

WS₂/WSe₂ 异质结层间相互作用的光谱研究

黄佳欣¹, 谢师禹¹, 程学瑞², 李元元¹, 胡传圣¹, 戚泽明¹

(1. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽合肥 230029; 2. 郑州轻工业学院物理与电子工程学院, 河南郑州 450002)

摘要: 原子级厚度的过渡金属硫化物二维材料具有独特的电子和光学性质, 当将其构筑成原子层异质结时, 由于层间耦合作用和界面电荷传递, 导致产生新的光学性质, 在光电器件方面具有重要的潜在应用. 利用机械剥离法制备了 WS₂/WSe₂ 异质结, 通过变温拉曼光谱和变温光致发光光谱, 研究了异质结中的层间相互作用和界面电荷传递. 从拉曼光谱和光致发光光谱上观测到了层间声子和层间激子的存在, 表明 WS₂ 和 WSe₂ 构成的异质结中存在明显的层间相互作用. 由于 WS₂ 和 WSe₂ 形成 II 型能带排列, 电子从 WSe₂ 向 WS₂ 转移, 显著影响带电激子和中性激子发光强度.

关键词: 硫化钨; 硒化钨; 异质结; 拉曼光谱; 光致发光光谱; 激子

中图分类号: O47 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2019.06.004

引用格式: 黄佳欣, 谢师禹, 程学瑞, 等. WS₂/WSe₂ 异质结层间相互作用的光谱研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2019, 49(6): 452-457.

HUANG Jiaxin, XIE Shiyu, CHENG Xuerui, et al. An optical spectrum study of interlayer interaction in WS₂/WSe₂ heterostructure [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2019, 49(6): 452-457.

An optical spectrum study of interlayer interaction in WS₂/WSe₂ heterostructure

HUANG Jiaxin¹, XIE Shiyu¹, CHENG Xuerui², LI Yuanyuan¹, HU Chuansheng¹, QI Zeming

(1. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China;

2. School of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, Henan 450002, China)

Abstract: Atomic-scale two-dimensional transition metal dichalcogenides possess novel electronic and optical properties. Stacking them into van der Waals heterostructures generates new optical properties because of interlayer coupling and charge transfer at the interface, which has important potential applications in photoelectric devices. WS₂/WSe₂ heterostructure was fabricated successfully by mechanical exfoliation and the interlayer interaction was studied by temperature-dependent Raman spectra and photoluminescence (PL) spectra. Interlayer phonon mode and exciton were observed from Raman spectra and PL spectra respectively indicating that WS₂/WSe₂ heterostructure had obvious interaction between layers. Because of type II band alignment at the interface of WS₂/WSe₂ heterostructure, electrons were transferred from WSe₂ to WS₂ thus significantly affecting the PL intensity of trions and excitons.

Key words: WS₂; WSe₂; heterostructure; Raman spectra; photoluminescence (PL) spectra; exciton

收稿日期: 2018-05-02; 修回日期: 2018-06-05

基金项目: 国家自然科学基金(U1732148), 国家自然科学基金青年基金(11705204)资助.

作者简介: 黄佳欣, 女, 1993年生, 硕士生. 研究领域: 二维材料. E-mail: hjxhx@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 戚泽明, 博士/副研究员. E-mail: zmqi@ustc.edu.cn

