

# 石墨烯的超快载流子动力学和宽波段饱和吸收特性研究

蒋雅琴

(95857 部队, 湖北孝感 432100)

**摘要:** 为使石墨烯材料更好地应用在超快光电领域, 从形态、层数和激发光强几个方面, 系统研究石墨烯的超快载流子动力学, 发现形态和层数对石墨烯动力学过程没有影响, 而激发光强可以改变载流子浓度, 从而改变石墨烯的超快弛豫过程。然后, 利用开孔 Z 扫描测量技术, 研究石墨烯从可见光到中红外波段下的非线性吸收特性, 发现其具有超宽波段可饱和吸收特性, 有潜力应用在超快光纤激光器和开关中。

**关键词:** 光学; 石墨烯; 超快载流子动力学; 非线性吸收

**中图分类号:** O437      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1674-2850(2017)01-0028-07

## Ultrafast carrier dynamics and broadband saturable absorption in graphene

JIANG Yaqin

(Troops No. 95857, Xiaogan, Hubei 432100, China)

**Abstract:** In order to make graphene material better application in ultrafast optoelectronic field, in this paper, systematical study of the ultrafast carrier dynamics in graphene from the shape, layers and excitation intensity was made. It is found that the shape and number of layers don't affect the dynamics process, but the excitation intensity can change carrier concentration, thus change the ultrafast relaxation process of graphene. Then we studied the nonlinear absorption through open aperture Z-scan system from the visible to the mid-infrared broadband frequency range. This finding suggests the saturable absorption property of graphene with possible applications as a passive Q-switcher and mode-locker in ultrafast lasers and ultrafast optical switches.

**Key words:** optics; graphene; ultrafast carrier dynamics; nonlinear absorption

### 0 引言

石墨烯单层碳原子的物理结构使得其具有独特性质, 研究石墨烯的超快非线性光学特性一直是一件热门而有趣的事情。近年来, 对石墨烯超快非线性光学特性的报道很多, 但即便对于相似的样品也会有不同的研究结论。DAWLATY 等<sup>[1]</sup>报道 SiC 上生长的外延石墨烯有着正的差分透射动力学, 而 HUANG 等<sup>[2]</sup>却在相似的石墨烯中发现了负的差分透射动力学。LI 等<sup>[3]</sup>报道了在外延生长的石墨烯中有着负的差分反射动力学, 然而 GAO 等<sup>[4]</sup>和 DANI 等<sup>[5]</sup>却认为在化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 生长的石墨烯中有着正的差分反射动力学。MALARD 等<sup>[6]</sup>研究氧化硅衬底上的外延石墨烯时, 发现先有一个正的差分透射动力学, 然后是负的差分透射动力学。然而, 对影响石墨烯载流子动力学的因素却少有系统研究。同时, 虽然石墨烯有着多波段下的可饱和吸收特性, 然而在中红外波段下的非线性吸收特性研究

却很少。为更好地了解石墨烯的超快动力学和宽波段可饱和吸收特性，本文从形态、层数和激发光强几个方面，系统研究石墨烯的超快载流子动力学，为石墨烯材料在超快光电领域的应用提供基础。利用开孔 Z 扫描测量技术，研究少层石墨烯从可见光（400 nm）到中红外光（1 950 nm）波段下的非线性吸收特性，发现其具有宽波段可饱和吸收特性，是超快光纤激光器中可饱和吸收体的理想材料。

## 1 石墨烯样品的制备与表征

本文中测量的石墨烯样品有少层分散液、基于石英衬底的少层和双层薄片。石墨烯分散液的制备方法如图 1a 所示，取少于 10 层的少层石墨烯粉末（南京科孚纳米 SGNP-F01005），以 5 g/L 的浓度溶解在 *N*-甲基吡咯烷酮（NMP）溶剂中，连续超声震荡 4 h，之后静置 24 h 以上，取上清液置于离心机中，以 2 000 r/min 的速度离心 20 min，再取离心之后的上清液即为测量样品。测量时，为避免样品厚度引起激光散射或折射，尽可能控制样品厚度，将石墨烯分散液样品放置在厚度为 1 mm 的超纯石英比色皿中。

