

# 基于单层二硫化钨光控太赫兹调制器的研究

付亚州<sup>1,2</sup>, 谭智勇<sup>1,2</sup>, 王长<sup>1,2\*</sup>, 曹俊诚<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所 太赫兹固态技术重点实验室, 上海 200050;

2. 中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049)

**摘要:** 在太赫兹技术的应用中, 控制太赫兹波的传输非常重要, 太赫兹调制器被认为是下一代太赫兹无线通信中的重要器件. 成功地研究了一种硅上生长单层二硫化钨的新型光泵浦太赫兹调制器, 由于在硅衬底和二硫化钨的交界处出会形成异质结, 二硫化钨充当着催化剂的作用, 在光泵浦的作用下, 在异质结处催化出更多的载流子, 因此实现了更大的调制深度. 结果表明, 在泵浦光波长为 660 nm、功率仅为 117 mW 时, 该调制器的调制深度达到了 63.6%. 这种新型二维过渡金属硫化物对太赫兹波的调制有着更高的效率, 使其在太赫兹技术中有很好的应用前景.

**关键词:** 太赫兹; 光控调制器; 单层二硫化钨; 催化

**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A

## Research on optical controlled terahertz modulator based on monolayer tungsten disulfide

FU Ya-Zhou<sup>1,2</sup>, TAN Zhi-Yong<sup>1,2</sup>, WANG Chang<sup>1,2\*</sup>, CAO Jun-Cheng<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Terahertz Solid-State Technology, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Controlling the propagation of terahertz (THz) wave is very important in the application of THz technology. THz modulator is considered to be the key device in next-generation THz wireless communication. A new-type optically pumped THz modulator based on Si-grown monolayer tungsten disulfide ( $WS_2$ ) was demonstrated.  $WS_2$  acts as a catalyst due to the formation of heterojunction at the junction between Si substrate and  $WS_2$ , since more carriers are catalyzed at the heterojunction under pumping power, the modulator can achieve more deep modulation depth. The result shows that the modulation depth of this Si-grown monolayer  $WS_2$  modulator can reach 63.6% under the low pumping power of 117 mW and the wavelength of the pump light is 660 nm. This novel two-dimensional transition metal dichalcogenides with high modulation efficiency have a great prospect in the application of THz technology.

**Key words:** Terahertz, optical controlled modulator, monolayer tungsten disulfide, catalytic

**PACS:** 42.79.Hp

## 引言

太赫兹 (Terahertz, THz) 波通常是指频率为 0.1 ~ 10 THz, 相应的波长从 3 ~ 30  $\mu\text{m}$  之间, 介于毫米

波和红外光之间的电磁辐射. THz 技术因其在通信、安保和成像等领域应用的巨大优势, 吸引了广大学者的研究兴趣. 最近几年来, 通信等相关行业对高速度和高宽带的通信系统的需求越来越大, 通信频段

收稿日期: 2018-09-18, 修回日期: 2019-03-01

Received date: 2018-09-18, revised date: 2019-03-01

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFF0106302, 2017YFA0701005); 国家自然科学基金 (61775229, 61574155, 61604161); 上海市科技创新行动计划 (17ZR1448300)

Foundation items: Supported by the National Key R&D Program of China (2017YFF0106302, 2017YFA0701005); the National Natural Science Foundation of China (61775229, 61574155, 61604161); the Natural Science Foundation of Shanghai (17ZR1448300)

作者简介 (Biography): 付亚州 (1992-), 男, 河南商丘人, 硕士研究生, 主要研究领域为太赫兹光谱技术及应用研究. E-mail: yzfu@mail.sim.ac.cn

\* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: cwang@mail.sim.ac.cn

逐步向 THz 频段扩展, THz 源、THz 探测器得到了深入的研究并且初步应用于通信系统, 但是 THz 调制器等功能器件研究还较为缺乏. 为有效控制和调制 THz 波, 必须进一步对 THz 调制器进行深入研究. 基于硅、锗、砷化镓等传统材料的调制器的调制深度都很小, 其原因是材料中自由载流子的复合速度比较慢<sup>[1]</sup>. 2017 年, Shi 等通过在硅上长一些纳米针尖阵列结构来提高调制区域的受光面积, 从而产生更多的载流子来提高调制器的调制深度, 其最大调制深度达到 90%, 相比硅的调制深度提高了 2 ~ 3 倍<sup>[2]</sup>. 也有很多学者研究了人造金属微纳结构和超材料等作为 THz 调制器件. Chen 等研究了基于超材料的 THz 调制器, 其调制深度为 50%<sup>[3]</sup>. 为了实现更大的调制深度和更宽的频率工作范围, 很多学者一直在寻找新型的材料和结构作为 THz 调制器.

