材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021081701

Bi_2O_2Se 纳米片的可控合成及光电性能研究

陈雨田，张翔宇，曾　值，张冰珂，赵晨晨，任　帅，
容　萍，高世勇，王东博，矫淑杰，王金忠*
（哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院，哈尔滨 150001）

摘　要： 采用熔盐法，以五水硝酸铋为铋源、硒粉为硒源、水合肼作为还原剂，在不同 NaOH 浓度下(0～3 mol/L)合成了 Bi_2O_2Se 纳米片，并采用 XRD，SEM，TEM 以及 XPS 等对样品的形貌、结构和成分进行了表征。然后，以 Bi_2O_2Se 为工作电极制备了宽光谱自供能探测器，并探究了它们的光电探测性能。测试结果表明，在 1.1 mol/L NaOH 的条件下，Bi_2O_2Se 自供能探测器的光电探测性能最优，在紫外-可见-红外波段具有较高的响应度。在 365 nm 紫外光照射下，光电流最高可以达到 7.8 μA，其上升和下降时间分别为 30 和 21 ms。同时，通过计算得到其响应度和探测率分别为 4.2×10^{-4} A/W 和 1.02×10^{9} Jones。

关键词： Bi_2O_2Se；熔盐法；宽光谱；自供能探测器
中图分类号： TN36　**文章编号：** 1001－5868(2021)06－0854－05

Controllable Synthesis and Photoelectric Properties of Bi_2O_2Se Nanosheets

CHEN Yutian, ZHANG Xiangyu, ZENG Zhi, ZHANG Bingke, ZHAO Chenchen, REN Shuai, RONG Ping, GAO Shiyong, WANG Dongbo, JIAO Shujie, WANG Jinzhong
(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, CHN)

Abstract: Bi_2O_2Se nanosheets were synthesized by molten salt method by using Bismuth nitrate pentahydrate as bismuth source, selenium powder as selenium source and hydrazine hydrate as reducing agent at different concentrations of NaOH (0～3 mol/L). The morphology, structure and composition of the samples were characterized by XRD, SEM, TEM and XPS. Then, a wide spectrum self-powered detector was prepared by using Bi_2O_2Se as the working electrode, and their photoelectric detection performance was investigated. The test results show that the Bi_2O_2Se self-powered detector has the best photoelectric detection performance under the condition of 1.1 mol/L NaOH. In the UV-Vis-IR band, it has a high response. Under 365 nm UV light, the photocurrent can reach 7.8 μA, and the rise and fall time are 30 and 21 ms, respectively. The responsivity and detectivity are 4.2×10^{-4} A/W and 1.02×10^{9} Jones, respectively.

Key words: Bi_2O_2Se; molten salt method; wide spectrum; self-powered detector

0　引言

宽光谱探测器是光电探测器中的重要一员，在光通信、环境监测、光谱检测、生物传感等领域具有广泛应用[1-7]。与单波段光电探测器相比，它能够满足紫外-可见-红外超宽光谱探测的需求[8]。但基于传统低维材料的光电探测器难以实现宽光谱探测，例如：石墨烯虽然有零带隙的优势，但其吸收性较差[4]；MoS_2 展现了极好的响应度却受到响应速度的限制[9]；黑磷具有出色的宽带隙光学特性，然而稳

收稿日期：2021－08－17.
基金项目：国家重点研发计划项目(2019Yfa0705201).
* 通信作者：王金忠

定性较差[10]。因此，寻找一种新材料成为需要解决的问题。

Bi_2O_2Se 是一种典型的铋基氧硫属层状半导体材料[11-12]和传统的热电材料[13-14]，直到近几年其光电特性才得到科研工作者的广泛关注。Bi_2O_2Se 具有超高迁移率、较小电子有效质量、高灵敏度与响应度，以及出色的环境稳定性[15-17]，其体材料带隙仅为 0.8 eV(理论表明，带隙 E_g 随层数的减小而增大)[18]，非常适合做宽光谱探测器。Yin 等[19]证明了 Bi_2O_2Se 在 250～1 750 nm 波段都有响应，且响应度高于其他二维材料(包括黑磷、TMD、石墨烯)。

