

引用格式: FAN Zeyu, HUANG Yuanyuan, DU Wanyi, et al. Terahertz Radiation Induced by Transient Photocurrent of MoSe₂ Excited by 400 nm Femtosecond Laser (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(8):0850214

范泽宇,黄媛媛,杜婉怡,等. 400 nm 飞秒激光激发下 MoSe₂ 中瞬态光电流引起的太赫兹辐射(特邀)[J]. 光子学报, 2021, 50(8):0850214

400 nm 飞秒激光激发下 MoSe₂ 中瞬态光电流引起的太赫兹辐射(特邀)

范泽宇,黄媛媛,杜婉怡,雷珍,周译玄,徐新龙

(西北大学 物理学院 光子学与光子技术研究所,西安 710127)

摘 要:通过太赫兹发射光谱研究了 400 nm 飞秒激光脉冲激发层状 MoSe₂ 所引起的物理效应。太赫兹振幅随泵浦功率、方位角、偏振角的依赖关系表明,太赫兹辐射主要由表面耗尽场诱导的光生电流和二阶非线性极化诱导的移位电流这两种瞬态光电流效应共同引起,并且两种电流的贡献分别为 82% 和 18%。研究结果可为 MoSe₂ 在超快光学领域的发展和應用提供实验支持。

关键词:太赫兹光谱;飞秒激光;二硒化钼;光生电流;非线性光学

中图分类号:O433.1

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20215008.0850214

Terahertz Radiation Induced by Transient Photocurrent of MoSe₂ Excited by 400 nm Femtosecond Laser (Invited)

FAN Zeyu, HUANG Yuanyuan, DU Wanyi, LEI Zhen, ZHOU Yixuan, XU Xinlong

(Institute of Photonics & Photon-Technology, School of Physics, Northwest University, Xi'an 710127, China)

Abstract: The physical effects in layered MoSe₂ excited by 400 nm short-wavelength pulse are researched by terahertz emission spectroscopy. The dependence of THz amplitude on pump power, azimuthal angle, and polarization angle shows that the THz radiation is mainly caused by the surface depletion field induced photocurrent and the second-order nonlinear polarization induced shift current. The contribution of transient photocurrent and shift current is 82% and 18%, respectively. The results could provide experimental support for the development and application of MoSe₂-based devices in the field of ultra-fast optics.

Key words: Terahertz spectroscopy; Femtosecond laser; MoSe₂; Photocurrent; Nonlinear optics

OSIC Codes:240.6490; 300.6495; 320.7130

0 引言

半导体光电器件的许多物理过程都存在于材料的表面或界面,如电荷转移、载流子输运等^[1]。因此为了使材料在器件中得到更高效、更准确的应用,对材料表/界面特性的研究至关重要。MoSe₂作为二维层状材料的代表之一,具有良好的机械强度和柔韧性,可调谐的带隙(1.1~1.5 eV)^[2],较高的载流子迁移率^[3]以及良好的半导体特性^[4],因而得到广泛的关注和研究。在之前的工作中,研究人员使用拉曼光谱^[5]、光致发光^[2,6]、二次谐波产生^[7]等光学手段分别研究了 MoSe₂ 的分子结构、材料对称性、激子效应、自旋-轨道耦合等物理特性。基于其独特的材料特性,MoSe₂已经在电子、催化、储能尤其是光电子器件领域展现出广阔的应

基金项目:国家自然科学基金(Nos.11774288, 11974279),陕西省自然科学基金(Nos.2019-JC25, 2020JQ-567)

