

密级:_____



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

单层过渡族金属硫化物中能谷特性的实验研究

作者姓名: _____ 祝传瑞 _____

指导教师: _____ 刘宝利 副研究员 _____

_____ 中国科学院物理研究所 _____

学位类别: _____ 理学博士 _____

学科专业: _____ 凝聚态物理 _____

研究所: _____ 中国科学院物理研究所 _____

2016 年 4 月

Study on the valley properties of Monolayer transition
metal dichalcogenides (TMDCs)

By

[Chuanrui Zhu]

**A Dissertation/Thesis Submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Science**

Institute of Physics

Chinese Academy of Sciences

April, 2016

摘要

自 2004 年通过机械剥离的方法成功制备石墨烯, 二维材料一直吸引着大量研究者的关注。人们提出了基于石墨烯等材料的能谷电子学器件, 希望利用固体材料中能带色散曲线上的某些极值点, 即能谷自由度, 作为信息载体加以利用。纯净的石墨烯中能带不存在带隙, 不利于能谷电子学器件的设计。2010 年实验证实单层 MoS_2 是一类直接带隙半导体材料, 很快与其能带结构类似的 WSe_2 、 WS_2 、 MoSe_2 等过渡金属硫化物的单层样品也都被成功制备, 具有可见光范围的直接带隙。这类单层二维材料中, 由于自旋-轨道耦合和空间反演不对称性, 在动量空间形成两个不等价的能谷, 利用圆偏振光激发可以方便的产生非平衡的能谷极化载流子, 通过荧光的圆偏振度探测能谷极化。这使得把信息编码到能谷, 设计能谷电子学器件都有很大的可行性。我们通过微区偏振荧光光谱系统、时间分辨 Kerr/Faraday 旋转光谱、瞬态反射谱等技术手段, 辅以微纳米加工技术、低温设备等, 开展了关于单层 MoS_2 、 WSe_2 的带隙宽度的调控、能谷极化的调控和能谷动力学的研究。

本论文的主要研究能容和成果分为以下两个部分:

1. 关于单层 MoS_2 尺寸效应的研究

利用电子束曝光 (EBL)、反应离子刻蚀技术 (RIE) 等微加工技术成功的制备了圆盘阵列的单层 MoS_2 小尺寸样品。利用光致荧光光谱技术测量各个尺寸单层 MoS_2 样品的 PL 光谱, 并发现相对于普通的单层 MoS_2 样品小尺寸的圆盘阵列样品的 A 和 B 激子的发光峰位有明显的蓝移现象。并通过 Raman 光谱技术, 测量了个尺寸单层 MoS_2 样品的 Raman 光谱, 并发现相对于普通的单层 MoS_2 样品, 小尺寸的圆盘阵列样品的 E_{2g}^1 和 A_{1g} 拉曼振动模式的峰位有明显的蓝移现象。推断认为, 是晶格常数的减小导致 A 和 B 激子的发光峰位蓝移和 E_{2g}^1 模式和 A_{1g} 模式的峰位蓝移现象。通过减小样品尺寸的方式实现了调控单层 MoS_2 禁带宽度。这一发现对与新型二维材料 TMDCs 在微电子学和光电子学的应用提供了一个有效的方法。此实验结果已提交, 正在审稿中。

2. 单层 WSe_2 的能谷动力学研究

我们利用时间分辨 Kerr 旋转光谱实验上测得了单层 WSe_2 中激子的能谷退极化时间, 在低温条件下 $T=4\text{K}$, 由于电子-空穴间很强的库伦交换相互作用, 激子的退极化时间很短 $\tau_v \approx 6\text{ps}$ 。通过变温研究发现, 激子的退极化时间随着温度的升高而减小, 温度 $T=125\text{K}$ 时, $\tau_v \approx 1.5\text{ps}$ 。我们分析认为, 激子的退极化时间的随温度的依赖关系, 主要是受到库伦交换相互作用和激子的散射时间加快的因素影响。此实验结果已发表在 Physical Review B。

关键词: 能谷自由度, 时间分辨 Kerr 旋转光谱, 单层, 光致荧光光谱, 退极化

Abstract

Since 2004 the Graphene was obtained successfully by mechanical exfoliation method, the two-dimensional (2D) materials have attractive tremendous interests in the research community. The valleytronics devices were proposed based on the modified Graphene and other materials. In this strategy the extreme points in the band structure of solid state materials, valley degree of freedom, will be used as a carrier of information. In pure Graphene there is no band gap, which hampers their applications in the valleytronics scheme. The monolayer MoS₂ was demonstrated to be a direct band gap semiconductor in 2010. After that the similar transition metal dichalcogenides WSe₂, WS₂, MoSe₂, were also exfoliated to monolayer limit. In these materials there are two kinds of K valleys in the momentum space due to the strong spin-orbit coupling and the breaking of the inversion symmetry, which allows the optical generation of the unbalanced valley polarization by using of the circularly polarized light. These make the coding of information to valley degree of freedom and the design of valleytronics devices highly possible. In this thesis, we investigated the tuning of bandgap, the manipulation of valley polarization and valley dynamics in monolayer and bilayer MoS₂ and WSe₂ under different temperature using micro and polarization-resolved photoluminescence (PL), time-resolved Kerr/Faraday rotation, transition reflectivity spectroscopy and nanofabrication method.

The main results are following:

1. Anomalous size effect in monolayer MoS₂ nano-disc arrays

The nano-disc arrays of monolayer MoS₂ capped by 10 nm Cr metal with well-defined shapes are successfully fabricated by reactive ion etching (RIE) combined the electron beam lithography (EBL) and lift-off method. The large blue shifts of A and B exciton emission energies are observed with the flake size of monolayer MoS₂ down to nanoscale. We also observe that both E_{2g}^1 and A_{1g}

vibration modes of monolayer MoS₂ show the blue shifts. The shrinkage effect of lattice of monolayer MoS₂ dominate the blue shifts of A and B exciton emission energies and E_{2g}¹ and A_{1g} vibration modes of monolayer MoS₂. This finding shows an alternative road to tune effectively the band gap of monolayer TMDCs. Importantly, the developed methodology may provide a convenient way for fabricating novel nanostructured MX₂ materials with controlled shape and size for the device application in microelectronics and opto-electronics.

2. Exciton valley dynamics probed by Kerr rotation in WSe₂ monolayers

We have experimentally studied the pump-probe Kerr rotation dynamics in WSe₂ monolayer. This yields a direct measurement of the exciton valley depolarization time τ_v . At T=4K, we find $\tau_v \approx 6$ ps, a fast relaxation time resulting from the strong electron-hole Coulomb exchange interaction in bright excitons. The exciton valley depolarization time decreases significantly when the lattice temperature increases, with τ_v being as short as 1.5 ps at 125 K. The temperature dependence is well explained by the developed theory, taking into account the exchange interaction and fast exciton scattering time on the short-range potential.

Keywords : Valleytronics , Time-resolved Kerr Rotation , Monolayer, photoluminescence spectrum , depolarization

目 录

摘 要.....	i
Abstract.....	iii
第一章 绪论.....	1
第二章 自旋动力学简介.....	5
2.1 引言.....	5
2.2 自旋的产生.....	6
2.3 自旋相互作用.....	8
2.3.1 泡利不相容原理.....	8
2.3.2 自旋-轨道相互作用.....	9
2.3.3 库伦交换相互作用.....	9
2.3.4 超精细相互作用.....	9
2.4 自旋弛豫机制.....	9
2.5 激子自旋弛豫机制.....	11
2.6 自旋极化的探测.....	12
第三章 主要实验设备介绍和系统搭建.....	13
3.1 引言.....	13
3.2 时间分辨 Kerr/Faraday 旋转激光光谱技术简介.....	13
3.3 瞬态反射谱技术简介.....	15
3.4 微区泵浦探测技术.....	15
3.4.1 单色微区泵浦探测系统.....	15
3.4.2 双色的微区泵浦探测系统.....	17
3.4.3 导航系统.....	19
3.5 本章小结.....	20
第四章 单层过渡族金属硫化物中能谷特性研究.....	21
4.1 新型二维材料简介.....	21
4.2 单层 MoS ₂ 尺寸效应的研究.....	26
4.2.1 引言.....	26
4.2.2 样品制备与实验配置.....	27
4.2.3 单层 MoS ₂ 尺寸效应实验结果和结果分析.....	28
4.3 单层 WSe ₂ 中激子的动力学研究.....	33
4.3.1 引言.....	33

4.3.2	样品制备与表征	34
4.3.3	实验配置	35
4.3.4	单层 WSe ₂ 中激子的动力学实验研究.....	35
4.3.5	理论分析	38
4.4	本章小结	40
第五章	论文总结.....	41
	参考文献.....	43
	个人简历及发表文章目录.....	55
	致谢.....	61
	学位论文原创性声明和使用授权说明.....	62

第一章 绪论

自从 1947 年贝尔 (Bell) 实验室的物理学家 William Shockley, John Bardeen 及 Walter Brattain 发明了点接触晶体管以来, 半导体工业就开始不断地改变着我们的生活和社会, 在这个半个多世纪以来, 取得了举世瞩目的成就。半导体晶体管很快就代替了体积大、耗能高、速度慢的真空电子管。硅晶体管的发明和集成电路的出现, 极大地推动了半导体电子行业的发展。随后, 半导体场效应晶体管等新发明如雨后春笋般涌现。伴随着这些基础研究的进展, 半导体制造技术的不断进步, 芯片的集成度不断提升, 微处理器集成的晶体管数量一直遵循着摩尔 (Moore) 定律, 即微芯片上集成的晶体管数目每 18 个月左右增加 1 倍。在 2009 年 2 月, Intel 公司发布了采用 32nm 加工工艺的核心处理器。半导体器件尺寸不断减小, 已进入微观领域, 当尺度变小至电子的德布罗意波长时, 量子限制效应越来越明显, 传统的微电子学面临重大挑战。由此, 微电子学的工业发展必须接受非经典的电子行为, 自旋电子学[1, 2]、能谷电子学[3-5]应运而生。自旋电子学是研究通过控制固体材料中自旋自由度, 来设计运行速度更高、能量消耗更低、功能多、高集成的下一代微电子器件。除此之外, 能谷电子学通过研究电场、磁场、应力等调控载流子在能谷间的分布, 将信息编码到能谷, 从而设计实现能谷电子学器件。

半导体自旋电子学研究可分为两个领域: 一个是半导体磁电子学; 另一个是半导体自旋电子学。自旋电子学研究起始于磁电子学, 1988 年发现了巨磁电阻效应 (GMR) [6, 7], 1994 年, IBM 公司宣布利用 GMR 自旋阀制备成功磁盘驱动器的读出头, 实现了基于 GMR 效应的存储器件的产业化。随后用磁性半导体或半导体与磁性材料的组合, 把磁性功能引入半导体以执行一些新的功能, 设计开发新的器件。例如, 电隔离器、磁传感器和非挥发性的存储器等半导体器件。虽然磁电子学已经发展成熟, 且取得了成功, 但很难制造出基于磁电子学的具有放大功能的自旋晶体管, 所以不能实现集逻辑、存储、通讯于一体的可编程微处理器。基于半导体量子自旋电子学的半导体自旋器件与磁电子学器件相比, 容易实现与传统的微电子器件的集成制造, 而且可以通过材料的结构设计、掺杂组分

变化、以及半导体加工工艺对其有效 g 因子、有效质量、限制能量、浓度、迁移率等进行有效调控。因此，半导体材料被认为是实现自旋器件的最理想的材料。

实现自旋器件最关键的四个重要问题：1、自旋极化的产生；2、自旋极化的传输；3、自旋极化的控制；4、自旋极化的探测。自旋极化的产生或称自旋极化电子注入，主要的方法有欧姆注入、隧道注入、弹道电子注入、利用稀磁半导体在磁场下的巨 Zeeman 分裂效应、利用铁磁半导体作为自旋校准器、光学方法产生自旋极化电子。在我们的实验中，主要采用光学方法研究自旋特性[8, 9]，通过光学方法产生自旋极化，使用圆偏振光 (σ^+) 照射样品，由于价带重、轻空穴与导带电子之间的跃迁选择定则，在导带中 $S_z=1/2$ 的电子远多于 $S_z=-1/2$ 的电子，从而有效的产生自旋极化。通过光谱技术探测相应的极化信息。本实验室现有的稳态偏振荧光光谱技术、时间分辨 Kerr/Faraday 旋转光谱技术都是研究半导体自旋特性的有力工具。实验室现有微区稳态偏振荧光光谱技术和微区时间分辨 Kerr/Faraday 旋转光谱技术，可以开展微米尺度新型材料的物性研究。

自旋输运和控制一直是我们的实验室研究的重要方向，这对于自旋器件的制造有非常重要的意义。半导体中的自旋极化电子是由许多单个电子自旋态组成的系统，但由于自旋-自旋之间，自旋-杂质之间，自旋-声子之间的相互作用，系统的总自旋将随时间呈指数衰减，这就是自旋弛豫。半导体材料中自旋弛豫的主要机制有：1、Elliot-Yafet (EY) 机制[10, 11]；2、Dyakonov-Perel (DP) 机制[12, 13]；3、Bir-Aronov-Picus (BAP) 机制[14-16]；4、超精细相互作用[17]。例如，在 GaAs 中起主导作用的自旋弛豫机制是 Dyakonov-Perel (DP) 机制。在石墨烯的自旋弛豫研究中也证实了在双层石墨烯中 DP 机制同样起主导作用。半导体材料中自旋弛豫机制的实验研究一直是我们的工作重点，关于半导体材料中自旋的操控我们也做了大量工作。

在过去的十几年中，半导体自旋电子学的研究进展非常迅速，特别在 III-V 族和 II-VI 族半导体材料中关于自旋的产生、输运、控制和探测都取得了很大的成就，对于自旋器件的制造意义深远。自 2004 年石墨烯被制备[18]出以后，研究者也对其进行了自旋相关的研究。

由于石墨烯具有高的电子迁移率、门电压可控性和长自旋寿命[19]的可能，很多实验室对其在自旋电子学领域开展相应的研究工作，取得了一系列的结果。

例如, 观察到自旋驰豫的各向异性[20], 自旋漂移效应[21], 在室温条件下石墨烯中电场调控的自旋输运和进动[22, 23], 自旋注入的偏压依赖[24, 25]和石墨烯中自旋寿命在低温条件下长达纳秒量级[26, 27]等, 与此同时, 研究者还提出了基于石墨烯的能谷电子学器件的设想[4]。

自 2010 年起, 过渡金属硫化物(形式为 MX_2 , 这里 M 代表 VI 族元素 Mo 和 W, X 代表硫族元素 S 和 Se, 层与层之间由 van der Waals 力连接, 单层结构由 X-M-X 构成)这种新型二维材料的单层样品制备成功, 受到研究者的广泛关注[28-30]。这种二维半导体材料具有很多优良的特性, 例如: 存在可见光波段的直接带隙, 方便光学探测以及器件制备; 除了自旋自由度, 还有和自旋自由度类似的能谷自由度, 又称为能谷赝自旋; 由于其二维的晶体结构, 电子和空穴存在强的库伦相互作用, 形成激子, 并展现出了新的特性; 存在能谷依赖光学跃迁选择定则[31]。近几年, 对过渡金属硫化物的研究吸引了大批科研工作者, 对其能谷电子学的应用开展了大量工作, 并取得了一些成果, 如关于其能谷/自旋动力学的驰豫机制的研究, 同时也还需要进一步对其进行深入研究, 以实现有效的调控其能谷极化。在单层过渡金属硫化物中, 电子-空穴间受到强的库伦束缚作用, 电子和空穴形成激子, 以 WSe_2 为例, 其激子束缚能为 600meV, 约是其禁带宽度的 $1/3$, 大的激子束缚能使电子-空穴在较高温度条件下依然以激子形态存在, 因此可以在单层的过渡金属硫化物开展激子的动力学过程研究[32-37]。自 2012 年, 单层的 MoS_2 存在两个不等价的 K^+ 和 K^- -能谷被报道后, 过渡金属硫化物荧光的偏振特性和能谷动力学研究成为一个研究热点。

本论文采用微区偏振分辨的稳态荧光光谱、微区的时间分辨磁光激光光谱技术对过渡金属硫化物的自旋/能谷自由度的自旋极化寿命、驰豫机制以及能谷极化的调控进行了研究, 主要内容如下:

第一章 绪论, 介绍本论文的研究领域, 研究的热点材料。

第二章 自旋电子学的简要介绍, 涉及了自旋电子学的历史、发展、和现状, 还有自旋电子学的相关概念。

第三章 主要实验测量设备的介绍和系统搭建的介绍, 包括微区时间分辨 Kerr 旋转激光光谱系统和瞬态反射谱系统的建设。

第四章 介绍单层圆盘阵列 MoS_2 样品的制备和单层 MoS_2 随样品尺寸变化导致能带结构变化的研究；介绍单层 WSe_2 的自旋动力学研究和实验结果

第五章 对本论文的研究工作进行总结。

第二章 自旋动力学简介

2.1 引言

众所周知,电荷和自旋是电子的两个重要的内禀属性。单个的电子带有 e 的负电荷和 $S=\pm 1/2\hbar$ 的自旋。现代微电子技术只利用了电子的电荷属性而没有考虑电子的自旋特性。实际上,早在 1922 年 Stern 和 Gerlach 就合作完成了 Stern-Gerlach 实验[38],这个实验证实了原子在磁场中取向量子化,这是人们最早发现电子的自旋特性,也在实验上证实了 G.Uhlenbeck 和 S.Goudsmit 在 1925 年提出的电子自旋的概念[39]。在 1923-1924 年,Wood 和 Ellett 发现了 Hanle 效应[8],后来 Hanle 对此效应进行了仔细的研究,并作出了物理解释[40, 41]。人们认识到电子自旋的应用价值是从发现材料的电阻率随着材料磁化状态的变化而呈现显著改变的巨磁电阻效应并用自旋相关散射和双电流模型来解释之后开始地。对电子自旋的研究成为当今研究的一个热点课题,并形成了一个新的研究领域即自旋电子学 (spintronics) [42]。随着石墨烯等二维材料的成功制备,一个和自旋电子学相类似的能谷电子学 (Valleytronics) 也备受关注。在自旋电子学中信息储存和传输的载体由电子的电荷变成电子的自旋。利用电子自旋自由度来设计的微电子器件具有运行速度更高、能量消耗更低、功能多、高集成的优点在应用领域受到人们的期待。自旋电子学器件抛弃了电子的经典的电荷特性,转而利用了电子的量子特性,从而不再受量子限制效应的限制,所以原则上允许电子器件的尺寸可以进一步的减小,进入纳米尺度的量级。

