

二维过渡金属硫属化合物的激光发射

郑 婷, 南海燕, 吴章婷, 倪振华

东南大学物理系, 江苏 南京 211189

摘要 以二硫化钼(MoS_2)为代表的二维过渡金属硫属化合物(TMDs)具有随厚度/层数变化的光学和电学性质, 并且展示出独特的激子效应和较高的光学量子产率, 在光电子器件中具有很好的应用前景。近年来, 基于 TMDs 材料的光学性质和光电子器件的研究进展迅速, 如通过电场、化学掺杂、缺陷等方式实现了对光致发光(PL)的调控, 并极大地提高了 PL 发射量子产率; 基于 TMDs 边带异质结和垂直异质结的 LEDs 被广泛研究并获得了较高的光发射效率; 以 TMDs 作为增益介质, 并将其与微盘、光子晶体空腔等耦合实现了低阈值激光发射。从 TMDs 的结构和光学性质出发, 总结了 TMDs 材料 PL 的调控手段及效果, 并介绍 TMDs 中激光发射的研究进展, 最后对基于 TMDs 的激光发展进行了展望。

关键词 材料; 激光; 过渡金属硫属化合物; 荧光

中图分类号 O439 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.040003

Laser Emission on Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides

Zheng Ting, Nan Haiyan, Wu Zhangting, Ni Zhenhua

Department of Physics, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 211189, China

Abstract Two-dimensional transition metal dichalcogenides (TMDs) such as MoS_2 have different optical and electrical properties with the change of thickness and layer number, and exhibit unique excitonic behavior and high optical quantum efficiency, thus they have great potential applications in optoelectronic devices. Recently, there are great progresses on the studies of optical properties and related optoelectronic devices of TMDs. For example, the photoluminescence (PL) of TMD materials can be modulated through the electric field, chemical doping and defects engineering, and the PL quantum efficiency is greatly enhanced. The LEDs based on lateral and vertical heterojunctions stacked by TMD materials are extensively investigated and the high light emission efficiency is demonstrated. The laser emission with low threshold is also realized using TMDs as gain medium and integrated with micro disk and photonic crystals. This review starts from the structures and optical properties of TMDs, summarizes PL modulation methods and effects of TMD materials, introduces the research progresses of laser emission of TMDs, and finally the laser future development based on TMDs is prospected.

Key words materials; laser; transition metal dichalcogenides; photoluminescence

OCIS codes 160.6990; 140.3390; 140.5960

1 引言

层状材料自古存在, 对其进行系统的研究也已有 150 多年的历史。研究发现, 当样品层数减少到一定程度时, 其物理特性受到限制, 展现出与块体样品不同的性质^[1]。这种受到二维物理限制的层状材料被称为二维层状材料。在众多二维层状材料中, 人们最先认识和研究的是石墨烯。石墨烯具有超高的载流子迁移率、宽波段光学吸收率、优异的力学和热传导性能。但是, 石墨烯为零带隙材料, 在一定程度上限制了其在光电子器件中的应用^[2-3]。另一类被广泛关注的二维层状材料为二维过渡金属硫属化合物(TMDs), 这类材料从

收稿日期: 2016-09-18; **收到修改稿日期:** 2016-10-27

基金项目: 国家自然科学基金(61422503, 61376104)、中央高校基本科研业务费专项资金(3207026405)

作者简介: 郑 婷(1993—), 女, 硕士研究生, 主要从事光电子学方面的研究。E-mail: zhengtingdn@163.com

导师简介: 倪振华(1982—), 男, 博士, 教授, 主要从事光电子学方面的研究。E-mail: zhni@seu.edu.cn(通信联系人)

厚层变成单层时出现从间接带隙到直接带隙的转变,并展现出独特的光学、电学和力学性质^[4-5],在纳米电子学和光电子学领域具有很好的应用前景。TMDs 独特的激子效应对基础研究和应用都具有重大的意义,如单层 TMDs 相对厚层 TMDs 具有更高的光量子产率^[1,4],单层 TMDs 材料具有较小的激子有效玻尔半径(1 nm)和较大的激子结合能(0.96 eV)^[6],偶极子取向的二维特征使激子发射具有各向异性^[7]等。

单层 TMDs 的高光致发光(PL)量子产率、高迁移率等性质,使其成为各类光电子器件的热门材料。研究发现,通过电场、化学掺杂和缺陷等方式可以实现对其 PL 发射的调控^[8-11],PL 强度可提高近 100 倍。而基于 TMDs 电致发光(EL)的 LED 光子发射速率可高达 $1.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ^[12],室温下外部电子产率高于 1%^[13],低温下甚至能达到 8.4%。目前,基于 TMDs 的激光发射也获得了较快的发展,将单层 TMDs 作为增益介质,不仅获得了 27 nW 的超低阈值激光^[14],还证实了在室温下实现激光发射的可能性^[15]。除此之外,单层 TMDs 在光伏器件、晶体管、光探测器、记忆装置^[16]等领域也展现了较好的应用前景。

本文对 TMDs 的性质以及其在激光发射方面的研究进展进行了综述。首先介绍 TMDs 的晶体结构和能带结构、光学性质(包括激子效应)以及对其 PL 强度的调控;其次对 TMDs 在激光发射方面的应用和发展进行了总结;最后对 TMDs 在激光中的应用进行了展望。

2 TMDs 的基本特性

2.1 TMDs 的晶

TMDs 优异的光学、电学和力学等性质是由其独特的结构所决定的,其基本化学式为 MX_2 ,式中 M 表示 VI 族元素(例如 Mo、W 或 We)或 V 族元素(Ta、Nb 或 V),X 为硫族元素(S、Se 或 Te)。本文主要介绍 MoS_2 的晶体结构。如图 1(a)所示, MoS_2 具有层状结构,每一层都是典型的三明治结构,由两层硫族元素原子夹着一层过渡金属原子所构成。该结构中,每层 MoS_2 之间的连接通过层间范德华力相互作用实现,层间距为 0.65 nm。由于堆叠方式不同, MoS_2 可以形成两种晶体结构,即三角棱柱型(2H)和八面体型(1T),其中 2H 型为半导体,1T 型为金属^[17][图 1(b)]。

