

引用格式: ZHANG He, XU Wenxiong, LI Qiwei, et al. All-optically Measuring Mechanical Parameters of Bio-surface/interface with Femtosecond Laser Spectroscopy (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(10):1032001

张何,许文雄,李奇维,等. 基于飞秒激光超快光谱的生物表界面力学参数全光测量(特邀)[J]. 光子学报, 2022, 51(10): 1032001

基于飞秒激光超快光谱的生物表界面力学参数全光测量(特邀)

张何,许文雄,李奇维,夏传晟,王潇璇,丁海波,徐春祥,崔乾楠

(东南大学 生物科学与医学工程学院 生物电子学国家重点实验室,南京 210096)

摘要:通过飞秒激光泵浦探测,在多层二硫化钼与生物水凝胶复合界面上,实现了GHz超高频声波的全光产生与时间分辨探测。进一步,采用频谱分析与理论解析手段,获取了生物水凝胶的声速和杨氏模量等力学参数。研究结果为生物表界面力学参数提供了一种全光无损测量方法,可为基于二维半导体的新型光声换能器构建、生物表界面力学参数的成像和超高时空分辨探测技术发展提供理论和实验参考。

关键词:飞秒激光;生物表界面;超快光谱;相干声学声子;声速

中图分类号:O433.1

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20225110.1032001

0 引言

生物表界面是人体细胞及器官开展生命活动的重要结构基础,精准测量生物表界面的杨氏模量等力学参数,将为疾病的早期诊断、体外疾病模型与人工器官芯片的构建提供直接的数据参考^[1,2]。从物理参数的定义上看,杨氏模量等于施加的应力比上相应的应变。因此,以细胞为例,一种直接测量其表界面杨氏模量的方法,便是通过原子力显微探针对其按压,测出探针针尖的应力和细胞的应变,获得杨氏模量^[3]。显而易见,这是一种侵入性的测量方法,不仅可能会对细胞膜等表面结构造成破坏,而且很难实现快速成像。另外,在传统超声成像方法的基础上,人们还发展出了超声弹性成像技术,其基本思路在于利用超声波的回波信号,对生物组织形变前后进行对比成像,从而结合算法,重构、解析出杨氏模量等参数的三维空间分布信息^[4]。然而,传统超声成像采用基于压电效应的超声换能器,向生物组织辐射的超声波频率在MHz量级,导致成像空间分辨率被限制在微米尺度,很难满足生物表界面高分辨力学参数成像的要求^[5]。理论和实验表明,基于超快激光脉冲与固体晶格相互作用过程所产生的光声效应,可以有效诱导出固体晶格的量子化相干振动,即相干声学声子,频率可达到GHz量级^[6-8]。综上所述,通过新型光声换能器与超快激光光谱技术的协同,有望突破已有测量方法的瓶颈,大幅度提升生物表界面力学参数测量与成像的空间分辨率。

近年来,层状二维半导体材料,例如过渡金属二硫化物(二硫化钼等),不仅具有优异的光、电、力学等基本物性^[9-10],而且展现出低成本、高稳定性和高生物相容性等独特的应用优势^[11-14]。更为重要的是,与常规半导体或贵金属纳米薄膜等光声换能器相比,二维半导体层间通过较弱的范德瓦尔斯力耦合,易与生物材料复合形成异质界面,为构筑新型光声换能器提供了新的选择。在前期的低波数拉曼光谱研究中,人们在层状二维半导体中观测到频移在GHz量级的布里渊散射光谱信号,证明激光与层状二维半导体相互作用可以诱导出GHz频率的晶格呼吸模振荡^[15-16],也称之为相干声学声子振荡(振动方向垂直与二维晶格平面)。进一步,为了在时间上直接监测这些相干声学声子振荡,北京大学孙栋等采用飞秒激光泵浦探测^[17],探索了多

基金项目:国家重点研发计划(No. 2017YFA0700503),国家自然科学基金(Nos. 61821002, 11734005, 62075041)

第一作者:张何(2000—),男,硕士研究生,主要研究方向为超快光谱学。Email: zhanghe@seu.edu.cn

共同第一作者:许文雄(1994—),男,博士研究生,主要研究方向为超快光谱学。Email: obsidion1010@163.com

导师(通讯作者):徐春祥(1965—),男,教授,博士,主要研究方向为纳米光电功能材料与器件。Email: xcxs@seu.edu.cn

崔乾楠(1986—),男,副教授,博士,主要研究方向为超快光谱学、非线性光学与生物光子学。Email: qiannan@seu.edu.cn

收稿日期:2022-06-20;录用日期:2022-08-22

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

层二硫化钼中相干声学声子振荡频率与层数的关联。这些研究,充分证明层状二维半导体在飞秒激光脉冲的激发下,可以产生 GHz 频率的局域相干振荡。然而,如何利用这种高频相干振荡在生物表界面上辐射产生 GHz 频率的声波,以及如何检测这种高频声波的时空传输过程并获取生物表界面力学参量等信息,仍是需要进行深入探讨的问题。

