Electronic and Optoelectronic Nanodevices Based on Two-Dimensional Semiconductor Materials

WANG Genwang^{1,2}, HOU Chaojian^{1,2,*}, LONG Haotian^{1,2}, YANG Lijun^{1,2,*}, WANG Yang^{1,2,*}

¹ Key Laboratory of Microsystems and Microstructures Manufacturing, Ministry of Education, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China.

² School of Mechatronics Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China.

Abstract: With the continuous miniaturization and integration of electronic and optoelectronic nanodevices, Moore's Law faces huge challenges from the demands of devices with multifunctional and high-performance characteristics. With several recent reports of the successful synthesis of nanomaterials such as nanoparticles, quantum dots, nanowires, and two-dimensional layered materials, the utilization of such materials for the fabrication of electronic and optoelectronic nanodevices has demonstrated potential for realizing multifunctional and high-performance nanodevices in the future. In particular, owing to their excellent electrical, thermal, mechanical, and optical properties, atomically two-dimensional layered materials have emerged as the most promising materials for nanodevices to solve the bottleneck problems of traditional silicon-based devices. Two-dimensional semiconductor materials have been widely applied in many aspects of functional modules, including *pn* junctions, field effect transistors, rectifiers, photodetectors, and even solar cells. To provide a strong foundation for the development of high-performance and multifunctional nanodevices in the future, this review summarizes the recent advances in electronic and optoelectronic nanodevices based on novel two-dimensional semiconductor materials. We begin the review with a brief introduction of existing two-dimensional materials, including graphene, transition-metal dichalcogenide materials, black phosphorus, hexagonal boron nitride, and van der Waals heterostructures. The atom structure features, electronic and optical properties, and major applications in devices are discussed. The semiconductor materials are suitable for device channels, while graphene and hexagonal boron nitride can be used as electrodes, encapsulating materials, and components of van der Waals heterostructures for channel of field effect transistors. Next, we mainly discuss the advances in electronic and optoelectronic nanodevices based on transition-metal dichalcogenide materials, black phosphorus, and van der Waals heterostructures. In the context of electronic nanodevices, we introduce field effect transistors and other important functional devices, such as sensors, memristors, and integrated circuits. The mobility, on-off ratio, rectification ratio, and other properties of electronic devices are mentioned. In addition, we describe the potential applications of optoelectronic nanodevices for photodetectors, lasers, light-emitting diodes, photovoltaic devices, and so on. The metrics of devices performance such as responsivity, response time, and spectrum response range are compared. Finally, we summarize and compare the advantages and disadvantages of nanodevices based on different materials. Manufacturing comprehensive and high-performance nanodevices will be a promising direction in the future. In addition, the methods for improving the performance of devices are classified. This review will serve as an important reference for the development of future multifunctional and high-performance nanodevices.

Key Words: Two-dimensional semiconductor materials; Transition-metal dichalcogenide; Black phosphorus; Van der Waals Heterostructure; Nano-electronic device; Nano-optoelectronic device

Received: March 5, 2019; Revised: April 11, 2019; Accepted: April 12, 2019; Published online: April 17, 2019.

*Corresponding authors. Emails: houchaojian@163.com (H.C.); yljtj@hit.edu.cn (Y.L.); wyyh@hit.edu.cn (W.Y.). Tel.: +86-15765562601 (H.C.); +86-451-86403380 (Y.L.); +86-451-86402755 (W.Y.).

The project was supported by the National Key R&D Program of China (2017YFB1104900), and the National Natural Science Foundation of China (61773275).

国家重点研发计划(2017YFB1104900)及国家自然科学基金(61773275)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

二维半导体材料纳米电子器件和光电器件

王根旺^{1,2}, 侯超剑^{1,2,*}, 龙昊天^{1,2}, 杨立军^{1,2,*}, 王扬^{1,2,*}

¹ 哈尔滨工业大学, 微系统与微结构制造教育部重点实验室, 哈尔滨 150001

² 哈尔滨工业大学机电工程学院, 哈尔滨 150001

摘要: 近年来, 随着各领域对微电子器件集成度及性能要求的不断提高, 发展基于二维半导体材料的新型高性能功能性器件成为了突破当前技术瓶颈的重要环节和关键方向。目前, 作为新型二维半导体材料的代表, 二维过渡金属二硫化物、二维黑磷以及范德瓦尔斯异质结凭借其在电学、热学、机械、光学等方面的优异性能已经成为了发展高性能纳米电子器件和光电器件的最具潜力的材料之一。在本综述中, 首先概述了几种用于纳米器件的常见二维材料, 分析了材料的结构、性能及其在纳米器件中的应用, 其次重点对基于过渡金属二硫化物、黑磷以及由其衍生的范德瓦尔斯异质结的纳米电子器件和光电器件的最新研究进展进行讨论, 最后对目前二维半导体纳米器件所面临的挑战以及未来的发展方向进行总结及分析, 从而为未来发展高性能功能性纳米器件提供支持。

关键词: 二维半导体纳米材料; 过渡金属二硫化物; 黑磷; 范德瓦尔斯异质结; 纳米电子器件; 纳米光电器件

中图分类号: O649

1 引言

近年来, 随着航空航天、生物医学、集成电路以及新能源等领域对功能性器件集成度的要求越来越高, 功能性器件的特征尺寸不断减小。目前美国微软公司已经成功研发出了最小特征尺度约为 7 nm 的测试芯片¹。然而半导体产业协会发布的国际半导体技术路线图表明²: 在经历了 50 多年器件微型化道路的技术研发之后, 晶体管的尺寸可能将在 5 年以后停止缩减。与此同时, 由于功能性器件特征尺寸不断地减小, 器件中出现的尺寸效应、量子效应、短沟道效应以及热效应等会导致器件性能下降甚至失效^{3,4}。因此基于传统半导体材料的硅基功能性器件已经达到极限^{5,6}, 如何研制高集成度、高性能的功能性器件成为了未来发展的重要方向。

纳米材料的出现为突破传统硅基器件提供了

新思路^{7,8}。由于纳米材料具有独特力学、电学及光学性能, 因此基于纳米材料的功能性纳米器件的研制将有利于进一步推动纳米材料在集成电路、智能传感、信息通信、生物医疗、环境检测、能源收集以及国防安全等重大领域的广泛应用⁹⁻¹¹, 进而打破当前功能性器件的技术瓶颈。纳米材料可分为零维材料(纳米颗粒、量子点等)、一维材料(纳米线、纳米棒等)、二维材料(纳米薄膜、超晶格等)。其中零维材料及一维材料由于其可靠制备及特殊性能^{12,13}, 可作为器件电极或导线焊接材料^{14,15}、电子传输通道材料或沟道材料等¹⁶⁻¹⁸。然而二维材料以其优异的物理化学性能¹⁹, 成为了制造下一代新型功能性纳米器件重点研究对象。主要原因如下: (1)从二维材料的种类及制备方面, 随着化学气相沉积技术(Cheical vapor deposition, CVD)等合成技术的不断成熟^{20,21}, 目前已经能够稳定制备不同种类的高质量、大面积二维层状纳米材料。其中包括绝缘体材料、半导体材料、半金属材料²²、以及由二维半导体组合衍生出的范德瓦尔斯异质结(Van der Waals Heterostructures, vdWHs)²³和超晶格结构²⁴等, 因此二维材料的种类繁多及稳定制备技术为纳米功能性器件的制造奠定了基础。(2)从

侯超剑, 男, 1989 年生。2019 年博士毕业于哈尔滨工业大学。2016 年至 2018 年, 在美国密西根州立大学电子与计算机工程系进行博士联合培养。主要研究方向: 二维材料光电器件制造及表征。

杨立军, 男, 1972 年生。2007 年博士毕业于哈尔滨工业大学。现任哈尔滨工业大学机电工程学院教授。主要研究方向: 激光微纳制造、激光复合制造、微纳连接及操作、二维材料光电器件制造。

王扬, 男, 1960 年生。1999 年博士毕业于哈尔滨工业大学。现任哈尔滨工业大学机电工程学院教授。主要研究方向: 激光微纳制造、激光复合制造、无损检测、3D 打印、二维材料光电器件制造。

二维材料的电学性能和机械性能方面, 由于二维纳米材料具有原子级别的厚度、表面缺乏悬挂键等特殊性能, 因此基于二维材料的纳米器件表现出了高电子迁移率、高开关比等优异的电学性能, 这使得二维材料成为了未来高性能场效应晶体管(Field effect transistor, FET)²⁵、超级电容²⁶、逻辑电路²⁷的首选材料之一, 另外二维材料优异的机械性能则使其在柔性电子器件²⁸中具有广泛的应用前景。(3)从二维材料的光电性能方面, 由于二维纳米材料具有层数决定的连续可调能带结构、极强的光与物质相互作用以及较大的表面积等特点, 使其成为了功能性纳米光电器件²⁹、太阳能电池³⁰、半导体激光器³¹以及发光二极管³²的优选材料。(4)从二维材料其他特殊性能方面, 二维纳米材料由于其本身量子限域结构的特殊性致使其出现了宏观三维材料不具备的物理现象, 例如超导现象³³、压电特性³⁴、谷自旋效应³⁵、热电效应³⁶等, 为半导体物理、电子器件等领域的发展提供了新的研究方向及研究思路。

但基于二维材料的功能性器件的性能和应用研究还处于探索阶段, 在材料及器件性能调控、器件设计和制造、产业化应用等方面的研究还远远不足。因此进一步开展二维材料功能性器件的研究将成为新时代的迫切需求。本综述主要针对基于二维半导体纳米材料的纳米电子器件及光电器件的发展现状进行总结, 首先概述了应用于纳米器件的几种常见二维材料的性能, 分析了不同材料在纳米器件的应用特点。其次重点对二维半导体纳米材料以及由其衍生的范德瓦尔斯异质结的

纳米电子器件和光电器件的最新研究进展进行讨论, 最后对二维半导体纳米器件当前亟待解决的问题和未来的发展方向进行分析, 从而为后续发展高性能功能性纳米器件提供支持。

2 纳米器件中常见二维材料及其性能

二维材料是一种在厚度方向上仅仅具有单个或者多个原子层, 并且依靠层间的范德瓦尔斯力堆积而成的层状材料。二维材料及其在纳米器件应用的快速发展始于2004年英国曼彻斯特大学Novoselov等¹⁹的研究, 研究中报道了在空气环境下能够稳定存在的厚度仅有几个原子的单晶石墨薄膜—石墨烯, 打破了二维材料由于无法忍受热涨落而难以稳定存在的传统观念, 实现了二维材料的制造。并通过制造基于石墨烯的晶体管, 以及对其电学性能的特征, 如图1a, b所示, 开拓了二维材料在纳米器件方向的应用。

2.1 石墨烯

石墨烯是一种由 sp^2 杂化的碳原子组成的六方晶系材料, 制备方法包括气相法、液相法、固相法³⁷。随着CVD制备技术的不断成熟, 大面积高质量单层石墨烯材料已经迈入了产业化的道路。最新的研究表明, 运用进化选择生长的方法可以制备具有脚掌大小的面积高质量单层石墨烯²¹。石墨烯优异的力学、电学及光学性能使其可以用于制造高性能纳米器件, 例如: 在力学性能方面, 石墨烯具有较高的机械强度³⁸, 因此可用于实现柔性光电探测器³⁹、柔性场效应晶体管⁴⁰及柔性电极⁴¹; 在电学及热学性能方面, 石墨烯在室温下的迁移

图1 石墨烯及基于石墨烯的场效应晶体管^{19,22}

Fig. 1 Graphene and the FET based on it^{19,22}.

(a) Schematic view and scanning electron microscope image of the device based on graphene, Adapted from American Association for the Advancement of Science publisher; (b) Resistivity (ρ), conductivity (σ) and carrier concentration (n_0) of few-layer graphene, Adapted from American Association for the Advancement of Science publisher; (c) Lattice structures and band structures at the corners of the first Brillouin zone for monolayer graphene, Adapted from Nature Publishing Group publisher.

