

# 二维材料/PTCDA 异质结荧光性能

李洪飞<sup>1,2</sup>, 梁涛<sup>1,2</sup>, 谢爽<sup>1,3</sup>, 汪胜平<sup>1,2</sup>, 叶能<sup>1,2</sup>, 徐明生<sup>1</sup>

<sup>1</sup>浙江大学信息与电子工程学院硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027;

<sup>2</sup>浙江大学高分子科学与工程学系, 浙江 杭州 310027;

<sup>3</sup>浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027

**摘要** 将3,4,9,10-萘四酸二酐(PTCDA)分别与单层二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)和石墨烯结合构成有机-无机异质结,并研究其荧光性能。在MoS<sub>2</sub>/PTCDA体系中,PTCDA的荧光强度显著增强,这是因为MoS<sub>2</sub>表面促进了PTCDA外延生长;而在石墨烯/PTCDA体系中,PTCDA的荧光强度明显减弱,这主要是因为该异质结内光生电子发生了跃迁转移。

**关键词** 材料; 过渡金属硫族化合物; 石墨烯; 有机半导体; 异质结; 荧光性能

中图分类号 O472+.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0703011

## Fluorescence Property of Two-Dimensional Materials/PTCDA Heterojunctions

Li Hongfei<sup>1,2</sup>, Liang Tao<sup>1,2</sup>, Xie Shuang<sup>1,3</sup>, Wang Shengping<sup>1,2</sup>,  
Ye Neng<sup>1,2</sup>, Xu Mingsheng<sup>1</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Silicon Materials, College of Information Science & Electronic Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China;

<sup>2</sup>Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China;

<sup>3</sup>School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

**Abstract** Organic-inorganic heterojunctions are formed by combining 3, 4, 9, 10-perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) with molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) monolayer or graphene and their fluorescence properties are studied, respectively. In the MoS<sub>2</sub>/PTCDA system, the fluorescence intensity is greatly enhanced, because the MoS<sub>2</sub> surface promotes the epitaxial growth of PTCDA. However, in the graphene/PTCDA system, the fluorescence intensity is obviously reduced due to the transfer transition of photo-induced electrons in the heterojunction.

**Key words** materials; transition-metal dichalcogenide; graphene; organic semiconductors; heterojunction; fluorescence property

**OCIS codes** 160.4236; 160.4890; 260.3800

## 1 引言

近年来,单层二维材料由于具有特殊的能带结构以及光电特性,正受到广泛关注,并有望应用于新型光电器件中<sup>[1-3]</sup>。作为典型的二维材料,单层二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)是直接带隙半导体<sup>[4-5]</sup>,相较于MoS<sub>2</sub>块状材料,其具有很强的荧光特性,因此单层MoS<sub>2</sub>可用于制备发光二极管(LED)<sup>[6]</sup>。但由于MoS<sub>2</sub>在室温下易受

收稿日期: 2017-03-23; 收到修改稿日期: 2017-04-24

基金项目: 国家自然科学基金(51472219, 51672244)、教育部博士点专项基金(20130101110123)

作者简介: 李洪飞(1991—),男,硕士研究生,主要从事二维材料制备及异质结荧光性能方面的研究。

E-mail: Lee4896559@163.com

导师简介: 徐明生(1972—),男,博士,教授,主要从事半导体光电子器件制备及性能方面的研究。

E-mail: msxu@zju.edu.cn(通信联系人)

到激子散射等的影响,实验制备的  $\text{MoS}_2$  荧光量子效率与理想单层  $\text{MoS}_2$  片层的相比较小,从而限制了其实际应用<sup>[7]</sup>。石墨烯是半金属,具有优异的电学性能及高透光率,有望应用于高性能的光电子器件中<sup>[8]</sup>。通常将不同材料结合形成异质结体系,以弥补单一材料的不足,获得协同互补效应。然而,在目前报道的基于二维材料的异质结体系中,由于受到制备方法的限制,在实际制备时,往往通过机械转移的方法,将一种二维材料转移到另一种二维材料上<sup>[9]</sup>,这种方法在操作上很困难,在一定程度上也会破坏材料结构,影响材料性能。而有机半导体材料因易加工、易合成调控,且具有较好机械柔性等优势<sup>[9-11]</sup>,被广泛用于有机-无机异质结体系的构筑。现有报道的与二维材料  $\text{MoS}_2$  构成异质结的有机半导体主要有酞菁铜、并五苯以及红荧烯,制备的器件分别被应用于场效应晶体管、光探测器和太阳能电池领域<sup>[12-14]</sup>,并且展现出了较好的器件性能。然而,对二维材料与有机半导体构成的有机-无机异质结的荧光性能的研究鲜有报道。

本文采用化学气相沉积(CVD)方法制备单层  $\text{MoS}_2$  和石墨烯,并运用真空热蒸镀方法将 3,4,9,10-萘四酸二酐(PTCDA)沉积到二维材料表面形成二维材料/PTCDA 异质结。通过改变二维材料的种类,分别实现了异质结体系的荧光增强和荧光减弱,并运用薄膜结晶度和电子跃迁理论对荧光变化的现象进行了阐释。

## 2 实 验

### 2.1 试剂与仪器

三氧化钼粉末( $\text{MoO}_3$ )、硫粉(S)、PTCDA 均购于美国 Alfa-Aesar 公司,所有有机试剂均为分析纯。

所制备样品的拉曼信息和光致荧光(PL)性能通过英国 Renishaw 公司 InVia system 型拉曼光谱仪测定,其激光入射波长、最大功率和光斑大小分别为 532 nm、5 mW 和 1  $\mu\text{m}$ 。相关材料的物相信息均通过日本 Rigaku 公司的 Rigaku D/Max Ultima IV X 射线粉末衍射仪测定,其射线源主要为 Cu K $\alpha$  射线(波长为 15.418 nm),其工作电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA。测试时相关参数设置如下:扫描速率为  $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,扫描范围为  $10^\circ \sim 50^\circ$ 。有机半导体 PTCDA 薄膜的能带结构信息均通过美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 ESCALAB 250Xi 紫外光电子能谱仪测定,以氦 I 为激发源(21.2 eV)。形貌信息通过美国 Veeco 公司的 Multimode SPM 原子力显微镜(AFM)测试。

