

多层 MoS₂ 激子形成过程中多体效应的超快光谱响应研究

郭森¹, 赵欣¹, 聂兆刚^{1*}, 马琳¹, 张芳腾¹, 赵韦人¹, 李新忠², 张家骅³, 章文春⁴

¹广东工业大学物理与光电工程学院, 广东 广州 510006;

²河南科技大学物理工程学院, 河南 洛阳 471023;

³中国科学院长春光学精密机械与物理研究所发光学及应用国家重点实验室, 吉林 长春 130033;

⁴江西中医药大学中医学院, 江西 南昌 330004

摘要 采用飞秒瞬态吸收光谱技术研究了多层 MoS₂ 在 K 谷最低激子形成过程中的多体效应对激子共振峰的影响及其内在的多体相互作用机制。经飞秒激光激发后, 样品的两个激子峰都表现出早期的瞬间红移和后续先快速而后迟缓的蓝移过程。早期的红移幅度随激发功率的提高而增大, 但随样品温度的升高而减小。后续最低激子形成后的蓝移幅度随激发功率和样品温度的提高而减小。讨论了引起峰值红移的带隙重整化效应和引起蓝移的带填充效应在激子形成过程中的竞争关系, 并且采用指数拟合估计了带隙重整化效应和带填充效应的持续时间随激光功率和样品温度的变化趋势。结果显示, 引起共振峰红移的带隙重整化效应对激光功率和样品温度的依赖不明显, 而引起共振峰蓝移的带填充效应随着激光功率和样品温度的提高而明显弱化, 并且表现出明显的延迟效应。研究结果为动态调控二维材料光电响应性能提供了参考。

关键词 光谱学; 瞬态吸收; 二维硫化钼; 多体效应; 激子形成

中图分类号 O433.1; O472+.3

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1111002

1 引言

二维过渡金属硫化物(2D-TMD)克服了石墨烯没有带隙的缺点, 同时保持了层状材料的柔性和原子级厚度的优点^[1-6]。2D-TMD 具有独特的光学、电学和力学特性, 在光电探测器/传感器、柔性纳米电子学等应用领域展现出了巨大的潜力^[7-10]。归功于较强的库仑相互作用、较弱的屏蔽效应和量子限域效应, 2D-TMD 载流子之间的耦合作用远大于传统的半导体材料, 产生的较高激子结合能支配着 2D-TMD 器件的光电响应^[11-12]。光致注入激子的形成过程与光激发有紧密联系, 对后续激子的弛豫和复合有重要影响。目前关于激子形成动力学的研究主要针对 K 谷中最低激子的形成过程^[13-15]。注入的高温费米自由载流子(通常是电子-空穴等离子

体)经过剧烈的载流子-载流子之间和载流子-声子之间的散射, 弛豫到相应的导带底和价带顶, 进而在库仑作用下转变为低温波色激子相^[16]。伴随激子的形成, 载流子之间剧烈的相互作用会产生有趣的多体效应^[17-21], 比如带隙重整化(band-gap renormalization, 简称 BGR)、库伦屏蔽和莫特转变(Mott transition)。这些多体效应会影响激子结合能和电子能隙, 甚至影响后续的激子辐射复合, 进而影响 2D-TMD 的光电特性。因此, 对 2D-TMD 多体效应的理解有助于理解激子的形成, 同时对基于激子特性的 2D 材料和器件的开发和应用具有重要的意义。

飞秒激光是研究光与物质相互作用的有效工具^[22-24]。将飞秒激光作用于 2D-TMD, 可以控制注入载流子的能量和浓度, 进而改变载流子之间的多

收稿日期: 2020-11-13; 修回日期: 2020-12-22; 录用日期: 2020-12-31

基金项目: 国家自然科学基金(11774071, 11704079, 11874125)、广州市科技创新发展专项资金(201904010104, 201804010451)、发光学及应用国家重点实验室开放基金(SKLA-2019-08)、广东省珠江人才计划(2017GC010251)

*E-mail: zgnie@gdut.edu.cn

体相互作用,同时控制激子的形成时间。这种通过超短激光脉冲来调控材料光学响应的方法引起了科学家的广泛关注^[13-15]。Ceballos 等^[13]观察了几种 2D-TMD 的激子形成过程,发现 K 能谷中最低激子的形成过程是一个亚皮秒的动力学过程,且激子的形成时间与注入的载流子能量有线性依赖关系^[15]。Steinleitner 等^[14]证实,单层 WSe₂ 在高于激子共振能量的激光激发下,占比超半数的光生载流子在皮秒时间尺度内形成了激子,而剩下一部分自由载流子的寿命可以维持更长。Chernikov 等^[17]在 WS₂ 中观察到了注入的超高浓度(载流子浓度为 $1.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)载流子引起的莫特转变现象。通过莫特转变,材料从绝缘的激子状态转变为电子-空穴等离子体(electron-hole plasma),并引起强烈的带隙重整化效应,带隙能量变化高达 500 meV^[17]。Steinhoff 等^[16]采用多体理论预测了 2D-TMD 的莫特转变浓度(引起莫特转变的载流子浓度)约为 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 。Sie 等^[18]采用氢原子类比激子,探讨了在激光注入的载流子浓度和多体效应的影响下,激子共振峰位置随时间的演化过程。虽然多体效应在激子形成过程中尤为强烈,但目前的研究多注重从理论上对多体效应进行探讨,没有针对性地对激子形成过程中的多体效应进行观察。上述早期研究偏向于采用窄带激光和较低的激光功率。同时,为了注入自由的载流子,激发所用的光子能量高于探测的激子共振能量,且多数位于激子峰之间的弱吸收位置。在 2D 材料的实际光转换应用中,宽带光激发可以发挥 2D-TMD 强激子吸收带的优势,并且在瞬态光学实验中激光频宽的增大有助于提高时间分辨。那么宽带光激发导致的多体效应对激子结合能和电子能隙,进而对激子的形成有哪些影响?根据以往报道,低功率的共振激发有利于直接注入激子^[13-15]。那么在高功率范围内注入高浓度载流子(形成电子-空穴等离子体),其后的多体效应对激子共振峰的时间演化有何影响?这些问题都有待于进一步的研究。

本文采用 $\sim 10 \text{ fs}$ 时间分辨瞬态光谱学技术,在超宽带共振激发下,研究了多层 MoS₂ 的激子共振峰在多体作用下随时间的演化过程。通过调整激光功率,注入的载流子浓度接近甚至高于理论上的 MoS₂ 的莫特转变浓度($1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$),进而保持较高浓度的自由载流子注入,增强多体效应。通过研究激子共振峰时间演化过程与激光功率和样品温度的依赖性关系,讨论了多体效应,包括带隙重整化、

库伦屏蔽和伯恩斯坦-莫斯(Bernstein-Moss)效应在激子共振峰演化过程中的竞争机制。这些多体效应伴随着早期的载流子热平衡化和后续最低激子形成前的冷却弛豫。研究结果将有助于通过改变激光功率和样品温度来调控禁带宽度和激子形成过程,进而控制材料的光电响应性能。

