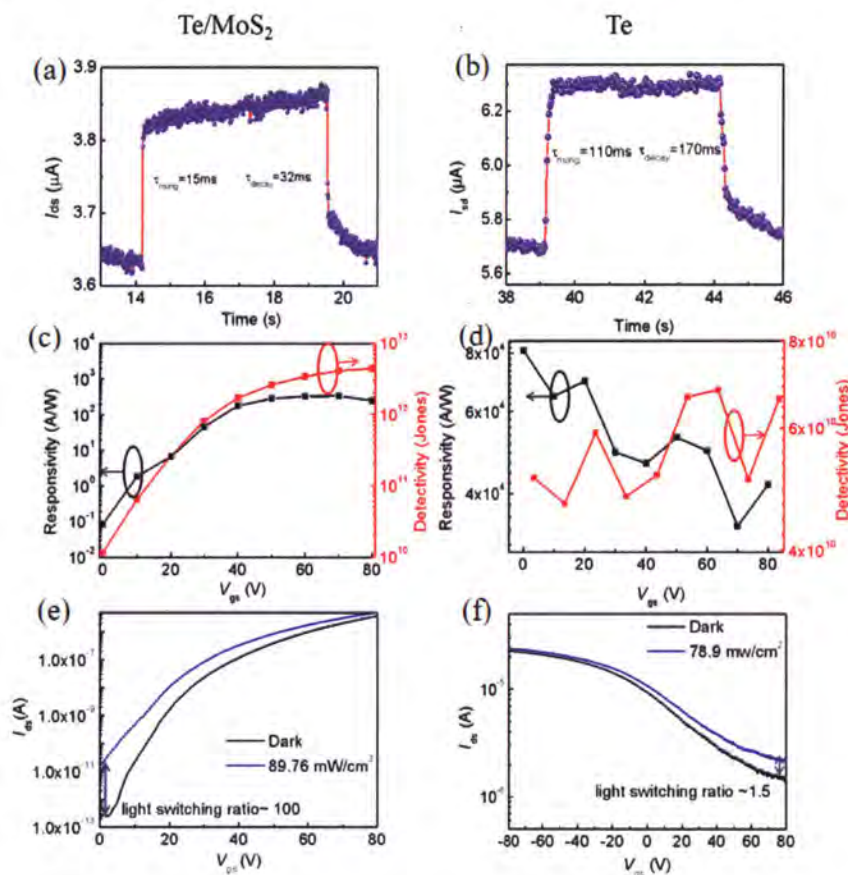


图 2.10 单独 Te 与 Te/MoS₂ 异质结构的光电性能比较。

Figure 2.10 The comparison of optoelectronic properties between individual Te and Te/MoS₂ heterostructure.

此外,我们还将 Te/MoS₂ 异质结构的红外探测器与之前报道的基于二维异质结构的红外探测器作了比较。如表 2.1 所示,可以清楚地看到我们的 Te/MoS₂ 异质结构器件,无论在响应度还是响应时间方面都明显优于其他二维红外探测器。

这主要归因于两个方面：首先，对于基于 p-n 结的光电二极管，在 p-n 结处建立的势垒阻止了载流子再循环，因此不会产生增益，导致非常低的响应度。而我们的垂直器件结构设计，使得器件工作于光栅效应，产生了高增益，从而有效地提高了响应度；另外，与之前报道的基于量子点与二维材料的异质结构（如 graphene/PbS QDs 和 MoS₂/PbS QDs）相比，在我们的结构中，Te 纳米线外延生长在 MoS₂ 表面，两者之间的层间耦合作用促进了光生载流子的转移，响应速度有了很大的提高。

表 2.1 基于二维异质结构的不同红外探测器的光电性能比较。

Table 2.1 Comparison of optoelectronic properties for different infrared photodetectors based on 2D heterostructures.

	波长 (nm)	响应度 (A/W)	上升时间 (ms)	下降时间 (ms)
Te/MoS ₂ (本工作)	1550	1.9×10^3	15	32
Graphene/carbon nanotube ^[98]	1550	30	/	/
BP/WSe ₂ ^[84]	1550	0.5	0.8	0.8
QDs-like-arrays graphene ^[99]	1470	0.2	~100000	~100000
Graphene/InAs nanowires ^[100]	1000	10^{-4}	/	~250
MoS ₂ /PbS QDs ^[88]	980	6×10^5	/	350-400
WSe ₂ /PbS QDs ^[89]	970	10^5	7	480
Graphene/PbS QDs ^[86]	400-750	1.7×10^3	1000	10000

2.4 本章小结

在本章中，我们首先通过选择窄带隙的 Te 作为红外吸收层，MoS₂ 作为导电沟道层，设计了基于 Te/MoS₂ 垂直范德华异质结构的红外探测器。然后我们先利用 CVD 方法合成单层 MoS₂ 纳米片，再利用 PVD 法在 MoS₂ 纳米片的表面外延生长 Te 纳米线阵列，制备了 Te/MoS₂ 的垂直范德华异质结构，并通过电子束曝光，热蒸镀等微纳加工技术制备了基于 Te/MoS₂ 结构的光电探测器。在这个结构中，我们通过拉曼光谱和光致发光谱的表征表明了 Te 与 MoS₂ 间存在有效的层间耦合，促进了载流子在界面的转移。而且，得益于垂直结构的设计，使得器件

工作于光栅效应，在通信波段 1550 nm 实现了高性能探测：超高光响应度 ($>10^3 \text{ A/W}$)，探测度 ($>10^{13} \text{ Jones}$) 以及快速的响应时间 ($\sim 15 \text{ ms}$)，整体性能优于之前报道的二维红外探测器。本章的研究为范德华异质结构在下一代高性能，小型化红外探测器的研究提供了设计思路。

第3章 新型二维 p 型材料 α -MnS 的合成与光电性能研究

3.1 引言

近年来,基于二维材料的 p-n 结由于其具有原子级陡峭界面、可调谐的能带结构以及有趣的层间耦合作用,已成为纳米电子学和光电子学领域基础研究和应用研究的重要组成部分。到目前为止,一些二维 p-n 结,如 $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$, WSe_2/WS_2 , BP/MoS_2 已经被证明具有显著的可调谐的电子特性和光电子特性^[83, 101, 102]。但是,由于目前研究最多的二维材料大多是基于 n 型的导电类型,导致仅有非常少的二维 p-n 结被成功构筑。而且,对于互补逻辑器件,发光器件以及光电探测器件的结构设计, p 型材料是必不可少的。之前的大部分研究都是通过高功函的金属接触或化学掺杂方法将 n 型导电类型的二维材料转化为 p 型导电类型,但这些方法并不适合实际的应用^[103]。比如利用高功函的金属将双极性材料如 WSe_2 、 MoTe_2 和 BP 实现 p 型特性,但由于金属半导体接触的费米级钉扎效应,预期的结果会大大减弱^[104]。另外,最近有研究通过化学掺杂来获得 p 型 MoS_2 , 但 p 型 MoS_2 的载流子迁移率会受到掺杂剂散射的限制,并对其固有性能造成了不良影响^[105]。此外,在一些已报道的 p 型材料中,环境不稳定性也是一个关键问题,这一直制约着它们的实际应用^[106]。因此,迫切需要探索具有高稳定性和优良性能的新型本征 p 型二维材料。近年来,有报道分别用溶液法和气相沉积法成功制备了二维本征 p 型 Te 和 Se 纳米片,为制备新型二维 p 型材料开辟了道路^[21, 107]。

α -MnS 作为 VIIB 族过渡金属硫族化合物的重要成员之一,具有良好的电子、光电和磁性性能。 α -MnS 作为具有 2.7 eV 宽禁带的 p 型材料,有望弥补当下二维 p 型半导体材料的不足。然而,目前关于二维 α -MnS 晶体的制备、基本性质和应用方面的报道非常少。与范德华层状材料不同, α -MnS 具有非层状结构,受三维强化学键的限制,二维超薄 α -MnS 单晶的可控生长仍然是一个挑战。在本章的工作中,我们首次用卤化物辅助的范德华外延法成功合成了高质量的超薄非层状 α -MnS 单晶,合成的 α -MnS 晶体畴区尺寸可达百微米,厚度薄至几纳米。制备的 α -MnS 场效应晶体管表现出典型的 p 型输运特性,其开关比超过 10^6 。同时, α -MnS 光电晶体管在 473 nm 光照下具有 3.2×10^{14} Jones 的比探测率,以及

139 A/W 的高响应度和 12 ms 的快速响应时间。此外，我们合成的 α -MnS 晶体表现出良好的环境稳定性和优异的柔性性能。本工作中 α -MnS 的成功制备不仅丰富了二维材料领域 P 型材料的种类，而且为二维范德华异质结尤其是 p-n 结的构筑提供了新的选择。

3.2 α -MnS 纳米片的制备及表征

3.2.1 α -MnS 纳米片的制备

α -MnS 具有立方岩盐型结构，空间群为 Fm-3m (225)，晶格参数 $a = 5.217$ Å。由于在立方相结构中 (111) 面具有最低的形成能，并保持最紧密的排列方式，因此，(111) 面为优先生长面。图 3.1 (a, b) 给出了 α -MnS (111) 面的顶视图和侧视图。从顶视图可以看出 α -MnS (111) 面的原子呈六边形排列，插图显示了八面体配位。从侧视图可以看出， α -MnS (111) 面由 Mn 层和 S 层交替构成，而且原子之间通过化学键连接，具有非层状结构，每个重复单元的厚度为 9.05 Å。我们采用熔融盐辅助的范德华外延生长法在云母基底上合成了超薄的 α -MnS 单晶。高纯度 MnCl_2 粉末 (99.999%, Alfa) 和 S 粉 (99.98%, Alfa) 分别作为 Mn 源和 S 源。在制备过程中，首先将 MnCl_2 粉末与少量 NaCl 混合后放入石英舟，并放置在双温区管式炉的高温区中心，适量的 S 粉放置在低温区中心。解理的氟晶云母片 ($\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$) 作为生长基底放置在距离高温区中心 3-6 cm 的位置。然后设置高温区和低温区的温度分别为 660°C-680°C 和 150°C，开始加热前，先用机械泵抽空管道，再用高纯度氩气冲洗 10 分钟，以清除管道中残留的氧气。反应过程中以氩气 (Ar) 和氢气 (H_2) 作为载气，常压生长持续 30 分钟后，待系统自然冷却后就可以在云母衬底上获得超薄的 α -MnS 纳米片。图 3.2 展示了在其他生长条件 (比如生长温度，生长时间，载气流量等因素) 一致的情况下，添加与未添加 NaCl 制备的 α -MnS 纳米片，可以看到，不加 NaCl 的情况下，得到的样品不仅尺寸小而且厚度大，见图 3.2 (a)，加入 NaCl 后得到了大尺寸的超薄 α -MnS 纳米片，见图 3.2 (b)。这主要是因为加入 NaCl 后有效降低了前驱体的熔点，从而使得前驱体具有较高质量流量，更倾向于生长大尺寸的超薄纳米片^[20,37]。此外，在生长过程中通过仔细调控生长参数，可以实现 α -MnS 晶体的可控生长。如图 3.1 (c, d) 所示， α -MnS 纳米片的厚度可以薄至 7.5 nm，畴区尺寸可达~86 μm 。

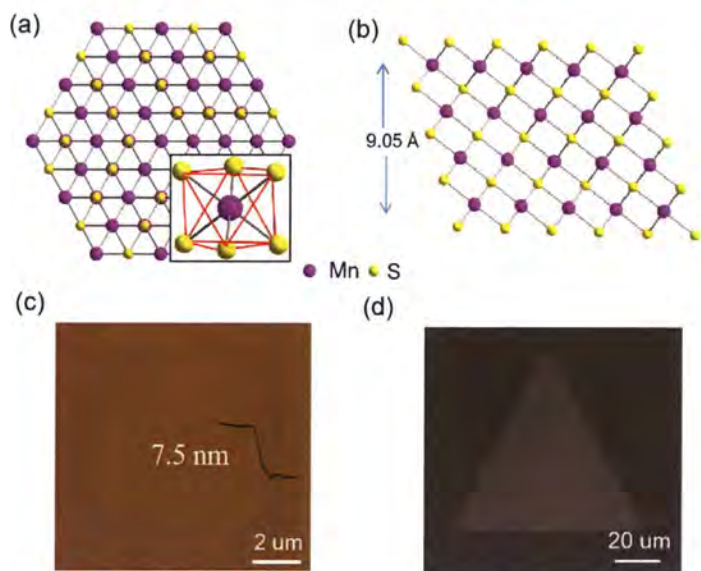


图 3.1 二维 α -MnS 纳米片的晶体结构和形貌。(a, b) α -MnS (111) 面的顶视图和侧视图的晶体结构。紫色原子为 Mn 原子, 黄色原子为 S 原子。插图显示了八面体配位。(c) 厚度为 7.5 nm α -MnS 纳米片的 AFM 图像。比例尺: 2 μm 。(d) 尺寸为 86 μm 的 α -MnS 纳米片的光学 (OM) 图像。比例尺: 20 μm 。

Figure 3.1 Crystal structure and morphologies of 2D α -MnS nanosheets. (a, b) Crystal structure diagrams of α -MnS (111) plane with top and side view. The Mn atom is purple, and the S atom is yellow. Inset shows the octahedral coordination. (c) A typical AFM image and the corresponding height profile of α -MnS nanosheet with thickness of 7.5 nm. Scale bar : 2 μm . (d) Optical microscopy (OM) image of a typical α -MnS nanosheet with the edge length of 86 μm . Scale bar : 20 μm .

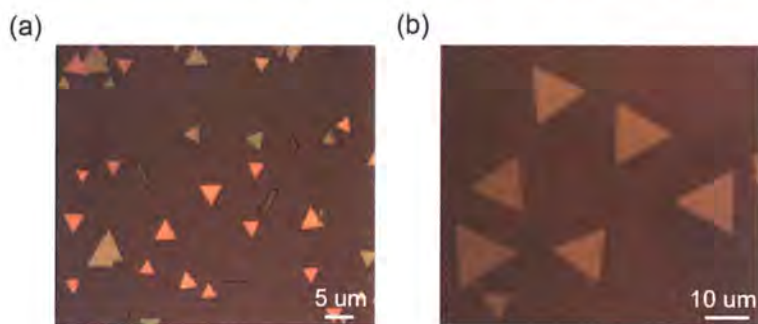


图 3.2 NaCl 对 α -MnS 纳米片生长的影响。(a) 未加入 NaCl 合成的 α -MnS 纳米片光学图片。(b) 加入 NaCl 合成的 α -MnS 纳米片光学图片。

Figure 3.2 Effect of NaCl on the growth of α -MnS nanosheets. (a) OM image of as-grown α -MnS nanosheets without adding NaCl. (b) OM images of as-grown α -MnS nanosheets after adding NaCl.

在 CVD 生长过程中,有几个重要的因素影响着二维材料的合成,如生长温度、生长时间和载气流量。通过调节这些生长参数,可以有效地控制合成的二维晶体的畴区大小和厚度。当我们想要探究一个参数对生长的影响时,需要在保持其他参数不变的前提下,只改变选定的参数。例如,如果我们想研究生长温度的影响,我们可以在其他生长参数(生长时间、载气流量)保持不变的情况下,在不同的生长温度下合成 α -MnS 晶体。图 3.3 (a) 展示了在不同温度下制备的纳米片的 AFM 图。可以看出,纳米片随温度从 645 °C 上升至 690 °C,其厚度也由 12.6 nm 增大为 31.5 nm,这主要归因于在较高的温度下前驱体的过量供应。接着,我们也研究了 CVD 生长过程中生长时间对 α -MnS 纳米片的影响。从图 3.3 (b) 可以看出,随着生长时间由 15 min 延长至 45 min, α -MnS 纳米片的尺寸逐渐由 12 μm 增大至 125 μm 。这是因为随着生长时间的延长可以不断地为晶体的生长提供前驱体,进而扩大畴区的尺寸。此外,我们发现还可以通过调节载气流量来调节样品的成核密度。如图 3.3 (c) 所示,随着载气流量的增加,成核密度明显增大。当载气流量小于 40 sccm 时,由于前驱体供应不足则不会产生晶体。而如果载气流量过大(>150 sccm),过多的前驱体供应导致高的成核密度和小的畴区尺寸。所以合适的载气流量控制对二维晶体的生长也非常重要。通过以上一系列的实验,可以基本确定生长过程中各参数对生长情况的影响,当然各参数之间也具有交互影响。通过调节生长参数,我们可以有效控制 α -MnS 晶体的尺寸与厚度大小。

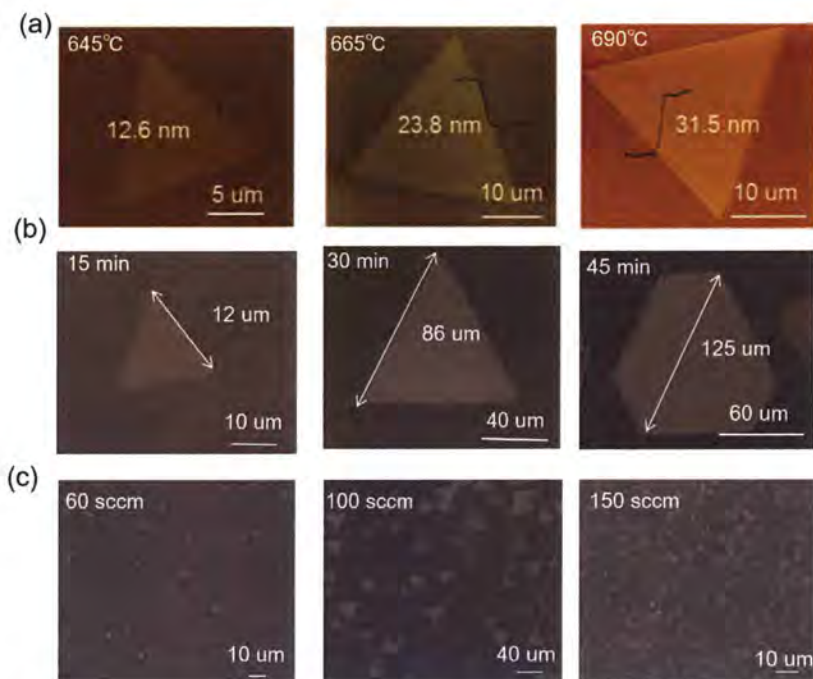


图 3.3 α -MnS 纳米片的生长调控。(a) 在 645°C, 665°C 和 690°C 的不同温度下生长的 α -MnS 纳米片的 AFM 图像。(b) 在 15 min、30 min 和 45 min 的不同生长时间下的 α -MnS 纳米片的光学图像。(c) 在 60 sccm、100 sccm 和 150 sccm 不同载气流量下 α -MnS 纳米片的光学图像。

Figure 3.3 Growth modulation of α -MnS nanosheets. (a) AFM images of as-grown α -MnS nanosheets at different temperatures of 645 °C, 665 °C and 690 °C. (b) OM images of as-grown α -MnS nanosheets at different growth time of 15, 30 and 45 min. (c) OM images of as-grown α -MnS nanosheets at different carrier gas flows of 60 sccm, 100 sccm and 150 sccm.

3.2.2 α -MnS 纳米片的表征

由于 MnS 具有三种不同的晶体结构：稳态的 α -MnS（岩盐型结构）、亚稳态的 β -MnS（闪锌矿型结构）和 γ -MnS（纤锌矿型结构），其中 β -MnS 和 γ -MnS 都只能在低温下存在，在高温下易转化为 α -MnS。因此，我们首先采用 X 射线衍射（XRD）来确定所得 MnS 样品的晶体结构。由于云母基底的 XRD 峰过多，所以为了避免云母的 XRD 杂峰干扰，我们把云母上制备的样品转移至蓝宝石基底。转移步骤如下：（1）在生长 MnS 的云母基底上旋涂两层 PMMA，每涂完一层就在 100°C 的加热板上加热 10 min；（2）将旋涂好的云母放进去离子水中，用镊子轻轻将 PMMA 薄膜（包含 MnS 纳米片）揭起放置于蓝宝石基底并在 100°C 下加

热 20 min; (3) 将带有 PMMA 和 MnS 的蓝宝石放入丙酮中, 加热至 60℃ 溶解掉 PMMA 薄膜并用高纯氮气吹干, 得到转移到蓝宝石基底上的 MnS 样品。如图 3.4 (a) 所示, 给出了转移到蓝宝石衬底上的样品的 XRD 峰, 经过对比, 其与 α -MnS 的标准卡片 (PDF#01-1089) 可以很好地对应, 确定了样品的岩盐型晶体结构。然后, 利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 来测定样品的元素组成和化学态。如图 3.4 (b) 所示, 结合能 653.6 eV 和 641.65 eV 处的峰分别对应 α -MnS 的 Mn 2p^{1/2} 和 Mn 2p^{3/2} 态, 而结合能 162.05 eV 和 160.90 eV 处的两个峰分别对应 α -MnS 的 S 2p^{1/2} 和 S 2p^{3/2} 态^[108, 109]。

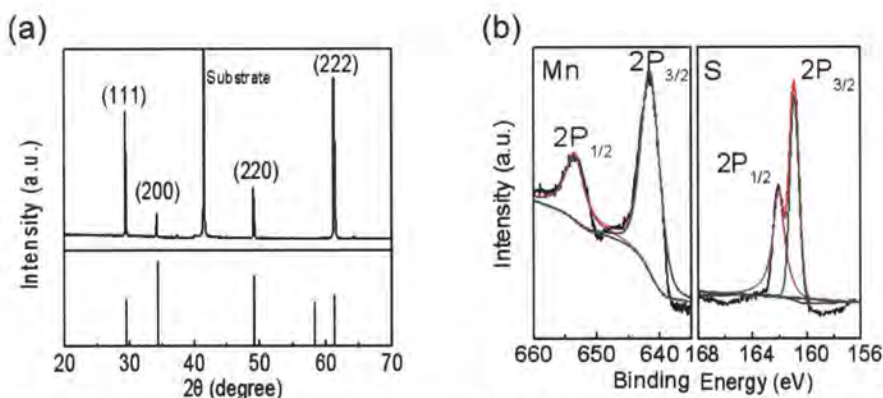


图 3.4 α -MnS 纳米片的表征。(a) α -MnS 纳米片的 XRD 谱图。(b) α -MnS 中 Mn 2p 和 S 2p 的 XPS 谱图。

Figure 3.4 Characterization of α -MnS nanosheets. (a) XRD spectra of α -MnS nanosheets. (b) XPS spectra of Mn 2p and S 2p for α -MnS.

