

专题：缺陷与掺杂对物性的调控

# 等离子体轰击单层 $WS_2$ 引入缺陷态对束缚激子光学性质的影响\*

刘海洋 范晓跃 范豪杰 李阳阳 唐天鸿 王刚†

(北京理工大学物理学院, 量子物理实验中心, 先进光电量子结构设计与测量教育部重点实验室, 北京 100081)

(2024年4月6日收到; 2024年5月17日收到修改稿)

单层过渡金属硫化物具有原子级厚度、直接带隙、强自旋轨道耦合等优异性能, 使其在自旋电子学、光电子学等领域具有重要的研究价值和广泛的应用前景. 通常材料中包含多种结构缺陷, 这可能是在样品制备和生长过程中形成的, 也可以经过后期处理产生, 这些缺陷会显著改变其物理化学性质. 因此, 控制和理解缺陷是调控材料性质的重要途径. 本文利用氩等离子体对机械剥离的单层  $WS_2$  进行轰击处理, 通过控制轰击时间引入不同密度的缺陷. 光致发光和拉曼测试结果表明, 在未改变晶格结构的前提下, 引入了两种缺陷态的束缚激子, 两种激子的动力学过程与中性激子相比明显变慢. 对比真空和大气环境下的光致发光光谱 (photoluminescence spectroscopy, PL), 两种激子的强度变化呈现相反的行为. 本文的研究结果可为二维材料缺陷的引入和调控以及特征光谱的研究提供依据.

**关键词:** 二维半导体,  $WS_2$ , 缺陷态, 激子**PACS:** 78.67.-n, 68.35.bg, 61.72.-y, 71.35.-y**DOI:** 10.7498/aps.73.20240475

## 1 引言

对材料中缺陷态相关物理规律的总结和理解是人们运用材料不可或缺的步骤. 在实际的材料中, 广泛存在偏离完美晶格的情况<sup>[1]</sup>. 在传统半导体中, 往往极微量的掺杂和缺陷就能够对其物理化学性质产生决定性的作用. 光谱方法, 尤其是变温光谱测量等, 被用于对  $Si$ <sup>[2]</sup>、 $GaAs$ <sup>[3]</sup>、 $ZnO$ <sup>[4]</sup> 等重要半导体材料中不同类型缺陷态的分辨和研究. 随着人们对以石墨烯为代表的二维层状材料研究兴趣的兴起<sup>[5,6]</sup>, 以拉曼光谱为代表的快速、无损判定材料厚度<sup>[7]</sup>、缺陷态和掺杂水平的方法<sup>[8]</sup>, 极大地促进了二维材料研究的发展. 二维材料包含数量庞大的材料体系, 具有绝缘体、半导体、金属、磁性和超导等多种物性<sup>[9]</sup>, 为未来新型光

电探测和逻辑处理器件构筑提供基础. 二维材料由于具有大的比表面积, 对合成、加工和环境吸附敏感, 其缺陷态的起源规律与体材料不完全相同, 是重要的研究问题.

相较于三维材料, 二维材料的电子波函数更加局域, 因此缺陷态和激子的相互作用往往更加强<sup>[10]</sup>. 对于三维半导体材料缺陷态的研究已经相对完善, 但对于二维半导体材料, 特别是对薄层和少层过渡金属硫化物 (transition metal dichalcogenides, TMDCs) 材料缺陷态的研究, 仍然可以揭示出很多新的认识. 在二维体系中, 晶格中原子的空位、替位或间隙等仍然是引起本征缺陷的重要原因. 由于二维材料与衬底或异质界面之间存在较大作用区域, 因此广泛存在多种外部环境引起的缺陷态, 例如衬底等引起的应变、界面几何形貌和电学环境的起伏、对外界气体等的吸附和局部氧化反应等<sup>[11]</sup>.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12074033) 和北京理工大学科技创新计划培育专项 (批准号: 2022CX01007) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gw@bit.edu.cn

随着二维材料大面积制备和二维器件应用的快速发展,材料中的缺陷态往往成为相关性能的限制因素,降低了载流子迁移率、发光量子效率等. 研究人员探索了不同的方法用于修复和抑制材料中各种类型的缺陷态. 例如利用高质量二维介电材料 hBN 的封装可以减小衬底影响<sup>[12]</sup>. 人们在 MoS<sub>2</sub> 中实现高迁移率输运测量,在 2 T 磁场下获得高分辨的 SdH (Shubnikov de Haas) 振荡,并由此得到材料准确的导带自旋劈裂和有效质量<sup>[13]</sup>. 此外,利用超酸性化学物质,如双三氟甲基磺酰亚胺 (TFSI) 等对二维半导体进行处理,可以对缺陷态进行抑制或钝化,从而提高发光效率和载流子迁移率<sup>[14,15]</sup>. 另一方面缺陷态并非总是带来负面效应,在一些场景下对缺陷态的调控能够实现材料的特定改性和优化. 例如,在 WSe<sub>2</sub> 中通过掺杂 Nb<sup>[16]</sup> 或者利用 N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> 等离子体轰击<sup>[17,18]</sup>,可以显著降低接触电阻. 利用氩等离子体轰击 MoS<sub>2</sub>,可以用于毫秒量级响应速度的电荷存储器件<sup>[19]</sup>. 单层 TMDCs 和薄层 hBN 中局域点缺陷是一种重要的新型单光子源<sup>[20-22]</sup>,相应的二阶相关函数均能够达到小于 0.5 的水平. 缺陷态的引入和控制也是 TMDCs 材料中自旋和能谷极化的重要调控手段<sup>[23-25]</sup>. 考虑到二维材料体系原子级的厚度,且层与层之间具有弱的范德瓦耳斯力的相互作用,可以较为容易的获得薄层、单层材料和转角可控的异质结等. 由于材料本身具备能谷、拓扑等新奇物性,这些体系是未来光量子技术发展的重要载体.

以 TMDCs 为代表的二维半导体材料的光学研究在过去十年间得到了快速发展<sup>[26-28]</sup>. 单层和少层 TMDCs 由于弱的介电屏蔽和二维量子限制作用,电子与空穴之间的库仑相互作用得到极大增强,使其具有较大的激子结合能 (0.3—0.5 eV),在低温到室温区间和相对中等功率的光激发条件下,材料的光学性质由激子效应主导<sup>[29]</sup>. 利用栅极调控下的低温光谱测量,研究人员分辨了正、负电性的荷电激子态,其束缚能大约为 30 meV<sup>[30]</sup>. 进一步,利用样品平面内探测构型或外加磁场等方式,人们确认了钨基 TMDCs 单层材料中的暗激子态<sup>[31]</sup>、荷电暗激子<sup>[32]</sup>、双激子<sup>[33]</sup>、荷电双激子<sup>[34]</sup> 等谱线. 这些丰富的激子谱线大部分都位于中性激子的低能侧 15—100 meV 范围附近,为激子现象和量子调控研究提供了理想的平台<sup>[35,36]</sup>. 由于钨基材料的导带自旋分裂次序导致自旋禁止的暗激子态

能量低于明激子态,光激发后大量激子快速弛豫到暗激子态. 相应的暗激子态与光耦合相对较弱,具有长的激子寿命,使其能够有充足的时间弛豫并且结合形成其他激子类型,因此 WS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 通常在中性激子以下的能量位置呈现出多条谱线. 在低温环境下,材料由于生长、制备或器件加工等过程中引起的缺陷态也往往会在带内引入缺陷能级,俘获激子后在更低的能量位置进行辐射复合. 早期的工作中,由于实验条件的差异、样品质量的不同,因此对于具体激子构型和缺陷态发光的研究往往比较困难<sup>[28]</sup>. 随着对高质量样品在低温环境下光学研究的深入,研究人员对钨基材料中自由激子相关的多种激子态实现准确分辨,这为不同类型的缺陷态光学性质研究提供了帮助.