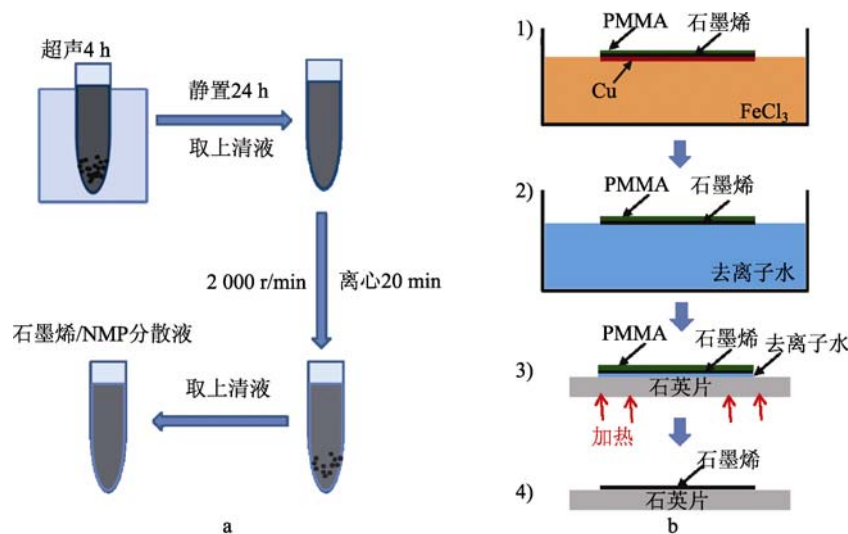


图 1 石墨烯样品制备方法示意图

Fig. 1 Graphene sample preparation method

a—石墨烯分散液制备; b—石墨烯薄片制备

a-Graphene dispersion preparation; b-Graphene sheets preparation

石墨烯薄片是将 CVD 生长的石墨烯转移到超纯石英衬底上而成，具体制备方法如图 1b 所示。1) 将 CVD 制备的铜基底上的石墨烯薄片（ACSMATERIALLLC, GrownonCu, 5 cm×5 cm, bilayer and 5~8 layer）均匀涂上一层聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）（MicroChem. 950 K, 溶剂为丙酮，质量分数为 5%），放入 100℃ 的烘箱中烘烤 10 min，待 PMMA 完全干透后，将 PMMA 的一面朝上，铜基底朝下放置在 FeCl<sub>3</sub> 溶液中；2) 待 FeCl<sub>3</sub> 溶液将铜基底全部刻蚀后，将 PMMA 石墨烯片放入去离子水中反复漂洗，直至 PMMA 片上的杂质被洗掉，去离子水变清澈；3) 用超声过的厚度为 1 mm 的超纯石英片将 PMMA 石墨烯片从水中捞出，放入 70℃ 的烘箱中烘干 10 min，使

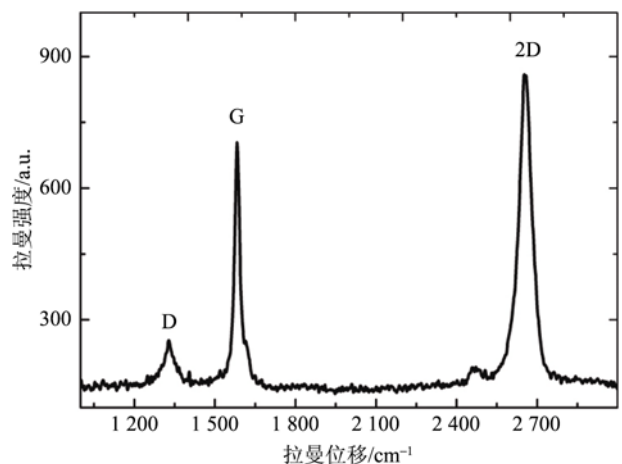


图 2 石墨烯样品的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectrum of the graphene sample