但是，目前很多光电探测器在工作时需要外加电源，这会造成不必要的能源消耗。基于光生伏特效应的光电化学性自供能探测器成为研究热点。在高于带隙能量的入射光照射下，材料内部激发的电子-空穴对在内建电场的作用下分离，从而在无偏压下产生电流。

本文以五水硝酸铋作为铋源、硒粉作为硒源，通过调控反应过程中的 NaOH 浓度来探究最佳的反应条件。利用 XRD，SEM，TEM 以及 XPS 等多种表征测试技术对材料的结构、形貌、表面化学成分进行系统研究，并且利用所合成的材料制备了光电化学型自供能探测器，探究了 Bi_2O_2Se 的光电性能。

1　实验

1.1　材料制备

将 2 mmol $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$，9 g 混合盐($n(LiNO_3):n(KNO_3)=1:1.35$)和 10 mL 去离子水放入 50 mL 的烧杯 A 中充分搅拌。将 1 mmol Se 粉、4 mL 水合肼以及不同质量的 NaOH(使整个反应体系的 NaOH 浓度分别为 0，0.3，0.7，1.1，1.5 和 3 mol/L)放入烧杯 B 中并加入 10 mL 去离子水，超声处理直至溶液变成橙色。而后将橙色溶液转移到烧杯 A 中继续搅拌 2 h。搅拌完成后，将混合溶液转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中，在 200 ℃下保温 24 h。自然冷却到室温，取出所得产物用去离子水和无水乙醇离心洗涤，最后在 80 ℃的烘箱中干燥 6 h。依照 NaOH 浓度，样品分别被标记为 BOS-0，BOS-0.3，BOS-0.7，BOS-1.1，BOS-1.5，BOS-3。

1.2　自供能探测器的制备

将 0.64 g S 单质、4.8 g Na_2S 和 0.15 g KCl 溶于 10 mL 水和甲醇的混合溶液(体积比为 3∶7)中搅拌均匀，得到聚硫电解质。以旋涂 Bi_2O_2Se 的 FTO 作为光阳极，以铂电极作为对电极，然后采用热压的方式将光阳极与对电极封装。在器件内部注入聚硫电解质并密封。

1.3　表征测试

利用 X 射线衍射仪(XRD，X'Pert Pro MPD)研究样品的晶体结构；使用扫描电子显微镜(SEM，SUPRA55)和透射电子显微镜(TEM，Tecnai G2 F30)分析样品的形貌；利用 X 射线光电子能谱仪(XPS，ESCALAB 250Xi)表征 Bi_2O_2Se 的表面化学态；Bi_2O_2Se 自供能探测器的光电化学测试由 Keithley 2400 数字源表测得。

2　结果与讨论

图 1 是不同 NaOH 浓度下 Bi_2O_2Se 的 XRD 图谱。从图中可以看出，当不添加 NaOH 时，峰位无法对应标准 PDF 卡片(PDF＃73-1316)[20]，可见未生成 Bi_2O_2Se。当反应体系中存在 NaOH 时，在 29.3°，31.8°，44.5°处出现了很强的衍射峰，分别对应 Bi_2O_2Se 的(004)，(103)，(006)晶面，表明 Bi_2O_2Se 已经生成。峰的强度出现了先增强后减弱的趋势，在 NaOH 浓度为 1.1 mol/L 时达到最强，说明在该浓度下 Bi_2O_2Se 的结晶质量最好。