本论文主要通过实验研究过渡金属硫化物这种二维半导体材料体系中电子自旋/能谷自由度的特性,研究应力、低温条件、微纳加工等因素对其电子自旋/能谷自由度的特性的影响,实现对电子自旋/能谷自由度的有效调控,这对于自旋电子学器件的设计有非常重要的意义。本章中,我们简单介绍半导体自旋电子学中自旋的产生、自旋的探测、自旋弛豫机制等基本概念。

2.2 自旋的产生

在半导体材料中有效的产生自旋极化是半导体自旋电子学的重要科学问题之一。实验中，自旋极化的产生通常有电学、磁学、光学等方法。

利用铁磁金属与半导体的接触，把铁磁金属中的自旋极化电流引入半导体材料是一种产生自旋极化的方法。这种产生自旋极化的方法又可分为欧姆注入和隧道注入。欧姆注入是通过铁磁金属作为电极，在铁磁金属与半导体之间形成欧姆接触，将铁磁金属中的自旋极化电流引入到半导体中。在 $T < 10\text{K}$ 时，由 FM-InAs 欧姆接触自旋极化电子注入可以实现 4.5% 的自旋极化率[43]。在室温下，由 Fe-GaAs 欧姆接触可以得到 2% 的自旋电子注入[44]。欧姆注入的自旋极化率低是由于，为在铁磁金属-半导体实现欧姆接触需在半导体表面进行重掺杂，这就导致了电子在通过铁磁金属-半导体界面时产生了自旋反转的散射[45]，使得自旋极化损失。隧道注入是一种比欧姆注入更有效的自旋注入方法。利用扫描隧道显微镜的铁磁针尖通过一个真空隧穿过程可以将自旋极化电子有效的注入到半导体中[46]。

利用自旋霍尔效应[47-52]，可以通过电学方法在半导体内部产生自旋极化。而且通过自旋霍尔效应产生自旋极化过程不需要磁场，因此，可以实现全电学操控的半导体自旋电子学器件的设计。

除上述方法外，利用稀磁半导体在磁场下的巨 Zeeman 分裂效应，在 10K 及大于 1T 的外磁场作用下，将稀磁半导体 $\text{Be}_{0.07}\text{Mn}_{0.03}\text{Zn}_{0.9}\text{Se}$ 作为自旋校准器，电子在通过 300nm 后的 BeMnZnSe 层时可以得到 90% 自旋极化电子的有效注入。这是由于在低温磁场下，低浓度的 Mn 离子通过 sp-d 交换相互作用在半导体的导带和价带产生了巨 Zeeman 分裂，电子的有效 g 因子可达到 100，电子只占据最低的 $S = -1/2$ 能带，产生了自旋极化电子。

光学方法产生自旋极化是本论文主要使用方法，也是半导体自旋电子学实验研究中最广泛使用的方法。其理论基础是半导体材料中光吸收的跃迁选择定则。这里分别以 GaAs 体材料和单层过渡金属硫化物为例说明。图 2.1(a)所示，GaAs 体材料能带示意图，图 2.1(b)为光学跃迁定则示意图，括号内数字代表相对的跃迁几率，这是由电偶极近似的费米黄金定则给出。圆偏振光的角动量是 $\pm \hbar$ ，

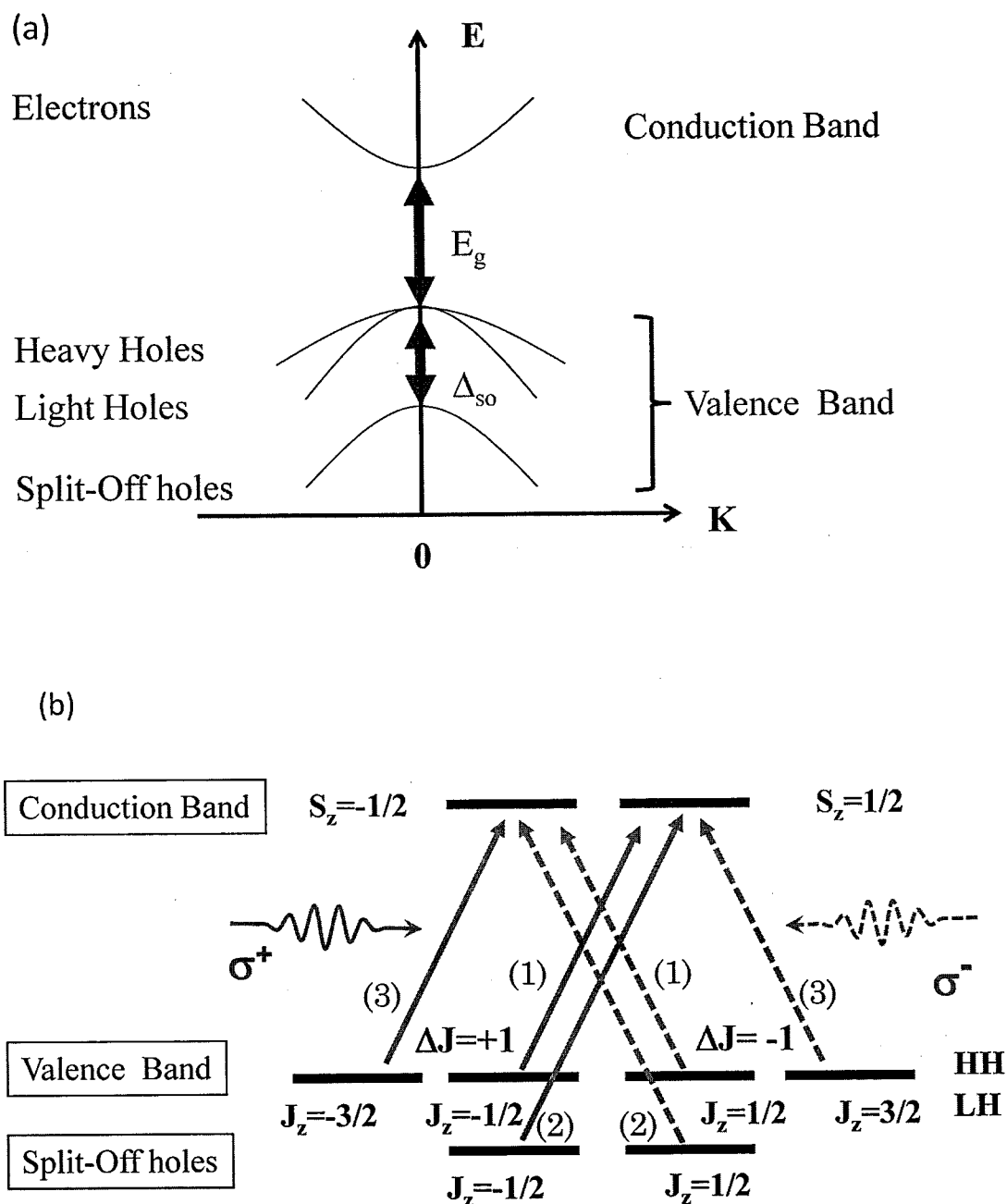


图 2.1 (a) GaAs 体材料在 Γ 点附近的能带示意图; (b) 光学跃迁选择定则示意图

价带电子吸收 σ^+ 圆偏光其角动量增加 $\hbar$, 价带电子吸收 σ^- 圆偏光使其角动量减少 $\hbar$ 。理论上, 若只使用特定的圆偏光激发轻、重空穴到导带, 将产生 50% 自旋极化率, 实现光学方法产生电子自旋极化。这里需要强调的是, 激发光光子能量需处于 E_g 和 $E_g + \Delta_{so}$ 之间。当激发光光子能量小于 E_g 时, 光子能量不足以提供电子跃迁到导带的能量, 因而不能产生跃迁; 激发光光子能量大于 $E_g + \Delta_{so}$ 时, 从图 2.1 可以看出, 不会产生自旋极化。在量子阱中, 由于量子限制作用, 导带电子在限制方向形成分立能级, 在阱面内仍然连续, 价带中轻、重空穴在 Γ 点简并解

除，形成两个子带，因此选择适当的激光光子能量可以产生 100% 的自旋极化度 [53, 54]。

在单层过渡金属硫化物的能带中，由于自旋-轨道耦合和空间反转对称性的破缺，价带自旋简并解除，分裂成两个子带。图 2.2 为 K 点附近能谷的光学跃迁选择定则 [31, 55]， σ -圆偏光只被 K-能谷吸收； σ^+ -圆偏光只被 K+能谷吸收。当使用 σ^+ -圆偏光激发样品，K+能谷的价带电子将被激发至 K+能谷的导带，可以形成 100% 能谷极化度。

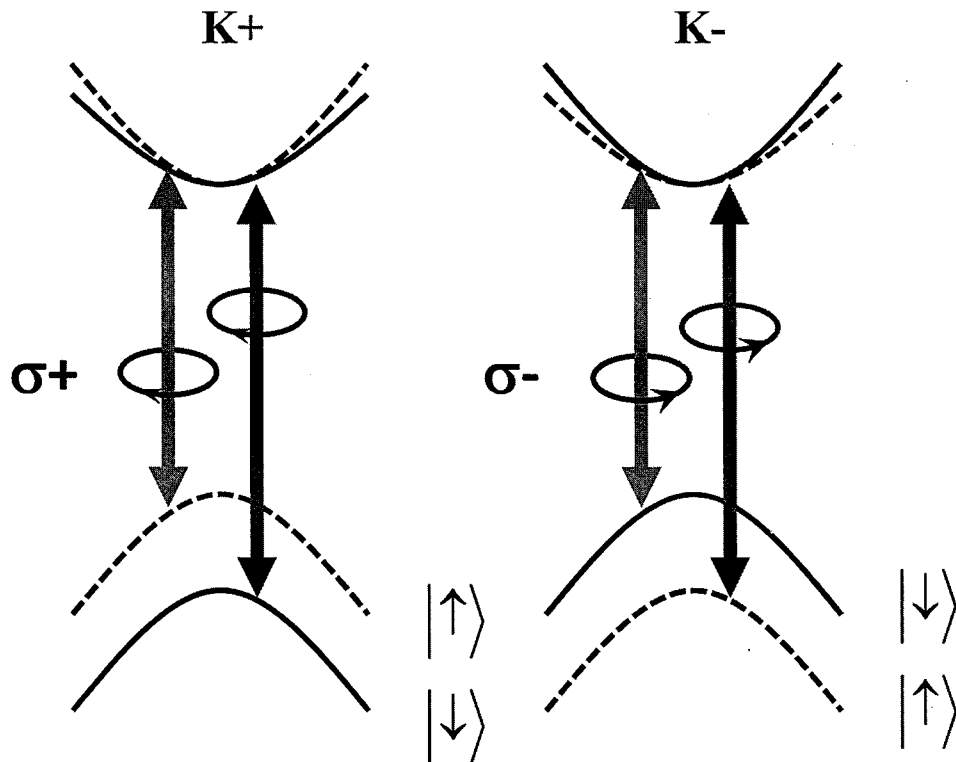


图 2.2 单层过渡金属硫化物能谷依赖的光学跃迁选择定则

2.3 自旋相互作用

本节列举半导体材料中可能遇到的几种自旋相互作用。

2.3.1 泡利不相容原理

电子是费米子，自旋 $s=1/2$ ，所以在每个量子态上最多只能有一个电子。泡利不相容原理、库伦定律和薛定谔方程共同决定了原子的结构以及凝聚态物质的物理性质。

2.3.2 自旋-轨道相互作用

自旋-轨道相互作用又称为自旋-轨道耦合，电子在移动中经过原子核的电场时，会产生磁场。这个磁场反过来会影响电子的自旋，从而形成了自旋-轨道耦合，这就是自旋-轨道相互作用的物理原理。

在半导体中，自旋-轨道相互作用不仅依赖于电子的速度，也依赖 Bloch 函数的结构，后者决定了原子尺度上的运动，与孤立原子类似，自旋-轨道相互作用决定了电子 g 因子的大小，并且在很多情况下，决定了电子的自旋弛豫过程。

2.3.3 库伦交换相互作用

库伦交换相互作用是电子间库伦静电相互作用的结果，它依赖于自旋的原因在于，一对电子在交换了坐标和自旋后，它们的波函数必须是反对称的。如果电子自旋是平行的，那么波函数的坐标部分就必须是反对称的，这意味着两个电子互相靠近的几率小；相反的电子自旋是反平行的，那么波函数的坐标部分就必须是对称的，两个电子互相靠近的几率大。由此，自旋相互平行的电子在空间上里的远一些，它们的排斥也就越小，因此静电相互作用也要小些。半导体中，交换相互作用导致了铁磁性。

2.3.4 超精细相互作用

超精细相互作用是指电子自旋与原子核之间的磁相互作用，对于局域电子自旋的弛豫过程非常重要，其哈密顿量取决于费米接触相互作用。这好像电子自旋处于一个晶格原子核自旋极化产生的磁场中。超精细相互作用非常弱，一般情况下由原子核自旋引起的电子自旋弛豫可以忽略。只有在量子点、杂质态束缚电子系统中，超精细相互作用对电子自旋的弛豫的影响变得重要。

2.4 自旋弛豫机制

在半导体材料自旋特性的研究中，自旋弛豫是一个非常重要的科学问题。自旋弛豫就是指初始的非平衡自旋极化消失的过程。在我们的研究中，测量和调控自旋的弛豫时间一直是个重要的研究方向。对于自旋电子器件的设计来讲，长时

间的自旋弛豫可以更有效的实现把信息编码,控制和探测,这对实现自旋电子器件的设计非常重要。

半导体材料中,主要的自旋弛豫机制有以下四种: 1、Elliot-Yafet (E-Y) 机制[10, 11]; 2、Dyakonov-Perel (DP) 机制[12, 13]; 3、Bir-Aronov-Picus (BAP) 机制[14-16]; 4、超精细相互作用[17]。在不同的半导体材料中可能某一种机制起主导作用,也有可能几种机制同时起作用,这受半导体材料的结构、载流子、杂质浓度以及温度、磁场、电场、应变等因素的影响。下面我们分别介绍下这四种弛豫机制。

E-Y 机制: 固体中,由于自旋-轨道耦合,单电子的波函数不再是本征态,而是自旋向上和向下的叠加态,那么电子动量发生散射的同时自旋取向发生反转,从而导致自旋弛豫[11]。在 E-Y 机制中,一个最显著的特征就是自旋弛豫时间正比于动量弛豫时间。E-Y 机制在窄禁带、大自旋-轨道分裂能量的半导体材料中起主导作用[1, 56]。

DP 机制: 在 GaAs 这类空间反演对称性缺失的半导体材料中,自旋-轨道将产生一个有效磁场,使得自旋简并解除,产生自旋分裂。在这个有效磁场作用下,自旋分裂项的哈密顿量表示为[1, 57]

$$H = \hbar \Omega(k) \cdot S \quad (2-1)$$

$\Omega(k)$ 为依赖于电子动量的有效磁场, S 为泡利算符。电子在两次碰撞之间,自旋将绕着这个有效磁场做拉莫进动。每次碰撞后,自旋就绕着新的有效磁场方向进动。由于散射过程是随机的,每次碰撞都会使自旋损失一定角度,从而导致自旋弛豫。DP 机制中,产生导带自旋分裂有两项: 体反演不对称引起的有效磁场称为 Dresselhaus 项[57]或 BIA 项; 结构反演不对称性引起的有效磁场称为 Rashba 项或 SIA 项[58]。DP 机制的特征是自旋弛豫时间正比于动量弛豫时间。

BAP 机制: BAP 机制在重掺杂的 P 型半导体中占主导地位。电子-空穴的交换相互作用产生一个有效磁场,使得导带电子自旋简并解除,产生自旋分裂。这种机制作用下,自旋弛豫速率正比于空穴浓度。

超精细相互作用: 前文有详细介绍,这里不再赘述。

2.5 激子自旋驰豫机制

从上世纪末期,稳定的超短脉冲激光的迅速发展,使得利用时间分辨光谱技术测量半导体中载流子的自旋动力学过程得以实现[59]。时间分辨偏振荧光光谱和时间分辨 Kerr/Faraday 旋转光谱技术等基于泵浦探测技术的时间分辨磁光激光光谱技术被广泛应用于测量半导体材料中激子的自旋驰豫过程[60-62]。在过去的激子的动力学研究中,都是基于半导体量子阱这类准二维材料中激子的研究,相关的理论也是基于此类材料为例。在我们关于激子的动力学研究中,首次使用时间分辨 Kerr 旋转磁光激光光谱技术研究单层二维半导体材料中激子的自旋/能谷动力学。这里我们关于激子的动力学的介绍只能基于前人的工作个总结。以半导体量子阱中激子的动力学为例说明。

半导体材料中,由于库伦吸引相互作用,一个导带电子和一个价带空穴结合成激子。半导体量子阱中激子的自旋驰豫机制有两种:一种是直接的驰豫过程,电子-空穴交换相互作用引起的电子和空穴的同时翻转;另一种是单粒子(电子或者空穴)自旋接连翻转引起的非直接驰豫过程。

在半导体体材料中,空穴的自旋驰豫时间非常短(小于 1 皮秒),然而在准二维的量子阱中,重空穴自带和轻空穴自带在 $K=0$ 处的简并解除,减小了价带混合,从而增大了空穴的自旋驰豫时间。实验中,可以通过下面两个方法测量二维材料在激子的空穴的自旋驰豫时间[63, 64]:一种是通过检测总荧光强度动力学来测量空穴的自旋驰豫时间;另一种是用双光子激发过程测量空穴自旋的驰豫时间。利用方法一,Baylac 等测量了空穴的自旋驰豫时间与能量的依赖关系[65]。他们的结果显示,当激发光的光子能量接近于 InGaAs/GaAs 量子阱的带隙 E_g 时,空穴的驰豫时间约 15ps,当激发光光子能量比带隙 E_g 大 8meV 时,空穴的自旋驰豫时间下降为 6ps,其主要原因是价带的混合以及激发光光子能量的增加使得电子-空穴温度升高了。

