

近场光学显微镜研究 $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 纳米带空间分辨光致荧光谱^{*}

王 笑¹⁾ 潘安练²⁾ 刘 丹¹⁾ 白永强¹⁾ 张朝晖¹⁾ 邹炳锁²⁾ 朱 星^{1)†}

1) 北京大学物理学院, 人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

2) 湖南大学微纳技术研究中心, 长沙 410082)

3) 国家纳米科学中心, 北京 100080)

(2007 年 3 月 24 日收到, 2007 年 4 月 6 日收到修改稿)

通过热蒸发方法成功制备出 $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 纳米带, 得到的纳米带表面光滑, 宽度厚度均一, 表现出很高的结晶质量. 使用近场光学显微镜对纳米带室温下的带边荧光波导和光致荧光近场光谱进行研究. 发现 $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 纳米带呈现良好的光波导的特性, 同时通过近场光学显微镜得到的空间分辨光谱, 发现随着传播距离的增大, 纳米带的光致荧光光谱有持续的红移现象. 这种光谱红移现象是带间跃迁过程中带尾态的吸收效应引起的, 并作了光谱带尾态吸收的理论模拟与实验结果进行比较. 光波导传输过程中光谱的变化反映了信息在整个传导过程中的情况, 体现了信息传递过程中的稳定性和有效性. 三元合金材料 $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 纳米带的波导和光谱性质研究, 对于其他组分可调的三元合金纳米结构的制备和研究, 及发展新型的纳米功能器件有重要意义.

关键词: 近场光学显微术, $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 纳米带, 光致荧光光谱, 红移

PACC: 0779, 7280E, 7855E, 7865K

1. 引 言

近年来, 一维宽禁带半导体纳米结构, 像纳米线、纳米带等, 由于其在传感器、光电子学、光电子器件、光波导等方面的应用和研究, 受到广泛的关注^[1-3]. 在纳米系统的组合、纳米结构的组装方面一维的纳米结构材料发挥着很重要的作用. 这方面极为重要的工作就是研究一种纳米功能材料来连接不同的纳米尺度的光子学器件. Yang 等发现 SnO_2 纳米带其局域的光致荧光可以沿着纳米带在亚微米尺度上有效地传播, 并且, 可以实现光在纳米带组成的不同结构之间进行高效传导^[4]. Lieber 等报道了 CdS 纳米线也具有相似的光波导行为, 光也可以在较大弯曲角度的 CdS 纳米线上进行有效传播, 并且, 实验表明可以用有效的器件来调制光的传播^[5]. 一维半导体纳米结构光波导性质的发现, 预示着这类纳米结构在纳米光子学器件以及集成光子学电路中广阔的应用前景. 因此对不同材料纳米带的光波导性

质的研究就成为一个很重要的方面. 为了对纳米带中的光波导现象有更全面地理解, 纳米带中传导荧光的空间分辨光谱研究就很有必要了. 正因为如此, 使用一个尖端孔径小于 100 nm 的光纤探针在样品表面逐点扫描的近场光学显微镜^[6,7] (scanning near-field-optical microscopy, SNOM), 以其超过普通光学显微镜衍射极限的高空间分辨率和在百纳米尺度上采集局域光谱的能力, 就特别适合纳米带光波导现象的研究.

目前主要研究的纳米带光波导工作是集中在二元化合物半导体. 如 Liu 等人研究了 CdS 纳米带的光波导特性, 并作了理论上的计算和实验来做对比^[8]. 但这类二元半导体结构的能隙很难在大范围内得到连续改变, 这就大大限制了其在性能可调的多功能微纳器件中的广泛应用. 随着一维半导体结构在纳米电子学和纳米光子学的广泛应用, 制作出物理特性持续可调的纳米材料就很重要. CdS 和 CdSe 是两种非常重要的宽禁带半导体材料^[9], 在光电子器件, 像可见光范围的激光二极管激光器等方面

^{*} 国家自然科学基金(批准号 10574002, 90406007, 50602015)资助的课题.

