

石墨烯超快动态光学性质

金芹 董海明 韩奎 王雪峰

Ultrafast dynamic optical properties of graphene

Jin Qin Dong Hai-Ming Han Kui Wang Xue-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 237801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.237801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.237801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

超短脉冲激光烧蚀石墨产生的喷射物的时间分辨发射光谱研究

Study of the time-resolved emission spectra of the ejected plume generated by ultrashort laser ablation of graphite

物理学报.2015, 64(21): 214201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.214201>

全啁啾镜色散补偿的亚 8 fs 钛宝石激光器

All chirped mirrors long-term stable sub-8 fs Ti:sapphire oscillator

物理学报.2015, 64(14): 144204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.144204>

基于单个 BBO 晶体载波包络相位稳定的高效率光参量放大器

High efficient CEP-stabilized infrared optical parametric amplifier made from a BBO single crystal

物理学报.2014, 63(21): 214203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.214203>

基于多光子脉冲内干涉相位扫描法对飞秒激光脉冲进行相位测量和补偿的研究

Spectral phase measurement and compensation of femtosecond laser pulse based on multi-photon intra-pulse interference phase scan

物理学报.2014, 63(16): 164207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.164207>

环形定子的激光致表面波机理及可视化探测研究

Theoretical and visualization study of laserinduced surface acoustic wave on annular stator

物理学报.2013, 62(22): 224209 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.224209>

石墨烯超快动态光学性质*

金芹¹⁾ 董海明^{1)†} 韩奎¹⁾ 王雪峰²⁾

1) (中国矿业大学理学院物理系, 徐州 221116)

2) (苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

(2015年6月30日收到; 2015年8月15日收到修改稿)

通过建立石墨烯的光学布洛赫方程, 研究了弱光场下的单层石墨烯超快动态光学性质. 理论研究表明在太赫兹辐射光场下由于泡利不相容和能量守恒原理使得石墨烯系统建立动态非平衡载流子并达到饱和的时间是20—200 fs, 能够在1 ps之内迅速产生光电流. 研究发现 $\sqrt{2}ev_{\text{F}}E_0t \ll \hbar\omega$ 是石墨烯线性光学响应区; 否则是石墨烯系统非线性光学响应区, E_0 和 ω 分别对应入射光的强度和频率, t 为时间, v_{F} 是石墨烯狄拉克点附近电子的费米速度. 研究发现光子能量 $\hbar\omega$ 越大, 电极化强度以及光电流越强. 我们的理论研究结果与已有的众多实验结果一致, 表明石墨烯在超快动态光学领域尤其是太赫兹领域拥有重要的研究和应用价值.

关键词: 石墨烯, 超快动态, 光学性质, 布洛赫方程

PACS: 78.47.+p, 42.65.Re, 78.67.Wj, 81.05.Ue

DOI: 10.7498/aps.64.237801

1 引言

单层石墨烯是碳原子以 sp^2 轨道杂化形成的单层二维晶体, 其晶格排列成蜂窝状正六边形. 2004年, Geim等^[1,2]以石墨为原料, 利用微机械剥离获得了单原子厚的石墨烯. 石墨烯薄膜是波浪状的单层结构, 单层石墨烯结构的稳定性是因为它自身在“纳米尺度上的微观扭曲”, 越来越多的研究表明石墨烯在半导体器件应用方面具有广阔的前景. 石墨烯即使被分割成小片, 它的物理性能依然能保持稳定. 现如今被广泛应用的晶体硅就不能被分割成小于10 nm的小片, 所以与晶体硅相比较, 在硅不能再分割得更小的情况下, 比晶体硅还小的石墨烯就可以取而代之. 近年来, 随着研究的深入, 研究人员发现了石墨烯越来越广泛的用途, 尤其是在光电学领域.

石墨烯拥有独特的物理性质^[3], 如铁磁性^[4,5], 温室量子霍尔效应^[6-8], 巨磁阻效应^[9]和超导性^[10]. 石墨烯有着近乎完美的杂化结构, 不仅

是电子的优良导体, 传导电子的速度高达 10^6 m/s, 石墨烯也是一个很好的导热体, 能短时间内散发热量. 石墨烯独特的光学性质以及低电阻率特性已经被重视并应用到了光电子器件上^[11], 例如石墨烯光电探测器, 透明导电薄膜、光学调制解调器等. 石墨烯的电子迁移率比半导体硅要高出两个数量级, 且几乎不会损耗电子能量, 该性能远远的超越了传统的导体材料, 如硅, 锗等. 石墨烯光电探测器具有高速特性, 收到光信号的石墨烯能够在1 ps之内产生光电流, Kim等制备了波导集成的石墨烯光电探测器^[12], Xia等研制成了第一个石墨烯光电探测器^[13]. Fan等利用石墨烯研制了三明治结构的光天线探测器, 实验表明该石墨烯探测器在可见以及近红外区能够极大的提高探测效率^[14], 另外Fan等研制了石墨烯纳米盘阵列结构, 该结构能够明显的增强主动可调的光吸收^[15], 并且利用该结构实现了电调节的杂化局域的等离激元^[16], 这些实验研究结果显示石墨烯在纳米光电材料及器件领域拥有独特的应用价值. 另外, Yan等利用时域有限差分(FDTD)方法, 模拟单层石墨烯的等离激