研究人员利用 CVD 生长技术<sup>[37]</sup>、强酸处理<sup>[38]</sup>、电子束曝光<sup>[39,40]</sup>、紫外光照射<sup>[41,42]</sup>、离子束轰击<sup>[43,44]</sup>、高温退火<sup>[45]</sup> 等手段可以在 TMDCs 中人为制造缺陷. 2013 年, Zhou 等<sup>[37]</sup> 通过直接原子分辨率成像技术,系统研究了化学气相生长单层 MoS<sub>2</sub> 中包括点缺陷、位错、晶界和边缘等内在结构缺陷,并利用第一性原理计算探究了它们的能量和电子性质. 2017 年, Carozo 等<sup>[46]</sup> 利用光致发光光谱结合原子分辨扫描电子显微镜和第一性原理计算对 CVD 生长的单层 WS<sub>2</sub> 的缺陷束缚激子进行了系统地研究,表明单硫空位引起的束缚激子发光集中在 CVD 生长的单层 WS<sub>2</sub> 的边缘附近. 2016 年, Shi 等<sup>[8]</sup> 利用氩等离子体轰击的方式,在 WS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 单层材料中可控地引入缺陷从而形成微晶态,并提出了一种利用 Raman 和 PL 光谱来确定二维晶体材料质量的有效方法. 2018 年, Moody 等<sup>[23]</sup> 利用电子束辐照技术在 TMDCs 材料中选择性地引入硫空位缺陷束缚激子态,通过第一性原理计算和时间分辨光谱测量发现这些缺陷束缚激子具有接近 200 ns 的寿命和大于 1 μs 的能谷寿命. 2019 年, Liu 等<sup>[47,48]</sup> 通过利用氩离子束轰击单层 WS<sub>2</sub> 产生缺陷并详细研究了激子动力学特性,揭示了缺陷态对激子扩散过程、湮灭过程的影响.

上述工作提供了二维 TMDCs 材料中多种缺陷态引入和调控的方法,通过合理的设计和参数选择可以显著改变材料的光电性质,使其在光子学、量子光学和谷电子学等领域有更加广泛的应用价值. 目前这些结果中观察到的缺陷态发光大部分集中在低于中性激子能量 300 meV 以内的范围,针

对更深能级缺陷态激子发光的有效引入和光谱特点的研究尚不充分. 本文利用氩等离子体轰击单层  $\text{WS}_2$ , 结合变温和变功率的 PL 和 TRPL 测量, 发现轰击后的单层  $\text{WS}_2$  中出现低能束缚态激子发光, 可能源于特定缺陷态在禁带内引入缺陷能级, 进而与激子结合并发光 ( $\sim 1.85$  eV). 同时, 在更低能端观察到第 2 个束缚态激子发光峰 ( $\sim 1.55$  eV), 两缺陷态的发光峰能量差值约为 300 meV. 由于低温下激子热运动被抑制, 更容易被缺陷态能级俘获并复合发光, 两种束缚激子在低温区都表现出更强的发光. 当温度升高时激子的热运动加剧, 由于束缚态激子的热激活能在  $\sim 30$  meV 量级<sup>[49,50]</sup>, 导致激子脱离缺陷态能级束缚, 相应的发光峰强度大大降低, 中性激子和荷电激子的发光逐步占主导. 另外, 本文的实验结果表明在室温下真空和大气环境会显著影响样品的发光强度, 两种缺陷态束缚激子的发光变化呈现相反的趋势, 这提示二者可能起源于不同的缺陷类型. 本文实验结果表明, 通过氩等离子体的可控处理, 可以在单层  $\text{WS}_2$  中产生不同类型缺陷态, 调控相应束缚态激子发光. 这为单层 TMDCs 的缺陷束缚态激子发光的进一步分辨提供了依据.

## 2 结果与讨论

通过机械剥离技术和干法转移, 在石英衬底下获得单层  $\text{WS}_2$  (2D semiconductor), 分别对两个单层样品进行氩等离子体的轰击处理. 将  $\text{WS}_2$  单层置于氩等离子体腔中 (PVA TePla, 2.45 GHz), 腔体真空抽到 0.05 mbar 量级之后, 将氩气以  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  (标准状况下) 的流速泵入腔体中, 室温下采用 20 W 功率, 分别轰击 20 s 和 30 s. 本文主要利用拉曼 (Raman) 和光致发光光谱 (PL) 以及白光反射谱对轰击前后的单层样品进行表征. 实验系统为自主搭建的共聚焦显微光谱系统, 激发光源是 532 nm 的连续激光, 光斑直径约  $1 \mu\text{m}$ , PL 的典型激发功率为  $10 \mu\text{W}$ , Raman 的典型激发功率为  $100 \mu\text{W}$ . 采用较低激发功率可以避免高功率激光照射引入的额外缺陷态或电荷掺杂变化. 在变温光谱测量中, 样品放置在低温腔中 (HCS421 V-PM, INSTEC), 利用液氮循环制冷, 最低温度为 77 K. 时间分辨荧光 (TRPL) 实验的激发功率固定为  $40 \mu\text{W}$ , 激光脉冲宽度 50 ps, 探测端用长通和短通滤波片

组合分别收集全谱 PL、自由激子和束缚态激子信号, 系统响应时间约为 65 ps.

等离子体处理后的样品显微图像如图 1(a), (b) 所示, 插图为剥离后未处理的样品显微图, 可以观察到轰击前后的样品形貌无明显变化. 图 1(c) 为未处理样品和不同轰击时间样品的 PL 光谱, 其主要的发光峰位于 2.01 eV 附近. 这是该材料中性激子主导的发光, 由于自旋禁止的暗激子态在更低能量, 室温下单层  $\text{WS}_2$  通常发光较强<sup>[32,51]</sup>. 经过轰击处理的样品自由激子发光强度明显降低, 约降为原来的  $1/6$ , 且发生轻微红移. 等离子体轰击可在  $\text{MoS}_2$  等典型二维半导体中引入不同类型的缺陷, 其中硫族元素的单原子空位缺陷态是最为可能的一种形式<sup>[52]</sup>. 这些缺陷可以俘获自由态的激子成为低能量的束缚态激子, 从而减弱中性激子发光效率. 同时这些缺陷态在接近室温条件下往往是有效的非辐射复合中心, 增大了激子非辐射复合的速率, 进而导致材料的发光强度大大降低. 同时这些空位等缺陷可以具有不同类型的荷电特性, 从而影响材料的电学掺杂特性<sup>[46]</sup>, 不同类型的驻留载流子会导致更多中性激子与额外的电子或空穴结合形成荷电激子<sup>[53]</sup>. 室温下由于中性激子和荷电激子发光峰较宽, 与两者的能量间隔类似, 往往无法完全分辨两个发光峰, 进而不同类型激子的发光表现为整体峰位的移动. 本文所研究的单层  $\text{WS}_2$  样品在经过氩离子轰击后呈现红移, 可能是由于相应的硫空位引入 n 型掺杂, 荷电激子光谱比例增加, 发光呈现红移趋势. 这与 McCreary 等<sup>[54]</sup> 在类似的机械剥离样品离子轰击前后的光谱测量结果相符合, 也与 CVD 样品边缘硫空位较多会导致发光峰表现出红移特点一致<sup>[55]</sup>. 需要注意的是, 由于不同二维半导体可能具有不同的电学掺杂, 在缺陷引入后也可能出现相应的蓝移<sup>[10]</sup>, 或者由于缺陷态密度进一步增大, 形成限域效应从而发光蓝移<sup>[8]</sup>. 本文样品的红移在吸收谱中也可以观察到, 如图 1(e) 样品在等离子体轰击前后的反射谱数据所示. 反射谱由  $\Delta R/R = (R_{\text{sample}} - R_{\text{substrate}})/R_{\text{sample}}$  得到, 其中  $R_{\text{sample}}$ ,  $R_{\text{substrate}}$  分别是在单层  $\text{WS}_2$  样品区域和附近的透明石英衬底的反射信号. 轰击前后的样品均有两个明显的吸收峰, 分别为 A 激子 ( $\sim 2.02$  eV) 和 B 激子 ( $\sim 2.40$  eV). A, B 激子态来源于布里渊区  $K$  点导带与自旋轨道劈裂的价带构成的激子<sup>[56]</sup>. 经过 20 s 处理的样品, A 激子的发光位于 2.006 eV,