石墨烯和石英衬底紧紧贴合; 4) 将烘干后的带衬底的 PMMA 石墨烯片放入丙酮中, 静置使 PMMA 完全溶解后, 将石墨烯片捞出放入 100℃ 烘箱中烘干几分钟, 以挥发上面的残余丙酮。

对少层石墨烯薄片样品进行拉曼表征, 拉曼光谱如图 2 所示。有 D 峰、G 峰和 2D 峰三个峰, 位置分别对应应在 1 345, 1 595, 2 652  $\text{cm}^{-1}$  处。

## 2 石墨烯的超快载流子动力学

利用泵浦探测方法测量石墨烯的超快载流子动力学过程, 实验系统如图 3 所示。实验中所用光源为波长 800 nm、脉冲宽度 100 fs、重复频率 1 kHz 的飞秒激光, 实验中样品上光斑大小直接关系到激光强度的计算, 泵浦光和探测光在样品处的光斑大小分别为 100  $\mu\text{m}$  和 60  $\mu\text{m}$ 。

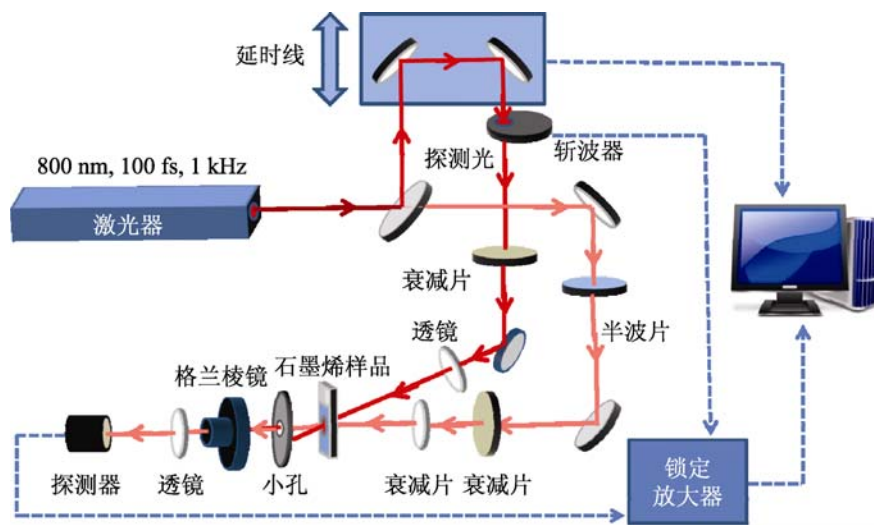


图 3 泵浦探测实验装置示意图

Fig. 3 Device diagram of pump-probe experiment

### 2.1 不同层数石墨烯的超快载流子动力学

利用以上泵浦探测测量系统, 对双层和少层石墨烯薄片分别进行了测量。当泵浦光峰值功率密度 (以下简称功率密度) 为 30  $\text{GW}/\text{cm}^2$  时, 得到瞬时差分透射率曲线, 如图 4 所示。由图 4 可以清晰地看到, 差分透射率随着延迟时间的变化而变化。当延迟时间为负数, 即探测脉冲光在泵浦脉冲光前面时, 透射率会逐渐变大; 当探测脉冲光和泵浦脉冲光同步, 即延迟时间为零时, 归一化透射率变得最大; 随后, 延迟时间为正数时, 泵浦脉冲比探测脉冲先到达样品, 随着延迟时间变大, 归一化透射率逐渐变小, 直至为零。根据石墨烯的二能级结构简易模型, 通过双指数 (biexponential) 公式进行拟合:

$$\Delta T/T = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (1)$$

其中,

$$\Delta T/T = (T_{\text{pump}} + T_{\text{o/wpump}}) / T_{\text{o/wpump}}, \quad (2)$$

