

doi: 10.3788/gzxb20164507.0730001

# 单层 MoS<sub>2</sub> 的电调制荧光光谱特性

王亚丽<sup>1</sup>, 林梓愿<sup>2</sup>, 柴扬<sup>2</sup>, 王胜<sup>1</sup>

(1 北京大学 电子学系 纳米器件物理与化学教育部重点实验室, 北京 100871)

(2 香港理工大学 应用物理系, 香港 999077)

**摘要:**采用化学气相沉积法在氧化硅衬底上合成大面积、高质量的单层 MoS<sub>2</sub> 二维材料, 系统表征了材料的光学特性, 并制备出高性能的 n 型场效应晶体管器件. 进一步研究了外加电场对其荧光光谱特性的影响. 结果表明: 在室温条件下, 单层 MoS<sub>2</sub> 的荧光光谱的最强特征峰由 A<sup>-</sup> (带电激子态)、A (本征激子态) 两个发光峰构成, 并且二者的特征能量差约为 35 meV; 通过调节底栅电压, 测得发光峰随着栅压由负变正表现出明显的峰位红移和强度改变, 且两个子峰的强度随栅压变化表现出相反的变化趋势; 外加电场能够有效改变沟道中的载流子浓度, 进而改变单层 MoS<sub>2</sub> 荧光光谱的强度和发光峰形状. 为研究二维材料发光特性的物理机制提供了重要依据, 此外这种器件的大规模制备为其应用于光电子学器件与系统提供了可能.

**关键词:** 纳米材料; 光电器件; 荧光光谱; MoS<sub>2</sub>; 激子; 带电激子; 光调制

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2016)07-0730001-6

## Electrical Control of Photoluminescence Spectrum of Monolayer MoS<sub>2</sub>

WANG Ya-li<sup>1</sup>, LIN Zi-yuan<sup>2</sup>, CHAI Yang<sup>2</sup>, WANG Sheng<sup>1</sup>

(1 Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices, Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871, China)

(2 Department of Applied Physics, the Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China)

**Abstract:** Monolayer molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) with large area and high quality have been grown using Chemical Vapor Deposition (CVD) method. The optical properties of MoS<sub>2</sub> was characterized systematically and high performance n-type field-effect transistors were fabricated. The effect of applied electrical field on photoluminescence (PL) spectrum of monolayer MoS<sub>2</sub> in the devices was also studied. The results showed that the strongest emission peak of the PL spectrum of monolayer MoS<sub>2</sub> consist of two peaks, namely A<sup>-</sup> peak (Charged Exciton) and A peak (Intrinsic Exciton) at room temperature. The energy difference between the two peaks is about 35 meV. The main PL peak shows obvious redshift and intensity change via tuning the back-gate voltage from negative to positive. We also found that the intensity of these two peaks show opposite dependence on the back-gate voltage with spectrum analysis. These results were analyzed and we concluded that the carrier concentration of monolayer MoS<sub>2</sub> can be effectively modulated by applied electrical field, which can further affect the intensity and shape of PL spectrum. These results provide significant basis for the research on the physical mechanism of the optical properties of two-dimensional material. Besides, the large-scale preparation of such devices also make it possible to apply these two dimension materials to optoelectronics devices and systems.

**Key words:** Nanostructured materials; Optoelectronic devices; Photoluminescence spectroscopy; Molybdenum disulfide; Excitons; Charged excitons; Light modulation

**OCIS Codes:** 300.2530; 300.6280; 160.0160; 300.0310; 300.0300; 250.0250

基金项目: 国家自然科学基金 (Nos. 61370009, 61321001, 61302045) 资助

第一作者: 王亚丽 (1991-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米材料的光电器件和光谱特性. Email: wang\_yali@pku.edu.cn

