

I型范德华异质结增强的黑磷近红外激子发光*

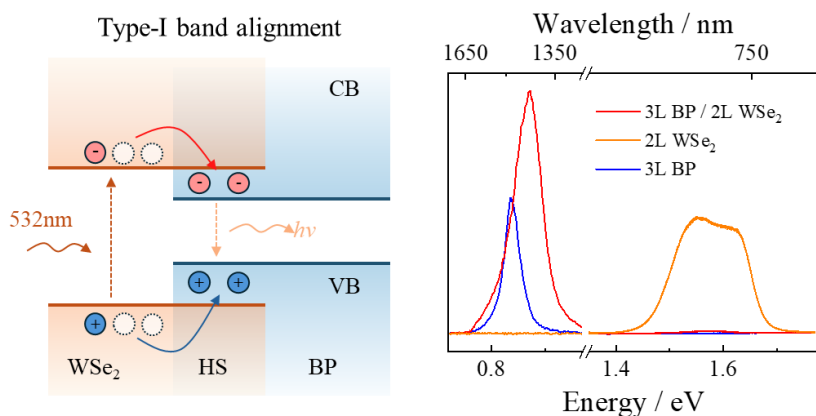
姚允¹⁾²⁾ 张硕¹⁾²⁾ 张君蓉²⁾ 俞强¹⁾²⁾ 王俊勇^{1)2)†} 张凯^{1)2)‡}

1) (中国科学技术大学, 纳米技术与纳米仿生学院, 合肥 230026)

2) (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 创新实验室, 苏州 215123)

摘要

二维半导体激子发光及其范德华异质结调控是低维光电物理领域研究前沿。目前研究主要集中在过渡金属硫族化合物可见光波段的发光现象, 亟需开发新材料平台以拓展发光波段。三层黑磷(3L BP)具有激子主导的近红外通信波段发光特性, 为硅基片上光源的构筑提供了契机, 然而其本征发光强度受限, 实际应用受到制约。本研究设计并制备了具有I型能带排列的3L BP/双层硒化钨(2L WSe₂)范德华异质结。与单独的3L BP相比, 异质结通过界面电荷转移, 在室温下实现了约1450 nm处近红外发光的显著增强。变温光谱研究表明, 异质结的发光强度呈现反常的温度依赖性, 即随温度升高而增强, 这与BP本征的发光趋势相反。此外, 通过栅压调控载流子状态, 进一步优化了器件的发光效率。本工作揭示了BP/WSe₂异质结中近红外激子发光的增强机理, 为开发面向室温工作的范德华集成近红外光源提供了新思路。



关键词: I型能带结构, 二维材料, 近红外, 黑磷, 发光

PACS: 78.67.-n, 73.20.At, 73.40.Lq, 78.55.-m

基金: 国家自然科学基金(批准号: 62274175, 62504238)、江苏省重点研发计划(批准号: BE2023009-5, BK20232044)、苏州基础研究项目(批准号: SJC2023004)、姑苏领军人才项目(批准号: ZX2023166)、中国科学院青年人才项目和中国博士后科学基金(批准号: 2025M770194)资助的课题。

† 通信作者.E-mail: jywang2022@sinano.ac.cn

‡ 通信作者.E-mail: kzhang2015@sinano.ac.cn

第一作者.E-mail: yyao2024@sinano.ac.cn

1 引言

发光器件是显示、光通信与片上光互连等信息系统中的关键功能单元，其发展趋势正由传统的大尺寸、分立式结构逐步转向小型化与集成化^[1,2]。二维半导体材料因其独特的原子级厚度、激子主导发光及范德华集成自由度等特性，成为面向微纳光电应用的新型光源材料^[3,4]。相较于传统的三维发光材料，以过渡金属硫化物（TMDCs）和黑磷（BP）为代表的二维发光材料能够通过应变调控^[5]、范德华异质集成^[6]、层数调控^[7]和界面工程^[8]等多种手段对其本征能带结构、激子行为与辐射复合效率进行调控，展现出更高的调控自由度^[9]。然而，原子层厚度发光材料常存在界面缺陷，导致二维材料的本征发光效率受限，制约了其实际应用^[10,11]。因此，探索有效方法提升其发光效率是构建高性能发光器件的重要前提。

为增强光与物质的相互作用，提高辐射复合效率并抑制非辐射损耗，前期研究主要围绕二维发光材料的能带工程、激子的发光调控及范德华异质结的构筑等方面展开^[12,13]。例如，通过应变工程改变双层 WSe₂、MoTe₂ 的能带结构与激子复合行为，可诱导其由间接带隙向直接带隙发光的转变^[14,15]；采用低缺陷、原子级平整的衬底或封装层，可减弱基底诱导的电荷转移和杂质掺杂效应^[16]；利用二维材料在电学上的可调谐优势，通过栅控 p-n 结和电注入实现高效的激子辐射复合^[17]；结合微腔、光子晶体和波导等外部光学结构，可进一步增强材料的辐射效率^[18]。值得注意的是，I 型能带异质结可将载流子限制在窄带隙发光层内，从而提升窄带隙材料中载流子的辐射复合^[19]，是增强二维材料发光的有效途径。目前，已有 MoS₂/InSe^[20]、MoTe₂/WSe₂^[21]及 PbI₂/WS₂^[22]等 I 型能带异质结体系的报道，然而这些材料的发光增强大多局限于可见光波段，难以覆盖具有广泛应用的近红外通信波段（O/C 波段）。BP 具有层数可调的直接带隙发光特性，其中两层（2L）和三层（3L）BP 的激子发光峰位于近红外通信波段，在硅基片上集成的近红外

发光器件中展现出应用潜力^[10,23]。然而，与多数二维半导体类似，BP 在室温下会因非辐射复合增强而导致发光效率显著下降，限制了其在近红外波段的应用^[24]。因此亟需通过异质集成等手段提升 BP 的室温近红外发光性能。