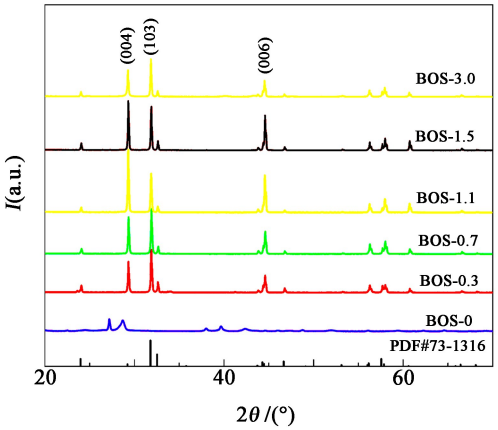
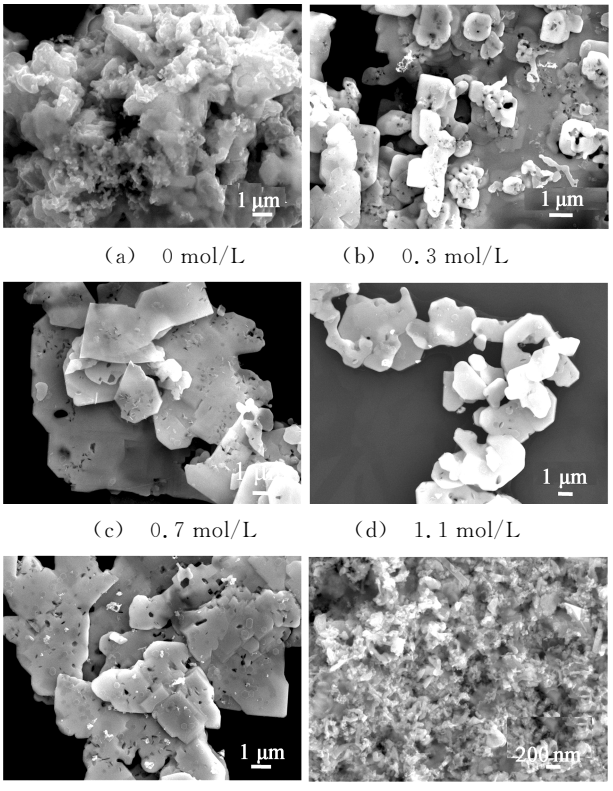


图 1　不同 NaOH 浓度下 Bi_2O_2Se 的 XRD 图谱

不同 NaOH 浓度下 Bi_2O_2Se 的形貌如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出，当不添加 NaOH 时，样品团聚在一起，并没有生成纳米片；而在添加 NaOH(如图 2(b)～(f))之后，Bi_2O_2Se 纳米片出现。但当 NaOH 浓度较低，如为 0.3 mol/L 时，纳米片上有较多孔洞，随着浓度的增加，孔洞逐渐减

少，在浓度为 1.1 mol/L 时，纳米片上的孔洞最少，表面相对平滑，形貌较好。随着浓度的进一步提升，纳米片的尺寸开始减小，到 3 mol/L 时几乎看不到片状结构，可能是由于在高 NaOH 浓度下，形核数目变多，导致纳米片的尺寸减小。



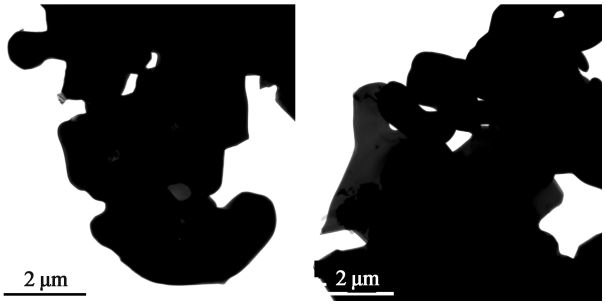
(a) 0 mol/L (b) 0.3 mol/L

(c) 0.7 mol/L (d) 1.1 mol/L

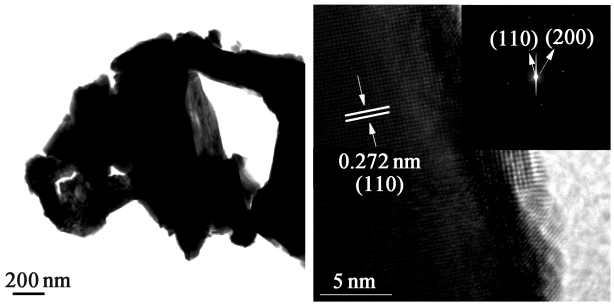
(e) 1.5 mol/L (f) 3 mol/L

图 2 不同 NaOH 浓度下合成的 Bi_2O_2Se 的 SEM 图

为了进一步研究 Bi_2O_2Se 纳米片的微观形貌，选择 BOS-1.1 样品进行 TEM 表征，如图 3 所示。从图 3(a)～(c)可以看出，Bi_2O_2Se 纳米片较厚且形状不规则，与 SEM 表征结果一致。图 3(d)为 HRTEM 图像，其晶格间距为 0.272 nm，对应 Bi_2O_2Se 的(110)晶面，这与选区电子衍射结果一致。电子衍射斑点呈正方形，这与 Bi_2O_2Se 的四方晶系相符合，除(110)晶面衍射斑点外，还存在(200)



