

CuPc/MoS₂范德瓦耳斯异质结荧光特性

孔宇晗 王蓉 徐明生

Photoluminescence properties of CuPc/MoS₂ van der Waals heterostructure

Kong Yu-Han Wang Rong Xu Ming-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 128103 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220132

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220132>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿CsPbX₃(X=Cl, Br, I)与五环石墨烯范德瓦耳斯异质结的界面相互作用和光电性能的第一性原理研究

First principle calculations of interface interactions and photoelectric properties of perovskite CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) and penta-graphene van der Waals heterostructures

物理学报. 2021, 70(5): 056301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201246>

电场对graphene/InSe范德瓦耳斯异质结肖特基势垒的调控

Tuning Schottky barrier in graphene/InSe van der Waals heterostructures by electric field

物理学报. 2020, 69(15): 157302 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191987>

应力调控BlueP/XTe₂ (X = Mo, W)范德瓦耳斯异质结电子结构及光学性质理论研究

Tunable electronic structure and optical properties of BlueP/XTe₂ (X = Mo, W) van der Waals heterostructures by strain

物理学报. 2021, 70(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201728>

二维平面和范德瓦耳斯异质结的可控制备与光电应用

Controllable preparation and photoelectric applications of two-dimensional in-plane and van der Waals heterostructures

物理学报. 2021, 70(2): 027901 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201419>

准二维范德瓦耳斯磁性半导体CrSiTe₃的THz光谱

Quasi-two-dimensional van der Waals semiconducting magnet CrSiTe₃ studied by using THz spectroscopy

物理学报. 2020, 69(20): 207302 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200682>

(Cu,N)共掺杂TiO₂/MoS₂异质结的电子和光学性能:杂化泛函HSE06

Electronic and optical performances of (Cu, N) codoped TiO₂/MoS₂ heterostructure photocatalyst: Hybrid DFT (HSE06) study

物理学报. 2018, 67(23): 233101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181520>

专题: 低维材料的新奇物性

CuPc/MoS₂ 范德瓦耳斯异质结荧光特性*

孔宇晗¹⁾ 王蓉^{2)†} 徐明生^{1)‡}

1) (浙江大学, 高分子科学与工程学系, 微纳电子学院, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

2) (浙江大学杭州国际科创中心, 杭州 311215)

(2022 年 1 月 18 日收到; 2022 年 4 月 13 日收到修改稿)

在众多二维材料中, 过渡金属硫族化合物由于其具有独特光电特性深受广大研究者喜爱. 近年来, 由二维过渡金属硫族化合物材料与有机半导体结合构建的范德瓦耳斯异质结受到极大的关注. 这种异质结可以利用两者的优势对光电特性等性能进行调控, 为许多基础物理和功能器件的构建提供了研究思路. 本文构建了酞菁铜/二硫化钼 (CuPc/MoS₂) 范德瓦耳斯异质结, 并对其荧光特性进行了表征和分析. 与单层 MoS₂ 相比较发现, 引入有机半导体 CuPc 后, 异质结当中发生了明显的荧光淬灭现象. 通过荧光分析, 该现象可以用引入 CuPc 后异质结中负三激子与中性激子之比增加来解释. 此外, 通过第一性原理计算分析发现, 引入 CuPc 会在 MoS₂ 的禁带中引入中间带隙态, 使得 CuPc 与 MoS₂ 之间产生非辐射复合, 这同样会导致荧光淬灭的发生. CuPc/MoS₂ 异质结的荧光淬灭现象可以为同类型范德瓦耳斯异质结的光电特性调控研究提供参考和思路.