[†] 通讯联系人 E-mail: zhuxing@pku.edu.cn

面有广泛的应用^[10]. 三元系材料 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 合金由于其禁带宽度可随组分 x 的改变,在 2.44 eV (CdS) 和 1.72 eV (CdSe) 之间可调,则其带边荧光就可以覆盖整个可见光区,将会在光电子器件方面有更大的应用. 因此我们通过高温物理热蒸发方法制备出 $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 纳米带, 希望其能在纳米微米级光子器件的组合方面发挥重要的作用, 并对其光波导特性进行研究. 本文中使用的近场扫描光学显微镜定量地研究了单根 $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 纳米带常温下的带边荧光波导现象和光致荧光近场光谱.

2. 实验过程

$\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 纳米带是通过 Au 催化的物理热蒸发方法在 Si 衬底上合成的. 首先将等摩尔比的 CdS 和 CdSe 混合粉末放在一石英管中部的石英舟中央, 随后将石英管横插入到一高温水平管式炉中. 将喷有约 10 nm 厚金膜的数块硅片放在石英管中处于输运气流的下流. 在水平管式炉加热以前, 向石英管中通入高纯氦气, 以驱赶原先管中保留的氧气, 一段时间后, 将炉子迅速加热到 800 °C, 并维持气流和温度 2 h 左右. 待炉子降温后, 就会发现有红色絮状的样

品沉积在硅片表面^[11,12]. 通过扫描电子显微镜 (SEM), X 射线衍射 (XRD), 透射电子显微镜 (TEM) 和选区电子衍射 (SAED) 对样品进行结构分析.

对纳米带的波导和近场光谱研究所用的近场扫描光学显微镜 (SNOM) 和光谱仪系统^[8,13], 由以下几部分组成, 以色列 Nanonics 公司的扫描头 NSOM-100 放置在一倒置显微镜上 (Olympus IX70), 控制系统 RHK 公司 SPM-100. 实验所用的近场探针是由 Nanonics 公司提供的尖端镀铝的弯探针, 探针尖端开孔 100 nm. He-Cd 激光器的 442 nm 线作为激发光源, 通过一物镜聚焦到样品上. 样品的光致荧光信号用上述探针收集并传导到光谱仪, 得到近场局域光谱. 近场光学探针可以对样品扫描成像, 可以得到样品的形貌像和近场光学像.

3. 实验结果与讨论

图 1 (a) 是纳米带样品的扫描电子显微镜照片. 大多数纳米带都是 500 nm 至 2 μm 宽、60—100 nm 厚以及几百微米长, 而且单条纳米带的宽度和厚度是均匀一致的. 图 1 (b) 是纳米带的 X 射线衍射谱 (XRD) (Japan, Rigaku, D/MAX-2400). 从图 1 (b) 可以

