文章编号:1001-5078(2023)06-0812-10

·综述与评论·

二维 Bi₂O₂Se 光电特性及其光电子器件研究进展

赵子扬1,冯 琳1,冀 婷1,李国辉1,王文艳1,温 荣1,冯丽萍2,崔艳霞1

(1. 太原理工大学物理与光电工程学院,新材料界面科学与工程教育部重点实验室,新型传感器与智能控制教育部重点实验室, 山西太原030024;2. 西北工业大学,材料学院,凝固技术国家重点实验室,陕西西安710072)

摘 要:二维(2D)材料由于其超薄的厚度、高度的机械柔性、可调谐的带隙以及易于定制的范 德华异质结构,被广泛应用于通信、红外探测、航空航天以及生物医学等领域。其中 2D Bi₂O₂Se 作为一种新兴的二维层状材料,具有独特的晶体结构、优异的光电特性和良好的环境 稳定性,是制备高性能红外光电子器件的优秀候选材料。本文综述了基于 2D Bi₂O₂Se 材料光 电子器件的研究进展。首先,介绍了 2D Bi₂O₂Se 的晶体结构、能带结构及其光电特性。然后, 详述了 Bi₂O₂Se 材料的常见制备方法,包括化学气相沉积法和水热合成法。此外,综述了 Bi₂O₂Se 材料的常见制备方法,包括化学气相沉积法和水热合成法。此外,综述了 Si₂O₂Se 材料在场效应晶体管、光电探测器和光开关领域的应用现状。最后,我们总结了全 文,并对 Bi₂O₂Se 材料的发展进行了展望。

关键词:二维材料;Bi,O,Se;光电特性;红外探测器;光电子器件

中图分类号:TN213;0436 文献标识码:A DOI:10.3969/j.issn.1001-5078.2023.06.002

Research progress on two-dimensional Bi₂O₂Se photoelectric characteristics and optoelectronic devices

ZHAO Zi-yang¹, FENG Lin¹, JI Ting¹, LI Guo-hui¹, WANG Wen-yan¹, WEN Rong¹, FENG Li-ping², CUI Yan-xia¹

(1. College of Physics and Optoelectronics, Key Lab of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Ministry of Education, Key Lab of Advanced Transducers and Intelligent Control System of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. State Key Lab of Solidification Processing, College of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Two-dimensional (2D) materials are widely used in communication, infrared detection, aerospace and biomedical due to their ultrathin thickness, high mechanical flexibility, tunable band gap and easily tailored van der Waals heterostructures. Among them, 2D Bi_2O_2Se is an emerging two-dimensional material with unique crystal structure, excellent photoelectric characteristics and superior environmental stability, which is an excellent candidate material for preparing high-performance infrared optoelectronic devices. In this paper, the research progress of 2D Bi_2O_2Se

基金项目:国家自然科学基金项目(No. U21A20496;No. 61922060;No. 61775156;No. 61805172;No. 12104334;No. 62174117;No. 61905173);山西省自然科学基金面上青年基金(No. 20210302123154;No. 20210302123169);山西省回国留学人员科研资助项目(No. 2021-033);山西浙大新材料研究院基础研究类项目(No. 2021SX-FR008);吕梁市高层次科技人才引进专项项目(No. Rc2020206;No. Rc2020207)资助。

作者简介:赵子扬(1997-),男,硕士研究生,主要从事微纳光电子器件方面的研究。E-mail:352741589@qq.com 通讯作者:崔艳霞(1984-),女,博士,教授,博士研究生导师,主要从事微纳光子与光电子学领域(包括表面等离激元纳 米器件、有机及钙钛矿光电探测器及钙钛矿激光器等)的研究。E-mail:yanxiacui@tyut.edu.cn

收稿日期:2022-08-25;修订日期:2022-09-22

is reviewed. Firstly, the crystal structure and energy band structure of 2D Bi_2O_2Se and its photoelectric properties are introduced. Then, the common preparation methods of Bi_2O_2Se materials, including chemical vapor deposition and hydrothermal synthesis, are described in detail. In addition, the current status of applications of 2D Bi_2O_2Se materials in field-effect transistors, photo detectors and optical switches are described. Finally, the paper is concluded and an outlook on the development of Bi_2O_2Se materials is provided.

 $\label{eq:keywords:two-dimensional materials; Bi_2O_2Se; photoelectric characteristics; infrared detector; optoelectronic devices$

1 引 言

由于具有超薄的原子层厚度、可调谐的能带结构、超大的比表面积及丰富的物理化学性质,二维(two dimensional,2D)材料在红外光电探测器、发光 二极管、太阳电池及环境催化等领域得到了广泛的 应用和研究,并为后摩尔时代器件的制备与集成电 路的设计开辟了新的道路。

