

文章编号: 1000-7032(2018)12-1647-07

单层 WSe₂、MoSe₂ 激子发光的压力诱导 K- Λ 交互转变付鑫鹏¹, 周 强^{2*}, 秦 莉¹, 李芳菲², 付喜宏^{1*}

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 发光学及应用国家重点实验室, 吉林 长春 130033;

2. 吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 采用机械剥离法在金刚石对顶砧中制备了单层 WSe₂ 和 MoSe₂ 样品, 利用高压微区荧光光谱测量技术, 在氩传压介质环境下对其激子发光行为进行了高压调控研究。其中单层 WSe₂ 的中性和负电激子演化趋势在 2.43 GPa 处出现拐点, 单层 MoSe₂ 中性激子发光在 3.7 GPa 处发生了劈裂。结合第一性原理计算分析, 确认该不连续现象的产生机制为压力诱导的导带底 K- Λ 交互转变。该结果可以扩大至整个二维层状材料体系, 为发展激子器件奠定基础。

关键词: 单层 WSe₂; 单层 MoSe₂; 金刚石对顶砧; 激子

中图分类号: O472+.3

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20183912.1647

Pressure-induced K- Λ Crossover of Excitons Emissions in Monolayer WSe₂ and MoSe₂FU Xin-peng¹, ZHOU Qiang^{2*}, QIN Li¹, LI Fang-fei², FU Xi-hong^{1*}

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics,

Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Authors, E-mail: zhouqiang@jlu.edu.cn; fuxh@ciomp.ac.cn

Abstract: Monolayer MoSe₂ and WSe₂ samples were prepared by mechanical exfoliation in diamond anvil cell (DAC). The high-pressure micro-area fluorescence spectroscopy technique was used to study excitons emission behavior under pressure in argon pressure-transmitting medium (PTM). The neutral and negative exciton evolutionary trends of monolayer WSe₂ showed an inflection point at 2.43 GPa, and the neutral exciton emission of monolayer MoSe₂ appeared a new split peak at 3.7 GPa. Combined with the first-principles calculation and analysis, we confirmed that the mechanism of these discontinuities is the pressure-induced conduction band bottom K- Λ crossover. This result can be extended to the entire two-dimensional layered material family, and laying foundation for the development of exciton devices.

Key words: monolayer WSe₂; monolayer MoSe₂; diamond anvil cell; excitons

收稿日期: 2018-08-12; 修订日期: 2018-10-17

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1107600); 吉林省科技发展计划项目(20160204073GX) 资助

Supported by National Key Research and Development Program of China(2018YFB1107600); Science and Technology Development Plan of Jilin Province(20160204073GX)

1 引 言

层状过渡金属硫族化合物(TMDs)具有类石墨烯的二维周期性蜂窝状结构,其带隙宽度不为零,光学和电学属性卓越,拥有广泛的应用前景^[1-3]。体材料的各组分层间由范德华力结合,其层数由高降低至单层可使其能带结构从间接带隙转变为直接带隙。单层TMDs的光激发过程中的基本粒子为激子^[4],即库仑力束缚下的电子空穴对,包括中性和带电激子两类。其中中性激子(X^0 激子)由库仑力束缚下的一个电子和一个空穴组成;带电激子又包括了一个电子和两个空穴组成的正电激子(X^+ 激子),和一个空穴两个电子组合而成的负电激子(X^- 激子)。由于强烈的量子限域效应、较大的载流子有效质量和较弱的介电屏蔽作用,单层TMDs具有可达数百meV量级的激子结合能,比在传统半导体量子阱中发现的激子结合能强一个数量级左右^[11-13]。单层TMDs作为准二维体系被广泛应用于探索激子谷弛豫动力学^[4]、双激子态^[5]、激子属性调控^[6]、三维层间激子态^[7]和激子散射^[8]等激子物理的研究中。

通向设计性能优异的新一代激子器件和发现新激子特性道路中极其必要的一环即为进行对准二维体系的外部物理条件调控研究。高压作为除组分、温度之外的一个基本状态参数,可以有效缩短原子间距,增大电子波函数之间的交叠,引发材料的结构相变和电子相变。在压力作用下,TMDs的层外和层内方向上的压缩应变程度不同,其激子属性也由此被有效调制。本论文以单层 WSe_2 和 MoSe_2 为主要研究对象,利用高压微区荧光光谱作为主要研究手段,以惰性气体氩为传压介质,实现了准二维体系的单层 WSe_2 和 MoSe_2 本征激