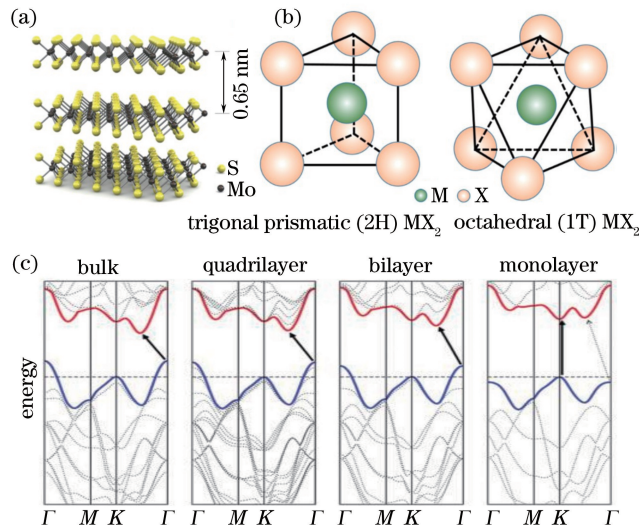


图 1 分子式为 MX_2 的 TMDs 的晶体结构。(a) MoS_2 晶体的三维原子模型^[18]; (b) 2H- MX_2 和 1T- MX_2 的晶胞结构^[18]; (c) 块体、四层、两层和单层 MoS_2 的能带结构^[4]

Fig. 1 Crystal structures of TMDs with a typical formula of MX_2 . (a) Three-dimensional atomic model of MoS_2 crystal structure^[18]; (b) unit cell structures of 2H- MX_2 and 1T- MX_2 ^[18]; (c) band structures of bulk, quadrilayer, bilayer and monolayer of MoS_2 ^[4]

理论研究表明,原子级薄的 TMDs 膜的低能电子态取决于晶体的厚度。大多数块状和厚层 TMDs(如 MoS_2 、 WS_2 、 MoSe_2 等)的导带最小值在布里渊区的 K 和 Γ 的中间,而价带的最大值在 Γ 点,从而形成间接带隙。当层数减少到单层时,因二维系统的量子限域效应使得 TMDs 的导带底和价带顶都在 K 点,所以很多单层 TMDs 是直接带隙半导体。图 1(c)为块体、四层、两层和单层 MoS_2 的电子能带图,块体、四层和两

层 MoS_2 具有间接带隙,而单层 MoS_2 则变为直接带隙^[4]。而同为 TMDs 成员的 ReS_2 ,由于 1T 结构的派尔斯畸变层间耦合变得很弱,从而展现出了不同的性质。块状 ReS_2 和单层 ReS_2 一样都具有直接带隙,且带隙值相差也非常小,块状 ReS_2 带隙值为 1.35 eV,单层 ReS_2 为 1.43 eV^[19],这与其他 TMDs 材料具有的带隙对厚度的强烈依赖性形成了鲜明的对比。

2.2 单层 TMDs 的光学性质

2.2.1 TMDs 中的激子效应

半导体导带内的电子和价带内的空穴之间存在着库仑相互作用,使电子和空穴形成束缚对,被称为激子。自从激子理论建立以来,人们陆续在各种半导体材料中发现激子现象,推动了光电子学的发展。 ZnO 的激子束缚能为 60 meV,从而使激光在室温下得以实现^[19];半导体量子阱的激子束缚能使其 LEDs 外部电子产率高于 1%^[13];TMDs 中的激子因为空间限制和面内取向激子的介电屏蔽减弱而产生更强的库仑相互作用,从而使 TMDs 的激子束缚能远大于传统半导体的激子束缚能。研究发现,单层 MoS_2 的激子束缚能约为 0.6 eV^[8];单层 WSe_2 的激子束缚能为 0.37 eV^[20],比半导体量子阱的激光束缚能大一个数量级。周围环境的扰动(如温度)相对于 TMDs 的束缚能小很多,因而 TMDs 的光学特性主要为激子特性,从而使 TMDs 成为研究激子效应的理想材料。

TMDs 中激子的类型很多:1) 由一个电子和一个空穴构成的自由激子;2) 由两个电子和一个空穴(或两个空穴和一个电子)构成的带电激子;3) 由两对电子-空穴对构成的双激子;4) 样品中有缺陷存在时被缺陷所束缚的束缚激子。图 2(a1)和图 2(a2)分别是在门电压下自由激子与带电激子相互转化的示意图和自由激子增多时形成双激子^[21]的示意图。每种激子的束缚能存在差异,因此在 PL 光谱中可以分辨出各种激子的 PL 峰。图 2(a3)中, X^- 、 X^+ 、 P_0 、 P_1 至 P_3 分别表示 WSe_2 中自由激子、带电激子、双激子和束缚激子的 PL 峰^[22]。各类激子的 PL 强度会随着外界条件的不同发生变化。自由激子和带电激子的 PL 强度随着温