虽然石墨烯、过渡金属硫化物(TMDCs)、黑磷 (BP)等二维材料的独特性能已经被许多研究所证 实,但一些固有的不足仍然阻碍着它们的进一步 发展。石墨烯在室温下表现出超高的载流子迁移 率,但其极小的带隙(单层石墨烯带隙为零)和较 低的吸光度限制了其在场效应器件中的应用。 TMDCs 虽然表现出较大的带隙且具有带隙可调的 特点,然而较低的载流子迁移率与较窄的光谱范 围限制了它们在光电子器件中的应用。黑磷同时 具有可调节的带隙和较高的载流子迁移率,但在 环境中的不稳定性在一定程度上阻碍了其在高性 能器件方面的应用。相比而言,新兴 2D Bi,O,Se 具有可调谐的带隙、优越的环境稳定性和超高的 电子迁移率等优异性能。这些突出的性能使其成 为制备高性能、低功耗电子和光电子器件的候选 材料。

本文中,我们首先系统地对 2D Bi₂O₂Se 的晶体 结构、能带结构和光电性质进行了介绍,然后对制备 Bi₂O₂Se 材料的方法进行了详细的介绍。此外,本 文对 Bi₂O₂Se 在红外光电探测器、场效应晶体管和 光开关领域的研究进展进行了综述。最后,我们对 2D Bi₂O₂Se 材料目前遇到的挑战以及未来的发展进 行了简述。

2 $2D Bi_2O_2Se$ 的结构和性质

2.1 晶体结构和能带结构

Bi₂O₂Se 室温下形成四方结构,具有 I4/mmm 的

空间群对称性(a=b=3.88 Å,c=12.16 Å),如图1 (a) 所示, 八个 Bi 原子位于立方体的顶点, $[Bi_2O_2]_n^{2n+}$ 阳离子层和[Se]_n^{2n-}阴离子层通过弱静 电相互作用沿 c 轴交替堆叠,层厚为 0.61 nm,其层 状性质使其非常适合制造低至几层原子厚度的电子 器件。与常见的范德瓦尔斯(vdWs)层状材料不同, Bi₂O₂Se 是离子层状材料。但是 Bi₂O₂Se 仍然表现 出典型2D材料的特性,如其带隙和光吸收会随层 数的变化而改变^[1]。Wei 等人认为 Bi_2O_2Se 是一种 拉链 2D 材料,并提出了"拉链模型"^[2],如图 1(b) 所示。单层 Bi,O,Se 的结构为 Se, 5-Bi,O,-Se, 5,其 顶部和底部均为 Se 原子,通过多个单层的堆叠形成 多层结构。对于多层 Bi₂O₂Se, Se 层是由下一层上 表面 50 % Se 和上一层下表面 50 % Se 接合而成。 这种堆叠方式类似于日常生活中的拉链,因此被称 为"拉链模型"。在实验中,也确实观察到了 Bi,O,Se 薄片中的拉链状结构。并且 Wei 等人通过 理论研究表明, Bi_2O_2Se 的层间作用力大于 MoS_2 、BP 等材料的范德瓦尔斯力,这种独特的晶体结构使得



Fig. 1 Lattice structure of Bi₂O₂Se

其具有优越的环境稳定性^[3]。如图1(d)所示,在 Wu等人的实验研究中^[1],Bi₂O₂Se晶体的表面形态和粗糙度即使在空气中暴露数月后也几乎保持 不变。Li等人发现在空气中暴露超过三个月的 Bi₂O₂Se器件表现出稳定的光响应性能^[4]。这些 结果均表明Bi₂O₂Se具有良好的环境稳定性。Li 等人还通过变温测量实验发现,Bi₂O₂Se纳米片 在 80~300 K 不同温度下的响应度以及响应时 间几乎保持在同一水平,这可能是由于超薄 Bi₂O₂Se纳米片在其带隙中没有表面陷阱态或浅 缺陷能级。

电子能带结构是研究 2D 材料电学性质和光学 性质的重要依据。 Bi_2O_2Se 具有中等且可调谐的带 隙,ARPES 测量图显示其导带和价带之间存在一个 间接带隙,数值为 0.8±0.05 $eV^{[3]}$ 。Ma 等人利用第 一性原理计算得到了 Bi_2O_2Se 的能带结构,如图 2(a) 所示^[5]。具体地, Bi_2O_2Se 体单晶表现出 0.85 eV 的 间接带隙,其导带底(CBM)由 O 原子的 2p 轨道和 Bi 原子的 6p 轨道共同贡献,而价带顶(VBM)则主 要来源于 O 原子的 2p 轨道和 Se 原子的 p 轨道。适 当的应变可以使 Bi_2O_2Se 从间接带隙半导体转变为 直接带隙半导体^[6]。由于量子限制效应, Bi_2O_2Se 从单层到体显示出与层数相关的电子带隙(1.3 ~ 0.8 eV)、电子有效质量(0.20~0.14 m_0)和光学带 隙(2.0~1.5 eV)。对于厚度大于八层(~5 nm)的 Bi_2O_2Se 晶体,其电子能带结构与体相非常接近^[7],



Fig. 2 Electronic band structure of Bi₂O₂Se

如图 2(c) 所示。此外, Wu 等人对 1~7 层的 Bi₂O₂Se 的电子结构演化进行了计算^[1],随着层数 的增加, Bi₂O₂Se 的带隙会逐渐变小, 如图 2(b) 所 示。Yin 等人对 Bi₂O₂Se 晶体进行了角分辨光电子 能谱(ARPES)测量^[8]。实验结果表明, Bi₂O₂Se 表 现出约 0. 8 eV 的间接带隙, 如图 2(d) 所示。并且 利用 ARPES 测得的实验数据, 他们计算出 Bi₂O₂Se 的电子有效质量为 0. 14 m₀, 这一数值低于硅的电 子有效质量(0. 26 m₀)。这种低有效质量、合适的 带隙的优异特性有利于高性能电子器件的制备。 2. 2 光电特性

