

WS₂ 与 WSe₂ 单层膜中的 A 激子及其自旋动力学特性研究

俞洋 张文杰 赵婉莹 林贤 金钻明 刘伟民 马国宏

Dynamics of A-exciton and spin relaxation in WS₂ and WSe₂ monolayer

Yu Yang Zhang Wen-Jie Zhao Wan-Ying Lin Xian Jin Zuan-Ming Liu Wei-Min Ma Guo-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 017201 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181769

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20181769>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[电触发二氧化钒纳米线发生金属-绝缘体转变的机理](#)

Mechanism of electrically driven metal-insulator phase transition in vanadium dioxide nanowires

物理学报.2018, 67(17): 177201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180835>

[VO₂ 金属-绝缘体相变机理的研究进展](#)

Research progress of metal-insulator phase transition mechanism in VO₂

物理学报.2016, 65(4): 047201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.047201>

[5d 过渡金属氧化物中的奇异量子物性研究](#)

Novel properties of 5d transition metal oxides

物理学报.2015, 64(18): 187201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187201>

[高温氢退火还原 V₂O₅ 制备二氧化钒薄膜及其性能的研究](#)

Properties in vanadium dioxide thin film synthesized from V₂O₅ annealed in H₂/Ar ambience

物理学报.2013, 62(22): 227201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227201>

[金属 Pt 薄膜上二氧化钒的制备及其电致相变性能研究](#)

Growth of vanadium dioxide thin films on Pt metal film and the electrically-driven metal--insulator transition characteristics of them

物理学报.2013, 62(21): 217201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.217201>

WS₂与WSe₂单层膜中的A激子及其自旋动力学特性研究*

俞洋¹⁾ 张文杰¹⁾ 赵婉莹¹⁾ 林贤¹⁾ 金钻明¹⁾³⁾ 刘伟民²⁾³⁾ 马国宏^{1)3)†}

1) (上海大学理学院物理系, 上海 200444)

2) (上海科技大学物质与技术学院, 上海 201210)

3) (STU & SIOM 超强激光及其应用联合实验室, 上海 201210)

(2018年9月26日收到; 2018年11月20日收到修改稿)

单层过渡金属硫化物由于其特有的激子效应以及强自旋-谷耦合性质, 在光电子学及谷电子学等方面有着很广阔的应用前景. 利用超快时间分辨光谱, 本文系统地比较了两类钨基单层硫化物(WS₂和WSe₂)的A-激子动力学和谷自旋弛豫特性. 实验结果表明, WS₂单层膜的A-激子弛豫表现为双指数过程, 而对于WSe₂, 其A-激子衰减表现为三指数过程, 且激子的寿命远长于前者. WS₂谷自旋极化弛豫表现为单指数衰减, 其寿命约0.35 ps, 主要由电子-空穴交换作用所主导. 而对于WSe₂, 谷自旋弛豫表现出双指数弛豫特性: 一个寿命为0.5 ps的快过程和一个寿命为28 ps的慢过程. 快过程的弛豫来源于电子-空穴交换作用, 而慢过程则由于自旋晶格散射形成暗激子的过程. 通过调谐抽运光波长, 进一步证实WSe₂较WS₂更容易形成暗激子.

关键词: 过渡金属硫化物, 激子, 谷极化

PACS: 72.80.Ga, 71.35.Cc, 13.88.+e

DOI: 10.7498/aps.68.20181769

1 引言

早在2004年, Novoselov等^[1]通过微机械剥离的方法首次成功地从石墨上剥离制备出石墨烯, 此后掀起了研究二维材料的热潮. 二维材料的特殊结构导致其具有独特的电学、光学及机械性能^[2]. 至今二维材料已经成为凝聚态物理学、材料科学和纳米科学等领域中的热点研究方向^[3]. 在对石墨烯材料及其器件的深入研究中, 人们注意到石墨烯的零带隙特性极大地限制了其在逻辑开关器件方面的应用. 而二维过渡金属硫化物(TMDs), 如MoS₂, MoSe₂, WS₂和WSe₂等材料, 其能带结构随着层数的减少而演化, *c*轴方向的量子限域效应使其光学^[4]、电学^[5]、力学^[6]性能也发生了明显变化. 带

隙由体相的间接带隙转变为单层薄膜的直接带隙, 其带隙能量在可见光范围内. TMDs特殊的能带结构很好地弥补了石墨烯的短板, 因而在光、电和微机械等器件方面的应用具有很大潜力. 近年来, TMDs在高性能场效应晶体管^[7]、超导^[8]、非线性光学^[9]和谷电子学等^[10]许多领域也得到了广泛研究^[11].

二维过渡金属硫化物是硫族元素(S, Se等)与过渡金属元素(Mo, W等)由共价键组成的层状结构, 单层厚度一般不超过1 nm, 理论上而言, 得益于其超薄的厚度与高迁移率, 二维TMDs在极限尺寸下将会拥有比硅基半导体器件更优越的性能^[12,13]. 在低维TMDs材料中, 由于量子限制效应增强和介电屏蔽效应减弱, 光激发的电子-空穴对的库仑作用显著增强, 使得TMDs的激子结合能较

* 国家自然科学基金(批准号: 11674213, 11604202, 61735010)、上海高校青年东方学者(批准号: QD2015020)、上海市教育委员会和上海市教育发展基金会“晨光计划”(批准号: 16CG45)和上海市青年科技启明星计划(批准号: 18QA1401700)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ghma@staff.shu.edu.cn

