

悬浮二维晶体材料反射光谱和光致发光光谱的周期性振荡现象*

乔晓粉 李晓莉 刘赫男 石薇 刘雪璐 吴江滨 谭平恒†

(中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

(2016年3月4日收到; 2016年5月3日收到修改稿)

研究了在二氧化硅/硅衬底上制备的悬浮石墨烯以及二硫化钼的反射光谱以及悬浮二硫化钼的光致发光光谱. 研究发现: 悬浮多层石墨烯的反射光谱表现出明显的振荡现象, 并且该振荡具有一定的周期性; 振荡周期的大小不依赖于悬浮多层石墨烯的层数, 而是随着衬底上沉孔深度(空气层厚度)的增加而减小. 利用多重光学干涉模型可以解释这种振荡现象以及振荡周期随沉孔深度改变的变化趋势. 该模型计算结果表明, 只有当沉孔深度达到微米量级时这种振荡现象才会显著出现; 并且可由振荡周期定量地确定出沉孔深度. 对于悬浮的二硫化钼样品, 其反射光谱和光致发光光谱也出现了类似的振荡现象. 这表明这种振荡现象是在各种衬底上悬浮二维材料反射光谱和光致发光光谱的一种普遍性结果, 也预示悬浮二维材料器件的电致发光光谱也会出现类似的振荡现象, 对悬浮二维晶体材料的物理性质和器件性能研究具有一定的参考价值.

关键词: 二维晶体材料, 反射光谱, 光致发光光谱, 振荡

PACS: 68.65.Pq, 78.40.-q, 78.55.-m, 82.40.Bj

DOI: 10.7498/aps.65.136801

1 引言

自从2004年利用机械剥离法成功制备石墨烯以来^[1], 人们还制备了大量的其他二维晶体材料体系, 如二硫化钼(MoS_2)^[2]、黑磷(BP)^[3]、二硒化铼(ReSe_2)^[4]等. 通常, 用机械剥离法把这些二维晶体材料放在表面覆盖特定二氧化硅厚度(通常为90 nm和300 nm)的二氧化硅/硅衬底上(SiO_2/Si 衬底). 然而, 这些支撑二维晶体材料的衬底通常会引入散射物^[5]、杂质^[6]和褶皱^[7]等, 因此不能明确地得到二维晶体材料的本质特性. 为了去除衬底影响而只得到石墨烯的本质特征^[8-11], 人们将石墨烯悬浮在 SiO_2/Si 衬底的沉孔上(以下简称悬浮石墨烯). 例如, 与 SiO_2/Si 衬底上的石墨烯(以下简称衬底支撑石墨烯)相比, 悬浮石墨烯的低频拉曼光谱的信噪比可以得到显著提高^[8]; 悬浮石墨烯的

迁移率和热导率增加约10到100倍^[9]. 因此, 人们广泛利用悬浮的石墨烯或者其他二维晶体材料来制作大量独特的器件, 如场效应晶体管^[9]、纳米机电谐振腔^[10]和压力传感器^[11].

多重光学干涉模型已经被广泛地用于二维晶体材料的光学衬度^[12,13]和拉曼模式强度^[14-17]的计算. 根据光学干涉模型的计算结果, 光学衬度^[12,13]和拉曼模式(或相对强度)^[14-17]强烈地依赖于二氧化硅层和二维晶体材料的厚度. 在石墨烯的光学衬度研究中^[12,13], 已经报道过石墨烯的反射光谱, 但是迄今为止, 很少有关于悬浮二维材料反射光谱和光致发光光谱的报道.

本文主要研究了在二氧化硅/硅衬底上制备的悬浮石墨烯反射光谱的周期性振荡现象. 研究发现, 振荡周期大小与悬浮石墨烯的层数无关, 而是主要依赖于沉孔深度, 随着沉孔深度的增加而减小. 基于多重光学干涉模型的计算表明, 只有当沉

* 国家自然科学基金(批准号: 11225421, 11434010, 11474277, 11504077)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: phtan@semi.ac.cn

孔深度达到微米量级时,才能观察到悬浮石墨烯反射光谱明显的振荡现象;且振荡周期随沉孔深度的变化趋势与实验结果符合较好.另外,悬浮二硫化钼的反射光谱和光致发光光谱也出现明显的振荡现象和类似的振荡周期变化趋势.因此,这种振荡现象及振荡周期的变化趋势是悬浮二维晶体材料的一种普遍性结果,可以推广到其他的悬浮二维晶体材料的相关研究中.