2 实 验

2.1 飞秒瞬态吸收光谱测试系统

图 1(a)为飞秒时间分辨瞬态吸收测试系统的光路图,其中 BBO 晶体为 β 相偏硼酸钡晶体,CCD 为电荷耦合装置。该系统基于一套由美国 Spectra-Physics 公司生产的型号为 SOL ACE35F1K HP 的商用啁啾脉冲放大的钛宝石飞秒激光器。该激光器输出重复频率为 1 kHz、脉宽为 35 fs 的水平偏振光束,输出的基频光的中心波长为 800 nm。激光器输出的激光经聚焦射入充满惰性气体的中空光纤,依靠自相位调制来展宽光谱,得到带宽为 500 ~ 950 nm、单脉冲能量为 2.5 mJ 的超连续白光(White Light Continuum,简称 WLC),其光谱如图 1(b)所示,探测光的光谱与抽运光光谱相同。然后,使用啁啾镜对经过中空光纤后的白光进行压缩。在此基础上搭建瞬态吸收光谱系统(或抽运-探测系统)。抽运光和探测光都是 WLC。

瞬态吸收光谱的强度 $\Delta A = -\lg(1 + \Delta T/T)$,这里 $\Delta T/T = (T_{\text{on}} - T_{\text{off}})/T_{\text{off}}$,其中 T_{on} 和 T_{off} 分别对应抽运光被斩波器挡住和未被挡住时探测到的光强度。实验的时间分辨通过在样品位置放置 BBO 晶体测试抽运光与探测光的自相关曲线而获得,如图 1(b)中插图所示。根据自相关曲线的拟合结果,高斯曲线的半峰全宽为 14 fs,对应的时间分辨约为 9.9 fs。在该系统中,抽运光在样品处的焦点尺寸为 $400 \mu\text{m}$,是探测光的两倍。抽运光和探测光在样品处的夹角约为 1° ,并且偏振相互垂直,以此最大限度地提高信噪比。利用 PI 公司的型号为 E-861.1A1 的电动平移台调节两者之间的光程差,进而控制两者的时间延迟。其他详尽的关于光学系统的描述可以参考文献[25-27]。调整抽运光的功率,使激发过程位于抽运光单光子激发的线性区域内,并且计算所得光生载流子浓度为 $0.8 \times 10^{12} \sim 3.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。该载流子浓度与 Mott 阈值($\sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)相当^[16],表明此时 MoS₂ 中光致注入的载流子有很大一部分在早期以自由载流子的形式存在。

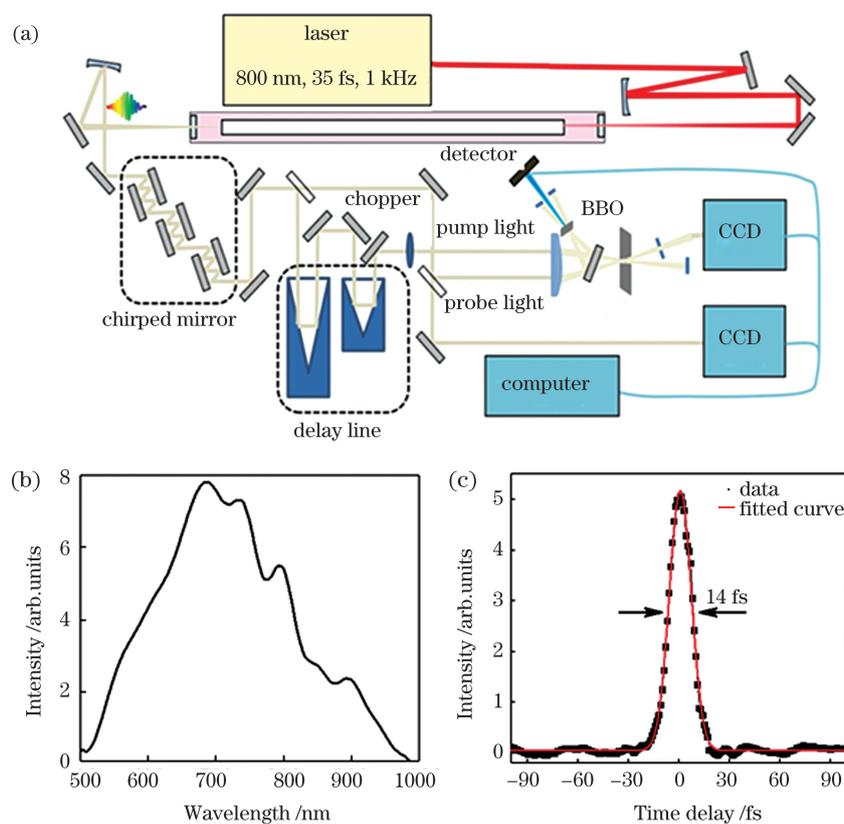


图 1 时间分辨光谱测试系统及其光谱学表征。(a) 飞秒瞬态吸收光谱测试系统示意图; (b) 抽运光脉冲的激光光谱; (c) 抽运光和探测光之间的自相关曲线

Fig. 1 Time-resolved spectroscopic measurement system as well as its spectroscopic characterization. (a) Schematic illustration of femtosecond transient absorption spectroscopy system; (b) laser spectrum of pump pulse; (c) cross-correlation trace of pump and probe pulses

2.2 样品制备及静态光谱学表征

实验所用的多层 MoS_2 样品由深圳六碳科技公司提供。样品采用化学气相沉积法 (CVD) 制备^[28]。在制备过程中, 以 MoO_3 作为钼源, 固态硫作为硫源, 氩气作为生长载气。使用 80 mm 管径的双温区管式炉, 其中 MoO_3 升温到 650 °C, 硫升温到 180 °C, 生长气压为 4000 Pa。通过调节生长源的数量和生长时间来调整所得样品的层数。样品首先在蓝宝石上生长, 随后使用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 辅助转移。先在生长好的 MoS_2 上旋涂 PMMA 薄膜, 然后使用 KOH 溶液腐蚀基底, 使 PMMA 和基底分离, 进而得到转移到 PMMA 薄膜上的 MoS_2 。然后把 PMMA/ MoS_2 转移到需要的石英玻璃基底上。最后把 PMMA 腐蚀掉, 得到石英基底上的 MoS_2 样品。

3 实验结果与讨论

多层 MoS_2 在 77 K 温度下的静态吸收光谱如图 2(a) 所示, 插图为 MoS_2 在 K 谷中的能级示意图, 其中 X_A 和 X_B 分别代表 A 和 B 两种激子的共