大(一般为数百 meV), 因此很容易就能在室温乃至更高温度下观测到 TMDs 的激子, 即使在室温下, TMDs 的光响应也主要由激子所主导^[14–16]. 这为研究激子的产生、弛豫、激子间相互作用, 带电激子以及三粒子间相互作用提供了一个理想介质. 二维 TMDs 具有类石墨烯的正六边形结构的布里渊区, 其直接带隙落在六边形布里渊区的顶点 K 处, 二维 TMDs 中的过渡金属 d 轨道的强自旋-轨道耦合效应引起导带和价带劈裂, 价带劈裂较大, 一般为数百 meV, 导带劈裂较小, 约为十几 meV. 劈裂后两不同价带到导带的共振跃迁产生 A/B 激子. 布里渊区 K 点相邻的顶点能谷 K 和 K' 能量简并, 但在倒空间互不相等价, 而不相邻的能谷互相等价. 这种特殊对称性使其能展现出以能谷作为自由度的特性, 继而出现了谷霍尔效应、谷与电子/空穴的自旋相互锁定等一系列有趣的特性^[17–19]. 由于单层 TMDs 的 A/B 激子的自旋与能谷强耦合效应(自旋能谷锁定), 不同谷 (K, K') 在 A/B 激子的共振跃迁位置会对左/右旋光有选择性地吸收^[20–22]. 而能谷自由度具有与自旋自由度类似的特点, 也使其具有能谷滤波器、能谷真空管、光电霍尔器件等新型器件的可能.

由于 TMDs 中存在较强的库仑作用, 其光学特性主要由激发的电子-空穴对激子所主导. 理论和实验结果表明, TMDs 中的激子效应十分复杂, 存在诸如亮激子、暗激子、带电激子、双激子等多种准粒子. 近年来利用稳态偏振分辨荧光光谱、时间分辨荧光光谱、时间分辨 Kerr/Faraday 光谱等诸多光谱手段针对激子谷自旋动力学进行研究^[4,23–25]. 谷间电子-空穴交换相互作用在二维 TMDs 的激子谷自旋弛豫过程中起主导作用, WS_2 与 WSe_2 的谷自旋寿命通常在百飞秒到皮秒量级之间, 寿命受到温度与磁场等因素的影响^[26], 在不同条件下还会出现缺陷俘获^[27]、自旋-晶格谷间散射等^[28] 弛豫过程. 本文以超快光谱为手段, 系统研究钨基二硫化物单层薄膜 (WS_2, WSe_2) 的 A 激子动力学和自旋极化动力学特性, 通过调谐激发波长, 共振和近共振激发其 A 激子跃迁, 并对比两个相似结构的 TMDs 激子和激子极化的动力学演化与能带结构关系. 结果表明, 相对于 WS_2 单层薄膜, WSe_2 具有相对长的激子寿命和自旋弛豫时间, 这主要由于 WSe_2 更容易形成能量较低的暗激子所致. 实验结果可为基于 TMDs 材料光电器件结构设计提供借鉴和参考数据.

2 样品制备与实验装置

本文研究对象为 WS_2 和 WSe_2 单层膜, 由化学气相沉积 (CVD) 方法制备, 其衬底为 1 mm 厚的蓝宝石. 以 WS_2 的制备为例, 简单制备过程如下^[29]: 将 WO_3 粉末放置在一硅片中间, 使其靠近蓝宝石基底, 并在边上放置一块硫磺, 保持 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率对其进行缓慢地加热, 最后温度到达 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 保持此温度 30 min 使得硫磺蒸发并与 WO_3 充分发生反应. 反应过后, 关闭加热, 待自然降温冷却后就可以得到所需要的样品. 对于 WSe_2 薄膜制备, 则用 Se 粉取代 S 粉, 重复以上实验过程. 制备得到的 WS_2 和 WSe_2 薄膜均为多晶单层膜.

超快光谱测量所用的光源为锁模钛蓝宝石激光器 (Spectra-Physics Pro.), 激光的重复频率在 1 kHz, 脉宽为 120 fs, 中心波长 800 nm. 将该飞秒脉冲导入光学参量放大器 (TOPAS-C), 其输出激光脉冲波长在 400–2300 nm 范围可调谐, 脉冲宽度 150 fs. 为研究 TMDs 的激子弛豫动力学, 采用常规透射式抽运-探测光谱技术, 如图 1(a) 所示. 抽运光和探测光均为线偏振, 抽运光的强度为探测光的 20 倍以上, 透过样品的探测光由一快速响应的 Si 基光电二极管接收, 并将电信号传递到锁相放大器中放大. 实验过程中, 抽运光路由一调制频率为 400 Hz 的斩波器调制. 为了给出更宽光谱范围内的光激发载流子弛豫动力学, 本实验还测试了两样品的瞬态吸收光谱, 其光源由中心波长 800 nm, 重复频率 1 kHz, 脉冲宽度 35 fs 的锁模钛蓝宝石激光器产生 (Coherent, Astrella), 抽运脉冲进入 OPA 系统 (TOPAS-C), 其输出脉冲宽度为 60 fs. 800 nm 的探测光聚焦于 1 mm 厚的蓝宝石上产生超连续白光, 滤除超连续白光中的剩余 800 nm 的光子后, 可以获得脉冲宽度约为 150 fs, 波长范围 440–780 nm 的探测脉冲. 为研究 TMDs 样品的自旋极化弛豫动力学, 我们采用偏振分辨的抽运-探测光谱手段, 如图 2(a) 所示. 入射的抽运光经过 $\lambda/4$ 波片转变成圆偏振, 通过改变入射线偏振与 $\lambda/4$ 光轴位置可以获得左旋 (σ^+ 对应激发 K 能谷自旋) 或右旋 (σ^- 对应激发 K' 能谷自旋) 偏振光. 透过样品的线偏振光经过 $\lambda/4$ 波片后再入射到 Wollaston 棱镜, 由棱镜出射偏振相互垂直的两束光用平衡探测器检测, 平衡探测器信号由锁相放大器放大后输出到计算机中.

