有机-无机范德瓦尔斯异质结界面的光电过程

付少华^{1,2}, 秦靓^{2,3}, 张小嫻^{2*}, 王瑞², 唐东升^{1*}, 裘晓辉^{2*}

1. 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;

2. 国家纳米科学中心, 中国科学院纳米科学卓越创新中心, 中国科学院纳米标准与检测重点实验室, 北京 100190;

3. 北京大学前沿交叉学科研究院, 北京 100871

* 联系人, E-mail: zhangxiaoxian@nanoctr.cn; dstang@hunnu.edu.cn; xhqi@nanoctr.cn

2018-09-28 收稿, 2018-10-18 修回, 2018-10-25 接受, 2018-11-28 网络版发表

国家自然科学基金(11604064, 11504062, 11574081)、国家重点基础研究发展计划(2017YFA0205000)和中国科学院青年创新促进会(2018049)资助

摘要 近年来, 有机-无机范德瓦尔斯异质结由于其低成本加工和高性能而在光电应用领域引起了极大的关注. 无机的二维材料具有光暗电导比高、载流子迁移率高、稳定性高以及使用寿命长等优点, 但是其吸收带窄、可选材料较少、生产成本低; 而有机材料具有低成本、透明、柔性、重量轻和易加工等优点, 但其介电常数低、载流子迁移率低. 如果通过合理的界面设计将二者相结合, 扬长避短, 有望获得更加优良的光电性能. 目前国际上已有多个研究组在这个领域进行了探索性的研究, 主要集中在材料的探索和器件功能性的开发, 但是其背后的物理原理还不清晰. 而微观机理的研究离不开先进的表征技术和测量方法的发展, 因此本文旨在总结目前该领域研究进展的基础上, 重点介绍有机-无机范德瓦尔斯异质结界面光电子学的表征方法, 主要集中在以下3个方面: 界面处材料的结构与分子表征、电子结构与局域态表征和微观动力学过程. 此外, 还针对该领域存在的问题提出了潜在的表征手段, 进一步讨论了该领域可能的发展方向.

关键词 有机-无机范德瓦尔斯异质结, 界面, 光电特性, 扫描探针显微术, 瞬态吸收光谱

2000年, 凭借半导体异质结激光器获得诺贝尔物理学奖的Herbert Kroemer教授^[1]在他的诺贝尔奖致辞中指出: “很多时候, 界面就可以被认为是器件 (Often, it may be said that the interface is the device)”. 当前将这种概念发挥到极致的一个例子是以石墨烯、二硫化钼(MoS₂)为代表的范德瓦尔斯层状材料(2D材料). 理论预测超高的电导率、优异的光学特性、光电效应等, 使得二维材料成为当前研究的热点^[2,3]. 这类材料具有没有块体分隔的两个表面, 因此拥有超高的表面灵敏度, 可以有效地通过界面修饰、改变不同2D材料的堆叠等来构建具有特殊性能的范德瓦尔斯异质结.

从历史上来看, 半导体异质结并不是崭新的概念, 特别是无机半导体, 早在20世纪国际上就有人提出并将这种概念广泛地应用到半导体领域. 无机半导体异质结的构建大量应用了界面的效应. 所谓的异质结, 顾名思义, 即将两种不同的半导体材料结合在一起形成的结构. 由于两种半导体材料的禁带宽度、导电类型、介电常数、折射率和吸收系数等电学和光学参数的不同, 从而使得构建的异质结中电子的行为、光子和电子的相互作用以及其他一些物理性质与其在单一的半导体材料中不同, 因此引起人们的兴趣和关注. 通过异质结界面的设计和调控, 能够获得比单一半导体更加优异甚至全新的物理性能,

引用格式: 付少华, 秦靓, 张小嫻, 等. 有机-无机范德瓦尔斯异质结界面的光电过程. 科学通报, 2019, 64: 393–410

Fu S H, Qin L, Zhang X X, et al. Interfacial optoelectronic process in organic-inorganic van der Waals hetero-structure (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 393–410, doi: 10.1360/N972018-00985

成功的例子包括半导体异质结激光器、超晶格结构等. 其制备一般是生长完一层无机半导体后再在这层半导体的表面外延生长另一层半导体, 因此第一层半导体材料的质量和两种材料之间的晶格适配度就对整个异质结的质量有直接的影响. 范德瓦尔斯异质结是这种概念在二维领域的延伸和拓展, 但由于范德瓦尔斯材料表面都是饱和键, 因此可以两种材料单独生长, 再进行任意的组合, 因此比起传统的无机半导体异质结, 范德瓦尔斯异质结的构筑就显得更为容易和灵活. 目前国际上已经有很多研究组尝试构筑各种各样新型的范德瓦尔斯异质结, 并获得了优异的物理特性, 具体的研究进展不是本文的重点, 读者可以参考文献[4].

在光电应用方面, 二维材料具有光暗电导比高、载流子迁移率高、使用寿命长等优点, 但其吸收带窄、生产成本又较高, 且目前在高质量单晶的大规模制备方面还存在较大的挑战. 与之相比, 有机材料具有成本低、吸收带宽、柔性、重量轻和易加工等优点. 此外, 单层无机二维材料的性能决定于其原子的精确排布, 而有机材料却可以通过不同官能团的修饰来改变分子的电学、光学等物理特性, 从而大大拓展了二维材料的功能性. 而且有机导电高分子中往往存在大量的共轭 π 键, 使得它和无机二维材料之间有可能通过范德瓦尔斯作用形成与无机范德瓦尔斯异质结类似的二维界面, 在无机二维材料表面形成单层或者少层的分子有序结构, 从而构筑有机分子与无机二维材料间通过范德瓦尔斯力作用的有机-无机范德瓦尔斯异质结. 在这种异质结中的分子也可以沿用分子晶体的特性, 在分子层内部分子可以通过弱的非共价、偶极-偶极和静电力等相互作用, 特别是通过超分子的作用, 分子可以在无机二维材料表面形成自组装有序结构, 从而构筑可控的长程有序的有机-无机范德瓦尔斯异质结. 当然, 也正是由于有机导电材料中分子间通过弱的范德华力结合, 使得有机材料具有低的介电常数、低的电子迁移率, 且热稳定性不高. 综合有机材料和无机二维材料的优缺点, 如果能够将二者相结合, 构筑的异质结有可能呈现出任何单独材料中所不具备的性能.

近几年, 国际上许多研究组在这方面进行了尝试, 希望能够通过有机和无机二维材料的有效复合, 扬长避短, 制备出更好的柔性器件, 如光伏器件^[5-8], p-n结^[6,9-13], 化学传感器等^[14-16]等. 总体来说, 目前

报道的有机-无机范德瓦尔斯异质结有两种: 一种是实现异质结优异的特性^[5-8,13,17-22]; 另一种是通过在无机二维材料上修饰有机分子从而改善二维材料的特性^[23-28]. 本综述侧重第一种异质结的研究进展, 在这种异质结中, 无机和有机材料都参与器件中载流子的传输; 而第二种并不是传统意义上的半导体异质结, 而是通过界面上局域的电荷转移等作用对无机二维材料进行界面修饰.

目前已经有很多研究组成功地报道了第一种有机-无机异质结的构筑. 例如, Liu等人^[17]研究了二类异质结 WS_2 与3,4,9,10-萘四酸二酐(PTCDA)的光电性能, 基于该异质结构筑的光电探测器在波长为 430 ± 10 nm时, 其外量子效率为 $1.8\%\pm 0.2\%$, 同时表现出高达 $11\%\pm 1\%$ 的内量子效率. Liu等人^[13]用n型 MoS_2 和p型红荧烯(rubrene)成功制备了有机-无机p-n结, 该器件具有良好的光响应特性, 拥有较高的响应率以及快的响应时间. Vélez等人^[8]用酞菁铜(CuPc)和 MoS_2 组成的垂直结构异质结, 从而获得最高为 10^4 的整流系数和明显的光伏效应. Homan等人^[5]研究了p型有机小分子并五苯(pentacene)和n型的 MoS_2 组成的p-n结, 发现空穴转移到并五苯的时间为6.7 ps, 而电荷分离的寿命为5.1 ns, 比之前报道的二维材料异质结的相关参数高一个量级. 长寿命的电荷分离状态对高性能光伏发电至关重要. Zhu等人^[18]则发现单层 WS_2 和并四苯薄膜界面的电子/空穴转移过程极快, 分别在~2, 3 ps量级, 这种非局域电荷转移激子的高迁移率对于克服激子结合能从而实现有效电荷分离过程至关重要. Kafle等人^[19]发现在酞菁锌(ZnPc)中的光激发单线态激子只需要80 fs就可以将电子转移到 MoS_2 . 然而, 反向电子转移则为1~100 ps, 在这个过程中ZnPc层中形成三线态激子. 正是由于有机材料中单线-三线分裂能差大以及过渡金属二硫化物晶体中的强自旋-轨道耦合使得这种相对快速的单线态-三线态跃迁变为可行的. 一方面, 反向电子转移会降低异质结处自由载流子产率. 另一方面, 自旋选择性反向电子转移可用于操纵杂化电子器件中的电子自旋.

当前国际上该领域的研究大部分集中在可行性材料的探索和器件性能的实现方面, 而对于有机-无机异质结的结构设计和优化, 特别是对于其光电特性背后的微观物理机制研究还比较少^[2], 而微观机制的研究能够进一步指导人们优化异质结的结构, 从而最终实现优异特性异质结器件的可控制备. 基于

此, 本文首先从器件结构、制备方法和器件性能等方面总结了该领域的最新进展, 随后重点讨论了有机-无机范德瓦尔斯异质结的表征方法. 由于半导体异质结的行为主要取决于界面的行为, 包括界面处能带的对准、界面偶极作用、局域电荷转移以及由此带来的载流子弛豫路径和衰减时间等, 所以研究异质结的界面对于研究异质界面的基本电子特性、光电特性以及决定这些性质的物理和化学过程是至关重要的. 因此本文还进一步讨论了对异质结界面深度表征的一些方法, 包括非原位和原位的高分辨成像和谱学的研究方法. 最后, 还讨论了该领域未来可能的发展方向.

