

# 二维单晶WO<sub>2</sub>微纳米片的制备及光电特性研究

胡馨月, 刘俊\*, 张娇, 李梦轲\*

辽宁师范大学物理与电子技术学院, 辽宁 大连

收稿日期: 2024年1月29日; 录用日期: 2024年3月14日; 发布日期: 2024年3月22日

## 摘要

本文利用WSe<sub>2</sub>辅助化学气相沉积(CVD)方法, 开展了大尺度二维单晶WO<sub>2</sub>微纳米片的低温制备工艺研究, 分析了生长时间、温度、WO<sub>3</sub>和WSe<sub>2</sub>粉末质量比对单晶WO<sub>2</sub>微纳米片的形貌、结构及生长尺度等特性的影响。光学显微镜和扫描电镜分析表明, 合成的单晶WO<sub>2</sub>微纳米片具有良好的多面菱形几何结构, 横向尺寸可达几微米至几十微米, 厚度为几个nm到十几个nm。同时, 制备出的二维单晶WO<sub>2</sub>微纳米片表面平整光滑, 边界清晰, 厚度均匀, 还具有一定的透光性。研究发现, 最佳的制备参数为管式炉中心温度为1300°C, 生长时间为30 min, WO<sub>3</sub>和WSe<sub>2</sub>粉末质量比为4:1。对二维单晶WO<sub>2</sub>微纳米片的I-V特性及光电响应特性测试发现, 二维单晶WO<sub>2</sub>微纳米片的导电类型呈现出明显的金属特性, 并对辐照光源亮度的变化表现出较好的光响应特性。

## 关键词

WO<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, CVD, 微纳米片

# Study on Preparation and Photoelectric Properties of Two-Dimensional Single-Crystal WO<sub>2</sub> Micro/Nano Plates

Xinyue Hu, Jun Liu\*, Jiao Zhang, Mengke Li\*

School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning

Received: Jan. 29<sup>th</sup>, 2024; accepted: Mar. 14<sup>th</sup>, 2024; published: Mar. 22<sup>nd</sup>, 2024

## Abstract

In this work, the low-temperature preparation technology of large-scale two-dimensional single-crystal WO<sub>2</sub> micro/nano plates was investigated using the WSe<sub>2</sub>-assisted Chemical Vapor Depo-

\*通讯作者。

文章引用: 胡馨月, 刘俊, 张娇, 李梦轲. 二维单晶 WO<sub>2</sub> 微纳米片的制备及光电特性研究[J]. 材料科学, 2024, 14(3): 250-259. DOI: 10.12677/ms.2024.143029

sition (CVD) method. And the influencing factors of the growth time, temperature, and mass ratio of  $\text{WO}_3$  and  $\text{WSe}_2$  powder on the morphology, microstructure and growth scale of single-crystal  $\text{WO}_2$  micro/nano plates were analyzed, respectively. Optical microscopy and scanning electron microscopy demonstrate that the synthesized single-crystal  $\text{WO}_2$  micro/nano plates exhibit a well-faceted rhombic geometry with a lateral dimension up to several microns to tens of microns. Moreover, the thickness ranging from several nm to a dozen nm can be achieved. The preparation of  $\text{WO}_2$  micro/nano plates showed smooth surface, clear boundary, uniform thickness, and certain light transmittance. It was found that the furnace center temperature of  $1300^\circ\text{C}$ , a growth time of 30 minutes, and a mixed powder of  $\text{WO}_3$  and  $\text{WSe}_2$  with a mass ratio of 4:1 were the optimum preparation parameters. Simultaneously, the  $I$ - $V$  and photoelectric response performances of  $\text{WO}_2$  micro/nano plates were measured. The results displayed that the conductive type of synthesized single-crystal  $\text{WO}_2$  micro/nano plates exhibited obvious metallic characteristics, as well as good photoresponse properties to the change in brightness of the irradiation source.

## Keywords

$\text{WO}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ , CVD, Micro/Nano Plates

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

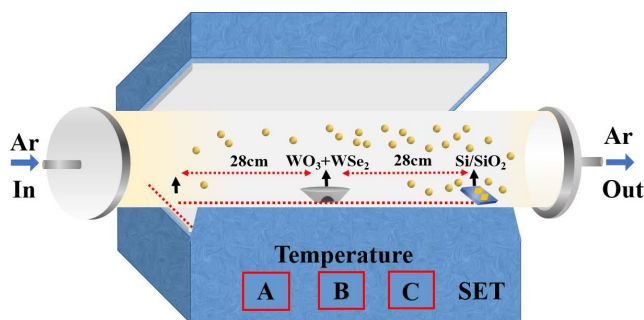
受石墨烯和钙钛矿型氧化物应用研究热潮的影响,近10年来,人们对二维金属氧化物(2DMO)如 $\text{MO}$ 、 $\text{MO}_x$ 、 $\text{M}_x\text{O}_y$  (其中 $M$ 代表金属; $x$ 和 $y$ 为可能的氧化态)及它们在光电子学、传感器、催化和电化学存储方面的应用研究也非常关注[1] [2] [3]。一般情况下,2DMO材料至少由一个金属阳离子和一个氧阴离子组成,因元素组成特性差异,不同的2DMO材料具有不同的化学计量比和不同的键合构型。与传统的三维金属氧化物材料相比,2DMO材料一般为片状结构,具有厚度较薄、比表面积较大、表面悬挂键丰富、离子传输距离较短、制备方法简单等特点,因此,2DMO材料在电子器件、光电子、磁学、催化、传感器、太阳能电池、储能技术等领域都表现出了较好的应用前景。近来,世界各国研究者在二元氧化物,如: $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等及三元金属氧化物,如: $\text{CoNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{NaMnO}_2$ 等以及它们的杂化及异质结构2DMO材料的制备及特性研究上都做了大量的研究工作。目前,2DMO微纳米材料最常用的制备方法就是湿化学法,但采用该工艺制备出的2DMO微纳米材料结晶度相对较差,工艺条件对材料的厚度和横向尺寸的控制能力有限。因此,为满足各类2DMO材料的应用需求,开展高质量、大尺寸的单晶2DMO微纳米材料的可控合成技术的研究一直是其应用中的关键问题。