本研究围绕 BP 在室温近红外波段发光效率受限的问题，构建了具有 I 型能带对齐的范德华异质结，并系统研究了其发光增强机制。以 3L BP 和 2L WSe₂ 为研究对象，首先通过变温光致发光（photoluminescence, PL）光谱和变激发功率光谱测试，分析了这两种材料各自的激子发光行为及其对温度与激发条件的响应规律。在此基础上，构筑了 3L BP/2L WSe₂ 异质结，并通过能带排列分析确认其属于 I 型能带结构。进一步研究表明，与独立 BP 及 WSe₂ 区域相比，异质结区域在室温下表现出增强的近红外发光和显著猝灭的可见光发射，表明异质结中存在较强的电荷转移过程。变温 PL 测试结果进一步揭示，异质结区域的发光强度随温度升高而增强，这与单独 BP 的变化趋势完全相反。最后，通过栅压调控 PL 实验，发现异质结区域的发光强度随正向栅压增加而逐渐增强，为实现发光调控提供了新的自由度。上述结果表明，构筑 I 型异质结可有效提升 BP 的近红外发光性能，这为构建高效率、可调谐的近红外片上集成发光器件提供了新思路。

2 异质结构器件的制备与表征

2.1 实验材料

本研究构建器件所采用的材料主要包括 BP、WSe₂、六方氮化硼（hBN）和石墨等高品质晶体。为了获得可用于机械剥离的少层 BP 片，实验中采用课题组发展的双向化学气相输运（CVT）方法制备了高质量 BP 单晶^[25]。利用机械剥离法将上述晶体转移至聚二甲基硅氧烷（PDMS）衬底上，并通过光学显微镜筛选出大面积的薄层样品。由于 BP 在大气环境中较为敏感，与 BP 相关的所有实验操作均在充满高纯氮气的密闭手套箱中完成，且箱内 O₂ 和 H₂O 含量均控制在

0.01 ppm 以下。3L BP 样品通过光学对比度筛选获得^[23]，2L WSe₂ 材料通过其特征光致发光光谱识别^[26]。

2.2 器件制备

通过干法转移技术堆叠各层材料以构筑范德华异质结器件^[27]。首先，利用一种黏性可随温度变化的聚碳酸酯（PC）薄膜作为转移介质，依次拾取 PDMS 衬底上的目标材料（hBN、BP、WSe₂ 等），最终形成 hBN/BP/WSe₂/hBN 范德华异质结构，并将其转移至蓝宝石衬底上。上述转移过程均在手套箱内完成。转移完成后，使用三氯甲烷（CHCl₃）去除覆盖在器件表面的 PC 薄膜。随后，将器件置于高真空管式炉中，在 10⁻⁴ Pa、180 °C 的条件下退火 2 小时，以优化层间耦合。为制备可用于电学调控的器件，首先采用光刻和电子束蒸发技术在蓝宝石衬底上制备铬/金电极，沉积的铬和金的厚度分别为 10 nm 和 40 nm。随后，将异质结器件放置在衬底上，使其电极材料与衬底上预先制备的金属电极形成良好接触。最后，使用超声波铝线键合机将衬底上的电极引线连接至外部电路板。

2.3 器件测试

样品的近红外 PL 信号由共聚焦微区 PL 系统（go-Lite Solution-PL, 复享光学）进行测量。该系统配备了 532 nm 连续激光器，可输出功率可调的激发光。实验中，采用一个 50 倍近红外物镜来收集来自器件的发射光谱，所收集的信号通过光纤耦合至 InGaAs 微型光谱仪（NIR17s, 复享光学）中进行光谱分析。

样品的拉曼光谱和可见光波段荧光光谱由另一套微区光谱系统（LABRAM HR Evolution, Horiba）完成测试。激发光源同样为 532 nm 连续激光器，拉曼散射信号和荧光信号均由一个 50 倍物镜收集。在实验中，采用 600 lines/mm 规格的光栅测量宽谱荧光信号，采用 1800 lines/mm 规格的光栅测量高分辨率拉曼信号。

所有器件均置于一个低温恒温腔（Scryo-S-500, 飞斯科）中进行变温测试。

借助机械泵与分子泵模组，可将腔室内真空度抽至 10^{-4} Pa，并通过液氮制冷与电加热相结合的方式控制腔体温度。使用源表（Keithley 6430）通过恒温腔外部的接口为器件施加偏压。器件的光学信号通过恒温腔顶部的高透光窗口进行收集。

3 结果与讨论

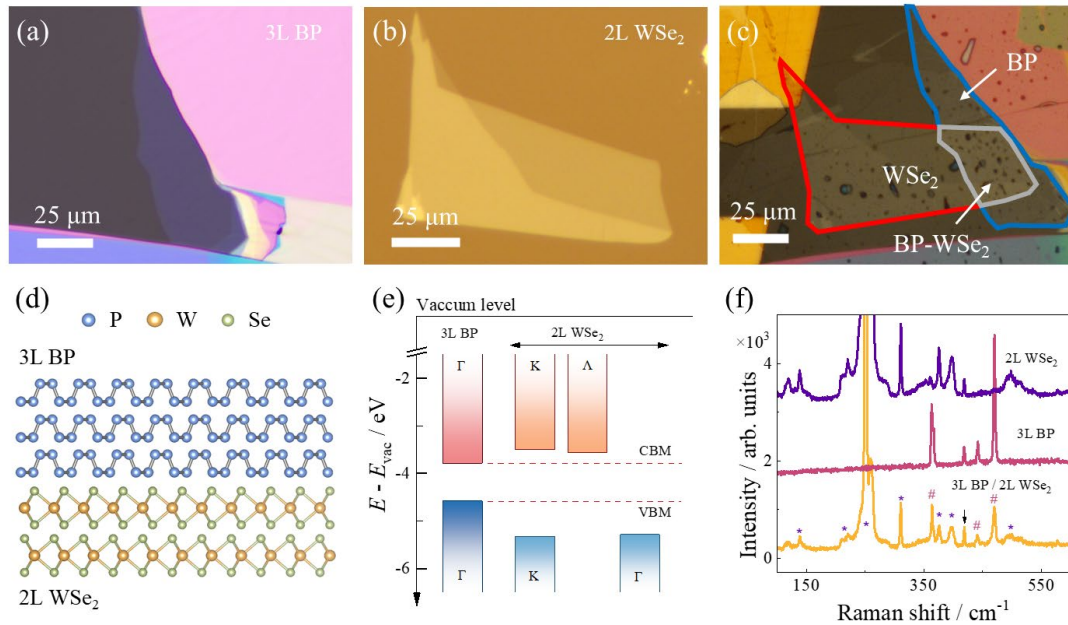


图1 3L BP/2L WSe₂范德华异质结器件 (a) 3L BP的光镜图; (b) 2L WSe₂的光镜图; (c) hBN/3L BP/2L WSe₂/hBN范德华异质结光镜图; (d) 3L BP/2L WSe₂异质结原子堆叠结构示意图; (e) 3L BP和2L WSe₂中主要高对称点处的导带和价带相对于真空能级的位置; (f) 2L WSe₂、3L BP和3L BP/2L WSe₂的拉曼谱