(a) Bi_2O_2Se 明场像 1 (b) Bi_2O_2Se 明场像 2

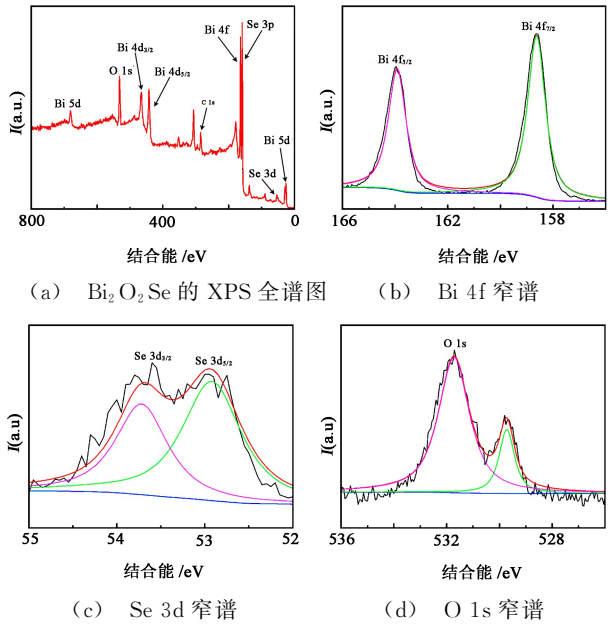


(c) Bi_2O_2Se 明场像 3 (d) Bi_2O_2Se 的 HRTEM 图

图 3 BOS-1.1 样品的 TEM 表征(内插图为 Bi_2O_2Se 的电子衍射图像)

衍射斑，由此可知样品的晶带轴为(001)晶向，表明 Bi_2O_2Se 纳米片在合成过程中沿(001)面择优生长。

为了探究 Bi_2O_2Se 纳米片的元素种类和化学价态，对 BOS-1.1 样品进行了 XPS 表征，如图 4 所示。从图 4(a)的 XPS 全谱可见，存在 Bi，Se，O，C 四种元素。Bi 4f，Se 3d 和 O 1s 的高分辨率图谱如图 4(b)～(d)所示。图 4(b)中的峰位处于 163.9 和 158.6 eV 处，分别对应 Bi $4f_{5/2}$ 和 Bi $4f_{7/2}$，表明 Bi 以＋3 价存在。图 4(c)的 Se 3d 谱中 53.7 和 52.9 eV 处的两个峰可归因于 Se $3d_{3/2}$ 和 Se $3d_{5/2}$ 态。O1s 谱(图 4(d))中的两个峰位处于 531.7 和 529.5 eV。这些结合能与 Bi_2O_2Se 中元素的结合能一致[21]，表明合成了高质量的 Bi_2O_2Se 纳米片。



(a) Bi_2O_2Se 的 XPS 全谱图 (b) Bi 4f 窄谱

(c) Se 3d 窄谱 (d) O 1s 窄谱

图 4 BOS-1.1 的 XPS 图

为了研究 Bi_2O_2Se 自供能探测器的光响应性能，在零偏压下使用同一光功率的不同波长的光(红

外光 850 nm、红光 625 nm、绿光 530 nm、蓝光 470 nm、紫外光 365 nm）作为模拟光源，以照射 10 s、关闭 10 s 为一个周期，测试了 BOS-1.1 自供能探测器的光电流密度以及循环稳定性。测试结果如图 5 所示。结果表明，从红外光到紫外光 Bi_2O_2Se 均有响应，这得益于其窄带隙特性，也说明 Bi_2O_2Se 具有宽光谱探测性能。随着入射光波长的减小，光电流（I_{ph}）不断增大，在 365 nm 紫外光的照射下达到最大值 7.8 μA，约为 850 nm 红外光下光电流的 13 倍。在 9 个循环周期后探测器的光电流密度变化无衰减，表明这种自供能探测器具有良好的稳定性和重复性。

