

The Preparation and Photoelectric Properties of Graphene/Molybdenum Selenide Heterojunction

Tao Peng, Mingyan Guan, Cheng Xu, Qiang Zhang, Ke Xu, Lin Zhu, Xiying Ma

School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou Jiangsu

Email: 1844525745@qq.com

Received: Jul. 24th, 2018; accepted: Aug. 13th, 2018; published: Aug. 20th, 2018

Abstract

In this experiment, the preparation of heterojunctions of two novel nano-film materials, graphene and molybdenum selenide, was attempted. Graphene was prepared by chemical vapor deposition on MoSe₂ film prepared by chemical vapor deposition (CVD), and then copper (Cu) contact electrode was deposited by magnetron sputtering. The graphene was characterized and its properties were studied. Finally, graphene and MoSe₂ heterojunctions were formed through the necessary process steps and their photoelectric properties were examined. Under the standard light source, the short-circuit current is about 2.4 nA, and the open circuit voltage is about 4 mV. It can be seen that the graphene/selenium molybdenum heterojunction can be used in solar cells, sensors, light-emitting diodes, lasers and the like. The current ratio is about 2.69 with or without light. Visibly, graphene/selenide molybdenum heterojunction has good photovoltaic properties.

Keywords

Graphene Film, MoSe₂ Film, Heterojunction, Photovoltaic Characteristics

石墨烯/硒化钼异质结的制备及光电特性的研究

彭涛, 管明艳, 徐铖, 张强, 许珂, 朱琳, 马锡英

苏州科技学院, 数理学院, 江苏 苏州

Email: 1844525745@qq.com

收稿日期: 2018年7月24日; 录用日期: 2018年8月13日; 发布日期: 2018年8月20日

摘要

本次实验尝试对石墨烯与硒化钼这两种新型的纳米薄膜材料进行异质结的制备。在利用化学气相沉积

文章引用: 彭涛, 管明艳, 徐铖, 张强, 许珂, 朱琳, 马锡英. 石墨烯/硒化钼异质结的制备及光电特性的研究[J]. 纳米技术, 2018, 8(3): 31-36. DOI: 10.12677/nanotechnology.2018.83005

(CVD)制备出的MoSe₂薄膜上用化学气相沉积制备出石墨烯,然后采用磁控溅射沉积铜(Cu)接触电极,对石墨烯表征并对其性质研究。最后经过必要的工艺步骤下形成石墨烯和MoSe₂异质结并检测其光电特性。在标准光源照射下,短路电流约为2.4 nA,开路电压约为4 mV,可知石墨烯/硒化钼异质结可以用于太阳能电池、传感器、发光二极管、激光等领域。有无光照时电流比值约为2.69,可见石墨烯/硒化钼异质结具有良好的光伏特性。

关键词

石墨烯薄膜, MoSe₂薄膜, 异质结, 光伏特性

Copyright © 2018 by authors 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

石墨烯是单层碳原子组成的蜂窝状二维晶体材料,具有很高的光透过率、高热稳定性、超强的力学性能、优异的导电性和半整数霍尔量子特性等[1],尤其是在室温下电子迁移率高,使其作为后硅时代的一种神奇材料,可用于传感器和纳米电子器件[2],储能和新型显示和生物医药复合材料等[3] [4] [5]。

过渡金属硒化钼也具有三明治的类石墨的层状结构[6] [7],每个钼原子被六个硒原子包围且 Mo-Se 棱面多具有较高的表面活性和优异的催化活性,具有较低摩擦系数,可作为润滑剂[8]和催化剂[9]。单层的 MoSe₂薄而透明,具有良好的光学和催化特性,在紫外发光和光探测领域具有极大潜能[10]。另外,块状 MoSe₂成为单层时,其电子带隙从间接带隙转变为直接带隙半导体材料,直接带隙半导体材料具有较高的电子跃迁几率和较高的光电转换效率,可用于制备基于 MoSe₂的光伏探测器以及薄膜太阳能电池等[11]。

石墨烯和硫化钼、硒化钼等过渡金属硫化物二维材料很容易形成范德瓦尔斯异质结。研究人员发现,这种不同二维材料构成的异质结器件光子吸收率强、光电流增益高,响应时间短等特点,可用于制备各种新型的二维光探测器、光响应存储器等等器件。目前,石墨烯和硫化钼基的异质结已被广泛研究,而硒化钼基的异质结则研究的较少。本文利用化学强沉积方法制备了石墨烯/硒化钼异质结,并研究了其接触特性和异质结的光电特性。

