

带隙渐变纳米线的制备及其非线性光学效应研究

汪 雨, 吴志瀚, 谷付星

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 由于一般的半导体纳米材料只有单一带隙, 限制了其应用范围。通过搭建气-液-固法生长纳米线的实验装置, 引入金作为催化剂, 并加入移动源, 成功制备出单根带隙渐变的硫硒化镉纳米线。其成分从一端的纯硫化镉连续过渡到另一端的纯硒化镉, 对应的带隙从 2.44 eV 渐变到 1.74 eV。并使用波长为 405 nm 的激光照射该纳米线, 得到它的荧光光谱图来证实其带隙呈渐变状态。利用波长为 1 064 nm 的激光, 将其耦合进单根纳米线中, 产生了 532 nm 的绿色倍频光和双光子荧光, 这说明硫硒化镉纳米线具有二阶和三阶的非线性光学效应。

关键词: 半导体纳米线; 硫硒化镉; 气-液-固法; 非线性光学效应

中图分类号: O 614; O 437 **文献标志码:** A

Synthesis of Nanowires with the Tunable Bandgap and Nolinear Optical Effect

WANG Yu, WU Zhihan, GU Fuxing

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: A common semiconductor nanomaterial has only a single bandgap, which confines its application. An experimental system was set up to carry out the nanowires growth by the vapor-liquid-solid (VLS) method using Au as a catalyst and furnishing with a moving source, and single CdSSe nanowires with tunable bandgap were synthesized successfully. The composition transits from pure CdS in one end into pure CdSe in the other side, correspondingly the bandgap changes from 2.44 eV to 1.74 eV. A laser of wavelength 405 nm was used to confirm the tunable bandgap of the CdSSe nanowires. Further, a laser of 1 064 nm was coupled into the single nanowire, resulting in producing a green double frequency laser of 532 nm and a two-photon fluorescence, which proves that the CdSSe nanowire has a nolinear optical effect of both second and third harmonic generations.

Keywords: semiconductor nanowire; CdSSe; vapor-liquid-solid (VLS) method; nolinear optical effect

收稿日期: 2017-07-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11674230)

第一作者: 汪 雨(1993-), 男, 硕士研究生. 研究方向: 纳米光子学. E-mail: wangyu7914@163.com

通信作者: 谷付星(1983-), 男, 副教授. 研究方向: 纳米光子学. E-mail: gufuxing@163.com

随着显微镜相关技术的发展,人们对微观世界的认识更进了一步,纳米材料开始步入人们的视野,在科研和生活中得到越来越广泛的应用。半导体纳米材料在发展纳米光电子器件制造方面有着良好的应用前景,其中一维纳米线由于其结构简单、制造方便、比表面积较大、机械和光电性能优异^[1],逐渐成为纳米材料研究的热点^[2]。这些一维半导体纳米线在光电探测器、光电开关、存储器等光电元器件方面有着潜在的应用。而带隙作为半导体材料的重要参数,直接决定材料的吸收和发光光谱。气-液-固(vapor-liquid-solid, VLS)法^[3]是最成功、最普适的制备纳米线的方法,其原理是将蒸发源放进抽真空的高温炉管中加热,让蒸发源变成蒸气,蒸气在惰性气体气流的带动下,进入低温区并溶解在金属催化剂液滴中,随着生长时间的增加蒸发源结晶析出,生长出纳米线。根据原材料的不同,可以制备出不同带隙的纳米线。但是其缺点就是一次只能制备单一带隙的纳米线,无法实现带隙的渐变可调^[4-5]。后来有人对VLS法提出两种改进,分别是温度梯度法和浓度梯度法。温度梯度法是通过衬底上温度梯度的不同来制备不同带隙的纳米线,得到带隙渐变的纳米线;而浓度梯度法是将反应物放在不同的位置,来让衬底上方的气相浓度不同,从而生长出不同带隙的纳米线。这两种方法制备出的纳米线的本征荧光沿衬底都可以实现可见光范围内的全光谱发射^[6],但缺点就是无法得到单根带隙渐变的纳米材料。

本课题使用一种移动源VLS法^[7],即在传统的VLS法基础上,通过移动反应物来让不同的反应物在特定的温度和时间下生长。当第一种材料生长完成后,移动反应物换成另一种材料生长,通过控制移动距离、速度和浓度梯度,可以在单根纳米线上很好地实现带隙的调控,实现可见光范围内的荧光波长渐变,制备出具有彩色荧光的纳米线。并用近红外波段的激光来照射纳米线,发现其具有两种不同的非线性光学效应。

