

# Ag/MoSe<sub>2</sub>复合薄膜的非线性光学特性

苑熙怡\*, 张琦, 孙文军#

哈尔滨师范大学, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2022年8月21日; 录用日期: 2022年9月15日; 发布日期: 2022年9月26日

## 摘要

采用物理气相沉积(PVD)技术方法成功制备出了MoSe<sub>2</sub>纳米薄膜和Ag/MoSe<sub>2</sub>复合薄膜。通过扫描电子显微镜和吸收光谱对两种薄膜样品的形状样貌进行了基础的勘探。对薄膜的紫外可见光吸收光谱进行研究,可分析出在复合薄膜中MoSe<sub>2</sub>和Ag部分对于复合薄膜的线性吸收均有贡献。开孔Z-scan技术测试表明制备的薄膜样品都具有饱和吸收特性。非线性吸收系数( $\beta$ )计算结果显示Ag/MoSe<sub>2</sub>复合薄膜比MoSe<sub>2</sub>薄膜的非线性吸收系数高出一个数量级,表明Ag纳米粒子可更好地提高MoSe<sub>2</sub>薄膜的非线性吸收特性。

## 关键词

Ag/MoSe<sub>2</sub>复合薄膜, 等离激元效应, Ag纳米粒子

# Nonlinear Optical Properties of Ag/MoSe<sub>2</sub> Composite Thin Films

Xi Yi Yuan\*, Qi Zhang, Wenjun Sun#

Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Aug. 21<sup>st</sup>, 2022; accepted: Sep. 15<sup>th</sup>, 2022; published: Sep. 26<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

MoSe<sub>2</sub> nanofilms and Ag/MoSe<sub>2</sub> composite films were successfully prepared by physical vapor deposition (PVD). The shape and morphology of the two thin film samples were investigated fundamentally by scanning electron microscopy and absorption spectroscopy. By studying the UV-visible absorption spectrum of the film, it can be analyzed that both MoSe<sub>2</sub> and Ag in the composite film contribute to the linear absorption of the composite film. The open-cell Z-scan technique test shows

\*第一作者。

#通讯作者。

that the prepared film samples all have saturable absorption characteristics. The nonlinear absorption coefficient ( $\beta$ ) calculation results show that the nonlinear absorption coefficient of Ag/MoSe<sub>2</sub> composite film is one order of magnitude higher than that of MoSe<sub>2</sub> film, indicating that Ag nanoparticles can better improve the nonlinear absorption characteristics of MoSe<sub>2</sub> film.

## Keywords

Ag/MoSe<sub>2</sub> Composite Film, Plasmon Effect, Ag Nanoparticles

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

非线性光学(NLO)响应在光与物质的相互作用中起着重要的作用,并在多功能光子学和光电应用上被广泛关注。在高强度的激光激发下,光学材料能够表现出一些独特的 NLO 效应,非线性吸收效应一直是最重要与深入的研究课题之一。在实际应用中,饱和吸收通常通过被动 q 开关或锁模技术来产生短激光脉冲。通常情况下, NLO 响应情况与光学材料本身息息相关,因此,开发新型 NLO 材料一直备受关注。

过渡金属二卤族化合物由于其原子层厚度以及其显著的机械、电子和光学性质而受到相当多的关注。层状过渡金属二卤族化合物(TMDs)由于其高载流子迁移率和半导体性质而受到越来越多的关注,如 MX<sub>2</sub> (M<sup>1/4</sup>Mo, W; X<sup>1/4</sup>S, Se, Te)。对于 MoS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub> 和 WTe<sub>2</sub> 这样的 TMDs,由体材料到单层的转化,导致带隙发生了巨大的变化,并且由间接带隙转变为直接带隙。

