

文章编号: 1005-5630(2022)01-0063-07

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2022.01.010

单层 MoS₂ 和 WS₂ 的太赫兹近场显微成像研究

叶鑫林, 游冠军

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 采用太赫兹散射式扫描近场光学显微镜 (THz s-SNOM) 研究了化学气相沉积法制备的单层 MoS₂ 和 WS₂ 晶粒的太赫兹近场响应。在没有可见光激发时, 未探测到可分辨的太赫兹近场响应, 说明晶粒具有较低的掺杂载流子浓度。有可见光激发时, 由于光生载流子的太赫兹近场响应, 能够测得与晶粒轮廓完全吻合的太赫兹近场显微图。在相同的光激发条件下, MoS₂ 的太赫兹近场响应强于 WS₂, 反映了两者之间载流子浓度或迁移率的差异。研究结果表明, THz s-SNOM 兼具超高的空间分辨率和对光生载流子的灵敏探测能力, 对二维半导体材料和器件光电特性的微观机理研究具有独特的优势。

关键词: 太赫兹散射式近场光学显微镜; 二硫化钼; 二硫化钨; 光生载流子分布; 近场成像
中图分类号: O 433 **文献标志码:** A

Terahertz near-field microscopic imaging study of monolayer MoS₂ and WS₂

YE Xinlin, YOU Guanjun

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In this paper, the terahertz near-field response of monolayer MoS₂ and WS₂ grains prepared by chemical vapor deposition was investigated by terahertz scattering scanning near-field optical microscopy (THz s-SNOM). No resolvable terahertz near-field response was detected in the absence of visible excitation, indicating that the grains have a low doped carrier concentration. With visible light excitation, we were able to measure a terahertz near-field micrograph that exactly matches the grain profile due to the terahertz near-field response of the photogenerated carriers. Under the same photoexcitation conditions, the terahertz near-field response of MoS₂ is stronger than that of WS₂, it reflects the difference of carrier concentration or mobility between them. The results show that THz s-SNOM combines ultra-high spatial resolution and sensitive detection of photogenerated carriers. It is uniquely suited for micromechanics studies of the optoelectronic properties of two-dimensional semiconductor materials and devices.

收稿日期: 2021-03-22

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFF0106304, 2016YFF0200306)

作者简介: 叶鑫林(1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为太赫兹散射式扫描近场光学显微技术。

E-mail: 19916548041@163.com

通信作者: 游冠军(1979—), 男, 副教授, 研究方向为近场光学显微技术与超快光谱技术。

E-mail: youguanjun@126.com

Keywords: terahertz scattering-type near-field optical microscope; MoS₂; WS₂; photo-generated carrier distribution; near-field imaging

引 言

过渡金属硫化物(TMDs)由于其优越的电学和光学性质^[1-3]已经成为广泛研究的二维材料之一,也被认为是实现下一代新型光电器件的理想材料。大部分单层 TMDs 是直接带隙半导体^[4],可用于制备超薄场效应晶体管^[5-6],光电探测器^[7-8]和发光二极管^[9-10]等器件。为了研究 TMDs 材料和器件特性的微观机理,需要在纳米尺度上分析表征材料中的载流子类型、浓度、迁移率及光电导等特性。

基于扫描探针显微镜(SPM)的表征技术非常适用于 TMDs 的研究,可以同时获得纳米级空间分辨率的形貌和光学或电学信息,而且这类测试技术对工作环境没有苛刻的要求,也不需要特殊的样品制备环节^[11-13]。近年来,与微波相结合的 SPM 技术逐渐成为研究层状材料的有效工具。例如,扫描微波显微镜(SMM)与扫描微波阻抗显微镜(SMIM)通过给扫描探针施加吉赫兹的信号,实现对载流子分布的显微表征,并研究样品的光电导变化^[14-17],但目前此类技术无法使用更高频的电信号,这限制了其在太赫兹频段的应用。

基于原子力显微镜(AFM)轻敲工作模式的散射式近场扫描光学显微技术(s-SNOM)同样适用于各类微纳材料的研究^[18]。随着 s-SNOM 与太赫兹测量技术的结合^[19-20],使太赫兹显微探测的空间分辨率达到了纳米量级,可实现对微纳材料的无损测量。当半导体材料中载流子类型、浓度、迁移率发生变化时,其在太赫兹频段的介电常数也随之改变,继而引起近场散射信号的变化^[21],因此半导体的太赫兹近场响应与载流子的性质密切相关,THz s-SNOM 能够显微表征半导体材料中的载流子分布并获取类型、浓度或迁移率等信息^[22]。

