

Preparation and Photoelectric Properties of Tungsten Disulfide (WS₂) Films

Ke Xu, Xin Ding, Cheng Xu, Lin Zhu, Yuxin Sang, Xiying Ma*

School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou Jiangsu
Email: 1159233394@qq.com, *maxy@mail.usts.edu.cn

Received: Aug. 1st, 2019; accepted: Aug. 14th, 2019; published: Aug. 21st, 2019

Abstract

A large-area uniform WS₂ thin film was prepared on Si substrate by chemical vapor deposition (CVD) using WS₂ saturated solution as raw material and argon as transport gas. The crystal structure and surface morphology of the films were analyzed by X-ray diffraction and atomic force microscopy. It was found that WS₂ films grown by this method had good crystallinity and large area uniformity. The absorption characteristics were measured by a spectrophotometer, and it was found that the sample had strong light absorption near 737 nm. Finally, the *I-V* characteristic curve of WS₂/Si heterojunction formed by tungsten sulfide thin film and silicon substrate was studied. It was found that the heterojunction device had good volt-ampere characteristics. In addition, the heterojunction had significant photovoltaic effect in the visible region under illumination, which indicated that it could be used to fabricate novel tungsten sulfide two-dimensional photoelectronic devices.

Keywords

WS₂, Thin Films, Chemical Vapor Deposition (CVD), Photoelectric Properties

硫化钨薄膜的制备及光电特性研究

许珂, 丁馨, 徐铖, 朱琳, 桑雨欣, 马锡英*

苏州科技大学数理学院, 江苏 苏州
Email: 1159233394@qq.com, *maxy@mail.usts.edu.cn

收稿日期: 2019年8月1日; 录用日期: 2019年8月14日; 发布日期: 2019年8月21日

摘要

以硫化钨(WS₂)饱和溶液为原料, 氩气为输运气体, 采用化学气相沉积法(CVD)在硅衬底上制备了大面积

*通讯作者。

均匀的硫化钨薄膜。利用X射线衍射和原子力显微镜分析了薄膜的晶体结构及表面形貌,发现该方法生长的WS₂薄膜结晶性良好,表面大面积均匀。并利用分光光度计测量了薄膜的光吸收特性,研究发现样品在737 nm附近有很强的光吸收。最后,研究了硫化钨薄膜与硅衬底形成的WS₂/Si异质结的*I-V*特性曲线,发现该异质结器件具有良好的伏安特性;另外,光照下,该异质结在可见光区具有显著的光伏效应,说明可用于制备新型硫化钨二维光电子器件。

关键词

二硫化钨(WS₂), 薄膜, 化学气相沉积(CVD), 光电特性

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

2004年,英国两位科学家成功从石墨中剥离出具有优异力学、热学和电学特性的单层石墨烯,使其成为当今的研究热点[1][2][3][4]。但由于石墨烯为“零带隙”,限制了在放大器、逻辑电路及光电子器件中的应用。过渡金属硫族化合物,如MoS₂[5]、MoSe₂[5]、WS₂[5]等单原子层二维材料,因具有较大的直接带隙,可用于制备高效率的光电子器件也受到了相当多的关注。

过渡金属WS₂呈层状结构,层与层间由弱范德瓦尔斯力结合,也容易剥离为单层或数层的类石墨烯二维材料[6][7][8]。WS₂二维材料因其优异的光响应和吸收特性,在光催化、光电探测、光伏等领域具有较好的应用前景。如S. Bellani等[9]将数层高容量的WS₂薄片阳极与常规石墨阴极和组合在一起,研发了一种新型高效的WS₂/石墨双离子电池(DIB)。樊等[10]用气相沉积法研究了不同堆叠方式下WS₂螺旋纳米板的可控生长,为螺旋纳米结构在未来的光电器件中的新应用提供了有力的科学依据。M. O. Valappil等[11]通过电化学合成发光WS₂量子点,为制备零维带隙纳米材料开辟了一条新的途径。Matthew Z. Bellus等[12]证明了电荷从WS₂单分子层到超薄非晶态黑磷层可以有效激发转移。Archana Raja等[13]研究了单层和双层WS₂样品激子线宽的室温统计,并进一步建立了激子-声子相互作用的微观框架,从而应用于自然发生和人工制备的多层结构。王等[14]通过静电组装技术制备了金纳米簇-硫化钨片纳米复合材料,并考察了Au-WS₂催化NCs/TMB/H₂O₂显色反应条件对此纳米复合材料类过氧化物酶活性的影响。此外,WS₂在工业领域一直有着广泛的应用,如作固体润滑剂[15][16]、光催化剂[17][18]及应用于场发射、场效应晶体管、传感器等[19]领域。

