



## 准二维范德瓦耳斯磁性半导体 $\text{CrSiTe}_3$ 的THz光谱

索鹏 夏威 张文杰 朱晓青 国家嘉 傅吉波 林贤 郭艳峰 马国宏

## Quasi-two-dimensional van der Waals semiconducting magnet $\text{CrSiTe}_3$ studied by using THz spectroscopy

Suo Peng Xia Wei Zhang Wen-Jie Zhu Xiao-Qing Guo Jia-Jia Fu Ji-Bo Lin Xian Guo Yan-Feng  
Ma Guo-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 207302 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200682

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200682>

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

飞秒激光引导高压放电下的 $\text{SF}_6$ 等离子体时间分辨光谱特性

Time-resolved spectral characteristics of  $\text{SF}_6$  plasma under femtosecond laser-guided high-voltage discharge

物理学报. 2020, 69(18): 185201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200636>

电场对graphene/InSe范德瓦耳斯异质结肖特基势垒的调控

Tuning Schottky barrier in graphene/InSe van der Waals heterostructures by electric field

物理学报. 2020, 69(15): 157302 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191987>

表面预处理对石墨烯上范德瓦耳斯外延生长GaN材料的影响

Effect of surface pretreatment on GaN van der Waals epitaxy growth on graphene

物理学报. 2017, 66(24): 248101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.248101>

2-甲基吡嗪分子激发态系间交叉过程的飞秒时间分辨光电子影像研究

Intersystem crossing of 2-Methylpyrazine studied by femtosecond photoelectron imaging

物理学报. 2020, 69(10): 103301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200092>

全反式-胡萝卜素太赫兹光谱的实验及理论研究

Experimental and theoretical study on terahertz spectra of all-trans-carotene

物理学报. 2017, 66(3): 037801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.037801>

有机电光晶体4-(4-二甲基氨基苯乙烯基)甲基吡啶对甲基苯磺酸盐的太赫兹光谱研究

Terahertz spectrum study of organic electro-optic crystal 4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium tosylate

物理学报. 2017, 66(24): 244211 <https://doi.org/10.7498/aps.66.244211>

专题：太赫兹自旋光电子

# 准二维范德瓦耳斯磁性半导体 CrSiTe<sub>3</sub> 的 THz 光谱

索鹏<sup>1)</sup> 夏威<sup>2)</sup> 张文杰<sup>1)</sup> 朱晓青<sup>1)</sup> 国家嘉<sup>1)</sup>  
傅吉波<sup>1)</sup> 林贤<sup>1)</sup> 郭艳峰<sup>2)3)</sup> 马国宏<sup>1)3)†</sup>

1) (上海大学物理系, 上海 200444)

2) (上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210)

3) (上海科技大学-上海光机所超强超快联合实验室, 上海 201210)

(2020年5月8日收到; 2020年5月25日收到修改稿)

准二维范德瓦耳斯磁性材料 CrSiTe<sub>3</sub> 同时具有本征磁性与半导体能带结构, 在光电子学和纳米自旋电子学领域中具有广泛的应用, 近年来吸引了广大科研工作者的兴趣. 利用超快太赫兹光谱技术, 本文对准二维范德瓦耳斯铁磁半导体 CrSiTe<sub>3</sub> 进行了系统的研究, 包括太赫兹时域光谱, 光抽运-太赫兹探测光谱及太赫兹发射光谱. 实验结果表明, 样品的太赫兹电导率随温度的变化表现得十分稳定, 且样品 *ab* 面对太赫兹波的响应呈现为各向同性; 800 nm 光抽运后的光生载流子表现为一种双指数形式的弛豫变化, 复光电导率可以用 Drude-Smith 模型很好地拟合, 光载流子的弛豫过程由电子-空穴对的复合所主导; 飞秒脉冲入射到样品表面后可以产生太赫兹辐射, 且具有 0—2 THz 的带宽. 本文给出了 CrSiTe<sub>3</sub> 在光学及太赫兹波段的光谱, 为其在电子及光电子器件方面的设计和优化提供了借鉴与参考.

**关键词:** 范德瓦耳斯铁磁半导体, 太赫兹光谱, 时间分辨光谱

**PACS:** 73.90.+f, 33.20.Ea, 78.47.+p

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200682

## 1 引言

自石墨烯发现以来, 二维材料由于其材料科学及光电子学等领域的巨大应用价值一直是学术界的研究热点<sup>[1–3]</sup>. 根据各向同性海森伯模型, 在二维材料体系中由于热涨落抑制了自发对称性破缺, 因此不能实现长程磁有序<sup>[4,5]</sup>. 然而, 近年来, 科研人员发现具有二维层状结构的磁性材料(如 CrSiTe<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>GeTe<sub>2</sub>, CrI<sub>3</sub> 等)低温下其剥离到单层或少数层情况下依然保持着长程磁有序, 从而引发了人们极大的关注<sup>[6–9]</sup>. 2017年, Huang 等<sup>[7]</sup>利用磁光克尔效应显微镜证明了单层的 CrI<sub>3</sub> 是一种具

有面外自旋取向的伊辛铁磁体, 表明铁磁性能够持续到单层极限. 2018年, Zhang 等<sup>[10]</sup>在原子层厚度的 Fe<sub>3</sub>GeTe<sub>2</sub> 中发现了二维巡游铁磁性, 更重要的是, 他们通过锂离子插层调控, 在 Fe<sub>3</sub>GeTe<sub>2</sub> 薄层中获得了室温以上的铁磁有序温度, 为未来研发室温可用的磁电子学器件提供了可能. 2019年, Gao 等<sup>[11]</sup>运用自旋极化扫描隧道显微镜技术, 探索并阐明了双层二维磁性 CrBr<sub>3</sub> 的层间堆叠和磁耦合间的关联, 为二维自旋器件的研制提供了思路. 二维磁性半导体为理解二维磁体的基态、激发态和磁动力学提供了理想的研究模型<sup>[6]</sup>, 也为对二维磁性的控制及对单原子层的磁阻、磁光和磁电器件的设计提供了机遇, 展现了巨大的应用前景.

