

MoO₃ 覆盖层对 MoS₂ 基光伏型光电探测器性能的影响*

王婉玉¹⁾ 石凯熙^{1)†} 李金华^{1)‡} 楚学影¹⁾
方铨²⁾ 匡尚奇¹⁾ 徐国华¹⁾

1) (长春理工大学物理学院, 长春 130022)

2) (长春理工大学, 高功率半导体激光器国家重点实验室, 长春 130022)

(2023 年 3 月 27 日收到; 2023 年 4 月 27 日收到修改稿)

基于范德瓦耳斯力的异质结构为设计和研究高性能光电器件提供了无限的可能. 本文报道了一种基于 MoS₂/MoO₃ 的光伏型光电探测器, 为了实现光伏性能, 实验构建 Au/MoS₂ 的非对称肖特基接触. 为提高其光电性能, 实验采用超薄的 MoO₃ 作为覆盖层构建 MoS₂/MoO₃ 异质结, 利用 MoO₃ 可见光吸收特性及良好的光透过性增加 MoS₂ 材料内参与导电的电子. 实验通过原子层沉积 (ALD) 法制备 MoO₃, 并通过调控厚度来优化器件的光响应性能. 研究表明, 覆盖层 MoO₃ 越薄异质结光吸收效率越高, 且抑制暗电流增益的效果越显著. 相比单一的 MoS₂ 基光伏型光电探测器, MoS₂/MoO₃ 异质结器件光响应度增强近 10 倍, 响应度高达 916.121 A/W, 探测率约 2.74×10^{11} Jones, 响应时间约 73 μ s, 有效解决平面型光伏器件响应度低的问题. 本研究通过异质结构设计及其覆盖层的厚度优化, 成功实现对平面型 MoS₂ 基光伏器件的光电性能改善, 为未来开发高性能 MoS₂/氧化物异质结光电探测器提供参考方案.

关键词: MoS₂, MoO₃, 异质结, 光伏型光电探测器

PACS: 73.40.Kp, 85.60.Gz

DOI: 10.7498/aps.72.20230464

1 引言

光伏型光电探测器可以在没有外部电源的情况下实现自驱动的光电检测, 同时具备快速的响应速度、较低的暗电流以及良好的光探测率等特点, 在发展高性能、低功耗、超集成的小型光电探测系统中极为重要^[1–3]. 二硫化钼 (MoS₂) 作为过渡金属硫族化合物 (TMDCs) 的代表材料, 由于其可调谐的带隙 (1.2–1.8 eV)、较宽的光谱吸收范围

(350–950 nm)、优异的光吸收效率 (10%) 以及良好的电子迁移率 (~ 200 cm²/(V·s)) 等优势, 成为光伏型光电探测器领域的研究热点^[4–6]. 传统 MoS₂ 基光伏型光电探测器是通过与其他 p 型半导体材料构建 p-n 结实现的, 但是这种垂直排列的 p-n 结往往面临光辐照面积有限带来的响应度低的问题. 而通过构建非对称肖特基接触的平面型光伏器件, 可以将光辐照面积扩大到整体材料表面, 有效提高器件的光吸收效率: 当半导体材料与金属电极产生非对称肖特基接触时, 在材料两端会形成大小

* 国家自然科学基金 (批准号: 62174015)、吉林省科技厅项目 (批准号: YDZJ202301ZYTS488)、吉林省教育厅项目 (批准号: JJKH20210798KJ, JJKH20230795KJ)、教育部“111”创新引智项目 (批准号: D17017) 和吉林省国际科技合作项目 (批准号: 20190701029GH) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: shikaixi@cust.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: lijh@cust.edu.cn

不同、方向相反的势垒高度,能间接引起系统内产生净电流,获得基于单一材料的平面型光伏器件^[1,7-9].然而,由于 MoS₂ 原子级厚度(单层 0.65 nm)限制了材料的光吸收总量,在已报道的大多数平面型 MoS₂ 基光伏器件中,光响应度(R)仍停留在 mA/W 量级,因此有必要设计高光吸收效率的材料体系或构建新型的器件结构,进一步提高响应度以改善弱光探测能力^[9,10].

设计复合不同带隙的半导体材料去构建异质结,有助于调控材料的电学性质,获得高性能的光电子器件^[11-16]. MoS₂ 是表面不存在自由悬空键的层状晶体结构,具有不考虑晶格匹配与其他材料构建范德瓦耳斯异质结构的特点,为制备高光响应性能的 MoS₂ 基光电器件迎来更多的机遇.异质结构能同时获得两种材料的光吸收特点,且由异质界面产生的内建电场能有效促进光生电子空穴对分离,有助于构建具有高响应度、快响应速度的高性能光电器件.氧化钼(MoO₃)作为过渡金属氧化物(TMOs)具有和 MoS₂ 相似的层状晶体结构,可以很好地调制 MoS₂ 二维材料的电学特性,是 MoS₂ 基异质结构的理想覆盖层^[17,18].为了解决平面型 MoS₂ 基光伏器件响应度低的难题,我们构建基于 MoS₂/MoO₃ 异质结的高性能平面型光伏器件.近期,研究人员通过化学原位氧化^[19]、化学气相沉积(CVD)^[20]、热蒸发沉积^[4]等方法制备 MoO₃,构建垂直型 MoS₂/MoO₃ 异质结,并应用于光电探测器件.然而,在已报道的研究中,较厚的 MoO₃ 覆盖层因具有较大带隙(>3 eV)难以实现可见光吸收,且缺乏精准调控 MoO₃ 层厚度的有效手段^[4,21,22].而覆盖层厚度对异质结的接触界面质量、光吸收效率、光响应范围产生重要影响,直接决定器件的暗电流、响应度及探测率等性能指标.因此,关于覆盖层厚度对 MoS₂ 光电器件性能影响仍有待深入研究.

本研究构建了基于 MoS₂ 的平面型光伏器件,并采用原子层沉积(ALD)法优化 MoO₃ 覆盖层厚度,获得高性能 MoS₂/MoO₃ 光伏器件.为了提高 MoS₂ 的光辐照面积同时避免光刻电极对其造成晶格破坏,区别于以往报道在 MoS₂ 材料上光刻电极来制备平面型光伏器件,本实验设计采用倒置的制备流程工艺,即首先光刻电极,然后将非几何对称形貌的 MoS₂ 样品剥离于金(Au)叉指电极上,构建更大范围光辐照的 MoS₂ 基平面型光伏器件.通过 ALD 沉积周期次数调控 MoO₃ 覆盖层的厚度来

优化器件的光响应性能.实验结果表明,超薄的 MoO₃ 覆盖层不仅可以实现可见光吸收,增强异质结光吸收总量,更重要的是可以有效抑制覆盖层对器件暗电流的影响,同步提高器件的光响应度和光探测率.本研究有望推广到其他 MoS₂/氧化物异质结光电探测器的结构设计中.

