

文章编号: 1006-3080(2025)03-0428-09

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20240807001

表面粗糙度对 WS₂/Pt 肖特基结光响应性能的影响

殷泽宇¹, 牟海川¹, 王瑞斌², 刘杰¹

(1. 华东理工大学物理学院, 上海 200237; 2. 上海交通大学分析测试中心, 上海 200240)

摘要:对通过化学气相沉积法生长、Pt 纳米颗粒 (Pt Nanoparticles, Pt NPs) 修饰的多层 WS₂ 的表面粗糙度进行了 0~4 min 不同时间的紫外臭氧处理。当处理时间为 2 min 时, WS₂ 的表面粗糙度 (S_a) 达到最大值, 约为 14 nm, 这种现象主要归因于紫外臭氧对 WS₂ 表面的氧化形成了非晶态的 WO_x。随着处理时间延长, 多层 WS₂ 下层的新鲜 WS₂ 暴露, 氧化效应得到缓解。实验表明, 经 2 min 紫外臭氧处理后的 WS₂/Pt 肖特基结在 400~900 nm 范围内展现出优异的光响应性能, 特别是在近红外波段 750 nm 处, 其响应度高达 18 A/W, 相比未处理的 WS₂/Pt 肖特基结的响应度提高了约 60%, 这主要归因于紫外臭氧处理使得 WS₂/Pt 肖特基结中 WS₂ 表面粗糙化, 粗糙度的增加增强了光激发而产生的电子-空穴对的分离, 同时还增加了从 Pt 到 WS₂ 的热电子注入。

关键词: WS₂; Pt 纳米粒子; 热电子; 紫外臭氧; 光响应

中图分类号: TN364

文献标志码: A

近年来, 等离子体激元-金属-半导体异质结构引起了研究人员广泛的兴趣, 这种结构可以高效地进行光电检测和化学反应^[1-13]。到目前为止, 研究人员已发现贵金属纳米粒子和具有合适界面的半导体集成能够显著增强光吸收及光生电子-空穴对的分离^[14], 如 2007 年 Tian 等^[15]报道了硅太阳能电池和聚合物中的同质结和异质结。然而, 如何有效地将 LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance) 效应产生的热载流子从等离子体金属纳米粒子注入半导体, 仍然是一个尚未解决的关键问题。目前研究人员已经做出了各种尝试, 包括调节肖特基势垒能量 (Φ_B) 以增强热载流子的注入^[16]、制备集成结构使垂直于界面的热电子动量最大化^[17], 以及使用化学或物理方法修饰金属/半导体界面以增强两者之间的电子耦合^[18]等。尽管研究人员已经取得了部分进展, 但是由于存在例如热载流子弛豫^[19]、金属/半导体界面反射^[20]以及热电子朝向界面的垂直动量不足等不利因素, 热电子的注入效率通常会低于 1%。对于平滑的肖

特基接触界面, 热电子垂直于界面的分量应该大于 Φ_B 才能够注入半导体材料, 这样的线性动量守恒要求就会抑制肖特基电流的生成^[21]。因此, 对于给定动量的热电子, 只有动量在注入锥内的热电子才能够穿过界面进入半导体。然而, 金属/半导体界面较高的表面粗糙度 (S_a) 能够增强界面处的热电子注入效率, 这不仅是因为在表面缺陷的锐边处存在局域化的高密度电场, 降低了 Φ_B , 而且因为界面处无需再满足线性动量守恒规则, 使得更多的光激发热电子能够进入半导体。热电子越过界面进入半导体材料的效率可以由福勒方程近似地计算, 经计算可以得出, 相对于圆锥型金属与光滑半导体的界面, 圆锥型金属与粗糙半导体界面处的热电子转移效率明显增强^[21]。

本研究对化学气相沉积法 (CVD) 生长的 WS₂ 纳米片进行 0~4 min 的紫外臭氧 (UVO) 处理, 在其表面溅射 Pt 纳米颗粒 (Pt NPs) 构建了 WS₂/Pt 肖特基结; 同时系统地考察了紫外臭氧处理对 WS₂ 的形貌、结构、光学性质以及器件光响应性能的影响。结果

收稿日期: 2024-08-07

作者简介: 殷泽宇 (1999—), 男, 江苏人, 硕士生, 主要研究方向为半导体光探测器。E-mail: zyz5309@163.com

通信联系人: 牟海川, E-mail: hcmu@ecust.edu.cn

引用本文: 殷泽宇, 牟海川, 王瑞斌, 等. 表面粗糙度对 WS₂/Pt 肖特基结光响应性能的影响 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2025, 51(3): 428-436.

Citation: YIN Zeyu, MU Haichuan, WANG Ruibin, *et al.* Influence of Surface Roughness on the Photoresponse of WS₂/Pt Schottky Junction [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(3): 428-436.

表明, 紫外臭氧处理显著改变了 WS₂ 的表面形貌, 影响了光致发光 (PL) 和激子动力学。该研究揭示了 WS₂/Pt 肖特基结的热电子注入过程以及器件光响应性能对紫外臭氧处理的依赖关系。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

硅片: 4 英寸 300 nm SiO₂/Si, 浙江立晶科技有限公司; 石英片: 30 mm×30 mm, 亿博石英公司; Decon90: 英国迪康实验室; 异丙醇: AR, 国药试剂有限公司; N₂: 纯度 99%, 上海伟创气体有限公司; 高纯 N₂: 纯度 99.99%, 上海申中气体有限公司; 硫粉: 纯度 99.98%, 国药试剂有限公司; 三氧化钨: 纯度 99%, Aladdin 公司; 银粒: 高纯, 国药试剂有限公司; NaCl: 纯度 99.5%, General-Reagent 公司; RPN1150-90 负性光刻胶, 苏州瑞红有限公司; RZX-3038 显影液、RBL-3368 去胶液, 苏州瑞红有限公司。