$T_{\text{pump}}$ 、 $T_{\text{o/wpump}}$  分别为泵浦光影响和没有泵浦光时的探测光大小;  $\tau_i$  为石墨烯的弛豫时间;  $A_i$  为对应的权重。利用式 (1) 对不同层数石墨烯薄片的实验拟合结果如表 1 所示。

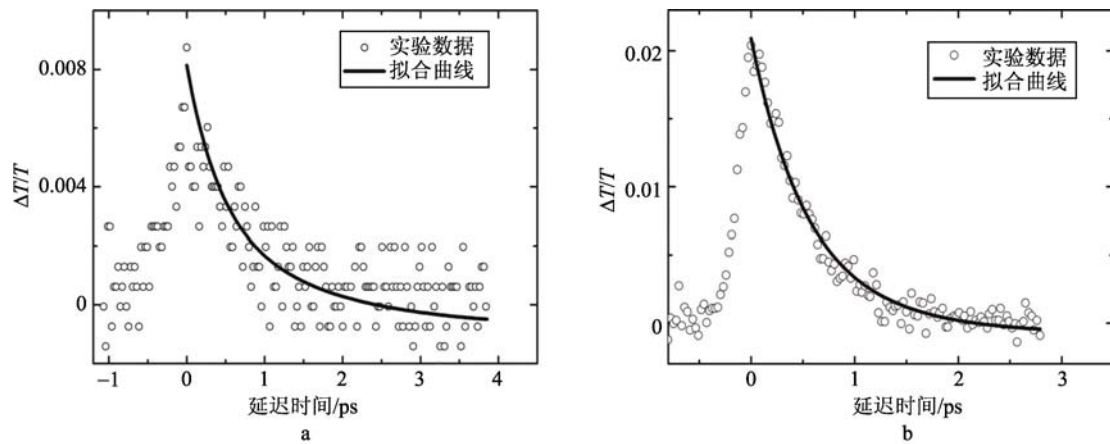


图4 不同层数石墨烯薄片的瞬时差分透射率曲线

Fig. 4 Transient differential transmission rate of different layers of graphene

a—双层石墨烯薄片; b—少层石墨烯薄片

a-Bilayer graphene sheet; b-Few-layers graphene sheet

可以这样理解石墨烯的载流子动力学过程：当石墨烯被泵浦光激发后，石墨烯基态的电子吸收光子能量后迅速跃迁到激发态。光生电子和空穴在带内互相碰撞热化，发生能量散射，热化载流子也就会在较短时间内（几十飞秒或百飞秒<sup>[7-9]</sup>）完成费米-狄拉克分布并达到能量平衡，然后在接下来的较长时间内（数皮秒）热化载流子与光学声子相互作用并逐渐冷却，激发态电子逐渐弛豫回基态与空穴复合。如此之快的载流子响应时间是石墨烯不同于传统半导体材料的独特之处，也暗示了二维材料石墨烯在超快光电器件方面的应用前景。

与双层石墨烯相比，少层石墨烯的弛豫时间似乎没有很大区别。可见，石墨烯的层数对载流子弛豫过程影响不大。然而，当层数不同时，零点处的差分透射率（ $\Delta T/T$ ）大小会有所不同。这是因为，在可见光到近红外波段内，石墨烯的线性吸收率  $\alpha_0(n)$  与层数  $n$  的关系可以表示为<sup>[10]</sup>

$$\alpha_0(n) = -\ln(1 - 0.023n). \quad (3)$$

当光强在石墨烯的线性吸收范围内时，探测光在零点处的差分透射率（ $\Delta T/T$ ）与吸收率（ $\alpha_0(n)$ ）成正比。因此，当层数越大时，零点处探测光的差分透射率也会越大。