关键词: MoS₂, CuPc, 范德瓦耳斯异质结, 光致发光**PACS:** 81.07.Bc, 79.60.Jv, 42.70.Jk, 78.55.-m**DOI:** 10.7498/aps.71.20220132

1 引言

继 2004 年英国曼彻斯特教授首次成功制备出石墨烯^[1]后, 二维材料逐渐进入人们的视野. 受到石墨烯发现的启发, 无数科学家对二维层状材料领域进行了积极的探索. 在各种新出现的二维材料中, 过渡金属硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMD) 具有层数依赖性, 当其厚度从块体减少到单层时, 能带结构会出现从间接到直接转变^[2-5]. 这种特殊效应可以导致其与光之间的强相互作用, 包括强光致发光 (photoluminescence, PL)、可见光高吸收、束缚激子和带电激子的强烈变化等^[6,7]. 对这些特性的调控对于新型光电结果和量子信息应用等至关重要.

有机半导体一直是柔性和可伸缩电子器件的

优秀材料选择^[8], 其同时具备施主和受主的特性, 且具有光敏性, 可通过简单易用的工艺大规模合成, 成本低等优势^[8-11]. 因此可用于制造耐用和灵活的器件, 包括单分子隧道结、开关和其他基于有机薄膜的器件^[12,13]. 当有机半导体与 TMD 结合形成范德瓦耳斯异质结时, 有机分子的杂化可以改变单层 TMD 中光与物质之间的相互作用^[14-16]. 因此, 有机半导体分子与 TMD 材料的复合可用于设计和实现有趣的光电子应用. 最近, 由有机半导体 (如 PTCDA、ZnPc、并五苯和红荧烯) 与 TMD 材料形成的范德瓦耳斯异质结, 已被报道用于许多有趣的应用, 例如神经形态器件、光电探测器、场效应晶体管 and 太阳能电池^[16-20]. 我们观察到在 PTCDA/MoS₂^[21] 中出现荧光增强现象, 而在 PTCDI/MoS₂^[16] 和 DIP/MoS₂^[22] 中会出现荧光淬灭现象. 上述实验为进一步研究单层 TMD 和不同有机分子相互

* 国家自然科学基金 (批准号: 62090030, 62090031, 51872257, 51672244) 和浙江省自然科学基金 (批准号: LZ20F040001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: rong_wang@zju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: msxu@zju.edu.cn

作用的实验和理论奠定了坚实的基础.

本文制备了 CuPc/MoS₂ 范德瓦耳斯异质结, 通过对异质结以及单个组分拉曼光谱和荧光光谱的比较分析, 观察到了异质结构中的荧光淬灭现象. 利用第一性原理计算对 CuPc/MoS₂ 异质结结构及电子性能进行了分析, 研究了 CuPc/MoS₂ 异质结的发光机理. 本工作对荧光淬灭的研究对于其他范德瓦耳斯异质结的研究具有参考价值, 同时也为基于 TMD 和有机半导体的光伏应用研究提供了思路.

2 CuPc/MoS₂ 范德瓦耳斯异质结的制备

2.1 MoS₂ 单晶的制备

通过双温区管式炉, 采用化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 法制备 MoS₂ 单晶, 图 1 是所使用的 CVD 装置图. 具体制备步骤为 1) 装样: 将大约 3.0 mg 的三氧化钼 (MoO₃) 粉末放入加热区, 100.0 mg 的硫粉放入冷流区, 两者间隔大约 17.0 cm, 超声清洗过的带氧化层的硅片倒置在 MoO₃ 粉末上方. 2) 反应流程: 加热前, 用真空泵将管道抽空, 并通入纯氩气. 生长过程中, 将 MoO₃ 粉末加热至 730 °C, 硫源则通过加热带单独控温在 130 °C, 保持 10 min. 生长结束后装置自然冷却至室温. 整个反应过程中均采用标准状态下 60 mL/min 的氩气气流作为载气, 常压生长.

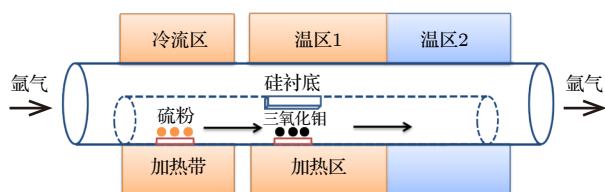


图 1 制备 MoS₂ 单晶的 CVD 装置图

Fig. 1. Schematic illustration of the growth of monolayer MoS₂ by CVD.