振吸收峰, 对应 $K_{v1} \rightarrow K_c$ 和 $K_{v2} \rightarrow K_c$ 的跃迁, K_{v1} 、 K_{v2} 为自旋劈裂的价带, K_c 为导带。多层 MoS_2 样品的静态吸收光谱在激光光谱范围内有两个明显的激子共振峰 X_A 和 X_B , 分别位于 611 nm 和 664 nm 处。基底采用普通的熔融石英玻璃, 不存在明显的吸收。如图 2(b) 所示, 根据样品拉曼光谱中 E_{2g}^1 和 A_{1g} 两个特征峰的频率差值 (约为 24 cm^{-1}) 对 MoS_2 层数的敏感的依赖性, 可以判定所测 MoS_2 薄膜约为 5 层的厚度^[29]。图 3(a) 是样品的瞬态吸收光谱在 5 ps 以内随时间演化的 2D 图谱。为了更好地观察瞬态吸收光谱的特征, 图 3(b) 给出了 200 fs ~ 5 ps 时间范围内几个时间点的谱线。可以看出, 在 A 和 B 激子共振吸收峰的位置出现了两条明显的基态漂白信号带, 这是由于在激子形成过程中能带填充引起了基态吸收的减少^[25,30]。两条基态漂白带之间及其两侧的光谱强度大于零, 这是激发态吸收和光谱宽化引起的。仔细观察 X_A 和 X_B 两共振峰随时间的演化, 可以发现, 它们的峰值位置在亚皮秒时间内向短波方向发生了明显的蓝移。基态漂白信号光

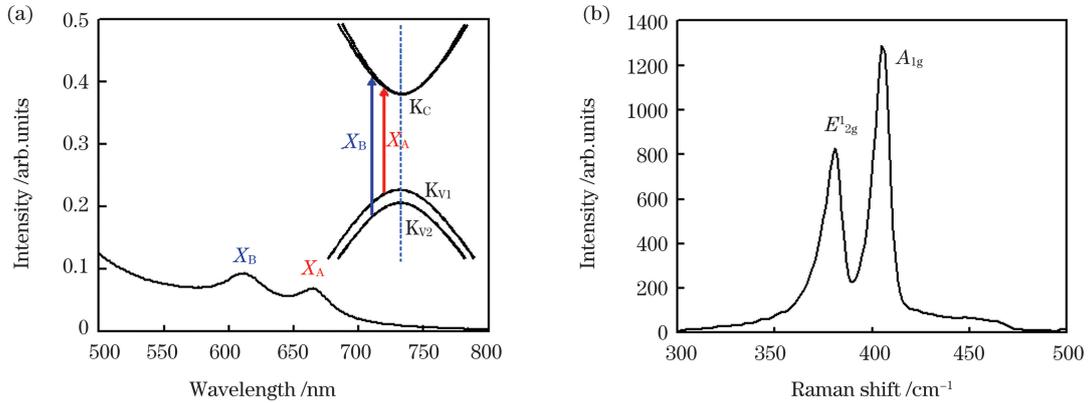


图 2 多层 MoS₂ 的静态光谱学表征。(a)多层 MoS₂ 在 77 K 温度下的静态吸收光谱,插图为 MoS₂ 在 K 谷中的能级示意图;(b)多层 MoS₂ 的拉曼光谱(激发波长为 532 nm)

Fig. 2 Static spectroscopic characterization of multilayer MoS₂. (a) Static absorption spectrum of multilayer MoS₂ collected at 77K with schematic illustration of energy levels at K valley of multilayer MoS₂ shown in inset; (b) Raman spectrum of multilayer MoS₂ excited by 532 nm laser

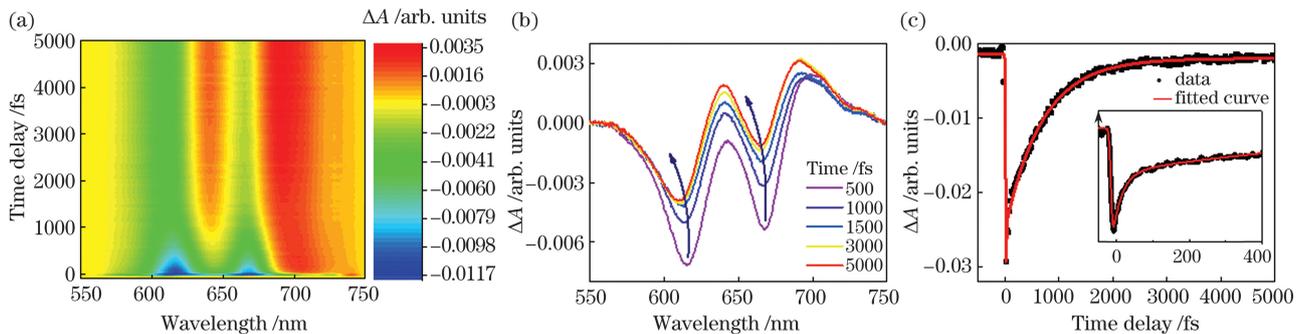


图 3 多层 MoS₂ 的瞬态吸收光谱。(a)多层 MoS₂ 在 -200 fs~5 ps 时间范围内的瞬态吸收二维图谱;(b)分别位于 500 fs, 1.0 ps, 1.5 ps, 3.0 ps 和 5.0 ps 处的瞬态吸收光谱;(c) 680 nm 探测波长对应的 A 跃迁动力学曲线

Fig. 3 Transient absorption spectra of multilayer MoS₂. (a) 2D map of transient spectra of multilayer MoS₂ in the time delay range of -200 fs-5 ps; (b) transient absorption spectra at 500 fs, 1.0 ps, 1.5 ps, 3.0 ps and 5.0 ps; (c) dynamic curve for A exciton transition corresponding to 618 nm probe wavelength

谱范围内的动力学曲线可用双指数函数进行全局拟合。由于 A 和 B 激子间的相互作用^[31], 两种激子信号的指数拟合结果几乎相同。其中, X_A 共振峰最大强度处的光谱强度衰减动力学曲线(抽运光功率为 150 μW)如图 3(c)所示, 插图是零点附近的局部曲线, 显示了早期的快过程。最大强度处的动力学曲线主要是由于载流子布居引起了饱和效应, 所以可以直接反映载流子弛豫过程中载流子布居变化对 ΔA 的影响。由于实验中载流子浓度接近或超过了莫特转变浓度, 因此早期载流子主要以自由电子-空穴等离子体的形式存在, 直到探测时间范围内的后期才会受到束缚激子动力学的影响^[16]。拟合结果显示, 快速衰减成分为 (20 ± 3) fs, 这与我们前期关于载流子热平衡化(carrier thermalization)动力学过程的报道是一致的^[25]。在这一过程中, 载流子

之间的相互作用占主导地位, 载流子从最初的非热分布(non-thermal distribution)演化到准费米-狄拉克准热分布(Fermi-Dirac quasi-thermal distribution)状态。紧接着是载流子(或热激子)通过释放声子, 沿着 K_c 谷(或 K_v 峰)势能面向低能位置“冷却”弛豫, 并向带间最低激子形成的方向推进, 这是一个亚皮秒的动力学过程。慢过程的拟合结果为 (610 ± 5) fs, 这也与我们前期的报道吻合^[25]。后续可能发生的俄歇式激子无辐射复合(又称为激子-激子湮灭)速率会随着载流子密度的增加而增大, 并有可能在激子形成过程中发挥作用, 但其动力学时间常数往往为上百皮秒, 不可能在我们所研究的激子形成时间内发挥主导作用^[32-33]。

