

# 微纳光子学中超快光谱的若干应用

孙洪波<sup>1,2,†</sup> 王雷<sup>1</sup> 王海宇<sup>1</sup>

(1 吉林大学电子科学与工程学院 集成光电子国家重点实验室 长春 130012)

(2 吉林大学物理学院 长春 130012)

2015-03-25 收到

† email: hbsun@jlu.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20150601

## Ultrafast time-resolved spectroscopy and its applications in micro-nano photonics

SUN Hong-Bo<sup>1,2,†</sup> WANG Lei<sup>1</sup> WANG Hai-Yu<sup>1</sup>

(1 State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

(2 College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

**摘要** 在光电器件的工作单元已经小到微米甚至纳米尺寸的今天, 只有充分研究和了解单一元件及其复合系统的光物理性质, 才能为进一步提高器件性能提出更好的可行性方案。将研究物质激发态过程的超快光谱技术引入微纳光子学, 用来研究可能成为微纳光电器件中基本功能单元的纳米光电材料的光物理特性, 探索微纳尺度下光与物质的相互作用基本规律, 便能为更好地理解现有微纳光电器件的工作机理提供重要的研究手段, 为以后新型微纳光电器件的制备和改进提供可靠的实验依据。文章简单介绍了超快光谱的工作原理, 重点介绍了超快光谱技术在半导体纳米晶和荧光碳纳米材料的光物理性质研究中的应用及其在微纳光子学中的应用前景。最后, 对同时具有高时间分辨与高空间分辨能力的四维时间分辨显微光谱进行了简要介绍。

**关键词** 光与物质相互作用, 超快光谱, 半导体纳米晶, 荧光碳纳米材料

**Abstract** Nowadays, the size of elements in optoelectronic devices has decreased to the micro-nano scale. For more feasible designs and improvement of device performance we need to have a deep understanding of the photophysics of the functional elements and composite systems. In this aspect, ultrafast spectroscopy is a powerful tool for unraveling the excited-state processes in condensed matter. Thus, the combination of ultrafast spectroscopy with micro-nano photonics not only enables us to understand the fundamental photophysical properties of micro-nano optoelectronic elements and the basic principles of light-matter interactions at the micro-nanoscale, but also helps us to understand the mechanisms of current micro-nano optoelectronic devices. The experimental results from these interdisciplinary studies will also be helpful for the fabrication and improvement of the next generation of devices. Here we first introduce the fundamental principles of ultrafast spectroscopy, then review the recent progress in ultrafast spectroscopic studies on the photophysics of semiconductor nanocrystals and fluorescent carbon nanomaterials. Finally, a brief introduction to four-dimensional electron microscopy is presented.

**Keywords** light-matter interaction, ultrafast spectroscopy, semiconductor nanocrystals, fluorescent carbon nanomaterials

# 1 微纳光子学遇到超快光谱——交叉领域梦想形成

对于优秀的科研工作者来说, 梦想是获得卓越成果的催化剂和最好的引路人。在微纳光子学领域, 人们希望能像近代和现代的科学家在微电子学领域成功地操控电子那样来操控光子, 从而实现具有电控光或者光控光功能的新型微纳光电器件<sup>[1-5]</sup>。尽管对照微电子学的发展路线来实现微纳光子学是一种有益的尝试, 但是由于光子与电子的基本特性不同, 使得微纳光电器件的设计和集成原则可能也与现在的集成电路有着很大的区别<sup>[6]</sup>。同时, 由于在传统半导体工艺中缺少对微纳尺度下各种光物理过程的更为直观的研究方法, 仅利用原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)等形貌、结构及成分分析表征手段, 难以对微纳光电器件的内在物理过程进行更为细致的研究。渐渐地, 这么一个梦想又在微纳光子学领域表现出来, 即随着现今生活中不可缺少的各种功能器件单元的尺寸越来越小, 性能越来越强, 如果我们能对这些微小的光电器件中的各种关键的光物理过程进行实时的观测, 分析它们受到的外界条件的影响, 那