1 硫硒化镉纳米线的制备

带隙调控在设计纳米尺度的光电子器件方面具有重要作用,本文提出了一种简易的移动源VLS法,应用于单根硫硒化镉(CdSSe)纳米线上的带隙调控。沿着这种长好的纳米线,成分可以

从一端纯硫化镉(CdS)连续过渡到另一端纯硒化镉(CdSe),中间段是硫和硒比例过渡的CdSSe。对应的带隙从2.44 eV过渡到1.74 eV,即荧光从蓝绿色过渡到红色。尽管成分和晶格参数都沿着单根线梯度渐变,但是这种线仍然具有高质量的结晶,而且在纳米线生长过程中是通过金(Au)纳米颗粒当催化剂来引导纳米线生长的。

图1是一套自主搭建的VLS法生长纳米线的实验装置。在管式高温炉的石英管内,将镀金硅片放置在高温炉右侧高温和低温过渡区的培养基(即衬底)上,把质量分别为0.5 g的CdS和0.4 g的CdSe分别放置在双载物石英舟的两端,推进石英管里,CdS放置在靠近管式高温炉中间高温区的一端,CdSe石英舟放置在管式高温炉外侧靠近氩气(Ar)进气口低温区的一端。放置好反应物后,将石英管两端密封,抽真空后通入纯氩气,再抽真空再通氩气,如此反复3次,以确保石英管内的氧气全部排除干净。最后保持管内的压强为150 Torr,氩气流量设置为200 mL/min。设定好加热炉的程序,使其经过46 min从室温25℃上升到830℃,保持该温度30 min。通过金的催化作用,CdS蒸气在镀金硅片上生长出纳米带和纳米线。这个过程中只有CdS纳米线的生长。利用镶嵌在自制小车上的磁铁与石英管外的磁铁之间的磁力,将双载物石英管往高温炉中间的高温区推动,同时高温区的CdSe移出高温区,这个过程主要是引入硒元素,让硒元素进入生长好的CdS纳米线内。通过金的催化作用,CdS和CdSe的混合蒸气在镀金硅片上生长出纳米带和纳米线。最后关闭管式高温炉和通气阀门并自然降温,等温度降到室温时取出镀金硅片,得到组分渐变^[8-9]的CdSSe纳米线。

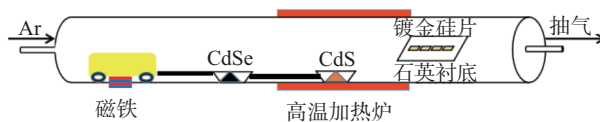
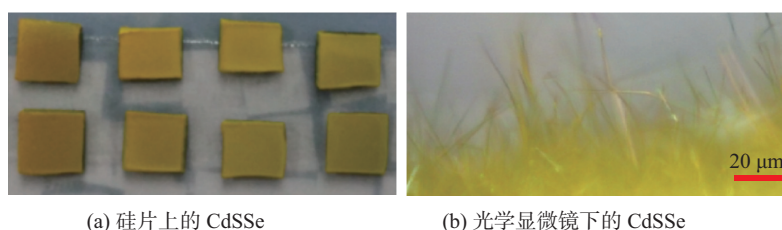


图1 VLS法生长纳米线示意图

Fig.1 Schematic of nanowires growth by the VLS method

图2(a)是生长好的CdSSe,可见自左向右硅片上样品的颜色发生渐变,由淡黄色渐变为橙色,即由CdS渐变为CdSe,中间的过渡区就是CdSSe。将样品放到光学显微镜下观察,可以看到硅片上有成千上万的纳米线,选取靠近硅片边缘的位置,可以很清楚地看到单根纳米线,如图2(b)所示。



(a) 硅片上的 CdSSe

(b) 光学显微镜下的 CdSSe

图2 VLS 法生长出的 CdSSe 纳米线

Fig.2 CdSSe nanowire growth by the VLS method

2 实验结果和讨论

2.1 光谱采集系统的搭建

由于没有现成的光谱采集系统可用, 没法收集单根纳米线上的光谱, 故搭建了一套显微镜光谱采集系统^[10], 如图3所示。波长为 405 nm 的连续激光经过一片衰减器进入显微镜内, 在显微物镜的聚焦作用下产生一个合适大小的光斑照射在纳米线上, 激发其本征荧光。产生的荧光又重新被物镜收集, 然后被最上面的分束器分光, 分别进入电荷耦合元件 (CCD) 系统和光谱仪系统。这样的显微光谱系统的好处是既能够看到具体成像, 又能在需要采集光谱的位置进行采集。由于光谱仪的采集范围是确定的, 通过逆向通光, 即用标记光从光谱仪通向显微镜, 确定在成像视场中具体光谱仪的信号采集位置, 并将其标记在电脑显示器的屏幕上。当需要采集纳米线上不同位置的光谱时, 只需要通过移动载物台将需要采集的位置与标记点重合即可, 如此来采集单点的荧光光谱, 进而验证所生长出来的确实是带隙渐变的 CdSSe 纳米线。