### 2.2 样品制备

$\text{MoS}_2$  制备过程如下。称取一定质量的  $\text{MoO}_3$  粉末放置于石英舟内,在  $\text{MoO}_3$  粉末正上方 2 mm 位置处,抛光面向下倒扣放置一片 1.5 cm $\times$ 2 cm 硅片,该硅片修饰有 300 nm 厚的  $\text{SiO}_2$  层。将该石英舟放置于双温区管式炉的第一温区,另称取一定质量的硫粉放于另一个石英舟内,把它放于管式炉外部的石英管内。之后将管式炉密封,并抽至真空,再通入氩气至管内为常压状态,重复此过程三次后,开始对管式炉加热升温。首先,将放置有  $\text{MoO}_3$  以及衬底的第一温区加热至 180  $^\circ\text{C}$ ,并保持 10 min,在此期间,将氩气流量开至 200 sccm(标准状态下 200 mL $\cdot$ min $^{-1}$ )。此阶段结束后将氩气流量调至 50 sccm,并在 30 min 内加热至 650  $^\circ\text{C}$ ,之后以 10  $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速率升至指定的反应温度(730  $^\circ\text{C}$ ),此过程中持续通入氩气,管内维持标准大气压。在第一温区达到反应温度前 5 min 时,用外部加热带将硫粉加热至 120  $^\circ\text{C}$ 。在反应结束后,对反应管式炉进行快速降温,同时关闭气体阀门,停止通入氩气。

石墨烯制备过程如下。选取铜箔,在磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )溶液( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、乙醇、异丙醇的体积比为 10:5:5:1)中抛光 1 min,之后用去离子水及乙醇清洗,并用氮气吹干。将处理好的铜箔放置于 CVD 腔室中。对腔室进行升温,升温过程中持续通入 100 sccm 的氩气和 50 sccm 的氢气。升温至 1030  $^\circ\text{C}$  并保持 30 min,对铜箔进行退火处理,同时控制腔体内气压为  $1 \times 10^3$  Pa。退火结束后,将甲烷( $\text{CH}_4$ )以 1 sccm 的流量引入腔室,进行石墨烯的生长,生长时间为 1 h。生长结束后,关闭气体阀门,停止通气,等腔室冷却后,将样品取出。

复合体系制备过程如下。将覆盖有  $\text{MoS}_2$  和石墨烯的衬底固定在蒸镀板上,将蒸镀板反扣在蒸发源上方。称取 300 mg 的 PTCDA 粉末放入蒸发舟内,并置于蒸发源处。将蒸发源与蒸镀板用遮挡板挡住。对蒸镀腔室进行抽真空,当腔体内气压达到  $9 \times 10^{-4}$  Pa 时,对蒸发源进行加热,同时打开蒸发源遮挡板,当有 PTCDA 蒸出,膜厚仪有读数变化时,调节蒸发源温度,使沉积速率控制在  $1 \sim 2$  nm $\cdot$ s $^{-1}$ ,打开蒸镀板处遮挡板进行蒸镀。蒸镀结束后,关闭遮挡板,待蒸发源温度降至 100  $^\circ\text{C}$  以下,打开进气阀。腔体内达到常压后,取出样品。

石墨烯的转移过程如下。剪取 1 cm×1 cm 表面生长有石墨烯的铜箔,在铜箔表面旋涂一层聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)试剂,待 PMMA 固化后,将铜箔 PMMA 面朝上放置于 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的氯化铁溶液中,待铜箔完全除净后,将 PMMA 捞出静置于去离子水中,清洗残留在薄膜表面的氯化铁。之后用衬底将 PMMA 薄膜捞出,将衬底静置直到衬底干燥,此时 PMMA 附着于衬底表面。将衬底放入丙酮中浸泡 1 h,待 PMMA 完全除去后捞出。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 样品形貌表征

图 1(a)、(b)所示分别为利用 CVD 方法合成 MoS<sub>2</sub> 薄膜的光学显微镜图像和 AFM 图像,结合 AFM 图像以及高度曲线得到 MoS<sub>2</sub> 的厚度约为 0.71 nm,即合成的 MoS<sub>2</sub> 薄膜为单层<sup>[15]</sup>。图 1(c)、(d)所示为利用 CVD 方法合成石墨烯的光学图像和扫描电子显微镜(SEM)图像,可以看出衬底上布满了石墨烯,呈一层较为完整的薄膜。在光学图像中,明亮区域为石墨烯;在 SEM 图像中,可观察到石墨烯特有的褶皱。图 1(e)所示为石墨烯的 AFM 图像,结合高度图得到合成石墨烯的厚度约为 0.86 nm,即合成的石墨烯薄膜为单层。石墨单层厚度约为 0.4 nm,但将通过 CVD 方法制备所得的石墨烯转移到 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上后,由于 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底并不是绝对的平整,厚度实际测量值比理论值大。由文献[16]报道可知,厚度实际测量值约为 0.9 nm,即可认为是单层。

