

二维过渡金属硫族化合物中的缺陷和相关载流子动力学的研究进展

王云坤 李耀龙 高宇南

Progress on defect and related carrier dynamics in two-dimensional transition metal chalcogenides

WANG Yun-kun, LI Yao-long, GAO Yu-nan

引用本文:

王云坤, 李耀龙, 高宇南. 二维过渡金属硫族化合物中的缺陷和相关载流子动力学的研究进展[J]. *中国光学*, 2021, 14(1): 18-42. doi: 10.37188/CO.2020-0106

WANG Yun-kun, LI Yao-long, GAO Yu-nan. Progress on defect and related carrier dynamics in two-dimensional transition metal chalcogenides[J]. *Chinese Optics*, 2021, 14(1): 18-42. doi: 10.37188/CO.2020-0106

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CO.2020-0106>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型二维材料在固体激光器中的应用研究进展

Advances in new two-dimensional materials and its application in solid-state lasers

中国光学. 2018, 11(1): 18 <https://doi.org/10.3788/CO.20181101.0018>

酞菁化合物合成及光谱性能研究

Synthesis and spectral properties of phthalocyanine compounds

中国光学. 2018, 11(5): 765 <https://doi.org/10.3788/CO.20181105.0765>

二维电子气等离激元太赫兹波器件

Terahertz-wave devices based on plasmons in two-dimensional electron gas

中国光学. 2017, 10(1): 51 <https://doi.org/10.3788/CO.20171001.0051>

基于激光多普勒频移的钢轨缺陷监测

Rail defect monitoring based on laser Doppler frequency shift theory

中国光学. 2018, 11(6): 991 <https://doi.org/10.3788/CO.20181106.0991>

基于激光诱导击穿光谱和拉曼光谱对四唑类化合物的快速识别和分类实验研究

Fast recognition and classification of tetrazole compounds based on laser-induced breakdown spectroscopy and raman spectroscopy

中国光学. 2019, 12(4): 888 <https://doi.org/10.3788/CO.20191204.0888>

卤化物钙钛矿光伏材料的优化设计研究进展

Recent research progress on optimal design of halide perovskite photovoltaic materials

中国光学. 2019, 12(5): 964 <https://doi.org/10.3788/CO.20191205.0964>

文章编号 2095-1531(2021)01-0018-25

二维过渡金属硫族化合物中的缺陷和 相关载流子动力学的研究进展

王云坤¹, 李耀龙¹, 高宇南^{1,2*}

(1. 北京大学 物理学院 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871;
2. 北京大学 纳光电子前沿科学中心, 北京 100871)

摘要:原子级厚度的单层或者少层二维过渡金属硫族化合物因其独特的物理特性而被寄希望成为下一代光电子器件的重要组成部分。然而,二维材料的缺陷在很大程度上影响着材料的性质。一方面,缺陷的存在降低了材料的荧光量子效率、载流子迁移率等重要参数,影响了器件的性能。另一方面,合理地调控和利用缺陷催生了单光子源等新的应用,因此,表征、理解、处理和调控二维材料中的缺陷至关重要。本文综述了二维过渡金属硫族化合物中的缺陷以及缺陷相关的载流子动力学研究进展,旨在梳理二维材料中的缺陷及其超快动力学与材料性能之间的关系,为二维过渡金属硫族化合物材料特性和高性能光电子器件的相关研究提供支持。

关键词:二维材料;过渡金属硫族化合物;缺陷;载流子动力学

中图分类号:O474; O472+.3 文献标志码:A doi: 10.37188/CO.2020-0106

Progress on defect and related carrier dynamics in two-dimensional transition metal chalcogenides

WANG Yun-kun¹, LI Yao-long¹, GAO Yu-nan^{1,2*}

(1. *State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China;*
2. *Frontiers Science Center for Nano-optoelectronics, Peking University, Beijing 100871, China*)

* *Corresponding author, E-mail: gyn@pku.edu.cn*

Abstract: Because of their unique physical properties, the monolayer and few-layer two-dimensional transition metal chalcogenides with atomic-level thickness are expected to play an important role in the next generation of optoelectronic devices. However, defects in two-dimensional materials affect their properties to a great extent. On one hand, defects reduce the fluorescence quantum efficiency, carrier mobility and other important device parameters. On the other hand, the control and utilization of defects have given birth to new techniques such as using single-photon sources. Therefore, it is very important to characterize, understand,

收稿日期:2020-06-15; 修订日期:2020-07-27

基金项目:国家重点研发计划(No. 2018YFA0306302); 国家自然科学基金委面上项目(No. 61875002)

Supported by National Key Research and Development Project (No. 2018YFA0306302); National Natural Science Foundation of China (No. 61875002)

handle and control the defects in two-dimensional materials. In this review, the research progress on defects and its related carrier dynamics in two-dimensional transition metal chalcogenides is summarized. This paper aims to sort out the great influence of defects and their related ultrafast dynamics on material performance in two-dimensional transition metal chalcogenides, and to support studies on fundamental physical properties and high-performance optoelectronic devices.

Key words: two-dimensional materials; transition metal chalcogenides; defects; carrier dynamics

1 引 言

2004 年, Andre Geim 等人首次制备出了单原子层碳材料石墨烯^[1], 开启了二维材料的时代, 被授予 2010 年的诺贝尔物理学奖。发展到今天, 二维材料已经成为一个重要的研究领域, 人们已经制备出了 500 多种二维材料^[2]。根据理论预测, 有超过 1825 种材料可以通过解理得到单层结构^[3], 这其中许多仍有待合成和研究。

二维过渡金属硫族化合物(Transition Metal Dichalcogenides, TMDCs)是近 10 年来研究的热点, 在基础物理和光电领域都引起了人们极大的兴趣^[4-11]。单层 TMDCs 为三明治结构, 中间的过渡金属原子(M=Mo, W 等)与上下两层硫族原子(X=S, Se, Te 等)之间以共价键相连, 构成厚度约为 0.7 nm 的 MX₂ 型化合物, 多层 TMDCs 之间通过较弱的范德华力堆垛。常见的 2H 相单层 TMDCs 是一种 1~2 eV 左右直接带隙的半导体材料。随着层数的增加, TMDCs 会转变为间接带隙, 且带隙逐渐减小^[12-16]。二维 TMDCs 表现出许多新奇物理特性: 如高达数百 meV 的激子结合能决定了其由激子主导的光学性质^[6, 9, 17], 存在带电激子(三子)^[18-20]、双激子^[21, 22]、带电激子-激子^[23]复合物等多体相互作用; 由于中心反演对称性破缺, 产生了较大的二阶非线性极化率^[24-26], 是良好的二维非线性材料; 动量空间中不等价的 K 和 K' 点使得它们表现出可观测和可操控的能谷自由度^[27-29], 成为研究能谷电子学的理想平台; 将不同的 TMDCs 进行堆叠可形成范德华异质结, 层间激子的跃迁拓展了光谱范围^[30-31], 还出现了摩尔激子等新的调控手段^[32-34]。相较于零带隙的石墨烯, TMDCs 用于场效应管中可获得更高的开关比^[35-36], 在光探测器^[37-38]、光发射二极管^[37, 39-40]、纳米激光

器^[41-44]中也具有更广阔的应用前景。相较于极易氧化的黑磷^[45-46]、硒化铟^[47]等二维材料, 它在大气环境中能够保持相对稳定, 便于研究和应用。

二维材料的制备方法也在 10 年间有了快速发展, 积累了机械剥离(Mechanical Exfoliation, ME)^[1, 48-51]、液相剥离(Liquid Phase Exfoliation, LPE)^[52-54]、化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, CVD)^[55-57]、物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD)^[58-61]等多种制备方法。其中, ME 法得到的材料面积较小, 但质量相对较高, 常常被用于二维 TMDCs 基础物理性质的研究, 近些年人们也发展出了多种解理大面积 TMDCs 的方法^[48-50]。相比较来说, 可批量生产的 LPE、CVD 等方法更适合二维 TMDCs 的大规模制备和产业化应用。

各种方法制备的 TMDCs 中都存在着本征缺陷, 在二维尺度下, 缺陷对于材料性能有显著影响。一方面, 原子空位等缺陷能够在几个皮秒的时间内有效地捕获电子、空穴和激子, 将能量以非辐射复合的形式耗散^[62-66], 大大降低了材料的荧光量子效率(Photo Luminescence Quantum Yield, PLQY)^[12, 67], 也降低了载流子迁移率^[68]和扩散系数^[65], 对于光发射二极管、纳米激光器、场效应管和光电探测器等光电子器件产生不利影响。另一方面, 合理地产生和调控缺陷能够带来新的应用。如: 改变缺陷类型, 可以通过影响掺杂来调控 TMDCs 的多数载流子^[69-71], 适当提高金属接触处的缺陷密度以降低接触电阻^[72, 73], 从而有利于电学器件的调控; 缺陷产生的带间吸收可以在红外光电探测器中应用^[74]; 单层 WSe₂ 中的缺陷激子发光 g⁽²⁾ 值仅为 0.2, 是较为理想的单光子源^[75-77]; 激子被缺陷捕获后能谷间散射大大减弱, 谷极化寿命由原来的皮秒量级延长至微秒量级^[78-80], 为谷电子学的实际应用提供了可能。

因此,表征、理解二维材料中的缺陷及其动力学过程,合理地产生和调控缺陷密度对于高性能二维 TMDCs 光电子器件的设计、优化和应用具有十分重要的作用。本文首先介绍了二维过渡金属硫族化合物中存在的缺陷类型及缺陷在高分辨表征手段下的形貌。其次,讨论了缺陷的稳态光谱学和能带特征,追踪了抑制缺陷态发光的最新进展。随后,综述了基于瞬态吸收光谱、时间分辨荧光光谱、时间分辨光发射电子显微镜等时空探测手段研究缺陷相关的载流子捕获、辐射复合、非辐射复合、扩散、谷间散射等超快动力学过程的研究进展。最后,总结了缺陷对二维材料性能的重要影响,展望了二维材料缺陷工程的机遇和挑战。

2 二维过渡金属硫族化合物中的缺陷

2.1 缺陷的类型与形貌

二维 TMDCs 中的缺陷按照维度可以分为零维缺陷(空位、取代原子、隙位原子等)和一维缺陷(线缺陷、晶界等)。这里重点讨论的是对单晶 TMDCs 光学性质影响最大的零维缺陷,其他缺陷类型及影响可查阅相关的综述^[81-84]。图 1 展示了二维 TMDCs 中常见点缺陷的高分辨形貌^[85]。图 1(a)~1(f)(彩图见期刊电子版)中,利用扫描透射电子显微镜-环形暗场成像(Scanning Transmission Electron Microscope Annular Dark Field, STEM-ADF)技术,可以清晰地分辨 CVD 生长的单层 MoS₂ 中 6 种常见的点缺陷。分别是单 S 原子空位(V_S)、双 S 原子空位(V_{S2})、Mo 原子取代两个 S 原子(MoS₂)、Mo 原子和三个相邻 S 原子组成的多原子空位(V_{MoS3})、Mo 原子和六个相邻 S 原子组成的多原子空位(V_{MoS6})、以及两个 S 原子取代 Mo 原子(S₂Mo)。MoS₂ 中单个 Mo 原子的缺失是能量不稳定的,会继续丢失原子而形成 V_{MoS3} 和 V_{MoS6} 两种缺陷^[81]。

TMDCs 中的本征缺陷类型和密度与材料生长和制备过程有较大关系,一般来说,相较于 CVD 法,采用 ME 法从块体材料解理得到的二维材料具有更低的缺陷密度。TMDCs 中的缺陷类型和缺陷密度还与材料的种类有关,图 1(g)~1(j)

(彩图见期刊电子版)展示了利用扫描隧道显微镜(Scanning Transmission Microscope, STM)对新剥离的 WS₂、MoS₂、WSe₂、MoSe₂ 中的缺陷类型和密度的表征^[86]。其中,深蓝色的点代表原子缺失或存在受体杂质,亮黄色的点代表存在给体杂质。可以看到,MoS₂ 中的缺陷密度远远高于 WS₂,这也解释了为何未经处理的 MoS₂ 的 PLQY 非常低。WS₂ 中同时具有给体和受体两种缺陷类型,且缺陷密度较低。与其不同的是,硒化物中的缺陷以给体为主,且 WSe₂ 中的缺陷密度远高于 MoSe₂。

对于 MoS₂, ME 法和 CVD 法得到的材料,主要的缺陷类型是 V_S, 而 PVD 法得到的样品中的缺陷类型主要是 MoS₂^[87]。基于 STM 的研究发现使用 CVD 法生长出的单层 WS₂ 中的缺陷以 O 原子取代 S 原子(O_S)为主,而高温(~600 °C)高真空退火可以产生 V_S 缺陷^[88]。这一现象值得注意,因为在制备异质结样品时,往往需要通过真空退火来增强层间接触^[89],这个过程可能会在材料中引入新的缺陷,因此在退火时需要注意温度不宜过高(<250 °C)。

虽然相较于容易氧化的黑磷^[45, 46], TMDCs 具有更好的空气稳定性,但在空气中长时间暴露依然会引起缺陷的增多和形貌的变化。通过对比 CVD 方法新生长的 MoS₂(图 1(k), 彩图见期刊电子版)及其在大气中放置 8 个月后(图 1(l), 彩图见期刊电子版)的光学显微镜照片可以看到,长期存放的 MoS₂ 表面不再光滑均匀,且边缘处形貌改变更大^[90]。使用 STM 在微观尺度能够清晰地看到 MoS₂ 在大气中放置 1 年后的缺陷明显增多,且缺陷以 O_S 类型为主^[91]。与此不同的是,放置 1 年后的 MoSe₂ 表面缺陷密度并没有明显增加^[91]。基于密度泛函理论(Density Function Theory, DFT)解释了这一现象^[91], MoS₂ 与氧气反应后体系的能量降低,而 MoSe₂ 与氧气反应后体系的能量升高,所以 MoS₂ 在空气中更容易被氧化。在实际应用中,可以使用六方氮化硼(hexagonal Boron Nitride, hBN)包裹 TMDCs, 以增强其空气稳定性。

图 1(m-t)(彩图见期刊电子版)展示了基于 STM 和非接触式原子力显微镜(Atomic Force Mi-

roscope, AFM)对 WS_2 中单个 O_S 和 V_S 缺陷的研究^[88]。在高分辨形貌中可以看到, 单层 TMDCs 的三层原子中的上层或下层缺陷的形貌有所不同。他们利用扫描透射电子能谱发现 V_S 缺陷会

在带间引入由于自旋轨道耦合引起的两个分立的能级^[88], 而 O_S 缺陷却不会引入缺陷能级^[92, 93]。此外, Cr 原子取代 W 原子(Cr_W)和难以确认来源的带电缺陷也会引入带间能级^[93, 94]。