针对以上问题,本工作以多层二硫化钼(MoS_2)与聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)生物水凝胶材料形成的复合异质界面为范例,采用飞秒激光泵浦探测,对多层二硫化钼产生的相干声学声子局域振荡模式和生物水凝胶中形成的高频声波模式进行了时间分辨测量,时间分辨率约 100 fs。该时间分辨信号经傅里叶变换后,在频域上获得两个中心频率不等的共振峰,实现了界面两侧不同物质力学信号的区分。进一步,基于“光追踪声”的布里渊振荡模型,利用所测生物水凝胶共振频率,计算获得了生物水凝胶的声速及杨氏模量,在技术上完成了生物表界面力学参数的全光测量。最后,对生物表界面声学能量耗散和力学参数的空间依赖性做出了探讨与展望。该研究对于深入理解层状二维半导体异质界面中 GHz 高频相干振动及波动的物理特性,进而构筑面向生物表界面的新型光声换能器,发展超高时空分辨光学成像技术,具有普适的参考意义。

1 实验装置

图 1 为实验中使用的飞秒激光泵浦探测系统,钛宝石飞秒激光振荡器输出中心波长为 800 nm 的飞秒脉冲激光,脉冲宽度约为 100 fs,重复频率为 80 MHz。通过分光镜将输出的 800 nm 飞秒激光分为两束,一束通过偏硼酸钡(BBO)晶体倍频后产生 400 nm 飞秒激光,作为泵浦光,用于同步激发层状二维半导体的光生载流子和高频呼吸模振荡。BBO 后放置沃拉斯顿棱镜(Wollaston Prism, WP),将 800 nm 和 400 nm 光谱成分进行空间分离、滤波,并仅将 400 nm 光束引入泵浦光路。另一束 800 nm 飞秒激光,作为探测光,送入包含光学延迟线(Delay Stage)的探测光路。泵浦光与探测光,经分光镜合束、显微物镜(Objective Lens, OB)聚焦后,抵达层状二维半导体表面。实验中,通过光学延迟线来调节两列脉冲的光程差,从而实现泵浦激光脉冲与探测激光脉冲时间延迟的调控。半波片(Half-wave Plate, HP)和偏振片(Polarizer, P)的组合用于控制泵浦及探测激光的功率。光电探测器(Detector)用于接收探测激光的反射信号。另外,为了实现微弱信号的检测,实验中采用了锁相放大技术,即光学斩波器以约 4.2 kHz 的频率调制飞秒激光泵浦脉冲,光学斩波器与锁相放大器(SR830)进行频率同步,用锁相放大器直接读取探测激光反射信号的变化。同时为了抑制飞秒激光功率波动导致的噪声,还采用了平衡探测技术,即通过分光及功率控制等手段,将未与样品作用的和从样品表面反射的飞秒探测激光,分别引入光电探测器的参考端和信号端,使两路信号做减法运算,进一步提高时间分辨光谱测量的信噪比。

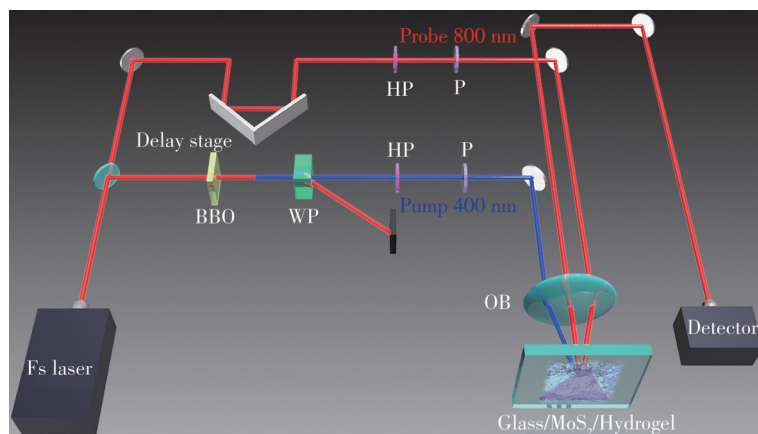


图 1 飞秒激光泵浦探测系统

Fig. 1 Femtosecond laser pump-probe system

当泵浦激光脉冲在抵达多层二维半导体时,通过带间电子跃迁向多层二维半导体中注入了光生载流子^[18-19]。光生载流子进行能量弛豫的同时,多层二维半导体晶格通过形变势等机制^[20],同步诱导出高频相干声学声子振荡,即振动方向垂直于二维晶格平面的呼吸模。光生载流子的注入、弛豫和晶格的振动过程都

将使多层二维半导体介电常数产生微小的变化,进而导致探测激光反射功率的微小变化。通过直接测量探测激光微分反射信号,即可实现多层二维半导体光生载流子与高频振荡物理过程的同步实验观测。从信号的特征看,光生载流子与高频振荡信号具有显著的区别,分别呈指数式衰减和阻尼式振荡。

2 结果与讨论

图2是频率为GHz的声波全光诱导与探测示意图。这种情况下GHz声波的辐射产生,需要在二维薄膜光声换能器中高效诱导出相干声学声子振荡的基础上,构建异质界面。首先,当飞秒激光泵浦脉冲(蓝色箭头)的光学穿透深度大于 MoS_2 薄膜的厚度时, MoS_2 各层晶格被瞬时整体激发,通过形变势等机制产生出GHz频率的呼吸模振荡(相干声学声子);该呼吸模振荡,在层状 MoS_2 左侧表面与玻璃衬底形成的二维异质界面上,可等效为一个波源,经振动产生波动,向玻璃衬底中发射一系列具有GHz频率的声纵波(绿色箭头),如图2(a)所示。类似地,在 MoS_2 右侧表面继续覆盖一层生物水凝胶后,形成新的二维异质界面; MoS_2 晶格的高频振荡,将分别向玻璃衬底和生物水凝胶发射两列GHz频率、反向传播的声纵波,如图2(b)所示。

