

國立清華大學 電機工程學系

實作專題研究成果摘要

**Modulation of Interlayer Coupling and
Photoluminescence in Transferred Bilayer and
1D Nanoscroll WS₂ Structures**

二硫化鎢的轉印雙層與一維奈米捲的層間耦
合與光致發光調控

專題領域：光電領域

組 別：A497

指導教授：陳國平

組員姓名：莊若軒

研究期間：113年 7月 1日至 114年 5月 1日止，共10個月

Abstract

This study explores the optical property variations of bilayer tungsten disulfide (WS_2) under different transfer methods and further extends to the optical behavior of one-dimensional nanoscroll structures. Monolayer WS_2 was synthesized via chemical vapor deposition (CVD), and bilayer structures with strong or weak interlayer coupling were fabricated using one-step and two-step dry transfer techniques, respectively. A 532 nm laser Raman spectrometer was used to measure photoluminescence (PL) and Raman spectra, examining how coupling affects optical responses. Results show that one-step transfer produces tightly coupled bilayers with smaller interlayer spacing, leading to an indirect bandgap, significantly reduced PL intensity, and a redshift in the E_{2g}^1 Raman peak. In contrast, two-step transfer introduces residual organics that increase interlayer spacing, weaken coupling, and result in PL enhancement and a blueshift. To further validate the relationship between interlayer distance and band structure, density functional theory (DFT) simulations were performed and successfully reproduced the transition from indirect to direct bandgap, consistent with experimental findings. In extended studies, WS_2 nanoscrolls were fabricated, and solvent molecules trapped during the scrolling process similarly increased interlayer spacing, enhancing PL intensity. After high-power laser annealing, the organics evaporated, interlayer coupling was restored, and PL intensity nearly vanished. Overall, the results confirm that interfacial residues introduced during transfer and scrolling processes critically affect the PL properties of WS_2 , offering valuable insight for the design of future optoelectronic devices and tunable nanomaterials. design of future optoelectronic devices and tunable nanomaterials.

中文摘要

本研究探討雙層二硫化鎢 (WS_2) 在不同轉印方式下的光學性質差異，並延伸至一維奈米捲結構的光學行為。實驗中以化學氣相沉積 (CVD) 成長單層 WS_2 ，並利用單次與兩次乾轉印技術，分別製備出層間耦合緊密與鬆散的雙層結構。透過 532 nm 雷射拉曼光譜儀進行光致發光 (PL) 與拉曼頻譜測量，觀察耦合狀態對光學性質的影響。結果顯示，單次轉印因層間距小、耦合強，導致能帶轉為間接能隙，PL 強度大幅減弱， E_{2g}^1 拉曼峰紅移；而兩次轉印則因有機殘留造成層間距增加、耦合減弱，PL 強度顯著提升且光譜趨於藍移。為進一步驗證層間距與能隙關係，本研究透過密度泛函理論 (DFT) 模擬不同層間距下的能帶結構，成功重現由間接轉為直接能隙的變化，與實驗結果一致。延伸研究中亦製備 WS_2 一維奈米捲，發現捲入的有機分子同樣增加層間距，使 PL 增強；經高功率雷射退火後，有機物逸散，耦合恢復，PL 幾乎消失。結果證實，介面殘留對 WS_2 光學特性有關鍵的影響，為未來光電元件與可調奈米材料的設計提供重要依據。

一、研究動機

近年來，低維度半導體材料引起了科學界的廣泛關注，特別是單層過渡金屬二硫屬化物（Transition Metal Dichalcogenides, TMDs），如 MoS_2 、 WS_2 、 MoSe_2 和 WSe_2 。這些材料展現出與塊材截然不同的優越特性，包括直接能隙[1]、強自旋-軌道耦合以及可調帶隙[2]等特徵。這些獨特的性質使得單層 TMDs 成為研究新穎物理現象的前沿領域，同時也拓展了其在電子學和光電學中的應用潛力[3]。

單層 TMDs 具有獨特特性，與其塊材形式相比，單層 TMDs 由間接能隙轉變為直接能隙半導體，這使得它們在光電器件中具有更高的效率。此外，單層 TMDs 中的強自旋-軌道耦合效應導致了能谷（valley）自由度的出現，為自旋電子學和谷電子學的研究提供了新的研究領域。這些特性使得 TMDs 在製作高性能場效應晶體管、光探測器和發光二極體等方面展現出巨大的應用前景。此外，光致發光（Photoluminescence, PL）作為一種非破壞性的光學技術，能夠直接反映材料的電子結構和能隙特性。通過 PL 光譜，可以獲取材料的能帶結構、激子行為以及缺陷態等訊息。在 TMDs 的研究中，PL 技術被廣泛應用於探測層數對能隙的影響、異質結構界面的能帶排列，以及外界環境（如應力[4]、溫度[5]）對光學特性的調控等方面。

二、研究目的

本研究旨在探索雙層 WS_2 的光致發光（Photoluminescence, PL）特性調控。我採用化學氣相沉積（Chemical Vapor Deposition, CVD）[6]方法生長高品質單層 WS_2 ，並透過乾式轉印技術將其堆疊形成雙層結構。在本實驗中，我嘗試了兩種不同的轉印方式，觀察到雙層 WS_2 的 PL 強度相較於單層出現了增強與減弱的對比現象。這代表轉印方式對於層間耦合具有顯著影響，進而可用來作為調控 PL 的有效手段——這樣的調控方式在過去的研究中尚未被深入討論。