单层石墨烯的成功剥离<sup>[4]</sup>推动了新型二维材料的研究热潮. 二维过渡金属硫化物是典型的二维材料, 当二维金属硫化物从多层变为单层时, 其能带结构发生变化, 带隙由间接带隙变为直接带隙, 并且会发生谷间自旋耦合<sup>[5]</sup>. 二硫化钼和二硫化钨 ( $WS_2$ ) 是典型的二维过渡金属硫化物. 很多学者把二维过渡金属硫化物转移到衬底 Si 上作为 THz 调制器. Cao 等<sup>[6]</sup>研究了基于二硫化钼的调制器, 提出了一种新型的基于多层的二硫化钼的 THz 调制器. p 型掺杂的二硫化钼经过退火工艺后, 展现出更优良的光学和电学特性. 经过退火工艺完成的二硫化钼调制器对 0.9 THz 的电磁波的调制深度提高了 17%. 2017 年, 首都师范大学的 Liu 等<sup>[7]</sup>研究了基于在锗生长二硫化钼的高效率活性 THz 波调制器. 结果表明, 在 0.2 ~ 2.6 THz 的频率范围内, 基于二硫化钼的 THz 调制器比基于石墨烯的 THz 调制器具有更高的调制效率. 康奈尔大学 Strait 等<sup>[8]</sup>利用 THz 光谱测量了不同温度下二硫化钼载流子的弛豫动力特性和超快载流子特性, 研究表明在低温下载流子复合速度更快. Sai Chen 等<sup>[9]</sup>提出了基于高阻硅衬底的单层二硫化钼薄膜的光泵浦 THz 调制器, 在  $0.24 \text{ W/cm}^2$  的光泵浦功率下, 该调制器的调制深度超过 75%, 远远大于硅衬底的调制深度. 他们又通过理论建模和模拟进一步证明是因为光激发产生了更多的载流子提高了调制器的调制深度.

$WS_2$  是另一种二维过渡金属硫化物, 和二硫化钼具有相似的原子结构和性质, 单层的  $WS_2$  是由两层硫原子和夹在中间的钨原子组成, 呈现一种三明治结构. 随着层数的减少,  $WS_2$  的带隙越大. 单层的

$WS_2$  具有直接带隙, 带隙为 2 eV; 多层的  $WS_2$  具有间接带隙, 其带隙在  $1.3 \sim 1.8 \text{ eV}$ <sup>[10]</sup>. 相比于其他二维过渡金属硫化物,  $WS_2$  还具有更高的热稳定性和氧化稳定性<sup>[11,12]</sup>, 并且在用于晶体管和光电器件时具有更大驱动电流<sup>[13]</sup>, 使得其应用的场合更广泛. 这些优良的特性表明,  $WS_2$  可以作为一种新材料用于光电器件中. 分别采用 532 nm 的和 660 nm 激光作为泵浦源, 在硅基单层  $WS_2$  材料上成功实现了光激发调控的 THz 调制器, 调制深度达到 63.6%, 该调制器的最大调制深度是硅基底调制器最大调制深度的 2.27 倍, 并且采用德鲁德模型分析了调制器的调制性能. 本文的研究结果为实现一种新型高效的 THz 调制器提供了良好的解决方案.

## 1 样品的准备和表征

实验采用的样品为商用硅基单层  $WS_2$  样品 ( $WS_2$ -Si). 其制备方法为: 首先使用化学气相沉积方法在蓝宝石 (Sapphire) 上生长出单层的  $WS_2$ , 然后把单层的  $WS_2$  转移到衬底 Si 上. 单层的  $WS_2$  的厚度约为 0.65 nm, 使用的衬底是高阻硅, 厚度为 0.5 mm, 电阻大于 10 000  $\Omega$ , 样品的面积是  $1.2 \text{ cm} \times 1.2 \text{ cm}$ . 为了确认单层  $WS_2$  薄膜是否正确的长在衬底上, 我们采用拉曼光谱和光致发光对样品进行了测试. 拉曼光谱如图 1 所示, 测量得到的两个谱峰, 分别位于  $351 \text{ cm}^{-1}$  和  $417 \text{ cm}^{-1}$  处, 这一结果和单层的  $WS_2$  的峰吻合<sup>[14,15]</sup>. 另外, 为了获得更多样品的特性信息, 我们还用了 532 nm 的激光测试了样品的光致发光光谱, 如图 2 所示. 其光致发光峰在波长为 627 nm 处, 进而可以算出其带隙约为 1.98 eV, 证明单层的  $WS_2$  已经成功的转移到衬底 Si 上<sup>[16]</sup>. 为了对比, 同时准备了一个基于蓝宝石衬底的单层的  $WS_2$  样品 ( $WS_2$ -Sapphire), 样品的面积  $1.2 \text{ cm} \times 1.2 \text{ cm}$ , 使用的是双面抛光的蓝宝石, 蓝宝石的厚度为 0.3 mm, 样品的具体结构参数如表 1.

