

GeSe₂中强各向异性偏振相关的非线性光学响应

欧阳昊 胡思扬 申曼玲 张晨希 程湘爱 江天

Polarization-dependent nonlinear optical response in GeSe₂

Ouyang Hao Hu Si-Yang Shen Man-Ling Zhang Chen-Xi Cheng Xiang-Ai Jiang Tian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 184212 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200443

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200443>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

各向异性三维非对称双锥五模超材料的能带结构及品质因数

Phononic band structure and figure of merit of three-dimensional anisotropic asymmetric double-cone pentamode metamaterials

物理学报. 2020, 69(13): 134302 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200364>

基于方形开口环的超宽带线性极化转换器

Ultra-wideband linear polarization converter based on square split ring

物理学报. 2019, 68(11): 117801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190267>

黑磷纳米通道内压力驱动流体流动特性

Pressure-driven fluid flow characteristics in black phosphorus nanochannels

物理学报. 2019, 68(17): 170202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190531>

腔光子-自旋波量子耦合系统中各向异性奇异点的实验研究

Observation of the anisotropic exceptional point in cavity magnonics system

物理学报. 2020, 69(4): 047103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191632>

自旋轨道矩调控的垂直磁各向异性四态存储器结构

Demonstration of four-state memory structure with perpendicular magnetic anisotropy by spin-orbit torque

物理学报. 2018, 67(11): 117501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180216>

各向异性界面动力学与各向异性表面张力的相互作用对定向凝固过程中深胞晶生长的影响

Effects of anisotropic interface kinetics and surface tension on deep cellular crystal growth in directional solidification

物理学报. 2017, 66(10): 106801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.106801>

专题: 低维材料非线性光学与器件

GeSe₂ 中强各向异性偏振相关的非线性光学响应*欧阳昊^{1)2)3)#} 胡思扬^{1)#} 申曼玲¹⁾²⁾³⁾ 张晨希¹⁾ 程湘爱¹⁾²⁾³⁾ 江天^{2)†}

1) (国防科技大学前沿交叉学科学院, 长沙 410073)

2) (脉冲功率激光技术国家重点实验室, 长沙 410073)

3) (高能激光技术湖南省重点实验室, 长沙 410073)

(2020 年 3 月 25 日收到; 2020 年 4 月 11 日收到修改稿)

二硒化锗 (GeSe₂) 作为一种层状 IV-VI 族半导体, 具有面内各向异性结构及宽能带间隙, 表现出了独特的光、电及热学性能. 本文利用偏振拉曼光谱和线性吸收谱分别对 GeSe₂ 纳米片的晶轴取向和能带特性进行表征, 并以此为依据采用微区 I 扫描系统研究了 GeSe₂ 在共振能带附近的光学非线性吸收机制. 结果表明, GeSe₂ 中非线性吸收机制为饱和吸收与激发态吸收的叠加, 且对入射光偏振与波长均有强烈的依赖. 近共振激发 (450 nm) 条件下, 激发态吸收对偏振的依赖程度比较大, 随着入射光偏振的不同, 非线性调制深度可由 4.6% 变化至 9.9%; 而非共振激发 (400 nm) 时, 该调制深度仅由 7.0% 变化至 9.7%. 同时, 相比于饱和吸收, 激发态吸收的偏振依赖程度受远离共振激发波长的影响而变化更大.

关键词: 各向异性, 激发态吸收, 微区 I 扫描

PACS: 42.65.-k, 42.70.Nq

DOI: 10.7498/aps.69.20200443

1 引言

自 2004 年石墨烯成功问世以来^[1], 以石墨烯为代表的众多二维材料, 例如过渡金属硫族化合物^[2–7]、拓扑绝缘体^[8–12]、黑磷^[13–15]等, 获得了研究者们的大量关注^[16–18]. 其中, 黑磷因其超高的电子迁移率及层厚相关的能带特性, 成为近年来研究的热点材料之一. 具体而言, 10 nm 厚的黑磷迁移率可达 $10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 其带隙可由体材料的 0.3 eV 增加至单层的 2.0 eV^[19]. 除此之外, 黑磷独特的面内各向异性结构也使得它有着与众不同的各向异

性的光学、电学响应^[13,20,21]. 然而, 黑磷在空气中的不稳定性及易挥发性, 使其难以进一步被广泛利用. 因此, 亟需找到与黑磷性质相似且稳定的二维材料.

目前, 研究者们主要将目光聚焦于以下两类材料. 第一类为黑磷的等电子体, IV-VI 族 MX (其中 $M = \text{Ge}, \text{Sn}$; $X = \text{S}, \text{Se}$) 型化合物, 如 GeS^[22,23] 和 SnSe^[24] 等. 第二类是极少部分特殊的过渡金属硫族化合物, 如 ReS₂ 和 ReSe₂ 等. 它们的光学^[22,25]、振动^[26]、热学^[27,28] 和电子传输^[29,30] 特性均具有强各向异性的特点, 使其在传感器和电子设备中都具有广阔的应用前景. 但是这两类材料的禁带较窄 ($< 2 \text{ eV}$), 导致工作波段受限. 因此, 非常有必要探索宽禁带的各向异性二维材料.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11802339, 11805276, 61805282, 61801498, 11804387, 11902358)、国防科技大学科学研究基金 (批准号: ZK16-03-59, ZK18-01-03, ZK18-03-36, ZK18-03-22)、湖南省国家科学基金 (批准号: 2016JJ1021)、脉冲功率激光技术国家重点实验室开放基金 (批准号: SKL2018ZR05)、湖南省高能技术重点实验室开放研究基金 (批准号: GNJGJS03)、激光与物质相互作用国家重点实验室开放基金 (批准号: SKLLIM1702) 和青年人才培养项目 (批准号: 17-JCJQ-QT-004) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: tjiang@nudt.edu.cn

近年来兴起的各向异性半导体 GeSe_2 , 由于其具有宽禁带的优势, 获得了众多学者的广泛关注^[31]. 华中科技大学翟天佑团队^[32]通过化学气相沉积法成功制备了 7 nm (约 10 层) 的 GeSe_2 纳米片, 并基于该材料的大吸收系数实现了具有高响应度和快速响应的 GeSe_2 的光电探测器. 中国科学院化学研究所的胡劲松团队^[33]通过机械剥离法得到了 3.5 nm (6 层) 的 β 相 GeSe_2 , 其在短波区域表现出高度偏振相关的光电响应, 并且在空气环境中有很好的稳定性. 作为一种典型的 IV-VI 族化合物, 相比于 α 相和 γ 相, β 相的 GeSe_2 是最稳定的. 该相的 GeSe_2 体态带隙为 2.7 eV, 而单层带隙可以达到 3 eV. 在光学特性方面, GeSe_2 的吸收系数可达 10^4 cm^{-1} , 光电探测器的开关比可超过 10^2 ^[34]; 在电学特性方面, 掺杂后的 GeSe_2 空穴迁移率可以达到 $690 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[35], 光电响应度可达 $2.5 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 且上升沿与下降沿响应时间为 0.2 s^[32]. 上述表明了 GeSe_2 有着优良的线性光学和电学特性, 但截至目前, 该材料的光学非线性特性暂未发现有团队报道过. 而宽禁带各向异性半导体材料一般有着较优良的非线性光学响应^[24]. 基于此, 本文的工作主要围绕 GeSe_2 的非线性光学效应展开.