* 中央高校基本科研业务费专项基金(批准号: 2013QNA29)和国家自然科学基金(批准号: 11247002)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hmdong@cumt.edu.cn

发, 他们的结果显示通过改变触发电压使石墨烯等离子体频率可以控制在1—4 THz之间^[17]. 在石墨烯中对入射光波的吸收最大可达45%. 这些光学性质和传统的半导体材料的性质不同, 同时石墨烯也是非常好的非线性光学材料, 在非线性光学领域具有非常大的用途. 在光场的作用下石墨烯会表现一些新奇的特性, 2008年Nari等人发现石墨烯在近红外和可见光波段具有极佳的光透射性, 发现单层石墨烯的透光率可达97.7%, 而且透光率随着层数的增加呈线性减少的趋势. 2010年Hendry等^[18]利用四波混频的方法发现石墨烯在可见光和近红外范围内出现非线性光学响应.

最近, 石墨烯超快光学性质得到了广泛的实验研究. 石墨烯的超快动态电子弛豫, 大的饱和和非线性光学性质, 泡利不相容特性, 超快锁模的特性, 使其在超快锁模激光, 光调制器, 太赫兹光探测, 光孤子以及超快光通讯方面具有重要的应用价值. 由于泡利不相容的限制使得石墨烯具有超快饱和和光吸收的性质, 可以产生超快的锁模激光脉冲^[19]. Ruzicka等^[20]利用1761 nm的探测脉冲成功测量了光照射条件下石墨烯载流子的扩散系数, 发现脉冲信号扩张在1 ps之后就变得非常缓慢. Dawlaty等^[21]测量出了在SiC上外延生长的石墨烯层的超快载流子的弛豫频率, 他们测的载流子快速弛豫时间在70—120 fs之间. Liu等研究了单层和多层石墨烯的超快弛豫动力学和非线性光学特性发现石墨烯的载流子动力学出现双指数衰减特点, 实验发现石墨烯具有超快动态的电子弛豫和非线性光学响应特性, 其响应时间在几十到几百飞秒^[22]. Xing等^[23]的实验研究发现石墨烯在飞秒的时间量级内具有超快的饱和吸收特性, 这些特性使得它在光脉冲器件及输出耦合器件方面具有巨大的潜力. Brida等^[24]利用高时间分辨率的双色脉冲探针, 观察单层石墨烯非平衡态电子弛豫动力学, 发现这个过程的超快时间与其特有的能带结构和电子特性具有很大的联系. Sun^[25]在研究石墨烯相干注入电流的热载流子的效应时发现当一个100 fs的前置脉冲在800 nm处激发热载流子时, 使得太赫兹发射会得到抑制, 并且在最初的超快衰减之后载流子系统在很大程度上保持着平衡. Ulstrup等利用时间和角分辨光子发射谱实验研究石墨烯的超快电子动力学特性, 实验发现石墨烯最初建立热载流子的时间为200 fs^[26]. Liu等首先在高速石墨烯

调制器中显示出石墨烯和波导的集成性质^[27], 石墨烯带内和带间的电子跃迁可以通过调节石墨烯中载流子的密度或费米能级进行调整, 通过调节带间跃迁使得石墨烯波导调制器的开关比率达到10, 进而可以用于光通信领域. Breusing等^[28]运用超快光学探针结合微观理论方法研究单层石墨烯的载流子动力学, 在10 fs的时间分辨率下研究得出石墨烯系统在250 fs时间内形成非平衡的费米分布. 以上这些实验研究都表明石墨烯在超快动态光学领域具有重要的研究价值, 同时我们也注意到相关的理论研究却相对比较少. 另外, 我们已经从理论上系统研究了石墨烯稳态的光学性质^[29], 以及掺杂石墨烯动态的带内跃迁非线性光学性质^[30,31]. 因此我们将通过建立系统的理论模型, 解释相关的实验研究结果, 研究石墨烯超快动态光学性质.