0 引言

随着石墨烯的发现,二维材料包括氮化硼(h-BN)、黑磷(black phosphorus)、过渡金属硫族化合物(TMDs)等也成为近年来的研究热点. 过渡金属硫族化合物化学式为 MX₂ (M 为过渡金属元素, X 为硫族元素). 单层 MX₂ 具有直接带隙, 在空气中可以稳定存在且具有一系列独特的光电子学性能, 例如较高的激子束缚能、高效的激子发光、较高的载流子迁移率等, 在光电器件、光电探测等众多领域具有广泛的应用前景. 近年来, 将不同二维材料结合在一起形成所谓的 Van der Waals 异质结吸引了越来越多研究者的注意. 与传统的通过外延生长的异质结相比, Van der Waals 异质结对晶格适配的条件要求低, 而且可以利用不同种类的二维材料来构筑, 能够充分结合和发挥各种二维材料的性质. 人们已经利用不同种类的二维材料成功制备了异质结, 如石墨烯/氮化硼、石墨烯/过渡金属硫化物、过渡金属硫化物/过渡金属硫化物等, 并对它们进行了研究. 当二维材料组成异质结时, 组成异质结的各层间可能存在各种相互作用, 导致新的层间声子和层间激子产生, 从而影响和改变异质结性质. 例如, 人们已经在异质结 MoS₂/WSe₂ 中观察到层间声子的存在^[8]. 又如, 在 MoSe₂/WSe₂ 异质结中, 人们观测到层间激子的存在^[9]. 利用这种层间激发还可以突破二维材料本身本征带隙的限制, 拓宽其波谱相应范围. 尽管人们已经对过渡金属硫化物异质结开展了大量研究, 但是层间相互作用机制仍然不清楚. 在过渡金属硫化物中, WS₂ 和 WSe₂ 常温下比 MoS₂ 的光致发光强度高两个数量级^[10], 且单层 WSe₂ 拥有较高的空穴迁移率($\sim 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[11]. 因此在本文中, 我们选取 WS₂、WSe₂ 两种过渡金属硫族化合物来构筑异质结, 利用拉曼光谱和发光光谱研究异质结的层间相互作用, 并讨论温度对其光学性质的影响.

1 实验与方法

首先利用微机械剥离法从块材 WS₂、WSe₂ 上剥离出单层 WS₂、WSe₂, 再借助 PDMS (Polydimethylsiloxane, 聚二甲基硅氧烷), 利用自行搭建的显微镜对准转移装置将单层 WS₂ 和单层 WSe₂ 先后转移到 SiO₂/Si 衬底上(SiO₂ 厚度为 300 nm), 构造出 WS₂/WSe₂ 异质结. 图 1(a)和(b)分别

显示了 WS₂/WSe₂ 异质结的结构示意图和光学图像. 利用 Renishaw 拉曼显微镜(激光波长 532 nm, 光栅为 2400 gr/mm)对 WS₂/WSe₂ 异质结、单层 WSe₂ 和单层 WS₂ 区域的拉曼和发光谱进行了测量. 为了探究温度场对 WS₂/WSe₂ 异质结拉曼和发光谱的影响, 我们在 100~500 K 的温度范围内取了 12 个温度点, 测量每个温度点下的 WS₂/WSe₂ 异质结拉曼和发光谱. 变温拉曼和发光谱通过结合拉曼显微镜和 Linkam THMS600 冷热台实现, 变温速率为 5K/min.

