DOI：10.19789/j.1004-9398.2024.02.002
文献引用：宋晨辉，孙爽，金恺，等．太赫兹时域光谱技术在材料科学领域研究进展[J]．首都师范大学学报（自然科学版），2024，45（2）：14-26.
SONG C H，SUN S，JIN K，et al. Progress on terahertz time-domain spectrum technology in the field of materials science[J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2024，45（2）：14-26.

太赫兹时域光谱技术在材料科学领域研究进展*

宋晨辉，孙　爽**，金　恺，王新柯，韩　鹏，孙文峰，叶佳声，冯胜飞，张　岩**
（首都师范大学物理系，北京　100048）

摘要：太赫兹时域光谱技术是一种研究材料中载流子超快动力学过程及光电导率特性的重要实验手段。近年来，随着材料科学的飞速发展，人们应用太赫兹时域光谱技术研究了包括二维层状材料、钙钛矿材料和碳基低维材料等新型材料中光生载流子、激子和极化子等粒子及准粒子在皮秒时间尺度上的超快动力学过程及在太赫兹波段的光电导特性。本文主要介绍近5年来太赫兹时域光谱技术在材料科学领域取得的最新研究进展，并对太赫兹时域光谱技术在材料科学领域的应用做出展望。

关键词：太赫兹时域光谱；光泵浦太赫兹探测；二维层状材料；钙钛矿材料；碳基低维材料
中图分类号：O433　　**文献标志码**：A

Progress on terahertz time-domain spectrum technology in the field of materials science*

SONG Chenhui，SUN Shuang**，JIN Kai，WANG Xinke，HAN Peng，SUN Wenfeng，YE Jiasheng，FENG Shengfei，ZHANG Yan**
（Department of Physics，Capital Normal University，Beijing　100048）

Abstract：Terahertz time-domain spectroscopy is a powerful tool to study the ultrafast dynamics of charge carriers and the photoconductivity of materials. Recently，with the rapid development of materials science，terahertz time-domain spectroscopy technology has been widely used to study the ultrafast dynamics of particles and quasi-particles such as photo excited charge carriers，exciton and polaron in functional materials including two-dimensional layered materials，organic-inorganic perovskite materials，and low-dimensional carbon materials. In this view，we focus on the recent research progress of terahertz time-domain spectroscopy technology in the field of materials science in the past 5 years，and outlook on the potential application of terahertz time-domain spectroscopy technology in the field of materials science.

Keywords：terahertz time-domain spectroscopy；optical pump terahertz probe；two-dimensional layered materials；perovskite materials；low-dimensional carbon materials
CLC：O433　　**DC**：A

收稿日期：2023-10-10
* 国家自然科学基金项目（121774271）
** 通信作者：sun262817@163.com；yzhang@cnu.edu.cn

0　引　言

太赫兹波是指频率范围为 0.1~10.0 THz 的电磁波,其波长范围为 30~3 000 μm,介于红外和微波之间[1-3]。由于太赫兹波所处波段频率范围与较多材料的分子转动和振动的频率相符,多数材料在太赫兹波段拥有特征指纹谱,图 1 是可以利用太赫兹光谱探索不同材料的物理和化学信息[4]。此外,由于太赫兹波具备非常低的光子能量,通常无法激发基态电子至激发态,利用太赫兹频段的交变电场驱动载流子可以实现频域复电导率测量。因此,太赫兹光谱技术在物理学及材料科学领域有着非常广泛的应用前景[5-12]。

太赫兹时域光谱技术是一种相干的探测技术,优势是能够以非接触、无损伤的方式探测材料的光学特性,包括透射式和反射式太赫兹时域光谱技术等。光泵浦太赫兹探测技术是一种研究光生载流子迁移率及动力学变化过程的重要实验手段,是将太赫兹时域光谱和泵浦探测技术相结合的一种技术[13]。光泵浦太赫兹时域光谱系统示意如图 2 所示,分别为太赫兹产生路(淡蓝色)、太赫兹探测路(淡黄色)以及泵浦路(淡绿色)。其中,激光器输出脉冲光,先通过分束镜后被分为 2 路,其中一路为太赫兹产生路,800 nm 的脉冲光通过斩波器和凹透镜后,照射在 ZnTe 晶体上,由非线性光整流效应产生太赫兹辐射。由抛面镜(PM1)收集太赫兹辐射并准直成平行光,再经抛面镜(PM2)聚焦到样品前表面,透过的太赫兹波携带着样品信息,经抛面镜(PM3)收集并准直,最后由抛面镜(PM4)再聚焦。另一路为太赫兹探测路,脉冲光引入平移台(delay line2)用

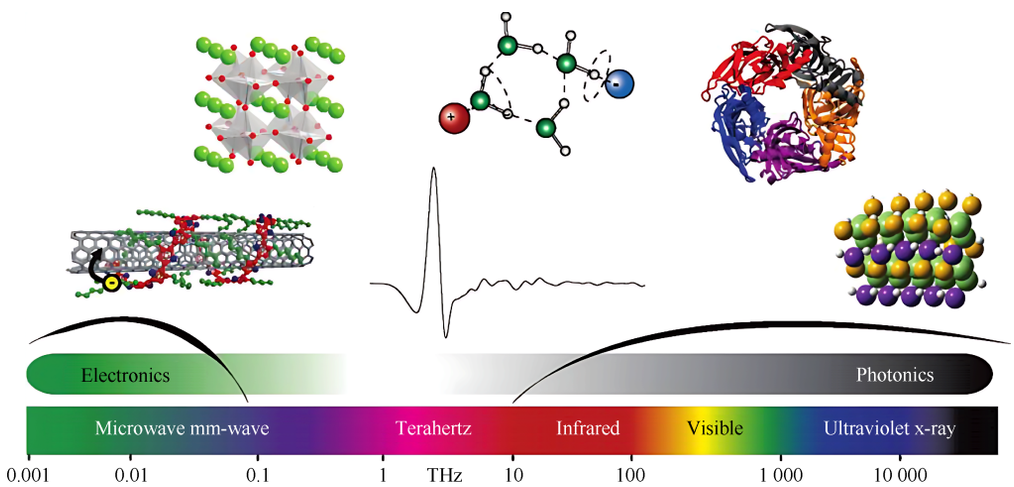
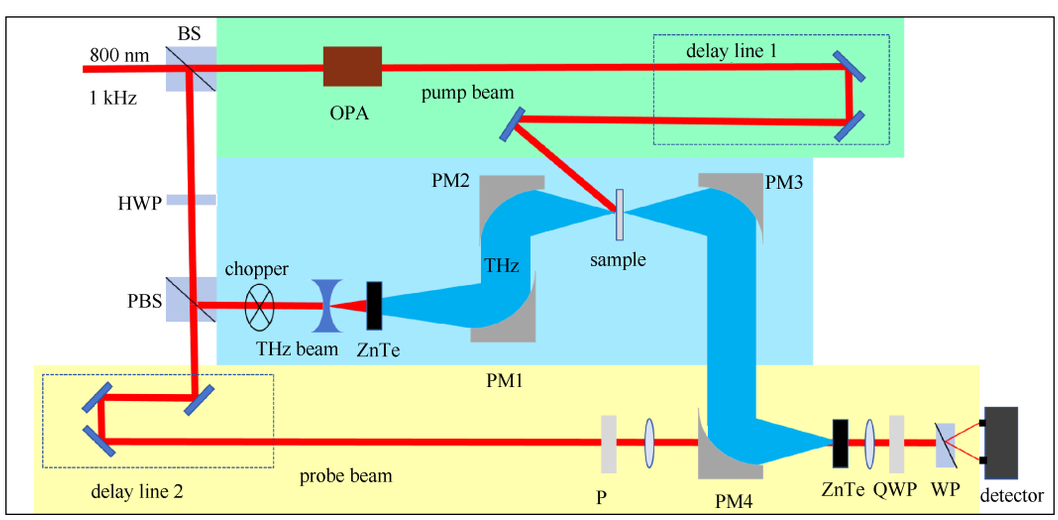


图 1　利用太赫兹光谱学探索半导体、纳米材料、液体和生物分子等材料信息[4]



注:BS 为分束镜;OPA 为光学参量放大器;PBS 为偏振分束镜;PM 为抛面镜;P 为偏振片;HWP 为半波片;QWP 为 1/4 波片;WP 为沃拉斯顿棱镜。

图 2　光泵浦太赫兹时域光谱系统示意

于调整光程,经偏振片由凸透镜聚焦后经抛面镜(PM4)预留小孔实现与太赫兹路的重合,最终太赫兹产生路和太赫兹探测路光聚焦重合在探测晶体ZnTe上,引起晶体偏振态的变化被探测到。经过调制的携带有样品信息的光依次经过凸透镜、1/4波片和沃拉斯顿棱镜,垂直偏振的2束激光进入差分探头进行采集,并将光信号转化为电信号。最终电信号经锁相放大器处理之后,得到太赫兹电场信息,构成太赫兹时域光谱系统。

