

文章编号: 1000-7032(2023)07-1273-14

二维材料及其异质结构中载流子动力学过程研究进展

何大伟¹, 赵 辉², 王永生^{1*}

(1. 北京交通大学物理科学与工程学院 光电子技术研究所, 北京 100044;

2. 美国堪萨斯大学 物理与天文学系, 堪萨斯州 劳伦斯市 66045)

摘要: 二维材料及其异质结构由于其独特的结构和优异的光电性能, 有望成为下一代光电子技术的核心材料。光生载流子的动力学性质对这些材料的光电性能具有重要的影响。本文综述了近年来对这些材料中光生载流子动力学过程的研究进展。在时域动力学方面, 介绍了利用基于超快激光的瞬态吸收光谱技术所揭示的二维材料中的载流子热化、能量弛豫、激子形成、激子-激子湮灭、以及激子复合等物理过程。在空域动力学方面, 讨论了利用具有高空间分辨率的瞬态吸收显微技术来研究光生载流子在二维材料平面内的输运过程。在此基础上, 进一步讨论了二维材料异质结构中的电荷及能量在层间转移的过程。

关键词: 二维材料; 瞬态吸收; 载流子动力学; 超快激光

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230101

Research Progress on Photocarrier Dynamics in Two-dimensional Materials and Their Heterostructures

HE Dawei¹, ZHAO Hui², WANG Yongsheng^{1*}

(1. Institute of Optoelectronic Technology, School of Physical Science and Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;

2. Department of Physics and Astronomy, University of Kansas, Lawrence, KS 66045, USA)

* Corresponding Author, E-mail: yshwang@bjtu.edu.cn

Abstract: Due to their unique structures and excellent optoelectronic properties, two-dimensional (2D) materials and their heterostructures are promising materials for the next generation optoelectronic technology. The dynamic properties of photocarriers have an important influence on the optoelectronic properties of these materials. This review discusses the research progress in recent years on the photocarrier dynamics in these materials. In the time domain, transient absorption measurements of carrier thermalization, energy relaxation, exciton formation, exciton-exciton annihilation, and exciton recombination in 2D materials are discussed. In the spatial domain, high-spatial-resolution transient absorption microscopy studies of photocarrier in-plane transport properties are introduced. Furthermore, interlayer charge and energy transfer in 2D heterostructures are discussed.

Key words: two-dimensional material; transient absorption; carrier dynamics; ultrafast laser

1 引 言

自石墨烯被发现以来, 二维材料引起了物理、化学、以及材料等学界的广泛关注。有代表性的二维材料包括过渡金属硫族化合物、过渡金属氧

化物、六方氮化硼、磷烯等^[1]。这些单原子层或单分子层材料具有一些独特的性质, 有望成为下一代光电子技术的重要材料。首先, 随着原子层数的减少, 二维材料(如石墨烯、过渡金属硫族化合物、磷烯等)的电子结构具有很强的层数依赖

收稿日期: 2023-04-20; 修订日期: 2023-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(61975007, 61875236); 北京市自然科学基金(Z190006)

Supported by National Natural Science Foundation of China(61975007, 61875236); Beijing National Natural Science Foundation(Z190006)

性^[2]。同时,过渡金属硫族化合物等二维材料的晶格对称性(如反演对称性)也取决于层数,从而使其二阶非线性光学性质和自旋-能谷耦合性质均与层数相关^[3-4]。因此,可以通过层数来调控这些二维材料的电光性质。其次,由于二维材料的厚度小于典型的库仑相互作用尺度,载流子之间的电场一部分泄漏到周围环境中。这一尺度效应降低了介电屏蔽强度,从而增强了载流子之间的相互作用并导致激子、三子和双激子束缚能的大幅增加^[5-6]和载流子热化与能量弛豫过程的加速^[7]。此外,泄漏出的电场也有利于通过操纵周围环境来控制二维材料的电光性质^[8]。第三,一些二维材料由于存在范霍夫奇点,具有很高的光吸收系数,有利于诸多光子应用^[9]。第四,二维材料的表面无悬挂键,具有接近完美的表面,有助于减少表面散射,从而实现高载流子迁移率和长自旋寿命^[10-11]。最后,二维材料可以承受较大的形变,适合应用于柔性及可穿戴器件中^[12]。综上所述,这些特性使得二维材料成为探索低维新物理现象的理想平台和场效应管、太阳能电池、光电探测器和发光器件等应用的候选材料。

由于其层间范德华相互作用的特点,二维材料也为制备多层异质结构提供了新的途径。通过将几种二维材料按照一定的顺序堆叠组合,可以获得新的范德华多层结构。由于这种堆叠不受晶格匹配的限制,可以根据应用需求,选择合适的材料组合。因此,这项技术可以探索大量的未知的人工材料,从而为材料研究带来革命性的变革^[13]。由于范德华层间相互作用的特性,可以避免传统异质结构中的许多问题,如界面缺陷、层间原子扩散、应变、层间杂质等。此外,范德华多层结构具有较好的柔性和化学稳定性,并与当前的薄膜制备技术相兼容。

在二维材料及其异质结构的研究中,光生载流子的动力学过程是一个重要的物理过程。光所激发的电子和空穴在二维材料中的热化、能量弛豫、激子形成、激子复合、激子空间输运等过程,对二维材料的光电性质具有重要的影响^[14]。而在二维材料异质结构中,电荷及能量的层间转移和层间激子的形成及其动力学过程,对这些异质结构光电性质的整合,具有重要的作用。本文综述了二维材料及其异质结构中光生载流子动力学过程

的研究进展。鉴于这一领域已有的文献^[15-17]以及篇幅限制,本文在兼顾整个领域研究进展的同时,将重点介绍由徐叙琰院士领导建立的北京交通大学光电技术研究所利用瞬态吸收显微技术所取得的相关研究成果。

2 瞬态吸收显微技术

一般情况下,材料的光吸收系数会随其所处的环境条件(如电场、压强等)和内部状态(如电子在各能级的分布)而发生微小的变化。这一现象为研究材料内部的各种动力学过程提供了一种实验手段。例如,脉冲激光在半导体材料中激发的载流子可以通过若干物理机制来导致材料吸收系数的变化,如能态填充、带隙重整、屏蔽等效应。在载流子浓度较低条件下,材料的瞬态吸收系数(即载流子所导致材料吸收系数的相对变化值)可以近似为 $\Delta\alpha/\alpha_0 = N/(N + N_s) \approx N/N_s$, 其中 α_0 为材料的线性吸收系数, N 为激发的载流子浓度, N_s 为饱和载流子浓度^[14]。在泵浦-探测实验中,通过泵浦光脉冲激发载流子而产生瞬态吸收。探测光脉冲对瞬态吸收的测量可通过测量其微分透射率或微分反射率来实现。前者为泵浦脉冲导致的样品对探测脉冲透射率的相对变化, $\Delta T/T_0 = (T - T_0)/T_0$, 其中 T 和 T_0 分别为样品在有泵浦光和无泵浦光条件下探测光的透射率。微分反射率的定义方法类似,为 $\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0$ 。在通常实验条件下,当光激发的载流子浓度远低于材料的饱和载流子浓度时,微分透射率和微分反射率均正比于载流子浓度。因此,通过扫描探测光脉冲与泵浦光脉冲之间的时间延迟并测量瞬态吸收,可以得到载流子浓度随时间的变化规律,从而研究载流子的动力学过程。

当研究尺寸较小的二维材料或研究材料的空间变化时,需要将瞬态吸收技术和光学显微技术结合起来,从而获得高的空间分辨率。这类瞬态吸收显微技术的实验装置如图1所示。激光系统可包括飞秒激光器和波长转换装置,如参量放大器、参量振荡器、倍频器、和频器等。激光系统所输出的泵浦光被斩波器调制后,经分波片反射而进入显微镜物镜,并聚焦到样品表面。一般可实现的激光光斑尺寸为微米量级。探测光通过光延迟线来调节其脉冲相对于泵浦脉冲的时间(即

