

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控

利用 Li^+ 插层调控 WS_2 光电器件响应性能研究*

宋雨心# 李玉琦# 王凌寒 张晓兰 王冲† 王钦生‡

(北京理工大学物理学院, 量子物理实验中心, 先进光电量子结构设计与测量教育部重点实验室, 北京 100081)

(2023 年 6 月 16 日收到; 2023 年 9 月 20 日收到修改稿)

过渡金属硫族化合物由于其具有独特的结构和性质, 在光电子学、纳米电子学、储能器件、电催化等领域具有广泛的应用前景, 是一类被持续关注的代表性二维层状材料. 在材料应用过程中, 对材料掺杂特性的调控会极大地改变器件的响应性能. 因而, 对利用掺杂手段调控过渡金属硫族化合物器件响应性能的研究具有重要的意义. 电化学离子插层方法的发展为二维材料的掺杂调控提供了新的手段. 本文以 WS_2 为例, 采用电化学离子插层方法对厚层 WS_2 的掺杂特性进行优化, 观察到离子插入后器件电导率的显著增强 (约 200 倍), 以及栅压对器件光电响应性能的有效且可逆的调控. 本文通过栅压控制离子插层的方法实现对 WS_2 器件光电响应的可逆可循环调节, 为利用离子插层方法调控二维材料光电器件响应性能研究提供了实验基础.

关键词: WS_2 , 离子插层, 光电响应, 掺杂调控**PACS:** 68.35.bg, 68.55.Ln, 72.40.+w, 85.40.Ry**DOI:** 10.7498/aps.72.20231000

1 引言

二维材料具有优异的光学、电学、力学等性质^[1-3], 在近十几年来得到深入的研究. 其中, MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 等过渡金属硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDCs) 由于其独特的能带结构及合适的能隙大小^[4], 在光电子器件方面具有广泛的应用前景. 近年来, 基于 TMDCs 材料体系的光电子器件方面的研究成果显著, 科研人员不断探索新的手段来挖掘和提高器件的性能. 研究发现, 对材料掺杂特性的调控会极大地改变器件的响应性能, 因而, 对掺杂调控 TMDCs 器件响应性能的深入探索具有重要的意义. 以往对于 TMDCs 材料的电学调控大多是利用固态栅电极^[5,6]或者离子液体^[7-9]对材料进行静电调控, 这些方法

虽然能够改变材料的掺杂特性, 但是由于静电调控能力有限, 对于 TMDCs 器件特别是基于 TMDCs 厚层材料的器件响应性能调控不够显著. 随着对离子插层方法的研究逐渐深入, 利用电化学方法, 即在电极表面施加电场或电感使离子进入材料从而改变其性质的技术得到了发展. 电化学离子插层的整个过程可以通过外加栅压控制, 并且当离子进入材料后反向改变栅压可以使离子撤离材料^[10], 这为二维材料的掺杂调控提供了新的手段. 因此, 利用离子插层的掺杂形式来调节材料特性逐渐受到广泛关注^[11-13]. 与以往利用固态栅电极施加垂直电场对材料进行静电掺杂相比, 离子插层形式的化学掺杂会将外来离子注入晶体, 充当电子受主或施主的角色, 从而更大程度地改变原有材料的掺杂特性. TMDCs 具有层状结构, 材料层内以共价键连接, 层间以范德瓦耳斯力连接, 该结构使得其具有

* 国家重点研发计划 (批准号: 2020YFA0308800, 2022YFA1206600)、国家自然科学基金 (批准号: 12074036) 和北京市自然科学基金 (批准号: Z190006) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: chongwang@bit.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: tsingson@bit.edu.cn

较大的层间距,因而层间可以较容易地容纳碱金属离子 (Na^+ , K^+ , Li^+), 是离子插层调控材料物性研究的理想材料平台. 采用栅压调控离子插入的方式, 可以在不破坏化学键的情况下通过离子掺杂提供对主体材料性质的可逆调节^[13].

2013年, Wang等^[14]发现受控的离子插入对 MoS_2 材料光致发光具有较大的调制作用, 他们利用电化学方法控制插入 2H-MoS_2 纳米片的离子数量, 在离子插入后样品的光致发光强度得到明显增强. 2015年, Yu等^[15]构建了一种称为“离子场效应晶体管”的新型器件, 在其外部施加栅极电压驱动 Li^+ 进出薄层 1T-TaS_2 的原子层, 实现了大量的电荷掺杂, 同时可以通过栅极控制相变来调制材料的电子特性. 同年, Xiong等^[16]使用两种方法, 在覆盖锂颗粒的栅极施加电压的电化学方法和在锂离子溶液中浸泡 2 h 的化学方法进行离子插层, 在透射谱中观察到插层后的材料的光透射率有大幅提高. 2021年, Muscher等^[17]通过在 $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ 中电化学插入少量 Li^+ , 发现了材料结构出现大幅膨胀, 实现了对 WTe_2 二维层平面的大规模单轴拉伸. Wang等^[18]在 2022 年对 $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ 进行 Li^+ 插层, 在电阻随温度变化的测试中观察到能带结构变为半导体型, 同时载流子浓度减小 2 个数量级.

上述工作展示了离子插层可以作为材料结构及光学、电学等性质的有效调控手段, 但是目前对于利用离子插层手段调控材料光电性能的研究相对较少. 本文重点关注对于离子插层调控材料光电性能的研究, 利用栅压调控 Li^+ 插层并结合扫描光电显微成像手段, 研究了锂离子凝胶对厚层 WS_2 光电器件光电响应性能的调控. 实验结果显示, WS_2 光电器件的光电响应大小随离子插入发生了显著变化. 在 0—3 V 内调控栅极电压, 可以使器件光电响应幅值在一侧电极附近随栅压增大逐步增强, 而在另一侧电极附近随栅压增大持续减小. 当栅压由 3 V 降至 0 V 时, 器件光电响应基本回到初始状态. 该结果证明了离子插层能够可逆地调控 WS_2 光电器件的光电响应行为. 实验同时发现, 在上述栅压调控过程中, 拉曼光谱中未观察到新的拉曼峰出现及拉曼峰移动, 这说明 WS_2 在插层过程中样品结构未发生相变. 本文证实了 Li^+ 插层方法可以作为调节 WS_2 光电器件响应性能的有效调控手段, 该结果为设计基于 WS_2 材料的光电器件提供了依据.

2 实验结果与讨论

首先采用机械剥离方法^[19]在 Si/SiO_2 衬底上制备 WS_2 厚层样品, 并对样品进行了拉曼光谱表征. 剥离的样品大小约为 $15\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$, 而后通过电子束曝光技术在样品上进行曝光并利用电子束蒸发镀膜 (Cr/Au , 5 nm/100 nm) 制备了源漏电极和栅电极, 如图 1(b) 所示, 其中源漏电极宽度均为 $2\ \mu\text{m}$, 相距约 $15\ \mu\text{m}$, 栅电极窗口大小为 $80\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$, 距离样品约 $40\ \mu\text{m}$. 在手套箱中, 将无水乙腈倒入聚环氧乙烷 (PEO) 和双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 中, 搅拌直至均匀透明获得锂离子凝胶^[20]. 将获得的锂离子凝胶滴在载有 WS_2 器件的衬底上, 并通过匀胶机旋涂获得锂离子凝胶薄膜, 将其在真空中放置 4 h 蒸发掉溶剂, 最终可以获得用于 Li^+ 插层调控的 WS_2 器件. 图 1(c) 显微照片显示器件旋胶均匀, 样品清晰. 由于锂离子凝胶对空气敏感, 所以本文所有的测试均在真空环境下进行.