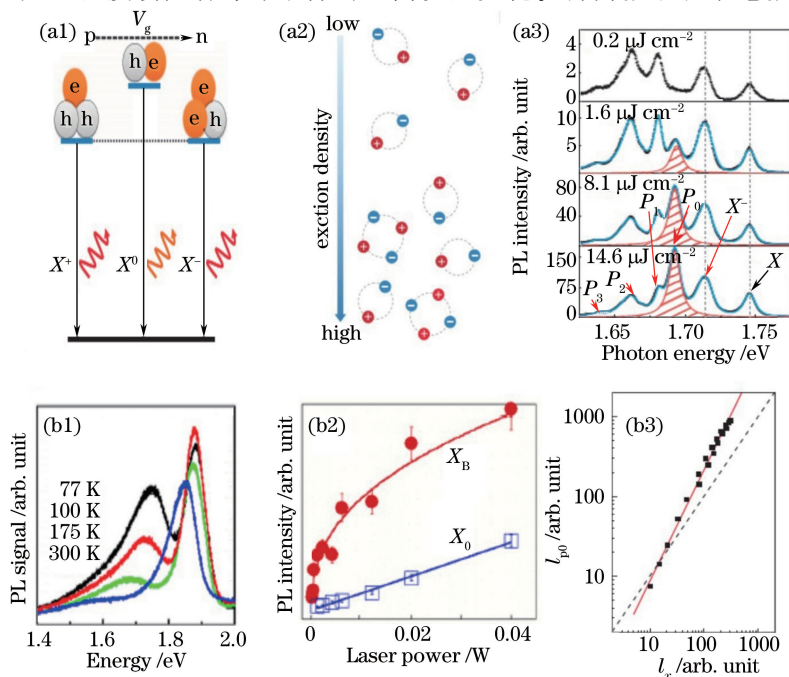


图 2 TMDs 中的激子效应。门电压下自由激子与(a1)带电激子、(a2)双激子的相互转化^[21], (a3)单层 WSe_2 的 PL 光谱图^[22]; 不同温度下单层 MoS_2 的(b1)PL 光谱图^[23]、(b2)自由激子(X_0)和束缚激子(X_B)峰强随激光功率的变化^[23], (b3)不同激发强度下双激子 PL 强度变化曲线^[23]

Fig. 2 Exciton effect in TMDs. Gate-dependent transitions between free excitons and (a1) trions, (a2) biexcitons^[21], (a3) PL spectra of monolayer WSe_2 ^[22]; (b1) PL spectra of monolayer MoS_2 at different temperatures^[23], (b2) integrated PL intensity of bound excitons (X_B) and free excitons (X_0) as a function of excitation laser power^[23], (b3) PL intensity of biexcitons as a function of excitation laser intensity^[23]

度升高而下降^[10],如图 2(b1)所示^[23]。对于束缚激子和双激子来说,由于束缚能较小,当 K_b (K_b 是玻尔兹曼常数)值接近或大于激子电离能时,激子会因热激发而发生分解,因此,只有在低温下才能观测到清晰的束缚激子发光。除了温度以外,外界激发也是影响激子 PL 的重要因素。图 2(b2)为自由激子(X_0)和束缚激子(X_B)峰强随激发功率的变化曲线,自由激子的峰强随着激发功率几乎呈线性变化,而束缚激子则随着激发功率的增加,缺陷态逐渐被激子所填满导致 PL 强度达到饱和^[23]。而对于双激子来说,PL 强度(I_{P0})与激光强度(I_x)呈超线性关系^[23], I_{P0} 正比于 I_x^α , $\alpha = 1.39$,如图 2(b3)所示。

2.2.2 单层 TMDs 的荧光发射及其调制

从 TMDs 的能带结构可以看出,单层 TMDs 为直接带隙半导体,电子跃迁和复合过程不需要声子或缺陷散射等参与;另外,由于单层 TMDs 介电常数比厚层的要小得多^[24],其激子束缚能较厚层 TMDs 的束缚能大(通过理论计算得到单层 MoS_2 基态的激子束缚能为 0.897 eV,两层的为 0.424 eV)^[24]。因此,单层直接带隙 TMDs 的 PL 强度可比块体的强度大几个数量级^[25]。Splendiani 等^[4]首次通过剥离 MoS_2 证实了这一现象, MoS_2 的 PL 强度随着层数增加而减小,单层 MoS_2 的荧光最强,块体 MoS_2 的 PL 近乎消失。随后,研究也发现,机械剥离的 WS_2 和 WSe_2 也存在着随着层数减少至单层从间接带隙到直接带隙的转变,并伴随着 PL 强度从 100 倍至 1000 倍的增强,同时也证明了单层 WS_2 和 WSe_2 的 PL 发射效率比 MoS_2 的高(MoS_2 的量子产率仅为 4×10^{-3})^[26]。其他 TMDs 材料(如 ReS_2 等)的荧光性质也得到了广泛的研究^[27-28]。

此外,单层 TMDs 的 PL 受很多因素的影响。以 MoS_2 为例,由于 MoS_2 存在点缺陷、晶界缺陷和位错等^[29-30]缺陷区域,使 MoS_2 具有强的 n 型掺杂,从而导致 PL 发射由带负电的 trion 所主导,同时,缺陷还提供了非辐射复合通道,从而减小 MoS_2 的 PL 强度^[29,31]。另外, MoS_2 的非故意掺杂(如衬底等所导致)、表面吸附水等分子、应力等也会影响其 PL 强度^[32]。TMDs 的 PL 强度在光学以及光电子学的实际应用中占据重要的地位,因此很多研究工作都致力于对 TMDs 材料的 PL 强度进行调控,提高其发光量子效率。接下来主要从电场、化学掺杂和缺陷工程三方面对单层 TMDs 的 PL 强度调控进行介绍。

1) 电场调控。 单层 TMDs 材料存在较多的空位缺陷, MoS_2 主要是硫空位,所以电子浓度很高,多余的电子会与自由激子结合形成 trion。而 trion 的辐射复合速率远比自由激子的小^[33],发光效率要比自由激子的低。实验中可以利用加门电压的方式向材料中注入空穴,从而实现 trion 与自由激子之间的转换,达到对 PL 强度调控的效果。图 3(a1)给出了在 -70、-40、-10、30、50 和 80 V 门电压下的 PL 光谱,其中虚线表示激子和 trion 对应的能量。从 PL 光谱中可以看到门电压从 80 V 到 -70 V 变化时,PL 强度实现了 7 倍左右的增强。图 3(a2)是自由激子和 trion 的 PL 强度随门电压的变化关系,trion 的 PL 强度几乎不随着门电压变化而变化,而自由激子的 PL 强度随着门电压有两个数量级左右的变化,因此外加电场可通过直接影响自由激子的 PL 强度实现对 TMDs 的 PL 强度的调控。

