

Ag/WTe₂复合薄膜的非线性光学特性

张琦*, 苑熙怡, 王赫聪, 丁畅, 张璐, 孙文军#

哈尔滨师范大学, 物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2022年8月23日; 录用日期: 2022年9月15日; 发布日期: 2022年9月26日

摘要

本文利用磁控溅射技术成功制备出了WTe₂薄膜及Ag/WTe₂复合薄膜。并表征了两种薄膜的形貌特点及元素组成。紫外可见吸收光谱表明, Ag/WTe₂复合薄膜的吸收发生蓝移。拉曼光谱的特征峰证实了WTe₂薄膜的成功制备。在532 nm波长处, 激发功率为1 μJ的开孔Z扫描测试中发现, 两种薄膜的非线性吸收特性均表现出饱和吸收特性。计算结果表明相比于WTe₂薄膜, Ag/WTe₂复合薄膜的非线性吸收系数有了明显的增强, 这是由于Ag纳米颗粒的等离激元效应, 表明Ag纳米薄膜可以更好地提高复合薄膜非线性吸收特性。

关键词

Ag/WTe₂复合薄膜, 等离激元效应, Ag纳米薄膜

Nonlinear Optical Properties of Ag/WTe₂ Composite Films

Qi Zhang*, Xiyi Yuan, Hecong Wang, Chang Ding, Lu Zhang, Wenjun Sun#

College of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Aug. 23rd, 2022; accepted: Sep. 15th, 2022; published: Sep. 26th, 2022

Abstract

WTe₂ thin films and Ag/WTe₂ composite thin films were successfully prepared by magnetron sputtering technology. The morphology and elemental composition of the two films were characterized. The UV-Vis absorption spectra showed that the absorption of Ag/WTe₂ composite films was blue-shifted. The characteristic peaks of the Raman spectrum confirmed the successful preparation of WTe₂ thin films. At the wavelength of 532 nm, the open-hole Z-scan test with the excita-

*第一作者。

#通讯作者。

tion power of 1 μJ found that the nonlinear absorption characteristics of both films exhibited saturable absorption characteristics. The calculation results show that the nonlinear absorption coefficient of the Ag/WTe₂ composite film is significantly enhanced compared with the WTe₂ film, which is due to the plasmon effect of the Ag nanofilm, indicating that the Ag nanofilm can better improve the non-linear absorption of the composite film.

Keywords

Ag/WTe₂ Composite Film, Plasmon Effect, Ag Nanofilm

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

具有大三阶非线性光学系数的光学材料在可饱和吸收体、光开关、光限幅器和波长转换器等非线性光学器件中具有巨大的潜力[1]。随着对光学信息处理需求的不断增加,如何提升材料的光学性能成为了热门的研究方向。因此,越来越多的新型材料走进人们的视野。

近十年来,二维材料一直是人们研究的热点之一,在二维材料中,过渡金属二卤化物(TMD)的多样性使其在可饱和吸收材料的研究中占有重要地位。许多工作者对 TMD 材料进行了深入研究,已发现它们具有显著的超快非线性光学性质,如锁模器、超短脉冲产生、和全光逻辑门[2]。除了大三阶非线性外,TMD 材料还具有独特的带隙,可以根据组件、结构和层数进行调整。因此,TMD 材料可以在更宽的光波长下工作。二碲化钨(WTe₂)也是 TMD 的重要成员,继承了 TMD 的厚度及相关带隙结构。体层和单层 WTe₂ 的带隙分别为 0.7 eV 和 1.18 eV,低于 MoS₂ 或 WS₂ 的带隙。因此,WTe₂ 更适用于近红外系统中的应用,如光电探测器、通信设备和超快光学领域[3]。WTe₂ 具有高不饱和磁阻(MR)和在高压下的良好超导性质,这使得 WTe₂ 在纳米电子应用潜力非常大[4]。