1.2 WS₂ 纳米片的 CVD 法制备

将盛放有 S 粉的坩埚放置在双温区管式炉低温区内, 盛有 WO₃ 和 NaCl 粉末的坩埚放置在高温区内。低温区升温程序设定如下: 0~10 min, 温度从室温升至 60 °C; 10~54 min, 温度在 60 °C 保持 44 min; 54~64 min, 温度从 60 °C 升高至 150 °C; 64~74 min, 温度在 150 °C 保持 10 min。高温区升温程序设定如下: 0~10 min, 温度从室温升高至 150 °C; 10~20 min, 温度在 150 °C 保持 10 min; 20~64 min, 温度从 150 °C 升高至 830 °C; 64~74 min, 温度在 830 °C 保持 10 min。生长过程使用 N₂ 作为载气, 流量为 80 sccm, 控制生长气压为 2×10⁴ Pa 左右。

1.3 WS₂/Pt 肖特基结光探测器的制备

银电极的制备: 首先通过光刻法对 WS₂ 纳米片进行图案化处理, 然后将已经图案化的硅片放入多

源气相沉积系统中蒸镀一层 100 nm 厚的金属银。把长有银膜的硅片放入去胶液中去掉图案化的光刻胶, 得到长约 110 μm、宽约 20 μm 的电极沟道。紫外臭氧处理: 将带有银电极的 WS₂ 纳米片分别进行时长为 0~4 min 的紫外臭氧处理, 以改变表面性质。溅射 Pt NPs: 把样品放入真空溅射仪当中, 设置溅射电流为 30 mA, 溅射时长为 1 s。溅射完毕后取出硅片, 最终制得 WS₂/Pt 肖特基结光探测器, 结构如图 1 所示。

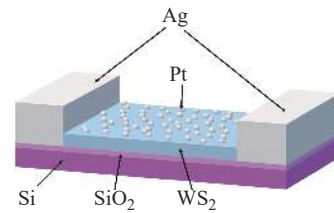


图 1 WS₂/Pt 肖特基结光探测器结构示意图

Fig. 1 Device structure schematic diagram of WS₂/Pt Schottky junction photodetector

2 结果与讨论

2.1 WS₂/Pt 的形貌与结构

图 2(a) 所示为 WS₂ 放大倍数为 6 000 倍的 SEM 图像, 其形状为标准等边三角, 边缘清晰锐利, 在三角右侧存在部分白点, 为未生长出 WS₂ 纳米片的形核点, 遍布画面的黑色点推测是硅片本身的缺陷, 在实验研究中发现这种缺陷在大量硅片中广泛存在, 但对 WS₂ 纳米片本身的生长质量并无明显影响。图 2(b) 为 WS₂/Pt 结构 SEM 图像, 由于 Pt NPs 直径仅有 2 nm 左右, 因此无法通过 SEM 图片直接观测到 Pt NPs 的存在。

图 3(a) 所示为 WS₂ 纳米片的共聚焦激光扫描显微镜 (CLSM) 图像, 对标记线段区域的高度信息进行

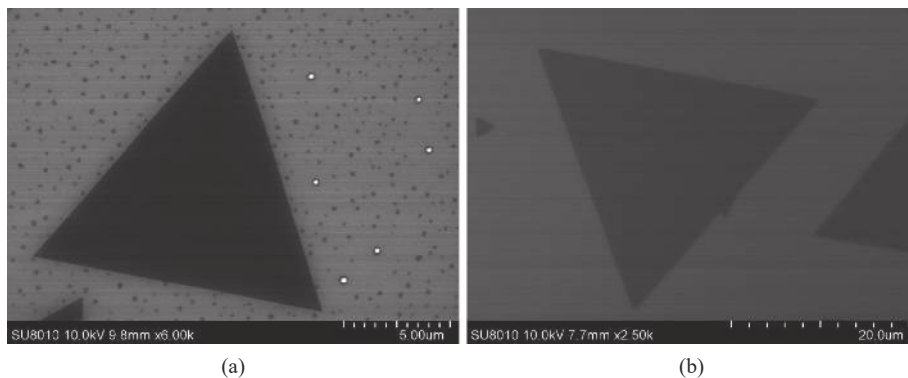


图 2 WS₂(a) 和 WS₂/Pt 肖特基结 (b) 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of WS₂ (a) WS₂/Pt Schottky junction (b)

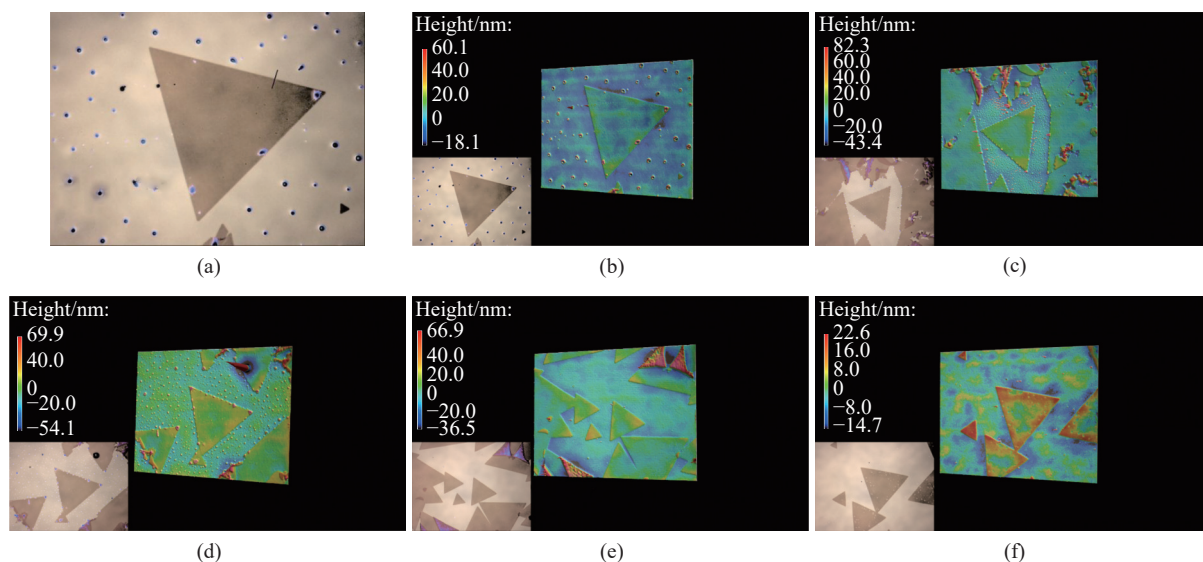


图 3 WS₂ 的 CLSM 光学图像 (a) 和经过 0 (b), 1 min (c), 2 min (d), 3 min (e), 4 min (f) 紫外臭氧处理的 WS₂ 的 3D 结构图