Fig. 1. 3L BP/2L WSe₂ van der Waals heterojunction device: (a) optical microscopy image of 3L BP; (b) optical microscopy image of 2L WSe₂; (c) optical microscopy image of hBN/3L BP/2L WSe₂/hBN van der Waals heterostructure; (d) schematic illustration of the atomic stacking structure of 3L BP/2L WSe₂ heterojunction; (e) positions of the conduction band (CB) and valence band (VB) of 3L BP and 2L WSe₂ relative to the vacuum level at high-symmetry points; (f) Raman spectra of 2L WSe₂, 3L BP and 3L BP/2L WSe₂.

图 1 (a-b) 展示了通过机械剥离至 PDMS 衬底上的 3L BP 与 2L WSe₂ 的光学显微镜图像，可见薄片表面平整且尺寸较大，为后续构建大面积、高质量范德华异质结提供了良好的材料基础。图 1 (c) 为垂直堆叠形成的 hBN/BP/WSe₂/hBN 异质结光学显微镜图像。上层 hBN 作为范德华保护层，可有效抑制 BP 的氧化与

发光性能退化^[28]。该器件形成了较大面积的 3L BP/2L WSe₂ 异质结区域，并保留了独立的 3L BP 和 2L WSe₂ 区域，为不同区域之间的对比表征提供了条件。图 1 (d)给出了异质结区的原子堆叠示意图。尽管 BP 与 WSe₂ 具有不同的晶格结构，但二者表面均无悬挂键，不受传统外延异质结严格的晶格匹配限制，从而能够在较大程度上保留各自原有的能带特征^[29]。图 1 (e)展示了 3L BP 与 2L WSe₂ 在主要高对称点处的能带边缘相对于真空能级的位置^[30,31]，可以看出 3L BP 的导带底低于 2L WSe₂ 的导带底，而价带顶高于 2L WSe₂ 的价带顶，两者形成 I 型能带排列。该能带排列有利于电子和空穴从 WSe₂ 向 BP 转移，并局域在 BP 层中复合发光。图 1 (f) 为 3L BP, 2L WSe₂ 以及 3L BP/2L WSe₂ 异质结的拉曼光谱。3L BP 和 2L WSe₂ 均表现出清晰的特征拉曼峰，与文献报道的结果一致^[32,33]。异质结区域的拉曼谱中同时出现了 BP 和 WSe₂ 的特征振动模式，图中箭头所指为来自蓝宝石衬底的拉曼峰^[34]。以上结果表明，成功制备出了质量较高的 3L BP/2L WSe₂ 异质结器件，为进一步研究其界面耦合与发光特性奠定了实验基础。

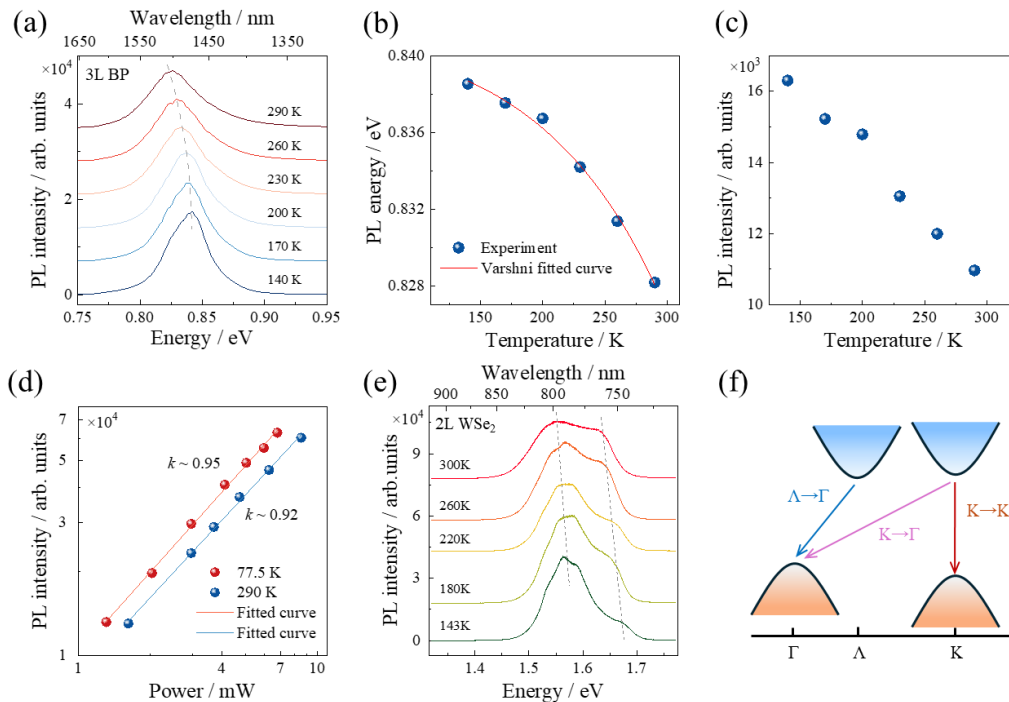


图2 3L BP和2L WSe₂的变温PL测试 (a) 不同温度下的3L BP发光; (b) 3L BP发

光峰能量随温度的变化; (c) 3L BP的发光强度随温度的变化; (d) 3L BP的发光强度随532 nm激光激发功率的变化; (e) 不同温度下的2L WSe₂发光光谱; (f) 动量空间中2L WSe₂的激子跃迁路径

Fig. 2. Temperature-dependent PL characteristics of 3L BP and 2L WSe₂: (a) PL of 3L BP at different temperatures; (b) PL peak energy of 3L BP as a function of temperature; (c) PL intensity of 3L BP as a function of temperature; (d) PL intensity of 3L BP as a function of 532 nm laser excitation power; (e) PL of 2L WSe₂ at different temperatures; (f) schematic illustration of exciton transition pathways of 2L WSe₂ in momentum space.