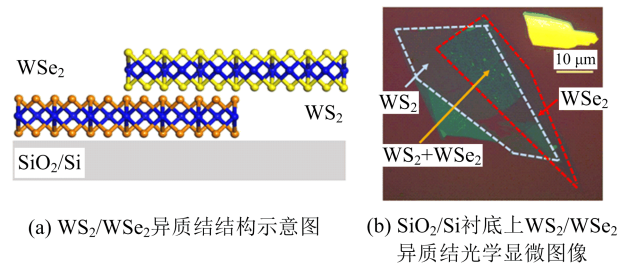


图 1 WS₂/WSe₂ 异质结图像

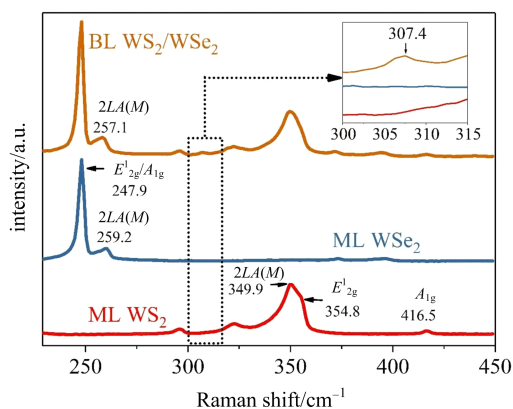
Fig. 1 WS₂/WSe₂ heterostructure diagram

2 结果与讨论

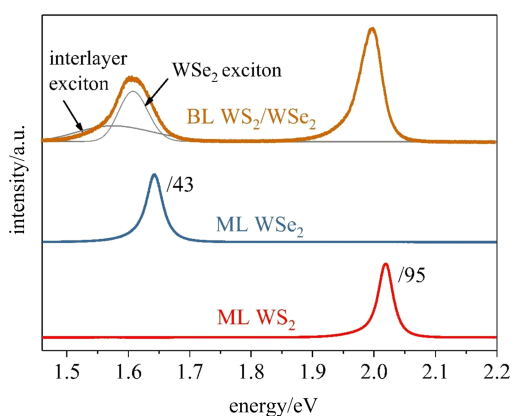
2.1 室温下异质结的拉曼和发光谱

图 2(a)给出了样品上 WS₂/WSe₂ 异质结区域、单层 WSe₂ 区域和单层 WS₂ 区域的拉曼谱. 在单层 WSe₂ 的拉曼谱中, 位于 247.9 cm^{-1} 处的特征峰来源于 E_{2g}^1 和 A_{1g} 拉曼振动模式, 分别代表平面内振动模式和平面外振动模式; 这两个振动模式的频率相差很小^[8], 故在拉曼谱中 E_{2g}^1 和 A_{1g} 基本是重合的. 位于 259.2 cm^{-1} 处的特征峰为 $2LA(M)$ 振动模式, LA 是面间振动的纵声学模式, $2LA(M)$ 为 LA 声子在布里渊区 M 点形成的二阶拉曼振动模式. 根据已有的研究报道^[8,12], 由于层间相互作用, 两层或多层 WSe₂ 的拉曼谱在 309 cm^{-1} 处会出现来自于 A_{1g}^2 面间振动模式的拉曼特征峰, 而单层 WSe₂ 则没有此振动模式. 图中在 309 cm^{-1} 处没有特征峰出现进一步证明了 WSe₂ 是单层. 在单层 WS₂ 的拉曼谱中, 349.9 cm^{-1} 、 354.8 cm^{-1} 、 416.5 cm^{-1} 位置处出现的拉曼特征峰分别为 WS₂ 的 $2LA(M)$ 、 E_{2g}^1 、 A_{1g} 振动模式, 这与文献中报道的峰位基本一致^[13]. 根据图 2(a), WS₂/WSe₂ 异质结的拉曼谱基本是单层 WS₂ 拉曼谱和单层 WSe₂ 拉曼谱的叠加, 但也存在一些差异, 这些差异对于判断异质结中是否存在层间相互作用至关重要. 这主要

表现在:①在 307.4 cm^{-1} 处出现一个新的峰,正如上文所述,此峰只出现在多层 WSe_2 中^[13],该峰的出现表明在 WS_2/WSe_2 异质结中,组成异质结的单层 WS_2 和单层 WSe_2 之间产生范德瓦尔斯层间耦合,存在着层间相互作用.在 $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ 异质结中也观测到类似的现象^[8].②在 WS_2/WSe_2 异质结的拉曼谱中, WSe_2 的 $2LA(M)$ 峰位相对于单层 WSe_2 红移了约 2 cm^{-1} ,出现在 257.1 cm^{-1} 处.已有研究表明^[13-14],在 WSe_2 拉曼谱中, $2LA(M)$ 峰随着 WSe_2 层数的增加会出现红移.所以 WS_2/WSe_2 异质结中 WSe_2 的 $2LA(M)$ 峰位红移的现象进一步表明异质结中存在层间耦合.