第一作者:范泽宇(1995-),男,硕士研究生,主要研究方向为太赫兹光谱学。Email:zyfan_thz@163.com

通讯作者:周译玄(1985-),男,教授,博士,主要研究方向为太赫兹物理与器件。Email:yxzhou@nwu.edu.cn

徐新龙(1976-),男,教授,博士,主要研究方向为超快光学、太赫兹物理和器件。Email:xlxuphy@nwu.edu.cn

收稿日期:2021-05-30;录用日期:2021-06-27

<http://www.photon.ac.cn>

用前景。

最近的报道中,ZHANG D Z等使用光刻技术在 MoSe_2 薄膜上制备了场效应晶体管阵列,具有较高的载流子迁移率($\sim 27.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)和开关比($\sim 10^5$)^[8]。XU Y等使用 MoSe_2 和Si构造了一种垂直异质结用作光电探测器,表现出近1550 nm的宽红外响应、超高的探测率(1.4×10^{14} Jones)和超快的响应速度(零偏置时接近120 ns)^[9]。LAFETA L等使用二次谐波产生和四波混频光谱表征了 MoSe_2 的非线性光学性质,证明了激子和带电激子是增强非线性光学响应的主要因素^[10]。以上工作表明 MoSe_2 在光电器件中具有良好的应用潜力,因此深入研究 MoSe_2 的光响应物理机理,对其在新型光电器件中的应用具有重要的指导意义。

太赫兹(Terahertz, THz)波是处于红外和微波之间,频率范围通常在0.1~10 THz范围内的电磁波,波长范围是30 μm ~3 mm,因此也被称为亚毫米波^[11]。由于处在电子学和光子学中间这一特殊波段,THz波具有许多优异的特性。首先,THz波具有较强的穿透性,可以穿透多种非极化介质材料而且能量损耗较低,并且与X射线不同的是THz波具有极低的光子能量(1 THz约4.1 meV),不会破坏介质中的化学键或引起载流子跃迁。因此,THz光谱可以广泛应用于无损检测或成像中^[12]。此外,固体中晶格的振动以及自由载流子的运动等都发生在与THz波频率相对应的时间尺度内,因此利用THz光谱可以有效研究不同材料的特征响应。与微波波段相比,THz波具有较高的时间和空间分辨率,可以在非接触、无损伤的前提下探测材料在超快时间尺度内发生的物理过程^[13]。特别是,近年来THz发射光谱越来越多地被应用于材料研究,使用飞秒脉冲激发待测样品产生THz辐射,通过THz信号的振幅、相位、偏振等信息可以研究材料的表面态、载流子分布、非线性光学响应等,有望成为一种研究材料光响应物理过程的新技术^[14]。

FAN Z等研究了800 nm泵浦光激发下层状 MoSe_2 的THz辐射特性^[15],与800 nm光相比,400 nm光具有更高的频率以及更高的光子能量,更容易激发材料中的载流子发生跃迁,甚至跃迁到高能态。此外,短波长激发下是否会在 MoSe_2 中诱导不同的物理过程或物理效应尚未被研究清楚。因此,本工作中使用400 nm短波长激发层状 MoSe_2 ,并通过THz发射光谱研究了发生在表面区域内的飞秒激光和层状半导体材料相互作用的过程。该研究对于理解 MoSe_2 的表面光物理特性,促进 MoSe_2 在短波长光电器件中的应用具有重要意义。

1 实验装置

图1为实验中所使用的透射型THz发射光谱系统,光源采用中心波长为800 nm的飞秒激光脉冲(Spectra-Physics, Spitfire),持续时间为35 fs,重复频率为1 kHz。通过分光镜将出射激光分为两束,能量较高的一束作为泵浦光(光斑直径约为3 mm)用于激发待测样品,能量较低的一束作为探测光用于探测样品产生的THz辐射。泵浦光路中通过放置偏硼酸钡(BBO)晶体对800 nm激光进行倍频得到短波长的400 nm泵浦光,BBO晶体后的滤波器(Filter)用于过滤800 nm光,使得激发光波长均为400 nm。泵浦光路中样品前的半波片(Half-Wave Plate, HWP)用于控制泵浦光的线偏振态。探测光路中的HWP和格兰-泰勒棱镜(Glan-Taylor Prism, GTP)用于控制探测光的线偏振态和光强,为了使探测效率较大,通常将探测光固定为