本文对 GeSe_2 纳米片在近共振吸收峰附近的非线性光学吸收特性进行了研究. 首先通过偏振选择的拉曼光谱表征 GeSe_2 纳米片晶轴取向, 并利用偏振选择的线性吸收谱对其各向异性能带进行表征, 得到其共振波长在 450 nm (2.72 eV) 附近. 进一步, 为了研究 GeSe_2 纳米片在共振能带附近的非线性吸收模式, 本文使用偏振可调的微区 I 扫描系统对其进行测试. 结果表明, GeSe_2 中非线性吸收模式为饱和吸收与激发态吸收的叠加吸收状态, 且对入射光偏振与波长均有强烈的依赖, 尤其是激发态吸收. 在 450 nm 近共振激发时, 随着入射光偏振的不同, 非线性吸收调制深度可由 4.6% 变化至 9.9%, 其动态调制深度 (不同偏振激发下的调制深度差) 为 5.3%; 而在 400 nm 非共振激发时, 调制深度由 7.0% 变化至 9.7%, 动态调制深度仅 2.7%. 其中, 相比于饱和吸收, 激发态吸收模式的偏振依赖程度对波长更为敏感, 这是动态调制深度对波长有较大依赖的主要原因. 本文为 GeSe_2 纳米片各向异性非线性光学特性的应用打下了理论基础, 为全光开关的实现提供了一种偏振调控的方案.

2 实验方法

采用机械剥离的方法制备 GeSe_2 纳米片样品, 并使用原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 对其厚度和粗糙度进行表征. 为确定 GeSe_2 薄片的晶轴取向, 使用 532 nm 的低功率连续激光测量其偏振相关拉曼光谱. 使用商用微型光谱仪 (Micro, ideaoptics, China) 对不同入射偏振下样品的反射谱 (R) 和透射谱 (T) 进行测试, 其中控制灯箱在低峰值功率工作, 避免非线性光学效应, 并通过 $A = 1 - R - T$ 计算得到样品的偏振相关线性吸收谱. 两光谱测试过程中, 偏振均以 15° 为步长旋转, 共旋转 180° .

光学非线性吸收实验采用的是偏振可调节的微区 I 扫描系统. 其中, 由钛宝石激光器 (Spectra-Physics, 35 fs, 800 nm, 1 kHz) 输出的飞秒激光经过光学参量放大器 (TOPAS) 转换到实验所需波长 (400 nm & 450 nm, 1 kHz), 并通过中性密度滤光片 (Thorlabs, NDL-10C-4) 连续改变光强, 实现 I 扫描. 入射激光的偏振方向由半波片和格兰棱镜组合进行调节, 以 15° 为步长旋转 180° . 激光由共焦显微镜 (徕卡 DM 2700M) 以及宽范围波长物镜 (Mitutoyo 50 $\times$, $NA = 0.65$, 400—1700 nm) 在样品表面聚焦为直径 2 μm 的光斑. 在信号检测方面, 使用斩波器 (Thorlabs, MC2000 B-EC) 将光的重复频率调制到 500 Hz, 与双通道锁相放大器 (Sine Scientific Instrument, OE1022D) 组合, 降低测试噪声.

3 结果与讨论

3.1 GeSe_2 的制备和表征

图 1(b) 为 GeSe_2 薄片的 AFM 图. 可以看出, 样品厚度为 88 nm, 表面平整, 符合实验要求. 样品偏振相关的拉曼光谱如图 1(c) 所示, 在波数为 118, 212, 251 和 307 cm^{-1} 处分别有 4 个拉曼峰, 对应着 β - GeSe_2 的典型 A_g 振动模式^[19,32]. 为了定量研究拉曼强度的偏振相关性, 将四种典型拉曼模式的强度绘成极坐标图, 并且引入经典 Placzek 模型对结果进行拟合和解释. 拉曼强度可以表示为 $I \propto |\mathbf{e}_i \cdot \tilde{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}_s^T|$, 其中 $\mathbf{e}_i$ 和 $\mathbf{e}_s^T$ 分别表示入射光和散射光的单位电极化矢量, $\tilde{\mathbf{R}}$ 是拉曼张量. 在本实验

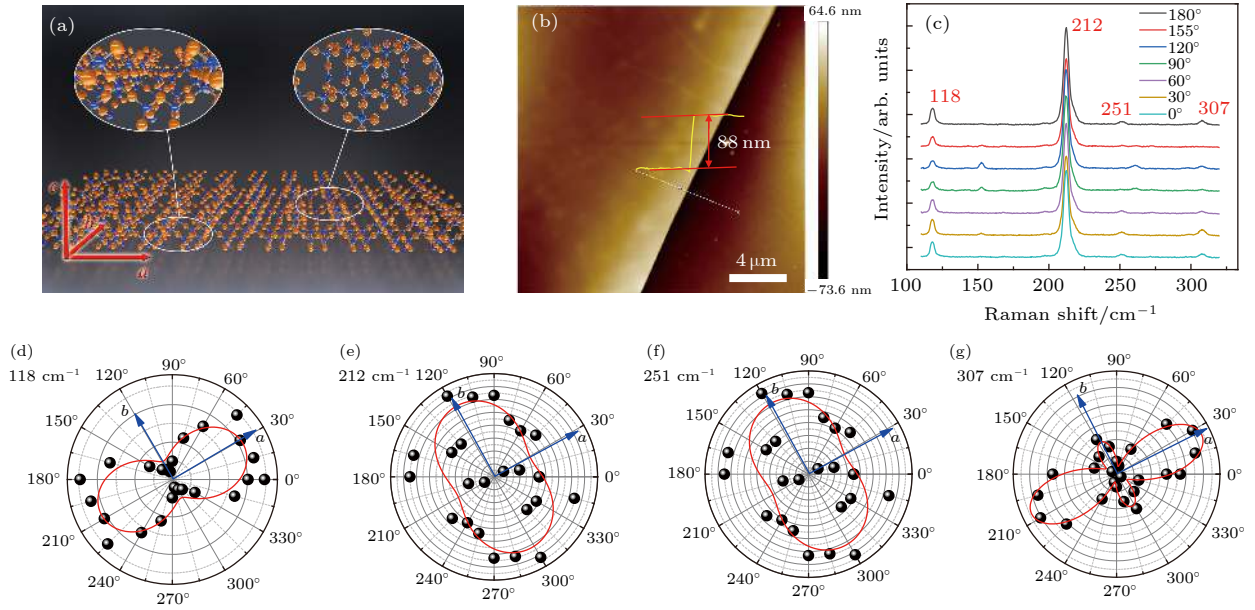


图 1 (a) GeSe₂ 原子结构示意图; (b) 机械剥离 GeSe₂ 纳米片的 AFM 图, 样品的厚度为 88 nm; (c) 偏振选择的拉曼光谱, 其中 4 个拉曼峰位置分别在 118, 212, 251, 307 cm⁻¹; (d)–(g) 4 个拉曼峰强度分别对应的极坐标示意图

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the atomic structure of GeSe₂; (b) AFM image of GeSe₂ flake by mechanical exfoliation. The thickness of the sample is 88 nm; (c) polarization-dependent Raman spectrum. Four Raman peak positions are at 118, 212, 251, 307 cm⁻¹, respectively; (d)–(g) polar diagrams of the intensity of the four Raman peaks.

