

# 基于二次谐波产生光谱与显微成像的 CdS 纳米线空间取向研究\*

任立庆<sup>1)†</sup> 杨强<sup>1)</sup> 姬超燃<sup>1)</sup> 池娇<sup>1)</sup> 胡云<sup>1)</sup> 魏迎春<sup>1)</sup> 许金友<sup>2)‡</sup>

1) (榆林学院能源工程学院, 榆林市高分辨太赫兹振动成像重点实验室, 榆林 719000)

2) (华南师范大学, 华南先进光电子研究院, 广州 510006)

(2024 年 5 月 28 日收到; 2024 年 7 月 10 日收到修改稿)

作为一种非线性光学效应, 二次谐波产生 (second harmonic generation, SHG) 因其良好的偏振敏感性在获得物质成分、结构、特性等信息方面具有广泛应用. 尽管前人利用 SHG 光谱或 SHG 显微成像方法探索研究了纳米线的精密定位或追踪问题, 但是结合使用 SHG 光谱与 SHG 显微成像方法实现纳米材料结构与晶轴空间取向方面的研究鲜见报道. 本研究分别使用 SHG 光谱与 SHG 显微成像方法研究了 CdS 纳米线空间取向问题. 首先, 基于全光学分析方法从实验上和理论上研究了硫化镉 (CdS) 纳米线 SHG 光谱强度随入射光偏振方向变化的规律, 并详细分析了晶轴方位角  $\gamma$ ,  $\omega$ ,  $\varphi$  对 CdS 纳米线 SHG 花型图的影响. 其次, 通过理论计算与实验测量结果相互验证, 成功确定了单根 CdS 纳米线的 3 个晶轴取向. 最后, 利用偏振相关的 SHG 显微成像方法研究了单根 CdS 纳米线的空间取向, 发现单根 CdS 纳米线不同部位具有不同的 SHG 响应. 研究结果为 SHG 光谱与显微成像在纳米材料空间高精度定位研究提供了新的思路与重要参考, 并为纳米材料在生物医学方面的潜在应用提供了重要启示.

**关键词:** 二次谐波产生, 硫化镉纳米线, 偏振, 晶体取向

**PACS:** 42.65.-k, 78.20.-e, 42.25.Ja, 42.65.Re

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240753

## 1 引言

非线性光学作为近代光学的分支之一, 被广泛应用于获得物质成分、结构、特性等信息方面<sup>[1]</sup>. 硫化镉 (CdS) 是非常重要且用途广泛的半导体化合物, 光学性能优异, 在非线性光学、光催化和激光应用中具有极其广泛的研究和应用价值. 具体而言, CdS 属于 n 型半导体, 室温禁带宽度为 2.45 eV, 有闪锌矿和纤锌矿两种晶体结构, 分别对应立方和六方结构. CdS 相对介电常数为 11.6, 具有较好的化学性质和热稳定性以及良好的压电特性, 在非线性光学、传感器、光探测器、光波导、激

光器等器件中具有良好的应用前景<sup>[2-8]</sup>. 同时, CdS 纳米材料的非线性极化率强, 具有明显的非线性光学效应<sup>[9,10]</sup>.

纳米线因其从电子学到生物学的各种有前景的应用而受到广泛关注<sup>[11-14]</sup>. Nadia 和 Nada<sup>[15]</sup> 利用飞秒激光对 CdS 纳米线进行了激发, 发现 CdS 纳米线具有较高的二次谐波产生 (second harmonic generation, SHG) 特性. Allen 等<sup>[12]</sup> 对单根硫化镉纳米线 SHG 光谱的偏振特性作了详细研究, 探索出了一种精密确定硫化镉纳米线 3 个晶轴方向的全光学方法<sup>[16]</sup>. Bautista 等<sup>[17]</sup> 采用聚焦矢量光束激发的 SHG 显微成像方法研究了单根 GaAs 纳米线的光学特性与结构特征. 研究人员认为, SHG

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12064046)、陕西省科技资源共享平台项目 (批准号: 2023-CX-PT-16) 和陕西省青年创新团队项目 (批准号: 23JP202) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liqing\_ren@yulinu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: jinyou.xu@m.scnu.edu.cn

显微成像在闪锌矿结构和偶极非线性特征研究方面具有很大优势. 对于生物应用, Kim 等<sup>[18]</sup>展示了纳米线与哺乳动物细胞的接口, 无需任何外力. 纳米线空间取向的精密定位对于准确理解纳米材料和生物细胞之间相互作用具有重要的科学意义<sup>[19]</sup>. 然而, 同时采用 SHG 光谱与 SHG 显微成像的纳米材料结构与晶轴的空间取向方面的研究鲜见报道.

本文结合采用 SHG 光谱与 SHG 显微成像的方法研究 CdS 纳米线的空间取向及其 SHG 偏振响应特性. 基于 SHG 光谱研究了不同单根 CdS 纳米线 SHG 偏振特性, 详细研究了单根 CdS 纳米线 SHG 强度随入射光偏振方向的变化关系, 并运用非线性光学中的二阶极化理论拟合实验测量结果, 从而唯一地确定了单根 CdS 纳米线的晶轴方向. 结合理论模拟与实验测量研究, 旨在验证 SHG 光谱方法在测定 CdS 等纳米线晶体 3 个晶轴取向的可靠性与适用性. 进一步地, 本文利用 SHG 显微成像方法研究 CdS 纳米线空间取向问题, 为该领域纳米线的空间定位研究提供了重要参考和新的思路.

## 2 实验装置及理论描述

### 2.1 CdS 纳米线的制备

实验中具体的制备合成 CdS 纳米线过程<sup>[20,21]</sup>:

1) 将高纯度的 CdS 粉末置于石英片上, 并将石英片置于加热炉中的石英管中; 2) 将涂有 Au 的石英基片放在粉末的下游位置, Au 起催化作用; 3) 密封石英管防止漏气, 运行机械真空泵将压强抽至  $10^{-3}$  Pa 以下, 然后用  $N_2$  冲洗石英管约 1 h; 4) 加热原料粉末至预设温度, 并保持温度, 以恒定压力匀速通入  $N_2$ , 整个加热过程约 1 h; 5) 结束加热, 取出样品, 待自然冷却至室温, 即可获得纳米线的扫描电子显微镜 (SEM) 照片, 如图 1(a) 所示.