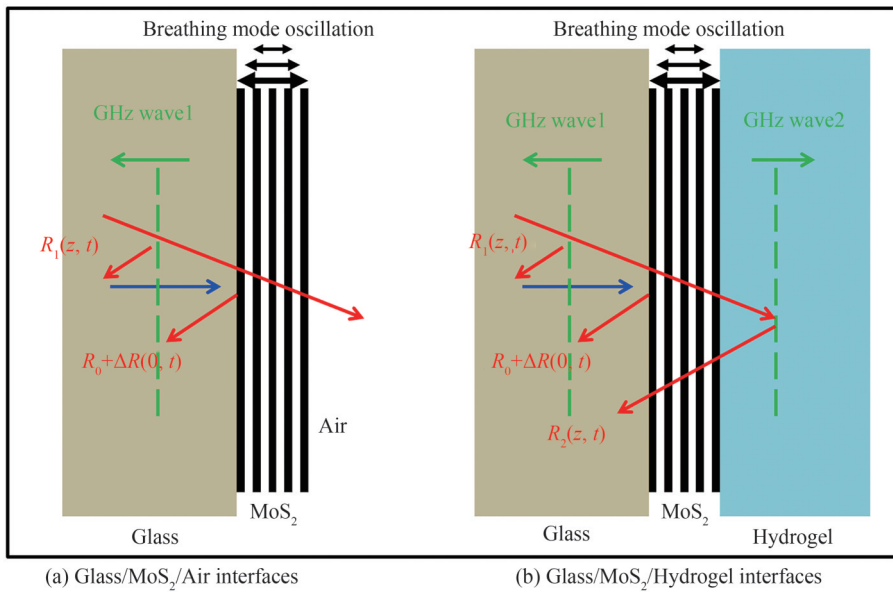


图2 GHz声波的全光诱导与探测示意图

Fig. 2 Schematic of all-optical generation and detection of GHz acoustic waves

为了检测飞秒激光泵浦脉冲诱导出的GHz声波的时空传输过程,需要选择另一束强度较弱的飞秒激光探测脉冲(红色箭头),并测量探测激光微分反射信号随时间延迟的变化。以图2(a)为例:一方面,飞秒激光探测脉冲,传播到玻璃衬底/ MoS_2 界面上时,将发生反射,记为 R_0 。飞秒激光泵浦脉冲在 MoS_2 中诱导出的光生载流子和晶格振荡(相干声学声子),都会使 MoS_2 薄膜的介电常数实部和虚部产生微小的变化,从而使得该界面的探测激光反射功率产生一个微小的变化,记为 $R_0 + \Delta R(0, t)$,这里定义玻璃/ MoS_2 界面处的 $z = 0$ 。另一方面,GHz声波波包在传播时,会对介质施加瞬态应力,将使介质的折射率发生微小的变化,等效形成一个以声速传播的折射率突变界面。飞秒激光探测脉冲传播到该折射率突变界面上时,将发生反射,记为 $R_1(z, t)$ 。同理,在图2(b)中,生物水凝胶中诱导出的GHz声波,将反射探测脉冲,记为 $R_2(z, t)$ 。上述探测激光反射信号相干叠加后,被光电探测器测量。由于 R_1 和 R_2 都是 z 的函数,而 $R_0 + \Delta R(0, t)$ 不依赖于 z ,光场叠加后产生的干涉项相位差取决于诱导出声波的时空传输过程,声波的传输和损耗将产生一个超快阻尼振荡式时域信号,也称之为布里渊振荡。简言之,通过测量反射激光功率的微小变化,将同时测得 MoS_2 载流子能量弛豫、呼吸模振荡和GHz声波的时空传播信号。

有趣而关键的是, MoS_2 载流子能量弛豫信号通常是指指数式衰减,而 MoS_2 呼吸模振荡和GHz声波都是阻尼振荡式。因此,可以通过指数衰减函数拟合,把 MoS_2 呼吸模振荡和GHz声波布里渊振荡信号从时间上分离出来。 MoS_2 呼吸模振荡的共振频率和GHz声波布里渊振荡的共振频率,和界面上两种不同介质的本

征力学特性密切相关,在数值上通常不相等。进而,采用傅里叶变换等频谱分析手段,可对MoS₂呼吸模振荡与声波传输介质布里渊振荡实现频率分辨。通过该布里渊振荡频率与介质声速的定量关系,即可获得界面上介质的声速、杨氏模量等一系列力学参数。

