

尺寸效应对 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 范德华异质结构层间与俄歇复合的界面调控

谭仕林, 尹顺达, 欧阳钢

(湖南师范大学 物理与电子科学学院, 低维量子结构与调控教育部重点实验室, 长沙 410081)

摘要: 为探索界面工程对二维材料范德华异质结构中载流子复合率的影响, 本工作基于界面键弛豫理论和费米黄金定则, 建立了范德华异质结俄歇和层间复合率与各结构组元尺寸之间的理论模型。结果表明, $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 异质结的俄歇复合寿命随着组元尺寸的增大而增加, 且异质结的俄歇复合率远小于相应的单组元体系。在 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 双层异质结中引入薄 h-BN 插层后, 体系的层间复合率和俄歇复合率随 h-BN 厚度的增加而分别呈现减小和增大的趋势; 在组元处于单层 MoS_2 和 WSe_2 情况下, 当界面插层 h-BN 厚度达到 9.1 nm 时, 俄歇复合率将趋于 5.3 ns^{-1} 。该研究结果为二维过渡金属硫族化合物基异质结光电器件的优化设计提供了一种理论依据。

关键词: MoS_2 ; WSe_2 ; 异质结; 插层绝缘体; 层间复合; 俄歇复合

中图分类号: O484 文献标识码: A

Size Effect on the Interface Modulation of Interlayer and Auger Recombination Rates in $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ van der Waals Heterostructures

TAN Shilin, YIN Shunda, OUYANG Gang

(Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Structures and Quantum Control of Ministry of Education, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: To explore the interface engineering on the carrier recombination in two-dimensional (2D) van der Waals (vdW) heterostructures, we developed a theoretical model to address the size-dependent interlayer and Auger recombination rates in $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ in terms of interface bond relaxation method and Fermi's golden rule. It is found that the Auger recombination lifetime in $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ increases with increasing thickness due to the weakening of Coulomb interaction between holes and electrons, as well as the Auger recombination rate is much smaller than that of MoS_2 and WSe_2 units. However, when the thin h-BN layer is introduced into the $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$, the interlayer and Auger recombination rates show opposite trends as the h-BN thickness increases. When the thickness of h-BN reaches 9.1 nm under the condition of 1L $\text{MoS}_2/\text{h-BN}/1\text{L } \text{WSe}_2$, the Auger recombination rate approaches 5.3 ns^{-1} . These results indicate that the relevant recombination processes can be tuned by interface and dimension. Therefore, our results provide a useful guidance for the optimal design of 2D transition metal dichalcogenides-based optoelectronic nanodevices.

Key words: MoS_2 ; WSe_2 ; heterostructure; intercalated insulator; interlayer recombination; Auger recombination

收稿日期: 2019-07-22; 收到修改稿日期: 2019-08-19

基金项目: 国家自然科学基金(11574080, 91833302) National Natural Science Foundation of China (11574080, 91833302)

作者简介: 谭仕林(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: tanshilin_hnu@126.com

TAN Shilin (1994-), male, Master candidate. E-mail: tanshilin_hnu@126.com

通讯作者: 欧阳钢, 教授. E-mail: gangouy@hunnu.edu.cn

OUYANG Gang, professor. E-mail: gangouy@hunnu.edu.cn

单层 MoS_2 和 WSe_2 是典型的二维过渡金属硫族化合物(Transition metal dichalcogenides, TMDs)材料, 由于具有优异的光吸收和尺寸可调的带隙等性质^[1-3], 可组装成具有 II 型能级排列的 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 双层范德华异质结构。然而, 由于体系中存在较高的层间载流子复合^[4-6], 导致光电转换效率较低(0.1%~2%)^[4-6], 不能达到在光电/光伏器件中的实际应用要求。目前研究发现^[7-12], 在异质结中引入界面插层, 可有效提高器件性能。如在双层异质结中引入半导体插层可提升载流子迁移率; 而引入薄绝缘体插入层, 则可以抑制层间复合并增强光电转换能力等。

俄歇复合(Auger recombination, AR)是一种以声子形式释放多余能量且与载流子浓度、尺寸和形貌有关的非辐射复合过程, 此外双激子 AR 是一个三体过程, 可由正俄歇复合和负俄歇复合来描述^[13-15]。近年来, 俄歇复合的研究体系主要是单组元体系材料^[16-17]和双层异质结构^[18-22], 而双层范德华异质结的界面调控研究集中于光谱特性及光电转换方面(包括层间复合)^[8,10-12]。在纳米体系中, 由于动量和能量守恒带来的运动约束及电子与空穴之间库仑相互作用的增强效应, 俄歇复合过程会随尺寸的减小而增强, 进而影响纳米器件的光电性能^[15,23]。一方面, 二维体系的双激子俄歇复合寿命与厚度或横截面积有关, 而与体积基本无关^[16]。另一方面, 由于尺度效应及能带偏移导致光生载流子的有效分离, 具有 II 型能级排列的双层范德华异质结的双激子俄歇复合寿命将随厚度的增加而变大^[18]。此外, 在双层异质结中引入界面合金层, 可延长双激子寿命^[19]。将高透光率的插层绝缘体 h-BN 引入 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 范德华异质结中, 则可抑制载流子的分离和层间复合, 其抑制作用随着 h-BN 厚度的增大而明显增强^[8,10]。另外, 单组元体系材料的载流子迁移率可在三层膜体系中得以保持^[24]。这些结果表明异质结的材料尺寸、能级排列类型和界面性质会显著影响体系的层间和俄歇复合。