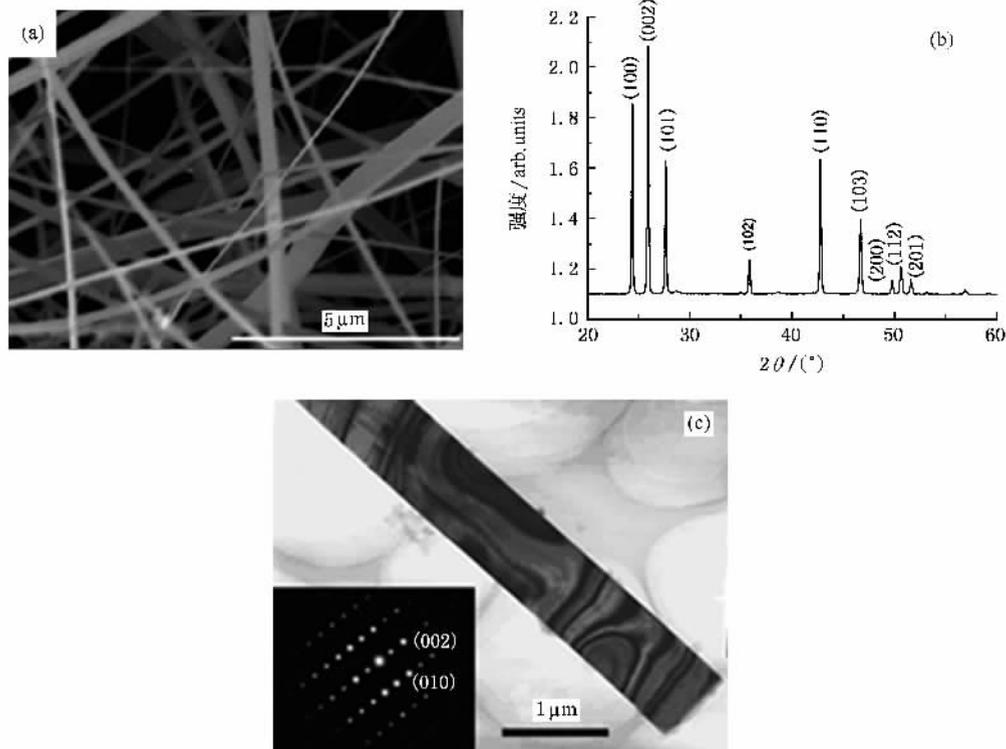


图 1 (a) 为所得到的 $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 纳米带的扫描电子显微镜照片 (b) 纳米带的 X 射线衍射分析图谱 (XRD) (c) 为纳米带样品的透射电镜形貌照片 (插图为选区电子衍射模式图)

看到所合成的纳米带是纯的六方纤锌矿晶体结构, 拟合得到的晶胞参数为 $a = 0.416 \text{ nm}$ 和 $c = 0.677 \text{ nm}$, 其大小处于六方纤锌矿结构的 CdS 和 CdSe 之间, 说明所得的纳米带是 CdS 和 CdSe 所形成的三元合金结构. 图 1(c) 是纳米带的透射电子显微镜照片, 插图是纳米带的选区电子衍射 (SAED) 模式图. 选区电子衍射结果说明了所合成的纳米带是六方纤锌矿结构的单晶, 满足的晶胞参数为 $a = 0.417 \text{ nm}$ 和 $c = 0.677 \text{ nm}$. 该结果与 XRD 的结果是一致的. 根据纳米带的晶格参数结果并结合 Vegard 定律^[14], 可以定出所得纳米带组分为 $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$.

图 2 是研究单根 $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 纳米带光波导和近场光谱的系统和方法示意图. 将一束激光 (442 nm) 聚焦到单根 $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 纳米带上, 然后考察纳米带因激光激发所发出的带边荧光波导后在其端部的发射情况. 将扫描探针固定在纳米带端部荧光发射最强的区域, 以探测端部荧光发射的强度同时记录光发射谱. 接着逐渐改变激发光照射在纳米带的部位, 综合每次在端部采到的光谱就知道了波导的光谱随波导距离的变化关系.

图 3(a) 是一根被 He-Cd 激光器 442 nm 线激发的纳米带的光学图像, 以及相应的明场形貌像 (见左下方的插图). 纳米带在激光的激发下可以发出很强的带边荧光, 而且纳米带端部有很强光出射, 发射的光斑及波导现象可以通过彩色的 CCD 镜头清晰地成像, 并可以在暗场中用肉眼很清楚地观察到. 图 3(b) 是用近场光学显微镜得到的纳米带下端的近场光学像, 激光光点距离下端部约 $250 \mu\text{m}$, 以及同时得到的扫描形貌像 (见右下方插图). 从上面近场光学像, 可以说明纳米带端部的光发射强度高度集中

