

类石墨烯的光场调控特性

张文涛^{1,2*}, 唐安琪^{1,2}, 张玉婷^{1,2}, 占平平^{1,2}

¹桂林电子科技大学电子工程与自动化学院, 广西 桂林 541004;

²广西高校光电信息处理重点实验室, 广西 桂林 541004

摘要 石墨烯是一种具有二维碳纳米结构的半导体材料,其在太赫兹波段的研究成果已被用于光电子器件,而其他二维硫属材料在太赫兹波段的研究却鲜有报道。从理论和实验两方面对高阻硅衬底的石墨烯以及类石墨烯 MoS₂、WS₂ 在太赫兹波段的吸收机制进行研究。通过太赫兹时域光谱系统测量不同抽运光功率下透过类石墨烯材料的太赫兹光谱,并进行计算分析,得到它们的透射谱、光电导率和吸收光谱。结果表明:通过改变光场条件同样可以对这两类类石墨烯材料进行调制;对于 MoS₂、WS₂,当施加光场时,其吸收主要由二硫化物激子作用引起。

关键词 光谱学; 吸收特性; 太赫兹光谱; 类石墨烯; 光场调控

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.103001

Light Field Modulation of Graphene-Like

Zhang Wentao^{1,2*}, Tang Anqi^{1,2}, Zhang Yuting^{1,2}, Zhan Pingping^{1,2}

¹School of Electronic Engineering and Automation, Guilin University of Electronic Technology, Guilin, Guangxi 541004, China;

²Key Laboratory of Optoelectronic Information Processing of Guangxi Colleges and Universities, Guilin, Guangxi 541004, China

Abstract Graphene is a two-dimensional semiconductor material with carbon nanostructure, and it has a wide application prospect in the fields of microchip and materials science. In recent years, the research production of graphene in terahertz band have been used in optoelectronic devices, while the study of other two-dimensional sulfur materials are rarely reported. Therefore, we mainly study the absorption mechanism of graphene and graphene-like MoS₂ WS₂ on high resistance silicon substrate in the terahertz band from theory and experiment. We measure the terahertz spectrum of graphene-like material with terahertz time-domain spectroscopy system at different pump light powers, and obtain their transmission spectra, photoconductivity and absorption spectra with calculation and analysis. Results show that we can similarly modulate the two kinds of graphene-like materials by changing the condition of light field. In addition, the absorption of WS₂ and MoS₂ are caused by the exciton of disulfide when imposing light field.

Key words spectroscopy; absorption characteristics; terahertz spectrum; graphene-like; light field modulation

OCIS codes 300.6495; 230.1150; 100.5010

1 引言

自2004年研究人员发现能独立存在的二维晶体石墨烯以来,其以特殊的能带结构和光电特性使得与石墨烯相关的科学研究得以迅速发展^[1-2]。近年来,随着太赫兹的兴起,石墨烯这种新型半导体材料引起了研究人员的关注。将石墨烯和太赫兹相结合^[3],可

以有效地对太赫兹的辐射进行调制。虽然石墨烯因其优越的光电性能而被寄予厚望,但若要打开石墨烯的带隙就必须经过极其复杂的工艺,再加上其可重复使用性低,因此并不适合用来大量制作成器件^[4]。所以,寻找其他具有带隙的二维类石墨烯材料具有重要意义。类石墨烯材料二硫化钨(WS₂)和二硫化钼(MoS₂)除了具有与石墨烯类似的六方体原子结构之

收稿日期: 2018-03-28; 修回日期: 2018-04-28; 录用日期: 2018-05-07

基金项目: 国家自然科学基金(61565004)、桂林市科学研究与技术开发课题(20150133-3)