### 2.2 实验装置

SHG 测量的实验装置如图 1(b) 所示, 装置图中的元器件说明如下: fs oscillator, 飞秒脉冲振荡器; Pulse compressor, 脉冲压缩器; M, 反射镜; Polarizer, 偏振片; WP, 半波片; Obj, 显微物镜; S, 样品; CL, 聚光透镜; BS, 分束镜; BPF, 带通滤波片; PMT, 光电倍增管; Spectrometer, 高分辨光谱仪. 首先, 将波长为 800 nm、脉宽为 20 fs、重复频

率为 80 MHz 的自制飞秒脉冲激光经过脉冲压缩器进行色散补偿. 然后经过起偏器 (Thorlabs, LPVIS050-MP2) 获得线性偏振激光. 线偏振激光的偏振角度通过精密控制器 (Thorlabs, PRM1 Z8) 实现精密的角度旋转控制. 随后调节反射镜使得激光与显微物镜 (Newport, 20/0.4) 匹配到最佳, 并将激光在 CdS 纳米线中部入射. 产生的 SHG 信号连同入射激光通过聚光透镜 (edmund optics, 0.5NA) 收集, 并经过分束镜 (BS, Thorlabs EBS2 50:50) 分为两路. 两路中放置带通滤波片 (BPF, Chroma HQ400/40M-2P) 滤掉入射激光. 接着, 粗调光路直至从光谱仪 (Triax 320) 或光电倍增管 (PMT, Hamamatsu R4220) 看到 SHG 信号. 随后, 优化脉冲压缩器中光栅的位置使得样品上激光的色散被完全补偿, 这时二次谐波信号逐渐增大, 直到不能增大为止. 同时观测二次谐波信号的变化, 该过程还需要辅助地调节聚光透镜的位置使其达到最佳; 最后, 通过调节光纤方位角使光耦合效率达到最高. 这时光路调节到了最优状态, 可以通过逐点移动载物台 (mad city labs, Inc. Nano-Bios) 位置实现单根纳米线的显微成像, 如图 1(b) 所示. 显微成像过程中光信号经过光电倍增管转化为电信号, 然后利用数据采集卡 (National Instruments DAQ-6024E) 进行模拟-数字信号转换, 最后利用 Matlab 软件实现成像. 图 1(c) 中蓝色实线为 SHG 信号的光谱图, 红色虚线是激光光谱图. 通过改变光波的激发功率, 得到二次谐波信号强度随入射光功率平方的变化关系如图 1(d) 所示. 图中测量误差在  $\pm 4\%$  范围内. 实验坐标示意图如图 1(e), (f) 所示, 其中, CdS 纳米线轴向为  $X$  方向, 入射光方向为  $Z$  轴方向, 入射光垂直入射到 CdS 纳米线中部位置 ( $\perp XY$  平面), 入射光电场分量  $E_i$  与  $X$  轴的夹角设为  $\theta$ , 通过调节实验装置中的偏振片可得到不同入射光偏振方向下的 SHG 强度变化情况.

光谱仪接收的 SHG 信号实验结果如图 1(c), (d) 所示. 在不同强度的激发光密度下, 得到以 400 nm 为中心的发射峰, 其峰值约在 400 nm 处, 半高全宽 (full width of half maximum, FWHM) 为 7.1 nm, 比激发光的 FWHM (42.3 nm) 窄很多. SHG 信号强度与激发光功率平方的实验曲线图, 两者呈现出很好的线性关系. 该信号满足纳米线二次谐波的相关特性, 以此可确认实验中获得信号正是 CdS 纳米线的 SHG 信号.