子体系发光的高压调控,发现了压力诱导的导带底K-A交互转变,为发展超薄层光学和应变传感器垫定了基础。

2 实 验

2.1 金刚石对顶砧装置

实验用高质量的体材料 WSe_2 和 MoSe_2 样品是从2D Semiconductor公司购买的,然后采用机械剥离法在PDMS胶膜衬底上制备得到高质量的单层 WSe_2 和 MoSe_2 样品,最后再将其转移到金刚石砧面上^[18-19]。静水压由金刚石对顶砧装置提供,其示意图如图1虚线框内所示,具体的配置为:封压垫片选用250 μm 厚度的T301钢片,样品腔厚度为50 μm ,样品腔的直径为120 μm ,标压方式选用红宝石荧光峰位标压。

2.2 高压微区荧光光谱测量系统

高压微区荧光光谱测量系统完成对单层样品的激子发光属性测量,其示意图如图1所示,激发光选用532 nm波长激光,其经由分束片反射引入主光路中,被50倍长焦物镜聚焦后,到达金刚石对顶砧中的被测样品上。系统中我们选用了Nikon公司T plan EPI SLWD 50X/0.4 WD型号的物镜,经其聚焦后光斑直径为1 μm ,其焦距为2.03 cm,可以满足微区探测的需求并能够配合金刚石对顶砧的尺寸。成像功能由两部分完成,包括由长焦物镜和凸透镜组成的一级放大装置以及CCD本身,成像系统的总放大倍数即为二者放大倍数的乘积。系统的测量部分由4个器件实现,长焦物镜完成荧光的准直,532 nm波长的长通滤波片完成对激发光的过滤,聚焦透镜完成对荧光的会聚,光栅光谱仪($600 \text{ g} \cdot \text{mm}^{-1}$)完成荧光信号的分光处理。

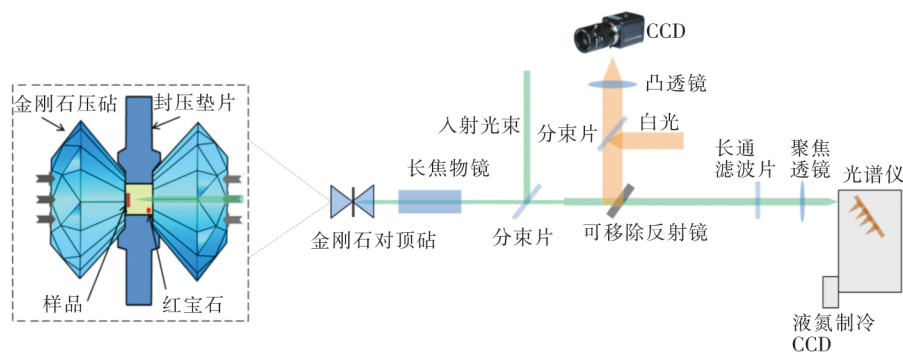


图1 高压微区荧光光谱测量系统示意图,虚线框内为放大的金刚石对顶砧示意图。

Fig. 1 Schematic diagram of the high-pressure micro-PL measurement system. The photo shown in the dotted box is enlarged DAC.

3 结果与讨论

3.1 单层 WSe_2 和 MoSe_2 的表征

单层 WSe_2 和 MoSe_2 作为准二维体系具有单分子层结构, 其晶格结构从侧面视角看为三明治结构的 $X-M-X$ ($X = \text{Se}$; $M = \text{W}, \text{Mo}$) 层, 顶部视角