首先测试了栅压 V_G 对 WS_2 器件电阻的调控效果. 在栅压调控过程中, 施加负栅压可能会导致锂离子凝胶中的大尺寸负离子进入样品, 而施加过大的正栅压则使得更多的 Li^+ 进入样品造成较大的结构畸变, 可能使得插层调控得到无法逆转且不可控制的结果^[21,22]. 因此为了避免插层发生不可逆的变化, 选择栅压调控范围为 0—3.2 V, 将栅压以 $1\ \text{mV/s}$ 的速度从 0 V 增至 3.2 V, 同时对器件源漏电极两端电阻进行测量. 图 2(b) 在对数坐标下展示了器件电阻随栅压的变化, 由实验数据可以看出, 器件电阻由 $V_G = 0$ 下的 $4 \times 10^6\ \Omega$, 变化为 $V_G = 3.2\ \text{V}$ 下的 $2 \times 10^4\ \Omega$. 在调控过程中, 当栅压处于 1—2 V 之间时, 电阻快速减小, 而在其他栅压范围内, 阻值变化相对平缓. 在栅压调节至 $V_G = 2.0, 2.5, 3.0, 3.2\ \text{V}$ 处各停留 15 min, 测量该段时间内电阻随时间的变化, 从图 2(c) 可以看出, 在每一栅压下停留时, 电阻会持续减小, 但变化速率呈下降趋势. 由此说明在栅压作用 Li^+ 下随时间持续插入 WS_2 样品, 并随插层过程逐渐趋于稳定. 在给定的栅压的情况下, 离子插层过程需要一定时间才能达到平衡, 这也对应了图 2(b) 中同一栅压下阻值出现的不连续突变. 在去插层过程中, 以 $1\ \text{mV/s}$ 的速度将栅压从 3.2 V 连续降至 0 V, 在此过程中虽然

样品的电阻整体有很大的增大,但在 $V_G = 0$ V 时未完全恢复到初始数值. 分析原因主要有两个,一方面离子的运动是一个动态过程,当栅压保持不变时 Li^+ 脱离样品的过程仍在进行,达到平衡需要一

定的时间;另一方面,当 Li^+ 数量插入过多时,可能会导致一些 Li^+ 无法脱出材料,器件不能从锂化状态中完全恢复,而较厚的样品容纳更多的 Li^+ ,所以这种现象在厚层 WS_2 样品中尤为明显.

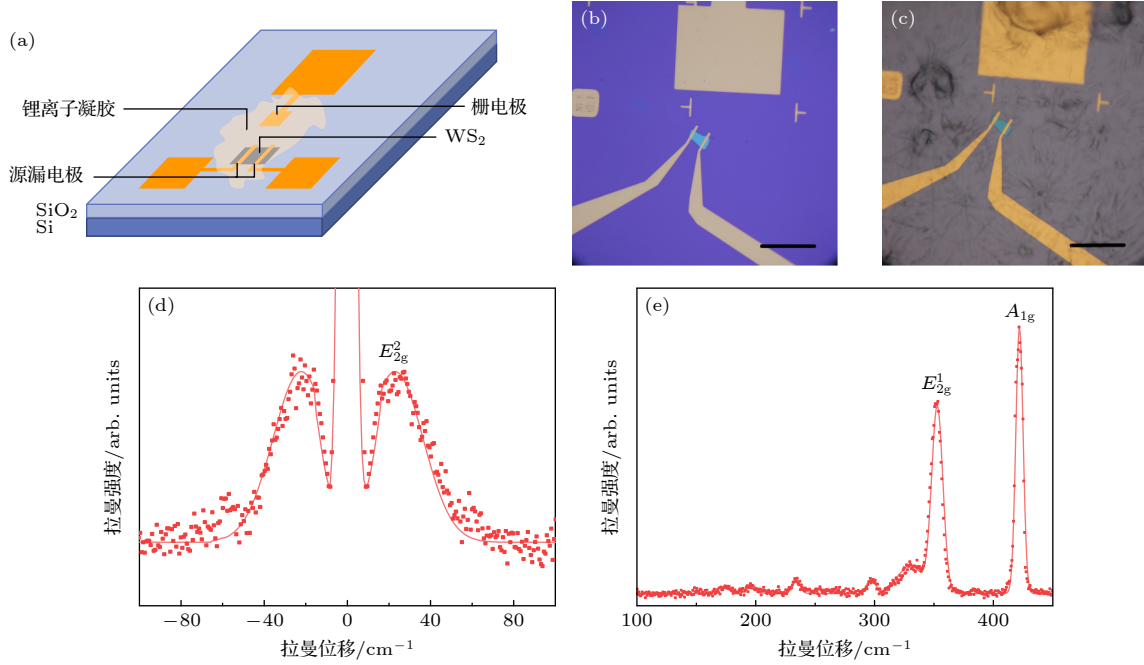


图1 (a) WS_2 器件结构示意图; (b) 旋涂锂离子凝胶前的 WS_2 器件显微图像, 样品尺寸约为 $15\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$, 源漏电极宽度约 $2\ \mu\text{m}$, 栅电极尺寸约为 $80\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; (c) 旋涂锂离子凝胶后器件显微图像; (d), (e) WS_2 样品不同波段的拉曼光谱表征, 所有峰位与 WS_2 特征峰吻合. 图中比例尺均为 $50\ \mu\text{m}$

Fig. 1. (a) Schematic diagram of WS_2 device for ion intercalation; (b) optical image of WS_2 device before spin coating lithium ion gel, the size of sample is about $15\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$, the width of the source and drain electrode is about $2\ \mu\text{m}$, and the size of the gate electrode is about $80\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$; (c) optical image of device after spin coating lithium ion gel; (d), (e) Raman spectra characterization of the bulk WS_2 , all the peaks showed in Raman spectra are consistent with the characteristic peaks of WS_2 . The scale bars are $50\ \mu\text{m}$.

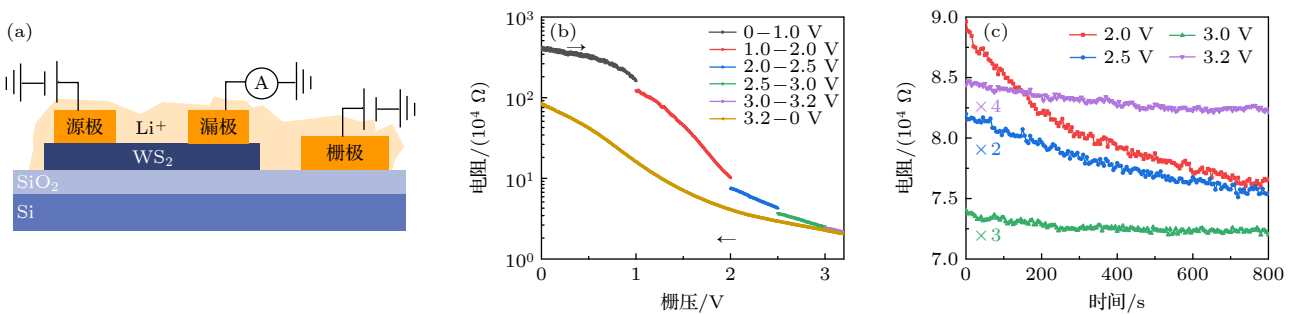


图2 WS_2 器件源漏间电阻的栅压依赖测试 (a) 离子插层过程电阻的测试示意图, 在栅电极施加不同栅压 V_G , 源电极施加偏压 $V_B = 0.5$ V, 漏电极读取不同 V_G 下的电流值; (b) WS_2 电阻随栅压 V_G 变化的曲线, 栅压变化的速率为 $1\ \text{mV/s}$. 图中箭头表示增加栅压 (插层, Li^+ 进入 WS_2) 和减小栅压 (去插层, Li^+ 离开 WS_2) 的过程; (c) WS_2 电阻随时间的变化曲线, 其中不同颜色的曲线代表测试时在不同的栅压停留

Fig. 2. Gate voltage dependence of source-drain resistance of WS_2 devices: (a) Schematic diagram of resistance measurement during ion intercalation, gate voltage V_G was applied from the gate electrode with a bias voltage of $V_B = 0.5$ V at the source electrode, the currents under different V_G were measured at the drain electrode; (b) gate voltage dependence of WS_2 device resistance, gate voltage changes at a rate of $1\ \text{mV/s}$, the arrows in the figure represent the process of increasing gate voltage (intercalation, Li^+ moving towards WS_2) and decreasing gate voltage (de-intercalation, Li^+ leaving WS_2); (c) time dependence of WS_2 resistance at given gate voltages during intercalation, waiting at different gate voltages is represented by curves in different colors.