* E-mail: uestczrk@126.com

外,还拥有更高的比表面积和更优越的光电性能^[5-6],这促使学者们继续发掘它们在其他领域的应用前景。2011年,Berkeley大学的Liu等研制出了硅基石墨烯光调制器,生长的硅基在硅波导底部连接金属点和石墨烯,在原有硅基光调制的基础上用石墨烯作为光吸收体实现光强度调制^[7]。2012年,Liu等^[8]改进了实验方案,用石墨烯代替硅层设计出双层石墨烯光调制器,通过提高调制器的调制速率和载流子的迁移率来减小插入损耗,从而提高了调制深度。2015年,Das等^[9]设计出一种基于等离子体增强的光电调制器,通过修正光场和铟锡氧化物(ITO)的相互作用,控制ITO等离子共振来调整石墨烯的化学势,显著提升了系统的吸收效率,调制器的消光约为 $5\text{ dB}/\mu\text{m}$ 。2016年,南开大学提出一种基于硅基底的 MoS_2 纳米材料的抽运光调制器,调制深度可达 75% ^[10]。Friend等^[11]将 MoS_2 作为有机发光二极管(OLED)的阳极注入层,将 MoS_2 夹在三氧化钨和ITO中间,结果发现, MoS_2 的加入使得OLED的亮度达到了 $1000\text{ cd}/\text{m}^2$ 。本文主要研究基于高阻硅衬底的石墨烯以及类石墨烯 MoS_2 、 WS_2 在太赫兹波段的吸收特性。通过太赫兹时域光谱(TH-TDS)系统测得不同光场功率下高阻硅衬底石墨烯、 WS_2 、 MoS_2 的太赫兹时域光谱图,再通过计算得到三种样品的透过率、吸收率、光电导率,进而分析其吸收特性。由于飞秒激光具有一定的局限性,因此使用连续可见激光作为抽运光源。研究成果可应用于太赫兹波通信系统等领域,有效地扩展了太赫兹光场调控的使用范畴^[12]。

2 实验部分

2.1 实验装置及原理

实验所用仪器 THz-TDS 系统是由 Topica Photonics AG 公司生产的超快飞秒激光器和美国 Zomega 公司生产的 Z-3 系统组成,可选择反射模式和透射模式,本实验采用透射模式。激光器的中心波长为 780 nm ,脉冲宽度小于 100 fs ,平均输出功率大于 140 nW ,重复频率为 80 MHz 。系统装置如图 1 所示,左下角飞秒激光器发出的激光脉冲经过分光镜(PBS)后被分为两束,一束为抽运光脉冲,另一束为探测光脉冲^[13]。经过时间延迟系统后,抽运光激发光导天线(GaAs)发出太赫兹脉冲。经过准直后照射到 ZnTe 晶体上的探测光与携带有样品信息的太赫兹信号共线汇合。实验中为了减小环境的影响,将太赫兹光路部分装入密封箱中,密封箱内充有干燥的气体,箱内湿度保持在 3% 以下,温度为

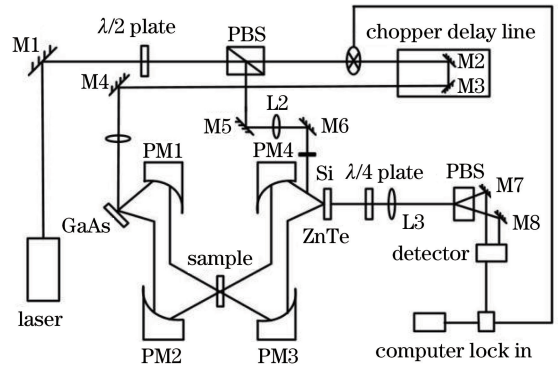


图 1 太赫兹时域光谱系统图

Fig. 1 Schematic of terahertz time-domain spectroscopy system

$(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

2.2 样品制备与数据分析

实验样品皆为以 0.55 mm 厚高阻硅为衬底的石墨烯、 WS_2 、 MoS_2 。使用太赫兹时域光谱系统测量透过上述三种样品的太赫兹时域波形。具体情况分为两种:不加任何光场的情况和有光照射的情况。采用 ND 镜(光学衰减片)将抽运光分为 4 个不同的功率梯度($30, 90, 150, 210\text{ mW}/\text{cm}^2$)照射所测样品。实验时保证样品周围的相对湿度低于 3% ,温度为 $23 \sim 25^\circ\text{C}$ 。每种样品制备三组,每组测量 5 次,共计 375 次。

太赫兹波透射类石墨烯材料时,幅值和相位会发生变化,通过太赫兹时域光谱系统获取时域上的参考信号 $E_{\text{ref}}(t)$ 和透过三种样品的太赫兹时域信号 $E_{\text{trans}}(t)$,再通过傅里叶变换,获得频域信号为 $E_{\text{ref}}(\omega)$ 和 $E_{\text{trans}}(\omega)$,其中的 ω 为频率, t 为时间。只考虑主脉冲而不考虑法布里-珀罗(F-P)效应时,复透射函数为

$$T(\omega) = \frac{E_{\text{trans}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)} = \frac{4n(\omega)}{[1+n(\omega)]^2} \exp\left\{-i \frac{[n(\omega)-1]\omega d}{c}\right\}, \quad (1)$$