本文中重点研究了二硒化钼(MoSe<sub>2</sub>)。有研究表明,二硒化钼具有更窄的能带隙、更小的线宽和可调谐的激子充电效应,MoSe<sub>2</sub> 体材料的禁带宽度在 1.1 eV 左右,单层结构的禁带宽度在 1.58 eV 左右[1] [2]。迄今为止,MoSe<sub>2</sub> 在实际应用中表现出了优异的化学、物理和光学性能。Zhen Wang 等人[3]研究出一种高性能的 MoSe<sub>2</sub> 同质结红外光电探测器,表现出独特的整流特性。MoSe<sub>2</sub> 同质结探测器在室温下具有从可见光到近红外波长的宽带光响应并且可以同时实现正向和反向整流行为,为设计和制造多功能电子和光子器件提供了更多的自由。Aleksander Rodek 等人[4]研究了超快共振激发下 hBN/MoSe<sub>2</sub>/hBN 异质结构的吸收特性并且构建低层次模型,定性地解释了观察到的特征,体现出了在探索层状材料超快动力学方面的潜力。Dong Mao 等人[5]采用液体剥离技术制备了 MoSe<sub>2</sub> 纳米片,研究了它的非线性光学性质,证实了 MoSe<sub>2</sub> 纳米片可以作为超快光学的高性价比的大功率可饱和吸收体。伴随着关于 MoSe<sub>2</sub> 材料的研究逐渐深入,越来越多的制备手段也层出不穷,例如机械辅助剥离,化学气相沉积,水热法。但上述手段制备所得样品有着尺寸小,制备不均匀,形貌不可控等缺陷。采用了物理气相沉积(PVD)方式制备大尺寸的薄膜样本为更优解,使用该方法探究制备出的薄膜质量更好,致密性更强,形貌更加均匀。

金属的引入会对 TMDs 的非线性吸收特性产生相当程度的影响,而贵金属的引入对其影响更为深远。由于银纳米颗粒(NPs)的等离子体共振效应,会产生强的非线性光学响应,引起了广泛关注[6]。因为银 NPs 在激光激发下会出现等离子体共振现象,这种现象促使薄膜样品表现出的优异的线性与非线性光学性质,等离子体共振现象是会受到银 NPs 的颗粒大小和形貌特征的影响,此外颗粒的外界环境在一定程度上也有影响。

采用 PVD 成功制备出了  $\text{MoSe}_2$  薄膜和  $\text{Ag/MoSe}_2$  复合薄膜。主要通过场发射电子显微镜(SEM)、拉曼光谱、紫外可见光吸收光谱、能量色散光谱(EDS)等表征手段,对两种薄膜的颗粒形状大小、分布情况,紫外可见光吸收光谱和元素含量进行测试实验并分析。使用了开孔 Z 扫描(Z-scan)技术对两种薄膜进行测试,探讨其非线性光学特性,以及非线性吸收系数的变化规律。

## 2. 实验

### 2.1. $\text{MoSe}_2$ 纳米薄膜的制备

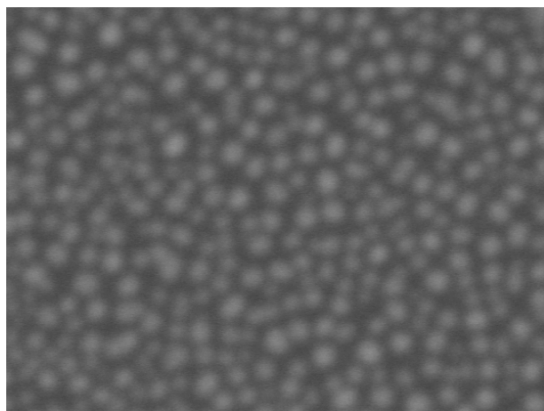
采用射频溅射技术在石英衬底上制备出了  $\text{MoSe}_2$  纳米薄膜。溅射实验的过程中使用  $\text{MoSe}_2$  靶材的直径尺寸为 60 mm,  $\text{MoSe}_2$  厚度为 3 mm, 背部绑定 2 mm 厚度铜, 溅射时间为 30 min, 实验溅射时氩气的流速控制在 20 sccm, 溅射室需保持 3 pa 气压。