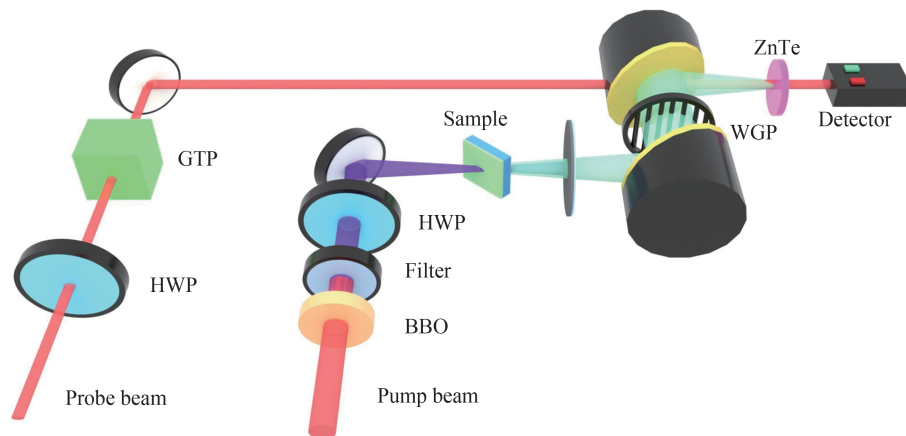


图1 透射型THz发射光谱系统示意图(400 nm激光)

Fig.1 Schematic of THz emission setup with a transmission configuration (400 nm beam)

s偏振态。当泵浦光激发待测样品后,所产生的 THz波通过样品架后方的一对离轴抛物面镜进行收集并准直,会聚到探测晶体 ZnTe(110)上并与探测光保持共线。样品和离轴抛物面镜之间放置一个挡板,用于阻挡穿过样品的泵浦光,保持 THz波正常传输。两个离轴抛物面镜中间放置线栅偏振器(Wire Grid Polarizer, WGP)用于提取 THz波的水平分量 E_x 和垂直分量 E_y ^[16]。当 THz波通过探测晶体时,探测晶体的折射率发生各向异性的变化,出现双折射现象。因此探测光经过会引起探测光极性的偏转,最终通过平衡探测器将探测光极性的改变转化为 THz时域信号并进行重构^[17]。

2 结果与讨论

实验中使用的层状 MoSe₂晶体购买自六碳科技有限公司(Six Carbon Technology)。图 2 为 MoSe₂样品的光学照片,尺寸约为 5 mm×5 mm,厚度约为 50 μm。

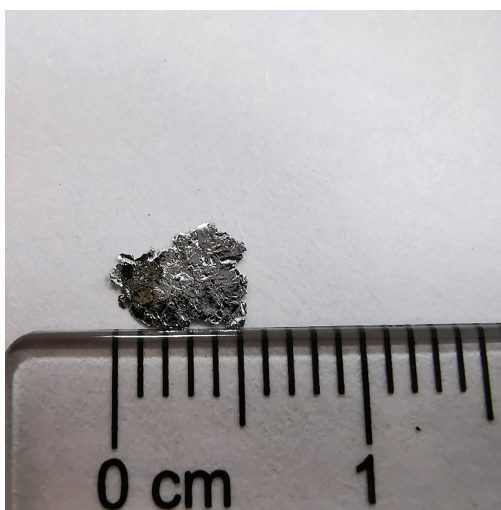


图 2 层状 MoSe₂的光学照片
Fig.2 Optical image of layered MoSe₂

图 3 为在透射型 THz 辐射系统中 400 nm 飞秒脉冲激发下层状 MoSe₂的 THz 辐射示意图,其中 XYZ 为实验室坐标系。 α 为样品方位角,通过在 XY 平面内转动样品可以改变方位角; β 为泵浦激光的偏振角,通过改变泵浦光路中的 HWP 可以改变偏振角; θ 为泵浦激光的入射角,由于泵浦脉冲沿 Z 轴方向入射激发待测样品,因此在 XZ 平面内旋转样品可以改变入射角。之前的研究表明半导体中的 THz 辐射可以等效为一种偶极振荡辐射,因此为使所探测到的 THz 辐射较强,在实验中将入射角固定为 $\theta=40^\circ$ 。

