

专题: 高压下的光电物性调控与原位表征

高压调控过渡金属硫族化合物及 异质结构的光电性质*

李辰恺¹⁾ 朱金龙^{1)2)3)†}

1) (南方科技大学物理系, 量子功能材料全国重点实验室, 广东省高等学校量子科学基础研究卓越中心, 深圳 518055)

2) (粤港澳大湾区 (广东) 量子科学中心, 深圳 518045)

3) (南方科技大学, 新材料重大科学设施研院, 深圳 518055)

(2025 年 4 月 17 日收到; 2025 年 7 月 5 日收到修改稿)

二维半导体过渡金属硫族化合物凭借其层数依赖的带隙、强激子效应及独特的本征谷自旋极化等特性, 成为光电子学的研究热点. 转角堆垛形成的异质结中的层间激子与莫尔条纹成为了实现相关态涌现的有效平台, 并为探索量子多体物理与关联现象的研究提供了理想平台. 针对半导体过渡金属硫族化合物及其异质结的光电性质的高压调控, 本文首先介绍了高压技术, 之后分别讨论了单体与异质结的光电性质的高压演化, 并重点探讨了: 1) 在原子尺度上诱导的结构相变与在电子维度上的能带演化; 2) 层间相互作用的演化与对物性的调控机制; 3) 对激子束缚态的调控与机制; 4) 莫尔超晶格势场的演化. 特别揭示了高压在强化层间轨道杂化、诱发奇异量子相等方面的独特优势. 最后, 展望了该领域的未来研究方向, 为量子信息器件设计、强关联电子系统模拟及新奇激子物态研究提供新思路.

关键词: 高压, 过渡金属硫族化合物, 激子态, 莫尔超晶格**PACS:** 68.65.-k, 62.50.-p, 73.21.Cd**DOI:** 10.7498/aps.74.20250498**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250498

1 引言

自 2004 年石墨烯被成功剥离以来^[1], 二维 (two dimensional, 2D) 材料研究迅速成为材料、物理与化学等领域的重要研究方向之一. 石墨烯因其独特的物理性质, 如高电子迁移率^[1-4]、近全波段高透光率^[5]、高机械强度^[6,7] 以及魔角调控下的莫特绝缘态与超导相^[8,9] 等, 吸引了众多研究人员的关注与研究, 并在基础研究和应用两个方面都取得了大量的成果. 然而石墨烯的半金属性质以及接近零的带隙限制了其在光电器件等方面的应用. 随着研

究人员将 2D 材料研究进一步拓展, 更多种类的 2D 材料被发现, 如磷烯^[10,11]、硅烯^[12-14]、氮化硼^[15-18]、过渡金属硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMD)^[19-22] 等. TMD 材料, 化学式为 MX_2 , 其中, M 是过渡金属族元素 (Mo 或 W 等), X 是硫族元素 (S, Se 或 Te 等). 其组成元素与晶体结构多样 (如 $2H$, $1T$, $1T'$ 相等), 如图 1(a), (b) 所示, 这使 TMD 材料展现出丰富的物理特性, 如强光-物质相互作用、电荷密度波、超导、拓扑性质等^[23,24]. 本文主要讨论 $2H$ 相 MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$ 和 WSe_2 , 其均为半导体, 且具有层数依赖的可见光波段带隙, 弥补了石墨烯在光电器件应用中的不足, 同时

* 国家自然科学基金 (批准号: 12274193, 12461160274)、广东省量子科学战略专项 (批准号: GDZX2201001)、深圳市基础研究面上项目 (批准号: K24205001) 和材料基因组大科学装置平台重大科技基础设施项目 (批准号: 2017-440300-82-01-293281/历史批准号: Z12017JY0012) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhujl@sustech.edu.cn

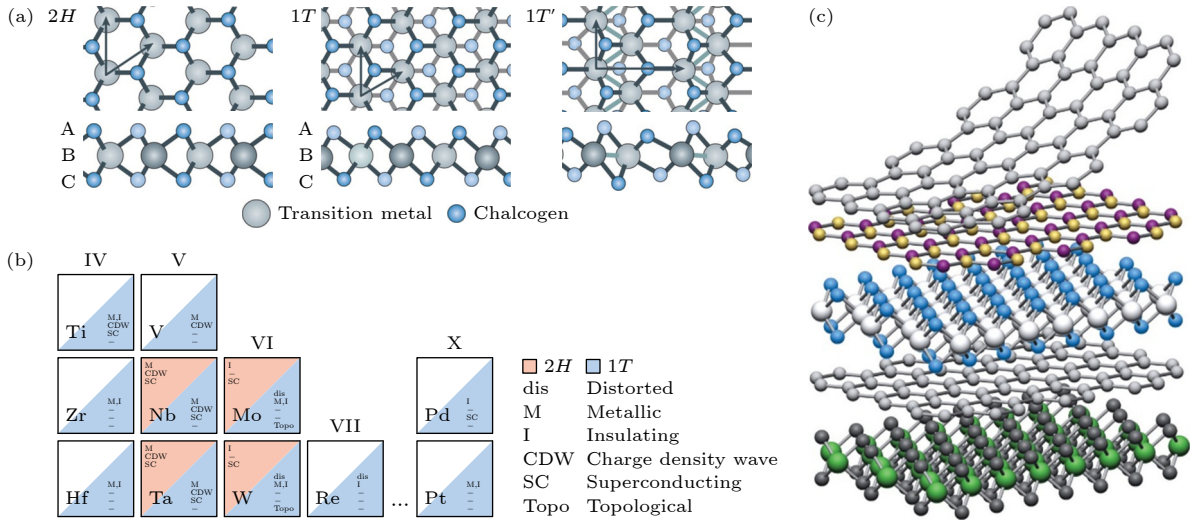


图 1 (a) 2H, 1T 和 1T' 相单层 TMD 中原子结构示意图^[24]; (b) 已知的层状 TMD 的“周期表”, 根据所涉及的过渡金属元素进行组织, 总结了它们现有的结构, 并注明存在扭曲的结构和观察到的电子态^[24]; (c) 建立范德瓦耳斯异质结构的示意图^[27]

Fig. 1. (a) Atomic structure of monolayer of TMDs in their trigonal prismatic (2H), distorted octahedral (1T) and dimerized (1T') phases^[24]; (b) “periodic table” of known layered TMDs, organized based on the transition metal element involved, summarizing their existing structural phases and indicating the presence of distorted structural phases and observed electronic phases^[24]; (c) schematic diagram of building van der Waals heterostructures^[27].

具有良好的环境稳定性^[25,26]. 此外, 由于 TMD 材料的弱层间范德瓦耳斯相互作用, 其单层可以随意垂直堆叠形成异质结, 如图 1(c) 所示^[27].

值得注意的是, 在单层中, 由于屏蔽作用减小而增强的库仑相互作用产生了紧束缚激子, 其具有强光-物质相互作用. 强库仑相互作用还利于多粒子激子复合物的产生. 激子与其他粒子或准粒子如激子、电子 (空穴) 或声子结合或相互作用, 产生了如双激子 (biexcitons)、三激子 (trions)、激子-三激子复合物 (exciton-trion complexes) 和暗激子声子复制品 (dark exciton phonon replica) 等激子复合物^[28]. 在激子复合物中, 独特物性可能涌现, 它们可能被用于新的激子态工程; 并且, 通过揭示激子与各种准粒子间的相互作用, 可以进一步清晰量子多体物理的基础规律^[28-31]. 同时, 大的自旋-轨道耦合以及独特的谷自旋为实现谷自由度的动态操纵提供了条件. 这些紧束缚激子与谷自旋锁定等特性在 TMD 异质结中被继承, 此外, 异质结中的层间激子间的电偶极相互作用与周期性莫尔条纹成为了实现激子态涌现的有效平台, 包括局域化激子态、新的光学选择规则, 以及实现关联物理现象, 如: 莫特绝缘体、维格纳晶体和非常规超导性等相关电子态, 从而在新一代光电子学器件与量子模拟中表现出巨大潜力^[28,29,32-39].

综上, TMD 因其强激子效应、本征谷自旋极

化以及易于构建范德瓦耳斯异质结等特性, 在光电子学和量子信息等领域展现出巨大潜力. 栅极电压作为调控薄层材料中载流子浓度的有力手段, 可以利用其实现对激子态、金属化与超导态, 以及莫尔超晶格中相关态的调控, 但是其对能带色散、层间耦合强度等材料的本征性质影响有限; 堆垛/转角虽能调节层间相互作用和莫尔势, 但其调控范围和连续性受限, 且可能引入无序; 通过衬底施加的应变调控虽可实现电子结构的连续调控, 但其是非静水压且局域的, 同时可施加的应变量有限. 相比之下, 高压提供了一种独特、干净且强有力的调控途径. 其核心优势在于能够连续、大范围地压缩晶格, 尤其是显著减小由弱范德瓦耳斯力主导的层间距离, 从而高效增强层间相互作用. 层间相互作用是决定 TMD 光电性质的关键因素, 也是其他调控方法难以实现的^[40]. 此外, 高压能诱导晶体结构和电子结构相变从而产生新物态^[21,41-52]. 因此, 通过揭示高压下 TMD 的光电性质演化, 为深入理解层间相互作用、相变机制、多体相互作用等基础科学问题提供了强大的平台, 以及为探索极端条件下高性能光电器件和量子模拟平台的设计原理开辟了新途径.

当前对半导体 TMD 及其异质结的光电性质的高压调控研究主要集中在以下 4 个核心科学问题: 1) 高压下的晶体结构和电子结构演化与相变,

聚焦各种相变机理的揭示与新奇物性的产生, 如超导电性; 2) 层间相互作用在压缩下的增强及其影响机制, 通过对比不同层数样品在高压下的演化, 可定量建立层间相互作用与压力、层数的关系, 并阐明其在物性调控 (特别是区别于面内压缩效应) 中的具体机制; 3) 激子复合物中多体相互作用机制, 探究高压如何精细调控激子结合能、寿命、谷极化等特性, 揭示激子与各种粒子/准粒子的多体相互作用机制; 4) 莫尔势中强相关态的探索, 量化高压增强层间相互作用对莫尔势深度的影响, 并揭示莫尔势加深后, 潜在的强相关态的热稳定性增强以及新的相关态的涌现. 整体核心目标在于利用高压精确操控 TMD 和异质结中的相互作用, 特别是层间耦合这一关键参数, 揭示并设计材料中丰富的物理现象.

本文系统总结了高压下半导体 TMD 及其异

质结在实验上的研究进展, 重点讨论高压诱导的结构相变、电子态调控、激子行为演化以及莫尔势调控等物性的变化规律, 以揭示高压在增强层间耦合、诱导新奇物态方面的独特作用, 并展望结合多场调控的未来方向. 首先, 在第 2 节中将简单介绍高压技术; 之后在第 3 节和第 4 节中依次探讨 TMD 单体与异质结在高压下的行为; 最后, 进行总结并展望该领域未来在基础物理探索和功能器件设计中的潜在方向, 为二维材料的极端条件研究提供新的视角.

2 高压技术

金刚石对顶砧 (diamond anvil cell, DAC), 是最常用的高压原位光电表征的设备, 其装置示意如图 2(a) 所示. 根据不同的测试目标可选用不同材

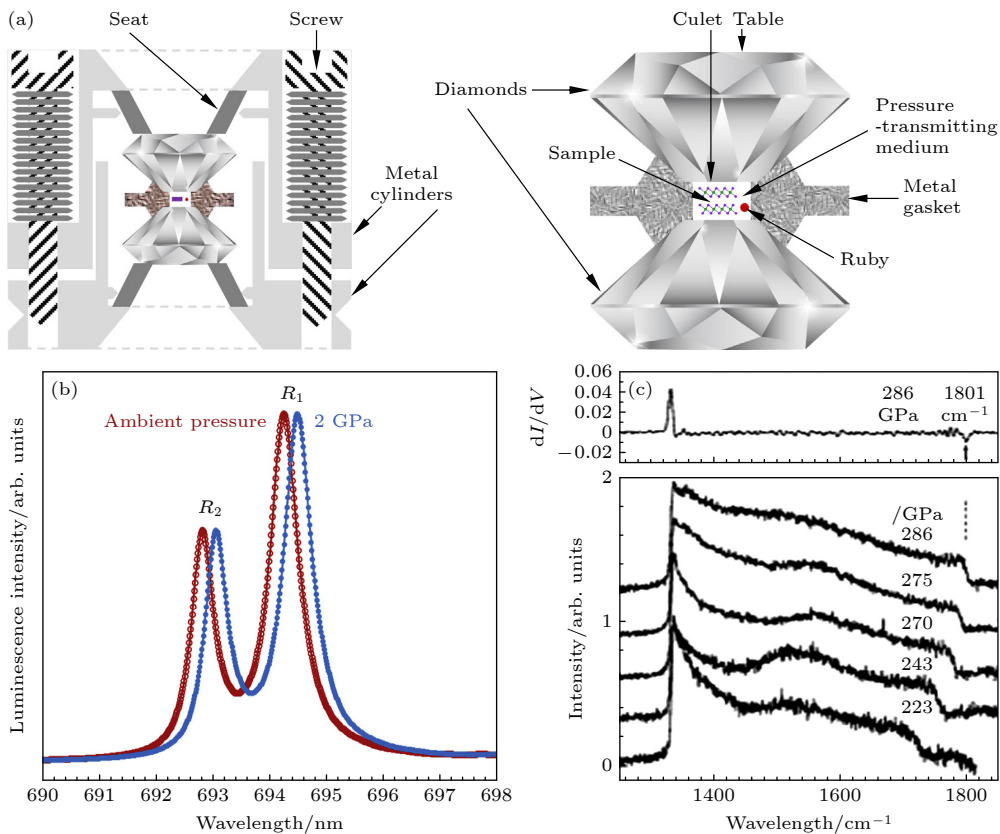


图 2 (a) DAC 横截面 (左图) 以及金刚石高压腔放大的示意图 (右图) [40]; (b) 室温下红宝石在常压和 2 GPa 的荧光光谱 [54]; (c) 223—286 GPa 的金刚石拉曼光谱, 上图纵轴为拉曼强度的一阶导数, 下图纵轴为拉曼强度, 上图中箭头指示拉曼峰的高频边缘, 定义为斜率最小处 [55]

Fig. 2. (a) Schematic illustration of the cross-section of a DAC (left), and the zoom-in on the diamond/gasket assembly (right) [40]; (b) illustration of the shift in position of the R1 fluorescence line of ruby on increasing pressure from ambient pressure to 2 GPa at room temperature [54]; (c) (top) typical Raman spectra from the center of the diamond anvil culet at various pressures in 223–286 GPa range and (bottom) the differential spectrum at 286 GPa, the high-frequency edge of the Raman band was defined as a minimum of the differential [55].

质的 DAC, 如: 不锈钢 DAC 主要进行常温测试, 导热性好且无磁的铍铜材质的 DAC 则用于低温/磁场下的光电测试. DAC 的关键部分是一对金刚石, 相互挤压产生高压. 金刚石的超高硬度使其能承受高压, 金刚石的砧面具有多种尺寸, 从几十微米到几毫米, 尺寸越小, 可产生的最大压强越高. 一般的, 直径为 300 μm 的金刚石, 最高能产生约 50—60 GPa 压强. 在 DAC 的样品腔内最高可以产生超过 400 GPa 的静态高压, 已经大大超过地球地心压强 (约 360 GPa)^[53]. 重要的是, 由于金刚石对大范围波段光的弱吸收利于探测光与样品信号光进出, 使得 DAC 可以用于大部分光电表征; 其绝缘性使得可以在金刚石上摆放电极或镀电极来对腔内样品进行原位电输运测量.

另一种常用的加压装置为活塞-圆筒式压机, 其常用做低温电学测试^[56–58]. 相比金刚石对顶砧, 活塞-圆筒压机具有更好的静水压条件, 以及更大的样品腔, 可容纳 mm 量级尺寸的样品. 这特别利于复杂电学器件的高压调控测试: 通过在硅片上利用微纳加工制作器件, 之后切割成小尺寸直接放入高压腔, 避免了在小尺寸 (<500 μm) 金刚石上进行微纳加工的困难^[56,57]. 值得注意的是, 活塞-圆筒压机具有一些限制, 如: 较小的最高压力 (小于约 3 GPa) 限制了物性的调控范围, 以及缺少光学窗口从而限制光学测试等. 正是由于这些限制, 当前对半导体 TMD 及其异质结的研究还未应用到活塞-圆筒压机. 但其在高压下电学器件测试的优势会有利于未来相关研究的应用, 这将在最后一部分进行讨论.