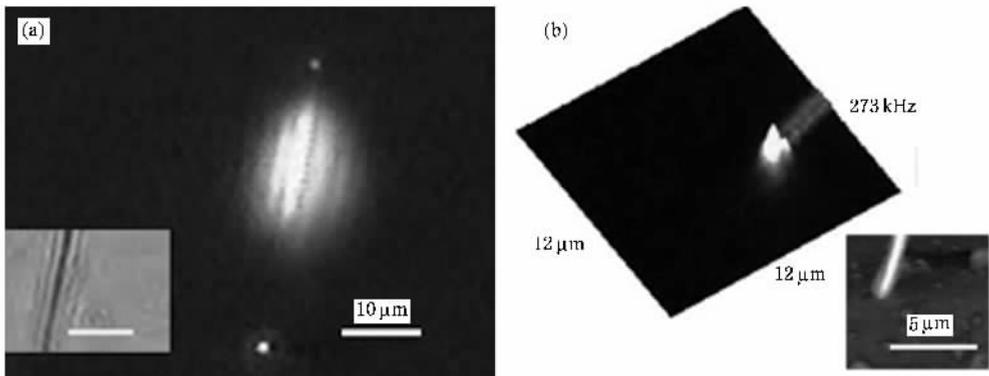


图 3 (a) 被 He-Cd 激光器 442 nm 线激发的单根纳米带的远场光学图像, 以及相应的明场下形貌像 (见插图, 插图中标尺 $10 \mu\text{m}$) (b) 用近场光学显微镜得到的纳米带下端的近场光学像, 激光光点距离下端部约 $250 \mu\text{m}$, 以及同时得到的扫描形貌像 (见右下方插图)

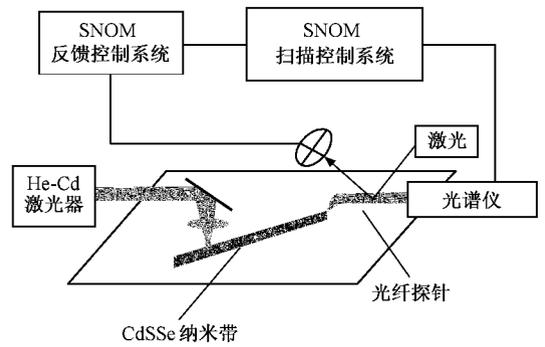


图 2 近场光学显微镜系统及纳米带光波导测量实验装置系统示意图

在纳米带的最末端, 这说明制备出的纳米带是非常有效的波导管, 受激光激发发出的光可以非常有效的在亚微米范围内输运到纳米带的最末端再发射. 为了进一步研究纳米带中光的输运行为, 就需要测量光在不同传输距离下的光谱. 由于可对近场光学探针进行可控操作, 得到纳米带各个位置的近场局域光谱就成为可能.

图 4(a) 是用近场光学探针固定在 $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 纳米带的一端, 得到的在不同激光激发点下的近场局域光致荧光谱. 实验中, 改变激光光点的位置, 使其与纳米带一端的距离从 (原位) 逐渐增大到 $26 \mu\text{m}$, 约 $100 \mu\text{m}$, 直至约 $300 \mu\text{m}$, 就得到图 4(a) 中一系列的光谱. 从图中发现很有趣的现象, 随着激发光点与探针探测点之间距离的变化, 纳米带端部出射光谱的峰位和峰值强度都有明显的变化. 图 4(b) 给出了光谱线的峰值强度和光谱红移能量, 随激发光点与探测点之间距离变化的关系. 从图中可以明显看到随着激发光点和探测点之间距离的增大, $\text{CdS}_{0.65}$

