

# 反铁磁镍磷酸盐中的特征激子能量尺度<sup>3</sup>

Jacob A. Warshauer,<sup>1,\*</sup> Huyongqing Chen,<sup>1</sup> Qishuo Tan,<sup>2</sup> Jing Tang,<sup>2</sup> Xi Ling,<sup>2,3,4</sup> and Wanzheng Hu<sup>1,3,4,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Boston University, 590 Commonwealth Avenue, Boston, MA 02215, USA

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Boston University, 590 Commonwealth Avenue, Boston, MA 02215, USA

<sup>3</sup>Division of Materials Science and Engineering, Boston University,

590 Commonwealth Avenue, Boston, MA 02215, USA

<sup>4</sup>Photonics Center, Boston University, 8 Saint Mary's St., Boston, MA 02215, USA

二维反铁磁材料是自旋电子学的有前景材料。范德瓦尔斯反铁磁体 NiPS<sub>3</sub> 由于其与磁有序紧密相关的超窄激子特性而吸引了广泛的关注。在此，我们使用时间分辨太赫兹光谱来研究 NiPS<sub>3</sub> 中的光激发载流子。我们识别出带间跃迁的开始，并从激发波长和通量依赖的瞬态光谱权重中估计了激子解离能。我们的结果为量化 NiPS<sub>3</sub> 的激子特性并验证其能带结构提供了关键见解。

范德瓦尔斯反铁磁体因其在二维电子和自旋电子器件中的强大潜力而受到了广泛关注 [1, 2]，并且还可用于非线性光子学设备 [3]。在这个材料家族中，NiPS<sub>3</sub> 是一个特别有趣的情况，因为它具有超窄线宽的激子 [4–6]。尽管这种激子的起源仍在争论中 [4, 7–12]，但共识是这种激子与磁性耦合 [6, 7, 13–15] 并且明显不同于传统半导体中的激子。

NiPS<sub>3</sub> 带隙和激子解离能的特征对于理解这种材料中非常规的激子物理至关重要。通常，带隙信息可以通过平衡光谱测量获得。实际上，在强关联材料中，由于复杂的电子结构，许多不同来源的激发态可能因能量接近而重叠，这可能会使带隙变得模糊不清 [16–18]。迄今为止，现有文献对 NiPS<sub>3</sub> [5, 8, 19–23] 的带隙报告了不同的数值。至于激子解离能，在单层极限下，这种材料家族中已预测存在一个大的激子结合能在电子伏特级别 [24]。实验上，窄线宽的激子特征在三层结构中仍然存在，但在单层结构中没有观察到激子特征 [6]。此外，对于块状反铁磁 NiPS<sub>3</sub> 的激子解离能仍未知。因此，探测 NiPS<sub>3</sub> 中的激子带结构是非常必要的。

光激发可以为半导体和绝缘体的能带结构提供关键见解。泵浦通量对光电激发载流子的影响能够解开载流子产生的潜在机制，即载流子是否来自单光子吸收到未占据状态，还是来自于双光子吸收到更高能量水平（图 1(a)）。泵浦波长对光电激发载流子的影响可以更明确地确定带间跃迁的起始。

这里，我们选择了三种激发能量来驱动块状

NiPS<sub>3</sub> 单晶在 7 K 下远离平衡状态：1.476 eV（与超窄激子共振），1.494 eV（与激子的磁振子边带共振）和 1.610 eV（接近光学禁带）。[4, 5] 相比之下，我们在室温下使用相同的激发能量进行了测量，在那里激子自旋轨道特征不再存在。[4–6] 我们使用时域太赫兹 (THz) 光谱法来测量作为温度、激发通量和激发能函数的光激发载流子。我们评估了瞬态光导率的频谱权重，这与光激发载流子密度成正比。在低温 (7K) 下，所有泵浦能量下的载流子密度随泵浦通量的变化呈纯二次方依赖关系，我们认为这是由双光子吸收过程引起的。缺乏线性泵浦通量依赖表明带隙高于 1.610 eV，在 7 K 下。这一观察结果将激子离解能的下限设定为 134 meV。在室温下，二次方泵浦通量依赖关系仍然存在，而在使用 1.494 eV 进行泵浦时，线性通量依赖开始出现，表明这种激发能量高于吸收阈值。这些观察结果为 NiPS<sub>3</sub> 的激子带结构提供了关键见解。宽带太赫兹脉冲通过由 35 fs 钛蓝宝石激光器离子化的等离子体生成。块状 NiPS<sub>3</sub> 单晶的反射太赫兹信号是通过在 1 毫米厚的 ZnTe 晶体中进行电光采样来检测的。泵浦光子能量由带通滤波器（10 nm 带宽）从用于 THz 探针的同一钛蓝宝石激光器中选择。[25] 入射通量从 0.45 mJ/cm<sup>2</sup> 变化到 3.20 mJ/cm<sup>2</sup>。太赫兹瞬态和泵浦诱导的变化由两个锁相放大器同时测量。一组典型的太赫兹时域数据如图 1(b) 所示。光诱导的太赫兹场 ( $\Delta E = E_{\text{THz}}^{\text{pump on}} - E_{\text{THz}}^{\text{pump off}}$ ) 峰值位置与入射太赫兹场 ( $E_{\text{THz}} = E_{\text{THz}}^{\text{pump off}}$ ) 相比略有偏移。这些数据是在  $T = 295\text{K}$ ，激发光子能量为 1.476 eV 的情况下采集的。对于所有三种激发能量以及 7 K 和 295 K，都可以看到相似的时间域响应。 $\Delta E$  峰有时被称