率可达 $15000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 并且具有较高的导热系数 $5000\cdot\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 有利于提高纳米器件的传输性能及散热能力, 因此可作为电极材料、沟道材料等^{42,43}; 在光学性能方面, 石墨烯最具优势的性能是其对光的响应波长范围可达 $0.75\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$, 因此石墨烯是实现高性能太赫兹光电探测器的重要材料⁴⁴。然而, 利用石墨烯制造功能性纳米器件具有两方面明显的缺点: 首先, 如图1c所示, 石墨烯的导带和价带关于狄拉克点对称并且其能带间隙几乎为零^{22,45}, 这使得基于石墨烯的场效应晶体管很难具有器件的开关状态。尽管利用特殊基底⁴⁶、掺杂⁴⁷、光刻⁴⁸等方法使石墨烯获得了能带间隙, 但其间隙范围仍然较小($< 1.0\text{ eV}$), 且这些方法会导致石墨烯导电性能等降低, 极大地阻碍了其在下一代新型场效应晶体管等电子器件中的应用⁴⁹。其次, 由于石墨烯超高的光学透明度, 单层石墨烯对光的吸收仅达 2.3% ⁵⁰, 并且无间隙的能带结构导致光生载流子的寿命极短, 从而极大地限制了其在新型功能性纳米光电器件方面的应用。尽管石墨烯存在上述缺陷, 但石墨烯仍可以作为器件的电极材料或封装材料, 同时也可与其他二维材料形成vdWHs作为FET的沟道材料, 进而充分发挥石墨烯的性能优势, 提高器件性能。

2.2 二维过渡金属二硫化物

2010年, 二维过渡金属二硫化物(Transition-metal dichalcogenide family of materials, TMDs)的出现突破了石墨烯在纳米器件中的局限性⁵¹。TMDs的分子结构通式为 MX_2 , 其中M代表过渡金属元素, 包含第四副族元素(Ti、Zr、Hf等)、第五副族元素(V、Nb、Ta等)和第六副族元素(Mo、W等), 而X通常代表硫族元素(S、Se、Te等)。单层 MX_2 的元素排布类似于三明治结构, 由上下两层

硫族元素原子及中间夹层的过渡金属元素原子组成, 如图2a所示。多层 MX_2 则在层内形成强的离子共价键以保证层内稳定性, 而在层间则通过范德瓦尔斯力相互作用保持材料稳定⁵²。TMDs的制备方法包括机械剥离、激光切割、CVD等⁵³。与石墨烯不同的是, 二维TMDs既有金属、半金属特性的材料(如 TiS_2 ⁵⁴、 FeS_2 ⁵⁵等), 又有半导体特性的材料(如能带间隙为 $1.2\text{--}1.9\text{ eV}$ 的二硫化钼、能带间隙大于 2 eV 的单层 WS_2 材料⁵⁶等)。另外, 通过改变材料层数、外加偏压、材料应变⁵⁷等方式可对TMDs的能带结构能够进行可靠调控, 进而改变材料的电学及光学性能。这些优势使TMDs被广泛的应用在高性能纳米电子器件和光电器件中。

在TMDs家族中, 二维二硫化钼(Molybdenum disulfide, MoS_2)是目前在纳米器件领域研究最为广泛的二维半导体材料。由于层间较弱的范德瓦尔斯力的相互作用, 采用机械剥离或者液相剥离的方法可获得单层 MoS_2 。 MoS_2 的结构主要包含三种类型: 2H态, 3R态和1T态⁵⁸, 如图2a所示。其中2H态为最稳定的结构形态, 并呈现出半导体特性, 而1T态则呈现出金属特性⁵⁹。单层 MoS_2 的厚度约为 $6.5\text{ }\text{\AA}$ ($1\text{ }\text{\AA} = 0.1\text{ nm}$)。从 MoS_2 的能带结构可知, 块状结构的 MoS_2 为间接带隙, 能带间隙约为 1.2 eV , 而单层 MoS_2 为直接带隙, 能带间隙约为 1.9 eV ^{22,60}, 如图2b所示。因此 MoS_2 可作为制造场效应管的沟道材料。而由块状结构到单层结构导致的间接带隙到直接带隙的转变则使 MoS_2 具备了较强的光致发光特性, 例如单层 MoS_2 材料能够吸收10%的波长为 615 nm 或者 650 nm 的入射光⁶¹, 而对太阳光的吸收达到 $5\%\text{--}10\%$ ⁶²。另一方面, 直接带隙使材料在与光子相互作用的过程中, 并不需要声子的介入而直接产生电子空穴对, 从而使 MoS_2

图2 TMDs 原子结构及 MoS_2 能带结构示意图^{22,58}

Fig. 2 Schematic illustration of TMDs atom structure and the energy band structure of MoS_2 ^{22,58}.

(a) Schematic of a typical MX_2 structure and the structural polytypes: 2H, 3R, 1T, Adapted from Nature Publishing Group publisher;

(b) The band structure of monolayer molybdenum disulfide, Adapted from Nature Publishing Group publisher.

在快速光响应能力方面具有很大的优势。此外,由于二维 MoS_2 面内较强的离子共价键的作用,使得 MoS_2 能够承受约25%的机械变形⁶³。因此, MoS_2 可以像纸一样发生弯折和折叠,形成褶皱等结构⁶⁴。并且弯折后的 MoS_2 的费米能级及能带间隙等性能会发生变化⁶⁵,因此可应用于便携式柔性器件以及基于应变工程实现材料及器件的性能调控。除此之外, MoS_2 具有优异的热稳定性能,其热稳定温度达1100 °C⁶⁶,这使得基于二维 MoS_2 的纳米器件能够在相对苛刻的工作环境中保持稳定的性能。

2.3 二维黑磷

由于大部分半导体性的TMDs材料最小能带间隙通常大于1 eV,而较大的能带间隙会限制材料在功能性器件中的应用,例如难以获得高迁移率、高电流密度的FET以及在近红外和红外波段响应的光电器件。因此,寻求具有较窄能带间隙的二维半导体材料将有利于进一步研发高性能新型功能性器件。2014年,二维黑磷(Black phosphorus, BP)作为最稳定的磷同素异形体,进入了纳米材料研究者的视野⁶⁷。在单层BP材料中,每一个磷原子和相邻的三个磷原子成共价键,并且形成褶皱的蜂窝结构,单层厚度大约为5 Å,如图3a所示。与 MoS_2 性能相似,BP属于二维半导体层状材料。目前通过机械剥离、超声波液相剥离、等离子体刻蚀等方法可制备BP⁶⁸。如图3b所示,从BP能带结构可知²²,其能带结构属于直接带隙,且随厚度的改变其能带间隙范围可达0.3–2 eV⁶⁹。较大的能带调控范围不仅使BP可以作为高性能FET的沟道材料,且使基于BP的光电器件的响应波长范围涵盖从紫外光波段到微波波段。相对于TMDs,BP对光的相应波长范围可达到中红外波段,并且具有较

高的载流子迁移率⁷⁰,但其基于BP的器件的开关比较低⁷¹。BP还表现出了本征双极性,这是形成pn结以及构建逻辑电路的重要性能⁷²。BP同样能够承受较大的弹性变形30%,并且通过对其施加应力,可改变电子及空穴有效质量、迁移率、能带间隙等电学性能⁷³,以及对光的吸收方向、吸收波长范围等光学性能⁷⁴,使其成为了实现基于应变工程的功能性器件的优选材料。

与其他二维材料不同,由于BP在扶手椅(ArmChair, AC)方向和锯齿形方向(ZigZag, ZZ)的晶格结构存在明显的不对称性,因此在沿着这两个方向的物理、化学、力学、电学、光学性能存在一定的差异^{75–77},图3c为热电优值ZT的各向异性。例如,在电学性能方面,电子空穴沿两个方向具有不同的有效质量导致BP表现出不一样的电导率和迁移率;在光学性能方面,沿着两个方向的对不同偏振方向的光的吸收程度不同,且对不同波长的光的吸收也不相同,这种性能为构建极化敏感的光电器件(Polarization-sensitive photodetector)提供了可能性;在机械性能方面,BP的各向异性主要体现在沿着不同方向的杨氏模量存在差异。因此BP所具有的独特性能有利于实现不同应用场合的纳米电子器件和纳米光电器件。但是BP在空气环境中具有较差的稳定性⁷⁸,在空气环境中的暴露会使其层数及体积发生变化,这也是导致无法利用CVD等方法制备大面积BP的原因之一⁷⁹,并限制了其在纳米器件制造中的应用。

2.4 二维氮化硼

除金属、半金属性和半导体型二维材料外,二维绝缘材料同样可被用于纳米功能性器件中。其中最具代表性的材料为氮化硼六方晶系

图3 BP的几何结构、能带示意图及各项异性特性^{22,67,76}

Fig. 3 Schematic illustration of BP atom structure, band diagram and anisotropic property^{22,67,76}.

(a) Atomic structure of black phosphorus, Adapted from Nature Publishing Group publisher; (b) The band structure of BP, Adapted from Nature Publishing Group publisher; (c) Orthogonality between the dominant heat and electron transport directions in single-layer BP, Adapted from American Chemical Society publisher.

(hexagonal boron nitride, hBN)。hBN与石墨烯的原子结构极其相似。由于其颜色为白色,因此被称为白石墨⁸⁰。从单层hBN的能带结构可知,该材料具有较大的能带间隙(可达6 eV),故其电学性能主要体现为绝缘体特性。然而由于hBN的表面平整度极高,可代替传统材料作为石墨烯等材料的基底,有利于减小表面效应的影响、降低电子散射、提高迁移率⁸¹。而且hBN的介电性质类似于SiO₂,但表面光学声子模的能量是其两倍,因此hBN也可作为电子器件中的栅极材料⁸²。另外,hBN也可作为封装材料以减少沟道材料受环境的影响,降低表面化学吸附,因此在纳米器件中,hBN可与石墨烯、TMDs等形成vdWHs^{83,84},以改善纳米器件的性能。

2.5 范德瓦尔斯异质结

随着CVD生长技术、机械剥离技术和转移技术的不断成熟,出现了由两种或者两种以上的二维材料层状堆叠而形成的vdWHs⁸⁵。相对于传统半导体异质结,由于二维材料特殊的晶格结构以及材料表面不存在悬挂键等特性,所形成的vdWHs不存在晶格不匹配问题,从而避免了材料界面不匹配对器件性能的影响。目前,利用多种制备方法已经获得了多种vdWHs,主要包括半金属/半导体、半金属/绝缘体、半导体/半导体以及半导体/绝缘体等⁸⁶。当前制备vdWHs的主要方法有两种:一种是基于干法转移和堆叠技术,如图4a所示⁸⁷,另一种则是基于两步化学气相沉积技术²²。特别是CVD技术的成功应用,使得vdWHs界面原子之间能够稳定键合。通过对上述几种二维材料的性能分析及总结可知,二维材料种类繁多且性能各异,每种材料都具有其特殊的优异性能,因此通过将不同二维材料进行组合形成vdWHs可以获得单一材料所难以具有的性能。例如,BP/石墨烯异

质结有利于改善单一BP的表面不平整现象,并且在保护气体环境下将石墨烯覆盖至BP表面有利于提高传输特性⁸⁸。利用第一性计算原理的计算表明,MoS₂/BP以及WS₂/BP异质结具有II类能带排列,其能带间隙分别为0.59及0.89 eV,如图4b所示,并且能带间隙的大小对外加电场表现出显著的敏感性⁸⁹,因此有利于制造在近红外波段响应的光电器件。MoS₂/WS₂异质结在光激发后表现出了50 fs的空穴传输速度,且载流子寿命长于相应的单一材料⁹⁰,可用于快速响应光电器件。另外,应变效应也可以对vdWHs的电学性能进行调控,有利于柔性电子器件及光电器件的设计^{91,92}。因此,vdWHs有利于结合不同二维材料的优势,并且获得单一材料所不具有的特性,为实现高新的纳米电子器件及光学器件提供了更多的可能性。

迄今为止,二维材料已经形成了比较完善的材料体系。从材料电学性能角度来看,涵盖了绝缘体材料、半导体性材料、半金属性材料以及超导材料;从原子成分及结构形式来看,主要包括石墨烯家族、TMDs家族和磷烯家族等;从能带结构来看,既包含直接带隙材料,也包含间接带隙材料;从响应波长范围来看,包含了对可见光、近红外光、中红外光、远红外光、微波、甚至无线电波响应的材料,如图5所示²²。通过上述对几种应用于纳米器件的二维材料的性能总结及分析可知,石墨烯具有较高的迁移率及稳定的热力学性质,但由于其受能带结构及对光的吸收特性的限制,石墨烯适宜于作为纳米器件的电极材料、保护层材料等,或与二维半导体纳米材料形成异质结。hBN由于较高的平整度及特殊的电学、光学性能,可用于器件基底及保护层材料。因此以上两种非半导体特性的二维材料可作为纳米器件的辅助材料。然而决定纳米电子器件及光学器件性能的最主要因素

图4 vdWHs的制备及电学性能^{87,89}

Fig. 4 The fabrication of vdWHs structure and its electrical properties^{87,89}.

(a) The fabrication of vdWHs by mechanically assembled stacks, Adapted from American Association for the Advancement of Science publisher;

(b) The atom and energy band structures of MoS₂/BP, Adapted from American Chemical Society publisher.

图5 二维材料体系示意图²²Fig. 5 Schematic illustration of 2D layered material system²².

Adapted from Nature Publishing Group publisher.

为沟道材料的电学及光学性能, 因此具有半导体特性的TMDs、BP以及vdWHs等材料成为了决定器件性能的关键。由于不同半导体二维材料表现出的性能不同, 因此不同材料可用于制造不同应用场合的纳米器件, 例如, 相比于MoS₂, BP更适合用于制造高迁移率的电子器件或近红外波段相应的光电器件, 但由于BP容易被氧化导致了器件性能的不稳定性, 但可以通过制备相应的vdWHs改善器件稳定。因此, 二维半导体材料所具有的优异力学、电学及光学性能, 为制造基于二维纳米材料的高性能纳米器件提供了可能性。

基于二维材料构建性能优异、功能多样的纳米器件成为了纳米科学技术研究和器件应用的重点。纳米器件可应用于生物医疗、能量收集、逻辑电路、光电探测以及热电器件等领域⁹³。其中, 基于二维纳米材料的纳米电子器件和光电器件是当前主要研究热点。本文主要对基于二维半导体材料以及由此组成的vdWHs的纳米电子器件和光电器件的相关研究工作进行分析与总结。

3 二维半导体材料纳米电子器件研究现状

二维半导体纳米材料及相应的vdWHs所具有优异的电学及力学性能, 是实现新型纳米电子器

件的关键。目前, 对于纳米电子器件的研究主要集中在构建基于二维半导体纳米材料的FET, 其中如何利用二维材料提高器件的迁移率、开关比及整流特性等电学性能是研究的重点。另外, 二维半导体材料也可用于制造传感器等具有特殊功能的纳米电子器件。

3.1 场效应晶体管

FET在半导体电子器件中占据重要的地位, 是大规模集成电路的重要组成部分之一。由于传统半导体材料表面存在许多悬挂键, 不可避免地导致许多界面态的产生和声子散射, 而界面态对电子的捕获以及声子-电子相互作用导致的散射效应会极大地降低器件性能⁹⁴。对于二维半导体纳米材料, 由于其表面缺乏悬挂键, 且所有的自由载流子被束缚在原子级别的层状结构内, 因此可以获得较窄的载流子分布和优越的栅极电压调控特性。即通过改变栅极电压能够有效地调控二维半导体层状材料的能级状态。这种优越的栅极电压调控特性极大地减小了器件的漏电流, 因此二维半导体材料成为了未来FET的最佳沟道材料之一。