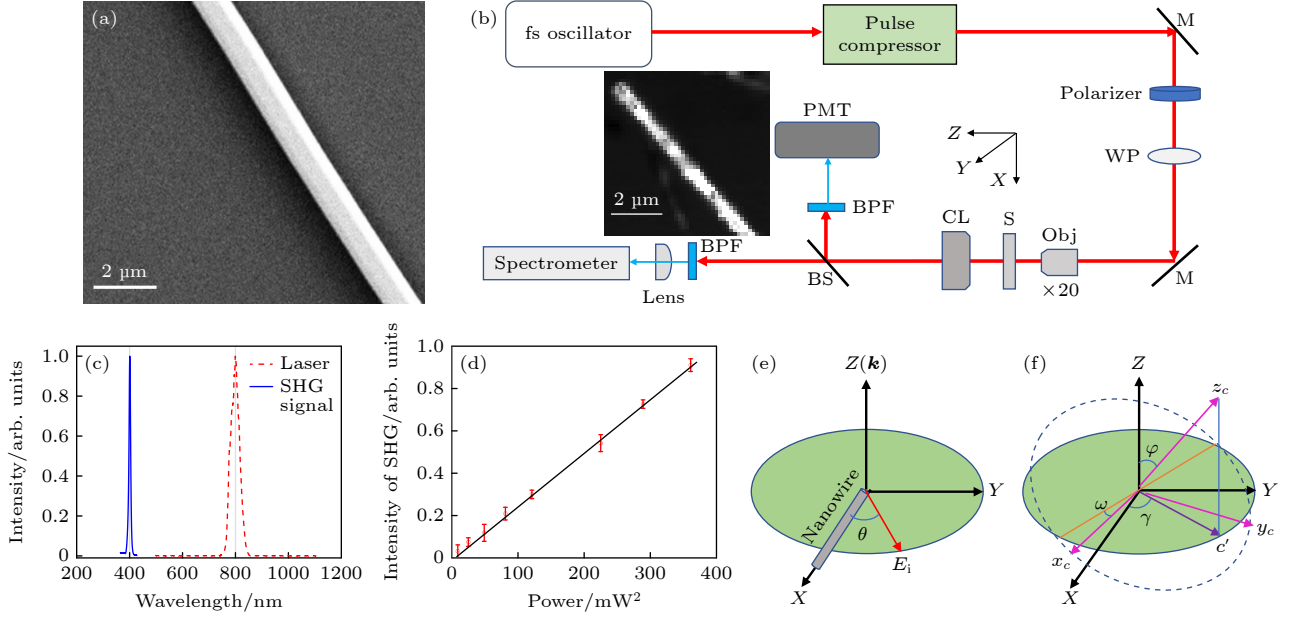


图 1 单根 CdS 纳米线的 SHG 实验装置与测量结果研究 (a) 化学气相沉积法生长的单根 CdS 纳米线 SEM 图; (b) SHG 光谱与显微成像装置及 CdS 纳米线的 SHG 显微成像图; (c) 归一化处理的激光光谱 (红色虚线) 与 SHG 光谱 (蓝色实线); (d) SHG 信号强度和激发光强度平方之间的关系图; 测量误差也显示在图中; (e) 实验室框架的几何形状 ( $XYZ$ ), 线偏振泵浦激光沿  $Z$  轴传输. 泵浦激光的光电场  $E_i$  在  $XY$  平面内, 与纳米线生长轴成可变角度  $\theta$ ; (f) 晶体框架 ( $x_c y_c z_c$ ) 在实验室框架中的相对位置;  $\varphi$  是  $z_c$  和  $Z$  轴之间的夹角,  $\gamma$  是  $X$  轴和  $z_c$  在  $xy$  平面上的投影 ( $c'$ ) 之间的夹角,  $\omega$  是  $x_c$  和  $XY$  平面和  $x_c y_c$  平面的交线之间的夹角, 晶体  $z_c$  的取向与 CdS 纳米线的  $c$  轴一致,  $c$  轴由  $\varphi$  和  $\gamma$  角定义

Fig. 1. Experimental setup and measurement of single CdS nanowire: (a) SEM image of the single CdS nanowire prepared via chemical vapor deposition growth; (b) SHG spectroscopic and microscopic imaging device and the SHG image of CdS nanowire; (c) normalized laser spectra (red dotted lines) versus SHG spectra (blue solid lines); (d) the relationship between SHG signal intensity and excitation intensity, error bar is also shown; (e) geometry of the laboratory frame ( $XYZ$ ), the linearly polarized pumped laser propagates along the  $z$  axis, the opto-electric field  $E_i$  of the pumped laser in the  $XY$  plane has a variable angle  $\theta$  with the growth axis of the nanowire; (f) the relative position of the crystal frame ( $x_c y_c z_c$ ) in the laboratory frame,  $\Phi$  is the angle between the  $z_c$  and  $z$  axes,  $\gamma$  is the angle between the  $X$  axis and the projection of  $z_c$  on the  $XY$  plane,  $\omega$  is the angle between the intersection of the  $x_c$  and  $XY$  planes and the  $x_c y_c$  planes, the orientation of  $z_c$  is consistent with the  $C$  axis of CdS nanowires, which is defined by  $\varphi$  and  $\gamma$  angles.

### 2.3 理论描述

偏振相关的倍频响应特性对晶体取向很敏感. 由于 CdS 纳米线的直径比激光的焦斑小得多, 故

纳米线内部的电场可认为是均匀的. 为了计算入射光激发的二阶偏振, 晶体中的基频电场分量  $E_{cx}$ ,  $E_{cy}$ ,  $E_{cz}$  由方程 (1) 给出 [16]:

$$\begin{bmatrix} (E_{cx} - E_{cy})/2 \\ \sqrt{3}E_{cy}/2 \\ E_{cz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\gamma - \theta) \cos(\varphi) \sin(\omega) + \sin(\gamma - \theta) \cos(\omega) \\ \cos(\gamma - \theta) \cos(\varphi) \cos(\omega) - \sin(\gamma - \theta) \sin(\omega) \\ \cos(\gamma - \theta) \sin(\varphi) \end{bmatrix} E_i. \quad (1)$$

而 3 个晶轴的倍频偏振分量 ( $P_{cx}$ ,  $P_{cy}$ ,  $P_{cz}$ ), 则通过方程 (2) 与  $E_{cx}$ ,  $E_{cy}$ ,  $E_{cz}$  相关联:

$$\begin{bmatrix} P_{cx} \\ P_{cy} \\ P_{cz} \end{bmatrix} = 2\varepsilon_0 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_{cx}^2 \\ E_{cy}^2 \\ E_{cz}^2 \\ 2E_{cy}E_{cz} \\ 2E_{cx}E_{cz} \\ 2E_{cx}E_{cy} \end{bmatrix}. \quad (2)$$

其中, 倍频非线性系数  $d_{15} = 8.0 \text{ pm/V}$ ,  $d_{31} = 7.4 \text{ pm/V}$ ,  $d_{33} = 14.2 \text{ pm/V}$ [22]. CdS 纳米线中的二阶极化分量可看作是在倍频振荡的电偶极子, 则 SHG 强度  $I$  经计算得

$$I = \frac{ck^4v^2}{12\pi\epsilon_0} \left( \eta_{cx}|P_{cx}|^2 + \eta_{cy}|P_{cy}|^2 + \eta_{cz}|P_{cz}|^2 \right), \quad (3)$$

式中,  $c$  为真空中的光速,  $k$  为波数,  $v$  为泵浦光下 CdS 纳米线的体积,  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $\eta_{cx}$ ,  $\eta_{cy}$ ,  $\eta_{cz}$  分别为 3 种倍频偏振  $P_{cx}$ ,  $P_{cy}$ ,  $P_{cz}$  的收集效率. 由于二阶偏振分量 ( $P_{cx}$ ,  $P_{cy}$ ,  $P_{cz}$ ) 都是偏振角  $\theta$  的函数, 故倍频信号强度  $I$  与  $\theta$  间的关系可从方程 (3) 获得.