式中: $n(\omega)$ 为介质的折射率; c 为光速; d 为待测样品厚度。

复折射率 $\bar{n}(\omega)$ 通常用来表示材料的宏观光学性质:

$$\bar{n}(\omega) = n(\omega) - jk(\omega), \quad (2)$$

式中: $k(\omega)$ 为消光系数。吸收系数 $\alpha(\omega)$ 的表达式为

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{d} \ln\left\{\frac{4n(\omega)}{A[n(\omega)+1]^2}\right\}, \quad (3)$$

式中: A 为透过样品的信号与参考信号的幅值比。

3 实验结果与分析

图2为透过三种样品的太赫兹时域光谱图,可以看到:石墨烯、MoS₂、WS₂三种样品相对于参考信号在时间上延迟了大约4 ps;4种样品在时间上的延迟均在0.18 ps之内。太赫兹对氮气的折射率小于太赫兹对样品的折射率,因此样品信号相比于参考信号有一定的延时。从相位上可以看出:石墨烯的衰减最大,其幅值约为参考信号的65.7%;类石墨烯的光谱曲线几乎是重合的;石墨烯的幅值相较于类石墨烯下降了16.3%。幅值衰减是样品表面的散射和吸收造成的。为了进一步探究类石墨烯的吸收特性,向类石墨烯和石墨烯样品施加不同功率的抽运光场,得到的5种样品数据通过傅里叶变换可得

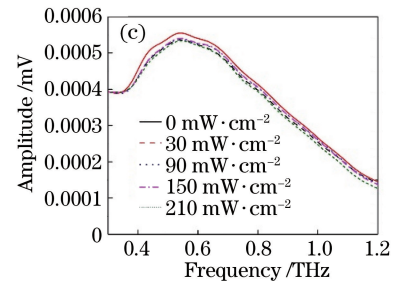
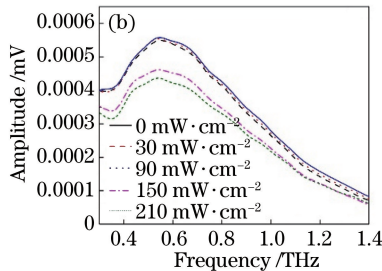
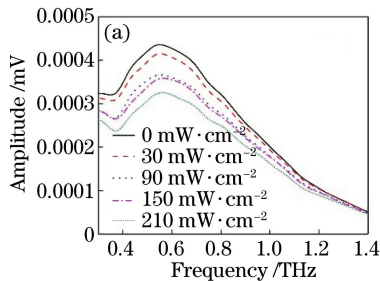


图3 石墨烯与类石墨烯的频谱图。(a)石墨烯;(b) MoS₂;(c) WS₂

Fig. 3 Frequency spectra of graphene and graphene-like. (a) Graphene; (b) MoS₂; (c) WS₂

从图3中可以看出:三种样品对太赫兹波均有吸收,但吸收程度和位置存在差异;石墨烯对太赫兹波的吸收略强于两种类石墨烯材料;相比于未加光场的情况,石墨烯、MoS₂和WS₂在最大光场强度(210 mW/cm²)下的幅值分别下降了

26.1%、23.21%、4.67%,其中WS₂变化较小;三种样品均在0.56 THz波段附近出现吸收峰值。为了深入分析三种样品的吸收机制,将参考信号进行傅里叶变换,再利用(1)式得到样品的透过率谱,结果如图4所示。