条件中, $\mathbf{e}_i$ 和 $\mathbf{e}_s$ 位于 a - b 平面, 对于与 a 方向夹角为 θ 的入射光, 矢量 $\mathbf{e}_i$ 可表示为 $(0, \cos\theta, \sin\theta)$. 在平行收集条件下, 散射光方向 $\mathbf{e}_s$ 同样表示为 $(0, \cos\theta, \sin\theta)$. A_g 模式的拉曼张量由下式给出:

$$\tilde{\mathbf{R}}_{A_g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}. \quad (1)$$

因此, A_g 模式强度随 θ 的变化可表示为^[24]

$$I_{A_g}'' \propto (|b| \cos^2\theta + |c| \cos\varphi_{bc} \sin^2\theta)^2 + |c|^2 \sin^2\varphi_{bc} \sin^4\theta, \quad (2)$$

其中, 吸收样品的拉曼张量元 a , b , c 均为复数; φ_{bc} 为 b 和 c 之间的相位差 $\varphi_b - \varphi_c$. 利用 (2) 式对 A_g 模式的偏振相关拉曼峰值强度进行拟合, 结果如图 1(d)–(g) 中红色曲线所示, 并确定了 GeSe₂ 样品的 a 轴和 b 轴方向, 用蓝色箭头进行了标记.

3.2 偏振相关线性吸收谱表征 GeSe₂ 的能带

线性吸收谱可用于表征二维材料在不同光谱区域吸收光子的能力分布, 从而间接推断出材料的能级位置, 为光学非线性吸收测试的波长选择提供参考依据. GeSe₂ 纳米片的线性吸收谱如图 2(a) 所示. 总体而言, 样品对各偏振方向的激光, 线性吸收率均由 360 nm 波长位置处的 40%–50% 先

下降至 420 nm 处的约 5%, 而后呈现上升趋势; 对于不同偏振方向的激光, 线性吸收率在波长小于 380 nm 和波长大于 410 nm 的区域相差较大, 而在 400 nm 处差异最小.

为了对能隙进行定量表征, 接下来使用陶克模型 (Tauc model) 对不同偏振激发下样品的线性吸收谱进行拟合,

$$\alpha h\nu = A \cdot (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (3)$$

式中, α 为线性吸收系数, A 为矩阵元相关常数, E_g 为材料的带隙. 0° 与 90° 偏振的拟合结果如图 2(b) 和图 2(c) 所示, 能隙分别为 2.717 eV 与 2.729 eV. 将所有偏振方向的能隙结果 $E_g(\theta)$ 绘制在极坐标中, 可以更直观地看到纺锤形的偏振相关带隙分布, 如图 2(d) 所示, 其中光学带隙最大的位置出现在 120° 偏振方向 (样品的 b 轴方向), 其数值为 2.732 eV (453 nm); 光学带隙最小的位置是在 30° 偏振方向 (样品的 a 轴方向), 其值为 2.711 eV (457 nm), 与文献报道相近^[32,34].

如前所述, 波长 400 nm (非共振区域) 附近, 样品对不同偏振激光的线性吸收率差异最小 (约 4%), 而在 450 nm (近共振区域) 处差别较大 (约 10%), 如图 2(e) 和图 2(f) 所示. 一般来说, 非线性吸收的偏振依赖性与线性吸收谱的各向异性密切

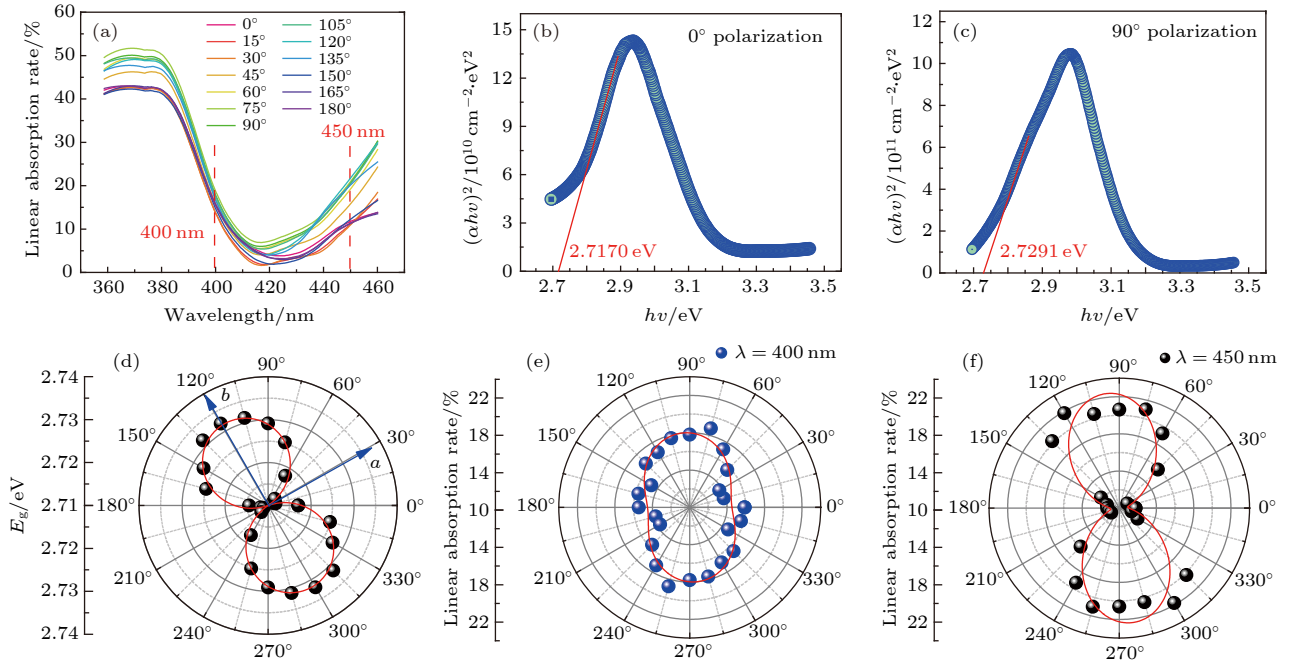


图2 线性吸收谱对层状 GeSe₂ 的各向异性能带表征 (a) 0°—180°偏振方向的线性吸收谱, 其中间隔 15°; (b) 0°偏振方向的能带确定; 由陶克定理间接得到的能带位置, 其中切线与横坐标交点位置为 2.717 eV; (c) 90°偏振方向的能带确定; 由陶克定理间接得到的能带位置, 其中切线与横坐标交点位置为 2.7291 eV; (d) 层状 GeSe₂ 的各向异性能带; *b* 轴方向上的带隙最大, 而 *a* 轴方向的带隙最小; (e) 层状 GeSe₂ 在 400 nm 处的各向异性线性吸收率极坐标图; (f) 层状 GeSe₂ 在 450 nm 处的各向异性线性吸收率极坐标图