† 通信作者. E-mail: ghma@staff.shu.edu.cn

作为一种准二维范德瓦耳斯磁性半导体材料, CrSiTe<sub>3</sub>(CST) 可以被剥离至少数层甚至单层, 且同时保留着本征磁性与半导体带结构<sup>[12–15]</sup>, 是光电子学和纳米自旋技术应用的理想材料, 近年来引发了人们极大的兴趣. CST 由  $R\bar{3}$  空间群和  $C_{3i}$  点群所描述, 在常温下为顺磁, 而在居里温度约 33 K 时发生铁磁相变<sup>[14,16]</sup>. 2014 年, Li 等<sup>[12]</sup> 通过第一性原理计算发现, 当块体 CST 厚度降低至单层时, 其铁磁性和半导体性可以共存, 更有意思的是, 单层的居里温度比块体更高. 2015 年, Casto 等<sup>[14]</sup> 结合光学测量和第一性原理电子结构计算表明, CST 是一种间接带隙半导体, 其间接带隙和直接带隙分别为 0.4 eV 和 1.2 eV; 热导率测量显示了很强的磁子-声子散射效应. 2016 年, Lin 等<sup>[13]</sup> 实现了在 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上将块体 CST 剥离至单层和少数层, 为二维 CST 磁体的存在提供了直接证据. 而最近, Zhang 等<sup>[17]</sup> 结合多体相互作用的理论计算及角分辨的光电发射光谱 (ARPES), 探究了 CST 中的强电子关联以及铁磁超交换机理. 目前, 研究人员把大量的兴趣和注意力放在了 CST 的磁性方面, 而在光学甚至是 THz 波段的研究却鲜有报道.

THz 波是频率位于 0.1—10.0 THz 的电磁波, 由于其在成像、通信及医学等领域的巨大应用价值已成为近年来科研领域的研究热点. THz 光子能量覆盖了激子结合能、半导体量子点带内跃迁和声子共振等能量范围, 及对载流子极其敏感的特性, 结合 THz 脉冲具有亚皮秒的时间分辨特征, THz 光谱技术, 如 THz 时域光谱, 光抽运-THz 探测光谱和 THz 发射光谱, 在表征材料基本参数, 提取频率分辨的复电导率和介电响应, 以及探究材料的载流子动力学、反铁磁共振及瞬态光电流等方面已成为一种强有力的工具<sup>[18–21]</sup>. 用 THz 光谱对二维半导体材料的研究已经屡见不鲜, 如少层 WS<sub>2</sub> 中电子-空穴对的复合<sup>[22]</sup>, 单层 MoS<sub>2</sub> 中带电激子的形成<sup>[23]</sup> 等, 但对二维磁性半导体的研究未见报道.

本文以时间分辨的 THz 光谱为手段, 系统研究了准二维磁性半导体材料 CST 的 THz 时域光谱及光载流子动力学特性. 结果表明, 透射的 THz 波对温度几乎没有依赖性; 光激发后的载流子动力学表现为双指数弛豫过程, 几个皮秒的快过程和十几皮秒的慢过程, 当温度高于 100 K 时, 载流子弛豫寿命均随温度的增加而显著增加; 光激发 CST 后可以产生 THz 辐射, 提供了一种新型 THz 发射

器候选者. 对 CST 的超快 THz 光谱研究将为超快、超紧凑的光电子器件的设计与调控提供重要的实验依据和参考.

## 2 实验

实验中用到的  $c$  切的 CST 单晶样品是通过自助熔剂法制备的. 首先将高纯度的 Cr, Si 及 Te 粉末原料按 1:2:6 的摩尔比完全混合, 放入氧化铝坩埚中. 然后将坩埚密封在真空的石英管中, 在 15 h 内加热至 1150 °C. 在这个温度下保持 20 h, 然后以 1.5 °C/h 的速度冷却到 800 °C. 在此温度下维持 5 h, 期间将多余的 Si 和 Te 用离心机中去除, 最终生长出尺寸约 8 mm 的表面有光泽的黑色 CST 晶体.

实验中采用如图 1(c) 所示的系统对样品进行 THz 波段的光谱研究. 所用的光源是钛蓝宝石激光放大系统, 其输出激光中心波长为 800 nm, 脉冲宽度为 120 fs, 重复频率为 1 kHz. 激光被分成三束: 一束是超快抽运光, 用来激发样品; 一束是 THz 产生光, 入射到 1 mm 厚、(110) 取向的 ZnTe 产生 THz 脉冲; 最后一束为取样光, 通过电光取样的方法获得 THz 波前信号. 实验中, 入射到样品上的 THz 波光斑直径约为 2 mm, 而样品表面用于超快抽运的激发光光斑直径约为 6.5 mm, 较大的激发光光斑以确保 THz 探测到的是均匀的光激发区域. 为了避免水蒸汽的影响, 所有的测量均是在干燥的氮气氛围中进行的. 进行变温实验时, 样品被放置在低温恒温器中, 可实现温度从 5—300 K 的连续调节. 在进行 THz-TDS 实验时, 将抽运光路挡住; 当进行 THz 发射实验时, 挡住抽运光束, 将 CST 样品替代发射 ZnTe.

为了解 CST 电子结构性质, 我们采用基于密度泛函理论 (DFT) 第一性原理的 Vienna *ab initio* simulation package (VASP)<sup>[24]</sup> 计算 CST 能带结构. 采用投影缀加平面波 (projector-augmented-wave, PAW) 赝势来描述电子-离子之间的相互作用, 并使用基于 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 参数的广义梯度近似方法 (generalized-gradient-approximation, GGA)<sup>[25]</sup> 来处理交换关联相互作用. 同时用  $4 \times 4 \times 1$  的 Monkhorst-Pack 网格对布里渊区进行  $k$  点抽样. 在计算过程中截断能设为 450 eV, 所有的晶格常数和原子位置都被弛豫, 能量和力收敛精度分别为  $10^{-6}$  eV 和 0.01 eV/Å.