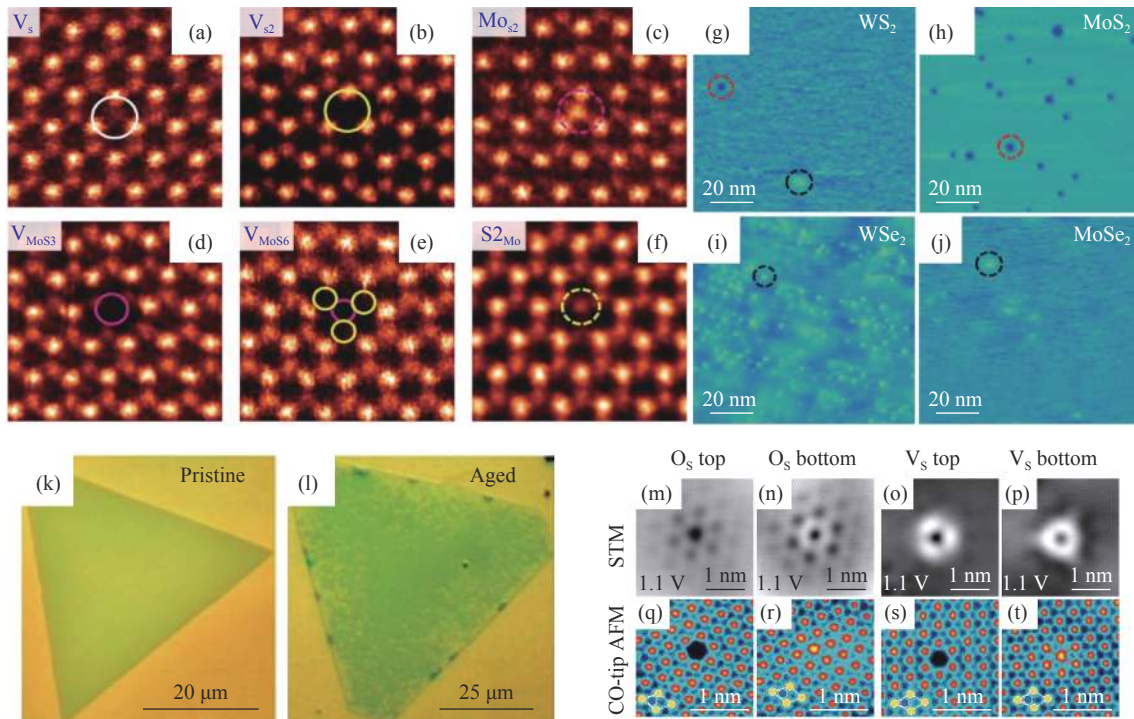


图 1 二维 TMDCs 中点缺陷的高分辨表征。(a-f) STEM-ADF 对 MoS_2 中 6 种点缺陷的表征^[85]; (g-j) 4 种常见的 TMDCs 材料中缺陷的 STM 表征, 深蓝色的点代表原子缺失或存在受体杂质, 亮黄色的点代表存在给体杂质^[86]; (k) 新制备的 MoS_2 与 (l) 在大气中放置 8 个月后的光学显微镜照片的对比^[90]; (m-t) 超高分辨 STM 和非接触式 AFM 对 WS_2 中点缺陷的表征^[88]

Fig. 1 High resolution characterization of point defects in 2D TMDCs. (a-f) STEM-ADF characterization of six kinds of point defect in MoS_2 ^[85]; (g-j) STM characterization of defects in four common TMDCs materials, where dark blue points represent atom defects or receptor impurities, bright yellow points represent donor impurities^[86]; comparison of optical microscope pictures between (k) fresh MoS_2 and (l) fresh MoS_2 after 8 months of atmospheric exposure^[90]; (m-t) ultra-high resolution STM and non-contact AFM characterization of point defects in WS_2 ^[88]

2.2 缺陷的可控产生与应用

缺陷带来的影响并不总是负面的, 精确地控制缺陷的产生不仅有利于理解缺陷的作用, 更有利于通过调控缺陷实现新的功能, 如改变主要载流子类型^[69-71], 降低接触电阻^[72, 73], 增强电荷存储性能^[95], 探测红外光^[74]等, 这种新的调控手段被称为缺陷工程^[83, 84, 96]。

图 2(彩图见期刊电子版)为缺陷的稳态光谱。图 2(a)为使用电子束、等离子体、紫外光等粒子束照射表面在 TMDCs 中可控地产生缺陷。TMDCs 材料对电子敏感, 在使用透射电子

显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 表征样品时, 即使使用 60 keV 的较低加速电压, 也可以观察到点缺陷的产生和扩大^[97], 但这也意味着可以利用电子束曝光等技术定位定量地产生缺陷^[68, 78, 98-100]。2016 年, 倪振华课题组通过使用电子束照射 WSe_2 证实了缺陷是限制二维 TMDCs 场效应管载流子迁移率的重要因素^[68]。2018 年, Galan Moody 课题组使用电子束照射单层 WSe_2 , 发现缺陷态发光的谷极化寿命长达微秒量级, 表明了缺陷可能是谷电子学器件中的重要媒介^[78]。

强度较弱的紫外光(5~6 eV, 30 mW/cm²)即可以在 TMDCs 中引入缺陷^[64, 70]。2020 年, Sang-Soo Chee 等人在氩气和氩气/氧气混合环境中分别对 MoS₂ 进行紫外光照射, 可控地产生了 V_S 和 O_S 缺陷, 使得 MoS₂ 分别发生了 N 型和 P 型掺杂^[70]。

使用离子束轰击也是常用的在 TMDCs 中产生缺陷的方法^[65, 101-104]。2018 年, 天津大学的胡晓东课题组使用 N₂O 等离子体轰击 WSe₂, 使得其与金属电极之间的接触电阻从 1.0 GΩ μm 下降 5 个数量级到了 28.4 kΩ μm^[73]。2020 年, 中国科学院物理研究所时东霞课题组报道了使用氩等离子体轰击后的 MoS₂ 可用作电荷存储器件, 具有~1 毫秒的写入/擦除速度, 且具有超过 1000 次循环的良好耐久性^[105]。

此外, 缺陷态的发光还可作为量子光源。2015 年 3 个课题组同时报道了单层 WSe₂ 中缺陷态发光窄峰具有反聚束效应, 这在二维量子光学器件中有潜在的应用前景^[75-77]。可见, 缺陷对于二维 TMDCs 光电器件是一把双刃剑, 合理地调控和利用缺陷给未来的应用带来了更多可能。

3 缺陷的稳态光谱学研究

3.1 束缚态激子光谱特点

点缺陷会在 TMDCs 的带隙中引入带间能级, 从而影响材料的光学性质^[79, 106, 107]。当光激发出激子后, 激子会迅速被材料中的缺陷所捕获, 形成束缚态激子, 如果体系可以发生辐射复合, 则以低于激子辐射跃迁的能量发光。室温的近场光谱扫描成像中可以看到束缚态激子的发光高度局域在缺陷周围^[108]。然而在远场光谱测量中, 由于激光光斑较大, 样品的缺陷密度较低, 缺陷与激子的结合能较小, 在室温下一般观察不到明显的束缚态激子的发光^[106, 109]。但是通过利用上一章中所述的方法, 可以人工产生缺陷来研究束缚态激子。2017 年, 东南大学的倪振华课题组利用氩离子和电子束轰击单层 WSe₂, 研究了束缚态激子的荧光性质^[103]。如图 2(b) 所示, 在 83 K 下本征的单层 WSe₂ 中可以观察到 1.7 eV 左右的激子和带电激子主导的发光, 而随

着氩离子轰击样品时间的延长, 在低能方向 1.3 eV 和 1.6 eV 左右的两个缺陷态发光的宽峰逐渐增强。图 2(c) 可以看到由电子束和氩等离子体轰击得到的两个缺陷态发光峰的占比不同, 电子束轰击后产生了更多的 1.6 eV 左右的缺陷态激子, 而氩等离子体轰击产生的 1.3 eV 左右的束缚态激子比例更多。这可能是由于电子束倾向于产生 V_S 等带边较近的缺陷, 而氩等离子体轰击产生了 V_{MoS6} 等多原子缺陷, 而这些缺陷具有较深的缺陷能级^[106, 107]。

在低温和低激发功率下, 本征的 TMDCs 中也可以观察到束缚态激子主导的发光, 这一现象在单层 MoS₂^[109-114], WS₂^[108, 110-112, 115-118], WSe₂^[106, 111], MoSe₂^[119] 中都被观察到。2020 年, Kyrylo Greben 等人研究了 MoS₂ 内源性和外源性缺陷态激子的发光^[110]。图 2(d) 的上图展示了在 7 K 低温, 150 nW 低激发功率下, 单层 MoS₂ 的光谱随栅压的变化。可以看到, 在栅压为 -80 V 至 0 V 时, 1.9 eV 左右激子和带电激子的发光被极大地抑制, 光谱被低能量的宽峰主导, 而当栅压为 0 V 至 +80 V 时, 宽峰随电压增加逐渐减弱, 带电激子的发光变强。图 2(d) 的中图展示了光谱的激发功率依赖关系, 随着激发功率增加, 束缚态激子的发光逐渐饱和, 激子和带电激子的发光逐渐显现。对荧光强度 (I) 和激发功率 (P) 使用指数关系 $I \sim P^k$ 进行拟合时, 缺陷态激子的 k 小于 1, 而激子和带电激子的 k 约等于 1。图 2(d) 的下图展示了光谱的温度依赖关系, 随着温度的升高, 束缚态激子的发光迅速减弱。

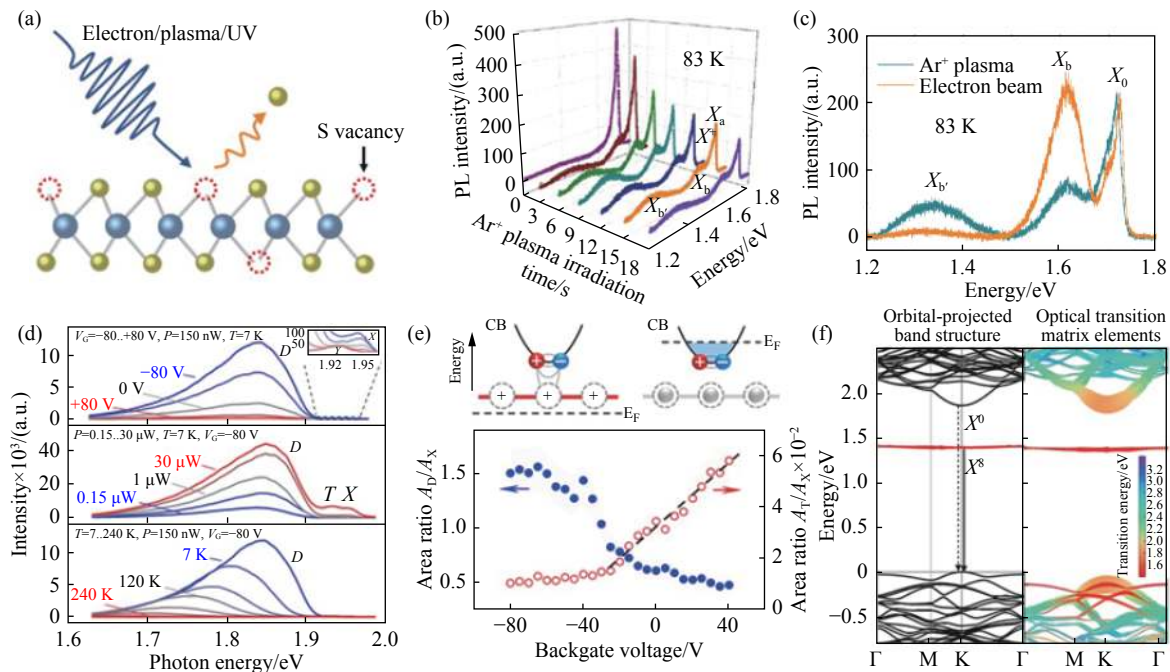
事实上, TMDCs 中缺陷态发光的来源一直在争论之中, 人们一直尝试将缺陷结构与其对应的发光光谱联系起来。图 2(e) 的上图展示了一种可能的模型, Kyrylo Greben 等人认为在 MoS₂ 中存在带正电的给体, 并在靠近导带的下方引入了带间能级^[110]。这种给体可能由材料本征的性质决定, 也可能与表面吸附的杂质分子有关。当费米能级位于带间能级之下(栅压为负)时, 激子倾向于与带正电的给体能级结合, 形成束缚态激子后由带间能级向下跃迁发出低能量的荧光。而当费米能级位于带间能级之上(栅压为正)时, 带正电的给体能级被电子中和, 激子不易被缺陷

捕获, 激子直接辐射复合发出的荧光占主导。由图 2(e) 的下图可以看到, 随着栅压从负变为正, 缺陷态激子的发光强度与激子发光强度之比下降, 与此伴随着带电激子的发光强度与激子的发光强度之比上升。两者变化速度的拐点大约在 -25 V, 说明导带底的位置位于栅压为 -25 V 时的费米能级处。

一个在 TMDCs 中普遍存在且令人困惑的现象是, 束缚态激子的热活化能 (~ 30 meV) 通常都远低于结合能 (带边激子能量与束缚态激子能量之差, ~ 300 meV) [106, 110, 111, 115], 上述的模型并不能很好地解释束缚态激子发光的温度依赖。2017 年, Victor Carozo 等人提出了一种可能的模型来进行解释 [115], 他们认为 WS_2 中的 V_S 缺陷会在导带底以下 300 meV 处产生占据有电子的缺陷态能级, 激子与 V_S 缺陷的结合能约为 30 meV。在低温下, 激子被缺陷态束缚, 发光主要来自于缺陷态能级中的电子与自由空穴之间的跃迁。如图 2(f) 所示, 基于 DFT 的计算表明这种跃迁是被允许的。在高温下, 30 meV 的势阱不足以束缚激子, 因此自由激子的发光占据主导。在另一项研究中, 缺陷态的发光还被归因于电中性或带电的给体和受体与激子形成的束缚对 [112]。然而这些模型都没有被最终证实, 仍然需要进一步的研究。

利用拉曼光谱也可以表征 TMDCs 中的缺陷 [120-125], 如图 2(g) 所示, 随着离子束辐照强度的增加, MoS_2 拉曼光谱的 A'_1 峰和 E' 峰首先向高波数方向移动 [120], 这种移动可能是由于缺陷的形成引发的应力效应。继续增大辐照强度, A'_1 峰继续蓝移而 E' 峰出现红移, 且都出现了明显的展宽, 这些效应与 Mo-S 键的断裂有关。另一个明显的特征是, 如图 2(h) 所示, 随着辐照强度的增加, 在 227 cm^{-1} 处 LA(M) 峰逐渐增强, 该模式与材料的无序程度有关, 反映了缺陷密度的上升 (图 2(h))。对于其他材料, 拉曼光谱特征峰随缺陷密度的变化会有所不同。

基于二维 TMDCs 的电致发光 (Electro Luminescence, EL) 也是人们研究的热点 [40, 126, 127], 二维 EL 器件有多种不同的结构, 如在 TMDCs 的两端加相反栅压形成 PN 结 [128]; 使用石墨烯作为电极, hBN 作为绝缘层构成隧穿量子阱结构 [39]; 两种 TMDCs 组成范德华异质的层间激子发光结构 [129] 等。在这些结构中, 缺陷的存在都会使得电极注入的自由载流子被捕获, 带边激子的量子效率被降低。但同时, 随着与缺陷态相关的窄半高宽荧光峰被证实具有量子光源的特性 [75-77], 基于 EL 的二维量子光源无疑在实际应用中具有更重要的作用。图 2(i) 展示了单层 WSe_2 中缺陷的 EL 光谱, 其半高宽只有 300 μeV [130], 这些 EL 的窄峰也已被证实具有量子光源的反聚束效应 [131, 132]。



