

文章编号: 1005-5630(2022)01-0035-07

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2022.01.006

ReS₂ 薄膜的超快载流子动力学和 太赫兹发射研究

吴鑫程, 刘 凡, 金钻明, 游冠军

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 基于超快时间分辨光谱实验手段, 研究了化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)生长的 ReS₂ 薄膜的超快载流子动力学和太赫兹发射。分别利用光泵浦探测和光泵浦太赫兹发射两套系统对 ReS₂ 薄膜进行了测试, 结果表明: ReS₂ 薄膜具有超快的载流子热化过程和亚纳秒量级的复合过程; 在飞秒激光泵浦下能够产生频谱宽度为 2.5 THz 的太赫兹辐射。通过分析太赫兹辐射随泵浦光入射角改变而出现极性相反的现象, 得出 ReS₂ 薄膜产生太赫兹辐射的主要机制为表面场效应。研究结果不仅有助于理解 ReS₂ 薄膜对超快激光脉冲的瞬态响应, 而且为太赫兹光子器件(如太赫兹发射器等)的研究设计提供了重要参考。

关键词: 二硫化铼; 载流子动力学; 太赫兹辐射; 表面场效应

中图分类号: O 433 **文献标志码:** A

Ultrafast carrier dynamics and terahertz emission in ReS₂ thin films

WU Xincheng, LIU Fan, JIN Zuanming, YOU Guanjun

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for
Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In this paper, the ultrafast optical response of chemical vapor deposition(CVD) grown ReS₂ thin films is investigated by means of ultrafast time-resolved spectroscopy. The optical pump probe study shows that the ReS₂ thin films have ultrafast carrier thermalization processes and sub-nanosecond scale compounding processes. Optical pumping terahertz emission tests show that the ReS₂ films are capable of producing terahertz radiation with a spectral width of 2.5 THz under femtosecond laser pumping. The polarity of the terahertz radiation is reversed with the change of the pump light incidence angle. The analysis shows that the main physical mechanism of terahertz emission from femtosecond-pumped ReS₂ films is the surface field effect. The microscopic mechanism elucidated in this study has important reference value for the application of ReS₂ thin films in ultrafast and terahertz optoelectronic devices.

收稿日期: 2021-03-22

作者简介: 吴鑫程(1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向为太赫兹超快光谱技术。

E-mail: wuxincheng_wxc@126.com

通信作者: 游冠军(1979—), 男, 副教授, 研究方向为近场光学显微技术与超快光谱技术。

E-mail: youguanjun@126.com

Keywords: rhenium disulfide; carrier dynamics; terahertz radiation; surface field effect

引 言

近年来,以石墨烯为代表的二维层状材料由于具有独特的物理性质,如室温量子霍尔效应^[1]、强激子效应^[2]、拓扑有序^[3]等而引起人们的广泛关注。其中二维过渡金属硫族化合物(transition metal dichalcogenides, TMD) MX_2 ($M=Mo, W, Re; X=S, Se, Te$),更是拥有丰富的光电性质,如偏振依赖的光学吸收^[4]、较大的激子结合能^[5]、能谷依赖的光致发光^[6]、增强的非线性光学效应^[7]以及可调的带隙^[8]。这些优异的性能使得 TMDs 在场效应晶体管^[9]、集成电路^[10]、发光二极管^[11]和光电探测器^[12]中有很好的应用前景。研究发现, TMDs 中的载流子动力学过程发生在亚皮秒至纳秒时间尺度^[13],这表明 TMDs 在太赫兹 (THz) 频率的高速光电器件中有潜在的应用前景。

当超快激光脉冲与半导体相互作用时,可以通过线性光学过程^[14]或者非线性光学过程^[15]来产生太赫兹脉冲辐射。石墨烯在飞秒激光脉冲激发下可以产生太赫兹辐射^[16],但由于禁带宽度为零,限制了其在光电器件中的应用,而二维 TMD 很好地弥补了这一缺陷。目前为止,已有文献报道 MoS_2 、 WS_2 、 WSe_2 晶体能够通过飞秒激光脉冲激发产生太赫兹辐射^[17-19],相应的物理机制通常包括光整流效应和表面场效应。 ReS_2 也是一种典型的 TMD,因具有稳定的畸变 1T 三斜结构,导致其单晶具有面内各向异性的光学和电学性质^[20],这与 2H 结构的 TMD(如 MoS_2 和 WS_2)有明显差异。由于较弱的层间耦合力, ReS_2 单层和块体表现出相似的电子能带结构和物理性质,均为间接带隙半导体,带隙范围在 1.35~1.50 eV 之间^[21]。由于这些特性, ReS_2 可被应用于隧道场效应晶体管^[22]和偏振相关的光电探测器^[23]等。对于上述的器件应用,超快的响应时间(纳秒至亚皮秒)和超高的工作频率(吉赫兹到太赫兹)是重要的发展方向。因此,研究 ReS_2 与超快激光脉冲相互作用时的瞬态响应,对理解器件工作的微观机理和提升器件性能具有