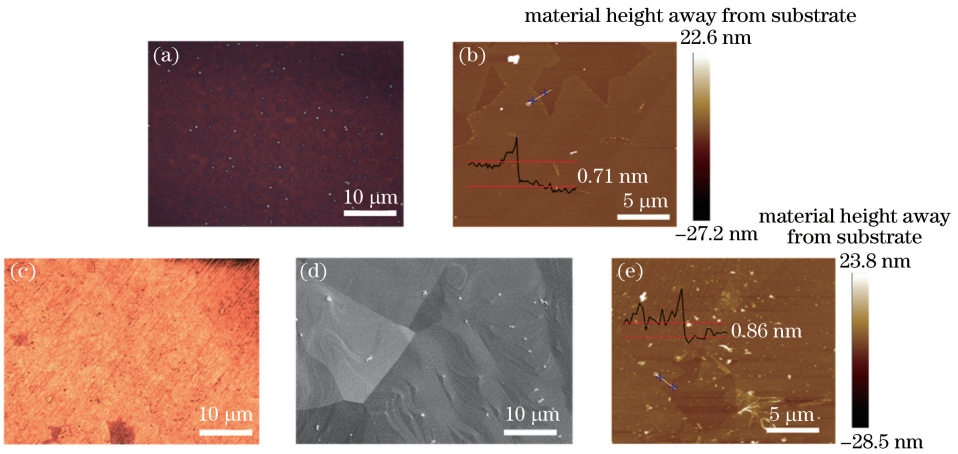


图 1 (a)单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜的光学图像;(b)单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 图像;(c)石墨烯的光学图像;  
(d)石墨烯的 SEM 图像;(e)单层石墨烯的 AFM 图像

Fig. 1 (a) Optical image of monolayered MoS<sub>2</sub> film; (b) AFM image of monolayered MoS<sub>2</sub> film; (c) optical image of graphene; (d) SEM image of graphene; (e) AFM image of monolayered graphene

#### 3.2 拉曼和荧光性能

图 2(a)所示为单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜的拉曼图谱,在 385.1 cm<sup>-1</sup>和 404.5 cm<sup>-1</sup>处出现了拉曼特征峰,峰位差约为 19.4 cm<sup>-1</sup>,表明 MoS<sub>2</sub> 为单层<sup>[17]</sup>。图 2(b)所示为 10 nm 厚度的 PTCDA 与 MoS<sub>2</sub> 形成异质结前后的拉曼光谱,可以看到,PTCDA 的拉曼光谱在 1380,1394,1575 cm<sup>-1</sup>处出现了拉曼特征峰,并且在高波数处也出现了 PTCDA 特有的拉曼特征峰<sup>[18]</sup>。对于 MoS<sub>2</sub>,在 385.1 cm<sup>-1</sup>和 404.5 cm<sup>-1</sup>附近也出现了拉曼特征峰<sup>[19-20]</sup>。这表明,通过蒸镀的方法已经将 PTCDA 成功蒸镀于 MoS<sub>2</sub> 片层上,形成了 MoS<sub>2</sub>/PTCDA 异质结。图 2(c)所示为 4 nm 厚度的 PTCDA 与石墨烯形成异质结前后的拉曼光谱,石墨烯的拉曼光谱在 1594 cm<sup>-1</sup>和 2684 cm<sup>-1</sup>处出现了拉曼特征峰,根据拉曼谱图,合成的石墨烯的 2D 峰强度约为 G 峰的 2 倍,可以认为石墨烯为单层<sup>[21]</sup>。此外,异质结的拉曼谱图同样也只是 PTCDA 与石墨烯拉曼特征峰的简单叠加<sup>[22]</sup>。

分别将 10,15,20 nm 厚的 PTCDA 蒸镀于 MoS<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 表面,并对样品进行荧光强度测试,测试结果如图 3(a)~(c)所示。采用 532 nm 激光进行激发,单层的 MoS<sub>2</sub> 在 1.82 eV 附近出现了荧光峰,与文献[23]报道一致;PTCDA 的荧光峰峰位对应于 1.76 eV 附近的一个宽峰。可以发现,相较于独立的同一厚度的

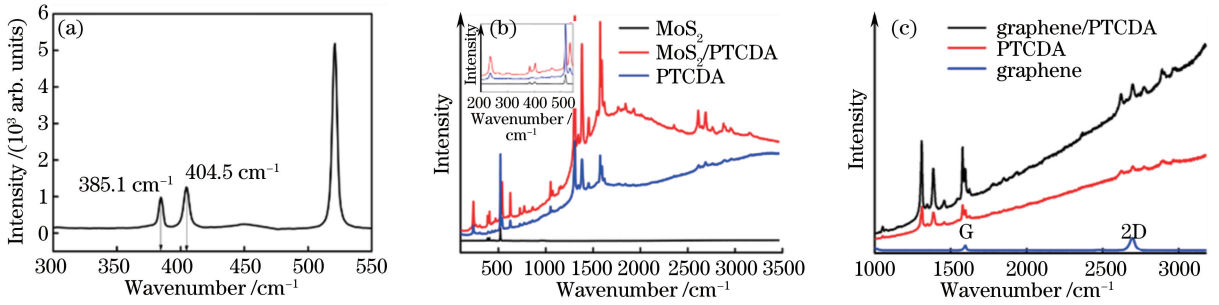


图 2 (a)单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜拉曼图谱;(b)单层 MoS<sub>2</sub>、PTCDA 以及 MoS<sub>2</sub>/PTCDA 异质结的拉曼图谱;  
(c)单层 PTCDA、石墨烯以及石墨烯/PTCDA 异质结的拉曼图谱

Fig. 2 (a) Raman spectrum of monolayered MoS<sub>2</sub> film; (b) Raman spectra of monolayered MoS<sub>2</sub>, PTCDA and MoS<sub>2</sub>/PTCDA heterostructures; (c) Raman spectra of monolayered graphene, PTCDA and graphene/PTCDA heterostructures