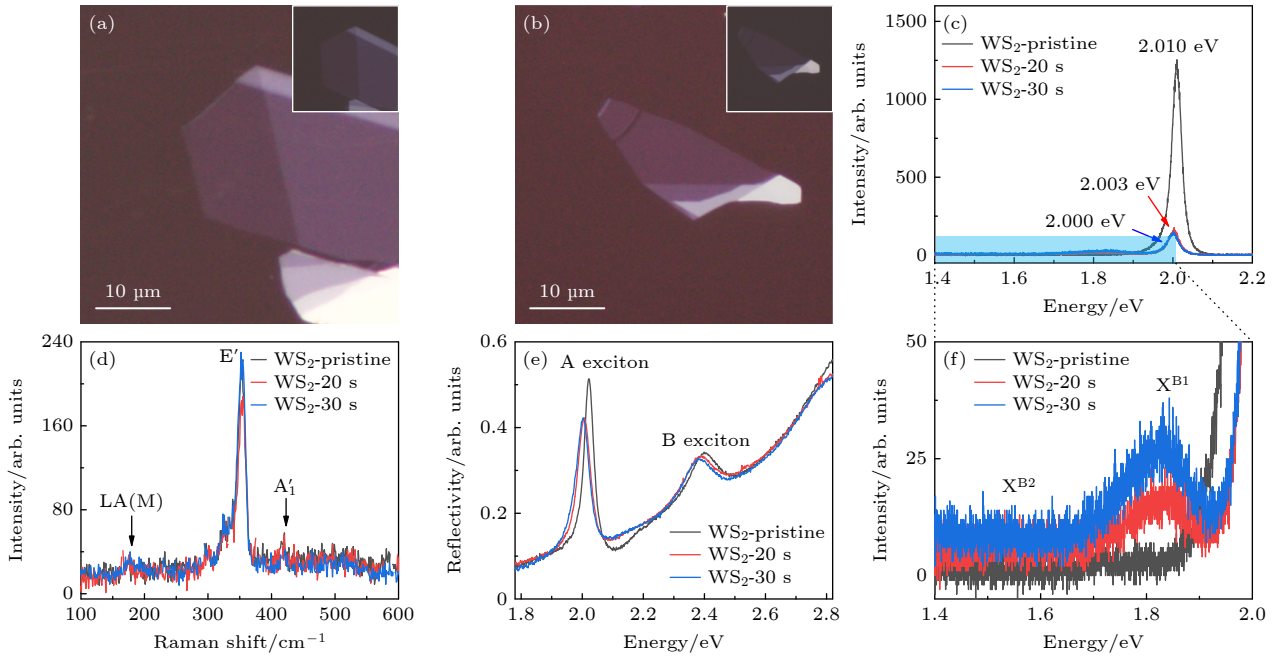


图 1 (a) 经过 20 s 处理的单层  $\text{WS}_2$ ; (b) 经过 30 s 处理的单层  $\text{WS}_2$ , 插图为处理前的单层  $\text{WS}_2$ ; (c) 室温下, 处理前后样品的 PL 谱; (d) 室温下, 处理前后样品的 Raman 谱; (e) 室温下, 处理前后样品的白光反射谱; (f) 室温下, 处理前后样品的 PL 谱, 为图 (c) 淡蓝色区域位置的放大

Fig. 1. (a) Monolayer  $\text{WS}_2$  after 20 s treatment; (b) monolayer  $\text{WS}_2$  after 30 s treatment, the insets are the monolayer  $\text{WS}_2$  before treatment; (c) PL spectra of the samples before and after treatment at room temperature; (d) Raman spectra of the samples before and after treatment at room temperature; (e) reflectivities of the samples before and after treatment at room temperature; (f) PL spectra of the sample before and after treatment at room temperature, zoom-in of the spectral range marked by the blue rectangle zone in panel (c).

相比于未处理的样品红移 14 meV, B 激子的峰位位于 2.39 eV, 相比于未处理的样品红移 10 meV. 类似地, 经过 30 s 处理的样品, A 激子的峰位在 2.003 eV, 红移 17 meV, B 激子的峰位位于 2.38 eV, 红移 11 meV. 在单层 TMDCs 材料中, 由于较强的自旋轨道耦合 (SOC), 其价带的自旋分裂能约数百 meV, 导带的自旋分裂相对较小, 约几十 meV. A 激子来源于导带和价带的 SOC 上子带之间的跃迁, B 激子来源于导带和价带的 SOC 下子带之间的跃迁.

虽然激子的发光和吸收对离子轰击处理有明显响应, 但 Raman 光谱并未有明显变化, 如图 1(d) 所示, 其中 E' 模式位于  $354 \text{ cm}^{-1}$  [57], 位于  $420 \text{ cm}^{-1}$  附近为  $A_1'$  模式, 在 532 nm 激发下非偏振分辨测量时强度通常较弱 [58]. 处理前后的样品 Raman 峰并没有明显的变化, 表明轰击并未显著破坏材料的晶格结构, 但激子的光学响应受到较大影响, 这与早期类似研究结论一致 [8]. 随着空位等缺陷的引入, 一阶拉曼选择定则的动量要求不再严格, 部分偏离布里渊区  $\Gamma$  点的声子模式可以在 Raman 光谱中

观察到, 并将出现特定的峰位移动. 由此可以推断本文处理后的  $\text{WS}_2$  样品缺陷态密度仍处于相对较低的水平. 位于  $176 \text{ cm}^{-1}$  处 LA(M) 模式对缺陷态更为敏感, 强度相比未处理样品轻微升高, 这与高能氩轰击单层  $\text{WS}_2$  后的纳米微晶样品研究结果符合 [8].

这些束缚态激子如果以辐射方式进行复合, 将会在 PL 光谱中观察到能量低于带边激子的光发射, 如图 1(f) 所示在 1.85 eV ( $X^{B1}$ ) 和 1.55 eV ( $X^{B2}$ ) 位置出现的两个新的发光峰. 随着氩等离子体轰击的时间延长,  $X^{B1}$  和  $X^{B2}$  峰强度有所增大, 表明本文采用的处理参数下增加轰击时间会在  $\text{WS}_2$  中产生更高的缺陷密度, 使得更多的激子与缺陷结合并在低能量位置复合发光. 由于离子轰击可能涉及复杂的缺陷引入过程, 特定类型缺陷或特定能量束缚激子发光并不是线性单调依赖于轰击时间. 此外, 在缺陷密度过高时, 激子的非辐射复合速率会大幅增大, 从而降低发光强度 [44]. 对于单层  $\text{WS}_2$  中位于中性激子能量下 200 meV 附近的束缚态激子, 人们利用 CVD 样品边缘高密度天然缺陷态、离子轰击等方式进行了研究 [45,46], 认为其最可能来源

于单硫空位. 处于更深束缚能级的  $X^{B2}$  发光位于 1.55 eV 附近, 低于中性激子发光约 500 meV, 室温下发光强度较低, 目前来源尚不明确. 在类似的钨基单层材料  $WSe_2$  中, 研究人员在氩离子轰击后的样品中观察到低于中性激子约 100 meV 和 400 meV 的两个束缚态激子发光<sup>[43]</sup>. 这种光谱结构与本文  $WS_2$  的测量结果类似, 考虑钨基单层半导体  $WS_2$  和  $WSe_2$  在激子结构、明暗激子排序和双激子等问题具有高度相似性<sup>[5]</sup>, 我们认为这两种材料中深能级束缚态激子很可能来源于类似的缺陷构型.

接下来利用变温实验研究缺陷态激子发光对温度的依赖关系. 图 2(a) 是 77 K 下未经过处理的样品和轰击时间分别为 20 s, 30 s 三个样品的 PL 谱. 本征未处理的样品, 有两个主要的发光峰, 分别为中性激子 (2.07 eV) 和荷电激子 (2.04 eV), 位于 1.85 eV 处的微弱发光峰一般认为是由材料中不可避免存在硫空位等缺陷引起的. 经过氩等离子处理的样品, 中性激子和荷电激子的发光峰强度大幅降低, 并且发光峰红移. 在 1.85 eV 和 1.55 eV 附近出现明显的缺陷态束缚激子的发光, 且经过 30 s 处理的样品 1.85 eV 缺陷态发光峰更强半宽更

窄, 对应更高密度的特定类型的缺陷形成. 图 2(b), (c) 分别为 20 s 和 30 s 处理过的样品 77—300 K 的变温 PL 结果, 包含 3 个明显的特征峰, 分别为自由态激子以及两类束缚态激子 ( $X^{B1}$ ,  $X^{B2}$ ) 的发光峰. 随着温度的升高, 束缚态激子的发光峰强度明显降低. 为了对比不同温度下样品的发光峰变化特征, 这里采用了归一化 PL 数据进行比较. 样品发光包含 3 个明显的特征峰, 分别为  $X^0$  (~2.04 eV),  $X^{B1}$  (~1.85 eV),  $X^{B2}$  (~1.55 eV). 图 2(d) 为 20 s 和 30 s 处理过的样品中  $X^{B1}$  ( $X^{B2}$ ) 发光峰强度和  $X^0$  发光峰强度比值随温度的变化. 随着温度的升高,  $I_{X^{B1}}/I_{X^0}$  ( $I_{X^{B2}}/I_{X^0}$ ) 减小, 说明束缚激子的发光占比逐渐下降. 温度的升高使激子的热运动加剧, 从而脱离缺陷态的束缚, 以自由态的中性激子或荷电激子形式复合<sup>[59]</sup>. 因此深能级束缚态激子, 如 20 s 处理样品的  $X^{B2}$  发光, 在 200 K 以下相对谱重变化不明显, 在更高温度区有足够的热激活能量后才开始下降. 类似的温度依赖 PL 光谱结果也出现在单层  $MoS_2$ ,  $WSe_2$  中<sup>[60]</sup>.