\* warsh@bu.edu

† wanzheng@bu.edu

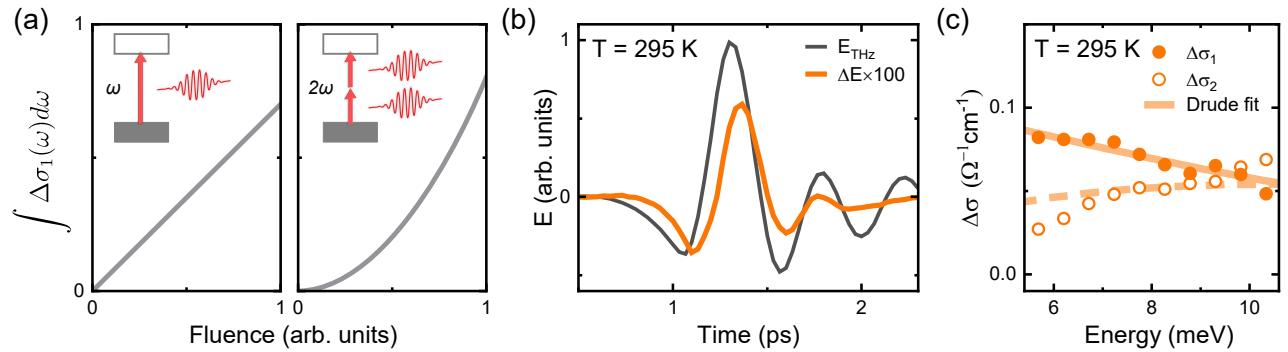


图 1. 一种识别带隙和 NiPS<sub>3</sub> 典型泵浦-探测响应的通用方法。(a) 由于单光子吸收(左, 线性通量依赖)或双光子吸收(右, 二次通量依赖), 光电激发载流子的激发通量依赖性。(b) 泵浦引起的反射太赫兹电场变化( $\Delta E$ , 橙色曲线)相对于平衡反射太赫兹探测脉冲( $E_{\text{THz}}$ , 灰色曲线)表现出相位差。在这种情况下, 需要频率分辨光学响应来表征光电激发载流子的通量依赖性。(c) 在 1 皮秒的时间延迟下, 频率分辨瞬态变化的光导率  $\Delta\sigma = \sigma^{\text{transient}} - \sigma^{\text{equilibrium}}$ 。观察到类似德鲁德的行为, 表明有光电激发载流子的涌入。(b) 和 (c) 的测量在  $T = 295\text{K}$  和 1.476 eV 激发能量下进行。

为光谱积分瞬态太赫兹响应 [26], 这提供了泵浦诱导动力学的概览。然而, 当泵浦改变探测太赫兹场的幅度和相位时, 这种频率积分的太赫兹响应并不对应于一个清晰且有意义的数量, 如光诱导载流子的数量。相反, 需要分析频率分辨光学响应来表征光电激发的载流子。

一个标准的薄膜模型 [25] 用于评估频率解析光学电导率。在最大响应(时间延迟  $t = 1$  皮秒)时, 泵浦诱导的瞬态光学电导率变化呈现类似 Drude 的形状(图 1(c))。这种响应表明了材料中自由载流子数量由于光激发而增加。通过分析该载流子响应的通量依赖性, 我们能够揭示这些载流子生成的机制。能量为  $\omega$  的光子线性吸收导致电子跃迁到高于其初始状态的能量  $\omega$  的激发态, 表现出线性的通量依赖性(图 1(a), 左) [27, 28]。或者, 材料可以经历双光子吸收(TPA), 将一个电子激发到比其初始状态高出  $2\omega$  能量的激发态。发生 TPA 过程的概率等同于能量为  $\omega$  的一个光子和另一个光子同时被吸收的概率之积。这导致了跃迁速率与强度的平方成正比, 或者具有二次依赖性的激发载流子响应(图 1(a), 右侧) [27]。

在进行详细分析之前, 我们想指出低温下的一种特殊特性。在  $T = 7\text{K}$  时的瞬态光响应表现出独特的行为, 特别是在 1.476 eV [25] 泵浦能量下, 这是 NiPS<sub>3</sub> [4, 5, 26] 中最低超窄激子峰的能量。对于时间域响应, 归一化的反射太赫兹场  $\Delta E/E$  显示出短暂的增加然后是长时间的抑制, 如图 2(a) 所示。相应地, 频率解析