由于 WTe₂ 优异的光电性能,许多工作者围绕该材料进行了大量的研究。H.Y. Lv 等人基于第一性原理计算研究了 WTe₂ 层的电子性质以及体结构,发现了 WTe₂ 的单层和双层保持与本体相同的半金属性质且具有相同的空穴和电子载流子浓度,说明 WTe₂ 层中也可能存在非饱和 MR 效应[5]。Dong Mao 等人基于平衡双探测器测量方案,采用液相剥离法制备了 MoTe₂/WTe₂ 纳米片,首次证明 MoTe₂/WTe₂ 纳米片具有饱和吸收特性[6]。Mengli Liu 等人,采用磁控溅射技术(MST)制备了具有锥形光纤结构的 WTe₂ 饱和吸收器,并成功的使用于调 Q 激光器中,证明了 WTe₂ 的宽带吸收特性[7]。M. He 利用飞秒脉冲激光在 1030 nm 处的 Z 扫描技术探究了脉冲激光沉积(PLD)制备的 WTe₂ 薄膜的三阶非线性光学过程[1]。但是目前对于 WTe₂ 复合体系薄膜的研究还不是很全面,因此本文采用磁控溅射法制备 Ag/WTe₂ 复合薄膜,探究其对材料三阶非线性特性的影响。

金属纳米材料因其与激发等离子体共振的电磁场的独特相互作用而引起了广泛关注[8]。Manish Kumar 等人报道了在纳秒激光激发下,用银纳米粒子修饰的 $\beta\text{-MnO}_2$ 海绵状纳米线网络中增强的非线性光学吸收和光限幅[9]。

本文中我们通过磁控溅射技术成功制备出 WTe₂ 薄膜及 Ag/WTe₂ 复合薄膜。并利用扫描电子显微镜、能谱仪(EDS),UV-VIS 光谱、拉曼光谱等基础表征手段对两种薄膜的形貌、元素组成,紫外可见吸收光

谱以及振动方式进行分析, 并通过开孔 Z 扫描测试技术对两种薄膜的三阶非线性光学特性进行研究, 发现两种薄膜都表现出了饱和和吸收特性, 且 Ag/WTe₂ 复合薄膜的非线性吸收有了明显的提升, 这是因为 Ag 纳米颗粒能够为从价带到导带的跃迁过程提供更多可移动的自由电子。

2. 实验

2.1. WTe₂ 薄膜的制备

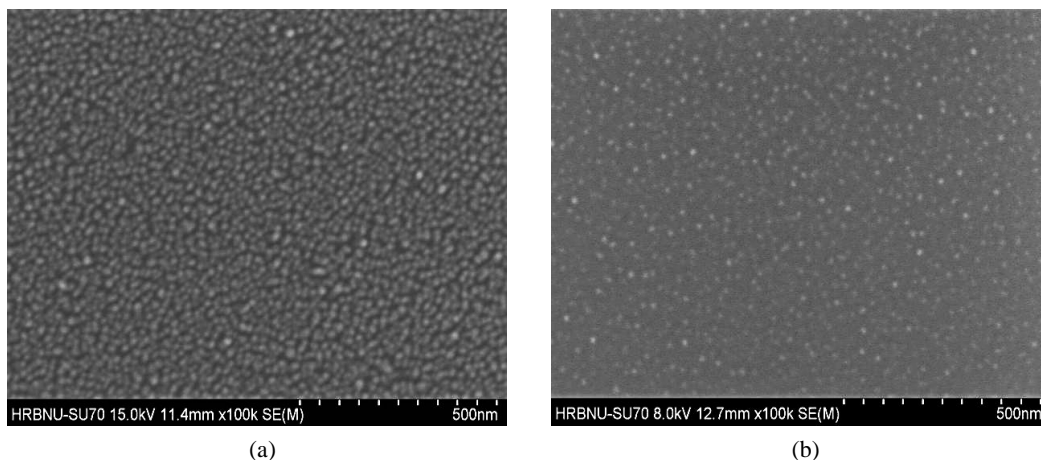
第一步是清洗衬底: 把石英衬底放到无水乙醇溶液中, 通过超声机清洗 15 分钟, 再用去离子水清洗一遍, 之后用硫酸纸擦干, 并将其放入托盘中。第二步是制备 WTe₂ 薄膜: 先用砂纸将靶表面打磨干净, 将装有衬底的托盘放入溅射室内。通过机械泵和分子泵将溅射室内真空度抽至 6.0×10^{-4} pa。将衬底温度加热至 100℃, 先预溅射 15 分钟, 再正式溅射。成功制备出 WTe₂ 纳米薄膜。在高真空的条件下, 氩气离子轰击靶材表面, 使得靶材表面的粒子脱离靶材表面, 在沉底上沉积形成薄膜。WTe₂ 的溅射功率为 50 W, 溅射时氩气流速为 20 sccm, 溅射时的压强为 9 pa, 溅射时间为 30 分钟。溅射的过程中溅射室内的托盘匀速旋转, 以保证成膜均匀。

