

引用格式: WANG Si-yu, XU Ying, LIU Yu-chun. Enhanced Photoluminescence of Transferred Monolayer MoS₂ via Sulfur Vapor Treatment[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(3):0316002

王思雨,徐颖,刘玉春. 基于硫蒸气处理转移的单层二硫化钼的荧光增强[J]. 光子学报, 2020, 49(3):0316002

基于硫蒸气处理转移的单层二硫化钼的荧光增强

王思雨,徐颖,刘玉春

(上海理工大学 光电与计算机工程学院 集成光机电实验室, 上海 200093)

摘要:采用化学气相沉积法在 SiO₂/Si 衬底上制备了单层 MoS₂, 再通过 300 °C 硫蒸气处理用聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl Methacrylate, PMMA)转移下的单层 MoS₂. 使用原子力显微镜、真空荧光检测和拉曼光谱等手段表征了样品的形貌和光致发光性能. 结果表明: 经过硫蒸气处理转移后的单层 MoS₂ 的光致发光强度比由化学气相沉积法制备的未处理的单层 MoS₂ 的光致发光强度增强了约 5 倍. 光致发光强度增强是由于在硫蒸气处理过程中, 单层 MoS₂ 的部分硫空位被硫原子纳米团簇所填补, 从而提高了光致发光效率. 此外, 分别将单层 MoS₂ 转移到 SiO₂/Si 衬底、石英、三氧化铝及氟化镁衬底再经过硫处理后, 也观察到了类似的荧光增强现象.

关键词:二硫化钼; 化学气相沉积法; 硫蒸气处理; 硫空位; 荧光增强

中图分类号: O613

文献标识码: A

doi:10.3788/gzxb20204903.0316002

Enhanced Photoluminescence of Transferred Monolayer MoS₂ via Sulfur Vapor Treatment

WANG Si-yu, XU Ying, LIU Yu-chun

(Laboratory of Integrated Opto-Mechanics and Electronics, School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Monolayer molybdenum disulfide (MoS₂) was prepared on the SiO₂/Si substrate by Chemical Vapor Deposition (CVD) method, and then treated with sulfur vapor at 300 °C after the monolayer MoS₂ transferred to desired substrate by polymethyl methacrylate. The morphology and photoluminescence properties of the samples were characterized by Atomic Force Microscopy (AFM), vacuum fluorescence detection and Raman spectroscopy. The results show that the photoluminescence intensity of the transferred monolayer MoS₂ after sulfur vapor treatment is about 5 times higher than that of the untreated monolayer MoS₂ prepared by CVD. This photoluminescence enhancement effect is due to that part of the sulfur vacancies of the monolayer MoS₂ are filled by the sulfur atom nanoclusters during the sulfur vapor treatment, thereby improving the photoluminescence efficiency. In addition, similar photoluminescence enhancement is observed after sulfur treatment were observed in the monolayer MoS₂ transferred to SiO₂/Si substrate, quartz, alumina, and magnesium fluoride substrates, respectively.

Key words: Molybdenum disulfide; Chemical vapor deposition; Sulfur vapor treatment; Sulfur vacancies; Enhancement of photoluminescence

OCIS Codes: 160.2540; 260.2510; 260.3800; 310.6860

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No.11674230)

第一作者: 王思雨 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为低维材料的制备与发光性能. Email: 172390312@st.usst.edu.cn

通讯作者: 刘玉春 (1990—), 女, 博士后, 主要研究方向为二维材料制备及其光电性能. Email: liuyuc@usst.edu.cn

导师: 谷付星 (1983—), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为纳米光子学. Email: gufuxing@163.com