准二维量子阱中,激子的自旋驰豫主要机制是电子-空穴间的库伦交换相互作用。量子阱界面的涨落有效磁场的大小和方向依赖于激子的质心的动量, $K=0$ 时,界面涨落引起的有效磁场为零。激子质心动量的散射导致的涨落引起了激子的自旋驰豫,和其他的运动变窄的自旋翻转过程一样,自旋驰豫时间依赖于动量散射时间的倒数。这一过程中,长程的电子-空穴相互作用占据主导地位。这一

机制的理论由 Maialle、Silva 和 Sham 建立[66]。实验中，激子的自旋动力学过程研究中要考虑到三个相关的自旋弛豫时间，分别为：激子自旋弛豫时间 τ_{exc} ，激子中电子自旋弛豫时间 τ_e ，激子中空穴的自旋弛豫时间 τ_h 。相关文献中介绍[67]，激子自旋弛豫时间 τ_{exc} 约几十皮秒的量级，激子中电子自旋弛豫时间 τ_e 是个较长的时间尺度，大于 1 纳秒，激子中空穴的自旋弛豫时间 τ_h 是个较短的时间尺度，约几个皮秒或十几皮秒。

2.6 自旋极化的探测

在实验上，自旋的探测主要有光学和电学方法。电学方法在磁电子学领域应用广泛。在半导体自旋电子学领域的基础研究中，主要使用光学方法探测自旋极化。

在实验中，用圆偏振光激发可以使激发到导带中的电子和留在价带中的空穴获得适当的自旋取向，电子和空穴获得的自旋取向是依赖于样品结构、半导体材料以及光学跃迁选择定则。在 GaAs 基材料中，空穴的自旋弛豫时间小于 100fs，因此这类材料中不考虑空穴的自旋极化[68]。对于一些准二维材料和二维半导体材料中，激子中的空穴自旋弛豫时间是个可观的量级（约几到十几皮秒），不可忽略。自旋极化的电子和空穴由于一种或几种自旋弛豫机制的作用自旋极化逐渐消失。在偏振分辨荧光光谱实验中，导带电子与空穴复合发光，探测被激发样品所发出的荧光偏振度可以得到自旋极化度的信息。

一般来说，荧光的圆偏振度 P 和初始偏振度 P_0 有如下关系：

$$P = \frac{P_0}{1 + \tau_r / \tau_s} \quad (2-2)$$

其中 τ_r 为辐射复合时间， τ_s 为自旋弛豫时间。辐射复合时间和自旋弛豫时间的比值 τ_r / τ_s 决定了稳态荧光的圆偏振度。

在本论文中主要采用了时间分辨 Kerr/Faraday 旋转激光光谱技术，瞬态反射谱技术和稳态偏振荧光光谱技术测量自旋极化以及电子自旋的退极化过程，将在第三章中介绍。

第三章 主要实验设备介绍和系统搭建

3.1 引言

在半导体自旋电子学研究中，时间分辨 Kerr/Faraday 旋转激光光谱、瞬态反射谱是研究半导体材料的自旋动力学的重要工具[69-72]。时间分辨 Kerr/Faraday 旋转激光光谱和瞬态反射谱属于泵浦-探测（Pump-Probe）技术。下面简要介绍泵浦探测技术原理，首先利用一束光做为泵浦光去激发待测样品，通过材料的带间或带内吸收使得导带和价带中的电子、空穴或其自旋的布局形成非平衡分布，从而相应的改变材料的光学性质，如反射/折射率等，然后利用另外一束光做为探测光去探测样品，通过测量记录其反射/透射光的变化，就可以得到相应的载流子或其自旋分布情况和动力学过程等信息。在新型二维材料的研究领域，受其样品尺寸的限制（几微米），光学的微区探测手段是其研究的必备条件。在刘宝利老师的指导下对本实验室原有的泵浦探测系统进行了改造，以实现测量微米量级样品的动力学过程的目的。在微区泵浦探测系统的建设中，我们主要的三项工作内容：单色微区泵浦探测系统的搭建、双色微区泵浦探测系统[73-75]的搭建、导航系统的搭建。

3.2 时间分辨 Kerr/Faraday 旋转激光光谱技术简介

时间分辨 Kerr/Faraday 旋转激光光谱技术是半导体自旋电子学研究中的一种重要的实验工具。图 3.1 是其工作原理示意图，一束圆偏振的脉冲激光将半导体样品中自旋极化的电子由价带激发到导带，使样品产生自旋极化，这束脉冲激光称为泵浦光（Pump）。用另一束线偏振的、功率比泵浦脉冲光弱的脉冲激光来检测系统自旋极化的信息，这第二束非常弱的脉冲激光称为探测光（Probe）。线偏振的探测光入射到自旋极化的样品的时候，它的反射光/透射光的电矢量偏振面发生偏转，探测光透过样品几何配置称为 Faraday 构型，旋转角度称为 Faraday 旋转角；探测光被样品反射的几何配置称为 Kerr 构型，旋转角度称为

Kerr 旋转角[76, 77]。Kerr/Faraday 旋转角度的大小正比于样品的自旋极化度。实验中我们的样品是非透明的，所以我们使用的是时间分辨 Kerr 旋转磁光激光光谱技术。下面介绍 Kerr 信号的探测。时间分辨 Kerr 旋转光谱的探测光的反射光穿过一个偏振分束棱镜，反射光电矢量的P分量和S分量分别被两个光电二极管接收。在偏振分束棱镜前放置一个 $\frac{\lambda}{2}$ 波片，用于旋转反射光的偏振面，平衡两个光电二极管上的光强。自旋极化引起的 Kerr 旋转角会使一个光电二极管上的光强增大而另一个光电二极管的光强减小。光电二极管把光学信号转化为电压信号，把这两个光电二极管测量的电压之差送入两级锁相放大器系统，Kerr 信号最终被锁相放大器提取放大送入计算机数据采集系统，锁相信号直接的反映了 Kerr 旋转角的大小。Kerr 旋转角度的大小正比于样品的自旋极化度，因此时间分辨 Kerr/Faraday 旋转光谱可以测量半导体中自旋动力学过程。

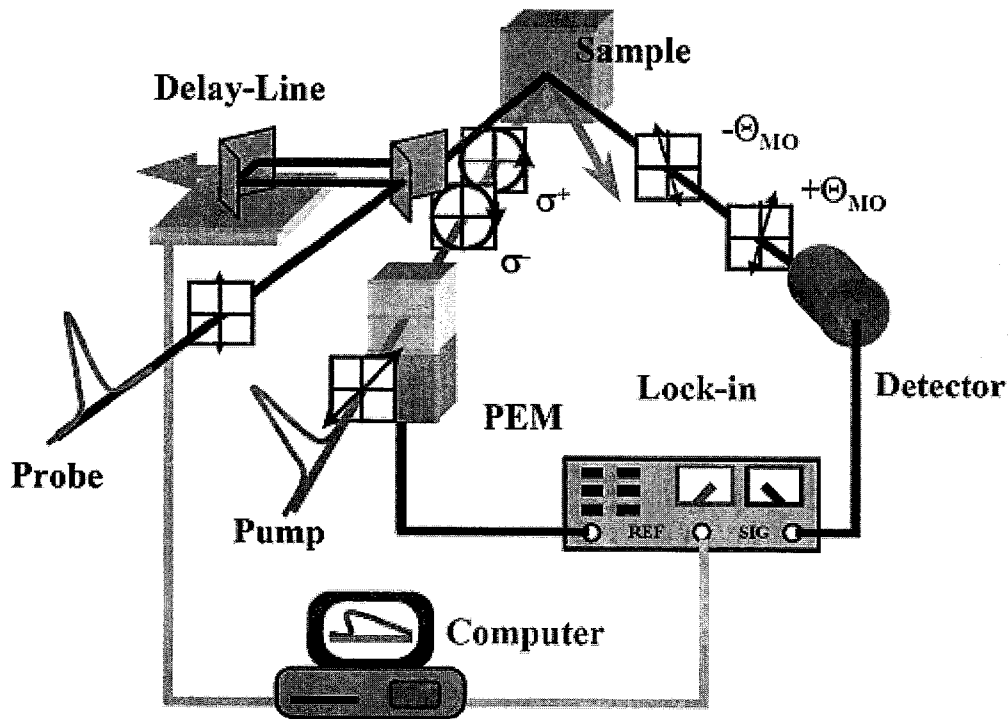


图 3.1 时间分辨 Kerr 旋转激光光谱原理及实验装置示意图

3.3 瞬态反射谱技术简介

瞬态反射谱技术又称为反射式瞬态吸收光谱,是瞬态吸收谱的一种。瞬态吸收谱是一种在物理、化学、医学等领域都有重要应用的探测技术。在物理学领域主要用于激发态物理、晶格弛豫动力学研究。透射式光路瞬态吸收光谱的基本原理:泵浦激光入射到样品上将样品从基态激发到激发态,而探测光束通过光学延迟后与泵浦光入射到样品上的同一位置,通过控制探测光束相对泵浦光束的延迟时间,就可以监控样品的吸收光谱随着延迟时间的变化,从而获得样品的激发态弛豫信息,瞬态吸收的技术与时间分辨 Kerr/Faraday 旋转激光光谱技术共同的优点在于即使样品不发光,也可以对其动力学进行研究。这种透射式瞬态吸收谱采用的是透射式光路,即探测的是探测光透过样品后的光谱信号,所以只能对透明的溶液或晶体样品进行测试。本文所用的反射式瞬态吸收谱是探测由样品表面反射的探测光的光谱信息,用以测量非透明样品或非透明衬底的样品的激发态动力学过程。

3.4 微区泵浦探测技术

伴随着新型二维材料的研究的深入,对其进行动力学研究已经是一个非常热门却也充满挑战的工作。受到天然新型二维材料薄层样品尺寸的限制,微区泵浦探测系统的建设势在必行。常规的泵浦探测系统对泵浦光和探测光的聚焦采用的是透镜组的方式把泵浦光和探测光会聚在样品上,光斑直径约 100 微米。这显然无法满足对几微米的新型二维材料研究的要求。在实现可以对几微米的样品进行动力学过程研究的要求下,我们采用了两个方案:1)单色微区泵浦探测系统,2)双色微区泵浦探测系统。

3.4.1 单色微区泵浦探测系统

单色的意思就是泵浦脉冲光和探测脉冲光是相同波长的激光。在泵浦探测系统中,为了实现探测信号不受泵浦脉冲光的反射信号影响,探测脉冲光与泵浦脉冲光在空间上必须是分离的,如图 3.2 所示。在我们以前的实验系统中,泵浦脉冲光和探测脉冲光分别经过一个透镜组会聚在样品的同一点上,泵浦脉冲光正入

射到样品上，探测脉冲光与泵浦脉冲光成一个小的角度会聚于同一点。用长焦的透镜组的方式，光斑直径在 $100\mu\text{m}$ 左右，不能实现对几微米的样品的测量。为实现泵浦脉冲光和探测脉冲光在空间上分离，并且光斑直径达到几微米量级，我们采用的是泵浦脉冲光和探测脉冲光经过同一显微物镜，物镜焦距 $f=30\text{mm}$ ，直径为 22mm ，焦平面上的光斑直径约 $5\mu\text{m}$ 。图 3.2 为光路示意图，图 3.3 实际光路照片，泵浦脉冲光垂直经过物镜中心，探测脉冲光平行于泵浦脉冲光，从物镜侧边通过物镜。当样品表面与物镜的焦平面重合时，泵浦脉冲光和探测脉冲光会聚于样品的同一点，探测脉冲光的反射光以泵浦脉冲光为中心与探测脉冲光对称的从物镜的另一侧出射。利用泵浦脉冲光和探测脉冲光通过同一显微物镜的方法，实现了泵浦脉冲光和探测脉冲光在空间上分离并且光斑直径达到几微米量级。

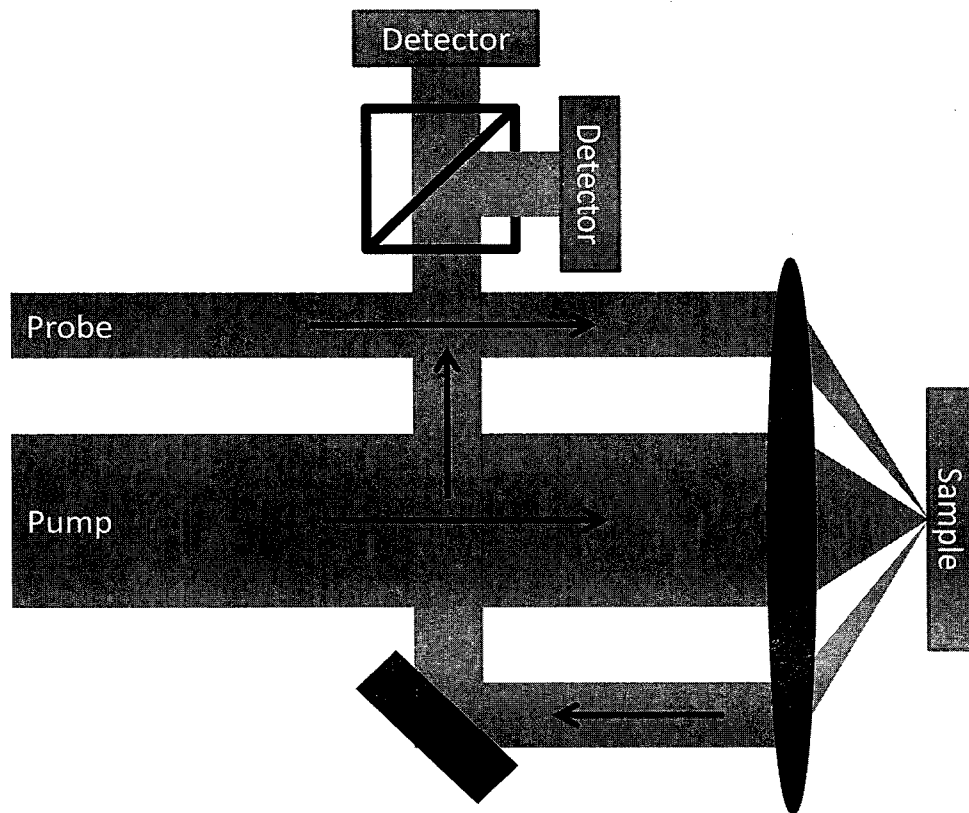


图 3.2 单色微区泵浦探测系统的示意图

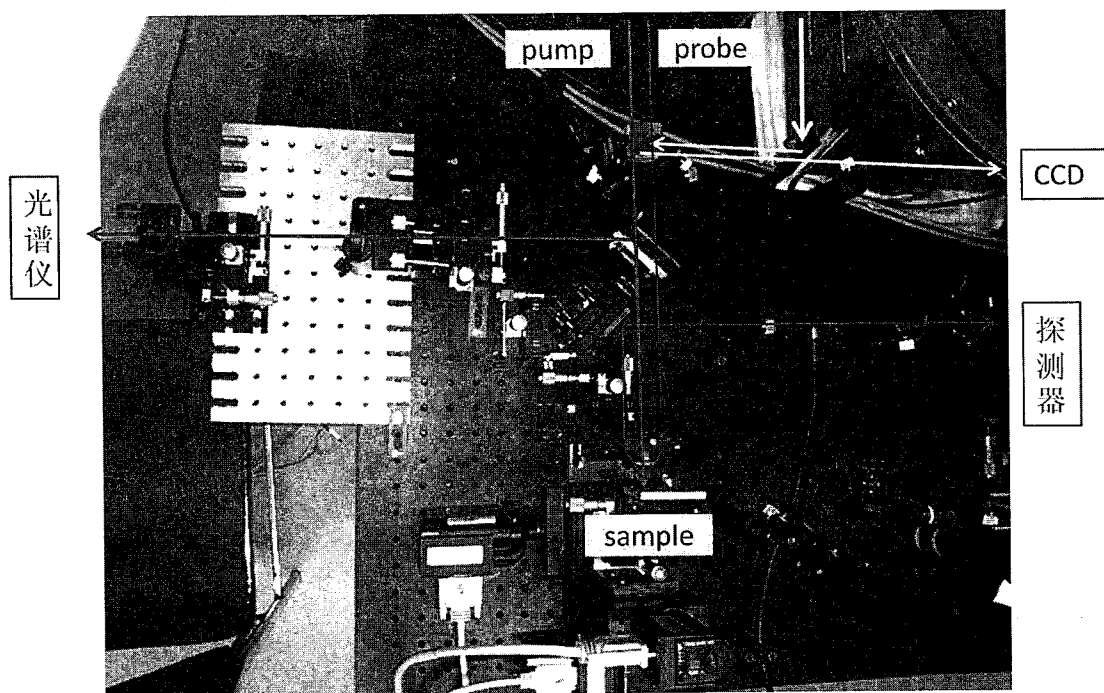


图 3.3 单色微区泵浦探测系统的实物图

3.4.2 双色的微区泵浦探测系统

这里双色的意思就是指泵浦脉冲光和探测脉冲光是不同波长的激光。通常情况下，短波长的脉冲光做为泵浦光，长波长的脉冲光做为探测光。对于泵浦脉冲光和探测脉冲光是不同波长·激光的情况，我们在实验上使用泵浦脉冲光和探测脉冲光共轴的方式，同轴的两束光经过长工作距离（20mm）的高倍（ $\times 50$ ）显微物镜会聚在样品同一点，光斑直径约 $1.2-1.5\mu\text{m}$ ，反射光原路返回。为了只收集探测光的反射光，在本实验系统中采用滤波片，屏蔽掉泵浦光的反射光。