2) 化学掺杂调控。 除通过电场实现 trion 和自由激子的转换外,以分子吸附的形式注入或抽取电子也可以达到相同的效果。对于本征 n 型的 MoS_2 来说,利用 p 型化学分子掺杂可以抽取电子,使 PL 由 trion 复合转变成激子复合来主导。 H_2O 和 O_2 就属于常见的 p 型分子。实验中,在吸附 H_2O 和 O_2 之前一般会将单层 TMDs 进行热处理以去除有机残留物,这一过程中也可能在单层 TMDs 中产生低密度的硫族元素空穴,使 PL 强度对 H_2O 和 O_2 更敏感。如图 3(b)所示^[9],将热退火处理过的单层 MoS_2 暴露在 H_2O (7T)、 O_2 (200T)、或同时暴露在 H_2O 和 O_2 (760T)中,PL 强度分别提高了 10、35 和 100 倍。

除了 H_2O 和 O_2 等 p 型分子可以提高自由激子的发光强度以外,利用一些化学分子也可以对 MoS_2 缺陷区域进行钝化处理或修复以去除由缺陷引起的非辐射复合,从而使 PL 强度得到提高。例如,三氟甲烷-磺酰亚胺(TFSI)作为一种非氧化的有机酸可以去除 MoS_2 表面吸附的水、羟基、氧气和其他污染物,从而使 MoS_2 表面的硫原子重新分布而减少硫空位,钝化缺陷区域,发光量子产率超过 95%^[11]。

3) 缺陷调控。 缺陷是 MoS_2 的非辐射复合中心,会降低 PL 强度,但同时也可能在缺陷周围形成局域化激子,使 PL 产生非常稳定的增强效果。研究表明, O_2 容易在缺陷处实现化学吸附,且 O_2 与 MoS_2 的 S 空位之间电荷转移增强。电荷转移发生在缺陷处时,缺陷成为空穴局域中心,自由电子或 trion 与空穴结合形成局域化的激子,可以避免非辐射复合,使 PL 产生非常稳定且可控的增强效果。实验利用 350 °C 退火处理 MoS_2 ,其 X 射线光电子能谱(XPS)与原样品类似[图 3(d)^[10]],但 $\text{O}1s$ 峰稍微比原样品强。说明这一过

程实现了 O_2 的物理吸附,从而使 MoS_2 的 PL 强度得到 6 倍左右的增强。但物理吸附并不稳定,抽真空后 O_2 会脱落,PL 强度下降。当退火温度升高到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, O_2 分子代替硫空位与钼原子成键,形成化学吸附,PL 强度不仅有几十到上百倍稳定的增强,而且这种吸附非常稳定,如图 3(c1)所示^[10],其中,B 为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理;C、D 为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理。

除不同温度的热退火处理可引入缺陷之外,利用 O_2 Plasma 处理也能够 在 MoS_2 中引入 S 空位缺陷^[23,34]。经过 O_2 Plasma 处理过的 MoS_2 的 XPS 中出现了 Mo^{6+} 这一氧化状态,并且 MoS_2 中氧浓度大幅提高,这可以证明 Mo-O 键的形成[图 3(d)^[10]],即在 MoS_2 中实现了氧的化学吸附,从而增强 PL 强度。随着 Plasma 处理时间的增加,PL 强度逐渐增强,到 31 s 时 PL 强度达到原来的 10 倍左右[图 3(c2)^[10]]。目前,引入缺陷并进行缺陷改性已经成为调制 PL 强度的有效手段,van der Zande 等^[35]通过引入晶界缺陷也实现了 PL 强度的增强,在双晶界处 PL 量子产率有 50% 的淬灭,而在倾斜晶界处有 100% 的增强。

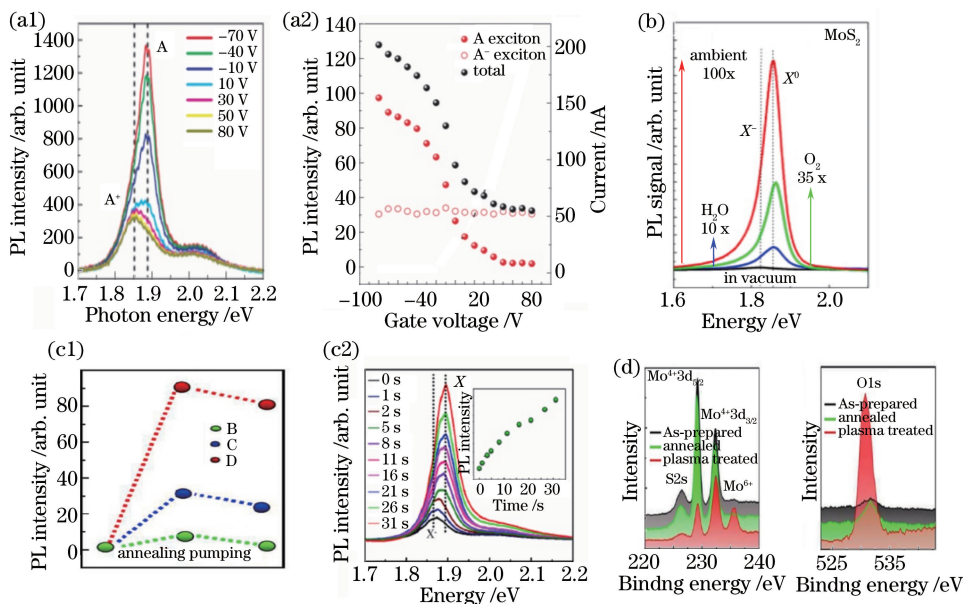


图 3 TMDs 的 PL 发射及其调控。单层 TMDs 在不同门电压下的(a1)PL 光谱^[8]、(a2)自由激子和带电激子 PL 强度变化图；(b)单层 MoS_2 经热退火处理后暴露在不同气体中的 PL 光谱^[9]；(c1)不同温度热退火处理和抽真空处理^[10]后、(c2)不同时间 O_2 Plasma 处理后的 PL 强度变化图^[10]；(d)经过不同处理的 MoS_2 中 $Mo3d$ 和 $S2s$ 能级的 XPS^[10]