压力的标定常用方法为红宝石 (Ruby, Cr^+ -doped Al_2O_3) 的 R1 荧光 (photoluminescence, PL) 峰峰位与金刚石拉曼 (Raman) 峰的高频边缘的峰位. 其中, 红宝石标压方法适用于大范围压力环境 (约 0—60 GPa), 根据其荧光 R1 峰峰位在高压下的蓝移进行压强标定, 如图 2(b) 所示. 红宝石标压的具体公式为: $P[\text{GPa}] = 1.87(\pm 0.01) \times 10^3 \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right) \times \left[1 + 5.63(\pm 0.03) \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right) \right]$, 其中 P 为当前压强, $\Delta\lambda$ 为当前压力下红宝石 R1 荧光峰波长与常压下荧光峰波长 λ_0 (~694.25 nm) 的差^[59]. 利用金刚石拉曼的标压方法适用于高压范围 (20—300 GPa) 的压力标定, 如图 2(c) 所示, 高频边缘定义为拉曼强度一阶微分最小处. 相应标压公式

为: $P[\text{GPa}] = 547(\pm 11) \times \left(\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \right) \left[(1.37 \pm 0.1) \left(\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \right) \right]$, 其中 $\Delta\nu$ 为高压拉曼峰边缘相对波数与常压相对波数 ν_0 (约 1334 cm^{-1}) 的差^[55]. 注意到, 上述两公式仅适用于室温条件, 在高温或低温实验中, 需要考虑 λ_0 和 ν_0 值的温度偏移, 并对拟合公式进行轻微修正^[60–63].

3 高压下 TMD 单体的光电行为

3.1 晶体结构演化

半导体 TMD 材料常压下一一般为 $2H_c$ 结构, 如图 3(a) 所示. 在高压下, $2H_c$ -TMD 的晶格会被压缩, 这可体现在 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测得的晶格常数减小和拉曼光谱中声子峰位的蓝移. 以 WSe_2 为例, 如图 3(b)—(d) 所示, 拉曼峰位蓝移是由于压缩造成的原子间相互作用力增大从而导致的声子频率增大. 随着压力升高, 块体中会发生 $2H_c$ - $2H_a$ 结构相变. $2H_a$ 结构如图 3(a) 所示, 是 $2H_c$ 结构经过层间滑移形成的. 该相变可以从 XRD 中晶格常数变化速率的改变和拉曼光谱中峰劈裂或峰位跳变判断, 以 WSe_2 为例如图 3(b)—(d) 所示. 该相变通常发生在一个较宽的压力区间内, 即从相变开始到完成的压力范围. 在此区间内, 层间滑移逐步进行, 在 XRD 或拉曼光谱上常表现为峰劈裂持续存在, 如图 3(b)—(d) 所示^[42,45,64,65]. 在不同材料中, 相变压力点会有所不同, 对于块体 MoS_2 , WS_2 和 WSe_2 , 分别为 20—40 (开始相变-完成相变)^[42]、15—45^[65] 和 28.5—60 GPa^[64], 而块体 MoSe_2 中则被认为在约 60 GPa 一直保持 $2H_c$ 相, 相变压力点的差异被认为是由于相变势垒的高度不同导致^[66].

层数依赖性作为层状材料中的重要特性之一, 通过改变层间相互作用控制材料特性. 根据不同层数样品的拉曼光谱可反映层数依赖的结构特性. 具体地, 在常压下, 随着层数减小, 面内振动模式 E_{2g}^1 会发生蓝移, 而面外振动模 A_{1g} 会发生红移, 以 MoS_2 为例, 如图 4(a), (b) 所示^[67]. 其中, E_{2g}^1 蓝移是因为层数减小使电荷屏蔽减小, 导致的有效电荷之间的长程库仑相互作用力增大, 从而增大的回复力; A_{1g} 红移则是由于层间相互作用力减弱使层间结合力减弱^[46,67–69]. 此外, 拉曼模式在高压下的响应, 如蓝移速率, 同样具有层数依赖性. 在 MoS_2 和 WS_2 中, 单层中 E_{2g}^1 模式的蓝移速率高于双层, 但 A_{1g}

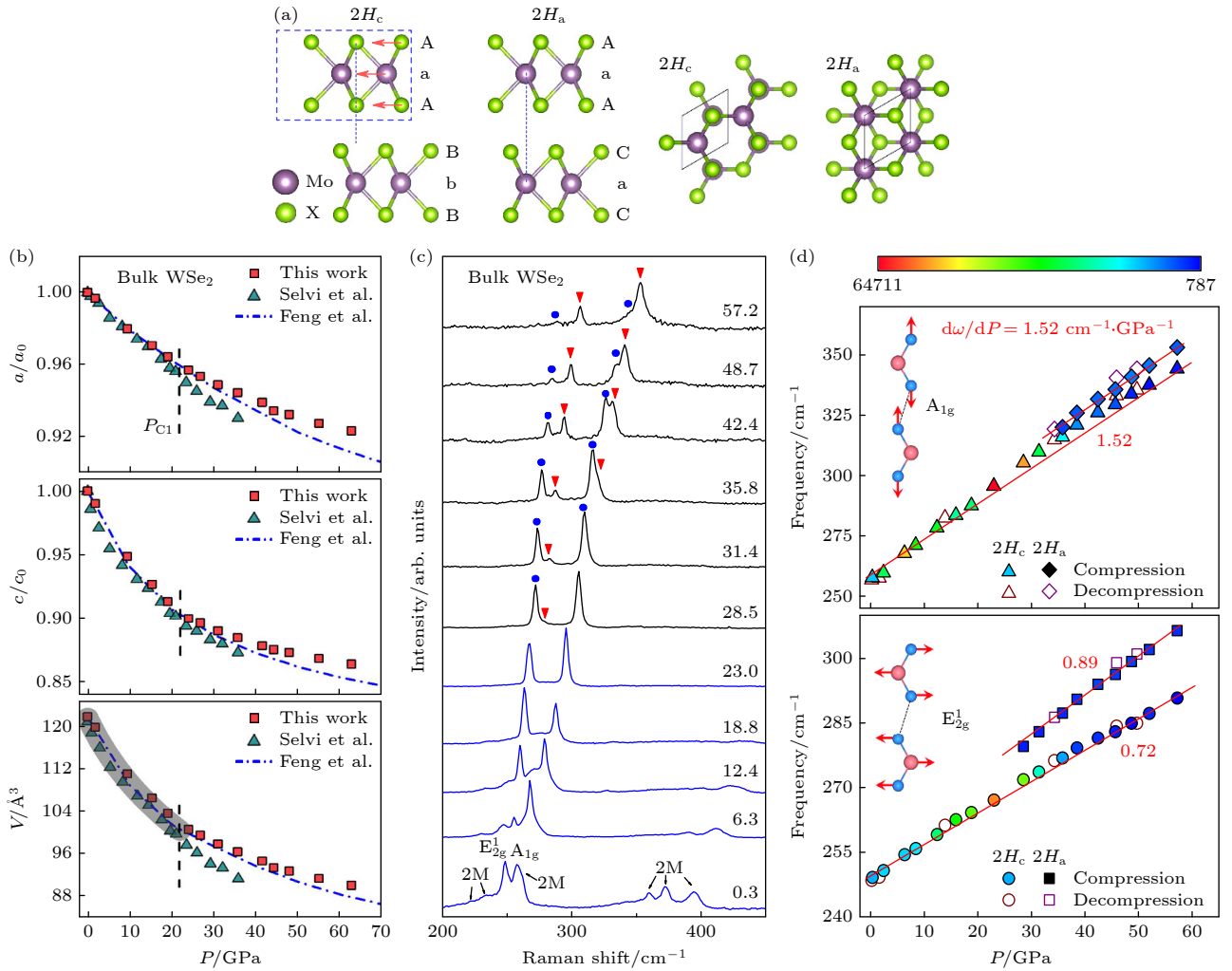


图3 (a) $2H_c$ 和 $2H_a$ 结构的 MX_2 的侧视图(投影在 ac 平面上)和俯视图(投影在 ab 平面上), M 表示 Mo 或 W, X 表示 S 或 Se, 红色箭头表示 $2H_c$ 形成 $2H_a$ 的层间滑移方向, 其中一个 $X-M-X$ 单元(由蓝色框标记)在 ab 平面中移动^[66]; (b) 归一化的 WSe_2 晶格常数 a/a_0 , c/c_0 和晶胞体积 V 随压力的演化^[64]; (c) 在压缩过程中, WSe_2 的室温拉曼光谱^[64]; (d) WSe_2 中 A_{1g} 和 E_{2g}^1 模式峰位随压力的演化, 插图为 A_{1g} 和 E_{2g}^1 模式振动示意图^[64]

Fig. 3. (a) The side view (projected on ac plane) and top view (projected on ab plane) of $2H_c$ and $2H_a$ structure in MX_2 , M represents Mo and W, X represents S and Se, the red arrows represent one sliding path for the $2H_c$ to $2H_a$ transition, where one unit of $X-M-X$ triple layers (marked by a blue box) shifts in ab plane^[66]; (b) the normalized cell parameters a/a_0 , c/c_0 , and the volume V of WSe_2 as a function of pressure^[64]; (c) room temperature Raman spectra of WSe_2 in the compression^[64]; (d) peak frequencies of A_{1g} and E_{2g}^1 modes as a function of pressure of WSe_2 , respectively, inset shows scheme of the Raman modes A_{1g} and E_{2g}^1 ^[64].

模式的速率更低, 通过对比有无层间相互作用的情况(双层和单层), 层间相互作用的存在导致面外压缩对外界压力更敏感, 而面内压缩则相反^[70,71]. 多层(2层到块体) MoS_2 中被发现同样符合这一趋势, 即随着层数 N 增大, E_{2g}^1 模式的蓝移速率降低, 而 A_{1g} 模式的蓝移速率升高, 如图 4(c) 所示^[72]. 双原子链模型(diatom chain model, DCM)中的相邻层的硫平面之间的剪切力常数 C_b^S 和同一层中钼和硫平面之间的剪切力常数 C_w^S 被基于高压下的实验数据拟合得到, 其比值 C_b^S/C_w^S 表征了层间和层内相互作用的相对强度, 值越大表明层间耦合越强^[72,73].

基于该比值, 量化地揭示了层数越大, 层间相互作用越强; 并且层间相互作用随压强增大而增强; 以及层间相互作用的压致增强程度与层数正相关, 如图 4(d) 所示^[72].

低波数的层间振动模式: 层间呼吸模式(interlayer breathing mode, LB) 和层间剪切模式(interlayer shear mode, S), 如图 5(a) 所示, 前者对应相邻层之间沿垂直方向(z 方向)的同步扩张与收缩振动, 类似于弹簧的呼吸运动, 后者对应相邻层之间沿平面方向(xy 方向)的相对滑动振动. 单层因缺少相邻层, 拉曼光谱中缺失层间振动模

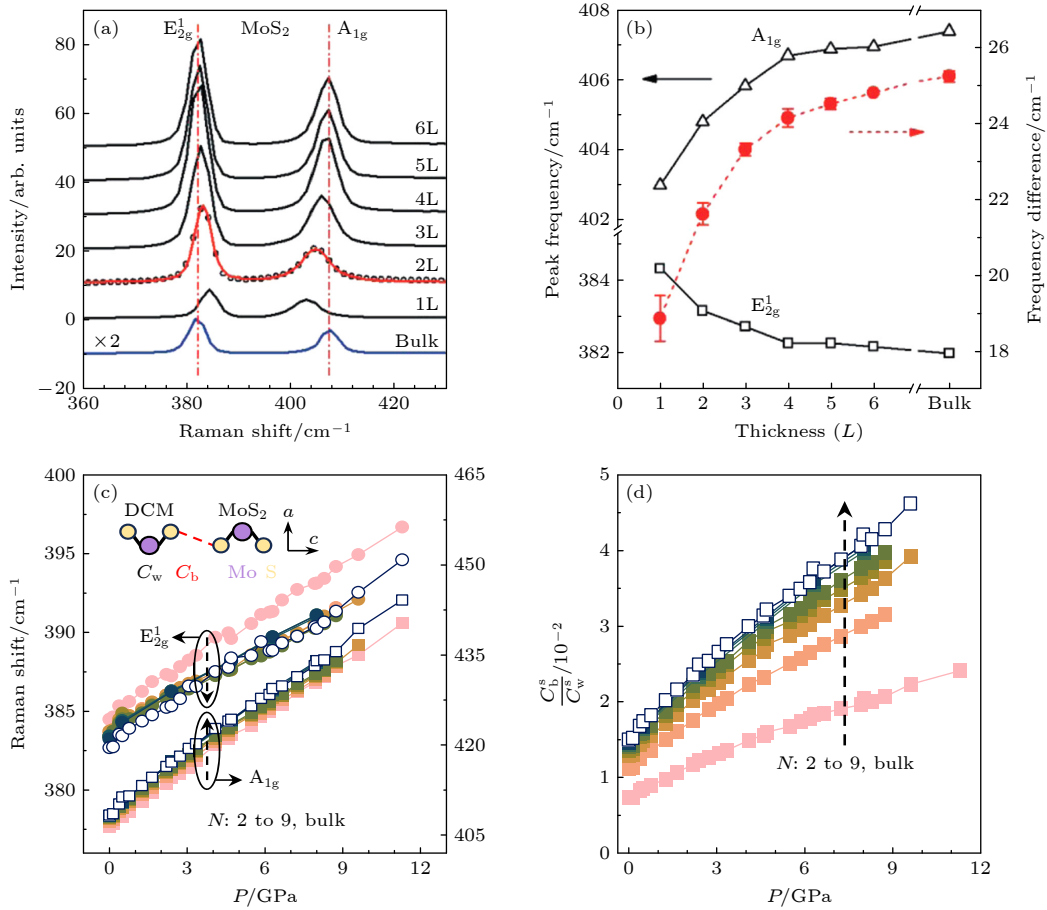


图 4 (a) 少层和块体 MoS₂ 的拉曼光谱^[67]; (b) E_{2g}¹ 和 A_{1g} 拉曼模式的频率 (左轴) 及其差值 (右轴) 与层数的关系^[67]; (c) 不同层数 N 的 MoS₂ 中 A_{1g} 和 E_{2g}¹ 模式随压强的演化, 插图为 MoS₂ 的 DCM 模型^[72]; (d) 不同层数 N 中获得的 C_b^S/C_w^S 比值随压强的演化^[72]

Fig. 4. (a) Raman spectra of thin and bulk MoS₂ films^[67]; (b) frequencies of E_{2g}¹ and A_{1g} Raman modes (left vertical axis) and their difference (right vertical axis) as a function of layer thickness^[67]; (c) pressure-dependence of Raman shift of A_{1g} and E_{2g}¹ with various N , and N changed from 2 to 9, and bulk, inset shows the DCM of MoS₂^[72]; (d) pressure-dependence of C_b^S/C_w^S with various N ^[72].

式. 层间振动模式的恢复力只由层间范德瓦耳斯作用主导, 因此它们对层间相互作用十分敏感, 为探究层间相互作用随层数以及压强的演化提供了有力的探针. 如图 5(b) 所示, 通过将每层简化为刚性小球, 每层与相邻层假设为刚性振动, 从而形成了单原子链模型 (monoatomic chain model, MCM). 该模型可以有效地解释层间振动模式在常压和高压下的层数依赖关系^[72,74,75]. N 层 TMD 通常包括 $(N-1)$ 个二次简并 S 模和 $(N-1)$ 个非简并的 LB 模, 频率分别为: $\omega(S_{N,N-j}) = \omega(S_{\text{bulk}}) \sin(j\pi/2N)$, $\omega(\text{LB}_{N,N-j}) = \omega(\text{LB}_{\text{bulk}}) \sin(j\pi/2N)$, 其中 $\omega(S_{\text{bulk}}) = \frac{1}{\pi c} \sqrt{\frac{\alpha^{\parallel}}{\mu}}$, $\omega(\text{LB}_{\text{bulk}}) = \frac{1}{\pi c} \sqrt{\frac{\alpha^{\perp}}{\mu}}$ 为块体中对应声子的频率, 声子分支系数 $j=1, 2, 3, \dots, N-1$, α^{\parallel} 和 α^{\perp} 分别为面内和面外的最近邻层单位面积上的层间力常数, μ 为每层的单位面积的质量, c 为光速^[72,74,75].