$\text{WO}_2$ 是一种研究较少的2DMO材料,前期的研究表明, $\text{WO}_2$ 在催化、传感器、锂离子电池和磁学方面都有一定的应用潜能[4] [5]。但因 $\text{WO}_2$ 合成温度较高,制备中还需要无氧及低压条件,生长速度较慢等,这就严重阻碍了大尺度单晶 $\text{WO}_2$ 材料的合成与应用技术的发展。检索发现,由于生长温度过高,约为 $1500^\circ\text{C}\sim 2000^\circ\text{C}$ ,至今为止,公开发表的 $\text{WO}_2$ 微纳米材料的制备及特性、应用方面研究的文章非常少[6] [7] [8] [9] [10]。因此,开发一种合成温度相对较低的大尺度单晶 $\text{WO}_2$ 微纳米材料的制备工艺,分析其微结构及制备影响因素,研究 $\text{WO}_2$ 微纳米材料的光电特性,对未来开展单晶 $\text{WO}_2$ 微纳米材料在电子器件、光电子、磁学、催化、储能技术等领域的应用研究至关重要。

本文开展了利用 $\text{WSe}_2$ 辅助化学气相沉积(CVD)方法制备单晶 $\text{WO}_2$ 微纳米片的实验及影响因素研究,研究发现,通过将 $\text{WSe}_2$ 与 $\text{WO}_2$ 混合,利用 $\text{WSe}_2$ 的化学辅助作用,可在CVD炉管中心温度为 $1100^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$

的条件下,在炉管下风方向可控合成单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片。得到的沉积产物为单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片,外观为四边菱形,最大横向尺寸可达几百  $\mu\text{m}$ ,表面光滑,单晶取向生长特征明显,并有一定的导电性。本论文的研究结果对单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片在微电子器件、光电子、磁学、催化、储能技术等领域的应用研究具有重要的参考价值。

## 2. 单晶 $\text{WO}_2$ 微纳米片的制备与分析



**Figure 1.** Experimental device diagram of single-crystal  $\text{WO}_2$  micro/nano plates prepared by CVD method

**图 1.** CVD 法制备单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片的实验装置图

实验中,采用合肥科晶材料技术有限公司的 OTF-1700 型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷 CVD 管式炉进行单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片的制备。实验中,以  $\text{WO}_3$  粉末(纯度 99.999%,北京百灵威科技有限公司)和  $\text{WSe}_2$  粉(纯度 99.999%,北京百灵威科技有限公司)为原料,以清洗过的热氧化后的 Si 片(111)(尺度:  $20\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ ,热氧化温度:  $1000^\circ\text{C}$ ,1 h)为基片,高纯 Ar 气为载气,先将适量比例的分析纯的  $\text{WO}_3$  和  $\text{WSe}_2$  粉末均匀混合并研磨,放入炉管中心的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷舟中,后将热氧化后的 Si/SiO<sub>2</sub> 基片放在离炉管中心约 28 cm 的下风方向位置。为保证沉积效果,防止沉积蒸汽反流,在炉管进气上风方向距离  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷舟原料舟 10 cm 处放置一个炉管专用多孔陶瓷限流塞。随后,连接好 CVD 沉积管密封法兰,以抽速为 2 L/min 的机械泵进行抽气。制备中,沉积管内压力约为 2000 Pa。实验中,首先向 CVD 沉积管中通入流量为 80 mL/min 的高纯 Ar; 随后,在 1 h 内,将炉管中心温度从室温加热到  $1100^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$  的设定值。当加热温度达到设定值后,开始计时,在不同的实验参数下,制备了单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片,图 1 为实验装置简图。沉积完成后,关掉电源,持续通入 Ar 气并抽气,使炉管自然降温至室温,最后关闭 Ar 气和机械泵。系统放气后,打开石英管封闭法兰,取出样品进行测试分析。

为找到制备二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片的最佳制备参数,采用正交分析法,在前期实验参数的基础上,按照表 1~3 中的实验参数,分别通过改变生长时间、粉末质量比和沉积温度,研究了不同制备参数对单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片生长特性的影响,最终找到  $\text{WSe}_2$  粉末辅助 CVD 法制备二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片的最佳制备参数。

**Table 1.** Preparation parameters of No. 1 single-crystal micro/nano  $\text{WO}_2$  plate

**表 1.** 1 号单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片的制备参数

实验参数及样品编号	1-1	1-2	1-3
$\text{WO}_3$ 粉末质量(g)	0.1	0.1	0.1
$\text{WSe}_2$ 粉末质量(g)	0.025	0.025	0.025
中心温度( $^\circ\text{C}$ )	1300	1300	1300
Ar 气流量(mL/min)	80	80	80
生长时间(min)	5	10	30

**Table 2.** Preparation parameters of No. 2 single-crystal micro/nano WO<sub>2</sub> plate  
**表 2.** 2 号单晶 WO<sub>2</sub> 微纳米片的制备参数

实验参数及样品编号	2-1	2-2	2-3
WO <sub>3</sub> 粉末质量(g)	0.1	0.1	0.1
WSe <sub>2</sub> 粉末质量(g)	0	0.025	0.05
中心温度(°C)	1300	1300	1300
Ar 气流量(mL/min)	80	80	80
生长时间(min)	30	30	30

**Table 3.** Preparation parameters of No. 3 single-crystal micro/nano WO<sub>2</sub> plate  
**表 3.** 3 号单晶 WO<sub>2</sub> 微纳米片的制备参数

实验参数及样品编号	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
WO <sub>3</sub> 粉末质量(g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
WSe <sub>2</sub> 粉末质量(g)	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
中心温度(°C)	1100	1150	1200	1250	1300	1350
Ar 气流量(mL/min)	80	80	80	80	80	80
生长时间(min)	30	30	30	30	30	30

对不同制备样品,用倒置光学显微镜(IX71,日本奥林巴斯)和场发射扫描电镜(SU8010,日本电子)分析了其表面及显微形貌;用 X 射线衍射分析仪(Empyrean,荷兰帕纳科)和拉曼光谱仪(Finder 930,北京卓立汉光)测试了其成份与晶体结构;用原子力显微镜(MultiMode8,美国 Bruker)测试了制备样品的细微特征及厚度;用半导体特性测试仪(4200SC,美国吉时利),采用 500 nm 的钨尖探针精确定位接触样品法,测试了不同二维单晶 WO<sub>2</sub> 微纳米片的 *I-V* 特性及光电特性。