2 实验方法

石墨烯和二硫化钼样品是通过机械剥离法制备并放在表面覆盖 90 nm 厚二氧化硅的带沉孔的 SiO₂/Si 衬底上^[1].利用光学轮廓仪来测量沉孔深

度.先通过光学显微镜找到样品位置,再用光学衬度^[12]和拉曼光谱^[16–18]表征多层石墨烯和二硫化钼的层数.为方便起见,下面我们把 N 层石墨烯和二硫化钼简称为 NLG 和 NL MoS₂.图 1(a)给出了 9LG 样品的光学图像,包括衬底支撑石墨烯和悬浮石墨烯(沉孔深度为 15 μm)两部分.拉曼光谱、反射光谱和光致发光光谱均是用带有液氮冷却的电荷耦合探测器的 HR800 型共焦显微拉曼光谱仪进行测量.实验所用的激光波长是 He-Ne 激光器的 633 nm 激光,达到样品表面的功率小于 0.5 mW,以避免产生样品加热效应.测量反射光谱所使用的白光源为卤钨灯,显微物镜采用 100 倍物镜(数值孔径 NA 为 0.90).

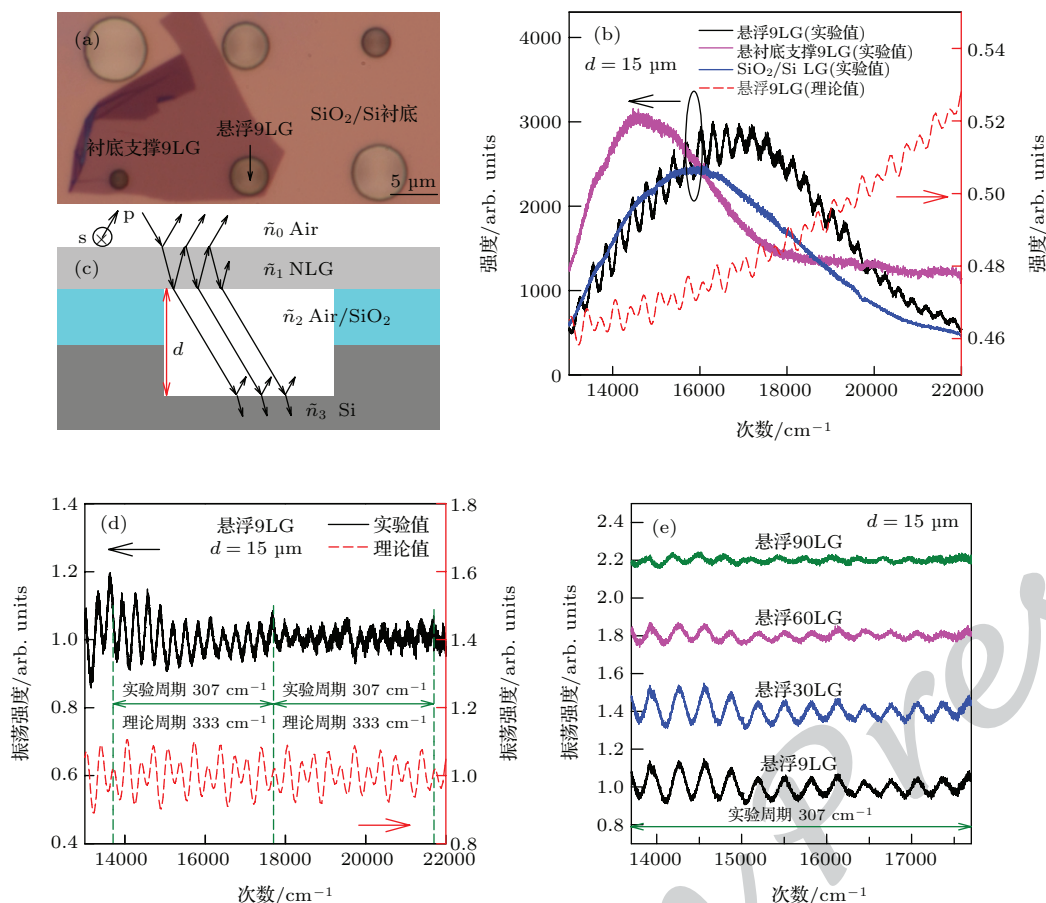


图 1 (网刊彩色) (a) 9LG 样品的光学显微图像(沉孔深度 $d = 15 \mu\text{m}$); (b) 悬浮 9LG(黑线), 衬底支撑 9LG 和 SiO₂/Si 衬底的反射光谱和理论计算的悬浮 9LG 的反射率(红色虚线); (c) 白光经过空气/石墨烯/空气/硅四层介质结构的多重光学干涉模型示意图; (d) 悬浮 9LG 反射谱振荡周期的实验和理论结果对比; (e) 不同悬浮多层石墨烯在 13700—17700 cm^{-1} 范围内的反射光谱振荡周期