导师 (通讯作者): 王胜 (1977-), 男, 副研究员, 博士, 主要研究方向为纳米光电子器件. Email: shengwang@pku.edu.cn

收稿日期: 2016-02-22; 录用日期: 2016-04-08

<http://www.photon.ac.cn>

## 0 引言

近年来过渡金属硫族化合物(Transition-metal Dichalcogenide, TMDs)受到人们的广泛关注<sup>[1-2]</sup>,其薄层材料是继石墨烯之后的新型二维材料,具有独特的电学与光学特性<sup>[3-4]</sup>. MoS<sub>2</sub> 薄层禁带宽度为 1.2 ~ 1.8 eV<sup>[3-5]</sup>,且禁带宽度随层数的减少而逐渐增大,单层 MoS<sub>2</sub> 直接带隙为 1.8 eV<sup>[2-3]</sup>,在光探测器<sup>[6-7]</sup>、电致发光器件<sup>[8-9]</sup>、光伏太阳能电池等<sup>[10-11]</sup>光电应用领域具有较大的潜在前景.此外,MoS<sub>2</sub> 中较强的自旋轨道耦合作用及打破的反转对称性,使得单层 MoS<sub>2</sub> 成为研究自旋电子学、光电子学的理想材料<sup>[12]</sup>.

单层 MoS<sub>2</sub> 材料中存在较强的量子限制和较弱的电介质屏蔽作用,在室温下能够形成较稳定的光生电子-空穴对,即激子<sup>[13-14]</sup>,因此,单层 MoS<sub>2</sub> 材料具有独特的光学特性.由于是薄层材料,栅极电压可以有效地作用到材料上,从而调节材料中的载流子类型和浓度.此外,当材料中载流子浓度增加时,多余的载流子能够与激子相互作用形成多粒子状态(如带电的激子态),带电激子态的束缚能发生较大改变<sup>[13,16-18]</sup>,对应光学特性也随之改变.

基于单层 MoS<sub>2</sub> 独特的材料结构和能带特点,对其光学特性的调控成为研究热点.人们采用有机分子掺杂<sup>[19]</sup>、量子点掺杂<sup>[20]</sup>、气体吸附与脱附<sup>[21]</sup>等方法改变单层 MoS<sub>2</sub> 的外部环境,从而调节荧光光谱(Photoluminescence, PL).但这些方法中,分子的掺杂会对 MoS<sub>2</sub> 材料形成不可逆的改变,气体和量子点的作用效果存在光学性质控制的不稳定和不均一等问题.此外,前人工作大多采用人工机械剥离法得到的单层 MoS<sub>2</sub> 进行光谱特性研究,虽然材料的质量缺陷少<sup>[6]</sup>,但获得的样品一般面积小,位置难以控制,这些问题对该材料进一步走向应用而言是巨大的限制.随着材料生长方法的进步,采用化学气相沉积法(Cheical Vapor Deposition, CVD)生长的材料面积大、均一性好,同时具有较高的结晶质量、较大的晶胞尺寸以及可控的层数<sup>[22-23]</sup>,为后续的器件制备和光电器件加工提供了更加便利的基础.

本文通过光学显微镜、扫描电子显微镜及光谱表征了化学气相沉积合成的单层 MoS<sub>2</sub> 的形貌及结晶质量,发现获得的单层 MoS<sub>2</sub> 具有大面积、高均一性、大的晶胞尺寸等优势.在此基础上制备出高性能场效应晶体管器件.通过在器件上施加不同的底栅电压,探索

了室温下单层 MoS<sub>2</sub> 的荧光光谱随着电学环境变化而改变的规律及其物理机制.