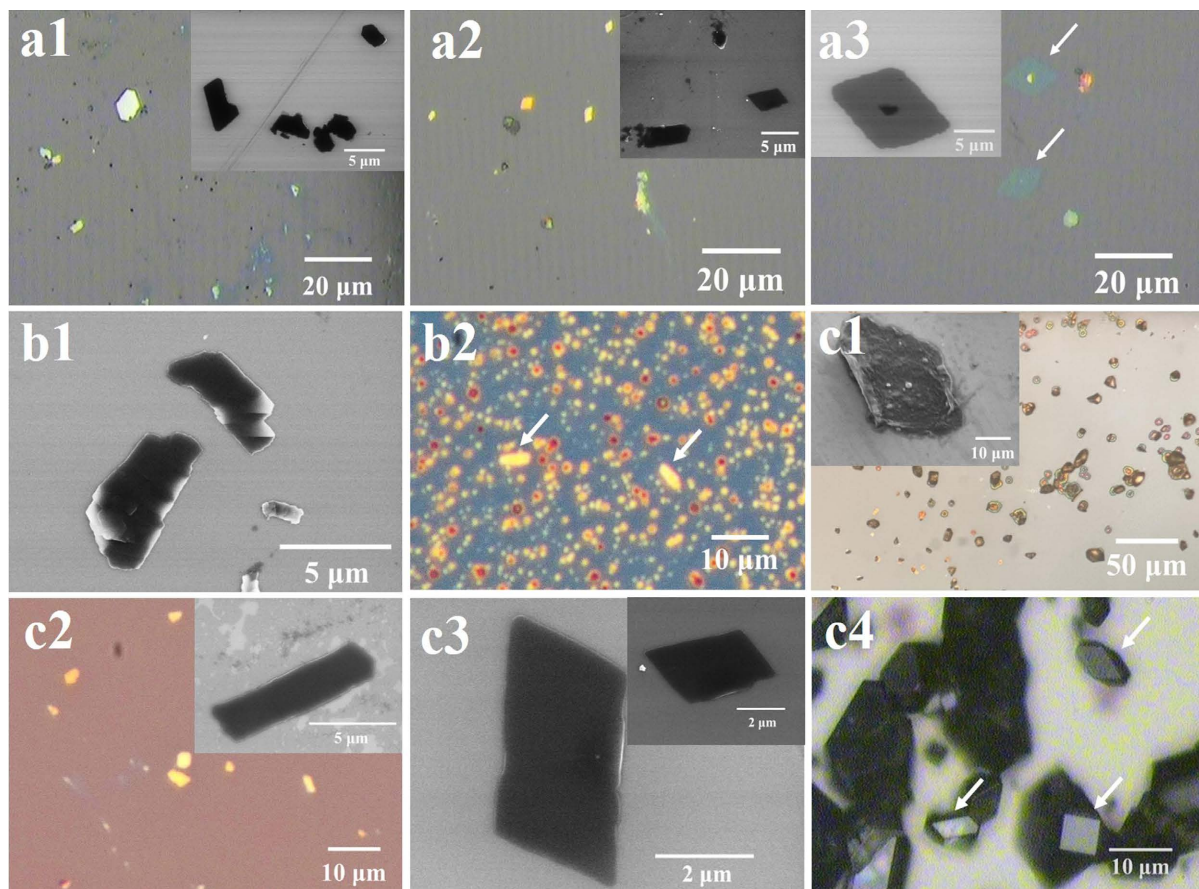
### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 制备条件对 WO<sub>2</sub> 生长特性的影响

图 2 给出了表 1~3 所有不同参数下制备的二维单晶 WO<sub>2</sub> 微纳米片的光学显微镜(OM)和扫描电镜(SEM)的典型照片。因生长时间与 CVD 过程的热力学及动力学过程有关,并对大尺度二维单晶 WO<sub>2</sub> 微纳米片的制备起重要作用,首先进行了生长时间变化对样品形貌的研究。图 2 中的 a1、a2 和 a3 图分别对应表 1 中生长时间分别为 5 min、10 min 和 30 min 的 1-1、1-2 及 1-3 编号的 3 个样品,炉管中心温度都为 1300°C,其它参数也相同。比较图 2 中的 a1、a2 和 a3 三个样品图片,可以看出,3 个参数下制备的 WO<sub>2</sub> 微纳米片都呈现了四边菱形结构,边长约为几个 μm 到几十 μm,生成的 WO<sub>2</sub> 微纳米片边界清晰,表面光滑,形状相似。说明在 WSe<sub>2</sub> 辅助下,采用 CVD 法制备出的 WO<sub>2</sub> 微纳米片形状符合 WO<sub>2</sub> 单晶具有的 P21/c 空间群的单斜相结构特征[4] [10]。

从图 2 中的 a1 照片及右上角内插的 SEM 照片可看出,生长时间为 5 min 的 1-1 号样品,沉积物颗粒大多呈现了多边形结构,少部分具有不完整的四边菱形结构,晶粒尺度约为几十 nm 到几个 μm。从图 2 中 a1 图右上角内插的 SEM 照片也可看出,晶粒边缘缺陷也较多。说明在适当的温度下,CVD 沉积时间过短不利于单晶 WO<sub>2</sub> 微纳米片的制备。从图 2 中的 a2 照片可看出,生长时间为 10 min 的 1-2 号样品,在时间延长引起的化学动力学过程的促进下,沉积的微纳米片大多为四边菱形结构,且表面光滑,边界清晰,晶粒尺度约为几个 μm 到几十 μm,但基片上仍可看到存在一些无规则生长晶粒。从图 2 中 a2 照片右上角内插的 SEM 照片可看出,此条件下,部分四边菱形结构微纳米片边缘仍存在一定的生长缺陷,说明在适当的温度下,适