通过比较双层和少层石墨烯超快载流子弛豫过程，发现两者的快弛豫和慢弛豫时间几乎都不变，载流子弛豫过程不受石墨烯层数的影响。石墨烯中的能量传递不论发生在层与层之间，还是在石墨烯原子层与衬底之间，都不会影响石墨烯的载流子弛豫。这是因为在慢弛豫过程中，热化载流子与光学声子作用过程中，会将大部分能量转移给光学声子，从而实现冷却过程。光学声子的数量才是限制热化载流子冷却的主要原因。

## 2.2 不同激发光强下不同形态石墨烯的超快载流子动力学

2.1 节实验数据显示了石墨烯先有一个几百飞秒的快弛豫时间，紧接着是一个皮秒级的慢弛豫时间。慢弛豫过程的机理分析比较复杂，主要归因于载流子之间的能量耦合和冷却。那么，慢弛豫时间是否与

表1 30 GW/cm<sup>2</sup>光强下，不同层数石墨烯薄片的弛豫时间拟合结果

Tab. 1 Relaxation time fitting results of different layers of graphene sheet under the excitation intensity of 30 GW/cm<sup>2</sup>

石墨烯样品	$\tau_1/\text{ps}$	$\tau_2/\text{ps}$
双层	0.15 (56%)	1.45 (44%)
少层	0.20 (36%)	1.35 (64%)

载流子浓度有关呢？带着这样的疑问，本文研究了激发光强对石墨烯载流子浓度和载流子动力学过程的影响。

当泵浦光功率密度分别为  $75 \text{ GW/cm}^2$  和  $30 \text{ GW/cm}^2$  时，对少层石墨烯分散液样品的同一点进行测量，归一化的瞬时差分透射率如图 5 所示。同样使用双指数公式[式 (1)]拟合实验数据，拟合结果如表 2 所示。

比较表 1 和表 2 中的拟合数据发现， $30 \text{ GW/cm}^2$  光强下，少层石墨烯薄片和分散液的弛豫时间相差不大，说明石墨烯的载流子弛豫不受样品形态的影响。在表 2 中比较不同光强下的拟合数据可以发现，当泵浦光功率变大时，石墨烯的快弛豫时间几乎不变，而慢弛豫时间增大。这是因为在高激发强度下，电子弛豫过程中会生成大量光学声子，这些光学声子能将能量耦合到电子分布中，从而减缓载流子的冷却时间。激发光强越大，产生的光学声子越多，载流子浓度越大，弛豫过程越缓慢。当激发光强达到一个固定值时，光学声子的数量也会达到一个极限，热电子和光学声子达到一个准平衡状态，慢弛豫时间将不再继续变大。

### 3 石墨烯的宽波段可饱和吸收特性

为排除溶液吸收对测量带来的影响，可饱和吸收特性测量样品选用少层石墨烯薄片。使用不同波长的激光作为开孔 Z 扫描实验系统的光源，以实现宽波段下非线性吸收的特性研究，实验装置如图 6 所示。在  $400 \text{ nm}$  波段下的实验中，采用波长为  $800 \text{ nm}$ 、脉冲宽度为  $100 \text{ fs}$ 、重复频率为  $1 \text{ kHz}$  的飞秒激光光源，光路上放置 BBO ( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ) 晶体，使  $800 \text{ nm}$  的入射光倍频生成  $400 \text{ nm}$  的可见光。BBO 后面加入一低通滤光片，以滤掉倍频光中掺杂的  $800 \text{ nm}$  基频光，并使得  $400 \text{ nm}$  倍频光全部透过。在  $800 \text{ nm}$  波段下的实验中，采用波长为  $800 \text{ nm}$ 、脉冲宽度为  $100 \text{ fs}$ 、重复频率为  $1 \text{ kHz}$  的飞秒激光光源。在  $1562 \text{ nm}$  波段的实验中使用的激发器为自行搭建的掺铒光纤激光器，输出脉冲的中心波长为  $1562 \text{ nm}$ ，重复频率为  $20.13 \text{ MHz}$ ，脉冲宽度为  $565 \text{ fs}$ 。在  $1950 \text{ nm}$  实验中使用的入射光源来自  $2 \mu\text{m}$  锁模皮秒激光器 (AdValue Photonics AP-ML1)，光源中心波长为  $1950 \text{ nm}$ ，脉冲宽度为  $3 \text{ ps}$ ，重复频率为  $32.2 \text{ MHz}$ 。通过调节中性衰减镜，改变入射光强，观察不同入射光强下，石墨烯的非线性吸收曲线变化。最终测得不同入射光强下石墨烯样品的可饱和吸收曲线，如图 7 所示。