2.2 CuPc/MoS₂ 异质结制备

采用物理气相沉积的方法, 在生长在硅片衬底上的单层 MoS₂ 单晶上沉积厚度为 5 nm 的 CuPc 薄膜. 实验选用真空热蒸发设备进行镀膜, 沉积过程中, 设备需要保持真空 ($<1 \times 10^{-4}$ Pa), 样品沉积速率维持在 0.1—0.2 Å/s ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$), 衬底温度选用 100 °C.

3 实验结果与讨论

3.1 CuPc/MoS₂ 异质结的形貌表征

图 2 为对 MoS₂ 以及 CuPc/MoS₂ 异质结形貌的表征. 其中图 2(a) 是单层 MoS₂ 的原子力扫描显微镜 (atomic force microscope, AFM) 测试结果, 可以看出 MoS₂ 为三角形单晶, 厚度约为 0.7 nm, 可以认为是单层. 图 2(b) 是 CuPc/MoS₂ 异质结的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 图, 可以看到异质结表面 CuPc 晶体为颗粒状, 且 CuPc 薄膜比较均匀. 此外同样利用 AFM 对异质结进行了厚度的测量, 可以确认 CuPc 薄膜厚度大概为 5 nm.

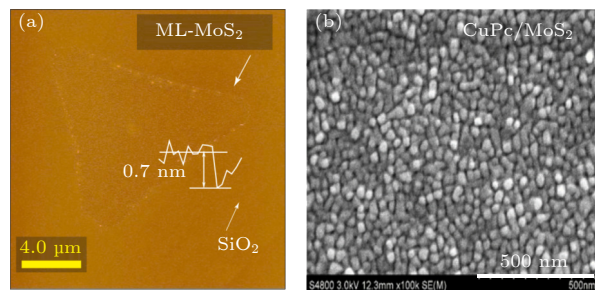


图 2 CuPc/MoS₂ 异质结的形貌表征 (a) 单层 MoS₂ 的 AFM 图; (b) CuPc/MoS₂ 异质结的 SEM 图

Fig. 2. Morphology characterization of CuPc/MoS₂ heterostructure system: (a) AFM image of monolayer MoS₂; (b) SEM image of CuPc/MoS₂ heterostructure.

3.2 CuPc/MoS₂ 异质结的拉曼光谱及荧光性能

图 3 为 CuPc 与单层 MoS₂ 复合前后的拉曼光谱对比, 其中拉曼光谱的测量范围为 0—3000 cm⁻¹ (图 3(a)), 对应的局部放大图谱范围为 370—420 cm⁻¹ (图 3(b)). 从图 3(b) 可以看出, 对于单层 MoS₂, 在 386 cm⁻¹ 和 405 cm⁻¹ 附近分别出现了与 E_{2g} 模式对应的强面内振动模式和与 A_{1g} 模式相对应的面外振动模式, 2H-MoS₂ 的两个峰之间的间距 Δ 约为 19 cm⁻¹, 进一步证明制备的 MoS₂ 为单层. 而对于单独 CuPc 薄膜的拉曼图谱, 可以看到在 1000—3000 cm⁻¹ 范围内出现了几个拉曼特征峰, 与 MoS₂ 的拉曼图谱没有重叠. 对于 CuPc/MoS₂ 的异质结体系, 可以看到拉曼图谱中同时出现了 MoS₂ 和 CuPc 的拉曼特征峰. 证明我们通过 CVD 在单层 MoS₂ 上沉积出了完全覆盖的 CuPc 的薄膜, 得到了 CuPc/MoS₂ 的异质结体系.