3 结果与讨论

图 1(b) 为 WS₂ 与 WSe₂ 样品的可见-紫外吸收光谱与荧光光谱, 黑线、红线分别为 WS₂ 与 WSe₂ 样品的吸收光谱, 蓝线、绿线分别为 WS₂ 与 WSe₂ 的荧光光谱, 插图为 WS₂(黑色) 与 WSe₂(红色) 的拉曼光谱. 在吸收光谱上可以看到 WS₂ 与 WSe₂ 上均呈现出几个明显的吸收峰, A/B 吸收峰是由于在单层过渡金属硫化物中存在强的自旋-轨道耦合, 导致价带劈裂产生两个带隙较为接近的光吸收跃迁, 更高能量的吸收峰源于硫族元素在 *K* 谷外的载流子贡献 [30]. WS₂ 的 A/B 激子共振峰的波长分别位于 617 nm 和 516 nm, 而 WSe₂ 的 A/B 激子共振峰的波长在 749 nm 和 598 nm 处. 由

于 WS₂ 间的共价键较 WSe₂ 为强, 因此, WSe₂ 的最低激子态能量比 WS₂ 低. 图中的荧光光谱激发波长为 532 nm, 可以看到 WS₂ 和 WSe₂ 样品的主荧光发射峰都位于各自 A 激子吸收峰附近: WS₂ 的荧光峰在 630 nm 处, 而 WSe₂ 的荧光峰在 755 nm 处. 多层过渡金属硫化物的荧光发射强度很低外, 还在激子峰位置以外出现强度较弱的荧光峰, 而单层膜则不会出现这种荧光发射. 在两类样品的荧光光谱上没有观测到额外的荧光发射峰. 根据 WS₂ 与 WSe₂ 的 A 激子峰位置以及无额外荧光发射峰, 可以判断我们的样品为单层膜 [31]. 为了进一步说明所用样品均为单层薄膜而非双层或多层膜, 我们还对样品进行了拉曼光谱表征, 如插图所示. 位于 353 cm⁻¹ 的 Raman 频移来源于 WS₂ 单层膜中 W

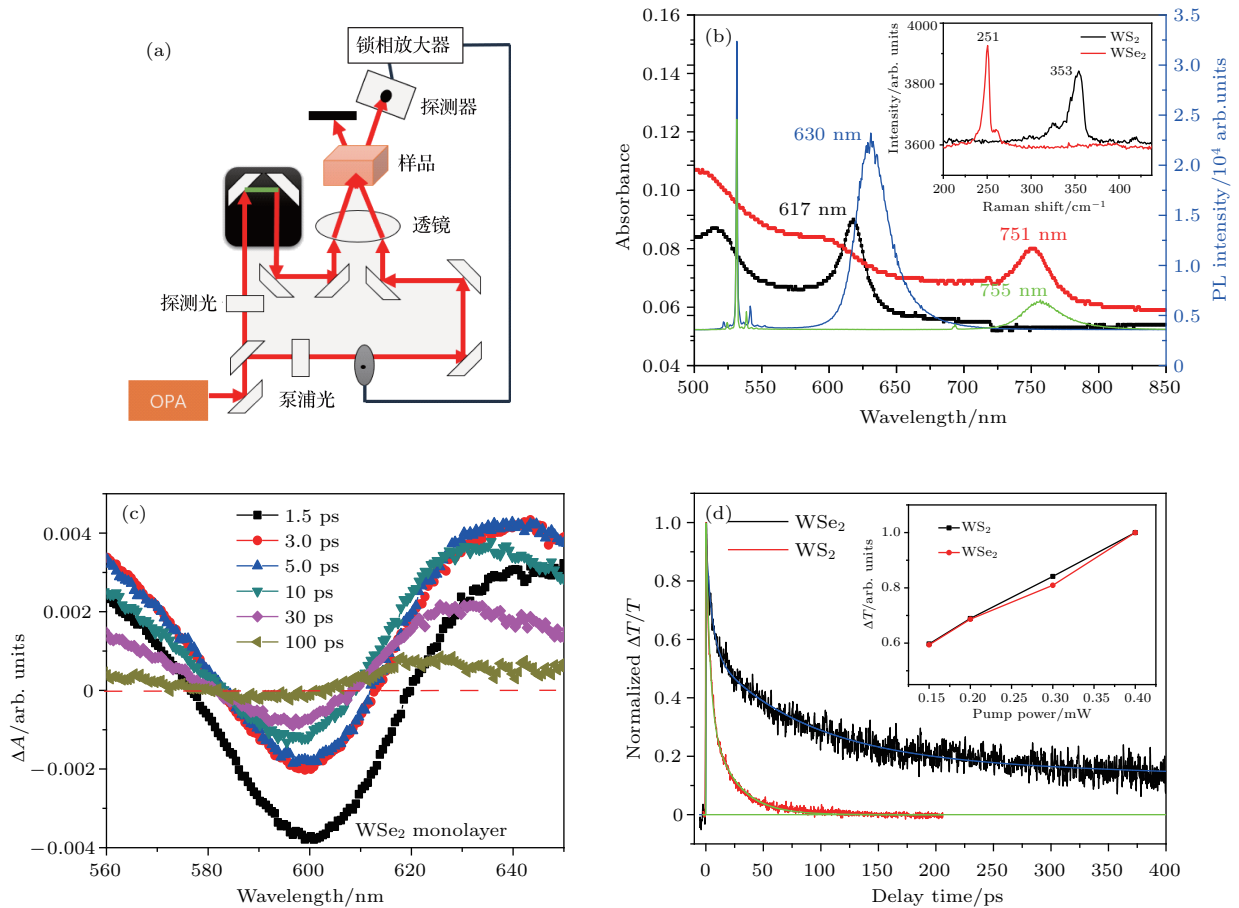


图 1 (a) 透射式抽运-探测实验光路示意图; (b) WS₂ (黑色) 与 WSe₂ (红色) 可见-紫外吸收光谱以及 WS₂ (蓝色) 与 WSe₂ (绿色) 荧光光谱, 插图为 WS₂ (黑色) 与 WSe₂ (红色) 的拉曼光谱; (c) 750 nm 光脉冲诱导下 WSe₂ 的瞬态吸收光谱, 曲线分别代表 WSe₂ 不同延迟时间的吸收变化; (d) 简并时间分辨透过率归一化光谱, WS₂ (红色) 的激发和探测波长均为 617 nm, WSe₂ (黑色) 的激发和探测波长为 749 nm, 实线为多指数拟合结果, 插图为零延迟位置透过率的功率依赖关系