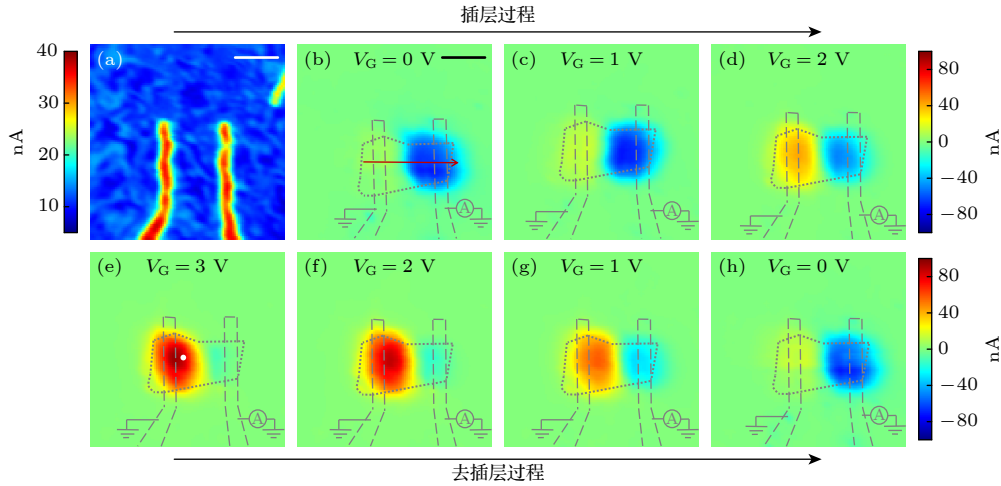


图3 零偏压下 WS_2 器件的扫描光电流图像随栅压的变化, 激发光波长为 633 nm, 功率为 80 μW , 使用 40 $\times$ 物镜进行聚焦, 聚焦后光斑直径约 4 μm (a) 零栅压下的扫描反射图像; (b)–(h) 不同栅压下的扫描光电流图像, 标注数值为栅压大小, 黑色箭头表示插层 (增大栅压, Li^+ 进入 WS_2) 和去插层 (减小栅压, Li^+ 离开 WS_2) 的过程. 图中所有比例尺为 10 μm

Fig. 3. Scanning photocurrent images of WS_2 device under 633 nm excitation light with a power of 80 μW at 0 V bias, the excitation light is focused using a 40 $\times$ objective lens and the focused spot size is about 4 μm : (a) Scanning reflection image under 0 V gate voltage; (b)–(h) scanning photocurrent images at different gate voltages, the marked value is the magnitude of gate voltage, and the black arrows represent the intercalation (increasing gate voltage, Li^+ moving towards WS_2) and de-intercalation (decreasing gate voltage, Li^+ leaving WS_2) processes. The scale bars are 10 μm .

接下来利用扫描光电流显微成像手段, 研究了利用栅压控制离子的插层对厚层 WS_2 光电器件的光电响应性能的调控. 由上述栅压调控器件电阻的实验结果可知, 离子插层在栅压变化后需要一定的时间才能达到相对稳定的状态, 为使响应测试结果尽可能准确, 在调控栅压 $V_G = 1, 2, 3$ V 后停留 30 min, 再进行扫描光电流测试. 在图3的扫描光电流图像中, 随着栅压的增大, 可以观察到在两个电极附近的光电响应的幅值和范围发生了明显的变化. 具体来讲, 光电响应幅值在一侧电极附近随着栅压的增大逐渐增强, 而在另一侧电极附近则持续减小, 这表明栅压对器件的响应性能有显著的调控作用. 当撤去栅压后, 光电响应的恢复过程在逐渐进行, 随着栅压的降低, 可以观察到两电极附近的光电响应逐渐向初始状态恢复, 最终可以完全还原到初始情况, 这表明在整个插层-去插层循环的过程中, 栅压对器件的响应性能调控有着良好的可逆性. 扫描光电流测试的结果表明, 栅压能有效地调节器件的光电性能, 通过改变栅压的大小, 可以改变器件的光电响应幅值和范围, 从而实现对器件光电性能的精确控制.

为了更直观地观察光电响应大小随着栅压调控的变化, 对 WS_2 器件上某一固定点的光电流随栅压调控的变化进行测试. 在实验中, 使用波长为 633 nm 的激光, 将其聚焦在 WS_2 器件的特定位置, 并以 0.1 mV/s 的速率连续改变栅压, 记录下

相应的光电流值, 得到光电流的栅压依赖曲线. 随着栅压的变化, 我们观察到光电流的变化趋势. 由图4可以看出, 光电流的大小在 $V_G = 2\text{--}3$ V 附近达到最大值, 响应最大值约为 $V_G = 0$ V 下响应幅度的 5 倍, 与扫描光电流图像中的结果一致.

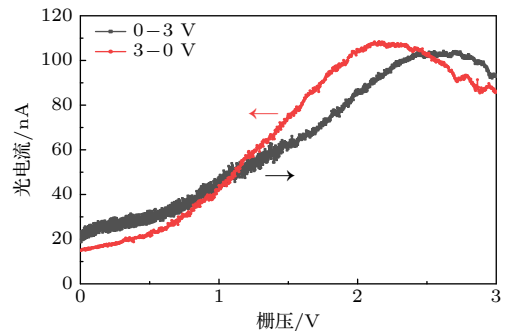


图4 零偏压下 WS_2 器件的光电流响应的栅压依赖曲线. 激发光波长为 633 nm、功率为 80 μW , 激光光斑位置为图3(e)中白色圆圈, 栅压变化的速率为 0.1 mV/s, 黑色箭头和曲线代表增大栅压 (插层) 的过程, 红色箭头和曲线表示减小栅压 (去插层) 的过程

Fig. 4. Gate voltage dependence of photocurrent of WS_2 device at 0 V bias, the wavelength of excitation light is 633 nm and the power is 80 μW , the white circle in Fig. 3(e) indicates the focus position of laser, gate voltage changes at a rate of 0.1 mV/s, the black arrow and curve show the process of increasing gate voltage (intercalation), and the red arrow and curve show the process of decreasing gate voltage (de-intercalation).

在 $V_G = 3$ V 时, 停留 15 min 使插层尽可能稳定, 这段时间内 Li^+ 仍在进入样品, 故出现了栅压上升和下降两条曲线的光电流值突变. 另外, 在调节栅压的上升与下降过程中, 光电流的大小展现出一定的回滞现象. 这一方面可能是由于过电位效应的存在, 即电化学反应实际运行时由于需要克服一些动力学等其他过程的阻碍, 使得工作电位高于平衡电位^[23]. 另一方面, 可能是施加栅压的速率略高于离子插层稳定的速率, 使得在栅压调控过程中由于离子插层浓度未完全达到平衡状态而造成了往返过程出现的回滞现象.

接下来测试了激发光的不同波长下 WS_2 光电响应在离子调控过程的变化情况. 厚层 WS_2 为间接带隙材料, 带隙大小约为 1.4 eV^[24]. 为研究不同波长激发下器件的响应, 除之前实验中使用的大于材料带隙的光子能量 $E_{\text{ph}} = 1.96$ eV ($\lambda = 633$ nm) 的激发光进行激发外, 我们还使用光子能量在带隙附近 $E_{\text{ph}} = 1.4$ eV ($\lambda = 880$ nm) 以及光子能量低于带隙的 $E_{\text{ph}} = 1.24$ eV ($\lambda = 1000$ nm) 的激发光进行测试. 在 $E_{\text{ph}} = 1.4$ eV 和 $E_{\text{ph}} = 1.24$ eV 激发光的激发下, WS_2 器件在插层-去插层过程中扫描光电流的测试结果如图 5 所示.