2.2. Ag/WTe₂ 复合薄膜的制备

首先通过直流溅射技术在干净的石英衬底上溅射 Ag 纳米薄膜, Ag 纳米薄膜的溅射功率为 10 W, 溅射时氩气流速为 20 sccm, 溅射时的压强为 1 pa, 溅射的条件为常温, 溅射时间为 60 s。之后在 Ag 纳米薄膜的表面上溅射同等制备条件的 WTe₂ 薄膜, 这样我们就成功制备出了 Ag/WTe₂ 复合薄膜。

3. 结果与讨论

图 1(a)为 Ag 纳米薄膜的扫描电镜(SEM)图。从图中可以观察到我们制备的 Ag 纳米薄膜, 颗粒大小基本一致, 分布均匀, 虽然有少量空隙, 但成膜的质量比较高。Ag 颗粒大小约为 20 nm。图 1(b)为 WTe₂ 薄膜的 SEM 图。从图中可以观察到 WTe₂ 薄膜表面的颗粒形态一致, 大小约 20 nm, 表面相对光滑。图 1(c)为 Ag/WTe₂ 复合薄膜的 SEM 图。我们可以观察到, 与 WTe₂ 薄膜相比, 通过直流和射频溅射的 Ag/WTe₂ 复合薄膜形态良好, 尺寸均匀, 颗粒明显增大, 大约 30 nm, 且缺陷明显减少。图 1(d)为 Ag 纳米薄膜的能谱(EDS)图, 可以看出 Ag 元素是该薄膜的主要成分, 表明 Ag 纳米薄膜的成功制备。图 1(e)是 WTe₂ 薄膜的 EDS 图, 可以看出该薄膜主要由 W 元素和 Te 元素组成, 且 W 和 Te 的原子比为 1:2, 且元素分布均匀, 表明 WTe₂ 薄膜的制备成功。图 1(f)为复合薄膜的 EDS 图。在 Ag/WTe₂ 复合薄膜中含有 Ag、W、Te 和 Si 元素, 证明成功制备出了 Ag/WTe₂ 复合薄膜。