此外, 载流子复合也是影响范德华异质结器件光电性质的重要因素之一。如前所述, 高载流子复合令 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 的光电性能无法明显提升, 导致其不能实际应用于光伏/光电器件。因此, 有效地调制异质结的层间和俄歇复合以提升光电性能是目前迫切需要解决的问题之一。虽然在实验上双层范德华异质结体系的俄歇和层间复合已取得很大进展^[11,12,18-22], 但仍缺乏基于 TMDs 的半导体-半导体双层范德华异质结的界面调控及其层间和俄歇复合率的相应理论研究。此外, 诸如范德华异质结的非辐射复合物

理机制, 组元尺寸与层间和俄歇复合之间的理论关系等一些基本问题还有待阐明和探索。

为此, 为了探索异质结体系的复合机制, 本研究基于界面键弛豫理论^[25-28]和费米黄金定则^[29], 从原子层次研究了 TMDs 与插层绝缘体的尺寸对 TMDs/TMDs 异质结层间和俄歇复合的影响, 得到了尺寸依赖的带隙漂移、俄歇复合率(寿命)和层间复合率的关系, 为 TMDs 基范德华异质结的优化设计提供了一种理论依据。

1 理论方法

1.1 异质结模型

由于 MoS_2 、 WSe_2 的强光吸收和 h-BN 的高透光率等性质, 以及 h-BN 不影响 $\text{MoS}_2/\text{h-BN}/\text{WSe}_2$ 中 TMDs 的层内激子结合能^[9], 使得该异质结构在光电器件中具有广阔的应用前景。本工作首先采用 Atomistix Toolkit (ATK) 建立了垂直堆垛的 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 和 $\text{MoS}_2/\text{h-BN}/\text{WSe}_2$ 范德华异质结模型, 如图 1 所示, 其中, D_1 、 D_2 和 D_3 分别为 MoS_2 、h-BN 和 WSe_2 的厚度。

1.2 理论与方法

1.2.1 键弛豫理论

当固体材料的尺寸减小到纳米尺度时, 体系终端的悬挂键和配位缺陷促使表面/边缘原子的键长自发收缩, 进而导致体系处于一种自平衡态, 此时

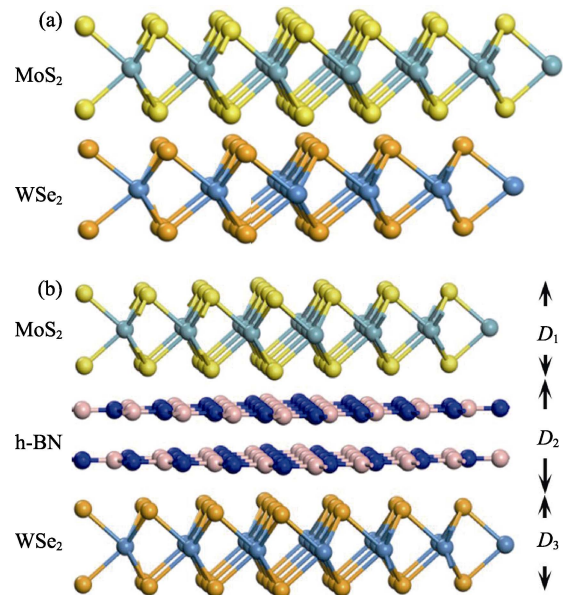


图 1 (a) $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 和(b) $\text{MoS}_2/\text{h-BN}/\text{WSe}_2$ 两种不同范德华异质结构示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of two kinds of van der Waals heterostructures

(a) $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$; (b) $\text{MoS}_2/\text{h-BN}/\text{WSe}_2$

体系的一些物理量如结合能等不同于相应的体材情形^[25-28]。根据结合能定义, $E_{\text{coh}} = zE_b$, 其中 z 和 E_b 分别代表体系的原子配位数和相应块体的单键能^[4]。考虑到纳米体系表面与内部原子的差别, 第 i 表面层的原子单键能被定义为 $E_i = c_i^{-m} E_b$, 其结合能则可变换为: $E_{\text{coh}}(D) = \sum_{i \leq n_s} N_i z_i E_i + (N - \sum_{i \leq n_s} N_i) z_b E_b$, 其中, $c_i = 2/(1 + \exp((12 - z_i)/8z_i))$ 是键收缩系数, n_s 和 m 分别代表材料的键质因子和表面原子层数, N_i 和 N 分别为第 i 层的原子数和总原子数, z_i 和 z_b 分别表示第 i 表面层和相应块体的有效配位数^[25,28]。此外, 体系的带隙宽度(价带能最大值与导带能最小值的差值)与晶格周期势的第一傅里叶变换系数成正比^[28,30], 即 $E_g = 2|V_1| = 2 \int V(N, r) e^{ikr} dr$, 其中, $V(N, r)$ 是周期性晶体场。因此可以得出带隙大小正比于纳米材料的平均原子单键能, 即满足: $E_g \propto \langle E_0 \rangle = E_{\text{coh}}/(N \langle z \rangle)$, 其中, $\langle z \rangle = \sum_{i \leq n_s} \gamma_i (z_i - z_b) + z_b$ 是原子的平均配位数, $\gamma_i = \tau c_i d_0 / D$ 是体表比, d_0 和 D 为键长和厚度, τ 是 MoS_2 与 WSe_2 ($\tau=2$)^[4] 和平面薄片 ($\tau=1$) 的形状因子^[25-26]。因此, 可得到尺寸依赖的带隙漂移:

$$E_g(D) = \frac{z_b}{\langle z \rangle} \left[\sum_{i \leq n_s} \gamma_i \left(\frac{z_i}{z_b} c_i^{-m} - 1 \right) + 1 \right] E_g(\infty) \quad (1)$$