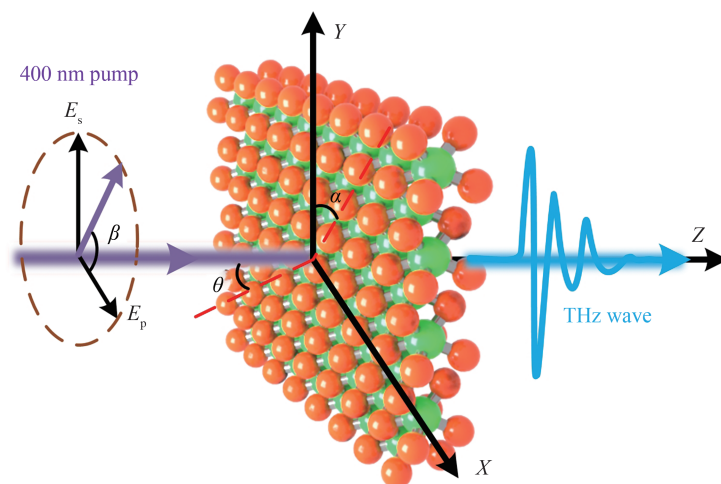


图 3 层状 MoSe₂的 THz 辐射示意图
Fig.3 Schematic of THz emission of layered MoSe₂

图4(a)、(b)为层状MoSe₂在400 nm脉冲激发下的THz时域光谱以及经过快速傅里叶变换得到的频域谱。THz时域脉冲的扫描步长为0.01 mm,图4(a)中信号的信噪比约为13。可以看出在400 nm光激发下,层状MoSe₂可以产生有效的THz辐射,其能量主要集中于0~2 THz范围,中心波长约为0.74 THz。与800 nm泵浦光激发相同^[15],400 nm激发下层状MoSe₂产生的THz辐射主要存在于低频范围内,进一步证明了层状MoSe₂在低频THz器件中的存在较大的应用潜力。为了分析THz辐射机理,在光路中加入了线栅偏振器,发现层状MoSe₂的THz辐射主要存在于水平方向,因此在后续实验中采取了THz辐射的水平分量 E_x 。

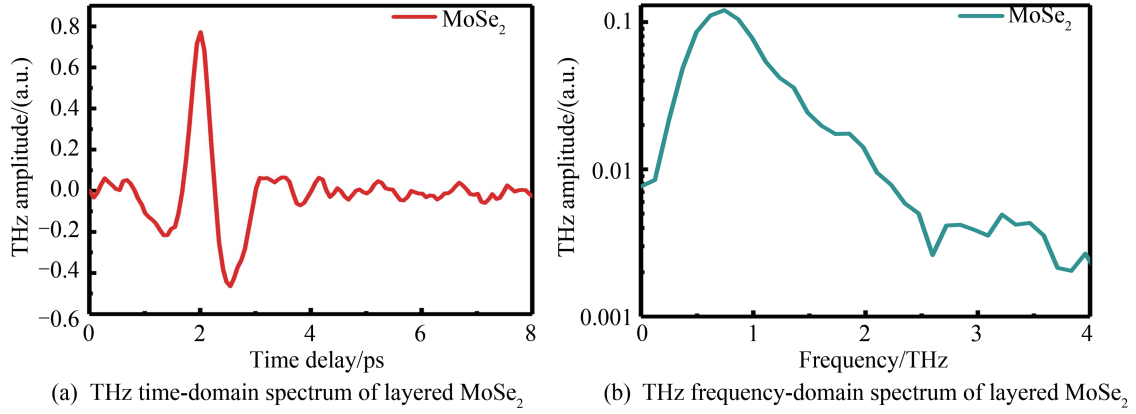


图4 层状MoSe₂的THz发射光谱
Fig.4 THz emission spectroscopy of layered MoSe₂

非磁性半导体材料中的THz辐射通常由光生电流效应和非线性光学效应引起,可以被表示为^[18]

$$E_{\text{THz}} \propto \frac{\partial J}{\partial t} + \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad (1)$$