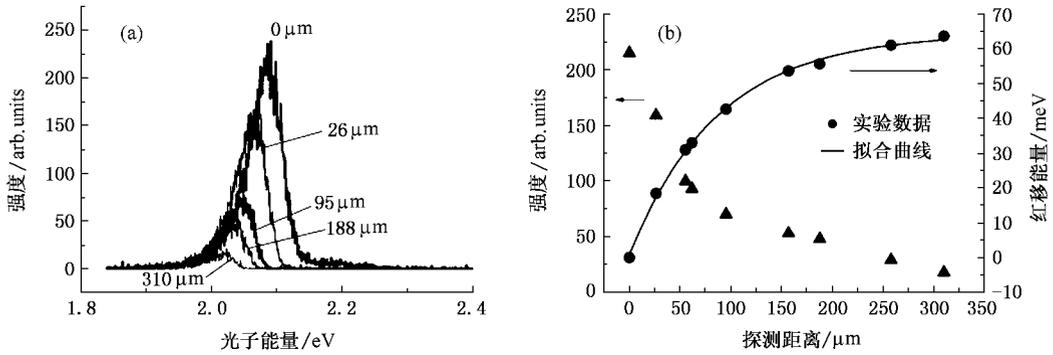


图4 CdS_{0.65}Se_{0.35} 纳米带近场光谱 (a)由 SNOM 光纤针尖收集的激光激发点与端部不同距离下的纳米带端部近场荧光谱(从光谱图可看出随着激光激发点和探针探测点距离的增大,谱线呈现明显的红移)(b)纳米带端部光谱的峰值强度和光谱红移能量大小与探测距离之间的关系(实线为对光谱红移能量的指数拟合曲线)

Se_{0.35} 纳米带的光致荧光谱呈现明显向低能方向移动(红移).当探测点与激发光点的距离从 0 μm 到 310 μm 变化时,荧光谱的峰值能量红移约为 64 meV(从 2.085 eV 到 2.021 eV).从图中可以看到随着距离的增大,光谱红移能量有很好的指数拟合,并且发现当随着距离更加增大时,这种红移现象就变小,逐渐趋于饱和.

纳米带荧光光谱的红移明显与荧光在纳米带中的传输有关.在 CdS_{0.65}Se_{0.35} 纳米带中,由于强烈的激子和声子耦合和局域场效应,使得形成指数形的带尾态(Urbach 带尾^[15])^[16].这一带尾态的存在影响到材料的吸收系数曲线,即在低能方向吸收系数并不是陡峭地下降到零,而是按 Urbach 定律指数下降.带间复合过程中的吸收效应是谱线的红移形成的重要因素^[17,18].带间辐射复合过程中,电子从导带到价带的跃迁产生的高能光子被带尾态吸收,从而放出一低能的光子.这一过程在光传输过程中持续多次发生,每发生一次就损失一些光子能量,因此就出现了前面所观察到的,随着荧光传播距离的增大光谱线持续红移的现象^[17].而当传输的荧光能量低于带尾态的低能边时,荧光不再被带尾态吸收,传输就不会损失光子能量,这种带尾态吸收所引起的谱线红移现象就饱和了.因此,从图 4 中可以看到,随着荧光传播距离进一步增大,光谱的红移减缓并逐渐饱和.

为了充分说明纳米带材料中的 Urbach 带尾吸收对于荧光谱红移的影响,我们对 CdS_{0.65}Se_{0.35} 纳米带的带边荧光在传输不同距离下的光谱都进行了理论计算,并和实验结果作了比较.

由吸收系数的定义可以得到

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(h\nu)x}, \quad (1)$$

I_0 和 $I(x)$ 分别为光传输距离是 0 和 x 处的光强, $h\nu$ 是光子能量.因此我们可以将不同的光子能量代入(1)式,就可以得到传输 x 距离的光谱线

$$F(x) = F_0 e^{-\alpha(h\nu)x}, \quad (2)$$

F_0 和 $F(x)$ 分别为光传输距离为 α (原位) 和 x 处的光谱.

将吸收系数 $\alpha(h\nu)$ 代入(2)式就可以得到传输距离为 x 的光谱.吸收系数 $\alpha(h\nu)$ 则由下式^[19]决定:

$$\text{当 } E \geq E_g \text{ 时,}$$

$$\alpha(h\nu)_\lambda = A_0 (E - E_g)^2, \quad (3)$$

当 $E < E_g$ 时,吸收系数按照 Urbach 定则得

$$\alpha(h\nu)_\lambda = K_0 \exp\left[\frac{\sigma}{kT}(E - E_g)\right]. \quad (4)$$

考虑到吸收系数的连续性(3)(4)式可改写为

$$\alpha(h\nu)_\lambda = A_0 (E - E_g)^2, \quad E \geq E_{ch}, \quad (5)$$

$$\alpha(h\nu)_\lambda = A_0 \sqrt{\frac{kT}{2\sigma}} \exp\left[\frac{\sigma}{kT}(E - E_{ch})\right], \quad E < E_{ch}. \quad (6)$$

$E_{ch} = E_g + kT/2\sigma$, 其中 E_g 为材料的带隙能量, σ 为一无量纲参数.在晶体中

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_0} \tanh\left[\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right],$$

其中 σ_0 是个很重要的参数,它反映了晶体中的无序状态^[19].