Fig. 1. (color online) (a) Optical image of suspended and supported 9LG (the hole depth, $d = 15 \mu\text{m}$); (b) the experimental (black curves) and theoretical (red curves) reflection spectra of suspended 9LG and the experimental reflection spectra of 90 nm SiO₂/Si substrate and supported 9LG; (c) schematic illustration of multiple interference model for suspended NLG; (d) the theoretical and experimental oscillations of suspended 9LG; (e) the experimental oscillation of reflection spectra for different suspended multilayer graphenes in the range of 13700—17700 cm^{-1} .

3 结果与讨论

图 1(b) 给出了悬浮 9LG、衬底支撑 9LG 和 SiO_2/Si 衬底的反射光谱. SiO_2/Si 衬底和衬底支撑 9LG 的反射光谱峰型和峰位明显不同, 两者区别主要是由于 SiO_2/Si 和 9LG/ SiO_2/Si 这两种不同的多层介质结构内的多重光学干涉效应引起的^[12]. 和衬底支撑 9LG 相比, 悬浮 9LG 的反射光谱表现出明显的振荡现象. 当采用绝对波数作为反射光谱横坐标时 (本文涉及的波数单位 cm^{-1} 均指绝对波数), 悬浮 9LG 反射光谱的振荡具有一定的周期性. 悬浮 9LG 的反射光谱振荡现象有可能是由多层介质结构中的多重光学干涉现象造成的. 下面我们利用多层介质结构中的多重光学干涉模型来解释这种振荡现象. 图 1(c) 给出了白光从开始入射, 经过空气/石墨烯/空气/硅四层介质结构的整个传播过程示意图, 其中 d 为沉孔深度 (空气层厚度); $\tilde{n}_0$, $\tilde{n}_1$, $\tilde{n}_2$ 和 $\tilde{n}_3$ 分别为空气、石墨烯^[19]、空气和硅的折射率. 在白光的整个传播过程中, 需要考虑光在界面处的多重反射和介质内的干涉, 即多重光学干涉模型, 这种模型曾被用来计算光学衬度^[12,13]和拉曼信号强度^[14-17]. 为了考虑物镜数值孔径的问题, 必须通过对入射角度 θ 从 0 到 $\arcsin(NA)$ 求积分 (NA 是物镜的数值孔径), 来计算每部分光束的贡献. 在图 1(c) 中定义了 s 和 p 波. 用传输矩阵法^[12]计算悬浮 NLG 的反射率为

$$R = \int_0^{\theta_{\max}} (R^s(\theta) + R^p(\theta)) \pi \sin \theta \cos \theta d\theta, \quad (1)$$

其中 $R^s(\theta)$ 和 $R^p(\theta)$ 为入射 (白) 光 s 和 p 波的反射率, 可由类似于先前报道^[12,20]的传输矩阵法来计算得到; $\theta_{\max} = \arcsin(NA)$. 由于光不能穿透硅衬底介质层, 所以不必考虑白光在硅介质内的传播情况.

利用多重光学干涉模型计算过程中, 把白光强度设为 1, 计算结果表明, 悬浮 9LG 反射率也表现出明显的振荡现象, 如图 1(b) 中红色虚线所示. 该反射率大小从 0.46 增加到 0.53, 仅增加了 15%; 而实验测得的悬浮 9LG 反射光谱, 如图 1(b) 中黑色实线所示, 位于 17000 cm^{-1} 处的峰主要是由波长依赖的白光源和探测器对光源不同波长的响应度共同作用导致的. 不考虑上述因素导致的反射强度变化而引入的本底, 只关注振荡现象的本质信

息, 需要做以下扣除本底的处理. 首先, 需要拟合反射光谱的本底; 然后, 再把反射光谱除以这个拟合的本底; 最后, 就得到相关的本征振荡信息, 包括振荡强度和振荡周期情况. 本文主要讨论振荡周期, 以下简称为振荡周期. 按照上述扣除本底的方法, 对悬浮 9LG 的实验反射谱和理论反射率进行了处理, 得到相应的振荡周期分别如图 1(d) 中的黑色实线和红色虚线所示. 对于实验振荡结果来说, 在从 13700 到 17700 cm^{-1} 和从 17700 到 21700 cm^{-1} 两个大小相同的区域内, 均包括 13 个周期, 平均每个周期约为 307 cm^{-1} . 根据上述多重光学干涉模型计算得到的振荡周期 (如图 1(d) 所示), 在从 13700 到 17700 cm^{-1} 和从 17700 到 21700 cm^{-1} 两个大小相同的区域内, 均包括 12 个周期, 平均每个周期约为 333 cm^{-1} . 以上结果表明, 基于多重光学干涉模型计算的反射光谱同样具有周期性, 振荡周期理论值与实验结果比较吻合.