## 1 实验

所用的 MoS<sub>2</sub> 样品采用化学气相沉积法在氧化硅片(氧化层厚度为 300 nm)上生长.生长基底与原料三氧化钼一同放入管式炉中心,加热至 800 °C 并保持 10 min.同时,原料硫放置在上游部分,使用加热带独立加热至 160 °C 升华.产生的硫蒸汽通过氩气运输至加热中心与三氧化钼反应形成 MoS<sub>2</sub> 并沉积在生长基底<sup>[22]</sup>,得到 MoS<sub>2</sub> 薄膜,通过反应离子刻蚀法将其刻蚀成为相互无连接的条带阵列,作为每个器件的沟道材料.然后通过电子束曝光技术和电子束蒸发镀膜技术,在所刻蚀出的 MoS<sub>2</sub> 条带两端制作钽/金电极,电极厚度为 0.5/45 nm.实验中器件的电学特性通过 Keithly4200 半导体器件参数分析仪测量,光学特性使用紫外-红外共聚焦喇曼光学系统进行表征. MoS<sub>2</sub> 样品的喇曼光谱和荧光光谱测量所用的激发激光器波长为 488 nm,物镜放大倍数为 50 倍,激光的激发功率为 300 W/cm<sup>2</sup>.实验中荧光光谱的积分时间为 10s.所有的测量都在室温(300K)下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 MoS<sub>2</sub> 材料制备与表征

所使用的大面积的均匀单层 MoS<sub>2</sub> 样品制备方法见图 1(a).这种方法获得 MoS<sub>2</sub> 样品是在形成三角形 MoS<sub>2</sub> 岛的前提下晶胞逐渐连接而成<sup>[22]</sup>,通过控制生长条件,平均晶胞尺寸达 75 μm,连续的单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜面积达几平方厘米,见图 1(b)、(c),并且数厘米尺寸衬底上 MoS<sub>2</sub> 的覆盖率高达 85%.图 1(d)和(e)分别为测得的 MoS<sub>2</sub> 样品的喇曼光谱和荧光光谱.从图 1(d)中可以看出,所用的 MoS<sub>2</sub> 样品的 E<sub>2g</sub><sup>1</sup> 振动峰和 A<sub>1g</sub><sup>1</sup> 振动峰波数相差约 18.5 cm<sup>-1</sup>,与文献<sup>[24-25]</sup>报道的单层 MoS<sub>2</sub> 喇曼光谱特性一致.通过原子力显微镜测量多个位置的样品厚度均约为 0.8 nm,说明本工作中 MoS<sub>2</sub> 样品在较大面积范围内表现为单层.图 1(e)为 MoS<sub>2</sub> 样品的荧光光谱,可以看到在波长为 488 nm 激光照射下,荧光光谱具有两个特征发光峰,光子能量分别为 1.81 eV 和 1.98 eV,这分别与单层 MoS<sub>2</sub> 材料能带中 K 点价带顶 A 与 B 的二重简并相匹配<sup>[5]</sup>,进一步说明本工作中用到的 MoS<sub>2</sub> 样品具有大面积的单层结构以及较高的晶体质量.