进一步, 为了分析样品的原子结构信息和结晶质量, 我们利用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 对合成的 α -MnS 纳米片进行表征。如图 3.5 (a), α -MnS 的 HRTEM 图像展示了完美的晶格条纹信息, 测得的晶格间距为 0.18 nm, 恰好归属于 α -MnS 的 (220) 晶面。插图展示了其相应的选区电子衍射图 (SAED), 仅检测到的一套六边形衍射斑点表明了合成的 α -MnS 纳米片具有完美的单晶结构。此外, 我们也对同一个三角形 α -MnS 纳米片的不同区域做了一系列 SAED 表征, 如图 3.6 所示, 不同区域的 SAED 图案显示出几乎相同的取向 (偏差在 0.1° 以内), 再次验证了 α -MnS 的单晶性质。另外, 根据图 3.5 (b) 的能量色散谱 (EDS) 显示, 生长的样品除了含有 Mn 和 S 元素外, 不含其他杂质。而且, 图 3.5 (c, d) 给出的元素分布图也证实了 Mn 和 S 元素在合成样品中的均匀分布。总之,

通过以上一系列 XRD, XPS 以及 HRTEM 的表征, 证明我们合成了高质量的二维 α -MnS 单晶。

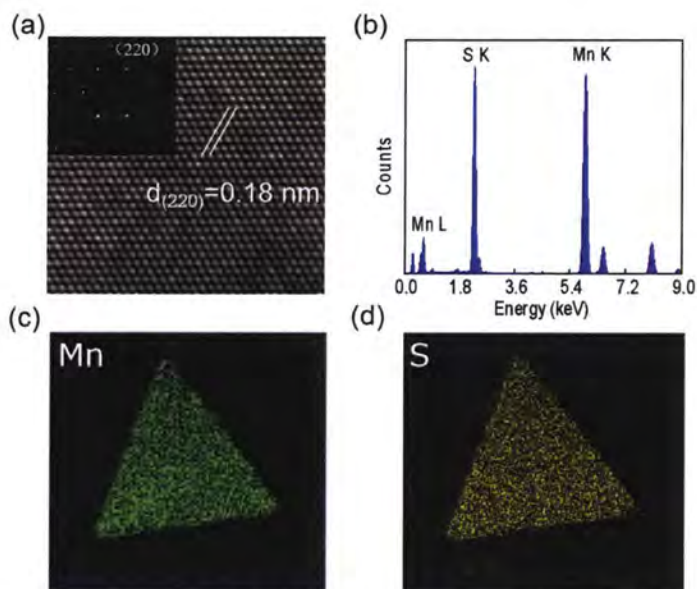


图 3.5 α -MnS 纳米片的高分辨表征。(a) α -MnS 纳米片的 HRTEM 图像。插图显示了相应的选区电子衍射。(b) α -MnS 纳米片的 EDS 谱。(c, d) α -MnS 纳米片中 Mn 和 S 的元素分布。

Figure 3.5 High-resolution characterization of α -MnS nanosheets. (a) HRTEM image of α -MnS nanosheet. Inset shows the corresponding SAED pattern. (b) EDS spectrum of α -MnS nanosheet. (c, d) Elemental mapping of Mn and S in α -MnS nanosheet.

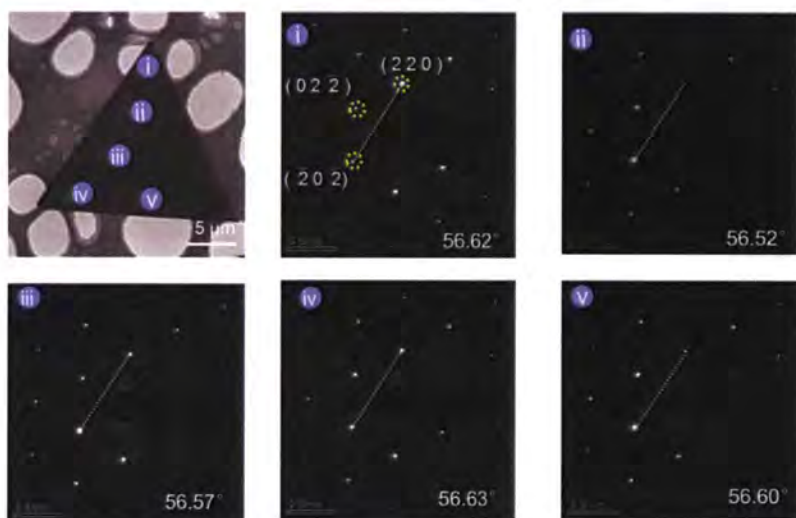


图 3.6 五个不同区域的选区电子衍射图样。

Figure 3.6 SAED patterns obtained from five different regions.

3.3 α -MnS 纳米片的光电性能研究

3.3.1 α -MnS 纳米片的电学性能

为了进一步研究 α -MnS 纳米片的电学特性，我们在云母基底上原位制备了基于 α -MnS 纳米片的顶栅场效应晶体管。器件制备的具体步骤如下：（1）源极和漏极区域首先由电子束曝光系统（EBL）来曝光，然后利用热蒸镀沉积源漏电极 Cr/Au（8/60 nm），得到 α -MnS 的两端器件；（2）在制备好的的两端器件上热沉积 1 nm 的铝（Al）作为缓冲层，随后，利用原子层沉积（ALD）技术在上面生长 30 nm 的高 k 介电层氧化铪 HfO_2 ；（3）最后，利用 EBL 方法曝光顶栅电极区域，并用热蒸镀沉积顶栅电极 Cr/Au（5/15 nm），得到 α -MnS 顶栅场效应晶体管。我们首先研究了顶栅 α -MnS 晶体管在室温下的输出和转移特性。图 3.7（a）为 α -MnS 晶体管不同栅极电压下的输出特性曲线，该晶体管对应的纳米片的厚度为 16.78 nm，见图 3.7（a）插图。其输出特性表现出了明显的线性关系，表明 α -MnS 与金属电极之间具有很好的欧姆接触。图 3.7（b）给出了器件在不同偏压下的转移特性。可以看出，器件具有典型的 p 型导电特性，而且场效应开关比可达 10^6 ，远远高于之前报道的二维 p 型材料，如 GeSe（ $\sim 10^2$ ）、Te（ $\sim 10^2$ ）和 BP（ $\sim 10^5$ ）[9, 110, 111]。

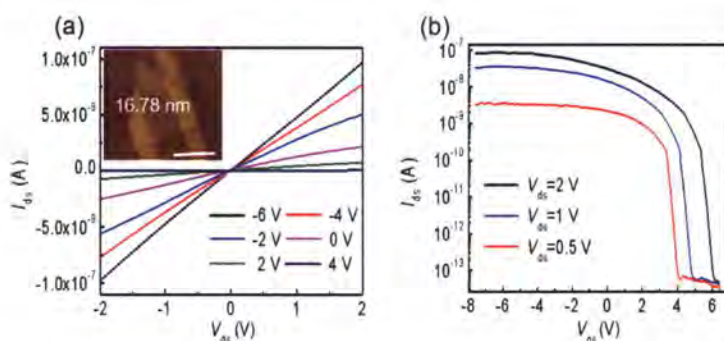


图 3.7 α -MnS 场效应晶体管的电学特性。(a) α -MnS 场效应晶体管在不同栅电压下的输出特性。插图为器件的 AFM 图像，厚度为 16.78 nm，比例尺为 5 μm 。(b) α -MnS 场效应晶体管在不同偏压下的转移特性。

Figure 3.7 Electrical characteristics of α -MnS FETs. (a) Output characteristics of a typical α -MnS FET at different gate voltages. Inset shows the AFM image of the device with the thickness of 16.78 nm, scale bar is 5 μm . (b) Transfer characteristics of this α -MnS FET at different bias voltages.

为了进一步深入探究载流子输运机理，我们研究了不同温度下的电学特性。

图 3.8 (a) 展示了 α -MnS 晶体管在不同温度 (80 K-300 K) 下的输出特性曲线, 可以看到在不同温度下仍能保持很好的线性关系。如图 3.8 (b) 给出了 α -MnS 晶体管在不同温度下的转移特性曲线。根据热电子发射模型^[112]:

$$I_{\text{sat}} = AA^*T^2 \exp[-e\Phi_B/(k_B T)] \quad (3.1)$$

其中 A 是接触面积, A^* 是理查森常数 ($4\pi em^*k_B^2h^{-3}$, 其中 m^* 和 h 分别为有效质量和普朗克常数), e 为电子电荷, Φ_B 为肖特基势垒高度, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度。从不同温度的转移特性曲线 (图 3.8 (b)) 中提取并处理, 得到了不同栅极电压下 $\ln(I_{\text{ds}}/T^2)$ 与 $1000/T$ 的线性理查森曲线, 见图 3.8 (c)。其斜率是与肖特基势垒高度 Φ_B 有关的参数, 进而从斜率中得到了在不同栅压下的肖特基势垒高度 Φ_B , 如图 3.8 (d) 所示。其中, 平带条件下对应的势垒高度为 70.8 meV。在栅压大于平带电压, 即 $V_{\text{gs}} > V_{\text{FB}}$ 时, 载流子输运符合热电子发射模型, 表明沟道电流主要由热电子发射主导; 而在栅压小于平带电压, 即 $V_{\text{gs}} < V_{\text{FB}}$ 时, 由于隧穿电流的出现, 曲线明显偏离线性, 在这个范围内, 沟道电流除了热电子发射的贡献外, 还有隧穿电流的贡献。因此, 即使存在肖特基势垒, 隧穿电流的出现使得器件表现出良好的欧姆接触^[113]。

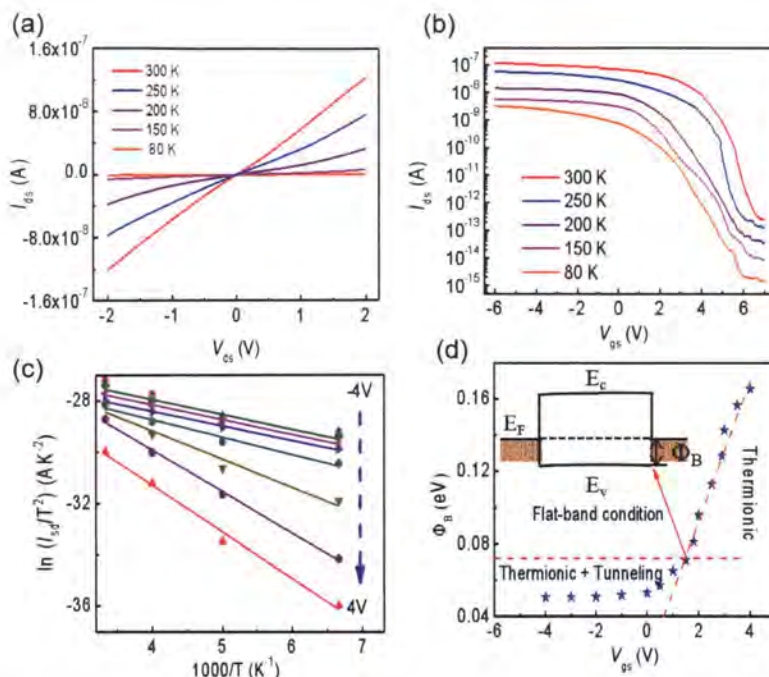


图 3.8 α -MnS 场效应晶体管温度依赖的电学特性。(a) α -MnS 场效应晶体管在不同温度下的输出特性。(b) α -MnS 场效应晶体管在不同温度下的转移特性。(c) 不同栅极电压下 $\ln(I_{ds}/T^2)$ 与 $1000/T$ 的理查森图。(d) α -MnS 场效应晶体管在不同栅极电压下的有效势垒高度。插图为平带条件下的能带图。

Figure 3.8 Temperature-dependent electrical characteristics of α -MnS FETs. (a) Output characteristics of α -MnS FETs at different temperatures. (b) Transfer characteristics of α -MnS FETs at different temperatures. (c) The Richardson plot of $\ln(I_{ds}/T^2)$ versus $1000/T$ at various gate voltages. (d) Extracted effective barrier height as a function of gate voltages for α -MnS FETs. Inset is the band diagram at flat band condition.

此外，我们还制备了一系列不同厚度的 α -MnS 场效应晶体管，研究了其与厚度相关的电学性能。如图 3.9 所示，给出了厚度从 5.97 nm 增大到 42.63 nm 的 14 个 α -MnS 顶栅器件的 OM 图像和相应的 AFM 图像。图 3.10 (a, b) 分别给出了 α -MnS 场效应晶体管在不同厚度下的输出特性和转移特性曲线。进一步提取了 α -MnS 场效应晶体管的场效应开关比，如图 3.10 (c) 所示，我们发现场效应开关比随着厚度有先增大后减小的趋势，而且在厚度约为 18.72 nm 时，开关比达到最大 $\sim 10^6$ 。当纳米片厚度逐渐增大到超过 40 nm 时， α -MnS 晶体管无法完全关闭，这种现象在其他 2D 半导体材料中很常见，可以解释为只有德拜长度以

内的沟道区域会被栅极电场耗尽，而德拜长度以外的通道区域则不会被耗尽，所以厚度很大的纳米片会保持较高的关态电流，很难完全关闭^[114]。此外，我们计算了不同厚度纳米片的场效应迁移率，利用迁移率公式：

$$\mu = Lg_m / [W(\epsilon_r \epsilon_0 / d)V_{ds}] \quad (3.2)$$

其中 L 为通道长度， W 为通道宽度， g_m 为从转移特性曲线中提取的跨导， ϵ_r 为 HfO_2 的介电常数 ($\epsilon_r=19$)， ϵ_0 为真空介电常数 ($\epsilon_0=8.85 \times 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$)， d 为 HfO_2 的厚度 30 nm， V_{ds} 为偏置电压。我们发现载流子迁移率随厚度增加而增大，在 34 nm 处达到最大值 $\sim 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，测得的 α -MnS 纳米片迁移率较低的原因可能来源于材料体内缺陷散射或界面缺陷散射。

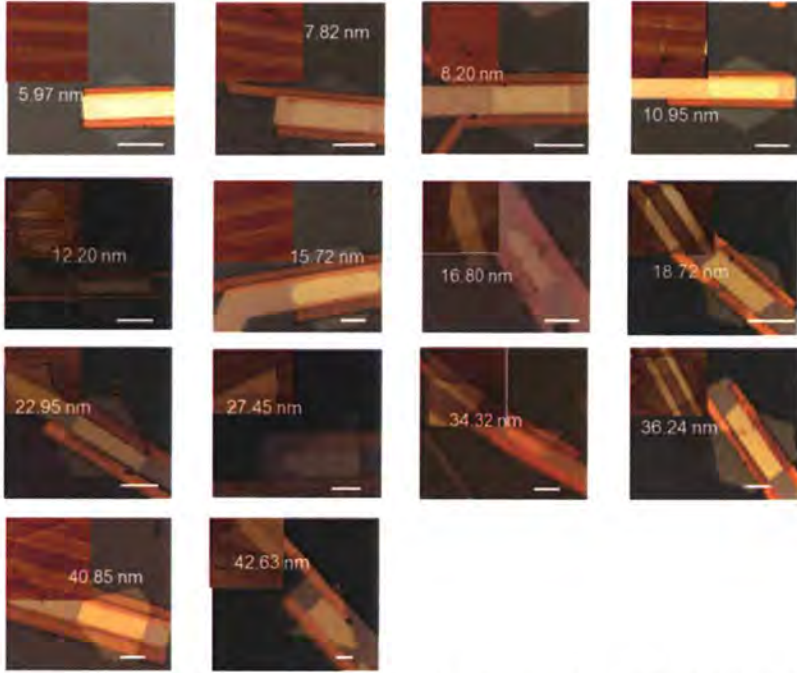


图 3.9 不同厚度的 α -MnS 顶栅器件的 OM 图像和相应的 AFM 图像。比例尺为 5 μm 。

Figure 3.9 OM images and the corresponding AFM images of top-gating α -MnS devices with different thickness. The scale bar is 5 μm .

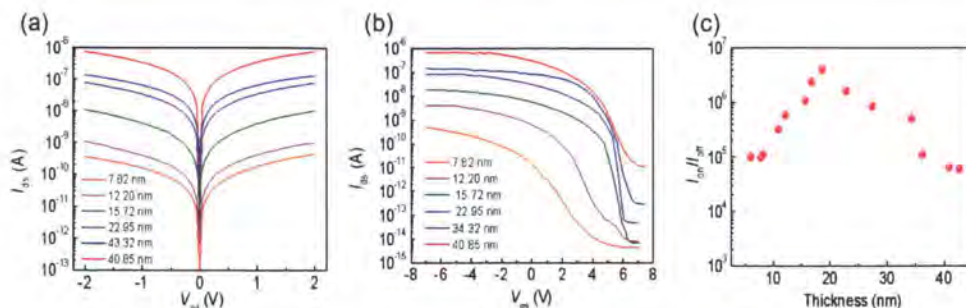


图 3.10 α -MnS 场效应晶体管厚度依赖的电学特性。(a) α -MnS 场效应晶体管在不同厚度下的输出特性。(b) α -MnS 场效应晶体管在不同厚度下的转移特性。(c) 厚度为 16.78 nm 的器件转移特性的温度依赖性。(d) α -MnS 场效应晶体管的场效应开关比厚度依赖关系。

Figure 3.10 Thickness-dependent electrical characteristics of α -MnS FETs. (a) Output characteristics of α -MnS FETs at different thickness. (b) Transfer characteristics of α -MnS FETs at different thickness. (c) Thickness-dependent field-effect on/off ratio of α -MnS FETs.

此外，二维材料的环境稳定性对其性能以及应用研究都是至关重要的。为了研究生长的 α -MnS 纳米片的环境稳定性，我们又构建了两端 α -MnS 晶体管，没有顶层 HfO_2 的封装。如图 3.11 所示，即使将器件暴露在空气中 30 天，器件性能也并没有表现出明显的退化。因此，证明我们所制备的 α -MnS 纳米片在空气中下具有良好的稳定性。

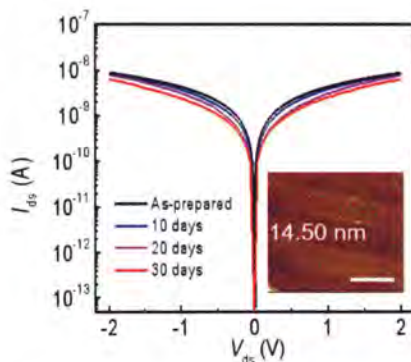


图 3.11 两端器件的环境稳定性测量。

Figure 3.11 Environmental stability measurement of the two-terminal device.