收稿日期: 2019-09-30; 录用日期: 2019-12-09

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

0 引言

二维过渡金属硫化物(Transition Metal Dichalcogenides, TMDCs)如二硫化钼、二硒化钼、二硫化钨、硒化钨等材料其厚度从多层减少到单层时,表现为从间接带隙到直接带隙的转变^[1],并且具有独特的光电特性,在基础物理学和激光、光电探测器、光电晶体管等光电子学领域有着巨大的应用潜力^[2].这些单层 TMDCs 可以通过机械剥离^[4]或者通过化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, CVD)^[5]方法制备.在实际应用中,单层 TMDCs 的主要缺点之一是其固有的光致发光(Photoluminescence, PL)强度较低^[6],如硫空位^[7]缺陷在单层 TMDCs 的能带中产生中间陷阱状态,从而捕获载流子,并产生非常低的非辐射衰减率导致其材料的发光效率低下.由以往的扫描透射电子显微镜(Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM)的研究结果表明,单层 TMDCs 中含有丰富的结构缺陷,如硫原子空位、杂质、间隙、反位缺陷和位错缺陷^[8-9].在缺陷类型中,CVD 方法生长的单层 TMDCs 和机械剥落的单层 TMDCs 以硫原子空位为主.而当单层 TMDCs 的硫空位缺陷被修复后,硫空位缺陷对激子的捕获减少,从而也减少了材料中的非辐射复合过程^[10],单层 TMDCs 的发光效率也随着提高.为了提高单层 TMDCs 尤其是二硫化钼(Molybdenum Disulfide, MoS₂)的光发射效率,国内外研究者进行了很多尝试.ZENG Yi^[11]等利用金属的表面等离子共振效应处理二氧化硅/硅(Silicon Dioxide/Silicon, SiO₂/Si)衬底后,通过双三氟甲烷磺酰亚胺锂(Bis Trifluoromethane Sulfonimide, TFSD)等化学物质,修复单层 MoS₂ 的结构,从而提高其光致发光强度,约 280 倍.MOURI S^[12]等考虑化学掺杂,利用过氧化氢等含吸电子基团的化学物质来降低单层 MoS₂ 的电荷(电子)密度,从而达到了增强单层 TMDCs 光致发光效率的目的.除此之外,本课题组 LIAO Feng^[13]等也提出一种在直径为 1~10 μm 的微纳光纤基底上制备单层 MoS₂ 的方法,利用这种锥形光纤基底表面通过释放的高密度氧悬挂键作用将单层 MoS₂ 的荧光量子产率提高了两个数量级.

本文通过一种简单的方法来修复 MoS₂ 的硫空位缺陷,提高了单层 MoS₂ 的光致发光强度.所提方法制备简单,与之前报道的需要 TFSD^[11]、化学掺杂^[12]等方法相比,转移及硫处理过程方便简洁,制备成本低,可重复性强,是一种简单且有效的能够提高 MoS₂ 荧光强度的方法,且可用于多种不同衬底材料.研究采用 CVD 法在 SiO₂/Si 衬底上制备单层 MoS₂,在聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl Methacrylate, PMMA)^[14]的作用下,CVD 法制备的 MoS₂ 被转移到另一种衬底(SiO₂/Si、石英、三氧化二铝或氟化镁)上.所得的 MoS₂ 在 300 °C 下经硫蒸气处理 15 min,最后利用搭建的光学装置对 MoS₂ 进行 PL 测定(激光光斑尺寸照射在样品上的直径约为 1 μm),MoS₂ 的 PL 得到了 5 倍的增强.因此,该方法为研究 MoS₂ 和其他 TMDCs 的光致发光性能提供了一个新的方向.

1 实验方法与样品制备

在本实验中,采用 CVD 法在 SiO₂/Si 衬底上制备单层 MoS₂ 的三角形结构和薄膜.图 1(a)是用于制备 MoS₂ 的 CVD 管式炉示意图.装在氧化铝舟的硫源(Sulfur, S)前驱体(133 mg),放置在腔 1(上游虚线框处)的上游区域,将承载有约 5 mg 三氧化钼(Molybdenum Trioxide, MoO₃)粉的氧化铝舟放置于腔 2(下游虚线框处)中心上游区域, SiO₂/Si 衬的氧化层面朝下放置在 MoO₃ 舟的顶部.氧化铝舟的长度是 5 cm,硫粉与 MoO₃ 粉末的距离约为 29.7 cm.在气压为近常压的环境下(由数字气压表监测到反应腔内压力为 600 Torr),双温区的腔 2 先以 30 °C/min 的速度加热到 870 °C 并保持此温度 18 min,当腔 2 程序开始 10 min 后启动腔 1 的程序,以 17 °C/min 的速度加热到 360 °C 并保持此温度 20 min.整个过程持续通入流量为 507 sccm 的高纯氩气,保持 15~20 min,在腔 2 炉温达到 575 °C 时,氩气流量改为 150 sccm 直至程序结束.CVD 法制备的单层 MoS₂ 通过溶液法的 PMMA^[14]辅助转移至不同衬底后,再进行硫蒸气处理.图 1(b)是经 PMMA 转移后的 MoS₂ 再一次经过管式炉硫蒸气加热处理的示意图,将转移后的 MoS₂ 倒扣在硫舟中心并开启第一温区程序,以 30 °C/min 的速度加热到 300 °C 并保持 15 min 再结束程序.