么或许我们就能为进一步优化微纳光电器件的性能提供更为可靠的设计方案。

而在另一个前沿交叉领域, 即对从小分子到各种纳米材料及其复合结构的光物理过程的研究中, 超快光谱一直扮演着重要的角色。现代时间分辨光谱学开始于对化学键的认识和研究, 尤其是对化学键的形成及断裂过程的研究。这些化学反应过程大都在亚皮秒量级(1 ps 等于  $10^{-12}$  s), 远远超越了人眼的时间分辨能力(大约只有 1 s), 也超过了电学设备的时间分辨极限(皮秒量级)。所以在 20 世纪初, 直接观测化学反应的基本过程还仅仅是化学家的梦想。而超短脉冲激光器的出现使得精确测量化学反应过渡态的梦想在 20 世纪末成为了现实。其中最著名的成就就是 1987 年 Ahmed Zewail 教授对化学键断裂的实时观测<sup>[7]</sup>, 他也因此于 1999 年获得诺贝尔化学奖<sup>[8]</sup>。借助于飞秒激光器的帮助, 目前超快时间分辨光谱(或简称超快光谱)技术的时间分辨能力大都在飞秒(1 fs 等于  $10^{-15}$  s)到亚皮秒量级。恰巧的是, 这些在光化学和光生物学中大量存在的涉及电荷转移和能量传递的过程(在亚皮秒到纳秒量级的时间范围内)现在也正逐渐成为光电子学领域中的重要研究内容之一<sup>[9-11]</sup>。当微纳光子学遇到超快光谱时, 物理空间的分辨尺度便与光物理过程的时间分辨尺度相结合, 如图 1 所示。

从图 1 中人们对空间和时间分辨尺度的认识可以看到, 如果说微纳光子学的提出是基于目前我们在空间上对物质进行微纳尺度构建的梦想的话, 超快时间分辨光谱则是在时间上对物质的运动状态进行重构的梦想。随着现代的纳米材料技术及其激光加工技术的迅猛发展, 微米甚至纳米尺寸的光电器件的制备正在变成现实<sup>[12-15]</sup>。而与此同时, 超快光谱关心的物理体系的尺寸范围也越来越广, 涉及的超快物理过程也越来越复杂, 这使得超快光谱与微纳光子学之间出现交集的可能性也越发不可忽视。鉴于超快光谱具有能够通过尽可能地对时间进行分割, 记录物质在各个微小时间间隔内的状态, 并将其与物质的各种运动联系起来的能力, 伴随着现代激光技术成长起来