### 3 实验测量结果及讨论

本部分将结合 SHG 光谱的实验测量和利用 SHG 响应用方程 (3) 的理论拟合来研究 CdS 纳米线的晶体取向问题. 实验中, 通过精密旋转图 1(b) 所示的实验装置中的半波片改变线性偏振光的偏振方向  $\theta$ , 可以获得不同偏振方向对应的 SHG 光谱强度  $I$ . 实验测量结果利用 Mathematica 软件对

实验数据进行画图 (蓝色圆点), 得到如图 2(a) 所示的结果. 然后利用方程 (3) 对实验数据进行拟合处理, 得到如图 2(a) 所示红色实线的结果. 从图 2(a) 可以看出, 绝大多数实验数据与理论拟合结果吻合得较好, 只有少数几个数据点吻合得不太好. 这是由于实验本身具有如图 1(d) 所示的误差问题, 以及激光功率不稳定而致.

图 2(a), (d) 显示了两种不同的单根 CdS 纳米线的偏振相关 SHG 响应. 图中两个样品的欧拉角分别确定为  $\varphi = 104^\circ$ ,  $\gamma = 39^\circ$ ,  $\omega = 78^\circ$  和  $\varphi = 78^\circ$ ,  $\gamma = 28^\circ$ ,  $\omega = 85^\circ$ . 为了研究参量  $\gamma$  对 SHG 响应模式的影响, 图 2(b), (c) 是在保持  $\varphi$  和  $\omega$  与图 2(a) 中相同, 仅改变  $\gamma$  进行绘制. 可以看出  $\gamma$  的变化只是使花型图模式取向不同, 对模式形状没有影响. 因此, 图案形状由  $\varphi$  和  $\omega$  决定, 而  $\gamma$  决定两瓣图案的取向.  $\gamma$  对 SHG 响应的影响实际上也可以用 3 个偏振分量沿  $XY$  平面上的晶格投影来解释, 如 (1) 式和 (2) 式中所表达的一样. 在  $\varphi$  和  $\omega$  一定的条件下,  $\gamma$  并不能改变 3 个偏振分量在  $XY$  平面上的投影的大小.  $\gamma$  的变化只是这 3 个投影在  $XY$  平

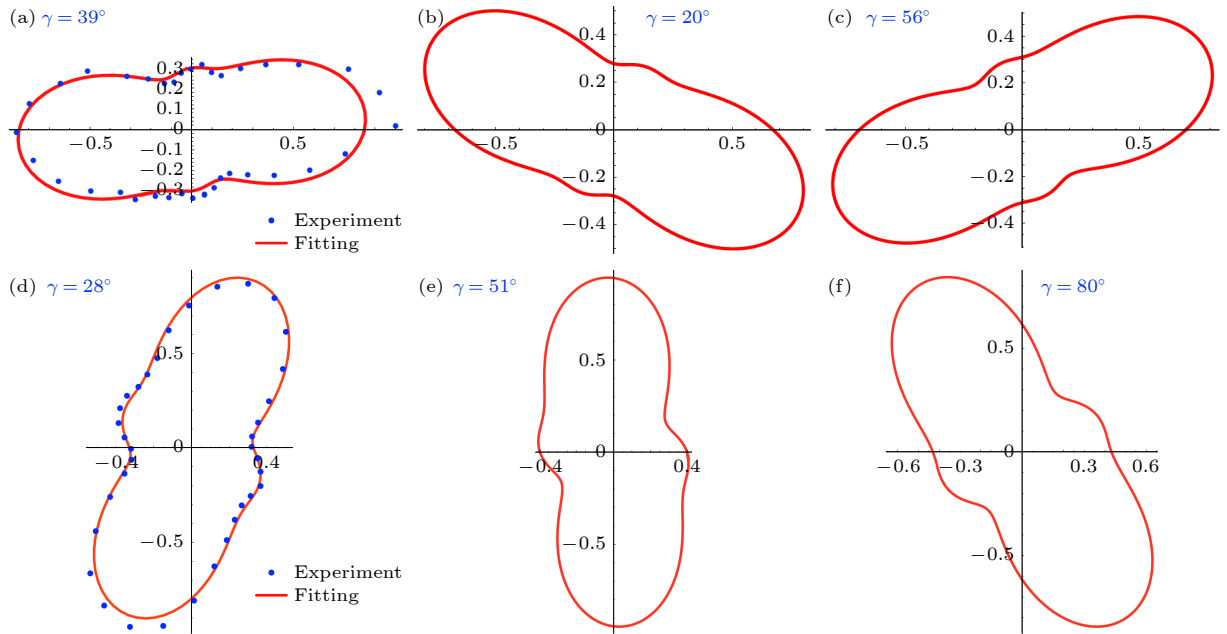


图 2 测得的 SHG 强度与极化角  $\theta$  的函数关系的极坐标图 (a) CdS 纳米线的晶体取向确定为  $\varphi = 104^\circ$ ,  $\gamma = 39^\circ$ ,  $\omega = 78^\circ$ , 点代表实验数据, 实线代表理论拟合; (b), (c) 相关的理论拟合, 只需改变  $\gamma$  值, 同时保持  $\varphi$  和  $\omega$  与图 (a) 相同; (d) 取向为  $\varphi = 78^\circ$ ,  $\gamma = 28^\circ$ ,  $\omega = 85^\circ$  的另一个 CdS 纳米线的 SHG 花型图; (e), (f) 理论拟合, 只需改变  $\gamma$  值, 同时保持  $\varphi$  和  $\omega$  与图 (d) 相同

Fig. 2. Polarization-dependent SHG patterns in different single CdS nanowires: (a) Crystal orientation of CdS nanowires is determined as  $\varphi = 104^\circ$ ,  $\gamma = 39^\circ$ ,  $\omega = 78^\circ$ , the points represent experimental data and the solid lines represent theoretical fittings; (b), (c) related theoretical fittings, only changing  $\gamma$  values while keeping  $\varphi$  and  $\omega$  the same as panel (a); (d) the orientation is  $\varphi = 78^\circ$ ,  $\gamma = 28^\circ$ , SHG pattern of another CdS nanowire with  $\omega = 85^\circ$ ; (e), (f) theoretical fittings with different  $\gamma$  values, while  $\varphi$  and  $\omega$  are remained the same as panel (d).