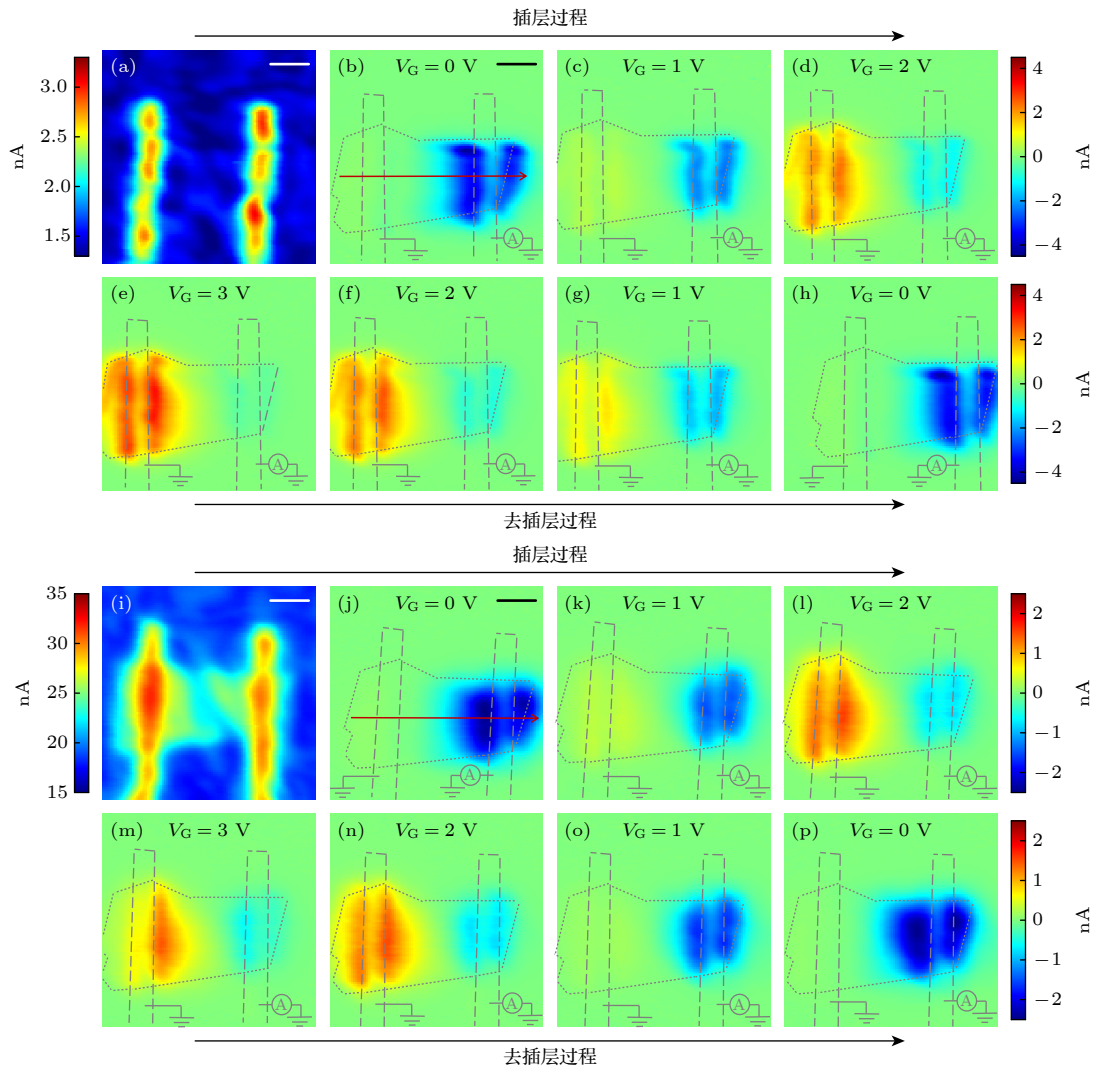


图 5 零偏压下 WS_2 器件的扫描光电流图像随栅压的变化 (a)–(h) 激发光波长为 880 nm、功率为 80 μW , 其中 (a) 是零栅压下 WS_2 器件的扫描反射图像; (b)–(h) WS_2 器件在不同栅压下的扫描光电流图像; (i)–(p) 激发光波长为 1000 nm, 功率为 80 μW , 其中 (i) 是零栅压下 WS_2 的扫描反射图像, (g)–(p) WS_2 器件在不同栅压下的扫描光电流图像. 所有比例尺都为 5 μm

Fig. 5. Scanning photocurrent images of WS_2 device under different gate voltages at 0 V bias voltage: (a)–(h) Excitation light wavelength is 880 nm, power is 80 μW , (a) the scanning reflection image of the WS_2 device at 0 V gate voltage; (b)–(h) the scanning photocurrent images of the WS_2 device at different gate voltages; (i)–(p) excitation light wavelength is 1000 nm, power is 80 μW , (i) the scanning reflection image of WS_2 at 0 V gate voltage; (g)–(p) the scanning photocurrent images of the WS_2 device at different gate voltages. The scale bars are 5 μm .

在激发光波长为 880 nm 和 1000 nm 的测试结果中都可以观察到栅压对 WS_2 光电响应的调控效果, 且不同波长下 WS_2 器件的光电响应随着栅压调控的变化趋势一致, 即随栅压增大, 光电响应幅值在一侧电极附近增强, 在另一侧电极附近减小; 而随着栅压减小, 两电极附近光电响应逐渐向初始值恢复, 并在去插层结束后, 基本恢复到初始状态. 这意味着栅压不仅可以调控器件的响应性能, 并且这种调控手段不受激发光波长的影响. 图 6 展示了在 4 个不同栅压条件时, 对应 3 个波长激发下的器件中央切线处的光电流响应. 从图 5 和图 6 的结果可以看出, 在波长为 880 nm 及 1000 nm 激发下光电响应的幅值均远小于波长为 633 nm 激发下的响应, 其中在波长为 633 nm 的激光照射下 WS_2 的光电流可以达到大约 100 nA, 而在波长为 880 nm 与 1000 nm 激发下, 光电流最大为 4 nA 与 2 nA. 另外, 3 个波长下的光电响应位置也有所差异. 在

使用波长为 633 nm 的激发光时, 响应区域中心为源漏电极中某一电极附近较大的区域. 而当使用波长为 880 nm 和 1000 nm 的激发光时, 主要响应区域为上述电极两侧. 另外值得注意的是, 在使用低于带隙的波长为 1000 nm 的激发光时, 依然可以看到光电流的产生, 并且响应的幅值及位置与波长为 880 nm 激发光下的结果相近.

为了研究不同激发波长下光电响应强度及响应区域出现差异的原因, 对 WS_2 器件在不同波长激光激发下, 器件电极附近的一个固定位置处的响应强度随激发波长的变化情况进行测试, 结果如图 7 所示. 光电流在激发波长为 520 nm ($E_{\text{ph}} = 2.38$ eV) 和 620 nm ($E_{\text{ph}} = 2.0$ eV) 处存在两个响应极大值, 该极大值与 WS_2 的激子吸收峰位置 1.95 eV 及 2.38 eV 基本一致, 其中 A 激子吸收峰在 1.95 eV, B 激子吸收峰在 2.38 eV^[24-26]. 这两个位置的强吸收峰是源于 WS_2 中能带 K 点处的直接