图 2(e), (f) 为 20 s 和 30 s 处理过的样品  $X^0$ ,  $X^{B1}$  和  $X^{B2}$  激子发光峰位随温度的变化趋势. 随着温度的升高,  $X^0$ ,  $X^{B1}$  和  $X^{B2}$  的发光峰明显红移, 这是

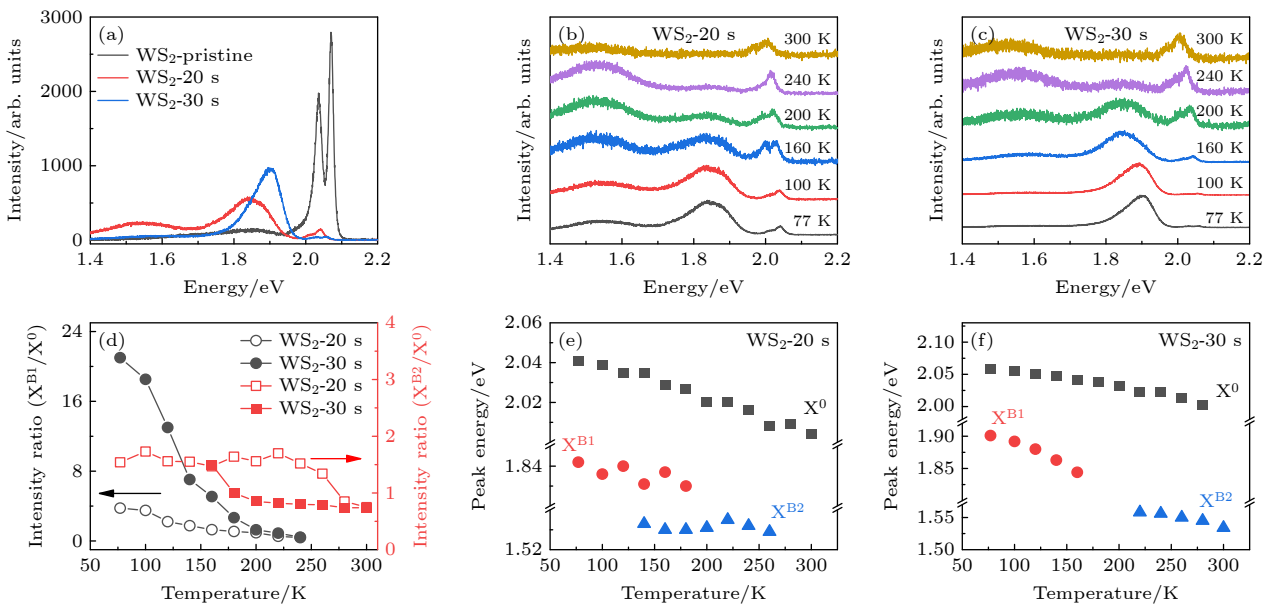


图 2 (a) 77 K 下未处理的单层和经过 20 s, 30 s 处理的单层  $WS_2$  的 PL 谱; (b), (c) 经过 20 s, 30 s 处理的单层  $WS_2$  变温 PL 谱; (d) 经过 20 s, 30 s 处理的样品  $X^{B1}$  ( $X^{B2}$ ) 发光峰强度和  $X^0$  强度比值随温度的变化; (e), (f) 经过 20 s, 30 s 处理的单层  $WS_2$  的  $X^0$ ,  $X^{B1}$ ,  $X^{B2}$  峰位随温度的变化

Fig. 2. (a) PL spectra of untreated monolayer  $WS_2$  and monolayers treated for 20 s and 30 s at 77 K; (b), (c) temperature dependent PL spectra of monolayer  $WS_2$  after 20 s and 30 s treatment; (d) temperature dependent PL intensity ratio of bound excitons  $X^{B1}$  and  $X^{B2}$  over  $X^0$  of monolayers treated for 20 s and 30 s; (e), (f) temperature dependent peak energies of  $X^0$ ,  $X^{B1}$ , and  $X^{B2}$  of monolayers treated for 20 s and 30 s.

因为通常在半导体中带隙随着温度的升高而减小. 在较低温度 ( $T \leq 100$  K) 下, 下降趋势随温度呈二次方变化, 而在  $T > 100$  K 时呈线性变化. 这种带隙的变化主要是由晶格常数的变化以及电子-声子相互作用共同决定的<sup>[61]</sup>.

光激发功率可以改变半导体材料中载流子的浓度, 一般情况下的激子发光强度线性依赖于激发功率. 束缚态激子由于同时受到缺陷态的密度等具体情况的影响, 发光强度一般随功率呈现亚线性的变化规律<sup>[62]</sup>. 为了进一步验证束缚态  $X^{B1}$  和  $X^{B2}$  的发光特征, 在 200 K 条件下对样品进行了变功率的 PL 测量, 结果如图 3(a) 所示, 处理时间为 20 s. 随着激发功率的增大, 更多的电子和空穴形成自由态激子, 其发光强度增大, 并且在发生显著的激子湮灭等过程前保持线性关系. 经过多峰拟合并提取每个类型激子发光强度, 我们得到图 3(b) 所示 20 s 处理时间样品  $I_{X^{B1}(X^{B2})}/I_{X^0}$  随功率的变化. 其中  $I_{X^{B1}}/I_{X^0}$  略有增大, 表明随着激发功率的增大, 产生的激子数增多, 被该类型缺陷态捕获的激子增多, 进而导致束缚态激子发光强度变大. 而  $I_{X^{B2}}/I_{X^0}$  随着功率的增大变小, 表明在高激子浓度下, 束缚态激子的发光也会逐渐趋于饱和. 表明在本文采用的氩等离子体处理参数下, 深能级特定类

型束缚态  $X^{B2}$  的密度低于  $X^{B1}$ , 同时  $X^{B2}$  可能具有较缓慢的激子动力学过程. 为了进一步说明不同束缚态激子发光的差异性, 我们提取了 PL 谱中发光峰积分强度随激发功率的变化并在双对数坐标下拟合其斜率, 如图 3(c) 所示. 其中,  $X^0$  的斜率约为 1, 符合自由激子在中等激发强度下的典型规律;  $X^{B1}$  和  $X^{B2}$  的斜率则约为 0.8 和 0.5, 呈现束缚态的亚线性依赖<sup>[62]</sup>.  $X^{B2}$  的斜率相较于  $X^{B1}$  更小, 即该位置的束缚态激子更容易饱和, 符合对两种缺陷态浓度的估计. 图 3(d)–(f) 为 200 K 下 30 s 处理时间样品的相应功率依赖结果, 整体趋势与 20 s 处理时间的样品类似. 图 3(e) 中 30 s 处理样品的  $I_{X^{B1}}/I_{X^0}$  的比值约为 2, 大于 20 s 处理的样品的比值为 1. 这表明经过更长时间轰击, 产生更高密度的该类型缺陷态. 根据对  $WS_2$  的已有研究, 这很可能是单硫空位. 更深束缚能级的激子态  $X^{B2}$ , 可能由于动力学影响, 其强度占比和轰击时间并不呈现简单的依赖关系. 在 150 K 条件下同样可以观察到随着功率的增大,  $I_{X^{B1}}/I_{X^0}$  比例随着功率的增大变小, 这与 200 K 下的实验结论一致. 图 3(a) 中 PL 结果得到缺陷态激子的线宽约为 100 meV, 展宽明显. 与单一激子不同, 这里观察到的激子发光是光斑内大量激子发光后的结果. 衬底的局部介电