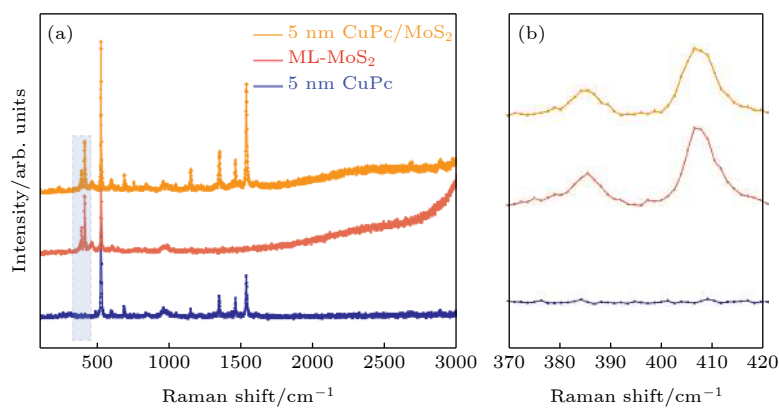
图3 CuPc与单层MoS₂复合前后的拉曼散射图谱

Fig. 3. Raman scattering spectra of CuPc and monolayer MoS₂ (ML-MoS₂) before and after recombination.

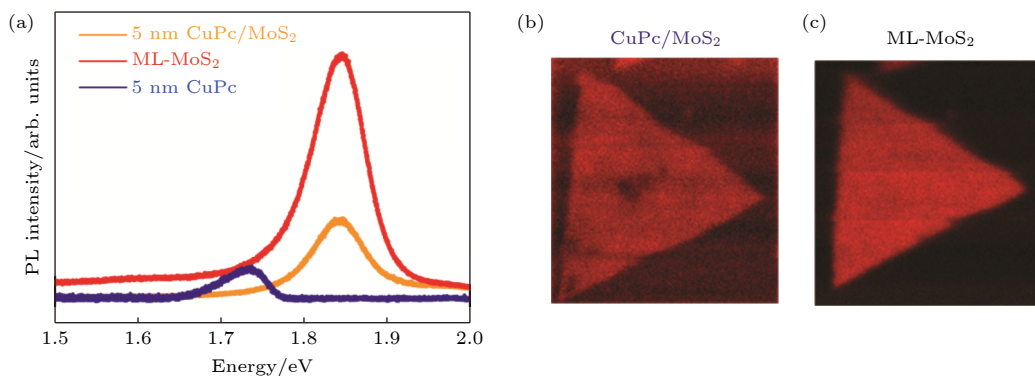


图4 CuPc/MoS₂异质结的荧光发光图谱 (a) CuPc与单层MoS₂复合前后的荧光发光图谱; (b) CuPc/MoS₂异质结的荧光面扫描图; (c) 单层MoS₂的荧光面扫描图

Fig. 4. PL spectra of CuPc/MoS₂ heterostructure system: (a) PL spectra of CuPc and monolayer MoS₂ before and after recombination; (b) PL mapping image of CuPc/MoS₂ heterostructure; (c) PL mapping image of ML-MoS₂.

图4为沉积5 nm CuPc薄膜后, CuPc/MoS₂异质结体系的荧光图谱. 通过荧光面扫描结果, 可以确认实验制备的单层MoS₂具有均一性, 可看到单层MoS₂的荧光峰在1.85 eV左右, 而CuPc的荧光峰为1.72 eV附近的一个宽峰. 形成异质结体系后, 上述荧光峰强度均显著减弱, 发生荧光淬灭现象. 我们认为两个荧光峰的淬灭是由于异质结中的电荷转移过程导致的, 这会在3.3节中详细分析. 同时, 本文对图5中CuPc/MoS₂异质结的荧光光谱进行了洛伦兹拟合[23]. 在MoS₂上沉积CuPc后, 异质结中负三激子(A⁻)的发射占比增多, A⁻与中性激子A的比率增加, 导致荧光淬灭现象.