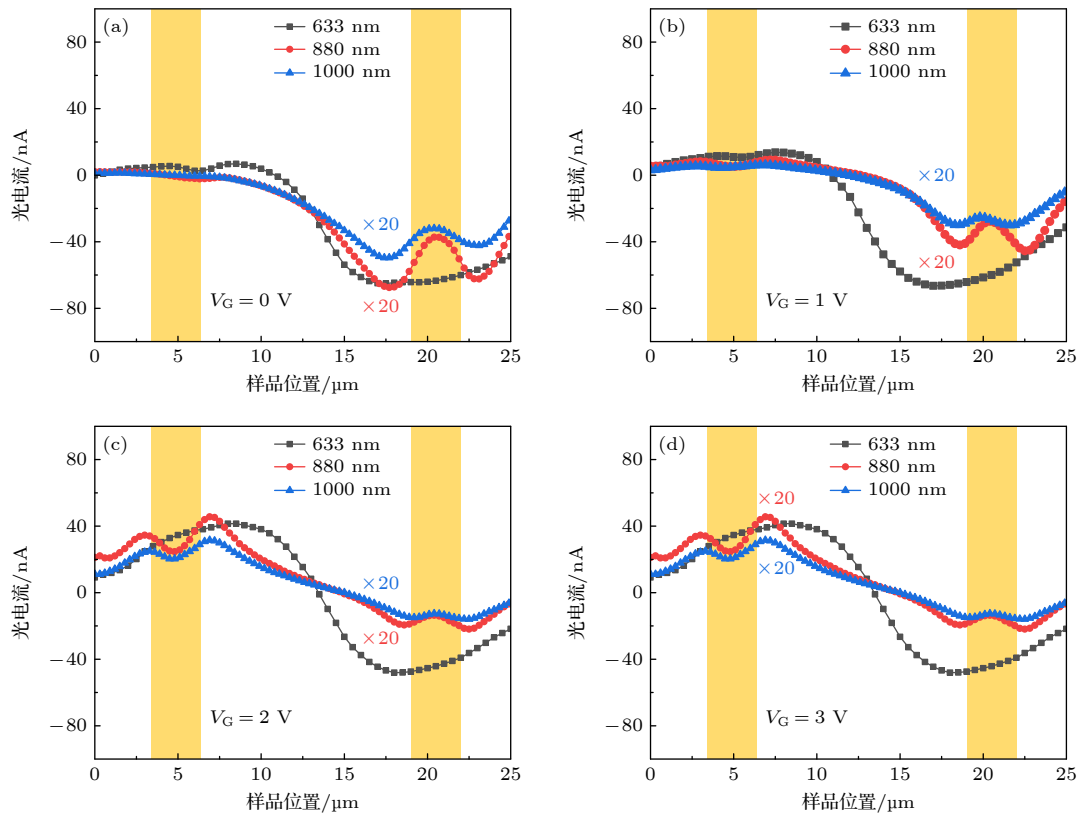


图 6 WS_2 器件中央切线处的光电流响应在离子插层过程对于激发光的波长依赖曲线 (a)–(d) 在不同栅压的条件下, $V_G = 0$ V, $V_G = 1$ V, $V_G = 2$ V, $V_G = 3$ V, 激发光功率为 80 μW , 波长分别为 633 nm (黑色)、880 nm (红色)、1000 nm (蓝色), 切线位置分别为图 3(b) 和图 5(b), (j) 中红色箭头对应的样品位置, 黄色填充部分表示电极区域

Fig. 6. Wavelength dependence of photocurrent at the center line of WS_2 device in the ion intercalation process: (a) $V_G = 0$ V, (b) $V_G = 1$ V, (c), $V_G = 2$ V, (d) $V_G = 3$ V are the conditions of different gate voltages. The excitation light power is 80 μW , and the wavelengths are 633 nm (black), 880 nm (red), and 1000 nm (blue), respectively. The sample positions corresponding to the red arrows in Figs. 3(b), 5(b), (j) represent the linecut positions. The yellow filled parts are the electrode area.

跃迁, 钨原子 d 轨道的轨道自旋耦合导致了在 WS_2 价带的 K 点附近出现 0.43 eV 的能带劈裂, 这一能带劈裂的大小与层厚无关, 不同层厚 WS_2 的光致发光光谱研究中也显示了类似的结果 [26]. 当激发光的光子能量位于 A 激子峰和间接带隙之间时, 材料对光的吸收需要大动量的声子参与以满足动量守恒定律, 故而在该波段范围内, 光的吸收较弱. 而对于激发光光子能量小于间接带隙时, 带隙内的缺陷态仍能对该波段的光子进行吸收, 进而通过光热电机产生光电流响应 [27].

图 8(a)–(c) 为上文 3 个激发波长下 WS_2 器件中间截线处光电响应的栅压依赖曲线. 随着栅压增大, 在 3 个波长下都可以明显看到 WS_2 光电响应从负响应向正响应变化的趋势, 以及光电响应区域由一侧电极附近向另一侧电极移动的趋势. 图 8(d)–(f) 为插层前和去插层后同在 $V_G = 0$ 时的光电流曲线的对比, 经历插层-去插层一个循环后, 两电极附近的光电响应位置和大小都基本恢复, 证明栅压的调控能实现对 Li^+ 插层过程的可逆操作.

接下来, 对 Li^+ 插层调控厚层 WS_2 光电响应的原因进行相关讨论. 离子插层对于材料结构和性质

的调控主要有两种机制. 一方面, 离子进入层间后会改变材料的晶格结构 [12,14–18,23]. 例如, 在 2H-MoS_2

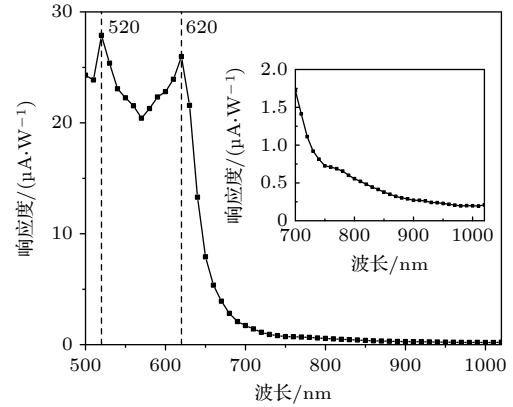


图 7 WS_2 器件的归一化光电流谱, 激光光斑位置为图 10(c) 中红色圆圈, 激发光波长范围为 500–1020 nm, 测试波长间隔为 10 nm, 520 nm 与 620 nm 波长处的两个响应峰值对应于 WS_2 的两个激子吸收峰, 插图为激光波长范围为 700–1020 nm 的归一化光电流谱

Fig. 7. Normalized photocurrent spectrum of WS_2 device. The red circle in Fig. 10(c) indicates the focus position of laser, the laser wavelength range of the measurement is 500–1020 nm, and the wavelength step is 10 nm. The two peaks at 520 nm and 620 nm correspond to the absorption peaks of two excitons of WS_2 . The inset shows the normalized photocurrent spectrum of the range 700–1020 nm.

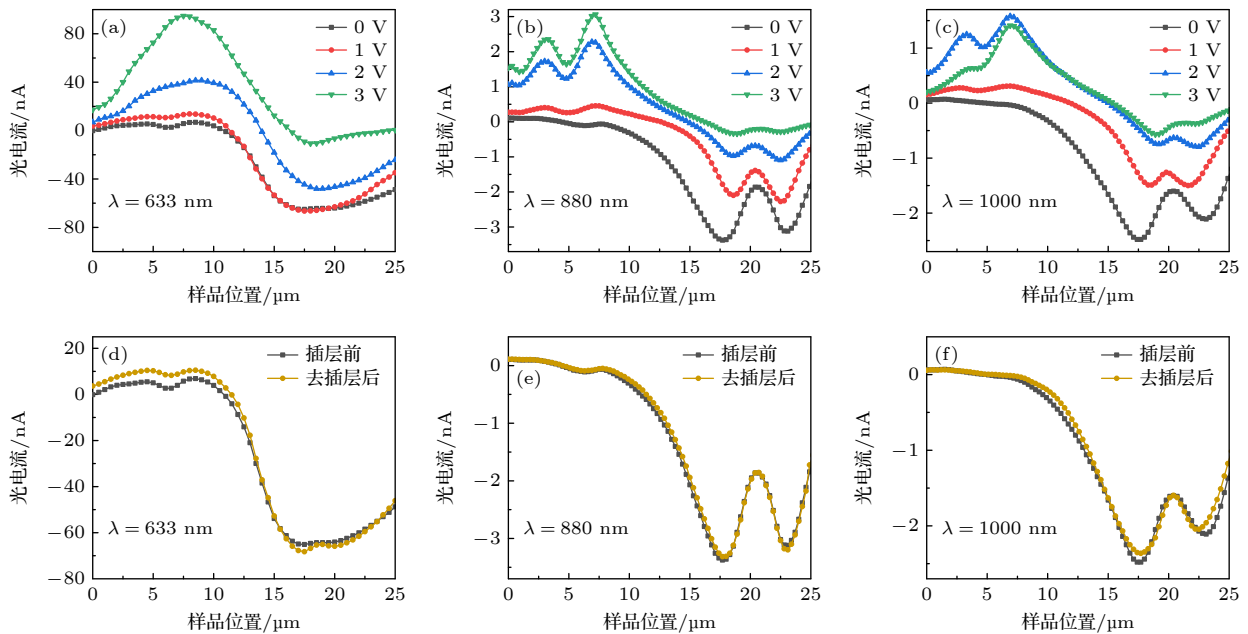


图 8 (a)–(c) WS_2 器件中央切线处在离子插层过程 (增大栅压) 的光电流响应; (d)–(f) 离子插层前在 $V_G = 0$ V 和去插层后在 $V_G = 0$ V 时中央切线处的光电流响应对比, 激发光功率为 80 μW , 波长分别为 633 nm (a), (d), 880 nm (b), (e), 1000 nm (c), (f). 横坐标表示图 3(b), 5(b), (j) 中红色箭头对应的样品位置, 纵坐标为对应位置的光电流大小