面上旋转,从而导致两瓣图案的旋转,但形状保持不变. 图 2(f) 是 CdS 纳米线的测量结果,该结果进一步支持了这一结论. 根据图 1(e), (f) 可知, 3 个参量  $\gamma$ ,  $\varphi$  和  $\omega$  确定以后,那么 CdS 纳米线的晶轴取向就被精密确定.

研究角度  $\omega$  对单根 CdS 纳米线 SHG 花型图的影响. 图 3(a), (d) 显示了两个单根 CdS 纳米线的偏振相关 SHG 坐标图,显示了类似的双波瓣模式. 它们之间的区别是小突起的位置不同. 从图中可以看出,  $\omega$  值对小突起的形状和大小都有很明显的影. 正如 (2) 式描述,  $P_{cx}$ ,  $P_{cy}$  两个分量决定了图案中的小突起等细节. 根据理论拟合公式计算得出, 图 3(a), (d) 中样品的欧拉角分别确定为  $\varphi = 74^\circ$ ,  $\gamma = 39^\circ$ ,  $\omega = 80^\circ$  和  $\varphi = 78^\circ$ ,  $\gamma = 28^\circ$ ,  $\omega = 85^\circ$ . 在保持  $\gamma$  和  $\varphi$  角不变的前提下,对  $\omega$  分别取不同的值,模拟结果如图 3(b), (c) 和图 3(e), (f) 所示. 因此,改变  $\omega$  的值会使 SHG 偏振响应形状中部的凹陷程度与凹陷方向发生变化.

图 4 展示了角度  $\varphi$  对偏振相关 SHG 响应的影响. 发现图 4(a) 中的 CdS 纳米线取向为  $\varphi = 74^\circ$ ,  $\gamma = 39^\circ$ ,  $\omega = 80^\circ$ . 图 4(b), (c) 绘制了理论模拟结果,只需改变  $\varphi$  值,同时保持  $\gamma$  和  $\omega$  与图 4(a) 中的参数相同. 随着  $\varphi$  的增大, SHG 图形中的突起逐渐变大,图 4(b), (c) 中的凹凸程度更加明显. 在  $\omega$  不同的情况下,随着  $\varphi$  的变化,3 个二阶极化强度的相对变化率也不同. 因此,随着  $\varphi$  的减小, SHG 图案的相关演化过程是不同的. 这可以通过对比本文和参考文献 [16] 来证明.

综上,通过 SHG 光谱强度与激发光偏振角度的变化关系定量研究了 CdS 纳米线的空间取向,实验结果与理论计算符合得较好,证明了该方法的可行性. 也就是说, CdS 纳米线晶轴的空间取向可以通过偏振相关的 SHG 光谱进行定位. 这种方法的准确性在 ZnS 的晶轴取向研究中通过高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 进行验证 [16]. 另外,我们还可以利用同样的原理,利用 SHG 对纳米线进行

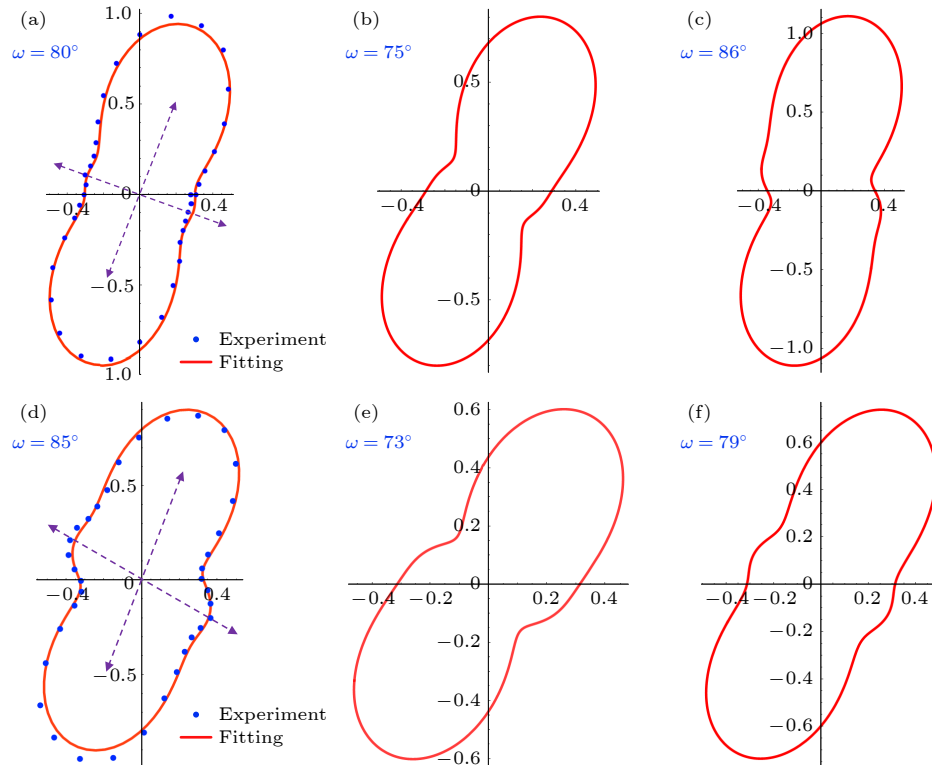


图 3 不同单根 CdS 纳米线中偏振相关的 SHG 强度随偏振角  $\theta$  的变化 (a) CdS 纳米线的晶体取向确定为  $\varphi = 74^\circ$ ,  $\gamma = 39^\circ$ ,  $\omega = 80^\circ$ , 点代表实验数据, 实线代表理论拟合; (b), (c) 相关的理论拟合, 只需改变  $\omega$  值, 同时保持  $\varphi$  和  $\gamma$  与图 (a) 相同; (d) 取向为  $\varphi = 78^\circ$ ,  $\gamma = 28^\circ$ ,  $\omega = 85^\circ$  的另一个 CdS 纳米线的 SHG 花型图; (e), (f) 理论拟合, 只需改变  $\omega$  值, 同时保持  $\varphi$  和  $\gamma$  与图 (d) 中相同