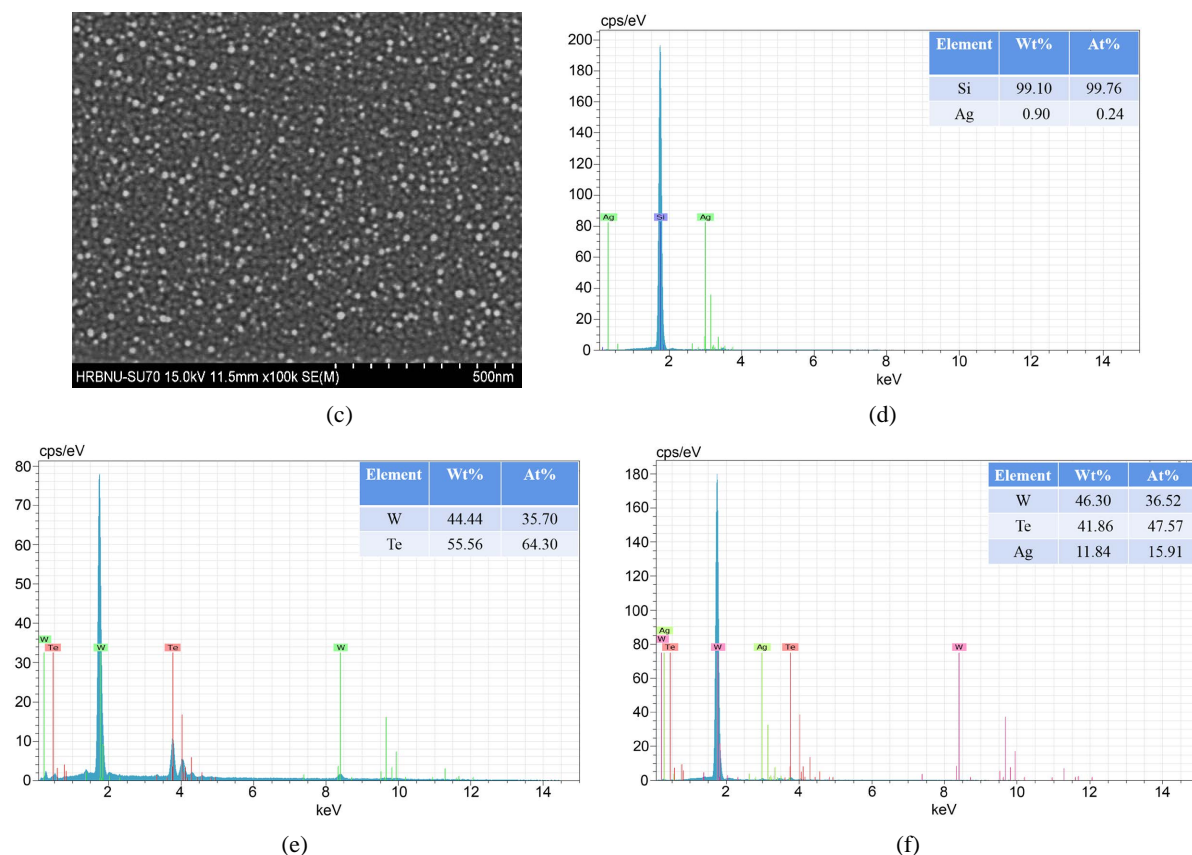
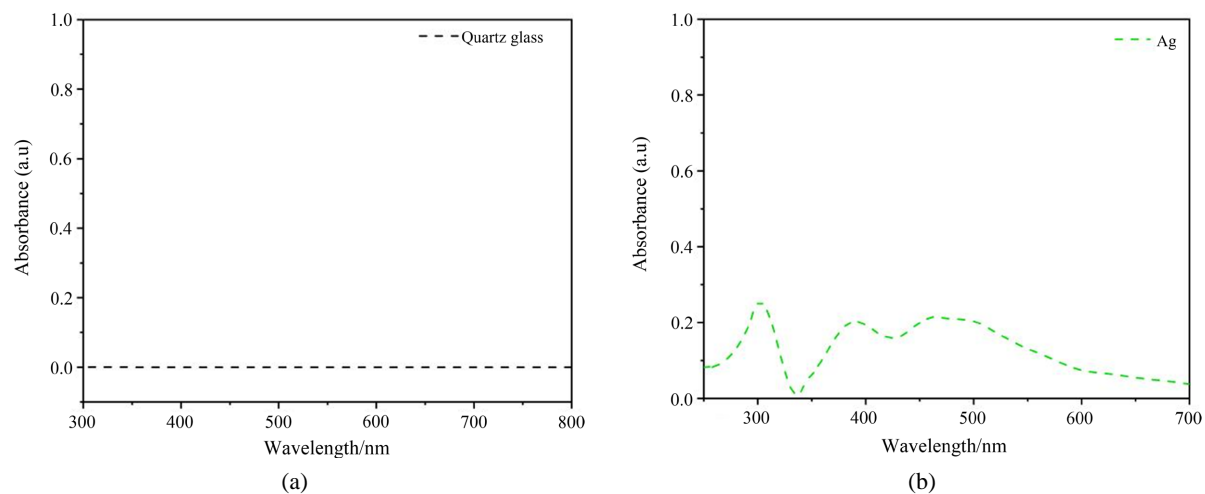