基于上述理论和光学测量模型,本文开展了一系列实验研究。实验中所使用的层状MoS₂晶体购买自合肥科晶材料技术有限公司。MoS₂薄膜样品以K9光学玻璃为衬底,通过机械剥离法制备,其尺寸大多约为80 μm×100 μm。为了实现图2(b)中对GHz声波2的测量,探测激光的穿透深度需要大于MoS₂薄膜的厚度。因此,需要对制备的MoS₂样品进行了微区光学吸收谱表征。图3(a)、(e)展示了两个有代表性MoS₂薄层样品的对比测量结果(红色曲线),分别记为S1、S2。从光学显微照片的衬比度上看,这两个样品在可见光波段不透明,其厚度均大于10 nm。从微区吸收光谱上看,S1和S2在660 nm处测得的绝对吸光度分别约为82%和78%。根据文献报道^[21],MoS₂在660 nm处的光学吸收系数范围处于10⁵~10⁶ cm⁻¹,可以根据朗伯比尔定律估算出S1和S2样品中对应二硫化钼的厚度,分别约为17~170 nm和15~150 nm。对于400 nm的飞秒泵浦激光,两个样品的光学吸收率都大于90%,绝大部分的泵浦光将被吸收,保证了MoS₂晶格的高效光学激发。S1和S2对800 nm飞秒探测激光的光学吸收率分别约为60%和45%,因此S2样品将更有利于实现生物水凝胶中声波的测量(如图2(b))。

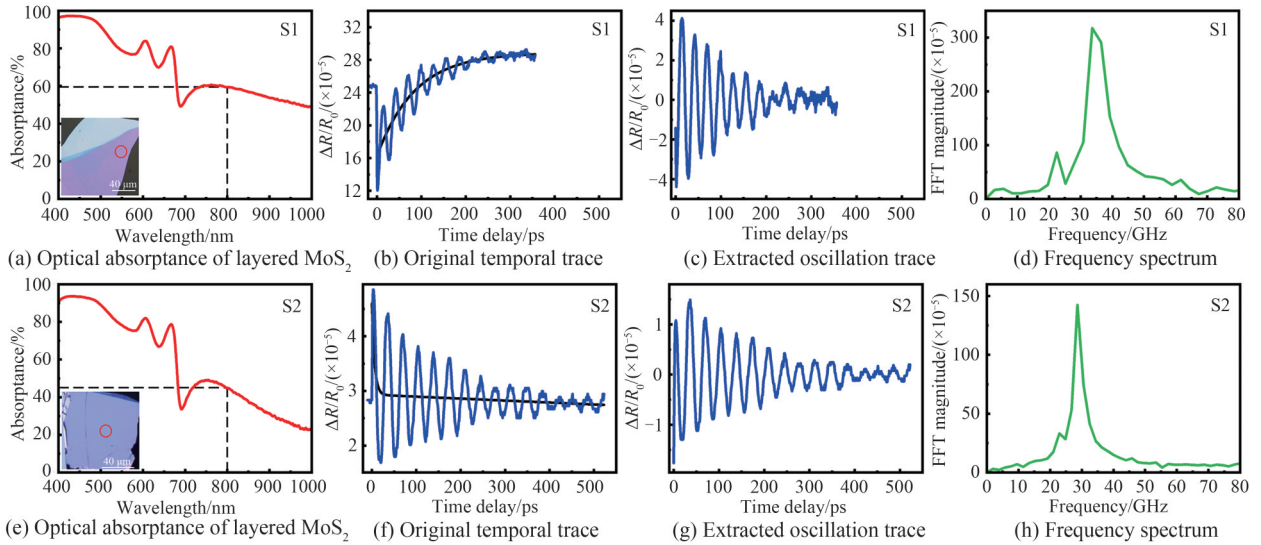


图3 层状MoS₂样品在空气中的光声换能品质评估

Fig. 3 Investigations of photoacoustic performances of layered MoS₂ samples in air

采用飞秒激光泵浦探测,对比测量了这两个样品的时间分辨光谱信号(蓝色曲线),如图3(b)、(f)。为了实现阻尼振荡信号的提取,通过双指数衰减函数拟合出了光生载流子能量弛豫信号(黑色曲线),拟合后的残差分别如图3(c)、(g)(蓝色曲线),可见S2样品的阻尼振荡信号具有更长的寿命和信噪比。进一步,通过快速傅里叶变换,得到阻尼振荡信号的频谱,如图3(d)、(h)(绿色曲线)。通过定量分析可以看出,这两个样品的频谱中均包含两个中心频率不等的共振峰,且其低频峰中心频率相等(均约为(22.5±0.1) GHz),高频峰中心频率不相等(S1和S2样品分别为(35.0±0.1) GHz和(30.0±0.1) GHz)。基于两个样品均在同样的K9光学玻璃衬底上但厚度(层数)不同的事实,可以初步判断:低频峰来源于K9光学玻璃衬底中GHz声波时空传输过程所产生的布里渊振荡,而高频峰来源于两个不同厚度MoS₂的呼吸模振荡频移效应^[8,17]。更进一步,可以采用布里渊振荡模型作为验证,当探测激光垂直入射时有^[22-23]

$$f_b = \frac{2nv_a}{\lambda_{pr}} \quad (1)$$

式中, f_b 为布里渊振荡的频率, n 为介质对飞秒探测激光的光学折射率, v_a 为介质中的声速, λ_{pr} 为飞秒探测激光的波长。因此,在已知飞秒探测激光的波长和介质的光学折射率时,通过布里渊振荡频谱的中心频率值,即可计算出介质的声速。对于K9光学玻璃,所测出的布里渊振荡频率 $f_b = (22.5 \pm 0.1)$ GHz, $\lambda_{pr} = 800$ nm