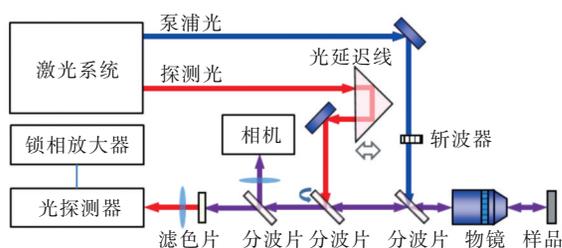


图1 瞬态吸收显微实验装置示意图

Fig.1 Schematics of a transient absorption microscopy setup

探测脉冲延迟),而后经分波片与泵浦光重合并同时聚焦到样品。样品反射的探测光和泵浦光透过两个分波片,并由另一个分波片反射到一个成像装置,用于监测样品及光斑聚焦情况。透过这个分波片的部分,通过滤色片滤掉其中的泵浦光成分后,聚焦到光探测器。其输出的电信号由锁相放大器测量。由于泵浦光被斩波器以特定频率调制,锁相放大器所探测到的在调制频率的电信号正比于微分反射率。如果样品和衬底透光,同样的装置可以通过收集和探测透射的探测光来测量微分透射率。

在二维材料的早期研究中,由于机械剥离所获得的样品一般横向尺寸较小,瞬态吸收显微技术实现了微米量级的光斑,使得这类材料的时间分辨研究成为可能^[18-20]。在这类测量中,泵浦和探测光斑在空间重合。通过扫描两者的时间延迟,获得时间分辨的微分反射率。而在进行空间分辨的测量时,通过偏转用于反射透射光的分波片,可微调探测光束在物镜前的入射角,从而移动聚焦在样品表面的探测光斑。通过在每个探测光斑的位置进行时间延迟扫描,可以实现对载流子在样品横向空间分布的时间分辨测量。

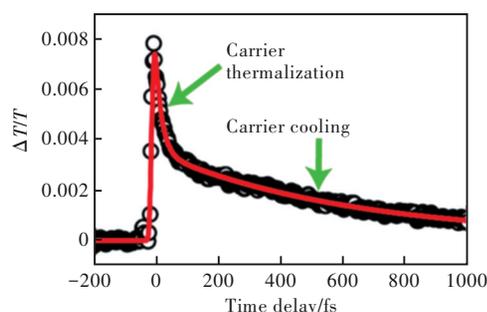
在进行二维材料的瞬态吸收测量时,一般会将探测光的波长调至样品的激子吸收峰附近,从而获得较强的信号。然而,在激子线附近的瞬态吸收信号,并非只来源于激子态的分布,而是来源于所有载流子,包括激子和自由电子-空穴对。这一点,在早期对传统的半导体量子阱的研究中已被确立^[21]。这一效应的物理机制是由于在二维体系中载流子的屏蔽效应对瞬态吸收的贡献较大。另外,载流子之间的相互作用也较强。因此,对瞬态吸收信号的光谱分辨测量并不能直接得到载流子的能量分布。此外,也可以利用光子能量低于带隙的探测光,通过载流子的带内吸收来研究其动力学过程^[22]。

3 时域动力学过程

载流子在二维材料中的时域动力学过程,包括载流子热化和能量弛豫,激子形成、激子-激子湮灭,以及激子复合。

3.1 载流子热化及能量弛豫

脉冲激光(一般为100 fs量级)通过带间吸收所激发的载流子为自由电子空穴对。由于超短脉冲在能量空间的带宽一般为10 meV左右,激发的电子和空穴在导带和价带具有非常窄的类高斯分布。这些载流子会通过碰撞而交换能量与动量,分别形成费米-狄拉克分布,这一过程被称为热化过程。Nie等作者^[7]通过超高时间分辨率的瞬态吸收测量,发现在二维二硫化钼中,微分透射率信号在泵浦脉冲激发后有一个超快的衰减过程,见图2。作者将其归为载流子的热化,并得出了热化时间为20 fs左右。这一结果揭示了二维材料中载流子的相互作用与体材料更强。

图2 二维二硫化钼中载流子的热化和能量弛豫过程^[23]Fig.2 Thermalization and energy relaxation of photocarriers in 2D MoS₂^[23]

在非共振激发条件下,材料所吸收的光子能量有一部分转化为载流子的动能。因此,热化后所形成的载流子分布一般具有远高于晶格的温度。这些载流子可以通过发射声子来降低能量从而将温度降至晶格温度。Nie等的实验^[23]同样揭示了超快的载流子能量弛豫过程,如图2所示。这一结果揭示了载流子与声子的相互作用在二维材料中也得到了增强^[23]。

3.2 激子形成

如前所述,二维材料由于其结构特点,介电屏蔽效应较低,从而导致激子束缚能远高于室温下的晶格热能^[5-6]。因此,激子在大部分二维材料中能在室温下稳定存在,从而使得这些材料成为研究激子物理学的理想平台。而从自由载流子向激子演化的过程,即激子形成过程,为激子动力学的起点。

Ceballos 等通过测量和分析皮秒尺度内单层过渡金属硫族化合物的瞬态吸收,研究了激子在 这些材料中的形成过程^[24]。诸多前期实验已经发现 这些材料的瞬态吸收信号一般会 出现一个很快的亚皮秒的衰减过程,导致信号衰减至一半左右。这一现象被归结为晶格缺陷对载流子的俘获效应。Ceballos 等系统地研究了 这个超快衰减成分随激发波长等实验条件的关系,发现它只在非共振激发的条件下才比较明显,见图 3(a)。此外,快衰减与慢衰减信号成分之比随泵浦光子能量而增加,见图 3(b)。这一现象在单层二硫化钼、二硫化钨、二硒化钼、二硒化钨中普遍存在^[24]。结合理论分析,作者提出这个衰减过程是由于载流子从自由电子-空穴对向激子演化的过程所造成的。

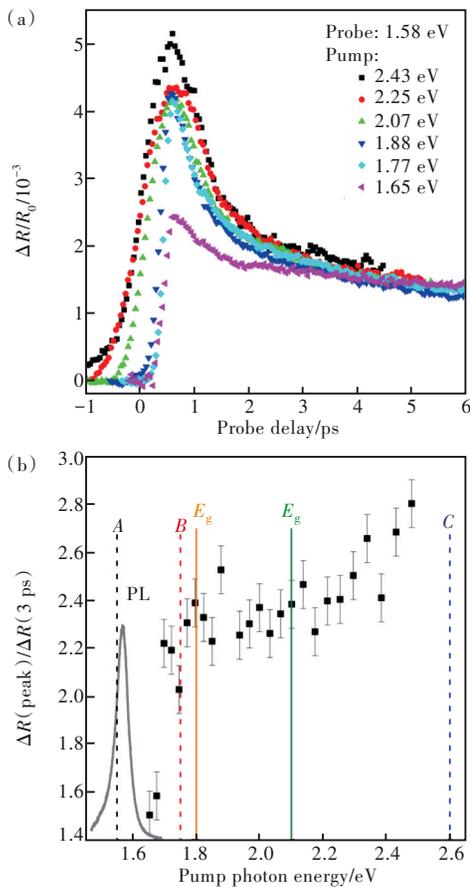


图 3 单层二硒化钼中激子的形成过程。(a)不同激发光子能量下的微分反射率随时间的变化;(b)快速衰减和慢速衰减信号成分之比与激发光子能量的关系^[24]。

Fig.3 Exciton formation process in monolayer MoSe₂. (a) Differential reflectance as a function of time under various pump photon energies. (b) The ratio for the fast- and slow-decay components as a function of the pump photon energy^[24].