其中 $E_g(\infty)$ 是相对应材料的块体带隙。

在范德华异质结中, 异质结界面处的导带偏移和价带偏移分别为: $\Delta E_c = \chi_2 - \chi_1$ 和 $\Delta E_v = \Delta E_g - \Delta E_c$, 其中 ΔE_g 是异质结界面两侧不同材料之间的带隙差值, χ_1 和 χ_2 则分别是它们的电子亲和能。此外, $\chi(D) = \chi^m + \Delta E_{\text{CBM}}^m - \Delta E_{\text{CBM}}(D)$, 其中 χ^m 是单层材料的电子亲和能, ΔE_{CBM}^m 和 $\Delta E_{\text{CBM}}(D)$ 分别是单层和厚度为 D 情况下的导带底最小值的漂移量, 其与电子(空穴)有效质量 m_e (m_h) 有关, 满足下式^[4]:

$$\Delta E_{\text{CBM}}(D) = \frac{E_g(D) - E_g(\infty)}{1 + m_e/m_h} \quad (2)$$

1.2.2 费米黄金定则

俄歇复合是电子-空穴对湮灭的能量转移到另一电子的一种多电子过程。在能量大于势垒高度的情况下, 电子入射纳米体系的原子中并发生电离。考虑到导致俄歇复合的库仑相互作用不能改变系统的自旋状态, 且初态 ψ_i 和末态 ψ_f 已知, 纳米体系的

俄歇电离率可依据费米黄金定则计算: $1/\tau_{A^-} = 2\pi/\hbar \sum_{k,l,m} |M_A|^2 \delta(E_{\text{final}} - E_{\text{initial}})$, 其中 $M_A = \langle \psi_f^{k,l,m} | V(\vec{r}, \vec{r}) | \psi_i \rangle$, E_{initial} 和 E_{final} 分别是初态能和终态能^[29]。假设仅当终态为 $l=1$ 和 $m=M$ 的情况下, 且根据总动量守恒, 从激发态 ψ_i 到末态 ψ_f 的负俄歇复合率为:

$$\frac{1}{\tau_{A^-}} = \frac{2\pi}{\hbar} 2 \left| \langle \psi_i | V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) | \psi_f^{k_g, l=1, m=M} \rangle \right|^2 \left(\frac{\partial E(k)}{\partial k} \Big|_{k=k_g} \right)^{-1} \quad (3)$$

上式中 k_g 是发射电子的准动量。为了计算负俄歇复合寿命, 将无量纲式 $x' = r_1/a$ 和 $x = r_2/a$ 引入式(3)中, 并将库仑相互作用势进行多级展开, 可以得到负俄歇复合率^[14-16]:

$$\frac{1}{\tau_{A^-}} = A (\varepsilon_q / E_g)^2 (E_g^m - E_g) \quad (4)$$

其中 A 为常数, E_g^m 表示最高能级之间的能隙, $\varepsilon_q = \sum_{l=x,y,z} \hbar^2 \pi^2 / (6m_e a_l^2)$ 是量子能量。由于一般情况下二维材料边长远大于其厚度, 则 $\varepsilon_q = \hbar^2 \pi^2 / (6m_e D^2)$, 式中 D 表示二维材料的厚度。因此, 负俄歇复合寿命表示为:

$$\tau_{A^-} = \frac{A_m}{E_g^m - E_g} E_g^{7/2} D^7 \quad (5)$$

双激子俄歇复合可由正 AR 过程(两个空穴和一个电子)和负 AR 过程(一个空穴和两个电子)描述, 同时对于具有理想导带和价带的纳米结构, 有双激子俄歇复合寿命^[15]: $\tau_{A^{xx}}^0 = \tau_{A^-} / 4$ 。假设纳米体系的带隙远小于更高能级之间的带隙, 在计算中 $E_g^m - E_g$ 则接近于一个常数。此外, 忽略掉界面应变的影响, 并根据文献^[4,31-33]及公式(5)可得 $A_m (E_g^m - E_g)^{-1}$ 值: 对于 MoS_2 为 0.46, 而 WSe_2 为 0.88。

非辐射复合包括俄歇复合和层间复合等。在 $\text{MoS}_2/\text{h-BN}/\text{WSe}_2$ 范德华异质结中, 由于 $\text{MoS}_2/\text{h-BN}$ 界面处高电子势垒 ($\Delta E_{c-\text{MB}}$) 的存在, 层间复合率 (R_0) 会因隧穿因子 $\exp\left(-\frac{4\pi D_2}{h} \sqrt{2m_e^* \Delta E_{c-\text{MB}}}\right)$ 而被抑制^[12,34]。另外, II 型能级排列的 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 异质结中的光生电子-空穴对会以指数项 $\exp(\Delta E_{c(v)-\text{MW}} / k_b T_c)$ 分离^[4,35-36], 致使俄歇复合减

小; 然而引入插层绝缘体后, 俄歇复合率应当随着绝缘体厚度 (D_2) 的增大而增大, 其可表达为 $\exp(\xi D_2/k_b T_c)$ [37]。因此, 半导体-绝缘体-半导体三层异质结的层间复合与双激子俄歇复合率分别表示为:

$$R = R_0 \exp\left(-\frac{4\pi D_2}{h} \sqrt{2m_c^* \Delta E_{c-MB}}\right) \quad (6a)$$

$$\begin{cases} 1/\tau_{A^{xx}} = \sum 4/\tau_{A^-} \cdot \exp\left(\frac{\xi D_2 - \Delta E_{c(v)-MW}}{k_b T_c}\right), \\ \quad (D_2 \leq \Delta E_{c(v)-MW} / \xi) \quad (6b) \\ 1/\tau_{A^{xx}} = \sum 4/\tau_{A^-}, \quad (D_2 > \Delta E_{c(v)-MW} / \xi) \end{cases}$$