前面提到, X_A 和 X_B 两个共振峰在亚皮秒时间内向短波方向发生了明显的蓝移, 如图 3(b)箭头所

示。这是高浓度载流子之间强烈的多体效应引起的。当载流子处于高浓度状态时,2D-TMD 载流子之间的多体效应主要有两种表现^[17-21]。首先是带隙重整化,这是多体交换和关联作用引起的带隙收缩。然后是载流子在能带填充过程中引起的带隙扩张(对应激子结合能减小),具体是载流子自身的费米特征和占位特性以及载流子之间的库伦屏蔽引起的。引起带隙扩张的多体相互作用机制多样且非常复杂,但它们都是在载流子(费米子)的能带填充过程中表现出来的,所以我们把引起带隙扩张的机制统称为带填充效应(band filling effect,简称 BF),又称之为伯恩斯坦-莫斯效应^[21,25]。它使载流子布居的重心在导带和价带内分别向能量增加的方向发生提升,由此引起激子共振峰值的蓝移现象。另外,其他诸如谷间等离子体(intervalley plasmons)效应也可能发挥类似的作用^[34-35],但它往往在电子重掺杂的材料中比较显著,所以在此不讨论。以往的研究已经显示,研究激子共振峰的共振位置随时间的演化是探究多体相互作用内在竞争机制的有效方法^[17-20]。为了研究激子共振峰随时间的演化过程,可以计算瞬态吸收光谱中激子共振峰的光谱重心随时间的演化曲线 $\langle \lambda^{(1)}(t) \rangle$,又称为第一动量曲线。 $\langle \lambda^{(1)}(t) \rangle$ ^[25-27]可以表示为

$$\langle \lambda^{(1)}(t) \rangle = \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \Delta A(\lambda, t) \lambda d\lambda / \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \Delta A(\lambda, t) d\lambda, \quad (1)$$

式中: t 是抽运光和探测光之间的时间延迟; λ 是探测光波长; λ_i 和 λ_f 分别为探测波长的上、下限; $\Delta A(\lambda, t)$ 为瞬态吸收光谱强度分布随时间的演化。(1)式中探测波长的积分范围分别对应 A 和 B 两种激子带基态漂白信号的分布范围。

图 4(a)、(b)分别给出了 X_A 和 X_B 共振峰在低温 77 K 下的 $\langle \lambda^{(1)}(t) \rangle$ 动力学曲线。在 100 fs 以内,激子共振峰值起初有上扬的趋势,但整体变化相对平缓,随后出现急速的蓝移,接着又是一个相对平缓的蓝移阶段。如前所述,在亚 50 fs 的时间内,载流子经历热平衡化过程,随后通过释放声子进行冷却弛豫。我们提取 50 fs 和 2 ps 处 X_A 和 X_B 两个共振峰所在的波长位置,并与时间零点处无抽运光激发下的共振位置(中性激子峰位)进行对比。所提取的 X_A 和 X_B 共振峰波长位置随抽运光脉冲能量的变化如图 4(c)、(d)所示(注意,脉冲能量与脉冲功率、光载流子浓度呈正比)。结合 $\langle \lambda^{(1)}(t) \rangle$ 动力学曲线的形状,我们发现,由于激光脉冲与材料的相互作用, X_A 和 X_B 均发生了瞬间的红移。这种现象非常

有趣,因为一般认为样品激子共振峰位置与激发功率无关,尤其是在激光与样品的相互作用过程中。红移发生在亚 50 fs 的短暂时间内,在某种程度上,这可以视为超宽带激光与样品的相互作用对样品激子共振峰位置的有效调控。在本实验中,入射激光在与材料的相互作用时间内瞬间产生大量的自由载流子,形成电子-空穴高温等离子体。由于载流子浓度高,电性相同的电荷间的排斥作用导致准离子能量减小,引起带隙重整化,因此带隙低于初始激子共振峰的能量位置,激子共振峰发生瞬间红移^[16-17]。随着载流子浓度的增加,红移幅度逐步增加,这反映了红移幅度对载流子浓度的依赖性。Chernikov 等^[17]用超高的激光功率激发单层和双层 WS_2 ,也观察到了类似的现象。值得注意的是,这种相对于激发前激子峰位置的红移不可能属于斯托克斯位移。因为这种红移的产生往往需要皮秒或更长时间,并且通常用发光光谱来观察^[36]。

前述的早期瞬间红移发生在载流子注入及早期的热平衡化阶段内。接下来大量热激子形成,并开始冷却弛豫。如图 4(a)、(b)所示,在这一过程中,对应的激子峰迅速蓝移,而后从 1 ps 处开始,其蓝移幅度逐渐变得平缓。考虑到激子的形成大部分是在亚皮秒内完成的,2 ps 以后的平缓过程显示,载流子经过前期的热平衡化和冷却弛豫,在导带底和价带顶形成了紧束缚激子。图 4(c)、(d)所示为对应位置点的波长与抽运光功率的依赖关系。在载流子冷却弛豫过程中,大量热激子的形成使激子之间的多体效应取代自由载流子之间的多体效应并逐渐占据主导地位。在这一过程中,伴随着导带谷和价带峰的能带填充,激子共振峰的光谱重心产生了明显的蓝移。同时,激子之间强烈的库伦屏蔽引起新的带隙重整化,并引起共振峰的红移现象^[17-20]。所以在热激子冷却弛豫过程中,带隙重整化效应和带填充效应必然相互竞争。激子共振峰的位移变化是这两种效应竞争后的“净效应”。蓝移现象的发生表示带填充效应占据优势。随着激光功率的提高,A 激子 2 ps 处的平衡位置甚至跨过了中性激子共振峰的波长位置。这表明激发功率提高后,大量自由载流子和新形成的激子之间的多体交换和关联作用加强,由此引起带隙重整化效应的加强。 X_A 和 X_B 共振峰在 50 fs 和 2 ps 处的位移变化趋势一致。对于 A 和 B 激子,50 fs 和 2 ps 两个时间点的峰位都随激发功率的提高呈线性的变化。对于 B 激子,在低