在太赫兹时域光谱系统基础上引入第3部分光路构成光泵浦-太赫兹时域光谱系统,作为泵浦路,激光器发出的脉冲光引入平移台(delay line1),经过光学参量放大器获得指定波长的泵浦光照射在样品表面,通过移动平移台可获得不同泵浦-探测时间差下样品光生载流子的变化。

近年来,随着材料科学领域的快速发展,国内外众多研究团队分别利用太赫兹时域光谱技术开展了一系列新材料的光电特性研究工作,如研究样品电导率、太赫兹特征吸收谱、激子和极化子动力学过程等[14-17]。本文将分别介绍近年来国内外多个研究团队利用太赫兹时域光谱技术在材料科学研究领域的最新研究进展。

1　太赫兹时域光谱研究二维材料的光电特性

二维材料是一种具有片状形态的纳米材料,尺寸范围为数百纳米到数十微米乃至更大的横向尺寸,但厚度仅为单个或几个原子层。2004年,自从Novoselov等[18]成功从石墨中剥离出了第一种二维材料——石墨烯,并研究其物理性质以来,二维材料物理及化学性质的研究成为材料科学研究领域的一个重要热点问题[19-22]。二维材料中电子是被限制在二维结构中,这种独特的晶格及电子能态结构特征赋予了其各种非常规的物理化学特性,在光电子学、催化、储能、太阳能和生物医学等研究领域引起很大关注[23-28]。

2020年,德国马克斯普朗克高分子研究所Zheng等[29]用光泵浦太赫兹探测光谱研究了少层2H-$MoTe_2$的载流子倍增过程(图3)。载流子倍增是指通过高能光子($h\nu > 2E_g$)在半导体中产生多对电子和空穴的过程,这一过程称为载流子倍增(carrier multiplication, CM)效应。图3(a)中比较了2H-$MoTe_2$(2H-$MoTe_2$的E_g为0.90 eV)在3.10~1.55 eV激发下光电导率的荧光依赖峰值,分别对应于约3.4(CM可能)和1.7(CM不可能)倍。对于给定的吸收光子密度,研究显示在3.10 eV激发下的光电导率几乎是1.55 eV激发的2倍。图3(b)所示在泵浦光为1.55和3.10 eV条件下,全部贡献的电导率实部和基本零贡献的电导率虚部。因此,样品中大量的光生载流子是作为自由电荷存在的,自由载流子响应在所有激发的动力学中占主导地位[29]。

2022年,荷兰埃因霍温理工大学Huurne等[30]利用太赫兹时域光谱技术研究厚度分别为1.4(双分子层)、14和30 nm的WS_2样品电导率,首次对二维纳米层状晶体WS_2进行了时间分辨太赫兹光谱测量(图4)。图4(a)中黑色实线是厚度为30 nm的WS_2太赫兹时域光谱,红色实线是30 nm的WS_2样品光激发后瞬态的光致变化。图4(b)是厚度分别为1.4、14和30 nm的WS_2样品透射率,随样品厚度增加透过率在下降。图4(c、d)分别展示用Drude-Smith模型拟合的薄片WS_2的电导率实部和虚部。由图4(c、d)可知,

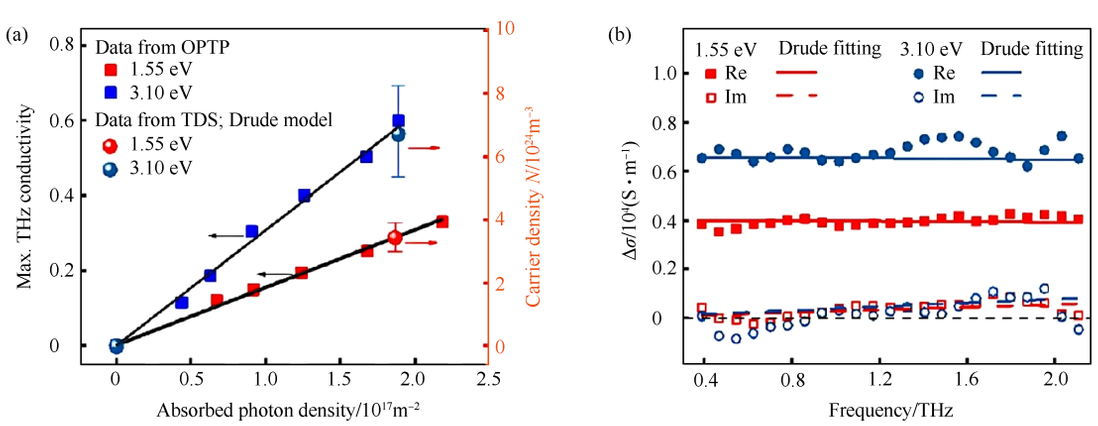


图3　少层2H-$MoTe_2$载流子倍增过程[29]

(a)太赫兹光电导率峰值(左y轴)和拟合推断的光生载流子密度(右y轴);(b)Drude拟合测量的频率分辨太赫兹电导率

1.4、14 和 30 nm 3 种测量厚度的 WS_2 在 0.2 THz 都有吸收。这与通过密度泛函理论计算得到的 WS_2 在 0.225 和 0.124 THz 存在 2 种呼吸模式相符[30]。

2019 年,首都师范大学张亮亮团队以 Graphene/WSe_2 异质结构为例[31],利用时间分辨光泵浦太赫兹探测直接观察到石墨烯载流子浓度的变化,并展示了石墨烯的超快皮秒光响应。2020 年,深圳大学 Xing 等[32]利用太赫兹时域光谱和瞬态吸收光谱,研究了蓝宝石基底上不同堆叠顺序的单层 WSe_2 和单层石墨烯 Gr 异质结构中的电荷转移和动态层间激子转移过程(图 5)。此外,文章中 WSe_2/Gr 异质结构的拉曼光谱中 G 峰值的蓝移表明单层石墨烯从单层 WSe_2 接受电子,而 Gr/WSe_2 异质结构的拉曼光谱 G 波段的红移表明单层石墨烯失去电子给单层 WSe_2。对于支持正电荷的蓝宝石基底,有效电场方向总是指向表面外。其研究表明由于蓝宝石基底诱导的有效电场,WSe_2/Gr 异质结构在光激发后表现出正太赫兹光电导率,而在 Gr/WSe_2 异质结构中表现出负太赫兹光电导率[32]。

此外,极化子是极性晶体和离子晶体中导带的电子和与其结伴而行的晶格畸变的复合体,导带中的电子使晶格离子位移而伴生极化,其电场又反作用于电子,电子总是带着其所引起的晶格畸变一起运动,研究极化子也可以加深对光生载流子动力学的理解[33-39]。2021 年,上海大学 Suo 等[40]采用光泵浦太赫兹探测系统研究了泵浦光通量和温度对 $PtTe_2$ 薄膜的载流子动力学的影响(图 6)。图 6(a)显示 $PtTe_2$ 薄膜的太赫兹透过率随泵浦光通量增加而增加;图 6(b)绘出通过单指数拟合弛豫时间与泵浦光通量的关系;图 6(c)是泵浦光通量为 362 μJ/cm^2、延迟时间分别为 t=0(橙色)和 3 ps(蓝色)的不同温度下瞬态太赫兹透射率;图 6(d)是温度为 5 K 时,不同泵浦光通量下的瞬态太赫兹透过率。由图 6(c)可知,当温度<200 K 时,正光电导行为完全消失,负光电导信号随温度降低而增强,与小极化子的输运性质一致;由图 6(d)可知,太赫兹透射率随泵浦光通量的上升而增大。因此,文章解释了在光激发下,$PtTe_2$ 薄膜的太赫兹光电导率开始突然增加,而在亚皮秒的时间尺度上变为负值,随后是持续几纳秒的延长恢复过程。正、负太赫兹光电导率响应的幅度均表现出强烈的泵浦光通量依赖性。此外,文章指出负太赫兹光电导率由于强电子-声子耦合导致的小极化子的形成,由于小极化子的迁移率随着温度的降低而降低,从而当薄膜温度降低时,会出现更突出的负光电导现象。$PtTe_2$ 薄膜中频率相关的本征太赫兹电导率可以用 Drude 模型很好地再现,而