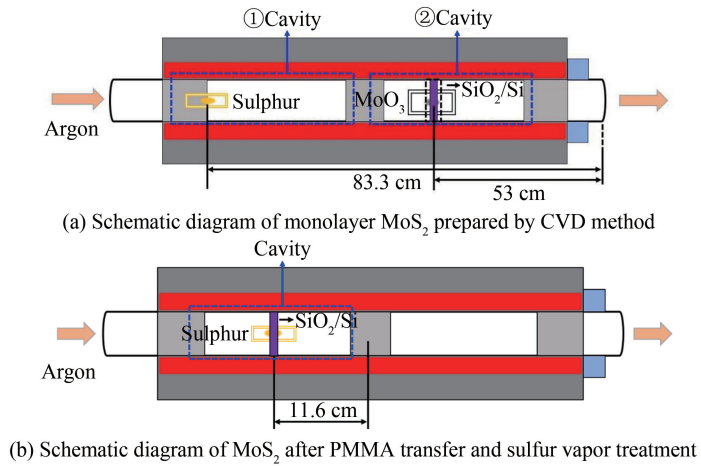


图1 CVD法制备单层 MoS₂ 以及硫蒸气处理的装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of monolayer MoS₂ prepared by CVD method and sulfur vapor treatment

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构

图 2(a)是在自组装的显微镜荧光测试系统中 100 倍物镜下观察到的光学图像,可以看到 CVD 法制备的 MoS₂ 晶体为三角形,单层边长尺寸在 20 μm 以内.其中,原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM)扫描结果如图 2(b),样品与衬底高度差约为 0.78 nm,测得的拉曼图谱如图 2(c),测得的 E_{2g}¹和 A_{1g}的拉曼位移差为 17.5 cm⁻¹,结合文献对单层 MoS₂ 表征的报道^[6]得知,本文通过 CVD 法制备出了单层 MoS₂ 晶体.