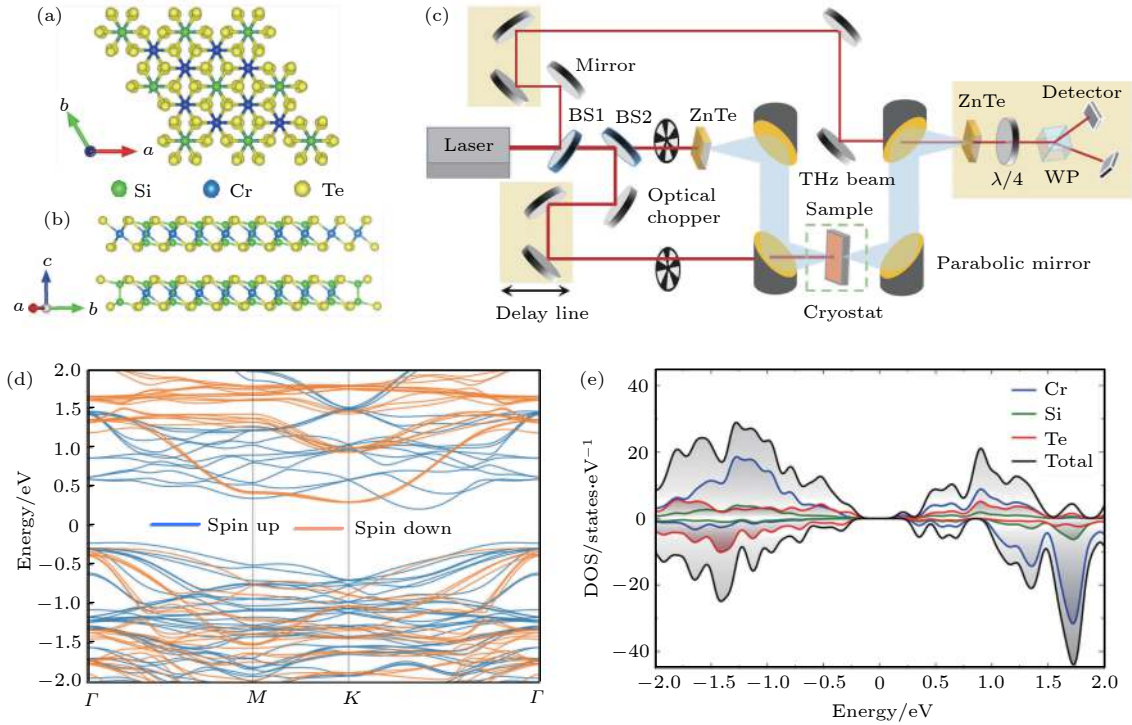


图1 CST原子结构的 (a) 俯视图和 (b) 侧视图; (c) 时间分辨的超快光抽运-THz 探测实验光路示意图; (d) 基于第一性原理计算的 CST 的能带图及 (e) 对应的态密度

Fig. 1. Schematic illustration of the crystal structure of CST seen from (a) the top view and (b) the side view; (c) experimental setup for time-resolved ultrafast optical pump-THz probe spectroscopy; (d) the calculated band structure and (e) density of states of CST single crystal by means of the first-principle with the Vienna *ab Initio* Simulation Package.

### 3 结果与讨论

如图 1(a),(b) 所示分别为 CST 原子结构的俯视图和侧视图. 每个单胞由 3 层以 ABC 顺序堆叠的 CST 原子层构成, 层间距为  $3.3 \text{ \AA}$ . 每个 Cr 原子位于由 6 个 Te 原子组成的稍微扭曲的八面体的中心<sup>[13,14]</sup>, 计算得到的晶格参数分别为  $a = b = 6.837 \text{ \AA}$ ,  $c = 20.599 \text{ \AA}$ . 如图 1(c) 与 1(d) 所示分别为通过第一性原理计算得到的能带图和态密度图, 计算结果显示, 价带顶位于  $\Gamma$  点, 导带底位于  $\Gamma$  点和  $K$  点之间, 其直接带隙  $1.2 \text{ eV}$ , 间接带隙  $0.43 \text{ eV}$ , 这与 Casto 等<sup>[14]</sup> 实验和计算的结果十分接近.

THz-TDS 可以对材料频率分辨的性质进行表征. 由于 THz 波与材料的相互作用, 透射后的 THz 波的振幅和相位会发生变化, 再结合参考信号便可以获得样品的光学参数如复折射率、复电导率和复介电常数等.

图 2(a) 所示为测得的透过样品后的 THz 时域信号与没有放置样品时的参考信号, 根据这两个信

号结合样品厚度便可得到样品在 THz 波段的折射率. 先将这两条时域谱分别做傅里叶变换, 得到它们的振幅与相位, 然后便可得到在频域上的复透射率:

$$\tilde{T}(\omega) = \frac{E_{\text{sample}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)} = Ae^{i\phi}, \quad (1)$$

式中,  $A$  为样品的透射信号与参考信号在频谱上的振幅之比,  $\phi$  为相位之差. 实验中样品的厚度  $d$  为  $0.43 \text{ mm}$ , 再根据提取光学参数的物理模型<sup>[26,27]</sup> 便可得到样品在 THz 波段的折射率:

$$n(\omega) = \phi(\omega) \cdot \frac{c}{\omega d} + 1, \quad (2)$$

其中,  $c$  为真空中的光速. 如图 2(b) 所示为求得的 CST 在 THz 波段的折射率, 可看到  $0.2\text{--}1.6 \text{ THz}$  内其平均折射率约为  $3.17$ .

由于 THz 电场对自由载流子有着敏感响应, 透射 THz 波振幅的衰减主要与自由载流子的吸收有关, 因此透射的 THz 信号可以直观地反映样品的电导率信息. 如果对提取的复电导率进行如 Drude 或 Drude-Smith 模型等的拟合和分析还可以获取样品自由载流子浓度、迁移率以及载流子的局域

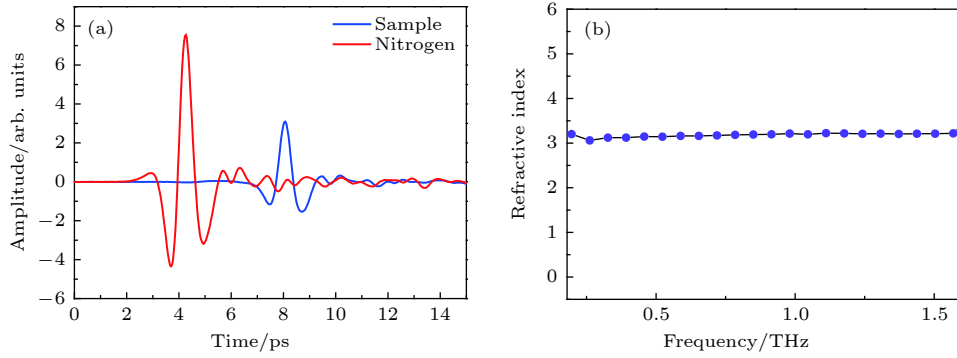


图 2 (a) 透过 CST 样品后的 THz 时域信号 (蓝色) 与没有样品时的参考信号 (红色); (b) 计算的 CST 在 THz 波段的折射率  
Fig. 2. (a) The THz-TDS signal through the sample (blue) and the reference signal (red) without placing sample; (b) the calculated refractive index of CST in THz frequency range.