Fig. 3 CLSM optical images (a) of WS₂ and 3D structural diagram of WS₂ treated with ultraviolet ozone for 0 (b), 1 min(c), 2 min (d), 3 min (e), and 4 min (f)

测量,结果表明该 WS₂ 纳米片具有 4.2 nm 的厚度,为多层结构。图 3(b~f) 分别展示了经过 0~4 min 紫外臭氧处理后 WS₂ 纳米片的三维立体结构图。图 3(f) 展示了经过 4 min 紫外臭氧处理的 WS₂ 纳米片的厚度信息,数据显示其厚度已减少到 3.4 nm。这个变化证实了紫外臭氧处理对 WS₂ 纳米片厚度的显著影响。

表 1 所示为不同时长紫外臭氧处理条件下 WS₂ 纳米片 S_a 的变化。数据表明,处理时间为 1~2 min 时, S_a 首先增加并达到最大值 14 nm,随着处理时长延长至 3~4 min, S_a 反而开始减小。粗糙度的变化可能源于紫外臭氧处理促进的 WS₂ 表面氧化过程。在处理时间较短时,紫外光和臭氧协同作用可能导致表面 WS₂ 氧化形成氧化钨 WO_x,从而引起 S_a 的增加。延长处理时间后,由于表层的 WS₂ 剥离,露出了下方新鲜的 WS₂,从而引起粗糙度的恢复。

图 4 为真空溅射法制备的 Pt NPs 的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像。从图中可见, Pt NPs 随机分布,其尺寸大约为 2 nm,间距大约为 10 nm。小插图展示了 Pt NPs 的多晶性质。

图 5(a) 所示为 WS₂ 以及分别经过 0、2 min 紫外臭氧处理的 WS₂/Pt 异质结的 XRD 图谱。结果显示所有样品均有 (002)、(004)、(006) 晶面的特征峰,但并没有出现 Pt 衍射峰。这主要是由于 Pt NPs 尺寸过小,无法在 XRD 谱中形成明显的衍射峰。图 5(b) 为经过 0~4 min 紫外臭氧处理的 WS₂ 的拉曼光谱,可以看到,在所有的谱线中都拥有两个位于 350 cm⁻¹ 和 418 cm⁻¹ 的特征峰,两个峰分别代表 WS₂ 纳米片

的 2LA 和 A_{1g} 振动所致。两个特征峰之间的距离达到 68 cm⁻¹,大于单层 WS₂ 的 66.1 cm⁻¹[22],这说明制备的 WS₂ 纳米片呈现多层结构,与图 3 所得的通过 CLSM 得到的厚度测量结果相吻合。

表 1 不同时长紫外臭氧处理的 WS₂ 表面粗糙度

Table 1 Surface roughness of WS₂ with different UV ozone treatment durations

Treatment duration	S_a /nm	S_z /nm	S_{dr}	S_{pc}/mm^{-1}
0	2	28	5.210×10^{-5}	149.077
1	10	47	1.084×10^{-5}	266.003
2	14	87	7.993×10^{-5}	178.659
3	11	48	6.128×10^{-5}	261.568
4	3	28	6.985×10^{-5}	183.191

S_z —Sum of the highest peak deepest valley with the region; S_{dr} —Increase in the surface area of the defined region compared to its original area; S_{pc} —Average of the principal curvatures at the surface peaks

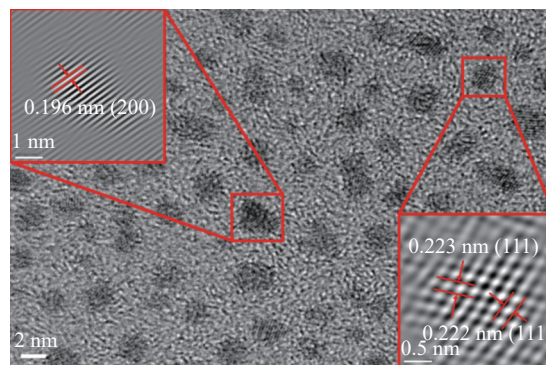


图 4 Pt NPs 的 HRTEM 图像

Fig. 4 HRTEM images of Pt NPs

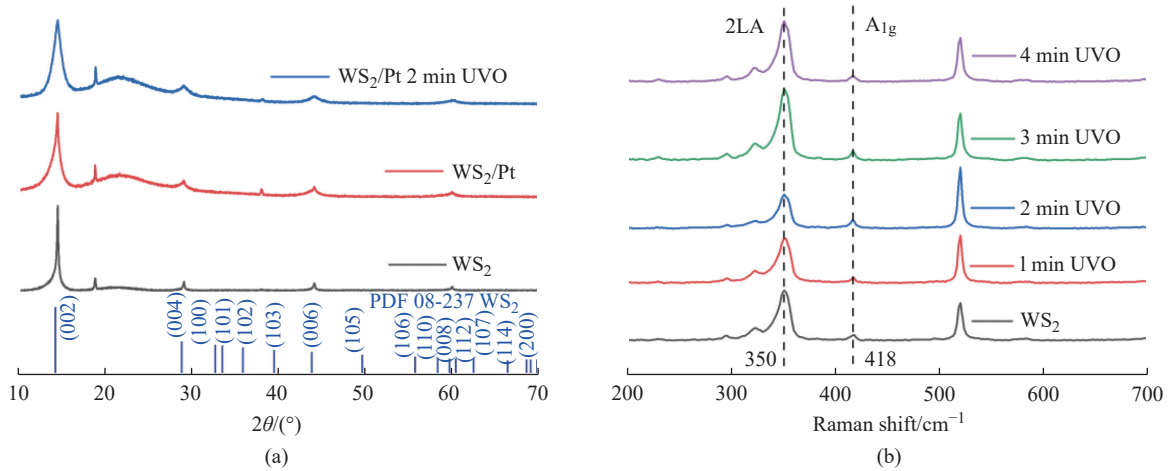


图5 WS₂、WS₂/Pt肖特基结的XRD光谱(a); WS₂的拉曼光谱(b)
 Fig. 5 XRD spectra of WS₂, WS₂/Pt Schottky junction (UVO) (a); Raman spectra of WS₂ (b)