(a) 常温下的异质结 WS_2/WSe_2 、单层 WSe_2 、单层 WS_2 拉曼谱(嵌图为异质结 WS_2/WSe_2 、单层 WSe_2 、单层 WS_2 的拉曼谱在 $300\sim 315\text{ cm}^{-1}$ 的局部放大图,其中异质结 WS_2/WSe_2 在 307.4 cm^{-1} 处出现特征峰)



(b) 常温下的异质结 WS_2/WSe_2 发光谱及发光拟合,单层 WSe_2 、单层 WS_2 发光谱(异质结中 WS_2 和 WSe_2 的发光强度相比单层分别降低至 1% 和 2.3%)

图 2 常温下 WS_2/WSe_2 异质结拉曼光谱及光致发光光谱

Fig. 2 Raman spectra and PL spectra of WS_2/WSe_2 heterostructure at room temperature

发光是研究二维材料异质结中电荷传递的有效方法.图 2(b)显示了常温(300K)下 WS_2/WSe_2 异质结、单层 WSe_2 、单层 WS_2 的发光谱.已有众多研究表明,单层 WS_2 和单层 WSe_2 的发光是激子发光^[15-16],来源于布里渊区 K 点处价带最大值与导带最小值间的直接带间跃迁^[17],发光峰分别位于 2.02 eV 和 1.64 eV 处.从图中可以看出, WS_2/WSe_2 异质结中的发光特征与单层 WS_2 和单层 WSe_2 的发光特征明显不同:①异质结中 WS_2 和 WSe_2 的发光峰分别位于 2.0 eV 和 1.61 eV 处,相对于单层 WS_2 和单层 WSe_2 的发光峰位分别红移了约 20 meV 和 30 meV ;② WS_2/WSe_2 异质结中, WS_2 和 WSe_2 发光峰强度显著降低,分别降低至 1% 和 2.3%;③相比单层 WSe_2 的发光峰,异质结中 WSe_2 的发光峰出现明显宽化.我们采用 Lorentz 函数对其进行了拟合,发现它是由位于 1.61 eV 和 1.59 eV 的两个发光峰组成.这种异质结和单层材料之间发光的显著差异来源于形成异质结的单层 WS_2 和单层 WSe_2 间的相互作用.根据 WS_2 和 WSe_2 的能带结构,单层 WS_2 和单层 WSe_2 形成 II 类能带排列^[18-19],如图 3 所示.这类异质结构的能带排列方式为单层 WS_2 和单层 WSe_2 层之间的电荷传递提供了可能.当单层 WS_2 和单层 WSe_2 吸收光子,在各层中产生激子,由于 WS_2 和 WSe_2 间的带偏移,单层 WSe_2 中的电子传递到单层 WS_2 中,而单层 WS_2 中空穴则向单层 WSe_2 中传递,造成形成激子的电子空穴对发生分离.这些激子在 WS_2/WSe_2 界面上的弛豫显著影响着 WS_2 和 WSe_2 的激子发光,使得它们各自的发光强度明显减弱.同时,由于单层 WS_2 和单层 WSe_2 层间的相互作用,在 WS_2 导带和 WSe_2 价带间产生新的层间激子,该激子的发射在异质结中对应单层 WSe_2 发光峰的低能