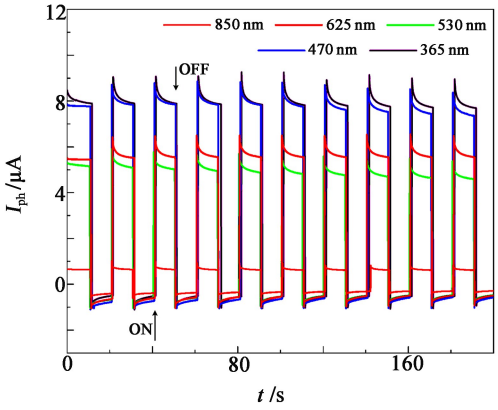


图 5　不同模拟光源下 BOS-1.1 样品的 I_{ph}-t 特性曲线

同时，采用 365 nm 紫外光对 BOS-0.3，BOS-3 以及 BOS-1.1 三种样品进行时间分辨光响应测试，其特性曲线如图 6 所示。当 NaOH 浓度为 1.1 mol/L 时，Bi_2O_2Se 的光电流最大；NaOH 浓度过高或过低都会对光电流造成影响。这可能与 Bi_2O_2Se 的表面形貌有关，比如当 NaOH 浓度较低时，纳米片上有较多的孔洞，这些表面缺陷可能会带来额外的复合位点，使得光电流较低。

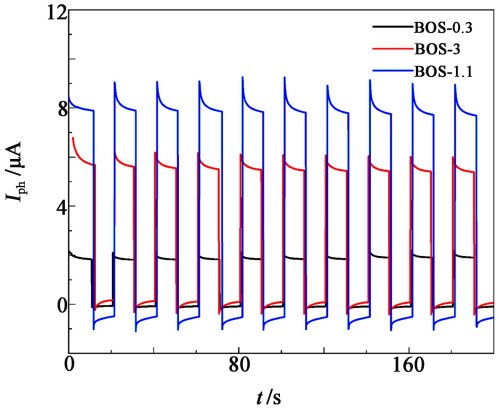
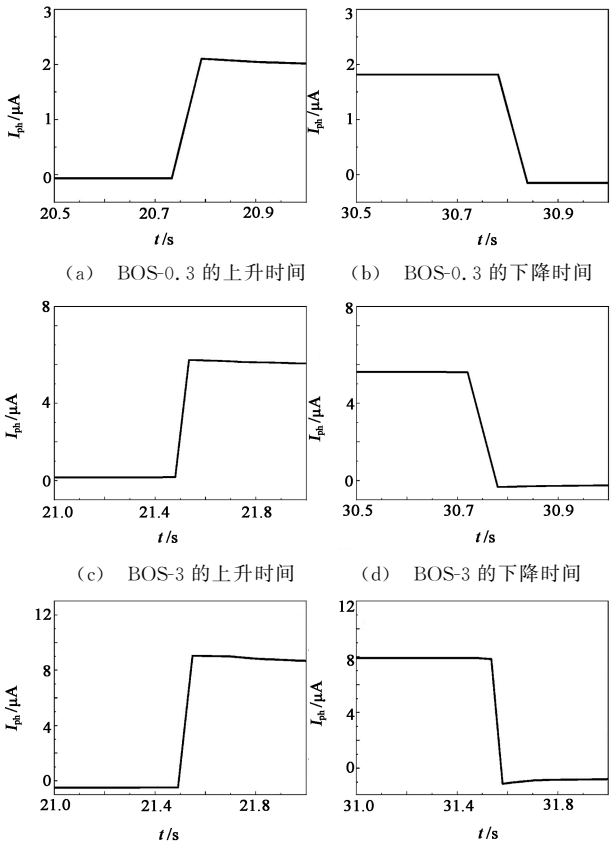


图 6　BOS-0.3，BOS-3 以及 BOS-1.1 样品的 I_{ph}-t 特性曲线

响应时间是光电探测器的重要参数之一。一般来说，上升时间被定义为光电流达到最大值 63%所需要的时间，下降时间被定义为光电流降到最大值 37%所需要的时间。为了研究自供能探测器的响应时间，将单个周期放大观察，结果如图 7 所示。BOS-0.3，BOS-3，BOS-1.1 自供能探测器的上升时间分别为 37，34 和 30 ms；其下降时间分别为 29，36 和 21 ms。可以看出，不同浓度合成的 Bi_2O_2Se 都具有较快的响应速度。但与其他两个样品相比，BOS-1.1 具有更快的响应速度，并且可以在短时间内达到最大的光电流密度，表明合成过程中 NaOH 的浓度对 Bi_2O_2Se 样品的探测性能产生了重要影响。