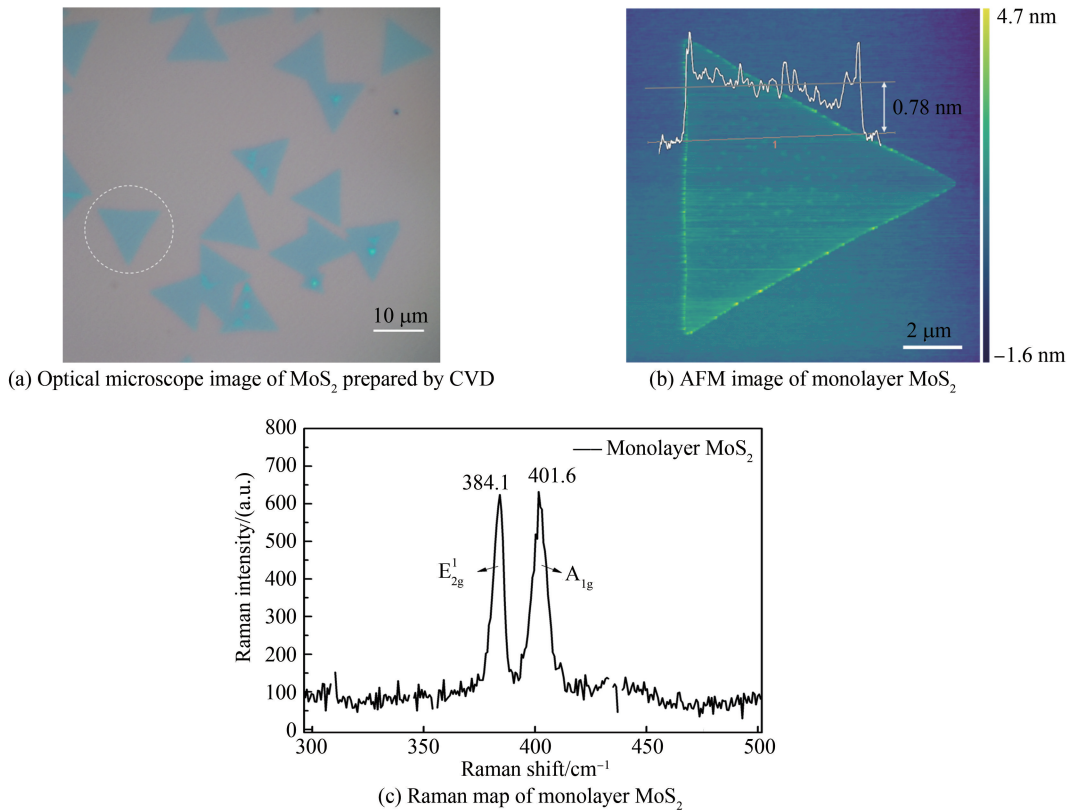


图 2 CVD 法制备的单层 MoS₂ 晶体的表征示意图

Fig.2 Characterization of monolayer MoS₂ crystal prepared by CVD method

2.2 结果与讨论

图3为用CVD法制备的单层MoS₂与用PMMA转移在SiO₂/Si衬底上的单层MoS₂以及MoS₂经过硫蒸气处理后的PL对比光谱图.由图3可知,图3中未转移过的CVD法制备的MoS₂的荧光发光强度较低,在经过PMMA辅助转移后,其强度有增强,但增强幅度要比PMMA转移后再经过硫蒸气处理的单层MoS₂小得多,将转移后单层MoS₂的PL增强归因于用PMMA转移MoS₂时释放了其中的机械应变^[15],并且在300℃的硫蒸气处理的过程中,硫原子形成纳米团簇吸附在转移后的MoS₂材料表面,修复了转移后的MoS₂中的一些硫缺陷,因此减少了发光过程中的非辐射复合,最终转移后的单层MoS₂的PL得到增强.对于CVD法制备的单层MoS₂,再直接经过硫蒸气处理,理论上认为硫原子纳米团簇较难吸附在未转移的MoS₂表面,因此,这种增强效果不明显.

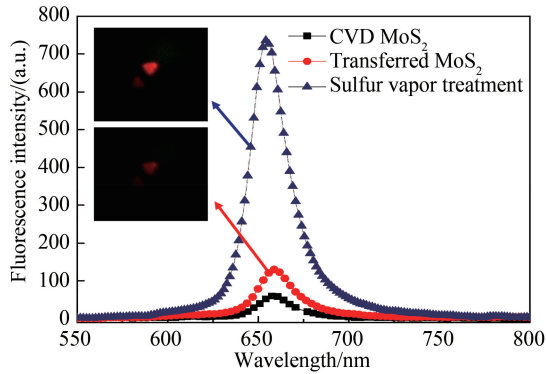


图3 使用CVD法制备的单层MoS₂和经PMMA转移后的单层MoS₂及硫处理转移后的单层MoS₂的PL光谱图
Fig.3 PL spectra of CVD-grown 1L-MoS₂, PMMA-assisted transferred 1L-MoS₂ with and without sulfur vapor treatment

此外,本文研究了在空气环境下和真空(1 Torr)两种状态下,CVD法制备的MoS₂材料和经过硫处理的MoS₂材料的PL情况.如图4(a)、(b)所示,CVD法制备的MoS₂材料由于硫空位缺陷^[7]原因,在激光照射时,空气中的O原子与缺陷相互作用^[16],减少了缺陷引起的非辐射复合,从而影响MoS₂的发光,因此本实验将CVD法制备的MoS₂置于真空(1 Torr)情况下测试,可以排除空气中的气体分子对硫缺陷空位的影响.由图4可知,CVD法制备的未经硫蒸气处理的MoS₂材料真空(1 Torr)情况下,由于缺少环境中的O原子与缺陷相互作用,其PL强度较空气环境下衰减近40%;而MoS₂材料经过硫处理后,其PL强度较空气环境下衰减20%,衰减程度明显减少,这也说明,硫蒸气处理减少了CVD法制备的MoS₂材料的硫空位缺陷.