進一步地，我將研究對象延伸至一維奈米捲結構，透過將單層 WS_2 捲曲形成奈米捲來探討捲曲過程中所引入的層間距變化對光學行為的影響。由於奈米捲可視為具備多層層間有機物殘留的結構，因此更適合作為層間耦合與 PL 調控的模型。此部分的研究亦證實了捲曲過程中所引入的殘留物與分子，會使層間距增加並提升 PL 強度，進而提供另一種結構維度（從 2D 到 1D）來探討光致發光的控制機制。

本研究不僅揭示了轉印與捲曲方式對 PL 的可調控性，亦透過密度泛函理論（DFT）模擬與拉曼光譜分析驗證了層間耦合對能帶結構與原子振動的影響。整體結果對於未來高性能光電器件如可調雷射、光偵測器與發光二極體（LED）的材料設計提供了重要的參考依據與潛在應用價值。

三、實驗方法及過程

1. 二維材料 WS₂ 生長

利用化學氣相沉積 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 技術，以鎢酸鈉 (Na₂WO₄) 溶液及硫粉 (S₈) 作為硫化劑來生長單層二硫化鎢 (WS₂) 薄膜於氧化矽 (SiO₂) / 矽 (Si) 基板上。以下為詳細方法

(1) 前驅物準備：

- 鎢源：將鎢酸鈉 (Na₂WO₄) 溶解於去離子水中，製備鎢酸鈉溶液。
- 硫源：選用硫粉 (S₈) 作為硫化劑。

(2) 基板處理與旋塗：

- 清潔：以氧化矽 (SiO₂) / 矽 (Si) 基板，使用丙酮、異丙醇和去離子水依次清洗，以去除表面污染物。
- 透過旋轉塗佈 (spin-coating) 將配製好的 Na₂WO₄ 溶液均勻塗佈在處理過的基板上。

(3) CVD 生長：

- 設備：使用石英管式爐，內部放置塗佈有前驅物的基板和 50 毫克硫粉。
- 氣體環境：通入高純度氬氣 (Ar) 和氮氣 (N₂) 作為載氣，保持一定的流量，以維持惰性環境。
- 溫度：將爐管加熱至 750°C，使前驅物充分反應並形成 WS₂ 薄膜。

2. 兩種轉印方式 (單次轉印及兩次轉印)

(1) 單次轉印

將原片生長的單層 WS₂ 透過 PET 轉印至自身不同區域的單層 WS₂ 的 SiO₂/Si 基板上，形成雙層堆疊的 WS₂ 結構，再將樣品放入二氯甲烷溶液中一小時溶解 PET。單次轉印因為雙層中間未經過其他步驟的處理，雙層是為緊密貼合。

(2) 兩次轉印

有別於單次轉印，兩次轉印的過程則是先將原片生長的單層 WS₂ 透過 PET 轉印至乾淨的新 SiO₂/Si 基板上，並將樣品放入二氯甲烷溶液中一小時溶解 PET 後，再重複一次將原片生長的單層 WS₂ 透過 PET 轉印至剛才已轉印有單層 WS₂ 的基板上，再度將樣品放入二氯甲烷溶液中一小時溶解 PET，形成 WS₂ 雙層結構。兩次轉印的過程中，WS₂ 雙層之間有經過二氯甲烷、丙酮、異丙醇等有機物浸泡與清洗，使得雙層之間可能有有機物或雜質殘留導致貼合並不緊密。

3. 光學量測(OM、PL、拉曼頻譜)

(1) 光學顯微鏡 (OM) 觀察：

光學顯微鏡利用可見光照射樣品表面，通過觀察反射或透射光來獲取樣品的形貌資訊。在本實驗中，我將 OM 用於初步檢測樣品的完整性、WS₂層數分辨等。由於 WS₂的單層和多層結構在光學上呈現不同的顏色或對比度，透過 OM 可以快速區分不同層數的區域。此外，也透過氙燈光源以初步看出 WS₂雙層區域的光致發光強度，比較兩種不同轉印方式所造成的差異。

(2) 光致發光 (PL) 光譜分析：

光致發光光譜是研究半導體材料能帶結構和光學性質的重要手段。當 WS₂薄膜受到特定波長的激發光照射時，電子從價帶被激發到導帶，隨後復合並發射出特定波長的光子。通過檢測這些發射光的波長和強度，可以獲得 WS₂的能帶結構資訊。特別的是，單層 WS₂由於其直接能隙特性，在 PL 光譜中會較強且明顯的波峰，而多層(非雙單層, double monolayer)WS₂則因為間接能隙的影響，PL 強度會顯著降低。