3.3 CuPc/MoS₂异质结的发光机理

为进一步分析CuPc/MoS₂异质结荧光变化的原因, 本文采用第一性原理计算优化了CuPc/MoS₂体系的几何结构, 并计算了该体系的电子性质(态

密度及电荷密度). 采用平面波基组的VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 软件包进行第一性原理计算[24], 基于投影缀加波方法来描述离子与电子之间的相互作用. 在计算过程中, 我们将截断能设为500 eV. 为了验证该截断能得到的计算结果的精确度, 我们将截断能提高至600 eV, 发现体系能量仅降低了0.6 meV/原子. 因此, 500 eV的截断能可充分保证计算的精确度. 体系总能量的计算基于Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联函数, 为了考虑MoS₂与CuPc有机分子之间的长程相互作用(范德瓦耳斯力), 在计算过程中加入了DFT-D3修正. 为了准确地描述体系的电子性质, 采用Heyd-Scuseria-Ernzerhof交换关联函数(HSE06)计算了该体系的态密度及电荷密度分布. 在HSE计算过程中, 电子的交换关联势分短程和长程部分, 短程部分的交换关联势是Hartree-Fock交换关联势按一定比例与PBE交换关联势结合的[25], 本计算采用25%的混合比例. 对于超胞的布

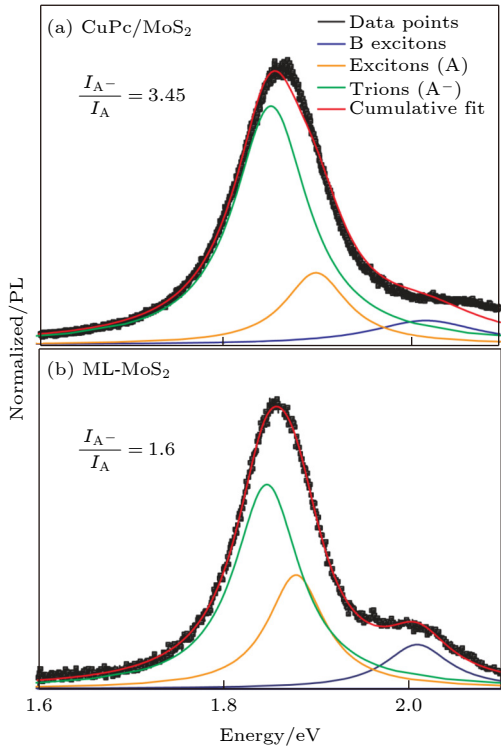


图5 (a) CuPc/MoS₂ 异质结和 (b) 单层 MoS₂ 的荧光分峰拟合曲线, 其中负三激子 A⁻ 位置约为 1.84 eV, 中性激子 A 位置约为 1.88 eV, B 激子位置约为 2.01 eV

Fig. 5. PL fitting of (a) CuPc/MoS₂ heterostructure and (b) ML-MoS₂, where the negative trions A⁻ site is about 1.84 eV, the neutral exciton A site is about 1.88 eV, and the B exciton site is about 2.01 eV.

里渊区的采样, 采用 Monkhorst-Pack 方法, k 网格点为 $2 \times 2 \times 1$. 为了保证计算精度, 在所有计算中体系的总能量收敛到 1×10^{-7} eV.

图6显示了结构优化后的 CuPc/MoS₂ 异质结的分波态密度图和几何结构模型图. 结构模型由 36 个 Mo 原子、72 个 S 原子, 以及 1 个 CuPc 有机分子构成; CuPc 与 MoS₂ 之间在 z 方向的间距为 3 Å. 为防止异质结体系在 z 方向的镜像相互作用, 超胞在 z 方向的超胞尺寸设置为 25 Å. 几何结构优化后, Mo—S 键长为 2.41 Å, S—Mo—S 键角为 80.7°, 与 Choudhury 等^[26] 的计算结果相近. 图6(a)所示为 CuPc/MoS₂ 异质结的分波态密度图, 可以看出在 MoS₂ 上沉积 CuPc 后, 在 MoS₂ 的禁带中出现了两个 CuPc 相关的能级 (D1 及 D2). 通过电荷密度分析, 发现 D1 态源于 C—C 键的 sp^2 成键态, 而 D2 态源于 N—Cu 键的反键态. 同时, CuPc/MoS₂ 异质结的价带顶 (valence band maximum, VBM) 与导带底 (conduction band minimum, CBM) 分别源于 MoS₂ 的成键态与反键态 (如图6(b)所示), 该结果与分波态密度结果一致.