看为类石墨烯的二维六角蜂窝状结构(图 2(a))。我们首先通过光学显微镜下样品的光学衬度初步确定其层数, 如图 2(b) 和 2(c) 中白色虚线框内所示。

然后进一步通过荧光光谱和拉曼光谱的表征确定其为高质量单层样品。选用 532 nm、0.5 mW

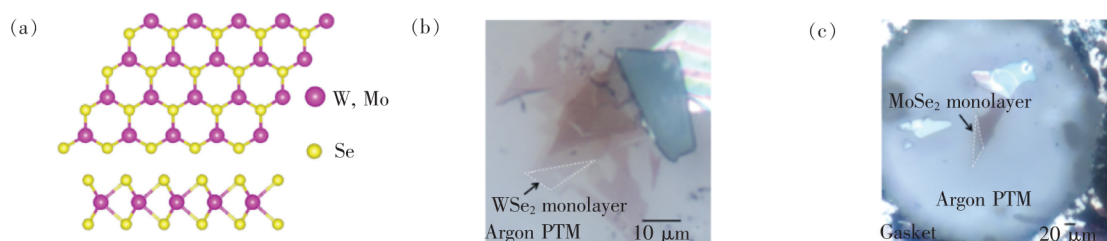


图 2 (a) 单层 WSe_2 和 MoSe_2 晶格结构顶部视角和侧面视角示意图。处于氩传压介质环境下的单层 WSe_2 (b) 和单层 MoSe_2 (c) 光学显微镜图片。

Fig. 2 (a) Top and side views of monolayer WSe_2 and MoSe_2 crystal structure. Microscopy images of WSe_2 (b) and MoSe_2 (c) immersed in argon PTM.