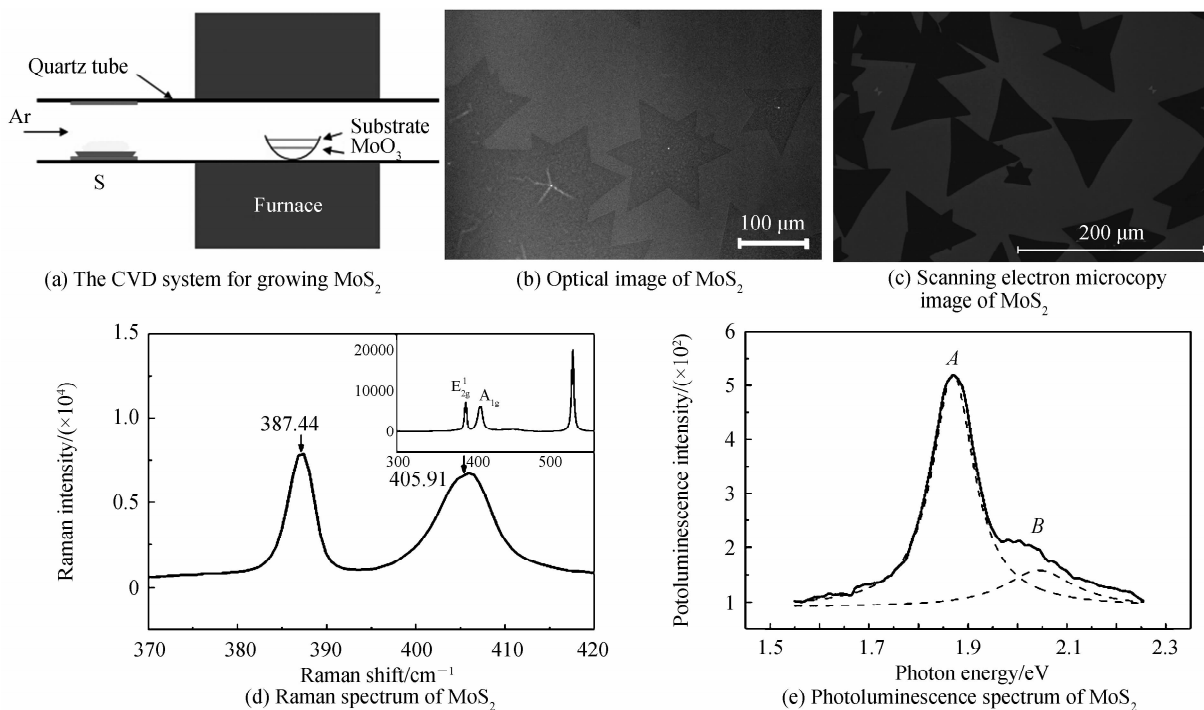


图 1 单层二硫化钼材料的制备与表征

Fig. 1 The synthesis and characterization of monolayer MoS<sub>2</sub>

2.2 器件制作与电学性能表征

为探究外加电场对 MoS<sub>2</sub> 材料光学特性的影响,在 300 nm 二氧化硅衬底上制备了底栅场效应晶体管器件,图 2(a)为器件截面示意图,图 2(b)为器件的光学照片.制作这种底栅结构的场效应晶体管,一方面是因为加工工艺简单,易于器件制作,另一方面是为了

发挥栅极对沟道的调控能力,从而清晰地研究栅电压对沟道材料即单层 MoS<sub>2</sub> 光学特性的影响.

如图 2(b),器件采用 0.5 nm/45 nm 的钛/金作为源漏接触电极材料,其沟道长度和沟道宽度均为 5 μm.采用钛/金做电极能够很好地与 MoS<sub>2</sub> 形成无明显势