Fig. 8. (a)–(c) Photocurrent at the center line of WS_2 device during ion intercalation (increasing gate voltage); (d)–(f) comparison of linecut photocurrent at $V_G = 0$ V before intercalation and after intercalation, excitation light power is 80 μW , wavelengths are (a), (d) 633 nm, (b), (e) 880 nm, (c), (f) 1000 nm, respectively. The x -coordinate represents the sample position corresponding to the red arrows in Fig. 3(b), 5(b), (j), and the y -coordinate represents the photocurrent at the corresponding position.

材料中, 利用 X 射线衍射^[28]、X 射线光电子能谱^[14]以及拉曼光谱^[16,23]发现 Li^+ 插入后使材料结构发生 2H 到 1T 的相变; 同样, 在 T_d - WTe_2 材料中, 利用 X 射线衍射发现 Li^+ 插入后的样品结构发生明显变化——晶胞沿 a , b 和 c 轴分别扩展了 5.2%, 0.2% 和 6.1%, 此具有独特的膨胀特性的未知相被命名为 T_d' - WTe_2 ^[17]. 另一方面, 插层离子对材料的电子掺杂会改变材料的电子结构^[14,16,23,29-31]. 在半导体 2H- MoS_2 中利用密度泛函理论^[30]计算出 Li^+ 插入后的能带结构, 发现 MoS_2 的导带与价带出现重叠, 能带结构由半导体型变为金属型; 在半金属 T_d - WTe_2 中发现注入 Li^+ 后的材料表现出随温度降低阻值增大的半导体性质^[18], 这表明新的锂化相 T_d' - WTe_2 出现能隙, Li^+ 注入使材料的能带结构发生从半金属型到半导体型的转变.

在本实验中, 当栅压增至 3 V 时, 器件的显微图像 (图 9(b)) 显示出栅电极和样品的中间区域的锂离子凝胶的表面形貌变得平整, 并且靠近栅极一侧的 WS_2 样品边缘颜色变深, 这表明 Li^+ 从样品边缘逐渐向中心运动插入 WS_2 层间, 同时 WS_2 结构可能发生变化. 为了确定 WS_2 在离子插入后结构是否改变, 对其进行拉曼光谱测试 (图 9(c)). 未调控 $V_\text{G} = 0$ V 时, 在 350 cm^{-1} 和 420 cm^{-1} 可以观察到两个拉曼峰, 对应于 2H- WS_2 的两个特征峰, 即 E_{2g}^1 和 A_{1g} 两种拉曼振动模式^[32]. 在对 WS_2 器件施加栅压的过程中, 并未观察到出现新的特征峰,

也没有发现拉曼峰发生位移. 由此可以推断 WS_2 材料在离子插层过程中并未发生结构相变.

本工作已经在源漏电阻测试中得到 WS_2 电导率增大约 200 倍的结果, 并排除了 WS_2 发生结构变化的可能, 所以 Li^+ 插层调控 WS_2 器件光电响应的原因可能来源于电子掺杂: 其一, WS_2 材料中存在大量 S 空位, Li^+ 进入材料伴随着等量电子进入, 载流子浓度的增大使 WS_2 器件的电导率增大, 同时可能改变材料的费米能级, 从而影响 WS_2 -金属电极界面肖特基势垒内建电场的大小, 改变光电流. 其二, 电子掺杂可能会改变 WS_2 的能带构型, 能隙消失会使 WS_2 对光的本征吸收减少, 从而影响光激发的电子-空穴对的数量, 改变光电流大小.

最后, 对实验中可能存在的一些问题进行了相关补充研究. 首先使用完全相同的步骤与参数制作了第 2 个 WS_2 器件, 对比了仅旋涂锂离子凝胶前后的光电响应变化. 由图 10(e) 可以看到, 由于锂离子凝胶的覆盖, 旋胶后 WS_2 器件的反射图像无法清晰分辨样品. 在未使用栅压调控前, 使用波长为 633 nm 的激光激发, 对比 WS_2 器件在旋涂锂离子凝胶前后的扫描光电流图像 (图 10(b), (e)) 后, 发现与旋胶前相比, WS_2 的扫描光电流响应图像并未发生明显改变, 仅正负响应幅值有轻微增大. 这种现象的产生可能是由于在零栅压的条件下, 一部分 Li^+ 由于无规则的热运动已经自由扩散进入了材料中, 注入的 Li^+ 改变了器件的光电响应.

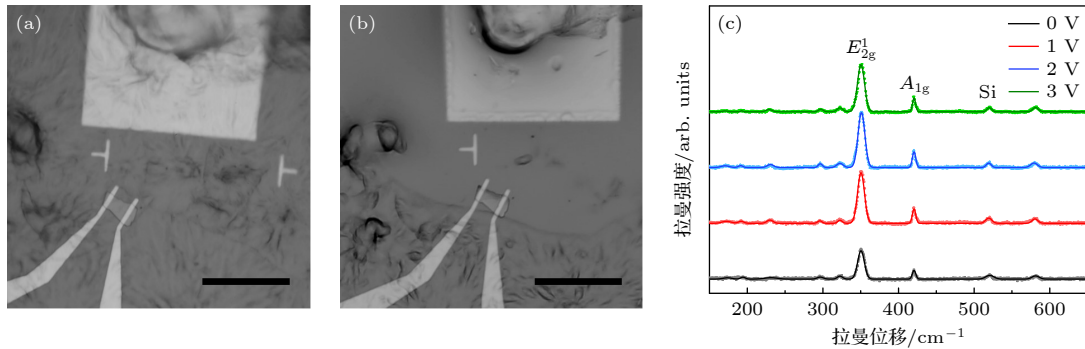


图 9 WS_2 样品在插层过程中的显微图像和拉曼光谱 (a) $V_\text{G} = 0$ V 时, 未离子插层前的器件显微图像; (b) $V_\text{G} = 3$ V 时, 离子插入后的器件显微图像. 图中比例尺均为 50 μm ; (c) 不同栅压下的拉曼光谱, 激发光波长为 532 nm, 功率为 1 mW, 激光光斑位置为图 3(e) 中白色圆圈位置, 取样积分时间为 5 s. 在增大栅压进行离子插层时, 分别在 $V_\text{G} = 0$ V (黑色), $V_\text{G} = 1$ V (红色), $V_\text{G} = 2$ V (蓝色), $V_\text{G} = 3$ V (绿色) 处采取 WS_2 拉曼信号. 图中标注出的峰位与 2H- WS_2 特征峰一致

Fig. 9. Optical images and Raman spectra of WS_2 device during intercalation: (a) $V_\text{G} = 0$ V, the optical image before ion intercalation; (b) $V_\text{G} = 3$ V, the optical image after ion intercalation. The scale bars are 50 μm ; (c) Raman spectra of WS_2 at different gate, the excitation light wavelength is 532 nm, the power is 1 mW. The white circle in Fig. 3(e) is the focus position of laser and the sampling integration time is 5 s. When increasing gate voltage for ion intercalation, WS_2 Raman signals are taken at $V_\text{G} = 0$ V (black), $V_\text{G} = 1$ V (red), $V_\text{G} = 2$ V (blue), $V_\text{G} = 3$ V (green). The peak marked in the figure is consistent with the characteristic peak of 2H- WS_2 .