本文采用CVD法,在硅衬底上制备了大面积均匀的WS₂薄膜。利用原子力显微镜(AFM)、X射线衍射仪(XRD)对样品表面形貌和结构进行了表征,并利用分光光度计分析了WS₂的光吸收特性,最后研究了WS₂/Si异质结的*I-V*特性。

2. 实验

2.1. 实验设备和材料

实验采用CVD法制备WS₂薄膜,实验装置如图1所示。该装置由五部分组成:温控加热系统、真空抽气系统、进气系统、气体流量计及水浴加热系统。采用化学纯的WS₂粉末为原料,衬底材料为Si(111)片,其它原料为去离子水、稀HF酸溶液、纯净的氩气(纯度99.999%)。

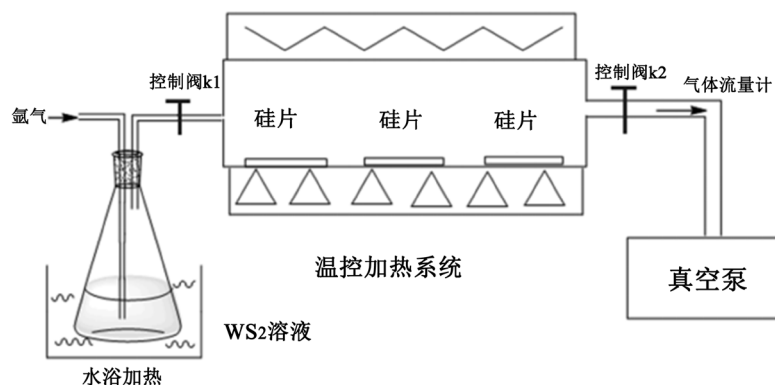


Figure 1. Schematic diagram of experimental facilities
图 1. 实验装置示意图

2.2. 样品制备及分析

实验前先将切好的硅衬底浸泡在 5% 的稀氢氟酸溶液中浸泡 10 min 以去除表面致密的 SiO_2 ，然后放入装有乙醇和去离子水的超声波清洗机中清洗，去除表面杂质，再将 Si 片依次逐个吹干后均匀、等距离地放置于石英管中，密封后打开真空泵，对反应装置(石英管)进行抽气至真空状态(压强为 10^{-2} pa)。

实验条件：反应温度(900°C)、反应时间(20 min)、水浴箱温度($80^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$)。达到反应温度后，将氩气以 $25\text{ cm}^3/\text{min}$ 流速通入 WS_2 饱和溶液，使其携带 WS_2 饱和蒸汽分子进入石英管，在 Si 衬底表面通过吸附、沉积形成 WS_2 薄层。通气结束后，再将石英管的温度升高至 900°C 。反应结束后，依次关闭加热箱、气体阀控装置、真空泵，切断电源，待石英管温度降至常温时，从石英管中取出样品，放入培养皿中待测。

样品制备完成后，利用原子力显微镜(AFM)、X 射线衍射仪(XRD)观察样品的结构和表面形貌，并利用分光光度计、 $I-V$ 测试仪研究样品的光电特性。

3. 实验结果与分析

利用原子力显微镜(AFM)对 WS_2 薄膜表面进行了表征，其三维形貌图如图 2 所示。可以看出，所制备的硫化钨薄膜表面非常光滑、均匀，沿垂直方向可观察到 WS_2 薄膜呈明显的层状分布。