Figure 1. SEM image. (a) Ag nanofilm, (b) WTe_2 film, (c) Ag/ WTe_2 composite film; EDS image; (d) Ag nanofilm, (e) WTe_2 film (f) Ag/ WTe_2 composite film

图 1. SEM 图。(a) Ag 纳米薄膜, (b) WTe_2 薄膜, (c) Ag/ WTe_2 复合薄膜; EDS 图(d) Ag 纳米薄膜, (e) WTe_2 薄膜, (f) Ag/ WTe_2 复合薄膜

图 2(a)为石英衬底的紫外可见吸收(UV-VIS)光谱, 从图中可以看出该衬底吸收非常微弱, 因此可以证明石英衬底并未对 Ag 纳米薄膜、 WTe_2 薄膜、Ag/ WTe_2 复合薄膜 UV-VIS 光谱的吸收起到影响作用。

图 2(b)为 Ag 纳米薄膜的 UV-VIS 光谱, 可以观察到位于 301nm 处的吸收峰, 且峰的强度比较弱。图 2(c)为 WTe_2 薄膜的 UV-VIS 光谱, 从图中可以看出 WTe_2 薄膜吸收峰位于 342 nm 和 438 nm 处, 且 438 纳米



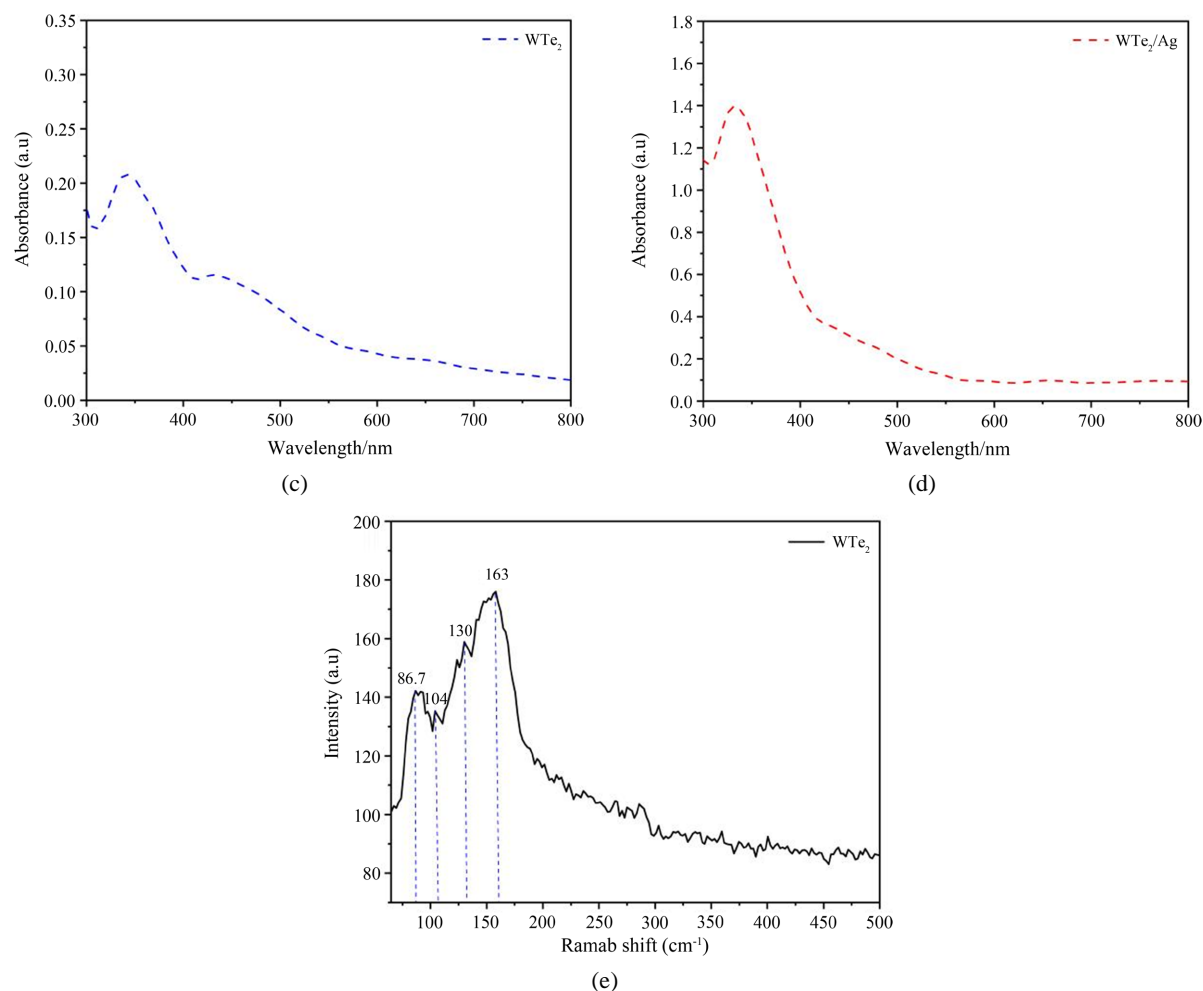


Figure 2. UV-Vis absorption spectra. (a) Quartz substrate, (b) Ag nanofilm, (c) WTe₂ film, (d) Ag/WTe₂ composite film; Raman spectrum (e) WTe₂ film