2. 实验

2.1. 原材料

石墨烯和硒化钼薄膜的制备前驱物分别为纯净的 MoSe₂粉末和高纯甲烷(99.999%);所用的衬底材料为 Si (111)片;其它原料为去离子水、稀 HF 酸溶液、纯净的氩气和氮气(纯度 99.999%)。

2.2. 制备方法

采用 CVD 法在 Si (111)上沉积 MoSe₂薄膜,然后再硒化钼薄膜上生长石墨烯薄膜形成石墨烯/硒化钼异质结。反应系统由真空抽气系统、供气系统、温控加热系统、水浴加热系统、气体流量计组成,实验装置见图 1 中的示意图。1 cm²大小的 Si 片在稀 HF 酸中浸泡 10 min 以去除表面致密的 SiO₂,然后用去离子水超声波清洗 5 min、N₂吹干后,放到石英管的中央使其沉积均匀分布。5 g 分析纯 MoSe₂粉末放置

于载玻片上,放在石英管的进气口处,密封后将石英管内压强抽至 10^{-2} Pa 后进行实验。实验条件:反应温度 750°C 、反应时间 20 min, Ar 气流量 $25\text{ cm}^3/\text{min}$ 。Ar 气携带 MoSe_2 的饱和蒸汽分子在 Si 衬底上吸附并沉积形成 MoSe_2 薄层。沉积完成后,待石英管温度降至室温时,取出部分样品待测。剩余部分样品继续生长石墨烯薄膜。将石英管再加热到 850°C 时,通入甲烷生长石墨烯,反应时间(5 min)。对制备好的样品进行表面形貌、X-射线衍射、反射率,伏安特性等测量,探究其光电效应。

3. 实验结果与分析

采用原子力显微镜(AFM)对石墨烯和硒化钼薄膜表面进行了表征。如图 2(a)、图 2(b)所示。在图 2(a)中,图 2(b)可知在薄膜表面存在均匀的硒化钼纳米柱,处于下方的硒化钼薄膜为连续均匀的薄膜,其平均厚度在 10 nm 左右。硒化钼薄膜表面积年颗粒密度较大厚度约为 3.7 nm,明显呈锥形生长。同时,由于硒化钼薄膜表面的颗粒连续密集且具有较大的面积,利用 X 射线衍射仪分析 MoSe_2 薄膜和 Si 衬底的晶面结构。如图 3 所示,在 MoSe_2 薄膜上有两个尖锐的衍射峰,分别位于 235° 和 261° ,分别对应 MoSe_2 的 (103) 和 (400) 晶面,说明实验得到的样品是多晶的 MoSe_2 薄膜。从衍射峰的强度看, (400) 晶面强度远大于 (013) 晶面的强度,说明 MoSe_2 在 (400) 晶面方向具有优先生长的取向。另外,这两个衍射峰都呈线状,具有很窄的半高宽,说明生长的硒化钼薄膜的结晶度较为良好,且具有均匀的尺寸。显然,这与图 3 中呈点状生长的 MoSe_2 很一致。

石墨烯、硒化钼以及石墨烯/硒化钼表面反射率如图 4 所示。比较三条反射谱线,石墨烯样品的反射率最小,在 200~700 nm 波段石墨烯的反射率趋于平缓并保持在 1~2 的较低范围内,在 700 nm 附近反射率急剧下降。这是由于石墨烯对可见光吸收小、透过率很高,所以在可见光波段其反射率比较小。而对