的光学电导率表现出一个狭窄的德鲁德峰和在  $\Delta\sigma_1$  中的广泛抑制起始(图 2(b))在  $t = 1$  皮秒时。这种广泛的抑制进一步演化并随着时间延迟的增加而获得光谱权重。假定这是在太赫兹能量 [25] 中观察到的一种长寿命人口反转。

相比之下, 对于 1.494-eV 和 1.610-eV 的泵浦,  $\Delta E/E$  仅表现出一个带有指数弛豫的正信号(图 2(c) 和 (e)), 这通常是光激发载流子情况下所看到的情况。相应地, 对于这些激发能量在  $t = 1\text{ps}$  时由泵浦引起的光学电导瞬态变化显示出一个简单的类似 Drude 的响应(图 2(d) 和 (f)), 类似于如图 1(c) 所示在 1.476-eV 泵浦下的室温响应。请注意, 在反铁磁态下, 瞬态响应包含 5.5 meV 处的磁子特征 [26]。由于能量分辨率不足, 这一特性在此缺失, 这是样品厚度(400 μm)的结果。因此, 我们仅通过分析光激发载流子的泵浦通量依赖性来研究较大的能级特征如带隙。尽管在  $T = 7\text{K}$  时, 1.494-eV 泵浦具有共振性质, 但光激发载流子响应的相似性表明, 在顺磁相和反铁磁相中这些能量下的载流子生成机制是类似的。在以下讨论中, 我们将重点关注  $t = 1\text{ps}$  的响应, 因为在所有温度下对于所有激发能级, 此时德鲁德响应最强。

我们研究了由光激发载流子的起源, 通过研究载流子密度与泵浦通量的关系, 其中载流子密度正比于光学电导率的部分谱重瞬态变化, 定义为  $\int_{\omega_0}^{\omega_1} \Delta\sigma_1(\omega) d\omega$ , 其中  $\omega_0 = 3.8\text{meV}$  和  $\omega_1 = 11.4\text{meV}$ 。在这个积分区域内, 光学电导率主要由 Drude 贡献组

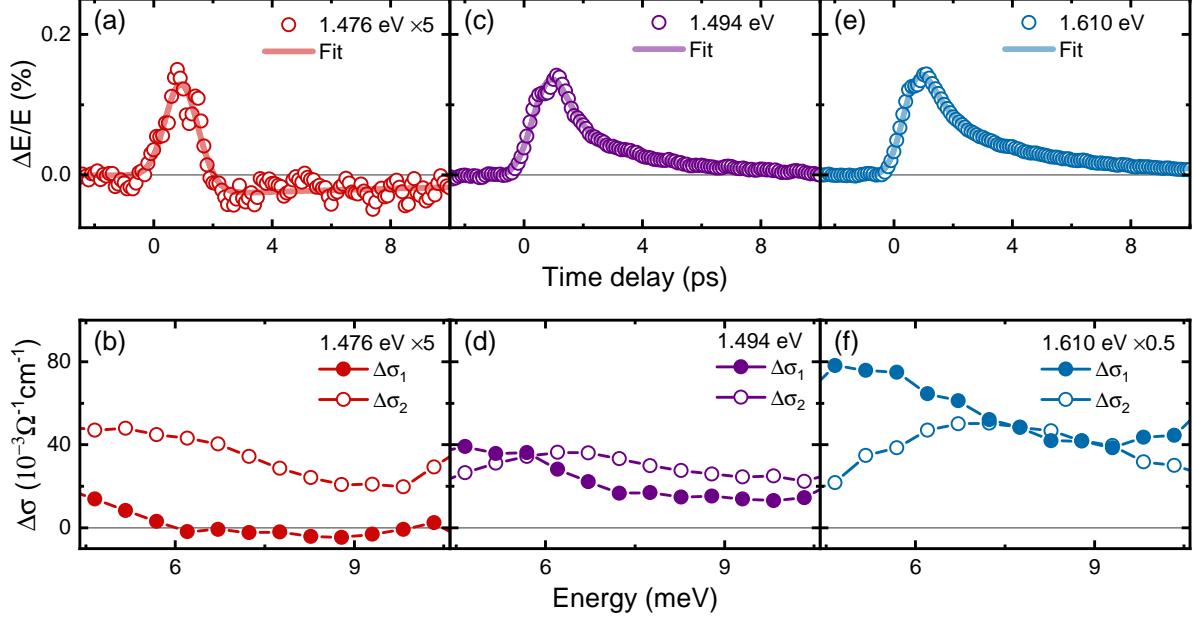


图 2. 瞬态光学响应在  $T = 7\text{K}$  处，使用三种泵浦能量分别为  $1.476\text{ eV}$ 、 $1.494\text{ eV}$  和  $1.610\text{ eV}$ 。(a, c, e) 反射太赫兹电场的时间域响应。(b, d, f) 在  $t = 1\text{ps}$  处的频率解析复光学电导率。所有泵浦能量下的光学响应均表现出类似于德鲁德的光谱。