式中, J 为光生电流密度, P 为非线性极化强度。为了研究层状MoSe₂的THz辐射物理机理,首先进行了THz辐射与泵浦功率的依赖性实验。在二阶非线性效应中,THz辐射可以被进一步表示为^[19]

$$E_{\text{THz}} \propto \chi^{(2)} E(\omega)^2 \propto I_{\text{pump}} \quad (2)$$

式中, $\chi^{(2)}$ 为二阶极化率张量, $E(\omega)$ 为泵浦光电场强度, I_{pump} 泵浦光强度。因此可以看出THz信号强度随泵浦光强呈线性增长。在光生电流效应中,主要是由于价带的载流子吸收光子能量发生跃迁至导带成为自由载流子,并在材料的内建电场中加速运动而产生THz辐射。然而随着泵浦脉冲功率的提高,材料表面会堆积大量自由载流子,引起静电屏蔽效应,阻碍之后的光生载流子运动^[20],THz辐射强度可以被表示为^[21]

$$E_{\text{THz}} = AI_{\text{pump}} / (I_{\text{pump}} + I_{\text{sat}}) \quad (3)$$

式中, A 为常数因子, I_{sat} 为泵浦光的饱和光强。因此THz信号不会随泵浦光强度线性增长,而是在高泵浦功率激发时出现饱和现象。图5(a)为泵浦脉冲从0.014 mJ/cm²增加到0.571 mJ/cm²时层状MoSe₂的THz时域光谱,可以看出随着光强增加,谱线逐渐密集,表明THz辐射强度逐渐饱和。图5(b)为THz峰-峰值与泵浦通量的依赖关系,可见THz辐射随泵浦通量的增加而逐渐增强,并最终趋于饱和。利用式(3)可以对实验结果进行较好地拟合,同时得到饱和光强为 $I_{\text{sat}} = 0.045 \text{ mJ/cm}^2$ 。之前的研究表明,在800 nm飞秒脉冲激发下,层状MoSe₂的THz辐射也会出现饱和现象,这源于两种脉冲激光的光子能量均高于层状MoSe₂的禁带宽度(约1.1 eV)^[2]。但800 nm激光激发时的饱和功率约为1.1 mJ/cm²^[15],远大于400 nm光激发时的饱和光强。该实验结果首先表明了400 nm激发下层状MoSe₂中存在光生电流并引起THz辐射。其次,与800 nm光激发时相比,400 nm光激发时存在较低的饱和功率。这是由于400 nm激光具有更高的光子能量,更容易使价电子发生受激跃迁形成自由载流子,THz辐射更容易饱和。因此,在短波长光激发下,可以在更低的激发功率下产生有效的THz辐射。之前的工作表明层状MoSe₂表面存在耗尽层电场^[15],因此光生电流是由于自由载流子在表面耗尽场中运动所形成的。