其中, ξ 、 h 和 m_c^* 分别表示衰减因子、普朗克常量和 h-BN 的电子有效质量, k_b 和 T_c 分别代表玻尔兹曼常量和太阳电池温度, ΔE_{c-MW} 和 ΔE_{v-MW} 分别是 MoS₂ 与 WSe₂ 之间的导带和价带偏移。

2 结果与讨论

在本研究的计算中, TMDs 和 h-BN 的单层厚度分别为 0.65 和 0.33 nm^[4,38]; Mo-S、W-Se 和 B-N 块体时的键长分别为 0.241、0.255 和 0.250 nm^[39-40], 单层 h-BN 带隙为 5 eV^[41]; MoS₂ 和 WSe₂ 的电子(空穴)有效质量分别为 0.46 m_0 (0.56 m_0) 和 0.34 m_0 (0.44 m_0)^[42], h-BN 的电子和空穴质量分别为 0.26 m_0 和 0.50 m_0 ^[43]; 单层 MoS₂、WSe₂ 和 h-BN 的电子亲和能分别为 4.2、3.5~4.0 和 2.0~2.3 eV^[4,43]。

2.1 带隙漂移

各材料带隙的尺寸效应如图 2 所示, MoS₂、WSe₂ 和 h-BN 的带隙宽度随尺寸的增大而减小, 并迅速趋近于块体值, 且其相应带隙在小尺寸处变化明显, 表明表面原子的影响随厚度的减小而增大。根据键弛豫机理, 表/界面原子的配位缺陷随体系尺寸的减小而增大, 导致原子键收缩, 体系趋近于能量最低的自平衡状态^[4], 影响能带的漂移。近年来, 相关的实验研究^[2]和第一性原理计算^[44]也表明, 带隙随尺寸的减小而增大。单层 MoS₂ (WSe₂) 的带隙为 1.88 eV (1.68 eV), 而相应块体则为 1.29 eV (1.20 eV)^[2,4], 我们的结果与实验测量和第一性原理计算的结果一致。图 2 中的插图为三单层 MoS₂/h-BN/WSe₂ 异质结的能级排列图。显然, h-BN 与 MoS₂ 之间有较大的电子势垒, 可以有效地抑制层间复合, 从而提升光电转换效率^[11-12]。此外, 在保持 TMDs 厚度不变的情况下, h-BN/TMDs 异质界面

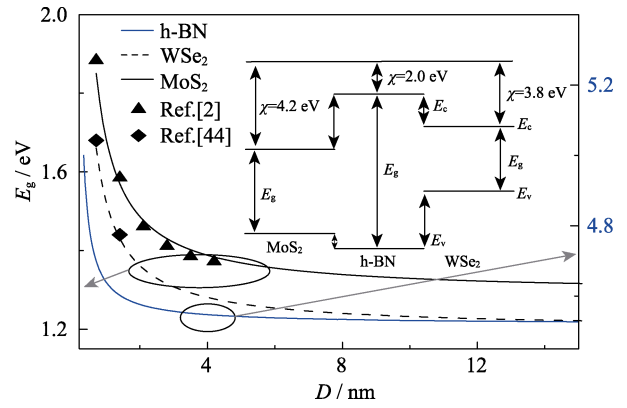


图 2 厚度依赖的 MoS₂、WSe₂ 和 h-BN 的带隙
Fig. 2 Thickness-dependent bandgaps of MoS₂, WSe₂ and h-BN

处的导带偏移与价带偏移都会随着 h-BN 厚度的增大而减小, 这是纳米体系导带底能量的减小、价带顶能量的增大^[39], 以及特殊的能级排列类型所导致。

2.2 俄歇复合与层间复合

根据公式(4)和(5), 计算得到二维层状材料 MoS₂、WSe₂ 和 MoS₂/WSe₂ 异质结的负俄歇复合寿命和双激子俄歇复合寿命(图 3)。显然, 单组元体系 MoS₂ 和 WSe₂ 的俄歇复合寿命随着其厚度的增大而单调地延长(图 3(a))。这是由于尺寸的增大可以减弱电子与空穴之间的库仑相互作用, 进而抑制俄歇复合速率^[14-15]。此外, 在相同厚度下, MoS₂ 的带隙大于 WSe₂ 带隙, 然而 MoS₂ 的俄歇复合寿命明显短于 WSe₂ 的俄歇复合寿命, 这与它们不同的波尔半径有关; 当半导体处在纳米尺寸下, 该波尔半径决定着带隙漂移量和电子与空穴之间的库仑相互作用力大小^[15]。同时, 单层 MoS₂ 与 WSe₂ 的负俄歇复合寿命分别为 0.33^[31-32]和 0.42 ns^[33]。类似地, Li 等^[16]发现二维 CdSe 的双激子俄歇复合寿命随厚度或横截面积的增大而增大, 并与厚度的 7 次方(d^7)成正比。在我们的模型中, 俄歇复合寿命与 $E_g^{7/2} D^7$ 成正比。

重要的是, 当 MoS₂ 与 WSe₂ 组成 MoS₂/WSe₂ 异质结后, 由于本征的 n 型 MoS₂ 与 p 型 WSe₂ 使光生电子-空穴对发生分离, 并且 MoS₂/WSe₂ 构成的 II 型能级排列进一步加快了光生载流子的转移^[4,8,10,35], 致使层内的光生电子-空穴对大量减少、且两个电子-空穴复合通道被破坏性地干涉^[36], 进而降低俄歇复合率。在我们的结果中, 单层 MoS₂、单层 WSe₂ 和双层 MoS₂/WSe₂ 的双激子俄歇复合寿命分别是 0.08×10^5 、 0.11×10^5 和 4.6×10^5 ns, 因此异质结的双激子俄歇复合寿命相比于单组元体系材料明显增大。类似地, 直径为 3 nm 的 CdSe 的负俄歇复合寿命为 50 ps, 然而在其表面覆盖厚度为 1.2~4.8 nm 的 CdS 后, 负俄