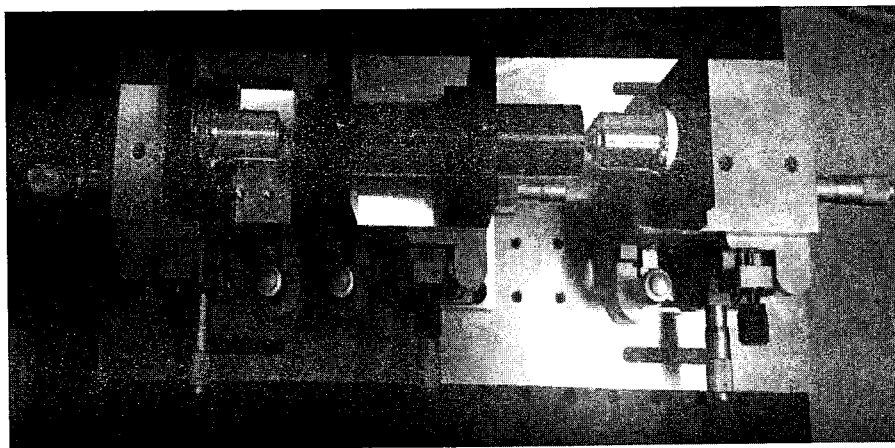


图 3.4 超连续谱装置实物图

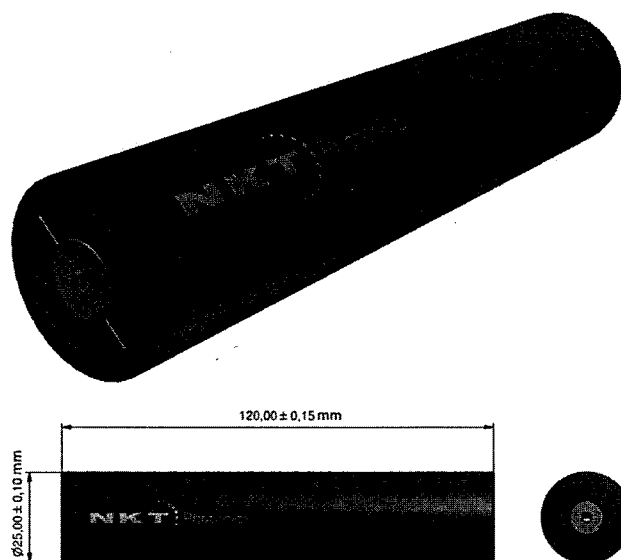


图 3.5 超连续谱装置工程图

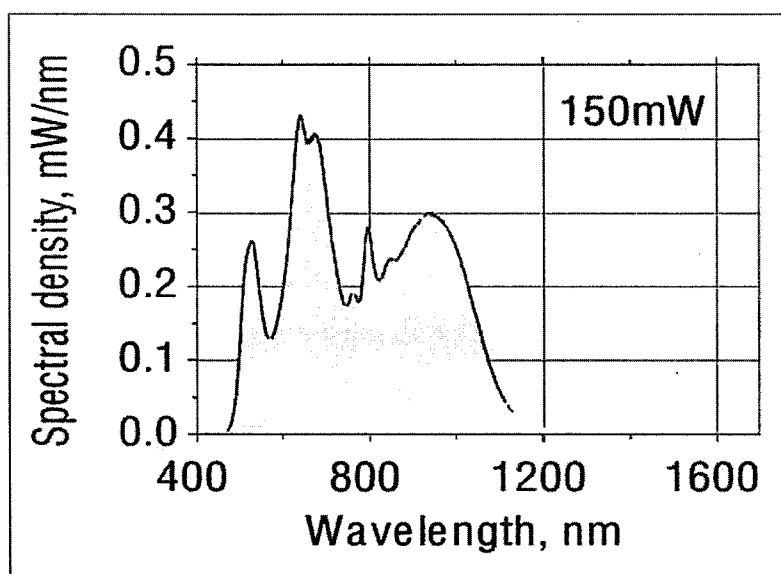


图 3.6 超连续谱装置产生的激光光谱图

图 3.4 和 3.5 分别为超连续谱发生器实物图和工程图，实验中我们的利用超连续发生器（Supercontinuum Device，NKT 公司的 FemtoWHITE 800 型号产品）使单色的超快激光产生从 500nm 到 1100nm 波段的超快连续的激光，如图 3.6 所示。

我们的实验光路示意图如图 3.7 所示。实验中我们可以通过更换泵浦光和探测光光路中的带通滤波片实现改变激光波长的目的，针对不同的样品我们准备了不同的滤波片组合，以实现对不同材料的样品的有效测试。

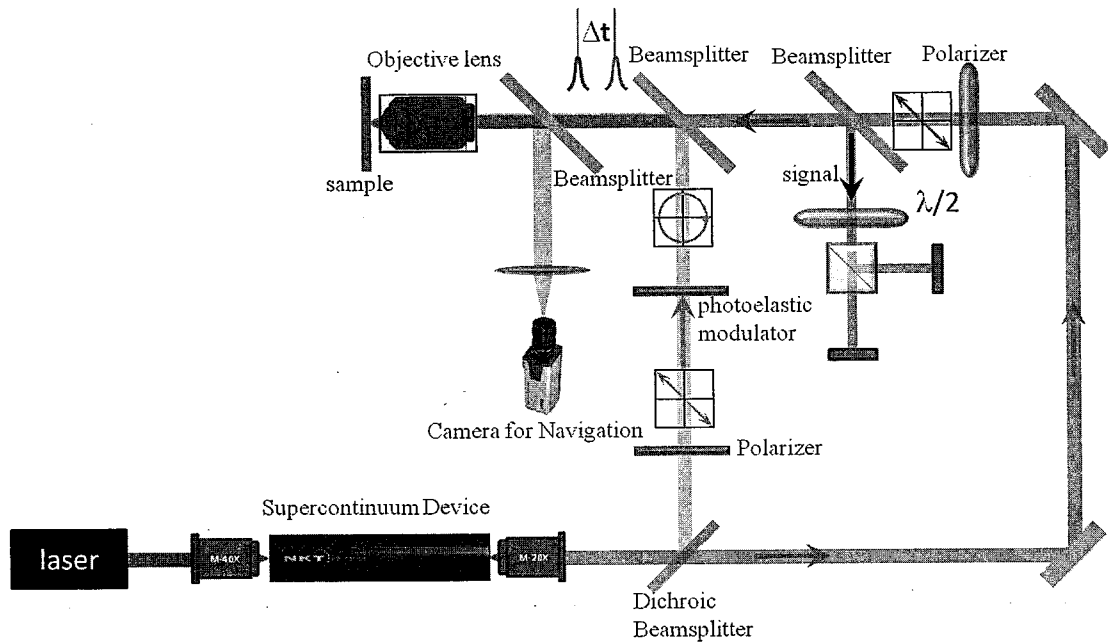


图 3.7 双色微区泵浦探测系统示意图

3.4.3 导航系统

在测量过程中，需要对样品位置区域进行成像观察，以确认激光光斑与样品位置的关系。在入射光路中添加一个分束片，此分束片既允许泵浦脉冲光和探测脉冲光通过，又可以把物镜的成像光束导出。在成像光路中，通过另一个分束片导入照明白光，以实现样品表面的照明。样品的成像光束通过一个透镜会聚一个实像于 CCD 相机的工作区间内，最终成像到显示器。

3.5 本章小结

在本章中，介绍了泵浦探测技术原理，包括了时间分辨 Kerr/Faraday 旋转光谱技术和瞬态反射谱技术。根据实验需求搭建微区泵浦探测系统，并对改进后的系统做了简单的介绍。实现了微区的时间分辨 Kerr 旋转光谱和微区瞬态反射谱测量。为实验室关于微米尺度的二维半导体材料的实验测量提供了有力工具。

第四章 单层过渡族金属硫化物中能谷特性研究

4.1 新型二维材料简介

二维材料的发现由石墨烯的成功制备开始受到关注,但是由于石墨烯不存在天然的带隙,因此在半导体器件的应用上受到限制[78-80]。过渡族金属硫化物(形式为 MX_2 , 这里 M 代表 VI 族元素 Mo 和 W, X 代表硫族元素 S 和 Se, 层与层之间由 van der Waals 力连接, 单层结构由 X-M-X 构成) 具有独特的光学、电学特性, 在微电子学和光电子学领域有很大的应用前景, 吸引了众多研究者的广泛关注[81, 82]。如图 4.1 (a) 所示, 单层的 MX_2 由 X-M-X 交叠构成, 其晶格结构是六角结构, 经过空间反演操作每一个 X 原子对应一个 M 原子, 所以单层的 MX_2 不具备空间反演对称性, 即空间反演对称性破缺; 单层 MX_2 中存在自旋-轨道耦合, 使得 MX_2 动量空间产生 K^+ 、 K^- 两个不等价能谷, 图 4.1 (b) 为单层 MX_2 能带结构示意图[31, 55, 83, 84]。

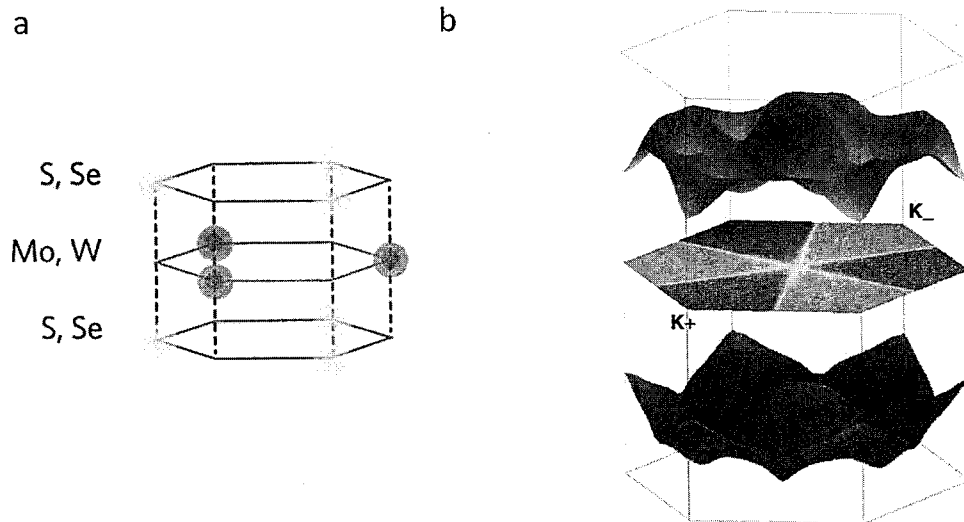


图 4.1 (a) 单层过渡金属硫化物的晶格结构示意图, (b) 是单层过渡金属硫化物的布里渊区 K^+ 、 K^- 能谷示意图, 图片引自文献[31, 83]

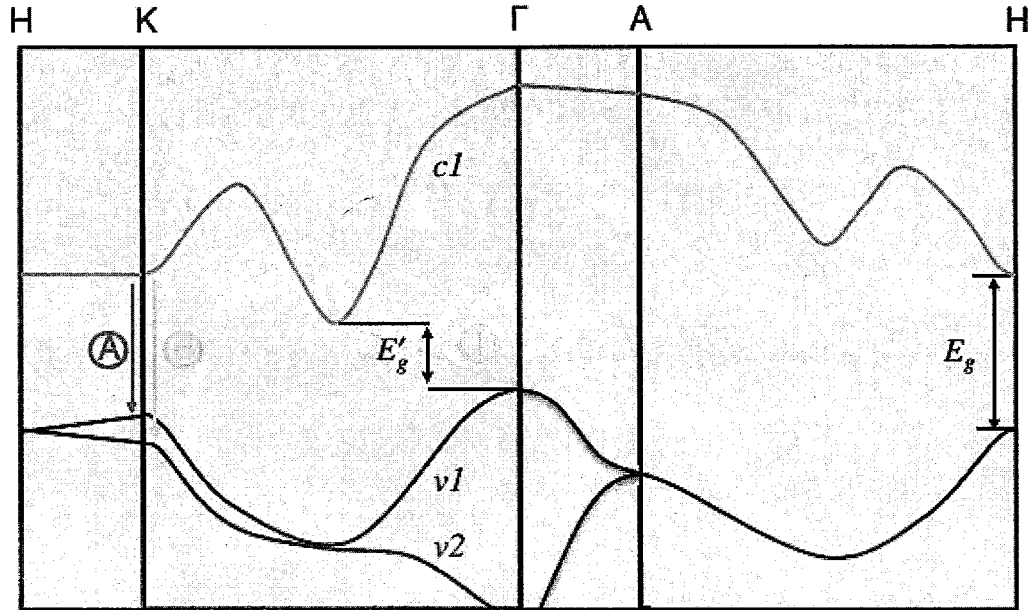

 图 4.2 MoS₂ 能带结构简图[28]

图 4.2 是 MoS₂ 的能带简图，图中蓝色标识“l”代表的是体材料的间接带隙，随着过渡金属硫化物从体材料逐渐变薄到单层结构，Γ 点和 K 点之间的导带最低点逐渐升高，最终超过 K 点，其能带结构由间接带隙变为 K 点的直接带隙，并在六角变的布里渊区形成两个不等价的 K⁺ 和 K⁻ 能谷[31, 55]。通过单层 MX₂ 中对称性和自旋-轨道耦合的分析，得到的 K 点附近的能谷的光学跃迁选择定则： σ^- 圆偏光只被 K⁻ 能谷吸收，激发电子跃迁至 K⁻ 能谷的导带； σ^+ 圆偏光只被 K⁺ 能谷吸收，激发电子跃迁至 K⁺ 能谷的导带。理论上，当使用 σ^+ 圆偏光激发样品，将 K⁺ 能谷的价带电子激发至 K⁺ 能谷的导带，可以形成 100% 能谷极化度。由于 K⁺ 能谷中的电子有一定几率散射到 K⁻ 能谷中，因此能谷极化具有一定的寿命 τ_v 。导带电子退激发跃迁回价带，根据相同的跃迁选择定则，K⁺ (K⁻) 能谷的发光也是 σ^+ (σ^-) 圆偏振的。荧光的圆偏振极化度为

$$P_{PL} = \frac{P_0}{1 + \tau_r / \tau_v} \quad (4-1)$$

P_0 是初始的能谷极化度, τ_r 是载流子寿命。对于单层 MX_2 , 其价带的自旋-轨道分裂能较大, 且 K^+ 和 K^- 能谷在布里渊区中分开较远, 因此理论上能谷极化寿命 τ_v 将非常长。根据 (4-1) 式, 当用 σ^+ 圆偏光激发样品, 发出的荧光将出现圆偏振极化。图 4.3 为利用微区偏振荧光光谱系统, 对单层 MoS_2 进行的偏振分辨光谱测量结果, 可以看到荧光的圆偏振度可以达到 50% 左右。

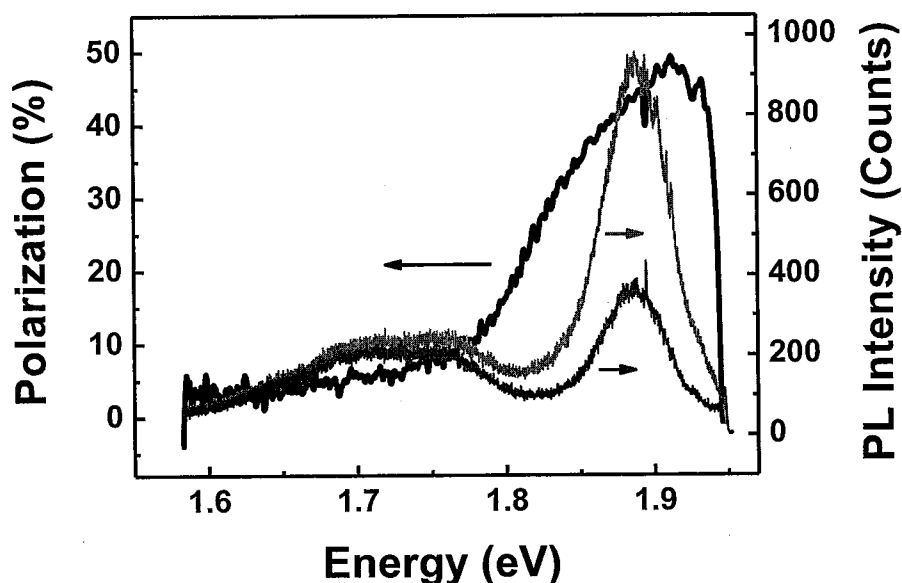


图 4.3 单层 MoS_2 在 83K 下圆偏振分辨光谱测量结果[31]

过渡金属硫化物晶体层与层之间依靠弱的 van der Waals 力连接, 因此单层的过渡金属硫化物可以通过机械剥离 (撕胶带法) 制备[28, 29, 85], 也是我们实验室主要的样品制备方法。除此之外, 还可以通过化学气相沉积技术和分子束外延技术制备过渡金属硫化物的单层样品[86-91]。本实验室纯净的 MoS_2 体材料是从 SPI 公司购得, WSe_2 、 WS_2 以及 MoSe_2 的体材料是从美国的 2D semiconductor 公司购得, 通过机械剥离法把单层 MX_2 制备在 $\text{Si}/300\text{nmSiO}_2$ 衬底上。相关研究表明, SiO_2 氧化层厚度为 90nm 或 300nm 时, 单层 MX_2 的光学反衬度最大, 利于通过在光学显微镜下识别单层样品。通过荧光光谱对样品做进一步的表征, 通过光学反衬度和 PL 光谱可确定样品层数。