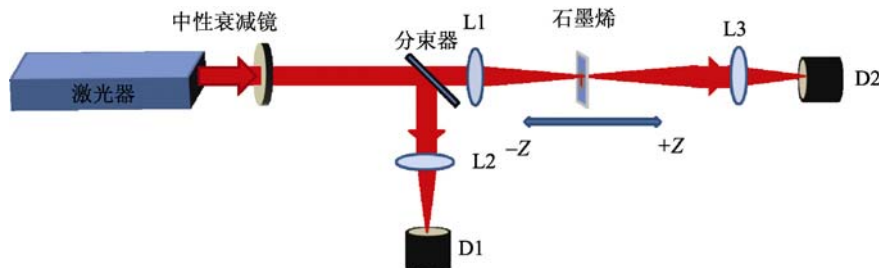


图 6 石墨烯的开孔 Z 扫描实验装置图

Fig. 6 Device diagram of Z-scan experiment

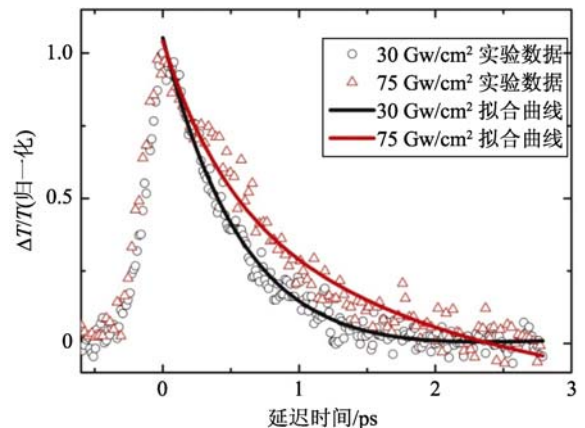


图 5 不同激发光强下，少层石墨烯分散液的瞬时差分透射率曲线

Fig. 5 Transient differential transmission rate of few-layers graphene dispersion under different excitation intensity

表 2 不同激发光强下少层石墨烯分散液的弛豫时间拟合结果

Tab. 2 Relaxation time fitting results of few-layers graphene dispersion under different excitation intensities

激发光强/( $\text{GW/cm}^2$ )	$\tau_1/\text{ps}$	$\tau_2/\text{ps}$
30	0.18 (35%)	1.47 (65%)
75	0.23 (28%)	2.15 (72%)

