

拉曼光谱法计算多孔硅样品的温度^{*}

白莹¹⁾ 兰燕娜^{1,2)} 莫育俊^{1)†}

¹⁾ (河南大学物理与信息光电子学院, 开封 475001)

²⁾ (南通大学理学院, 南通 226007)

(2004 年 12 月 16 日收到, 2005 年 2 月 6 日收到修改稿)

利用 457.5nm 固体激光器作为激发光源, 得到了在不同功率激发下的多孔硅样品的拉曼光谱以及一些谱峰参数随功率的变化关系. 在从前的理论研究中, 认为是由于激光功率的增大导致样品局域温度升高, 从而使样品局域粒径变小, 并由此引起了一系列谱峰参数的变化. 分别由 520cm^{-1} 和 300cm^{-1} 附近得到的随功率变化的拉曼谱图, 详细讨论并计算了激光功率对多孔硅样品局域温度的定量影响, 为拉曼光谱用于样品温度的定量测量奠定了实验基础.

关键词: 拉曼光谱, 多孔硅, 激光功率, 样品温度

PACC: 3220F, 7830, 3120

1. 引 言

1990 年 Canham 对阳极氧化法制备的多孔硅 (porous silicon, 简称 PS) 在室温下有强烈的光致发光 (photoluminescence, 简称 PL) 的首次报导^[1] 显示了其在光电器件和显示技术上巨大的应用前景, 引起了人们的广泛关注和极大兴趣, 掀起了多孔硅的研究热潮.

拉曼散射已被证明是研究材料微结构的有力方法, 它除了具有快捷方便且不损伤样品的特点外, 还对于小尺寸晶粒有较高的灵敏度. 样品用量少, 因此常被用来研究微小结构, 并被用于多孔硅的研究之中.^[2-6]

在前人的文献报道^[2-4] 和我们前期的研究工作中, 发现多孔硅等材料的拉曼峰会随着激发光功率的变化而呈现相应的变化. 我们前期的研究结果表明^[7] 激光功率决定了样品的局域温度和局域粒径. 但是, 激光功率对多孔硅样品局域温度的定量影响始终未见报道.

如今原子发射光谱测温法已成为测量高温气体和等离子体温度所不可取代的方法, 而在较低温的情况下, 观测体系以非等离子状态存在, 用晶格振动光谱和拉曼散射这种非接触、无破坏测温法是有—

定理论分析价值和现实意义的.

在热平衡条件下, 同一散射带的 Stokes 和 Anti-Stokes 散射分量的强度比为 $\frac{I_s}{I_{as}} = \left(\frac{\nu_0 - \nu_1}{\nu_0 + \nu_1}\right)^3 e^{h\nu_1/kT}$ 由此式可得

$$T = \frac{h\nu_1}{k} \left/ \left(\ln\left(\frac{I_s}{I_{as}}\right) - 3\ln\left(\frac{\nu_0 - \nu_1}{\nu_0 + \nu_1}\right) \right) \right.$$

式中 h 为普朗克常数, k 为玻尔兹曼常数, I_s 和 I_{as} 分别为 Stokes 和 Anti-Stokes 散射分量的光谱积分强度, ν_0 为激发激光频率, ν_1 为拉曼频移, T 为绝对温度.

在本文中, 我们利用这种拉曼光谱本身所携带的温度信息, 通过实验得到的 PS 的拉曼谱图, 进行谱图分析得到公式中的一系列参数, 来定量计算不同功率下 PS 样品的局域温度.

2. 实 验

多孔硅样品由电化学阳极氧化法制得. 所用单晶硅为 (100)_p 型硅, 电阻率为 $28-53\Omega \cdot \text{cm}$, 电解液成分为 $\text{H}_2\text{F}_3 : \text{CHOH} = 1:2$ (v:v), 电流密度为 $40\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 通电时间为 30min, 制出样品在光学显微镜 (12×50) 下观察均匀性良好, 以样品中心附近的一个易辨别点为内标, 标记下一个区域 (精度 μm) 进行拉曼光谱测量.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10274019) 和河南省自然科学基金(批准号: 0211010100) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yujunmo@henu.edu.cn

对新制备的多孔硅样品,保证激光照射在样品的同一标记位置和完全一致的聚焦情况,仅改变激光功率来研究多孔硅的拉曼光谱.拉曼光谱的测量是在英国 Renishaw 公司的 RM-1000 型显微拉曼光谱仪上完成的.激发波长为 457.5nm,到达样品上 100% 的功率为 10mW,采用背散射装置收集散射光.测量是在 296K 的环境温度下完成的.