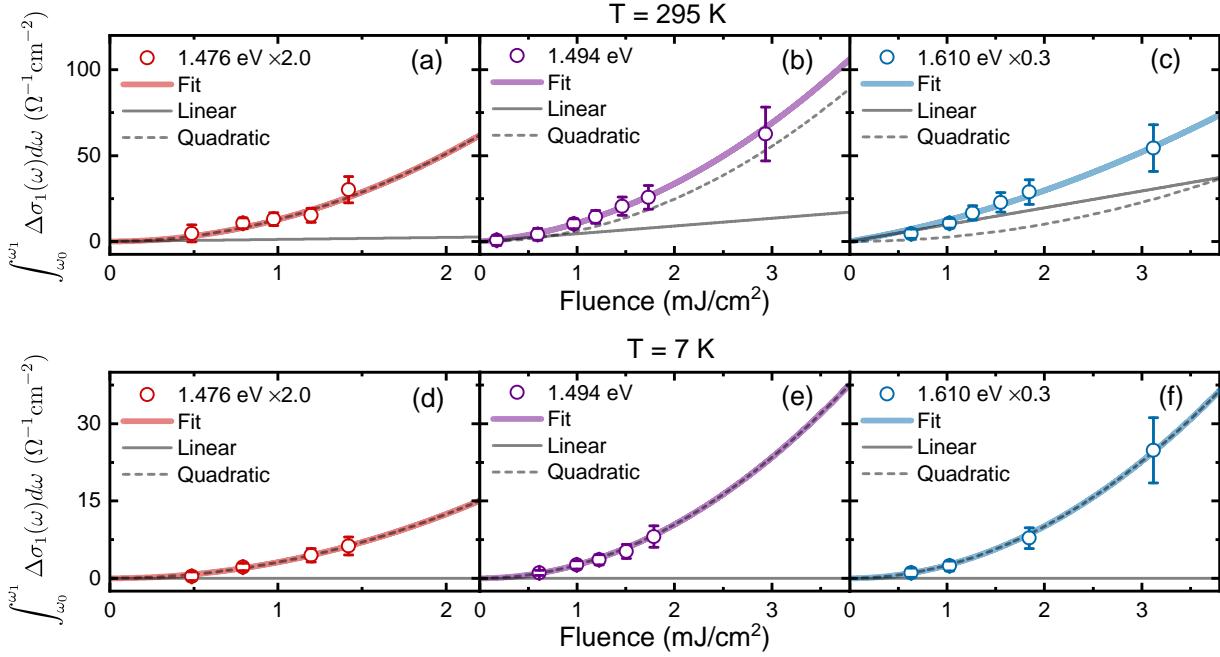


图 3. 入射通量对光诱导部分谱权重变化的影响， $\int_{\omega_0}^{\omega_1} \Delta\sigma_1(\omega) d\omega$  在能量区域  $\omega_0 = 3.8\text{ meV}$  到  $\omega_1 = 11.4\text{ meV}$  的变化，在固定时间延迟  $t = 1\text{ps}$  下，对于三种激发能。瞬态的部分谱权重变化由线性和二次依赖分量拟合。(a-c) 在  $T = 295\text{K}$  时，所有泵浦能量的响应显示出一个线性分量，在  $1.610\text{ eV}$  处占主导地位。(d-f) 在  $T = 7\text{K}$  时，线性分量消失，并且二次分量在所有泵浦能量下占主导。

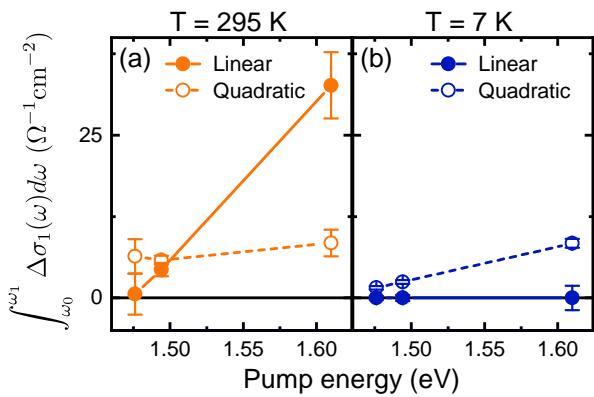


图 4. 瞬态变化在激发通量为  $1 \text{ mJ/cm}^2$  的部分谱权重的线性和二次分量。(a) 在  $T = 295 \text{ K}$  时, 同时存在线性与二次分量。(b) 在  $T = 7 \text{ K}$  时, 未见线性通量依赖。