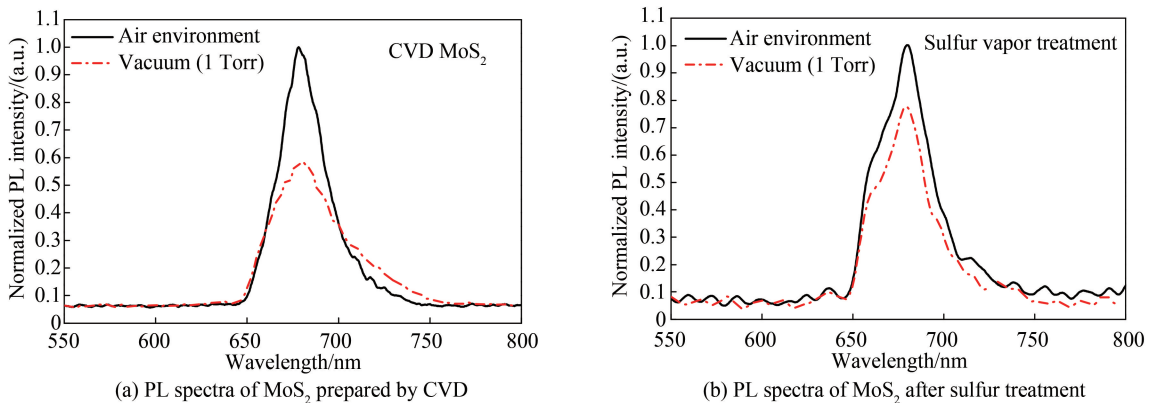


图4 常温空气环境与常温真空(1 Torr)环境下,CVD法制备的MoS₂和硫处理后的MoS₂的荧光对比图
Fig.4 PL spectra of MoS₂ prepared by CVD and MoS₂ after sulfur treatment in air and under vacuum (1 Torr) conditions

此外,还研究了将MoS₂转移到SiO₂/Si和石英(quartz)衬底后经硫蒸气处理的增强实验.如图5(a)、(b)所示,在500 μW的532 nm连续泵浦光持续激发下,硫蒸气处理转移后的MoS₂的PL强度先随着光照时间增加逐渐增加,最后趋于稳定;由于衬底的差异,荧光持续增强至稳定不变的时间不同.此外,随着532 nm连续泵浦光的持续光照激发,空气中的O₂、H₂O分子对MoS₂中的硫空位缺陷也有一定填充作

用^[16-17], MoS₂ 晶体时的 PL 强度也存在一定幅度内的持续增加;文献^[17-18]指出, MoS₂ 在激光照射一段时间后,其表面吸附的 O₂、H₂O 分子开始耗尽单层中的多余电子,从而导致荧光不再发生变化,但是其 PL 达到饱和的时间很长,本文 CVD 法制备的 MoS₂ 在经过硫处理后,荧光增强至饱和稳定的时间较短(4 min),将其归因于硫蒸气处理转移后的 MoS₂ 时,硫原子纳米团簇填补了部分硫空位。

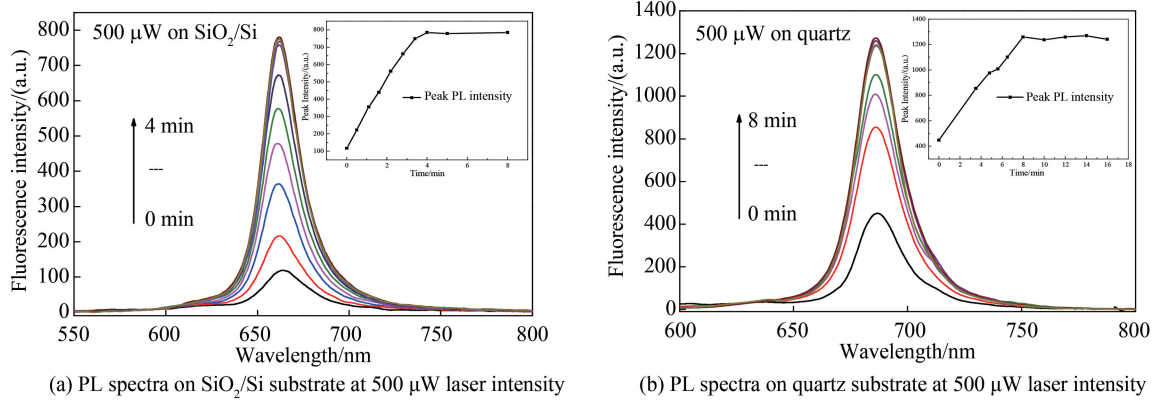


图5 分别转移到 SiO₂/Si 和石英衬底上的 MoS₂ 经硫蒸气处理后的 PL 增强光谱图

Fig.5 PL enhanced spectra of transferred MoS₂ with sulfur vapor treatment on SiO₂/Si and quartz substrates under the excitation of 532 nm CW laser

