

• 综 述 •

## 二维材料的超快光谱技术研究

李 汉, 程湘爱

(国防科技大学, 长沙 410073)

**摘 要:** 激光与二维材料相互作用的超快机制是近年来国际上一大研究热点。介绍了常见的用于激光与二维材料相互作用的三种超快光谱技术, 即瞬态吸收谱、超快红外吸收谱以及时间分辨荧光光谱。阐述了这三种瞬态光谱技术各自的原理、结构和特点。最后对超快光谱技术的未来发展趋势进行了展望。

**关键词:** 低维材料; 瞬态吸收谱; 超快红外吸收谱; 时间分辨荧光光谱

中图分类号: O433.5

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255(2017)-06-0015-05

## Ultrafast Spectroscopy for Two-dimensional Materials

LI Han, CHENG Xiang-ai

(National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** Interaction between laser and two-dimensional materials is an international hot topic in recent years. Three common ultrafast spectroscopies, such as transient absorption, ultrafast infrared absorption and time-resolved photoluminescence spectroscopies are introduced. Principles, compositions and characteristics of these three transient spectroscopies are described respectively. The development of ultrafast spectroscopies is forecasted.

**Key words:** two-dimensional material; transient absorption spectroscopy; ultrafast infrared absorption spectroscopy; time-resolved photoluminescence spectroscopy

单层石墨烯材料因其拥有优异的力、电、热和磁性能而得到广泛关注, 被认为是下一代革命性的材料<sup>[1]</sup>。遗憾的是, 人们研究发现单层石墨烯材料属于天然的零带隙结构, 作为光电材料应用时的“开关比”太低<sup>[2]</sup>。如何通过化学或物理等方法打开单层石墨烯的带隙后仍能保持其原有的优良特性, 至今仍是一个世界性的难题。随着理论和实验研究的深入, 不久人们发现其他二维材料如单层过渡金属硫族化合物等, 在具备类似单层石墨烯优异电学性质以及微观分子排列结构的同时, 还具有本征的直接带隙结构, 更有利与电学调控<sup>[3-4]</sup>。因此二维材料也被称作“类石墨烯材料”, 人们视其为可替代单层石墨烯的潜在对象之一, 并进行了大量实验与理论研究。由于二维状态下导致的 Coulomb 屏蔽作用

减弱, 激光辐照时二维材料中的光生产物以紧密束缚的电子-空穴对即激子的形式为主, 其余部分为少量非紧束缚的电子-空穴对<sup>[5]</sup>。实验研究表明, 部分二维材料如单层 TMDCs 材料, 其量子效率已经超过传统的砷化镓、磷化铟和硅等半导体材料<sup>[6]</sup>, 目前已有文献报道了基于二维材料体系的光电探测器件<sup>[7]</sup>、微纳激光器<sup>[8]</sup>以及微纳逻辑器件<sup>[9]</sup>。由于二维材料异质结的厚度仅有纳米尺寸, 传统理论显然已经无法解释这种超快时间尺度下的载流子动力学行为。例如, 对于界面宽度在纳米量级的低维材料异质结, 传统异质结理论中“耗尽层”的概念已经不存在, 载流子在界面两侧的传输和转移由飞秒时间尺度的“量子隧穿效应”主导。对于二维材料及其异质结中的载流子产生、分离到复合等一系列超快过

程,并揭示其中潜在的物理机制,常规探测手段面临着巨大的困难。

瞬态光谱技术目前是研究二维材料体系最为广泛的方法之一。其分类方法较多:依据测量参数的不同,可分为瞬态吸收谱技术、超快红外吸收谱、时间分辨拉曼光谱技术、时间分辨荧光光谱技术等;依据时间分辨率的主导机制不同,可分为脉宽宽度分辨极限与探测器响应的两种瞬态光谱技术。下面从二维材料的吸收与发射角度出发,分别对瞬态吸收谱技术、超快红外吸收谱技术以及瞬态荧光光谱技术进行介绍。