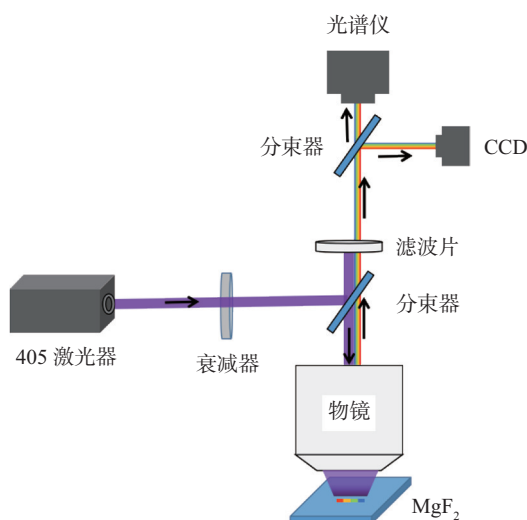


图3 显微镜光谱采集系统示意图

Fig.3 Schematic of the microscope spectral acquisition system

2.2 光谱采集和分析

用擦拭干净的氟化镁 (MgF_2) 玻璃轻轻触碰下硅片, 再将其放到显微镜下观察, 就可以看到大量零零散散的 CdSSe 纳米线, 如图4(a)所示 (见下页), 长度可达上百微米。由于 MgF_2 玻璃具有较低的折射率, 当激光照射到平躺在其上面的纳米线时, 可以很好地防止导波荧光的泄露, 便于光谱仪对荧光的采集和分析。选取纳米线比较稀少的位置, 用波长为 405 nm 的激光照射, 将激光光斑调整至合适大小, 使其能照亮整根纳米线, 并在显微镜物镜上方加入只滤 405 nm 激光的滤波片滤除激发光。这样即可以观察到 CdSSe 纳米线的本征荧光, 如图4(b)所示 (见下页)。可以看到, CdSSe 的荧光是从一端蓝绿色过渡到另一端的红色, 即从 CdS 过渡到 CdSe, 而中间位置是硫元素和硒元素组分不同比例的过渡区, 所以荧光也是渐变的。图4(b)中的白色圆圈所示位置即为 CdSSe 纳米线的光谱采集位置, 图4(c) (见下页) 为对应的荧光光谱。荧光光谱中各个峰宽变化比较大, 其原因有两点, 第一点可能与纳米线的生长过程有关, 用 CdSe 去“腐蚀”CdS, 让硒元素进入生长好的 CdS 纳米线中, 这样使得纳米线中的硒元素和硫元素并不是非常均匀的变化, 导致某些位置硒元素较多, 而某些位置硒元素较少, 所以不同位置的荧光峰宽并不一致。从光谱图中可以看到位置1硫化镉的荧光峰宽较窄, 说明这个位置是较纯净的硫化镉, 后面的峰宽逐渐变大, 是由于硒元素组分不均匀的渐变导致的。第二点可能与光谱仪的信号采集光斑大小有关, 由于采集范围较大, 若采集的纳米线的位置组分变化梯度较小, 则收集到的荧光光谱较窄; 若组分变化梯度较大, 则荧光光谱较宽。从荧光波长渐变可以看到, CdSSe 纳米线的荧光是彩色的, 这在彩色显示上有潜在的应用价值。

