



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

低维材料激发态动力学性质的第一性原理研究

作者姓名: 张进

指导教师: 孟胜 研究员

中国科学院物理研究所

学位类别: 理学博士

学科专业: 凝聚态物理

培养单位: 中国科学院物理研究所

2019 年 6 月

First-Principles Simulations of Excited States Dynamics in Low-
Dimensional Materials

A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in condensed matter physics

By

Jin Zhang

Supervisor: Professor Sheng Meng

Institute of Physics
Chinese Academy of Sciences

June 2019

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：

日 期：

中国科学院大学

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：

日 期：

导师签名：

日 期：

摘 要

不同粒子与准粒子（电子、声子、磁振子、等离激元等）的相互作用在理解、调控复杂量子体系的性质中起着关键作用。以石墨烯和过渡金属硫族化合物为代表的二维材料，在光电子器件、光伏器件等中展现出广泛的应用前景。二维材料的激发态动力学过程（例如光激发的界面电荷传输与光激发诱导的相结构转变过程）已经成为凝聚态物理和材料科学领域的研究热点。

本论文中，我们主要研究低维材料光激发诱导的动力学过程。应用密度泛函理论和含时密度泛函理论，我们对二维材料异质结、电荷密度波材料和硼烯进行了系统地研究。本论文主要内容概括如下：

1. 我们研究了二维异质结界面处的光激发载流子的动力学传输过程。运用第一性原理方法，我们探究了 MoS_2/WS_2 、 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 和 $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ 等过渡金属硫族化合物组成的二维异质结材料中光激发载流子的界面电荷传输，能量传输过程。我们发现二维异质结界面的堆叠方式能够有效调控激发态电荷传输过程。我们揭示了 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 异质结界面层间耦合主导的热电子弛豫机制，建立了过渡金属硫化物异质结中层间相互作用与界面电荷传输动力学之间的微观图像。我们还探究了金属纳米颗粒与 MoS_2 界面处表面等离激元型热电子激发的电荷传输过程，并揭示了两种电荷传输机制共存且都快于热电子弛豫过程的物理图像。上述工作对理解实验中观测到的超快光激发过程有重要参考意义。

2. 我们探究了 1T-TaS_2 电荷密度波材料在不同激光强度下电子体系与晶格体系对激光的动力学响应。 1T-TaS_2 是一种广泛研究的电荷密度波材料，它有着奇特的光学响应。基于含时密度泛函理论，我们发现电荷密度波材料中电子-电子关联、电子-声子耦合作用对激光诱导的电荷密度波相转变过程起着重要作用，并观测到光激发诱导产生的晶格集体振荡模式。我们的模拟证明“热电子模型”在描述上述过程中存在缺陷。上述研究对理解电荷密度波材料的形成机制和激发诱导的结构变化具有促进作用。

3. 硼烯是研究低维金属性质的良好平台。最近的实验工作报道了 $\text{Ag}(111)$ 衬底上制备的几种二维硼烯结构。进一步，我们探索了不同硼烯的电子输运性质，发现硼烯的本征电阻率与原子结构，温度和载流子掺杂等因素密切相关。硼烯的

本征电阻率与温度的依赖关系可以较好地由 Bloch–Grüneisen 模型来描述,并呈现出统一的标度率。这些工作为未来硼烯的电子器件研究提供了新的思路。

我们对新型低维纳米材料中激发态性质进行了探索。这些工作为未来低维材料以及范德华异质结材料在新型纳米电子器件、光伏转换、光催化等应用提供了重要的理论参考。

关键词: 二维材料, 界面电荷传输, 激发态动力学, 硼烯, 含时密度泛函理论

Abstract

Interplay among different degrees of freedom (e.g., electrons, phonons and spins, plasmons) is of paramount importance in understanding and optimizing the properties of quantum materials. The isolation or synthesis of two-dimensional (2D) materials such as graphene and transition metal dichalcogenides has opened up new venues for designing novel optoelectrical and photovoltaic devices. Photoexcitation induced dynamics in two-dimensional materials (e.g., interfacial charger transfer and photoinduced phase transition) has been a hot topic in condensed physics and material science.

In this thesis, we focus on the photoexcitation induced processes in low-dimensional materials. The systematic studies on two-dimensional heterostructures, borophene and charge density waves (CDW) materials aim at clarifying the interesting issues of the structural and electronic properties and dynamics upon excitation using density functional theory and time-dependent density functional theory. The main contents of this thesis are listed as below.

1. We demonstrated photoexcitation induced carrier dynamics in low-dimensional materials. Systematical study on the interlayer charge transfer, carrier relaxation and energy transfer in MoS_2/WS_2 , $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ and $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ heterostructures with time-dependent density functional theory methods. Our results established the interlayer stacking as an effective freedom to control ultrafast charge transfer dynamics in 2D heterostructures. In addition, we discovered an interfacial pathway at the $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ interface for the relaxation of photoexcited hot electrons through interlayer hopping, which is significantly faster than intralayer relaxation. This established a microscopic picture between interlayer interactions and charge dynamics. We also studied hot-carrier dynamics at interfaces of semiconductors and plasmonic nanoclusters. It is demonstrated that two different mechanisms can coexist in a nanoparticle-semiconductor hybrid nanomaterial, both leading to faster transfer than carrier

relaxation. These findings are of importance for understanding many experimentally observed photoinduced processes.

2. We studied photoexcitation induced quantum dynamics of charge density wave and the emergence of a collective mode in 1T-TaS₂. As a well-known CDW material, 1T-TaS₂ has been widely studied experimentally thanks to its intriguing photoexcited responses. The photoexcitation induced ultrafast dynamics in 1T-TaS₂ was investigated using time-dependent density functional theory molecular dynamics. We discovered the crucial role of electron-electron correlation and electron-phonon coupling and revealed a novel collective mode induced by photodoping. In addition, our finding validates conventional hot electron model is inadequate to explain photoinduced dynamics. Our results provide a deep insight on coherent electron and lattice quantum dynamics during the formation and excitation of CDW in 1T-TaS₂.

3. Borophenes have emerged as the new platform to explore the properties of 2D metallic materials. Recent experiments show two-dimensional boron sheets grown on Ag(111) substrates. Furthermore, we explored the intrinsic resistivity of borophenes, which is highly dependent on the polymorphs, temperatures and the carrier densities. The temperature-dependent resistivity in borophene is well-described by Bloch–Grüneisen model, and it exhibits a universal scaling behavior. The work opened a new avenue for the electric devices based on borophene.

We explored the excited-state dynamics in the low-dimensional materials. These studies would make a contribution to the future application of low-dimensional materials and van der Waals heterostructures in new optoelectrical, photovoltaic and photocatalysis *etc.*

Key Words: Two-dimensional materials, interfacial charge transfer, excited-state dynamics, borophene, time dependent density functional theory

目 录

摘 要	I
Abstract	III
目 录	V
插图目录	VII
第 1 章 引言	1
1.1 单层二维材料	1
1.1.1. 石墨烯	1
1.1.2. 硼烯	4
1.1.3. 单层过渡金属硫族化合物	7
1.2 二维异质结材料	9
1.3 电荷密度波材料	11
1.4 本论文选题及论文结构	13
第 2 章 理论研究方法	15
2.1 密度泛函理论	15
2.2 含时密度泛函理论	16
2.2.1. Ehrenfest 动力学	16
2.2.2. 基于势能面跃迁的动力学模拟	18
第 3 章 二维异质结界面的超快电荷传输	23
3.1 研究背景	23
3.2 二维异质结中的超快空穴传输	24
3.3 二维异质结中热电子弛豫路径	33
3.4 局域等离激元诱导的热电子传输	38
3.5 小结	46
第 4 章 电荷密度波材料中激光诱导的动力学	47
4.1 研究背景	47

4.2	1T-TaS ₂ 电荷密度波的热致相变	48
4.3	激光照射下 1T-TaS ₂ 电荷密度波的响应	49
4.4	相变的物理图像.....	54
4.5	小结.....	59
第 5 章	硼烯的本征电阻率性质研究.....	61
5.1	研究背景.....	61
5.2	硼烯的实验生长与合成.....	62
5.3	硼烯的本征电阻率.....	64
5.4	小结.....	70
第 6 章	总结与展望.....	73
参考文献		75
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果		97
致 谢		103

图表目录

图 1.1 石墨烯与其他碳纳米材料的关系[20]。	2
图 1.2 不同种类的二维材料汇总[26]。	2
图 1.3 不同二维材料的电子结构与光学响应范围对比[53]。	3
图 1.4 理论预测的硼烯结构, 具体分类标准请参考正文[60]。	4
图 1.5 硼烯结构的实验生长与表征[75]。	5
图 1.6 实验制备的三种硼烯对比。(a-d) 为三种硼烯的扫描隧道电子显微镜 图。(e) 为三中硼烯的原子结构示意图[74]。	6
图 1.7 狄拉克锥结构与对应原子晶格示意图。(a) 为六角蜂窝状石墨烯结构 中的狄拉克锥电子结构示意图, (b-c) 是 β_{12} 硼烯晶格中不同子晶格产 生的狄拉克锥结构[71]。	6
图 1.8 二维单层过渡金属硫族化合物 (a)。相同的元素配比下存在不同的晶 体结构, 垂直方向上 (b) 呈现 AbA 堆叠的 H 构型与 (c) 呈现 AbC 堆 叠的 T 构型[77]。	7
图 1.9 不同金属硫族化合物单层能级排布示意图[47]。	8
图 1.10 二维异质结模型, 把二维晶体材料看作积木的组成单元, 不同的堆 叠可以得到性质各异的结构[26]。	9
图 1.11 实验首次发现二维异质结中的超快电荷传输过程[82]。	10
图 1.12 WeS_2/WS_2 异质结中的摩尔条纹[83]。	11
图 1.13 1T-TaS ₂ 体相在低温下电荷密度波态 (a) 及其电子结构 (b) [88]。	11
图 1.14 不同温度和压强下 1T-TaS ₂ 的相图[99]。	13
图 2.1 基于含时密度泛函理论的第一性原理软件包(TDAP)[117]。	18
图 2.2 基于势能面跃迁的动力学图例[135]。	19
图 3.1 二维异质结中的超快电荷传输过程示意图。	23
图 3.2 MoS_2/WS_2 异质结晶体结构和电子性质。(a) MoS_2/WS_2 异质结原子结 构。(b) MoS_2/WS_2 异质结的态密度。	24
图 3.3 MoS_2/WS_2 异质结不同的层间堆叠方式和对应的能带结构。	25

图 3.4 在 MoS_2/WS_2 异质结 $\text{AB}_1\text{-2H}$ 堆叠中的超快空穴传输。(a) MoS_2/WS_2 异质结 $\text{AB}_1\text{-2H}$ 堆叠的能带结构。(b) 光激发后不同的电子态能量随时间的演化。其中橙色和暗黄色的曲线分别指光激发的空穴和电子态。(c) 光激发的空穴和电子从 MoS_2 传输到 WS_2 的比例。(d-f) 空穴在不同时刻的空间分布。.....	26
图 3.5 不同堆叠 MoS_2/WS_2 异质结的光激发空穴传输曲线。图中分别标出标出了两层二维材料的原子结构, 层间间距和不同时刻 WS_2 单层中激发电荷量空穴传输寿命是通过指数拟合得到 (橙色实线)。.....	28
图 3.6 不同 MoS_2/WS_2 异质结特定态间耦合强度决定的电荷传输规律。..	30
图 3.7 实验测得的不同堆叠模式的 MoS_2/WS_2 异质结中的超快空穴传输。.....	31
图 3.8 原子分辨的 MoS_2/WS_2 层的 STEM 扫描图与对应的原子结构模型示意图。.....	32
图 3.9 理论模拟的不同堆叠模式的 MoS_2/WS_2 异质结中超快电荷传输过程。(a-b) AA 和 AB 堆叠模式中的过渡区域原子结构, 分别标为 AA'和 AB'。(c) 层间有 38° 转角的的双层堆叠模式。(d-f) 对应的空穴传输过程与寿命。(g) 三种堆叠模式的异质结中空穴传输寿命示意图。.....	32
图 3.10 双层异质结的原子结构 (a) 和电子结构和相应的分波态密度 (b)。.....	33
图 3.11 界面光生载流子的动力学过程, (a) 为实空间示意图, (b) 为能量空间示意图。.....	34
图 3.12 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 异质结界面的光生载流子动力学过程。.....	35
图 3.13 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 异质结界面的载流子动力学过程 (a-b) 与电子-声子耦合效应 (c-d)。.....	36
图 3.14 基于热电子新弛豫路径的器件概念设计。.....	38
图 3.15 MoS_2 与金纳米棒界面处, 光激发载流子的不同过程[180]。.....	39
图 3.16 二氧化钛-金纳米颗粒界面处, 光激发载流子的不同过程[146]。..	39
图 3.17 半导体-金属纳米粒子界面处, 光激发载流子的不同过程。.....	40
图 3.18 半导体-金属纳米粒子体系界面的原子结构和电子结构。.....	41

图 3.19 Au ₅₅ /MoS ₂ 体系中等离激元型激发电荷密度分布图。	42
图 3.20 Au ₅₅ /MoS ₂ 体系中不同激发的电荷密度分布图对比。	43
图 3.21 Au ₅₅ /MoS ₂ 和 Ag ₅₅ /MoS ₂ 界面体系中光激发等离激元型热电子的动力学过程。	44
图 3.22 Au ₅₅ /MoS ₂ 和 Ag ₅₅ /MoS ₂ 界面体系中光激发等离激元型热电子的动力学过程中的电声耦合相互作用。	45
图 3.23 不同晶胞模型下的电荷密度和动力学过程。	45
图 4.1 体相 1T-TaS ₂ 电荷密度波的原子结构和热致相变过程。	48
图 4.2 1T-TaS ₂ 在激光照射下的载流子激发研究。	50
图 4.3 1T-TaS ₂ 中电荷密度波相的面内态密度与两种激发方式对应的占据态变换。	51
图 4.4 不同强度的激光下, 1T-TaS ₂ 中电荷密度波相的结构动力学。(a) 电荷密度波相在不同时刻的原子结构。(b) 位移均方根随时间的演化。(c) 晶格温度随时间的变化。	52
图 4.5 激光强度为 $\eta = 3.20\%$ 时, 1T-TaS ₂ 中 CDW 相的结构动力学。	53
图 4.6 模拟的 X 射线衍射强度与实验数据对照。(a) $\eta = 1.92\%$ 激光强度下模拟的 X 射线衍射强度随时间的变化。(b) 实验中观测测到的衍射强度 [197]。	54
图 4.7 体相 1T-TaS ₂ 三个相的晶体结构和电子性质。(a) 三种结构的对比。(b) 相应的电子衍射图。(c) 钽原子间距的分布图。(d) 对应的二维平面内的态密度。	55
图 4.8 1T-TaS ₂ 体相三种相 (T, C 和 M 相) 的光学吸收谱对比。	56
图 4.9 不同激光强度下, 1T-TaS ₂ 的 CDW 相的电子轨道随时间的演化。	56
图 4.10 单层和体相 1T-TaS ₂ 自旋分辨的能带结构。第一行表示单层 1T-TaS ₂ 的能带图。第二行表示体相 1T-TaS ₂ 的能带图。Hubbard U 分别设置为 0, 1 和 2.27 eV。	57
图 4.11 体相 1T-TaS ₂ 不同温度 (a) 和激光强度 (b) 下的简单相图。	58
图 4.12 不同电子温度激发条件下, 1T-TaS ₂ 的结构演化动力学过程 (a-b) 与对应轨道能级 (c-d)。	59

图 5.1 普通三维金属与石墨烯在不同温度下输运性质的变化[204]。	61
图 5.2 Ag(111)衬底上硼烯的生长与表征[76]。	63
图 5.3 S1 和 S2 的两个硼烯相的结构模型[76]。	64
图 5.4 三种硼烯相的原子结构与本征电阻率随温度变化的曲线。(a-c) 为原子结构。(d-f) 为线性坐标系中的结果。(g-i) 为对数坐标系中的结果。	65
图 5.5 三种硼烯相的本征电阻率与不同声子的贡献。	66
图 5.6 β_{12} 硼烯电阻率与电荷掺杂浓度的关系($n = \pm 2.0 \times 10^{14}$ 和 $n = \pm 3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)。(a) 与 (b) 分别为为线性和为对数坐标系。实线是计算模拟的数据, 虚线是拟合的曲线。	67
图 5.7 不同掺杂条件下 β_{12} 相硼烯费米面。载流子掺杂浓度明显改变时, 硼烯的费米面大小和形状变化不大。	68
图 5.8 (a-c) β_{12} 硼烯在不同空穴掺杂浓度下的能带结构, (d-f) 声子谱, (g-i) 谱函数 $\alpha^2F(\omega)$ 和 Eliashberg 输运谱函 $\alpha_{tr}^2F(\omega)$ 。	69

表格

表 3.1 MoS ₂ /WS ₂ 异质结中不同堆叠方式的性质总结。	29
--	----

第1章 引言

物质是由原子核与电子的相互吸引作用形成的。电子不仅起着“胶水”的作用，把材料中的原子核紧紧地绑住，而且激发态的电子决定着物质的电学、光学、磁学等性质。根据维度或尺寸，材料可以分为原子、分子、团簇、纳米管/纳米线、二维层状材料、三维晶体材料等。它们通过不同形式的组合构造了我们这个丰富多彩的世界。

材料的性质可以简单地分成两类。第一类是基态性质，包含物质的结合能或形成能、平衡态晶体结构、基态电荷密度、介电系数、磁序、费米面性质、绝热近似下的原子核振动性质等。第二类是激发态性质，包含材料的光学响应性质、电子输运性质、热传输性质、光激发诱导的电荷传输、光催化、激光照射引发的相结构转变等。第一性原理计算是探索不同维度材料基态性质和激发态性质的一个有效手段。本章中，我们将介绍本论文的研究背景，并着重介绍最近实验和理论上广泛研究的几类二维材料与异质结材料。

1.1 单层二维材料

1.1.1. 石墨烯

2004 年，英国曼彻斯特大学的 Geim 和 Novoselov 等成功地从石墨中剥离出石墨烯（Graphene），证明单原子厚度的薄膜可以稳定地存在[1, 2]。这项开创性的工作让他们一起摘得 2010 年度的诺贝尔物理学奖。

石墨烯是一种神奇的材料[1-17]。它是碳原子以 sp^2 杂化方式组成的蜂窝状六角平面薄膜。石墨烯结构非常稳定，只有一个碳原子的厚度，因此石墨烯是世界上最薄的材料。光学性质上，石墨烯几乎完全透明，大约只能吸收 2.3% 的可见光。电子输运性质方面，石墨烯是目前世界上电阻率最小的材料。室温下石墨烯的电阻率约为 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，比金属银的导电性质还要优异[18, 19]。

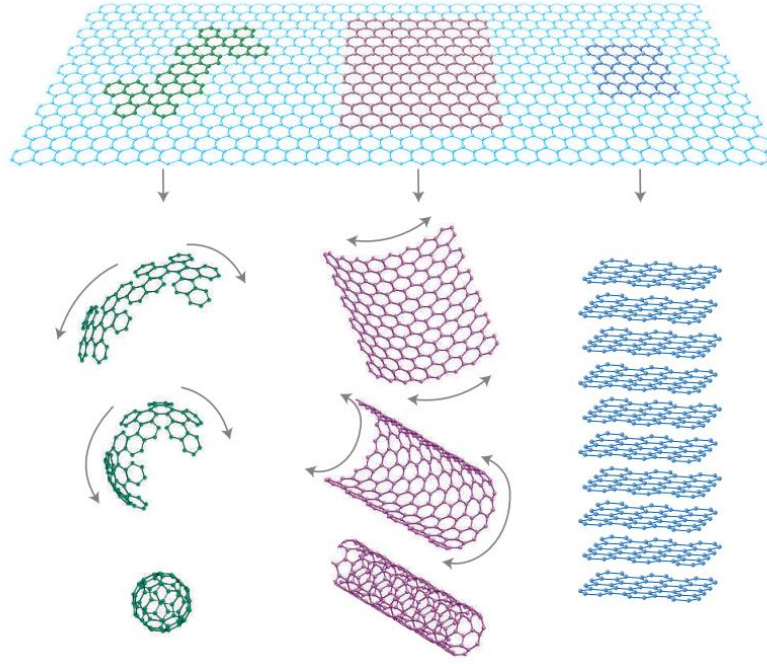


图 1.1 石墨烯与其他碳纳米材料的关系[20]。

Figure 1.1 Graphene and other carbon based materials[20].

如图 1.1 所示，石墨烯与其他碳纳米材料有着紧密的关系。通过垂直方向地堆叠石墨烯，我们可以形成石墨。沿不同二维边界卷曲，石墨烯纳米带（Nanoribbon）可以形成不同的一维碳纳米管（Carbon nanotube）[20]。石墨烯的电子结构也很奇特，完美的石墨烯是一种半金属或零带隙的半导体。在费米能级处，能量与动量呈现出线性关系（费米速度高达 $\sim 10^6$ m/s），这导致载流子（电子和空穴）有效质量为零。因此，石墨烯适合用在超薄的电子元器件，透明触控板，新型薄膜太阳能电池和超级电容器中[2, 21-25]。

Graphene family	Graphene	hBN ‘white graphene’	BCN	Fluorographene	Graphene oxide
2D chalcogenides	MoS ₂ , WS ₂ , MoSe ₂ , WSe ₂		Semiconducting dichalcogenides: MoTe ₂ , WTe ₂ , ZrS ₃ , ZrSe ₂ and so on	Metallic dichalcogenides: NbSe ₂ , NbS ₂ , TaS ₂ , TiS ₂ , NiSe ₂ and so on	
				Layered semiconductors: GaSe, GaTe, InSe, Bi ₂ Se ₃ and so on	
2D oxides	Micas, BSCCO	MoO ₃ , WO ₃	Perovskite-type: LaNb ₂ O ₇ , (Ca,Sr) ₂ Nb ₂ O ₁₀ , Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , Ca ₂ Ta ₂ TiO ₁₀ and so on		Hydroxides: Ni(OH) ₂ , Eu(OH) ₂ and so on
	Layered Cu oxides	TiO ₂ , MnO ₂ , V ₂ O ₅ , TaO ₃ , RuO ₂ and so on			Others

图 1.2 不同种类的二维材料汇总[26]。

Figure 1.2 Schematics illustration of different two-dimensional materials[26].

自从石墨烯在实验室中被成功分离出来,二维材料已经成长为一个庞大的家族(图 1.2)。其中包含石墨烯衍生物、二维硫族化合物、二维氧化物等。这个家族代表性的成员有类石墨烯结构六方氮化硼(*h*-BN, Hexagonal boron nitride) [27-30]、硅烯(Silicene) [31-35]、锗烯(Germanene) [36-39]、锡烯(Stanene) [40]、黑磷(Black phosphorus) [41, 42]和单层过渡金属硫族化合物(Transition metal dichalcogenide monolayers, TMDs) [26, 43-57]等。

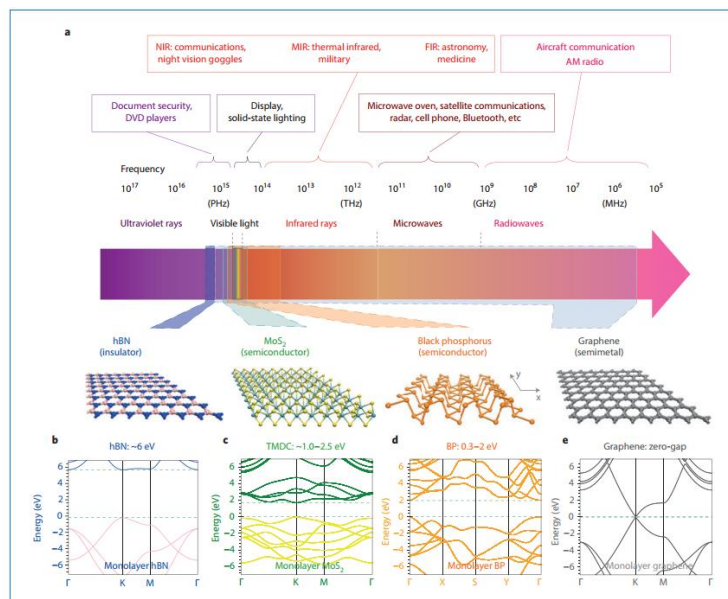


图 1.3 不同二维材料的电子结构与光学响应范围对比[53]。

Figure 1.3 Two-dimensional materials with different electronic structures and optical responses[53].

这其中,类石墨烯二维材料电子性质非常丰富[53],它们有的为宽禁带半导体(如六方氮化硼),有的呈现出本征金属性质(如硼烯材料),还有的是呈现出半导体材料(如单层 H 相 MoS_2 和 WS_2 等)。如图 1.3 所示,这些二维材料有着截然不同的光响应范围。

由于存在无带隙的半金属电子结构,石墨烯能够吸收不同频率的光波,频段从微波(波长在 1 mm 至 1 m 范围)覆盖到紫外线(波长在 10 nm 至 400 nm 范围)。这使得石墨烯能够在宽频率光探测,调控等应用中有非常好的前景。

不同于石墨烯,六方氮化硼的电子能带结构呈现出 6 eV 的禁带宽度。因此,六方氮化硼可以用作介电层材料。以 MoS_2 单层结构为代表的过渡金属硫族化合物为直接带隙半导体,在发光器件中有更广泛的用途[53]。图 1.3 还展示了二维

黑磷材料。三维体相的黑磷是一个直接带隙半导体，第一性原理计算得到的禁带宽度为 0.3 eV 。随着黑磷层数逐渐减少，黑磷的禁带宽度会逐渐增大，而单层黑磷的带隙约为 1.0 eV 。

二维材料有着丰富多彩的性质，这给未来纳米电子器件的应用提供了多样的选择。科学工作者还是在努力地寻找其他的二维材料，试图揭示其不同的物理与化学性质及未来的应用潜力。

1.1.2. 硼烯

虽然二维材料的种类已经非常繁多，但是单元素构成的二维材料的种类却很屈指可数，仅包括石墨烯、硅烯、锗烯、锡烯、黑磷等[58]。硼元素，在元素周期表中，与碳元素近邻。很多理论工作预测硼元素也能组成稳定的二维构型[58-73]。石墨烯中的碳原子之间能够通过 sp^2 杂化方式形成稳定的平面结构。硼原子比碳原子核外电子数量少一个，导致其成键方式更加复杂多样。理论工作者已经预测出很多稳定的硼元素组成的二维层状同素异形体[58-73]。

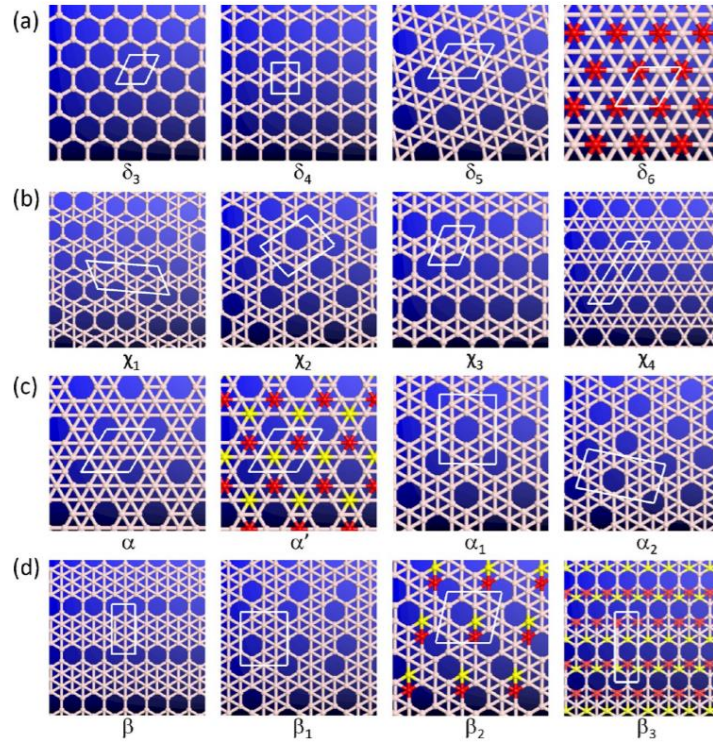


图 1.4 理论预测的硼烯结构，具体分类标准请参考正文[60]。

Figure 1.4 Two-dimensional boron sheets predicted in thermotical simulations, see main text for more details[60].

根据硼原子成键数量（Coordination number, CN）的不同[60], 硼烯可以分为 δ 硼、 α 硼、 β 硼和 χ 硼等（图 1.4）。其中, δ 相硼烯是代表硼原子成键数只有一种的二维硼结构。 α 硼烯指的是成键数为 5, 6 的两类硼原子共存的硼烯结构, 即 $CN=5, 6$ 。 β 硼烯对应着 $CN=4, 5, 6$; χ 硼烯对应着 $CN=4, 5$ 。依据相对能量, 相同 CN 数还存在着很多不同的硼烯同素异形体, 比如图 1.4 中展示的 β 、 β_1 、 β_2 相。

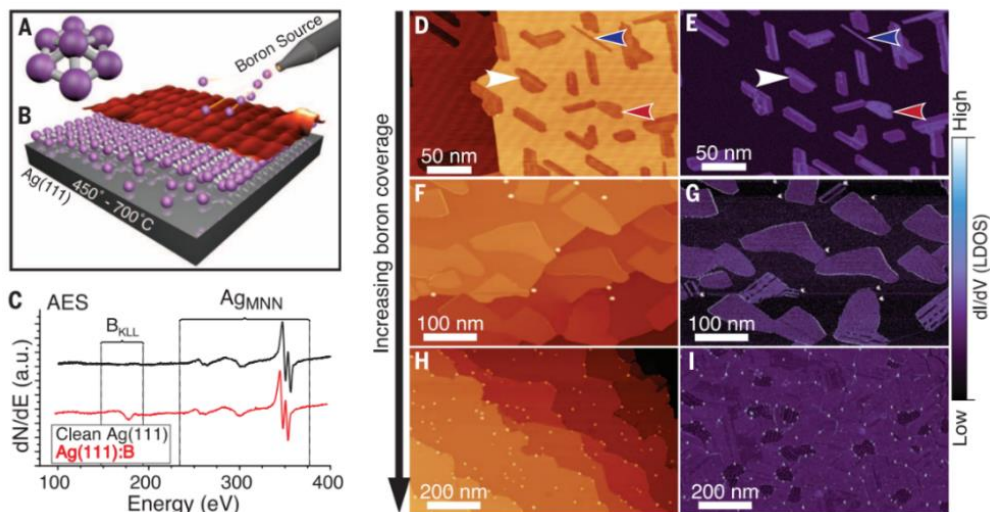


图 1.5 硼烯结构的实验生长与表征[75]。

Figure 1.5 Growth and atomic-scale characterization of borophene sheets[75].

最近, 实验工作者已经成功地在金属衬底 (Ag, Au 和 Cu 等) 上制备了不同的硼烯结构[72, 74-76]。2015 年, Mannix 等首先报道 Ag 衬底上制备出的几种二维硼结构, 并把它们命名为“硼烯 (Borophene)”[75]。如图 1.5 所示, 不同于石墨烯的结构, 他们制备的硼烯呈现三角状, 相当于石墨烯蜂窝状结构中所有的六角环中心的位置也填充上硼原子。三角状硼烯垂直方向上不是完美的平整结构, 而是呈现出周期的高低起伏结构[75]。

几乎同时, 中国科学院物理研究所吴克辉研究员课题组也在金属银衬底上利用分子束外延的方式制备出来两种不同的硼烯结构 (β_{12} 相与 χ_3 相, 如图 1.6 所示) [76]。这两种结构与三角状硼烯的区别在于: 它们在六角环中心位置存在着不同周期和密度的空位, 并且保持着与石墨烯类似的二维平整结构。我们会在后面详细对比这几种硼烯在结构与电子性质上的区别。

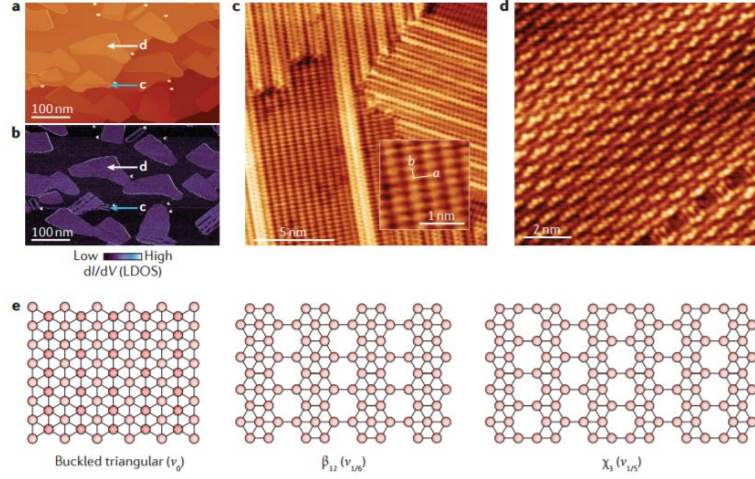


图 1.6 实验制备的三种硼烯对比。(a-d) 为三种硼烯的扫描隧道电子显微镜图。(e) 为三中硼烯的原子结构示意图[74]。

Figure 1.6 Three phases of borophene realized in experiments. (a-d) STM images of the experimental observed borophene phases. (e) The atomic structures of the three phases[74].

石墨烯有着优良电子输运性质和拓扑电子结构,这促使我们思考硼烯结构会不会有类似的优异性质。如图 1.7 所示, Feng 等结合光电子能谱实验 (Photoemission spectroscopy) 与理论方法,研究了 β_{12} 硼烯中的狄拉克费米子 (Dirac Fermions) 性质[71]。他们不仅证明 β_{12} 硼烯的本征金属性质,还揭示了在非六角蜂窝状晶体结构中也可能存在着狄拉克锥 (Dirac cone) 电子结构。

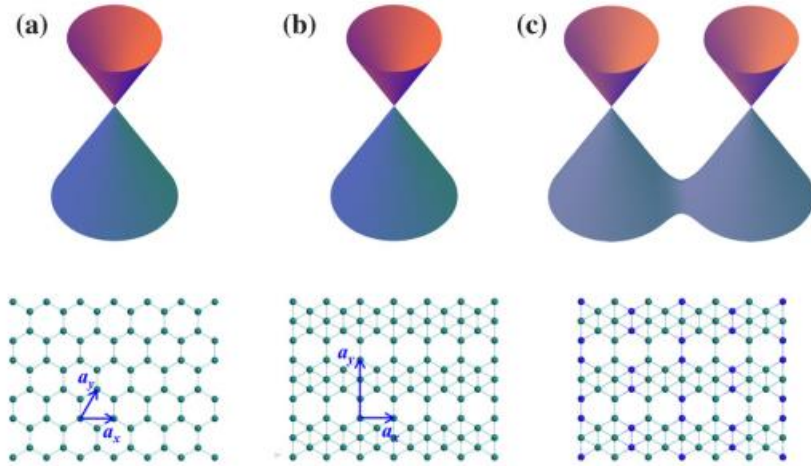


图 1.7 狄拉克锥结构与对应原子晶格示意图。(a) 为六角蜂窝状石墨烯结构中的狄拉克锥电子结构示意图。(b-c) 是 β_{12} 硼烯晶格中不同子晶格产生的狄拉克锥结构[71]。

Figure 1.7 Schematic drawing of the Dirac cones and lattices. (a) Dirac cone structure in honeycomb lattice structure and in (b-c) β_{12} borophene with sublattices[71].