1 有机无机异质结

1.1 异质结的分类

前文提过, 半导体异质结的特性很大程度上取决于界面处能带的对准情况, 一般来说, 半导体界面可以形成3种类型的异质结: 嵌套间隙(I型)、交错间隙(II型)、禁带断开间隙(III型), 如图1所示. 在界面处, 电子总是试图从能量高的地方向能量低的方向迁移, 而空穴总是试图从能量低的地方向能量高的方向迁移. 在这里, 无机半导体采用传统的能带模型, 对应图1中的价带顶(VBM)和导带底(CBM), 而有机材料采用传统的分子轨道模型, 对应于图1中的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO). I型对准方式常常用于能量传递上, 例如有机发光二极管(OLED). II型对准方式用于界面的电子/空穴分离, 例如光电探测器、光伏电池和光电二极管. III型对准方式很少能被观察到. 本文主要讨论II型的异质结.

1.2 异质结的制备方法

实现均匀有机层与无机二维材料的复合是理解

异质结化学功能的第一步. 目前为止, 许多方法都被用于构筑有机-无机异质结. 考虑到有机材料容易受到环境和溶液的影响, 一般都采用先制备无机二维(2D)材料在此基础上制备有机材料的策略. 制备高质量的无机2D材料, 采用的方法包括传统的机械剥离(exfoliation)^[6,8,13,18]、化学气相沉积(CVD)^[17,22,25]、溶液法^[29]等. 其中, 机械剥离法是在实验室研发阶段最常用的方法, 可以制备比较高质量的晶体样品, 但是较难得到大面积的样品; 而CVD方法往往可以得到比较大面积的样品, 但样品的层数以及质量比较难控制, 往往缺陷比较多; 而超高真空制备方法, 如分子束外延(MBE)是制备高质量二维无机晶体的方法之一, 可使其厚度降低至单层^[30~33], 但是成本比较高. 得到无机二维材料之后, 在此基础上再进行有机材料的制备. 值得一提的是, 由于当前该领域大部分处在可行性材料体系摸索和相应功能实现的阶段, 因此很多报道的体系往往都只是将有机和无机二维材料混合在一起, 并没有进行界面的有效设计和优化, 有机材料往往只是多晶或者非晶结构, 并没有有效利用二维材料的表面进行有机分子的有序设计, 只有很少数课题组研究了高质量有机单晶和无机二维材料的异质结, 而这类报道往往是先单独分别生长高质量的有机晶体和无机二维材料, 然后再通过转移等方式进行异质结的制备, 比如通过显微操纵将超薄二维材料与有机晶体堆叠起来^[34]. 从有机材料制备来说, 采用的方法包括真空外延生长^[35~37]、化学溶剂沉积^[38~40]、旋涂^[41]、印章法^[34]等. 其中, 化学溶剂沉积和旋涂是有效且低成本的方法^[22,38,42], 容易得到大面积的样品, 但不容易得到高质量的有机单晶. 从原理上来说, 如果要在无机二维材料上构筑有机材料的有序结构, 还可以采用分子束外延、有机分子自组装和以二维材料为模板进行范德瓦尔斯外延生长等. 我们将目前文献报道

图1 (网络版彩色)半导体界面形成的3种类型异质结的电子结构示意图

Figure 1 (Color online) Schematics of energy diagrams at the interfaces of three different heterostructures

的成功实现有机无机二维材料异质结的制备方法总结在表1中.

1.3 器件的结构

实现了有机-无机二维材料的异质结制备后,下一步要构筑异质结的器件.目前该领域研究还处于比较初步的阶段,所以绝大部分的报道都是基于传统的场效应晶体管模型构建的.基本器件结构由3个电极组成,包括源、漏和栅三极,考虑到方便光的入射,往往采用背栅的结构,理论上也可以通过采用透明基底来搭建顶栅结构的器件,从而实现性能更优良、性能更稳定的器件^[43,44],但目前有机-无机异质结器件中这种器件类型的报道还比较少.国际上绝大部分研究组已报道的相关工作都是基于背栅的场效应晶体管(FET)结构^[6,8,11,13,23,45].这种横向的器件结构由于异质结器件的沟道是暴露的,易于测试,器件的制作工艺简单,且可以通过栅极对光电过程进行调控,但从长期应用的角度来讲,如果不进行沟道的封装,很难得到性能稳定可循环的器件.目前还有一些研究组采用纵向的器件结构,纵向器件结构可分为两种类型,一种是石墨烯/样品/石墨烯构成的三明治类型,它的沟道是封闭的,器件性能稳定,但构筑复杂,Yu等人^[46]用石墨烯/MoS₂/石墨烯构筑了垂直结构的器件;值得一提的是,另一种采用与原子力显微镜等表征设备联合使用以构成闭合回路,从而实现样品电学特性的原位测试.比如Huang等人^[23]用MoS₂/ZnPc异质结构与导电原子力显微镜(CAFM)的探针连用,构成闭合回路.

2 器件性能

理论上,与块体异质结相比,有机-无机二维材

料的异质结纳米器件中,界面构成了绝大部分有效的工作层,通过构筑有机-无机二维材料异质结有可能获得比纯无机二维异质结更优良的特性.因此,研究有机-无机二维材料异质结纳米器件的性能是至关重要的,特别是基本的电学特性的探索和对光的响应特性,更重要的是这些特性背后起主导作用的界面处的物理与化学过程.

最近的一些研究表明,有机无机异质结在未来的器件应用上具有优异的潜力^[6,12,17,25,41,47,48].这些研究中大多是关于有机-无机p-n结的II类对齐方式.众所周知,II类异质结形成的p-n结是许多电子和光电器件最重要的组成之一,如二极管、双极型晶体管、光电二极管等^[49,50].通过将选定的n型和p型半导体层堆叠或缝合在一起,可以设计具有特定器件所需特性的纵向或横向p-n异质结^[33,51,52].而有机分子与无机二维材料的组合有望使器件的性能得到进一步提高,其最终目标是通过结合有机物和无机物的优点来获得更优异的光学和电学性质,例如利用无机半导体中相对高的载流子迁移率和有机半导体材料的高吸收率.本节重点回顾了有机-无机异质结构筑的器件在应用领域的最新发展,重点关注II类异质p-n结的电学特性(比如转移特性)和光响应特性.

2.1 电学特性

前文提过,目前绝大部分基于有机-无机二维材料异质结构筑的器件都是延用传统的背栅FET结构.相应器件的电学特性就显得至关重要.值得一提的是,在这种器件结构中,源、漏两电极分别与有机/无机二维材料接触,接触的类型对器件的性能有较大的影响.一般来说,想要获得最有效的电学输出和较低的功耗,电极与样品接触面希望可以是欧姆接

表1 有机-无机异质结的制备方法

Table 1 Fabrication method of organic-inorganic heterojunction

有机物	制备方法	2D材料	制备方法	文献
并五苯	蒸发	MoS ₂	机械剥离	[6]
CuPc	蒸发	MoS ₂	机械剥离	[8]
5,6,11,12-四苯基并四苯	PVT	MoS ₂	机械剥离	[13]
PTCDA	蒸发	WS ₂	CVD	[17]
并四苯	PVD	WS ₂	机械剥离	[18]
PTB7	旋涂	MoS ₂	CVD	[22]
P3HT:PCBM	旋涂	MoS ₂	CVD	[42]

触,即在电极金属材料的选择上分别根据有机、无机半导体的电子结构来选择合适功函数的金属,从而在两端电极与样品的界面都获得高质量的欧姆接触.但目前已报道的结果中往往都很难得到这种完美的欧姆接触,绝大部分的报道都是类欧姆接触甚至在界面处存在肖特基势垒,在这种情况下,在测试光电响应的时候要特别留意入射光斑的大小,要尽量保证光照射的区域没有覆盖电极与样品的接触界面,如果不能避免,测试得到的光响应特性很可能是非本征的异质结的界面效应,而是包含电极与样品接触面的影响.

异质结处的转移曲线大都表现出双极性的行为^[53~59].Huo等人^[53]用p型WSe₂与n型WS₂进行研究,对于栅压(V_g)调制的源漏电流,WSe₂-WS₂异质结表现出明显的双极性行为,这与其成分的单极性不同,可归因于异质结构系统中存在2种导电通道,包括WSe₂的p型通道和WS₂的n通道.转移曲线特性揭示了异质结优异的对称双极性行为,其中空穴和电子调制都高于 10^3 .在负的 V_g 下,栅极诱导的空穴将使WSe₂主导异质结构系统的电导率,从而显示出p型行为,正的 V_g 将诱导电子并导致n型行为.这种对称的双极性行为在其他体系中也出现过.如图2(a),Kim等人^[57]人研究单壁碳纳米管(SWCNT)和无定形氧化锌锡(ZTO)的转移特性曲线呈现出对称的“V”形.

而与纯无机范德瓦尔斯异质结相比,有机-无机范德瓦尔斯异质结的转移特性曲线还显示了不寻常的栅电压依赖性.如图2(b)所示,Jariwala等人^[6]研究n型的MoS₂和p型pentacene形成的异质结,通过栅压去调控范德瓦尔斯二极管的特性,其转移特性曲线

是非双极性的(与早期转移特性曲线是对称的形成对比,他们的转移曲线是不对称的).并且这种反双极性行为在其他体系中也出现过,例如CuPc-MoS₂^[8],rubrene-MoS₂^[13],pentacene-MoS₂^[11].Liu等人^[13]通过构筑n型的MoS₂和p型的rubrene异质结器件对反双极性行为进行了解释,施加负栅压时源漏电流开始增加,栅压为-20 V时漏电流达到最大值,继续增加负栅压,源漏电流突然下降.由于有机材料中空穴密度较低,薄层rubrene阻力远大于剥离的MoS₂,器件的导电能力由rubrene主导.MoS₂通常由于引入S空位表现出n型掺杂.在正栅压下,rubrene中的空穴被耗尽,器件处于OFF状态;在负栅压的情况下,空穴在rubrene中积累,导致整个异质结处电流的增加,当栅压继续增加时,在MoS₂中的电子被完全耗尽,异质结处的电流被MoS₂所主导,因此当负栅压继续增加时,源漏电流就会减小.转移特性曲线中的不对称的反双极性行为在新兴电路应用中具有潜在的优势^[60],并且可以用于实现无线电信技术的同步相位^[60]和幅值的监控.