由于在二维材料中(在室温条件下),自由电子-空穴对在激子吸收峰处导致的瞬态吸收信号大约为同等密度的激子所导致的瞬态吸收信号的两倍。激子形成过程表现为瞬态吸收信号的降低。Zereshki 等进一步通过三脉冲实验,排除了晶格缺陷俘获机制的可能性^[25]。此外,亚皮秒的激子形成时间也与其后报道的光电子能谱的实验结果相符^[26]。

3.3 激子-激子湮灭

在二维材料中形成的亚稳态的激子分布后,由于其结构特点,激子之间的相互作用与体材料相比有所增强。对于激子动力学过程而言,可能出现较为显著的激子-激子湮灭过程。Kumar 等通过测量单层二硒化钼瞬态吸收信号的衰减随注入激子密度的变化关系,观测到了这一过程并测定了湮灭系数^[27]。如图 4 左列所示,当注入的激子浓度从 $0.8/\text{cm}^2$ 增加到 $3.5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ (从上往下),激子浓度的衰减显著加快。图中的激子浓度是通过测量的微分反射率推算得到的。分析表

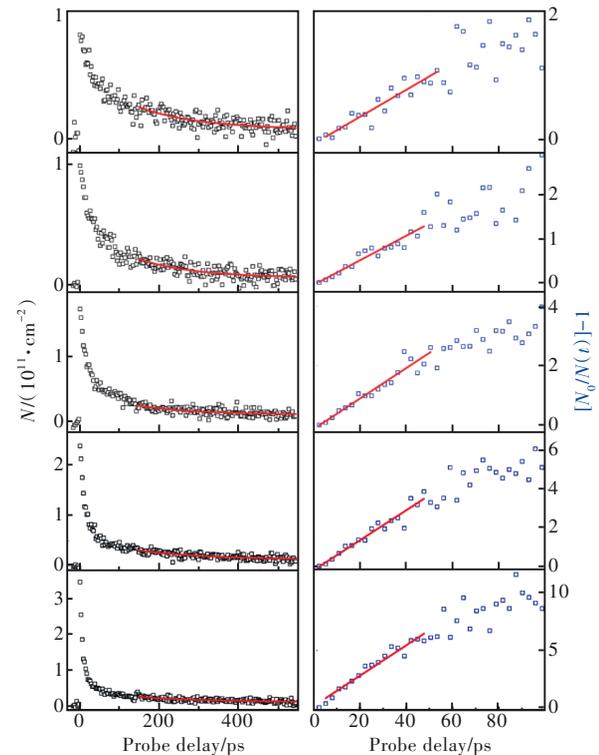


图 4 单层二硒化钼中的激子-激子湮灭过程。左列为不同激子注入浓度条件下激子浓度随时间的变化;右列为左列相应数据的计算结果^[27]。

Fig.4 Exciton-exciton annihilation in monolayer MoSe₂. Left column shows evolution of the exciton density under different injection densities. The right column is calculated from the data shown in the left column^[27].

明,当激子-激子湮灭主导激子动力学过程时,激子浓度的演化为

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{1}{2}\gamma N^2(t), \quad (1)$$

其中 γ 为湮灭系数。求解可得

$$\frac{N_0}{N(t)} - 1 = \gamma N_0 t, \quad (2)$$

公式左侧表达式随时间的线性关系通过图4右列得以验证。通过线性拟合,得出了湮灭系数为 $0.33 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。进一步研究表明,其他单层过渡金属硫族化合物的激子-激子湮灭系数在数量级上相一致^[28]。

激子-激子湮灭过程揭示了二维材料中激子相互作用的增强给其动力学过程带来的影响。在实际应用中,这一过程不利于实现高的载流子浓度,给高能量密度的光电子器件和激光等相关应用带来了限制。因此,这一现象被发现以来,对其物理机制的研究取得了一定的进展^[29-30]。同时,对有效抑制这一过程的策略也进行了探讨,如改变材料的衬底和覆盖层^[31-34]、限制激子扩散^[35]、改变激子相互作用维度等^[36]。从另一个角度,激子-激子湮灭也可以被用来提高器件性能。比如,这一过程中释放的能量可以用来产生过热载流子,从而提高光探测器件的响应时间³⁴或异质结中的隧穿电流^[37]。

3.4 激子复合

激子动力学的最后一个过程为激子复合。由于这一过程决定了激子的寿命,它对二维材料的光电性能具有重要影响。例如,在光探测和光伏器件中,激子的寿命直接决定了器件的探测能力和光电转换效率。因此,优化和调控激子复合过程具有重要的意义。

激子复合包括辐射复合与无辐射复合两种形式。在辐射复合中,激子的能量以光子的形式发射^[38-39]。根据能量守恒定律,所发射的光子能量等于激子能量。在无辐射复合过程中,激子的能量转化为声子能量或其他载流子的动能,而无光子发射过程。在这两种过程同时存在的情况下,总的激子寿命为

$$\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1}, \quad (3)$$

其中 τ_r 和 τ_{nr} 分别为辐射复合和无辐射复合寿命^[39]。

由于光子的动量极小,根据动量守恒定律,辐射复合要求激子必须在光锥内,即其动量及质心

速率约为零。在室温下的激子准稳态分布中,绝大部分激子的动量远大于光子动量,从而无法参与辐射复合。因此,尽管光锥内激子的本征辐射复合寿命为皮秒量级^[37],由于大部分激子需要先散射到光锥才能参与辐射复合,总的有效辐射复合寿命为纳秒量级^[40]。激子的无辐射复合可通过晶格缺陷或在杂质的辅助下完成。因此,无辐射复合的寿命反映了材料的晶格质量。目前很多二维半导体材料(如过渡金属硫族化合物)的激子无辐射复合寿命在短于百皮秒的量级。因此,瞬态吸收信号的衰减(即激子浓度的降低)一般取决于激子的无辐射复合寿命^[19,41-46],即 $\tau \approx \tau_{nr}$ 。同时,这些材料的光致发光效率($\eta \approx \tau/\tau_r$ ^[39])一般也远小于1。因此,通过测量激子的无辐射复合寿命,结合光致发光效率,可表征样品的晶格质量和杂质浓度。研究表明,通过降低杂质浓度,可以显著提高这些材料的发光效率并延长激子寿命^[39,47-48]。

除了提高样品制备技术和晶格质量以外,对激子复合过程的调控也可以通过改变样品结构来实现。例如,在最近制备成功的双面神结构的单层过渡金属硫族化合物中,过渡金属原子层的两侧为不同种类的硫族原子层,形成如硫-钼-硒或硫-钨-硒的原子能序列^[50-51],如图5所示。由于其非对称的晶体结构,这类二维材料中存在一个纵向的内建电场。通过瞬态吸收和光致发光实验,Zheng等证明了这个内建电场

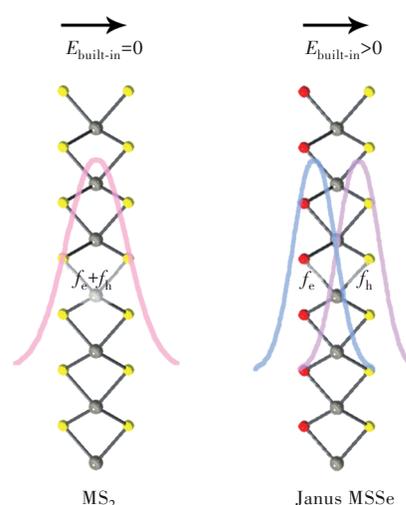


图5 双面神结构中的内建电场可实现电子-空穴分离,延长激子辐射复合寿命^[48]。

Fig.5 The built-in electric field in a Janus structure can separate electrons and holes, and thus prolong their radiative recombination lifetime^[48].