最后, 本文通过能级位置图分析 CuPc/MoS₂ 异质结体系的荧光淬灭机制. 图7为 CuPc/MoS₂ 异质结的激发态电子结构, 电子占据在 VBM 及

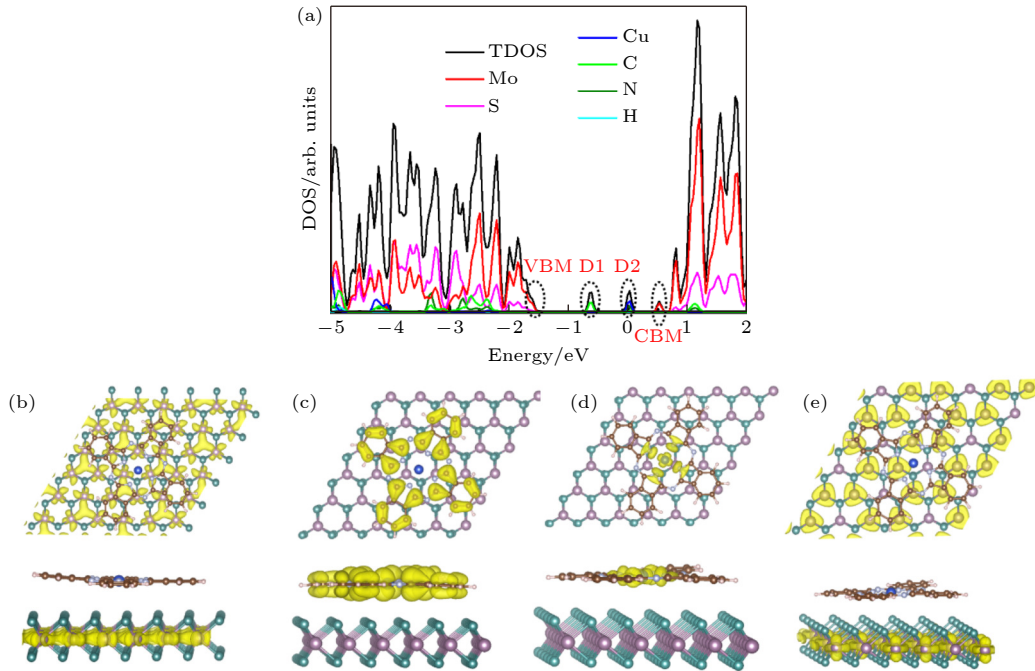


图6 (a) CuPc/MoS₂ 异质结的分波态密度图; (b)–(e) 分别为 VBM, D1, D2, CBM 的电荷密度分布图

Fig. 6. (a) Partial density of states of CuPc/MoS₂ heterostructure; (b)–(e) charge density distribution of VBM, D1, D2, CBM, respectively.

D1 态. 在光激发过程中, 电子跃迁到 D2 态及 CBM, 并在 VBM 与 D1 态留出空穴. 载流子复合路径包括: 1) 通过 MoS₂ 带边直接复合, 对应图 7 的路径①; 2) 电子由 CBM 弛豫到 D2 峰, 经由 D1 峰弛豫到 VBM, 对应图 7 的路径②—④. 由于 CBM—D2—D1—VBM 的电荷密度分布处于不同位置, 导致路径②—④的复合为非辐射复合占主导, 因此没有新的荧光峰出现. 但是, 该过程减少了参与 MoS₂ 带边直接复合的载流子数目, 导致荧光淬灭. 同时, 该过程同样减少了 CuPc 的载流子直接复合, 使得异质结中 CuPc 的荧光发光减弱导致无法被观察到.