### 2.2. $\text{Ag/MoSe}_2$ 复合薄膜的制备

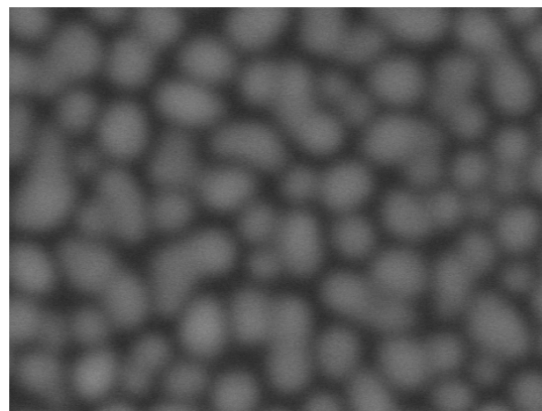
第一步通过直流溅射手段来制备 Ag 纳米薄膜, 第二步在制备成功的 Ag 纳米薄膜上采用射频溅射技术制备  $\text{MoSe}_2$  薄膜。直流溅射过程中采用的靶材直径 60 mm, 厚度为 3 mm, 溅射时间为 30 s, 溅射过程氩气的流速控制在 20 sccm, 溅射室内维持 1 pa 气压大小。成功制备出了  $\text{Ag/MoSe}_2$  复合薄膜。