实验上, 易于观察到最高频的 S 模分支 ($j = N-1$, 即 E_{2g}²) 和最低频的 LM 模分支 ($j = 1$, 即 B_{2g}), 如图 5(c), (d) 所示^[72]. 根据该模型, 易得其频率的层数依赖性: 随层数增大, $S_{N,1}$ 蓝移, $\text{LB}_{N,N-1}$ 红移, 并且层数依赖性可以被 MCM 模型很好地拟合, 如图 5(c), (d) 所示^[72]. 在高压下, 由于晶格压缩造成 LM 和 S 模式均出现蓝移, 蓝移速率表现出层数依赖性, 如图 5(e) 所示^[72]. 根据 MCM 模型, 蓝移速率分别为 $\frac{d\omega(S_{N,1})}{dP} = \frac{d\omega(S_{\text{bulk}})}{dP} \sin \frac{\pi(N-1)}{2N}$, $\frac{d\omega(\text{LB}_{N,N-1})}{dP} = \frac{d\omega(\text{LB}_{\text{bulk}})}{dP} \sin \frac{\pi}{2N}$. 随层数 N 增大, 前者增大而后者减小. 并注意到, 由于层间压缩对压力调控更敏感, 因此 α^{\perp} 比 α^{\parallel} 随压力增大更快, 这造成 $N=2$ 的情况下, $\text{LB}_{2,1}$ 模随压强的蓝移速率更大; 而当 N 趋于无穷时, $\text{LB}_{N,N-1}$ 蓝移速率趋于 0, 小于 S 模的有限值. 这造成 $\text{LB}_{N,N-1}$ 和 $S_{N,1}$

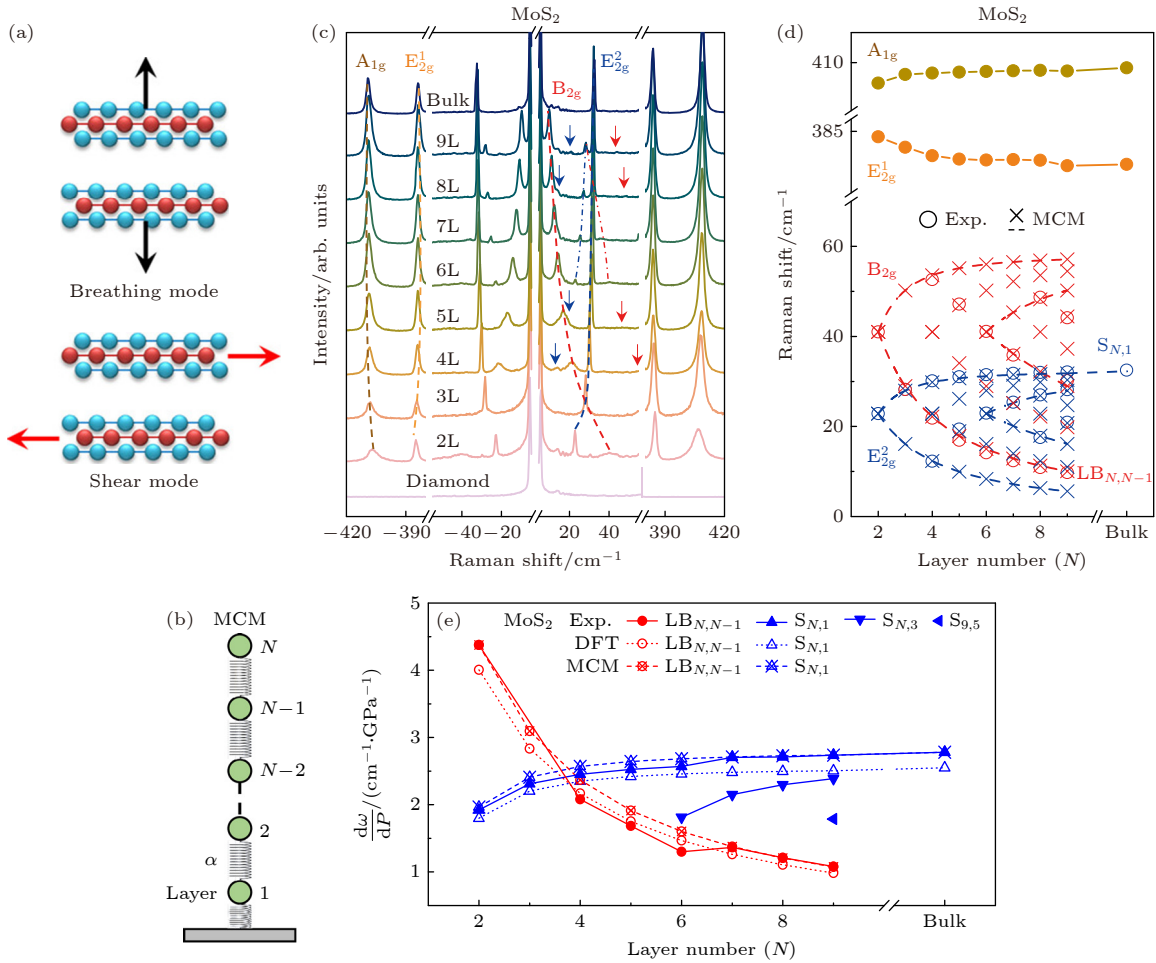


图 5 (a) 层间呼吸模式和剪切模式示意图^[76]; (b) 衬底上的 MCM 模型^[72]; (c) 少层和块体 MoS₂ 的斯托克斯和反斯托克斯拉曼散射光谱, 虚线和箭头用来指引特定拉曼峰^[72]; (d) 常压下 MoS₂ 的拉曼峰位与层数 N 的关系^[72]; (e) MoS₂ 中的 LB 和 S 模式在高压下的蓝移速率与层数 N 的关系^[72]

Fig. 5. (a) Schematics of interlayer breathing mode and shear mode^[76]; (b) MCM of MoS₂ on a solid substrate^[72]; (c) Stokes and anti-Stokes Raman spectra of the few-layer and bulk MoS₂ on a diamond surface, the dashed lines and arrows are used for guide^[72]; (d) Raman shifts of few-layer MoS₂ as a function of N ^[72]; (e) N -dependence of Raman shifting rates of LB and S of MoS₂^[72].

模的蓝移速率随层数变化必存在交叉点, 在 MoS₂ 中为 4 层, 如图 5(e) 所示, 在 MoTe₂ 中为 3 层^[72,74]. 综上, 2H-TMD 的层间振动模式的层数与高压依赖性可以完全由 MCM 模型进行描述, 具体的随层数或压强的演化行为细节仅由元素种类、力常数 α^\perp 和 α^\parallel 及其随压强的演化决定.

层数同样对高压下的 2H_c-2H_a 结构相变产生影响, 例如相变压力. 一般地, 认为层状材料中层数越小需要的相变压力越高, 这是由于表面能的层数依赖性导致^[77]. 然而在 TMD 中的结果却不同, 目前在双层 MoS₂ 和双层 WS₂ 中通过拉曼峰的跳变发现了层间滑移, 分别在约 16^[70] 和约 15 GPa^[71], 均比同一报道或先前报道的块体和多层的相变压力低^[42,65,70,71]. 根据少层 MoS₂ 的研究^[72], 层间的剪切力常数 C_6^S 与层数正相关, 这揭示了随层数减

小, 层间回复力减弱, 从而提供了导致高压下更容易发生层间滑移的可能原因. 在单层中, 由于缺失相邻层, 而缺少层间滑移的相变, 并认为在约 40 GPa 以下的静水压下未发现结构相变^[41,70,71].

值得注意的是, 对于单层或少层, 其结构性质易受压力环境影响, 例如静水压条件和衬底作用. 在一些实验中, 薄膜样品与硅片或其他衬底一同被置于高压腔内^[46,78]. 由于传压介质与衬底在高压下的压缩形变的差异, 会导致样品上下表面所受的收缩应力存在差异. 这种差异会引入额外的应力, 进而造成结构畸变. 具体例如: 单层 MoS₂ 由于上下 Mo-S 键应力环境不同产生拉曼峰劈裂并进一步由于结构畸变出现新峰^[46]; 硅片在高压下相变伴随的大体积坍塌造成单层 WS₂ 的全部拉曼峰产生软化跳变^[78]. 一般认为, 将单层或少层材料直接转移

至金刚石砧面, 金刚石和样品间相互作用力足够弱以至于可以有效避免样品上下应力条件存在差异的问题^[41,70,71,78]. 此外, 在不同静水压条件下, 这是由传压介质决定, 样品对压缩的反应同样存在差异, 具体表现为拉曼峰蓝移速率的差异^[70,71].

3.2 电子结构演化

块体 TMD 在高压下带隙会逐渐减小并闭合, 发生金属化相变. 在会发生 $2H_c$ - $2H_a$ 结构相变的 MoS_2 , WS_2 和 WSe_2 中, 该半导体-金属相变通常伴随这一结构相变发生, 以 MoS_2 为例, 如图 6 所示^[42,64,65]; 而对于缺少结构相变的 MoSe_2 , 金属化也会发生, 同样由于在约 41 GPa 的压致带隙闭合^[66]. 更令人值得注意的是, $2H_a$ - MoS_2 在继续加压至约 90 GPa 以上后出现超导电性, 这被认为可能与压力诱导的新出现的平坦费米口袋有关^[79].

电子结构同样具有显著的层数依赖性. 块体材料为间接带隙半导体, 通常价带顶在 Γ 点, 导带底在 K 和 Γ 之间的 M 点, 如图 7(a) 所示, 带隙约为 1 eV. 当层数减小至单层时, 会由间接带隙半导体

变为 K - K 直接带隙半导体, 带隙约 2 eV^[19,80,81]. 如图 7(b) 所示, 以 MoS_2 为例, 在少层材料中, 荧光峰 I 对应于间接跃迁, 荧光峰 A 和 B 均对应 K - K 直接跃迁, 能量劈裂归因于价带的自旋-轨道耦合劈裂. 由于双层过渡到单层后的间接-直接带隙相变, 间接跃迁峰 I 消失, 并伴随峰 A 强度大幅度增强. 层数依赖的间接-直接带隙相变主要由不同点

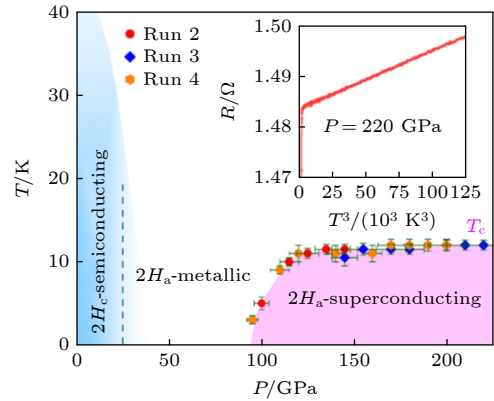


图 6 $2H$ - MoS_2 的压力-温度 (P - T) 相图^[79]

Fig. 6. Pressure-temperature (P - T) phase diagram of $2H$ - MoS_2 ^[79].

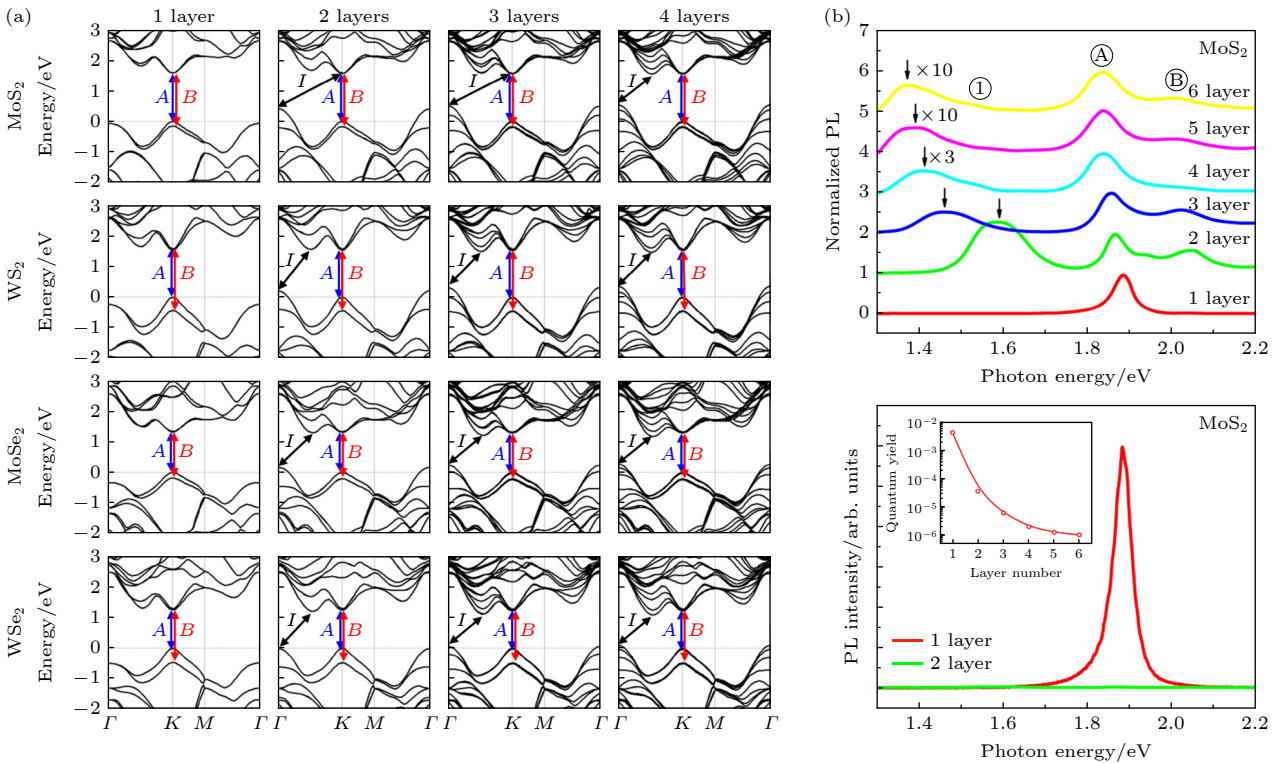


图 7 (a) 不同层数的少层 MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 和 WSe_2 的能带结构图^[84]; (b) (上图) 根据 A 峰强度归一化的 MoS_2 的 PL 光谱; (下图) 单双层 MoS_2 的 PL 光谱, 插图为不同层数的 PL 量子产率^[19]

Fig. 7. (a) Band structures of MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , and WSe_2 with different thicknesses^[84]; (b) (top) normalized PL spectra by the intensity of peak A of thin layers of MoS_2 ; (bottom) PL spectra for mono- and bilayer MoS_2 samples. Inset: PL quantum yield in different layer^[19].

的轨道特性造成. K 点电子态只涉及位于单层中间的金属原子的强局域化 d 轨道杂化, 因此具有弱层间耦合. 导带底的 A 和价带顶的 Γ 点的电子态均涉及金属原子 d 轨道和硫族原子的 p_z 轨道杂化, 会受到更明显的层间耦合影响^[82]. 随着层数减少, A - Γ 间隙能量劈裂增大, 而 K - K 间隙几乎不变, 导致在单层中价带顶由 Γ 变为 K , 导带底由 A 变为 K . 而在双层中, 一般价带顶为 Γ , 导带底则可能为 K 或 A , 如图 7(a) 所示^[83].