Fig. 3. Polarization-dependent SHG patterns in different single CdS nanowires: (a) Crystal orientation of Cd nanowires is determined as  $\varphi = 74^\circ$ ,  $\gamma = 39^\circ$ ,  $\omega = 80^\circ$ , the points represent experimental data and the solid lines represent theoretical fittings; (b), (c) related theoretical fittings, only changing  $\omega$  values while keeping  $\varphi$  and  $\gamma$  the same as panel (a); (d) the orientation is  $\varphi = 78^\circ$ ,  $\gamma = 28^\circ$ , SHG pattern of another CdS nanowire with  $\omega = 85^\circ$ ; (e), (f) theoretical fittings with different  $\omega$  values, while  $\varphi$  and  $\gamma$  are remained the same as panel (d).

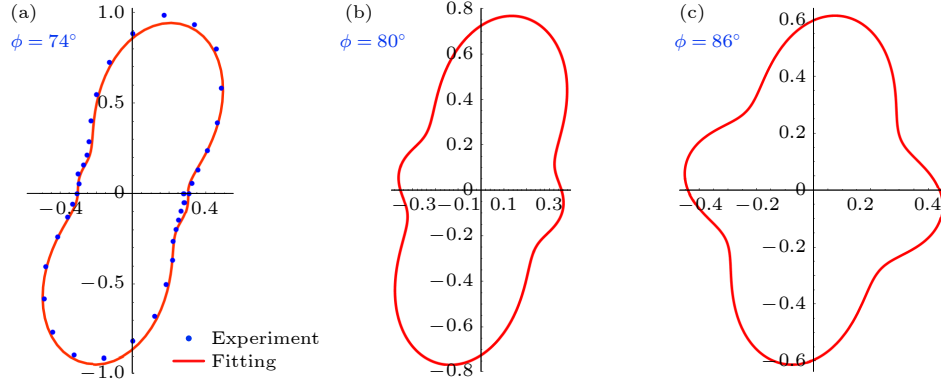


图4 测量的SHG强度作为偏振角的函数的极坐标图 (a) 晶体取向为  $\varphi = 74^\circ$ ,  $\gamma = 39^\circ$ ,  $\omega = 80^\circ$  的单根 CdS 纳米线的 SHG 图形, 点代表实验数据, 实线代表理论拟合; (b), (c) 相关的理论拟合, 只需改变  $\varphi$  的值, 同时保持  $\gamma$  和  $\omega$  与图 (a) 中的相同

Fig. 4. Measured SHG strength as a function of the polarization angle  $\theta$  is shown in polar coordinates: (a) SHG pattern of a single CdS nanowire with the crystal orientation  $\varphi = 74^\circ$ ,  $\gamma = 39^\circ$ ,  $\omega = 80^\circ$  is obtained, points represent experimental data, while the solid lines represent theoretical fittings; (b), (c) theoretical fits with different  $\varphi$  values, while  $\gamma$  and  $\omega$  are remained the same as panel (a).

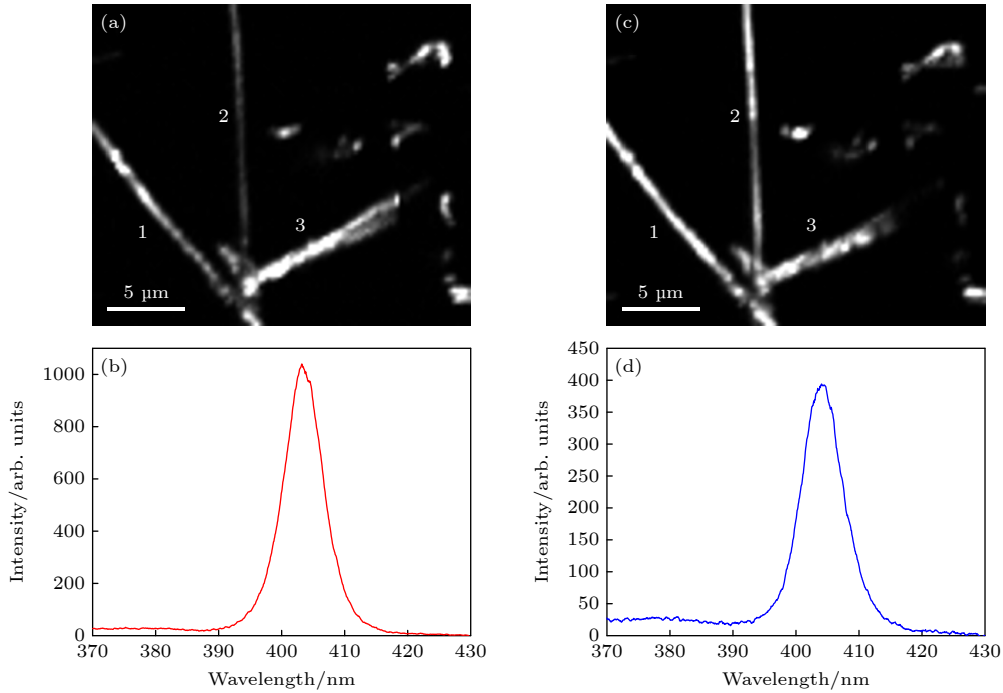


图5 不同偏振方向下 CdS 纳米线的 SHG 显微成像图与相应光谱图 (a) 偏振方向角为  $0^\circ$  的 SHG 显微成像图; (b) 偏振方向角为  $0^\circ$  的 SHG 光谱; (c) 偏振方向角为  $45^\circ$  的 SHG 显微成像图; (d) 偏振方向角为  $45^\circ$  的 SHG 光谱

Fig. 5. SHG microscopic image of CdS nanowire under different polarization angle of input laser: (a) SHG microscopic image of CdS nanowire with polarization angle at  $0^\circ$ ; (b) SHG spectrum of CdS nanowire with polarization angle at  $0^\circ$ ; (c) SHG microscopic image of CdS nanowire with polarization angle at  $45^\circ$ ; (d) SHG spectrum of CdS nanowire with polarization angle at  $45^\circ$ .