波长的光学折射率 $n = 1.5108$, 故声速为 $v_a = (5957 \pm 26)$ m/s, 与文献报道的结果符合得很好^[24]。

经过从光学吸收谱到时间分辨光谱的对比研究, 可以看出样品 S2 不仅具有更长的阻尼振荡寿命, 而且在 800 nm 波长处具有更低的光学吸收率, 有利于实现图 2(b) 中提出的生物水凝胶高频声波全光产生与探测。因而, S2 被用于生物水凝胶的界面构建和后续超快光谱测量。本实验中所使用生物水凝胶的化学组分是 10% PEGDA 水溶液, 制备流程如下: 向 860 μ L 纯水中, 加入 100 μ L 聚(乙二醇)二丙烯酸酯(PEGDA, 平均分子量为 700), 40 μ L 2-羟基-2-甲基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-1-丙酮(光引发剂 2959)的 DMSO 溶液(浓度 50%), 配置为 PEGDA 凝胶预聚液。将 2 μ L 预聚液滴加在氟化石英片上后, 盖上直径为 1 cm 的 K9 光学玻璃片, 形成一个溶液微腔。使用 365 nm 波长、1 W/cm² 光强的紫外灯照射样品 10 s, 完成水凝胶的聚合。轻柔的打开微腔, 使 PEGDA 水凝胶贴附在 S2 样品的 K9 玻璃一侧。最后, 在 50 $^{\circ}$ C 鼓风干燥箱内烘干 3 h。图 4 对比了在涂覆生物水凝胶前后相同位置(如图 3(e) 红圈所示)的时域及频域信号。覆盖生物水凝胶后, 如图 4(b) 所示, 时域振荡信号的寿命变短且信噪比降低, 同时频域呼吸模振荡峰半高宽变大, 这可能是由于 MoS₂ 呼吸模振荡能量通过界面耦合进入了生物水凝胶, 从而增加了一个能量耗散通道, 导致体系损耗增大。更为重要的是, 在图 4(d) 的频谱中, 观测到一个中心频率约为 9.8 GHz 的布里渊振荡峰(黑色箭头), 这是 MoS₂ 呼吸模振荡向生物水凝胶中辐射的 GHz 声波所造成的。对比图 4(c) 和 (d), 可以看出覆盖生物水凝胶前后, MoS₂ 呼吸模振荡峰均位于约 30.0 GHz。值得指出的是, 在图 4(d) 中, 覆盖生物水凝胶后, K9 光学玻璃中声波的低频布里渊振荡峰几乎无法分辨, 这可能是 MoS₂ 晶格呼吸模振荡的频谱展宽效应覆盖了光学玻璃的布里渊振荡信号。

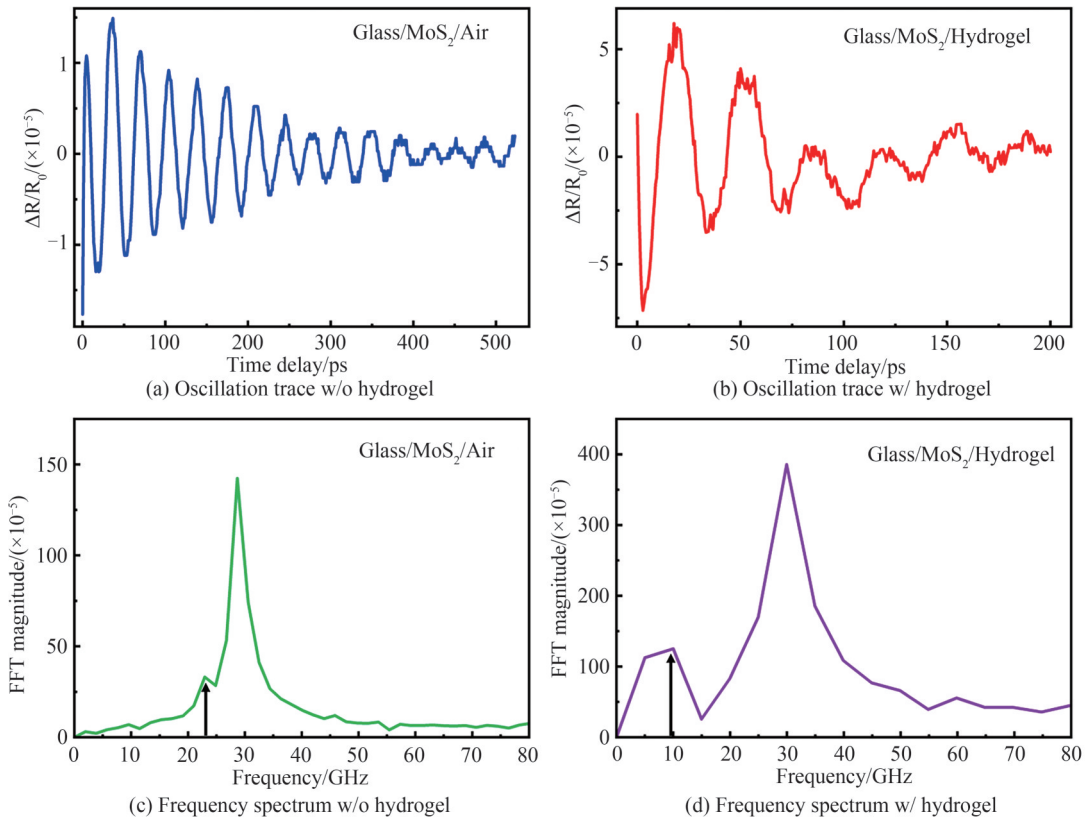


图 4 S2 样品覆盖生物水凝胶前后的超快光谱信号对比测量

Fig. 4 Comparison of time-resolved ultrafast signals measured in S2 without and with hydrogels