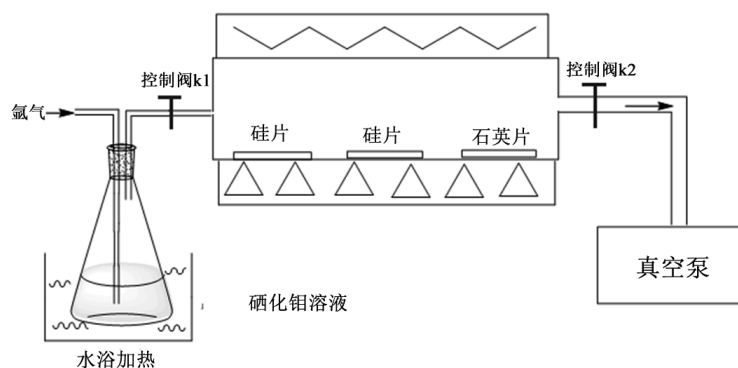


Figure 1. Two dimensional representation of experimental facilities

图 1. 实验装置示意图

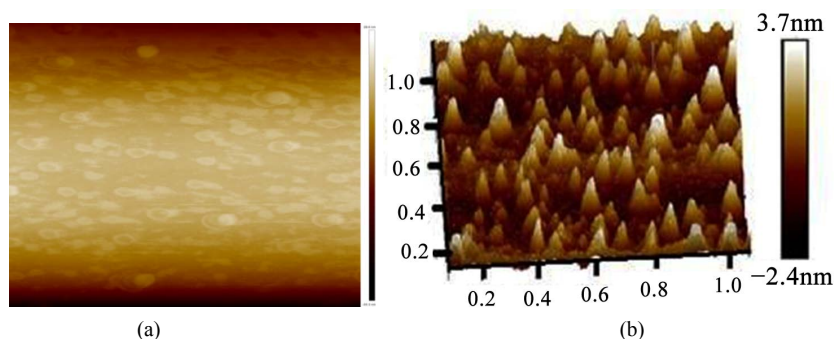


Figure 2. (a) Graphene surface AFM morphology diagram; (b) surface morphology of MoSe_2

图 2. (a) 石墨烯的表面 AFM 形貌图; (b) 硒化钼薄膜的表面形貌

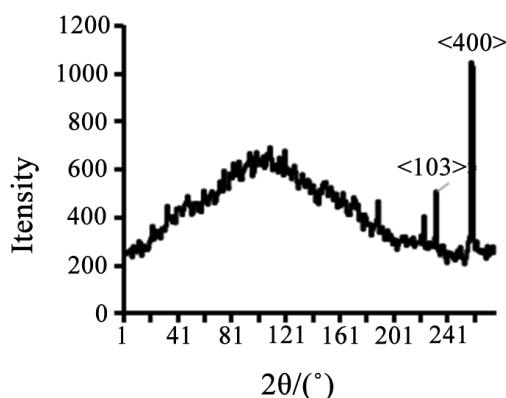


Figure 3. MoSe₂ film XRD diffraction map
图 3. MoSe₂ 薄膜 XRD 衍射图

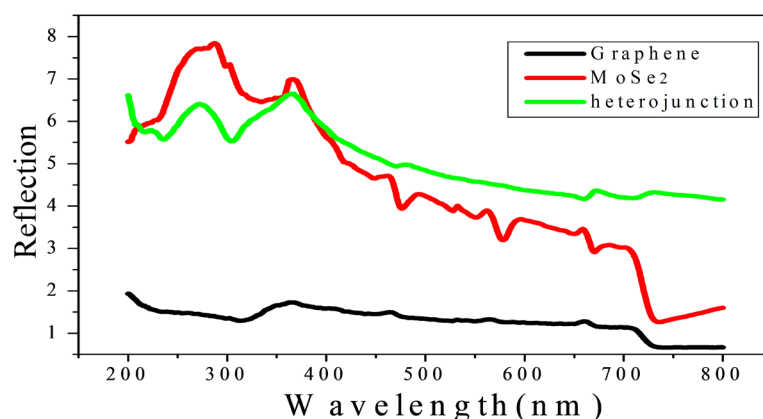


Figure 4. Reflectance of graphene, Molybdenum selenide and Heterojunction
图 4. 石墨烯, 硒化钼以及异质结的反射

波长大于 700 nm 的近红外光, 则有较强的吸收, 因而其反射率急剧减小。硒化钼薄膜的反射率在 275、375 和 750 nm 波长处出现反射率极小值。反射极小值对应其吸收最大值, 表明 MoSe₂ 薄膜在这些波段范围附近具有较强的光吸收率。在 733.97 nm 处, MoSe₂ 薄膜有强的光吸收能力, 可认为是 MoSe₂ 薄膜的光吸收限, 对应的带隙宽度为 1.69 eV。这与研究人员报道的单双层硒化钼材料的带隙宽度 1.55 eV 相近。对于硅衬底上的 MoSe₂ 薄膜, 在 275 和 375 nm 的吸收峰可能是由于边界不饱和键、表面悬挂键和表面态等引起的。石墨烯/硒化钼异质结表面的反射率大小与趋势基本与硒化钼薄膜的反射率基本一致, 随波长增加, 反射率逐渐减小。可见, 异质结的反射率受硒化钼影响比受石墨烯的影响大。理论上分析, 单层硒化钼薄而透明故相同光强下反射率受其影响大, 然而异质结的光子吸收率强, 相同光强下, 反射率变化不明显, 导致受石墨烯影响不够大。

