文章编号:1005-4642(2024)11-0001-13

二维材料可调光电子器件的发展与应用

孙若轩[1a,1b,1c],王苏云[1a,1b,1c],刘智波[1a,1b,1c,2]
(1. 南开大学 a. 弱光非线性光子学教育部重点实验室;b. 物理学院;
c. 泰达应用物理研究院,天津 300071;
2. 山西大学 极端光学协同创新中心,山西 太原 030006)

摘　要:二维材料在对称性和能带方面灵活可控,其构建的光电子器件具有高度可调性. 近些年,二维材料在光电子器件中的应用取得了显著进展. 本文介绍了石墨烯、过渡金属硫化物(如 MoS_2,WS_2)和黑磷等主要二维材料在可调光电子器件中的研究现状及应用潜力. 总结探讨了这些材料的独特物理和化学特性,以及其在光探测器、光调制器和光伏电池中的具体应用. 介绍了二维材料在电场、应变和光照等外部条件下展现出的高灵敏度、快速响应和优异的可调光电特性,并展示了基于二维材料的光电子器件在信息技术和能源领域的巨大应用潜力.

关键词:二维材料;光电子器件;石墨烯;黑磷
中图分类号:TN15;TB34　　**文献标识码:**A　　DOI:10.19655/j.cnki.1005-4642.2024.11.001

光电探测器在电光成像、通信、医疗、军事等领域发挥了重要作用,但基于晶体硅或铟砷化镓的传统探测器难以满足信息技术快速发展的需求[1-2]. 二维材料的出现为光电探测器的集成化和高性能化提供了新思路[3-4]. 二维材料因其超薄厚度和平滑晶格平面,展现出了独特的光电特性[5-6]. 二维材料的层状结构易于与多种材料集成,通过掺杂、引入缺陷、形成范德华异质结构、栅压调控和应变工程等手段,可以实现高质量的可调光电器件,在偏振态控制、发光和光电探测等方面表现出巨大潜力[7-8]. 本文介绍了基于二维材料的可调光电器件研究现状,重点介绍了基于二维材料应变工程与黑磷范德华异质结的可调光电器件,并探讨了其在可调光电器件中的应用潜力及光电探测领域的未来发展趋势.

1　基于二维材料的光电子器件

自 2004 年,Gaim 等人从石墨中剥离出石墨烯以来,二维材料逐渐进入人们的视野[9-10]. 石墨烯因其超薄厚度、平滑晶格平面和独特电子状态而受到关注,但零带隙限制了其在光学和光电领域的应用. 集成光子学技术将小型化光学器件集成到芯片中,促进了光学器件在传感和通讯领域的应用. 二维材料的量子限域效应使其与光发生强烈的相互作用,提高了光学吸收效率;由于没有悬挂键,二维材料可以轻松堆叠,形成高质量的范德华异质结构. 此外,二维材料的带隙范围广泛,从零带隙的石墨烯到窄带隙的黑磷和 MoS_2,再到宽带隙的 h-BN,能够用于不同波长的光电探测[11-12]. 这些特性使二维材料在光电探测、发光器件以及集成光学平台中展现出广泛应用前景.

1.1　二维材料光电子器件的发展

二维材料具备广泛的光谱响应能力,覆盖从紫外、可见光到红外的多个波段[13]. 图 1 为不同二维材料的光谱响应范围. 2013 年,Wang 等人通过集成石墨烯与硅波导,实现了在室温下石墨烯的宽带光谱响应,检测波长可达2.75 μm[14]. 2022 年,Yoon 等人结合二维材料过渡金属硫化物(TMDC)异质结和重构算法,制备了具有高峰值波长精度(约 0.36 nm)、高光谱分辨率(约 3 nm)和宽工作带宽(405～845 nm)的光电光谱仪,如图 2 所示[15].

收稿日期:2024-08-15;修改日期:2024-09-09
基金项目:国家自然科学基金面上项目(No. 12174207)
作者简介:孙若轩(1996－),男,天津人,南开大学物理学院、泰达应用物理研究院、弱光非线性光子学教育部重点实验室博士后,研究方向为二维材料光电器件. E-mail:9820240064@nankai.edu.cn
通信作者:刘智波(1978－),男,河北保定人,南开大学物理学院、泰达应用物理研究院、弱光非线性光子学教育部重点实验室教授,研究方向为范德华异质结构制备及其光电子性能. E-mail:liuzb@nankai.edu.cn

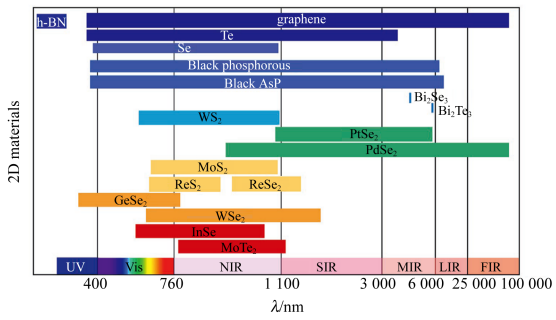


图 1 二维材料的电光响应范围[13]

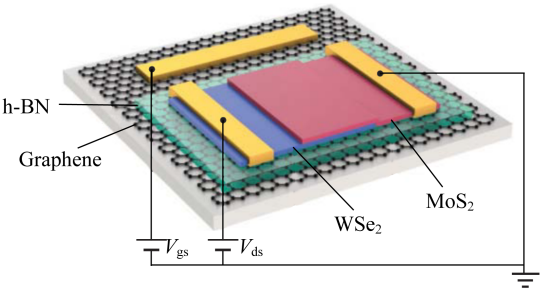


图 2 基于二维材料 TMDC 异质结光电光谱仪[15]

二维材料的光电响应速度极高. 由于其薄层结构和高迁移率,载流子具有更短的弛豫时间,从而实现高带宽的光信号检测和处理. 2023 年,Koepfli 等人基于石墨烯的快速光电响应特性,制备了带宽高达 500 GHz 的石墨烯光电探测器,见图 3[16].

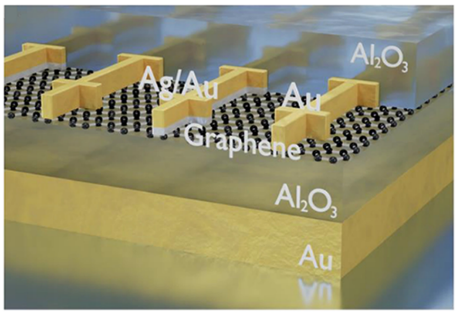
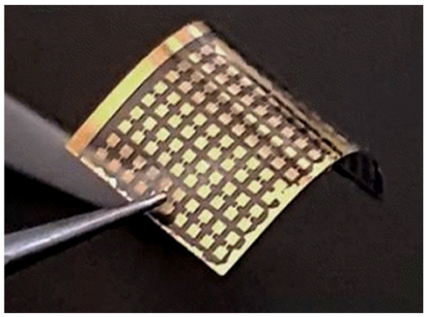
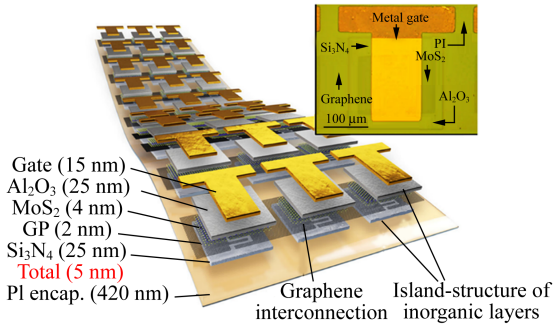


图 3 基于石墨烯-电极区域光伏效应制备的 500 GHz 带宽石墨烯光电探测器[16]

通过调控柔性二维材料器件的结构和组分,可以实现对光电器件性能的精密调节和优化,以满足不同应用场景的需求. 由于具有极薄的结构和优异的柔性,二维材料可以制备成柔性光电探测器,适应各种复杂的曲面结构和应变环境. 图 4 展示了柔性二维材料光电器件[17-18]. 此外,二维材料的光电响应还具有高灵敏度和低噪声的特点,能够高效检测微弱光信号. 例如,Zhang 等人结合单层 WSe_2 与 Pd 电极,实现了高达 3.5×10^5 的光电流增益,并在 3.8 W/m^2 的功率密度下,实现了高达 3×10^{14} Jones 的特定探测度[19].