3.1.1 二维过渡金属二硫化物场效应晶体管

最初过渡金属二硫化物场效应晶体管的性能研究主要以三维TMDs晶体材料作为沟道材料。

2004年, Podzorov等⁹⁵首次报道了基于TMDs的高迁移率FET。研究中采用厚度约为10 nm的块状WSe₂晶体作为沟道材料, 讨论了基于该沟道材料的FET性能。研究结果表明: 晶体管的迁移率可达500 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 与单晶 p 型硅材料的晶体管相当。并且该器件在低温下展现了双极型传输和开关特性。然而以块状晶体结构作为沟道材料的FET开关比仅为10⁴, 难以满足高性能器件的需求。2007年, Ayari等⁹⁶采用机械剥离和化学剥离的方法获得了厚度为原子级的MoS₂层状结构。且基于MoS₂的FET不仅保持了较高的电子迁移率, 而且器件开关比可达10⁵。然而该FET的电子迁移率仅为0.5–3 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 难以满足实际器件需求。针对该问题, Radisavljevic等⁹⁷首次采用高介电常数材料HfO₂作为局域顶栅绝缘层制造了基于单层MoS₂的FET, 如图6a所示。测试结果表明: MoS₂属于典型的 n 型器件, 且高介电常数材料HfO₂大大降低基底中声子散射对器件迁移率的影响, 从而使器件具有很高的电子迁移率200 cm²·V⁻¹·s⁻¹、器件开关比1 × 10⁸和低的功率耗散, 从而证明了MoS₂在FET和低功率器件中具有广阔的应用。Liu等⁹⁸利用褶皱的SiN_x作为栅极绝缘层, 使紧贴绝缘层上的沟道材料MoS₂获得了非均匀分布的应力场, 进而提高了场效应晶体管的器件性能。该FET在室温及空气环境下的开关比可达10⁷, 最高迁移率为820 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 且器件性能可以保持数月的稳定。沟道材料的厚度同样影响器件的性能, Lin等⁹⁹研究了MoS₂的厚度对FET传输性能的影响, 结果表明在温度为77及295 K时, 5–10层的MoS₂具有较高的迁移率。另外, 降低FET的亚阈值摆幅(Subthreshold Swing, SS)将有利于降低器件的功耗, Bhattacharjee等¹⁰⁰实现了最小亚阈值摆幅为8.3

mV·decades⁻¹的MoS₂场效应晶体管, 且迁移率可调控至84.3 cm²·V⁻¹·s⁻¹。

除了作为沟道材料的TMDs的本征属性对器件的性能有影响外, 金属与二维TMDs形成的肖特基接触同样决定着器件的整体性能。为了提高二维材料FET的性能, Das等¹⁰¹研究了不同金属电极对MoS₂晶体管性能的影响, 研究表明采用金属钨作为电极材料能够极大地降低金属半导体界面处的肖特基势垒, 从而提高了器件的性能。并通过结合高介电常数材料Al₂O₃作为器件背栅, 将多层MoS₂的电子迁移率提高到700 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 极大地改善了纳米电子器件的应用。Kang等¹⁰²采用试验及理论计算的方式, 研究了MoS₂与金属Mo之间的接触电阻, 计算表明接触中的肖特基势垒可降低至0.1 eV。由于基于二维TMDs的晶体管多为 n 型, 因此研究者也致力于通过调控接触性能获得 p 型高性能FET。Fang等¹⁰³采用化学掺杂的方法, 对WSe₂与源漏电极的肖特基接触进行性能调控, 实现了高性能单层的 p 型FET的制造, 如图6b所示。为降低接触电阻对空穴注入的影响, 以Pd作为电极材料, 并通过采用NO₂对器件终端接触区域进行化学掺杂, 使得单层WSe₂在室温状态下表现出的空穴迁移率达250 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 开关比达为10⁶, 从而为实现 p 型FET提供了强力的支持。

pn 结由于其单向导电性及整流特性, 是电子器件及数字逻辑电路的必要结构。目前通常采用两种方式可以实现基于单一种类TMDs的 pn 结。第一种方式是采用静电调控的方法, 使材料的部分区域呈现 p 型特性, 而另一部分则呈现 n 型特性, 但该方法只适用于双极性材料WSe₂。Ross等¹⁰⁴采用两个Pd电极对WSe₂的不同区域进行调控, 使材料其形成 pn 结, 并获得了具有整流特性的纳米电子

图6 基于过渡金属二硫化物场效应晶体管^{97,103}

Fig. 6 FETs based on TMDs^{97,103}.

(a) Three-dimensional schematic view of single layer MoS₂ FET, Adapted from Nature Publishing Group publisher;

(b) Chemical p -doping of single layered WSe₂ by NO₂, Adapted from American Chemical Society publisher.

器件,如图7a所示。第二种方式则是采用化学掺杂,通过改变材料不同区域的传输特性形成 pn 结。Choi等¹⁰⁵设计了具有不同的电极材料的 MoS_2 器件,并且利用 AuCl_3 溶液和Au纳米颗粒对靠近Pd电极的区域进行掺杂,而由于hBN保护层的作用使材料的另一个区域的传输性能不发生变化,形成了可靠的横向 pn 结,如图7b所示。Li等¹⁰⁶同样采用 AuCl_3 溶液对很薄的 MoS_2 进行掺杂,并结合干法转移技术,依靠材料的层间导电特性制造了厚度仅为3 nm的垂直结构 pn 结,如图7c所示。该器件的整流比可达100,并且整流比与 MoS_2 的厚度相关,证明了可通过改变 MoS_2 的层数实现整流比的调控。

3.1.2 二维黑磷场效应晶体管

2014年,中国复旦大学Li等⁶⁷首次实现了基于原子层级BP的FET,如图8a所示。该FET具有双极性调控特点和较大的器件开关比 10^5 ,其性能能够满足逻辑电路的需求。同时,基于厚度为10 nm的BP的FET具有大于 $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的载流子迁移率,该数值与硅基半导体器件的迁移率相当。Du等¹⁰⁷重点研究了接触电阻、双极性输出和沟道尺寸对基于BP的FET性能的影响,如图8b所示。研究表明,由于Ni和Pd之间的功函数差值约为0.6 eV,因此采用Pd作为电极材料有利于减少接触电阻。且可以通过改变沟道的长度、栅极电压的大

图7 采用不同方法制造基于TMDs的 pn 结¹⁰⁴⁻¹⁰⁶

Fig. 7 Schematic illustration of fabrication of pn junction based on TMDs with different methods¹⁰⁴⁻¹⁰⁶.

(a) Electrostatic doping, Adapted from Nature Publishing Group publisher; (b) Chemical doping lateral pn junction, Adapted from American Chemical Society publisher; (c) Chemical doping vertical pn junction, Adapted from American Chemical Society publisher.

图8 基于二维黑磷的场效应晶体管^{24,67,107,108,111}

Fig. 8 BP-based FETs^{24,67,107,108,111}.

(a) Single layer BP FETs, Adapted from Nature Publishing Group publisher; (b) The channel length effect and electrode material on performance of BP FETs, Adapted from American Chemical Society publisher; (c) Short-channel BP transistor with 20 nm channel length, Adapted from American Chemical Society publisher; (d) Monolayer atomic crystal molecular super lattices, Adapted from Nature Publishing Group publisher; (e) The anisotropic property of BP FETs, Adapted from American Chemical Society publisher.

图9 基于二维黑磷的场效应晶体管中的 pn 结和包裹层^{113,116}

Fig. 9 The pn junction and protection layer for BP transistor^{113,116}

(a) Electrostatic doping method of pn junction, Adapted from Nature Publishing Group publisher;

(b) Few-layer BP FETs under protection of Al_2O_3 , Adapted from American Chemical Society publisher.

小、外加偏压的大小实现将器件的传输特性从本征的 p 型转变为 n 型。随着器件集成度的不断提高,超短沟道器件在未来集成电路中将扮演更加重要的角色,因此Miao等¹⁰⁸制造了沟道长度为20 nm的超短沟道FET,如图8c所示。随着器件沟道长度的降低,器件的电流密度迅速增加。与此同时,该器件还保持大于 10^2 的开关特性和一定的载流子迁移率。该研究结果为在未来高集成电路中的超短沟道器件的应用提供了支持。Wang等²⁴则采用化学修饰的方法获得了单原子层BP超晶格结构,如图9d所示。利用Ag/AgCl溶液对基于BP的FET进行化学掺杂,将场效应管的开关比提升到 10^7 ,并且同时保证了较高迁移率。Prakash等¹⁰⁹利用Al原子对BP掺杂,形成了FET,其在260 K温度下的迁移率大于 $1495 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。Han等¹¹⁰利用钾对BP进行掺杂,同样改善了器件性能。

除了在电子迁移率及开关比方面的优势之外,BP表现出明显的各项异性对FET的性能存在巨大的影响。Liu等¹¹¹通过在同一片BP材料表面构建不同角度电极,对基于BP的FET中各向异性的电子传输性能进行了研究,如图8e所示。试验表明器件的传输电流和电导随着电极角度的不同发生变化。并通过第一性原理计算结果表明,BP沿不同方向的电子空穴有效质量有巨大的差异,并且与电流随角度的变化趋势一致,该试验及理论计算证明了BP的各项异性的电子传输性能。Cao等¹¹²对BP的金属-氧化物半导体FET进行了仿真分析,其结果表明,由于BP的能带结构具有各项异性,当沟道长度小于10 nm时,器件的开启电流要优于基于 MoS_2 的器件。

与二维TMDs中的 WSe_2 相似,BP同样表现出了明显的双极型传输性能,也因此也可采用静电调控的方法实现 pn 结。Buscema等¹¹³采用两个电极调控BP不同区域的传输特性,形成了可控的 pn 结,

进而使得FET可以进行不同传输方式的转换,如图9a所示。Liu等¹¹⁴则采用Al对BP进行化学掺杂,同样实现了 pn 结。研究表明Al原子能够为BP提供自由电子,进而使BP从 p 型转变为 n 型。与此同时,通过Al对BP进行掺杂能够将BP的电子迁移率提高2.5倍,器件开关比提高至 5.6×10^3 。

BP在空气环境中的不稳定性对纳米电子器件的性能也产生一定的影响。Island等¹¹⁵对BP在空气中的不稳定性进行了研究。其中主要研究了空气暴露的时间对BP表面形貌、器件性能的影响。长时间的将BP暴露在空气中将导致BP的层数逐步低,甚至最终恶化为单层。通过对比不同时间下的器件传输性能可知:暴露在空气中的BP表面会吸附氧气,导致器件的阈值电压发生偏移,极大的影响器件的稳定性。尽管BP在空气中不稳定的性限制了其在器件中的应用,但目前的一些器件制造工艺手段极大的降低了BP氧化的过程。例如,在器件完成制造之后,采用原子层蒸镀的方法在器件表面生长三氧化二铝绝缘层,从而隔离BP与空气之间的氧化反应。Joshua等¹¹⁶对比了完全暴露和采用氧化铝包裹的BP场效应管的性能,结果如图9b所示。将采用氧化铝包裹的BP场效应管器件在空气中暴露2周仍然能够保持 10^3 的器件开关比和 $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的载流子迁移率,而完全暴露的器件的阈值电压仅仅在6 h内就出现了很大的偏移。He等¹¹⁷利用C8-BTBT薄膜作为保护层,使基于BP的FET的工作寿命延长至20天,且器件的开关比为 10^4 – 10^7 。氮化硼薄膜¹¹⁸也可以作为保护层,有效提高BP器件的稳定性。因此,采用绝缘层包裹的方式可以作为一种有效的方式延长基于BP的FET的器件寿命。

3.1.3 范德瓦尔斯异质结场效应晶体管

根据对vdWHs的性能分析可知,基于vdWHs的FET主要优势包含以下三个方面:与采用金属电

极与二维半导体材料形成肖特基不同, 石墨烯凭借其极高的迁移率能够与二维TMDs形成欧姆接触, 使得器件电学性能有极大的提升; 二维氮化硼材料由于具备优异的绝缘特性和平整的表面, 极大地降低了对载流子的诱捕和散射作用; 由于二维半导体材料传输性能各异、载流子迁移率较高和具备开关特性, 使得其形成的异质结也同样可作为纳米电子器件的沟道材料, 并能表现出原有单一材料所不具有的电学性能。这些优势极大的促进了vdWHs在FET中的应用。当前, 根据载流子传输路径的不同, 基于vdWHs的FET的结构形式主要分为两大类: 横向异质结结构(Lateral junction)和垂直异质结结构(Vertical junction)。在横向异质结中, “边靠边”的结构形式使载流子主要在材料面内进行传导。在垂直异质结中, “上对下”的结构形式使载流子主要在材料的层间进行传导。

对于横向异质结, 2014年, 加州大学伯克利分校的Roy等¹¹⁹首次实现了的全二维材料的FET。器件结构中采用MoS₂作为有效的沟道材料, 二维氮化硼作为顶栅, 石墨烯作为三端子电极材料。该FET表现为 n 型器件, 并且具有大于 10^6 的开关比和 $33 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的电子迁移率。Avsar等¹²⁰在BP表面堆叠石墨烯, 以石墨烯作为电极材料, 以hBN材料完全包裹重叠区域, 获得了基于vdWHs的FET, 如图10a所示。采用hBN完全包裹器件表面, 能够有效的阻止BP性能的降低。并且石墨烯和BP之间形成了高质量的接触状态, 从而提高了器件的性能。利用不同种类的二维材料形成 pn 结也是研究的热点。Lee等¹²¹将 p 型材料WSe₂和 n 型材料MoS₂通过干法转移的方法进行堆叠, 同样采用石墨烯作为电极材料形成WSe₂/MoS₂异质结, 如图10b所示。研究结果表明, 该器件具有明显的整流特性, 即形成