基于上述测量与分析, 采用式(1), 根据在生物水凝胶中测得的布里渊振荡频率 $f_b = (9.8 \pm 0.1)$ GHz, 同时 PEGDA 水凝胶的典型光学折射率取值 $n = 1.469$ ^[25], 可计算得出所测位置生物水凝胶的声速约为 $v_a = (2668 \pm 28)$ m/s。进一步, 根据声学波动方程, 介质中的声速与介质的杨氏模量及密度具有如下关系

$$v_a = \sqrt{\frac{Y}{\rho}} \quad (2)$$

式中, Y 为介质的杨氏模量, ρ 为介质的密度。进而, 可以根据测得的声速和 PEGDA 的密度 $\rho \approx 1.1 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, 计算获得其杨氏模量 $Y \approx 7.83 \text{ GPa}$ 这一重要生物力学参数。

最后, 为了探讨生物水凝胶附着后二维界面力学特性的空间依赖, 选取了五个位置进行了时间分辨测量, 如图 5(a)。类似地, 通过光生载流子拟合、阻尼振荡信号时域分离、快速傅里叶变换等时频域信号处理, 得到这五个空间位置对应的声学信号频谱, 如图 5(b)。为了提升频谱的分辨率, 快速傅里叶变换前还需要对时域阻尼振荡信号进行时域补零处理。在这些位置, 均可以观测到频率低于 10 GHz, 由生物水凝胶中高频声波时空传输导致的布里渊振荡信号。利用式(1)和(2), 并带入前文已述的实验及材料本征物理参数, 获得了 PEGDA 生物水凝胶在五个不同位置处的声速和杨氏模量参数, 结果如表 1。

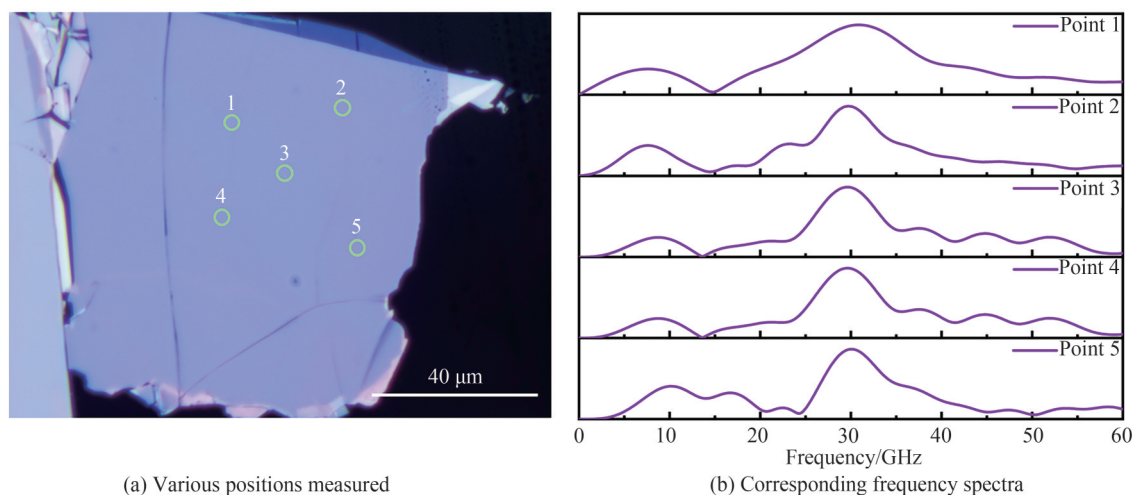


图 5 水凝胶表面杨氏模量的空间依赖性
Fig. 5 Spatial dependence of Young's modulus at hydrogel surface

表 1 生物水凝胶界面不同位置处测得的声速和杨氏模量

Table 1 Acoustic velocity and Young's modulus of hydrogels measured at various positions

Brillouin oscillation frequency of hydrogel f_b/GHz	Acoustic velocity in hydrogel $v_a/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	Young's modulus of hydrogel Y/GPa
7.7	2 097	4.84
8.1	2 206	5.35
8.6	2 342	6.03
8.8	2 396	6.31
10.1	2 750	8.32

根据表 1 中数据, 经过测量得到的生物水凝胶声速和杨氏模量展现出明显的空间依赖性。其中, 声速在从 2 097 m/s 到 2 750 m/s 的范围, 相应的杨氏模量在 4.84 ~ 8.32 GPa 之间, 平均值为 6.17 GPa。在前期的工作中, 采用纳米压痕技术, YE Y 等测量了 PEGDA 均匀膜的杨氏模量参数约为 5.5 GPa 左右^[26], 和本文中所采用非侵入、全光方法获得的结果符合得较为理想。这里需要指出的是: 一方面, 这种界面力学参数的空间不均一性, 可能源于紫外光固化过程中 PEGDA 分子链轻微溶胀所导致的残余应力空间分布。另一方面, 本实验中, 聚焦后的飞秒激光光斑大小约为 2 μm , 在这种空间分辨率下的光学激发与探测, 获得的是 PEGDA 水凝胶结构在微米尺度下的力学参数信息。同时, 考虑到 PEGDA 水凝胶的链式多孔结构, 在微米尺度范围内存在的取向随机性, 实验所测的模量等参数也可能会受到影响。基于上述分析, 如果将本文提出的测量方法进一步拓展为成像技术, 有望获取生物表界面力学耦合特性的精准时空分辨信息。