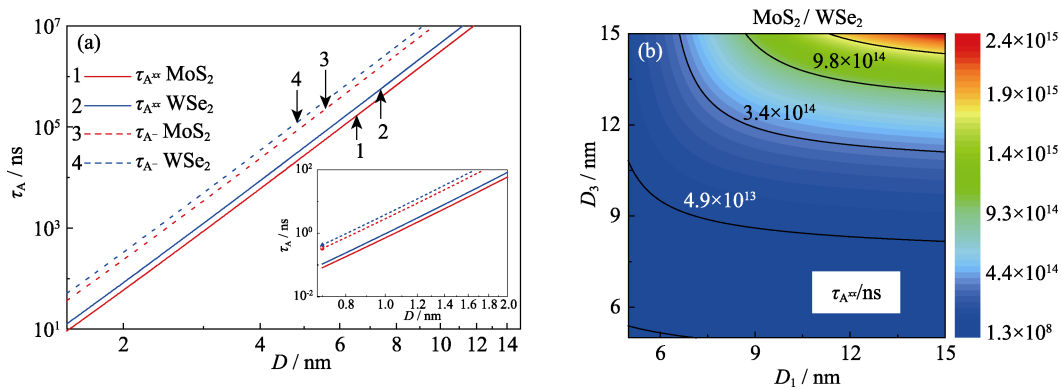


图 3 不同体系的厚度依赖的负俄歇复合寿命($\tau_{A^{-}}$)和双激子俄歇复合寿命($\tau_{A^{xx}}$)

Fig. 3 Thickness-dependent AR lifetime of negative trion ($\tau_{A^{-}}$) and biexciton ($\tau_{A^{xx}}$) of different system

(a) Single component system MoS₂ and WSe₂; (b) MoS₂/WSe₂ heterostructures
Inset shows the τ_A under the condition of $D < 2.0$ nm

歇复合增大为 $300 \sim 1.1 \times 10^4$ ps (即大约增大了 1 至 2 个数量级)^[21,45-47], 这趋势与我们预测的结果一致。同时, 我们发现, 随着 MoS₂ 和 WSe₂ 厚度的增大, 由于减弱了库仑相互作用和增大了 MoS₂/WSe₂ 异质结界面的导带偏移 (ΔE_{c-MW}) 和价带偏移 (ΔE_{v-MW})^[4,15], 双激子俄歇复合寿命随之延长, 俄歇复合过程得以被抑制(图 3(b))。重要的是, 增大的能带偏移(界面势垒)增强了光生电子-空穴对的分离, 使得层内的电子-空穴对浓度大量降低和电子-空穴复合通道的破坏性干涉增强^[4,35-36]。Dennis 等^[18] 研究 II 型能级排列的 InP/CdS 核壳异质结的俄歇复合寿命, 也发现其随 InP 纳米晶或 CdS 壳层厚度的增大而延长。

图 4(a) 描绘了 h-BN 厚度依赖的单层 MoS₂/h-BN/单层 WSe₂ 的层间复合率与俄歇复合率。图中的蓝色曲线表明异质结的层间复合率随插层 h-BN 厚度的增大而减小。其机理为在 MoS₂/WSe₂ 双层异质结中引入薄插层后, 薄 h-BN 对光生载流子的分离影响较小, 然而 MoS₂/h-BN 界面处的高电子势垒使得已经分离于 MoS₂ 层的电子载流子隧穿至 WSe₂ 层与空穴发生复合的概率大大降低(该概率与直接隧穿因子 $\exp(-\frac{4\pi D_2}{h} \sqrt{2m_c^* \Delta E_{c-MB}})$ 有关), 即层间复合受到抑制。其中, 层间复合的减小可提升光电转换能力^[11-12]。此外, h-BN 厚度从 0 增大到 1.11 nm(大约 3 层)时, 层间复合率减小了大约 3000 倍, 表明层间复合被明显抑制。最近相关报道表明, 3 层 h-BN 可以使 MoS₂/WSe₂ 的层间复合被显著抑制(层间激子峰消失)^[8], 而且 MoS₂/graphene 异质结的暗电流随着 h-BN 厚度的增大而呈指数性减小^[41]。值得注意的是, 俄歇复合率(红色曲线)随插层尺寸

的变化趋势则与层间复合率的相反, 最后俄歇复合率在大于或等于 9.1 nm 处达到 5.3 ns^{-1} (图中虚线圈所示)。这归因于 h-BN 插层绝缘体对光生电子-空穴对分离的抑制作用。h-BN 可减弱 MoS₂ 层中的光生空穴向 WSe₂ 层分离和 WSe₂ 层中的光生电子向 MoS₂ 层分离的过程, 促使异质结的 MoS₂ 和 WSe₂ 层内的电子-空穴对浓度增加, 导致俄歇复合率增大。同时, 其抑制作用随着 h-BN 厚度的增大而越明显, 并且当厚度达到一定值时, 光生电子-空穴对的分离将被完全抑制, 因此俄歇复合率的增大变化率越来越大, 最后复合率达到常值。