Fig. 3 PL emission and modulation in TMDs. (a1) PL spectra, (a2) PL intensity of excitons and trions of monolayer TMDs with different gate voltages^[8] ; (b) PL spectra of thermally annealed monolayer MoS_2 exposed to different gases^[9] ; (c1) PL spectra throughout the annealing with different temperatures and vacuum processings^[10] , (c2) PL spectra after O_2 plasma irradiation with different durations^[10] ; (d) XPS spectra of $Mo3d$ and $S2s$ levels of MoS_2 with different treatment^[10]

3 TMDs 的激光发射

PL 是第一激发态最低振动能级的粒子向基态各振动能级跃迁而产生的光,实质是高能级粒子自发辐射而发出的光。处于高能级上的粒子除了自发辐射外,还会发生受激辐射,即当高能级激发态粒子受到一个能量接近高低能级之差的光子激发时,会向低能级跃迁并引发出一个与激发光子完全相同的光子。如果大量粒子处于高能级,一个粒子受激辐射后产生两个完全相同的光子,这两个光子再去激发其他的高能级粒子能产生 4 个相同粒子,这样下去就产生了光放大效果。在这种受激过程中产生并被放大的光就是激光。因此,激光具有强度大、相干性、方向性和单色性好等特点。激光器一般由三部分构成,即提供能量的激励源、实现光放大的增益介质和实现光放大和模式选择的谐振腔。增益介质的量子产率对于激光发射来说具有重要的意义。高量子产率的材料在相同激发条件下可以得到很高的激光强度,同时也会降低抽运能量阈值。单层 TMDs 的电子能带结构的量子限制效应和晶格对称性使其具有较高的量子产率^[1,4],并且还可以通过电场

等方式进行调控,从而使得以其作为增益介质实现低阈值和低功耗激光成为可能。

但是,正如前面所说,实际情况下,单层 TMDs 的实际量子产率仍然比较低。例如,对于在衬底上的单层 MoS₂ 来说,非辐射复合速率 $1/\tau_{nr}$ 远远大于自发辐射速率 $1/\tau_r$ ^[1](室温下 SiO₂ 衬底上的单层 MoS₂, τ_{nr} 和 τ_r 的数量级分别为 100 ps 和 10 ns),从而使得一般情况下单层 MoS₂ 的量子产率仅在 10^{-2} 左右^[36],不能满足产生激光的要求。由于 PL 是自发辐射发射出的光,相干性不好,从而也限制了 TMDs 在激光中的应用。研究发现,将量子点插入光子晶体空腔(PCC)中,并利用 Purcell 效应可以得到超低阈值的纳米尺寸激光^[37-39]。但是,这些结构在实际应用时存在一些缺陷,如量子点的位置是任意的,组成也有所变化^[39],尤其是这些结构难以实现电流注入以及与电子电路的兼容性^[38-39]。如果将单层 TMDs 铺在 PCC 上,不仅可以利用 Purcell 效应大大缩短辐射复合时间,提高单层 TMDs 的自发辐射速率^[36],还可以利用单层 TMDs 与 PCC 耦合产生单色性较好的光,从而避免量子点不易与外部电路兼容等缺点。

如图 4(a)~(c)所示^[36],单层 MoS₂ 被直接转移到镀了 138 nm GaP 薄膜的 PCC 上。谐振腔为 L3 型[图 4(a)],在 600~700 nm 之间存在谐振模式,正好与单层 MoS₂ 的 PL 光谱重叠^[36],从而使得两者可以发生耦合。图 4(d)为 532 nm 激光照射下 MoS₂ 的 PL 空间映射图,图中标出的 4 个区域(1 为空腔处,2 为空腔缺陷处,3 为沟槽处,4 为厚 GaP 薄膜处)的 PL 光谱如图 4(e)所示。区域 3 展示的是单层 MoS₂ 的 PL 光谱。由空腔缺陷(区域 2)处的 PL 光谱可以发现,由于平面内光子带隙与单层 MoS₂ 的 PL 有重叠,从而抑制了 MoS₂ 平面内的光发射通道,导致垂直于平面方向的自发辐射增强。在空腔(区域 1)处,由于存在 MoS₂ 与空腔的谐振和 Purcell 效应,起到光子通量放大的效果,因此 PL 强度进一步加强。PL 光谱在 655.4 nm 和 656.9 nm 处的两个峰,就是 L3 腔的谐振模式。研究发现,MoS₂ 与空腔耦合得到的 PL 还具有很好的偏振性,如图 4(f)所示,其中, ϕ 为空腔 y 轴与偏振方向的夹角。这一结果满足了激光强度大、偏振性好等特点,为激光的产生提供了可能性。