相关^[24], 故选用 400 和 450 nm 波长的激光, 研究 GeSe₂ 纳米片的偏振相关光学非线性吸收特性。

下面进一步分析层状 GeSe₂ 的线性吸收依赖于入射光偏振的原因。基于费米黄金定则, 跃迁速率为单位时间内由初态 *i* 跃迁到终态 *f* 的概率^[24]:

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{\text{op}} | i \rangle|^2 \rho_f, \quad (4)$$

其中, ρ_f 为终态的态密度; H_{op} 是光-电微扰项; $\langle f | H_{\text{op}} | i \rangle$ 是由微扰导致的终态与初态间的跃迁矩阵元, 其正比关系如下:

$$\langle f | H_{\text{op}} | i \rangle \propto \mathbf{P} \cdot \mathbf{D}_{fi}. \quad (5)$$

这里, $\mathbf{P}$ 是入射光的偏振矢量; $\mathbf{D}_{fi}$ 是偶极子矢量, $\mathbf{D}_{fi} = \langle f | \nabla | i \rangle$. 则线性吸收强度可以用吸收系数 α 来表征^[36]:

$$\alpha(E_L) \propto \sum_{f,i} |\langle f | H_{\text{op}} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - E_L), \quad (6)$$

其中, E_L 是入射光子的能量, E_i (E_f) 是电子态 *i* (*f*)

的能量。根据跃迁选择定则可知, 不同偏振方向的激光会激发不同能带间的跃迁, 即不同的初态 *i* 与终态 *f*^[37]. 而从 (5) 式和 (6) 式可以看出, 随着入射光的偏振方向改变, 偏振矢量 $\mathbf{P}$ 和偶极矢量 $\mathbf{D}_{fi}$ 的内积也发生变化, 进而影响跃迁矩阵元, 从而得到不同的偏振相关的吸收系数 α , 进一步推出光学带隙也具有偏振依赖性。

3.3 GeSe₂ 中的各向异性非线性光学响应

接下来利用 I 扫描技术对 GeSe₂ 的偏振相关的非线性光学吸收特性进行详细研究。非线性光学特性的常用研究手段包括 Z 扫描技术和 I 扫描技术^[3,38,39], 前者通过样品在光轴方向的位移 *Z* 改变光斑半径大小, 从而获得连续变化的光功率密度^[40], 而后者则是通过 1/2 波片加格兰棱镜或者衰减片, 直接改变入射激光的光功率达到相同效果^[10]. 由于 Z 扫描技术中光斑大小随样品移动而不断变化,

对于大多数机械剥离的样品而言, 光斑极可能超出样品区域, 无法保证测试的准确性. 本文将传统的 I 扫描系统改进为微区 I 扫描系统, 提高了信噪比的同时将光斑大小控制在 $5\ \mu\text{m}$ 以内, 适用于机械剥离样品的测试.

首先用 $400\ \text{nm}$ 飞秒激光入射 GeSe_2 样品, 激光偏振以 15° 为步长旋转 180° , 实验结果见图 3(a), 为显示清晰, 仅给出间隔 30° 的数据外加 90° 附近两个数据. $400\ \text{nm}$ 激光的光子能量 ($3.1\ \text{eV}$) 大于 GeSe_2 的带隙 (约 $2.73\ \text{eV}$), 通常呈现饱和吸收特征, 即当高峰值功率激光入射材料时, 由于价带电子不断吸收光子跃迁进入导带, 可供激发的电子减少, 导带能态逐渐被占满, 材料吸收系数 α 随光强的增大而减小, 使得材料的透过率 T 先增大而后达到饱和值. 但是图 3(a) 呈现的反饱和趋势表明, 传统的饱和吸收模型不能很好描述此时的非线性吸收过程, 其中很可能伴有激发态吸收, 它是在光强更强的情况下, 由于价带中的电子吸收光子跃迁至导带后, 导带内部的激发态电子进一步吸收光子

继续向上能级跃迁导致的, 故会使得材料吸收增加, 透过率下降, 呈现与饱和吸收相反的趋势.

基于比尔-朗伯定律, 光经过一个厚度为 z 的光学介质后, 光强 I 的变化为

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(I)I, \quad (7)$$

式中, $\alpha(I)$ 为与光强相关的吸收系数, 传统饱和吸收情况下

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s}, \quad (8)$$

其中, α_0 为线性吸收系数, I_s 为饱和吸收光强. 但是该模型不适用于当前情况, 需额外考虑激发态吸收项, 则吸收系数表示为^[41]

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_{1,s}} + \frac{\beta_0 I}{1 + (I/I_{2,s})^2}, \quad (9)$$

式中, $I_{1,s}$ 表示线性吸收系数 α_0 的饱和光强, β_0 表示激发态吸收系数, $I_{2,s}$ 表示激发态吸收的饱和光强. 利用模型 (7) 式和 (9) 式对 I 扫描的实验结果进行拟合, 可以得到调制深度 $\delta T = T_{\max} - T_{\min}$