## 3. 结果与讨论

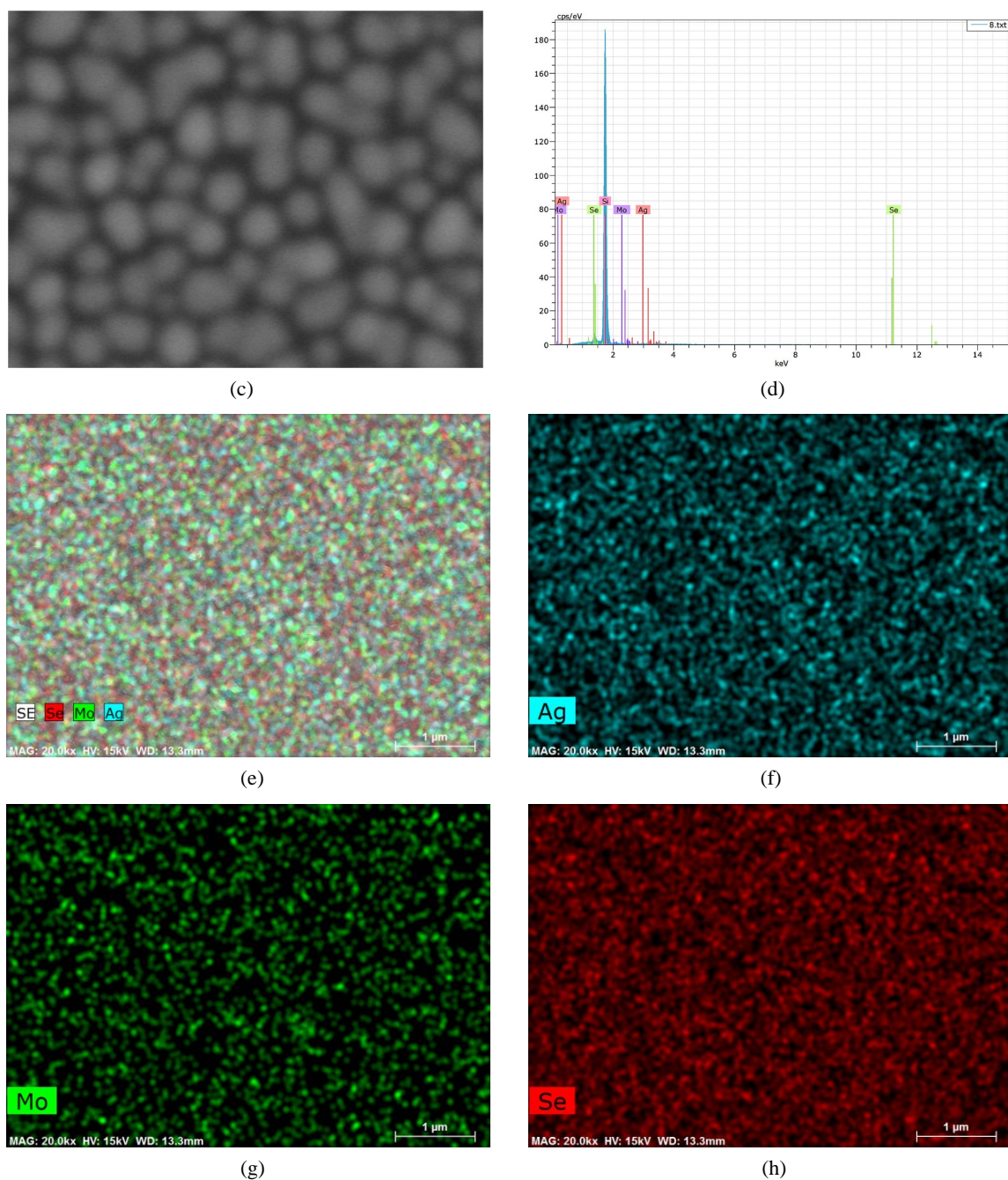
图 1(a)为 Ag 纳米薄膜的 SEM 图。从图 1(a)中可清晰的观察到使用直流溅射技术手段成功制备出的 Ag 纳米薄膜, 其薄膜表面颗粒分布均匀, 颗粒大小尺寸相差无几, 致密性良好, 该薄膜成膜质量较高。通过表征手段可知 Ag 纳米颗粒尺寸在 20 nm 左右, 这一尺寸的大小有利于后续  $\text{MoSe}_2$  的生长。图 1(b)为  $\text{MoSe}_2$  纳米薄膜的 SEM 图。从图 1(b)中可明显的观察到, 在  $\text{MoSe}_2$  薄膜上,  $\text{MoSe}_2$  纳米颗粒的尺寸大小均一, 通过表征手段测得  $\text{MoSe}_2$  纳米颗粒尺寸为 60nm 左右, 与图 1(a) Ag 纳米颗粒相比  $\text{MoSe}_2$  纳米颗粒尺寸明显变大, 与图 1(a)完全不同, 说明成功在石英衬底上制备出了  $\text{MoSe}_2$  薄膜。图 1(c)是  $\text{Ag/MoSe}_2$  复合薄膜的 SEM 图。从图中可以看出,  $\text{Ag/MoSe}_2$  复合薄膜与  $\text{MoSe}_2$  薄膜形貌基本相同, 这说明  $\text{MoSe}_2$  纳米颗粒覆盖性良好, 利用 PVD 法制备出的  $\text{Ag/MoSe}_2$  复合薄膜颗粒均匀。通过上述观察可知三种薄膜表面颗粒分布都均匀统一, 这一特征证明这三种薄膜的质量均较高, 同时这一特征对于薄膜在光学方面的也有这正向影响。图 1(d)是  $\text{Ag/MoSe}_2$  复合薄膜 EDS 图, 从图中可看出各元素含量比例。图 1(e)~(h)为  $\text{Ag/MoSe}_2$  复合薄膜的 Mapping 图, 从图中可看出各元素分布均匀, 这进一步证明  $\text{Ag/MoSe}_2$  复合薄膜制备成功。



(a)



(b)