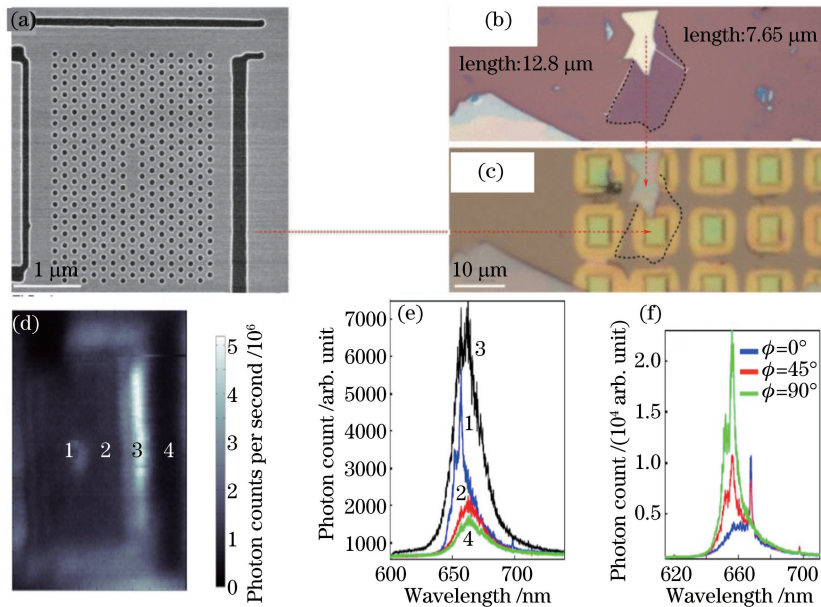


图 4 (a)~(c)结构装置示意图;(d) 532 nm 激光,50 μ W 功率激发下单层 MoS₂ 的 PL 空间映射图;

(e)对应图 4(d)各区域的 PL 光谱;(f) MoS₂ 与空腔耦合的 PL 光谱的偏振性^[36]

Fig. 4 (a)~(c) Diagram of structuring the device; (d) PL spatial mapping excited by laser with length 532 nm and power 50 μ W; (e) PL spectra corresponding to locations of Fig. 4(d); (f) polarization characteristics of the cavity-coupled MoS₂ PL spectra^[36]

在以上理论研究基础上,Wu 等^[14]提出了一种在 TMDs 中产生激光的方式。选择具有合适的带宽和相对较高量子产率的单层 WSe₂ 作为增益介质,将它铺在 L3 型 PCC 上。PCC 的谐振模式在 740 nm 左右,与单层 WSe₂ 的 PL 光谱有重叠,两者发生耦合,具体结构如图 5(a1)所示^[14]。PCC 下面有一层厚为 125 nm 的 GaP 薄膜,比之前实验中不能产生激光的系统的薄膜厚度要薄^[40]。光学厚度与晶格常量比值的改变,提

高了侧壁的垂直程度,从而减小了单层 WSe_2 与平板 TM 模式的耦合^[41],提高了空腔 Q 值。在 80 K 条件下,采用 632 nm 连续激光照射,获得了如图 5(a) 所示^[14]的激光光谱。这个光谱在 739.7 nm 处有一尖锐的峰,半峰全宽仅为 0.3 nm,并且空腔模式决定了这个发射光谱是在 y 方向偏振。

将 TMDs 与 PCC 进行耦合,实质上是利用了光子带隙来限制自发辐射的方向,将 TMDs 发光限制在空腔的模式里,从而增强特定方向的自发辐射速率,利用其他结构也可以达到相似的目的^[42]。将单层 WS_2 放在两个圆盘形的介电层 Si_3N_4 与倍半硅氢烷(HSQ)之间,形成了一种回音壁模式,实现了强光学限制。这种强限制增强了电子与空穴的相互作用力,从而使它们的结合能增大,激子化程度加强,继而光学增益增加,PL 峰变窄。另外,PL 线宽与抽运强度也有关系,当抽运强度可以引起激光振荡时,就会出现线宽减小效应。如果系统 Q 值很低,则谐振器耗散会阻碍激光的产生,因此高 Q 值系统更容易实现激光振荡,从而减小线宽^[42]。

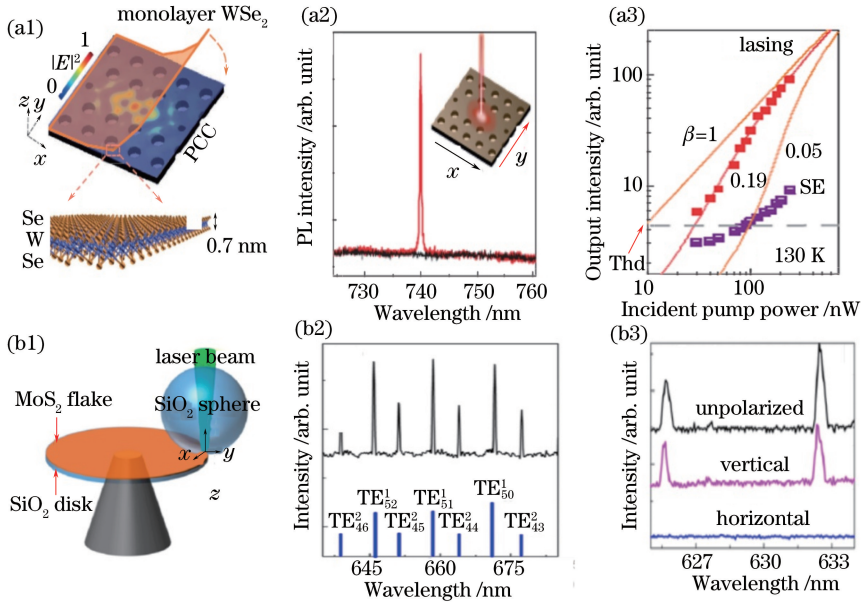


图 5 (a1)单层 WSe_2 与 PCC 耦合结构图^[14]; (a2) 80 K 下结构 PL 光谱图^[14]; (a3) PL 强度随抽运功率的变化^[14];
(b1)微球/ MoS_2 /微盘结构^[15]; (b2)激发光为 $100 \mu\text{W}$ 的回音壁模式(蓝色)及其减去背景自发辐射后的模式光谱^[15]; (b3) PL 的偏振性^[15]