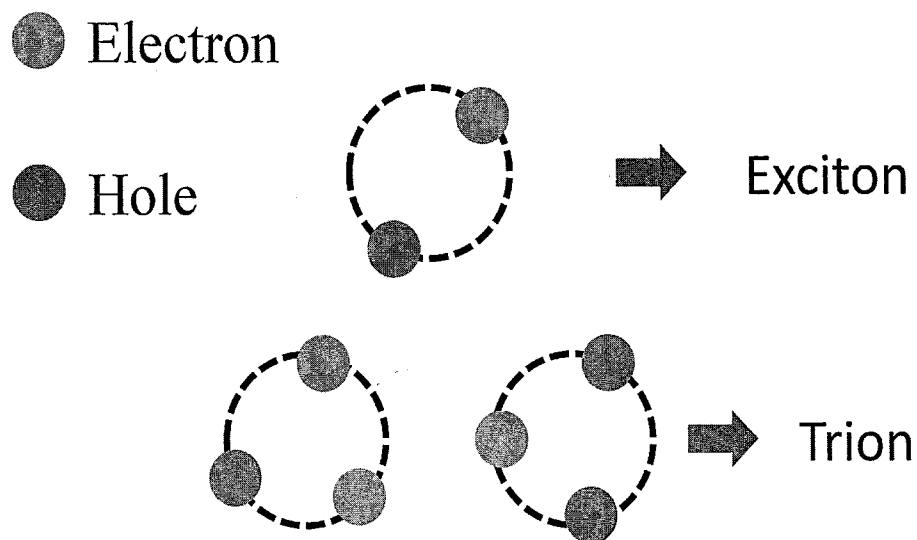


图 4.4 中性激子 Exciton 和带电激子 Trion 的示意图，蓝色圆形代表一个电子，橙色圆形代表一个空穴

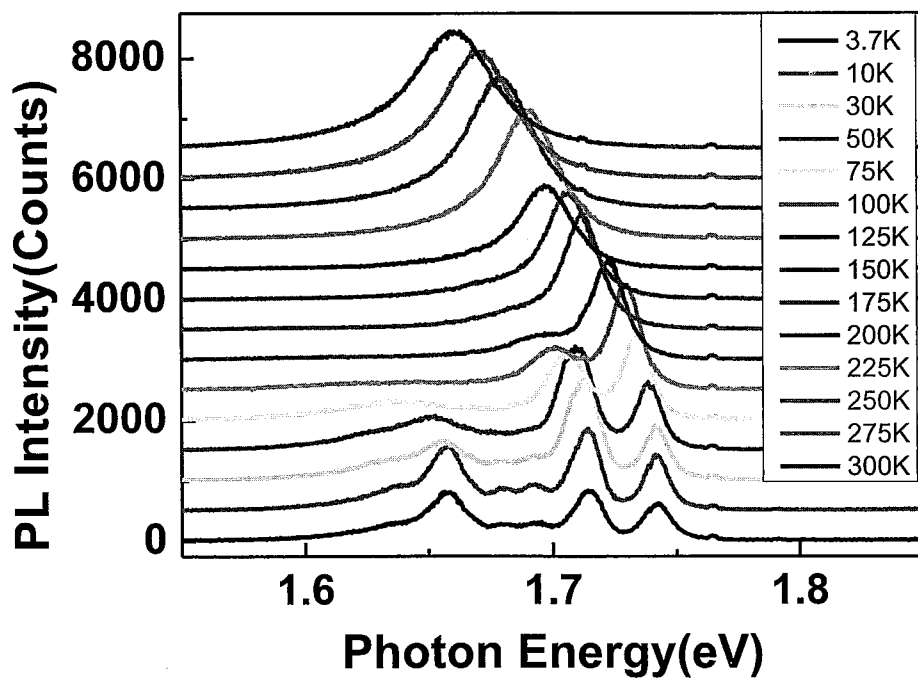


图 4.5 单层 WSe₂ 的 PL 光谱对温度依赖关系

单层的 TMDCs 中吸收一个光子，一个价带电子被激发至导带，在价带形成一个电子空位称为空穴。价带的空穴与导带的电子以库伦相互作用束缚形成一个中性激子（Exciton）。这个激子可以捕获其他的一个电子或者一个空穴，形成一个带电激子（Trion），如图 4.4 所示。由于强的激子束缚能，在 TMDCs 中激子的特性的研究是一个重要的研究方向。中性激子和带电激子的能量可以通过反射谱和光致荧光光谱测出[37, 92, 93]。图 4.5 是温度依赖的单层 WSe_2 的 PL 光谱， $E=1.742\text{eV}$ 和 $E=1.714\text{eV}$ 的两个峰分别是中性激子和带电激子辐射复合产生的。

4.2 单层 MoS_2 尺寸效应的研究

4.2.1 引言

层状过渡族金属硫化物（形式为 MX_2 ，这里 M 代表 VI 族元素 Mo 和 W，X 代表硫族元素 S 和 Se，层与层之间由 van der Waals 力连接，单层结构是由 X-M-X 构成在微电子学和光电子学的应用前景，吸引了众多研究者的广泛关注[81, 82]。虽然 MX_2 的体材料是间接带隙半导体材料，单层的 MX_2 天然存在可见光范围的直接带隙（如 MoS_2 室温下的带宽约为 1.83eV）[28, 29]。单层的 MX_2 由 X-M-X 交叠构成，其晶格结构是六角结构，经过空间反演操作每一个硫原子对应一个钼原子，所以单层的 MX_2 不具备空间反演对称即空间反演对称性破缺，同时单层 MX_2 中存在自旋-轨道耦合，使得 MX_2 动量空间产生 K^+ 、 K^- 两个不等价能谷[31, 55, 83, 84]。这两个不等价的能谷遵循独特的光学跃迁选择定则[31]，我们通常使用光学方法完成能谷极化的初始化，即用圆偏光使 K^+ （或 K^- ）能谷中的电子由价带跃迁至导带形成激子。 K^+ （或 K^- ）能谷中的激子退激发到价带同时产生一个光子，由于相同的光学跃迁选择定则，产生的荧光与入射的圆偏光有相同的圆偏振态。可以看出，单层 MX_2 的存在两个不等价能谷并且可以携带不同的能谷极化信息，因此，能谷自由度类似于自旋自由度，研究者开展利用能谷自由度的相关量子器件的研究[94]。有效的调控单层 MX_2 的禁带宽度是有非常重要意义的基础和应用研究。类似于传统的 GaAs、GaN 半导体材料，改变其元素的组分可以有效地调控其禁带宽度，如可以改变硫族元素的组分($\text{MX}_{2(1-n)}\text{Y}_{2n}$)[95]或者过渡金属的元素组分($\text{M}_{(1-x)}\text{Z}_x\text{X}_2$)[96]。对于常规的 MX_2 单层，我们依然可以使用施加单轴应变或施加液体静压力使其禁带宽度产生 40meV 到几百 meV 的变化[97, 98]。然而，人为的通过微纳加工技术，减小单层 MX_2 样品的尺寸，使这种二维材料的 X、Y 两个维度受到限制，从而实现调控单层 MX_2 禁带宽度的研究还没有相关报道。在本论文中，我们使用微纳加工技术把几微米尺度的、机械剥离的单层 MoS_2 样品制备成几十到几百纳米的圆盘阵列样品，利用光致荧光光谱和 Raman 光谱测量和分析了样品的带隙和晶格结构的变化。

4.2.2 样品制备与实验配置

纯净的 MoS_2 体材料是从美国的 2D semiconductor 公司购得，通过机械剥离法把单层 MoS_2 制备在 $\text{Si}/300\text{nmSiO}_2$ 衬底上。相关研究表明， SiO_2 氧化层厚度为 90nm 或 300nm 时，单层 MoS_2 的光学反衬度最大图，图 4.6 (a) 为在光学显微镜下识别的单层样品[99-101]。利用荧光光谱对样品做进一步的表征，由于单层 MoS_2 样品没有低能峰发光，通过确定低能峰的有无[28] 并结合光学反衬度的判断方法可以可确定单层样品。如图 4.7(a) 对于单层 MoS_2 样品没有低能峰发光，并结合光学反衬的判断方法确定单层样品。

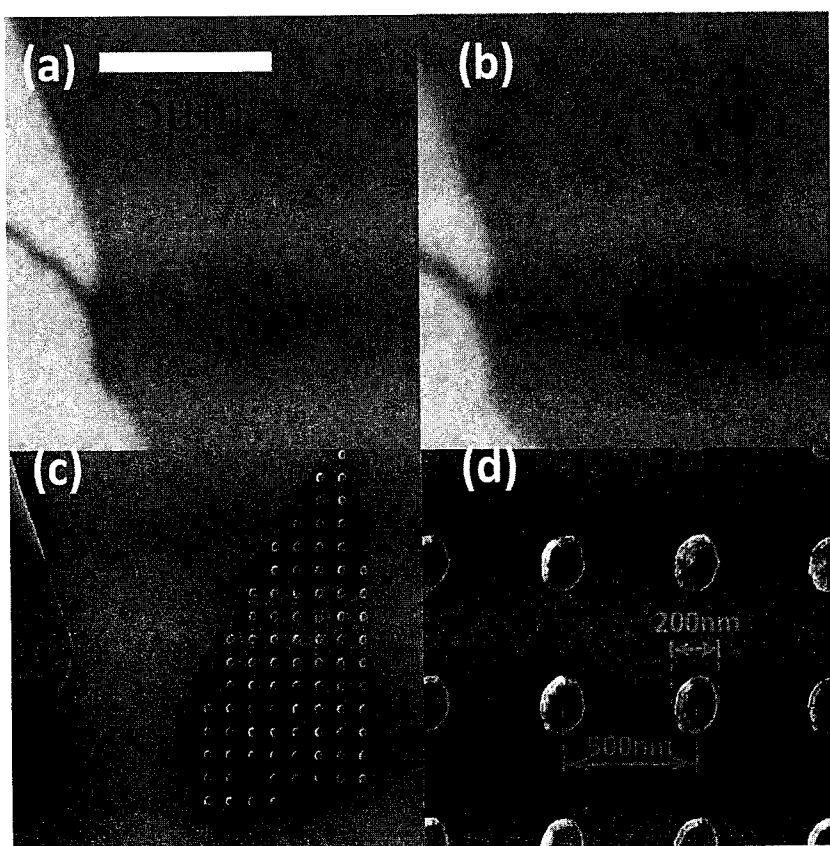


图 4.6 (a) 光学显微镜下的单层 MoS_2 样品照片；(b) 和 (c) 光学显微镜和 SEM 电镜下的圆盘阵列的单层 MoS_2 样品照片；图(d) 为图(c)的放大照片。

在表征过的单层 MoS_2 样品表面甩一层光刻胶 PMMA，在 180°C 的烘干台烘干 1 分钟，利用电子束曝光 (electron beam lithography- Raith 150) 设备在样品区域按照设计的周期阵列圆形图形进行曝光，曝光后的样品进行显影，然后在样品表面蒸镀 10nm 厚的 Cr (铬)，用丙酮对样品进行溶脱以去掉未曝光区域的光刻

胶,进而去掉多余的 Cr。经过如上一系列微纳加工后,在单层 MoS_2 样品表面形成蒸镀有 10nm 厚 Cr 的圆盘周期阵列,如图 4.6 (b)。通过反应离子刻蚀系统 (Plasma Lab 80 Plus, Oxford Instruments Company)刻蚀掉没有 Cr 保护的 MoS_2 ,形成了圆盘周期阵列的单层 MoS_2 样品,如图 4.6 (c)。单个圆盘的单层 MoS_2 样品直径分别有 200nm、100nm、50nm 三种。图 4.6 是 200nm 圆盘周期阵列样品制备过程的照片。图 4.6 (a) 是光学表征过的单层 MoS_2 样品,尺寸大约为 $\sim 5\mu\text{m}$,图 4.6 (b) 和 (c) 分别为微加工后的 200nm 圆盘周期阵列单层 MoS_2 样品显微镜下和扫描电子显微镜 (SEM) 下的照片,图 4.6 (d) 为放大的 SEM 照片,可以看出圆盘阵列的均匀性和周期性都非常好,圆盘直径为 200nm,周期为 500nm,说明我们成功制备了 200nm 圆盘周期阵列单层 MoS_2 样品。

光致荧光光谱 (PL) 系统的光谱仪是 Jobin-Yvon (J-Y) 公司的配备液氮制冷 CCD 的 iHR550 光谱仪。激发光波长为 561nm (固体激光器),并通过一个 561.4nm 的带通滤波片,物镜使用 100 倍的长工作距离 (11mm) 的物镜。显微 Raman 系统采用的是 J-Y 公司的 Horiba-JY T64000 显微 Raman 光谱仪,1800 $1/\text{mm}$ 光栅分辨率达到 1cm^{-1} ,激发光光源是一台 532nm 的固体激光器,100 倍的显微物镜。实验中在光谱仪前放置对应激发光波长的长通滤波片,以抑制样品反射的激光进入光谱仪影响光谱测量。PL 光谱和 Raman 光谱均在室温条件下进行。

4.2.3 单层 MoS_2 尺寸效应实验结果和结果分析

图 4.7(a)显示的是做微加工处理前的单层 MoS_2 的 PL 光谱,通过双峰高斯拟合,A 激子的发光峰在 $E=1.825\text{eV}$,B 激子的发光峰在 $E=1.990\text{eV}$ 。实验中使用 σ^+ 圆偏振光做为激发光,测得的 A 激子的荧光的圆偏振极化度为 5%,B 激子的为 40%。我们注意到,PL 中荧光的左旋和右旋分量不同,证明了可以利用圆偏振光激发的方法可以实现能谷极化,这些都是单层 MoS_2 的典型特征。A 激子和 B 激子的两个发光峰明显。图 4.7(b)是通过微加工技术制备的覆盖有 10nmCr 的单层 MoS_2 圆盘阵列(圆盘直径 200nm,阵列周期 500nm)样品的 PL 光谱。可以看到两个明显的发光峰,发光峰中心能量分别为 1.865 eV 和 2.026 eV,在 σ^+ 圆偏振光激发下,其荧光谱也存在明显的圆偏极化,通过这些单层 MoS_2 光学特征的获得,我们可以指认这两个发光峰分别来自于 A 激子和 B 激子的辐射复

合发光。对比普通的单层 MoS_2 样品（未经微加工处理）的 PL 谱，经过微加工处理制备成小尺寸的单层 MoS_2 圆盘周期阵列样品的发光峰有明显的蓝移，A 激子蓝移大约 40meV，B 激子蓝移约 36meV。目前还没有类似报道。

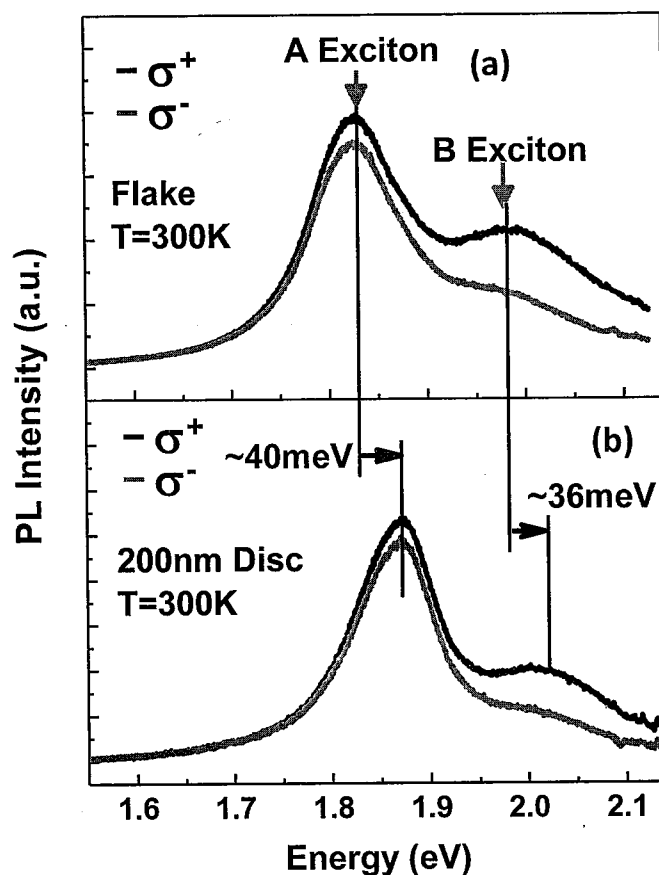


图 4.7 (a)单层 MoS_2 样品的 PL 光谱；(b)200nm 圆盘阵列样品的 PL 光谱

首先,我们考虑蒸镀 10nm 厚的 Cr 金属是否影响单层 MoS_2 样品的光学性质,主要考虑对荧光光谱发光峰峰位的影响。针对这一考虑,我们测量了单层 MoS_2 样品在蒸镀 10nm Cr 的前后的荧光光谱,如图 4.8 (a) 所示。通过对比,我们可以看出 A 激子和 B 激子的发光峰峰位和光谱形状没有改变,这个结果说明了蒸镀 10nmCr 对单层 MoS_2 的晶格结构和能带结构没有影响。

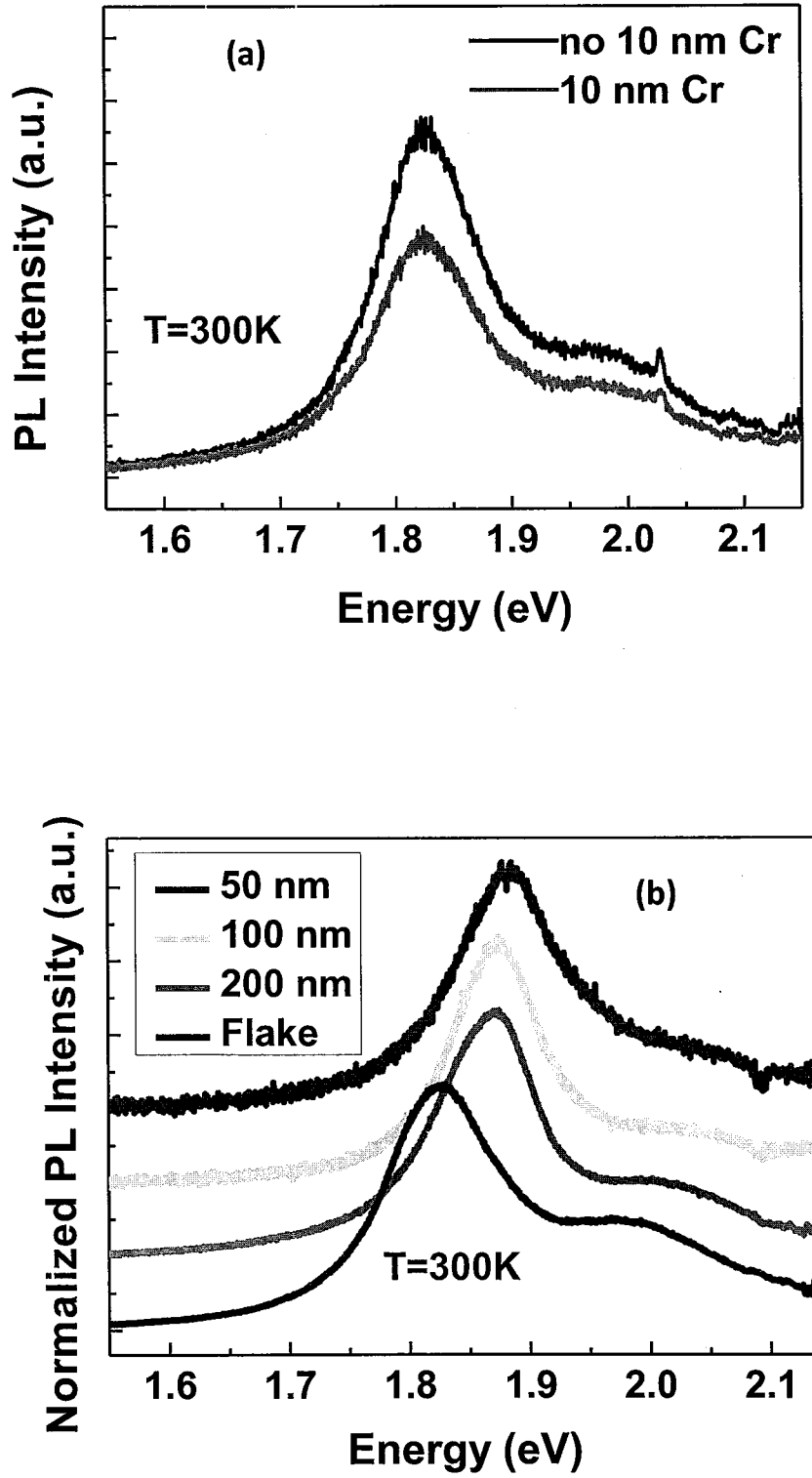


图 4.8 (a) 蒸镀 10nm 厚 Cr 前后的单层 MoS₂ 样品的 PL 光谱; (b) 标准的单层 MoS₂ 样品和不同尺寸的圆盘阵列样品的 PL 光谱