为分析异质结中的界面耦合与发光行为，首先研究了独立 BP 和 WSe₂ 的本征发光特性。图 2 (a) 展示了 BP 的变温 PL 光谱。结果表明，随着温度由 140 K 升高至 290 K，BP 的发光峰位由 0.838 eV 红移至 0.828 eV。该红移现象主要由温度升高引起的晶格热膨胀和电子—声子相互作用所导致。其发光能量随温度的变化可采用 Varshni 方程进行拟合^[35]：

$$E_g(T) = E_g(0) + \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

其中，0 K 时的带隙 $E_g(0)$ 为 0.84 eV，Varshni 参数 α 和 β 分别为 3.28×10^{-5} eV/K 和 -513.4 K。在 140-290 K 的温度范围内，3L BP 的发光主要来源于带边跃迁辐射，未观察到明显的缺陷态发光峰。图 2 (c) 显示，随着温度升高，BP 的 PL 强度逐渐减弱，这是由于升温过程中非辐射复合通道被逐步热激活^[36]，增强的晶格振动加剧了电子—声子散射，降低了载流子辐射复合的概率，从而引起明显的 PL 强度下降。图 2 (d) 进一步给出了 77.5 K 和 290 K 下 3L BP 的 PL 强度随激发光功率变化的结果，发光强度与激发光功率之间满足幂律关系^[37]：

$$I_{PL} \propto P^k \quad (2)$$

拟合得到低温和室温下的幂指数 k 分别为 0.95 与 0.92，均接近于 1，说明无论在低温还是室温条件下，3L BP 的发光均以本征激子发射为主导，而非缺陷态或高阶激子发射过程。

2L WSe₂ 的变温 PL 如图 2 (e) 所示。在 300 K 时，2L WSe₂ 的发光谱由两

个峰组成，分别对应于直接带隙和间接带隙发光峰^[38]。随着温度逐渐降低，高能量发光峰与低能量发光峰均发生蓝移，其中高能量直接带隙激子峰的发光强度减弱程度更为显著。同时，低能量侧的发光峰表现为多个尖锐子峰叠加形成的峰形，表明在低温条件下声子散射和热展宽受到抑制，多个能量相近的发光组分得以分辨。图 2 (f) 总结了 2L WSe₂ 中可能的激子跃迁发光路径，主要存在 K-K、K- Γ 和 Λ - Γ 三条跃迁通道^[39]。在 2L WSe₂ 中，低温时导带最低点和价带最高点分别对应 Λ 和 Γ 点。在外部激光激发时，被激发至导带 K 点的电子会自发弛豫至导带 Λ 点，此时位于 Λ 和 K 点的激发态电子均会向价带的 Γ 或 K 点跃迁而产生辐射复合，表现为低温下光谱中出现的多个发光峰。随着温度升高，导带中 K 和 Λ 谷的相对能量位置发生变化^[39]，激发态电子更趋向于占据能量更低的 K 谷，因此在 300 K 下表现为两个强度相近的发光峰。

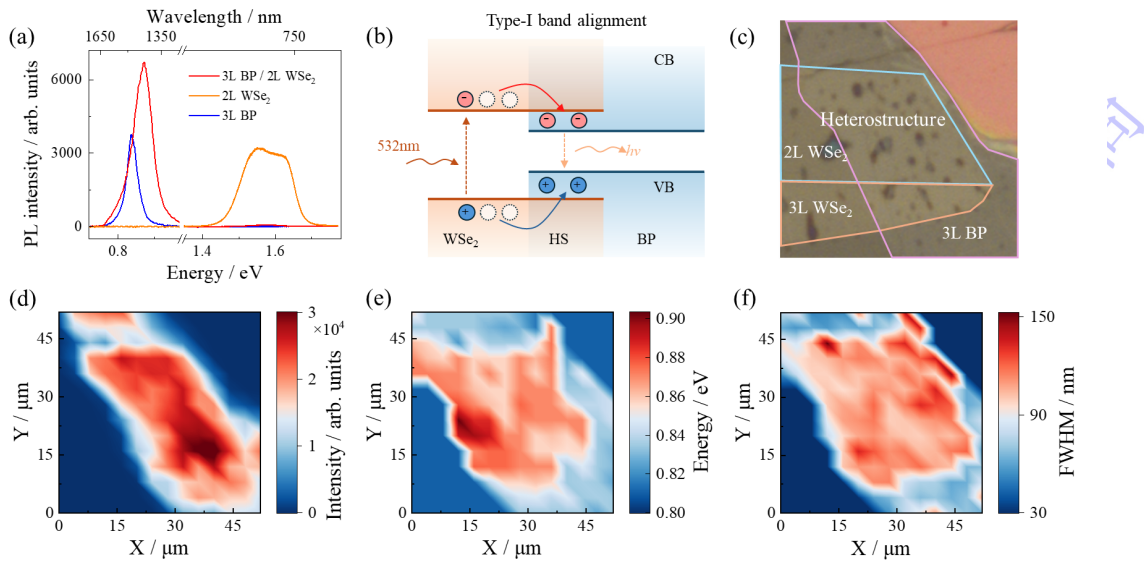


图3 3L BP/2L WSe₂的室温(290 K) PL测试 (a) 3L BP、2L WSe₂、3L BP/2L WSe₂的PL光谱; (b) 3L BP/2L WSe₂的I型能带排列结构示意图; (c) 测试区域的光镜图。在该区域进行近红外光谱测试得到发光峰的 (d) 强度、(e) 中心能量及 (f) 半高全宽(FWHM)的空间分布

Fig. 3. PL test of 3L BP/2L WSe₂ at room temperature (290 K): (a) PL spectra of 3L BP, 2L WSe₂, and 3L BP/2L WSe₂; (b) Schematic diagram of the type-I band structure of 3L BP/2L WSe₂; (c) Optical microscopy image of the measured region. Spatial distributions of the PL peak (d) intensity, (e) energy, and (f) full width at half maximum

(FWHM) obtained from near-infrared spectroscopic measurements in this region.