(3) 拉曼(Raman)光譜分析：

拉曼光譜是基於光與物質相互作用後產生的非彈性散射效應，用於研究材料的晶格振動模式。對於 WS₂薄膜，透過量測其拉曼光譜可以提供關於其結構、層數的資訊[7]。WS₂的拉曼光譜中主要有兩個特徵峰： E_{2g}^1 (約 355 cm⁻¹) 和 A_{1g} (約 420 cm⁻¹)。其中， E_{2g}^1 對應於平面內的原子振動模式， A_{1g} 則對應於垂直於平面的振動模式。隨著層數的增加，這兩個峰的位置的峰值差會逐漸加大，透過分析這些變化可以確定 WS₂的層數和結構特性。

四、實驗結果

1. 單次轉印與兩次轉印的亮場與氙燈光源的光致發光

單次轉印(圖 1(a)(b))與兩次轉印(圖 1(c)(d))在 OM 氙燈下的光致發光出現了截然不同的強度，從圖 1(b)與(d)的比較可清楚看出，單次轉印的雙層處 PL 強度幾乎消失，在影像中表現出與背景像似的深紅色；反之在兩次轉印的雙層處卻出現 PL 增強的結果，在影像中的顏色是比周圍單層更亮的鮮紅色。因此，由 OM 影像能初步觀察出單次轉印與兩次轉印會對雙層的光學特性造成影響。

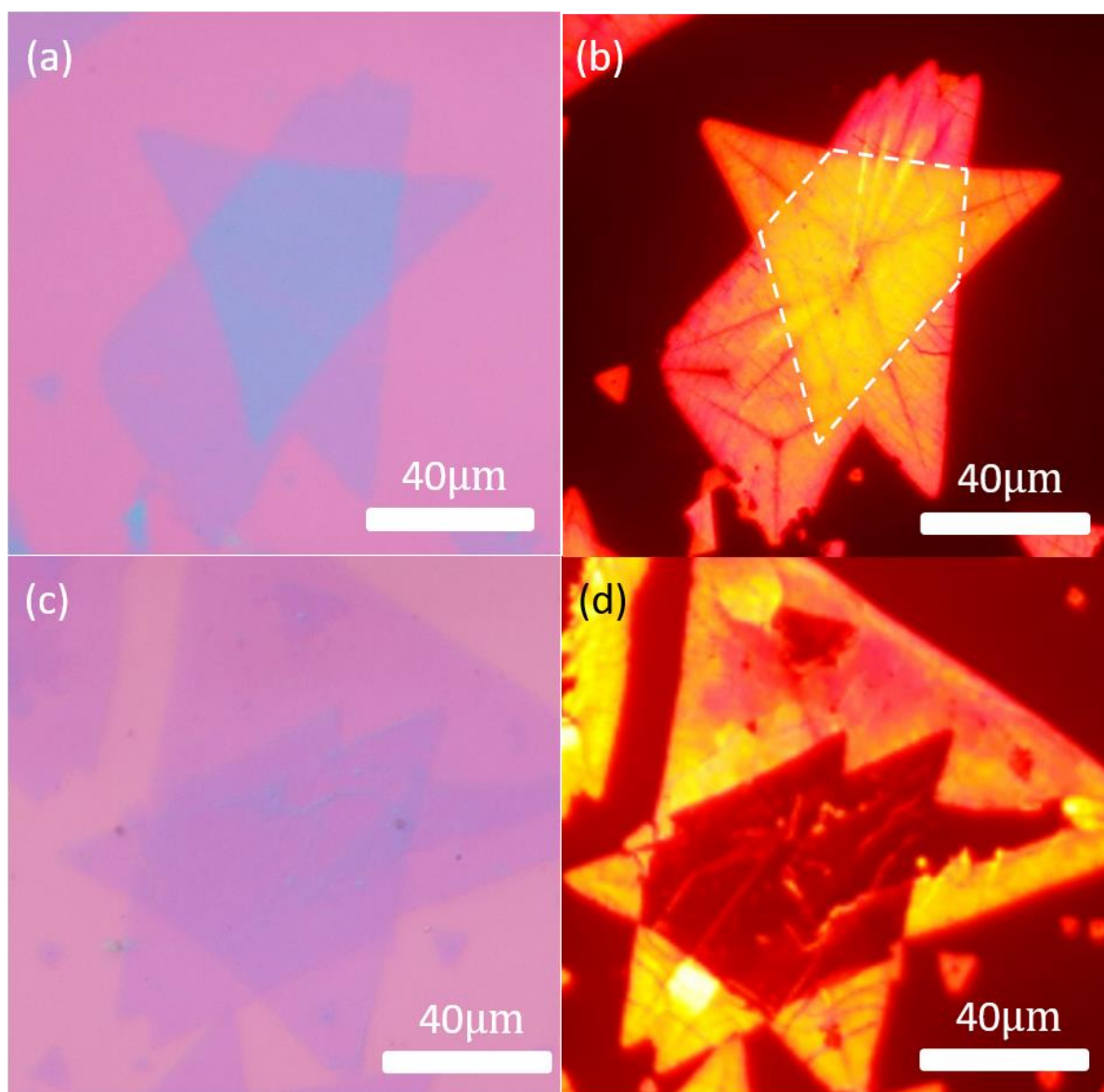


圖 1、(a) OM 下兩次轉印的 WS₂ 雙層亮場與其(b)氬燈下的光致發光影像。(c)OM 下單次轉印的 WS₂ 雙層亮場與其(d)氬燈下的光致發光影像。(反射率頻譜 其他變亮的 sample 擷取特定位置)