另外, 由于单层 MoS_2 样品尺寸的减小, 我们还需要考虑量子限制效应对激子态的影响, 这是由于单层 MoS_2 中激子束缚能非常大, 室温下激子态依然存在。考虑到量子限制效应, 我们必须关注激子半径这个重要的参数。单层的 MX_2 样品的激子半径约为 $1\text{-}2\text{nm}$ [102-105]。相对于圆盘 200nm 的直径, 激子半径是非常小的, 因此, 量子限制效应非常弱, 我们可以忽略量子限制效应的影响。为了证明圆盘阵列样品的 A 和 B 激子的蓝移, 不是由量子限制效应引起, 我们通过相同的微加工技术又分别制备直径 100nm 、周期 300nm 和直径 50nm 、周期 200nm 的单层 MoS_2 圆盘阵列样品。图 4.8(b)为这两种圆盘阵列样品的 PL 谱, 100nm (绿色曲线) 和 50nm (蓝色曲线) 圆盘阵列样品的 A 和 B 激子的发光峰依然是明显的, 并且与 200nm 样品的峰位相比峰位的蓝移基本相同。 200nm 、 100nm 、 50nm 三种圆盘阵列样品相比较, 激子发光峰有微小的蓝移。从上面结果可以看出, 普通单层样品、 200nm 、 100nm 、 50nm 圆盘阵列样品的 A 和 B 激子的发光峰的蓝移不取决于量子限制效应和微加工工艺。因此, 小尺寸的样品的发光峰的蓝移现象只来自于样品尺寸的变化。

单层的 MoS_2 是 S-Mo-S 结构, S 原子和 Mo 原子间靠共价键链接。在理论上, 计算单层 MX_2 的能带结构是把 MX_2 当做 XY 面内的无限大二维结构计算的。从我们的实验结果考虑, 导致小尺寸样品激子发光峰蓝移的因素我们推断是来自于晶格的收缩引起。晶格收缩引起单层 MoS_2 发光峰位蓝移, 已通过液体静压力实验得到证实[98, 102-107]。

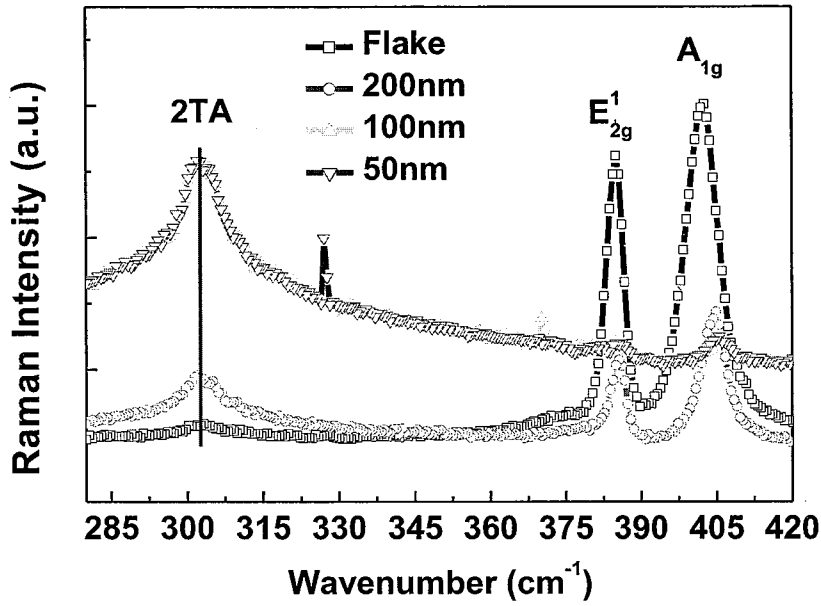


图 4.9 标准的单层 MoS₂ 样品和不同尺寸的圆盘阵列样品的 Raman 光谱

我们通过 Raman 光谱的峰位移动证明单层 MoS₂ 圆盘阵列样品的晶格常数变小。图 4.9 为普通单层 MoS₂ 和三种小尺寸的圆盘阵列样品的 Raman 光谱。黑色曲线是单层 MoS₂ 样品的 Raman 光谱, 可以观察到典型的单层 MoS₂ 特征 Raman 震动模式: E_{2g}¹ 模式和 A_{1g} 模式, 分别位于 385.0 cm⁻¹ 和 402.3 cm⁻¹ [97, 98, 108, 109]。E_{2g}¹ 模式是 Mo-S 键在面内的振动, A_{1g} 模式是两个 S 原子相对的振动, 振动方向与 MoS₂ 平面垂直, E_{2g}¹ 模式和 A_{1g} 模式大小取决于 Mo-S 之间共价键强度。红色曲线是 200nm 单层 MoS₂ 圆盘阵列样品的 Raman 光谱。E_{2g}¹ 模式和 A_{1g} 模式的 Raman 峰分别位于 385.5 cm⁻¹ 和 404.5 cm⁻¹, 相对于普通样品的结果有明显的蓝移。绿色和蓝色曲线分别是 100nm 和 50nm 直径的单层 MoS₂ 圆盘阵列样品的 Raman 光谱, 从图中可以明显的分辨出 E_{2g}¹ 模式和 A_{1g} 模式的两个峰, 并且相对于普通样品的结果有明显的蓝移, 这个明显的蓝移表明了小尺寸样品存在晶格收缩。我们注意到, 这两个振动模式随圆盘样品直径的尺寸减小而减小, 相反, n 型重掺杂硅衬底的 2TA 模式的 Raman 峰 (302.5 cm⁻¹) [110] 随圆盘样品直径尺寸减

小而增大。以上两个实验现象表明，在圆盘间隙的多余的 MoS_2 样品都被刻蚀掉了，我们成功制备了单层 MoS_2 圆盘阵列样品。

4.3 单层 WSe_2 中激子的动力学研究

4.3.1 引言

WSe_2 与 MoS_2 晶体结构相似，都属于过渡金属硫化物 (TMDCs) 家族。单层的 WSe_2 也存在天然的可见光范围的直接带隙 (1.7 eV) [28, 29, 111]，单层 WSe_2 中电子-空穴对因为受库伦相互作用形成激子，实验上测得的激子束缚能为 0.6 eV，大约是带隙宽度的三分之一 [32-36, 112]。前文介绍过，由于空间反转对称性破缺和自旋-轨道耦合，在单层 WSe_2 的动量空间形成 K^+ 和 K^- 两个不等价能谷 [31, 55, 83, 106]。 K^+ 和 K^- 能谷可分别吸收和发出 σ^+ 圆偏振光和 σ^- 圆偏振光。在单层 WSe_2 和单层 MoS_2 的动力学过程的研究中，我们看到利用时间分辨的 PL 光谱测量的激子的辐射复合时间在皮秒量级 [37, 109, 113]。单层 MoS_2 中，利用瞬态吸收谱和瞬态反射谱测量的能谷的极化驰豫时间也在皮秒量级 [114-116]。考虑到在价带和导带中的自旋劈裂，会使能谷极化长时间保持，但实验上测得的皮秒量级的能谷退极化时间与期望相反 [117]。

在本论文中，我们利用时间分辨 Kerr 旋转光谱 (TRKR) 技术研究单层 WSe_2 中激子/能谷退极化的动力学过程。在时间分辨 Kerr 光谱技术中，利用 σ^+ 或 σ^- 的泵浦圆偏光使完成激子/能谷极化。我们在低温条件下 $T=4\text{K}$ ，测得单层 WSe_2 中性激子的能谷驰豫时间是 6 ps，主要的驰豫机制是单层 WSe_2 电子和空穴间的库伦交换相互作用。在准二维材料中，如 GaAs 量子阱中，电子-空穴间的激子束缚能很小 ($\sim 10\text{meV}$) [66, 118, 119]，随着温度升高，激子就会电离，成为自由载流子，因此难以进行激子的自旋动力学随温度的依赖关系的研究。在单层 WSe_2 中大的激子束缚能，使得研究激子自旋动力学与温度的依赖关系成为可能。我们提到，电子和空穴间的库伦交换相互作用自旋/能谷弛豫的主要机制，交换相互作用随温度升高变强，因此，随着温度升高激子的自旋弛豫时间会减小。这很好的与我们的实验结果吻合。

4.3.2 样品制备与表征

实验中使用的单层 WSe_2 样品是通过机械剥离 WSe_2 体材料（从美国的 SPI 公司购买）的方式获得。单层的 WSe_2 制备在 $\text{Si}/90\text{nmSiO}_2$ 衬底上。我们是在光学显微镜下，依靠光学反衬度初步识别出单层样品[99-101]，如图 4.10 (a) 所示，并通过 PL 光谱的测量确认样品是单层。PL 光谱的测量是使用光子能量 $E_l=1.96\text{eV}$ (632.8nm) 的连续激光器做为激发光源，光谱仪是 J-Y 公司的 iHR550。图 4.10 (b) 是单层 WSe_2 样品在 4K-300K 范围内的 PL 光谱。在 $T=4\text{K}$ 温度下，存在三个特征峰[37, 92]，其中 $E=1.742\text{eV}$ 和 $E=1.714\text{eV}$ 的两个峰分别来自于中性激子和带电激子辐射复合，如图 4.10 (c) 所示。单层 WSe_2 的中性激子和带电激子存在约 30meV 的能量差，这与单层 MoS_2 的两种激子不存在能量差是不同的。在 $T=4\text{K}$ 时，用 σ^+ 圆偏光激发样品，激子和带电激子发出的荧光圆偏振度分别为 33% 和 23%（见图 4.10 (c)）。这也证明了使用 σ^+ 圆偏光激发样品可以

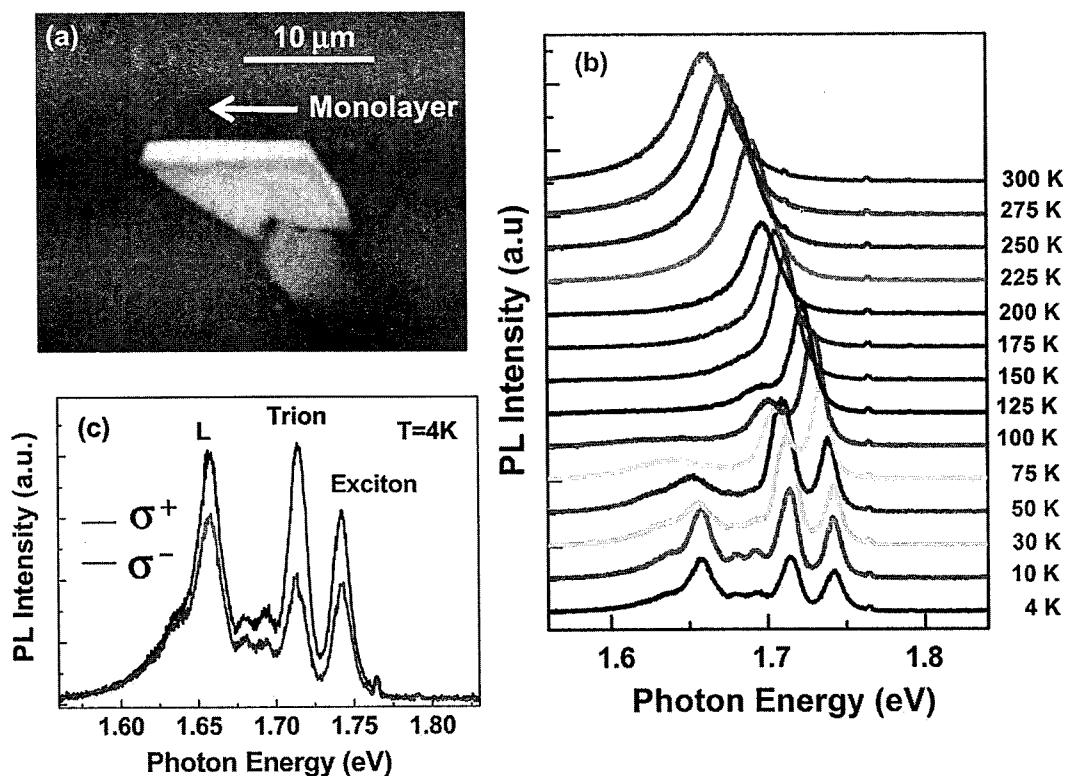


图 4.10 (a) 单层 WSe_2 样品的光学照片；(b) PL 光谱随温度的变化；(c) $T=4\text{K}$, 单层 WSe_2 的偏振 PL 光谱

实现能谷极化[31, 55, 83, 84, 106]。图中标记为 L 的发光峰被认为是局域态激子的发光[31, 37, 55, 83]。从图 4.10 (b) 可以看出, PL 谱中的发光峰随着温度升高出现红移, 当温度 $T > 100\text{K}$ 时, 带电激子和局域态发光消失。在本文的研究中不考虑带电激子和局域态激子, 只研究中性激子的动力学过程。

4.3.3 实验配置

实验中, 泵浦光和探测光是由一个锁模掺 Ti 蓝宝石激光器提供, 脉冲宽度约为 120fs, 脉冲重复频率为 76MHz。泵浦光和探测光的激光光斑直径约为 $5\mu\text{m}$, 功率分别为 $300\mu\text{W}$ 和 $30\mu\text{W}$ 。由此可计算出泵浦光产生的激子密度约为 10^{12}cm^{-2} 。实验中, 圆偏泵浦光激发产生自旋/能谷极化, 线偏振探测光的 Kerr 偏转角 $\theta(\Delta t)$ 与自旋/能谷极化成正比, 通过测量 Kerr 偏转角随延迟时间变化, 观测自旋/能谷退极化的动力学过程, Δt 是探测光相对于泵浦光的延迟时间。

4.3.4 单层 WSe_2 中激子的动力学实验研究

图 4.11 是在 $T=4\text{K}$ 时, 分别用 σ^+ 和 σ^- 圆偏光做为泵浦光激发样品, 测量的 Kerr 偏转角 $\theta(\Delta t)$ 随 Δt 的变化。泵浦光和探测光光子能量 $E_1=1.735\text{eV}$, 是通过调节 E_1 使 Kerr 信号最大确定的, 这个光子能量是与中性激子发光峰中心能量非常接近。我们发现, 分别用 σ^+ 和 σ^- 圆偏光做为泵浦光激发样品, 测得 Kerr 信号是反号的, 这是由于 σ^+ 和 σ^- 圆偏光做为泵浦光激发会分别在 K^+ 和 K^- 能谷产生极化, 使得 Kerr 旋转方向相反。我们在相同的条件下, 用正交的线偏泵浦光和线偏探测光, 测量了瞬态反射谱。瞬态反射谱的结果显示, 激子驰豫时间大约是 Kerr 信号显示的驰豫时间的 10 倍。因此, Kerr 信号显示的驰豫时间 $\tau_v=6\text{ps}$ 可以直接作为激子能谷退极化的驰豫时间。根据近期的理论研究, 激子的能谷退极化的机制主要是长程的交换相互作用[120, 121]。

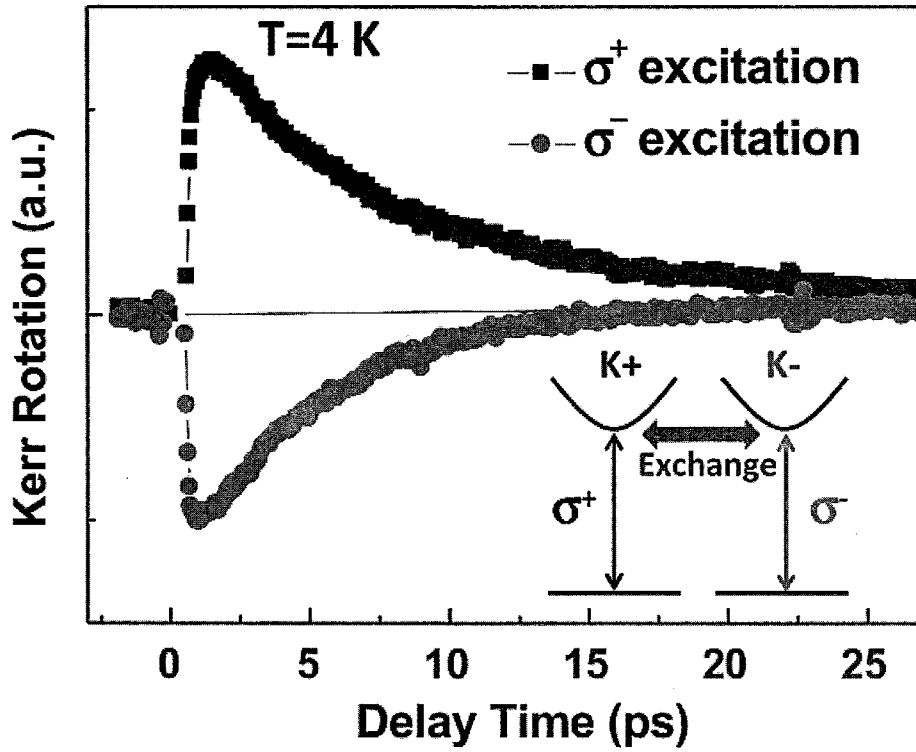


图 4.11 $T=4\text{K}$ 时, σ^+ 和 σ^- 圆偏光做为泵浦光测得的 Kerr 信号

在以前的实验研究中,使用的是时间分辨 PL 光谱,时间分辨率不高($\sim 2\text{ps}$),不适宜测量激子的能谷动力学过程,因此使用高时间分辨率($\sim 100\text{fs}$)的 TRKR 技术用于激子的能谷动力学的研究是尚属首次。