3. 结果与讨论

在前人的文献报道中,多孔硅 520cm^{-1} 和 300cm^{-1} 附近的振动模式分别被指认为来自具有 Γ_{25} 对称性的简并的光学模(optical mode)和 $\text{TA}(X)$ 的第二级拉曼散射信号— $2\text{TA}(X)$ 横声学模(2TA mode)⁸⁻¹⁰. 我们分别以这两个振动模式为中心,得到了其拉曼光谱随激光功率的变化情况.

图 1 和图 2 分别是以 520cm^{-1} 为中心测得的随激光功率增大和减小的 PS 的拉曼光谱,图 3 和图 4 分别是以 300cm^{-1} 为中心测得的随激光功率增大和减小的 PS 的拉曼光谱.由于温度计算的要求,在拉曼光谱测量中我们同一次扫描中得到了拉曼散射的 Stokes 和 Anti-Stokes 部分.

对图 1 至图 4 所得到的拉曼谱图进行谱图分析,我们得到了在不同激发功率下的 PS 的两种振动模式的一些与温度计算有关的谱峰参数随激光功率的变化关系,示于图 5 至图 8 中.其中,图 5 和图 6 是 520cm^{-1} 附近光学模的一些谱峰参数随激光功率的变化,图 7 和图 8 是 300cm^{-1} 附近横声学模的一些谱峰参数随激光功率的变化.

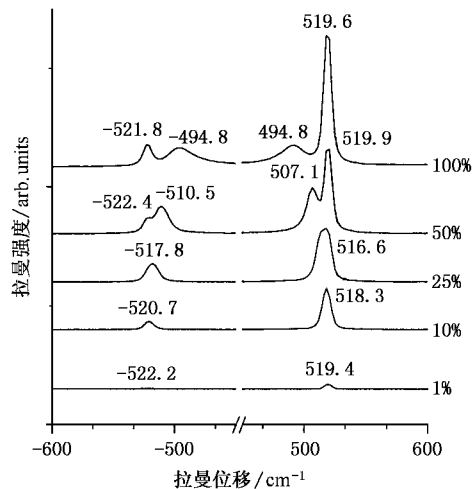


图 2 随激光功率降低 520cm^{-1} 附近拉曼峰的变化(Anti-Stokes 部分强度值扩大 5 倍)

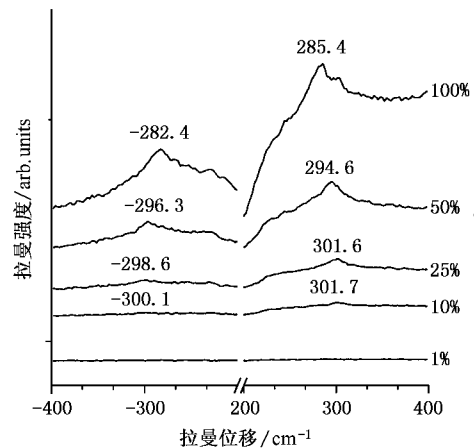


图 3 随激光功率增大 300cm^{-1} 附近拉曼峰的变化(Anti-Stokes 部分强度值扩大 2 倍)

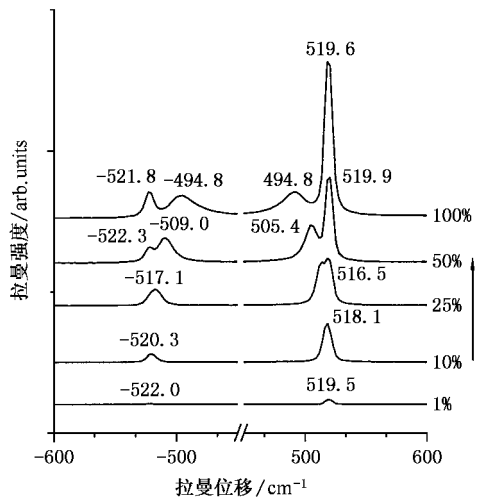


图 1 随激光功率增大 520cm^{-1} 附近拉曼峰的变化(Anti-Stokes 部分强度值扩大 5 倍)