## 1 吸收机制的瞬态光谱技术

### 1.1 瞬态吸收谱技术

#### 1.1.1 透射式瞬态吸收谱技术原理

透射式瞬态吸收谱适用于对探测光透过率较高的材料及衬底(如蓝宝石等),其原理如图1所示。

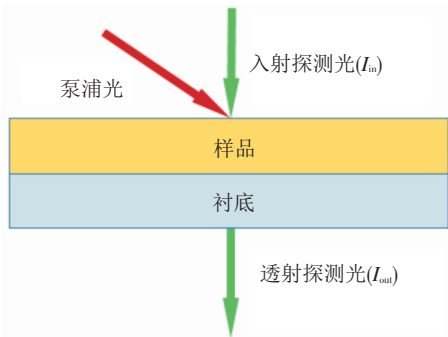


图1 透射式瞬态吸收谱探测系统示意图

将泵浦光与探测光( $I_{in}$ )聚焦到样品表面同一区域,经由样品与衬底后,收集探测光透射光谱( $I_{out}$ )。

泵浦光作用前后,探测光的透射率相对变化为

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{T - T_0}{T_0} \quad (1)$$

由 Beer-Lambert 定律  $I_{out} = I_{in} e^{-\alpha L}$ 。其中,  $\alpha$  为材料对探测光吸收系数。可以得到下式

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{e^{-\alpha(N)L} - e^{-\alpha_0 L}}{e^{-\alpha_0 L}} = e^{\Delta\alpha L} - 1 \quad (2)$$

其中,  $\alpha(N)$  在泵浦光的作用下,材料中光生载流子密度为  $N$  时材料的吸收系数;  $\alpha_0$  为无泵浦光作用下材料的吸收系数。在较小的泵浦功率下,吸收率

的变化  $\Delta\alpha \leq 1/L$ , 材料线性吸收段下有

$$\frac{\Delta T}{T_0} \approx \alpha_0 L \frac{N}{N_s} \quad (3)$$

即在泵浦光作用前后,样品对探测光的透射率相对变化正比于载流子数目变化  $N/N_s$ ,  $N_s$  为载流子饱和吸收密度。

#### 1.1.2 反射式瞬态吸收谱技术原理

反射式瞬态吸收谱适用于对探测光透射率较低的材料及衬底(如硅等),以单层  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  样品为例,反射式泵浦探测系统测量原理如图2所示。

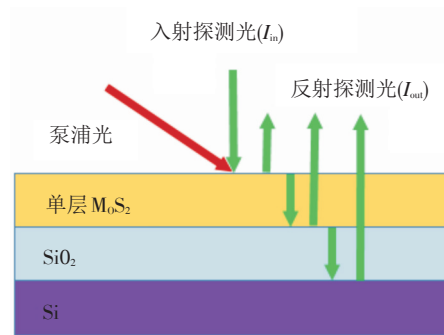


图2 透射式瞬态吸收谱探测系统示意图

低维材料一般通过旋涂蒸干、直接生长或者机械剥离等方式附着在衬底上。探测光在空气、材料以及衬底间发生多次反射,所以反射式瞬态吸收谱中探测的反射信号较为复杂。在此仅讨论探测光垂直入射时的瞬态反射谱,其结论适用于探测光斜入射条件。如图2所示,反射光由空气与单层  $\text{MoS}_2$ 、单层  $\text{MoS}_2$  与  $\text{SiO}_2$  以及  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Si}$  共三个界面的反射分量组成,垂直入射情况下探测光的总反射率为<sup>[10]</sup>

$$R(\tilde{n}_i) = \left[ \frac{r_1 e^{i(\phi_1 + \phi_2)} + r_2 e^{-i(\phi_1 - \phi_2)} + r_3 e^{-i(\phi_1 + \phi_2)} + r_1 r_2 r_3 e^{i(\phi_1 - \phi_2)}}{e^{i(\phi_1 + \phi_2)} + r_1 r_2 e^{-i(\phi_1 - \phi_2)} + r_1 r_3 e^{-i(\phi_1 + \phi_2)} + r_2 r_3 e^{i(\phi_1 - \phi_2)}} \right]^2 \quad (4)$$