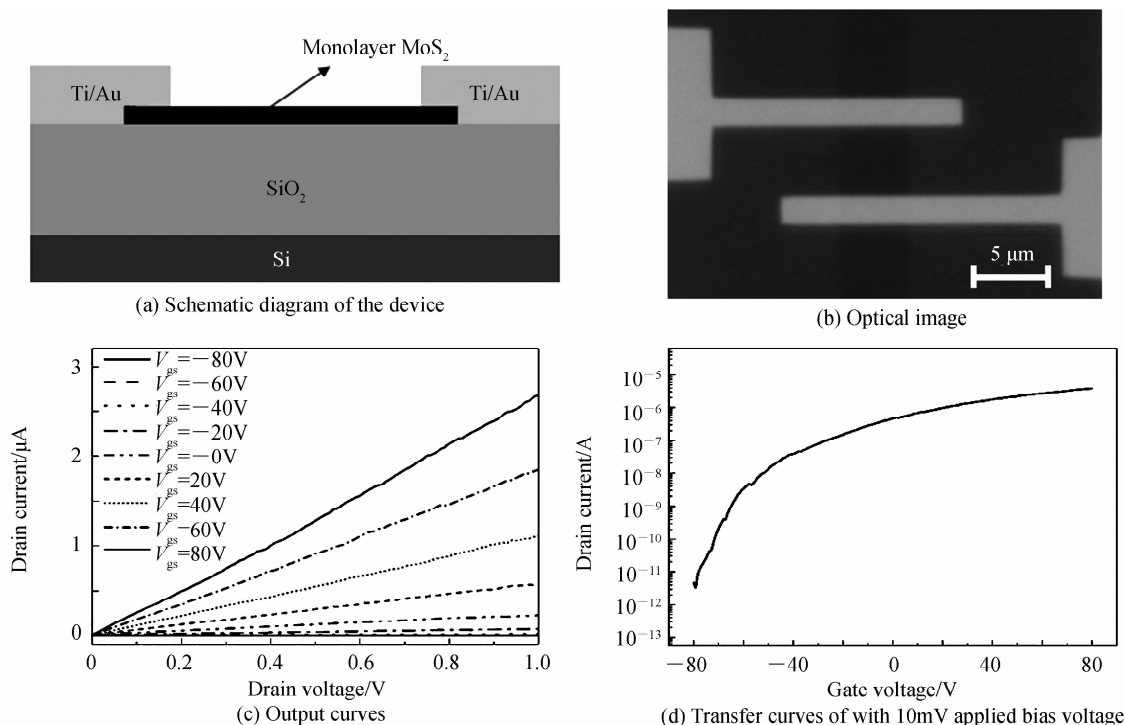


图 2 单层 MoS<sub>2</sub> 场效应晶体管器件结构与电学特性

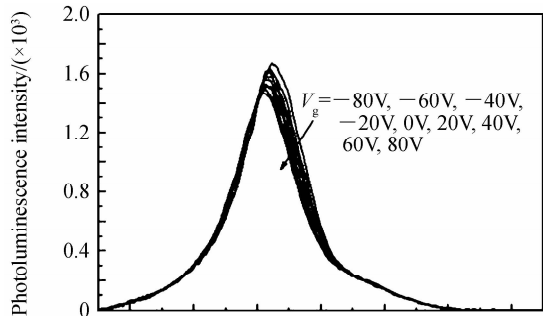
Fig. 2 Diagram of field-effect transistor and electrical characterization of monolayer MoS<sub>2</sub>

垒的接触<sup>[26-27]</sup>,以排除势垒对材料本身性能的影响,器件的输出特性如图 2(c).从输出特性可以看出,当施加较小的偏压时,该器件的沟道电流量级可达  $0.5 \mu\text{A}/\mu\text{m}$ ,并且无明显接触势垒.这进一步证明电极与  $\text{MoS}_2$  能形成较好的接触.通过测量器件的转移特性,如图 2(d),可以看出,当底栅电压在  $-80\text{V}$  到  $80\text{V}$  之间变化时,器件沟道的开关比超过 6 个数量级,这不仅表示沟道中的单层  $\text{MoS}_2$  材料具有较为明显的 n 型特征,并且说明底栅能够对沟道的  $\text{MoS}_2$  样品进行很好的电学调控,为进一步利用底栅的电信号调控  $\text{MoS}_2$  的光学特性提供前提.