通过(2)(5)(6)式,我们计算了 CdS_{0.65}Se_{0.35} 纳米带光致荧光传输一段距离后的光谱,各段距离取值与实验相同(即 x 取值与图 4(b)中各点相同),所得到的一系列光谱结果如图 5 所示.在对 CdS_{0.65}

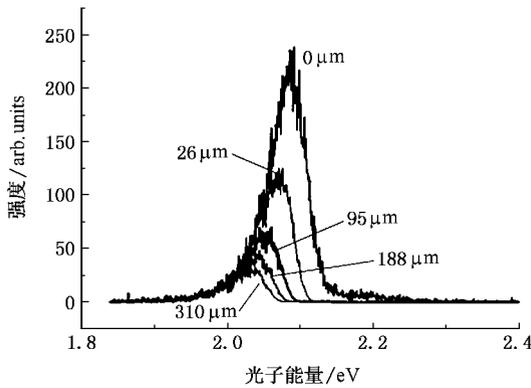


图 5 通过理论计算得到的 $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 纳米带近场光致荧光在不同传输距离下的光谱

$\text{Se}_{0.35}$ 理论计算过程中,使用以下参数^[20]: $\sigma_0 = 1.5$, $E_g = 2.11 \text{ eV}$, $A_0 = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$. 图 6 给出了理

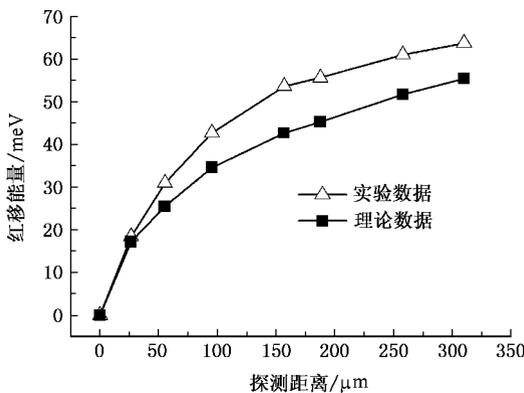


图 6 $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 纳米带光致荧光光谱随着传输距离的增大而产生谱线红移的理论计算和实验的对比

论计算和实验得到的光谱红移结果比较,发现两者在红移的趋势上是很一致的. 同样理论计算结果说明当传播距离进一步增大时,光谱线能量红移减缓并逐渐饱和,这也和纳米带中光传输从有源波导到无源波导转变相一致. 综合上面的结果,纳米带中光致荧光传输过程中,带尾吸收模型是适合解释光谱红移的.

4. 结 论

用 Au 作催化剂,通过热蒸发的方法成功制备了 $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 纳米带. 通过扫描电子显微镜和透射电子显微镜得到所制备出的大部分纳米带表面光滑,宽度厚度均匀一致;通过 X 射线衍射和选区电子衍射说明制备出的纳米带表现出很高的结晶质量. 使用近场光学显微镜对纳米带室温下的带边荧光波导和光致荧光近场光谱进行研究,发现 $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 纳米带的带边光致荧光都可在纳米带中传播约几百微米的距离,呈现良好的光波导的特性;同时通过近场光学显微镜得到的空间分辨光谱,发现随着传播距离的增大,纳米带的光致荧光光谱有持续红移现象. 我们认为这种光谱红移现象是带间跃迁过程中带尾态的吸收效应引起的,并对光谱带尾态吸收的理论模拟与实验结果进行比较. 光波导传输过程中光谱的变化反映了信息在整个传导过程中的情况,体现了信息传递过程中的稳定性和有效性. 三元合金材料 $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ 纳米带的波导和光谱性质研究,对于其他组分可调的三元合金纳米结构的制备和研究,及发展新型的纳米功能器件有重要意义.