图 2. 紫外可见吸收光谱。(a) 石英衬底, (b) Ag 纳米薄膜, (c) WTe₂ 薄膜, (d) Ag/WTe₂ 复合薄膜; 拉曼光谱(e) WTe₂ 薄膜

处为宽的吸收峰。图 2(d)为 Ag/WTe₂ 复合薄膜的线性吸收光谱, 可以观察到位于 332 nm 处的吸收峰。复合薄膜的吸收峰与 Ag 纳米薄膜相比, 发生红移。复合薄膜的吸收峰与 WTe₂ 薄膜相比发生蓝移, 表明复合膜的带隙已重新调整并增加。且吸收峰的强度都有了显著的增强, 一是由于 Ag 的加入会出现局域表面等离子共振的情况, 二是由于复合之后材料厚度的增加, 因此会导致吸收峰强度增加。图 2(e)为 WTe₂ 薄膜的拉曼光谱, 从拉曼光谱中可以观察到位于 86.7 cm⁻¹、104 cm⁻¹、130 cm⁻¹、163 cm⁻¹ 处的 A₂⁵、A₂⁴、A₁⁸、A₁⁵ 声子振动模式。其中 A₂⁴ 振动模式的存在表明该薄膜不是单层或几层膜。

图 3 为入射激光波长 532 nm, 脉冲宽度为 15 ps, 能量为 1 μJ 的皮秒激光器通过 Z 扫描装置对石英衬底、Ag 纳米薄膜、WTe₂ 薄膜、Ag/WTe₂ 复合薄膜进行测试。图中的点和实线分别为实验数据和拟合曲线。从图 3(a)中可以看出, 石英衬底的开孔 Z 扫描曲线几乎为一条直线, 证明衬底的非线性吸收很微弱, 因此可以忽略其对样品非线性吸收的影响。而不同功率 WTe₂ 薄膜的拟合曲线都呈现先上升后下降的峰状, 表明不同功率的 WTe₂ 薄膜的三阶非线性吸收特性都是饱和吸收(SA)。且随着 WTe₂ 功率的增加, 饱和吸收曲线的峰值明显的增大, 表明随着溅射功率的增大 WTe₂ 薄膜的非线性吸收增强了。这是由于随着功率的增加, 颗粒的尺寸增大, 薄膜厚度增加, 样品成膜更加致密且缺陷减少所导致。从图 3(b)可