了 pn 结, 并且该器件具有较低的反向电流, 从而证明了WSe₂和MoS₂形成了高质量的传输界面。Li等¹²²则采用两步CVD生长的方法获得了横向的WSe₂/MoS₂异质结, 进一步提升了传输界面的质量, 并且通过开尔文扫描力显微镜对界面进行扫描可知, 异质结的有效空间电荷区长度可达320 nm。Deng等¹²³利用 p 型BP和 n 型MoS₂形成了 pn 异质结, 如图10c所示。研究结果表明器件具有理想的整流特性, 并且器件的整流比可以通过栅极电压进行调控。类似地, Xu等¹²⁴和Liu等¹²⁵也制造了基于BP/MoS₂异质结的场效应晶体管。

对于垂直异质结, 主要用于垂直型FET (Vertical FETs, 又称为隧穿场效应晶体管)。该类型器件的实现主要归功于二维半导体材料良好的层间导电性能。Georgiou等¹²⁶制造了基于石墨烯电极和WS₂的隧穿FET, 如图11a所示。器件以基底材料hBN、中间层WS₂、上下两层石墨烯在垂直方向形成三明治结构。因此器件中的电流沿着二维半导体材料的层间进行传输。由于传输的厚度仅仅取决于中间夹层材料的厚度, 因此被称为隧穿FET。器件在开启状态下具有极高传输电流, 同时仍然保持较高的器件开关比 10^6 。另一种隧穿FET是采用石墨烯-二维半导体材料-金属的结构形式。Yu等¹²⁷以石墨烯作为源极, MoS₂为沟道材料, 采用Ti/Au作为漏极, 硅基底作为栅极构建了隧穿FET, 如图11b所示。采用Ti作为漏极能够和MoS₂形成欧姆接触从而有助于载流子的传输。另外采用背栅对单层石墨烯和MoS₂之间的肖特基势垒进行调控, 获得了开关比为 10^3 、电流密度为 $15000 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的FET。Kang等¹²⁸采用BP作为中间材料, 同样观察到了相似的现象, 如图11c所示。器件的电流密度高达 $1600 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 开关比达800。Sarkar等¹²⁹

图 10 横向范德瓦尔斯异质结场效应管^{120,121,123}

Fig. 10 The 2D lateral vdWHs FETs^{120,121,123}.

(a) Graphene-BP, Adapted from American Chemical Society publisher; (b) WSe₂/MoS₂, Adapted from Nature Publishing Group publisher;

(c) BP/MoS₂, Adapted from American Chemical Society publisher.

图 11 垂直范德瓦尔斯异质结场效应管¹²⁶⁻¹²⁸Fig. 11 The 2D vertical vdW FETs¹²⁶⁻¹²⁸.

(a) Graphene-MoS₂-Graphene, Adapted from Nature Publishing Group publisher; (b) Graphene-MoS₂-Ti, Adapted from Nature Publishing

Group publisher; (c) Graphene-BP-Au, Adapted from American Chemical Society publisher.

提出了 p 型Ge和 n 型MoS₂构成器件沟道。该结构极大地降低了器件的亚阈值摆幅 $31 \text{ mV} \cdot \text{decades}^{-1}$, 使得该器件有望成为高性能低功耗电子器件。Miao等¹³⁰利用垂直的BP和MoS₂形成了真正意义上的以异质结为沟道材料的垂直结构 pn 结。垂直结构的 pn 结比横向 pn 结展现更高的整流比。与此同时, 利用MoS₂隔绝BP和空气的作用, 提升了器件寿命。

3.2 其他特殊功能纳米电子器件

二维半导体材料除了上述在FET中的应用外, 可用于制造集成电路以及传感器、忆阻器等具有特殊功能的纳米电子器件。麻省理工学院的Wang等¹³¹实现了基于双层MoS₂的集成电路。该集成电路由12个双层MoS₂场效应管集合而成, 如图12a所示。由于采用了具有不同功函数的栅极材料, 同时在FET中实现了增强模式和耗尽模式。并且该集成电路具备了逆变器、计算机闪存功能、静态随机存取等功能, 并能够和逻辑电路直接耦合。Yu等¹³²利用WSe₂作为沟道材料实现了高性能COMS, 如图12b所示。该器件表现出理想的传输特性, 并且器件在不同偏压下都具有高的噪声容限。且该器件能够作为逆向器, 具有大的电压增益和小的静

态功率。半导体二维材料也能够被用于制造气体传感器。Abbas等¹³³证明了基于BP的纳米电子器件对NO₂气体极其敏感。随着NO₂气体浓度的增加, 器件的电导率逐渐增加, 即使NO₂的流量降低到 $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 该器件仍具有检测功能。另外, BP吸附和解吸附的时间大概在130–840 s。Guo等¹³⁴利用柔性基底的弯曲制作了一种基于单层MoS₂的NO₂传感器。应变效应能够有效地控制器件中电子和光电子的输运, 因此利用拉伸应变和光照可显著提高单层MoS₂传感器的灵敏度等性能。Ryu等¹³⁵也利用柔性基底制造了一种基于的生物传感器。MoS₂还可以运用于为忆阻器, 如图12c所示。2018年, 南京大学的缪峰¹³⁶研究组利用石墨烯和MoS₂形成的vdWHs, 实现了全二维材料忆阻器, 并且该器件能够在高温恶劣环境下进行工作。同样西北大学的Hersam等¹³⁷则将研制的多端子忆阻器成功的应用于神经形态学, 该器件具备门控异源突触功能。

4 二维半导体材料纳米光电器件研究现状

二维半导体材料除了应用于纳米电子器件, 还可以作为纳米光电器件的重要组成部分。光电器

图 12 特殊功能二维半导体纳米电子器件^{131,132,136}Fig. 12 Special functional electronic devices based on two-dimensional semiconductor materials^{131,132,136}.

(a) Bilayer MoS₂ integrated circuit, Adapted from American Chemical Society publisher; (b) WSe₂-based COMS, Adapted from

American Chemical Society publisher; (c) MoS₂-based memristors, Adapted from Nature Publishing Group publisher.

件是一种基于光电效应实现光电转换的功能组件。当光照射在光电器件的有效吸收表面时,足够高能量的光子能够激发电子从半导体材料的价带跃迁到导带中,从而在半导体内产生自由的电子空穴对。目前二维半导体材料能够应用于光电探测器件、太阳能电池、半导体激光和LED等领域¹³⁸。因此研究二维半导体材料高性能光电器件也是未来发展纳米光电器件的热点问题之一。

4.1 二维过渡金属二硫化物光电器件

2011年, 南洋理工大学的Yin等¹³⁹首次对基于单层MoS₂的光电器件进行测试。研究结果表明单层MoS₂光电器件的截止响应波长为670 nm, 并且器件的光响应率(也称光光响应率, Photoresponsivity, R)为7.5 mA·W⁻¹, 响应时间为50 ms, 如图13a所示。该器件的光响应率略高于石墨烯光电器件光响应率(6.1 mA·W⁻¹)¹⁴⁰, 从而证明了二维半导体材料在光电器件中的应用潜力。之后, 许多研究者致力于研究获得高光光响应率和较宽的波长响应范围的纳米光电器件。Lee等¹⁴¹研究了不同厚度的MoS₂对光电器件性能的影响, 如图13b所示。随着MoS₂厚度的不断增加, MoS₂光电器件对光的响应波长达到了近红外区域。Choi等¹⁴²对比了多层MoS₂对不同波长的响应, 研究表明多层MoS₂光电器件的光光响应率大于100 mA·W⁻¹, 并且响应波长范围也达到了近红外波段, 可以完全替代氮化镓、硅、砷化镓光电器件。Lopez-Sanchez等¹⁴³则针对单层MoS₂光光响应率低的问题, 通过对器件基底进行KOH和等离子清洗, 获得了光响应率为880 A·W⁻¹的超高敏感单层MoS₂光电器件, 如图13c所示。Zhang等¹⁴⁴则利用CVD生长方法对比了单层MoS₂在空气和真空环境中的光电性能。由于在真空环境中能够有效的避免空气中杂质对器

件的 p 型掺杂, 获得了光响应率高达2200 A·W⁻¹的单层MoS₂光电器件。

近些年来, 采用其他特殊材料、工艺和结构改善基于MoS₂的器件光电性能成为了主要发展趋势。新加坡国立的Lu等¹⁴⁵采用激光加工的方式对MoS₂表面进行局域刻蚀, 由于表面氧化和氧原子掺杂的原因, 对MoS₂的光电性能进行了改善, 如图14a所示。2015年, Kwon等¹⁴⁶则对器件的结构进行改善, 采用局域栅极的器件结构使接触势垒减小, 从而增加了空间电荷区的热电子, 进而提升器件的光电性能。Kufer和Konstantatos¹⁴⁷则采用HfO₂对单层MoS₂进行包裹, 进一步提升了器件的性能, 获得了光响应率为10–10⁴ A·W⁻¹和响应时间为10 ms–10 s光电器件, 如图14b所示。Wang等¹⁴⁸采用铁磁材料作为器件的栅极结构, 降低了器件的漏电流, 并且通过铁磁材料引入了局域超高电场, 有效的控制了载流子的传输, 从而获得了光响应率为2570 A·W⁻¹的光电器件。另外, 铁磁材料的采用地将MoS₂光电器件的响应波长范围延伸到近红外波段0.85–1.55 μm。Kang等¹⁴⁹采用氨丙基三乙氧基硅烷对MoS₂表面进行化学修饰, 通过这种 n 型掺杂的方式获得了光响应率为5750 A·W⁻¹光电器件。通过化学掺杂的方法也可以获得同质 pn 结。Li等¹⁰⁶则利用AuCl₃和苄基紫精掺杂剂对8 nm厚的MoS₂的顶层和底层分别进行掺杂 p 型和 n 型掺杂, 从而获得了在垂直方向上最薄的 pn 结。该器件具有明显的栅极调控的整流特性和光伏特性。Jin等¹⁵⁰则采用Nb对MoSe₂进行化学 p 型掺杂, 同样获得了基于MoSe₂的 pn 结。Sun等¹⁵¹也利用化学掺杂获得了基于WSe₂的光电探测器, 光响应率为30 mA·W⁻¹。除此之外, 许多的研究组也研究致力于如何提升光与MoS₂相互作用的研究中, 其中最具

图 13 基于 MoS₂ 的光电器件^{139,141,143}

Fig.13 MoS₂-based photodetector^{139,141,143}

(a) Monolayer MoS₂ photodetector, Adapted from American Chemical Society publisher; (b) Thickness dependent photodetector, Adapted from American Chemical Society publisher; (c) Ultra-sensitive MoS₂ photodetector, Adapted from Nature Publishing Group publisher.

图 14 对 MoS₂ 光电器件性能改善法的不同方法^{145,147,156}Fig. 14 The different enhancement methods of MoS₂-based photodetector^{145,147,156}

(a) Laser micromachining, Adapted from American Chemical Society publisher; (b) Encapsulated by HfO₂, Adapted from American Chemical Society publisher; (c) Au plasmon electrode-enhanced photodetector, Adapted from American Chemical Society publisher.

代表性的事将等离子体纳米结构和半导体材料相结合。Knight等¹⁵²首次将等离子体结构和硅半导体光电器件结合调控策略。研究表明,光激发的热电子在热耗散之前可以跨越金属与半导体之间的势垒,从而作为光电器件中自由载流子的一部分。因此,将等离子体结构和二维半导体光电器件结合成为了近年来增强光电探测能力的重要手段。Sobhani等¹⁵³利用Au纳米颗粒实现了MoS₂光电器件的增强。Miao等¹⁵⁴利用矩形金纳米阵列结构,实现了MoS₂光电器件光电流的二次增强。Wang等¹⁵⁵则将器件的电极结构制作为等离子体共振结构,增大了MoS₂光电器件在近红外波段的光电探测能力,如图14c所示。Hou等¹⁵⁶将五聚体纳米光学天线结构应用于MoS₂光电器件中,实现了MoS₂光电器件在近红外波段光电响应的增强,在光导模式下器件光响应率可达 $0.25 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$,是无纳米光学天线结构器件的2倍。

4.2 二维黑磷光电器件

通过对BP的晶格结构及能带结构分析可知,基于BP的光电器件的主要优势为在近红外和红外波段的响应。2014年荷兰代尔夫特理工大学的Buscema等¹⁵⁷首次进行了基于BP的光电器件性能研究,图15a为器件的光响应率 R 。研究表明,BP光电器件具有较宽的响应波长范围,涵盖可见光波段到近红外波段。同时器件响应时间仅为1 ms,从而证明了BP在快速光电响应方面的能力。为了进一步探索BP在不同波长的光响应能力,Wu等¹⁵⁸研究了BP光电器件在紫外到近红外波段的光电响应特性,如图15b所示。研究表明,BP在紫外波段的光响应率达 $9 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$,而在近红外波段则能达到 $1.82 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 。Huang等¹⁵⁹分别采用降低温度和缩短沟道长度的方法实现了光响应率的提高。在温度为20 K的条件下,当沟道长度缩短至100 nm时,光光响应率提高到 $4 \times 10^7 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 。为了探究BP在中红外区间的光电探测能力,Guo等¹⁶⁰利用波长为 $3.39 \mu\text{m}$ 的中红外激光,研究了BP的光

图 15 基于 BP 的光电器件^{157,158,163}Fig. 15 BP-based photodetector^{157,158,163}

(a) Monolayer BP photodetector, Adapted from American Chemical Society publisher; (b) Wavelength dependent photocurrent, Adapted from American Chemical Society publisher; (c) Three-dimensional Integration of black phosphorus photodetector with silicon photonics and nano-plasmonics, Adapted from American Chemical Society publisher.