2 理论模型

2.1 电子能带和波函数

单层石墨烯低能量区电子的有效哈密顿量为

$$H_0 = v_F \begin{bmatrix} 0 & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & 0 \end{bmatrix}, \quad (1)$$

其中 $v_F = 10^6$ m/s是狄拉克点附近的电子费米速度, p_x, p_y 分别为动量 $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ 在 x 轴和 y 轴上的分量. 石墨烯电子的运动可以由狄拉克方程描述, 即

$$-iv_F\hat{\sigma}\nabla\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (2)$$

$\hat{\sigma}$ 是泡利矩阵, $\nabla = \partial/\partial\mathbf{r}$ 为梯度算符, $\mathbf{r} = (x, y)$ 表示电子在坐标空间的位置坐标, $\Psi(\mathbf{r})$ 为石墨烯中电子的波函数, E 为电子的本征能量. 石墨烯中电子状态可由二分量波函数描述, 令波函数为 $|\Psi(\mathbf{r})\rangle = \chi|\Psi_1\rangle + \varphi|\Psi_2\rangle$, 则 χ, φ 满足方程

$$v_F \begin{bmatrix} 0 & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi \\ \varphi \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \chi \\ \varphi \end{bmatrix}, \quad (3)$$

即

$$\begin{bmatrix} -E & v_F(p_x - ip_y) \\ v_F(p_x + ip_y) & -E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi \\ \varphi \end{bmatrix} = 0. \quad (4)$$

根据矩阵方程有解的条件

$$\begin{vmatrix} -E & v_F(p_x - ip_y) \\ v_F(p_x + ip_y) & -E \end{vmatrix} = 0, \quad (5)$$

可求得石墨烯系统电子的本征能量 $E(\lambda\mathbf{k}) = \lambda\hbar v_F |\mathbf{k}|$, $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ 为电子波矢, $\lambda = \pm 1$, 分别表示石墨烯系统的导带和价带. 令

$$\varphi = \frac{v_F(p_x + ip_y)}{E} \chi, \quad (6)$$

当 $E(\mathbf{k}) = +\hbar v_F k$ 时

$$\psi_1 = \chi \begin{bmatrix} (p_x + ip_y)/p \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (7)$$

当 $E(\mathbf{k}) = -\hbar v_F k$ 时

$$\psi_2 = \chi \begin{bmatrix} -(p_x + ip_y)/p \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (8)$$

利用幺正变换矩阵

$$S = \chi \begin{bmatrix} (p_x + ip_y)/p & -(p_x + ip_y)/p \\ 1 & 1 \end{bmatrix}, \quad (9)$$

及 $S^+ S = I$, 可得 $\chi = 1/\sqrt{2}$, 则哈密顿量的基矢为

$$\Psi_{12,\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \lambda e^{i\phi} \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (10)$$

因为哈密顿量与动量对易, 所以两者有共同的本征函数, 动量的本征函数为平面波形式, 因此石墨烯低能量区电子波函数可表示为

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \lambda e^{i\phi} \\ 1 \end{bmatrix} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (11)$$

其中 ϕ 为定义在动量空间的角度, 是动量 \mathbf{p} 与 x 轴的夹角, $p_x = p \cos \phi$, $p_y = p \sin \phi$.

2.2 光场与石墨烯的相互作用

当外加光场垂直入射到石墨烯表面时, 光子与系统中的电子相互作用, $\mathbf{A}(t)$ 为辐射场矢势, 采用库伦规范 ($\nabla \cdot \mathbf{A}(t) = 0$). 我们取极化方向在 x 轴方向上的线性极化光场, 利用 $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - e\mathbf{A}(t)$, 则电子与光场的相互作用的哈密顿量为

$$H_I = \frac{\gamma e \mathbf{A}_x(t)}{\hbar} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad (12)$$

其中 $\gamma = \hbar v_F$, 光场矢势 $\mathbf{A}_x(t) = -\int E(t) dt$, $E(t)$ 为入射光场的电场分量. 考虑线性连续的光场 $E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$, ω 为光子的频率, E_0 为光场的强度, $A_x(t) = -i(E_0/\omega) e^{-i\omega t}$, 由此可计算得到石墨

烯价带的电子吸收光子跃迁到导带的带间跃迁的偶极距

$$d_{cv} = \frac{ev_F \sin \phi}{\omega}. \quad (13)$$

2.3 石墨烯的光学布洛赫方程

两能级近似时用二次量子化的力学算符表示石墨烯电子系统的哈密顿量, 即

$$H_0 = E_{+, \mathbf{k}} a_{c, \mathbf{k}}^+ a_{c, \mathbf{k}} + E_{-, \mathbf{k}} a_{v, \mathbf{k}}^+ a_{v, \mathbf{k}}. \quad (14)$$

石墨烯与外界辐射场的相互作用哈密顿量为

$$H_I = -d_{cv} E(t) (a_{c, \mathbf{k}}^+ a_{v, \mathbf{k}} + \text{h.c.}), \quad (15)$$

其中 $a_{c, \mathbf{k}}^+$, $a_{c, \mathbf{k}}$, $a_{v, \mathbf{k}}^+$, $a_{v, \mathbf{k}}$ 分别为导带中电子和价带中空穴的产生湮没算符, 电子、空穴分布函数及带间极化强度可以表示如下:

$$n_{e, \mathbf{k}}(t) = \langle a_{c, \mathbf{k}}^+ a_{c, \mathbf{k}} \rangle, \quad (16)$$

$$n_{h, \mathbf{k}}(t) = 1 - n_{v, \mathbf{k}}(t) = 1 - \langle a_{v, \mathbf{k}}^+ a_{v, \mathbf{k}} \rangle, \quad (17)$$

$$P_{\mathbf{k}}(t) = \langle a_{v, \mathbf{k}}^+ a_{c, \mathbf{k}} \rangle, \quad (18)$$