 $2D Bi_2O_2Se 材料具有高的电子迁移率,在 1.9 K$

下,其电子迁移率约为 28900 cm²·V⁻¹·s⁻¹,室温下最 大为 450 cm²·V⁻¹·s⁻¹。Wu 等人对 Bi₂O₂Se 纳米片 进行了霍尔效应测量^[1],室温下样品的霍尔迁移率 μ_{app} 表现出明显的厚度依赖性。如图 3(a)所示,对于 较厚的样品, μ_{Hall} 保持在 200 cm²·V⁻¹·s⁻¹左右,但对 于小于 6.2 nm 的样品, μ_{Hall} 则会突然下降。这种厚度 依赖的迁移率特性可归因于 2D Bi₂O₂Se 纳米片中严 重的界面/表面散射。





同时实验表明, Bi₂O₂Se 材料的电子迁移率与 载流子浓度之间成反比, 如图 3(b) 所示。此外, Li 等人对基于 Bi₂O₂Se 的柔性装置弯曲 500 次后, 发 现该装置的光响应仍然保持高度稳定性。2D Bi₂O₂Se 的这些特性表明, 它在未来超快、柔性光电 器件等领域具有广阔的应用前景。由于 Bi₂O₂Se 材

料具有良好的室温电子迁移率,大尺寸的 Bi₂O₂Se 晶体可作为新型的光伏材料。Liu 等人报道了单层 Bi₂O₂Se 和纳米片的光学性质和光载流子动力 学^[9]。他们利用光致发光(PL)和透射谱研究了 Bi₂O₂Se 纳米片中的直接光学跃迁,图 3(c)中的曲 线(I)是样品在532 nm 激光激发下的 PL 光谱,可知 光致发光峰值约为 720nm (1.72 eV), 宽度约为 70 nm,这个宽度大约是典型单层 TMD 的两倍。他 们把 PL 峰的展宽归因于声子均匀展宽和缺陷非均 匀展宽两个方面。此外,单层 Bi,O,Se 薄膜表现出 强烈的光吸收饱和激子 - 激子相互作用,其激子扩 散系数比纳米板大几倍,表明单层 Bi₂O₂Se 薄膜的 传输性能更好,这些优异的性能使其成为一种很有 前途的非线性光学材料。此外, Zhang 等人的理论 研究表明,应变工程是调节 Bi,O,Se 光学性质的一 种很有前途的方法^[10]。如图3(d)所示,通过对单 层 Bi₂O₂Se 施加适当的应变, 光响应可以覆盖从紫 外到近红外(UV-NIR)的范围,如此宽的响应波段表 明 Bi₂O₂Se 材料在近红外光电器件中具有巨大的应 用潜力。

3 2D Bi₂O₂Se 的制备方法

制备 Bi₂O₂Se 的方法主要有化学气相沉积法 (CVD)和水热合成法两种,下面我们将对这两种方 法的研究进展进行详细介绍。

3.1 化学气相沉积法

气相沉积法是制备高质量、大面积二维材料的 一种常见方法。该方法具有操作灵活、样品尺寸与 形貌可控等优点,所以该方法是目前制备 2D Bi₂O₂Se 的主流方法。

由于实验设备、环境和需求的不同,不同研究 团队给出的生长条件有一定的差别。通过对生长 条件(如温度、反应物、压强以及生长时间等)的调 控可以制备出不同尺寸、不同形状以及不同厚度 的 Bi₂O₂Se 材料。其中衬底温度对生长的影响非 常重要,过高和过低都会导致生长出来的样品不 理想。当衬底温度相对较低时,前驱体的吸收率 相对较高。因此,被吸收的前驱体更有可能在衬 底上聚集成核,然后结晶成具有更小畴尺寸和更 大成核位点密度的 Bi₂O₂Se 纳米片。相反,当温度 过高时,前驱体的吸收率减小,吸收行为逐渐成为 晶体生长的主要步骤,导致 Bi₂O₂Se 纳米片的畴尺 寸较小。与 TMDs 中的范德华力相比,Bi₂O₂Se 层 间静电相互作用较强,这会导致 Bi₂O₂Se 倾向于沿 垂直方向生长,所以需要选择合适的衬底来减少 其垂直生长的趋势,以制备超薄的、大面积的 2D Bi₂O₂Se 薄膜^[11]。氟晶云母的 K⁺ 层和 Bi₂O₂Se 的 Se²⁻ 层之间存在较强的静电相互作用,会促进 Bi₂O₂Se 的横向生长,所以氟晶云母衬底是生长 Bi₂O₂Se 材料最常用的衬底。