当的生长弛豫时间对二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片的生长制备很重要。从图 2 中的 a3 照片可看出, 随着生长时间延长为 30 min, 制备的 1-3 号样品呈现为更加规则的四边菱形结构, 边长约为几个  $\mu\text{m}$  到几十  $\mu\text{m}$ 。从图 2 中 a3 图右上角内插的 SEM 照片可看出, 此时制备的四边菱形结构表面光滑, 棱角分明, 边界清晰稳定。从照片中箭头所指的  $\text{WO}_2$  微纳米片可看出, 沉积制备的  $\text{WO}_2$  微纳米片厚度不大, 在 OM 照片中呈现了明显的透光特性。相对于其它时间制备的样品, 1-3 号样品照片中的每个  $\text{WO}_2$  微纳米片中心还出现了一个生长核, 核尺寸大小为几百 nm 到几个  $\mu\text{m}$ , 说明二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片的生长过程应为 VLS 生长机制。依据文献研究结果[2], 在  $\text{WSe}_2$  辅助 CVD 制备  $\text{WO}_2$  微纳米片的过程中, 其厚度和横向尺寸对生长温度和生长时间非常敏感。我们的实验再次证明, 随着生长时间从 5 min 延长至 30 min, 生长的  $\text{WO}_2$  微纳米片的横向尺寸出现了明显的增加趋势。研究表明, 在  $\text{WSe}_2$  辅助 CVD 制备  $\text{WO}_2$  微纳米片的过程中, 为了得到结构完整、生长缺陷少的二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片, 在适当温度下, CVD 沉积时间至少应维持到 20~30 min。



**Figure 2.** Image of  $\text{WO}_2$  micro/nano plates prepared by CVD method: (a1) Image of sample No. 1-1 in Table 1 and the inset is image of  $\text{WO}_2$  micro/nano plate samples; (a2) Image of sample No. 1-2 in Table 1 and the inset is image of  $\text{WO}_2$  micro/nano plate samples; (a3) Image of sample No. 1-3 in Table 1 and the inset is image of  $\text{WO}_2$  micro/nano plate samples; (b1) SEM image of sample No. 2-1 in Table 2; (b2) SEM image of sample No. 2-3 in Table 2; (c1) OM image of sample No. 3-1 in Table 3 and the inset is SEM image of the corresponding sample; (c2) OM image of sample No. 3-3 in Table 3 and the inset is SEM image of the corresponding sample; (c3) SEM image of sample No. 3-5 in Table 3 and the inset is the SEM image of the corresponding sample; (c4) OM image of sample No. 3-6 in Table 3

**图 2.** CVD 法制备的  $\text{WO}_2$  微纳米片照片: (a1) 表 1 中 1-1 样品的照片, 内插图为微纳米  $\text{WO}_2$  样品的照片; (a2) 表 1 中 1-2 样品的照片, 内插图为微纳米  $\text{WO}_2$  样品的照片; (a3) 表 1 中 1-3 样品的照片, 内插图为微纳米  $\text{WO}_2$  样品的照片; (b1) 表 2 中 2-1 样品的 SEM 照片; (b2) 表 2 中 2-3 样品的 SEM 照片; (c1) 表 3 中 3-1 样品的 OM 照片, 内插图为对应样品的 SEM 照片; (c2) 表 3 中 3-3 样品的 OM 照片, 内插图为对应样品的 SEM 照片; (c3) 表 3 中 3-5 样品的 SEM 照片, 内插图为对应样品的 SEM 照片; (c4) 表 3 中 3-6 样品的 OM 照片

图 2 中的 b1 及 b2 照片分别为表 2 中对应的 2-1 及 2-3 样品。其中,为了研究比较  $\text{WSe}_2$  的辅助作用, 2-1 样品制备中, 没有添加  $\text{WSe}_2$  粉末, 2-2 为正常比例, 而 2-3 样品制备中加入了过量的  $\text{WSe}_2$  粉末, 3 个样品的其它制备参数都相同。从图 2 中 b1 照片可看出, 在无  $\text{WSe}_2$  粉末辅助作用下, 经 30 min 生长, 沉积物为多边形微纳米片, 有趋向四边菱形的生长趋势, 生成的微纳米片尺度大小不等, 约为几个  $\mu\text{m}$ , 边界也不清晰, 厚度也不均匀。从图 2 中 b2 照片可看出, 在过量  $\text{WSe}_2$  粉末的辅助作用下, 经 30 min 生长过程后, 沉积出的产物多为无定形的微纳米颗粒, 大小约为几个  $\mu\text{m}$ 。但图中箭头指示也表明, 其中也存在一些菱形的沉积物, 大小为几个  $\mu\text{m}$ , 菱形边界还比较清晰, 但其厚度较大, 与颗粒状沉积物类似, 表面不太均匀。2-2 号样品制备参数与 1-3 号样品一致, 前面已经说明, 在此条件下, 制备的样品外观为完美的四边菱形, 结构表面光滑, 棱角分明, 边界清晰稳定, 且呈现了一定的透光特性, 是结构较为完美的二维少层单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片。

文献研究发现[4] [7], 在 CVD 反应中, 在  $\text{WSe}_2$  的辅助下,  $\text{WO}_3$  表面与  $\text{WSe}_2$  之间的原子键由原来的物理吸附可转变生成 W-O 共价键。随着反应的进行,  $\text{WO}_3$  的表面 O 原子能够逐渐捕获接近  $\text{WSe}_2$  的 W 原子, 生成更多的 W-O 共价键, 促进 W 元素和 O 元素之间进行化学反应, 最终生成  $\text{WO}_2$ 。这说明, 利用  $\text{WO}_3$  粉末为原料, 采用 CVD 法制备单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片的过程中,  $\text{WSe}_2$  的粉末的辅助作用非常重要。因此, 在没有  $\text{WSe}_2$  的粉末的辅助作用下, 生长过程慢, 图 2 中的 b1 照片视界中的生成物就相对较少, 生成物的尺度也比较小。但当  $\text{WSe}_2$  的粉末过量时, 也会造成基片上产生更多的生长核, 因此, 图 2 中 b2 照片视界中的基片表面就出现了大量的三维颗粒物。这是由于过量的  $\text{WSe}_2$  辅助, 导致各晶面生长速度过快造成的。此时, 因生长核的生长速度较大, 沉积颗粒中缺陷也较多。综上所述, 只有在适量的  $\text{WO}_3$  和  $\text{WSe}_2$  粉末原子比的条件下, 在合适的温度和时间条件下, 才能生长出较大尺度的二维少层单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片。

