

Au的金属颗粒对二硫化钼发光增强*

魏晓旭¹⁾ 程英¹⁾ 霍达²⁾ 张宇涵¹⁾ 王军转^{1)†} 胡勇²⁾ 施毅¹⁾

1)(南京大学电子科学与工程学院, 南京 210093)

2)(南京大学材料科学与工程系, 南京 210093)

(2014年6月5日收到; 2014年6月26日收到修改稿)

二硫化钼(MoS₂)是一种层状的二维过渡金属硫族化合物材料,从块体到单层,禁带由间接带隙变为直接带隙,由于通常机械剥落的单层MoS₂是n型掺杂的,使得其发光效率仍然很低.在本文中,采用匀胶机旋涂的方法将共振吸收峰在514 nm附近的纳米金颗粒尽可能均匀的铺在单层、双层以及多层的MoS₂样品表面,发现单层和双层样品的光致发光谱(PL谱)分别增强了约30倍和2倍同时伴随着峰位的蓝移,而多层样品的发光强度也略有增强.拉曼特性揭示了纳米金颗粒对单层和双层MoS₂样品产生了明显的p型掺杂,从而增强了发光;同时纳米金颗粒的表面等离子激元效应对激发光的天线作用也是增强MoS₂的光致发光的一个因素.

关键词: 二硫化钼, 光致发光, p型掺杂, Au纳米颗粒

PACS: 78.67.-n, 52.25.Tx, 78.40.Fy, 78.67.Bf

DOI: 10.7498/aps.63.217802

1 引言

过渡金属硫化物材料因为其具有良好的光学、电学、催化、润滑等特性引起人们的广泛研究,特别是二硫化钼(MoS₂)在光电探测器、电致发光器件以及高迁移率的场效应晶体管等方面具有广阔的应用前景^[1-5]. MoS₂晶体是一种禁带宽度为1.29 eV的间接带隙的半导体材料,随着层数的减少,它的禁带宽度逐渐变大并由间接带隙变为直接带隙,单层MoS₂薄膜则是一种禁带宽度约为1.8 eV的直接带隙的半导体材料,MoS₂的PL谱的强度随着层数的减少逐渐增强^[6-9]. MoS₂晶体层与层之间是由弱范德华力结合的^[10],可以采用胶带机械剥落的方式制备单层和多层样品.刚剥落下来的单层MoS₂通常是n型半导体^[11-13],光致发光过程中,在增强的库仑相互作用下非常容易形成三激子的状态,从而导致了PL发光强度仍然比较弱^[14].通

过电场控制和化学掺杂,使得单层MoS₂趋于本征,三激子发光为主变为单激子发光为主,实现了发光的增强^[15,16].最近纳米金颗粒被发现可以对单层MoS₂晶体管产生较为明显的p型掺杂,并且不会减弱其电学性质^[17].同时,当入射光照射到纳米金颗粒上,会导致颗粒表面的电子集体共振,产生局域表面等离子共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)从而使得纳米金颗粒对激发光的吸收增强,有效地增强了MoS₂的PL谱强度^[18].

本文合成了共振吸收峰在514 nm附近的纳米金颗粒,并将其用匀胶机旋涂的方法尽可能均匀的撒在样品表面,进一步研究了纳米金颗粒分别对单层、双层以及多层MoS₂样品的PL谱,拉曼谱的影响,并且旋涂后的单层样品,PL谱有了30倍左右的增强.通过分析不同层数样品的PL谱和拉曼谱,揭示了纳米金颗粒对MoS₂样品的明显的p型掺杂作用,同时金属颗粒对激发光的汇聚作用也对发光有一定的积极影响.

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2013CB932900)、国家自然科学基金青年基金(批准号: 61204050)和江苏省自然科学基金(批准号: BK2011435)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wangjz@nju.edu.cn