(a)器件实物图



(b)结构组成

图 4 二维材料柔性光电器件[17-18]

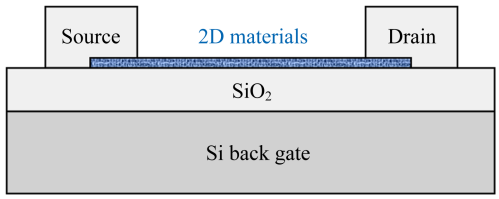
二维材料在光电探测器领域具有独特的优势和巨大的应用潜力. 特殊的电子结构和光学性质使其成为制备高性能光电器件的理想选择. 通过对二维材料光电子性能的深入研究和探索,可以进一步拓展光电探测技术的应用范围,并推动其在科学研究、工业生产和日常生活中的广泛应用.

1.2 二维材料光电子器件的工作机制

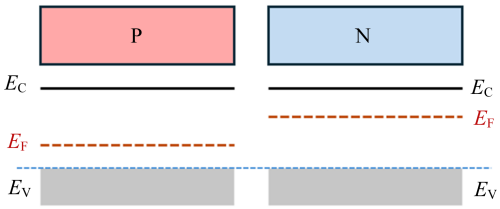
在二维材料光电子器件中,光电响应机制包括多种相互作用模式,这些机制决定了光照对材料的电学响应,以此为基础,研究人员采用不同方案,实现器件光电性能的可调与优化.

对于二维材料光电子探测器而言,其内部载流子受到入射光强的调控,在暗场和光场条件下,会表现出不同的电学特性. 以栅压调控的二维材料光电子器件为例,其基本单元包含源极(Source)、漏极(Drain)与栅极(Si back gate),如

图 5(a)所示，其中 SiO_2 为介电层. 通常在暗场下，未施加栅极电压 V_g 和漏源电压 V_{ds} 时，半导体器件的能带结构保持平坦，导带和价带之间存在禁带，费米能级 E_F 通常位于导带和价带之间. 当施加栅极电压 V_g 时，材料的载流子密度及费米能级会发生变化，如图 5(b)所示，其中，施加正向 V_g 会提升费米能级，导致器件中电子增加，此时材料呈现出 N 型导电性；而施加负向 V_g 则会降低费米能级，导致器件中空穴增多，表现为 P 型. 若进一步施加 V_{ds}，则会在源极和漏极之间形成电场，两端的能带不再对齐，漏极一侧的能带相对下移. 这种情况下，正向 V_{ds} 会使得载流子从源极流向漏极，产生电流；而负向 V_{ds} 则相反，影响载流子的流动方向.



(a)栅压调控的二维材料光电子器件的结构



(b)受栅压调控二维材料的能带结构示意图

图 5　二维材料光电子器件的结构与能带

在光场作用下，光子的能量能够激发电子从价带跃迁至导带，形成电子-空穴对. 此时，能带的弯曲会影响光生载流子的分离和收集. 若在正向 V_g 下，导带靠近费米能级，光生电子易被收集，进而增强光电流；而在正向 V_{ds} 下，漏极一侧的能带弯曲，有助于光生电子和空穴分别向漏极和源极移动，形成光电流. 因此，通过调控 V_g 和 V_{ds}，可以有效地控制光电响应的强度和极性. 这种能带调控机制为二维材料光电子器件功能的实现提供了基础.

1.2.1　光电导效应

光电导效应(Photoconductive effect，PCE)是二维材料中常见的光电响应机制之一. 当光子照射到二维材料上时，其能量会激发出电子-空穴对，从而生成自由载流子. 这种效应会导致材料中的载流子浓度增加，进而提高材料的电导率 σ[20-21]. 光电导效应的电导率变化可以表示为[21]

$$\Delta\sigma=\Delta N e\mu, \tag{1}$$

其中，ΔN 为光产生的过剩载流子密度，e 为电子的电荷量，μ 为材料的载流子迁移率. 如图 6 所示，在没有光照(Dark)的情况下，材料中的载流子仅受外加电场 V_{ds} 的影响，形成较小的暗电流 I_{dark}. 光照(Illumination)下，光子在材料内部产生电子-空穴对，并在电场作用下分离，在窄带隙半导体类的二维材料中形成光电导效应. 在 MoS_2 和黑磷中，该现象通常表现得更加显著.

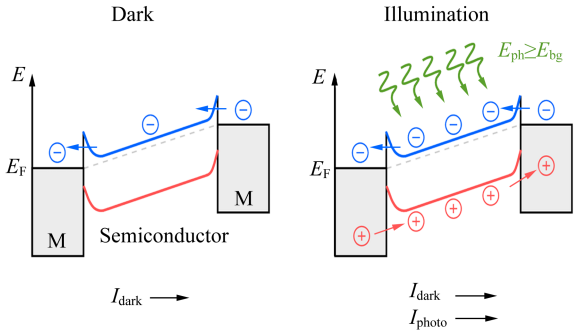


图 6　无光照和有光照条件下光电导效应的示意图[22]

1.2.2　光伏效应

光伏效应(Photovoltaic effect，PVE)的光生载流子分离源于材料内部的内建电场，而非外加电场. 当光子入射到二维材料中的 PN 结或金属-半导体肖特基结时，光生电子-空穴对在内建电场的作用下被加速分离，产生光生电场. 通过制备范德华异质结、化学掺杂和使用具有不同功函数的金属接触等方法，可以在二维材料中构建内建电场[21]. 通常可在二维材料的范德华异质结中观察到光伏效应，例如石墨烯-MoS_2 异质结. 体光伏效应(Bulk photovoltaic effect，BPVE)是在反演对称性破缺的晶体材料中产生的光电效应，与传统的光伏效应不同. 此外，体光伏效应不依赖于 PN 结或肖特基结，而是基于材料的对称性破缺和非线性光学性质. 光照在反演对称性破缺的材料中引发非对称的散射和复合过程，导致电荷在材料内部聚集，产生电流[23]. 体光伏效应发生在材料的整个体积内，而非表面. 由于体光伏

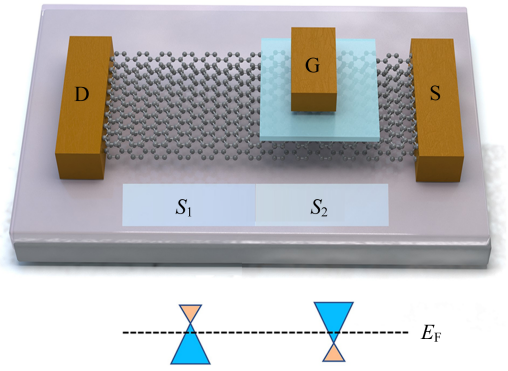
效应不受肖特基结限制，且无需复杂器件结构，其在光伏应用中具有重要的潜在价值. 通过施加应变或构建摩尔超晶格等方法调控材料对称性，可以在多种二维材料中观察到体光伏效应.