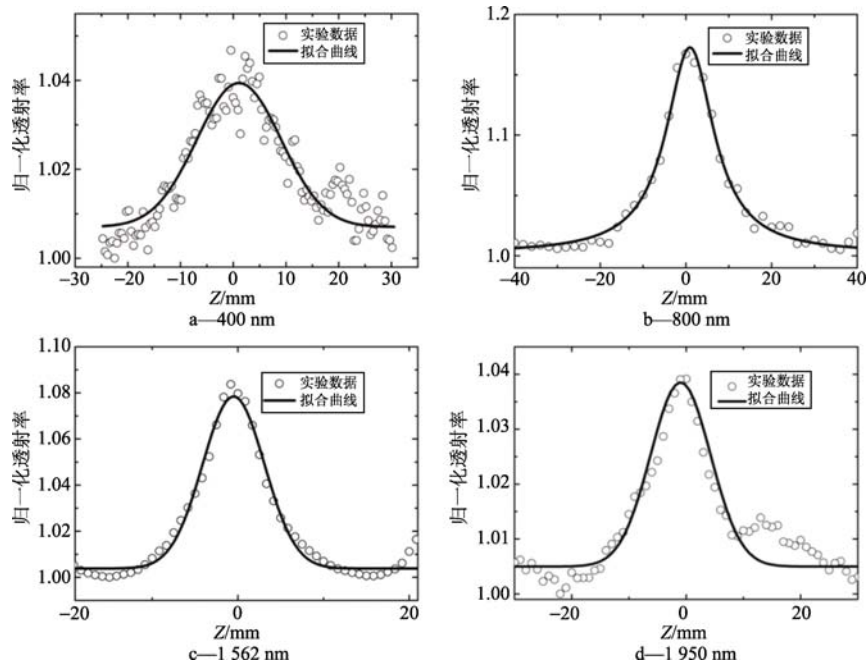


图 7 少层石墨烯薄片在宽波段下的可饱和吸收光谱

Fig. 7 Saturable absorption spectra of few-layers graphene sheet under broadband

由图 7 可以看出，接近焦点 ( $Z=0$ ) 时，入射在石墨烯上的光斑变小，入射光功率密度变大，材料对光子吸收变小，在焦点处，样品对入射光吸收趋于饱和，吸收最小，透射率最大。而样品远离焦点时，透射率又逐渐变小，直至为零。这是因为光子激发石墨烯后，价带电子吸收光子瞬间跃迁至导带，这些激发载流子在带内发生动量和能量散射，达到动态平衡。而通过对石墨烯超快动力学的了解，得知石墨烯从导带弛豫到价带的时间跨度在皮秒量级。而此时的电子-空穴对会在费米能级附近一定范围内阻止光子带间传输，阻碍光子的进一步吸收。根据泡利不相容原理，当导带和价带中与光子能量相对应的子能量带都被电子和空穴占据后，带间电子跃迁完全被阻止，石墨烯对光的吸收达到饱和，光子可以直接通过，这说明石墨烯样品具有宽波段下的可饱和吸收特性。

根据可饱和吸收的简易模型对石墨烯的饱和特性进行拟合：

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} + \beta I, \quad (4)$$

其中， $I$  为入射光强； $\alpha_0$  为饱和损耗，又称为调制深度； $I_s$  为饱和光强； $\beta$  为双光子吸收系数，这里认为  $\beta=0$ 。对测量数据拟合时，一般先对透射率作归一化处理：

$$T = \left( 1 - \frac{\alpha_0 L}{1 + I/I_s} - \beta IL \right) / (1 - \alpha_0 L), \quad (5)$$

其中， $L$  为样品厚度。入射光强  $I$  随样品位置  $Z$  的变化而变化，可以用焦点处光强  $I_0$  表示为

$$I(Z) = \frac{I_0}{1 + Z^2/Z_0^2}, \quad (6)$$

其中， $Z_0 = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}$  为光束的瑞利衍射长度。因此，可以通过式 (7) 拟合开孔  $Z$  扫描实验数据：

$$T = \left[ 1 - \frac{\alpha_0 L I_s}{I_s + I_0 / (1 + Z^2/Z_0^2)} \right] / (1 - \alpha_0 L). \quad (7)$$

通过拟合实验数据, 得到石墨烯样品在不同波段下的饱和光强  $I_s$  和调制深度  $\alpha_0 L$ , 如表 3 所示。

## 4 结论

本文利用飞秒泵浦探测技术和开孔 Z 扫描技术分别对石墨烯的超快载流子动力学和宽带可饱和吸收特性进行了测量研究。超快载流子动力学研究发现, 与传统半导体相比, 石墨烯有着飞秒级的快弛豫时间和皮秒级的慢弛豫时