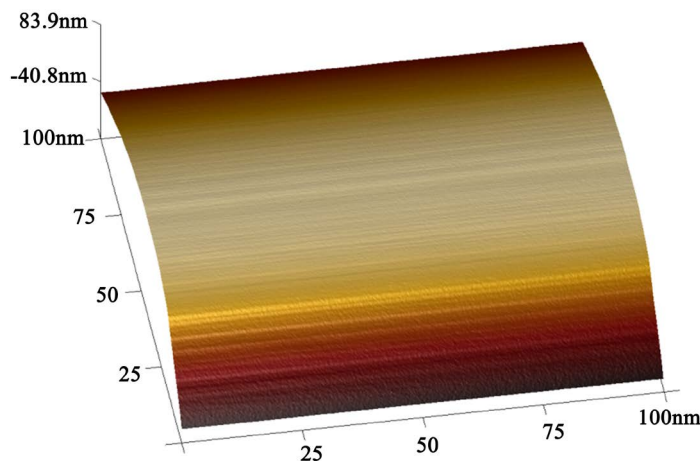


Figure 2. WS_2 surface AFM morphology diagram
图 2. WS_2 的表面 AFM 形貌图

利用 X 射线衍射仪(XRD)对 WS_2 薄膜的晶体结构进行了分析。如图 3 所示, WS_2 薄膜在衍射角 $2\theta = 25.66^\circ$ 、 27.20° 、 58.78° 处有明显的衍射峰, 与 WS_2 晶体 XRD 的标准卡片对比可知, 25.66° 处为无序峰, 而 27.20° 与 58.78° 处的衍射峰分别对应 WS_2 晶体的(004)和(110)晶面[15], 其中 27.20° 处的衍射峰最强, 说明 WS_2 薄膜在(004)晶面具有优先生长的趋势。另外, 衍射峰都呈线状, 具有很窄的半高宽, 说明生长的硫化钨薄膜具有良好的结晶度和均匀的尺寸。以(004)晶面的衍射峰为例, 根据谢乐(Scherrer)公式 $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ ($K = 0.89$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 可估算出 WS_2 薄膜的晶粒尺寸为 24.53 nm 。

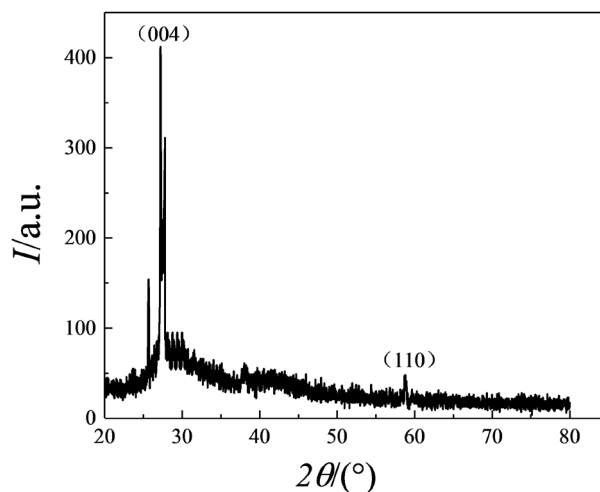


Figure 3. WS_2 film XRD diffraction map

图 3. WS_2 薄膜 XRD 衍射图

利用 UV-3600 紫外-可见分光光度计测量了所制备硫化钨薄膜的反射谱。图 4 可以看出, 在 231、312、475、577、671 和 737 nm 波长处有反射极小值, 即吸收极大值, 说明薄膜在这些波段具有较强的光吸收。通过计算, 671 nm 处的吸收峰对应的 WS_2 薄膜带隙宽度为 1.85 eV 。同时, WS_2 薄膜在 737 nm 处有很强光吸收, 可将其看做硫化钨薄膜的光吸收限, 对应的带隙宽度为 1.68 eV 。以上结果表明, 900°C 生长的 WS_2 薄膜的光吸收特性良好, 可见光区有较强的吸收, 可产生显著的光伏效应, 因此, 可将其用于制造高效的太阳能电池和光电探测器等光电器件。