成, 并且谱重的瞬态变化正比于激发后的自由载流子数量, 遵循光学位相和规则 [28]。部分谱重的变化用线性和二次通量依赖分量拟合, 如图 3 所示。尽管自由电子 Drude 模型过于简化 [29], 但光学位相和规则仍然适用于强关联材料 [30]。此外, 在这里我们研究了由高于带隙的光激发在低泵浦通量下产生的巡游载流子。瞬态光学电导率的变化可以通过德鲁德拟合很好地捕捉到 (参见图 1(c))。类似的情况在强相关材料中也存在, 包括铜酸超导体 [31, 32]、铁基超导体 [33] 和具有非常规激子的反铁磁体 [26, 34, 35], 在这些情况下已应用德鲁德模型和/或光学求和规则来分析光激发载流子。

对于  $T = 295 \text{ K}$  的情况, 线性分量和二次分量都是拟合部分光谱权重的通量依赖性的必要条件 (图 3(a-c))。在线性分量在  $1.610 \text{ eV}$  泵浦情况下更为显著 (图 3(c))。在  $T = 7 \text{ K}$  处, 部分光谱权重的瞬态变化对所有激发能量具有纯粹的二次通量依赖性 (图 3(d-f))。在固定激发通量下的瞬时部分光谱权重变化的线性和二次分量如图 4 所示。

我们现在讨论通量依赖数据的影响。在非平衡响应中, 于  $T = 295 \text{ K}$  观察到的激发自由载流子的线性通量依赖特性表明这些载流子是通过从电荷转移间隙以下的光学跃迁至电荷转移间隙以上的导电态而生成的 [28, 36, 37]。随着光子能量的降低, 线性成分减弱, 并在  $1.476 \text{ eV}$  泵浦情况下变得小于测量误差范围。因此, 在  $T = 295 \text{ K}$  处的带隙小于并接近  $1.494 \text{ eV}$ 。

对于  $T = 7 \text{ K}$ , 所有泵浦能量下均未观察到线性通量依赖关系, 表明该温度下的带隙大于  $1.610 \text{ eV}$ 。

绝缘体或半导体通常表现出随温度变化的能量间隙。这种温度依赖性的主要原因是晶格周期势的热膨胀以及随着温度升高 [36–40] 载流子-声子相互作用的增加。温度依赖性带隙也与早期对激子特征的表征一致: NiPS<sub>3</sub> 的自旋轨道纠缠激子峰在低于 Néel 温度  $T_N = 155 \text{ K}$  [4–6, 22] 时向更高能量移动。自旋轨道纠缠的激子跃迁涉及 S 3p 轨道与部分填充的 Ni 3d 轨道之间的交换, 这些轨道组成了 NiPS<sub>3</sub> [4, 9, 22] 的电荷转移间隙。由于带隙在  $7 \text{ K}$  时大于  $1.610 \text{ eV}$ , 并且激子特征峰值为  $1.476 \text{ eV}$ , 我们估计激子解离能的下限为  $134 \text{ meV}$ , 即自旋相关的激子与相应电荷转移连续谱 [26, 41] 之间的能量差。吸收起始蓝移从室温到  $10 \text{ K}$  [22] 约  $100 \text{ meV}$ , 这与我们估算的带隙能量差异吻合良好 (接近室温下的  $1.494 \text{ eV}$  和  $7 \text{ K}$  下大于  $1.610 \text{ eV}$ )。因此, 我们认为在  $7 \text{ K}$  时带隙接近  $1.610 \text{ eV}$ , 并且  $134 \text{ meV}$  接近块状 NiPS<sub>3</sub> 激子解离能的确切值。最后, 我们讨论二次激发载流子的起源。与线性激发载流子的显著差异相比, 在  $T = 295 \text{ K}$  下的所有泵浦能量表现出类似的二次激发谱重, 如图 4 所示。在  $2.95 \text{ eV}$  和  $3.22 \text{ eV}$  能量之间的强吸收和电导为 TPA (双光子吸收) 作为载流子生成的驱动机制提供了依据 [16]。此外, NiPS<sub>3</sub> 的角度分辨光电子能谱测量显示, 在高于  $2.3 \text{ eV}$  的能量处存在显著的状态密度未被占据 [23]。所有泵浦能量在  $T = 295 \text{ K}$  下类似且大量的载流子密度表明, 二次激发的载流子均通过相同的 TPA 过程生成, 该过程访问的能量水平远高于第一个导电状态的能量。 $T = 7 \text{ K}$  下较低泵浦能量时二次分量的减少是由于低于 Néel 温度下的  $1.476 \text{ eV}$  和  $1.494 \text{ eV}$  处强烈的激子吸收特征造成的。另外,  $3.5 \text{ eV}$  吸收峰随着温度下降而变窄导致了较低跃迁能量处 TPA 状态的减少 [16]。光激发载流子的二次通量依赖性也可以由激子-激子湮灭引起 [42, 43]。请注意, 激子特征在接近尼尔温度 [4–6] 时消失, 因此激子-激子湮灭机制与室温下的二次通量依赖性无关。这种机制可能对  $7 \text{ K}$  情况下  $1.476 \text{ eV}$  的泵浦起作用。然而, 正如图 4 所示, 在  $7 \text{ K}$  和  $295 \text{ K}$  之间的二次部分光谱权重没有显著差异。此外, 温度变化不影响由光激发载流子引起的光谱权重变化的寿命 [25]。因此, 具有二次通量依赖性的光激发载流子在  $7 \text{ K}$  和  $295 \text{ K}$  的共振和非共振情况下可能具有相同的起源。最后, 二次通量依赖性的不同来源不会改变我们基于线性泵浦通量依赖数据得出的带隙