表 1 样品的结构参数

Table 1 Structural parameters of the samples

样品	结构组成以及主要参数
衬底 Si	衬底 Si 为高阻硅, 厚度 0.5 mm, 阻值大于 10000 $\Omega$ , 面积 $1.2 \text{ cm} \times 1.2 \text{ cm}$ . 在衬底 Si 上生长单层的 $WS_2$ , $WS_2$ 的厚度为
$WS_2$ -Si	0.65 nm, 为单层连续薄膜, 生长的面积为 $1.2 \text{ cm} \times 1.2 \text{ cm}$ . 在 Sapphire 上生长单层的 $WS_2$ , Sapphire 的厚度为 0.3 mm, 双面抛光, 面积为 $1.2 \text{ cm} \times 1.2 \text{ cm}$ ;
$WS_2$ -Sapphire	$WS_2$ 的厚度为 0.65 nm, 为单层连续薄膜, 生长的面积为 $1.2 \text{ cm} \times 1.2 \text{ cm}$ .

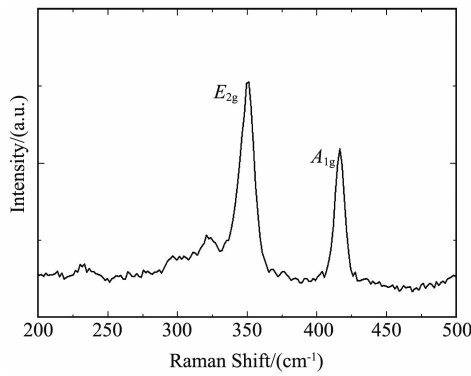


图1 单层的 WS<sub>2</sub>-Si 的拉曼光谱  
Fig. 1 The Raman spectrum of monolayer WS<sub>2</sub>-Si

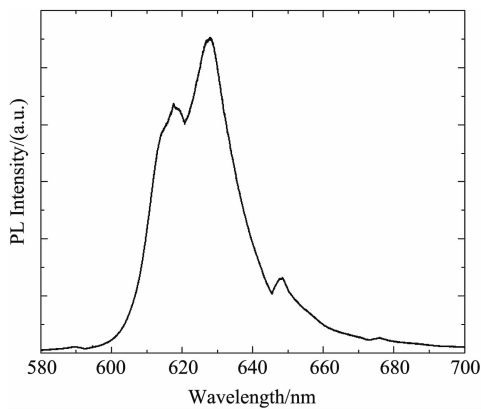


图2 单层的 WS<sub>2</sub>-Si 的光致发光光谱  
Fig. 2 The photoluminescence spectrum of monolayer WS<sub>2</sub>-Si

## 2 实验过程和测试结果

首先利用标准的 THz 时域光谱仪(TDS)系统测量了样品的光谱参数,实验分别使用波长为 532 nm 和 660 nm 的连续激光对样品进行光泵浦激发,然后使用 TDS 进行测试,波长为 532 nm 连续激光的光束直径为 1.5 mm,波长为 660 nm 连续激光的光束直径为 5 mm.在做实验的时候,对实验装置进行了封闭处理,往装置中充入干燥空气,装置内空气的相对湿度一直保持在 5% 以下,以降低空气中水分对 THz 波吸收的影响,实验原理图如图 3 所示.

我们测试了三个不同的样品,样品 1 为衬底 Si,样品 2 为单层的 WS<sub>2</sub>-Si,样品 3 为单层的 WS<sub>2</sub>-Sapphire. 首先使用波长为 532 nm 的激光对不同的样品进行光泵浦调制实验,图 4a 是空气的 THz 时域信号,作为参考谱,图 4b 是不同光泵浦功率下样品 1 的时域信号,图 4c 是不同光泵浦功率下样品 2 的时

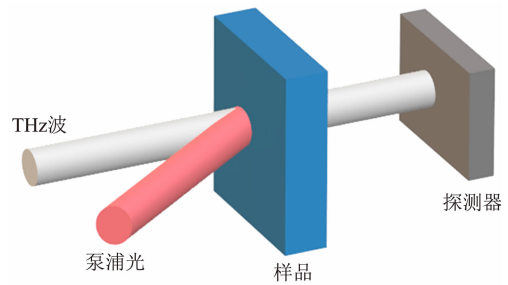


图3 实验原理图  
Fig. 3 The schematic diagram of the experiment

域信号,图 4d 是不同光泵浦功率下样品 3 的时域信号. 从图 4b 和图 4c 来看,样品 1 和样品 2 对 THz 波有明显的调制作用,当光泵浦功率从 0 mW 增加到 117 mW,THz 时域信号的强度由强变弱,表明在泵浦光的作用下,样品 2 和样品 3 可以产生自由载流子,这些自由载流子可以吸收和反射 THz 波,导致 THz 信号强度下降. 样品 1 的时域信号强度的峰值由 0.96 降到 0.76,样品 2 的时域信号强度的峰值由 0.95 降到 0.64,可以很明显的看出,样品 2 对于 THz 波调制效率更高一些. 从图 4d 得出,样品 3 在不同的光泵浦功率下,其 THz 时域信号强度没有发生改变,因此样品 3 对此频段的 THz 波没有调制效果,即样品 WS<sub>2</sub>-Sapphire 对 THz 波不具有调制效应.