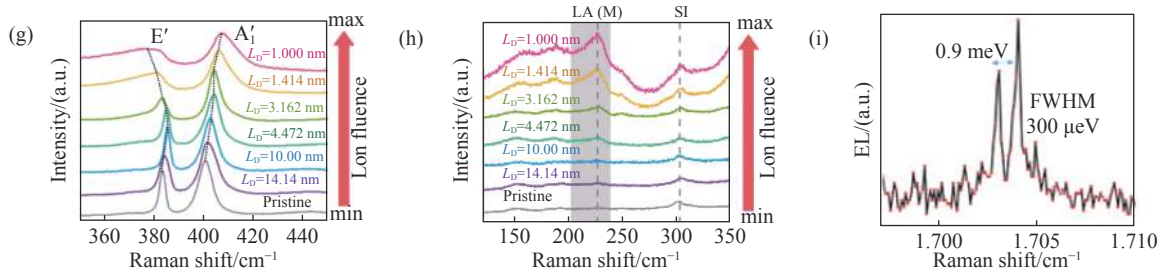


图 2 缺陷的稳态光谱学研究。(a)电子束、等离子体、紫外光可以在 TMDCs 中产生缺陷;(b)单层 WSe₂ 随氩等离子体处理时间变化的荧光光谱^[103];(c)使用氩等离子体和电子束处理单层 WSe₂ 后的荧光光谱^[103];(d)单层 MoS₂ 随电压(上图)、泵浦功率(中图)、温度(下图)改变的荧光光谱^[110];(e)缺陷捕获激子的模型(上图),束缚态激子/激子发光占比(左侧坐标轴)与带电激子/激子发光占比(右侧坐标轴)随栅压的变化(下图)^[110];(f)DFT 计算得到的存在缺陷的 WS₂ 的能带结构(左图)和跃迁偶极矩(右图)^[115];(g)(h)随着离子束处理强度增加,单层 MoS₂ 拉曼光谱的变化^[120];(i)单层 WSe₂ 中缺陷的 EL 光谱^[130]

Fig. 2 Steady state spectroscopic studies of defects. (a) The defects can be produced in TMDCs by electron beam, plasma and ultraviolet irradiation; (b) fluorescence spectrum of monolayer WSe₂ as it changes with varying argon plasma treatment^[103]; (c) fluorescence spectrum of monolayer WSe₂ after argon plasma and electron beam treatment^[103]; (d) fluorescence spectrum of monolayer MoS₂ as it changes with voltage (above), pump power (center) and temperature (below)^[110]; (e) defect capture exciton model (above), the bound exciton/exciton PL intensity ratio (left axis) and the trion/exciton PL intensity ratio (right axis) vary with the gate voltage (below)^[110]; (f) band structure (left) and the transition dipole moment (right) of defected monolayer WS₂ calculated by DFT^[115]; (g)(h) Raman spectrum of monolayer MoS₂ with respect to ion beam treatment intensity^[120]; (i) electroluminescence spectra of defects in monolayer WSe₂^[130]

使用高分辨 STM 可以对单个缺陷的电致隧穿发光光谱进行研究^[133], STM 金属针尖的电子隧穿到单层 WS₂ 中单个 V_S 缺陷能级时产生的电致发光光谱有两个分立的缺陷态,这与理论上预测 WS₂ 的 V_S 缺陷具有两个由自旋轨道劈裂产生的分立能级的结果吻合^[88]。总的来说,尽管对缺陷态发光来源等问题还存在许多争论,人们对缺陷态的认识在逐步提高。未来结合 STM 等高分辨手段,有望对缺陷态发光的来源做更清晰的辨认,从而特定地抑制或产生某种缺陷来实现光电器件所需的要求。

3.2 缺陷态发光的抑制

由于缺陷的存在,本征的单层 TMDCs 的 PLQY 处在较低水平,如本征的单层 MoS₂ 的量子产率低至 0.6%^[67]。2015 年, Amani 等人报道了利用有机“超级酸”(双三氟甲基磺酰亚胺, TFSI)处理,将 MoS₂ 在低泵浦功率下的 PLQY 提升至接近 100%, 荧光强度提升了两个数量级以上^[67]。如图 3(a)、3(b)(彩图见期刊电子版)所示, Hyun-gjin Kim 等人还发现使用含氟聚合物进行封装可进一步提高“超级酸”处理的稳定性且不改变

其对 PLQY 的提升效果^[134]。经过处理后,激子的荧光寿命由 100 ps 延长到了约 10 ns。基于变温时间分辨荧光光谱的研究认为,“超级酸”的引入并没有完美地修复 MoS₂ 中的缺陷,激子仍然会被缺陷捕获,但“超级酸”可能抑制了缺陷捕获后的非辐射复合过程。由于缺陷态的辐射复合速度极慢,处在缺陷态的激子能够被“储存”起来,持续但缓慢地脱离缺陷捕获而发出带边激子的荧光^[135]。然而这种处理方法只适用于硫系的 TMDCs (WS₂, MoS₂), 而对硒系 (WSe₂, MoSe₂) 反而会降低 PLQY^[86]。2020 年, Akshay Rao 课题组发展了一种钝化剂和“超级酸”两步处理的方法,可以大幅度提高硫系 TMDCs 的 PLQY, 而迁移率未发生明显的变化^[136]。使用油酸物质处理 WS₂ 也有类似的效果,且能够提高材料的载流子迁移率^[137]。

对于硒系 TMDCs 进行化学处理的研究相对较少。2016 年, Hau-Vei Han 等人报道了使用氢溴酸 (HBr) 处理 CVD 生长的单层 MoSe₂ 后,其荧光强度提升了超过 30 倍^[138]。他们认为这种提高来自于 HBr 产生的 P 型掺杂降低了 MoSe₂ 中电

子的掺杂浓度,且对缺陷发生了填补作用。2020年, Akshay Rao 课题组发现使用油酸处理 MoSe_2 可以将其荧光强度提高 58 倍,该提升效果被猜测为油酸分子对缺陷的钝化效果^[139]。2019年, Hyungjin Kim 等人使用丙酮处理生长在石英衬底上的单层 WSe_2 可以将其与衬底解耦合,应力效应的减弱使得 WSe_2 表现出更好的直接带隙特性,将 WSe_2 的 PLQY 提升至了 60%,为文献报道的最高水平^[140]。

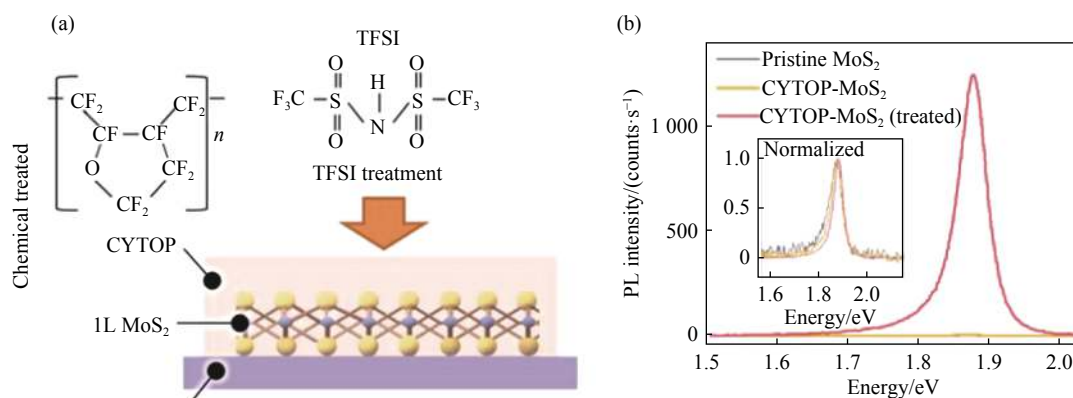
2019年, Lien 等人发现通过静电掺杂控制 MoS_2 和 WS_2 的费米能级也可以将 PLQY 提升至接近 100%^[141]。如图 3(c)(彩图见期刊电子版)所示,调节背栅电压可以控制材料中的电子感生或耗尽^[142],图 3(d)(彩图见期刊电子版)中可以看到不同的栅压下单层 MoS_2 的 PLQY 有极大差异^[142]。这一结果可以用载流子密度相关的激子、带电激子、双激子的辐射复合速率模型来进行解释。当栅压为 -20 V 时,激子的辐射复合占据主导,其他的辐射复合和非辐射复合通道被抑制,因此表现出了较高的量子产率($75\% \pm 10\%$)。这种方法仅适用于本征状态下表现出 N 型掺杂的 MoS_2 和 WS_2 ,而不适用于本征状态下几乎无掺杂的 WSe_2 和 MoSe_2 。此前,使用离子液体提高 MoS_2 PLQY 的原理也与此相似^[143]。使用化学修饰和静电掺杂将 TMDCs 的量子效率提升至接近 100% 的实验都说明了 TMDCs 中的缺陷与传统的无机半导体的缺陷有所不同。在传统的无机半导体中,即使是少量的缺陷也会对光致发光产生不利影响。而在 TMDCs 中,在特定的掺杂条件下,激子辐射复合对缺陷并不敏感。使用静电掺杂来提高 PLQY

避免了化学处理带来的不稳定因素,也更有利于器件集成后的电学调控^[141]。

使用激光照射 TMDCs 的表面也可以提升荧光强度,这种提升主要与光催化的氧气吸附作用有关^[144, 145](如图 3(e),彩图见期刊电子版)。Hye Min Oh 等人研究发现激光照射 MoS_2 的表面后发生的变化分为三个阶段^[146]: (1)初始阶段缓慢的光氧化,氧气的物理吸附使 MoS_2 去掺杂,荧光强度逐渐增加; (2)快速光氧化,氧气发生化学吸附, O 原子填补了 S 空位,使 V_S 缺陷减少,导致荧光强度突然增加; (3)长时间光照使 TMDCs 产生了新的缺陷从而引发了光猝灭,荧光强度逐渐降低。

由于二维材料具有极高的比表面积,极易吸附空气中的各类杂质,造成材料性能的下降。对于长期放置的 TMDCs,激光照射可以去除表面吸附的杂质,增强其荧光^[90, 147],如图 3(f)(彩图见期刊电子版)所示。另一方面,缺陷的存在抑制了激子-激子湮灭,使得高功率下荧光强度下降的程度减少^[148]。利用上述这些特性,可以利用激光在单层 TMDCs 上刻画出特定的荧光图案^[147, 149, 150]。可见,激光照射处理可以增强 TMDCs 的发光,但需要合理地控制辐照的剂量与时间。

此外,合理地控制 CVD 方法的生长气氛也可以减少缺陷,如在钼源 MnO_3 中掺入少量 NaCl 可以使单层 MoS_2 的荧光强度增强两个数量级^[151]。对已经制备完成的样品在 H_2S 气体中退火可以对 MoS_2 ^[91] 和 WS_2 ^[152] 中的点缺陷进行修补,大大降低缺陷密度。



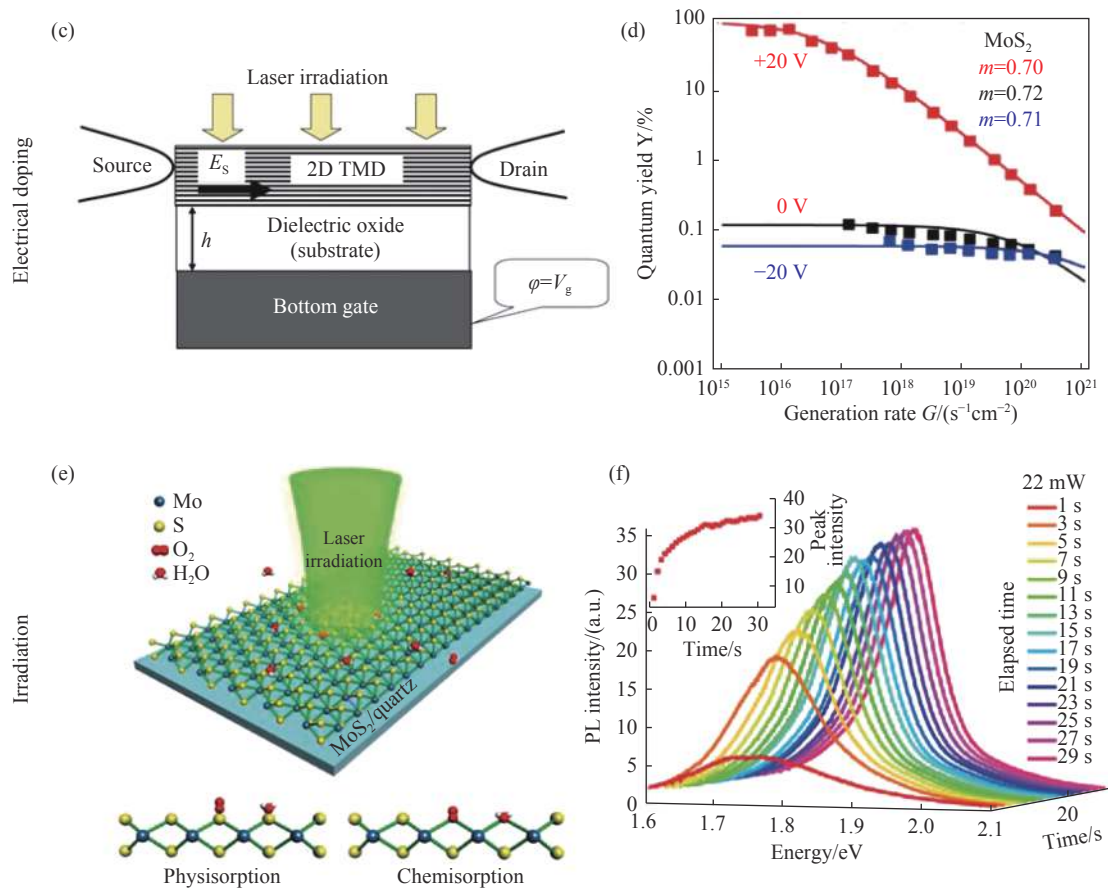


图 3 缺陷态发光的抑制。(a)使用“超级酸”处理单层 MoS₂ 并使用含氟聚合物进行封装^[134]；(b)使用“超级酸”处理单层 MoS₂ 前后的荧光光谱^[134]；(c)使用静电掺杂调节单层 MoS₂ 的 PLQY 的器件结构和原理图^[142]；(d)改变栅压和泵浦功率时 MoS₂ 的 PLQY 的变化^[142]；(e)使用激光照射处理 MoS₂ 的示意图(上图)和发生的氧气物理吸附与化学吸附(下图)^[146]；(f)对久置的 MoS₂ 进行激光照射时荧光光谱随照射时间的变化^[147]