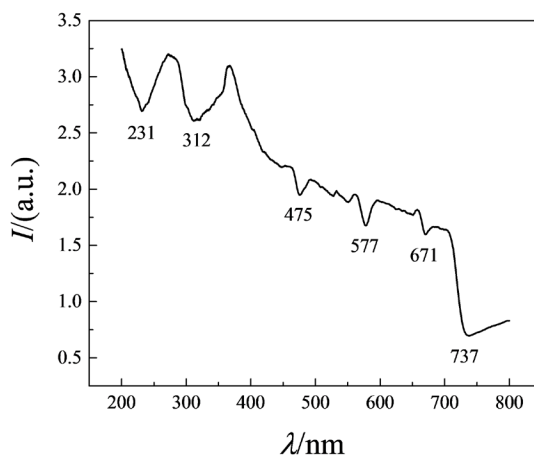


Figure 4. WS_2 film reflection spectrum

图 4. WS_2 薄膜的反射谱

利用 E4908A 电容 - 电压测试仪测量了有光照(光照强度 100 mW/cm^2 , 光的波长范围 $190 \text{ nm} \sim 1100 \text{ nm}$) 和无光照条件下 WS_2/Si 异质结的 I - V 特性曲线, 如图 5 所示。测量前, 在薄膜表面和硅片背面镀上镍电极, 并使得电极与薄膜表面呈欧姆接触。无光照时, WS_2/Si 异质结在正向偏压下电流随电压的增大呈指数级增加, 反向偏压下则随电压的增加而缓慢增加, 说明该异质结具有良好的整流特性。利用疝灯照射薄膜表面, WS_2/Si 异质结的 I - V 特性曲线近乎直线, 说明该异质结器件具有良好的伏安特性。与无光照相比, 异质结电流呈显著增大趋势。反向偏压下该异质结具有显著的开路电压和短路电流, 其饱和光电流(短路电流 I_{sc})为 $2.14 \times 10^{-3} \text{ mA}$, 开路电压(U_{oc})为 6 mV , 如图 5(b)所示。光电流显著增加, 说明 WS_2 薄膜对光有较强吸收, 从而使异质结中载流子数目增多, 光电流和开启电压显著增强。因此, WS_2/Si 还具有显著的光伏效应, 可用于制备高效的太阳能电池等光电子器件。

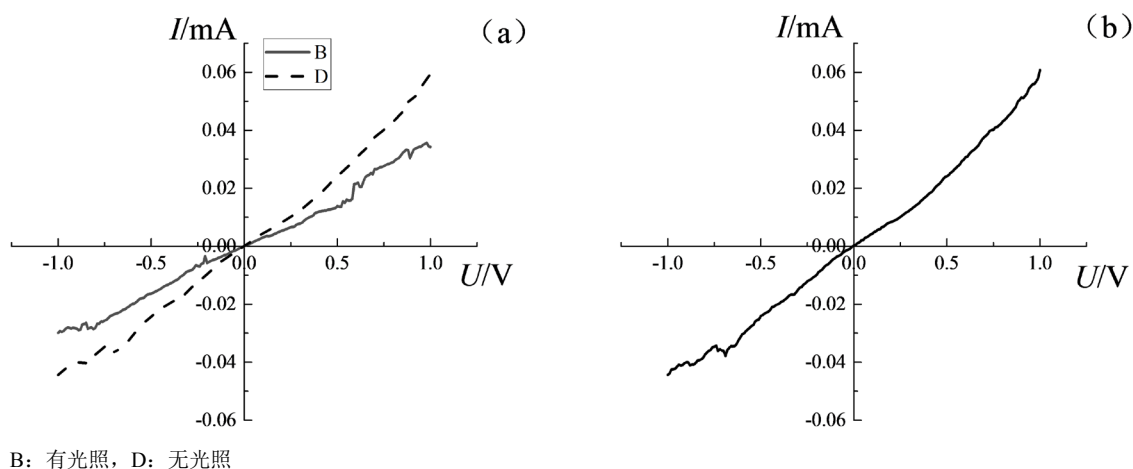


Figure 5. (a) The I - V characteristic curve of WS_2 ; (b) Partial enlarged drawing
图 5. (a) WS_2 的 I - V 特性曲线; (b)局部放大图

4. 结论

本文采用 CVD 法, 以 WS_2 饱和溶液为原材料, 氩气为载运气体, 在生长温度 900°C , 氩气流量 $25 \text{ cm}^3/\text{min}$, 反应时间 20 min 的条件下, 成功制备了大面积均匀的硫化钨薄膜。同时, 发现 WS_2 薄膜具有良好的光学特性, 在 737 nm 附近有很强的光吸收。另外, 还发现 WS_2 薄膜与硅衬底构成的 WS_2/Si 异质结有良好的整流特性, 光照下具有较显著的光伏效应, 可用来制备新型超薄的光电子器件等器件。本文研究结果对于制备基于 WS_2 的半导体器件具有重要的意义。