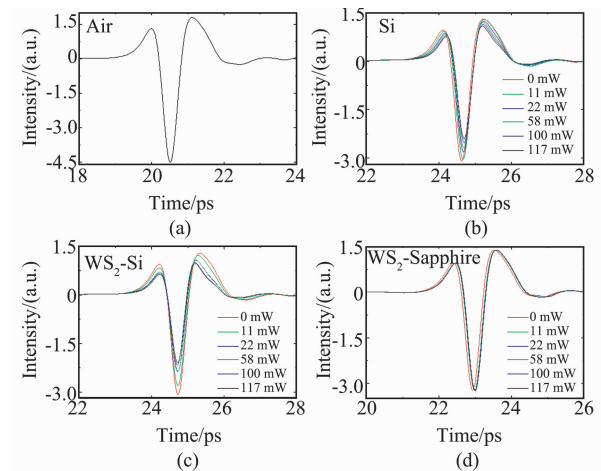


图4 泵浦光的波长为 532 nm,不同样品在不同光泵浦功率下的 THz 时域信号. (a) 参考信号空气, (b) 样品 1, (c) 样品 2, (d) 样品 3  
Fig. 4 The THz time domain signal of different samples at different pumping powers when the wavelength of pump light is 532 nm. (a) air, (b) sample 1, (c) sample 2, (d) sample 3

基于 THz-TDS 的测试,样品的透射率可以通过下式得到:

$$T(\omega) = E(t)_s / E(t)_r \quad (1)$$

被测试样品的信号强度通过傅里叶变换得到  $E(t)_s$ , 参考样品空气的信号强度通过傅里叶变换得到  $E(t)_r$ . 图 5a 和图 5b 分别是不同光泵浦功率下 Si 和 WS<sub>2</sub>-Si 的透射率, 图 5c 是在光泵浦功率为 117 mW 时, Si 和 WS<sub>2</sub>-Si 的透射率. 从图 5a 和图 5b 可以看出, 随着光泵浦功率的增加, 样品 Si 和样品 WS<sub>2</sub>-Si 的透射率均减小. 在没有光泵浦的作用下, 当频率为 0.403 THz 时, 样品 Si 和 WS<sub>2</sub>-Si 的透射率分别为 0.73 和 0.72; 当光泵浦功率为 117 mW 时, 该频率下样品 Si 和 WS<sub>2</sub>-Si 的透射率分别为 0.44 和 0.36. 由图 5c 可以看出, 同一泵浦功率下样品 Si 的透射率要大于样品 WS<sub>2</sub>-Si.

调制深度是 THz 调制器的一个重要的参数, 调制深度的定义如下式:

$$M = \left| (T_i - T_0) / T_0 \right| \quad (2)$$

$T_i$  是样品在光泵浦下的透射率,  $T_0$  是样品在没有光泵浦时的透射率. 图 6a 和图 6b 分别是不同光泵浦功率下 Si 和 WS<sub>2</sub>-Si 的调制深度, 图 6c 是在光泵浦功率为 117 mW 时, Si 和 WS<sub>2</sub>-Si 的调制深度. 从图 6a 和图 6b 可以看出, 随着光泵浦功率的增加, 样品 Si 和样品 WS<sub>2</sub>-Si 的调制深度均增加. 在泵浦功率为 117 mW, 频率为 0.403 THz 时, Si 和 WS<sub>2</sub>-Si 的调制深度分别为 39% 和 49%, WS<sub>2</sub>-Si 的调制深度明显要比 Si 大很多. 根据德鲁德模型可知, 当频率逐渐变大, 直至接近等离子体频率时, 调制深度会逐渐变小. 由图 6a 和图 6b 可知, 随着频率的增大, 样品的调制深度在减小, 实验结果与理论相吻合. 从图 6c 可以明显的看出, 在同样的光泵浦功率下, WS<sub>2</sub>-Si 的调制深度要大于 Si 的调制深度. 图 6d 是在频率为 0.403 THz 时, 样品的调制深度随光泵浦功率的变化. 光泵浦功率决定载流子的浓度, 随着光泵浦功率的增加, 更多的载流子被激发出来, 样品的电导率增加, 调制深度随之增加, 并且 WS<sub>2</sub>-Si 的调制深度一直大于 Si 的调制深度.

为了对比调制效果, 我们又使用波长为 660 nm 的激光做了上述同样的实验, 其结果如图 7 所示, 在光泵浦功率为 117 mW, 频率为 0.403 THz 时, Si 和 WS<sub>2</sub>-Si 的调制深度分别为 28% 和 63.6%, 表明在 Si 上长了单层 WS<sub>2</sub> 之后对 THz 波的调制深度有显著增加. 在光泵浦功率为 117 mW, 频率为 0.403 THz 时, 分别使用波长为 660 nm 和 532 nm 的泵浦光激发样品, WS<sub>2</sub>-Si 的调制深度分别为 63.6% 和 49%,