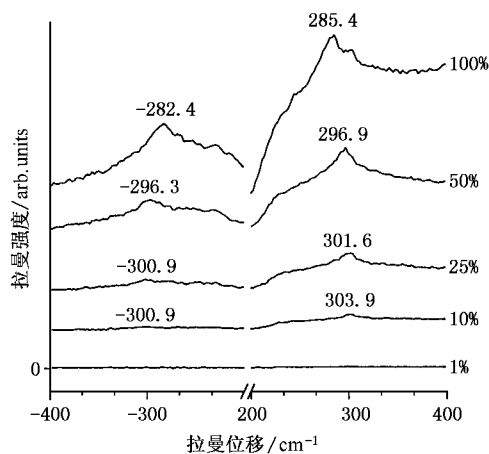


图 4 随激光功率降低 300cm^{-1} 附近拉曼峰的变化(Anti-Stokes 部分强度值扩大 2 倍)

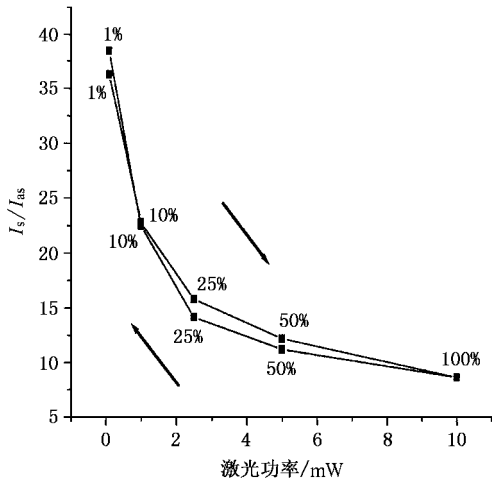


图 5 520cm^{-1} 附近拉曼峰随激光功率 I_s/I_{as} 的变化

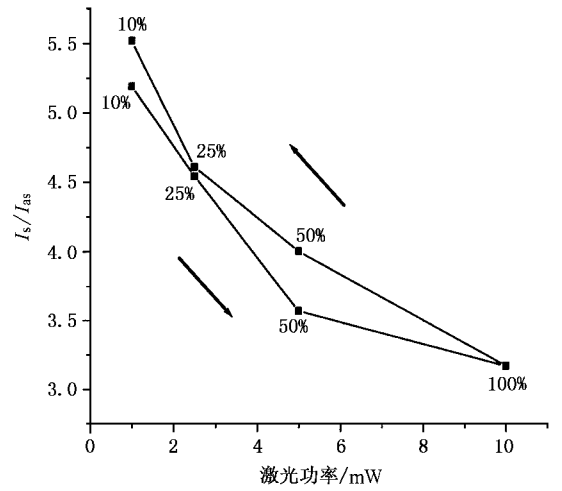


图 7 300cm^{-1} 附近拉曼峰随激光功率 I_s/I_{as} 的变化

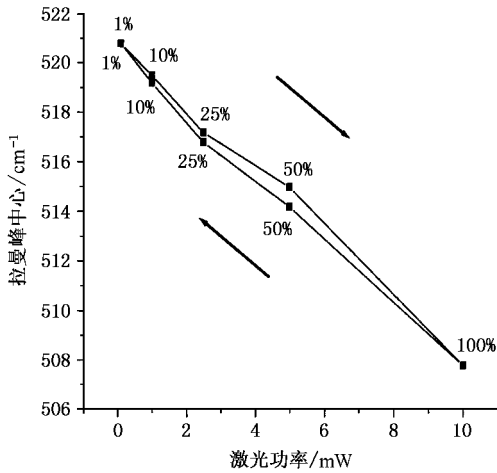


图 6 520cm^{-1} 附近拉曼峰位随激光功率的变化

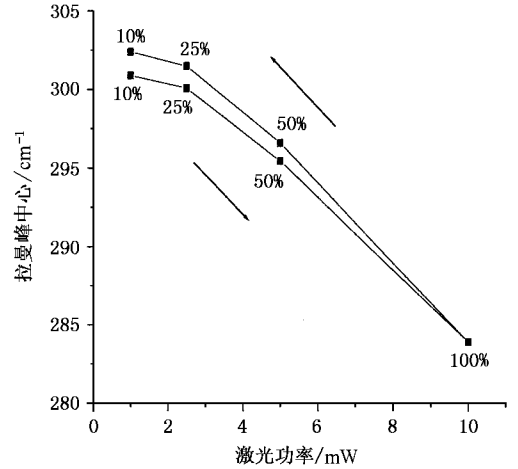


图 8 300cm^{-1} 附近拉曼峰位随激光功率的变化

我们分别选择了多孔硅光学模和横声学模这两种振动模式来计算一定功率时多孔硅样品表面的局域温度. 并在这里假设 1% 功率时样品温度为室温 (296K). (功率 1% 时 TA 模拉曼峰强度很小, 与基

底振动强度相差不大, 受光子计数器的背景计数影响较大, 因此不参与温度计算, 并事先假定 100% 功率时两种模式对应的温度相同) 对这两种振动模式的计算结果列于表 1.