$n_{e, \mathbf{k}}(t)$, $n_{h, \mathbf{k}}(t)$ 分别为导带中的电子, 价带中的空穴的粒子数算符随时间的变化, $P_{\mathbf{k}}(t)$ 为带间极化强度随时间的变化. 将 $n_{e, \mathbf{k}}(t)$, $n_{h, \mathbf{k}}(t)$ 和 $P_{\mathbf{k}}(t)$ 分别代入海森堡运动方程, 并利用产生湮没算符的反对易关系 $[\hat{a}_c, \hat{a}_v^+]_+ = \hat{a}_c \hat{a}_v^+ + \hat{a}_v^+ \hat{a}_c = \delta_{cv}$, $[\hat{a}_c, \hat{a}_v]_+ = [\hat{a}_c^+, \hat{a}_v^+]_+ = 0$, $\hat{a}_c \hat{a}_c = \hat{a}_c^+ \hat{a}_c^+ = 0$. 可得如下的方程:

$$i\hbar \frac{\partial \langle a_{c, \mathbf{k}}^+ a_{c, \mathbf{k}} \rangle}{\partial t} = [H, \langle a_{c, \mathbf{k}}^+ a_{c, \mathbf{k}} \rangle] = -E(t) (d_{cv}^* P_{\mathbf{k}} - d_{cv} P_{\mathbf{k}}^*), \quad (19)$$

$$i\hbar \frac{\partial \langle a_{v, \mathbf{k}}^+ a_{v, \mathbf{k}} \rangle}{\partial t} = -E(t) (d_{cv} P_{\mathbf{k}}^* - d_{cv}^* P_{\mathbf{k}}), \quad (20)$$

以及

$$i\hbar \frac{\partial \langle a_{v, \mathbf{k}}^+ a_{c, \mathbf{k}} \rangle}{\partial t} = [H, \langle a_{v, \mathbf{k}}^+ a_{c, \mathbf{k}} \rangle] = -(E_{c, \mathbf{k}} - E_{v, \mathbf{k}}) P_{\mathbf{k}}(t) - d_{cv} E(t) \times (n_{e, \mathbf{k}} + n_{h, \mathbf{k}} - 1), \quad (21)$$

$E_{c, \mathbf{k}} = \hbar v_F k$ 是导带中电子的本征能量, $E_{v, \mathbf{k}} = -\hbar v_F k$ 是价带中电子的本征能量, $P_{\mathbf{k}}^*$ 为 $P_{\mathbf{k}}$ 的复共轭. 将方程 (16)—(18) 代入上面三个方程可得石墨烯系统的光学布洛赫方程, 即

$$\frac{\partial P_{\mathbf{k}}(t)}{\partial t} = 2i v_F k P_{\mathbf{k}}(t) + i\Omega (n_{e, \mathbf{k}} + n_{h, \mathbf{k}} - 1), \quad (22)$$

$$\frac{\partial n_{e,\mathbf{k}}}{\partial t} = -2\text{Im}[\Omega P_{\mathbf{k}}^*(t)], \quad (23)$$

$$\frac{\partial n_{h,\mathbf{k}}}{\partial t} = -2\text{Im}[\Omega P_{\mathbf{k}}^*(t)], \quad (24)$$

其中 Im 表示取虚部. Ω 为石墨烯系统的拉比频率, 由跃迁偶极距计算得

$$\Omega = \frac{d_{cv}E(t)}{\hbar} = \frac{ev_{\text{F}}E_0 \sin \phi}{\hbar\omega} e^{-i\omega t}. \quad (25)$$

本文考虑本征态的石墨烯, 即在没有光入射时, 石墨烯价带完全被电子占据, 导带完全空着. 当有光入射时, 价带中的电子吸收光子跃迁到导带, 就会在价带中产生相应的空穴, 此时导带中的电子浓度与价带中的空穴浓度相等.

一般研究石墨烯超快非线性光学特性的实验中, 所用的入射光为太赫兹或红外的弱辐射光 [18,21,22,28]. 因此, 理论上也考虑弱光场的情况, 此时 $P_{\mathbf{k}}(t)$ 可以表示为如下形式:

$$P_{\mathbf{k}}(t) = Q(k, t) e^{-i\omega t}, \quad (26)$$

以及

$$n_{\lambda,\mathbf{k}}(t) = \frac{1}{2}(1 + \lambda\sqrt{1 - 4|P_{\mathbf{k}}(t)|^2}), \quad (27)$$

将方程 (26) 和 (27) 代入石墨烯的布洛赫方程可得

$$Q(k, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \tan\left(\frac{i\sqrt{2}ev_{\text{F}}E_0t}{\hbar\omega} \sin \phi\right), \quad (28)$$