实验中最新制备出来的硼烯材料蕴含着丰富的物理性质。然而，很多基础问题仍然需要理论与实验工作者进一步的努力。第一，硼烯有大量同素异形体，如何才能控制其生长动力学，得到纯净的硼烯相。第二，金属性质的硼烯会不会像石墨烯一样有着优异的电子输运与热导性质，其输运性质与温度，原子构型的微观联系。上述疑问都是促使我们进一步研究硼烯结构性质，电子性质以及化学稳定性质的动力。

1.1.3. 单层过渡金属硫族化合物

二维过渡金属硫化物材料的化学式简写为 MX_2 ，其中 $M=Mo, W$ 等， $X=S, Se, Te$ 等，例如二硫化钼 (MoS_2)、二硫化钨 (WS_2)、二硒化钼 ($MoSe_2$)、二硒化钨 (WSe_2) 等[77]。

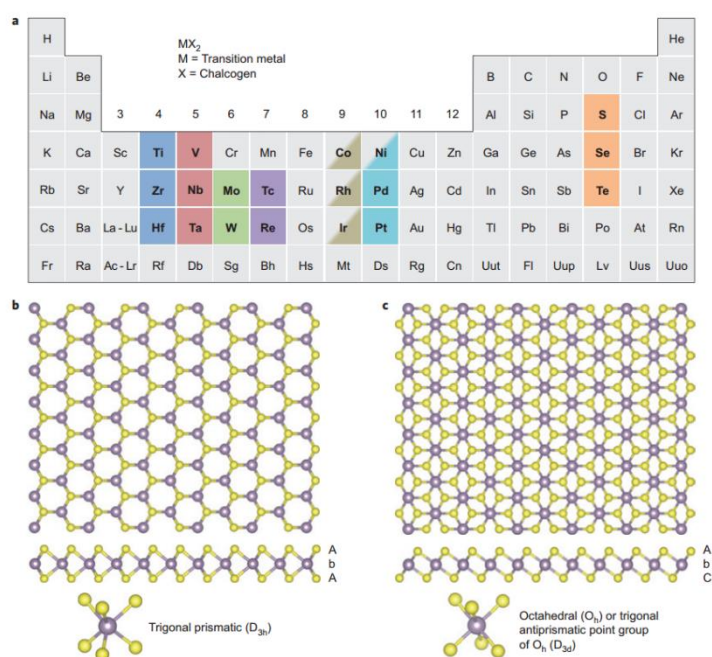


图 1.8 二维单层过渡金属硫族化合物 (a)。相同的元素配比下存在不同的晶体结构，垂直方向上 (b) 呈现 AbA 堆叠的 H 构型与 (c) 呈现 AbC 堆叠的 T 构型[77]。

Figure 1.8 T Two-dimensional transition metal dichalcogenides (TMDs) with H (b) and T (c) configurations, respectively[77].

二维单层过渡金属硫族化合物在整个二维材料家族中有着非常重要的地位[26, 46, 48, 55, 77-83]。不同的过渡金属硫族化合物有着接近的晶格参数和晶格对称性 (图 1.8 所示)，例如单层 H 相 MoS_2 和 WS_2 晶格常数 (Lattice constant) 都

约为 3.18 Å。但是不同的二维单层过渡金属硫族化合物在能带，光吸收和自旋轨道相互作用等性质上有着明显的不同。以研究最广泛的 MoS₂ 为例（如图 1.8），层内 AbA 堆叠的 H 型 MoS₂ 能带结构上表现为半导体性质，而层内 AbC 堆叠的 T 型 MoS₂ 呈现出金属性质[77]。

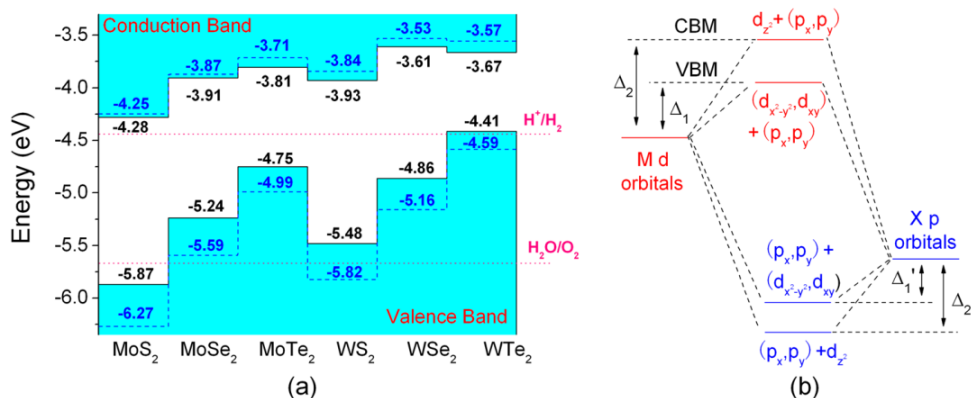


图 1.9 不同金属硫族化合物单层能级排布示意图[47]。

Figure 1.9 Calculated band alignments for MX₂ monolayers[47].

图 1.9 给出了基于密度泛函理论得到的不同金属硫族化合物单层能级排布。以 MoS₂ 和 MoSe₂ 为例，单层 MoS₂ 的导带底（Conduction band minimum, CBM）能级为 -4.28 eV[47]，价带顶（Valence band maximum, VBM）的能级为 -5.87 eV。单层 MoSe₂ 导带底和价带顶能级分别是 -3.91 eV 和 -5.24 eV。因此，单层 MoSe₂ 的价带顶和导带底都要高于 MoS₂ 的相应能级。

我们简单总结不同过渡金属六族化合物单层中价带和导带能级排布的规律[47]。第一，随着硫族元素原子序数（Atomic number）的增加（从 S, Se 到 Te），导带底和价带顶的能级能量都会增高。几种材料的价带顶能级差要大于导带底的能级差，比如 MoSe₂ 的价带顶能级比 MoS₂ 的价带顶能级高 0.63 eV，而导带底的能级相应的能级差为 0.37 eV。第二，对于同一种的硫族元素（X=S, Se, Te），WX₂ 的价带顶和导带底能量都要高于 MoX₂ 对应能级。

因此，很多过渡金属硫族化合物的异质结（例如 MoS₂/WS₂, MoS₂/MoSe₂, MoS₂/WSe₂ 等）能够形成第 II 类半导体能带排布。在第 II 类半导体异质结中，一个组成单元的价带顶和导带底比另一个组成单元能量都要高。这种能带结构有利于光激发形成的电子-空穴对的空间有效分离，在光电子探测，光伏电池和光催化等应用中有光明的应用前景[26, 55, 78-83]。

1.2 二维异质结材料

在过去的几年，科研人员不仅致力于寻找更多的二维材料，还把目光投向一个新的领域——范德华异质结材料（Van der Waals heterostructure）。

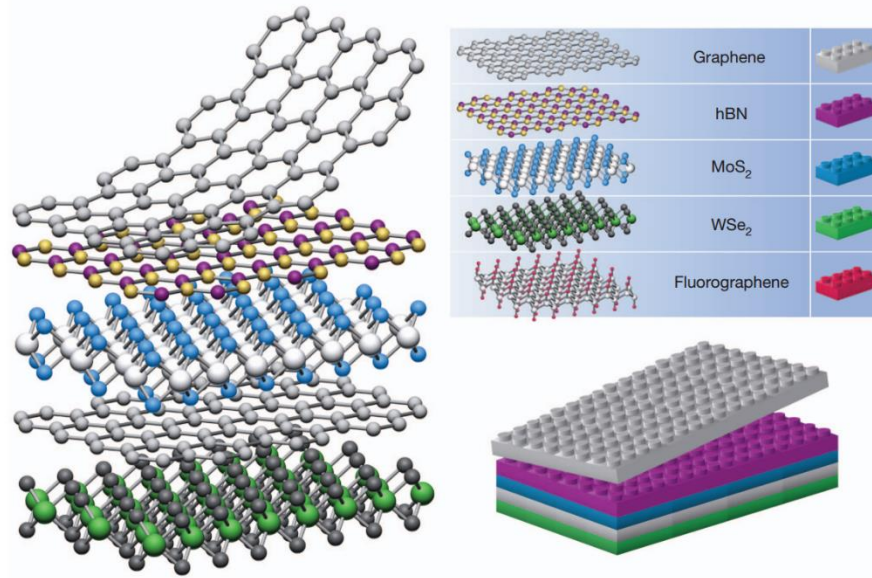


图 1.10 二维异质结模型，把二维晶体材料看作积木的组成单元，不同的堆叠可以得到性质各异的结构[26]。

Figure 1.10 Two-dimensional heterostructures based on different two-dimensional layers[26].

传统异质结中，界面处的两种组成单元是以化学键的强相互作用绑定在一起，因此界面的微观结构是决定其性质的重要因素。研究人员基本的想法是把不同的二维材料堆叠在一起，进而得到带有不同排列顺序的纳米材料（图 1.10）。这个过程类似于搭积木，虽然积木的组成模块种类有限，但按照不同的次序与不同的数量搭起来的结构可以千差万别，形状各异。这种异质结材料中，单层二维材料内部是由强化学键绑定，而层与层之间的相互作用相对较弱的范德华力（Van der Waals forces）相互吸引，因此它们被称为范德华异质结。二维异质结为研究新的电子性质和器件提供极好的平台[26]。

如图 1.11 所示，加州大学伯克利分校王枫教授课题组第一次通过时间分辨泵浦探测系统观测到 MoS_2/WS_2 异质结激发的空穴态可以从 MoS_2 层传到 WS_2 层，传输时间大约是 50 fs [82]。

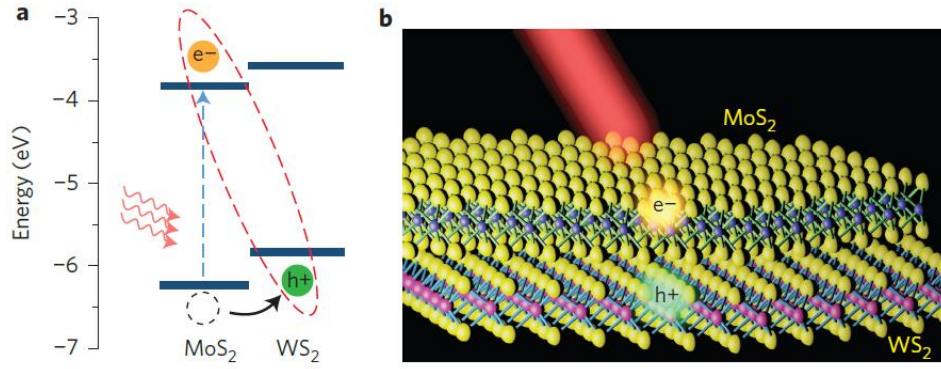


图 1.11 实验首次发现二维异质结中的超快电荷传输过程[82]。

Figure 1.11 Experimentally observed ultrafast charge transfer in two-dimensional heterostructures[82].

二维异质结界面处不存在化学键, 激发的载流子能在如此超快的时间尺度内发生空间转移, 是非常新奇的物理现象。激发态的载流子界面传输会受到很多因素的影响, 这其中有较多的疑问亟需解释。一方面, MoS₂ 单层内光激发的空穴态为什么不会在本层内与激发电子态发生复合。另一方面, 激发态的载流子会与声子发生有效散射, 进而将能量传递给晶格振动, 在激发的空穴界面传输过程中声子振动起到什么样的作用。上述问题需要我们定量地分析对比不同动力学过程的时间尺度, 进而从微观角度理解背后的物理图像。

最近, Jin 等[83]报道了二维 WSe₂/WS₂ 双层结构中出现的莫尔超晶格激子态 (Moiré excitons)。如图 1.12 所示, 他们发现在 WSe₂ 与 MoS₂ 相对转角接近零的情况下, 双层异质结的吸收光谱会发生明显地变化。MoSe₂ 中的原始激子共振态会在摩尔超晶格的作用下劈裂成多个激子共振峰。而这些激子共振态表现出与单层 WSe₂ 和大转角异质结完全不同的栅极电压依赖性[83]。

然而, 我们要想清楚理解这些新奇物理现象背后的微观机制, 可能需要更加精确的模型, 考虑更加精确的电子-电子关联作用, 电子-声子耦合作用, 自由电子-激子相互转化等复杂的粒子相互作用。另外, 摩尔超晶格中大尺寸范围内原子结构的弛豫, 应力应变和界面电子态的杂化作用也可能在这种超晶格激子态的形成中起着不可忽视的作用。

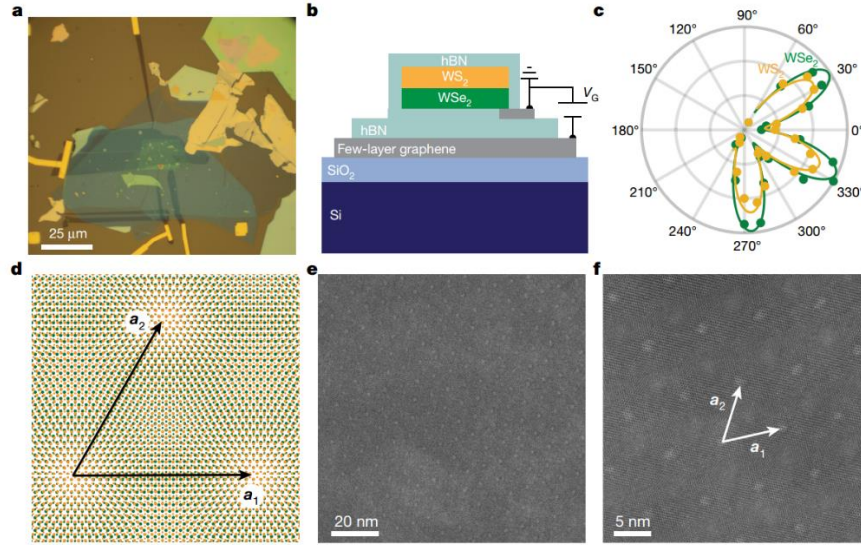


图 1.12 WSe_2/WS_2 异质结中的摩尔条纹[83]。

Figure 1.12 Moiré superlattice in a WSe_2/WS_2 heterostructure with a twist angle close to zero[83].

1.3 电荷密度波材料

电荷密度波 (Charge density wave, CDW)，代表晶体中出现的电荷密度周期性波动，并伴随着结构上的周期性相变和金属-绝缘体转变。在固体材料中，电荷密度波是被广泛研究的集体凝聚现象[84-90]。

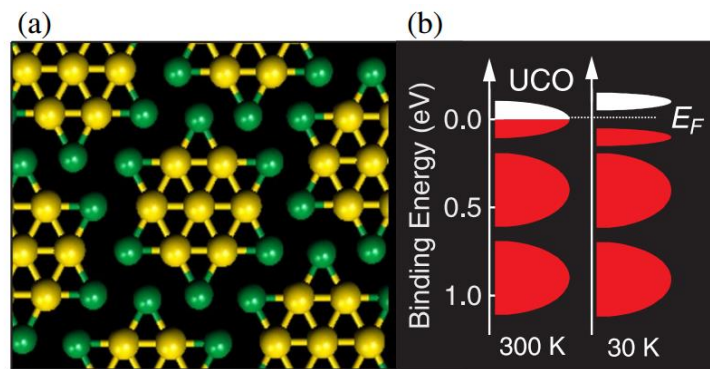


图 1.13 1T-TaS₂ 体相在低温下电荷密度波态 (a) 及其电子结构 (b) [88]。

Figure 1.13 The structure (a) and electronic properties (b) of 1T-TaS₂ at low temperatures[88].

过渡金属硫族化合物，如 1T-TaS₂, 1T-TiSe₂ 和 2H-NbSe₂ 等，蕴含着丰富的

准二维电荷密度波态 (Charge density wave state, CDW state) [84-91]。它们电荷密度波的形成原因却不相同[91]。科学界一般认为 1T-TaS₂ 中的电荷密度波起源于费米面嵌套 (Fermi surface nesting) 和电声耦合相互作用 (Electron-phonon coupling)，而 1T-TiSe₂ 中电荷密度波相一般认为起源于激子凝聚 (Exciton condensation) [91-93]。

以层状 1T-TaS₂ 材料为例，我们简单介绍电荷密度波材料不同温度下的相转变性质[86, 88-90, 94-109]。层状 1T-TaS₂ 在高温下 (350 K 以上) 呈现出与 1T-MoS₂ 类似的晶体结构和金属性质，它的原胞晶格常数是 3.36 Å。这种结构就是非公度电荷密度波相 (ICCDW, Incommensurate charge density wave state)。当温度从 350 K 降低时，1T-TaS₂ 材料会发生相变，从非公度电荷密度波相态转换为准公度电荷密度波相 (NCCDW, Nearly commensurate charge density wave state)。准公度电荷密度波相是一类非公度电荷密度波相和电荷密度波共存的状态[90]。

当温度低于 180 K 时，1T-TaS₂ 会发生完全地周期性结构调制，相较于非公度电荷密度波相呈现出更大的晶格周期 (在二维平面上产生 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 的新周期，晶格参数为 12.1 Å，相对于原来的晶格基矢发生 13.9° 的扭转)。这个新相呈现出紧密排列的明显的六角星结构 (图 1.13)，被称为“大卫之星”[88]。每个“大卫之星”结构包含 13 个钽原子，“大卫之星”外围和内环各有六个钽原子，六元环中心位置还有一个钽原子。外围原子向内层原子有明显的晶格扭曲和电荷转移，进而形成电荷密度的周期性调制。这个低温相称为公度电荷密度相，简称电荷密度相 (CDW 相或 CCDW 相, Commensurate charge density wave state)。

如图 1.14 所示，在特定的压强下 1T-TaS₂ 还会出现超导相[99]，超导的临界温度约为 5 K。关于低温电荷密度相以及超导相的形成原因，科学界已经争议了几十年[88, 90, 99, 101]。一般认为电荷密度波相起源于费米面嵌套与电声耦合的共同作用。1T-TaS₂ 的电荷密度相呈现出 Mott 绝缘体的电子性质，这表明电子与电子的强关联作用在电荷密度相的形成中起着重要的作用[90, 99-104, 111]。为了解释实验观测到的量子现象，我们需要从最基本的粒子-粒子 (准粒子-准粒子) 相互作用角度来探究宏观现象背后的物理本质。

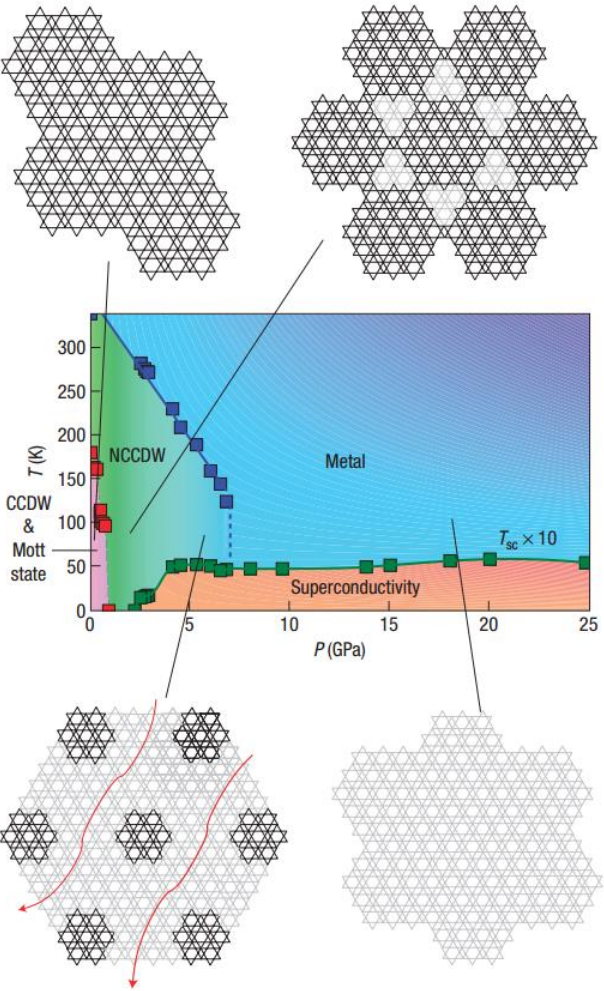


图 1.14 不同温度和压强下 1T-TaS₂ 的相图[99]。

Figure 1.14 The temperature–pressure phase diagram of 1T-TaS₂ [99].

1.4 本论文选题及论文结构

二维材料有丰富的电子性质与光明的应用前景，已经成为纳米科学与凝聚态物理的研究热点。虽然越来越多的二维材料已经在实验室被制备出来，但是它们的物理、化学性质还存在着许多的未解之谜。不仅如此，二维材料垂直堆叠极大地丰富了二维材料家族，也产生了更多值得深入探讨的科研问题。如上所述，二维异质结与硼烯材料中很多的研究课题尚处在初级的阶段。二维材料及其范德华异质结的激发态性质，特别是光激发诱导的动力学过程更是需要理论和实验工作者持续不断的努力。我们希望通过不同的理论模拟手段，紧密与实验探测结合，对二维材料及其范德华异质结领域的问题进行系统深入地探究。

本论文的主要内容包括以下几个部分:

第 1 章: 简要介绍石墨烯, 硼烯, 过渡金属硫族化合物及其异质结的研究背景。

第 2 章: 简要介绍本论文相关的理论研究方法。

第 3 章: 介绍二维异质结界面的超快电荷传输与路径。

第 4 章: 介绍电荷密度材料中激光诱导的动力学。

第 5 章: 介绍硼烯的晶体结构与本征电阻率性质研究。

第 6 章: 对本论文工作进行总结, 并对未来的研究课题做出展望。

第2章 理论研究方法

2.1 密度泛函理论

密度泛函理论是分析物质（包含分子，团簇，界面和体相材料等）电学，光学，力学，声学，磁性等性质用的方法，这一章我们将简要介绍其理论背景。

现代密度泛函理论起源于 Hohenberg 和 Kohn 在 1964 年的一篇著名文章 [112]。文章指出量子多体体系的基态电荷密度可以被看作是一个基本的物理变量。换言之，体系所有的性质都基态电荷密度的函数。在非均匀电子气的理论基础上 Hohenberg 和 Kohn 证明了密度泛函理论的两个定理。

定理一：对于一个处在外势 $V(\mathbf{r})$ 中的相互作用电子体系，其所有的基态性质都由基态的电荷密度唯一决定。即电荷密度是体系的基本变量，体系所有的基态性质都是电荷密度的泛函。

定理二：体系的基态能量是以电荷密度为变量，对体系总能量变分得到的最小值。

由此，物理体系的总能量可以写成：

$$E_{\text{total}}(\mathbf{n}) = T(\mathbf{n}) + U(\mathbf{n}) + E_{\text{xc}}(\mathbf{n}) \quad (2.1)$$

上式中， $T(\mathbf{n})$ 是相互作用粒子的总动能， $U(\mathbf{n})$ 是库仑能， $E_{\text{xc}}(\mathbf{n})$ 包含多体相互作用的交换-关联能， $\mathbf{n}$ 是体系的电荷密度。

经过一系列的推导，我们可以得到一个本征方程：

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{KS}}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

上式左侧第一项为动能项，第二项 V_{KS} 为 Kohn-Sham 势项，表达形式为：

$$V_{\text{KS}}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\mathbf{n}(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.3)$$

这就是著名的 Kohn-Sham 方程[113]。

其中核心的近似是：相互作用体系的大部分动能可以由相同电荷密度的无相互作用体系计算得到。库伦相互作用在电子的相互作用中起着主要作用，而交换关联能作用是相对次要。交换关联泛函近似求解了非经典的交换作用项，关联作用项，动能项，还有自相互作用项。后面按我们会介绍此近似的缺陷。

电子的运动服从量子力学规律，体系的电子性质由其状态波函数决定。然而，很多体系中难以通过直接求解波函数来得到体系性质。密度泛函理论就是通

过适当的近似,从而大幅降低计算量,使得求解过程大幅简化。在解决实际问题中,我们还要进一步确定交换关联能的精确表达形式。现在应用最多的交换关联能表达形式是局域密度近似 (Local density approximation, LDA) 和广义梯度近似 (Generalised gradient approximation, GGA) [169]。

由于原子核的质量比电子的质量大 3-4 个数量级,体系的原子核运动和电子运动可以被分开处理。这就是波恩-奥本海默近似或绝热近似 (Born-Oppenheimer approximation) 的基本思想。基于 Kohn-Sham 方程的密度泛函理论在描述材料的基态性质上取得了巨大的成功,能够很好地计算出分子的键长,键能,体相材料的晶格参数等。在定量地描述激发态上,密度泛函理论会不太准确。一个典型的例子是基于 LDA 或 GGA 交换关联泛函所得到的半导体禁带宽度会被严重低估,有时候会比实验值低估达到 50%。这主要是由于密度泛函理论并没有准确的包含电子-空穴相互作用,以电子和声子的自能作用等准粒子相互作用。

2.2 含时密度泛函理论

2.2.1. Ehrenfest 动力学

Runge 和 Gross 把密度泛函理论推广到含时密度泛函理论[114]。电子-离子耦合体系的运动遵循含时薛定谔方程 (Schrodinger's equation)。

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_J\}, t)}{\partial t} = H_{\text{tot}}(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_J\}, t) \Psi(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_J\}, t) \quad (2.4)$$

其中, $\mathbf{r}_j$ 和 $\mathbf{R}_J$ 分别是第 j 个电子和第 J 个离子的位置信息。 H_{tot} 是含时的哈密顿量,具体形式为:

$$H_{\text{tot}} = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \sum_J \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_J^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{jJ} \frac{e Z_J}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_J|} + U_{\text{ext}}(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_J\}, t) \quad (2.5)$$

基于 Runge-Gross 理论,电子受到的外场 (v_s) 和离子受到的外场 (V_s^J) 分别取决于他们相对的密度函数。

$$v_s[n](\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) - \sum_I \frac{Z_I n_I(\mathbf{R}, t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}, t) \quad (2.6)$$

$$V_s^J[n](\mathbf{R}, t) = V_{\text{ext}}^J(\mathbf{R}, t) - Z_J \int \frac{n(\mathbf{r}, t)}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} + Z_J \sum_I \frac{Z_I n_I(\mathbf{R}', t)}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} + V_{\text{xc}}^J[n](\mathbf{R}, t) \quad (2.7)$$

其中, $n(\mathbf{r}, t) = \sum_j |\phi_j(\mathbf{r}, t)|^2$, $n_J(\mathbf{R}, t) = \sum_J |\psi_J(\mathbf{R}, t)|^2$ 。

因为离子的质量比电子的质量大 3-4 个量级，所以离子的运动速度比电子慢得多。因此，原子核的运动可以近似的用牛顿第二定律来描述：

$$M_J \frac{d^2 \mathbf{R}_J(t)}{dt^2} = -\nabla_{\mathbf{R}_J} \left[V_{\text{ext}}^J(\mathbf{R}_J, t) - \int \frac{Z_J n(\mathbf{r}, t)}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \quad (2.8)$$

这里，我们忽略了离子-离子间的交换关联作用。

而电子的运动通过含时的 Kohn-Sham 方程来描述：

$$i\hbar \frac{\partial \phi_j(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \int \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} + v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}, t) \right] \phi_j(\mathbf{r}, t) \quad (2.9)$$

上述两式代表了电子-离子耦合的含时运动方程。电子的运动遵循含时 Kohn-Sham 方程，原子核的运动遵循经典的牛顿方程。

其中，Ehrenfest 定理是：量子体系中，算符期望值对于时间的导数，可以表达为：

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{A} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{A}, \mathbf{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right\rangle \quad (2.10)$$

其中， $\mathbf{A}$ 是量子算符， $\langle \mathbf{A} \rangle$ 是量子算符的期望值， $\mathbf{H}$ 是体系的哈密度算符， t 是时间算符， $\hbar$ 是约化普朗克常数。由此我们可以计算任意一个算符的期望值对于时间导数，进而得到量子体系的运动行为。

在实际应用中此理论演变成两类，第一类方法是在弱场激发下的线性响应理论，主要得到频率范畴的信息，例如光学吸收谱和偶极的振荡强度。在线性响应的范畴内，含时密度泛函理论能够较好地描述禁带宽度，吸收峰的位置和极化强度和很多其他的激发态性质，包括激发态的势能面信息，非绝热耦合强度，强场下分子的振动，载流子的传输等[115, 116]。

第二类方法是在时域范畴内电子-原子核的含时演化，这不仅能得到光学吸收谱，还能处理很多强场下的电子动力学和离子运动过程。这种方法能够成功模拟光激发诱导的界面载流子注入，电子-空穴复合过程，电荷传输诱导的化学反应。



图 2.1 基于含时密度泛函理论的第一性原理软件包(TDAP)[117]。

Figure 2.1 Real-time density functional theory package (TDAP)[117].

基于平均场理论与 Ehrenfest 定理，我们组开发了一套含时密度泛函软件包 TDAP (Time Dependent Ab initio Package) [117-119]。如图 2.1，TDAP 软件包采用局域原子轨道基组[120-122]。这套方法有很多的优点[123-126]：

1. 相对于平面波轨道基组，局域原子轨道基组在描述同一个体系时需要的轨道数量要少。这能大幅度降低计算量，从而使得模拟更复杂的体系，更长的时间尺度成为可能。

2. 我们的方法是真正时间尺度上电子和原子的耦合适时演化，这能够描述很多光激发诱导的超快电子传输和离子运动过程。

3. 每个分子占据轨道的含时演化是相对独立的，因此我们可以将轨道分配到不同的计算节点上，从而在实际运行时可以达到较高的并行效率。

上述方法适合用于研究很多激发态的动力学过程，它不仅能保持含时密度泛函理论的有效性，还能处理较大的物理体系。我们应用此方法系统地研究了二维异质结中的超快空穴传输（见第 3 章）与电荷密度波材料中激光诱导的动力学（见第 4 章）。

2.2.2. 基于势能面跃迁的动力学模拟

在平均场的近似下，Ehrenfest 动力学在处理含有多路径的反应过程中存在很多的缺陷。例如，Ehrenfest 动力学没有正确地处理细致平衡 (Detailed balance) [127-132]。下面我们介绍第二类处理激发态动力学的有效方法，即势能面跃迁的动力学演化方法[127-134]。

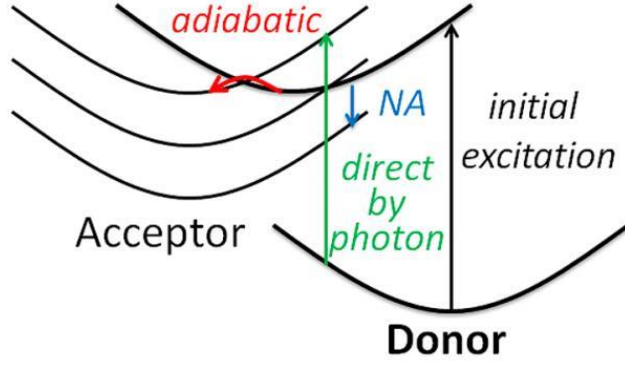


图 2.2 基于势能面跃迁的动力学图例[135]。

Figure 2.2 Schematics illustration of fewest-switches surface hopping method[135].

体系的电荷密度可以通过单粒子 Kohn-Sham 轨道所有占据态 $\varphi_p(\mathbf{r}, t)$ 的模平方求和得到:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{p=1}^{N_e} |\varphi_p(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (2.11)$$

其中, N_e 是体系的电子数量。基于 Kohn-Sham 理论, 我们可以得到一系列单电子轨道:

$$i\hbar \frac{\partial \varphi_p(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \mathbf{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \varphi_p(\mathbf{r}, t) \quad (2.12)$$

其中, $p = 1, 2, \dots, N_e$ 。哈密顿量 $\mathbf{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ 是总电荷密度的函数, 这些方程是相互耦合在一起的。电子-声子的相互作用体现在哈密顿量中的外势项内。上式可以通过把含时 Kohn-Sham 轨道按绝热的 Kohn-Sham 轨道展开求解。

$$\varphi_{PE}(\mathbf{r}; t) = \sum_k C_k \tilde{\varphi}_p(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \quad (2.13)$$

得到展开系数:

$$i\hbar \frac{\partial C_j(t)}{\partial t} = \sum_k C_k(t) (\epsilon_k \delta_{jk} + d_{jk}) \quad (2.14)$$

其中, ϵ_k 是第 k 个电子态的绝热本征值。 d_{jk} 是第 k 和 j 轨道的非绝热耦合项, 它源自于原子核运动和电声相互作用导致的电子态耦合。具体求解过程为:

$$d_{jk} = -i\hbar \langle \tilde{\varphi}_j | \nabla_{\mathbf{R}} | \tilde{\varphi}_k \rangle \times \frac{d\mathbf{R}}{dt} = -i\hbar \langle \tilde{\varphi}_j | \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \tilde{\varphi}_k \rangle \approx -\frac{i\hbar}{2\Delta t} (\langle \tilde{\varphi}_j | \tilde{\varphi}_k(t + \Delta t) \rangle - \langle \tilde{\varphi}_j(t + \Delta t) | \tilde{\varphi}_k(t) \rangle) \quad (2.15)$$

为了定量地求解体系中某一部分的电荷分布, 我们可以通过求解以下方程得

到轨道占据态随时间的演化:

$$\begin{aligned} \int_{\text{cluster}} \rho_{\text{PE}}(\mathbf{r}, t) &= \int_{\text{cluster}} |\varphi_{\text{PE}}(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} \\ &= \sum_{k,j} C_k^*(t) C_j(t) \int_{\text{cluster}} \tilde{\varphi}_k^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) * \tilde{\varphi}_j^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.16)$$

对上式微分可以得到激发态电子 (PE) 在某一部分 (如 **cluster**) 上的含时演化:

$$\frac{d \int_{\text{cluster}} \rho_{\text{PE}}(\mathbf{r}, t)}{dt} = \sum_{k,j} \left\{ \frac{d(C_k^* C_j)}{dt} \int_{\text{cluster}} \varphi_i^* \varphi_j d\mathbf{r} + C_k^* C_j \frac{d \int_{\text{cluster}} \varphi_i^* \varphi_j d\mathbf{r}}{dt} \right\} \quad (2.17)$$

上式中第一项代表绝热轨道的空间分布保持不变而电子态的占据数发生变化。后一项代表电子态的占据数保持不变, 而绝热轨道的局域性质发生的变化。

目前最常用的求解上述方程的算法是最少势能面跃迁方法 (Fewest switches surface hopping, FSSH) [131-135]。如图 2.2, 这种方法能够较好地实现不同方向的 (向前或向后) 跃迁细致平衡。在 δt 时间内, 从第 k 个电子态跃迁到第 j 个电子态的概率是:

$$dP_{kj} = \frac{b_{kj}}{a_{kj}} dt \quad (2.18)$$

其中,

$$\begin{aligned} a_{kj} &= C_k(t) C_j(t) \\ b_{kj} &= 2\hbar \text{Im}(a_{kj} \langle \tilde{\varphi}_k | \mathbf{H} | \tilde{\varphi}_j \rangle) - 2\text{Re}(a_{kj} d_{kj}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

如果得到的 dP_{kj} 为负值, 那么跃迁几率为零。只有当第 k 个电子态上的占据数减少而第 j 电子态上的占据数增加时, 从第 k 个电子态到第 j 个电子态的跃迁才会发生。

上面介绍的最少势能面跃迁的方法并没有考虑退相干的效应, 即电子与声子的振动耦合在一起作用。当退相干的时间比量子跃迁的时间短时, 它可以被忽略。声子振动模式和电子-声子相互作用可以通过光学响应理论得到。实际算法中, 处理退相干过程的方法是通过 a_{kj} 的非对角矩阵元重新设置为零实现。退相干寿命是通过两个电子态能级差的自关联函数 (Autocorrelation function, ACF) 得到。

归一化后的自关联函数表达为:

$$C(t) = \frac{\langle \Delta E(t) \Delta E(0) \rangle}{\langle \Delta E^2(0) \rangle} = \frac{C_{\text{un}}(t)}{\langle \Delta E^2(0) \rangle} \quad (2.20)$$

其中, $C_{\text{un}}(t)$ 未归一化的自关联函数。自关联函数记录了能级差演化的历史信息。 $C_{\text{un}}(0)$ 越大, 通常会导致更快的退相干。

$$D_{\text{cumu}}(t) = \exp(-g(t)) \quad (2.21)$$

$$g(t) = \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 C(\tau_2) \quad (2.22)$$

拟合公式 2.22, 我们可以得到体系的退相干时间。对自关联函数做傅里叶变换可以得到谱函数 (Spectral density),

$$I(\omega) = \left| \frac{1}{\sqrt{(2\pi)}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} C(t) \right|^2 \quad (2.23)$$

由此, 我们能得到电子-声子耦合作用在电荷传输过程的振动谱频率。实验中, 退相干的时间可以通过观测电子-空穴对的跃迁线宽得到。因此, 我们可以从动力学模拟的路径中分析出电子-声子耦合作用充当的角色。

基于势能面跃迁的动力学模拟方法在分析界面激发态电荷传输, 热电子弛豫, 电子-声子等过程中起了重要的作用[131, 135-149]。相对于 Ehrenfest 动力学, 基于势能面跃迁的动力学的方法能够较为正确的处理多路径量子体系的细致平衡问题。但是它存在着明显缺点: 实际应用中采用的是基于绝热近似的分子动力学模拟 (Molecular dynamics), 所以此方法无法难以激发态的电子对晶格体系的影响。因此, 基于势能面跃迁的动力学模拟方法在光催化, 激光诱导结构转换等过程中有一定的限制[131, 135-149]。我们应用此方法研究了二维异质结中热电子弛豫路径和金属纳米颗粒中局域等离激元与二维材料界面处热电子传输动力学的过程 (见第 3 章)。

第3章 二维异质结界面的超快电荷传输

3.1 研究背景

二维材料及其异质结中，光激发载流子的界面电荷传输（图 3.1）是广泛研究的物理过程，并在光电子器件，光伏材料和光催化等应用中起着重要的作用[26, 43, 44, 48, 50, 55, 81-83, 150-153]。一般认为界面的电荷传输主要是取决于两层间的耦合强度和晶格集体振荡。如上所述，Hong 等采用物理转移的方式来制备 MoS_2/WS_2 异质结材料，并首次观测到激发态空穴的超快转移过程[82]。这种转移方式很难精确控制两层之间的堆叠方式和层间滑移细节。二维材料的层间结构对基态性质与激发态动力学性质的影响值得理论和实验科学家仔细地进一步研究。

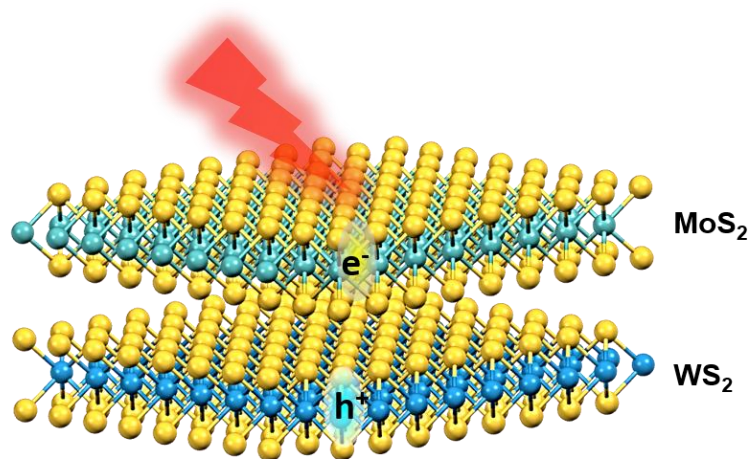


图 3.1 二维异质结中的超快电荷传输过程示意图。

Figure 3.1 Ultrafast charge transfer in two-dimensional heterostructures.