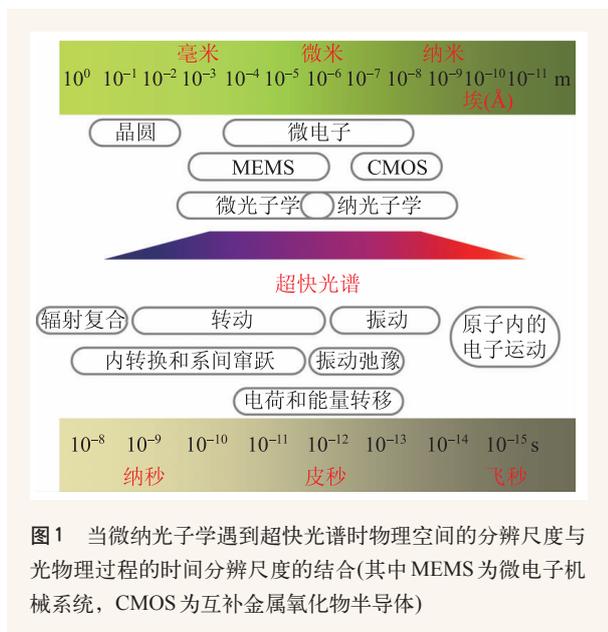


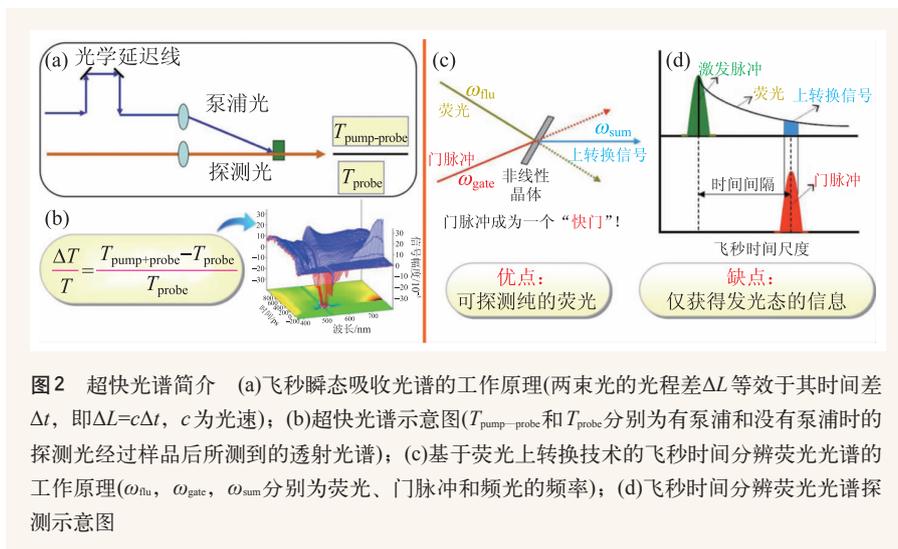
图 1 当微纳光子学遇到超快光谱时物理空间的分辨尺度与光物理过程的时间分辨尺度的结合(其中 MEMS 为微电子机械系统, CMOS 为互补金属氧化物半导体)

的长期从事超快时间分辨研究的物理学家们很快就敏锐地觉察到，如果能够将超快时间分辨光谱学引入到微纳光子学，使之成为微纳光电器件中光物理研究的重要部分，这不仅可以为在微纳尺度下原本无法直接观察到的光电器件中物质随时间的运动规律提供定量的实验依据，而且还可能使微纳光子学中长久期盼的、各个分立的微纳光电器件能够大规模集成起来的梦想变得不再那么遥不可及。总而言之，当超快光谱与微纳光子学这两个不同领域的梦想碰撞到一起时，人类对微纳世界的新的探索和认知就此开启了。

## 2 将“静态”的物理“重构”——超快光谱的本质

使亚皮秒时间分辨光谱技术得以实现的主要物理思想是通过将激发脉冲或者探测信号在空间上进行延时，利用光程差与时间的等效关系，将时间尺度问题转化成为空间尺度问题后，再来重构光与物质的相互作用过程。由于超快光谱可以针对材料的各种不同物理特性(如吸收、荧光、自旋等)的开发，用来反映所研究的材料的特定能态(或状态)上粒子数随时间的变化，因而发展出了多种超快时间分辨光谱装置。常用的超快光谱技术有基于对瞬态激发样品吸收特性测量的飞秒泵浦—探测法(pump—probe)、利用非线性晶体飞秒激光诱导瞬态透明进行超快开关的荧光上转换技术(fluorescence up conversion)等等。虽然这两种常用超快光谱技术在之前的文献综述中都已有的详细的描述<sup>[16, 17]</sup>，这里还是再简单地向大家介绍它们的基本物理原理。

在飞秒泵浦—探测法中，利用泵浦光和探测光的超短脉冲特性，通过采用光学延时装置，使



探测光相对于泵浦光有一定的时间延迟后到达样品，实现两束光在空间重合基础上的时间相对延迟，从而可以获得不同时刻被激发样品的激发态上的粒子数布居的变化，其时间分辨率通常在亚皮秒量级。当所用的探测光为超连续白光时，该泵浦—探测法又称为飞秒宽带瞬态吸收光谱。图2(a)给出了飞秒瞬态吸收光谱的基本原理，图2(b)为超快光谱示意图。

常用的可见波段的探测光适用于表征光电转换材料的带间跃迁，如带隙在1.5—3.5 eV之间的半导体材料，以及不同电子能级之间对应的吸收跃迁，如小分子材料中的被激发的电子从 $S_1$ 激发态向更高的激发态 $S_n$ 之间的跃迁等。该系统的优点是探测信号丰富，缺点则是不同信号之间的光谱时常严重重叠，因而常与探测纯荧光的具有时间分辨能力的光信号探测系统，例如具有纳秒时间分辨能力的时间相关单光子计数(time-correlated single-photon counting, TCSPC)系统和基于荧光上转换技术的飞秒时间分辨荧光光谱等配合使用。