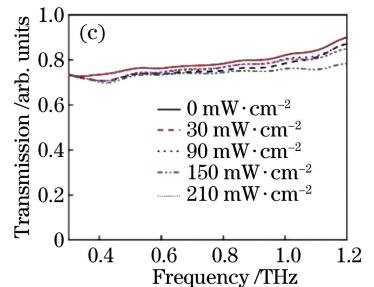
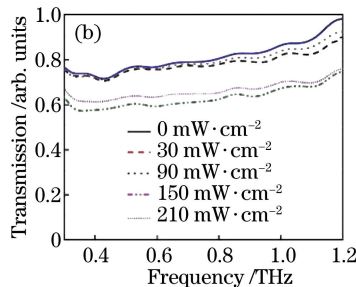
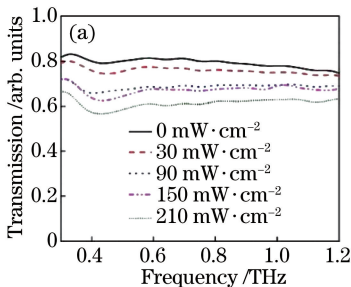


图4 石墨烯与类石墨烯的透射谱图。(a)石墨烯;(b) MoS₂;(c) WS₂

Fig. 4 Transmission spectra of graphene and graphene-like. (a) Graphene; (b) MoS₂; (c) WS₂

从图4(a)中可以看出,石墨烯样品的透过率随着光功率的增大而减小。这是因为,当抽运光照射时,石墨烯样品内部的载流子浓度增加,从而导致吸收能力增强,样品的透过率降低。此外,从图4(a)中可以看出:当不加光场和光场强度为30 mW/cm²

时,石墨烯的透过率随着频率增加整体呈降低的趋势;当光场强度为90,150,210 mW/cm²时,石墨烯的透过率随着频率的增加先减小后增大;在0.43 THz处,不同光场强度下的透射率谱均存在一个波谷,均为其最小透过率。从图4(b)可以看出:

$$E(\omega) = A(\omega) \exp[-i\varphi(\omega)] = \int E(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (4)$$

石墨烯与类石墨烯频谱图如图3所示。

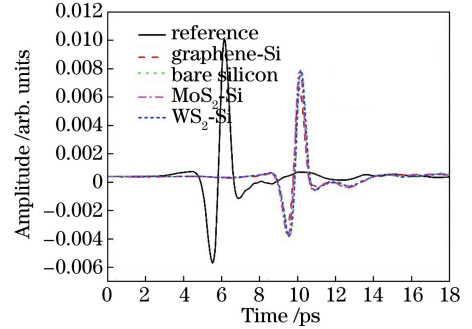


图2 太赫兹时域光谱

Fig. 2 Terahertz time-domain spectroscopy

当光场强度为 $0\sim 90\text{ mW/cm}^2$ 时, MoS_2 的透过率随光场强度增加而呈现增大的趋势。值得注意的是, 当光场强度为 90 mW/cm^2 时, MoS_2 的透过率最大; 当光场强度大于 90 mW/cm^2 后, MoS_2 的透过率随着光场强度的增大而逐渐减小, 也表现出与石墨烯类似的光学性质。对于图 4(c) 所示的类石墨烯 WS_2 , 当光场强度达到 30 mW/cm^2 时, 其透过率最大, 同样也表现出与 MoS_2 相似的性质。

当对石墨烯以及类石墨烯材料施加外加光场时, 由于光电导效应, 三种样品的光电导率就会发生变化。对于实验中所用的三种材料, 空气-样品-高阻硅的交界面满足光学边界条件, 利用 THz-TDS 测得的数据通过(5)式即可计算出它的稳态光电导率^[14]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{T(\omega)}} - 1\right) \cdot (1 + n_{\text{Si}})}{L \sqrt{\mu_0/\epsilon_0}}, \quad (5)$$

式中: L 为三种样品对应的层数; $T(\omega)$ 为样品的透过率; n_{Si} 为高阻硅衬底的折射率; μ_0 和 ϵ_0 分别为真空中的磁导率和介电常数。从图 5(a) 可以看出: 石墨烯的光电导率随光场强度的增大而增大, 集中在 0.45 THz 左右出现波峰位置; 当无光照和光场强度为 30 mW/cm^2 时, 随着频率增大, 石墨烯的光电导率整体呈上升的趋势; 在 $90, 150, 210\text{ mW/cm}^2$ 的

光照强度下, 当频率小于 0.45 THz 时, 光电导率随着频率的增加而增大, 当频率大于 0.45 THz 时, 光电导率随着光场强度的增加而减小, 且该趋势在 210 mW/cm^2 光场强度下表现最明显。 MoS_2 和 WS_2 的光电导率整体都随着频率的增加而减小, 其中, MoS_2 的光电导率减小得比较明显, 而 WS_2 的光电导率则减小得比较缓慢。