3.3.2 α -MnS 纳米片的光电性能

进一步，我们研究了 α -MnS 光电晶体管的光电探测性能。图 3.12 (a) 展示

了以 30 nm 厚的高介电常数 HfO_2 作为介电层的顶栅 α -MnS 光电晶体管的示意图, 利用光斑直径为 0.30 cm 的 473 nm 激光对其光电性能进行了测试。如图 3.12 (b), 我们对制备的厚度为 18.72 nm 的 α -MnS 光电晶体管测试了在暗态和以及不同功率密度照射下的转移特性曲线, 光响应显示出了明显的栅极可调性。即使在极弱的光照强度 $\sim 0.283 \text{ mW/cm}^2$ 下, 也能观察到显著的光响应, 尤其在关态附近, 光开关比接近 10^5 。进一步测量了不同功率密度下 α -MnS 光电晶体管的输出特性, 见图 3.12 (c), 可以看到, 电流随功率密度的增加而逐渐增大。我们计算了响应度 (R) 和比探测度 (D^*) 来进一步评估器件的光探测性能。如图 3.12 (d) 可以看出, 在 $V_{\text{gs}} = -6 \text{ V}$ 和 $V_{\text{ds}} = 2 \text{ V}$ 条件下, 功率密度为 0.283 mW/cm^2 时, 响应度可达 139 A/W 。与其他二维材料, 如 BP ($\sim 4.0 \times 10^{-4} \text{ A/W}$)、 MoS_2 ($\sim 4.2 \times 10^{-4} \text{ A/W}$) 和 SnS_2 ($\sim 2 \text{ A/W}$) 相比, 该结果显得更为优越^[115-117]。另外, 我们发现器件的响应度随着入射功率密度的增加而降低, 这可以归因于 α -MnS 材料内部缺陷或 α -MnS 与介电层间界面产生的陷阱态。另外, 得益于 α -MnS 光电晶体管的超低关态电流, 在 $V_{\text{gs}} = 6 \text{ V}$ 时比探测度可达到 $3.2 \times 10^{14} \text{ Jones}$ 。这一结果远远优于先前报道的基于二维材料的光电探测器, 如 MoS_2 ($\sim 10^7 \text{ Jones}$)、 CdTe ($\sim 10^9 \text{ Jones}$) 和 GaS ($\sim 10^{10} \text{ Jones}$)^[23, 116, 118]。此外, 可重复和可逆的光响应行为也是评价光探测器性能的一个重要方面。图 3.12 (e) 显示了在 $V_{\text{gs}} = -6 \text{ V}$ 的周期光照下, 在 5.23 mW/cm^2 、 23.77 mW/cm^2 和 105.53 mW/cm^2 三种不同功率密度下的光电晶体管的光开关特性。两态间高度稳定和可逆的光开关行为表明 α -MnS 光电晶体管具有良好的周期开关特性和长期稳定性。同时, 如图 3.12 (f), 我们提取了光电晶体管在不同栅压下的响应时间。一般来说, 上升时间和衰减时间分别定义为光电流达到其最大值的 $(1 - e^{-1}) \approx 63\%$ 和 $e^{-1} \approx 37\%$ 所需要的时间。在 $V_{\text{gs}} = -6 \text{ V}$ 时, 得到了最快的响应速度, $\tau_{\text{rising}} = 21 \text{ ms}$ 和 $\tau_{\text{decay}} = 13 \text{ ms}$ 。

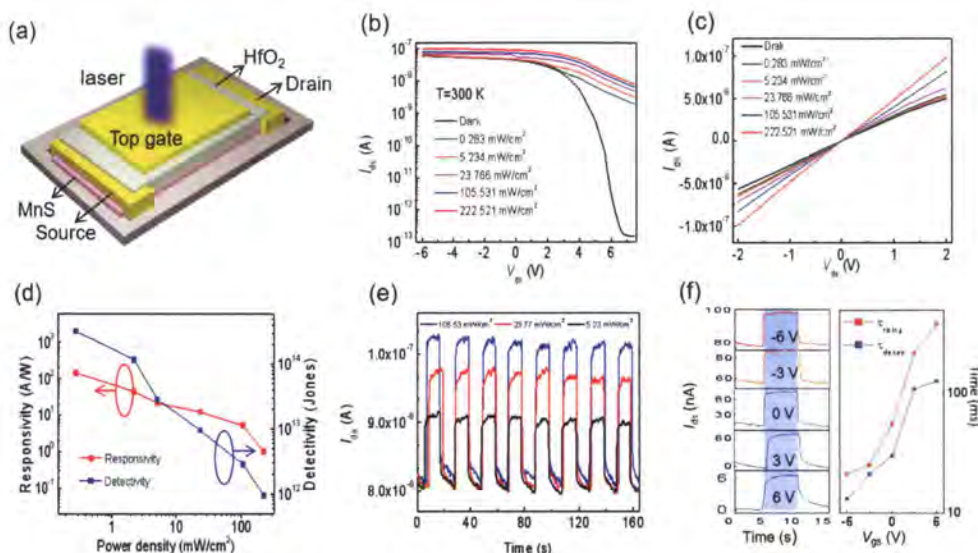


图 3.12 α -MnS 光电晶体管室温下的光电性质。(a) α -MnS 顶栅光电晶体管的结构示意图。(b) α -MnS 光电晶体管在暗态以及不同功率密度光照下的转移特性。(c) α -MnS 光电晶体管在暗态以及不同功率密度光照下的输出特性。(d) 响应度 ($V_{gs} = -6$ V) 和比探测度 ($V_{gs} = 6$ V) 与功率密度的关系。(e) 在不同功率密度的周期性光照下 α -MnS 光电晶体管随时间的动态光响应。(f) 不同栅极电压下 α -MnS 光电晶体管的响应时间 (左图) 以及提取的响应时间与栅极电压的关系 (右图)。

Figure 3.12 Optoelectronic properties of α -MnS phototransistor at room temperature.

(a) Schematic illustration of top-gating α -MnS phototransistor. (b) Transfer characteristics of α -MnS phototransistor under dark and illumination with various power densities. (c) Output characteristics of the α -MnS phototransistor under dark and illumination with various power densities. (d) Responsivity and detectivity as a function of power densities at $V_{gs} = -6$ V and 6 V, respectively. (e) Time-dependent dynamic photoresponse of MnS phototransistor under periodic illumination with different power densities. (f) Response time of α -MnS phototransistor at different gate voltages (Left) and the extracted response time as a function of gate voltages (Right).

以上 α -MnS 光电晶体管的光探测特性可以通过能带图来解释。如图 3.13 所示, 在没有光照和栅极电压的情况下, 器件保持一个平衡态, 在与电极的接触界面产生肖特基势垒。当施加一个正栅极电压 ($V_{gs} > V_{th}$) 时, α -MnS 的费米能级上升, 在接触处产生更高的肖特基势垒, 器件处于关态。此时, 由于高接触势垒对载流子输运的抑制, 暗电流被强烈的抑制, 光生电流对沟道电流起主导作用。因此, 在关态下对光照具有极高的灵敏度。相反, 当施加负栅极电压 ($V_{gs} < V_{th}$)

时, α -MnS 的费米能级下降, 慢慢接近价带位置, 从而在接触界面处产生较低的势垒。在这种情况下, 因为载流子可以很容易地克服较低的势垒, 热电子发射和隧穿电流为沟道电流提供了主要贡献。而且, 减小的接触势垒促进了更有效的光电流的提取, 从而得到了快的响应时间。

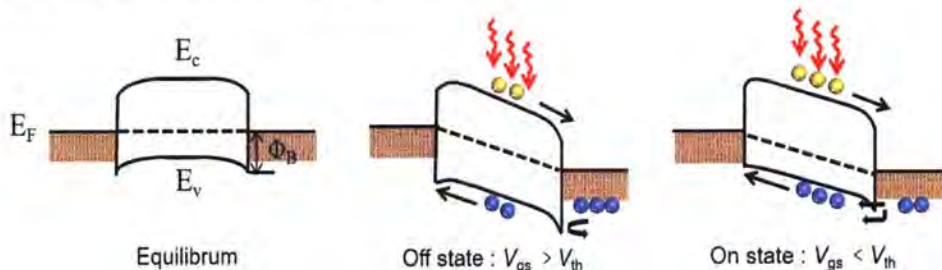


图 3.13 不同状态下 α -MnS 光电晶体管的能带图。 E_F 为费米能级, E_C 为导带底部, E_V 为价带顶部, Φ_B 为肖特基势垒高度。

Figure 3.13 The energy band diagrams of α -MnS phototransistor at different states. E_F is the Fermi energy level, E_C is the bottom of conduction band, E_V is the top of valence band, and Φ_B is the Schottky barrier height.

随后, 我们研究了 α -MnS 光电晶体管在不同温度 (80 K-300 K) 下的光电性能。图 3.14 (a) 为在温度为 80 K 下, 器件在暗态和不同功率密度光照下的转移特性曲线。与 300 K 时相比, 器件中的暗电流明显减小, 这归因于热发射载流子在低温下受到抑制。图 3.14 (b) 显示了周期光照下器件的动态光响应, 可以看到在 80 K 时, 上升时间为 23 ms, 衰减时间为 12 ms, 见图 3.14 (c)。另外, 图 3.14 (d) 给出了在 $V_{gs} = -6$ V 时, 暗电流和光电流随温度的变化趋势, 可以看到暗电流和光电流都随温度的降低而减小, 这可能是由于温度越低, 热电子发射和热辅助隧穿受到的抑制越明显。同样, 响应度和比探测度也表现出明显的温度依赖性, 随着温度的降低而降低, 如图 3.14 (e) 所示。此外, 我们也将 α -MnS 光电晶体管的性能与之前报道的二维器件进行了比较, 如表 3.1 所示, 与同样应用在可见光波段探测的二维材料相比, 可以看到 α -MnS 纳米片无论在响应度、比探测度, 还是响应时间上, 都表现出了明显的优越性, 这使得 α -MnS 成为非常有前途的二维光电材料。

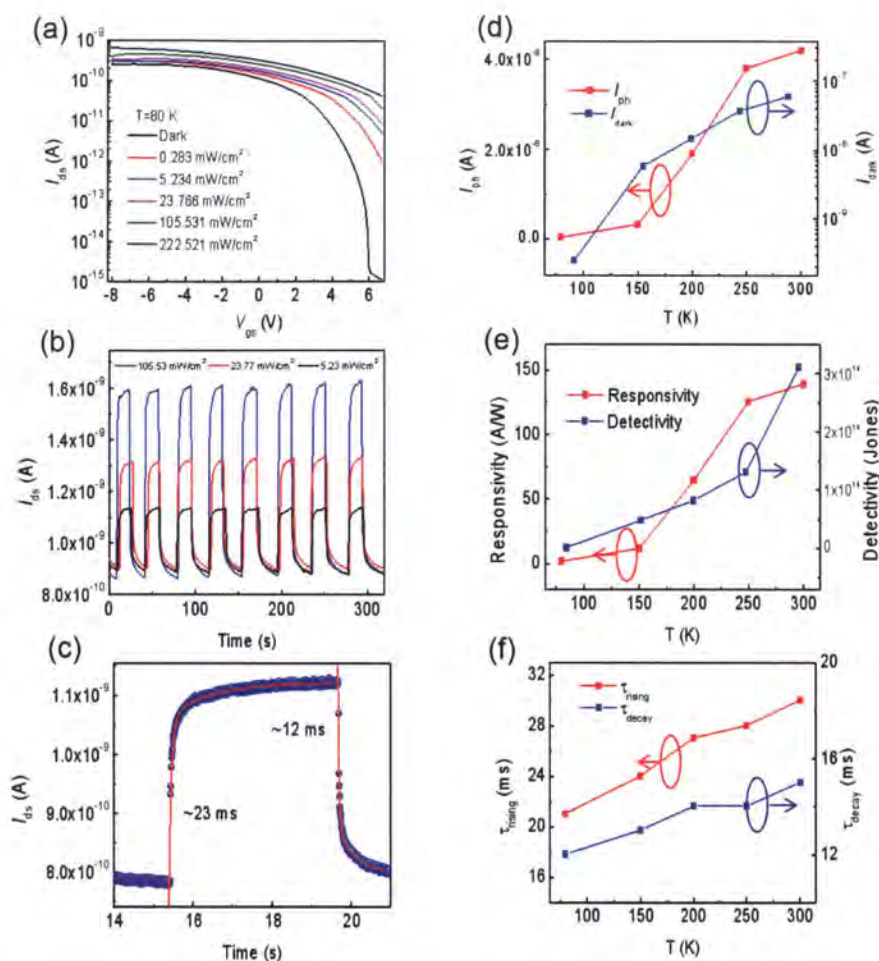


图 3.14 α -MnS 光电晶体管温度依赖的光电性质。(a) 80 K 时不同功率密度的 α -MnS 光电晶体管的转移特性。(b) 80 K 时不同功率密度周期光照下 α -MnS 光电晶体管随时间的动态光响应 ($V_{gs} = -6$ V, $V_{ds} = 2$ V)。(c) 80 K 下的一个光响应周期。 α -MnS 光电晶体管在不同温度下的 (d) 光电流和暗电流, (e) 响应度 (R) 和比探测度 (D^*), (f) 上升时间 (τ_{rising}) 和衰减时间 (τ_{decay})。

Figure 3.14 Temperature-dependent optoelectronic properties of α -MnS phototransistor. (a) Transfer characteristics of the α -MnS phototransistor under various power densities at 80 K. (b) Time-dependent dynamic photoresponse of α -MnS phototransistor under periodic illumination with different power densities at 80 K ($V_{gs} = -6$ V, $V_{ds} = 2$ V). (c) A separated photoresponse cycle at 80 K. (d) Photocurrent (I_{ph}) and dark current (I_{ds}), (e) responsivity (R) and detectivity (D^*), (f) rising time (τ_{rising}) and decay time (τ_{decay}) of α -MnS phototransistor at different temperatures.

表 3.1 基于二维材料的不同光电探测器的性能比较。

Table 3.1 Comparison of optoelectronic properties for different photodetectors based on 2D materials.

	响应度 (A/W)	比探测度 (Jones)	响应时间 (ms)	波长 (nm)
BP ^[115]	4.0×10^{-4}	-	4×10^{-2}	400 nm
MoS ₂ ^[116]	4.2×10^{-4}	-	50	676 nm
SnS ₂ ^[117]	2	-	42	450 nm
CdTe ^[23]	6×10^{-4}	10^9	18.4	473 nm
GaS ^[118]	7.74×10^{-4}	10^{10}	30	550 nm
WS ₂ ^[119]	2.2×10^{-6}	-	5.3	458 nm
InSe ^[120]	12.3	10^{11}	50	450 nm
MnS (本工作)	139	10^{14}	12	473 nm

3.4 α -MnS 的柔性性能

利用云母基底优异的柔韧性和绝缘性,我们接下来对在云母基底上原位制备的 α -MnS 光电晶体管进行了柔性测试。如图 3.15 (a, b), 将器件以 5 mm 的曲率半径进行弯折,得到了器件在暗态下弯折 100 次和 500 次前后的转移和输出特性曲线。可以看出,即使将器件弯曲 500 次,与弯折前的曲线相比,转移特性和输出特性曲线并没有明显的退化。这些结果表明所制备的 α -MnS 场效应晶体管具有优异的柔性性能。为了进一步研究该柔性器件的光响应稳定性,对弯折前后的器件进行了光响应测量。如图 3.15 (c) 所示,我们的 α -MnS 柔性器件在经过 500 次弯曲后仍能保持可逆且长期稳定的光响应,弯折前后的开态电流和关态电流差异非常小,分别小于 2.9%和 2.5%。以上结果表明,所制备的 α -MnS 纳米片在二维柔性可穿戴器件中具有很高的发展潜力。

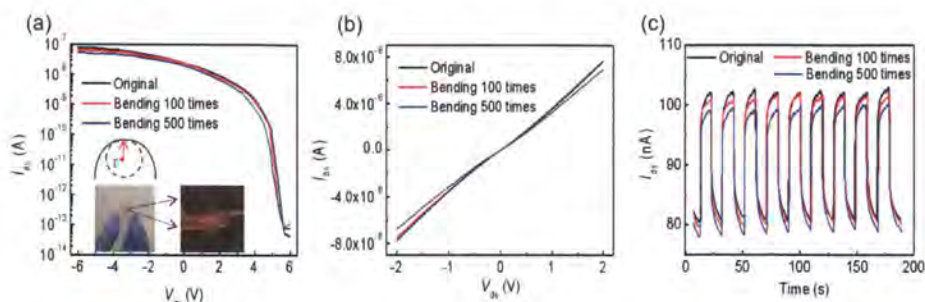


图 3.15 α -MnS 光电晶体管的柔性性能。(a) 暗态下 α -MnS 光电晶体管弯折前和弯折后的转移特性。插图显示了弯曲的曲率半径为 5 mm。(b) 暗态下 α -MnS 光电晶体管弯折前和弯折后的输出特性。(c) α -MnS 光电晶体管弯折前和弯折后的随时间的动态光响应特性。

Figure 3.15 Flexible performance of α -MnS phototransistor. (a) Transfer and (b) output characteristics of the α -MnS phototransistor under the dark state before and after bending. The inset shows the OM image of the bending device with a curvature radius (r) of ≈ 5 mm. (c) Time-dependent dynamic photoresponse of the α -MnS phototransistor before and after bending.

3.5 本章小结

在本章中,我们首次通过熔融盐辅助的范德华外延生长法合成了一种新型二维 P 型半导体材料 α -MnS, 实现了非层状材料的二维化生长。所合成的 α -MnS 纳米片横向尺寸超过百微米, 厚度薄至几纳米。进一步研究了 α -MnS 的电学和光电性能。发现所制备的顶栅 α -MnS 场效应晶体管表现出典型的 p 型半导体特性, 并且场效应开关比达到 10^6 的量级, 远远高于大多数报道的 2D p 型材料。另外, 从温度相关的电学特性测量中提取肖特基势垒高度, 系统地研究了 α -MnS 晶体的载流子输运机制。而且, α -MnS 光电晶体管在 473 nm 的可见光波段表现出了有 3.2×10^{14} Jones 的超高比探测度, 139 A/W 的优异光响应度和 12 ms 的快速响应时间, 优于绝大多数二维材料。此外, 所获得的 α -MnS 纳米片具有良好的环境稳定性和优良的柔性性能。这些结果表明, 本章的工作有效缓解了目前二维材料领域 P 型材料紧缺的现状, 而且在柔性电子学和光电子学领域表现出重要的潜在应用价值。

第4章 新型二维反铁磁材料 α -MnSe 的合成及性能研究

4.1 引言

近年来,二维本征磁性材料因其在低维电子和自旋电子器件中的潜在应用而引起了人们的广泛关注。最近有报道,采用机械剥离法制备的超薄磁性材料 CrI_3 , $\text{Gr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 和 Fe_3GeTe_2 磁体,表现出了优异的磁性^[121-123]。例如,在少层 CrI_3 中实现了巨大的隧穿磁阻,磁阻比可达 19000%,甚至高于基于传统 MgO 的磁隧穿结。还有二维 Fe_3GeTe_2 通过离子栅的调控得到了室温铁磁性。这些非常有趣的现象预示着它们在自旋电子学和谷电子学中有非常可观的应用潜力。迄今为止,二维磁性材料的合成主要是基于微机械剥离法。这种方法合成材料产量低且对样品厚度、畴区尺寸的控制很差,不可避免地限制了对其基本性质的探索和进一步的实际应用。而且,目前已发现的一些二维层状磁性材料的环境稳定性较差,这些材料的 CVD 生长在过去的几年中发展一直很缓慢。

另一方面,我们注意到许多非层状材料具有良好的稳定性和优异的磁性性能。受此启发,我们课题组研制出了超薄的 Cr_2S_3 、 Cr_2Te_3 以及 CrSe 等 Cr 基磁性非层状二维材料^[24, 124, 125]。与二维层状磁性材料无悬挂键的表面相比,二维非层状磁性材料表面大量的悬挂键也会带来一些新的物理性质。例如,在我们之前关于 Cr_2Te_3 的报道中,由于表面重构导致了反常的厚度依赖性的磁性行为。此外, Mn 基化合物也是构建磁性平台的重要材料。 α -MnSe 是一种典型的非范德华反铁磁材料,其结构由磁性有序的 Mn 原子平面组成,沿[111]方向呈反铁磁堆叠。然而,二维 α -MnSe 单晶的制备及其基本性质的研究尚未见报道。

本章中,我们首次利用常压 CVD 法可控合成了二维超薄 α -MnSe 纳米片。有趣的是,我们发现通过引入不同的 Mn 源,可以分别得到沿(001)面生长的正方形 α -MnSe 纳米片和沿(111)面生长的三角形 α -MnSe 纳米片。然后,我们对生长的 2D α -MnSe 纳米片进行了系统的拉曼光谱研究,包括温度依赖、厚度依赖以及角分辨偏振拉曼光谱。并且在变温拉曼研究中根据拉曼强度的变化发现了顺磁相到反铁磁相的转变温度。此外,我们采用密度泛函微扰理论(DFT)模拟得到的 α -MnSe 声子色散谱与实验观测到的拉曼信号在误差范围内可以很好地匹配。最后,我们研究了 α -MnSe 的光电性质,发现 α -MnSe 具有 p 型导电特

性,而且所制备的 α -MnSe 光探测器在 473 nm 处的具有 2.52×10^3 A/W 的响应度。这些研究为二维 α -MnSe 在磁性和半导体领域的应用研究提供了思路。

4.2 α -MnSe 纳米片的制备和表征

4.2.1 α -MnSe 纳米片的制备

α -MnSe 具有立方晶体结构,晶格参数为 $a = 5.464 \text{ \AA}$,空间群为 Fm-3m(225)。 α -MnSe 的晶体结构如图 4.1 (a) 所示,可以清楚地看到, Mn 原子和 Se 原子呈等距交错排列。黄色和红色的阴影面分别代表 (001) 和 (111) 晶面。如图 4.1 (b) 所示, (001) 面的顶视图显示原子呈正方形排列,而图 4.1 (c) 中 (111) 面的顶视图显示原子呈六边形排列。本工作采用常压 CVD 法在云母衬底上合成了超薄 α -MnSe 纳米片,选择 MnO_2 粉末(99.98%, Alfa)和 MnCl_2 粉末(99.999%, Alfa) 分别作为两种不同的 Mn 源, Se 粉 (99.999%, Alfa) 作为 Se 源。在生长过程中,将少量的 NaCl 粉末与 MnO_2 或 MnCl_2 粉末混合以降低金属前驱体的熔点,金属前驱体置于下游中心, Se 粉末置于上游中心。在距离下游中心 2-7 cm 处放置解理的氟晶 $[\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2]$ 云母片作为生长基底。上游温度设定为 280°C 。以 MnO_2 粉为 Mn 源时,下游温度设置为 $680\text{-}750^\circ\text{C}$,以 MnCl_2 粉为 Mn 源时,下游温度设置为 $630\text{-}710^\circ\text{C}$ 。加热前,用高纯氩气清洗 10 min,以除去管内残留的氧气。以 Ar (130 sccm) 和 H_2 (20 sccm) 的混合气体作为载气。经过 15-45 min 的反应时间,在云母衬底上得到了超薄 MnSe 纳米片。有趣的是,当选择 MnO_2 粉末作为 Mn 源时,可以得到正方形的 α -MnSe 纳米片,如图 4.1 (d) 所示。相比之下,以 MnCl_2 粉末为 Mn 源时,可以获得三角形 α -MnSe 纳米片,如图 4.1 (e) 所示。此外,图 4.1 (d, e) 插图显示了这两种纳米片的原子力显微镜(AFM)图像,显示正方形和三角形 α -MnSe 纳米片生长的厚度分别可薄至 5.63 nm 和 7.82 nm。

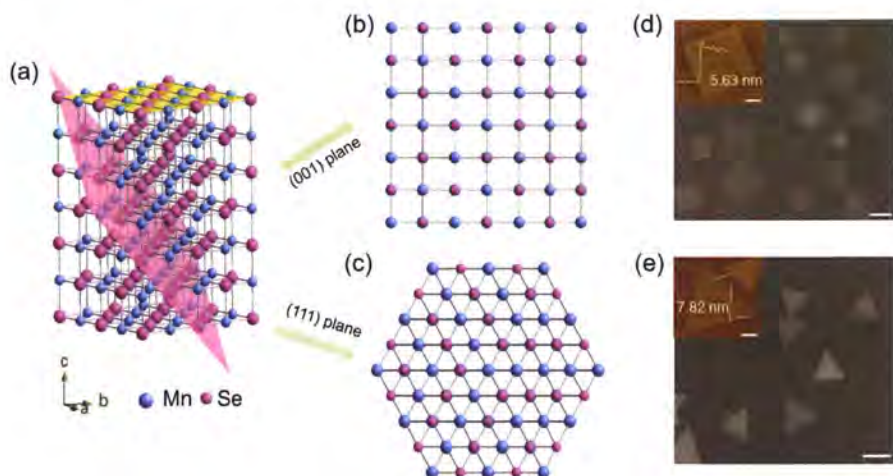


图 4.1 α -MnSe 的晶体结构和形貌。(a) α -MnSe 的晶体结构图。蓝色原子代表 Mn 原子，红色原子代表 Se 原子。黄色阴影为 (001) 晶面，红色阴影为 (111) 晶面。(b) α -MnSe (001) 平面的晶体结构。(c) α -MnSe (111) 平面的晶体结构。(d) 生长的正方形 α -MnSe 纳米片的 OM 图像。比例尺: 20 μm 。插图为 AFM 图。比例尺: 2 μm 。(e) 生长的三角形 α -MnSe 纳米片的 OM 图像。比例尺: 20 μm 。插图为 AFM 图。比例尺: 2 μm 。

Figure 4.1 Crystal structure and morphology of α -MnSe. (a) Crystal structure diagrams of α -MnSe. Blue sites are Mn atoms and red sites are Se atoms. Yellow shadow represents (001) lattice plane and red shadow represents (111) lattice plane. (b) Crystal structure of α -MnSe (001) plane. (c) Crystal structure of α -MnSe (111) plane. (d) OM image of as-grown square α -MnSe nanosheets. Scale bar: 20 μm . Inset is a typical AFM image. Scale bar: 2 μm . (e) OM image of as-grown triangular α -MnSe nanosheets. Scale bar: 20 μm . Inset is a typical AFM image. Scale bar: 2 μm .