Fig. 1. (a) Pump-probe experimental setup; (b) UV-visible absorption spectra of WS₂ (black) and WSe₂ (red) and photoluminescence spectra of WS₂ (blue) and WSe₂ (green) monolayer on sapphire substrate; inset shows the Raman spectra of WS₂(black) and WSe₂ (red) monolayer on sapphire; (c) transient absorption spectroscopy of WSe₂ monolayer at different time delay; (d) normalized time-resolved transmission of WS₂ (617 nm, red) and WSe₂ (649 nm, black), the solid lines are multi-exponential fitting, the inset shows the magnitude of ΔT at zero delay line as a function of pump power.

与S原子的面内振动(E_g 模式); 251 cm^{-1} 的Raman频移来源于 WSe_2 单层膜 A_g 和 E_g 声子模式振动^[32]. 在 WS_2 与 WSe_2 单层膜的分子结构中, 能谷的劈裂主要由过渡金属原子(这里是W) d-轨道的自旋-轨道耦合所决定, 但硫族元素的大小也对能谷的劈裂有一定的影响. Se原子序数较S大, 具有较大的自旋-轨道耦合, WSe_2 的A/B激子峰间隔(153 nm)大于 WS_2 (101 nm)的激子峰间隔. 这种结构上的差别不但体现在静态光谱上, 下面重点讨论的瞬态光谱的动力学特性也主要由其结构的差异性所导致. 图1(c)为750 nm光激发下的 WSe_2 瞬态吸收光谱图. 可以看到750 nm光激发下的 WSe_2 产生了位于600 nm左右的漂白峰信号, 600 nm对应 WSe_2 的B激子位置. 由于样品对抽运光存在较强的散射, 尽管实验中使用了滤波片(中心波长750 nm, 带宽15 nm), 位于750 nm附近的信号依然大部分来源于激发光散射的影响而非样品本身的瞬态吸收信号. 对于617 nm激发下(WS_2 的A激子吸收), WS_2 单层膜在可见光波段内没有观测到明显的瞬态吸收信号. 本文主要利用简并抽运-探测光谱来研究 WS_2 与 WSe_2 中的激子的激发弛豫以及谷极化动力学过程. 由于过渡金属硫化物的A/B激子峰展现出的性质十分相近, 本工作主要针对A激子的激发、弛豫及其自旋极化动力学行为的超快光谱学进行研究, 对B激子峰有类似的结论.

图1(d)为室温下 WS_2 与 WSe_2 的A激子弛豫的归一化时间分辨透射谱, 其中抽运与探测波长均为617 nm (WS_2)和749 nm (WSe_2). WS_2 以及 WSe_2 均呈现出光诱导漂白信号, 而后弛豫过程则显然有较大差别. 通过对其弛豫过程进行多指数拟合, 结果表明 WS_2 的A激子弛豫过程可以很好地用双指数函数拟合, 拟合的寿命分别为 $\tau_{\text{fast}} = 3.0\text{ ps}$, $\tau_{\text{slow}} = 22.0\text{ ps}$. 值得注意的是, 其中快过程所占比例大于66%, 而慢过程比例则少于34%, 这表明快过程在整个弛豫过程中占主导地位. 而 WSe_2 的A激子弛豫过程需要三指数函数才能较好地拟合, 其拟合寿命分别为 $\tau_{\text{fast}} = 5.0\text{ ps}$, $\tau_{\text{slow}} = 83.6\text{ ps}$ 以及 $\tau_{\text{long}} > 1.6\text{ ns}$. 对于 WS_2 和 WSe_2 , 其A激子弛豫的快过程 τ_{fast} 为3—5 ps. 快过程弛豫机制比较复杂, 包括光锥内电子-空穴对复合、缺陷对激子的捕获以及激子-激子相互作用导致激子的湮灭等. 激子-激子湮灭过程与激发光功率有关, 这与我们实验结果不符. 在本实验所用的激发功率下, 快过程寿命与激发功率没有关

系, 因而激子-激子湮灭可以排除. 另外, 电子-空穴在光锥内的辐射复合时间常数一般为亚皮秒量级, 比我们观测的数据快一个量级以上, 也可以排除. 我们认为寿命为数皮秒的快过程来源于过渡金属硫化物表面缺陷态对激子的俘获. 尽管利用CVD方法可以得到大尺寸的TMD单层薄膜, 但是由于化学反应控制精度的限制, 导致CVD方法制备的TMD薄膜拥有丰富的缺陷, 而这些缺陷可以作为激子的俘获态, 从图1(d)可以看到, 缺陷对激子的俘获是激子弛豫的主要通道, 起主导作用. 我们的瞬态光谱数据也与文献报道的荧光光谱测量的寿命是一致的^[17,33]. 第二个几十皮秒的慢过程来源于激子-声子散射. 通过对比 WS_2 与 WSe_2 薄膜中A激子与各自声子散射可以看到, WS_2 的声子对激子散射效率更高, 导致其激子具有相对较短的寿命. WSe_2 中出现一个长达纳秒量级的长寿命过程, 而这个过程没有出现在 WS_2 激子弛豫过程中, 根据文献报道, 这个长寿命的过程则很可能源于激子与暗激子的电子-空穴复合过程^[34,35]. 图1(d)的插图给出了 WS_2 及 WSe_2 零延迟时间点的信号幅度与抽运功率的关系, 可以看到在本实验条件下, WS_2 与 WSe_2 光诱导透过率的变化与抽运功率呈线性关系.