可以通过分离电子和空穴的波函数来延长激子辐射复合的寿命^[48]。

4 空域动力学过程

4.1 载流子的扩散模型

如前所述,利用瞬态吸收显微技术,通过激光光斑的空间扫描,可以研究载流子的空域动力学过程。在这类实验中,利用聚焦的泵浦光斑,可以将载流子注入到样品的特定位置。对于尺寸为 σ_0 高斯光斑,其注入的载流子浓度的径向分布为

$$N(t=0) = N_0 \exp\left(-\frac{r^2}{\sigma_0^2}\right), \quad (4)$$

注入的载流子(可以为自由电子-空穴对或激子的形式)在样品平面内的扩散过程可用扩散方程描述:

$$\frac{\partial N(r,t)}{\partial t} = D\nabla^2 N(r,t) - \frac{N(r,t)}{\tau}, \quad (5)$$

其中, D 为扩散系数, τ 为载流子寿命。利用初始的高斯分布为初始条件,求解可知

$$N(r,t) = \frac{\sigma_0^2 N_0}{\sigma_0^2 + 4Dt} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \exp\left(-\frac{r^2}{\sigma_0^2 + 4Dt}\right), \quad (6)$$

因此,载流子径向分布的全宽度的平方随时间而线性增加^[53],即 $\sigma^2(t) = \sigma_0^2 + 4Dt$ 。实验中,通过扫描探测光斑的位置和延迟时间,可以测得时空分辨的瞬态吸收信号,从而得出 $N(r,t)$,并与模型进行比较,得到扩散系数、载流子寿命以及扩散长度等参数。此外,通过爱因斯坦关系,还可以通过测得的扩散系数来计算载流子的迁移率。如果载流子达到热分布,其迁移率为 $\mu = qD/k_B T$,其中 q 、 k_B 和 T 分别为载流子电荷、玻尔兹曼常数和温度。

4.2 二维材料中的激子扩散测量

瞬态吸收显微技术已经被用来研究多种二维材料中载流子的扩散过程。在2010年,Ruzicka等报道了利用瞬态吸收显微技术研究石墨烯中过热载流子的扩散过程^[53]。He等利用瞬态吸收显微测量了黑磷中载流子的扩散系数。通过沿黑磷晶体的扶手椅方向扫描探测光斑并扫描其时间延迟,获得了时空分辨的微分反射率信号,如图6(a)所示。在不同时刻,载流子分布均为高斯函数。图6(b)为几个例子。通过高斯拟合,得到载流子分布全宽度随时间的变化关系,如图6(c)。通过线性拟合,得到了载流子沿扶手椅方向的扩

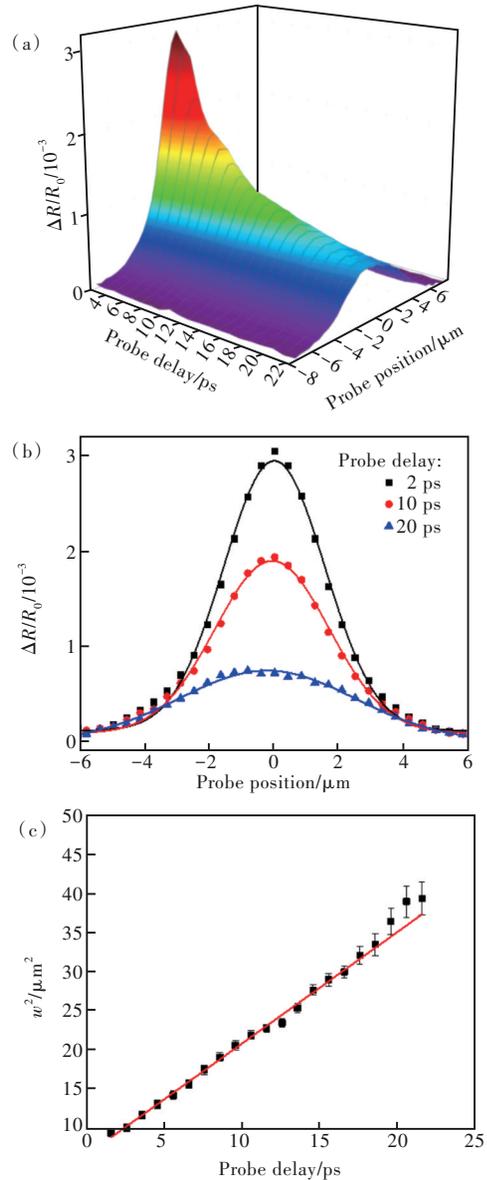


图6 黑磷中载流子沿扶手椅方向的扩散。(a)时空分辨的微分反射率;(b)载流子浓度在2,10,20 ps时的空间分布;(c)载流子分布宽度的平方随时间的变化^[54]。

Fig.6 Photocarrier diffusion along the armchair direction of black phosphorus. (a) Spatiotemporally resolved differential reflectance. (b) Spatial profiles of the carrier density at probe delays of 2, 10, 20 ps. (c) Squared width of the profile as a function of the probe delay^[54].

散系数为 $1300 \text{ cm}^2/\text{s}$ 左右。但利用同样的步骤,将扫描改为沿锯齿边方向,测得的扩散系数为 $80 \text{ cm}^2/\text{s}$ 左右。因此,黑磷中载流子的输运性质呈现很强的面内各向异性^[54]。

类似技术还被用于测量其他二维半导体材料中载流子的扩散系数,包括二硫化钼^[42]、二硫化钨^[55,32]、二硒化钼^[56]、二碲化钨^[42]、二碲化钼^[58]、硒氧

化铋^[59]、二硒化铂^[59]、硫化铜^[60]、硫砷铋^[61]等。此外,瞬态吸收显微技术与其他技术相结合,可用于研究二维材料中其他类型的输运过程。例如,Cui等利用量子相干控制的方法,在二硫化铋中注入了弹道电流,并利用位相调制的瞬态吸收显微技术实现了亚纳米输运长度的空间分辨测量^[62]。此外,通过在横向的同质节界面处进行瞬态吸收显微测量,Hao等观测到了介电环境控制下的载流子输运过程^[64]。

5 层间电荷及能量转移

由于范德华层间相互作用的特点,任意不同的二维材料均可通过简单堆叠而形成异质结构,从而获得大量的新人工材料^[13]。在这类范德华异质结构中,电子在层间的转移对于不同层功能的整合,至关重要。当两种二维材料形成异质结构时,依据两种材料的电离能(价带顶离真空能级的距离)和电子亲和能(导带底离真空能级的距离),主要会形成一型和二型的能带排布。这两类异质结构呈现显著不同的光电性质。本节讨论利用瞬态吸收技术研究这一物理过程的进展。

5.1 二维材料异质结构中的电荷转移

在二型异质结构中,导带底和价带顶分居两层。因此,电子和空穴倾向通过层间电荷转移过程,分离到两层中。当光激发材料的导带底高于另一材料时,激发的电子由于能带偏移的驱动,可转移到另一材料,如图7(a)所示;而激发的空穴则留在光激发层,从而实现电子和空穴的分离。而当光激发材料的价带顶低于另一层时,激发的空穴会转移到另一层从而与电子分离,如图7(b)所示。

对二型二维材料异质结构中光激发载流子的

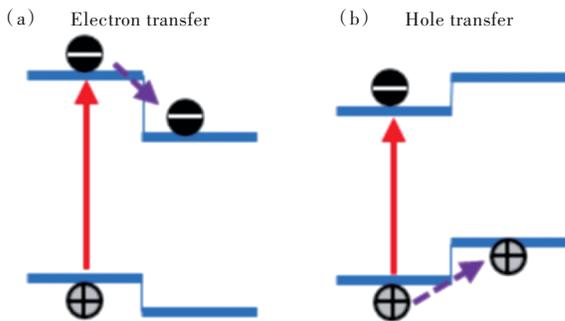


图7 二型异质结构中的电荷转移。(a)电子转移;(b)空穴转移。

Fig.7 Charge transfer in type-II heterostructures. (a) Electron transfer. (b) Hole transfer.

层间电荷转移的时间分辨的实验研究最早报道于2014年^[64-65]。Ceballos等的主要研究结果如图8所示。他们研究了单层二硫化钼和二硫化钼所形成的二型异质结构。在二硫化钼层中激发电子-空穴对后,由于能带偏移的驱动,电子会转移到二硫化钨层。利用调谐在二硫化钼激子线处的探测光,通过测量其微分反射率,作者观测到了这一电子转移过程,并发现这一过程的时间尺度短于100 fs^[64]。Hong等则发现了空穴从二硫化钼向二硫化钨的超快转移过程^[65]。其后的相关实验进一步发现,超快的电荷转移普遍存在于二维半导体形成的二型异质结构中^[15,67-69]。同时,对电荷转移的物理机制的理论研究也取得了很大的进展,并从动量失配^[71-72]、相干晶格振动^[72-74]、层间耦合态^[72,76]以及层内激子向层间激子转化^[67]等角度对这一过程进行了讨论。

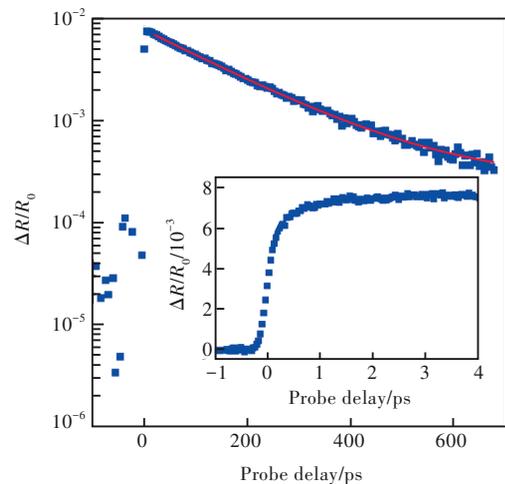


图8 二硫化钼/二硒化钼异质结构中微分透射率随时间的变化,插图为零时刻附近的信号^[64]。

Fig.8 Differential reflectance signal in a MoS₂/MoSe₂ heterostructure as a function of time. The inset shows the signal near zero delay^[64].