2.2 紫外臭氧处理 WS₂/Pt 的光物理性能

图6(a)所示为基于石英片的纯WS₂纳米片以及经过不同时间紫外臭氧处理的WS₂/Pt异质结的紫外-可见吸收光谱。结果表明, WS₂纳米片在530 nm和645 nm处有两个吸收峰, 经过波长与能量的换算得对应的能量分别是2.34 eV和1.94 eV。这种吸收特性源于WS₂价带与导带的自旋轨道分裂能级^[23]。此外, 不同处理时长的样品中没有观察到吸收峰的移动, 这表明紫外臭氧处理对WS₂/Pt异质结的能级结构影响有限。WS₂/Pt异质结并没有观察到Pt NPs的LSPR峰, 这是由于溅射形成的Pt NPs尺寸过小(约2 nm), 难以产生明显的LSPR效应。使用Tauc Plot法对吸收谱进行数据处理, 得到WS₂和经过2 min紫外臭氧处理的WS₂纳米片禁带宽度分别为1.83 eV和1.82 eV, 这与之前的文献报道相符^[24]。

图6(b)为不同紫外臭氧处理时长下WS₂的PL(Photoluminescence)谱图。图中表明WS₂在波长约为630 nm处有一个PL峰, 与之前的文献报道相一致^[25]。此外, 在经过1 min的紫外臭氧处理之后, PL峰强度显著下降, 出现了明显的猝灭效应, 随着表面处理时间增加至2 min, 猝灭效应进一步加剧, 这个现象很可能与紫外臭氧处理对WS₂表面所造成的破坏有关, 因为紫外臭氧处理通过增加WS₂表面的缺陷, 从而有效抑制了光激发电子-空穴对的复合, 导致PL峰强度的降低。当处理时间延长至3~4 min时, PL峰强度得到了一定程度的回升, 与表1中所示的WS₂表面粗糙度变化密切相关, 揭示了紫外臭氧处理对WS₂光电性质影响的机制。

2.3 紫外臭氧处理 WS₂/Pt 的激子动力学分析

图7为不同时长紫外臭氧处理的WS₂的W和S的XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)谱图。在图7(a)

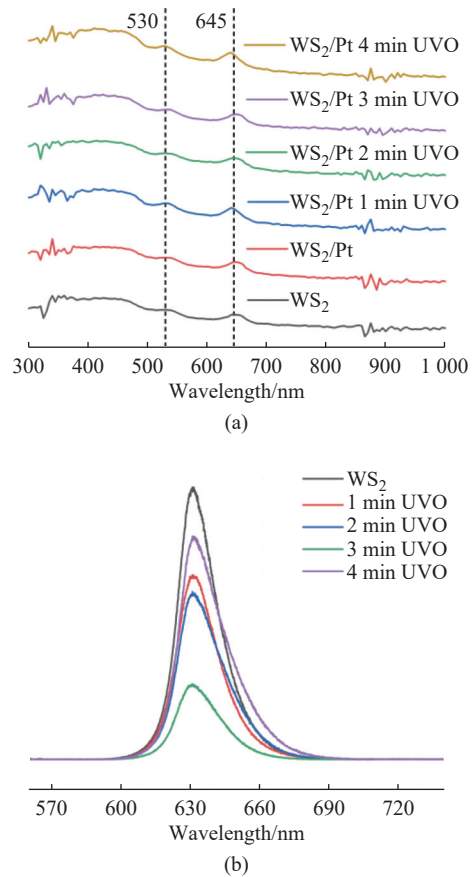


图6 WS₂、WS₂/Pt肖特基结的吸收谱(a); WS₂的PL谱(b)
 Fig. 6 Absorption spectra of WS₂, WS₂/Pt Schottky junctions (a); PL spectra of WS₂ (b)

中, 黑色虚线标记的峰代表了WS₂材料中W的特征峰。从图片可以观察到, 随着紫外臭氧处理时长的增加, WO_x所对应的峰强度逐渐增强, 而WS₂对应的峰强度则逐渐减弱。这表明紫外臭氧处理会导致WS₂中的部分S元素被O元素替换, 从而形成氧化物WO_x。如图7(b)所示, 随着紫外臭氧处理时长的增加, WS₂中S元素的两个特征峰的强度逐渐减弱。

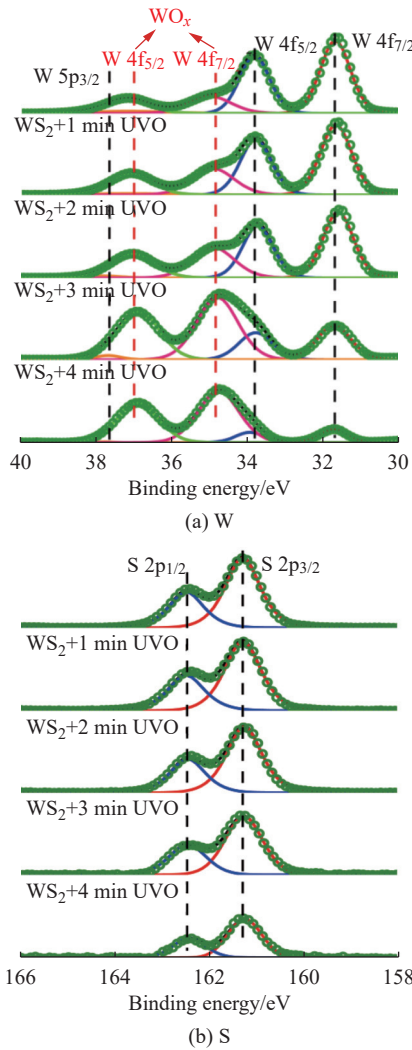


图 7 W (a) 和 S (b) 元素的 XPS 谱线
Fig. 7 XPS spectra of W (a) and S (b)