利用霍尔效应仪测量 850°C-5 min 石墨烯/750°C-20 min 硒化钼异质结的 I-V 特性曲线。如图 5 所示, 实验过程中分别测量了 V_{ab}、V_{bc}、V_{cd}、V_{da} 这四个极间的 I-V 特性曲线, 发现四个极间的 I-V 特性曲线满足良好的线性关系, 可见生长的石墨烯/硒化钼异质结具备良好的电特性。由图可知, V_{ab}、V_{bc}、V_{cd} 三个极间在电流为 -1.25 nA~1.25 nA 范围内时斜率变化极大, V_{da} 极间在电流为 -1.25 nA~2.5 nA 范围内斜率变化极大, 可见, 四个极间伏安特性良好。V_{ab}、V_{bc}、V_{cd} 三个极间电流为 0 A 时电压为 0 V, 可能是样品在这三个极间阻值过大导致, 然而在 V_{da} 极间时图像不过原点, 且两端不弯曲, 说明该极间阻值正常, 实验结果具有可靠性。

利用霍尔效应仪测量并绘制 850°C 下, 反应时间为 5 min 的石墨烯的 I-V 特性曲线。如图 6 所示, 实验过程中分别测量了 V_{ab} 、 V_{bc} 、 V_{cd} 、 V_{da} 这四个极间的 I-V 特性曲线, 发现四个极间的 I-V 特性曲线满足良好的线性关系, 可见生长的石墨烯样品具备良好的电子特性。由图可知, 当电流在 $-2.5\text{ nA}\sim 2.5\text{ nA}$ 范围内时斜率变化极大, 因此得出结论, 各电极间伏安特性良好。图中部分弯曲部分的出现可能是因为导电银胶与样品接触的阻值过大导致, 这点也可从电流为 0 A 时电压为 0 V 得到考证。

图 7 中显示了石墨烯/硒化钼异质结在有光照时的 I-V 特性曲线。不难看出, 在无光照的情况下,

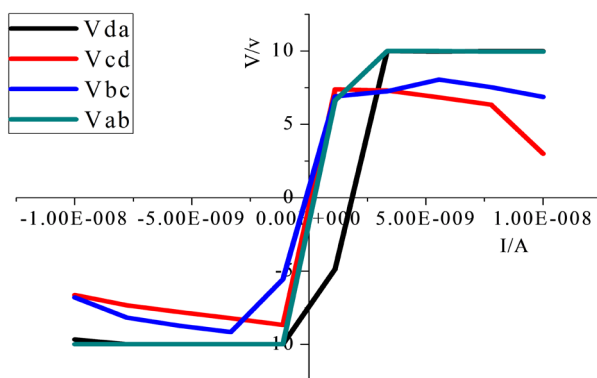


Figure 5. The I-V characteristic curve of 850°C -5 min Gr/ 750°C -20 min MoSe_2 heterojunction
图 5. 850°C -5 min 石墨烯/ 750°C -20 min 硒化钼异质结的 I-V 特性曲线

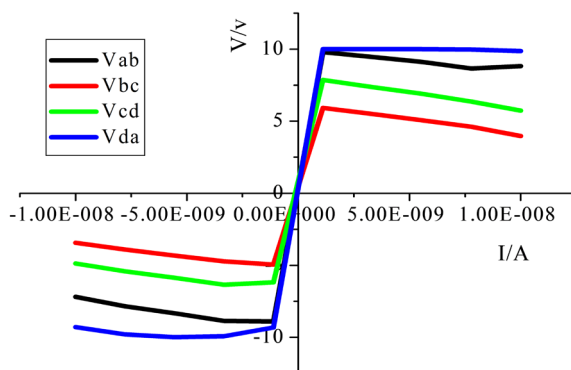


Figure 6. The I-V characteristic curve of 850°C -5 min Gr
图 6. 850°C 5 min 石墨烯的 I-V 特性曲线