随后, 进一步对异质结区域的发光行为进行了研究。图 3 (a) 给出了 3L BP/2L WSe₂ 异质结以及独立的 3L BP 和 2L WSe₂ 区域的室温 PL 谱。对比分析发现, 在 1.35-1.75 eV 能量范围内, 单独的 2L WSe₂ 具有明显 PL 信号, 而在异质结区域, 其发光强度衰减超过 90%, 表明异质结中 2L WSe₂ 的发光发生了显著猝灭。在 532 nm 激光激发下, 2L WSe₂ 价带中的电子被激发至导带, 但由于 3L BP/2L WSe₂ 形成了 I 型能带结构, 2L WSe₂ 导带中的电子和价带中的空穴均无需越过势垒即可弛豫至 BP 中, 如图 3 (b) 所示。因此, 异质结区 WSe₂ 内可用于辐射复合发光的电子和空穴数目均显著减少, 表现为发光强度的明显下降。另一方面, 3L BP 在 0.7-1.0 eV 近红外波段具有明显的 PL 信号, 而异质结区域对应此波段的发光表现出强度的增加和峰位的蓝移。这进一步验证了 3L BP 和 2L WSe₂ 之间形成了 I 型能带结构, 使得 BP 中用于辐射复合发光的载流子数目增加, 有效增强了 BP 的近红外通信波段光发射强度。

为验证发光增强现象的空间均匀性, 我们对器件中异质结区域、独立的 3L BP 和 2L WSe₂ 区域 (图 3 (c)) 进行了室温近红外 PL 面扫描 (PL mapping) 测试。提取各测试点 PL 峰的强度、能量和半高宽 (FWHM) 参数, 绘制得到图 3 (d-f) 所示的 mapping 分布图。结果表明, 相比于独立 BP 区域, 异质结区域整体表现出更高的发光强度, 这与 I 型能带排列下载流子向 BP 转移并在其中积累的结果相符; 异质结区的发光峰位整体轻微蓝移, 这可能源于介电环境的改变或异质结处 BP 的电子与 WSe₂ 中的低能量声子发生耦合^[20]; 此外, 异质结区域发光峰的 FWHM 也明显大于独立 BP 区域, 表现出更明显的非均匀展宽特征^[40]。值得注意的是, 在 3L BP/3L WSe₂ 区域也观察到了类似的发光增强现象, 说明 3L WSe₂ 与 3L BP 之间同样也能形成 I 型能带结构, 从而带来 BP 的发光增强 (图 3 (d))。

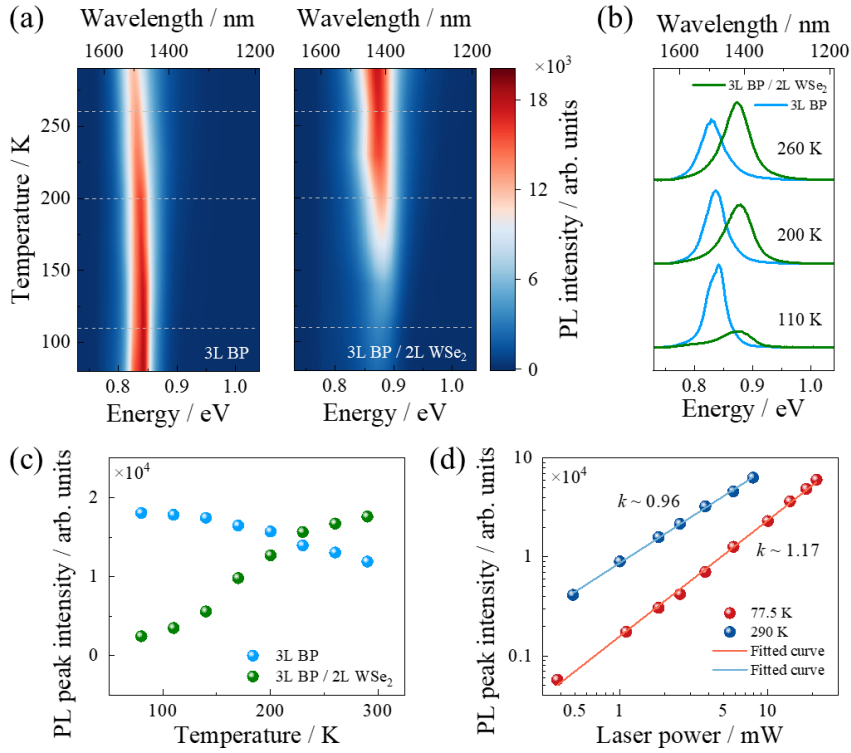


图4 3L BP/2L WSe₂的变温和变激发功率PL光谱 (a) 3L BP/2L WSe₂与3L BP的变温PL光谱; (b) 110 K、200 K与260 K时3L BP/2L WSe₂与3L BP的PL光谱; (c) 3L BP/2L WSe₂与3L BP的发光强度随温度的变化; (d) 在低温(77.5 K)和室温(290 K)时, 3L BP/2L WSe₂的发光强度随激光激发功率的变化

Fig. 4. Temperature- and power-dependent PL spectra of 3L BP/2L WSe₂: (a) Temperature-dependent PL spectra of 3L BP/2L WSe₂ and 3L BP; (b) PL spectra of 3L BP/2L WSe₂ and 3L BP at 110 K, 200 K and 260 K; (c) PL intensity of 3L BP/2L WSe₂ and 3L BP as a function of temperature; (d) PL intensity of 3L BP/2L WSe₂ as a function of laser excitation power at low temperature (77.5 K) and room temperature (290 K), respectively.