在实验中, 样品的厚度难以精确测量和控制。为了避免样品厚度误差导致的实验误差, 采用吸光度分析实验数据。吸光度表示材料对光波的吸收程度^[15-16], 即光线通过样品前的入射光强与光线通过样品后的透射光强之比的对数(计算过程中无需知道样品的厚度):

$$A(\omega) = -\lg \left[\frac{E_{\text{sam}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)} \right], \quad (6)$$

式中: $A(\omega)$ 为吸光度; $E_{\text{sam}}(\omega)$ 为被测样品频谱的信号强度; $E_{\text{ref}}(\omega)$ 为参考信号频域光谱的信号强度。

如图 6 所示, 通过太赫兹时域光谱图可以计算出本次实验中石墨烯对太赫兹吸收谱的调制深度为 51% , 而 MoS_2 和 WS_2 分别为 75% 和 53% 。由图 6(a) 可以看出: 当无光照和光场强度为 30 mW/cm^2 时, 石墨烯样品中的载流子浓度很低, 此时的光吸收主要是由带间跃迁引起的光吸收; 当光场强度为

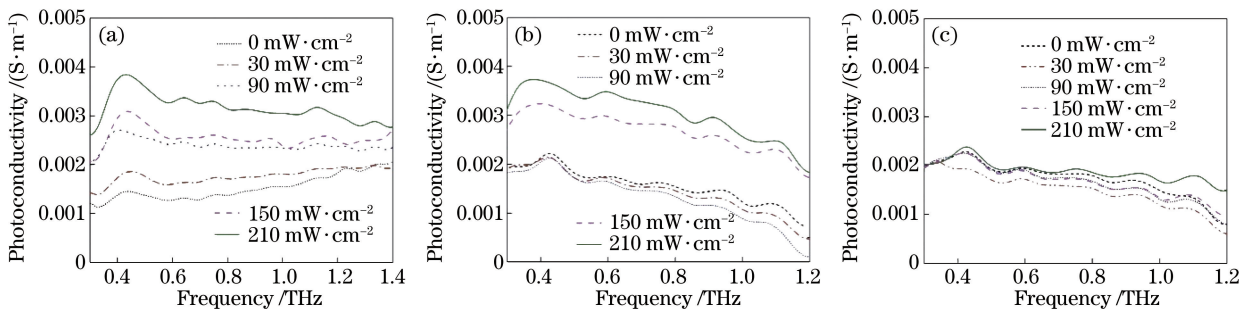


图 5 石墨烯与类石墨烯的光电导率谱图。(a) 石墨烯; (b) MoS_2 ; (c) WS_2

Fig. 5 Photoconductivity spectra of graphene and graphene-like. (a) Graphene; (b) MoS_2 ; (c) WS_2

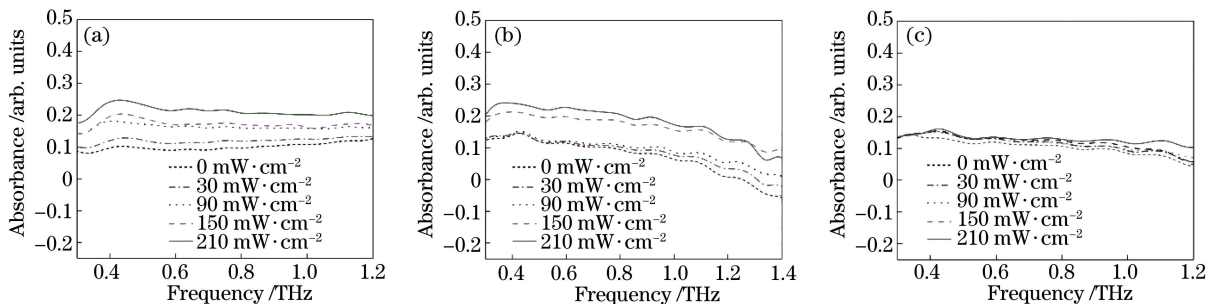


图 6 石墨烯与类石墨烯的吸收谱图。(a) 石墨烯; (b) MoS_2 ; (c) WS_2

Fig. 6 Absorption spectra of graphene and graphene-like. (a) Graphene; (b) MoS_2 ; (c) WS_2