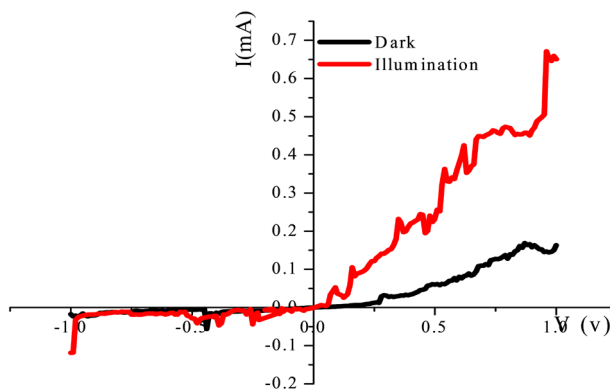


Figure 7. The I-V characteristic curve of Gr / MoSe_2 Heterojunction with or without light
图 7. 石墨烯/硒化钼异质结在有光照时的 I-V 特性曲线

加反向电压时电流几乎为 0，加正向电压时电流指数缓慢上升。由此可见，石墨烯/硒化钼异质结具有很好的整流性，可以很好的应用于 pn 结。对其加以标准光源进行光照，由图可知，通过光照，内电场 E 加速，导致光生电子和空穴快速分离，形成光伏效应，从而得以研究石墨烯/硒化钼异质结。石墨烯/硒化钼异质结的开路电流为 2.4 nA，短路电压为 4 mV。结合数据发现，开路电流和短路电压数值偏低，分析原因猜测可能是薄膜的阻值过大，需结合实际对实验进行优化。将-0.5 V 时光照电流与无光照时电流作比，即得 I_1/I_2 约为 2.69，发现石墨烯/硒化钼异质结具有良好的光伏特性。

4. 结论

本实验采用了化学气相沉积法制备了石墨烯与硒化钼，并对其异质结进行光电特性的研究。结果表明，该异质结可用于太阳能电池、传感器、发光二极管、激光等领域。结合异质结的组成与实验的结果，制备出的薄膜在纳米电子器件、储能和新型显示以及作为生物医药复合材料有着巨大前景。对实验过程分析可知，后期我们将对石墨烯的生长工艺进行优化，从而更好的探究石墨烯/硒化钼的制备及其光电特性研究，最后加强对薄膜的剥离与期间的制作与研究。

致 谢

该工作受到国家自然科学基金项目(No. 31570515)、苏州市科技计划项目(No. SYN201511)、苏州科技大学科研基金项目(XKZ201609)和江苏省研究生科研创新计划项目(No. KYCX17-2061)支持。

参考文献

- [1] Koski, K.J. and Cui, Y. (2013) The New Skinny in Two-Dimensional Nanomaterials. *ACS Nano*, **7**, 3729-3743.
- [2] Geim, A.K. and Novoselov, K.S. (2007) The Rise of Graphene. *Nature Materials*, **6**, 183-191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [3] Skovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., *et al.* (2007) Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon*, **45**, 1558-1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- [4] Tung, V.C., Hong, Z.R., Yang, Y., *et al.* (2009) High-Throughput Solution Processing of Large-Scale Grapheme. *Nature Nanotechnology*, **4**, 25-29. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.329>
- [5] Hass, J., Millan-Otoya, J.E., First, P.N., *et al.* (2008) Interface Structure of Epitaxial Graphene Grown on 4H-SiC(0001). *Physical Review B*, **78**, 205424 1-10.
- [6] Muller, G.A., Cook, J.B., Kim, H.S., *et al.* (2015) High Performance Pseudocapacitor Based on 2D Layered Metal Chalcogenide Nanocrystals. *Nano Letters*, **15**, 1911. <https://doi.org/10.1021/nl504764m>
- [7] Lembke, D., Bertolazzi, S. and Kis, A. (2015) Single-Layer MoS₂ Electronics. *Accounts of Chemical Research*, **48**, 100. <https://doi.org/10.1021/ar500274q>
- [8] 张强, 马锡英. 二维硒化钼薄膜的研究进展[J]. 微纳电子技术, 2016, 53(11): 719-725.
- [9] 胡坤宏. 纳米二硫化钼的形态可控合成及其催化与润滑性能研究[D]. 合肥工业大学, 2010.
- [10] Sekine, T., Izumi, M., Nakashizu, T., *et al.* (1980) Raman Scattering and Infrared Reflectance in 2H-MoSe₂. *Journal of the Physical Society of Japan*, **49**, 1069-1077. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.49.1069>
- [11] 孟祥敏, 夏静, 黄兴. 一种大面积单层和几层二硒化钼单晶片的制备方法[P]. 中国专利, CN 103614777 A. 2014.