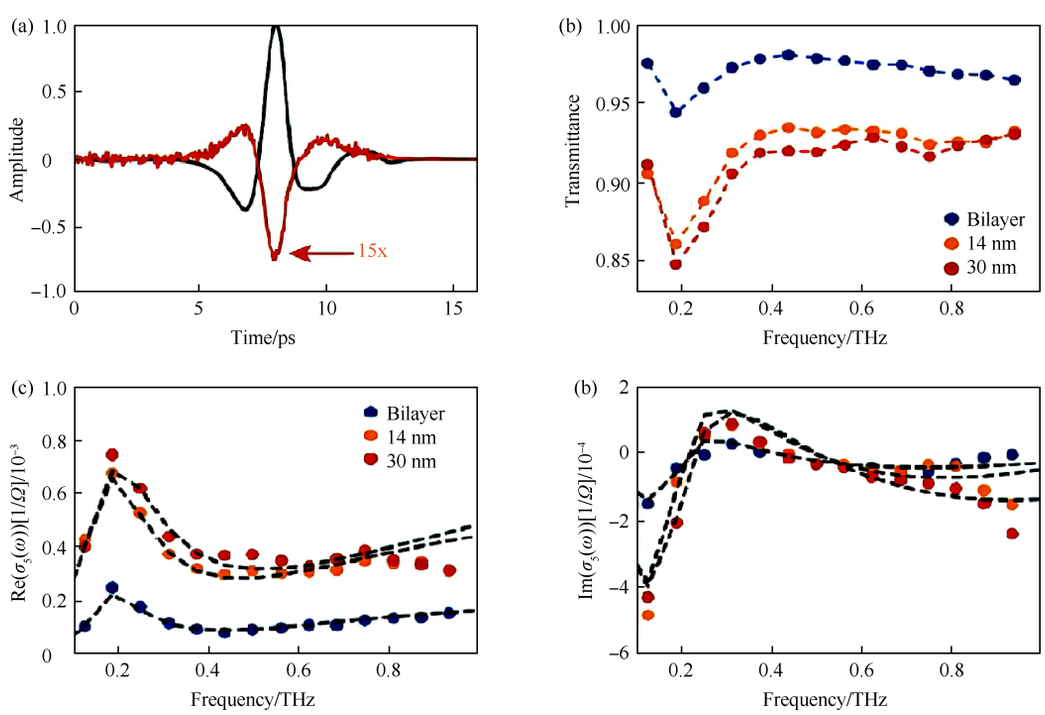


图 4　WS_2 样品的复电导率[30]

(a)太赫兹瞬态归一化电场振幅(黑色)和光激发后瞬态的光致变化(红色,放大 15 倍);(b)WS_2 光致透射率变化作为频率的函数;(c)WS_2 电导率实部与 Drude-Smith 模型拟合;(d)WS_2 电导率虚部与 Drude-Smith 模型拟合

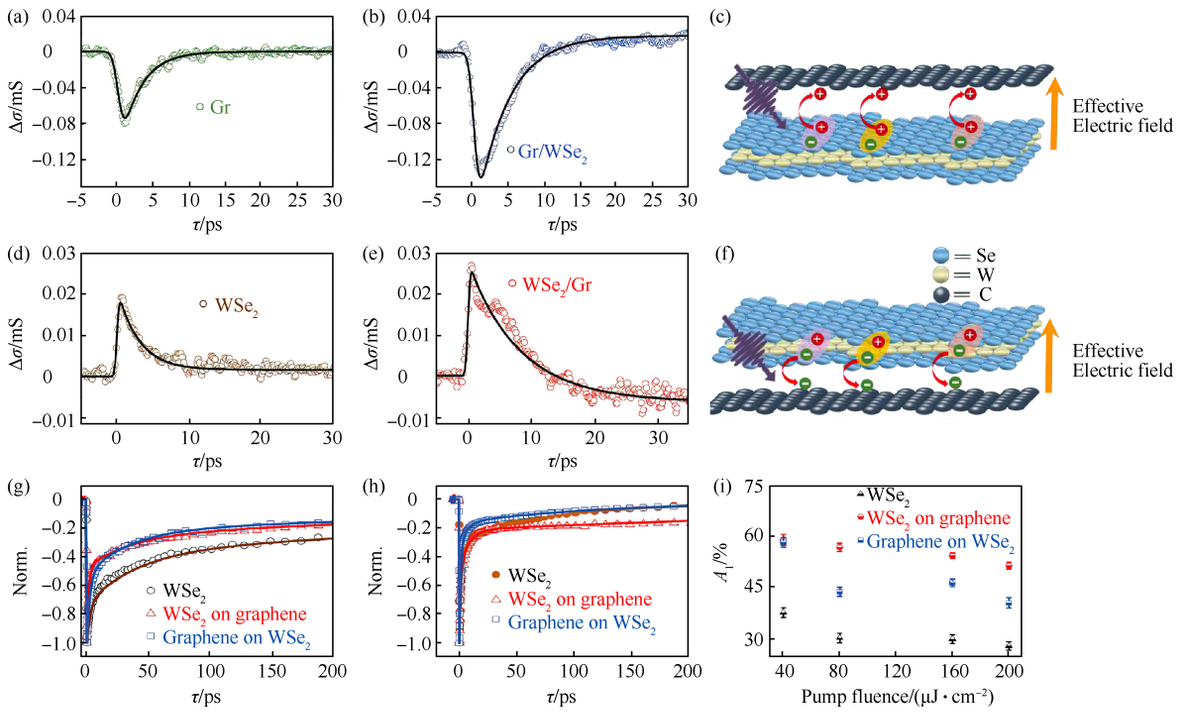


图5　不同堆叠顺序的WSe_2和石墨烯异质结构的光电特性[32]

(a)Gr表现为负太赫兹光电导率;(b)Gr/WSe_2异质结构的瞬态太赫兹光导电性;(c)Gr/WSe_2异质结构的有效电场示意;(d)单层WSe_2表现为正太赫兹光电导率;(e)WSe_2/Gr异质结构的瞬态太赫兹光导电性;(f)WSe_2/Gr异质结构的有效电场示意;(g、h)分别是2种异质结构中不同激子的瞬态太赫兹光导值的变化及拟合值;(i)A_1作为泵浦通量的函数

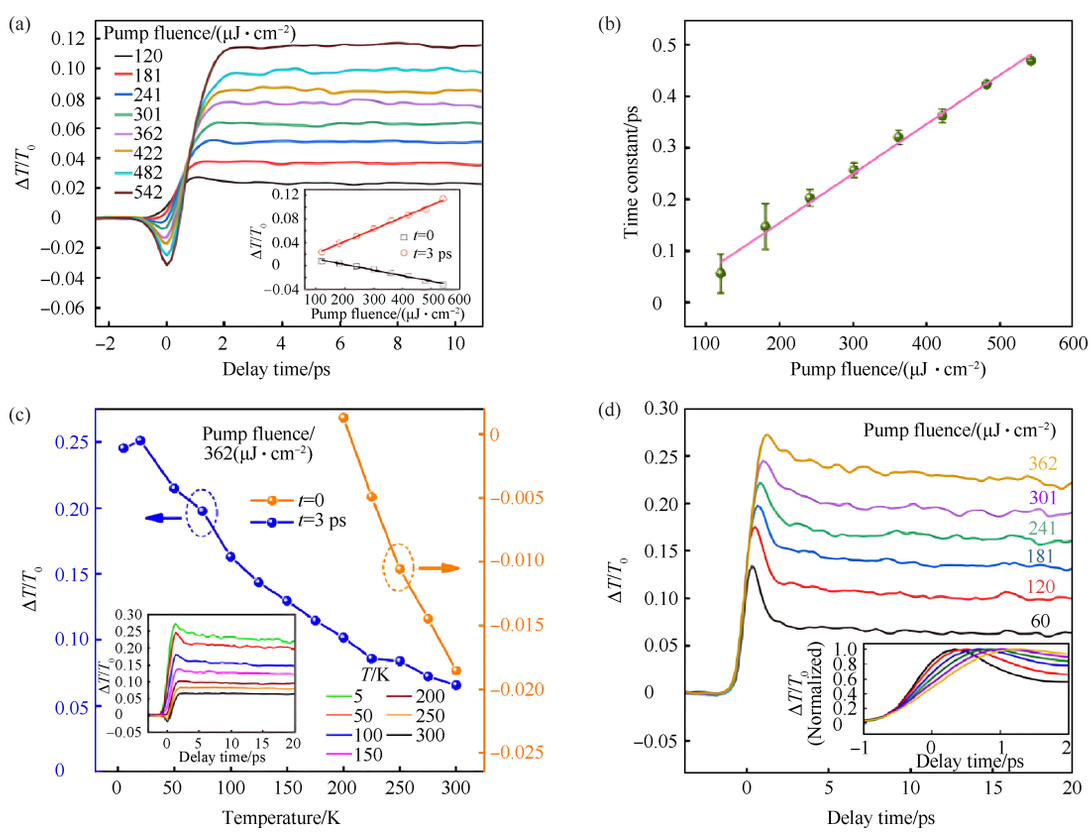


图6　$PtTe_2$薄膜的载流子动力学过程[40]

(a)不同泵浦光通量对太赫兹透过率的影响;(b)泵浦光通量的上升时间常数及线性拟合结果;(c)不同温度下瞬态太赫兹透射率;(d)不同泵浦光通量下的瞬态太赫兹透过率

利用 Drude-Smith 模型拟合的所有尝试都失败,这表明光载流子可能是强局域化的。光载流子的强局域化进一步证实了 $PtTe_2$ 薄膜中由光生热载流子引起的晶格变形产生了小极化子[40]。