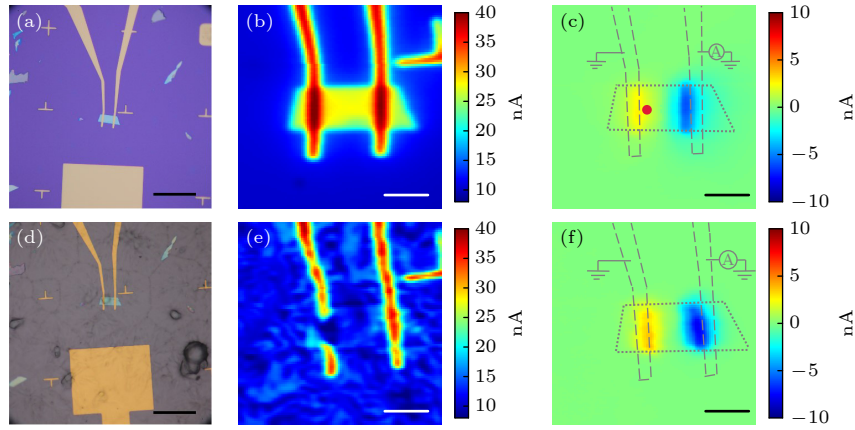


图 10 WS_2 器件在旋涂锂离子凝胶前后的扫描光电流图像对比 (a), (d) 旋涂锂离子凝胶前后的器件图像, 比例尺为 $50\ \mu\text{m}$. 零偏压下, 旋涂锂离子凝胶前后的扫描反射图像 (b), (e) 和扫描光电流响应图像 (c), (f). 激发光波长为 $633\ \text{nm}$, 功率为 $80\ \mu\text{W}$, 比例尺为 $10\ \mu\text{m}$

Fig. 10. Scanning photocurrent images of WS_2 device before and after spinning coating lithium ion gel. (a), (d) Optical images of WS_2 device before and after spin coating lithium ion gel, the scale bars are $50\ \mu\text{m}$. Scanning reflection images (b), (e) and scanning photocurrent images (c), (f) of corresponding position before and after spin coating lithium ion gel at $0\ \text{V}$ bias. Excitation wavelength is $633\ \text{nm}$, power is $80\ \mu\text{W}$, the scale bars are $10\ \mu\text{m}$.

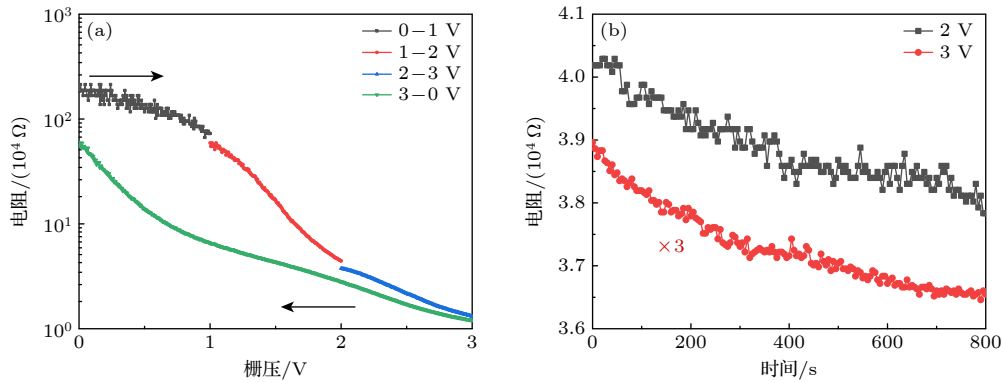


图 11 WS_2 器件源漏间电阻的栅压依赖测试 (a) WS_2 电阻随栅压 V_G 变化的曲线, 栅压变化的速率为 $1\ \text{mV/s}$, 图中箭头同样表示增加栅压 (插层, Li^+ 进入 WS_2) 和减小栅压 (去插层, Li^+ 离开 WS_2) 的过程; (b) WS_2 电阻随时间的变化曲线

Fig. 11. Gate voltage dependence of source-drain resistance the WS_2 device: (a) Gate dependence of WS_2 device resistance, gate voltage changes at a rate of $1\ \text{mV/s}$, the arrows in the figure represent the process of increasing gate voltage (intercalation, Li^+ moving towards WS_2) and decreasing gate voltage (de-intercalation, Li^+ leaving WS_2); (b) time dependence of WS_2 resistance at given gate voltages during intercalation.

除此以外, 为了测试栅压对不同器件的调控能力, 对第 2 个 WS_2 器件也进行电阻测试. 通过图 11 的测试结果可以看到 Li^+ 进入样品的过程中, 电阻的变化趋势与第一个器件相同, 在外加栅压小于 $2\ \text{V}$ 时电阻变化迅速, 并且通过对比发现两个器件的电阻在离子插层后都减小 200 倍左右.

3 结 论

利用栅压调控 Li^+ 插层并结合扫描光电流显微成像手段, 研究了旋涂锂离子凝胶对厚层 WS_2 光电器件光电响应性能的调控. 实验结果表明, 通

过在 $0\text{--}3\ \text{V}$ 内增大栅极电压, WS_2 光电器件的电导率及光电响应发生了显著变化. 当栅压由 $3\ \text{V}$ 降至 $0\ \text{V}$ 时, 器件的电导率及光电响应基本回到初始状态. 离子插层调控材料特性的机理比较复杂, 在上述栅压调控过程中, 通过拉曼光谱排除了 WS_2 在插层过程中样品结构发生相变的可能, 因此对于材料光电响应的调控机制可能来源于 Li^+ 对 WS_2 的电子掺杂, 主要包括电子掺杂引起的费米能级变化和能带结构变化. 本文发现 Li^+ 插层方法可以作为调节 WS_2 光电器件响应性能的有效调控手段, 该结果为设计基于 WS_2 材料的光电器件提供了依据.