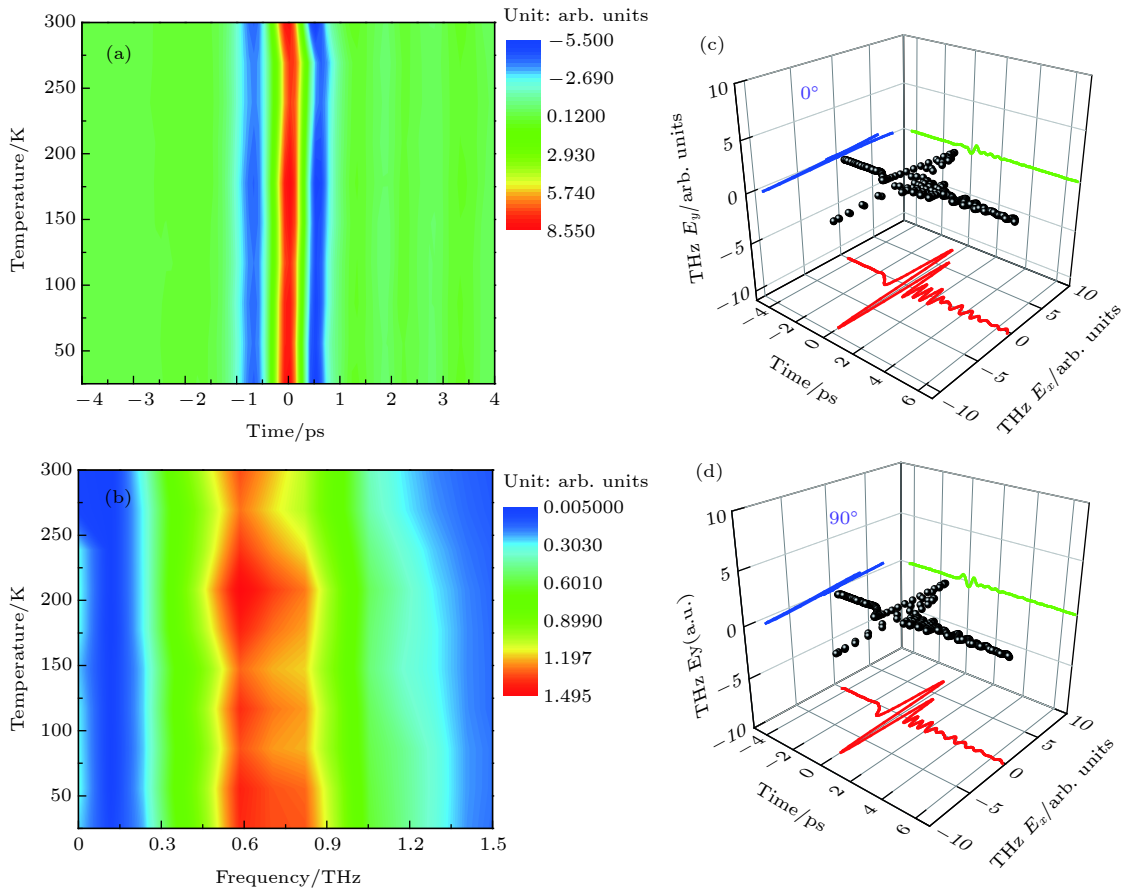


图 3 (a) CST 温度依赖的 THz-TDS 及 (b) 经过傅里叶变换后的频谱; 室温下 CST 晶体方位角  $0^\circ$  (c) 和  $90^\circ$  (d) 下的 3D 透射光谱  
Fig. 3. (a) Temperature dependent THz transmission in time domain and (b) in frequency domain via Fourier transformation; 3D plot of THz transmission of CST crystal at the azimuthal angle  $0^\circ$  (c) and  $90^\circ$  (d) at room temperature.

程度等信息. 为了观测温度对 THz 透射信号的影响, 进而探究温度对样品电导率的影响, 我们进行了变温的 THz-TDS 实验.

图 3(a) 是 CST 温度依赖的 THz 时域谱, 图 3(b) 则是与之对应的经过傅里叶变换的频谱, 不同的颜色表示振幅的强度. 在实验仪器的灵敏度范围内, 从图 3(a) 可以看到, 透射 THz 信号的振幅几乎不

随温度变化, 图 3(b) 中频谱随温度也没有显著的变化, 稍微有随温度的升高而变窄的趋势, 这可能是由于随着温度的升高, 热激发导致导带中的电子增多, 从而对 THz 波吸收略有增强所致, 但总体上反映出电导率随温度变化的稳定性.

为研究 CST 的 (001) 晶面上不同取向对 THz 波的调制, 室温下我们进行了转样品方位角的 THz-

TDS 实验. 以样品的  $c$  轴为旋转轴、以  $30^\circ$  为测量间隔将样品转动了  $180^\circ$ , 实验结果显示, 不同方位角下透射的 THz 信号的偏振与振幅几乎没有变化, 这表明样品的  $ab$  面对透射 THz 波是各向同性的. 图 3(c), (d) 分别展示了样品方位角处于  $0^\circ$  和  $90^\circ$  时测得的 THz 空间时域信号.

时间分辨的超快 OPTP 系统可以探测非平衡态下费米面以上的载流子超快动力学以及材料的光电响应, 利用图 1(e) 中的 OPTP 系统我们对 CST 光激发后的载流子动力学进行了研究. 图 4 为 CST 样品时间分辨的光激发载流子的超快动力学演化.

图 4(a) 为温度 5 K 时、不同抽运功率下归一化了的 THz 透射响应  $\Delta T/T_0 = (T - T_0)/T_0$ , 这里的  $T$  表示光激发后透射的 THz 峰值信号, 而  $T_0$  表示没有激发时的 THz 参考信号. 可以看到光激

发后样品先是表现出对 THz 吸收的突然增强, 然后逐渐弛豫回到平衡态. 插图所示为抽运-探测延迟时间为 0 时刻的调制深度, 可看出, 随着抽运功率的增大调制深度线性增大. 根据文献 [14] 的吸收光谱可以计算样品在 800 nm 处的趋肤深度约为 67 nm. 应该指出的是 THz 透射变化与光电响应成反比关系 [28]:  $\Delta T/T_0 \propto -\Delta\sigma$ , 这里  $\Delta\sigma$  指的是 THz 光电导率. 根据公式  $\sigma = Ne\mu$ , 其中  $e$  为电子电荷,  $N$  与  $\mu$  分别为载流子的浓度和迁移率, 可以得知材料的电导率由载流子的浓度和迁移率决定. 忽略光激发产生的热效应, 抽运光激发后, 光电导率的突然增加来源于载流子浓度的增加, 光激发使电子从价带跃迁到导带, 而空穴留在价带. 抽运功率越大, 光生载流子数量越多, 电导率的变化越大, 调制深度越大, 这与图 4(a) 插图中的实验结果是一致的.