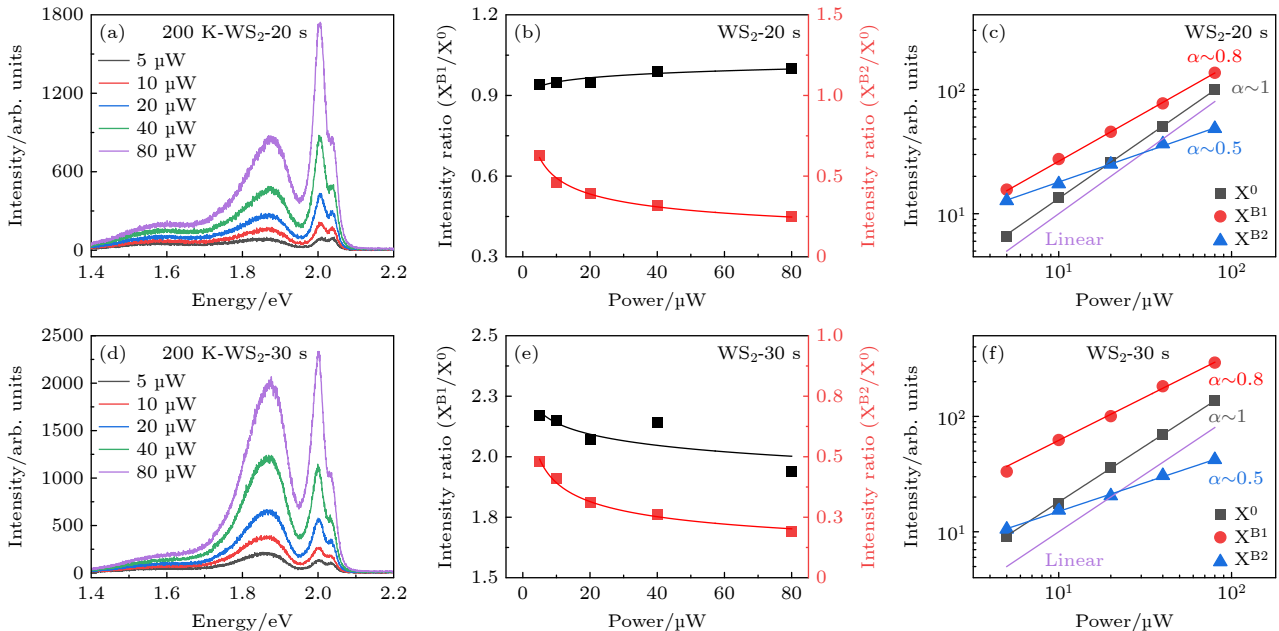


图 3 200 K 温度下功率依赖 PL 结果 (a)–(c) 20 s 处理样品的结果; (d)–(f) 30 s 处理样品的结果; (a), (d) 样品变功率 PL 光谱; (b), (e) 样品  $X^{B1}$  ( $X^{B2}$ ) 发光峰强度和  $X^0$  强度比值随功率的变化; (c), (f) 样品  $X^0$ ,  $X^{B1}$ ,  $X^{B2}$  发光峰强度积分随功率的变化

Fig. 3. Power dependent PL results at 200 K: (a)–(c) Results of monolayer treated for 20 s; (d)–(f) results of monolayer treated for 30 s; (a), (d) power dependent PL spectra; (b), (e) power dependent PL intensity ratio of bound excitons  $X^{B1}$  and  $X^{B2}$  over  $X^0$ ; (c), (f) power dependent PL intensities of  $X^0$ ,  $X^{B1}$ ,  $X^{B2}$ .



性质不均匀, 样品表面吸附的原子和分子, 以及缺陷和杂质产生的局域势能变化使激子能量发生位移导致激子发光中心能量发生移动.

图 4 为不同激发功率下  $X^0$ ,  $X^{B1}$  发光峰位的对比, 图 4(a) 为 150 K 下 30 s 处理时间样品不同激发功率的光谱. 随着功率的增大,  $X^{B1}$  表现出了明显的发光峰蓝移 ( $\sim 20$  meV) 的特点 (图 4(b)), 可能的原因是高功率下更多的载流子在被较低能量的缺陷态俘获后填充相对更高的能量位置, 最终该类型的缺陷态激子发光呈现出蓝移. 这与高温退火产生缺陷态的  $\text{MoS}_2$  和利用氩轰击的  $\text{WS}_2$  样品中的实验结果一致 [59]. 这些早期的工作中讨论的可能原因包括高密度的光生载流子对激子的进一步屏蔽效应, 从而使所有相关激子跃迁能量增加. 图 4(c) 的结果可见中性激子  $X^0$  并没有表现出相应的蓝移特点, 表明在适度的激发功率范围内样品并没有出现相应的带隙变化和库仑相互作用强度变化, 相应的缺陷态发光移动来源于不同能级对激子的俘获. 该样品在 200 K 温度下, 束缚激子  $X^{B1}$  同样表现出类似的蓝移特点, 蓝移量约为 13 meV.

变温和变功率的 PL 结果显示了样品中不同能量位置的缺陷能级, 为了进一步研究其激子动力学过程, 在 77 K 和 300 K 下测试了激子的时间分辨荧光 (TRPL). 图 5(a), (b) 分别为 77 K 和 300 K 下未处理和 20 s, 30 s 处理过的单层  $\text{WS}_2$  TRPL 谱. 由于强库仑相互作用, 在低温下自由激子的本征动力学过程通常很快, 在 100 ps 量级. 其中长寿命衰减过程与能量低于明激子的暗激子态的再次分布或缺陷、衬底的杂质有关. 经过轰击处理后的样品全谱 TRPL 如图 5(a) 中绿色线 (20 s) 和青色线 (30 s) 所示, 比本征  $\text{WS}_2$  的寿命更长 (图 5(a) 中黑色线). 这主要来源于其中缺陷态激子的长寿

命过程. 利用滤波片分别得到 20 s 轰击后样品中性激子和荷电激子发光动力学和较强的缺陷态激子  $X^{B1}$  动力学如图中红色和蓝色曲线, 而 30 s 轰击后的样品, 其自由激子和缺陷态激子的动力学曲线分别为图中的紫色线和黄色线, 可以更明确得到上述结论. 在 TRPL 时间分辨精度内, 缺陷态密度并没有显著影响中性激子动力学过程, 这与类似动力学研究结果一致 [47]. 这说明缺陷态俘获激子过程通常发生在相对比较快的时间尺度. 对于 20 s 轰击处理的样品, 出现的  $X^{B1}$  发光寿命远大于自由激子, 在 77 K 下达到 2 ns 以上, 这是典型的缺陷束缚态特点 [63]. 在 300 K 温度下同样的 TRPL 数据对比如图 5(b) 所示, 本征样品和轰击处理后样品的寿命关系与 77 K 下类似, 具体时间常数略有减小. 一般而言激子的本征动力学过程在高温区会由于热运动带来的动量散射而增大, 但在 200 K 以上的温区半导体中的缺陷态成为活跃的非辐射复合中心, 相应的寿命会出现减小的情况.

此外我们注意到真空或大气环境对不同缺陷态激子发光有明显影响. 图 6 展示了大气和真空环境下, 不同样品的发光特点. 样品放置在密闭腔体中, 抽真空前测量大气环境下样品的 PL, 之后将腔体抽至  $10^{-6}$  hPa 真空水平进行测量. 图 6(a) 为本征未处理的单层  $\text{WS}_2$  在两种条件下的 PL, 真空下样品发光强度减少为原来的 1/4 左右, 并且发光低于中性激子位置约 30 meV 处的荷电激子更加明显. 图 6(b), (c) 为 20 s 和 30 s 轰击处理后的样品在这两种情况下的 PL 结果, 在大气环境中中性激子占主要发光强度, 30 s 处理的样品  $X^{B1}$  发光比重略大于 20 s 处理样品. 抽真空后, 中性激子和  $X^{B1}$  束缚激子的强度显著下降, 深能级束缚激子  $X^{B2}$  强度增大. 在大气环境中, 氮气和氧气会在单层样品

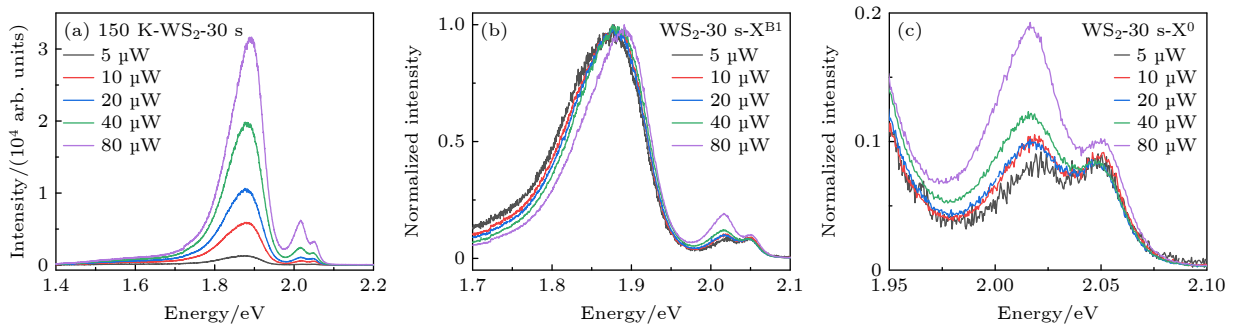


图 4 (a) 150 K 下 30 s 处理的样品变功率的 PL; (b) 30 s 处理的样品中  $X^{B1}$  变功率的 PL; (c) 30 s 处理的样品中  $X^0$  变功率的 PL  
 Fig. 4. (a) Power dependent PL spectra of the sample treated for 30 s at 150 K; (b) power dependent PL spectra of  $X^{B1}$  in the sample treated for 30 s; (c) power dependent PL spectra of  $X^0$  in the sample treated for 30 s.