2. 單次轉印與兩次轉印的 532nm 激發波長之光致發光頻譜

在使用 532 nm 激發雷射的拉曼光譜儀中，對兩種不同轉印方式的樣品進行光致發光的光譜測量，以進一步分析氬燈光源下所無法觀察到的光致發光頻譜。在圖 2(b)(d)中，藍色曲線代表雙層區域，紅色曲線代表單層區域。可以觀察到圖 2(a)(b)中雙層區域的 PL 強度明顯高於單層區域，我認為是兩次轉印過程中有機物殘留導致的層間距離增加，使得層間耦合幾乎消失，而使其成為雙單層(double monolayer)，光致發光強度也會比單層來的更強。然而，在圖 2(c)(d)中，雙層區域的 PL 幾乎沒有明顯峰值，與單層區域形成鮮明對比。這種差異源於雙層結構中層間耦合增強，導致能帶結構從直接能隙轉變為間接能隙。在間接能隙中，電

子和電洞位於不同的動量空間，這使得它們的輻射復合概率降低，從而導致 PL 強度的減弱。

此外，在 532 nm 激發雷射的光致發光光譜中，單次轉印的 PL 減弱雙層區域的波峰位置明顯較單層區域的波峰紅移許多，如圖 2(d)所示，這主要是由於較小的層間距離，而使得彼此相互作用改變了電子和空穴的能帶結構，降低了激子的束縛能。而激子能量的降低使得發射光子的能量減小，從而導致 PL 峰值的紅移[8]。因此可透過這項結果得知單次轉印確實造成了雙層間更加貼合。