早期对二维材料异质结构中电子转移的研究,主要集中在由六角晶体结构的过渡金属硫族化合物单层所形成的异质结构中。这类异质结构由于相同的晶格结构和相似的晶格常数,其层间耦合较强。为了扩展制备范德华异质结构的材料库,并探索层间电子转移的物理机制,有必要研究过渡金属硫族化合物与其他晶体结构的二维材料之间的电子转移。在这类研究中,瞬态吸收技术发挥了重要的作用,并发现了多种具有超快及高效率电荷转移性质的新型异质结构,包括硒氧化铋/二硫化钼^[76]、硒氧化铋/二硫化钨^[76]、二硒化铂/

二硫化钨^[77]、碲化镓铟/二硫化钨^[79]、二硒化铌/二硫化钨^[68]、不定型黑磷/二硫化钨^[79]、三硒化二铜/二硫化钨^[80]等。

5.2 二维材料异质结构中的能量转移

在一型异质结构中,导带底和价带顶位于同一层。因此,在带隙较大的层中,激发的电子和空穴都会转移到带隙较小的层中。这一过程没有净电荷转移,但激发能量实现了层间转移。从物理机制的角度,层间能量转移可以通过荧光共振和德克斯特过程实现。在荧光共振机制中,光激发的电子-空穴对或激子复合,通过偶极-偶极相互作用把能量传递到另一层,并激发载流子^[81-82],如图9(a)所示。而德克斯特能量转移则是通过电子和空穴的转移,即正负电荷同时或依次转移到另一层^[83]来实现,如图9(b)所示。

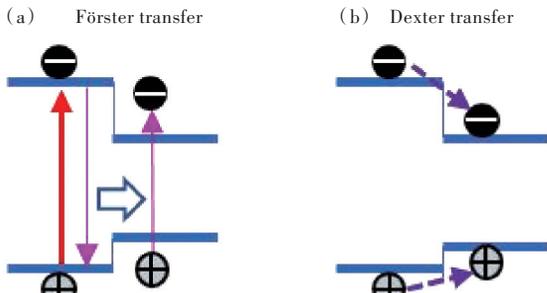


图9 一型异质结构中的能量转移。(a)荧光共振能量转移;(b)德克斯特能量转移。

Fig.9 Energy transfer in type-I heterostructures. (a) Förster energy transfer. (b) Dexter energy transfer.

He等作者报道了石墨烯和单层二硫化钨所形成的异质结构中的能量转移^[84]。由于石墨烯的狄拉克点在二硫化钨的禁带中,两者形成一型异质结构。在实验中,作者采用390 nm的泵浦光来激发样品并利用调谐到二硫化钨激子峰附近的探测光来研究激发载流子的行为。通过不同样品在同等条件下的对比测量,发现异质结构中的微分反射率信号的衰减时间(1 ps左右,图10(c))远短于单层二硫化钨(20 ps左右,图10(a))但接近于单层石墨烯(图10(b))。同时,异质结构的信号的峰值高于单层二硫化钨与单层石墨烯之和的20倍左右。这些现象表明,在二硫化钨中激发的电子和空穴,在短于1 ps时间内均转移到了石墨烯层。同时,在石墨烯层中分布的载流子在二硫化钨中所产生的瞬态吸收远大于同等密度的分布在二硫化钨层中的载流子。这一效应被归结为石墨烯中载流子的高迁移率导致的

强屏蔽效应^[84]。作为验证,当采用780 ns的泵浦光选择性地激发石墨烯层时,同样观测到了二硫化钨激子峰附近的瞬态吸收信号,见图10(d)。后续的空间分辨实验表明,这一能量转移过程可能是通过德雷克斯机制来实现的^[85]。进一步的瞬态吸收测量也观测到了一型异质结构中的层间能量转移过程,包括二硫化钨/二硒化钨^[86]、二硫化钨/二硫化铌^[88]、二硒化钨/二硫化铌^[88]及三层异质结构^[84]。

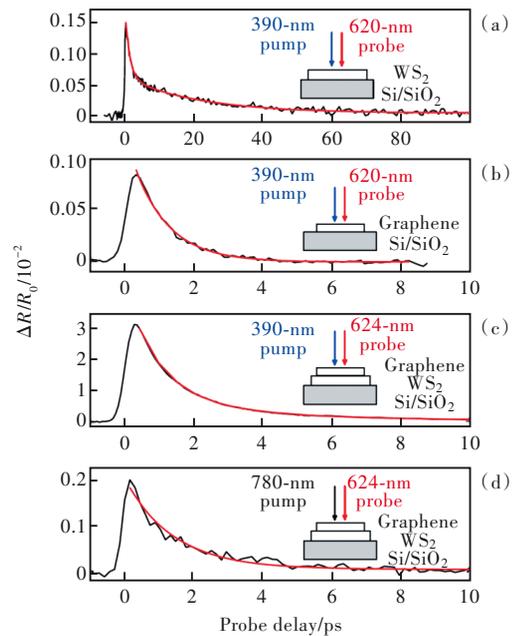


图10 石墨烯/二硫化钨异质结中的能量转移。(a)~(d)不同样品的微分反射率,如图中标注^[84]。

Fig.10 Energy transfer in graphene/ WS_2 heterostructure. (a)~(d) Differential reflectance measured from different samples as labeled^[84].

5.3 多层二维材料异质结构

电子在二维材料之间的高效超快转移为制备具有复杂结构的多层范德华异质结构材料奠定了基础。这类材料可以通过适当地选择组分材料的类型和堆叠顺序,实现特定的功能。Hao等利用三层二维材料的能带排布设计,实现了上转换发光^[89]。其样品设计及能带排布如图11(a)所示。其中,二硒化钨和二硫化钨为激发层,而中间的二硫化钨为发光层。一部分在二硒化钨层中激发的电子和在二硫化钨中激发的空穴会转移到中间的二硫化钨层,形成激子,并复合发光。由于二硫化钨的光学带隙宽于二硒化钨和二硫化钨,发射光波长可短于激发光波长,从而实现上转换发光。主要的实验结果如图11(b)所示。当采用670 nm

和 785 nm 光激发时,在三层异质结样品中观测到了明显的二硫化钨激子发光。而在二硫化钨单层样品中,由于激发光子能量低于其光学带隙,不能实现发光。因此,范德华多层异质结构为上转化发光提供了新的机制。

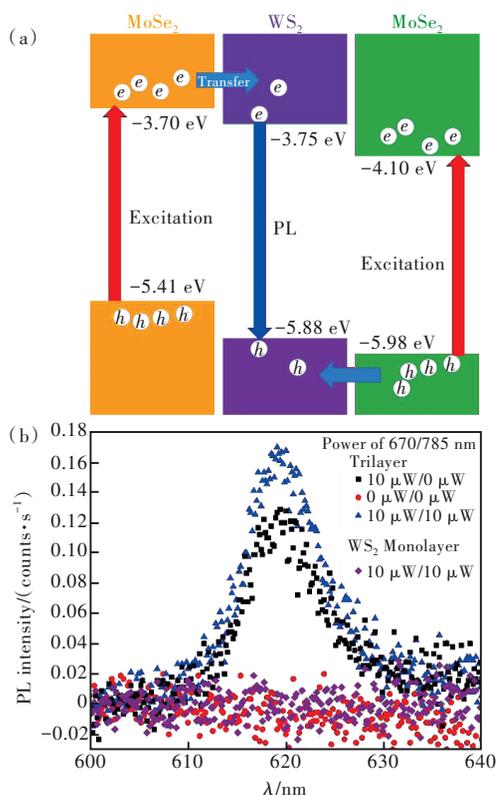


图 11 二硒化钼/二硫化钨/二硫化钼三层异质结构的上转化发光。(a)样品结构和上转化发光示意图;(b)不同激发条件下的上转化发光光谱^[89]。

Fig.11 Upconversion photoluminescence from a MoSe₂/WS₂/MoS₂ heterostructure. (a)Schematics of sample structure and photoluminescence mechanisms. (b) Measured spectra under different excitation conditions^[89].