所以

$$P_{\mathbf{k}}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \tan\left(\frac{i\sqrt{2}ev_{\text{F}}E_0t}{\hbar\omega} \sin \phi\right) e^{-i\omega t}. \quad (29)$$

根据材料总的电极化强度的定义 $P(t) = \text{Re}[g_{\text{s}}g_{\text{v}}\Sigma_{\mathbf{k}}d_{\text{cv}}^*P_{\mathbf{k}}(t)]$, 可以求得石墨烯系统总的电极化率为

$$P(t) = \frac{\sqrt{2}e\omega}{8\pi v_{\text{F}}} \sin(\omega t) \int_0^{2\pi} d\phi [\tanh(\omega't \sin \phi) \sin \phi], \quad (30)$$

其中 $\omega' = \sqrt{2}ev_{\text{F}}E_0/(\hbar\omega)$, Re 表示取实部, g_{s} 和 g_{v} 表示自旋和能谷兼并. 由上面的积分可知, 当 $\omega't \ll \hbar\omega$, 即 $\sqrt{2}ev_{\text{F}}E_0t \ll \hbar\omega$ 时, 双曲正切函数可以进一步简化, 得石墨烯电极化强度为

$$P(t) = \frac{e^2}{4\hbar} E_0 \sin(\omega t)t, \quad (31)$$

上式总的极化强度与外光场线性同步的. 由上式可知, 当满足 $\sqrt{2}ev_{\text{F}}E_0t \ll \hbar\omega$ 时, 石墨烯系统与外界光场时线性响应的; 否则石墨烯系统与外界光场不是同步的, 是非线性响应的.

总的光电流密度可由总的极化率对时间的求导获得, 即

$$J(t) = \frac{dP(t)}{dt}, \quad (32)$$

因此

$$J(t) = \frac{e^2 E_0 \sin(\omega t)}{4\pi\hbar} \int_0^{2\pi} d\phi [\text{sech}^2(\sin \phi \omega't) \sin^2 \phi + \frac{\omega}{\omega'} \cot(\omega t) \sin \phi \tanh(\sin \phi \omega't)], \quad (33)$$

$\text{sech}(x)$, $\tanh(x)$ 分别为双曲正割和双曲正切函数, $\cot(x)$ 为余切函数.

由 $n_{\lambda,\mathbf{k}}(t)$ 可以计算求得本征石墨烯低温下由于光吸收在导带中产生的光生载流子(电子)的密度为 $N(t) = g_{\text{s}}g_{\text{v}}\Sigma_{\mathbf{k}}n_{\text{e}}(\mathbf{k}, t)$, 即

$$N(t) = \frac{\omega^2}{16\pi^2 v_{\text{F}}^2} \int_0^{2\pi} \tanh[\sin \phi \omega't] d\phi. \quad (34)$$

3 结果讨论

通过方程 (30), (33) 和 (34), 我们可以计算得到不同光场条件下本征石墨烯系统总的电极化强度 $P(t)$, 光电流 $J(t)$, 以及光生载流子密度 $N(t)$ 随时间的动态变化, 计算时光场强度 $E_0 = 10 \text{ V/cm}$ 为弱光场, 光子能量取太赫兹波段, 角频率 f 与光子圆频率 ω 之间是正比的关系, 即 $\omega = 2\pi f$, 而光子能量 $\hbar\omega$ 与频率 ω 之间是正比的关系, 也就是角频率 f 与光子能量是正比的关系. 这些条件都与已有的实验条件一致 [18,21,32]. 图 1 我们计算了不同入射光子频率时导带中的光生载流子密度 $N(t)$ 随时间的变化. 由图中可知随着时间的增大, 石墨烯光生载流子密度逐渐增大, 但是随着光子入射时间的增加, 光生载流子密度逐渐趋于饱和. 其中的物理原因是石墨烯价带中的电子吸收光子跃迁到导带, 随着时间的增加会越来越多, 但是当导带中的电子越来越多, 根据能量守恒和泡利不相容原理, 导带低能量区被逐渐占据, 价带中的电子无法吸收足够能量的光子跃迁到更高的导带能级上去, 此时就会达到饱和. 石墨烯导带中光生载流子浓度饱和, 即在价带中的电子吸收光子跃迁到导带, 建立非平衡载流子的时间是几十飞秒到几百飞秒, 这个时间取决于入射光子的能量, 在太赫兹波段一般为 20—200 fs. 正如图 1 所示, 入射的光子能量 $\hbar\omega$ 越大, 则就会有更多的电子吸收光子跃迁到导带, 因此光子能量越大, 石墨烯系统光生载流子密度越大, 对应饱和的时间也就越长. 同时, 由于本征的

石墨烯是无带隙的材料, 因此只要有光子入射, 无论能量多小, 都会有带间跃迁的光生载流子, 这一特点也使得石墨非常适合用于制作高速光探测器. 我们的理论计算结果与已经发表的低温条件下的实验结果是一致的 [21-23,26,28].