结论。总之，我们利用光激发载流子密度对泵浦通量和波长的依赖关系来确定 NiPS<sub>3</sub> 的带隙值和激子离解能。室温下的带隙约为 1.494 eV，在 7K 下接近 1.610 eV。由于在 1.476 eV 处观察到激子特征，我们估计激子的离解能量接近 134 meV。这些结果对于量化非常规自旋相关激子的特点以及验证 NiPS<sub>3</sub> 的带结构计算至关重要，这是一个独特的二维自旋电子学应用候选材料。

## ACKNOWLEDGMENTS

本材料基于由国家科学基金会资助的研究工作，资助编号为 1944957。H.C. 和 W.H. 感谢美国能源部科学办公室基础能源科学项目早期职业研究计划的支持，资助编号为 DE-SC-0021305。Q.T.、J.T. 和 X.L. 的工作得到了国家科学基金会的资助，资助编号为 1945364，同时获得了美国能源部科学办公室基本能源科学奖 DE-SC0021064 的支持。Q.T. 感谢 Laursen 研究生研究奖的支持。我们感谢 Matthias Hoffmann、Zhuquan Zhang 和 Sahar Sharifzadeh 的有益讨论。我们感谢波士顿大学光子学中心的技术支持。

**数据可用性。** 本文的支持数据在哈佛数据存档 [44] 中公开可用。

- 
- [1] J. F. Sierra, J. Fabian, R. K. Kawakami, S. Roche, and S. O. Valenzuela, Van der Waals heterostructures for spintronics and opto-spintronics, *Nature Nanotechnology* 16, 856 – 868 (2021).
  - [2] K. F. Mak and J. Shan, Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides, *Nature Photonics* 10, 216 – 226 (2016).
  - [3] L. Yue, C. Liu, S. Han, H. Hong, Y. Wang, Q. Liu, J. Qi, Y. Li, D. Wu, K. Liu, E. Wang, T. Dong, and N. Wang, Giant nonlinear optical wave mixing in a van der Waals correlated insulator, *Sci. Adv.* 10, eadn6216 (2024).
  - [4] S. Kang, K. Kim, B. H. Kim, J. Kim, K. I. Sim, J.-U. Lee, S. Lee, K. Park, S. Yun, T. Kim, A. Nag, A. Walters, M. Garcia-Fernandez, J. Li, L. Chapon, K.-J. Zhou, Y.-W. Son, J. H. Kim, H. Cheong, and J.-G. Park, Coherent many-body exciton in van der Waals antiferromagnet NiPS<sub>3</sub>, *Nature* 583, 785 – 789 (2020).
  - [5] X. Wang, J. Cao, Z. Lu, A. Cohen, H. Kitadai, T. Li, Q. Tan, M. Wilson, C. H. Lui, D. Smirnov, S. Sharifzadeh, and X. Ling, Spin-induced linear polarization of photoluminescence in antiferromagnetic van der Waals crystals, *Nature Materials* 20, 964 – 970 (2021).
  - [6] K. Hwangbo, Q. Zhang, Q. Jiang, Y. Wang, J. Fonseca, C. Wang, G. M. Diederich, D. R. Gamelin, D. Xiao, J.-H. Chu, W. Yao, and X. Xu, Highly anisotropic excitons and multiple phonon bound states in a van der Waals antiferromagnetic insulator, *Nature Nanotechnology* 16, 655 (2021).
  - [7] D. Jana, P. Kapuscinski, I. Mohelsky, D. Vaclavkova, I. Breslavetz, M. Orlita, C. Faugeras, and M. Potemski, Magnon gap excitations and spin-entangled optical transition in van der Waals antiferromagnet NiPS<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B* 108, 115149 (2023).
  - [8] T. Klaproth, S. Aswartham, Y. Shemerliuk, S. Selter, O. Janson, J. van den Brink, B. Büchner, M. Knupfer, S. Pazek, D. Mikhailova, A. Efimenko, R. Hayn, A. Savoyant, V. Gubanov, and A. Koitzsch, Origin of the Magnetic Exciton in the van der Waals Antiferromagnet NiPS<sub>3</sub>, *Phys. Rev. Lett.* 131, 256504 (2023).
  - [9] W. He, Y. Shen, K. Wohlfeld, J. Sears, J. Li, J. Pelliari, M. Walicki, S. Johnston, E. Baldini, V. Bisogni, M. Mitrano, and M. P. M. Dean, Magnetically propagating Hund's exciton in van der Waals antiferromagnet NiPS<sub>3</sub>, *Nature Communications* 15, 3496 (2024).
  - [10] Dong Seob Kim, Di Huang, Chunhao Guo, Kejun Li, Dario Rocca, Frank Y. Gao, Jeongheon Choe, David Lujan, Ting-Hsuan Wu, Kung-Hsuan Lin, Edoardo Baldini, Li Yang, Shivani Sharma, Raju Kalaivanan, Raman Sankar, Shang-Fan Lee, Yuan Ping, and Xiaoqin Li, Anisotropic Excitons Reveal Local Spin Chain Directions in a van der Waals Antiferromagnet, *Adv. Mater.* 35, 2206585 (2023).
  - [11] Yuanhe Li, Gaoming Liang, Chongtao Kong, Baoquan Sun, and Xinhui Zhang, Charge-Transfer-Mediated Exciton Dynamics in Van der Waals Antiferromagnet NiPS<sub>3</sub>, *Adv. Funct. Mater.* 34, 2402161 (2024).
  - [12] I. J. Hamad, C. S. Helman, L. O. Manuel, A. E. Feiguin, and A. A. Aligia, Singlet Polaron Theory of Low-Energy