Ang 等进一步研究了这类三层异质结构中层间激子的动力学过程^[90]。除参与在二硫化钨层复合的载流子外,大部分激发的电子和空穴分别分布在二硫化钨和二硒化钨层中,并形成层间激子。作者利用瞬态吸收显微技术,测量了这类层间激子的扩散过程。图 12 为激子浓度分布的平方宽度随时间的变化关系。与层内激子的扩散行为不同的是,层间激子的扩散系数随时间而变化。通过拟合,发现其扩散系数从最初的 25 cm²/s 降为 10 cm²/s 左右(在 200 ps 左右)。这一现象被归结为层间激子的能量弛豫过程^[90]。

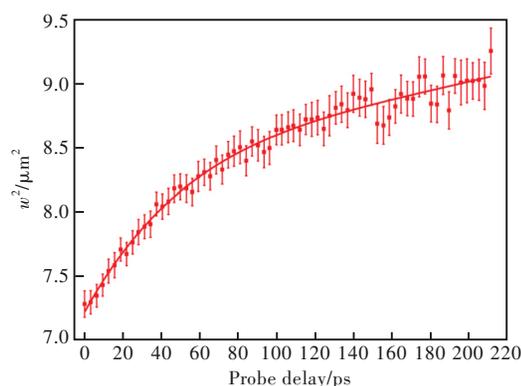


图 12 二硒化钼/二硫化钨/二硫化钼三层异质结构中层间激子的扩散^[90]

Fig.12 Interlayer exciton diffusion in a MoSe₂/WS₂/MoS₂ trilayer heterostructure^[90]

6 结论与展望

本文综述了利用瞬态吸收显微技术研究二维材料及其异质结构中的载流子动力学过程的研究进展。自飞秒激光诞生以来,基于超快激光的瞬态吸收技术由于其亚皮秒的时间分辨率,在对固体材料中的超快过程的研究中发挥了重要的作用。最近 10 年以来,通过与光学显微技术相结合,这项技术被广泛应用于研究二维材料及其异质结构中的载流子动力学过程,并取得了很大的进展。在时域动力学方面,实验表明,在大多数已研究的二维半导体中,载流子的热化、能量弛豫以及激子形成过程均显著快于传统的三维体材料。这一现象可被归结为介电屏蔽效应减弱所造成的库仑相互作用的增强。更为突出的是,在二维半导体中激子-激子湮灭效应明显。在空域动力学方面,瞬态吸收显微技术可用于测量载流子在二维材料中的扩散系数。利用瞬态吸收的共振特点,这项技术也可探测范德华异质结构中各层的载流子分布,从而研究电子在这类材料中的层间输运过程。超快的电荷和能量转移过程为制备多层范德华异质结构奠定了基础。

随着激光技术的进一步发展,在未来研究中,瞬态吸收及相关实验技术还会得到广泛的应用。在二维材料的一些新的发展方向中,如转角异质结构^[91-92]、二维磁性材料^[93]、铁电材料^[94-95]、多体物理^[97-98]、量子及拓扑结构^[98]等,瞬态吸收光谱技术也将成为主要的实验手段。

本文主要选取北京交通大学光电子技术研究所近年在该领域的研究结果为例展开讨论。1996

年,徐叙琰院士在北京交通大学领导建立了光电电子技术研究所,主要从事发光及相关学科的科研和教学工作。本文作者均为徐叙琰院士的学生,并参与了光电子所早期的建设工作。徐叙琰院士为我们学术生涯的领路人和榜样,借此机会再次

向我们的恩师致以崇高的敬意!

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230101>.

参 考 文 献:

- [1] WANG Q H, KALANTAR-ZADEH K, KIS A, *et al.* Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2012, 7(11): 699-712.
- [2] SPLENDIANI A, SUN L, ZHANG Y B, *et al.* Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂ [J]. *Nano Lett.*, 2010, 10(4): 1271-1275.
- [3] KUMAR N, NAJMAEI S, CUI Q N, *et al.* Second harmonic microscopy of monolayer MoS₂ [J]. *Phys. Rev. B*, 2013, 87(16): 161403-1-6.
- [4] LI Y L, RAO Y, MAK K F, *et al.* Probing symmetry properties of few-layer MoS₂ and h-BN by optical second-harmonic generation [J]. *Nano Lett.*, 2013, 13(7): 3329-3333.
- [5] CHERNIKOV A, BERKELBACH T C, HILL H M, *et al.* Exciton binding energy and nonhydrogenic Rydberg series in monolayer WS₂ [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 113(7): 076802-1-5.
- [6] HE K L, KUMAR N, ZHAO L, *et al.* Tightly bound excitons in monolayer WSe₂ [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 113(2): 026803.
- [7] NIE Z G, LONG R, SUN L F, *et al.* Ultrafast carrier thermalization and cooling dynamics in few-layer MoS₂ [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10931-10940.
- [8] RAJA A, CHAVES A, YU J, *et al.* Coulomb engineering of the bandgap and excitons in two-dimensional materials [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 15251-1-7.
- [9] BRITNELL L, RIBEIRO R M, ECKMANN A, *et al.* Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films [J]. *Science*, 2013, 340(6138): 1311-1314.
- [10] AKINWANDE D, PETRONE N, HONE J. Two-dimensional flexible nanoelectronics [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5(1): 5678-1-12.
- [11] YANG L Y, SINITSYN N A, CHEN W B, *et al.* Long-lived nanosecond spin relaxation and spin coherence of electrons in monolayer MoS₂ and WS₂ [J]. *Nat. Phys.*, 2015, 11(10): 830-834.
- [12] GEORGIU T, JALIL R, BELLE B D, *et al.* Vertical field-effect transistor based on graphene-WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2013, 8(2): 100-103.
- [13] GEIM A K, GRIGORIEVA I V. Van der Waals heterostructures [J]. *Nature*, 2013, 499(7459): 419-425.
- [14] CEBALLOS F, ZHAO H. Ultrafast laser spectroscopy of two-dimensional materials beyond graphene [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(19): 1604509-1-14.
- [15] JIN C H, MA E Y, KARNI O, *et al.* Ultrafast dynamics in van der Waals heterostructures [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2018, 13(11): 994-1003.
- [16] RIVERA P, YU H Y, SEYLER K L, *et al.* Interlayer valley excitons in heterobilayers of transition metal dichalcogenides [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2018, 13(11): 1004-1015.
- [17] WANG G, CHERNIKOV A, GLAZOV M M, *et al.* Colloquium: excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2018, 90(2): 021001.
- [18] WANG R, RUZICKA B A, KUMAR N, *et al.* Ultrafast and spatially resolved studies of charge carriers in atomically thin molybdenum disulfide [J]. *Phys. Rev. B*, 2012, 86(4): 045406-1-5.
- [19] SHI H Y, YAN R S, BERTOLAZZI S, *et al.* Exciton dynamics in suspended monolayer and few-layer MoS₂ 2D crystals [J]. *ACS Nano*, 2012, 7(2): 1072-1080.
- [20] CUI Q N, HE J Q, BELLUS M Z, *et al.* Transient absorption measurements on anisotropic monolayer ReS₂ [J]. *Small*, 2015, 11(41): 5565-5571.