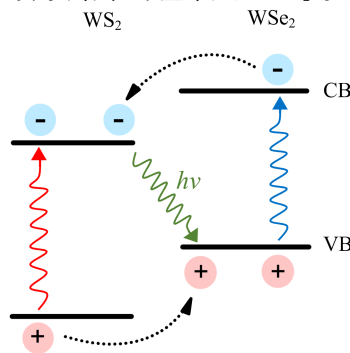


图 3 异质结 WS_2/WSe_2 界面间电荷转移示意图

Fig. 3 Charge transfer at the interface of WS_2/WSe_2 heterostructure

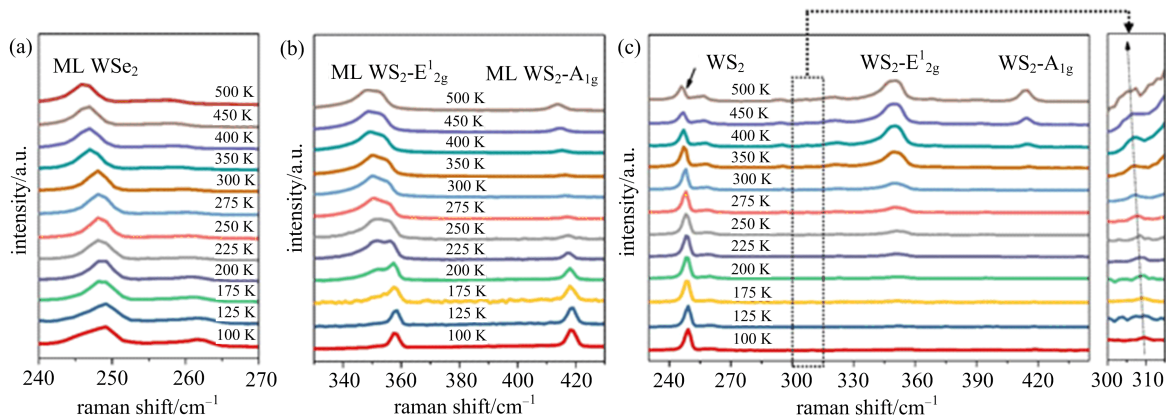
端(即图 2(b)异质结发光谱中 1.59 eV 处)带来新的发射峰. 关于层间激子的确认在后面的变温光谱结果中将得到进一步的说明.

2.2 异质结层间相互作用的变温光谱研究

2.2.1 变温拉曼

图 4 给出了单层 WSe₂、单层 WS₂ 和 WS₂/WSe₂ 异质结的变温拉曼谱. 从图中可以看出, 单层 WS₂ 和单层 WSe₂ 的振动模式均随着温度升高而发生红移. 研究表明, 温度升高导致晶格热膨胀, 进而

改变原子的平衡位置和原子间作用力, 影响拉曼散射, 造成拉曼特征峰红移^[20-23]. 同时, 单层中所有振动模式的半高宽也随着温度升高而增加, 此现象可能是由于声子衰变为能量更低的声子或声子激发了电子空穴对^[24]. WS₂/WSe₂ 异质结的拉曼谱随温度的变化趋势与单层相同, 由图 4(c)中 300~315 cm⁻¹ 的局部放大图可以看出, 层间声子的拉曼振动模式也随着温度升高出现红移.



(a) 单层 WSe₂ 变温拉曼谱; (b) 单层 WS₂ 变温拉曼谱; (c) 异质结 WS₂/WSe₂ 变温拉曼谱(局部放大图为层间声子随温度的变化)