本文通过实验和仿真研究了单层 TMDs 中光生载流子的太赫兹近场响应。首次利用 THz s-SNOM 对单层 MoS₂ 和 WS₂ 晶粒进行可见光激

发下的近场显微成像,分析讨论了两之间近场信号幅度的差异。结果表明,THz s-SNOM 能够高空间分辨率、高灵敏地探测 TMDs 中的光生载流子,因此对 TMDs 材料的显微表征和其光电特性的微观机理研究具有重要的应用价值。

1 实验设计

1.1 实验装置

本文利用自主设计的 s-SNOM 系统进行太赫兹近场显微成像^[23]。图 1 为 THz s-SNOM 系统示意图,采用太赫兹倍频器和混频器作为发射源和探测器。倍频器输出的太赫兹波(频率为 140 GHz)通过抛物面镜准直,并聚焦到探针的尖端上,从针尖返回的散射信号被耦合进探测器。系统探针的振动频率为 Ω ,混频器输出的中频频率为 $\Delta\Omega$,以 $n\Omega \pm m\Delta\Omega$ ($n, m = 1, 2, 3, \dots$) 作为参考频率来解调散射信号,相应的信号称为 m 阶近场信号。

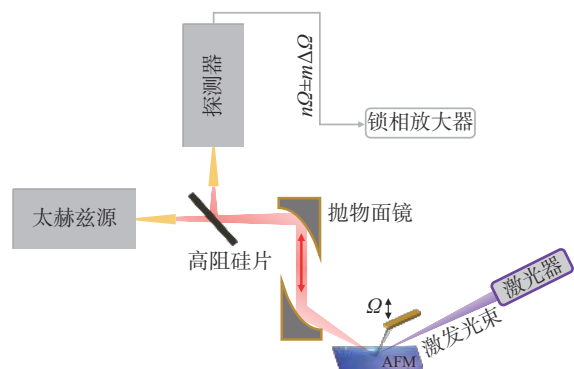


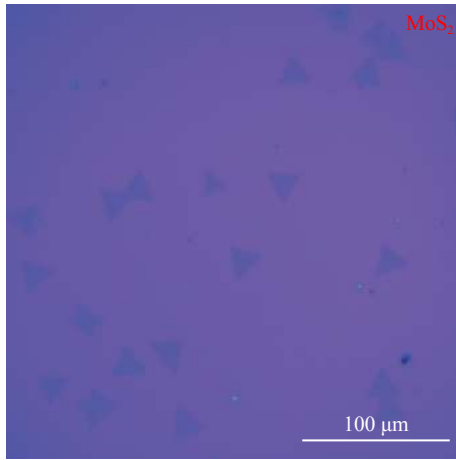
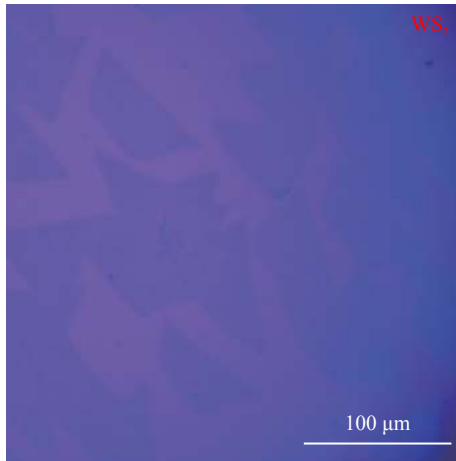
图 1 太赫兹散射式扫描近场显微系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of THz s-SNOM

1.2 材料准备

单层 MoS₂ 和 WS₂ 晶粒采用化学气相沉积法(CVD)制备。MoS₂ 以 MoO₃ 和固态硫作为生长原料,使用氩气作为生长载气,生长气压为 4000 Pa; 在 80 mm 管径的双温区管式炉中将 MoO₃ 升温至 650 °C, 硫升温至 180 °C, 然后生长 10 min, 得到 Si/SiO₂ 基底上的单层 MoS₂ 晶