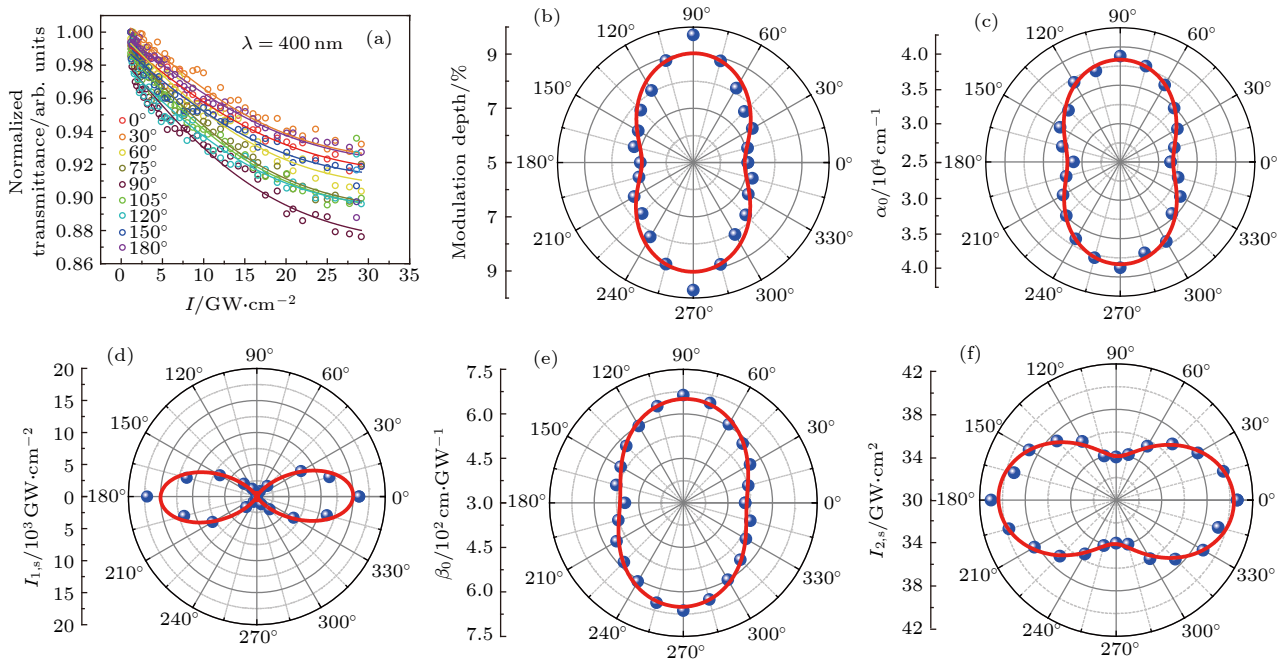


图 3 $400\ \text{nm}$ 非共振激发下不同偏振方向的叠加态吸收实验结果 (a) I 扫描实验结果, 圆圈表示实验数据, 实线表示激发态吸收拟合曲线; (b) 偏振相关的非线性调制深度极坐标图; (c) 偏振相关的线性吸收系数 α_0 变化趋势极坐标图; (d) 偏振相关饱和吸收光强 $I_{1,s}$ 极坐标图; (e) 偏振相关的激发态吸收系数 β_0 变化趋势极坐标图; (f) 激发态吸收的偏振相关饱和光强 $I_{2,s}$ 极坐标图

Fig. 3. Experimental results of superposition state absorption of different polarization directions under $400\ \text{nm}$ non-resonant excitation: (a) Results of the I-scan experiment. The circles indicate the experimental data, and the solid lines indicate the excited state absorption curve; (b) polarization-dependent non-linear modulation depth polar plot; (c) polar plot of the change in polarization-dependent linear absorption coefficient α_0 ; (d) polarization diagram of polarization-dependent saturated absorption intensity $I_{1,s}$; (e) polarization diagram of the polarization-dependent excited state absorption coefficient β_0 ; (f) polarized graph of polarization-dependent saturation light intensity $I_{2,s}$ absorbed by the excited state.

表 1 400 nm 非共振激发偏振相关的 I 扫描非线性叠加态吸收参数的拟合结果

Table 1. Fitting results of I-scan nonlinear superposition state absorption parameters related to 400 nm non-resonant excitation polarization.

Polarization/(°)	α_0/cm^{-1}	$\beta_0/\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1}$	$I_{1,s}/\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$I_{2,s}/\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\delta T/\%$
0	31559	508	15947	41	7.0
30	33593	559	7962	38	7.5
60	36579	606	972	35	8.2
90	38790	663	349	34	9.7
120	36972	599	1394	36	8.1
150	34029	543	6629	39	7.3
180	31062	496	17082	41	7.0

(表征非线性吸收的整体特性)、线性吸收系数 α_0 、饱和吸收光强 $I_{1,s}$ 、激发态吸收系数 β_0 及激发态吸收的饱和项 $I_{2,s}$. 拟合结果的极坐标分别如图 3(b)—(f) 所示, 部分拟合数据由表 1 列出.

通过对比图 3(b) 与图 2(e) 发现, 调制深度的极坐标图轴向与线性吸收率的基本符合, 即非线性吸收整体的偏振依赖特性与线性吸收相似. 入射激光偏振 90° 时, 调制深度最大, 为 9.7%, 0° 时最小, 为 7.0%. 通过改变偏振方向, 调制深度的动态可调范围为 2.7%. 由于 GeSe₂ 的非线性吸收为饱和吸收与激发态吸收的叠加, 下面进行具体讨论.

饱和吸收对应于 (9) 式中的前项. 线性吸收系数 α_0 的拟合结果如图 3(c) 所示, 该参数反映出电子由下能级至上能级跃迁的概率, 0° 偏振方向激发 GeSe₂ 中的电子由价带跃迁至导带内部的概率最低, 90° 偏振方向概率最高. 饱和吸收光强 $I_{1,s}$ 取决于两个因素: 从下能级到上能级的跃迁概率以及上、下能级的态密度^[41], 前者由线性吸收系数 α_0 反映, 后者为单位能量间隔的可占据状态数, 决定了下能级可被激发的电子以及上能级可供电子填充的能态数, 与电子能带结构有关. 跃迁概率越小, 态密度越大, 材料吸收越难饱和, 饱和光强越大. 因此, 饱和吸收光强 $I_{1,s}$ 的偏振依赖特性不仅与线性吸收系数 α_0 相关, 而且上、下能级受态密度的影响, 故其极坐标图的纺锤形长轴与 α_0 的短轴恰好相合, 但偏振依赖程度比之更高.

激发态吸收对应于 (9) 式中的后一项, 激发态吸收系数 β_0 可以反映电子由激发态跃迁至上能级的概率, 激发态吸收的饱和项 $I_{2,s}$ 类似于饱和吸收光强, 由激发态向上能级的跃迁概率以及态密度共同决定. 如图 3(e) 所示, 激发态吸收系数 β_0 最小的偏振方向与 α_0 是一致的, 即在 400 nm 非共振激发

的情况下, 激发态电子向更高能态跃迁与价带电子向导带跃迁的概率具有相同的偏振依赖特性. 对激发态吸收而言, 价带电子跃迁到导带的概率越大将会导致激发态电子填充的密度越大, 使得激发态吸收更难饱和, 而较高的激发态电子跃迁概率会使得激发态吸收更易于饱和, 二者相反的作用减小了激发态吸收的偏振依赖程度, 导致在 400 nm 非共振激发波段, 材料对不同偏振激光的非线性吸收程度差异较小.

450 nm 近共振激发条件下的非线性响应实验结果如图 4(a) 所示, 可明显看出样品对此波段不同偏振激光的非线性吸收区别更大. 当峰值功率达到 50 GW/cm² 时, 0° 偏振光的归一化透过率趋于定值, 非线性吸收出现较为明显的反饱和趋势, 与之不同的是, 90° 偏振光的归一化透过率继续呈明显下降的趋势. 同样采用拟合公式 (7) 和 (9) 对不同偏振下的实验结果进行拟合, 可得调制深度由 0° 偏振方向的 4.6% 增长至 90° 偏振方向的 9.9%, 动态调制深度可达 5.3%, 远高于 400 nm 非共振激发条件下的 2.7%.

值得注意的是, 在 450 nm 近共振激发状态下, 线性吸收系数 α_0 与激发态吸收系数 β_0 对偏振的依赖特性恰好相反, 如图 4(c) 和图 4(e) 所示. 以 0° 偏振方向非线性吸收为例, 该偏振方向的线性吸收系数 α_0 极小, 表明此时电子由价带跃迁至导带底的概率最低, 则相应激发态电子密度低, 同时该偏振激光的激发态吸收系数 β_0 为极大值, 即此时激发态吸收发生的概率最大, 二者均使得该偏振下激发态吸收更快饱和, 它们的共同作用加强了激发态吸收的偏振依赖程度, 导致在 450 nm 近共振激发波段, 材料对不同偏振激光的非线性吸收程度差异很大. 450 nm 近共振激发偏振相关的 I 扫描部分

相关参数的拟合结果见表 2, 表中所列拟合参数与图 4 对应.