最近，我们注意到一些实验和理论课题工作试图解释过渡金属硫族化合物异质结材料中激发态电荷传输的微观传输机理[149,154]。Long 和 Prezhdoo 应用最少势能面跃迁方法揭示了 $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$ 异质结中量子相干促进了激发态电子与空穴的空间分离[149]。Wang 等结合含时密度泛函方法和哈密顿模型方法，提出 MoS_2/WS_2 异质结中光学偶极跃迁矩阵元的大小与超快电荷传输过程密切相关[154]。上述工作研究都是基于理想 2H 堆叠模式下的二维异质结构。虽然 2H 层间堆叠构型最为稳定，但是实际应用中，样品往往存在着不同的稳态或亚稳态堆叠模式（下一部分会详细介绍）。这些不同的界面堆叠模式在纳米器件设计中不

容忽视。至今我们还没有发现相关的工作能够深入地探究层间相互作用与电荷传输寿命之间的定量关系。

3.2 二维异质结中的超快空穴传输

如图 3.2 所示, 实验制备的 MoS_2/WS_2 异质结呈现出典型的第 II 类能级结构, 异质结的导带底电子态主要来源于 MoS_2 层, 而价带顶的电子态要来源于 WS_2 层[82]。因为 MoS_2 单层的带隙要比 WS_2 层的带隙小, 实验中我们可以选择性地激发 MoS_2 的电子-空穴对 (要求光子的能量大于单层 MoS_2 的禁带宽度, 而小于 WS_2 的禁带宽度)。 MoS_2 层的价带顶能量要低于 WS_2 层的价带顶能量, 光激发产生的空穴态会向低能轨道跃迁, 因此将可能从 MoS_2 层注入到 WS_2 层。

本节中, 我们模拟计算采用 TDAP 第一性原理计算软件包, 交换-关联作用项采用 Perdew-Burke-Ernzerhof 广义梯度近似描述[117-119]。两层二维材料之间没有化学键存在, 所以我们在结构优化时选用 opt88 形式的范德华力修正, 来更准确地描述界面处的弱相互作用[171]。

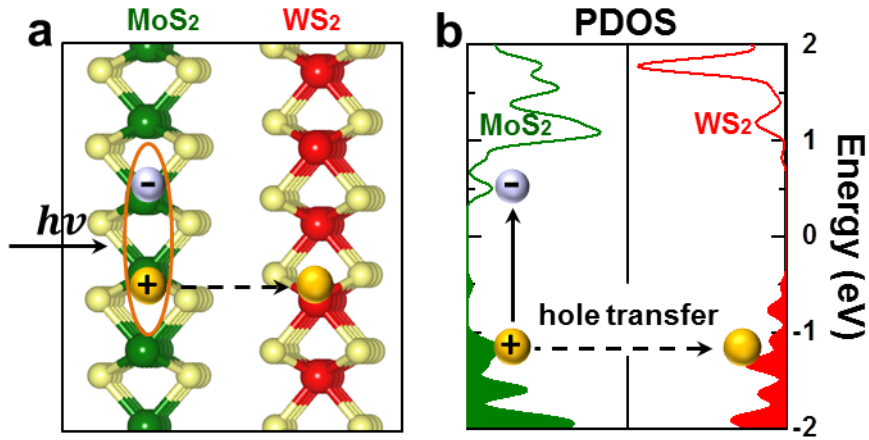


图 3.2 MoS_2/WS_2 异质结晶体结构和电子性质。(a) MoS_2/WS_2 异质结原子结构。
(b) MoS_2/WS_2 异质结的态密度。

Figure 3.2 MoS_2/WS_2 heterostructure. (a) Side view of MoS_2/WS_2 bilayers. (b) Projected density of states (PDOS) on MoS_2 and WS_2 layer, respectively.

二维 MoS_2/WS_2 异质结有着很多不同的层间构型 (图 3.3), 包括 $\text{AB}_1\text{-2H}$, $\text{AB}_2\text{-2H}$, $\text{AA}_1\text{-3R}$, $\text{AA}_2\text{-3R}$ 等[49, 150, 155]。

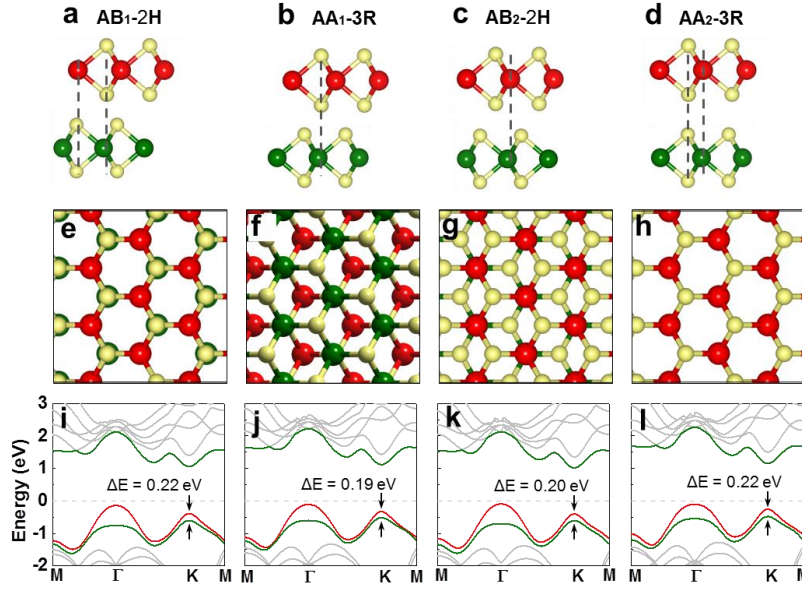


图 3.3 MoS₂/WS₂ 异质结不同的层间堆叠方式和对应的能带结构。

Figure 3.3 Schematic atomic structures and energy bands of MoS₂/WS₂ bilayers with different stacking modes.

如图 3.3 所示, AB 系列堆叠方式 (AB₁-2H 和 AB₂-2H 等), 相邻两层的 M-X 成键取向相反。与之对比, AA 系列堆叠方式 (AA₁-3R 和 AA₂-3R 等) 种相邻两层成键取向相同。AB 和 AA 两类堆叠方式的区别在于二者有相对 180° 的水平转角。

同一系列的 AB₁-2H 和 AB₂-2H 堆叠方式区别是有一个水平的面内滑移, 大小约 1.1 Å。这里介绍的 AB₁-2H 和 AA₁-3R 是动力学稳定的异质结构型, 密度泛函理论计算得到的层间距约为 6.3 Å。AA₂-3R 堆叠方式的构型层间距约为 6.8 Å, 对应着实验中的亚稳态结构。如图 3.3 所示, 几种构型的能带结构差别不大, 他们价带顶电子态都位于倒空间中的 K 点。而 K 点处的价带顶电子态与第二能级电子态的能级差 (ΔE) 都约为 0.20 eV。

我们应用含时密度泛函理论方法系统地研究不同堆叠方式 MoS₂/WS₂ 异质结的超快电荷传输过程。首先选择 AB₁-2H 构型来详细地介绍界面电荷传输的模拟分析过程。图 3.4 (a) 标出能带结构中不同的电子态, 其中 $|1\rangle$, $|-1\rangle$ 和 $|-2\rangle$ 分别表示布里渊区中 K 点的导带最低点, 价带最高点与价带次高点。MoS₂/WS₂ 异质结的电子结构显示布里渊区中 K 点的 $|-2\rangle$ 和 $|1\rangle$ 电子态的电荷主要分布在 MoS₂ 层上, 而 $|-1\rangle$ 电子态分布在 WS₂ 层上。倒空间 K 点的 $|-2\rangle$ 和 $|-1\rangle$ 两

个电子态分别分布在不同的二维材料单层中，因此它们能保持着原有单层的电子性质。我们注意到 K 点的两个电子态 $|2\rangle$ 和 $|1\rangle$ 对层间的相互作用强度并不是敏感。即使增加二维材料的层数，它们能量也变化不大。而 Γ 点价带顶的电子态容易受到层间范德华相互作用的影响，增加层数能够提高价带顶电子态的能级。单层 MoS_2 与 WS_2 都是直接带隙半导体；当两者结合在一起形成异质结时，整个体系变为间接带隙半导体。

我们选择激发 MoS_2 上的带隙边上的电子-空穴对，即把 $|2\rangle$ 态上的电子激发到 $|1\rangle$ 轨道上，在 $|2\rangle$ 轨道上留下一个空穴态，进而可以观测被激发的电子和空穴随时间的空间演化过程。

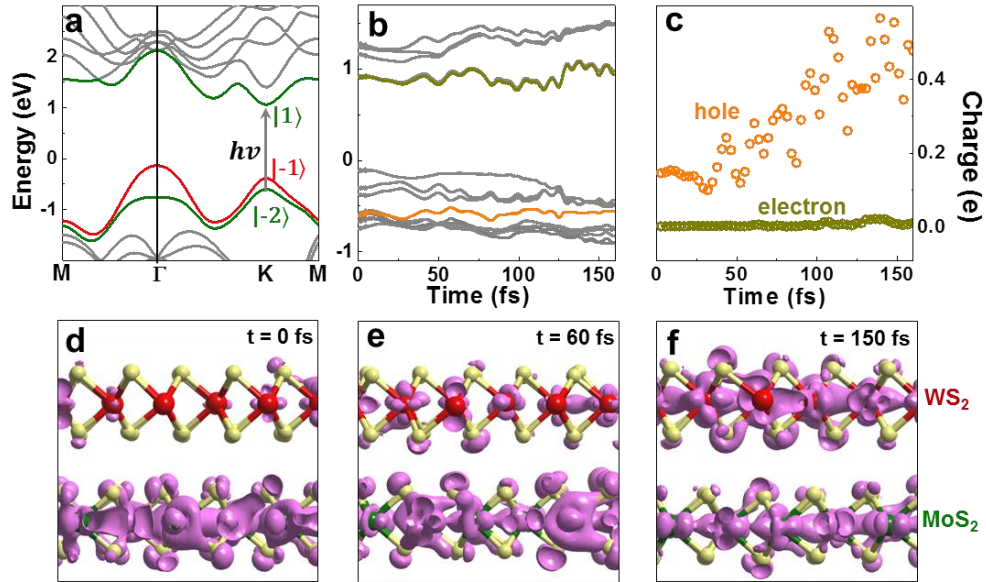


图 3.4 在 MoS_2/WS_2 异质结 $\text{AB}_1\text{-}2\text{H}$ 堆叠中的超快空穴传输。(a) MoS_2/WS_2 异质结 $\text{AB}_1\text{-}2\text{H}$ 堆叠的能带结构。(b)光激发后不同的电子态能量随时间的演化。其中橙色和暗黄色的曲线分别指光激发的空穴和电子态。(c)光激发的空穴和电子从 MoS_2 传输到 WS_2 的比例 (d-f) 空穴在不同时刻的空间分布。

Figure 3.4 Photoexcited charge trans in $\text{AB}_1\text{-}2\text{H}$ stacked MoS_2/WS_2 bilayers. (a) Energy bands of MoS_2/WS_2 heterostructure. (b) Evolution of electronic energies upon photoexcitation. (c) The integration of photoexcited carriers that diffused to WS_2 layer. (d-f) Snapshots of the spatial distribution of charge densities at different times.

通过分别求解电子系统的含时 Kohn-Sham 方程和离子运动的牛顿方程，我们可以得到轨道能级随时间的演化。图 3.4 (b) 给出了 $\text{AB}_1\text{-}2\text{H}$ 堆叠方式的

MoS₂/WS₂ 异质结吸收光子，激发的电子/空穴轨道能级和空间占据的演化图。在 $t = 0$ fs 时刻（吸收光子的瞬间），空穴态的能量与价带顶 $|1\rangle$ 轨道的能级差为 0.48 eV。随着时间的演化，该能级差逐渐变小。在 150 fs 时刻，能级差减小到 0.13 eV。这表明 MoS₂ 的激发空穴态与 WS₂ 电子态的耦合强度越来越大。(c) 给出了激发的电子和空穴态的在 WS₂ 单层上的积分。橙色和棕色数据点分别代表激发态空穴和电子在 WS₂ 上的分布概率。

图 3.4 (d-f) 展示了激发空穴态在不同时刻的实空间分布。在 0 fs 时刻，大部分空穴态分布在 MoS₂，只有少于 10% 的比例分布在 WS₂ 上。这种层间耦合主要来自两层间的弱范德华相互作用。在 60 fs 时刻，大约 25% 的空穴态注入到 WS₂，接着 150 fs 内，超过 50% 的空穴态已经传输到了 WS₂ 层。这意味着光激发 MoS₂ 单层的空穴注入到了 WS₂ 层。我们的模拟表明此界面传输过程是超快的，仅需要 100 fs 的传输寿命。

为了能够定量分析电荷传输的动力学过程，我们把传输到 WS₂ 轨道上的电子态和空穴态做积分处理。在 150 fs 的时间内超过 50% 的空穴发生了空间转移，而激发的电子态（棕色曲线）仍然是集中在 MoS₂ 单层，没有出现明显的界面传输现象。我们还注意到，空穴的空间分布还有一个明显的振荡，周期大约是 30 fs。对传输过程的偶极距（Dipole moment）做傅里叶变换，我们发现异质结的 A_{1g} 声子振动模式（400 cm⁻¹）在整个电荷传输中起着重要的作用[156, 157]。

我们进一步把上述分析推广到其他的层间堆叠模式。电荷界面的传输与层间电子态耦合的大小密切相关，我们推测异质结层间距越小，界面电荷传输会越快，也就是 $\tau_{AB1} \approx \tau_{AB2} \approx \tau_{AA1} \ll \tau_{AA2}$ 。这里， τ 是电荷传输的寿命，电荷传输的效率用传输寿命 τ 的倒数表示。

通过 $\chi = a + b * \exp(-t/\tau)$ 公式对电荷分布的演化曲线进行拟合，我们可以得到不同堆叠异质结的空穴传输寿命。如图 3.5 所示，我们得到 τ_{AB1} 和 τ_{AA2} 大约是 100 fs。而 τ_{AB2} 和 τ_{AA1} 要长很多，约为 1000 fs。由此，模拟计算得到： $\tau_{AB1} \approx \tau_{AA2} \ll \tau_{AB2} \approx \tau_{AA1}$ 。

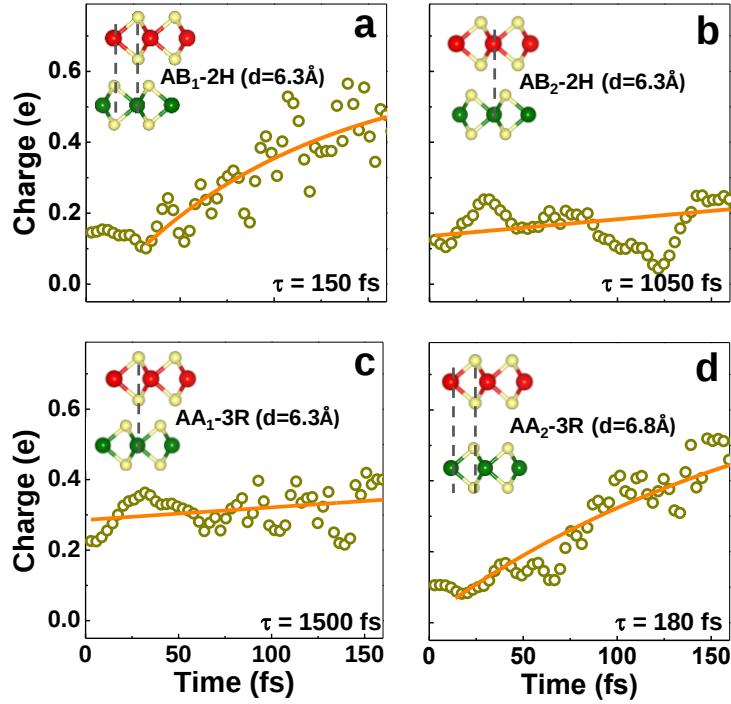


图 3.5 不同堆叠的 MoS_2/WS_2 异质结的光激发空穴传输曲线。图中分别标出了两层二维材料的原子结构，层间间距和不同时刻 WS_2 单层中激发电荷量空穴传输寿命是通过指数拟合得到（橙色实线）。

Figure 3.5 Hole transfer evolution for MoS_2/WS_2 in different stacking configurations. We have labeled the atomic structures, interlayer distances and charge distribution of the excited state on WS_2 . The lifetimes are obtained from exponential fitting (orange solid lines).

不同层间堆叠的异质结呈现出截然不同的电荷传输速率，这促使我们重新思考层间的耦合强度在界面电荷传输过程中的作用。两层之间的耦合强度一般用机械耦合强度来描述，包含体系中所有界面电子态的总界面耦合强度，大小取决于两层的间距。我们发现层间传输效率与整体的层间距没有明确的物理关系。通过进一步分析相关电子态，我们发现前面介绍的布里渊区 K 点两个电子态 $|-2\rangle$ 和 $|-1\rangle$ 在垂直方向上的耦合强度与界面电荷传输密切相关[154]。该物理量定义为两个 $|-2\rangle$ 和 $|-1\rangle$ 电子态在垂直方向上的光学跃迁矩阵元 (M):

$$M = \langle -2 | \hat{Z} | -1 \rangle \quad (3.1)$$

其中， $\hat{Z}$ 是垂直方向空间作用符。 $\text{AB}_1\text{-2H}$ 堆叠方式的光学跃迁矩阵元大约是 $0.5 \text{ e}\cdot\text{\AA}$ 。而 $\text{AB}_2\text{-2H}$ 堆叠方式的光学跃迁矩阵元要小很多，仅在 $10^{-3} \text{ e}\cdot\text{\AA}$ 的量

级。我们还发现 $M_{AB1} > M_{AA2} \gg M_{AB2} > M_{AA1}$ 。

表 3.1 MoS₂/WS₂ 异质结中不同堆叠方式的性质总结。

Table 3.1 Summary of MoS₂/WS₂ heterostructures with different stacking orders.

Calculated parameters for MoS ₂ /WS ₂ bilayers					
Stacking		d (Å)	E (meV/atom)	M (e·Å)	τ (fs)
AB ₁ -2H		6.3	-30.6	0.42	150
AB ₁ -2H	artificial	6.0	-27.5	0.62	120
AB ₁ -2H	artificial	7.0	-20.0	0.16	320
AB ₁ -2H	artificial	7.3	-16.2	0.005	1600
AB ₂ -2H		6.3	-28.3	0.06	1100
AA ₁ -3R		6.3	-28.7	0.02	1500
AA ₂ -3R		6.8	-19.7	0.18	180

d: 层间距, E: 形成能, M :光学跃迁矩阵元, τ: 空穴传输寿命

表 3.1 总结了不同堆叠模式下 MoS₂/WS₂ 异质结的层间距, 形成能, 光学跃迁矩阵元和空穴传输寿命。我们可以看出 MoS₂/WS₂ 异质结中界面电荷传输速率与垂直方向光学跃迁矩阵元密切相关。通过仔细拟合, 我们得到电荷传输效率 $1/\tau$ 与 M 呈现指数的依赖关系: $1/\tau \propto e^M$ 。

进而, 我们希望得到一个光学跃迁矩阵元与空穴界面传输速率的简单物理图像 (图 3.6)。以 AB₁-2H 和 AA₁-3R 两种构型为例, 它们都是实验中成功制备的二维异质结, 层间距接近约为 6.3 Å。图 3.6 描述了相关电子态的空间电荷密度, AB₁-2H 堆叠的两个电子态 $| -2 \rangle$ 和 $| -1 \rangle$ 的垂直方向空间重叠比较明显。AA₁-3R 堆叠模式中, 二者的垂直方向空间重叠小很多。这样更加直观地解释了我们得到的 $M_{AB1} \gg M_{AA1}$ 。

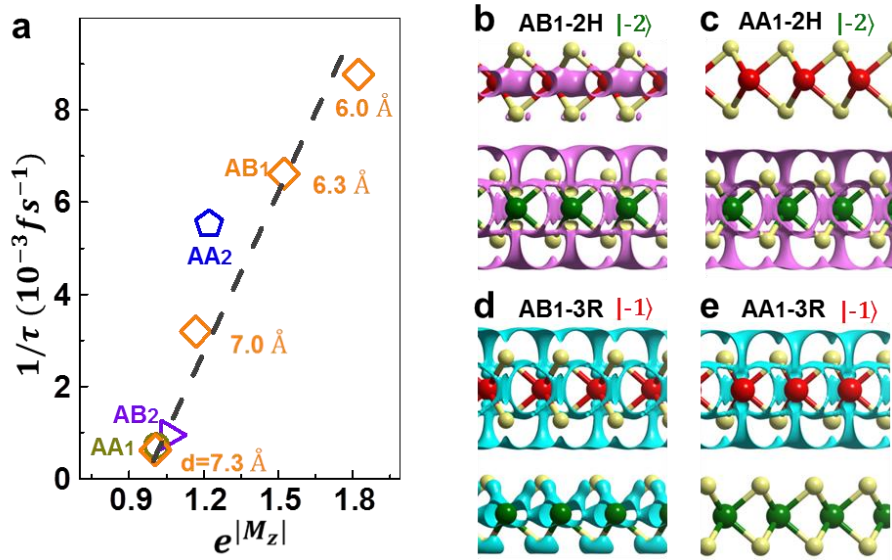


图 3.6 不同 MoS₂/WS₂ 异质结特定态间耦合强度决定的电荷传输规律。

Figure 3.6 Interlayer-state-coupling dependent charge transfer rate in MoS₂/WS₂ bilayers.

我们的理论计算揭示了很小界面差异能够导致明显不同的电荷传输寿命，从几百飞秒到几千飞秒不等。我们还证实二维异质结界面处的空穴传输速率取决于特定的电子态耦合强度，而不是单纯的层间距大小。

不仅如此，我们还研究了二维异质结界面处应力应变等因素对激发态电荷界面超快传输的影响[158]。图 3.7 给出了实验中用到的双色瞬态吸收泵浦探测的光路设置和激发态空穴传输的简图。通过选择性激发单层 MoS₂ 中的激子（A exciton），空穴会传输到更低能级的 WS₂ 轨道上去，而激发的电子会继续留在 MoS₂ 单层中。我们选择与 WS₂ 带隙相匹配波长的探测光，进而可以从 MoS₂/WS₂ 异质结的瞬态吸收谱上得到电荷的传输过程的定量信息。

实验测量的样品为三种不同堆叠模式的 MoS₂/WS₂ 异质结（两层之间夹角分别是 $\theta = 0^\circ$ ， 60° 和 38° ）。如图 3.7 所示，我们看出这三种不同堆叠的 MoS₂/WS₂ 异质结在瞬态吸收谱上并没有明显的区别，激发态空穴的界面传输寿命都在 100 fs 左右。这些实验观测与之前的理论预测存在较大差异。

我们结合扫描隧道显微镜从微观角度表征实验中用到的样品。分析发现 MoS₂/WS₂ 异质结界面存在着一定的位错和应力应变。这些界面缺陷会在材料中形成不同堆叠方式的过渡和变化。如图 3.8 所示，MoS₂ 和 WS₂ 两层之间从左侧

AA 堆叠逐渐发生较大的层间位错，渐变成为右侧带有明显错位的堆叠形式。这些缺陷为电荷传输提供了超快的界面通道。因此，在现阶段的材料制备条件下得到的 MoS_2/WS_2 异质结中，超快空穴传输的过程是一直存在的。

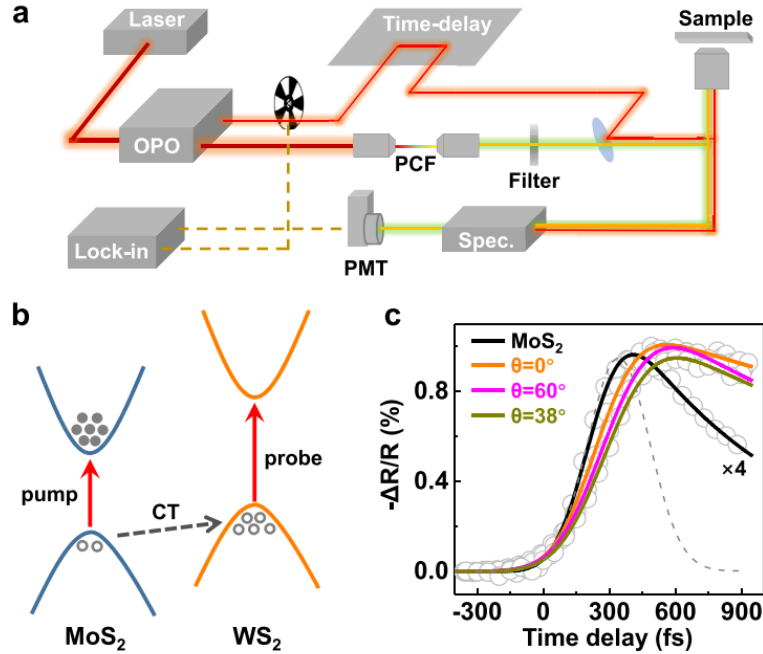


图 3.7 实验测得的不同堆叠模式的 MoS_2/WS_2 异质结中的超快空穴传输。

Figure 3.7 Ultrafast charge transfer dynamics in MoS_2/WS_2 bilayers with different stacking orders in experiments.

进一步，我们定量分析了 MoS_2/WS_2 异质结中的超快电荷传输与层间堆叠方式和面内滑移的定量关系。双层异质结的界面应力-应变对界面电荷传输的影响明显。如图 3.9 所示，在不同水平滑移距离下，AA 堆叠模式的异质结界面空穴传输存在着不同的通道，传输寿命从 180 fs (AA_3) 到 1500 fs (AA_1)，而实验观测到的超快电荷传输过程 (~ 100 fs) 很可能取决于最快的传输通道。

在真实样品中，虽然不同堆叠会导致不同的电荷传输动力学寿命，但是 MoS_2/WS_2 异质结中界面应力应变与位错等缺陷是难以避免的。这能解释实验中不同样品中存在的寿命接近的电荷传输过程 (约为 100 fs)。我们的研究对理解和调控基于范德华异质结的二维量子器件的光电响应速度和捕获光子的效率有着重要的指导意义。

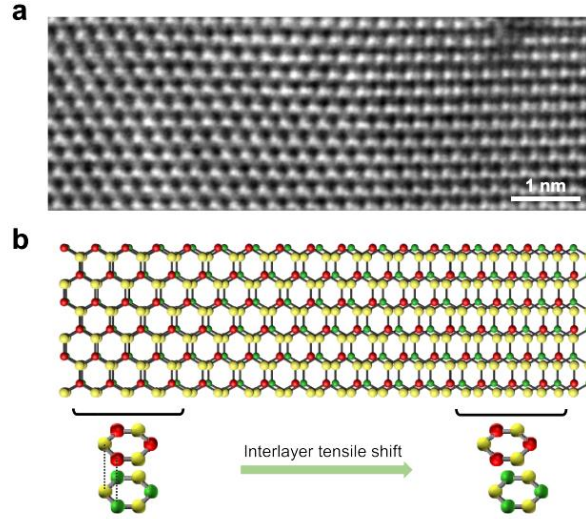


图 3.8 原子分辨的 MoS₂/WS₂ 层的 STEM 扫描图与对应的原子结构模型示意图。

Figure 3.8 Atomic-resolved characterized of MoS₂/WS₂ bilayers by STEM and corresponding atomic configurations.

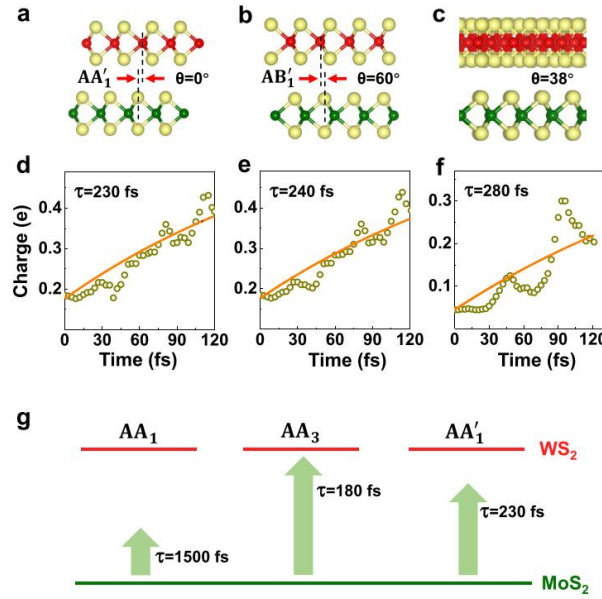


图 3.9 理论模拟的不同堆叠模式的 MoS₂/WS₂ 异质结中超快电荷传输过程。(a-b) AA 和 AB 堆叠模式中的过渡区域原子结构，分别标为 AA' 和 AB'。(c) 层间有 38° 转角的双层堆叠模式。(d-f) 对应的空穴传输过程与寿命。(g) 三种堆叠模式的异质结中空穴传输寿命示意图。

Figure 3.9 Theoretical understanding of robust ultrafast charge transfer in MoS₂/WS₂ bilayers. (a, b) Schematic atomic structures of the transition region in AA-/AB-stacking MoS₂/WS₂ bilayers. Schematics of MoS₂/WS₂ bilayers with twist angle of 38° is shown in (c). (d-f) Evolutions of the hole transfer in the three stacking configurations corresponding to a-c. (g) Schematic of charge transfer process across the AA-stacking MoS₂/ WS₂ bilayers.

3.3 二维异质结中热电子弛豫路径

在研究 MoS_2/WS_2 异质结中电荷传输机理的同时，我们注意到更多类似的超快实验现象出现在 $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$ 和 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 等二维异质结中[152, 159, 160, 165-166]。Kozawa 等观测到 $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$ 双层异质结中存在超快能量传输。光激发的电子-空穴对能够从单层 MoSe_2 传输到单层 WSe_2 中，所需时间小于 1 ps [165]。Ceballos 等在无规则堆叠的同质结材料（ $\text{MoSe}_2/\text{MoSe}_2$ 和 $\text{WSe}_2/\text{WSe}_2$ ）中，也观测到类似的超快界面能量传输过程[166]。这些实验结果看似与前面所介绍的电子-空穴对空间分离过程的物理图像矛盾。为了理解这些新的实验现象，我们进一步做了研究。

MoS_2 和 WS_2 两种层状材料的晶格参数接近，约为 3.17 Å。而 MoSe_2 和 WSe_2 的晶格参数大约是 3.25 Å。这些差别会导致 $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$ 和 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 异质结中 AA 和 AB 这种严格的层间堆叠模式所占的比例很小。因此， $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$ 和 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 等堆叠方式与 MoS_2/WS_2 异质结的堆叠方式更加复杂。这促使我们研究在没有界面晶格失配或失配度极小情况下，光生载流子的激发态动力学过程[161-164]。

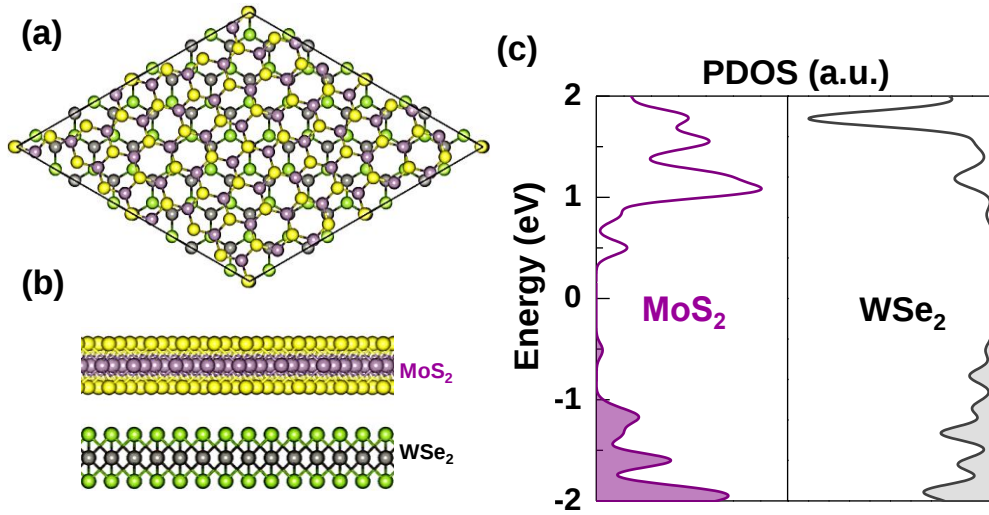


图 3.10 双层异质结的原子结构 (a) 和电子结构和相应的分波态密度 (b)。

Figure 3.10 Top and side views of $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ bilayer (a) and projected density of states (b).