式中,  $r_i = (\tilde{n}_{i-1} - \tilde{n}_i) / (\tilde{n}_{i-1} + \tilde{n}_i)$ ,  $i = 1, 2, 3$  为各界面反射系数;  $\phi_i = 2\pi n_i d_i / \lambda$ ,  $i = 1, 2$  为探测光在单层  $\text{MoS}_2$  与  $\text{SiO}_2$  中传输时产生的额外光程。泵浦光产生的载流子同时影响样品折射率  $\tilde{n}_i$  的实部  $n$  和虚部  $\alpha$ , 进而影响探测光反射率的变化量。分别计算折射率实部  $n$  的变化量  $\Delta n$  和虚部  $\alpha$  的变化量  $\Delta\alpha$  各自与探测光反射率变化的关系,结果如图3<sup>[10]</sup>所示。

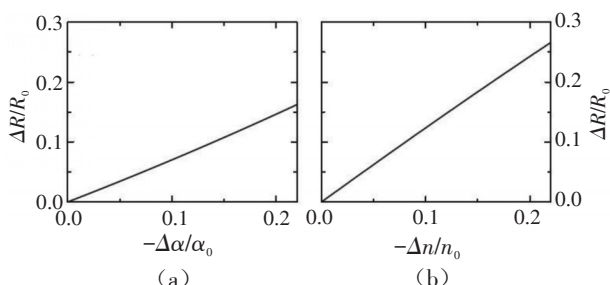


图3 折射率实部和虚部的变化量与探测光反射率变化的关系

在瞬态吸收谱实验中,探测光的波长一般对应材料的带边吸收峰,光生载流子引起  $\Delta\alpha/\alpha_0$  的变化大于  $\Delta n/n_0$  变化。同时  $\Delta\alpha/\alpha_0$  约在  $10^{-3}$  量级尺度,满足以下关系式

$$\Delta\alpha/\alpha_0 \approx N/N_s \propto \Delta R/R_0 \quad (5)$$

综上,在瞬态吸收谱测试中,泵浦光产生的载流子数量(浓度)  $N$  可以较为简单地通过探测光信号的变化量(吸收率变化  $\Delta\alpha$  或反射率变化  $\Delta R$ )反应,这是瞬态吸收谱技术得以广泛实际应用的基础之一。

### 1.1.3 瞬态吸收谱系统结构

以透射式瞬态吸收谱技术为例,其结构如图4所示。反射式瞬态吸收谱系统类似。

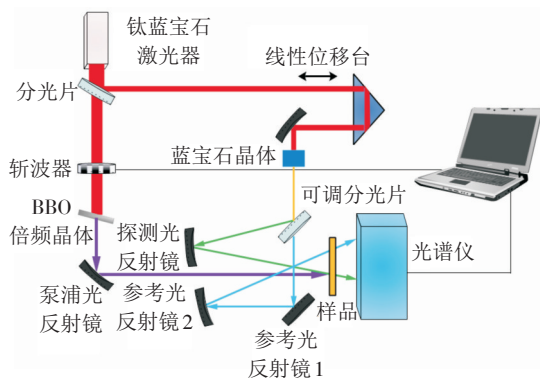


图4 透射式瞬态吸收谱探测系统示意图

采用的瞬态吸收谱探测系统具有三路光,即泵浦光、探测光与参考光。引入一束额外的参考光是为了监测激光器功率波动并减小其噪声影响。主激光器为钛蓝宝石飞秒激光器,其输出为重复频率 1 kHz、中心波长 800 nm 以及 60 fs 脉宽的飞秒脉冲激光。激光器输出激光经由 90:10 分光片后,90%能

量部分经 BBO 晶体倍频产生 400 nm 泵浦光;剩余 10% 能量部分聚焦至蓝宝石晶体用以产生 450~750 nm 宽谱光。对于更长波段的探测要求,可以将蓝宝石晶体更换为  $\text{CaF}_2$  晶体,其余系统结构无须改变,对应的探测波段为 800~1 700 nm。宽谱光经过滤光片消除 800 nm 分量后,由比例可调分光片分为两路探测光与参考光。泵浦光与探测光由凹面镜聚焦至样品表面后,泵浦光光斑覆盖探测光光斑。参考光聚焦至样品未受泵浦光辐照区域,作为对照以提高瞬态吸收信号信噪比。利用线性位移台调节探测光相对泵浦光到达样品表面的时间延迟,记录连续时间延迟下的探测光吸收谱变化,可以分析得到样品中载流子弛豫过程。