上述实验和理论结果表明, 悬浮石墨烯反射光谱的振荡现象是由石墨烯、空气层和衬底组成的多层介质结构的多重光学干涉效应引起的, 并且具有一定的周期性. 接着, 为了确定振荡周期随石墨烯层数的变化关系, 在同一种带有沉孔的 SiO_2/Si 衬底 ($d = 15.0 \text{ }\mu\text{m}$) 上制备了不同层数的石墨烯样品. 按照上述扣除本底的方法, 得到了实验上获得的不同层数悬浮石墨烯反射光谱的振荡周期. 图 1(e) 给出了四个典型层数的悬浮石墨烯 (9LG, 30LG, 60LG 和 90LG) 在 13700 到 17700 cm^{-1} 范围内的振荡周期. 四种不同层数石墨烯的振荡周期几乎相等, 都包括 13 个周期, 平均每个周期约为 307 cm^{-1} , 与理论预期相符. 这证实了悬浮石墨烯反射光谱的振荡周期不依赖于石墨烯层数的变化. 但是, 不同层数石墨烯的振荡振幅稍有不同: 少于或等于 30 层的悬浮石墨烯振荡振幅比较大, 而大于或等于 60 层的振荡振幅比较小, 这可能是由于厚层样品吸收更多的光而导致更多的能量损失造成的.

为了确定悬浮石墨烯反射光谱的振荡周期与沉孔深度之间的依赖关系, 在四种不同沉孔深度的衬底上制备了大量不同层数的悬浮石墨烯样品. 不同衬底上的悬浮石墨烯反射光谱都表现出类似的振荡现象. 对于同一沉孔深度的衬底, 不同层数悬浮石墨烯的振荡周期大小几乎相等, 由同一种符号标记, 如图 2(a) 所示, 这进一步证实了上述结

论: 振荡周期与悬浮石墨烯的层数无关. 同一种衬底上悬浮石墨烯样品的振荡周期略有差异, 对这些振荡周期取平均, 如图 2(a) 中短划线所示. 四种不同衬底 $d = 2.0, 4.8, 10.0$ 和 $15.0 \mu\text{m}$ 上悬浮石墨烯的振荡周期分别为 $2204, 965, 454$ 和 307 cm^{-1} , 这表明当衬底的沉孔深度不同时, 悬浮石墨烯的振荡周期明显不同. 另外, 利用多重光学干涉模型计算得出四种不同衬底 $d = 2.0, 4.8, 10.0$ 和 $15.0 \mu\text{m}$ 上石墨烯的振荡周期分别为 $2492, 1040, 499$ 和 334 cm^{-1} . 为了对比实验值(实心菱形)和理论值(空

心圆圈), 把不同沉孔深度所对应的振荡周期列在图 2(b) 中. 振荡周期随沉孔深度变化关系的实验结果与理论预测非常吻合. 因此, 可以得到这样的结论: 悬浮石墨烯的反射光谱振荡周期随着沉孔深度的增加而减小. 而且理论预测表明, 当沉孔深度在纳米到几百纳米范围内时, 由于振荡周期太大, 在 $12500\text{--}25000 \text{ cm}^{-1}$ (或者 $400\text{--}800 \text{ nm}$) 范围内观察不到明显的振荡现象; 而当沉孔深度达到微米量级时, 反射光谱才会出现明显的振荡现象.