针对硫化转移在硅衬底的 MoS₂ 的 PL 增强具有单一性的可能, 本文将转移在不同的衬底上, 再进行硫蒸气处理实验. 另外两个衬底分别是三氧化二铝 (Aluminium Oxide, Al₂O₃) 和氟化镁 (Magnesium Fluoride, MgF₂) 衬底来支撑转移的 MoS₂ 薄膜. 实验条件及步骤以 SiO₂/Si 和石英为基底的实验条件相同. 如图 6(a)、(b)所示, 将制备的 MoS₂ 薄膜转移在 Al₂O₃ 和 MgF₂ 衬底上, 再经过硫蒸气处理后, 可以观察到类似图 3 的荧光增强现象. 这一结果表明, 硫蒸气对转移的 MoS₂ 的 PL 增强作用适用于包括 SiO₂/Si、石英、Al₂O₃ 和 MgF₂ 的不同衬底。

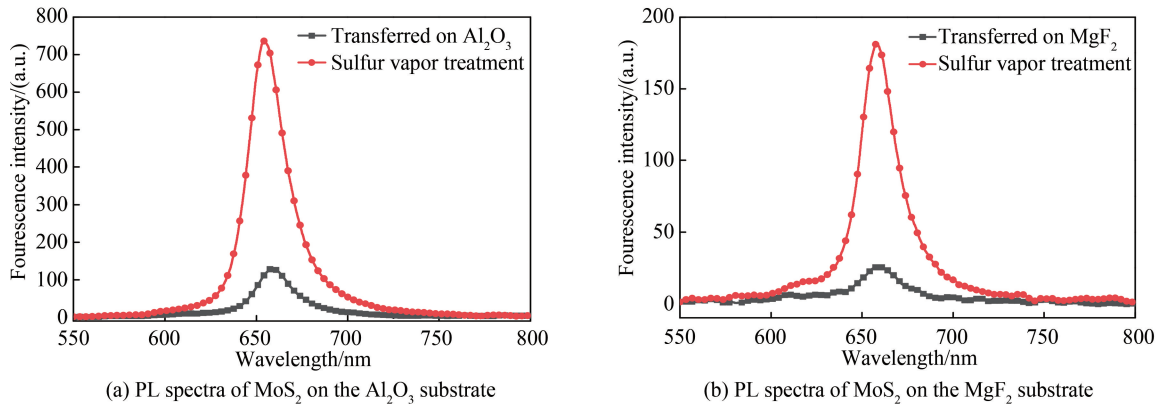


图6 转移在两种不同基底上的 MoS₂ 经硫蒸气处理前后的 PL 光谱图

Fig.6 PL spectra of transferred MoS₂ with and without sulfur vapor treatment on different substrates

为了进一步研究加热温度对硫蒸气处理的影响, 在此过程中本文还采用了 100 °C、200 °C、400 °C、500 °C 四种不同的温度对转移后的 MoS₂ 进行硫蒸气处理, 其结果如图 7 所示. 在图 7(a)中, 100 °C 处理转移后的 MoS₂ 荧光未见明显增强, 可能在此温度下尚未形成硫蒸气, 不存在硫原子纳米团簇与转移后的 MoS₂ 材料表面发生作用. 在图 7 (b)中, PL 得到了一个小的增强. 这是因为在 200 °C 下形成少量的硫原子纳米团簇, 在泵浦光激发下的硫原子可以进一步修复转移后的 MoS₂ 中的缺陷. 值得注意的是, 即使 200 °C 下处理转移后的 MoS₂ 的 PL 增强能够被观察到, 其增强幅度仍然比在 300 °C 处理时增强的幅度要小得多. 而在 400 °C、500 °C 这两种温度条件硫蒸气处理后, MoS₂ 的 PL 也有一定幅度的增强, 但是增强效果没有 300 °C 条件下的增强效果明显. 因此, 本实验选择 300 °C 作为最佳处理温度. 在今后的实验中, 需要更多地关注不同温度对实验结果的影响。