参考文献

- [1] Khan K, Tareen A K, Aslam M, Wang R H, Zhang Y P, Mahmood A, Ouyang Z B, Zhang H, Guo Z Y 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 387
- [2] Qiu Q X, Huang Z M 2021 *Adv. Mater.* **33** 2008126
- [3] Yang S X, Chen Y J, Jiang C B 2021 *InFoMat.* **3** 397
- [4] Huang L J, Krasnok A, Alu A, Yu Y L, Neshev D, Miroshnichenko A E 2022 *Rep. Prog. Phys.* **85** 046401
- [5] Amann J, Volkl T, Rockinger T, Kochan D, Watanabe K, Taniguchi T, Fabian J, Weiss D, Eroms J 2022 *Phys. Rev. B* **105** 115425
- [6] Bai Z Q, Xiao Y, Luo Q, Li M M, Peng G, Zhu Z H, Luo F, Zhu M J, Qin S Q, Novoselov K 2022 *ACS NANO* **16** 7880
- [7] Vaquero D, Clerico V, Salvador-Sanchez J, Quereda J, Diez E, Perez-Munoz A M 2021 *Micromachines* **12** 1576
- [8] Qin M S, Han X Y, Ding D D, Niu R R, Qu Z Z, Wang Z Y, Liao Z M, Gan Z Z, Huang Y, Han C R, Lu J M, Ye J T 2021 *Nano Lett.* **21** 6800
- [9] Choi W R, Hong J H, You Y G, Campbell E E B, Jhang S H 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 223105
- [10] Cao Q, Grote F, Hußmann M, Eigler S 2021 *Nanoscale. Adv.* **3** 963
- [11] Zhou J, Lin Z, Ren H, Duan X, Shakir I, Huang Y, Duan X 2021 *Adv. Mater.* **33** 2004557
- [12] Zhang Z, Wang Y, Zhao Z L, Song W J, Zhou X L, Li Z 2023 *Molecules* **28** 959
- [13] Wu Y C, Li D F, Wu C L, Hwang H Y, Cui Y 2023 *Nat. Rev. Mater.* **8** 41
- [14] Wang Y C, Ou J Z, Balendhran S, et al. 2013 *ACS Nano* **7** 10083
- [15] Yu Y J, Yang F Y, Lu X F, et al. 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 270
- [16] Xiong F, Wang H T, Liu X G, Sun J, Brongersma M, Pop E, Cui Y 2015 *Nano Lett.* **15** 6777
- [17] Muscher P K, Rehn D A, Sood A, Lim K, Luo D, Shen X, Zajac M, Lu F, Mehta A, Li Y, Wang X, Reed E J, Chueh W C, Lindenberg A M 2021 *Adv. Mater.* **33** 2101875
- [18] Wang M J, Kumar A, Dong H, Woods J M, Pondick J V, Xu S Y, Hynek D J, Guo P J, Qiu D Y, Cha J J 2022 *Adv. Mater.* **34** 2200861
- [19] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [20] Bediako D K, Rezaee M, Yoo H, Larson D T, Zhao S Y F, Taniguchi T, Watanabe K, Brower-Thomas T L, Kaxiras E, Kim P 2018 *Nature* **558** 425
- [21] Xiao J, Choi D W, Cosimbescu L, Koech P, Liu J, Lemmon J P 2010 *Chem. Mater.* **22** 4522
- [22] Zhou X S, Wan L J, Guo Y G 2012 *Nanoscale* **4** 5868
- [23] Zhang J S, Yang A K, Wu X, et al. 2018 *Nat. Commun.* **9** 5289
- [24] Wang G, Chernikov A, Glazov M M, Heinz T F, Marie X, Amand T, Urbaszek B 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 021001
- [25] Li Y L, Chernikov A, Zhang X, Rigosi A, Hill H M, van der Zande A M, Chenet D A, Shih E M, Hone J, Heinz T F 2014 *Phys. Rev. B* **90** 205422
- [26] Zeng H L, Liu G B, Dai J F, Yan Y J, Zhu B R, He R C, Xie L, Xu S J, Chen X H, Yao W, Cui X D 2013 *Sci. Rep.* **3** 1608
- [27] Buscema M, Barkelid M, Zwiller V, van der Zant H S J, Steele G A, Castellanos-Gomez A 2013 *Nano. Lett.* **13** 358
- [28] Py M A, Haering R R 1983 *Can. J. Phys.* **61** 76
- [29] Fu D Z, Zhang B W, Pan X C, Fei F C, Chen Y D, Gao M, Wu S Y, He J, Bai Z B, Pan Y M, Zhang Q F, Wang X F, Wu X L, Song F Q 2017 *Sci. Rep.* **7** 12688
- [30] Enyashin A N, Seifert G 2012 *Comput. Theor. Chem* **999** 13
- [31] Liao M H, Wang H, Zhu Y Y, Shang R N, Rafique M, Yang L X, Zhang H, Zhang D, Xue Q K 2021 *Nat. Commun.* **12** 5342
- [32] Zhang X, Qiao X F, Shi W, Wu J B, Jiang D S, Tan P H 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2757

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants

Li intercalation modulated photocurrent response in WS₂ optoelectronic devices*

Song Yu-Xin[#] Li Yu-Qi[#] Wang Ling-Han Zhang Xiao-Lan
Wang Chong[†] Wang Qin-Sheng[‡]

(Key Laboratory of Advanced Optoelectronic Quantum Architecture and Measurement (Ministry of Education), Center for Quantum Physics, School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(Received 16 June 2023; revised manuscript received 20 September 2023)

Abstract

Transition metal dichalcogenides have emerged as a prominent class of two-dimensional layered material, capturing sustained attention from researchers due to their unique structures and properties. These distinctive characteristics render transition metal dichalcogenides highly versatile in numerous fields, including

optoelectronics, nanoelectronics, energy storage devices, and electrocatalysis. In particular, the ability to modulate the doping characteristics of these materials plays a crucial role in improving the photoelectric response performance of devices, making it imperative to investigate and understand such effects.

In recent years, the electrochemical ion intercalation technique has emerged as a novel approach for precise doping control of two-dimensional materials. Building upon this advancement, this paper aims to demonstrate the effective doping control of transition metal dichalcogenides devices by utilizing the electrochemical ion intercalation method specifically on thick WS_2 layers. The results show that the conductivity is significantly improved, which is about 200 times higher than the original value, alongside the achievement of efficient and reversible control over the photoelectric response performance is effectively and reversibly controlled by manipulating the gate voltage. One of the key findings in this work is the successful demonstration of the reversible cyclic control of the photoelectric response in WS_2 devices through ion intercalation, regulated by the gate voltage. This dynamic control mechanism showcases the potential for finely tuning and tailoring the performance of photoelectric devices made from two-dimensional materials. The ability to achieve reversible control is especially significant as it allows for a versatile range of applications, enabling devices to be adjusted according to specific requirements and operating conditions.

The implications of this work extend beyond the immediate findings and present a foundation for future investigation into response control of photoelectric devices constructed by using two-dimensional materials through the utilization of the ion intercalation method. By establishing the feasibility and efficacy of this technique in achieving controlled doping and precise modulation of photoelectric response, researchers can explore its potential applications in various technological domains. Furthermore, this research serves as a stepping stone for developing the advanced doping strategies, enabling the design and fabrication of high-performance devices with enhanced functionalities.

In summary, this work showcases the significance of doping control in transition metal dichalcogenide devices and demonstrates the potential of the electrochemical ion intercalation method for achieving precise modulation of their photoelectric response performance. The observed enhancements in electrical conductivity and the ability to reversibly control the photoelectric response highlight the promising prospects of this technique. Ultimately, this work paves the way for future advancements in the field of two-dimensional materials and opens up new way for designing and optimizing photoelectric devices with improved functionality and performance.

Keywords: WS_2 , ion intercalation, photoelectric response, doping control

PACS: 68.35.bg, 68.55.Ln, 72.40.+w, 85.40.Ry

DOI: [10.7498/aps.72.20231000](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231000)

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2020YFA0308800, 2022YFA1206600), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074036), and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. Z190006).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: chongwang@bit.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: tsingson@bit.edu.cn

利用 Li^+ 插层调控 WS_2 光电器件响应性能研究

宋雨心 李玉琦 王凌寒 张晓兰 王冲 王钦生

Li intercalation modulated photocurrent response in WS_2 optoelectronic devices

Song Yu-Xin Li Yu-Qi Wang Ling-Han Zhang Xiao-Lan Wang Chong Wang Qin-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 226801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231000

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231000>

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

Fe原子吸附的锑烯/ WS_2 异质结的磁电子性质及调控效应

Magneto-electronic properties and manipulation effects of Fe-adsorbed Sb/ WS_2 heterostructure

物理学报. 2022, 71(21): 218503 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220949>

过渡金属原子 X ($X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$) 掺杂二维 WS_2 第一性原理研究

First-principles study of transition metal atoms X ($X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$) doped two-dimensional WS_2 materials

物理学报. 2022, 71(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212439>

WS_2 与 WSe_2 单层膜中的A激子及其自旋动力学特性研究

Dynamics of A-exciton and spin relaxation in WS_2 and WSe_2 monolayer

物理学报. 2019, 68(1): 017201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181769>

基于层状 WS_2 调制激光泵浦的光学参量振荡中红外运转特性

Operation characteristics of mid-infrared optical parametric oscillation pumped by layered WS_2 modulated laser

物理学报. 2022, 71(2): 024204 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211409>

海胆状Au-Ag-Pt-Pd四元纳米合金的近红外光电响应特性及拉曼散射增强的研究

Research on near infrared photoelectric response and surface-enhanced Raman scattering of urchin-like Au-Ag-Pt-Pd nanoalloy

物理学报. 2022, 71(10): 107401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212094>

二硫化钨/石墨烯异质结的界面相互作用及其肖特基调控的理论研究

Interfacial interaction and Schottky contact of two-dimensional WS_2 /graphene heterostructure

物理学报. 2019, 68(9): 097101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190020>