为了揭示 α -MnSe 纳米片在生长过程中厚度和尺寸的演变规律，我们系统研究了生长温度和生长时间对生长结果的影响。首先对于三角形 α -MnSe，在不同的生长温度下合成 α -MnSe 纳米片，其他生长参数（如生长时间和载气流量）保持不变。如图 4.2 (a-d) 所示，随着生长温度从 630 $^{\circ}\text{C}$ 提高到 690 $^{\circ}\text{C}$ ， α -MnSe 纳米片的畴区尺寸也逐渐增大，而当生长温度达到 710 $^{\circ}\text{C}$ 时，晶体尺寸略有减小。同时，随着温度的升高，合成的 α -MnSe 纳米片的光学对比度逐渐从浅色变为明亮的颜色，说明厚度也在随温度逐渐增加。图 4.2 (e) 给出了晶体尺寸和厚度对生长温度的详细依赖关系，可以看到随着温度的升高，样片的尺寸和厚度都有明显增加，但超过一定温度后，样品的尺寸有所减小，这种现象可以解释为较高的

生长温度可以促进前驱体在基体表面的迁移和结晶,从而获得更大的晶体尺寸,同时,更多的前驱体供应会导致更厚的纳米片。值得注意的是,过高的温度会导致前驱体的解吸甚至破坏,进而导致畴区的尺寸变小。此外,我们还探讨了生长时间对纳米片合成的影响。如图 4.3 (e-g) 所示,随着生长时间从 15 min 延长到 45 min,纳米片的厚度从 11.8 nm 增加到了 30.3 nm,相应的畴区尺寸从 19.5 μm 增加到了 42.6 μm 。图 4.2 (h) 给出了晶体尺寸和厚度随生长时间的变化趋势,尺寸和厚度随时间的延长而逐渐增大,这是因为在生长过程中,生长时间的延长可以不断地提供前驱体,进一步扩大畴区的尺寸,增加厚度。同样,还详细研究了生长参数对正方形 $\alpha\text{-MnSe}$ 纳米片的调控。我们发现正方形纳米片的生长也表现出类似的对生长温度和生长时间的依赖,见图 4.3。以上结果表明,通过调节生长参数,我们可以通过 CVD 法很好地控制二维非层状晶体 $\alpha\text{-MnSe}$ 的生长尺寸和厚度大小。

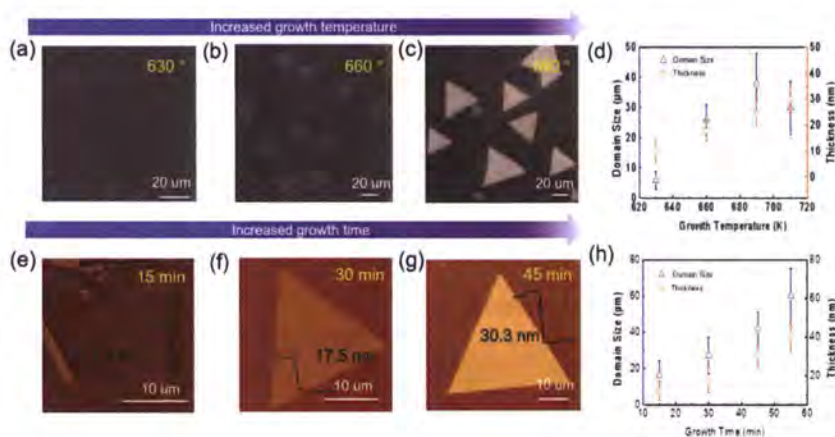


图 4.2 三角形 $\alpha\text{-MnSe}$ 纳米片的生长调制。(a-c) 分别在 630 °C、660 °C 和 690 °C 下生长 30 分钟的三角形 $\alpha\text{-MnS}$ 纳米片的光学图像。(d) 生长温度对三角形 $\alpha\text{-MnSe}$ 纳米片的尺寸和厚度的调制。(e-g) 在生长温度为 660 °C 的条件下, 分别生长 15、30 和 45 min 的三角形 $\alpha\text{-MnSe}$ 纳米片的 AFM 图像。(h) 生长时间对三角形 $\alpha\text{-MnSe}$ 纳米片的尺寸和厚度的调制。

Figure 4.2 Growth modulation of triangular $\alpha\text{-MnSe}$ nanosheets. (a-c) OM images of $\alpha\text{-MnSe}$ triangular nanosheets grown for 30 min at 630 °C, 660 °C, and 690 °C, respectively. (d) Temperature-dependent on domain size and thickness of as-grown triangular $\alpha\text{-MnSe}$ nanosheets. (e-g) AFM images of triangular $\alpha\text{-MnSe}$ nanosheets grown at different growth times of 15, 30, and 45 min at 660 °C. (h) Growth time-dependent on domain size and thickness of as-grown triangular $\alpha\text{-MnSe}$ nanosheets.

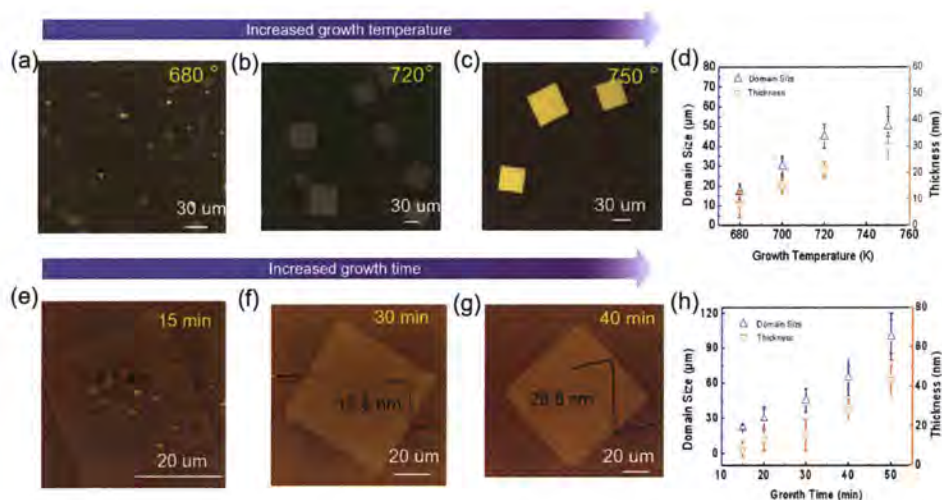


图 4.3 正方形 α -MnSe 纳米片的生长调制。(a-c) 分别在 680 °C、720 °C 和 750 °C 下生长 30 分钟的正方形 α -MnSe 纳米片的光学图像。(d) 生长温度对正方形 α -MnSe 纳米片的尺寸和厚度的调制。(e-g) 在生长温度为 660 °C 的条件下, 分别生长 15、30 和 45 min 的正方形 α -MnSe 纳米片的 AFM 图像。(h) 生长时间对正方形 α -MnSe 纳米片的尺寸和厚度的调制。

Figure 4.3 Growth modulation of square α -MnSe nanosheets. (a-c) OM images of α -MnSe square nanosheets grown for 30 min at 680 °C, 720 °C, and 750 °C, respectively. (d) Temperature-dependent on domain size and thickness of as-grown square α -MnSe nanosheets. (e-g) AFM images of square α -MnSe nanosheets grown at different growth times of 15, 30, and 45 min at 720 °C. (h) Growth time-dependent on domain size and thickness of as-grown square α -MnSe nanosheets.

4.2.2 α -MnSe 纳米片的表征

接下来, 我们首先采用 XPS 对合成的 α -MnSe 纳米片的元素组成和化学状态进行表征。如图 4.4 (a) 所示, 对 Mn 2p 态的 XPS 谱进行拟合, 得到的峰值分别位于 653.92 eV 和 642.10 eV, 分别对应 α -MnSe 单晶的 Mn 2p^{1/2} 和 Mn 2p^{3/2} 态的结合能^[126]。图 4.4 (b) 中结合能为 55.16 eV 和 53.47 eV 的两个峰分别对应于 Se 3d^{3/2} 和 Se 3d^{5/2} 态^[127]。然后用 XRD 对合成样品的晶体结构进行了表征, 如图 4.4 (c) 所示, 给出了云母基底 (黑色线), 三角形纳米片 (橙色线) 和正方形纳米片 (紫色线) 的 XRD 谱图, 首先我们发现两种样品的 XRD 特征峰与 α -MnSe 的标准卡片 (PDF no. 11-0683) 都能很好地匹配。对于三角形 α -MnSe 纳米片, 两个明显的特征峰分别对应于样品的 (111) 和 (222) 面, 也证明了我们晶体的生长取向是沿着 (111) 面, 而对于正方形 α -MnSe 纳米片, 两个特征峰分别对应

于样品的(002)和(004)面,证明了我们晶体的生长取向是沿着(001)面。

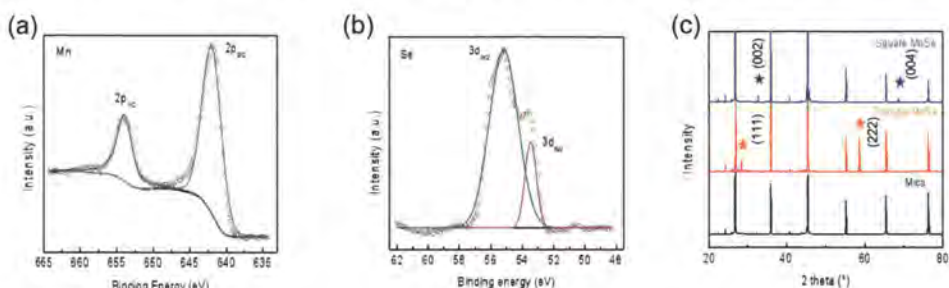


图 4.4 α -MnSe 纳米片的表征。(a) Mn 2p 态的 XPS 表征。(b) Se 3d 态的 XPS 表征。(c) 云母衬底上正方形(紫色线)和三角形(橙色线) α -MnSe 纳米片和云母衬底(黑色线)的 XRD 谱图。

Figure 4.4 The characterization of α -MnSe nanosheets. (a) XPS characterization of Mn 2p states. (b) XPS characterization of Se 3d states. (c) XRD pattern for square (purple line) and triangular (orange line) α -MnSe nanosheets on mica substrate, and mica substrate (black line).

我们进一步采用透射电子显微镜来表征样品的晶体结构信息。首先对于正方形 α -MnSe 纳米片,图 4.5 (a) 中的选区电子衍射 (SAED) 图案给出了一套完美的正方形衍射斑,表征了合成样品的单晶性质。图 4.5 (b) 中 HRTEM 图像展示了非常清晰的晶格条纹信息。根据 SAED 结果计算出的(200)晶面间距为 0.273 nm,与图 4.5 (b) 中 HRTEM 图像实测结果可以很好地吻合。另外,由于 SAED 图案的晶带轴为[001]轴,这再次证明了(001)面为正方形 α -MnSe 纳米片中的择优生长面。对于三角形 α -MnSe 纳米片,图 4.5 (e) 中的 SAED 的六边形衍射光斑也表明了三角形 α -MnSe 纳米片的单晶结构。从图 4.5 (f) 的 HRTEM 图像可以看出,测得的(220)晶面间距为 0.193 nm。此外,SAED 的晶带轴[111]也再次验证了在三角形 α -MnSe 纳米片中(111)面为优先生长面。图 4.5 (c, d) 和 (g, h) 的元素分布图直观地揭示了 Mn 原子和 Se 原子在整个正方形和三角形 α -MnSe 纳米片中的均匀分布。

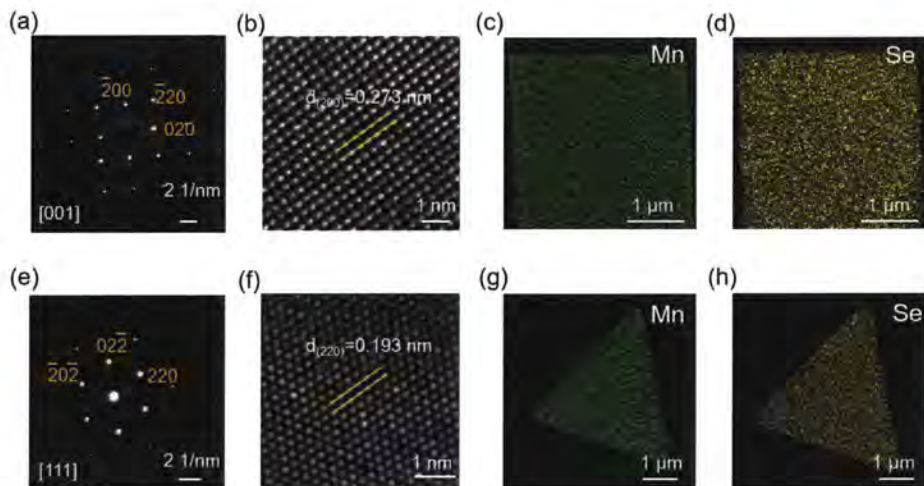


图 4.5 α -MnSe 纳米片的高分辨表征。(a, b) 正方形 α -MnSe 纳米片的 SAED 图和 HRTEM 图。(c, d) 正方形 α -MnSe 纳米片中 Mn 和 Se 的元素分布。(e, f) 三角形 α -MnSe 纳米片的 SAED 图和 HRTEM 图。(g, h) 三角形 α -MnSe 纳米片中 Mn 和 Se 的元素分布。

Figure 4.5 High-resolution characterization of α -MnSe nanosheets. (a, b) The SAED pattern and HRTEM image of a typical square α -MnSe nanosheet. (c, d) Mn and Se element mapping in a typical square α -MnSe nanosheet. (e, f) The SAED pattern and HRTEM image of a typical triangular α -MnSe nanosheet. (g, h) Mn and Se element mapping in a typical triangular α -MnSe nanosheet.

基于以上结果分析, CVD 生长中的前驱体对样品的生长取向起着至关重要的作用。在此基础上, 我们进一步对两种不同生长取向的生长机制进行了猜想和分析。三角形 α -MnSe 纳米片的生长是一步化学反应过程: 气相的 α -MnSe 是通过 MnCl_2 蒸汽和 Se 蒸汽的化学反应直接形成, 然后扩散并进一步结晶成固相。由于 (111) 面在立方结构中具有最低的形成能, 这也决定了在结晶过程中 (111) 面是优先生长面。但对于正方形 α -MnSe 纳米片的生长, 应该是一个逐步硒化的过程。正方形 α -MnSe 纳米片的 Mn 源 MnO_2 经过 X 射线衍射 (XRD) 表征证实了其正方晶系, 见图 4.6, 且晶格参数为 $a=4.398 \text{ \AA}$ 。如图 4.7, 硒化过程中, 中间产物倾向于保持前驱体的正方结构, 逐步硒化, 同时晶格参数由 $4.398 \text{ \AA}$ (MnO_2) 逐步扩展到 $5.464 \text{ \AA}$ ($\text{MnO}_{2-x}\text{Se}_y$, $x \geq y$)。随着硒化的进行, $\text{MnO}_{2-x}\text{Se}_y$ 可进一步转化为正方形 α -MnSe (001) [128]。因此, 我们可以通过改变前驱体进而控制样品生长取向, 为 CVD 生长中调控样品生长取向提供了一种有效的策略。

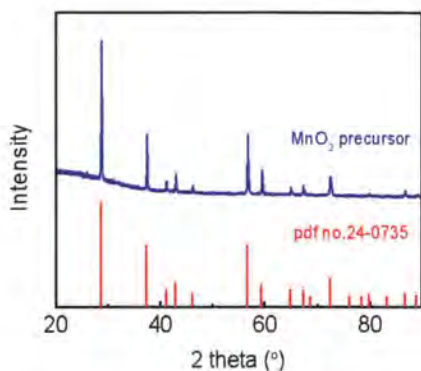

 图 4.6 Mn 源 MnO_2 粉末的 XRD 图谱。

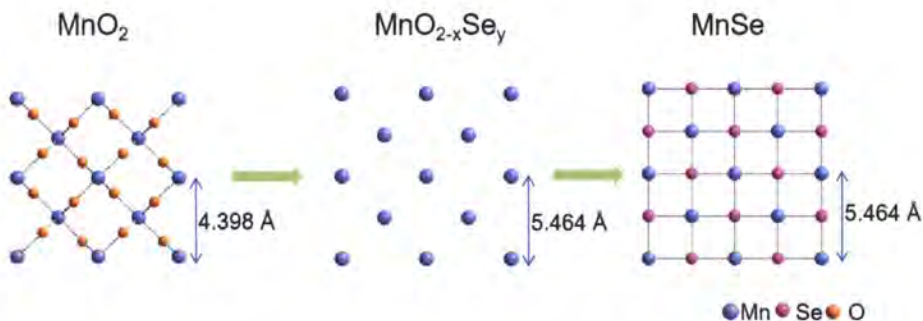
 Figure 4.6 XRD pattern for MnO_2 powder as Mn source.

 图 4.7 $\alpha\text{-MnSe}$ (001) 的生长示意图。

 Figure 4.7 Schematic represents the formation of $\alpha\text{-MnSe}$ (001).

4.3 $\alpha\text{-MnSe}$ 的拉曼研究

4.3.1 $\alpha\text{-MnSe}$ 的声子谱计算

我们采用密度泛函微扰理论 (DFPT) 对 $\alpha\text{-MnSe}$ 在布里渊区中心 (Γ 点) 的声子色散谱进行了理论研究。分别利用广义梯度近似 (GGA) 和局域密度近似 (LDA) 两种泛函对晶胞参数进行优化。而且, $\alpha\text{-MnSe}$ 作为含有 d 轨道电子的强关联电子体系, 即电子-电子间的库仑作用不可忽略, 需要引入 Hubbard U 模型。另外, 由于 Mn 原子的磁性不可忽略, 常规方法对 $\alpha\text{-MnSe}$ 不适用。考虑到 Mn 原子的自旋, 我们采用的是由 2 个 Mn 原子 (一个自旋向上, 一个自旋向下) 和 2 个 Se 原子组成的原胞, 见图 4.8 (a) [129]。由此导致原胞的对称性减小, 使点群由 O_h 转变为 D_{3d} 。根据群论, $\alpha\text{-MnSe}$ 有 12 个不可约区中心声子模, 包括 3

个声学波和 9 个光学波。此外，对于像 α -MnSe 这样的极性材料，LO 与长程库仑作用耦合而 TO 不耦合会引起 LO-TO 分裂，即正负电荷中心不重合的电偶极子引起的极化电场会增加纵向光学 (LO) 波的恢复力，进一步增加了 LO 模的振动频率，而横向光学 (TO) 波则没有明显变化。如图 4.8 (b) 所示，在不考虑 LO-TO 劈裂的情况下，计算得到的 LO 模的频率为 $\sim 147 \text{ cm}^{-1}$ ，考虑劈裂后，LO 模的频率为 $\sim 215 \text{ cm}^{-1}$ ，明显高于未劈裂的 LO 模的频率。实际上，我们计算的频率值可以通过进一步增加 U 值来接近实际值。表 4.1 给出了不同 U 值下的声子频率，可以看出，随着 U 值的增大，由于高频介电常数和玻恩有效电荷趋于收敛，因此计算得到的频率更加稳定，更接近于真实值。在 $U=8 \text{ eV}$ 时，LO 模式的频率为 223 cm^{-1} 。进一步采用局域密度近似 (LDA) 泛函，计算出 $U=8 \text{ eV}$ 时 LO 模为 236 cm^{-1} ，如表 4.2 所示。

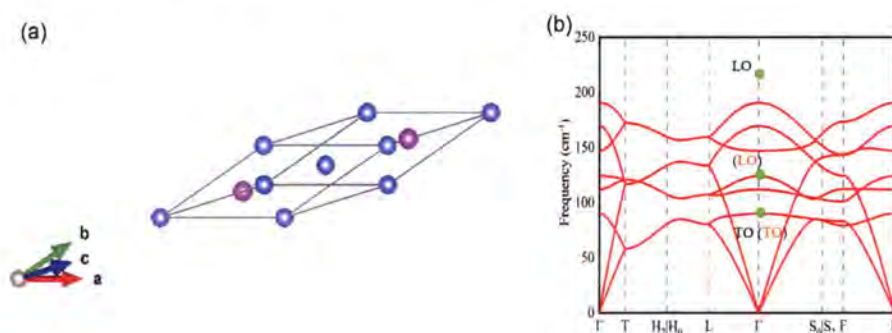


图 4.8 α -MnSe 的声子谱计算。(a) 考虑 Mn 自旋，由 2 个 Mn 原子 (蓝色球) 和 2 个 Se 原子 (红色球) 组成的原胞。(b) 在 GGA 泛函且 $U=2 \text{ eV}$ 下，未发生 LO-TO 分裂和发生 LO-TO 分裂的 α -MnSe 声子色散谱。橙色字母的 LO 和 TO 表示未发生 LO-TO 分裂的声子模，黑色字母的 LO 和 TO 表示发生 LO-TO 分裂的声子模。

Figure 4.8 Calculation of phonon spectra for α -MnSe. (a) The primitive cell consisting of 2 Mn atoms (blue spheres) and 2 Se atoms (red spheres) considering Mn spin. (b) Phonon dispersion spectra of α -MnSe without LO-TO splitting and with LO-TO splitting under GGA functional at $U=2 \text{ eV}$. LO and TO with orange letters represent the phonon modes without LO-TO splitting, LO and TO with black letters represent the phonon modes with LO-TO splitting.