对比 400 与 450 nm 的波长处的偏振选择非线性光学响应, 它们的饱和吸收模式对偏振的依赖特性是类似的, 最大的区别在于线性吸收系数 α_0 与激发态吸收系数 β_0 对偏振的依赖特性是否相同, 二者相反的偏振依赖特性可以放大偏振对激发态吸收模式的影响, 从而导致了不同波段非线性吸收

曲线偏振依赖程度的明显差异. 进一步对非线性吸收中的饱和吸收与激发态吸收的占比进行讨论. 由于微区 I-扫描在不同波长处 GeSe₂ 实验结果呈现的都是反饱和趋势, 说明了在共振与非共振波长处激发态吸收都是占据主导地位. 但是, 激发态吸收所占的比例随波长与偏振的不同而略微有所区别. 首先, 在共振激发与非共振波长的情况下, 沿 90° 偏振方向的激发态吸收的占比高于沿 0° 偏振方向

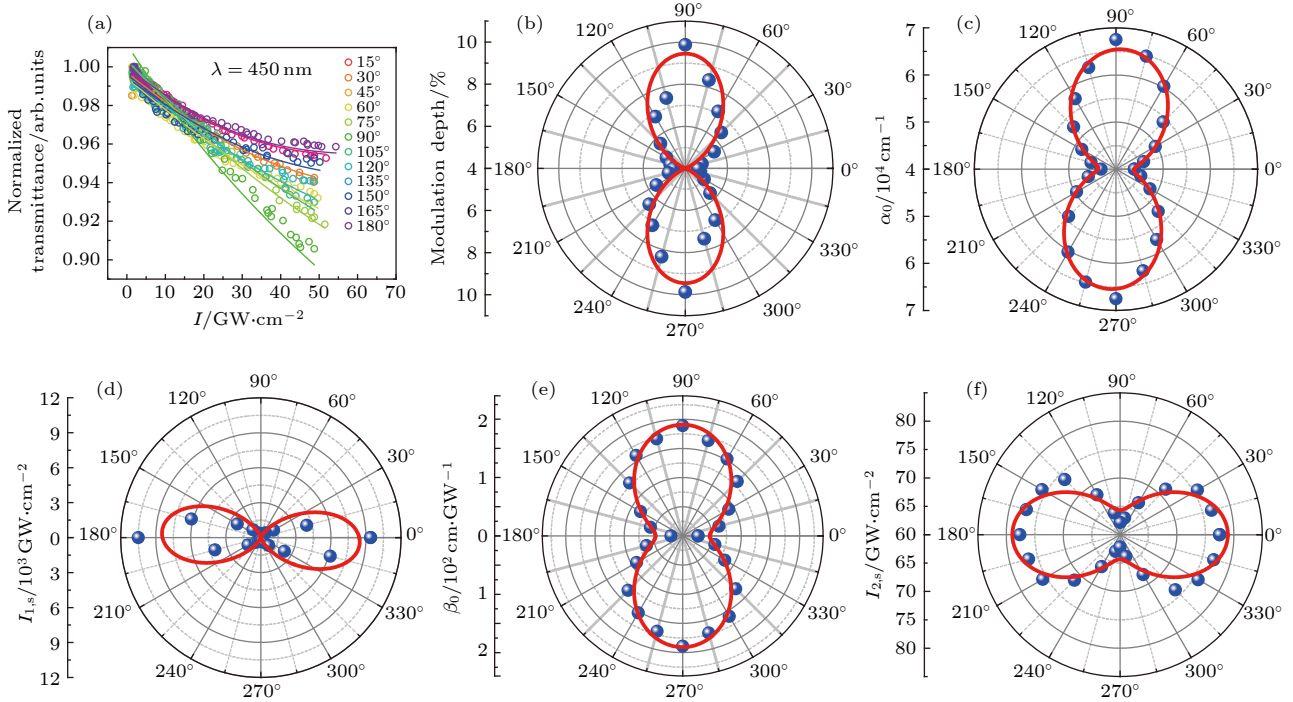


图 4 450 nm 近共振激发下不同偏振方向的叠加态吸收实验结果 (a) I 扫描实验结果, 圆圈表示实验数据, 实线表示激发态吸收拟合曲线; (b) 偏振相关的非线性调制深度极坐标图; (c) 偏振相关的线性吸收系数 α_0 变化趋势极坐标图; (d) 饱和吸收的偏振相关饱和光强 I_{1s} 极坐标图; (e) 偏振相关的激发态吸收系数 β_0 变化趋势极坐标图; (f) 激发态吸收的偏振相关饱和光强 I_{2s} 极坐标图

Fig. 4. Experimental results of superposition state absorption of different polarization directions under 450 nm non-resonant excitation: (a) Results of the I-scan experiment. The circles indicate the experimental data, and the solid lines indicate the excited state absorption curve: (b) polarization-dependent non-linear modulation depth polar plot: (c) polar plot of the change in polarization-dependent linear absorption coefficient α_0 ; (d) polarization diagram of polarization-dependent saturated absorption intensity I_{1s} ; (e) polarization diagram of the polarization-dependent excited state absorption coefficient β_0 ; (f) polarized graph of polarization-dependent saturation light intensity I_{2s} absorbed by the excited state.

表 2 450 nm 近共振激发偏振相关的 I 扫描非线性叠加态吸收参数的拟合结果

Table 2. Fitting results of I-scan nonlinear superposition state absorption parameters related to 450 nm non-resonant excitation polarization.

Polarization/(°)	α_0/cm^{-1}	$\beta_0/\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1}$	$I_{1s}/\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$I_{2s}/\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\delta T/\%$
0	43909	175	9390	63	4.6
30	49631	157	1258	69	5.6
60	60289	65	409	75	7.1
90	67501	22	188	79	9.9
120	57266	81	469	76	6.8
150	48345	158	2333	68	5.0
180	43173	176	10483	62	4.6

激发态吸收的占比, 且该占比随着偏振角度的减小而减小. 另外一方面, 同样对于 90° 偏振方向, 在近共振时由价带向导带跃迁的概率较低, 此时激发态更易于发生, 故此时激发态吸收的占比将高于非共振时的占比; 同样的趋势也出现在 0° 偏振方向. 值得注意的是, 由于激发吸收在共振条件下与偏振的相关性更强, 因此在 90° 方向上随波长远离共振区激发态吸收的占比减小量大于 0° 方向的占比减小量.

