

摘 要

本论文主要报导了对几种纳米材料拉曼光谱及其物理性质研究的总结, 我们希望通过实验得到具有一定普遍意义的结果, 因此选择了有代表性的样品进行研究。论文的主要内容分为五章撰写, 第一章为背景知识, 介绍了拉曼光谱的基本原理和在纳米材料中的应用; 第二章和第三章分别叙述了对非极性纳米晶金刚石和极性纳米晶 SiC 的本征拉曼谱及其物性所进行的研究。这部分工作主要是在北京大学完成的。第四章和第五章分别总结了用 MOCVD 方法生长的 CdSe 量子点和 ZnSe 纳米线的研究工作。这部分的主要工作是在香港中文大学物理系完成的。

本征拉曼谱是进行拉曼光谱学研究和应用的基础。我们根据理论分析和经验判断, 对已沿用 10 多年的生成纳米晶金刚石的拉曼判据, 位于 1145 cm^{-1} 的所谓纳米晶金刚石本征拉曼峰提出了质疑。通过对一系列样品的系统的实验比较和分析, 我们除了确认这个峰正如剑桥大学教授 Ferrari 等指出的那样, 是来自样品制备反应中的残余物—反式聚乙炔的散射, 还发现它的存在可以用来 MPCVD 方法生成的金刚石样品的尺寸。与此同时, 在通过加热实验首先除去样品中的非碳杂质的基础上, 经光谱分解和微晶模型计算拟合, 鉴认了纳米晶金刚石以及纳米晶石墨的真正的本征拉曼谱, 并表明修正后的微晶模型也适用于非极性的纳米晶金刚石。

在比较成功的用微晶模型对非极性材料进行解释后, 我们又研究了与金刚石晶体结构相同但属于极性材料的 SiC 纳米棒光学声子拉曼谱。发现它们不能对应各种形态 SiC 的声子模和用微晶模型进行解释, 但可以用与声子态密度相关的非晶模型计算, 表明极性 SiC 纳米棒具有非晶特性。通过测量变波长激发的拉曼光谱, 进一步从实验上证明了 SiC 纳米棒拉曼谱与声子态密度的关联, 以及 Fröhlich 相互作用在极性 SiC 纳米棒的拉曼散射过程和出现非晶特性方面起关键作用。

我们还选择了极性比 SiC 更强的 CdSe 量子点结构作进一步研究。发现样品的光致发光谱和拉曼谱的峰位与体材料的明显不一样, 介于体 CdSe 和体 ZnSe 之间, 而变激发波长拉曼谱的行为也与拉曼谱的普适特性不合。但它们都能用

CdZnSe 的合金组分变化来解释, 表明所谓 CdSe 量子点的成份实际上是 CdZnSe 合金。CdZnSe 合金是由 CdSe 量子点和 ZnSe 缓冲层互扩散形成的。

在对 ZnSe 纳米线进行研究的过程中, 没有观察到低维结构所应有的光谱特征, 例如, 光致发光谱和拉曼峰的位置与体 ZnSe 的完全相同, ZnSe 纳米线的共振拉曼行为也与体材料的类似。表明从光谱角度看, 它们并不是严格物理意义上的低维结构材料。但在单根 ZnSe 纳米线样品偏振拉曼强度的角分布测量中, 我们还是观察到了与体材料不同的新的现象和规律。

关键词: 拉曼光谱、纳米晶金刚石、SiC 纳米棒、微晶模型、声子态密度

Raman Spectroscopy and Physical Property Studies on Diamond and Some Polar Nano-scale Materials

Yan Yan

(Condensed Matter Physics)

Directed by:

Prof. Zhang Shu-Lin (Peking University)

and

Dr. S. K. Hark (Chinese University of Hong Kong)

Abstract

This thesis reports the studies on the physical properties of several forms of nano-materials by Raman spectroscopy. We aim to obtain results that are definitive and generally relevant to nano-science, so only samples that sufficiently represent a class were studied. The thesis is made up of five chapters. The first is background information and a short introduction to Raman spectroscopy and its application in nano-materials research. The second and third describe the fingerprint Raman spectra and studies on the physical characters of nano-crystalline diamond and SiC nano-rods, respectively. These are carried out at Peking University in Beijing. Chapters four and report the studies of CdSe quantum dots and ZnSe nano-wires, respectively, work completed at The Chinese University of Hong Kong.

Fingerprint Raman spectrum is the foundation for the study and application of Raman spectroscopy. Based on the theoretical analysis and experience, we argued against the use, in the past years, of Raman peak at 1145 cm^{-1} of as the fingerprint of nano-crystalline diamond (NCD). Through the comparison of systematic experiments on a series of samples, we support the assignment by Ferrari of Cambridge University that this peak arises from trans-poly acetylene (TPA), a remnant of growth progress. Besides, we find this peak could be used to estimate the characteristic size of micro-crystalline diamonds. Meanwhile, we managed to find the fingerprint Raman spectrum of NCD diamond through simulation, based on a micro-crystal model

(MCM), in which the calculated curve matches the measured curve very well. The later is extracted from the Raman spectrum of purified and heat treated CVD diamond film. MCM is found to be suitable to describe nonpolar semiconductors, such as NCD.

After the successful application of MCM in non-polar materials, we studied the Raman spectrum of the structurally related polar cubic semiconductor SiC nano-rods (NRs). The phonons are found not to correspond to the modes of SiC or be described by MCM, but are related to the phonon density of state (PDOS) of non-crystalline models, suggesting that the polar SiC NR might have certain amorphous characteristics. Through the excitation wavelength dependent studies, we confirm the relationship between the Raman spectrum of SiC NRs and PDOS and the key role Fröhlich interaction play in Raman scattering and amorphous property of such polar semiconductors as SiC NRs.

We have selected quantum dots (QDs) of CdSe, which are even more polar in nature than SiC, for further studies. The PL and Raman peak positions of the QDs are discovered to be different from that of bulk CdSe--they are at an intermediate place between CdSe and ZnSe, and their wavelength dependent excitation characteristics do not satisfy normally observed corresponding characteristics of Raman spectrum. The anomaly could be understood changes in the composition of the QDs, suggesting diffusion has changed the CdSe QDs into a CdZnSe alloy. The alloy is formed from QDs and the ZnSe buffer layer.

In the Raman study of ZnSe nano-wires (NWs), little spectral characters attributable to low-dimensionality are discovered. For instance, PL and Raman peak positions of the NWs are the same as those in bulk ZnSe, and the resonant Raman behaviors of ZnSe NWs are similar to those of bulk too. As far as spectroscopy can tell, the nanowires can not be considered as low dimensional materials. However, in the angular dependence of polarization Raman spectrum from a single wire, a few singularities are observed.

Keywords: Raman spectrum, Nano-crystalline diamond, SiC nano-rods, Micro-crystal model, Phonon density of states

目 录

第一章 拉曼散射的原理和拉曼光谱学在纳米材料中的应用

1.1 拉曼散射简介	1
1.1.1 拉曼散射的经典理论	1
1.1.2 拉曼散射的半量子理论	3
1.1.3 拉曼选择定则	6
1.1.4 共振拉曼散射	7
1.2 拉曼光谱相关设备简介	7
1.2.1 传统的双光栅干涉激光拉曼光谱仪 (SPEX 1403)	7
1.2.2 Renishaw 1000 显微拉曼光谱仪	9
1.2.3 染料激光器	10
1.3 拉曼光谱学在纳米材料物性研究中的应用	12
1.3.1 拉曼光谱在纳米材料研究中的优势	12
1.3.2 纳米材料的物理性质在拉曼光谱学上的反映	13

第二章、纳米晶金刚石膜的拉曼光谱研究

2.1 概述	16
2.1.1 纳米金刚石简介	16
2.1.2 用 MPCVD 方法制备纳米金刚石膜	16
2.1.3 传统的纳米金刚石拉曼光谱判据	17
2.2 纳米晶金刚石本征谱的研究	18
2.2.1 样品及实验仪器介绍	18
2.2.2 纳米晶金刚石薄膜的拉曼光谱及初步指认	20
2.3 对纳米晶金刚石传统本征拉曼谱的质疑和正确指认	21
2.3.1 光谱特征随激发光波长的变化	22
2.3.2 光谱特征随样品尺寸的变化	25

2. 4 纳米晶金刚石真正本征拉曼谱的鉴认·····	26
2. 4. 1 实验鉴别·····	26
2. 4. 2 理论确认·····	28
2. 5 纳米晶金刚石膜的拉曼峰随激发波长变化的规律·····	35
本章小结·····	38

第三章 SiC 纳米棒的拉曼光谱

3. 1 概述·····	39
3. 1. 1 晶体 SiC 材料·····	39
3. 1. 2 SiC 纳米棒简介·····	41
3. 2 SiC 纳米棒本征谱的理论拟合与 Fröhlich 相互作用·····	42
3. 2. 1 晶体模型拟合·····	42
3. 2. 2 非晶模型的拟合·····	47
3. 3 SiC 纳米棒拉曼光谱随激发光波长的变化·····	48
3. 4 极性纳米晶与非极性纳米晶拉曼谱的比较及本章小结·····	55

第四章 CdSe 量子点拉曼谱的研究

4. 1 概述·····	57
4. 1. 1 量子点样品简介·····	57
4. 1. 2 实验设备·····	59
4. 2 CdSe 量子点的拉曼谱·····	59
4. 2. 1 量子点拉曼光谱的指认·····	59

4. 2. 2 CdSe 量子点拉曼谱随激发光波长的变化	61
4. 3 CdSe 量子点拉曼谱的偏振反常现象	63
本章小结	67
第五章 ZnSe 纳米晶线的偏振拉曼光谱及共振现象	
5. 1 概述	69
5. 1. 1 ZnSe 纳米线的制备	69
5. 1. 2 ZnSe 纳米线的形貌	70
5. 2 单根 ZnSe 样品的拉曼光谱	72
5. 2. 1 单根样品拉曼谱的指认	72
5. 2. 2 单根样品的偏振谱	75
5. 2. 3 激光功率对单根样品拉曼谱的影响	77
5. 3 ZnSe 纳米线/带的出射共振拉曼谱	77
5. 4 奇特的拉曼峰上叠加多个尖峰现象	84
本章小结	88
附录	89
参考文献	97
工作成果	
致谢	

第一章 拉曼散射的原理和拉曼光谱学在纳米材料中的应用

1. 1 拉曼散射简介

光照射介质时,除被介质吸收、反射和透射外,还有一部分被散射。散射光按频率可分为三类:第一类,散射光与入射光的频率基本相同,频率变化小于 $3 \times 10^5 \text{Hz}$,或者说波数变化小于 10^{-5}cm^{-1} ,这类散射通常称为瑞利散射;第二类,散射光与入射光的频率有较大差别,频率变化大于 $3 \times 10^{10} \text{Hz}$,或者说波数变化大于 1cm^{-1} ,这类散射就是所谓的拉曼散射;散射光与入射光的频率差介于上述二者之间的散射被称为布里渊散射。从散射的强度来看,瑞利散射的强度最大,一般都在入射光强度的 10^{-3} 左右,常规拉曼散射的强度最弱,一般小于入射光的 10^{-6} 。

设 ν_0 是入射光的波数, ν 是散射光的波数,散射光与入射光的波数差定义为 $\Delta\nu = \nu - \nu_0$ 。那么对于拉曼散射谱, $\Delta\nu < 0$ 的散射线称为红伴线或斯托克斯线; $\Delta\nu > 0$ 散射线成为紫伴线或反斯托克斯线。拉曼光谱在外观上有三个特点:第一,对于同一样品,同一拉曼线的波数差 $\Delta\nu$ 与入射光无关;其次,在以波数为变量的拉曼光谱图上,如果以入射光波数为中心,则斯托克斯线和反斯托克斯线对称的分列在入射光的两边;第三,斯托克斯线的强度一般都大于反斯托克斯线的强度^[1,2]。

1. 1. 1 拉曼散射的经典理论

频率为 ω_0 的光照射介质,例如一个分子时,可以产生感应电偶极矩。在一级近似下,感应电偶极矩 P 与入射光波电场 E 的关系由下式给出:

$$P = \alpha \cdot E \quad (1.1.1)$$

一般情况下, P 和 E 不在一个方向上,所以 α 是一个二阶张量,通常称 α 为分子的极化率张量。

α 是分子内部运动坐标的函数。如果分子中的原子或离子由于热运动而在平衡位置附近振动,那么分子极化率 α 将和分子内部处于平衡状态时的分子极化率不同。将 α 对振动简正坐标 Q 作泰勒展开,其中一个分量 α_{ij} 的泰勒展开式是:

$$a_{ij} = (a_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 a_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (1.1.2)$$

式中符号 $()_0$ 表示括号内的物理量是分子处于平衡状态时的值, $Q_k, Q_l \dots$ 是与频率 $\omega_k, \omega_l \dots$ 相对应的振动简正坐标, 求和遍及全部简正坐标。如果只保留到一级项, 并且只讨论某个典型的简正振动模 Q_k , 式 (1.1.2) 可以简化为:

$$(a_{ij})_k = (a_{ij})_0 + (a'_{ij})_k Q_k \quad (1.1.3)$$

其中,

$$(a'_{ij})_k = \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \quad (1.1.4)$$

则有:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_k \quad (1.1.5)$$

当分子内部振动的振幅不大时, 振动可近似认为是简谐的, 于是振动坐标 Q_k 就可以表示为:

$$Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t + \varphi_k) \quad (1.1.6)$$

式中 Q_{k0} 表示振动的振幅, ω_k, φ_k 分别是振动的频率和初相位, t 代表时间。将式

(1.1.6) 代入式 (1.1.4) 和式 (1.1.5), 得到:

$$(a_{ij})_k = (a_{ij})_0 + (a'_{ij})_k Q_{k0} \cos(\omega_k t + \varphi_k) \quad (1.1.7)$$

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_{k0} \cos(\omega_k t + \varphi_k) \quad (1.1.8)$$

频率为 ω_0 的光波的电场 E 通常写为:

$$E = E_0 \cos \omega_0 t \quad (1.1.9)$$

式中 E_0 是电场 E 的振幅矢量。因而在我们讨论的典型的简正振动模 Q_k 中, 由外场 E 感应产生的电偶极矩 P_k 为:

$$P_k = \alpha_k \cdot E \quad (1.1.10)$$

$$= \alpha_0 \cdot E_0 \cos \omega_0 t + \alpha'_k Q_{k0} \cdot E_0 [\cos \omega_0 t \cdot \cos(\omega_k t + \varphi_k)]$$

$$= \alpha_0 \cdot E_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} Q_{k0} \alpha'_k \cdot E_0 \cos[(\omega_0 - \omega_k)t + \varphi_k] + \frac{1}{2} Q_{k0} \alpha'_k \cdot E_0 \cos[(\omega_0 + \omega_k)t + \varphi_k]$$

引入符号

$$P_0 = \alpha_0 \cdot E_0, \quad P_{k0} = \frac{1}{2} Q_{k0} \alpha_k \cdot E_0 \quad (1.1.11)$$

$$P_0(\omega_0) = P_0 \cos \omega_0 t \quad (1.1.12)$$

$$P_0(\omega_0 \mp \omega_k) = P_{k0} \cos[(\omega_0 \mp \omega_k)t + \varphi_k] \quad (1.1.13)$$

则式 (1.1.10) 可改写为

$$\begin{aligned} P_k &= P_0 \cos \omega_0 t + P_{k0} \cos[(\omega_0 - \omega_k)t + \varphi_k] + P_{k0} \cos[(\omega_0 + \omega_k)t + \varphi_k] \\ &= P_0(\omega_0) + P_k(\omega_0 - \omega_k) + P_k(\omega_0 + \omega_k) \end{aligned} \quad (1.1.14)$$

从上面的讨论中可以看到, 三个不同频率的感应振荡电偶极矩 $P_0(\omega_0)$ 、 $P_k(\omega_0 - \omega_k)$ 和 $P_k(\omega_0 + \omega_k)$ 将同时产生频率分别为 ω_0 、 $\omega_0 - \omega_k$ 、 $\omega_0 + \omega_k$ 的辐射, 它们分别对应瑞利散射、斯托克斯拉曼散射和反斯托克斯拉曼散射。通过电动力的计算, 可知拉曼散射的强度正比于入射光强, 并近似的与入射光频率的四次方成正比。如果振动 Q_k 可以激发出拉曼散射, 就称振动 Q_k 是拉曼活性的。拉曼振动的经典选择定则为: 微商极化率张量 α'_k 的分量 $(\alpha'_{ij})_k$ 至少有一个不为零^[1, 2]。

1. 1. 2 拉曼散射的半量子理论

量子力学体系是用波函数描述的, 体系通常处于分立的能量状态, 辐射的产生一般总是伴随着体系状态在不同能级间的跃迁。一个体系在受光照射产生散射光时, 体系状态也随着在能级间跃迁, 跃迁的概率与跃迁矩阵元成正比。即与

$$\left| \sum_n \frac{\langle \psi_f | e_o \cdot P | \psi_n \rangle \langle \psi_n | e_r \cdot P | \psi_i \rangle}{\omega_{ni} + \omega_r} + \frac{\langle \psi_f | e_r \cdot P | \psi_n \rangle \langle \psi_n | e_o \cdot P | \psi_i \rangle}{\omega_{ni} - \omega_0} \right| \quad (1.1.15)$$

成正比, 其中 ψ_f 、 ψ_n 和 ψ_i 分别是末态、中间态和初态的波函数; e_o 和 e_r 是入射光和散射光偏振方向的单位矢量; P 是原子或分子的电偶极矩; $\omega_{ni} = \frac{E_i - E_n}{\hbar}$, E_i 和 E_n 分别是初态、中间态的能量; ω_o 和 ω_r 分别是入射光、散射光的圆频率; 求和遍及所有中间态。

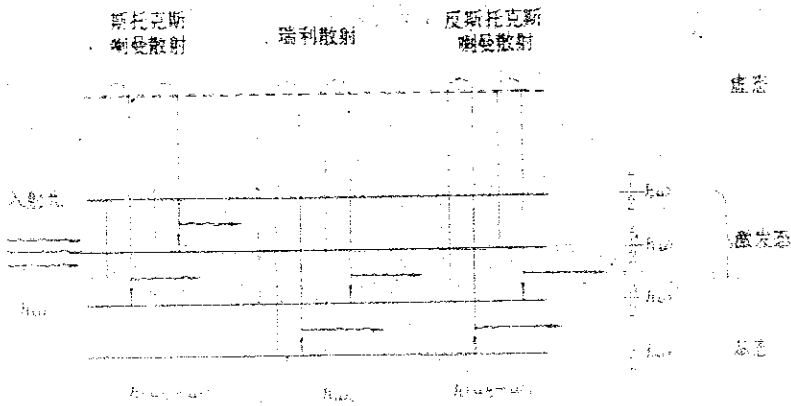


图 1-1-1 拉曼散射量子力学解释的物理图像

量子力学对光散射机制的物理解释是这样的：频率为 ω_0 的入射光引起体系从初态 i 到末态 f 的跃迁。与此同时，体系辐射频率为 $\omega = \omega_0 \pm \omega_f$ 的散射光。当初态 i 的能级高于末态 f 的能级时产生反斯托克斯拉曼散射；反之产生斯托克斯拉曼散射；初末态在同一能级的跃迁产生的散射是瑞利散射（参见图 1-1-1）。我们还可以看到，体系产生散射而跃迁的过程，必须经过中间态 n ，这是光散射和自发辐射的一个重要区别。

其次，既然体系状态分成若干个分立的能级，那么对于 N 个分子的体系，其中第 k 个振动能级上的粒子数在平衡状态时遵从玻尔兹曼分布。所以，由该体系产生的拉曼散射其斯托克斯线的光强 $I_{k,s}$ 和反斯托克斯光强 $I_{k,as}$ 必然是不同的。它们分别为

$$I_{k,s} \propto N/[1 - \exp(-\hbar\omega_k/kT)] \quad (1.1.16)$$

$$I_{k,as} \propto N/[\exp(\hbar\omega_k/kT) - 1] \quad (1.1.17)$$

两者的强度比是

$$I_{k,s}/I_{k,as} = \left(\frac{\omega_i - \omega_k}{\omega_i + \omega_k} \right)^4 \exp(\hbar\omega_k/kT) \quad (1.1.18)$$

一般情况下， $\exp(\hbar\omega_k/kT)$ 远大于 1，因此量子理论正确说明了斯托克斯线比反斯托克斯线的强度大的问题，而经典理论则不能解释这个现象。利用公式

(1.1.18) 可以从正、反斯托克斯线的强度之比反推采样点的温度。

经典理论中提到的振动 Q_k 的拉曼活性就是体系第 k 个振动的跃迁矩阵元是否为零的问题，这就是通常说的量子跃迁选择定则。

对于晶体材料，格波振动的量子力学表达就是声子模型，微观理论中一级声子拉曼散射包括三个过程，其费曼图如图 1-1-2 所示。散射过程如下：

- (1) 通过电子-辐射相互作用 H_A ，入射光子 $\hbar\omega_1$ 被消灭，产生电子一空穴对，以 α 表示。
- (2) 通过电声子相互作用 H_{EL} ，电子一空穴对由 α 态被散射到 β 态，同时发射声子 $\hbar\omega$ 。
- (3) 通过电子-辐射相互作用 H_A ，电子跃迁到基态，同时发射光子 $\hbar\omega_2$ 。

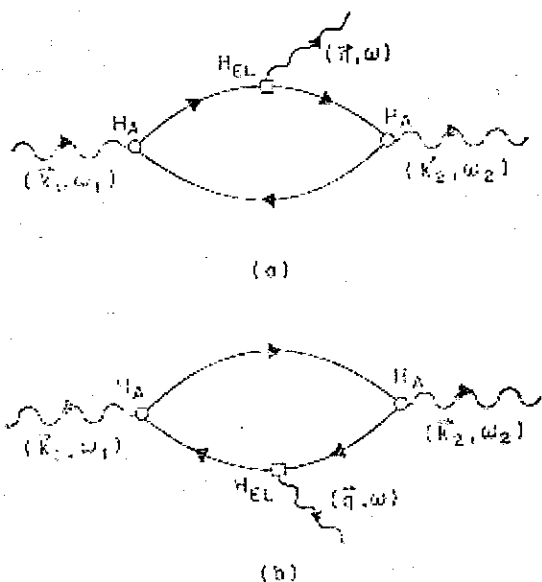


图 1-1-2 描述由居间态电子空穴对的晶格振动引起的一级拉曼散射的三级微扰计算的费曼图。 H_A 是电子-辐射相互作用， H_{EL} 是电子-晶格相互作用。(a) 表示电子贡献 (b) 表示空穴贡献

拉曼散射的中间过程是一个虚过程，不要求能量守恒，但动量自始至终都要守恒。初态和终态的能量和动量都要守恒，满足以下关系

$$\hbar\omega = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 \quad (1.1.19)$$

$$q = q_1 - q_2 \quad (1.1.20)$$

ω 和 q 是散射过程中发射的声子振动频率和波矢。 q_1 和 q_2 分别为入射光子和散射光子的波矢。因为光子的波长远大于晶体的晶格常数，其波矢远小于晶体的布里渊区大小，所以声子的波矢与布里渊区大小相比，只是一个很小的值，因而晶体的拉曼散射只限于布里渊区中心附近的声子模^[3]。

1. 1. 3 拉曼选择定则

除了上面提到的能量、动量守恒的条件，拉曼散射还要受选择定则的限制，散射强度的数学表述如下：

$$I_s \propto |\hat{e}_i \cdot \mathfrak{R} \cdot \hat{e}_s|^2 \quad (1.1.21)$$

显然，只有当

$$\hat{e}_i \cdot \mathfrak{R} \cdot \hat{e}_s \neq 0 \quad (1.1.22)$$

的时候才会有拉曼峰出现，于是人们称 (1.1.22) 式为拉曼选择定则，式中 $\hat{e}_i$ 、 $\hat{e}_s$ 为入射光和散射光的偏振态， $\mathfrak{R}$ 为晶体的拉曼张量，其中拉曼张量是物质本身的属性。

$$\mathfrak{R} = \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_0 \hat{Q}(\omega_0) \quad (1.1.23)$$

其中 χ 是晶体的电极化率张量， Q 是晶格振动的位移矢量。(1.1.22) 式满足的条件将只决定于初态和末态在晶体点群的对称操作下的变换特性。在拉曼散射中入射光和散射光的能量差别是很微小的，忽略这个差别后半导体材料的拉曼张量通常可以对角化，因为不对称项是由磁场诱发的。已知拉曼张量的情况下可以推测在给定配置下哪些振动模可以出现，或者可以通过实验反推选择定则。总之，选择定则是用拉曼光谱学研究晶体的重要工具。

在立方结构的晶体中，拉曼张量可以投影到晶轴的 X、Y、Z 方向写成三个线性无关的矩阵，设 $\frac{\partial \chi}{\partial Q} = d$ ，则这三个矩阵写为：

$$\Re(X) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \quad \Re(Y) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \Re(X) = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

据此就可以推算立方晶体在任意实验配置下可能存在的振动模式及其相对强度。在附录 1 中, 我们列出了立方晶体几种常见晶面在背散射配置下的计算结果, 激发光偏振方向与晶面平面中的晶轴夹角可以任意取值, 并考虑了各种偏振情况, 计算得到的相对强度结果归一化后用极坐标绘在图中^[3, 4]。

1. 1. 4 共振拉曼散射

共振拉曼散射的过程直接与体系确定的激发态相联系, 有着很重要的价值。简单的说, 当入射光子或出射光子的能量接近体系的实际能级时, 拉曼谱就会出现共振增强, 前者的情况称为入射共振, 后者称为出射共振。

1. 2 拉曼光谱相关设备简介

对实验仪器原理及结构的了解, 是利用和改造仪器的前提条件, 对仪器进行合理的利用和必要的改造可以使实验工作达到更高的水平, 因此下面简单介绍一下在我们实验中所用到的两类拉曼谱仪并作一些比较。

1. 2. 1 传统的双光栅干涉激光拉曼光谱仪 (SPEX 1403)

Spex 1403 是传统拉曼光谱仪的典型代表, 我们对它的外光路做了改进, 外光路图如图 1-2-1, 可方便适用于各种条件下的实验, 更大限度的提高了光谱探测效率。

在激光光源经过扩束之后, 我们采用了互相垂直的两个柱面透镜代替了球面透镜, 将光束聚焦在样品上, 这样可以将入射光聚焦成宽度很小的长方形, 被聚焦的入射光照亮的样品在谱仪的入射狭缝上成像, 使像的形状与狭缝的形状尽量保持一致, 这就最大程度上提高了效率和信噪比。使用大孔径比的透镜组收集散射光, 增大收集角度, 同样可以增加系统的效率。透镜组的光轴是经过精细调节的, 与谱仪内光路共轴, 在导轨上可以微调使样品的散射光聚焦在狭缝的刀口上。

此外，为了使谱仪达到工作所需的最佳状态，我们还定期调试谱仪内光路，保证内光路也工作在最佳状态。为了探测到低至 10 cm^{-1} 的信号，我们利用“镜面”的模式将光栅的角度调偏，这样瑞利线就被挡在出射刀口以内，而接近瑞利线 $3\text{--}4\text{ cm}^{-1}$ 的信号也可以被收集到。

附录 2 给出了仪器调试后检查得到的系统分辨本领测试结果。

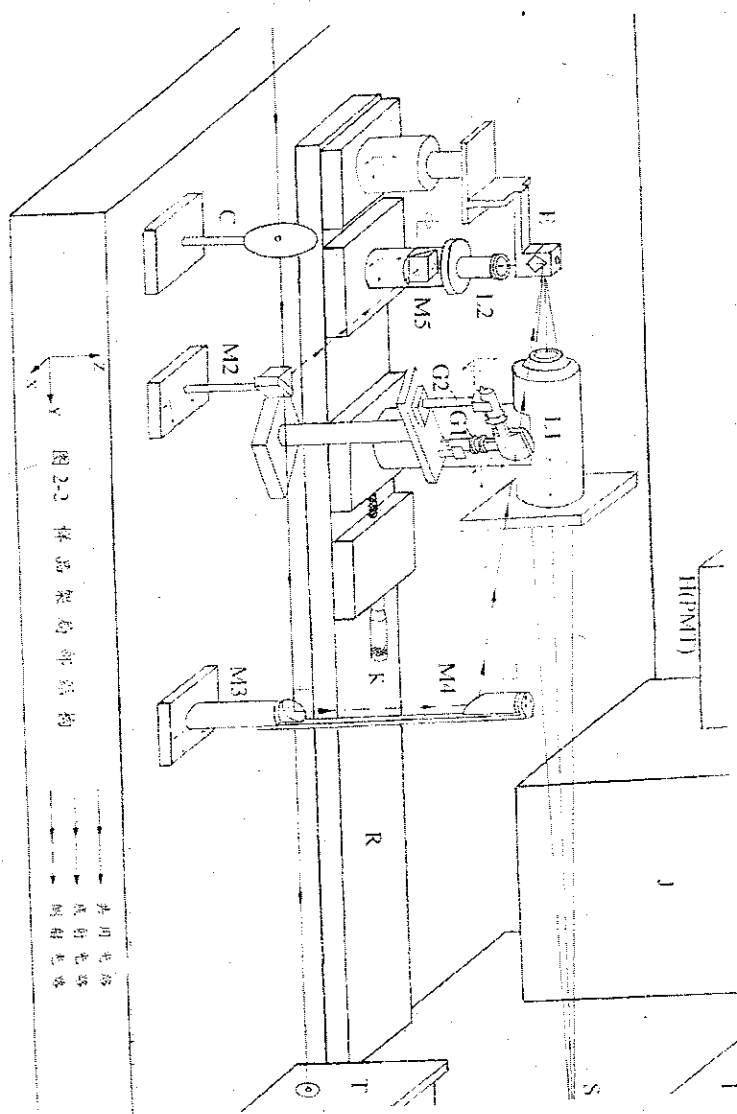


图 1-2-1 Spex-1403 型拉曼光谱仪外光路设计

1. 2. 2 Renishaw 1000 显微拉曼光谱仪

与传统的拉曼光谱仪(如 Spex 1403)相比,新一代光谱仪采用了全息陷光片(notch filter)过滤瑞利散射。这种设计的优点在于激光波长附近的信号被极大的抑制,而其它波长的信号基本不受影响。这样,谱仪只需一级光栅即可高效完成分光的任务而不受瑞利线的影响,提高了收集光的效率。缺点是它通常只能测量 100 cm^{-1} 以上范围的拉曼谱。为测到低波数信号,可以通过改变 notch filter 的角度更多的滤去瑞利散射的信号,这样斯托克斯谱的低波数端也能够观察到。Renishaw 1000 使用 CCD 代替光电倍增管采集数据,可以一次曝光得到全谱,光谱范围依赖于 CCD 点列的宽度,仪器的分辨率受到 CCD 点阵大小的影响。

本论文中的拉曼光谱实验就是在上述谱仪中进行的。Renishaw 1000 型显微拉曼光谱仪的光路图示于图 1-2-2 中。

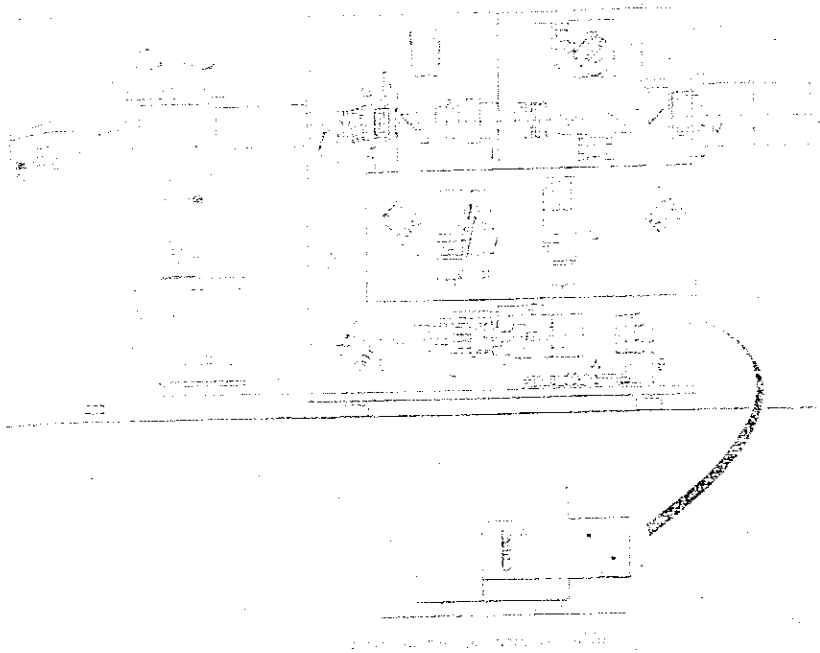


图 1-2-2 Renishaw 1000 型显微拉曼光谱仪的内部结构和光路

在拉曼光谱实验过程中有两个问题需要注意:

- 1、由于光谱仪各个部分对不同频率的光响应不同,因此每台谱仪都有自己的响应曲线,测量得到的光谱只有经过响应曲线校准后才能得到真实的光谱。但是在测量范围不大的情况下,这种区别不是很明显,不需要校准也能得到基本真实的光

谱, 如果测量范围比较大, 达到几千波数的时候, 或者需要精确测量相对强度的时候就必须在校准之后才能使用测量结果。附录 3 中给出了我在香港中文大学使用的 Spex-1404 谱仪的光谱响应曲线。

2、在偏振拉曼光谱的测量中, 如果要精确得到退偏比时, 也要对系统的偏振系统进行校准。由于显微系统收集角度比较大, 不能保证严格的背散射, 对方向性要求较严格的偏振系统也只是近似成立, 存在一定程度的偏振泄漏。我们实验中所用的系统的偏振装置, 经测量其泄漏在 5% 以内, 因此才能断定我们观测到的偏振反常现象不是由于仪器本身误差造成的。

1. 2. 3 染料激光器

在第四章的实验中要用到染料激光器。通常气体及固体激光器只能得到几个特定波长的激光, 如氦氖激光器的波长为 633 nm, 氩离子激光器常用的波长为 488 nm 和 515 nm, 另外还有一些较弱的输出模可供选择。但这些激光器所提供的波长都是确定的, 如果想在一定范围内得到可调谐的激光波长, 则可采用染料激光器。染料激光器的工作原理是利用一个功率较大的泵浦光源(在本实验中用的是全线输出的氩离子激光器, 最大功率为 5w 左右)激励工作物质——染料, 某些染料可以被激发出很强的荧光, 而这个荧光峰是有一定宽度的, 通过调节染料激光器的谐振腔选择某一个波长的荧光并使之在腔内实现受激辐射, 从而得到某个波长的激光。