重要的意义。

本文采用超快时间分辨光谱实验手段,研究了化学气相沉积法(CVD)制备的 ReS_2 薄膜的超快载流子动力学和太赫兹发射。在超快光泵浦光探测(OPOP)实验中,发现其拥有皮秒量级的超快响应时间。通过光泵浦太赫兹发射(OPTE)实验,检测到 ReS_2 薄膜在波长为 800 nm 的飞秒激光泵浦下产生的太赫兹脉冲辐射,分析太赫兹脉冲的极性和强度与泵浦光入射角之间的依赖关系,获得了 ReS_2 薄膜产生太赫兹辐射的主要物理机制。

1 样品表征与实验装置

ReS_2 具有三斜对称的扭曲 1T 结构,如图 1 所示。图 1(a)和(b)分别表示了 ReS_2 的晶格结构的俯视图和侧视图。本文研究的 ReS_2 薄膜样品由深圳六碳科技公司提供,通过 CVD 方法生长在蓝宝石基底上,薄膜层数约为 7~8 层。 ReS_2 晶体具有较低的对称性,所以与其他 2H 结构的 TMD 相比, ReS_2 具有复杂的拉曼光谱^[24]。样品在 633 nm 激光激发下的拉曼光谱如图 1(c)所示,2 种面内振动模式 E_{2g} 对应的拉曼峰分别位于 150.0 cm^{-1} 和 162.6 cm^{-1} ,2 种面外振动模式 A_{1g} 的拉曼峰分别位于 212.0 cm^{-1} 和 235.0 cm^{-1} 。图 1(d)为光学显微镜观测到的 ReS_2 薄膜表面形貌,可以看出 ReS_2 薄膜在微米量级尺度上的微结构具有良好的均匀性,表面较为平整。

光泵浦太赫兹发射实验装置如图 2 所示。激光器输出的超快飞秒激光(中心波长 800 nm,脉冲宽度 120 fs,重复频率为 1 kHz)被分束镜(透反比 9:1)分成泵浦光和探测光两部分。泵浦光通过透镜聚焦在 ReS_2 样品上,聚焦光斑直径为 4 mm,样品产生的太赫兹波经过两个抛物面镜与探测光一起到达探测晶体 ZnTe(厚度为 2 mm,晶向 $\langle 110 \rangle$)。太赫兹波通过线性电光效应使 ZnTe 晶体的折射率发生变化,进而改变探测光的偏振状态,然后利用平衡差分探测器测量探测光的偏振分量变化。探测器输出的信号与太赫兹