图 4(b) 描述了尺寸依赖的 MoS₂/h-BN/WSe₂ 异质结的俄歇复合率, 我们保持 MoS₂ 与 WSe₂ 的厚度相等且同步变化($D_1 = D_3$)。如图所示, MoS₂/h-BN/WSe₂ 的俄歇复合率随着 TMDs 尺寸增大而减小, 并且随 h-BN 厚度的增大而增大。同时, 随着 TMDs 厚度的增大, 使异质结俄歇复合率达到常值的 h-BN 临界厚度从 9.10 减小至 8.42 nm, 并且 MoS₂ 与 WSe₂ 之间的范德华相互作用被解耦^[8]。这是因为随着 TMDs 厚度($D_1 = D_3$)的增大, MoS₂ 与 WSe₂ 之间的导/价带偏移量随之增大/减小^[4], 并且根据影响因子 $\exp[(\xi D_2 - \Delta E_{c(v)})/k_b T_c]$ 可知, 隧穿与能带偏移之间竞争作用使得 h-BN 的临界厚度减小。另外, 体系中随着 TMDs 厚度的增大而增大的电阻也有一定的影响。重要的是, 当 MoS₂ 与 WSe₂ 厚度不同步变化时, 俄歇复合率随 h-BN 厚度的变化趋势与前面一致。此外, 在单层 MoS₂ 情况下, 俄歇复合率随着 WSe₂ 厚度的增大而减小(图 4(c)); 然而, 在单层 WSe₂ 和一定厚度(如: 7~8.8 nm)的 h-BN 情况下, 随着 MoS₂ 厚度的增大, 由于导带偏移量 < 价带偏移

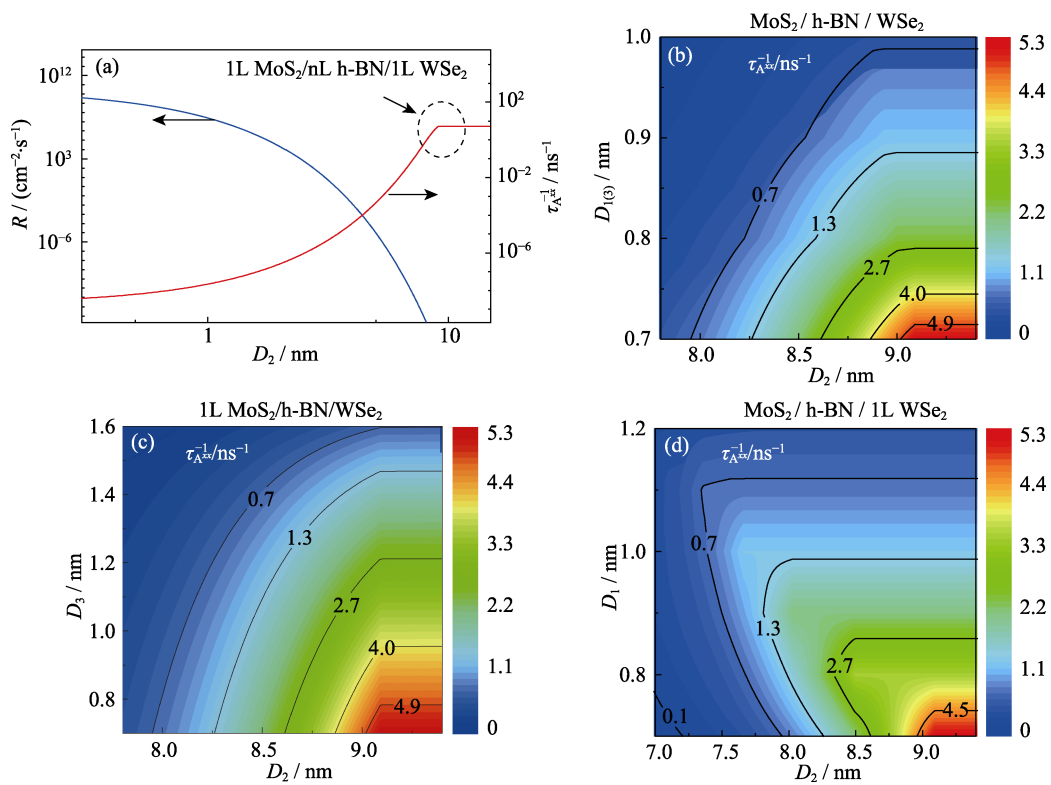


图 4 厚度依赖的异质结构层间(R)和双激子俄歇复合率($\tau_{A^{\text{ex}}}^{-1}$)

Fig. 4 Thickness-dependent interlayer recombination (R) and biexciton AR rate ($\tau_{A^{\text{ex}}}^{-1}$) of heterostructures

(a) Monolayer MoS₂/h-BN/Monolayer WSe₂; (b) MoS₂/h-BN/WSe₂; (c) Monolayer MoS₂/h-BN/WSe₂; (d) MoS₂/h-BN/Monolayer WSe₂

量转变为导带偏移量>价带偏移量(都为 MoS₂ 与 WSe₂ 之间的偏移量)^[4], 使得被干涉的两种电子-空穴复合通道的主体层发生改变, 从而导致俄歇复合率表现出先增大后减小的非单调性变化趋势(图 4(d))。此外, 在 h-BN 的厚度大于 9.1 nm 情况下, 异质结构的俄歇复合率相当于 MoS₂ 和 WSe₂ 两种单组元体系材料的俄歇复合率之和。

因此, 在低维纳米结构中, 增大光活性材料 TMDs 的尺寸和构成异质结是抑制俄歇复合过程的有效方法。此外, 插层绝缘体有益于提升器件性能; 然而插层绝缘体削弱了光生载流子的分离, 并且增强了异质结中的量子限域效应, 导致俄歇复合率增强。值得注意的是, 虽然在计算中假设低维纳米体系具有一个理想的能带结构, 并忽略了异质结界面效应的影响, 但本工作的结果变化趋势与实验测量的变化趋势非常吻合。