图 4 WS₂/WSe₂ 异质结变温拉曼光谱

Fig. 4 Temperature-varying Raman spectra of WS₂/WSe₂ heterostructure

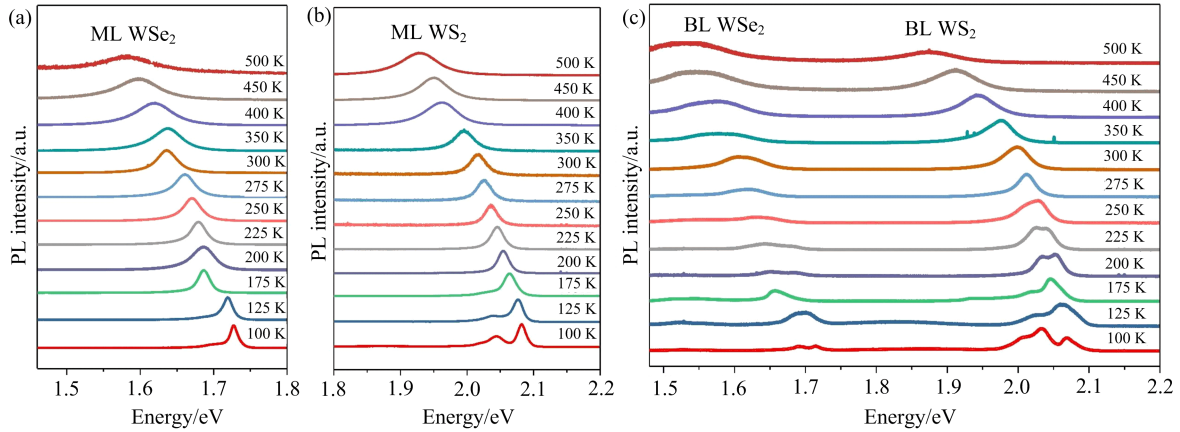
2.2.2 变温发光

图 5 显示了单层 WSe₂、单层 WS₂ 和 WS₂/WSe₂ 异质结发光谱的温度依赖. 对于单层 WS₂ 和单层 WSe₂ 的发光, 随着温度的降低, 发光峰都向高能量方向移动, 与文献^[15-16]报道一致, 这是由于其带隙随着温度降低而增大. 此外, 在低温时单层 WS₂ 和单层 WSe₂ 的发光峰都由多个峰组成, 如图 6 所示. 单层 WSe₂ 在 1.73 eV 和 1.70 eV 处的发光峰分别来源于 WSe₂ 中的中性激子和带电激子. 而单层 WS₂ 中, 不仅观测到位于 2.08 eV 的中性激子和位于 2.04 eV 的带电激子的发射, 在更低的能量 (2.03 eV) 处, 还观测到来自束缚激子/双激子的发射. 这些结果与 Plechinger 等^[16]报道的结果一致. 低温下观测到带电激子和双激子等其他类型激子的发射, 这是因为带电激子和双激子的束缚能比中性激子小 (WSe₂ 约为 30 meV, WS₂ 约为 43 meV), 温度较高时带来的热扰动导致电子更容易从带电激子中逃逸出来, 使得带电激子含量减少, 发光强度降低. 异质结发光的温度依赖与单层发光相似, 但是也表现出一定差异. 首先在低温 100 K 时, 通过与单层

WS₂ 的发光比较可以看出, 虽然异质结中 WS₂ 的发光也观测到中性、带电和双激子的发光, 但带电激子和中性激子发光强度比值明显增大, 意味着异质结中 WS₂ 带电激子含量比中性激子高. 这是由于 WS₂/WSe₂ 异质结形成 II 类能带排列 (如图 3 所示), 电子从 WSe₂ 转移到 WS₂, 导致其带电激子的比例增加. 其次, 比较 100 K 温度下单层 WSe₂ 和异质结中 WSe₂ 的发光可以看出 (如图 6(b) 所示), 异质结中 WSe₂ 发光发生明显的劈裂, 对其进行拟合发现它是由两个发光峰组成. 位于 1.69 eV 的发光峰我们认为来源于层间激子而不是带电激子的发射, 这是基于以下原因: ① 单层 WSe₂ 中带电激子和中性激子的能量差约为 28 meV, 而且几乎不随温度改变 (见图 6(b) 中嵌图). 而异质结中该峰与中性激子发射 (1.71 eV) 能量差约为 23 meV, 小于单层 WSe₂ 中带电激子和中性激子的能量差; ② 相对于单层 WSe₂ 中带电激子和中性激子的发射强度比值, 该峰与中性激子发射的强度比值明显增大. 而根据 WS₂/WSe₂ 异质结形成的 II 类能带排列 (如图 3 所示), WSe₂ 中的电子传递给 WS₂, 使得其所含的