表 4.1 GGA (U=0) 和 GGA+U 法计算的声子频率。

Table 4.1 The calculated phonon frequency with GGA (U=0) and GGA+U methods.

	U (eV)							
	0	1	2	3	4	6	8	10
1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0
4	88	89	90	90	90	91	92	92
5	88	89	90	90	90	91	92	92
6	98	107	112	115	117	119	121	122
7	98	107	112	115	117	119	121	122
8 (TO)	102	117	124	128	130	133	135	136
9 (TO)	102	117	124	128	130	133	135	136
10	169	169	169	169	168	167	166	166
11	171	183	190	195	199	203	205	207
12 (LO)	202	210	215	218	220	222	223	223

表 4.2 PBE 和 LDA 不同泛函计算的声子频率。

Table 4.2 The calculated phonon frequency with PBE and LDA different functionals.

	PBE (U = 0)	LDA (U = 0)	PBE + U (2 eV)	LDA + U (2 eV)	PBE + U (8 eV)	LDA + U (8 eV)
1	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0
4	88	98	90	106	92	106
5	88	98	90	106	92	106
6	98	98	112	118	121	134
7	98	98	112	118	121	134
8 (TO)	102	105	124	139	135	157
9 (TO)	102	105	124	139	135	157
10	169	148	169	181	166	177
11	171	181	190	189	205	215
12 (LO)	202	205	215	224	223	236

4.3.2 α -MnSe 的拉曼测试

在 4.2 小节中所合成的尺寸和厚度可控的超薄 α -MnSe 纳米片为探索其内在

特性提供了宝贵的机会。我们在 532 nm 激光激励下,采用背散射模式对合成的 α -MnSe 纳米片进行了一系列温度和厚度相关的拉曼实验。图 4.9 展示了厚度为 23.5 nm 的三角形 α -MnSe 纳米片的典型拉曼光谱。其中,我们观测到的位于 233.8 cm^{-1} 的峰为 LO 模式,与我们在 4.3.1 小节中用 LDA+U (8 eV) 方法计算的频率值 $\sim 236 \text{ cm}^{-1}$ 可以很好地吻合。此外,在 459.9 cm^{-1} 处还可以观察到另一个较弱的拉曼峰。为了探究这个拉曼峰的起源,我们希望通过计算得到相应的声子模。然而,在声子色散关系中却没有发现这种拉曼模式。这表明,这种模式可能不是来自晶格振动,而是与自旋有关。根据之前的报道,这个峰归属于单磁子的二次谐波 ($2M_{\text{OPT}}$),这是一种与自旋有关的激发,即在体系存在反铁磁序的情况下,吸收的光子引发自旋反转,但具体机理有待进一步探究^[130]。

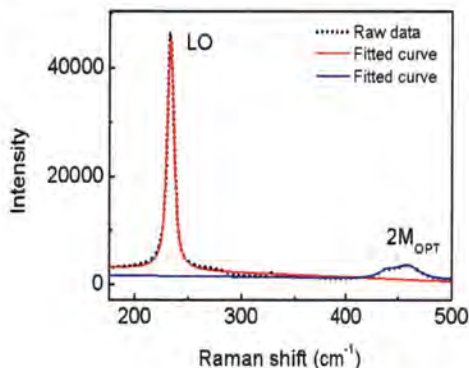


图 4.9 α -MnSe 纳米片的典型拉曼光谱。

Figure 4.9 Typical Raman spectra of α -MnSe nanosheets.

接下来,我们对 α -MnSe 纳米片进行了变温拉曼的研究,图 4.10 (a, d) 分别给出了三角形和正方形 α -MnSe 在 100 K-300 K 范围内随温度变化的拉曼光谱。图 4.10 (b, c) 和图 4.10 (e, f) 分别提取了 LO 和 $2M_{\text{OPT}}$ 模式的拉曼强度随温度的详细变化,可以清楚地观察到在温度到达 160 K 时光谱强度有一个急剧变化。我们认为这种强度变化与样品的磁性转变有关,即在奈尔温度 (T_N) 以下,发生了顺磁态向反铁磁态的转变。具体可解释为:根据之前报道,对于 α -MnSe,反铁磁序可以诱导 $\text{Mn}^{2+} (3d^5)$ 态的能量弛豫,导致 $\text{Mn}^{2+} (A_{1g}-T_{2g})$ 的激发能从顺磁态的 2.335 eV 转变到反铁磁态 2.41 eV^[131, 132]。而我们选用的 532 nm 激光进行拉曼光谱表征,其对应的激光能量 $\sim 2.33 \text{ eV}$ 恰好与顺磁态 $A_{1g}-T_{2g}$ 的跃迁能非常吻合。因此,当测量温度从 100 K 增加到 300 K 时,拉曼光谱在奈尔温度附近

发生共振增强。因此,图 4.10 (b, c) 和图 4.10 (e, f) 中变温拉曼的强度转折点 (~160 K) 可以确认为生长的 α -MnSe 纳米片的相转变温度。

除了研究拉曼强度与温度的关系外,我们还研究了拉曼峰位对温度的依赖关系。图 4.10 (b, c) 和图 4.10 (e, f) 分别绘制了这两种模式的峰值位置随温度的变化,可以观察到,随着温度的升高,LO 和 2M_{OPT} 两模式均发生了一定程度的红移。峰值位置与温度的关系可以用以下公式拟合^[133]:

$$\omega(T) = \omega_0 + \chi T \quad (4.1)$$

其中 T 是测量的开尔文温度, $\omega(T)$ 和 ω_0 分别是振动模式在测量的开尔文温度和绝对零度温度下的频率。而 χ 是拟合的线性曲线的斜率,代表一阶温度系数。从本质上讲,这种声子频率随温度变化的行为是晶格非简谐效应的体现,主要分为两部分:一方面是来自于声子模非简谐耦合引起的温度贡献,另一方面是来自于晶体的体积膨胀引起的温度贡献。因此,声子频率的变化可以理解为温度和体积的函数,于是就有^[133]:

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= (\chi_T + \chi_V)\Delta T = \left(\frac{d\omega}{dT}\right)_V \Delta T + \left(\frac{d\omega}{dV}\right)_T \Delta V \\ &= \left(\frac{d\omega}{dT}\right)_V \Delta T + \left(\frac{d\omega}{dV}\right)_T \left(\frac{dV}{dT}\right)_P \Delta T \end{aligned} \quad (4.2)$$

考虑到测量是在恒压下进行的, χ 可以表示为 χ_T 和 χ_V 的和,其中 χ_T 定义为声子模式直接耦合产生的纯温度效应, χ_V 定义为体积膨胀产生的纯体积效应。在三角形纳米片中,对 LO 和 2M_{OPT} 提取的 χ 分别是 $4.860 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 和 $-1.663 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$; 在正方形纳米片中,对 LO 和 2M_{OPT} 提取的 χ 分别是 $-1.007 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 和 $-2.186 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 我们发现这些值都比二维层状材料的略低一些^[133-135]。这些较小的 χ 值主要归因于 α -MnSe 的非层状结构,相比于层状材料之间的范德华力,热扰动对 Mn 和 Se 之间的化学键影响比较微弱^[136]。

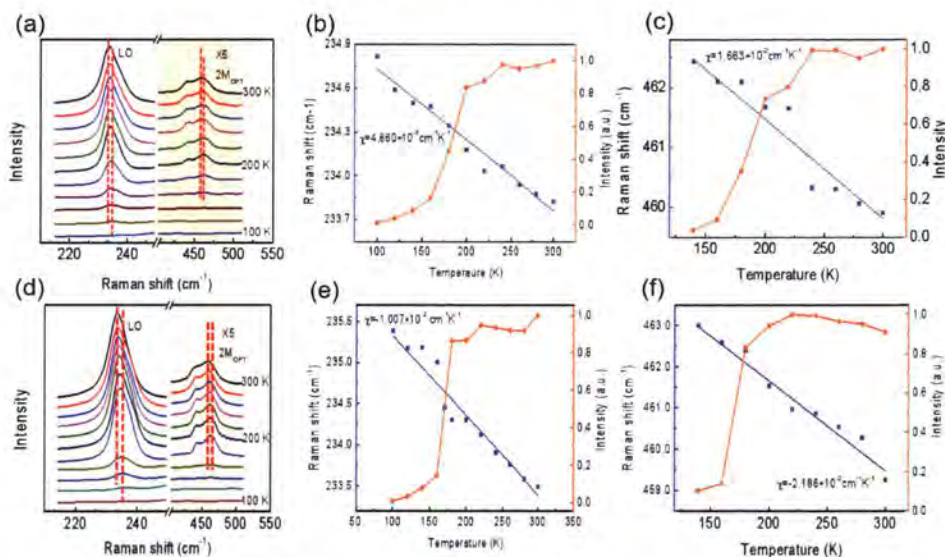


图 4.10 α -MnSe 纳米片温度依赖的拉曼光谱。(a) 三角形 α -MnSe 的温度依赖拉曼光谱。(b, c) 三角形 α -MnSe LO 和 $2M_{OPT}$ 模式的拉曼峰位和强度随温度的详细变化图。(d) 正方形 α -MnSe 的温度依赖拉曼光谱。(e, f) 正方形 α -MnSe LO 和 $2M_{OPT}$ 模式的拉曼峰位和强度随温度的详细变化图。

Figure 4.10 The temperature-dependent Raman spectra of α -MnSe nanosheets. (a) The temperature-dependent Raman spectra of triangular α -MnSe nanosheets. (b, c) Detailed plots of Raman position and intensity variation to temperature of LO and $2M_{OPT}$ modes for triangular α -MnSe. (d) The temperature-dependent Raman spectra of square α -MnSe nanosheets. (e, f) Detailed plots of Raman position and intensity variation to temperature of LO and $2M_{OPT}$ modes for square α -MnSe.

图 4.11 显示了 α -MnSe 波数在 200 cm^{-1} - 300 cm^{-1} 之间的拉曼峰随温度的细节变化。图 4.11 (b, c) 分别给出了三角形 α -MnSe 在 300 K 和 100 K 下拟合的拉曼峰，可以看到，在 300 K 下时只有一个很强的 LO 振动模 ($\sim 233.826\text{ cm}^{-1}$)，而在 100 K 时经拟合后发现 LO 模的强度显著减小，并且在位于 254.2 cm^{-1} 处出现一个新峰。我们进一步提取了在不同温度下 $254\text{ cm}^{-1}/234\text{ cm}^{-1}$ 的两个模式的峰强比例，见图 4.11 (d)，我们可以看到，随着温度升高到 180 K 左右，新的拉曼峰逐渐消失。这个温度非常接近奈尔温度 $\sim 160\text{ K}$ ，因此 254.2 cm^{-1} 新峰的出现有可能也是顺磁向反铁磁转变的标志。此外，在图 4.11 (e-h) 正方形 α -MnSe 中也观察到了新拉曼峰的出现，这种现象在其他磁性材料中也观察到，但其具体机理仍需进一步研究^[137, 138]。

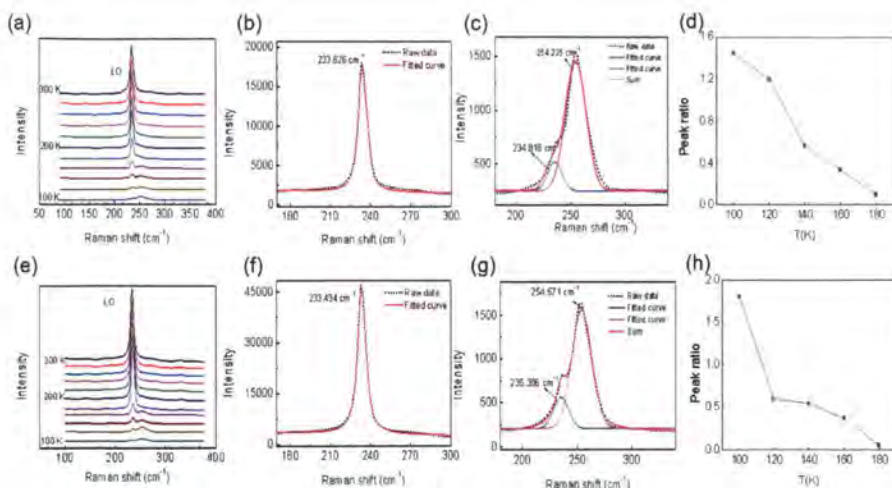


图 4.11 温度依赖的拉曼光谱中新拉曼模式的出现。三角形 (a) 和正方形 (e) α -MnSe 拉曼峰在 $200\text{ cm}^{-1} \sim 300\text{ cm}^{-1}$ 之间随温度变化的拉曼光谱。三角形 (b) 和正方形 (f) α -MnSe 300 K 处 LO 模的拉曼峰。三角形 (c) 和正方形 (g) α -MnSe 100 K 处 LO 模和 254 cm^{-1} 处的拉曼峰。三角形 (d) 和正方形 (h) α -MnSe $254\text{ cm}^{-1}/234\text{ cm}^{-1}$ 的峰强之比的变化图。

Figure 4.11 The appearance of new Raman mode in the temperature-dependent Raman spectra. Raman peaks between 200 cm^{-1} and 300 cm^{-1} vary with temperatures in triangular (a) and square (e) α -MnSe. Raman peak of LO mode at 300 K in triangular (b) and square (f) α -MnSe. LO mode and Raman peak at 254 cm^{-1} at 100 K in triangular (c) and square (g) α -MnSe. Plots of peak intensity ratio of $254\text{ cm}^{-1}/234\text{ cm}^{-1}$ versus temperatures in triangular (d) and square (h) α -MnSe.

此外, 我们还对生长的 α -MnSe 纳米片进行了厚度相关的拉曼光谱测量。我们分别对厚度为 $15.5\text{ nm} \sim 38.8\text{ nm}$ 的三角形纳米片和厚度为 $14.6\text{ nm} \sim 45.5\text{ nm}$ 的正方形纳米片进行拉曼测试, 均可观察到 LO 和 $2M_{\text{OPT}}$ 模式, 见图 4.12 (a, d)。图 4.12 (b, c) 分别给出了三角形 α -MnSe 的 LO 和 $2M_{\text{OPT}}$ 模的峰值位置和强度随温度的变化。显然, LO 和 $2M_{\text{OPT}}$ 模式的峰值位置都没有随着厚度的增加而发生明显的变化。而且在正方形 α -MnSe 中也观察到相似的现象, 见图 4.12 (e, f)。这主要是由于 Mn 和 Se 原子之间的化学键强度随堆叠厚度的增加变化非常微弱。在温度和厚度依赖的拉曼散射光谱中, 拉曼的微小变化也间接揭示了 α -MnSe 的非范德华结构。

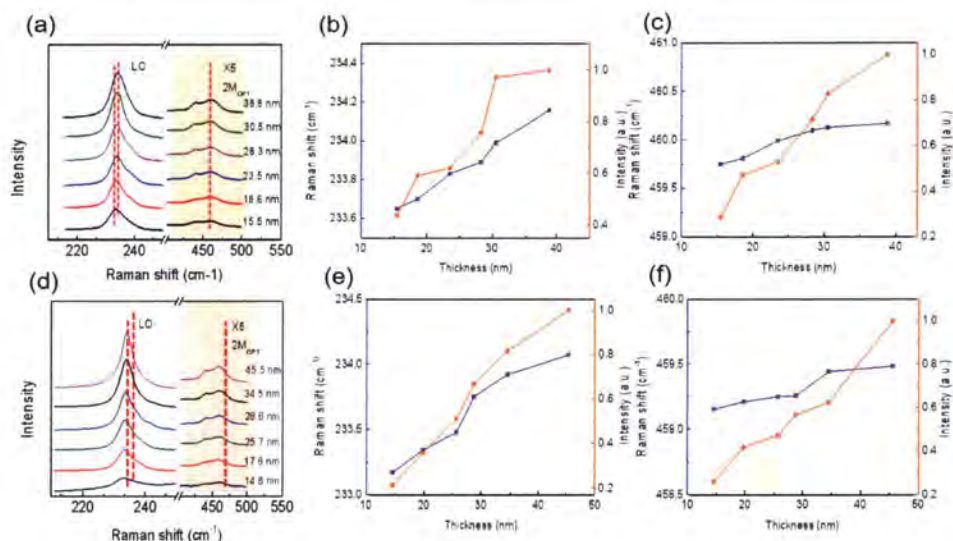


图 4.12 α -MnSe 纳米片厚度依赖的拉曼光谱。三角形 (a) 和正方形 (d) α -MnSe 厚度相关的拉曼光谱。三角形 (b, c) 和正方形 (e, f) α -MnSe 的 LO 和 $2M_{OPT}$ 模的拉曼位置和强度随厚度变化的详细图。

Figure 4.12 Thickness-dependent Raman spectra of α -MnSe nanosheets. Thickness-dependent Raman spectra of triangular (a) and square (d) α -MnSe. Detailed plots of Raman position and intensity variation to thickness of LO and $2M_{OPT}$ modes of triangular (b, c) and square (e, f) α -MnSe.

此外, 利用角分辨偏振拉曼光谱对合成的 α -MnSe 纳米片的各向异性进行了研究。在角分辨偏振拉曼测量过程中, 样品保持静止, 转动半波片以改变入射光的偏振方向。在探测器前设置偏振器, 选择性地接收散射光, 入射激光的偏振方向平行于散射光的偏振方向或垂直于散射光的偏振方向, 分别对应平行配置和交叉配置构型。通过每隔 15° 旋转半波片, 可以观察在平行偏振和交叉极化偏振下角分辨拉曼峰强度的变化, 如图 4.13 (a, c) 所示。图 4.13 (b, d) 的假彩色图清楚地显示了在平行和交叉模式下的拉曼强度随旋转角度的周期性变化。此外, 利用洛伦兹函数拟合提取 LO 和 $2M_{OPT}$ 模式的峰值强度, 并绘制成图 4.13 (e, f) 中对应的极坐标图, 可以看到在平行极化和交叉极化的情况下, 这两种模式都表现出 180° 的周期变化特征。我们另外也研究了正方形 α -MnSe 纳米片的各向异性, 见图 4.14, 表现出了与三角形 α -MnSe 的一样的周期对称性。

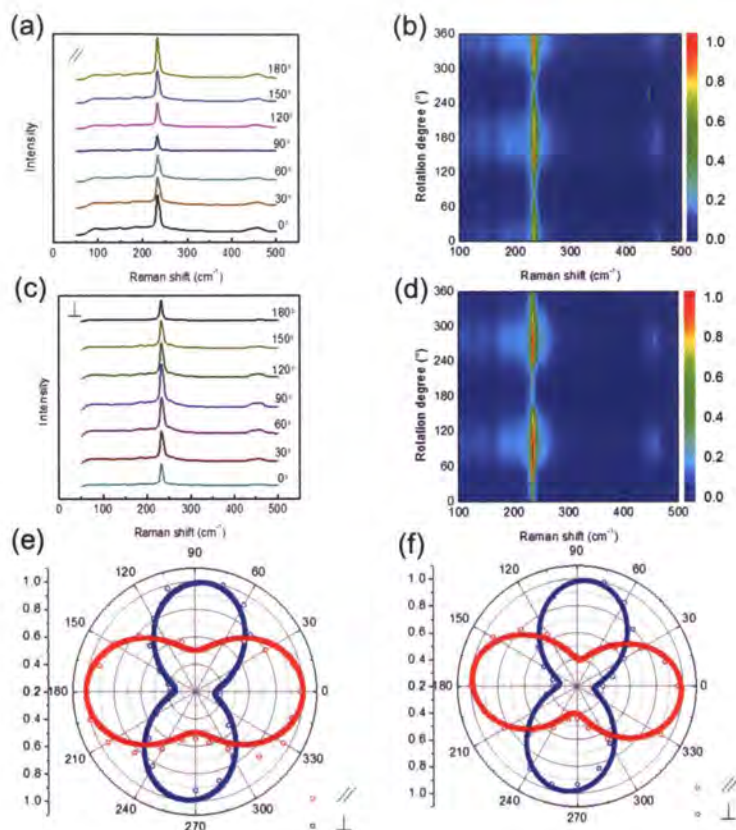


图 4.13 三角形 α -MnSe 纳米片的角分辨偏振拉曼光谱。(a, c) 平行和交叉偏置下 α -MnSe 纳米片的偏振拉曼强度。(b, d) 平行和交叉配置下 α -MnSe 纳米片偏振拉曼光谱的假彩色图像。色标代表拉曼强度。(e, f) 平行偏振和交叉偏振构型中 LO 和 $2M_{OPT}$ 拉曼模拟合的峰值强度随旋转度的极坐标图。散射点是实验数据，实线是拟合结果。每个模式下的强度进行最大值归一化处理。

Figure 4.13 Angle-resolved polarized Raman spectra of triangular α -MnSe nanosheets. (a, c) Polarization-dependent Raman intensity of α -MnSe nanosheets in the parallel and cross polarization configurations, respectively. (b, d) False-color image of the polarized Raman spectra of α -MnSe nanosheets in the parallel and cross polarization configurations, respectively. The color scale stands for Raman intensity. (e, f) Polar figures of the fitted peak intensity of LO and $2M_{OPT}$ Raman modes as a function of rotation degree in the parallel and cross polarization configurations. The scattered circles are the experimental data and the solid lines are the fitting results. The intensity of each mode is normalized to its maximum value.