在瞬态吸收光谱中,由“态填充机制”引起的光致漂白峰强度反映了载流子的浓度。分析光致漂白峰的时域变化,可以得到对应光生载流子所经历的弛豫过程。

### 1.2 超快红外吸收谱技术

超快红外吸收谱系统结构如图5所示<sup>[11]</sup>。

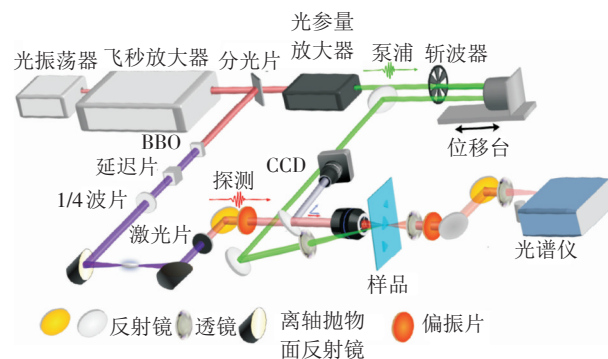


图5 透射式瞬态吸收谱探测系统示意图

光振荡器输出种子光,经飞秒放大器放大后产生 800 nm 基频光,经由分光片分成两束。能量较强的一束光经过光参量放大器产生泵浦光脉冲;而能量较弱的一束光经过切割角为  $29.2^\circ$  的 1 型 BBO 晶体产生 400 nm 倍频光。通过延迟片与四分之一波片分别调整基频光与倍频光之间的相位延迟与相对偏振态,使得共线聚焦之后的基频光与倍频光在空气中差频产生红外探测光。

从实际光路结构上看,超快红外吸收谱技术结构与瞬态吸收谱相似,但两者原理略有不同。低维

材料中的光生产物包括激子和非紧束缚的电子-空穴对。瞬态吸收谱技术中,探测光的波长变化一般对应材料的带边吸收峰,即探测光信号的时域响应由激子引起。而在超快红外吸收谱技术中,使用能量较低的红外探测光时,激子对能量小于其自身结合能的探测光并不响应;而非紧束缚的电子-空穴对可以吸收探测光,探测光信号的时域响应对应材料中电子-空穴对的浓度变化。

## 2 发射机制的时间分辨荧光光谱技术

原子或分子在吸收光子能量之后,在飞秒时间尺度内从基态被激发到激发态,然后高能态电子在皮秒时间尺度弛豫到第一电子激发态,并在更长时间内以跃迁至基态。若通过光子发射的方式释放能量,则发射的光子称为荧光。荧光光谱分为稳态荧光光谱和时间分辨荧光光谱。稳态荧光光谱只涉及强度随光谱分布信息,不涉及时间变化。时间分辨荧光光谱采用超短脉冲激光作为泵浦,在荧光的探测方面,一种是采用类似单光子计数器等时间响应仪器进行探测,其时间分辨率受限于仪器响应速度,最高可达几十皮秒;另外一种方法为瞬态荧光光谱技术,其时间分辨率高达几十飞秒,但光路结构复杂,成本较高。下面分别对其进行介绍。