在需要亚纳秒时间分辨的荧光探测应用中，TCSPC方法由于可以配合稳定的、高重复率激光使用，因而可以提供高的灵敏度和广泛的动力学范围以及具有统计性质的数据。这种方法的主要缺点是仪器的响应时间不能推进到超过几十皮秒的范围。而为了得到更高的时间分辨，飞秒荧光

上转换光谱技术在最优化的条件下,则可以很容易得到低于200 fs的响应时间。除了这个优点,荧光上转换由于需要满足相匹配的条件,所以还是一种对光学校直要求最严格的荧光方法,并且只能提供中等的灵敏度,但是可以通过计算机控制上转换晶体的相匹配角,控制单色仪和延迟平台来加以改进。基于荧光上转换技术的飞秒时间分辨荧光光谱的基本原理和探测如图2(c), (d)所示。

### 3 超快光谱眼中的微纳光子学

超快时间分辨光谱自诞生以来,除了实现化学家们的梦想外,还一直是物理学家们研究各种新材料(小到如半导体量子点、荧光碳纳米材料等,大到如有机单晶和超导体、拓扑绝缘体等强关联体系)及其它们的复合体系(如表面等离子体与激子耦合体系、新型太阳能电池等)中内在物理过程的有力手段<sup>[18-30]</sup>。而在目前正快速发展的微纳光子学研究中,作为光源的新型荧光纳米材料,能够调控光的传输并影响微纳尺度下光与物质相互作用的表面等离子体、光子晶体、纳米光纤等等,各自在微纳光子学中担当着光子产生、传输、调控、探测和传感状态的功能,是实现新型微纳光子学器件的重要基础和研究微纳尺度下光与物质相互作用的重要平台。从这两个领域各自的研究范围中可以看出,新型荧光纳米材料是它们交集最为广阔的部分,但是它们又各有自身的侧重点。

一个典型的例子是,早些年在半导体量子点的研究中,微纳光子学更看中其在单光子源等微纳光电器件中的应用潜力<sup>[31]</sup>;而超快光谱侧重于探究这类量子限域材料本身的光物理性质的特点,如尺寸、形貌、表面钝化等对半导体量子点的能带调制及其复合机制的影响。例如,利用超快光谱中的宽带瞬态吸收光谱技术,我们可以直接观察到水溶性核壳结构CdTe/CdS量子点中核和壳的电子能态及其壳层厚度对能带结构的影响,并且通过对比特征能态上的动力学过程,得到光致产生的空穴从CdS壳层向CdTe核转移的时间<sup>[18]</sup>,

揭示了水溶性CdTe量子点自组装成纳米束时形貌对其内部光生激子的俄歇复合过程的抑制作用<sup>[19]</sup>;甚至当水溶性CdTe量子点薄膜在退火过程中,由于表面钝化的巯基小分子的脱离,从而使其从几个纳米尺寸的量子点长成几十个纳米大小的纳米晶时,基于宽带瞬态吸收光谱实验告诉我们,这种退火导致的量子点生长不仅会使其带隙大大减小(已经与CdTe体材料的带隙十分接近),而且还在其表面自发形成了部分包覆的CdS壳层<sup>[30]</sup>。这是由于表面钝化的巯基小分子在退火过程中脱离量子点时硫元素残留所致。这种细致的变化在稳态吸收光谱中是难以观察到的,并且这对于正确理解基于这种水相处理的纳米晶的全半导体纳米晶太阳能电池及其与聚合物混合的水相杂化太阳能电池的工作原理都是不可或缺的(如图3所示)。

从这里可以看到,超快光谱技术的独特视角对探索微纳光子学中关键部分的工作机制是十分有利的,传统的半导体量子点领域的研究是这样,近年来兴起的荧光碳纳米材料更是如此。例如,对于相对较早出现的单原子层厚的二维碳纳米材料石墨烯氧化物,人们对其光电特性本质的认识目前还不清楚,而利用宽带瞬态吸收技术,通过在紫外至可见光范围内多次改变激发波长,来选择激发石墨烯氧化物(GO)及经过光热处理的还原石墨烯氧化物(rGO)中可能存在的电子态,则可以对石墨烯氧化物的电子结构进行更深入的理解(如图4(a)所示)。这种选择性激发瞬态实验表明,在GO中存在着大量的由于官能团的量子限域效应造成的具有尺寸效应的局域类石墨烯态<sup>[21]</sup>。这些类石墨烯态之间互不关联,其光生载流子动力学仅与样品的还原程度有关。这是导致GO表现出“绝缘”特性的根本原因。与之相对比的是,在通过充分的光热还原后,rGO中的光生载流子则可以在各个类石墨烯态之间转移,呈现出“类半导体”的特性。因而,我们的实验直接观察到了GO在还原前后的“绝缘”至“半导体”的转变。除此之外,在GO和rGO中,还存在着由类石墨烯态边缘的碳原子的高 $sp^3/sp^2$ 比例而形