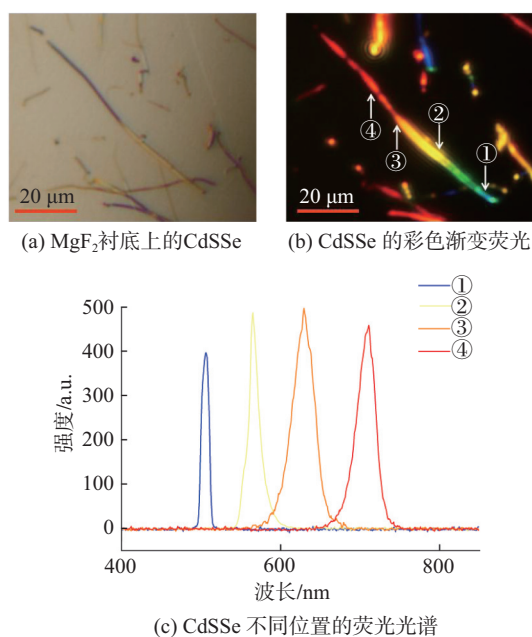


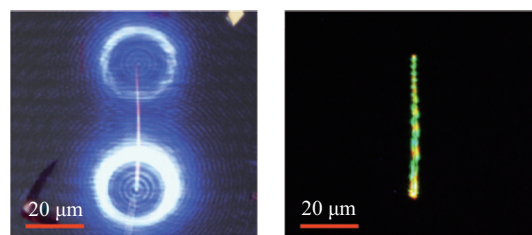
图4 CdSSe纳米线及其荧光光谱

Fig.4 CdSSe nanowires and their photoluminescence spectrum

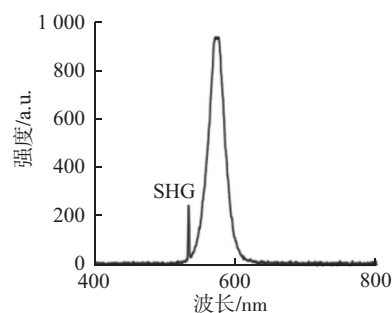
2.3 硫硒化镉纳米线的非线性光学效应

为了研究 CdSSe 纳米线的非线性光学效应, 用手动控制的微纳光纤^[11]将 1 064 nm 的激光耦合进纳米线, 如图 5(a)所示。可以看到, 1 064 nm 的激光确实经过 CdSSe 纳米线进行传导, 因为在纳米线的上端可以明显地看到光斑, 说明此方法长出来的纳米线具有很好的导波效应。随后加入只滤 1 064 nm 激光的滤波片, 由图 5(b)可以看到, 图中的纳米线呈绿色、黄色、红色交织的现象。在这其中就包括两种非线性光学效应: 一种是双光子荧光效应, 即纳米线吸收两个光子的能量才能产生的荧光效应; 另一种是二倍频 (SHG) 非线性效应, 即激发光通过非线性材料, 频率变成原来的 2 倍, 而波长却变成原来的 1/2。通过搭建的显微镜光谱采集系统, 将 1 064 nm 的激光耦合进纳米线, 观察到纳米线不同位置荧光光谱与倍频光谱是不同的, 但是很难表征出具体的相对强度关系, 因为这种彩色纳米线生长得不是很均匀。从图 5(b)中就可以看到, 这可能与生长源是两种不同的材料有关, 这样就导致了纳米线两端粗细不同, 进而影响发光效率的不同。选取采集位置靠近 CdS 的一端, 采集到如图 5(c)所示的光谱图。从图中可以看到, 主峰旁边的线宽较窄的峰就是 1 064 nm 激光倍频产生的 532 nm 激光峰, 而主峰则是纳米线的双光子荧光峰。这样就能从荧光图

片和光谱图来确定 CdSSe 纳米线确实有很强烈的非线性效应, 它不仅可以产生宽光谱的双光子荧光, 而且可以对激发光倍频, 产生更短波长的激光。



(a) 1 064 nm 激光耦合进纳米线 (b) CdSSe 的非线性效应图



(c) CdSSe 的非线性效应光谱

图5 CdSSe 纳米线的非线性效应

Fig.5 Nonlinear effect of CdSSe nanowires

3 结 论

在 VLS 生长过程中引入移动源法, 成功制备了带隙渐变的 CdSSe 纳米线。移动源法适用于熔沸点相近的两种源材料, 在生长过程中通过移动其中一种源材料到蒸发快的高温区来提高它的气相浓度, 最终实现在单根纳米线上带隙梯度过渡。通过这种方法可以制备出组分不同的纳米线, 随后利用波长分别为 405 nm 和 1 064 nm 的激光来研究 CdSSe 纳米线的非线性光学效应。这些带隙梯度过渡的纳米线具有尺寸小、带隙覆盖范围宽、带隙可以全部分布在一根纳米线上等优点, 将有望在彩色 LED、宽光谱探测器^[12-13]、太阳能电池等宽光谱吸收、发射的光电子器件和光学传感器^[14-15]中发挥重要作用。

参考文献:

- [1] DUAN X F, LIEBER C M. General synthesis of compound semiconductor nanowires[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(4): 298–302.
- [2] LIEBER C M, WANG Z L. Functional nanowires[J]. *MRS*