下面利用图2(a)所示光路研究圆偏振光激发下 WS_2 和 WSe_2 种A激子的自旋极化弛豫过程. 由于 WS_2 和 WSe_2 特殊的能带结构, 左(σ^+)/右(σ^-)旋圆偏振光选择激发 $K(K')$ 谷中对应的激子, 而且由于A/B激子跃迁间距足够大, A激子的共振跃迁不会涉及B激子的激发, 因此, 左(右)旋圆偏振光可以实现100%的激子自旋取向激发. 图2(b)和图2(c)分别为 WS_2 和 WSe_2 圆偏振共振激发下瞬态椭圆率的变化, 可以看到左圆和右圆偏振激发下, 探测光的椭圆率响应几乎是对称的. 为了更准确地描述自旋极化的弛豫过程, 将左右旋激发所得到的椭圆率弛豫曲线相减并除以2, 即 $(\sigma^+(t) - \sigma^-(t))/2$. 图2(d)是转换后的实验结果, 其中黑色曲线对应中心波长为617 nm脉冲激发 WS_2 的结果, 而红色曲线对应中心波长为749 nm共振激发的 WSe_2 结果. 图2(d)中实线是利用双指数函数对实验数据拟合的结果. 对于 WS_2 , 谷自旋弛豫表现为单指数过程, 其寿命为 $\tau = 0.35\text{ ps}$. 对于 WSe_2 , 谷自旋弛豫表现出双指数衰减, 快过程 $\tau_1 = 0.5\text{ ps}$, 其振幅所占比例超过83%, 另一个慢过程 $\tau_2 = 28\text{ ps}$, 幅度所占比例少于17%.

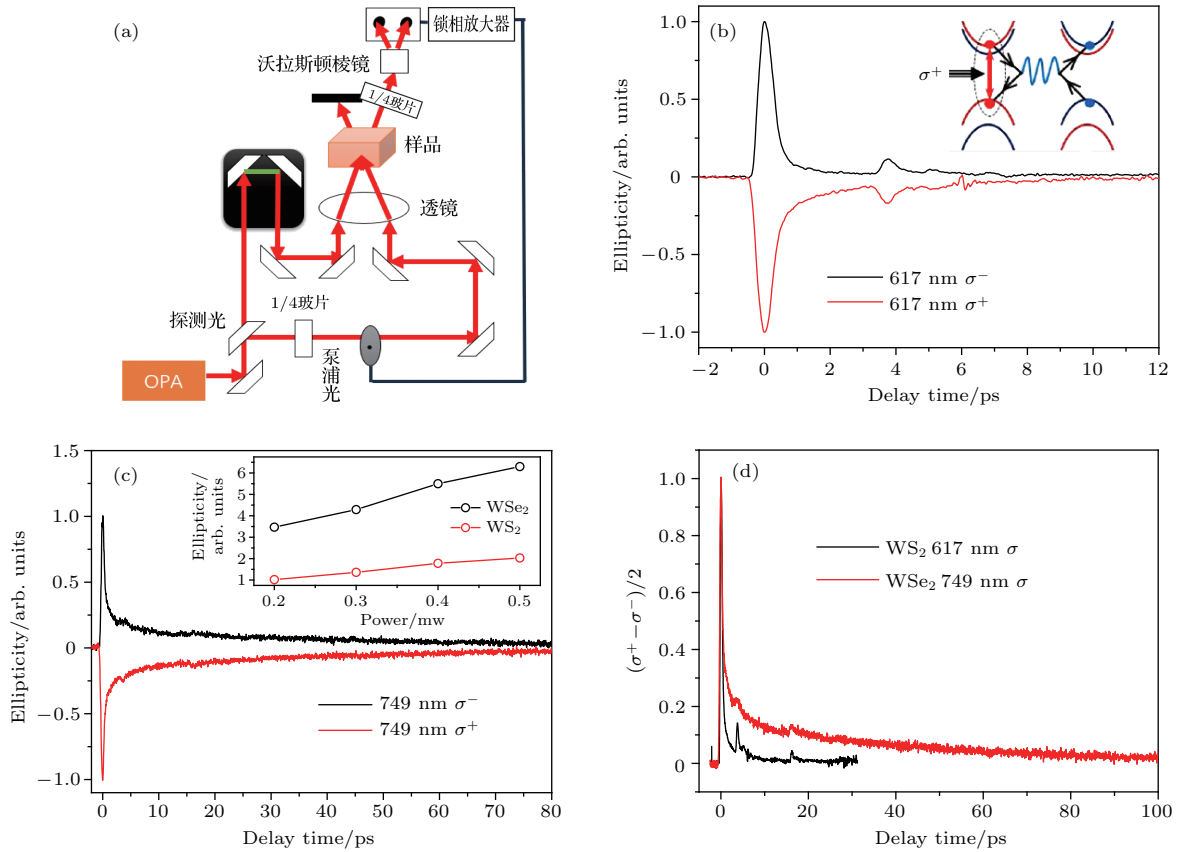


图2 (a) 瞬态 Faraday 椭圆率光路图, 其中抽运光为左 (σ^+) / 右 (σ^-) 圆偏振光, 时间延迟的线偏振探测光依次透过样品、 $\lambda/4$ 波片和 Wollaston 棱镜后, 两个偏振垂直的光线由平衡探测器接受并经过锁相放大器放大; (b) 左旋 (σ^+) 与右旋 (σ^-) 抽运光共振激发下, WS₂ 的 A 激子 (617 nm) Faraday 瞬态椭圆率响应; (c) 左旋 (σ^+) 与右旋 (σ^-) 抽运光共振激发下, WSe₂ 的 A 激子 (749 nm) Faraday 椭圆率瞬态响应, 插图为峰值椭圆率与抽运功率依赖关系; (d) 左/右圆抽运下, WS₂ (黑色) 和 WSe₂ (红色) 瞬态椭圆率之差, 即 $(\sigma(t)^+ - \sigma(t)^-)/2$