2　太赫兹时域光谱研究钙钛矿材料的超快载流子动力学特性

新能源材料钙钛矿和石墨烯拥有优异的光电特性,使其在光电领域拥有重要作用。钙钛矿是指一类组成结构为 ABX_3 的天然矿物质,尤其是有机-无机杂化钙钛矿材料,具有非常优异的光电性质[41-47]。钙钛矿材料拥有载流子寿命长、缺陷能级浅和激子束缚能低等优点,是高性能光电器件如太阳能电池、发光二极管和光电探测器等的理想材料[48-53]。

2019 年,新加坡南洋理工大学 Manjappa 等[54]利用光泵浦太赫兹探测方法探究经过溶液处理后 PbI_2 样品的载流子动力学过程和泵浦通量对光电导率的影响(图 7)。利用双指数函数拟合其动力学过程,从 PbI_2 的快速弛豫时间常数(τ_1)下降趋势,表明快速弛豫是由于缺陷复合和 Auger 复合过程造成的,随着泵浦通量的增加,电子数密度在导带内增加,而可用的缺陷较少,导致了更快地重组,从而导致更快的复合过程(τ_1 减小),而慢弛豫过程(τ_2)则归因于电子-空穴从陷阱到价带最大值的复合,其弛豫时间 τ_2=(50±3)ps[54]。此外,研究内容还指出,泵浦流量和 PbI_2 薄膜厚度是影响调制深度和器件灵敏度的因素之一,这一结果为 PbI_2 应用到半导体的设计和超快、全光可开关光子器件中提供有效信息。

2020 年,新加坡南洋理工大学 Kumar 等[55]使用波长为 400 nm 泵浦光激发三维、三维-二维和二维钙钛矿薄膜中产生光生载流子并用太赫兹时域光谱技术测量光生载流子的弛豫过程(图 8)。图 8(a)所示通过改变太赫兹脉冲峰值处的泵浦延迟扫描时间,得到太赫兹脉冲幅度变化。在纯二维钙钛矿薄膜中,2 个连续的钙钛矿八面体层通过弱范德华力结合在一起,钙钛矿的八面体结构导致载流子的能垒较低,而有机间隔层的导电性较差导致载流子的能垒较高,形成的量子阱如图 8(b)所示,激子处于量子阱结构的内部。图 8(c、d)所示随着泵浦光通量的增大,样品中光生载流子的 Auger 复合重组,激子的弛豫速度越快,导致激子的衰减时间减小。对比不同样品,三维钙钛矿薄膜与三维-二维钙钛矿薄膜都表现出较慢的弛豫过程。而由于二维钙钛矿薄膜中存在大量的量子阱结构,激子位于量子阱结构中,为自由载流子的快速弛豫提供了额外的通道,这一发现为设计动态光子器件开辟了广阔的途径[55]。

2022 年,上海理工大学 Jin 等[56]使用光泵浦太赫兹探测方法测量了有机-无机杂化钙钛矿材料 $MAPbI_3$ 多晶颗粒和薄膜中大极化子的质量和迁移率(图 9)。图 9(a、b)分别是 800 和 400 nm 的泵浦光激发下 $MAPbI_3$ 多晶颗粒在光激发后复光电导率实部和虚部随太赫兹电场频率的变化过程,在 800 和 400 nm 泵浦光激发下都可以观察到 2 个共振峰。图 9(c)是 400 nm 泵浦光激发 $MAPbI_3$ 薄膜样品测量所得复电导率并进行 Drude-Smith 拟合,图 9(d)是 400 nm 泵浦光激发 $Cs_{0.05}(MA_{0.17}FA_{0.83})Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$ 薄膜在复电导率光谱进行 Drude-Smith-Lorentz 拟合。文章使用 Drude-Smith-Lorentz 模型对测量所得复电导率进行拟合,作为极化子形成的直接证据,进一步使用 Landau-Pekar 模型,计算出大极化子的

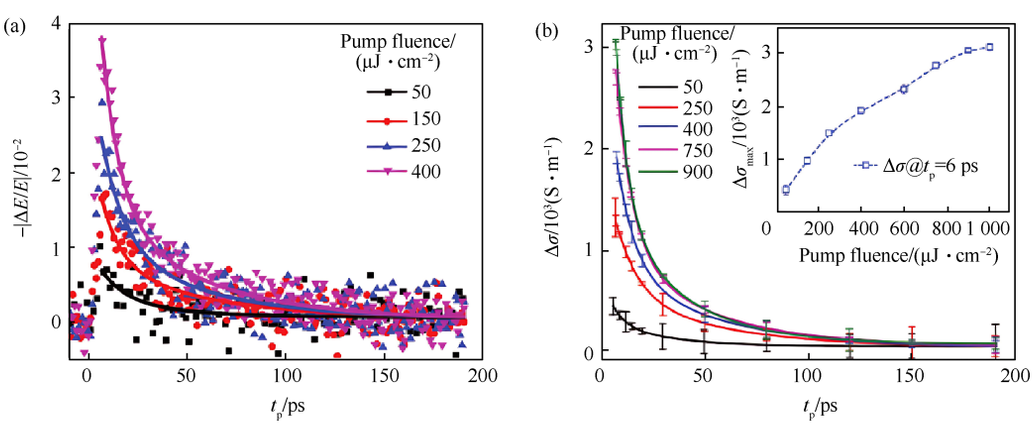


图 7　不同泵浦光通量下 PbI_2 样品的载流子动力学过程[54]

(a)自旋涂层 PbI_2 样品的瞬态动力学;(b)光激发 PbI_2 样品的瞬态光电导率

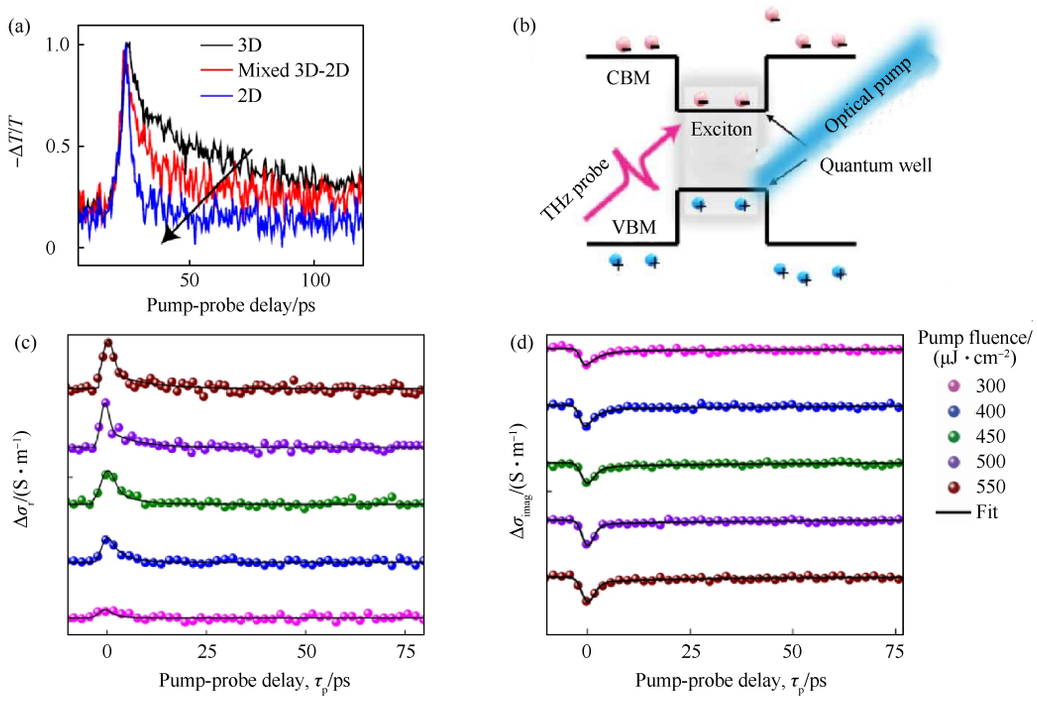


图8　钙钛矿薄膜中的极化子动力学过程[55]

(a)三维钙钛矿(黑色)、混合二维-三维(红色)和二维钙钛矿(蓝色)薄膜的自由载流子激发和弛豫动力学过程;(b)形成量子阱的二维钙钛矿晶体结构示意;(c)不同泵浦光通量下的瞬态实部光电导率;(d)不同泵浦光通量下的零交叉瞬态虚部光电导率