下面是我们实验中所用的染料激光器 Spectra-Physics 375B 的光路图。

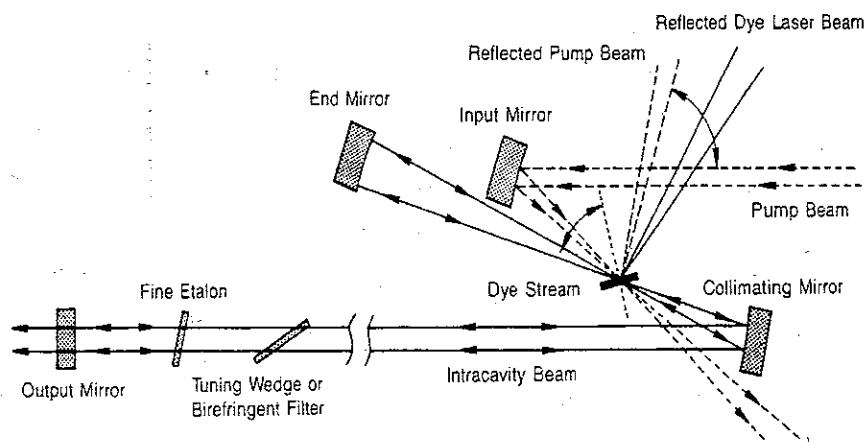


图 1-2-3 Spectra-Physics 375B 染料激光器的内光路

实验中所选用的染料是罗丹明 6G, 从图 1-2-4 中可以看出, 这种染料的荧光范围在 550 nm—650 nm, 恰好延伸了氩离子 (最高 515 nm) 和倍频 YAG (532 nm) 激光器的波长范围。在使用染料激光器的时候, 发光效率是一个关键, 理论上按照罗丹明 6G 的效率, 泵浦激光功率为 5W 的时候最高可以得到 2W 以上的激光。但在实际使用中, 由于设备很难工作在最佳状态, 加上染料中可能含有杂质, 而杂质对发光效率的影响是指数的关系, 所以实际上调节得到的最大功率仅有 600 mW, 这还是在荧光效率最高的地方 (580 nm 左右), 偏向绿光和红光的波长就只能是 100 mW 左右。对于普通光谱测量, 即便是使用 Spex1404 这种大型双光栅谱仪, 100 mW 的激发功率对许多实验已经足够了, Renishaw 1000 等显微拉曼谱仪所需的激光功率仅为 5 mW。但是我们所用的染料激光器产生的激光在单色性方面远没有普通激光源好, 有比较明显的荧光背底, 必须在射到样品前加一个前置单色仪过滤杂光, 实验中需要采集偏振谱, 因此谱仪收集散射光之前还要经过偏振片, 使信号强度进一步损失, 所以整个实验过程中必须尽可能地提高效率。我们用凸透镜将激光汇聚后射入前置单色仪的入射狭缝, 并使用双轴晶体偏振材料代替各向同性的偏振片, 采用这些办法加大了光路调节上的难度, 但为了提高效率还是值得的。

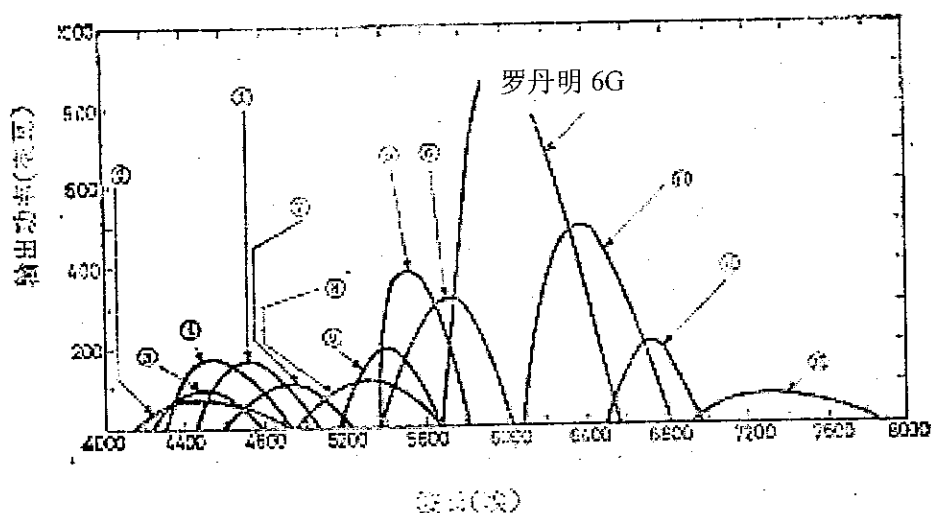


图 1-2-4 各种染料的荧光范围

1.3 拉曼光谱学在纳米材料物性研究中的应用

1.3.1 拉曼光谱在纳米材料研究中的优势

拉曼光谱是研究固体物理的重要工具。由于不同材料的本征拉曼光谱不同, 所以通过拉曼光谱可以分析确定化学分子的成分和结构。拉曼光谱也广泛应用在生物、制药、矿物、刑侦等许多领域。更深一步的看, 二级谱能在一定程度上反映体系的声子态密度; 共振拉曼谱则直接与能带结构相联系^[4]。

近年来, 人们对低维纳米材料的研究进入了新的阶段, 发现了很多与体材料不同的物性, 一直是近年来理论与实验的前沿课题。我们课题组也在该领域较早的开始了研究, 并取得了一些成果。

在纳米材料的研究中, 拉曼光谱有着重要的作用, 除了在体材料研究中已经广泛应用的成分和结构分析, 拉曼光谱还有着其它明显的优势。对于纳米尺度的所谓介观体系, 人们首先想到的研究手段当然是显微镜, 包括各种电子显微镜(扫描电子显微镜、透射电子显微镜等)和探针显微镜(扫描隧道显微镜、原子力显微镜等), 它们可以非常直观的得到诸如样品尺寸和结构等形貌方面的重要信息。但如果要了解材料内部声子的运动、能带的结构、电子的迁移、原子间相互作用等信息, 借助光谱学的手段就成为必要, 这其中包括光荧光谱(PL)、阴极射线致发光谱(CL)、中子散射谱、X光散射(XRD)谱等, 当然, 也包括拉曼光谱。

我们知道新型纳米材料的制备有一定的难度, 样品的量通常都不多, 但是在很多显微镜的观测中, 都要不同程度的破坏样品, 即使最“温柔”的扫描电镜(SEM)也会由于高功率电子的长时间激发造成样品某些区域的电子发射能力大幅度下降, 为进一步研究带来了不便。而光谱学, 特别是拉曼光谱学是一种无损伤的探测手段, 可以作到实验前后的样品毫无分别, 所以在工作中, 研究者们经常会把光谱分析作为首选手段之一。另外, 拉曼光谱在实验中对样品的要求较低, 不论是固体、液体甚至气体都可以操作, 特别是固体样品通常不需要进行处理, 马上就可以投入实验, 对于新型的显微拉曼光谱仪, 样品的用量也是非常的少, 只要有毫克量级的样品就可以在1000倍放大的显微镜下找到, 而且经常能够在几分钟

之内给出结果。

1. 3. 2 纳米材料的物理性质在拉曼光谱学上的反映

通常人们称尺寸在 $1\sim 100\text{ nm}$ 之间的材料为纳米材料, 对于众多的纳米体系, 从制备手段上区分, 有 CVD、MBE 和刻蚀等方法; 按形貌区分, 有二维的超晶格、一维的纳米棒/管、零维的量子点; 按成份区分, 有单质和化合物等。这些纳米材料的物性需要我们从实验和理论上加以研究。上一节已经提到拉曼光谱可以提供很多材料内部的信息, 所以我们以拉曼光谱为主要手段, 结合荧光谱、X 光谱和电镜等手段对纳米材料的物性作了比较系统的研究。

纳米材料一个重要的基本效应是尺寸限制效应。对于晶态体材料, 由于晶格周期性和平移对称性的存在, 晶体是长程有序的, 因而准动量守恒和光散射过程中的波矢选择定则成立。上述特点使晶态体材料的拉曼谱由分立的谱线构成。对于纳米材料, 晶格周期性、平移对称性和长程有序一般不再存在, 这时波矢选择定则便弛豫或遭到破坏。于是, 布里渊区中心以外的声子也可以对散射产生贡献, 其结果是拉曼谱不再呈现分裂的谱线, 而是成为展宽的峰, 峰位也会发生移动。对于很多材料, 由于声子色散曲线向下弯曲, 拉曼峰位表现出来的趋势一般是向低波数移动的。

由于尺寸限制效应和其它物理性质(如能带结构)的共同影响, 在纳米材料的拉曼光谱中可以观察到一些奇特的现象, 与我们熟知的拉曼散射的普适特征相悖。比如, 在用不同能量的激光激发纳米材料时会出现峰位的移动(如图 1-3-1 所示), 这被认为是由“共振尺寸选择效应”引起的^[5, 6]。该效应是说: 当晶粒某个电子能级的能量与入射光子的能量相等或相近时, 拉曼散射发生共振, 散射强度大增。当散射光中含有共振拉曼散射成份时, 拉曼谱的主要成份就是共振拉曼散射光, 别的成份由于强度很弱而被掩盖。当纳米材料尺寸小到一定程度后, 由于尺寸限制效应, 电子能隙随尺寸减小而增宽, 能隙宽度的变化也与晶粒的尺寸相关。如果样品中晶粒尺寸有一个分布, 不同波长的入射光将与不同尺寸的晶粒产生共振, 因而整体的拉曼谱也就以该尺寸晶粒的拉曼谱为主, 而不同尺寸的晶粒由于尺寸

限制效应其拉曼峰位也不同,于是就出现了共振尺寸选择效应。

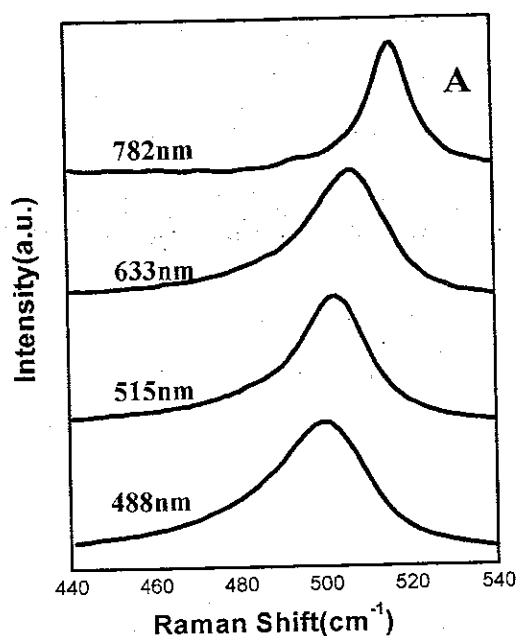


图 1-3-1 硅纳米线在 488、515、633 和 782nm 激光激发下的拉曼光谱^[6]

再有,在碳纳米管的研究中,我们还发现拉曼散射的另一个基本特点——正、反斯托克斯谱线绝对值相等也出现了反常^[7]。

纳米材料与体材料的差别除了尺寸以外,还有一个重要的方面就是目前研制成的纳米材料之中经常存在大量的杂质和缺陷,这些杂质缺陷可以分为两种,一是在制备过程中引入而且在研究中希望避免的;另一种则是纳米材料的本征属性。比如硅纳米线中存在反应时生成的二氧化硅杂质,而纳米线也是由很多小晶粒堆积而成的,TEM 的观察表明,晶粒内部有孪晶、层错、位错等缺陷。这些杂质缺陷都是属于前者,给分析带来了一定的困难,是制备手段不够完美的结果,避免出现这些杂质缺陷也是今后材料科学研究的方向。而碳纳米管的管状结构,超薄超晶格的周期性结构所表现出来的光谱学特征,在某些方面与掺杂后的体材料有相似之处^[8],因此我们认为这些结构也属于缺陷结构。但这些结构本身就是材料的特点,如果失去这些特点,碳纳米管也就不成其为管,超晶格也不成其为超晶格了,所以我们称这种缺陷为本征缺陷。它们是无法避免的,而且也正是人们有兴趣研究它们的原因。

上述特点是否在所有不同的纳米体系中都能有所体现,或者哪一种性质将占主导地位,是令人很感兴趣的。因此我们选择了一系列有代表性的纳米样品来进行研究,其中有非极性半导体材料纳米晶金刚石,及与金刚石晶体结构相同的极性半导体 SiC 纳米棒和极性更强的 II-VI 族零维量子点、一维纳米线。我们已经知道,纳米材料的拉曼光谱远比体材料要复杂,存在着很多新的特征,所以,在研究中首先要找出纳米材料的本征拉曼光谱。体材料的本征拉曼光谱是确定的,但当它们成为纳米材料时,就需要重新认识。所以鉴认本征拉曼光谱是拉曼光谱研究的首要课题,本论文二、三两章的工作就是沿着这个方向展开的。

第二章、纳米晶金刚石膜的拉曼光谱研究

摘要

本章叙述了对纳米晶金刚石膜本征拉曼光谱的确凿指认。通过改变激发光波长及多个样品的对比,否认了以往对纳米晶金刚石本征谱的指认并支持了将该峰指认为反式聚乙炔的观点。通过加热、拉曼光谱实验及微晶模型的计算首次鉴认了真正的纳米晶金刚石本征谱,为进一步分析其性质,指导材料制备打下了正确的基础。

2.1 概述

2.1.1 纳米金刚石简介

在自然界中,碳元素以多种形态存在并有着重要的应用价值,其中比较典型的有金刚石结构、石墨结构和无定型碳等。与其他材料相比,金刚石具有很多优异性质,例如,它具有极高的硬度、热导率和表面声速;高的耐磨性,低的摩擦系数;既是电的绝缘体,又是热的良导体;掺杂后可成为卓越的P型或是N型半导体,且有宽的禁带宽度,大的空穴迁移率和宽的透过波段(0.225微米至远红外)等。而纳米晶金刚石更是在近几年引起了人们广泛的兴趣。本章的内容主要围绕纳米晶金刚石的拉曼光谱展开。

通过爆轰法和化学气相沉积(CVD)两种途径可以制备人造金刚石微粒。爆轰法是一种高温高压过程,而且得到的是粉末状的材料,在制备和应用中有一定的危险性和局限性,所以目前人们通常采用CVD的方法制备金刚石薄膜^[9]。

评价金刚石薄膜通常有如下几个方面^[10]: 1、纯度—含非金刚石相,如石墨相的比例; 2、取向—晶粒无规则取向程度; 3、晶粒尺度是否在3-15 nm之间; 4、薄膜厚度—不低于3微米。

2.1.2 用MPCVD方法制备纳米金刚石膜

所谓金刚石薄膜是由很多微粒组成的。当微粒的尺寸为微米量级时,后续加工和进一步实用化有很大难度。例如,对粗糙和高硬度的生长面,高耐磨性使得膜片平整和抛光极为困难;金刚石膜韧性较差,做成刀具难以胜任冲击较大的加工条件;微米级金刚石膜电阻率极高,无法用电加工的方法进行抛光和切割;膜片组成粒度较大,难以将其做成形状精度要求很高的微小部件。但是当膜片由纳米级颗粒组成时,它除了具有普通微米级金刚石膜的性质之外,还会表现出一些新的优异性能,例如:高光洁度,高韧性,较低的电阻率,低场发射电压等等,具有广阔的应用前景。可被应用于微型机电领域、平板显示器、表面声波器件、旋转轴密封件和电化学电极等领域。

我们所研究的主要样品都是用微波等离子化学气相沉积(MPCVD)法制成的,在这个过程中,通常以氢气、氩气和碳源(如甲烷,酒精,丙酮等)为主要生长气体,可以在硅表面合成金刚石薄膜。近年来的研究表明,混合气体中氢气所占的比例是控制金刚石膜中微粒尺寸的关键因素。原子力显微镜(AFM)的观察显示,当氢气:氩气:甲烷的比例变为2:97:1时,金刚石微粒的尺寸从微米降低到100nm左右。

2. 1. 3 传统的纳米金刚石拉曼光谱判据

图2-1-1是一组金刚石膜的拉曼光谱,从图中可以看到,随氢气在混合气体中所占比例的增加,也就是说生成的金刚石微粒尺寸从 μm 降到100 nm左右时,其拉曼光谱也有了明显的变化^[10]。具体表现为,位于 1332cm^{-1} 的金刚石晶体标志拉曼峰^[11]变得不明显,而在 1145cm^{-1} 附近出现了新的拉曼峰,十多年来人们广泛认为它是体金刚石拉曼峰受尺寸限制效应影响下移的结果,把这个峰的出现作为生成纳米晶金刚石的标志^[12]。

但是对同属非极性纳米晶材料,且都是立方晶格的硅纳米线的研究表明,尺寸限制效应最多只能带来几个或十几个波数的频移,所以我们怀疑位于 1332cm^{-1} 的体金刚石的拉曼特征峰不会产生近 200cm^{-1} 的频率下移,认为它不可能是纳米金刚石的拉曼特征峰。该质疑不仅得到了我们的实验证实^[13],也同时为Ferrari等^[14]

的工作所证明。Ferrai 否定了该判据的正确性，并指认它为反式聚乙炔 (TPA) 的振动模。而我们对此问题的研究不仅限于否定 1145 cm^{-1} 峰的纳米晶金刚石特征峰的属性，还获得了真正的纳米晶金刚石的本征谱。

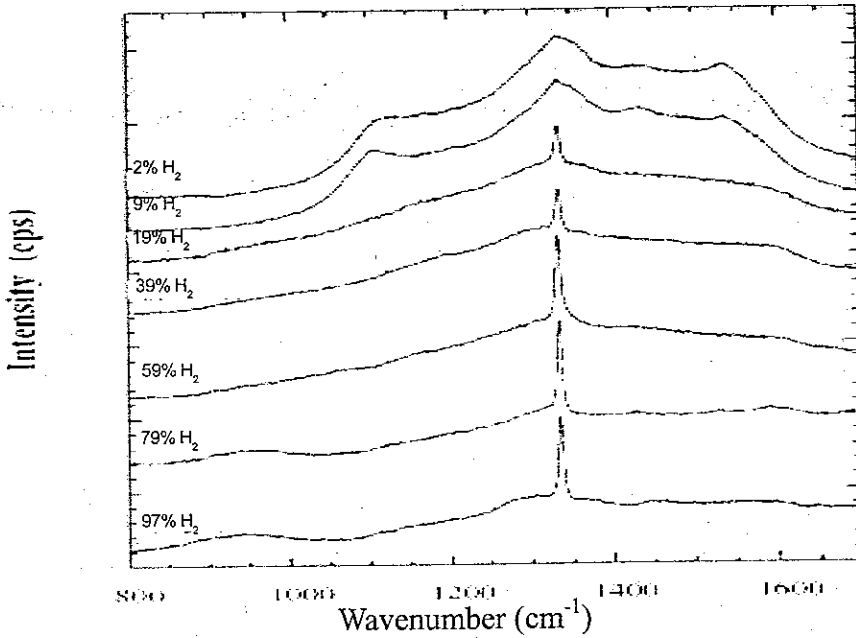


图 2-1-1 氢气在混合气体中所占的比例对人造金刚石拉曼谱形貌的影响

2. 2 纳米晶金刚石本征谱的研究

2. 2. 1 样品及实验仪器介绍

本节中共用到 4 个在硅基底上生长的 MPCVD 金刚石膜样品，由北京天地东方超硬材料有限公司和中科院物理所提供，按顺序编号为 A、B、C、D。其中样品 A、B 中金刚石晶粒的平均尺寸分别为 10 nm、20 nm 左右，属于纳米晶金刚石；样品 C、D 的晶粒尺寸是微米量级，这四个样品的膜厚度都在 1 微米左右。在制备 B 样品时氢气：氩气：甲烷混合气体比例为 2：97：1，C 样品为 3.2：95.8：1。图 2-2-1

(a) 和 (b) 给出了样品 B 中两个有代表性的区域的高分辨 TEM 照片，在其中都可以找到排列整齐的晶格结构，我们测量了晶面之间的距离并对照数据库查得 (a) 图中的晶面间距为 2.1Å ，对应金刚石的 $\{111\}$ 晶系 (2.1Å)；(b) 图中的晶面间距为 3.3Å ，对应石墨的 $\{002\}$ 晶系 (3.4Å)，这说明在样品 B 的薄膜中存在金刚石和石墨两种纳米晶。图 2-2-1 (c) 为样品 C 的 SEM 照片，可以清楚的看到其中相当规则的立方金刚石晶体，但是它们的取向是杂乱无章的。

样品 B 和 C 的 XRD 谱绘于图 2-2-2 中, 我们看到的峰也对应金刚石的 $\{111\}$ 晶系, 这进一步证明了其中存在纳米晶金刚石。在 TEM 和 XRD 数据中, 属于其它晶系的散射峰由于强度太弱没有被观察到。在图 2-2-2 中还可以看出, 样品 B 的 XRD 峰线宽约为 1° , 样品 C 的线宽约为 0.5° , 这也定性说明样品 B 中的晶粒尺寸小于样品 C。作为对比, 我们还测量了一个用爆轰法制成的纳米金刚石粉样品 E 的拉曼谱, 其颗粒直径在 10 nm 左右^[15], 样品由广州中山大学陈健老师提供。

我们在 Renishaw 1000 型显微拉曼光谱仪上完成了 515、633 nm 两种激光波长激发的实验; 在 Spex 1404 双光栅拉曼光谱仪上完成了 325、458 和 515 三种波长的实验。其中在两台谱仪上得到的 515 nm 激光激发的结果是一致的, 这也保证了这些结果可以互相比较。实验都是在室温下用背散射配置进行的。

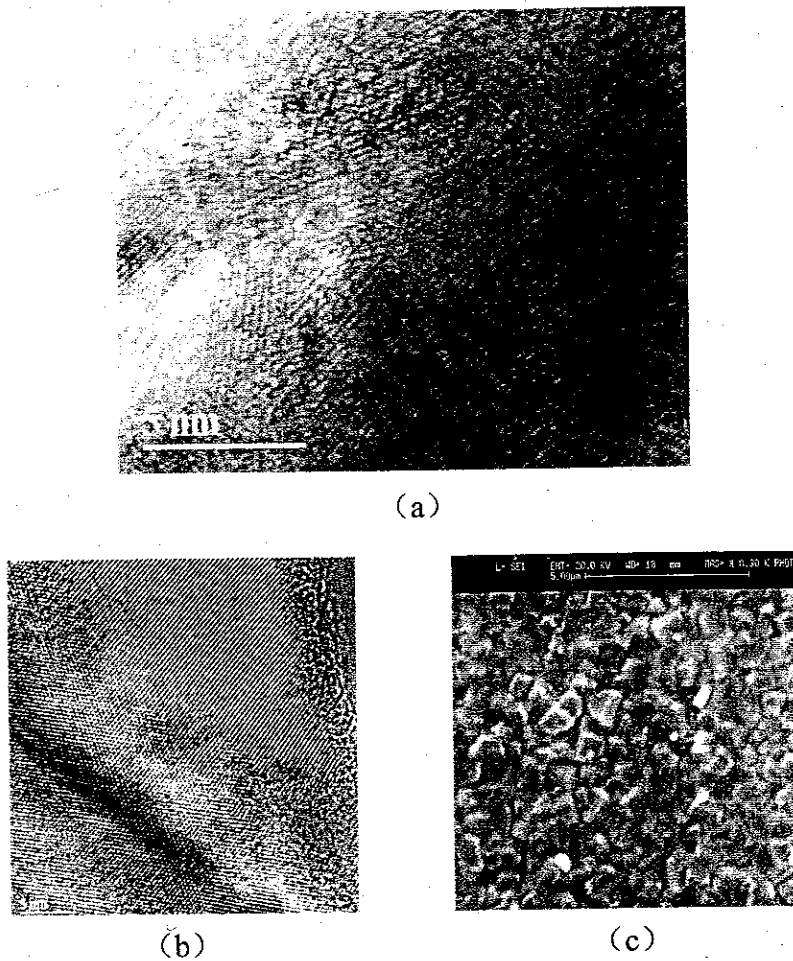


图 2-2-1 (a) 样品 B 的 TEM 照片, 图中为金刚石晶体的 $\{111\}$ 晶系, (b) 样品 B 的 TEM 照片, 图中为石墨晶体的 $\{002\}$ 晶系, (c) 样品 C 的 SEM 照片

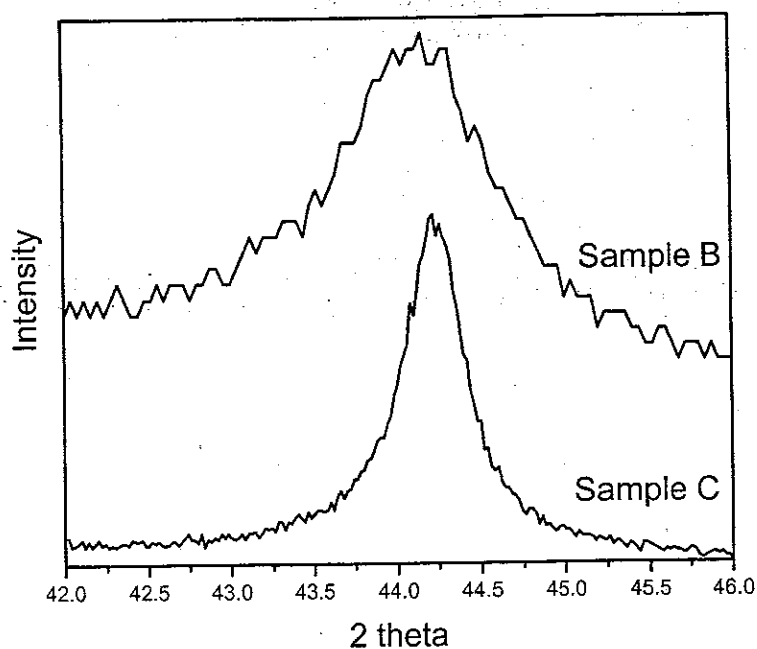


图 2-2-2 金刚石样品 B 和 C 的 XRD 谱图, 其中 B、C 的谱线半宽分别为 1° 和 0.5°

2. 2. 2 纳米晶金刚石薄膜的拉曼光谱及初步指认

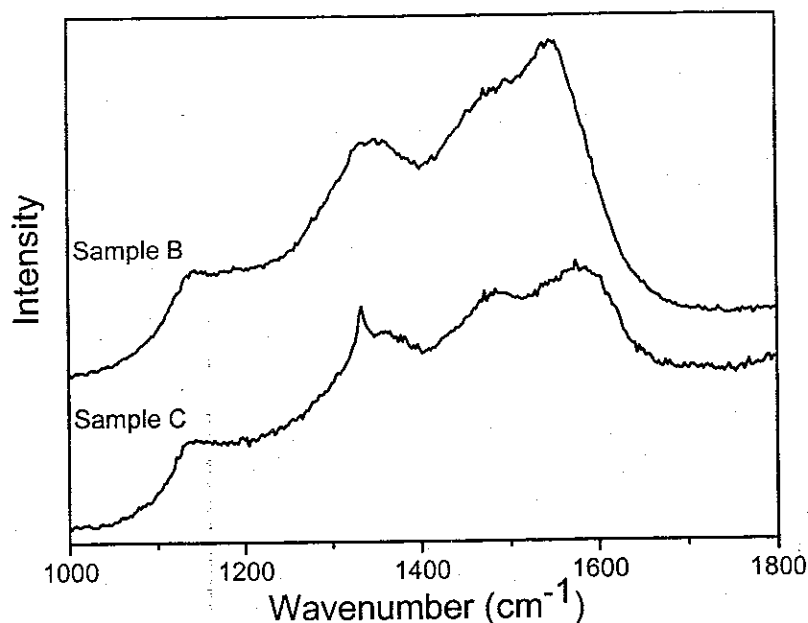


图 2-2-3 样品 B、C 在 515 nm 激光激发下的原始拉曼谱

图 2-2-3 中给出了 515 nm 激发的金刚石样品 B 和 C 的拉曼光谱, 为远离硅一、二级谱的干扰, 光谱范围取在 $1000-1800\text{ cm}^{-1}$ 。图中的实验曲线与很多文献报道的结果非常相似^[16-18], 仔细观察可以发现晶粒尺寸为纳米的样品 B 和微米的样品 C 的拉曼谱有所区别, 在后者中, 可以分辨出比较尖锐的体材料晶体金刚石特有的

1332 cm^{-1} 峰。扣除背底后我们用洛伦兹线形对样品 B 的拉曼谱作了初步拟合并得到 7 个峰, 并另示于图 2-2-4 中。

一般认为比较弱的 2 号峰来自样品中存在的类金刚石的拉曼峰^[19,20]; 3 号峰很接近体材料晶体金刚石的峰位^[11], 因此我们将它指认为来自 sp^3 键的拉曼散射; 4 号峰是无序碳的拉曼峰, 也就是通常所说的 D 模; 6 号峰的峰位接近晶体石墨的 G 模; 7 号峰也是无序碳的拉曼峰^[21]。

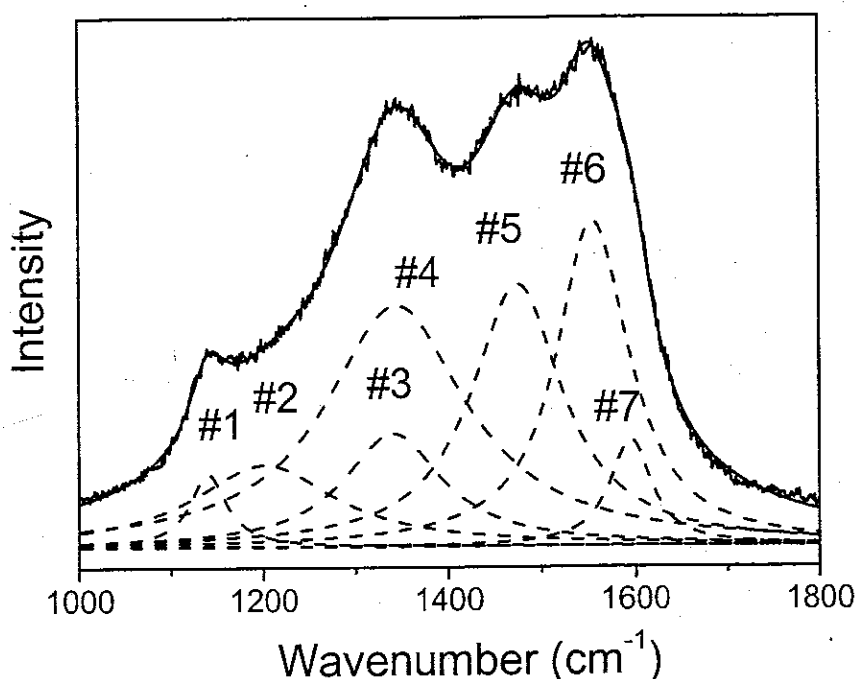


图 2-2-4 515 nm 激光激发 B 样品拉曼谱的洛伦兹线形拟合结果

2. 3 对纳米晶金刚石传统本征拉曼谱的质疑和正确指认

剩下的 1 号峰曾经长期被认为是纳米晶金刚石本征峰。我们注意到微米尺度的样品 C 的拉曼谱中在相同的位置也存在这个峰, 但在用爆轰法制备的纳米晶金刚石样品 E 的拉曼谱中它并不存在 (图 2-3-1)。所以我们从实验上可初步肯定这个峰不能作为生成纳米晶金刚石的依据。参考 Ferrari 在 2001 年的文献^[14], 我们将 1 号峰和 5 号峰初步指认为反式聚乙炔 (TPA) 的拉曼峰, 分别对应 TPA 中的碳-碳单键和双键。对所有 7 个峰的指认结果列在表 2-3-1 中。

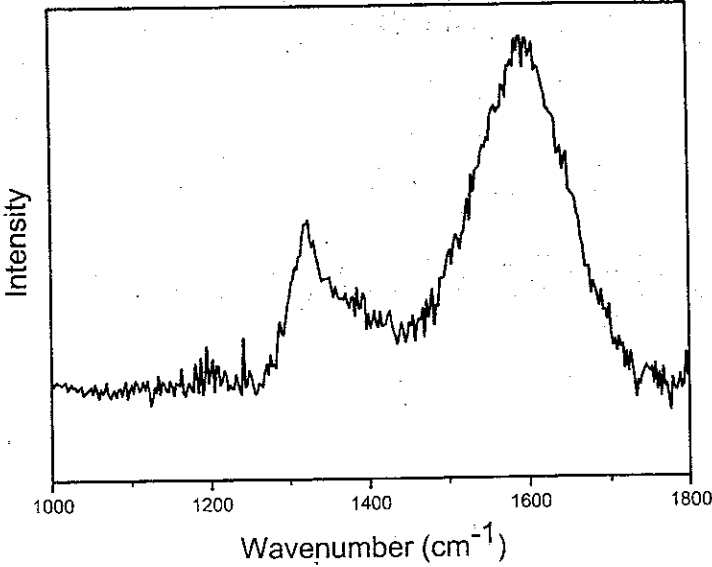


图 2-3-1 515 nm 激光激发得到的爆轰法制备的纳米金刚石粉末样品 E 的拉曼谱

表 2-3-1 用洛伦兹线形对 B 样品的拉曼谱进行拟合的数据和指认

编号	1	2	3	4	5	6	7
峰位 (cm ⁻¹)	1125	1240	1328	1360	1474	1547	1586
指认	TPA 单键	类金 石	金刚 石	石墨 模	TPA 键	双 键	石墨 G 模 无序碳

2. 3. 1 光谱特征随激发光波长的变化

1 号峰被 Ferrari 的指认为 TPA 峰，此外还可以看到很多其它指认，如指认为界面模^[22]，反映态密度极值的峰^[23]等。为了进一步确认这两个峰的归属，我们在通过改变激发光波长完成的一组实验中，也对此进行了鉴别和确认。

图 2-3-2 是分别由 633、515、458 和 325nm 激光激发的样品 B 拉曼谱。仍然采用洛伦兹线形分别作拟合，结果列在表 2-3-2 中。#1、5 两峰的峰位绘于图 2-3-3 中，所连成的直线斜率分别为-0.27（#1 峰）和-0.21（#5 峰）。

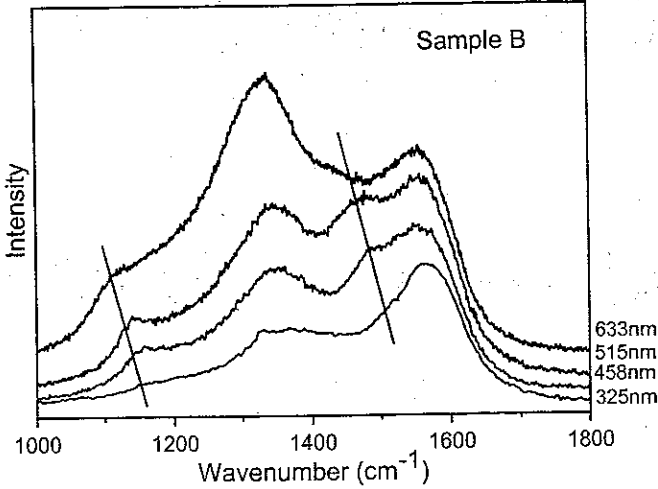


图 2-3-2 633、515、458 和 325 nm 四种波长激光激发下的样品 B 的拉曼谱

表 2-3-2 四种波长激发的样品 B 的拉曼谱峰位拟合值

激发波长	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
325nm	1191	1245	1329	1362	1524	1541	1610
458nm	1159	1242	1328	1360	1495	1550	1590
515nm	1125	1240	1328	1360	1474	1547	1586
633nm	1114	1240	1328	1364	1460	1557	1604

1. 3. 2 节中提到了纳米样品特有的共振尺寸选择效应，纳米材料的拉曼峰随激发光波长减小向低波数移动，而我们从图 2-3-2 和表 2-3-2 的比较中发现，随激发光波长减小，1 号峰的峰位从 1114 cm^{-1} 上移到 1191 cm^{-1} 。这说明这个峰也不应该是出自于由 MPCVD 方法所制备的必存在尺寸分布的金刚石纳米结构^[13]。