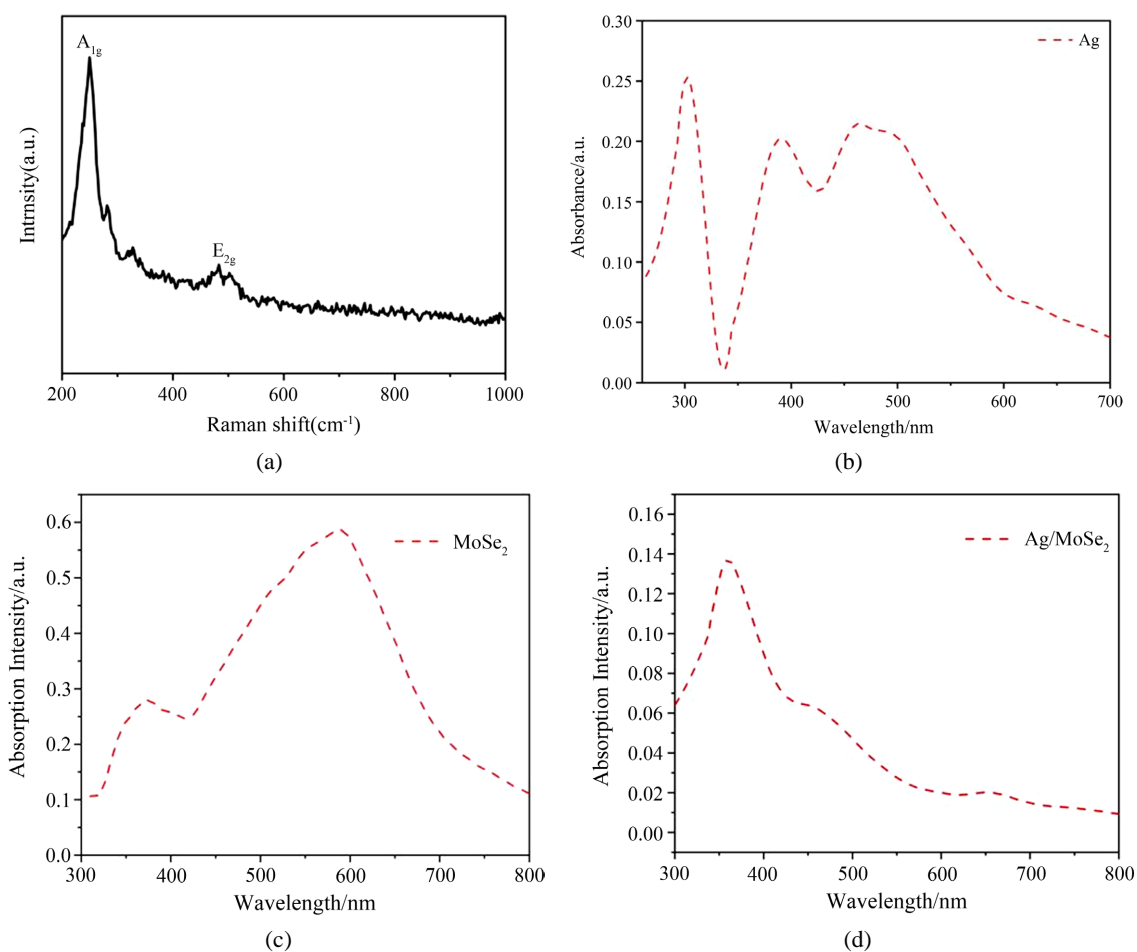
**Figure 1.** SEM image. (a) Ag nanofilm; (b) MoSe<sub>2</sub> nanofilm; (c) Ag/MoSe<sub>2</sub> composite film; EDS image (d) Ag/MoSe<sub>2</sub> composite film; Mapping (e)(f)(g)(h) Ag/MoSe<sub>2</sub> composite film

**图 1.** SEM 图。(a) Ag 纳米薄膜；(b) MoSe<sub>2</sub> 纳米薄膜；(c) Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜；EDS 图(d) Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜；Mapping 图(e)(f)(g)(h) Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜

图 2(a)为 MoSe<sub>2</sub> 纳米薄膜的拉曼吸收光谱，其中 A<sub>1g</sub> 面外振动模式和 E<sub>2g</sub> 面内振动模式。图 2(a)表明 MoSe<sub>2</sub> 薄膜的使用 PVD 手段被成功制备。图 2(b)是 Ag 纳米薄膜紫外可见光吸收光谱，从图 2(b)中可以明确 Ag 纳米薄膜在波长为 302 nm 大小时，产生了一个不可忽视的吸收特征峰。图 2(c)为 MoSe<sub>2</sub> 薄膜的紫外可见光吸收光谱，在图 2(c)中清晰可见一个特征吸收峰是在波长 589 nm 大小处，相比图 2(a)而言，图 2(c)吸收峰的强度较大。这一现象的出现可能和溅射的时间、溅射的功率、颗粒尺寸因素息息相关。