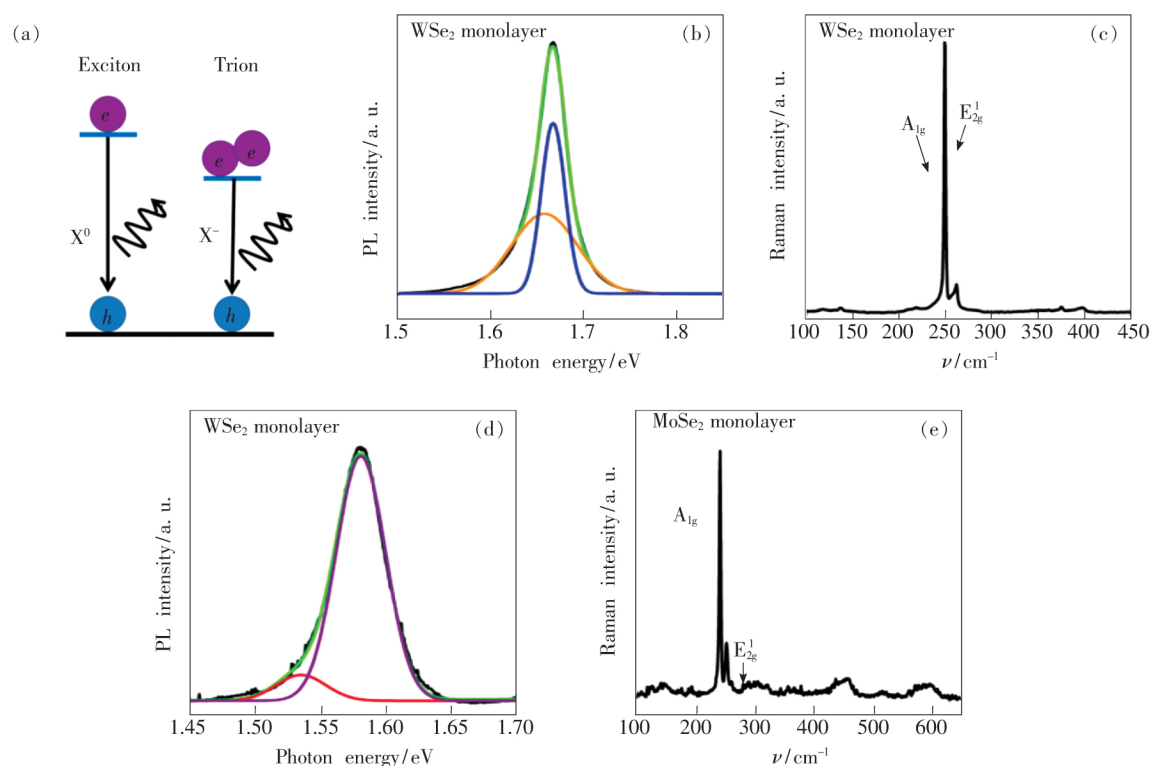


图 3 (a) 单层 WSe_2 和 MoSe_2 中 X^0 和 X^- 激子跃迁示意图。(b) 和 (d) 分别对应常压下单层 WSe_2 和 MoSe_2 荧光光谱, 并对原始数据进行了高斯拟合; 其中蓝色和橙色曲线分别代表单层 WSe_2 的 X^0 和 X^- 激子发光峰; 紫色曲线和红色曲线分别代表单层 MoSe_2 的 X^0 和 X^- 激子发光峰; 绿色曲线为 X^0 和 X^- 激子发光峰的叠加。(c) 和 (e) 分别对应常压下单层 WSe_2 和 MoSe_2 拉曼光谱。

Fig. 3 (a) Illustration of the transition processes for X^0 and X^- excitons in monolayer WSe_2 and MoSe_2 . PL spectra of monolayer WSe_2 and MoSe_2 at ambient conditions are presented in (b) and (d). The raw data were fitted with multi-Gaussian function, and individual components X^0 and X^- emission are displayed in blue curves and orange curves for WSe_2 , purple curves and red curves for MoSe_2 , green curves for overall fitted spectra, respectively. Raman spectra of monolayer WSe_2 and MoSe_2 at ambient conditions are presented in (c) and (e).

左右的激光为激发光,以防高温对样品造成损坏。从荧光光谱中可以确认单层样品强烈的激子效应,激子跃迁示意图如图 3(a) 所示。我们用高斯函数对单层 WSe_2 和 MoSe_2 荧光光谱的原始实验数据进行了拟合,如图 3(b) 和 (d) 所示,其中 WSe_2 的 X^0 和 X^- 激子发光峰组分以蓝色和橙色曲线表示; MoSe_2 的 X^0 和 X^- 激子发光峰组分以紫色和红色曲线表示; 总拟合峰以绿色曲线表示。从图中我们可以观察到分别位于 1.66 eV 和 1.64 eV 的单层 WSe_2 的 X^0 和 X^- 激子发光峰,以及分别位于 1.58 eV 和 1.54 eV 的单层 MoSe_2 的 X^0 和 X^- 激子发光峰,和前人的研究结果一致^[10,20]。

拉曼光谱同样可以证明其为单层 WSe_2 和 MoSe_2 样品,如图 3(c)、(e) 所示,在单层 WSe_2 的拉曼光谱中,可以观测到分别位于 249.78 cm^{-1} 和 248.79 cm^{-1} 位置的一级拉曼振动 A_{1g} 和 E_{2g}^1 模式; 在单层 MoSe_2 的拉曼光谱中,可以观测到 240.23 cm^{-1} 和 286.45 cm^{-1} 位置的 A_{1g} 和 E_{2g}^1 模式。双层至多层的 WSe_2 和 MoSe_2 样品中,会存在分别位于 309 cm^{-1} 或 353.3 cm^{-1} 的 B_{2g}^1 模式,在我们所测得的光谱中并没有发现该模式峰。结合荧光和拉曼光谱表征结果,可以确定我们所用品均为

高质量的单层样品。

3.2 本征激子体系的演化

为了实现样品本征激子体系的高压调控研究,我们采用金刚石对顶砧装置,以氩为传压介质,对单层 WSe_2 和 MoSe_2 进行加压,测量其荧光光谱高压演化趋势。氩为惰性气体,可以帮助我们排除掉来自传压介质的干扰。图 4(a)、(b) 所示为单层 WSe_2 样品的高压荧光光谱,可以观测到在 $0 \sim 2.43\text{ GPa}$ 压力范围内,单层 WSe_2 样品的 X^0 和 X^- 发光峰均表现为单调蓝移的演化趋势。 2.43 GPa 为整个激子高压演化趋势的拐点,在该压力点后, X^0 和 X^- 发光峰均转变为单调红移的演化趋势。整个单层 WSe_2 激子体系的演化过程可以用如下分段函数来表示: 对于中性激子, $E_g[X^0(\text{WSe}_2)_{\text{Argon}}] = 1.687 - 0.001P (P \geq 2.43\text{ GPa})$, $E_g[X^0(\text{WSe}_2)_{\text{Argon}}] = 1.656 + 0.009P (P < 2.43\text{ GPa})$; 对于负电激子, $E_g[X^-(\text{WSe}_2)_{\text{Argon}}] = 1.667 - 0.003P (P \geq 2.43\text{ GPa})$, $E_g[X^-(\text{WSe}_2)_{\text{Argon}}] = 1.642 + 0.008P (P < 2.43\text{ GPa})$; 其中 P 代表压力, E_g 代表激子能量。