Fig. 2. (a) Experimental arrangement for transient Faraday ellipticity, the pump beam has left-/right-handed circularly polarized pulses, and linear probe pulses passing through sample, $\lambda/4$ wave plate, and Wollaston prism, is then detected by photobalance detector; the transient Faraday ellipticity of WS₂ (b), at wavelength of 617 nm, and WSe₂ (c) at wavelength of 749 nm, monolayer under left (σ^+) and right (σ^-) handed circularly polarized pump pulse. Inset in (c) is the pump power dependence of the peak ellipticity for WS₂ and WSe₂ monolayer; (d) the transient Faraday ellipticity difference under left- (σ^+) and right- (σ^-) handed circularly polarized pulse, i.e. $(\sigma^+ - \sigma^-)/2$.

在 WS₂ 与 WSe₂ 等 TMD 单层薄膜中, 光激发产生的电子-空穴对 (激子) 被限制在厚度约 1 nm 的单层膜中, 量子限制效应增加和介电屏蔽效应减小, 极大地增强了电子-空穴的库仑作用. WS₂ 和 WSe₂ 中的亚皮秒的快过程主要由长程电子-空穴交换相互作用所引起的 Maialle-Silva-Sham 机制导致的 [36,37]. 对于 WS₂ 与 WSe₂, 自旋-轨道作用也会引起导带劈裂, 其劈裂能约为十几 meV, 远低于价带劈裂能. 根据选择定则, 左旋光可将 K 谷的自旋向上价带的电子激发到导带的上劈裂带, 从而形成 K 谷中自旋向上的激子. 由于强的空穴-电子交换作用, 通过激子的谷间散射产生 K' 谷中激子的激发, 如图 2(b) 中的插图所示. 对于 WSe₂ 而

言, 还有一个占比约 17% 的慢过程, 其寿命 (τ_2) 为 28 ps, 该过程可能是由于形成了能量略小于亮激子的暗激子过程. 如前所述, 由于自旋-轨道作用, WSe₂ 导带也出现能量约为十几 meV 的劈裂, 圆偏振激发使价带顶电子被激发到上导带底, 形成自旋向上的亮激子. 上导带自旋向上的电子与周围环境 (主要是激子-声子耦合) 作用, 导致其自旋反转, 使其弛豫到自旋向下的下导带, 从而形成暗激子. WSe₂ 中 28 ps 的慢过程对应于暗激子的形成过程.

为了进一步研究谷极化弛豫机制, 将激发波长微调, 使其偏离 A 激子共振峰, 实现近共振激发. 图 3(a) 是激发波长分别为 610, 617 和 627 nm 圆偏振光激发下 WS₂ 瞬态 Faraday 椭圆率随时间演化,

图3(b)则是激发波长分别为741, 749和759 nm圆偏振光激发下WSe₂瞬态椭圆率随时间变化,图3(b)的插图纵坐标用对数坐标,以便更清楚看出椭圆率随时间的动态变化.此外,为降低左右圆激发下椭圆率的不对称性对其弛豫时间的影响,图中的纵坐标为左右圆激发下瞬态椭圆率之差的一半,即 $(\sigma^+ - \sigma^-)/2$.图3(a)可以看到,改变激发波长对谷自旋弛豫影响较小.对于627 nm激发波长,出现了一个不十分明显的慢过程.值得一提的是,对于610, 617与627 nm波长激发,整个谷自旋的弛豫过程可以较好地用单指数拟合,尽管对于627 nm波长激发下出现一个不甚明显的时间常数

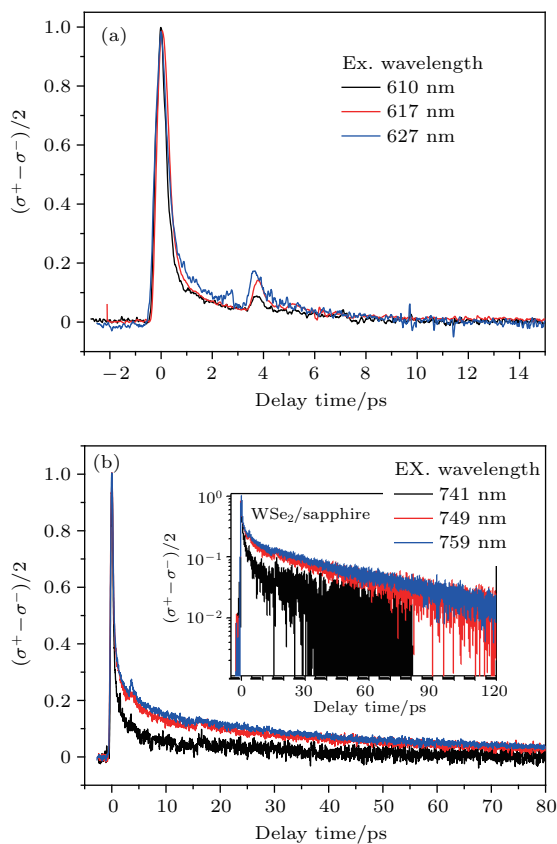


图3 WS₂与WSe₂单层膜A激子峰共振与近共振下瞬态Faraday椭圆率响应 (a)激发波长为610, 617和627 nm激发下的WS₂的A激子归一化瞬态椭圆率响应;(b)激发波长为741, 749和759 nm激发下的WSe₂的A激子归一化瞬态椭圆率响应,插图中纵坐标为对数坐标

Fig. 3. Transient Faraday ellipticity of WS₂ and WSe₂ monolayer around the A-exciton: (a) Normalized temporal Faraday ellipticity of WS₂ under circular polarization with excitation wavelength of 610, 617 and 627 nm, respectively; (b) normalized temporal Faraday ellipticity of WSe₂ under circular polarization with excitation wavelength of 741, 749 and 759 nm, respectively, the inset of (b) is plotted as a semi-log coordinator.