图 2(d)为 Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜的紫外可见光吸收光谱, 从图 2(d)中不难看出该吸收峰位于波长 360 nm 大小处。图 2(b)与图 2(d)相比较下, 通过分析可知 Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜的吸收峰是向长波方向移动的。图 2(c)与图 2(d)相比较下, Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜的吸收峰是向短波方向在移动的。这样的实验现象证实 Ag 纳米颗粒对于 Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜的紫外可见光吸收是有贡献。Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜尺寸上的颗粒在纳米尺寸内, Ag 纳米粒子表面的自由电子可以更高效率与 MoSe<sub>2</sub> 纳米粒子进行结合, 载流子更容易从 Ag 的激发态转移到 MoSe<sub>2</sub> 的导带内, 因此, Ag 纳米粒子将会为 MoSe<sub>2</sub> 纳米粒子提供更多的电子, 大量的电子跃迁到 MoSe<sub>2</sub> 的带隙内, 这样非辐射复合会增强, 辐射复合的发生几率会降低, 发光现象从而被抑制, 即发光峰强度减小, 复合薄膜的带隙减小, 吸收峰蓝移。



**Figure 2.** Raman absorption spectrum. (a) MoSe<sub>2</sub> nanofilm; linear absorption spectrum (b) Ag nanofilm; (c) MoSe<sub>2</sub> nanofilm; (d) Ag/MoSe<sub>2</sub> nanofilm

**图 2.** 拉曼吸收光谱图。(a) MoSe<sub>2</sub> 纳米薄膜; 线性吸收光谱(b) Ag 纳米薄膜; (c) MoSe<sub>2</sub> 纳米薄膜; (d) Ag/MoSe<sub>2</sub> 纳米薄膜

图 3 为 Z 扫描实验装置结构图, 本次 Z-scan 采用的入射激光波长为 532 nm, 脉冲持续时间是 15 ps, 激光脉冲能量是 1 μJ。在图 4 中空心点是为 Z-scan 实验过程测得的数据, 不间断的线条是对实验数据点进行非线性曲线拟合, 从而作出的拟合曲线。图 4(a)为三种不同溅射功率下 MoSe<sub>2</sub> 薄膜的开孔 Z 扫描测试图, 从图中可以看出随着功率的上升, MoSe<sub>2</sub> 薄膜的非线性吸收强度逐渐增强, 拟合曲线成山峰状, 表明在 532 nm 激光激发下 MoSe<sub>2</sub> 薄膜的吸收机制都是单光子吸收。图 4(b)为 Ag 纳米薄膜、MoSe<sub>2</sub> 薄膜和

Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜的开孔 Z-scan 测试结果图。从图 4(b)中可直观地观察到，三种薄膜的开孔 Z-scan 曲线趋势均表现为先逐步上升再逐步下降，成一个对称的钟状。石英衬底无特征吸收，成一条直线。从曲线的趋势可分析出三种薄膜的非线性吸收类型是饱和吸收(SA)为主的非线性吸收。这实验现象说明，在 532 nm 激光激发下 MoSe<sub>2</sub> 薄膜和 Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜的非线性光学响应的来源是单光子吸收引起的饱和吸收。在这三种薄膜中，Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜的非线性响应是最强的。原因是在纳米尺寸上，Ag 纳米粒子被 532 nm 激光激发，等离子体共振效应进一步的放大了复合体系的局域场效应，这一效应的产生也大大的提高了 Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合体系的非线性吸收响应。进一步也使用公式对三种薄膜的非线性吸收系数( $\beta$ )进行计算，目的是对开孔 Z-scan 测试分析进行完善工作，计算结果如表 1 所示。表中数据分别显示了 Ag 纳米薄膜、MoSe<sub>2</sub> 薄膜和 Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜的  $\beta$  数值分别是  $-9.448 \times 10^{-7}$  m/W、 $-7.830 \times 10^{-7}$  m/W 和  $-1.433 \times 10^{-6}$  m/W。 $\beta$  数值科学直观的显示了 Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜的非线性吸收系数是比 Ag 纳米薄膜和 MoSe<sub>2</sub> 薄膜的  $\beta$  数值高出一个数量级的，这与图 4(b)也是吻合的，更全面的论证了 Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜具有更好的非线性光学特性的。