为了与实验结果进行定量对比，我们选择实验中已经成功制备的 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 异质结作为模型[55]。计算的模型由 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 倍 MoS_2 的超晶胞 (Supercell) 和 $\sqrt{12} \times \sqrt{12}$ 倍的 WS_2 超胞组成。这样的超晶胞层间没有明确的 AA 或 AB 堆叠构

型，其晶格失配率接近零，对后面研究的电子结构和物理过程几乎没有影响。如图 3.10 所示， $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 异质结也呈现出第 II 类半导体接触的能级排布结构。

这里，我们的模拟采用基于密度泛函的软件包（Vienna ab initio simulation package），交换-关联作用项运用 Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）广义梯度近似[167-170]。因为两层二维材料之间没有化学键的存在，所以我们选用范德华力（Van der waals interactions）修正来更好地描述界面的弱相互作用，具体是 opt88 形式[171]。我们把构建的结构模型在 0 K 条件下做了高精度的结构优化，并把体系升温到 300 K。接着，我们进行一个长时间（3 ps）的分子动力学模拟，从中随机选取 300 个时刻做基于势能面跃迁的载流子动力学演化模拟。

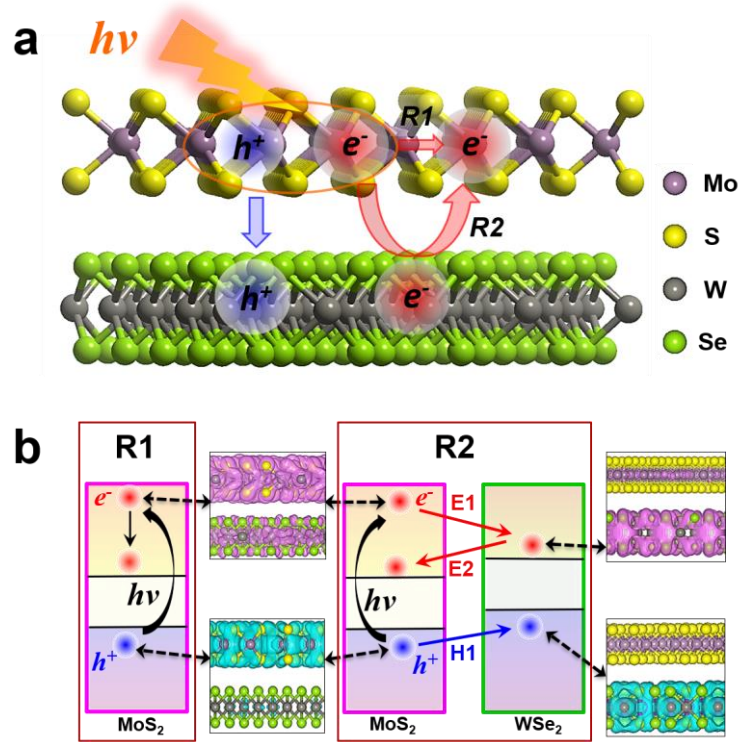


图 3.11 界面光生载流子的动力学过程, (a)为实空间示意图, (b)为能量空间示意图。

Figure 3.11 Schematic of the photoinduced carrier dynamics at the $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ interface in real space (a) and energy space (b).

图 3.11 展示了 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 异质结光激发后，可能存在的载流子弛豫（Relaxation）路径。异质结吸收光子的能量（ $h\nu$ ）会产生激发态的电子和空穴。当激发的光子能量高于半导体的禁带宽度时，产生的电子态能量要高于导带底的

能量，从而形成“热电子”。图中 R1 路径代表 MoS_2 单层内热电子的弛豫路径。R2 路径代表界面耦合产生的新热电子弛豫路径，可以分成两个分过程：E1 为热电子先从 MoS_2 注入到 WSe_2 层中，E2 过程是热电子折返回到 MoS_2 单层。另外，H1 过程描述了光生空穴的界面传输过程。实验中观测到的超快能量传输对应着 E1 和 H1 过程同步发生，这个过程并没有出现电子-空穴的空间分离。图 3.11(b) 还标识出了相关的激发电子或者空穴态在实空间的电荷分布。

下一步，我们重点关注 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 异质结界面的光生载流子动力学过程。如图 3.12 (a) 所示，对于 R1 过程， MoS_2 单层中光激发的热电子的能量要比导带底的能量高 1.0 eV。计算发现，此激发热载流子能够在 690 fs 的时间内弛豫到导带底的能级位置。这个时间尺度与实验探测到的电声耦合辅助的热电子弛豫过程时间尺度 (500 fs) 非常接近[130]，证明了研究方法的有效性。

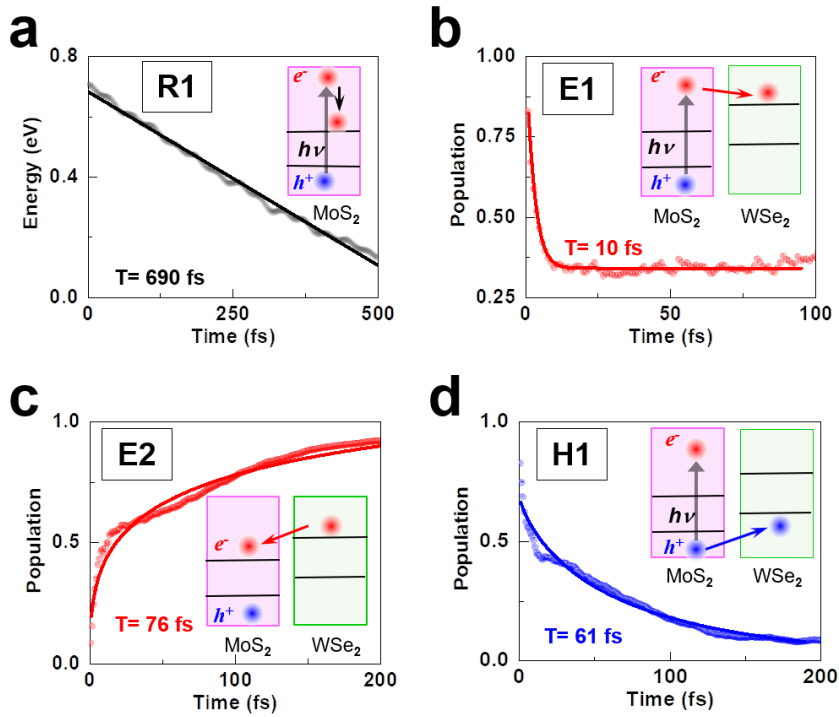


图 3.12 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 异质结界面的光生载流子动力学过程。

Figure 3.12 Photoexcitation induced separate processes at $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ interface.

对于 R2 路径，我们分别对 E1 和 E2 两个过程进行研究，如图 3.12 (b) 和 (c)。具体方法是只考虑与加热电子态能量临近的轨道进行势能面跃迁模拟。激发热电子的初始能量高于导带底 1.20 eV，即高于异质结费米能级约 2.80 eV。从

空间分布上看，此热电子态大约 90% 分布在 MoS_2 单层中。

随着时间的演化，热电子会从 MoS_2 传输到 WSe_2 。通过指数拟合，我们得到的传输寿命是 ~ 10 fs。这意味着 MoS_2 激发的热电子会以 10 fs 的时间尺度注入到 WSe_2 (E1 过程)。E1 过程要比在单层中热电子弛豫过程 (R1, 690 fs) 快很多。对于 E2 过程，注入到 WSe_2 的热电子有机会折返回 MoS_2 ，返回时间约为 76 fs。这与实验直接测量的数据 (40 fs) 吻合地比较好[166]。如图 3.12 (d)，光激发的空穴态能够从 MoS_2 的价带顶传输到 WSe_2 的价带中去，对应时间为需要 61 fs。同时进行的激发态电子和空穴从 MoS_2 层传到 WSe_2 层说明异质结中发生了能量传输 (~ 100 fs)。上述分析解释了实验得到能量传输过程[165]。

我们注意到二维半导体材料中的可能存在载流子倍增效应 (Carrier multiplication)，即热电子通过电子-电子，电子-空穴之间相互散射产生更多额外的激发态电子和空穴。虽然此过程很重要，但是基于势能面跃迁的动力学模拟方法暂时无法处理这种准粒子相互作用，主要原因在于势能面跃迁方法是把一个波包的含时演化看作独立的半经验系综[131,134]。

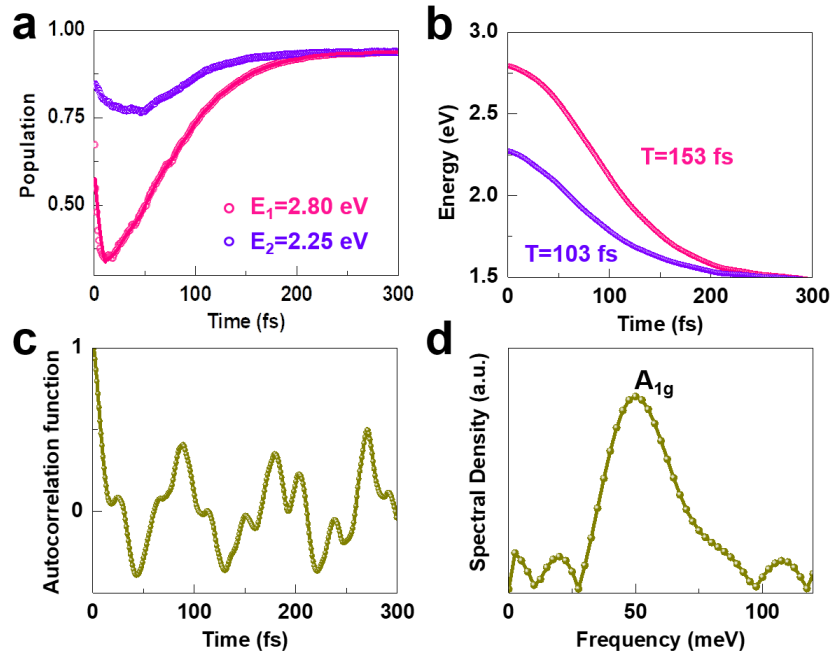


图 3.13 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 异质结界面的载流子动力学过程 (a-b) 与电子-声子耦合效应 (c-d)。

Figure 3.13 Hot-electron relaxation process at $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ interface(a-b) and electron-phonon coupling (c-d).

为了理解上述热电子弛豫过程，我们做了进一步的模拟分析。图 3.13 展示了在能量分别是 2.80 eV 和 2.25 eV 的两个热电子态在空间上的电荷演化与谱函数。对于能量为 2.80 eV 的热电子，我们得到在 10 fs 内分布在 MoS₂ 中激发态黛安赫很快地从 75% 下降到 35%。之后 150 fs，热电子在 MoS₂ 层中的分布会增加到 93%。与此同时激发态的能量从 2.80 eV 会弛豫到 1.80 eV。拟合得到的整个弛豫过程需要 153 fs。另一个能量为 2.25 eV 热电子态动力学过程非常类似，得到的弛豫寿命为 103 fs。因此我们推测由界面耦合相互作用导致的热电子弛豫过程是一个普遍存在的物理现象。这个过程要明显快于单层过渡金属硫族化合物单层内热电子弛豫过程（690 fs）。

我们还发现二维材料中的缺陷态对光激发的电子-空穴复合（Electron-hole recombination）过程有明显的调制作用。我们进一步研究发现在 MoS₂ 单层中，适当的缺陷浓度（2.8% 的硫原子空位）能够加速激发态电子和空穴复合过程。无缺陷 MoS₂ 单层电子-空穴复合时间约为 600 fs，而带有 2.8% 的硫原子空位缺陷的 MoS₂ 单层电子-空穴复合时间约为 200 fs。这个时间尺度与我们提出的新的弛豫过程时间尺度（~150 fs）接近。因此，二维材料中的缺陷态会加速激发态电子-空穴复合，可能与我们所提出的热电子弛豫过程形成竞争关系。

为了进一步理解该过程，我们仔细分析了热电子弛豫过程的电声耦合作用。特定的声子振动能够显著地提高激发态电荷的动力学，这是因为电声耦合作用能够给热电子弛豫提供能量耗散的渠道。对激发态热电子的能级差的自关联函数和谱函数的分析，我们发现 MoS₂/WSe₂ 异质结面外的振动模式（A_{1g} 振动模式，~400 cm⁻¹）在这个过程中起着明显的促进作用。这可以简单地理解为 A_{1g} 模式能够增大两个组成单元的相互耦合，进而加快电荷传输的速度[156, 157]。

不仅如此，大家会问类似的过程会不会同样发生在其他维度界面材料中。为此，我们测试了核心-外壳（Core-shell）型的量子点体系（比如 CdSe/PbSe 结构）。模拟发现 CdSe 中光激发的热电子同样会在 10 fs 内传到 PbSe 中。而 CdSe 本身的热电子弛豫过程要慢得多，大约要 80 fs。因此，我们推断界面耦合作用引发的热电子弛豫是一个普遍存在的，值得重视的物理过程。

经过仔细调研文献，我们了解到已经有工作报道过类似的电荷传输过程[172-174]。Tisdale 等人发现 PbSe/TiO₂ 界面体系有一个类似的热电子折返过程，

区别在于二者形成的是化学键而非范德华相互作用[172]。Chu 等从理论上推测 TiO_2 吸附 CH_3OH 分子体系中产生的热载流子也会有类似折返的过程[173]，并在后来的实验中得到了证实[174]。与上述工作不同，我们第一次系统地研究了二维异质结界面的热载流子在界面声子振动模式辅助下出现的弛豫新路径。

因此我们推测在未来的器件设计中（图 3.14），不同过渡金属硫族化合物组成的范德华体系光激发生成的热电子能够在界面耦合辅助下发生垂直方向的传输（其中假设光生的空穴态分布在价带顶，不考虑其动力学过程）。这种激发态的电子在垂直方向上的传输在未来光电子探测，光伏器件转换效率中都起着不可忽视的作用。

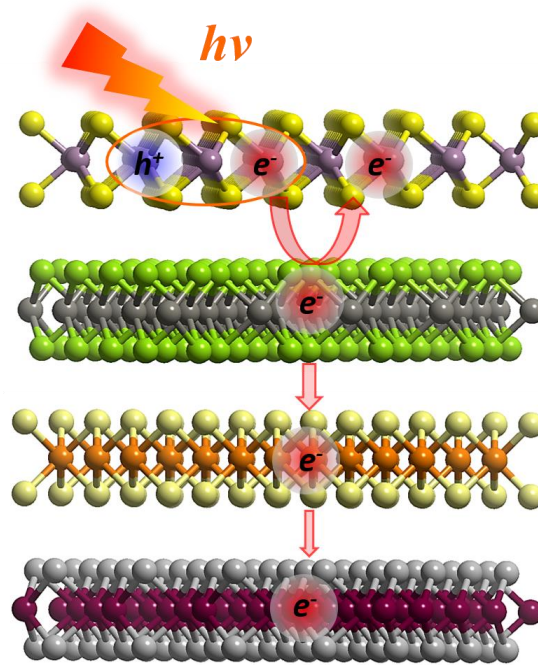


图 3.14 基于热电子新弛豫路径的器件概念设计。

Figure 3.14 Device concept based on the intriguing relaxation pathway.

3.4 局域等离激元诱导的热电子传输

金属纳米粒子中局域等离激元是一种局域在纳米粒子表面的准粒子集体激发形式，在凝聚态物理，化学等领域一直是研究的热点[175, 176]。二维过渡金属硫族化合物在下一代的超薄光电子虽然有很多的优势和潜力。但是在实际应用中存在一个缺点：材料的厚度只有几个原子层，光吸收率有限，这会限制光电转换的效率。而纳米尺寸的金属粒子有很好的光吸收率，如果它吸附到半导体二维

过渡金属硫族化合物表面，就能够有效地提高系统的光电转换效率。

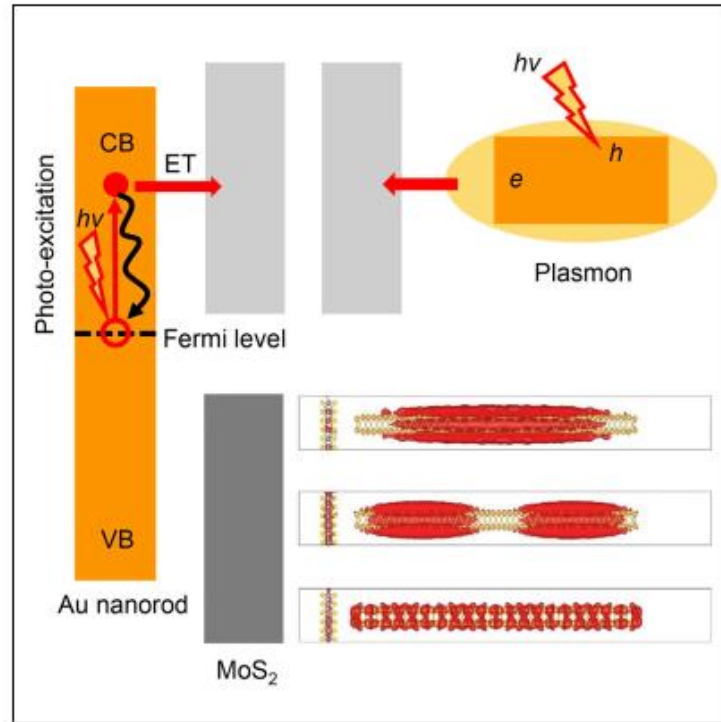


图 3.15 MoS₂ 与金纳米棒界面处，光激发载流子的不同过程[180]。

Figure 3.15 Photoexcited charge dynamics at MoS₂-Au nanorod[180].

我们注意到一些实验和理论模拟工作都研究过半导体材料和金属纳米粒子组成的复合体系中热电子传输过程。Wu 等报道了半导体-纳米粒子界面处，光激发产生等离激元振荡诱导的界面电荷传输过程[177]。最近的泵浦探测实验（Pump-probe experiments）观测到金纳米结构中的光激发热载流子能在 200 fs 的时间尺度内转移到 MoS₂ 单层中[178]。

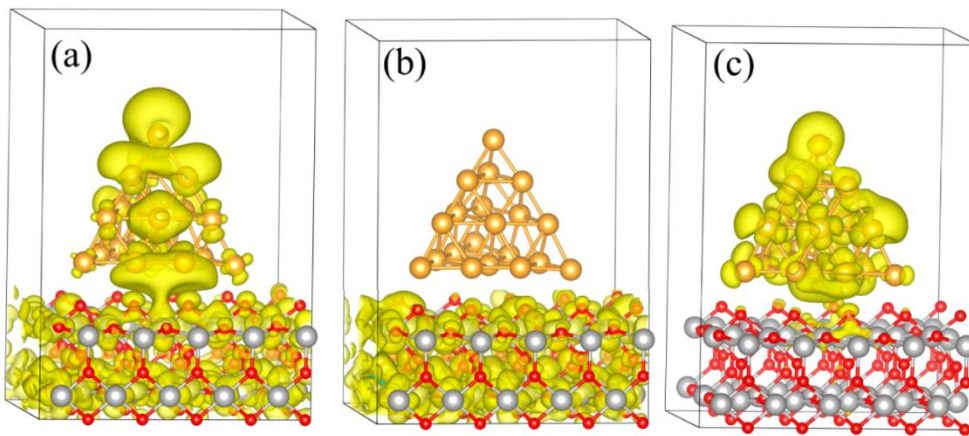


图 3.16 二氧化钛-金纳米颗粒界面处，光激发载流子的不同过程[146]。

Figure 3.16 Photoexcited charge dynamics at TiO₂-Au cluster [146].

另外,北京大学方哲宇教授课题组研究了金属纳米粒子中光激发产生的热载流子能够引发单层 MoS_2 从半导体性质的 H 相转变为金属性质的 T 相[179]。这些实验观测促使我们进一步研究半导体与金属纳米颗粒界面处的电荷传输,能量传输,热电子弛豫等微观过程。

Prezhdo 和 Long 等研究了半导体与金属纳米颗粒界面处的光生载流子的动力学传输过程,并提出两种不同的物理图像[146,180]。如图 3.15 展示了金属纳米颗粒棒 (Au_{100}) 中激发的等离激元型热电子在单层 MoS_2 单层表面的变化过程。等离激元首先迅速地衰变为热电子-空穴对,接着热电子会注入到 MoS_2 中(寿命约为 30 fs) [180]。与之对比,金纳米颗粒颗粒 (Au_{20}) 在吸收光子,激发等离激元后,会有很大比例的激发态载流子分布在半导体 TiO_2 的电子轨道中。如图 3.16,等离激元型热载流子会直接传输到半导体内,注入时间约为 40 fs [146]。

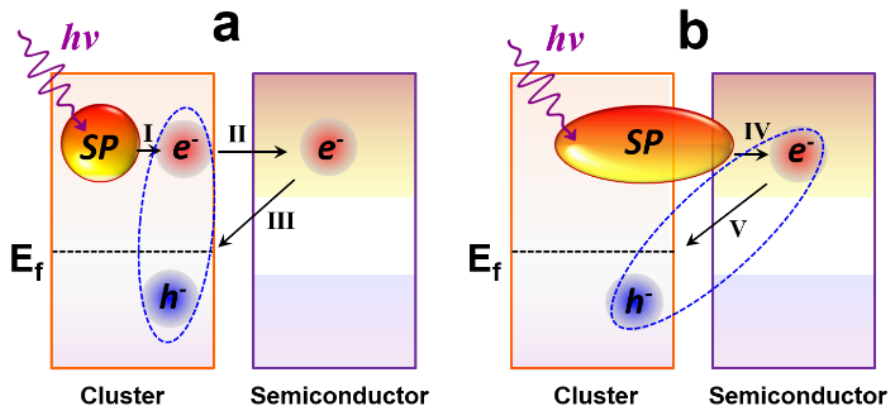


图 3.17 半导体-金属纳米粒子界面处,光激发载流子的不同过程。

Figure 3.17 Schematic illustrations of photoinduced carrier transfer at nanocluster-semiconductor interfaces

这里,我们简要总结两种光生载流子的传输动力学机制。图 3.17 (a) 概括了第一种机制:纳米颗粒中的激发的等离激元振荡首先衰减为电子-空穴对(过程 I),热电子进而会从纳米颗粒传输到半导体的轨道中(过程 II)。由于电子轨道能级差异,传输到半导体中的热电子还有可能返回到金属颗粒中发生复合(过程 III)。上述过程被称为 PHET 机制(Conventional plasmonic hot-electron transfer mechanism)。

图 3.17 (b) 描述了第二种等离激元电荷传输的物理机制:光激发的瞬间,表面等离激元振荡会有较大比例的电子态占据到半导体的轨道上,进而等离激元

诱导的热电子会迅速注入到半导体中，此过程要快于电子-声子散射导致的热电子弛豫过程。上述过程被称为 PICTT 机制（Plasmon-induced interfacial charge-transfer transition mechanism）。

一般认为，两种机制的不同来自于金属纳米颗粒与半导体的界面相互作用的强弱[146,180]。在 MoS_2 与 Au_{100} 纳米棒的复合体系中，二者界面相互作用强度较弱，主要是范德华力。因此热电子传输以 PHET 机制为主。在二氧化钛与 Au_{20} 纳米颗粒的复合体系中，二氧化钛界面存在很多的未成键电子，所以二者界面会形成较强的化学键。此时热电子传输以 PICTT 机制为主。

虽然如此，一些物理过程还是有待更清楚地解释，比如这两种电荷传输机制会不会受到其他界面因素和等离激元本身属性的影响。我们进一步研究了光激发等离激元与热电子传输的关系。这里选择实验制备出来并详细表征的纳米金属粒子 Au_{55} 和 Ag_{55} [181-187]。为了保证模型的可靠性，我们采用较大的超晶胞结构（ $6 \times 3\sqrt{3}$ 倍 MoS_2 原胞，晶格参数分别为 $19.02 \text{ \AA}$ 和 $16.47 \text{ \AA}$ ），并采用更大的超胞做了足够的测试。

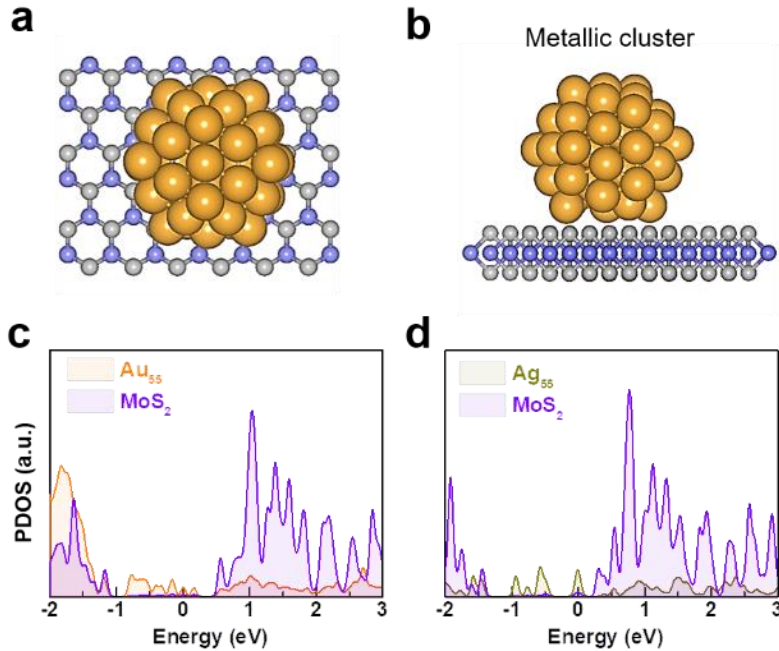


图 3.18 半导体-金属纳米粒子体系界面的原子结构和电子结构。

Figure 3.18 Atomic and electronic structures of nanocluster-semiconductor interfaces

金属纳米粒子 Au_{55} 和 Ag_{55} 直径约为 1.4 nm ，实验研究工作已经清楚地表征

了其原子结构[56-57]。这类纳米金属粒子有很高的载流子产生效率和传输效率，因此在纳米催化中有光明的应用前景。如图 3.18，我们给出了结构优化后的两种复合体系（ $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ 和 $\text{Ag}_{55}/\text{MoS}_2$ ）的结构示意图和对应的电子结构。对于 $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ 体系， MoS_2 单层中硫原子与金属纳米粒子中金原子的最短距离为 2.4 Å。对应 $\text{Ag}_{55}/\text{MoS}_2$ 体系中，相应的最小距离为 2.6 Å。这说明金属银纳米粒子与 MoS_2 的相互作用强度要弱于金纳米颗粒与 MoS_2 的层间相互作用。我们发现两种金属纳米粒子与 MoS_2 之间都不存在化学键，相对较大的距离也证明两个体系间主要存在相对较弱的范德华相互作用。

如图 3.18，我们还分析了两个复合体系的电子结构。从投影电荷密度（Projected density of states, PDOS）中可以看出，体系的费米能级（PDOS 的 0 eV 位置）介于 MoS_2 的导带底和价带顶之间。费米能级附近的电子态主要是金属纳米粒子贡献而来。 $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ 和 $\text{Ag}_{55}/\text{MoS}_2$ 两个纳米复合体系在电子结构上最大的区别是在 MoS_2 单层导带底位置金纳米颗粒的电子态耦合要强于银纳米颗粒。

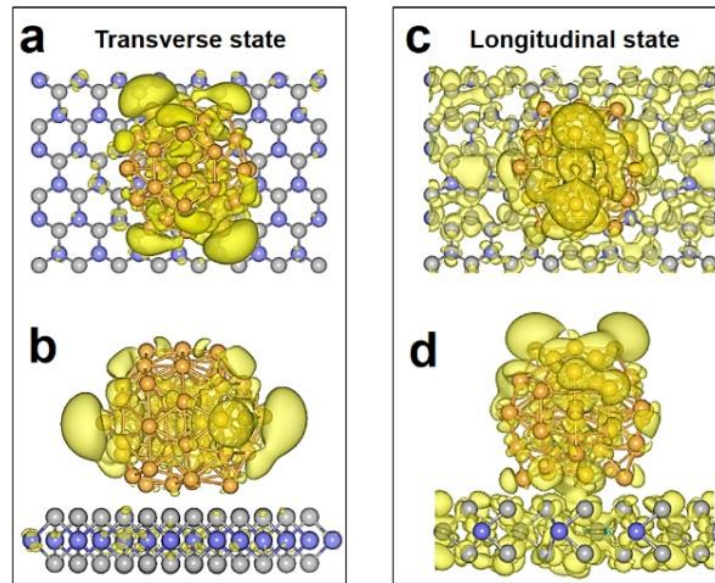


图 3.19 $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ 体系中等离激元型激发电荷密度分布图。

Figure 3.19 Charge distributions of plasmon-like excitations in $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ hybrid.

我们分析了 $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ 体系中的等离激元型热电子激发后的空间电荷分布（图 3.19）。图中的电荷分布呈现出明显的空间非局域性或离域性（Delocalization），与图 3.20 中所示的体相激发差别明显。体相的热电子激发中电荷密度主要分布在原子的周围[图 3.20 (a)]。光激发的体相热电子电荷分布的

离域性很低，即电荷的空间分布集中在金属纳米粒子的近邻位置。与之对比，我们发现表面型热电子激发的电荷空间离域性较高[图 3.20 (b)]。等离激元型热电子激发电荷分布的离域性最高[图 3.20(c)]，激发态的电荷分布已经远远超出金属纳米粒子中原子的近邻位置。

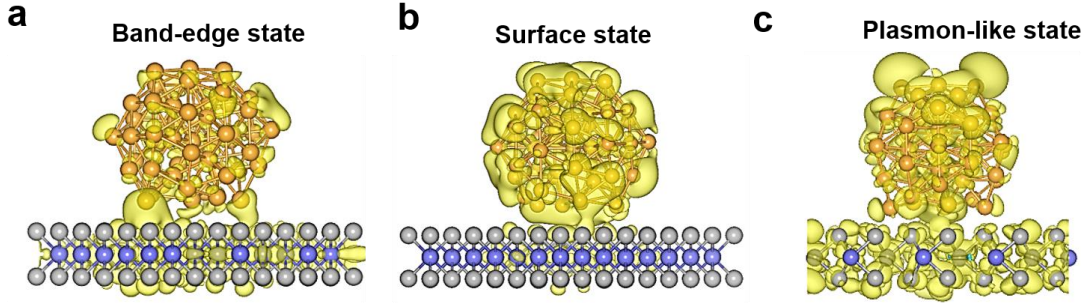


图 3.20 $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ 体系中不同激发的电荷密度分布图对比。

Figure 3.20 Charge distributions of different excitations in $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ hybrid.

我们定义电荷激发的空间取向（Spatial polarization）为等离激元型热电子激发的电荷振荡取向与 MoS_2 二维平面的相对方向。横向等离激元激发模式（Transverse mode）代表电荷振荡取向与 MoS_2 二维平面平行的激发状态，而纵向等离激元激发模式（Longitudinal mode）代表电荷振荡取向与 MoS_2 二维平面垂直的激发状态（如图 3.19 所示）。在 $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ 复合体系中，横向和纵向等离激元激发模式的能量（基于 PBE 交换关联泛函）分别是 2.3 eV 和 2.0 eV。

接着，我们研究了两个体系中光激发热载流子的动力学过程。如图 3.21，在 $t=0$ fs 时，光激发的载流子主要集中在 Au_{55} 纳米颗粒中（大约 65%）。50 fs 内，此激发态的电荷在 Au_{55} 轨道中的分布会很快地下降到 35%。这个过程可以用 PHET 机制来解释，光激发的等离激元衰减为电子-空穴对（过程 I）后，热电子传输到 MoS_2 的轨道中的过程（过程 II）。紧接着，我们发现注入到 MoS_2 上的热电子还会传输回金属纳米粒子中，这对应着 PHET 机制的过程 III（图 3.17 所示）。 $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ 体系的横向激发模式中，过程 II 和过程 III 之间存在一个转折点，位于光激发后 55 fs。与之类似，该体系的纵向激发模式中两个过程的转折点时刻位于 47 fs。这表明 PICTT 机制的过程 IV 需要 47 fs。激发的纵向模式有着更快的电荷传输速度，主要原因在于激发的纵向模式与 MoS_2 电子态耦合更大。

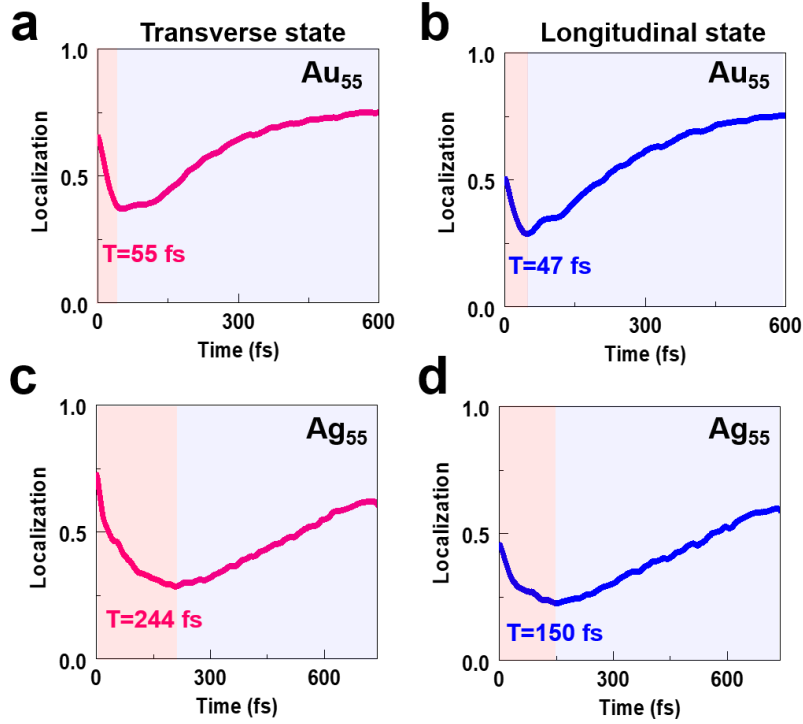


图 3.21 $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ 和 $\text{Ag}_{55}/\text{MoS}_2$ 界面体系中光激发等离激元型热电子的动力学过程。

Figure 3.21 Photoexcited dynamics of plasmonic states at the $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ and $\text{Ag}_{55}/\text{MoS}_2$ interfaces.