（a）BOS-0.3 的上升时间　（b）BOS-0.3 的下降时间

（c）BOS-3 的上升时间　（d）BOS-3 的下降时间

（e）BOS-1.1 的上升时间　（f）BOS-1.1 的下降时间

图 7　不同 NaOH 浓度所合成的 Bi_2O_2Se 样品的响应时间

响应度 R 和探测率 D^* 也是表征探测器性能的重要参数，由下面两公式计算得出[22]：

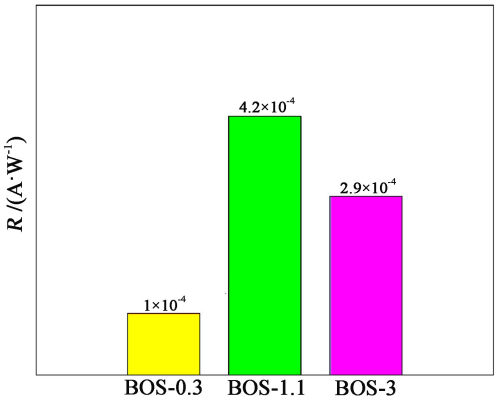
$$R = I_{ph}/PS \tag{1}$$

$$D^* = RS^{1/2}/(2eI_{dark})^{1/2} \tag{2}$$

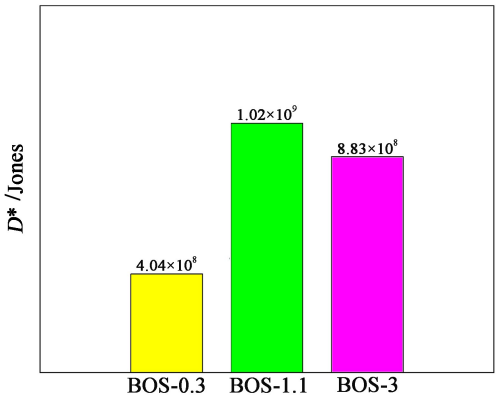
其中，I_{ph} 为光电流，I_{dark} 为暗电流，P 为光强，S 为有效面积，e 为电子电荷。

BOS-0.3，BOS-3 以及 BOS-1.1 三种样品的响

应度和探测率如图 8 所示。BOS-1.1 自供能探测器的响应度和探测率最大，分别为 4.2×10^{-4} A/W 和 1.02×10^{9} Jones，这与其具有较大的光电流有关。



(a) 响应度



(b) 探测率

图 8 BOS-0.3，BOS-1.1，BOS-3 三种样品的响应度和探测率

3 结论

本文以 NaOH 浓度为变量，利用水热法实现了 Bi_2O_2Se 纳米片的可控合成，并制备了宽光谱光电化学型自供能探测器。实验结果表明，NaOH 最佳浓度为 1.1 mol/L，Bi_2O_2Se 自供能探测器的光电探测性能最好。在紫外-可见-红外波段，Bi_2O_2Se 自供能探测器都有较高的响应；在 365 nm 紫外光照射下，光电流最高可以达到 7.8 μA，显著大于其他浓度下合成的 Bi_2O_2Se。同时，其响应时间也较短，上升下降时间分别为 30 和 21 ms，通过计算可以得出其响应度和探测率分别为 4.2×10^{-4} A/W 和 1.02×10^{9} Jones，这可以归结为 1.1 mol/L NaOH 浓度下合成的 Bi_2O_2Se 纳米片具有良好的形貌和结晶质量，其光生电子-空穴对不会因为缺陷等复合中心而复合，从而能够在自供能的条件下实现较好的探测性能。

参考文献：

[1] Buscema M, Groenendijk D J, Blanter S I, et al. Fast and broadband photoresponse of few-layer black phosphorus field-effect transistors[J]. Nano Lett., 2014, 14(6): 3347-3352.

