

# Оптические нелинейные свойства и динамика межзонных переходов многослойных структур MoS<sub>2</sub> при фемтосекундном возбуждении на длине волны 514 нм

Д.В.Худяков, А.А.Бородкин, Д.Д.Мазин, А.С.Лобач, С.К.Варгапетов

*Методом продольного сканирования исследованы оптическое нелинейное поглощение и просветление водных суспензий многослойных листов MoS<sub>2</sub> (структурная модификация 2H) при возбуждении импульсом излучения длительностью 400 фс на длине волны 514 нм. Установлено, что при интенсивности до 15 ГВт/см<sup>2</sup> наблюдается нелинейное поглощение образца, а при интенсивности до 70 ГВт/см<sup>2</sup> – нелинейное просветление с относительным изменением пропускания до 14%. Методом фемтосекундного лазерного фотолитога исследована динамика межзонных переходов в пикосекундном диапазоне. Измеренное время релаксации фотовозбужденных экситонов составило 20 ± 2 пс. Рассчитана динамика переходов в приближении трехуровневой схемы и оценены сечения поглощения фотоиндуцированных переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости и из первой зоны проводимости во вторую. Показано, что оптические нелинейные свойства суспензий многослойных листов 2H MoS<sub>2</sub> определяются в основном динамикой однофотонных межзонных переходов.*

**Ключевые слова:** дихалькогениды переходных металлов, двумерные полупроводящие материалы, однослойные и многослойные структуры MoS<sub>2</sub>, нелинейное оптическое поглощение, релаксационная динамика фотовозбужденных носителей заряда, фемтосекундный лазерный фотолитога.

## 1. Введение

Дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) как двумерные полупроводящие материалы являются перспективными соединениями для применения в пленочной оптоэлектронике и интегральной оптике при создании микроизлучателей, микродетекторов, тонкопленочных лазеров и резонаторов оптического излучения [1]. В отличие от такого двумерного материала как графен, ДПМ имеют запрещенную зону для энергии фотона в видимой области спектра, что может быть использовано для создания оптоэлектронных устройств: светоизлучающих диодов, солнечных элементов и высокочувствительных детекторов света. Наиболее изученные среди ДПМ однослойные и многослойные структуры MoS<sub>2</sub> имеют значительный нелинейный оптический отклик [2–5]. С помощью насыщающихся поглотителей на основе пленок MoS<sub>2</sub> были получены модуляция добротности [6] и синхронизация мод [7] для импульсной генерации. Методы механической и химической эксфолиации кристаллического MoS<sub>2</sub>, используемые для получения однослойных и многослойных чешуек субмикронного размера, в том числе разной геометрии, позволяют изменять нелинейный отклик в широких пределах [8]. Несмотря на значительное число экспериментальных работ по этой тематике, релаксационная динамика фотовозбужденных носителей заряда изучена недостаточно, так же как и механизм

нелинейного оптического поглощения в однослойных и многослойных структурах MoS<sub>2</sub>. Поэтому для проектирования модуляторов оптического излучения на основе структур MoS<sub>2</sub> необходимы дополнительные исследования.

## 2. Описание эксперимента

Для приготовления стабильной суспензии многослойных листов MoS<sub>2</sub> (структурная модификация 2H) в воде использовали водорастворимый полимер карбоксиметилцеллюлозу (натриевая соль КМЦ средней вязкости; Sigma). Суспензию готовили путем диспергирования навески порошка 2H MoS<sub>2</sub> в водном растворе КМЦ с концентрацией 1 вес.% в ультразвуковой ванне (Bandelin sonogex; мощность 80 Вт, частота 35 кГц) в течение 1 ч при комнатной температуре и затем обрабатывали ультразвуковым зондовым диспергатором (УЗДН-1, частота 35 кГц, мощность 500 Вт, диаметр торца зонда 15 мм) внутри термостатируемого стального стакана при температуре 24 °С в течение 8 ч. После этого суспензию черного цвета подвергали центрифугированию при ускорении 5000g в течение 30 мин (центрифуга Eppendorf 5084) для удаления крупных агрегатов частиц MoS<sub>2</sub>. Верхнюю часть (~80%) гомогенной суспензии над осадком декантировали, разбавляли в соотношении 1 : 5 водным раствором КМЦ (1 вес.%). Суспензия имела темно-коричневый цвет, давала эффект Тиндаля и была стабильна более года. Эту суспензию использовали для проведения экспериментов.