Li 等开发了一种空间限制的 CVD 方法,实现了 Bi₂O₂Se 纳米结构的外延生长^[12]。通过控制生长温 度,可以合成各种形态的 Bi₂O₂Se。He 等通过把生 长温度控制在650~700℃[4],生长时间控制在10~ 30 分钟,制备出了高质量的超薄 Bi₂O₂Se 纳米片,其 厚度在 10 nm 以下,横向尺寸在 10 µm 左右。而 Tong 等人用改进的 CVD 法生长出高质量的大面积 (400~32000 μm²)的 Bi₂O₂Se 纳米片^[13]。Wu 等人 的研究表明^[7], Bi, O, Se 的尺寸可以通过改变生长 温度进行调节,如图4(a)所示,他们在570℃下合 成了畴尺寸为200 µm、厚度范围为2~4 层的超光 滑大尺寸单晶,并且还实现了厚度仅为0.9 nm 的单 层 Bi₂O₂Se 的生长。一般情况下,都是先将 Bi₂O₂Se 沉积在云母衬底上,然后再将其转移到所需的衬底 上制备特定的器件。但是这种转移过程会在一定程 度上降低材料的质量。Liang 等提出了一种全新的 生长机制^[14],如图4(c)所示,他们利用单源 Bi₂Se₃ 在二氧化硅(SiO₂)衬底上直接合成了Bi₂O₂Se,从而 避免了转移过程。其中 SiO₂ 是非晶态的,在 750 ℃ 高温下氧-硅键会发生断裂,从而在表面产生氧气。 然后氧气与 Bi₂Se₃ 结合形成~5 nm 厚度的 Bi₂O₂Se。用Bi₂O₃和Bi₂Se₃作为前驱体是化学气 相沉积法制备 Bi2O2Se 最为常见的生长模式。但 Bi₂O₃和Bi₂Se₃双蒸发源的存在使得Bi和Se的浓 度比无法得到合理的控制,从而会影响 Bi₂O₂Se 纳 米片的横向生长,不利于获得大尺寸和高质量的样 品。Usman Khan 等利用单一蒸发源通过常压气固 法(vapor-solid)获得了厚度低至单层的毫米级 Bi₂O₂Se 单晶^[15],如图 4(d)所示。



图 4 典型的 Bi₂O₂Se 生长方法 Fig. 4 Typical Bi₂O₂Se growth method

3.2 水热合成法

水热法是一种低成本、低温生长 Bi₂O₂Se 低维 结构的简单方法,也被称为复合熔盐法(CMS)。在 室温下, Ghosh 等人在碱性溶液(NaOH 和 KOH)中 将(SeC(NH₂)₂)和Bi(NO₃),混合^[18],碱性溶液促 进Bi(NO₃),和SeC(NH₂),分别水解生成BiONO₃ 和 Se²⁻, BiONO₃ 与 Se²⁻发生反应生成了 Bi₂O₂Se 纳 米片。他们制备得到的 Bi2O2Se 薄片的横向尺寸在 100~200 nm 之间,大多数薄片的厚度约为 2 nm。 随后, Chen 等人以 LiNO, 和 KNO, 为复合熔盐, 采 用共沉淀法合成了 Bi₂O₂Se 晶体^[19],如图 5(a) 所示。 Sun 等人的研究表明了 LiNO, 中的 Li⁺ 通过静电力吸 附在 Bi₂O₂Se 的[001] 面上^[20], 阻止了 Se 层与 BiO⁺ 离子的附着,极大地限制了[001]方向的生长速率, 从而得到具有较薄形貌的纳米片,如图5(b)所示。 当 LiNO, 浓度越来越高时, 限制[001] 方向生长速 率的效果会更大。水热法虽然具有操作简单、成本



Fig. 5 Schematic diagram of the hydrothermal synthesis of Bi2O2Se

低的优点,但是对样品质量的控制与化学气相沉积 法相比还存在一定的差距,所以大部分研究者们还 是采用 CVD 法来制备 2D Bi₂O₂Se 材料。

4 基于 Bi_2O_2Se 的电子及光电子器件

2D Bi₂O₂Se 具有独特的晶体结构、高载流子迁 移率和优越的环境稳定性,这些突出的性能使其成 为制备高性能电子和光电子器件的候选材料。

4.1 场效应晶体管

场效应晶体管作为现代电子技术的关键元件,已广泛应用于传感器和航空航天等领域。2D Bi₂O₂Se由于其优异的电学性质,被认为是未来高速和低功耗场效应晶体管的很有前途的沟道 材料。