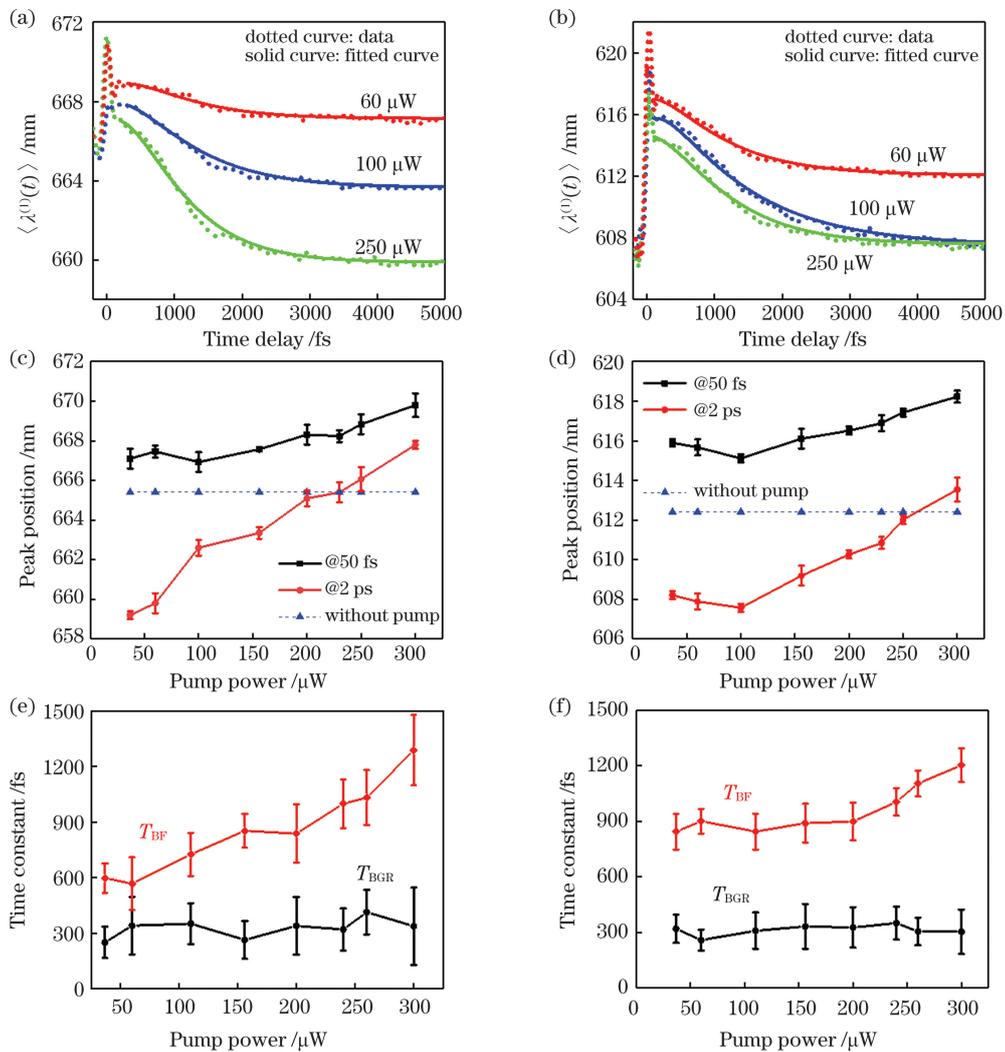


图 4 多层 MoS₂ 激子共振峰波长位置的时间演化过程与抽运光功率的关系。(a) A 激子和(b) B 激子的 $\langle \lambda^{(1)}(t) \rangle$ 随抽运光功率的变化;(c) A 激子和(d) B 激子共振峰波长初始位置(@50 fs)和末位置(@2 ps)随抽运光功率的变化;(e) A 激子和(f) B 激子的 $\langle \lambda^{(1)}(t) \rangle$ 的双指数拟合结果随抽运光功率的变化

Fig. 4 Temporal evolution of exciton resonance wavelength position of multilayer MoS₂ versus pump power. $\langle \lambda^{(1)}(t) \rangle$ of (a) X_A and (b) X_B excitons versus pump power; initial wavelength positions at 50 fs and final wavelength positions at 2 ps of (c) X_A and (d) X_B excitons versus pump power; bi-exponential function fitting results of $\langle \lambda^{(1)}(t) \rangle$ of (e) X_A and (f) X_B excitons versus pump power

功率下,随着功率的提高,早期红移幅度减小,同时蓝移幅度增大。类似于 A 激子,随后的过程表现出对功率的线性依赖。在低功率激发下,如图 2(a)所示,B 激子的能量略大于 A 激子,在热平衡和带填充过程中,存在 B 激子到 A 激子的载流子(空穴)弛豫,使 B 激子的布居减小。由于早期的带隙重整化效应和后续的带填充效应都与载流子浓度紧密相关,因此 B 激子布居的减小必然引起多体效应的减弱。低功率条件下早期红移幅度的减小可能与此有关。随着激发功率的提高,冷却弛豫过程前后两个位置点之间的距离逐渐缩小,表明蓝移幅度随着激发功率的提高而逐渐减小,这与图 4(a)、(b)吻合。

为了进一步说明共振峰位移过程与多体效应的关系,我们采用上升和下降的双指数函数形象地对 $\langle \lambda^{(1)}(t) \rangle$ 动力学曲线进行拟合,以估计 X_A 和 X_B 两种激子峰的红移和蓝移过程的时间常数,如图 4(a)、(b)中的实线所示。图 4(e)、(f)给出了这两个时间常数与激发功率的依赖关系。根据引起红移和蓝移的多体效应机制,这两个时间常数分别描述了激子形成过程中带隙重整化效应和带填充效应的作用时间,分别用 T_{BGR} 和 T_{BF} 来表示。共振峰的位移是一个复杂的量子动力学过程,严格来讲,无法用简单的指数过程进行描述。这里我们用指数函数进行形象的拟合以对动力学过程的时间常数进行

简单估计。可以看到,随着激发功率的提高, T_{BGR} 没有明确的变化,而 T_{BF} 有明显增大的趋势。虽然后续蓝移过程的时间被明显拉长,但随着激发功率的提高,蓝移幅度减小,如图 4(a)、(b)所示。这说明随着功率的提高,带填充效应表现出明显的延迟效应,带填充效应弱化。这一点和载流子的冷却弛豫过程类似。我们前期的研究显示,在激子的冷却弛豫过程中,伴随有剧烈的载流子-声子的相互作用。随着激发功率的提高,热声子效应加剧,弛豫过程变得迟缓,由此导致带填充效应表现出明显的延迟效应^[25]。仔细比较图 4(e)、(f)中两种激子的

T_{BF} ,我们发现,对应 B 激子的作用时间常数虽然有些许上升,但并没有 A 激子明显,这可能还是由于对应 B 激子的能级处于稍高且接近 A 激子的位置。冷却弛豫过程中伴随的 B 激子态到 A 激子态的弛豫过程减小了 B 的布居或载流子浓度。

为了证明温度对初期红移幅度的影响,在保持同样激发功率的条件下, X_A 和 X_B 共振峰的 $\langle \lambda^{(1)}(t) \rangle$ 动力学曲线对样品温度的依赖如图 5(a)、(b)所示。前期报道认为,晶格温度的升高会导致 2D-TMD 的能带收缩,引起共振峰的红移^[25]。同样,提取不同温度下初始 50 fs 和末期 2 ps 时间点