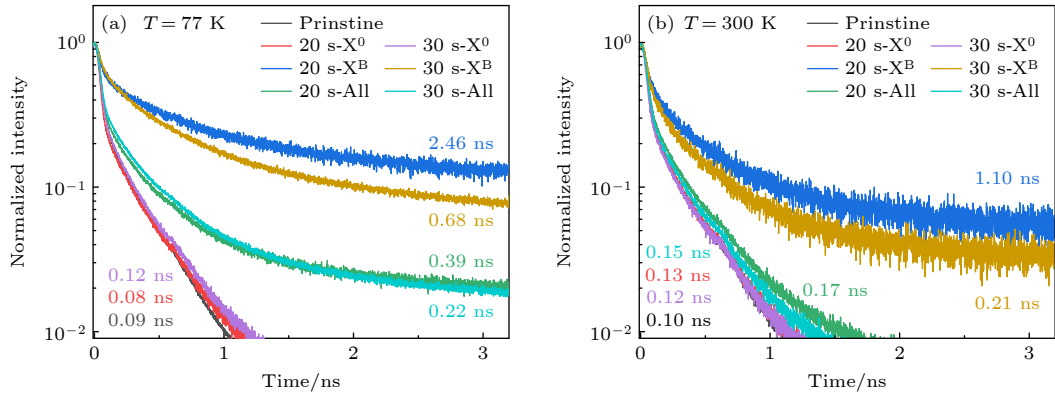


图 5 20 s 和 30 s 处理样品的时间分辨光谱 (a) 77 K; (b) 300 K

Fig. 5. Time-resolved PL of monolayer treated for 20 s and 30 s: (a) 77 K; (b) 300 K.

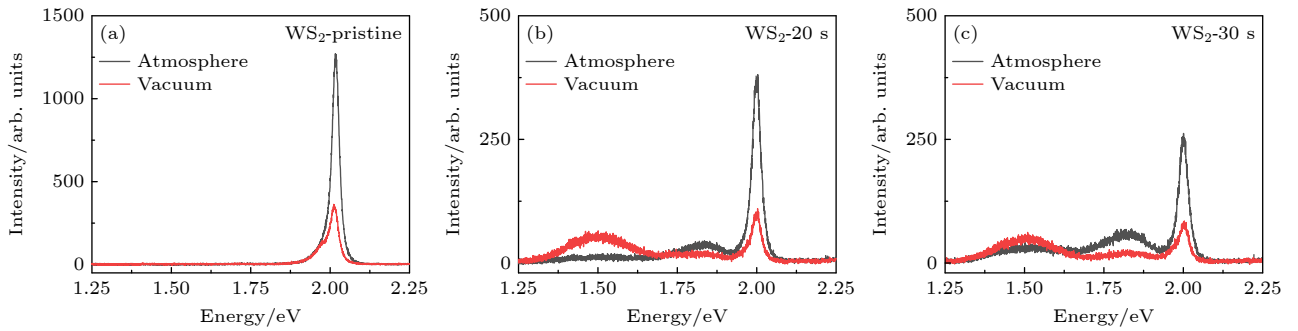

 图 6 室温下, 大气环境和真空中单层  $\text{WS}_2$  的 PL (a) 未处理的单层; (b) 20 s 处理的单层; (c) 30 s 处理的单层

 Fig. 6. PL of monolayer  $\text{WS}_2$  under atmosphere and vacuum conditions at room temperature: (a) Results of untreated monolayer  $\text{WS}_2$ ; (b) results of monolayer  $\text{WS}_2$  treated for 20 s; (c) results of monolayer  $\text{WS}_2$  treated for 30 s.

表面形成吸附, 硫空位缺陷会有一定比例被氧原子所取代, 变成替位缺陷 ( $\text{O}_S$ ). 根据第一性原理计算和实验结果, 虽然单硫空位会在带隙内形成缺陷能级, 但  $\text{O}_S$  缺陷并不会显著影响能带结构<sup>[15]</sup>. 一定程度上, 这种替位对硫空位缺陷形成了钝化作用, 降低了  $\text{WS}_2$  中激子的非辐射复合速率, 也就提高了大气环境下样品的发光强度. 当样品处于真空状态下时, 由于缺少氧气、氮气的相互作用, 相应的空位缺陷态表现出其更本征的作用效果, 非辐射复合速率提高, 从而导致中性激子的发光强度降低. 在这种可能情况下, 中性激子和束缚激子  $X^{\text{B}1}$  具有类似的强度变化. 另一方面, 气氛环境的改变还会引起单层材料电学掺杂的变化. 氧气和氮气利用空位缺陷通道, 能够起到耗尽材料中电子的作用, 使通常具有轻微 n 型掺杂的样品更接近电中性. 在 n 或 p 型掺杂区域, 中性激子相关发光会由于振子强度转移到荷电激子而大幅降低, 因此在大气环境下中性激子发光达到相对较高水平<sup>[64]</sup>. 上述气氛引起的非辐射复合通道效率改变和电学掺杂的变化同步引起激子发光变强或变弱, 我们实验中观察到

的结果可能来源于两者的共同作用. 在这个过程中, 位于深束缚能级 1.55 eV 处的发光反而在真空情况下有轻微电子掺杂时强度增大. 这可能由于该特定类型缺陷态本身具有荷电属性, 与特定荷电激子更容易结合. 在氩轰击后的单层  $\text{WSe}_2$  中, 研究人员观察到类似的深能级束缚态发光, 但其准确的类型还不清楚, 结合计算推导可能是金属空位、空位团簇、旋转缺陷或反位缺陷等<sup>[43]</sup>. 为了排除压强对材料发光的影响, 我们测量了在 1 个大气压下氩气环境的 PL 谱. 结果表明, 氩气环境下的 PL 发光特点和真空下的发光基本一致, 说明压力的变化不是导致束缚态激子发光变化的主导因素. 与此同时, 在我们的研究中, 可能由于样品转移过程的氧气和水分吸附对缺陷态的本征光学特点造成影响. 在后续研究中, 处于惰性气体环境下或高真空下的样品制备、处理和测量的联合研究将能够进一步揭示不同缺陷态的本征光学特点.

除等离子体轰击外, 低能电子束的辐照也常用于单层半导体中引入空位缺陷. Komsa 等<sup>[39]</sup> 利用高分辨率透射电镜观察了  $\text{MoS}_2$  单层中电子辐照



引起的硫空位,在更高功率或者更长时间的电子束照射下,还可以引入钨空位等更复杂的缺陷态.计算表明这类空位的形成能远大于硫空位缺陷<sup>[65]</sup>,且其在禁带内形成深层能级.除了单硫空位 $V_S$ 和过渡金属空位 $V_W$ 外, $WS_2$ 单层中还可能产生其他缺陷,如双硫空位、团簇空位和反位缺陷等.同时,钨和硫都是重原子,自旋轨道耦合较强,这也使得缺陷态的能级更为复杂.如在单层 $WS_2$ 中利用扫描隧道谱对单硫空位测量,发现其禁带内形成由空位和自旋轨道耦合引起的间距250 meV的双缺陷能级结构<sup>[45]</sup>.由于材料中的强库仑相互作用,单粒子图像下的结论在考虑激子效应后会有不同程度的改变,这使得单一手段在二维半导体的缺陷态研究中不够充分.后续,针对密度可控引入缺陷的样品,采用可调静电掺杂器件结合远场光学、原子级分辨技术等多种手段将有助于具体类型束缚激子的准确分辨.

### 3 总 结

本文利用氩等离子体对机械剥离的单层 $WS_2$ 进行轰击处理,通过控制轰击时间引入不同类型的缺陷态.等离子体轰击时间与产生缺陷浓度通常具有一定的单调增加关系,但其微观过程往往无法精确控制.因此,这一变化关系在目前的光学研究中,往往通过典型光谱数据的变化进行定性的推断. Shi等<sup>[8]</sup>利用氩等离子体轰击 $WS_2$ 和 $WSe_2$ ,利用PL和Raman的测试结果推断材料中出现缺陷和无序微晶结构的浓度随离子剂量增加而增大,同时自由激子的PL强度下降.在较高剂量下,由于微晶态出现,Raman峰出现新特征并且PL呈现蓝移.我们的实验中,观察到自由激子强度的显著下降,但Raman谱基本保持原有特征.这表明我们的样品中缺陷态浓度应该小于该工作中样品的最低情况. Carozo等<sup>[46]</sup>在CVD制备的 $WS_2$ 样品中通过室温下及液氮温区的低温PL光谱观察到微弱的束缚态激子组分,通过光谱和原子分辨成像对比,评估了样品不同位置缺陷态浓度.但这种浓度变化是生长过程特定形成的,不易调控.后续的研究中,在高质量机械解理样品中定量的缺陷态引入与变温PL光谱和STM等原子级分辨成像结合,能够为二维半导体材料的光学响应与缺陷态浓度关系提供更为准确的评估.