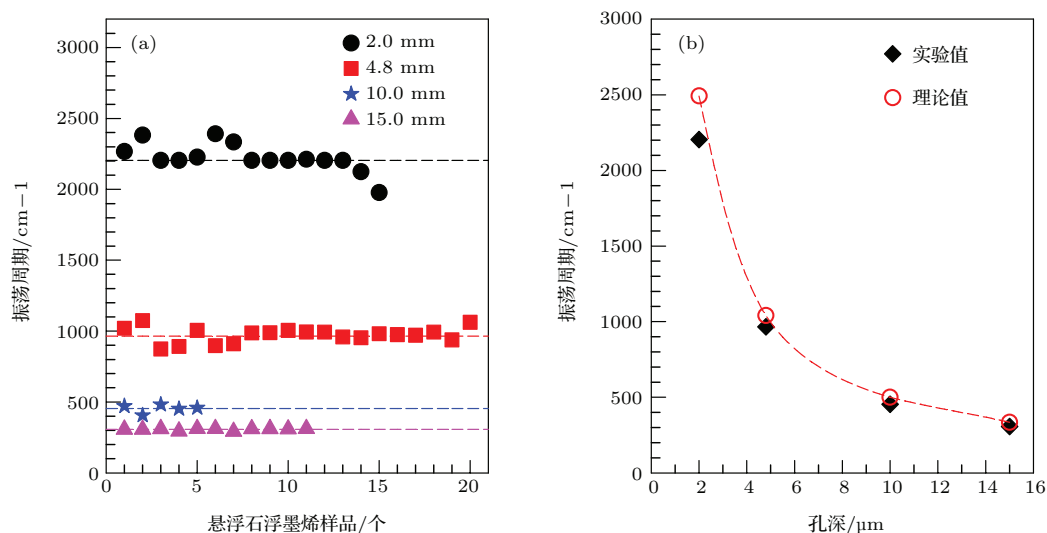


图 2 (网刊彩色) (a) 四种具有不同深度 ($d = 2.0, 4.8, 10.0$ 和 $15.0 \mu\text{m}$) 的沉孔上悬浮 NLG 样品的振荡周期; (b) 振荡周期与沉孔深度的函数关系

Fig. 2. (color online) (a) The oscillation periods of a series of suspended NLG from substrate with $d = 2.0, 4.8, 10.0$ and $15.0 \mu\text{m}$; (b) the oscillation period as a function of d .

从图 2(b) 中可以看出, 所有振荡周期的实验值都小于理论值, 相对误差保持在 10% 左右. 随着沉孔深度的增加, 振荡周期的理论值和实验值间的绝对误差越来越小. 首先, 考虑衬底上孔的直径大小对振荡周期的影响: 在实际测量时, 受孔直径(悬浮石墨烯面积)的限制, 物镜可能仅收集到了特定角度(小于 $\arcsin(NA)$) 内的光, 这种情况下要考虑物镜的有效数值孔径, 而上述计算结果表明振荡周期与物镜的数值孔径无关, 可排除数值孔径的影响. 其次, 在刻蚀孔的过程中, 很容易在孔底形成比较粗糙的表面, 这个微小粗糙度会影响光的反射和干涉, 进而影响振荡现象. 但粗糙度的绝对值应该保持在一个常数, 这很难解释测试结果约 10% 的相对误差, 另外, 也很难解释图 2(a) 中相同沉孔深度下反射光谱振荡周期测试结果高达 10%—20%

的离散性. 在 SiO_2/Si 衬底上制备沉孔时, 在沉孔内会沉积一些光刻胶等有机杂质薄层, 这些薄层由于折射率更靠近空气, 会使得实际的沉孔深度比用光学轮廓仪测得的厚度要大, 因此实验上测得的振荡周期肯定要比依据光学轮廓仪测得的厚度计算的理论值要小. 由于相同深度沉孔内有机杂质薄层的厚度不一样, 这也会导致图 2(a) 测试结果的离散性. 以上分析表明, 振荡周期实验值的离散性及其与理论结果间的差别很可能是残留在沉孔内的有机杂质薄层导致的.

石墨烯是一种典型的二维材料, 因此, 在其他悬浮二维晶体材料的反射光谱中也有可能观察到类似的振荡现象. 图 3(a) 给出了悬浮 9L MoS_2 、衬底支撑 9L MoS_2 和 SiO_2/Si 衬底 ($d = 10.0 \mu\text{m}$) 的反射光谱. 确实, 与悬浮石墨烯类似, 仅有悬浮

9L MoS₂ 的反射光谱出现明显的振荡现象. 在反射光谱的 14700 cm⁻¹ (677 nm) 和 16100 cm⁻¹ (623 nm) 处出现两个吸收峰, 分别对应 A 和 B 激子跃迁^[2]. 受这两个吸收峰的影响, 从 14500 cm⁻¹ 到 17000 cm⁻¹ 范围内的振荡现象不是非常明显, 所以没有考虑这段范围. 采用和悬浮石墨烯相同的扣除本底的方式, 得到悬浮 9L MoS₂ 反射光谱的振荡周期, 如图 3(b) 中黑色实线所示. 在计算悬浮 9L

MoS₂ 反射率的过程中, 采用先前报道中的 MoS₂ 折射率^[21], 把反射率的计算结果按照同样扣除本底的方式, 得到悬浮 9L MoS₂ 反射率的振荡周期, 如图 3(b) 中红色虚线所示. 图 3(b) 展示的振荡周期表明, 平均振荡周期实验值 430 cm⁻¹ 小于理论值 500 cm⁻¹, 误差约 15%, 较石墨烯的结果略大. 与悬浮石墨烯类似, 振荡周期与悬浮 MoS₂ 的层数无关, 该周期随沉孔深度的增加而减小.