1.2.3 光热电效应

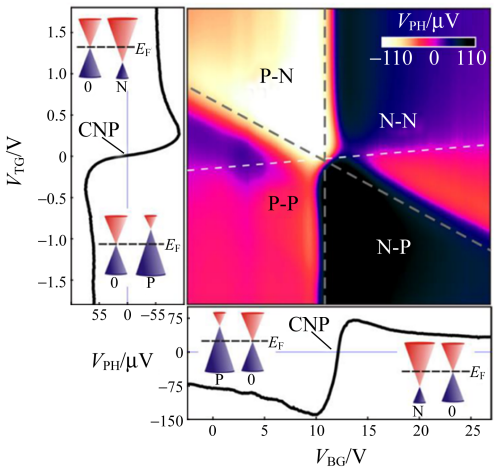
光热电效应（Photo-thermoelectric effect，PTE）是由光辐射引起的热电效应. 光照导致二维材料内部出现温度差异 ΔT，进而引发热电效应，产生光热电压 V_{PTE}. V_{PTE} 与 ΔT 线性相关[24]：

$$V_{\mathrm{PTE}}=(S_1-S_2)\Delta T, \tag{2}$$

其中，S_1 和 S_2 分别为器件不同区域的 Seebeck 系数，反映了不同区域的电导率差异. 在 μm 尺度的二维材料中，载流子倍增效应显著提高了 V_{PTE}. 如图 7 所示，在石墨烯中，通过调控局部掺杂浓度和化学势，可以显著提高 V_{PTE}，并且在双栅调控下，V_{PTE} 的极性会发生反转.



(a)石墨烯中光热电效应

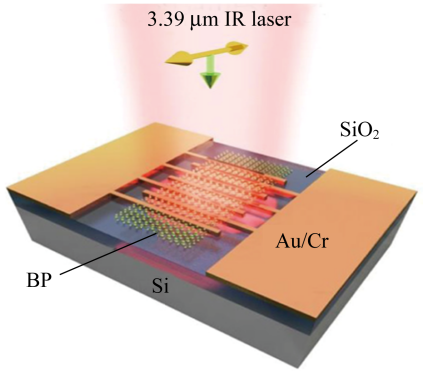


(b)在顶栅栅压 V_{TG} 和背栅栅压 V_{BG} 调控下，V_{PTE} 随掺杂浓度变化而产生的极性变化

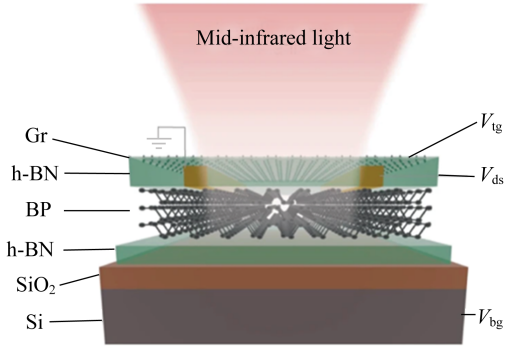
图 7 石墨烯材料实验结果[24]

1.3 二维可调光电子器件

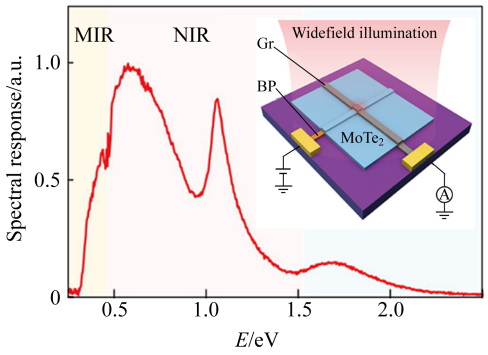
为了实现对二维材料光电子性能的灵活调控，研究人员开发了多种手段，包括掺杂、引入缺陷、形成范德华异质结构、栅压调控和应变工程等[25-26]，其中构建范德华异质结和应变工程是近年来的研究热点. 范德华异质结构是由不同的二维材料通过范德华力堆叠而成，这种结构在保持各层材料独立特性的同时，能够形成新的电子和光学性质. 由于其微纳尺寸顺应器件小型化的发展趋势，范德华异质结在高效光电器件中展现出巨大潜力. 如图 8 所示，以黑磷范德华异质结为例，相关的研究主要集中在波长探测和光偏振探测领域. 黑磷与其他二维材料形成的范德华异质结，如黑磷/$MoTe_2$ 异质结，具备较高的比探测率和极高的带宽[27]. 此外，通过施加机械应变，可以改变材料的晶格结构，从而调节其电子带结构和光学性质. 另一方面，应变工程不仅可以调节带隙，还可以改变载流子的有效质量和迁移率，进而影响光电响应，研究表明适当的应变可以显著提高材料的光电转换效率和响应速度[28].



(a)黑磷范德华场效应晶体管光波长探测器[29]



(b)基于黑磷范德华异质结搭建的光电光谱仪[27,30]



(c)黑磷/$MoTe_2$ 异质结器件及其响应度光谱

图 8　基于黑磷范德华异质结的可调光电子器件

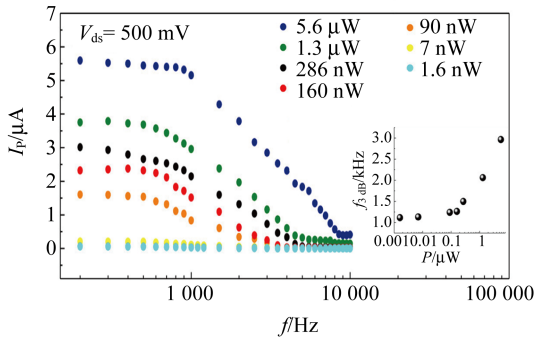
在此基础上，通过灵活调控光电子器件的性能，研究人员发展了集成光子学平台，包括发光、光偏振调控和光电等器件，这些器件的集成使得光子学系统具备更高的灵活性和性能优化空间. 例如，基于二维材料的光电探测器可应用于高速通信、环境监测和医疗成像等领域. 通过不断探索和完善调控手段，二维材料在光电子器件中的应用前景将更加广阔. 通过掺杂、缺陷引入、范德华异质结构以及应变工程等多种手段，研究人员能够灵活调控二维材料的电子结构，优化二维材料的电学和光电性能. 这些灵活可调的二维光电子器件在科学研究和实际应用中具有重要意义.

2　基于黑磷范德华异质结的可调光电子器件

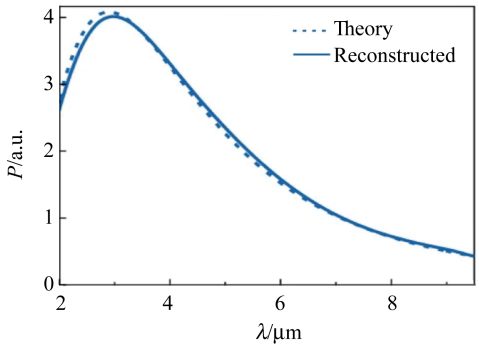
黑磷范德华异质结因其微纳尺寸顺应器件小型化的发展趋势，并且具有高效且易调控的性能，可以赋予器件更多功能和实用性. 基于黑磷范德华异质结的可调光电子器件可以分为光电器件、发光器件和光偏振调控器件等，以下分别介绍黑磷在这些方面的研究.

2.1　黑磷范德华异质结可调光电器件

基于黑磷的可调二维光电器件的研究主要集中于波长探测和光偏振探测. 对于波长探测，Buscema 等人利用 8 nm 厚的黑磷制备了场效应管，实现了 640～940 nm 的探测，尤其在 940 nm 波长时，响应度达到 4.8 mA/W[31]. Guo 等人进一步实现了对 3 μm 中红外波长的有效探测，响应度高达 82 A/W，见图 9(a)[29]. 此外，Shen 等人制备的黑磷/$MoTe_2$ 异质结能够实现从紫外到中红外(250～4 133 nm)的宽带探测，具有极高的比探测率和带宽[27]. 为了提高光电响应的调控能力，Chen 等人开发了双栅调控的 h-BN/黑磷/h-BN 异质结，利用栅压电场产生的 Stark 效应，使得黑磷在中红外波段的响应度显著变化，可将探测从 3.4 μm 拓展至 7.7 μm[32]. Yuan 等人结合机器学习，利用栅压电场产生的 Stark 效应，使得黑磷在中红外波段的响应度显著变化，该器件能够在 2～9 μm 内精确分辨中红外波长，见图 9(b)[30]. 这些研究表明：黑磷有望作为高性能、小型化的光谱仪在光电芯片上广泛应用.