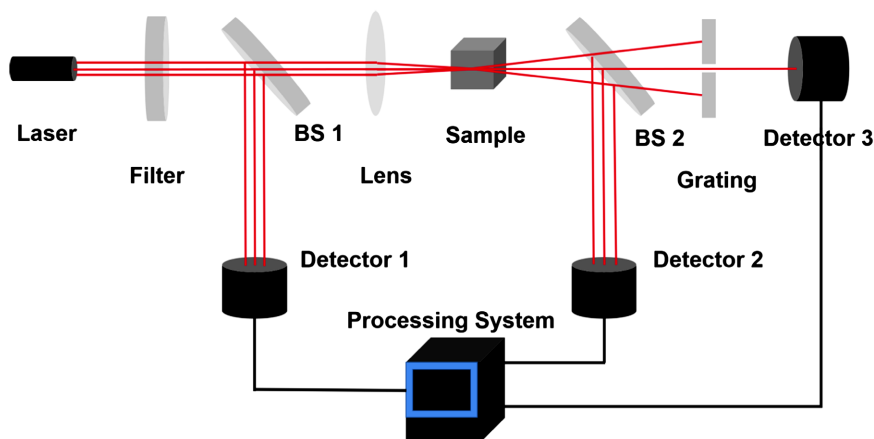


Figure 3. Structure diagram of Z-scan experimental device

图 3. Z 扫描实验装置结构图

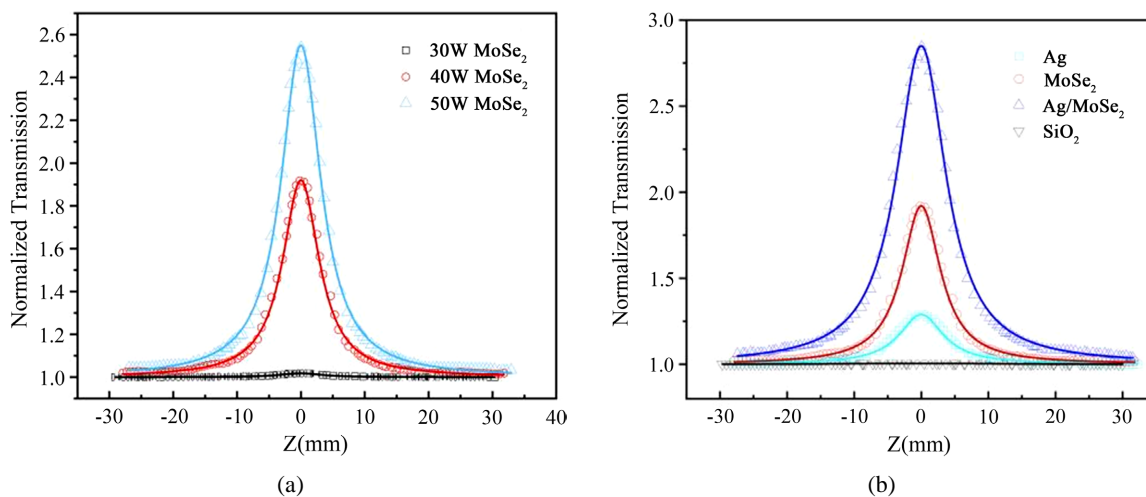


Figure 4. Z-scan test images of openings. (a) MoSe<sub>2</sub> nanofilms deposited at different powers; (b) Ag nanoparticle films; MoSe<sub>2</sub> nanofilms; Ag/MoSe<sub>2</sub> nanofilms