3 结论

本文通过基于二维层状半导体的生物异质界面构建,利用飞秒激光泵浦探测,实现了GHz频率声波的全光诱导与探测,经理论模型构建和定量解析,成功获取了二维表界面上PEGDA生物水凝胶的声速和杨氏模量等力学参数,时间分辨率约为100 fs。测量结果表明,二维层状半导体作为一种产生超高频声波的优良光声换能器,通过与飞秒激光超快光谱的深度协同,可对生物表界面能量耦合、物质传递等重要过程实现高时空分辨解析。进一步,通过与界面工程结合,本文所阐述的测量表界面力学参数的超快光谱技术,有望拓展到其它二维功能表界面力学诱导过程、光催化过程的解析与成像等领域。

参考文献

- [1] LEE G, LIM C T. Biomechanics approaches to studying human diseases[J]. Trends in Biotechnology, 2007, 25(3): 111-118.
- [2] KUMAR S. Stiffness does matter [J]. Nature Materials, 2014, 13(10): 918-920.
- [3] DING Y, XU G K, WANG G F. On the determination of elastic moduli of cells by AFM based indentation[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 45575.
- [4] SCHMALZL J, FENWICK A, BOEHM D, et al. The application of ultrasound elastography in the shoulder[J]. Journal of Shoulder and Elbow Surgery, 2017, 26(12): 2236-2246.
- [5] LEE J, MOON J Y, CHANG J H. A 35 MHz/105 MHz dual-element focused transducer for intravascular ultrasound tissue imaging using the third harmonic[J]. Sensors, 2018, 18(7): 14.
- [6] SUGAWARA Y, WRIGHT O B, MATSUDA O, et al. Watching ripples on crystals[J]. Physical Review Letters, 2002, 88(18): 185504.
- [7] LIN K, LAI C, PAN C, et al. Spatial manipulation of nanoacoustic waves with nanoscale spot sizes [J]. Nature Nanotechnology, 2007, 2(11): 704-708.
- [8] CHEN X, ZHANG S F, WANG L, et al. Direct observation of interlayer coherent acoustic phonon dynamics in bilayer and few-layer PtSe₂[J]. Photonics Research, 2019, 7(12): 1416-1424.
- [9] MAK K F, LEE C, HONE J, et al. Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor[J]. Physical Review Letters, 2010, 105(13): 136805.
- [10] SPLENDIANI A, SUN L Y, ZHANG Y B, et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂[J]. Nano Letters, 2010, 10(4): 1271-1275.
- [11] WANG B L, SUN Y F, DING H Y, et al. Bioelectronics-related 2D materials beyond graphene: fundamentals, properties, and applications[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(46): 2003732.
- [12] LI S, MA L, ZHOU M, et al. New opportunities for emerging 2D materials in bioelectronics and biosensors[J]. Current Opinion in Biomedical Engineering, 2020, 13: 32-41.
- [13] APPEL J H, LI D O, PODLEVSKY J D, et al. Low cytotoxicity and genotoxicity of two-dimensional MoS₂ and WS₂ [J]. ACS Biomaterials Science and Engineering, 2016, 2(3): 361-367.
- [14] CHIMENE D, ALGE D L, GAHARWAR A K, et al. Two-dimensional nanomaterials for biomedical applications: emerging trends and future prospects[J]. Advanced Materials, 2015, 27(45): 7261-7284.
- [15] ZHANG X, HAN W P, WU J B, et al. Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS₂[J]. Physical Review B, 87(11): 115413.
- [16] ZHAO Y Y, LUO X, LI H, et al. Interlayer breathing and shear modes in few-trilayer MoS₂ and WSe₂[J]. Nano Letters, 2013, 13(3): 1007-1015.
- [17] GE S, LIU X, QIAO X, et al. Coherent longitudinal acoustic phonon approaching THz frequency in multilayer molybdenum disulphide[J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 5722.
- [18] CUI Q N, CEBALLOS F, KUMAR N, et al. Transient absorption microscopy of monolayer and bulk WSe₂[J]. ACS Nano, 2014, 8(3): 2970-2976.
- [19] CUI Q N, LI Y Y, CHANG J H, et al. Temporally resolving synchronous degenerate and nondegenerate two-photon absorption in 2D semiconducting monolayers[J]. Laser Photonics Reviews, 2019, 13(2): 1800225.
- [20] SOUBELET P, REYNOSO A A, FAIRSTEIN A, et al. The lifetime of interlayer breathing modes of few-layer 2H-MoSe₂ membranes[J]. Nanoscale, 2019, 11(21): 10446-10453.
- [21] GANATRA R, ZHANG Q. Few-layer MoS₂: a promising layered semiconductor[J]. ACS Nano, 2014, 8(5): 4074-4099.
- [22] YU K, DEVKOTA T, BEANE G, et al. Brillouin oscillation from single Au nanoplate opto-acoustic transducers[J]. ACS Nano, 2017, 11(8): 8064-8071.
- [23] VIALLA F, FATTI N D. Time-domain investigations of coherent phonons in van der Waals thin films [J].