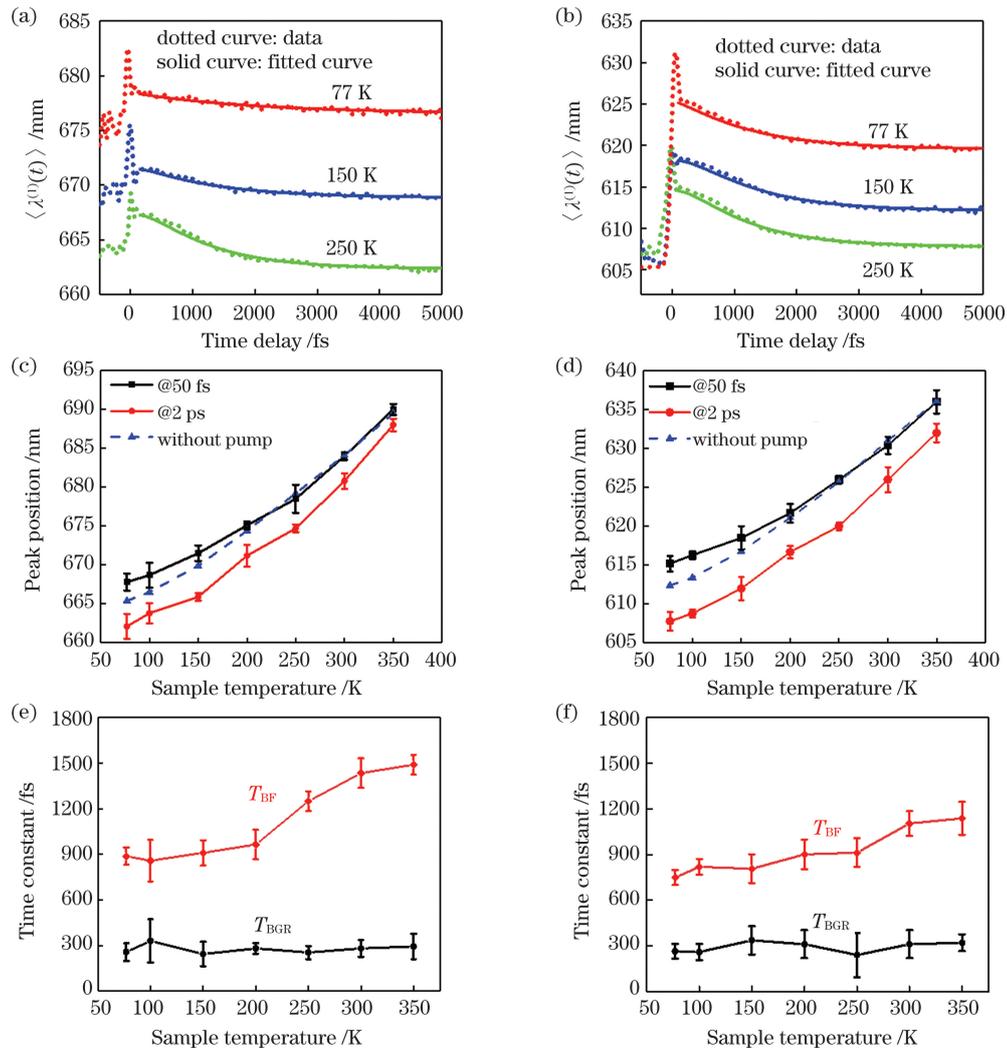


图 5 多层 MoS₂ 激子共振峰波长位置的时间演化过程与样品温度的关系。(a) A 激子和 (b) B 激子的 $\langle \lambda^{(1)}(t) \rangle$ 随样品温度的变化;(c) A 激子和 (d) B 激子共振峰的初始位置(@50 fs)和末位置(@2 ps)随样品温度的变化;(e) A 激子和 (f) B 激子的 $\langle \lambda^{(1)}(t) \rangle$ 的双指数拟合结果随样品温度的变化

Fig. 5 Temporal evolution of exciton resonance wavelength position of multilayer MoS₂ versus sample temperature. $\langle \lambda^{(1)}(t) \rangle$ of (a) X_A and (b) X_B excitons versus sample temperature; initial wavelength positions at 50 fs and final wavelength positions at 2 ps of (c) X_A and (d) X_B excitons versus sample temperature; bi-exponential function fitting results of $\langle \lambda^{(1)}(t) \rangle$ of (e) X_A and (f) X_B excitons versus sample temperature

的峰值波长位置,包括中性激子峰的波长位置与温度的依赖关系,如图 5(c)、(d)所示。首先,对于 A 和 B 两种激子,随着温度的升高,我们观察到 A 激子和 B 激子共振峰的初始位置相对于中性激子位置的红移幅度逐渐缩小,在 200 K 左右温度处开始重合。在早期的热平衡化阶段,载流子之间的相互作用占主导地位,并且载流子的温度理论上可达几千甚至上万摄氏度,远远大于晶格温度。但最近的实验^[25]发现,这一阶段的载流子和声学声子的相互作用在室温下会变得异常剧烈,其必然会瞬间提高激光焦点处样品的温度,从而大大地减弱载流子之间相互作用引起的带隙重整化效应,导致红移幅度降低。由此可见,不能排除局部晶格温度升高对早期红移的影响。冷却弛豫过程前后两个位置点的间距随着样品温度的升高而逐渐缩小。这表明随着样品温度的升高,蓝移幅度缩小,带填充效应弱化。进一步对图 5(a)、(b)中 $\langle\lambda^{(1)}(t)\rangle$ 动力学曲线进行双指数拟合,曲线的上升和下降过程同样分别代表带隙重整化效应和带填充效应对峰值的影响。根据图 5(e)、(f)中的拟合结果可知,随着温度的升高, X_A 和 X_B 共振峰的带隙重整化效应的作用时间对温度依然没有明显的依赖,而两者带填充效应的持续时间逐渐延长。虽然后者的持续时间逐渐延长,但其对应的蓝移幅度却随温度的升高而逐渐减小,如图 5(a)、(b)所示。这可能是由于带填充过程中的热声子效应,载流子之间的相互作用出现了迟缓现象。由于热声子效应,随着温度的升高,载流子到声子的能量传递变得迟钝,或者声子到载流子的反向能量传递加剧,最终导致载流子冷却过程变得迟缓,进而导致带填充效应弱化,蓝移的幅度减小。另外,如图 5(c)、(d)所示,载流子冷却弛豫前后的共振波长位置的差距逐渐缩小,这也是带填充效应弱化引起蓝移幅度减小的又一佐证。

4 结 论

采用飞秒瞬态吸收光谱技术,研究了多层 MoS_2 在 K 谷最低激子形成过程中的多体效应在超快光谱中的响应。在较高激发功率条件下,伴随着载流子的热平衡化和冷却弛豫,载流子之间强烈的相互作用引起剧烈的多体效应,导致激子共振峰波长位置随时间发生演化。由于飞秒激光的激发,样品的激子峰产生了瞬间的红移,这可以视为超宽带激光与样品的相互作用对样品激子共振峰位置的有效调控。瞬间红移的幅度随激光功率的提高而增