表征二极管特性的一个重要参数是整流比,它是在相同偏压幅值下正向电流与反向电流之比.Liu等人^[13]的研究表明基于MoS₂-rubrene异质结器件的整流比可以达到 10^5 量级,大于纯无机范德瓦尔斯异质结MoS₂-WSe₂^[61,62],且与MoS₂-黑磷(BP)异质结器件的整流比可比拟^[63].理想因子(n)的大小可以反映界面质量的好坏,Huang等人^[23]报道了ZnPc-MoS₂界面理想因子是2.7,小于报道的无机范德瓦尔斯异质结BP-MoS₂(n 为4~7)^[63],有机无机范德华异质结红荧烯rubrene-MoS₂($n \sim 3.9$)^[13],CuPc-MoS₂^[8].由于理想

图2 (网络版彩色)源漏电流随栅极电压在正偏反偏条件下的变化图.(a) 单壁碳纳米管(SWCNT)和无定形氧化锌锡^[57].(b) n型的MoS₂和p型的pentacene^[6]

Figure 2 (Color online) The drain current change as a function of the gate voltage under forward and reverse biased condition. (a) SWCNT and amorphous zinc-zinc oxide (ZTO)^[57]. (b) n-Type MoS₂ and p-type pentacene^[6]

因子与界面处电子和空穴的复合密切相关(对于Shockley-Read-Hall重组, $n=2$, 如果存在显著的捕获态, 则变为 $n>2$), n 越小, 表明范德瓦尔斯异质结的界面质量越高, 在光电器件中是非常需要的。

2.2 光响应性能

有机无机p-n结二极管具有良好的光响应性能。对于材料的光响应性能, 探测波长是一个非常重要的性能参数, 一般来说都会选择超过半导体带隙能量所对应波长的光源进行激发, 但对于有机材料由于其吸收光谱比较宽, 所以有时候对于小于HOMO-LUMO能量差所对应的波长的光也有响应。而为了研究材料本征的光电响应特性, 一般都会选择采用其带隙相近的能量的光进行探测, 从而研究其电子能带相关的一些本征响应, 而对于能量超过带隙太多的光, 由于激发之后会到达能量较高的激发态, 电子在弛豫的过程中容易以其他形式(如热)释放出去,

从而降低发光的效率。例如, Jariwala等人^[6]研究了不同波长对pentacene/MoS₂异质结的光伏效应, Vélez等人^[8]研究了在不同波长下CuPc-MoS₂器件的光伏效应, 该部分具体的分析我们下文会结合光响应的另一个参数——光响应度详细介绍。除此之外, 光响应时间也是光电探测器的关键参数之一, Huang等人^[23]研究了经ZnPc处理过的MoS₂探测器的光响应行为。通过在表面上引入ZnPc分子, 可以明显观察到探测器光响应动力学得到改善, 经ZnPc处理后的器件, 照明开启和关闭时, 出现陡峭的光电流上升和衰减(图3(a), (b))。对于单独MoS₂, 光响应持续到分钟, 这种现象和之前研究的CVD生长和机械剥离的MoS₂持续光电导行为类似^[64,65]。他们发现MoS₂中缓慢的光响应动力学在ZnPc处理40 min后可以被很大程度消除, 快速的上升和下降时间分别是72和8 ms, 与单独的MoS₂相比, 经酞菁处理过的MoS₂光响应加快了3个数量级别。这种用ZnPc处理过的MoS₂不需要

图3 (网络版彩色)器件的响应时间以及光伏效应图. (a), (b) 单独的MoS₂以及用ZnPc处理过的MoS₂光响应行为^[23]. (c), (d) CuPc-MoS₂器件的光伏效应. (c) 作为波长的函数(激光光功率为500 μW , $V_g=-20$ V)^[8]. (d) 作为入射激光光功率的函数($V_g=-20$ V且 $\lambda=640$ nm)^[8]

Figure 3 (Color online) Response time of the device and photovoltaic effect diagram. (a), (b) Photoresponse behavior of MoS₂ and MoS₂ treated with ZnPc. (c), (d) Photovoltaic effect of CuPc-MoS₂ devices. (c) As a function of wavelength (laser light power is 500 μW , $V_g=-20$ V)^[8]. (d) As a function of incident laser light power ($V_g=-20$ V and $\lambda=640$ nm)^[8]

外加场效应调制而保持快速的光响应动力学。Liu等人^[13]用n型的MoS₂和p型的rubrene构筑异质结,并发现其响应时间小于5 ms(超过其系统的分辨率),表明器件具有更快的响应时间。光电探测器另一个重要的参数是光响应度,它是光电流和光强的比值。研究发现光电流依赖于光强,通过增加激光强度,光电流急剧变化。他们对产生的光电流进行了解释:光产生的电子-空穴对在p-n结区被分离,在源漏电压的作用下,电子和空穴移向源漏不同的电极。随着光强度的增加,更多的电子空穴对产生和分离,将会导致光电流依赖于光强。在源漏电压为4 V,光强度20 mW/cm²,计算出的光响应度510 mA/W,比之前报道的MoS₂-碳纳米管的光响应度高几倍^[66]。Vélez等人^[8]研究了在不同波长、不同入射激光功率下CuPc-MoS₂器件的光伏效应(如图3(c), (d))。如图3(c),在不同的波长段,开路电压(V_{oc})值相对稳定,短路电流(I_{sc})与CuPc吸收光谱的波长有关,研究表明,诱导的光电流主要在CuPc层中产生,而 V_{oc} 与CuPc-MoS₂异质结处的电子特性有关,确切的说,开路电压受到结处电荷转移与复合的限制。图3(d)展示入射光功率对光伏效应的影响,随着激光光功率的增加, V_{oc} 与光功率呈正线性趋势,最大 V_{oc} 略高于0.6 V, I_{sc} 与激光功率呈幂指数形式增加,反映了电荷捕获和重组在光电转换中的作用。考虑到丰富的有机分子,以及越来越多的二维过渡金属硫化物(TMDs)家族,它们的研究为未来提高器件的光电性能提供了途径。

3 探测异质结界面的光电过程

与同质pn结相比,半导体异质结的界面为器件的设计和优化提供了新的自由度,而异质结的光电特性很大程度依赖于有机-无机二维材料接触界面处的能级对准,主要是因为其决定了载流子在界面隧穿的势垒。这种概念在有机-无机二维异质结中显得更为重要。与块体半导体异质结相比,有机-无机二维异质结中界面占非常大的比重,特别是单层的二维材料体系,从而使两种材料的接触界面的能级对准受到两种材料真实接触状态的影响很大。总体来说,界面处的电荷转移、电子屏蔽甚至局域化学键的形成都会对界面处的能级对准有明显的效应。值得一提的是,接触前两种半导体的电子能级与两种材料实际界面接触后的能级对准可能有很大的不同。由于两种半导体接触后,费米能级拉平,为了维持平

衡,界面处会发生电荷转移,而接触前的电子能级决定了电子转移的方向和强度。界面处的电荷转移还有可能导致界面偶极的产生,从而进一步改变界面的能级。此外,接触前的电子能级也在一定程度上决定了接触后界面化学键的形成情况,毕竟键的形成可以简单地理解成是由于相同能级的电子态发生杂化所导致的。除了电荷转移和化学键的形成,界面处的电子屏蔽效应也会影响两种材料接触后的电子能级对准。然而,人们对界面处的微观物理、化学过程知之甚少。为了更好地理解和利用有机和二维半导体之间的范德瓦尔斯异质结,需要采用和发展各种表征和精确测量的方法。我们首先根据现有的文献报道,总结了应用比较广的表征方法,大致分为三类:界面处材料的结构与分子表征;电子结构与局域态表征;微观动力学过程。相应的,我们还根据有机无机二维异质结的特殊性,讨论了一些潜在可行的表征技术。

3.1 界面处材料的结构与分子表征

3.1.1 界面处材料的结构与元素信息

为了研究有机-无机异质结的界面特性,考虑到物质结构与特性的关联性,异质结界面处材料的结构与分子信息的表征就显得尤为重要。总体来说,传统用于表征材料结构与元素的表征方法,如扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)及相关的电子能谱技术,比如电子能量耗散谱(EDS)和电子能量损失谱(EELS)等,还有X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)以及能够获得更高分辨率的同步辐射技术,都是表征材料相关的晶体学、元素信息、表面形貌等信息的核心技术。此外,红外光谱、拉曼光谱等可以提供分子振动与晶格振动等信息的振动光谱也可以用于表征有机分子和无机二维材料在异质结界面处的分子和晶体振动的情况。考虑到理想的有机-无机范德瓦尔斯异质结往往厚度比较薄,甚至接近原子级别的厚度,且由此构筑的异质结器件的沟道尺寸也比较小,因此以上提到有些技术有可能在表征这类样品的时候会存在局限性,如没有信号、信号太弱、或者空间分辨率不够等,针对于此,我们讨论了针对有机-无机范德瓦尔斯异质结界面处材料结构与元素的一些表征技术和测量方法。