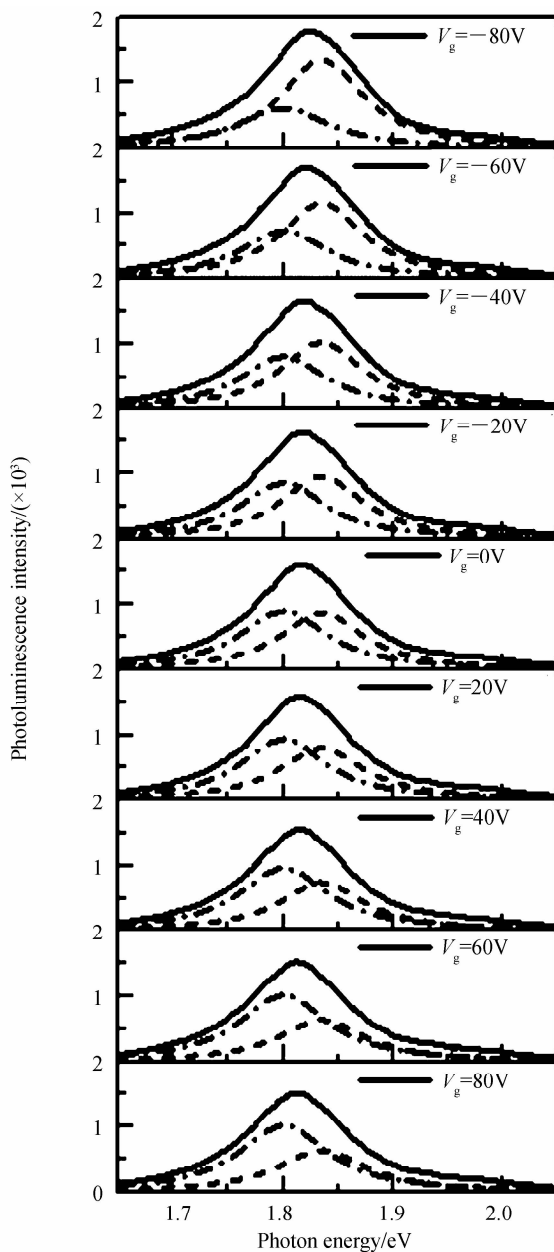
### 2.3 单层 $\text{MoS}_2$ 的电调制荧光光谱

由于低维材料中较弱的电介质屏蔽作用,当材料中带电载流子浓度较高时,带电载流子易与本征激子相互作用,一方面改变了本征激子的数目,另一方面载流子与本征激子结合形成带电激子.带电激子在入射光激发时发生辐射复合所释放的光子能量与本征激子有较明显的差别<sup>[18-19]</sup>.因此,材料的荧光光谱与材料中带电载流子密度密切相关.本文通过测量不同栅极电压下器件沟道中  $\text{MoS}_2$  的荧光光谱研究调节栅压引起的沟道载流子浓度变化对单层  $\text{MoS}_2$  荧光光谱的影响.

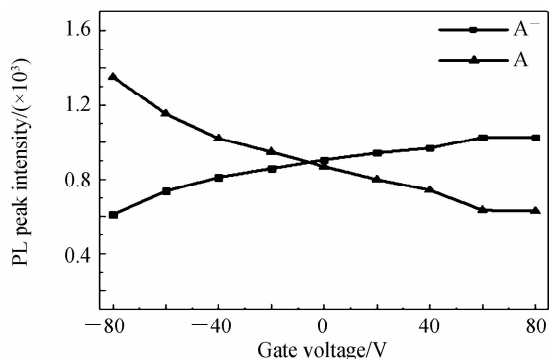
如图 3(a),随栅压由负变正,即从  $-80\text{V}$  依次变化到  $80\text{V}$  的过程中,  $\text{MoS}_2$  的荧光光谱的最强特征峰的峰位出现了较为明显的红移,并且其强度出现减弱趋势.通过观察发现荧光光谱曲线中主峰存在明显的不对称性,因此对不同栅压下的荧光光谱进行洛伦兹多峰拟合,可以得出最高峰由两个子峰构成,峰位能量分别为  $1.800 \text{ eV}$  和  $1.835 \text{ eV}$ ,分别对应单层  $\text{MoS}_2$  带电激子(A<sup>-</sup>峰)、本征激子(A<sup>+</sup>峰)<sup>[18,20]</sup>发光,详见图 3(b),其中虚点线表示 A<sup>-</sup>峰,虚线表示 A<sup>+</sup>峰.本征激子峰(A<sup>+</sup>峰)与带电激子峰(A<sup>-</sup>峰)峰位差约为  $35\text{meV}$ .进一步统计不同栅压下两个子峰的强度的变化规律后发现,随栅压由负变正,A<sup>-</sup>峰的强度逐渐减弱,而 A<sup>+</sup>峰的强度逐渐增强,二者呈现此消彼涨的关系,详见图 3(c).