(a) 黑磷范德华光电子器件在波长为 3.39 μm 时光电流随光频率的变化[29]



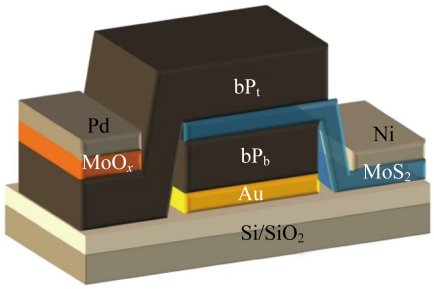
(b)重构光谱和理论光谱比较[30]

图 9　波长可调的黑磷范德华异质结光电子器件

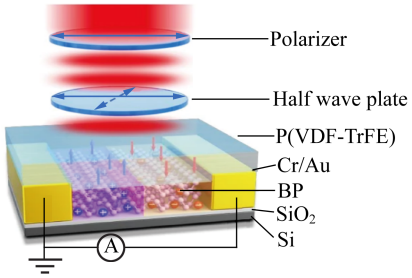
光的偏振态是光的基本性质之一，在成像和偏振复用等技术中具有重要作用. 将偏振器件与光电器件集成，可以直接探测光的偏振，但传统偏振光学器件和机械器件集成在芯片上复杂性较高. 利用材料的各向异性进行偏振探测是简便且易于集成的方法.

Yuan 等人利用黑磷场效应管实现了 400～1 700 nm的宽带偏振探测，观察到 1 200 nm 波长下光响应各向异性比为 3.5[33]. 通过栅压调控离

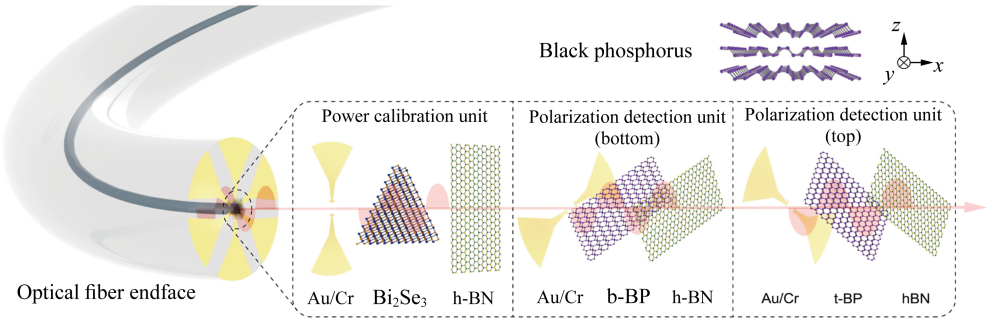
子凝胶对黑磷，发现 V_g 能够显著提高光响应的各向异性比. 单个黑磷光电器件的偏振探测能力较弱，需要通过复合成异质结或构造对称性来增强其偏振探测性能. Bullock 等人制备了黑磷/MoS_2/黑磷异质结，在 3.5 μm 中红外光下，光响应各向异性比可达到 100，如图 10(a)所示[34]. 此外，Wu 等人将 P (VDF-TrFE)铁电薄膜与黑磷集成，形成由极化场调控的 P-N 同质结，见图 10(b)[35]，在 1 450 nm 近红外区域内达到最大光响应各向异性比(288). 这些研究表明：通过改进材料和结构设计，黑磷器件可以实现高效的偏振探测，具备未来小型化偏振仪的应用潜力. 除了偏振度外，光还具有自旋角动量，光的左旋和右旋分量是描述光偏振态的关键参量之一. Xiong 等人制备了 90°转角黑磷并将其与光纤端集成，如图 10(c)所示[36]. 由于光斑大小在 μm 量级，通过不对称照射在黑磷上，能够构建载流子对两端的非对称注入. 这种非对称注入产生的净电流使得器件能够区分偏振态，尤其是左旋和右旋光，为未来小型化偏振仪的实际应用奠定了基础.



(a) 黑磷/MoS_2/黑磷异质结光电探测器件结构示意图[34]



(b) 二维平面 P-N 黑磷同质结[35]



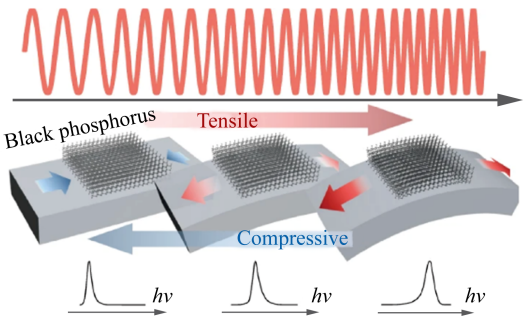
(c) 光纤集成的转角黑磷偏振探测示意图[36]

图 10 偏振可调的黑磷范德华光电子器件

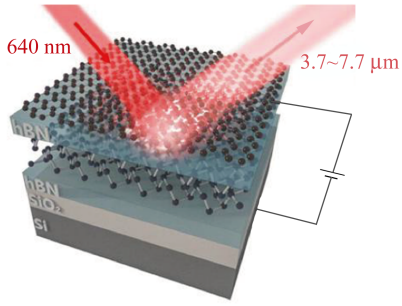
2.2 黑磷范德华异质结可调发光器件

光致发光(PL)是黑磷光电器件的主要发光方式. PL 主要涉及激子，即光激发的电子和空穴通过库仑力束缚在一起的准粒子. 激子复合后辐射发光，能量为 $E_A = E_g - E_b$，其中 E_g 为带隙，E_b 为激子束缚能[37]. 在黑磷材料较厚时，E_b 时低于 20 meV，因此常通过 PL 位移反映带隙变化. 在研究中，Chen 等人发现黑磷的 PL 随温度和厚度变化，温度从 80 K 升至 300 K 时，PL 从0.308 eV 变为 0.334 eV；厚度从 46.0 nm 减至 4.5 nm 时，PL 从 0.308 eV 增至 0.441 eV. 黑磷的杨氏模量低，使得应力调控成为有效手段[38]. Zhang 等人利用 PET 基底施加应变，实现了黑磷 PL 从 2.3 μm到 5.5 μm 的变化，见图 11(a)[39].

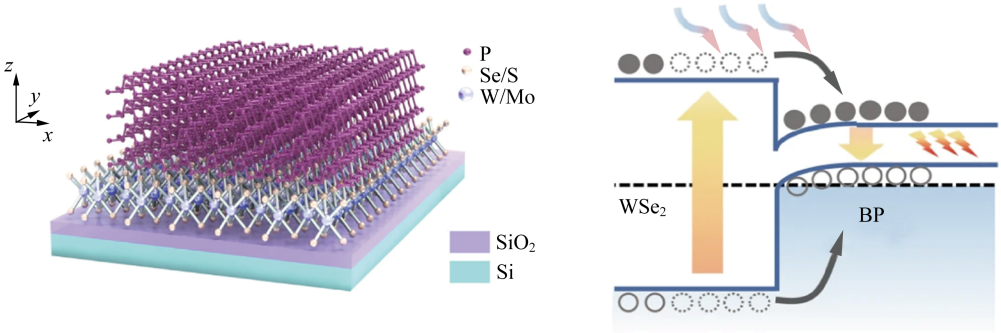
电场调控是另一种广泛使用的方式. Chen 等人通过施加 V_g，利用 Stark 效应实现了黑磷带隙的有效调控[见图 11(b)]，未施加电压时发光波长为 3.7 μm，通过施加电场可调控发光波长至 7.7 μm[32]. 此外，黑磷的 PL 还可以通过与其他二维材料形成异质结来调控. Zong 等人将黑磷和单层 WSe_2 堆垛，增强了黑磷的 PL 信号，获得了 192%的 PL 增强，见图 11(c)[40]. 综上，黑磷及其异质结的光致发光可以通过厚度、温度、应力和电场进行有效调控.