2 实 验

在实验中, 需要用到三种不同厚度的 MoS₂, 单层, 双层和多层. 这三种厚度的样品都是通过胶带机械剥离的方法在覆盖有 285 nm 厚度二氧化硅 (SiO₂) 薄膜的硅衬底上直接制备出来. 单层和双层样品都是在光学显微镜中通过颜色对比直接找到, 并且通过原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 和微区拉曼谱来确定样品的层数. PL 谱也是通过微区拉曼的仪器测量得到的, 其中激光器为 Ar 离子激光器, 激光波长为 514.5 nm, 光斑直径在 2 μm 左右, 激光功率为 5 mW. PL 谱和拉曼谱均需要在 CCD 探测器冷却至 200 K 再进行测量. 所有的 PL 谱和拉曼谱的测量都是在室温环境下进行的. 首先, 我们准备好所需要用到的溶液, 实验中, 我们用的是吸收波长在 514 nm 附近的纳米金颗粒溶液, 然后将纳米金颗粒溶液用匀胶机旋涂到单层, 双层和多层 MoS₂ 样品的表面, 经过多次实验, 我们选用的匀胶机的转速是 1000 r/s, 时间是 60 s, 最后分别测量旋涂溶液前后各个样品的 PL 谱和拉曼谱.

3 结果与讨论

图 1(a) 是实验当中所用单层、双层和多层的样品的光学显微镜图片, 通过颜色对比大致找到样品相对应的层数. 紫色代表了 285 nm 厚度的 SiO₂ 薄膜的硅片衬底, 不同形状的蓝色以及亮黄色区域代表不同厚度的 MoS₂ [6], 在光学显微镜中, 我们初步分辨, 比较透明的蓝色是单层样品, 颜色略深的是双层, 颜色较亮的则为多层样品. 然后再测量样品的拉曼谱来最终确定层数, 图 2(b) 所示, 区域 1L 面内振动模 E_{2g} 和面内振动模 A_{1g} 的峰位差为 17.6 cm⁻¹, 则该区域为单层, 图 3(b) 所示, 区域 2L 的 E_{2g} 和 A_{1g} 的峰位差为 21.1 cm⁻¹, 则该区域为双层, 图 3(d) 所示, 区域 ML 的 E_{2g} 和 A_{1g} 的峰位差为 25 cm⁻¹, 则确定该区域为多层 [19]. 图 1(b) 是较均匀分布了纳米金颗粒的 MoS₂ 纳米片的 AFM 图片, 图中存在两种尺寸的颗粒, 大、小颗粒的直径大约在 15 nm 和 8 nm. 其对应的纳米金颗粒溶液的吸收谱见图 1(c), 我们可以看到溶液在 520 nm 附近吸收很强, 与激光波长 514.5 nm 相对应.

如图 2(a) 所示, 黑线是刚剥落下来的单层 MoS₂

样品的 PL 谱, 由于价带的自旋轨道分裂, 我们看到两个发光峰, 较强的发光峰的峰位在 1.83 eV, 较弱的在 2.0 eV 附近 [1]. 虽然单层 MoS₂ 是直接带隙的半导体, 但刚剥落下来的样品由于三激子影响发光强度仍然是较弱的 [14]. 红线是旋涂了纳米金颗粒后的单层 MoS₂ 样品的 PL 谱. 由于大量的水分子会吸附在样品表面, 对样品的 PL 谱会有影响 [20], 于是我们将样品放置在空气中自然晾干. 第二天, 我们再次测量样品的 PL 谱, 惊喜的发现, PL 谱主峰的强度比刚剥落下来的样品增强了 30 多倍, 并且峰位从原来的 1.83 eV 蓝移了大约 30 meV, 变为 1.86 eV, 2 eV 附近的发光峰基本和原先一致. 单层 MoS₂ 样品旋涂后 PL 谱强度的大幅度增强, 我们推测可能来自于两个原因, 一方面是旋涂后, 吸附