2 实验过程

2.1 样品制备

MoS₂ 基光电探测器:首先,光刻 Au 叉指电极,正极指部与负极指部交错排列,指间距为 3 μm 、指宽为 5 μm 、指长为 1400 μm .然后,使用 3M 胶带在 MoS₂ 晶体材料上剥离下一小块 MoS₂,反复对折胶带,通过破坏层间范德瓦耳斯力获得薄层 MoS₂ 材料;最后,将胶带粘在 Au 叉指电极上并在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 20 min,以提高 MoS₂ 二维材料与叉指电极间的吸附性.

MoS₂/MoO₃ 光电探测器:将制备好的 MoS₂ 基光电探测器放入 ALD 系统的反应腔室内,设置六羰基钼(Mo(Co)₆)与臭氧(O₃)在惰性气体(N₂)下交替脉冲进入反应腔室,在 165 $^{\circ}\text{C}$ 的反应温度以及一定沉积周期下(10, 30, 50 cycles),MoS₂ 材料表面生长 MoO₃ 材料构成 MoS₂/MoO₃ 异质结,获得不同 MoO₃ 厚度(4 nm, 12 nm, 20 nm)的 MoS₂/MoO₃ 光电探测器.

2.2 样品表征

拉曼光谱测试使用的是 labRAM HR Evolution 拉曼系统; I - V 测试采用 Keithley2400 测试系统,光源由白光激光器(GTEBL-01)提供 532 nm 的单色光;光伏测试是通过光学斩波器(SR540)和示波器(MDO3032, Tektronix)组合实现;吸收光谱采用紫外-可见分光光度计(UV-2450)测得;样品厚度采用原子力显微镜(Agilent 5500AFM)测得;功函数测试采用导电探针原子力显微镜(C-AFM)测得.

3 结果与分析

3.1 MoS₂/MoO₃ 光伏型光电探测器光学表征

目前,基于非对称肖特基接触的光伏型光电探

测器主要包括两种类型,一种是半导体材料与两端不同金属电极接触,另一种是半导体材料与两端相同金属电极形成不同接触面积.例如, Liu 等^[23]在单层 MoS₂ 两端分别制备两种功函数不同的 Pd 和 Cr/Au/Cr 电极,由于 Pd/MoS₂ 形成的肖特基势垒高于 Cr/MoS₂,使器件表现出明显的光伏特性; Tang 等^[10]发现在两端相同的 Au/MoS₂ 接触中自发存在不同宽度的范德瓦耳斯间隙,并产生不对称肖特基势垒,实现光电探测器的自驱动功能.考虑到不同功函数金属电极的制造工艺复杂,选择最简单的机械剥离法制备 Au/MoS₂ 非对称接触面积的光伏器件.图 1(a) 所示为 MoS₂/MoO₃ 光伏型光电探测器的器件光学形貌图,插图为器件模型图.机械剥离的 MoS₂ 随机散落在叉指电极上,天然形成非对称源漏电极接触结构,获得 MoS₂ 基光伏型光电探测器.进一步,采用 ALD 法沉积不同周期的 MoO₃ 覆盖层,制备 MoS₂/MoO₃ 异质结光电探测器.图 1(b) 所示为 MoS₂/MoO₃ 异质结在 532 nm 激光下的拉曼 (Raman) 光谱.结果显示,在 383.8 cm⁻¹ 和 407.8 cm⁻¹ 处出现较明显的振动峰,分别对应 MoS₂ 中 S 原子的面内 (E_{2g}^1) 和面外 (A_{1g}) 振动模式,通过两振动峰的波数差可以确定 MoS₂ 厚度约 4 层左右 (内嵌图)^[24].此外,在其他波数位置上出现了振动强度较低的 MoO₃ 特征峰,这是由于 ALD 法制备的 MoO₃ 结晶质量低于 MoS₂ 导致的.其中, 451.5 cm⁻¹ 处为 OMo₃ (即 1 个 O 原子连接 3 个 Mo 原子) 的拉伸振动模式; 520.9 cm⁻¹ 处为 Si 的 Raman 特征峰; 294.7 cm⁻¹ 和 820.4 cm⁻¹

处分别为 MoO₃ 的 Mo=O 和 Mo—O—Mo 振动峰,而 981.7 cm⁻¹ 可能为 MoO₃ 的 Mo=O 振动峰,也可能为 Si 的二级峰.其余 200—400 cm⁻¹ 和 600—900 cm⁻¹ 区域的峰分别与 Mo—O 弯曲和拉伸的振动模式有关^[19–21,25,26].通过对比 Raman 振动特征峰可以证明实验制备出 MoS₂/MoO₃ 异质结光电探测器.

3.2 覆盖层厚度对 MoS₂/MoO₃ 异质结光电性能的影响

本研究通过机械剥离法制备了 3 组 MoS₂ 基光电探测器,图 2(a)—(c) 分别展示了 3 组器件的电流-电压 ($I-V$) 特性.在激光照射下,光电流随着激光功率密度的增加而增强,这是由于光照后材料内光生载流子随着功率密度提高逐渐增加导致的.值得注意的是,光态电流 (I_{light}) 与暗态电流 (I_{dark}) 在非零的偏压下相交,即发生零点漂移现象 (见图 2(a) 插图),这意味着此偏压下的外加电场抵消了器件内部的电场.而单纯的 MoS₂ 不可能存在内建电场,因此该处的内建电场只来自于 MoS₂ 与两端 Au 电极的不对称面积接触,这符合最初对平面型 MoS₂ 基光伏器件的实验设计.为了进一步增强单一 MoS₂ 基光伏器件的光电性能,采用 ALD 法制备 MoO₃ 在 MoS₂ 基光伏器件上,制备以 MoO₃ 为覆盖层的 MoS₂/MoO₃ 平面型光伏光电探测器.众所周知,ALD 法是一种薄膜层数可控的制备方法,沉积周期数越少则薄膜越薄^[27–30].因此,为探究 MoO₃ 覆盖层厚度对 MoS₂/MoO₃ 异质结光电性能影响,

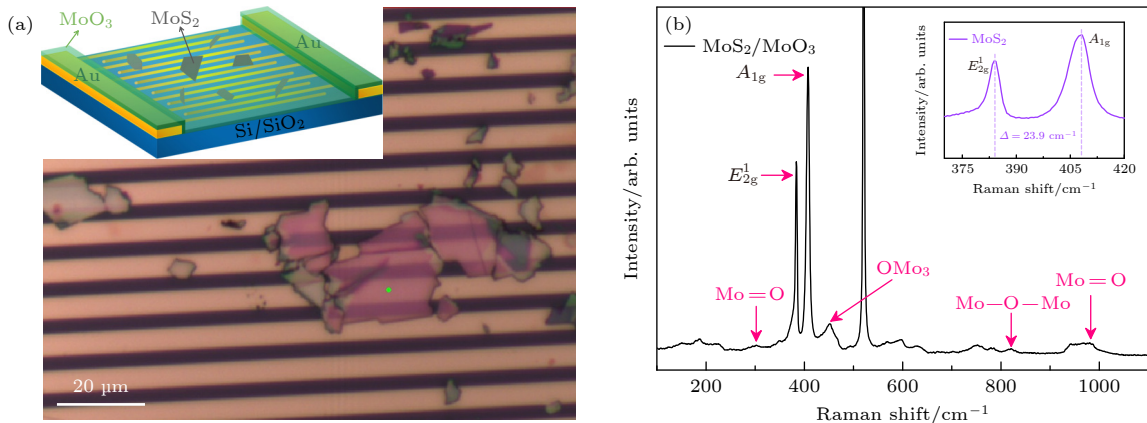


图 1 (a) MoS₂/MoO₃ 光伏型光电探测器的光学形貌图, 插图为器件模型图; (b) MoS₂/MoO₃ 异质结的 Raman 光谱, 插图为 MoS₂ 薄膜的 Raman 光谱

Fig. 1. (a) Optical morphology diagram of MoS₂/MoO₃ photovoltaic photodetector, the inset shows model diagram; (b) Raman spectra of MoS₂/MoO₃ heterojunction, the inset shows Raman spectra of MoS₂ film.