- [21] SCHMITT-RINK S, CHEMLA D S, MILLER D A B. Theory of transient excitonic optical nonlinearities in semiconductor quantum-well structures [J]. *Phys. Rev. B*, 1985, 32(10ss): 6601-6609.
- [22] ZHAO S Q, HE D W, HE J Q, *et al.* Probing excitons in transition metal dichalcogenides by Drude-like exciton intraband absorption [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(20): 9538-9546.
- [23] WANG W Y, SUI N, CHI X C, *et al.* Investigation of hot carrier cooling dynamics in monolayer MoS₂ [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(2): 861-868.
- [24] CEBALLOS F, CUI Q N, BELLUS M Z, *et al.* Exciton formation in monolayer transition metal dichalcogenides [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22): 11681-11688.
- [25] VALENCIA-ACUNA P, ZERESHKI P, TAVAKOLI M M, *et al.* Transient absorption of transition metal dichalcogenide monolayers studied by a photodope-pump-probe technique [J]. *Phys. Rev. B*, 2020, 102(3): 035414-1-7.
- [26] WALLAUER R, PEREA-CAUSIN R, MUNSTER L, *et al.* Momentum-resolved observation of exciton formation dynamics in monolayer WS₂ [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(13): 5867-5873.
- [27] KUMAR N, CUI Q N, CEBALLOS F, *et al.* Exciton-exciton annihilation in MoSe₂ monolayers [J]. *Phys. Rev. B*, 2014, 89(12): 125427-1-6.
- [28] SUN D Z, RAO Y, REIDER G A, *et al.* Observation of rapid exciton-exciton annihilation in monolayer molybdenum disulfide [J]. *Nano Lett.*, 2014, 14(10): 5625-5629.
- [29] YU Y L, YU Y F, XU C, *et al.* Fundamental limits of exciton-exciton annihilation for light emission in transition metal dichalcogenide monolayers [J]. *Phys. Rev. B*, 2016, 93(20): 201111-1-5.
- [30] STEINHOFF A, JAHNKE F, FLORIAN M. Microscopic theory of exciton-exciton annihilation in two-dimensional semiconductors [J]. *Phys. Rev. B*, 2021, 104(15): 155416-1-16.
- [31] HOSHI Y, KURODA T, OKADA M, *et al.* Suppression of exciton-exciton annihilation in tungsten disulfide monolayers encapsulated by hexagonal boron nitrides [J]. *Phys. Rev. B*, 2017, 95(24): 241403-1-6.
- [32] FU Y, HE D W, HE J Q, *et al.* Effect of dielectric environment on excitonic dynamics in monolayer WS₂ [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, 6(23): 1901307-1-9.
- [33] KAJINO Y, SAKANASHI K, AOKI N, *et al.* Quantized exciton-exciton annihilation in monolayer WS₂ on SrTiO₃ substrate with atomically flat terraces [J]. *Phys. Rev. B*, 2021, 103(24): L241410-1-6.
- [34] LINARDY E, YADAV D, VELLA D, *et al.* Harnessing exciton-exciton annihilation in two-dimensional semiconductors [J]. *Nano Lett.*, 2020, 20(3): 1647-1653.
- [35] LEE Y, GHIMIRE G, ROY S, *et al.* Impeding exciton-exciton annihilation in monolayer WS₂ by laser irradiation [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(7): 2904-2911.
- [36] PAREEK V, MADÉO J, DANI K M. Ultrafast control of the dimensionality of exciton-exciton annihilation in atomically thin black phosphorus [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2020, 124(5): 057403-1-6.
- [37] CHOW C M E, YU H Y, SCHAIBLEY J R, *et al.* Monolayer semiconductor Auger detector [J]. *Nano Lett.*, 2020, 20(7): 5538-5543.
- [38] ROBERT C, LAGARDE D, CADIZ F, *et al.* Exciton radiative lifetime in transition metal dichalcogenide monolayers [J]. *Phys. Rev. B*, 2016, 93(20): 205423-1-10.
- [39] WANG H N, ZHANG C J, CHAN W M, *et al.* Radiative lifetimes of excitons and trions in monolayers of the metal dichalcogenide MoS₂ [J]. *Phys. Rev. B*, 2016, 93(4): 045407-1-11.
- [40] AMANI M, TAHERI P, ADDOU R, *et al.* Recombination kinetics and effects of superacid treatment in sulfur- and selenium-based transition metal dichalcogenides [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(4): 2786-2791.
- [41] SLOBODENIUK A O, BASKO D M. Exciton-phonon relaxation bottleneck and radiative decay of thermal exciton reservoir in two-dimensional materials [J]. *Phys. Rev. B*, 2016, 94(20): 205423-1-8.
- [42] CUI Q N, CEBALLOS F, KUMAR N, *et al.* Transient absorption microscopy of monolayer and bulk WSe₂ [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3): 2970-2976.
- [43] ALEITHAN S H, LIVSHITS M Y, KHADKA S, *et al.* Broadband femtosecond transient absorption spectroscopy for a CVD MoS₂ monolayer [J]. *Phys. Rev. B*, 2016, 94(3): 035445-1-7.
- [44] POGNA E AA, MARSILI M, DE FAZIO D, *et al.* Photo-induced bandgap renormalization governs the ultrafast response of single-layer MoS₂ [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 1182-1188.

- [45] HE J Q, ZHANG L, HE D W, *et al.* Ultrafast transient absorption measurements of photocarrier dynamics in monolayer and bulk ReSe₂ [J]. *Opt. Express*, 2018, 26(17): 21501-21509.
- [46] CUI Q N, LI Y Y, CHANG J H, *et al.* Temporally resolving synchronous degenerate and nondegenerate two-photon absorption in 2D semiconducting monolayers [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2019, 13(2): 1800225-1-10.
- [47] AMANI M, LIEN D H, KIRIYA D, *et al.* Near-unity photoluminescence quantum yield in MoS₂ [J]. *Science*, 2015, 350(6264): 1065-1068.
- [48] TANOAH A O A, ALEXANDER-WEBBER J, XIAO J, *et al.* Enhancing photoluminescence and mobilities in WS₂ monolayers with oleic acid ligands [J]. *Nano Lett.*, 2019, 19(9): 6299-6307.
- [49] ZHENG T, LIN Y C, YU Y L, *et al.* Excitonic dynamics in Janus MoSSe and WSSe monolayers [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(2): 931-937.
- [50] LU A Y, ZHU H Y, XIAO J, *et al.* Janus monolayers of transition metal dichalcogenides [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2017, 12(8): 744-749.
- [51] ZHANG J, JIA S, KHOLMANOV I, *et al.* Janus monolayer transition-metal dichalcogenides [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(8): 8192-8198.
- [52] GINSBERG N S, TISDALE W A. Spatially resolved photogenerated exciton and charge transport in emerging semiconductors [J]. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2020, 71: 1-30.
- [53] RUZICKA B A, WANG S, WERAKE L K, *et al.* Hot carrier diffusion in graphene [J]. *Phys. Rev. B*, 2010, 82(19): 195414.
- [54] HE J Q, HE D W, WANG Y S, *et al.* Exceptional and anisotropic transport properties of photocarriers in black phosphorus [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(6): 6436-6442.
- [55] HE J Q, HE D W, WANG Y S, *et al.* Spatiotemporal dynamics of excitons in monolayer and bulk WS₂ [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(21): 9526-9531.
- [56] KUMAR N, CUI Q N, CEBALLOS F, *et al.* Exciton diffusion in monolayer and bulk MoSe₂ [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(9): 4915-4919.
- [57] PAN S D, KONG W J, LIU J H, *et al.* Understanding spatiotemporal photocarrier dynamics in monolayer and bulk MoTe₂ for optimized optoelectronic devices [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, 2(1): 459-464.
- [58] LIU S Y, TAN C W, HE D W, *et al.* Optical properties and photocarrier dynamics of Bi₂O₂Se monolayer and nanoplates [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(6): 1901567-1-9.
- [59] WANG P Z, HE D W, WANG Y S, *et al.* Fast exciton diffusion in monolayer PtSe₂ [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022, 16(7): 2100594-1-8.
- [60] MIAO Q, HE D W, HAN X X, *et al.* Spatiotemporally resolved optical measurements on photocarrier dynamics in copper monosulfide [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124(27): 14459-14464.
- [61] WANG P Z, HE D W, HE J Q, *et al.* Transient absorption microscopy of layered crystal AsSb₃ [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2020, 124(5): 1047-1052.
- [62] CUI Q N, ZHAO H. Coherent control of nanoscale ballistic currents in transition metal dichalcogenide ReS₂ [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 3935-3941.
- [63] HAO S C, BELLUS M Z, HE D W, *et al.* Controlling exciton transport in monolayer MoSe₂ by dielectric screening [J]. *Nanoscale Horiz.*, 2020, 5(1): 139-143.
- [64] CEBALLOS F, BELLUS M Z, CHIU H Y, *et al.* Ultrafast charge separation and indirect exciton formation in a MoS₂-MoSe₂ van der Waals heterostructure [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(12): 12717-12724.
- [65] HONG X P, KIM J, SHI S F, *et al.* Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS₂/WS₂ heterostructures [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9(9): 682-686.
- [66] JI Z H, HONG H, ZHANG J, *et al.* Robust stacking-independent ultrafast charge transfer in MoS₂/WS₂ bilayers [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(12): 12020-12026.
- [67] MERKL P, MOOSHAMMER F, STEINLEITNER P, *et al.* Ultrafast transition between exciton phases in van der Waals heterostructures [J]. *Nat. Mater.*, 2019, 18(7): 691-696.
- [68] ZHANG L, HE D W, HE J Q, *et al.* Ultrafast charge transfer in a type-II MoS₂-ReSe₂ van der Waals heterostructure [J]. *Opt. Express*, 2019, 27(13): 17851-17858.