通常情况下,光波在介质中传播时会引起非线性极化效应,通过THz发射光谱也可以研究材料内部的

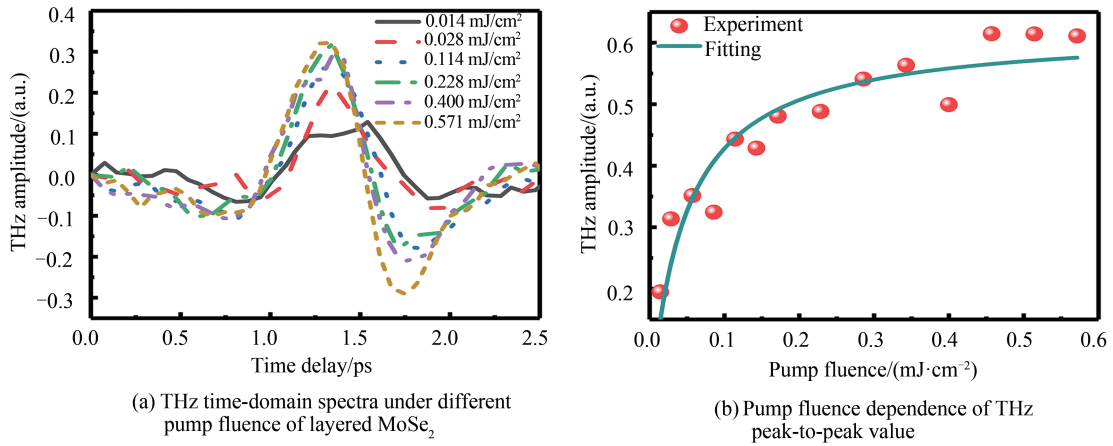


图5 不同光泵浦通量激发下层状MoSe₂的THz辐射特性
Fig.5 THz radiation characteristics of layered MoSe₂ under different pump fluence

非线性光学响应,THz辐射强度的大小间接反映极化强度的大小。极化强度通常与光电场强度和非线性极化率有关,而非线性极化率的值又与不同材料的固有对称性相关。当泵浦光的电场偏振方向与样品晶轴形成不同的夹角时,会引发不同强度的极化响应。因此在实验中通过改变样品的方位角以及入射光的偏振角可以实现对极化响应的调控。

实验中,首先将泵浦光固定为p偏振态,研究THz峰-峰值与样品方位角的依赖关系,如图6(a)所示。可以看出随着方位角 α 从0°至360°改变一周,层状MoSe₂的THz辐射强度不随方位角而改变,表现出各向同性的圆极化响应。根据材料的固有对称性对依赖关系进行理论推导^[19],得到THz辐射与样品方位角的依赖关系为 $E_{\text{THz}} \propto Kd_{22}^{[15,22]}$,其中 K 为与泵浦光强相关的常数项, d_{22} 为非线性光学系数。理论结果表明THz辐射不随样品方位角变化,这与实验结果相互吻合。