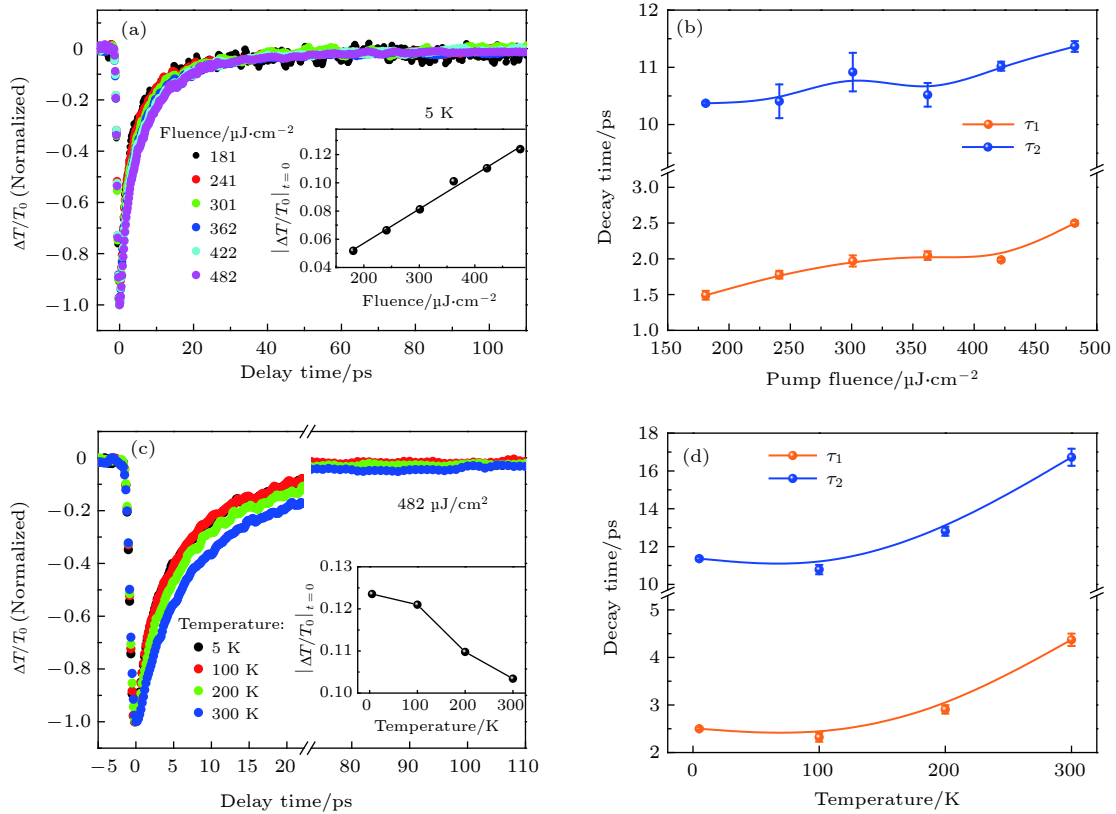


图 4 (a) 温度 5 K、不同抽运功率下的瞬态动力学演化  $\Delta T/T_0$ , 插图为抽运-探测零时间延迟时抽运功率依赖的调制深度, 实线是线性拟合的结果; (b) 通过双指数函数拟合得到的不同抽运功率下的弛豫时间常数; (c) 抽运功率  $482 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、不同温度下的 THz 透射响应, 插图为抽运-探测零时间延迟时温度依赖的调制深度; (d) 通过双指数函数拟合得到的不同温度下的弛豫时间常数  
Fig. 4. (a) The transient dynamics evolution  $\Delta T/T_0$  under various pump fluence at 5 K, inset gives the fluence dependent modulation depth at the delay time of zero, and the solid line is linear fitting; (b) the decay time constants obtained from biexponential function fitting with respect to pump fluence; (c) the THz transmission response at different temperature under pump fluence of  $482 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , inset gives the temperature dependent modulation depth at the delay time of zero; (d) the decay time constants obtained from biexponential function fitting at different temperature, the solid lines are guide to the eyes.

为了对光载流子的弛豫时间进行定量分析, 我们用双指数衰减函数对其动力学过程进行了拟合, 表达式为

$$\Delta T/T_0 = A \cdot e^{-t/\tau_1} + B \cdot e^{-t/\tau_2} + C, \quad (3)$$

式中,  $t$  是抽运-探测延迟时间,  $\tau_1$  与  $\tau_2$  是弛豫过程的寿命,  $A$ ,  $B$  和  $C$  是振幅. 图 4(b) 为拟合得到的弛豫寿命, 可以看到, 快的寿命  $\tau_1$  约为 2 ps, 慢的寿命  $\tau_2$  约为 11 ps, 它们都随着抽运功率的增加轻微增大. 将快的过程归因于电子-声子耦合, 即激发态电子被晶格散射回导带底; 考虑到 CST 是间接带隙半导体, 将慢过程归因于声子或表面缺陷辅助的电子-空穴对的复合. 抽运功率越大, 产生的载流子数目越多, 由非平衡态弛豫回平衡态所需的时间则越长, 这与图 4(b) 中的实验结果是一致的.

为了进一步证实我们的推断, 进行了变温的 OPTP 测量. 图 4(c) 为同一抽运功率 ( $482 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ )、不同温度下的载流子动力学响应. 可以看到温度处于 5 K 和 100 K 时载流子弛豫快慢相当; 有趣的是, 当温度处于 200 K 和 300 K 时, 弛豫过程明显变缓. 插图是温度依赖的调制深度, 可以看出温度越高, 调制深度越小. 图 4(d) 为不同温度下用双指数函数拟合得到的载流子弛豫寿命, 可以看出从 10 K 到 100 K 弛豫时间轻微减少, 而当温度大于 100 K 时, 随着温度的升高时间常数  $\tau_1$  与  $\tau_2$  都明显增大, 弛豫寿命显著变长. Casto 等<sup>[14]</sup> 在 CST 中观测到三个很强的红外声子模  $A_u$ ,  ${}^1E_u$  和  ${}^2E_u$ , 当温度从 10 K 升高到 300 K,  $A_u$  与  ${}^1E_u$  声子表现出了软化, 而  ${}^2E_u$  声子随温度升高则先硬化, 当温度高于 100 K 再出现软化. 这与我们的实验结果是一致的, 随着温度的升高声子频率减小, 声子能量减小, 导致电子通过电子-声子相互作用弛豫回导带底所需的时间变长.  $\tau_1$  从 10 K 到 100 K 弛豫时间的轻微减少可能与  ${}^2E_u$  有关; 而  $\tau_2$  也随温度升高而增加, 这可以排除表面缺陷辅助的自由电子-空穴复合这种可能性, 因为缺陷与温度没有依赖关系. 因此变温的 OPTP 实验证实了我们的推断, 即  $\tau_1$  由电子-声子耦合主导,  $\tau_2$  来源于声子辅助的电子-空穴复合.