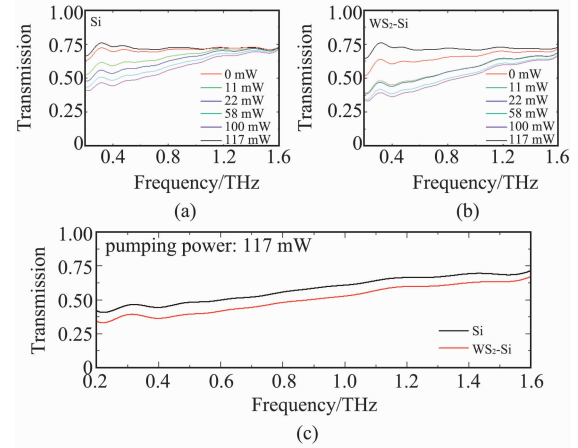


图 5 泵浦光的波长为 532 nm, 不同样品在不同光泵浦功率下的透射率. (a) 样品 1, (b) 样品 2, (c) 样品在光泵浦功率 117 mW 下的透射率

Fig. 5 Transmittance of different samples under different pumping powers when the wavelength of pump light is 532 nm. (a) sample 1, (b) sample 2, (c) transmittance of sample 1 and 2 with the pumping power 117 mW

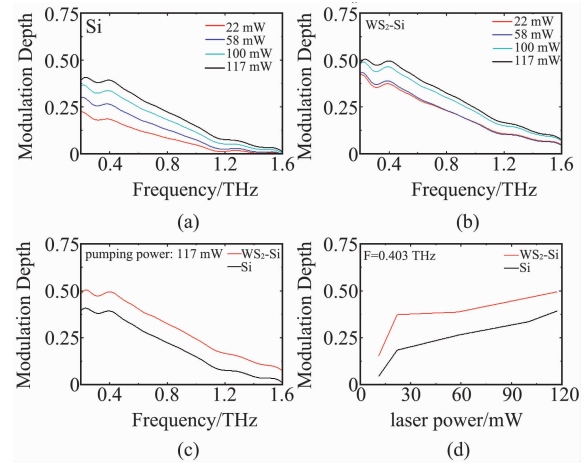


图 6 泵浦光的波长为 532 nm, 不同样品在不同光泵浦功率下的调制深度. (a) 样品 1, (b) 样品 2, (c) 同一光泵浦功率下样品的调制深度, (d) 频率为 0.403 THz 下样品的调制深度

Fig. 6 Modulation depth of different samples under different pumping powers when the wavelength of pump light is 532 nm. (a) sample 1, (b) sample 2, (c) modulation depth under same pumping power, (d) modulation depth of sample 1 and 2 at 0.403 THz

使用波长 660 nm 做泵浦光的调制效果更好. 波长为 660 nm 泵浦光相应的光子能量为 1.88 eV, 波长为 532 nm 泵浦光相应的光子能量为 2.33 eV, 硅的带隙为 1.12 eV. 根据量子力学中的量子跃迁的费米黄金规则, 量子体系的粒子在能级间的跃迁几率正比于因子  $W_{i \rightarrow j} \delta(\Delta E - h\omega)$  (其中  $W_{i \rightarrow j}$  为微扰跃迁矩阵元,  $h\omega$  为外加泵浦光的光子能量,  $\Delta E = E_f - E_i$  为

跃迁能级差). 当外加泵浦光的光子能量  $h\omega$  越接近于跃迁能级差  $\Delta E = E_f - E_i$  时, 发生电子跃迁的几率越大, 产生的载流子越多. 此外, 样品在被施加泵浦光之前, 载流子更多的分布在价带顶附近. 波长为 660 nm 的泵浦光的光子能量比波长为 532 nm 的泵浦光的光子能量更加接近 Si 带隙宽度 1.12 eV, 因此使用 660 nm 的泵浦光激发样品 WS<sub>2</sub>-Si 时, 由于单层的 WS<sub>2</sub> 的透过率很高, 达到 96%, 大部分泵浦光会透过 WS<sub>2</sub> 作用到 Si 表面, Si 的表面发生电子跃迁的几率大, 产生的载流子多, 进而调制深度更深.

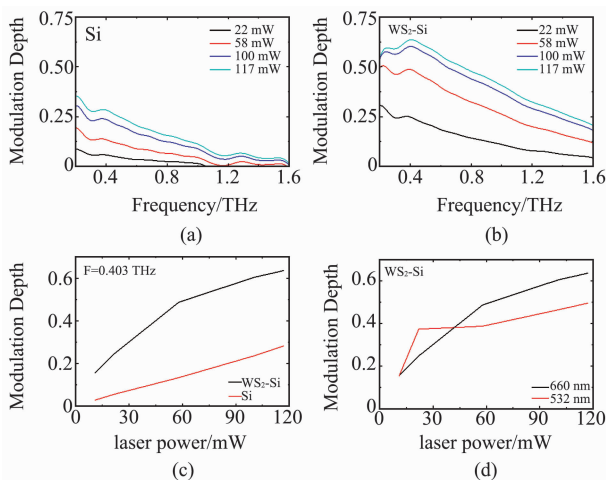


图7 泵浦光的波长为 660 nm, 不同样品在不同光泵浦功率下的调制深度. (a) 样品 1, (b) 样品 2, (c) 频率为 0.403 THz 下样品的调制深度, (d) 不同波长激光下的样品 2 的调制深度  
Fig. 7 Modulation depth of different samples under different pumping powers when the wavelength of pump light is 660 nm. (a) sample 1, (b) sample 2, (c) modulation depth of samples at 0.403 THz, (d) modulation depth of sample 2 under different pump wavelengths