- Nanomaterials, 2020, 10(12): 2543.
- [24] HU Z, CUI H, AN Z, et al. Measurements of backward wave propagation using the dynamic photoelastic technique[C]. 2016 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS), 2016: 1-4.
- [25] TORRES-MAPA M L, SINGH M, SIMON O, et al. Fabrication of a monolithic lab-on-a-chip platform with integrated hydrogel waveguides for chemical sensing[J]. Sensors, 2019, 19(19): 15.
- [26] YE Y, MAO Y. Vapor-based synthesis and micropatterning of Janus thin films with distinct surface wettability and mechanical robustness[J]. RSC Advances, 2017, 7(40): 24569-24575.

All-optically Measuring Mechanical Parameters of Bio-surface/interface with Femtosecond Laser Spectroscopy (Invited)

ZHANG He, XU Wenxiong, LI Qiwei, XIA Chuansheng, WANG Xiaoxuan, DING Haibo,
XU Chunxiang, CUI Qiannan

(State Key Laboratory of Bioelectronics, School of Biological Science and Medical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: The mechanical properties and parameters of bio-surface/interface are very important in fundamental researches and applications, such as constructing organ-on-a-chip in order to realize vitro culture of human cells and tissues. To acquire mechanical parameters of bio-surface/interface for real human cells, Atomic Force Microscopy (AFM) is usually employed. The young's modulus of human cells' surface/interface can be obtained by measuring the stress and strain of human cells induced by AFM tip. Obviously, this conventional method is invasive, which might not only cause damage of bio-surface/interface such as cell membrane, but also accompany a low speed for sensing and imaging applications. Besides, ultrasound elastography imaging has been developed to obtain three-dimensional distribution of mechanical parameters for bio-tissues. Unfortunately, the MHz ultrasound waves emitted by conventional ultrasound transducer limit its spatial resolution to micrometer. Hence, developing an accurate, in-situ, noninvasive and quantitative measuring method with high spatiotemporal resolutions to evaluate the mechanical performances has been highly desired. In recent years, layered Two-dimensional (2D) semiconductors, such as Transition Metal Dichalcogenides (TMDs) have presented extraordinary fundamental physical properties as well as good biocompatibility. Van der Waals bondings facilitate their facile integrations with other materials, including bio-materials, to form hetero-interfaces. Most importantly, previous studies have shown that GHz Coherent Acoustic Phonon (CAP) oscillations can be generated under femtosecond laser excitations. Although TMDs show great potential as novel optoacoustic transducers, the effective generation of CAP pulse and experimental measurements of mechanical parameters of bio-surface/interface still need further investigations.

In this paper, employing layered 2D semiconductors as GHz optoacoustic transducer, we report a new all-optical technique to noninvasively, accurately, and swiftly measure mechanical parameters of bio-surface/interface based on femtosecond laser pump-probe. To demonstrate our technique, 2D optoacoustic transducer/bio-material hetero-interface formed by integrating multilayer MoS₂ samples with PEGDA hydrogels are comprehensively investigated. Initially, through deformation potential mechanism, one femosecond pump pulse absorbed by multilayer MoS₂ can induce GHz CAP oscillations, which is usually called interlayer breathing mode. Then, MoS₂ lattice will periodically strike the surface of the PEGDA hydrogel and a CAP pulse can be emitted into PEGDA hydrogels by interfacial coupling of mechanical energy. Emitted CAP pulse will propagate in PEGDA at the speed of acoustic velocity. Since light speed is about five order of magnitude larger than acoustic velocity, to track the spatiotemporal propagations of emitted CAP pulse, another femtosecond probe pulse is employed. As the propagation of the emitted CAP pulse can induce a strain of PEDGA hydrogel, optical refractive index of PEGDA hydrogel will be changed so that by monitoring the differential reflection of probe laser as function of time delay with respect to the pump pulse, one can record the spatiotemporal propagation of emitted CAP pulse. As a result, the differential reflection signal of the probe laser contains exponential decay component originating from photocarrier relaxation of MoS₂ and the damped oscillation components originating from CAP oscillation of

MoS₂ lattice as well as CAP pulse propagation in PEGDA hydrogel. To decouple the signal of CAP pulse propagation in PEGDA hydrogel, a curve fitting procedure is performed. At last, from frequency spectra obtained by fast Fourier transformations of the fitted time-resolved damped oscillation components, two different resonant frequency peaks are obtained. The higher resonant peak centered around 30.0 GHz is corresponding to CAP oscillations of MoS₂ lattice, while the lower resonant peak below 10.0 GHz is caused by spatiotemporal propagation of the emitted CAP pulse in PEGDA hydrogel. Based on the model of Brillouin oscillation for CAP, mechanical parameters, such as acoustic velocity and Young's modulus of PEGDA hydrogel, are calculated. Last but not the least, we investigate five different positions of MoS₂/PEGDA hydrogel interface. The spatial dependence of the mechanical properties of PEGDA hydrogel is discussed. In brief, physical principles, theoretical models, experimental systems, data analysis and calculation methods of the reported all-optical technique have been clearly demonstrated. Our results set a solid foundation for understanding CAP dynamics of hetero-interface, developing novel optoacoustic transducers for bio-surface/interface and realizing interfacial imaging of mechanical parameters with ultrahigh spatiotemporal resolutions.

Key words: Femtosecond laser; Bio-surface/interface; Ultrafast spectroscopy; Coherent acoustic phonon; Acoustic velocity

OCIS Codes: 320.7150; 280.3375; 160.6000; 160.1435