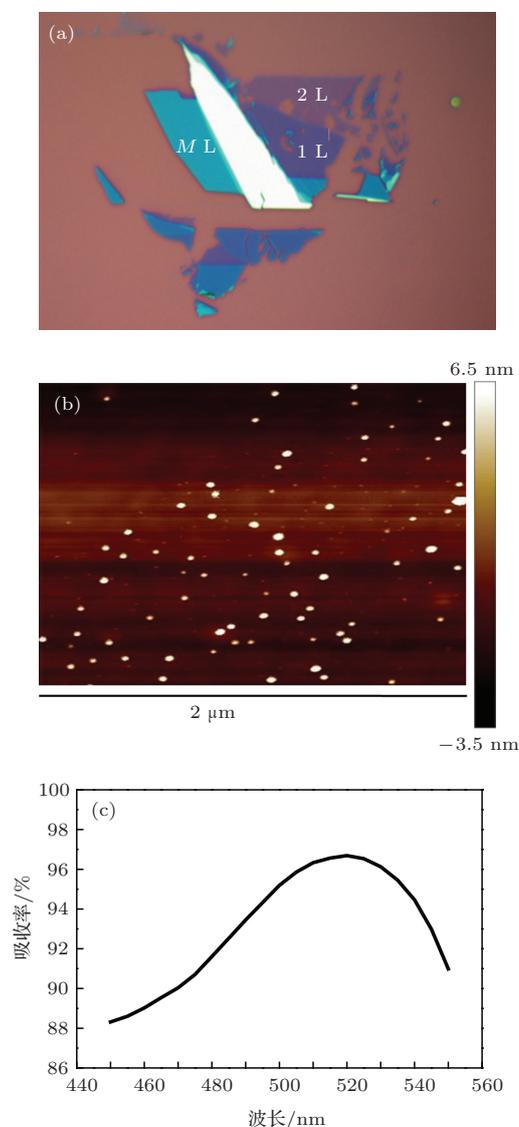


图 1 (网刊彩色) (a) 样品的光学显微镜图片, 放大 1000 倍, 照片横向总长 50 μm; (b) 分布了纳米金颗粒的 MoS₂ 纳米片的 AFM 图片; (c) 纳米金溶液的吸收曲线

在单层 MoS₂ 表面的纳米金颗粒对其产生了比较明显的 p 型掺杂 [17], 使得原本强 n 型的单层 MoS₂ 样品趋于本征, 从而 PL 谱的强度大大增强, 另一方面是由于纳米金颗粒的共振吸收峰在 514 nm 左右, 与激光波长相对应, 在入射激光的激励下, 其内部自由电子在电磁场的作用下开始震荡, 产生局域表面等离子激元 (LSP) [18], 相当于对激发光的一个汇聚作用, 然后金属把这部分能量转移给了发光样品, 从而增强了单层样品的 PL 谱, 这种增强的现象在等离子增强拉曼光谱中经常用到 [18]. 与此同时, 在单层样品的 PL 谱中, 我们能看到 PL 谱的峰位有大约 30 meV 的蓝移, 30 meV 为三激子的结合能, 这个蓝移与三激子到自由激子的转变是一致的 [15]. 所以, 我们认为, 纳米金颗粒产生的 p 型掺杂对单层样品的 PL 谱的增强起着重要的作用.

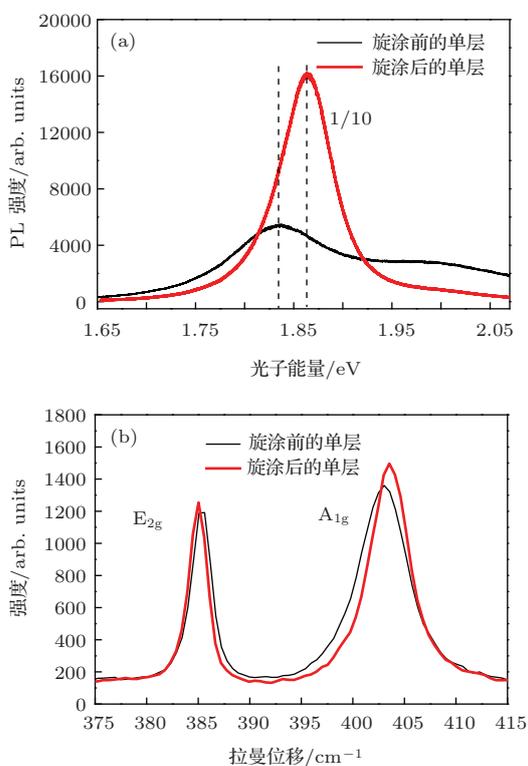


图2 (网刊彩色) (a) 单层 MoS₂ 样品旋涂纳米金颗粒前后的 PL 谱; (b) 单层 MoS₂ 样品旋涂纳米金颗粒前后的拉曼谱

掺杂引起了薄膜内部存在强电子-声子的相互作用, 因此可以采用拉曼光谱非破坏性地表征样品掺杂类型和掺杂程度, 研究表明, p 型掺杂可以增强面外振动模 A_{1g} 振动, 同时 A_{1g}/E_{2g} 的相对强度增强 [21,22]. 图 2 (b) 是该样品旋涂前后的拉曼谱, 面外振动模即 A_{1g} 的峰位由原来的 402.9 cm⁻¹ 蓝