成的杂化态。

更有趣的是荧光碳点和石墨烯量子点，如果能将这些荧光碳纳米材料引入传统的有机光发射器件领域，用碳点或石墨烯量子点来作为发光材料，替换有机活性材料，这对发展一种相对于有机光发射二极管器件来说具有更高的载流子迁移率，更长的使用寿命，更稳定的器件性能，更环保的制作工艺的新型发光器件——碳基光发射二极管(CLED)，是有十分重要的意义。超快光谱对这类荧光碳纳米材料的研究表明，其荧光发射中心来自于含有特殊官能团的类分子态，并且这些类分子态即是所谓的边缘态的组成部分(如图4(b)所示)。由于可能的边缘态的多样性，一些边缘态可能是非辐射态，即所谓的陷阱态。这些发射中心与陷阱态的种类和分布多种多样，导致其具有各种不同的瞬态光谱形态(见图4(c)，(d)，(e))。因此，它们之间的竞争主导了荧光碳纳米材料的光学性质<sup>[22, 23]</sup>。这些对理解基于石墨烯氧化物、荧光碳点及石墨烯量子点等的新型碳基纳米光电器件的工作机制都是十分有益的<sup>[32]</sup>。

另外，石墨烯量子点中量子限域能级与发光态之间的关系目前仍是该领域探讨的重点内容之一。由于这些荧光碳纳米材料通常表面都有大量的官能团修饰，进一步使得这个讨论变得复杂。为使问

题得到简化，可以利用结构更为确定的石墨烯量子点来讨论其发光规律。如图5所示，这种边缘由氢原子钝化的石墨烯量子点的荧光也并不直接

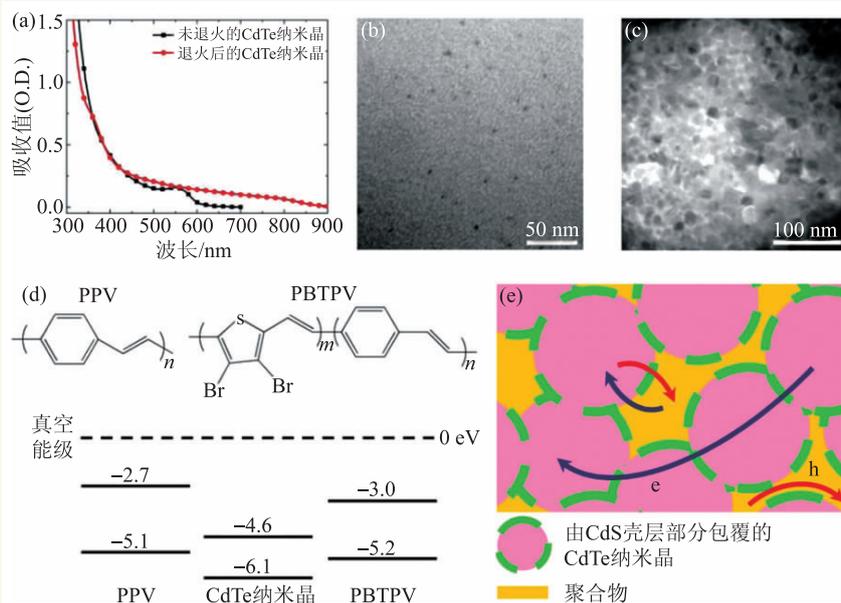


图3 水溶性半导体CdTe纳米晶薄膜的超快光谱研究 (a)水溶性CdTe量子点薄膜退火前后的稳态吸收谱;(b)CdTe量子点的透射电子显微镜照片;(c)长大的CdTe纳米晶的透射电子显微镜照片;(d)水溶性聚合物(PPV和PBTPV)的分子结构及其与CdTe纳米晶构成的有机/无机杂化太阳能电池的能级排列和(e)工作原理示意图<sup>[30]</sup>(蓝色箭头表示电子e的转移和传输,红色箭头表示空穴h的转移和传输)