3 结论

基于界面键弛豫理论和费米黄金定则, 我们研究了 MoS₂/WSe₂ 范德华异质结俄歇复合, 及 MoS₂/h-BN/WSe₂ 范德华异质结俄歇和层间复合与尺寸之间的关系。结果表明, 单组元体系材料的俄

歇复合与其厚度和带隙有关, 增大厚度可以减弱电子与空穴之间的库仑相互作用, 抑制俄歇复合过程; 此外, 范德华异质结的俄歇复合也与其能级排列类型和异质结界面的能带偏移有关, 对于 II 型能级排列的双层异质结, 导带/价带偏移越大, 俄歇复合过程越容易被抑制, 并且异质结的俄歇复合率比单组元体系材料小几个数量级。在 MoS₂/WSe₂ 双层异质结中引入薄 h-BN 插层, 发现异质结界面处形成高的电子势垒, 导致层间复合被抑制; 同时, h-BN 会抑制 MoS₂ 层中光生空穴和 WSe₂ 层中光生电子向另一侧分离, 从而增大俄歇复合率。当 h-BN 厚度大于 9.1 nm 时, 光生载流子的分离和转移被完全抑制, 俄歇复合率最终达到稳定值(单层 TMDs 情况下为 5.3 ns⁻¹), 相当于 MoS₂ 与 WSe₂ 两单组元体系的俄歇复合之和。因此, 可以通过有效改变范德华异质结的尺寸和界面性质来调控层间与俄歇复合过程。

参考文献:

- [1] LI M Y, CHEN C H, SHI Y, *et al.* Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications. *Mater. Today*, 2016, **19**(6): 322–335.
- [2] MAK K F, LEE C, HONE J, *et al.* Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**(13): 136805.
- [3] XIAO M, SUN R Z, LI Y F, *et al.* Transfer printing of VO₂ thin films using MoS₂/SiO₂ van der Waals heterojunctions. *J. Inorg.*