图 8 所示为计算得到的未经过紫外-臭氧处理、经过 2 min 紫外臭氧处理的 WS₂ 的价带谱,可以看出紫外臭氧处理对 WS₂ 的能带结构影响极为有限。

由于 2.2 节提到的 WS₂ 自旋轨道的能级分裂,其导带底和价带顶可以分别表示为 CBM1、CBM2 以及 VBM1、VBM2。综合测得的数据以及经过查阅文献得到的 Pt 功函数^[26],绘制出 WS₂/Pt 结构的能带图,如图 9 所示。在 WS₂ 与 Pt 构成的肖特基接触界面,光激发产生的电子会从 WS₂ 迁移至 Pt,而产生的空穴则留在 WS₂ 中。这个过程主要是由于两种材料之间存在约 2 eV 的显著带偏移所驱动。

对 0~4 min 紫外臭氧处理时长的 WS₂ 以及 WS₂/Pt 肖特基结光探测器进行了时间分辨光致发光 (TRPL) 测试,测试结果如图 10 和表 2 所示。其中, A₁ 和 A₂ 分别为快速和缓慢衰减寿命的比重, τ₁ 和 τ₂ 分别为快速和缓慢衰减寿命, τ_{average} 为寿命平均值。可以看到未经过紫外臭氧表面处理的 WS₂ 样品

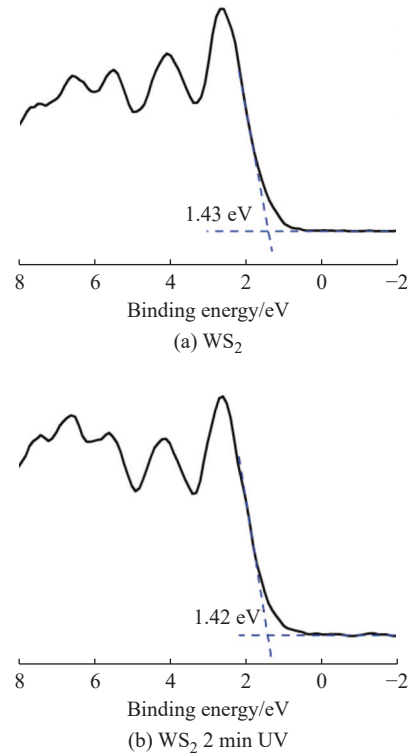
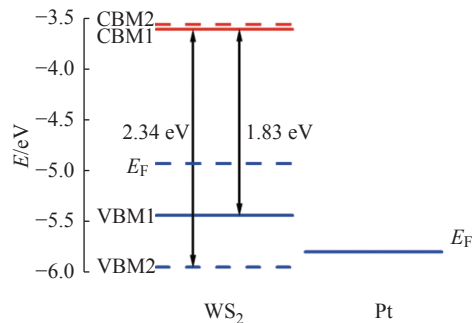
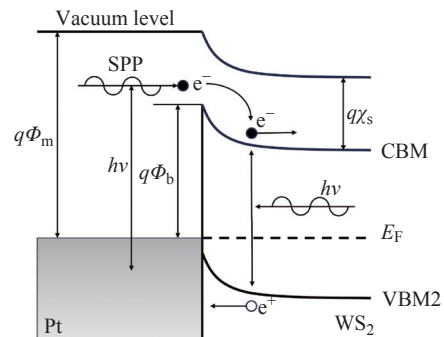


图 8 WS₂ (a) 以及经过 2 min 紫外臭氧处理的 WS₂ (b) 的价带谱

Fig. 8 Valence band spectra of WS₂ (a) and WS₂ after 2 min of UVO treatment (b)



(a) Energy band of WS₂/Pt Schottky junction



(b) Carrier transport in WS₂/Pt Schottky junction

图 9 WS₂/Pt 肖特基结的能带图

Fig. 9 Energy band of WS₂/Pt Schottky junction

的激子衰减寿命为 2.19 ns,这一结果与文献中的报道一致^[27]。紫外臭氧处理显著缩短了 WS₂ 的激子寿

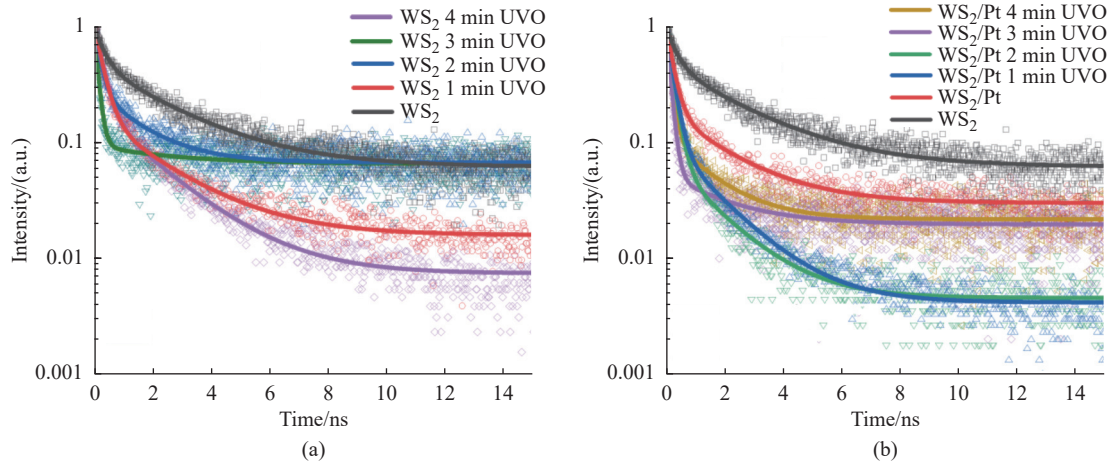


图 10 经过不同紫外臭氧处理时长的 WS₂ (a) 以及 WS₂/Pt (b) 的 TRPL 图

Fig. 10 TRPL plots of (a) WS₂ and (b) WS₂/Pt after different UVO treatment durations