PTCDA 层或单层 MoS<sub>2</sub> 的荧光峰强度,MoS<sub>2</sub>/PTCDA 异质结的荧光峰强度呈倍数性增强,并且大于二者直接叠加的荧光强度。另外,随着 PTCDA 厚度的增加,异质结体系的荧光强度也逐渐增强,如图 3(d)所示。由于 MoS<sub>2</sub> 相对于 PTCDA 而言具有较弱的荧光性能,MoS<sub>2</sub> 荧光峰强度在异质结体系中占比较少。

图 3(e)~(g)所示为在石墨烯表面分别蒸镀 4,8,12 nm 厚 PTCDA 前后,PTCDA 和石墨烯/PTCDA 体系的荧光光谱。由于石墨烯没有带隙,因此没有荧光,体系的荧光峰由 PTCDA 的荧光峰构成。将不同厚度的 PTCDA 蒸镀沉积到石墨烯表面后,相较于蒸镀到 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上的 PTCDA,石墨烯/PTCDA 异质结的荧光强度均发生了较为明显的减弱。

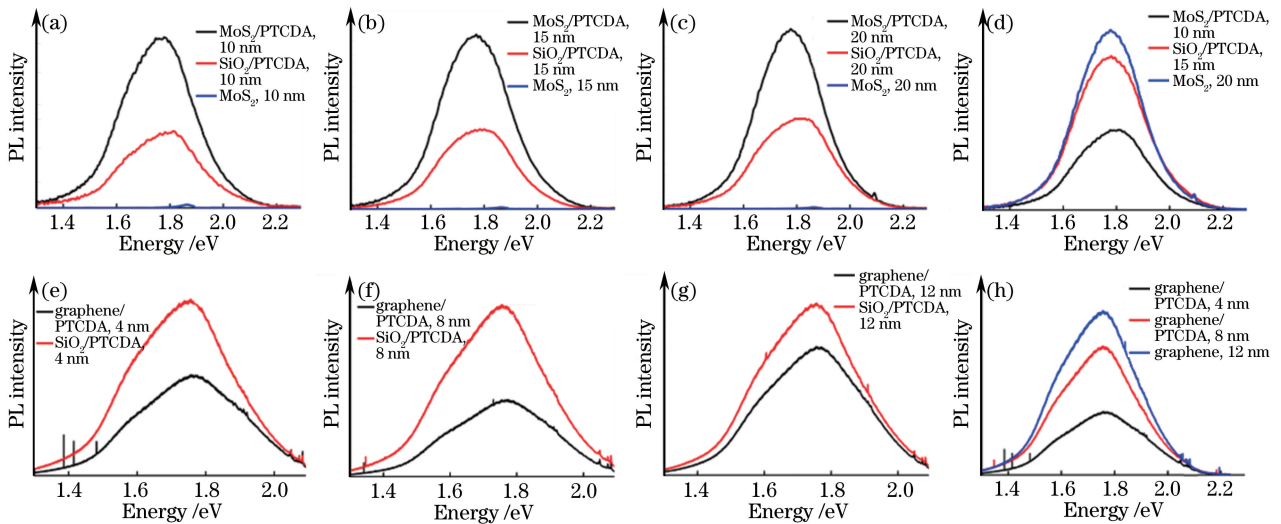


图 3 (a)(b)(c)沉积不同厚度 PTCDA 层的 MoS<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>/PTCDA 以及 MoS<sub>2</sub>/PTCDA 异质结的 PL 光谱;(d)对应于不同厚度 PTCDA 层的 MoS<sub>2</sub>/PTCDA 异质结体系的 PL 光谱图;(e)(f)(g)沉积不同厚度 PTCDA 层的 SiO<sub>2</sub>/PTCDA 和石墨烯/PTCDA 异质结的 PL 光谱;(h)对应于不同厚度 PTCDA 层的石墨烯/PTCDA 异质结体系的 PL 光谱图

Fig. 3 (a)(b)(c) PL spectra of MoS<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>/PTCDA and MoS<sub>2</sub>/PTCDA heterostructures with different thicknesses of PTCDA films; (d) PL spectra of MoS<sub>2</sub>/PTCDA heterostructures with different thicknesses of PTCDA films; (e)(f)(g) PL spectra of graphene, SiO<sub>2</sub>/PTCDA and graphene/PTCDA heterostructures with different thicknesses of PTCDA films;

(h) PL spectra of graphene/PTCDA heterostructures with different thicknesses of PTCDA films

### 3.3 能级结构

为了分析导致两类异质结荧光强度发生不同变化的原因,确定了 MoS<sub>2</sub>/PTCDA 和石墨烯/PTCDA 两个体系的能带结构。图 4(a)~(c)所示为 PTCDA 薄膜的紫外可见(UV-Vis)吸收能谱和紫外光电子能谱(UPS)。在 UV-Vis 图谱中可以发现,PTCDA 薄膜在 484 nm 和 559 nm 附近出现了明显的吸收峰。利用公式  $ah\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2}$ ,对紫外吸收光谱重新作图,如图 4(b)所示,其中  $\alpha$  为吸收系数, $h$  为普朗克常量, $\nu$  为光子频率, $C$  为某一常数, $E_g$  为有机半导体 PTCDA 的带隙。利用切线法,得到 PTCDA 薄膜的光学带隙