- Optical Excitations in NiPS<sub>3</sub>, Phys. Rev. Lett. 133, 146502 (2024).
- [13] Spin-correlated exciton – polaritons in a van der Waals magnet Florian Dirnberger, Rezlind Bushati, Biswajit Datta, Ajesh Kumar, Allan H. MacDonald, Edoardo Baldini, and Vinod M. Menon, Nature Nanotechnology 17, 1060 – 1064 (2022).
- [14] X. Wang, Q. Tan, T. Li, Z. Lu, J. Cao, Y. Ge, L. Zhao, J. Tang, H. Kitadai, M. Guo, Y. Li, W. Xu, R. Cheng, D. Smirnov, and X. Ling, Unveiling the spin evolution in van der Waals antiferromagnets via magneto-exciton effects, Nature Communications 15, 8011 (2024).
- [15] Feilong Song, Yanpei Lv, Yu-Jia Sun, Simin Pang, Haonan Chang, Shan Guan, Jia-Min Lai, Xu-Jie Wang, Bang Wu, Chengyong Hu, Zhiliang Yuan, Jun Zhang, Manipulation of anisotropic Zhang-Rice exciton in NiPS<sub>3</sub> by magnetic field, Nature Communications 15, 7841 (2024).
- [16] S. Y. Kim, T. Y. Kim, L. J. Sandilands, S. Sinn, M.-C. Lee, J. Son, S. Lee, K.-Y. Choi, W. Kim, B.-G. Park, C. Jeon, H.-D. Kim, C.-H. Park, J.-G. Park, S. J. Moon, and T. W. Noh, Charge-Spin Correlation in van der Waals Antiferromagnet NiPS<sub>3</sub>, Phys. Rev. Lett. 120, 136402 (2018).
- [17] Q. Tan, W. Luo, T. Li, J. Cao, H. Kitadai, X. Wang, and X. Ling, Charge-transfer-enhanced d – d emission in antiferromagnetic NiPS<sub>3</sub>, Appl. Phys. Rev. 9, 041406 (2022).
- [18] X. Wang, J. Cao, H. Li, Z. Lu, A. Cohen, A. Haldar, H. Kitadai, Q. Tan, K. S. Burch, D. Smirnov, W. Xu, S. Sharifzadeh, L. Liang, and X. Ling, Electronic Raman scattering in the 2D antiferromagnet NiPS<sub>3</sub>, Sci. Adv. 8, eabl7707 (2022).
- [19] R. Brec, D. M. Schleich, G. Ouvrard, A. Louisy, and J. Rouxel, Physical properties of lithium intercalation compounds of the layered transition-metal chalcogenophosphates, Inorganic Chemistry 18, 1814 (1979).
- [20] R. N. Jenjeti, M. P. Austeria, and S. Sampath, Alternate to Molybdenum Disulfide: A 2D, Few-Layer Transition-Metal Thiophosphate and Its Hydrogen Evolution Reaction Activity over a Wide pH Range, ChemElectroChem 3, 1392 – 1399 (2016).
- [21] C. Lane and J.-X. Zhu, Thickness dependence of electronic structure and optical properties of a correlated van der Waals antiferromagnetic NiPS<sub>3</sub> thin film, Phys. Rev. B 102, 075124 (2020).
- [22] C.-H. Ho, T.-Y. Hsu, and L. C. Muhammah, The band-edge excitons observed in few-layer NiPS<sub>3</sub>, npj 2D Materials and Applications 5, 8 (2021).
- [23] Y. Cao, Q. Tan, Y. Guo, C. G. Vieira, M. S. C. Mazzon, J. Laverock, N. Russo, H. Gao, C. Jozwiak, A. Bostwick, E. Rotenberg, J. Guo, M. Yi, M. J. S. Matos, X. Ling, and K. E. Smith, Revealing the Electronic Structure of NiPS<sub>3</sub> through Synchrotron-Based ARPES and Alkali Metal Dosing, arXiv: 2407.02715.
- [24] M. Rybak, P. E. F. Junior, T. Woźniak, P. Scharoch, J. Fabian, and M. Birowska, Magneto-optical anisotropies of two-dimensional antiferromagnetic MPX<sub>3</sub> from first principles, Phys. Rev. B 109, 054426 (2024).
- [25] J. A. Warshauer, H. Chen, D. A. B. Lopez, Q. Tan, J. Tang, X. Ling, and W. Hu, Long-lived population inversion in resonantly driven excitonic antiferromagnet, Phys. Rev. Lett. 134, 016901 (2025).
- [26] C. A. Belvin, E. Baldini, I. O. Ozel, D. Mao, H. C. Po, C. J. Allington, S. Son, B. H. Kim, J. Kim, I. Hwang, J. H. Kim, J.-G. Park, T. Senthil, and N. Gedik, Exciton-driven antiferromagnetic metal in a correlated van der Waals insulator, Nature Communications 12, 4837 (2021).
- [27] M. Fox, Radiative transitions in atoms, in Quantum Optics, Oxford Master Series in Physics (Oxford University Press, London, England, 2006) pp. 48 – 72.
- [28] M. Dressel and G. Grüner, Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter (Cambridge University Press, 2002).
- [29] Ronald Ulbricht, Euan Hendry, Jie Shan, Tony F. Heinz, Mischa Bonn, Carrier dynamics in semiconductors studied with time-resolved terahertz spectroscopy, Rev. Mod. Phys. 83, 543 (2011).
- [30] D. N. Basov, Richard D. Averitt, Dirk van der Marel, Martin Dressel, and Kristjan Haule, Electrodynamics of correlated electron materials, Rev. Mod. Phys. 83, 471(2011).
- [31] R. D. Averitt, G. Rodriguez, A. I. Lobad, J. L. W. Siders, S. A. Trugman, and A. J. Taylor, Nonequilibrium superconductivity and quasiparticle dynamics in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, Phys. Rev. B 63, 140502 (R) (2001).
- [32] Robert A. Kaindl, Marc A. Carnahan, and Daniel S. Chemla, Seongshik Oh and James N. Eckstein, Dynamics of Cooper pair formation in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>, Phys. Rev. B 72, 060510 (R) (2005).
- [33] J. A. Warshauer, D. A. B. Lopez, Q. Dong, G. Chen, and W. Hu, PNAS Nexus 2, pgad164 (2023).
- [34] Omar Mehio, Xinwei Li, Honglie Ning, Z. Lenarčič, Yuchen Han, Michael Buchhold, Zach Porter, Nicholas