（a）受应变后，黑磷的 PL 光谱发生显著的红移[39]



（b）h-BN/黑磷/h-BN 器件的双栅压调控发光示意图[32]



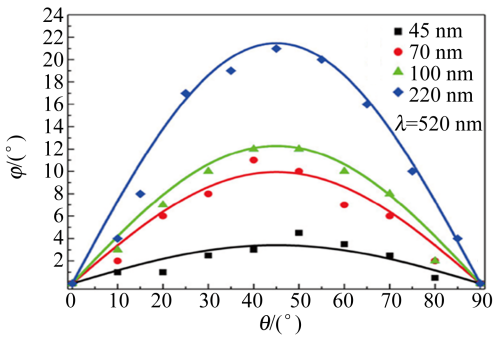
（c）基于黑磷/WSe_2 异质结的可调发光器件，通过异质结增强了黑磷的 PL 信号[40]

图 11　黑磷范德华异质结可调发光器件

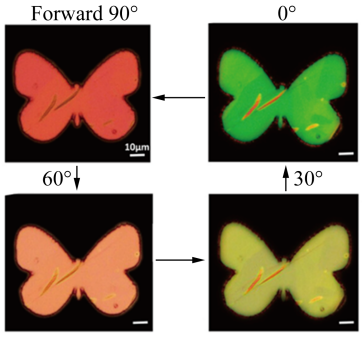
2.3　黑磷范德华异质结可调偏振器件

黑磷的光学各向异性意味着其 *ZZ* 和 *AC* 轴具有不同的复折射率，这引起了类似于晶体的双折射和磁线二向色性效应，使得光通过黑磷时附加相位值. Yang 等人发现黑磷的双折射系数 $\Delta n=0.245$，比许多双折射晶体大，接近强双折射材料如 $CaCO_3$. 他们还测量到黑磷每个原子层对偏振面的旋转最大可达 0.05°，见图 12(a)[41]. Jia 等人利用黑磷的光学各向异性设计了偏振颜色调制系统. 通过旋转偏振片方向，不同方向的偏振光产生不同的共振波长，从而得到不同颜色，如图 12(b)所示[42-43].

此外，Biswas 等人通过施加电场实现了黑磷光偏振控制器件在近红外波段的可调控性[44]. 由于 3 层黑磷的 *AC* 轴方向在 1 300～1 600 nm 的近红外范围存在不同于 *ZZ* 轴的一维激子[图 13 (a)]，电掺杂引起的介电屏蔽效应影响了一维激子的吸收，从而改变黑磷的各向异性，使得偏振光相位可连续调控. 将该 3 层黑磷与高 *Q* 值的 Fabry-Pérot 腔结合[图 13 (b)]，间接增强了光物相互作用，实现了对偏振光的大相位连续调控.

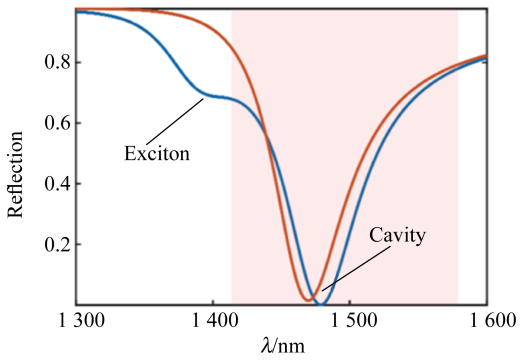


（a）黑磷的偏振面旋转随样品方位角的变化[41]

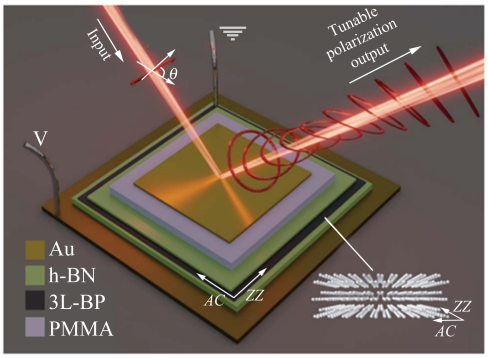


（b）“蝴蝶状”黑磷的颜色随偏振角度的显示变化[43]

图 12　黑磷范德华异质结可调偏振器件



(a)黑磷 *AC* 和 *ZZ* 轴的反射光谱



(b) 3 层黑磷的偏振电调控[44]

图 13 黑磷光偏振器件

3 基于应变工程的可调二维光电子器件

应变对二维材料能带结构的调控过程可以引入新奇的光电特性,显著提高该结构的光电效率,从而增强该结构在光电子器件中的适用性[45]. 通过对二维材料施加机械形变,改变材料原子排列和电子结构,从而调控材料的光电特性. 例如,对于本征石墨烯,零带隙的特点限制了其在光电器件中的应用,但通过施加适当的应变,可以引入可调控的带隙,使其能够吸收特定波长的光子并产生电子-空穴对. 这一特性使石墨烯在光电探测器中的应用前景大大提升,尤其是在需要高灵敏度和快速响应的领域. 应变不仅能够调控二维材料的带隙,还能提高其光学吸收能力.

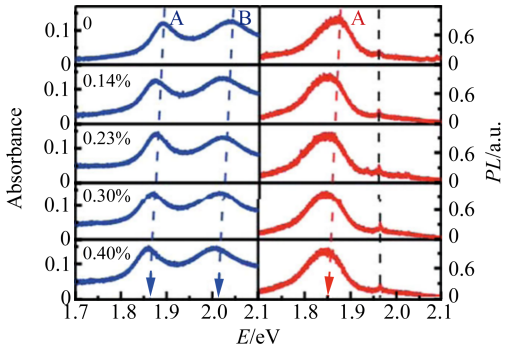
应变对二维材料载流子迁移率的影响也非常显著. 通过应变工程,可以优化二维材料的电学性能,提高载流子的迁移率,从而提升器件的整体性能. 此外,应变引起的压阻效应和压电效应,为二维材料在传感器、光电探测器和柔性设备等领域的应用提供了更多可能性. 基于应变工程开发的应变二维材料器件,在柔性电子设备、应变传感器和可穿戴设备中展现出了巨大的应用潜力. 例如,在柔性光电器件方面,通过对 MoS_2 等二维材料施加应变,可以调控材料的光电响应特性,制作出高性能的柔性光电探测器[24]. 在应变传感器领域,基于应变工程的石墨烯传感器能够实现对微小应变的高灵敏度检测,被广泛应用于结构健康监测和生物力学测量. 应变工程为二维材料的光电特性调控提供了便捷有效的方法,显著拓展了基于二维材料的可调光电器件在光电探测、柔性电子和传感器等领域的应用范围.