以看出 Ag 纳米薄膜、WTe₂ 薄膜及 Ag/WTe₂ 复合薄膜的拟合曲线呈现出同样的趋势, 表明三种薄膜的非线性吸收类型都为 SA。且对于 WTe₂ 薄膜来说, Ag/WTe₂ 复合薄膜的三阶非线性吸收特性明显增强, 这是由于 Ag 纳米颗粒的引入导致在电子转移过程中位于 Ag 能级上的电子也将被入射激光激发以产生载流子。这些载流子将参与复合膜的非线性吸收过程, 增加系统中自由载流子的浓度, 从而提高了复合体系的 SA。因此复合体系中 Ag 的引入有助于光学材料三阶非线性特性的提升。我们也通过以下公式计算了两种薄膜的非线性吸收系数 β ,

$$T(z, s=1) = 1 + \frac{[-q_{0(z)}]}{2^{3/2}};$$

$$q_{0(z)} = \frac{\beta \cdot I_{0(t)} \cdot L_{eff}}{1 + (z^2/z_0^2)};$$

$$T(z, s=1) = 1 - \frac{\beta \cdot I_{0(t)} \cdot L_{eff}}{\sqrt{8} [1 + (z^2/z_0^2)]};$$

计算结果如表 1 所示。从表中可以看出 Ag 纳米薄膜、WTe₂ 薄膜、Ag/WTe₂ 复合薄膜非线性吸收系数分别为 -8.796×10^{-7} m/W、 -3.162×10^{-7} m/W、和 -4.249×10^{-7} m/W。计算结果可以和 Z 扫描拟合曲线相对应。因此我们可以得到 Ag 可以提升复合体系材料三阶非线性特性的结论。

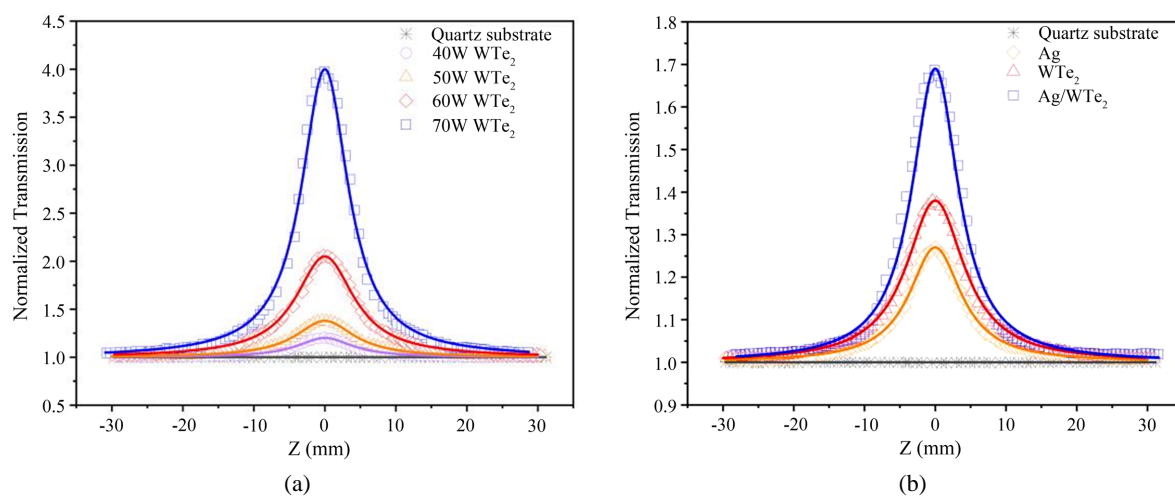


Figure 3. (a) Open-hole z-scans of quartz substrate and WTe₂ films with different sputtering powers; (b) Open-hole z-scans of Ag nanofilms, WTe₂ films and Ag/WTe₂ composite films