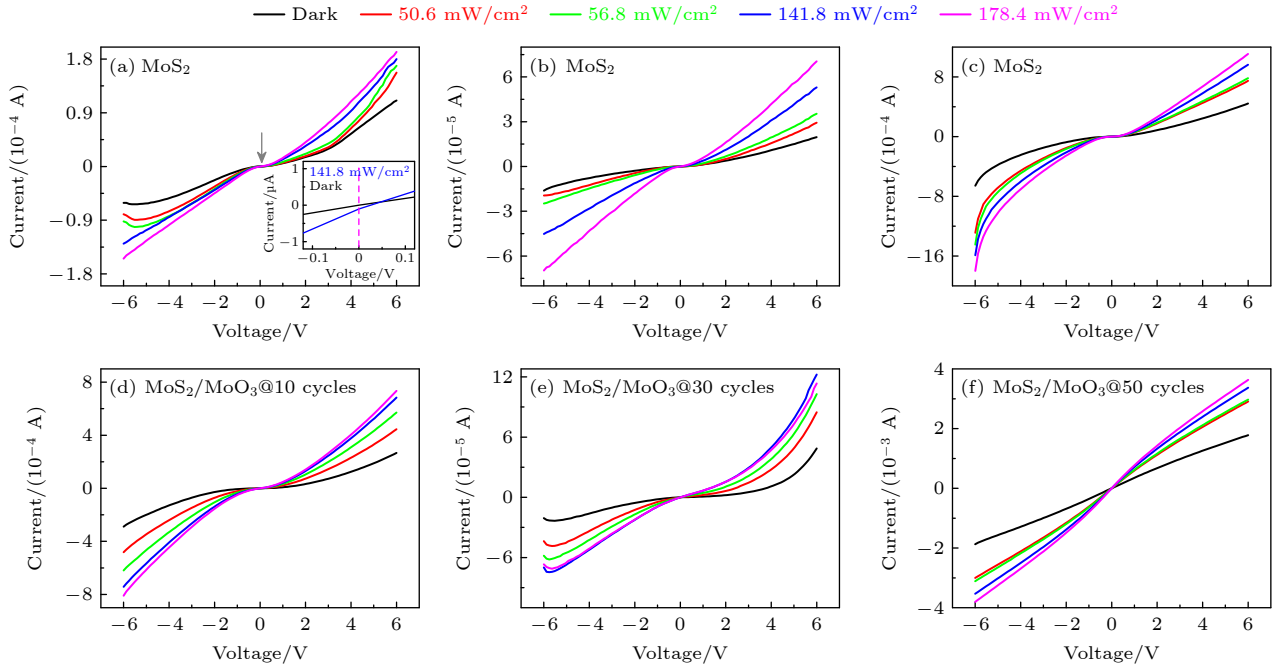


图 2 (a)–(c) 3 组 MoS₂ 光电探测器在 532 nm 激光辐照下的 I - V 曲线, 图 (a) 中插图为灰色箭头指示处的 I - V 曲线放大视图; (d)–(f) 分别在图 (a)–(c) 中样品表面沉积 10, 30, 50 个周期 MoO₃ 后的 MoS₂/MoO₃ 光电探测器的 I - V 曲线

Fig. 2. (a)–(c) I - V curves of three MoS₂ photodetectors, the laser incident at 532 nm, the inset shows an enlarged view of I - V curve at the gray arrow; (d)–(f) the I - V curves of MoS₂/MoO₃ photodetectors after 10, 30, and 50 cycles of MoO₃ were deposited on the sample surface in Fig. (a)–(c), respectively.

在 3 组 MoS₂ 基光伏器件上分别沉积不同周期的 MoO₃ (10, 30, 50 cycles), 厚度为 4, 12 和 20 nm. 如图 2(d)–(f) 所示, 3 种覆盖层厚度的 MoS₂/MoO₃ 异质结器件均实现了不同程度的光态电流增强, 证明 MoO₃ 覆盖层可实现 MoS₂ 基光电探测器电学性能的有效增强. 在图 2(e) 中出现了 141.8 mW/cm² 激光辐射下的光电流大于 178.4 mW/cm² 的反常现象, 这可能由于散热不及时导致器件产生了焦耳热, 但不影响覆盖层 MoO₃ 对器件性能的增益效果. MoS₂/MoO₃ 异质结中同时存在两种材料的光吸收量, 且界面内建电场能促进光生载流子分离, 减少激子复合, 使更多的电子参与系统导电, 实现更优异的光响应度. 从光电流的增强效果来看, MoS₂/MoO₃@10cycles 的增强效果相对优异. 为进一步探究 3 组不同覆盖层厚度的 MoS₂/MoO₃ 异质结器件的光电性能, 实验接下来对暗电流、响应度及探测率进行统计计算.

响应度和探测率 (D^*) 是评价光电探测器光吸收效率的重要性能指标. 图 3(a) 所示为 3 组 MoS₂ 基光电探测器在覆盖不同沉积周期 (10, 30, 50 cycles) 的 MoO₃ 的响应度及探测率在源漏电压为 4 V 时的计算统计结果. 光响应度的计算公式为

$$R = \frac{I_{\text{light}} - I_{\text{dark}}}{P_{\text{opt}} \times A}, \quad (1)$$

其中 $I_{\text{light}} - I_{\text{dark}}$ 表示光电流, 即光态电流与暗态电流的差值, 可由图 2 的 I - V 曲线测试得到; P_{opt} 表示激光功率密度, A 表示激光照射面积. 探测率的计算公式为

$$D^* = \frac{A^{1/2} R}{(2qI_{\text{dark}})^{1/2}}, \quad (2)$$

其中 q 表示电子电荷量, $q = 1.6 \times 10^{-19}$ C. 本研究分别计算了 3 组器件的响应度和探测率, 如图 3(b) 和图 3(c) 所示. 图 3(d) 系统统计了不同覆盖层厚度的 MoS₂/MoO₃ 异质结光电探测器的光电性能增强倍数, 覆盖层 MoO₃ 最薄 (@10 cycles) 的 MoS₂/MoO₃ 光电探测器的光响应性能更好, 与单一 MoS₂ 相比, 响应度增强近 10 倍, 探测率增强 6.5 倍. 为了探究覆盖层 MoO₃ 厚度对异质结界面缺陷的影响, 实验对 3 组器件的暗电流变化进行统计 (如图 3(a) 所示), 计算公式为

$$\Delta I_{\text{dark}} = \frac{I_{\text{dark}}(\text{MoS}_2/\text{MoO}_3) - I_{\text{dark}}(\text{MoS}_2)}{I_{\text{dark}}(\text{MoS}_2)} \times 100\%, \quad (3)$$