Спектр поглощения суспензии, измеренный с помощью сканирующего спектрофотометра Shimadzu UV-3101 PC UV-Vis-NIR Scanning Spectrophotometer, приведен на рис. 1. Оптический спектр имеет четыре полосы поглощения с максимумами на длинах волн  $\lambda = 666, 608, \sim 440$  и 395 нм, которые соответствуют А-, В-, С- и D-линиям поглощения MoS<sub>2</sub>. Концентрация MoS<sub>2</sub> в суспензии

Д.В.Худяков, А.А.Бородкин, Д.Д.Мазин, С.К.Варгапетов. Центр физического приборостроения Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк; e-mail: dimakh65@gmail.com

А.С.Лобач. Институт проблем химической физики РАН, Россия, Московская обл., 142432 Черноголовка, просп. Акад. Семенова, 1

Поступила в редакцию 24 ноября 2017 г.

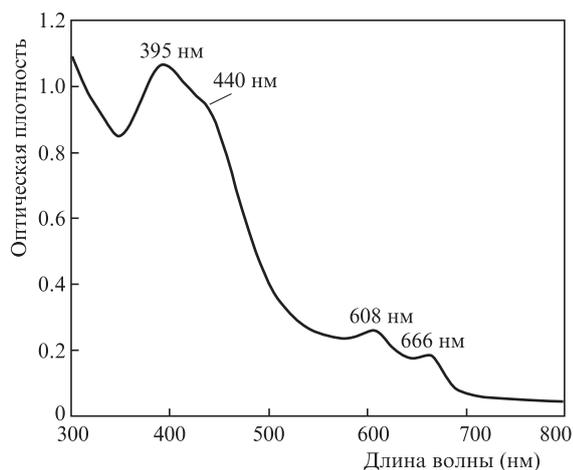


Рис.1. Спектр поглощения суспензии 2H MoS<sub>2</sub> (0.027 мг/мл 2H MoS<sub>2</sub> в водном растворе КМЦ (1 вес. %), толщина кюветы 2 мм).

составляла 0.027 мг/мл. Она была определена при измерении оптического поглощения  $A$  на  $\lambda = 666$  нм с использованием соотношения  $A = \alpha l C$ , где  $l$  – длина оптического пути света (в м),  $C$  – концентрация диспергированного материала (в мг/мл) и  $\alpha$  – коэффициент поглощения, равный  $\sim 3400$  мл·мг<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup> на  $\lambda = 666$  нм для суспензий листов MoS<sub>2</sub> [9].

Спектр комбинационного рассеяния (КР) пленки 2H MoS<sub>2</sub> на стекле (высушенная капля суспензии 2H MoS<sub>2</sub> в водном растворе КМЦ (1 вес.%) приведен на рис.2. Измерения выполнены с помощью спектрометра T64000 (Horiba Jobin Yvon) с объективом с 100<sup>x</sup> при мощности лазерного излучения на образце 0.1 мВт и  $\lambda = 514$  нм. В спектре имеются две полосы, отвечающие КР-модам  $E_{2g}^1$  и  $A_{1g}$  с максимумами на частотах 383.1 и 407.4 см<sup>-1</sup> соответственно. Разность частот равна 24.3 см<sup>-1</sup>, что отвечает 4–5-слойным наночастицам MoS<sub>2</sub> (для исходного порошка MoS<sub>2</sub> эта разность составляет 25.7 см<sup>-1</sup>) [10]. Аналогичные спектры наблюдались для суспензии MoS<sub>2</sub> в водном растворе поливинилового спирта [11].