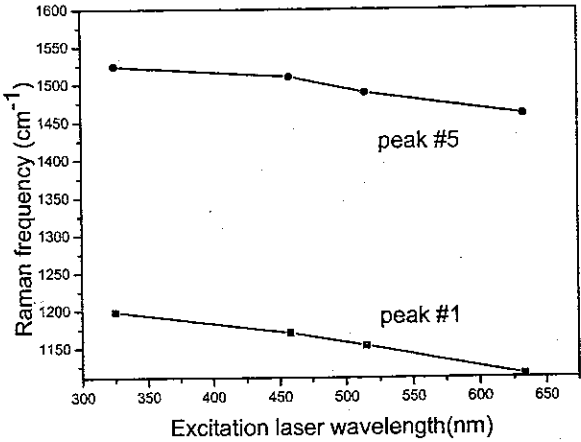


图 2-3-3 633、515、458 和 325 nm 四种波长激光激发下样品 B #1、5 两峰的位置

从上面的图和表中可以看出，1 号峰和 5 号峰随激发光能量的增加同时向高波数移动分别达到 77、64 cm^{-1} 。文献[24, 25, 26]报导了 TPA 拉曼峰位随激发波长的研究，实验结果表现出类似 #1、5 两峰的现象，示于图 2-3-4 中，并从中得到了如下的经验公式^[25]：

$$\begin{aligned}\omega_1(N) &= (1060 + 600/N)\text{cm}^{-1} \\ \omega_2(N) &= (1450 + 500/N)\text{cm}^{-1}\end{aligned}\quad (2.3.1)$$

表达式中的 N 为长链高分子中单体的数目， ω_1 、 ω_2 分别对应 TPA 单、双键的拉曼频移，也就是说，较短链的 TPA 分子对应较高的拉曼峰位，较长链的分子则反之。由于共振选择效应，不同能量的激光选择激发不同长度的 TPA，图 2-3-4 的插图中所附的理论计算结果也与实验相一致^[26]。

由公式 (2.3.1) 可知，对不同长度的 TPA 链， ω_1 和 ω_2 变化值的比例应为 6:5，图 2-3-3 中 #1、5 两峰的直线斜率之比是 1.3，这充分证明了这两个峰正是分别对应 TPA 的碳-碳单、双键。

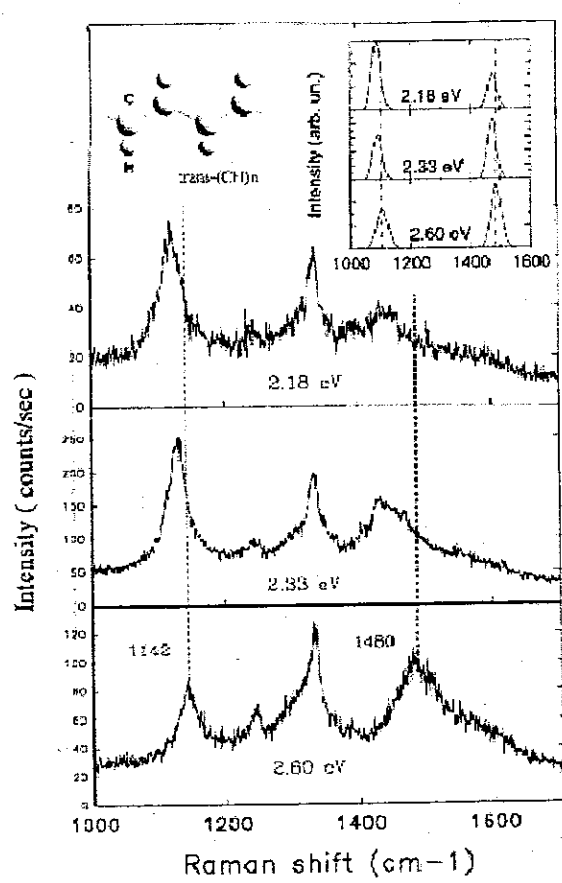


图 2-3-4 文献[26]报道的 TPA 峰位随激发波长变化的实验及理论计算结果

2.3.2 光谱特征随样品尺寸的变化

在图 2-3-5 中, 从下到上按 A、B、C、D 的顺序列出了 4 个不同尺寸金刚石膜样品由 515 nm 激光激发的拉曼谱 (荧光背底已扣除), 不需要拟合就可以看出 1 号峰和 5 号峰的强度在逐渐下降。这些金刚石膜的晶粒大小是由上至下减小的, 样品 C、D 为微米尺寸, 样品 B 的粒度大约 20nm, 样品 A 的粒度在 10nm 以下。

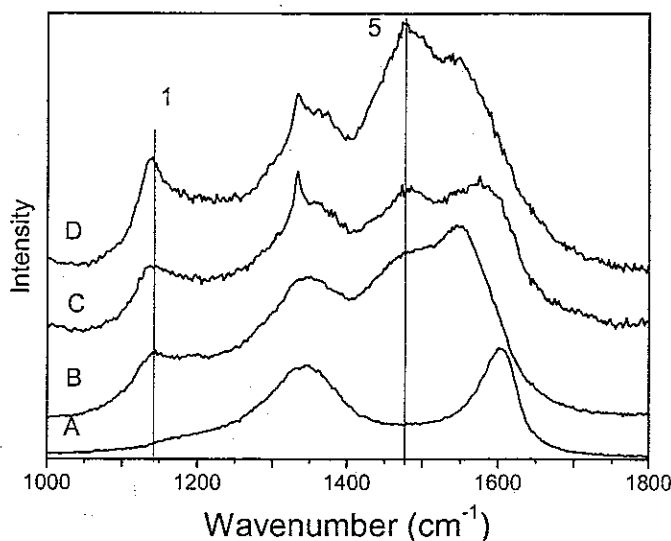


图 2-3-5 515 nm 激光激发的四个不同晶粒尺寸的样品的拉曼谱, 平均晶粒尺寸按 A、B、C、D 的顺序分别为 10 nm、20 nm、 μm 、 μm 。

我们将每个样品中 #1、5 两峰相对 6 号峰的强度绘于图 2-3-6 中, 可以看到随着晶粒尺寸的增大, 这两个峰的相对强度也在增大。在样品 A 中晶粒尺寸最小, 它们的强度也最低, 样品 B 的晶粒尺寸大于 A, 强度也变大, 只含微米晶粒的样品 C 和 D 中这两个峰的比例更是远大于前两个样品。根据上述结果, 我们认为 1 号峰或许可以作为区分微米金刚石膜和纳米金刚石膜的一个判据, 即当它强度比较大的时候说明样品所含的主要成分为微米晶粒并非纳米晶。

根据金刚石膜的生长机制^[10], 对比上述判据的机理或许可以作如下解释。当氢气在混合气体中所占比例较大时, 晶粒尺寸较大; 根据前面的指认, 1 号峰属于 TPA, 那是一种含氢元素的长链高分子化合物, 显然也应该在氢气输入量较大的时候生成较多的 TPA, 并使得 1 号峰的相对强度增大。也就是说, 1 号峰与金刚石晶粒的尺寸两者之间虽然并没有直接的因果关系, 但是它们同样受到氢气在混合气

体中含量的影响，于是可以通过 1 号峰的强弱来反映金刚石晶粒的尺度。

如果能够得到足够多并且尺寸单一的系列样品形成连续的统计数据，或许可以得到定量的曲线从而通过 1 号峰的相对强度判断出用 MPCVD 方法生长金刚石膜中晶粒的尺寸。

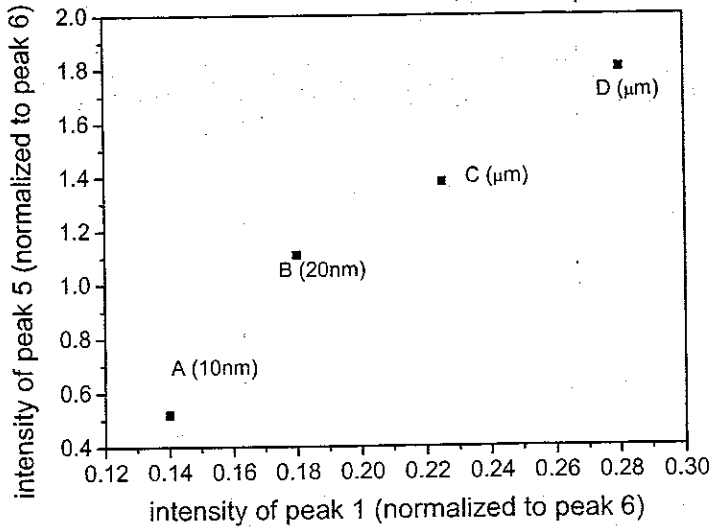


图 2-3-6 四个不同样品中 #1、5 两峰的相对 6 号峰的强度

2. 4 纳米晶金刚石真正本征拉曼谱的鉴认

2. 4. 1 实验鉴别

在第一章中曾指出，研究一种材料的拉曼光谱首先就要找到它的本征谱。我们否认了前人对纳米晶金刚石本征峰的指认，于是找出它真正的本征谱，是摆在我们面前的带有基本意义的课题。

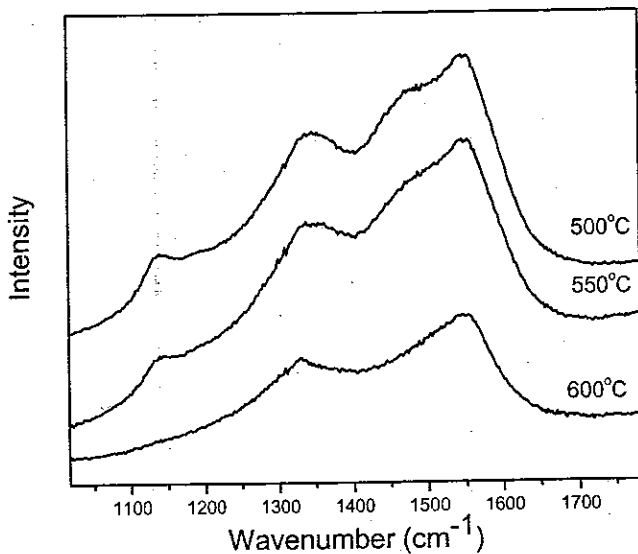


图 2-4-1 经不同温度加热处理后样品 B 拉曼谱的变化

从上一节的分析可以看出，我们所用的纳米晶金刚石膜样品受到生长过程中形成的 TPA 干扰，拉曼谱相当复杂。为了尽量避免杂质的影响，我们利用不同物质分解气化温度不同的特点对样品 B 做了热处理，并测量了处理后样品的拉曼谱，结果示于图 2-4-1 中。加热处理是暴露空气中进行的，样品在每个温度下加热时间为 20 分钟。

可以看到加热到 500°C 时，样品的拉曼谱与室温时没有明显区别，当温度达到 550°C 时，代表 TPA 的 #1、5 两峰的强度开始减弱，而温度升高到 600°C 时，这两个峰基本消失了，这时其它几个峰的强度没有改变。图 2-4-2 中所绘的是 #1、5 两峰相对 6 号峰，即 G 模的强度比，可以明显看出下降变化的趋势。

文献中报道过用加热方法除去 TPA 后的纳米金刚石膜拉曼谱^[24]，与我们 600°C 加热后的样品 B 的拉曼谱非常相近，但文献中 TPA 的挥发温度为 1200°C ，考虑到他们是在真空中完成的加热实验，温度高于我们的实验条件也是正常的。于是可以得到结论，在 600°C 时，暴露在空气中的金刚石膜中的 TPA 杂质分解了。此时样品中剩下的是只由耐高温碳元素形成的结构，它们是：纳米晶金刚石、纳米晶石墨或无序碳。

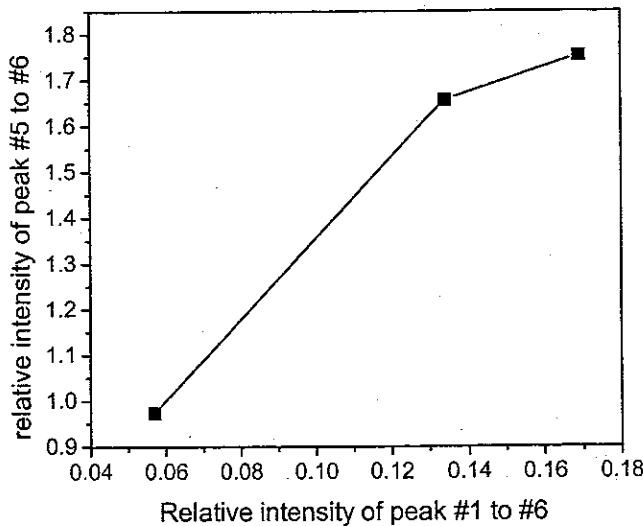


图 2-4-2 #1、5 两峰的相对 6 号峰的强度在加热过程中的变化

2. 4. 2 理论确认

当样品中晶粒的平均尺寸减小为纳米尺度时, 拉曼光谱总的变化趋势为: 拉曼谱峰位移动并展宽, 峰型变得不对称。先前的研究经验表明, 晶态理论仍适用于低维非极性半导体的硅纳米线, 我们认为在与硅纳米线晶体结构相同的纳米晶金刚石中, 晶态理论也应该依然适用。但是当晶体尺寸减到很小时, 平移对称性被破坏, 导致了准动量守恒的驰豫, 这样拉曼散射不再遵守选择定则, 也就是说, 不只是布里渊区中心的声子才对拉曼散射有贡献。

在拉曼散射过程中体系的能量、动量守恒, 光子散射前后能量、动量之差应该等于声子的能量和动量。

$$\Delta E_{\text{光子}} = E_{\text{声子}} \quad \Delta p_{\text{光子}} = p_{\text{声子}} \quad (2.4.1)$$

而光子的能量和动量成正比,

$$E_{\text{光子}} = c \cdot p_{\text{光子}}, \quad \Delta E_{\text{光子}} = c \cdot \Delta p_{\text{光子}} \quad (2.4.2)$$

故,

$$E_{\text{声子}} = \Delta E_{\text{光子}} = c \cdot \Delta p_{\text{光子}} = c \cdot p_{\text{声子}}$$

与光子能量相比声子能量很小, 因而声子动量也很小,

$$p_{\text{声子}} = \frac{E_{\text{声子}}}{c} \sim 10^{-5} \times \hbar \frac{2\pi}{a} \quad (2.4.3)$$

$$q_{\text{声子}} = \frac{p_{\text{声子}}}{\hbar} \sim 10^{-5} \times \frac{2\pi}{a} \ll \frac{\pi}{a} \quad (2.4.4)$$

a 为晶格常数。对于体材料一级拉曼谱, 只有处于布里渊区中心 $q \sim 0$ 的声子才对散射有贡献。

假设某材料的声子色散曲线如图 2-4-3, 对于体材料来说拉曼散射的频率只能是 ω_1 及 ω_2 , 而且峰型很尖锐。但是当晶粒尺寸减小到纳米量级, 声子不能再像下面(2.3.5)式那样由平面波来描述, 而必须用与晶粒尺寸相当的波包来表示。这样, 波矢 q 就存在一定的不确定度 Δq 。这使得拉曼散射不再局限于 $q \sim 0$ 的声子的散射, 一定波长范围内的声子频率对拉曼散射都有贡献。假设纳米材料的声子色散

曲线仍为体材料的声子色散曲线, 只让波矢 q 存在不确定度 Δq 。对图 2-4-3 中的第一支色散曲线来说, 量子限制效应将造成拉曼峰频率增加; 对第二支曲线, 则将造成拉曼峰频率减小。在两种情况下拉曼峰都要展宽。

假设, 对体材料来说波矢为 $\vec{q}_0$ 的声子波函数为,

$$\Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = u(\vec{q}_0, \vec{r}) \cdot \exp(i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}) \quad (2.4.5)$$

其中 $u(\vec{q}_0, \vec{r})$ 是以晶格常数为周期的函数, 反映一个原胞内各点势能的变化。

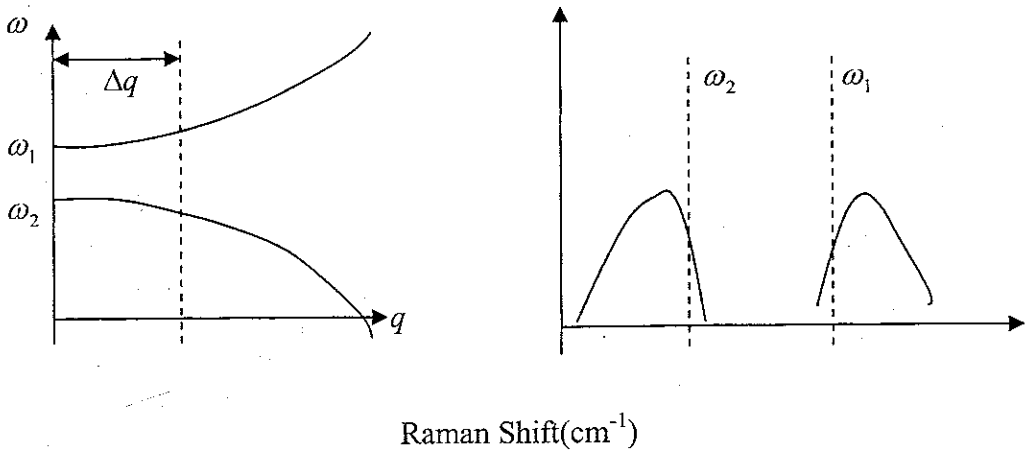


图 2-4-3 量子限制效应下声子的动量弛豫过程

对纳米量级的小尺寸晶粒, 声子波(包)函数要乘上一个与尺寸有关的声子限制函数 $W(\vec{r}, L)$, 使声子波限制在微晶尺寸 L 内。

$$\psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = W(\vec{r}, L) \cdot \Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = \psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) \cdot u(\vec{q}_0, \vec{r}) \quad (2.4.6)$$

对 $\psi'(\vec{q}_0, \vec{r})$ 进行傅氏分解

$$\psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int d\vec{q} \cdot C(\vec{q}_0, \vec{q}) \cdot \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (2.4.7)$$

$\psi'(\vec{q}_0, \vec{r})$ 是声子波在微晶实空间内的密度分布函数, $C(\vec{q}_0, \vec{q})$ 是声子波在波矢空间的密度分布函数。

声子限制函数有多种选择, 常常使用的是高斯型分布函数^[27]。

$$W(\vec{r}, L) = \exp(-\alpha \cdot r^2 / L^2), \quad |C(0, \vec{q})|^2 \cong \exp(-q^2 / 4\alpha L^2) \quad (2.4.8)$$

上式假设微晶为球形颗粒, L 为颗粒的直径。对于外形不规则的微晶, 限制函数的差别很小, 可以不考虑由此造成的误差。上式还假定了发生散射时参数 $\vec{q}_0 = 0$ 。

声子波 (包) 可以看作是由许多平面声子波叠加成的混和态。混和态中, 各种波矢的平面声子波都有一定的出现概率, 而且概率正比于 $|C(0, \vec{q})|^2$ (波矢空间中的密度分布)。

由此得到微晶模型的一级声子拉曼散射谱强度为,

$$I(\omega) = \int \frac{d^3q \cdot |C(0, \vec{q})|^2}{[\omega - \omega(\vec{q})]^2 + (\Gamma_0 / 2)^2} \quad (2.4.9)$$

若近似认为布里渊区为球形, 则可以对积分区间作简化, 上式写为,

$$I(\omega) = \int_0^{\pi/a} \frac{4\pi q^2 dq \cdot |C(0, \vec{q})|^2}{[\omega - \omega(\vec{q})]^2 + (\Gamma_0 / 2)^2} \quad (2.4.10)$$

$\omega(\vec{q})$ 为声子色散曲线, Γ_0 为自然线宽 (即体材料拉曼峰的宽度), 积分范围为整个布里渊区。上式表示微晶的拉曼谱是许多平面声子拉曼谱的叠加。由于 $|C(0, \vec{q})|^2$ 是中心在 $\vec{q}_0 = 0$ 的高斯型函数, 积分的主要贡献来自布里渊区中心。参数 α 还没有确定, 它是调节尺寸参量 L 的一个系数, 反映尺寸 L 对拉曼谱的影响。微晶理论没有给出对它的要求, α 必须由理论计算与实验曲线的吻合程度来确定^[28]。

在图 2-2-4 的初步拟合分析中, 我们沿用了通常的洛伦兹线形。但是从微晶模型分析, 纳米晶的拉曼峰应该是不对称的宽峰^[6], 因此在拟合 B 样品 600°C 加热后的谱时, 对于金刚石和石墨的峰我们比较了几种不对称的曲线, 如常用的 BWF 线^[29], 根据拟合效果最终选择了解析式如 (2.4.11) 所示的线形。式中 W_1 为线宽, 定义 W_1/W_2 为不对称系数, 对金刚石和石墨分别取为 7.8 和 8.1,

$$y = y_0 + A \cdot \frac{1}{1 + e^{\frac{x - x_c - w_1/2}{w_2}}} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{x - x_c - w_1/2}{w_3}}} \right) \quad (2.4.11)$$

其它类金刚石、D 模和无序碳三个峰仍为洛伦兹线形。结果示于图 2-4-4 中。为了方便起见，仍然按照图 2-2-4 中的编号，依次将这 5 个峰记为 #2、3、4、6 和 7。从原始谱中扣除分别对应类金刚石、D 模和无序碳的 #2、4 和 7 号峰，剩下的就是纳米晶金刚石和纳米晶石墨叠加的拉曼谱，图见下面的图 2-4-9(a)。

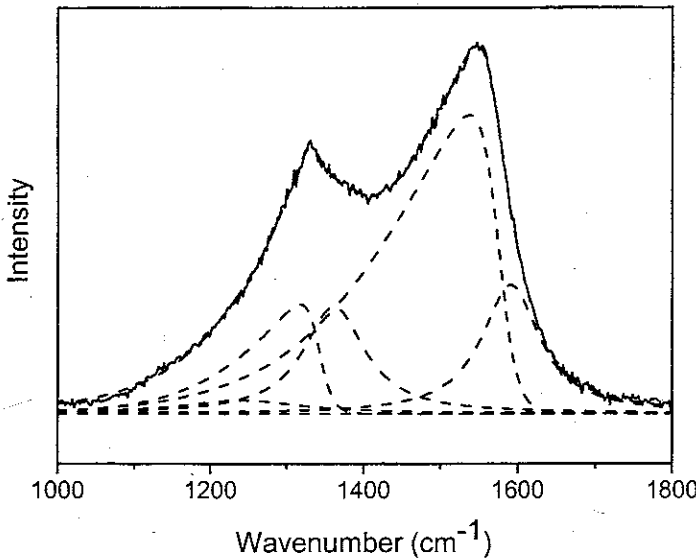


图 2-4-4 用不对称线形拟合 #3、6 两峰，洛伦兹线形拟合 #2（类金刚石）、4（石墨 D 模）和 7（无序碳）峰的效果图，所用样品为经 600° 加热处理后的 B 样品

此前，不乏成功的用微晶模型来对非极性纳米晶体的拉曼谱进行解释的例子^[6, 33]，但都是针对单一的纳米晶，如硅纳米线等。我们现在所面临的是两种纳米晶体拉曼谱的叠加，因此需要用不同晶体的色散关系进行拟合。

在 (2.4.10) 式中，能够反应不同材料性质的因素有：声子色散曲线、晶格常数和体材料拉曼谱的线宽，其中声子色散曲线是起决定性作用的因素。我们从文献上得到了金刚石^[30]和石墨的声子色散曲线图^[21]，并通过多项式拟合曲线得到了它们的解析式，结果示于图 2-4-5 和 2-4-6 中：

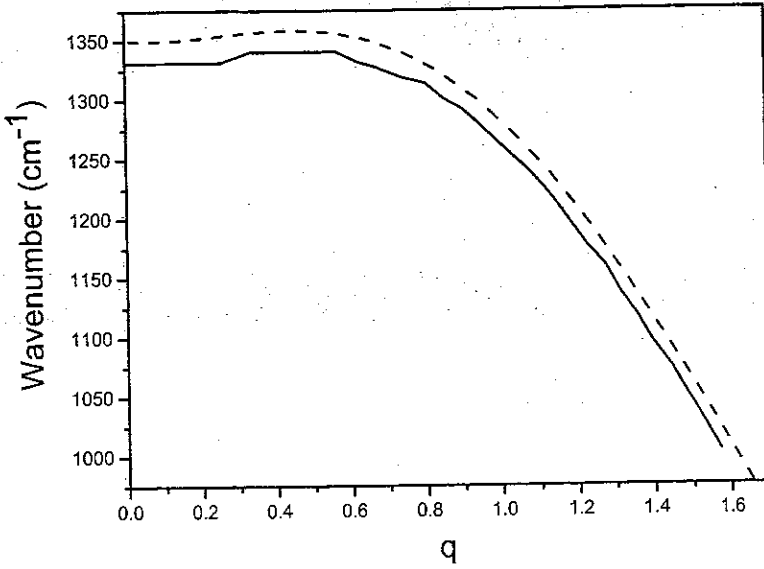


图 2-4-5 金刚石的声子色散曲线多项式拟合，实线为文献[30]给出的曲线，虚线为向上平移后的拟合曲线

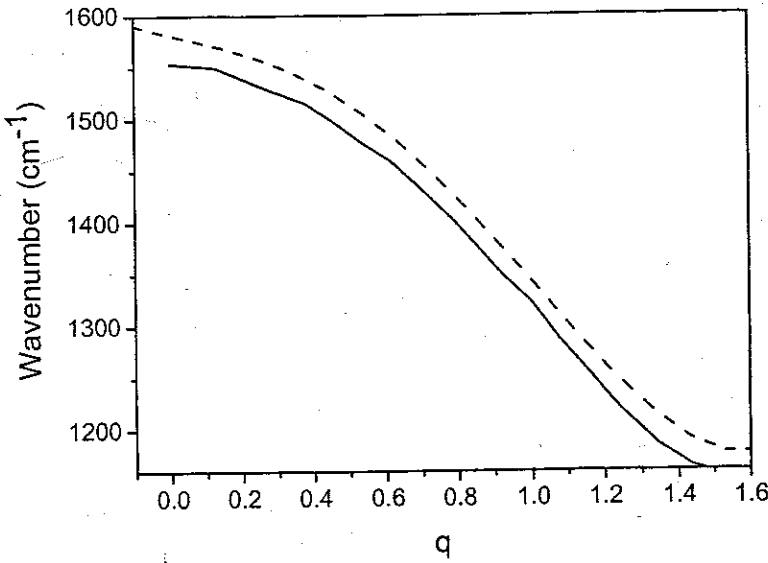


图 2-4-6 石墨的声子色散曲线多项式拟合，实线为文献[21]给出的曲线，虚线为向上平移后的拟合曲线

拟合得到的金刚石和石墨的声子色散曲线表达式分别为：

金刚石：

$$\omega(q) = 1331 - 31q + 281q^2 - 438q^3 + 119q^4$$

石墨：

$$\omega(q) = 1584 - 82q + 30q^2 - 354q^3 + 168q^4$$

金刚石和石墨的晶格常数分别为 $3.57\text{\AA}$ 和 $2.46\text{\AA}$ ，将此数值带入微晶模型的表达式中，并取自然线宽为 2cm^{-1} （晶体材料拉曼谱的线宽比较窄，计算结果对这个参数并不敏感，所以近似取为 2cm^{-1} ）， L 取电镜观察到的平均结果 20nm ，就可以得到纳米晶材料的谱，如图 2-4-7 和 2-4-8 所示，在拟合中 α 的取值分别为 $8\pi^2$ （金刚石）和 $5\pi^2$ （石墨）。选择适当的权重将这两个谱后叠加起来后就可以得到完整的谱线，示于图 2-4-9(b)中。

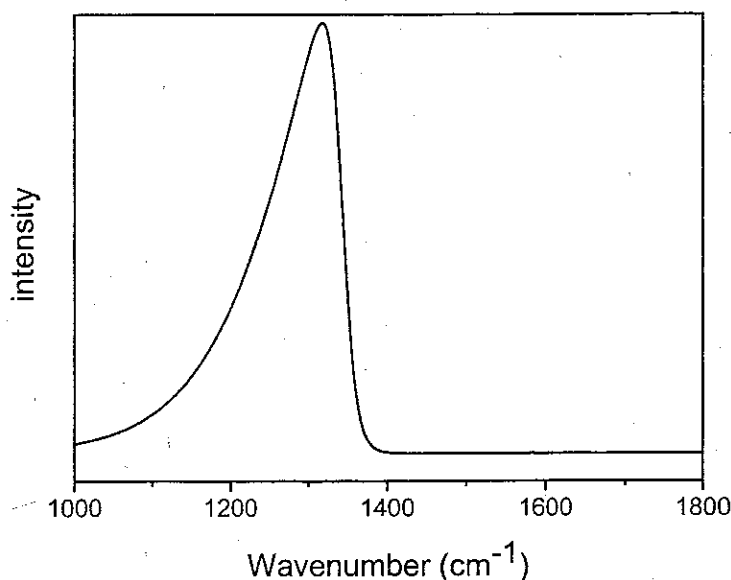


图 2-4-7 金刚石的微晶模型计算谱

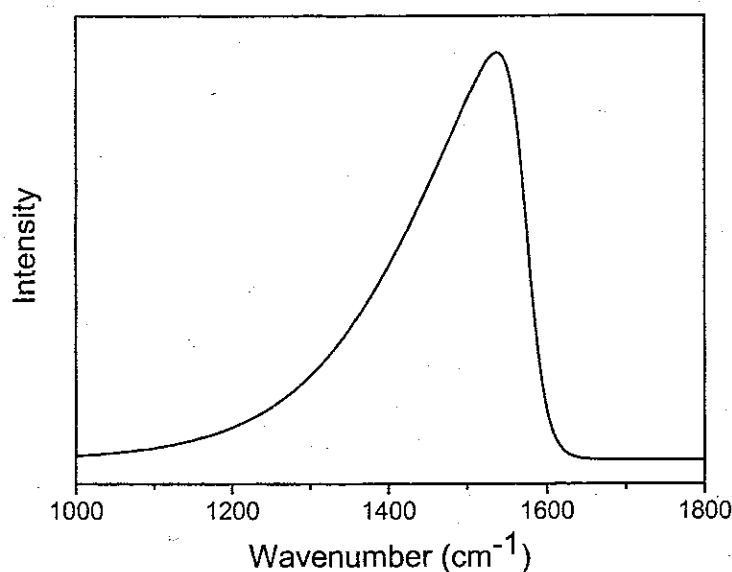


图 2-4-8 石墨的微晶模型计算谱

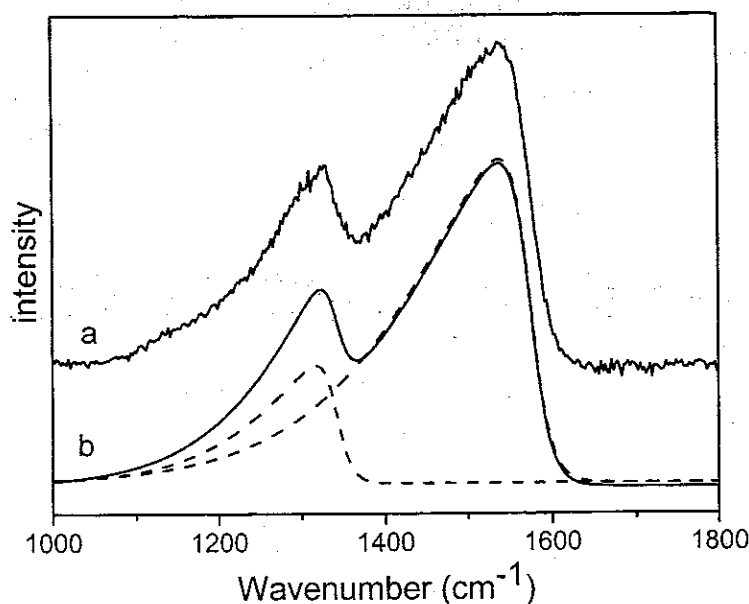


图 2-4-9 实验得到的纳米晶金刚石和石墨的叠加谱 (a)
微晶模型计算结果 (b)

微晶模型计算得到的峰位和线宽与用不对称线形拟合的实验结果非常接近, 数据列于表 2-4-1 中。

表 2-4-1 微晶模型计算得到的纳米晶金刚石和石墨的
峰位和线宽与实验值和体材料值的对比

	金刚石峰位 (cm^{-1})	金刚石线宽 (cm^{-1})	石墨峰位 (cm^{-1})	石墨线宽 (cm^{-1})
纳米晶材料	1328	106	1534	168
MCM 计算值	1326	103	1536	170
体材料	1332	~ 2	1580	~ 2

从上表中可以看出, 对于纳米晶材料的峰位无论是实验值还是计算值都与体材料有差别, 峰型的变化也非常明显。金刚石的声子色散曲线有一个特点是在 $q < 0.8$ 的部分向上弯曲^[30, 31], 所以我们最初判断金刚石的微晶谱将会向高波数移动, 但实验结果显示峰位仍向低波数移动。但仔细考虑后, 我们注意到金刚石的声子色散曲线向上弯曲的最高点仅为 1340cm^{-1} ($q=0.8$ 时) 而 $q > 0.8$ 的部分向下延伸到

1000cm^{-1} , 因而峰位向下移动是可以理解的。为使峰位和线型同时满足实验数据, 在理论拟合中我们取 $\alpha=8\pi^2$, 这个取值相对微晶硅的拟合而言是比较大的^[31], 意味着布里渊区中 $q > 0.8$ 的声子在拉曼散射中确实也有很大的贡献。在硅纳米线的研究中, 有人认为如 sinc 形^[32, 33]、驻波形作为限制函数的拟合效果均好于高斯形, 我们认为这是由于声子穿透微晶边界的深度很小, 因此边界限制较强的 sinc 和驻波函数在物理上比较合理。但对于纳米晶金刚石, sinc 函数得到的拟合结果与高斯函数基本相同, 驻波函数则无法得到收敛的计算谱线 (见图 2-4-10)。

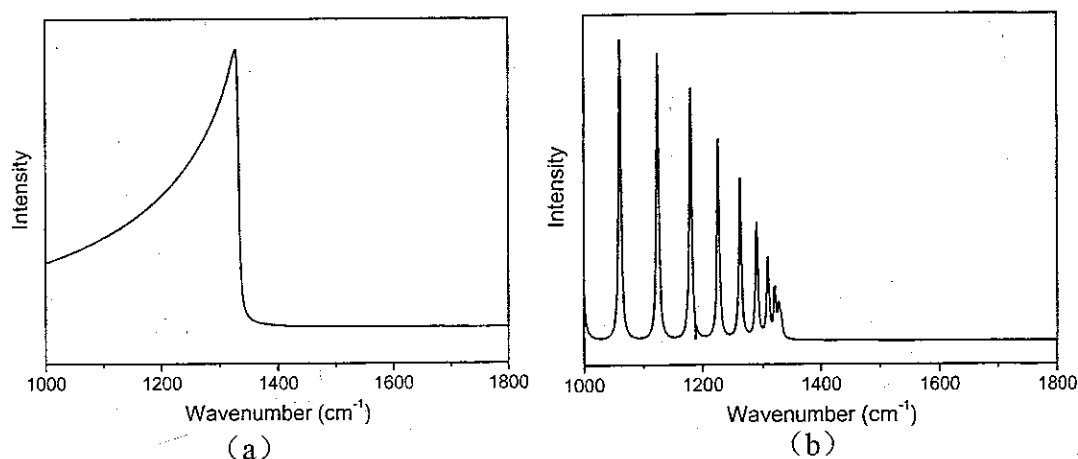


图 2-4-10 用 sinc 函数 (a) 和驻波函数 (b) 作为限制函数得到的微晶模型计算谱

立方结构的金刚石具有较高的对称性, 因而在体材料中它的横光学模和纵光学模是三重简并的, 计算中所用的声子色散曲线只是纵模的一支。我们也尝试将横模的声子色散曲线计算出来并与前者叠加, 却没有得到更理想的拟合结果。