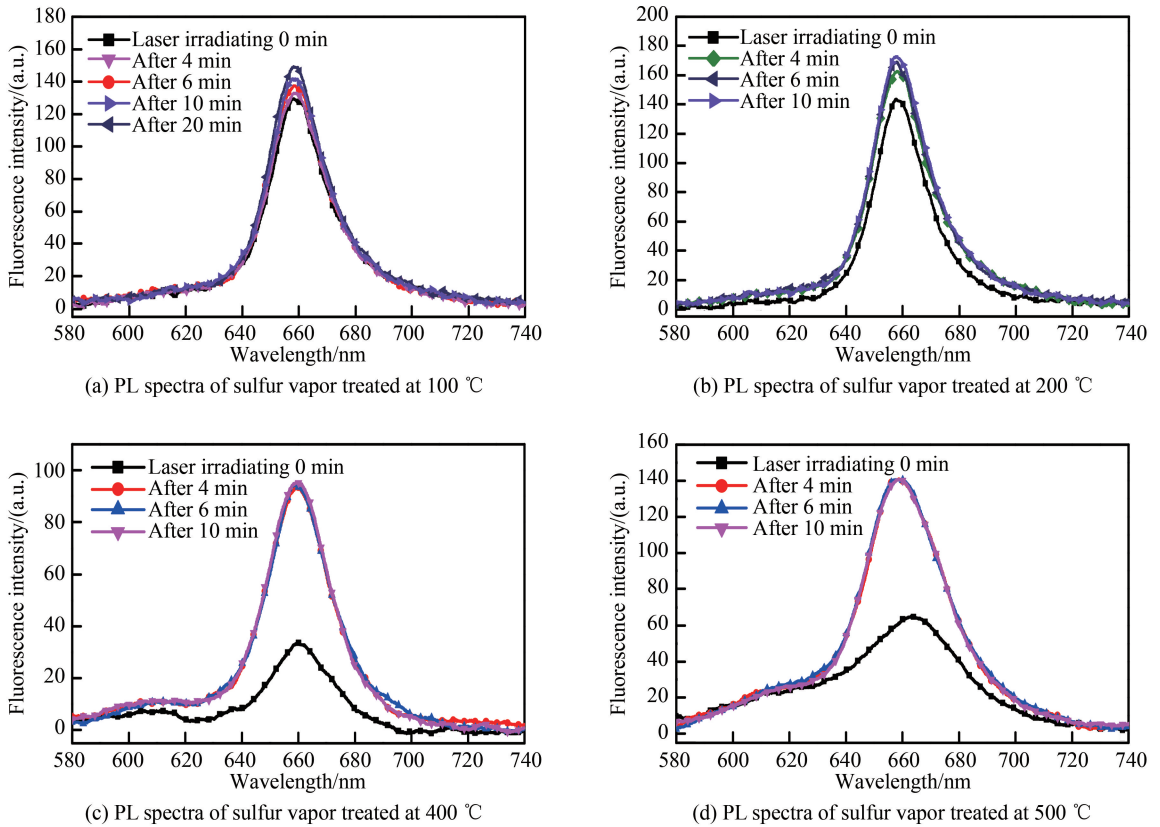


图7 在 100 °C、200 °C、400 °C、500 °C 四种不同温度下硫蒸气处理转移后的 MoS₂ 的 PL 谱图
Fig.7 PL spectra of transferred MoS₂ with sulfur vapor treatment at 100 °C、200 °C、400 °C、500 °C

3 结论

通过 PMMA 将 CVD 法制备的单层 MoS₂ 转移至 SiO₂/Si 衬底上,在 300 °C 时利用硫蒸气进行处理,最终得到的 MoS₂ 的 PL 强度比未处理的单层 MoS₂ 的 PL 强度增强了 ~5 倍.在常压和真空环境下对未经硫处理的 MoS₂ 和经过硫蒸气处理的 MoS₂ 进行荧光测试,相较于空气环境下,真空环境下未经硫处理的 MoS₂ 的 PL 强度衰减了 40%,而经过硫蒸气处理的 MoS₂ 的 PL 强度只衰减了 20%,证实了通过硫蒸气处理转移的单层 MoS₂ 后,硫原子纳米团簇填补了其部分硫空位,从而提高 MoS₂ 的光致发光性能.此外,通过硫蒸气处理的方法同样适用于转移在不同衬底上的 MoS₂,如石英、Al₂O₃ 和 MgF₂,该方法为研究和提高 MoS₂ 及其他二维材料的光致发光性能提供了新的方向.