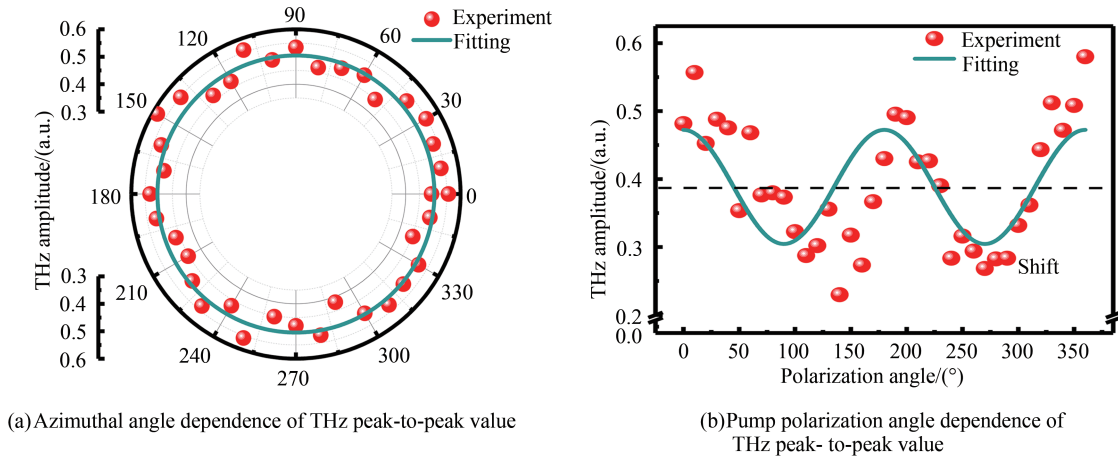


图6 THz峰-峰值与角度的依赖关系
Fig.6 Angle dependence of THz peak-to-peak value

进一步固定样品的方位角,利用泵浦光路中的HWP将入射光的偏振角 β 从0°至360°旋转一周,THz峰-峰值的变化关系如图6(b)所示。可以看出当泵浦光为p偏振态(即 $\beta=0^\circ$ 或 180°)时,所产生的THz辐射强度高于s偏振态(即 $\beta=90^\circ$ 或 270°)时激发时的结果。随着偏振角的改变,THz辐射强度表现出了二重的依赖关系。同样对偏振角依赖关系进行推导,可以得到THz辐射随泵浦光偏振角的变化关系为^[15, 22]

$$E_{\text{THz}} = d_{22} [A \cos\beta + B \sin\beta + C \cos(2\beta) + D \sin(2\beta)] + G \quad (4)$$

式中, A 、 B 、 C 、 D 均为与非线性系数相关的常数项, G 为由光生电流引起的常数项,与偏振角无关。理论与实验结果较好地拟合也进一步证明400 nm光激发MoSe₂会引起二阶非线性效应。线偏振光高于带隙激发所引

起非线性极化,会使电荷中心移动,导致硒原子和钼原子周围的电荷密度发生改变,进而形成移位电流^[18]。

由于光生电流效应与材料的固有对称性无关,因此随着偏振角的改变,光生电流效应对 THz 辐射的贡献表现为恒定值,即式(4)中的 G ,在图 6(b)中表现为曲线关于横坐标轴恒定的上移(shift)。而满足二重依赖关系的部分由二阶非线性效应引起,即式(4)中的 $d_{22}[A \cos\beta + B \sin\beta + C \cos(2\beta) + D \sin(2\beta)]$ 。因此,根据偏振角依赖性实验可以有效区分层状 MoSe₂ 中的两种物理效应,并且得到光生电流效应的贡献占比 $(E_{\max} + E_{\min})/2E_{\max}$ 约为 82%,非线性效应的贡献占比 $(E_{\max} - E_{\min})/2E_{\max}$ 约为 18%。在 800 nm 光激发下,MoSe₂ 中两种效应对 THz 辐射的贡献占比分别为 94.2% 和 5.8%^[15],与 800 nm 光相比,400 nm 光激发下非线性极化响应的占比更大。表明在 400 nm 短波长脉冲激发下,可以在 MoSe₂ 中同时引起光生电流和移位电流。

本实验表明层状 MoSe₂ 晶体在 400 nm 光激发下会产生较强的光生电流和较弱的移位电流,而光生电流主要由自由载流子在 MoSe₂ 表面耗尽层中运动引起。对于块状 MoSe₂ 而言,材料厚度大于耗尽层的宽度,会存在较强的耗尽层电场,产生较强的光生电流。而当 MoSe₂ 的厚度为少层或单层时,同样可以在 400 nm 激发下形成自由载流子^[2],但耗尽层宽度由于材料自身厚度的限制,会减小为少层或单层的宽度,耗尽层电场强度会相应减弱,所引起的光生电流也会减小^[15]。此外,由于 400 nm 光频率更高,具有更高的光子能量,相应的趋肤深度也大于 800 nm 光,所以受层厚变化的影响将更大。可以推断,当实验中使用少层或单层 MoSe₂ 时,所产生的 THz 辐射强度会由于光生电流的减小而出现衰减。

3 结论

本文使用 THz 发射光谱研究了 400 nm 短波长脉冲激发下层状 MoSe₂ 的 THz 辐射特性,并进一步研究了光与物质相互作用的物理机理。THz 辐射与泵浦通量、样品方位角、泵浦光偏振角的依赖关系表明,泵浦脉冲在材料内部同时产生了光生电流和移位电流。与 800 nm 光激发相比,400 nm 光具有更高的光子能量,因此随着泵浦光强度的增加,具有更低的饱和通量,同时也可以引起更强的移位电流。由于光物理过程主要发生在层状材料的表面,该工作表明 THz 发射光谱是研究材料表面特性的有效工具,同时证明层状 MoSe₂ 在短波长光电器件中具有一定的应用前景。