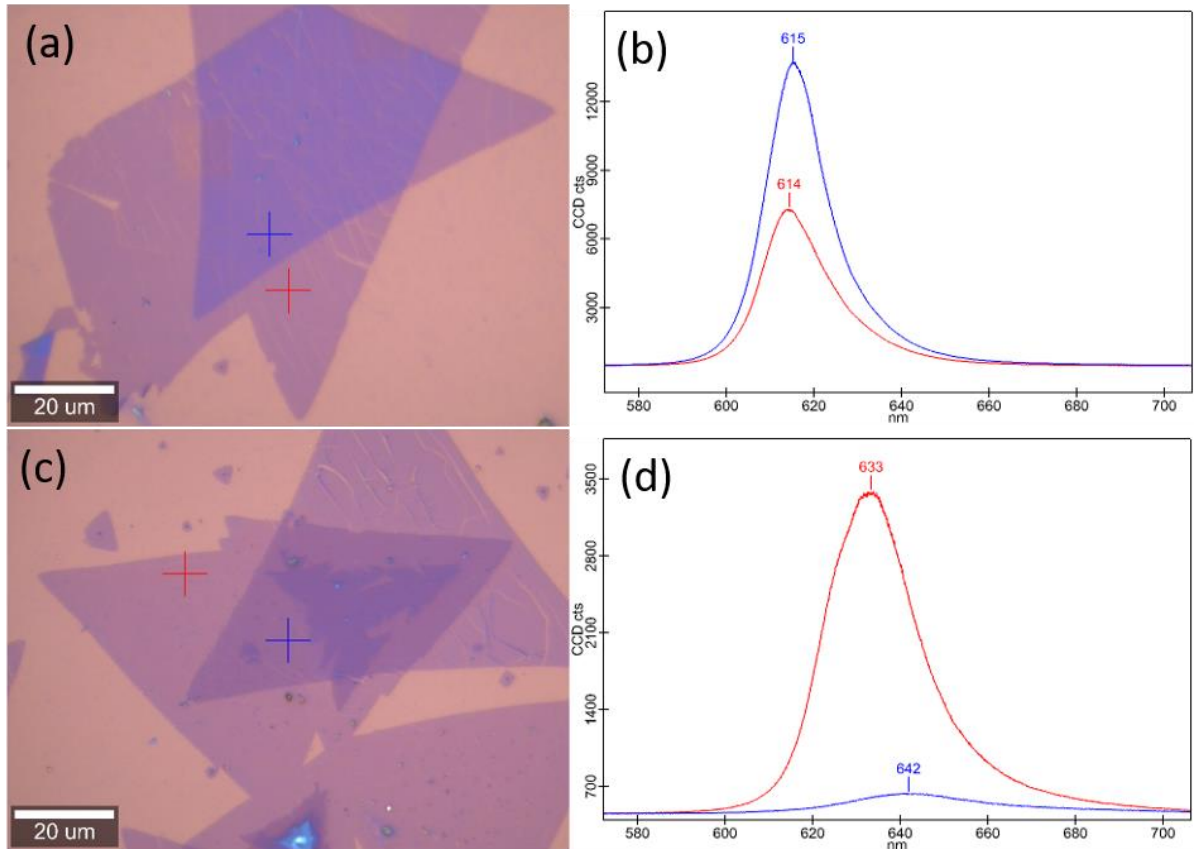


圖 2、(a)兩次轉印的 WS₂與其對應位置的(b)532nm 雷射 PL 頻譜。(c)單次轉印的 WS₂與其對應位置的(d)532nm 雷射 PL 頻譜

3. 單、雙層 WS₂ 拉曼頻譜 E_{2g}^1 位移

E_{2g}^1 模式是一種原子在層內的振動模式，其中鎢 (W) 和硫 (S) 原子在同一層內發生反向剪切運動。這種模式主要受層內原子間的相互作用影響，而當層數增加時，會觀察到該振動模式發生紅移。紅移的主要原因是層間范德華力 (van der Waals interaction) 的影響。當層數增加時，相鄰層之間的相互作用使得層內原子的振動剛性降低，進而導致振動頻率下降。我透過拉曼頻譜儀以 532nm 雷射進行局部掃描，以降低單點量測所造成的誤差。如圖 3(b)所示，Region1 是為雙層 WS₂區域，Region2 則是單層，由圖 3(c)(d)的比較可看出雙層 E_{2g}^1 比起單層紅移了 0.6cm^{-1} ，證實了雙層的結構確實會使得 E_{2g}^1 產生紅移現象。

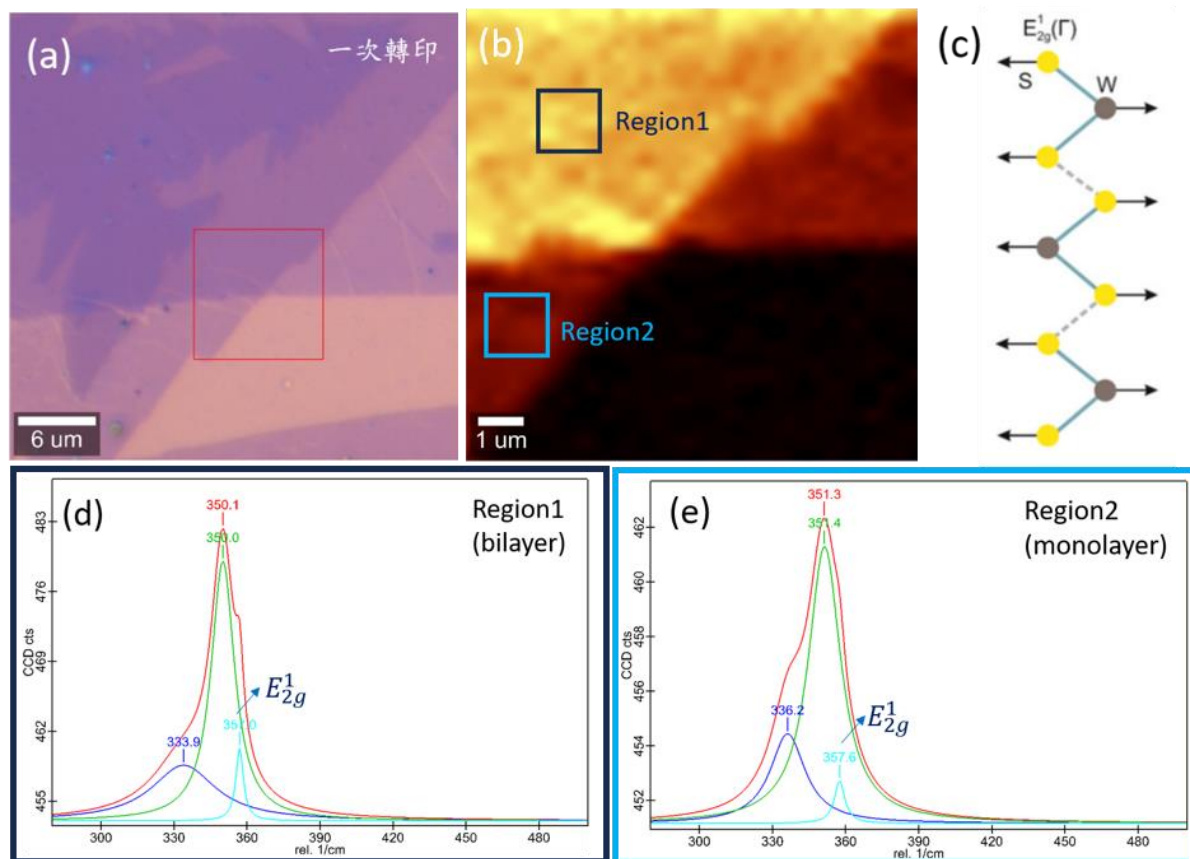


圖 3、(a)拉曼頻譜儀下的亮場圖與其(b)區域拉曼掃描圖(c) E_{2g}^1 模式示意圖，取自[9](d)為(b)中 region1 的 E_{2g}^1 峰值所在位置、(e)為(b)中 region2 的 E_{2g}^1 峰值所在位置。

4. Quantum-ATK 雙層層間距離改變之能帶結構模擬

透過密度泛函理論 (DFT) 計算不同層間距離下的能帶結構，可觀察到直接能隙 (direct bandgap) 與間接能隙 (indirect bandgap) 的轉變現象：在 $6 \text{ \AA} \sim 7.5 \text{ \AA}$ 範圍內，屬於強層間耦合，層間相互作用顯著，電子與空穴的分佈受到層間勢場影響。這導致能隙呈現間接能隙 (indirect gap) 狀態，如圖 4(c)，因為層間的電子波函數耦合改變了能帶極小值的位置，使得電子從 K 點 過渡至 Γ 或 Q 點，從而導致 PL 光譜的紅移 (redshift)。此時，雙層 WS_2 的光學躍遷變弱，因為激子的波函數延展至兩層之間，使得束縛能降低，發射光子的能量減少。