与块体的带隙在高压下减小并闭合不同, 研究认为单层 TMD 的 K - K 带隙会在高压下增

大^[44,46,47,70,71,78,85,86]. 值得注意的是, 导带底 A 与价带顶 K 点之间的带隙会随压力增大而减小, 从而发生导带底 K - A 的交叉, 表现为荧光峰蓝移到红移的转折, 以 MoS_2 为例, 如图 8(a)–(d) 所示. 这在 MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 和 WSe_2 中均会发生, 分别位于约 1.9^[44]、2.6^[71]、3.7^[86] 和 2.3 GPa^[85]. 该行为被认为主要是由压力下的面内压缩导致: 导带 K 点的主要贡献来自金属原子面外 d 轨道, 而 A 点主要是面内 d 轨道的杂化, 导致晶格压缩和 X - M - X 键角变化对 A 态影响更大, 使其能量降低^[44,82,87]. 除了荧光峰位的高压演化行为, 双共振拉曼 (double-

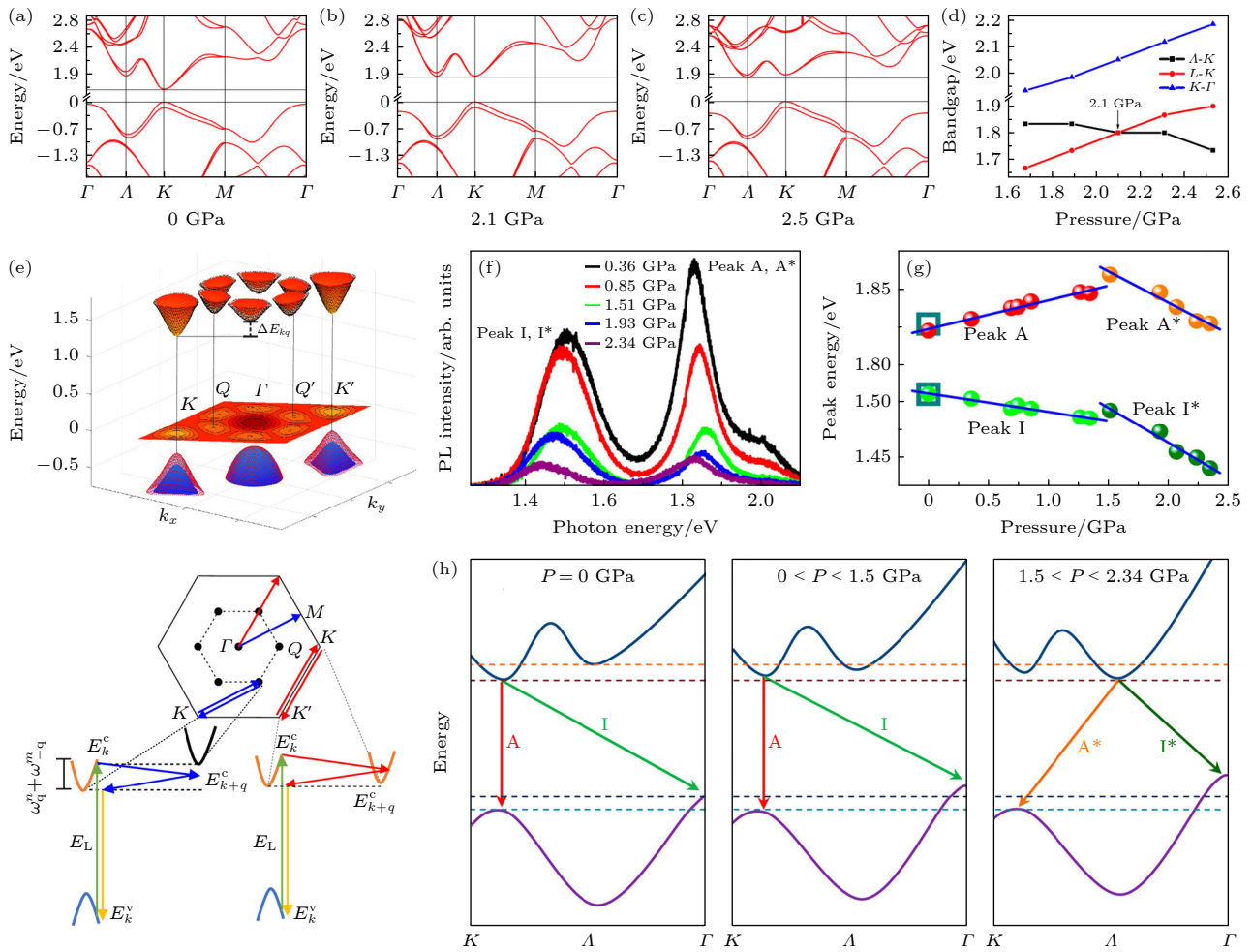


图 8 计算得到的分别在 (a) 0, (b) 2.1 和 (c) 2.5 GPa 下的单层 MoS_2 的能带结构^[44]; (d) 基于计算的单层 MoS_2 带隙随压力的演化^[44]; (e) 单层 TMD 的能带结构和环境压力下单层 MoS_2 和 WSe_2 的双声子 DRR 过程的示意图, K - Q 和 K - K' 谷之间可能发生谷间散射, K - Q 散射主要由 M 附近的声子介导, 而 K - K' 散射涉及 K 附近的声子^[87]; (f) 高压下双层 MoS_2 样品的 PL 光谱图^[43]; (g) 双层 MoS_2 的 PL 峰位随压力的演化^[43]; (h) 当 $P = 0$ GPa, $0 < P < 1.5$ GPa 和 $1.5 < P < 2.34$ GPa 时双层 MoS_2 能带结构的示意图^[43]

Fig. 8. (a)–(c) Calculated band structures of monolayer MoS_2 at 0, 2.1, and 2.5 GPa, respectively^[44]; (d) functional relationships of bandgap versus pressure on monolayer MoS_2 ^[44]; (e) band structure of monolayer TMDs and schematic representation of the two-phonon DRR processes for monolayer MoS_2 and WSe_2 at ambient pressure, intervalley scattering between K - Q as well as K - K' valleys can occur, the K - Q scattering is mostly mediated by phonons near M , while K - K' scattering involves phonons near K ^[87]; (f) PL spectra of the bilayer MoS_2 sample under high pressure^[43]; (g) photon energies of the PL peaks of the bilayer MoS_2 as a function of pressure^[43]; (h) schematic representations of the band structure for bilayer MoS_2 when $P = 0$ GPa, $0 < P < 1.5$ GPa, and $1.5 < P < 2.34$ GPa^[43].

resonance Raman, DDR) 光谱同样可以作为探测电子结构变化的敏感探针. 当激光激发电子跃迁发生在实态之间, 产生共振导致拉曼信号强度显著增强. 单层材料中, 布里渊区 M 点的纵向声子 (longitudinal phonon, LA) 的二阶共振, $2LA(M)$ 模式, 是与导带 K - A 散射相关的特定模式, 如图 8(e) 所示. 其强度在高压下的显著增强归因于导带的 K - A 交叉造成的 K 谷和 A 谷的能量差减小 [87].

对于存在层间相互作用的双层和少层材料, 一般认为其 K - K 带隙随压强增大, 这与单层中情况一致, 而其 K - Γ 或 A - Γ 间接带隙会随压强减小, 这主要源于高压下增强的层间相互作用对能带演化的影响, 其原理与先前关于常压下能带结构的层数依赖性的分析类似 [43,70,71,85,88,89]. 同时, 对于导带底为 K 的双层 MoS_2 , 其也会和单层一样发生导带底 K - A 的交叉, 如图 8(f), (g) 所示 [43,70].

尽管单层和少层的带隙在高压下最终都会减小, 但却未在实验上观察到金属化, 这被认为是由于带隙闭合需要更高的压强, 如单层 MoS_2 的金属化压强被预测在 60 GPa 以上 [47]. 特别地, 与金属化的 $2H_a$ - MoS_2 不同, 发生了层间滑移的双层 MoS_2 直到约 40 GPa 被认为是未发生金属化的 [70].

前文提到, 价带 K 点存在大的自旋-轨道耦合劈裂, 能量在 150—500 meV, 导带 K 点劈裂较小 (20—40 meV). 在吸收或发射光谱中会观察到对应 K - K 跃迁并由于价带的劈裂产生的两个峰, A 峰和 B 峰, 其能量差对应该自旋-轨道耦合劈裂大小. 该自旋-轨道耦合劈裂的压力调控主要以 MoS_2 为代表被研究: 单层 MoS_2 中该能量劈裂几乎随压力不变, 而少层样品中该劈裂随压强增大而增大, 且三层中的能量差比双层中增大得更快 [88-92]. 在单层中, 价带的能量劈裂仅与其自旋劈裂 ($2\lambda_V$) 有关, 与层间耦合强度 t 无关; 多层中则需要考虑层间耦合强度 t 的影响, 劈裂为 $2\sqrt{\lambda_V^2 + t^2}$. 高压下, λ_V 无明显变化, 而 t 显著增大, 双层 MoS_2 的耦合强度 t 在 12.7 GPa 下 (101 meV) 为常压时 (36 meV) 的 2.8 倍 [91]. 而相较于二层, 三层中层间相互作用受压力影响更大, 导致更大的能量劈裂产生. 耦合强度 t 的增大是由于平面内和平面外晶格压缩增加原子轨道波函数重叠所导致, 其中后者起主要作用, 层间距离 d 的变化导致 t 指数变化 [91,92].

高压下, 少层或块体半导体 TMD 的载流子迁移率和浓度会得到显著提升. 在电子结构上, 压力

诱导带隙减小并且使导带底能带色散增强, 从而降低电子有效质量; 其次, 高压增强范德瓦耳斯层间相互作用, 促进层间载流子输运, 这些均能有助于提高载流子迁移率与浓度 [93,94]. 特别地, 在块体材料中层间相互作用增强效果更显著, 迁移率增幅高于少层样品 [93].

3.3 激子行为

高压下半导体 TMD 中的激子行为极大地受其电子结构影响, 如激子能量. 此外, 超快光谱技术为展现高压下材料的动态响应机制提供了独特手段, 从而助于揭示能带演化、激子寿命变化及载流子动力学 [95,96]. 在单层 MoSe_2 中, 激子寿命随压力增大, 如图 9(a), (b) 所示, 这被认为是由于先前讨论的直接到间接带隙的过渡 [97].

在激子复合物中, 三激子为激子与自由电子或空穴结合的产物, 与电子结合带负电, 称为负三激子, 与空穴结合则为带正电的正三激子. 在单层 TMD 中, 三激子结合能 E_b^{trion} (三激子与激子能量差) 为 20—40 meV. 在光激发中, 较高的激子密度会提高形成激子复合物的可能性, 在单层的荧光光谱中常能见到负三激子的身影 [78,85,86]. 此外, 利用栅极电压施加静电场, 可向材料中注入电子或空穴. 这提高了形成相应负或正三激子的概率, 导致荧光光谱中三激子信号相对增强, 从而有利于对其进行探测和研究. 通过结合栅压与高压, 如图 9(c) 所示, 单层 MoSe_2 的三激子结合能的压强演化被研究 [98]. 值得注意的是, 如图 9(d), (e), 其结合能随压强基本不变, 保持在约 30 meV. 这被归因于激子和三激子哈密顿量中质量依赖项的抵消, 以及三激子哈密顿量中 Hughes-Eckart 项的微扰性质, 导致了压力下电子和空穴有效质量变化时三激子结合能的相对稳定性 [98]. 从简化的物理角度来看, 可以通过将三激子视为与激子结合的电子来理解这一点, 激子在空间上是扩散的 (在 MoSe_2 中半径为几纳米), 并且总体上电荷中性, 所以从电子的角度来看, 与激子结合所释放的能量可以被认为是恒定的 [98].

3.4 小结

综上, 在 TMD 单体中, 层数依赖的晶体结构、电子结构和激子性质在高压下的演化规律被总结. 综合对比各个工作中单层与多层的行为差异, 可梳理出单分子层内压缩与层间相互作用增强分

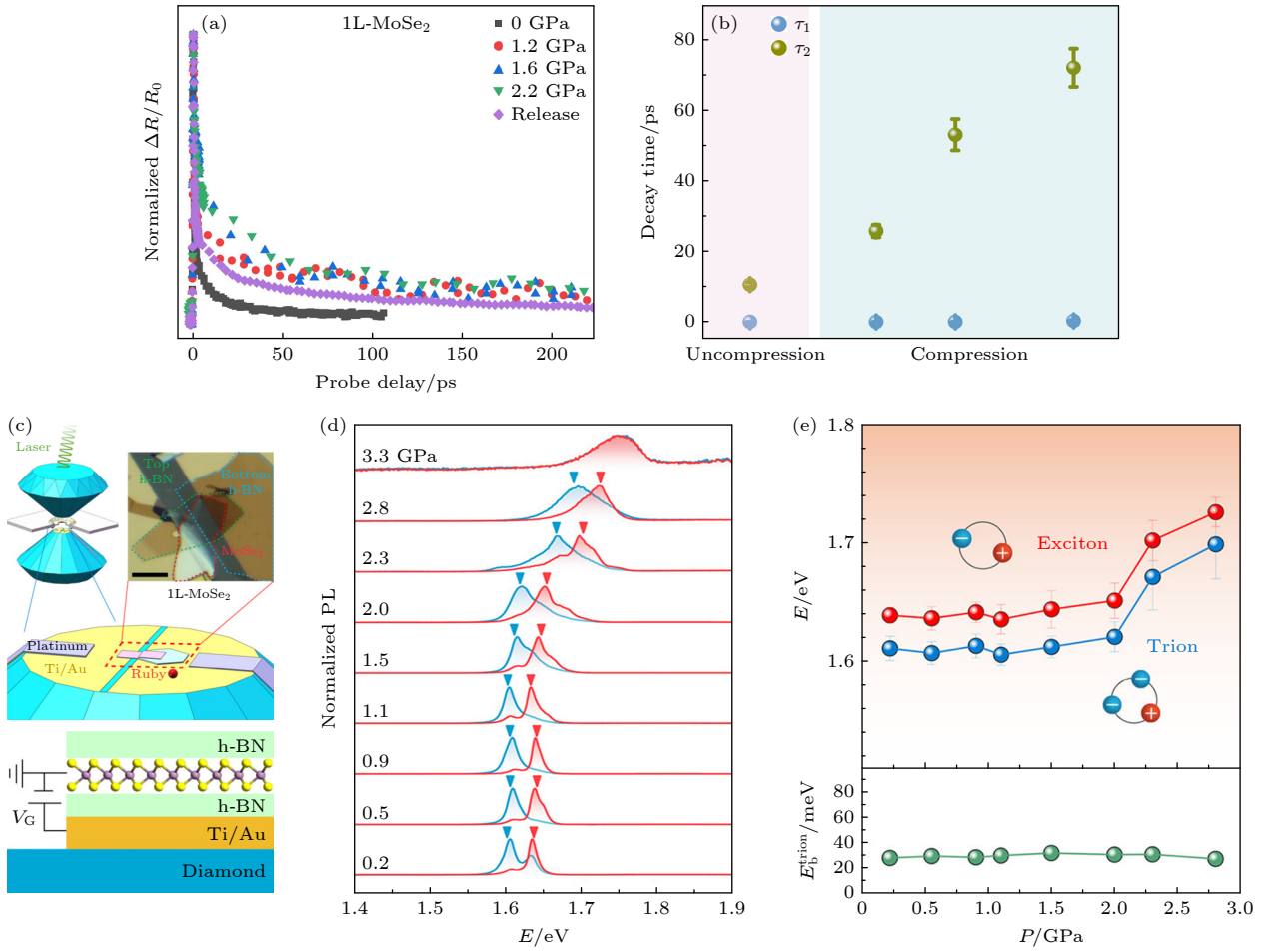


图 9 (a) 高压下单层 MoSe₂ 的归一化差分反射光谱^[97]; (b) 在未压缩和压缩条件下, 单层 MoSe₂ 在不同泵浦功率下的快、慢组分的荧光寿命 τ_1 和 τ_2 的平均值^[97]; (c) 高压-栅极电压调控的 *h*-BN/MoSe₂/*h*-BN 异质结器件的示意图^[98]; (d) 不同压力下单层 MoSe₂ 的归一化 PL 光谱, 红色 (蓝色) 曲线表示栅极电压 $V_G = -3$ V (3 V)^[98]; (e) 通过 PL 测量获得的单层 MoSe₂ 的激子和三激子能量, 和三激子结合能 E_b^{trion} 随压力的演化^[98]

Fig. 9. (a) Normalized differential reflection signals under high pressure in monolayer MoSe₂^[97]; (b) the average values of fluorescence lifetime of two decay component τ_1 and τ_2 at different pump powers in monolayer MoSe₂ under uncompressed and compressed conditions^[97]; (c) schematic illustration of the high-pressure gating *h*-BN/MoSe₂/*h*-BN heterostructure setup^[98]; (d) normalized PL spectra of monolayer MoSe₂ under various pressures, the red (or blue) curve was obtained at $V_G = -3$ V (or 3 V)^[98]; (e) pressure-dependent exciton and trion states of MoSe₂ obtained by PL measurements and E_b^{trion} as a function of pressure^[98].

别对结构性质演化的效应. 具体在结构演化方面: 层间相互作用的存在及其增强, 提高了结构对面外压缩的敏感性, 但降低了对面内压缩的敏感性; 层间相互作用减弱引起的层间回复力下降, 是导致结构在较低压力下更容易发生层间滑移相变的关键原因. 特别地, 基于拉曼振动和能带分裂两种方法, 层间相互作用随层数以及压强的演化可以被量化, 这为各种物性-层间相互作用的量化模型的提出奠定基础^[72,91]; 值得注意的是, MCM 模型有望预测各种二维材料的层间拉曼模式的层数与高压演化行为^[72]. 电子能带方面, 基于不同能谷的电子轨道杂化特性, 层间相互作用的存在与增强有助于价带 Γ 谷的相对上升, 层内的压缩有助于 K - K 带隙

增大, 而二者均利于导带 Λ 谷的相对下降. 高压调控下, 相比层内压缩, 层间弱相互作用的增强更为显著, 从而主导少层与块体的高压行为. 此外, 在激子行为方面, 三激子结合能的异常高压鲁棒性揭示了 TMD 激子态中超越了二维类氢模型的多体相互作用.

4 高压下 TMD 异质结或同质结的光电行为

4.1 晶体结构演化

如前文讨论, 通过改变 TMD 的层数从而调控层间相互作用, 对常压与高压行为产生重要影响.