Fig. 3 Suppression of defect state luminescence. (a) Treating the monolayer MoS₂ with "super acid" and encapsulating it with CYTOP^[134]; (b) fluorescence spectrum before and after treatment^[134]; (c) device structure and schematic diagram of PLQY tuning of the monolayer MoS₂ through electrostatic doping^[142]; (d) PLQY of monolayer MoS₂ changes with the gate voltage and pump power^[142]; (e) schematic diagram of the MoS₂ treated by laser irradiation (above) and occurred oxygen physisorption and chemisorption (below)^[146]; (f) fluorescence spectrum of aged MoS₂ changing with time irradiated by laser^[147]

总之,使用化学处理、电学掺杂等方法,人们已经能够有效抑制缺陷态激子的发光并大幅提高单层 TMDCs 的 PLQY。然而目前这些研究仍主要局限于材料本身的物理机制,缺少与器件结合的应用研究。通过将 PLQY 提高后的 TMDCs 集成进光学微腔,非辐射损耗的下降可以大幅降低 TMDCs 纳米激光器的激射阈值,有望实现微腔中激子极化激元的玻色-爱因斯坦凝聚。在光电集成方面,PLQY 的提高可以提升 TMDCs 光电探测器的响应速度,也可以获得更高亮度的二维电致光发射器件。

4 缺陷相关动力学研究

TMDCs 中的缺陷能够在几个皮秒内有效地捕获自由载流子,将绝大部分能量以非辐射复合的形式耗散。因此,理解缺陷捕获和缺陷态激子复合的动力学是一项重要的研究课题。当光激发出 TMDCs 中的载流子后,载流子将经历一系列的动力学过程,缺陷的存在使这一过程变得更加复杂。图 4(a)(彩图见期刊电子版)展示了 TMDCs 中的主要载流子动力学过程。一束能量高于 TMDCs 带隙的脉冲激光将材料中的电子从价带激发到导带,并在价带中留下空穴。这些非平

平衡态的载流子将通过碰撞的形式迅速达到费米-狄拉克分布, 这一过程被叫做“热化”, 时间小于 20 fs^[153]。此后载流子温度通过电子-声子散射等过程在 500 fs 内迅速降低^[153], 这一过程被称为“冷却”。在动量空间中, 电子发生能谷间的散射, 在导带达到最低的能量分布状态。由于二维材料具有极大的激子束缚能, 电子和空穴对在 300~500 fs 内迅速形成激子^[154]。此后, 激子会在 <10 ps

的时间内被缺陷捕获, 形成束缚态激子^[62, 63]。如图 4(b)(彩图见期刊电子版) 所示, 这一过程有俄歇散射和声子辅助两种因素共同发挥作用。在俄歇散射导致的缺陷捕获过程中, 电子被缺陷捕获释放的能量将其他的电子激发到了更高的能级。在声子辅助缺陷捕获过程中, 声子振动将带边到缺陷态的能量差耗散。

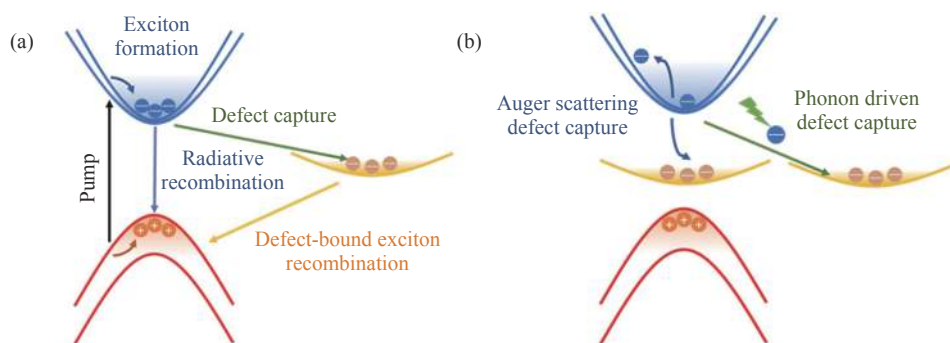


图 4 (a) TMDCs 中的载流子动力学和 (b) 缺陷捕获过程

Fig. 4 (a) Carrier dynamics and (b) defect capture process in TMDCs

未被缺陷捕获的激子可以通过辐射复合或非辐射复合两种方式回到基态。在较低的泵浦功率下, 激子以辐射复合发出荧光, 其荧光寿命在室温下为几十皮秒至纳秒量级^[155, 156]。被缺陷捕获后的激子仍然可以发出荧光, 但其荧光寿命大大延长^[157]。

事实上, 在载流子动力学的研究领域虽然已经取得了不少进展, 但许多过程及其时间尺度仍在争论之中。这是由于 TMDCs 复杂的动力学过程受缺陷密度和激发功率等因素共同影响, 且二维材料对外界环境高度敏感, 导致了不同实验中可能得到不同的实验结果。下面将着重讨论缺陷相关载流子动力学过程的研究进展, 并依据研究方法分为基于瞬态吸收光谱 (Transient Absorption Spectroscopy, TAS)、时间分辨荧光光谱 (Time Resolved Photoluminescence, TRPL)、时间分辨角分辨光电发射谱 (Time Resolved Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy, TR-ARPES) 和时间分辨光发射电子显微镜 (Time Resolved Photoemission Electron Microscopy, TR-PEEM) 的研究进行讨论。

4.1 基于瞬态吸收光谱的研究

瞬态吸收光谱用一束强度较强的泵浦光激发出初始载流子, 再用一束较弱探测光的透射或反射信号强度的改变来探测载流子变化, 通过控制两束光到达样品的时间延迟来获得不同时刻的样

品信息。其时间分辨精度可达飞秒量级, 能够有效地研究载流子动力学过程。一般泵浦光是使用带隙能量以上的激光以产生自由载流子, 而探测光可以使用近共振、近红外 (NIR)、太赫兹 (THz) 等不同的波段 (图 5(a), 彩图见期刊电子版), 以实现不同的动力学过程的探测。使用与激子态、或缺陷态能量近共振的光进行探测可以获得自由激子态或缺陷束缚激子态的占据情况。使用近红外波段的光可以对电子、空穴、激子的带内跃迁进行探测, 同时避免了产生共振时的非线性效应^[62]。太赫兹波段的光可以灵敏地探测自由载流子的分布, 其能量范围覆盖了激子带内跃迁和声子共振跃迁, 且可以提取出频率分辨的复电导率和复介电常数^[158]。

一般来说, 由于缺陷对载流子的捕获发生在皮秒量级, 对于这一过程的研究主要是基于瞬态吸收光谱进行的。2015 年, Haining Wang 课题组使用近红外的探测光研究了单层 MoS₂ 载流子被缺陷捕获的动力学过程^[62] (图 5(b), 彩图见期刊电子版)。他们发现单层 MoS₂ 的瞬态吸收的衰减可以用双指数函数拟合, 分别对应着缺陷对载流子的快通道和慢通道捕获。在 1~2 ps 内大部分电子和空穴被快通道缺陷捕获, 小部分激子也被慢通道缺陷捕获。当所有的快通道缺陷被完全

填满后,剩余的载流子被慢通道捕获,这一过程持续超过 100 ps(图 5(c),彩图见期刊电子版)。图 5(d)(彩图见期刊电子版)展示了 300 K 和 5 K 下归一化的瞬态吸收谱,可以看到两条曲线近乎重合。考虑到声子辅助缺陷捕获过程应当显著受晶格温度的影响,因此他们认为俄歇诱导的缺陷捕获占据了缺陷捕获过程的主导地位。

2019 年, Oleg V. Prezhdov 课题组基于太赫兹探测和时域第一性原理的模拟,在少层 MoTe_2 中缺陷捕获过程的研究中重新审视了这一问题,他们认为俄歇过程和声子散射在缺陷捕获过程中同样发挥着重要的作用^[63]。与上一实验不同,这项工作中研究的载流子浓度区间高于莫特相变,是自由电子和空穴被缺陷捕获的过程。一般来说,俄歇过程导致的寿命变短与载流子密度密切相关,然而在他们的实验中当泵浦功率提高两个量

级后载流子寿命仅缩短了 20%(图 5(e),彩图见期刊电子版),基于此他们认为声子的参与减弱了单独俄歇过程的影响,降低了缺陷捕获对载流子密度的依赖性。

缺陷对载流子的捕获与释放是一个动态过程。在超快捕获发生后,能够缓慢且持续地释放出被捕获的载流子。如图 5(f)(彩图见期刊电子版)所示,单层 MoSe_2 的太赫兹探测信号在 1~2 ps 内由负值变为正值^[159]。负值/正值代表了对太赫兹信号吸收的减少/增加,前一过程代表自由载流子被缺陷捕获,后一过程对应着缺陷持续释放出电子(700 ps)或空穴(52 ps)。在一项最新的工作中, Keji Lai 课题组发现 WS_2 缺陷释放载流子这一过程可持续长达 1 μs ^[160],从而持续提高材料的光电导性,这一特性有望在新型光电器件中发挥作用。

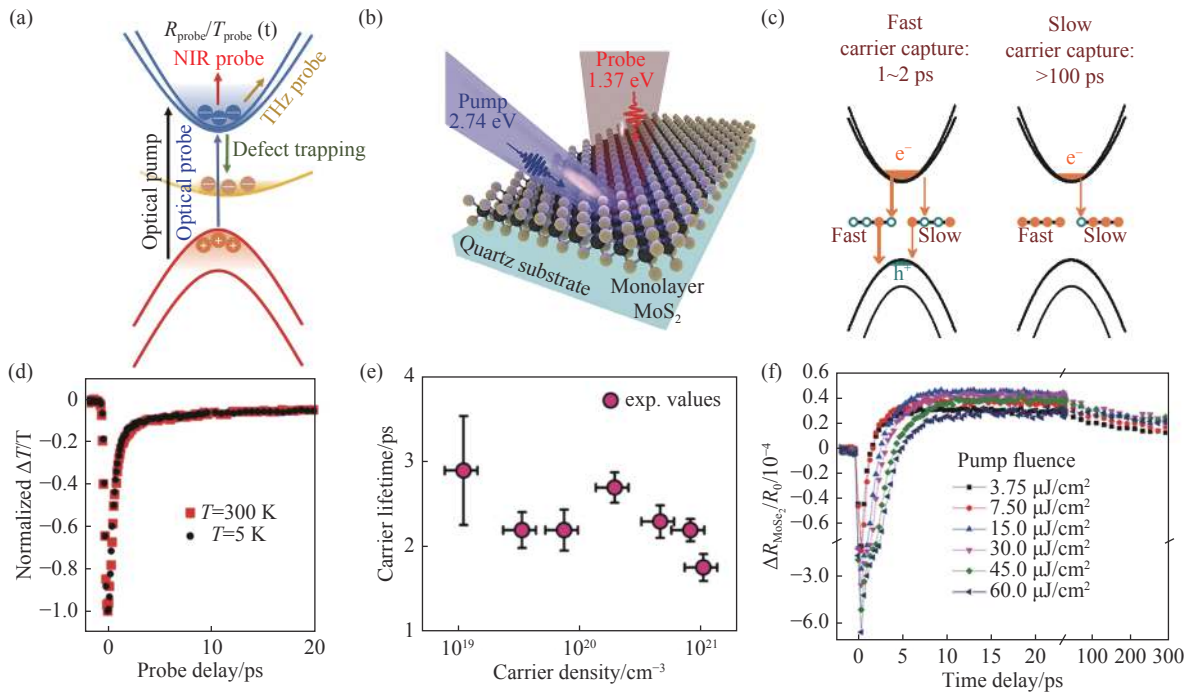


图 5 基于瞬态吸收光谱对 TMDCs 缺陷相关的载流子动力学的研究。(a)使用泵浦-探测方法对缺陷态进行探测的示意图; (b)泵浦光和探测光打在样品的相同位置,两束光通过位移台改变到达的时间差^[62]; (c)缺陷捕获载流子的快通道(左图)和慢通道(右图)的示意图^[62]; (d)不同温度下单层 MoS_2 对探测光的透射率随时间的变化^[62]; (e)不同功率下少层 MoTe_2 载流子寿命的变化^[63]; (f)不同功率下单层 MoSe_2 对探测光的反射率随时间的变化^[159]

Fig. 5 Studies on defect related carrier dynamics of TMDCs based on transient absorption spectroscopy. (a) Schematic diagram of detecting the defect state by using the pump-probe method; (b) pump light and the probe light illuminate the same position of the sample. The time difference of two light beams changing through optical path difference^[62]; (c) schematic diagram of the fast channel (left) and the slow channel (right) of the defect trapping process^[62]; (d) the transmittance of the monolayer MoS_2 to the probe light varying with time under different temperatures^[62]; (e) change of carrier lifetime of MoTe_2 at different pump powers^[63]; (f) change in reflectivity of the monolayer MoSe_2 with respect to time at different pump powers^[159]

4.2 基于时间分辨荧光光谱的研究

时间分辨荧光光谱 (TRPL) 是研究 TMDCs 辐射复合过程的有力手段, 可以使用单光子计数器或条纹相机来采集荧光信号。带边激子的辐射复合是产生荧光效率最有效的途径, 但当激子被

束缚态捕获后, 其荧光寿命大大延长 (图 6(a), 彩图见期刊电子版), 其内在机理仍然并不明确。通过对人为产生或抑制缺陷后的样品进行 TRPL 测量能够反应缺陷态激子的辐射复合过程的变化。

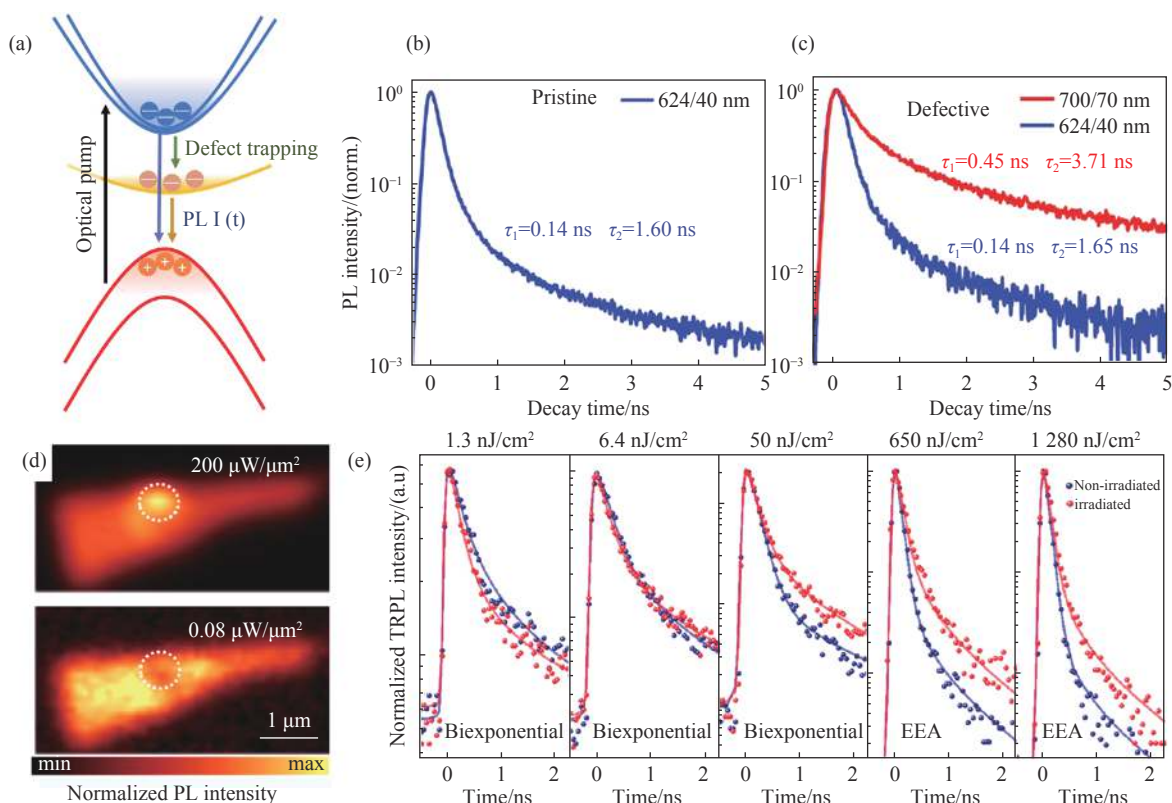


图 6 基于时间分辨荧光光谱对 TMDCs 缺陷相关的载流子动力学的研究。(a) 时间分辨荧光对缺陷态进行探测的原理图; (b) 本征 WS_2 自由激子的荧光衰减曲线^[157]; (c) 使用氩离子束轰击产生缺陷后 WS_2 的自由激子 (蓝线) 和束缚态激子 (红线) 的荧光衰减曲线^[157]; (d) 使用激光对单层 WS_2 进行预处理后 (圆圈区域), 高功率 (上图) 和低功率 (下图) 的荧光强度对比, 两张图中的强度都用各图的最高强度进行了归一化^[148]; (e) 单层 WS_2 的荧光在不同激发功率下的荧光衰减曲线, 蓝线为预先使用激光照射, 红色为未提前处理^[148]