- Mater.*, 2019, 34(11): 1161–1166.
- [4] ZHAO Y, YU W, OUYANG G. Size-tunable band alignment and optoelectronic properties of transition metal dichalcogenide van der Waals heterostructures. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2017, **51(1)**: 015111.
- [5] CAO G, SHANG A, ZHANG C, *et al.* Optoelectronic investigation of monolayer MoS₂/WSe₂ vertical heterojunction photoconversion devices. *Nano Energy*, 2016, **30**: 260–266.
- [6] FURCHI M M, ZECHMEISTER A A, HOELLER F, *et al.* Photo-voltaics in van der Waals heterostructures. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2016, **23(1)**: 106–116.
- [7] CHEN Q, LI Q, YANG Y, *et al.* Effects of AlGa_N interlayer on scattering mechanisms in InAlN/AlGa_N/Ga_N heterostructures. *Acta Phys. Sin.*, 2019, **68(1)**: 017301.
- [8] FANG H, BATTAGLIA C, CARRARO C, *et al.* Strong interlayer coupling in van der Waals heterostructures built from single-layer chalcogenides. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2014, **111(17)**: 6198–6202.
- [9] LATINI S, WINTHER K T, OLSEN T, *et al.* Interlayer excitons and band alignment in MoS₂/h-BN/WSe₂ van der Waals heterostructures. *Nano Lett.*, 2017, **17(2)**: 938–945.
- [10] KIM J Y, KIM S G, YOUN J W, *et al.* Energy and charge transfer effects in two-dimensional van der Waals hybrid nanostructures on periodic gold nanopost array. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, **112(19)**: 193101.
- [11] YANG L, YU X, XU M, *et al.* Interface engineering for efficient and stable chemical-doping-free graphene-on-silicon solar cells by introducing a graphene oxide interlayer. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2(40)**: 16877–16883.
- [12] MENG J H, LIU X, ZHANG X W, *et al.* Interface engineering for highly efficient graphene-on-silicon Schottky junction solar cells by introducing a hexagonal boron nitride interlayer. *Nano Energy*, 2016, **28**: 44–50.
- [13] SUN W F, LI M C, ZHAO L C. First-principles investigation of carrier Auger lifetime and impact ionization rate in narrow-gap superlattices. *Acta Phys. Sin.*, 2010, **59(8)**: 5661–5666.
- [14] HE Y, OUYANG G. Geometry-dependent Auger recombination process in semiconductor nanostructures. *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121(42)**: 23811–23816.
- [15] 贺言. 半导体纳米结构的表/界面以及光电性质的调控研究. 长沙: 湖南师范大学博士学位论文, 2017.
- [16] LI Q, LIAN T. Area- and thickness-dependent biexciton Auger recombination in colloidal CdSe nanoplatelets: breaking the “universal volume scaling law”. *Nano Lett.*, 2017, **17(5)**: 3152–3158.
- [17] LIU S D, CHENG M T, ZHOU H J, *et al.* The effect of biexciton, wetting layer leakage and Auger capture on Rabi oscillation damping in quantum dots. *Acta Phys. Sin.*, 2006, **55(5)**: 2122–2127.
- [18] DENNIS A M, MANGUM B D, PIRYATINSKI A, *et al.* Suppressed blinking and Auger recombination in near-infrared type-II InP/CdS nanocrystal quantum dots. *Nano Lett.*, 2012, **12(11)**: 5545–5551.
- [19] PARK Y S, BAE W K, PADILHA L A, *et al.* Effect of the core/shell interface on Auger recombination evaluated by single-quantum-dot spectroscopy. *Nano Lett.*, 2014, **14(2)**: 396–402.
- [20] JAIN A, VOZNYI O, HOOGLAND S, *et al.* Atomistic design of CdSe/CdS core-shell quantum dots with suppressed Auger recombination. *Nano Lett.*, 2016, **16(10)**: 6491–6496.
- [21] VAXENBURG R, RODINA A, LIFSHITZ E, *et al.* Biexciton Auger recombination in CdSe/CdS core/shell semiconductor nanocrystals. *Nano Lett.*, 2016, **16(4)**: 2503–2511.
- [22] PELTON M, ANDREWS J J, FEDIN I, *et al.* Nonmonotonic dependence of Auger recombination rate on shell thickness for CdSe/CdS core/shell nanoplatelets. *Nano Lett.*, 2017, **17(11)**: 6900–6906.
- [23] BEATTIE A R, LANDSBERG P T. Auger effect in semiconductors. *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, 1959, **249(1256)**: 16–29.
- [24] LU N, GUO H, WANG L, *et al.* Van der Waals trilayers and superlattices: modification of electronic structures of MoS₂ by intercalation. *Nanoscale*, 2014, **6(9)**: 4566–4571.
- [25] SUN C Q. Size dependence of nanostructures: impact of bond order deficiency. *Prog. Solid State Chem.*, 2007, **35(1)**: 1–159.
- [26] OUYANG G, WANG C X, YANG G W. Surface energy of nanostructural materials with negative curvature and related size effects. *Chem. Rev.*, 2009, **109(9)**: 4221–4247.
- [27] ZHANG A, ZHU Z, HE Y, *et al.* Structure stabilities and transitions in polyhedral metal nanocrystals: an atomic-bond-relaxation approach. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100(17)**: 171912.
- [28] ZHU Z, ZHANG A, OUYANG G, *et al.* Edge effect on band gap shift in Si nanowires with polygonal cross-sections. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98(26)**: 263112.
- [29] CHEPIC D I, EFROS A L, EKIMOV A I, *et al.* Auger ionization of semiconductor quantum drops in a glass matrix. *J. Lumin.*, 1990, **47(3)**: 113–127.
- [30] OUYANG G, ZHU W G, SUN C Q, *et al.* Atomistic origin of lattice strain on stiffness of nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12(7)**: 1543–1549.
- [31] DANOVICH M, ZÓLYOMI V, FAL’KO V I, *et al.* Auger recombination of dark excitons in WS₂ and WSe₂ monolayers. *2D Materials*, 2016, **3(3)**: 035011.
- [32] JIN C, KIM J, WU K, *et al.* On optical dipole moment and radiative recombination lifetime of excitons in WSe₂. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27(19)**: 1601741.
- [33] HUR J H, PARK J, JEON S. A theoretical modeling of photocurrent generation and decay in layered MoS₂ thin-film transistor photosensors. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2017, **50(6)**: 065105.
- [34] GUO N, WEI J, JIA Y, *et al.* Fabrication of large area hexagonal boron nitride thin films for bendable capacitors. *Nano Research*, 2013, **6(8)**: 602–610.
- [35] KIRCHARTZ T, MATTHEIS J, RAU U. Detailed balance theory of excitonic and bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B*, 2008, **78(23)**: 235320.
- [36] ZEGRYA G G, ANDREEV A D. Mechanism of suppression of Auger recombination processes in type-II heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67(18)**: 2681–2683.
- [37] HE Y, QUAN J, OUYANG G. The atomistic origin of interface confinement and enhanced conversion efficiency in Si nanowire solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18(10)**: 7001–7006.
- [38] ZHANG C, FU L, ZHAO S, *et al.* Controllable Co-segregation synthesis of wafer-scale hexagonal boron nitride thin films. *Adv. Mater.*, 2014, **26(11)**: 1776–1781.
- [39] KANG J, TONGAY S, ZHOU J, *et al.* Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **102(1)**: 012111.
- [40] WANG J, MA F, LIANG W, *et al.* Optical, photonic and optoelectronic properties of graphene, h-BN and their hybrid materials. *Nanophotonics*, 2017, **6(5)**: 943–976.
- [41] VU Q A, LEE J H, NGUYEN V L, *et al.* Tuning carrier tunneling in van der Waals heterostructures for ultrahigh detectivity. *Nano Lett.*, 2016, **17(1)**: 453–459.
- [42] DAS S, PRAKASH A, SALAZAR R, *et al.* Towards low-power electronics: tunneling phenomena in transition metal dichalcogenides. *ACS Nano*, 2014, **8(2)**: 1681–1689.
- [43] CHOI M S, LEE G H, YU Y J, *et al.* Controlled charge trapping by molybdenum disulphide and graphene in ultrathin heterostructured memory devices. *Nat. Commun.*, 2013, **4(1)**: 1624.
- [44] YUN W S, HAN S W, HONG S C, *et al.* Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX₂ semiconductors (M=Mo, W; X=S, Se, Te). *Phys. Rev. B*, 2012, **85(3)**: 033305.
- [45] GARCÍA-SANTAMARÍA F, BROVELLI S, VISWANATHA R, *et al.* Breakdown of volume scaling in Auger recombination in CdSe/CdS heteronanocrystals: the role of the core-shell interface. *Nano Lett.*, 2011, **11(2)**: 687–693.
- [46] COHN A W, RINEHART J D, SCHIMPF A M, *et al.* Size dependence of negative trion Auger recombination in photodoped CdSe nanocrystals. *Nano Lett.*, 2013, **14(1)**: 353–358.
- [47] HE Y, HU S, HAN T, *et al.* Suppression of the Auger recombination process in CdSe/CdS core/shell nanocrystals. *ACS Omega*, 2019, **4(5)**: 9198–9203.