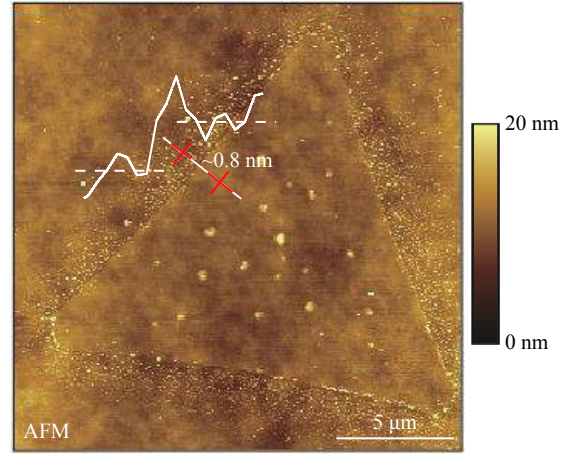
粒。 WS_2 采用高纯 WO_3 和高纯硫作为原材料, 生长载气为氩气和氢气; 在三温区管式炉中, 蓝宝石基底放置在载气气流的下方且距离 WO_3 7 cm 处, 将 WO_3 升温至 1000 $^\circ\text{C}$, 硫升温至 200 $^\circ\text{C}$, 生长 10min, 得到单层 WS_2 晶粒, 然后再通过 PMMA 辅助转移到 Si/SiO_2 基底上。单层 MoS_2 和 WS_2 晶粒的光学显微图如图 2 所示, 可以看出三角形 MoS_2 晶粒的边长约为 20 μm , 而 WS_2 晶粒的尺寸较大, 约为 40~100 μm 。

(a) MoS_2 三角晶粒(b) WS_2 三角晶粒图 2 单层 MoS_2 和 WS_2 的光学显微图Fig. 2 Optical micrograph of monolayer MoS_2 and WS_2

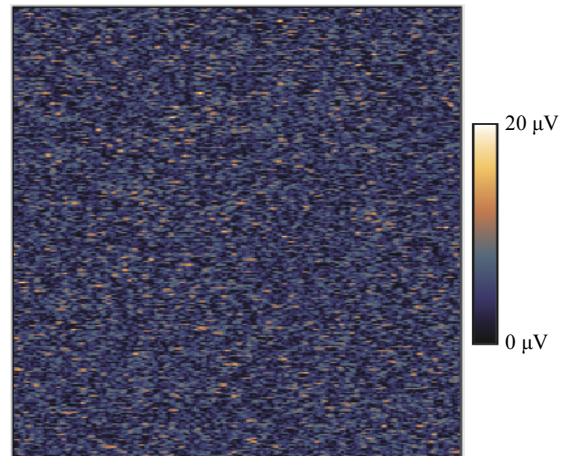
2 实验结果与讨论

首先, 对单层 MoS_2 晶粒进行了太赫兹近场显微成像表征。图 3(a) 为 AFM 测得的单层 MoS_2 晶粒的形貌图, 如插图所示晶粒的厚度约

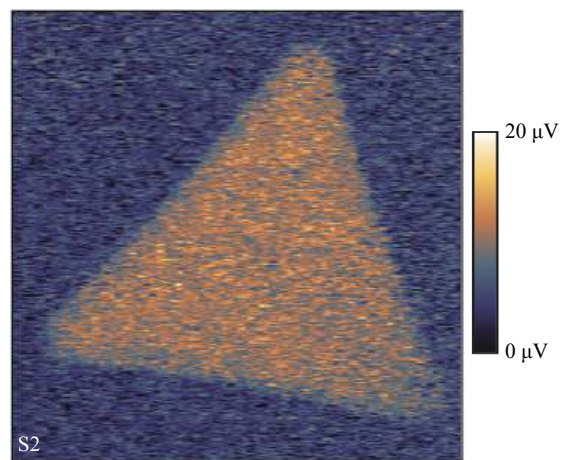
为 0.8 nm。此外, 从图 3(a) 中可以看到样品表面吸附有少量的颗粒, 此前的研究表明薄层二维