而當層間距離超過 7.5 \AA (如 8 \AA 、 9 \AA 、 10 \AA 甚至 15 \AA)，層間耦合作用顯著減弱，電子與空穴的相互作用主要受到單層內部的限制。在此區域，能帶結構趨向於直接能隙，如圖 4(d)，類似於單層 WS_2 (monolayer WS_2)，發光強度恢復，PL 光譜重新藍移 (blueshift)。這樣的雙層幾乎可以視為兩個獨立的單層，能隙完全回到直接躍遷的特性。

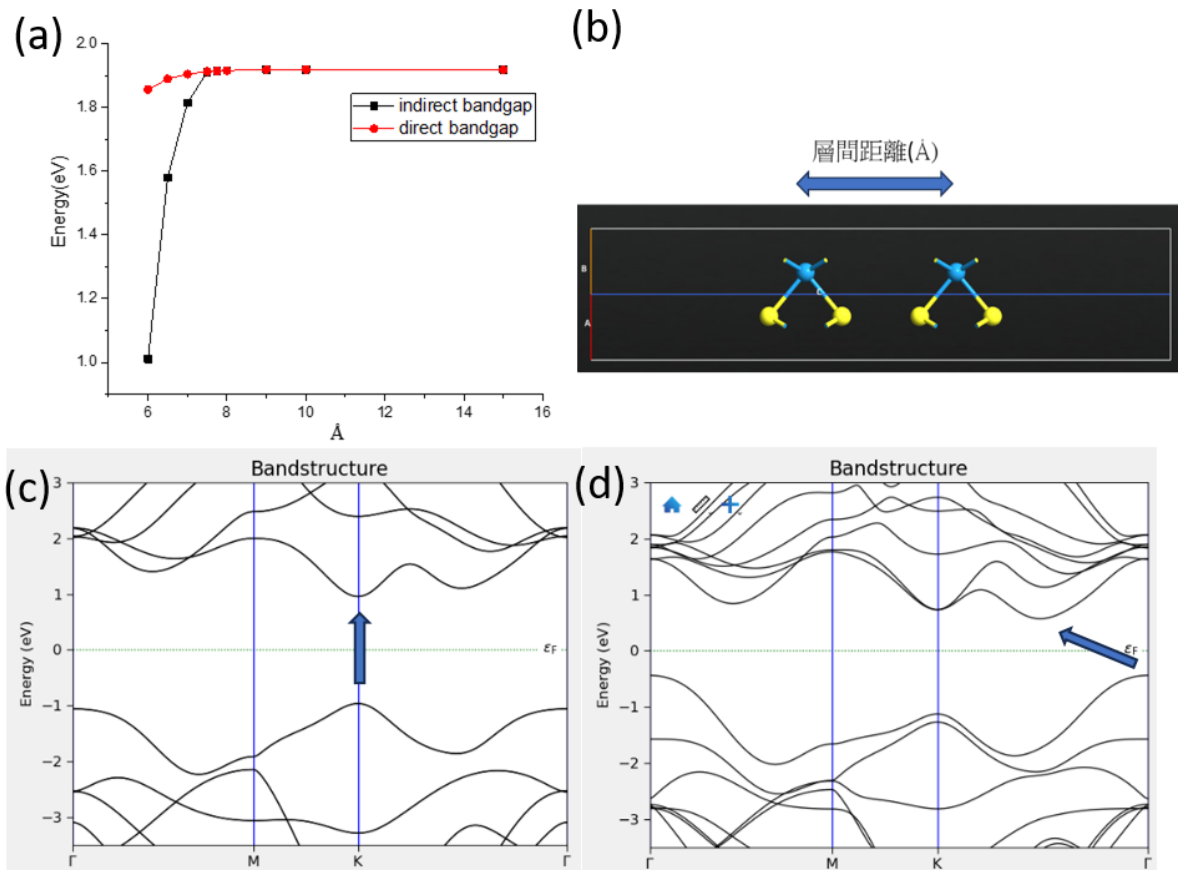


圖 4、(a)使用 DFT 模擬軟體計算 WS₂ 雙層間距離 6 Å ~ 15 Å 的能隙變化(b) WS₂ 層間距離位置與原子示意圖(c)雙層間距離 6 Å 時為直接能隙的能帶圖(d)雙層間距離 10 Å 時為間接能隙的能帶圖。

5. 延伸研究：二硫化鎢一維奈米捲的光學特性探討

透過以上實驗及模擬 WS₂ 二維結構，深度探討層間有機物殘留對層間距離及其光學特性的影響。而下一步，我也嘗試了將二維結構轉換為一維奈米捲，並持續探討捲起後的 WS₂ 多層結構是否仍會受到有機物的殘留影響，而在光學特性上與二維結構是否可以相互匹配及解釋。