- [69] ZIMMERMANN J E, KIM Y D, HONE J C, *et al.* Directional ultrafast charge transfer in a WSe₂/MoSe₂ heterostructure selectively probed by time-resolved SHG imaging microscopy [J]. *Nanoscale Horiz.*, 2020, 5(12): 1603-1609.
- [70] ZHU X Y, MONAHAN N R, GONG Z Z, *et al.* Charge transfer excitons at van der Waals interfaces [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(26): 8313-8320.
- [71] ZHOU H Z, ZHAO Y D, TAO W J, *et al.* Controlling exciton and valley dynamics in two-dimensional heterostructures with atomically precise interlayer proximity [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 4618-4625.
- [72] WANG H, BANG J, SUN Y Y, *et al.* The role of collective motion in the ultrafast charge transfer in van der Waals heterostructures [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7(1): 11504-1-9.
- [73] WANG Z L, ALTMANN P, GADERMAIER C, *et al.* Phonon-mediated interlayer charge separation and recombination in a MoSe₂/WSe₂ heterostructure [J]. *Nano Lett.* 2021, 21(5): 2165-2173.
- [74] LONG R, PREZHDO O V. Quantum coherence facilitates efficient charge separation at a MoS₂/MoSe₂ van der Waals junction [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(3): 1996-2003.
- [75] WANG Y, WANG Z, YAO W, *et al.* Interlayer coupling in commensurate and incommensurate bilayer structures of transition-metal dichalcogenides [J]. *Phys. Rev. B*, 2017, 95(11): 115429-1-12.
- [76] LIU S Y, HE D W, TAN C W, *et al.* Charge transfer properties of heterostructures formed by Bi₂O₂Se and transition metal dichalcogenide monolayers [J]. *Small*, 2022, 18(7): 2106078-1-11.
- [77] WANG P Z, HE D W, WANG Y S, *et al.* Ultrafast interlayer charge transfer between bilayer PtSe₂ and monolayer WS₂ [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(48): 57822-57830.
- [78] FU Y, HE D W, HE J Q, *et al.* Photocarrier dynamics in TlGaS₂ nanoflakes and van der Waals heterostructures with hexagonal boron nitride and WS₂ nanoflakes: implications for optoelectronic applications [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, 3(9): 8702-8707.
- [79] BELLUS M Z, YANG Z B, ZERESHKI P, *et al.* Efficient hole transfer from monolayer WS₂ to ultrathin amorphous black phosphorus [J]. *Nanoscale Horiz.*, 2019, 4(1): 236-242.
- [80] HE J Q, LI T S, ZHANG L, *et al.* Efficient energy transfer in In₂Se₃-MoSe₂ van der Waals heterostructures [J]. *ACS Omega*, 2018, 3(9): 11930-11936.
- [81] GU J, LIU X, LIN E C, *et al.* Dipole-aligned energy transfer between excitons in two-dimensional transition metal dichalcogenide and organic semiconductor [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(1): 100-104.
- [82] KOZAWA D, CARVALHO A, VERZHBITSKIY I, *et al.* Evidence for fast interlayer energy transfer in MoSe₂/WS₂ heterostructures [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(7): 4087-4093.
- [83] ZHENG S W, WANG H, WANG L, *et al.* Dexter-type exciton transfer in van der Waals heterostructures [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(26): 2201123.
- [84] HE J Q, KUMAR N, BELLUS M Z, *et al.* Electron transfer and coupling in graphene-tungsten disulfide van der Waals heterostructures [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5(1): 5622.
- [85] HE J Q, HE D W, WANG Y S, *et al.* Probing effect of electric field on photocarrier transfer in graphene-WS₂ van der Waals heterostructures [J]. *Opt. Express*, 2017, 25(3): 1949-1957.
- [86] WANG P Z, WANG Y S, BIAN A, *et al.* Energy transfer in a type-I van der Waals heterostructure of WSe₂/PtSe₂ [J]. *2D Mater.*, 2022, 9(3): 035019.
- [87] BELLUS M Z, LI M, LANE S D, *et al.* Type-I van der Waals heterostructure formed by MoS₂ and ReS₂ monolayers [J]. *Nanoscale Horiz.*, 2017, 2(1): 31-36.
- [88] LI M, BELLUS M Z, DAI J, *et al.* A type-I van der Waals heterobilayer of WSe₂/MoTe₂ [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(33): 335203-1-8.
- [89] HAO S C, HE D W, MIAO Q, *et al.* Upconversion photoluminescence by charge transfer in a van der Waals trilayer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, 115(17): 173102-1-5.
- [90] BIAN A, HE D W, HAO S C, *et al.* Dynamics of charge-transfer excitons in a transition metal dichalcogenide heterostructure [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(15): 8485-8492.
- [91] ALEXEEV E M, RUIZ-TIJERINA D A, DANOVIH M, *et al.* Resonantly hybridized excitons in moiré superlattices in van der Waals heterostructures [J]. *Nature*, 2019, 567(7746): 81-86.
- [92] JIN C H, REGAN E C, YAN A M, *et al.* Observation of moiré excitons in WSe₂/WS₂ heterostructure superlattices [J].

- Nature*, 2019, 567(7746): 76-80.
- [93] HUANG B, CLARK G, NAVARRO-MORATALLA E, *et al.* Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit [J]. *Nature*, 2017, 546(7657): 270-273.
- [94] DEB S, CAO W, RAAB N, *et al.* Cumulative polarization in conductive interfacial ferroelectrics [J]. *Nature*, 2022, 612(7940): 465-469.
- [95] ROGÉE L, WANG L J, ZHANG Y, *et al.* Ferroelectricity in untwisted heterobilayers of transition metal dichalcogenides [J]. *Science*, 2022, 376(6596): 973-978.
- [96] KANG S, KIM K, KIM B H, *et al.* Coherent many-body exciton in van der Waals antiferromagnet NiPS₃ [J]. *Nature*, 2020, 583(7818): 785-789.
- [97] SUN X Q, ZHU Y, QIN H, *et al.* Enhanced interactions of interlayer excitons in free-standing heterobilayers [J]. *Nature*, 2022, 610(7932): 478-484.
- [98] LIU W J, JI Z R, WANG Y H, *et al.* Generation of helical topological exciton-polaritons [J]. *Science*, 2020, 370(6516): 600-604.



何大伟(1961-),男,黑龙江哈尔滨人,博士,教授,博士生导师,1998年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事复合发光的动力学、能量传递、瞬态光谱及微纳材料和器件的制备、机理分析及基础应用研究。

E-mail: dwhe@bjtu.edu.cn



王永生(1963-),男,吉林省吉林市人,博士,教授,博士生导师,1993年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事发光、显示材料与器件(包括无机、有机复合发光的动力学、能量传递、瞬态光谱及发光材料和器件)方面的研究。

E-mail: yshwang@bjtu.edu.cn