Fig. 5 (a1) Structure of WSe_2 coupled with PCC^[14]; (a2) PL spectrum at 80 K^[14]; (a3) PL intensity as a function of pump power^[14]; (b1) structure of microsphere/ MoS_2 /microdisk^[15]; (b2) whispering gallery modes (blue) and spectrum after subtracting the background spontaneous emission^[15]; (b3) polarization of PL^[15]

以上两种激光发射选择单层 WS_2 和 WSe_2 作为增益介质,这是因为它们的高量子产率,但是基于单层 MoS_2 的光子器件易受俄歇效应的影响而使载流子浓度降低,从而影响其发光。这一俄歇效应对 4 层 MoS_2 的影响并不是很大,并且当 MoS_2 层数小于 5 时在室温下就会出现与单层可比拟的热发光^[43-44],这为室温下的激光产生提供了可能性。Salehzadeh 等^[15]利用 4 层 MoS_2 作为增益介质,得到比单层 MoS_2 更有效的辐射跃迁,实现了室温下的激光发射。实验将 MoS_2 放在独立的微盘与微球中间^[15],结构如图 5(b1)所示,微盘的直径和厚度分别为 $15 \mu\text{m}$ 和 340 nm 左右,微球的直径约为 $7.7 \mu\text{m}$ 。微球提供了微透镜效应,可以在较低的抽运功率下增大载流子的产生效率。图 5(b2)为该结构在 N_2 环境下,激发功率为 $100 \mu\text{W}$ 时,减去背景自发辐射之后的激光模式光谱以及计算得出的模式位置,光谱包括第一、二级横向电场偏振模式^[15]。图 5(b3)证明了所观察到的激光模式都是具有偏振性的^[15]。

目前,通过 TMDs 与空腔等结构的耦合已经实现了激光发射,其强度和偏振性也得到有效提高。出于降低消耗而更易于实现激光发射的目的,激光的阈值也值得研究。Purcell 效应使自发辐射强度增大,这对于与微米或纳米空腔耦合的增益介质的激光阈值有很大的影响,它将一部分值为 β (β 为输出与输入能量的比值)的自发辐射从自由空间模式转向空腔模式,从而增强光与物质的相互作用^[41],因此 β 成为衡量激光阈

值的品质因数。Wu 等^[14]实验得到 β 为 0.19, 130 K 条件下的阈值仅为 27 nW [图 5(a)^[14]]。Ye 等^[42]的结构 β 约为 0.5, 阈值为 5~8 MW/cm²。利用金属介电层的表面等离子激元极化进行光学限制的理论研究, 得到结构在 300 K 下的 β 为 0.376, 阈值为 0.62 μ W^[45]。Yokoyama 等^[46]发现, 随着 β 增加, 自发辐射与受激辐射之间跃迁就会连接在一起, 这时激光阈值会减小, 当 β 趋向于 1 时, 激光阈值消失。因此, β 与结构的设计密切相关, 可以通过优化结构调控 β 值, 进而减小阈值。

4 结束语

主要介绍了过渡金属硫属化合物(TMDs)材料的晶体结构和能带结构, 以及 TMDs 独特的光学性质和激子效应。TMDs 中具有多种激子, 且激子的束缚能比传统半导体的大一个数量级, 因此具有较高的量子产率。单层 TMDs 由于具有直接带隙, 光致发光(PL)强度比块体的大几个数量级, 并且可通过电场、化学掺杂、缺陷等方法大幅提升其 PL 强度。另外, 还总结了基于 TMDs 的激光发射, 利用 TMDs 作为增益介质, 与空腔进行耦合, 从而增强激光强度, 降低激发阈值。尽管 TMDs 的光电子应用研究已经取得了快速的发展, 但在以下几方面还有很大的提升空间: 1) 众多研究表明, 本征 TMDs 材料存在缺陷并限制其性能, 因此, 利用掺杂等方法对缺陷进行修复以及缺陷改性是一个值得研究的方向; 2) 电致发光(EL)器理论上可以实现, 但主要存在两方面的限制, 即 EL 强度比较低和线宽比较大。EL 强度可以利用对 TMDs 材料的光学调制(如化学掺杂、电场调控、缺陷工程等)来增强, 线宽可以利用 TMDs 的单光子发射并使之与 PCC 耦合变小。单光子发光的线宽仅为 130 μ eV, 耦合之后得到的激光单色性更好。

参 考 文 献

- [1] Mak K F, Lee C, Hone J, *et al.* Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(13): 136805.
- [2] Li J L, Tang B, Yuan B, *et al.* A review of optical imaging and therapy using nanosized graphene and graphene oxide [J]. *Biomaterials*, 2013, 34(37): 9519-9534.
- [3] Mak K F, Ju L, Wang F, *et al.* Optical spectroscopy of graphene: from the far infrared to the ultraviolet[J]. *Solid State Communications*, 2012, 152(15): 1341-1349.
- [4] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, *et al.* Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂ [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(4): 1271-1275.
- [5] 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.
- [6] Qiu D Y, Da Jornada F H, Louie S G. Optical spectrum of MoS₂: many-body effects and diversity of exciton states[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(21): 216805.
- [7] Schuller J A, Karaveli S, Schiros T, *et al.* Orientation of luminescent excitons in layered nanomaterials[J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(4): 271-276.
- [8] Mak K F, He K, Lee C, *et al.* Tightly bound trions in monolayer MoS₂ [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(3): 207-211.
- [9] Tongay S, Zhou J, Ataca C, *et al.* Broad-range modulation of light emission in two-dimensional semiconductors by molecular physisorption gating[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2831-2836.
- [10] Nan H, Wang Z, Wang W, *et al.* Strong photoluminescence enhancement of MoS₂ through defect engineering and oxygen bonding[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 5738-5745.
- [11] Amani M, Lien D H, Kiriya D, *et al.* Near-unity photoluminescence quantum yield in MoS₂ [J]. *Science*, 2015, 350(6264): 1065-1068.
- [12] Ross J S, Klement P, Jones A M, *et al.* Electrically themally excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe₂ p-n junctions[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(4): 268-272.
- [13] Withers F, Del Pozo-Zamudio O, Mishchenko A, *et al.* Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(3): 301-306.
- [14] Wu S, Buckley S, Schaibley J R, *et al.* Monolayer semiconductor nanocavity lasers with ultralow thresholds [J]. *Nature*, 2015, 520(7545): 69-72.