参考文献

- [1] Huang, X., Yin, Z., Wu, S., *et al.* (2011) Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Small*, **7**, 1876-1902. <https://doi.org/10.1002/sml.201002009>
- [2] Han, W., Kawakami, R.K., Gmitra, M. and Fabian, J. (2014) Graphene Spintronics. *Nature Nanotechnology*, **9**, 794-807. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.214>
- [3] Li, X., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A.A. and Xie, J. (2016) Graphene in Photocatalysis: A Review. *Small*, **12**, 6640-6696. <https://doi.org/10.1002/sml.201600382>
- [4] Bolotin, K.I., Sikes, K.J., Jiang, Z., *et al.* (2008) Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. *Solid State Communications*, **146**, 351-355. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>
- [5] Wang, H., Li, C., Fang, P., Zhang, Z. and Zhang, J.Z. (2018) Synthesis, Properties, and Optoelectronic Applications of Two-Dimensional MoS_2 and MoS_2 -Based Heterostructures. *Chemical Society Reviews*, **47**, 6101-6127. <https://doi.org/10.1039/C8CS00314A>

- [6] 李云朋, 陈友虎, 田天, 等. 无卷边单分子层 WS₂ 纳米片原子结构的高分辨电子显微术研究[J]. 电子显微学报, 2017, 36(2): 96-102.
- [7] 李松田, 曹可生, 刘伟丽, 等. 饼干状二硫化钨纳米片的制备与结构表征[J]. 化学研究, 2013, 24(6): 558-560.
- [8] 孙克辉, 韦钦, 罗文东, 等. 纳米 WS₂ 固体润滑材料的制备与微观结构分析[J]. 矿冶, 2001, 10(1): 46-49.
- [9] Bellani, S., Wang, F., Longoni, G., *et al.* (2018) WS₂-Graphite Dual-Ion Batteries. *Nano Letters*, **18**, 7155-7164. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03227>
- [10] Fan, X., Zhao, Y., Zheng, W., *et al.* (2018) Controllable Growth and Formation Mechanisms of Dislocated WS₂ Spirals. *Nano Letters*, **18**, 3885-3892. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01210>
- [11] Valappil, M.O., Anil, A., Shaijumon, M., Pillai, V.K. and Alwarappan, S. (2017) A Single-Step Electrochemical Synthesis of Luminescent WS₂ Quantum Dots. *Chemistry*, **23**, 9144-9418. <https://doi.org/10.1002/chem.201701277>
- [12] Bellus, M.Z., Yang, Z., Zereszki, P., Hao, J., Lau, S.P. and Zhao, H. (2019) Efficient Hole Transfer from Monolayer WS₂ to Ultrathin Amorphous Black Phosphorus. *Nanoscale Horizons*, **4**, 236-242. <https://doi.org/10.1039/C8NH00234G>
- [13] Raja, A., Selig, M., Berghäuser, G., *et al.* (2018) Enhancement of Exciton-Phonon Scattering from Monolayer to Bilayer WS₂. *Nano Letters*, **18**, 6135-6143. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01793>
- [14] 王文俊, 吴燕虹, 林秀玲, 等. Au 纳米簇-WS₂ 纳米片复合材料的合成及类过氧化物酶活性研究[J]. 分析化学, 2018, 46(10): 1545-1551.
- [15] 池雯, 王欢, 司琴, 等. 球磨-固相烧结合成 WS₂ 六方纳米片及其摩擦学性能[J]. 机械工程材料, 2014, 38(12): 87-91.
- [16] 唐国钢, 李长生, 唐华, 等. WS₂ 纳米棒的合成及其摩擦学性能[J]. 无机化学学报, 2011, 27(7): 1368-1372.
- [17] 吴勇川, 刘中敏, 李亚茹, 等. 构建 2D-2DTiO₂ 纳米片/层状 WS₂ 异质结用以增强可见光响应光催化活性[J]. 催化学报, 2019, 40(1): 60-69.
- [18] 杜意恩, 白杨, 刘毓芳, 等. 超声分散法制备 WS₂/TiO₂ 复合光催化剂及其光催化性能[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2017, 54(4): 829-834.
- [19] 尤运城, 曾甜, 刘劲松, 等. 类石墨烯二硫化钨薄膜的化学气相沉积法制备及其应用[J]. 化学进展, 2015, 27(11): 1578-1590.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询;
或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-086X, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/> 顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: nat@hanspub.org