为进一步研究异质结发光过程的温度依赖性, 图4展示了独立3L BP区域与3L BP/2L WSe₂异质结区域的变温测试结果。结果表明, BP与异质结区域呈现不同的温度响应规律: 随着温度升高, BP区域的发光强度逐渐减弱, 而BP/WSe₂区域的发光强度逐渐增强, 表现为反常热猝灭特征, 如图4(a)所示。对比110 K、200 K和260 K时BP及异质结区域的PL信号(图4(b)), 可明显看出, 在较低温度下, BP的辐射复合效率较高, 发光强度显著高于异质结区域; 而随着温度升高, 异质结区的发光强度迅速增加, 最终超过独立BP区域。异质结区域的

反常热猝灭特性表明其内部的发光过程涉及多种机制的竞争，包括 BP 的本征发光、 WSe_2 向 BP 转移电荷引发的增强发光，以及异质集成引入界面态所带来的影响。在低温条件下，异质结界面处的陷阱态、局域态及残留污染等非辐射复合中心会俘获部分载流子，从而削弱异质结区域的辐射复合发光。当温度逐渐升高至室温，晶格热振动加剧， 2L WSe_2 中的大量载流子更容易被热激活并向 BP 转移，同时非辐射复合中心的载流子俘获能力下降，这使得在室温时异质结区域具有比 BP 更高的发光强度。图 4 (c) 进一步总结了二者发光强度随温度的变化趋势。进一步对该区域进行了变功率 PL 测试 (图 4 (d))，使用幂律关系拟合发光强度与激发功率之间的关系，得到低温下的幂指数 k 为 1.17，室温下为 0.96。室温时异质结发光强度与激发功率之间的关系更接近 BP 主导的激子复合过程，而低温时发光强度的非线性增加，则表明低温条件下异质结区的界面局域态对载流子复合过程具有更显著的影响，该结果与前述分析相符。

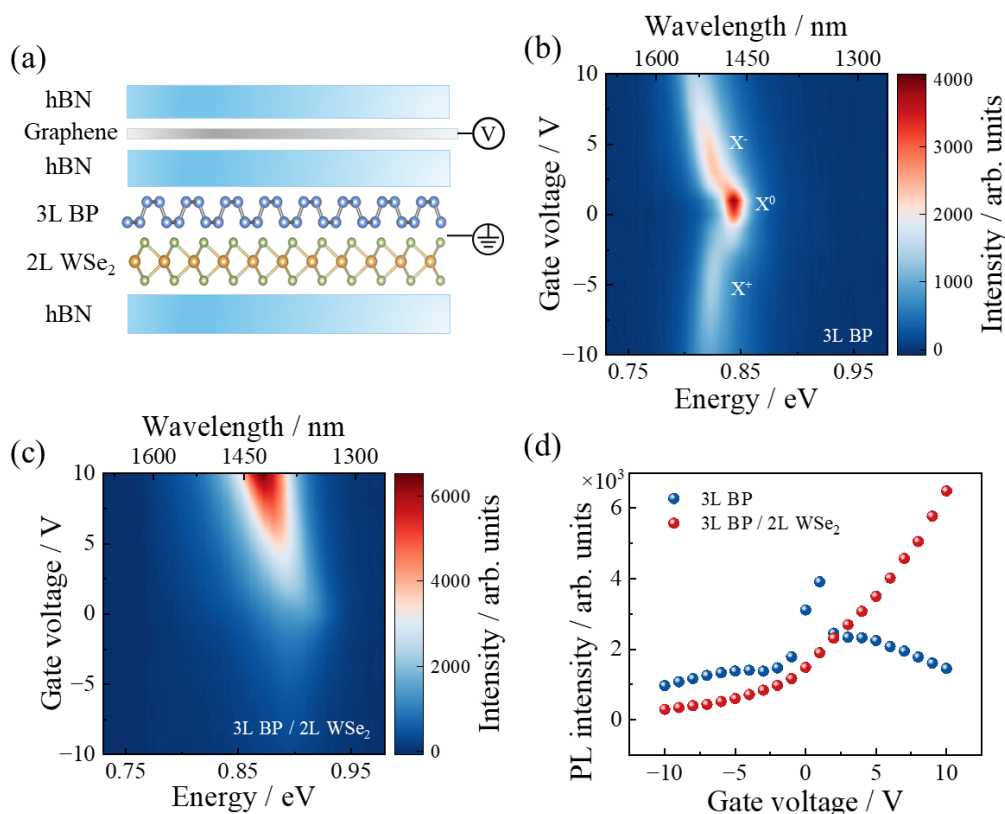


图5 室温下电调控3L BP与3L BP/2L WSe_2 的发光 (a) 电调控异质结器件示意图; (b) 3L BP的发光谱随栅压的变化; (c) 3L BP/2L WSe_2 的发光谱随栅压的变化;

(d) 3L BP与3L BP/2L WSe₂的发光强度随栅压的变化

Fig. 5. PL of electrically controlled 3L BP and 3L BP/2L WSe₂ at room temperature: (a) Schematic illustration of electrically controlled heterojunction device; (b) PL of 3L BP as a function of gate voltage; (c) PL of 3L BP/2L WSe₂ as a function of gate voltage; (d) PL intensity of 3L BP and 3L BP/2L WSe₂ as a function of gate voltage.

最后，为研究外加栅压 V_g 对异质结近红外发光增强的影响，我们构筑了场效应器件并进行了栅压调控实验。图 5 (a) 展示了栅压调控异质结发光器件的结构示意图，以石墨烯作为导电电极，hBN 作为介电层，BP 接地。该结构可施加栅压以调控 BP 及异质结区域中的载流子状态。图 5 (b) 展示了 V_g 从 -10 V 变化到 +10 V 时 3L BP 的 PL 光谱变化。当 $V_g > 0$ V 时，随着栅压增大，电子逐渐注入 BP，负带电激子 X^- 逐渐主导发光；而当 $V_g < 0$ V 时，随着栅压增大，空穴不断注入 BP，正带电激子 X^+ 逐渐占据主导地位。带电激子具有更低的发光能量，同时较高的载流子浓度还会增强体系的非辐射复合损耗，导致发光强度逐步减弱^[23]。当 $V_g = 1$ V 时，注入的少量电子中和了本征弱 p 型 BP 中的空穴，使得 3L BP 发光峰能量和发光强度均达到最大，此时光谱表现为中性激子 (X^0) 主导发光的特征。图 5 (c) 展示了栅压调控 3L BP/2L WSe₂ 的发光能量及强度变化，不同于栅压调控 BP 的发光，异质结区的发光强度随着栅压正向增大而持续增强。这是因为 2L WSe₂ 通常表现出 p 型特征，正栅压条件可减弱 2L WSe₂ 的电荷不平衡状态，从而增强其光吸收效率，进而促进载流子向 BP 的注入。图 5 (d) 总结了栅压调控下 BP 与异质结区域的发光强度变化。异质结区域可达到的最大发光强度显著高于单独 BP 激子发光强度，这表明栅压调控可进一步提升 BP 在近红外波段的发光性能。