电响应能力。在此波长的激光辐照下, BP的光响应率为 $82 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 证明了BP在红外波段具有极高的探测能力。Hou等¹⁶¹研究了BP厚度对器件输出特性和传输特性的影响, 并利用厚度为 302.81 nm 的简并态BP制造了近红外光电器件, 其光响应率为 $2.42 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 并且该器件保持了较快的光响应速度 2.5 ms 。

与 MoS_2 相似, 为了增强BP与光之间的相互作用, 采用特殊的工艺对同样可以对器件的性能进行提升。Nathan等¹⁶²将BP光电器件与硅波导相结合, 使器件具有较低的暗电流和较高的本征光响应率。Chen等¹⁶³提出了一种三维集成结构, 该结构将等离子结构、硅波导和BP光电器件相结合, 如图15c所示。采用 60 nm 的等离子结构间隙实现光的增强, 利用硅波导实现光的定向传播, 极大的增强了器件的光光响应率 $10 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 。Venuthurumilli等¹⁶⁴利用蝴蝶结状纳米等离子激元增强结构, 对基于BP的光电探测器进行增强, 使其光响应率提高至无增强结构时的4倍。

4.3 范德瓦尔斯异质结光电器件

伴随着二维半导体光电器件的发展, 基于vdWHs的光电器件同样受到研究者的关注。目前主要包括两种光电器件。第一种基于vdWHs的光电器件是由石墨烯/二维半导体材料/石墨烯结构组成。二维半导体材料作为光吸收层, 而石墨烯作为电极对光生载流子进行分离和收集, 从而实现光电探测功能。2013年, 曼彻斯特大学Britnell等¹⁶⁵首次证明了vdWHs具有较强的光与物质相互作用。采用石墨烯为电极, WS_2 为吸光材料制备了首个基于vdWHs的光电器件, 图16a为器件的外量子效率(External quantum efficiency, EQE)。研究结果表明, 由于 WS_2 具备范霍夫奇点的态密度分布导致

光与器件具有强的相互作用。Roy等¹⁶⁶提出了石墨烯/ MoS_2 /石墨烯结构, 并且对此结构的光电性能进行表征, 图16b为器件的光响应率及导电率。这种异质结构展现超高灵敏的光电探测能力和栅极可调控的光光响应率, 并且能够用于光电开关和存储器。Yu等¹⁶⁷同样证明了在石墨烯/ MoS_2 /石墨烯结构异质结中具有栅极调控的高效光电流生成的现象, 如图16c所示。Zhang等¹⁶⁸则将石墨烯放置于 MoS_2 之上实现了超高增益($> 10^8$)的光电器件。Massicotte等¹⁶⁹证明了vdWHs具有皮秒级别的光响应时间。该器件结构采用 WSe_2 作为沟道材料, 利用上下层的石墨烯作为电极材料。并且为了降低声子及其他因素对光响应的影响, 利用氮化硼材料对结构进行包裹。基于该异质结的器件光响应时间为 5.5 ps , 从而证明了异质结在超快光电器件方面的应用潜力。

第二种vdWHs光电器件则是由二维半导体材料-二维半导体材料结构组成。由于形成异质结的两种半导体材料具有不同的掺杂类型, 因此这种形式同样可以作为光伏器件的基本单元。根据两种半导体材料相对位置的不同, 可以分为垂直异质结光电器件和横向异质结光电器件。

对于垂直异质结光电器件, 通常采用干法转移的方法实现, 使其形成II类能带排列。以 n 型 MoS_2 和 p 型 WSe_2 为例¹²¹, MoS_2 导带底和的 WSe_2 的价带顶在重叠区间形成较小的能带间隙, 从而使得在各自区间本征激发的电子空穴对能够在该能带间隙中进行复合。该能带结构的优势在于较强的层间载流子耦合作用和超快的载流子传输作用。2014年, Lee等¹²¹首次提出了基于原子级别vdWHs的光电器件。为了有利于电子和空穴的注入, 采用Pa和Al金属分别与 WSe_2 和 MoS_2 形成金属

图 16 基于石墨烯/二维半导体/石墨烯结构光电器件¹⁶⁵⁻¹⁶⁷

Fig. 16 Graphene/2D semiconductor/Graphene photodetector¹⁶⁵⁻¹⁶⁷.

(a) Graphene/ WS_2 /Graphene, Adapted from American Association for the Advancement of Science publisher; (b) Graphene/ MoS_2 /Graphene, Adapted from Nature Publishing Group publisher; (c) Graphene/ MoS_2 /Graphene, Adapted from Nature Publishing Group publisher.

图 17 垂直异质结光电器件^{174,178}Fig. 17 Vertical heterojunction photodetector^{174,178}

(a) BP/MoS₂, Adapted from American Chemical Society publisher; (b) MoS₂-graphene-WSe₂, Adapted from American Chemical Society publisher.

半导体接触结。当激光辐照时,器件具有明显的栅极可调的光伏特性。通过对器件的光电流成像结果表明,光电流的产生区域主要集中在重叠部分,揭示了光生载流子在界面处的分离是产生光伏特性的主要原因。在此之后,各种各样的异质结组合都获得了相似的实验结果,包括MoS₂/WS₂¹⁷⁰, WSe₂/WS₂¹⁷¹, WSe₂/MoSe₂¹⁷²等。尤其是Pezeshki等¹⁷³设计的基于 α -MoTe₂/MoS₂的光电器件具有从可见光到近红外区域(800 nm)的光电响应。并且在可见光区间的光响应率达322 mA·W⁻¹,在近红外区域的光响应率达38 mA·W⁻¹。Liu等¹⁷⁴利用外延生长合成了Sb₂Te₃/MoS₂异质结,基于该异质结的器件具有明显的整流特性,器件开关比为10⁶,光光响应率为330 A·W⁻¹。除了TMDs与TMDs之间的组合,近年来由于BP属于本征的 p 型材料以及具备较宽的波长响应范围,因此TMDs和BP形成的异质结也是实现光电器件的总要材料。Ye等¹⁷⁵对MoS₂/BP异质结的近红外响应特性进行研究。在波长为532 nm的光照下,器件的光光响应率达到22.3 A·W⁻¹,而在波长为1550 nm的光照下,器件具有153.4 mA·W⁻¹的光光响应率,如图17a所示。Kwak等¹⁷⁶则进行了波长为405 nm和太阳光谱下的性能表征。研究结果表明器件,在405 nm波长光照下器件的外量子产率达4.4%,并且光伏效率达4.6%。Zheng等¹⁷⁷也获得了在582 nm波长的光下,光响应率为2.17 A·W⁻¹的MoS₂/BP光电二极管。除了上述两种材料的组合之外,三明治结构的异质结也有相关的报道。Long等¹⁷⁸则提出了MoS₂/石墨烯/WSe₂的三明治结构,图17b为器件的结构示意图及器件对不同波长的光的光响应率 R 。由于石墨烯具有较宽的吸收光谱,因此该结构成功的将器件的探测范围扩展到红外波段,极大的提高了器件的响应波段。Li等¹⁷⁹则实现了WSe₂/BP/MoS₂三明治异质结。该器件在波长为1550 nm的光照下光响应率达1.12 A·W⁻¹。

横向异质结光电器件的快速发展则归功于化学气相沉积方法的不断成熟。当前,一步化学气相沉积法和两步化学气相沉积法已经能够实现二维半导体材料之间的可靠成键。通过此方法获得的异质结界面改善了干法转移带来的界面形成的不稳定现象,极大的降低了界面对电子空穴对分离、收集的影响¹²²。在生长的过程中,首先在基底上通过外延生长的方式在温度为925 °C环境下获得单层WSe₂,之后在755 °C温度下沿着W原子的前沿外延生长MoS₂,从而获得异质结构。Gong等¹⁸⁰通过控制生长的时间,先后获得了横向异质结WSe₂/MoSe₂。2014年,华盛顿大学的Huang等¹⁸¹首次对生长的WSe₂/MoSe₂异质结进行荧光表征。研究结果表明在形成的界面处展现明显的光致发光特性。Duan等¹⁸²通过先后对MoS₂/MoSe₂和WS₂/WSe₂异质结进行性能表征。该异质结具有栅极可调的整流特性,而且能够用于互补型反相器。与此同时,该结构具有明显的光伏特性。在此之后,WS₂/MoS₂¹⁸³、WSe₂/MoS₂¹²⁰等横向异质结相继出现。

5 总结与展望

综合以上对基于不同二维半导体纳米材料的纳米电子器件及光电器件的性能分析可知:(1)对于纳米电子器件,基于TMDs的纳米电子器件具有较高的开关比,但其迁移率普遍较低。而基于BP的纳米电子器件能够具有较高的迁移率,并且由于BP的各向异性,使其具有独特的器件性能。但基于BP的纳米电子器件的开关比较低,且由于BP易于氧化,器件的性能难以保持稳定。基于vdWHs的电子器件的优势在于能够结合不同二维材料的特性,并且器件具有较高的整流特性,相比于利用静电调控等方法实现BP或MoS₂的 pn 结,利用制备vdWHs的方法能够更容易实现 pn 结的制造,从而为功能多样的纳米器件提供实现途径,但目前

vdWHs的制备和生长机理还处于探索阶段,制备方法的成熟制约了器件的发展。(2)对于纳米光电器件,基于MoS₂等TMDs的纳米光电器件在可见光波段具有较高的光响应率,但在近红外波段的响应较差,且目前难以对中红外波长的光进行响应,另外器件的响应时间一般在在毫秒级甚至秒级,因此基于TMDs的纳米光电器件不适合在近红外响应以及快速响应等方面的应用,限制了其在航空航天、国防安全的核心探测组件、光纤通信、医疗成像等特殊波段探测方面的应用。基于BP的纳米光电器件具有可至中红外波段的光响应范围,但在近红外波段仍存在光电响应能力低、响应速度慢、光伏性能弱等方面的问题,并且BP的不稳定性严重制约了其在光电器件中的应用。基于vdWHs的光电器件具有微秒级别的光响应时间,因此可用于快速探测等方面,但器件的光电转换能力(尤其是光伏特性)较弱,不利于在能量收集等方面的应用,同时材料制备技术也制约了其发展。因此,在发展高性能纳米电子器件以及全波段快速响应的光电器件仍需要进一步的研究。

另外,除利用不同种类的半导体二维材料改善纳米电子器件及光电器件的性能外,通过优化器件结构或利用静电调控、化学掺杂、等离子体增强等也可实现性能的提高。根据对沟道材料性能调控的方法可将纳米器件分为:基于二维半导体材料本征属性的器件和基于二维半导体材料非本征属性的器件。(1)基于二维半导体材料本征属性的器件指得是,在保持二维半导体材料本征属性的基础上,通过设计和优化器件的几何结构、减少接触电阻、氧化膜封装、石墨烯包裹等方法改善纳米器件的载流子传输、分离和收集能力。优化器件结构主要对纳米器件中的电极和传输沟道的几何结构进行优化,目的是减小载流子在二维半导体沟道传输过程中的散射作用。减少接触电阻主要通过通过对器件电极的材料进行优化或者对器件进行退火过程,获得优异的电极,改善二维半导体材料与电极的接触界面特性,从而提高载流子跨越肖特基接触势垒的概率。氧化膜封装目的是隔绝空气中的杂质诱捕作用和减小沟道的声子散射。石墨烯三明治包裹法则利用石墨烯材料超高的载流子迁移率,提升器件中载流子的收集能力。尽管上述方法不同程度的实现器件性能改善,但是对器件的制造工艺提出了极高的要求。例如,在对器件沟道的优化方面,无法采用常规的紫外光刻技术实现低于20 nm的短沟道器件;在对电极材料的优选方面,虽然特殊的金属材料如钨、铌等表现出了

良好的性能,但材料成本及制造成本较高。而采用氧化膜封装法和石墨烯三明治包裹的方法则需要依赖复杂的生长、转移等制造工艺。(2)基于二维半导体材料非本征属性的器件则采用物理或者化学方法对二维半导体材料中的能带结构、载流子传输类型和浓度进行调控。主要方法包括静电调控法、化学掺杂法、等离子体增强法、波导集成法等。静电调控法主要针对双极性二维半导体材料,采用局域静电调控的方法改善沟道之间不同区域的载流子传输极性,从而实现器件在不同工作模式下的转换。化学掺杂的方法是利用不同的掺杂材料对二维半导体材料进行载流子传输浓度和类型的调控,从而实现器件性能的改善。等离子体增强法则是通过等离子体结构产生的“热”电子注入的方式,改善纳米器件中电子的浓度,进而增强器件的性能。波导集成法则是将光波导与纳米器件的传输沟道相结合,增强器件对光的响应。然而静电调控法受限于双极性材料,化学掺杂法则需要对掺杂材料进行选择,不匹配的掺杂容易导致材料性能的失效,等离子体增强和波导集成则是处于研究的初始阶段。

综上所述,实现具有高迁移率、高开关比、优异的整流特性的电子器件以及可用于近红外光电探测、能量收集、高速响应的光电器件是未来发展的主要方向。因此在研究新型二维纳米材料的同时,根据不同材料的特殊性能,优化纳米器件结构形式,并借助于不同的制造手段,也是提升纳米器件的性能、拓宽器件应用范围的重要方法。

References

- (1) <https://newsroom.ibm.com/2015-07-09-IBM-Research-Alliance-Produces-Industrys-First-7nm-Node-Test-Chips> (accessed Sept. 7, 2015)
- (2) Waldrop, M. M. *Nature* **2016**, 530, 144. doi:10.1038/530144a
- (3) Saha, P.; Banerjee, P.; Dash, D. K.; Sarkar, S. K. *J. Mater. Eng. Perform.* **2018**, 27 (6), 2708. doi: 10.1007/s11665-018-3281-2
- (4) Pop, E. *Nano Res.* **2010**, 3 (3), 147. doi: 10.1007/s12274-010-1019-z
- (5) Theis, T. N.; Wong, H. S. P. *Comput. Sci. Eng.* **2017**, 19 (2), 41. doi: 10.1109/MCSE.2017.29
- (6) Dai, J.; Miao, X. *Electron. Packag.* **2015**, 15 (10), 30. [戴锦文, 缪小勇. 电子与封装, **2015**, 15 (10), 30.] doi: 10.16257/j.cnki.1681-1070.2015.0110
- (7) Krättschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, 347, 354. doi: 10.1038/347354a0
- (8) Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* **1993**, 363, 603.