我们测量了激子的能谷退极化过程随温度变的关系,如图 4.12 所示。实验中泵浦光和探测光的光子能量由 Kerr 信号的最大值决定,并且这个光子能量与图 4.10 (b) 所显示的中性激子的 PL 光谱中心能量相等。从图 4.12 可以看出,温度 T 大于 30K 开始,随着温度递增,激子能谷退极化时间减小,当温度 $T=125\text{K}$ 时, $\tau_v=1.5\text{ps}$ 。

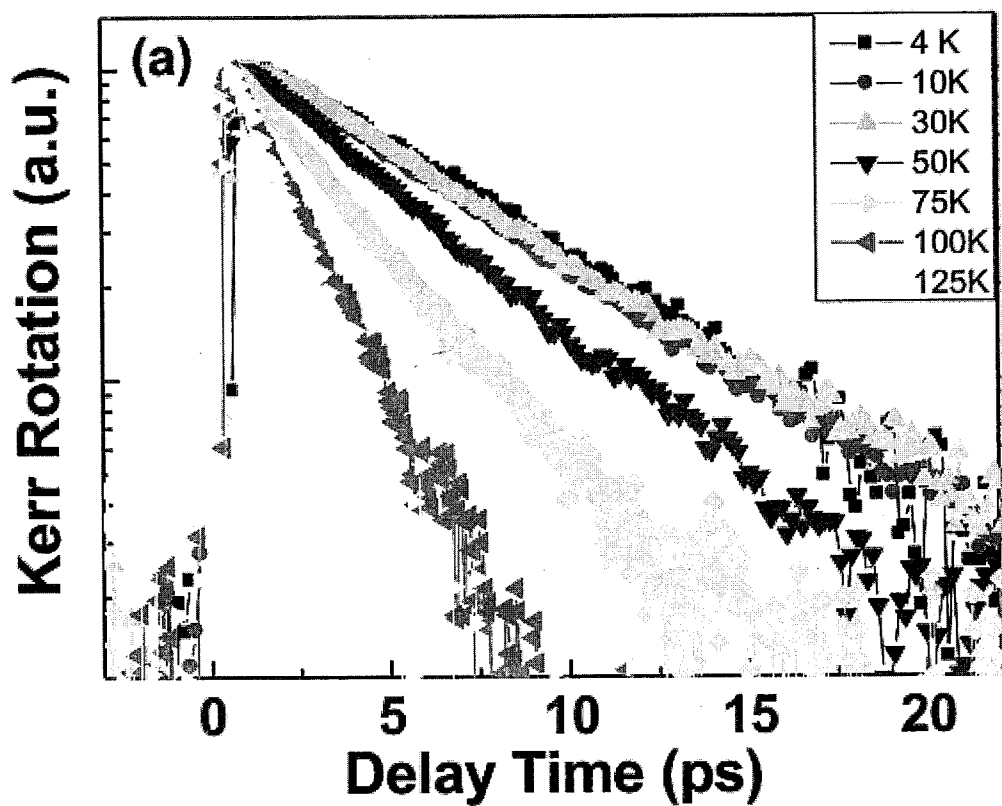


图 4.12 中性激子的 Kerr 信号随温度的依赖关系

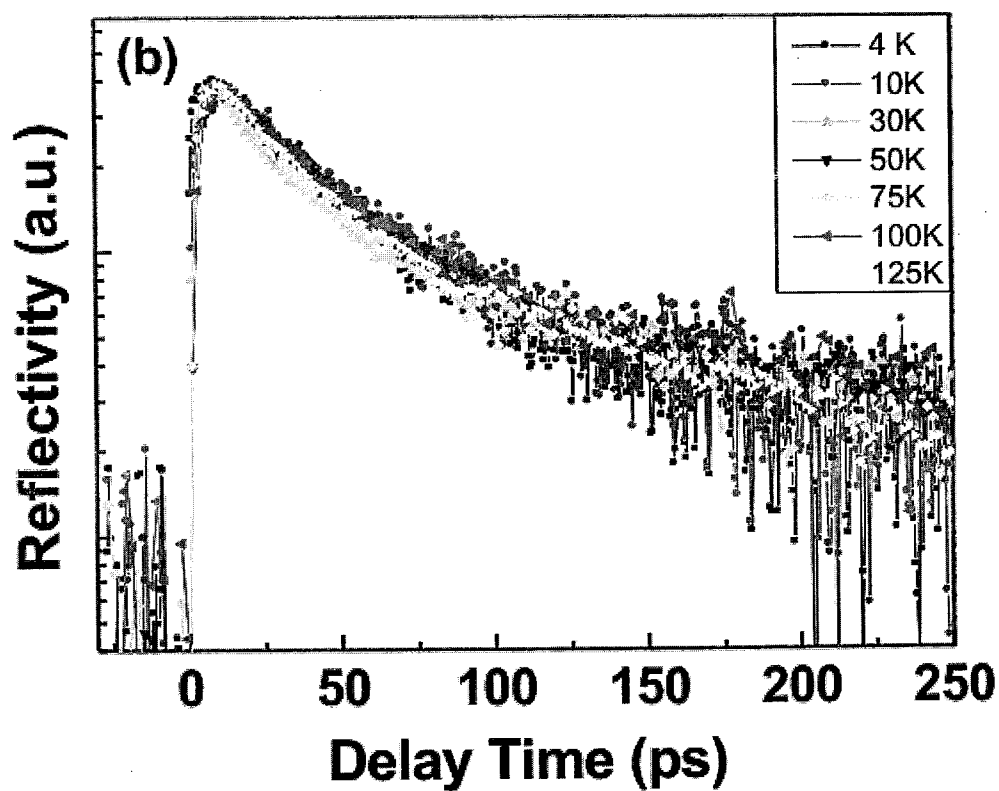


图 4.13 中性激子的瞬态反射谱随温度的变化

当温度高于 125K 时, Kerr 信号的信噪比太小, 不能作为可信赖的数据。从图 4.13 看出, 随着温度升高, 瞬态反射谱基本没有变化[114]。除此之外, 我们还研究了不同功率的实验结果, 结果显示激子密度由 $1.5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ - 10^{12}cm^{-2} 变化, 所测得瞬态反射谱和 Kerr 旋转谱的结果没有变化。这证明了激子与激子间的相互作用在能谷退极化过程中的作用非常小。

4.3.5 理论分析

理论上, 激子的总自旋

$$S = \sum_{\mathbf{K}} S_{\mathbf{K}} \quad (4-2)$$

$S_{\mathbf{K}}$ 是 $S_z = \pm 1$ 在 $\mathbf{K}+$ 和 $\mathbf{K}-$ 能谷的分布函数, $\mathbf{K}$ 是激子的波矢

激子的自旋/能谷动力学主要依赖于电子和空穴间的长程的交换相互作用[120, 121]。这种相互作用可以看成是一个有效磁场

$$\Omega_{\mathbf{K}} = \alpha \mathbf{K} (\cos 2\nu, \sin 2\nu) \quad (4-3)$$

这里 ν 是 $\mathbf{K}$ 的极坐标角度, 常数 α 依赖于激子的振子强度。

根据文献[120], 对于“真空-单层 WSe_2 -衬底”的样品模型, 我们得出

$$\alpha = c\Gamma_0(n+1)/[(n^2+1)\omega_0] \quad (4-4)$$

这里 ω_0 是激子的共振频率, Γ_0 是辐射寿命。

这个有效磁场导致激子的自旋做拉莫进动, 因此随机的散射可以描述成动能方程 [66, 120],

$$\partial S_{\mathbf{K}} / \partial t + \mathbf{S}_{\mathbf{K}} \times \Omega_{\mathbf{K}} = Q[S_{\mathbf{K}}] \quad (4-5)$$

这里 $Q[S_{\mathbf{K}}]$ 是碰撞积分。

假设激子的热运动和散射是由短程相互作用引起, 我们可以得到激子的自旋/能谷弛豫速度 τ_{zz}^{-1} ,

$$\frac{1}{\tau_{zz}} = \frac{2\alpha^2 \tau M k_B T}{\hbar^2} \quad (4-6)$$

这里 $M = 0.67m_0$ 是激子质量[37], τ 是散射时间。根据式 (4-6), 激子的辐射寿命远大于 τ_{zz} , $k_B T \tau / \hbar \gg 1$, $\alpha^2 M k_B T \tau^2 / \hbar^2 \ll 1$ 。

理论上计算得出 $\Gamma_0=0.16\text{ps}^{-1}$ ，折射率 $n=\sqrt{10}$ ，根据公式(4-6)，我们可以定性的分析激子的自旋/能谷弛豫时间 τ_{zz} 随温度升高而减小。这与我们实验的结果是吻合的。

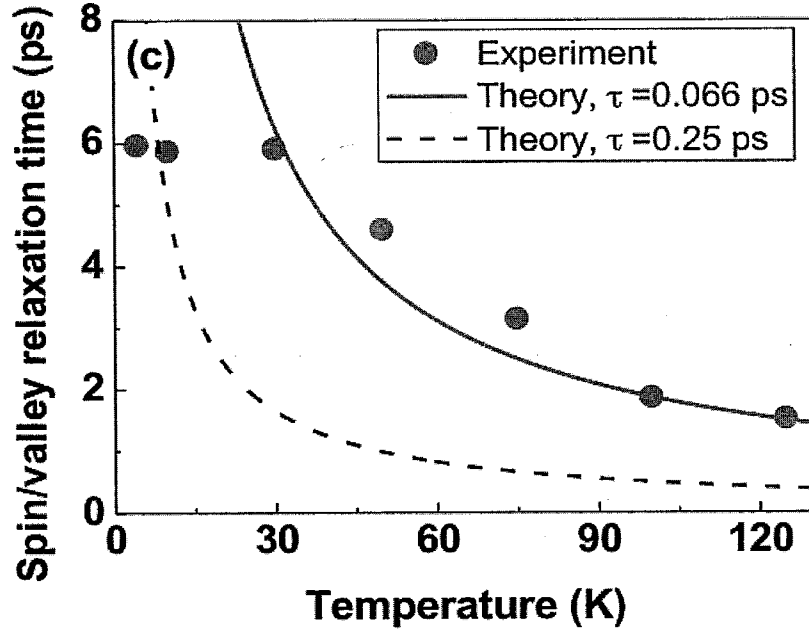


图 4.14 理论计算结果

图 4.14 中，通过理论计算的两条曲线，分别是 $\tau=0.066\text{ps}$ 和 0.25ps 的结果， $\tau=0.066\text{ps}$ 适用于温度 T 小于 30K ， $\tau=0.25\text{ps}$ 适用于温度高于 30K 。我们从图 4.12 中看到对于 $4\text{K}<T<30\text{K}$ 的温度区间内，激子的自旋/能谷去极化时间不随温度变化，从图 4.10 (b) 也看出在这个温度范围内，PL 光谱的峰位也没有移动。我们认为在这个温范围内 $K_B T$ 小于碰撞展宽，导致了激子的自旋/能谷退极化时间不依赖温度变化[120]。

4.4 本章小结

利用电子束曝光 (EBL)、反应离子刻蚀技术 (RIE) 等微加工技术成功的制备了圆盘阵列的单层 MoS_2 小尺寸样品。利用光致荧光光谱技术测量各个尺寸单层 MoS_2 样品的 PL 光谱, 并发现相对于普通的单层 MoS_2 样品小尺寸的圆盘阵列样品的 A 和 B 激子的发光峰位有明显的蓝移现象。并通过 Raman 光谱技术, 测量了个尺寸单层 MoS_2 样品的 Raman 光谱, 并发现相对于普通的单层 MoS_2 样品小尺寸的圆盘阵列样品的面内的 E_{2g}^1 模式和垂直于面的 A_{1g} 模式的峰位有明显的蓝移现象。推断认为, 是晶格常数的减小导致 A 和 B 激子的发光峰位蓝移和 E_{2g}^1 模式和 A_{1g} 模式的峰位蓝移现象。通过减小样品尺寸的方式实现了调控单层 MoS_2 禁带宽度。这一发现对于新型二维材料 TMDCs 在微电子学和光电子学的应用提供了一个有效的方法。

我们使用时间分辨 Kerr 旋转光谱实验上测得了单层 WSe_2 中激子的能谷退极化时间, 在低温条件下 $T=4\text{K}$, 由于电子-空穴间很强的远程库伦交换相互作用, 激子的退极化时间很短 $\tau_v \approx 6\text{ps}$ 。通过变温研究发现, 激子的退极化时间随着温度的升高而减小, 温度 $T=125\text{K}$ 时, $\tau_v \approx 1.5\text{ps}$ 。我们分析认为, 激子的退极化时间的随温度的依赖关系, 主要是受到库伦交换相互作用和激子的散射时间太快的因素影响。此实验结果已发表在 Physical Review B。

第五章 论文总结

本论文首先介绍了半导体材料中把自旋/能谷自由度做为研究对象的自旋/能谷电子学的历史发展和当前的研究现状。然后,介绍了实验中所用的测试系统以及新搭建和改进的测试系统。最后,分别介绍了在单层过渡金属硫化物所做的自旋/能谷特性相关的研究。

主要的研究内容和成果:

利用电子束曝光 (EBL)、反应离子刻蚀技术 (RIE) 等微加工技术成功的制备了圆盘阵列的单层 MoS_2 小尺寸样品。利用光致荧光光谱技术测量各个尺寸单层 MoS_2 样品的 PL 光谱, 并发现相对于普通的单层 MoS_2 样品小尺寸的圆盘阵列样品的 A 和 B 激子的发光峰位有明显的蓝移现象。并通过 Raman 光谱技术, 测量了个尺寸单层 MoS_2 样品的 Raman 光谱, 并发现相对于普通的单层 MoS_2 样品小尺寸的圆盘阵列样品的面内的 E_{2g}^1 模式和垂直于面的 A_{1g} 模式的峰位有明显的蓝移现象。推断认为, 是晶格常数的减小导致 A 和 B 激子的发光峰位蓝移和 E_{2g}^1 模式和 A_{1g} 模式的峰位蓝移现象。通过减小样品尺寸的方式实现了调控单层 MoS_2 禁带宽度。这一发现对与新型二维材料 TMDCs 在微电子学和光电子学的应用提供了一个有效的方法。

我们使用时间分辨 Kerr 旋转光谱实验上测得了单层 WSe_2 中激子的能谷退极化时间, 在低温条件下 $T=4\text{K}$, 由于电子-空穴间很强的库伦交换相互作用, 激子的退极化时间很短 $\tau_v \approx 6\text{ps}$ 。通过变温研究发现, 激子的退极化时间随着温度的升高而减小, 温度 $T=125\text{K}$ 时, $\tau_v \approx 1.5\text{ps}$ 。我们分析认为, 激子的退极化时间的随温度的依赖关系, 主要是受到库伦交换相互作用和激子的散射时间太快的因素影响。

参考文献

1. Zutic, I., J. Fabian, and S. Das Sarma, *Spintronics: Fundamentals and applications*. Reviews of Modern Physics, 2004. **76**(2): p. 323-410.
2. Fabian, J., et al., *Semiconductor spintronics*. Acta Physica Slovaca, 2007. **57**(4-5): p. 565-907.
3. Gunawan, O., et al., *Valley susceptibility of an interacting two-dimensional electron system*. Physical Review Letters, 2006. **97**(18).
4. Rycerz, A., J. Tworzydło, and C.W.J. Beenakker, *Valley filter and valley valve in graphene*. Nature Physics, 2007. **3**(3): p. 172-175.
5. Xiao, D., W. Yao, and Q. Niu, *Valley-contrasting physics in graphene: Magnetic moment and topological transport*. Physical Review Letters, 2007. **99**(23).
6. Baibich, M.N., et al., *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*. Physical Review Letters, 1988. **61**(21): p. 2472-2475.
7. Binasch, G., et al., *Enhanced Magnetoresistance in Layered Magnetic-Structures with Antiferromagnetic Interlayer Exchange*. Physical Review B, 1989. **39**(7): p. 4828-4830.
8. Wood, R.W. and A. Ellett, *Polarized resonance radiation in weak magnetic fields*. Physical Review, 1924. **24**(3): p. 243-254.
9. Lampel, G., *Nuclear Dynamic Polarization by Optical Electronic Saturation and Optical Pumping in Semiconductors*. Physical Review Letters, 1968. **20**(10): p. 491.
10. Elliott, R.J., *Theory of the Effect of Spin-Orbit Coupling on Magnetic Resonance in Some Semiconductors*. Physical Review, 1954. **96**(2): p. 266-279.