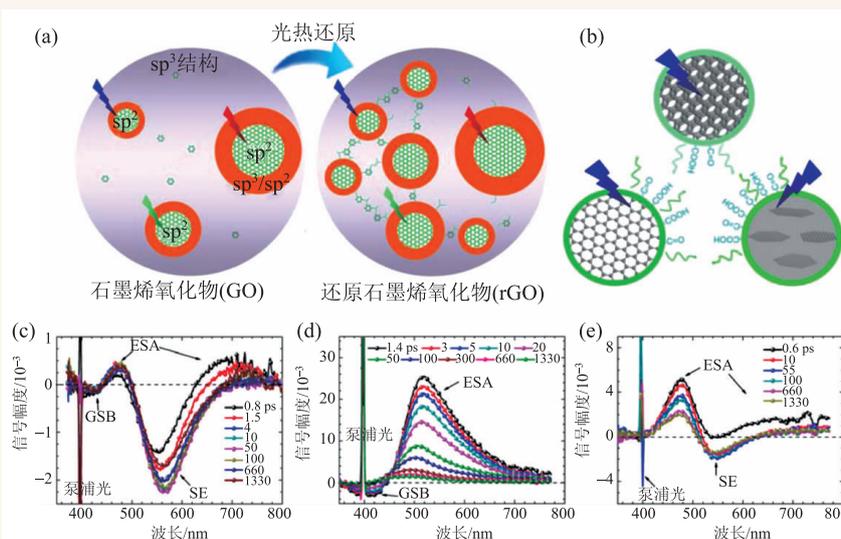


图4 荧光碳纳米材料的超快光谱研究 (a)选择性激发石墨烯氧化物/还原石墨烯氧化物(GO/rGO)的实验示意图<sup>[21]</sup>;(b)绿色荧光碳点及石墨烯量子点中共同荧光来源示意图<sup>[23]</sup>(彩色的闪电形箭头代表在瞬态吸收实验中采用的不同的激发波长,在400 nm激发条件下的瞬态吸收光谱);(c)微波合成的碳点;(d)电化学法合成的碳点;(e)溶剂热法制备的石墨烯量子点<sup>[23]</sup>。(GSB代表基态漂白信号,ESA代表激发态吸收信号,SE代表受激发射信号)