其中 $I_{\text{dark}}(\text{MoS}_2)$ 为单一 MoS₂ 基光电探测器的暗电流, $I_{\text{dark}}(\text{MoS}_2/\text{MoO}_3)$ 为 MoS₂/MoO₃ 异质结光电探测

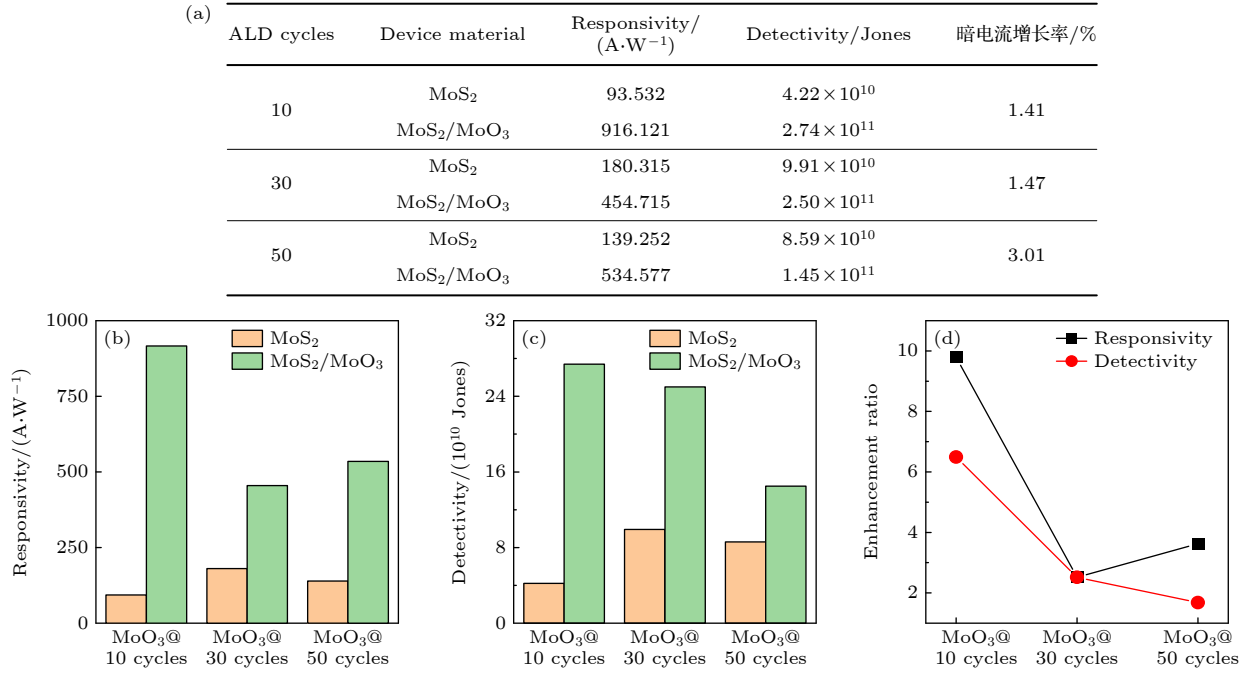


图 3 覆盖层不同厚度的 MoS₂/MoO₃ 光电探测器 (a) 性能对比; (b) 响应度对比; (c) 探测率对比; (d) 光电性能增强倍数对比
Fig. 3. (a) Performance comparison; (b) responsivity comparison; (c) detectivity comparison; (d) performance enhancement ratio comparison of MoS₂/MoO₃ photodetectors with different thickness of the overlayer.

器的暗电流. 计算结果表明, 覆盖层 MoO₃ 越薄则器件的暗电流变化越小, 证明较薄的覆盖层对引入异质结界面缺陷的影响较低, 可以有效抑制器件的暗电流增益效应, 有利于获得高性能的光电探测器.

3.3 MoO₃ 覆盖层对 MoS₂ 光伏性能影响研究

为进一步评估覆盖层对 MoS₂ 光伏性能的影响, 实验对比了复合 MoO₃@10 cycles 前后 MoS₂ 光伏器件的光生电压及响应速度变化. 图 4(a) 所示为光伏性能测试系统示意图. 在未施加外置偏压的情况下, 由激光器发出波长为 532 nm 的单色光, 先后通过斩波器、聚焦透镜照射到器件上, 并连接到示波器上, 实时观察器件光生电压的高度变化. 图 4(b) 所示为光照下 MoS₂ 与 Au 电极不对称接触的能带图, 揭示了系统内光生伏特的原理. 根据文献 [8, 31–33] 报道, 肖特基势垒高度依赖于金属和半导体的接触面积. 即接触面积 (A) 越大, 肖特基势垒 (ϕ_B) 就越低. 假设势垒具有平均势垒高度和标准差的高斯分布 [31], 可以通过以下公式计算与接触面积相关的肖特基势垒高度:

$$\phi_B = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{AA^*T^2}{I_s} \right), \quad (4)$$

其中 ϕ_B 为肖特基势垒高度, A 为金属半导体接触面积, A^* 为有效理查森常数, k 为玻尔兹曼常数, T 为室温, I_s 为饱和电流. (4) 式表明, 金属与半导体的有效接触面积是影响肖特基势垒高度的重要因素, 决定了肖特基结的电学性质. 当 MoS₂ 与 Au 电极非对称接触时产生方向相反、大小不同的肖特基势垒, 间接造成金属-半导体-金属 (MSM) 系统内产生净电流, 形成系统内部的电场. 因此, 在内部电场的驱动下 MoS₂ 材料内的光生载流子可以定向移动并形成电流, 实现 MoS₂ 平面型光电探测器的光伏性能.