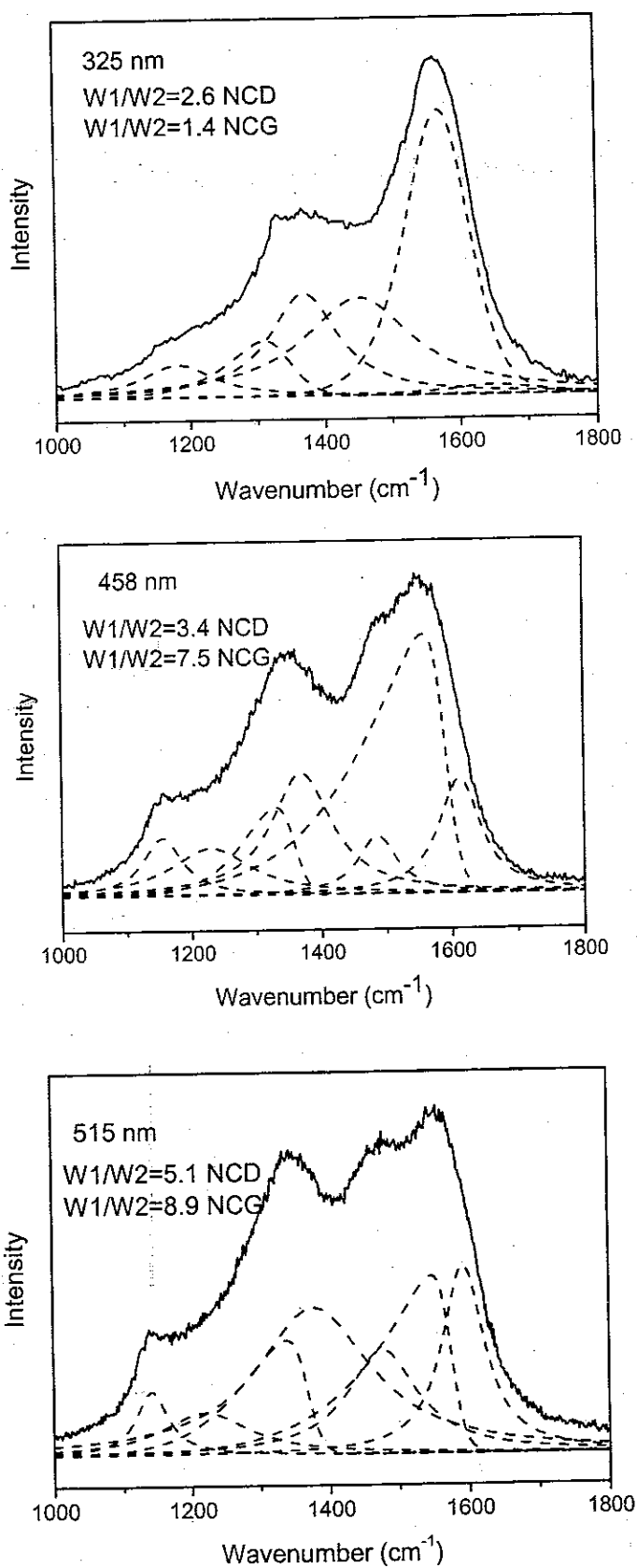
根据以上的分析, 我们有理由相信纳米晶金刚石和石墨的本征谱就如图 2-4-7 和 2-4-8 所示, 它们是展宽且不对称的峰, 峰位由于量子限制效应向低波数移动。

2. 5 纳米晶金刚石膜的拉曼峰随激发波长变化的规律

在 2. 3. 1 节中提到属于 TPA 的 #1、5 两峰的峰位随激发光波长变化, 本节中将讨论纳米晶金刚石膜中其它拉曼峰特别是本征峰随激发光波长变化的性质。

根据上节的结论, 我们为分别属于纳米晶金刚石 (NCD) 和纳米晶石墨 (NCG)

的#3、6 两峰选择了解析式为(2.4.11)的非对称线形,重新拟合了所有峰在4种波长激发下拉曼谱,拟合图示于图2-5-1中。



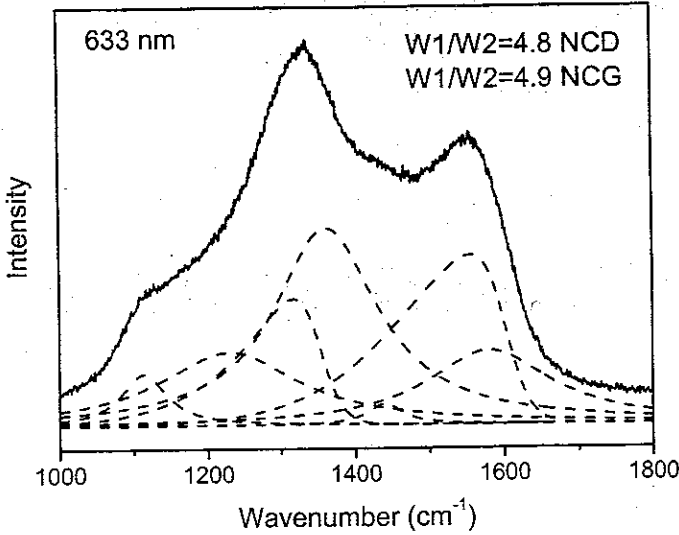


图 2-5-1 样品 B 的拉曼谱拟合图，用不对称线型拟合 #3、6 两峰

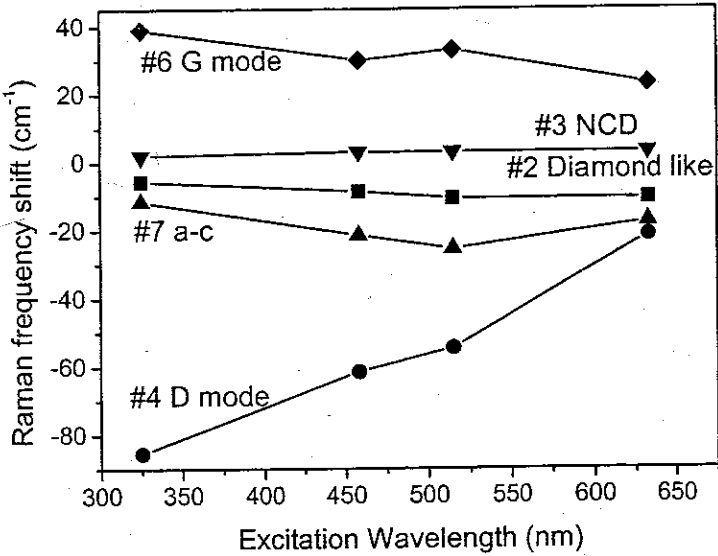


图 2-5-2 #2、3、6、和 7 号峰峰位的移动

#2、3、4、6 和 7 号峰的变化趋势绘在图 2-5-2 中，具体数据见表 2-5-1。从图中可以看到，#2（类金刚石）、3（纳米晶金刚石）两峰基本没有移动，#4（D 模）峰随着激发光能量增大向高波数移动，#6（G 模）、7（无序碳）两峰的峰位呈现一定程度的起伏。

对于 2 号峰我们将它指认为在制备过程中生成的类体金刚石的拉曼峰，因此它的峰位应该不随激发波长变化。

3 号峰是纳米晶金刚石的本征峰，拉曼光谱的传统理论中，峰位也是恒定的，但是纳米材料中经常可以观察到共振选择效应使得峰位随激发光波长移动在这里没有出现^[6, 34]。这也许与纳米晶金刚石的能带结构及共振性质有关，有待进一步研究。

4 号峰是石墨的 D 模，它的峰位随着激发光子能量增大频移增加的规律是有过报道的^[35]，变化幅度为 $43\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ 。在我们的实验中，所用的激光从 3.8eV 到 1.6eV (325nm 到 785nm)，变化了 2.2eV，4 号峰的移动为 64cm^{-1} ，略小于通常的规律。表 2-3-1 中 4 号峰却没有移动，这说明重新拟合的结果更符合实验的物理内容。

纳米晶石墨 (#6)、无序碳 (#7) 两峰的峰位都有无规律的起伏，这是拟合中的误差造成的，因为原始谱线形较宽，使得这两个峰的位置很难唯一确定。

表 2-5-1 重新拟合的四个波长激发的样品 A 拉曼谱的峰位

激发波长	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
	TPA	diamo	NCD	D mode	TPA	G mode	a-c
		nd like					
325nm	1198	1245	1329	1408	1524	1541	1610
458nm	1159	1242	1328	1384	1495	1550	1590
515nm	1125	1240	1328	1377	1474	1547	1586
633nm	1114	1240	1328	1344	1460	1557	1604

本章小结

在这一章的研究中，我们首先质疑了沿用多年的纳米晶金刚石本征拉曼峰的科学性，并用一系列实验证明了 Ferrari 对该峰的指认。然后沿用在硅纳米线中取得成功的微晶模型计算，首次得到了 CVD 金刚石膜中纳米晶金刚石及纳米晶石墨的本征谱。本章研究表明，对于非极性纳米晶，拉曼谱中主要体现的还是晶态的物理性质，经过修正的微晶模型仍然适用。

第三章 SiC 纳米棒的拉曼光谱

摘要

论文研究了 SiC 纳米棒的光学声子拉曼谱,发现它们不能对应各种形态 SiC 的声子模,也不能用微晶模型进行解释,但可以用与声子态密度相关的非晶模型计算谱拟合,表明极性 SiC 纳米棒具有非晶特性。通过测量变波长激发的拉曼光谱,从其频率特性进一步证明了观察到的拉曼光谱反映了声子态密度的属性,而从其强度变化在实验上证明了 Fröhlich 电-声子相互作用在极性 SiC 纳米棒的拉曼散射过程和出现非晶特性方面起关键作用。

3. 1 概述

微晶模型在纳米晶金刚石和石墨以及纳米硅等半导体材料的研究中表现出了它的适用性,但是这种模型是否适用于所有纳米晶材料,还需要进行验证。在本章中,我们选择研究 SiC 纳米棒,它的结构与金刚石和硅是相同的,差别在于 SiC 晶格内原子不再是中性的,它属于极性半导体。

3. 1. 1 晶体 SiC 材料

体材料 SiC 是一种宽禁带半导体材料(禁带宽度在 2.3 eV ~ 3.3 eV 之间),具有耐高温、抗辐射等优点。同时,它作为一种蓝光发射材料在电子学和光电子学中有广泛的应用前景。

根据原子层排列次序不同, SiC 可以形成 100 多种不同形态。常见的 SiC 形态,用 Ramsdell 标记,有 3C, 4H, 6H, 8H, 15R, 21R 等。Ramsdell 标记一般是 nH 或 nR 形式, n 代表一个周期内沿晶轴方向排列的 Si-C 双原子层数目, H 代表六方晶系, R 代表三角晶系, C 代表立方晶系^[36]。面心立方结构的 SiC 具有闪锌矿结构,在所有类型 SiC 中周期最短。其基元为 Si (0, 0, 0); C (1/4, 1/4, 1/4)。图 3-1-1 中每一个黑点代表了一个 Si 原子每一个白点代表一个 C 原子。图 3-1-2 则是这种结构的晶体第一布里渊区的形状。

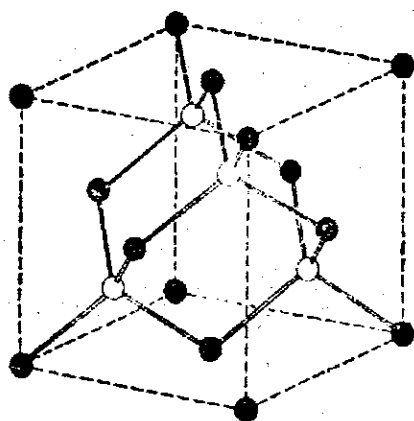


图 3-1-1 3C SiC 晶体结构

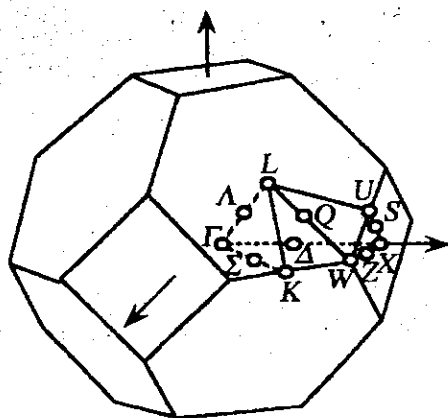


图 3-1-2 面心立方晶体的第一布里渊区

图 3-1-3 中的实线是 3C-SiC 材料的声子色散曲线^[36]，在体材料中只有 $\Gamma=0$ 的声子散射过程，因此只能观察到两支光学模，一支纵光学模 (LO) 模频率在 972 cm^{-1} ，另一支横光学模 (TO) 频率在 796 cm^{-1} 。

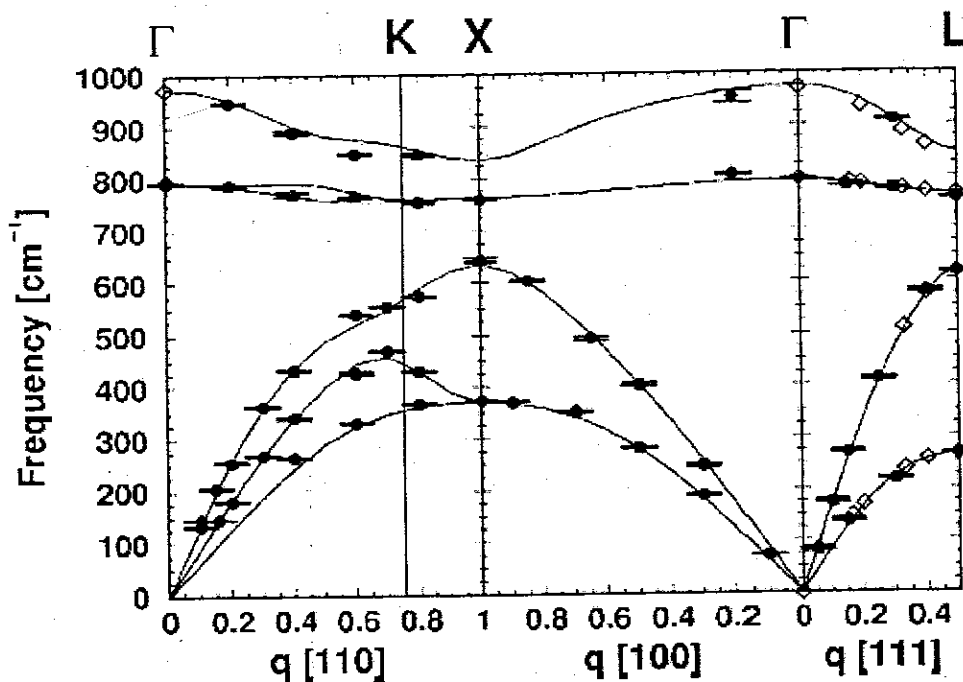


图 3-1-3 立方 SiC 材料的声子色散曲线

SiC 就象天然的超晶格，Si-C 双原子层的不同排列形成不同的周期结构，长周期的 SiC 有缩小的布里渊区，因此其声子色散曲线相当于 3C-SiC 声子色散曲线的布里渊区折叠^[37]。比如 6H-SiC，其声子色散曲线是 3C-SiC 的折叠^[38]。从图 3-1-3 看到，3C-SiC 的声学声子模的色散比较厉害，因此长周期 SiC 的折叠声学声子模

之间的差异会比较明显,不同类型 SiC 的折叠声学声子模具有不同的“指纹”特征,根据拉曼散射测量的声学声子谱将很容易地判别 SiC 的类型。

SiC 的拉曼散射研究有很多^[37-46], Z.C.Feng 等研究了用化学气相沉淀法(CVD)生长的薄膜 SiC 的拉曼光谱^[41-43]; D.W.Feldman 等研究了多种类型 SiC 的拉曼光谱和声子色散曲线^[38, 39]; S.Nakashima 等研究了用拉曼谱测定长周期 SiC 类型^[37], 并计算了多种 SiC 折叠模的相对强度^[45], 他们还研究了无序 SiC 的拉曼散射特征^[46]。

3. 1. 2 SiC 纳米棒简介

1995 年哈佛大学 Charles M.Lieber 小组^[47]发明了一种利用碳纳米管反应生成纳米碳化物的方法, 他们能够生长出纳米尺寸的 SiC、NbC、TiC 和 TaC 等碳化物。这些纳米碳化物都是实心的棒状固体, 他们称之为碳化物纳米棒(carbide nanorods)。

我们所用的纳米棒 SiC 样品由清华大学范守善教授提供, 制备方法跟文献^[47]相同, 是用碳纳米管在高温下与 SiO 气体反应生长而成。样品是一些比较直的实心棒, 直径在 3~40 nm 之间, 长度超过 1 μ m。在 TEM 照片(图 3-1-4)中可以看到纳米棒上有许多条纹, 这些条纹被认为是样品中存在的孪晶, 也就是说我们所要研究的 SiC 纳米棒样品中存在许多缺陷。图 3-1-5 是样品的 XRD 谱, 表明样品主要成分是 3C-SiC, 纳米棒的晶轴方向不唯一, $\langle 111 \rangle$, $\langle 220 \rangle$, $\langle 311 \rangle$ 等各方向都有^[48]。

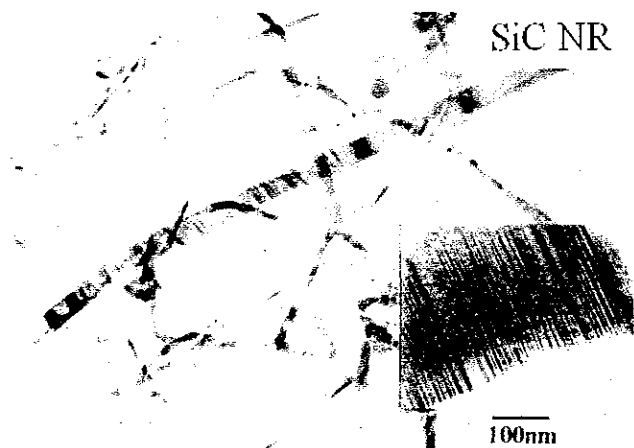


图 3-1-4 SiC 纳米棒样品的 TEM 照片, 插图中为高分辨象

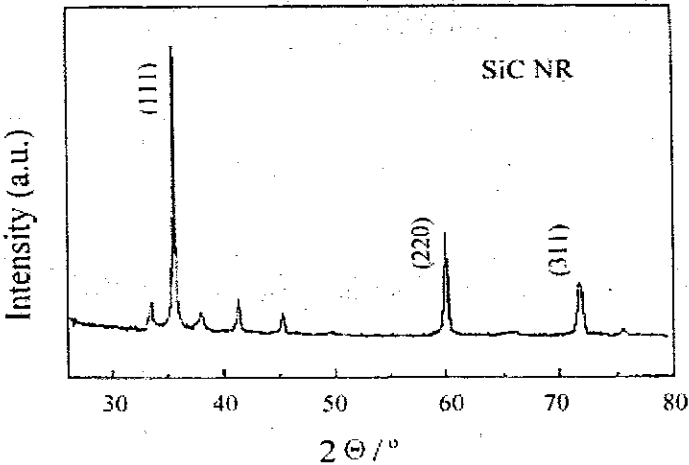


图 3-1-5 SiC 纳米棒的 XRD 图

3. 2 SiC 纳米棒本征谱的理论拟合与 Fröhlich 相互作用

3. 2. 1 晶体模型拟合

图 3-2-1 是 633nm 激发的 SiC 纳米棒拉曼光谱，在 700 到 1000 cm^{-1} 之间有三个明显的拉曼峰，比较突出的有两个强峰，频率大约在 791 cm^{-1} 和 924 cm^{-1} ，中间在 860 cm^{-1} 处也有一个峰，强度稍小。这些峰都比较宽且形状不规则，比如 791 cm^{-1} 峰，顶部基本是宽平的。另外我们也放大观察了样品拉曼谱中 400 cm^{-1} 到 700 cm^{-1} 之间的部分。如放大后的图 3-2-2 所示，可以看到复杂的光谱结构，在 430 cm^{-1} ，540 cm^{-1} 和 600 cm^{-1} 处有比较宽而且不规则的拉曼峰。

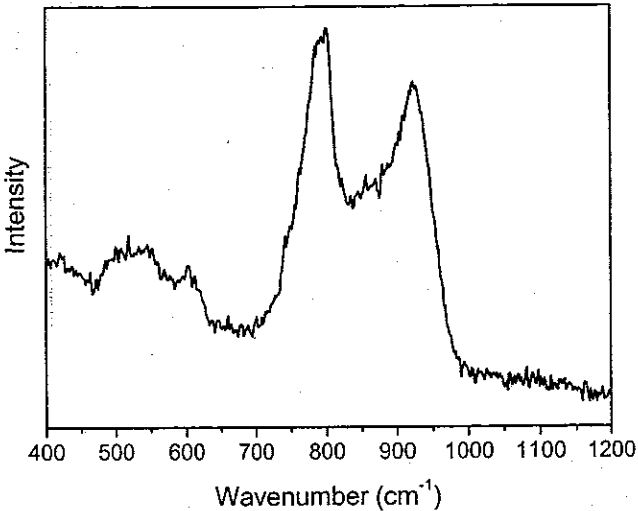


图 3-2-1 633 nm 激光激发的 SiC 纳米棒的拉曼谱

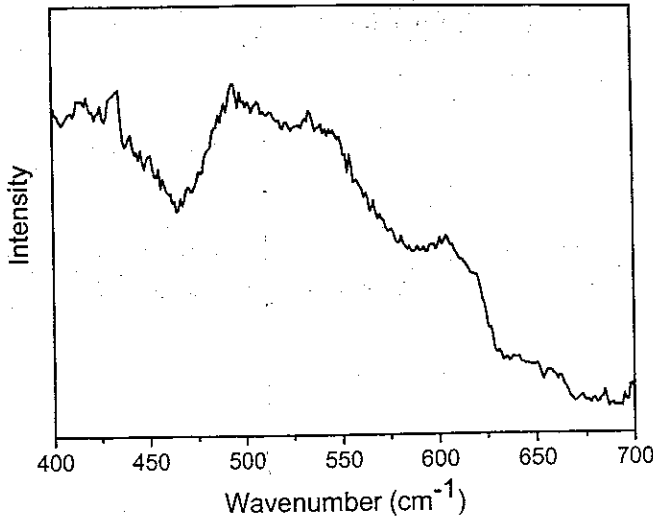


图 3-2-2 SiC 纳米棒拉曼谱的低波数部分

我们首先根据晶体材料的晶格振动模进行初步分析和指认。体材料 3C-SiC 的拉曼散射谱中只能观察到两支光学声子模，一支 TO 模频率在 $796 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ，一支 LO 模频率在 $972 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 处^[39]。在图 3-2-1 中， 791 cm^{-1} 处的拉曼峰与体 3C-SiC 的 TO 模比较接近，我们把它指认为纳米棒 SiC 的类 TO 模。对于闪锌矿结构的体材料，根据选择定则，在严格背散射配置下， Γ 点的 TO 模禁止，LO 模可以出现^[44]。在我们的实验中，虽然入射光和散射光都垂直于样品表面，但由于样品是大量纳米级的固体棒随意堆积而成，不存在统一的晶轴方向，因此不是严格意义上所谓的背散射配置，选择定则在这里不起作用。另外 TEM 像显示样品中存在大量的缺陷，也使得选择定则遭到破坏。这两个因素使得 TO 模的出现完全合理。实际上 Z.C.Feng 等在薄膜材料中已经观察到这种现象^[43, 44]。

体材料 3C-SiC 的 LO 模频率在 972 cm^{-1} ，而在图 3-2-1 中，我们只观察到 860 cm^{-1} 和 924 cm^{-1} 非常复杂的拉曼光谱，与体材料的结果差别较大。低波数部分（ 700 cm^{-1} 以下）的谱也是体材料 3C-SiC 中所没有的，虽然声子色散曲线的声学支延伸到 610 cm^{-1} 左右，但只有在其它形态的 SiC 中才有可能以折叠声学声子的形式被观察到。结合这两者考虑，有理由怀疑样品中存在其他类型的 SiC， 860 cm^{-1} 和 924 cm^{-1} 的宽峰可能来自这些“杂质” SiC。

在上述假设的基础上，定义约化波矢 $\chi=q/q_{\max}$ ($q_{\max}$ 是布里渊区大小)，根据 D.W.Feldman 给出的几种类型 SiC 的拉曼模^[38, 39] (见表 3-2-1) 可知，图 3-2-1 中 860 cm^{-1} 处的拉曼峰与 21R-SiC (以下省作 21R) $\chi=0.86$ 的轴光学模 (axial optic, 频率 849 cm^{-1}) 比较接近，与 15R-SiC (以下省作 15R) 的 $\chi=0.8$ 的轴光学模 (860 cm^{-1}) 完全一致。 922 cm^{-1} 的拉曼峰可能是 21R $\chi=0.29$ (949 cm^{-1}) 和 $\chi=0.57$ (908 cm^{-1}) 的两支轴光学模^[39] 的耦合。图 3-2-2 中的弱峰也可以由杂质 SiC 的拉曼模来解释。 600 cm^{-1} 处的拉曼峰可能对应于 21R $\chi=0.86$ 的两支声学模 (260 cm^{-1} , 592 cm^{-1}) 中高波数的一支；中心频率 430 cm^{-1} 的宽峰接近 21R 的 $\chi=0.57$ 轴声学模 (453 cm^{-1}) 的频率； 530 cm^{-1} 处的拉曼峰可看作是 6H-SiC (以下省作 6H) $\chi=0.67$ 的轴声学模^[38] (504 , 508 cm^{-1}) 和 15R 的 $\chi=0.8$ 的轴声学模 (577 , 569 cm^{-1}) 耦合的结果。基于上述分析，可能存在的其它类型 SiC 有 21R, 15R, 6H。

但是以上分析只是纯粹从频率出发，这种指认存在一些疑问。在体材料中， $\chi\neq 0$ 的声子模被称作弱模 (weak mode)，其强度远小于 $\chi=0$ (即 Γ 点布里渊区中心的声子散射模) 的强模 (strong mode)^[39]，而在图 3-2-1 中， 860 cm^{-1} 和 924 cm^{-1} 处的拉曼峰强度与 $\chi=0$ 的 TO 模 (791 峰) 强度相当。实际上存在这些杂质 SiC，它们的弱模不可能有这么大的强度。因此，存在其他类型 SiC 的说法依旧无法解释为什么不出现 $\chi=0$ 的 LO 模。

表 3-2-1 几种常见 SiC 的声子模 ($\chi\neq 0$)，单位 cm^{-1} 。

		$\chi=0.50$	$\chi=1.0$
4H ^a	Axial optic		838
	Planar optic	776	
	Axial acoustic		610
	Planar acoustic	204 196	

		$\chi=0.33$	$\chi=0.67$	$\chi=1.0$
6H ^b	Axial optic		889	
	Planar optic	788	777 769	766
	Axial acoustic		508 504	
	Planar acoustic	149 145	241 236	262
		$\chi=0.40$	$\chi=0.80$	
15R ^a	Axial optic	938 932	860	
	Planar optic	785	769	
	Axial acoustic	337 331	577 569	
	Planar acoustic	172 167	256 254	
		$\chi=0.29$	$\chi=0.58$	$\chi=0.86$
21R ^a	Axial optic	949	908	849
	Planar optic		781	768
	Axial acoustic	242	453	592
	Planar acoustic	132	219	260

从上面的分析看来,从体材料色散曲线的角度出发显然无法解释观察到的拉曼谱,我们决定从纳米材料特有性质的角度进行研究。如果不去注意 700 cm^{-1} 以下的弱峰,只集中分析 $700-1000\text{ cm}^{-1}$ 部分的强峰, 792 cm^{-1} 处的峰可以认为是体材料 SiC 的 TO 模由于量子限制效应下移的结果。但是位于 924 cm^{-1} 的峰相比体材料的 LO 模的下移达到 48 cm^{-1} , 量子限制效应能否产生这样大的效果,我们用微晶模型来分析。用多项式拟合的声子色散曲线如图 3-2-3 所示

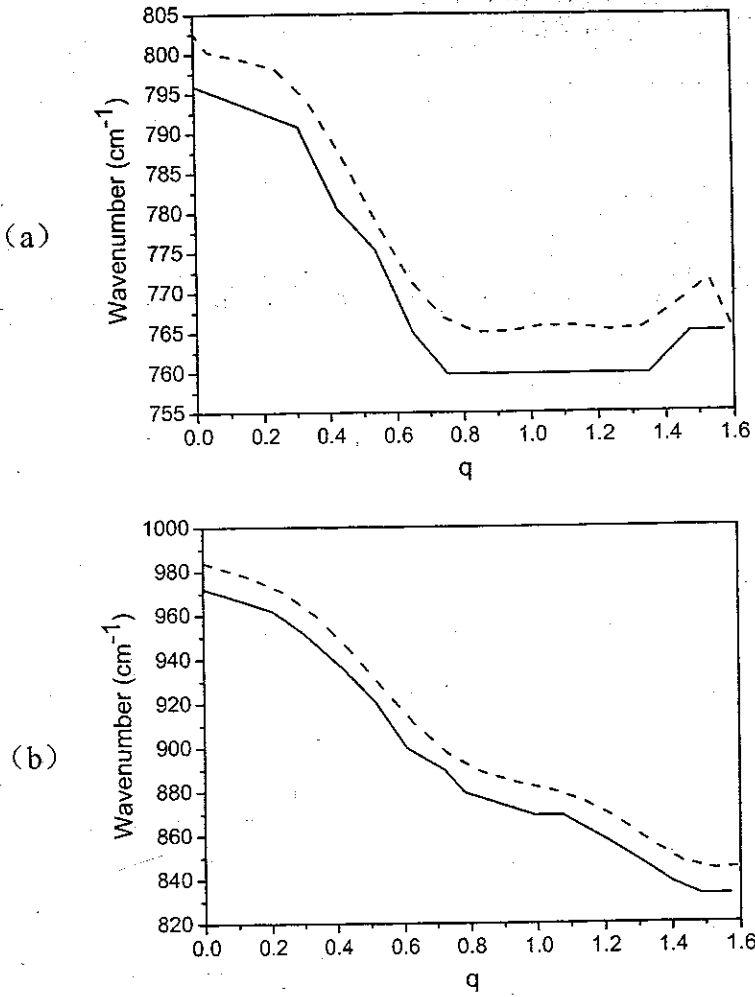


图 3-2-3 SiC 的 LO (a)、TO (b) 声子色散曲线的多项式拟合。实线为文献[36]给出的曲线，虚线为向上平移后的拟合曲线

拟合得到的多项式如下：

TO 声子

$$\omega(q) = 796 - 49q + 359q^2 - 947q^3 - 612q^4$$

LO 声子

$$\omega(q) = 972 - 53q + 51q^2 + 195q^3 - 3470q^4$$

用微晶模型计算得到的 SiC 纳米材料的 TO 模和 LO 模峰位分别为 793 和 960 cm^{-1} ，前者与实验值非常接近，后者虽然相比体材料下移了 12 cm^{-1} 却与实验值仍有 36 cm^{-1} 的差距，这已经是用微晶模型计算时调节参数所能达到的最大偏移，将这两个计算结果叠加绘于图 3-2-4 中。不只是峰位不能与实验结果相吻合，计算得到的线宽也远小于实验值。另外从整个谱的形貌上看，两者也有很大的差异，860

cm^{-1} 处的峰根本没有对应的振动模。说明微晶模型不能拟合实验结果，我们必须找到另外的解释。

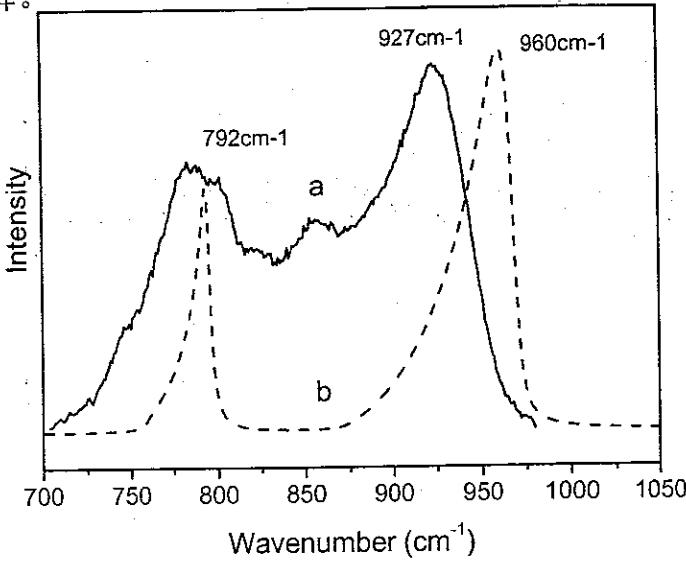


图 3-2-4 SiC 纳米棒拉曼光谱的 (a) 实验曲线; (b) 用微晶模型分别计算得到的 LO、TO 模叠加曲线。

3. 2. 2 非晶模型的拟合

我们知道 TO 声子只有通过形变势散射才对拉曼散射有贡献, 而对于极性晶体, LO 声子的振动除了形变势散射外还存在长程的库仑作用, 也就是弗勒里希 (Fröhlich) 散射^[49]。从物理上看, 由于存在大量的缺陷, 样品中存在完整晶格的尺度只有 3~40 nm 左右^[48], 对于体材料中作用范围跨越晶体原胞, 在低维体系中又得到增强的长程库仑作用, 这样的力程已经是可以与晶粒尺寸相比较或更大了, 这时体系将更接近于非晶。利用非晶材料体现了声子态密度的一级拉曼散射光谱强度公式所作的计算结果与实验结果相比较^[50, 51] (见图 3-2-5), 表明上述分析是合理的。非晶拉曼谱的强度公式如下:

$$I_{\alpha\beta, \gamma\delta}(\omega) = \sum_b C_b^{\alpha\beta, \gamma\delta} (1/\omega) [1+n(\omega)] D_b(\omega) \quad (3.2.1)$$

此处 ω 代表拉曼频移, $n(\omega) = [\exp(h\omega/kT) - 1]^{-1}$ 是声子频率为 ω 的几率, $C_b^{\alpha\beta, \gamma\delta}$ 为声子带的权重因子, $\alpha\beta, \gamma\delta$ 分别标志激发光和散射光的偏振性, 用实验测得的拉曼散射强度除以 $[1+n(\omega)]/\omega$, 即为约化声子态密度^[52]。计算结果说明 924 cm^{-1} 的峰起源于被 Fröhlich 作用增强的 LO 声子态密度的极值, 860 cm^{-1} 左右的峰对应界面模声子态密度。在下面的叙述中, 为了方便起见, 仍称它们为 LO 模、界面模。