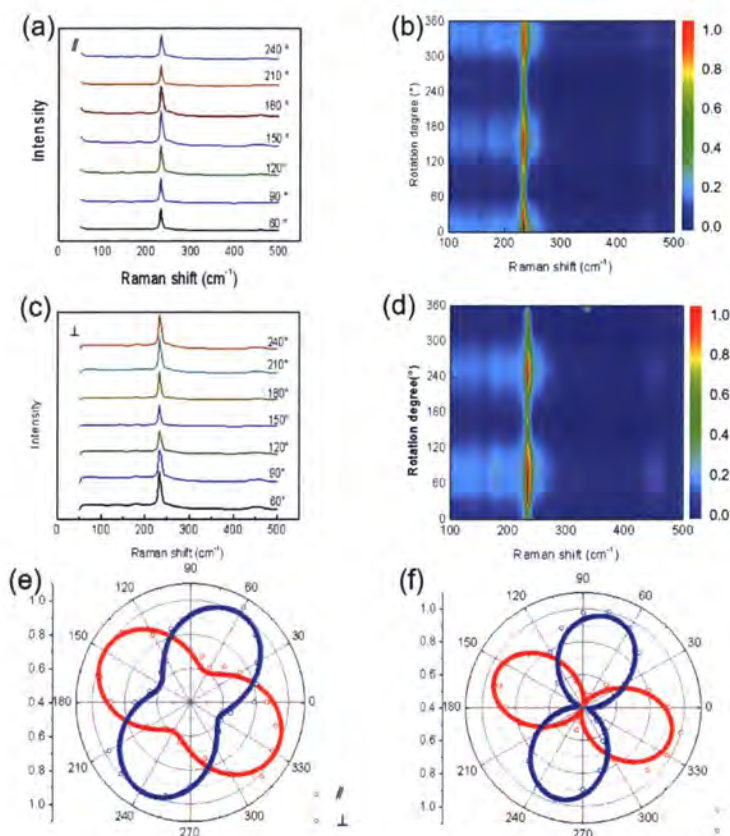


图 4.14 正方形 α -MnSe 纳米片的角分辨偏振拉曼光谱。(a, c) 平行和交叉偏置下 α -MnSe 纳米片的偏振拉曼强度。(b, d) 平行和交叉配置下 α -MnSe 纳米片偏振拉曼光谱的假彩色图像。色标代表拉曼强度。(e, f) 平行偏振和交叉偏振构型中 LO 和 $2M_{OPT}$ 拉曼模拟合的峰值强度随旋转度的极坐标图。散射点是实验数据，实线是拟合结果。每个模式下的强度进行最大值归一化处理。

Figure 4.14 Angle-resolved polarized Raman spectra of square α -MnSe nanosheets. (a, c) Polarization-dependent Raman intensity of square α -MnSe nanosheets in the parallel and cross polarization configurations, respectively. (b, d) False-color image of the polarized Raman spectra of square α -MnSe nanosheets in the parallel and cross polarization configurations, respectively. The color scale stands for Raman intensity. (e, f) Polar figures of the fitted peak intensity of LO and $2M_{OPT}$ Raman modes as a function of rotation degree in the parallel and cross polarization configurations. The scattered circles are the experimental data and the solid lines are the fitting results. The intensity of each mode is normalized to its maximum value. The scattered circles are the experimental data and the solid lines are the fitting results. The intensity of each mode is normalized to its maximum value.

4.4 α -MnSe 光电性能研究

最后，我们研究了 α -MnSe 纳米片的电学和光电性能。制备了基于 α -MnSe 的顶栅场效应晶体管，并测试了其转移特性，见图 4.15，表现出典型的 p 型半导体特性。图 4.16 (a) 给出了三角形 α -MnSe 光电探测器在暗态和 473 nm 光照下的输出曲线，从图中可以看出，源漏电流随着功率密度的增加而逐渐增大。线性输出特性表明电极与 α -MnSe 沟道之间存在良好的欧姆接触。相比之下，正方形 α -MnSe 的输出曲线表现出明显的肖特基接触，见图 4.16 (d)，这可能是由于生长逐步硒化过程中残留在表面的颗粒，影响了接触界面的质量，进而导致明显的接触势垒。另外，在周期光照的刺激下进一步检测了 α -MnSe 光电探测器的光开关特性，如图 4.16 (b, e) 所示，与暗电流相比，当入射功率密度为 188.995 mW/cm^2 时，源漏电流显著增强，并且在入射光开关过程中保持了优良的长期稳定性和可逆性。图 4.16 (c) 中绘制了光电流与入射功率密度的函数关系，可以看到光电流随功率密度的增加呈线性增加，这种线性关系表明，光电流主要由吸收的光子决定。进而通过计算响应度 (R) 来定量评估其光探测性能，图 4.16 (c, f) 也给出了响应度和入射光功率密度的函数关系。值得注意的是，三角形和正方形 α -MnSe 纳米片的最大响应度分别达到 $2.52 \times 10^3 \text{ A/W}$ 和 $1.21 \times 10^2 \text{ A/W}$ ，远远优于已报道的二维材料，如 MoS_2 ($\sim 4.2 \times 10^{-4} \text{ A/W}$)、 WS_2 ($\sim 9.2 \times 10^{-5} \text{ A/W}$) 和 ReS_2 ($\sim 16.14 \text{ A/W}$) [116, 119, 139]。以上研究结果揭示了单晶 α -MnSe 优异的电子和光电性质。

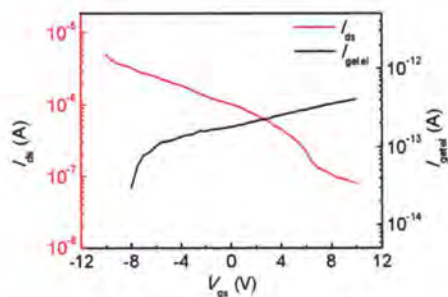


图 4.15 α -MnSe 晶体管的转移特性曲线。

Figure 4.15 Transfer characteristic curve of α -MnSe transistor.

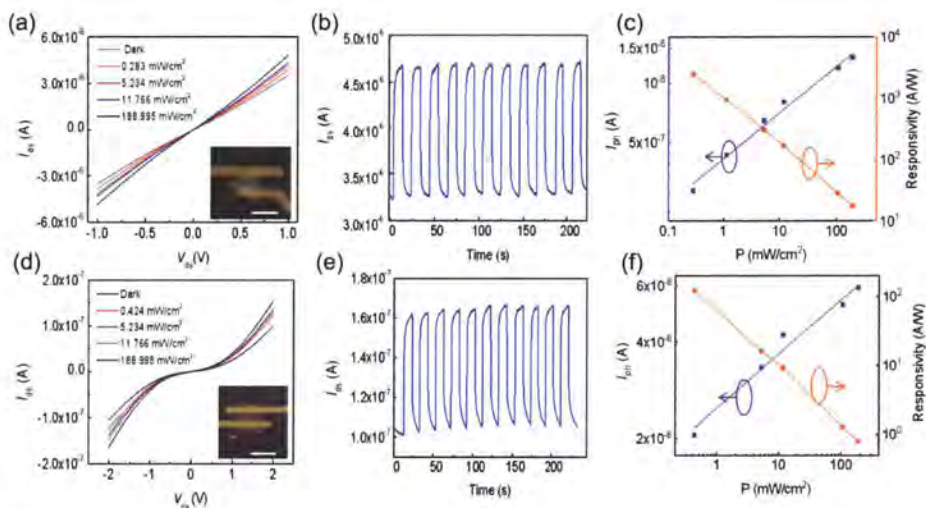


图 4.16 α -MnSe 光电探测器的光电性质。(a, d) 三角形和正方形 α -MnSe 光电探测器分别在暗态和不同照明功率密度下的输出特性曲线。(b, e) 功率密度为 188.995 mW/cm^2 时, 三角形和正方形 α -MnSe 光电探测器在周期光照下的光开关特性。(c, f) 三角形和正方形 α -MnSe 在 $V_{ds} = 1 \text{ V}$ 时的光电流 (I_{ph}) 和响应率 (R) 与入射功率密度 (P) 的关系。直线是对应的拟合曲线。

Figure 4.16 Optoelectronic properties of α -MnSe photodetectors. (a, d) Output characteristic curves of triangular and square α -MnSe photodetector under dark and different illuminated power densities, respectively. (b, e) Photoswitching behavior of triangular and square α -MnSe photodetector under periodic illumination at power density of 188.995 mW/cm^2 , respectively. (c, f) Photocurrent (I_{ph}) and Responsivity (R) as a function of incident power densities (P) at $V_{ds} = 1 \text{ V}$ for triangular and square α -MnSe, respectively. The linear line is the corresponding fitting curve.

4.5 本章小结

在本章的工作中, 我们通过 CVD 方法成功地实现了超薄非范德华 α -MnSe 单晶的可控合成。通过引入不同的 Mn 前驱体, 实现了分别沿着 (001) 和 (111) 面生长的三角形纳米片和正方形纳米片。随后, 一系列随温度变化的拉曼测量结果表明, 二维 α -MnSe 由顺磁相到反铁磁相的转变温度在 160 K 左右。同时, 低温下 254.2 cm^{-1} 新峰的出现也可能是相变的标志, 但具体机理仍需进一步研究。在温度和厚度依赖的拉曼光谱中, 拉曼峰位的微小变化也间接揭示了 α -MnSe 的非层状结构。我们随后用 DFPT 模拟了 α -MnSe 的声子色散谱, 与实验观测到的拉曼信号很好地匹配。此外, 基于 α -MnSe 的晶体管的转移特性曲线表明 α -MnSe

具有 p 型传输特性,所制备的 α -MnSe 光电晶体管在 473 nm 处的实现了 2.52×10^3 A/W 的超高响应度。这项工作将二维磁性材料体系进一步扩展到二维非范德华材料,这些发现将有助于二维 α -MnSe 材料在磁性和半导体领域的进一步应用研究。

第5章 新型二维铁磁材料 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 的合成及性能研究

5.1 引言

自石墨烯发现以来,二维材料家族不断发展壮大。但主流的研究对象主要集中在一元烯类和二元过渡金属硫族化合物。近年来,二维三元材料因其第三种元素的加入而具有更有趣的性能,引起了人们的广泛关注。与二元化合物相比,三元材料有更高的自由度,随着第三种元素的加入,可以通过控制元素种类的比例变化来调整其化学和物理性质。尽管如此,二维三元化合物的研究仍然存在挑战,比如在制备方面,大部分三元材料二维结构的制备都是基于传统剥离法,限制了其进一步研究和应用^[140]。另外,在二维磁性研究方面,对于目前制备的三元磁性材料 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 、 Fe_3GeTe_2 环境稳定性较差,很容易在空气中退化,因此,开发并制备一种稳定的三元磁性材料对于二维三元磁性材料体系的探索与研究至关重要^[122, 123]。

本章在此基础上,尝试进行了三元非层状 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 晶体的 CVD 合成,并对其电学和磁性性能进行了初步探索。我们利用常压 CVD 方法,在云母衬底上合成了三元非层状 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 晶体。进一步,我们通过 X 射线光电子能谱,高分辨透射电子显微镜以及选区电子衍射等技术表征表明合成的三元 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 为高质量的单晶。紧接着,通过物性测量系统 (PPMS) 测试了 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 样品的电学和磁学性能。通过电输运测量证明合成 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 单晶具有半导体性质。通过磁性测量表明其具有明显的铁磁性能,其转变温度为 50 K。这项作为三元二维磁性材料的合成提供了思路,并为研究二维磁性和自旋电子学的多种应用提供一个新的平台。

5.2 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 晶体的制备与表征

本工作采用常压 CVD 法在云母衬底上合成了超薄 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 纳米片,选择 CrCl_3 粉末 (99.9%, Alfa Aesar) 和 Cu 粉 (99.999%, Alfa) 分别作为 Cr 源和 Cu 源, Se 粉 (99.999%, Alfa) 作为 Se 源。在生长过程中,将 Cu 粉和 CrCl_3 粉末以 2:1 质量比混合,并加入少量的 NaCl 与其混合,放置在高温区中心,Se 粉放置在低温区中心。在距离高温区中心 2-7 cm 处放置解理的氟晶 $[\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2]$

云母片作为生长基底。高温区中心温度设定为 730°C ，低温区中心设置为 280°C 。加热前，用高纯氩气清洗 10 min，以除去管内残留的氧气。以 Ar (135 sccm) 和 H_2 (15 sccm) 的混合气体作为载气进行生长。经过 30 min 的反应时间，在云母衬底上得到了三元 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 纳米片。在生长过程中通过调控生长参数，如图 5.1 (a, b) 所示，纳米片的厚度可以薄至 7.0 nm，生长尺寸可达 $\sim 80\ \mu\text{m}$ 。我们首先采用 XPS 来表征 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 纳米片的元素组成和化学状态。如图 5.1 (c) 所示，对 Cr 2p 态的 XPS 谱进行拟合，得到的峰值分别位于 584.0 eV 和 574.7 eV，分别对应 Cr $2\text{p}^{1/2}$ 和 Cr $2\text{p}^{3/2}$ 态的结合能，位于 952.6 eV 和 932.8 eV 的两个峰分别对应 Cu $2\text{p}^{1/2}$ 和 Cr $2\text{p}^{3/2}$ 态的结合能，结合能为 54.3 eV 和 53.3 eV 的两个峰分别对于 Se $3\text{d}^{3/2}$ 和 Se $3\text{d}^{5/2}$ 态。此外，如图 5.2 所示，在生长过程中，我们可以同时得到不同元素比例的 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 样品。

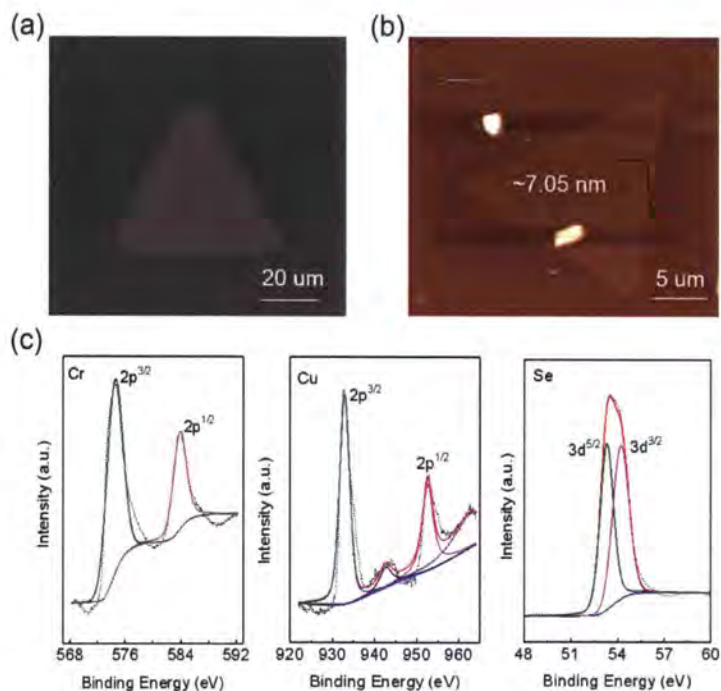


图 5.1 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 纳米片的表征。(a) $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 纳米片的光学图。(b) $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 纳米片的 AFM 图。(c) Cr, Cu 的 2p 态以及 Se 的 3d 态的 XPS 表征。

Figure 5.1 Characterization of $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ nanosheets. (a) Optical image of $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ nanosheets. (b) AFM image of $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ nanosheets. (c) XPS characterization of the 2p states of Cr, Cu and the 3d states of Se.

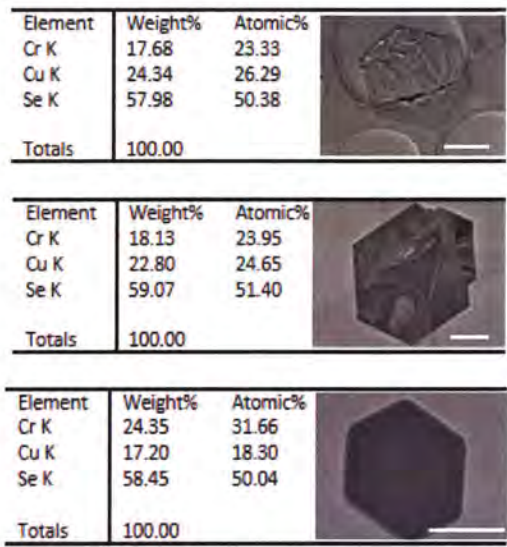


图 5.2 不同元素比例的 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 样品。

Figure 5.2 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ samples with different proportions of elements.

随后，我们利用高分辨率透射电子显微镜（HRTEM）进一步分析样品的原子结构信息和结晶质量。如图 5.3（a），选区电子衍射图（SAED）显示了样品完美的六方晶格结构，标定的六边形给出了（100）面的六个等效衍射点，而且显示的仅一套衍射斑点也证实了样品单晶的性质。图 5.3（b）的 HRTEM 图像展示了清晰的晶格条纹信息，测得的 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ （110）晶面的晶格间距（~0.184 nm）与 CrSe（PDF#02-0883）的晶格信息相匹配。这主要是由于 Cr 和 Cu 原子尺寸非常接近，所以部分 Cu 原子取代了原来 CrSe 中部分 Cr 原子的位置，并不会没有引起明显的晶格畸变。图 5.3（d）显示了转移到钼网上 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 纳米片的低倍 TEM 图像，我们利用 EDS 对其化学成分进行了鉴定，证明了其元素组成，见图 5.3（c）。图 5.3（e-g）清楚地显示出 Cr、Cu 和 Se 原子在整个纳米片上的均匀分布。这些结果揭示了 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 纳米片的单晶结构，并证明了其高度结晶性，为进一步的研究和应用奠定了良好的材料基础。

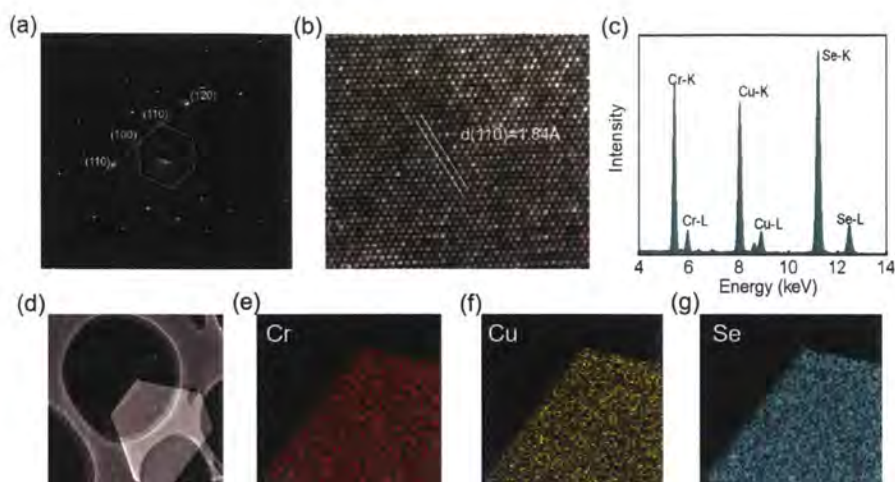


图 5.3 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 样品的高分辨表征。(a) $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 纳米片的 SAED 图。(b) $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 纳米片的 HRTEM 图。(c) $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 纳米片的 EDS 谱图。(d) $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 纳米片的低倍 TEM 图。(e-g) $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 纳米片中 Cr, Cu 和 Se 的元素分布。

Figure 5.3 High-resolution characterization of $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ samples. (a) The SAED pattern of $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ nanosheet. (b) The HRTEM image of $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ nanosheet. (c) The EDS spectra of $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ nanosheet. (d) The Low-magnification TEM image of $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ nanosheet. (e-g) Cr, Cu and Se element mapping in $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ nanosheet.

5.3 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 晶体的电学和磁学性能研究

为了研究体系的电运输性质，我们制备了基于 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 纳米片的四端器件，图 5.4 (a) 为室温下采集的 $I_{\text{ds}}-V_{\text{ds}}$ 线性曲线，表明 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 与电极之间存在欧姆接触。通过物性测量系统 (PPMS) 对样品进行了 4 K-200 K 温度范围内的电阻率测试。图 5.4 (b) 给出了样品的电阻随温度变化关系，可以看到，在整个温度范围内，样品的电阻随温度升高而减小，表明了样品的半导体性质。

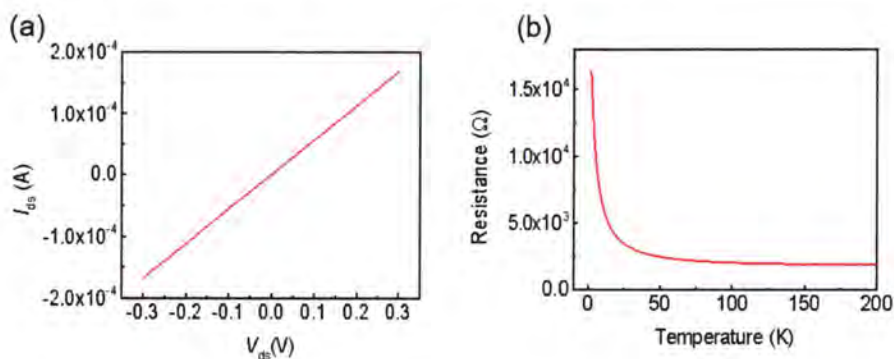


图 5.4 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 样品的电学性能表征。(a) $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 晶体管的输出特性曲线。
(b) $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 样品温度依赖的电阻变化。

Figure 5.4 Electrical characterization of $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ samples. (a) Output characteristic curve of $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ transistor. (b) Temperature-dependent resistance of $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ sample.