(1) 一維奈米捲光致發光量測

將浸泡過乙醇的 WS₂ 使用氮氣槍使其捲曲的過程中，會將些許乙醇分子捲入一同形成奈米捲，層間距離因而增加，如同二維結構的兩次轉印，層間耦合變弱，而產生 direct band gap (間接帶隙變小)，這使得 PL 的強度上升。可由圖 5(b)(c) 看出一維奈米捲區域的 PL 略高於附近的單層 WS₂。

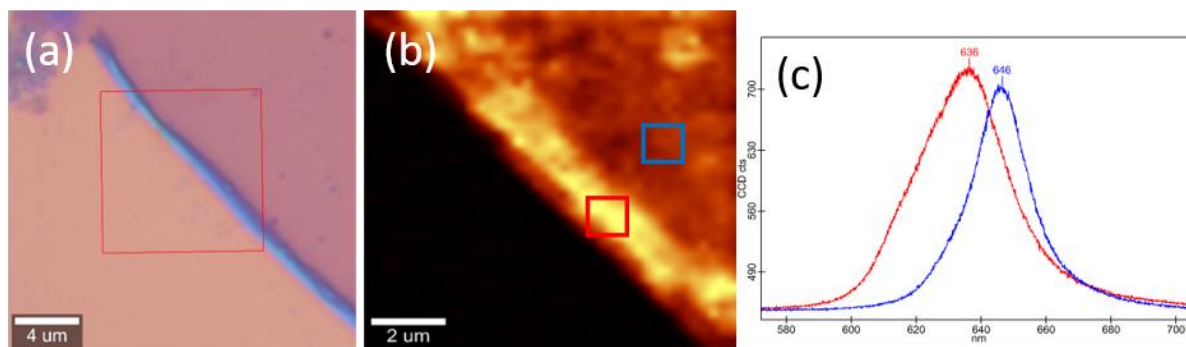


圖 5、(a) WS₂ nanoscroll 亮場圖(b) 拉曼頻譜儀下的光致發光區域掃描圖(雷射強度 0.5mW) (c) nanoscroll 與單層 WS₂的光致發光頻譜

(2) 奈米捲高能量雷射退火

此實驗中我將 532nm 雷射光源能量由先前的 0.5mW 上升到 5Mw，結果發現一維奈米捲的光致發光強度大幅度減弱，甚至遠小於周圍的二維單層 WS₂，我認為是因為高的雷射能量會使得奈米捲內部殘留的乙醇分子被蒸發，導致退火後層間耦合變強，PL 也隨之減弱。同樣的現象也曾在 MoS₂奈米捲被觀察到 [10]。

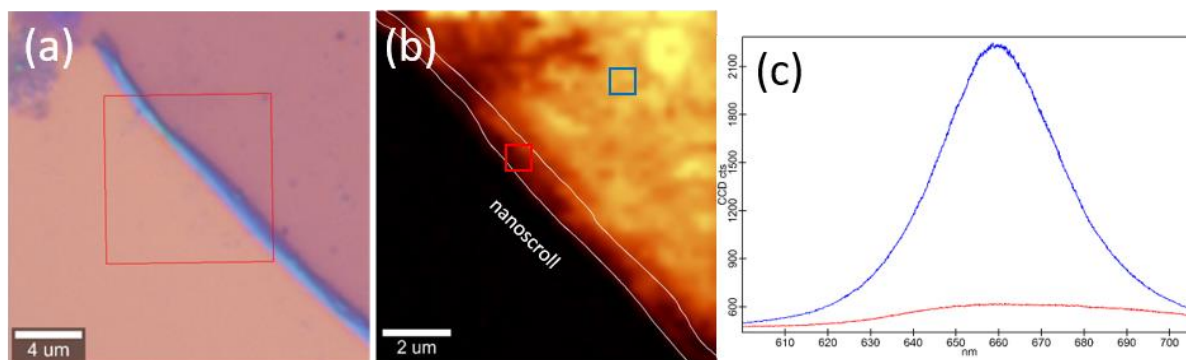


圖 6、(a) WS₂ nanoscroll 亮場圖(b) 拉曼頻譜儀下的光致發光區域掃描圖(雷射強度 5mW) (c)nanoscroll 與單層 WS₂的光致發光頻譜。

由此節的延伸探討，將二維結構的原理類比到一維結構的奈米捲上，依然可以解釋其所展現的光學特性，在未來也希望透過更多的延伸應用來精準的控制 WS₂的光致發光強度，並更進一步達到可回復的結果。希望本研究能為未來的奈米材料應用提供新的思路和方法，促進更先進的光電元件的發展，也有助於進一步理解該材料在結構下的性能表現，為其在實際應用中的可靠性和穩定性提供科學依據。

五、總結

本研究成功展示了透過轉印與捲曲技術來調控雙層二硫化鎢 (WS_2) 之層間耦合與光致發光 (PL) 強度的可行性與潛力。實驗中，我分別利用單次與兩次乾式轉印技術製備出耦合強度不同的雙層結構，發現單次轉印因層間距小而導致耦合強，造成能帶轉為間接能隙，進而抑制 PL 強度並使其紅移；而兩次轉印過程中介面殘留物增多，導致層間距增加、耦合減弱，光學行為則趨近於兩個獨立單層，表現出 PL 增強與藍移的特性。進一步透過拉曼光譜分析也觀察到 E_{2g}^1 模式的紅移，支持層間相互作用對原子振動的影響。