间。并且慢弛豫时间与光学声子密度有关, 不会因为石墨烯层数和形态而发生变化, 但会因为激发光强的变大而变长。这是因为, 影响慢弛豫过程的主要因素是光学声子的数量, 激发光越强, 弛豫过程中产生的光学声子浓度越大, 光学声子将能量耦合进电子分布中, 减缓载流子的冷却速度, 慢弛豫时间就会越长。这一发现使得人们对石墨烯的超快动力学机理有了进一步的了解, 为石墨烯更好地应用在光电器件方面提供了理论基础。

从可见光波段 (400 nm) 到中红外波段 (1 950 nm), 对石墨烯薄片的可饱和吸收特性进行了测量研究。实验结果表明, 石墨烯在 400 nm 飞秒可见光下的饱和吸收光强为 1.32 GW/cm<sup>2</sup>; 在 800 nm 飞秒近红外激光下的饱和吸收光强为 2.50 GW/cm<sup>2</sup>; 在 1 562 nm 皮秒近红外光下的饱和吸收光强为 5.45 MW/cm<sup>2</sup>; 在 1 950 nm 皮秒中红外激光下的饱和吸收光强为 0.28 MW/cm<sup>2</sup>。石墨烯具有宽带可饱和吸收特性, 有潜力作为可饱和吸收体应用在宽带超快光纤激光器中, 实现被动锁模或调 Q 超短脉冲输出。

## 致谢

感谢湖南大学微纳光电器件及应用教育部重点实验室文双春教授提供的项目支持, 感谢深圳大学张晗教授在选题上的指导, 感谢华南理工大学姜小芳博士后在实验技术上的指导。

## [参考文献] (References)

- [1] DAWLATY J M, SHIVARAMAN S, CHANDRASHEKHAR M, et al. Measurement of ultrafast carrier dynamics in epitaxial graphene[J]. Applied Physics Letter, 2008, 92(4): 042116.
- [2] HUANG L, HARTLAND G V, CHU L Q, et al. Ultrafast transient absorption microscopy studies of carrier dynamics in epitaxial graphene[J]. Nano Letters, 2010, 10(4): 1308-1313.
- [3] LI T, LUO L, HUPALO M, et al. Femtosecond population inversion and stimulated emission of dense Dirac fermions in graphene[J]. Physical Review Letters, 2012, 108(16): 167401.
- [4] GAO B, HARTLAND G, FANG T, et al. Studies of intrinsic hot phonon dynamics in suspended graphene by transient absorption microscopy[J]. Nano Letters, 2011, 11(8): 3184-3189.
- [5] DANI K M, LEE J, SHARMA R, et al. Intraband conductivity response in graphene observed using ultrafast infrared-pump visible-probe spectroscopy[J]. Physical Review B, 2012, 86(12): 125403.
- [6] MALARD L M, MAK K F, NETO A H C, et al. Observation of intra- and inter-band transitions in the transient optical response of graphene[J]. New Journal of Physics, 2013, 15(1): 015009.
- [7] SAITO R, DRESSELHAUS G, DRESSELHAUS M S. Physical properties of carbon nanotubes[M]. London: Imperial College Press, 1998.
- [8] KUMAR S, ANIJA M, KAMARAJU N, et al. Femtosecond carrier dynamics and saturable absorption in graphene suspensions[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(19): 191911.
- [9] RUZICKA B A, WERAKE L K, ZHAO H, et al. Femtosecond pump-probe studies of reduced graphene oxide thin films[J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(17): 173106.
- [10] NAIR R R, BLAKE P, GRIGORENKO A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. Science, 2008, 320(5881): 1308.

表 3 不同波段下少层石墨烯薄片的非线性吸收拟合结果

Tab. 3 Nonlinear absorption fitting results of few-layers graphene sheet under different wave band

波长/nm	饱和光强 $I_s$ /(MW/cm <sup>2</sup> )	调制深度 $\alpha_0 L$ /%
400	$1.32 \times 10^3$	14.07
800	$2.50 \times 10^3$	16.34
1 562	5.45	36.04
1 950	0.28	14.37