(a) AFM 形貌图



(b) 未激发晶粒二阶近场显微图



(c) 激发晶粒二阶近场显微图

图 3 MoS_2 的形貌和近场幅度图Fig. 3 Topography and near-field amplitude of MoS_2

材料(例如石墨烯、MoS₂、WS₂等)会吸附空气中的污染物而老化^[24]。图 3(b)为没有激光辐照时 MoS₂ 晶粒的二阶太赫兹近场显微图,可以看出其信号强度与基底(SiO₂/Si)相比没有明显的区分度。这是由于无激光辐照的晶粒中没有光生载流子产生,而晶粒本身的掺杂载流子浓度较低,因此近场信号强度非常微弱。为对光生载流子进行近场成像,在系统中引入一束波长为 405 nm 的连续激光(如图 1 所示),使激发光聚焦于样品的被测区域(光斑直径约为 30 μm)。图 3(c)所示为有激光辐照时(激发光功率密度为 $5.6 \times 10^5 \text{ mW/cm}^2$) MoS₂ 晶粒的近场显微图,与无激光辐照时截然不同,晶粒的近场信号强度与基底相比有明显的区分度,可以清晰地观测到晶粒的完整轮廓,且与图 3(a)中地形貌图高度吻合。在激光辐照时,单层 MoS₂ 晶粒的近场信号来源于光生载流子对太赫兹波的响应。太赫兹近场显微信号对载流子的浓度变化具有非常高的灵敏度,低频太赫兹波(100~300 GHz)适合对低浓度载流子分布的近场显微表征^[24]。

为了进一步研究单层 TMDs 中光生载流子的太赫兹近场响应,对单层 MoS₂ 和 WS₂ 进行了对比测试,激发光功率密度为 $5.6 \times 10^5 \text{ mW/cm}^2$ 时的测试结果如图 4 所示。图 4(a)和图 4(c)分别为单层 MoS₂ 和 WS₂ 晶粒边缘的形貌图,图 4(b)和图 4(d)分别为激光辐照下 MoS₂ 和 WS₂ 的二阶近场显微图。与单层 MoS₂ 相比,单层 WS₂ 在激光辐照下的近场信号强度明显减弱。图 4(e)中的绿色和红色曲线分别为图 4(b)和图 4(d)中截线对应的近场信号强度,MoS₂ 与 SiO₂ 之间近场信号强度对比度约为 3.3 : 1,而 WS₂ 与 SiO₂ 之间的近场信号强度对比度约为 1.5 : 1。这表明激光辐照下单层 MoS₂ 与单层 WS₂ 的太赫兹近场响应有较大差异。激发光的光子能量约为 3.11 eV,单层 MoS₂ 的带隙约为 1.8 eV^[25],单层 WS₂ 的带隙约为 2.0 eV^[26],因此激发光的光子能量远大于单层 MoS₂ 和 WS₂ 的带隙,足以激发带间跃迁产生光生载流子。两者近场响应的差异一方面可能是源自于光生载流子浓度的不同,另一方面可能是与 TMDs 中激子和载流子之间的演化过程有关。之前的研究发现 CVD 生长的 TMDs 具有高达 10^{13} cm^{-2} 的固有缺陷密度^[27-28],激光辐照后缺陷会捕获大量的自

由光生载流子,从而降低光生载流子浓度。本文采用的 MoS₂ 晶粒直接生长在 Si/SiO₂ 衬底上,而 WS₂ 晶粒先生长在蓝宝石基底上,然后再转移到 Si/SiO₂ 衬底上,转移过程可能导致 WS₂ 中具有更高的缺陷密度,这将会捕获更多的自由载流子,使近场信号强度减小。TMDs 被光激发后,电子和空穴约在 0.3~0.5 ps 时间内结合为激子,随后激子扩散并发生辐射或非辐射复合,或者解离为电子和空穴(形成载流子)^[29]。激子为电中性(净电荷为 0),因此激子的运动不产生净电荷的输运,从而对材料的迁移率无贡献。因此在光激发后,如果单层 WS₂ 中激子种群占比更大,那么近场信号强度会更弱。对于光激发产生的激子和载流子完整的演化过程,后续还需要与超快时间分辨技术结合进行深入的研究。