Fig. 6 Studies of defect-related carrier dynamics in TMDCs using TRPL spectroscopy. (a) Schematic diagram of TRPL to detect the defect state; (b) PL decay curve of free exciton energy in pristine monolayer WS_2 ^[157]; (c) PL decay curves of the free exciton (blue line) and the bound exciton (red line) energy in the defective monolayer WS_2 after being irradiated by an argon ion beam^[157]; (d) comparison of the PL intensities of the monolayer WS_2 pretreated by laser (circle area) at a high pump power (above) and a low pump power (below)^[148]; (e) PL decay curve of the monolayer WS_2 under different excitation powers. The blue line represents the sample before being irradiated by laser, and the red line presents that not having been pretreated^[148]

2019 年, 清华大学雒建斌院士和刘大猛课题组通过使用氩离子束轰击单层 WS_2 产生缺陷并测量了荧光寿命的变化^[157]。从图 6(b)、6(c) (彩图见期刊电子版) 中可以看到本征和有缺陷的材料中带边激子的辐射复合 (蓝线) 几乎相同,

可以用双指数函数进行拟合。而束缚态激子的荧光寿命约是带边激子的三倍。

在低功率下, 当缺陷态被抑制后, TMDCs 的荧光寿命会大大延长。使用“超级酸”和静电掺杂将单层 MoS_2 的量子效率提升至接近 100%

后,激子的荧光寿命都由百皮秒延长到约 10 ns^[141]。随着功率的增加,“超级酸”处理和静电掺杂处理的样品由于俄歇效应导致荧光寿命下降的趋势保持一致。基于此,“超级酸”对 MoS₂ 发挥的作用被理解为产生了 P 型掺杂。与静电掺杂一样,PLQY 的提高可以使用载流子浓度依赖的辐射复合速率模型来解释^[141]。W. A. Tisdale 课题组还发现在 77 K 下,使用“超级酸”处理后的 MoS₂ 中的束缚态激子具有长达 4 μs 的荧光寿命^[135]。在条纹相机的图象中可以看到,束缚态激子宽峰的荧光寿命远远长于 A 激子,说明“超级酸”可能抑制了缺陷捕获后的非辐射复合过程,使得束缚态激子可以极慢的速度进行辐射复合。在室温下处于缺陷态的激子能够被释放出来,发出带边激子的荧光,提高了 MoS₂ 的 PLQY。

一个有趣的现象是,缺陷并不总是导致材料荧光强度的降低,在有些时候,缺陷的存在反而可以提高 PLQY^[148, 157]。这被归因于缺陷的存在抑制激子-激子湮灭这一非辐射复合过程。在二维材料中由于库伦屏蔽的减少,激子-激子湮灭会导致高功率下 TMDCs 的 PLQY 显著降低。由于激子-激子湮灭是两对激子在扩散过程中相遇发生的非辐射复合的过程,缺陷的存在阻碍激子的扩散从而降低了激子-激子湮灭的速率^[148]。提前使用激光照射产生缺陷后,在低激发功率下,处理过的区域比周围区域荧光强度弱(图 6(d)(彩图见期刊电子版)下图)。而在高激发功率下,处理过的地方比周围的荧光强度高(图 6(d)(彩图见期刊电子版)上图)。随着激发功率的增加,未被激光处理过的区域荧光衰减速率迅速加快,而使用激光处理产生缺陷的区域荧光衰减速率变化并不明显(图 6(e))。通过拟合得到本征区域的激子-激子湮灭速率是经过激光处理区域的三倍。

4.3 基于 TR-ARPES 和 TR-PEEM 的研究

角分辨光电子能谱仪(Angle-Resolved Photo-Electron Spectroscopy, ARPES)和光发射电子显微镜(Photoemission Electron Microscopy, PEEM)都是基于光电子发射的仪器。原理如图 7(a)(彩图见期刊电子版)所示,使用带隙能量以上的激光泵浦将电子从价带激发到导带,再利用极紫外光将处于导带的电子电离到真空态。这二者既有区别,又有联系。其中,ARPES 是直接测量能带结

构的实验手段,具备极高的能量和动量分辨本领(图 7(b),彩图见期刊电子版),但其空间分辨率一般较差,虽然目前已经发展出了采用微米量级小光斑照明的 μ-ARPES,甚至 nano-ARPES,但一般 ARPES 的分辨率很难到 1 μm 以下^[161, 162]。PEEM 则以电子显微成像的功能著称(图 7(c),彩图见期刊电子版),其极限空间分辨率可达 10 nm 以下^[163, 164],PEEM 也可以通过配备的能量分析仪和焦平面成像的功能,来实现能量和动量分辨,但其分辨本领和 ARPES 一般相差较远。二者都可以通过和超短脉冲泵浦-探测技术相结合实现时间分辨,组成时间分辨 ARPES(TR-ARPES)和时间分辨 PEEM(TR-PEEM)。由于二者都是直接观测光激发的载流子的动力学过程,和全光测量相比,在研究材料动力学方面具有一些独特的优点。另外,二者都是表面敏感的测量手段,因而适用于低维材料的研究。TR-ARPES 可以直接观测二维材料载流子在能量和动量空间的演化,已有研究报道所涉及的动力学过程包括载流子热化和冷却、俄歇过程、热电子转移、能带重整化、自旋和谷相关动力学等^[161, 162, 165-170]。TR-PEEM 在表面等离激元、传统半导体、钙钛矿和二维材料^[64, 171-174]等领域具有广泛应用。得益于其高空间分辨本领,TR-PEEM 适用于研究表面不均匀过程,如异质结电子转移、载流子扩散、电子局域、缺陷态捕获等^[64, 173, 174]。例如,近期日本冲绳科技大学院大学 K.M. Dani 课题组利用 PEEM 直接观测了钙钛矿薄膜离散的纳米级缺陷团簇及载流子捕获的动力学过程^[174]。

对于 TMDCs 缺陷相关的动力学过程,基于 TR-ARPES 和 TR-PEEM 的报道还比较少。在 2016 年, P. Hofmann 课题组采用 TR-ARPES 发现单层 MoS₂ 中的缺陷可以形成带隙内的中间态(in-gap states),使得激发光的光子能量小于带隙时也能产生从价带到导带的激发,并观察到光激发后费米面附近中间态布居的变化^[165]。同年, P. Hein 等人在研究 MoS₂ 体材料热电子动力学时,发现导带底电子皮秒量级的弛豫过程,考虑到 MoS₂ 样品的缺陷密度比较大,以及该过程的时间尺度与全光测量报道的缺陷捕获的比较接近,他们将该过程归于缺陷捕获的贡献(图 7(d)、

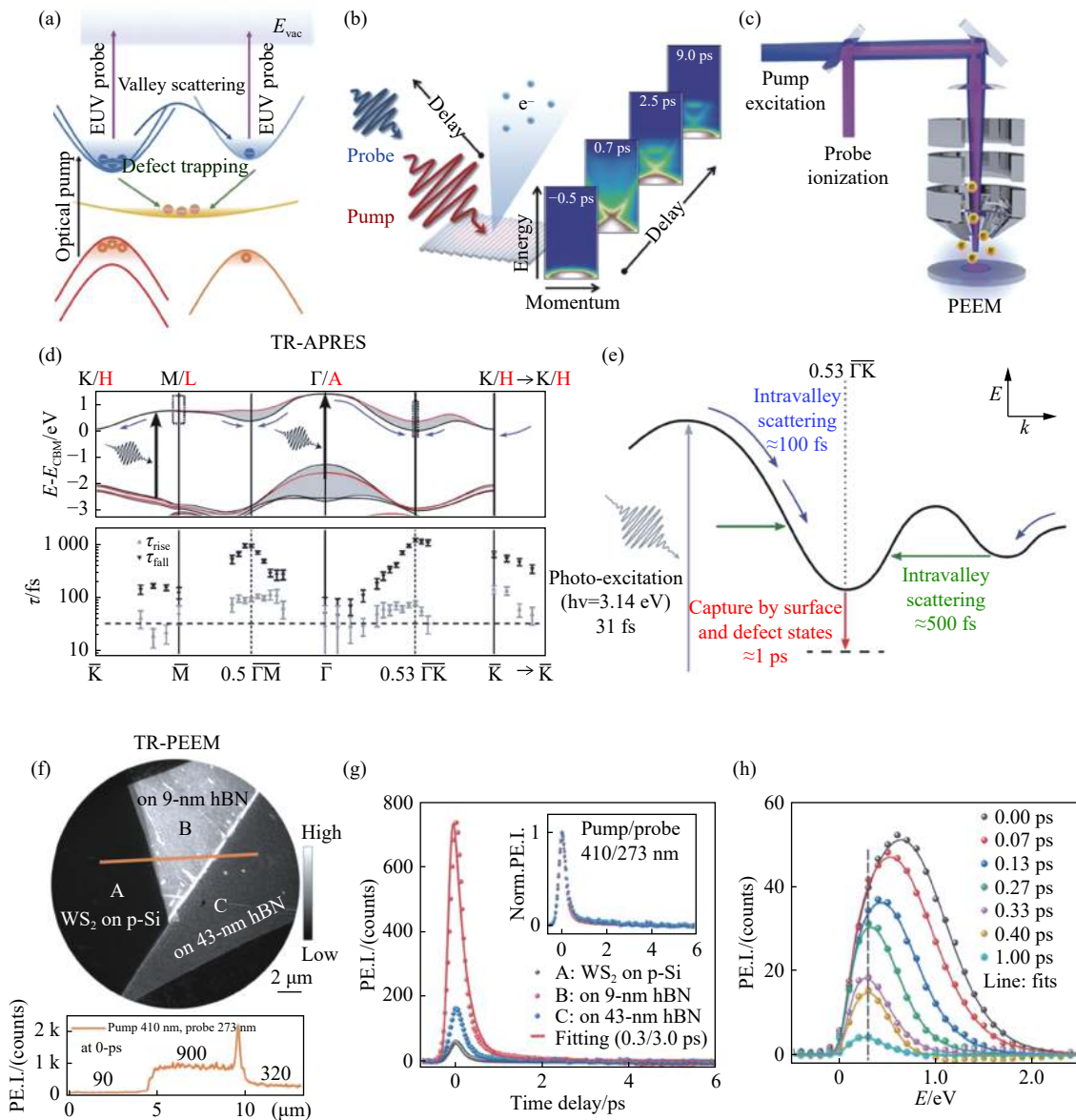


图 7 基于时间分辨 ARPES 和 PEEM 对 TMDCs 缺陷相关的载流子动力学的研究。(a) 时间分辨 ARPES 和 PEEM 对缺陷态进行探测的原理图; (b) 时间分辨 ARPES 对动量空间进行探测的原理图^[175]; (c) 时间分辨 PEEM 对样品表面光电电子成像的原理图^[64]; (d) 理论计算得到的 MoS₂ 的动量空间与探测的动量区域 (灰色阴影) (上图), 时间分辨 APRES 实验测得的动量空间不同位置光电子发射信号的上升和下降时间^[161]; (e) 脉冲光激发后 MoS₂ 动量空间谷间散射和缺陷捕获的示意图^[161]; (f) 泵浦探测零时刻 PEEM 对单层 WS₂ 的实空间成像 (上图), 三种覆盖单层 WS₂ 的不同区域的光电子发射信号强度 (下图)^[64]; (g) 三种区域光电子发射信号强度随时间的变化^[64]; (h) 光电子发射信号强度的能量分布随泵浦探测时间差的变化^[64]

Fig. 7 Study of defect related carrier dynamics in TMDCs based on time-resolved ARPES and PEEM. (a) Schematic diagram of time-resolved ARPES and PEEM for detecting the defect state; (b) schematic diagram of time-resolved ARPES for detecting momentum space^[175]; (c) schematic diagram of time-resolved PEEM for photoelectron imaging of the sample surface^[64]; (d) momentum space of the MoS₂ calculated by theoretically. The detectable momentum area (gray shadow) (above). Characteristic photo emission intensity rise times and fall times as a function of momentum (below)^[161]; (e) schematic diagram of intervalley scattering and defect trapping process of hot electrons in the momentum space of MoS₂ after being excited by optical pulse^[161]; (f) PEEM image of the WS₂ at a 0 ps time delay (above), photoelectron intensity along the yellow cross-cut line (below)^[64]; (g) photoelectron emission intensities as a function of the time delay in the three regions^[64]; (h) variation of energy distribution of photoelectron emission intensity at different pump-probe time delay^[64]

7(e), 彩图见期刊电子版)^[161]。2018年, Zhi-Heng Loh 课题组采用 TR-PEEM 研究了 CVD 生长的单层 WSe_2 样品超快动力学过程, 并归结为载流子冷却和激子-激子湮灭过程^[173]。他们还发现这两个过程的时间尺度在样品表面是不均匀的, 这种不均匀性可能与样品边缘结构错位、样品内部的电荷掺杂和缺陷的不均匀性有关。2020年, 北京大学龚旗煌院士团队在采用时间和能量分辨的 PEEM 研究单层 WS_2 时 (图 7(f), 彩图见期刊电子版), 发现衬底上的和悬空的单层 WS_2 都存在的两个时间尺度的超快动力学过程, 分别为 0.3 ps 和 3 ps 左右 (图 7(g), 彩图见期刊电子版)^[64]。通过能量分辨的 PEEM 测量, 可以直接观测到第一个过程与电子在导带的冷却相对应 (图 7(h), 彩图见期刊电子版)。第二个过程反映了电子在导带底的弛豫, 通过悬空的单层 WS_2 样品的 PEEM 测量, 并结合荧光光谱和拉曼光谱表征, 发现该过程与缺陷态有关, 其时间尺度也与全光测量的报道比较接近。研究发现缺陷态是由高真空环境下激光照射产生的, 缺陷相关动力学过程的时间尺度和激光照射的时间和光强都有关系, 光强越强, 相同时间内引入的缺陷越多, 导致缺陷捕获过程更快。实验排除了 WS_2 和衬底电子转移、激子-激子湮灭等过程的影响。他们推测缺陷是由于真空光照下 S 原子逃离表面形成的 V_S 缺陷。由于空位缺陷是纳米量级的局域缺陷, 所以一般的仪器很难直接观测微观的缺陷捕获的过程, 但是如果