移到了 403.5 cm⁻¹, 面内振动模 E_{2g} 的峰位由原来 385.3 cm⁻¹ 红移到了 385.1 cm⁻¹, E_{2g} 和 A_{1g} 的峰位差展宽了近 1 cm⁻¹, 并且可以看到, A_{1g} 和 E_{2g} 的强度均有增强, 然而 A_{1g} 的峰强度变强明显, E_{2g} 的峰强度变化不大, 即 A_{1g}/E_{2g} 的强度比增大, 这些是由于金纳米颗粒引起的对单层 MoS₂ 的明显的 p 型掺杂 [17].

接下来, 我们用同样的方法测量了旋涂纳米金颗粒前后的双层和多层 MoS₂ 样品的 PL 谱和拉曼谱 (结果见图 3). MoS₂ 样品的 PL 谱的强度随着层数的增加而减弱, 从单层到多层, MoS₂ 从直接带隙的半导体变为间接带隙半导体, 单层强度最强, 双层次之, 多层最弱 [6]. 从图 3 (a) 中可以看到, 旋涂过纳米金颗粒后的双层样品的 PL 谱 (红线) 与刚剥落下来的双层样品的 PL 谱 (黑线) 相比, 强度增强近 1 倍, 然后, 我们对光谱进行分峰, 如图 3 (a) 中虚线所示, 旋涂纳米金颗粒之前的双层 MoS₂ 样品主峰峰位在 1.81 eV, 旋涂纳米金颗粒后的样品主峰峰位蓝移了约 20 meV, 从该样品的拉曼谱图 3 (b) 中, 可以看到双层样品的 E_{2g} 和 A_{1g} 拉曼峰分别红移了 1.0 cm⁻¹ 和 1.5 cm⁻¹, 并且 E_{2g}/A_{1g} 比值明显增大, 这些变化比单层的还要明显; 多层样品的 PL 谱略有增强, 峰位几乎保持不变, 它的拉曼谱整体略有增强且峰位整体蓝移 0.5 cm⁻¹.

双层样品主峰峰位的移动, 类似于单层样品的情况, 由于三激子向自由激子的转变带来了发光峰位能量的增加, 这个移动和增强主要是来源于纳米金颗粒的 p 型掺杂. 纳米金颗粒对多层 MoS₂ 样品的 p 型掺杂作用非常弱, 在多层样品表面有硫的不饱和键, 这些表面的不饱和键对金颗粒有着非常强的吸引力 [23], 所以金颗粒对多层样品表面有 p 型掺杂作用, 而对较厚的多层样品整体的 p 型掺杂不明显, 随着层数的增加, 金属颗粒对样品的掺杂效果减弱. 最终多层 MoS₂ 样品发光略有增强的原因很可能来源于纳米金颗粒的局域表面等离子效应, 即金属颗粒的天线功能使得激发光得到汇聚, 从而增强了发光. 汇聚的光可能使得局部的激光强度增大从而引起局部温度升高, 但是无论是激光强度升高还是温度升高带来的结果都是振动键能量的降低 (即红移) [24,25], 而在我们实验中, 双层和多层都表现出了蓝移, 即面内振动 (E_{2g}) 和面外振动 (A_{1g}) 都得到了增强. 很大可能是因为金属球的表面等离子效应改变了声子的振动能量.