在我们合成的三元 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 晶体中, Cr 元素的存在可能使样品具有独特的磁性。因此, 为了验证我们的预测, 我们利用物性测量系统 (PPMS) 对合成的 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 样品进行了磁性测量。由于云母基底具有的高抗磁背景信号, 所以在磁性测试前我们把合成的 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 样品转移到了 SiO_2/Si 衬底上。如图 5.5 所示, 对转移到 SiO_2/Si 基底上的样品研究了垂直磁场和平行磁场下的磁响应。图 5.5 (a) 中的磁化曲线测试 (包括有场冷却 FC 和零场冷却 ZFC), 其温度依赖的磁矩结果证实了样品具有铁磁性。而且, 可以看到顺磁态到铁磁态的转变温度, 即居里温度大概为 $T_c \sim 50$ K。超过这一温度, 由于样品内部热扰动会破坏电子自旋磁矩的平行取向, 铁磁性消失, 低于该温度, 晶格的自发磁化会超过热扰动诱导的净磁矩, 表现出铁磁性。此外, 当施加平行磁场时, 磁矩随温度变化也表现出类似的趋势, 见图 5.5 (c)。而且垂直磁场下的饱和磁矩远高于平行磁场下的饱和磁矩, 表明样品的易磁化轴垂直于样品表面。另外, 随着温度逐渐降低到 25 K 左右, ZFC 和 FC 两种条件下的磁化曲线出现了分叉, 表明体系中可能存在自旋玻璃态, 出现铁磁作用与反铁磁作用的竞争。图 5.5 (b) 为垂直磁场下 300 K ~ 5 K 的不同温度下的磁滞曲线, 图 5.5 (d) 为平行磁场下 300 K ~ 5 K 的不同温度下的磁滞曲线。结果表明, 无论是垂直磁场还是平行磁场, 在温度低于 50 K 时都存在明显的磁滞现象, 这与图 5.5 (a, c) 中温度依赖的磁性测量结果很好地吻合。

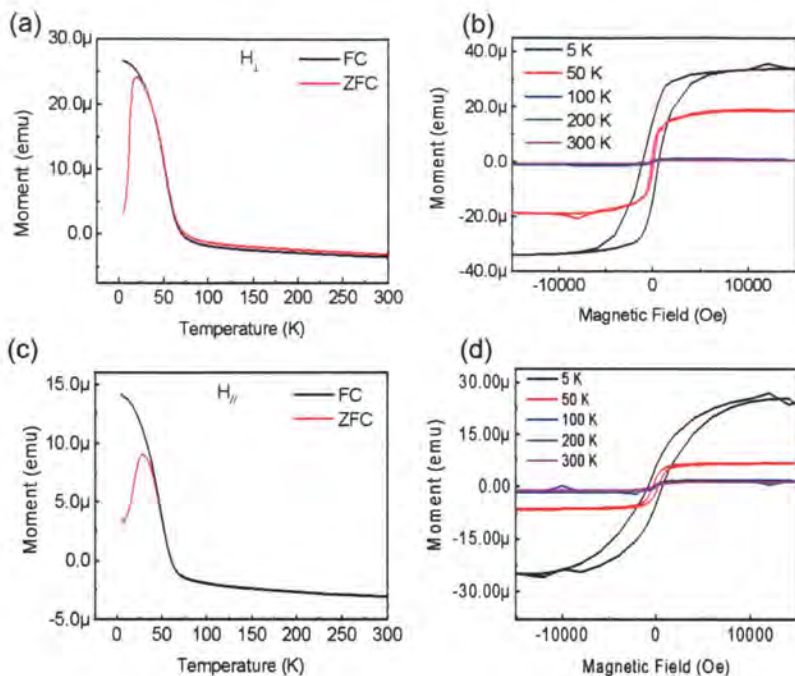


图 5.5 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 样品的磁性表征。(a) $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 薄片在 1500 Oe 平行磁场下的温度依赖的磁矩测量。(b) 平行磁场条件下 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 薄片在不同温度下获得的磁滞回线。(c) $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 薄片在 1500 Oe 垂直磁场下的温度依赖的磁矩测量。(d) 垂直磁场下 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 在不同温度下获得的磁滞回线。

Figure 5.5 Magnetic characterization of $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ samples. (a) The temperature-dependent magnetic moments of $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ flakes with a parallel magnetic field at 1500 Oe. (b) Magnetic hysteresis loops obtained at different temperature for the $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ flakes with a parallel magnetic field. (c) Temperature-dependent magnetization of $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ flakes with a vertical magnetic field at 1500 Oe. (d) Magnetic hysteresis loops acquired at different temperature for $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ with a vertical magnetic field.

5.4 本章小结

在本章中我们首次成功地利用 CVD 方法合成了高质量的三元非层状 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 单晶, 并且同时得到了 Cr 与 Cu 不同元素比例的样品。经过 X 射线光电子能谱, 高分辨透射电子显微镜以及选区电子衍射等技术表征表明合成的样品具有高的结晶质量。此外, 通过电输运测量证明合成 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 单晶具有半导体性质。重要的是, 通过物性测量系对合成的样品进行的磁性测量, 表明具有其明显的铁磁性能, 其转变温度为 50 K。这项作为三元二维磁性材料的合成开辟了一条新路径, 可以通过简单的 CVD 方法在二维磁性材料体系中引入三元甚至更多元

的磁性材料。

第6章 结论与展望

6.1 论文主要结论

随着科研人员的不断探索,各具特色的二维材料犹如雨后春笋般出现在我们的视野中。科研人员可以根据具体需求随意选择性能适合的材料,进而构筑各类功能性器件。本论文从探索新型二维材料的角度出发,利用 CVD 方法可控合成了四种新型二维过渡金属硫族化合物及异质结构,研究了其电学以及光电性能,并根据这些特性探究了其在场效应晶体管、光电探测器等电子器件方面应用潜力。主要研究成果如下:

(1) 基于 Te/MoS₂ 范德华异质结构的光电探测器

先利用 CVD 法合成单层 MoS₂ 纳米片,再利用 PVD 法在 MoS₂ 纳米片的表面外延生长 Te 纳米线阵列,合成了 Te/MoS₂ 的垂直范德华异质结构,并制备了基于 Te/MoS₂ 垂直范德华异质结构的红外探测器。通过拉曼光谱和光致发光光谱的表征表明了 Te 与 MoS₂ 间存在有效的层间耦合,促进了载流子在界面的转移。而且,得益于垂直结构的设计,在通信波段 1550 nm 实现了高性能探测:超高光响应度 ($>10^3$ A/W),探测度 ($>10^{13}$ Jones) 以及快速的响应时间 (~ 15 ms)。

(2) 新型二维 P 型材料 α -MnS 的合成及光电性能研究

针对目前二维材料领域 p 型材料紧缺的现状,通过 CVD 方法首次合成了一种新型二维 P 型半导体材料 α -MnS。所合成的 α -MnS 纳米片横向尺寸超过百微米,厚度薄至几纳米。并进一步探究了其电学性能和光电性能。首先,所制备的顶栅 α -MnS 场效应晶体管表现出典型的 p 型半导体特性,并且场效应开关比达到 10^6 的量级,远远高于大多数报道的 2D p 型材料。其次, α -MnS 光电晶体管在 473 nm 的可见光波段表现了超高的比探测度 ($\sim 3.2 \times 10^{14}$ Jones),优异的响应度 (~ 139 A/W) 以及快速的响应时间 (~ 12 ms)。此外,所获得的 α -MnS 纳米片具有良好的环境稳定性和优良的柔性性能。

(3) 新型二维反铁磁材料 α -MnSe 的合成及性能研究

利用常压 CVD 方法可控合成了超薄 α -MnSe 单晶,通过引入不同的 Mn 源,实现了分别沿着 (001) 和 (111) 面生长的正方形 α -MnSe 纳米片和三角形 α -MnSe 纳米片。对合成的 α -MnSe 单晶进行了一系列温度依赖和厚度依赖的拉曼测试,根据温度依赖的拉曼光谱,发现二维 α -MnSe 由顺磁相到反铁磁相的转变温度在

160 K 左右。同时,随着温度的降低,位于 254.2 cm^{-1} 新峰的出现也可能是相变的原因,但具体机理仍需进一步研究。随后用密度泛函理论(DFT)模拟了 $\alpha\text{-MnSe}$ 的声子色散谱,与实验观测到的拉曼信号恰好匹配。此外,研究了 $\alpha\text{-MnSe}$ 单晶的电学和光电性能,发现基于 $\alpha\text{-MnSe}$ 的晶体管表现出了明显 p 型传输特性,而且所制备的 $\alpha\text{-MnSe}$ 光电晶体管在 473 nm 处的实现了 $2.52\times 10^3\text{ A/W}$ 的超高响应度。

(4) 新型二维铁磁材料 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 的合成及性能研究

利用常压 CVD 方法合成了高质量的三元非层状 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 单晶,经过 X 射线光电子能谱,高分辨透射电子显微镜以及选区电子衍射等技术表征表明合成的样品是高质量单晶。在此基础上,进一步研究了其电学和磁学的性能。首先,通过电输运测量证明合成 $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}$ 单晶具有半导体性质,然后通过物性测量系统(PPMS)对合成的样品进行磁性测量,证明具有明显的铁磁性能,测得的顺磁相到铁磁相的转变温度为 50 K。

6.2 未来工作展望

现在我们正进入“后摩尔”时代,需要开发新材料体系来启动下一次工业革命,进一步提高我们增长缓慢的社会生产力。近年来,二维材料作为一种重要的新兴材料体系,由于其原子级的超薄厚度和平整度,独特的电子和光电性质,丰富的材料种类,以及与传统加工技术的兼容性,为二维材料在电子和光电子学方面的应用开辟了可能性。与传统的硅基器件相比,二维材料可以提供更小的尺寸、更快的运行速度还有其额外的独特功能。然而,二维材料发展至今,其在市场上的应用技术尚未成熟,因此,如何将潜力“变现”仍然是目前和未来需要解决的重要问题。基于本论文中的工作,本人认为今后的工作可以围绕以下两个方面开展:

(1) 二维单晶的大规模制备

二维器件的大规模应用必须建立在大面积、高质量单晶材料的基础上。大尺寸的单晶才能保证材料质量,不会因为不均匀性和晶界缺陷对器件性能造成影响,因此,晶圆尺度二维单晶材料的制备是实现工业化应用的重要前提。然而,目前为止,在所有的二维材料中,仅报道了石墨烯,六方氮化硼,硫化钼和碲化钼等少数几种材料可以通过控制生长得到晶圆尺度的单晶。由于二维单晶生长过程依赖于形核控制、表面工程和相控制等众多复杂因素,因此,将所有的二维单晶生

长到晶圆尺度仍然是非常具有挑战性的,还需要对二维单晶的可控生长机理进行进一步的探究与理解。

(2) 构筑高量子效率且快速响应时间的二维光电探测器

基于二维材料的光电探测技术虽然取得了很大的进步,但仍不能完全取代商业光电探测器。首先对于原子级厚度的二维材料,包括石墨烯, TMDCs 等,与商用光学材料相比,其对光的吸收相对较低,这也导致了较小的量子效率。一方面可以通过探索具有长的载流子扩散长度和低激子结合能的新型二维光电材料来增强光吸收。另一方面,也可以通过构筑异质结构或混合杂化结构来提高光增益。但是,目前的策略通常不能同时获得高量子效率和快速响应时间。因此,构建同时具有高量子效率和快速响应时间的新型二维光电探测还需要进一步的研究。

参考文献

- [1] Anderson T, Färe R, Grosskopf S, et al. Further Examination of Moore's Law with Data Envelopment Analysis [J]. *Technological Forecasting and Social Change*, 2002, 69(5): 465-477.
- [2] Ko H, Takei K, Kapadia R, et al. Ultrathin Compound Semiconductor on Insulator Layers for High-performance Nanoscale Transistors [J]. *Nature*, 2010, 468(7321): 286-289.
- [3] Lundstrom M. Moore's Law Forever? [J]. *Science*, 2003, 299(5604): 210.
- [4] Yang-Kyu C, Asano K, Lindert N, et al. Ultrathin-body SOI MOSFET for Deep-sub-tenth Micron Era [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2000, 21(5): 254-255.
- [5] Hisamoto D, Wen-Chin L, Kedzierski J, et al. FinFET-a Self-aligned Double-gate MOSFET Scalable to 20 nm [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2000, 47(12): 2320-2325.
- [6] Cao W, Kang J, Sarkar D, et al. 2D Semiconductor FETs-Projections and Design for Sub-10 nm VLSI [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2015, 62(11): 3459-3469.
- [7] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [8] Ba K, Jiang W, Cheng J, et al. Chemical and Bandgap Engineering in Monolayer Hexagonal Boron Nitride [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 45584.
- [9] Li L, Yu Y, Ye G J, et al. Black Phosphorus Field-effect Transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372-377.
- [10] Butler S Z, Hollen S M, Cao L, et al. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(4): 2898-2926.
- [11] Schwierz F. Graphene transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(7): 487-496.
- [12] Qin G, Yan Q B, Qin Z, et al. Hinge-like Structure Induced Unusual Properties of Black Phosphorus and New Strategies to Improve the Thermoelectric Performance [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 6946.
- [13] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, et al. Electronics and Optoelectronics of Two-dimensional Transition Metal Dichalcogenides [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(11): 699-712.
- [14] Liu L, Wu L, Wang A, et al. Ferroelectric-Gated InSe Photodetectors with High On/Off Ratios and Photoresponsivity [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(9): 6666-6673.
- [15] Wang H, Chen M L, Zhu M, et al. Gate Tunable Giant Anisotropic Resistance in Ultra-thin GaTe [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2302.
- [16] Bao Y, Song P, Liu Y, et al. Gate-Tunable In-Plane Ferroelectricity in Few-Layer SnS [J]. *Nano Letters*, 2019, 19(8): 5109-5117.
- [17] Zhuang A, Li J J, Wang Y C, et al. Screw-dislocation-driven Bidirectional Spiral Growth of Bi₂Se₃ nanoplates [J]. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 2014, 53(25):

6425-6429.

- [18] Xu M, Liang T, Shi M, et al. Graphene-like Two-dimensional Materials [J]. Chemical Reviews, 2013, 113(5): 3766-3798.
- [19] Ma W, Alonso-Gonzalez P, Li S, et al. In-plane Anisotropic and Ultra-low-loss Polaritons in A Natural van der Waals Crystal [J]. Nature, 2018, 562(7728): 557-562.
- [20] Hu X, Huang P, Jin B, et al. Halide-Induced Self-Limited Growth of Ultrathin Nonlayered Ge Flakes for High-Performance Phototransistors [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(40): 12909-12914.
- [21] Qin J, Qiu G, Jian J, et al. Controlled Growth of a Large-Size 2D Selenium Nanosheet and Its Electronic and Optoelectronic Applications [J]. ACS Nano, 2017, 11(10): 10222-10229.
- [22] Tan C, Cao X, Wu X J, et al. Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(9): 6225-6331.
- [23] Cheng R, Wen Y, Yin L, et al. Ultrathin Single-Crystalline CdTe Nanosheets Realized *via* Van der Waals Epitaxy [J]. Advanced Materials, 2017, 29(35): 1703122.
- [24] Chu J, Zhang Y, Wen Y, et al. Sub-millimeter-Scale Growth of One-Unit-Cell-Thick Ferrimagnetic Cr₂S₃ Nanosheets [J]. Nano Letters, 2019, 19(3): 2154-2161.
- [25] Chen Y, Liu K, Liu J, et al. Growth of 2D GaN Single Crystals on Liquid Metals [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(48): 16392-16395.
- [26] Mak K F, Lee C, Hone J, et al. Atomically thin MoS₂: A New Direct-gap Semiconductor [J]. Physical Review Letters, 2010, 105(13): 136805.
- [27] Zheng J, Yan X, Lu Z, et al. High-Mobility Multilayered MoS₂ Flakes with Low Contact Resistance Grown by Chemical Vapor Deposition [J]. Advanced Materials, 2017, 29(13): 1604540.
- [28] Venuthurumilli P K, Ye P D, Xu X. Plasmonic Resonance Enhanced Polarization-Sensitive Photodetection by Black Phosphorus in Near Infrared [J]. ACS Nano, 2018, 12(5): 4861-4867.
- [29] Chen Y, Chen C, Kealhofer R, et al. Black Arsenic: A Layered Semiconductor with Extreme In-Plane Anisotropy [J]. Advanced Materials, 2018, 30(30): e1800754.
- [30] Wang X, Li Y, Huang L, et al. Short-Wave Near-Infrared Linear Dichroism of Two-Dimensional Germanium Selenide [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(42): 14976-14982.
- [31] Zhou Z, Long M, Pan L, et al. Perpendicular Optical Reversal of the Linear Dichroism and Polarized Photodetection in 2D GeAs [J]. ACS Nano, 2018, 12(12): 12416-12423.
- [32] Huang Y, Sutter E, Shi N N, et al. Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials [J]. ACS Nano, 2015, 9(11): 10612-10620.
- [33] Varoon K, Zhang X, Elyassi B, et al. Dispersible Exfoliated Zeolite Nanosheets and Their Application as A Selective Membrane [J]. Science, 2011, 334(6052): 72-75.
- [34] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, et al. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials [J]. Science, 2011, 331(6017): 568.

- [35] Zeng Z, Yin Z, Huang X, et al. Single-layer Semiconducting Nanosheets: High-yield Preparation and Device Fabrication [J]. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 2011, 50(47): 11093-11097.
- [36] van der Zande A M, Huang P Y, Chenet D A, et al. Grains and Grain Boundaries in Highly Crystalline Monolayer Molybdenum Disulphide [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(6): 554-561.
- [37] Zhou J, Lin J, Huang X, et al. A library of Atomically Thin Metal Chalcogenides [J]. *Nature*, 2018, 556(7701): 355-359.
- [38] Lee J-H, Lee E K, Joo W-J, et al. Wafer-Scale Growth of Single-Crystal Monolayer Graphene on Reusable Hydrogen-Terminated Germanium [J]. *Science*, 2014, 344(6181): 286.
- [39] Yang P, Zou X, Zhang Z, et al. Batch Production of 6-inch Uniform Monolayer Molybdenum Disulfide Catalyzed By Sodium in Glass [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 979.
- [40] Lee J S, Choi S H, Yun S J, et al. Wafer-scale Single-crystal Hexagonal Boron Nitride Film *via* Self-collimated Grain Formation [J]. *Science*, 2018, 362(6416): 817.
- [41] Du Y, Yin Z, Zhu J, et al. A General Method for the Large-Scale Synthesis of Uniform Ultrathin Metal Sulphide Nanocrystals [J]. *Nature Communications*, 2012, 3(1): 1177.
- [42] Sun Y, Liu Q, Gao S, et al. Pits Confined in Ultrathin Cerium (IV) Oxide for Studying Catalytic Centers in Carbon Monoxide Oxidation [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 2899.
- [43] Wang Q, Xu K, Wang Z, et al. Van der Waals Epitaxial Ultrathin Two-dimensional Nonlayered Semiconductor for Highly Efficient Flexible Optoelectronic Devices [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(2): 1183-1189.
- [44] Huang W, Gan L, Yang H, et al. Controlled Synthesis of Ultrathin 2D β - In_2S_3 with Broadband Photoresponse by Chemical Vapor Deposition [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(36): 1702448.
- [45] Zhou N, Gan L, Yang R, et al. Nonlayered Two-Dimensional Defective Semiconductor γ - Ga_2S_3 toward Broadband Photodetection [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(6): 6297-6307.
- [46] Geim A K, Grigorieva I V. Van der Waals heterostructures [J]. *Nature*, 2013, 499(7459): 419-425.
- [47] Haigh S J, Gholinia A, Jalil R, et al. Cross-sectional Imaging of Individual Layers and Buried Interfaces of Graphene-based Heterostructures and Superlattices [J]. *Nature Materials*, 2012, 11(9): 764-767.
- [48] Sediri H, Pierucci D, Hajlaoui M, et al. Atomically Sharp Interface in an h-BN-Epitaxial graphene van der Waals Heterostructure [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 16465.
- [49] Chiu M-H, Li M-Y, Zhang W, et al. Spectroscopic Signatures for Interlayer Coupling in MoS_2 - WSe_2 van der Waals Stacking [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(9): 9649-9656.
- [50] Fang H, Battaglia C, Carraro C, et al. Strong Interlayer Coupling in van der Waals Heterostructures Built from Single-Layer Chalcogenides [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(17): 6198-6202.
- [51] Rivera P, Schaibley J R, Jones A M, et al. Observation of Long-Lived Interlayer Excitons in