为了进一步研究载流子浓度变化对近场信号强度的影响,利用有限元仿真软件(COMSOL)对单层 MoS₂ 晶粒在光激发下的近场响应进行了电磁仿真。图 5(a)所示为仿真模型图,入射光频率为 140 GHz,探针长度为 80 μm,针尖曲率半径为 40 nm,探针样品之间固定距离为 5 nm,在厚度为 300 nm 的 SiO₂ 基底上(介电常数 $\epsilon = 3.9$)构建厚度为 0.8 nm 的单层 MoS₂(介电常数 $\epsilon = 6.4$)^[30],边界条件设定为散射边界。通过改变 MoS₂ 载流子浓度参数来模拟光激发实验条件,以电场增强因子 $|E_{\text{local}}|/|E_i|$ (E_{local} 为局域场、 E_i 为入射场)间接反映探针-样品间的散射近场信号强度。如图 5(b)所示,上图为低载流子浓度(10^{15} cm^{-3})时的电场仿真结果,下图为高载流子浓度(10^{19} cm^{-3})时的电场仿真结果,可以看出载流子浓度从 10^{15} cm^{-3} 增大到 10^{19} cm^{-3} ,探针-样品之间的电场强度显著增强。图 5(c)为提取不同载流子浓度($10^{15} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)时的电场强度,发现电场强度随着载流子浓度的升高而增强。综上,仿真结果与实验测量结果较为吻合,同样反映了太赫兹近场对材料光生载流子浓度变化的敏感响应。