11. Yafet, Y., *Hyperfine Interaction Due to Orbital Magnetic Moment of Electrons with Large G-Factors*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1961. **21**(1-2): p. 99-104.
12. Dyakonov, M.I. and V.I. Perel, *Spin Orientation of Electrons Associated with Interband Absorption of Light in Semiconductors*. Soviet Physics JETP-USSR, 1971. **33**(5): p. 1053-.
13. Dyakonov, M.I. and V.Y. Kachorovskii, *Spin Relaxation of Two-Dimensional Electrons in Noncentrosymmetric Semiconductors*. Soviet Physics Semiconductors-USSR, 1986. **20**(1): p. 110-112.
14. Bir, G.L., A.G. Aronov, and G.E. Pikus, *Spin Relaxation of Electrons Scattered by Holes*. Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki, 1975. **69**(4): p. 1382-1397.
15. Maialle, M.Z., *Spin relaxation of electrons in p-doped quantum wells via the electron-hole exchange interaction*. Physical Review B, 1996. **54**(3): p. 1967-1974.
16. Maialle, M.Z. and M.H. Degani, *Electron-spin relaxation in p-type quantum wells via the electron-hole exchange interaction: The effects of the valence-band spin mixing and of an applied longitudinal electric field*. Physical Review B, 1997. **55**(20): p. 13771-13777.
17. Dyakonov, M.I. and V.I. Perel, *Hyperfine Interaction on Optical Orientation of Electrons in Semiconductors*. Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki, 1972. **63**(5): p. 1883.
18. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
19. Han, W., et al., *Spin transport and relaxation in graphene*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012. **324**(4): p. 369-381.
20. Tombros, N., et al., *Anisotropic spin relaxation in graphene*. Physical Review Letters, 2008. **101**(4).

21. Jozsa, C., et al., *Electronic spin drift in graphene field-effect transistors*. Physical Review Letters, 2008. **100**(23).
22. Tombros, N., et al., *Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature*. Nature, 2007. **448**(7153): p. 571-U4.
23. Nishioka, M. and A.M. Goldman, *Spin transport through multilayer graphene*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(25).
24. Jozsa, C., et al., *Controlling the efficiency of spin injection into graphene by carrier drift*. Physical Review B, 2009. **79**(8).
25. Goto, H., et al., *Gate control of spin transport in multilayer graphene*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(21).
26. Yang, T.Y., et al., *Observation of Long Spin-Relaxation Times in Bilayer Graphene at Room Temperature*. Physical Review Letters, 2011. **107**(4).
27. Han, W. and R.K. Kawakami, *Spin Relaxation in Single-Layer and Bilayer Graphene*. Physical Review Letters, 2011. **107**(4).
28. Mak, K.F., et al., *Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor*. Physical Review Letters, 2010. **105**(13).
29. Splendiani, A., et al., *Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂*. Nano Letters, 2010. **10**(4): p. 1271-1275.
30. Radisavljevic, B., et al., *Single-layer MoS₂ transistors*. Nature Nanotechnology, 2011. **6**(3): p. 147-150.
31. Cao, T., et al., *Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide*. Nature Communications, 2012. **3**.
32. Cheiwchanchamnangij, T. and W.R.L. Lambrecht, *Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS₂*. Physical Review B, 2012. **85**(20).
33. Ye, Z.L., et al., *Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide*. Nature, 2014. **513**(7517): p. 214-218.
34. Zhu, B.R., X. Chen, and X.D. Cui, *Exciton Binding Energy of Monolayer WS₂*. Scientific Reports, 2015. **5**.

35. Ugeda, M.M., et al., *Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor*. Nature Materials, 2014. **13**(12): p. 1091-1095.
36. He, K.L., et al., *Tightly Bound Excitons in Monolayer WSe₂*. Physical Review Letters, 2014. **113**(2).
37. Wang, G., et al., *Valley dynamics probed through charged and neutral exciton emission in monolayer WSe₂*. Physical Review B, 2014. **90**(7).
38. Gerlach, W. and O. Stern, *The experimental evidence of direction quantization in the magnetic field*. Zeitschrift Fur Physik, 1922. **9**: p. 349-352.
39. Uhlenbeck, G.E. and S. Goudsmit, *Spinning electrons and the structure of spectra*. Nature, 1926. **117**: p. 264-265.
40. Snelling, M.J., et al., *Magnetic G-Factor of Electrons in GaAs Al_xGa_{1-x} Quantum-Wells*. Physical Review B, 1991. **44**(20): p. 11345-11352.
41. Hanle, W., *Concerning the magnetic impact of polarisation of resonance fluorescence*. Zeitschrift Fur Physik, 1924. **30**: p. 93-105.
42. Awschalom, D.D. and J.M. Kikkawa, *Electron spin and optical coherence in semiconductors*. Physics Today, 1999. **52**(6): p. 33-38.
43. Hu, C.M., et al., *Spin-polarized transport in a two-dimensional electron gas with interdigital-ferromagnetic contacts*. Physical Review B, 2001. **63**(12).
44. Zhu, H.J., et al., *Room-temperature spin injection from Fe into GaAs*. Physical Review Letters, 2001. **87**(1).
45. Valet, T. and A. Fert, *Theory of the Perpendicular Magnetoresistance in Magnetic Multilayers*. Physical Review B, 1993. **48**(10): p. 7099-7113.
46. Alvarado, S.F. and P. Renaud, *Observation of Spin-Polarized-Electron Tunneling from a Ferromagnet into GaAs*. Physical Review Letters, 1992. **68**(9): p. 1387-1390.
47. Dyakonov, M.I. and V.I. Perel, *Possibility of Orienting Electron Spins with Current*. JETP Letters-USSR, 1971. **13**(11): p. 467.

48. Hirsch, J.E., *Spin Hall effect*. Physical Review Letters, 1999. **83**(9): p. 1834-1837.
49. Zhang, S.F., *Spin Hall effect in the presence of spin diffusion*. Physical Review Letters, 2000. **85**(2): p. 393-396.
50. Sinova, J., et al., *Universal intrinsic spin Hall effect*. Physical Review Letters, 2004. **92**(12).
51. Kato, Y.K., et al., *Observation of the spin hall effect in semiconductors*. Science, 2004. **306**(5703): p. 1910-1913.
52. Sih, V., Y. Kato, and D. Awschalom, *A Hall of spin*. Physics World, 2005. **18**(11): p. 33-36.
53. Oskotskij, B.D., A.V. Subashiev, and Y.A. Mamaev, *Polarized photoemission spectra of the strained semiconductor layers*. Physics of Low-Dimensional Structures, 1997. **1-2**: p. 77-87.
54. Vasilev, A.M., et al., *Optical Orientation of Holes and Electrons in Strained Layer InGaAs/GaAs Quantum-Wells*. Superlattices and Microstructures, 1993. **13**(1): p. 97-100.
55. Xiao, D., et al., *Coupled Spin and Valley Physics in Monolayers of MoS₂ and Other Group-VI Dichalcogenides*. Physical Review Letters, 2012. **108**(19).
56. Chazalviel, J.N., *Spin-Dependent Hall-Effect in Semiconductors*. Physical Review B, 1975. **11**(10): p. 3918-3932.
57. Dresselhaus, G., *Spin-Orbit Coupling Effects in Zinc Blende Structures*. Physical Review, 1955. **100**(2): p. 580-586.
58. Bychkov, Y.A. and E.I. Rashba, *Oscillatory Effects and the Magnetic-Susceptibility of Carriers in Inversion-Layers*. Journal of Physics C-Solid State Physics, 1984. **17**(33): p. 6039-6045.
59. Vanderpoel, W.A.J.A., et al., *Spin Relaxation in Type-I and Type-II GaAs/AlGaAs Quantum Wells*. Superlattices and Microstructures, 1989. **5**(1): p. 115-118.

60. Damen, T.C., et al., *Spin Relaxation and Thermalization of Excitons in Gaas Quantum-Wells*. Applied Physics Letters, 1991. **58**(17): p. 1902-1904.
61. Tackeuchi, A., et al., *Direct Observation of Picosecond Spin Relaxation of Excitons in Gaas/Algaas Quantum-Wells Using Spin-Dependent Optical Nonlinearity*. Applied Physics Letters, 1990. **56**(22): p. 2213-2215.
62. Freeman, M.R., D.D. Awschalom, and J.M. Hong, *Picosecond Photoluminescence Excitation Spectroscopy of Gaas/Algaas Quantum-Wells*. Applied Physics Letters, 1990. **57**(7): p. 704-706.
63. Amand, T., et al., *Exciton Formation and Hole-Spin Relaxation in Intrinsic Quantum-Wells*. Physical Review B, 1994. **50**(16): p. 11624-11628.
64. Snoke, D.W., et al., *Spin flip of excitons in GaAs quantum wells*. Physical Review B, 1997. **55**(20): p. 13789-13794.
65. Baylac, B., et al., *Hole Spin Relaxation in Intrinsic Quantum-Wells*. Surface Science, 1995. **326**(1-2): p. 161-166.
66. Maialle, M.Z., E.A.D.E. Silva, and L.J. Sham, *Exciton Spin Dynamics in Quantum-Wells*. Physical Review B, 1993. **47**(23): p. 15776-15788.
67. Dareys, B., et al., *Spin Relaxation of Excitons in Strained Ingaas/Gaas Quantum-Wells*. Journal De Physique Iv, 1993. **3**(C5): p. 351-354.
68. Ruckenstein, A.E., S. Schmittrink, and R.C. Miller, *Infrared and Polarization Anomalies in the Optical-Spectra of Modulation-Doped Semiconductor Quantum-Well Structures*. Physical Review Letters, 1986. **56**(5): p. 504-507.
69. Kikkawa, J.M., et al., *Room-temperature spin memory in two-dimensional electron gases*. Science, 1997. **277**(5330): p. 1284-1287.
70. Leyland, W.J.H., et al., *Enhanced spin-relaxation time due to electron-electron scattering in semiconductor quantum wells*. Physical Review B, 2007. **75**(16).
71. Chen, Z.G., R. Bratschitsch, and S.T. Cundiff, *Interference effects in transient Kerr spectra of a semiconductor multilayer structure*. Optics Letters, 2005. **30**(17): p. 2320-2322.

72. Zhao, H.M., et al., *Electron spin quantum beats and room temperature g factor in GaAsN*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(4).
73. Hoffmann, H., et al., *Optical spin pumping of modulation-doped electrons probed by a two-color Kerr rotation technique*. Physical Review B, 2006. **74**(7).
74. Chen, Z., et al., *Electron spin polarization through interactions between excitons, trions, and the two-dimensional electron gas*. Physical Review B, 2007. **75**(11).
75. Chen, Z.G., et al., *Optical excitation and control of electron spins in semiconductor quantum wells*. Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures, 2010. **42**(6): p. 1803-1819.
76. Harley, R.T., O.Z. Karimov, and M. Henini, *Optical control of spins in semiconductors*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2003. **36**(18): p. 2198-2203.
77. Zheludev, N.I., et al., *Giant Specular Inverse Faraday-Effect in Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te*. Solid State Communications, 1994. **89**(10): p. 823-825.
78. Geim, A.K., *Graphene: Status and Prospects*. Science, 2009. **324**(5934): p. 1530-1534.
79. Castro Neto, A.H., et al., *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, 2009. **81**(1): p. 109-162.
80. Mak, K.F., et al., *Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet*. Solid State Communications, 2012. **152**(15): p. 1341-1349.
81. Xu, X.D., et al., *Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides*. Nature Physics, 2014. **10**(5): p. 343-350.
82. Wang, Q.H., et al., *Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. Nature Nanotechnology, 2012. **7**(11): p. 699-712.
83. Mak, K.F., et al., *Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity*. Nature Nanotechnology, 2012. **7**(8): p. 494-498.

84. Zeng, H.L., et al., *Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping*. Nature Nanotechnology, 2012. **7**(8): p. 490-493.
85. Novoselov, K.S., et al., *Two-dimensional atomic crystals*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005. **102**(30): p. 10451-10453.
86. Liu, K.K., et al., *Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS₂ Thin Layers on Insulating Substrates*. Nano Letters, 2012. **12**(3): p. 1538-1544.
87. Zhang, Y., et al., *Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂*. Nature Nanotechnology, 2014. **9**(2): p. 111-115.
88. Zhan, Y.J., et al., *Large-Area Vapor-Phase Growth and Characterization of MoS₂ Atomic Layers on a SiO₂ Substrate*. Small, 2012. **8**(7): p. 966-971.
89. van der Zande, A.M., et al., *Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide*. Nature Materials, 2013. **12**(6): p. 554-561.
90. Najmaei, S., et al., *Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers*. Nature Materials, 2013. **12**(8): p. 754-759.
91. Liu, H.J., et al., *Dense Network of One-Dimensional Midgap Metallic Modes in Monolayer MoSe₂ and Their Spatial Undulations*. Physical Review Letters, 2014. **113**(6).
92. Jones, A.M., et al., *Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer WSe₂*. Nature Nanotechnology, 2013. **8**(9): p. 634-638.
93. Ross, J.S., et al., *Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor*. Nature Communications, 2013. **4**.
94. Ye, Y., et al., *Electrical generation and control of the valley carriers in a monolayer transition metal dichalcogenide*. Nat Nano, 2016. **advance online publication**.

95. Mann, J., et al., *2-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides with Tunable Direct Band Gaps: MoS₂(1-x)Se_{2x} Monolayers*. Advanced Materials, 2014. **26**(9): p. 1399-1404.
96. Wang, G., et al., *Spin-orbit engineering in transition metal dichalcogenide alloy monolayers*. Nature Communications, 2015. **6**.
97. Zhu, C.R., et al., *Strain tuning of optical emission energy and polarization in monolayer and bilayer MoS₂*. Physical Review B, 2013. **88**(12).
98. Li, F.F., et al., *Pressure confinement effect in MoS₂ monolayers*. Nanoscale, 2015. **7**(19): p. 9075-9082.
99. Castellanos-Gomez, A., N. Agrait, and G. Rubio-Bollinger, *Optical identification of atomically thin dichalcogenide crystals*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(21).
100. Li, H., et al., *Optical Identification of Single- and Few-Layer MoS₂ Sheets*. Small, 2012. **8**(5): p. 682-686.
101. Benameur, M.M., et al., *Visibility of dichalcogenide nanolayers*. Nanotechnology, 2011. **22**(12).
102. Chernikov, A., et al., *Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS₂*. Physical Review Letters, 2014. **113**(7).
103. Yang, L.Y., et al., *Spin Coherence and Dephasing of Localized Electrons in Monolayer MoS₂*. Nano Letters, 2015. **15**(12): p. 8250-8254.
104. Steinhoff, A., et al., *Influence of Excited Carriers on the Optical and Electronic Properties of MoS₂*. Nano Letters, 2014. **14**(7): p. 3743-3748.
105. Qiu, D.Y., F.H. da Jornada, and S.G. Louie, *Optical Spectrum of MoS₂: Many-Body Effects and Diversity of Exciton States*. Physical Review Letters, 2013. **111**(21).
106. Sallen, G., et al., *Robust optical emission polarization in MoS₂ monolayers through selective valley excitation*. Physical Review B, 2012. **86**(8).

107. Dou, X.M., et al., *Tuning and Identification of Interband Transitions in Monolayer and Bilayer Molybdenum Disulfide Using Hydrostatic Pressure*. *Acs Nano*, 2014. **8**(7): p. 7458-7464.
108. Zeng, H.L., et al., *Low-frequency Raman modes and electronic excitations in atomically thin MoS2 films*. *Physical Review B*, 2012. **86**(24).
109. Korn, T., et al., *Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer MoS2*. *Applied Physics Letters*, 2011. **99**(10).
110. Jain, K.P., et al., *Raman-Scattering in Ultraheavily Doped Silicon*. *Physical Review B*, 1985. **32**(8): p. 5464-5467.
111. Butler, S.Z., et al., *Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene*. *Acs Nano*, 2013. **7**(4): p. 2898-2926.
112. Wang, G., et al., *Giant Enhancement of the Optical Second-Harmonic Emission of WSe2 Monolayers by Laser Excitation at Exciton Resonances*. *Physical Review Letters*, 2015. **114**(9).
113. Lagarde, D., et al., *Carrier and Polarization Dynamics in Monolayer MoS2*. *Physical Review Letters*, 2014. **112**(4).
114. Shi, H.Y., et al., *Exciton Dynamics in Suspended Mono layer and Few-Layer MoS2 2D Crystals*. *Acs Nano*, 2013. **7**(2): p. 1072-1080.
115. Wang, Q.S., et al., *Valley Carrier Dynamics in Mono layer Molybdenum Disulfide from Helicity-Resolved Ultrafast Pump-Probe Spectroscopy*. *Acs Nano*, 2013. **7**(12): p. 11087-11093.
116. Mai, C., et al., *Many-Body Effects in Valleytronics: Direct Measurement of Valley Lifetimes in Single-Layer MoS2*. *Nano Letters*, 2014. **14**(1): p. 202-206.
117. Liu, G.B., et al., *Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides*. *Physical Review B*, 2013. **88**(8).
118. Vinattieri, A., et al., *Exciton Dynamics in Gaas Quantum-Wells under Resonant Excitation*. *Physical Review B*, 1994. **50**(15): p. 10868-10879.

119. Dareys, B., et al., *Spin Dynamics of Exciton-States in Gaas/Algaas Multiple-Quantum Wells*. Superlattices and Microstructures, 1993. **13**(3): p. 353-358.
120. Glazov, M.M., et al., *Exciton fine structure and spin decoherence in monolayers of transition metal dichalcogenides*. Physical Review B, 2014. **89**(20).
121. Yu, T. and M.W. Wu, *Valley depolarization due to intervalley and intravalley electron-hole exchange interactions in monolayer MoS₂*. Physical Review B, 2014. **89**(20).

个人简历及发表文章目录

个人资料

祝传瑞，男，山东省淄博市高青县人，1987 年 9 月出生，未婚，中国科学院物理研究所在读博士研究生。

教育状况

2006-09 - 2010-6 吉林大学 物理学院 物理系学士；

2010-09 - 2016-06 中国科学院 物理研究所 硕博连读研究生

科研及项目经历

作为参与人参加的项目：

第一参与人

项目名称：单层过渡金属硫化物中能谷赝自旋态相干操控的实验研究

2016 年 1 月~2019 年 12 月，基金委面上项目，73 万元，正在进行中。

第三参与人

项目名称：金属/介质纳米异质结构中的局域耦合效应及其在光电转换器件中的应用（子课题 2）

2008 年 8 月~2013 年 8 月，科技部，200 万元，已经完成。

获奖情况

2013/12	中国科学院物理研究所	所长奖学金表彰奖
2014/6	中国科学院大学	三好学生
2014/12	中国科学院物理研究所	所长奖学金表彰奖
2015/6	中国科学院大学	三好学生标兵
2015/12	中国科学院物理研究所	所长奖学金表彰奖

获奖证书