3.1 光谱调控的应变二维光电子器件

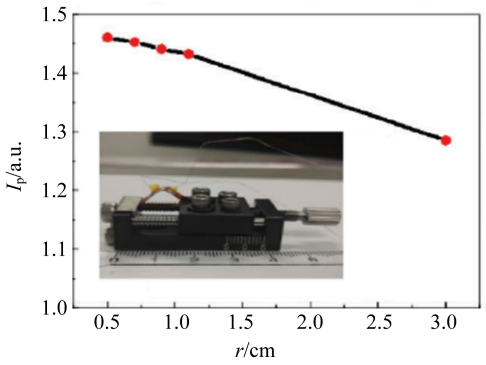
围绕如何利用应变调控二维光电子器件的性能,研究人员已经进行了广泛研究. 二维材料的光电响应特性依赖于光生载流子的产生、分离、输运和收集. 因此,一种思路是通过应变调控二维材料的能带结构和光吸收谱,以操控其在不同波长下的光电性能. 应变会引起材料晶格常量的变化,从而改变能带结构,这在 TMDC 材料中尤为显著.

以 MoS_2 为例,随着晶格常量增加(即 MoS_2 在拉伸应变下),带隙减小[46-47]. 图 14(a)展示了在应变条件下 MoS_2 的吸收光谱和 PL 光谱变化,随着应变增加,A 和 B 激子的吸收峰显著红移[47]. 2017 年,Lan 等人利用在柔性聚酰亚胺(PI)基底上化学气相沉积(CVD)生长的 WS_2,研究了其在拉伸应变条件下的光电响应特性[28]. 如图 14(b)所示,在 532 nm 光照条件下,随着弯曲半径的减小(即应变增加),WS_2 的光电流增强. 进一步研究表明:这种增强的光电特性源于吸收光谱的红移和带隙的变窄,从而提高了该光照下的柔性光电探测器的量子效率.

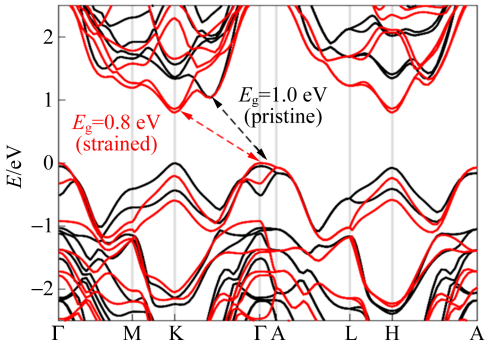
2020 年,Maiti 等人通过应变调控 $MoTe_2$ 的带隙宽度,实现了在 1 550 nm 波长(通信 C 波段)下的高光响应率(0.5 A/W)[48]. 图 14(c)展示了通过密度泛函理论计算得到的 $MoTe_2$ 在无应变(黑色)和 4% 应变(红色)下的能带结构,表明应变显著改变了材料的带隙(从 1.2 eV 减小到 0.8 eV),增强了该波长下材料的光电响应. 图 14(d)展示了1 550 nm光激发下应变 $MoTe_2$ 的光电流强度,插图对比了应变 $MoTe_2$(红色)与非应变 $MoTe_2$(黑色)的光电流强度,实验结果显示:应变后材料的光电流提升了 1 个数量级.



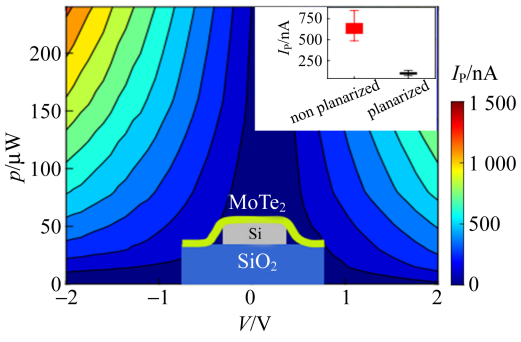
（a）应变 MoS_2 的吸收光谱与荧光光谱[47]



（b）归一化 WS_2 光电流随弯曲半径的变化趋势[28]



（c）$MoTe_2$ 的能带结构图[48]



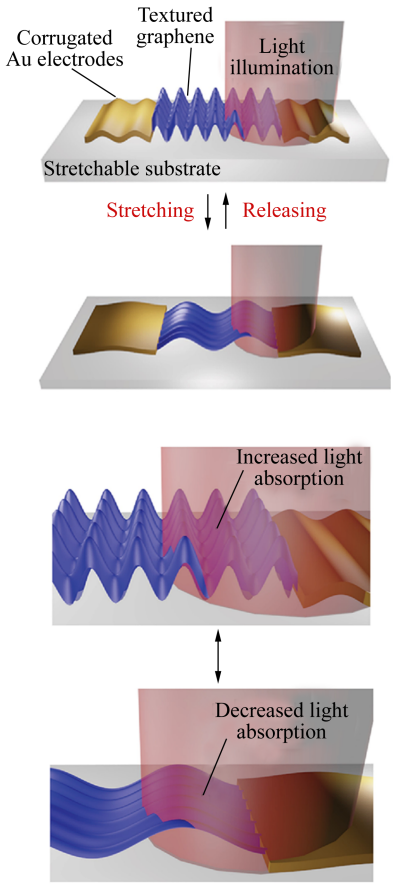
（d）应变 $MoTe_2$ 的光电流强度随功率的变化[48]

图 14　应变工程光谱可调的光电子器件

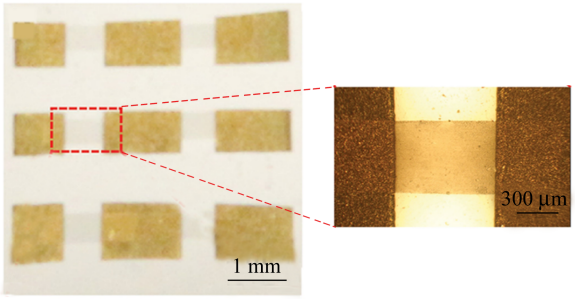
3.2　形貌调控的应变二维光电子器件

从调控载流子产生的角度来看，可以通过应变增加二维材料与光的相互作用面积，从而提高光吸收率，以产生更多的光生载流子.

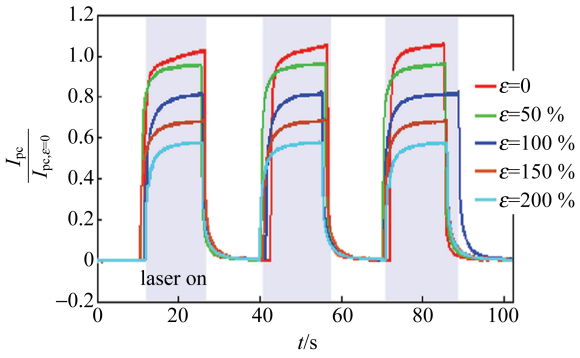
2016 年，Nam 等人研究了应变对石墨烯光电性能的影响，在柔性 VHB 基底上制备了波浪形的石墨烯褶皱[49]. 图 15(a)和图 15(b)展示了应变调控下柔性 VHB 基底上褶皱石墨烯有效光吸收面积的示意图和样品的光学照片. 当 VHB 基底受拉伸应变时，石墨烯褶皱被拉平，有效光吸收面积减小；当应变释放后，褶皱形貌恢复，材料的光吸收率提升. 图 15(c)展示了不同应变下石墨烯的光电响应率变化. 随着 VHB 拉伸应变的增加(ε 逐渐增加)，有效光吸收面积减小，石墨烯的光电流逐渐减小；而随着 VHB 拉伸的释放(ε 逐渐减小)，石墨烯的光电流逐渐增加. 此外，将褶皱结构与石墨烯中的等离子体效应相结合，也能进一步增强光吸收能力，提高器件的光电响应.