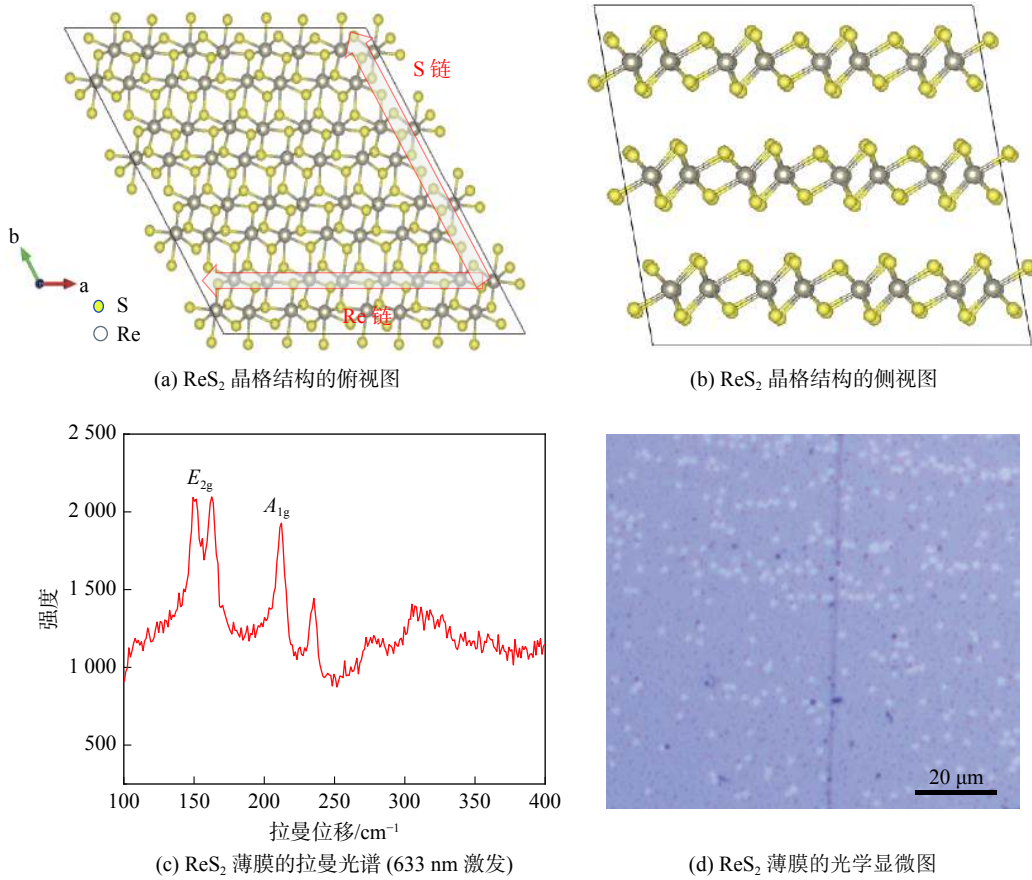


图 1 ReS₂ 的晶格结构及薄膜的光学显微和拉曼表征

Fig. 1 Schematic illustration of the crystal structure, optical microscopy and Raman spectrum of ReS₂ film

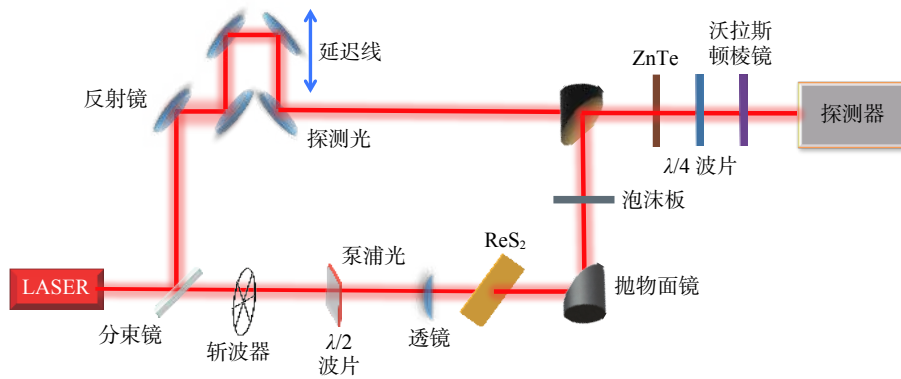


图 2 光泵浦太赫兹发射 (OPTE) 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic of optical pump-THz emission (OPTE) experimental setup

波的瞬时电场振幅成正比, 因此利用这种自由空间电光取样方法, 通过逐步改变太赫兹脉冲和探测光脉冲之间的时间延迟, 记录太赫兹脉冲的时域波形。光路中的泡沫板用于阻挡和过滤泵浦光进入探测系统, 而太赫兹脉冲不会被其吸收。图 3 为光泵浦光探测的实验装置示意图, 泵浦和

探测光通过透镜聚焦后, 其光斑半径大小分别为 0.25 mm 和 0.15 mm。实验测量的瞬态透射率变化为 $\Delta T/T_0$ ($\Delta T = T - T_0$, T 和 T_0 分别是有泵浦光和无泵浦光时对应的探测光的透射率), 表示由泵浦光激发引起的探测光透射率的相对变化。