为了进一步说明使用 660 nm 作为泵浦光激发样品调制效果好, 计算出 WS<sub>2</sub> 薄膜的透过率曲线, 如图 8 所示, 由于 WS<sub>2</sub> 薄膜的厚度只有 0.65 nm, 不能直接测出薄膜的透过率, 因此该结果是通过衬底 Si 和 WS<sub>2</sub>-Si 样品的透过率计算出来的. 由图 8 可知, 在没有泵浦光作用下, WS<sub>2</sub> 薄膜的透过率达到 96%. 当泵浦光功率为 117 mW 时, WS<sub>2</sub> 的透过率减小, 其原因是在泵浦光的作用下 WS<sub>2</sub>-Si 样品比衬底 Si 产生的载流子多, 在计算时无法去除增多的这部分载流子的作用, 因此 WS<sub>2</sub> 透过率减少一部分是因为 WS<sub>2</sub> 催化衬底 Si 产生更多的载流子, 另一部分是因为 WS<sub>2</sub> 自身也可以产生少许的载流子. 由图 8 可知, 相比于使用 532 nm 的泵浦光, 在使用 660 nm 的泵浦光激发下, WS<sub>2</sub> 薄膜的透过率要更低, 因此进一步说明使用波长为 660 nm 的泵浦光激发样品时, 样

品产生的载流子更多, 透过率更低, 调制深度也就更深, 调制效果更好.

由上述实验可以得知, 在没有生长单层 WS<sub>2</sub> 薄膜时, Si 的调制深度很小. 当单层的 WS<sub>2</sub> 薄膜生长在 Si 表面时, 在同样的泵浦功率下, 其调制深度要比 Si 高很多. 另外, 在相同的泵浦功率下, 泵浦功率大于 50 mW 时, 分别使用波长为 660 nm 和 532 nm 的泵浦光对 WS<sub>2</sub>-Si 样品做 THz 调制实验, 使用波长为 660 nm 的泵浦光具有更好的调制效应. 同样由实验结果得出, 样品 WS<sub>2</sub>-Sapphire 对 THz 波不具有调制效应.

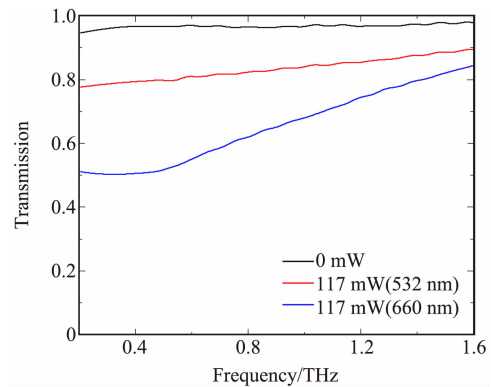


图8 薄膜 WS<sub>2</sub> 的透过率  
Fig. 8 Transmittance of WS<sub>2</sub> film

### 3 讨论

为了理解 WS<sub>2</sub>-Si 对 THz 波调制的机制, 首先要了解一下自由载流子的性质. 当泵浦光照射样品时, 由于光泵浦的作用, 导致样品材料界面处的自由载流子增加, 进而导致电导率的增加. 相比衬底 Si, 在衬底 Si 上生长单层 WS<sub>2</sub> 的样品会吸收和反射更多的 THz 波, THz 波的透射率会降低, 进而引起对 THz 波更深的调制. 由于单层的 WS<sub>2</sub> 薄膜只有 0.65 nm 厚, 无法直接使用 TDS 测试其载流子特性, 因此我们从宏观层面进行分析, 把单层 WS<sub>2</sub> 薄膜和衬底 Si 看成一个整体, 分别分析样品 WS<sub>2</sub>-Si 和样品 Si 的光吸收性质. 当没有施加泵浦光时, 样品 WS<sub>2</sub>-Si 和样品 Si 的吸收系数基本相同. 我们使用波长为 660 nm 泵浦光进行测试, 当泵浦光功率为 117 mW 时, 样品 WS<sub>2</sub>-Si 和样品 Si 的吸收系数如图 9 所示. 在频率为 0.403 THz 时, 样品 Si 的吸收系数为 14.7 cm<sup>-1</sup>, 样品 WS<sub>2</sub>-Si 的吸收系数为 41.9 cm<sup>-1</sup>, Si 上长了一层 WS<sub>2</sub> 薄膜之后, 吸收系数增加了 1.85 倍, 进而使调制深度的大幅增加.