人为引入较大的局域缺陷, 有望通过 TR-PEEM 等高空间分辨仪器直接观测微观的缺陷动力学过程。

5 缺陷对其他动力学过程的影响

5.1 载流子扩散中的缺陷捕获

缺陷对载流子的超快捕获使得其在空间上的扩散距离和扩散率都大大降低, 从而影响许多光电器件的性能。2019年, 清华大学雒建斌院士和刘大猛课题组定量地研究了使用氩离子束轰击单层 WS_2 产生缺陷后的载流子扩散性质的变化^[65]。相比于未经处理的样品, 经过脉冲激发后, 产生了缺陷的样品在 174 ps 内几乎没有发生扩散。通过控制氩离子束轰击的处理时间可以看到, 随着处理时间的延长即缺陷的增多, 载流子的扩散率逐渐下降^[65]。

使用“超级酸”处理的单层 MoS_2 虽然量子效率提升至接近 100%, 但其中的缺陷依然可以捕获载流子, 使扩散率降低。图 8(a) (彩图见期刊电子版) 展示了其荧光时间-空间分辨图象, 激子的扩散率低至 $0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。说明“超级酸”对 MoS_2 的处理无法提升 TMDCs 载流子扩散率^[176]。有研究指出, 油酸处理后单层 WS_2 的 PLQY 和迁移率都获得了提高^[136], 然而其对激子扩散率的提升有待验证。

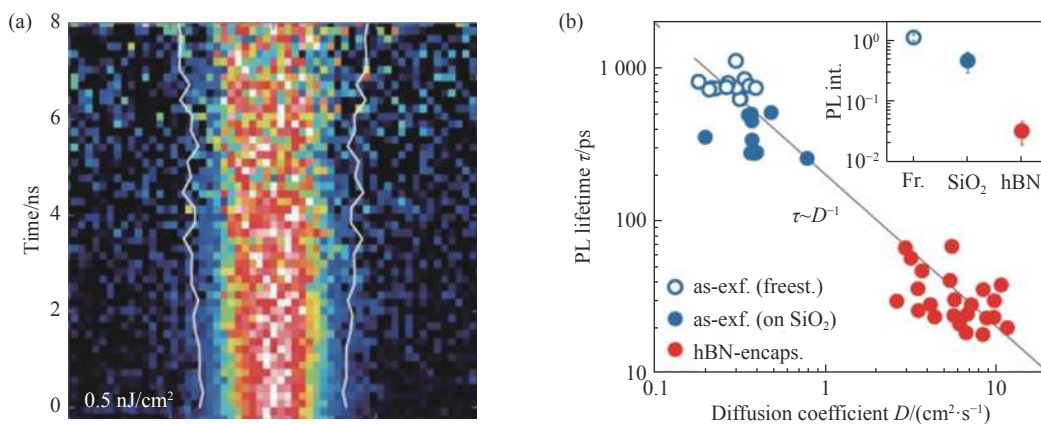


图 8 (a) 使用“超级酸”处理后单层 MoS_2 中激子的时间衰减与空间扩散^[176]; (b) 不同介电环境单层 WS_2 的激子扩散率与荧光寿命的关系^[156]

Fig. 8 (a) Exciton diffusion in monolayer MoS_2 after super acid treatment^[176]; (b) The relationship between diffusion coefficient and PL lifetime of monolayer WS_2 under different dielectric environments^[156]

Alexey Chernikov 课题组发现单层 TMDCs 的荧光寿命与扩散率有着直接的关系^[156], 通过对比悬空、SiO₂ 衬底和 hBN 包裹的 WS₂ 的荧光寿命和扩散率可以发现, 这两者近似存在着反比关系(如图 8(b)(彩图见期刊电子版)所示)。他们将这种现象解释为在同种材料中缺陷密度恒定, 那么扩散率越大, 载流子就会在更短的时间内被附近的缺陷所捕获, 辐射复合强度更快地衰减。因此缺陷捕获过程对 TMDCs 的荧光寿命也有很大的影响。

5.2 缺陷对能谷性质的影响

TMDCs 在动量空间中不等价的 K 和 K' 点使得它具有可观测和操控的能谷自由度。缺陷对能谷性质的影响体现在两个方面, 一方面缺陷的存在破坏了局部的晶体结构对称性, 使得激子的谷偏振度下降。2018 年, Jeffrey B. Neaton 课题组基于第一性原理的研究发现 MoSe₂ 中缺陷的存在大大降低了 A、B 激子的谷偏振度(如图 9(a)(彩图见期刊电子版)所示)^[78], 且缺陷态之间跃迁 X_{D2} 谷偏振度几乎为零, 因此缺陷可以发挥谷电子学器件中的去极化作用。

另一方面, 束缚态激子的跃迁仍然与激子满足相同的跃迁选择定则, 谷偏振性得到保留, X_{D1,A} 和 X_{D1,B} 具有较大的谷偏振特性。且被缺陷捕获的激子几乎不再发生谷间散射, 因而具有超长的谷极化寿命^[78, 177]。2018 年, Galan Moody 课题组使用电子束轰击 WSe₂ 产生缺陷, 在 5K 低温下观察到明显的缺陷态激子的发光(图 9(b)), 其积分荧光强度的谷偏度约为 30%^[79]。图 9(c) 显示了束缚态激子瞬态荧光的谷偏振度随时间的变化, 可以看到在 150 ns 内束缚态激子的谷偏振度几乎保持 34% 不变, 根据估算其谷极化寿命大于 1 μs, 远远高于激子几个皮秒的谷极化寿命^[80], 这为谷电子学器件的实际应用提供了可能。

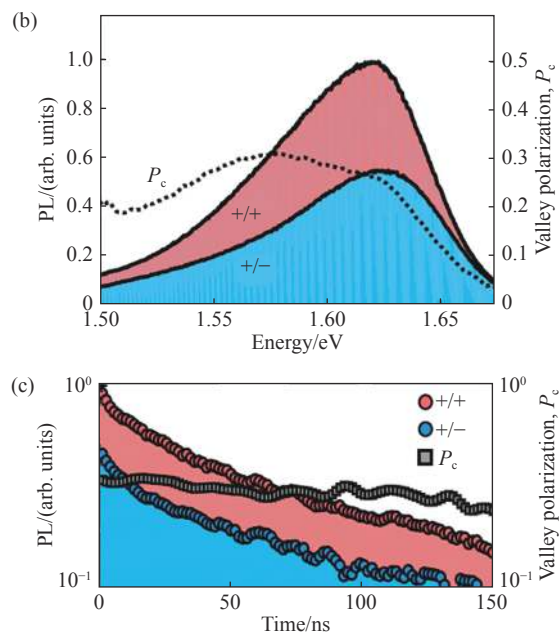
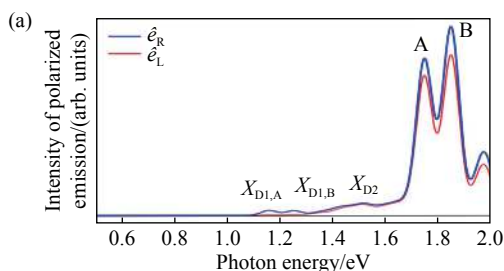


图 9 TMDCs 缺陷对谷间散射的影响。(a) 理论计算得到的 MoSe₂ 的偏振荧光光谱, 使用右旋光(蓝色)激发, 得到左旋光和右旋光(红色)的荧光^[79]; (b) WSe₂ 束缚态激子的积分荧光光谱和不同光子能量的谷偏振度^[78]; (c) WSe₂ 束缚态激子瞬态荧光和谷偏振度随时间的变化^[78]

Fig. 9 The effect of defects on intervalley scattering in TMDCs. (a) Calculated PL spectrum of MoSe₂ excited by right-handed light (blue line), observing PL from the left and the right (red line)^[79]; (b) integrated PL spectrum of bound exciton in defective WSe₂ and their degree of valley polarization^[78]; (c) decay of PL and valley polarization degree of bound exciton in defective WSe₂^[78]

6 总结与展望

从 2010 年首次制备出单层 MoS₂ 开始, 近 10 年来二维 TMDCs 不断涌现出多体物理、谷电子学等新奇的物理特性, 同时也催生了二维光电探测器、纳米激光器等新型二维光电器件, 然而, 缺陷一直是绕不开的话题。一方面人们通过改进生长方式制备出了缺陷更少的材料, 利用化学修饰和静电掺杂等方法在一定程度上屏蔽了缺陷带来的影响。另一方面, 适当地提高 TMDCs 中的缺陷密度作为一种调控手段, 被称为缺陷工程, 可以改变材料的许多性质。如调控主要载流子类型, 降低接触电阻, 提升电荷存储能力等, 同时也带来了新的应用。通过利用电子束、离子束轰击, 紫外光照射等手段人们可以在 TMDCs 中定

位定量地产生缺陷,缺陷工程有望在 TMDCs 单光子源和谷电子学器件中发挥重要作用。

TMDCs 中的点缺陷以 V_S 和 O_S 为主,但不同的制备方法、材料种类、存储环境等因素带来了缺陷密度和缺陷种类的差异。通过 STEM、STM、AFM 等高空间分辨表征手段,结合计算模拟,人们已经能够清晰地指认材料中存在的大部分缺陷。利用扫描透射电子能谱、电致隧穿发光光谱等工具,还能够从实验上探测某种类型单个点缺陷所引入的能级结构改变,现有的实验结论与理论预测吻合的很好。

降低 TMDCs 中的缺陷密度有利于提高荧光量子产率、载流子迁移率等重要的器件参数。缺陷的存在引入了带间能级,当光激发出激子后,激子会迅速被 TMDCs 中的缺陷所捕获,形成在空间中局域的束缚态激子,从而影响载流子正常的辐射复合和扩散迁移。目前通过化学处理、电学掺杂等手段已经能够在很大程度上抑制缺陷带来的负面影响,然而这些研究主要集中在原理性的验证,未来有望大幅提高 TMDCs 光电器件的性能。

对缺陷进行超快动力学研究可以让人们理解缺陷捕获和缺陷态激子复合等重要动态过程。基于瞬态吸收光谱的研究发现缺陷捕获载流子发生在几皮秒的时间量级,这其中俄歇散射和声子辅助缺陷捕获共同发挥着作用。基于时间分辨光谱的研究发现缺陷态捕获激子后,其荧光寿命明显变长。同时,缺陷的存在能够抑制高功率下的激子-激子湮灭过程。基于时间分辨 ARPES 和 PEEM

的研究进一步确认了发生在几个皮秒内的缺陷捕获过程,还表明缺陷能级在能带中近似是平带,缺陷对导带动量空间中各点的电子均能发生有效捕获。

然而,对于 TMDCs 缺陷相关的研究还有不少问题需要解决。比如:因为不同实验中材料缺陷种类和密度有所差异,缺陷态相关的发光在低温下有时表现为具有量子光源特性的半高宽极小($\sim 300 \mu\text{eV}$)的小峰,有时表现为半高宽较大($\sim 100 \text{meV}$)的宽峰,这些缺陷态发光的具体来源依然没有十分明确的结论;由于在实验上只产生或抑制特定类型的缺陷存在着较大困难,单一缺陷类型对于 PLQY 等性质的影响还有待研究;在静电掺杂处理的高 PLQY 样品的载流子动力学过程中,尚未明确缺陷是否依然发生着重要作用;高效的 TMDCs 发光器件、纳米激光器等有赖于克服缺陷影响的同时抑制激子-激子湮灭;受限于空间分辨能力,已有的研究都未能直接观察到单个缺陷对载流子的捕获和释放过程,未来结合高时间、空间、能量分辨的测量手段,有望直接观测 TMDCs 中单个缺陷态的时空动力学。

总之,缺陷对 TMDCs 的性质和功能发挥着重要作用。本文较为系统地综述了二维 TMDCs 中的缺陷以及缺陷相关的载流子动力学的最新研究进展,介绍和分析了缺陷及其超快动力学与材料性能之间的关系,希望为高性能二维 TMDCs 光电子器件的设计和优化提供帮助和支持。

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.*. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] HAN P, WANG X K, ZHANG Y. Time-resolved terahertz spectroscopy studies on 2D van der Waals materials[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(3): 1900533.
- [3] MOUNET N, GIBERTINI M, SCHWALLER P, *et al.*. Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(3): 246-252.
- [4] CASTELLANOS-GOMEZ A. Why all the fuss about 2D semiconductors?[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(4): 202-204.
- [5] AJAYAN P, KIM P, BANERJEE K. Two-dimensional van der Waals materials[J]. *Physics Today*, 2016, 69(9): 38-44.
- [6] BERKELBACH T C, REICHMAN D R. Optical and excitonic properties of atomically thin transition-metal dichalcogenides[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2018, 9(1): 379-396.
- [7] GUO B, XIAO Q L, WANG SH H, *et al.*. 2D layered materials: synthesis, nonlinear optical properties, and device applications[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2019, 13(12): 1800327.
- [8] KANG S, LEE D, KIM J, *et al.*. 2D semiconducting materials for electronic and optoelectronic applications: potential