（a）应变调控柔性 VHB 基底上褶皱石墨烯有效光吸收面积的原理图



(b)柔性 VHB 基底上褶皱石墨烯的光学照片[49]



(c)不同应变幅度下,石墨烯的光电响应率变化[49]

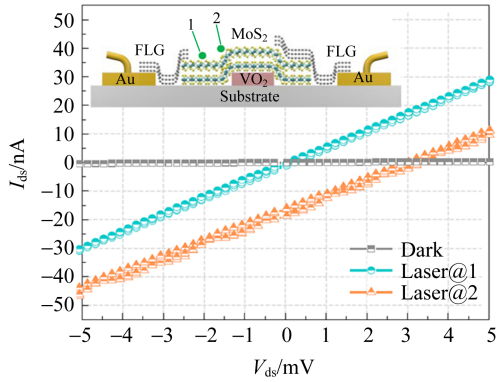
图 15 应变工程形貌可调的光电子器件

3.3 对称性调控的应变二维光电子器件

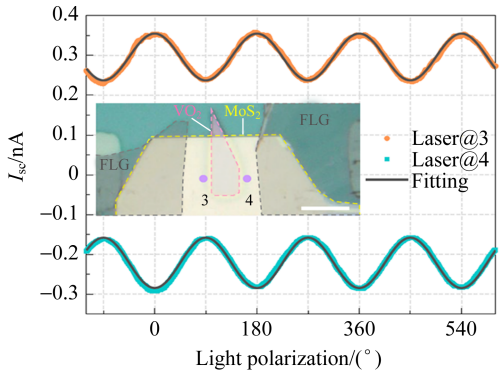
在现有研究中,光电流的产生机制通常基于传统的光电导效应或光伏效应. 然而,越来越多的研究者开始关注应变引发的新奇光电响应机制,以期实现对二维光电子器件性能的优化. 在一些二维材料体系中,应变不仅能破坏材料的反演对称性,还会引发非线性的体光伏效应,从而带来全新的光电响应特性.

2021 年,Jiang 等人研究了基于 2H-MoS_2 和 VO_2 的混合系统,通过施加应变梯度,成功实现了 2H-MoS_2 中的柔性电-体光伏效应[24]. 图 16(a)和 16(b)展示了 VO_2 边缘处 MoS_2 的体光伏光电流,并通过光电流的偏振依赖性确认了体光伏效应是主要的光电贡献来源,插图为设备的光学图像. 实验结果表明:MoS_2 中的体光伏系数比大多数非中心对称的块体材料高几个数量级,显著增强了材料的光电响应能力.

2023 年,Dong 等人通过在图案化的阶梯基底上对 3R-MoS_2 施加应变,成功诱导了晶向依赖



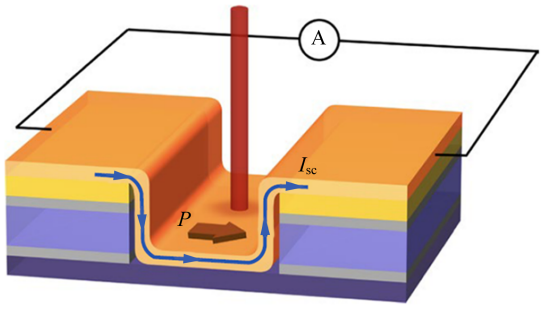
(a) 2H-MoS_2 中,非应变区域与应变区域在光照下的 I_{ds}-V_{ds} 输出特性曲线[24]



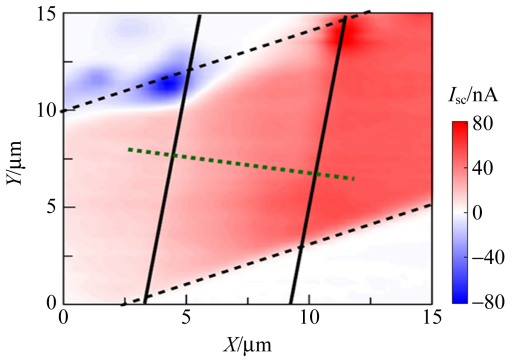
(b)应变区域短路光电流 I_{sc} 的偏振依赖特性

图 16 光电子器件 2H-MoS_2 的实验效果

的体光伏效应[50]. 图 17 展示了应变下 3R-MoS_2 的光电流变化,当施加约 0.2% 的面内拉伸应变时,MoS_2 的光电流增加了 2 个数量级,且该增强效果主要集中在 3R-MoS_2 晶格的扶手椅(Armchair)方向. 这些研究不仅揭示了应变引发的新型光电响应机制,还为二维材料光电性能的优化提供了新的视角和方法.



(a)应变 3R-MoS_2 光电测试示意图



(b)光电流分布[50]

图 17　应变工程对称性可调的光电子器件

综上，应变工程在调控二维材料光电子特性方面具有巨大潜力，但仍需克服理论和实验上的诸多挑战，特别是需要开发高分辨率的检测技术和非破坏性的应变施加方法. 同时，范德华异质结的研究也需要更多系统性的探索，以充分发挥其在二维材料光电子器件中的潜力.

4　结束语

二维材料可调光电子器件正成为光电子学领域的前沿课题. 在光电探测器领域，可以通过范德华异质结构和应变工程等手段调控二维材料的光电特性，从而实现高质量的可调光电子器件. 展望未来，基于二维材料的可调光电子器件有望在电光成像、通信、医疗和军事等领域发挥更重要的作用. 持续深入研究二维材料的电子结构和响应机制，开发高分辨率检测技术和非破坏性应变施加方法，将推动该领域的发展并拓展其应用范围.

参考文献：

[1] LEE M K, CHU C H, WANG Y H, et al. 1.55-μm and infrared-band photoresponsivity of a Schottky barrier porous silicon photodetector [J]. Optics Letters, 2001,26(3):160-162.

[2] ONAT B M, HUANG W, MASAUN N, et al. Ultra-low dark current InGaAs technology for focal plane arrays for low-light level visible-shortwave infrared imaging [C]// Infrared Technology & Applications XXXIII. International Society for Optics and Photonics, SPIE, 2007.

[3] ZHOU J, SHEN L, COSTA M D, et al. 2DMatPedia, an open computational database of two-dimensional materials from top-down and bottom-up approaches [J]. Scientific Data, 2019,6(1):86.

[4] LIU Y, HUANG Y, DUAN X F. Van der Waals integration before and beyond two-dimensional materials [J]. Nature, 2019,567(7748):323-333.

[5] ZHANG H, CHHOWALLA M, LIU Z F. 2D nanomaterials: Graphene and transition metal dichalcogenides [J]. Chemical Society Reviews, 2018,47(9):3015-3017.

[6] WEISS N O, ZHOU H, LIAO L, et al. Graphene: An emerging electronic material [J]. Advanced Materials, 2012,24(43):5782-5825.

[7] LIU Y, WEISS N O, DUAN X, et al. Van der Waals heterostructures and devices [J]. Nature Reviews Materials, 2016,1(9):1-17.

[8] GEIM A K, GRIGORIEVA I V. Van der Waals heterostructures [J]. Nature, 2013, 499(7459): 419-425.

[9] 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.

[10] GEIM A K. Graphene: Status and prospects [J]. Science, 2009,324(5934):1530-1534.

[11] XIA F N, WANG H, XIAO D, et al. Two-dimensional material nanophotonics [J]. Nature Photonics, 2014,8(12):899-907.

[12] JIANG J, WEN Y, WANG H, et al. Recent advances in 2D materials for photodetectors [J]. Advanced Electronic Materials, 2021,7(7):2001125.

[13] QIU Q, HUANG Z. Photodetectors of 2D materials from ultraviolet to terahertz waves [J]. Advanced Materials, 2021,33(15):2008126.

[14] WANG X, CHENG Z, XU K, et al. High-responsivity graphene/silicon-heterostructure waveguide photodetectors [J]. Nature Photonics, 2013,7(11):888-891.

[15] YOON H H, FERNANDEZ H A, NIGMATULIN F, et al. Miniaturized spectrometers with a tunable van der Waals junction [J]. Science, 2022,378(6617):296-299.