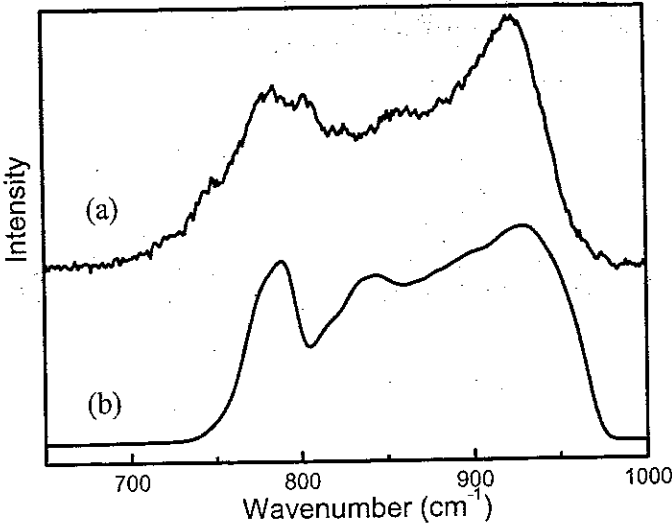
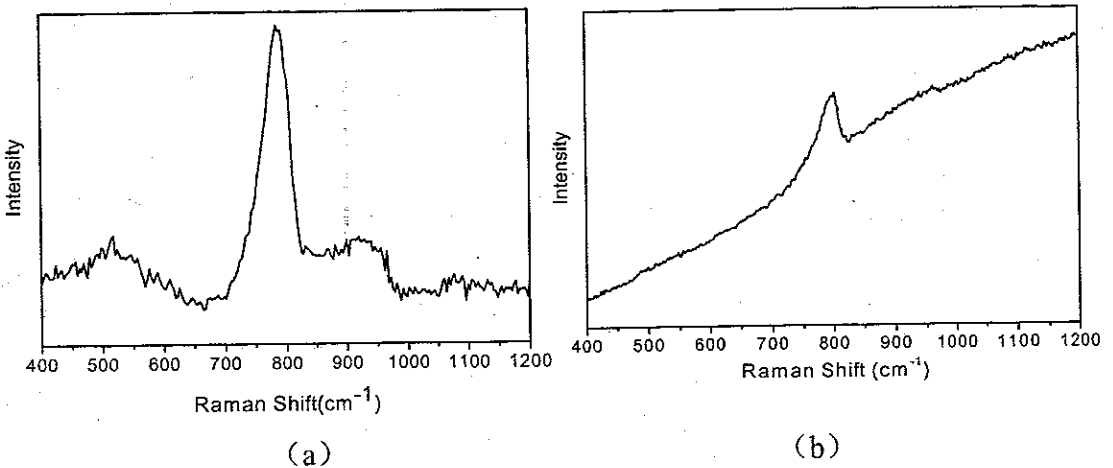


图 3-2-5 (a) SiC 纳米棒拉曼谱的实验结果;
(b) 计算得到的 SiC 纳米棒声子态密度

上述结果表明, 在 SiC 纳米棒这样的极性一维纳米材料中, 拉曼光谱反映了声子态密度的曲线^[53]。

3. 3 SiC 纳米棒的拉曼光谱随激发光波长的变化

为了进一步了解 SiC 纳米棒的性质, 我们对同一样品用 325、488、515、785 和 1064 nm 的激光进行了变波长激发的实验观察。结果发现改变激发光的波长时, SiC 纳米棒的拉曼光谱的形貌发生明显变化, 原始谱如图 3-3-1 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 依次显示。



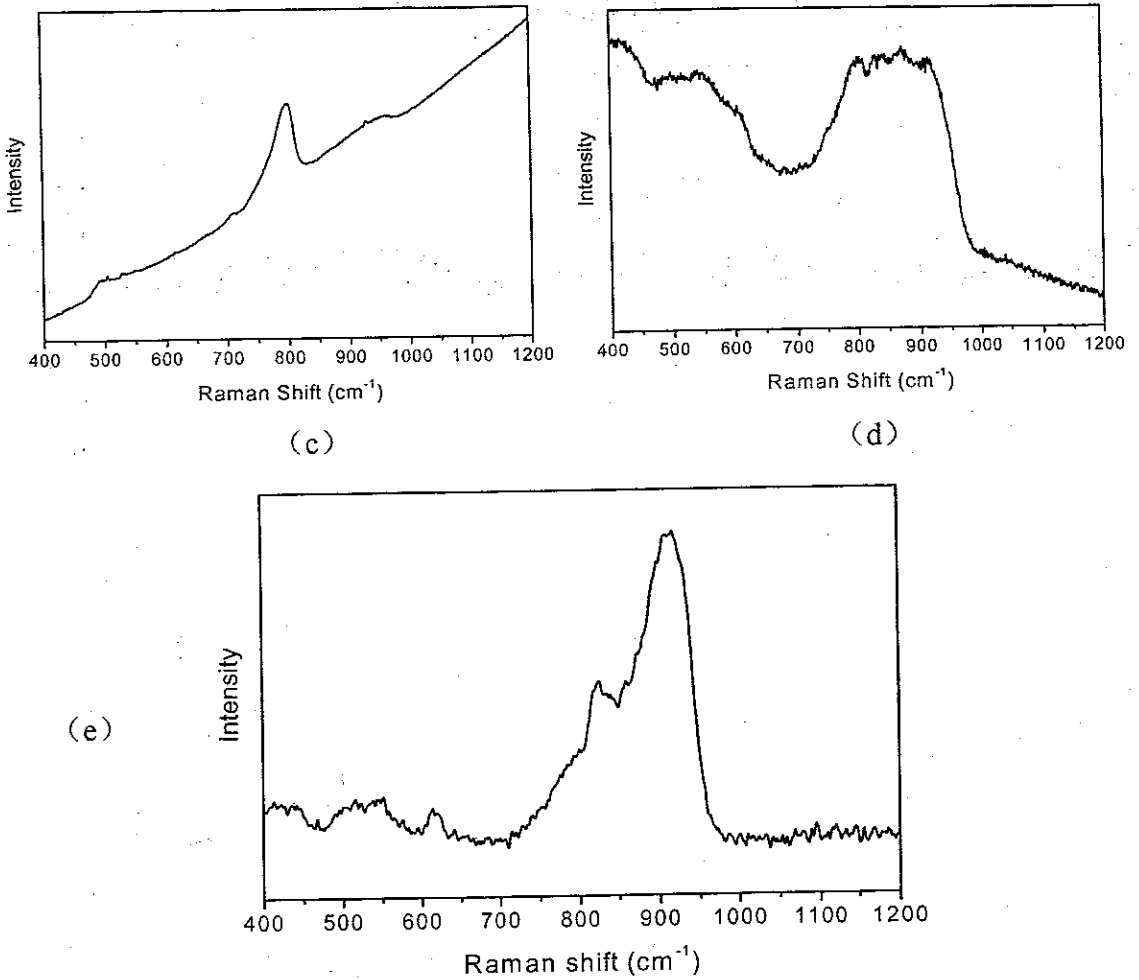


图 3-3-1 (a) 至 (e) 分别为 325、488、515、785、1064 nm 激光激发的 SiC 纳米棒拉曼谱

我们看到，在 TO 模以上、通常界面模和 LO 模所处的波数范围内，在 325、488、515 nm 激发的拉曼谱中，几乎看不到拉曼散射峰，但随着激发光波长的增加，在该范围内出现了多个光谱结构，它们的强度也逐渐增加，在 785 nm 激光激发的光谱中已经跟 TO 模的强度相当，而在 1064nm 激光激发的光谱中则明显高于 TO 模。为了看清楚峰位和强度的变化规律，我们对图中的各个光谱进行了拟合。考虑到现在已了解到拉曼谱体现的是声子态密度的分布，所以在拟合中采用高斯线型。

图 3-3-2 显示了被 633nm 激光激发的光谱的拟合图，结果共得到了 6 个谱峰，它们的拉曼频移分别位于 758、789、829、856、888 和 926 cm^{-1} ，其中 758 cm^{-1}

的峰可能是未反应完的 SiO_2 的二级拉曼谱^[6], 789 和 926cm^{-1} 的峰分别来自 TO 和 Fröhlich 增强后 LO 模的散射。由于纳米棒中的晶粒表面有多种结构, 不同晶面互相接触形成不同的界面模, 余下的 829、856 和 888cm^{-1} 这 3 个峰我们初步分析认为可能是来自这些界面模的散射^[52, 53]。

这种随波长改变, LO 模与 TO 模的相对强度发生明显变化的现象很特别, 弄清这种共振现象的根源, 必将加深对 SiC 纳米棒材料物理性质的认识。

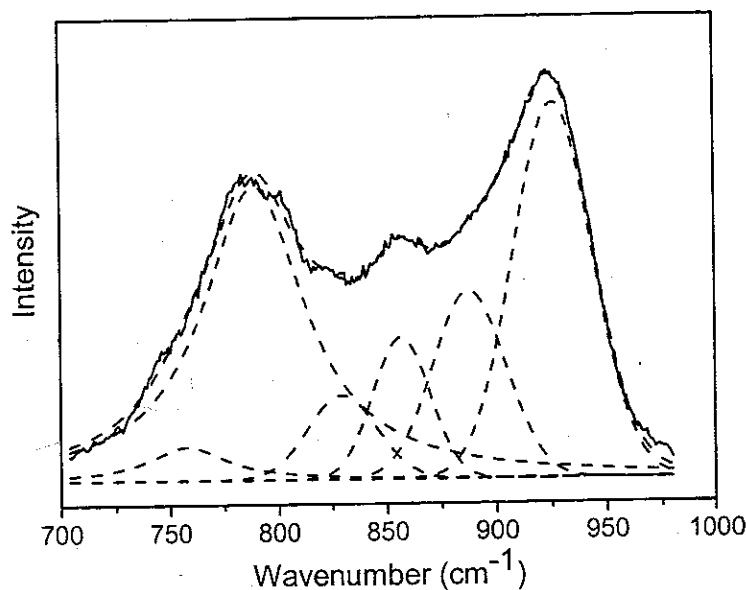
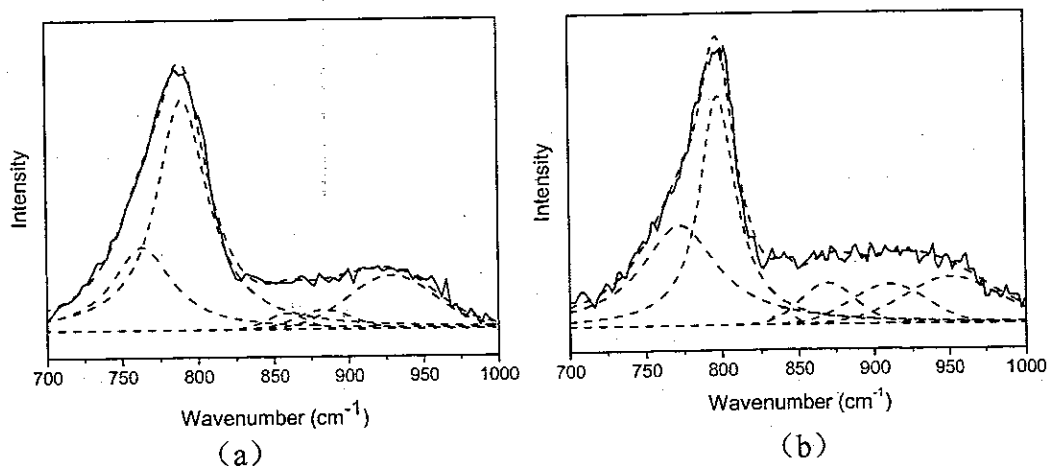


图 3-3-2 633 nm 激光激发的 SiC 纳米棒拉曼谱的高斯线型拟合结果

除 633nm 激光激发的结果外, 我们对其它 5 个波长激发的光谱也做了拟合, 结果分别示于图 3-3-3 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 中。



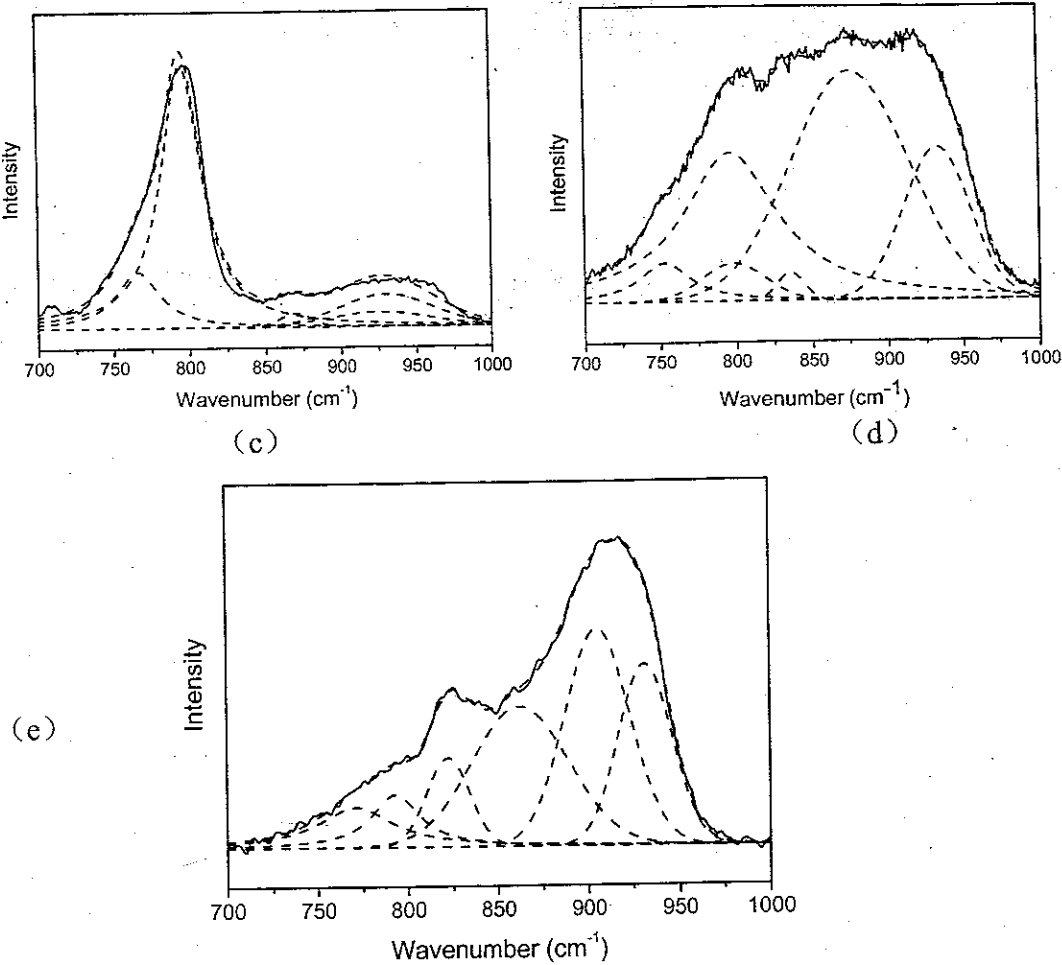


图 3-3-3 (a) 至 (e) 分别为 325、488、515、785、1064 nm 激光激发的 SiC 纳米棒拉曼谱高斯线型拟合结果

从上面一系列图中我们可以粗略的看出拉曼峰位和强度随波长变化的关系,拟合的数值结果列于表 3-3-1 中,并于图 3-3-4 直观的示出了峰位变化趋势。

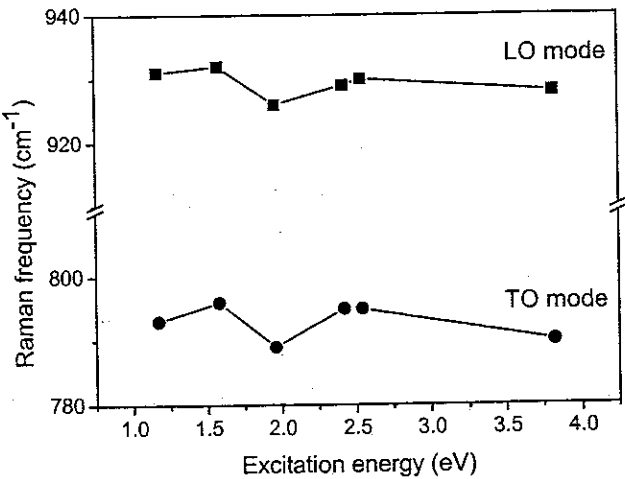


图 3-3-4 SiC 纳米棒的 LO 和 TO 频率和激发光子能量的变化

表 3-3-1 不同波长激发的 SiC 纳米棒样品的 TO 和 LO 模峰位
及 LO 模相对于 TO 模的强度。

激发波长 (nm)	TO 模 (cm^{-1})	LO 模 (cm^{-1})	$I_{\text{LO}}/I_{\text{TO}}$
325	790	928	0.11
488	795	930	0.25
514	795	929	0.35
633	789	926	1.03
785	796	932	1.58
1064	793	931	2.71

在晶态模型中, 由于尺寸限制效应不同尺寸晶粒的电子能隙宽度和相应的拉曼频率都有差别, 使得拉曼峰位随激发光能量变化移动^[6, 33]。从图 3-3-4 中可以看到无论是 LO 还是 TO 模, 在拟合误差范围内不同波长激发下的峰位都没有明显规律性的移动。这证明了晶态模型此时不再适用, 而我们用与声子态密度相关联的非晶模型来解释 SiC 纳米棒拉曼谱是正确的, 因为声子态密度与样品尺寸无关, 也就不存在共振尺寸选择效应。

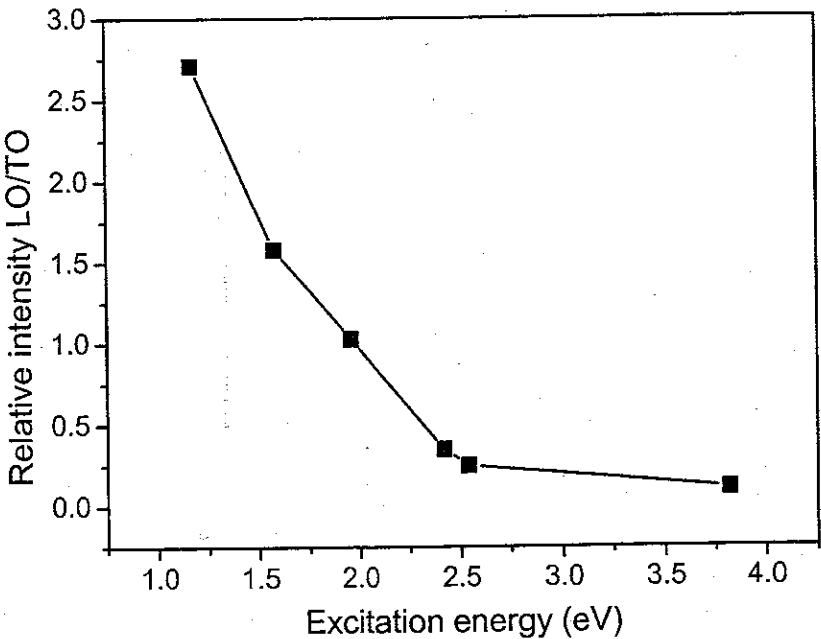


图 3-3-5 LO 和 TO 的相对强度 $I_{\text{LO}}/I_{\text{TO}}$ 与激发波长的关系

图 3-3-5 是 LO 和 TO 的相对强度 I_{LO}/I_{TO} 与激发波长的关系。在相对强度随激发发光波长的变化趋势中,我们发现曲线在激发光能量约 2.5 eV 的时候出现转折。通常在发生共振的时候,整个谱的强度会同时增大,但在这里发生的却是 LO/TO 模的相对强度增大,也就是说共振增强的效果体现在 LO 声子身上比 TO 声子要明显。

无独有偶,在图 3-3-6 中,同属极性晶体的 TaC 纳米线材料中也出现了类似的现象,在 633 nm 激光激发的谱中,LO 模的强度明显高于 515 nm 激光激发的情形。这证明 SiC 纳米棒中观察到的现象具有一定的普遍性。

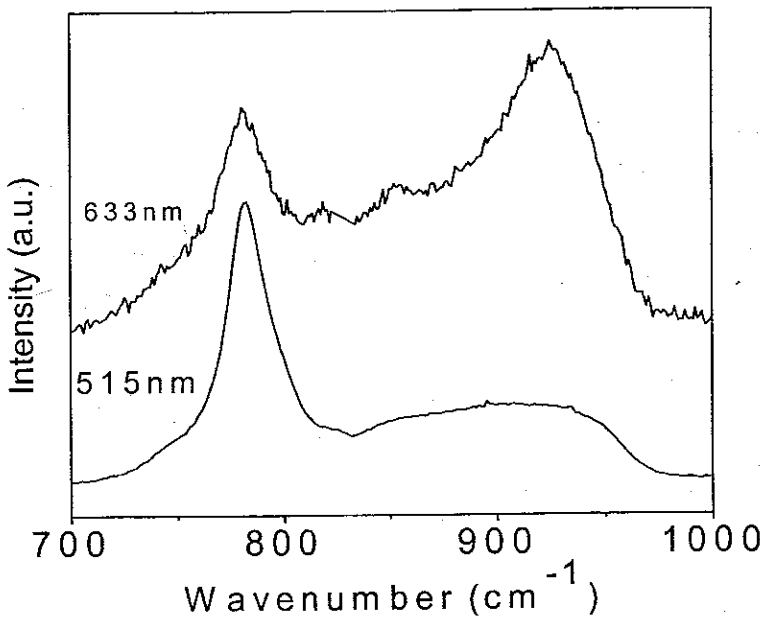


图 3-3-6 TaC 纳米线的拉曼光谱 (分别由 515、633 nm 激光激发)

在极性晶体 SiC NR 和 TaC NW 中,其 LO 振动除了形变势外,还产生极化,即在一个半波长的范围内正电荷密度大,而在另一个半波长的范围内负电荷密度大,这种正负电荷之间的静电场产生出附加的长程库仑势,是所谓的 Fröhlich 相互作用^[54]。体现 Fröhlich 相互作用的哈密顿量由下式表述^[55]:

$$H_{e-ph} = 4\pi e^2 \hbar \omega_{LO} (\epsilon_{\infty}^{-1} - \epsilon_0^{-1}) V^{-1/2} \sum_{q,n} \sum_{\beta=\pm} \exp(iq \cdot r) Y_n(q) V_{n\beta}(z) \cdot [a_{n\beta}^- + a_{n\beta}^+]$$

其中 ω_{LO} 是体材料 LO 的频率, $a_{n\beta}^+, a_{n\beta}^-$ 分别为产生、湮灭算符, $V_{n\beta}(z)$ 为势能函数。

我们知道散射率方程为^[56]:

$$W(k) = (2\pi / h) \int dN_f \delta(E - E') \left| \langle k' | H_{e-ph} | k \rangle \right|^2$$

由上式可见, 散射谱与 H_{e-ph} 相关。对于由 Fröhlich 长程相互作用和形变势相互作用引起的散射, 散射率 W 与体系电子跃迁能量 E_g 和入射光能量 $\hbar\omega$ 。分别存在下列简单关系^[57]:

$$\text{对形变势 } W \propto (E_g - \hbar\omega)^{-1}$$

$$\text{对库仑势 } W \propto (E_g - \hbar\omega)^{-3}$$

上述关系表明, 入射光能量等于体系电子跃迁能级 E_g 时, 将产生共振, 但 Fröhlich 散射在共振增强趋势上比形变势散射激烈的多, 因此, 由 Fröhlich 相互作用引起的散射随入射光波长增大也将比形变势引起的散射更快的增强。

我们观察到的 SiC 纳米棒低能端的荧光谱如图 3-3-7 所示。可以看到荧光峰的峰位在 650 nm 左右, 图 3-3-5 中 LO/TO 相对强度也正是在 633 nm 激发时开始明显增大, 这两者是吻合的。因此图 3-3-5 所表现的当激发光波长接近共振能级时 LO/TO 模的相对强度剧烈增加也就表明, 在 SiC 纳米棒的拉曼散射中, Fröhlich 相互作用起了重要的作用^[58]。

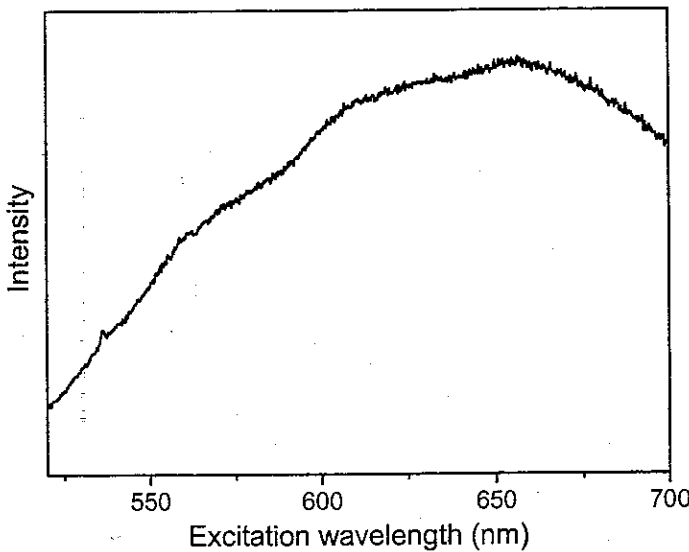
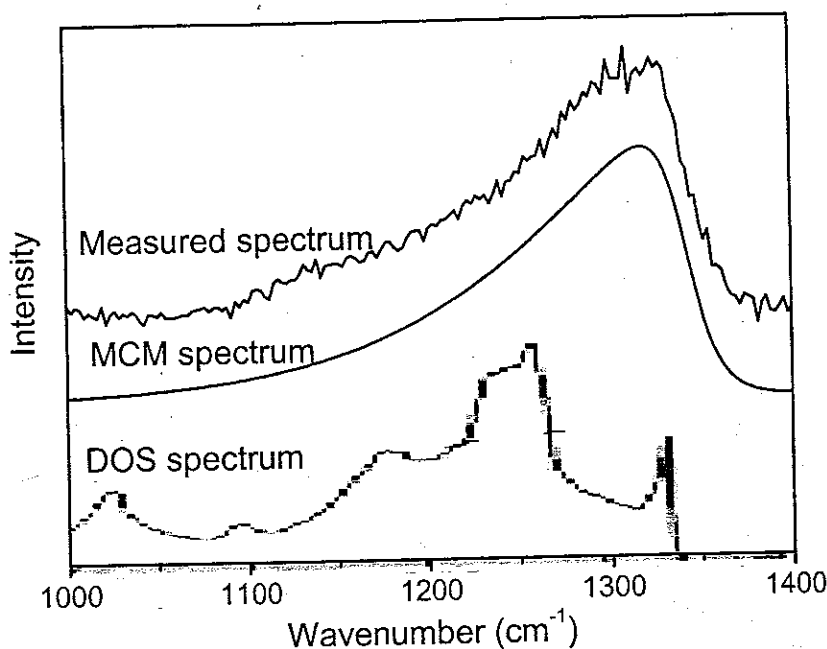


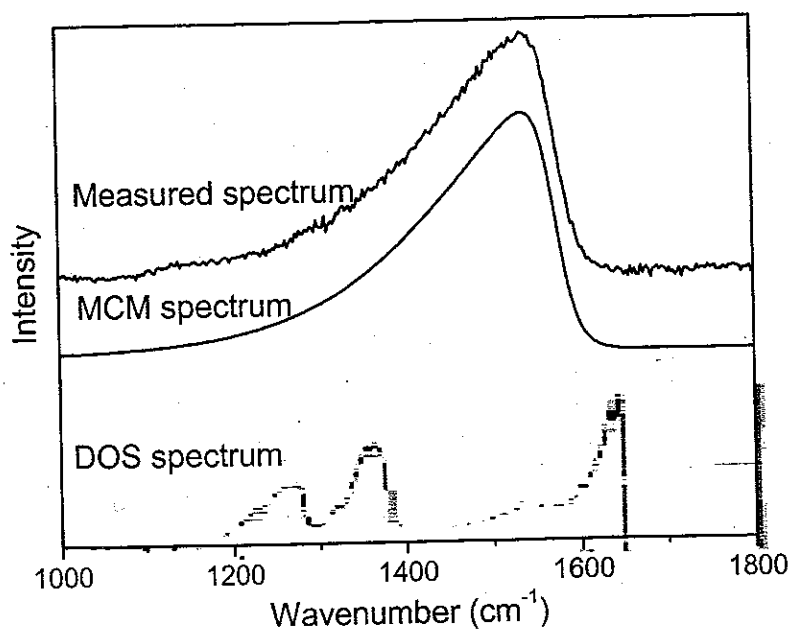
图 3-3-7 515 nm 激光激发的 SiC 纳米棒荧光谱

3.4 极性纳米晶与非极性纳米晶拉曼谱的比较及本章小结

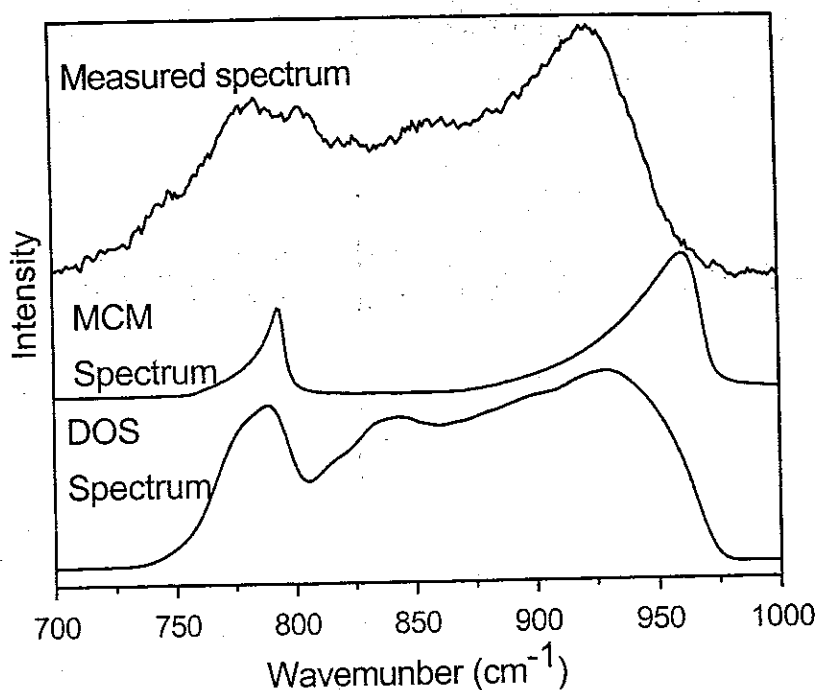
在第二章中我们用微晶模型拟合了纳米晶金刚石和纳米晶石墨的拉曼谱, 计算曲线和实验结果吻合的相当好。在第三章中用微晶模型拟合 SiC 纳米棒的尝试却并不成功, 反而是声子态密度的谱与约化拉曼谱相当一致。我们把上面提到的三种材料的实验谱、微晶模型计算谱和声子态密度谱^[30, 21]分别作比较如图 3-4-1(a)、(b) 和 (c) 所示。



(a)



(b)



(c)

图 3-4-1 (a)、(b) 和 (c) 分别为纳米晶金刚石、石墨和 SiC 纳米棒的拉曼谱、微晶模型计算曲线和声子态密度曲线（按从上到下的顺序在每个图中排列）

体材料晶态和非晶态物质有着很大的区别，由于平移对称性和准动量守恒，晶体的拉曼谱通常是分立而尖锐的谱线；而对于非晶材料，平移对称性不再存在，准动量守恒被破坏，这时布里渊区内的声子都对拉曼散射有贡献，拉曼谱反映的是声子态密度的分布，因此可以通过拉曼谱来区别同一种物质的晶态和非晶态。原子排列是否存在长程有序也可以通过 XRD 或 TEM 来分辨，当 XRD 谱得到尖锐的峰或者 HRTEM 中看到整齐的原子层排列时，就认为体系是晶体结构的，反之则是非晶体系。在这个问题上，对于体材料，拉曼谱和 XRD 谱给出的结论是一致的。

本文所引用的极性 SiC 纳米棒的 XRD 谱清楚的表明了样品的晶体属性，但是它的拉曼谱却只能用非晶计算谱拟合，体现了非晶的特性^[59, 60]，反映出在极性纳米材料中存在传统意义上不可能出现的晶态和非晶态“两重性”。实验还揭示这种两重性是与 Fröhlich 相互作用密切相关的。

第四章 CdSe 量子点拉曼谱的研究

摘要

论文总结了用拉曼光谱对 MOCVD 法制得的 CdSe 量子点结构所进行的研究。首先, 样品的光致发光谱和拉曼谱的峰位均高于体材料 CdSe 且低于体 ZnSe。其次, 变波长激发的拉曼谱出现了类似于硅纳米线中由于共振尺寸选择效应引起的拉曼频率随激发波长变化的“反常”行为。拉曼峰位与入射光能量可以同时用 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ 的同一组分值 x 来拟合, 表明所谓 CdSe 量子点组分实际上是 CdZnSe 合金。并揭示了 CdZnSe 合金是由 CdSe 和 ZnSe 缓冲层互扩散形成的, 因而组分 x 在量子点中是从表面到中心逐渐变化的。

4. 1 概述

前两章中报导的是两种一维纳米材料, 在这一章中我们研究的对象是零维的量子点, 希望可以观察到三维限制情况下的物理性质。另外, CdSe 晶体的极性要强于 SiC, 根据上一章中的分析, 长程库仑作用应该更强, 相应的在拉曼谱中应该更显著地体现出态密度的属性, 例如, 拉曼峰位不会随激发光波长移动。

4. 1. 1 量子点样品简介

近年来, 用各种方法制成了半导体宽禁带的 II-VI 族量子点材料, 它们在光电器件方面展示出诱人的应用前景, 如制作光发射二极管、量子点激光器、生物系统探针以及光转换器或调制器等^[61, 62], 从而引起了人们广泛的关注。而拉曼光谱学是研究量子点结构常用的重要工具。纳米材料的拉曼光谱可能表现出与相应体材料不同的光谱特性, 如拉曼峰频率移动、界面模出现等, 强度和线宽也会有所不同; 一些光谱选择定则不再适用, 体材料中在某些配置下本应禁戒的振动模在纳米材料拉曼谱中将被允许。本章报告的是对 CdSe 量子点拉曼谱的峰位和线宽随激发光波长变化的研究。

实验中测量的量子点样品是香港中文大学郝少康研究组用金属有机物化学气相

沉积 (MOCVD) 方法生长的, 具体过程为先在 GaAs 的(001)面上生长一层 ZnSe 缓冲层, 在其上生长 CdSe 量子点, 然后再覆盖一层 ZnSe 以防止表面氧化; 作为对比研究的 ZnSe/GaAs 异质结也是用同样方法得到的, 只是略去了生长 CdSe 的过程。原子力显微镜 (AFM) 显示量子点具有半椭球形状, 长轴的直径近似为 30—50nm, 高度近似为 3—5nm, 椭球的半长轴有一致的取向。量子点的密度为 $1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$, 根据半椭球的尺寸估算, 量子点在缓冲层上的覆盖率约为 10%^[63]。