对于单层 MoSe_2 样品,其归一化荧光光谱和激子能量的演化如图 4(c)、(d) 所示。可以观

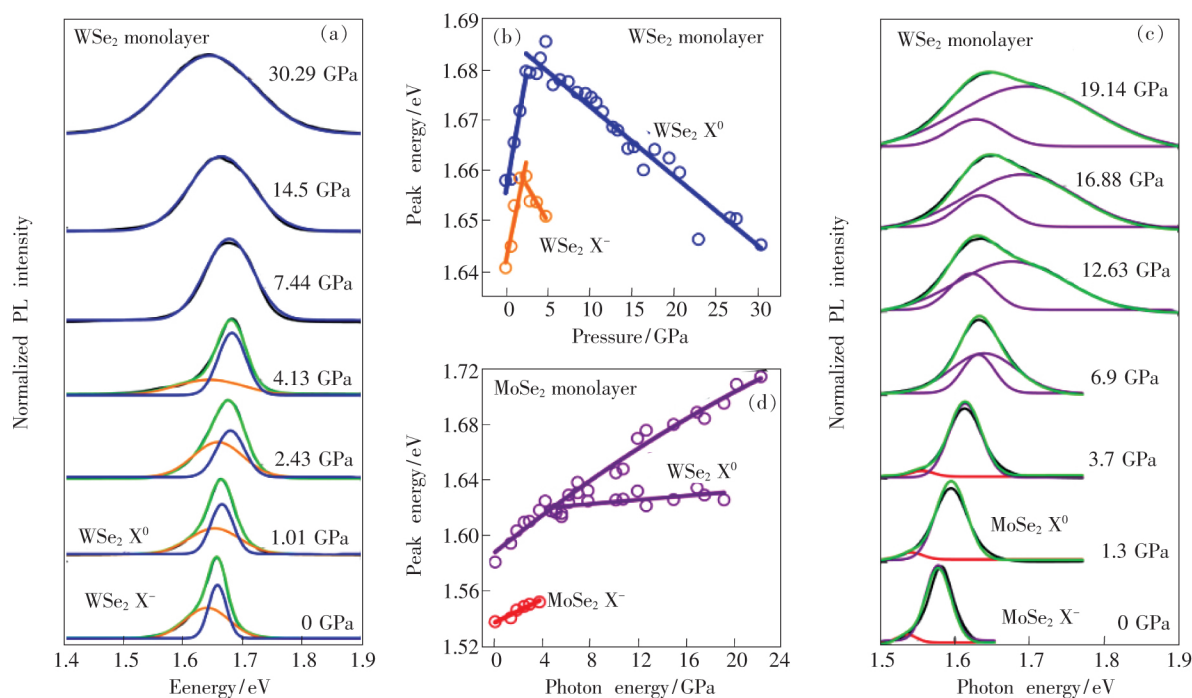


图 4 归一化荧光光谱和激子能量随压力的演化图, (a) 和 (b) 对应着氩传压介质环境中的单层 WSe_2 样品; (c) 和 (d) 对应氩传压介质环境中的单层 MoSe_2 样品; 颜色编码同图 3(b) 和 3(d)。

Fig. 4 Normalized PL spectra(a) and excitons energy evolutions(b) as function of pressure for monolayer WSe_2 immersed in argon PTM. (c) and (d) for monolayer MoSe_2 immersed in argon PTM. Color-coding is the same with Fig. 3(b) and Fig. 3(d).