为进一步分析光激发后的载流子弛豫及电导率动态响应, 通过公式<sup>[29]</sup>:

$$\Delta\sigma_r = \left( \frac{\cos\phi}{A} - 1 \right) \frac{1 + n_{\text{sub}}}{Z_0}, \quad (4)$$

$$\Delta\sigma_i = -\frac{(1 + n_{\text{sub}}) \sin\phi}{AZ_0}, \quad (5)$$

对室温下的光诱导复面电导率进行了计算. 式中  $n_{\text{sub}}$  为样品在 THz 波段的折射率,  $Z_0 = 377 \Omega$  为自由空间阻抗. 图 5(a) 所示为同一抽运功率 ( $603 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ )、不同延迟时间下的频率分辨的复光电导率, 图 5(b) 所示为同一抽运-探测延迟时间 ( $\Delta t = 2 \text{ ps}$ )、不同功率下的复光电导率. 可以看出, 电导率的实部总体上随着频率的增加而减小, 虚部随着频率的增加而增加, 且复电导率的实部和虚部都是正的. 根据复电导率的特点, 我们采用 Drude-Smith 模型对复光电导率进行了拟合, 其表达式为

$$\Delta\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{\omega_p^2 \epsilon_0 \tau}{1 - i\tau\omega} \cdot \left( 1 + \frac{c}{1 - i\tau\omega} \right), \quad (6)$$

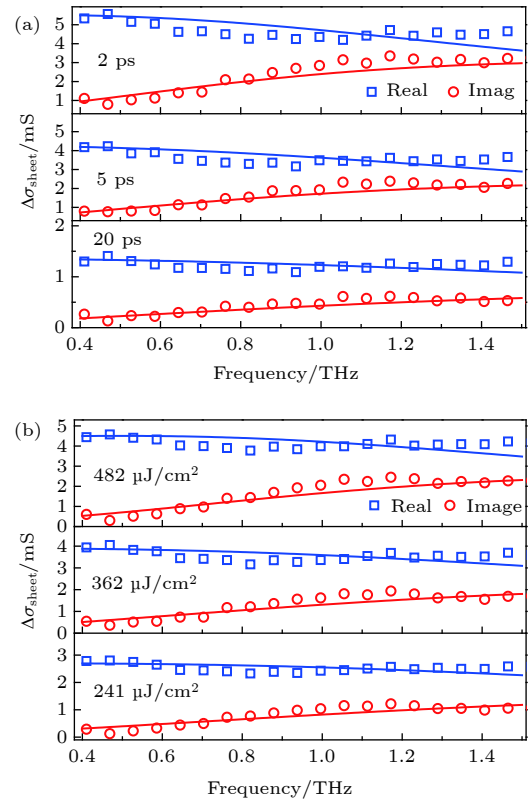


图 5 (a) 抽运功率  $603 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、不同抽运-探测延迟时间下的频率分辨的复面电导率 (蓝色和红色的空心点), 实线为 Drude-Smith 模型拟合的结果; (b) 抽运-探测延迟时间 2 ps、不同抽运功率下的复面电导率

Fig. 5. (a) The complex frequency-resolved sheet photoconductivity (blue and red circle spots) with a fixed pump fluence of  $603 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  measured at various pump-probe time delays. The solid lines are the Drude-Smith model fitting; (b) the complex frequency-resolved sheet photoconductivity with a fixed pump-probe time delay of  $\Delta t = 2 \text{ ps}$  measured at various pump fluence.

式中,  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $\omega_p \propto \sqrt{N}$  是与载流子浓度  $N$  有关的等离子体频率,  $\tau$  为载流子动量散射时间,  $c$  为背散射常数, 它的取值为  $-1$  到  $0$ , 当  $c$  为  $0$  时, 则为标准的 Drude 模型, 表示载流子的散射事件完全随机; 而当  $c$  为  $-1$  时, 则表示载流子完全的背散射或完全局域. 图 5(a), (b) 中的实线则是拟合的结果, 可以看出与实验数据有着很好的拟合, 拟合参数则如表 1 和表 2 所示.

表 1 抽运功率  $603 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、不同抽运-探测延迟时间下, 基于 Drude-Smith 模型拟合的参数  
Table 1. The fitting parameters based on the Drude-Smith model at different pump-probe delay time with a excitation fluence of  $603 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ .

Delay time/ps	$\omega_p/10^{10}$ Hz	$\tau/\text{fs}$	$c$
2	8.62	127	-0.3338
5	7.82	109	-0.2768
20	5.12	76	-0.2294

从表中可以看出  $c$  约为  $-0.3$ , 这表明, 载流子局域程度较小, 接近自由. 等离子体频率随着抽运-探测延迟时间的延长而减小, 表明随着时间的演化, 载流子数目在减少. 等离子体频率随着抽运功率的增大在增加, 说明载流子浓度的增加在光激发后占了主导. 以上分析表明, 光激发后载流子浓度的增加导致了光电导率的迅速增加, 而随后的弛豫过程由电子-空穴对的复合所主导.

表 2 抽运-探测延迟时间  $\Delta t = 2$  ps、不同抽运功率下, 基于 Drude-Smith 模型拟合的参数  
Table 2. The fitting parameters based on the Drude-Smith model under different pump fluence at delay time  $\Delta t = 2$  ps.