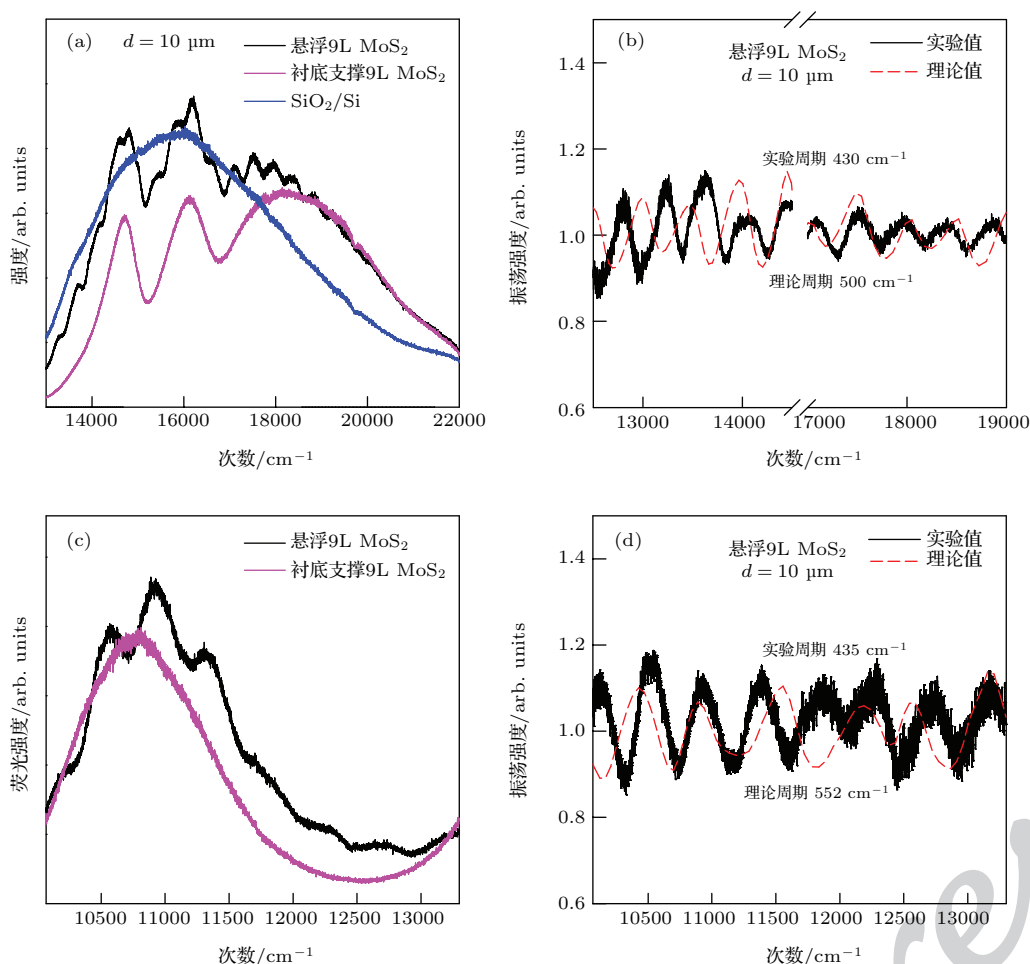


图3 (网刊彩色) (a) 悬浮 9L MoS₂, 衬底支撑 9L MoS₂ 和 SiO₂/Si 衬底的反射光谱; (b) 悬浮 9L MoS₂ 反射光谱振荡周期的实验结果 (黑色实线) 和理论结果 (红色虚线) 的对比; (c) 悬浮 9L MoS₂ 和衬底支撑 9L MoS₂ 的光致发光光谱; (d) 悬浮 9L MoS₂ 光致发光光谱振荡周期的实验结果 (黑色实线) 和理论结果 (红色虚线) 的对比
Fig. 3. (color online) (a) The reflection spectra of suspended 9L MoS₂ ($d = 10.0 \mu\text{m}$), supported 9L MoS₂ and 90 nm SiO₂/Si substrate; (b) the theoretical and experimental oscillations of the reflection spectrum of suspended MoS₂; (c) PL spectra of suspended and supported 9L MoS₂; (d) theoretical and experimental oscillations of PL spectrum of suspended and supported 9L MoS₂.