参考文献

- [1] WANG Qing-hua, KALANTAR-ZADEH K, KIS A, *et al.* Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, **7**(11): 699-712.
- [2] CHHOWALLA M, SHIN H S, EDA G, *et al.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. *Nature Chemistry*, 2013, **5**(4): 263-275.
- [3] BUTLER S Z, HOLLEN S M, CAO Lin-you, *et al.* Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene[J]. *ACS Nano*, 2013, **7**(4): 2898-2926.
- [4] HAI Li, JUMIATA W, ZONGYOU Y, *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
- [5] ZHU Hong-wei, WANG Min. Two-dimensional materials: structure, preparation and properties[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2017, **45**(8): 1043-1053.
朱宏伟, 王敏. 二维材料: 结构、制备与性能[J]. *硅酸盐学报*, 2017, **45**(8): 1043-1053.
- [6] AMANI M, LIEN D H, KIRIVA D, *et al.* Near-unity photoluminescence quantum yield in MoS₂ [J]. *Science*, 2015, **350**(6264): 1065-1068.
- [7] AMANI M, BURKE R A, JI Xiang, *et al.* High luminescence efficiency in MoS₂ grown by chemical vapor deposition[J]. *Acs Nano*, 2016, **10**(7): 6535-6541.
- [8] ZHOU Wu, ZOU Xiao-long, NAJMAEI S, *et al.* Intrinsic structural defects in monolayer molybdenum disulfide[J].

- Nano Letters*, 2013, **13**(6): 2615-2622.
- [9] HONG Jin-hua, HU Zhi-xin, PROBERT M, *et al.* Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers[J]. *Nature Communications*, 2015, **6**: 6293-6300.
- [10] YU Yi-fei, LI Chun, LIU Yi, *et al.* Controlled scalable synthesis of uniform, high-quality monolayer and few-layer MoS₂ films[J]. *Scientific Reports*, 2013, **3**(5): 18661-18865.
- [11] ZENG Yi, CHEN Wei-bing, TANG Bin, *et al.* Synergetic photoluminescence enhancement of monolayer MoS₂ via surface plasmon resonance and defect repair[J]. *RSC Advances*, 2018, **8**(42): 23591-23598.
- [12] MOURI S, MIYAUCHI Y, MATSUDA K. Tunable photoluminescence of monolayer MoS₂ via chemical doping[J]. *Nano Letters*, 2013, **13**(12): 5944-5948.
- [13] LIAO Feng, YU Jia-xin, GU Zhao-qi, *et al.* Enhancing monolayer photoluminescence on optical micro/nanofibers for low-threshold lasing[J]. *Science Advances*, 2019, **5**(11): eaax7398.
- [14] REINA A, SON H, JIAO Li-ying, *et al.* Transferring and identification of single- and few-layer graphene on arbitrary substrates[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(46): 17741-17744.
- [15] AHN G H, AMANI M, RASOOL H, *et al.* Strain-engineered growth of two-dimensional materials[J]. *Nature Communications*, 2017, **8**(1): 6081-6088.
- [16] OH H M, HAN G H, KIM H, *et al.* Photochemical reaction in monolayer MoS₂ via correlated photoluminescence, raman spectroscopy and atomic force microscopy[J]. *ACS Nano*, 2016, **10**(5): 5230-5236.
- [17] LU J, CARVALHO A, CHAN X K. Atomic healing of defects in transition metal dichalcogenides[J]. *Nano Letters*, 2015, **15**(5): 3524-3532.
- [18] BERA A, MUTHU D V S, SOOD A K. Enhanced Raman and photoluminescence response in monolayer MoS₂ due to laser healing of defects[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2017, **49**(1): 100-105.