Для измерения оптических нелинейных характеристик водных суспензий MoS<sub>2</sub> применялись экспериментальные методики  $P$ - и  $z$ -сканирования. Схема экспериментальной установки представлена на рис.3. В обоих методах для зондирования использовался импульсный Yb<sup>3+</sup>:KGW-лазер с  $\lambda = 1028$  нм и длительностью импуль-

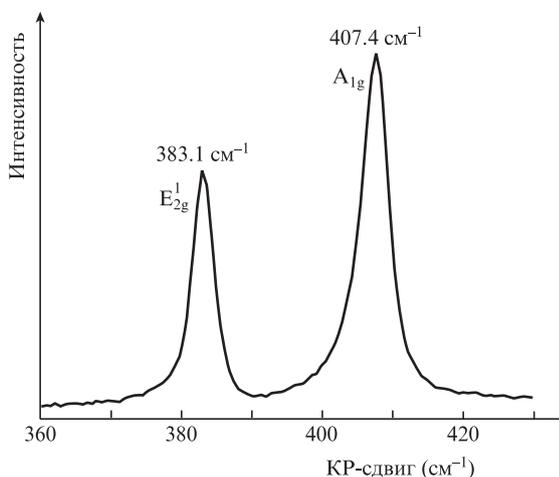


Рис.2. Спектр КР пленки суспензии 2H MoS<sub>2</sub> на стекле.

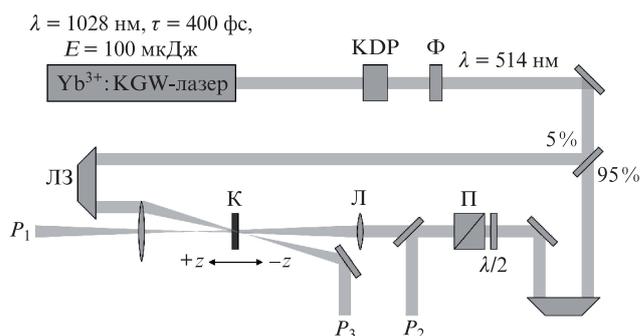


Рис.3. Схема установки для исследования оптических нелинейных свойств методами  $z$ -сканирования,  $P$ -сканирования и фемтосекундного лазерного фотолиза:

KDP – кристалл для преобразования во вторую гармонику;  $\Phi$  – спектральный фильтр (а также нейтральный фильтр, уменьшающий мощность излучения); ЛЗ – линия задержки; К – кювета с образцом; Л – линза; П – призма Глана–Томсона;  $\lambda/2$  – фазовая пластинка  $\lambda/2$ .

са 400 фс. Частота следования импульсов была равна 1 кГц, энергия в каждом импульсе – 100 мкДж на основной длине волны генерации. Преобразование во вторую гармонику происходило в кристалле KDP с эффективностью 15%. Продольное сканирование ( $z$ -сканирование) осуществлялось на длине волны второй гармоники 514 нм по обычной схеме без диафрагмы для регистрации только нелинейного поглощения. Для фокусировки лазерного излучения применялась линза Л с фокусным расстоянием 24 см. Диаметр лазерного пучка измерялся в нескольких точках вдоль координаты сканирования, затем полученная зависимость аппроксимировалась для нахождения точного положения перетяжки и значения ее диаметра в точке фокуса. Диаметр перетяжки на уровне  $e^{-2}$  для линзы Л составлял 110 мкм. Образец представлял собой кювету толщиной 2 мм с водной суспензией MoS<sub>2</sub>, закрепленную на подвижке с возможностью перемещения вдоль лазерного пучка ( $z$ -координата) вблизи области фокусировки. Средняя мощность  $P_1$  прошедшего через образец излучения регистрировалась фотодиодом в канале регистрации. Для измерения мощности  $P_2$  падающего на образец излучения использовался фотодиод в канале сравнения. Перед каждым экспериментом фотодиоды калибровались с помощью измерителя мощности Ophir. Пиковая интенсивность  $I_0$  падающего излучения в перетяжке пучка рассчитывалась по формуле

$$I_0 \approx \frac{E}{\pi r_0^2 \tau}, \tag{1}$$

где  $E$  – энергия светового импульса, падающего на образец;  $r_0$  – радиус перетяжки на уровне  $e^{-2}$ ;  $\tau$  – длительность лазерного импульса (полная ширина на полувысоте профиля интенсивности). При перемещении образца вдоль координаты  $z$  интенсивность  $I$  на образце плавно изменялась по закону

$$I(z) = \frac{I_0}{1 + (z/z_0)^2}, \tag{2}$$

где рэлеевская длина  $z_0 = \pi r_0^2 / \lambda$ . Нейтральный фильтр  $\Phi$  на выходе кристалла второй гармоники позволял регулировать энергию светового импульса  $E$  на  $\lambda = 514$  нм в диапазоне от одного до нескольких мкДж.