偏振显微成像, 图像上纳米线的明暗强度可以反映出纳米线的空间取向, 可以作为 CdS 纳米线表征的一个重要辅助手段. 图 5 是偏振相关的 SHG 显微成像, 也可以用于 CdS 纳米线的空间取向研究. 图 5(a), (c) 中可以看出在入射激光偏振方向改变时纳米线 1, 2, 3 的 SHG 亮暗强度明显发生了变

化, 纳米线 1 和 2 的 SHG 强度增大, 而纳米线 3 的 SHG 强度减小. 这也可以从相应的 SHG 光谱图中看出, 如图 5(b), (d) 所示. 有趣的是, 图 5(a), (c) 中纳米线 1 和 3 看出, SHG 强度在同一根纳米线上不同位置分布与变化各有差异, 有间隔性强弱变化现象. 随着入射光偏振方向的变化, SHG 强弱

分别在纳米线上不同位置又发生了变化. SHG 的这种偏振响应特性反映了纳米线结构对称性特征. 因此, 在 CdS 纳米线不同部位、不同入射光偏振方向研究其 SHG 光谱得到的结果不同. SHG 显微成像可以将 CdS 纳米线的空间位置可视化, 相比 SHG 光谱更加方便, 是研究 SHG 光谱纳米线很好的补充手段. 尽管 SHG 光学显微成像具有有限的空间分辨率, 其分辨率不如扫描电子显微镜和透射电子显微镜高, 但 SHG 显微成像可以研究 CdS 纳米线不同部位 SHG 强度 (结构对称性) 的分布情况, 这是电子显微镜很难做到的. 因此, 结合 SHG 光谱与显微成像为纳米线空间定位以及结构对称性的详细研究提供了新的思路.

## 4 结 论

本文利用自制 SHG 显微镜实验测量了不同单根纳米线的 SHG 强度随着入射激光偏振角度的变化, 并利用 (3) 式对测量结果进行了理论拟合. 通过将实验测量结果与理论计算相互比对, 确定了不同单根纳米线晶轴的空间取向的相对位置, 并详细研究了 3 个参量  $\gamma$ ,  $\omega$  和  $\varphi$  对于不同单 CdS 根纳米线 SHG 响应花型图案的影响. 研究表明, 前人提出的全光学方法不仅适用于 ZnS 纳米线, 也适用于 CdS 纳米线的高精密空间定位, 具有广泛的适用性和可靠性. 尽管 CdS 纳米线的 SHG 信号随着偏振角度变化的花型图与 ZnS 类似, 但也展示了不一样的一面, 主要原因是二者的二阶极化率系数不同. 最后, 本文提出结合利用 SHG 光谱与 SHG 显微成像研究纳米线空间取向与结构对称性问题, 拓展了纳米线结构与晶轴取向的研究思路与研究方法. 研究结果对于精密测量单根 CdS 纳米线空间取向具有重要参考价值.

## 数据可用性说明

本篇论文的关联数据可在科学数据银行 <https://>

[doi.org/10.57760/sciencedb.10676](https://doi.org/10.57760/sciencedb.10676) 中访问获取.

## 参考文献

- [1] Bai R X, Yang Y H, Wei D H, Wei Z M 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 184211 (in Chinese) [白雪, 杨珏哈, 魏大海, 魏钟鸣 2020 物理学报 **69** 184211]
- [2] Fan X, Zhang M L, Shafiq I, Zhang W J, Lee C S, Lee S T 2009 *Cryst. Growth Des.* **9** 1375
- [3] Lin Y F, Song J, Ding Y, Lu S Y, Zhang Z L 2008 *Adv. Mater.* **20** 3127
- [4] Zhai T Y, Gu Z J, Zhong H Z, Dong Y, Ma Y, Fu H B, Li Y F, Yao J N 2007 *Cryst. Growth Des.* **7** 488
- [5] Lin Y F, Song J, Ding Y, Lu S Y, Zhang Z L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 022105
- [6] Zhai T Y, Fang X S, Li L, Bando Y, Golberg D 2010 *Nanoscale* **2** 168
- [7] Ma R M, Wei X L, Dai L, Dai L, Huo H B, Qin G G 2007 *Nanotechnology* **18** 205605
- [8] Li H Q, Wang X, Xu J Q, Zhang Q, Bando Y, Golberg D 2013 *Adv. Mater.* **25** 3017
- [9] Nakayama Y, Pauzauskie P, Radenovic A, Onorato R M, Saykally R J, Liphardt J, Yang P D 2007 *Nature* **447** 1098
- [10] Prasanth R, van Vugt L K, Vanmaekelbergh D A M, Gerritsen H C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 181501
- [11] Tian B Z, Zheng X L, Kempa T J, Fang Y, Yu N F, Yu G H, Huang J L, Lieber C M 2007 *Nature* **449** 885
- [12] Allen J E, Hemesath E R, Perea D E, Lensch-Falk J L, Liz Y, Yin F, Gass M H, Wang P, Bleloch A L, Palmer R E, Lauhon L J 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 168
- [13] Mu S, Chang J C, Lee S T 2008 *Nano Lett.* **8** 104
- [14] Peng K Q, Wang X, Wu X L, Lee S T 2009 *Nano Lett.* **9** 3704
- [15] Nadia M J, Nada H 2018 *International Conference on Materials Engineering and Science Istanbul Turkey, August 8-11, 2018* p012111
- [16] Hu H B, Wang K, Long H, Liu W W, Wang B, Lu P X 2015 *Nano Lett.* **15** 3351
- [17] Bautista G, Makitalo J, Chen Ya, Dhaka V, Grasso M, Karvonen L, Jiang H, Huttunen M J, Huhtio T, Lipsanen H, Kauranen M 2015 *Nano Lett.* **15** 1564
- [18] Kim W, Ng J K, Kunitake M E, Conklin B R, Yang P D 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 7728
- [19] Jung Y, Tong L, Tanaudommongkon A, Cheng J X, Yang C 2009 *Nano Lett.* **9** 2440
- [20] Xu J Y, Rechav K, Popovitz-Biro R, Nevo I, Feldman Y, Joselevich E 2018 *Adv. Mater.* **30** 1800413
- [21] Wang J J, Zhang X, Deng J B, Hu X, Hu Y, Mao J, Ma M, Gao Y H, Wei Y C, Li F, Wang Z H, Liu X L, Xu J Y, Ren L Q 2021 *Molecules* **26** 5178
- [22] Shoji I, Kondo T, Ito R 2002 *Opt. Quant. Electron.* **34** 797