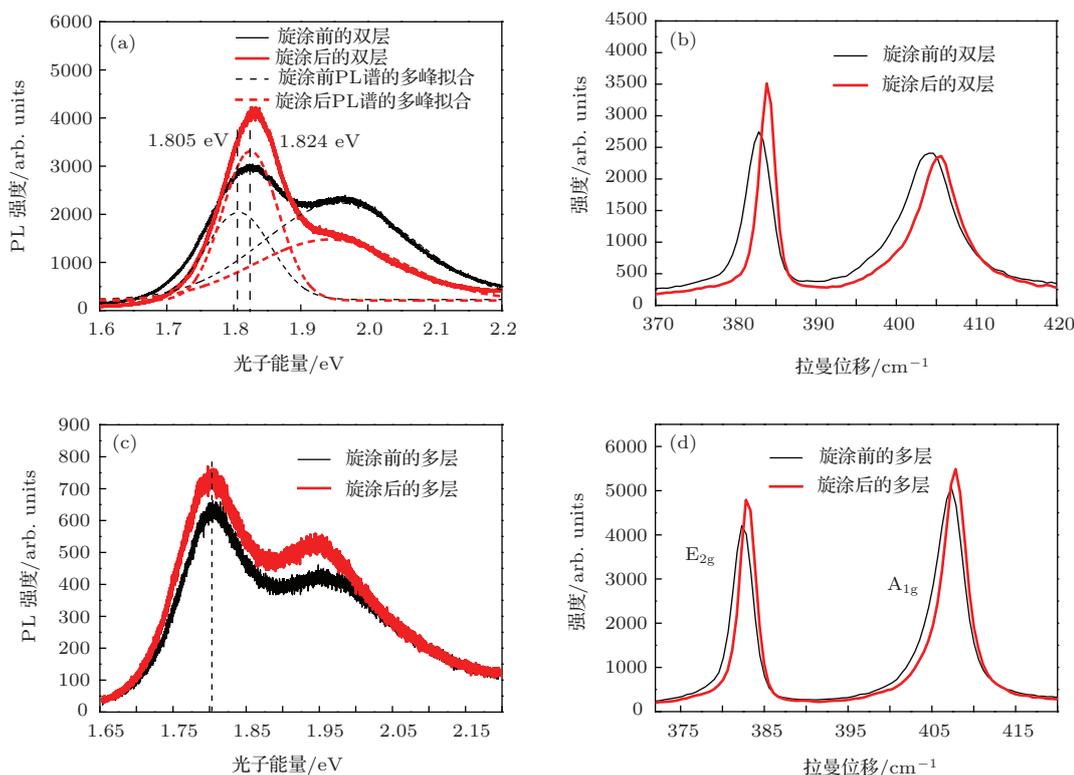


图3 (网刊彩色) 双层以及多层样品的PL谱和拉曼谱 (a) 双层 MoS₂ 样品旋涂纳米金颗粒前后的PL谱(实线), PL谱的分峰(虚线); (b) 双层 MoS₂ 样品旋涂纳米金颗粒前后的拉曼谱; (c) 多层 MoS₂ 样品旋涂纳米金颗粒前后的PL谱; (d) 多层 MoS₂ 样品旋涂纳米金颗粒前后的拉曼谱

4 结 论

本文通过在 MoS₂ 样品表面旋涂共振吸收峰为 514 nm 的纳米金颗粒, 应用了纳米金颗粒对 MoS₂ 样品的 p 型掺杂以及局域表面等离子效应来增强 MoS₂ 的光致发光, 不但使得直接带隙的单层 MoS₂ 样品的光致发光谱有了极大的增强, 而且间接带隙的双层和多层 MoS₂ 样品的光致发光谱也有小幅度的增强. 本文对研究 MoS₂ 光学性质以及光电子器件应用方面将会有着较为重要的价值.

参考文献

[1] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
 [2] Yin Z Y, Li H, Li H, Jiang L, Shi Y M, Sun Y H, Lu G, Zhang Q, Chen X D, Zhang H 2011 *ACS Nano* **6** 74
 [3] Sundaram R S, Engel M, Lombardo A, Krupke R, Ferrari A C, Avouris Ph, Steiner M 2013 *Nano Lett.* **13** 1416
 [4] Radisavljevic B, Kis A 2013 *Nat. Mater.* **12** 815
 [5] Guo H H, Yang T, Tao P, Zhang Z D 2014 *Chin. Phys. B* **23** 017201
 [6] Splendiani A, Sun L, Zhang Y B, Li T S, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271