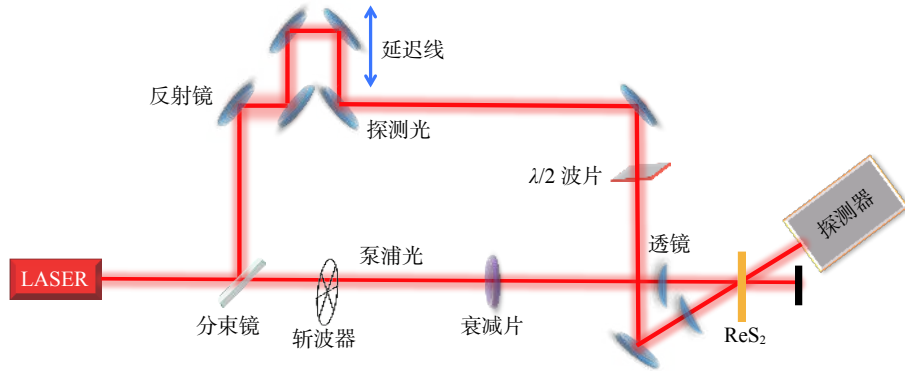


图 3 光泵浦光探测(OPOP)实验装置示意图

Fig. 3 Schematic of optical pump-optical probe (OPOP) experimental setup

2 结果与讨论

利用 OPOP 实验装置测试了 ReS_2 薄膜对 800 nm 飞秒激光脉冲的瞬态光学响应, 在泵浦光不同激发强度(分别为 0.22、0.61 和 0.88 mJ/cm^2)下的测试结果如图 4(a)所示。在飞秒脉冲激发下, ReS_2 薄膜呈现超快的光学响应, 其瞬态透过率变化表现为光致吸收, 即探测光的透过率减小。当增大激发强度时, 瞬态吸收信号峰值与泵浦光能量密度成正比关系, 如图 4(b)所示。由于泵浦光子的能量(约为 1.55 eV)大于 ReS_2 的带隙, 薄膜中光激发的载流子浓度随激发强度的提升也呈线性增加, 因此 800 nm 光激发产生的光致瞬态吸收可归因于载流子对探测光的吸收。图 4(a)中瞬态吸收信号的弛豫过程包含一个快过程和一个慢过程, 可以用一个双指数衰减函数进行拟合, 即

$$\Delta T/T = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + B \quad (1)$$

式中: A_1 、 A_2 分别为快过程和慢过程信号的振幅大小; τ_1 、 τ_2 分别为快过程和慢过程的时间常数(或称为寿命); B 为常数。

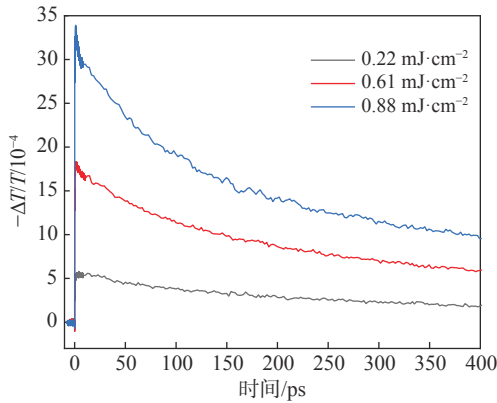
利用式(1)拟合得到的 2 个时间常数 τ_1 和 τ_2 , 其随泵浦功率的变化关系如图 4(c)所示。随着泵浦能量密度的增加, 快过程弛豫时间常数 τ_1 从 125 ps 减小至 61 ps, 慢过程弛豫时间常数 τ_2 从 780 ps 减小至 531 ps。对于 TMD 材料, 超快光激发可使其价带电子跃迁到导带而形成初始的非热化载流子, 随后载流子之间的散射和载流子

—晶格散射导致载流子的热化, 一般在 1 ps 内完成, 这个过程对应于图 4(a)中光致吸收信号的超快上升沿。由于 CVD 生长的薄膜一般含有较多的缺陷结构(例如硫空位), 大量的载流子在热化的同时(以及热化后)将被缺陷能级捕获, 这是 CVD 薄膜中载流子迁移率较低的一个原因。对于不同类型的缺陷, 其捕获的载流子呈现从皮秒到微秒量级的寿命。对于 ReS_2 薄膜, 其光致吸收信号的较快弛豫对应于在浅缺陷能级的载流子的复合过程, 而慢过程反映了被深缺陷能级捕获的载流子的复合过程。随泵浦光能量密度增大而加快的弛豫过程, 可归因于在较高载流子浓度时通过缺陷辅助的俄歇复合过程。