# Spatial orientation of CdS nanowires based on second harmonic generation spectroscopy and microscopic imaging<sup>\*</sup>

Ren Li-Qing<sup>1)†</sup> Yang Qiang<sup>1)</sup> Ji Chao-Ran<sup>1)</sup> Chi Jiao<sup>1)</sup> Hu Yun<sup>1)</sup>  
Wei Ying-Chun<sup>1)</sup> Xu Jin-You<sup>2)‡</sup>

<sup>1)</sup> (*Yulin Key Laboratory of High-Resolution Terahertz Vibrational Imaging, College of Energy Engineering, Yulin University, Yulin 719000, China*)

<sup>2)</sup> (*South China Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University, Guangzhou 510006, China*)

( Received 28 May 2024; revised manuscript received 10 July 2024 )

## Abstract

The second harmonic generation (SHG), as a nonlinear optical effect, has a wide range of applications in obtaining information such as material composition, structure, and properties due to its good polarization sensitivity. Although SHG spectroscopy or SHG microscopy has been used to explore the precise positioning or tracking of nanowires, there are few reports on the combination of SHG spectroscopy and SHG microscopy to study the structure of nanomaterials and the spatial orientation of crystal axes. In this work, we investigate the spatial orientation and crystal axis orientation of cadmium sulfide (CdS) nanowires by combining SHG spectroscopy and microscopic imaging. Firstly, we experimentally and theoretically study the spectral intensity of the SHG of CdS nanowires with the polarization direction of the incident light based on the all-optical analysis method proposed by the predecessors. We also analyze the influence of the azimuth angle of the crystal axis  $\gamma$ ,  $\omega$  and  $\varphi$  on the pattern of the SHG of CdS nanowires in detail. Secondly, through the mutual verification of theoretical calculations and experimental measurement results, we successfully determine the three axial orientations of a single CdS nanowire. Finally, we also investigate the spatial orientation of a single CdS nanowire by using the polarization-dependent SHG microscopic imaging method. It is shown that different parts of the CdS nanowire have different SHG responses when the polarization is changed. These results provide a new idea and an important reference for studying the application of SHG spectroscopy and microscopic imaging in the research of high-precision spatial positioning of nanomaterials. This study provides important enlightenment for realizing the potential applications of nanomaterials in biomedicine.

**Keywords:** second harmonic generation, CdS nanowire, polarization, crystal orientation

**PACS:** 42.65.-k, 78.20.-e, 42.25.Ja, 42.65.Re

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240753

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12064046), the Science and Technology Resources Sharing Platform Project of Shaanxi Province, China (Grant No. 2023-CX-PT-16), and the Youth Innovation Team Project of Shaanxi Province, China (Grant No. 23JP202).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [liqing\\_ren@yulinu.edu.cn](mailto:liqing_ren@yulinu.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [jinyou.xu@m.scnu.edu.cn](mailto:jinyou.xu@m.scnu.edu.cn)

## 基于二次谐波产生光谱与显微成像的CdS纳米线空间取向研究

任立庆 杨强 姬超燃 池娇 胡云 魏迎春 许金友

## Spatial orientation of CdS nanowires based on second harmonic generation spectroscopy and microscopic imaging

Ren Li-Qing Yang Qiang Ji Chao-Ran Chi Jiao Hu Yun Wei Ying-Chun Xu Jin-You

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 164207 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240753

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240753>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

二维过渡金属硫化物二次谐波: 材料表征、信号调控及增强

Second harmonic generation of two-dimensional layered materials: characterization, signal modulation and enhancement

物理学报. 2020, 69(18): 184210 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200452>

热透镜效应对半整块腔型中二次谐波过程的影响

Influence of thermal lens effect on second harmonic process in semi-monolithic cavity scheme

物理学报. 2022, 71(18): 184203 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220575>

基于开口环阵列结构的表面晶格共振产生及二次谐波增强

Conditions for surface lattice resonances and enhancement of second harmonic generation based on split-ring resonators

物理学报. 2021, 70(5): 054206 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201424>

基于半导体纳米线/锥形微光纤探针的被动式近场光学扫描成像

Passive near-field optical scanning imaging based on semiconductor nanowire/tapered microfiber probe

物理学报. 2022, 71(4): 044201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211810>

基于高次谐波产生的极紫外偏振涡旋光

Extreme ultraviolet polarization vortex beam based on high harmonic generation

物理学报. 2020, 69(4): 044203 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190834>

配体修饰的金纳米颗粒的二次谐波散射多极子分析

Second harmonic scattering multipole analysis of ligand-decorated gold nanoparticles

物理学报. 2022, 71(17): 170301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220669>