(a) PL spectrum of  $\text{MoS}_2$  at different gate voltages



(b) Lorentz analysis of PL spectrum



(c) Dependence on gate voltage of the density of A and A<sup>-</sup> peaks

图 3 单层  $\text{MoS}_2$  的荧光光谱随栅电压的变化  
Fig. 3 Dependence on gate voltage of PL spectrum of  $\text{MoS}_2$   
为探究此现象的物理机制,本文分析了光致发光

谱的变化与电学环境的关系. 在图 2(d)所示的器件转移曲线中,随着栅压由负变正,沟道中的电流变大,而此过程中器件偏压保持不变,因此这种现象主要是由沟道中载流子浓度的增加引起的<sup>[2]</sup>. 通过分析不同栅压下荧光光谱可以推测,在施加较大负栅压时(如-80 V时),栅极能对沟道中载流子的费米能级进行有效地调节使得沟道中的电子浓度较低,此时在激光下主要发生光吸收并产生辐射复合的是本征激子 A,其峰值强度约为 A 峰的两倍. 随着负栅压逐渐减小至正栅压逐渐增大,对应转移曲线中沟道电流逐渐增大,即栅电压感应的沟道电子浓度逐渐增加,电子与光生激子 A 相互作用,二者结合而成的带电激子的数目增加,即产生更多的带电激子态发光(A 峰),因此其对应的较低能量的发光峰强度出现明显的增强,同时由于本征激子转化成带电激子,使得 A 激子对应辐射复合的几率降低,从而导致本征激子态发光(A 峰)强度减弱. 随负栅压进一步减小,电子浓度增加,至栅压为-20 V 附近时,A 峰与 A 峰的峰值强度近似相等,如图 3(c). 当栅压由负变正且逐渐增大时,A 峰的强度超越 A 峰的强度,至栅压为 80 V 时,带电激子峰 A 峰的强度约为本征激子 A 峰强度的 2 倍. 上述变化规律说明栅电压可以明显地调节单层 MoS<sub>2</sub> 的荧光光谱特性,其物理机制即本征激子和带电激子强度随栅电压的改变而改变.

### 3 结论

采用化学气相沉积法合成高质量的单层 MoS<sub>2</sub>,制备了高性能的场效应晶体管器件,并研究了栅压对器件的荧光光谱的影响. 研究发现:在室温条件下,荧光光谱中最强特征峰由带电激子 A 峰和本征激子 A 峰两个子峰构成,并且二者的特征能量差达 35meV 左右;改变底栅电压,两个子峰表现出明显的此消彼涨的关系,即当负栅压逐渐减小至正栅压逐渐增大时,本征激子峰 A 峰逐渐减弱,带电激子峰 A 峰逐渐增强,其物理机制为不同载流子浓度下单层 MoS<sub>2</sub> 材料中本征激子与带电激子辐射发光的转化. 在室温条件下可以改变外加电场调节单层 MoS<sub>2</sub> 荧光光谱的强度和发光峰形状,即能够通过电信号调节 MoS<sub>2</sub> 的光学特性. 该研究为 MoS<sub>2</sub> 材料应用于光电子器件及研究其它薄层二维材料的光电物理机制提供了参考.

#### 参考文献

[1] GANATRA R, ZHANG Qing. Few-layer MoS<sub>2</sub>: A promising layered semiconductor[J]. *ACS Nano*, 2014, **8**(5): 4074-4099.

[2] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, *et al.* Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, **6**(3): 147-150.

[3] MAK F, LEE C, HONE J, *et al.* Atomically thin MoS<sub>2</sub>: A new direct-gap semiconductor [J]. *Physical Review Letters*,

2010, **105**(13): 136805.

[4] YOON Y, GANAPATHI K, SALAHUDDIN S. How good can monolayer MoS<sub>2</sub> transistors be? [J]. *Nano Letters*, 2011, **11**(9): 3768-3773.

[5] SPLENDIANI A, SUN Liang, ZHANG Yuan-bo, *et al.* Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub> [J]. *Nano Letters*, 2010, **10**(4): 1271-1275.

[6] YIN Zong-you, LI Hai, LI Hong, *et al.* Single-layer MoS<sub>2</sub> Phototransistors[J]. *ACS Nano*, 2011, **6**(1): 74-80.

[7] LOPEZ- SANCHEZ O, LEMBKE D, KAYCI M, *et al.* Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS<sub>2</sub> [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, **8**(7): 497-501.

[8] SUNDARAM S, ENGEL M, LOMBARDO A, *et al.* Electroluminescence in single layer MoS<sub>2</sub> [J]. *Nano Letters*, 2013, **13**(4): 1416-1421.