由于 GeSe_2 材料的光学非线性吸收在不同偏振下动态调制深度很大, 它将有潜力应用于偏振选择的非线性吸收型全光开关^[42]. 目前, 研究者对全光开关的研究主要集中于两类: 一类是线性全光开关, 另一类则是非线性全光开关. 线性全光开关是利用光学干涉效应实现的. 而非线性全光开关则是利用了材料的非线性光学特性实现一束调制光对另一束被调制光的控制, 使得被调制光的状态可被识别为“开”或“关”. 近年来, 随着光计算和光学神经网络的兴起, 全光开关需要以更快地发展速度跟上时代的步伐. 二维材料在全光开关的应用中, 有两类主流的非线性光学解决方案, 一类是利用光克尔效应实现的全光开关^[43,44], 另一类则是偏振选择的非线性吸收型的全光开关^[24]. 其中, 光克尔效应型的全光开关一个较为明显的优势是可实现在高达 18 GHz 的频率下调制高速信号的波长转换. 对于各向异性材料 GeSe_2 而言, 则适用于偏振选择的非线性吸收型的全光开关 (后文简称偏振型全光开关) 应用. 偏振选择型全光开关则以高达 44% 的调制深度差而凸显其优势^[24]. 偏振型全光开关是利用一束不同偏振的调制光激发二维材料, 使之处于不同的非线性吸收状态, 进而改变信号光的透过率. 由于 GeSe_2 是一类各向异性强的二维半导体, 且在非线性光学中表现出较好的性能. 在应用于全光开关时, 可以分别利用偏振方向沿着 a 轴和 b 轴的高脉冲功率的调制光对二维材料的非线性吸收状态进行调制, 进而改变信号光的透过率. 具体而言, 根据 GeSe_2 的非线性吸收结果, 可以预测一种偏振全光开关的实现方案, 如图 5 所示: 利用格兰棱镜将调制光的偏振方向设置为沿 x 轴 (a -轴) 入射 GeSe_2 , 此时将使得二维材料对信号光的透过率为“开”的状态; 另外, 偏振方向设置为沿 y 轴 (b -轴) 入射 GeSe_2 时, 此时二维材料对信号光的透过率调制为“关”的状态. 通过该手段, 最后可利用 GeSe_2 的各向异性特性来实现偏振型全光开关.

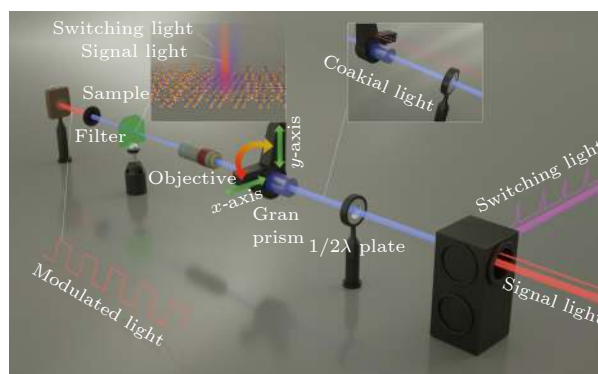


图 5 GeSe_2 偏振型全光开关的原理示意图

Fig. 5. Schematic diagram of GeSe_2 based polarized-dependent all-optical switching.

4 结 论

利用机械剥离的方式得到了 88 nm 厚的各向异性 GeSe_2 纳米片, 通过 AFM 和偏振相关的拉曼光谱分别对 GeSe_2 纳米片的层厚、晶格取向进行了表征. 为摸索非线性测试波长条件, 本文使用偏振选择的线性吸收谱研究了 GeSe_2 的各向异性吸收能带, 其中 a 轴方向的能带 $E_{g,a}$ 最小, 为 2.711 eV, 而 b 轴方向的能带 $E_{g,b}$ 最大, 为 2.732 eV. 最后利用偏振选择的微区 I 扫描实验系统, 分别在 400 和 450 nm 波段对该样品的各向异性非线性吸收响应进行测试. 结果表明, 样品的非线性吸收模式为饱和吸收和激发态吸收的叠加态, 动态调制深度在 450 nm 近共振能带位置处值最大, 达到 5.3%, 400 nm 处仅为 2.7%. 而且, 激发态吸收模式的偏振选择特性在近共振波长处对偏振较为敏感, 因此可以通过控制不同位置处的激发波长主动调整动态调制深度. 本工作为 GeSe_2 在全光开关的应用上打下了理论基础.

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] Jiang T, Liu H, Huang D, Zhang S, Li Y, Gong X, Shen Y R, Liu W T, Wu S 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 825
- [3] Zhang J, Ouyang H, Zheng X, You J, Chen R, Zhou T, Sui Y, Liu Y, Cheng X, Jiang T 2018 *Opt. Lett.* **43** 243
- [4] Wang R, Ruzicka B A, Kumar N, Bellus M Z, Chiu H Y, Zhao H 2012 *Phys. Rev. B* **86** 045406
- [5] Ling W J, Xia T, Dong Z, Liu Q, Lu F P, Wang Y G 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 114207 (in Chinese) [令维军, 夏涛, 董忠, 刘勃, 路飞平, 王勇刚 2017 物理学报 **66** 114207]
- [6] Hu Y, Jiang T, Zhou J, Hao H, Sun H, Ouyang H, Tong M,