首先,不管从空间分辨率还是元素的分辨率来看,TEM以及相关的能谱技术都是非常好的可以用

于表征有机-无机范德瓦尔斯异质结中材料的结构与元素信息的表征手段,特别是近几年球差校正电子显微镜的发展以及各种原位样品测试台的开发,使其不论在空间分辨率、元素分辨率以及功能性上有了非常大的提高,且在轻元素的表征上也有了很大的突破.原位样品测试台的发展使得人们可以在外场作用下(如电场)原位观察沟道内材料的晶体结构与局域的缺陷等,使微观机理的研究有很大的突破,但是用于有机-无机二类异质结领域研究的相关技术还很少,常常只是利用普通的TEM技术提供非原位的二维材料和有机晶体的晶体信息,即将生长好的有机晶体或者无机二维材料转移到TEM微栅上进行分析.比如Kafle等人^[19]通过TEM确定了其用于制备的 $\text{MoS}_2\text{-ZnPc}$ 异质结中 MoS_2 是单晶结构,而 ZnPc 是多晶的薄膜,其层间距为13.2 Å.如果能够利用前面提到的原位样品测试台直接在超薄微栅上制备有机-无机二维异质结器件,并进行原位的界面结构分析,必将会为界面的特性以及器件失效的机理等研究提供直观的证据.当然,TEM特别是球差校正电子显微镜以及这种原位样品测试杆的使用还是比较昂贵的,且样品制备复杂.而且超薄有机晶体与无机二维材料的界面在高能的电子束下容易被损坏,因此在具体操作和使用上还需要特别注意.此外,考虑到有机-无机二维异质结的厚度往往都比较薄,甚至接近原子级别,因此AFM是研究其厚度、表面形貌甚至是分子和原子排布最直接和精确的方法.AFM可以在超高真空、大气下甚至溶液中工作,因此对于研究各种环境下异质结器件的工作状况都可以进行表征.值得一提的是,超高真空的Q-plus AFM技术可以探测超小的力,因此可以用于局域分子结构的成像甚至分子内和分子间成键的确定^[11],但这种超高真空中的AFM比较昂贵、操作比较复杂、数据分析的难度也比较大,且样品也有一定的限制.而大气环境下的AFM操作比较简单、对样品的要求也没有超高真空中那么高,且目前AFM技术及针尖技术的发展使得大气环境下得到原子级别的成像成为可能,因此目前在许多领域都有很广的应用,当然由于空气中水膜的存在和溶液中界面双电荷层的存在使得空间分辨率从根源上还是受到一定的制约.此外,大气中的吸附和污染有可能使界面的特性受到影响,因此分析数据的时候往往需要考虑这部分的影响,但对于很多目前研究的器件而言,大气环境反而是其工作

环境,甚至有时候空气中 O_2 和水在有机物表面的吸附会对样品有掺杂的作用,反而促进了样品的导电特性.

3.1.2 界面处材料的振动信息

从有机-无机二维异质结研究来讲,当前二维硫族化合物与有机物形成的异质结是研究的热点^[2,3],特别是绝大部分单层二维硫族化合物具有直接带隙^[67-70],因此更受研究者的青睐.对于二维硫族化合物,用AFM测试得到的Z方向的厚度值可估算出材料的层数.而拉曼光谱技术的应用可以进一步确定二维材料的层数,Shastry等人^[41]用拉曼技术证明了他们CVD生长的 MoS_2 是单层的.除了层数,拉曼光谱还可以提供二维材料的缺陷^[71]、材料局域的应力^[72]、温度^[6]、有机材料的分子振动^[73]等信息,甚至界面处局域的电荷转移等,特别是通过电场调制的原位拉曼光谱技术可以用于研究界面处的电荷转移.值得一提的是,与显微镜系统配合使用的拉曼光谱测试系统可以提供显微的测量,但由于光学衍射极限的限制,目前绝大部分的激光光斑大小约1 μm ,因此空间分辨率上与前面提到的TEM与AFM技术不能相提并论.

除了拉曼光谱,红外光谱也可用于检测分子的转动和振动,一般来说,拉曼光谱适于测定有机分子的骨架振动,而红外则侧重于端基的振动.但是传统的红外光谱,即便是利用到多重全反射的模式也仅仅只是提高了分子的探测灵敏度,比如通过全反射晶体的使用,可以得到少层分子薄膜的红外光谱信息.而通过调节入射红外光的偏振性,可能得到分子空间取向的一些信息^[74].为了得到更高的空间分辨率,研究者基于扫描探针技术发展了一系列可以提取了局域分子振动的信息的技术,比如基于散射型近场光学显微镜(s-SNOM)技术开发的红外技术^[75],该技术使得高空间分辨率的红外光谱探测成为可能,但是其缺点也是显而易见的,比如信号很弱、收谱时间长、难以获得稳定的光路、难以区分近场和远场信号,且采用的连续激光波长在2000~4000 cm^{-1} 范围内的光源选择有限;此外,一些研究者利用AFM探针检测针尖处的样品表面因吸收特定波长的红外光而导致的热膨胀来采集局域红外分子振动信息^[76,77],与前者相比,这种方法利用AFM针尖来接收Z方向薄膜热膨胀的信号,因此探测灵敏度高,但是该技术在接触模式下工作,因此对样品和针尖的损耗都比较

大^[78]。轻敲(tapping)模式下甚至峰值力(peakforce tapping)模式下工作的AFM-IR技术成为当前发展的趋势,Rajapaksa等人^[79]发明的光诱导力显微技术(PiFM),以及布鲁克公司Su博士与Lehigh大学Wang等人^[80]联合开发的PFIR(Peakforce Infrared Microscopy)技术分别工作在这两种模式下,很好地解决了接触模式带来的影响。总体来说,与普通的红外光谱相比,AFM-IR技术对表面信息的测试更加灵敏,空间分辨率更高,目前研究者已运用在各个领域,如钙钛矿光电材料的研究^[81,82]、聚合物组分的定量分析^[83]等。但是,有机-无机异质结领域还没有相关应用的报道,可想而知,这种技术的应用必将在很大程度提高这类异质结界面有机分子的识别,对界面光电过程的理解将会有很大帮助。

由以上讨论可知,红外和拉曼这两种振动光谱技术可以提供有机分子甚至无机二维材料相关结构与分子识别相关的一些信息,但是当分子特别薄,比如只有少层甚至单层分子的情况下,普通的红外和拉曼光谱就很难得到信号了。和频振动光谱(SFG)是一种二阶非线性光学技术,具有界面选择性和超高的灵敏度,能够提供表界面分子振动、分子取向甚至分子动力学的信息,是研究界面分子取向和局域晶体结构的最有效手段之一^[84]。在一定条件下,SFG还可以用于分析超薄有机分子局域的结晶度,从而在大气环境下弥补了XRD技术的探测极限^[85]。由于测量过程利用到两束脉冲激光,其中一束还是红外激光,且测量的信号与光学的二阶非线性系数相关,因此其空间分辨率受到限制,甚至很难与单一光源激发的拉曼的空间分辨率相比拟。与AFM-IR类似,目前SFG技术用于有机-无机二维异质结的研究几乎是空白,该技术的应用必将为解析局域有机分子的取向提供清晰的图像。特别是对于有机分子而言,空气中水分子在界面的吸附往往对分子进行掺杂甚至是成为电子的陷阱,因此界面处水分子的结构和形态的解析必将会为澄清界面的物理化学过程,从而为器件的性能优化提供最直接的证据^[86]。

3.2 界面电子结构及局域态的表征

3.2.1 探针相关的表征技术与测量方法

有机-无机范德瓦尔斯异质结界面上,界面的电子结构特别是局域的电子态最直接地决定异质结的光电特性,因此界面电子结构的解析至关重要。紫外

光电子能谱(UPS)是一种采用紫外线作为光源来探测样品表面出射光电子能量的技术,这些光电子一般为价电子,因此UPS可以提供材料表/界面的电子结构,包括导体、半导体的能带、带隙、功函数等。目前,UPS广泛应用在许多领域,包括用于分析有机半导体的HOMO以及功函数方面,是一种比较成熟的技术。同样的,与前文提到的所有以光为激发源的技术类似,由于受到光学衍射极限的影响,其空间分辨率也受到限制。从这点来看,基于扫描探针技术的开尔文探针力显微技术(KPFM)就突破了空间分辨率上的限制^[87]。目前基于扫描探针技术的KPFM主要有两种类型:(1)振幅调制模式(AM-KPFM);(2)频率调制模式(FM-KPFM)。在振幅调制中,由于振幅与能量有关,受到悬臂梁等的影响较大,所以其检测的灵敏度一般低于频率调制,但对于大尺度形貌起伏样品,振幅调制具有更明显的优势^[3]。KPFM可以研究有机-无机异质结界面处的功函数,Huang等人^[23]用KPFM验证了在MoS₂器件中界面态参与光载流子的捕获,并清楚地表明了ZnPc分子在抑制捕获中的重要作用。除了KPFM,静电力显微术(EFM)可以用来表征样品与静电性质相关的一系列电学性质,在得到样品表面形貌的同时,还可以获得样品表面的电荷分布、载流子浓度等信息,其实从一定程度上说,KPFM可以看成是特殊的EFM。Jariwala等人^[6]为了证明垂直电场的存在,他们使用EFM进行表面电位测量。EFM记录样品形貌和静电力梯度引起的悬臂振动的相移图(图4(a),(b))。相位角变化彩色图与 $(V_{tip}-V_{sample})^2$ 成比例,其中 V_{tip} 是针尖的电压, V_{sample} 是样品表面电势,它们会随偏压变化而变化。在大的负偏压下(图4(c)),在MoS₂薄片的边界会有一个陡峭的电势降,器件通道其他部分的表面电势是平坦的,与图4(d)中相应的模拟能带图一致。在大的正偏压下(图4(e)),结处的电阻已经不再是电路中电阻最大的部分。确切地说,SiO₂上的并五苯充当限流串联电阻,导致并五苯通道的电位逐渐下降,通过相应的模拟轮廓证实(图4(f))。上述表面电位分布表明,反向偏置下,并五苯下面的MoS₂耗尽了整个结区域。基于电极的位置在这个装置中需要横向电荷传输,EFM提供了垂直方向上整个重叠的并五苯-MoS₂结区域能带弯曲的直接证据,可用于垂直光伏发电中载流子的分离。

除了研究异质结处的电荷传输和表面功函数,KPFM与EFM还可以用于原位研究异质结器件在运

图4 (网络版彩色)静电力显微镜^[6]. (a) 样品典型的AFM形貌图. (b) 标记区域的俯视图. (c) 在 $V_D = -5$ V处显示的区域的EFM相位图. (d) $V_D = -5$ V表面上相应模拟能带图. (e) $V_D = 5$ V处显示的区域的EFM相位图. (f) $V_D = 5$ V表面上相应模拟能带图

Figure 4 (Color online) Electrostatic force microscopy^[6]. (a) A typical AFM topographic image. (b) Top view of the marked area. (c) EFM phase diagram of the area displayed at $V_D = -5$ V. (d) Corresponding simulated energy band diagram on the surface. (e) EFM phase diagram of the area displayed at $V_D = 5$ V. (f) Corresponding simulated energy band diagram on the surface

行过程中界面的电子能带对准和局域功函数的变化等. 比如通过测量栅压调制下异质结界面的KPFM可以分析器件的栅极调控的效率和器件工作过程中异质结界面和电极-样品的界面处能带的弯曲、甚至器件失效时这两处界面的电子结构变化等; 而光照条件下异质结界面KPFM与EFM的测量可以直接探测光照对界面电子结构的影响等, 这种器件工况下的原位表征必将会为器件性能的微观机理提供最直接的物理图像. 然而目前这种器件运行过程中原位KPFM与EFM技术测量在有机-无机范德瓦尔斯异质结器件方面的报道还非常少. 由于受到水层和表面吸附等的影响, 目前在大气下的KPFM和EFM的空间分辨率大约为几十纳米至百纳米. 为了得到更好的空间分辨率, 特别是排除空气吸附对界面特性的影响, 真空中的KPFM与EFM是比较好的选择. 但是超真空环境的扫描探针显微镜(SPM)的样品比较受限制, 为了解决这类问题, 目前有公司(比如日本的日立公司)推出的低真空的多功能SPM; 有公司(比如牛津仪器)在大气多功能SPM上配备了真空的样品腔; 有的公司(比如布鲁克公司)直接将多功能的SPM放置到手套箱中.