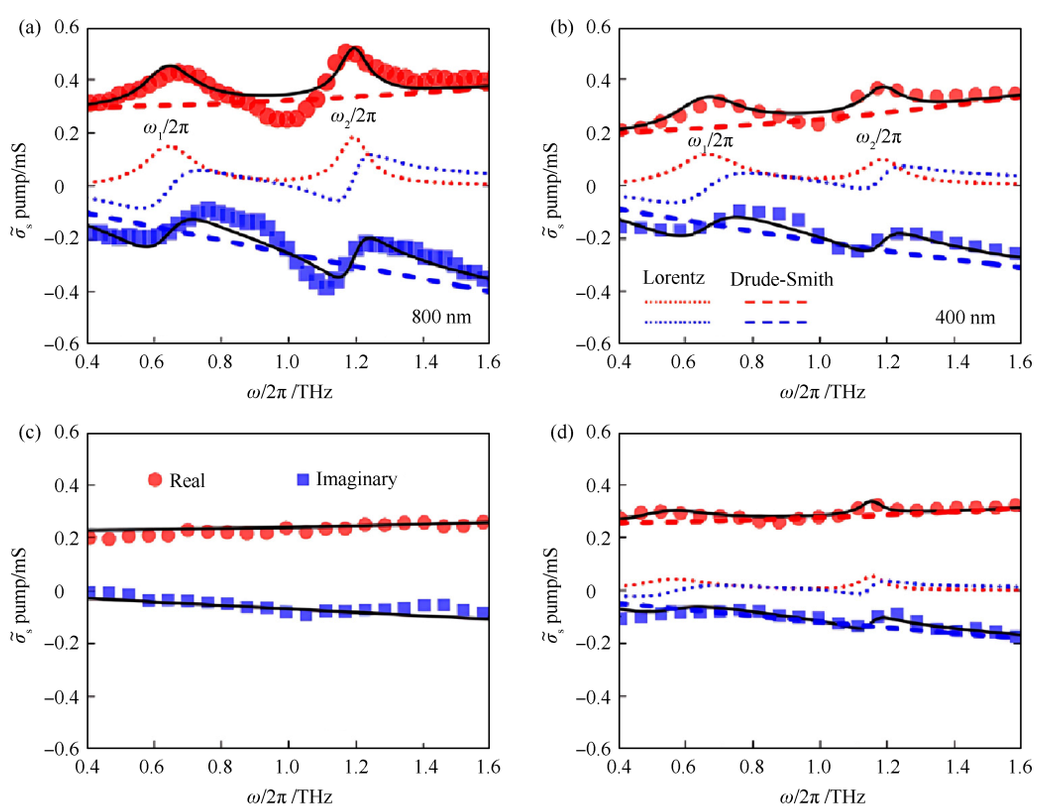


图9　有机-无机杂化钙钛矿材料$MAPbI_3$中载流子动力学过程[56]

(a)1.55 eV泵浦光下$MAPbI_3$多晶颗粒的复光电导率及Drude-Smith-Lorentz拟合结果;(b)3.10 eV泵浦光下$MAPbI_3$多晶颗粒在Δt=5 ps时复光电导率光谱及Drude-Smith-Lorentz拟合结果;(c)$MAPbI_3$薄膜的复电导率光谱及Drude-Smith拟合结果;(d)$Cs_{0.05}(MA_{0.17}FA_{0.83})Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$薄膜的复电导率光谱及Drude-Smith-Lorentz拟合结果

有效质量。从光泵浦太赫兹信号随泵浦探测时间差的变化,表明在 $MAPbI_3$ 多晶颗粒中形成大极化子可以有效地保护载流子不被捕获,从而延长载流子寿命[56]。

2019 年,德国伍珀塔尔大学 Becker 等[57]利用光致发光光谱和光泵浦太赫兹探测方法研究了钙钛矿 γ-$CsPbI_3$ 的光电特性,实验得到其光生载流子寿命>75 ns,电荷载流子迁移率>60 $cm^2/(V\cdot s)$,这一结果表明 γ-$CsPbI_3$ 材料是制造新型高效太阳能电池的一种理想材料;2020 年,意大利理工学院纳米科学与技术中心 Folpini 等[58]采用光泵浦太赫兹探测方法研究了二维钙钛矿 NBT_2PbI_4 的载流子动力学弛豫过程;2021 年,南京大学 Qin 等[59]使用太赫兹光谱研究了锡掺杂对二维钙钛矿 $PEA_2Sn_xPb_{1-x}I_4$ 中不同掺杂水平的电荷动力学的影响;2022 年,哈尔滨理工大学 Liu 等[60]采用一步旋涂法在石英衬底上制备了 2DR-P 型 $(PEA)_2(MA)_2Pb_3I_{10}$ 钙钛矿薄膜,并研究其光电导特性。这些研究为基于有机-无机钙钛矿的新型太阳能电池及光电器件提供了物理基础。

3　太赫兹时域光谱技术研究低维碳纳米材料的电输运特性

低维材料是指至少在一个维度上尺寸处于纳米尺度的材料,主要包括零维、一维和二维结构等。其中,低维碳纳米材料种类丰富,按照结构不同,可分为二维碳纳米材料、一维碳纳米材料以及零维碳纳米材料等。二维碳纳米材料包括多层石墨纳米薄片、石墨烯等;一维碳纳米材料包括碳纳米线以及碳纳米管;零维碳纳米材料包括碳量子点(carbon quantum dots,CQDs)、富勒烯及石墨烯量子点等。与传统碳材料相比,低维碳纳米材料具有优良的光电学性能[61-63]和无环境污染制备技术而受到关注[64-65],其具有比表面积大、尺寸小和光吸收特性佳等优势,有望成为新一代照明和显示器件的基础材料[66-67]。在器件应用中,CQDs 通常被制备成固体粉末或薄膜[68-69],其光电特性与溶液中的 CQDs 存在较大差异。因此,对 CQDs 材料的光电特性研究可为其光电器件的制备提供重要的物理信息。

2021 年,中国科学院大学徐文课题组与西南大学合作利用太赫兹时域光谱技术研究了荧光 CQDs 的光电特性[70](图 10)。图 10(a)是利用脉宽为 80 fs,重复频率为 100 MHz,中心波长 1.56 μm 的光纤激光器,光纤激光被分为 2 束分别作为泵浦光源和探针光源,泵浦光束聚焦在 InGaAs 光导天线(PCA)上,产生光谱范围为 0.1~2.0 THz 的脉冲太赫兹波,插图是产生的太赫兹波束垂直聚焦在样品表面的示意。

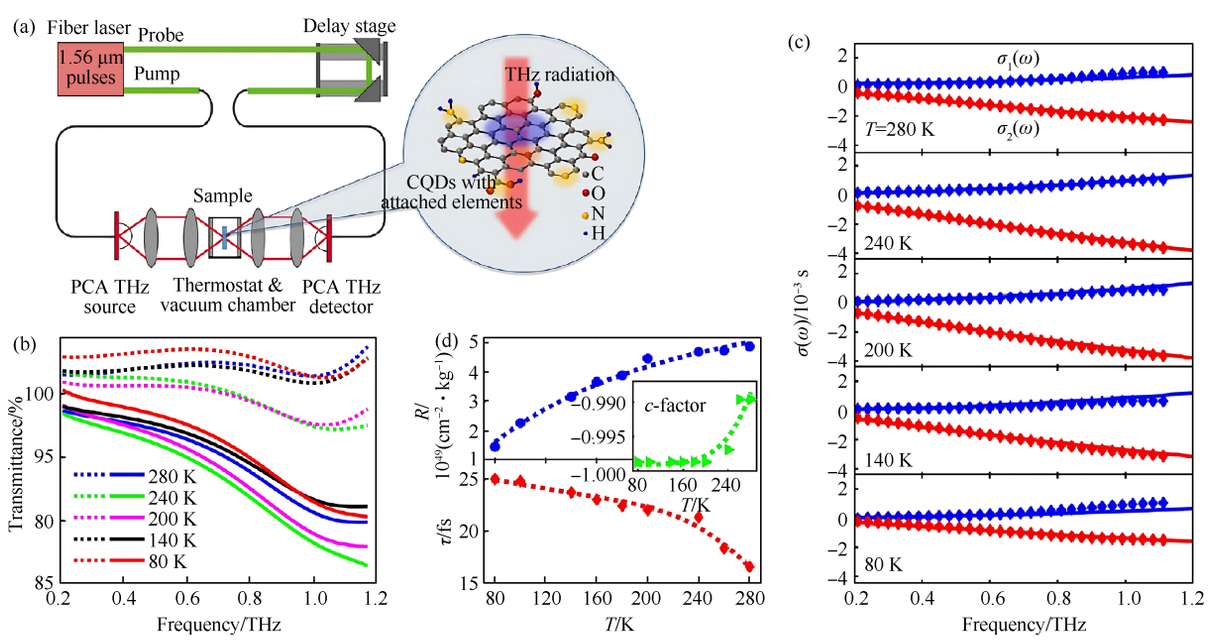


图 10　碳量子点(CQDs)中载流子的电输运过程[70]

(a)左图是太赫兹时域光谱系统示意,右图是带有化学元素的 CQDs 示意;(b)不同温度下,红色(虚线)和蓝色(实线)荧光碳量子点的太赫兹透射率;(c)蓝色荧光碳量子点(B-CQDs)在不同温度下电导率的实部(蓝色)和虚部(红色);(d)B-CQDs 载流子浓度相关参数(R)、弛豫时间(τ)及局域化因子(c)随温度变化的实验数据(点)及其拟合曲线(虚线)