图 2 中的 c1~c4 图片分别对应表 3 中的 3-1、3-3、3-5、3-6 号样品, 其中, 在沉积时间、 $\text{WO}_3$  和  $\text{WSe}_2$  粉末原子比参数不变的条件下, c1、c2、c3、c4 样品制备只是改变了沉积温度, 分别为:  $1100^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$  和  $1350^\circ\text{C}$ 。从图 2 中 c1 照片可看出, 因  $1100^\circ\text{C}$  温度较低, 化学反应动力能较弱, 沉积物都呈现颗粒状, 颗粒大小约为几个  $\mu\text{m}$  到几十  $\mu\text{m}$ , 每个颗粒的中心都可见生长核, 从生成的颗粒状沉积物中隐约可分辨出一定的棱角, 说明沉积晶粒也出现了一定的单晶生长趋势, 但整个图片中均未见明显的二维四菱形单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片。从 c1 照片左上角内插的 SEM 照片可看到, 放大后的颗粒状沉积物呈现了较明显的无规则生长特征, 其形状、晶界特征都与二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片差异较大, 说明生长温度过低不利于二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片的生长。

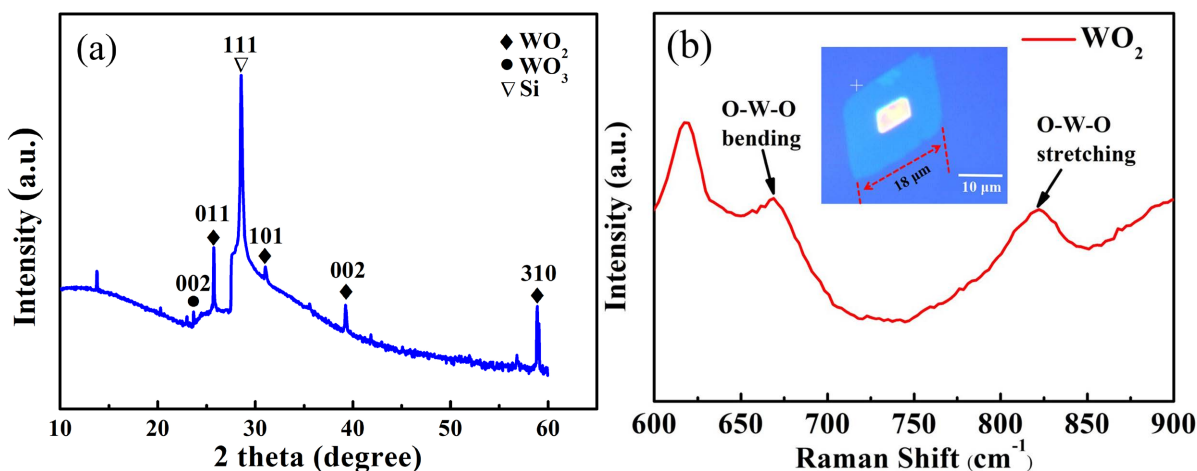
从图 2 中 c2 照片可看出, 在温度升高到  $1200^\circ\text{C}$  后, 化学反应能逐渐增强, 在  $\text{WSe}_2$  的辅助作用下, 二维四边菱形沉积物逐渐增多, 尺度大小约为几个  $\mu\text{m}$  到十几  $\mu\text{m}$ , 沉积物棱角分明, 单晶生长趋势明显。但从图 2 中 c2 照片右上角的内插 SEM 照片可看到, 放大后的四边菱形沉积物边界仍有不少缺陷, 说明在  $1200^\circ\text{C}$  生长条件下, 生成的二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片中仍存在生长缺陷, 此温度值并不是二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片的最佳生长温度。从图 2 中的 c3 照片可看出, 当生长温度继续升高到  $1300^\circ\text{C}$  后, 在热动力学及  $\text{WSe}_2$  的辅助下, 沉积出的二维  $\text{WO}_2$  微纳米片为较完美的四边菱形结构, 边长约为几个  $\mu\text{m}$  到几十  $\mu\text{m}$ 。微纳米片结构表面光滑, 棱角分明, 边界清晰。说明该沉积条件最有利于二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片的生长。图 2 中的 c3 照片右上角的内插照片给出了该条件下生长的另一个典型的四边菱形二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片照片, 可以看到, 其表面厚度均匀, 边界清晰, 二维单晶生长特征明显, 这与图 2 中 a3 图片的分析结果一致。从图 2 中的 c4 照片可看出, 当沉积温度继续升高到  $1350^\circ\text{C}$  后, 化学反应能变得更强烈, 在  $\text{WSe}_2$  的粉末的辅助作用下, 基片表面出现了大量尺度为几个  $\mu\text{m}$  到几十  $\mu\text{m}$  的颗粒状结晶, 颗粒表面呈现出明显的四边菱形界面, 图中箭头就指向了多个颗粒表面的四边菱形界面, 说明此时的沉积颗粒是三维单晶

结构。分析认为,当沉积温度达到 1350℃后,随生长时间的增加,生长核形成的微纳米颗粒在三个方向的尺寸迅速增加,生长过程将经历生长核-微纳米片-三维微纳米 WO<sub>2</sub> 单晶体三个生长过程,且形成的三维微纳米 WO<sub>2</sub> 单晶体的尺度比二维的 WO<sub>2</sub> 微纳米片都有一定增加。

通过以上实验对比,我们发现,为制备理想的大尺度二维单晶 WO<sub>2</sub> 微纳米片,CVD 生长温度不能过高,也不能太低;生长时间也不宜太短或太长。最佳的 CVD 管式炉中心温度为 1300℃,生长时间为 30 min,WO<sub>3</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 粉末质量比为 4:1。为了进一步研究样品真实的生长温度,我们采用热偶对 Si 基片区的温度进行了测定,在 CVD 管式炉中心温度为 1300℃时,处于下风方向的 Si 基片区的温度为 1050℃左右。同时,对比实验也发现,为保证二维单晶 WO<sub>2</sub> 微纳米片彼此间的独立生长,为后续样品测试提供方便,反应原料的克数也不宜太多,每次实验中,WO<sub>3</sub> 粉末的质量应控制在 0.1~0.2 g 之间。