- and challenge[J]. *2D Materials*, 2020, 7(2): 022003.
- [9] MUELLER T, MALIC E. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors[J]. *npj 2D Materials and Applications*, 2018, 2(1): 29.
- [10] TAN CH L, CAO X H, WU X J, *et al.*. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(9): 6225-6331.
- [11] XIA F N, WANG H, XIAO D, *et al.*. Two-dimensional material nanophotonics[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(12): 899-907.
- [12] MAK K F, LEE C, HONE J, *et al.*. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(13): 136805.
- [13] ROLDÁN R, SILVA-GUILLÉN J A, LÓPEZ-SANCHO M P, *et al.*. Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX₂ (M= Mo, W and X= S, Se)[J]. *Annalen der Physik*, 2014, 526(9-10): 347-357.
- [14] RUPPERT C, ASLAN O B, HEINZ T F. Optical properties and band gap of single- and few-layer MoTe₂ crystals[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(11): 6231-6236.
- [15] SPLENDIANI A, SUN L, ZHANG Y B, *et al.*. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(4): 1271-1275.
- [16] ZHAO W J, GHORANNEVIS Z, CHU L Q, *et al.*. Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS₂ and WSe₂[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(1): 791-797.
- [17] CHERNIKOV A, BERKELBACH T C, HILL H M, *et al.*. Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer WS₂[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(7): 076802.
- [18] MAK K F, HE K L, LEE C, *et al.*. Tightly bound trions in monolayer MoS₂[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(3): 207-211.
- [19] PLECHINGER G, NAGLER P, ARORA A, *et al.*. Trion fine structure and coupled spin-valley dynamics in monolayer tungsten disulfide[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 12715.
- [20] ROSS J S, WU S F, YU H Y, *et al.*. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor[J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 1474.
- [21] STEINHOFF A, FLORIAN M, SINGH A, *et al.*. Biexciton fine structure in monolayer transition metal dichalcogenides[J]. *Nature Physics*, 2018, 14(12): 1199-1204.
- [22] YOU Y M, ZHANG X X, BERKELBACH T C, *et al.*. Observation of biexcitons in monolayer WSe₂[J]. *Nature Physics*, 2015, 11(6): 477-481.
- [23] LI ZH P, WANG T M, LU ZH G, *et al.*. Revealing the biexciton and trion-exciton complexes in BN encapsulated WSe₂[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 3719.
- [24] KUMAR N, NAJMAEI S, CUI Q N, *et al.*. Second harmonic microscopy of monolayer MoS₂[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(16): 161403.
- [25] 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 Letters*, 2013, 13(7): 3329-3333.
- [26] MALARD L M, ALENCAR T V, BARBOZA A P M, *et al.*. Observation of intense second harmonic generation from MoS₂ atomic crystals[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(20): 201401.
- [27] CAO T, WANG G, HAN W P, *et al.*. Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide[J]. *Nature Communications*, 2012, 3(1): 887.
- [28] MAK K F, HE K L, SHAN J, *et al.*. Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(8): 494-498.
- [29] ZENG H L, DAI J F, YAO W, *et al.*. Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(8): 490-493.
- [30] UBRIG N, PONOMAREV E, ZULTAK J, *et al.*. Design of van der Waals interfaces for broad-spectrum optoelectronics[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(3): 299-304.
- [31] RIVERA P, SCHAIBLEY J R, JONES A M, *et al.*. Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer MoSe₂-WSe₂ heterostructures[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 6242.
- [32] ALEXEEV E M, RUIZ-TIJERINA D A, DANOVIČH M, *et al.*. Resonantly hybridized excitons in Moire superlattices

- in van der Waals heterostructures[J]. *Nature*, 2019, 567(7746): 81-86.
- [33] JIN CH H, REGAN E C, YAN A M, *et al.*. Observation of Moire excitons in WSe₂/WS₂ heterostructure superlattices[J]. *Nature*, 2019, 567(7746): 76-80.
- [34] TRAN K, MOODY G, WU F CH, *et al.*. Evidence for Moire excitons in van der Waals heterostructures[J]. *Nature*, 2019, 567(7746): 71-75.
- [35] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, *et al.*. Single-layer MoS₂ transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3): 147-150.
- [36] BAO W ZH, CAI X H, KIM D, *et al.*. High mobility ambipolar MoS₂ field-effect transistors: substrate and dielectric effects[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(4): 042104.
- [37] BIE Y Q, GROSSO G, HEUCK M, *et al.*. A MoTe₂-based light-emitting diode and photodetector for silicon photonic integrated circuits[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(12): 1124-1129.
- [38] XIE Y, ZHANG B, WANG SH X, *et al.*. Ultrabroadband MoS₂ photodetector with spectral response from 445 to 2717 nm[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(17): 1605972.
- [39] LIU CH H, CLARK G, FRYETT T, *et al.*. Nanocavity integrated van der Waals heterostructure light-emitting tunneling diode[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(1): 200-205.
- [40] PU J, TAKENOBU T. Monolayer transition metal dichalcogenides as light sources[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33): 1707627.
- [41] GE X CH, MINKOV M, FAN SH H, *et al.*. Laterally confined photonic crystal surface emitting laser incorporating monolayer tungsten disulfide[J]. *npj 2D Materials and Applications*, 2019, 3(1): 16.
- [42] LI Y ZH, ZHANG J X, HUANG D D, *et al.*. Room-temperature continuous-wave lasing from monolayer molybdenum ditelluride integrated with a silicon nanobeam cavity[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(10): 987-992.
- [43] PAIK E Y, ZHANG L, BURG G W, *et al.*. Interlayer exciton laser of extended spatial coherence in atomically thin heterostructures[J]. *Nature*, 2019, 576(7785): 80-84.
- [44] WU S F, BUCKLEY S, SCHAIBLEY J R, *et al.*. Monolayer semiconductor nanocavity lasers with ultralow thresholds[J]. *Nature*, 2015, 520(7545): 69-72.
- [45] FAVRON A, GAUFRÈS E, FOSSARD F, *et al.*. Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(8): 826-832.
- [46] NACLERIO A E, ZAKHAROV D N, KUMAR J, *et al.*. Visualizing oxidation mechanisms in few-layered black phosphorus via *in situ* transmission electron microscopy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(13): 15844-15854.
- [47] NAN H Y, GUO S J, CAI SH, *et al.*. Producing air-stable inorganic nanosheet through mild oxygen plasma treatment[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2018, 33(7): 074002.
- [48] HUANG Y, SUTTER E, SHI N N, *et al.*. Reliable exfoliation of large-area high-quality flakes of graphene and other two-dimensional materials[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(11): 10612-10620.
- [49] HUANG Y, PAN Y H, YANG R, *et al.*. Universal mechanical exfoliation of large-area 2D crystals[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2453.
- [50] LIU F, WU W J, BAI Y S, *et al.*. Disassembling 2D van der Waals crystals into macroscopic monolayers and reassembling into artificial lattices[J]. *Science*, 2020, 367(6480): 903-906.
- [51] SHIM J, BAE S H, KONG W, *et al.*. Controlled crack propagation for atomic precision handling of wafer-scale two-dimensional materials[J]. *Science*, 2018, 362(6415): 665-670.
- [52] BERNAL M M, ÁLVAREZ L, GIOVANELLI E, *et al.*. Luminescent transition metal dichalcogenide nanosheets through one-step liquid phase exfoliation[J]. *2D Materials*, 2016, 3(3): 035014.
- [53] JAWAID A, NEPAL D, PARK K, *et al.*. Mechanism for liquid phase exfoliation of MoS₂[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(1): 337-348.
- [54] QI ZH H, HU Y, JIN ZH, *et al.*. Tuning the liquid-phase exfoliation of arsenic nanosheets by interaction with various solvents[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(23): 12087-12090.
- [55] SHREE S, GEORGE A, LEHNERT T, *et al.*. High optical quality of MoS₂ monolayers grown by chemical vapor deposition[J]. *2D Materials*, 2019, 7(1): 015011.
- [56] YU H, LIAO M ZH, ZHAO W J, *et al.*. Wafer-scale growth and transfer of highly-oriented monolayer MoS₂

- continuous films[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(12): 12001-12007.
- [57] HU Y, CHEN T, WANG X Q, *et al.*. Controlled growth and photoconductive properties of hexagonal SnS₂ nanoflakes with mesa-shaped atomic steps[J]. *Nano Research*, 2017, 10(4): 1434-1447.
- [58] CHEN M W, OVCHINNIKOV D, LAZAR S, *et al.*. Highly oriented atomically thin ambipolar MoSe₂ grown by molecular beam epitaxy[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 6355-6361.
- [59] HU Y, QI ZH H, LU J Y, *et al.*. Van der Waals epitaxial growth and interfacial passivation of two-dimensional single-crystalline few-layer gray arsenic nanoflakes[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(12): 4524-4535.
- [60] FU D Y, ZHAO X X, ZHANG Y Y, *et al.*. Molecular beam epitaxy of highly crystalline monolayer molybdenum disulfide on hexagonal boron nitride[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(27): 9392-9400.
- [61] NAKANO M, WANG Y, KASHIWABARA Y, *et al.*. Layer-by-layer epitaxial growth of scalable WSe₂ on sapphire by molecular beam epitaxy[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(9): 5595-5599.
- [62] WANG H N, ZHANG CH J, RANA F. Ultrafast dynamics of defect-assisted electron-hole recombination in monolayer MoS₂[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(1): 339-345.
- [63] LI L Q, LIN M F, ZHANG X, *et al.*. Phonon-suppressed auger scattering of charge carriers in defective two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(9): 6078-6086.
- [64] LI Y L, LIU W, WANG Y K, *et al.*. Ultrafast electron cooling and decay in monolayer WS₂ revealed by time- and energy-resolved photoemission electron microscopy[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(5): 3747-3753.
- [65] LIU H, WANG CH, ZUO ZH G, *et al.*. Direct visualization of exciton transport in defective few-layer WS₂ by ultrafast microscopy[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(2): 1906540.
- [66] LI L SH, CARTER E A. Defect-mediated charge-carrier trapping and nonradiative recombination in WSe₂ monolayers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(26): 10451-10461.
- [67] AMANI M, LIEN D H, KIRIYA D, *et al.*. Near-unity photoluminescence quantum yield in MoS₂[J]. *Science*, 2015, 350(6264): 1065-1068.
- [68] WU ZH T, LUO ZH ZH, SHEN Y T, *et al.*. Defects as a factor limiting carrier mobility in WSe₂: a spectroscopic investigation[J]. *Nano Research*, 2016, 9(12): 3622-3631.
- [69] TOSUN M, CHAN L, AMANI M, *et al.*. Air-stable n-doping of WSe₂ by anion vacancy formation with mild plasma treatment[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(7): 6853-6860.
- [70] CHEE S S, LEE W J, JO Y R, *et al.*. Atomic vacancy control and elemental substitution in a monolayer molybdenum disulfide for high performance optoelectronic device arrays[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(11): 1908147.
- [71] YANG J, KAWAI H, WONG C P Y, *et al.*. Electrical doping effect of vacancies on monolayer MoS₂[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(5): 2933-2939.
- [72] CHEE S S, LEE J H, LEE K, *et al.*. Defect-assisted contact property enhancement in a molybdenum disulfide monolayer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(3): 4129-4134.
- [73] XIE Y, WU E X, HU R X, *et al.*. Enhancing electronic and optoelectronic performances of tungsten diselenide by plasma treatment[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(26): 12436-12444.
- [74] YIN L, HE P, CHENG R, *et al.*. Robust trap effect in transition metal dichalcogenides for advanced multifunctional devices[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 4133.
- [75] KOPERSKI M, NOGAJEWSKI K, ARORA A, *et al.*. Single photon emitters in exfoliated WSe₂ structures[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(6): 503-506.
- [76] HE Y M, CLARK G, SCHAIBLEY J R, *et al.*. Single quantum emitters in monolayer semiconductors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(6): 497-502.
- [77] SRIVASTAVA A, SIDLER M, ALLAIN A V, *et al.*. Optically active quantum dots in monolayer WSe₂[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(6): 491-496.
- [78] MOODY G, TRAN K, LU X B, *et al.*. Microsecond valley lifetime of defect-bound excitons in monolayer WSe₂[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(5): 057403.
- [79] REFAELY-ABRAMSON S, QIU D Y, LOUIE S G, *et al.*. Defect-induced modification of low-lying excitons and valley selectivity in monolayer transition metal dichalcogenides[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(16): 167402.
- [80] WANG Q SH, GE SH F, LI X, *et al.*. Valley carrier dynamics in monolayer molybdenum disulfide from helicity-

- resolved ultrafast pump-probe spectroscopy[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 11087-11093.
- [81] WANG SH SH, ROBERTSON A, WARNER J H. Atomic structure of defects and dopants in 2D layered transition metal dichalcogenides[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(17): 6764-6794.
- [82] WU ZH T, NI ZH H. Spectroscopic investigation of defects in two-dimensional materials[J]. *Nanophotonics*, 2017, 6(6): 1219-1237.
- [83] JIANG J, XU T, LU J P, *et al.*. Defect engineering in 2D materials: precise manipulation and improved functionalities[J]. *Research*, 2019, 2019: 4641739.
- [84] LIN ZH, CARVALHO B R, KAHN E, *et al.*. Defect engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. *2D Materials*, 2016, 3(2): 022002.
- [85] ZHOU W, ZOU X L, NAJMAEI S, *et al.*. Intrinsic structural defects in monolayer molybdenum disulfide[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2615-2622.
- [86] 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 Letters*, 2016, 16(4): 2786-2791.
- [87] HONG J H, HU ZH X, PROBERT M, *et al.*. Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 6293.
- [88] SCHULER B, QIU D Y, REFAELY-ABRAMSON S, *et al.*. Large spin-orbit splitting of deep in-gap defect states of engineered sulfur vacancies in monolayer WS₂[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 123(7): 076801.
- [89] CHEN P, SHANG J M, YANG Y, *et al.*. Annealing tunes interlayer coupling and optoelectronic property of bilayer SnSe₂/MoSe₂ heterostructures[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 419: 460-464.
- [90] HE ZH Y, WANG X CH, XU W SH, *et al.*. Revealing defect-state photoluminescence in monolayer WS₂ by cryogenic laser processing[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 5847-5855.
- [91] PETŐ J, OLLÁR T, VANCÓS P, *et al.*. Spontaneous doping of the basal plane of MoS₂ single layers through oxygen substitution under ambient conditions[J]. *Nature Chemistry*, 2018, 10(12): 1246-1251.
- [92] BARJA S, REFAELY-ABRAMSON S, SCHULER B, *et al.*. Identifying substitutional oxygen as a prolific point defect in monolayer transition metal dichalcogenides[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 3382.
- [93] SCHULER B, LEE J H, KASTL C, *et al.*. How substitutional point defects in two-dimensional WS₂ induce charge localization, spin-orbit splitting, and strain[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 10520-10534.
- [94] AGHAJANIAN M, SCHULER B, COCHRANE K A, *et al.*. Resonant and bound states of charged defects in two-dimensional semiconductors[J]. *Physical Review B*, 2020, 101(8): 081201.
- [95] CHEN M, HAM H, WI S, *et al.*. Multibit data storage states formed in plasma-treated MoS₂ transistors[J]. *Acs Nano*, 2014, 8(4): 4023-4032.
- [96] HU Z H, WU ZH T, HAN CH, *et al.*. Two-dimensional transition metal dichalcogenides: Interface and defect engineering[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(9): 3100-3128.
- [97] ZAN R, RAMASSE Q M, JALIL R, *et al.*. Control of radiation damage in MoS₂ by graphene encapsulation[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(11): 10167-10174.
- [98] KOMSA H P, KOTAKOSKI J, KURASCH S, *et al.*. Two-dimensional transition metal dichalcogenides under electron irradiation: defect production and doping[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(3): 035503.
- [99] WALKER II R C, SHI T, SILVA E C, *et al.*. Radiation effects on two-dimensional materials[J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2016, 213(12): 3065-3077.
- [100] ZHAO G Y, DENG H, TYREE N, *et al.*. Recent progress on irradiation-induced defect engineering of two-dimensional 2H-MoS₂ few layers[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(4): 678.
- [101] CHOW P K, JACOBS-GEDRIM R B, GAO J, *et al.*. Defect-induced photoluminescence in monolayer semiconducting transition metal dichalcogenides[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(2): 1520-1527.
- [102] TONGAY S, SUH J, ATACA C, *et al.*. Defects activated photoluminescence in two-dimensional semiconductors: interplay between bound, charged and free excitons[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2657.
- [103] WU ZH T, ZHAO W W, JIANG J, *et al.*. Defect activated photoluminescence in WSe₂ monolayer[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(22): 12294-12299.
- [104] MITTERREITER E, SCHULER B, COCHRANE K A, *et al.*. Atomistic positioning of defects in helium ion treated single layer MoS₂[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(6): 4437-4444.