在 $\text{Ag}_{55}/\text{MoS}_2$ 界面体系中，我们观测到了相似的趋势。纵向激发模式的热电子传输要快于横向激发模式，二者的时间尺度分别是 244 fs（横向模式）和 150 fs（纵向模式）。与 $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ 不同， $\text{Ag}_{55}/\text{MoS}_2$ 界面体系的电荷传输要慢一些。我们推测原因是金纳米粒子与 MoS_2 的层间相互作用要大于银纳米粒子与 MoS_2 的层间相互作用。至此，我们发现在金属纳米粒子与 MoS_2 的复合体系中, PHET 和 PICTT 两种热电子传输机制能够同时起作用。

为了理解上述动力学过程，我们进一步分析了热载流子传输过程中的电子-声子耦合效应（图 3.22）。电子-声子耦合能够给热电子提供冷却的新路径，声子的振荡能够加快电荷的界面传输或弛豫过程。图 3.22 给出了两个体系的自关联函数随时间的变化曲线。对于 $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ 体系，自关联函数在 200 fs 的时间内由 1 降到为 0。紧接着是在 $\text{ACF}=0$ 的附近位振荡，振幅能达到初始值的 40%。

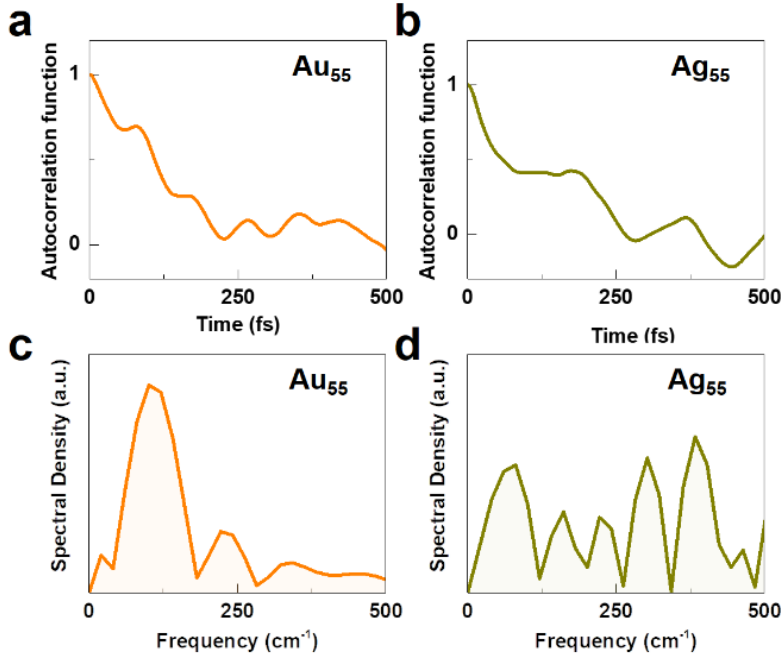


图 3.22 $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ 和 $\text{Ag}_{55}/\text{MoS}_2$ 体系中光激发等离激元型热电子的动力学过程中的电声耦合相互作用。

Figure 3.22 Phonon effect in charge dynamics at $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ and $\text{Ag}_{55}/\text{MoS}_2$ interfaces.

对两个激发态能量做傅里叶变换, 我们得到两个体系的谱函数, 进而分析出对电荷传输起重要作用的声子振动模式。如上图所示, 我们看出 $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ 体系的谱函数中最高的峰位于 100 cm^{-1} 。这说明金属纳米粒子中的低频声子与表面等离激元有较强的耦合作用。在 $\text{Ag}_{55}/\text{MoS}_2$ 体系中, 除了位于 100 cm^{-1} 的振动峰, MoS_2 的 A_{1g} 声子振动模式 ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$) 也同时起着促进作用[156, 157]。

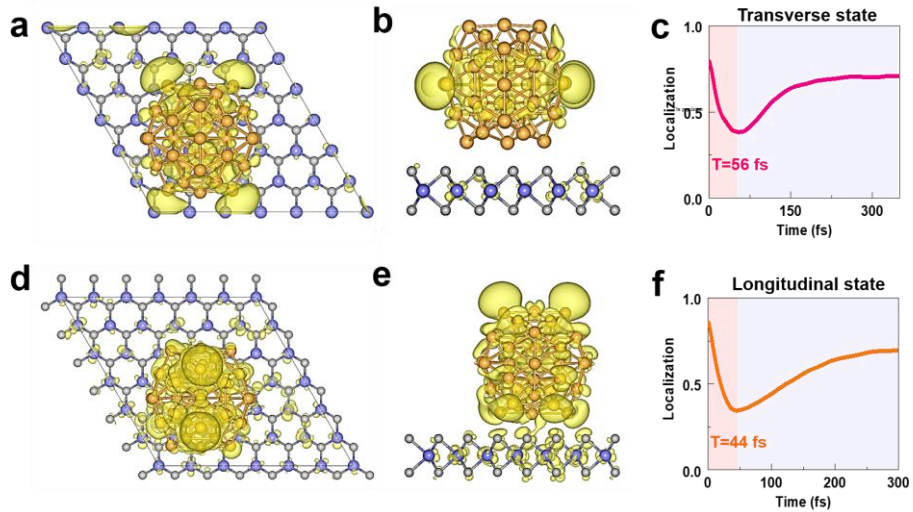


图 3.23 不同晶胞模型下的电荷密度和动力学过程。

Figure 3.23 Carrier dynamics with a different supercell.

我们还用不同形状且尺寸更大的晶胞测试上述动力学过程。如图 3.23 所示, 测试采用的是 6×6 倍 MoS_2 菱形的超级晶胞, 其他参数与前面一致。我们发现无论是等离激元型激发的电荷空间分布还是电荷传输的时间尺度都几乎一致。横向和纵向等离激元型热电子的界面传输转折点分别位于 55 fs 和 44 fs。这些结果验证了模型与参数的可靠性。

综上, 我们发现在金属纳米颗粒与二维半导体的界面处, 光激发的等离激元型热载流子界面传输同时存在着两种机制 (PHET 和 PICTT 机制)。两种机制主要的区别是金属纳米粒子的激发态存在着不同的空间取向。纵向激发模式与二维材料之间的耦合更强, 电荷传输过程更加快速。在两种传输机制中, MoS_2 与金属纳米粒子中原子的集体振荡都对界面电荷传输起着促进作用。

3.5 小结

基于含时密度泛函的第一性原理计算方法, 我们系统地研究了在二维异质结中层间堆叠形式, 界面滑移对激发态空穴传输的影响。二维材料界面的快空穴传输与层间堆叠方式密切相关。我们发现界面空穴传输的速率与整体层间耦合强度没有直接关系, 而是与两层之间空穴态的耦合矩阵元。激发态电子-空穴的空间分离速率与跃迁矩阵元的 e 指数成正比关系。

此外, 我们还研究了实验观测到的光生电子/空穴超快界面传输和超快能量注入过程, 并定量地对比了不同过程的时间尺度。我们发现了一个新的热电子弛豫路径, 由于界面范德华力的作用和界面声子振动的辅助, 光生热电子会先传输到临近的单层中, 进而返回原来的二维材料。

我们还发现在金属纳米颗粒与二维半导体的界面处, 金属纳米粒子的激发态存在着不同的空间取向, 光激发的等离激元型热载流子能同时通过不同的机制在二者界面发生传输。希望这些发现对未来基于二维材料的光电子器件有一定的启发和帮助。

第4章 电荷密度波材料中激光诱导的动力学

4.1 研究背景

复杂的物理体系中，各种粒子与准粒子（例如电子、声子、磁振子、等离激元等）之间的相互作用对理解和调控其性质起着重要的作用[188]。激光激发在理解复杂且纠缠在一起的粒子与准粒子相互作用中是一个非常有效的工具。在 1T-TaS₂ 的电荷密度波相中，激光不仅能够帮助我们理解材料基态与激发态性质，甚至能够诱发出新的结构相[87, 90, 93, 189-192]。

1T-TaS₂ 的电荷密度波相存在着两种典型的声子激发模式：振幅模式和相位模式。振幅模式代表电荷密度的纵向振动（发生于 1T-TaS₂ 二维平面内），对应着电荷密度波振幅的变化，类似于激发的光学支声子。这种激发对材料的输运性质不会产生直接的影响。而相位模式激发代表电荷密度波的整体滑移，这对应着电荷的迁移[90]。一般在没有缺陷的状态下，这种平移运动不会被限制。

在激光的照射下，1T-TaS₂ 中的电荷密度波有着奇特的光响应动力学过程[87-93, 101-104, 190-200]。激光照射下，1T-TaS₂ 电荷密度波相中的振幅模式会被激发，其晶格体系和电子体系会发生集体的振荡。超短的激光束照射能够关闭电荷密度波相中的 CDW 带隙（起源于晶体结构畸变）和 Mott 带隙（起源于电子-电子强关联作用）。实验还观测到在低温电荷密度波相没有被破坏的情况下，Mott 带隙发生了关闭。综上所述，激发条件下 1T-TaS₂ 电荷密度波的光学响应与物理机制更加值得我们进一步研究[88, 90, 101-04]。

为了解释上述现象，大家经常用热电子模型（Hot electron model）来描述电子和晶格两个子系统的相互作用[88, 90, 104, 201]。热电子模型认为，激光激发的电子会在很短的时间内形成“热电子气”[202, 203]。平衡态下的热电子气的温度（ T_e ）能达到几千开尔文，明显的高于晶格系统的温度。通过电子-声子散射，热电子会把能量传递给温度较低的晶格体系，把晶格温度加热到相变温度以上。此时，电荷密度波相的结构会被加热至熔化。但是这种解释有一定的问题：激发态的电子和晶格之间的散射达到平衡态需要长达 1 ps 的时间，而在实验中 Mott 带隙会在光照后 30 fs 的超短时间内发生关闭。另外一种物理图像是激光照射能够改变势能面的形状，进而导致晶格相变。产生的结构一般被认为没有晶格扭曲的

1T 相。然而，激光诱导的微观晶格动力学及其物理机制，科学界还没有最终的共识[88, 90, 104, 201]。

4.2 1T-TaS₂ 电荷密度波的热致相变

我们首先应用基于含时密度泛函的分子动力学方法研究了光激发诱导的 1T-TaS₂ 电荷密度波相的晶格和电子动力学过程。第一性原理计算得到，基态的 1T-TaS₂ 体相材料为 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 长程周期调制的公度电荷密度波相（以下简称为 C 相或 CDW 相）。1T-TaS₂ 中的 CDW 相的能量要比没有晶格调制的 T 相低 73 meV/atom。这与之前实验和理论结果一致[86-91]。

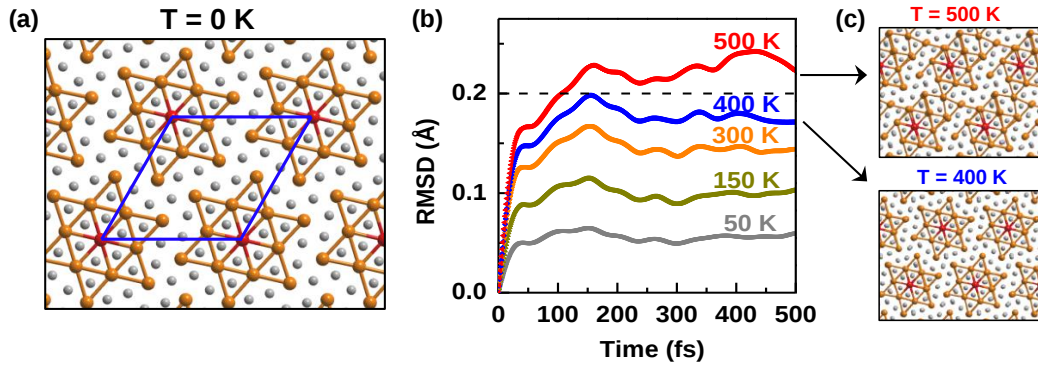


图 4.1 体相 1T-TaS₂ 电荷密度波的原子结构和热致相变过程。

Figure 4.1 Charge density wave state of bulk 1T-TaS₂ and its thermal melting.

图 4.1 给出了利用密度泛函理论优化后得到的 1T-TaS₂ 的结构。为了展示重构的晶体结构，钽原子间联键的标准是原子间距小于 3.4 Å。蓝色菱形代表低温相变形成的 CDW 态的超晶格。相对于 1T 结构，CDW 态的周期为 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 倍的原胞。接着，我们研究不同温度下，1T-TaS₂ 的电荷密度波相的原子结构和电子结构的动力学变化。为了表征原子结构的整体变化，我们用均方根位移（ $\text{RMSD} = \sqrt{u^2(t)}$ ，这里 $u(t)$ 是 t 时刻原子位置相对于 $t=0$ 时刻的整体位移大小）来展示相对于平衡态结构的变化。

我们接着介绍 1T-TaS₂ 在不同温度下的结构与稳定性。温度低于 300 K 时，均方根位移值在 100 fs 内从 0 迅速增大。经过 500 fs 时间的演化，我们发现原来的“大卫之星”原子排布结构并没有发生变化。当温度提高到 500 K 时，“大

卫之星”结构的发生结构转变。此时对应的均方根位移为 $0.2 \text{ \AA}$ 。换言之，均方根位移达到 $0.2 \text{ \AA}$ 时， 1T-TaS_2 电荷密度波相中的“大卫之星”结构会遭到破坏。

因此，第一性原理计算得到的 1T-TaS_2 中“大卫之星”结构的熔解温度大约是 400 K ，而实验观测到准公度电荷密度相与非公度电荷密度相的转变温度是 350 K 。两个温度非常接近，其中微小差别可能是因为模拟中用到的晶胞太小。由于计算资源与软件并行效率的限制，现阶段我们无法用更大的超级晶胞来研究上述过程。

4.3 激光照射下 1T-TaS_2 电荷密度波的响应

我们详细介绍了不同温度下 1T-TaS_2 电荷密度波相的结构变化。接着，我们介绍激光照射下 1T-TaS_2 电荷密度波的响应。这里，超短激光束采用随时间变化的高斯包络形状的电场 $E(t)$ 来表征。此电场数学表达式为：

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \exp\left[-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (4.1)$$

其中 E_0 , ω , t_0 和 σ 分别表示电场的峰值，激光的频率，最大场强出现的时间，高斯束的宽度。我们用激光激发导带中的电子比例 (η) 来表示激光的强度。比如， $\eta = 1\%$ 意味着价带中的电子有 1% 被激发到导带轨道上。

图 4.2 给出了光激发的电荷量随着电场强度变化的曲线。激光的强度与激发的电荷量物理量的涨落趋势是保持一致。图 4.2(a) 展示了照射在材料上的激光，沿着 xy 平面的最大电场强度 ($0.051 \text{ V/\AA}$)。具体用到的激光参数如下：电场演化周期是 4 fs ，激光能量为 1.8 eV 。这与实验中常用的激光波包形状与此电场相似。外加电场撤去后，激发的电荷量达到一个稳定的数值，约为 3% 。施加在 1T-TaS_2 的激光能把价带中的电子激发到导带中，图 4.2(b) 描述了激发的电荷量与外加电场随时间变化的对应关系。当施加电场的强度变大，激发电荷量呈现出单调增加的趋势。这样我们就得到了施加的电场强度与光激发电荷量之间的明确关系。图 4.2(c) 和 (d) 分别展示了光激发的电子随着激光强度的增加 E_0 的变化趋势和光激发诱导的电荷密度重新分布图。

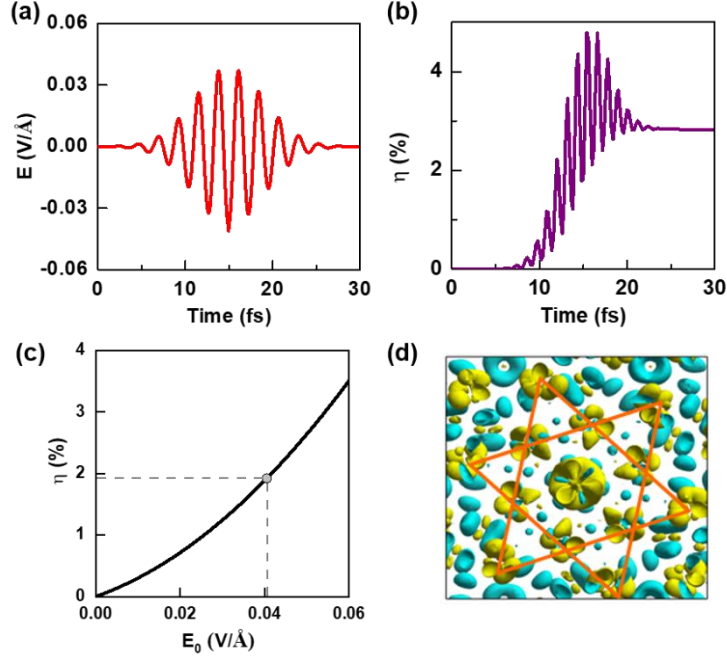


图 4.2 1T-TaS₂ 在激光照射下的载流子激发研究。

Figure 4.2 Laser induced carrier redistribution in bulk 1T-TaS₂.

为简化处理，我们通过改变 Kohn-Sham 轨道占据数的方式来调节光激发的强度，具体方法是通过计算光学偶极跃迁矩阵来得到不同导带与价带的耦合强度，进而得到不同导带和价带的激发电荷量。图 4.3 (a-b) 分别展示了轨道占据态反转与含时间演化电场两种方式得到的激发态载流子的能量分布。图中橙色和棕色区域分别代表光激发的电子态分布和空穴态分布。我们发现两种方式得到激发的电子和空穴能量分布几乎完全一样，这意味着 1T-TaS₂ 体系中的非光学吸收并不明显。因此，两种初态准备方式在占据态的调制方面是近似等效的。

图 4.3 (c-e) 展示了不同的光激发强度，电荷的差分变化图。光学激发不仅能调整电子轨道的能量，也能明显地改变离子间势能，进而调整体系的总体能量和结构。我们定义两个能量：一个是体系的基态总能量 (E_{gs})，另一个是激光照射下的体系总能量 (E_{laser})。进而，得到平均到每个原子的激发能量：

$$E_{ex} = (E_{gs} - E_{laser})/N_{atom} \quad (4.2)$$

这里， N_{atom} 是体系中总的原子数量。对于 $\eta = 0.64\%$ ，激发能 $E_{ex} = 40.5$ meV/atom，对应着 0.25 mJ/cm² 的激光强度（假定激光中 10% 的能量能够被体系有效吸收）。

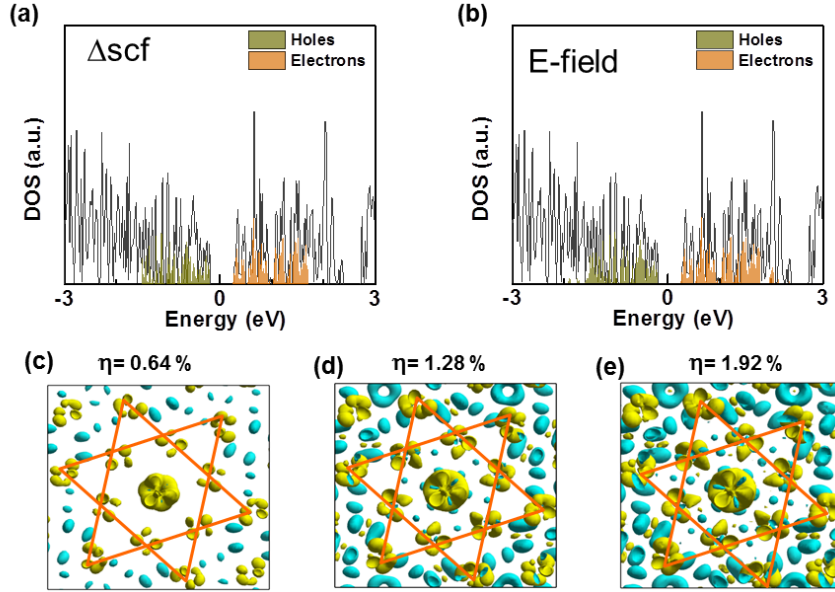


图 4.3 1T-TaS₂ 中电荷密度波相的面内态密度与两种激发方式对应的占据态变换。

Figure 4.3 In-plane density of states of 1T-TaS₂ in the CDW state and the preparation of initial excitation.

下一步，我们着重介绍 1T-TaS₂ 在不同的激光强度照射下的超快动力学响应（图 4.4）。体系的初始温度设置为 10 K。较低的激光强度（ $\eta = 0.64\%$ ，对应着激光强度为 0.25 mJ/cm^2 ）下，在激光激发后 1 ps 的尺度内，电荷密度波相中的“大卫之星”结构，几乎没有发生变化。定量地分析均方根位移，可以看出它的数值在 200 fs 内从 0 增大到 $0.06 \text{ \AA}$ ，之后它的值基本保持稳定。值得强调的是，均方根位移的变化有 400 fs 的周期，这对应着电荷密度波的振幅模式。

当激光的强度增大到 $\eta = 1.28\%$ （约为 0.5 mJ/cm^2 ），我们发现“大卫之星”在光激发后的 250 fs 发生破坏，即发生了相变。在 440 fs 的时刻，RMSD 达到最大值 $0.25 \text{ \AA}$ 。此时的 RMSD 已经大于的熔解临界值（ $R_c = 0.2 \text{ \AA}$ ）。我们同时分析了激光照射后的晶格温度。由于激发的电子蕴藏着远高于基态的能量，并在电子-声子的有效散射下，体系的晶格温度会在 100 fs 内从 0 K 升高到 103 K。这个时间尺度对应着光激发的电子与空穴把能量传递给晶格的时间。体系稳定后的温度（ $< 100 \text{ K}$ ）明显低于电荷密度相的热致熔解温度（ $\sim 400 \text{ K}$ ）。

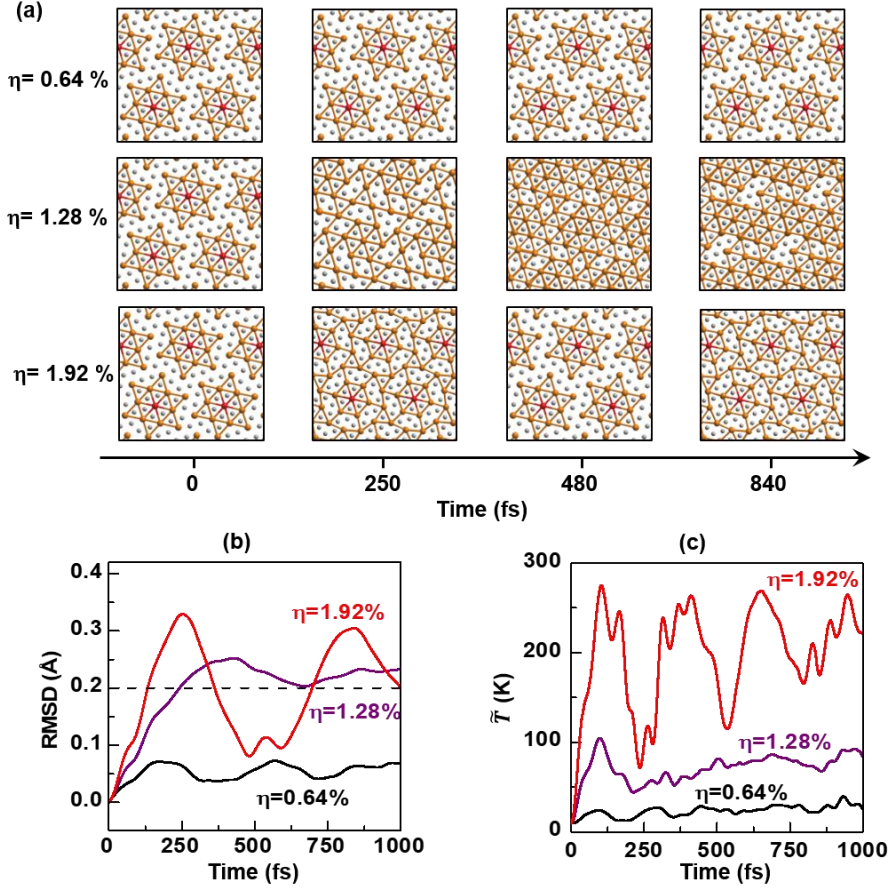


图 4.4 不同强度的激光下，1T-TaS₂中电荷密度波相的结构动力学。(a) 电荷密度波相在不同时刻的原子结构。(b) 位移均方根随时间的演化。(c) 晶格温度随时间的变化。

Figure 4.4 Time evolution of atomic structures of bulk 1T-TaS₂ under different photoexcitation. (a) Snapshots of time-dependent atomic structures. (b) The evolution of RMSD. (c) Corresponding evolution of the ionic temperatures.

当激光强度继续增加到 $\eta = 1.92\%$ (约为 0.75 mJ/cm^2) 时，电子-晶格的激发态动力学与上面介绍的现象明显不一样。我们发现不仅均方根位移的值呈现出明显的周期性振荡（周期为 480 fs），而且激光激发诱导出一个有新奇的瞬态结构（用 M 态表示）。这个 M 态出现在 250 fs，对应着均方根位移的值为 0.32 Å 。这时，“大卫之星”原子结构已经消失。接着均方根位移的值没有保持稳定，而是明显的在 480 fs 降低到 0.1 Å ，此时原子结构恢复到了电荷密度相。同时对应的晶格温度在 110 fs 增长到 270 K，进而在 200 K 附近振荡。当激光强度继续增加到 $\eta = 3.2\%$ (约为 1.25 mJ/cm^2) 时，晶格的动力学与 $\eta = 1.92\%$ 的情况相似(图 4.5)。只在晶格温度方面有所区别： $\eta = 3.2\%$ 激发强度导致晶格温度在 100 fs, 300 fs 等

时刻增大到近 500 K，对应的 RMSD 最大值超过了 0.35 Å。尽管晶格温度被加热到 500 K，高于热致熔化的温度 400 K，但是我们并没有观测到类似于 $\eta = 1.28\%$ 的结构熔解现象。

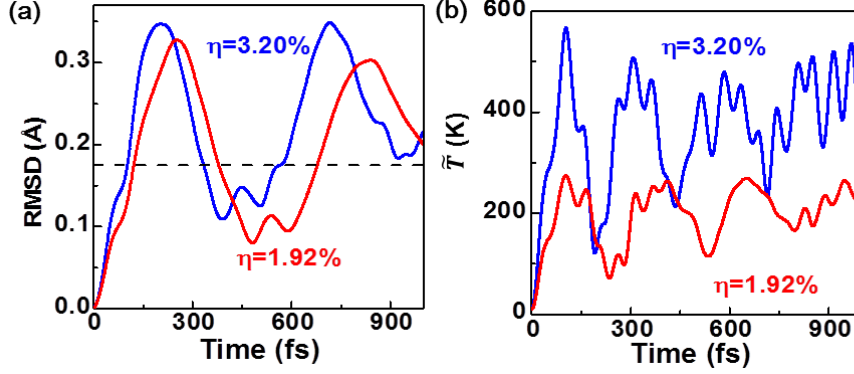


图 4.5 激光强度为 $\eta = 3.20\%$ 时，1T-TaS₂ 中 CDW 相的结构动力学。

Figure 4.5 Time evolution of atomic structure in 1T-TaS₂ under larger excitation for $\eta = 3.20\%$.

值得强调的是，此处所介绍的晶格温度（ $\tilde{T} = Mv_{\text{ions}}^2/3k_B$, v_{ions} 是离子的运动速度， M 是离子质量， k_B 是玻尔兹曼常数）是激光诱导的非平衡态温度，与平衡态离子温度（ T ）是不同的。

为了更加直观的理解观测到的结构演化，我们模拟了实验中的可观测量 X 射线随时间的变化（图 4.6）。具体的模拟方法是：结构的均方根位移 $u^2(t)$ 与 X 射线的衍射强度 $I(t)$ 的关系可以通过 Debye-Waller 公式 $I(t) = \exp\left[\frac{-Q^2 \langle u^2(t) \rangle}{3}\right]$ 来表示。其中， $\mathbf{Q}$ 是倒空间的晶格矢量。我们得到的 X 射线衍射强度与实验到的衍射曲线比较一致，这说明含时密度泛函理论能够抓住材料的关键相互作用。

我们计算模拟得到的激发能约为 141.2 meV/atom，对应的激光强度是 0.75 mJ/cm²。而实验用到的激光强度是 0.56 mJ/cm²，两者比较接近。此外，晶格振动分析发现光激发产生的周期性晶格振荡不同于基态电荷密度波相的呼吸模式（2.3 THz，对应的周期是 435 fs）。我们的理解是激光照射大幅度改变的材料的势能面，进而生成与基态振动差异明显的集体振动模式。

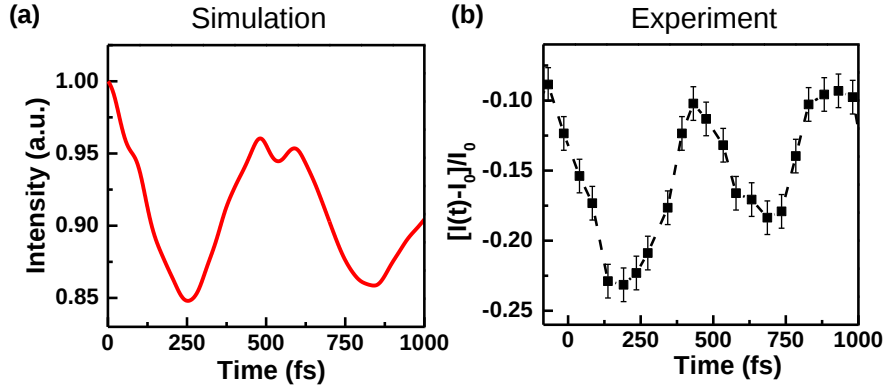


图 4.6 模拟的 X 射线衍射强度与实验数据对照, (a) $\eta = 1.92\%$ 激光强度下模拟的 X 射线衍射强度随时间的变化。(b) 实验中观测测到的衍射强度[197]。

Figure 4.6 Simulated and experimental X-ray diffraction intensities. (a) Simulated X-ray diffraction as a function of time intensity for $\eta = 1.92\%$. (b) Relative change of diffracted intensity from experiments [197].

4.4 相变的物理图像

我们注意到最近有实验工作报道了 1T-TaS₂ 中光激发能够诱导出一些隐藏的亚稳态结构[93,108]。这是另外一个重要的物理过程。这些亚稳态与我们研究的瞬态产生过程是有明显的区别。我们主要研究的动力学过程是激光照射后超短的时间尺度（大约几百飞秒）内发生的电子与原子结构变化。在如此短的时间内，不太可能出现实验中观测到的大周期（数十个原胞周期）的结构变化或稳态-亚稳态的相变过程。

我们进一步分析 1T-TaS₂ 中产生的不同相结构，特别是激光诱导的 M 瞬态相的原子和电子性质（图 4.7）。结构上，T 相的结构没有晶体重构，最近邻钽原子间距统一为 3.36 Å。而低温 CDW 相中钽原子最近邻间距有三种明显的峰，分别位于 3.20 Å, 3.60 Å 和 3.90 Å。与这两个相都有区别，M 瞬态相的原子间距呈现出两个分立的峰，分别在 3.36 Å 和 3.75 Å。其中，位于 3.75 Å 处的峰来自于中间的六元环钽原子边距和内外六元环的连接间距。

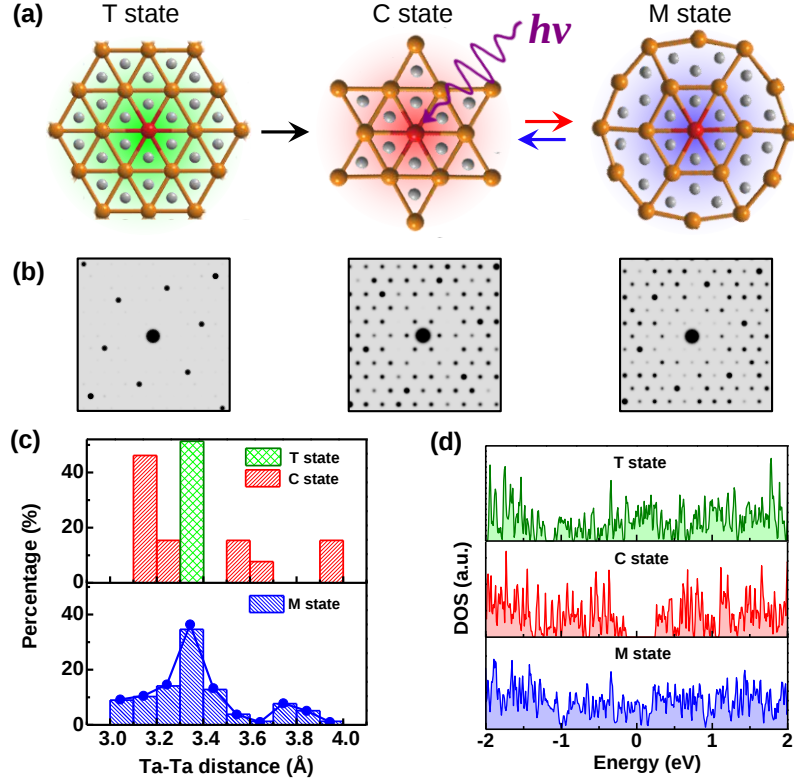


图 4.7 体相 1T-TaS₂ 三个相的晶体结构和电子性质。(a) 三种结构的对比。(b) 相应的电子衍射图。(c) 钽原子间距的分布图。(d) 对应的二维平面内的态密度。

Figure 4.7 Atomic structures and electronic properties of the three states in bulk 1T-TaS₂. (a) Schematic for transformation among the three states. (b) Simulated electron diffraction patterns. (c) Radial distribution of Ta-Ta distances. (d) In-plane density of states for the three states.

除了在原子结构上的区别，我们还分析了它们的态密度分布（图 4.7）。低温电荷密度相在二维面内呈现出绝缘性质（垂直方向上为金属性质），基于 PBE 交换关联泛函得到的带隙为 0.5 eV。T 相和 M 相都呈现出金属性，但是二者的区别很明显，特别是在费米能级附近。如图 4.8 所示，二者对应的光学吸收谱也有所不同。虽然 T 和 M 相都是金属态，但是 T 相在低能区（<1eV）的吸收强度要比 M 态低很多。我们推测实验可以通过时间分辨的 X 射线衍射的方式来验证预测的原子结构动力学演化过程。

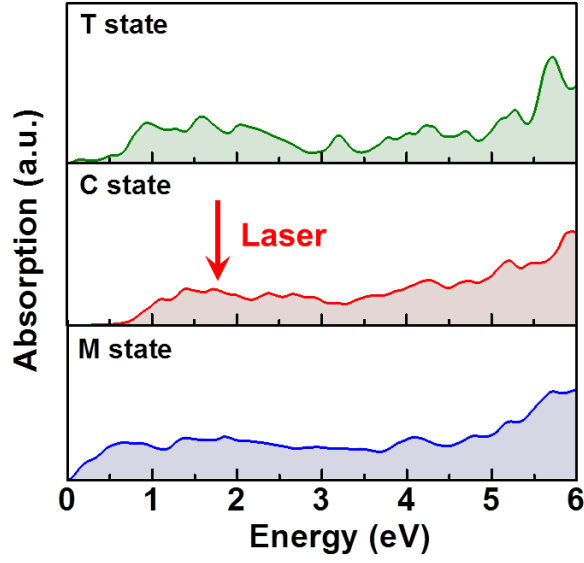


图 4.8 1T-TaS₂ 体相三种相 (T, C 和 M 相) 的光学吸收谱对比。

Figure 4.8 Calculated absorption spectra of three states (T, C, and M state).