### 2.1 单光子计数时间分辨荧光光谱技术

单光子计数时间分辨荧光光谱系统如图6所示。

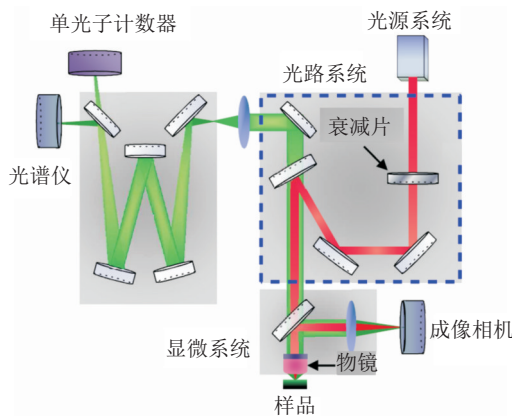


图6 系单光子计数时间分辨荧光光谱系统示意图

由激光器出来的泵浦光,由二向色镜反射至显微系统中,再经物镜聚焦至样品表面。光生载流子复合发射的荧光经物镜收集由原光路再次经过显

微系统,通过二向色镜滤掉反射泵浦光,聚焦到光谱仪中。光谱仪有两个出口,分别连接光谱仪相机和单光子计数器。其中光谱仪相机用于测量稳态荧光光谱,而单光子计数器用于测量时间分辨荧光光谱。

### 2.2 瞬态荧光光谱技术

瞬态荧光光谱技术同时具有荧光上转换的低背景噪声与Kerr效应光开关的宽谱特性,其原理如图7所示<sup>[12]</sup>。

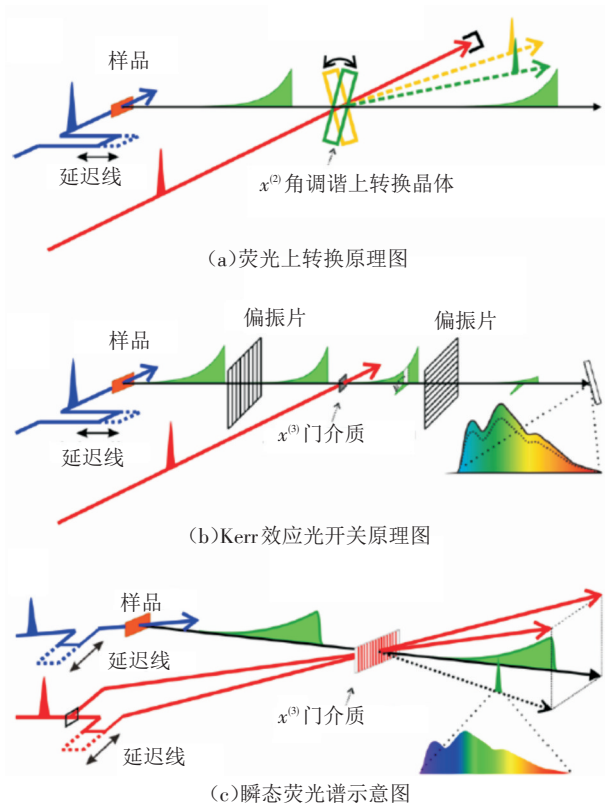


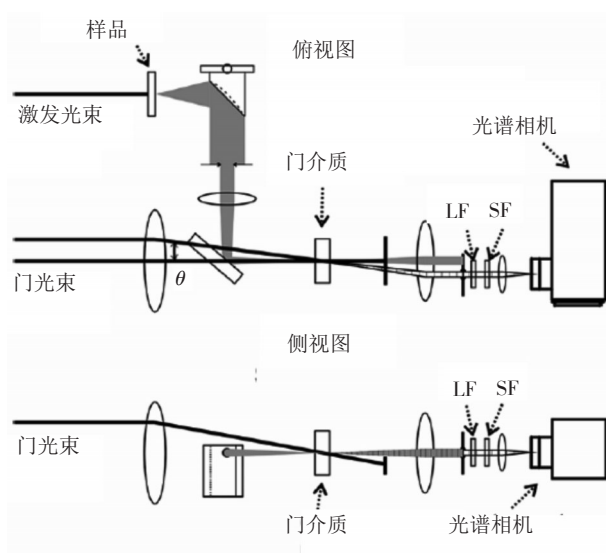
图7 (a)荧光上转换原理图(b)Kerr效应光开关原理图 (c)瞬态荧光谱示意图