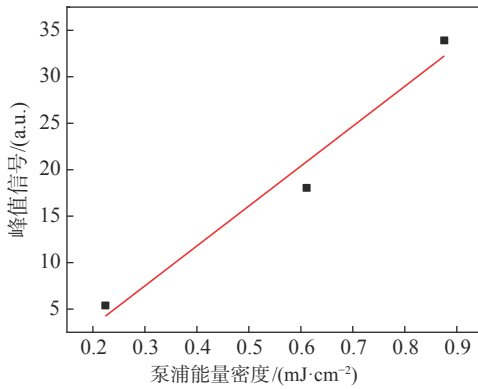
ReS_2 薄膜具有皮秒量级的超快光响应, 说明其有望应用于高达太赫兹频率的高速光电器件。进一步, 我们采用 OPTTE 技术研究了 ReS_2 薄膜的太赫兹发射特性。当泵浦光垂直入射样品表面时, 未能探测到 ReS_2 薄膜产生太赫兹辐射, 然而当泵浦光以一定角度斜入射到样品表面时, 发现 ReS_2 薄膜能够激发产生太赫兹波。图 5(a)为通过飞秒激光泵浦产生太赫兹脉冲的示意图, 图 5(b)为 ReS_2 薄膜辐射的太赫兹脉冲的时域波形。在飞秒激光脉冲的泵浦下, 薄膜非线性极化的瞬态变化以及光生瞬态电流都可产生太赫兹辐射, 可以用公式描述为

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

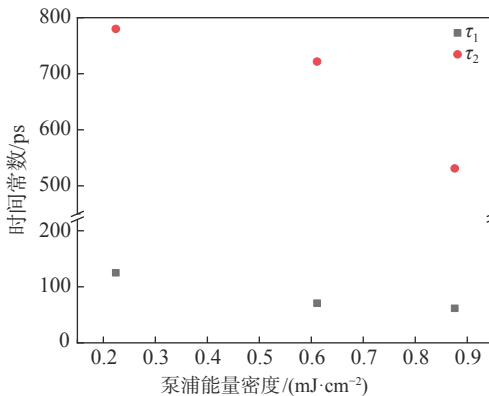
式中: P 为非线性极化^[16]; J 为光生电流密度。 P 主要体现了基于二阶非线性响应的光整流效应, 一般只发生在非中心对称的材料中^[25]。此



(a) 不同泵浦能量密度下关于延迟时间 $\Delta T/T$ 的信号



(b) 峰值信号大小与泵浦能量密度的依赖关系

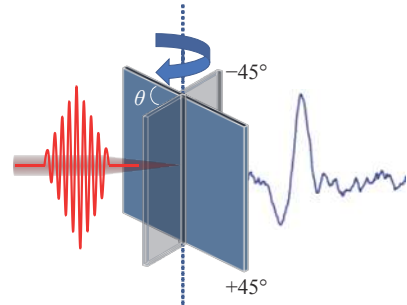


(c) 拟合的 2 个时间常数与泵浦能量密度的关系

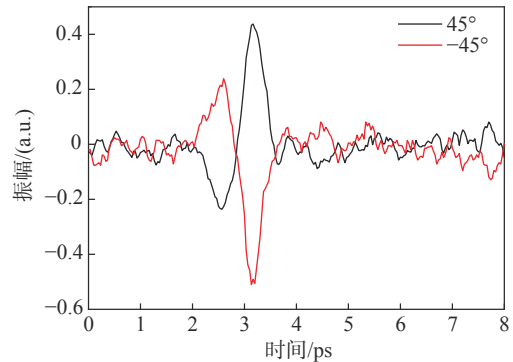
图 4 光泵浦光探测实验结果

Fig. 4 Experimental results of optical pump-optical probe

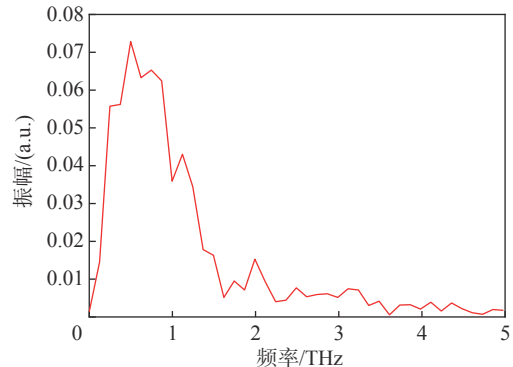
外, 对于具有空间反演对称结构的材料, 表面或界面的存在会打破它的反演对称性, 因此存在表面或界面光整流效应。例如, 此前报道的 MoS₂ 晶体产生太赫兹辐射, 其主要机理就是在其表面的共振光整流效应^[18]。J 主要体现了由光生载流子在内电场或外电场作用下加速形成的瞬态电流, 从而辐射太赫兹脉冲, 例如表面场效应^[19]和光致丹倍效应^[26]。