[1] Huang Y, Duan X F, Liber C M 2005 *Small* **1** 142
 [2] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L 2001 *Science* **291** 1947
 [3] Wu Y, Xiang J, Yang C, Lu W, Lieber C M 2005 *Nature* **430** 61
 [4] Law M, Sirbully D J, Johnson J C, Goldberger J, Saykally R J, Yang P D 2004 *Science* **305** 1269
 [5] Barrelet C J, Greytak A B, Lieber C M 2004 *Nano Letters* **4** 1981
 [6] Otshu M 1998 *Near-field Nano/Atom Optics and Technology* (Berlin, Springer)
 [7] Xu G Z, Liang H, Bai Y Q, Liu J M, Zhu X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5344 (in Chinese) [徐耿昭、梁 琥、朱 星等 2005 物理学报 **54** 5344]
 [8] Liu D, Pan A L, Xu G Z, Bai Y Q, Zhu X, Zou B S 2006 *Optical Review* **13** 235

[9] Miao Y M, Li C R, Cao L, Liu R B, He Y P, Xie S S, Zou B S 2005 *Chin. Phys.* **14** 2262
 [10] Duan X F, Huang Y, Agarwal R, Lieber C M 2003 *Nature* **421** 241
 [11] Pan A L, Yang H, Liu R B, Yu R C, Zou B S, Wang Z L 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 15692
 [12] Pan A L, Yang H, Yu R C, Zou B S 2006 *Nanotechnology* **17** 1083
 [13] Zhang W H, Fu Y Y, Li H J, Gu Z N, Zhang Z H, Zhu X 2004 *Scanning* **26** 121
 [14] Perna G, Pagliara S, Capozzi V, Ambrico M, Ligonzo T 1999 *Thin Solid Films* **349** 220

- [15] Urbach F 1953 *Phys. Rev.* **92** 1324 1 980
- [16] Rakhshani A E 2000 *J. Phys. : Condens. Matter* **12** 4391 [19] Ullrich B , Bouchenaki C 1991 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **30** L1285
- [17] Ullrich B , Schroeder R , Graupner W , Sakai H 2001 *Opt. Express* **9** 116 [20] Samuel L , Brada Y , Beserman R 1988 *Physical Review B* **37** 4671
- [18] Pan A L , Liu D , Liu R B , Wang F F , Zhu X , Zou B S 2005 *Small*

Near-field detected photoluminescence spectra of $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ nanoribbon at room temperature *

Wang Xiao¹⁾ Pan An-Lian²⁾ Liu Dan¹⁾ Bai Yong-Qiang¹⁾ Zhang Zhao-Hui¹⁾ Zou Bing-Suo²⁾ Zhu Xing^{1)†}

1 \times State Key Laboratory for Mesoscopic Physics , School of Physics , Peking University , Beijing 100871 , China)

2 \times Micro-Nano Technologies Research Center , Hunan University , Changsha 410082 , China)

3 \times National Center for Nanoscience and Technology , Beijing 100080 , China)

(Received 24 March 2007 ; revised manuscript received 6 April 2007)

Abstract

Ternary alloy $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ nanoribbons were successfully grown by a one-step thermal evaporation. The nanoribbons obtained have high-quality single-crystalline nature. To understand the whole picture of waveguide behavior in $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ nanoribbons , we quantitatively studied the guided photoluminescence (PL) through individual $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ nanoribbon by using scanning near-field optical microscopy (SNOM) at room temperature. The results show significant sustained red shift of PL spectra of the $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ nanoribbons optical waveguide with the increase of the light propagation distance. According to our analysis , the red shift is attributed to the absorption of band-tail of states in nanoribbons. This finding may be extended to other ternary nanosystems and be useful for fabricating new subwavelength photonic components.

Keywords : near-field optical microscopy , $\text{CdS}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ nanoribbon , photoluminescence , red-shift

PACC : 0779 , 7280E , 7855E , 7865K

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10574002 , 90406007 and 50602015).

† E-mail : zhuxing@pku.edu.cn