图 4(c)–(f) 分别展示了 MoS₂ 基光电探测器复合 MoO₃ 前后在不同激光功率密度下的光生伏特效果及响应时间变化. 随着光功率密度的增强, 系统内部产生更多的光生载流子参与导电, 呈现了更强的光生电压. 对比发现, MoS₂/MoO₃@10 cycles 光电探测器具有更强的光伏能力且响应时间更短, 通过计算得到异质结的响应时间达到微秒量级, 最短可实现 73 μ s. 这主要归因于三方面: 首先, 超薄覆盖层的异质结构具有较好的光吸收效率, 使器件获得更高的光生电压; 其次, MoS₂ 的非对称肖特基接触以及与 MoO₃ 构建异质结使器件系统内具有双重内建电场, 光生载流子的分离速度高于其他

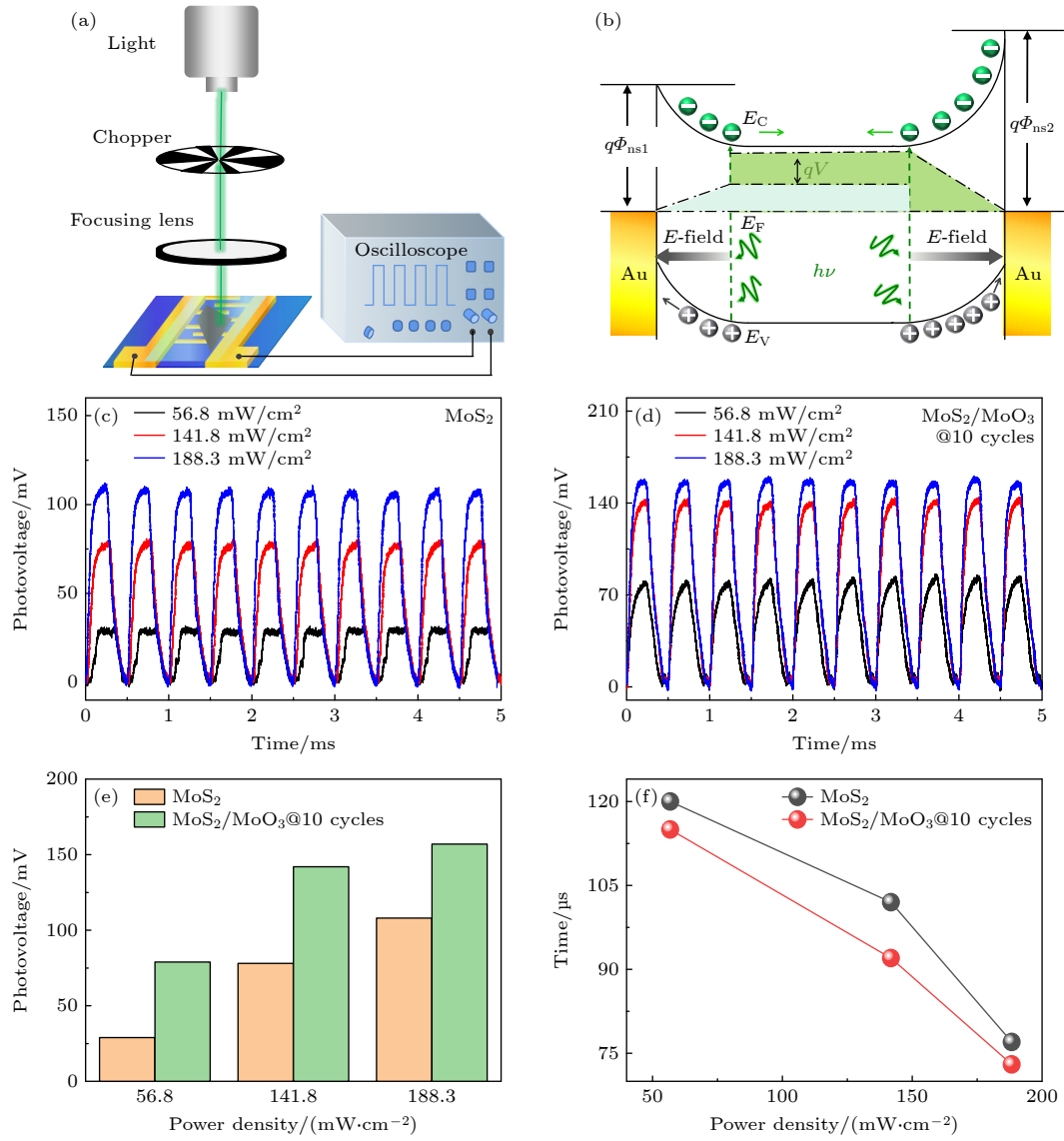


图 4 (a) 光伏性能测试系统示意图; (b) 光辐照下器件 Au/MoS₂ 肖特基结能带图; (c), (d) MoS₂ 光电探测器和 MoS₂/MoO₃ 光电探测器在不同激光功率密度下的光伏曲线; (e), (f) 不同功率密度下, MoS₂ 复合 MoO₃ 前后 (e) 光伏数据对比和 (f) 器件响应时间对比

Fig. 4. (a) The testing process of photovoltaic performance; (b) band diagram of Au/MoS₂ electrodes asymmetrical contact under illumination; (c), (d) photovoltaic curves of MoS₂ and MoS₂/MoO₃ photodetectors at different laser power densities; (e), (f) photovoltaic performance and photoresponse times comparison of MoS₂ and MoS₂/MoO₃ photodetectors under different power densities.

文献中单一内建电场的作用效果; 最后, 与 CVD 法制备的具有较多 S 空位缺陷的 MoS₂ 相比, 机械剥离的 MoS₂ 具有较高的电子迁移率, 有利于器件获得更快的响应速度. 因此, 与其他已报道的 MoS₂/MoO₃ 异质结光电探测器文章相比 (见表 1), 本文器件具有良好的光响应性能, 并构建了基于 MoS₂/MoO₃ 的平面型光伏器件.

3.4 MoS₂/MoO₃ 异质结光电性能增强机理

为了深入研究 MoS₂/MoO₃ 异质结器件光响应性能提高的物理机制, 实验对比分析了 MoS₂ 与

MoO₃ 构成异质结前后的能带、Raman 以及光致发光 (PL) 光谱变化. 图 5(a) 为 MoO₃ 的吸收光谱, 发现本研究中超薄的 MoO₃ 可以实现可见范围内的光吸收. 如图 5(b) 所示, 根据半导体的本征吸收长波限公式

$$\lambda = 1240/E_g, \quad (5)$$

其中 λ 为半导体的本征吸收波长界限 (nm), E_g 为禁带宽度 (即带隙), 计算得到 MoO₃ 的带隙约为 1.76 eV. 预期少层 MoS₂ 的带隙约为 1.2 eV^[22]. MoS₂/MoO₃ 异质结构建前后能带结构如图 5(c), (d) 所示, 通过导电探针原子力显微镜 (C-AFM)

表 1 本文器件与其他 MoS₂/MoO₃ 基光电器件的性能与 MoO₃ 制备方法比较
Table 1. Comparison of MoS₂/MoO₃ photodetectors performance and MoO₃ preparation.