В случае сканирования мощности ( $P$ -сканирование) образец располагался точно в перетяжке лазерного пучка. Плотность мощности накачки плавно изменялась вращением полуволновой пластинки, установленной перед призмой Глана–Томсона. В эксперименте измерялся коэффициент пропускания – отношение средней мощности прошедшего к средней мощности падающего излучения.

В методе фемтосекундного лазерного фотолиза образец выставлялся вблизи перетяжки пучка для достижения необходимой интенсивности возбуждающего импульса. Зондирующий импульс, ослабленный в 50 раз по отношению к возбуждающему, проходил через область возбуждения с задержкой по времени, и средняя мощность  $P_3$  зондирующего излучения регистрировалась фотодиодом. Задержка зондирующего импульса относительно возбуждающего регулировалась линией задержки ЛЗ.

### 3. Моделирование экспериментальных данных

Для теоретической оценки экспериментальных зависимостей нелинейного поглощения образца в условиях нашего эксперимента использовалась трехуровневая схема, представленная на рис.4. Выбор такой схемы следует из расчетов экситонных состояний для 2Н MoS<sub>2</sub>, выполненных в работах [12, 13], где линия поглощения экситона В отвечает переходу из состояния валентной зоны  $\Gamma_3^+$  в состояние зоны проводимости  $\Gamma_3^+$ , откуда возможен переход в состояние верхней зоны проводимости  $\Gamma_1^+$ . Ширины запрещенных зон между состояниями приблизительно соответствуют энергии фотона второй гармоники, используемой в экспериментах, 2,4 эВ. Изменение концентрации электронов  $N_0$ ,  $N_1$  и  $N_2$  на уровнях валентной зоны (ВЗ), первой зоны проводимости (ЗП1) и второй зоны проводимости (ЗП2) соответственно при возбуждении фемтосекундным импульсом с интенсивностью  $I(t)$  описывалось системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dN_0}{dt} = -\frac{\sigma_0 N_0}{h\nu} I + \frac{N_1}{\tau_1} - \frac{\beta}{2h\nu} I^2, \quad (3)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{\sigma_0 N_0}{h\nu} I - \frac{\sigma_1 N_1}{h\nu} I - \frac{N_1}{\tau_1} + \frac{N_2}{\tau_2}, \quad (4)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{\sigma_1 N_1}{h\nu} I - \frac{N_2}{\tau_2} + \frac{\beta}{2h\nu} I^2, \quad (5)$$

где  $\sigma_0$  и  $\sigma_1$  – сечения поглощения переходов между ВЗ и зоной проводимости и между ЗП1 и ЗП2 соответственно;

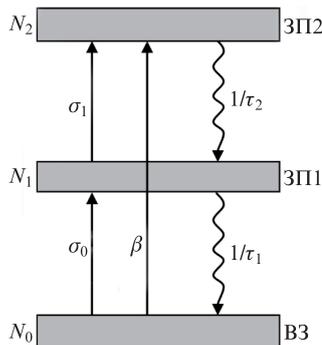


Рис.4. Схема зон и переходов структуры 2Н MoS<sub>2</sub>, используемая для описания экспериментальных зависимостей.

$\beta$  – коэффициент двухфотонного поглощения;  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – времена жизни электронов на уровнях ЗП1 и ЗП2. Поглощение образца в зависимости от толщины, на которой происходит взаимодействие, описывается уравнением

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma_0 N_0 I - \sigma_1 N_1 I - \beta I^2. \quad (6)$$

Уравнение (6) решалось итерационным методом с разбиением образца на  $M$  слоев так, чтобы на длине каждого слоя интенсивность фемтосекундного импульса в каждый момент времени менялась незначительно:

$$F_n - F_{n+1} = -(z_{n+1} - z_n) \times \int_{-\Delta t}^{\Delta t} [\sigma_0 N_{0n} I_n + \sigma_1 N_{1n} I_n + \beta^2(I_n)] dt, \quad (7)$$