- Tang Y, Li H, You J, Zheng X, Xu Z, Cheng X 2019 *Nano Energy* **68** 104280
- [7] Tang Y, Zhang Y, Ouyang H, Zhao M, Hao H, Wei K, Li H, Sui Y, You J, Zheng X, Xu Z, Cheng X, Shi L, Jiang T 2020 *Laser Photonics Rev.* 1900419
- [8] Zhang H J, Liu C X, Qi X L, Dai X, Fang Z, Zhang S C 2009 *Nat. Phys.* **5** 438
- [9] Sobota J A, Yang S L, Kemper A F, Lee J J, Schmitt F T, Li W, Moore R G, Analytis J G, Fisher I R, Kirchmann P S, Devereaux T P, Shen Z X 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 136802
- [10] Zhang J, Jiang T, Zhou T, Ouyang H, Zhang C X, Xin Z, Wang Z Y, Cheng X a 2018 *Photonics Res.* **6** 14
- [11] Jiang T, Miao R, Zhao J, Xu Z, Zhou T, Wei K, You J, Zheng X, Wang Z, Cheng X A 2019 *Chin. Opt. Lett.* **17** 020005
- [12] Liu C, Liu X R 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 175 (in Chinese) [刘畅, 刘祥瑞 2019 物理学报 **68** 175]
- [13] Luo Z, Maassen J, Deng Y, Du Y, Garrelts R P, Lundstrom M S, Ye P D, Xu X 2015 *Nat. Commun.* **6** 8572
- [14] Youngblood N, Peng R, Nemilentsau A, Low T, Li M 2016 *ACS Photonics* **4** 8
- [15] Zhou Y, Zhang M, Guo Z, Miao L, Han S-T, Wang Z, Zhang X, Zhang H, Peng Z 2017 *Mater. Horiz.* **4** 997
- [16] Bao Q, Loh K P 2012 *ACS Nano* **6** 3677
- [17] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [18] Guo B, Xiao Q L, Wang S H, Zhang H 2019 *Laser Photonics Rev.* **13** 1800327
- [19] Yang Y, Wang X, Liu S C, Li Z, Sun Z, Hu C, Xue D J, Zhang G, Hu J S 2019 *Adv. Sci.* **6** 1801810
- [20] Xia F, Wang H, Jia Y 2014 *Nat. Commun.* **5** 4458
- [21] Zheng J, Yang Z, Si C, Liang Z, Chen X, Cao R, Guo Z, Wang K, Zhang Y, Ji J, Zhang M, Fan D, Zhang H 2017 *ACS Photonics* **4** 1466
- [22] Tan D Z, Lim H E, Wang F, Mohamed N B, Mouri S, Zhang W J, Miyauchi Y H, Ohfuchi M, Matsuda K 2016 *Nano Res.* **10** 546
- [23] Huang D H, Wan M J, Wang F H, Yang J S, Cao Q L, Wang J H 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 063102 (in Chinese) [黄多辉, 万明杰, 王藩侯, 杨俊升, 曹启龙, 王金花 2016 物理学报 **65** 063102]
- [24] Zhang C X, Ouyang H, Miao R L, Sui Y Z, Hao H, Tang Y X, You J, Zheng X, Xu Z J, Cheng X A, Jiang T 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900631
- [25] Aslan O B, Chenet D A, van der Zande A M, Hone J C, Heinz T F 2015 *ACS Photonics* **3** 96
- [26] Zhao H, Wu J, Zhong H, Guo Q, Wang X, Xia F, Yang L, Tan P, Wang H 2015 *Nano Res.* **8** 3651
- [27] Jang H, Ryder C R, Wood J D, Hersam M C, Cahill D G 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700650
- [28] Villegas C E P, Rocha A R, Marini A 2016 *Phys. Rev. B* **94** 134306
- [29] Lin Y C, Komsa H P, Yeh C H, Bjorkman T, Liang Z Y, Ho C H, Huang Y S, Chiu P W, Krashenninnikov A V, Suenaga K 2015 *ACS Nano* **9** 11249
- [30] Gomes L C, Trevisanutto P E, Carvalho A, Rodin A S, Castro Neto A H 2016 *Phys. Rev. B* **94** 155428
- [31] Wei Z M, Xia J B 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 48 (in Chinese) [魏钟鸣, 夏建白 2019 物理学报 **68** 48]
- [32] Zhou X, Hu X, Zhou S, Zhang Q, Li H, Zhai T 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1703858
- [33] Yang Y, Liu S C, Yang W, Li Z, Wang Y, Wang X, Zhang S, Zhang Y, Long M, Zhang G, Xue D J, Hu J S, Wan L J 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 4150
- [34] Yan Y, Xiong W, Li S, Zhao K, Wang X, Su J, Song X, Li X, Zhang S, Yang H, Liu X, Jiang L, Zhai T, Xia C, Li J, Wei Z 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900622
- [35] Cao M, Cheng B, Xiao L, Zhao J, Su X, Xiao Y, Lei S 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 5207
- [36] Ling X, Huang S, Hasdeo E H, Liang L, Parkin W M, Tatsumi Y, Nugraha A R, Puretzky A A, Das P M, Sumpter B G, Geohegan D B, Kong J, Saito R, Drndic M, Meunier V, Dresselhaus M S 2016 *Nano Lett.* **16** 2260
- [37] Yang S, Liu Y, Wu M, Zhao L D, Lin Z, Cheng H C, Wang Y, Jiang C, Wei S-H, Huang L, Huang Y, Duan X 2017 *Nano Res.* **11** 554
- [38] Wu L, Patankar S, Morimoto T, Nair N L, Thewalt E, Little A, Analytis J G, Moore J E, Orenstein J 2016 *Nat. Phys.* **13** 350
- [39] Zhang S, Dong N, McEvoy N, O'Brien M, Winters S, Berner N C, Yim C, Li Y, Zhang X, Chen Z, Zhang L, Duesberg G S, Wang J 2015 *ACS Nano* **9** 7142
- [40] Liu F, Xing Q R, Hu M L, Li Y F, Wang C L, Chai L, Wang Q Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 704 (in Chinese) [刘丰, 邢岐荣, 胡明列, 栗岩峰, 王昌雷, 柴路, 王清月 2011 物理学报 **60** 704]
- [41] Meng X, Zhou Y, Chen K, Roberts R H, Wu W, Lin J F, Chen R T, Xu X, Wang Y 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1800137
- [42] Chen H, Wang C, Ouyang H, Song Y, Jiang T 2020 *Nanophotonics*
- [43] Wang K, Chen Y, Zheng J, Ge Y, Ji J, Song Y, Zhang H 2019 *Nanotechnol.* **30** 415202
- [44] Song Y, Chen Y, Jiang X, Liang W, Wang K, Liang Z, Ge Y, Zhang F, Wu L, Zheng J, Ji J, Zhang H 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701287

SPECIAL TOPIC—Nonlinear optics and devices of low-dimensional materials

Polarization-dependent nonlinear optical response in GeSe₂*Ouyang Hao^{1)2)3)#} Hu Si-Yang^{1)#} Shen Man-Ling¹⁾²⁾³⁾ Zhang Chen-Xi¹⁾Cheng Xiang-Ai¹⁾²⁾³⁾ Jiang Tian^{2)†}¹⁾ (*College of Advanced Interdisciplinary Studies, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*)²⁾ (*State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, Changsha 410073, China*)³⁾ (*Hunan Provincial Key Laboratory of High Energy Laser Technology, Changsha 410073, China*)

(Received 25 March 2020; revised manuscript received 11 April 2020)

Abstract

Germanium diselenide (GeSe₂), a layered IV-VI semiconductor, has an in-plane anisotropic structure and a wide band gap, exhibiting unique optical, electrical, and thermal properties. In this paper, polarization axis Raman spectrum and linear absorption spectrum are used to characterize the crystal axis orientation and energy band characteristics of GeSe₂ flake, respectively. Based on the results, a micro-domain I scan system is used to study the optical nonlinear absorption mechanism of GeSe₂ near the resonance band. The results show that the nonlinear absorption mechanism in GeSe₂ is a superposition of saturation absorption and excited state absorption, and is strongly dependent on the polarization and wavelength of incident light. Under near-resonance excitation (450 nm), the excited state absorption is more greatly dependent on polarization. With different polarizations of incident light, the modulation depth can be changed from 4.6% to 9.9%; for non-resonant excitation (400 nm), the modulation depth only changes from 7.0% to 9.7%. At the same time, compared with saturation absorption, the polarization-dependent excited state absorption is greatly affected by the distance away from the resonance excitation wavelength.

Keywords: anisotropy, excited state absorption, micro-domain I-scan**PACS:** 42.65.-k, 42.70.Nq**DOI:** 10.7498/aps.69.20200443

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11802339, 11805276, 61805282, 61801498, 11804387, 11902358), the Scientific Researches Foundation of National University of Defense Technology, China (Grant Nos. ZK16-03-59, ZK18-01-03, ZK18-03-36, ZK18-03-22), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2016JJ1021), the Open Director Fund of State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, China (Grant No. SKL2018ZR05), the Open Research Fund of Hunan Provincial Key Laboratory of High Energy Technology, China (Grant No. GNJGJS03), the Opening Foundation of State Key Laboratory of Laser Interaction with Matter, China (Grant No. SKLLIM1702), and the Youth Talent Lifting Project, China (Grant No. 17-JCJQ-QT-004).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: tjiang@nudt.edu.cn