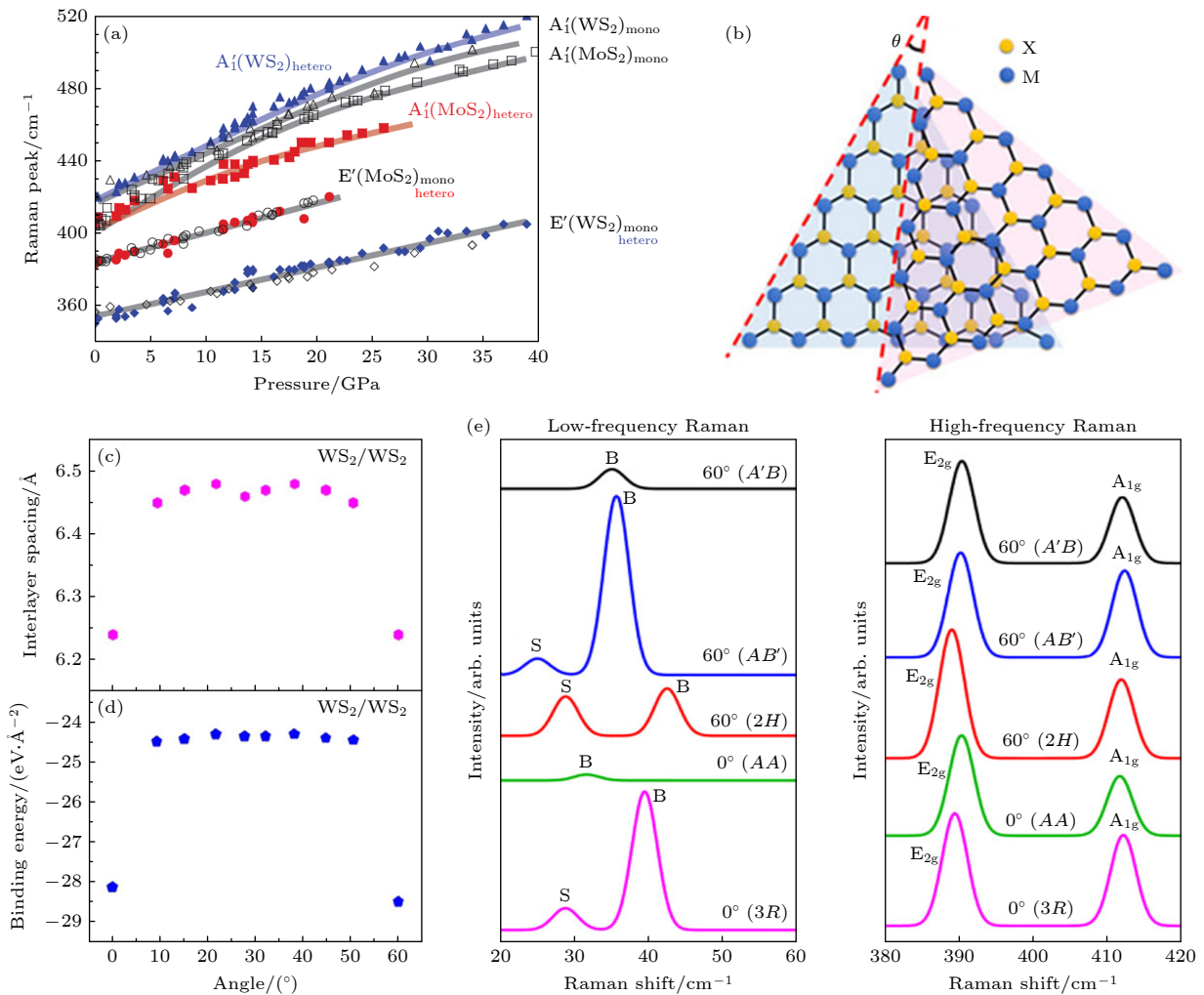
除层数外, 堆垛也可以影响层间相互作用. 天然半导体 TMD 主要以前文主要讨论的 $2H$ 堆垛为主, 随着样品生长和转移技术的发展, 可以制作不同转角的两层同质结和异质结.

与单层不同, 同质或异质结因存在层间相互作用, 会表现出不同的行为特征, 例如前文讨论的拉曼和荧光光谱行为^[99-103]. 在高压下, 如图 10(a) 所示, 异质结的面外振动模式 A_1' (A_{1g}) 模的频率与单层中相比显著分离, 而面内振动模式 E' (E_{2g}^1) 模不出现该现象, 表明层间耦合对面内振动影响较小, 系统的垂直振动被强烈重整化^[99,104,105]. 此外, 类似双层样品, 在异质结或同质结中也会随压力发生层间滑移或旋转等结构相变^[106-109].

在两层或异质结中, 层间转角是调控层间相互作用的有力手段, 如图 10(b)–(d) 所示. 层间耦合的调制源于两个相邻层之间斥力引起的层间距离的变化, 如图 10(c), (d) 所示, 一般在转角为 0° 或 60° 中, 层间耦合强度最强; 当扭曲角在 0° – 60° 之

间时, 层间耦合强度会变弱, 并在 30° 左右达到最小值^[100-103]. $2H$ 堆垛对应层间转角为 60° , $3R$ 堆垛对应 0° .

对于不同转角的异质结, 由于层间耦合的差异, 其在高压下具有不同的压力响应, 如: 拉曼峰位演化, 以及不同的相变路径^[108,110]. 值得注意的是, $3R$ 和 $2H$ 堆垛虽都是层间耦合强度极大值点, 但同样具有差异, 这能体现在低频的层间拉曼模式中, 如图 10(e) 所示^[102,111]. 并且高压下 $2H$ 和 $3R$ 堆垛的同质结也展现出不同的压力演化^[106,107]. 特别地, 双层 $3R$ -和 $2H$ - WS_2 在常压下的拉曼上展现较小的堆垛依赖性, 这是由于层间距离较大; 对其施加压力可以有效调节层间耦合, 并观察到明显的堆叠依赖性, 即层间拉曼模式的频率压强演化速率不同, 如图 10(f) 所示^[107]. 具体如图 10(g) 所示, 与 $3R$ 堆叠相比, 在 $2H$ 堆叠中, 次近的 W-S 相互作用加倍, 导致层间呼吸模式的劲度系数更高, 从而使得其拉曼频率更高^[107].



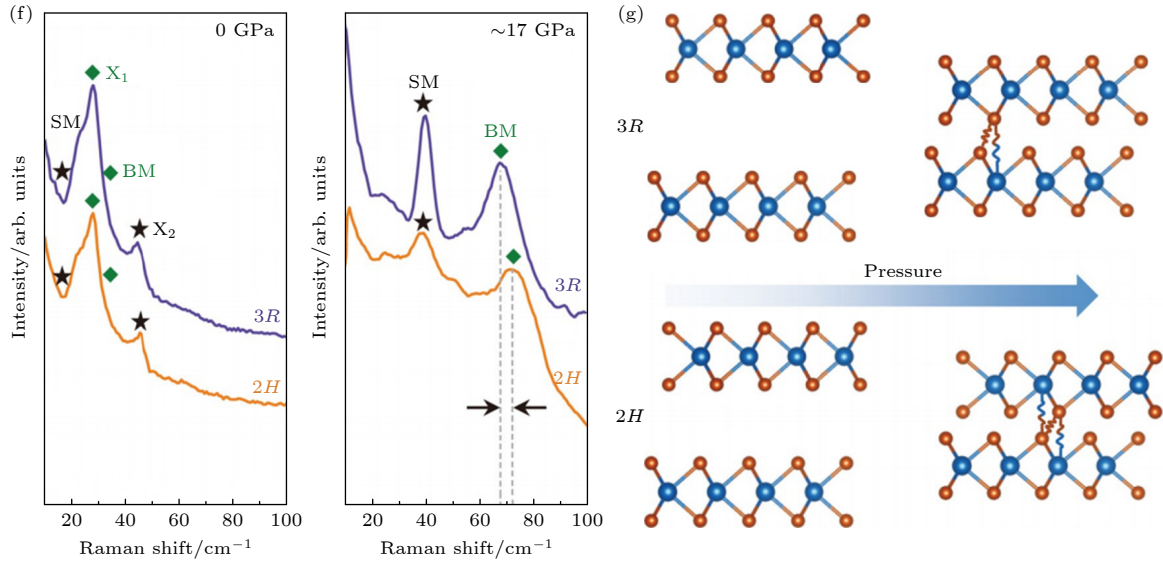


图 10 (a) MoS_2/WS_2 中 A_1' 和 E' 振动模式的拉曼峰位随压力的演化^[104]; (b) 转角为 θ 的垂直堆叠 TMD 示意图^[100]; (c) 层间间距和 (d) 层间结合能与转角的关系, 以转角 WS_2 同质结为例^[100]; (e) 以转角 MoS_2 同质结为例, 模拟的 5 个在 0° 和 60° 下的高对称堆叠的拉曼光谱^[102]; (f) $3R$ 和 $2H$ 堆叠双层 WS_2 在 0 和 17 GPa 下的低频拉曼光谱^[107]; (g) $3R$ 和 $2H$ 堆叠双层 WS_2 中压力引起的层间压缩示意图^[107]

Fig. 10. (a) Raman peak positions of the A_1' and E' vibration modes as a function of pressure on MoS_2/WS_2 ^[104]; (b) schematic diagram of vertically stacked TMD with a twist angle of θ ^[100]; (c) the interlayer spacing, and (d) binding energy between two monolayers versus twist angles, as an example of WS_2 ^[100]; (e) simulated Raman spectra of the five high-symmetry stackings at 0° and 60° , as an example of twist bilayer MoS_2 ^[102]; (f) Raman spectra in $3R$ - and $2H$ -stacked bilayer WS_2 under 0 and 17 GPa.^[107]; (g) schematic of pressure induced interlayer compressing in $3R$ - and $2H$ -stacked bilayer WS_2 ^[107].

4.2 电子结构演化

TMD 异质结一般为 II 型异质结, 即导带最低点和价带最高点分别位于不同材料中, 如图 11(a) 所示^[112]. 此外, 层间相互作用的存在会导致价带 Γ 点能量相对于单层升高, 而导带 A 点能量则降低. 这种能带移动甚至可能会使异质结呈现间接带隙, 例如 MoS_2/WS_2 中价带 Γ 点能量高于 K 点, 如图 11(b), (c) 所示, 这与天然双层材料的情况类似. 正如先前的讨论, 由于层间转角造成的层间相互作用的演化, 同样也对电子结构产生调控, 例如带隙的大小, 一般的, 在接近 0° 或 60° 时, 带隙最小, 接近 30° 时带隙最大, 如图 11(d), (e) 以 $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$ 为例^[113,114].

在高压下, MoS_2/WS_2 异质结在 1.22—1.89 GPa 出现导带底 K - A 交叉, 这与先前讨论的单层相似, 而由于层间相互作用对能带结构的影响, 相变压力较单层降低^[116]. WSe_2/WS_2 和 $2H\text{-WSe}_2/\text{MoSe}_2$ 异质结, 分别在约 4.0 和 1.0 GPa 时发生价带顶 K - Γ 交叉过渡的电子结构相变, 如图 11(f)—(h) 所示^[111,117]. 有意思的是, $\text{WS}_2/\text{MoSe}_2$ 异质结的带隙

大小仅显示出微弱的压力依赖性, 这与组成异质结的单层材料中激子能量所显示出明显的蓝移不同^[118]. 这可能是由于 WS_2 的导带边缘和 MoSe_2 的价带边缘以相当的速率向同一方向移动^[118].

4.3 激子行为

如前文所述, II 型异质结的 TMD 异质结中电子和空穴分别在不同层的导带底和价带顶中积累, 相邻层之间的强电子-空穴库仑相互作用将产生空间分离的电子-空穴对, 称为层间激子. 由于这种空间间接性质, 层间激子中的电子和空穴波函数的重叠减少, 这显著增长了激子寿命, 达到百纳秒, 远高于单层样品中的皮秒量级^[119,120]. 长寿命层间激子有助于产生新的光电应用, 如: 太阳能电池和光电探测器等应用, 特别是具有远程激子输运特性的潜在激子电路的开发^[121-125]. 同时, 基于其玻色子性质与强偶极-偶极相互作用, 为探索如玻色-爱因斯坦凝聚和激子超流等多体物理现象, 建立了一个吸引人的平台.

通过压力调控压缩层间距离从而增强的层间耦合, 可促进不同层的电子和空穴结合, 增大层间

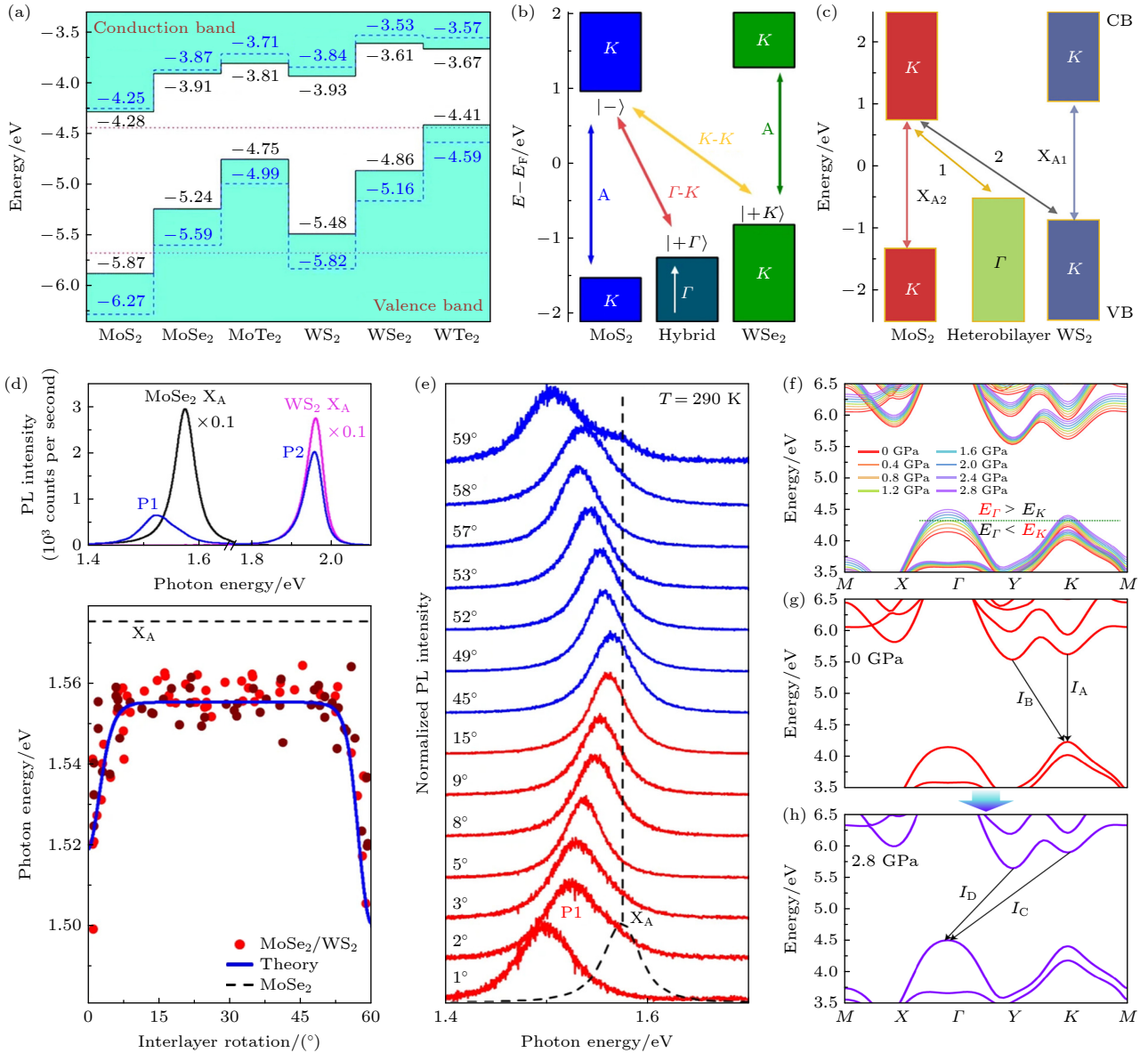


图 11 (a) 单层 MX_2 ^[112]、(b) $MoSe_2/WS_2$ 异质结^[115] 和 (c) $MoSe_2/WS_2$ 异质结的能带示意图^[113]；(d) (上图) 单层 $MoSe_2$ (黑线)、 WS_2 (粉线) 和 2° - $MoSe_2/WS_2$ 异质结 (蓝线) 的荧光光谱；(下图) $MoSe_2/WS_2$ 异质结中荧光峰峰位随转角的变化^[114]；(e) 不同转角的 $MoSe_2/WS_2$ 异质结的归一化荧光光谱^[114]；(f)–(h) 计算的不同压力 (0–2.8 GPa) 下 $2H$ - $WS_2/MoSe_2$ 异质结的能带结构^[111]

Fig. 11. Band alignment for (a) MX_2 monolayers^[112], (b) $MoSe_2/WS_2$ ^[115] and (c) $MoSe_2/WS_2$ heterostructures^[113]; (d) (top) PL spectra measured in $MoSe_2$ (black), WS_2 (pink) monolayers and $MoSe_2/WS_2$ heterostructure with a twist angle of 2° between the layers (blue); (bottom) Variation of the PL peak energy with twist angle in $MoSe_2/WS_2$; (e) normalized PL spectra in $MoSe_2/WS_2$ with interlayer twist angles ranging from 1° to 59° ^[114]; (f)–(h) first-principles calculation results of electronic band structure of $2H$ - $WS_2/MoSe_2$ heterostructures as a function of pressure in the 0–2.8 GPa range.^[111]

激子的形成概率, 如图 12(a) 所示. 实验上, 在 $WS_2/MoSe_2$ 异质结中, 层内激子峰在 3.8 GPa 后消失, 而层间激子持续到 8.9 GPa, 如图 12(b), (c) 所示, 这验证了层间耦合增强下层内激子向层间激子的转变^[118]. 然而, 正是压力下加速了空间分离的电子和空穴的复合使层间激子的寿命显著缩短, 在约 2 GPa 时缩短了一个量级^[97].