3 结 论

本研究通过测量单层 MoS₂ 和 WS₂ 晶粒中光生载流子的太赫兹近场响应,验证了 THz

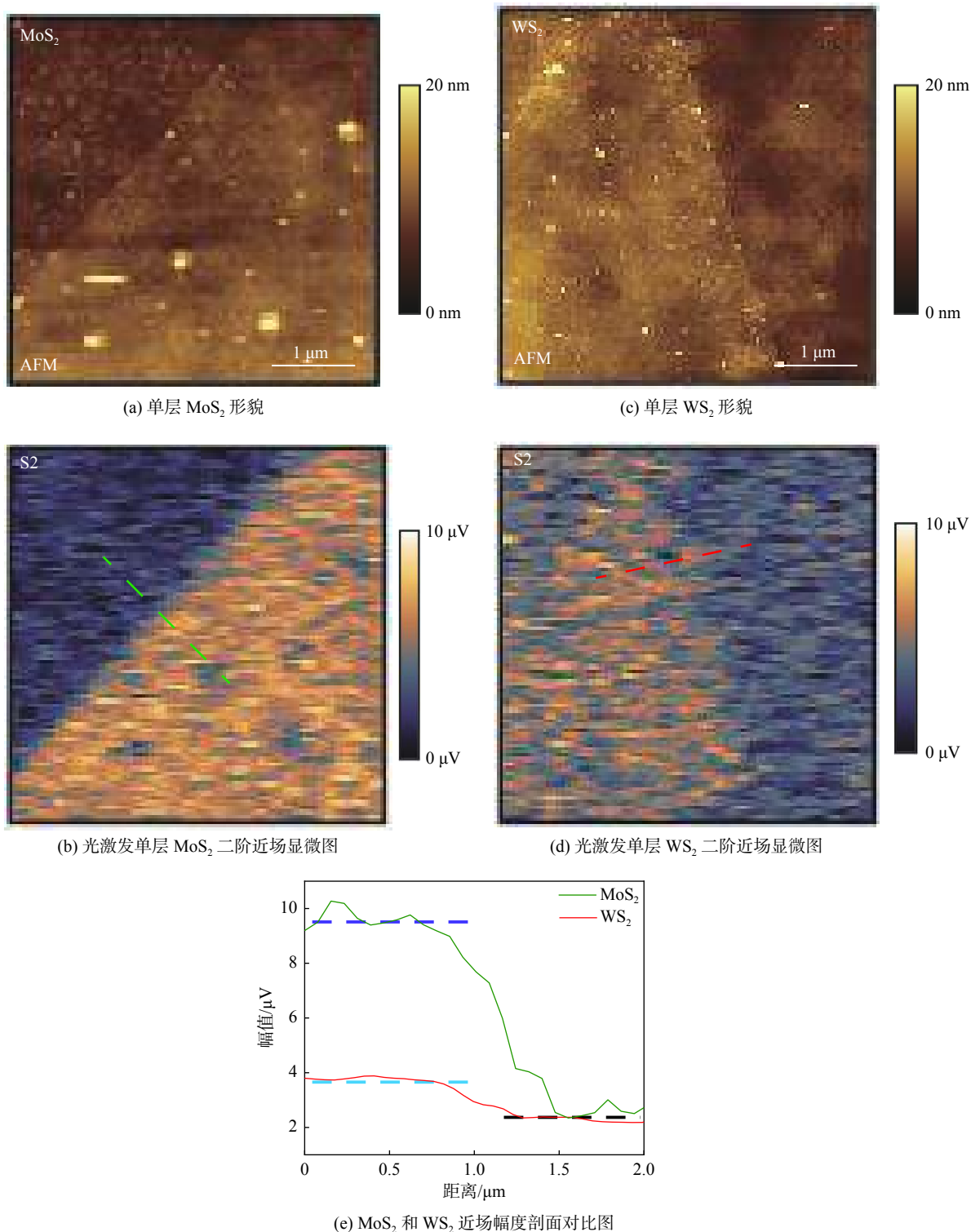


图 4 单层 MoS₂ 和 WS₂ 近场显微成像对比

Fig. 4 Graph of monolayer MoS₂ and WS₂ comparative near-field imaging

s-SNOM 可以实现对单层 TMDs 晶粒纳米级空间分辨率的高灵敏近场成像。在相同的光激发条件下, 单层 MoS₂ 与 WS₂ 的太赫兹近场响应存在

较大差异, 反映了不同的光生载流子浓度, 可能起源于两者之间缺陷密度的差异或光激发后激子/载流子种群占比的不同。研究结果表明,

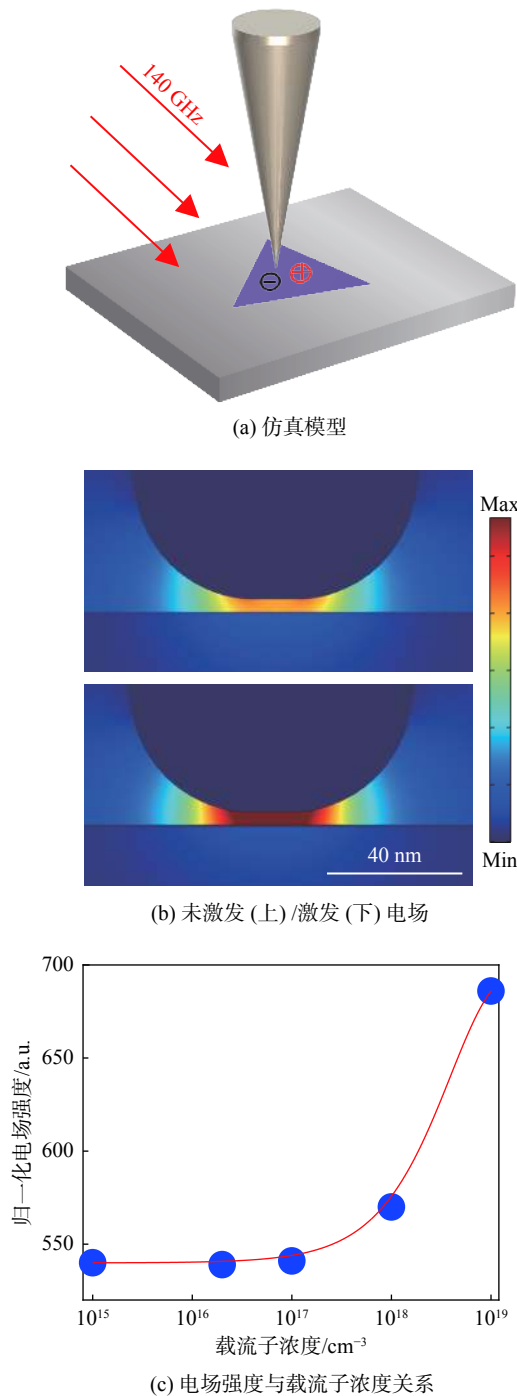


图 5 MoS₂ 光激发电场仿真图

Fig. 5 MoS₂ photoexcitation electric field simulation diagram

THz s-SNOM 可应用于二维材料和器件光电特性的微观机理研究。

参考文献:

[1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et

al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666 – 669.