PL和Raman的实验结果表明,在低温下,位于1.85 eV的束缚态激子 $X^{B1}$ 发光占主导,随着温度的升高,两种缺陷态激子发光强度相比中性激子迅速下降.进一步,我们利用功率依赖和时间分辨荧光测量方法验证了这些缺陷态激子的特性,相比于中性激子,束缚态激子的动力学过程明显变慢.此外,利用大气和真空环境下PL的对比,发现两种束缚态激子强度变化相反的行为.希望通过本文的实验结果,为二维半导体中引入和调控缺陷态以及准确分辨其与特定光谱的关系提供依据.

### 参考文献

- [1] Liang Q J, Zhang Q, Zhao X X, Liu M Z, Wee A T S 2021 *ACS Nano* **15** 2165
- [2] Karauskaj D, Thewalt M L, Ruf T, Cardona M, Pohl H J, Deviatykh G G, Sennikov P G, Riemann H 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 6010
- [3] Skolnick M S, Tu C W, Harris T D 1986 *Phys. Rev. B Condens. Matter* **33** 8468
- [4] Look D C, Farlow G C, Reunchan P, Limpijumnong S, Zhang S B, Nordlund K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 225502
- [5] Wang G, Chernikov A, Glazov M M, Heinz T F, Marie X, Amand T, Urbaszek B 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 021001
- [6] Chernikov A, Berkelbach T C, Hill H M, Rigosi A, Li Y, Aslan B, Reichman D R, Hybertsen M S, Heinz T F 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 076802
- [7] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscanec S, Jiang D, Novoselov K S, Roth S, Geim A K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 187401
- [8] Shi W, Lin M L, Tan Q H, Qiao X F, Zhang J, Tan P H 2016 *2D Mater.* **3** 2757
- [9] Mounet N, Gibertini M, Schwaller P, Campi D, Merkys A, Marrazzo A, Sohier T, Castelli I E, Cepellotti A, Pizzi G, Marzari N 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 246
- [10] Tongay S, Suh J, Ataca C, Fan W, Luce A, Kang J S, Liu J, Ko C, Raghunathanan R, Zhou J, Ogletree F, Li J B, Grossman J C, Wu J Q 2013 *Sci. Rep.* **3** 2657
- [11] Rhodes D, Chae S H, Ribeiro-Palau R, Hone J 2019 *Nat. Mater.* **18** 541
- [12] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 722
- [13] Pisoni R, Kormanyos A, Brooks M, Lei Z, Back P, Eich M, Overweg H, Lee Y, Rickhaus P, Watanabe K, Taniguchi T, Imamoglu A, Burkard G, Ihn T, Ensslin K 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 247701
- [14] Tanoh A O A, Alexander-Webber J, Xiao J, Delpont G, Williams C A, Bretscher H, Gauriot N, Allardice J, Pandya R, Fan Y, Li Z, Vignolini S, Stranks S D, Hofmann S, Rao A 2019 *Nano Lett.* **19** 6299
- [15] Kim H, Lien D H, Amani M, Ager J W, Javey A 2017 *ACS Nano* **11** 5179
- [16] Chuang H J, Chamlagain B, Koehler M, Perera M M, Yan J, Mandrus D, Tomanek D, Zhou Z 2016 *Nano Lett.* **16** 1896
- [17] Xie Y, Wu E X, Hu R X, Qian S B, Feng Z H, Chen X J, Zhang H, Xu L Y, Hu X D, Liu J, Zhang D H 2018 *Nanoscale*

10 12436

- [18] Tosun M, Chan L, Amani M, Roy T, Ahn G H, Taheri P, Carraro C, Ager J W, Maboudian R, Javey A 2016 *ACS Nano* **10** 6853
- [19] Meng J L, Wei Z, Tang J, Zhao Y, Wang Q, Tian J, Yang R, Zhang G, Shi D 2020 *Nanotechnology* **31** 235710
- [20] Shaik A B D, Palla P 2021 *Sci. Rep.* **11** 12285
- [21] Palacios-Berraquero C, Barbone M, Kara D M, Chen X, Goykhman I, Yoon D, Ott A K, Beitner J, Watanabe K, Taniguchi T, Ferrari A C, Atature M 2016 *Nat. Commun.* **7** 12978
- [22] Koperski M, Nogajewski K, Arora A, Cherkez V, Mallet P, Veuillen J Y, Marcus J, Kossacki P, Potemski M 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 503
- [23] Moody G, Tran K, Lu X, Autry T, Fraser J M, Mirin R P, Yang L, Li X, Silverman K L 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 057403
- [24] Refaely-Abramson S, Qiu D Y, Louie S G, Neaton J B 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 167402
- [25] Mujeeb F, Chakrabarti P, Mahamiya V, Shukla A, Dhar S 2023 *Phys. Rev. B* **107** 115429
- [26] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17033
- [27] Butler S Z, Hollen S M, Cao L, Cui Y, Gupta J A, Gutiérrez H R, Heinz T F, Hong S S, Huang J, Ismach A F, Johnston-Halperin E, Kuno M, Plashnitsa V V, Robinson R D, Ruoff R S, Salahuddin S, Shan J, Shi L, Spencer M G, Terrones M, Windl W, Goldberger J E 2013 *ACS Nano* **7** 2898
- [28] Zhou M F, Wang W H, Lu J P, Ni Z H 2021 *Nano Res.* **14** 29
- [29] Vaquero D, Clericó V, Salvador-Sánchez J, Martín-Ramos A, Díaz E, Domínguez-Adame F, Meziani Y M, Diez E, Quereda J 2020 *Commun. Phys.* **3** 194
- [30] 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
- [31] Zhang X X, You Y, Zhao S Y, Heinz T F 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 257403
- [32] Tang Y H, Mak K F, Shan J 2019 *Nat. Commun.* **10** 4047
- [33] You Y, Zhang X X, Berkelbach T C, Hybertsen M S, Reichman D R, Heinz T F 2015 *Nat. Phys.* **11** 477
- [34] Ye Z, Waldecker L, Ma E Y, Rhodes D, Antony A, Kim B, Zhang X X, Deng M, Jiang Y, Lu Z, Smirnov D, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Heinz T F 2018 *Nat. Commun.* **9** 3718
- [35] Zhang X X, Cao T, Lu Z, Lin Y C, Zhang F, Wang Y, Li Z, Hone J C, Robinson J A, Smirnov D, Louie S G, Heinz T F 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 883
- [36] Li Y, Ludwig J, Low T, Chernikov A, Cui X, Arefe G, Kim Y D, van der Zande A M, Rigosi A, Hill H M, Kim S H, Hone J, Li Z, Smirnov D, Heinz T F 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 266804
- [37] Zhou W, Zou X L, Najmaei S, Liu Z, Shi Y M, Kong J, Lou J, Ajayan P M, Yakobson B I, Idrobo J C 2013 *Nano Lett.* **13** 2615
- [38] Amani M, Taheri P, Addou R, Ahn G H, Kiriya D, Lien D H, Ager J W, 3rd, Wallace R M, Javey A 2016 *Nano Lett.* **16** 2786
- [39] Komsa H P, Kotakoski J, Kurasch S, Lehtinen O, Kaiser U, Krasheninnikov A V 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 035503
- [40] Zhao G Y, Deng H, Tyree N, Guy M, Lisfi A, Peng Q, Yan J A, Wang C, Lan Y 2019 *Appl. Sci.* **9** 678
- [41] Chee S S, Lee W J, Jo Y R, Cho M K, Chun D, Baik H, Kim B J, Yoon M H, Lee K, Ham M H 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1908147
- [42] Li Y L, Liu W, Wang Y K, Xue Z H, Leng Y C, Hu A Q, Yang H, Tan P H, Liu Y Q, Misawa H, Sun Q, Gao Y N, Hu X Y, Gong Q H 2020 *Nano Lett.* **20** 3747
- [43] Wu Z T, Zhao W W, Jiang J, Zheng T, You Y M, Lu J P, Ni Z H 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 12294
- [44] Zheng Y J, Chen Y, Huang Y L, Gogoi P K, Li M Y, Li L J, Trevisanutto P E, Wang Q, Pennycook S J, Wee A T S, Quek S Y 2019 *ACS Nano* **13** 6050
- [45] Schuler B, Qiu D Y, Refaely-Abramson S, Kastl C, Chen C T, Barja S, Koch R J, Ogletree D F, Aloni S, Schwartzberg A M, Neaton J B, Louie S G, Weber-Bargioni A 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 076801
- [46] Carozo V, Wang Y, Fujisawa K, Carvalho B R, McCreary A, Feng S, Lin Z, Zhou C, Perea-López N, Elías A L, Kabius B, Crespi V H, Terrones M 2017 *Sci. Adv.* **3** e1602813
- [47] Liu H, Wang C, Liu D M, Luo J B 2019 *Nanoscale* **11** 7913
- [48] Liu H, Wang C, Zuo Z, Liu D M, Luo J B 2020 *Adv. Mater.* **32** e1906540
- [49] Greben K, Arora S, Harats M G, Bolotin K I 2020 *Nano Lett.* **20** 2544
- [50] Zhang S, Wang C G, Li M Y, Huang D, Li L J, Ji W, Wu S 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 046101
- [51] Gutierrez H R, Perea-Lopez N, Elias A L, Berkdemir A, Wang B, Lü R, Lopez-Urias F, Crespi V H, Terrones H, Terrones M 2013 *Nano Lett.* **13** 3447
- [52] Tsai C, Li H, Park S, Park J, Han H S, Norskov J K, Zheng X, Abild-Pedersen F 2017 *Nat. Commun.* **8** 15113
- [53] Godde T, Schmidt D, Schmutzler J, Afmann M, Debus J, Withers F, Alexeev E M, Del Pozo-Zamudio O, Skrypka O V, Novoselov K S, Bayer M, Tartakovskii A I 2016 *Phys. Rev. B* **94** 165301
- [54] McCreary A, Berkdemir A, Wang J, Nguyen M A, Elías A L, Perea-López N, Fujisawa K, Kabius B, Carozo V, Cullen D A, Mallouk T E, Zhu J, Terrones M 2016 *J. Mater. Res.* **31** 931
- [55] Kim M S, Yun S J, Lee Y, Seo C, Han G H, Kim K K, Lee Y H, Kim J 2016 *ACS Nano* **10** 2399
- [56] Feng J Y, Li Y Z, Li J X, Feng Q S, Xin W, Liu W Z, Xu H Y, Liu Y C 2022 *Nano Lett.* **22** 3699
- [57] Xin M, Lan W Z, Wang G, Zhou Q, Gu C Z, Liu B L 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 153101
- [58] Liu H L, Yang T, Tatsumi Y, Zhang Y, Dong B J, Guo H H, Zhang Z D, Kumamoto Y, Li M Y, Li L J, Saito R, Kawata S 2018 *Sci. Rep.* **8** 11398
- [59] Chow P K, Jacobs-Gedrim R B, Gao J, Lu T M, Yu B, Terrones H, Koratkar N 2015 *ACS Nano* **9** 1520
- [60] Goodman A J, Willard A P, Tisdale W A 2017 *Phys. Rev. B* **96** 121404
- [61] Berkdemir A, Gutiérrez H R, Botello-Méndez A R, Perea-López N, Elías A L, Chia C I, Wang B, Crespi V H, López-Urías F, Charlier J C, Terrones H, Terrones M 2013 *Sci. Rep.* **3** 1755
- [62] Shang J Z, Shen X N, Cong C X, Peimyoo N, Cao B C, Eginligil M, Yu T 2015 *ACS Nano* **9** 647
- [63] Wang G, Bouet L, Lagarde D, Vidal M, Balocchi A, Amand T, Marie X, Urbaszek B 2014 *Phys. Rev. B* **90** 097403
- [64] Jadczak J, Kutrowska-Girzycka J, Kapuscinski P, Huang Y S, Wojs A, Bryja L 2017 *Nanotechnology* **28** 395702
- [65] Singh A, Singh A K 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 084001