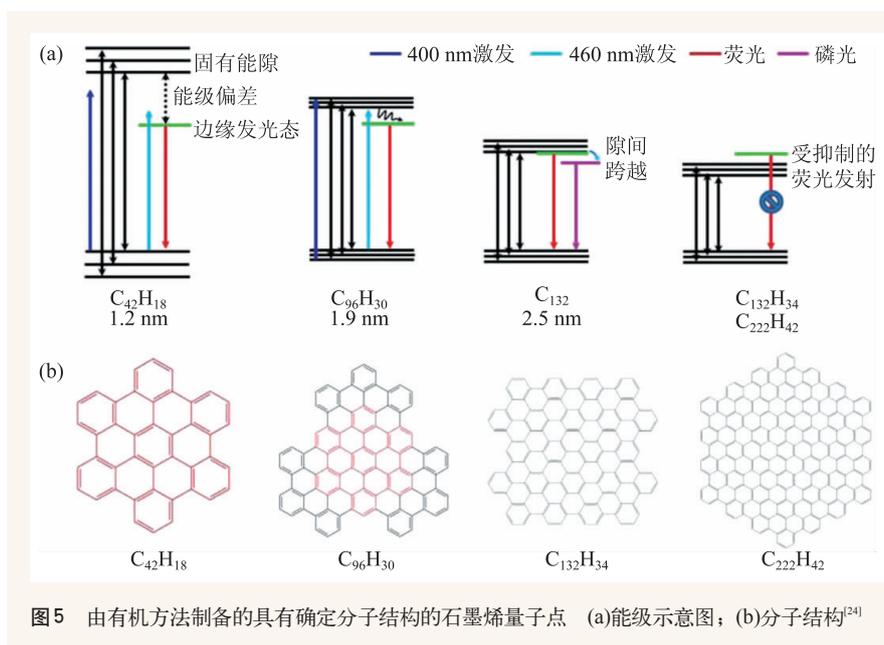


图5 由有机方法制备的具有确定分子结构的石墨烯量子点 (a)能级示意图; (b)分子结构<sup>[24]</sup>

来源于量子限域的本征态。虽然它们的碳骨架的固有能隙(本征态)确实是随尺寸的增大而减小的,但是它们的光学性质则是依赖于其固有能隙与边缘发光态能级的相对偏差<sup>[24]</sup>。当石墨烯量子点的尺寸较小时,固有能隙远大于边缘态能隙(如 $C_{42}H_{18}$ 和 $C_{96}H_{30}$ ),由于边缘态仍是最低能态,所以荧光占据主导地位;当石墨烯量子点尺寸增大到使这两个能隙大小相当时(如满足热活化条件,大小约为 $k_B T$ ,  $k_B$ 为玻尔兹曼常数,  $T$ 为温度),则本征态中寿命较长的载流子,在石墨烯量子点的形状及边缘有机分子链的共同作用下,将为单线态和三线态(总自旋为0的能态是单线态,总自旋为1的是三线态。单线态复合是跃迁允许的,发出荧光;三线态复合是跃迁禁戒的,发出磷光)的隙间跨越提供可能<sup>[33, 34]</sup>;进一步增大石墨烯量子点(如 $C_{132}H_{34}$ 和 $C_{222}H_{42}$ )的尺寸,由于碳核的本征态能级降到边缘态能级以下,最低能态变为不发光的本征暗态,因而其荧光效果被大大限制。

#### 4 微纳光子学向超快光谱提出的挑战

上一节讲述的只是最近超快光谱在微纳光子学中大量应用的实例。而面对这些形形色色的荧光纳米材料,不仅传统的AFM, TEM, SEM等表征手

段只能观察到粒子的形貌,而且一般的超快光谱技术也仅能反映材料的某种物理特性随时间变化的系综平均效果。此外,还不同于单纯研究的纳米材料,当这些新型光电功能材料作为微纳光电器件单元出现时,它们之间的光—电/电—光转换及其光互联过程的机理研究也对超快光谱的空间定位能力提出了更高的要求。

那么,有没有这样一种既具有极高的空间分辨能力,又有足够的时间分辨能

力的先进仪器呢?这在上个世纪,最初也只是某个人心中的一个梦想。然而,很快地,他将这个梦想以基于透射电子显微镜的同步单电子成像的形式实现了。这个人正是前面提到过的“飞秒化学之父”——Ahmed Zewail教授。确实,受到Ahmed Zewail教授工作的激励,其他形式的高空间分辨的四维时间分辨光谱也逐渐建立起来,大大扩展了我们对原子尺度下结构导致的各种物理现象的认识。例如,通过结合扫描隧穿显微镜(STM)和对自旋敏感的全电学泵浦—探测构架,就能够对单个原子的电子自旋弛豫进行纳秒尺度的时间分辨测量<sup>[35]</sup>。

从这些卓越的工作成果中可以看到,如果能够将四维时间分辨光谱技术从飞秒化学关注的领域引入到微纳光子学中,即便没有电子显微镜那么强大的空间分辨能力,也将极大的丰富我们探索微纳尺度下物理规律时获得的知识 and 成果。

#### 5 寄语:新的梦想才刚刚开始

超快光谱和微纳光子学之间擦出的火花才刚刚绽放。在这个前沿交叉领域,各种思想的碰撞描绘出了广阔的应用前景。正如Ahmed Zewail教授在2009年结合他自身的研究经历著成的4D

*Electron Microscopy: Imaging in Space and Time* (《四维电子显微：在空间与时间上同时成像》)一书的序言所说：在四维电子显微系统中的时间分辨能力现在已经超过了传统摄影机10个数量级，这使得其在真实长度与时间构成的坐标系中揭示各种过程成为可能，并且将分辨率从微米—亚秒尺度提升到了阿米—飞秒尺度。借助于其在空间和时间中的高分辨率，通过使用这种“桌面设备(例如，相对于同步辐射源来说)”，我们相信现代的四维显微系统及其各种变化形式将在探索