- [105] MENG J L, WEI ZH, TANG J, *et al.*. Employing defected monolayer MoS₂ as charge storage materials[J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(23): 235710.
- [106] ZHANG SH, WANG CH G, LI M Y, *et al.*. Defect structure of localized excitons in a WSe₂ monolayer[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(4): 046101.
- [107] ZHENG Y J, CHEN Y F, HUANG Y L, *et al.*. Point defects and localized excitons in 2D WSe₂[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(5): 6050-6059.
- [108] LEE Y, YUN S J, KIM Y, *et al.*. Near-field spectral mapping of individual exciton complexes of monolayer WS₂ correlated with local defects and charge population[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(6): 2272-2278.
- [109] KUMAR R, VERZHBITSKIY I, EDA G. Strong optical absorption and photocarrier relaxation in 2-D semiconductors[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2015, 51(10): 0600206.
- [110] GREBEN K, ARORA S, HARATS M G, *et al.*. Intrinsic and extrinsic defect-related excitons in TMDCs[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(4): 2544-2550.
- [111] JADCZAK J, KUTROWSKA-GIRZYCKA J, KAPUŚCIŃSKI P, *et al.*. Probing of free and localized excitons and trions in atomically thin WSe₂, WS₂, MoSe₂ and MoS₂ in photoluminescence and reflectivity experiments[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(39): 395702.
- [112] SHANG J ZH, CONG CH X, SHEN X N, *et al.*. Revealing electronic nature of broad bound exciton bands in two-dimensional semiconducting WS₂ and MoS₂[J]. *Physical Review Materials*, 2017, 1(7): 074001.
- [113] WIERZBOWSKI J, KLEIN J, SIGGER F, *et al.*. Direct exciton emission from atomically thin transition metal dichalcogenide heterostructures near the lifetime limit[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 12383.
- [114] YU Y, DANG J CH, QIAN CH J, *et al.*. Many-body effect of mesoscopic localized states in MoS₂ monolayer[J]. *Physical Review Materials*, 2019, 3(5): 051001.
- [115] CAROZO V, WANG Y X, FUJISAWA K, *et al.*. Optical identification of sulfur vacancies: Bound excitons at the edges of monolayer tungsten disulfide[J]. *Science Advances*, 2017, 3(4): e1602813.
- [116] KATO T, KANEKO T. Optical detection of a highly localized impurity state in monolayer tungsten disulfide[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(12): 12777-12785.
- [117] MOLAS M R, NOGAJEWSKI K, SLOBODENIUK A O, *et al.*. The optical response of monolayer, few-layer and bulk tungsten disulfide[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(35): 13128-13141.
- [118] GORDO V O, BALANTA M A G, GOBATO Y G, *et al.*. Revealing the nature of low-temperature photoluminescence peaks by laser treatment in van der Waals epitaxially grown WS₂ monolayers[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(10): 4807-4815.
- [119] VENANZI T, ARORA H, ERBE A, *et al.*. Exciton localization in MoSe₂ monolayers induced by adsorbed gas molecules[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(17): 172106.
- [120] HE Z Y, ZHAO R, CHEN X F, *et al.*. Defect engineering in single-layer MoS₂ using heavy ion irradiation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(49): 42524-42533.
- [121] LEE C, JEONG B G, YUN S J, *et al.*. Unveiling defect-related raman mode of monolayer WS₂ via tip-enhanced resonance raman scattering[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(10): 9982-9990.
- [122] MIGNUZZI S, POLLARD A J, BONINI N, *et al.*. Effect of disorder on raman scattering of single-layer MoS₂[J]. *Physical Review B*, 2015, 91(19): 195411.
- [123] SHI W, LIN M L, TAN Q H, *et al.*. Raman and photoluminescence spectra of two-dimensional nanocrystallites of monolayer WS₂ and WSe₂[J]. *2D Materials*, 2016, 3(2): 025016.
- [124] SHI W, ZHANG X, LI X L, *et al.*. Phonon confinement effect in two-dimensional nanocrystallites of monolayer MoS₂ to probe phonon dispersion trends away from brillouin-zone center[J]. *Chinese Physics Letters*, 2016, 33(5): 057801.
- [125] ZHANG X, QIAO X F, SHI W, *et al.*. Phonon and raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(9): 2757-2785.
- [126] WANG J Y, VERZHBITSKIY I, EDA G. Electroluminescent devices based on 2D semiconducting transition metal dichalcogenides[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(47): e1802687.
- [127] PAUR M, MOLINA-MENDOZA A J, BRATSCHITSCH R, *et al.*. Electroluminescence from multi-particle exciton complexes in transition metal dichalcogenide semiconductors[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1709.
- [128] POSPISCHIL A, FURCHI M M, MUELLER T. Solar-energy conversion and light emission in an atomic monolayer p-

- n diode[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(4): 257-261.
- [129] ROSS J S, RIVERA P, SCHAIBLEY J, *et al.*. Interlayer exciton optoelectronics in a 2D heterostructure p-n junction[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(2): 638-643.
- [130] CLARK G, SCHAIBLEY J R, ROSS J, *et al.*. Single defect light-emitting diode in a van der Waals heterostructure[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(6): 3944-3948.
- [131] SCHWARZ S, KOZIKOV A, WITHERS F, *et al.*. Electrically pumped single-defect light emitters in WSe₂[J]. *2D Materials*, 2016, 3(2): 025038.
- [132] PALACIOS-BERRAQUERO C, BARBONE M, KARA D M, *et al.*. Atomically thin quantum light-emitting diodes[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12978.
- [133] SCHULER B, COCHRANE K A, KASTL C, *et al.*. Electrically driven photon emission from individual atomic defects in monolayer WS₂[J]. *Science advances*, 2020, 6(38): eabb5988.
- [134] KIM H, LIEN D H, AMANI M, *et al.*. Highly stable near-unity photoluminescence yield in monolayer MoS₂ by fluoropolymer encapsulation and superacid treatment[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(5): 5179-5185.
- [135] GOODMAN A J, WILLARD A P, TISDALE W A. Exciton trapping is responsible for the long apparent lifetime in acid-treated MoS₂[J]. *Physical Review B*, 2017, 96(12): 121404.
- [136] BRETSCHER H M, LI Z J, XIAO J, *et al.*. The bright side of defects in MoS₂ and WS₂ and a generalizable chemical treatment protocol for defect passivation[J]. arXiv preprint arXiv, 2020, 2002.03956.
- [137] TANO A O A, ALEXANDER-WEBBER J, XIAO J, *et al.*. Enhancing photoluminescence and mobilities in WS₂ monolayers with oleic acid ligands[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(9): 6299-6307.
- [138] HAN H V, LU A Y, LU L S, *et al.*. Photoluminescence enhancement and structure repairing of monolayer MoSe₂ by hydrohalic acid treatment[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 1454-1461.
- [139] TANO A O A, XIAO J, ALEXANDER-WEBBER J, *et al.*. Giant photoluminescence enhancement in MoSe₂ monolayers treated with oleic acid ligands[J]. arXiv preprint arXiv, 2006.04505, 2020.
- [140] KIM H, AHN G H, CHO J, *et al.*. Synthetic WSe₂ monolayers with high photoluminescence quantum yield[J]. *Science Advances*, 2019, 5(1): eaau4728.
- [141] LIEN D H, UDDIN S Z, YEH M, *et al.*. Electrical suppression of all nonradiative recombination pathways in monolayer semiconductors[J]. *Science*, 2019, 364(6439): 468-471.
- [142] STRIKHA M V, KURCHAK A I, MOROZOVSKA A N. Gate-voltage control of quantum yield in monolayer transition-metal dichalcogenide[J]. *Physical Review Applied*, 2020, 13(1): 014040.
- [143] ATALLAH T L, WANG J, BOSCH M, *et al.*. Electrostatic screening of charged defects in monolayer MoS₂[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(10): 2148-2152.
- [144] NAN H Y, WANG Z L, WANG W H, *et al.*. Strong photoluminescence enhancement of MoS₂ through defect engineering and oxygen bonding[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 5738-5745.
- [145] LU J P, CARVALHO A, CHAN X K, *et al.*. Atomic healing of defects in transition metal dichalcogenides[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5): 3524-3532.
- [146] OH H M, HAN G H, KIM H, *et al.*. Photochemical reaction in monolayer MoS₂ via correlated photoluminescence, raman spectroscopy, and atomic force microscopy[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(5): 5230-5236.
- [147] ARDEKANI H, YOUNTS R, YU Y L, *et al.*. Reversible photoluminescence tuning by defect passivation via laser irradiation on aged monolayer MoS₂[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(41): 38240-38246.
- [148] 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.
- [149] VENKATAKRISHNAN A, CHUA H, TAN P, *et al.*. Microsteganography on WS₂ monolayers tailored by direct laser painting[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(1): 713-720.
- [150] SIVARAM S V, HANBICKI A T, ROSENBERGER M R, *et al.*. Spatially selective enhancement of photoluminescence in MoS₂ by exciton-mediated adsorption and defect passivation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(17): 16147-16155.
- [151] WANG W F, SHU H B, WANG J, *et al.*. Defect passivation and photoluminescence enhancement of monolayer MoS₂ crystals through sodium halide-assisted chemical vapor deposition growth[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(8): 9563-9571.

- [152] ZHU Y, YI H, HAO Q Y, *et al.*. Scalable synthesis and defect modulation of large monolayer WS₂ via annealing in H₂S atmosphere/thiol treatment to enhance photoluminescence[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 485: 101-107.
- [153] NIE ZH 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.
- [154] CEBALLOS F, CUI Q N, BELLUS M Z, *et al.*. Exciton formation in monolayer transition metal dichalcogenides[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22): 11681-11688.
- [155] SHI H Y, YAN R S, BERTOLAZZI S, *et al.*. Exciton dynamics in suspended monolayer and few-layer MoS₂ 2D crystals[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1072-1080.
- [156] ZIPFEL J, KULIG M, PEREA-CAUSÍN R, *et al.*. Exciton diffusion in monolayer semiconductors with suppressed disorder[J]. *Physical Review B*, 2020, 101(11): 115430.
- [157] LIU H, WANG CH, LIU D M, *et al.*. Neutral and defect-induced exciton annihilation in defective monolayer WS₂[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(16): 7913-7920.
- [158] KAR S, SU Y, NAIR R R, *et al.*. Probing photoexcited carriers in a few-layer MoS₂ laminate by time-resolved optical pump-terahertz probe spectroscopy[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12): 12004-12010.
- [159] CHEN K, GHOSH R, MENG X H, *et al.*. Experimental evidence of exciton capture by mid-gap defects in CVD grown monolayer MoSe₂[J]. *npj 2D Materials and Applications*, 2017, 1(1): 15.
- [160] CHU ZH D, WANG CH Y, QUAN J M, *et al.*. Unveiling defect-mediated carrier dynamics in monolayer semiconductors by spatiotemporal microwave imaging[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, 117(25): 13908-13913.
- [161] HEIN P, STANGE A, HANFF K, *et al.*. Momentum-resolved hot electron dynamics at the 2H-MoS₂ surface[J]. *Physical Review B*, 2016, 94(20): 205406.
- [162] KASTL C, KOCH R J, CHEN C T, *et al.*. Effects of defects on band structure and excitons in WS₂ revealed by nanoscale photoemission spectroscopy[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 1284-1291.
- [163] SUN Q, YU H, UENO K, *et al.*. Dissecting the few-femtosecond dephasing time of dipole and quadrupole modes in gold nanoparticles using polarized photoemission electron microscopy[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3835-3842.
- [164] YU H, SUN Q, UENO K, *et al.*. Exploring coupled plasmonic nanostructures in the near field by photoemission electron microscopy[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(11): 10373-10381.
- [165] ULSTRUP S, ČABO A G, MIWA J A, *et al.*. Ultrafast band structure control of a two-dimensional heterostructure[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 6315-6322.
- [166] ČABO A G, MIWA J A, GRONBORG S S, *et al.*. Observation of ultrafast free carrier dynamics in single layer MoS₂[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(9): 5883-5887.
- [167] JULIEN M, MICHAEL K. L. M, CHAKRADHAR S, *et al.*. Directly visualizing the momentum-forbidden dark excitons and their dynamics in atomically thin semiconductors[J]. *Science*, 2020, 370(6521): 1199-1204.
- [168] JOHANNSEN J C, ULSTRUP S, CILENTO F, *et al.*. Direct view of hot carrier dynamics in graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(2): 027403.
- [169] BERTONI R, NICHOLSON C W, WALDECKER L, *et al.*. Generation and evolution of spin-, valley-, and layer-polarized excited carriers in inversion-symmetric WSe₂[J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117(27): 277201.
- [170] BEYER H, ROHDE G, ČABO A G, *et al.*. 80% valley polarization of free carriers in singly oriented single-layer WS₂ on Au (111)[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 123(23): 236802.
- [171] MAN M K L, MARGIOLAKIS A, DECKOFF-JONES S, *et al.*. Imaging the motion of electrons across semiconductor heterojunctions[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(1): 36-40.
- [172] LI Y L, SUN Q, ZU SH, *et al.*. Correlation between near-field enhancement and dephasing time in plasmonic dimers[J]. *Physical Review Letters*, 2020, 124(16): 163901.
- [173] WANG L, XU C, LI M Y, *et al.*. Unraveling spatially heterogeneous ultrafast carrier dynamics of single-layer WSe₂ by femtosecond time-resolved photoemission electron microscopy[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(8): 5172-5178.
- [174] DOHERTY T A S, WINCHESTER A J, MACPHERSON S, *et al.*. Performance-limiting nanoscale trap clusters at grain junctions in halide perovskites[J]. *Nature*, 2020, 580(7803): 360-366.
- [175] SOBOTA J A, YANG S, ANALYTIS J G, *et al.*. Ultrafast optical excitation of a persistent surface-state population in the topological insulator Bi₂Se₃[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(11): 117403.

- [176] GOODMAN A J, LIEN D H, AHN G H, *et al.*. Substrate-dependent exciton diffusion and annihilation in chemically treated MoS₂ and WS₂[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(22): 12175-12184.
- [177] KAASBJERG K, MARTINY J H J, LOW T, *et al.*. Symmetry-forbidden intervalley scattering by atomic defects in monolayer transition-metal dichalcogenides[J]. *Physical Review B*, 2017, 96(24): 241411.

作者简介:



王云坤(1996—),男,山东济南人,北京大学物理学院博士研究生,2018年于山东师范大学获得学士学位,主要从事二维材料及其异质结的光电性质研究。E-mail: wyk@pku.edu.cn



李耀龙(1992—),男,河南周口人,北京大学物理学院博士研究生,2016年于南开大学获得学士学位,主要从事二维材料及微纳光子学的研究。E-mail: yaolong@pku.edu.cn



高宇南(1983—),男,山西阳泉人,博士,北京大学物理学院研究员,博士生导师,2012年于荷兰代尔夫特理工大学获得博士学位,2012年至2014年在中国科学院物理研究所从事博士后研究,2014年至2017年在美国麻省理工学院从事博士后研究,主要从事低维材料与光电子学的研究。E-mail: gyn@pku.edu.cn