测到在 0 ~ 3.7 GPa 的压力范围内, 单层 MoSe₂ 样品的 X⁰ 发光峰表现为单调蓝移的演化趋势。在 3.7 GPa 处, X⁰ 发光峰分裂成两个, 一个继续保持单调蓝移演化趋势, 另一个演化趋势平缓。X⁻ 发光峰在 0 ~ 3.2 GPa 的压力范围保持单调蓝移, 于 3.2 GPa 后消失。整个单层 MoSe₂ 激子体系演化趋势的分段函数拟合如下: 对于存在整个压力调制范围内的 X⁰ 发光峰, $E_g [X^0 (\text{MoSe}_2)_{\text{Argon}}] = 1.589 + 0.007P - 5.867e - 5P^2$; 对于新出现的 X⁰ 劈裂峰, $E_g [X^0 (\text{MoSe}_2)_{\text{Argon split}}] = 1.618 + 7.365e - 4P (P \geq 3.7 \text{ GPa})$; 对于 X⁻ 激子, $E_g [X^- (\text{MoSe}_2)_{\text{Argon}}] = 1.538 + 0.005P (3.2 \geq P \geq 0 \text{ GPa})$ 。此外, 在压力下单层 WSe₂ 和 MoSe₂ 激子体系发光峰均出现了展宽, 该现象应该归因于传压介质的高压固化而产生的压力梯度。

3.3 能带结构

基于密度泛函理论 (DFT) [21] 的第一性原理计算被用来模拟不同压力下的单层 WSe₂ 和 MoSe₂ 的能带结构, 计算的结果为实验中所得的 X⁰

和 X⁻ 激子的能量演化过程提供准确的解释。我们选用 Materials Studio 软件, 其关联 CASTAP 软件包, 基于密度泛函理论, 交换关联泛函选择广义梯度近似 (GGA), 选取 Perdew-Burke-Ernzherof (PBE) 近似的赝势, 截断能选用 800 eV, 设定 K 点网格为 18 × 18 × 1。设定几何优化中的自洽场 (SCF) 小于 5 × 10⁻⁷ eV/atom, 以确定不同压力下晶格参数 *a* 值。常压单层 WSe₂ 和 MoSe₂ 晶格结构的具体参数为 *a* = *b* = 0.328 6 nm, *c* = 1.297 6 nm (WSe₂); *a* = *b* = 0.329 9 nm, *c* = 1.293 9 nm (MoSe₂); 真空层厚度设定为 2 nm。

图 5 所示为第一性原理计算的单层 WSe₂ 和 MoSe₂ 能带图。在 0 GPa 时, 单层 WSe₂ 和 MoSe₂ 的能带分别为具有 1.543 eV 和 1.472 eV 大小的 K-K 点的直接带隙。随着压力的增大, 导带底 Λ 点逐渐降低, K 点逐渐升高, 直至发生导带底 K- Λ 交互转变, 此后单层样品会从 K-K 点直接带隙结构转变为 Λ -K 点的间接带隙结构。结合该理论计算结果, 我们确认 2.43 GPa 的拐点为压力诱导