где  $F_n$  – плотность потока фотонов на входе в  $n$ -й слой;  $z_{n+1} - z_n$  – толщина  $n$ -го слоя;  $N_{0n}$  и  $N_{1n}$  – зависящие от времени концентрации электронов в ВЗ и в ЗП1  $n$ -го слоя при возбуждении импульсом с временным профилем интенсивности  $I_n = I_{0n} \exp(-t^2/\tau^2)$ ;  $I_{0n} = F_n / (\sqrt{\pi} \tau)$  – пиковая интенсивность импульса, падающего на  $n$ -й слой. Интегрирование в выражении (7) ведется на временном участке от  $-\Delta t$  до  $\Delta t$ , на котором интенсивность импульса отлична от нуля. Начальные условия для решения системы были следующими:  $N_1 = N_2 = 0$  и  $N_0 = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Зависящее от времени пропускание образца  $T$  для зондирующего импульса определяется временными зависимостями концентраций  $N_0$  и  $N_1$ :

$$T(t) = \frac{I_1}{I_0} \propto \exp\{-[\sigma_0 N_0(t) + \sigma_1 N_1(t)]L\}, \quad (8)$$

где  $I_1$  – интенсивность прошедшего через образец зондирующего импульса;  $L$  – толщина образца. Поскольку сразу после импульсного возбуждения динамика изменения  $N_0$  и  $N_1$  определяется только временами межзонной и внутризонной релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$  (при этом  $\tau_1 \gg \tau_2$  [14]), то кинетика изменения сигнала пропускания в методе фемтосекундного лазерного фотолиза в пикосекундной области определяется в основном временем релаксации  $\tau_1$ .

### 4. Обсуждение результатов

Экспериментальные кривые  $z$ - и  $P$ -сканирования (рис.5 и 6) показали одинаковую зависимость оптического пропускания образца от пиковой интенсивности падающего излучения. При интенсивности падающего излучения до 15 ГВт/см<sup>2</sup> имеет место нелинейное поглощение образца. Затем с ростом интенсивности наблюдается нелинейное просветление образца с относительным изменением пропускания 14%. При интенсивности 70–80 ГВт/см<sup>2</sup> происходит разрушение или закипание образца.

Интенсивность возбуждающего импульса на образце в методе фемтосекундного лазерного фотолиза была равна 17 ГВт/см<sup>2</sup>, при этом наблюдалось преимущественно нелинейное поглощение, связанное с динамикой изменения концентрации электронов в состояниях ВЗ и ЗП1. Используя выражения (3)–(5) и (8) для аппроксимации сигнала на рис.7, можно оценить время жизни фотовозбужденного экситона:  $\tau_1 = 20 \pm 2$  пс.

Дальнейший анализ кривых на рис.5 и 6 с помощью выражений (3)–(5), (7) и полученного значения времени

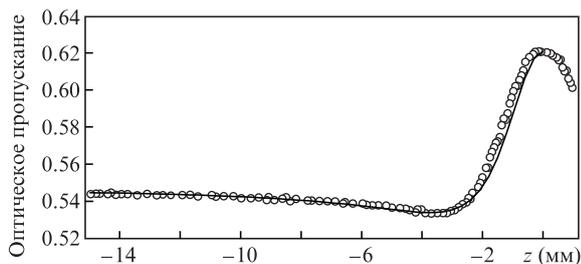


Рис.5. Экспериментальный сигнал z-сканирования (левая полу- волна) и его теоретическая аппроксимация.

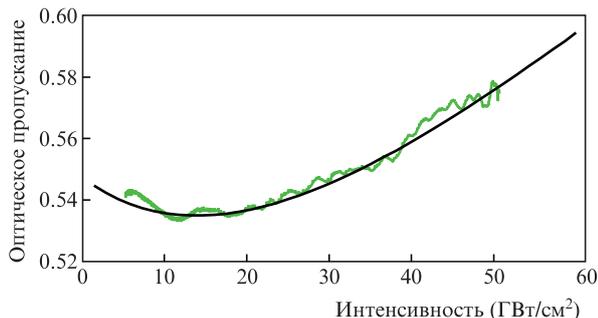


Рис.6. Экспериментальный сигнал P-сканирования и его теорети- ческая аппроксимация.