4.4 莫尔势

莫尔超晶格这一引人注目的概念出现在 TMD 异质结和同质结中, 晶格失配或扭曲转角会导致大的周期性结构形成, 即莫尔图案, 如图 13(a) 所示. 在 TMD 中, 基于不同的晶格失配与转角, 莫尔超晶格从几纳米到几十纳米不等. 由于在不同堆叠位

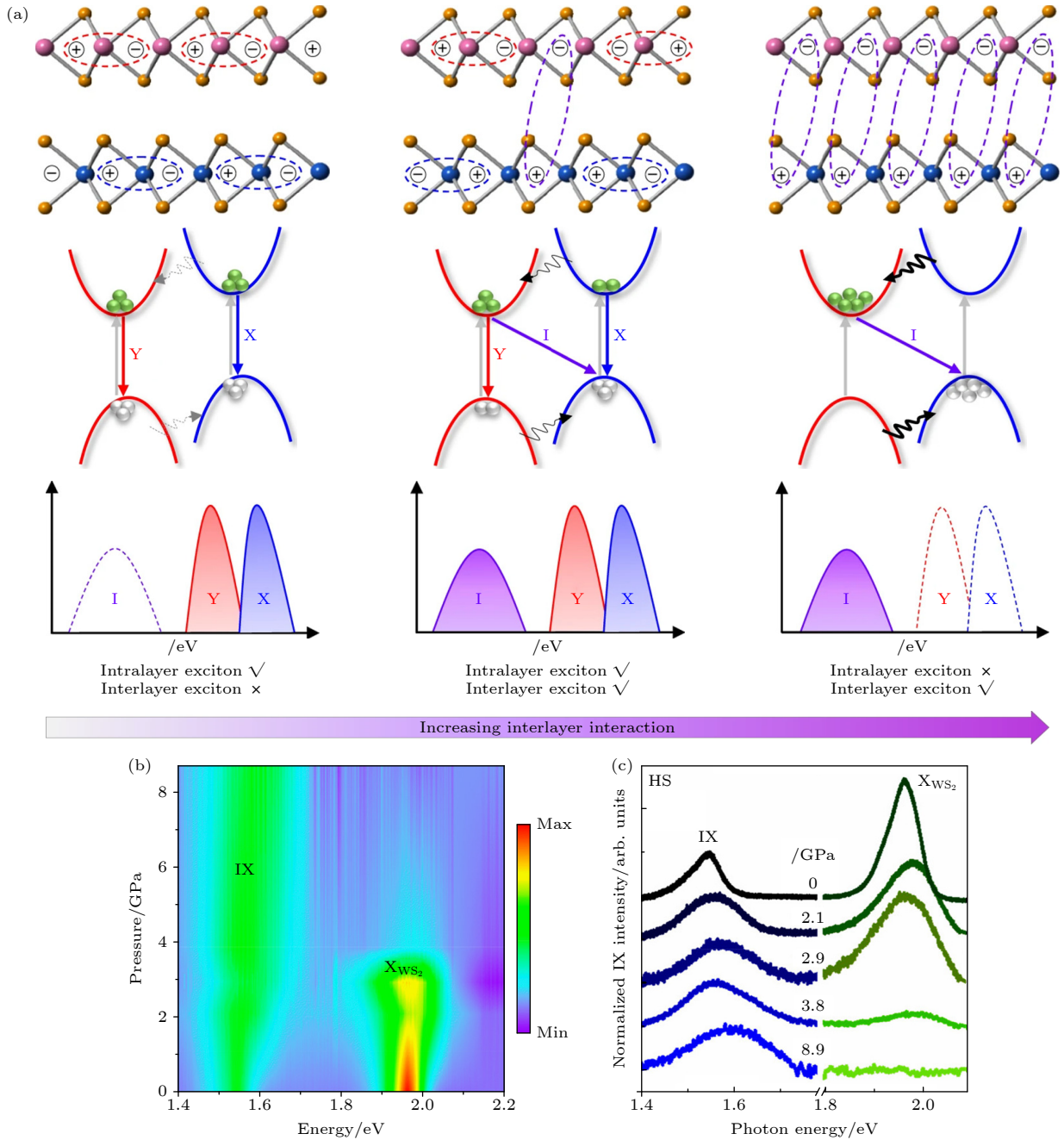


图 12 (a) 随着层间相互作用强度的增大, II 型 2D 异质结中激子行为的演化^[111]; (b), (c) 高压下的归一化的 WS₂/MoSe₂ 异质结的荧光光谱^[118]

Fig. 12. (a) Evolution of the behavior of exciton in type-II-alignment 2D heterostructures with increasing interlayer interaction strengths^[111]; (b), (c) normalized PL spectra on WS₂/MoSe₂ heterostructure under different pressures^[118].

点上, 两层材料的电子态耦合强度各异, 这导致了局域层间距离和带隙在空间上的横向调制. 这种调制形成了一个与空间位置相关的周期性势阱, 莫尔周期势, 其深度 100—250 meV, 且势阱极值点位于莫尔超晶格的高对称位置, 如图 13(a), (b) 所示^[39,126–129]. 该莫尔势可以捕获层内或层间激子, 对其能量与光学性质进行调制, 捕获的莫尔激子可以作为单光子发射器应用与量子模拟系统^[130,131].

更值得注意的是, 莫尔超晶格通过能带的折叠形成迷你布里渊区 (mini Brillouin zone, mBZ), mBZ 边界的带隙打开会形成平带, 如图 13(c), (d) 所示. 平带所对应的强相互作用区域, 为二维系统中强关联现象 (如非传统的超导性、铁磁性以及关联绝缘相) 的出现奠定了基础. 因此, TMD 异质结为强关联物理和量子模拟的研究提供了一个全新的、更易调控的平台.

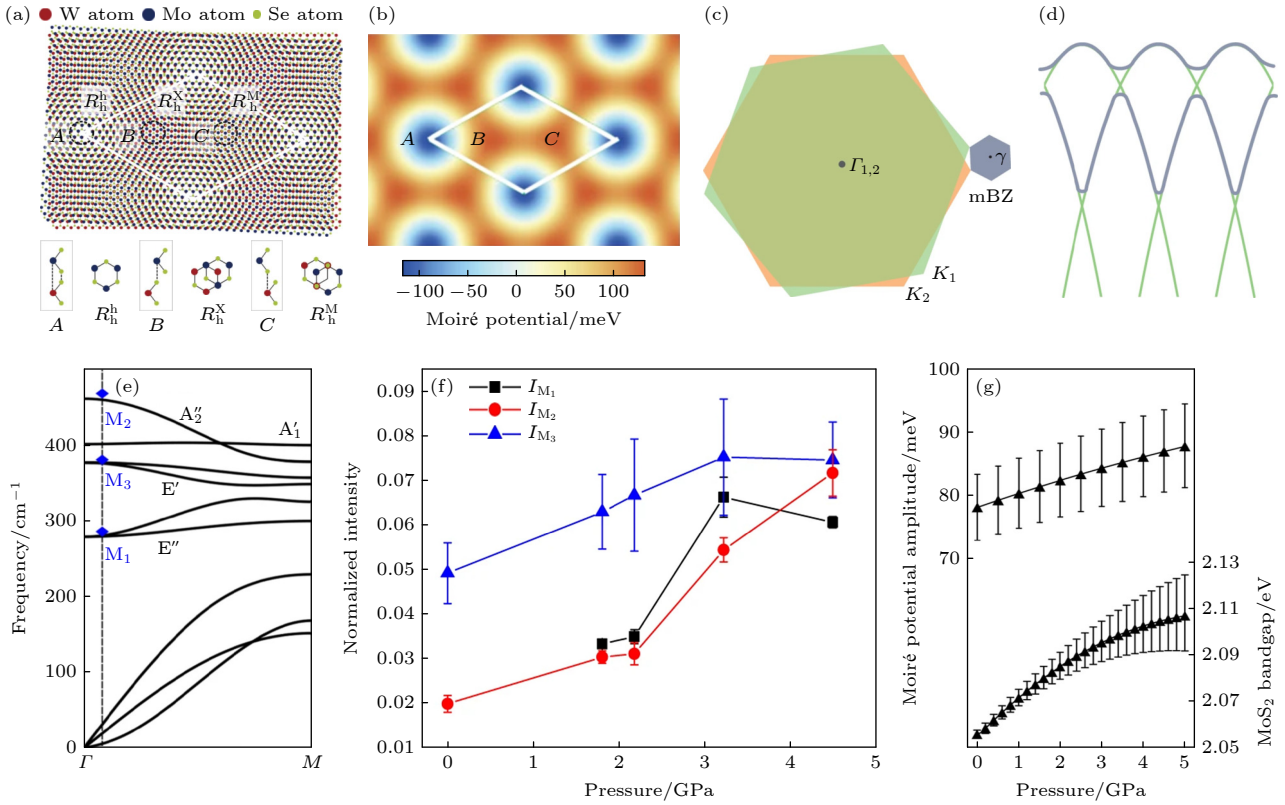


图 13 (a) (上图) R 型 MoSe₂/WSe₂ 异质结中的莫尔图案; (下图) 3 个 R 型高对称点 (A , B 和 C 点) 的侧视图和俯视图^[129]; (b) R 型 MoSe₂/WSe₂ 异质结中莫尔势与位置的关系^[129]; (c) 单层 (绿色和橙色) 的布里渊区和超晶格的 mBZ 的示意图^[29]; (d) 在 mBZ 中折叠的单层能带 (绿色) 的示意图, 莫尔势在 mBZ 边界处打开间隙, 产生平带 (灰色)^[29]; (e) DFT 计算的 MoS₂ 在常压下沿 Γ - M 方向的声子色散谱, 垂直虚线表示莫尔矢量, 蓝色点表示常压下的拉曼光谱获得的莫尔声子 M₁, M₂ 和 M₃ 的频率^[132]; (f) 归一化强度的莫尔声子强度与压强的关系^[132]; (g) 计算出的莫尔势深度和单层 MoS₂ 带隙与压力的关系^[132]

Fig. 13. (a) (Top) Moiré pattern in an R -type MoSe₂/WSe₂ heterostructure, (bottom) side-views and top-views of the three R -type local atomic registries (A , B , and C sites)^[129]; (b) the moiré potential of the interlayer exciton transition in an R -type MoSe₂/WSe₂ heterostructure^[129]; (c) schematic of the Brillouin zones of each monolayer (green and orange) and the mBZ of the superlattice^[29]; (d) schematic of monolayer bands (green) folded in the mBZ, the moiré potential opens a gap at the mBZ boundary, which produces flatter electronic bands (grey)^[29]; (e) DFT-calculated phonon dispersion of MoS₂ at ambient pressure along the Γ - M direction, the vertical dashed line indicates the moiré vector. The blue symbols represent the moiré phonon M₁-, M₂- and M₃-peak frequencies obtained from the Raman spectra at ambient pressure^[132]; (f) pressure evolution of the normalized intensities of moiré phonons^[132]; (g) calculated moiré potential amplitude and MoS₂ bandgap in the heterostructure as functions of pressure^[132].

莫尔超晶格中, r 位置处的莫尔势深度为 $V_M(r) = V_0 + V_1 \sum_{n=1}^3 \sin(g_n \cdot r)$, 其中莫尔势常数项 V_0 约 10 meV 量级, g_n 为莫尔图案倒格矢 ($n = 1, 2, 3$), V_1 为莫尔势参数, 其随层间距离 d 减小而指数增大, 与压强关系为: $V_1(P) = V_1(0) \times e^{-q_z(d(P)-d(0))}$ ^[132,133]. 高压下, 范德瓦耳斯异质结中的层间间距 d 因压缩而显著减小, 导致莫尔势深度显著增大. 值得注意的是, 莫尔周期势能够调制声子以及激子行为. 因此, 通过观测高压下声子和激子行为在莫尔势中的演化, 可以推测高压引起的莫尔势变化, 特别是验证其势阱的显著增加.

高压下莫尔势增强对声子造成的影响先被进

行讨论. 莫尔超晶格的引入会产生莫尔声子, 其源自各层中产生的有限动量的拉曼静默声子, 由于 mBZ 中声子带的折叠从而被激活, 使拉曼光谱可以探测到它们. 在小转角 2° 和 5°-WSe₂/WSe₂ 同质结中, 折叠的横向声子可以与低频呼吸模式耦合^[105]. 在高压下, 莫尔同质结中的低频呼吸模式随压力的蓝移速率是天然 2H 双层的 2—3 倍, 且转角越大, 蓝移速率越大^[105]. 其机制源于莫尔势在高压下加深, 从而增强折叠横向声子与层间呼吸模式的耦合.

值得注意的是, 当莫尔势深度增大时, 会导致拉曼散射中的电子与光子相互作用的哈密顿量增大, 从而使莫尔声子的拉曼振幅增大^[132]. 因此, 莫

尔声子提供了一种强有力的直接探测莫尔势深度的方法. 在 0° - $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 异质结中观察到了由于 MoS_2 声子能带折叠产生的莫尔声子 M1, M2, M3, 并且其强度随压强增大而增强, 如图 13(e), (f) 所示^[132]. 通过比较实验和计算的拉曼强度增强, 得到了莫尔势深度 V_M 的压力依赖性的数值估计, 如图 13(g) 所示. 此外, 在大转角 30° - $\text{MoS}_2/\text{MoS}_2$ 同质结中, 实验观察到了 A_{1g} 模式通过能带折叠形成的声子模式 FA_{1g} 模式, 其高压下的蓝移速率明显高于 A_{1g} 模式, 通过理论计算得出主导折叠声子模式的高蓝移速率的机制来自层间距离的压缩^[134]. 因此, 折叠声子频率相对于原声子频率的偏移量在高压下的变化, 同样有望成为探测莫尔势压力增强效应的敏感探针. 最后, 一般认为, 高压下层间距离随压力增大表现为非线性减小, 其减小速率随压力升高而降低, 而莫尔势深度随压强近乎线性增大^[132,134].

莫尔周期势的势阱可能会俘获激子, 陷入势阱的激子能量会降低. 通过被俘获与未被俘获的激子的能量差, 可以直接揭示莫尔势的深度. 高压下, 莫尔势的加深会使俘获的激子转移到更低的能量, 导致激子发射峰发生红移^[110,135]. 实验上, 通过对比大转角 (7.5°) WS_2/WSe_2 异质结中的层间激子蓝移、能带计算得到的带隙在高压下增大、以及小转角 (1.15°) WS_2/WSe_2 异质结中的层间激子红移现象, 得出小转角中的激子红移主要归因于压强导致的莫尔势阱加深, 而非能带结构变化的影响; 而大转角中由于莫尔势较浅, 因此激子能量主要受带隙增大影响^[110].

4.5 小结

综上, 异质结中晶体与电子结构的高压演化与单体中机制相似, 并受层间相互作用主导. 特别地, 异质结中引入的层间转角成为调控层间相互作用的另一个维度, 其可通过改变原子相对位置从而改变轨道的层间杂化, 弥补了高压调控原子位置对称性的限制. 层间距离压缩下, 层间激子因波函数重叠增强而更容易形成并湮灭; 莫尔势在高压下的加深效应, 则通过莫尔声子和激子行为的演化得到了量化预测. 加强的层间激子效应与莫尔势将导致高压调控有望实现莫尔超晶格中的新奇激子态与相关态的涌现, 并突破低温限制.

5 总结与展望

回顾第 1 节提出的 4 个核心科学问题, 我们将分别从这 4 个方向简要总结当前进展, 并根据现有研究的不足来预测未来研究工作的方向.