Fluence/ $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\omega_p/10^{10}$ Hz	$\tau/\text{fs}$	$c$
241	7.30	85	-0.3212
362	8.36	91	-0.3076
482	8.50	114	-0.3929

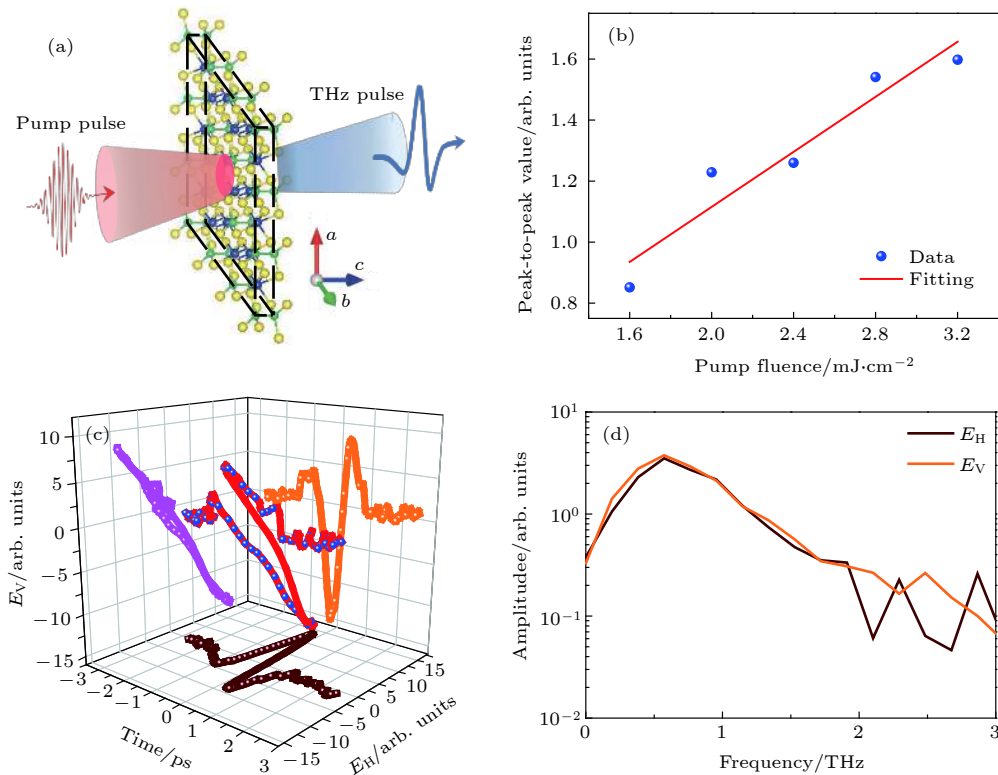


图 6 (a) 透射式 THz 发射光谱示意图, 入射面为样品的  $ab$  面; (b) 功率依赖的 THz 辐射的峰峰值, 实线为线性拟合的结果; (c) 典型的 THz 辐射的 3D 图像, 紫色的线为 THz 波在时间上的投影, 表明发射的 THz 波为线偏振的; (d) 图 (c) 中水平和竖直面上的 THz 波经傅里叶变换后的频谱

Fig. 6. (a) Illustration for THz emission spectroscopy with transmission configuration, and the fs pulse is incident on  $ab$ -plane of the sample; (b) the peak-to-peak value of THz radiation with respect to the pump fluence, and the solid line represents linear fitting; (c) a typical 3D plot of THz radiation. The purple line shows the projection of the THz wave on time, which indicates the radiant THz wave is linearly polarized; (d) the Fourier transformation spectrum of THz waves corresponding to the horizontal and vertical directions in figure (c).



当超快飞秒脉冲辐照到材料上时,产生的 THz 时域发射光谱可以反映材料的线性和非线性光学性质,提供样品的表面耗尽场<sup>[30]</sup>、光致丹倍场<sup>[31]</sup>、光整流<sup>[32]</sup>及光伏效应<sup>[33]</sup>等信息. 这里,室温下将 800 nm 线偏振光脉冲入射到 *c* 切的 CST 表面上,探测到了强的 THz 辐射信号. 图 5(a) 为透射式 THz 发射示意图,入射面为 *ab* 面. 图 5(b) 为 THz 发射信号的峰-峰值与激发功率的依赖关系,可以看到发射信号的大小随激发功率的增大而线性增大. 为了观测发射的 THz 信号的空间偏振,与水平方向成  $\pm 45^\circ$  的线栅偏振片放置于实验光路中. 图 5(c) 是典型的时域波形,可以看出发射的 THz 信号是线偏振的. 而图 5(d) 则是与之对应的水平和垂直方向的经过傅里叶变换后的频谱,可以看到 THz 辐射具有 0—2 THz 较宽的带宽,中心频率在 0.6 THz 左右. 由于 CST 具有中心对称结构,800 nm 的激发光的光子能量远高于其直接和间接带隙,THz 发射机制来源于表面数个原子层的瞬态光电流效应. 由于我们采用的是正入射透射式 THz 发射光谱,可以容易排除光致丹倍效应 (photo-Dember effect) 诱导的扩散光电流 (diffusion current) 和表面耗尽场 (surface depletion field) 产生的漂移电流 (drift current) 对 THz 辐射的贡献. 从图 4 还可以看到,光激发后其表面载流子的最快弛豫时间为数 ps,不可能辐射中心频率为 0.6 THz 的 THz 波,可以排除激发态载流子弛豫对 THz 辐射的贡献. 基于所产生的 THz 辐射峰值强度与激光光强间的线性关系 (图 6(b)), THz 辐射应与二阶非线性光电导相关,具体的模型分析表明该宽带强 THz 辐射来自表面位移光电流 (shift current) 的贡献<sup>[34]</sup>.

## 4 结 论

本文利用 THz 光谱,包括 THz 时域光谱、激发态载流子超快动力学光谱及 THz 发射光谱,对准二维铁磁半导体 CST 进行了系统研究. 实验结果表明,CST 在 THz 波段的折射率约为 3.17,透射的 THz 波几乎对样品温度和 *ab* 面内的方位角没有依赖性;光抽运后的载流子具有两个特征寿命,复光电导率色散关系可以很好地用 Drude-Smith 模型描述;光激发后基于非线性光电流效应产生宽频强 THz 辐射. 本文所展示的 CST 的超快 THz 光谱信息,为该材料在未来电子、光子及自旋

等器件的应用提供了重要参考信息.