新现象和获取新知识的道路上发挥独特的作用<sup>[36]</sup>。这些寄语仍然激励着在各个科研前沿领域追寻着各自梦想的科研工作者们。追寻梦想的过程漫长又艰辛，但是心怀梦想的我们从未停止探索的脚步，期望通过自身的努力，一步一个脚印地解决前进中的问题以实现自己的梦想。对于众多年轻的读者来说，这里我们引用阿里巴巴集团创始人马云的一次演讲标题来结尾吧：“梦想还是要有的，万一实现了呢”。

## 参考文献

- [1] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. *Nature*, 2003, 424: 824
- [2] Steckl A J. *Nat. Photonics*, 2007, 1: 3
- [3] Shalaev V M. *Nat. Photonics*, 2007, 1: 41
- [4] Tamboli A C, Haberer E D, Sharma R *et al.* *Nat. Photonics*, 2007, 1: 61
- [5] Potyrailo R A, Ghiradella H, Vertiatchikh A *et al.* *Nat. Photonics*, 2007, 1: 123
- [6] 李淳飞. 激光与光电子学进展, 2009, 46: 15
- [7] Dantus M, Rosker M J, Zewail A H. *J. Chem. Phys.*, 1987, 87: 2395
- [8] Zewail A H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39: 2587
- [9] Jortner J. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 1998, 356: 477
- [10] Andereon N A, Lian T Q. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2005, 56: 491
- [11] Wang H Y, Lin S, Allen J P *et al.* *Science*, 2007, 316: 747
- [12] 刘明, 陈宝钦, 谢常青 等. *物理*, 2006, 35: 47
- [13] 韩伟华, 樊中朝, 杨富华. *物理*, 2006, 35: 51
- [14] Benson O. *Nature*, 2011, 480: 193
- [15] Piccione B, Cho C H, van Vugt L K *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2012, 7: 640
- [16] 赵继民. *物理*, 2011, 40: 184
- [17] 乔自文, 高炳荣, 陈歧岱 等. *中国光学*, 2014, 7: 589
- [18] Wang L, Wang H Y, Gao B R *et al.* *IEEE J. Quantum Electron.*, 2011, 47: 1177
- [19] Pan L Y, Zhang Y L, Wang H Y *et al.* *Nanoscale*, 2011, 3: 2882
- [20] Fang H H, Lu S Y, Wang L *et al.* *Organic Electron.*, 2013, 14: 389
- [21] Wang L, Wang H Y, Wang Y *et al.* *Adv. Mater.*, 2013, 25: 6539
- [22] Wang L, Zhu S J, Wang H Y *et al.* *Adv. Optical Mater.*, 2013, 1: 264
- [23] Wang L, Zhu S J, Wang H Y *et al.* *ACS Nano*, 2014, 8: 2541
- [24] Zhu S J, Wang L, Li B *et al.* *Carbon*, 2014, 77: 462
- [25] Hao Y W, Wang H Y, Jiang Y *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 7824
- [26] Mankowsky R, Subedi A, Först M *et al.* *Nature*, 2014, 516: 71
- [27] Hu W Z, Kaiser S, Nicoletti D *et al.* *Nat. Mater.*, 2014, 13: 705
- [28] Hajlaoui M, Papalazarou E, Mauchain J *et al.* *Nano Lett.*, 2012, 12: 3532
- [29] Wang L, Wang H Y, Fang H H *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22: 2783
- [30] Wang L, Wang H Y, Wei H T *et al.* *Adv. Energy Mater.*, 2014, 4: 1301882
- [31] He Y M, He Y, Wei Y J *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2013, 8: 213
- [32] Zhang X Y, Zhang Y, Wang Y *et al.* *ACS Nano*, 2013, 7: 11234
- [33] Mueller M L, Yan X, McGuire J A *et al.* *Nano Lett.*, 2010, 10: 2679
- [34] Mueller M L, Yan X, Dragnea B *et al.* *Nano Lett.*, 2011, 11: 56
- [35] Loth S, Eitzkorn M, Lutz C P *et al.* *Science*, 2010, 329: 1628
- [36] Zewail A H, Thomas J M. *4D Electron Microscopy: Imaging in Space and Time*. London: Imperial College Press, 2009