稳定的 ZnSe 是立方结构的, 而稳定 CdSe 则是六方结构^[64], 但根据 MOCVD 的生长机理, 在 ZnSe 外延膜上制备的 CdSe 量子点应该具有与其基底相同的结构^[65], 即同为立方相。量子点的生长时间控制在几秒钟内, 而且反应源提供的 Cd 量很少, 根据生长机理这些 Cd 不会分散在缓冲层上, 而只存在于量子点中。另外, XRD 谱也只看到 ZnSe 的散射峰, 这是来自缓冲层的信号, 量子点在样品中因体积所占比例很小, XRD 谱中没有反映出来^[63]。在样品的荧光谱图 4-1-1 中, 在 2.15 eV 的位置有一个很强的荧光峰, 这是来自量子点的信号, 由于电子—空穴对被限制在量子点内, 复合几率增大因而荧光变强^[66]。

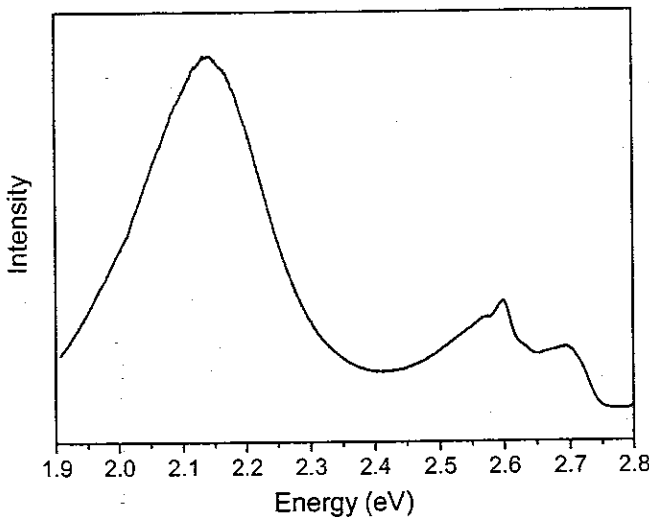


图 4-1-1 CdSe 量子点样品的荧光谱

从上面引用的实验中, 我们初步得到了量子点的形貌和一些有限的内部结构信息, 但 XRD 根本没有表现出量子点的特征, 所以我们希望借助拉曼光谱对样品获得更多的了解。

4. 1. 2 实验设备

拉曼光谱实验是用 Spex1404 型光谱仪在室温下得到的。为进行共振拉曼研究, 我们选择了氩离子激光器中 457.9、476.5、496.5、501.7 和 514.5 nm 不同的输出线, 倍频 YAG 激光器的 532.4 nm 激光, 以及染料激光器的 574.0 和 582.9 nm 激光作为光源。

4. 2 CdSe 量子点的拉曼谱

4. 2. 1 量子点拉曼光谱的指认

图 4-2-1 中的曲线 (a) 为 515nm 激光激发得到的 CdSe 量子点样品的拉曼谱, 可以看到一个强峰位于 247cm^{-1} , 一个弱峰位于 292cm^{-1} , 如果仔细分辨, 在 268cm^{-1} 的位置还有一个肩峰。为了区分来自 ZnSe 缓冲层的信号, 我们还测量了厚度为 300 nm 的生长在 GaAs 上的 ZnSe 膜 (图 4-2-1 中曲线 (b)) 的拉曼谱。用洛伦兹线形拟合 (a) 的效果见图 4-2-2, 各个峰的位置和线宽列于表 4-2-1 中。通过对比可以看出量子点样品的拉曼峰位明显不同于缓冲层中的 ZnSe, 在位于 210cm^{-1} 的体材料 CdSe 的拉曼峰处^[67]也没有发现拉曼信号, 那么显然量子点样品的主峰不是常见的体材料 ZnSe 或 CdSe 的拉曼峰。但可以肯定的是 292cm^{-1} 的峰来自衬底的 GaAs 的 LO 模, 268cm^{-1} 的肩峰是 GaAs 的 TO 模。

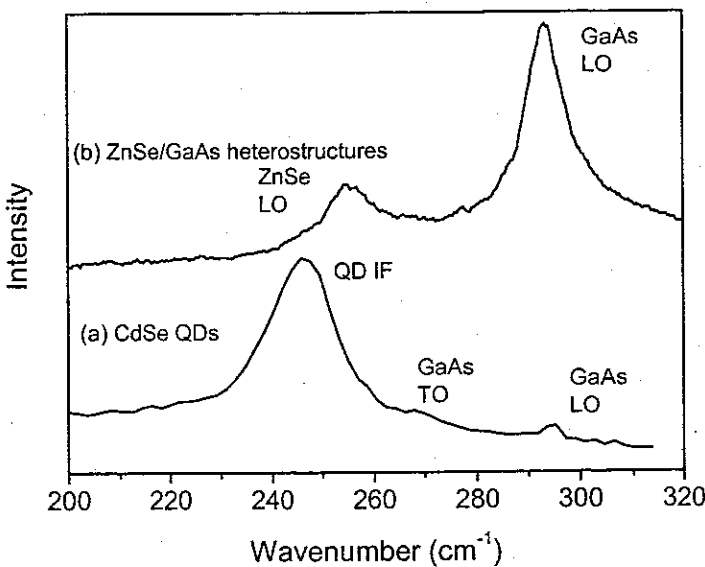


图 4-2-1 CdSe 量子点(a) 和 ZnSe/GaAs 缓冲层样品(b)的拉曼谱

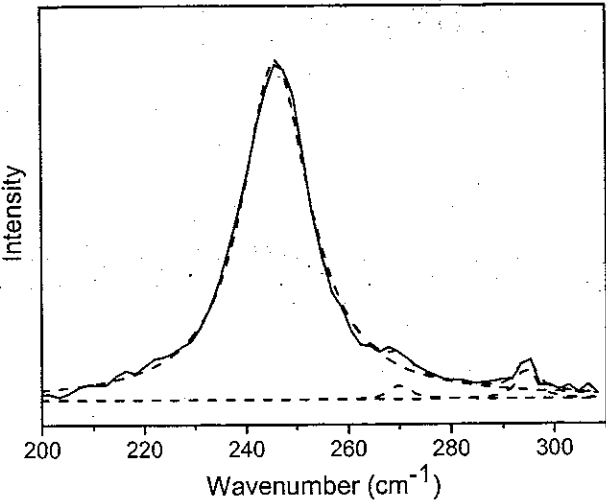


图 4-2-2 CdSe 量子点拉曼谱的拟合曲线

表 4-2-1 拟合得到的 CdSe 量子点及 ZnSe/GaAs 拉曼谱数据

	量子点	GaAs LO 模	GaAs TO 模	ZnSe 缓冲层
峰位	245	294	270	252
半宽	15.8	3.8	4.3	9.6

我们将量子点样品 245cm⁻¹ 处的拉曼强峰初步指认为 CdSe 和缓冲层结合形成的合金模，也就是说实际上量子点的成分并不是 CdSe 而是 Cd_{1-x}Zn_xSe。这种合金形成的拉曼峰，其峰位与两种材料本征峰位的差与两种材料在合金中所占的组分百分比成反比，如下式所示^[68]：

$$\frac{\omega_{Alloy} - \omega_{Cd}}{\omega_{Zn} - \omega_{Alloy}} = \frac{x}{1 - x}$$

(4.2.1)

已知晶体 ZnSe 和 CdSe 的 LO 峰分别在 252 cm⁻¹^[69]和 210 cm⁻¹，根据这个关系式推断，合金中 x = 0.86。

在样品中，量子点的含量与缓冲层的 ZnSe 相比是相当少的，其覆盖率大约只有 10%，因此，一般情况下 ZnSe 的信号应该明显强于来自量子点的拉曼峰。但是在图 4-2-1 中，来自 ZnSe 缓冲层的信号几乎看不到，强峰来自量子点合金模的散射。合理解释是 515 nm 的激光与量子点中的合金发生共振使得它的拉曼峰大大增强掩

盖了 ZnSe 缓冲层的信号, 也就是说, $x=0.86$ 这种组分的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ 合金其电子能隙宽度 $E_g \approx 2.41 \text{ eV}$ 。已知 x 的取值时, E_g 也可以根据如下经验公式计算得到^[70]:

$$E_g = E_{cd} + 0.65x + 0.25x^2 \quad (4.2.2)$$

E_{cd} 为 CdSe 的电子能隙宽度, 在我们的情形下, CdSe 是立方结构的, $E_{cd} = 1.66 \text{ eV}$, 由此得到的 E_g 值为 2.42 eV , 与通过上述共振拉曼效应判断出来的取值很接近。这样通过拉曼峰位和电子能隙的双重印证, 我们可以确认对合金模的指认以及组分比例分析的正确性。

4. 2. 2 CdSe 量子点拉曼谱随激发光波长的变化

图 4-2-3 为用不同波长激光激发得到量子点样品的拉曼谱^[71], 激光能量从下到上依次为 2.13 、 2.16 、 2.32 、 2.41 、 2.47 、 2.50 、 2.61 和 2.71 eV 。在图中我们注意到随着激发光能量的增大拉曼峰的位置向高波数移动, 特别是当激发光能量为 2.71 eV (458 nm) 时, 峰的位置移动到 252 cm^{-1} , 与体材料 ZnSe 的 LO 模的峰位 252 cm^{-1} 相当。这个现象与拉曼散射的基本特点, 即拉曼峰不随激发光波长移动相矛盾, 也不能符合上一章中对极性纳米材料的分析, 因为态密度的极值点也是不会随激发光波长移动的, 可见在这里, 态密度并不是起决定性作用的因素。量子点合金模拉曼峰和缓冲层中 ZnSe 的峰位与激发光能量的关系绘于图 4-2-4 中, 可以看到量子点合金模样品的结果呈现近似线性的关系, 而缓冲层中的 ZnSe 拉曼峰则没有这种变化, 只有一些误差范围内的起伏, 基本保持了水平。说明随激发波长变化的拉曼峰不是来自 ZnSe 缓冲层的。

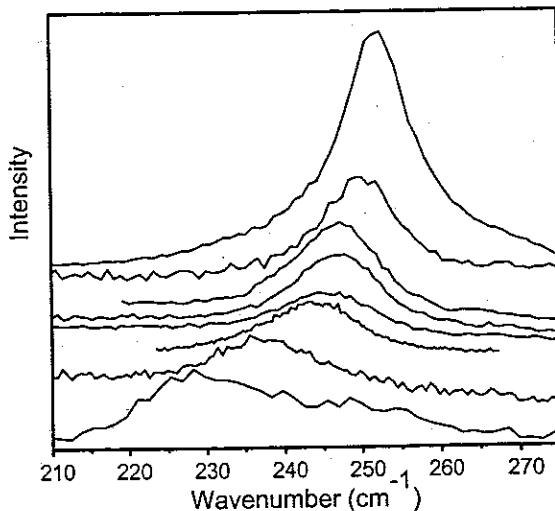


图 4-2-3 量子点合金模的拉曼谱随激发光波长的变化

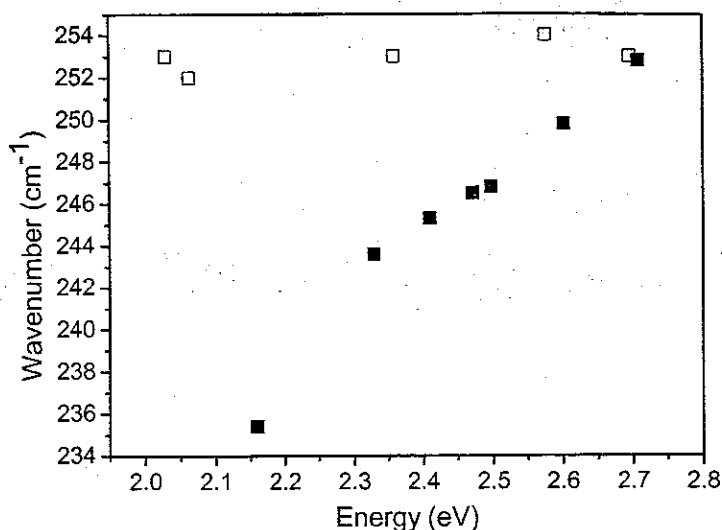


图 4-2-4 拉曼峰位随激发光能量的变化；实心点 (■) 为量子点合金模的数据，空心点 (□) 为 ZnSe 缓冲层的数据

在图 4-2-3 中可以看到，除了 458 nm 激发的情况，其它曲线中几乎都看不到 ZnSe 的拉曼峰，根据上一节的分析，这说明这些量子点合金模的拉曼峰都处于共振状态。也就是说，不同波长的激发光选择与不同组分的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ 合金发生共振，当然对应的拉曼峰位也不同。室温下立方相 ZnSe 晶体的电子能隙宽度为 2.68 eV^[72]，458 nm 的激光恰好与之共振，使得 ZnSe 的拉曼峰大大增强，而缓冲层中含有大量的 ZnSe，所以它在图 4-2-3 中的强度高过其他波长的共振结果达十倍以上。

根据式 (4.2.1) 图 4-2-3 中的每一个峰位都可以推算出对应的 x 取值，而共振拉曼谱告诉我们不同 x 值时 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ 合金的电子能隙宽度就是共振激发光所需要的能量。同时，由这些 x 值再利用式 (4.2.2) 也可以计算出 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ 合金的电子能隙宽度，我们把这两组数据放在一起列于表 4-2-2 中比较。

表 4-2-2 不同波长激发得到的拉曼峰位及其对应的 x 值、
共振能量值和用 x 计算得到的合金的 E_g 值及两者的相对误差

激发波长 (nm)	458	477	497	502	515	532	574	583
拉曼峰位 (cm^{-1})	252.5	249.8	246.8	246.5	245.3	243.5	235.4	229.4
x	0.49	0.62	0.81	0.86	0.88	0.88	0.95	1.02
共振能量 (eV)	2.13	2.16	2.33	2.41	2.48	2.50	2.60	2.71
E_g (eV)	2.04	2.16	2.35	2.39	2.42	2.43	2.50	2.58
相对误差 (%)	-4.4	0.1	0.8	-0.8	-2.4	-2.9	-3.7	-4.8

从表中可见，拉曼谱的共振能量与计算得到的 E_g 取值吻合的相当好，误差在 5% 以内，证明了我们上面分析的合理性。从现象上看，我们观察到的实验结果与非极性纳米晶的共振尺寸选择效应很相似^[6, 33]，但从机理上看，这两者是不同的， $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ 合金模的行为可称之为“共振组分选择”，也就是说，是组分的不同造成共振选择效应，并不是微晶的尺寸分布导致的。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ 合金是由量子点底部与 ZnSe 缓冲层充分接触，相互扩散形成的，实验表明，MOCVD 生长过程中只需很少量的 Zn 就可以与 Cd 和 Se 形成 Zn 含量相当大的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ 合金，因而缓冲层中的 Zn 极易进入量子点中。可以想象，互扩散的程度，也就是 Zn 在合金中的含量将随着量子点顶端到底部逐步增大，从而出现组分的分布，也就产生了共振组分选择效应。

4. 3 CdZnSe 量子点拉曼谱的偏振反常现象

在体材料拉曼光谱研究中，可以通过偏振谱来了解晶体的对称性或在已知对称性的前提下确定表面的晶面指数，我们希望利用偏振谱发现量子点样品与体材料更多的区别。

通常的晶体拉曼散射中存在三种散射机制，（1）晶格形变势；（2）极性晶体

的长程库仑势 (Fröhlich 势); (3) 杂质散射。我们用 a_{DP} 、 a_{F} 和 a_{I} 来分别表示这三种散射的矩阵元, 对于立方结构, 对角化后的矩阵中每个元素的取值相同。在完整晶体中, 如果定义激发光的偏振方向与 $[100]$ 方向的夹角为 θ , 那么入射光沿 $[001]$ 方向时, 背散射配置下拉曼谱的 LO 模强度遵循如下关系:

$$I_{\parallel} \propto [a_{\text{F}} + a_{\text{DP}} \times \sin(2\theta)]^2 + a_{\text{I}}^2 \quad (4.3.1)$$

$$I_{\perp} \propto [a_{\text{DP}} \times \cos(2\theta)]^2 \quad (4.3.2)$$

在体材料中非共振情形下长程库仑势的作用可以忽略, 如果不考虑杂质的影响, 上面的关系式可以简化为:

$$I_{\parallel} \propto \sin^2(2\theta) \quad (4.3.3)$$

$$I_{\perp} \propto \cos^2(2\theta) \quad (4.3.4)$$

其中 $I_{\parallel}$ 、 $I_{\perp}$ 分别为平行偏振和垂直偏振配置时的拉曼散射强度, 用极坐标绘图可以直观的表示出式 (4.3.3) 和 (4.3.4) 的内容 (图 4-3-1)。在我们的实验中虽然激发光的传播方向与样品平面并不全部垂直, 但考虑到 ZnSe 的折射率比较大, 入射光进入晶体内部后发生偏折, 其入射角也可近似看作为 0, 因此可以认为是背散射并遵循背散射时的选择定则^[73]。

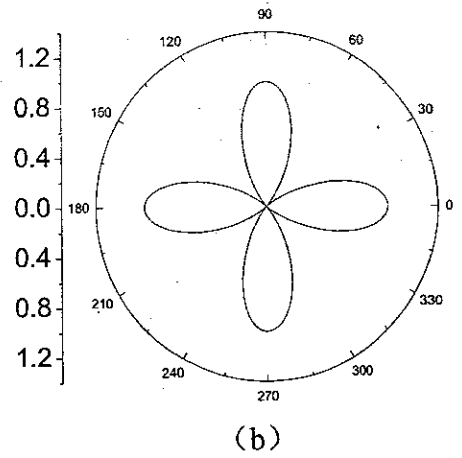
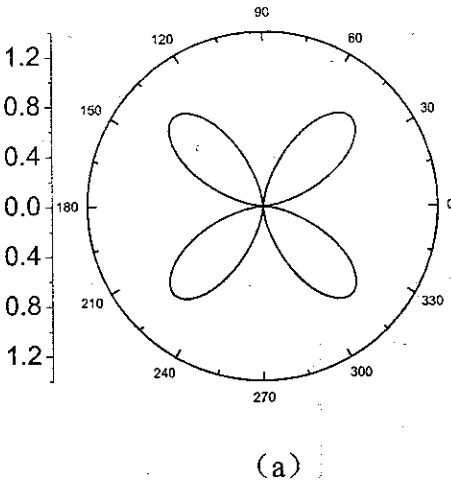


图 4-3-1 $[100]$ 面背散射配置时立方结构晶体的 LO 模强度与 θ 的关系,

(a) 为平行偏振, (b) 为垂直偏振

图 4-3-2 和 4-3-3 为 GaAs (001) 面上生长的 ZnSe 外延膜的偏振谱与入射光偏振方向的依赖关系, θ 与上面的定义相同:

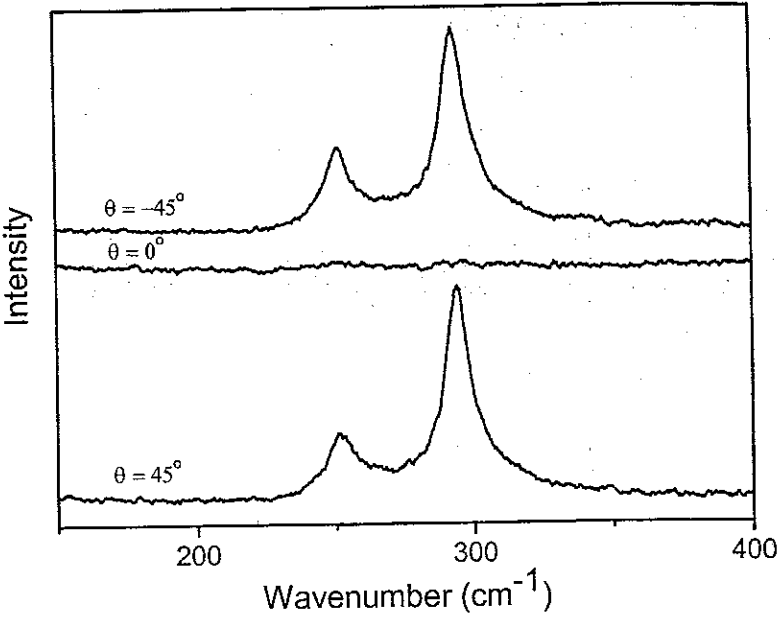


图 4-3-2 平行偏振配置下 ZnSe 缓冲层的拉曼谱随 θ 的变化

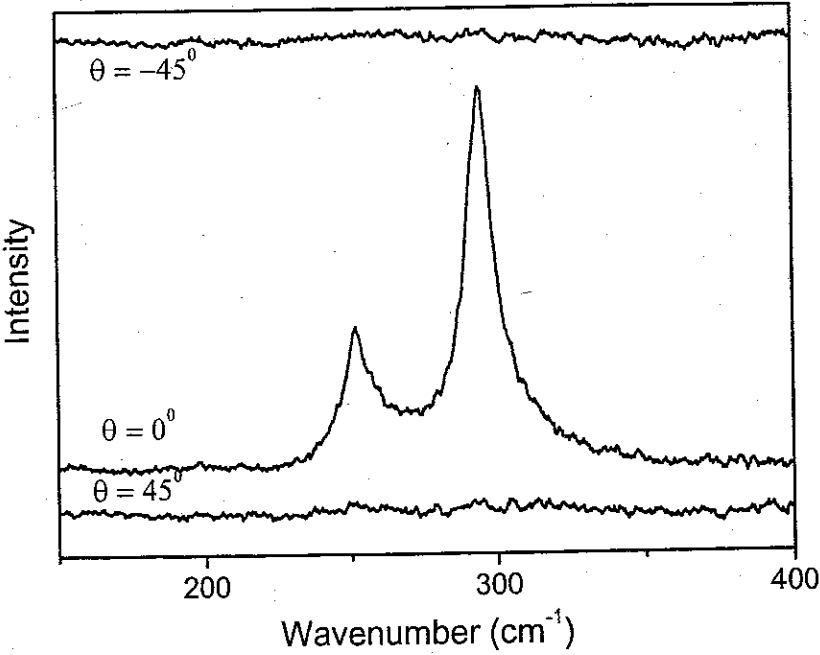
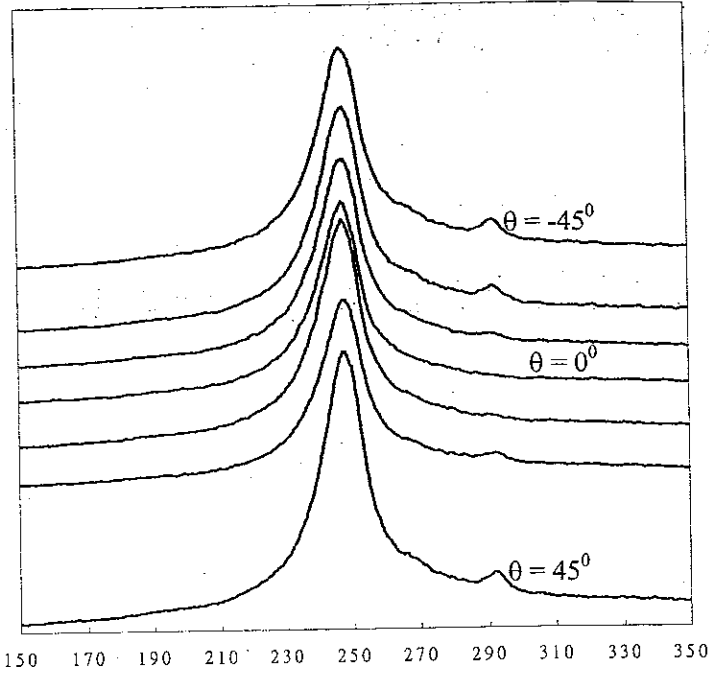
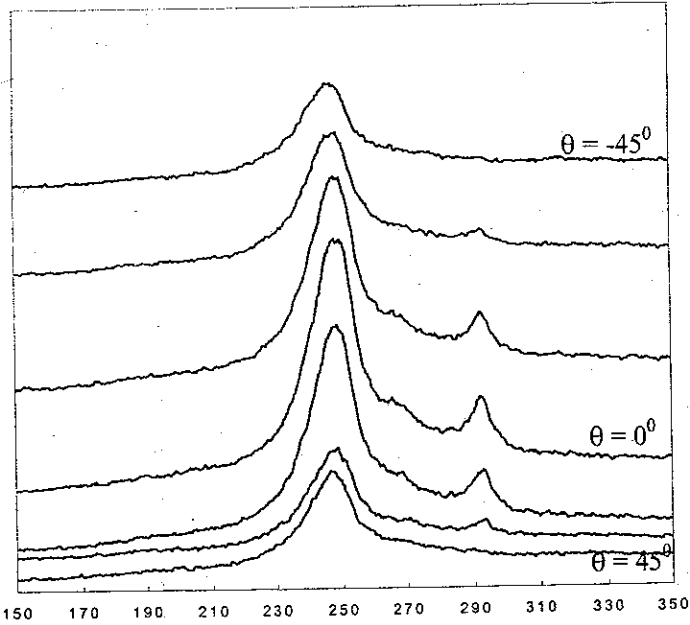


图 4-3-3 垂直偏振配置下 ZnSe 缓冲层的拉曼谱随 θ 的变化

从这两组图可以看出，在我们的实验配置下，外延膜的拉曼散射显然是满足体材料选择定则的。跟据外延生长的原理，量子点露出的应该是(001)表面，那么也就可以在式(4.3.1-4)的基础上分析量子点合金膜的偏振谱。我们选择 515 nm 激光激发的量子点合金膜偏振谱来观察（如图 4-3-4 所示）。



(a)



(b)

图 4-3-4 515 nm 激光激发的 CdSe 量子点拉曼谱随 θ 的变化,

(a) 平行偏振配置; (b) 垂直偏振配置。 θ 增幅为 15°

上图中的合金模为了互相比其强度在实验中都是对硅片归一后的结果, 将强度的数值绘在极坐标中 (图 4-3-5), 可以看出量子点的合金模随 θ 的变化规律与体

材料不同,并不遵循立方结构的选择定则。图中实心点为实验数据, θ 的变化在 90° 范围内, 其余的部分曲线是根据假定对称性成立而补全的。

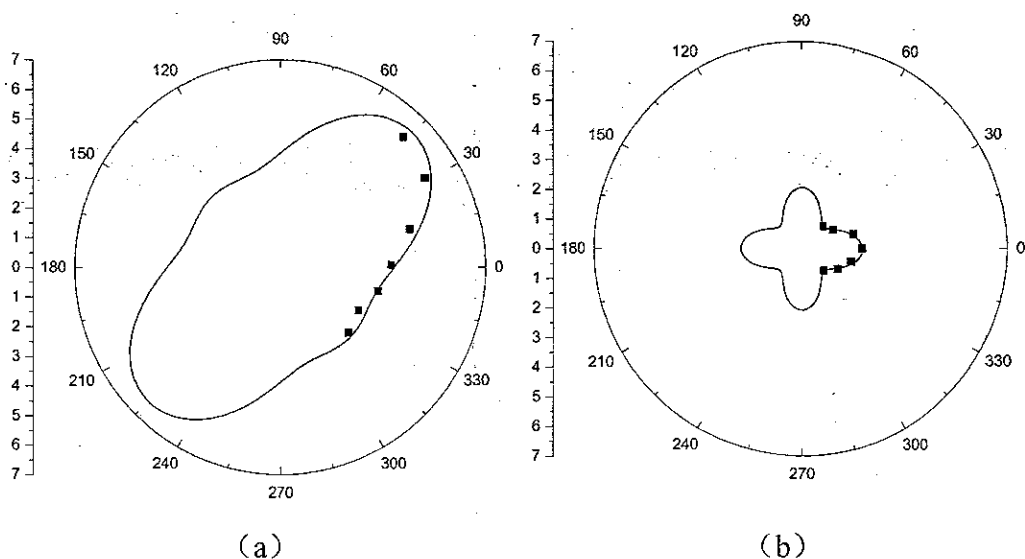


图 4-3-5 量子点材料的合金模强度与 θ 的关系,

(a) 为平行偏振, (b) 为垂直偏振。

考虑到合金模处在共振状态下, 选择定则应遵循式 (4.3.1) 和 (4.3.2), 而不是简化的式 (4.3.3) 和 (4.3.4), 但即使考虑 Fröhlich 势和杂质的贡献, 所计算出的曲线仍与图 4-3-5 显示的规律不同。特别是在垂直偏振的情况下, 即使共振时也只有形变势起作用, 式 (4.3.2) 与 (4.3.4) 的角分布其实是相同的, 示意图仍如图 4-3-1 (b) 所示, 与图 4-3-5 (b) 中显示的规律有很大差别。可见体材料的选择定则无法拟合出 LO 模的强度 I' 与 θ 的关系, 量子点的偏振行为出现了新的规律。经过拟合, 图 4-3-5 中的曲线应满足以下表达式:

$$I'_{\parallel} \propto \cos^2 2\theta + \left(\frac{\sin 2\theta + 3}{2} \right)^2 + 2\sin^2 2\theta \quad (4.3.5)$$

$$I'_{\perp} \propto \sin^2 2\theta + 2\cos^2 2\theta \quad (4.3.6)$$

以上两式就是量子点合金模的选择定则, 但新引入的散射机制在物理上还不能解释其成因, 有待进一步研究。

本章小结

本章中研究了零维极性 CdSe 量子点, 从拉曼峰位的移动和电子能隙变化两个角

度证明了 CdSe 与缓冲层的 ZnSe 形成了合金模。在改变激发光波长实验中还观察到明显的拉曼峰位变化,与第三章中极性纳米材料拉曼谱是态密度的体现的分析不一致,却可以由 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ 合金组分变化很好的解释。也就是说,在这个体系中,拉曼谱的主要光谱特性由合金组分决定,从而揭示了生长 CdSe 量子点的过程中形成的其实是各种组分的 CdZnSe 合金,加深了我们对材料生长机理的理解。

第五章 ZnSe 納米晶線的偏振拉曼光譜及共振現象

摘要

在对 ZnSe 納米線進行研究的过程中,没有观察到低維結構所应有的光譜特征,例如,光致發光譜的峰位與體 ZnSe 的完全相同,ZnSe 納米線的共振拉曼行為也與體材料的類似。表明從光譜角度看,它們並不是嚴格物理意義上的低維結構材料。但在單根 ZnSe 納米線樣品偏振拉曼強度的角分布測量中,我們還是觀察到了與體材料不同的新現象和規律,另外,也用共振拉曼光譜區分了不同形貌的 ZnSe 納米材料。

5. 1 概述

在第四章中我們發現樣品中 CdZnSe 合金組分的变化在拉曼譜中占主导地位,这是由于在 MOCVD 生長過程中 Zn 很容易與 Se 結合起來。所以在本章中,我們選擇了同屬 II-VI 族的純 ZnSe 納米晶線以期更仔細地研究極性納米材料的性質。

5. 1. 1 ZnSe 納米線的制备

實驗中所用到的 ZnSe 納米線樣品是香港中文大學郝少康研究組用 MOCVD 方法製成的。ZnSe 納米線可以在硅或者 GaAs 基底上生長,基底在高温下处于 Zn 和 Se 的混和气体的环境中,首先生長 ZnSe 緩冲层,然后在納米線的最佳生長条件,即 $500 - 550^{\circ}\text{C}$,气压为 100 托的条件下得到原始样品。如图 5-1-1 所示,生長时在基底上放置一个模板,然后将作为催化剂的金或银微粒喷洒在其上,形成若干圓形的区域,生長结束后用肉眼就可以看到只有这些区域才会長出納米線,而其它部分則仍只是干净的基底^[74]。

室温下用 325 nm 的 He-Cd 激光器激发的荧光譜中可以看到位于 2.68 eV 处的荧光峰(图 5-1-2),线宽为 50 meV,荧光峰位与體材料相同,这表明納米線内部的晶体結構相当完整,没有出现量子限制效应造成的电子能级移动。也就是说,

从光致发光谱看，实际上这些样品并没有表现出低维结构的性质，虽然其中确实含有 100 nm 以下尺寸的样品（见图 5-1-4）。但本文中，还是按照材料提供者的定义将它们统称为纳米材料。

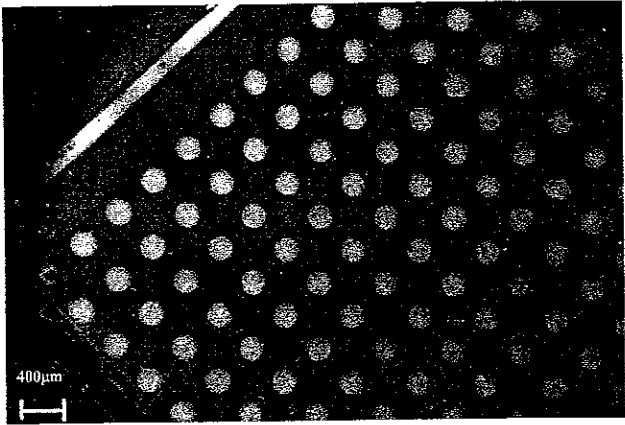


图 5-1-1 只有在喷洒了金粒子区域才能生长纳米线，形成圆形亮点，黑色部分仍为基底。

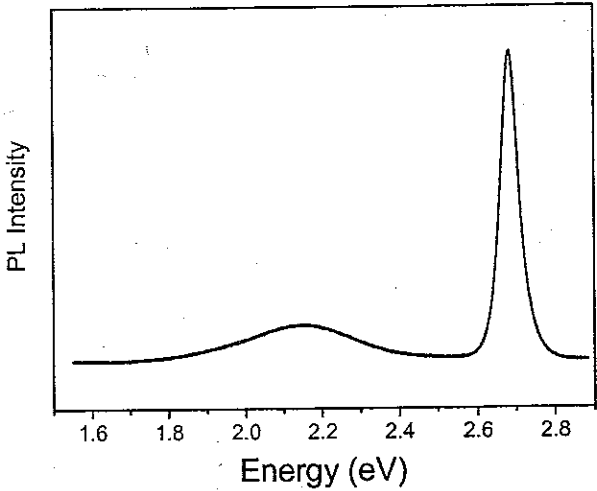


图 5-1-2 ZnSe 纳米线的荧光谱，325nm 激光激发

5. 1. 2 ZnSe 纳米线的形貌

用 MOCVD 方法生长的 ZnSe 可以形成两种形貌。比较常见的是一种线状结构，如图 5-1-3 (a) 的扫描电镜图所示，从中可以看到它们密集而杂乱无章的生长在基底上。很多纳米线横截面的直径在 200 nm 左右，长度可达 10 微米，但在透射电镜中（图 5-1-4），也可以找到直径 50 nm 的纳米线。高分辨照片显示了 {111} 面原子层的排列，说明纳米线内部有完整的晶体结构^[74]。