表 2 不同样品在 638 nm 波长下的 PL 衰减参数

Table 2 PL decay traces parameters of different samples at wavelength of 638 nm

Sample	A_1	τ_1/ns	A_2	τ_2/ns	$\tau_{\text{average}}/\text{ns}$
WS ₂	0.52	0.33	0.43	2.49	2.19
WS ₂ of 1 min UVO	0.89	0.28	0.16	2.15	1.35
WS ₂ of 2 min UVO	0.76	0.19	0.23	1.47	1.08
WS ₂ of 3 min UVO	0.88	0.12	0.03	2.57	1.14
WS ₂ of 4 min UVO	0.87	0.29	0.19	1.96	1.23
WS ₂ /Pt	0.88	0.23	0.16	1.96	1.29
WS ₂ /Pt of 1 min UVO	0.99	0.21	0.10	1.58	0.79
WS ₂ /Pt of 2 min UVO	1.06	0.21	0.07	1.55	0.65
WS ₂ /Pt of 3 min UVO	1.01	0.13	0.03	1.93	0.74
WS ₂ /Pt of 4 min UVO	0.95	0.16	0.09	1.41	0.77

命, 经 1~4 min 的紫外臭氧处理分别将激子寿命缩短至 1.35、1.08、1.14 ns 以及 1.23 ns。注意到紫外臭氧处理时间在 1~2 min 时, 激子寿命逐渐缩短; 当处理时间延长至 3~4 min 时, 激子寿命反而略有回升, 这一趋势与图 6(b) 的 PL 光谱测试结果以及 WS₂ 的 S_a 变化规律完全吻合。此外, Pt NPs 的引入也显著降低了 WS₂ 的激子寿命。经过 1~4 min 紫外臭氧处理的 WS₂/Pt 异质结的激子寿命分别降至 0.79、0.65、0.74 ns 以及 0.77 ns, 其变化趋势与 WS₂ 相似。

2.4 WS₂/Pt 肖特基结光电性能测试

图 11(a) 所示为偏压为 5 V、入射光波长固定为 750 nm 时的器件响应度 (R) 和光电流 (I_{ph}) 随入射光功率变化的关系。测量结果显示, 随着入射光功率的增加, I_{ph} 也单调增加, 而 R 则逐渐降低。此外, Pt NPs 的加入以及紫外臭氧处理都对器件性能有着巨

大的影响。在 $1.33 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ 的入射光功率密度条件下, WS₂ 的响应度从 2.9 A/W 提升至 WS₂/Pt 的 11 A/W, 这种显著的性能改善, 主要是由于大的能带偏移使电子从 WS₂ 转移到 Pt, 提高了 WS₂ 中光激发电子-空穴对的分离效率。在经过 1~3 min 的紫外臭氧处理后, 器件的 R 分别提高到 15.0、18.0、16.5 A/W。这种性能的提升归因于紫外臭氧处理提高了 WS₂ 表面的粗糙度。增加的表面粗糙度有助于松弛肖特基界面处的动量守恒规则, 从而提高了肖特基结的载流子注入效率。然而, 随着处理时长延长至 4 min, 器件 R 降低至 1.4 A/W, 这是由于 WS₂ 表面粗糙度的降低以及紫外臭氧处理过程中形成了 WO_x。

图 11(b) 所示为入射光功率密度为 $5.33 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ 、偏压固定在 5 V 时, WS₂ 以及经过 0~4 min 紫外臭氧处理的 WS₂/Pt 器件对不同入射光波长的响应度变化。结果表明, 经过 2 min 的紫外臭氧处理后的 WS₂/Pt 器件展现出最优的响应度, 这与图 11(a) 的结果相符, 进一步证明了 2 min 紫外臭氧处理能够有效地优化器件性能。另外, 可以发现 WS₂/Pt 异质结的响应度在近红外区域 (700~900 nm) 达到最高, 这与图 6(a) 展示的吸收谱并不完全一致。这个特殊的响应性可能是由于肖特基结内部的光电发射效应所驱动。

为了进一步评估各种器件的弱光探测能力, 在入射光波长固定为 750 nm、入射光功率固定为 $1.33 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ 条件下计算了器件的比探测率 (D^*) 以及噪声等效功率 (NEP), 计算结果如表 3 所示, 其中 $S_{\text{on/off}}$ 为探测器光电流和暗电流的比值, Gain 为光探测的增益。可以发现, Pt NPs 的修饰以及合适时长的紫外臭氧处理均能够有效提高器件的 D^* 以及 NEP, 这种变化规律与上文讨论的 R 的变化情况相一致。