由于自由载流子对 THz 波的吸收导致对 THz 波的调制, 自由载流子在哪里产生的呢? 在我们实



验中发现  $\text{WS}_2$ -Sapphire 样品对 THz 波没有调制效应,由于 Sapphire 是绝缘体,不能产生载流子,说明在泵浦光的作用下单层的  $\text{WS}_2$  薄膜也不能产生足够的载流子实现对 THz 波的调制.由此我们推断出样品  $\text{WS}_2$ -Si 在光泵浦作用下,大量的载流子是从 Si 中产生的.由于在同样的条件下,样品  $\text{WS}_2$ -Si 的调制深度要远远大于 Si,说明 Si 上生长单层的  $\text{WS}_2$  薄膜之后,样品可以产生更多的自由载流子,单层的  $\text{WS}_2$  薄膜可以认为是起着一种催化剂作用. Si 上生长单层的  $\text{WS}_2$  薄膜之后,  $\text{WS}_2$  与 Si 之间形成异质结,当泵浦光打到样品上,绝大多数载流子在 Si 的表面产生,由于  $\text{WS}_2$  产生的载流子的寿命比 Si 产生的载流子的寿命要长<sup>[17]</sup>,载流子会迅速的聚集到异质结处,泵浦光在异质结泵浦的时间就更长一些,更多的光子被异质结吸收,从而产生更多的载流子,因此  $\text{WS}_2$  起着一种催化剂的作用,可以在 Si 的表面诱发产生更多的光生载流子.此外,由于泵浦光激发的作用,会在异质结处形成内建电场,会减慢电子和空穴的复合速度,使自由载流子在样品内部存在的时间更长一些,也会加深调制深度.

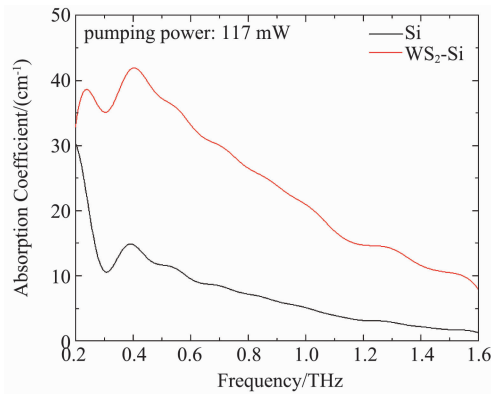


图9 同一光泵浦功率下 Si 和  $\text{WS}_2$ -Si 的吸收系数  
Fig. 9 Absorption Coefficient of Si and  $\text{WS}_2$ -Si under same pumping power

#### 4 理论模型

衬底 Si 上生长的单层的  $\text{WS}_2$  薄膜,由于单层的  $\text{WS}_2$  的结构和单层的石墨烯的结构很相似,我们可以把单层的  $\text{WS}_2$  薄膜看成单层的石墨烯<sup>[18]</sup>,透射率  $t(\omega)$  可以用下式表示<sup>[9]</sup>:

$$t(\omega) = \left| \frac{1}{1 + N \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \sigma / (1 + n_{sub})} \right|, \quad (3)$$

式中,  $N = 0.8$  是  $\text{WS}_2$  薄膜的等效层数;  $\epsilon_0$  和  $\mu_0$  分别是自由空间的介电常数和磁导率;  $n_{sub}$  是衬底的折射率,该参数可以通过 TDS 测试出来;  $\sigma$  是样品的电导率,电导率可以通过德鲁德模型推导出来,如下式<sup>[9]</sup>:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*} \frac{1}{1/\tau - i\omega}, \quad (4)$$

式中  $m^*$  是有效载流子的质量,  $m^* = 0.53 \cdot m_e$ ,  $m_e$  是电子的质量;  $\tau = 0.17 \times 10^{-12}$  s 是自由载流子的弛豫时间;  $\omega$  是入射波的频率;  $n$  是自由载流子的浓度.因此根据式(3)和式(4)得出,样品的透射率可以通过理论计算出来.通过德鲁德模型可以得出,当光泵浦功率增大的时,样品  $\text{WS}_2$ -Si 内的自由载流子增加,从而使电导率增加,对 THz 波的吸收也增加.理论模拟结果如图 10 所示,随着自由载流子的浓度的增加,样品对 THz 波的吸收增加,透射率减少,调制深度更大,理论结果和实验结果相符.

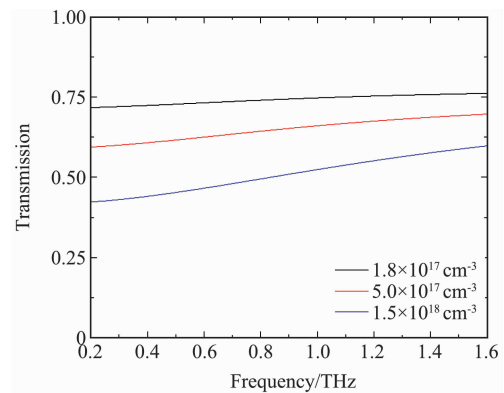


图10 样品  $\text{WS}_2$ -Si 在不同自由载流子浓度下的透射率  
Fig. 10 Transmittance of the sample  $\text{WS}_2$ -Si under different free carrier concentrations