[2] 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.

[3] CONG C X, SHANG J Z, WANG Y L, et al. Optical properties of 2D semiconductor WS₂[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(1): 1700767.

[4] 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.

[5] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, et al. Single-layer MoS₂ transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3): 147 – 150.

[6] LIU Y, WEISS N O, DUAN X D, et al. Van der Waals heterostructures and devices[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(9): 16042.

[7] MAK K F, SHAN J. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(4): 216 – 226.

[8] WANG X T, CUI Y, LI T, et al. Recent advances in the functional 2D photonic and optoelectronic devices[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(3): 1801274.

[9] 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.

[10] PU J, TAKENOBU T. Monolayer transition metal dichalcogenides as light sources[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33): e1707627.

[11] CONNOLLY M R, PUDDY R K, LOGOTETA D, et al. Unraveling quantum Hall breakdown in bilayer graphene with scanning gate microscopy[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5448 – 5454.

[12] ALMADORI Y, BENDIAB N, GRÉVIN B. Multimodal kelvin probe force microscopy investigations of a photovoltaic WSe₂/MoS₂ Type-II interface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(1): 1363 – 1373.

[13] GIANNAZZO F, SONDE S, RAINERI V, et al. Screening length and quantum capacitance in graphene by scanning probe microscopy[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 23 – 29.

[14] YAMASUE K, CHO Y. Local carrier distribution imaging on few-layer MoS₂ exfoliated on SiO₂ by scan-

- ning nonlinear dielectric microscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 112(24): 243102.
- [15] TSAI Y, CHU Z D, HAN Y M, et al. Tailoring semiconductor lateral multijunctions for giant photoconductivity enhancement[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(41): 1703680.
- [16] BERWEGER S, ZHANG H Y, SAHOO P K, et al. Spatially resolved persistent photoconductivity in MoS₂-WS₂ lateral heterostructures[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(10): 14080 – 14090.
- [17] CHU Z D, WANG C Y, QUAN J M, et al. Unveiling defect-mediated carrier dynamics in monolayer semiconductors by spatiotemporal microwave imaging[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, 117(25): 13908 – 13913.
- [18] CHEN X Z, HU D B, MESCALL R, et al. Modern scattering-type scanning near-field optical microscopy for advanced material research[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(24): 1804774.
- [19] LIEWALD C, MASTEL S, HESLER J, et al. All-electronic terahertz nanoscopy[J]. *Optica*, 2018, 5(2): 159 – 163.
- [20] ZHANG J W, CHEN X Z, MILLS S, et al. Terahertz nanoimaging of graphene[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(7): 2645 – 2651.
- [21] CVITKOVIC A, OCELIC N, HILLENBRAND R. Analytical model for quantitative prediction of material contrasts in scattering-type near-field optical microscopy[J]. *Optics Express*, 2007, 15(14): 8550 – 8565.
- [22] 岳东东, 游冠军. 散射式太赫兹扫描近场光学显微技术研究[J]. *光学仪器*, 2020, 42(2): 64 – 69.
- [23] CHEN X, YANG Z B, FENG S Z, et al. How universal is the wetting aging in 2D materials[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(8): 5670 – 5677.
- [24] 刘道, 吴佩颖, 屈明墨, 等. 半导体载流子分布的太赫兹近场显微表征[J]. *光学仪器*, 2020, 42(6): 28 – 34.
- [25] SPLENDIANI A, SUN L, ZHANG Y B, et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(4): 1271 – 1275.
- [26] ZENG H L, LIU G B, DAI J F, et al. Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(1): 1608.
- [27] HONG J H, HU Z X, PROBERT M, et al. Exploring atomic defects in molybdenum disulfide monolayers[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 6239.
- [28] EDELBERG D, RHODES D, KERELSKY A, et al. Approaching the intrinsic limit in transition metal diselenides via point defect control[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(7): 4371 – 4379.
- [29] CEBALLOS F, ZHAO H. Ultrafast laser spectroscopy of two-dimensional materials beyond graphene[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(19): 1604509.
- [30] LATURIA A, VAN DE PUT M L, VANDENBERGHE W G. Dielectric properties of hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides: from monolayer to bulk[J]. *npj 2D Materials and Applications*, 2018, 2(1): 6.

(编辑: 张 磊)