## 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] Bhimanapati G R, Lin Z, Meunier V, Jung Y, Cha J, Das S, Xiao D, Son Y, Strano M S, Cooper V R, Liang L, Louie S G, Ringe E, Zhou W, Kim S S, Naik R R, Sumpter B G, Terrones H, Xia F, Wang Y, Zhu J, Akinwande D, Alem N, Schuller J A, Schaak R E, Terrones M, Robinson J A 2015 *ACS Nano* **9** 11509
- [3] Fiori G, Bonaccorso F, Iannaccone G, Palacios T, Neumaier D, Seabaugh A, Banerjee S K, Colombo L 2014 *Nat. Nanotech.* **9** 768
- [4] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [5] Liu B, Zou Y, Zhang L, Zhou S, Wang Z, Wang W, Qu Z, Zhang Y 2016 *Sci. Rep.* **6** 33873
- [6] Gong C, Zhang X 2019 *Science* **363** 706
- [7] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X 2017 *Nature* **546** 270
- [8] Li H, Ruan S, Zeng Y J 2019 *Adv. Mater.* **31** e1900065
- [9] Thiel L, Wang Z, Tschudin M A, Rohner D, Gutiérrez-Lezama I, Ubrig N, Gibertini M, Giannini E, Morpurgo A F, Maletinsky P 2019 *Science* **364** 973
- [10] Deng Y, Yu Y, Song Y, Zhang J, Wang N Z, Sun Z, Yi Y, Wu Y Z, Wu S, Zhu J, Wang J, Chen X H, Zhang Y 2018 *Nature* **563** 94
- [11] Chen W, Sun Z, Wang Z, Gu L, Xu X, Wu S, Gao C 2019 *Science* **366** 983
- [12] Li X, Yang J 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 7071
- [13] Lin M-W, Zhuang H L, Yan J, Ward T Z, Puzosky A A, Rouleau C M, Gai Z, Liang L, Meunier V, Sumpter B G, Ganesh P, Kent P R C, Geohagan D B, Mandrus D G, Xiao K 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 315
- [14] Casto L D, Clune A. J., Yokosuk M O, Musfeldt J L, Williams T J, Zhuang H L, Lin M-W, Xiao K, Hennig R G, Sales B C, Yan J-Q, Mandrus D 2015 *APL Mater.* **3** 041515
- [15] Xie Q, Liu Y, Wu M, Lu H, Wang W, He L, Wu X 2019 *Mater. Lett.* **246** 60
- [16] Milosavljević A, Šolajić A, Pešić J, Liu Y, Petrović C, Lazarević N, Popović Z V 2018 *Phys. Rev. B* **98** 104306
- [17] Zhang J, Cai X, Xia W, Liang A, Huang J, Wang C, Yang L, Yuan H, Chen Y, Zhang S, Guo Y, Liu Z, Li G 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 047203
- [18] Han P, Wang X, Zhang Y 2019 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1900533
- [19] Guo J, Cheng L, Ren Z, Zhang W, Lin X, Jin Z, Cao S, Sheng Z, Ma G 2020 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 185401
- [20] Huang Y, Yao Z, He C, Zhu L, Zhang L, Bai J, Xu X 2019 *J. Phys. Condens. Matter* **31** 153001
- [21] Gao Y, Kaushik S, Philip E J, Li Z, Qin Y, Liu Y P, Zhang W L, Su Y L, Chen X, Weng H, Kharzeev D E, Liu M K, Qi J 2020 *Nat. Commun.* **11** 720
- [22] Xing X, Zhao L, Zhang Z, Liu X, Zhang K, Yu Y, Lin X, Chen H Y, Chen J Q, Jin Z, Xu J, Ma Guo 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 20451
- [23] Lui C H, Frenzel A J, Pilon D V, Lee Y-H, Ling X, Akselrod G M, Kong J, Gedik N 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 166801
- [24] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558

- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [26] Guo H C, Liu W M, Tang S H 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 033105
- [27] Dorney T D, Baraniuk R G, Mittleman D M 2001 *J. Opt. Soc. Am. A* **18** 1562
- [28] Tielrooij K J, Song J C W, Jensen S A, Centeno A, Pesquera A, Elorza A Z, Bonn M, Levitov L S, Koppens F H L 2013 *Nat. Phys.* **9** 248
- [29] Zhang W, Yang Y, Suo P, Zhao W, Guo J, Lu Q, Lin X, Jin Z, Wang L, Chen G, Xiu F, Liu W, Zhang C, Ma G 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 221102
- [30] Heyman J N, Coates N, Reinhardt A, Strasser G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 5476
- [31] Barnes M E, Berry S A, Gow P, McBryde D, Daniell G J, Beere H E, Ritchie D A, Apostolopoulos V 2013 *Opt. Express* **21** 16263
- [32] Rice A, Jin Y, Ma X F, Zhang X C, Bliss D, Larkin J, Alexander M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1324
- [33] Braun L, Mussler G, Hruban A, Konczykowski M, Schumann T, Wolf M, Munzenberg M, Perfetti L, Kampfrath T 2016 *Nat. Commun.* **7** 13259
- [34] Suo P, Xia W, Zhang W, Zhu X, Fu J, Lin X, Jin Z, Liu W, Guo Y, Ma G 2020 *Laser Photonics Rev.* **14** 2000025

## SPECIAL TOPIC—Terahertz spintronic optoelectronics

# Quasi-two-dimensional van der Waals semiconducting magnet $\text{CrSiTe}_3$ studied by using THz spectroscopy

Suo Peng<sup>1)</sup> Xia Wei<sup>2)</sup> Zhang Wen-Jie<sup>1)</sup> Zhu Xiao-Qing<sup>1)</sup> Guo Jia-Jia<sup>1)</sup>  
Fu Ji-Bo<sup>1)</sup> Lin Xian<sup>1)</sup> Guo Yan-Feng<sup>2)3)</sup> Ma Guo-Hong<sup>1)3)†</sup>

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

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

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

( Received 8 May 2020; revised manuscript received 25 May 2020 )

### Abstract

Quasi-two-dimensional van der Waals ferromagnetic semiconductor  $\text{CrSiTe}_3$  with wide potential applications in optoelectronics and nanospintronics has aroused the immense interest of researchers due to the coexistence of intrinsic magnetism and semiconductivity. By combining ultrafast femtosecond laser and terahertz spectroscopy, including terahertz time-domain spectroscopy, optical pump-terahertz probe spectroscopy and terahertz emission spectroscopy, we carry out systematic investigation into the van der Waals ferromagnetic semiconductor  $\text{CrSiTe}_3$  crystal. The experimental results indicate that the conductivity of the sample is robust against the temperature change and isotropic terahertz transmission in the  $ab$ -plane. Moreover, it is also observed that the photocarriers induced by 800 nm optical pump exhibit a relaxation in the biexponential form and the complex photoconductivity can be well reproduced by the Drude-Smith model. The main relaxation channel of photocarriers is the recombination of electron-hole pairs. With femtosecond pulse illuminating the surface of sample, a strong terahertz radiation signal with a broad band of 0–2 THz is observed. The present study provides the responses of  $\text{CrSiTe}_3$  to optical and terahertz frequency and offers crucial information for the future design of  $\text{CrSiTe}_3$ -based electronic and optoelectronic devices.

**Keywords:** van der Waals ferromagnetic semiconductor, terahertz spectrum, time-resolved spectroscopy

**PACS:** 73.90.+f, 33.20.Ea, 78.47.+p

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200682

† Corresponding author. E-mail: [ghma@staff.shu.edu.cn](mailto:ghma@staff.shu.edu.cn)