- [15] Salehzadeh O, Djavid M, Tran N H, *et al.* Optically pumped two-dimensional MoS₂ lasers operating at room-temperature[J]. Nano Letters, 2015, 15(8): 5302-5306.
- [16] Li H, Wu J, Yin Z, *et al.* Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets[J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(4): 1067-1075.
- [17] Lin Y C, Dumcenco D O, Huang Y S, *et al.* Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered MoS₂ [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(5): 391-396.
- [18] Lv R, Robinson J A, Schaak R E, *et al.* Transition metal dichalcogenides and beyond: synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets[J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 48(1): 56-64.
- [19] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(4): 041301.
- [20] He K, Kumar N, Zhao L, *et al.* Tightly bound excitons in monolayer WSe₂ [J]. Physical Review Letters, 2014, 113(2): 026803.
- [21] Ross J S, Wu S F, Yu H Y, *et al.* Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor[J]. Nature Communications, 2013, 4: 1474.
- [22] You Y M, Zhang X X, Berkelbach T C, *et al.* Observation of biexcitons in monolayer WSe₂ [J]. Nature Physics, 2015, 11(6): 477-481.
- [23] Tongay S, Suh J, Ataca C, *et al.* Defects activated photoluminescence in two-dimensional semiconductors: interplay between bound, charged, and free excitons[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 2657.
- [24] Cheiwchanchamnangij T, Lambrecht W R L. Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS₂ [J]. Physical Review B, 2012, 85(20): 205302.
- [25] Zeng H, Cui X. An optical spectroscopic study on two-dimensional group-VI transition metal dichalcogenides [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(9): 2629-2642.
- [26] Zhao W J, Ghorannevis Z, Chu L Q, *et al.* Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS₂ and WSe₂ [J]. ACS Nano, 2012, 7(1): 791-797.
- [27] Jariwala B, Voiry D, Jindal A, *et al.* Synthesis and characterization of ReS₂ and ReSe₂ layered chalcogenide single crystals[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(10): 3352-3359.
- [28] Huang C C, Kao C C, Lin D Y, *et al.* A comprehensive study on the optical properties of thin gold-doped Rhenium disulphide layered single crystals[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2013, 52(4S): 04CH11.
- [29] Zhou W, Zou X, Najmaei S, *et al.* Intrinsic structural defects in monolayer molybdenum disulfide[J]. Nano Letters, 2013, 13(6): 2615-2622.
- [30] Yu Z G, Zhang Y W, Yakobson B I. An anomalous formation pathway for dislocation-sulfur vacancy complexes in polycrystalline monolayer MoS₂ [J]. Nano Letters, 2015, 15(10): 6855-6861.
- [31] Hong J H, Hu Z X, Probert M, *et al.* Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers[J]. Nature Communications, 2015, 6: 6293.
- [32] Zafar A, Nan H Y, Zafar Z, *et al.* Probing the intrinsic optical quality of CVD grown MoS₂ [J]. Nano Research, 2016, 9(6): 1752-1762.
- [33] Shi H, Yan R, Bertolazzi S, *et al.* Exciton dynamics in suspended monolayer and few-layer MoS₂ 2D crystals[J]. ACS Nano, 2013, 7(2): 1072-1080.
- [34] Komsa H P, Kotakoski J, Kurasch S, *et al.* Two-dimensional transition metal dichalcogenides under electron irradiation: defect production and doping[J]. Physical Review Letters, 2012, 109(3): 035503.
- [35] van der Zande A M, Huang P Y, Chenet D A, *et al.* Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide[J]. Nature Materials, 2013, 12(6): 554-561.
- [36] Gan X, Gao Y, Mak K F, *et al.* Controlling the spontaneous emission rate of monolayer MoS₂ in a photonic crystal nanocavity[J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(18): 181119.
- [37] Strauf S, Hennessy K, Rakher M T, *et al.* Self-tuned quantum dot gain in photonic crystal lasers[J]. Physical Review Letters, 2006, 96(12): 127404.
- [38] Strauf S, Jahnke F. Single quantum dot nanolaser[J]. Laser & Photonics Reviews, 2011, 5(5): 607-633.
- [39] Ellis B, Mayer M A, Shambat G, *et al.* Ultralow-threshold electrically pumped quantum-dot photonic-crystal

- nanocavity laser[J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(5): 297-300.
- [40] Wu S F, Buckley S, Jones A M, *et al.* Control of two-dimensional excitonic light emission via photonic crystal[J]. *2D Materials*, 2014, 1(1): 011001.
- [41] Tanaka Y, Asano T, Akahane Y, *et al.* Theoretical investigation of a two-dimensional photonic crystal slab with truncated cone air holes[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(11): 1661-1663.
- [42] Ye Y, Wong Z J, Lu X, *et al.* Monolayer excitonic laser[J]. *Nature Photonics*, 2015(9): 733-737.
- [43] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, *et al.* Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(11): 699-712.
- [44] Liu X, Galfsky T, Sun Z, *et al.* Strong light-matter coupling in two-dimensional atomic crystals[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(1): 30-34.
- [45] Meng X, Grote R R, Jin W C, *et al.* Rigorous theoretical analysis of a surface-plasmon nanolaser with monolayer MoS₂ gain medium[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(11): 2636-2639.
- [46] Yokoyama H, Brorson S D. Rate equation analysis of microcavity lasers[J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, 66(10): 4801-4805.