#### 5 结论

在泵浦光的激发下,在衬底 Si 上生长的单层  $\text{WS}_2$  薄膜实现了对 THz 波的有效调制.对比实验结果发现,使用 660 nm 激光泵浦,在泵浦功率仅为 117 mW 的情况下,其调制深度达到了 63.6%,优于同等功率条件下 532 nm 泵浦激光的调制效果,此外,在同等泵浦条件下,基于  $\text{WS}_2$ -Si 样品的调制深度是衬底 Si 调制器调制深度的 2.27 倍.最后,我们通过德鲁德模型分析证明,THz 调制器的调制效应主要来源于样品内的自由载流子对 THz 的吸收,泵浦光激发的自由载流子越多,自由载流子对 THz 波

的吸收和反射就越多,其调制深度就越深.更为重要的是,在 Si 上生长单层的  $\text{WS}_2$  薄膜,会在界面处形成异质结,在泵浦光的作用下,这种异质结可以使  $\text{WS}_2$  在 Si 的表面催化出更多的载流子,从而使调制深度加深.因此,硅基单层  $\text{WS}_2$  薄膜在泵浦光激发条件下对 THz 波的调制效率很高,且单层  $\text{WS}_2$  薄膜的厚度仅有 0.65 nm,便于集成,使其在 THz 调制技术领域有很好的应用潜力.

## References

- [1] Rahm M, LI Jiu-Sheng, Padilla W L. THz Wave Modulators: A Brief Review on Different Modulation Techniques [J]. *Journal of Infrared Millimeter and Terahertz Waves*, 2013, **34**(1): 1–27.
- [2] SHI Zhong-Wei, CAO Xing-Xing, WEN Qi-Ye, et al. Terahertz Modulators Based on Silicon Nanotip Array [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, **6**(2): 8.
- [3] CHEN Hou-Tong, Padilla W J, Zide J M O, et al. Active terahertz metamaterial devices [J]. *Nature*, 2006, **444**(7119): 597–600.
- [4] 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.
- [5] ZHAO Huan, GUO Qiu-Shi, XIA Feng-Nian, et al. Two-dimensional materials for nanophotonics application [J]. *Nanophotonics*, 2015, 128–142.
- [6] CAO Ya-Peng, GAN Sheng, GENG Zhao-Xin, et al. Optically tuned terahertz modulator based on annealed multilayer  $\text{MoS}_2$  [J]. *Scientific reports*, 2016, **6**: 22899.
- [7] LIU Xin, ZHANG Bo, WANG Guo-Cui, et al. Active terahertz wave modulator based on molybdenum disulfide [J]. *Optical Materials*, 2017, **73**: 718–722.
- [8] Strait J P, Nene H, WANG Hai-Ning, et al. Carrier relaxation dynamics in  $\text{MoS}_2$  measured by optical/THz pump-probe spectroscopy [C]. *CLEO: QELS\_Fundamental Science*. 2013.
- [9] CHEN Sai, FAN Fei, MIAO Yin-Ping, et al. Ultrasensitive terahertz modulation by silicon-grown  $\text{MoS}_2$  nanosheets [J]. *Nanoscale*, 2016, **8**(8): 4713–4719.
- [10] ZENG Hua-Ling, LIU Gui-Bin, DAI Jun-Feng, et al. Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides [J]. *Scientific reports*, 2013, **3**: 1608.
- [11] Sliney H E. solid lubricant materials for high-temperatures—a review [J]. *Tribology International*, 1982, **15**(5): 303–315.
- [12] Braga D, Lezama I G, Berger H, et al. Quantitative Determination of the Band Gap of  $\text{WS}_2$  with Ambipolar Ionic Liquid-Gated Transistors [J]. *Nano Letters*, 2012, **12**(10): 5218–5223.
- [13] Georgiou T, Jalil R, Belle B D, et al. Vertical field-effect transistor based on graphene- $\text{WS}_2$  heterostructures for flexible and transparent electronics [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, **8**(2): 100–103.
- [14] Berkdemir A, Gutiérrez H R, Botello-Méndez A R, et al. Identification of individual and few layers of  $\text{WS}_2$  using Raman Spectroscopy [J]. *Scientific reports*, 2013, **3**: 1755.
- [15] Gaur A P S, Sahoo S, Scott J F, et al. Electron-Phonon Interaction and Double-Resonance Raman Studies in Monolayer  $\text{WS}_2$  [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**(9): 5146–5151.
- [16] McCreary K M, Hanbicki A T, Singh S, et al. The effect of preparation conditions on Raman and photoluminescence of monolayer  $\text{WS}_2$  [J]. *Scientific reports*, 2016, **6**: 35154.
- [17] Kozawa D, Kumar R, Carvalho A, et al. Photocarrier relaxation pathway in two-dimensional semiconducting transition metal dichalcogenides [J]. *Nature communications*, 2014, **5**: 4543.
- [18] WEN Qi-Ye, TIAN Wei, MAO Qi, et al. Graphene based all-optical spatial terahertz modulator [J]. *Scientific reports*, 2014, **4**: 7409.