带电激子比例减少,对应的带电激子发射强度相对于中性激子发射强度应该降低,这与我们观测到的

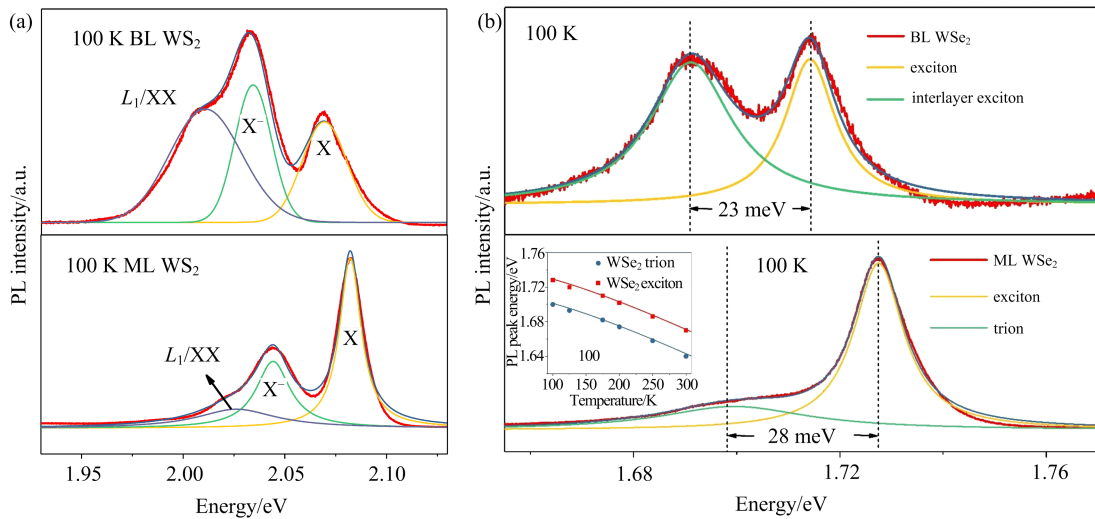
发光特征不一致.以上两点都说明该峰不是来源于带电激子,而是来源于层间激子.



(a) 单层 WSe₂ 变温发光谱; (b) 单层 WS₂ 变温发光谱; (c) WS₂/WSe₂ 异质结变温发光谱

图 5 WS₂/WSe₂ 异质结变温光致发光谱

Fig. 5 Temperature-dependent PL spectra of WS₂/WSe₂ heterostructure



(a) 100 K 时异质结 WS₂ 发光拟合和单层 WS₂ 发光拟合; (b) 100 K 时异质结 WSe₂ 发光拟合和单层 WSe₂ 发光拟合

图 6 WS₂/WSe₂ 异质结光致发光谱拟合

Fig. 6 The fitting of WS₂/WSe₂ heterostructure PL spectra

3 结论

本文利用机械剥离和转移的方法成功制备出 WS₂/WSe₂ 异质结.从室温拉曼和发光谱上我们观测到位于 307.4 cm⁻¹ 的层间声子、位于 1.59 eV 的层间激子的存在,表明 WS₂ 和 WSe₂ 构成的异质结中存在明显的层间相互作用. WS₂ 和 WSe₂ 形成 II 型能带排列,电子从 WSe₂ 向 WS₂ 转移,影响带电激子和中性激子发光强度.在低温下,异质结中除了观测到中性激子和带电激子的发射,还观测到双激子的发射.随着温度的降低,所有拉曼模式频率都发

生蓝移.同时,温度降低会导致 WS₂ 和 WSe₂ 带隙变宽,使得 WS₂ 和 WSe₂ 发光峰随着温度降低也发生蓝移.