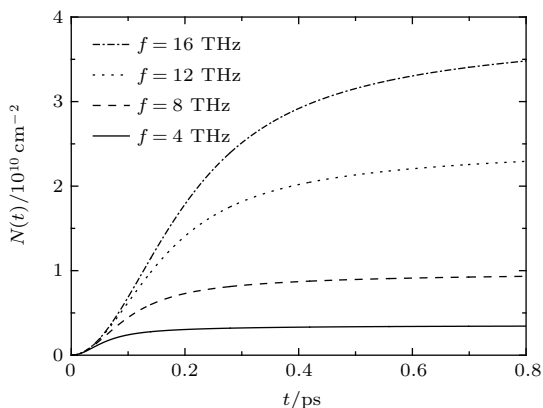


图1 外加不同频率 f 的光场时, 光生载流子 $N(t)$ 随时间的变化

Fig. 1. Photon carriers $N(t)$ over time with the different frequency f of light field.

图2显示外加不同频率的光场时, 总的电极化强度 $P(t)$ 随时间的动态变化. 材料的电极化强度表示材料对外场响应的强弱. 在没有外场时, 石墨烯整体呈现电中性. 由于外光场的存在, 使得石墨烯中价带中的电子吸收光子跃迁到导带, 同时在价带中产生带正电的空穴, 形成电子-空穴对, 因此使得整个系统不是中性的, 产生宏观的电极化 $P(t)$. 初始阶段, 石墨烯的电极化强度 $P(t)$ 很小, 随着光照时间的增大, 极化越来越强, 并且最后达到饱和的定值. 光子能量 $\hbar\omega$ 越大, 对应的总的电极化强度 $P(t)$ 也越强. 同时, 方程(31)以及计算结果图2表明, 在弱光场近似下, 石墨烯对外光场的响应与一般的低维半导体系统以及二维电子气系统显著不同, 并不是简单的线性响应关系, 总的极化强度 $P(t)$ 与外加光场 $E(t)$ 并不是同步的. 总的电极化强度与外电场的关系较为复杂, 不是传统的Kerr型和饱和型, 是一种新的非线性材料, 这种非线性响应在太赫兹波段依然十分明显. 具体的讲, 当满足 $E_0t < 14.7\hbar\omega$ 时, 石墨烯系统与外界光场时线性响应的; $E_0t > 14.7\hbar\omega$ 时, 石墨烯系统与外界光场是非线性响应的. 研究表明石墨烯是一种新的非线性光学材料, 即使在弱光场时, 在太赫兹波段仍然有明显的非线性效应, 这使得石墨烯在太赫兹非线性光学领域具有重要的研究应用价值. 该结果

与已有的实验结果是一致的 [18,22]. 我们也将继续深入研究石墨烯的非线性动态光学性质.

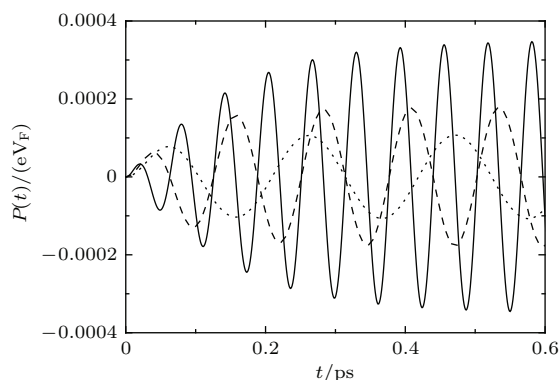


图2 外加不同频率的光场时, 总的电极化强度 $P(t)$ 随时间的变化. 其中实线对应频率 $f = 16$ THz, 虚线对应 $f = 12$ THz, 点线 $f = 4$ THz

Fig. 2. The electric polarization $P(t)$ over time with the different frequency of light field.

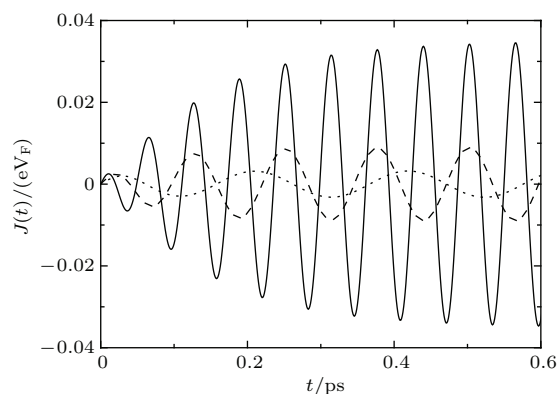


图3 外加不同频率的光场时, 光电流密度 $J(t)$ 随时间的变化. 其中实线对应频率 $f = 16$ THz, 虚线对应 $f = 12$ THz, 点线 $f = 4$ THz

Fig. 3. The optical current density $J(t)$ over time with the different frequency of light field.