约为 2.1 eV<sup>[24]</sup>。分析 UPS 图可以得到,截止边能量  $E_{\text{cut-off}}$  约为 16.9 eV,最高占据态边对应能量  $E_{\text{HOS}}$  约为 2.4 eV,换算出 PTCDA 薄膜的最高已占有电子的能级轨道(HOMO)能量  $E_{\text{HOMO}} = 6.7$  eV<sup>[25]</sup>。根据 UV-Vis 图谱得到的 PTCDA 薄膜的能带带隙  $E_g = 2.1$  eV,可知 PTCDA 薄膜的最低未占有电子的能级轨道(LUMO)能量  $E_{\text{LUMO}} = 4.6$  eV。石墨烯功函数对应的能量  $\phi = 4.6$  eV<sup>[26]</sup>,MoS<sub>2</sub> 的导带  $E_V = 3.9$  eV,价带  $E_C = 5.8$  eV<sup>[27]</sup>。根据测试数据,得到 MoS<sub>2</sub>/PTCDA 和石墨烯/PTCDA 两个体系的能级结构如图 5 所示。对于石墨烯/PTCDA 体系,石墨烯的功函数与 PTCDA 的 LUMO 能级所对应的能量基本相同,并且由于石墨烯具有优异的导电特性,在 532 nm 激光激发下,产生于 PTCDA 的部分处于激发态的光生电子会转移到石墨烯上,如图 5(b)所示;电子传导到石墨烯上后,不会再与处于 PTCDA 基态的空穴复合,从而导致了异质结体系的荧光强度减弱。

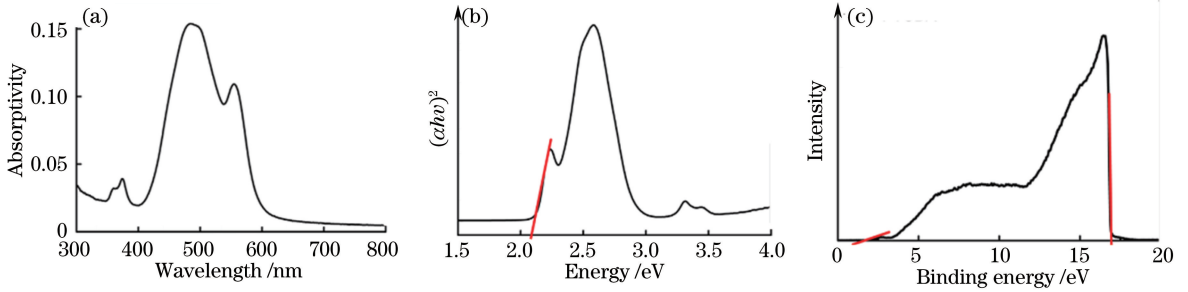


图 4 (a) PTCDA 薄膜的紫外可见吸收光谱;(b)  $(ahv)^2$  和能量关系图;(c) PTCDA 薄膜的 UPS  
Fig. 4 (a) UV-Vis absorption spectrum of PTCDA film; (b) relationship between  $(ahv)^2$  and energy; (c) UPS of PTCDA film

对于 MoS<sub>2</sub>/PTCDA 体系,二者形成了典型的 Type II 能级结构。根据文献[28]报道,在类似能级结构半导体异质结中,若二者之间发生激发载流子迁移,体系荧光会发生淬灭;然而,这与观察到的实验现象不一致。因此,对于 MoS<sub>2</sub>/PTCDA 体系,认为二者之间没有发生电荷的转移。

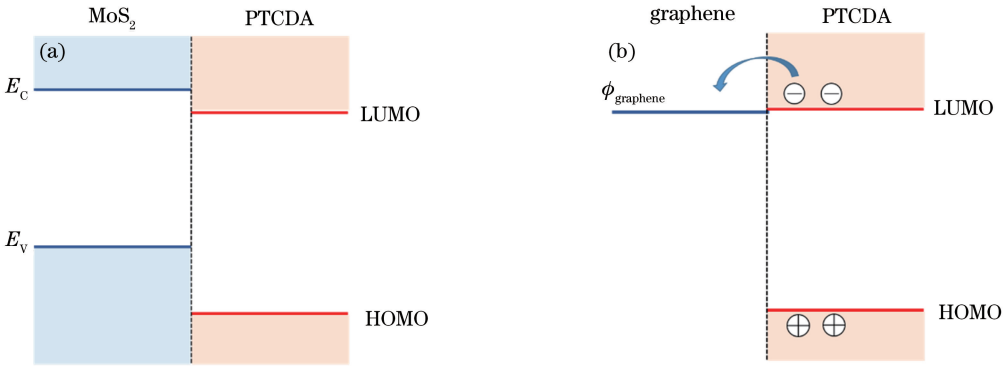


图 5 (a) MoS<sub>2</sub>/PTCDA 异质结和(b)石墨烯/PTCDA 异质结的能级结构示意图

Fig. 5 Schematic diagrams of level structures for (a) MoS<sub>2</sub>/PTCDA heterojunction and (b) graphene /PTCDA heterojunction

### 3.4 形貌及 X 射线衍射表征

为进一步分析 MoS<sub>2</sub>/PTCDA 异质结体系荧光增强现象的原因,对蒸镀在 Si/SiO<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub> 表面的 PTCDA 薄膜形貌进行了 AFM 表征。如图 6(a)、(b)所示,MoS<sub>2</sub> 表面和 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底表面的 PTCDA 形貌明显不同,PTCDA 在 MoS<sub>2</sub> 表面生长的晶粒横向尺寸明显大于在 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底表面的,前者达到了约 150 nm,而后者只有 20 nm 左右,这也说明 MoS<sub>2</sub> 表面对 PTCDA 的沉积生长有很大的影响。文献[29]报道,MoS<sub>2</sub> 表面有利于有机结晶性材料在其表面进行外延生长。因此认为单层 MoS<sub>2</sub> 表面有利于有机半导体 PTCDA 的沉积,可外延生长出较大尺寸的晶粒。另一方面,随着 PTCDA 层厚度的增加,PTCDA 薄膜表面形貌和横向尺寸并没有发生较为明显的变化。