图 4. 开孔 Z 扫描测试图。(a) 不同功率沉积的 MoSe<sub>2</sub> 纳米薄膜；(b) Ag 纳米粒子薄膜；MoSe<sub>2</sub> 纳米薄膜；Ag/MoSe<sub>2</sub> 纳米薄膜

**Table 1.** Nonlinear absorption coefficients of thin films**表 1.** 薄膜的非线性吸收系数

	$T_0$	$\beta(\text{m/W})$
Ag	66%	$-9.448 \times 10^{-7}$
MoSe <sub>2</sub>	36%	$-7.830 \times 10^{-7}$
Ag/MoSe <sub>2</sub>	29%	$-1.433 \times 10^{-6}$

#### 4. 结论

本文通过 PVD 成功制备出了 MoSe<sub>2</sub> 薄膜和 Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜。通过 SEM 可看出使用 PVD 的手段可以让 MoSe<sub>2</sub> 粒子优异的生长在 Ag 纳米薄膜和石英衬底上。通过紫外可见光吸收光谱分析, 因为 Ag 纳米粒子在激光下所产生的等离激元共振效应, 会使得 Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜发光峰强度降低, Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜的带隙较 MoSe<sub>2</sub> 薄膜会减小, 吸收峰发生蓝移。通过开孔 Z-scan 技术勘探了三种薄膜的非线性吸收特性, 发现三种薄膜的非线性吸收类型均为 SA, 其中 Ag/MoSe<sub>2</sub> 复合薄膜的 SA 最优, 非线性吸收系数较 Ag 纳米薄膜与 MoSe<sub>2</sub> 薄膜高出了一个数量级。实验成功论证了贵金属的引入, 会对 MoSe<sub>2</sub> 材料的非线性吸收有相当大程度的正向影响。在 PVD 过程中, 使用射频功率为 40W 溅射出的 MoSe<sub>2</sub> 颗粒大小适合易于在石英衬底下生长。预实验过程中, 分别制备了几种不同溅射时间的 MoSe<sub>2</sub> 薄膜, 数据结果表明 30 分钟的薄膜质量最高。下一步我们将进一步探索不同种类, 不同浓度的贵金属引入对于 MoSe<sub>2</sub> 材料的结构组分, 光致发光, NLO 等方面的影响。

#### 参考文献

- [1] Ramasubramaniam, A. (2012) Large Excitonic Effects in Monolayers of Molybdenum and Tungsten Dichalcogenides. *Physical Review B*, **86**, Article ID: 115409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115409>
- [2] Zhou, G.D., Sun, B., Yao, Y.Q., Zhang, H.H., Zhou, A., Alameh, K., Ding, B. and Song, Q. (2016) Investigation of the Behaviour of Electronic Resistive Switching Memory Based on MoSe<sub>2</sub>-Doped Ultralong Se Microwires. *Applied Physics Letters*, **109**, Article ID: 143904. <https://doi.org/10.1063/1.4962655>
- [3] Wang, Z., Chen, Y., Wu, P., *et al.* (2020) High-Performance MoSe<sub>2</sub> Homojunction Infrared Photodetector. *Infrared Physics & Technology*, **106**, Article ID: 103272. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103272>
- [4] Rodek, A., Hahn, T., Kasprzak, J., *et al.* (2021) Local Field Effects in Ultrafast Light-Matter Interaction Measured by Pump-Probe Spectroscopy of Monolayer MoSe<sub>2</sub>. *Nanophotonics*, **10**. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2021-0194>
- [5] Mao, D., She, X., Du, B., *et al.* (2016) Erbium-Doped Fiber Laser Passively Mode Locked with Few-Layer WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> Nanosheets. *Scientific Reports*, **6**, Article ID: 23583. <https://doi.org/10.1038/srep23583>
- [6] Zhang, Y.X. and Wang, Y.H. (2017) Nonlinear Optical Properties of Metal Nanoparticles: A Review. *Rsc Advances*, **7**, 45129-45144. <https://doi.org/10.1039/C7RA07551K>