材料	光伏器件	MoO ₃ 制备方法	响应时间/ μ s	探测率/Jones	响应度/(A·W ⁻¹)	文献
MoS ₂ /MoO ₃	Yes	ALD	73	2.74×10^{11}	916.121	本工作
MoS ₂ /MoO _x	No	热蒸发	3.52×10^6	—	65.2	[4]
MoS ₂ /MoO ₃ /Graphene	Yes	电子束蒸发	10^2	4.77×10^{10}	0.67	[18]
MoS ₂ /MoO _x	No	化学氧化	9×10^5	—	3.6×10^{-3}	[19]
MoS ₂ /MoO ₃ /p-Si	Yes	自然氧化	6×10^5	2.8×10^{11}	0.16	[21]
MoS ₂ / α -MoO _x	No	CVD	95	9.8×10^{16}	10^5	[22]
MoS ₂ /MoO _x	No	CVD	9.8×10^6	2.08×10^{11}	1.09	[39]
MoS ₂ /MoO ₃	No	化学剥离	1.75×10^7	—	0.134×10^{-3}	[40]
MoO ₃ @MoS ₂ /p-Si	Yes	化学沉淀	—	5.813×10^{10}	9.23×10^{-3}	[41]

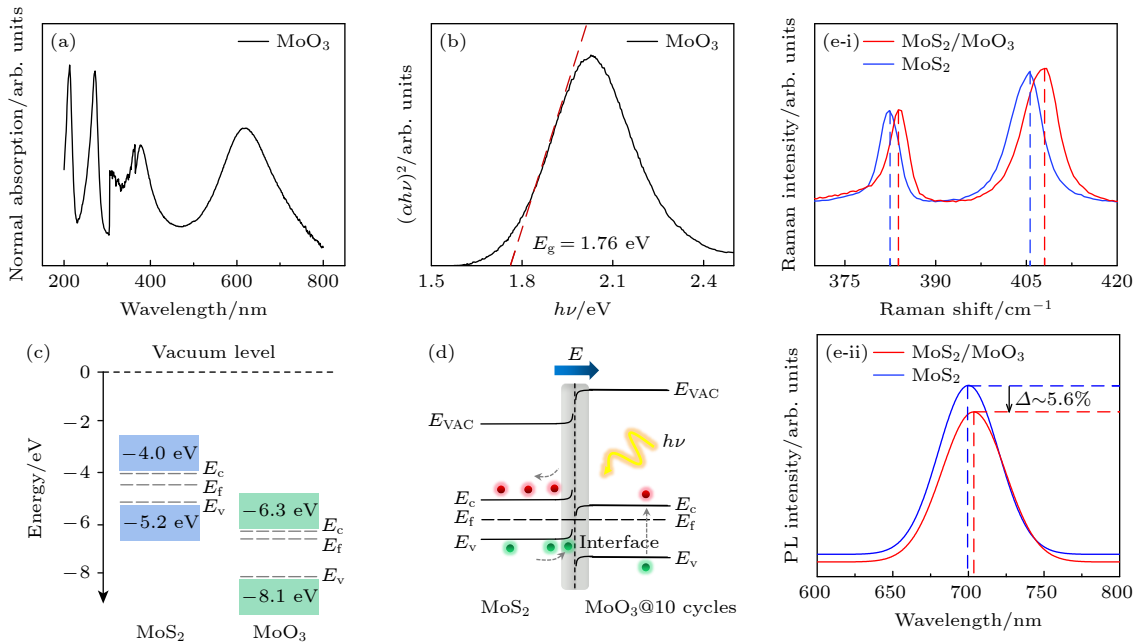


图 5 (a) MoO₃ 的吸收; (b) MoO₃ 的带隙, 红线是提取带隙的辅助线; (c) MoS₂ 与 MoO₃ 构成异质结前的能带图; (d) MoS₂ 与 MoO₃@10 cycles 构成异质结后的能带变化图, 其中红色小球代表光生电子, 绿色小球代表光生空穴, 蓝色箭头代表异质结内建电场的方向, 灰色箭头代表载流子的移动方向; (e) MoS₂ 复合 MoO₃ 前后的 Raman 和 PL 光谱对比

Fig. 5. (a) The absorption of the MoO₃; (b) the bandgap of the MoO₃, the red line is an auxiliary line for extracting bandgap; (c) band diagram of MoS₂ and MoO₃ before heterojunction formed; (d) band diagram of MoS₂ and MoO₃ after heterojunction formed. Red balls represent photoelectrons, green balls represent light holes, blue arrows represent the direction of the built electric field within the heterojunction and gray arrows represent the direction of the carrier movement; (e) Raman and PL spectra of MoS₂ in individual and heterostructures.

分别测试了 MoO₃ 的功函数约为 4.4 eV 和 6.6 eV, 根据文献 [34, 35] 报道可知, MoS₂ 和 MoO₃ 的费米能级分别位于导带最小值以下的 0.4 eV 和 0.3 eV 处, 可以预测 MoS₂ 和 MoO₃ 的电子亲和能分别为 4.0 eV 和 6.3 eV. 构建异质结后由于能级对准, MoS₂ 中的电子向 MoO₃ 移动. 界面电荷转移诱导 MoS₂ 能带向上弯曲, MoO₃ 能带向下弯曲, 且由于电子的定向移动在异质结接触界面产生内建电场.

光照后, 异质结内出现光生电子空穴对, 在内建电场的作用下, MoO₃ 中的光生电子向 MoS₂ 转移, 增加 MoS₂ 中参与导电的电子, 减少了光生电子空穴对的复合, 有效提高 MoS₂ 基光电器件的光响应. 图 5(e) 所示为 MoS₂ 构建异质结前后的 Raman 和 PL 光谱. 与单一 MoS₂ 相比, 构建异质结后 MoS₂ 中 E_{2g}¹ 和 A_{1g} 的 Raman 振动峰和 PL 激子峰分别发生蓝移和红移现象, 这是因为异质结在能级对准

时电子从 MoS_2 层转移到 MoO_3 层, MoS_2 中的电子密度降低导致 Raman 发生蓝移和 PL 峰发生红移^[36]; 而 A_{1g} 动峰比 E_{2g}^1 振动峰表现出更明显的蓝移, 这是因为电子与 A_{1g} 声子的耦合比 E_{2g}^1 声子更紧密^[37]. 此外, PL 信号强度衰减约 5.6%, 这种猝灭现象这意味着异质结界面的内建电场促进了光生载流子分离, 抑制了电子-空穴对复合, 进一步证明 $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ 异质结中存在有效的电荷转移^[38]. 综上所述, 通过构建异质结及对覆盖层 MoO_3 的厚度优化, 成功实现平面型 MoS_2 光伏器件的光电性能增强, 同时证明覆盖层 MoO_3 的厚度越薄, 异质结的光电性能增强效果越显著. 一方面, 超薄的 MoO_3 不仅具有可见光吸收, 且降低了覆盖层对 MoS_2 光吸收的影响, 实现高光吸收效率的异质结体系; 另一方面, 异质结界面电场有效促进光生载流子分离, 且 MoO_3 覆盖层越薄对暗电流的增益效应越弱, 有利于提高器件的响应速度和光探测率. 此外, ALD 法制备的 MoO_3 在 MoS_2 表面起到可以钝化的作用, 在提高器件光响应性能的同时还能保护 MoS_2 不吸附空气中的氧气 (O_2) 与水分, 避免因吸附导致材料电子迁移率降低、暗电流增大等性能退化, 提高器件的稳定性^[22].