在对比分析中, 表 4 展示了本研究中开发的

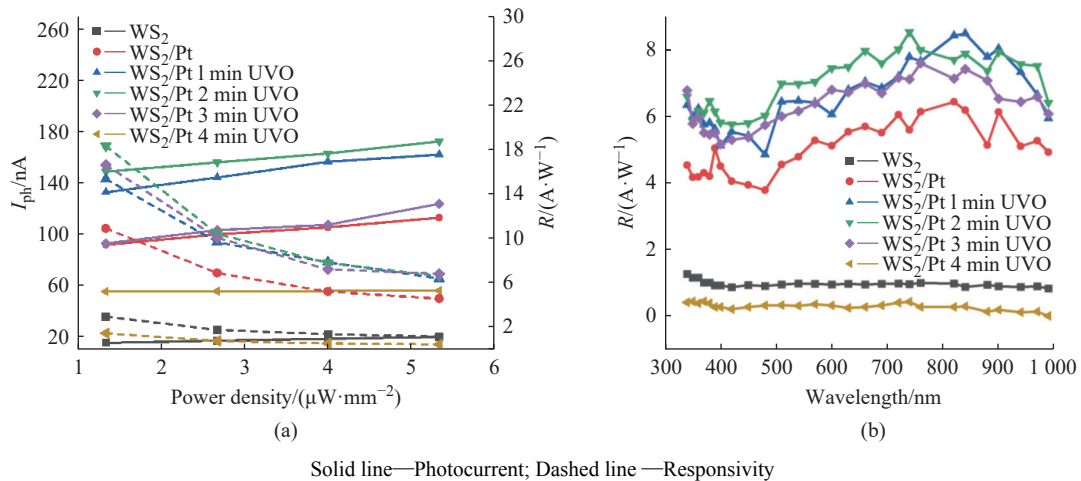


图 11 不同器件的随光功率变化得到的光电流和响应度 (a); 不同器件的光响应度曲线 (b)
Fig. 11 Dependence of responsivity and photocurrent on optical power (a); Photoresponsivity curves (b)

表 3 不同器件的光响应参数

Table 3 Photoresponse performance of the different device

Treatment duration	$R/(A \cdot W^{-1})$	$S_{on/off}$	Gain/%	$D^*/(Jones)$	NEP/W
WS_2	2.92	3.37	483	3.05×10^{11}	1.47×10^{-7}
WS_2/Pt	10.85	2.27	1797	3.69×10^{11}	1.21×10^{-7}
WS_2/Pt of 1 min UVO	15.32	2.14	2537	4.30×10^{11}	1.04×10^{-7}
WS_2/Pt of 2 min UVO	18.29	2.06	3071	4.93×10^{11}	9.07×10^{-8}
WS_2/Pt of 3 min UVO	16.60	3.03	2749	3.97×10^{11}	1.95×10^{-7}
WS_2/Pt of 4 min UVO	1.42	1.10	236	5.24×10^{10}	8.53×10^{-7}

WS_2/Pt 光电探测器与其他研究报道的过渡金属二硫化物 (TMDCs) 贵金属改性光探测器的性能 [28-31]。值得注意的是, 本文的 WS_2/Pt 光探测器在响应度方面远超过其他同类研究成果, 其性能提升达到了 3 个数量级。这一显著的性能差异不仅凸显了本实验制备的 WS_2/Pt 光探测器的卓越性能, 同时也突出了采用贵金属纳米粒子改性 TMDCs 光探测器在光电转

表 4 WS_2/Pt 紫外臭氧处理光电探测器与文献中的光电探测器的光响应性能比较

Table 4 Photoresponse performance comparison of WS_2/Pt UV ozone treated photodetector with those in the literature

Active material	$R/(A \cdot W^{-1})$	Spectral range	Reference
MoS_2+Pt NPS	0.0514	Visible to NIR	[28]
Multilayer WS_2	0.7	Visible to NIR	[29]
1L- WS_2 / Au NPs	1050	Visible to NIR	[9]
WS_2 / Au NPs	0.0399	Visible	[30]
WS_2 / Au NPs	1.91	Visible to NIR	[31]
UVO treated WS_2/Pt NPs	18.29	Visible to NIR	This work

换效率上的巨大潜力。

3 结束语

本研究使用 CVD 法在 Si/SiO_2 衬底上制备了多层 WS_2 纳米片, 对其进行 0~4 min 的紫外臭氧处理以改变 WS_2 表面的粗糙度, 最后在其表面溅射上一层厚度约为 2 nm 的 Pt NPs。通过 CLSM、Raman、PL 等多种表征手段对器件光响应性能进行测试。经过适当时长紫外臭氧处理的 WS_2/Pt 异质结器件展现出了优异的光响应性能, 主要原因一是肖特基结有效分离光生电子-空穴对, 从而优化了载流子的传输与收集; 二是因为表面紫外臭氧处理引入了粗糙的表面结构, 显著增强了内光电发射过程中热电子的注入效率。当表面处理时长为 2 min 时, 器件具有最高的表面粗糙度以及最优异的光响应性能, 其响应度从未经处理的 WS_2 的 2.92 A/W 提升至 18.29 A/W。当处理时长进一步延长时, 下层新鲜的 WS_2 表面裸露出来降低了粗糙度, 阻碍了热电子的注入, 因而器件性能也出现了下降。研究证明了表面粗糙度 S_a 是影响 Pt NPs 到 WS_2 的热电子注入效率的关键因素, 为通过肖特基结表面改性提高基于 TMDC 的光电探测器性能提供了一种切实可行的方法。

参考文献:

- [1] ZHENG F, WANG L W. Ultrafast hot carrier injection in Au/GaN: The role of band bending and the interface band structure[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(20): 6174-6183.
- [2] LI Y, DISTEFANO J G, MURTHY A A, *et al.* Superior plasmonic photodetectors based on Au@ MoS_2 core-shell