为进一步分析实验制备出的微纳米片的晶体类型和结构,我们对不同条件下制备的样品进行了 XRD 衍射和 Raman 分析。图 3 分别给出了最佳条件下制备的典型微纳米片的 XRD 谱图和 Raman 谱图。通过将谱图 3(a)与标准 XRD 数据对比,发现图 3(a)衍射谱图中的最强衍射峰为来自衬底 Si(111)晶面的衍射峰(JCPDS, PDF 27-1402),其它的次级强度衍射峰分别对应单晶 WO<sub>2</sub> 的(011)、(101)、(002)和(310)晶面的衍射峰(JCPDS, PDF 32-1393)。同时,图 3(a)的 XRD 衍射图谱中还发现了非常微弱的 WO<sub>3</sub> (011)晶面的衍射峰,我们认为这是由于 CVD 沉积过程中,少量的 WO<sub>3</sub> 反应原料直接蒸发沉积在基片造成的。因此,采用 WSe<sub>2</sub> 辅助 CVD 法制备出的表面光滑,棱角分明,边界清晰的微纳米片确为单晶 WO<sub>2</sub> 微纳米片。图 3(b)为最佳生长条件下制备的典型微纳米片的 Raman 谱图,测试中使用了波长为 532 nm 的激光器。谱图中的内插照片为被分析的 WO<sub>2</sub> 微纳米片样品的原位成像照片,可看到,该样品呈现了典型的四边菱形结构,边长约为 18 μm。通过对比分析,发现该 Raman 谱图中位于 668 cm<sup>-1</sup> 和 822 cm<sup>-1</sup> 的两个宽峰分别对应 WO<sub>2</sub> 中 O-W-O 原子间的弯曲和拉伸振动峰,左边 622 cm<sup>-1</sup> 附近的未标定的 Raman 峰也是 WO<sub>2</sub> 的呼吸振动峰。这进一步说明,制备出的样品确为二维单晶 WO<sub>2</sub> 微纳米片[10]。

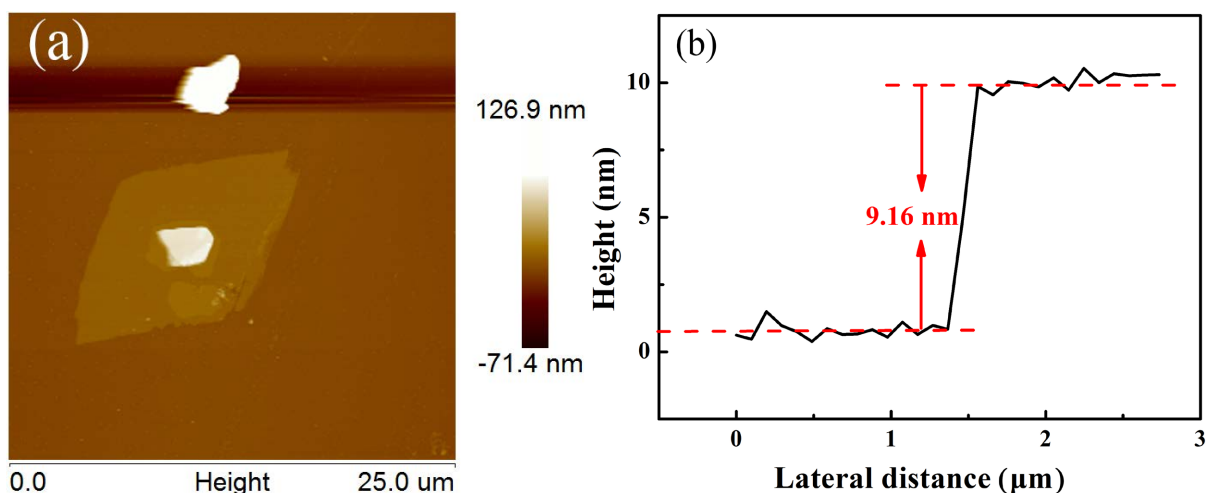
为了进一步分析在最佳条件下制备出的四边菱形二维单晶 WO<sub>2</sub> 微纳米片的层数和厚度,利用原子力显微镜(AFM)对样品进行了测试分析。图 4 为最佳制备条件下,在热氧化 Si 片上沉积得到的二维单晶 WO<sub>2</sub> 微纳米片的 AFM 形貌像和厚度分析图。从图 4(a)的 AFM 形貌图可看出,沉积的二维单晶 WO<sub>2</sub> 微纳米片样品呈现了清晰的四边菱形结构,表面平整光滑,边界清晰。因剥离转移,导致该单晶 WO<sub>2</sub> 微纳



**Figure 3.** (a) XRD pattern of the single-crystal WO<sub>2</sub> micro/nano plate; (b) Raman pattern of the single-crystal WO<sub>2</sub> micro/nano plate and the inset is the *in situ* image of the analyzed single-crystal WO<sub>2</sub> micro/nano plate in the Raman test

图 3. (a) 单晶 WO<sub>2</sub> 微纳米片的 XRD 谱图; (b) 单晶 WO<sub>2</sub> 微纳米片的拉曼光谱图,内插为被分析的单晶 WO<sub>2</sub> 微纳米片样品的拉曼原位成像照片

米片边角出现了一定的钝化,但不影响测试结果。测试发现,该  $\text{WO}_2$  微纳米片边长约  $10\ \mu\text{m}$ , 二维结构特征明显,其中心还存在一个尺度约为  $3\ \mu\text{m}$  的生长核,这与图 2 中的测试照片一致。图 4(b)给出了对应样品形貌的图横截面高度分析曲线,可看出,其平均厚度约为  $9.16\ \text{nm}$ ,按照文献数据[2] [8],方向为(011)的  $\text{WO}_2$  晶面,其面间距约为  $0.34\ \text{nm}$ ,说明该二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片的层数约为 26 层,因此,在最佳生长条件下,最佳制备条件下沉积的二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片就具有一定的透光性。



**Figure 4.** (a) Atomic Force Microscope (AFM) image of prepared two-dimensional single-crystal  $\text{WO}_2$  micro/nano plate; (b) Thickness analysis chart for the corresponding  $\text{WO}_2$  micro/nano plate