[7] Liu Y L, Nan H Y, Wu X, Pan W, Wang W H, Bai J, Zhao W W, Sun L T, Wang X R, Ni Z H 2013 *ACS Nano* **7** 4202
 [8] Wu M S, Xu B, Liu G, Ouyang C Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 227102 (in Chinese) [吴木生, 徐波, 刘刚, 欧阳楚英 2012 物理学报 **61** 227102]
 [9] Dong H M 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 206101 (in Chinese) [董海明 2013 物理学报 **62** 206101]
 [10] Li X M, Long M Q, Cui L L, Xiao J, Xu H 2014 *Chin. Phys. B* **23** 047307
 [11] Dolui K, Rungger I, Sanvito S 2013 *Phys. Rev. B* **87** 165402
 [12] Qiu H, Xu T, Wang Z L, Ren W, Nan H Y, Ni Z H, Chen Q, Yuan S J, Miao F, Song F Q, Long G, Shi Y, Sun L T, Wang J L, Wang X R 2013 *Nat. Commun.* **4** 2642
 [13] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
 [14] Mak K F, He K L, Lee C, Lee G H, Hone J, Tony F, Heinz, Shan J 2013 *Nat. Mater.* **12** 207
 [15] Ross J S, Wu S F, Yu H Y, Ghimire N J, Jones A M, Aivazian G, Yan J Q, Mandrus D G, Xiao D, Yao W, Xu X D 2013 *Nat. Commun.* **4** 1474
 [16] Mouri C H, Miyauchi Y, Matsuda K 2013 *Nano Lett.* **13** 5944
 [17] Shi Y M, Huang J K, Jin L M, Hsu Y T, Yu S F, Li L J, Yang H Y 2013 *Sci. Rep.* **3** 1389
 [18] Moskovits M 1985 *Rev. Mod. Phys.* **57** 783
 [19] Li S L, Miyazaki H, Song H S, Kuramochi H, Nakaharai S, Tsukagoshi K 2012 *ACS Nano* **6** 7381

- [20] Tongay S, Zhou J, Ataca C, Liu J, Kang J S, Matthews T S, You L, Li J, Grossman J C, Wu J Q 2013 *Nano Lett.* **13** 2831
- [21] Li H, Zhang Q, Yap C C R, Tay B K, Hang T, Edwin T, Olivier A, Baillargeat D 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 1385
- [22] Chakraborty B, Bera A, Muthu D V S, Bhowmick S, Waghmare U V, Sood A K 2012 *Phys. Rev. B* **85** 161403
- [23] Sreepasad T S, Nguyen P, Kim N, Berry V 2013 *Nano Lett.* **13** 4434
- [24] Lanzillo A L, Birdwell A G, Amani M, Crowne F J, Shah P B, Najmaei S, Liu Z, Ajayan P M, Lou J, Dubey M, Nayak S K, O'Regan T P 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 093102
- [25] Najmaei S, Liu Z, Ajayan P M, Lou J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 013106

PL enhancement of MoS₂ by Au nanoparticles*

Wei Xiao-Xu¹⁾ Cheng Ying¹⁾ Huo Da²⁾ Zhang Yu-Han¹⁾ Wang Jun-Zhuan^{1)†}
Hu Yong²⁾ Shi Yi¹⁾

1) (School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

2) (Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 5 June 2014; revised manuscript received 26 June 2014)

Abstract

Molybdenum disulphide (MoS₂), a layered quasi-two dimensional (2D) chalcogenide material, is a subject of intense research because of its electronic, optical, mechanical and physicochemical properties. Since the monolayer MoS₂ is a direct-gap semiconductor, it is widely used in the field of light-emitting area. However, its photoluminescence (PL) efficiency is very low due to excessive doping in monolayer MoS₂ and rich non-radiative centers. In this letter, we report its synthesis using the gold nanoparticles which have a resonance absorption peak around 514 nm. The gold nanoparticles are dispersed on the surface of the MoS₂ samples by means of spin-coating. Then, we measure the photoluminescence (PL) of the monolayer, bilayer and multilayer samples before and after the spin-coating, and find a great enhancement in the PL intensity of the monolayer sample. Also, the PL intensities of bi-layer and multiple layer MoS₂ samples are slightly enhanced. Our work shows that gold nanoparticles may impose an obvious p-doping effect to the monolayer and bi-layer MoS₂ samples to enhance the PL, and a surface plasmon polariton effect of the gold nanoparticles is also a positive factor for the enhancement.

Keywords: MoS₂, photoluminescence, p-doping, Au nanoparticle

PACS: 78.67.-n, 52.25.Tx, 78.40.Fy, 78.67.Bf

DOI: 10.7498/aps.63.217802

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB932900), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61204050), and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2011435).

† Corresponding author. E-mail: wangjz@nju.edu.cn