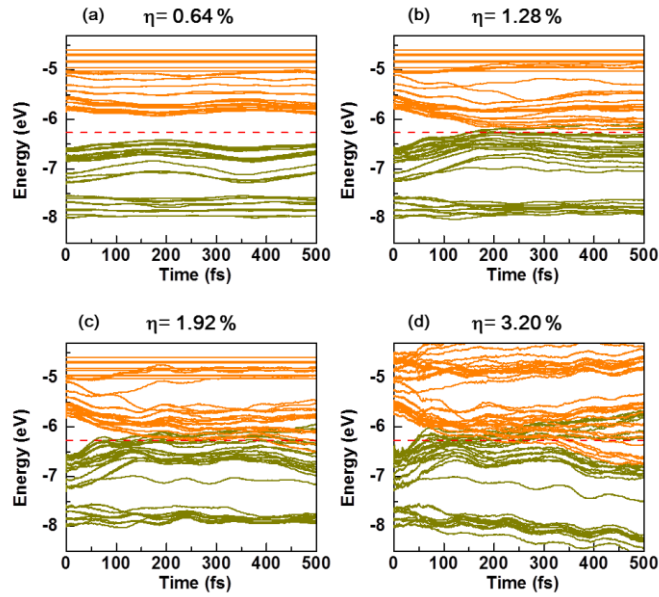


图 4.9 不同激光强度下, 1T-TaS₂ 的 CDW 相的电子轨道随时间的演化。

Figure 4.9 Evolution of orbital energies of the C state in 1T-TaS₂ for different laser intensities.

从电子轨道能级的演化中, 我们可以得到更多有用的信息 (图 4.9)。在较低强度的激发 ($\eta = 0.64\%$) 下, 1T-TaS₂ 电荷密度相的能隙一直保持没有闭合。而较强激光强度 ($\eta = 1.92\%$ 与 3.2%) 下, 电荷密度相的能隙会在 50 fs 的时间内发

生关闭。而此时，CDW 相的原子结构并没有发生明显的变化。这与实验的观测结果一致，激光激发能够在亚皮秒 ($< 1 \text{ ps}$) 的时间尺度内，在原子结构还未发生明显变化的情况下使得 CDW 带隙发生闭合[104, 196]。

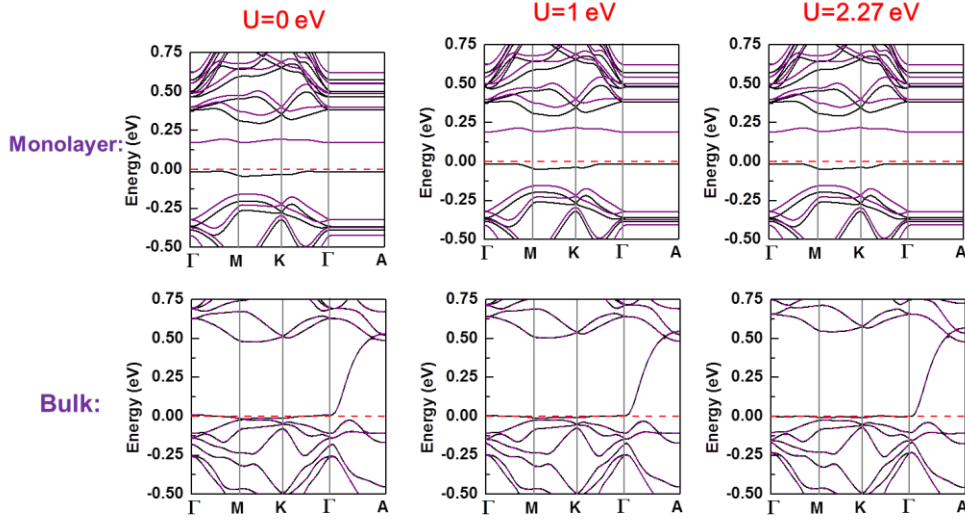


图 4.10 单层和体相 1T-TaS₂ 自旋分辨的能带结构。第一行表示单层 1T-TaS₂ 的能带图。第二行表示体相 1T-TaS₂ 的能带图。Hubbard U 分别设置为 0, 1 和 2.27 eV。

Figure 4.10 Spin-resolved band structures for the monolayer and bulk 1T-TaS₂. The first line is for monolayer 1T-TaS₂ and the second line is for bulk 1T-TaS₂. The Hubbard U terms are set to 0, 1 and 2.27 eV, respectively.

值得注意的是，本节中的模拟都是基于 LDA/GGA 形式的交换关联泛函。然而他们并不能准确地处理电子-电子间交换关联作用。因此我们测试了不同大小的 Hubbard U 项对体系能带结构的影响（图 4.10）。就单层 1T-TaS₂ 的 CDW 相而言，“大卫之星”晶格结构重构下的带隙会明显受到 Hubbard U 项的影响。单层 1T-TaS₂ 的 CDW 相呈现出磁性，自旋劈裂的大小接近 0.2 eV，对应的磁矩（Magnetic moment）为 $1 \mu_B$ 。而体相的 1T-TaS₂ 的 CDW 结构并没有发生明显的自旋劈裂，对应磁矩为 $0 \mu_B$ 。由此，在研究体相 1T-TaS₂ 的 CDW 结构时，LDA/GGA 交换关联泛函足以较为准确地描述其电子结构。在单层 1T-TaS₂ 或少层 1T-TaS₂ 的材料中，应该格外关注自旋-轨道相互对体系电子结构的影响。

我们的研究表明激光激发能够诱发体相 1T-TaS₂ 中一种新奇的集体振动模式，并且伴随着一个金属性质的瞬态结构 M 相。这些动力学过程与热致相变过程迥

然不同（图 4.11）。低温下的 CDW 相在 400 K 作用的温度下发生热激发熔化，体系中的原子运动速度约为 $1.4 \times 10^{-3} \text{ \AA/fs}$ 。而激光照射的情况下，强度为 $\eta = 1.28\%$ 的电子激发能够明显的改变体系的势能面，引发的原子运动平均速度约为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ \AA/fs}$ 。此时，原子结构变换来源于势能面变化和体系的热激发。当激光强度增大到 $1.2 \times 10^{-3} \text{ \AA/fs}$ ，我们发现“大卫之星”的外围六元环上钽原子的平均速度为 $4.4 \times 10^{-3} \text{ \AA/fs}$ ，明显的高于热激发的熔化速度 $1.4 \times 10^{-3} \text{ \AA/fs}$ 。这其中，内外两个六元环位置上的钽原子运动速度呈现出明显区别。受力分析发现激光照在 1T-TaS₂ 后会改变势能面地形状，进而使得不同位置的原子受力发生变化。外围六元环上的钽原子的受力约为 $1.4 \text{ eV/\AA}$ ，而内围的钽原子受力小于 $0.6 \text{ eV/\AA}$ 。这些激发态下的原子受力与高温热激发的情况明显不同。因此，从 $\eta = 1.28\%$ 到 $\eta = 1.92\%$ 激光强度下，CDW 相光激发动力学区别来源于激光诱导的晶格振动与热激发声子振动的竞争作用。

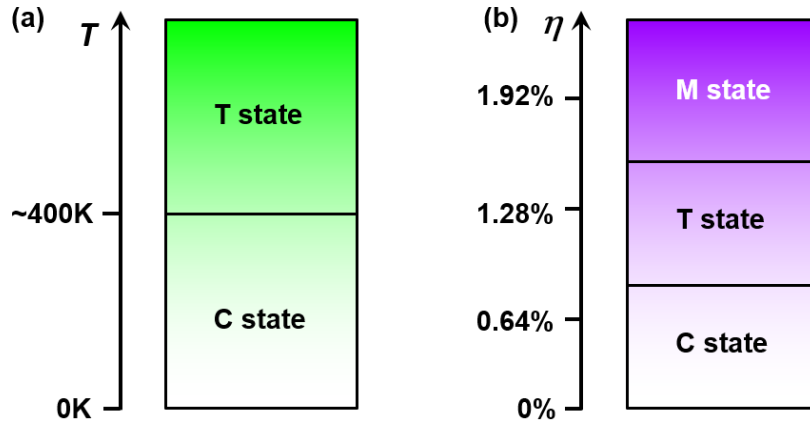


图 4.11 体相 1T-TaS₂ 不同温度 (a) 和激光强度 (b) 下的简单相图。

Figure 4.11 Schematic phase diagrams of bulk 1T-TaS₂ under thermal excitation (a) and optical excitation (b).

为了进一步验证热电子模型能否解释上述动力学过程，我们通过直接改变初始的电子温度的方式做了新的激发态模拟（图 4.12）。初始晶格温度是 10 K，电子初始温度设置为 3000 K，4000 K 和 5000 K。对于这三种激发方式，激发后的 100 fs 内均方根位移增长趋势相同。但是我们并没有看到带隙的闭合。其中 $\eta = 1.28\%$ 的物理激发能量与 $T_e = 4000 \text{ K}$ 的激发能量相当，但是并没发现相同的晶格相变过程。如果要发生类似的动力学过程，体系需要远高于 4000 K 的温度与

激发能量。这些分析显示简单的热电子模型并不能很好的解释强激光下的动力学过程，主要原因在于热电子模型并没有包含准确的电子-电子非平衡散射作用[202]。

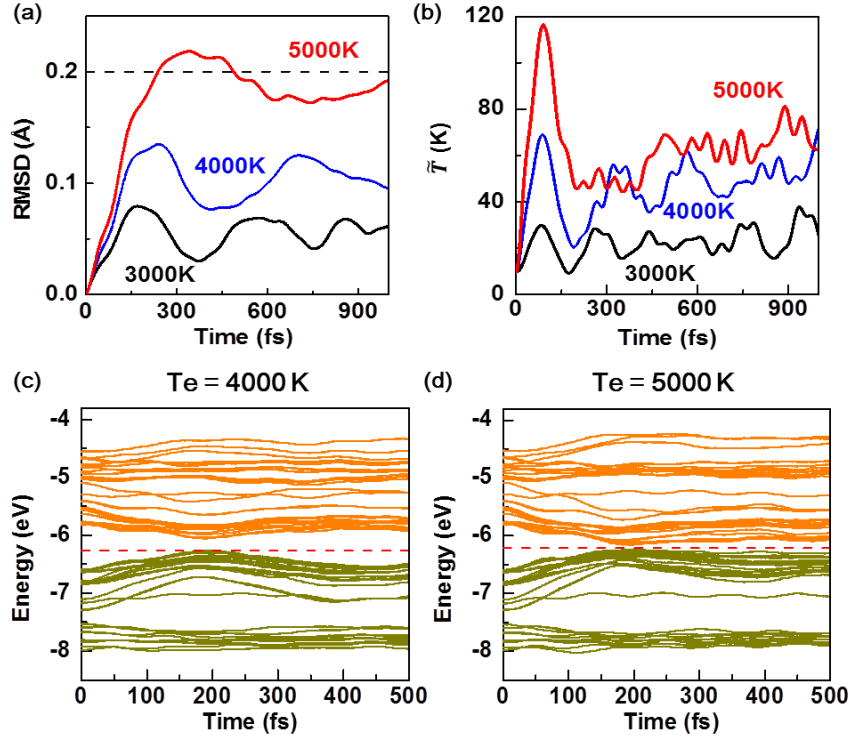


图 4.12 不同电子温度激发条件下, 1T-TaS₂ 的结构演化动力学过程 (a-b) 与对应轨道能级 (c-d)。

Figure 4.12 Time evolution of atomic structure (a-b) and orbital energies (c-d) in 1T-TaS₂ under different electronic temperatures.

4.5 小结

基于含时密度泛函的分子动力学模拟，我们揭示了 1T-TaS₂ 在光激发和热激发下的响应动力学过程。运用电子和离子耦合的计算方法，我们发现强激光激发出来的非平衡态电子，在 CDW 相转换过程中起着不可忽视的作用。这些非平衡态的电子能够极大的改变势能面的形状，引发半导体-金属的结构相变。

具体物理图像为：强激光照射会激发 CDW 相中大量的电子-空穴对，1T-TaS₂ 的电子结构会在 50 fs 以内的时间尺度内发生明显变化，二维平面内的带隙会发生闭合。几百飞秒内，电子-声子有效相互散射能升高晶格的温度，并且产生一个

新的瞬态结构和晶格振动模式。这个集体振荡模式与热激发生成的声子振动模式有着明显的区别。我们的研究证明激光诱导的 1T-TaS₂ 的电荷密度波相会发生非热致的绝缘相-金属相转变。这主要归因于 1T-TaS₂ 的电荷密度波相中的电子-电子关联作用。我们的工作对理解电荷密度波材料的形成原因和光激发响应都有一定的促进作用。

第5章 硼烯的本征电阻率性质研究

5.1 研究背景

金属的导电性取决于很多因素，例如自身电子结构、晶格振动、温度、杂质缺陷等。其中，本征电阻率（Intrinsic resistivity, ρ_{e-ph} ）描述了金属中不同温度下电子-声子散射作用（Electron-phonon scattering）贡献的电阻率。在有限温度下，晶格振动会散射金属中的电子，进而产生本征电阻率。在凝聚态物理和材料科学中，本征电阻率是一个重要的物理量[204]。

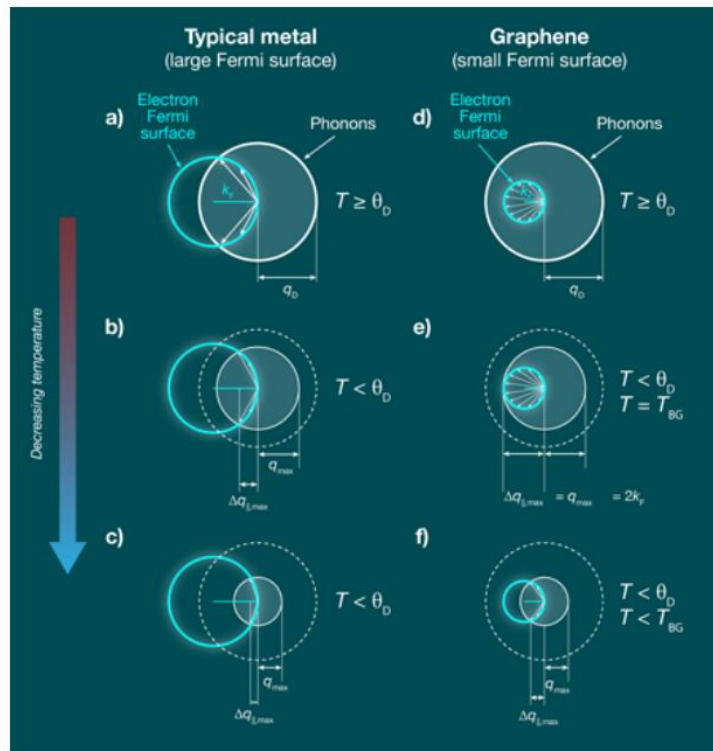


图 5.1 普通三维金属与石墨烯在不同温度下输运性质的变化[204]。

Figure 5.1 Illustration of high-temperature and low-temperature electron-phonon scattering behavior in metals[204].

如图 5.1，在传统的三维金属中，费米面一般较大。高温条件下，本征电阻率与温度成线性关系（ $\rho_{e-ph} \sim T$ ）。当温度低于某个临界值时，本征电阻率会急剧下降，与温度的五次方成正比关系（ $\rho_{e-ph} \sim T^5$ ）。这个临界温度被称为“德拜温度（Debye temperature）”。微观尺度上，德拜温度是金属中所有的声子都被激发，进而散射电子产生电阻率的临界温度。在二维金属中，由于维度的降低，低温下

的本征电阻率正比于温度的四次方 ($\rho_{e-ph} \sim T^4$) [18, 204-206]。

在电子浓度比较低的金属体系中, 费米面一般远小于其布里渊区的大小。其本征电阻率与温度的关系更加复杂。一般本征电阻率可以用 Bloch-Grüneisen 模型来描述。如图 5.1, 当温度高于体系的德拜温度时, 所有的声子都被激发, 二维材料体系的本征电阻率与温度成正比关系 ($\rho_{e-ph} \sim T$)。当温度降低, 本征电阻率与温度的关系并没有改变, 依旧是与温度成正比关系 ($\rho_{e-ph} \sim T$)。当温度低于 Bloch-Grüneisen 转变温度时, 本征电阻率才会呈现出与温度的四次方线性关系 ($\rho_{e-ph} \sim T^4$)。这里, Bloch-Grüneisen 转变温度意味着费米面与声子散射面积最大时刻的临界温度。它的大小与费米面的大小直接相关, $\Theta_{BG} = 2\hbar v_s k_F / k_B$ 。其中, k_F 是费米波矢, $\hbar$ 是约化普朗克常数, v_s 是声速, k_B 为玻尔兹曼常数。低浓度电子体系 (如石墨烯) 的 Bloch-Grüneisen 转变温度远小于其德拜温度 Θ_D 。这就是 Bloch-Grüneisen 模型[18, 204-206]。

以石墨烯为例我们进行简单介绍。石墨烯电子结构呈现出半金属的特性。实验和理论科学家都对石墨烯的本征电阻率进行详细的研究[18, 19, 207]。温度低于 Bloch-Grüneisen 转变温度时, 石墨烯的本征电阻率正比于温度的四次方。但温度高于 Bloch-Grüneisen 转变温度, 本征电阻率与温度成正比关系。由于石墨烯点状的费米面, 其 Bloch-Grüneisen 转变温度容易受到外界电荷掺杂的影响。石墨烯费米面的大小可以通过电荷掺杂来有效调控。因此, 石墨烯的 Bloch-Grüneisen 转变温度能通过施加外界偏压来有效地调节。

Efetov 和 Kim 等[18]从实验上证明了电荷掺杂能够有效地调节石墨烯的 Bloch-Grüneisen 转变温度, 相对于未掺杂的石墨烯, 高浓度电子或是空穴掺杂能够把 Bloch-Grüneisen 转变温度从 100 K 提升到 1000 K。然而, 石墨烯本征电阻率的绝对值对外界电荷掺杂并不敏感。这一点可能会限制石墨烯在高灵敏度纳米器件中的应用前景。

5.2 硼烯的实验生长与合成

前面已经介绍过, 多数硼烯相是本征的二维金属, 因此在未来的纳米电子器件中, 硼烯有可能是成为石墨烯的优良替代材料。我们首先介绍实验中 Ag(111) 衬底上成功生长出两种不同的二维硼结构[74, 76], 即硼烯的实验合成。中国科学

院物理研究所表面物理国家实验室 SF09 组（负责实验部分）和 SF10 组（负责理论计算部分）合作验证了两种硼烯结构的存在,并详细探究了其电子结构性质。

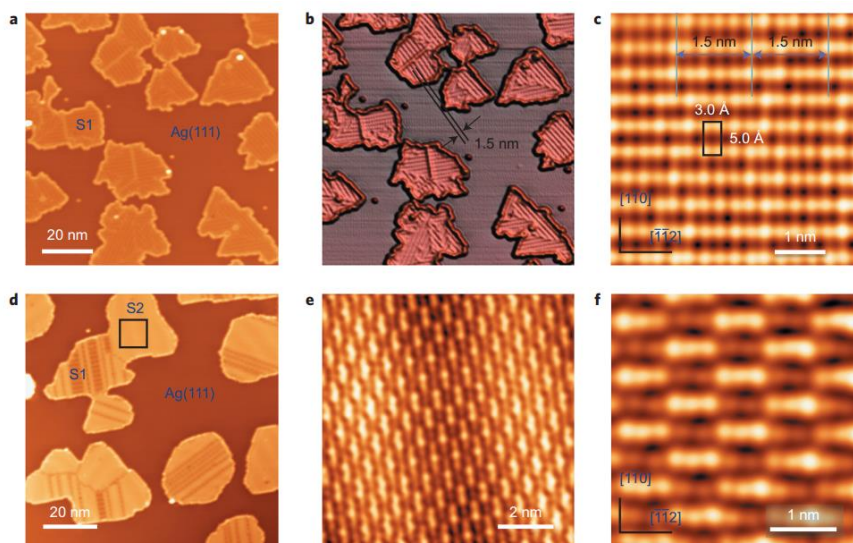


图 5.2 Ag(111) 衬底上硼烯的生长与表征[76]。

Figure 5.2 Formation of 2D boron sheets on Ag(111) substrates[76].

我们的实验合作者利用分子束外延（Molecular beam epitaxy, MBE）的方法在超高真空的条件下，在 Ag(111) 衬底上成功的制备出了两种不同的硼烯（S1 相和 S2 相）。图 5.2（a-c）展示了 Ag(111)衬底上生长的 S1 相硼烯的 STM 表征图,此处生长过程衬底温度是 ~ 570 K。我们发现生长的 S1 硼烯相存在 1.5 nm 的条状周期。

图 5.2（d-f）展示了 S2 硼烯相与 S1 硼烯相共存的 STM 高清图。两种硼烯相的晶格形状和参数都不相同。S1 相呈现出矩形的晶胞（两个晶格矢量分别是 $3.0 \text{ \AA}$ 和 $5.0 \text{ \AA}$ ）和 1.5 nm 的条带周期，而 S2 相的晶格形状是菱形。与第一性原理计算模拟得到的 STM 对比（如图 5.3），我们看出 S1 相的原子结构为 β_{12} 相硼烯。而 S2 相为 χ_3 硼烯。生长在 Ag(111)衬底上两种硼烯相在垂直方向上都是平整的，并没有明显的褶皱出现。进一步，我们对比了两种硼烯的能量稳定性，发现 S1 相硼烯在没有银衬底的情况下总能量更低。在 Ag(111)衬底上，S2 相硼烯总能量比 S1 相要低 0.05 eV/atom 。因此，独立存在的情况下，S1 相要比 S2 相稳定。在 Ag(111)衬底上，S2 相的总能量更低，即 S2 相的热力学角度更稳定。

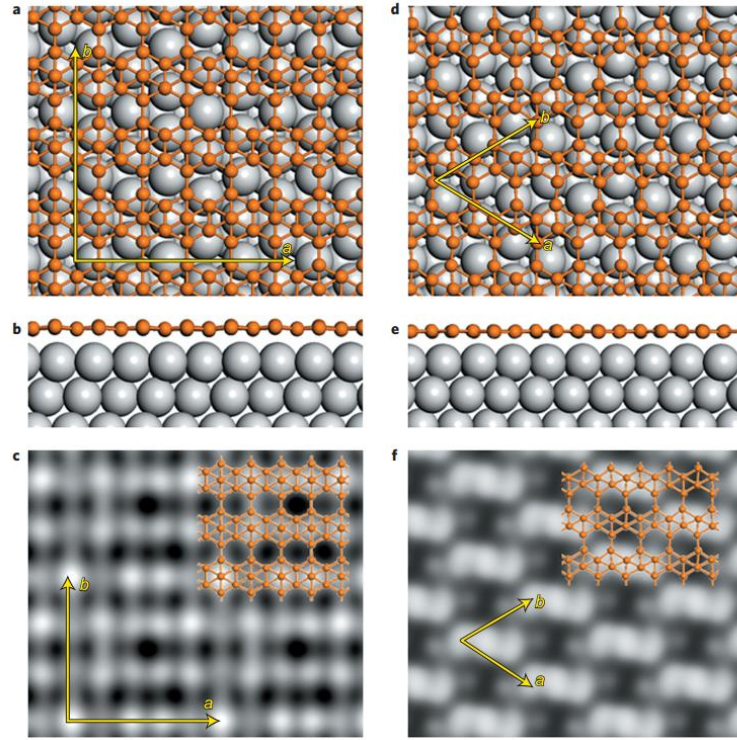


图 5.3 S1 和 S2 的两个硼烯相的结构模型[76]。

Figure 5.3 Structure models of S1 and S2 phases of 2D boron sheets based on DFT calculations[76].

硼烯是本征的金属，并且其拥有大量的构型。这给研究低维材料中的本征输运性质提供了很好的平台。如上所述，实验工作证实 β_{12} 和 χ_3 硼烯中存在着狄拉克锥的电子结构[75-76]。理论工作发现，硼烯中有可能存在着电声耦合相互作用主导的超导电性，其超导临界温度预测约为 10-20 K[218]。而在实际应用中，本征金属硼烯的本征电阻率是一个重要的物理量。基于上述考虑，我们系统研究了三种代表性硼烯相的本征电阻率与温度的依赖关系，并分析了它们背后的物理图像。基于密度泛函理论与多体微扰理论，我们计算了三种硼烯中电子-声子耦合的矩阵元，进而得到其输运函数与本征电阻率与温度等因素的依赖关系。

5.3 硼烯的本征电阻率

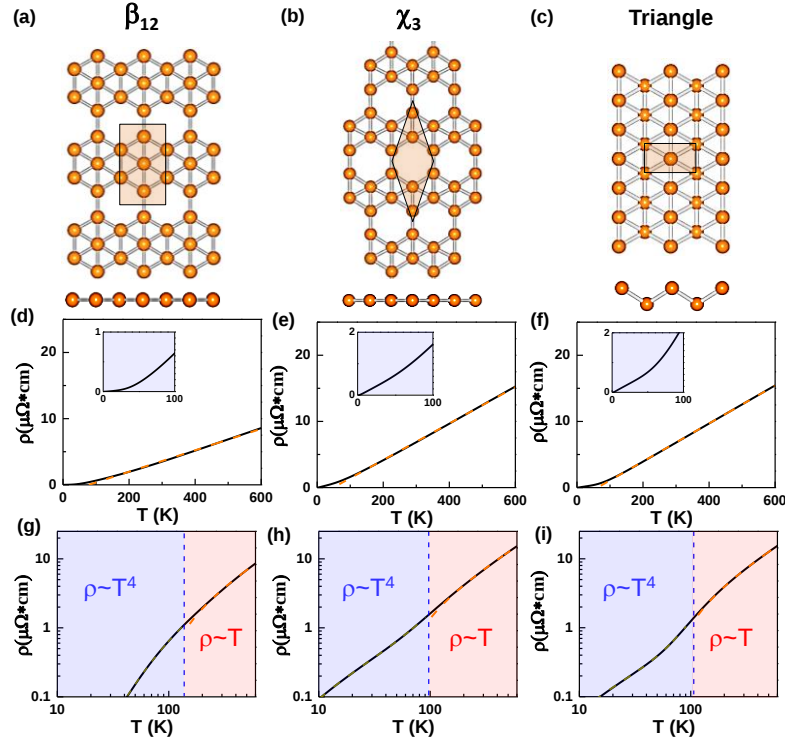


图 5.4 三种硼烯相的原子结构与本征电阻率随温度变化的曲线。(a-c)为原子结构。(d-f)为线性坐标系中的结果。(g-i)为对数坐标系中的结果。

Figure 5.4 (a-c) Atomic structures of selected two-dimensional borophenes and electrical resistivity. (a-c) atomic structure. (d-f) in linear scale and (g-i) in logarithmic scale.

图 5.4 给出了三种硼烯相的原子结构和本征电阻率随时间变化的曲线。优化后的 χ_3 和 β_{12} 相硼烯结构是完全平整的，而三角状硼烯呈现出明显的褶皱和各向异性。三角状硼烯的原胞为矩形，晶格参数分别为 1.61 Å 和 2.87 Å。形成能（Formation energy）角度， χ_3 和 β_{12} 硼烯能量接近，而三角状硼烯的能量要高于前两种硼烯（68 meV/atom）。这表明独立存在的三角状硼烯在稳定性不如 χ_3 和 β_{12} 硼烯。

紧接着，我们计算了这三种硼烯的本征电阻率随温度的变化。从图 5.4 中可以看出， β_{12} 硼烯本征电阻率在低温下（ $T < 138$ K），与温度的四次方成正比关系。而高于此温度时，本征电阻率与温度呈线性关系（斜率是 $0.016 \mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}$ ）。这个现象证明硼烯的二维电子结构属性。这证明 β_{12} 硼烯的本征电阻率能够较好地由 Bloch-Grüneisen 模型来描述。另外，室温下 β_{12} 硼烯的电阻率为 $3.52 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，与室温石墨烯的电阻率（ $1.0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）处在同一个量级。

对于 χ_3 和三角状硼烯而言，我们得到了类似的本征电阻率与温度的关系曲线（图 5.4）。相同温度下， χ_3 和三角状硼烯的本征电阻率要明显高于 β_{12} 硼烯。室温下， χ_3 和三角状硼烯的本征电阻率分别是 $6.68 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 和 $6.82 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。因此，不同的原子结构对本征电阻率的影响非常明显。我们拟合得到的 Bloch-Grüneisen 临界温度分别 97 K（ χ_3 硼烯）和 105 K（三角状硼烯）。三种硼烯的电阻率随温度变化的转折点（ $\Theta_{\text{BG}} = \sim 100$ K）都明显低于德拜温度（ $\Theta_{\text{D}} = \sim 1700$ K）。

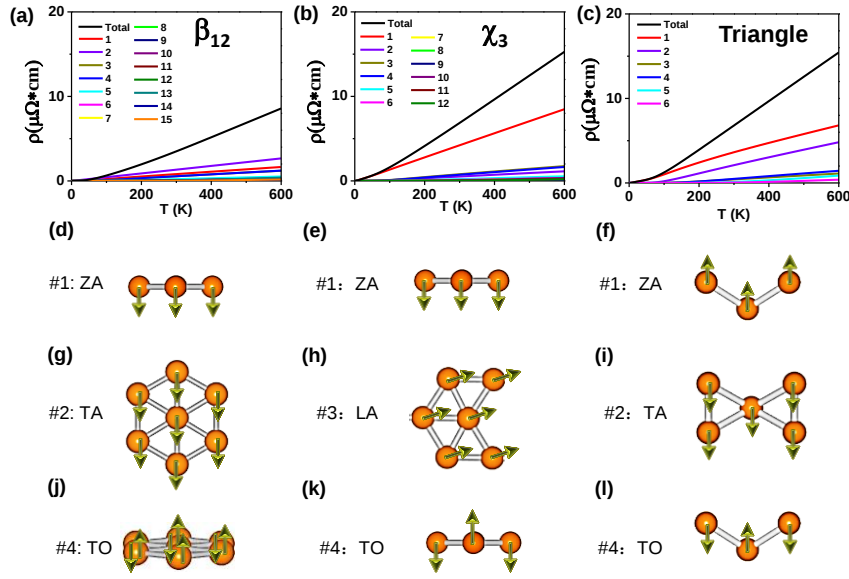


图 5.5 三种硼烯相的本征电阻率与不同声子的贡献。

Figure 5.5 The partial resistivity arising from each phonon branch for the three borophenes in logarithmic scale.

我们还分析了硼烯中不同的声子振动模式对总本征电阻率的贡献比例。图 5.5 给出了所有声子贡献本征电阻率与温度的关系曲线。对 β_{12} 硼烯，面内横向声学支（TA）的贡献最大，在 0 K 至 600 K 的温度区间内贡献了大约 30% 的电阻率。另外，垂直方向振动的面外声学支（ZA）贡献了大约 20% 的电阻率。而光学声子模式（TO）贡献了 14% 的电阻率。我们还发现不同的温度下各支声子的贡献比例变化不大。

不同于 β_{12} 硼烯， χ_3 和三角状硼烯本征电阻中，起着主导作用的声子振动模式为垂直方向振动的垂直方向振动的面外声学支（ZA 模式）。垂直方向振动的面外声学支分别贡献了 χ_3 硼烯总本征电阻率的 56%与三角状硼烯总的本征电阻

率的 44%。而光学支声子的贡献比例仅约为 5%。因此三种硼烯相中，只有低能的振动模式在整体本征电阻率中起着主导作用，证明 Bloch-Grüneisen 模型可以较好地描述不同温度下二维金属的本征电阻率变化。

二维材料中，改变材料中的载流子掺杂浓度能够有效地调控电声耦合的强度。传统的三维金属中，体内的载流子浓度与界面相离较远，进而产生电荷屏蔽效应。这导致三维金属很难通过外界掺杂来调控载流子浓度。二维材料中几乎所有的原子都是表面原子，因此其载流子浓度相对容易地被调控。实验可以通过外加电压的方式有效调控石墨烯中不同的载流子浓度，使 Bloch-Grüneisen 转变温度从 100 K 提高到 1000 K [18, 19, 204]。实验工作证实银衬底与 β_{12} 和 χ_3 硼烯间有明显的电荷转移，进而改变费米面的形状和大小[72, 75, 76]。因此，不同电荷掺杂浓度下，硼烯电阻率与温度的关系就值得进一步探究。

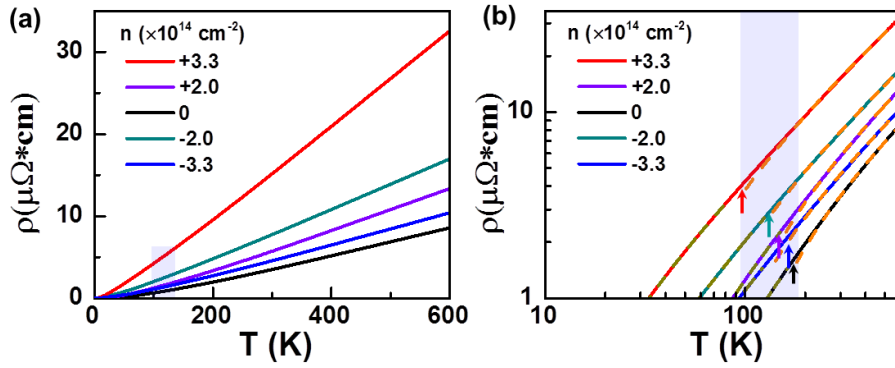


图 5.6 β_{12} 硼烯电阻率与电荷掺杂浓度的关系($n = \pm 2.0 \times 10^{14}$ 和 $n = \pm 3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)。(a)与 (b)分别为为线性和为对数坐标系。实线是计算模拟的数据，虚线是拟合的曲线。

Figure 5.6 Electrical resistivity of β_{12} borophene with different charge carrier densities ($n = \pm 2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ and $\pm 3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), (a) in linear scale and (b) in logarithmic scale. Solid lines are calculated from first-principles method.

以 β_{12} 相硼烯为例，我们仔细地分析了不同载流子掺杂情况下的本征电阻率，如图 5.6。我们选取不同的电子/空穴掺杂浓度 ($n = \pm 2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 和 $\pm 3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) 进行研究。其中，符号“-”代表电子型载流子掺杂，符号“+”表示空穴型载流子掺杂。我们发现不同的掺杂浓度下，硼烯的声子谱中并没有虚频。这表示硼烯能够在较高的载流子掺杂浓度下，保持结构的热力学稳定。很明显，硼烯的本征电阻率能有效地被掺杂的载流子调控。特别是空穴掺杂情况（例如 $n = +2.0 \times$

10^{14} cm^{-2}), β_{12} 硼烯相比未掺杂时下增大 1.76 倍 (室温电阻率从 $3.52 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 变为 $5.78 \mu\Omega\cdot\text{cm}$)。当空穴掺杂浓度达到 $n=+3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 本征的电阻率会增加到原来的 4.29 倍。电子型掺杂条件下, β_{12} 硼烯的本征电阻率会增到原来的 2.16 倍 ($n = -2.0 \times 10^{14}$) 和 1.17 倍 ($n = -3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)。

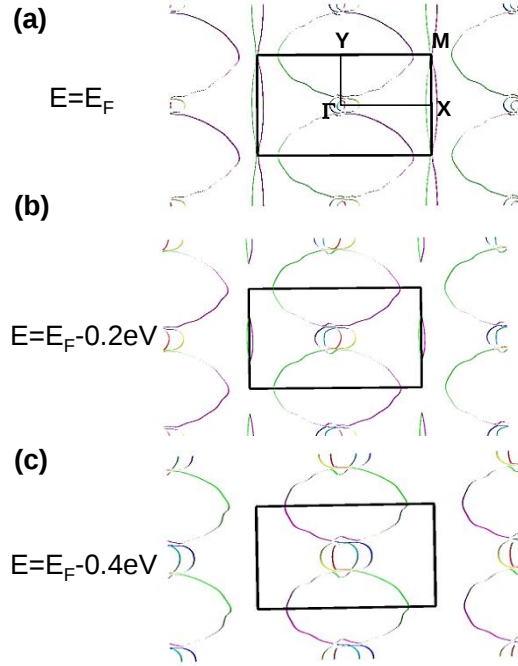


图 5.7 不同掺杂条件下 β_{12} 相硼烯费米面。载流子掺杂浓度明显改变时, 硼烯的费米面大小和形状变化不大。

Figure 5.7 Energy contours of β_{12} borophene at different energies. The change of shapes and sizes are small with different doping levels.