4 结 论

本研究通过构建 Au/MoS_2 的非对称肖特基接触, 获得基于 MoS_2 的平面型光伏光电探测器. 为提高其光电性能, 实验采用 ALD 法优化超薄 (约 4 nm) 的 MoO_3 覆盖层, 实现 MoO_3 的可见光响应并有效抑制暗电流增益, 最终获得高光吸收兼具超快载流子分离效率的 $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ 光伏型光电探测器, 展示出 916.121 A/W 的高响应度、 2.74×10^{11} Jones 的高探测率以及 73 μs 的响应时间. 本研究构建了基于 $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ 异质结的平面型光伏器件, 并深入研究了 MoO_3 厚度对 MoS_2 基光电探测器的光电性能的影响机制, 为发展半导体/氧化物异质结光电探测器提供重要参考.

参考文献

- [1] Lu J T, Zheng Z Q, Yao J D, Gao W, Xiao Y, Zhang M L, Li J B 2020 *Nanoscale* **12** 7196
- [2] Wang J, Han J Y, Chen X Q, Wang X R 2019 *InfoMat* **1** 33
- [3] Liu B S, Zhang X K, Du J L, Xiao J K, Yu H H, Hong M Y, Gao L, Ou Y, Kang Z, Liao Q L, Zhang Z, Zhang Y 2022 *InfoMat* **4** 12282
- [4] Yoo G, Hong S, Heo J, Kim S 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 053112
- [5] Zhang H, Wang Z H, Chen J W, Tan C Y, Yin S Q, Zhang H L, Wang S T, Qin Q G, Li L 2022 *Nanoscale* **14** 16130
- [6] Wang Z H, Zhang H, Wang W K, Tan C Y, Chen J W, Yin S Q, Zhang H L, Zhu A K, Li G, Du Y C, Wang S T, Liu F G, Li L 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 37926
- [7] Zhou C J, Raju S, Li B, Chan M, Chai Y, Yang C Y 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1802954
- [8] Zhao Y D, Xiao X Y, Huo Y J, Wang Y C, Zhang T F, Jiang K L, Wang J P, Fan S S, Li Q Q 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 18945
- [9] Kang Z, Cheng Y F, Zheng Z, Cheng F, Chen Z Y, Li L Y, Tan X Y, Xiong L, Zhai T Y, Gao Y J 2019 *Nano-Micro Lett.* **11** 34
- [10] Tang X Q, Wang S, Liang Y, Bai D W, Xu J Y, Wang Y Y, Chen C Y, Liu X, Wu S M, Wen Y, Jiang D Y, Zhang Z H 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 7323
- [11] Shi K X, Li J H, Xiao Y C, Guo L, Chu X Y, Zhai Y J, Zhang B L, Lu D X, Rosei F 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 31382
- [12] Du P, Fang X, Zhao H B, Fang D, Wang D B, Gong Q, Kou X F, Liu X L, Wang X H 2020 *J. Alloys Compd.* **847** 156390
- [13] Zhang B W, Fang D, Fang X, Zhao H B, Wang D K, Li J H, Wang X H, Wang D B 2022 *Rare Met.* **41** 982
- [14] Du P, Fang X, Gong Q, Li J M, Kou X F, Zhao H B, Wang X H 2019 *Phys. Status Solidi RRL* **13** 1900474
- [15] Wang Z, Xia H, Wang P, Zhou X H, Liu C S, Zhang Q H, Wang F, Huang M L, Chen S Y, Wu P S, Chen Y F, Ye J F, Huang S Y, Yan H G, Gu L, Miao J S, Li T X, Chen X S, Lu W, Zhou P, Hu W D 2021 *Adv. Mater.* **33** 2104942
- [16] Chen Y F, Tan C W, Wang Z, Miao J S, Ge X, Zhao T G, Liao K C, Ge H N, Wang Y, Wang F, Zhou Y, Wang P, Zhou X H, Shan C X, Peng H L, Hu W D 2022 *Sci. Adv.* **8** eabq1781
- [17] Shan J J, Li J H, Chu X Y, Xu M Z, Jin F J 2018 *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **382** 022070
- [18] Zhang R J, Ma X L, An C H, Zhang D H, Sun D, Hu X D, Liu J 2019 *J. Mater.* **6** 035033
- [19] Bi K X, Wan Q, Shu Z W, Shao G L, Jin Y Y, Zhu M J, Lin J, Liu H W, Liu H Z, Chen Y Q, Liu S, Duan H G 2020 *Sci. China Mater.* **63** 1076 (in Chinese) [毕开西, 万强, 舒志文, 邵功磊, 靳媛媛, 朱梦剑, 林均, 刘华伟, 刘怀志, 陈艺勤, 刘松, 段辉高 2020 *中国科学-材料* **63** 1076]
- [20] Guo Y X, Kang L X, Song P, Zeng Q S, Tang B J, Yang J F, Wu Y, Tian D, Xu M Z, Zhao W, Qi X F, Zhang Z Y, Liu Z 2021 *2D Mater.* **8** 035036
- [21] Pala S, Mukherjee S, Nand M, Srivastava H, Mukherjee C, Jha S N, Ray S K 2020 *App. Surf. Sci.* **502** 144196
- [22] Feng S, Liu C, Zhu Q B, Su X, Qian W W, Sun Y, Wang C X, Li B, Chen M L, Chen L, Chen W, Zhang L L, Zhen C, Wang F J, Ren W C, Yin L C, Wang X M, Cheng H M, Sun D M 2021 *Nat. Commun.* **12** 4094
- [23] Liu X X, Li F, Xu M X, Shen T, Yang Z L, Fan W L, Qi J J 2018 *Langmuir* **34** 14151
- [24] Nalwa H S 2020 *RSC Adv.* **10** 30529
- [25] Wang Y, Du X, Wang J M, Su M Z, Wan X, Meng H, Xie W G, Xu J B, Liu P Y 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 5543
- [26] Seguin L, Figlarz M, Cavagnat R, Lasskagues J C 1995 *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **51** 1323
- [27] Demirtas M, Odaci C, Shehu Y, Perkgöz N K, Ay F 2020 *Mater. Sci. Semicon. Proc.* **108** 104880