对于荧光上转换系统,上转换晶体在特定角度下只对单一波长产生上转换效应。因此在测量宽谱时间分辨荧光时需要连续转动上转换晶体角度,系统结构十分复杂,且耦合效率不高。利用双折射的光Kerr效应开关虽然能够探测宽谱荧光,但是受限于系统中偏振片的带宽与消光比,其荧光背景噪声无法有效消除,信噪比偏低。瞬态荧光光谱技术分别结合了荧光上转换与Kerr效应光开关的特点,利用双光束干涉产生的光学Kerr对于门介质的折射率进行调制,使其成为“动态相位光栅”。荧光谱经



过动态相位光栅时发生衍射效应并被“取样”,控制两路门信号延迟连续变化,即得到单一时间下的荧光谱。控制样品荧光延迟的连续变化即得到时间分辨的瞬态荧光谱,该过程与瞬态吸收技术类似。

瞬态荧光谱系统的具体结构与传统的荧光测试系统较为接近,如图8所示<sup>[12]</sup>。



(注:LF与SF分别为短波通与长波通滤光片)

图8 瞬态荧光谱系统的结构示意图

与传统的荧光装置相比,瞬态荧光谱系统中多了两路门触发信号。在关键的门介质材料选择上,因为熔融石英具有荧光噪声小、紫外-红外波段通过率好以及三阶极化率高等优良特性,实际的瞬态荧光谱系统中多采用双面高精度抛光的熔融石英窗口作为动态相位光栅。实测对于100 fs脉宽的500 nm荧光信号,瞬态荧光谱的衍射效率约为5%,与荧光上转换<sup>[13]</sup>和Kerr效应光开关<sup>[14-15]</sup>效率相当。同时,瞬态荧光由于继承了Kerr效应光开关的宽谱特性,探测带宽接近200 nm。结合双光束干涉动态光栅较强的波矢匹配能力,瞬态荧光谱系统的可探测波长能够从紫外(340 nm)延伸至近红外(1 300 nm),时间分辨率高达100 fs。

### 3 总结与展望

随着飞秒激光技术的不断发展,对微观尺度的物理现象与机制的研究日新月异。目前来看,二维材料的光谱研究技术,其时间精度主要受限于飞秒

激光的时间尺度,只能达到100 fs量级。这一时间精度虽然足以揭示一些新奇的物理现象,但距离微观世界的物理本质依旧有着不小的距离。人类对更快时间精度的追求从未停止,相信随着飞秒激光甚至纳秒激光技术的进步,超快光谱研究技术能达到新的高度。届时对于更为极端尺度下的微观物理机制,超快光谱技术必将大有可为。

### 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in grapheme[J]. *Nature*, 2005, 438: 197-200.
- [2] Xia F, Farmer D B, Lin Y, et al. Graphene field-effect transistors with high on/off current ratio and large transport band gap at room temperature[J]. *Nano Letters*, 2010, 10: 715-718.
- [3] Zhuang H L, Henning R G. Computational search for single-layer transition-metal dichalcogenide photocatalysts [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117: 20440-20445.
- [4] Kang J, Tongay S, Zhou J, et al. Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102: 12111.
- [5] Berkelbach T C, Hybersen M S, Reichman D R. Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides[J]. *Physical Review B*, 2013, 88: 045318.
- [6] Kang D-H, Pae S R, Shim J, et al. An ultrahigh-performance photodetector based on a perovskite-transition-metal-dichalcogenide hybrid structure[J]. *Advanced Material*, 2016, 28: 7799-7806.
- [7] Cheng R, Li D, Zhou H, et al. Electroluminescence and photocurrent generation from atomically sharp WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> heterojunction p-n diodes[J]. *Nano Letters*, 2014, 14: 5590-5597.
- [8] Ye Y, Wong Z J, Lu X, et al. Monolayer excitonic laser[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9: 733-737.
- [9] Radisavljevic B, Whitwick M B, Kis A. Integrated circuits and logic operations based on single-layer MoS<sub>2</sub>[J]. *ACS Nano*, 2011, 5: 9934-9938.
- [10] He JQ, Kumar N, Bellus M Z, et al. Electron transfer and coupling in graphene-tungsten disulfide van der Waals heterostructures[J]. *Nature Communication*, 2014, 5: 5622.