[16] KOEPFLI S M, BAUMANN M, KOYAZ Y, et al. Metamaterial graphene photodetector with bandwidth exceeding 500 gigahertz [J]. Science, 2023,380(6650):1169-1174.

[17] AHMED T, KURIAKOSE S, MAYES E L, et al. Optically stimulated artificial synapse based on layered black phosphorus [J]. Small, 2019, 15

(22):1900966.

[18] CHOI C, CHOI M K, LIU S, et al. Human eye-inspired soft optoelectronic device using high-density MoS_2-graphene curved image sensor array [J]. Nature Communications, 2017,8(1):1664.

[19] ZHANG W, CHIU M H, CHEN C H, et al. Role of metal contacts in high-performance phototransistors based on WSe_2 monolayers [J]. ACS Nano, 2014,8(8):8653-8661.

[20] KONSTANTATOS G, SARGENT E H. Nanostructured materials for photon detection [J]. Nature Nanotechnology, 2010,5(6):391-400.

[21] 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.

[22] 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.

[23] JIANG J, CHEN Z, HU Y, et al. Flexo-photovoltaic effect in MoS_2 [J]. Nature Nanotechnology, 2021,16(8):894-901.

[24] GABOR N M, SONG J C, MA Q, et al. Hot carrier-assisted intrinsic photoresponse in graphene [J]. Science, 2011,334(6056):648-652.

[25] JIANG J, LING C, XU T, et al. Defect engineering for modulating the trap states in 2D photoconductors [J]. Advanced Materials, 2018,30(40):1804332.

[26] WU E X, XIE Y, ZHANG J, et al. Dynamically controllable polarity modulation of $MoTe_2$ field-effect transistors through ultraviolet light and electrostatic activation [J]. Science Advances, 2019,5(5):eaav3430.

[27] SHEN D, YANG H, SPUDAT C, et al. High-performance mid-IR to deep-UV van der Waals photodetectors capable of local spectroscopy at room temperature [J]. Nano Letters, 2022, 22(8):3425-3432.

[28] LAN C Y, ZHOU Z Y, ZHOU Z F, et al. Wafer-scale synthesis of monolayer WS_2 for high-performance flexible photodetectors by enhanced chemical vapor deposition [J]. Nano Research, 2018,11(6):3371-3384.

[29] GUO Q, POSPISCHIL A, BHUIYAN M, et al. Black phosphorus mid-infrared photodetectors with high gain [J]. Nano Letters, 2016,16(7):4648-4655.

[30] YUAN S, NAVEH D, WATANABE K, et al. A wavelength-scale black phosphorus spectrometer [J]. Nature Photonics, 2021,15(8):601-607.

[31] BUSCEMA M, GROENENDIJK D J, BLANTER S I, et al. Fast and broadband photoresponse of few-layer black phosphorus field-effect transistors [J]. Nano Letters, 2014,14(6):3347-3352.

[32] CHEN C, LU X B, DENG B C, et al. Widely tunable mid-infrared light emission in thin-film black phosphorus [J]. Science Advances, 2020,6(7):eaay6134.

[33] 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.

[34] BULLOCK J, AMANI M, CHO J, et al. Polarization-resolved black phosphorus/molybdenum disulfide mid-wave infrared photodiodes with high detectivity at room temperature [J]. Nature Photonics, 2018,12(10):601-607.

[35] WU S Q, CHEN Y, WANG X D, et al. Ultrasensitive polarization-resolved black phosphorus homojunction photodetector defined by ferroelectric domains [J]. Nature Communications, 2022, 13(1):3198.

[36] XIONG Y F, WANG Y S, ZHU R Z, et al. Twisted black phosphorus-based van der Waals stacks for fiber-integrated polarimeters [J]. Science Advances, 2022,8(18):eabo0375.

[37] WU J H, MA H, YIN P, et al. Two-dimensional materials for integrated photonics: Recent advances and future challenges [J]. Small Science, 2021,1(4):2000053.

[38] CHEN C, CHEN F, CHEN X L, et al. Bright mid-infrared photoluminescence from thin-film black phosphorus [J]. Nano Letters, 2019,19(3):1488-1493.

[39] KIM H, UDDIN S Z, LIEN D H, et al. Actively variable-spectrum optoelectronics with black phosphorus [J]. Nature, 2021,596(7871):232-237.

[40] ZONG X R, HU H M, OUYANG G, et al. Black phosphorus-based van der Waals heterostructures for mid-infrared light-emission applications [J]. Light: Science & Applications, 2020,9(1):114.

[41] YANG H, JUSSILA H, AUTERE A, et al. Op-

tical waveplates based on birefringence of anisotropic two-dimensional layered materials [J]. ACS Photonics, 2017,4(12):3023-3030.

[42] JIA J Y, BAN Y, LIU K, et al. Reconfigurable full color display using anisotropic black phosphorus [J]. Advanced Optical Materials, 2021,9(16): 2100499.

[43] BAN Y, JIA J Y, ZHAN Y, et al. A black phosphorus-based Fabry-Pérot cavity and its application for reversible color switching [J]. Advanced Photonics Research, 2022,3(10):2200137.

[44] BISWAS S, GRAJOWER M Y, WATANABE K, et al. Broadband electro-optic polarization conversion with atomically thin black phosphorus [J]. Science, 2021,374(6566):448-453.

[45] PENG Z W, CHEN X L, FAN Y L, et al. Strain engineering of 2D semiconductors and graphene: From strain fields to band-structure tuning and photonic applications [J]. Light: Science & Applications, 2020,9(1):190.

[46] MENG R S, JIANG J K, LIANG Q H, et al. Design of graphene-like gallium nitride and WS_2/WSe_2 nanocomposites for photocatalyst applications [J]. Science China Materials, 2016,59(12): 1027-1036.

[47] HE K, POOLE C, MAK K F, et al. Experimental demonstration of continuous electronic structure tuning via strain in atomically thin MoS_2 [J]. Nano Letters, 2013,13(6):2931-2936.

[48] MAITI R, PATIL C, SAADI M, et al. Strain-engineered high-responsivity $MoTe_2$ photodetector for silicon photonic integrated circuits [J]. Nature Photonics, 2020,14(9):578-584.

[49] KANG P, WANG M C, KNAPP P M, et al. Crumpled graphene photodetector with enhanced, strain-tunable, and wavelength-selective photoresponsivity [J]. Advanced Materials, 2016, 28 (23):4639-4645.

[50] DONG Y, YANG M M, YOSHII M, et al. Giant bulk piezophotovoltaic effect in 3R-MoS_2 [J]. Nature Nanotechnology, 2023,18(1):36-41.

Tunable optoelectronic devices and applications based on two-dimensional materials

SUN Ruoxuan[1a,1b,1c], WANG Suyun[1a,1b,1c], LIU Zhibo[1a,1b,1c,2]

(1a. Key Laboratory of Weak Light Nonlinear Photonics, Ministry of Education; b. School of Physics; c. Teda Applied Physics Institute, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Two-dimensional (2D) materials are flexible and controllable in terms of symmetry and energy bands, and the optoelectronic devices constructed of them are highly tunable. In recent years, the application of 2D materials in optoelectronic devices has made remarkable progress. This article summarized the current research and application potential of major 2D materials such as graphene, transition metal dichalcogenides (e.g., MoS_2, WS_2), and black phosphorus in tunable optoelectronic devices. The unique physical and chemical properties of these materials were explored, along with their specific applications in photodetectors, optical modulators, and photovoltaic cells. The article highlighted the high sensitivity, fast response, and excellent tunable optoelectronic properties exhibited by 2D materials under external conditions such as electric fields, strain, and illumination. It also demonstrated the enormous application potential of 2D material-based optoelectronic devices in information technology and energy fields.

Key words: two-dimensional materials; optoelectronic devices; graphene; black phosphorus

[编辑：赵辰一]