为了进一步表征 MoS<sub>2</sub> 表面和 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底表面 PTCDA 薄膜的结晶度,对样品进行了 X 射线衍射(XRD)测试,如图 6(c)所示。对于直接蒸镀于 SiO<sub>2</sub>/Si 表面的 PTCDA 薄膜,在 XRD 图谱中只有较弱的

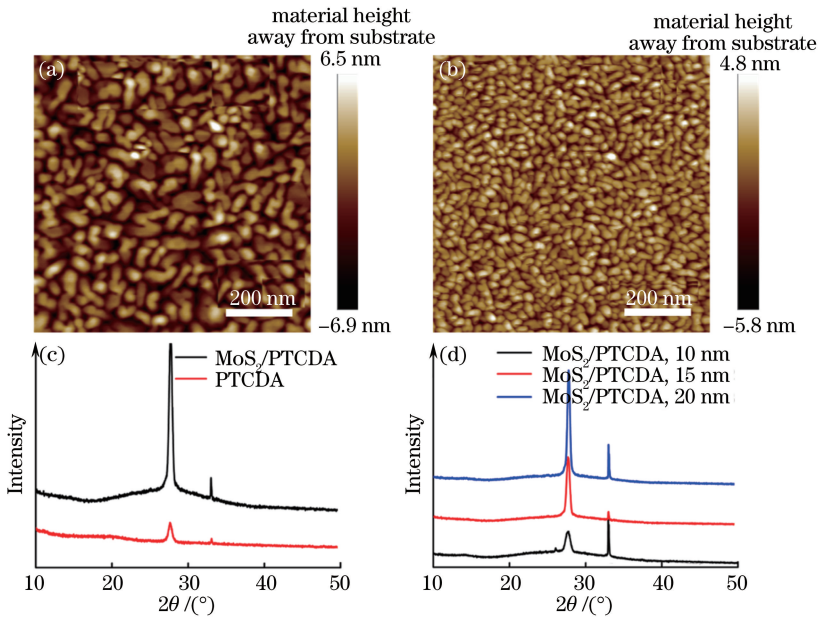


图 6 (a) 沉积在 MoS<sub>2</sub> 表面的 PTCDA 薄膜的表面形貌; (b) 沉积在 Si/SiO<sub>2</sub> 表面的 PTCDA 薄膜的表面形貌; (c) 分别沉积在 MoS<sub>2</sub> 与 Si/SiO<sub>2</sub> 表面的 PTCDA 薄膜的 XRD 谱; (d) 沉积在 MoS<sub>2</sub> 表面的不同厚度 PTCDA 薄膜的 XRD 谱  
 Fig. 6 (a) Surface topography of PTCDA film deposited on MoS<sub>2</sub> surface; (b) surface topography of PTCDA film deposited on Si/SiO<sub>2</sub> surface; (c) XRD patterns of PTCDA films deposited on MoS<sub>2</sub> and Si/SiO<sub>2</sub> surfaces; (d) XRD patterns of PTCDA films with different thicknesses deposited on MoS<sub>2</sub> surface

XRD 衍射峰出现,此时衍射角  $2\theta = 27.5^\circ$ ,该峰可以归属于 PTCDA 的(102)单斜晶体的晶格面<sup>[30]</sup>。这说明 PTCDA 在 SiO<sub>2</sub>/Si 表面沉积的薄膜结晶度较小。而蒸镀于 MoS<sub>2</sub> 表面的 PTCDA 薄膜在  $2\theta = 27.5^\circ$  处出现了明显的衍射峰,较强衍射峰的出现也标志着 MoS<sub>2</sub> 表面有助于 PTCDA 形成结晶性较好的有机半导体薄膜,这与 AFM 的结果一致。随着 PTCDA 厚度的增加,在 MoS<sub>2</sub> 表面沉积的 PTCDA 薄膜的 XRD 峰逐渐变得尖锐,强度也逐渐增强,这也表明 MoS<sub>2</sub> 表面有利于 PTCDA 形成结晶度较大、横向尺寸较大的晶粒,并且在后续有机半导体沉积过程中,PTCDA 仍具有较高的结晶度。

为进一步验证薄膜结晶度对荧光性能的影响,在对 PTCDA 蒸镀过程中,通过改变 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底温度,得到不同结晶度的 PTCDA 薄膜,如图 7(a)、(b)所示,可以看出在沉积过程中,提高衬底温度使 PTCDA 薄膜的沉积形貌发生了一定程度的变化,使晶粒尺寸适当增大。在室温衬底上沉积的 PTCDA 晶粒的横向尺寸约为 20 nm,而在 80 °C 衬底上 PTCDA 的晶粒尺寸达到了 50 nm。图 7(c)所示为二者的 XRD 谱对比图,可以看出在衬底温度为 80 °C 条件下,沉积在表面的 PTCDA 薄膜在  $2\theta = 27.5^\circ$  处出现了明显的 XRD 衍射峰,而在衬底温度为较低室温条件下,沉积的 PTCDA 薄膜却没有出现明显的 XRD 衍射峰,这也表明,改变衬底温度可以调控 PTCDA 薄膜的结晶性。之后对不同结晶度 PTCDA 薄膜的荧光性能进行表征可知,结晶度较好的 PTCDA 薄膜的荧光强度明显高于结晶度较差的,这与文献[31]报道相符合。

MoS<sub>2</sub>/PTCDA 复合体系荧光强度的增强可以解释为,在 PTCDA 薄膜形成过程中,晶粒与晶粒之间的晶界以及晶粒内部的缺陷都会成为非辐射复合中心<sup>[32-33]</sup>,在光激发产生光生载流子后,这些载流子会被这类缺陷捕获,从而大大降低辐射复合比例,导致荧光减弱。MoS<sub>2</sub> 表面会诱导 PTCDA 外延生长,形成结晶度较好并且晶粒较大的 PTCDA 薄膜,大大降低了 PTCDA 体系内的缺陷浓度,从而大大提高了体系的辐射复合效率,使荧光强度大大增强。