此外, 扫描隧道显微镜(STM)也是研究局域电子态的非常强大的一种技术, 特别是配备了样品生长

腔(如分子束外延(MBE)或者快速蒸发腔等)的超高真空的STM技术可以在制样腔里完成有机薄膜甚至是无机二维材料的生长, 并且可以在真空条件下直接传输到测试腔体里完成薄膜的局域特性表征. 这种技术能够实现样品的原位生长和STM表征, 因为制样以及测试都是在高真空的条件下进行, 可以有效地避免有机物和无机二维材料因环境而造成表面污染, 且超高真空环境下的STM(与其他功能的SPM技术相比, 如KPFM等)可以提供超高空间分辨率的表征. 特别是配备了扫描隧道谱(STS)功能的超高真空SPM设备还能研究局域原子的元素信息, 两者相结合, 可以很好地分析局域元素的组分和电子态, 直接揭示界面局域电子态与结构的关系. Park等人^[24]通过结合STM和STS技术, 发现通过在单层MoS₂表面修饰一层酞菁钛(TiOPc)分子可以有效地钝化MoS₂的缺陷, 从而使相应MoS₂的FET电流开关比提高两倍以上. 目前这些技术用于有机-无机范德瓦尔斯异质结的研究几乎是空白, 可以预见, 这些技术的应用必将会为有机无机异质结局域的缺陷与电子态的解析提供最直接的证据.

3.2.2 光学相关的表征技术与测量方法

除了前面提到的几种可以直接提供界面电子结构与电子态的技术, 一些光学技术也可以提供电子

结构与局域态的信息,特别是在大气环境之下,比如紫外-可见光吸收谱(UV-Vis)、荧光光谱技术(PL)、电子态合频共振光谱(ESFG)^[53]等.与SFG类似,ESFG也是利用两束激光进行探测,而信号的频率等于这两束激光的频率叠加,因此也是一种合频光谱,但是与前面提到合频振动光谱不同的是,这里两束激光叠加后的频率所对应的能量已经远远超过分子的振动能级所对应的能量,而是与半导体的电子轨道的能量相比拟,因此称为ESFG,其中所对应的光学过程与SFG也很不一样.由于其探测的信号强度与光学的二阶非线性系数相关,根据其选择定则,如果样品块体的晶体结构没有中心对称性的话,这种技术能够提供的信息只与表面或界面的电子结构相关,因此是一种表界面敏感的技术.但由于该技术是非线性光学技术,整个光学过程比较复杂,且目前在该领域的应用也比较少,这里就不赘述了,有兴趣可以参考文献[88].与ESFG相比,UV-Vis与PL的应用就非常广泛了.但是与吸收谱相比,PL能更直接地反映光进入物质之后与物质的相互作用,应用也更广泛,由于篇幅有限,我们主要介绍PL技术及其在有机-无机二维异质结中的应用.

PL可以从侧面揭示界面处的电子结构和电子局域态等信息,通过检测光谱中荧光强度或荧光峰位的变化可以揭示有机无机异质结界面处的电子结构、两种材料的缺陷态以及界面态等,特别是低温的PL光谱可以研究两种样品以及异质结界面本征的发光通道,通过发光峰随温度的演化,可以进一步揭示界

面的电荷转移等信息.值得一提的是,与能谱元素分析手段相比,光学探测技术通过探测低温下缺陷态的发光可以提供更为灵敏的元素掺杂以及缺陷态的测量.

Zhu等人^[18]通过光致发光实验,测试单层WS₂, tetracene以及WS₂-tetracene的荧光光谱(图5(a)),出现一个1.7 eV的新发射能带,表明层间电荷转移激子的形成,从能量级的排列以及1.7 eV发射能量,可估计CT激子的结合能是0.3 eV(假设在界面处能级水平不发生明显变化).Liu等人^[17]研究了PTCDA/WS₂异质结处PL强度比在单独的PTCDA与WS₂分别减少了12%±5%和80%±10%(图5(b)),表明在PTCDA和WS₂中都产生了激子且在异质结处分离,WS₂激子的分离概率近似比PTCDA高7倍,他们并没有直接观察到与异质结电荷转移激子直接相关的光谱特征,可能是由于PL量子产量较低和超短的中间状态寿命.还有一些研究组也证明异质结处PL强度的降低,例如,Kafle等人^[19]通过研究SiO₂/Si和MoS₂基底上生长的2 nm厚的ZnPc薄膜的光致发光,证明电荷转移从ZnPc到MoS₂上,在ZnPc-MoS₂界面上,超快的电荷转移淬灭ZnPc中单重态的数量,导致PL峰消失.Homan等人^[5]研究MoS₂与并五苯形成的范德华异质结,在异质结处,MoS₂中的A激子被猝灭了83%.由此可以看出,对于有机-无机范德瓦尔斯异质结而言,界面处PL峰强度的减弱是一个衡量异质结的界面是否发生有效的电荷转移的判据,在太阳能电池领域也被广泛采用.

图5 (网络版彩色)有机-无机异质结的荧光光谱. (a) 单层WS₂, tetracene薄膜和WS₂-tetracene异质结的稳态PL光谱^[18]. (b) WS₂, PTCDA和PTCDA-WS₂异质结构的稳态PL光谱^[17]

Figure 5 (Color online) PL spectra of organic-inorganic heterojunctions. (a) Steady-state PL spectra of a 1L-WS₂, tetracene thin film, and a 1L-WS₂/tetracene heterostructure^[18]. (b) Steady-state PL spectra of WS₂, PTCDA and PTCDA-WS₂ heterostructures^[17]

3.3 载流子动力学

有机-无机范德瓦尔斯异质结界面处电荷传递及分离、能量传递和荧光寿命等物理化学过程均发生在皮/纳秒尺度. 时间分辨荧光光谱(trPLt)、瞬态吸收光谱(TA)是目前研究这些过程最常见的两种手段. 除此之外, 双光子光激发光谱技术(TPPS)和瞬态合频光谱技术(trSFG)也可以用于研究异质结界面的电荷转移的动力过程, 与前两种相比, 这两种技术研究和应用的相对比较少, 但是具有前两种技术所不具备的优势, 接下来我们会逐一分析.

首先, 时间分辨荧光光谱是用短脉冲光激发荧光体, 记录荧光强度随时间的衰变. 其对应的荧光能量的分辨率受到单光子计数器的限定, 无法分辨能量差别比较小的信号, 因此对于发光通道比较复杂, 且激子能量差异比较小的体系就比较难分辨单一发光通道的差别, 但是通过在光路中添加合适的滤波片, 有可能在一定范围内筛选信号的来源. Liu等人^[17]用trPL研究单独的PTCDA中以及PTCDA-WS₂异质结处的激子动力学, 结果如图6(a)所示, WS₂的时间分辨荧光衰减时间比仪器响应更快, 因此, 只能从异质结处的瞬态PL推断出PTCDA激子的动力学. 用双指数拟合数据得到PTCDA的时间常数 $\tau_1=100\pm10$ ps, $\tau_2=660\pm20$ ps, 异质结处的 $\tau_1=90\pm10$ ps, $\tau_2=580\pm20$ ps. 无论激发能量如何, 瞬态PL都表现出多指数衰减. 这主要是由于PTCDA中存在能量重叠的激子物质, 使其具有不同的寿命.

要想解析清楚上面提到的能量重叠的激子复合过程, 需要用到瞬态吸收光谱技术, 也就是泵浦探测

技术. 在超快泵浦-探测实验中, 需要使用两束强度及波长不同的超短激光脉冲, 其中强光作为泵浦光, 弱光作为探测光, 然后两束光被聚焦到样品上的同一位置. 泵浦-探测的基本原理是: 当泵浦光激发样品至激发态后, 将引起样品折射性质的变化, 通过改变泵浦光和探测光的时间延迟, 可以在飞秒时域内观察到泵浦光所引起的样品折射性质的瞬态光致变化, 并由此进一步研究引起变化的机制. 利用这种技术可以研究材料的激发态的吸收、漂白(bleach)和受激发射, 以及电子散射和电子-声子相互作用、异质结界面的电荷转移、激子在材料中的复合和扩散等动力学过程. 飞秒瞬态吸收光谱被广泛地用于研究有机-无机异质结处载流子的动力学过程. Zhu等人^[18]研究了并四苯沉积前后单层WS₂中A激子瞬态吸收动力学(图6(b)). 他们发现并四苯沉积后的过程变得更快, 大概在皮秒尺度, 他们认为这是异质结中从WS₂到并四苯的额外空穴传递所造成的. 并四苯沉积之前的动力学可以用双指数衰减函数拟合, 并且空穴传递与皮秒时间尺度上的快速衰减分量相竞争. 通过从并四苯沉积之后衰减速率减去并四苯沉积之前的衰减速率来提取空穴传输速率, 并获得 3.2 ± 0.5 ps的空穴传输时间常数. 该时间与最近报道的pentacene/MoS₂界面上的测量值一致^[5].