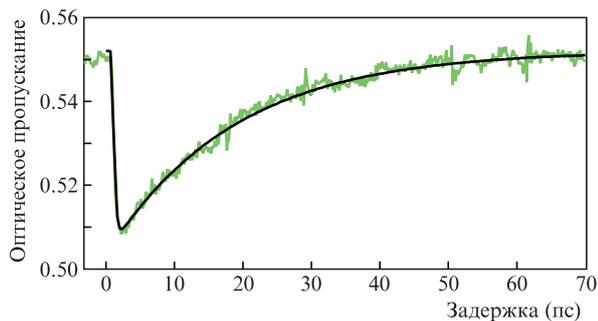


Рис.7. Экспериментальный сигнал фемтосекундного лазерного фо- толиза и его теоретическая аппроксимация.

релаксации  $\tau_1$  позволил найти сечения поглощения  $\sigma_0 = (6 \pm 1.2) \times 10^{-17} \text{ см}^2$  и  $\sigma_1 = (8.3 \pm 1.7) \times 10^{-17} \text{ см}^2$  для пере- ходов ВЗ–ЗП1 и ЗП1–ЗП2 соответственно. Аппроксима- ция экспериментальных кривых позволяет сделать вывод об отсутствии заметного вклада двухфотонного погло- щения в сигналы при z- и P-сканировании, что дает оцен- ку сверху коэффициента двухфотонного поглощения –  $\beta < 10^{-12} \text{ см/Вт}$ . Данный факт объясняет значительное не- линейное просветление образца даже при больших ин- тенсивностях возбуждающего импульса. Такое же отсут- ствие заметного вклада двухфотонного поглощения реги- стрировалось в растворах многослойных структур MoS<sub>2</sub>, полученных путем химической и гидротермической экс- фолиации кристаллического MoS<sub>2</sub> при возбуждении им- пульсами излучения длительностью 100 фс на  $\lambda = 800 \text{ нм}$  [14] и 400 нм [15]. Для удовлетворительной аппроксима- ции экспериментальных кривых время внутризонной ре- лаксации  $\tau_2$  выбиралось равным 200 фс.

Таким образом, из анализа экспериментальных сигна- лов в приближении трехуровневой схемы следует, что не- линейное поглощение образца MoS<sub>2</sub> при интенсивностях

до 15 ГВт/см<sup>2</sup> связано с заселением электронами ЗП1 и по- глощением на переходе ЗП1–ЗП2. Нелинейное просвет- ление образца при больших интенсивностях обусловлено заселением электронами ЗП2 и обеднением нижних зон – ВЗ и ЗП1. Измеренные значения сечений поглощений пе- реходов из ВЗ и зоны проводимости по порядку величи- ны соответствуют полученным в работах [3, 8, 14], однако отношение  $\sigma_1/\sigma_0$  в нашем случае заметно больше, чем в [8], и равно 1.38. Насколько нам известно, время жизни экситонной пары  $\tau_1$  для суспензий многослойных струк- тур MoS<sub>2</sub> при возбуждении фемтосекундным импульсом излучения на  $\lambda = 514 \text{ нм}$  найдено нами прямым методом впервые. Измеренное значение  $\tau_1$  меньше значения 70 пс, полученного при измерении затухания фотолюминесцен- ции монослоя MoS<sub>2</sub> на  $\lambda = 600 \text{ нм}$  при возбуждении пи- косекундным импульсом излучения на  $\lambda = 402 \text{ нм}$  [16], а также меньше значения 100 пс, полученного при измере- нии времени жизни фотовозбужденных экситонов в двух- и трехслойных образцах при возбуждении фемтосекунд- ным импульсом излучения на  $\lambda = 390 \text{ нм}$  и зондировании на  $\lambda = 660 \text{ нм}$  [17]. Данное несоответствие, возможно, го- ворит об уменьшении времени рекомбинации фотовоз- бужденных носителей заряда при увеличении числа слоев в многослойных структурах MoS<sub>2</sub>. Как известно, в много- слойных структурах MoS<sub>2</sub>, в отличие от однослойных, пе- реход электронов из ВЗ в зону проводимости является не- прямым [18]. Рекомбинация экситона происходит в этом случае безызлучательно через рекомбинационные ловуш- ки и примесные центры, которые являются посредника- ми, передающими решетке импульс фонона. Различная концентрация таких примесных центров или дефектов в кристаллической решетке может приводить к различным временам релаксации фотовозбужденных экситонов. С другой стороны, различие времен релаксации в разных экспериментах может быть связано с регистрацией раз- ных типов экситонов при зондировании на разных дли- нах волн.