我们对不同掺杂浓度下的本征电阻率进行拟合, 发现 Bloch-Grüneisen 转变温度变化幅度比较小 (最小值为 90 K, 最大值是 138 K)。这说明不同的电荷掺杂浓度下, 硼烯的费米面形状并不会变化很大。这与掺杂石墨烯形成鲜明对比。石墨烯的费米面在不同的载流子浓度下, 变化显著, 进而 Bloch-Grüneisen 转变温度变化明显。低掺杂浓度下的石墨烯 Bloch-Grüneisen 转变温度为 100 K, 当掺杂浓度增大到 $n=4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 后, 此转变温度为 1000 K。另一方面, 不同掺杂条件下硼烯的 Bloch-Grüneisen 转变温度几乎能固定在 100 K 附近。我们还计算了不同掺杂浓度下 β_{12} 相硼烯的能量截面。如图 5.7 所示, 载流子掺杂浓度明显改变时, β_{12} 相硼烯的费米面大小和形状变化并不大。这解释了硼烯的 Bloch-Grüneisen 转变温度对掺杂的电荷浓度并不敏感的现象。

进一步，我们分析了归一化的硼烯本征电阻率($\rho/\rho_{T=300K}$)，发现电阻率与温度之间统一的标度率关系：

$$T < \Theta_{BG}; \frac{\rho(T)}{\rho(T=300K)} = C_1 T^4$$

$$T > \Theta_{BG}; \frac{\rho(T)}{\rho(T=300K)} = C_2 T + C_3$$

其中， C_1 约为 $10^{-9}/K^4$ ， C_2 约为 $4 \times 10^{-3}/K$ ， C_3 是个常数。相比于半金属，二维金属材料费米能级处有更高的电子态，较大的载流子掺杂浓度并不会明显的调大费米面。

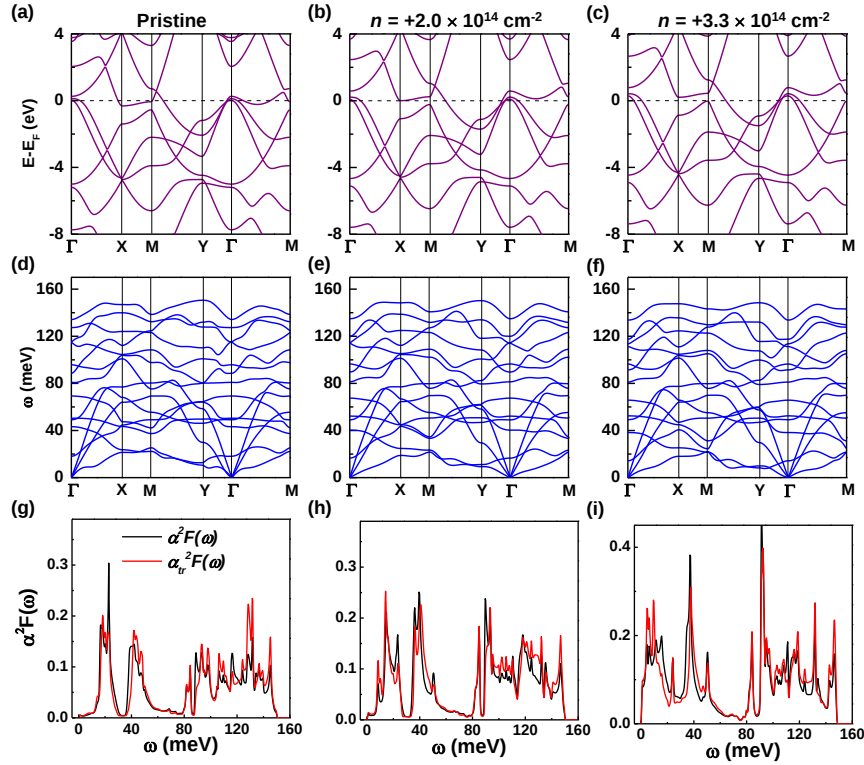


图 5.8 (a-c) β_{12} 硼烯在不同空穴掺杂浓度下的能带结构，(d-f) 声子谱，(g-i) 谱函数 $\alpha^2 F(\omega)$ 和 Eliashberg 输运谱函数 $\alpha_{tr}^2 F(\omega)$ 。

Figure 5.8 (a-c) Energy band structures of β_{12} borophene at different hole densities. (d-f) Phonon dispersions. (g-i) Corresponding Eliashberg transport spectral function $\alpha^2 F(\omega)$, along with the Eliashberg transport spectral functions $\alpha_{tr}^2 F(\omega)$.

我们可以从不同掺杂浓度下，硼烯的电子结构和声子谱的变化来分析硼烯本征电阻率的高可调控性的根源(图 5.8)。在空穴载流子浓度掺杂为 $n = +2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 时，硼烯的费米能级会下降 0.30 eV。当 $n = +3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 时， β_{12} 硼烯的费

米能级下降 0.43 eV。我们可以看出高掺杂浓度下声子谱并没有出现虚频，证明硼烯在此掺杂浓度下热力学上能保持稳定。如图 5.8，硼烯的声学声子支会出现明显的频率降低，例如在布里渊区 M-Y 路径上，声学支声子从 132.6 cm^{-1} 降低到 63.4 cm^{-1} 。这说明空穴掺杂会导致硼烯的声子软化（Phonon softening）。我们还分析了硼烯的 Eliashberg 输运谱函数。在高掺杂浓度下，硼烯的输运谱函数存在明显增强，例如在 $n = +3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 掺杂浓度下，输运谱函数的高能区域（80-120 meV）明显增强。这直接解释了不同载流子浓度下硼烯本征电阻率巨大变化的物理来源。

我们的研究表明，硼烯的本征电阻率不仅与石墨烯的本征电阻率处在一个量级，而且容易通过载流子掺杂的方式进行有效调控。另外室温条件下，硼烯的本征电阻率在很高的掺杂浓度下都能保持与温度的线性关系。我们预测硼烯有希望用在外电压调控的电阻器或忆阻器件（Memristor）等电子元器件中。鉴于三维金属的载流子浓度较难被有效地调控，因此硼烯为实现对载流子浓度高灵敏度的电子元器件提供了很好的平台。

我们所提到的载流子掺杂浓度，实验中可以通过外加电压或吸附其他原子来实现[18, 67, 72, 208]。在石墨烯中，外加栅压可以调控超载流子（电子和空穴）浓度达到 $\pm 4.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 。但是想在实验中检验这里的理论预测，现在还有一些挑战：至今为止所有的硼烯都是长在金属衬底（银或铜等）上[18, 67, 72]。现在的技术手段难以把它们从金属衬底上剥离出来。我们期待着实验科学家能找到方法剥离出稳定的单层硼烯或在适当的非金属衬底上生长出硼烯，从而验证我们的模拟结果。

5.4 小结

本章中，我们通过实验与理论模拟的紧密合作，揭示了两种不同的类石墨烯硼烯结构，并证明了硼烯的金属性质。硼烯有着多样的同素异形体，并且大多数硼烯是本征导体有着优良的输运性质，并且有可能是良好的超导体（超导临界温度约为 10-20 K）。

基于第一性原理计算，我们发现硼烯的本征电阻率对原子结构非常敏感。三种硼烯相的本征电阻率呈现出对温度的明显依赖性。硼烯的本征电阻率与温度的

关系可以较好地通过 Bloch–Grüneisen 模型来描述。低温条件下，硼烯的电阻率与温度的四次方成正比。高温条件下，硼烯的电阻率与温度的一次方成正比。两个依赖关系的转折温度在 100 K 左右。与石墨烯形成明显对比，硼烯的电阻率能够容易受到外界载流子掺杂的影响，空穴掺杂能够有效地提高硼烯本征电阻率。我们的研究对硼烯在未来二维纳米电子器件中的应用有很好的指导意义。

第6章 总结与展望

密度泛函理论与含时密度泛函理论为理解二维材料及其异质结的物理、化学性质提供了重要的工具和手段。在未来的光伏器件、光电子器件、光催化, 以及光调控相变等应用中, 第一性原理计算能从原子尺度上帮助我们理解光子、电子、声子、激子、等离激元等粒子/准粒子间的相互作用, 从而能够改良相关器件的效率或拓展材料的应用。

本论文中, 我们探究了 MoS_2/WS_2 , $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 和 $\text{Au}_{55}/\text{MoS}_2$ 等过渡金属硫族化合物组成的低维异质结材料中光激发载流子的界面传输过程, 能量传输过程, 热电子弛豫过程; 以及这些材料界面堆叠方式、水平滑移、层间相对扭转对界面电荷传输动力学过程的影响。结合实验探测手段, 我们揭示了一种新的热电子弛豫机制, 建立了过渡金属硫化物异质结中层间相互作用与界面电荷传输动力学之间的微观图像。这些工作对理解光电子探测, 光伏电池和光催化等应用中的微观电荷传输有一定的帮助。

我们研究了 1T-TaS_2 电荷密度波材料在不同激光强度下电子体系与晶格体系对激光的不同响应过程。我们的研究揭示了电子-电子关联、电子-声子相互作用对电荷密度波的形成和光激发过程的关键作用。我们发现传统的热电子模型并没有包含准确的电子-电子之间的散射效应, 因此不能很好地解释强激光激发下 1T-TaS_2 中 CDW 相的电子与晶格体系的复杂动力学过程。较强的光激发会产生大量的电子-空穴对, CDW 相的电子结构会在 50 fs 以内的时间尺度内发生明显变化。电子-声子有效相互散射能升高晶格的温度, 并且激发一个新奇的晶格振动模式。强激光的照射下, 1T-TaS_2 中产生的集体振荡模式与热激发生成的声子振动模式有着显著的区别。我们证明了激光诱导的 1T-TaS_2 的电荷密度波会发生非热致的绝缘相-金属相瞬态转变。

另外, 我们研究了新型硼烯中的量子新奇电子性质。与实验科学家密切合作, 我们在 $\text{Ag}(111)$ 衬底上成功生长并表征了两种硼烯相的原子结构和电子性质。进一步, 我们研究了不同硼烯材料的本征电阻率性质, 发现硼烯的输运性质与原子结构、温度、载流子掺杂等与因素密切相关。硼烯

的本征电阻率与温度的依赖关系可以较好地通过 Bloch–Grüneisen 模型来描述。低温下，硼烯的电阻率与温度的四次方成正比。高温条件下，硼烯的电阻率与温度的一次方成正比。这对未来基于硼烯的电子器件研究提供了理论支持。

基于上述研究，我们对未来的研究做简要的展望，未来还将从以下几个角度进一步研究低维材料的光学响应和激发态动力学性质。

- 1, 新型太阳能电池（如钙钛矿太阳能材料）中光激发载流子的激发态动力学与器件宏观效率的关系。以 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PbI}_3$ 为代表的钙钛矿材料，已经成为光伏应用中的明星材料。钙钛矿材料有着很好的光吸收效率，并且有着光电转换效率高，制作成本低的优点。在理解物理机制和优化器件方面，光激发的载流子在界面传输效率，激子衰退寿命，电子-声子散射，以及缺陷态的影响都值得仔细地研究。
- 2, 在强关联材料或超导材料等复杂体系中，强激光诱导的量子态转变，比如电荷密度波材料，自旋密度波材料，超导材料等在激光下的电子和原子晶格体系的响应与动力学变化。强激光照射不仅能够改变量子体系的势能面，还可能有效地调控强关联体系中的电子-电子，电子-声子等准粒子相互作用，还能实现不同结构相之间的光学调控。
- 3, 我们需要进一步开发含时密度泛函理论方法，这可能集中在加入更准确的电子-电子关联作用，电子-空穴相互作用，电子-等离激元相互作用等。我们从而能够更加深入地研究前沿的复杂物理问题。现在使用的多数软件包较难精确地处理上述微观粒子相互作用。因为很多材料中多种不同的相互作用存在着协同或竞争的关系，所以上述提到的准粒子间相互作用在研究复杂量子体系中至关重要。

参考文献

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197-200 (2005).
- [2] A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene. *Nature Materials* **6**, 183-191 (2007).
- [3] J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, Electromechanical resonators from graphene sheets. *Science* **315**, 490-493 (2007).
- [4] M. Y. Han, B. Oezylmaz, Y. Zhang, P. Kim, Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters* **98**, (2007).
- [5] J. L. Manes, Symmetry-based approach to electron-phonon interactions in graphene. *Physical Review B* **76**, (2007).
- [6] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, The structure of suspended graphene sheets. *Nature* **446**, 60-63 (2007).
- [7] T. Stauber, N. M. R. Peres, F. Guinea, Electronic transport in graphene: A semiclassical approach including midgap states. *Physical Review B* **76**, 045430 (2007).
- [8] Y. W. Tan, Y. Zhang, H. L. Stormer, P. Kim, Temperature dependent electron transport in graphene. *European Physical Journal-Special Topics* **148**, 15-18 (2007).
- [9] D. Allor, T. D. Cohen, D. A. McGady, Schwinger mechanism and graphene. *Physical Review D* **78**, 096009 (2008).
- [10] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters* **8**, 902-907 (2008).
- [11] D. M. Basko, I. L. Aleiner, Interplay of Coulomb and electron-phonon interactions in graphene. *Physical Review B* **77**, 041409(R) (2008).

- [12] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, J. Hone, H. L. Stormer, P. Kim, Temperature-dependent transport in suspended graphene. *Physical Review Letters* **101**, 096802 (2008).
- [13] S. Fratini, F. Guinea, Substrate-limited electron dynamics in graphene. *Physical Review B* **77**, 195415 (2008).
- [14] A. Grueneis, D. V. Vyalikh, Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface. *Physical Review B* **77**, 193401 (2008).
- [15] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology* **3**, 563-568 (2008).
- [16] E. H. Hwang, S. Das Sarma, Acoustic phonon scattering limited carrier mobility in two-dimensional extrinsic graphene. *Physical Review B* **77**, 115449 (2008).
- [17] S. Kim, J. Ihm, H. J. Choi, Y.-W. Son, Origin of anomalous electronic structures of epitaxial graphene on silicon carbide. *Physical Review Letters* **100**, 176802 (2008).
- [18] D. K. Efetov, P. Kim, Controlling Electron-Phonon Interactions in Graphene at Ultrahigh Carrier Densities. *Physical Review Letters* **105**, 256805 (2010).
- [19] C.-H. Park, N. Bonini, T. Sohier, G. Samsonidze, B. Kozinsky, M. Calandra, F. Mauri, N. Marzari, Electron-Phonon Interactions and the Intrinsic Electrical Resistivity of Graphene. *Nano Letters* **14**, 1113-1119 (2014).
- [20] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* **81**, 109 (2009).
- [21] V. Miseikis, D. Convertino, N. Mishra, M. Gemmi, T. Mashoff, S. Heun, N. Haghighian, F. Bisio, M. Canepa, V. Piazza, C. Coletti, Rapid CVD growth of millimetre-sized single crystal graphene using a cold-wall reactor. *2D Materials* **2**, 1 (2015).
- [22] L. Gomez De Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, C. Zhou, Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical

- vapor deposition for organic photovoltaics. *ACS Nano* **4**, 2865-2873 (2010).
- [23] H. Wang, Z. Zheng, Y. Wang, J. Qiu, Z. Guo, Z. Shen, T. Yu, Fabrication of graphene nanogap with crystallographically matching edges and its electron emission properties. *Applied Physics Letters* **96**, 023106 (2010).
- [24] Y. Li, A. Sinitskii, J. M. Tour, Electronic two-terminal bistable graphitic memories. *Nature Materials* **7**, 966-971 (2008).
- [25] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M. S. Fuhrer, Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology* **3**, 206-209 (2008).
- [26] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures. *Nature* **499**, 419-425 (2013).
- [27] Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda, T. Taniguchi, Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure. *Science* **317**, 932-934 (2007).
- [28] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, J. Hone, Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology* **5**, 722-726 (2010).
- [29] Y. Shi, C. Hamsen, X. Jia, K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, A. L. Hsu, K. Zhang, H. Li, Z.-Y. Juang, M. S. Dresselhaus, L.-J. Li, J. Kong, Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters* **10**, 4134-4139 (2010).
- [30] Y. Liu, S. Bhowmick, B. I. Yakobson, BN White Graphene with "Colorful" Edges: The Energies and Morphology. *Nano Letters* **11**, 3113-3116 (2011).
- [31] D. Chiappe, C. Grazianetti, G. Tallarida, M. Fanciulli, A. Molle, Local Electronic Properties of Corrugated Silicene Phases. *Advanced Materials* **24**, 5088-5093 (2012).
- [32] M. Ezawa, Valley-Polarized Metals and Quantum Anomalous Hall Effect in Silicene. *Physical Review Letters* **109**, 106802 (2012).
- [33] B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, K. Wu, Evidence of Silicene in Honeycomb Structures of Silicon on Ag(111). *Nano Letters* **12**,

- 3507-3511 (2012).
- [34] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, Y. Yamada-Takamura, Experimental Evidence for Epitaxial Silicene on Diboride Thin Films. *Physical Review Letters* **108**, 245501 (2012).
 - [35] C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, M. Kawai, Structure of Silicene Grown on Ag(111). *Applied Physics Express* **5**, 4 (2012).
 - [36] E. Bianco, S. Butler, S. Jiang, O. D. Restrepo, W. Windl, J. E. Goldberger, Stability and Exfoliation of Germanane: A Germanium Graphane Analogue. *ACS Nano* **7**, 4414-4421 (2013).
 - [37] P. Bampoulis, L. Zhang, A. Safaei, R. van Gastel, B. Poelsema, H. J. W. Zandvliet, Germanene termination of Ge₂Pt crystals on Ge(110). *Journal of Physics-Condensed Matter* **26**, 44(2014).
 - [38] S. Jiang, S. Butler, E. Bianco, O. D. Restrepo, W. Windl, J. E. Goldberger, Improving the stability and optical properties of germanane via one-step covalent methyl-termination. *Nature Communications* **5**, 3389 (2014).
 - [39] L. Li, S.-z. Lu, J. Pan, Z. Qin, Y.-q. Wang, Y. Wang, G.-y. Cao, S. Du, H.-J. Gao, Buckled Germanene Formation on Pt(111). *Advanced Materials* **26**, 4820-4824 (2014).
 - [40] M. Liao, Y. Zang, Z. Guan, H. Li, Y. Gong, K. Zhu, X.-P. Hu, D. Zhang, Y. Xu, Y.-Y. Wang, Superconductivity in few-layer stanene. *Nature Physics* **14**, 344–348 (2018).
 - [41] X. Wang, A. M. Jones, K. L. Seyler, V. Tran, Y. Jia, H. Zhao, H. Wang, L. Yang, X. Xu, F. Xia, Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus. *Nature Nanotechnology* **10**, 517 (2015).
 - [42] J. Qiao, X. Kong, Z.-X. Hu, F. Yang, W. Ji, High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nature Communications* **5**, 4475 (2014).
 - [43] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. *Physical Review Letters* **105**, 136805 (2010).

-
- [44] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang, Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. *Nano Letters* **10**, 1271-1275 (2010).
- [45] J. Klimes, D. R. Bowler, A. Michaelides, Van der Waals density functionals applied to solids. *Physical Review B* **83**, 195131 (2011).
- [46] C. Gong, H. Zhang, W. Wang, L. Colombo, R. M. Wallace, K. Cho, Band alignment of two-dimensional transition metal dichalcogenides: Application in tunnel field effect transistors. *Applied Physics Letters* **103**, 053513 (2013).
- [47] J. Kang, S. Tongay, J. Zhou, J. Li, J. Wu, Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors. *Applied Physics Letters* **102**, 012111 (2013).
- [48] F. Ceballos, M. Z. Bellus, H.-Y. Chiu, H. Zhao, Ultrafast Charge Separation and Indirect Exciton Formation in a MoS₂-MoSe₂ van der Waals Heterostructure. *ACS Nano* **8**, 12717-12724 (2014).
- [49] K. Liu, L. Zhang, T. Cao, C. Jin, D. Qiu, Q. Zhou, A. Zettl, P. Yang, S. G. Louie, F. Wang, Evolution of interlayer coupling in twisted molybdenum disulfide bilayers. *Nature Communications* **5**, 4966 (2014).
- [50] K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park, P. L. McEuen, The valley Hall effect in MoS₂ transistors. *Science* **344**, 1489-1492 (2014).
- [51] J. S. Ross, P. Klement, A. M. Jones, N. J. Ghimire, J. Yan, D. G. Mandrus, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. Kitamura, W. Yao, D. H. Cobden, X. Xu, Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe₂ p-n junctions. *Nature Nanotechnology* **9**, 268-272 (2014).
- [52] A. M. van der Zande, J. Kunstrmann, A. Chernikov, D. A. Chenet, Y. You, X. Zhang, P. Y. Huang, T. C. Berkelbach, L. Wang, F. Zhang, M. S. Hybertsen, D. A. Muller, D. R. Reichman, T. F. Heinz, J. C. Hone, Tailoring the Electronic Structure in Bilayer Molybdenum Disulfide via Interlayer Twist. *Nano Letters* **14**, 3869-3875 (2014).
- [53] F. Xia, H. Wang, D. Xiao, M. Dubey, A. Ramasubramaniam, Two-dimensional material nanophotonics. *Nature Photonics* **8**, 899-907 (2014).
- [54] Z. Ye, T. Cao, K. O'Brien, H. Zhu, X. Yin, Y. Wang, S. G. Louie, X. Zhang,

- Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide. *Nature* **513**, 214-218 (2014).
- [55] M.-H. Chiu, C. Zhang, H.-W. Shiu, C.-P. Chuu, C.-H. Chen, C.-Y. S. Chang, C.-H. Chen, M.-Y. Chou, C.-K. Shih, L.-J. Li, Determination of band alignment in the single-layer MoS₂/WSe₂ heterojunction. *Nature Communications* **6**, 7666 (2015).
- [56] H. Heo, J. H. Sung, S. Cha, B.-G. Jang, J.-Y. Kim, G. Jin, D. Lee, J.-H. Ahn, M.-J. Lee, J. H. Shim, H. Choi, M.-H. Jo, Interlayer orientation-dependent light absorption and emission in monolayer semiconductor stacks. *Nature Communications* **6**, 7372 (2015).
- [57] A. F. Rigos, H. M. Hill, Y. Li, A. Chernikov, T. F. Heinz, Probing Interlayer Interactions in Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures by Optical Spectroscopy: MoS₂/WS₂ and MoSe₂/WSe₂. *Nano Letters* **15**, 5033-5038 (2015).
- [58] A. Molle, J. Goldberger, M. Houssa, Y. Xu, S.-C. Zhang, D. Akinwande, Buckled two-dimensional Xene sheets. *Nature Materials* **16**, 163 (2017).
- [59] H. J. Zhai, B. Kiran, J. Li, L. S. Wang, Hydrocarbon analogues of boron clusters - planarity aromaticity and antiaromaticity. *Nature Materials* **2**, 827-833 (2003).
- [60] X. Wu, J. Dai, Y. Zhao, Z. Zhuo, J. Yang, X. C. Zeng, Two-Dimensional Boron Monolayer Sheets. *ACS Nano* **6**, 7443-7453 (2012).
- [61] E. S. Penev, S. Bhowmick, A. Sadrzadeh, B. I. Yakobson, Polymorphism of Two-Dimensional Boron. *Nano Letters* **12**, 2441-2445 (2012).
- [62] T. Ogitsu, E. Schwegler, G. Galli, beta-Rhombohedral Boron: At the Crossroads of the Chemistry of Boron and the Physics of Frustration. *Chemical Reviews* **113**, 3425-3449 (2013).
- [63] H. Liu, J. Gao, J. Zhao, From Boron Cluster to Two-Dimensional Boron Sheet on Cu(111) Surface: Growth Mechanism and Hole Formation. *Scientific Reports* **3**, 3238 (2013).
- [64] J. E. Fowler, J. M. Ugalde, The curiously stable B-13(+) cluster and its neutral and anionic counterparts: The advantages of planarity. *Journal of Physical*

- Chemistry A* **104**, 397-403 (2000).
- [65] M. Amsler, S. Botti, M. A. L. Marques, S. Goedecker, Conducting Boron Sheets Formed by the Reconstruction of the α -Boron (111) Surface. *Physical Review Letters* **111**, 136101 (2013).
- [66] B. Albert, H. Hillebrecht, Boron: Elementary Challenge for Experimenters and Theoreticians. *Angewandte Chemie-International Edition* **48**, 8640-8668 (2009).
- [67] Z. H. Zhang, S. N. Shirodkar, Y. Yang, B. I. Yakobson, Gate-Voltage Control of Borophene Structure Formation. *Angewandte Chemie-International Edition* **56**, 15421-15426 (2017).
- [68] Z. H. Zhang, Y. Yang, G. Y. Gao, B. I. Yakobson, Two-Dimensional Boron Monolayers Mediated by Metal Substrates. *Angewandte Chemie-International Edition* **54**, 13022-13026 (2015).
- [69] Z. Zhang, Y. Yang, E. S. Penev, B. I. Yakobson, Elasticity, Flexibility, and Ideal Strength of Borophenes. *Advanced Functional Materials* **27**, 1605059 (2017).
- [70] Z. Zhang, Y. Yang, G. Gao, B. I. Yakobson, Two-Dimensional Boron Monolayers Mediated by Metal Substrates. *Angewandte Chemie-International Edition* **54**, 13022-13026 (2015).
- [71] B. Feng, O. Sugino, R.-Y. Liu, J. Zhang, R. Yukawa, M. Kawamura, T. Iimori, H. Kim, Y. Hasegawa, H. Li, Dirac Fermions in Borophene. *Physical Review Letters* **118**, 096401 (2017).
- [72] Z. Zhang, A. J. Mannix, Z. Hu, B. Kiraly, N. P. Guisinger, M. C. Hersam, B. I. Yakobson, Substrate-Induced Nanoscale Undulations of Borophene on Silver. *Nano Letters* **16**, 6622-6627 (2016).
- [73] X. Sun, X. Liu, J. Yin, J. Yu, Y. Li, Y. Han, X. Zhou, M. Yu, J. Li, G. Tai, W. Guo, Two-Dimensional Boron Crystals: Structural Stability, Tunable Properties, Fabrications and Applications. *Advanced Functional Materials* **27**, 1603300 (2017).
- [74] Z. Zhang, E. S. Penev, B. I. Yakobson, Polyphony in B flat. *Nature Chemistry* **8**, 525-527 (2016).

- [75] A. J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly, J. D. Wood, D. Alducin, B. D. Myers, X. Liu, B. L. Fisher, U. Santiago, J. R. Guest, M. J. Yacaman, A. Ponce, A. R. Oganov, M. C. Hersam, N. P. Guisinger, Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs. *Science* **350**, 1513-1516 (2015).
- [76] B. Feng, J. Zhang, Q. Zhong, W. Li, S. Li, H. Li, P. Cheng, S. Meng, L. Chen, K. Wu, Experimental realization of two-dimensional boron sheets. *Nature Chemistry* **8**, 564-569 (2016).
- [77] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry* **5**, 263 (2013).
- [78] M. Bernardi, M. Palummo, J. C. Grossman, Extraordinary Sunlight Absorption and One Nanometer Thick Photovoltaics Using Two-Dimensional Monolayer Materials. *Nano Letters* **13**, 3664-3670 (2013).
- [79] L. Britnell, R. M. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B. D. Belle, A. Mishchenko, Y. J. Kim, R. V. Gorbachev, T. Georgiou, S. V. Morozov, A. N. Grigorenko, A. K. Geim, C. Casiraghi, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, Strong Light-Matter Interactions in Heterostructures of Atomically Thin Films. *Science* **340**, 1311-1314 (2013).
- [80] A. J. Frenzel, C. H. Lui, Y. C. Shin, J. Kong, N. Gedik, Semiconducting-to-Metallic Photoconductivity Crossover and Temperature-Dependent Drude Weight in Graphene. *Physical Review Letters* **113**, 056602 (2014).
- [81] Y. Gong, J. Lin, X. Wang, G. Shi, S. Lei, Z. Lin, X. Zou, G. Ye, R. Vajtai, B. I. Yakobson, H. Terrones, M. Terrones, B. K. Tay, J. Lou, S. T. Pantelides, Z. Liu, W. Zhou, P. M. Ajayan, Vertical and in-plane heterostructures from WS₂/MoS₂ monolayers. *Nature Materials* **13**, 1135-1142 (2014).
- [82] X. Hong, J. Kim, S.-F. Shi, Y. Zhang, C. Jin, Y. Sun, S. Tongay, J. Wu, Y. Zhang, F. Wang, Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS₂/WS₂ heterostructures. *Nature Nanotechnology* **9**, 682-686 (2014).
- [83] C. Jin, E. C. Regan, A. Yan, M. Iqbal Bakti Utama, D. Wang, S. Zhao, Y. Qin, S. Yang, Z. Zheng, S. Shi, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, A. Zettl, F.

- Wang, Observation of moire excitons in WSe₂/WS₂ heterostructure superlattices. *Nature* **567**, 76-80 (2019).
- [84] A. Yamamoto, Hexagonal domainlike structure in 1T-TaS₂. *Physical Review B* **27**, 7823-7826 (1983).
- [85] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, Metal-insulator transitions. *Reviews of Modern Physics* **70**, 1039 (1998).
- [86] L. V. Gasparov, K. G. Brown, A. C. Wint, D. B. Tanner, H. Berger, G. Margaritondo, R. Gaál, L. Forró, Phonon anomaly at the charge ordering transition in 1T-TaS₂. *Physical Review B* **66**, 094301 (2002).
- [87] S. Sundaram, E. Mazur, Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses. *Nature Materials* **1**, 217 (2002).
- [88] L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, H. Berger, S. Biermann, P. S. Cornaglia, A. Georges, M. Wolf, Time evolution of the electronic structure of 1T-TaS₂ through the insulator-metal transition. *Physical Review Letters* **97**, 067402 (2006).
- [89] K. Rossnagel, N. V. Smith, Spin-orbit coupling in the band structure of reconstructed 1T-TaS₂. *Physical Review B* **73**, 073106 (2006).
- [90] M. Eichberger, H. Schafer, M. Krumova, M. Beyer, J. Demsar, H. Berger, G. Moriena, G. Sciaini, R. J. Miller, Snapshots of cooperative atomic motions in the optical suppression of charge density waves. *Nature* **468**, 799-802 (2010).
- [91] S. Hellmann, T. Rohwer, M. Kallane, K. Hanff, C. Sohrt, A. Stange, A. Carr, M. Murnane, H. C. Kapteyn, L. Kipp, M. Bauer, K. Rossnagel, Time-domain classification of charge-density-wave insulators. *Nature Communications* **3**, 1069 (2012).
- [92] X. Zhu, Y. Cao, J. Zhang, E. W. Plummer, J. Guo, Classification of charge density waves based on their nature. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **112**, 2367-2371 (2015).
- [93] I. Vaskivskyi, I. A. Mihailovic, S. Brazovskii, J. Gospodaric, T. Mertelj, D. Svetin, P. Sutar, D. Mihailovic, Fast electronic resistance switching involving hidden charge density wave states. *Nature Communications* **7**, 11442 (2016).

- [94] S. Sharma, S. Auluck, M. Khan, Optical properties of 1T and 2H phase of TaS₂ and TaSe₂. *Pramana* **54**, 431-440 (2000).
- [95] M. Bovet, S. van Smaalen, H. Berger, R. Gaal, L. Forró, L. Schlapbach, P. Aebi, Interplane coupling in the quasi-two-dimensional 1T-TaS₂. *Physical Review B* **67**, 125105 (2003).
- [96] S. Iwai, M. Ono, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, Y. Tokura, Ultrafast optical switching to a metallic state by photoinduced Mott transition in a halogen-bridged nickel-chain compound. *Physical Review Letters* **91**, 057401 (2003).
- [97] L. Perfetti, T. A. Gloor, F. Mila, H. Berger, M. Grioni, Unexpected periodicity in the quasi-two-dimensional Mott insulator 1T-TaS₂ revealed by angle-resolved photoemission. *Physical Review B* **71**, 153101 (2005).
- [98] L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, M. Wolf, H. Berger, S. Biermann, A. Georges, Femtosecond dynamics of electronic states in the Mott insulator 1T-TaS₂ by time resolved photoelectron spectroscopy. *New Journal of Physics* **10**, 053019 (2008).
- [99] B. Sipos, A. F. Kusmartseva, A. Akrap, H. Berger, L. Forro, E. Tutis, From Mott state to superconductivity in 1T-TaS₂. *Nature Materials* **7**, 960-965 (2008).
- [100] M. M. Eichberger, Structural Dynamics in the Charge Density Wave Compound 1T-TaS₂. *Diploma Thesis* (2010).
- [101] S. Hellmann, M. Beye, C. Sohrt, T. Rohwer, F. Sorgenfrei, H. Redlin, M. Kallane, M. Marczyński-Buhlow, F. Hennies, M. Bauer, A. Fohlich, L. Kipp, W. Wurth, K. Rossnagel, Ultrafast melting of a charge-density wave in the Mott insulator 1T-TaS₂. *Physical Review Letters* **105**, 187401 (2010).
- [102] N. Dean, J. C. Petersen, D. Fausti, R. I. Tobey, S. Kaiser, L. V. Gasparov, H. Berger, A. Cavalleri, Polaronic conductivity in the photoinduced phase of 1T-TaS₂. *Physical Review Letters* **106**, 016401 (2011).
- [103] K. Ishizaka, T. Kiss, T. Yamamoto, Y. Ishida, T. Saitoh, M. Matsunami, R. Eguchi, T. Ohtsuki, A. Kosuge, T. Kanai, M. Nohara, H. Takagi, S. Watanabe, S. Shin, Femtosecond core-level photoemission spectroscopy on 1T-TaS₂ using

- a 60-eV laser source. *Physical Review B* **83**, 081104(R) (2011).
- [104] J. C. Petersen, S. Kaiser, N. Dean, A. Simoncig, H. Y. Liu, A. L. Cavalieri, C. Cacho, I. C. Turcu, E. Springate, F. Frassetto, L. Poletto, S. S. Dhesi, H. Berger, A. Cavalleri, Clocking the melting transition of charge and lattice order in 1T-TaS₂ with ultrafast extreme-ultraviolet angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical Review Letters* **107**, 177402 (2011).
- [105] M. Yoshida, Y. Zhang, J. Ye, R. Suzuki, Y. Imai, S. Kimura, A. Fujiwara, Y. Iwasa, Controlling charge-density-wave states in nano-thick crystals of 1T-TaS₂. *Scientific Reports* **4**, 7302 (2014).
- [106] M. J. Hollander, Y. Liu, W. J. Lu, L. J. Li, Y. P. Sun, J. A. Robinson, S. Datta, Electrically driven reversible insulator-metal phase transition in 1T-TaS₂. *Nano Letters* **15**, 1861-1866 (2015).
- [107] A. W. Tsen, R. Hovden, D. Wang, Y. D. Kim, J. Okamoto, K. A. Spoth, Y. Liu, W. Lu, Y. Sun, J. C. Hone, L. F. Kourkoutis, P. Kim, A. N. Pasupathy, Structure and control of charge density waves in two-dimensional 1T-TaS₂. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **112**, 15054-15059 (2015).
- [108] M. Yoshida, R. Suzuki, Y. Zhang, M. Nakano, Y. Iwasa, Memristive phase switching in two-dimensional 1T-TaS₂ crystals. *Science advances* **1**, e1500606 (2015).
- [109] Y. Yu, F. Yang, X. F. Lu, Y. J. Yan, Y. H. Cho, L. Ma, X. Niu, S. Kim, Y. W. Son, D. Feng, S. Li, S. W. Cheong, X. H. Chen, Y. Zhang, Gate-tunable phase transitions in thin flakes of 1T-TaS₂. *Nature Nanotechnology* **10**, 270-276 (2015).
- [110] K. Rossnagel, Suppression and emergence of charge-density waves at the surfaces of layered 1T-TiSe₂ and 1T-TaS₂ by in situ Rb deposition. *New Journal of Physics* **12**, 125018 (2010).
- [111] R. Yusupov, T. Mertelj, V. V. Kabanov, S. Brazovskii, P. Kusar, J.-H. Chu, I. R. Fisher, D. Mihailovic, Coherent dynamics of macroscopic electronic order through a symmetry breaking transition. *Nature Physics* **6**, 681-684 (2010).