Xu 等人通过第一性原理的能带结构计算和量 子输运模拟对单层/双层 Bi₂O₂Se 与具有不同功函 数的六种金属(Au、Ag、Sc、Ti、Pt和Pd)之间的接触 类型进行了研究^[21]。结果表明:双层和 Bi,O,Se 与 六种金属之间均可以实现 n 型欧姆接触,基于此可 以实现高性能的多层 Bi,O,Se 场效应管。高的载流 子浓度会导致静电栅控制效果较差,阈值电压不合 适,不利于制备高性能低功耗器件。Peng 等人利用 硒粉和 Bi2O3 作为蒸发源生长出具有超低载流子浓 度的 Bi₂O₂Se 纳米片^[17],性能如图 6(a) 所示,利用 所制得的低载流子浓度样品,Bi,O,Se场效应晶体 管的阈值电压被大大降低,同时快速开关行为得以 保持。Fu 等人利用 PS(聚苯乙烯)将云母上的 Bi₂O₂Se 转移到 Si/SiO₂ 衬底上,制备了背栅调控的 场效应管^[22]。通过调控 Bi_2O_2Se 的载流子浓度,器 件的响应度最高可以达到10⁵ A·W⁻¹,响应速度可 以达到 100 μs。Wu 等人采用高 κ 的 HfO, 作为介 电层,基于不同厚度的2D Bi2O2Se 制作了顶栅场效 应晶体管^[1],如图6(b)所示,该器件显示出优异的 半导体器件性能,包括高载流子迁移率(室温下为 -450 cm²·V⁻¹·s⁻¹)、高电流开关比 > 10⁶和近乎 理想的亚阈值摆幅(约65 mV/dec⁻¹)。并且该场效 应晶体管的的迁移率表现出明显的厚度依赖性,这 种特性可归因于 2D Bi₂O₂Se 薄片中严重的界面/表 面散射。此外,他们发现电子迁移率会随着栅极电 压 V_a的降低而增加,这可能是电压的降低减少了界 面/表面处的散射,如图 6(c)所示^[1,23]。Liang 等人 基于无转移生长的 2D Bi_2O_2Se 制备了场效应晶体 管^[14],其场效应迁移率为~70cm²·V⁻¹·s⁻¹,并且拥 有~10⁸的高开关比。Tan 等人制备了一种基于石 墨烯/Bi₂O₂Se vdW 异质结的短沟道场效应晶 体管^[24],如图 6(d)所示, Bi_2O_2Se 沟道的宽度 为50 nm,石墨烯则作为漏极和源极,该器件在顶栅 电场调制下显示出 n 型特性。他们的研究表明, Bi_2O_2Se 和石墨烯的功函数相差仅 50 meV,低于 Bi_2O_2Se 与金的功函数差值,这意味着与金电极相 比,石墨烯电极可以为 2D Bi_2O_2Se 引入较低的 vdW 异质结接触电阻,而低的接触电阻对石墨烯和 Bi_2O_2Se 之间的载流子注入是非常有益的。





4.2 光电探测器

光电探测器是一种将光信号转换为电信号的 光电子器件,在红外探测、通信和生物医学等领域 有着广泛的应用。与其他 2D 材料相比,Bi₂O₂Se 具有更高的电子迁移率和更好的稳定性,并且具 有非常适合近红外光电探测的 0.8 eV 带隙宽度, 研究者们利用 2D Bi₂O₂Se 制备了很多不同结构的 光电探测器^[25]。

基于 Bi₂O₂Se 的光电导型光电探测器表现出优 异的 探测性能。Li 等人在云母衬底上生长了 Bi₂O₂Se,然后蒸镀了 Cr/Au 电极制成了红外光电探 测器^[4]。该探测器在 808 nm 红外激光照射下,表现 出 6.5 A·W⁻¹的响应度、8.3×10¹¹ Jones 的比探测 率与2.8 ms的响应速度。Yin 等利用 Ti/Au 电极制 备了超敏感的 Bi_2O_2Se 红外光电探测器^[8],其探测 波长可拓展到 1700 nm,并且对 1200 nm 的红外光 表现出65 A·W⁻¹的响应度,本征光响应时间达到 1 ps。Chen 等人构建了一种蝶型天线辅助的宽带 (IR 到 THz) Bi₂O₂Se 光电探测器^[26]。该探测器的 电极为对称的蝶形,可起到天线的作用,此蝶形天线 可将光子耦合到亚波长沟道中,从而会对太赫兹波 段的探测起到一定的增益和敏化作用,如图7(a)所 示。该器件在 IR 和 THz 区域的光响应源于不同的 响应机制。在 IR 区域,非平衡载流子是由 Bi₂O₂Se 中的光生电子 - 空穴对引起的。而在太赫兹区域, 光子能量远小于 Bi₂O₂Se 的带隙,因此不会激发电 子-空穴对,此时由电磁感应阱通过金属电极注入 载流子。室温下,该探测器的响应度在1550 nm 处 达到58 A·W⁻¹,响应时间和噪声等效功率(NEP)分 别为 476 ns 和 0.2 pW·Hz^{-1/2}。Yang 等人制备了多 层 Bi₂O₂Se(30 nm) 光电探测器^[27],该探测器具有 850~1550 nm 范围内超灵敏光响应,响应度、响应时 间、EQE 和比探测率分别为 101 A·W⁻¹ (900 nm)、 30 ms、20300 % 和 1.9 × 10¹⁰ Jones。他们的研究表 明:多层 Bi,O,Se 比薄层具有更好的光响应性能,多 层 Bi₂O₂Se 的光吸收高于薄层 Bi₂O₂Se,可以诱导更 高的光电流;而且由于其较窄的带隙,多层 Bi,O,Se 提供了比薄层 Bi,O,Se 更宽的光谱响应。