- heterostructures[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(10): 10321-10329.
- [3] IQBAL M Z, FAISAL M M, AFZAL A M, *et al.* Ultra-violet-light-driven current modulation of Au/WS₂/Gr Schottky barrier[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2020, 117: 113837.
- [4] LIN Z, LUO P, ZENG W, *et al.* Improvement of photoelectric properties of MoS₂/WS₂ heterostructure photodetector with interlayer of Au nanoparticles[J]. *Optical Materials*, 2020, 108: 110191.
- [5] GUO J, LI S, HE Z, *et al.* Near-infrared photodetector based on few-layer MoS₂ with sensitivity enhanced by localized surface plasmon resonance[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 483: 1037-1043.
- [6] LAN H Y, HSIEH Y H, CHIAO Z Y, *et al.* Gate-tunable plasmon-enhanced photodetection in a monolayer MoS₂ phototransistor with ultrahigh photoresponsivity[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(7): 3083-3091.
- [7] BARNES W L, DEREUX A, EBBESEN T W. Surface plasmon subwavelength optics[J]. *Nature*, 2003, 424(6950): 824-830.
- [8] LI G, SONG Y, FENG S, *et al.* Improved optoelectronic performance of MoS₂ photodetector via localized surface plasmon resonance coupling of double-layered Au nanoparticles with sandwich structure[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, 4(4): 1626-1632.
- [9] LIU Y, HUANG W, CHEN W, *et al.* Plasmon resonance enhanced WS₂ photodetector with ultra-high sensitivity and stability[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 1127-1132.
- [10] SUN X, SUN J, XU J, *et al.* A plasmon-enhanced SnSe₂ photodetector by non-contact Ag nanoparticles[J]. *Small*, 2021, 17(35): 2102351.
- [11] YANG K Y, CHOI K C, AHN C W. Surface plasmon-enhanced energy transfer in an organic light-emitting device structure[J]. *Optics Express*, 2009, 17(14): 11495-11504.
- [12] KNIGHT M W, SOBHANI H, NORDLANDER P, *et al.* Photodetection with active optical antennas[J]. *Science*, 2011, 332(6030): 702-704.
- [13] SCALES C, BERINI P. Thin-film Schottky barrier photodetector models[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2010, 46(5): 633-643.
- [14] MAO C H, DUBEY A, LEE F J, *et al.* An ultrasensitive gateless photodetector based on the 2D bilayer MoS₂-1D Si Nanowire-0D Ag nanoparticle hybrid structure[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(3): 4126-4132.
- [15] TIAN B, ZHENG X, KEMPA T J, *et al.* Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources[J]. *Nature*, 2007, 449(7164): 885-889.
- [16] FANG Z, LIN C, MA R, *et al.* Planar plasmonic focusing and optical transport using CdS nanoribbon[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(1): 75-82.
- [17] CHENG C W, SIE E J, LIU B, *et al.* Surface plasmon enhanced band edge luminescence of ZnO nanorods by capping Au nanoparticles[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(7): 071107.
- [18] KNIGHT M W, WANG Y, URBAN A S, *et al.* Embedding plasmonic nanostructure diodes enhances hot electron emission[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1687-1692.
- [19] WATANABE K, MENZEL D, NILIUS N, *et al.* Photochemistry on metal nanoparticles[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(10): 4301-4320.
- [20] GAYLORD T K, BRENNAN K F. Electron wave optics in semiconductors[J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, 65(2): 814-820.
- [21] GIUGNI A, TORRE B, TOMA A, *et al.* Hot-electron nanoscopy using adiabatic compression of surface plasmons[J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(11): 845-852.
- [22] BERKDEMIR A, GUTIÉRREZ H R, BOTELLO-MÉNDEZ A R, *et al.* Identification of individual and few layers of WS₂ using Raman Spectroscopy[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(1): 1755.
- [23] BAUER J, QUINTANAR L S, WANG K, *et al.* Ultrafast exciton dissociation at the 2D-WS₂ monolayer/perovskite interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(50): 28910-28917.
- [24] KIM C, NGUYEN T P, LE Q V, *et al.* Performances of liquid-exfoliated transition metal dichalcogenides as hole injection layers in organic light-emitting diodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(28): 4512-4519.
- [25] MA C, SHI Y, HU W, *et al.* Heterostructured WS₂/CH₃NH₃PbI₃ photoconductors with suppressed dark current and enhanced photodetectivity[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(19): 3683-3689.
- [26] SHAIKH P A, SHI D, RETAMAL J R D, *et al.* Schottky junctions on perovskite single crystals: Light-modulated dielectric constant and self-biased photodetection[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(35): 8304-8312.
- [27] WANG Y, LI J, ZHOU Y, *et al.* Interfacial defect mediated charge carrier trapping and recombination dynamics in TiO₂-based nanoheterojunctions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 872: 159592.
- [28] SELAMNENI V, RAGHAVAN H, HAZRA A, *et al.* MoS₂/paper decorated with metal nanoparticles (Au, Pt, and Pd) based plasmonic-enhanced broadband (visible-NIR) flexible photodetectors[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(6): 2001988.
- [29] YAO J D, ZHENG Z Q, SHAO J M, *et al.* Stable, highly-responsive and broadband photodetection based on large-area multilayered WS₂ films grown by pulsed-laser deposition[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(36): 14974-14981.

- [30] KIM B H, KWON S H, GU H H, *et al.* Negative photoconductivity of WS₂ nanosheets decorated with Au nanoparticles via electron-beam irradiation[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2019, 106: 45-49.
- [31] ISMAIL M N S M, RIPAIN A H A, FAHRI M A S A, *et al.* Size-dependent of plasmonic gold nanoparticles enhanced on WS₂/Si nanohybrids photodetector[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, 34(14): 1168.

Influence of Surface Roughness on the Photoresponse of WS₂/Pt Schottky Junction

YIN Zeyu¹, MU Haichuan¹, WANG Ruibin², LIU Jie¹

(1. School of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Instrumental Analysis Center, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The surface roughness of multilayer WS₂ grown by chemical vapor deposition and modified with platinum nanoparticles (Pt NPs) was tuned by ultraviolet ozone treatment with the durations ranging from 0 to 4 min. The surface roughness (S_a) reached a maximum value of approximately 14 nm when the treatment time was 2 min, primarily attributed to the formation of amorphous WO_x due to the oxidation of the WS₂ surface by ultraviolet ozone. As the treatment duration was extended, the underlying fresh layers of multilayer WS₂ were exposed, mitigating the aforementioned oxidation effect. Characterization results demonstrated that the WS₂/Pt Schottky junction treated with ultraviolet ozone for 2 min exhibited superior photoresponse performance in the wavelength range of 400—900 nm, particularly at 750 nm in the near-infrared region, with a responsivity as high as 18 A/W, representing a nearly 60% improvement compared to the untreated WS₂/Pt Schottky junction. This enhanced performance can be primarily attributed to the increased surface roughness of the WS₂ in the WS₂/Pt Schottky junction induced by ultraviolet ozone treatment. The increased roughness not only facilitated the separation of photo-generated electron-hole pairs but also enhanced the hot electron injection from Pt to WS₂.

Key words: WS₂; Pt nanoparticle; hot electron; UV ozone; photoresponse

(责任编辑: 王晓丽)