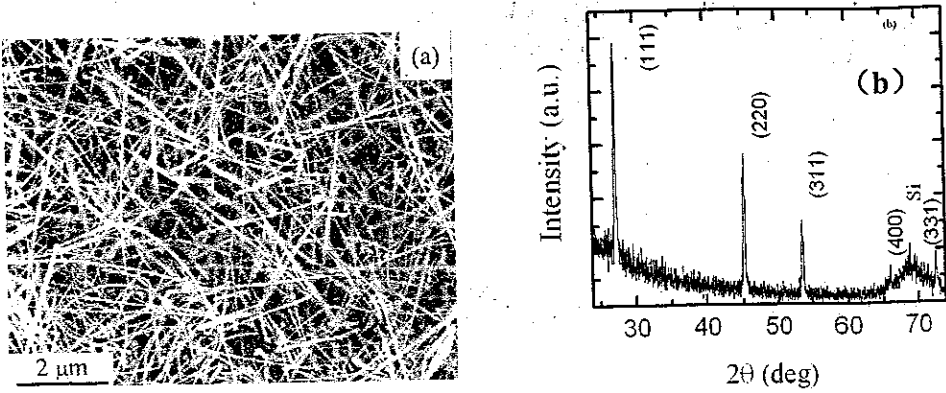


图 5-1-3 ZnSe 纳米线的 SEM 照片 (a) 和 XRD 谱图 (b) 各峰的归属标在图中

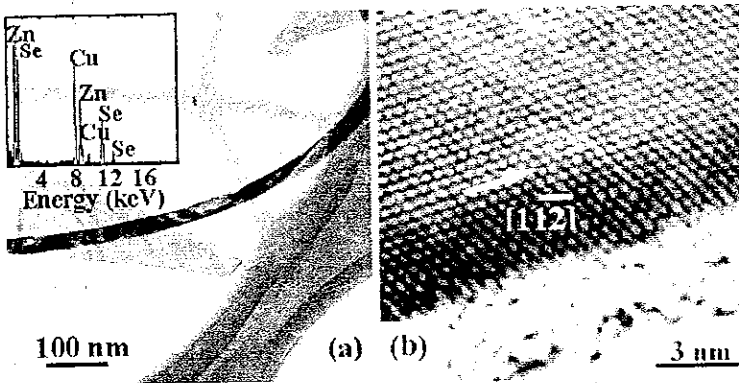


图5-1-4 单根ZnSe纳米线的 (a) TEM明场象, 插图中是能谱成份分析;
(b) 高分辨象

第二种结构是纳米级的扁平长带, 它的典型长度能达到数十微米, 横截面近似为矩形, 长、短边为 200 nm 和 30 nm 左右。而且这种带通常呈半圆的拱形支在基底上。

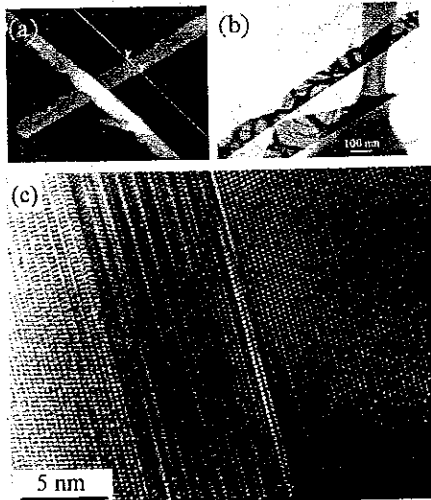


图5-1-5 ZnSe纳米带的 (a) AFM图、(b) TEM明场象和 (c) TEM高分辨象, (c) 图中示出了孪晶缺陷

透射电镜照片（图 5-1-5）显示这种带状纳米材料的一条边为直线，另一边则呈锯齿状。高分辨透射电镜还表明，纳米带的内部原子排列大部分为立方结构，但也可以找到六方结构的 ZnSe。纳米带内部依然保持了晶体结构，但存在大量层错和有规则的孪晶缺陷。这种形貌的纳米带常常与上一种形貌的纳米线同时生成，但所占比例较小，粗略估计比例大约为 1: 10。在下面的叙述中提到的“原始样品”都指刚生成未经任何后处理的大量纳米线和带堆积的混合样品。

为拉曼光谱研究用的单根 ZnSe 纳米材料样品通过下面的方法获得。用干净的硅片或 GaAs 片在原始生长的样品上轻轻刮蹭，纳米线/带就可以粘在其上，而且相当分散。原子力显微镜的观察说明，粘在 GaAs 上的分散样品以纳米带为主（如图 5-1-6 所示），纳米线和纳米带的比例约为 1: 5。在 Renishaw 1000 显微拉曼光谱仪下可以分辨出来单根样品直径至少为 200 nm。我们希望通过分散开的样品进行拉曼光谱观察，看到样品与体材料的区别及纳米线和纳米带的差别。

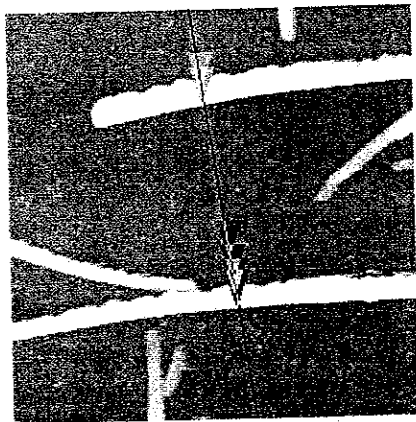


图 5-1-6 粘在 GaAs 上分散开的纳米带，观察范围为 $2 \times 2 \mu\text{m}$

5. 2 单根 ZnSe 样品的拉曼光谱

5. 2. 1 单根样品拉曼谱的指认

稳定的 ZnSe 晶体结构为立方相，禁带宽度为 $2.68 \text{ eV}^{[72]}$ ，LO 模和 TO 模分别位于 252 cm^{-1} 和 $208 \text{ cm}^{-1[69]}$ 。

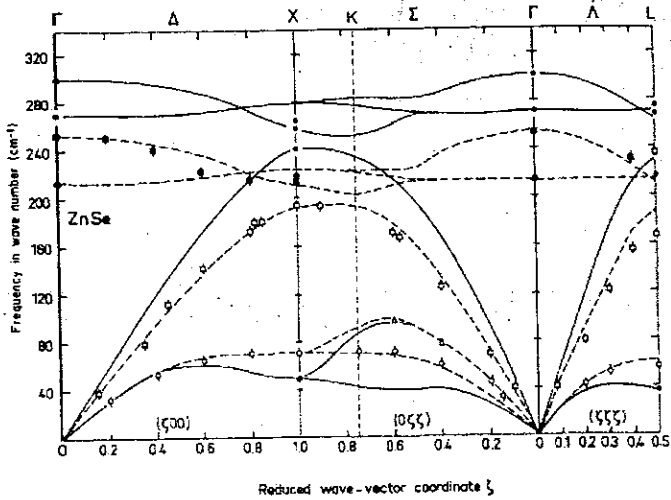


图 5-2-1 声子色散曲线，虚线为拉曼活性的 LO、TO 模

图 5-2-2 (a) 为典型的 515 nm 激光激发的 ZnSe 原始样品的拉曼谱。从拉曼谱中可以看到位于 252 cm^{-1} 和 208 cm^{-1} 的拉曼峰，这是 ZnSe 的 LO 模和 TO 模。 520 cm^{-1} 处的弱峰来自基底的硅片，硅片的信号如此之弱告诉我们大部分激光能量被覆盖在其上的 ZnSe 材料吸收。作为对比，图 5-2-2 (b) 给出了生长在 GaAs 上的 ZnSe 外延膜的拉曼谱，除去熟知的 GaAs 峰外，我们注意到 (a)、(b) 谱中有两点不同。第一，b 谱中并没有出现 ZnSe 的 TO 模，这是由于在背散射配置下 TO 模是禁戒的，而 a 谱中的纳米线由于无规则排列，选择定则不起作用，因此 TO 模出现。第二，ZnSe 纳米线的 LO 模线宽达到 20 cm^{-1} ，而外延膜 LO 模的半宽仅为 10 cm^{-1} ，原因将在下面叙述。

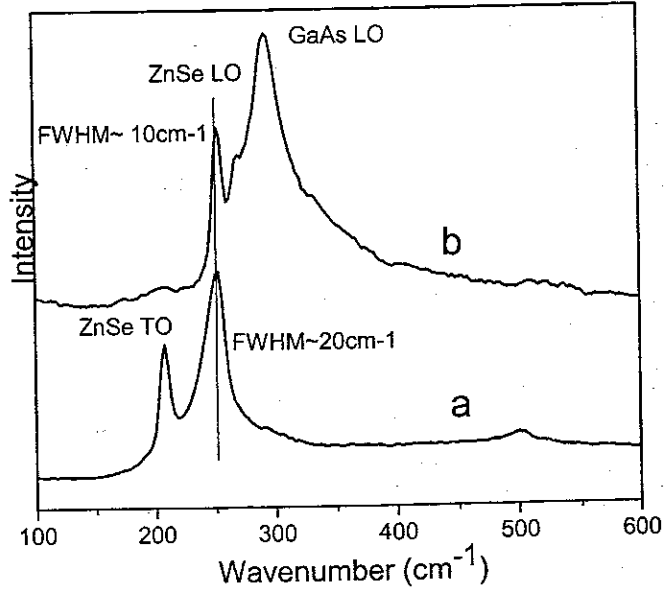


图 5-2-2 515 nm 激光激发得到的 ZnSe 原始样品 (a) 和外延膜 (b) 的拉曼谱

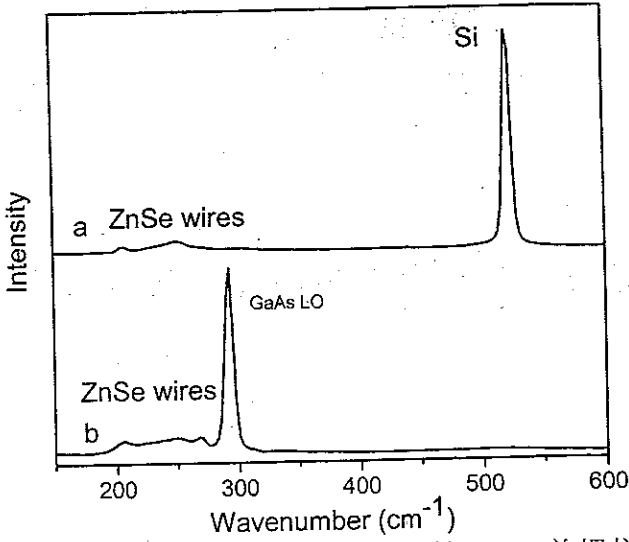


图 5-2-3 粘在硅片 (a) 或 GaAs (b) 上的 ZnSe 单根样品的拉曼谱。

我们主要研究了单根样品的拉曼谱 (图 5-2-3), 由于激光光斑中只有一根 ZnSe 样品, 拉曼峰强度仅为硅和 GaAs 衬底信号强度的 1/20, 将 (b) 图局部放大并加上拟合谱示于图 5-2-4 中。

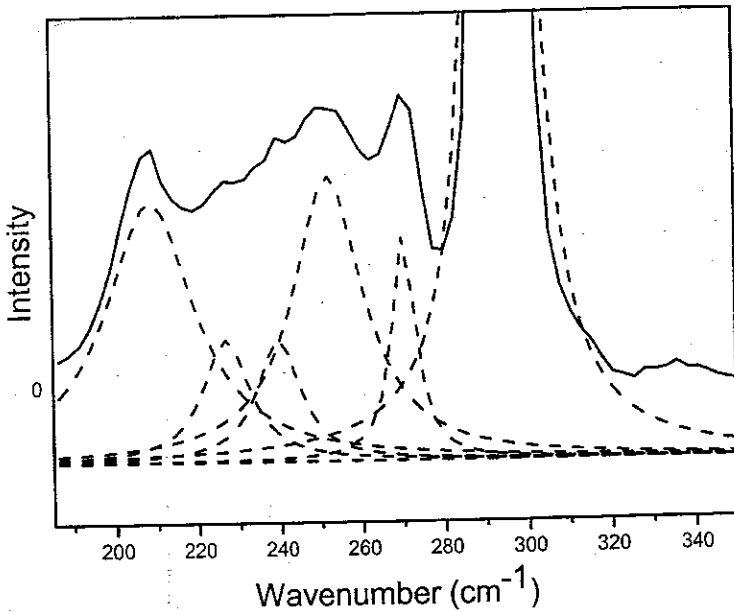


图 5-2-4 ZnSe 单根样品的拉曼光谱及拟合效果图

除了出现预期的 GaAs 的 LO、TO 模, ZnSe 的 LO、TO 模之外, 在 227 cm^{-1} 和 240 cm^{-1} 的位置出现了两个肩峰, 这说明图 5-2-1 中看到的 252 cm^{-1} 处的峰是 LO 模和这两个肩峰的叠加因此线宽大于体材料的情况。在对单根纳米线的多次测量中, 经常看到这两个峰出现, 位置有 1—2 个波数的差异, 说明它们的出现不是偶

然的。下面对这两个峰进行分析指认。

半导体材料的介电方程的实部满足以下关系式^[75, 76]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega_s^2} \quad (5.2.1)$$

其中 ω_{TO} 、 ω_s 分别为材料的 TO 模和表面模的频率, ε_0 和 ε_{∞} 分别为静电介电常数和高频介电常数, 它们满足 LST 关系^[54]:

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\infty}} = \left(\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} \right)^2 \quad (5.2.2)$$

另外, 介电方程还可表达为:

$$\varepsilon(\omega) = -\frac{l+1}{l} \varepsilon_m; l = 1, 2, \dots \quad (5.2.3)$$

ε_m 为真空介电常数 1, l 为角动量量子数。已知 ZnSe 的 LO、TO 模频率为 252 和 208 cm^{-1} , 由上面这三式就可以计算出 $l=1$ 时表面模频率为 242 cm^{-1} , 与实验观察到的 240 cm^{-1} 非常接近, 所以我们将这个峰指认为 ZnSe 的表面模。

频率为 227 cm^{-1} 的峰声子能量为 28 meV, 与文献中理论计算得到的 ZnSe (110) 面上的表面模中能量为 27.2 meV 的一支非常接近^[77], 所以也可以把它归结为表面模。由于纳米材料的比表面积远大于体材料, 从而表面模的出现并被观察到是完全可以理解的。

除了表面模以外, 在拉曼光谱中没有发现其它与低维结构特点相关的光谱特征, 如峰位的移动等。证实了在 5-1-1 节中提到原始样品的荧光谱与体材料一致“实际上这些样品并没有表现出低维结构的性质”观点的正确性。

5. 2. 2 单根样品的偏振谱

我们希望通过 ZnSe 偏振拉曼谱的测量能够得到更多的信息。选取一根看起来比较直的样品, 在显微镜下旋转, 尽量保持激光照射在同一位置上。以入射激光的偏振方向为参照, 设样品的与其夹角为 θ , 我们在 θ 为 0° 、 45° 和 90° 三种配

置下做了平行偏振和垂直偏振两种模式的测量。垂直偏振的绝对强度是平行偏振时的 2—3 倍，这是光栅及整个系统对不同偏振光的响应不同造成的。其中 $\theta = 0^\circ$ 的偏振谱与 $\theta = 90^\circ$ 时候基本相同，因此图 5-2-5 中只给出了一种配置下的结果。此时在平行偏振的情况下 LO 模的强度大约为 TO 模的 2 倍，而垂直偏振的情况下两个模的拉曼峰强度基本相当；在 $\theta = 45^\circ$ 时平行偏振和垂直偏振的拉曼谱种 LO 模和 TO 模的相对强度没有明显差别。

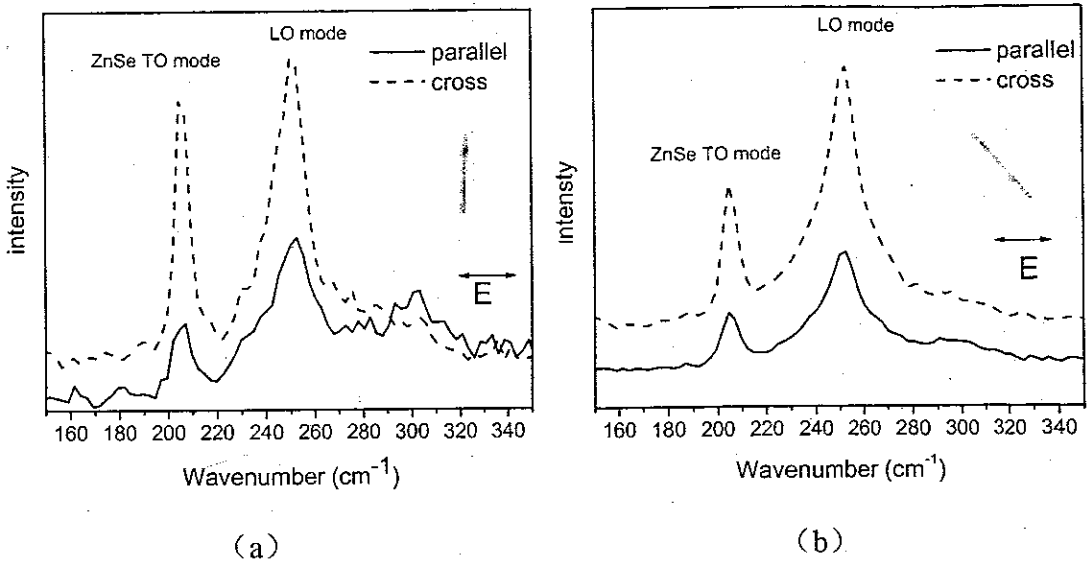


图 5-2-5 ZnSe 单根样品的偏振谱，虚线为垂直偏振，实线为平行偏振，纳米线与激发光的偏振方向成 (a) 90 度，(b) 45 度

晶体材料中不同晶面的偏振行为也可能不同，在已知晶面和实验配置的情况下通过选择定则可以推断 LO、TO 模的相对强度变化。我们从理论上计算了背散射时立方晶体的(100)、(110)、(111)、(112)和(113)五种常见晶面的偏振规律（见附录 1），与实验观察到的偏振谱相对强度变化的规律来对比。很容易发现实验所观察到现象与上述五种晶面的计算结果都不同，最简单判据就是实验中 LO、TO 模在 θ 取任何值时都不消失，而上述 5 种晶面均在一定情况下会出现某个模的禁戒。这是通过偏振谱看到的单根样品与体材料的又一差别，其原因可能是纳米线/带露出来的表面不唯一，是多种晶面的组合，这个猜测需要电镜观察来证实。

5. 2. 3 激光功率对单根样品拉曼谱的影响

如 5-2-6 所示, 我们还发现了较高功率激光会使单根样品的拉曼谱发生不可逆变化的现象。

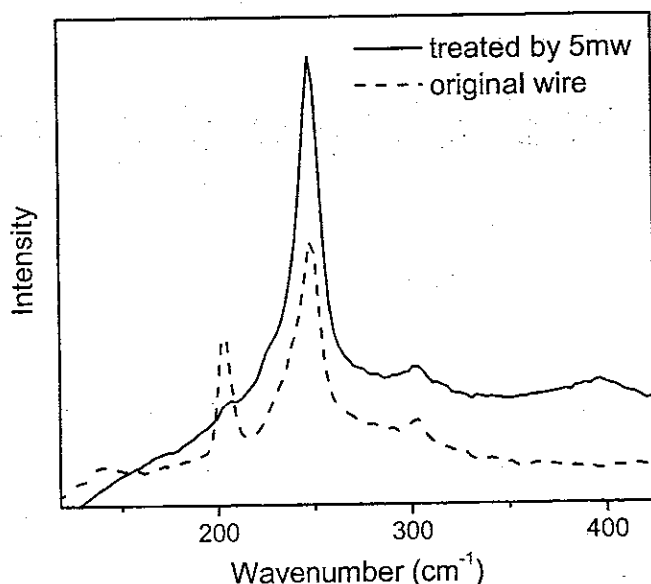


图 5-2-6 虚线为完好的 ZnSe 单根样品拉曼谱 (激光功率 0.5 mW), 实线为同一采样点经 5 mW 激光照射后, 仍用 0.5 mW 激光重复得到的谱

低功率时图中可以同时看到 LO 模和 TO 模, 在功率提高到 5 mW 照射一段时间后恢复原条件 (包括积分时间) 重复实验, 我们发现 TO 模消失了, LO 模的绝对强度却有明显增加。常见的现象是, 理想晶体由于选择定则使 TO 模禁戒, 高功率激光造成样品的晶体结构损坏令 TO 模出现, 这里观察到的却恰好相反。这十分可能是高功率激光加热样品起到了去除样品表面缺陷并使之结晶更完好从而 TO 模消失, 但最终结论还有待于电镜等其它观察手段的配合研究。

5. 3 ZnSe 纳米线/带的出射共振拉曼谱

共振拉曼谱可以反映体系的能带结构, 我们希望通过 ZnSe 纳米线/带的共振拉曼行为进一步研究材料的物理性质。前两节中的 ZnSe 样品拉曼谱都是由波长为 515 nm 的激光激发的, 而 ZnSe 材料的禁带宽度为 2.68 eV, 为了满足共振条件, 我们在 Spex-1404 光谱仪上用氩离子激光器的 458 nm (2.71 eV) 和 He-Cd 激光器的 442 nm (2.81 eV) 激光线得到了原始样品和分散样品的共振拉曼谱。Spex-1404 拉曼谱仪没有显微设备, 无法在分散样品中找到某一根纳米线/带聚焦, 但由于光

斑直径在 $20\mu\text{m}$ 左右, 仍可保证在大多数情况下光斑中有样品存在。ZnSe 的 LO 声子频率为 252 cm^{-1} , 折合 30 meV , 因此, 458 nm 激光激发时散射光的一阶 LO 声子谱恰好处于共振位置; 442 nm 激光激发时四阶声子处于共振位置, 如这时出现共振则是出射共振。

在共振实验中, 所用的激光功率虽然最低至 0.05 mW 的量级, 但由于共振情况下的吸收比非共振时要强的多, 所以效果相当于高功率时的结果, 根据 5.2.3 节的结论, TO 模应无法被观察到。

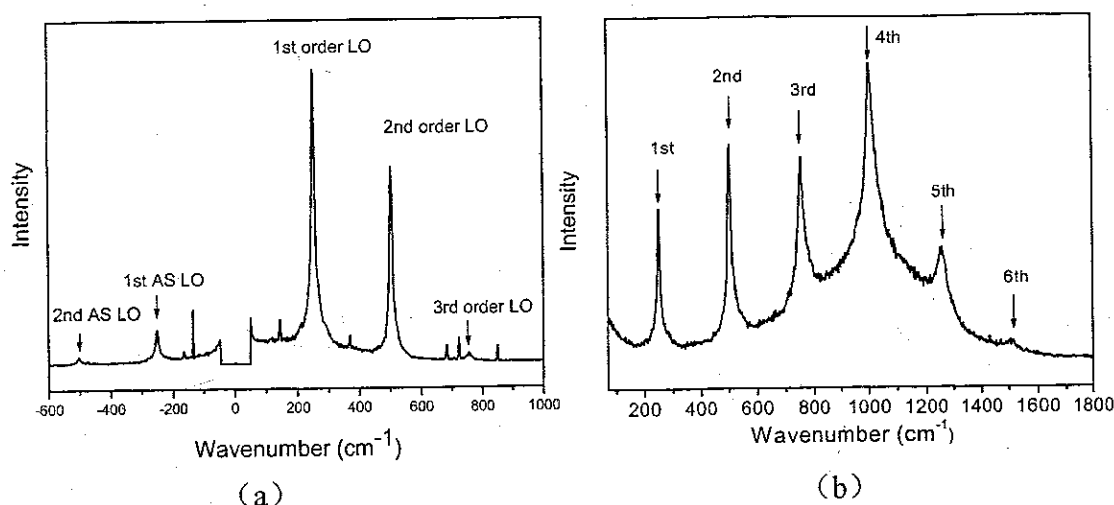


图 5-3-1 ZnSe 原始样品的出射共振谱, (a) 458 nm 激光激发, 功率 0.037 mW ,
(b) 442 nm 激光激发, 功率 0.1 mW

图 5-3-1 就是原始样品的出射共振拉曼谱, 在图 5-3-1 (a) 中可以看到 1、2、3 级 LO 模, 对比图 5-2-1 (a), 二级谱的强度远远高于非共振情况, 而且可以清楚的看到三级谱, 这是因为二级谱的能量仍然处在共振区域内得到了增强, 而在图 5-2-1 (b) 中, 500 cm^{-1} 左右只能看到很弱的硅峰。图中的一些尖锐的谱线是激光中的等离子线。图 5-3-1 (b) 中看到了高达六级的 LO 模, 强度最高的峰是四阶模而不是一阶, 理论上非共振情形下四阶模的强度应该比一级谱要弱 16 个数量级之多, 可见共振增强的效果非常明显。这六个拉曼峰是叠加在一个荧光包上的, 它的峰位换算成波长为 462.0 nm , 也就是 2.68 eV , 这正是 ZnSe 的本征荧光峰。原始样品共振吸收的位置与体材料相同, 这也从电子能级的角度证明了该样品体现的是体材料的性质。另外, 两个实验谱中都没有看到一阶 TO 模, 原因在上一节

中已经解释过。利用出射共振拉曼谱观察到高阶声子模的现象并不罕见,早在 1969 年 Leite 等就在 CdS 中看到了第 9 阶拉曼峰^[78-80]。

下面我们来观察出射共振随激发光功率变化的规律。以 442 nm 激发的结果为例,激光功率从 0.1 mW 开始逐步增加直到 8.3 mW。最明显的现象,是第四、五阶模的相对强度发生了变化,在低功率时,四阶模比五阶模强 5 倍左右,功率增长到 1 mW 时,五阶模的相对强度有了明显增长,到了 2 mW 左右,二者的强度基本已经相当,功率再增加时,相对强度就不再有变化了。荧光背底在开始阶段也随着激光功率的增加而增大,在功率为 1—2 mW 左右达到最大值,继续增大激光功率时,荧光强度反而逐渐下降。图 5-3-2 中的实线曲线从下到上激发功率分别为 0.1、0.2、0.6、1.0、1.4 和 2.2 mW; 两条虚线是 5.5 和 8.3 mW 激光激发的,二者的光子计数差别不大,均低于低功率时的谱。数据采集时所用的积分时间都是相同的。

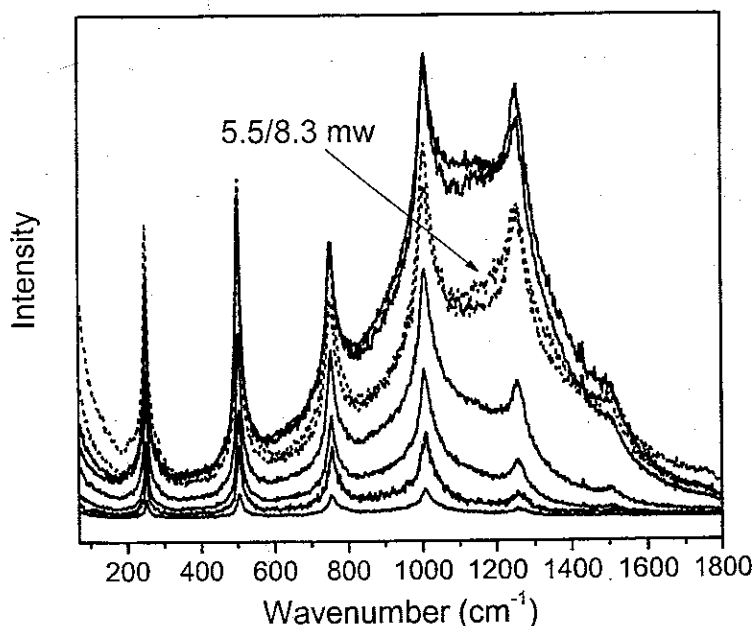


图 5-3-2 ZnSe 原始样品 442 nm 激光激发下的出射共振谱随功率变化情况

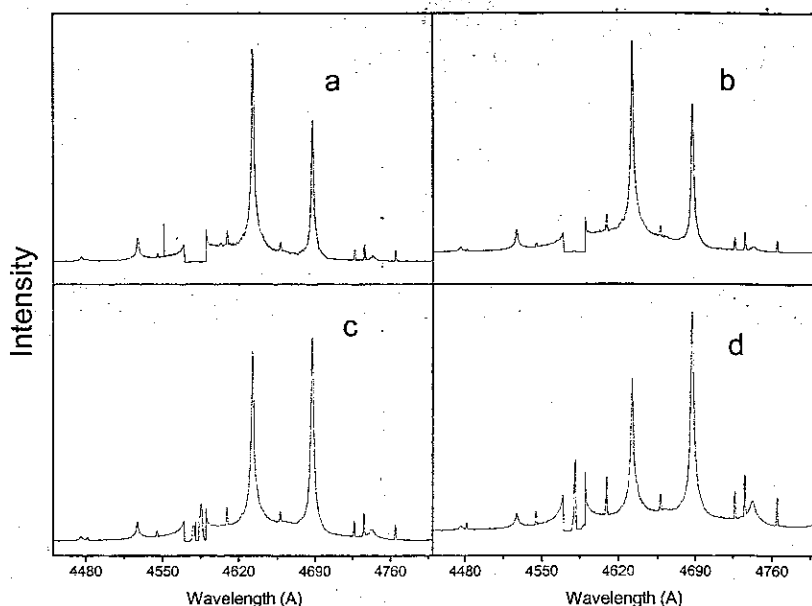


图 5-3-3 ZnSe 原始样品 458 nm 激光激发下的出射共振谱随功率变化，
激发功率 (a) 0.04 mW, (b) 0.12 mW, (c) 1.0 mW, (d) 3.3 mW

在 458 nm 激光激发的谱中，也有类似的情况，如图 5-3-3 中所示，只是其中的荧光背景并不明显，但二阶模和一阶模的相对强度随激发光能量增加可以很清楚的看到。对图 5-3-2 我们进行了重点分析，对其中所有的谱用 8 个峰做了拟合，其中 6 个洛伦兹线形的拉曼峰；还有一部分瑞利散射的末段，根据拟合效果也采用了洛伦兹线形；还有一个是荧光峰，体现出低能端比较陡峻，高能端拖有发光尾的形貌^[81]，因此我们选用了不对称的线形。典型的拟合效果见图 5-3-4。

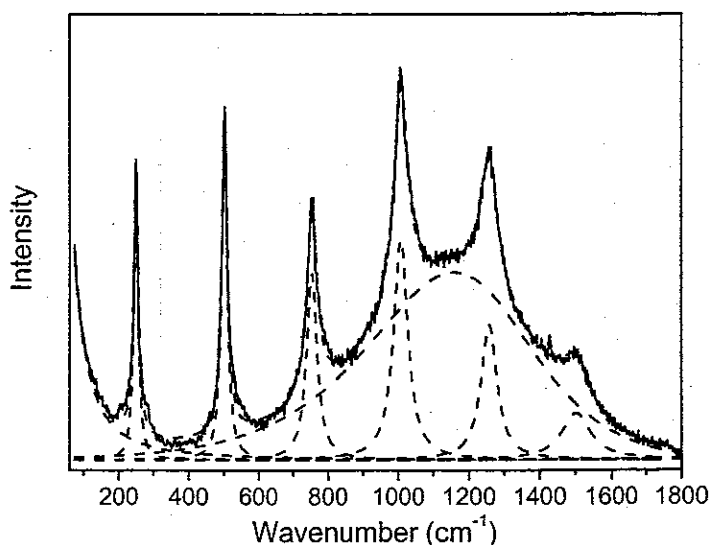


图 5-3-4 ZnSe 原始样品 442 nm 激光激发出射共振拉曼谱的拟合结果

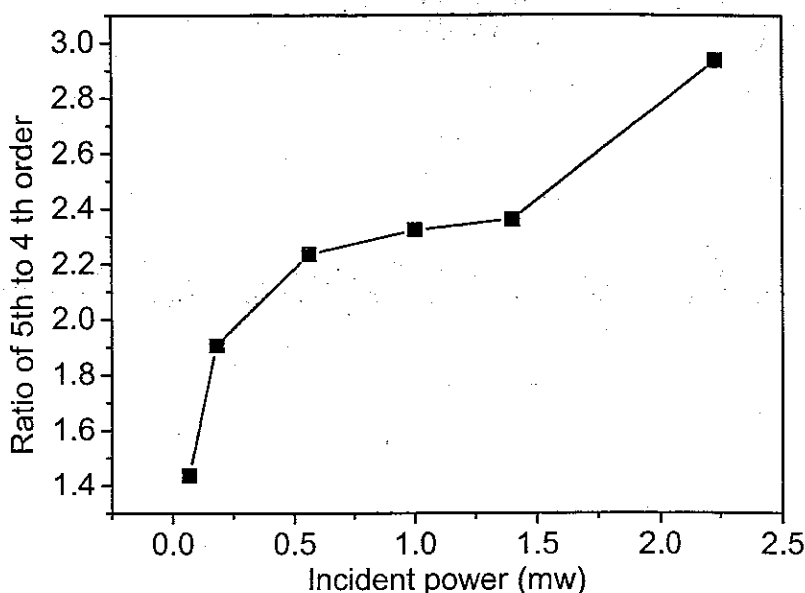


图 5-3-5 共振谱中 4、5 阶声子模的相对强度

当激发光功率高于 2 mW 之后, 纳米线的荧光强度突降, 可能是样品已经损坏, 我们认为此时的数据意义已经不大, 所以下面的分析只是针对激发光功率低于 2 mW 的谱, 首先来看 4、5 两个高阶模的相对强度 (图 5-3-5)。

这两个模的相对强度在增大说明共振最强的位置由 4 阶模移动到了 5 阶模, 也就是说, 荧光峰的发生移动, 移动是由激光加热了样品引起的, 位移大约等于一个声子能量, 也就是 30 meV。这个能量差别是比较小的, 在荧光谱中需要仔细分析才能发现, 但用共振拉曼谱中高阶模的相对强度作为比较, 则可以很直观的看出差别。拟合所得的荧光背景图及其峰位移动趋势如图 5-3-6 和图 5-3-7 所示。荧光峰的峰位随温度变化的经验公式为^[82]:

$$E_0(T) = E_0(0) - \alpha T^2 / (\beta + T)$$

对于 ZnSe, $\alpha = 7.3 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 295$ K, 根据这个关系式计算得到的温度升高值为 130°C。在拉曼谱中, 样品点的温度常常可以由斯托克斯、反斯托克斯线的强度之比确定^[83], 但在本实验的共振情况下, 这个办法已经不再适用。

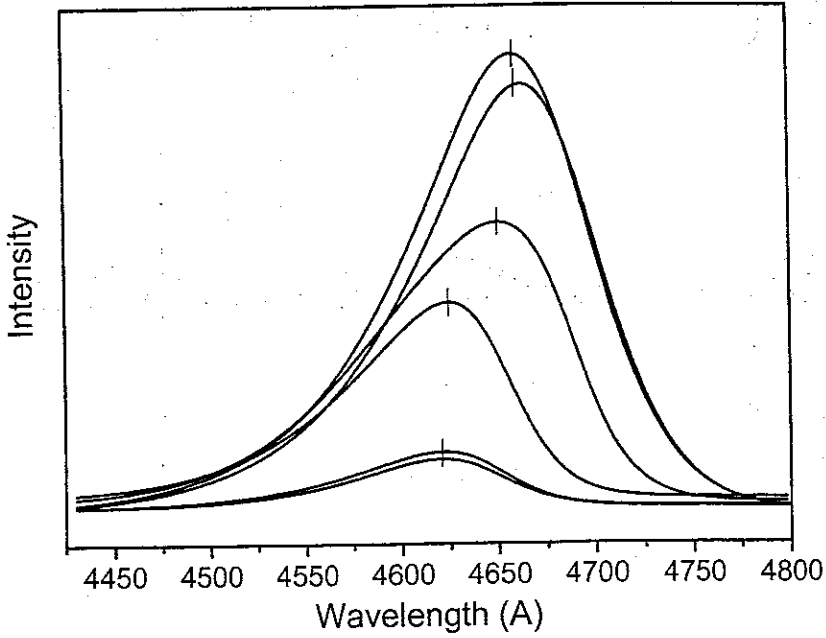


图 5-3-6 拟合后得到的荧光背底, 激发光功率从下到上依次为 0.04 mW、0.07 mW、0.1 mW、0.2 mW、0.6 mW 和 1.0 mW, 为方便比较, 前三种功率的曲线适当放大