电极沉积或样品转移过程中产生的不良缺陷或 污染物会导致光电探测器的性能下降。在 Liu 等的 研究中^[28],在探针的辅助下,他们将 Au 电极转移到 生长在氟晶云母衬底上的 Bi₂O₂Se 薄膜顶部,避免 了传统光刻方法(紫外光刻或电子束光刻)带来的 污染物,制备了基于 Au/Bi₂O₂Se 结的高效光电探测 器。此外,通过增强 Au/Bi₂O₂Se 界面和 Bi₂O₂Se 沟 道上的电场强度,优化器件退火温度(消除 MSM 界面 处粘附的水/氧),缩小 Au/Bi₂O₂Se 界面的 van der Waals 间隙,缩短器件沟道长度,器件的整体性能得以 提高。该器件的最大光响应度为 9.1 A·W⁻¹,器件响 应时间可达 36 μs,并且具有从 360 nm 到 1090 nm 的宽带光谱响应。

基于 Bi₂O₂Se 的晶体管型光电探测器也表现出

优异的探测性能。Tong 等人利用 CVD 在云母衬底 上构建了 Bi₂O₂Se 顶栅光电晶体管^[13]。该光电晶 体管显示出从 360 到 1800 nm 的宽带光电探测,在 360 nm 处其最大响应度为 1.08 × 10⁵ A · W⁻¹。在 405 nm 光照下,顶栅 Bi₂O₂Se 光电晶体管的响应度、 EQE 和比探测率分别达到 5.01 × 10⁴ A·W⁻¹、1.5 × 10⁷%和8.2×10¹² Jones。这种优异的性能可归因于 光选通、光伏和光热效应的协同作用。对于 Bi₂O₂Se 的响应机制,Yang 等人对光照和局部加热引起的电 流进行了详细的研究^[29],他们认为 Bi₂O₂Se 光电探 测器的主要光响应机理不仅是光电导效应,还有光 热效应下热载流子引起的热辐射效应。Chen 等人 构建了基于 Bi₂O₂Se 纳米片的三电极光电化学 (PEC)型自供电光电探测器^[19],该探测器可以在没 有外加电压的情况下工作。三电极系统由两个工作 电路组成,工作电极和参比电极组成测量电路,用于 测量电化学反应过程;工作电极和反电极组成极化 电路,用来传递电子形成回路,该器件具有优异的时 间稳定性和周期稳定性。

此外,将Bi,O,Se与其他2D材料堆叠在一起构 成的异质结构可以大幅度改善光电探测性能。因 2D 材料表面没有阻碍电子传输的悬挂键或者表面 态等,并且层与层之间依靠范德瓦尔斯力连接,所以 可以避免了传统异质结易出现晶格失配的现象,有 助于制备理想的范德华异质结构。此外,2D 材料的 种类很多,其带隙分布十分广泛,可以覆盖从紫外到 远红外波段从而实现红外探测。Yang 等人构建了 具有 II 型能带排列的 Bi₂O₂Se/MoSe₂ 异质结光电探 测器^[30]。该器件具有从可见光(405 nm)到近红外 (808 nm)的宽带检测能力,在780 nm 处的响应度 为413.1 mA·W⁻¹,探测率为3.79×10¹¹ Jones。并 且与 2D Bi, O, Se 光电探测器相比, 暗电流显著降 低。随后,Liu 等人构建了基于 Bi2O2Se/BP van der Waals 异质结的宽带光电探测器^[31]。该器件表现出 p-n二极管特性,电流整流比为~20。得益于 vdW 异质结可以抑制暗电流并促进载流子的快速分离, 该探测器在 700 nm 处的响应度为 500 A·W⁻¹,D^{*} 达到 2.8 × 10¹¹ Jones, 响应时间为 9 ms, 比单个 BP (190 ms)和 Bi₂O₂Se(180 ms)器件快 20 多倍。 Bi₂O₂Se 在带隙(0.8 eV 或 λ = 1550 nm)附近较弱 的光响应限制了其在宽红外光谱中的应用。窄带隙 半导体(PbS、PbSe、HgSe 等)的胶体量子点(CQDs) 具有高消光系数和带隙可调的特性,将它们与 2D 材料相结合,利用异质结界面处的光门控效应可以 提高响应度。Luo 等人通过在高迁移率 2D Bi₂O₂Se 上旋涂一层对红外敏感的 PbSe 量子点,制备出一种 宽带混合光电探测器^[16]。



通过 PbSe 胶体量子点(CQDs)对 Bi₂O₂Se 纳米片 的敏化,进一步提高了该探测器对红外光的吸收,可实 现长达2 µm 的短波红外探测(响应度 > 10^3 A · W⁻¹)。 PbSe CQDs 与 Bi₂O₂Se 形成 II 型界面,该界面使 Pb-Se CQDs 在光照下向 Bi₂O₂Se 注入电荷。与纯 Bi₂O₂Se 相比, PbSe 和 Bi₂O₂Se 之间的 II 型界面带 偏移不仅提高了器件的响应度,而且将响应时间提 高到约4 ms,这比 PbSe CQDs 快了约 300 倍。 4.3 光开关