- [28] Xu H Y, Akbari M K, Hai Z Y, Wei Z H, Hyde L, Verpoort F, Xue C Y, Zhuiykov S 2018 *Mater. Design* **149** 135
- [29] Dai T J, Ren Y X, Qian L X, Liu X Z 2018 *J. Electron. Mater.* **47** 6709
- [30] Choi J H, Lee S W, Kim H B, Ahn J H 2020 *Appl. Surf. Sci.* **532** 147462
- [31] Choi Y, Kim Y, Jung E, Oh M, Kim H 2014 *J. Korean Phys. Soc.* **64** 1535
- [32] Rezeq M, Ali A, Patole S P, Eledlebi K, Dey R K, Cui B 2018 *AIP Adv.* **8** 055122
- [33] Zhang Z G 2010 *Chin. Phys. B* **19** 127802
- [34] Schulz P, Cowan S R, Guan Z L, Garcia A, Olson D C, Kahn A 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 701
- [35] Yu Y L, Shen T, Long H R, Zhong M Z, Xin K Y, Zhou ZQ, Wang X Y, Liu Y Y, Wakabayashi H, Liu L Y, Yang J H, Wei Z M, Deng H X 2022 *Adv. Mater.* **34** 2206486
- [36] Zhang W J, Chu 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, Chou M Y, Li L J 2014 *Sci. Rep.* **4** 3826
- [37] Lin J D, Han C, Wang F, Wang R, Xiang D, Qing S, Zhang X A, Wang L, Zhang H, Wee A T S, Chen W 2014 *ACS Nano* **8** 5323
- [38] Zhang K N, Zhang T N, Cheng G H, Li T X, Wang S X, Wei W, Zhou X H, Yu W W, Sun Y, Wang P, Zhang D, Zeng C G, Wang X J, Hu W D, Fan H J, Shen G Z, Chen X, Duan X F, Chang K, Dai N 2016 *ACS Nano* **10** 3852
- [39] Im H, Liu N, Bala A, Kim S, Choi W 2019 *APL Mater.* **7** 061101
- [40] Wei Y F, Tran V T, Zhao C Y, Liu H F, Kong J H, Du H J 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 21445
- [41] Gunasekaran S, Marnadu R, Thangaraju D, Chandrasekaran J, Hegazy H H, Somaily H H, Durairajan A, Valente M A, Elango M, Reddy V R M 2021 *Mater. Sci. Semicon. Proc.* **135** 106097

Effect of MoO₃-overlayer on MoS₂-based photovoltaic photodetector performance^{*}

Wang Wan-Yu¹⁾ Shi Kai-Xi^{1)†} Li Jin-Hua^{1)‡} Chu Xue-Ying¹⁾

Fang Xuan²⁾ Kuang Shang-Qi¹⁾ Xu Guo-Hua¹⁾

1) (*School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China*)

2) (*State Key Laboratory of High Power Semiconductor Lasers, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China*)

(Received 27 March 2023; revised manuscript received 27 April 2023)

Abstract

Photovoltaic device based on van der Waals heterojunction provides an effective way to develop high-performance, low-power consumption, ultra-integrated micro photodetection system. In this paper, we construct an asymmetric Au/MoS₂ Schottky junction to realize a planar MoS₂-based photovoltaic device. In order to further improve the photoelectric performance of the device, we design a structure covering MoO₃ on the surface of MoS₂ to construct the heterojunction. Owing to the absorption properties of MoO₃ in visible light and the excellent light transmittance of the ultra-thin two-dimensional structure, the electrons involved in conducting in MoS₂ material are increased. In most of previous reports, the preparation methods and performance improvement of MoS₂/MoO₃ heterojunctions were the focus of research, but little attention was paid to exploring the influence of overlayer on devices. Therefore, in this work, we investigate the influence of overlayer thickness on device performance. With the help of atomic layer deposition (ALD) method to control the film thickness, each of the MoO₃ materials with thickness of 4 nm, 12 nm and 20 nm (deposition periods of 10, 30 and 50, respectively) is covered on the surface of a MoS₂-based photodetector. The photoelectric performance enhancement effects of three groups of heterojunction photodetectors are compared with each other. The results show that the thinner the MoO₃ layer, the more significant the enhancement effect of heterojunction photodetectors is. This is mainly attributed to the fact that ultra-thin MoO₃ layer not only has visible light absorption, but also reduces the influence of the covering layer on the light absorption of MoS₂, thus achieving a heterojunction system with high light absorption efficiency. In addition, the interfacial electric field of the heterojunction effectively promotes the separation of photogenerated carriers, and the thinner the MoO₃ coating layer, the weaker the effect of introducing the interfacial defects of the heterojunction is. Therefore, the dark current gain effect of the device is effectively suppressed, which is beneficial to improving the response speed and optical detectivity of the device. Comparing with pure MoS₂ photovoltaic photodetectors, the photoresponsivity of MoS₂/MoO₃ heterojunction device in this paper is enhanced nearly 10 times. The device exhibits a high photoresponse of ~916.121 A/W, a detectivity of ~2.74×10¹¹ Jones, and a fast response time of ~73 μs, showing that this design can effectively solve the low-responsiveness problem of planar photovoltaic device. In this study, for the first time, we construct a planar photovoltaic device based on MoS₂/MoO₃. By designing heterostructure and optimizing the thickness of the overlayer, the photoelectric performance of planar MoS₂-based photovoltaic device is successfully improved, which provides a reference scheme for developing high-performance heterojunction photodetectors of MoS₂/oxide materials in future.

Keywords: MoS₂, MoO₃, heterojunction, photovoltaic photodetector

PACS: 73.40.Kp, 85.60.Gz

DOI: 10.7498/aps.72.20230464

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62174015), the Project of Science and Technology Department of Jilin Province, China (Grant No. YDZJ202301ZYTS488), the Project of Education Department of Jilin Province, China (Grant Nos. JJKH20210798KJ, JJKH20230795KJ), the “111” Project of China (Grant No. D17017), and the International Science and Technology Cooperation Project of Jilin Province, China (Grant No. 20190701029GH).

[†] Corresponding author. E-mail: shikaixi@cust.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: lijh@cust.edu.cn

MoO₃覆盖层对MoS₂基光伏型光电探测器性能的影响

王婉玉 石凯熙 李金华 楚学影 方铤 匡尚奇 徐国华

Effect of MoO₃-overlayer on MoS₂-based photovoltaic photodetector performance

Wang Wan-Yu Shi Kai-Xi Li Jin-Hua Chu Xue-Ying Fang Xuan Kuang Shang-Qi Xu Guo-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 147301 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230464

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230464>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于熔融玻璃的预沉积法生长毫米级单晶MoS₂及WS₂-MoS₂异质结

Milimeter-level MoS₂ monolayers and WS₂-MoS₂ heterojunctions grown on molten glass by pre-chemical vapor deposition

物理学报. 2022, 71(4): 048101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211735>

多孔GaN/CuZnS异质结窄带近紫外光电探测器

Narrowband near-ultraviolet photodetector fabricated from porous GaN/CuZnS heterojunction

物理学报. 2022, 71(21): 218501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220990>

Pt/BiFeO₃/Nb:SrTiO₃异质结的光伏效应和光调控整流特性

Photovoltaic effect and photo-assisted diode behavior in Pt/BiFeO₃/Nb-doped SrTiO₃ heterojunction

物理学报. 2020, 69(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200280>

基于Al₂O₃/MoO₃复合阳极缓冲层的倒置聚合物太阳能电池的研究

Enhanced performance of inverted polymer solar cell based on Al₂O₃/MoO₃ as composite anode buffer layer

物理学报. 2018, 67(6): 067201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172311>

高质量单层二硫化钼薄膜的研究进展

Research progress of high-quality monolayer MoS₂ films

物理学报. 2018, 67(12): 128103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180732>

Cu₂O/ZnO氧化物异质结太阳电池的研究进展

Progress of Cu₂O/ZnO oxide heterojunction solar cells

物理学报. 2018, 67(11): 118401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172037>