- doi: 10.1038/363603a0
- (9) Yang, G.; Zhu, C.; Du, D.; Zhu, J.; Lin, Y. *Nanoscale* **2015**, 7 (34), 14217. doi: 10.1039/C5NR03398E
- (10) Sannino, D.; Rizzo, L.; Vaiano, V. Progress in Nanomaterials Applications for Water Purification. In *Nanotechnologies for Environmental Remediation*; Lofrano, G., Libralato, G., Brown, J. Eds.; Springer, Cham, Switzerland, 2017; pp. 1–24.
- (11) Perreault, F.; Faria, A. F. D.; Elimelech, M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (16), 5861. doi: 10.1039/C5CS00021A
- (12) Hu, C.; Mu, Ye.; Li M.; Qiu, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2019**, 35 (6), 572. [胡超, 穆野, 李明宇, 邱介山. 物理化学学报, **2019**, 35 (6), 572.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201806060
- (13) Chen, Z.; Yang, Z.; Chen, T.; Sun, L.; Fukuda, T. Electron Beam Introduced Metallic Nanowires Growth. In *2016 IEEE 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*, 16th International Conference on Nanotechnology, Sendai, Japan, August 22–25, 2016; IEEE: New York, 2016, pp. 26–29.
- (14) Cui, J.; Cheng, Y.; Zhang, J.; Mei, H.; Wang, X. *Appl. Sci.-Basel* **2019**, 9 (3), 476. doi:10.3390/app9030476
- (15) Cui, J.; Yang, L.; Zhou, L.; Wang, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (3), 2044. doi: 10.1021/am405114n
- (16) Wang, Y.; Yang, Z.; Chen, T.; Yang, L.; Sun, L.; Fukuda, T. CNT Handling with Van der Waals Force Inside a SEM for FET Application. In *2016 IEEE 11th Annual International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)*, 11th IEEE Annual International Conference on Nano/micro Engineered and Molecular Systems, Sendai, Japan, April 17–20, 2016; IEEE: New York, 2016, 111–116.
- (17) Ning, Y.; Qing, S.; Masahiro, N.; Huaping, W.; Zhan, Y.; Sun, L.; Huang, Q.; Fukuda, T. *J. Micromech. Microeng.* **2017**, 27 (10), 105007. doi:10.1088/1361-6439/aa7961
- (18) He, P.; Yuan, F.; Wang, Z.; Tan, Z.; Fan, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018**, 34 (11), 1250. [贺平, 袁方龙, 王子飞, 谭占鳌, 范楼珍. 物理化学学报, **2018**, 34 (11), 1250.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201804041
- (19) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, 306, 666. doi: 10.1126/science.1102896
- (20) Zhang, Y.; Zhang, L.; Zhou, C. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46 (10), 2329. doi: 10.1021/ar300203n
- (21) Vlassioul, I. V.; Stehle, Y.; Pudasaini, P. R.; Unocic, R. R.; Rack, P. D.; Baddorf, A. P.; Ivanov, L. N.; Lavrik, N. V.; List, F.; Gupta, N.; et al. *Nat. Mater.* **2018**, 17 (4), 318. doi: 10.1038/s41563-018-0019-3
- (22) Xia, F.; Wang, H.; Xiao, D.; Dubey, M. *Nat. Photonics* **2014**, 8 (12), 899. doi: 10.1038/nphoton.2014.271
- (23) Li, M. Y.; Chen, C. H.; Shi, Y.; Li, L. J. *Mater. Today* **2016**, 19 (6), 322. doi: 10.1016/j.mattod.2015.11.003
- (24) Wang, C.; He, Q.; Halim, U.; Liu, Y.; Zhu, E.; Lin, Z.; Xiao, H.; Duan, X.; Feng, Z.; Cheng, R.; et al. *Nature* **2018**, 555, 231. doi: 10.1038/nature25774
- (25) Fiori, G.; Bonaccorso, F.; Iannaccone, G.; Palacios, T.; Neumaier, D.; Seabaugh, A.; Banerjee, S. K.; Colombo, L. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, 9 (10), 768. doi: 10.1038/nnano.2014.207
- (26) Acerce, M.; Voiry, D.; Chhowalla, M. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, 10 (4), 313. doi: 10.1038/nnano.2015.40
- (27) Wang, H.; Yu, L.; Lee, Y. H.; Shi, Y.; Hsu, A.; Chin, M. L.; Li, L. J.; Dubey, M.; Kong, J.; Palacios, T. *Nano Lett.* **2012**, 12 (9), 4674. doi: 10.1021/nl302015v
- (28) Akinwande, D.; Petrone, N.; Hone, J. *Nat. Commun.* **2014**, 5 (1), 5678. doi: 10.1038/ncomms6678
- (29) Xie, C.; Mak, C.; Tao, X.; Yan, F. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27 (19), 1603886. doi: 10.1002/adfm.201603886
- (30) Bonaccorso, F.; Colombo, L.; Yu, G.; Stoller, M.; Tozzini, V.; Ferrari, A. C.; Ruoff, R. S.; Pellegrini, V. *Science* **2015**, 347, 1246501. doi: 10.1126/science.1246501
- (31) Salehzadeh, O.; Djavid, M.; Tran, N. H.; Shih, I.; Mi, Z. *Nano Lett.* **2015**, 15 (8), 5302. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b01665
- (32) Namgung, S.; Shaver, J.; Oh, S. H.; Koester, S. J. *ASC Nano* **2016**, 10 (11), 10500. doi: 10.1021/acsnano.6b06468
- (33) Taniguchi, K.; Matsumoto, A.; Shimotani, H.; Takagi, H. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101 (4), 042603. doi: 10.1063/1.4740268
- (34) Zhu, H.; Wang, Y.; Xiao, J.; Liu, M.; Xiong, S.; Wong, J. W.; Ye, Z.; Ye, Y.; Yin, X.; Zhang, X. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, 10 (2), 151. doi: 10.1038/nnano.2014.309
- (35) Mak, K. F.; McGill, K. L.; Park, J.; McEuen, P. L. *Science* **2014**, 344, 1489. doi: 10.1126/science.1250140
- (36) Wu, J.; Schmidt, H.; Amara, K. K.; Xu, X.; Eda, G.; Özyilmaz, B. *Nano Lett.* **2014**, 14 (5), 2730. doi: 10.1021/nl500666m
- (37) Zhong, Y.; Zhu, H. *Physics* **2018**, 47 (11), 704. [钟雨嘉, 朱宏伟. 物理, **2018**, 47 (11), 704.] doi: 10.7693/wl20181103
- (38) Lee, C.; Wei, X. D.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, 321, 385. doi: 10.1126/science.1157996
- (39) Deng, T.; Zhang, Z. H.; Liu, Y. X.; Wang, Y. X.; Su, F.; Li, S. S.; Zhang, Y.; Li, H.; Chen, H. J.; Zhao, Z. R.; et al. *Nano Lett.* **2019**, 19 (3), 1494. doi: 10.1021/acs.nanolett.8b04099
- (40) Xu, W.; Qin, Z.; Chen, C. T.; Kwag, H. R.; Ma, Q.; Sarkar, A.; Buehler, J. B.; Gracias, D. H. *Sci. Adv.* **2017**, 3 (10), e1701084. doi: 10.1126/sciadv.1701084
- (41) Wang, J.; Yang, M.; Zheng, Z.; Yu, R.; Wang, D. *Chin. Sci. Bull.* **2019**, 64 (5–6), 514. [王晶, 杨梅, 郑子剑, 于然波, 王丹. 科学通报, **2019**, 64 (5–6), 514.] doi: 10.1360/N972018-01105
- (42) Huo, R.; Wu, Y.; Yang, Y.; Piao, S.; Zhang, Z.; Xiao, J.; Shi, L. *Chin. J. Appl. Chem.* **2019**, 36 (3), 245. [霍冉, 吴雨萱, 杨煜, 朴树清, 张治

- 城, 肖估海, 史翎. 应用化学, **2019**, 36 (3), 245.]
doi: 10.11944/j.issn.1000-0518.2019.03.180305
- (43) Deng, C.; Lu, Z. *Int. J. Lab. Med.* **2019**, 40 (3), 364. [郑超, 卢忠心. 国际检验医学杂志, **2019**, 40 (3), 364.]
doi: 10.3969/j.issn.1673-8640.2015.06.025
- (44) Long, M.; Wang, P.; Fang, H.; Hu W. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28 (36), 1803807, doi: org/10.1002/adfm.201803807
- (45) Ajayan, P.; Kim, P.; Banerjee, K. *Phys. Today* **2016**, 69 (9), 38.
doi: 10.1063/PT.3.3297
- (46) Hou, S.; Gweon, G. H.; Fedorov, A. V.; First, P. N.; de Heer, W. A.; Lee, D. H.; Guinea, F.; Neto, A. H. C.; Lanzara, A. *Nat. Mater.* **2007**, 6 (10), 770. doi: 10.1038/nmat2003
- (47) Wei, D.; Liu, Y.; Wang, Y.; Zhang, H.; Huang, L.; Yu, G. *Nano Lett.* **2009**, 9 (5), 1752. doi: 10.1021/nl803279t
- (48) Bai, J.; Zhong, X.; Jiang, S.; Huang, Y.; Duan, X. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5 (3), 190. doi: 10.1038/nnano.2010.8
- (49) Han, M. Y.; Özyilmaz, B.; Zhang, Y.; Kim, P. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98 (20), 206805. doi: 10.1103/PhysRevLett.98.206805
- (50) Grande, M.; Vincenti, M. A.; Stomeo, T.; Bianco, G. V.; de Ceglia, D.; Aközbek, N.; Petruzzelli, V.; Bruno, G.; Vittorio, M. D.; Scalora, M.; *et al. Opt. Express* **2015**, 23 (16), 201032.
doi: 10.1364/OE.23.021032
- (51) Chhowalla, M.; Liu, Z.; Zhang, H. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (19), 2584. doi: 10.1039/C5CS90037A
- (52) Houssa, M.; Dimoulas, A.; Molle, A. *2D Materials for Nanoelectronics*, 1st ed.; CRC Press: Boca Raton, the United States, 2016; pp. 142–144.
- (53) Chang, T. W.; Liu, Z.; Liang, L. U.; Sun, Z. H. *Univ. Chem.* **2016**, 32 (4), 79. [常泰维, 刘正, 鲁亮, 孙泽昊. 大学化学, **2016**, 32 (4), 87.]
doi: 10.3866/PKU.DXHX201603009
- (54) Myron, H. W.; Freeman, A. J. *Phys. Rev. B* **1974**, 9 (2), 481.
doi: 10.1103/PhysRevB.9.481
- (55) Ataca, C.; Sahin, H.; Ciraci, S. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (16), 8983. doi: 10.1021/jp212558p
- (56) Wang, Y.; Cong, C.; Yang, W.; Shang, J.; Peimyoo, N.; Chen, Y.; Kang, J.; Wang, J.; Huang, W.; Yu, T. *Nano Res.* **2015**, 8 (8), 2562.
doi: 10.1007/s12274-015-0762-6
- (57) Yun, W. S.; Han, S. W.; Hong, S. C.; Kim, I. G.; Lee, J. D. *Phys. Rev. B* **2012**, 85 (3), 033305. doi: 10.1103/PhysRevB.85.033305
- (58) Wang, Q. H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J. N.; Strano, M. S. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, 7 (11), 699. doi: 10.1038/nnano.2012.193
- (59) Kang, Y.; Najmaei, S.; Liu, Z.; Bao, Y.; Wang, Y.; Zhu, X.; Halas, N. J.; Nordlander, P.; Ajayan, P. M.; Lou, J.; *et al. Adv. Mater.* **2014**, 26 (37), 6467. doi: 10.1002/adma.201401802
- (60) Mak, K. F.; Lee, C.; Hone, J.; Shan, J.; Heinz, T. F. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105 (13), 136805. doi: 10.1103/PhysRevLett.105.136805
- (61) Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y.; Li, T.; Kim, J.; Chim, C. Y.; Galli, G.; Wang, F. *Nano Lett.* **2010**, 10 (4), 1271. doi: 10.1021/nl903868w
- (62) Bernardi, M.; Palummo, M.; Grossman, J. C. *Nano Lett.* **2013**, 13 (8), 3664. doi: 10.1021/nl401544y
- (63) Castellanos-Gomez, A.; Poot, M.; Steele, G. A.; van der Zant, H. S. J.; Agraït, N.; Rubio-Bollinger, G. *Adv. Mater.* **2012**, 24 (6), 772.
doi: 10.1002/adma.201103965
- (64) Castellanos-Gomez, A.; Roldán, R.; Cappelluti, E.; Buscema, M.; Guinea, F.; van der Zant, H. S. J.; Steele, G. A. *Nano Lett.* **2013**, 13 (11), 5361. doi: 10.1021/nl402875m
- (65) Yu, L.; Ruzsinszky, A.; Perdew, J. P. *Nano Lett.* **2016**, 16 (4), 2444.
doi: 10.1021/acs.nanolett.5b05303
- (66) Lembke, D.; Kis, A. *ACS Nano* **2012**, 6 (11), 10070.
doi: 10.1021/nn303772b
- (67) Li, L.; Yu, Y.; Ye, G. J.; Ge, Q.; Ou, X.; Wu, H.; Feng, D.; Chen, X. H.; Zhang, Y. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, 9 (5), 372.
doi: 10.1038/nnano.2014.35
- (68) Zhu, J. X.; Liu, X. D.; Xue, M. Z.; Chen, C. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2017**, 33 (11), 2153. [朱晋潇, 刘晓东, 薛敏钊, 陈长鑫. 物理化学学报, **2017**, 33 (11), 2153.]
doi: 10.3866/PKU.WHXB201705313
- (69) Tran, V.; Soklaski, R.; Liang, Y.; Yang, L. *Phys. Rev. B* **2014**, 89 (23), 235319. doi: 10.1103/PhysRevB.89.235319
- (70) Churchill, H. O. H.; Jarillo-Herrero, P. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, 9 (5), 330. doi: 10.1038/nnano.2014.85
- (71) Zhu, W.; Yogeesh, M. N.; Yang, S.; Aldave, S. H.; Kim, J. S.; Sonde, S. S.; Tao, L.; Lu, N.; Akinwande, D. *Nano Lett.* **2015**, 15 (3), 1883.
doi: 10.1021/nl5047329
- (72) Das, S.; Demarteau, M.; Roelofs, A. K. *ACS Nano* **2014**, 8 (11), 11730. doi: 10.1021/nn505868h
- (73) Peng, X.; Copple, A.; Wei, Q. *Phys. Rev. B* **2014**, 90 (8), 085402.
doi: 10.1103/physrevb.90.085402
- (74) Çakır, D.; Sahin, H.; Peeters, F. M. *Phys. Rev. B* **2014**, 90 (20), 205421. doi: 10.1103/PhysRevB.90.205421
- (75) Xia, F.; Wang, H.; Jia, Y. *Nat. Commun.* **2014**, 5 (1), 4458.
doi: 10.1038/ncomms5458
- (76) Fei, R.; Faghaninia, A.; Soklaski, R.; Yan, J. A.; Lo, C.; Yang, L. *Nano Lett.* **2014**, 14 (11), 6393. doi: 10.1021/nl502865s
- (77) Qiao, J.; Kong, X.; Hu, Z. X.; Yang, F.; Ji, W. *Nat. Commun.* **2014**, 5 (1), 4475. doi: 10.1038/ncomms5475
- (78) Castellanos-Gomez, A.; Vicarelli, L.; Prada, E.; Island, J. O.; Narasimha-Acharya, K. L.; Blanter, S.; Groenendijk, D. J.; Buscema, M.; Steele, G. A.; Alvarez, J. V.; *et al. 2D Mater.* **2014**, 1 (2), 025001.
doi: 10.1088/2053-1583/1/2/025001
- (79) Kou, L.; Chen, C.; Smith, S. C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6 (14), 2794. doi: 10.1021/acs.jpclett.5b01094