为了进一步证实结晶性能对荧光强度的影响,对沉积在 MoS<sub>2</sub> 和 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上的同一厚度的 PTCDA 薄膜进行了时间分辨光致发光(TRPL)光谱表征,从中得到了两种薄膜的荧光寿命。图 8 所示为 MoS<sub>2</sub>/PTCDA 和 Si/SiO<sub>2</sub>/PTCDA 的 TRPL 光谱,二者寿命分别为 2.84 ns 和 2.56 ns,前者的荧光寿命明显长于后者的。这也进一步验证了在 MoS<sub>2</sub> 表面沉积的 PTCDA 薄膜具有更大的晶粒尺寸和更高的结晶度,这使得薄膜内部缺陷减少,被缺陷捕获的光生载流子减少,从而延长了荧光寿命。

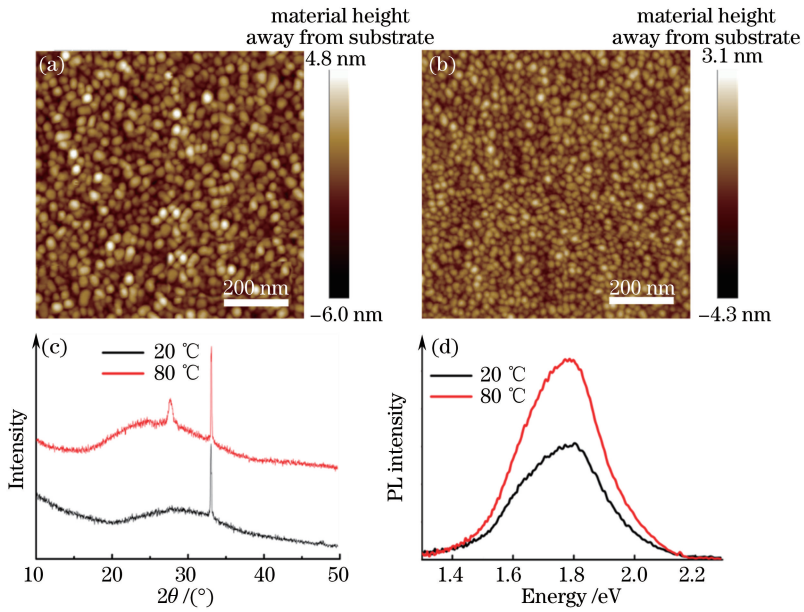


图 7 (a) 80 °C 和 (b) 20 °C 时在 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上沉积的 PTCDA 薄膜的表面形貌; (c) 不同温度下在 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上沉积的 PTCDA 薄膜的 XRD 图; (d) 不同温度下在 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上沉积的 PTCDA 薄膜的 PL 光谱图

Fig. 7 Surface topographies of PTCDA films deposited on Si/SiO<sub>2</sub> substrate at (a) 80 °C and (b) 20 °C ; (c) XRD patterns of PTCDA films deposited on Si/SiO<sub>2</sub> substrate under different temperatures; (d) PL spectra of PTCDA films deposited on SiO<sub>2</sub>/Si substrate under different temperatures

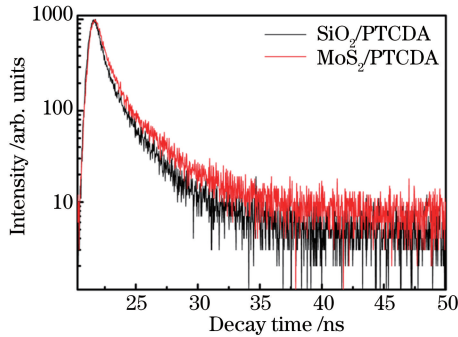


图 8 MoS<sub>2</sub>/PTCDA 与 Si/SiO<sub>2</sub>/PTCDA 异质结的 TRPL 光谱

Fig. 8 TRPL spectra of MoS<sub>2</sub>/PTCDA and Si/SiO<sub>2</sub>/PTCDA heterojunctions

## 4 结 论

制备出 MoS<sub>2</sub>/PTCDA 以及石墨烯/PTCDA 异质结,并对异质结体系的荧光性能进行了研究。研究发现,将 PTCDA 沉积到 MoS<sub>2</sub> 表面后,异质结的荧光强度相对于单一组分的显著增强,而石墨烯/PTCDA 异质结的荧光强度则明显减弱。分析两种异质结的能带结构发现,PTCDA 的 LUMO 与石墨烯的费米能级匹配,PTCDA 体内的光生电子会部分跃迁转移到石墨烯内,从而导致荧光减弱。而在 MoS<sub>2</sub>/PTCDA 体系中,MoS<sub>2</sub> 表面会促进 PTCDA 的外延生长,形成结晶度较好、缺陷较少的 PTCDA 薄膜,减少了光生载流子被缺陷捕获的数量,从而提高了体系的荧光强度。

## 参 考 文 献

[1] Xu M, Liang T, Shi M, *et al.* Graphene-like two-dimensional materials[J]. Chem Rev, 2013, 113(5): 3766-3798.  
 [2] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, *et al.* Two-dimensional atomic crystals[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005, 102(30): 10451-10453.