**图 4.** (a) 制备的二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片的 AFM 图片; (b) 对应  $\text{WO}_2$  微纳米片的厚度分析图

### 3.2. 二维单晶 $\text{WO}_2$ 微纳米片的光电特性分析

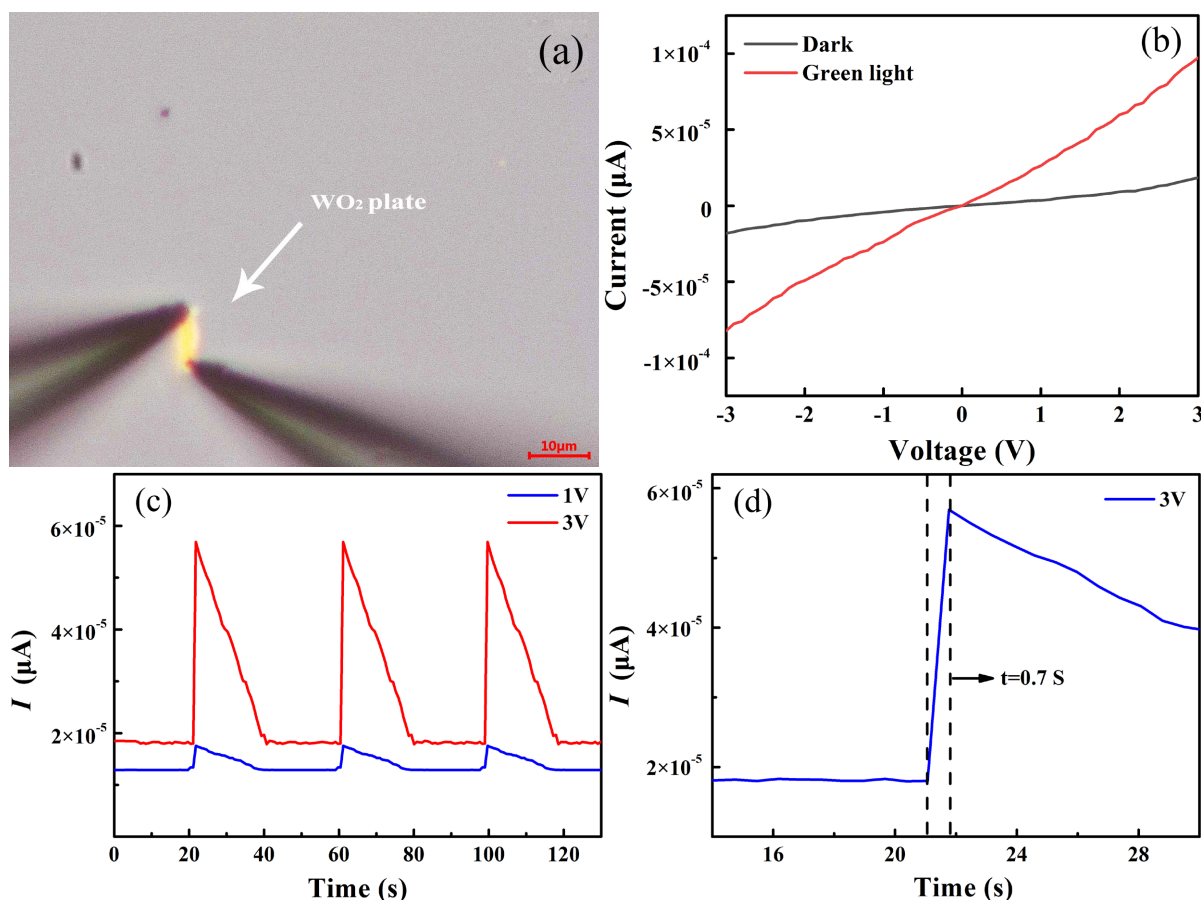
为研究分析二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片的光电特性,在光学显微镜辅助下,利用  $500\ \text{nm}$  钨探针的针尖直接接触二维四边菱形单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片的两端,形成良好的欧姆接触,制备出了一个典型的二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米器件。图 5(a)给出了一个可进行光电测量的两端器件的 OM 照片。随后,利用 4200-SC 半导体特性测试仪,在暗室及波长为  $520\ \text{nm}$  的固体激光器(光照度:  $1000\ \text{Lux}$ )照射下,对器件的  $I$ - $V$  特性及光电响应特性进行了测试分析。从图 5(a)的 OM 照片中可看出,制备出的二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片尺度较大,这种尺度的二维四边菱形单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片可满足催化、磁学应用、光电器件等应用的基本要求。

图 5(b)为在不同光照条件下,对制备的  $\text{WO}_2$  微纳米片器件外加正反向电压下得到的  $I$ - $V$  曲线。可看到,在暗室和光照条件下,其  $I$ - $V$  曲线基本为直线,说明制备的二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米具有金属导电特性,这就为其在催化、磁学及储能领域的应用奠定了基础。这个结果也与文献理论和实验研究结论一致[4]。相对于暗室条件下的  $I$ - $V$  曲线,在光源照射下,样品的电流值大小出现了 1 个数量级的增加,这主要是光照使  $\text{WO}_2$  微纳米片中出现了大量的光生载流子造成的。

图 5(c)给出了器件在光源照射下,其光电流与时间的  $I$ - $t$  关系曲线。测试中,器件两端分别外加  $1.0\ \text{V}$  和  $3.0\ \text{V}$  的偏压,以  $20\ \text{s}$  为周期,循环开关照射光源,器件显示了明显的光电响应特性。从图 5(c)中可看出,随着辐照光源的开启,器件的光电流曲线从开始的接近零值迅速增大,出现了一个明显的垂直脉冲上升沿并达到饱和。随后,因金属特性的  $\text{WO}_2$  微纳米片中束缚电子都被光子激发逃逸,并被外加电场加速输运到阴极,器件中也没有更多的后续电子激发补充,加上声子散射及电阻损耗,其电流值就出现了逐渐下降趋势;关闭光源时,器件电流会迅速下降并快速接近暗电流值。在  $1.0\ \text{V}$  和  $3.0\ \text{V}$  的偏压作用下,器件的饱和暗电流大小分别为  $2.3 \times 10^{-5}\ \mu\text{A}$  和  $5.7 \times 10^{-5}\ \mu\text{A}$ ,说明较大的外加偏压可获得更大的光电电流。为了进一步分析器件在外加电压下的光电流的变化特性,图 5(d)给出了在外加偏压为  $3.0\ \text{V}$  的条件



下,  $\text{WO}_2$  微纳米片器件的精细光电流的响应时间变化曲线。从该曲线可看出, 随着光源的开启, 器件的光电流在 0.7 秒的时间内, 就从暗电流的  $2 \times 10^{-5} \mu\text{A}$  增大到  $5.7 \times 10^{-5} \mu\text{A}$ , 并达到饱和, 随后, 逐渐下降。并在光源关闭后, 迅速降为暗电流值。以上结果说明, 金属特性的四边菱形单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片在光电测试中正确地反映了辐照光源亮度的变化情况。器件在外加 3.0 V 偏压下, 最大光电流的幅值约为  $5.7 \times 10^{-5} \mu\text{A}$ , 并在 100 次周期循环测试中都表现出了很好的重复响应特性。但因制备的二维  $\text{WO}_2$  微纳米片为金属特性, 其光电流大小仍有待通过掺杂改性及复合等方法进行提升改善。