- (80) Çiftçi, N.O. Chemical Vapor Deposition of Boron Nitride Nanotubes. Master Dissertation, Bilkent University, Turkey, 2013.
- (81) Dean, C. R.; Young, A. F.; Meric, I.; Lee, C.; Wang, L.; Sorgenfrei, S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kim, P.; Shepard, K. L.; *et al.* *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5* (10), 722. doi: 10.1038/nnano.2010.172
- (82) Dean, C.; Young, A. F.; Wang, L.; Meric, I.; Lee, G. H.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Shepard, K.; Kim, P.; Hone, J. *Solid State Commun.* **2012**, *152* (15), 1275. doi: 10.1016/j.ssc.2012.04.021
- (83) Choi, M. S.; Lee, G. H.; Yu, Y. J.; Lee, D. Y.; Lee, S. H.; Kim, P.; Hone, J.; Yoo, W. J. *Nat. Commun.* **2013**, *4* (1), 1624. doi: 10.1038/ncomms2652
- (84) Lee, G. H.; Yu, Y. J.; Cui, X.; Petrone, N.; Lee, C. H.; Choi, M. S.; Lee, D. Y.; Lee, C.; Yoo, W. J.; Watanabe, K.; *et al.* *ACS Nano* **2013**, *7* (9), 7931. doi: 10.1021/nn402954e
- (85) Geim, A. K.; Grigorieva, I. V. *Nature* **2013**, *499*, 419. doi: 10.1038/nature12385
- (86) Liu, Y.; Weiss, N. O.; Duan, X.; Cheng, H. C.; Huang, Y.; Duan, X. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1* (9), 16042. doi: 10.1038/natrevmats.2016.42
- (87) Novoselov, K. S.; Mishchenko, A.; Carvalho, A.; Neto, A. H. C. *Science* **2016**, *353*, aac9439. doi: 10.1126/science.aac9439
- (88) Doganov, R. A.; O'Farrell, E.; Koenig, S. P.; Yeo, Y.; Ziletti, A.; Carvalho, A.; Campbell, D. K.; Coker, D. F.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; *et al.* *Nat. Commun.* **2014**, *6* (1), 6647. doi: 10.1038/ncomms7647
- (89) Guo, H.; Lu, N.; Dai, J.; Wu, X.; Cheng, Z. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (25), 14051. doi: 10.1021/jp505257g
- (90) Hong, X.; Kim, J.; Shi, S. F.; Zhang, Y.; Jin, C.; Sun, Y.; Tongay, S.; Wu, J.; Zhang, Y. F.; Wang, F. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9* (9), 682. doi: 10.1038/nnano.2014.167
- (91) Sarwat, S.G.; Tweedie, M.; Porter, B.F.; Zhou, Y.; Sheng, Y.; Mol, J.; Warner, J.; Bhaskaran, H. *Nano Lett.* **2017**, *18* (4), 2467. doi: 10.1021/acs.nanolett.8b00036
- (92) Tan, M.; Zhang, L.; Liang, W. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2019**, *35* (4), 385. [谭淼, 张磊, 梁万珍. 物理化学学报, **2019**, *35* (4), 385.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201805291
- (93) Das, S.; Robinson, J. A.; Dubey, M.; Terrones, H.; Terrones, M. *Ann. Rev. Mater. Res.* **2015**, *45* (1), 1. doi: 10.1146/annurev-matsci-070214-021034
- (94) Chhowalla, M.; Jena, D.; Zhang, H. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1* (11), 16052. doi: 10.1038/natrevmats.2016.52
- (95) Podzorov, V.; Gershenson, M. E.; Kloc, C.; Zeis, R.; Bucher, E. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (17), 3301. doi: 10.1063/1.1723695
- (96) Ayari, A.; Cobas, E.; Ogundadegbe, O.; Fuhrer, M. S. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101* (1), 014507. doi: 10.1063/1.2407388
- (97) Radisavljevic, B.; Radenovic, A.; Brivio, J.; Giacometti, V.; Kis, A. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6* (3), 147. doi: 10.1038/nnano.2010.279
- (98) Liu, T.; Liu, S.; Tu, K.H.; Schmidt, H.; Chu, L.Q.; Xiang, D.; Martin, J.; Eda, G.; Ross, C.A.; Garaj, S. *Nat. Nanotechnol.* **2019**, *14* (3), 223. doi: 10.1038/s41565-019-0361-x
- (99) Lin, M.; Kravchenko, I.; Fowlkes, J.; Li, X.; Poretzky, A.; Rouleau, C.; Geohegan, D.; Xiao, K. *Nanotechnology* **2016**, *27* (16), 165203. doi: 10.1088/0957-4484/27/16/165203
- (100) Bhattacharjee, S.; Ganapathi, K.; Mohan, S.; Bhat, N. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111* (16), 163501. doi: 10.1063/1.4996953
- (101) Das, S.; Chen, H. Y.; Penumatcha, A. V.; Appenzeller, J. *Nano Lett.* **2013**, *13* (1), 100. doi: 10.1021/nl303583v
- (102) Kang, J.; Liu, W.; Banerjee, K. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (9), 093106. doi: 10.1063/1.4866340
- (103) Fang, H.; Chuang, S.; Chang, T. C.; Takei, K.; Takahashi, T.; Javey, A. *Nano Lett.* **2012**, *12* (7), 3788. doi: 10.1021/nl301702r
- (104) Ross, J. S.; Klement, P.; Jones, A. M.; Ghimire, N. J.; Yan, J.; Mandrus, D. G.; Taniguchi, T.; Watanabe, K.; Kitamura, K.; Yao, W.; *et al.* *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9* (4), 268. doi: 10.1038/nnano.2014.26
- (105) Choi, M. S.; Qu, D.; Lee, D.; Liu, X.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Yoo, W. J. *ACS Nano* **2014**, *8* (9), 9332. doi: 10.1021/nn503284n
- (106) Li, H. M.; Lee, D.; Qu, D.; Liu, X.; Ryu, J.; Seabaugh, A.; Yoo, W. J. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 6564. doi: 10.1038/ncomms7564
- (107) Du, Y.; Liu, H.; Deng, Y.; Ye, P. D. *ACS Nano* **2014**, *8* (10), 10035. doi: 10.1021/nn502553m
- (108) Miao, J.; Zhang, S.; Cai, L.; Scherr, M.; Wang, C. *ACS Nano* **2015**, *9* (9), 9236. doi: 10.1021/acsnano.5b04036
- (109) Prakash, A.; Cai, Y.; Zhang, G.; Zhang, Y.; Ang, K. *Small* **2017**, *13* (5), 1602909. doi: 10.1002/smll.201602909
- (110) Han, C.; Hu, Z.; Gomes, L.; Bao, Y.; Carvalho, A.; Tan, S.; Lei, B.; Xiang, D.; Wu, J.; Qi, D.; *et al.* *Nano Lett.* **2017**, *17* (7), 4122. doi: 10.1021/acs.nanolett.7b00903
- (111) Liu, H.; Neal, A. T.; Zhu, Z.; Luo, Z.; Xu, X.; Tománek, D.; Ye, P. D. *ACS Nano* **2014**, *8* (4), 4033. doi: 10.1021/nn501226z
- (112) Cao, X.; Guo, J. *IEEE Trans. Electron Devices* **2014**, *62* (2), 659. doi: 10.1109/TED.2014.2377632
- (113) Buscema, M.; Groenendijk, D. J.; Steele, G. A.; van der Zant, H. S. J.; Castellanos-Gomez, A. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (1), 4651. doi: 10.1038/ncomms5651
- (114) Liu, Y.; Cai, Y.; Zhang, G.; Zhang, Y. W.; Ang, K. W. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (7), 1604638. doi: 10.1002/adfm.201604638
- (115) Island, J. O.; Steele, G. A.; van der Zant, H. S. J.; Castellanos-Gomez, A. *2D Mater.* **2015**, *2* (1), 011002. doi: 10.1088/2053-1583/2/1/011002
- (116) Wood, J. D.; Wells, S. A.; Jariwala, D.; Chen, K. S.; Cho, E.; Sangwan, V. K.; Liu, X.; Lauhon, L. J.; Marks, T. J.; Hersam, M. C. *Nano Lett.* **2014**, *14* (12), 6964. doi: 10.1021/nl5032293