此外，藉由密度泛函理論 (DFT) 模擬不同層間距下的能帶結構變化，證實在小於 7.5 \AA 的間距下，系統表現為間接能隙，而距離超過 7.5 \AA 時則逐漸回復至直接能隙。這些結果提供了明確的理論與實驗證據，證實層間距與耦合狀態是 PL 調控的關鍵因素。

而進一步延伸至一維 WS_2 奈米捲的研究中，亦發現捲曲過程中捲入的乙醇分子會擴大層間距，使奈米捲表現出類似雙單層(double monolayer)的 PL 增強現象。而透過高功率雷射退火後，有機殘留逸散、耦合恢復，PL 強度則顯著下降，顯示此類結構亦可藉由外部處理進行可逆控制。

綜上所述，本研究不僅從平面結構延伸至捲曲結構，實證以「介面控制」為核心概念的 PL 調控方式，也拓展了 2D 材料在光電元件、可調光源與奈米光子元件設計上的應用視野，對未來開發具可編程性質的奈米材料具有重要參考價值。

六、專題心得

這一年之中，從去年暑假在實驗室中向學長們學習各種機台的原理及操作方式，跟著他們一起做實驗，慢慢地找出自己想要進行研究的方向。但在一開始總是到處碰壁加上對於理論還不夠熟悉，即使成功將雙層 WS_2 轉印也還未了解究竟是甚麼原因造成了不同轉印方式之下有著不同的光學特性，在這之中老師協助我搜尋相關的學術文獻，篩選並分析出對實驗有幫助的資料。這個過程不僅提升了我對於文獻的解析能力，也讓我在實驗遇到困難而卡關時，能夠指引我不同的方向及解決方式。

而在實驗方面，我對於光致發光、拉曼頻譜技術的運用及二維材料轉印有了更多的理解。由於剛接觸這類儀器時容易忽視重要細節，對於得出的結果也時常不知如何解釋，但在與老師、學長姐們討論後，他們也會很有耐心的告訴我該如何去分析手中的資料，實驗的流程還有哪些可以改善之處及值得繼續探討的方向。

而我認為我學習到最重要的一課是，在實驗初期覺得實驗的結果只有是好與不好兩面，沒有做出預期的結果就會有些挫折感，但每當我與老師報告進度時，老師總是能看出那些我認為不夠好得數據背後值得探討的地方，很多時候會有出

乎意料的收穫，老師的建議讓我明白，實驗過程中的每一次嘗試與失敗都值得被重視，即使結果與預期不符，這其中也可能隱藏著新的發現與機會，而往往突破性的研究可能就來自於這些偶然。

最後，我想感謝教授對我的耐心指導，在我最不知如何是好的情況下幫助我梳理當下的想法同時也給了我很多不管是實驗上、觀念上又或者是未來的人生發展上許許多多的建議，另外我也非常感謝所有的實驗室學長姐，他們總是利用自己額外的時間教會我操作儀器以及使用模擬軟體，也與我討論實驗的結果，幫助我彌補許多觀念及知識上的不足。雖然說以上實驗是我自己完成的，但沒有學長姐及老師在背後的指導及幫忙，我也不可能在這一年之內做出這項專題的成果，非常感謝他們的付出。

七、參考文獻

- [1] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, "Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor," *Physical review letters*, vol. 105, no. 13, p. 136805, 2010.
- [2] D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao, "Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group-VI dichalcogenides," *Physical review letters*, vol. 108, no. 19, p. 196802, 2012.
- [3] D. Van Tuan, A. M. Jones, M. Yang, X. Xu, and H. Dery, "Virtual trions in the photoluminescence of monolayer transition-metal dichalcogenides," *Physical Review Letters*, vol. 122, no. 21, p. 217401, 2019.
- [4] H. J. Conley, B. Wang, J. I. Ziegler, R. F. Haglund Jr, S. T. Pantelides, and K. I. Bolotin, "Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS₂," *Nano letters*, vol. 13, no. 8, pp. 3626-3630, 2013.
- [5] T. Korn, S. Heydrich, M. Hirmer, J. Schmutzler, and C. Schüller, "Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer MoS₂," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 10, 2011.
- [6] Y.-C. Lin *et al.*, "Atomically thin resonant tunnel diodes built from synthetic van der Waals heterostructures," *Nature communications*, vol. 6, no. 1, p. 7311, 2015.
- [7] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, and S. Ryu, "Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer MoS₂," *ACS nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2695-2700, 2010.
- [8] P. Tonndorf *et al.*, "Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂," *Optics express*, vol. 21, no. 4, pp. 4908-4916, 2013.

- [9] T. Berning *et al.*, "Nucleation and growth studies of large-area deposited WS₂ on flexible substrates," *Materials Research Express*, vol. 9, no. 11, p. 116401, 2022.
- [10] C. Lin *et al.*, "Direct band gap in multilayer transition metal dichalcogenide nanoscrolls with enhanced photoluminescence," *ACS Materials Letters*, vol. 4, no. 8, pp. 1547-1555, 2022.