图10(b)显示在80~280 K温度范围内,红光荧光碳量子点(R-CQDs)在0.2~1.2 THz频段太赫兹光透射率约为1,对应的光电导趋于0,表现为光绝缘态行为,此效应产生的主要原因是R-CQDs表面基团形成强烈的载流子束缚,而蓝光荧光碳量子点(B-CQDs)太赫兹光透射率在低频接近1,随着频率和温度的增加而逐渐下降,表现为由绝缘态到导电态的转变。图10(c)是B-CQDs在不同温度下电导率的实部(蓝色)和电导率虚部(红色)的实验结果和Drude-Smith模型拟合结果,由图可知B-CQDs的电导率随温度的变化情况。图10(d)是根据太赫兹透射谱,研究人员获得了80~280 K温度范围内B-CQDs光电导的实部和虚部,经Drude-Smith公式拟合出B-CQDs的物理参数,并深入研究物理参数与温度之间的关系。其研究结果显示,B-CQDs的导电态为半导体态,存在较强的载流子局域化效应,其电子散射主要由杂质、声学声子和光学声子散射引起[70]。

随着对CQDs深入研究,人们在其合成、性能和应用方面的研究都取得了很大的进展。2021年,德国马克斯普朗克聚合物研究所Yao等[71]为了研究新合成的峡湾边缘石墨烯纳米带(fjord-edged graphene nanoribbons,FGNR)载流子输运特性,利用波长为400 nm泵浦光进行光泵浦太赫兹探测方法研究在1,2,4-三氯苯中的FGNR光电导率(图11)。图11(a)给出通过图中结构3经过一系列化学反应合成FGNR的方法及相关合成条件;图11(b)是400 nm泵浦光激发FGNR后光生载流子的快速响应,随后的快速衰减可以归因于激子的形成,即束缚电子-空穴对;图11(c)是光激发后~1.2 ps的太赫兹光电导率及Drude-Smith模型拟合结果(对应图11(b)中虚线时刻)。根据Drude-Smith模型拟合带状输运情况,即电荷散射不是随机发生的,而是优先通过材料中的共轭或扭转缺陷等向后散射发生。参数c表示后向散射概率,取值范围为0(各向同性散射)~-1(100%后向散射)。本文拟合得到电荷的散射时间τ=(28±1)fs,c=-0.99±0.01,这表明FGNR中载流子几乎完全后向散射。由于条带的长度(17 nm)与石墨烯纳米带(graphene nanoribbons,GNR)中载流子的平均自由传播路径(10~20 nm)相当,FGNR中的后向散射效应很可能源于条带两端的散射。此外,根据Drude-Smith拟合,估算本征电荷迁移率μ=(104±3)cm^2/(V·s),这对于电子器件来说是足够高的[71]。

2022年,德国海德堡大学物理化学研究所Zaumseil和马克斯普朗克聚合物研究所Zheng等[72]利用超快时间分辨太赫兹光谱研究了原始和可控sp^{3}缺陷的半导体单壁碳纳米管(semiconducting single-walled carbon nanotubes,SWCNTs)在分散体和薄膜中的微观和温度依赖性的电荷输运特性(图12)。通过研究表明,可控的共价sp^{3}缺陷会增加载流子散

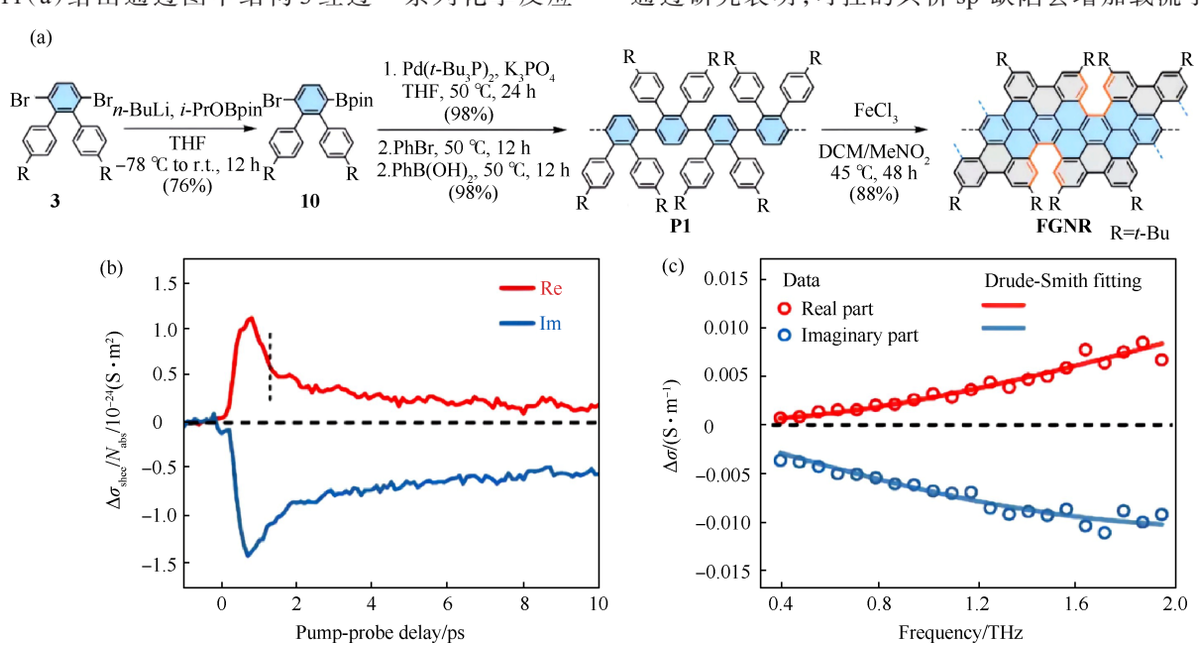


图11　峡湾边缘石墨烯纳米带(FGNR)中载流子输运过程[71]

(a)FGNR的合成示意;(b)不同泵浦探测延迟时间下的太赫兹光电导率(归一化后);
(c)光激发后在1.2 ps时太赫兹光电导率(实线为Drude-Smith模型拟合结果)

射,从而降低了纳米管内载流子的迁移率。图 12(a)是利用光泵浦太赫兹探测方法研究 sp^3 功能化对聚合物包裹的 SWCNTs 的载流子弛豫过程,图中通过监测不同泵浦探测延迟下太赫兹吸收的 ΔE($\Delta E = E_{pump} - E$)。图 12(b、c)是原始、低和高 sp^3 缺陷的 3 种具有代表性的 SWCNTs 光电导率对比;图12(d)指出光激发后的~1.5 ps 原始和 sp^3 功能化(高缺陷密度)SWCNTs 色散的光电导率 $\Delta\sigma$;图 12(e)从图 12(a)中提取的最大光电导率(红色三角形)和直流极限载流子迁移率(蓝色圆圈),分析表明与 sp^3 缺陷密度(Raman D/G+面积比)有关。其研究结果将光电导率的降低归因于 sp^3 缺陷处的电荷散射,散射概率随缺陷密度的增加而增加,从而解释了光电导率的降低[72]。

近年来,有机框架结构材料(covalent organic frameworks, COFs)的光电特性研究也备受关注[73-74]。COFs作为一种新型材料,具有低密度和高比表面积等优点,在能源、环境和光电等领域都表现出巨大的潜在应用前景。2022年,德国马克斯普朗克聚合物研究所 Liu 等[75]利用太赫兹时域光谱探测新合成的由乙烯连接的二维共价有机框架的 V-2D-COFs 材料具有高载流子迁移率,进而证明 V-2D-COFs 的高效共轭和良好的结晶度。

4　总结与展望

随着科学技术的不断发展,太赫兹技术领域的新理论、新现象、新方法和新应用也日益成熟[76-77]。太赫兹时域光谱技术具有如下特点:(1)太赫兹时域光谱技术可用于测量各类新型材料的光电特性及太赫兹频段特征吸收谱;(2)太赫兹波具有较低的光子能量,无法激发电子至激发态,因而被认为外加太赫兹交变电场来研究材料的载流子输运特性;(3)由于太赫兹时域光谱技术可对经过样品与未过样品太赫兹信号进行相干探测,这一技术手段可以同时得到样品光电导率的实部和虚部,这就使太赫兹时域光谱技术不仅可以研究样品中载流子特性,还可以研究材料中激子态寿命等物性。此外,目前有强场太赫兹时域光谱技术、光泵浦-强场太赫兹探测技术、强场太赫兹泵浦-太赫兹探测技术和强场太赫兹泵浦-其他辐射探测技术等方法被用于强场太赫兹脉冲光谱检测,并不断取得新的成果[78]。与此同时,超构表面也提供了一种控制太赫兹场偏振和相位的方法,未来希望可以将超构表面结构与增强太赫兹探测功能相结合,这将有助于精确控制太赫兹-物质的相互作用。太赫兹时域光谱技术将有望成为进一步揭示和分析基础科学,如物理学、化学和生物学中超快现象的强有力工具。