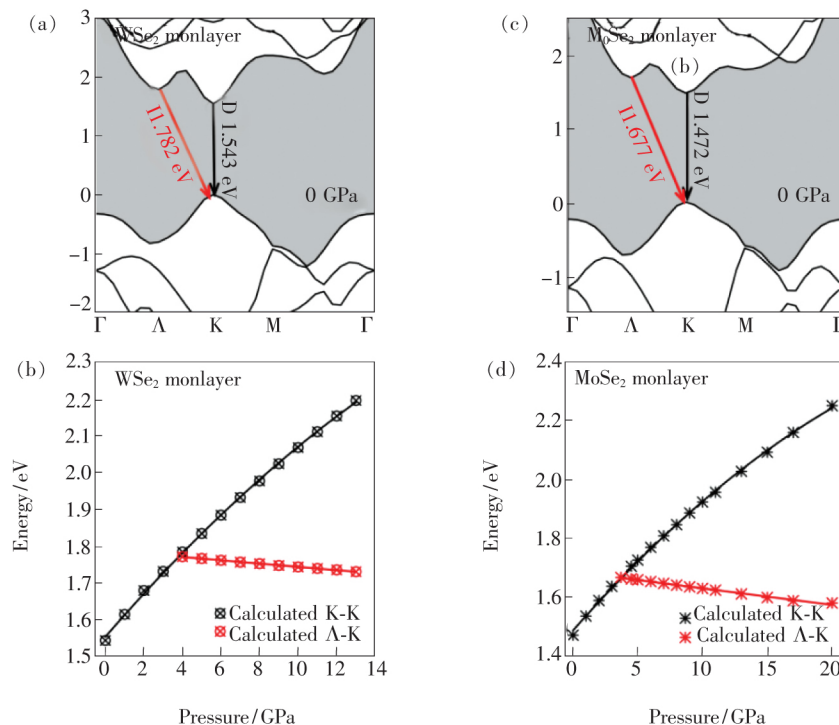


图 5 (a)、(c) 第一性原理计算的单层 WSe₂ 和单层 MoSe₂ 在 0 GPa 下的能带图。其中, 黑色箭头代表直接带隙 K-K 点跃迁, 红色箭头代表间接带隙 Λ -K 点跃迁。(b)、(d) 单层 WSe₂ 和单层 MoSe₂ 的直接带隙 K-K 点跃迁和间接带隙 Λ -K 点跃迁随压力的演化图。

Fig. 5 Calculated band structure of monolayer WSe₂ and MoSe₂ at 0 GPa are presented in (a) and (c). The black arrows represent the direct K-K interband transition and the red arrows represent the indirect Λ -K interband transition. Calculated energies of monolayer WSe₂ and MoSe₂ for direct K-K and indirect Λ -K interband transitions at different pressures are presented in (b) and (d).

的单层 WSe_2 的导带底 K- Λ 交互点; 在 2.43 GPa 之前, X^0 和 X^- 激子存在于单层 WSe_2 能带中 K-K 点的直接带隙跃迁, 在 2.43 GPa 之后, 其转变为单层 WSe_2 能带中 Λ -K 点的间接带隙跃迁。确认了 3.7 GPa 处为压力诱导单层 MoSe_2 的导带底 K- Λ 交互点。指认 X^- 发光峰和存在整个压力调制范围单调蓝移的 X^0 发光峰为 K-K 点的直接带隙跃迁, 而 3.7 GPa 后新出现的 X^0 劈裂峰为 Λ -K 点的间接带隙跃迁。值得注意的是, 单层 WSe_2 和 MoSe_2 材料在经过压力诱导的导带底 K- Λ 交互转变后, 其激子的跃迁位置明显不同。在 K- Λ 交互转变后, 单层 WSe_2 的 X^0 激子全部转为 Λ -K 点跃迁, 而单层 MoSe_2 的 X^0 激子的跃迁位置有两个, 一部分转为 Λ -K 点的跃迁, 另一部分继续存在于 K-K 点跃迁。在间接带隙半导体中, 声子参与的弛豫过程决定了激子在导带上的跃迁位置, 不同的层数或不同的材料种类等都能够造成不同的跃迁位置和不同的跃迁概率。因此单层 WSe_2

和 MoSe_2 材料在 K- Λ 交互转变后表现的不同激子跃迁位置是完全合理的。

4 结 论

本文采用机械剥离法制备了高质量单层 WSe_2 和 MoSe_2 样品, 以金刚石对顶砧为加压装置, 以氩为传压介质, 完成了单层 WSe_2 和 MoSe_2 的 X^0 和 X^- 激子发光的高压调控研究。单层 WSe_2 的 X^0 和 X^- 激子演化趋势在 2.43 GPa 处出现拐点, 由单调蓝移转变为单调红移。单层 MoSe_2 的 X^0 激子发光在 3.7 GPa 处发生了劈裂, 一部分继续保持单调蓝移, 另一部分演化趋势平缓。第一性原理计算的能带结构和实验结果相符较好, 确认了产生不连续现象的机制为压力诱导的 K- Λ 交互转变。单层 WSe_2 和 MoSe_2 激子体系在压力下的演化趋势可以为整个准二维体系家族的激子研究提供指导和思路, 为发展超薄层应变和光学传感器奠定基础。

参 考 文 献:

- [1] CAO T, WANG G, HAN W, *et al.*. Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide [J]. *Nat. Commun.*, 2012, 3:887.
- [2] ALLAIN A, KIS A. Electron and hole mobilities in single-layer WSe_2 [J]. *ACS Nano*, 2014, 8 (7):7180-7185.
- [3] MAK K F, HE K, SHAN J, *et al.*. Control of valley polarization in monolayer MoS_2 by optical helicity [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2012, 7(8):494-498.
- [4] GANATRA R, ZHANG Q. Few-layer MoS_2 : a promising layered semiconductor [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5):4074-4099.
- [5] TONGAY S, SUH J, ATACA C, *et al.*. Defects activated photoluminescence in two-dimensional semiconductors: interplay between bound, charged, and free excitons [J]. *Sci. Rep.*, 2013, 3:2657.
- [6] LU X, UTAMA M I B, LIN J H, *et al.*. Large-area synthesis of monolayer and few-layer MoSe_2 films on SiO_2 substrates [J]. *Nano Lett.*, 2014, 14:2419-2425.
- [7] XIA F N, WANG H, XIAO D, *et al.*. Two-dimensional material nanophotonics [J]. *Nat. Photonics*, 2014, 8:899-907.
- [8] FAN X, CHANG C H, ZHENG W T, *et al.*. The electronic properties of single-layer and multilayer MoS_2 under high pressure [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119:10189-10196.
- [9] MAK K F, HE K L, LEE C, *et al.*. Tightly bound trions in monolayer MoS_2 [J]. *Nat. Mater.*, 2013, 12:207-211.
- [10] ROSS J S, WU S F, YU H Y, *et al.*. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor [J]. *Nat. Commun.*, 2013, 4:1474.
- [11] SINGH A, MOODY G, WU S, *et al.*. Coherent electronic coupling in atomically thin MoSe_2 [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 112:216804.
- [12] CHERNIKOV A, BERKELBACH T C, HILL H M, *et al.*. Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer WS_2 [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 113(7):076802.
- [13] JONES A M, YU H, GHIMIRE N J, *et al.*. Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer WSe_2 [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2013, 8(9):634-638.
- [14] MAI C, BARRETTE A, YU Y F, *et al.*. Many-body effects in valleytronics: direct measurement of valley lifetimes in

- single-layer MoS_2 [5]. *Nano Lett.*, 2014, 14(1):202-206.
- [5] SIE E J, FRENZEL A J, LEE Y H, *et al.*. Intervalley biexcitons and many-body effects in monolayer MoS_2 [J]. *Phys. Rev. B*, 2015, 92:125417.
- [6] RIVERA P, SCHAIBLEY J R, JONES A M, *et al.*. Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer MoSe_2 - WSe_2 heterostructures [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6:6242.
- [7] SIM S, PARK J, SONG J G, *et al.*. Exciton dynamics in atomically thin MoS_2 : interexcitonic interaction and broadening kinetics [J]. *Phys. Rev. B*, 2013, 88(7):075434.
- [8] CASTELLANOS-GOMEZ A, BUSCEMA M, MOLENAAR R, *et al.*. Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping [J]. *2D Mater.*, 2014, 1(1):011002.
- [9] CASTELLANOS-GOMEZ A, VICARELLI L, PRADA E, *et al.*. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus [J]. *2D Mater.*, 2014, 1(2):025001.
- [10] YE Y X, DOU X M, DING K, *et al.*. Pressure-induced K- Λ crossing in monolayer WSe_2 [J]. *Nanoscale*, 2016, 8:10843-10848.
- [11] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(18):3865-3868.



付鑫鹏(1990-),男,辽宁朝阳人,博士,2018年于吉林大学获得博士学位,主要从事二维层状半导体材料光电性能的研究。

E-mail: fuxinpeng@ciomp.ac.cn



付喜宏(1980-),男,内蒙古巴彦淖尔人,博士,研究员,2008年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事激光技术及应用方面的研究。

E-mail: fuxh@ciomp.ac.cn



周强(1969-),男,黑龙江五大连池人,博士,教授,博士生导师,2006年于吉林大学获得博士学位,主要从事温压调控下物性特征方面的研究。

E-mail: zhouqiang@jlu.edu.cn