[2] Liu C H, Chang Y C, Norris T B, et al. Graphene photodetectors with ultra-broadband and high responsivity at room temperature[J]. Nat. Nanotechnol., 2014, 9(4): 273-278.

[3] Bao Q, Loh K P. Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices[J]. ACS Nano., 2012, 6(5): 3677-3694.

[4] Tong T, Chen Y, Qin S, et al. Sensitive and ultrabroadband phototransistor based on two-dimensional Bi_2O_2Se nanosheets [J]. Adv. Functional Materials, 2019, 29(50).

[5] Wang X, Wang P, Wang J, et al. Ultrasensitive and broadband MoS_2 photodetector driven by ferroelectrics[J]. Adv. Mater., 2015, 27(42): 6575-6581.

[6] Zhao Y, Ren Y, Coileáin C Ó, et al. High response and broadband photodetection by monolayer $MoSe_2$ with vanadium doping and Mo vacancies[J]. Appl. Surface Science, 2021, 564: 150399.

[7] 韩明明. 可控制备低维宽波段探测材料及其光电探测性能研究[D]. 济南：山东大学，2020.
Han Mingming. Controllable fabrication of low-dimensional and wide-band detection material and its photoelectric detection performance[D]. Ji'nan: Shandong University, 2020.

[8] Peng M, Wang Y, Shen Q, et al. High-performance flexible and broadband photodetectors based on PbS quantum dots/ZnO nanoparticles heterostructure [J]. Science China Materials, 2018, 62(2): 225-235.

[9] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, et al. 2D transition metal dichalcogenides[J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(8): 17033.

[10] Khan U, Luo Y, Tang L, et al. Controlled vapor-solid deposition of millimeter-size single crystal 2D Bi_2O_2Se for high-performance phototransistors [J]. Adv. Functional Materials, 2019, 29(14): 1807979-1-9.

[11] Wu J, Liu Y, Tan Z, et al. Chemical patterning of high-mobility semiconducting 2D Bi_2O_2Se crystals for integrated optoelectronic devices[J]. Adv. Mater., 2017, 29(44): 1704060-1-6.

[12] Wu J, Tan C, Tan Z, et al. Controlled synthesis of high-mobility atomically thin bismuth oxyselenide crystals[J]. Nano Lett., 2017, 17(5): 3021-3026.

[13] Ruleova P, Drasar C, Lostak P, et al. Thermoelectric properties of Bi_2O_2Se[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 119(1/2): 299-302.

(下转第 863 页)

Posts and Telecommunications Press，2011：35-36.

[2] 王扬智，张麟兮，韦　高. 基于 HFSS 新型宽频带微带天线仿真设计[J]. 系统仿真学报，2007，19(11)：2603-2606.
Wang Yangzhi，Zhang Linxi，Wei Gao. Simulation design of a new broadband microstrip antenna based on HFSS[J]. J. of System Simulation，2007，19(11)：2603-2606.

[3] 刘建霞，孙晓玲，席鑫鑫. 新型宽频带微带天线的设计与仿真[J]. 太原理工大学学报，2010，41(3)：248-250.
Liu Jianxia，Sun Xiaoling，Xi Xinxin. Design and simulation of a new broadband microstrip antenna[J]. J. of Taiyuan University of Technology，2010，41(3)：248-250.

[4] 邓　超. 小型_宽频带_多频段平面印刷天线的研究与设计[D]. 西安：西安电子科技大学，2010：2-3.
Deng Chao. Small_ broadband_ research and design of multi band planar printed antenna[D]. Xi'an：Xi'an University of Electronic Science and Technology，2010：2-3.

[5] 蒋　迪. 宽频带天线小型化技术研究[D]. 成都：电子科技大学，2006：1-5.
Jiang Di. Research on miniaturization technology of broadband antenna[D]. Chengdu：University of Electronic Science and Technology，2006：1-5.

[6] 张运启，王　亮，栗　曦，等. 一种新型宽频带全向天线的设计[J]. 西安电子科技大学学报，2014，41(4)：47-90.
Zhang Yunqi，Wang Liang，Li Xi，et al. Design of a new broadband omnidirectional antenna[J]. J. of Xi'an University of Electronic Science and Technology，2014，41(4)：47-90.