图 3. (a) 石英衬底及不同溅射功率 WTe₂ 薄膜的开孔 Z 扫描; (b) Ag 纳米薄膜、WTe₂ 薄膜、Ag/WTe₂ 复合薄膜的开孔 Z 扫描图

Table 1. Nonlinear absorption coefficients of films

表 1. 薄膜的非线性吸收系数

	T_0	β (m/W)
Ag	66%	-8.769×10^{-7}
WTe ₂	38%	-3.162×10^{-7}
Ag/WTe ₂	50%	-4.250×10^{-7}

4. 结论

我们通过磁控溅射技术成功制备出了 Ag 纳米薄膜、WTe₂ 薄膜及 Ag/WTe₂ 复合薄膜。通过 SEM 观察到复合薄膜表面致密且缺陷减少。通过 EDS 证实了 Ag/WTe₂ 复合薄膜的成功制备。紫外吸收光谱表明, 复合薄膜的吸收峰与 WTe₂ 薄膜相比发生蓝移, 表明复合膜的带隙已重新调整并增加。通过开孔 Z 扫描技术测试了两种薄膜的三阶非线性吸收特性, 两种薄膜的非线性吸收类型均为饱和吸收, 且随着溅射功率的增加 WTe₂ 薄膜的饱和吸收曲线的峰值明显增大。对比 WTe₂ 薄膜, 经过 Ag 修饰的 Ag/WTe₂ 复合薄膜的三阶非线性吸收特性明显增强。这是由于 Ag 纳米颗粒的引入导致在电子转移过程中位于 Ag 能级上的电子也将被入射激光激发以产生载流子。这些载流子将参与复合膜的非线性吸收过程, 增加系统中自由载流子的浓度, 从而提高了复合体系的 SA, 使复合薄膜的非线性吸收明显增强。

参考文献

- [1] He, M., Chen, Y., Zhu, L., *et al.* (2019) Third-Order Nonlinear Optical Properties of WTe₂ Films Synthesized by Pulsed Laser Deposition. *Photonics Research*, **7**, Article No. 1493. <https://doi.org/10.1364/PRJ.7.001493>
- [2] Quan, C., He, M., He, C., *et al.* (2018) Transition from Saturable Absorption to Reverse Saturable Absorption in MoTe₂ Nano-Films with Thickness and Pump Intensity. *Applied Surface Science*, **457**, 115-120. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.245>
- [3] Ahmad, H., Albaqawi, H.S., Yusoff, N. and Chong, W.Y. (2020) 56 nm Wide-Band Tunable Q-Switched Erbium Doped Fiber Laser with Tungsten Ditelluride (WTe₂) Saturable Absorber. *Scientific Reports*, **10**, Article ID: 9860. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66664-9>
- [4] Fu, B., Zhang, C., Wang, P., *et al.* (2020) Nonlinear Optical Properties of Ag Nanoplates Plasmon Resonance and Applications in Ultrafast Photonics. *Journal of Lightwave Technology*, **39**, 2084-2090. <https://doi.org/10.1109/JLT.2020.3044145>
- [5] Lv, H.Y., *et al.* (2015) Perfect Charge Compensation in WTe₂ for the Extraordinary Magneto Resistance: From Bulk to Monolayer. *Europhysics Letters*, **110**, Article ID: 37004. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/110/37004>
- [6] Mao, D., Du, B.B., *et al.* (2016) Nonlinear Saturable Absorption of Liquid-Exfoliated Molybdenum/Tungsten Ditelluride Nanosheets. *Small*, **12**, 1489-1497. <https://doi.org/10.1002/sml.201503348>
- [7] Liu, M.L., Ouyang, Y.Y., Hou, H.R., *et al.* (2019) Q-Switched Fiber Laser Operating at 1.5 μm Based on WTe₂. *Chinese Optics Letters*, **17**. <https://doi.org/10.3788/COL201917.020006>
- [8] 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>
- [9] Kumar, M., Perumbilavil, S., Goel, A., *et al.* (2021) Enhanced Optical Nonlinearity in β-MnO₂ Nanowire Network Decorated with Ag Nanoparticles. *Optical Materials*, **118**, Article ID: 111226. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111226>