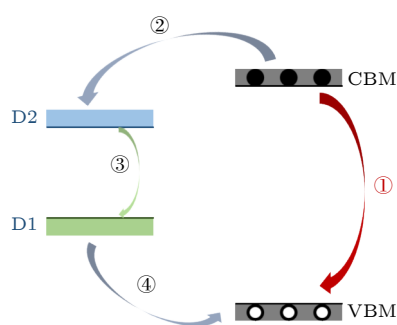


图 7 CuPc/MoS₂ 异质结体系的荧光淬灭示意图 (实心及空心圆分别代表电子及空穴)

Fig. 7. Schematic diagram of PL quenching of CuPc/MoS₂ heterostructure system (Solid and hollow circles represent electrons and holes respectively).

4 结 论

本文制备了由单层 MoS₂ 和 CuPc 分子构成的范德瓦耳斯异质结, 并对其光致发光的性能进行了研究. 与单层 MoS₂ 相比, CuPc/MoS₂ 异质结中出现了荧光淬灭的现象, 一方面是由于 CuPc/MoS₂ 异质结中会生产更多负三激子, 异质结中负三激子与中性激子之比增加; 另一方面, 引入 CuPc 后, 在 MoS₂ 的禁带中出现了两个与 CuPc 相关的中间带隙态, 它们与 MoS₂ 之间发生了非辐射复合, 降低了能产生荧光的载流子数目, 从而导致 PL 淬灭. 在之前的研究中, 我们也对 PTCDA/MoS₂, PTCDI/MoS₂, DIP/MoS₂ 等异质结体系进行光致发光的研究, 结合本文, 我们可以认为二维材料/有机半导体异质结光致发光特性与异质结的层间耦合作用有关, 形成异质结后, 有机半导体能带中间通常会出现中间带隙态, 这些中间带隙态会影响

层间电荷传输路径; 此外, 有机分子通常会与单层 MoS₂ 的发生轨道轻微杂化, 同样会影响层间电荷传输, 最终影响异质结的光致发光特性. 这些工作为二维范德瓦耳斯异质结的层间电荷传输动力学以及光学性能等研究提供了参考, 也为基于二维-有机异质结的光伏器件等研究铺平了道路.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [3] Fabbri F, Rotunno E, Cinquanta E, et al. 2016 *Nat. Commun.* **7** 13044
- [4] Li H, Zhang Q, Yap C C R, Tay B K, Edwin T H T, Olivier A, Baillargeat D 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 1385
- [5] Amani M, Lien D H, Kiriya D, et al. 2015 *Science* **350** 1065
- [6] Xu M S, Liang T, Shi M M, Chen H Z 2013 *Chem. Rev.* **113** 3766
- [7] Song I, Park C, Choi H C 2015 *Rsc. Adv.* **5** 7495
- [8] Huang Y L, Zheng Y J, Song Z B, Chi D Z, Wee A T S, Quek S Y 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 3241
- [9] Zhang X N, de Oteyza D G, Wakayama Y, Dosch H 2009 *Surf. Sci.* **603** 3179
- [10] Fan Q P, Li M, Yang P G, Liu Y, Xiao M J, Wang X D, Tan H, Wang Y F, Yang R Q, Zhu W G 2015 *Dyes Pigments* **116** 13
- [11] Li Q F, Liu S, Chen H Z, Li H Y 2016 *Chin. Chem. Lett.* **27** 1421
- [12] Gehring P, Thijssen J M, van der Zant H S J 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 381
- [13] Aradhya S V, Venkataraman L 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 399
- [14] Choi J, Zhang H Y, Choi J H 2016 *Acs Nano* **10** 1671
- [15] Zhao H J, Zhao Y B, Song Y X, et al. 2019 *Nat. Commun.* **10** 5589
- [16] Obaidulla S M, Habib M R, Khan Y, Kong Y H, Liang T, Xu M S 2020 *Adv. Mater. Interfaces* **7** 1901197
- [17] Wang S Y, Chen C S, Yu Z H, He Y L, Chen X Y, Wan Q, Shi Y, Zhang D W, Zhou H, Wang X R, Zhou P 2019 *Adv. Mater.* **31** 1806227
- [18] Huang Y, Zhuge F W, Hou J X, Lv L, Luo P, Zhou N, Gan L, Zhai T Y 2018 *Acs Nano* **12** 4062
- [19] Homan S B, Sangwan V K, Balla I, Bergeron H, Weiss E A, Hersam M C 2017 *Nano Lett.* **17** 164
- [20] Park C J, Park H J, Lee J Y, Kim J, Lee C H, Joo J 2018 *Acs Appl. Mater. Inter.* **10** 29848
- [21] Habib M R, Li H F, Kong Y H, Liang T, Obaidulla S M, Xie S, Wang S P, Ma X Y, Su H X, Xu M S 2018 *Nanoscale* **10** 16107
- [22] Khan Y, Obaidulla S M, Habib M R, Kong Y H, Xu M S 2020 *Appl. Sur. Sci.* **530** 147213
- [23] Mouri S, Miyauchi Y, Matsuda K 2013 *Nano. Lett.* **13** 5944
- [24] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [25] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [26] Choudhury P, Ravavarapu L, Dekle R, Chowdhury S 2017 *J.*