(下转第34页)

2008,6(1):33-36.

- [7] 江友平,梁晶.色散光纤在X波段光控相控阵雷达技术中的应用[J].舰船电子对抗,2012,35(2):47-49.
- [8] 严济鸿.宽带相控阵雷达波束控制技术[D].西安:电子科技大学,2011.
- [9] 蒋国锋.光控相控阵天线的关键技术[J].现代雷达,

2014,36(8):57-59.

- [10] 张光义.相控阵雷达系统[M].北京:国防工业出版社,2006.
- [11] Madziar K M, Dawidczyk J. Modelling of the dispersion coefficient for the optical beamforming for phased array antennas[J]. SPIE, 2006.

(上接第5页)

外波段比传统烟幕大得多。说明乳状液烟幕对可见光、中波红外、长波红外都具有良好的干扰效果。同时对雷达波段(3mm波和8mm波)乳状液烟幕相对传统烟幕也具有良好的衰减效果,扩展了干扰波段。

## 4 结 论

提出具有多层结构的乳状液烟幕,通过对液态烟幕多光谱干扰技术和乳状液烟幕干扰理论的研究,从其技术原理、实现方法和初步实验结果,都可看出该技术具有一定的有效性。即可同时高效干扰可见光、红外、雷达波段,适应烟幕向绿色环保、环境适应性好、宽波段干扰的发展趋势。为舰载烟幕的施放及干扰的实现提出切实可行的方法,以充分发挥现代液态烟幕在未来海战中的作用。

## 参考文献

- [1] 周刚,过海峰.遮蔽型烟幕作战使用效能评估[J].红外

与激光工程,2007,9(36):449-453.

- [2] 王甲寅,吕相银.水雾在舰艇防御光学制导导弹中的应用[J].舰船电子对抗,2004,27(2):15-23.
- [3] 高凯,沈卫东,宋思洪,等.水雾多光谱隐身实验研究[J].光电技术应用,2004,74(1):35-38.
- [4] 王培义,徐宝财,王军.表面活性剂——合成性能应用[M].2版.北京:化学工业出版社,2012.
- [5] 金良安,王孝通,付建国,等.泡沫型干扰幕及其多波段干扰特性研究[J].兵工学报,2006(3):248-251.
- [6] Giglia R D. Radar, infrared-detectable structural simulation decoy[P]. USP, 5092244. 1992-5.
- [7] Embury Jr. Method for creating a one way visible screening smoke[P]. USP, 5682010. 1997.
- [8] Stevens, Ward C. Metal-coated substrate articles responsive to electro-magnetic radiation and method for making and using the same[P]. USP, 60170626. 2000.
- [9] 白玉栋,吴涛.烟幕干扰下红外成像制导导弹的作战效能分析[J].红外,2013,34(5):39-41.
- [10] 谭伟,何友金,毛剑英.烟幕干扰效能评估系统设计[J].光电技术应用,2010,25(5):65-69.

(上接第19页)

- [11] Chen H L, Wen X W, Zhang J, et al. Ultrafast formation of interlayer hot excitons in atomically thin MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> heterostructures[J]. Nature Communication, 2016, 7: 12512.
- [12] Chen K, Gallaher J K, Barker A J, et al. Transient grating photoluminescence spectroscopy: an ultrafast method of gating broadband spectra[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5: 1732-1737.
- [13] Zhao L, Luis P L, Farztdinov V, et al. Femtosecond fluorescence spectroscopy by upconversion with tilted gate pulses[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2005,

7: 1716-1725.

- [14] Chen K, Barker A J, Reish M E, et al. Broadband ultrafast photoluminescence spectroscopy resolves charge photogeneration via delocalized hot excitons in polymer:fullerene photovoltaic blends[J]. Journal of American Chemistry Society, 2013, 135: 18502-18512.
- [15] Takeda A J, Nakajimma K, Kurita S, et al. Time-resolved luminescence spectroscopy by the optical Kerr-gate method applicable to ultrafast relaxation processes[J]. Physical Review B, 2000, 62: 10083.