[9] YE Yu, YE Zi-liang, GHARGHI M, *et al.* Exciton-related electroluminescence from monolayer MoS<sub>2</sub> [C]. CLEO: Science and Innovations. Optical Society of America, 2014: ST4B. 4.

[10] FONTANA M, DEPPE T, BOYD A, *et al.* Electron-hole transport and photovoltaic effect in gated MoS<sub>2</sub> Schottky junctions[J]. *Scientific Reports*, 2013, **3**(15):1634-1634.

[11] TSAI L, SU Sheng-han, CHANG Jan-kai, *et al.* Monolayer MoS<sub>2</sub> heterojunction solar cells[J]. *ACS Nano*, 2014, **8**(8): 8317-8322.

[12] MAK F, HE Ke-liang, SHAN Jie, *et al.* Control of valley polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> by optical helicity[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, **7**(8): 494-498.

[13] LEBEGUE S, ERIKSSON O. Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory [J]. *Physical Review B*, 2009, **79**(11): 115409.

[14] RAMASUBRAMANIAM A. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides[J]. *Physical Review B*, 2012, **86**(11): 115409.

[15] QIU D, FELIPE H, LOUIE S. Optical spectrum of MoS<sub>2</sub>: many-body effects and diversity of exciton states [J]. *Physical Review Letters*, 2013, **111**(21): 216805.

[16] BERKELBACH C, HYBERTSEN S, REICHMAN R. Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides [J]. *Physical Review B*, 2013, **88**(4): 045318.

[17] ZHANG Chang-jian, WANG Hai-ning, CHAN Wei-min, *et al.* Absorption of light by excitons and trions in monolayers of metal dichalcogenide MoS<sub>2</sub>: Experiments and theory[J]. *Physical Review B*, 2014, **89**(20): 205436.

[18] MAK F, HE K, LEE C, *et al.* Tightly bound trions in monolayer MoS<sub>2</sub> [J]. *Nature Materials*, 2013, **12**(3): 207-211.

[19] MOURI S, MIYAUCHI Y, MATSUDA K. Tunable photoluminescence of monolayer MoS<sub>2</sub> via chemical doping [J]. *Nano Letters*, 2013, **13**(12): 5944-5948.

[20] LI Zi-wei, YE Ru-quan, FENG Rui, *et al.* Graphene quantum dots doping of MoS<sub>2</sub> monolayers [J]. *Advanced Materials*, 2015, **27**(35): 5235-5240.

[21] KANG Yi-min, GONG Yong-ji, HU Zhi-jian, *et al.* Plasmonic hot electron enhanced MoS<sub>2</sub> photocatalysis in hydrogen evolution [J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(10): 4482-4488.

[22] LIN Zi-yuan, ZHAO Yu-da, ZHOU Chang-jian, *et al.* Controllable growth of large - size crystalline MoS<sub>2</sub> and resist-free transfer assisted with a Cu thin film[J]. *Scientific Reports*, 2015, **5**:18596.

- [23] WU Wei, DE D, CHANG Su-chi, *et al.* High mobility and high on/off ratio field-effect transistors based on chemical vapor deposited single-crystal MoS<sub>2</sub> grains [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **102**(14): 142106.
- [24] LI Hong, ZHANG Qing, YAP C, *et al.* From bulk to monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of Raman scattering [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, **22**(7): 1385-1390.
- [25] LEE Chang-gu, YAN Hu-gen, BRUS E, *et al.* Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer MoS<sub>2</sub> [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(5): 2695-2700.
- [26] POPOV I, SEIFERT G, TOMÁNEK D. Designing electrical contacts to MoS<sub>2</sub> monolayers: A computational study [J]. *Physical Review Letters*, 2012, **108**(15): 156802.
- [27] DAS S, CHEN Hong-yan, PENUMATCHA A, *et al.* High performance multilayer MoS<sub>2</sub> transistors with scandium contacts [J]. *Nano Letters*, 2012, **13**(1): 100-105.