SPECIAL TOPIC—Novel properties of low-dimensional materials

Photoluminescence properties of CuPc/MoS₂
van der Waals heterostructure*Kong Yu-Han¹⁾ Wang Rong^{2)†} Xu Ming-Sheng^{1)‡}¹⁾ (State Key Laboratory of Silicon Materials, School of Micro-Nano Electronics, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)²⁾ (Hangzhou Global Scientific and Technological Innovation Center, Zhejiang University, Hangzhou 311215, China)

(Received 18 January 2022; revised manuscript received 13 April 2022)

Abstract

Among two-dimensional (2D) materials, transition metal chalcogenides (TMDs) have attracted much attention due to their unique photoelectric properties. On the other hand, organic molecules have the characteristics of flexibility, wide source, easy fabrication and low cost. The van der Waals heterostructure constructed by the combination of 2D TMDs and organic semiconductors has attracted enormous attention in recent years. When organic semiconductors combine with TMDs to form van der Waals heterostructure, the hybridization of organic molecules could improve the photoelectric properties and other properties by taking the advantages of these two materials. Therefore, the combination of organic semiconductor molecules and TMDs can provide a research platform for designing many basic physics and functional devices and interesting optoelectronic applications. In this work, CuPc/MoS₂ van der Waals heterostructure is built, and its photoluminescence (PL) properties are investigated. It is observed that after introducing CuPc, a significant PL quenching phenomenon occurs in the heterostructure compared with the single layer MoS₂ and pure CuPc only. After fitting the PL of CuPc/MoS₂ heterostructure system and monolayer MoS₂ only, the ratio of trion to neutral exciton is clearly increased in the heterostructure. Furthermore, it is found that two mid-gap states D1 and D2 related to the CuPc are introduced into the band gap of MoS₂ by first principle calculation. Through the charge density analysis, we find that the D1 state originates from the sp² bonding state of the C-C bond while the D2 state comes from the anti-bonding state of the N-Cu bond. Meanwhile, the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) of CuPc/MoS₂ heterostructure are derived from the bonding and anti-bonding states of MoS₂, respectively. The charge transfer occurs between the mid-gap states of CuPc and MoS₂. However, owing to different positions of charge density distribution of CBM, D2, D1 and VBM, the charge pathway is dominated by non-radiation recombination, which cannot give new PL peak in heterostructure. However, this process reduces the number of carriers involved in the direct recombination of MoS₂, which leads PL to quench in the heterostructure. This work would be applied to the manipulation of photoelectric characteristics and the design of TMD/organic-based photovoltaic applications.

Keywords: MoS₂, CuPc, van der Waals heterostructure, photoluminescence**PACS:** 81.07.Bc, 79.60.Jv, 42.70.Jk, 78.55.-m**DOI:** 10.7498/aps.71.20220132

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62090030, 62090031, 51872257, 51672244) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Pprovince, China (Grant No. LZ20F040001).

† Corresponding author. E-mail: rong_wang@zju.edu.cn‡ Corresponding author. E-mail: msxu@zju.edu.cn