(a) 飞秒激光泵浦产生太赫兹辐射的示意图



(b) 入射角为 45° 和 -45° 时的 THz 脉冲时域波形



(c) 45° 入射角度下太赫兹辐射的频谱图

图 5 太赫兹发射 (OPTE) 系统的实验结果

Fig. 5 Experimental results of terahertz emission (OPTE) system

对于 ReS₂ 薄膜, 可以通过比较其与 InAs 晶体中电子和空穴迁移率的大小来判断其在太赫兹发射机制中是否存在光致丹倍效应。InAs 晶体是一种典型的基于光致丹倍效应产生太赫兹辐射的窄带隙半导体, 其电子迁移率约为 $30\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 空穴迁移率约为 $240\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[27]。ReS₂ 的电子迁移率约为 $339\sim 800\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 空穴迁移率约为 $31\sim 240\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[28]。ReS₂ 的电子和空穴迁移率之差远小于 InAs, 这说明 ReS₂ 中光激发的电子和空穴无法有效分离, 因此形成光致丹倍电场的可能性较小。

为了进一步探究 ReS_2 薄膜产生太赫兹辐射的物理机制, 利用光泵浦太赫兹发射 (OPTE) 系统测试了太赫兹辐射强度与泵浦光入射角度的关系。如图 5(a) 所示, 通过绕样品的中心轴 (图中虚线) 旋转来改变泵浦光的入射角度 θ , 此时泵浦光偏振角度以及样品的方位角始终保持一致。通过实验发现, 当入射角分别为 45° 和 -45° 时, 产生的太赫兹辐射信号极性相反, 如图 5(b) 所示, 这与基于表面场效应产生太赫兹辐射的特性相符^[19]。对于 CVD 生长的 ReS_2 薄膜, 由于样品表面往往存在氧化膜或者生长不连续等情况, 这导致表面晶格周期排列终止, 悬浮表面键中的未配对电子相互作用形成表面态。为了保持薄膜表面内外费米能级的平衡, 表面能带发生弯曲, 并形成垂直于表面的耗尽层, 导致电子和空穴加速运动形成瞬态电流并辐射太赫兹信号。光生载流子的移动方向会随着泵浦光入射角的变化而改变, 因此当泵浦光入射角相反时, 瞬态电流方向也相反, 从而导致相反的太赫兹辐射极性。综上所述, ReS_2 薄膜产生太赫兹辐射的主导机制可归因为表面场效应。对样品产生的太赫兹波时域信号进行傅里叶变换得到辐射频谱图, 如图 5(c) 所示, 中心频率和频谱的带宽分别为 0.53 THz 和 2.50 THz。由此表明, ReS_2 薄膜可用于制备基于表面场效应的新型太赫兹发射器中。

3 结 论

本文利用光泵浦光探测技术研究了 CVD 生长的 ReS_2 薄膜的超快载流子动力学过程, 皮秒量级的超快响应时间说明其具有应用于太赫兹频率高速光电器件的前景。进一步的研究可发现, ReS_2 薄膜在飞秒脉冲激发下可产生谱宽为 2.50 THz 的太赫兹脉冲辐射。基于对测量结果的分析, ReS_2 薄膜产生太赫兹辐射的主要机理可归因为薄膜表面场对光生载流子的加速。本文的研究结果对 ReS_2 薄膜在超快和太赫兹光电子器件方面的应用提供了参考。