**Figure 5.** (a) OM image of tungsten probe in contact with the single-crystal  $\text{WO}_2$  micro/nano plate; (b)  $I$ - $V$  curve of  $\text{WO}_2$  micro/nano plate under different illumination conditions; (c)  $I$ - $t$  curve of  $\text{WO}_2$  micro/nano plate under different applied voltages; (d) Response time curve of photocurrent of the  $\text{WO}_2$  micro/nano plate under the 3V applied voltage

**图 5.** (a) 钨探针与单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片接触的 OM 照片; (b) 不同光照条件下  $\text{WO}_2$  微纳米片的  $I$ - $V$  曲线; (c) 外加不同偏压下  $\text{WO}_2$  微纳米片的  $I$ - $t$  曲线; (d) 在 3 V 外加电压作用下,  $\text{WO}_2$  微纳米片光电流的响应时间变化曲线

#### 4. 结论

研究发现, 采用  $\text{WSe}_2$  辅助 CVD 方法, 以  $\text{WO}_3$  和  $\text{WSe}_2$  粉末为原料, 在较低的沉积温度下, 为制备彼此分立的大尺度二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片, 生长时间、炉管中心温度和  $\text{WO}_3$  和  $\text{WSe}_2$  粉末质量比是影响二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片生长质量和形貌的关键因素。研究发现, 生长温度不能过高, 也不能太低; 生长时间也不宜太短或太长。最佳的制备参数为: 中心温度为  $1300^\circ\text{C}$ , 生长时间为 30 min,  $\text{WO}_3$  和  $\text{WSe}_2$  粉末质量比为 4:1。每次实验中,  $\text{WO}_3$  粉末的质量应控制在 0.1~0.2 g 之间。

沉积制备的二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片呈现了清晰的四边菱形结构, 表面平整光滑, 边界清晰, 厚度均匀。样品尺寸约为几个  $\mu\text{m}$  到几十  $\mu\text{m}$ , 厚度约为几个 nm 到几十 nm, 具有一定的透光性。完全满足催化、

磁学应用、光电器件等应用的基本要求。

利用二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片可制备出两端器件，对其  $I$ - $V$  特性及光电响应特性进行测试，发现二维单晶  $\text{WO}_2$  微纳米片的  $I$ - $V$  特性呈直线关系，并呈现出了明显的金属特性。在光电测试中，可正确地反映外界辐照光源亮度的变化，并在 100 次周期循环测试中表现出了很好的重复响应特性。

## 基金项目

国家自然科学基金资助项目(61076104, 11847303)、大连市科技创新基金重点资助项目(2019J12GX036)对本研究工作提供了资金支持。

## 参考文献

- [1] 刘阳, 李梦轲, 李旺, 等. 二维单层  $\text{MoS}_2$  半导体材料的制备及光电特性研究[J]. 材料科学, 2022, 12(2): 136-146. <https://doi.org/10.12677/ms.2022.122014>
- [2] Sahoo, B.B., Pandey, V.S., Dogonchi, A.S., Mohapatra, P.K., Thatoi, D.N., Nayak, N. and Nayak, M.K. (2023) A State-of-Art Review on 2D Material-Boosted Metal Oxide Nanoparticle Electrodes: Supercapacitor Applications. *Journal of Energy Storage*, **65**, Article ID: 107335. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107335>
- [3] Xie, H.G., Li, Z., Cheng, L., Haidry, A.A., Tao, J.Q., Xu, Y., Xu, K., Ou, J.Z. (2022) Recent Advances in the Fabrication of 2D Metal Oxides. *iScience*, **25**, Article ID: 103598. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103598>
- [4] Lyu, C.G., Zhang, L.H., Zhang, X., Zhang, H.M., Xie, H.G., Zhang, J.H., Liu, Y.F., Liu, Y., Wu, R.X., Zhang, J.R., Zha, C.Y., Wang, W., Wan, Z., Li, B., Zhu, C., Ma, H.F., Duan, X.D. and Wang, L. (2023) Controlled Synthesis of Sub-Millimeter Nonlayered  $\text{WO}_2$  Nanoplates via a  $\text{WSe}_2$ -Assisted Method. *Advanced Materials*, **35**, e2207895. <https://doi.org/10.1002/adma.202207895>
- [5] Late, D.J., Kashid, L.R.V., Rout, C.S., More, M.A. and Joag, D.S. (2010) Low Threshold Field Electron Emission from Solvothermally Synthesized  $\text{WO}_{2.72}$  Nanowires. *Applied Physics A*, **98**, 751-756. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5536-0>
- [6] Wang, Q., Zhang, J., Li, Q., Guo, X.J. and Zhang, L. (2020) Fabrication of  $\text{WO}_2/\text{W}@\text{C}$  Core-Shell Nanospheres for Voltammetric Simultaneous Determination of Thymine and Cytosine. *Microchimica Acta*, **187**, 62-72. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3987-3>
- [7] Coskun, S. and Koziol, K.K.K. (2016) Synthesis of High Aspect Ratio  $\text{WO}_2$  Nanostructures. *Journal of Nanoparticle Research*, **18**, 51-63. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3360-y>
- [8] Chen, H., Sun, W.J., Hu, X.M., Wang, Q., Wu, T., An, S., Ding, C.Y., Chen, C.M., Huang, L.H. and Wang, N. (2023) Additive  $\text{WO}_2$  Promotes Ni-Based Catalyst for Hydrogen Production from Auto-Thermal Reforming of Acetic Acid. *Fuel*, **339**, Article ID: 126914. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126914>
- [9] Li, N., Gao, X.Y., Su, J.H., Gao, Y.Q. and Ge, L. (2023) Metallic  $\text{WO}_2$ -Decorated  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  Nanosheets as Noble-Metal-Free Photocatalysts for Efficient Photocatalysis. *Chinese Journal of Catalysis*, **47**, 161-170. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(22\)64210-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(22)64210-4)
- [10] Xu, J., Guo, H.B., Huo, K.F. and Li, Y.Y. (2022) Heterogeneous  $\text{WO}_2/\text{WS}_2$  Microspheres Synergized with Reduced Graphene Oxides with High Rate Capacity for Superior Sodium-Ion Capacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **920**, Article ID: 116598. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116598>