表 1 功率循环变化时样品温度的变化

激光功率/%	1	10	25	50	100	50	25	10	1
由光学模计算的温度/K	296.0	374.4	485.9	569.7	703.1	536.3	453.7	372.0	302.9
由横横声学模计算的温度/K	/	393.5	456.9	605.2	703.1	522.3	451.6	381.7	/

由表 1 可见, 随着入射激光功率的变化, 样品局域温度的变化非常合理, 且随着功率循环变化, 温度也随之循环变化. 由表 1 还可以看出, 由这两种模式计算出来的温度趋势虽然相同, 但具体数值却有一定的差别. 由于 520cm^{-1} 附近的光学模是强拉曼

振动带, 它给出的拉曼振动强度更真实, 所以由它计算出的温度值更为准确, 温度测量结果误差较小.

为了更清晰地解释功率循环变化时样品温度的变化情况, 我们将实验结果作出如下两图. 图 9 和图 10 分别是由光学模和横声学模计算的样品温度随

功率循环变化时的情况.

参考文献 [5] 的理论分析结果来观察图 1 至图 8 所得到的拉曼谱图和谱峰参数,在多孔硅拉曼峰去简并之前,由于样品局域温度较低,样品局域粒径较大,量子限域效应没有达到一定程度,可以将其忽略,此时样品局域温度对拉曼谱图和谱峰参数的影响占主导地位,所以用这时的频移来计算温度能给出较为准确的结果,但是去简并之后,由于样品局域粒径达到甚至更小于域值粒径,量子尺寸效应的影响明显凸现出来,必须将这种效应考虑在内,所以此时计算的温度误差较大,但是其反映出来的趋势是合理的.考虑到去简并后实际来自于温度影响的频移应小于实验得到的频移,所以用实验频移来代替实际温度引起的频移计算得到的温度相比较于实际偏低(由(1)式),观察图 5 和图 7,去简并后曲率变小,故推测实际温度应该更高,应与激发功率之间基本呈线性关系,这与一些前人的文献研究结果一致^[2,11].

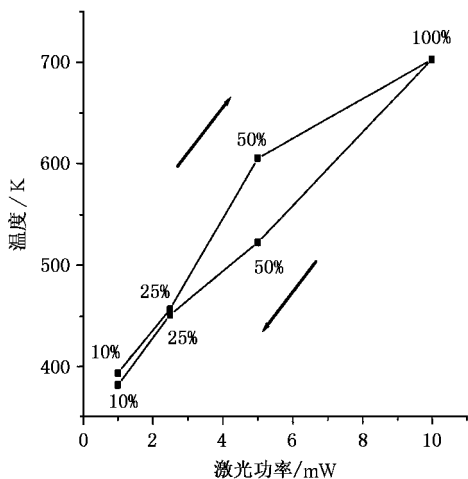


图 9 样品温度随功率的变化(光学模计算结果)

观察图 9 和图 10,双峰去简并后,功率升高时 50% 处的样品局域温度明显高于功率降低时的样品局域温度.这主要是因为当功率升高时,在 50% 功率处样品局域温度升高到一定数值,从而使样品局域粒径达到域值粒径,从而由粒径减小引起的拉曼峰的变化反映出了样品温度的变化;当功率降低时,

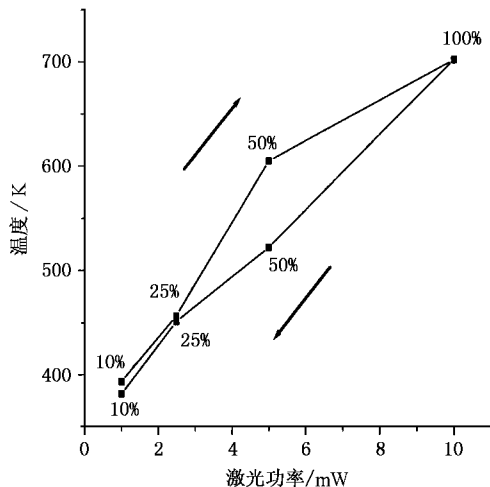


图 10 样品温度随功率的变化(横声学声子模计算结果)

样品局域温度的降低没有来得及随着功率的降低达到一个平衡状态,所以样品局域粒径存在着一个“尺寸弛豫”,这使得拉曼位移较之平衡温度时应有的平衡位移偏大,所以由(1)式得出了较之升温过程偏低的样品局域温度.