图3表示外加不同频率的光场时, 光电流密度 $J(t)$ 随时间的变化. 材料的光电流密度是总的极化强度对时间的变化, 即 $J(t) = dP(t)/dt$. 与图2类似, 石墨烯系统的光电流随着时间的增加逐渐变大, 最后达到稳定状态, 总的光电流 $J(t)$ 与外加光场 $E(t)$ 是不同步的, 表现出了非线性响应特性. 光子能量 $\hbar\omega$ 越大, 对应的光电流 $J(t)$ 也越强. 计算结果表明, 石墨烯能够在1 ps之内迅速产生光电流, 这也验证了已有的实验结果 [12,13], 这也说明石墨烯非常适合制作高速光电器件. 当满足 $E_0t < 14.7\hbar\omega$ 时, 石墨烯系统与外界光场是线性响应的; $E_0t > 14.7\hbar\omega$ 时, 石墨烯系统与外界光场是非线性响应的. 非线性不同步的物理原因是石墨烯的是线性色散的狄拉克费米子系统, 光与电子的

相互作用与一般抛物线型的半导体材料不同. 同时, 根据电子的速度与能量的关系 $\mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$ 以及外场下的电流 $\mathbf{j} = e\mathbf{v}$, 在不考虑其他因素的情况下, 抛物线型的材料对外光场是线性响应的, 而线性色散的石墨烯对外场是非线性不同步响应的. 在线性响应区, 由方程可以计算得到石墨烯的光电导为一个普适的光电导 $\sigma = e^2/4\hbar$, 该结果与我们之前以及现有的实验和理论结果是一致的. 本论文研究的是低温时本征的石墨烯系统, 在没有入射光之前, 石墨烯的价带全部被占满, 而导带全部空着. 当有光入射时, 由于光吸收形成非平衡的载流子, 载流子浓度的增大导致产生光电流. 由光吸收系数 α 与光电导 σ 的关系 $\alpha = 4\pi\sigma/nc$ 以及 $J = \sigma E(t)$ 可知吸收系数正比于光电流密度 $\alpha \propto J(t)$. 由此可知上述光电流的性质即为石墨烯系统光吸收的性质.

4 结 论

本文通过建立了石墨烯的光学布洛赫理论方程研究了本征石墨烯超快动态光学性质. 理论结果表明在弱光场下, 尤其是太赫兹波段石墨烯表现出明显的非线性光学特性. 在太赫兹光场存在时石墨烯系统建立动态非平衡载流子的时间是 20—200 fs. 石墨烯的光电响应非常迅速, 能够在 1 ps 之内迅速产生光电流. 当满足 $\sqrt{2}ev_{\text{F}}E_0t \ll \hbar\omega$ 时, 石墨烯系统与外界光场是线性响应的; 否则石墨烯系统与外界光场是非线性响应的. 随着入射光子能量的增加, 石墨烯的电极化强度和光生载流子密度都增大. 研究表明石墨烯是一种新的非线性光学材料. 理论研究结果可以说明并解释石墨烯低温下的超快光学实验结果, 同时也对石墨烯在超快动态光学领域有重要的理论参考价值. 最后应当指出的是, 本研究是在低温弱场的情况, 没有考虑声子的散射以及电子-电子之间库伦相互作用, 因此下一步我们将继续深入研究石墨烯系统高温强场下的超快动态光学性质.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Science* **102** 10451
- [3] Geim A K, MacDonald A H 2007 *Phys. Today* **60** 35
- [4] Williams J R, Di C L, Marcus C M 2007 *Science* **317** 638
- [5] Nomura K, Mac A H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 6602
- [6] Brink J 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 199
- [7] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [8] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, Morozov S V, Stormer H L, Zeitler U, Maan J C, Boebinger G S, Kim P, Geim A K 2007 *Science* **315** 1379
- [9] Heersche H B, Jarillo H P, Oostinga J B, Vandersypen L M K, Morpurgo A F 2007 *Solid State Commun* **143** 72
- [10] Vozmediano M A H, Lopez-Saneho M P, Stauber T, Guinea F 2005 *Phys. Rev. B* **72** 5121
- [11] Dragoman M, Dragoman D, Deligiorgis G, Konstantinidis G, Neculoiu D, Cismaru A, Plana R 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 044312
- [12] Xia F N, Mueller T, Lin Y M, Valdes-Garcia A, Avouris P 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 839
- [13] Kim K, Choi J Y, Kim T, Cho S H, Chung H J 2011 *Nature* **479** 338
- [14] Fang Z Y, Wang Y M, Schlather A E, Liu Z, Ajayan P M, F. Javier Garcia de Abajo, Nordlander P, Zhu X, Halas N J 2014 *Nano Lett.* **14** 299
- [15] Fang Z Y, Liu Z, Wang Y M, Ajayan P M, Nordlander P, Halas N J 2012 *Nano Letters* **12** 3808
- [16] Fang Z Y, Thongrattanasiri S, Schlather A, Liu Z, Ma L L, Wang Y M, Ajayan P M, Nordlander P, Halas N J, F. v Javier Garc. ade Abajo 2013 *ACS Nano* **7** 2388
- [17] Yan B, Yang X X, Fang J Y, Huang Y D, Qin H, Qin S Q 2015 *Chin. Phys. B* **24** 015023
- [18] Hendry E, Hale P J, Moger J and Savchenko A K 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 097401
- [19] Bao Q L, Zhang H, Wang Y, Ni Z H, Yan Y L, Shen Z X, Loh K P, Tang D Y 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 3077
- [20] Ruzicka B A, Wang S, Liu J W, Loh K P, Wu J Z, Zhao H 2012 *Optics Materials Express* **2** 708
- [21] Dawlaty J M, Shivaraman S, Chandrashekhara M, Rana F, Spencer M G 2008 *Applied Physics Letters* **92** 042116
- [22] Liu Z B, Zhao X, Zhang X L, Yan X Q, Wu Y P, Chen Y S, Tian J G 2011 *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2** 1972
- [23] Xing G H, Guo H C, Zhang X H, Sum T C, Huan C H A 2010 *Optics Express* **18** 4564
- [24] Brida D, Manzoni C, Cerullo G, Tomadin A, Polini M, Nair R R, Geim A K, Novoselov K S, Milana S, Lombardo A, Ferrari A C 2012 *Conference on Lasers and Electro-Optics* San Jose, California United States, May 60–11, 2012 pQTh3H.1
- [25] Sun D, Divin C, Mihnev M, Winzer T, Malic E, Knorr A, Sipe J E, Berger C, Heer W A D, First P N, Norris T B 2012 *New Journal of Physics* **14** 105012