- [3] Zhang Y, Chang T R, Zhou B, *et al.* Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe<sub>2</sub> [J]. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9(2): 111-115.
- [4] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, *et al.* Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub> [J]. *Nano Lett*, 2010, 10(4): 1271-1275.
- [5] Lee H S, Min S W, Chang Y G, *et al.* MoS<sub>2</sub> nanosheet phototransistors with thickness-modulated optical energy gap [J]. *Nano Lett*, 2012, 12(7): 3695-3700.
- [6] Britnell L, Ribeiro R M, Eckmann A, *et al.* Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films [J]. *Science*, 2013, 340(6138): 1311-1314.
- [7] Matin A, Lien D H, Kiriya D, *et al.* Near-unity photoluminescence quantum yield in MoS<sub>2</sub> [J]. *Science*, 2015, 350(6264): 1065-1068.
- [8] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nat Mater*, 2007, 6: 183-191.
- [9] Campoy-Quiles M, Heliotis G, Xia R, *et al.* Ellipsometric characterization of the optical constants of polyfluorene gain media [J]. *Adv Funct Mater*, 2005, 15(6): 925-933.
- [10] Heeger A J. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials [J]. *Rev Mod Phys*, 2001, 73(3): 681-700.
- [11] Heeger A J. 25th anniversary article: Bulk heterojunction solar cells: Understanding the mechanism of operation [J]. *Adv Mater*, 2014, 26(1): 10-27.
- [12] Pak J, Jang J, Cho K, *et al.* Enhancement of photodetection characteristics of MoS<sub>2</sub> field effect transistors using surface treatment with copper phthalocyanine [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(44): 18780-18788.
- [13] Jariwala D, Howell S L, Chen K S, *et al.* Hybrid, gate-tunable, van der Waals p-n heterojunctions from pentacene and MoS<sub>2</sub> [J]. *Nano Lett*, 2016, 16(1): 497-503.
- [14] He X, Chow W, Liu F, *et al.* MoS<sub>2</sub>/Rubrene van der Waals heterostructure: Toward ambipolar field-effect transistors and inverter circuits [J]. *Small*, 2017, 13(2): 1602558.
- [15] Senthilkumar V, Tam L C, Kim Y S, *et al.* Direct vapor phase growth process and robust photoluminescence properties of large area MoS<sub>2</sub> layers [J]. *Nano Res*, 2014, 7(12): 1759-1768.
- [16] Liu L, Zhou H, Cheng R, *et al.* High-yield chemical vapor deposition growth of high-quality large-area AB-stacked bilayer graphene [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9): 8241-8249.
- [17] Zhang J, Yu H, Chen W, *et al.* Scalable growth of high-quality polycrystalline MoS<sub>2</sub> monolayers on SiO<sub>2</sub> with tunable grain sizes [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 6024-6030.
- [18] Kaiser R, Friedrich M, Schmitz-Hübsch T, *et al.* Ultra-thin PTCDA layers studied by optical spectroscopies [J]. *Anal Bioanal Chem*, 1999, 363(2): 189-192.
- [19] Li S L, Miyazaki H, Song H, *et al.* Quantitative Raman spectrum and reliable thickness identification for atomic layers on insulating substrates [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 7381-7388.
- [20] Lee C, Yan H, Brus L E, *et al.* Anomalous lattice vibrations of single and few-layer MoS<sub>2</sub> [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(5): 2695-2700.
- [21] Wang Y Y, Ni Z H, Yu T, *et al.* Raman studies of monolayer graphene: The substrate effect [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(29): 10637-10640.
- [22] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 97(18): 187401.
- [23] Joo P, Jo K, Ahn G, *et al.* Functional polyelectrolyte nanospaced MoS<sub>2</sub> multilayers for enhanced photoluminescence [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(11): 6456-6462.
- [24] Málnieks K, Mezinskis G, Pavlovska I, *et al.* Optical, photocatalytic and structural properties of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sol-gel coatings on high content SiO<sub>2</sub> enamel surface [J]. *Mater Sci*, 2015, 21(1): 100-104.
- [25] Schlaf R, Parkinson B A, Lee P A, *et al.* HOMO/LUMO alignment at PTCDA/ZnPc and PTCDA/ClInPc heterointerfaces determined by combined UPS and XPS measurements [J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(15): 2984-2992.
- [26] Yu Y J, Zhao Y, Ryu S, *et al.* Tuning the graphene work function by electric field effect [J]. *Nano Lett*, 2009, 9(10): 3430-3434.
- [27] Jun K, Sefaatin T, Jian Z, *et al.* Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors [J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(1): 012111.
- [28] Homan S, Sangwan V K, Balla I, *et al.* Ultrafast exciton dissociation and long-lived charge separation in a photovoltaic pentacene-MoS<sub>2</sub> van der Waals heterojunction [J]. *Nano Lett*, 2017, 17(1): 164-169.



- [29] Sakurai M, Tada H, Saiki K, *et al.* van der Waals epitaxial growth of C<sub>60</sub> film on a cleaved face of MoS<sub>2</sub> [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1991, 30(2): 1892-1894.
- [30] Salvana G, Tenne D A, Das A, *et al.* Influence of deposition temperature on the structure of 3, 4, 9, 10-perylene tetracarboxylic dianhydride thin films on H-passivated silicon probed by Raman spectroscopy [J]. Organic Electronics, 2000, 1(1): 49-56.
- [31] Salvan G, Himeinchi C, Kobitski A Y, *et al.* Crystallinity of PTCDA films on silicon derived via optical spectroscopic measurements [J]. Appl Surf Sci, 2001, 175-176: 363-368.
- [32] Podzorov V, Menard E, Borissov A, *et al.* Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors [J]. Phys Rev Lett, 2004, 93(8): 086602.
- [33] Shi H, Yan R, Bertolazzi S, *et al.* Exciton dynamics in suspended monolayer and few-layer MoS<sub>2</sub> 2D crystals [J]. ACS Nano, 2013, 7(2): 1072-1080.