- Monolayer MoSe₂-WSe₂ Heterostructures [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 6242.
- [52] Hong X, Kim J, Shi S F, et al. Ultrafast Charge Transfer in Atomically Thin MoS₂/WS₂ Heterostructures [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(9): 682-686.
- [53] Dean C R, Young A F, Meric I, et al. Boron Nitride Substrates for High-quality Graphene Electronics [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(10): 722-726.
- [54] Wang L, Meric I, Huang P Y, et al. One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material [J]. *Science*, 2013, 342(6158): 614.
- [55] Chae S H, Jin Y, Kim T S, et al. Oxidation Effect in Octahedral Hafnium Disulfide Thin Film [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 1309-1316.
- [56] Masubuchi S, Morimoto M, Morikawa S, et al. Autonomous Robotic Searching and Assembly of Two-dimensional Crystals to Build van der Waals Superlattices [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1413.
- [57] Gong Y, Lin J, Wang X, et al. Vertical and In-plane Heterostructures from WS₂/MoS₂ Monolayers [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(12): 1135-1142.
- [58] Yang T, Zheng B, Wang Z, et al. Van der Waals Epitaxial Growth and Optoelectronics of Large-scale WSe₂/SnS₂ Vertical Bilayer p-n Junctions [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1906.
- [59] Zhang Z, Ji X, Shi J, et al. Direct Chemical Vapor Deposition Growth and Band-Gap Characterization of MoS₂/h-BN van der Waals Heterostructures on Au Foils [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 4328-4336.
- [60] Qian Y, Van Ngoc H, Kang D J. Growth of Graphene/h-BN Heterostructures on Recyclable Pt Foils by One-Batch Chemical Vapor Deposition [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 17083.
- [61] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-Layer MoS₂ Transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3): 147-150.
- [62] Desai S B, Madhupathy S R, Sachid A B, et al. MoS₂ Transistors with 1-nanometer Gate Lengths [J]. *Science*, 2016, 354(6308): 99.
- [63] Lin Z, Liu Y, Halim U, et al. Solution-processable 2D Semiconductors for High-performance Large-area Electronics [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 254-258.
- [64] Gong C, Zhang Y, Chen W, et al. Electronic and Optoelectronic Applications Based on 2D Novel Anisotropic Transition Metal Dichalcogenides [J]. *Advanced Science*, 2017, 4(12): 1700231.
- [65] Koppens F H, Mueller T, Avouris P, et al. Photodetectors Based on Graphene, Other Two-dimensional Materials and Hybrid Systems [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(10): 780-793.
- [66] Wang F, Wang Z, Jiang C, et al. Progress on Electronic and Optoelectronic Devices of 2D Layered Semiconducting Materials [J]. *Small*, 2017, 13(35): 1604298.
- [67] Buscema M, Island J O, Groenendijk D J, et al. Photocurrent Generation with Two-Dimensional van der Waals Semiconductors [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(11): 3691-3718.
- [68] Kufer D, Konstantatos G. Photo-FETs: Phototransistors Enabled by 2D and 0D Nanomaterials

- [J]. ACS Photonics, 2016, 3(12): 2197-2210.
- [69] Mak K F, Shan J. Photonics and Optoelectronics of 2D Semiconductor Transition Metal Dichalcogenides [J]. Nature Photonics, 2016, 10(4): 216-226.
- [70] Qiu Q, Huang Z. Photodetectors of 2D Materials from Ultraviolet to Terahertz Waves [J]. Advanced Materials, 2021, e2008126.
- [71] Long M, Wang P, Fang H, et al. Progress, Challenges, and Opportunities for 2D Material Based Photodetectors [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(19): 1803807.
- [72] Wang X, Wang P, Wang J, et al. Ultrasensitive and Broadband MoS₂ Photodetector Driven by Ferroelectrics [J]. Advanced Materials, 2015, 27(42): 6575-6581.
- [73] Huang M, Wang M, Chen C, et al. Broadband Black-Phosphorus Photodetectors with High Responsivity [J]. Advanced Materials, 2016, 28(18): 3481-3485.
- [74] Yin J, Tan Z, Hong H, et al. Ultrafast and Highly Sensitive Infrared Photodetectors Based on Two-dimensional Oxyselelide Crystals [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 3311.
- [75] Zheng W, Xie T, Zhou Y, et al. Patterning Two-dimensional Chalcogenide Crystals of Bi₂Se₃ and In₂Se₃ and Efficient Photodetectors [J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 6972-6979.
- [76] Lim Y R, Song W, Han J K, et al. Wafer-Scale, Homogeneous MoS₂ Layers on Plastic Substrates for Flexible Visible-Light Photodetectors [J]. Advanced Materials, 2016, 28(25): 5025-5030.
- [77] Lee C H, Lee G H, van der Zande A M, et al. Atomically Thin p-n Junctions with van der Waals Heterointerfaces [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(9): 676-681.
- [78] Yu W J, Liu Y, Zhou H, et al. Highly Efficient Gate-tunable Photocurrent Generation in Vertical Heterostructures of Layered Materials [J]. Nature Nanotechnology, 2013, 8(12): 952-958.
- [79] Long M, Liu E, Wang P, et al. Broadband Photovoltaic Detectors Based on an Atomically Thin Heterostructure [J]. Nano Letters, 2016, 16(4): 2254-2259.
- [80] Fang H, Hu W. Photogating in Low Dimensional Photodetectors [J]. Advanced Science, 2017, 4(12): 1700323.
- [81] Konstantatos G, Badioli M, Gaudreau L, et al. Hybrid Graphene-Quantum Dot Phototransistors with Ultrahigh Gain [J]. Nature Nanotechnology, 2012, 7(6): 363-368.
- [82] Ni Z, Ma L, Du S, et al. Plasmonic Silicon Quantum Dots Enabled High-Sensitivity Ultrabroadband Photodetection of Graphene-Based Hybrid Phototransistors [J]. ACS Nano, 2017, 11(10): 9854-9862.
- [83] Ye L, Li H, Chen Z, et al. Near-Infrared Photodetector Based on MoS₂/Black Phosphorus Heterojunction [J]. ACS Photonics, 2016, 3(4): 692-699.
- [84] Ye L, Wang P, Luo W, et al. Highly Polarization Sensitive Infrared Photodetector Based on Black Phosphorus-on-WSe₂ Photogate Vertical Heterostructure [J]. Nano Energy, 2017, 37: 53-60.
- [85] Zhang K, Zhang T, Cheng G, et al. Interlayer Transition and Infrared Photodetection in Atomically Thin Type-II MoTe₂/MoS₂ van der Waals Heterostructures [J]. ACS Nano, 2016,

- 10(3): 3852-3858.
- [86] Zhang D, Gan L, Cao Y, et al. Understanding Charge Transfer at PbS-Decorated Graphene Surfaces Toward a Tunable Photosensor [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(20): 2715-2720.
- [87] Sun Z, Liu Z, Li J, et al. Infrared Photodetectors Based on CVD-grown Graphene and PbS Quantum Dots with Ultrahigh Responsivity [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(43): 5878-5883.
- [88] Kufer D, Nikitskiy I, Lasanta T, et al. Hybrid 2D-0D MoS₂ -PbS Quantum dot Photodetectors [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(1): 176-180.
- [89] Hu C, Dong D, Yang X, et al. Synergistic Effect of Hybrid PbS Quantum Dots/2D-WSe₂ Toward High Performance and Broadband Phototransistors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(2): 1603605.
- [90] He Z, Yang Y, Liu J W, et al. Emerging Tellurium Nanostructures: Controllable Synthesis and Their Applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(10): 2732-2753.
- [91] Jang A R, Hong S, Hyun C, et al. Wafer-Scale and Wrinkle-Free Epitaxial Growth of Single-Orientated Multilayer Hexagonal Boron Nitride on Sapphire [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(5): 3360-3366.
- [92] Doan M H, Jin Y, Adhikari S, et al. Charge Transport in MoS₂/WSe₂ van der Waals Heterostructure with Tunable Inversion Layer [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 3832-3840.
- [93] Luong D H, Lee H S, Neupane G P, et al. Tunneling Photocurrent Assisted by Interlayer Excitons in Staggered van der Waals Hetero-Bilayers [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(33): 1701512.
- [94] Lin J D, Han C, Wang F, et al. Electron-Doping-Enhanced Trion Formation in Monolayer Molybdenum Disulfide Functionalized with Cesium Carbonate [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 5323-5329.
- [95] Wang Q, Safdar M, Xu K, et al. Van der Waals Epitaxy and Photoresponse of Hexagonal Tellurium Nanoplates on Flexible Mica Sheets [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(7): 7497-7505.
- [96] Mouri S, Miyauchi Y, Matsuda K. Tunable Photoluminescence of Monolayer MoS₂ *via* Chemical Doping [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(12): 5944-5948.
- [97] Castellanos-Gomez A, Cappelluti E, Roldan R, et al. Electric-Field Screening in Atomically Thin Layers of MoS₂: the Role of Interlayer Coupling [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(6): 899-903.
- [98] Liu Y, Wang F, Wang X, et al. Planar Carbon Nanotube-Graphene Hybrid Films for High-performance Broadband Photodetectors [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1):8589.
- [99] Zhang B Y, Liu T, Meng B, et al. Broadband High Photoresponse from Pure Monolayer Graphene Photodetector [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1):1811.
- [100] Miao J, Hu W, Guo N, et al. High-Responsivity Graphene/InAs Nanowire Heterojunction Near-Infrared Photodetectors with Distinct Photocurrent On/Off Ratios [J]. *Small*, 2015, 11(8): 936-942.
- [101] Yu J H, Lee H R, Hong S S, et al. Vertical Heterostructure of Two-Dimensional MoS₂ and

- WSe₂ with Vertically Aligned Layers [J]. Nano Letters, 2015, 15(2): 1031-1035.
- [102] Wang K, Huang B, Tian M, et al. Interlayer Coupling in Twisted WSe₂/WS₂ Bilayer Heterostructures Revealed by Optical Spectroscopy [J]. ACS Nano, 2016, 10(7): 6612-6622.
- [103] Das S, Appenzeller J. WSe₂ Field Effect Transistors with Enhanced Ambipolar Characteristics [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(10): 103501.
- [104] Gong C, Colombo L, Wallace R M, et al. The unusual mechanism of partial Fermi level pinning at metal-MoS₂ interfaces [J]. Nano Letters, 2014, 14(4): 1714-1720.
- [105] Liu X, Qu D, Ryu J, et al. P-Type Polar Transition of Chemically Doped Multilayer MoS₂ Transistor [J]. Advanced Materials, 2016, 28(12): 2345-2351.
- [106] Wood J D, Wells S A, Jariwala D, et al. Effective Passivation of Exfoliated Black Phosphorus Transistors Against Ambient Degradation [J]. Nano Letters, 2014, 14(12): 6964-6970.
- [107] Wang Y, Qiu G, Wang R, et al. Field-effect Transistors Made from Solution-grown Two-dimensional Tellurene [J]. Nature Electronics, 2018, 1(4): 228-236.
- [108] Franzen H F, Umaña M X, McCreary J R, et al. XPS Spectra of Some Transition Metal and Alkaline Earth Monochalcogenides [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1976, 18(4): 363-368.
- [109] Vissers J P R, Groot C K, van Oers E M, et al. Carbon-Supported Transition Metal Sulfides [J]. Bulletin des Societes Chimiques Belges, 1984, 93(8-9): 813-822.
- [110] Zhou X, Hu X, Jin B, et al. Highly Anisotropic GeSe Nanosheets for Phototransistors with Ultrahigh Photoresponsivity [J]. Advanced Science, 2018, 5(8): 1800478.
- [111] Amani M, Tan C, Zhang G, et al. Solution-Synthesized High-Mobility Tellurium Nanoflakes for Short-Wave Infrared Photodetectors [J]. ACS Nano, 2018, 12(7): 7253-7263.
- [112] Pradhan N R, Rhodes D, Feng S, et al. Field-Effect Transistors Based on Few-Layered α -MoTe₂ [J]. ACS Nano, 2014, 8(6): 5911-5920.
- [113] Yin L, Zhan X, Xu K, et al. Ultrahigh Sensitive MoTe₂ Phototransistors Driven by Carrier Tunneling [J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(4): 043503.
- [114] Guo J, Liu Y, Ma Y, et al. Few-Layer GeAs Field-Effect Transistors and Infrared Photodetectors [J]. Advanced Materials, 2018, 30(21): e1705934.
- [115] Yuan H, Liu X, Afshinmanesh F, et al. Polarization-Sensitive Broadband Photodetector Using a Black Phosphorus Vertical p-n Junction [J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(8): 707-713.
- [116] Yin Z, Li H, Li H, et al. Single-Layer MoS₂ Phototransistors [J]. ACS Nano, 2012, 6(1): 74-80.
- [117] Xia J, Zhu D, Wang L, et al. Large-Scale Growth of Two-Dimensional SnS₂ Crystals Driven by Screw Dislocations and Application to Photodetectors [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(27): 4255-4261.
- [118] Hu P, Wang L, Yoon M, et al. Highly Responsive Ultrathin GaS Nanosheet Photodetectors on Rigid and Flexible Substrates [J]. Nano Letters, 2013, 13(4): 1649-1654.
- [119] Perea-López N, Elías A L, Berkdemir A, et al. Photosensor Device Based on Few-Layered WS₂ Films [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(44): 5511-5517.

- [120] Tamalampudi S R, Lu Y Y, Kumar U R, et al. High Performance and Bendable Few-layered InSe Photodetectors with Broad Spectral Response [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(5): 2800-2806.
- [121] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, et al. Layer-Dependent Ferromagnetism in a van der Waals Crystal Down to the Monolayer Limit [J]. *Nature*, 2017, 546(7657): 270-273.
- [122] Gong C, Li L, Li Z, et al. Discovery of Intrinsic Ferromagnetism in Two-dimensional van der Waals Crystals [J]. *Nature*, 2017, 546(7657): 265-269.
- [123] Deng Y, Yu Y, Song Y, et al. Gate-tunable Room-temperature Ferromagnetism in Two-dimensional Fe_3GeTe_2 [J]. *Nature*, 2018, 563(7729): 94-99.
- [124] Wen Y, Liu Z, Zhang Y, et al. Tunable Room-Temperature Ferromagnetism in Two-Dimensional Cr_2Te_3 [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(5): 3130-3139.
- [125] Zhang Y, Chu J, Yin L, et al. Ultrathin Magnetic 2D Single-Crystal CrSe [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(19): e1900056.
- [126] Liu X, Du J, Li C, et al. The Anion Effect on The Oxygen Reduction of MnX (X = O, S, and Se) catalysts [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3425-3431.
- [127] Mandale A B, Badrinarayanan S, Date S K, et al. Photoelectron-Spectroscopic Study of Nickel, Manganese and Cobalt Selenides [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1984, 33(1): 61-72.
- [128] Zhu D, Shu H, Jiang F, et al. Capture the Growth Kinetics of CVD Growth of Two-dimensional MoS_2 [J]. *npj 2D Materials and Applications*, 2017, 1(1): 8-15.
- [129] Zhou W, Wu S, Li S. Relative Stability, Electronic Structure, and Magnetism of MnSe in Rocksalt and Zinc-blende Structures [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 395(1): 166-172.
- [130] Popović Z V, Milutinović A. Far-infrared Reflectivity and Raman Scattering Study of α -MnSe [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(15): 155203.
- [131] Heimbrodt W, Goede O, Tschentscher I, et al. Optical Study of Octahedrally and Tetrahedrally Coordinated MnSe [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 1993, 185(1): 357-361.
- [132] Popović Z V, Milutinović A, Romčević N. Spin-assisted Photoluminescence of Polycrystalline α -MnSe [J]. *Journal of Luminescence*, 2008, 128(1): 142-146.
- [133] Calizo I, Balandin A A, Bao W, et al. Temperature Dependence of the Raman Spectra of Graphene and Graphene Multilayers [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(9): 2645-2649.
- [134] Yan R, Simpson J R, Bertolazzi S, et al. Thermal Conductivity of Monolayer Molybdenum Disulfide Obtained from Temperature-dependent Raman Spectroscopy [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(1): 986-993.
- [135] Sahoo S, Gaur A P S, Ahmadi M, et al. Temperature-Dependent Raman Studies and Thermal Conductivity of Few-Layer MoS_2 [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(17): 9042-9047.
- [136] Zhou S, Wang R, Han J, et al. Ultrathin Non-van der Waals Magnetic Rhombohedral Cr_2S_3 : Space-Confined Chemical Vapor Deposition Synthesis and Raman Scattering Investigation [J].

- Advanced Functional Materials, 2019, 29(3): 1805880.
- [137]Wang X, Du K, Fredrik Liu Y Y, et al. Raman Spectroscopy of Atomically Thin Two-dimensional Magnetic Iron Phosphorus Trisulfide (FePS_3) Crystals [J]. 2D Materials, 2016, 3(3): 031009.
- [138]Zhang Y, Wu X, Lyu B, et al. Magnetic Order-Induced Polarization Anomaly of Raman Scattering in 2D Magnet CrI_3 [J]. Nano Letters, 2020, 20(1): 729-734.
- [139]Zhang E, Jin Y, Yuan X, et al. ReS_2 -Based Field-Effect Transistors and Photodetectors [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(26): 4076-4082.
- [140]Gao T, Zhang Q, Li L, et al. 2D Ternary Chalcogenides [J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(14): 1800058.

致 谢

行文至此，我的博士生涯也即将进入尾声。回顾当初，决定读博只用了一瞬间，然而真正走完这段旅程却用了女孩子最美好的五年时光，可能身边有人不禁会问到底值不值得？但在自己突破一个个关卡并坚持走到最后的时候，我觉得一切都那么值得！因为在这五年的学习经历中我收获了太多，收获了更丰富的知识，更坚强的毅力，更平和的心态……当然，最重要的是结识了更多给予我力量的老师，同学和朋友们，在此，向他们致以我最诚挚的谢意！

首先，我最要感谢的是我的指导老师何军研究员。还记得当初通过中心夏令营统一面试之后，何老师又在办公室对我的专业知识进行了更详细地考察，当时就被何老师严谨且细致的科研态度所感染，也特别感谢您当初选择了我，并带我走进科学研究的大门。万事开头难，还记得刚开始第一个课题的时候，不断踩坑，就在我为课题迟迟没有进展而焦虑的时候，多亏了什么老师及时帮我拨正实验方向，并给出悉心的指导和建议，也让我重拾信心继续后期的研究。而且，每周六下午雷打不动的组会讨论，何老师总能针对实验中的问题给出切实有效的建议，让我在科研道路上少走了很多弯路。何老师严谨的治学理念、对科学前沿敏锐的洞察力以及迎难而上的工作精神，给予了我一生最宝贵的精神财富，也会一直激励着我在今后的工作和生活上不忘初心，砥砺前行。再次感谢何老师的栽培与指导！

另外，我要特别感谢课题组的王振兴研究员。非常清晰地记得第一次进入办公室的时候，王老师非常暖心地向我介绍组里的各位老师和师兄师姐，以及组里的研究情况，让初来乍到的我顿时安心了许多。每次在我实验陷入困境，苦苦挣扎的时候，王老师总是会过来安慰并鼓励我，为我出谋划策，指点迷津。王老师平时工作很忙，但每次找王老师帮我修改论文的时候，他总是会腾出时间特别认真地一字一句地帮我修改和润色，一稿又一稿地修改，直到满意为止，甚至有时候改到深夜，让我真的特别感动。正是王老师的鼓励与关怀给予了我这五年求学生涯中重要的精神力量，也将一直影响我以后的工作和生活。再次感谢王老师的指导与关怀！

衷心感谢组里的王峰老师、张玉老师、詹雪莹老师和王枫梅老师。感谢你们这五年来的陪伴，不仅在实验上传授给我很多经验，而且在生活中也给我很多引

导与帮助。学识渊博，热情真诚，积极向上的你们始终是我未来前行中的榜样！感谢组里文耀，程瑞清，尹蕾，李杰，何鹏，余鹏等师兄师姐，谢谢你们带我快速融入实验室，也谢谢你们不厌其烦地帮我梳理实验中的困惑。感谢王俊俊，刘洋一起进组，相互陪伴的小伙伴，为我紧张的学业生活增添了太多欢乐。感谢姚雨雨，黄文浩，王艳荣，丁楚芸，杨佳，朱传超等善良可爱的师弟师妹们，感谢 Tofik, Marshet 等有趣的外国友人，在此，祝愿你们学业顺利，未来可期。

特别感谢中丹学院的邓瑾琦，刘雨晴，王梦婷，徐莹，赵帅，史方浩，庞康磊，黄晓，蒋雅倩，袁宏鑫，杨宇鹏，闫书豪等各位小伙伴们。还记得当初一起上课的时候，一次次的小组活动，一次次的 presentation，让我们在学习知识的同时也增进了彼此的感情。还有我们一起去丹麦交流学习的那段时光，也成为我生命中最难忘的一段经历。感谢哥本哈根大学的 Kasper Grove-Rasmussen 教授对我硕士期间学业的指导以及在丹麦学习交流期间的鼓励与关怀。感谢中丹学院办公室的殷有薇老师，徐荣老师，王艺唯老师，胡永佳老师，吴璇老师，何冰老师以及国家纳米科学中心研究生部的潘海莲老师、姜晓军老师，韩琪老师，陈翔老师，尤嘉老师，谢谢你们在我的学业和生活上给予的支持与帮助。

最后，感谢一直陪伴在我身边的王彦杰同学，愿我们一起努力一起变得更优秀。感谢我的家人，谢谢你们一直以来对我的关心、理解和支持，你们身体健康就是我最大的心愿。

2021 年 6 月于北京

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简历:

2012 年 09 月——2016 年 06 月, 在河北大学物理学院(系) 获得学士学位。

2016 年 09 月——2021 年 06 月, 在中国科学院大学中丹学院攻读博士学位。

获奖情况:

中国科学院大学优秀毕业生——2021 年 4 月

中国科学院大学三好学生——2019 年 4 月

工作经历:

2019-2020 春季, 担任中国科学院大学研究生课程《纳米器件与微纳加工》助教。

已发表(或正式接受)的学术论文:

1. Li N, Wen Y, Cheng R, et al. Strongly coupled van der Waals heterostructures for high-performance infrared phototransistor [J]. Applied Physics Letters, 2019, 114(10): 103501.
2. Li N, Zhang Y, Cheng R, et al. Synthesis and Optoelectronic Applications of a Stable p-Type 2D Material: α -MnS [J]. ACS Nano, 2019, 13(11): 12662-12670.
3. Li N, Zhu L, Shang H, et al. Controlled Synthesis and Raman Study of 2D Antiferromagnetic P-type Semiconductor: α -MnSe [J]. Nanoscale, 2021, 13(14): 6953-6964.

申请或已获得的专利:

1. 何军(导师), 李宁宁, 一种 Te/MoS₂ 范德华异质结构及其制备方法和应用, 申请号: 2018106979818 (已授权)。
2. 何军(导师), 李宁宁, 一种 α -MnS 纳米片及其制备方法和应用, 申请号: 2019106145204。
3. 何军(导师), 李宁宁, 王振兴, 一种 α -MnSe 纳米片及其制备方法与用途, 申请号: 2021100574129。