加,但随着样品温度的升高而降低,这反映了激光功率和样品温度的变化对早期自由载流子之间的带隙重整化效应的调控。后续迟缓的蓝移过程受制于热平衡化后的热激子之间的多体相互作用。实验结果显示,A 和 B 激子的早期红移幅度与后期激子形成后的平衡位置,在一定的功率范围内对激发功率有线性的依赖。激子峰 $\langle\lambda^{(1)}(t)\rangle$ 动力学曲线的双指数拟合结果显示,带隙重整化效应的作用时间对激光功率和样品温度的依赖性不强,而带填充效应随着激光功率和样品温度的升高表现出明显的延迟效应。这可能是载流子在带填充过程中的热声子效应引起的。这些研究结果展示了超宽带激光对激子共振峰或能带结构的调制,有助于探索 2D 材料光电性能的动态调控途径。

参 考 文 献

- [1] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, et al. 2D materials and van der Waals heterostructures[J]. *Science*, 2016, 353(6298): 9439-9450.
- [2] Duan X, Wang C, Pan A, et al. Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: opportunities and challenges[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(24): 8859-8876.
- [3] Ajayan P, Kim P, Banerjee K, et al. Two-dimensional van der Waals materials [J]. *Physics Today*, 2016, 69(9): 39-44.
- [4] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS_2 transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3): 147-150.
- [5] Mak K F, Heinz T F, Shan J, et al. Atomically thin MoS_2 : a new direct-gap semiconductor [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(13): 136805.
- [6] Britnell L, Ribeiro R M, Eckmann A, et al. Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films [J]. *Science*, 2013, 340(6138): 1311-1314.
- [7] Li H F, Liang T, Xie S, et al. Fluorescence property of two-dimensional materials/PTCDA heterojunctions [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(7): 0703011.
李洪飞, 梁涛, 谢爽, 等. 二维材料/PTCDA 异质结荧光性能 [J]. *中国激光*, 2017, 44(7): 0703011.
- [8] Roy K, Padmanabhan M, Goswami S, et al. Graphene- MoS_2 hybrid structures for multifunctional photoresponsive memory devices [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(11): 826-830.
- [9] Zhou X, Zhai T Y. Fresh blood of two-dimensional

- materials: group IV-VI semiconductors [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(7): 0703006.
- 周兴, 翟天佑. 二维材料新起之秀: IV-VI 族半导体 [J]. 中国激光, 2017, 44(7): 0703006.
- [10] Yu W J, Li Z, Zhou H, et al. Vertically stacked multi-heterostructures of layered materials for logic transistors and complementary inverters [J]. Nature Materials, 2013, 12(3): 246-252.
- [11] Ruppert C, Chernikov A, Hill H M, et al. The role of electronic and phononic excitation in the optical response of monolayer WS₂ after ultrafast excitation [J]. Nano Letters, 2017, 17(2): 644-651.
- [12] Bellus M Z, Ceballos F, Chiu H Y, et al. Tightly bound trions in transition metal dichalcogenide heterostructures [J]. ACS Nano, 2015, 9(6): 6459-6464.
- [13] Ceballos F, Cui Q N, Bellus M Z, et al. Exciton formation in monolayer transition metal dichalcogenides [J]. Nanoscale, 2016, 8(22): 11681-11688.
- [14] Steinleitner P, Merkl P, Nagler P, et al. Direct observation of ultrafast exciton formation in a monolayer of WSe₂ [J]. Nano Letters, 2017, 17(3): 1455-1460.
- [15] Eroglu Z E, Comegys O, Quintanar L S, et al. Ultrafast dynamics of exciton formation and decay in two-dimensional tungsten disulfide (2D-WS₂) monolayers [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22(30): 17385-17393.
- [16] Steinhoff A, Florian M, Rösner M, et al. Nonequilibrium carrier dynamics in transition metal dichalcogenide semiconductors [J]. 2D Materials, 2016, 3(3): 031006.
- [17] Chernikov A, Ruppert C, Hill H M, et al. Population inversion and giant bandgap renormalization in atomically thin WS₂ layers [J]. Nature Photonics, 2015, 9(7): 466-470.
- [18] Sie E J, Steinhoff A, Gies C, et al. Observation of exciton redshift-blueshift crossover in monolayer WS₂ [J]. Nano Letters, 2017, 17(7): 4210-4216.
- [19] Lin T N, Santiago S R M, Caigas S P, et al. Many-body effects in doped WS₂ monolayer quantum disks at room temperature [J]. Npj 2D Materials and Applications, 2019, 3: 46-51.
- [20] Cunningham P D, Hanbicki A T, McCreary K M, et al. Photoinduced bandgap renormalization and exciton binding energy reduction in WS₂ [J]. ACS Nano, 2017, 11(12): 12601-12608.
- [21] Wang G Z, Wang K P, McEvoy N, et al. Ultrafast carrier dynamics and bandgap renormalization in layered PtSe₂ [J]. Small, 2019, 15(34): 1902728.
- [22] Guo M C, Wang M D, Zhang S J, et al. Techniques for femtosecond laser processing of micro-holes in FR-4 copper clad laminate [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(12): 1202008.
- 郭敏超, 王明娣, 张胜江, 等. FR-4 覆铜板飞秒激光微孔加工工艺研究 [J]. 中国激光, 2020, 47(12): 1202008.
- [23] Liu Z Y, Liu S L, Huang A W, et al. Generation of broadband supercontinuum source with pulse width of one hundred femtosecond [J]. Acta Photonica Sinica, 2020, 49(9): 0914002.
- 刘正一, 刘双龙, 黄艾旺, 等. 百飞秒级脉宽的宽带超连续谱光源的产生 [J]. 光子学报, 2020, 49(9): 0914002.
- [24] Song C, Yang X J, Zhao W, et al. Depth-micro laser drilling methods based on spatial light modulator [J]. Acta Photonica Sinica, 2020, 49(8): 0814001.
- 宋昶, 杨小君, 赵卫, 等. 基于空间光调制器的飞秒激光深微孔加工方法 [J]. 光子学报, 2020, 49(8): 0814001.
- [25] Nie Z G, Long R, Teguh J S, et al. Ultrafast electron and hole relaxation pathways in few-layer MoS₂ [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(35): 20698-20708.
- [26] Nie Z G, Long R, Sun L F, et al. Ultrafast carrier thermalization and cooling dynamics in few-layer MoS₂ [J]. ACS Nano, 2014, 8(10): 10931-10940.
- [27] Zhao X, Nie Z G, Zhang F T, et al. Spectroscopic modulation of coherent lattice vibrations in one-dimensional single-walled carbon nanotubes [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(3): 033003.
- 赵欣, 聂兆刚, 张芳腾, 等. 一维单壁碳纳米管相干结构振荡的光谱学调制 [J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(3): 033003.
- [28] Xu H, Zhang H, Guo Z, et al. High-performance wafer-scale MoS₂ transistors toward practical application [J]. Small, 2018, 14(48): e1803465.
- [29] Lee C, Yan H G, Brus L E, et al. Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂ [J]. ACS Nano, 2010, 4(5): 2695-2700.
- [30] Yu Y L, Yu Y F, Xu C, et al. Fundamental limits of exciton-exciton annihilation for light emission in transition metal dichalcogenide monolayers [J]. Physical Review B, 2016, 93(20): 201111.
- [31] Sim S, Park J, Song J G, et al. Exciton dynamics in atomically thin MoS₂: interexcitonic interaction and broadening kinetics [J]. Physical Review B, 2013, 88(7): 075434.
- [32] Cunningham P D, McCreary K M, Jonker B T, et al. Auger recombination in chemical vapor