除了反射光谱之外, 悬浮 MoS₂ 的光致发光光谱也出现了明显的振荡现象. 图 3(c) 给出了从 10000 cm⁻¹ 到 13500 cm⁻¹ 范围内, 悬浮 9L MoS₂ ($d = 10.0 \mu\text{m}$) 和衬底支撑 MoS₂ 的光致发光光谱, 仅有悬浮 9L MoS₂ 的光致发光光谱出现明

显的振荡现象. 为了解释光致发光光谱的振荡现象, 用类似于先前文献报道的计算拉曼强度的多重光学干涉模型^[14–17] 来计算悬浮 MoS₂ 的光致发光 (PL) 光谱强度. 在 PL 强度计算过程中, 需要注意两点: 首先, PL 强度 I_{PL} 与激发光功率 P 的关

系^[22]为 $I_{\text{PL}} \propto P^\alpha$, 其中 α 为一个常数变量. 考虑到 9L MoS₂ 的 PL 光谱是来自间接带隙的发光, 其 α 应该小于 1.0^[22]. 测试表明, 相应的 α 为 0.8. 其次, 和拉曼散射相比, 因为 PL 的弛豫时间远大于拉曼散射信号的弛豫时间, 所以可不考虑激发光和 PL 信号间的耦合. 图 3(d) 给出了悬浮 9L MoS₂ 的 PL 强度振荡周期的计算结果和实验值, 实验测到的平均振荡周期 435 cm⁻¹ 与理论上的平均周期 552 cm⁻¹ 误差达 20%.

悬浮 MoS₂ 反射谱和 PL 谱振荡周期的实验值和理论值的差别略大于悬浮石墨烯的情况. 由于沉孔内不可避免地存在有机杂质薄层, 也使得振荡周期的实验值小于理论值, 与悬浮石墨烯情况类似. 考虑到图 2(a) 中相同沉孔深度下多层石墨烯反射光谱振荡周期的实验值高达 10%—20% 的离散性以及理论值与实验值之间的误差值, 图 3 所测的悬浮 MoS₂ 反射谱与 PL 谱振荡周期与理论值分别为 15% 和 20% 的误差是可以理解的.

4 结 论

本文详细介绍了悬浮多层石墨烯反射光谱显著的周期振荡现象. 研究发现该振荡周期与悬浮石墨烯的层数无关, 但强烈依赖于沉孔深度: 随沉孔深度的增加而减小. 利用多重光学干涉模型可以很好地解释这种振荡现象以及振荡周期与沉孔深度的依赖关系. 该理论计算表明, 只有当沉孔深度达到微米量级时, 悬浮石墨烯反射光谱才会出现这种明显的振荡现象; 并且根据振荡周期与沉孔深度的依赖关系可定性确定沉孔深度. 悬浮二硫化钼的反射光谱和光致发光光谱也出现类似的振荡现象. 这说明反射光谱和光致发光光谱的周期性振荡是悬浮二维晶体材料的一种普遍现象.

参考文献

[1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Sci-*

ence **306** 666

[2] Splendiani A, Sun L, Zhang Y B, Li T S, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271

[3] Qiao J S, Kong X H, Hu, Z X, Yang F, Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475

[4] Zhao H, Wu J B, Zhong H X, Guo Q S, Wang X M, Xia F N, Yang L, Tan P H, Wang H 2015 *Nano Res.* **8** 3651

[5] Nomura K, MacDonald A H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 256602

[6] Chen J H, Jang C, Adam S, Fuhrer M S, Williams E D, Ishigami M 2008 *Nat. Phys.* **4** 377

[7] Pereira V H, Neto A H C, Liang H Y, Mahadevan L 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 156603

[8] Tan P H, Han W P, Zhao W J, Wu Z H, Chang K, Wang H, Wang Y F, Bonini N, Marzari N, Pugno N, Savini G, Lombardo A, Ferrari A C 2012 *Nat. Mater.* **11** 294

[9] Lau C N, Bao W Z, Jr J V 2012 *Mater. Today* **15** 238

[10] Yang R, Islam A, Feng P X L 2015 *Nanoscale* **7** 19921

[11] Aguilera-Servin J, Miao T F, Bockrath M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 083103

[12] Han W P, Shi Y M, Li X L, Luo S Q, Lu Y, Tan P H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 110702 (in Chinese) [韩文鹏, 史衍猛, 李晓莉, 罗师强, 鲁妍, 谭平恒 2013 物理学报 **62** 110702]