脉冲激光可由光开关产生,性能较好的光开关 是获得超短脉冲激光的关键。它可以通过在超快时 间尺度上切换吸收来产生短脉冲输出。光开关是一 种非线性光学器件,也称为无源可饱和吸收体 (SA)。在强光下,SA 被漂白,可以使大部分腔内能 量通过 SA 到达反射镜,并再次反射回激光腔中;在 弱光下,SA 表现出吸收未饱和的特性,其将吸收掉 所有入射光,从而将这部分弱光从激光腔中去除,表 现了调 Q 锁模的抑制作用。目前中红外脉冲激光

正日益成为生物医学、传感、成像和光通信等科学应 用的首选光源。但是限制中红外脉冲激光器的因素 之一是缺乏能够产生具有宽带响应脉冲的光开关。 Tian 等人的研究表明^[32], Bi₂O₂Se 基饱和吸收体具 有 0.8~5.0 μm 的超宽带可饱和非线性光学响应, 如图 8(a) 所示。他们设计了一种以 Bi_2O_2Se 为光 开关的波长为 3.0 µm 的 Q 开关激光器。当泵浦功 率从 77.9 mW 增加到 186 mW,重复频率从28.57 kHz 增加到 62.5 kHz, 而脉冲宽度从 5.9 μs 单调减少到 2.0 μs,这非常符合典型的调 Q 特性,如图 9(b)所 示。尽管该技术类似于石墨烯、黑磷等二维材料,但 基于 Bi₂O₂Se 的光开关在可扩展到更宽波长。此 外,Long 等人对 2D 材料异质结可饱和吸收体在激 光器中的应用进行了研究^[33],发现异质结的光学互 补效应对得到调制深度大、输出脉宽窄、峰值功率高 的可饱和吸收体非常有利。因此,具有优异性能的 Bi₂O₂Se 基异质结可饱和吸收体具有广阔的应用 前景。



Fig. 8 Characteristics of optical switch

5 总结和展望

2D Bi₂O₂Se 材料由于具有高电子迁移率、中等 带隙和良好稳定性等优异特性从而获得了广泛的关 注和研究。尽管 2D Bi₂O₂Se 发展非常迅速,但对其 的探索还处于初级阶段,仍然面临着一些问题与挑 战。首先,为了满足工业应用的要求,需要开发一种 简便、低成本的制备方法,来合成厚度可控的晶圆级 2D Bi₂O₂Se。虽然目前采用 CVD 或 MBE 方法可在 外延衬底上合成高质量的 Bi₂O₂Se 单晶,但是此类 单晶薄膜的生长严重依赖于钙钛矿氧化物衬底(如 STO 或 LAO), 而这些衬底的价格昂贵且尺寸有限。 为了扩大生产规模并降低成本,在低成本的氟晶云 母衬底上获得大面积且高质量的 Bi2O2Se 单晶是有 利的,或者直接在Si/SiO2 衬底上合成大面积的2D Bi₂O₂Se则更为便捷。其次,由于材料在转移过程 中存在一定的缺陷,使得制成的器件性能有所下降, 所以优化转移工艺对制备高性能器件也非常关键。 最后,2D Bi₂O₂Se 作为一种优异的热电材料,具有良 好的热电转换效率,并且可以通过掺杂 Cl、Ag、Sb 等 元素以及应变工程来提高其热电品质因数,但是基 于2D Bi₂O₂Se 的热电器件却研究甚少,需要进一步 开发。总而言之,2D Bi₂O₂Se 作为一种新型半导体 材料,有望在未来高速红外光电探测器等领域取得 广泛的应用。

参考文献:

- Wu J, Yuan H, Meng M, et al. High electron mobility and quantum oscillations in non-encapsulated ultrathin semiconducting Bi₂O₂Se[J]. Nat Nanotechnol 2017;12(6): 530 – 534.
- [2] Wei Q, Li R, Lin C, et al. Quasi-two-dimensional Se-terminated bismuth oxychalcogenide (Bi₂O₂Se) [J]. ACS Nano 2019;13(11):13439-13444.
- [3] Chen C, Wang M, Wu J, et al. Electronic stuctures and unusually robust bandgap in anultrahigh-mobility layeredoxie semiconductor, Bi₂O₂Se [J]. Sci. Adv., 2018, (4):8355.
- [4] Li J, Wang Z, Wen Y, et al. High-performance near-infrared photodetector based on ultrathin Bi₂O₂Se Nanosheets

[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28 (10):1706437.