- [26] Søren Ulstrup, Johannsen J C, Crepaldi A, Cilento F, Zacchigna M, Cacho C, Chapman R T, Springate E, Fromm F, Raidel C, Seyller T, Parmigiani F, Grioni M Hofmann P 2015 *J. Phys.: Condensed Matter* **27** 164206
- [27] Liu M, Yin X B, Ulin-Avila E, Geng B S, Zentgraf T, Ju L, Wang F, Zhang X 2011 *Nature* **474** 64
- [28] Breusing M, Kuehn S, Winzer T, Malic E, Milde F, Sevrerin N, Rabe J P, Ropers C, Knorr A, Elsaesser T 2011 *Phys. Rev. B* **83** 153410
- [29] Xu W, Dong H M, Li L L, Yao J Q, Vasilopoulos P, Peeters F M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 125304
- [30] Dong H M, Han K, Xu W 2014 *Journal of Applied Physics* **115** 063503
- [31] Dong H M 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 237804 (in Chinese) [董海明 2013 物理学报 **62** 237804]
- [32] Ang Y S, Chen Q J, Zhang C 2015 *Front. Optoelectron.* **8** 3

Ultrafast dynamic optical properties of graphene*

Jin Qin¹⁾ Dong Hai-Ming^{1)†} Han Kui¹⁾ Wang Xue-Feng²⁾

1) (Department of Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

2) (College of Physics, Optoelectronics and Energy, Soochow University, Suzhou 215006, China)

(Received 30 June 2015; revised manuscript received 15 August 2015)

Abstract

Graphene exhibits excellent ultrafast optical properties due to its unique electronic structure. In this paper we investigate theoretically the ultrafast dynamic optical properties of graphene based on the Bloch-equations, and introduce the theoretical model of graphene. First, we give the energy which has a linear relationship with the wave vector \mathbf{k} . The behavior of electrons in the vicinity of the two Dirac points can be described by the massless Dirac-equation, thus we have the Dirac equation of graphene. Second, we discuss the interaction between graphene and light field. The Bloch-equations of graphene are obtained through the Heisenberg equation and then we discuss the photon carriers, electric polarization and optical current change over time by analyzing the Bloch-equations. It is found that the nonequilibrium carriers in graphene induced by a terahertz field can be built in 20–200 fs due to the Pauli blocking and the conservation of energy principle. The photon carrier density will increase with the frequency of enhanced light field. Thus an optical current can be created rapidly within 1 ps. A graphene system responds linearly to the external optical field for $\sqrt{2}ev_F E_0 t \ll \hbar\omega$, while the graphene systems respond nonlinearly to the external optical field, where E_0 and ω are respectively the intensity and the frequency of the light, t is the time and v_F the Dirac velocity in graphene. The electric polarization and optical current increase with increasing photon energies. These theoretical results are in agreement with recent experimental findings and indicate that graphene exhibits important features and has practical applications in the ultrafast optic field, especially in terahertz field.

Keywords: graphene, ultrafast dynamic, optical, Bloch-equation

PACS: 78.47.+p, 42.65.Re, 78.67.Wj, 81.05.Ue

DOI: 10.7498/aps.64.237801

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry (Grant No.2013QNA29) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11247002).

† Corresponding author. E-mail: hmdong@cumt.edu.cn