[13] Casiraghi C, Hartschuh A, Lidorikis E, Piscanec S, Georgi C, Fasoli A, Novoselov K S, Basko D M, Ferrari A C 2007 *Nano Lett.* **7** 2711

[14] Yoon D H, Moon H, Son Y W, Choi J S, Park B H, Cha Y H, Kim Y D, Cheong H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 125422

[15] Wang Y Y, Ni Z H, Shen Z X, Wang H M, Wu Y H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 043121

[16] Li X L, Qiao X F, Han W P, Lu Y, Tan Q H, Liu X L, Tan P H 2015 *Nanoscale* **7** 8135

[17] Li X L, Qiao X F, Han W P, Zhang X, Tan Q H, Chen T, Tan P H 2016 *Nanotechnology* **27** 145704

[18] 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

[19] Kravets V G, Grigorenko A N, Nair R R, Blake P, Anisimova S, Novoselov K S, Geim A K 2010 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **81** 155413

[20] Lu Y, Li X L, Zhang X, Wu J B, Tan P H 2015 *Sci. Bull.* **60** 801

[21] Li S L, Miyazaki H, Song H S, Kuramochi H, Nakaharai S, Tsukagoshi K 2012 *ACS Nano* **6** 7381

[22] Tan P H, Xu Z Y, Luo X D, Ge W K, Zhang Y, Mascarenhas A, Xin H P, Tu C W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 061905

Periodic oscillation in the reflection and photoluminescence spectra of suspended two-dimensional crystal flakes*

Qiao Xiao-Fen Li Xiao-Li Liu He-Nan Shi Wei Liu Xue-Lu
Wu Jiang-Bin Tan Ping-Heng[†]

(State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100083, China)

(Received 4 March 2016; revised manuscript received 3 May 2016)

Abstract

Suspended two-dimensional (2D) materials have been widely used to improve the device performances in comparison with the case of supported 2D materials. To realize such a purpose, 2D materials are mainly suspended on the holes of substrates, which are usually used to support 2D materials. The holes beneath the 2D materials are usually full of air. The air layer with the thickness identical to the hole depth will affect the spectral features of the reflection and photoluminescence spectra of suspended 2D materials because there exist multiple optical interferences in the air/2D-flakes/air/Si multilayer structures. However, it is not clear that how the spectral features depend on the hole depth. In this paper, the reflection spectra of suspended multilayer graphene and MoS₂ flakes as well as the photoluminescence spectra of suspended multilayer MoS₂ flakes are systematically studied. The reflection spectra of suspended multilayer graphene flakes exhibit obvious oscillations, showing the optical characteristic with periodic oscillations in wavenumber. The oscillation period decreases with increasing the hole depth (or the thickness of the air layer), but is independent of the thickness of suspended graphene flakes. This can be well explained by the model based on multiple optical interferences in the air/graphenes/air/Si multilayer structures, which have been successfully utilized to understand the Raman intensity of ultrathin 2D flakes and substrate beneath the ultrathin 2D flakes dependent on the thickness of 2D flakes, the thickness of SiO₂ layer, the laser wavelength and the numerical aperture of objective. The theoretical simulation shows that the oscillation is obviously observable only when the hole depth reaches up to the value on the order of microns. For suspended multilayer MoS₂ flakes, the reflection and photoluminescence spectra show similar periodic oscillations in wavenumber and the oscillation period is also dependent on the hole depth. The hole depth is measured by the surface profiler. It is found that the calculated oscillation period based on the measured hole depth and multiple optical interference model is usually larger than the experimental one, which is attributed to the existence of the dielectric layer in the holes. The dielectric layer may be the residues after the hole etching process, which have much smaller refractive indexes than substrates and 2D flakes. This results in an increase of the effective hole depth, which becomes larger than the one measured by the surface profiler. The observation of oscillation period in the reflection and photoluminescence spectra of different flakes of 2D materials demonstrates that the periodic oscillation is a general optical characteristic for optical spectra of suspended 2D materials. In principle, the electroluminescence spectra of suspended 2D materials may also exhibit similar periodic oscillations in wavenumber. These findings may be helpful for understanding the optical spectra of various suspended 2D materials and monitoring the existence of the residues in the holes of substrate after the etching process.

Keywords: two-dimensional crystals, reflection spectra, photoluminescence, oscillation

PACS: 68.65.Pq, 78.40.-q, 78.55.-m, 82.40.Bj

DOI: 10.7498/aps.65.136801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11225421, 11434010, 11474277, 11504077).

[†] Corresponding author. E-mail: phtan@semi.ac.cn