- deposition-grown monolayer WS_2 [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7 (24): 5242-5246.
- [33] Sun D Z, Rao Y, Reider G A, et al. Observation of rapid exciton-exciton annihilation in monolayer molybdenum disulfide [J]. *Nano Letters*, 2014, 14 (10): 5625-5629.
- [34] van Tuan D, Scharf B, Wang Z F, et al. Probing many-body interactions in monolayer transition-metal dichalcogenides [J]. *Physical Review B*, 2019, 99 (8): 085301.
- [35] Dery H. Theory of intervalley Coulomb interactions in monolayer transition-metal dichalcogenides [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(7): 075421.
- [36] Gispert J R. *Coordination chemistry* [M]. Germany: Wiley-VCH GmbH, 2008: 483-485.

Ultrafast Spectral Response of Many-Body Effects During Exciton Formation in Multilayer MoS_2

Guo Sen¹, Zhao Xin¹, Nie Zhaogang^{1*}, Ma Lin¹, Zhang Fangteng¹, Zhao Weiren¹,
Li Xinzhong², Zhang Jiahua³, Zhang Wenchun⁴

¹ *School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006, China;*

² *School of Physics and Engineering, Henan University of Science & Technology, Luoyang, Henan 471023, China;*

³ *State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130033, China;*

⁴ *College of Traditional Chinese Medicine, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang, Jiangxi 330004, China*

Abstract

Objective Two-dimensional (2D) transition metal dichalcogenides (TMDs) have attracted significant attention due to their uniquely controllable properties. Their strong excitonic effects dominate the optical and electronic responses in 2D-TMDs. Coulomb interactions among carriers in the exciton formation process give rise to many interesting many-body effects, which affect the exciton resonance energy and subsequent exciton decay. Despite extensive efforts, a detailed discussion of many-body effects during the exciton formation process is still absent. Typically, narrow-band laser excitation was used in previous studies to inject free electron-hole pairs with energy greater than the lowest exciton resonance energy. In contrast, broadband excitation is helpful to exploit the strong exciton absorption and improve the time-resolution in transient experiments. How do multibody effects induced by broadband excitation influence the exciton resonance and exciton formation when high-density carriers are injected? The answer is essential for the understanding of the exciton properties and is helpful to design and control the photoelectric response of 2D-TMDs. Here we report the use of transient absorption spectroscopy with 10 fs time-resolution to address the ultrafast spectral response of many-body effects in the formation of the lowest exciton at the K valley in five-layer MoS_2 .

Methods Multilayer MoS_2 samples were prepared by chemical vapor deposition. In the transient absorption spectrum intensity (ΔA) measurements, an 800-nm pulse (1 kHz, 35 fs) output from an amplified Ti: sapphire laser system was first spectrally broadened using self-phase modulation via a hollow core fiber filled with noble gas, and the pulse duration was compressed with a set of chirped mirrors. Then, the 800 nm pulse was used to construct the degenerate pump-probe system [Fig. 1(a)]. The pulse energies and their polarizations were adjusted by a combination of a half-wave plate and a polarizer. The ΔA signal was obtained by measuring the differential absorbance change $\Delta A = -\lg(1 + \Delta T/T)$, where $\Delta T/T = (T_{\text{on}} - T_{\text{off}})/T_{\text{off}}$, T_{on} and T_{off} are the intensities of the transmitted probe light passing through the sample with and without pump excitation, respectively. The time resolution for this apparatus is ~ 10 fs, determined by an autocorrelation trace between the broadband pump and probe pulses [Fig. 1(b)]. During this experiment, pump light was polarized vertically compared with the probe light. The focal spot diameters of the pump and probe beams are ~ 400 and $200 \mu\text{m}$, respectively. The Raman spectral measurement indicates that the sample has five layers [Fig. 2(b)]. Fluence dependence studies confirm that excitation in our experiments occurs in the linear regime.

Results and Discussions The broadband laser excitation results in two ground state bleachings (GSB) due to transitions of excitons A and B [Fig. 2(a)] in ΔA spectra [Figs. 3(a) and 3(b)]. The time evolutions of both signals appear to be biphasic, and their global exponential fitting results indicate that the two processes are due to carrier thermalization and cooling, respectively, during the relaxation before the formation of the lowest exciton phase [Fig. 3(c)]. With carrier relaxation, the intense many-body effects lead to an obvious temporal evolution of exciton resonance, which can be discerned from the first moment trace. The moment traces of two excitons exhibit a similar initial fast red-shift, followed by a slow blue-shift (Figs. 4 and 5). The initial red-shift takes place within 50 fs, and the blue-shift is almost finished before ~ 2 ps. Therefore, the exciton resonance positions at 50 fs and 2 ps were extracted as a function of pump power [Figs. 4(c) and 4(d)] and sample temperature [Figs. 5(c) and 5(d)]. The red-shift amplitude increases with increasing pump power and decreases with increasing temperature. For the blue-shift, it decreases with both pump power and sample temperature. The initial red-shift is likely due to the reduction of the repulsive Coulomb interaction between the charges of the same signs, which results in band gap renormalization (BGR). In the following slow process, incomplete compensation of BGR and band-filling effects produce the blue-shift of exciton resonance. The temporal evolution of exciton resonance is further fitted using a bi-exponential function [Figs. 4(e), 4(f), 5(e) and 5(f)]. The results demonstrate that the duration of BGR effect is nearly constant with increasing pump power, whereas, that of the band-filling effect is appreciably prolonged with increasing laser power and sample temperature. This may be due to the hot-phonon effect during the band filling process.

Conclusions Femtosecond transient absorption spectroscopy was used to study the optical response of the multibody effect among carriers during the lowest exciton formation process at the K-valley in multilayer MoS_2 . Many-body effects on exciton resonance occur along with carrier relaxation. The resonance positions of two excitons demonstrate an early instantaneous red-shift and a subsequent slow blue-shift. The red-shift amplitude increases with increasing pump power and decreases with increasing sample temperature. The amplitude of the red-shift reflects the modulation of BGR effect among early free carriers. The blue-shift amplitude after the lowest exciton formation is reduced with increasing laser power and sample temperature. The duration of the BGR effect is almost insensitive to laser power and sample temperature, whereas, that of the band-filling effect is prolonged. Beyond the fundamental interests in physics, the observation of temporal evolution of exciton resonance is helpful to develop effective methods to dynamically control the photoelectric responses of 2D-TMDs.

Key words spectroscopy; transient absorption; two-dimensional MoS_2 ; many-body effect; exciton formation

OCIS codes 300.6170; 140.7090; 320.7130; 320.7150; 160.6000