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, JIANG Z, ZHANG Y, et al. Room-temperature quantum hall effect in graphene[J]. *Science*, 2007, 315(5817): 1379.
- [2] CHERNIKOV A, BERKELBACH T C, HILL H M, et al. Exciton binding energy and nonhydrogenic Rydberg series in monolayer WS_2 [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(7): 076802.
- [3] CHEN Y L, ANALYTIS J G, CHU J H, et al. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 [J]. *Science*, 2009, 325(5937): 178 – 181.
- [4] TAN Y, HE R Y, CHENG C, et al. Polarization-dependent optical absorption of MoS_2 for refractive index sensing[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 7523.
- [5] YE Y, YE Z L, GHARGHI M, et al. Exciton-dominant electroluminescence from a diode of monolayer MoS_2 [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(19): 193508.
- [6] CAO T, WANG G, HAN W P, et al. Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulfide[J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 887.
- [7] 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.
- [8] SPLENDIANI A, SUN L, ZHANG Y B, et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS_2 [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(4): 1271 – 1275.
- [9] RADISAVLJEVIC B, KIS A. Mobility engineering and a metal-insulator transition in monolayer MoS_2 [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(9): 815 – 820.
- [10] WANG H, YU L L, LEE Y H, et al. Integrated circuits based on bilayer MoS_2 transistors[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 4674 – 4680.
- [11] ZHANG Y J, OKA T, SUZUKI R, et al. Electrically switchable chiral light-emitting transistor[J]. *Science*, 2014, 344(6185): 725 – 728.
- [12] BAUGHER B W H, CHURCHILL H O H, YANG Y Y, et al. Optoelectronic devices based on electrically tunable p-n diodes in a monolayer dichalcogenide[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(4): 262 – 267.
- [13] KUMAR N, HE J Q, HE D W, et al. Charge carrier dynamics in bulk MoS_2 crystal studied by transient absorption microscopy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(13): 133702.
- [14] ZHU L, HUANG Y, YAO Z, et al. Enhanced polarization-sensitive terahertz emission from vertically grown graphene by a dynamical photon drag effect[J]. *Nano-*

- scale, 2017, 9(29): 10301 – 10311.
- [15] APOSTOLOPOULOS V, BARNES M E. THz emitters based on the photo-Dember effect[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014, 47(37): 374002.
- [16] BAHK Y M, RAMAKRISHNAN G, CHOI J, et al. Plasmon enhanced terahertz emission from single layer graphene[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(9): 9089 – 9096.
- [17] HUANG Y Y, ZHU L P, ZHAO Q Y, 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.
- [18] ZHANG L H, HUANG Y Y, ZHAO Q Y, et al. Terahertz surface emission of *d*-band electrons from a layered tungsten disulfide crystal by the surface field[J]. *Physical Review B*, 2017, 96(15): 155202.
- [19] SI K Y, HUANG Y Y, ZHAO Q Y, et al. Terahertz surface emission from layered semiconductor WSe₂[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 448: 416 – 423.
- [20] TONGAY S, SAHIN H, KO C, et al. Monolayer behaviour in bulk ReS₂ due to electronic and vibrational decoupling[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3252.
- [21] ASLAN O B, CHENET D A, VAN DER ZANDE A M, et al. Linearly polarized excitons in single- and few-layer ReS₂ crystals[J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(1): 96 – 101.
- [22] ZHANG E Z, JIN Y B, YUAN X, et al. ReS₂-based field-effect transistors and photodetectors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(26): 4076 – 4082.
- [23] GHATAK S, PAL A N, GHOSH A. Nature of electronic states in atomically thin MoS₂ field-effect transistors[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(10): 7707 – 7712.
- [24] MCCREARY A, SIMPSON J R, WANG Y X, et al. Intricate resonant Raman response in anisotropic ReS₂[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(10): 5897 – 5907.
- [25] REID M, CRAVETCHI I V, FEDOSEJEVS R. Terahertz radiation and second-harmonic generation from InAs: bulk versus surface electric-field-induced contributions[J]. *Physical Review B*, 2005, 72(3): 035201.
- [26] BARNES M E, BERRY S A, GOW P, et al. Investigation of the role of the lateral photo-Dember effect in the generation of terahertz radiation using a metallic mask on a semiconductor[J]. *Optics Express*, 2013, 21(14): 16263 – 16272.
- [27] GU P, TANI M, KONO S, et al. Study of terahertz radiation from InAs and InSb[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(9): 5533 – 5537.
- [28] YU S, ZHU H, ESHUN K, et al. Strain-engineering the anisotropic electrical conductance in ReS₂ monolayer[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(19): 191901.

(编辑: 刘铁英)