- Bulletin, 2007, 32(2): 99–108.
- [3] HUANG Y, DUAN X F, LIEBER C M. Nanowires for integrated multicolor nanophotonics[J]. *Small*, 2005, 1(1): 142–147.
- [4] PAN A L, LIU R B, SUN M H, et al. Spatial composition grading of quaternary ZnCdSSe alloy nanowires with tunable light emission between 350 and 710 nm on a single substrate[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(2): 671–680.
- [5] ZHUANG X J, NING C Z, PAN A L. Composition and bandgap-graded semiconductor alloy nanowires[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(1): 13–33.
- [6] PAN A L, ZHOU W C, LEONG E S P, et al. Continuous alloy-composition spatial grading and superbroad wavelength-tunable nanowire lasers on a single chip[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(2): 784–788.
- [7] GU F X, YANG Z Y, YU H K, et al. Spatial bandgap engineering along single alloy nanowires[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(7): 2037–2039.
- [8] REIMERS P. The preparation of graded-band-gap single crystals of II-VI compounds[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 1969, 35(2): 707–716.
- [9] REIMERS P, RUPPEL W. The preparation of CdS-CdSe graded single crystals[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 1968, 29(1): K31–K33.
- [10] GU F X, ZHANG L, ZHU Y B, et al. Free-space coupling of nanoantennas and whispering-gallery microcavities with narrowed linewidth and enhanced sensitivity[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2015, 9(6): 682–688.
- [11] GU F X, CUI H B, LIAO F, et al. Mode tailoring in subwavelength-dimensional semiconductor micro/nanowaveguides by coupling optical microfibers[J]. *Optics Express*, 2016, 24(20): 23361.
- [12] MA L, HU W, ZHANG Q L, et al. Room-temperature near-infrared photodetectors based on single heterojunction nanowires[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(2): 694–698.
- [13] GUO P F, HU W, ZHANG Q L, et al. Semiconductor alloy nanoribbon lateral heterostructures for high-performance photodetectors[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(18): 2844–2849.
- [14] GU F X, ZHANG L, YIN X F, et al. Polymer single-nanowire optical sensors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(9): 2757–2761.
- [15] GU F X, XIE F M, LIN XING, et al. Single whispering-gallery mode lasing in polymer bottle microresonators via spatial pump engineering[J]. *Light: Science & Applications*, 2017, 6: e17061.

(编辑:董伟)

(上接第109页)

在热力学发展史上,物理学家虽然很早就使用了“温度”和“热”这两个基本概念,但在相当长的一段时期内,二者的含义并未真正区分清楚。英国科学家 Black^[3]于1757年澄清了这两个长期被混淆了的概念,分别将温度和热量称为“热的强度”和“热的数量”。爱因斯坦曾经说过:“用来描述热现象的最基本的概念是温度和热,在科学史上经过了非常长的时期才把这两种概念区分开来。但是,一经辨别清楚,就使科学得到飞速发展。”^[9]人们有理由相信,熵(热荷量)和热量这两个物理量的基本概念一旦分辨清楚,也必然会有力地推动热力学以至整个物理学的发展。

参考文献:

- [1] HERRMANN F. 科学知识所背负的历史包袱 [J]. 吴国玠,译. 国际物理教育通讯, 2010(45).
- [2] JOB G. 新概念热力学 [M]. 陈敏华,译. 吴国玠,审. 上海:华东理工大学出版社, 2010.
- [3] HERRMANN F. 德国卡尔斯鲁厄物理教程中文版·新物理教程(高中版)-热学 [M]. 朱鋈雄,改编. 上海:上海教育出版社, 2010.
- [4] 吴国玠. 关于德国物理课程教学实验中若干问题的讨论 [J]. 物理与工程, 2011, 21(3): 43–51.
- [5] 吴国玠,章琢之. 德国卡尔斯鲁厄物理课程(KPK)的结构[J]. 大学物理, 2012, 31(10): 42–45.
- [6] FALK G, RUPPEL W. Energie und Entropie [M]. Berlin: Springer Verlag, 1976.
- [7] HERRMANN F. Der karlsruher physikkurs ein lehrbuch fur den unterricht in der sekundarstufe II [M]. Berlin: AULIS Verlag, 2008.
- [8] POHLIG M, ROSENBERG J. Three chances for entropy[J]. *Latin America Journal of Physics Education*, 2012, 6: 49–58.
- [9] [德]艾·爱因斯坦, [波]利·英菲尔德. 物理学的进化[M]. 周肇威,译. 湖南: 湖南教育出版社, 1999.

(编辑:丁红艺)