电荷转移激子的扩散是电子和空穴逃脱界面库仑势实现电荷分离的一种机制^[89]. Homan等人^[5]研究了MoS₂中B激子的性质(图6(c)), 列出这种物质激子衰变的机制和时间常数. 最快的时间组成部分是 $\tau_1=670$ fs, 与报道的CVD生长的MoS₂中的测量值^[73,90]和

图6 (网络版彩色)有机-无机异质结的时间分辨荧光光谱和瞬态吸收光谱. (a) PTCDA-WS₂时间分辨荧光光谱^[17]. (b) 单层的WS₂-tetracene瞬态吸收光谱^[18]. (c) MoS₂-pentacene瞬态吸收光谱^[5]

Figure 6 (Color online) Time-resolved fluorescence spectra and transient absorption spectra of organic-inorganic heterojunctions. (a) Time-resolved fluorescence spectroscopy of PTCDA-WS₂^[17]. (b) Single layer WS₂-tetracene transient absorption spectroscopy^[18]. (c) MoS₂-pentacene transient absorption spectroscopy^[5]

机械剥离的MoS₂中的测量值一致^[91],通过载流子的捕获导致MoS₂激子的淬灭^[5]. $\tau_3=15.8$ ps,与激子声子散射有关^[73,92]. $\tau_4=431$ ps,与先前报道的激子辐射复合时间常数一致(250~850 ps)^[28,73,92-94]. MoS₂-pentacene形成的异质结处MoS₂激子的动力学与单独的MoS₂薄膜处不同,在探测波长相同的情况下,激子声子散射时间 τ_3 被衰减时间 τ_2 (6.7 ps)取代,并且出现了另外一部分衰减时间 τ_5 (5.1 ns). 鉴于异质结处MoS₂的PL淬灭,并且在TA光谱中没有并五苯的激发态(如果能量转移,这样的情况会发生). Homan等人^[5]认为,在光激发下,空穴从n型MoS₂到p型的并五苯用时 τ_2 为6.7 ps,转移的空穴与MoS₂中多余电子复合的时间是5.1 ns. 空穴的转移时间比无机-无机异质结中的转移时间至少慢10倍^[95-97](表2). 例如, Hong等人^[95]研究的MoS₂-WS₂,光激发的空穴从MoS₂到WS₂的转移时间在50 fs内. Ceballos等人^[96]观察到空穴从MoS₂转移到MoSe₂的时间小于200 fs. Wang等人^[97]发现空穴从WS₂转移到WSe₂的时间小于450 fs. Homan等人^[5]将n型MoS₂与p型的并五苯组成的有机-无机异质结空穴转移时间比无机-无机中空穴转移慢的这种动力学差异归因于MoS₂和并五苯界面之间结构无序而导致的较弱的层间耦合. Hong等人^[95]观察到MoS₂-pentacene组成的有机-无机异质结中电子空穴复合时间 τ_5 为5.1 ns,比其他研究组的无机-无机异质结电子空穴复合时间要长(表2). 例如, Ceballos等人^[98]研究的MoSe₂-WS₂电荷复合时间是80 ps; 他们^[96]观察到MoS₂-MoSe₂电荷复合时间是240 ps; Rivera等人^[99]人发现MoSe₂-WSe₂电荷复合时间是1.8 ns. 由表2可知,有机-无机异质结比无机-无机异质结具有更长的空穴转移时间以及更长的电子空穴复合时间. 在无机-无机材料组成的异质结中,相同强度的层间耦合能够实现快速的电荷分离,也为快速电荷复合提供了途径. 这种较快的电子空穴复合最终限制了电荷载

体从分离位置的扩散或漂移能力,从而限制了光伏电池中的电荷收集效率. 此外,并五苯-MoS₂组成的有机-无机异质结比无机-无机异质结具有更大的理论最大开路电压值,并五苯-MoS₂约1.1 V的自由载流子带偏,进一步证实了它适用于光伏应用^[95,96].

除了时间分辨荧光技术与瞬态荧光技术,TPPS也被用于研究有机-无机范德瓦尔斯异质结界面的电荷转移过程,与瞬态荧光技术类似,这种技术也是采用泵浦和探测两束激光,但是与TA不同的是,TPPS中探测的光的能量远远大于TA中泵浦光的能量,甚至到达紫外区域,且探测的是出射的光子能量. Kafle等人^[19]利用TPPS研究了MoS₂/ZnPC异质结界面的电荷转移的过程,他们发现当激发ZnPC时,电子可以有效地通过异质结的界面从ZnPC的单线态传输到MoS₂,时间尺度为80 fs. 更有意思的是,他们还发现,这个电子还可以利用MoS₂轨道自旋耦合强的特点,转变其自旋方向,从而回传到ZnPC中的三线态,打破了原本ZnPC中单线态到三线态电子传递的禁令,有效地提高了分子轨道中电子参与发光的效率.

近年来,有研究组在传统SFG的基础上又叠加了一束激发光,搭建了瞬态合频振动光谱技术(tr-VSFG),与TA相比,这种技术被认为是表界面敏感的技术. 根据入射光波长的选择,可以选择性地探测分子振动能级甚至有机半导体电子能级所对应的信息,再加上采用的是超快激光,因此除了界面分子结构和电子结构的检测外,还可以用于检测相关界面的动力学过程. 比如Li等人^[100]通过ESFG技术确定了在固/固界面处有机聚合物的电子结构, Xiang等人^[101]首次通过trSFG技术探测了电子从Au直接到有机分子的超快转移过程. 与前面技术相比,该技术最大的优势在于可以同时得到异质结界面分子的化学信息、空间的取向,甚至电子结构的信息,以及其相关过程的动力学信息. 但其涉及到三束激发光源在

表2 空穴转移时间与电子空穴复合时间

Table 2 Hole transfer time and electron hole recombination time

有机-二维异质结构	空穴转移时间	文献	有机-二维异质结构	电子空穴复合时间	文献
MoS ₂ -pentacene	6.7 ps	[5]	MoS ₂ -pentacene	5.1 ns	[5]
WS ₂ -tetracene	3.2±0.5 ps	[18]	WS ₂ -tetracene	>1 ns	[18]
MoS ₂ -WS ₂	<50 fs	[95]	MoSe ₂ -WS ₂	80 ps	[98]
MoS ₂ -MoSe ₂	<200 fs	[96]	MoS ₂ -MoSe ₂	240 ps	[96]
WS ₂ -WSe ₂	<450 fs	[97]	MoS ₂ -WSe ₂	1.8 ns	[99]

空间和时间上的对准与同步,因此在操作和数据的获取上都比较难,数据的分析也比较有挑战。

4 总结与展望

总之,该领域目前还处于比较早期的研究阶段。从这点出发,本文首先介绍了该研究的重要性,接着总结了有机-无机范德瓦尔斯异质结的制备方法和目前已报道的相关异质结器件的构筑与相关电学与光电性能。在此基础上,总结了目前研究工作中异质结界面特性的表征方法,并根据有机-无机范德瓦尔斯异质结的特点,重点讨论了可用于表征界面相关的结构与性能的潜在的表征技术与方法。从该研究领域的发展来看,目前绝大部分的工作都只是从二类异质结基本特性出发尝试各种有机-无机材料组合,而如何选择合适的有机材料和无机二维材料,以及怎样组合才能达到“1+1>2”的效果是该领域目前最重

要的命题。从电子结构上说,要构建一个有机-无机的二类异质结,首先有机分子的选择要考虑的是其HOMO-LUMO是否能与被研究的无机二维材料构筑二类异质结。当然,异质结界面的电子结构必然会受到界面特性的影响。比如,对于 MoS_2 而言,表面是相对比较亲水的,因此对于拥有相似的HOMO-LUMO的有机半导体晶体,如果亲疏水性不同也必然会影响到其界面分子的排布和取向,从而使得有机半导体在界面处展示出与块体晶体结构不同的分子排布,从而影响到其具体界面的特性,这也正是有机材料迷人的地方,通过不同基团的修饰就可以实现不同的界面特性的调控。异质结界面的物理化学过程还很不清晰,因此揭示异质结界面的微观物理图像是至关重要的,而如何设计和构筑具有更优异特性的异质结更是该领域当前研究的重点。此外,新型有机材料与无机二维材料的研发也必然会为这个领域带来新的机遇。

参考文献

- 1 Kroem H. Quasi-electric fields and band offsets: Teaching electrons new tricks. *Int J Modern Phys B*, 2002, 16: 677–697
- 2 Huang Y L, Zheng Y J, Song Z, et al. The organic-2D transition metal dichalcogenide heterointerface. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 3241–3264
- 3 Gobbi M, Orgiu E, Samori P. When 2D materials meet molecules: Opportunities and challenges of hybrid organic/inorganic van der Waals heterostructures. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706103
- 4 Zhang Z, Chen P, Duan X, et al. Robust epitaxial growth of two-dimensional heterostructures, multiheterostructures and superlattices. *Science*, 2017, 357: 788–792
- 5 Homan S, Sangwan V K, Balla I, et al. Ultrafast exciton dissociation and long-lived charge separation in a photovoltaic pentacene- MoS_2 van der Waals heterojunction. *Nano Lett*, 2017, 17: 164–169
- 6 Jariwala D, Howell S L, Chen K S, et al. Hybrid, gate-tunable, van der Waals p-n heterojunctions from pentacene and MoS_2 . *Nano Lett*, 2016, 16: 497–503
- 7 Gan L Y, Zhang Q, Cheng Y, et al. Photovoltaic heterojunctions of fullerenes with MoS_2 and WS_2 monolayers. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 1445–1449
- 8 Vélez S, Ciudad D, Island J, et al. Gate-tunable diode and photovoltaic effect in an organic-2D layered material p-n junction. *Nanoscale*, 2015, 7: 15442–15449
- 9 Chen R, Lin C, Yu H, et al. Templating C60 on MoS_2 nanosheets for 2D hybrid van der Waals p-n nanoheterojunctions. *Chem Mater*, 2016, 28: 4300–4306
- 10 Dong J, Liu F, Wang F, et al. Configuration-dependent anti-ambipolar van der Waals p-n heterostructures based on pentacene single crystal and MoS_2 . *Nanoscale*, 2017, 9: 7519–7525
- 11 Kim J K, Cho K, Kim T Y, et al. Trap-mediated electronic transport properties of gate-tunable pentacene/ MoS_2 p-n heterojunction diodes. *Sci Rep*, 2016, 6: 36775
- 12 Li H M, Lee D, Qu D, et al. Ultimate thin vertical p-n junction composed of two-dimensional layered molybdenum disulfide. *Nat Commun*, 2015, 6: 6564
- 13 Liu F, Chow W L, He X, et al. Van der Waals p-n junction based on an organic-inorganic heterostructure. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 5865–5871
- 14 Presolski S, Wang L, Loo A H, et al. Functional nanosheet synthons by covalent modification of transition-metal dichalcogenides. *Chem Mater*, 2017, 29: 2066–2073
- 15 Kim J S, Yoo H W, Choi H O, et al. Tunable volatile organic compounds sensor by using thiolated ligand conjugation on MoS_2 . *Nano Lett*, 2014, 14: 5941–5947