4 总 结

本研究聚焦于 3L BP 的近红外通信波段激子发光，构筑了具有 I 型能带排列的 3L BP/2L WSe₂ 范德华异质结。通过对比研究单一材料区域与异质结区域的

发光特性，证实了 I 型能带结构配置下，电子和空穴可从 2L WSe₂ 向 3L BP 高效转移，使得异质结区域内 BP 的发光强度显著提升。变温 PL 测试揭示了室温下异质结区域存在反常猝灭现象，该现象源于不同温度下 BP 的本征发光、WSe₂ 向 BP 载流子的注入效率以及界面态之间的竞争关系。进一步的栅压调控实验表明，外加栅压是实现异质结发光强度提升的有效途径之一。本工作展示了 I 型范德华异质结在增强近红外激子发光方面的潜力，为可调谐、高效率的近红外通信波段发光器件的设计和开发提供了参考。

参考文献

- [1] Pandey A, Reddeppa M, Mi Z 2023 *Light Adv. Manuf.* **4** 519
- [2] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17033
- [3] An J, Zhao X, Zhang Y, Liu M, Yuan J, Sun X, Zhang Z, Wang B, Li S, Li D 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2110119
- [4] Chaves A, Azadani J G, Alsalman H, Da Costa D R, Frisenda R, Chaves A J, Song S H, Kim Y D, He D, Zhou J, Castellanos-Gomez A, Peeters F M, Liu Z, Hinkle C L, Oh S H, Ye P D, Koester S J, Lee Y H, Avouris Ph, Wang X, Low T 2020 *npj 2D Mater. Appl.* **4** 29
- [5] Carrascoso F, Li H, Frisenda R, Castellanos-Gomez A 2021 *Nano Res.* **14** 1698
- [6] Geim A K, Grigorieva I V 2013 *Nature* **499** 419
- [7] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, Li T, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [8] Lee C H, Lee G H, Van Der Zande A M, Chen W, Li Y, Han M, Cui X, Arefe G, Nuckolls C, Heinz T F, Guo J, Hone J, Kim P 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 676

- [9] Tan T, Jiang X, Wang C, Yao B, Zhang H 2020 *Adv. Sci.* **7** 2000058
- [10] Huang S Y, Zhang G W, Wang F J, Lei Y C, Yan H G 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 027802 (in Chinese) [黄申洋, 张国伟, 汪凡洁, 雷雨晨, 晏湖根 2021 物理学报 **70** 027802]
- [11] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [12] Jie W, Yang Z, Bai G, Hao J 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701296
- [13] Gao M, Yu L, Lv Q, Kang F, Huang Z H, Lv R 2023 *J. Materiomics* **9** 768
- [14] Uddin S Z, Higashitarumizu N, Kim H, Rabani E, Javey A 2022 *ACS Nano* **16** 1339
- [15] Yu Y, Dong C D, Binder R, Schumacher S, Ning C Z 2023 *ACS Nano* **17** 4230
- [16] Hoo Q Y, Xu Y 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 127102 (in Chinese) [胡倩颖, 许杨 2022 物理学报 **71** 127102]
- [17] Ross J S, Klement P, Jones A M, Ghimire N J, Yan J, Mandrus D G, Taniguchi T, Watanabe K, Kitamura K, Yao W, Cobden D H, Xu X 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 268
- [18] Luo Y, Zhao J, Fieramosca A, Guo Q, Kang H, Liu X, Liew T C H, Sanvitto D, An Z, Ghosh S, Wang Z, Xu H, Xiong Q 2024 *Light Sci. Appl.* **13** 203
- [19] Zong X, Hu H, Ouyang G, Wang J, Shi R, Zhang L, Zeng Q, Zhu C, Chen S, Cheng C, Wang B, Zhang H, Liu Z, Huang W, Wang T, Wang L, Chen X 2020 *Light Sci. Appl.* **9** 114
- [20] Altvater M A, Stevens C E, Pike N A, Hendrickson J R, Rao R, Krylyuk S, Davydov A V, Jariwala D, Pachter R, Snure M, Glavin N R 2025 *npj 2D Mater. Appl.* **9** 31
- [21] Yamaoka T, Lim H E, Koirala S, Wang X, Shinokita K, Maruyama M, Okada S, Miyauchi Y, Matsuda K 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801021
- [22] Zheng W, Zheng B, Jiang Y, Yan C, Chen S, Liu Y, Sun X, Zhu C, Qi Z, Yang T,

Huang W, Fan P, Jiang F, Wang X, Zhuang X, Li D, Li Z, Xie W, Ji W, Wang X, Pan A 2019 *Nano Lett.* **19** 7217

[23]Liang Y, Song J, Xuan F, Wang S, Zhang J, Wang D, Yao Y, Chen C, Wang X, Gan Y, Ren T, Xing J, Wang J, Zhang K 2025 *ACS Nano* **19** 24841

[24]Liang Y N, Zhang J R, Wang S Y, Wang X Y, Yao Y, Xing J J, Wang J Y, Zhang K 2025 *Chin. J. Lumin.* **46** 1694 (in Chinese) [梁雅宁, 张君蓉, 王思源, 王相懿, 姚允, 邢娟娟, 王俊勇, 张凯 2025 发光学报 **46** 1694]

[25]Wang S, Chen C, Liang Y, Hou X, Wang X, Dong Z, Wang J, Jiang C, Zhang K 2025 *Sci. China Mater.* **68** 217

[26]Zhao W, Ghorannevis Z, Chu L, Toh M, Kloc C, Tan P H, Eda G 2013 *ACS Nano* **7** 791