为数皮秒的弛豫过程,但其幅度所占比例很小(所占比重小于5%).也就是说,WS₂中只观察到电子-空穴交换作用导致的超快谷自旋弛豫过程.对于WSe₂,共振激发(749 nm)和近共振激发(759 nm)所观测到的谷自旋弛豫几乎重合.而对于相对波长较短的近共振激发(741 nm),其谷自旋的寿命的快过程与长波长激发几乎保持不变,但其慢过程寿命却显著变短,由28 ps缩短为19 ps.相对高的光子能量激发的亮激子处于上导带较高的位置,电子-晶格相互作用更加有效,导致电子更快地弛豫到下导带,产生暗激子态.

4 结 论

本文研究了室温下钨基过渡金属硫化物中的A激子及其自旋谷动力学特性.实验结果表明WS₂中的A激子弛豫表现为双指数弛豫过程,其中3 ps左右的快过程源于缺陷态对激子的俘获过程,而22 ps的慢过程则可归属于激子-声子耦合效应.而对于WSe₂,A激子弛豫表现为三指数过程:5 ps的快过程来源于缺陷对激子态的俘获,84 ps的慢过程归属于激子-晶格耦合过程.另外一个长于1.6 ns的长寿命过程可能来源于暗激子的形成.对于谷自旋动力学的研究表明,WS₂表现为寿命小于0.35 ps的单指数衰减,主要来源于电子-空穴交换耦合而引起的谷间散射(K-K'谷间散射).而WSe₂谷自旋则表现为双指数弛豫,0.5 ps的快过程主要由于电子-空穴的交换作用,而28 ps的慢过程则来源于亮激子向暗激子的弛豫过程.此外,我们分别针对A激子吸收峰,调谐激发和探测波长,进一步说明了WSe₂谷自旋弛豫的慢过程可归属于暗激子的形成,而这一现象却没有在WS₂中有明显的体现.这也说明TMDs中复杂的激子主要与其结构相关,结构的微小差别,导致其激发态的激烈变化.实验结果对于深入理解激子与TMDs结构的关系给出了定性的物理图像,也为进一步设计和调控TMDs基光电子器件提供了借鉴.

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] Chen S, Shi G 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605448

- [3] Tan C L, Cao X H, Wu X J, He Q Y, Yang J, Zhang X, Chen J Z, Zhao W, Han S K, Nam G H, Sindoro M, Zhang H 2017 *Chem. Rev.* **117** 6225
- [4] Zeng H L, Dai J F, Yao W, Xiao D, Cui X D 2012 *Nat. Nanotech.* **7** 490
- [5] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotech.* **6** 147
- [6] Bertolazzi S, Brivio J, Kis A 2011 *ACS Nano* **5** 9703
- [7] Kang K, Xie S, Huang L J, Han Y, Huang P Y, Mak K F, Kim C J, Muller D, Park J 2015 *Nature* **520** 656
- [8] Lu J M, Zheliuk O, Leermakers I, Yuan N F Q, Zeitler U, Law K T, Ye J T 2015 *Science* **350** 1353
- [9] Yin X B, Ye Z L, Chenet D A, Ye Y, O'Brien K, Hone J C, Zhang X 2014 *Science* **344** 488
- [10] Mak K F, He K L, Shan J, Heinz T F 2012 *Nat. Nanotech.* **7** 494
- [11] Shi J P, Zhou X B, Zhang Z P, Zhang Y F 2017 *Chin. Sci. Bull.* **62** 2180 (in Chinese) [史建平, 周协波, 张哲朋, 张艳锋 2017 科学通报 **62** 2180]
- [12] Yan R H, Ourmazd A, Lee K F 1992 *IEEE Trans. Electron Dev.* **39** 1704
- [13] Schwierz F 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 487
- [14] Ross J S, Wu S F, Yu H Y, Ghimire N J, Jones A M, Aivazian G, Yan J, Mandrus D G, Di X, Yao W, Xu X D 2013 *Nat. Com.* **4** 1474
- [15] Stébé B, Ainane A 1989 *Superlattices Microstruct.* **5** 545
- [16] Ramasubramaniam A 2012 *Phys. Rev. B* **86** 115409
- [17] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz Tony F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [18] Splendiani A, Sun L, Zhang Y B, Li T S, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [19] Butler S Z, Hollen S M, Cao L, Cui Y, Gupta J A, Gutiérrez H R, Heinz T F, Hong S S, Huang J X, Ismach A F, Johnston-Halperin E, Kuno M, Plashnitsa V, Robinson R D, Ruoff R S, Salahuddin S, Shan J, Shi L, Spencer M G, Terrones M, Windl W, Goldberger J E 2013 *ACS Nano* **7** 2898
- [20] Yao W, Xiao D, Niu Q 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235406
- [21] Xiao D, Liu G B, Feng W X, Xu X D, Yao W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802
- [22] Liu X F, Ma J C, Sun D 2016 *Physics* **45** 7693 (in Chinese) [刘雪峰, 马俊超, 孙栋 2016 物理 **45** 7693]
- [23] Cao T, Wang G, Han W P, Ye H Q, Zhu C R, Shi J R, Niu Q, Tan P H, Wang E, Liu B L, Feng J 2012 *Nat. Com.* **3** 887
- [24] Yan T F, Qiao X F, Tan P H, Zhang X H 2015 *Sci. Rep.* **5** 15625
- [25] Zhu C R, Zhang K, Glazov M, Urbaszek B, Amand T, Ji Z W, Liu B L, Marie X 2014 *Phys. Rev. B* **90** 161302
- [26] Yang L Y, Sinitsyn N A, Chen W B, Yuan J T, Zhang J, Lou J, Crooker S A 2015 *Nat. Phys.* **11** 830
- [27] Wang Q S, Ge S F, Xiao L, Qiu J, Ji Y X, Feng J, Sun D 2013 *ACS Nano* **12** 11087
- [28] Kioseoglou G, Hanbicki A T, Currie M, Friedman A L, Gunlycke D, Jonker B T 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 221907
- [29] Yan P G, Chen H, Yin J D, Xu Z H, Li J R, Jiang Z K, Zhang W F, Wang J Z, Li I L, Sun Z P, Ruan S 2017 *Nanoscale* **9** 1871
- [30] Li Y L, Chernikov A, Zhang X, Rigosi A, Hill H M, van der Zande A M, Chenet D A, Shih E M, Hone J, Heinz T F 2014 *Phys. Rev. B* **90** 205422
- [31] Zhao W, Ghorannevis Z, Chu L, Toh M, Kloc C, Tan P H, Eda G 2013 *ACS Nano* **1** 791
- [32] Sahin H, Tongay S, Horzum S, Fan W, Zhou J, Li J, Wu J, Peeters F M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 165409
- [33] Shi H Y, Yan R, Bertolazzi S, Brivio J, Gao B, Kis A, Jena D, Xing H G, Huang L B 2013 *ACS Nano* **7** 1072
- [34] Korn T, Heydrich S, Hirmer M, Schmutzler J, Schüller C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 102109
- [35] Plechinger G, Nagler P, Arora A, Schmidt R, Chernikov A, Lupton J, Bratschitsch R, Schüller C, Korn T 2017 *Solar RRL* **11** 1700131
- [36] Maialle M Z, de Andrada e Silva E A, Sham L J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 15776
- [37] Vinattieri A, Jagdeep S, Damen T C, Kim D S, Pfeifer L N, Maialle M Z, Sham L J 1994 *Phys. Rev. B* **50** 10868