- 16 Li B L, Luo H Q, Lei J L, et al. Hemin-functionalized MoS₂ nanosheets: Enhanced peroxidase-like catalytic activity with a steady state in aqueous solution. *RSC Adv*, 2014, 4: 24256
- 17 Liu X, Gu J, Ding K, et al. Photoresponse of an organic semiconductor/two-dimensional transition metal dichalcogenide heterojunction. *Nano Lett*, 2017, 17: 3176–3181
- 18 Zhu T, Yuan L, Zhao Y, et al. Highly mobile charge-transfer excitons in two-dimensional WS₂/tetracene heterostructures. *Sci Adv*, 2018, 4: 3104
- 19 Kafle T R, Kattel B, Lane S D, et al. Charge transfer exciton and spin flipping at organic-transition-metal dichalcogenide interfaces. *ACS Nano*, 2017, 11: 10184–10192
- 20 Chen W, Qi D, Gao X, et al. Surface transfer doping of semiconductors. *Prog Surface Sci*, 2009, 84: 279–321
- 21 He T, Ding H J, Naama P, et al. Silicon/molecule interfacial electronic modifications. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 699–710
- 22 Zhong C, Sangwan V K, Wang C, et al. Mechanisms of ultrafast charge separation in a PTB7/monolayer MoS₂ van der Waals heterojunction. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 2484–2491
- 23 Huang Y, Zhuge F, Hou J, et al. Van der Waals coupled organic molecules with monolayer MoS₂ for fast response photodetectors with gate-tunable responsivity. *ACS Nano*, 2018, 12: 4062–4073
- 24 Park J H, Sanne A, Guo Y, et al. Defect passivation of transition metal dichalcogenides via a charge transfer van der Waals interface. *Sci Adv*, 2017, 3: 1701661
- 25 Huang Y M, Zheng W, Qiu Y F, et al. The effects of organic molecules with different structures and absorption bandwidth on modulating photoresponse of MoS₂ photodetector. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 23362–23370
- 26 Mouri S, Miyauchi Y, Matsuda K. Tunable photoluminescence of monolayer MoS₂ via chemical doping. *Nano Lett*, 2013, 13: 5944–5948
- 27 Peimyoo N, Yang W, Shang J, et al. Chemically driven tunable light emission of charged and neutral excitons in monolayer WS₂. *ACS Nano*, 2014, 8: 11320
- 28 Amani M, Lien D H, Kiriya D, et al. Near-unity photoluminescence quantum yield in MoS₂. *Science*, 2015, 350: 1065
- 29 Shi W, Song S, Zhang H. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 5714–5743
- 30 Tian T, Shih C J. Molecular epitaxy on two-dimensional materials: The interplay between interactions. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 10552–10581
- 31 Li X, Lin M W, Lin J, et al. Two-dimensional GaSe/MoSe₂ misfit bilayer heterojunctions by van der Waals epitaxy. *Sci Adv*, 2016, 2: 1501882
- 32 Duan X, Wang C, Shaw J C, et al. Lateral epitaxial growth of two-dimensional layered semiconductor heterojunctions. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 1024–1030
- 33 Li M Y, Shi Y, Cheng C C, et al. Epitaxial growth of a monolayer WSe₂-MoS₂ lateral p-n junction with an atomically sharp interface. *Science*, 2015, 349: 524
- 34 Park C J, Seo C, Kim J, et al. Variation of photoluminescence of organic semiconducting-rubrene microplate depending on the thicknesses of two-dimensional MoS₂ layers. *Syn Metals*, 2016, 220: 8–13
- 35 Hara M, Sasabe H, Yamada A, et al. Epitaxial growth of organic thin films by organic molecular beam epitaxy. *Jpn J Appl Phys*, 1989, 28: 306–308
- 36 Lee C H, Schiros T, Santos E J, et al. Epitaxial growth of molecular crystals on van der Waals substrates for high-performance organic electronics. *Adv Mater*, 2014, 26: 2812–2817
- 37 Nakayama Y, Mizuno Y, Hosokai T, et al. Epitaxial growth of an organic p-n heterojunction: C₆₀ on single-crystal pentacene. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 13499–13505
- 38 Yu Z, Pan Y, Shen Y, et al. Towards intrinsic charge transport in monolayer molybdenum disulfide by defect and interface engineering. *Nat Commun*, 2014, 5: 5290
- 39 Wan C, Kodama Y, Kondo M, et al. Dielectric mismatch mediates carrier mobility in organic-intercalated layered TiS₂. *Nano Lett*, 2015, 15: 6302–6308
- 40 Choi J, Zhang H, Choi J H. Modulating optoelectronic properties of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors by photoinduced charge transfer. *ACS Nano*, 2016, 10: 1671–1680
- 41 Shastry T A, Balla I, Bergeron H, et al. Mutual photoluminescence quenching and photovoltaic effect in large-area single-layer MoS₂-polymer heterojunctions. *ACS Nano*, 2016, 10: 10573–10579
- 42 Petoukhoff C E, Krishna M B, Voiry D, et al. Ultrafast charge transfer and enhanced absorption in MoS₂-organic van der Waals heterojunctions using plasmonic metasurfaces. *ACS Nano*, 2016, 10: 9899–9908
- 43 Grote J G, Sarma K R, Kajzar F, et al. Biopolymer-based gate dielectric for organic field effect transistors. *Opt Mater Defence Sys Technol V*, 2008, 7118: 71180L
- 44 Chen H Y, Nikolka M, Wadsworth A, et al. A thieno[2,3-*b*]pyridine-flanked diketopyrrolopyrrole polymer as an n-type polymer semiconductor for all-polymer solar cells and organic field-effect transistors. *Macromolecules*, 2017, 51: 71–79

- 45 Cho E H, Song W G, Park C J, et al. Enhancement of photoresponsive electrical characteristics of multilayer MoS₂ transistors using rubrene patches. *Nano Res*, 2015, 8: 790–800
- 46 Yu W J, Vu Q A, Oh H, et al. Unusually efficient photocurrent extraction in monolayer van der Waals heterostructure by tunnelling through discretized barriers. *Nat Commun*, 2016, 7: 13278
- 47 Ren Q, Xu Q, Xia H, et al. High performance photoresponsive field-effect transistors based on MoS₂/pentacene heterojunction. *Org Electron*, 2017, 51: 142–148
- 48 Velusamy D B, Haque M A, Parida M R, et al. 2D organic-inorganic hybrid thin films for flexible UV-visible photodetectors. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1605554
- 49 Buscema M, Groenendijk D J, Steele G A, et al. Photovoltaic effect in few-layer black phosphorus p-n junctions defined by local electrostatic gating. *Nat Commun*, 2014, 5: 4651
- 50 Taniyasu Y, Kasu M, Makimoto T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nm. *Nature*, 2006, 441: 325–328
- 51 Geim A K, Grigorieva I V. Van der Waals heterostructures. *Nature*, 2013, 499: 419–425
- 52 Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, et al. 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science*, 2016, 353: 9439
- 53 Huo N, Yang J, Huang L, et al. Tunable polarity behavior and self-driven photoswitching in p-WSe₂/n-WS₂ heterojunctions. *Small*, 2015, 11: 5430–5438
- 54 Huo N, Kang J, Wei Z, et al. Novel and enhanced optoelectronic performances of multilayer MoS₂-WS₂ heterostructure transistors. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 7025–7031
- 55 Dhananjay, Ou C W, Yang C Y, et al. Ambipolar transport behavior in In₂O₃/pentacene hybrid heterostructure and their complementary circuits. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 033306
- 56 Liu P T, Chou Y T, Teng L F, et al. High-gain complementary inverter with InGaZnO/pentacene hybrid ambipolar thin film transistors. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 083505
- 57 Kim B, Jang S, Geier M L, et al. Inkjet printed ambipolar transistors and inverters based on carbon nanotube/zinc tin oxide heterostructures. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 062101
- 58 Morana M, Wegscheider M, Bonanni A, et al. Bipolar charge transport in PCPDTBT-PCBM bulk-heterojunctions for photovoltaic applications. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 1757–1766
- 59 Schlupp P, Schein F L, Wenckstern H V, et al. All amorphous oxide bipolar heterojunction diodes from abundant metals. *Adv Electron Mater*, 2015, 1: 1400023
- 60 Jariwala D, Sangwan V K, Seo J W, et al. Large-area, low-voltage, antiambipolar heterojunctions from solution-processed semiconductors. *Nano Lett*, 2015, 15: 416–421
- 61 Cheng R, Li D, Zhou H, et al. Electroluminescence and photocurrent generation from atomically sharp WSe₂/MoS₂ heterojunction p-n diodes. *Nano Lett*, 2014, 14: 5590–5597
- 62 Furchi M M, Pospischil A, Libisch F, et al. Photovoltaic effect in an electrically tunable van der Waals heterojunction. *Nano Lett*, 2014, 14: 4785–4791
- 63 Deng Y, Luo Z, Conrad N J, et al. Black phosphorus-monolayer MoS₂ van der Waals heterojunction p-n diode. *ACS Nano*, 2014, 8: 8292
- 64 Zhang W, Huang J K, Chen C H, et al. High-gain phototransistors based on a CVD MoS₂ monolayer. *Adv Mater*, 2013, 25: 3456–3461
- 65 Lopez S O, Lembke D, Kayci M, et al. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂. *Nat Nanotechnol*, 2013, 8: 497–501
- 66 Jariwala D, Sangwan V K, Wu C C, et al. Gate-tunable carbon nanotube-MoS₂ heterojunction p-n diode. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 18076–18080
- 67 Wang Q H, Kalantar Z K, Kis A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 699–712
- 68 Mak K F, Lee C, Hone J, et al. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 136805
- 69 Zhao W, Ghorannevis Z, Chu L, et al. Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS₂ and WSe₂. *ACS Nano*, 2013, 7: 791–797
- 70 Peimyoo N, Shang J, Cong C, et al. Nonblinking, intense two-dimensional light emitter: Monolayer WS₂ triangles. *ACS Nano*, 2013, 7: 10985–10994
- 71 Wu J, Xu H, Zhang J. Raman spectroscopy of graphene. *Acta Chim Sin*, 2014, 72: 301
- 72 Huang M, Yan H, Heinz T F, et al. Probing strain-induced electronic structure change in graphene by Raman spectroscopy. *Nano Lett*, 2010, 10: 4074–4079
- 73 Aleithan S H, Livshits M Y, Khadka S, et al. Broadband femtosecond transient absorption spectroscopy for a CVD MoS₂ monolayer. *Phys Rev B*, 2016, 94: 035445
- 74 Boughton A P, Yang P, Tesmer V M, et al. Heterotrimeric G protein $\beta 1\gamma 2$ subunits change orientation upon complex formation with G protein-coupled receptor kinase 2 (GRK2) on a model membrane. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 667–673
- 75 Amenabar I, Poly S, Nuansing W, et al. Structural analysis and mapping of individual protein complexes by infrared nanospectroscopy.