1) 晶体结构与电子结构的高压演化. 当前, 关于单体与异质结的晶体结构、电子能带结构的高压演化规律及相变机制已较为清晰. 部分材料在高压下的输运性质, 如载流子浓度、载流子迁移率及超导电性, 也已被揭示. 然而, 一些重要问题仍有待解决, 特别是单层和少层材料在高压下的金属化和超导电性. 值得注意的是, 单层与少层 TMD 中的超导性在常压下通过栅极电压掺杂技术调控得到, 并表现出二维超导以及非常规 Ising 超导等量子特性^[136-140]. 在未来研究中, 通过超高压可能揭示出潜在的超导性, 相比常压不同的电子能带结构, 有望揭示出不同的超导机制. 此外, 结合高压-栅极电压联合调控, 重点利用高压诱导的导带底 K - A 谷交叉, 可能增强基于 K - A 谷间散射的少层 TMD 超导特性, 并有助于进一步阐明谷间散射在超导机制中的作用^[139,140].

2) 层间相互作用. 在 TMD 的高压研究中, 层间相互作用的关键作用及其具体机制已被揭示, 特别是高压可实现层间相互作用的大范围、连续定量调控. 未来研究可致力于将 TMD 中总结的规律, 如 MCM 和 DCM 模型, 推广至其他二维材料, 探究其间的共性与差异, 最终建立普适的定量模型来描述层间相互作用随层数及压强的演化规律, 并阐明其调控物性的机制.

3) 激子复合物. 目前高压下仅揭示了单层 MoSe_2 三激子结合能的高压鲁棒性. 对于其他材料, 如具有不同自旋基态导带的 W 基单层 TMD, 三激子是否表现出不同特性尚不清楚. 此外, 对三激子的其他性质以及众多其他类型激子复合物的行为均缺少研究. 在当今的研究中, 激子复合物性质及形成机制备受关注. 未来研究可结合高压、低温、磁场与栅压进行多场调控. 基于高压下增强的电子态重叠及能带结构可调性, 重点关注谷极化增强、寿命延长等现象, 以得到性质更优、更可控的激子态, 并关注新激子态的涌现. 这些研究在谷光电子学器件和量子信息处理领域具有巨大潜力. 此外, 通过高压下各种激子复合物的结合

能、极化率、谷磁矩、寿命等性质的演化,从而揭示激子复合物中激子与各种粒子、准粒子的多体相互作用机制。

4) 莫尔势. 当前,莫尔势深度在高压下的加深被重点关注,并且演化关系被量化预测. 首先,莫尔势深度随压强的具体定量关系需要更直接的实验测定. 例如,可在莫尔异质结中间插入原子级薄层 hBN,以此分隔出存在莫尔势和无莫尔势的区域. 通过直接比较这两个区域的激子能量差,即可直接得到莫尔势深度. 其次,莫尔超晶格中的相关态:莫特绝缘体、广义维格纳晶体,激子超流态等,已在常压下通过栅压调控得到,并备受关注,而其在高压下的演化仍缺少研究^[9,34,36,141-146]. 通过在高压腔内制备器件,研究加深的莫尔势中关联态的演化行为,特别是关注新奇关联态的涌现及其可能因高压而提升的温度稳定性,将有助于进一步揭示关联态的形成机制. 特别是,通过前文提到的活塞-圆筒压机调控方式,可更快捷地利用常压下硅片上的复杂激子输运器件进行高压调控^[146]. 最后值得注意的是,高压引起的晶格常数变化或能谷切换可能导致莫尔超晶格对称性的改变. 例如:理论计算表明,转角 WSe₂ 双层中价带顶由 *K* 谷到 *Γ* 谷的转变,可实现从三角晶格到蜂窝晶格哈伯德模型的切换^[147-150]. 通过高压下莫尔超晶格中激子光学选择规则与相关态的演化,探究可能的莫尔超晶格形状的改变,有望在不同对称性的莫尔势中揭示更丰富的物理现象.

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] Chen H, Müller M B, Gilmore K J, Wallace G G, Li D 2008 *Adv. Mater.* **20** 3557
- [3] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [4] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer H L 2008 *Solid State Commun.* **146** 351
- [5] Chen K, Zhou X, Cheng X, Qiao R X, Cheng Y, Liu C, Xie Y D, Yu W T, Yao F R, Sun Z P, Wang F, Liu K H, Liu Z F 2019 *Nat. Photonics* **13** 754
- [6] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [7] Lee C, Li Q, Kalb W, Liu X Z, Berger H, Carpick R W, Hone J 2010 *Science* **328** 76
- [8] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [9] Cao Y, Fatemi V, Demir A, Fang S, Tomarken S L, Luo J Y, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Ashoori R C, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 80
- [10] Hanlon D, Backes C, Doherty E, Cucinotta C S, Berner N C, Boland C, Lee K, Harvey A, Lynch P, Gholamvand Z, Zhang S, Wang K, Moynihan G, Pokle A, Ramasse Q M, McEvoy N, Blau W J, Wang J, Abellan G, Hauke F, Hirsch A, Sanvito S, O'Regan D D, Duesberg G S, Nicolosi V, Coleman J N 2015 *Nat. Commun.* **6** 8563
- [11] Qiao J S, Kong X H, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475
- [12] Lebedev A V, Blatter G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 076803
- [13] Qian X F, Liu J W, Fu L, Li J 2014 *Science* **346** 1344
- [14] Vogt P, De Padova P, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis E, Asensio M C, Resta A, Ealet B, Le Lay G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 155501
- [15] Tian Y J, Xu B, Yu D L, Ma Y M, Wang Y B, Jiang Y B, Hu W T, Tang C C, Gao Y F, Luo K, Zhao Z S, Wang L M, Wen B, He J L, Liu Z Y 2013 *Nature* **493** 385
- [16] Liu X B, Chen X, Ma H A, Jia X P, Wu J S, Yu T, Wang Y B, Guo J G, Petitgirard S, Bina C R, Jacobsen S D 2016 *Sci. Rep.* **6** 30518
- [17] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H 2004 *Nat. Mater.* **3** 404
- [18] Kubota Y, Watanabe K, Tsuda O, Taniguchi T 2007 *Science* **317** 932
- [19] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [20] Cao T, Wang G, Han W P, Ye H Q, Zhu C R, Shi J R, Niu Q, Tan P H, Wang E G, Liu B L, Feng J 2012 *Nat. Commun.* **3** 887
- [21] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [22] Xiao D, Liu G B, Feng W, Xu X, Yao W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802
- [23] Song I, Park C, Choi H C 2015 *RSC Adv.* **5** 7495
- [24] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17033
- [25] He K L, Poole C, Mak K F, Shan J 2013 *Nano Lett.* **13** 2931
- [26] Xu M S, Liang T, Shi M M, Chen H Z 2013 *Chem. Rev.* **113** 3766
- [27] Geim A K, Grigorieva I V 2013 *Nature* **499** 419
- [28] Chen X T, Lian Z, Meng Y Z, Ma L, Shi S F 2023 *Nat. Commun.* **14** 8233
- [29] Regan E C, Wang D, Paik E Y, Zeng Y, Zhang L, Zhu J, MacDonald A H, Deng H, Wang F 2022 *Nat. Rev. Mater.* **7** 778
- [30] Du L 2024 *Nat. Rev. Phys.* **6** 157
- [31] Wilson N P, Yao W, Shan J, Xu X 2021 *Nature* **599** 383
- [32] Jin C, Regan E C, Yan A, Iqbal Bakti Utama M, Wang D, Zhao S, Qin Y, Yang S, Zheng Z, Shi S, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Zettl A, Wang F 2019 *Nature* **567** 76
- [33] Seyler K L, Rivera P, Yu H, Wilson N P, Ray E L, Mandrus D G, Yan J, Yao W, Xu X 2019 *Nature* **567** 66
- [34] Regan E C, Wang D, Jin C, Bakti Utama M I, Gao B, Wei X, Zhao S, Zhao W, Zhang Z, Yumigeta K, Blei M, Carlström J D, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Crommie M, Zettl A, Wang F 2020 *Nature* **579** 359
- [35] Tang Y H, Li L Z, Li T X, Xu Y, Liu S, Barmak K, Watanabe K, Taniguchi T, MacDonald A H, Shan J, Mak K F 2020 *Nature* **579** 353
- [36] Xu Y, Liu S, Rhodes D A, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Elser V, Mak K F, Shan J 2020 *Nature* **587** 214
- [37] Guo Y, Paek J, Swann J, Holtzman L, Cothrine M,

- Watanabe K, Taniguchi T, Mandrus D G, Barmak K, Hone J, Millis A J, Pasupathy A, Dean C R 2025 *Nature* **637** 839
- [38] Liu Z 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 207303 (in Chinese) [刘钊 2024 *物理学报* **73** 207303]
- [39] Tang Y H 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 027802 (in Chinese) [汤衍浩 2023 *物理学报* **72** 027802]
- [40] Pei S H, Wang Z H, Xia J 2022 *Mater. Des.* **213** 110363
- [41] Cheng X R, Li Y Y, Shang J M, Hu C S, Ren Y F, Liu M, Qi Z M 2018 *Nano Res.* **11** 855
- [42] Chi Z H, Zhao X M, Zhang H, Goncharov A F, Lobanov S S, Kagayama T, Sakata M, Chen X J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 036802
- [43] Dou X M, Ding K, Jiang D S, Sun B Q 2014 *ACS Nano* **8** 7458
- [44] Fu L, Wan Y, Tang N, Ding Y M, Gao J, Yu J C, Guan H M, Zhang K, Wang W Y, Zhang C F, Shi J J, Wu X, Shi S F, Ge W K, Dai L, Shen B 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700162
- [45] Hromadová L, Martoňák R, Tosatti E 2013 *Phys. Rev. B* **87** 144105
- [46] Li F F, Yan Y L, Han B, Li L, Huang X L, Yao M G, Gong Y B, Jin X L, Liu B L, Zhu C R, Zhou Q, Cui T 2015 *Nanoscale* **7** 9075
- [47] Nayak A P, Pandey T, Voiry D, Liu J, Moran S T, Sharma A, Tan C, Chen C H, Li L J, Chhowalla M, Lin J F, Singh A K, Akinwande D 2015 *Nano Lett.* **15** 346
- [48] Okajima M, Endo S, Akahama Y, Narita S I 1984 *Jpn. J. Appl. Phys.* **23** 15
- [49] Li Q, Wang Y G, Pan W C, Yang W, Zou B, Tang J, Qian Z W 2017 *Angew. Chem., Int. Ed.* **56** 15969
- [50] Errandonea D, Bandiello E, Segura A, Hamlin J J, Maple M B, Rodriguez-Hernandez P, Muñoz A 2014 *J. Alloys Compd.* **587** 14
- [51] Zhou Y H, Chen X L, Li N, Zhang R R, Wang X, Fan C, Zhou Y, Pan X C, Song F Q, Wang B G, Yang W G, Yang Z R, Zhang Y H 2016 *AIP Adv.* **6** 075008
- [52] Vellinga M B, de Jonge R, Haas C 1970 *J. Solid State Chem.* **2** 299
- [53] XU J A, Mao H G, Bell L P 1987 *Acta Phys. Sin.* **36** 501 (in Chinese) [徐济安, 毛河光, Bell P 1987 *物理学报* **36** 501]
- [54] Ana B G, Gábor M, Aurelian R, Helena J S 2018 *C. R. Chim.* **21** 1095
- [55] Akahama Y, Kawamura H 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 043516
- [56] Li T, Jiang S, Sivadas N, Wang Z, Xu Y, Weber D, Goldberger J E, Watanabe K, Taniguchi T, Fennie C J, Fai Mak K, Shan J 2019 *Nat. Mater.* **18** 1303
- [57] Yankowitz M, Jung J, Laksono E, Leconte N, Chittari B L, Watanabe K, Taniguchi T, Adam S, Graf D, Dean C R 2018 *Nature* **557** 404
- [58] Yao X D, Bai Y X, Jin C, Zhang X Y, Zheng Q F, Xu Z D, Chen L, Wang S M, Liu Y, Wang J L, Zhu J L 2023 *Nat. Commun.* **14** 4301
- [59] Shen G, Wang Y, Dewaele A, Wu C, Fratanduono D E, Eggert J, Klotz S, Dziubek K F, Loubeyre P, Fat'yanov O V, Asimow P D, Mashimo T, Wentzcovitch R M M 2020 *High Pressure Res.* **40** 299
- [60] Yamaoka H, Zekko Y, Jarrige I, Lin J F, Hiraoka N, Ishii H, Tsuei K D, Mizuki J i 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 124503
- [61] Noack R A, Holzapfel W B (Timmerhaus K D, Barber M S ed) 1979 *High-Pressure Science and Technology: Volume 1: Physical Properties and Material Synthesis/Volume 2: Applications and Mechanical Properties* (Boston, MA: Springer US) pp748–753
- [62] Yen J, Nicol M 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 5535
- [63] Tardieu A, Cansell F, Petitot J P 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 3243
- [64] Wang X F, Chen X L, Zhou Y H, Park C Y, An C, Zhou Y, Zhang R R, Gu C C, Yang W, Yang Z R 2017 *Sci. Rep.* **7** 46694
- [65] Duwal S, Yoo C S 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 5101
- [66] Zhao Z, Zhang H J, Yuan H T, Wang S B, Lin Y, Zeng Q S, Xu G, Liu Z X, Solanki G K, Patel K D, Cui Y, Hwang H Y, Mao W L 2015 *Nat. Commun.* **6** 7312
- [67] Lee C, Yan H, Brus L E, Heinz T F, Hone J, Ryu S 2010 *ACS Nano* **4** 2695
- [68] 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
- [69] Molina-Sánchez A, Wirtz L 2011 *Phys. Rev. B* **84** 155413
- [70] Li C K, Liu Y Y, Yang Q S, Zheng Q F, Yan Z P, Han J, Lin J H, Wang S M, Qi J B, Liu Y, Zhu J L 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 161
- [71] Luo J H, Li C K, Liu J Y, Liu Y Y, Xiao W H, Zheng R H, Zheng Q F, Han J, Zou T, Cheng W J, Yao X D, Liu Y, Zhu J L 2024 *Appl. Phys. Lett.* **124** 033104
- [72] Du G S, Zhao L L, Li S C, Huang J, Fang S S, Han W X, Li J Y, Du Y B, Ming J X, Zhang T S, Zhang J, Kang J, Li X Y, Xu W G, Chen Y B 2025 *Nat. Commun.* **16** 4901
- [73] Wieting T J 1973 *Solid State Commun.* **12** 931
- [74] Xie X, Ding J N, Wu B, Zheng H H, Li S F, He J, Liu Z W, Wang J T, Liu Y P 2023 *Phys. Rev. B* **108** 155302
- [75] Liang L B, Zhang J, Sumpter B G, Tan Q H, Tan P H, Meunier V 2017 *ACS Nano* **11** 11777
- [76] Zhao Y Y, Luo X, Li H, Zhang J, Araujo P T, Gan C K, Wu J, Zhang H, Quek S Y, Dresselhaus M S, Xiong Q H 2013 *Nano Lett.* **13** 1007
- [77] Dong J S, Ouyang G 2020 *Chin. Phys. B* **29** 086403
- [78] Han B, Li F F, Li L, Huang X L, Gong Y B, Fu X P, Gao H X, Zhou Q, Cui T 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 941
- [79] Chi Z H, Chen X L, Yen F, Peng F, Zhou Y H, Zhu J L, Zhang Y J, Liu X D, Lin C L, Chu S Q, Li Y C, Zhao J G, Kagayama T, Ma Y M, Yang Z R 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 037002
- [80] Zhao W J, Ghorannevis Z, Chu L Q, Toh M L, Kloc C, Tan P H, Eda G 2013 *ACS Nano* **7** 791
- [81] Pandey S K, Das R, Mahadevan P 2020 *ACS Omega* **5** 15169
- [82] Fan X, Chang C H, Zheng W T, Kuo J L, Singh D J 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 10189
- [83] Kuc A, Zibouche N, Heine T 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245213
- [84] Bussolotti F, Kawai H, Ooi Z E, Chellappan V, Thian D, Pang A L C, Goh K E J 2018 *Nano Futures* **2** 032001
- [85] Ye Y X, Dou X M, Ding K, Jiang D S, Yang F H, Sun B Q 2016 *Nanoscale* **8** 10843
- [86] Fu X P, Li F F, Lin J F, Gong Y B, Huang X L, Huang Y P, Han B, Zhou Q, Cui T 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 3556
- [87] Pimenta Martins L G, Carvalho B R, Occhialini C A, Neme N P, Park J H, Song Q, Venezuela P, Mazzoni M S C, Matos M J S, Kong J, Comin R 2022 *ACS Nano* **16** 8064
- [88] Qiao W, Sun H, Fan X Y, Jin M L, Liu H Y, Tang T H, Xiong L, Niu B H, Li X, Wang G 2022 *Crystals* **12** 693
- [89] Li Q Y, Sui L Z, Niu G M, Jiang J T, Zhang Y T, Wu G R, Jin M X, Yuan K J 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 11183
- [90] Dou X M, Ding K, Jiang D S, Fan X F, Sun B Q 2016 *ACS Nano* **10** 1619
- [91] Hsu W T, Quan J, Pan C R, Chen P J, Chou M Y, Chang W H, MacDonald A H, Li X, Lin J F, Shih C K 2022 *Phys. Rev. B* **106** 125302