[7] 王二伟，丑修建. 基于 PCB 的三频高回波损耗印制单极子天线[J]. 压电与声光，2017，39(1)：149-152.
Wang Erwei，Chou Xiujian. Three frequency printed monopole antenna with high return loss based on PCB[J]. Piezoelectric and Acoustooptic，2017，39(1)：149-152.

[8] 钟顺时. 天线理论与技术[M]. 北京：电子工业出版社，2015：51-53.
Zhong Shunshi. Antenna Theory and Technology[M]. Beijing：Electronic Industry Press，2015：51-53.

[9] 朱先成，陈　明，陈　笛. 应用于 WLAN/WiMAX 的多频带印刷单极子天线[J]. 强激光与离子束，2015，27(11)：113003-1-113003-4.
Zhu Xiancheng，Chen Ming，Chen Di. Multi band printed monopole antenna for WLAN/WiMAX[J]. Intense Laser and Ion Beam，2015，27(11)：113003-1-113003-4.

[10] 李明洋，刘　敏. HFSS 天线设计[M]. 北京：电子工业出版社，2014：160-181.
Li Mingyang，Liu Min. HFSS Antenna Design[M]. Beijing：Electronic Industry Press，2014：160-181.

[11] 潘　勇，熊　江，李　潘. 一种新型宽频带多频微带天线设计[J]. 电讯技术，2015，55(4)：390-394.
Pan Yong，Xiong Jiang，Li Pan. Design of a new broadband multi band microstrip antenna[J]. Telecommunications Technology，2015，55(4)：390-394.

[12] 葛少雷，张斌珍，段俊萍，等. 小型宽频带六边形缝隙天线的设计[J]. 固体电子学研究与进展，2016，32(6)：132-135.
Ge Shaolei，Zhang Binzhen，Duan Junping，et al. Design of small broadband hexagonal slot antenna[J]. Research and Progress in Solid State Electronics，2016，32(6)：132-135.

作者简介：

张　扬(1983－)，男，辽宁省盖州市人，副教授，主要研究方向为可编程控制器的开发应用与无线通信技术。

(上接第 858 页)

[14] Zhang K，Hu C，Kang X，et al. Synthesis and thermoelectric properties of Bi_2O_2Se nanosheets[J]. Materials Research Bulletin，2013，48(10)：3968-3972.

[15] Quhe R，Liu J，Wu J，et al. High-performance sub-10 nm monolayer Bi_2O_2Se transistors[J]. Nanoscale，2019，11(2)：532-540.

[16] Tan C，Tang M，Wu J，et al. Wafer-scale growth of single-crystal 2D semiconductor on perovskite oxides for high-performance transistors[J]. Nano Lett.，2019，19(3)：2148-2153.

[17] Wu J，Qiu C，Fu H，et al. Low residual carrier concentration and high mobility in 2D semiconducting Bi_2O_2Se[J]. Nano Lett.，2019，19(1)：197-202.

[18] ChengChen M W，Wu Jinxiong，Fu Huixia，et al. Electronic structures and unusually robust bandgap in an ultrahigh-mobility layered oxide semiconductor，Bi_2O_2Se[J]. Sci. Adv.，2018，4(9)：eaat8355.

[19] Yin J，Tan Z，Hong H，et al. Ultrafast and highly sensitive infrared photodetectors based on two-dimensional oxyselenide crystals[J]. Nat. Commun.，2018，9(1)：3311.

[20] Ding D，Jiang Z，Ji D，et al. Bi_2O_2Se as a novel co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. Chemical Engineering J.，2020，400：125931.

[21] Li M Q，Dang L Y，Wang G G，et al. Bismuth oxychalcogenide nanosheet：Facile synthesis，characterization，and photodetector application[J]. Adv. Materials Technologies，2020，5(7)：202000180.

[22] Yang H，Chen W，Zheng X，et al. Near-infrared photoelectric properties of multilayer Bi_2O_2Se nanofilms[J]. Nanoscale Res. Lett.，2019，14(1)：371.

作者简介：

陈雨田(1996－)，男，硕士生，主要从事铋基半导体材料 Bi_2O_2Se 光电探测性能的研究；

王金忠(1970－)，男，博士，教授，博士生导师，主要从事二维Ⅵ族铋化物异质结宽波段光电探测材料方面的研究。