参考文献

- [1] PARK J Y, BAKER L R, SOMORJAI G A. Role of hot electrons and metal-oxide interfaces in surface chemistry and catalytic reactions [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(8): 2781-2817.
- [2] TONGAY S, ZHOU J, ATACA C, et al. Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂ [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5576-5580.
- [3] WANG X, GONG Y, SHI G, et al. Chemical vapor deposition growth of crystalline monolayer MoSe₂ [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 5125-5131.
- [4] WANG Q H, KALANTAR-ZADEH K, KIS A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(11): 699-712.
- [5] TONNDORF P, SCHMIDT R, BOETTGER P, et al. Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂ [J]. *Optics Express*, 2013, 21(4): 4908-4916.
- [6] ROSS J S, WU S, YU H, et al. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 1474.
- [7] LE C T, CLARK D J, ULLAH F, et al. Nonlinear optical characteristics of monolayer MoSe₂ [J]. *Annalen Der Physik*, 2016, 528(7-8): 551-559.
- [8] ZHANG D Z, WEN C Y, MCCLIMON J B, et al. Rapid growth of monolayer MoSe₂ films for large-area electronics [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2021, 7(6): 2001219.
- [9] XU Y, MA Y M, YU Y Q, et al. Self-powered, ultra-high detectivity and high-speed near-infrared photodetectors from stacked-layered MoSe₂/Si heterojunction [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(7): 075201.
- [10] LAFETA L, CORRADI A, ZHANG T. Y, et al. Second- and third-order optical susceptibilities across excitons states in 2D monolayer transition metal dichalcogenides [J]. *2D Materials*, 2021, 8(3): 035010.
- [11] FERGUSON B, ZHANG X C. Materials for terahertz science and technology [J]. *Nature Materials*, 2002, 1(1): 26-33.
- [12] TONOUCHE M. Cutting-edge terahertz technology [J]. *Nature Photonics*, 2007, 1(2): 97-105.
- [13] KAMPFRATH T, TANAKA K, NELSON K A. Resonant and nonresonant control over matter and light by intense terahertz transients [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(9): 680-690.

- [14] E Yiwen, ZHANG Liangliang, TCYPKIN Anton, et al. Broadband THz sources from gases to liquids [J]. *Ultrafast Science*, 2021, 2021: 9892763.
- [15] FAN Z, XU M, HUANG Y, et al. Terahertz surface emission from MoSe₂ at the monolayer limit [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(42): 48161-48169.
- [16] ZHU L, HUANG Y, YAO Z, et al. Enhanced polarization-sensitive terahertz emission from vertically grown graphene by a dynamical photon drag effect [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(29): 10301-10311.
- [17] PLANKEN P C M, NIENHUYS H K, BAKKER H J, et al. Measurement and calculation of the orientation dependence of terahertz pulse detection in ZnTe [J]. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 2001, 18(3): 313-317.
- [18] HUANG Y, YAO Z, HE C, et al. Terahertz surface and interface emission spectroscopy for advanced materials [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2019, 31(15): 153001.
- [19] HUANG Y, ZHU L, ZHAO Q, et al. Surface optical rectification from layered MoS₂ crystal by THz time domain surface emission spectroscopy [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(5): 4956-4965.
- [20] WU X, XU X, LU X, et al. Terahertz emission from semi-insulating GaAs with octadecanethiol-passivated surface [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 279: 92-96.
- [21] REID M, FEDOSEJEVS R. Terahertz emission from (100)InAs surfaces at high excitation fluences [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(1): 011906.
- [22] ZHANG L, HUANG Y, ZHU L, et al. Polarized THz emission from in-plane dipoles in monolayer tungsten disulfide by linear and circular optical rectification [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(6): 1801314.