- [112] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [113] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [114] E. Runge, E. K. U. Gross, Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Physical Review Letters* **52**, 997-1000 (1984).
- [115] X. S. Li, J. C. Tully, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, Ab initio Ehrenfest dynamics. *Journal of Chemical Physics* **123**, (2005).
- [116] M. A. L. Marques, E. K. U. Gross, Time-dependent density functional theory. *Annual Review of Physical Chemistry* **55**, 427-455 (2004).
- [117] S. Meng, E. Kaxiras, Real-time, local basis-set implementation of time-dependent density functional theory for excited state dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics* **129**, 054110 (2008).
- [118] S. Meng, E. Kaxiras, Mechanisms for Ultrafast Nonradiative Relaxation in Electronically Excited Eumelanin Constituents. *Biophysical Journal* **95**, 4396-4402 (2008).
- [119] S. Meng, E. Kaxiras, Electron and Hole Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells: Influencing Factors and Systematic Trends. *Nano Letters* **10**, 1238-1247 (2010).
- [120] P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler, Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Physical Review B* **53**, 10441(R) (1996).
- [121] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 2745 (2002).
- [122] C. Lian, M. Guan, S. Hu, J. Zhang, S. Meng, Photoexcitation in Solids: First-Principles Quantum Simulations by Real-Time TDDFT. *Advanced Theory and Simulations* **1**, 1800055 (2018).
- [123] W. Ma, Y. Jiao, S. Meng, Modeling charge recombination in dye-sensitized solar cells using first-principles electron dynamics: effects of structural modification. *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 17187-17194 (2013).
- [124] W. Ma, Y. Jiao, S. Meng, Predicting Energy Conversion Efficiency of Dye Solar

- Cells from First Principles. *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 16447-16457 (2014).
- [125] W. Ma, F. Zhang, S. Meng, Dye-sensitized solar cells: Atomic scale investigation of interface structure and dynamics. *Chinese Physics B* **23**, 086801 (2014).
- [126] W. Ma, J. Zhang, L. Yan, Y. Jiao, Y. Gao, S. Meng, Recent progresses in real-time local-basis implementation of time dependent density functional theory for electron-nucleus dynamics. *Computational Materials Science* **112**, 478-486 (2016).
- [127] J. C. Tully, Molecular Dynamics with Electronic Transitions. *Journal of Chemical Physics* **93**, 1061-1071 (1990).
- [128] D. R. Yarkony, On the adiabatic to diabatic states transformation near intersections of conical intersections. *Journal of Chemical Physics* **112**, 2111-2120 (2000).
- [129] H. J. Shin, I. W. Hwang, Y. N. Hwang, D. Kim, S. H. Han, J. S. Lee, G. J. Cho, Comparative investigation of energy relaxation dynamics of gold nanoparticles and gold-polypyrrole encapsulated nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 4699-4704 (2003).
- [130] H. Wang, C. Zhang, F. Rana Ultrafast dynamics of defect-assisted electron-hole recombination in monolayer MoS₂. *Nano Letters*, **15**(1), 339-345 (2014).
- [131] C. F. Craig, W. R. Duncan, O. V. Prezhdo, Trajectory surface hopping in the time-dependent Kohn-Sham approach for electron-nuclear dynamics. *Physical Review Letters* **95**, 163001 (2005).
- [132] P. V. Parandekar, J. C. Tully, Mixed quantum-classical equilibrium. *Journal of Chemical Physics* **122**, 094102 (2005).
- [133] P. V. Parandekar, J. C. Tully, Detailed balance in Ehrenfest mixed quantum-classical dynamics. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2**, 229-235 (2006).
- [134] H. M. Jaeger, S. Fischer, O. V. Prezhdo, Decoherence-induced surface hopping. *Journal of Chemical Physics* **137**, 22A545 (2012).

- [135] R. Long, N. J. English, O. V. Prezhdo, Photo-induced Charge Separation across the Graphene-TiO₂ Interface Is Faster than Energy Losses: A Time-Domain ab Initio Analysis. *Journal of the American Chemical Society* **134**, 14238-14248 (2012).
- [136] A. V. Akimov, J. T. Muckerman, O. V. Prezhdo, Nonadiabatic Dynamics of Positive Charge during Photocatalytic Water Splitting on GaN(10-10) Surface: Charge Localization Governs Splitting Efficiency. *Journal of the American Chemical Society* **135**, 8682-8691 (2013).
- [137] A. V. Akimov, O. V. Prezhdo, The PYXAID Program for Non-Adiabatic Molecular Dynamics in Condensed Matter Systems. *Journal of Chemical Theory and Computation* **9**, 4959-4972 (2013).
- [138] A. V. Akimov, O. V. Prezhdo, Advanced Capabilities of the PYXAID Program: Integration Schemes, Decoherence Effects, Multiexcitonic States, and Field-Matter Interaction. *Journal of Chemical Theory and Computation* **10**, 789-804 (2014).
- [139] A. V. Akimov, O. V. Prezhdo, Nonadiabatic Dynamics of Charge Transfer and Singlet Fission at the Pentacene/C-60 Interface. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 1599-1608 (2014).
- [140] W. R. Duncan, C. F. Craig, O. V. Prezhdo, Time-domain ab initio study of charge relaxation and recombination in dye-sensitized TiO₂. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 8528-8543 (2007).
- [141] Y. Fang, Y. Jiao, K. Xiong, R. Ogier, Z. J. Yang, S. Gao, A. B. Dahlin, M. Kall, Plasmon Enhanced Internal Photoemission in Antenna-Spacer-Mirror Based Au/TiO₂ Nanostructures. *Nano Letters* **15**, 4059-4065 (2015).
- [142] S. A. Fischer, W. R. Duncan, O. V. Prezhdo, Ab Initio Nonadiabatic Molecular Dynamics of Wet-Electrons on the TiO₂ Surface. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 15483-15491 (2009).
- [143] Z. Guo, B. F. Habenicht, W.-Z. Liang, O. V. Prezhdo, Ab initio study of phonon-induced dephasing of plasmon excitations in silver quantum dots. *Physical Review B* **81**, 125415 (2010).

- [144] R. Long, D. Casanova, W.-H. Fang, O. V. Prezhdo, Donor Acceptor Interaction Determines the Mechanism of Photoinduced Electron Injection from Graphene Quantum Dots into TiO₂:pi-Stacking Supersedes Covalent Bonding. *Journal of the American Chemical Society* **139**, 2619-2629 (2017).
- [145] R. Long, O. V. Prezhdo, Ab Initio Nonadiabatic Molecular Dynamics of the Ultrafast Electron Injection from a PbSe Quantum Dot into the TiO₂ Surface. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 19240-19249 (2011).
- [146] R. Long, O. V. Prezhdo, Instantaneous Generation of Charge-Separated State on TiO₂ Surface Sensitized with Plasmonic Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 4343-4354 (2014).
- [147] R. Long, O. V. Prezhdo, Asymmetry in the Electron and Hole Transfer at a Polymer-Carbon Nanotube Heterojunction. *Nano Letters* **14**, 3335-3341 (2014).
- [148] R. Long, O. V. Prezhdo, Time-Domain Ab Initio Analysis of Excitation Dynamics in a Quantum Dot/Polymer Hybrid: Atomistic Description Rationalizes Experiment. *Nano Letters* **15**, 4274-4281 (2015).
- [149] R. Long, O. V. Prezhdo, Quantum Coherence Facilitates Efficient Charge Separation at a MoS₂/MoSe₂ van der Waals Junction. *Nano Letters* **16**, 1996-2003 (2016).
- [150] J. Zhang, J. Wang, P. Chen, Y. Sun, S. Wu, Z. Jia, X. Lu, H. Yu, W. Chen, J. Zhu, Observation of strong interlayer coupling in MoS₂/WS₂ heterostructures. *Advanced Materials* **28**, 1950-1956 (2016).
- [151] H. M. Hill, A. F. Rigosi, K. T. Rim, G. W. Flynn, T. F. Heinz, Band Alignment in MoS₂/WS₂ Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures Probed by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy. *Nano Letters* **16**, 4831-4837 (2016).
- [152] P. Rivera, J. R. Schaibley, A. M. Jones, J. S. Ross, S. Wu, G. Aivazian, P. Klement, K. Seyler, G. Clark, N. J. Ghimire, J. Yan, D. G. Mandrus, W. Yao, X. Xu, Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer MoSe₂-WSe₂ heterostructures. *Nature Communications* **6**, 6242 (2015).
- [153] B. W. H. Baugher, H. O. H. Churchill, Y. Yang, P. Jarillo-Herrero,

- Optoelectronic devices based on electrically tunable p-n diodes in a monolayer dichalcogenide. *Nature Nanotechnology* **9**, 262-267 (2014).
- [154] H. Wang, J. Bang, Y. Sun, L. Liang, D. West, V. Meunier, S. Zhang, The role of collective motion in the ultrafast charge transfer in van der Waals heterostructures. *Nature Communications* **7**, 11504 (2016).
- [155] H. Lim, S. I. Yoon, G. Kim, A. R. Jang, H. S. Shin, Stacking of Two-Dimensional Materials in Lateral and Vertical Directions. *Chemistry of Materials* **26**, 4891-4903 (2014).
- [156] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, S. Ryu, Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂. *ACS Nano* **4**, 2695-2700 (2010).
- [157] H. Li, Q. Zhang, C. C. R. Yap, B. K. Tay, T. H. T. Edwin, A. Olivier, D. Baillargeat, From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering. *Advanced Functional Materials* **22**, 1385-1390 (2012).
- [158] Z. Ji, H. Hong, J. Zhang, Q. Zhang, W. Huang, T. Cao, R. Qiao, C. Liu, J. Liang, C. Jin, L. Jiao, K. Shi, S. Meng, K. Liu, Robust Stacking-Independent Ultrafast Charge Transfer in MoS₂/WS₂ Bilayers. *ACS Nano* **11**, 12020-12026 (2017).
- [159] H. Fang, C. Battaglia, C. Carraro, S. Nemsak, B. Ozdol, J. S. Kang, H. A. Bechtel, S. B. Desai, F. Kronast, A. A. Unal, G. Conti, C. Conlon, G. K. Palsson, M. C. Martin, A. M. Minor, C. S. Fadley, E. Yablonovitch, R. Maboudian, A. Javey, Strong interlayer coupling in van der Waals heterostructures built from single-layer chalcogenides. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **111**, 6198-6202 (2014).
- [160] H. Chen, X. Wen, J. Zhang, T. Wu, Y. Gong, X. Zhang, J. Yuan, C. Yi, J. Lou, P. M. Ajayan, W. Zhuang, G. Zhang, J. Zheng, Ultrafast formation of interlayer hot excitons in atomically thin MoS₂/WS₂ heterostructures. *Nature Communications* **7**, 12512 (2016).
- [161] L. Li, R. Long, T. Bertolini, O. V. Prezhdo, Sulfur Adatom and Vacancy Accelerate Charge Recombination in MoS₂ but by Different Mechanisms: Time-Domain Ab Initio Analysis. *Nano Letters* **17**, 7962-7967 (2017).
- [162] Y. Li, Q. Cui, F. Ceballos, S. D. Lane, Z. Qi, H. Zhao, Ultrafast Interlayer

- Electron Transfer in Incommensurate Transition Metal Dichalcogenide Homobilayers. *Nano Letters* **17**, 6661-6666 (2017).
- [163] Q. Zheng, W. A. Saidi, Y. Xie, Z. Lan, O. V. Prezhdo, H. Petek, J. Zhao, Phonon-Assisted Ultrafast Charge Transfer at van der Waals Heterostructure Interface. *Nano Letters* **17**, 6435-6442 (2017).
- [164] H. Zhu, J. Wang, Z. Gong, Y. D. Kim, J. Hone, X. Y. Zhu, Interfacial Charge Transfer Circumventing Momentum Mismatch at Two-Dimensional van der Waals Heterojunctions. *Nano Letters* **17**, 3591-3598 (2017).
- [165] D. Kozawa, A. Carvalho, I. Verzhbitskiy, F. Giustiniano, Y. Miyauchi, S. Mouri, A. H. C. Neto, K. Matsuda, G. Eda, Evidence for Fast Interlayer Energy Transfer in MoSe₂/WS₂ Heterostructures. *Nano Letters* **16**, 4087-4093 (2016).
- [166] F. Ceballos, M.-G. Ju, S. D. Lane, X. C. Zeng, H. Zhao, Highly Efficient and Anomalous Charge Transfer in van der Waals Trilayer Semiconductors. *Nano Letters* **17**, 1623-1628 (2017).
- [167] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Physical Review B* **47**, 558-561 (1993).
- [168] G. Kresse, J. Furthmuller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* **54**, 11169-11186 (1996).
- [169] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters* **77**, 3865-3868 (1996).
- [170] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B* **59**, 1758-1775 (1999).
- [171] J. Klimes, D. R. Bowler, A. Michaelides, Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *Journal of Physics-Condensed Matter* **22**, 022201 (2010).
- [172] W. A. Tisdale, K. J. Williams, B. A. Timp, D. J. Norris, E. S. Aydil, X. Y. Zhu, Hot-Electron Transfer from Semiconductor Nanocrystals. *Science* **328**, 1543-1547 (2010).
- [173] W. Chu, W. A. Saidi, Q. Zheng, Y. Xie, Z. Lan, O. V. Prezhdo, H. Petek, J. Zhao,

- Ultrafast Dynamics of Photogenerated Holes at a CH₃OH/TiO₂ Rutile Interface. *Journal of the American Chemical Society* **138**, 13740-13749 (2016).
- [174] Z. Chen, Q. Zhang, Y. Luo, Experimental Identification of Ultrafast Reverse Hole Transfer at the Interface of the Photoexcited Methanol/Graphitic Carbon Nitride System. *Angewandte Chemie-International Edition* **57**, 5320-5324 (2018).
- [175] M. L. Brongersma, N. J. Halas, P. Nordlander, Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nature Nanotechnology* **10**, 25-34 (2015).
- [176] S. Tan, A. Argondizzo, J. Ren, L. Liu, J. Zhao, H. Petek, Plasmonic coupling at a metal/semiconductor interface. *Nature Photonics* **11**, 806-812 (2017).
- [177] K. Wu, J. Chen, J. R. McBride, T. Lian, Efficient hot-electron transfer by a plasmon-induced interfacial charge-transfer transition. *Science* **349**, 632-635 (2015).
- [178] H. Wu, Z. Kang, Z. Zhang, Z. Zhang, H. Si, Q. Liao, S. Zhang, J. Wu, X. Zhang, Y. Zhang, Interfacial Charge Behavior Modulation in Perovskite Quantum Dot-Monolayer MoS₂ 0D-2D Mixed-Dimensional van der Waals Heterostructures. *Advanced Functional Materials* **28**, 1802015 (2018).
- [179] Y. Kang, S. Najmaei, Z. Liu, Y. Bao, Y. Wang, X. Zhu, N. J. Halas, P. Nordlander, P. M. Ajayan, J. Lou, Z. Fang, Plasmonic hot electron induced structural phase transition in a MoS₂ monolayer. *Advanced Materials* **26**, 6467-6471 (2014).
- [180] Z. Zhang, L. Liu, W.-H. Fang, R. Long, M. V. Tokina, O. V. Prezhdo, Plasmon-Mediated Electron Injection from Au Nanorods into MoS₂ : Traditional versus Photoexcitation Mechanism. *Chem* **4**, 1112-1127 (2018).
- [181] C. H. Choi, K. Chung, T.-T. H. Nguyen, D. H. Kim, Plasmon-Mediated Electrocatalysis for Sustainable Energy: From Electrochemical Conversion of Different Feedstocks to Fuel Cell Reactions. *ACS Energy Letters* **3**, 1415-1433 (2018).
- [182] Y. Zhang, T. Nelson, S. Tretiak, H. Guo, G. C. Schatz, Plasmonic Hot-Carrier-Mediated Tunable Photochemical Reactions. *ACS Nano* **12**, 8415-8422 (2018).
- [183] C. Jia, X. Li, N. Xin, Y. Gong, J. Guan, L. Meng, S. Meng, X. Guo, Interface-

- Engineered Plasmonics in Metal/Semiconductor Heterostructures. *Advanced Energy Materials* **6**, 1600431 (2016).
- [184] K. H. W. Ho, A. Shang, F. Shi, T. W. Lo, P. H. Yeung, Y. S. Yu, X. Zhang, K.-y. Wong, D. Y. Lei, Plasmonic Au/TiO₂-Dumbbell-On-Film Nanocavities for High-Efficiency Hot-Carrier Generation and Extraction. *Advanced Functional Materials* **28**, 1800383 (2018).
- [185] Y. Shi, J. Wang, C. Wang, T. T. Zhai, W. J. Bao, J. J. Xu, X. H. Xia, H. Y. Chen, Hot electron of Au nanorods activates the electrocatalysis of hydrogen evolution on MoS₂ nanosheets. *Journal of the American Chemical Society* **137**, 7365-7370 (2015).
- [186] O. Ranasingha, H. Wang, V. Zobac, P. Jelinek, G. Panapitiya, A. J. Neukirch, O. V. Prezhdo, J. P. Lewis, Slow Relaxation of Surface Plasmon Excitations in Au₅₅: The Key to Efficient Plasmonic Heating in Au/TiO₂. *The Journal of Chemical Physics* **7**, 1563-1569 (2016).
- [187] C. M. Chang, C. Cheng, C. M. Wei, CO oxidation on unsupported Au₅₅, Ag₅₅, and Au₂₅Ag₃₀ nanoclusters. *The Journal of Chemical Physics* **128**, 124710 (2008).
- [188] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg, Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. *Reviews of Modern Physics* **68**, 13-125 (1996).
- [189] I. Vaskivskiy, J. Gospodaric, S. Brazovskii, D. Svetin, P. Sutar, E. Goreschnik, I. A. Mihailovic, T. Mertelj, D. Mihailovic, Controlling the metal-to-insulator relaxation of the metastable hidden quantum state in 1T-TaS₂. *Science advances* **1**, e1500168 (2015).
- [190] V. L. Jacques, C. Laulhe, N. Moisan, S. Ravy, D. Le Bolloc'h, Laser-Induced Charge-Density-Wave Transient Depinning in Chromium. *Physical Review Letters* **117**, 156401 (2016).
- [191] A. Singer, S. K. Patel, R. Kukreja, V. Uhler, J. Wingert, S. Festersen, D. Zhu, J. M. Glowacki, H. T. Lemke, S. Nelson, M. Kozina, K. Rossnagel, M. Bauer, B. M. Murphy, O. M. Magnussen, E. E. Fullerton, O. G. Shpyrko, Photoinduced

- Enhancement of the Charge Density Wave Amplitude. *Physical Review Letters* **117**, 056401 (2016).
- [192] C. X. Liu, Unconventional Superconductivity in Bilayer Transition Metal Dichalcogenides. *Physical Review Letters* **118**, 087001 (2017).
- [193] C. Sohrt, A. Stange, M. Bauer, K. Rossnagel, How fast can a Peierls-Mott insulator be melted? *Faraday Discuss* **171**, 243-257 (2014).
- [194] R. Ang, Y. Tanaka, E. Ieki, K. Nakayama, T. Sato, L. J. Li, W. J. Lu, Y. P. Sun, T. Takahashi, Real-space coexistence of the melted Mott state and superconductivity in Fe-substituted 1T-TaS₂. *Physical Review Letters* **109**, 176403 (2012).
- [195] K. Haupt, M. Eichberger, N. Erasmus, A. Rohwer, J. Demsar, K. Rossnagel, H. Schwoerer, Ultrafast Metamorphosis of a Complex Charge-Density Wave. *Physical Review Letters* **116**, 016402 (2016).
- [196] W. Shen, Y. Ge, A. Y. Liu, H. R. Krishnamurthy, T. P. Devereaux, J. K. Freericks, Nonequilibrium "melting" of a charge density wave insulator via an ultrafast laser pulse. *Physical Review Letters* **112**, 176404 (2014).
- [197] C. Laulhé, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, T. Huber, G. Lantz, S. Boulfaat, A. Ferrer, S. O. Mariager, J. A. Johnson, S. Grübel, A. Lübcke, G. Ingold, P. Beaud, S. L. Johnson, S. Ravy, X-ray study of femtosecond structural dynamics in the 2D charge density wave compound 1T-TaS₂. *Physica B: Condensed Matter* **460**, 100-104 (2015).
- [198] S. Colonna, F. Ronci, A. Cricenti, L. Perfetti, H. Berger, M. Grioni, Mott phase at the surface of 1T-TaSe₂ observed by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters* **94**, (2005).
- [199] J. D. Koralek, J. F. Douglas, N. C. Plumb, Z. Sun, A. V. Fedorov, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, S. T. Cundiff, Y. Aiura, K. Oka, H. Eisaki, D. S. Dessau, Laser based angle-resolved photoemission, the sudden approximation, and quasiparticle-like spectral peaks in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Physical Review Letters* **96**, (2006).
- [200] L. Stojchevska, I. Vaskivskiy, T. Mertelj, P. Kusar, D. Svetin, S. Brazovskii, D.

- Mihailovic, Ultrafast switching to a stable hidden quantum state in an electronic crystal. *Science* **344**, 177-180 (2014).
- [201] P. B. Allen, Theory of thermal relaxation of electrons in metals. *Physical Review Letters* **59**, 1460-1463 (1987).
- [202] N. Singh, Two-temperature model of nonequilibrium electron relaxation: a review. *International Journal of Modern Physics B* **24**, 1141-1158 (2010).
- [203] T. Shin, S. W. Teitelbaum, J. Wolfson, M. Kandyla, K. A. Nelson, Extended two-temperature model for ultrafast thermal response of band gap materials upon impulsive optical excitation. *J Chem Phys* **143**, 194705 (2015).
- [204] M. S. Fuhrer, Textbook physics from a cutting-edge material. *Physics* **3**, 106 (2010).
- [205] F. Bloch, Zum elektrischen Widerstandsgesetz bei tiefen Temperaturen. *Zeitschrift für Physik* **59**, 208-214 (1930).
- [206] E. Grüneisen, E. Grüneisen, Ann. Physik 16, 530 (1933). *Ann. Physik* **16**, 530 (1933).
- [207] T. Y. Kim, C.-H. Park, N. Marzari, The Electronic Thermal Conductivity of Graphene. *Nano Letters* **16**, 2439-2443 (2016).
- [208] E. S. Penev, A. Kutana, B. I. Yakobson, Can Two-Dimensional Boron Superconduct? *Nano Letters* **16**, 2522-2526 (2016).

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

基本情况

张进，男，山东泰安人，1990 年 7 月出生，中国科学院物理研究所在读博士研究生。

教育状况

2013 年 9 月-2019 年 6 月，中国科学院物理研究所，直接攻读博士学位，凝聚态物理

2018 年 4 月-2019 年 4 月，英国帝国理工学院材料系，研究助理

2009 年 9 月-2013 年 6 月，吉林大学材料科学与工程学院，本科，材料物理

研究兴趣

含时密度泛函理论，激发态动力学，二维材料，新型能源材料

获奖情况

2017 年 9 月 中国科学院物理研究所 所长奖学金表彰奖

2016 年 9 月 中国科学院物理研究所 所长奖学金优秀奖

2015 年 9 月 中国科学院物理研究所 所长奖学金表彰奖

联系方式

通讯地址：北京市海淀区中关村南三街 8 号，中科院物理研究所

邮编：100190

E-mail: jzhang1991@iphy.ac.cn

攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

第一作者或并列第一作者署名的文章:

- [1] **J. Zhang**, H. Hong, J. Zhang, H. Fu, P. You, J. Lischner, K. Liu, E. Kaxiras, S. Meng, New Pathway for Hot Electron Relaxation in Two-dimensional Heterostructures. *Nano Letters* **18**, 6057-6063 (2018).
- [2] **J. Zhang**, M. Guan, J. Lischner, S. Meng, and O. V. Prezhdo, Coexistence of Different Charge Transfer Mechanisms in the Hot Carrier Dynamics of Hybrid Plasmonic Nanomaterials. *Nano Letters*, In press, DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b00647 (2019).
- [3] **J. Zhang[#]**, J. Zhang[#], L. Zhou, C. Cheng, C. Lian, J. Liu, S. Tretiak, J. Lischner, F. Giustino, S. Meng, Universal Scaling of Intrinsic Resistivity in Two-Dimensional Metallic Borophene. *Angewandte Chemie International Edition* **57**, 4585-4589 (2018). (# co-first authorship)
- [4] **J. Zhang[#]**, H. Hong[#], C. Lian[#], W. Ma, X. Xu, X. Zhou, H. Fu, K. Liu, S. Meng, Interlayer-State-Coupling Dependent Ultrafast Charge Transfer in MoS₂/WS₂ Bilayers. *Advanced Science* **4**, 1700086 (2017). (# co-first authorship)
- [5] **J. Zhang**, J. Ren, H. Fu, Z. Ding, H. Li, S. Meng, Two-dimensional Silicon-carbon Hybrids with a Honeycomb Lattice: New Family for Two-dimensional Photovoltaic Materials. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy* **58**, 106801 (2015).
- [6] **J. Zhang[#]**, C. Lian[#], M. Guan[#], W. Ma, H. Fu, S. Meng, Photoexcitation Induced Quantum Dynamics of Charge Density Wave and Emergence of a Collective Mode in 1T-TaS₂. *arXiv:1809.05012*.
- [7] H. Hong[#], J. Zhang[#], **J. Zhang[#]**, R. Qiao, F. Yao, Y. Cheng, C. Wu, L. Lin, K. Jia, Y. Zhao, Ultrafast Broadband Charge Collection from Clean Graphene/CH₃NH₃PbI₃ Interface. *Journal of the American Chemical Society* **140**, 14952-14957 (2018). (# co-first authorship)

- [8] J. Liang[#], **J. Zhang[#]**, Z. Li[#], H. Hong[#], J. Wang, Z. Zhang, X. Zhou, R. Qiao, J. Xu, P. Gao, Monitoring Local Strain Vector in Atomic-layered MoSe₂ by Second-harmonic Generation. *Nano Letters* **17**, 7539-7543 (2017). (# co-first authorship)
- [9] B. Feng[#], **J. Zhang[#]**, S. Ito, M. Arita, C. Cheng, L. Chen, K. Wu, F. Komori, O. Sugino, K. Miyamoto, Discovery of 2D Anisotropic Dirac Cones. *Advanced Materials* **30**, 1704025 (2018). (# co-first authorship)
- [10] Z. Ji[#], H. Hong[#], **J. Zhang[#]**, Q. Zhang, W. Huang, T. Cao, R. Qiao, C. Liu, J. Liang, C. Jin, Robust Stacking-independent Ultrafast Charge Transfer in MoS₂/WS₂ Bilayers. *ACS Nano* **11**, 12020-12026 (2017). (# co-first authorship)
- [11] L. Zhou[#], **J. Zhang[#]**, Z. Zhuo, L. Kou, W. Ma, B. Shao, A. Du, S. Meng, T. Frauenheim, Novel Excitonic Solar Cells in Phosphorene–TiO₂ Heterostructures with Extraordinary Charge Separation Efficiency. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7**, 1880-1887 (2016). (# co-first authorship)
- [12] B. Feng[#], **J. Zhang[#]**, R.-Y. Liu, T. Iimori, C. Lian, H. Li, L. Chen, K. Wu, S. Meng, F. Komori, Direct Evidence of Metallic Bands in a Monolayer Boron Sheet. *Physical Review B* **94**, 041408 (2016). (# co-first authorship)

已发表的其他文章:

- [13] B. Feng, **J. Zhang**, Q. Zhong, W. Li, S. Li, H. Li, P. Cheng, S. Meng, L. Chen, K. Wu, Experimental Realization of Two-dimensional Boron Sheets. *Nature Chemistry* **8**, 563 (2016).
- [14] B. Feng, O. Sugino, R.-Y. Liu, **J. Zhang**, R. Yukawa, M. Kawamura, T. Iimori, H. Kim, Y. Hasegawa, H. Li, Dirac Fermions in Borophene. *Physical Review Letters* **118**, 096401 (2017).
- [15] R. Liu, S. Fan, D. Xiao, **J. Zhang**, M. Liao, S. Yu, F. Meng, B. Liu, L. Gu, S. Meng, Free-standing Single-molecule Thick Crystals Consisting of Linear Long-chain Polymers. *Nano Letters* **17**, 1655-1659 (2017).
- [16] Q. Zhong, **J. Zhang**, P. Cheng, B. Feng, W. Li, S. Sheng, H. Li, S. Meng, L. Chen,

- K. Wu, Metastable Phases of 2D Boron Sheets on Ag (111). *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 095002 (2017).
- [17] C. Cheng, J.-T. Sun, H. Liu, H.-X. Fu, **J. Zhang**, X.-R. Chen, S. Meng, Suppressed Superconductivity in Substrate-supported β 12 Borophene by Tensile Strain and Electron Doping. *2D Materials* **4**, 025032 (2017)
- [18] W. Ma, **J. Zhang**, L. Yan, Y. Jiao, Y. Gao, S. Meng, Recent Progresses in Real-time Local-basis Implementation of Time Dependent Density Functional Theory for Electron–nucleus Dynamics. *Computational Materials Science* **112**, 478-486 (2016).
- [19] H. Fu, **J. Zhang**, Z. Ding, H. Li, S. Meng, Stacking-Dependent Electronic Structure of Bilayer Silicene. *Applied Physics Letters* **104**, 131904 (2014).
- [20] H. Fu, J. Ren, L. Chen, C. Si, J. Qiu, W. Li, **J. Zhang**, J. Sun, H. Li, K. Wu, Prediction of Silicon-based Room Temperature Quantum Spin Hall Insulator via Orbital Mixing. *EPL (Europhysics Letters)* **113**, 67003 (2016).
- [21] H. Fu, Z. Liu, C. Lian, **J. Zhang**, H. Li, J.-T. Sun, S. Meng, Magnetic Dirac Fermions and Chern Insulator Supported on Pristine Silicon Surface. *Physical Review B* **94**, 035427 (2016).
- [22] H. Fu, L. Chen, J. Chen, J. Qiu, Z. Ding, **J. Zhang**, K. Wu, H. Li, S. Meng, Multilayered Silicene: the Bottom-up Approach for a Weakly Relaxed Si (111) with Dirac Surface States. *Nanoscale* **7**, 15880-15885 (2015).
- [23] T. Ye, S. Meng, **J. Zhang**, E. Yiwen, Y. Yang, W. Liu, Y. Yin, L. Wang, Mechanism and Modulation of Terahertz Generation from a Semimetal-graphite. *Scientific Reports* **6**, 22798 (2016).
- [24] C. Lian, M. Guan, S. Hu, **J. Zhang**, S. Meng, Photoexcitation in Solids: First-Principles Quantum Simulations by Real-Time TDDFT. *Advanced Theory and Simulations*, DOI: 10.1002/adts.201800055.
- [25] C. Lian, S. Hu, **J. Zhang**, C. Cheng, Z. Yuan, S. Gao, S. Meng, Exotic Surface

Plasmons in Monolayer Metal Borophene. *arXiv:1803.01604*.

致 谢

在此博士学位论文完成之际，我向多年来关心和帮助过我的老师、同学和家人们表示真诚的感谢。

首先要感谢我的导师孟胜研究员。刚入所时，我什么都不懂。是孟老师在每一个环节言传身教，让我明白了什么是科学研究，怎么面对各种意想不到的问题，如何与合作者沟通。孟老师物理知识扎实，对学生非常有耐心。孟老师是我一生做人和做研究的榜样。

感谢北京大学刘开辉老师，洪浩同学，梁晶同学，中国科学院物理研究所吴克辉老师，陈岚老师，李明老师，冯宝杰师兄等在实验合作工作中的帮助。与你们的合作，不仅给了我很多启发，还极大地帮助我了解到试验工作者所关心的物理问题与思维方式。

感谢英国帝国理工学院材料系 Johannes Lischner 博士对我在英国交流这一年的帮助。在帝国理工学院的一年，我体会到了世界一流大学的研究氛围，并认识了很多好朋友，包括 Stefano Dal Forno, Martik Aghajanian, Lara Roman Castellanos 等。感谢英国约克大学 Aires Ferreira 博士在实验合作课题上的指导。这里我还要感谢美国南加州大学 Oleg V. Prezhdo 教授，哈佛大学 Efthimios Kaxiras 教授，德国马克斯普朗克物质结构与动力学研究所 Angel Rubio 教授在合作课题与未来工作中的帮助和耐心。没有你们，我的课题就不会有那么顺利的进展。

感谢我们小组的李晖老师、孙家涛老师、刘淼老师、张萃老师、廉超、宋鹏、丁子敬、焦扬、马薇、朱重钦、张帆、高飞、黄永峰、付会霞、严蕾、程才、王逸非、王虹、魏兰英、孟利楠、徐纪玉、赵鹏、刘行、刘剑、关梦雪、胡史奇、张圣杰、游佩桅、申钰田、刘新豹、贾华显、宋晨晨、王恩、王慧敏等，是你们的陪伴和帮助使我完成组里的工作。感谢臧龙菊老师和李秋红老师在行政，财务报销等上的支持和帮助。

还记得 2012 年第一次给孟老师发邮件咨询读研究生的情景，孟老师问我要 CV，我把自己的本科成绩单发给了他，那时候我都不知道 CV 是什么。孟老师说，虽然我没看到你的 CV，但是我还是决定接受你读研究生了。转眼间已经快七年了，组里的老师同学几乎全换了一茬，我这个曾经的小师弟也将成为一个真

正的博士。

感谢父母，在我人生各个阶段给我的支持。感谢我的爱人张佳，对我工作的支持和理解，你们永远是我最强有力的后盾。