- (117) He, D.; Wang, Y.; Huang, Y.; Shi, Y.; Wang, X.; Duan, X. *Nano Lett.* **2019**, *19* (1), 331. doi: 10.1021/acs.nanolett.8b03940
- (118) Hirose, K.; Osada, T.; Uchida, K.; Taen, T.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Akahama, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *113* (19), 163501. doi: 10.1063/1.5048233
- (119) Roy, T.; Tosun, M.; Kang, J. S.; Sachid, A. B.; Desai, S. B.; Hettick, M.; Hu, C. C.; Javey, A. *ACS Nano* **2014**, *8* (6), 6259. doi: 10.1021/nn501723y
- (120) Avsar, A.; Vera-Marun, I. J.; Tan, J. Y.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Neto, A. H. C.; Özyilmaz, B. *ACS Nano* **2015**, *9* (4), 4138. doi: 10.1021/acsnano.5b00289
- (121) Lee, C. H.; Lee, G. H.; van der Zande, A. M.; Chen, W.; Li, Y.; Han, M.; Cui, X.; Arefe, G.; Nuckolls, C.; Heinz, T. F.; *et al.* *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9* (9), 676. doi: 10.1038/nnano.2014.150
- (122) Li, M. Y.; Shi, Y.; Cheng, C. C.; Lu, L. S.; Lin, Y. C.; Tang, H. L.; Tsai, M. L.; Chu, C. W.; Wei, K. H.; He, J. H.; *et al.* *Science* **2015**, *349*, 524. doi: 10.1126/science.aab4097
- (123) Deng, Y.; Luo, Z.; Conrad, N. J.; Liu, H.; Gong, Y.; Najmaei, S.; Ajayan, P. M.; Lou, J.; Xu, X.; Ye, P. D. *ACS Nano* **2014**, *8* (8), 8292. doi: 10.1021/nn5027388
- (124) Xu, J.; Jia, J.; Lai, S.; Ju, J.; Lee, S. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110* (3), 033103. doi: 10.1063/1.4974303
- (125) Liu, X.; Qu, D.; Li, H.; Moon, I.; Ahmed, F.; Kim, C.; Lee, M.; Choi, Y.; Cho, J.; Hone, J.; *et al.* *ACS Nano* **2017**, *11* (9), 9143. doi: 10.1021/acsnano.7b03994
- (126) Georgiou, T.; Jalil, R.; Belle, B. D.; Britnell, L.; Gorbachev, R. V.; Morozov, S. V.; Kim, Y. J.; Gholinia, A.; Haigh, S. J.; Makarovskiy, O.; *et al.* *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8* (2), 100. doi: 10.1038/nnano.2012.224
- (127) Yu, W. J.; Li, Z.; Zhou, H.; Chen, Y.; Wang, Y.; Huang, Y.; Duan, X. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (3), 246. doi: 10.1038/nmat3518
- (128) Kang, J.; Jariwala, D.; Ryder, C. R.; Wells, S. A.; Choi, Y.; Hwang, E.; Cho, J. H.; Marks, T. J.; Hersam, M. C. *Nano Lett.* **2016**, *16* (4), 2580. doi: 10.1021/acs.nanolett.6b00144
- (129) Sarkar, D.; Xie, X.; Liu, W.; Cao, W.; Kang, J.; Gong, Y.; Kraemer, S.; Ajayan, P. M.; Banerjee, K. *Nature* **2015**, *526*, 91. doi: 10.1038/nature15387
- (130) Miao, J.; Xu, Z.; Li, Q.; Bowman, A.; Zhang, S.; Hu, W.; Zhou, Z.; Wang, C. *ACS Nano* **2017**, *11* (10), 10472. doi: 10.1021/acsnano.7b05755
- (131) Wang, H.; Yu, L.; Lee, Y. H.; Shi, Y.; Hsu, A.; Chin, M. L.; Li, L. J.; Dubey, M.; Kong, J.; Palacios, T. *Nano Lett.* **2012**, *12* (9), 4674. doi: 10.1021/nl302015v
- (132) Yu, L.; Zubair, A.; Santos, E. J. G.; Zhang, X.; Lin, Y.; Zhang, Y.; Palacios, T. *Nano Lett.* **2015**, *15* (8), 4928. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b00668
- (133) Abbas, A. N.; Liu, B.; Chen, L.; Ma, Y.; Cong, S.; Aroonyadet, N.; Köpf, M.; Nilges, T.; Zhou, C. *ACS Nano* **2015**, *9* (5), 5618. doi: 10.1021/acsnano.5b01961
- (134) Guo, J.; Wen, R.; Zhai, J.; Wang, Z. *Sci. Bull.* **2019**, *16* (2), 128. doi: 10.1016/j.scib.2018.12.009
- (135) Ryu, B.; Yang, E.; Park, Y.; Kurabayashi, K.; Liang, X. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2017**, *36* (6), 06G805. doi: 10.1116/1.4991749
- (136) Wang, M.; Cai, S.; Pan, C.; Wang, C.; Lian, X.; Zhuo, Ye.; Xu, K.; Cao, T.; Pan, X.; Wang, B.; *et al.* Miao, F. *Nat. Electronics* **2018**, *1* (2), 130. doi: 10.1038/s41928-018-0021-4
- (137) Sangwan, V. K.; Lee, H. S.; Bergeron, H.; Balla, I.; Beck, M. E.; Chen, K. S.; Hersam, M. C. *Nature* **2018**, *554*, 500. doi: 10.1038/nature25747
- (138) Mak, K. F.; Shan, J. *Nat. Photonics* **2016**, *10* (4), 216. doi: 10.1038/nphoton.2015.282
- (139) Yin, Z.; Li, H.; Li, H.; Jiang, L.; Shi, Y.; Sun, Y.; Lu, G.; Zhang, Q.; Chen, X.; Zhang, H. *ACS Nano* **2012**, *6* (1), 74. doi: 10.1021/nn2024557
- (140) Mueller, T.; Xia, F.; Avouris, P. *Nat. Photonics* **2010**, *4* (5), 297. doi: 10.1038/nphoton.2010.40
- (141) Lee, H. S.; Min, S. W.; Chang, Y. G.; Park, M. K.; Nam, T.; Kim, H.; Kim, J. H.; Ryu, S.; Im, S. *Nano Lett.* **2012**, *12* (7), 3695. doi: 10.1021/nl301485q
- (142) Choi, W.; Cho, M. Y.; Konar, A.; Lee, J. H.; Cha, G. B.; Hong, S. C.; Kim, S.; Kim, J.; Jena, D.; Joo, J.; *et al.* *Adv. Mater.* **2012**, *24* (43), 5832. doi: 10.1002/adma.201201909
- (143) Lopez-Sanchez, O.; Lembke, D.; Kayci, M.; Radenovic, A.; Kis, A. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8* (7), 497. doi: 10.1038/nnano.2013.100
- (144) Zhang, W.; Huang, J. K.; Chen, C. H.; Chang, Y. H.; Cheng, Y. J.; Li, L. J. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (25), 3456. doi: 10.1002/adma.201301244
- (145) Lu, J.; Lu, J. H.; Liu, H.; Liu, B.; Chan, K. X.; Lin, J.; Chen, W.; Loh, K. P.; Sow, C. H. *ACS Nano* **2014**, *8* (6), 6334. doi: 10.1021/nn501821z
- (146) Kwon, J.; Hong, Y. K.; Han, G.; Omkaram, I.; Choi, W.; Kim, S.; Yoon, Y. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (13), 2224. doi: 10.1002/adma.201404367
- (147) Kufer, D.; Konstantatos, G. *Nano Lett.* **2015**, *15* (11), 7307. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02559
- (148) Wang, X.; Wang, P.; Wang, J.; Hu, W.; Zhou, X.; Guo, N.; Huang, H.; Sun, S.; Shen, H.; Lin, T.; *et al.* Chu, J. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (42), 6575. doi: 10.1002/adma.201503340
- (149) Kang, D. H.; Kim, M. S.; Shim, J.; Jeon, J.; Park, H. Y.; Jung, W. S.; Yu, H. Y.; Pang, C. H.; Lee, S.; Park, J. H. *Adv. Mater.* **2015**, *25* (27), 4219. doi: 10.1002/adfm.201501170
- (150) Jin, Y.; Keum, D. H.; An, S. J.; Kim, J. Lee, H. S.; Lee, Y. H. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (37), 5534. doi: 10.1002/adma.201502278

- (151) Sun, M.; Xie, D.; Sun, Y.; Li, W.; Ren, T. *Nanotechnology* **2018**, *29* (1), 165203. doi: 10.1088/1361-6528/aa96e9
- (152) Knight, M. W.; Sobhani, H.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *Science* **2011**, *332*, 702. doi: 10.1126/science.1203056
- (153) Sobhani, A.; Lauchner, A.; Najmaei, S.; Ayala-Orozco, C.; Wen, F.; Lou, J.; Halas, N. J. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (3), 031112. doi: 10.1063/1.4862745
- (154) Miao, J.; Hu, W.; Jing, Y.; Luo, W.; Liao, L.; Pan, A.; Wu, S.; Cheng, J.; Chen, X.; Lu, W. *Small* **2015**, *11* (20), 2392. doi: 10.1002/sml.201403422
- (155) Wang, W.; Klots, A.; Prasai, D.; Yang, Y.; Bolotin, K. I.; Valentine, J. *Nano Lett.* **2015**, *15* (11), 7440. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02866
- (156) Hou, C.; Wang, Y.; Yang, L.; Li, B.; Cao, Z.; Zhang, Q.; Wang, Y.; Yang, Z.; Dong, L. *Nano Energy* **2018**, *53*, 734. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.09.047
- (157) Buscema, M.; Groenendijk, D. J.; Blanter, S. I.; Steele, G. A.; van der Zant, H. S. J.; Castellanos-Gomez, A. *Nano Lett.* **2014**, *14* (6), 3347. doi: 10.1021/nl5008085
- (158) Wu, J.; Koon, G. K. W.; Xiang, D.; Han, C.; Toh, C. T.; Kulkarni, E. S.; Verzhbitskiy, I.; Carvalho, A.; Rodin, A. S.; Koenig, S. P.; *et al.* Özyilmaz, B. *ACS Nano* **2015**, *9* (8), 8070. doi: 10.1021/acs.nano.5b01922
- (159) Huang, M.; Wang, M.; Chen, C.; Ma, Z.; Li, X.; Han, J.; Wu, Y. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (18), 3481. doi: 10.1002/adma.201506352
- (160) Guo, Q.; Pospischil, A.; Bhuiyan, M.; Jiang, H.; Tian, H.; Farmer, D.; Deng, B.; Li, C.; Han, S. J.; Wang, H.; *et al.* *Nano Lett.* **2016**, *16* (7), 4648. doi: 10.1021/acs.nanolett.6b01977
- (161) Hou, C.; Yang, L.; Li, B.; Zhang, Q.; Li, Y.; Yue, Q.; Wang, Y.; Yang, Z.; Dong, L. *Sensors* **2018**, *18* (6), 1668. doi: 10.3390/s18061668
- (162) Youngblood, N.; Chen, C.; Koester, S. J.; Li, M. *Nat. Photonics* **2012**, *9* (4), 247. doi: 10.1038/nphoton.2015.23
- (163) Chen, C.; Youngblood, N.; Peng, R.; Yoo, D.; Mohr, D. A.; Johnson, T. W.; Oh, S. H.; Li, M. *Nano Lett.* **2017**, *17* (2), 985. doi: 10.1021/acs.nanolett.6b04332
- (164) Venuthurumilli, P.; Ye, P.; Xu, X. *ACS Nano* **2018**, *12* (5), 4861. doi: 10.1021/acs.nano.8b01660
- (165) Britnell, L.; Ribeiro, R. M.; Eckmann, A.; Jalil, R.; Belle, B. D.; Mishchenko, A.; Kim, Y. J.; Gorbachev, R. V.; Georgiou, T.; Morozov, S. V.; *et al.* *Science* **2013**, *340*, 1311. doi: 10.1126/science.1235547
- (166) Roy, K.; Padmanabhan, M.; Goswami, S.; Sai, T. P.; Ramalingam, G.; Raghavan, S.; Ghosh, A. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8* (11), 826. doi: 10.1038/nnano.2013.206
- (167) Yu, W. J.; Liu, Y.; Zhou, H.; Yin, A.; Li, Z.; Huang, Y.; Duan, X. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8* (12), 952. doi: 10.1038/nnano.2013.219
- (168) Zhang, W.; Chuu, C. P.; Huang, J. K.; Chen, C. H.; Tsai, M. L.; Chang, Y. H.; Liang, C. T.; Chen, Y. Z.; Chueh, Y. L.; He, J. H.; *et al.* *Sci. Rep.* **2014**, *4* (1), 3826. doi: 10.1038/srep03826
- (169) Massicotte, M.; Schmidt, P.; Vialla, F.; Schädler, K. G.; Reserbat-Plantey, A.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Tielrooij, K. J.; Koppens, H. H. L. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11* (1), 42. doi: 10.1038/nnano.2015.227
- (170) Xue, Y.; Zhang, Y.; Liu, Y.; Liu, H.; Song, J.; Sophia, J.; Liu, J.; Xu, Z.; Xu, Q.; Wang, Z.; *et al.* *ACS Nano* **2016**, *10* (1), 573. doi: 10.1021/acs.nano.5b05596
- (171) Huo, N.; Yang, J.; Huang, L.; Wei, Z.; Li, S. S.; Wei, S. H.; Li, J. *Small* **2015**, *11* (40), 5430. doi: 10.1002/sml.201501206
- (172) Flöry, N.; Jain, A.; Bharadwaj, P.; Parzefall, M.; Taniguchi, T.; Watanabe, K.; Novotny, L. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107* (12), 123106. doi: 10.1063/1.4931621
- (173) Pezeshki, A.; Shokouh, S. H. H.; Nazari, T.; Oh, K.; Im, S. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (16), 3216. doi: 10.1002/adma.201504090
- (174) Liu, H.; Li, D.; Ma, C.; Zhang, X.; Sun, X.; Zhu, C.; Zheng, B.; Zou, Z.; Luo, Z.; Zhu, X.; *et al.* *Nano Energy* **2019**, *59*, 66. doi: 10.1016/j.nanoen.2019.02.032
- (175) Ye, L.; Li, H.; Chen, Z.; Xu, J. *ACS Photonics* **2016**, *3* (4), 692. doi: 10.1021/acsphotonics.6b00079
- (176) Kwak, D. H.; Ra, H. S.; Jeong, M. H.; Lee, A. Y.; Lee, J. S. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5* (18), 1800671. doi: 10.1002/admi.201800671
- (177) Zheng, S.; Wu, E.; Feng, Z.; Zhang, R.; Xie, Y.; Yu, Y.; Zhang, R.; Li, Q.; Liu, J.; Pang, W.; *et al.* *Nanoscale* **2018**, *10* (21), 10148. doi: 10.1039/c8nr02022a
- (178) Long, M.; Liu, E.; Wang, P.; Gao, A.; Xia, H.; Luo, W.; Wang, B.; Zeng, J.; Fu, Y.; Xu, K.; *et al.* *Nano Lett.* **2016**, *16* (4), 2254. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b04538
- (179) Li, H.; Ye, L.; Xu, J. *ACS Photonics* **2017**, *4* (4), 823. doi: 10.1021/acsphotonics.6b00778
- (180) Gong, Y.; Lei, S.; Ye, G.; Li, B.; He, Y.; Keyshar, K.; Zhang, X.; Wang, Q.; Lou, J.; Liu, Z.; *et al.* *Nano Lett.* **2015**, *15* (9), 6135. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02423
- (181) Huang, C.; Wu, S.; Sanchez, A. M.; Peters, J. J. P.; Beanland, R.; Ross, J. S.; Rivera, P.; Yao, W.; Cobden, D. H.; Xu, X. *Nat. Mater.* **2014**, *13* (12), 1096. doi: 10.1038/nmat4064
- (182) Duan, X.; Wang, C.; Shaw, J. C.; Cheng, R.; Chen, Y.; Li, H.; Wu, X.; Tang, Y.; Zhang, Q.; Pan, A.; *et al.* *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9* (12), 1024. doi: 10.1038/nnano.2014.222
- (183) Gong, Y.; Lin, J.; Wang, X.; Shi, G.; Lei, S.; Lin, Z.; Zou, X.; Ye, G.; Vajtai, R.; Yakobson, B. I.; *et al.* *Nat. Mater.* **2014**, *13* (12), 1135. doi: 10.1038/nmat4091