参考文献 (References)

- [1] ZENG H, LIU G B, DAI J, et al. Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1608.
- [2] KUMAR A, AHLUWALIA P. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX₂ (M= Mo, W; X= S, Se, Te) from ab-initio theory:

- New direct band gap semiconductors [J]. The European Physical Journal B, 2012, 85(6): 186.
- [3] TONGAY S, ZHOU J, ATACA C, et al. Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂ [J]. Nano Letters, 2012, 12(11): 5576-5580.
- [4] YUN W S, HAN S, HONG S C, et al. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX₂ semiconductors (M= Mo, W; X= S, Se, Te) [J]. Physical Review B, 2012, 85(3): 033305.
- [5] KUC A, ZIBOUCHE N, HEINE T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂ [J]. Physical Review B, 2011, 83(24): 245213.
- [6] 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.
- [7] SPLENDIANI A, SUN L, ZHANG Y, et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂ [J]. Nano Letters, 2010, 10(4): 1271-1275.
- [8] CHIU M H, LI M Y, ZHANG W, et al. Spectroscopic signatures for interlayer coupling in MoS₂ - WSe₂ van der Waals stacking [J]. ACS Nano, 2014, 8(9): 9649-9656.
- [9] RIVERA P, SCHAIBLEY J R, JONES A M, et al. Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer MoSe₂ - WSe₂ heterostructures [J]. Nature Communications, 2015, 6: 6242.
- [10] YE Y, WONG Z J, LU X, et al. Monolayer excitonic laser [J]. Nature Photonics, 2015, 9(11): 733.
- [11] ZHOU H, WANG C, SHAW J C, et al. Large area growth and electrical properties of p-type WSe₂ atomic layers [J]. Nano Letters, 2014, 15(1): 709-713.
- [12] TONNDORF P, SCHMIDT R, BÖTTGER P, et al. Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂ [J]. Optics Express, 2013, 21(4): 4908-4916.
- [13] ZHAO W J, GHORANNEVIS Z, AMARA K K, et al. Lattice dynamics in mono- and few-layer sheets of WS₂ and WSe₂ [J]. Nanoscale, 2013, 5 (20): 9677-9683.
- [14] LI H, LU G, WANG Y L, et al. Mechanical exfoliation and characterization of single- and few-layer nanosheets of WSe₂, TaS₂, and TaSe₂ [J]. Small, 2013, 9(11): 1974-1981.
- [15] HUANG J N, HOANG T B, MIKKELSEN M H. Probing the origin of excitonic states in monolayer WSe₂ [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 22414.
- [16] PLECHINGER G, NAGLER P, KRAUS J, et al. Identification of excitons, trions and biexcitons in single - layer WS₂ [J]. physica status solidi (RRL)- Rapid Research Letters, 2015, 9(8): 457-461.
- [17] ZHAO W, GHORANNEVIS Z, CHU L, et al. Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS₂ and WSe₂ [J]. ACS Nano, 2012, 7(1): 791-797.
- [18] KOMSA H P, KRASHENINNIKOV A V. Electronic structures and optical properties of realistic transition metal dichalcogenide heterostructures from first principles [J]. Physical Review B, 2013, 88 (8): 085318.
- [19] HUO N J, YANG J H, HUANG L, et al. Tunable polarity behavior and self-driven photoswitching in p-WSe₂/n-WS₂ heterojunctions [J]. Small, 2015, 11 (40): 5430-5438.
- [20] YAN R, SIMPSON J R, BERTOLAZZI S, et al. Thermal conductivity of monolayer molybdenum disulfide obtained from temperature-dependent Raman spectroscopy [J]. ACS Nano, 2014, 8(1): 986-993.
- [21] COWLEY R. The lattice dynamics of an anharmonic crystal [J]. Advances in Physics, 1963, 12 (48): 421-480.
- [22] COWLEY R. On the theory of ferroelectricity and anharmonic effects in crystals [J]. Philosophical Magazine, 1965, 11(112): 673-706.
- [23] BEECHEM T, GRAHAM S, KEARNEY S P, et al. Invited Article; Simultaneous mapping of temperature and stress in microdevices using micro-Raman spectroscopy [J]. Review of Scientific Instruments, 2007, 78(6): 061301.
- [24] THRIPURANTHAKA M, LATE D. Temperature dependent phonon shifts in single-layer WS₂ [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6 (2): 1158-1163