Отметим, что с точки зрения перспективы применения многослойных структур MoS<sub>2</sub> при интенсивностях менее 15 ГВт/см<sup>2</sup> они ведут себя как поглотитель с обрат- ным насыщением и могут использоваться в качестве не- линейного ограничителя светового потока с пикосекунд- ным временем отклика. При больших интенсивностях, в десятки ГВт/см<sup>2</sup> до порога разрушения, образец имеет значительное нелинейное просветление, что можно использовать в модуляторах добротности импульсных ла- зеров.

## 5. Заключение

Исследованы нелинейные оптические свойства и ско- рости межзонных переходов электронов в образцах вод- ных суспензий многослойных листов 2H MoS<sub>2</sub> (4–5 сло- ев) при фотовозбуждении фемтосекундным импульсом излучения на  $\lambda = 514 \text{ нм}$ . Прямым методом измерено вре- мя релаксации электронов из зоны проводимости в ва- лентную зону. Найдены две области нелинейного пропу- скания в зависимости от интенсивности падающего излу- чения: область поглощения с обратным насыщением и область значительного нелинейного просветления. Обна- руженные нелинейные оптические свойства могут быть использованы в пикосекундных модуляторах оптическо- го излучения.

1. Jariwala D. et al. *ACS Nano*, **8**, 1102 (2014).
2. Zhang M., Howe R., Woodward R., Kelleher E.J.R., Torrisi F., Hu G., Popov S.V., Taylor J.R., Hasan T. *Nano Res.*, **8**, 1522 (2015).
3. Ouyang Q.Y., Yu H.L., Zhang K., Chen Y. *J. Mater. Chem. C*, **2**, 6319 (2014).
4. Xia H., Li H., Lan C., Li C., Zhang X., Zhang S., Liu Y. *Opt. Express*, **22**, 17341 (2014).
5. Woodward R.I., Hasan T., Kelleher E.J.R. *Optoelectronics and Communications Conference (OECC 2015)*. DOI: 10.1109/OECC.2015.7340109.
6. Cheng C., Liu H., Shang Z., et al. *Opt. Mater. Express*, **6**, 367 (2016).
7. Liu H., Luo A., Wang F., et al. *Opt. Lett.*, **39**, 4591 (2014).
8. Li Y., Dong N., Zhang S., Zhang X., Feng Y., Wang K., Zhang L., Wang J. *Laser Photonics Rev.*, **9**, 427 (2015).
9. Coleman J.N., Lotya M., O'Neill A., et al. *Science*, **331**, 568 (2011).
10. Li D., Xiong W., Jiang L., et al. *ACS Nano*, **10**, 3766 (2016).
11. Liu H., Luo A.-P., Wang F.-Z., et al. *Opt. Lett.*, **39**, 4591 (2014).
12. Bromley R.A., Murray R.B., Yoffe A.D. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **5**, 759 (1972).
13. Beal A.R., Knights J.C., Liang W.Y. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **5**, 3540 (1972).
14. Wang K., Wang J., Fan J., Lotya M., et al. *ACS Nano*, **7**, 9260 (2013).
15. Zhang H., Lu S.B., Zheng J., Du J., Wen S.C., Tang D.Y., Loh K.P. *Opt. Express*, **22**, 7249 (2014).
16. Korn T., Heydrich S., Hirmer M., Schmutzler J., Schüller C. *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 102109 (2011).
17. Wang R., Ruzicka B.A., Kumar N., Bellus M.Z., Chiu H.-Y., Zhao H. *Phys. Rev. B*, **86**, 045406 (2012).
18. Mak K.F., Lee C., Hone J., Shan J., Heinz T.F. *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 136805 (2010).