[27]Liao J Y, Wu J X, Dang C H, Xie L M 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 028201 (in Chinese)

[廖俊懿, 吴娟霞, 党春鹤, 谢黎明 2021 物理学报 **70** 028201]

[28]Dogonov R A, O'Farrell E C T, Koenig S P, Yeo Y, Ziletti A, Carvalho A, Campbell D K, Coker D F, Watanabe K, Taniguchi T, Neto A H C, Özyilmaz B 2015 *Nat. Commun.* **6** 6647

[29]Liu Y, Weiss N O, Duan X, Cheng H C, Huang Y, Duan X 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16042

[30]Kim M, Kim H, Park S, Kim J S, Choi H J, Im S, Lee H, Kim T, Yi Y 2019 *Angew. Chem. Int. Edit.* **58** 3754

[31]Kim H, Choi H J 2021 *Phys. Rev. B* **103** 085404

[32]Meng D, Cong X, Leng Y C, Lin M L, Wang J H, Yu B L, Liu X L, Yu X F, Tan P H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 167803 (in Chinese) [孟达, 从鑫, 冷宇辰, 林妙玲, 王

佳宏, 喻彬璐, 刘雪璐, 喻学锋, 谭平恒 2020 物理学报 **69** 167803]

[33] Zhao W, Ghorannevis Z, Amara K K, Pang J R, Toh M, Zhang X, Kloc C, Tan P H, Eda G 2013 *Nanoscale* **5** 9677

[34] Zhang Z, Xu Z, Song Y, Liu T, Dong B, Liu J, Wang H 2021 *Nanotechnol. Precis. Eng.* **4** 023002

[35] Geng J, Zhang D, Kim I, Kim H M, Higashitarumizu N, Rahman I K M R, Lam L, Ager J W, Davydov A V, Krylyuk S, Javey A 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2413672

[36] Chen C, Chen F, Chen X, Deng B, Eng B, Jung D, Guo Q, Yuan S, Watanabe K, Taniguchi T, Lee M L, Xia F 2019 *Nano Lett.* **19** 1488

[37] Li Z, Wang T, Lu Z, Jin C, Chen Y, Meng Y, Lian Z, Taniguchi T, Watanabe K, Zhang S, Smirnov D, Shi S F 2018 *Nat. Commun.* **9** 3719

[38] Zhao W, Ribeiro R M, Toh M, Carvalho A, Kloc C, Castro Neto A H, Eda G 2013 *Nano Lett.* **13** 5627

[39] Godiksen R H, Wang S, Raziman T V, Rivas J G, Curto A G 2022 *Nanoscale* **14** 17761

[40] Wang K, Huang B, Tian M, Ceballos F, Lin M W, Mahjouri-Samani M, Boulesbaa A, Poretzky A A, Rouleau C M, Yoon M, Zhao H, Xiao K, Duscher G, Geohegan D B 2016 *ACS Nano* **10** 6612

Type-I van der Waals Heterostructure Enhanced Near-Infrared Exciton Emission in black phosphorus*

Yao Yun¹⁾²⁾ Zhang Shuo¹⁾²⁾ Zhang Junrong²⁾ Yu Qiang¹⁾²⁾ Wang Junyong^{1)2)†} Zhang
Kai^{1)2)‡}

1) (School of Nano-Tech and Nano-Bionics, University of Science and Technology of China, Hefei
230026, China)

2) (*i*-Lab, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics (SINANO), Chinese Academy of Sciences,
Suzhou 215123, China)

Abstract

The design of van der Waals heterojunctions for modulating excitonic photoluminescence (PL) in two-dimensional (2D) semiconductors has become a major research focus in low-dimensional photonics. While previous studies have predominantly explored charge- and energy-transfer processes in transition metal dichalcogenides with emission wavelengths mostly in the visible range, there remains an urgent need to develop new heterojunction material platforms that extend emission into the near-infrared (NIR) telecommunication band for silicon-based on-chip light sources. Trilayer black phosphorus (3L BP) exhibits exciton-dominated NIR emission within the telecommunication window; however, the intrinsic emission intensity of BP at room temperature is limited, which constrains its practical applications. Type-I band-aligned heterojunctions, which confine carriers within the narrow-bandgap emitting layer, provide an effective strategy to enhance radiative recombination and consequently light emission in narrow-bandgap 2D semiconductors. In this work, we fabricated a type-I van der Waals heterostructure composed of direct-bandgap 3L BP and indirect-bandgap bilayer tungsten diselenide (2L WSe₂). Compared with the isolated 3L BP and 2L WSe₂ regions, the heterostructure exhibits significantly enhanced NIR emission and suppressed visible emission at room temperature. Notably, unlike isolated BP, the heterostructure exhibits anomalous temperature-dependent PL behavior, with the emission intensity increasing as the temperature rises. This phenomenon indicates that enhanced lattice vibrations at higher temperatures promote thermal activation and carrier transfer from WSe₂ to BP, while simultaneously reducing the carrier capture efficiency of nonradiative recombination centers. Furthermore, the gate-voltage-dependent PL of the 3L BP/2L WSe₂ heterostructure differs from that of isolated 3L BP. Under positive gate bias, the charge imbalance in p-type 2L WSe₂ is alleviated, boosting carrier injection from WSe₂ to BP and enabling tunability and enhanced radiative recombination. These findings demonstrate enhanced NIR excitonic emission in the

type-I BP/WSe₂ heterostructure and provide a promising strategy for designing tunable, efficient room-temperature light-emitting devices operating in the NIR telecommunication band.

Keywords: type-I band structure, 2D materials, near-infrared, black phosphorus, light emission

* project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62274175, 62504238), Jiangsu Province Key R&D Program (Grant Nos. BE2023009-5, BK20232044), Suzhou Basic Research Program (Grant No. SJC2023004), Gusu Leading Talents Program (Grant No. ZXL2023166), CAS Young Talent program and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2025M770194).

† Corresponding author.E-mail: jywang2022@sinano.ac.cn

‡ Corresponding author.E-mail: kzhang2015@sinano.ac.cn

The first author.E-mail: yyao2024@sinano.ac.cn

录用稿件，非最终出版稿