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants

**Influence of defects induced by plasma-bombarded monolayer WS<sub>2</sub> on optical properties of bound excitons\***

Liu Hai-Yang Fan Xiao-Yue Fan Hao-Jie Li Yang-Yang

Tang Tian-Hong Wang Gang<sup>†</sup>*(Key Laboratory of Advanced Optoelectronic Quantum Architecture and Measurement (Ministry of Education),**Center for Quantum Physics, School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)*

( Received 6 April 2024; revised manuscript received 17 May 2024 )

**Abstract**

Monolayer transition metal dichalcogenides (TMDCs) exhibit exceptional properties including atomic-scale thickness, direct bandgap, and strong spin-orbit coupling, which make them have great potential applications in spintronics, optoelectronics, and other fields. Usually, materials contain various structural defects, which are either formed during preparation and growth or induced by subsequent treatments. These defects can significantly change their physicochemical properties. Consequently, controlling and comprehending defects is an important approach to adjusting the properties of these materials.

Herein, we use Ar<sup>+</sup> plasma to bombard monolayer WS<sub>2</sub>, which is exfoliated mechanically, thereby introducing defects whose density is controlled by changing the bombardment duration. The photoluminescence (PL) and Raman spectroscopic measurements at different temperatures and power values are utilized to investigate the optical properties of the defects. Furthermore, time-resolved photoluminescence is employed to unveil the dynamic behaviors of free and trapped excitons.

The bombardment can introduce different types of defects into typical two-dimensional (2D) TMDCs such as MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>. Single sulfur vacancies are frequently generated, while other defects like double sulfur vacancies or metal atom vacancies can also occur. Exciton effects dominate the optical properties of monolayer TMDCs due to reduced screening and large effective mass. At low temperatures, bound exciton emissions arise from trapped states. Our measurements reveal two types of defect-bound excitons from the PL spectra at around 1.85 eV (X<sup>B1</sup>) and 1.55 eV (X<sup>B2</sup>). Meanwhile, the Raman peaks of the samples before and after treatment exhibit no obvious changes, indicating that the lattice structure remains unchanged. After the Ar<sup>+</sup> bombardment, the intensity of the free neutral exciton significantly decreases to 1/6 of untreated WS<sub>2</sub>, owing to the free exciton population and the increased non-radiative centers. The dynamic processes of these two bound excitons are considerably slower than the neutral exciton's, showing the typical dynamic behavior of defect-bound excitons. Furthermore, comparison between the PL under vacuum condition and the PL under atmospheric condition shows that the intensities of the two bound excitons exhibit opposing behaviors. In an atmospheric environment, neutral excitons and bound exciton X<sup>B1</sup> possess higher intensities. In the vacuum, the strength of neutral exciton and X<sup>B1</sup> decrease quickly, while the intensity of deep-level bound exciton X<sup>B2</sup> increases.

In summary, we observe two bound exciton states arising from specific vacancy states in monolayer WS<sub>2</sub> after Ar<sup>+</sup> bombardment. Their energy values are 200 meV and 500 meV lower than those of the neutral exciton, with a splitting energy value being about 300 meV. The detailed evolution of the relative spectral weight with temperature and excitation power are presented. This work provides insights into the generation, control, and characteristic spectra of defects in 2D materials.

**Keywords:** 2D semiconductor, WS<sub>2</sub>, defect states, exciton**PACS:** 78.67.-n, 68.35.bg, 61.72.-y, 71.35.-y**DOI:** 10.7498/aps.73.20240475

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074033) and the Beijing Institute of Technology Science and Innovation Cultivation Program, China (Grant No. 2022CX01007).

† Corresponding author. E-mail: gw@bit.edu.cn



## 等离子体轰击单层WS<sub>2</sub>引入缺陷态对束缚激子光学性质的影响

刘海洋 范晓跃 范豪杰 李阳阳 唐天鸿 王刚

### Influence of defects induced by plasma-bombarded monolayer WS<sub>2</sub> on optical properties of bound excitons

Liu Hai-Yang Fan Xiao-Yue Fan Hao-Jie Li Yang-Yang Tang Tian-Hong Wang Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 137802 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240475

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240475>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

二维半导体材料中激子对介电屏蔽效应的探测及其应用

Detection of dielectric screening effect by excitons in two-dimensional semiconductors and its application

物理学报. 2022, 71(12): 127102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220054>

过渡金属原子X (X = Mn, Tc, Re) 掺杂二维WS<sub>2</sub>第一性原理研究

First-principles study of transition metal atoms X (X = Mn, Tc, Re) doped two-dimensional WS<sub>2</sub> materials

物理学报. 2022, 71(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212439>

基于层状WS<sub>2</sub>调制激光泵浦的光学参量振荡中红外运转特性

Operation characteristics of mid-infrared optical parametric oscillation pumped by layered WS<sub>2</sub> modulated laser

物理学报. 2022, 71(2): 024204 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211409>

介电环境屏蔽效应对二维InX (X = Se, Te)激子结合能调控机制的理论研究

Theoretical study on regulatory mechanism of dielectric environmental screening effects on binding energy of two-dimensional InX (X = Se, Te) exciton

物理学报. 2023, 72(14): 147102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230528>

利用Li<sup>+</sup>插层调控WS<sub>2</sub>光电器件响应性能研究

Li intercalation modulated photocurrent response in WS<sub>2</sub> optoelectronic devices

物理学报. 2023, 72(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231000>

Fe原子吸附的锑烯/WS<sub>2</sub>异质结的磁电子性质及调控效应

Magneto-electronic properties and manipulation effects of Fe-adsorbed Sb/WS<sub>2</sub> heterostructure

物理学报. 2022, 71(21): 218503 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220949>