4. 结 论

由多孔硅样品随激光功率循环变化时的拉曼谱图以及一系列谱峰参数,我们根据拉曼光谱本身随携带的温度信息计算得到了升、降功率时的样品局域温度.对以上拉曼测量的实验结果以及温度的计算分析结果显示,多孔硅样品的局域温度随着激发功率的增减而增减,这种变化趋势非常合理,并对计算中出现的一些误差原因和实验结果进行了解释.

本文同时也证明,拉曼光谱法这种非接触测温法对于以非等离子状态存在的物质具有重要的实用价值,且测量方便.对于受量子限域效应影响不大的样品,这种方法计算的温度值较为精确,对于受量子限域效应影响较大的样品,如果对温度的精确求解要求不高,使用这种方法快捷简便实用.总之,从拉曼光谱中本身所携带的温度信息进行计算求解基本符合实际情况,的确是一种快捷实用的测温方法.

[1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046

[2] Bert J K and Robert J Meier 1990 *Appl. Spectro.* **44** 707

[3] Liang E J and Chao M J 2001 *Acta. Phys. Sin.* **50** 2241 (in Chinese) 梁二军、晁明举 2001 物理学报 **50** 2241]

- [4] Chao M J ,Zhang H R and Liang E J 2002 *Chin . J . L . Scatter .* **14** 248]
40 (in Chinese] 晁明举、张红瑞、梁二军 2002 光散射学报 **14** 40]
- [5] Moreno J D ,Rueda F A ,Montoya E *et al* 1997 *Appl . Phys . Lett .* **71** 2166
- [6] Yang M ,Huang D M ,Hao P H *et al* 1994 *Acta . Phys . Sin .* **43** 494
(in Chinese] 杨 敏、黄大鸣、郝平海 等 1994 物理学报 **43** 494]
- [7] Bai Y ,Lan Y N ,Zhu H L *et al* 1994 *Chin . J . Semicond .* **15** 248
(in Chinese] 白 莹、兰燕娜、朱会丽等 1994 半导体学报 **15**
- [8] Wang R P ,Zhou G W ,Liu Y L *et al* 2000 *Phys . Rev . B* **61** 16827
- [9] Wang X ,He G S and Zhang S L 1994 *Chin . J . Semicond .* **15** 248
(in Chinese] 王 昕、何国山、张树霖 1994 半导体学报 **15** 248]
- [10] Cheng G X ,Liu F Q ,Hong J M *et al* 1997 *Chin . J . L . Scatter .* **9** 161
(in Chinese] 程光熙、刘峰奇、洪建明 等 1997 光散射学报 **9** 161]
- [11] Scot D R and Davis E J 1994 *Appl . Spectro .* **48** 1498

Temperature measurement from the Raman spectra of porous silicon^{*}

Bai Ying Lan Yan-Na Mo Yu-Jun[†]

(*School of Physics and Information Photoelectron ,Henan University ,Kaifeng 475001 ,China*)

(Received 16 December 2004 ; revised manuscript received 6 February 2005)

Abstract

Raman spectra of porous silicon are obtained using 457.5nm laser line , from which some relations between peak parameters and laser powers are obtained. Our previous theoretical research demonstrated that the increase of laser power leads to the increase of local temperature , and this results in the shrink of local size which gives rise to the variation of a series of peak parameters. In this article we discuss and calculate in detail the influence of laser power on the local temperature of porous silicon , which set the experimental basis for the quantitative measurement of temperature utilizing Raman spectrum.

Keywords : Raman spectrum , porous silicon , laser power , sample temperature

PACC : 3220F , 7830 , 3120

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274019) and the Natural Science Foundation of Henan Province , China (Grant No. 0211010100).

[†] Corresponding author . E-mail : yujunmo@henu . edu . cn