- J. Laurita, Stephen D. Wilson, David Hsieh, A Hubbard exciton fluid in a photo-doped antiferromagnetic Mott insulator, *Nature Physics* 19, 1876-1882 (2023).
- [35] Omar Mehio, Yuchen Han, Xinwei Li, Honglie Ning, Zach Porter, Stephen D. Wilson, and David Hsieh, Observation of excitons bound by antiferromagnetic correlations, *Phys. Rev. Res.* 7, 013114 (2025).
- [36] C. Kittel, *Semiconductor Crystals*, in *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, Nashville, TN, 2004) 8th ed.
- [37] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Homogeneous Semiconductors*, in *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, Florence, KY, 1976).
- [38] H. Ünlü, A thermodynamic model for determining pressure and temperature effects on the bandgap energies and other properties of some semiconductors, *Solid-State Electronics* 35, 1343 (1992).
- [39] G. Mann, M. Röhlfing, and T. Deilmann, Electron-phonon interaction and band structure renormalization using Gaussian orbital basis sets, *Phys. Rev. B* 110, 075145 (2024).
- [40] J. Bhosale, A. K. Ramdas, A. Burger, A. Muñoz, A. H. Romero, M. Cardona, R. Lauck, and R. K. Kremer, Temperature dependence of band gaps in semiconductors: Electron-phonon interaction, *Phys. Rev. B* 86, 195208 (2012).
- [41] C. Monney, V. Bisogni, K.-J. Zhou, R. Kraus, V. N. Strocov, G. Behr, S.-L. Drechsler, H. Rosner, S. Johnston, J. Geck, and T. Schmitt, Probing inter- and intrachain Zhang-Rice excitons in  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  and determining their binding energy, *Phys. Rev. B* 94, 165118 (2016).
- [42] C. L. Braun, Singlet Exciton-Exciton Interaction in Anthracene, *Phys. Rev. Lett.* 21, 215 (1968).
- [43] Dezheng Sun, Yi Rao, Georg A. Reider, Gugang Chen, Yumeng You, Louis Brézin, Avetik R. Harutyunyan, and Tony F. Heinz, Observation of Rapid Exciton-Exciton Annihilation in Monolayer Molybdenum Disulfide, *Nano Lett.* 14, 5625-5629 (2014).
- [44] J. A. Warshauer and W. Hu, 2025, Harvard Dataverse, <https://doi.org/10.7910/DVN/JSQ9GI>.