- [5] Ma X, Chang D, Zhao C, et al. Geometric structures and electronic properties of the Bi₂X₂Y(X,Y=0,S,Se,and Te)ternary compound family: a systematic DFT study[J]. Journal of Materials Chemistry C,2018,6(48):13241-13249.
- [6] Huang X, Niu C-Y, Zhang J, et al. Strain-tunable electronic structure, optical response, and high electron mobility of Bi₂O₂Se crystals [J]. APL Materials, 2019, 7 (8):081110.
- [7] Wu J, Tan C, Tan Z, et al. Controlled synthesis of high-mobility atomically thin bismuth oxyselenide crystals[J].
 Nano Lett, 2017, 17(5):3021 3026.
- [8] Yin J, Tan Z, Hong H, et al. Ultrafast and highly sensitive infrared photodetectors based on two-dimensional oxyselenide crystals[J]. Nat Commun, 2018,9(1):3311.
- [9] Liu S, Tan C, He D, et al. Optical properties and photocarrier dynamics of Bi₂O₂Se monolayer and nanoplates [J].
 Advanced Optical Materials, 2020, 8(6):1901680.
- [10] Zhang Y, Gao Q, Han X, et al. Mechanical flexibility and strain engineered-band structures of monolayer Bi₂O₂Se
 [J]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 2020,116:113728.
- [11] Huan Y, Zhu L, Li N, et al. Controllable syntheses and potential applications of two-dimensional metallic transition metal dichalcogenides [J]. Chinese Science Bulletin, 2020,66(1):34-52.
- [12] Li J, Wang Z, Chu J, et al. Oriented layered Bi₂O₂Se nanowire arrays for ultrasensitive photodetectors [J]. Applied Physics Letters, 2019, 114:151104.
- [13] Tong T, Chen Y, Qin S, et al. Sensitive and ultrabroadband phototransistor based on two-dimensional Bi₂O₂Se nanosheets[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29 (50):1905806.
- [14] Sagar RUR, Khan U, Galluzzi M, et al. Transfer-free growth of Bi₂O₂Se on silicon dioxide via chemical vapor deposition[J]. ACS Applied Electronic Materials,2020,2 (7):2123-2131.

- [15] Khan U, Luo Y, Tang L, et al. Controlled vapor-solid deposition of millimeter-size single crystal 2D Bi₂O₂Se for high-performance phototransistors [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(14);1807979.
- [16] Luo P, Zhuge F, Wang F, et al. PbSe quantum dots sensitized high-mobility Bi₂O₂Se nanosheets for high-performance and broadband photodetection beyond 2 mum [J]. ACS Nano, 2019, 13(8):9028-9037.
- [17] Wu J,Qiu C,Fu H, et al. Low residual carrier concentration and high mobility in 2D semiconducting Bi₂O₂Se
 [J]. Nano Lett,2019,19(1):197 202.
- [18] Ghosh T, Samanta M, Vasdev A, et al. Ultrathin freestanding nanosheets of Bi₂O₂Se; room temperature ferroelectricity in self-assembled charged layered heterostructure[J]. Nano Lett, 2019, 19(8):5703 - 5709.
- [19] Chen G, Wu J, Wang B, et al. High-performance self-powered photodetector based on Bi₂O₂Se nanosheets[J]. Applied Physics A,2020,126(7):579.
- [20] Sun Y, Ye S, Zhang J, et al. Lithium nitrate-assisted hydrothermal synthesis of ultrathin Bi₂O₂Se nanosheets and their photoelectrochemical performance [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(42):14711-14717.
- [21] Xu L, Liu S, Yang J, et al. Pervasive ohmic contacts in bilayer Bi₂O₂Se-metal interfaces[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(14):8923-8931.
- [22] Fu Q, Zhu C, Zhao X, et al. Ultrasensitive 2D Bi₂O₂Se phototransistors on silicon substrates [J]. Adv Mater, 2019,31(1):e1804945.
- [23] Song Y, Li Z, Li H, et al. Epitaxial growth and characterization of high quality Bi₂O₂Se thin films on SrTiO₃ substrates by pulsed laser deposition [J]. Nanotechnology, 2020,31(16):165704.
- [24] Tan C, Xu S, Tan Z, et al. Exploitation of Bi₂O₂Se/graphene van der Waals heterojunction for creating efficient photodetectors and short-channel field-effect transistors [J]. InfoMat,2019,1(3):390-395.
- [25] Xu H, Wang P, Chen X, et al. Research progress of twodimensional semiconductor infrared photodetector (Invi-

ted) [J]. Infrared and Laser Engineering, 2021, 50 (1):20211017.

- [26] Chen Y, Ma W, Tan C, et al. Broadband Bi₂O₂Se photodetectors from infrared to terahertz[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(14):2009554.
- [27] Yang H, Chen W, Zheng X, et al. Near-infrared photoelectric properties of multilayer Bi₂O₂Se nanofilms [J]. Nanoscale Res Lett, 2019, 14(1):371.
- [28] Liu X, Li R, Hong C, et al. Highly efficient broadband photodetectors based on lithography-free Au/Bi₂O₂Se /Au heterostructures [J]. Nanoscale, 2019, 11 (43): 20707 - 20714.
- [29] Yang H, Tan C, Deng C, et al. Bolometric effect in Bi₂O₂Se photodetectors[J]. Small,2019,15(43):e1904482.

- [30] Yang T, Li X, Wang L, et al. Broadband photodetection of 2D Bi₂O₂Se-MoSe₂ heterostructure [J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(24):14742 - 14751.
- [31] Liu X, Wang W, Yang F, et al. Bi₂O₂Se /BP van der waals heterojunction for high performance broadband photodetector[J]. Science China Information Sciences, 2021, 64(4):140404.
- [32] Tian X, Luo H, Wei R, et al. An ultrabroadband mid-infrared pulsed optical switch employing solution-processed bismuth oxyselenide[J]. Adv Mater, 2018, 30(31):e1801021.
- [33] Long H, Hu J W, Wu F G, et al. Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterial heterostructures as saturable absorber [J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69 (18):188101.