- Nat Commun, 2013, 4: 2890
- 76 Centrone A. Infrared imaging and spectroscopy beyond the diffraction limit. *Annu Rev Anal Chem*, 2015, 8: 101–126
 - 77 Lu F, Jin M, Belkin M. A tip-enhanced infrared nanospectroscopy via molecular expansion force detection. *Nat Photon*, 2014, 8: 307–312
 - 78 Dazzi A, Prater C B. AFM-IR: Technology and applications in nanoscale infrared spectroscopy and chemical imaging. *Chem Rev*, 2016, 117: 5146–5173
 - 79 Rajapaksa I, Uenal K, Wickramasinghe H K. Image force microscopy of molecular resonance: A microscope principle. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 073121
 - 80 Wang L, Xu X G. Scattering-type scanning near-field optical microscopy with reconstruction of vertical interaction. *Nat Commun*, 2015, 6: 8973
 - 81 Dong R, Fang Y, Chae J, et al. High-gain and low-driving-voltage photodetectors based on organolead triiodide perovskites. *Adv Mater*, 2015, 27: 1912–1918
 - 82 Strelcov E, Dong Q, Li T, et al. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskites: Ferroelasticity revealed. *Sci Adv*, 2017, 3: 1602165
 - 83 Tang F, Bao P, Su Z. Analysis of nanodomain composition in high-impact polypropylene by atomic force microscopy-infrared. *Anal Chem*, 2016, 88: 4926–4930
 - 84 Zhang X, Han X, Wu F, et al. Nano-bio interfaces probed by advanced optical spectroscopy: From model system studies to optical bio-sensors. *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 2537–2556
 - 85 Yang F, Zhang X, Song L, et al. Controlled drug release and hydrolysis mechanism of polymer-magnetic nanoparticle composite. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 9410–9419
 - 86 Zhang X, Myers J N, Bielefeld J D, et al. *In situ* observation of water behavior at the surface and buried interface of a low- k dielectric film. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 18951–18961
 - 87 Palermo V, Palma M, Samorì P. Electronic characterization of organic thin films by Kelvin probe force microscopy. *Adv Mater*, 2006, 18: 145–164
 - 88 Yamaguchi S, Tahara T. Development of electronic sum frequency generation spectroscopies and their application to liquid interfaces. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 14815–14828
 - 89 Deotare P B, Chang W, Hontz E, et al. Nanoscale transport of charge-transfer states in organic donor-acceptor blends. *Nat Mater*, 2015, 14: 1130–1134
 - 90 Cunningham P D, McCreary K M, Hanbicki A T, et al. Charge trapping and exciton dynamics in large-area CVD grown MoS_2 . *J Phys Chem C*, 2016, 120: 5819–5826
 - 91 Wang H, Zhang C, Rana F. Ultrafast dynamics of defect-assisted electron-hole recombination in monolayer MoS_2 . *Nano Lett*, 2015, 15: 339–345
 - 92 Shi H, Yan R, Bertolazzi S, et al. Exciton dynamics in suspended monolayer and few-layer MoS_2 2D crystals. *ACS Nano*, 2013, 7: 1072–1080
 - 93 Palummo M, Bernardi M, Grossman J C. Exciton radiative lifetimes in two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nano Lett*, 2015, 15: 2794–2800
 - 94 Salehzadeh O, Tran N H, Liu X, et al. Exciton kinetics, quantum efficiency, and efficiency droop of monolayer MoS_2 light-emitting devices. *Nano Lett*, 2014, 14: 4125–4130
 - 95 Hong X, Kim J, Shi S F, et al. Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS_2/WS_2 heterostructures. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 682–686
 - 96 Ceballos F, Bellus M Z, Chiu H Y, et al. Ultrafast charge separation and indirect exciton formation in a MoS_2 - MoSe_2 van der Waals heterostructure. *ACS Nano*, 2014, 8: 12717–12724
 - 97 Wang K, Huang B, Tian M, et al. Interlayer coupling in twisted WSe_2/WS_2 bilayer heterostructures revealed by optical spectroscopy. *ACS Nano*, 2016, 10: 6612–6622
 - 98 Ceballos F, Bellus M Z, Chiu H Y, et al. Probing charge transfer excitons in a MoSe_2 - WS_2 van der Waals heterostructure. *Nanoscale*, 2015, 7: 17523–17528
 - 99 Rivera P, Schaibley J R, Jones A M, et al. Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer MoSe_2 - WSe_2 heterostructures. *Nat Commun*, 2015, 6: 6242
 - 100 Li Y, Wang J, Xiong W. Probing electronic structures of organic semiconductors at buried interfaces by electronic sum frequency generation spectroscopy. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 28083–28089
 - 101 Xiang B, Li Y, Pham C H, et al. Ultrafast direct electron transfer at organic semiconductor and metal interfaces. *Sci Adv*, 2017, 3: 1701508

Summary for “有机-无机范德瓦尔斯异质结界面的光电过程”

Interfacial optoelectronic process in organic-inorganic van der Waals hetero-structure

Shaohua Fu^{1,2}, Liang Qin^{2,3}, Xiaoxian Zhang^{2*}, Rui Wang², Dongsheng Tang^{1*} & Xiaohui Qiu^{2*}

¹ Key Laboratory of Low-dimensional Quantum Structures and Quantum Control of Ministry of Education, College of Physics and Electronics Science, Hunan Normal University, Changsha 410081, China;

² Key Laboratory of Standardization and Measurement for Nanotechnology, Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

³ Academy of Advanced Interdisciplinary Studies, Peking University, Beijing 100871, China

* Corresponding authors, E-mail: zhangxiaoxian@nanoctr.cn; dstang@hunnu.edu.cn; xhqi@nanoctr.cn

The tragedy of creating inorganic van der Waals heterostructure has inspired worldwide efforts to integrate various organic materials and distinct inorganic two dimensional (2D) materials to construct organic-inorganic van der Waals heterostructures, which hold the great potentials for future flexible electronic and optoelectronic applications. Inorganic 2D materials, e.g., graphene and transition metal dichalcogenides (TMDs), have been extensively investigated for next-generation flexible nanoelectronics, nanophotonics and optoelectronics applications. These materials are benefit in exceptional electronic, optical and optoelectronic properties, such as high tunable optical bandgaps, high carrier mobility, direct-indirect bandgap crossover, and strong spin-orbit coupling etc., but limited in narrow absorption band, high cost and relatively difficult fabrication of high-quality single-crystals. In contrast, organic materials have many advantages, such as low cost, transparency, flexibility, light weight and easy processing, which makes them great candidates for large-area displays, solid-state lighting, sensor and organic solar cell, however, they are shorted in low dielectric constant, low carrier mobility and poor thermo-stability. By marrying the fields of organics and 2D materials, it's easy to expect outstanding optoelectronic properties that are not present in either material alone. Recently, tremendous efforts have been made to explore the possible combination of organic materials and inorganic 2D materials to create optoelectronic flexible devices of organic-inorganic van der Waals heterostructures with better properties and even new functionalities that are not accessible to us in other heterostructures. Over the past few years, many research groups all over the world have shown substantial progress and excellent results have been generated from such organic-2D material heterostructures. Among them, finding the possible combination of organics and 2D materials, investigating the properties of such heterostructures, and testing the functionality of the corresponding devices are the main targets currently in this field. The optimization of such devices with excellent performance is strongly relied on a fundamental understanding of the organic-2D material interface. For instance, the band alignment at the interface of organic and 2D TMD directly determine the basic physical properties of heterostructures. However, the interfacial features of such heterostructures, e.g., interfacial charge transfer, surface screening effect, molecular doping and so on, are barely known. It's therefore vital to study the underlying physical mechanism. Here, we review the latest progress of this field first: (1) The fabrication of the organic-2D material heterostructures and the devices; (2) the performances of such devices. Substantially, the characterization methods and the related techniques are fully reviewed and discussed based on the specific demands of organic-2D material heterostructures. Three parts were included: (1) The characterization of interfacial material structure and molecular conformation; (2) interfacial electronic structure and defects; (3) carrier dynamics. The progress in this field including the utilization of several key techniques including transmission electron microscopy, scanning probe microscopy and transient absorption spectroscopy et al., are comprehensively reviewed, and the potential characterization and measurement methods are discussed in detail. Besides, the main challenges of such heterostructures in future flexible electronic and optoelectronic applications are discussed as well. We believe this review will therefore shed light on the booming the development of this field by guiding the selection of the proper materials, the creation of the desired organic-2D material heterostructures and the optimization of the devices.

organic-inorganic van der Waals heterostructures, interface, optoelectronic properties, scanning probe microscopy, transient absorption spectroscopy

doi: 10.1360/N972018-00985