- [92] Steeger P, Graalmann J H, Schmidt R, Kuppenko I, Sanchez-Valle C, Marauhn P, Deilmann T, de Vasconcellos S M, Rohlfling M, Bratschitsch R 2023 *Nano Lett.* **23** 8947
- [93] Bai Z Y, Zhang H, He J Q, He D W, Wang J R, Li G L, Bai J X, Zhao K, Yu X H, Wang Y S, Zhang X X 2023 *Nano Res.* **16** 12738
- [94] Chen Y B, Ke F, Ci P H, Ko C, Park T, Saremi S, Liu H L, Lee Y, Suh J, Martin L W, Ager J W, Chen B, Wu J Q 2017 *Nano Lett.* **17** 194
- [95] Qin X X, Zhang G Z, Chen L, Wang Q L, Wang G Y, Zhang H W, Li Y W, Liu C L 2024 *Ultrafast Sci.* **4** 0044
- [96] Tu H Y, Pan L Y, Qi H J, Zhang S H, Li F F, Sun C L, Wang X, Cui T 2023 *J. Phys. : Condens. Matter* **35** 253002
- [97] Bai Z, Zhang H, He J, He D, Wang J, Wu W, Zhang Y, Wang W, Wang Y, Yu X, Zhang X 2025 *Adv. Electron. Mater.* **11** 2400333
- [98] Li Z Y, Qin F, Ong C S, Huang J W, Xu Z A, Chen P, Qiu C Y, Zhang X, Zhang C R, Zhang X X, Eriksson O, Rubio A, Tang P Z, Yuan H T 2023 *Nano Lett.* **23** 10282
- [99] Fu X P, Li F F, Lin J F, Gong Y B, Huang X L, Huang Y P, Gao H X, Zhou Q, Cui T 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 5820
- [100] Yan W, Meng L, Meng Z S, Weng Y K, Kang L L, Li X A 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 30684
- [101] Villafañe V, Kremser M, Hübner R, Petrić M M, Wilson N P, Stier A V, Müller K, Florian M, Steinhoff A, Finley J J 2023 *Phys. Rev. Lett.* **130** 026901
- [102] Huang S, Liang L, Ling X, Puzosky A A, Geohagan D B, Sumpster B G, Kong J, Meunier V, Dresselhaus M S 2016 *Nano Lett.* **16** 1435
- [103] Puzosky A A, Liang L, Li X, Xiao K, Sumpster B G, Meunier V, Geohagan D B 2016 *ACS Nano* **10** 2736
- [104] Fan W, Zhu X, Ke F, Chen Y, Dong K, Ji J, Chen B, Tongay S, Ager J W, Liu K, Su H, Wu J 2015 *Phys. Rev. B* **92** 241408
- [105] Xie X, Ding J, Wu B, Zheng H, Li S, Wang C T, He J, Liu Z, Wang J T, Liu Y 2023 *Nano Lett.* **23** 8833
- [106] Jiao C, Pei S, Zhang Z, Li C, Zhu J, Qin J, Zhang M, Wen T, Zhou Y, Wang Z, Xia J 2024 *Appl. Phys. Rev.* **11** 031417
- [107] Zhang Z, Jiao C, Pei S, Zhou X, Qin J, Zhang W, Zhou Y, Wang Z, Xia J 2024 *Sci. China: Phys., Mech. Astron.* **67** 288211
- [108] Li C, Cheng W, Zhang X, Zhang P, Zheng Q, Yan Z, Han J, Dai G, Wang S, Quan Z, Liu Y, Zhu J 2023 *J. Phys. Chem. C* **127** 7784
- [109] Yan Y, Feng D, Zhu J, Li F 2025 *J. Alloys Compd.* **1014** 178651
- [110] Li S, Zheng H, Ding J, Wu B, He J, Liu Z, Liu Y 2022 *Nano Res.* **15** 7688
- [111] Xia J, Yan J, Wang Z, He Y, Gong Y, Chen W, Sum T C, Liu Z, Ajayan P M, Shen Z 2021 *Nat. Phys.* **17** 92
- [112] Kang J, Tongay S, Zhou J, Li J, Wu J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 012111
- [113] Tebyetekerwa M, Zhang J, Saji S E, Wibowo A A, Rahman S, Truong T N, Lu Y, Yin Z, Macdonald D, Nguyen H T 2021 *Cell Rep. Phys. Sci.* **2** 100509
- [114] Alexeev E M, Ruiz-Tijerina D A, Danovich M, Hamer M J, Terry D J, Nayak P K, Ahn S, Pak S, Lee J, Sohn J I, Molas M R, Koperski M, Watanabe K, Taniguchi T, Novoselov K S, Gorbachev R V, Shin H S, Fal'ko V I, Tartakovskii A I 2019 *Nature* **567** 81
- [115] Kunstmann J, Mooshammer F, Nagler P, Chaves A, Stein F, Paradiso N, Plechinger G, Strunk C, Schüller C, Seifert G, Reichman D R, Korn T 2018 *Nat. Phys.* **14** 801
- [116] Li Y, Song Z 2023 *J. Phys. : Conf. Ser.* **2566** 012105
- [117] Zhu M, Zhang Z, Zhang T, Liu D, Zhang H, Zhang Z, Li Z, Cheng Y, Huang W 2022 *Nano Lett.* **22** 4528
- [118] Ma X, Fu S, Ding J, Liu M, Bian A, Hong F, Sun J, Zhang X, Yu X, He D 2021 *Nano Lett.* **21** 8035
- [119] Miller B, Steinhoff A, Pano B, Klein J, Jahnke F, Holleitner A, Wurstbauer U 2017 *Nano Lett.* **17** 5229
- [120] Jiang C, Xu W, Rasmita A, Huang Z, Li K, Xiong Q, Gao W-B 2018 *Nat. Commun.* **9** 753
- [121] Zhang W, Wang Q, Chen Y, Wang Z, Wee A T S 2016 *2D Mater.* **3** 022001
- [122] Gong Y, Lin J, Wang X, Shi G, Lei S, Lin Z, Zou X, Ye G, Vajtai R, Yakobson B I, Terrones H, Terrones M, Tay Beng K, Lou J, Pantelides S T, Liu Z, Zhou W, Ajayan P M 2014 *Nat. Mater.* **13** 1135
- [123] Rivera P, Schaibley J R, Jones A M, Ross J S, Wu S, Aivazian G, Klement P, Seyler K, Clark G, Ghimire N J, Yan J, Mandrus D G, Yao W, Xu X 2015 *Nat. Commun.* **6** 6242
- [124] Choudhary N, Park J, Hwang J Y, Chung H S, Dumas K H, Khondaker S I, Choi W, Jung Y 2016 *Sci. Rep.* **6** 25456
- [125] Jiang Y, Chen S, Zheng W, Zheng B, Pan A 2021 *Light: Sci. Appl.* **10** 72
- [126] Zhang Z, Wang Y, Watanabe K, Taniguchi T, Ueno K, Tutuc E, LeRoy B J 2020 *Nat. Phys.* **16** 1093
- [127] Li H, Li S, Naik M H, Xie J, Li X, Wang J, Regan E, Wang D, Zhao W, Zhao S, Kahn S, Yumigeta K, Blei M, Taniguchi T, Watanabe K, Tongay S, Zettl A, Louie S G, Wang F, Crommie M F 2021 *Nat. Mater.* **20** 945
- [128] Zhang C, Chuu C P, Ren X, Li M Y, Li L J, Jin C, Chou M Y, Shih C K 2017 *Sci. Adv.* **3** e1601459
- [129] Tran K, Moody G, Wu F, Lu X, Choi J, Kim K, Rai A, Sanchez D A, Quan J, Singh A, Embley J, Zepeda A, Campbell M, Antry T, Taniguchi T, Watanabe K, Lu N, Banerjee S K, Silverman K L, Kim S, Tutuc E, Yang L, MacDonald A H, Li X 2019 *Nature* **567** 71
- [130] Baek H, Brotons-Gisbert M, Koong Z X, Campbell A, Rambach M, Watanabe K, Taniguchi T, Gerardot B D 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba8526
- [131] Soltero I, Kaliteevski M A, McHugh J G, Enaldiev V, Fal'ko V I 2024 *Nano Lett.* **24** 1996
- [132] Pimenta Martins L G, Ruiz-Tijerina D A, Occhialini C A, Park J H, Song Q, Lu A Y, Venezuela P, Cançado L G, Mazzoni M S C, Matos M J S, Kong J, Comin R 2023 *Nat. Nanotechnol.* **18** 1147
- [133] Enaldiev V V, Ferreira F, Magorrian S J, Fal'ko V I 2021 *2D Mater.* **8** 025030
- [134] Xie X, Chen J Y, Li S F, Ding J N, He J, Liu Z W, Wang J T, Liu Y P 2025 *Nano Lett.* **25** 8571
- [135] Zhao W Y, Regan E C, Wang D, Jin C, Hsieh S, Wang Z L, Wang J L, Wang Z, Yumigeta K, Blei M, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Yao N Y, Wang F 2021 *Nano Lett.* **21** 8910
- [136] Jo S, Costanzo D, Berger H, Morpurgo A F 2015 *Nano Lett.* **15** 1197
- [137] Shi W, Ye J T, Zhang Y J, Suzuki R, Yoshida M, Miyazaki J, Inoue N, Saito Y, Iwasa Y 2015 *Sci. Rep.* **5** 12534
- [138] Ye J T, Zhang Y J, Akashi R, Bahramy M S, Arita R, Iwasa Y 2012 *Science* **338** 1193
- [139] Ding D D, Qu Z Z, Han X Y, Han C R, Zhuang Q, Yu X L, Niu R R, Wang Z Y, Li Z X, Gan Z, Wu J S, Lu J M 2022 *Nano Lett.* **22** 7919

- [140] Piatti E, De Fazio D, Daghero D, Tamalampudi S R, Yoon D, Ferrari A C, Gonnelli R S 2018 *Nano Lett.* **18** 4821
- [141] Wang L, Shih E M, Ghiotto A, Xian L D, Rhodes D A, Tan C, Claassen M, Kennes D M, Bai Y, Kim B, Watanabe K, Taniguchi T, Zhu X, Hone J, Rubio A, Pasupathy A N, Dean C R 2020 *Nat. Mater.* **19** 861
- [142] Huang X, Wang T M, Miao S N, Wang C, Li Z P, Lian Z, Taniguchi T, Watanabe K, Okamoto S, Xiao D, Shi S F, Cui Y T 2021 *Nat. Phys.* **17** 715
- [143] Xiong R C, Nie J H, Brantly S L, Hays P, Sailus R, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Jin C H 2023 *Science* **380** 860
- [144] Bai Y, Li Y, Liu S, Guo Y, Pack J, Wang J, Dean C R, Hone J, Zhu X 2023 *Nano Lett.* **23** 11621
- [145] Wang Z F, Rhodes D A, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J C, Shan J, Mak K F 2019 *Nature* **574** 76
- [146] Nguyen P X, Ma L G, Chaturvedi R, Watanabe K, Taniguchi T, Shan J, Mak K F 2025 *Science* **388** 274
- [147] Gao Y F, Xu Q L, Farooq M U, Xian L D, Huang L 2023 *Nano Lett.* **23** 7921
- [148] Brzezińska M, Grytsiuk S, Rösner M, Gibertini M, Rademaker L 2025 *2D Mater.* **12** 015003
- [149] Arovas D P, Berg E, Kivelson S A, Raghu S 2022 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **13** 239
- [150] Giuliani A, Mastropietro V 2010 *Commun. Math. Phys.* **293** 301

SPECIAL TOPIC—High-pressure modulation and in situ characterization of optoelectronic properties

Optoelectronic properties of high pressure regulated transition metal chalcogenides and their heterostructures*

LI Chenkai¹⁾ ZHU Jinlong^{1)2)3)†}

1) (*Guangdong Basic Research Center of Excellence for Quantum Science, State Key Laboratory of Quantum Functional Materials, Department of Physics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China*)

2) (*Quantum Science Center of Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area (Guangdong), Shenzhen 518045, China*)

3) (*Institute of Major Scientific Facilities for New Materials, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China*)

(Received 17 April 2025; revised manuscript received 5 July 2025)

Abstract

Semiconducting transition metal chalcogenides exhibit layer-dependent bandgaps, strong excitonic effects, and spin-valley coupling, positioning them as promising candidates for optoelectronic applications. In heterostructures formed by van der Waals stacking, interlayer excitons and moiré superlattices have emerged as a unique platform for exploring quantum many-body physics and correlated electronic phases. Subjecting semiconducting transition metal dichalcogenides and their heterostructures to high pressure enables precise, continuous tuning of optoelectronic properties through anisotropic lattice compression, particularly the dramatic reduction of interlayer distances, which greatly enhances interlayer orbital hybridization over traditional tuning methods. This review systematically presents diamond anvil cell techniques for *in situ* high-pressure characterization and analyzes the pressure-induced evolution in semiconducting transition metal dichalcogenides and their heterostructures. It focuses on four key aspects: 1) Atomic-scale structural phase transitions (e.g., layer sliding) and corresponding electronic band structure modifications, including direct-to-indirect bandgap transitions in monolayers (*K-A* crossover) and metallization/superconductivity; 2) Quantifiable enhancement of interlayer interactions revealed by layer-dependent phonon shifts and spin-orbit splitting amplification, along with the mechanisms of their influence on properties; 3) Modulation of exciton binding states and related mechanisms, covering intralayer excitons, trions and interlayer excitons; 4) Moiré potential modulation where high pressure significantly deepens potentials via interlayer compression. This review particularly highlights the unique capability of high pressure in enhancing interlayer orbital hybridization, thereby inducing exotic quantum phases. Finally, the future research directions in this field are outlined to advance quantum information device design, strongly correlated electron system simulation, and the novel excitonic state exploration.

Keywords: high pressure, transition metal dichalcogenides, exciton, Moiré superlattices

PACS: 68.65.-k, 62.50.-p, 73.21.Cd

DOI: 10.7498/aps.74.20250498

CSTR: 32037.14.aps.74.20250498

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12274193, 12461160274), the Quantum Science Strategic Initiative of Guangdong Province, China (Grant No. GDZX2201001), the Basic Research Program of Shenzhen Natural Science Foundation, China (Grant No. K24205001), and the Major Science and Technology Infrastructure Program of Material Genome Big-science Facilities Platform supported by Municipal Development and Reform Commission of Shenzhen, China (Grant No. 2017-440300-82-01-293281/Historical Grant No. Z12017JY0012).

† Corresponding author. E-mail: zhujl@sustech.edu.cn

高压调控过渡金属硫族化合物及异质结构的光电性质

李辰恺 朱金龙

Optoelectronic properties of high pressure regulated transition metal chalcogenides and their heterostructures

LI Chenkai ZHU Jinlong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 176802 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250498

CSTR: 32037.14.aps.74.20250498

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250498>

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

转角半导体过渡金属硫族化合物莫尔超晶格中的新奇物态

Exotic states in moiré superlattices of twisted semiconducting transition metal dichalcogenides

物理学报. 2023, 72(2): 027802 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222080>

基于过渡金属硫族化合物同质结的光电探测器

Photodetectors based on homojunctions of transition metal dichalcogenides

物理学报. 2021, 70(17): 177301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210859>

二维半导体材料中激子对介电屏蔽效应的探测及其应用

Detection of dielectric screening effect by excitons in two-dimensional semiconductors and its application

物理学报. 2022, 71(12): 127102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220054>

二维半导体莫尔超晶格中随位置与动量变化的层间耦合

Position- and momentum-dependent interlayer couplings in two-dimensional semiconductor moiré superlattices

物理学报. 2023, 72(2): 027302 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222046>

莫尔超晶格中的分数化拓扑量子态

Fractionalized topological states in moiré superlattices

物理学报. 2024, 73(20): 207303 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241029>

双轴应变对单层Janus过渡金属硫族化合物热输运和热电性能的影响

Influence of biaxial strain effects on thermal transport and thermoelectric performance of Janus transition metal dichalcogenide monolayers

物理学报. 2025, 74(13): 137202 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250295>