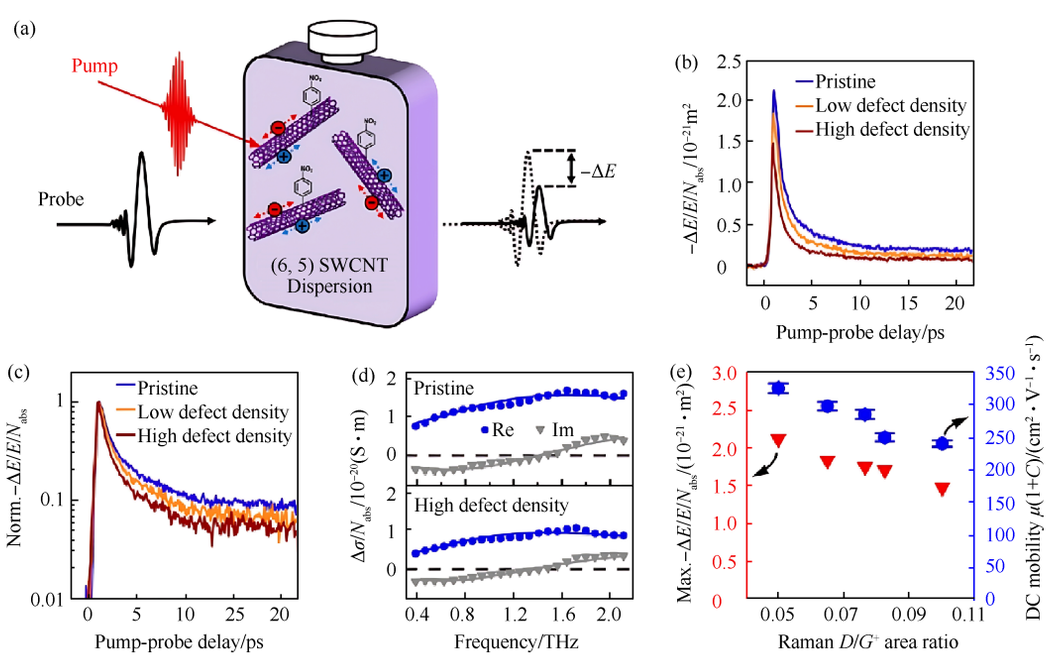


图 12　原始和可控 sp^3 缺陷的半导体单壁碳纳米管(SWCNTs)的载流子动力学过程[72]

(a)光泵浦太赫兹探测 SWCNTs 样品的光谱示意;(b)室温下 1.25 eV 光激发下原始、低缺陷和高缺陷功能化的光电导率动力学;(c)将图(b)数据归一化的光电导率;(d)光激发后的~1.5 ps 原始和高缺陷密度的 SWCNTs 色散的光电导率谱(实线为 Drude-Smith 模型的拟合结果);(e)从图(a)中提取的最大光电导率(红色三角形)和直流极限载流子迁移率(蓝色圆圈)

参 考 文 献

[1] BEARD M C, TURNER G M, SCHMUTTENMAER C A. Terahertz spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(29): 7146-7159.

[2] DRAGOMAN D, DRAGOMAN M. Terahertz fields and applications[J]. Progress in Quantum Electronics, 2004, 28(1): 1-66.

[3] KOCH M, MITTLEMAN D M, ORNIK J, et al. Terahertz time-domain spectroscopy[J]. Nature Reviews Methods Primers, 2023, 3(1): 48.

[4] BAXTER J B, GUGLIETTA G W. Terahertz spectroscopy [J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(12): 4342-4368.

[5] MITHUN K P, KAR S, KUMAR A, et al. Dirac surface plasmons in photoexcited bismuth telluride nanowires: optical pump-terahertz probe spectroscopy[J]. Nanoscale, 2021, 13(17): 8283-8292.

[6] OBRAZTSOV P A, CHIZHOV P A, KAPLAS T, et al. Coherent detection of terahertz radiation with graphene [J]. ACS Photonics, 2019, 6(7): 1780-1788.

[7] GREBENCHUKOV A N, ZAITSEV A D, NOVOSELOV M G, et al. Photoexcited terahertz conductivity in multi-layered and intercalated graphene [J]. Optics Communications, 2020, 459: 124982.

[8] BURDANOVA M G, TSAPENKO A P, SATCO D A, et al. Giant negative terahertz photoconductivity in controllably doped carbon nanotube networks[J]. ACS Photonics, 2019, 6(4): 1058-1066.

[9] JIAO H, QIN X, LI Y, et al. Refractive index and optical-pump THz-probe measurement of $ReSe_2$ [J]. Infrared Physics & Technology, 2021, 116: 103752.

[10] ZENG Y, WANG J, YANG X, et al. Broadband and ultrafast terahertz modulation with GeTe thin films[J]. Optical Materials, 2023, 136: 113447.

[11] LI G, NIE X, LIAO Y, et al. Photogenerated carrier density dependence of ultrafast carrier dynamics in intrinsic 6H-SiC measured by optical-pump terahertz-probe spectroscopy[J]. Optics Communications, 2022, 511: 127979.

[12] YAGODKIN D, NÁDVORNÍK L, GUECKSTOCK O, et al. Ultrafast photocurrents in $MoSe_2$ probed by terahertz spectroscopy[J].2D Materials, 2021, 8(2): 025012.

[13] YANG T, LI X, LIU Y, et al. Bias-driven terahertz negative conductivity and transmission enhancement[J]. Optical Materials, 2021, 120: 111470.

[14] XU S, YANG J, JIANG H, et al. Transient photoconductivity and free carrier dynamics in a monolayer WS_2 probed by time resolved terahertz spectroscopy[J]. Nanotechnology, 2019, 30(26): 265706.

[15] DONG H M, TAO Z H, LI L L, et al. Substrate dependent terahertz response of monolayer WS_2 [J]. Applied Physics Letters, 2020, 116(20): 1-4.

[16] JIAO H, QIN X, LI Y, et al. Refractive index and optical-pump THz-probe measurement of $ReSe_2$ [J]. Infrared Physics & Technology, 2021, 116: 103752.

[17] LU W, YANG Z, HAO J, et al. Terahertz relaxation dynamics of a two-dimensional InSe multilayer [J]. Physical Review B, 2020, 102(1): 014314.

[18] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.

[19] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene [J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.

[20] NOVOSELOV K S, JIANG D, SCHEDIN F, et al. Two-dimensional atomic crystals[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2005, 102(30): 10451-10453.

[21] DEAN C R, YOUNG A F, MERIC I, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics [J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(10): 722-726.

[22] COLEMAN J N, LOTYA M, O'NEILL A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. Science, 2011, 331(6017): 568-571.

[23] SANGWAN V K, HERSAM M C. Electronic transport in two-dimensional materials [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2018, 69: 299-325.

[24] SCHÜLER M, DE GIOVANNINI U, HÜBENER H, et al. Local Berry curvature signatures in dichroic angle-resolved photoelectron spectroscopy from two-dimensional materials [J]. Science Advances, 2020, 6 (9): eaay2730.

[25] WANG Y, ZHANG Z, MAO Y, et al. Two-dimensional nonlayered materials for electrocatalysis[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(11): 3993-4016.

[26] MENDOZA-SÁNCHEZ B, GOGOTSI Y. Synthesis of two-dimensional materials for capacitive energy storage [J]. Advanced Materials, 2016, 28(29): 6104-6135.

[27] PESCETELLI S, AGRESTI A, VISKADOUROS G, et al. Integration of two-dimensional materials-based perovskite solar panels into a stand-alone solar farm[J]. Nature Energy, 2022, 7(7): 597-607.

[28] XIE Z, ZHANG B, GE Y, et al. Chemistry, functionalization, and applications of recent monoelemental two-dimensional materials and their heterostructures[J]. Chemical Reviews, 2021, 122(1): 1127-1207.

[29] ZHENG W, BONN M, WANG H I. Photoconductivity

multiplication in semiconducting few-layer $MoTe_2$[J]. Nano Letters, 2020, 20(8): 5807-5813.

[30] HUURNE S E T, DA CRUZ A R, VAN HOOF N, et al. High-frequency sheet conductance of nanolayered WS_2 crystals for two-dimensional nanodevices[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(10): 15557-15562.

[31] ZHANG L L, CHEN Z F, ZHANG R, et al. Direct observation of charge injection of graphene in the graphene/WSe_2 heterostructure by optical-pump terahertz-probe spectroscopy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(50): 47501-47506.

[32] XING X, ZHAO L, ZHANG W J, et al. Influence of a substrate on ultrafast interfacial charge transfer and dynamical interlayer excitons in monolayer WSe_2/graphene heterostructures[J]. Nanoscale, 2020, 12(4): 2498-2506.

[33] GHALGAOUI A, FINGERHUT B P, REIMANN K, et al. Terahertz polaron oscillations of electrons solvated in liquid water[J]. Physical Review Letters, 2021, 126(9): 097401.

[34] ZHENG X, HOPPER T R, GORODETSKY A, et al. Multipulse terahertz spectroscopy unveils hot polaron photoconductivity dynamics in metal-halide perovskites [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12 (36): 8732-8739.