Dynamics of A-exciton and spin relaxation in WS₂ and WSe₂ monolayer*

Yu Yang¹⁾ Zhang Wen-Jie¹⁾ Zhao Wan-Ying¹⁾ Lin Xian¹⁾ Jin Zuan-Ming¹⁾³⁾
Liu Wei-Min²⁾³⁾ Ma Guo-Hong^{1)3)†}

1) (*Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

2) (*School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China*)

3) (*STU & SIOM Joint Laboratory for Superintense Lasers and the Applications, Shanghai 201210, China*)

(Received 26 September 2018; revised manuscript received 20 November 2018)

Abstract

Two-dimensional transitional metal dichalcogenide (2D TMD) emerges as a good candidate material in optoelectronics and valleytronics due to its particular exciton effect and strong spin-valley locking. Owing to the enhancement of quantum confinement effect and the decline of dielectric shielding effect, the optical excitation of electron-hole pair is enhanced substantially, which makes large TMD exciton binding energy and makes excitons observed easily at room temperature or even higher temperature. Optical response of 2D TMD is dominated by excitons at room temperature, which provides an ideal medium for studying the generation, relaxation and interaction of excitons or trions. By employing ultrafast time resolved spectroscopy, we investigate experimentally the dynamic behaviors of A-exciton and spin relaxations for two types of TMDs, i.e. WS₂ and WSe₂ monolayers, respectively. By tuning the excitation wavelength of the degenerate pump and probe laser beam, the WS₂ monolayer and WSe₂ monolayer are excited at their A-exciton resonance transition position or near their A-exciton resonance transition position in order to compare the dynamical evolutions of band structure and exciton polarization of the two similar WS₂ and WSe₂ monolayer structures. Our experimental results reveal that the relaxation of A exciton in WS₂ shows biexponential decay, while that of WSe₂ shows triexponential decay, and the A-exciton life time in WSe₂ is much longer than that of WS₂ counterpart. The spin relaxation of A exciton in WS₂ shows a monoexponential feature with a lifetime of 0.35 ps, which is dominated by the electron-hole exchange interaction. For the case of WSe₂, the spin relaxation can be well fitted with biexponential function, the fast component has a lifetime of 0.5 ps and the slow one has a lifetime of 28 ps. The fast relaxation is dominated by the electron-hole exchange interaction, and the slow one comes from the formation of dark exciton via spin-lattice coupling. By tuning the excitation wavelength around A-exciton transition, the formation of dark exciton in WSe₂ is demonstrated to be much more effective than that in WS₂ monolayer. Our experimental results provide qualitative physical images for an in-depth understanding of the relationship between exciton and TMD structure, and also provide reference for further designing and regulating the TMDs based optoelectronic devices.

Keywords: transitional metal dichalcogenides, exciton, valley polarization

PACS: 72.80.Ga, 71.35.Cc, 13.88.+e

DOI: 10.7498/aps.68.20181769

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11674213, 11604202, 61735010), Chenguang Projects, China (Grant No. 16CG45), and Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (Shanghai Rising-Star Program), China (Grant No. 18QA1401700).

† Corresponding author. E-mail: ghma@staff.shu.edu.cn