[35] YUE X, WANG C, ZHANG B, et al. Real-time observation of the buildup of polaron in α-$FAPbI_3$[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 917.

[36] ZIBIK E A, GRANGE T, CARPENTER B A, et al. Long lifetimes of quantum-dot intersublevel transitions in the terahertz range[J]. Nature Materials, 2009, 8 (10): 803-807.

[37] ZIWRITSCH M, MÜLLER S, HEMPEL H, et al. Direct time-resolved observation of carrier trapping and polaron conductivity in $BiVO_4$[J]. ACS Energy Letters, 2016, 1(5): 888-894.

[38] BRETSCHNEIDER S A, IVANOV I, WANG H I, et al. Quantifying polaron formation and charge carrier cooling in lead - iodide perovskites [J]. Advanced Materials, 2018, 30(29): 1707312.

[39] BONN M, MIYATA K, HENDRY E, et al. Role of dielectric drag in polaron mobility in lead halide perovskites[J]. ACS Energy Letters, 2017, 2(11): 2555-2562.

[40] SUO P, ZHANG H Y, YAN S G, et al. Observation of negative terahertz photoconductivity in large area type-II Dirac semimetal $PtTe_2$ [J]. Physical Review Letters, 2021, 126(22): 227402.

[41] YANG Z, RAJAGOPAL A, JEN A K Y. Ideal bandgap organic-inorganic hybrid perovskite solar cells [J]. Advanced Materials, 2017, 29(47): 1704418.

[42] LI Y, YANG K. High-throughput computational design of organic-inorganic hybrid halide semiconductors beyond perovskites for optoelectronics [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(7): 2233-2243.

[43] XIONG Z, ZHONG L, WANG H, et al. Structural defects, mechanical behaviors, and properties of two-dimensional materials[J]. Materials, 2021, 14(5): 1192.

[44] ZHANG Q, ZUO S, CHEN P, et al. Piezotronics in two-dimensional materials[J]. Information Material, 2021, 3 (9): 987-1007.

[45] JIN H, SONG T, PAIK U, et al. Metastable two-dimensional materials for electrocatalytic energy conversions[J]. Accounts of Materials Research, 2021, 2 (7): 559-573.

[46] ZHAO J, MA D, WANG C, et al. Recent advances in anisotropic two-dimensional materials and device applications[J]. Nano Research, 2021, 14: 897-919.

[47] ZHANG A, WANG Z, OUYANG H, et al. Recent progress of two-dimensional materials for ultrafast photonics[J]. Nanomaterials, 2021, 11(7): 1778.

[48] LI J, ZHOU D, WANG P J, et al. Recent progress in two-dimensional materials for microwave absorption applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425: 131558.

[49] LI Y, ZHANG Y, LI T, et al. Ultrabroadband, ultraviolet to terahertz, and high sensitivity $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite photodetectors[J]. Nano Letters, 2020, 20(8): 5646-5654.

[50] YETTAPU G R, TALUKDAR D, SARKAR S, et al. Terahertz conductivity within colloidal $CsPbBr_3$ perovskite nanocrystals: remarkably high carrier mobilities and large diffusion lengths[J]. Nano Letters, 2016, 16(8): 4838-4848.

[51] KIDA N, TAKAHASHI Y, LEE J S, et al. Terahertz time-domain spectroscopy of electromagnons in multiferroic perovskite manganites[J]. JOSA B, 2009, 26(9): A35-A51.

[52] LA-O-VORAKIAT C, XIA H, KADRO J, et al. Phonon mode transformation across the orthohombic-tetragonal phase transition in a lead iodide perovskite $CH_3NH_3PbI_3$: a terahertz time-domain spectroscopy approach[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(1): 1-6.

[53] ZHANG B, LYU L, HE T, et al. Active terahertz device based on optically controlled organometal halide perovskite[J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(9): 1-4.

[54] MANJAPPA M, SOLANKI A, KUMAR A, et al. Solution-processed lead iodide for ultrafast all-optical

switching of terahertz photonic devices[J]. Advanced Materials,2019,31(32):1901455.

[55] KUMAR A,SOLANKI A,MANJAPPA M,et al. Excitons in 2D perovskites for ultrafast terahertz photonic devices [J]. Science Advances,2020,6(8):eaax8821.

[56] JIN Z M, PENG Y, FANG Y Q, et al. Photoinduced large polaron transport and dynamics in organic-inorganic hybrid lead halide perovskite with terahertz probes[J]. Light(Science & Applications), 2022, 11(1):209.

[57] BECKER P, MÁRQUEZ J A, JUST J, et al. Low temperature synthesis of stable γ -$CsPbI_3$ perovskite layers for solar cells obtained by high throughput experimentation[J]. Advanced Energy Materials,2019,9(22):1900555.

[58] FOLPINI G, GATTO L, CORTECCHIA D, et al. Ultrafast charge carrier dynamics in quantum confined 2D perovskite[J]. The Journal of Chemical Physics, 2020,152:214705.

[59] QIN Z Y, ZHANG C F, CHEN L, et al. Charge carrier dynamics in Sn-doped two-dimensional lead halide perovskites studied by terahertz spectroscopy [J]. Frontiers in Energy Research,2021,9:658270.

[60] LIU H Y, HE X J, REN J, et al. Terahertz modulation and ultrafast characteristic of two-dimensional lead halide perovskites[J]. Nanomaterials,2022,12(20):3559.

[61] DAS C M, KANG L, OUYANG Q, et al. Advanced low-dimensional carbon materials for flexible devices[J]. InfoMat,2020,2(4):698-714.

[62] MAMMADOV A G, ABASZADE R G, KOTSYUBYNSKY V O, et al. Photoconductivity of carbon nanotubes[J]. International Journal on Technical and Physical Problems of Engineering, 2022, 14(3): 155-160.

[63] FANG J, ZHOU Z, XIAO M, et al. Recent advances in low-dimensional semiconductor nanomaterials and their applications in high-performance photodetectors[J]. InfoMat,2020,2(2):291-317.

[64] MOSTOFIZADEH A, LI Y, SONG B, et al. Synthesis, properties, and applications of low-dimensional carbon-related nanomaterials[J]. Journal of Nanomaterials, 2011,2011:1-21.

[65] WU Z P, WANG J N. Preparation of large-area double-walled carbon nanotube films and application as film heater[J]. Physica E(Low-dimensional Systems and Nanostructures),2009,42(1):77-81.

[66] POKLONSKI N A, VYRKO S A, SIAHLO A I, et al. Synergy of physical properties of low-dimensional carbon-based systems for nanoscale device design[J]. Materials Research Express,2019,6(4):042002.

[67] WANG L, PUMERA M. Electrochemical catalysis at low dimensional carbons: graphene, carbon nanotubes and beyond: a review[J]. Applied Materials Today, 2016,5:134-141.

[68] HOU J, YAN J, ZHAO Q, et al. A novel one-pot route for large-scale preparation of highly photoluminescent carbon quantum dots powders[J]. Nanoscale, 2013, 5(20):9558-9561.

[69] ZHAO D L, CHUNG T S. Applications of carbon quantum dots (CQDs) in membrane technologies: a review[J]. Water Research,2018,147:43-49.

[70] SONG D, TIAN J, XU W, et al. Optically induced insulator-to-semiconductor transition in fluorescent carbon quantum dots measured by terahertz time-domain spectroscopy[J]. Carbon,2021,174:741-749.

[71] YAO X, ZHENG W, OSELLA S, et al. Synthesis of nonplanar graphene nanoribbon with fjord edges[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(15):5654-5658.

[72] ZHENG W, ZORN N F, BONN M, et al. Probing carrier dynamics in sp^3-functionalized single-walled carbon nanotubes with time-resolved terahertz spectroscopy[J]. ACS Nano,2022,16(6):9401-9409.

[73] XU W, WANG S, LI W, et al. Pesticide detection with covalent-organic-framework nanofilms at terahertz band [J]. Biosensors and Bioelectronics,2022,209:114274.

[74] PATTENGALE B, NEU J, OSTRESH S, et al. Metal-organic framework photoconductivity via time-resolved terahertz spectroscopy [J]. Journal of the American Chemical Society,2019,141(25):9793-9797.

[75] LIU Y, FU S, PASTOETTER D L, et al. Vinylene-linked 2D conjugated covalent organic frameworks by wittig reactions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022,61(49):e202209762.

[76] PENKOV N, FESENKO E. Development of terahertz time-domain spectroscopy for properties analysis of highly diluted antibodies[J]. Applied Sciences,2020,10(21):7736.

[77] HOU L, SHI W, DONG C, et al. Probing trace lactose from aqueous solutions by terahertz time-domain spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part A(Molecular and Biomolecular Spectroscopy),2021,246:119044.

[78] ZHANG Y, LI K, ZHAO H. Intense terahertz radiation: generation and application [J]. Frontiers of Optoelectronics,2021,14:4-36.

(责任编辑:兰丽丽)