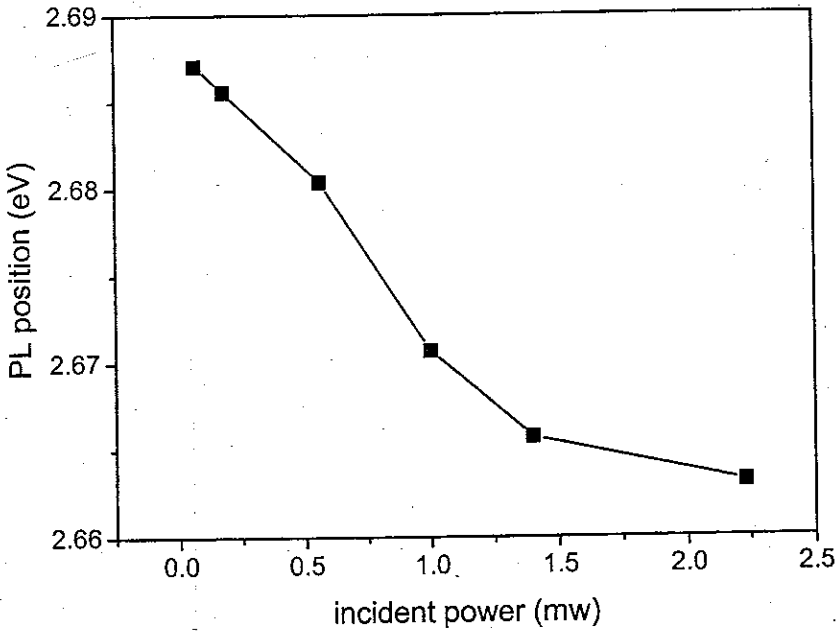


图 5-3-7 荧光峰位随激发光波长的变化

上面讨论的是原始生长的样品, 对于分散在 GaAs 基底上的样品, 由于与基底充分接触, 而且非常分散, 热量容易散发, 温度不会累积起来, 因此就不会有上面看到的温度效应。我们看到图 5-3-8 中几个高阶模的相对强度完全不随激发光功率变化。

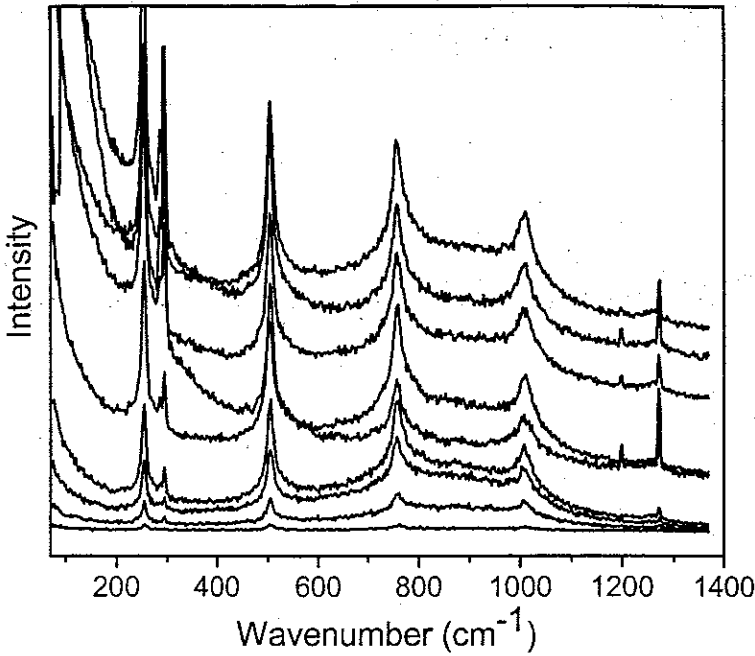


图 5-3-8 442 nm 激光激发的分散在 GaAs 上样品的共振拉曼谱，
功率从 0.4 mW 直到 10 mW

分散 ZnSe 样品温度效应不显著是我们预期的结果，但还有另一现象值得注意，在这种分散在 GaAs 基底的样品上，我们只得到了 5 级拉曼峰，而且第 5 级峰已经非常弱了。而图 5-3-1 (b) 中我们可以看到 6 阶拉曼峰，在低功率时，5 阶峰仍然可以很清楚的看到，但图 5-3-8 表明，此时的共振位置大约在第 3、4 阶模之间，能量略高于原始样品，这个差别在共振拉曼谱中表现的很清楚。那么是不是由于即使在功率仅为 0.1 mW 的时候原始样品中仍有热量累积造成温度升高以至于荧光峰位移动呢，我们进一步降低功率至 0.07、0.04 mW，如果原始样品中存在温度效应的话，这时得到的拉曼谱应该是有区别的。但实际上，在这三个低功率情形下得到的拉曼谱几乎一样，荧光峰的位置也没有移动（如图 5-3-6 所示），也就是说，这时测量点的温度已经接近室温，只有在功率高于 0.1 mW 的时候才开始升高。

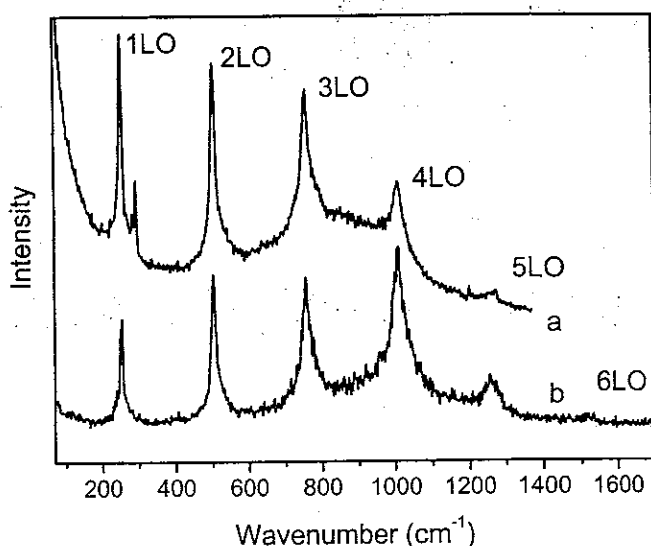


图 5-3-9 粘在 GaAs 表面的纳米线 (a) 与原始样品 (b) 的共振谱对比, 其中 b 图中的激发光功率为 0.04 mW, 可排除温度效应

在图 5-3-9 的对比中可以清楚的看到, 原始样品的四阶模强度最大, 而分散在 GaAs 表面的样品 4 阶模的强度仅为 3 阶模的三分之一, 在排除温度效应后, 这只能说明粘在 GaAs 上的样品与原始样品确实有所不同, 分散样品的电子能隙宽度比原始样品高大约 20 meV。在介绍样品时已经提到, 原始样品中以纳米线为主, 而分散样品以纳米带为主, 因此我们认为通过出射共振看到了纳米线和纳米带在拉曼光谱上的差别。考虑到后者含有比较多的缺陷, 另外在透射电镜中还发现其中含有六方结构的 ZnSe, 而六方结构 ZnSe 的禁带宽度略高于立方结构^[84, 85], 正是这些因素造成了扁平状纳米线的带隙间隔较大。

5.4 奇特的“尖峰”现象

当我们测量某些条件下生长的原始样品时, 在用 458 nm 激光激发的情况下, 在功率从 0.5 mW 增大到 0.8 mW、1.3 mW 的过程中, 原本线宽约 20 cm^{-1} 的 LO 拉曼峰展宽超过了 50 cm^{-1} , 而且顶端出现了很多尖锐的峰, 这个现象在二级谱中也同时发生 (图 5-4-1)。如果进一步增大功率, 或者用激光照射较长的时间 (10 分钟左右) 拉曼谱又恢复正常 (图 5-4-2)。在很多次摸索中这种现象不止一次的被观察到, 但是在一块看似均匀的原始样品上, 只能从谱图上监测这种出现奇特现象的点, 靠肉眼无法有指导性的去寻找。

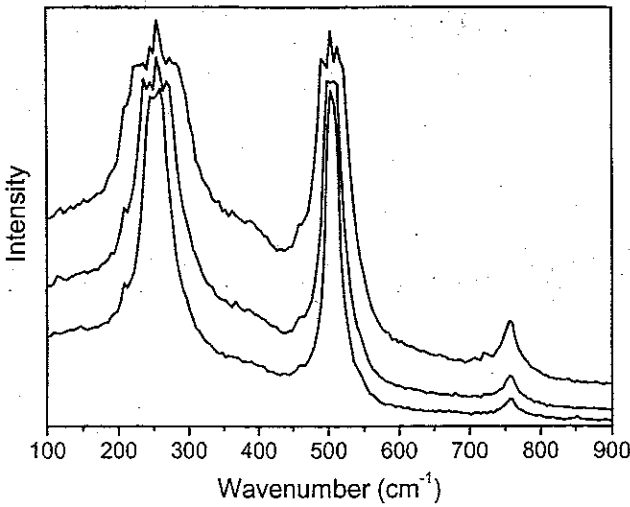


图 5-4-1 458 nm 激光激发下原始样品共振拉曼谱中出现的奇异现象，
功率自下到上分别为 0.5 mW、0.8 mW 和 1.3 mW

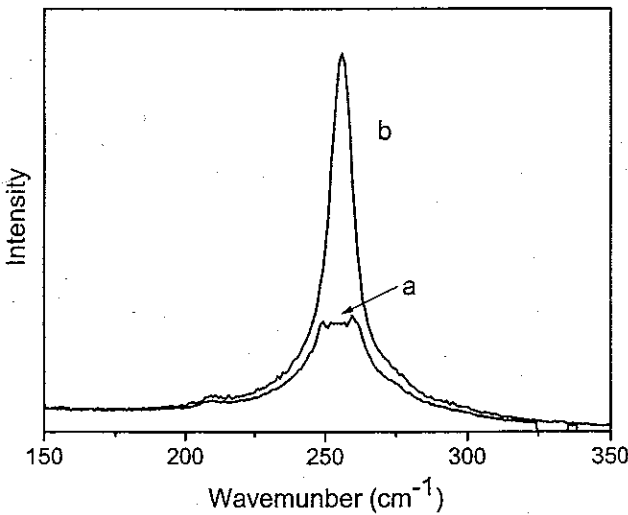


图 5-4-2 曲线 a 为一个展宽的 LO 模，曲线 b 为长时间或高功率激光照射后的谱，
奇特现象消失

文献中曾报道过的高功率脉冲激光器诱导 ZnO ^[86]、 ZnS ^[87]等同为 II-VI 族的纳米材料出现受激辐射，并在材料内形成谐振腔，产生激光。这些实验的典型现象是，当激励光的功率密度达到 1000 kW/cm^2 左右时，样品的荧光强度非线性急剧增大，并在原来的荧光信号上叠加尖锐的峰（图 5-4-3）。在我们的实验中，使用的是功率仅 1 mW 左右的连续激光器（功率密度 1 kW/cm^2 ），随激发光功率的增加拉曼峰强度并没有非线性增强，但出现了尖峰叠加在拉曼峰上。两种现象共同点是

都有尖峰出现，差别在于两者的激励功率相差 1000 倍，而且前者的尖峰是叠加在荧光峰上，后者则叠加在拉曼峰上，两种情况下相邻尖峰的间距相差 100 倍左右。这两种现象是否有联系，我们观察到的奇特现象是否可用受激辐射或转动光谱来解释，现在还不能确定，这里只做了一些数据分析，进一步研究和机理分析留待以后进行。

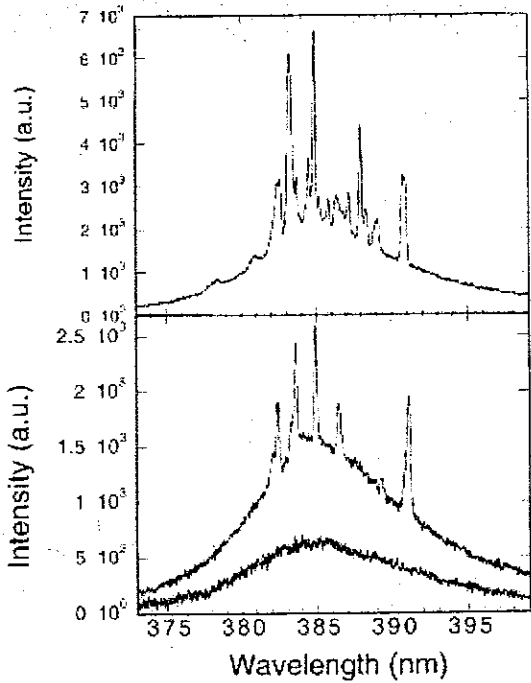


图 5-4-3 文献[86]中报道的 ZnO 纳米粉受激辐射现象

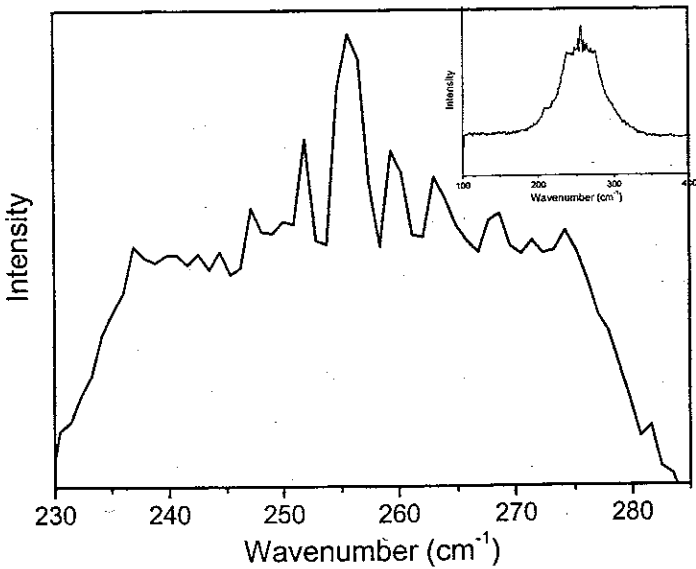


图 5-4-4 局部放大的尖峰区域，全谱示于插图中

我们分析了两个结果较明显的谱（其中之一示于图 5-4-4），测量了每个尖锐的峰之间的距离，分别列在表 5-4-1（a）和（b）中。

表 5-4-1 两次实验中各尖峰之间的间隔

(a)

峰位 (cm ⁻¹)	间隔 (cm ⁻¹)	间隔/1.8 cm ⁻¹
240.0		
242.6	2.6	—
244.5	1.9	1
247.3	1.8	1
250.1	1.8	1
251.9	1.8	1
255.6	3.7	2
259.4	3.8	2
263.1	3.7	2
268.7	5.6	3
271.5	1.8	1

(b)

峰位 (cm ⁻¹)	间隔 (cm ⁻¹)	间隔/1.8 cm ⁻¹	间隔/2.8 cm ⁻¹
226.7			
228.6	1.9	1	
230.5	1.9	1	
235.1	4.6	—	
237.9	2.8		1
241.7	3.8	2	
245.4	3.7	2	
247.3	1.9	1	
250.1	2.8		1
252.8	2.8		1

256.6	3.8	2	
260.3	3.7	2	
262.2	1.9	1	
264.0	1.8	1	
265.9	1.9	1	
269.6	3.7	2	
273.3	3.7	2	
276.1	2.8		1
278.0	1.9	1	
279.8	1.8	1	
281.7	1.9	1	
284.5	2.8		1
286.3	1.8	1	

表（a）中所有相邻尖峰的间隔都是 $1.8/9\text{ cm}^{-1}$ 或其整数倍，表（b）中的情况稍微复杂一点，存在两种间隔，一是 $1.8/9\text{ cm}^{-1}$ ，一是 2.8 cm^{-1} 。

本章小结

这一章的研究对象虽然在电镜中找到了 100 nm 以下的纳米线，但是由于大量 200 nm 以上的纳米线/带存在使得从拉曼峰位以及共振行为上判断，都体现出了体材料的性质。

附录一

Raman selection rule of cubic structure crystal

Intensity associated with a mode A is:

$$I_A^\Gamma \propto \left| \sum_{\gamma}^{\xi} e_{\gamma}^A \sum_{\alpha, \beta}^{\xi} e_{\alpha\beta}^s (\Gamma, \gamma) e_{\beta}^i \right|^2$$

Raman tensors are:

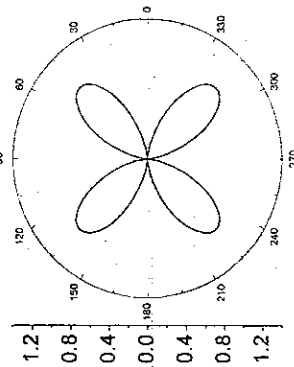
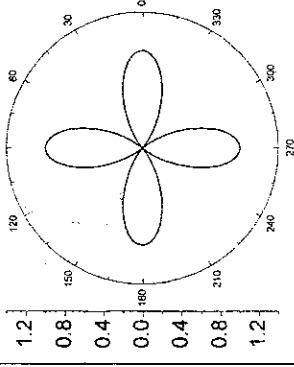
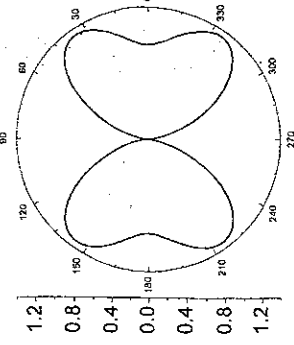
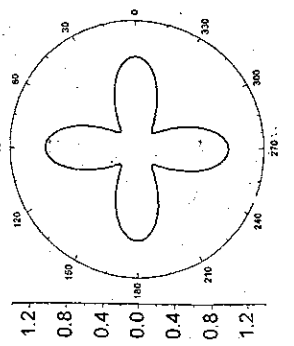
$$P_{(x)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \quad P_{(y)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad P_{(z)} = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

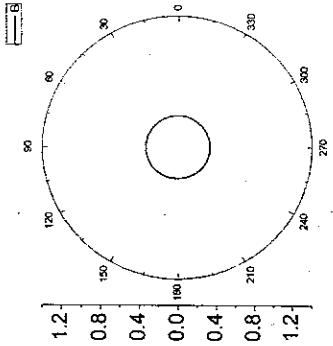
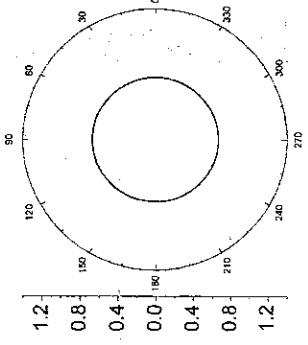
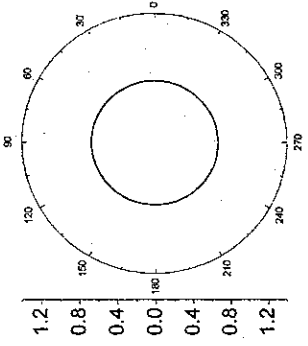
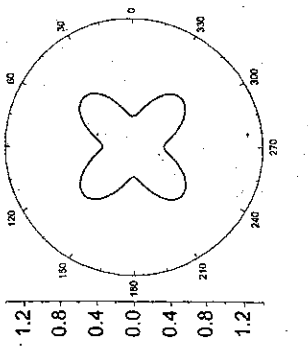
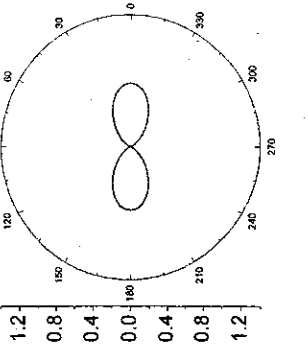
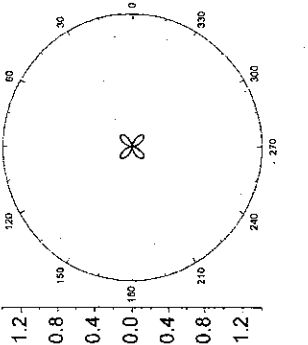
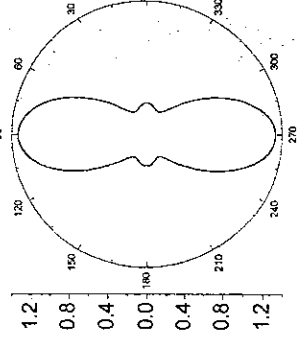
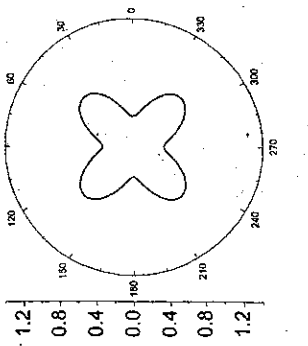
For parallel polarization

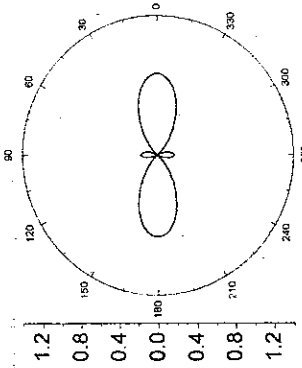
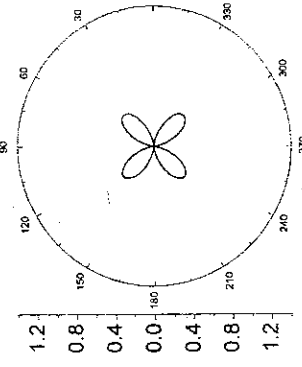
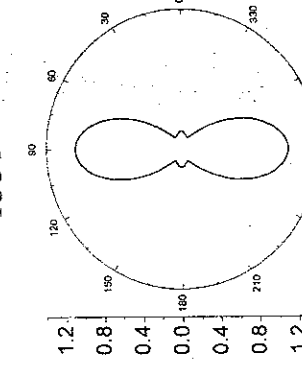
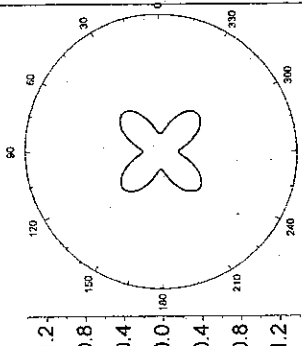
$$I_A^{\parallel}(T_2) = 4d^2 \left| e_x^A e_y^i e_z^i + e_y^A e_z^i e_x^i + e_z^A e_x^i e_y^i \right|^2$$

For cross polarization

$$I_A^{\perp}(T_2) = d^2 \left| e_x^A (e_y^s e_z^i + e_z^s e_y^i) + e_y^A (e_z^s e_x^i + e_x^s e_z^i) + e_z^A (e_x^s e_y^i + e_y^s e_x^i) \right|^2$$

	e_L, q	e_{T1}	e_{T2}	I_L''	I_L^+	I_T''	I_T^+
[100]	[100]	[010]	[001]		$\cos^2 2\theta$ 	0	0
[110]	[110]	[1-10]	[001]	0	0	$\cos^2 \theta (1 + 3 \sin^2 \theta)$ 	$(1 + 3 \cos^2 2\theta)/4$ 

[111]	[111]	[11-2]	[1-10]	1/3		0		2/3		2/3	
[112]	[112]	[11-1]	[1-10]	$\frac{2}{3} \cos^4 \theta$		$\frac{1}{6} \sin^2 2\theta$		$\frac{(\cos^4 \theta + 4 \sin^4 \theta)}{3}$		$\frac{1}{3} + \frac{5}{12} \sin^2 2\theta$	

[113]	[113]	[33-2]	[1-10]	$\frac{(33 \cos^2 \theta - 15 \sin^2 \theta)^2}{1331}$	$\frac{576}{1331} \sin^2 2\theta$	$\frac{2}{11} \sin^2 2\theta + \frac{2(27 \sin^2 \theta - 11 \cos^2 \theta)^2}{1331}$	$\frac{2}{11} + \frac{480}{1331} \sin^2 2\theta$
							

* In [100] case, θ is the angle between incident E field and [010] direction of wafer. In the other cases, θ is the angle between incident E field and [1-10] direction.

* The intensities of polar plot patterns are normalized.

* Due to grating response difference, for Renishaw system, the efficiency of cross setting is 4 times greater than parallel setting

附录二

Spectral resolution of Spex 1404 double grating spectrometer

The resolution was checked with two standard light sources:

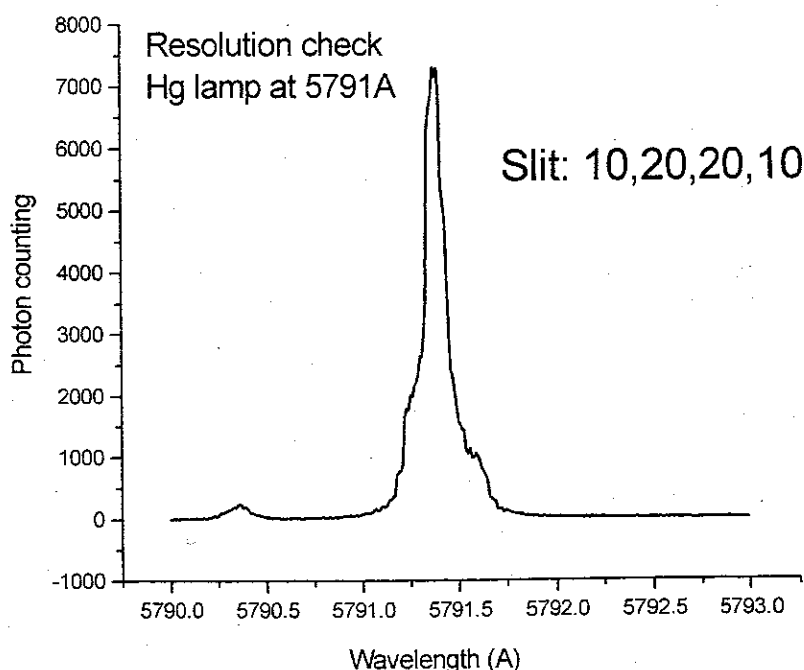
1. The 5791 Å line of a low pressure Hg pen lamp, and
2. The 5461 Å line of a household fluorescence lamp.

The Hg lamp was placed in front but far from the entrance slit of the Spex, without any lens, to avoid over exposing or situating the cooled PMT. The light of the fluorescence ceiling lamp was reflected by a piece of white paper, placed in front of the slit, onto to the slit.

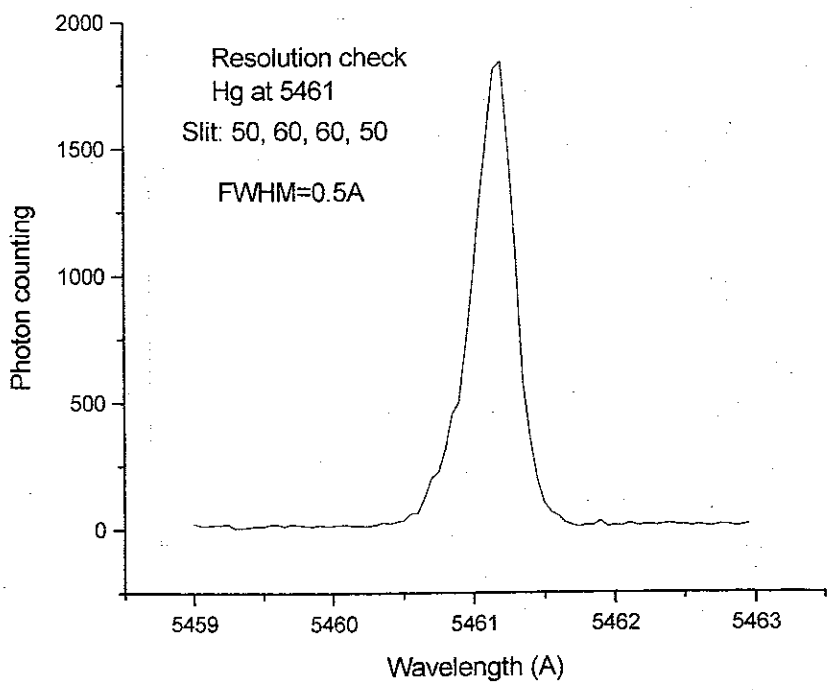
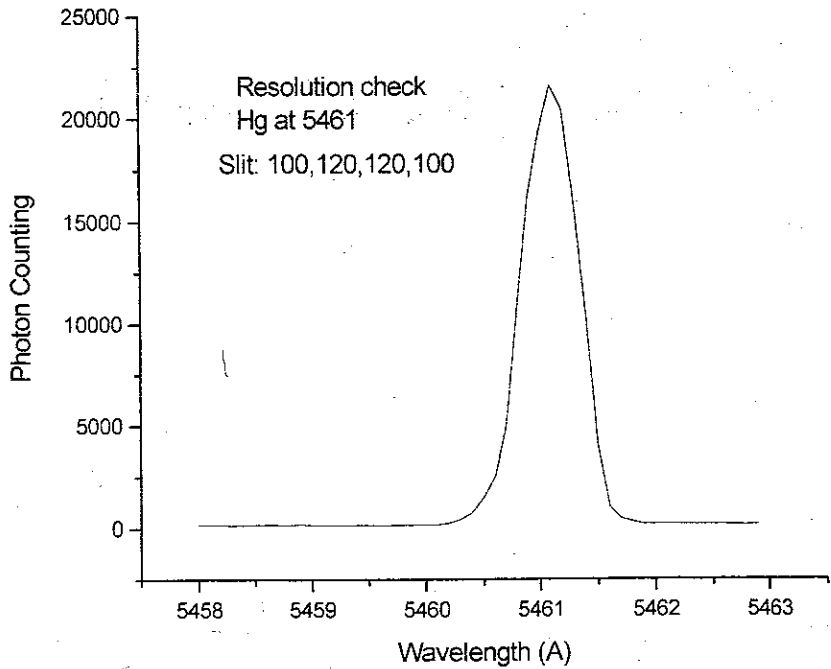
All four slits were used during the resolution checks and whose settings are shown in the spectra attached. The results show that the resolution is not as good as it should be, but does not justify a full scale tuning of the spectrometer. The instrument resolution is about 1 Å per 100 μ slit width.

A check of the Spex factory resolution data shows the shoulders of the peak should have been resolved into small peaks. As it is, they are not.

Nevertheless, the broadening of the main peak is not too severe. There is also small calibration error. The measured peak wavelengths are about 0.5 Å longer than they should be. The Hg I lines should be at 5460.740 and 5790.654 Å.



Note that the width shown is mostly instrument related. The width measured is about 0.5 Å and 0.5 Å using slits of widths 100 μ and 50 μ, respectively.



附录三

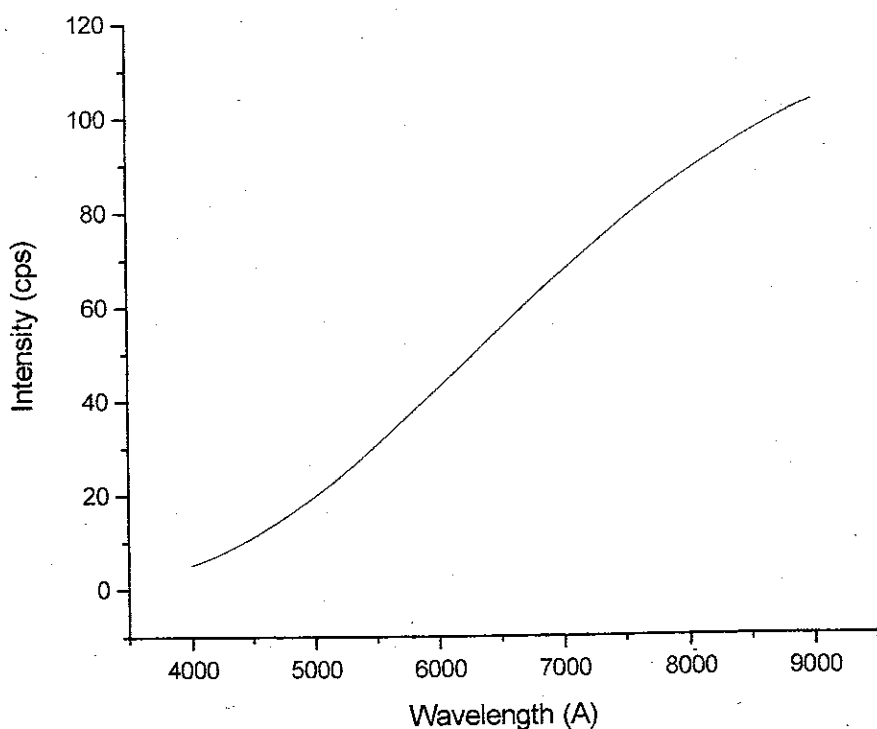
Relative spectral response of the Raman optical system

(Nikon f1.2 camera lens + BK7 focusing lens + Spex1404 double spectrometer, equipped with two 1200 g/mm, 500nm blazed holographic grating + cooled Hamamatsu R2948 PMT)

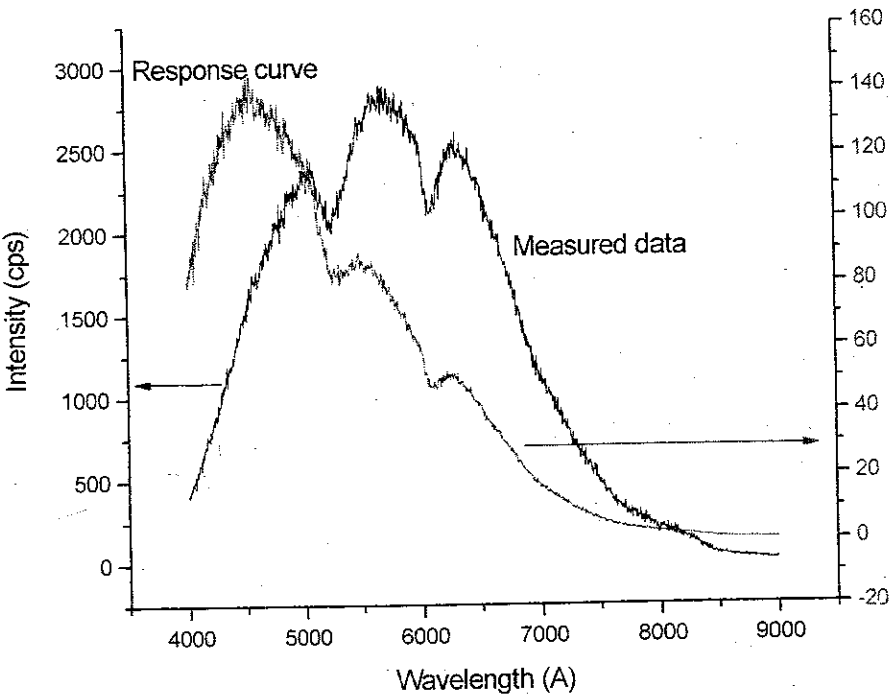
The response is determined from measured spectrum of a 100W quartz tungsten halogen light bulb. The bulb was operated at its specified full power of 12 V DC, as checked by a digital multimeter. Light was collected, without a polarizer or scrambler, from the bulb by the Nikon lens and sent by a BK7 glass lens, as a defocused beam, into the spectrometer. The color temperature was previously measured with a pyrometer and found to be 3268 K. Assuming the bulb is a blackbody source, a color temperature of $T=3200\text{K}$ was used to find its radiation spectrum. The number of photons emitted per unit time, with wavelength λ is given, aside from a constant factor, by :

$$n(\lambda) \approx \frac{1}{\lambda^4 [\exp(\frac{hc}{\lambda kT}) - 1]};$$

where c is speed of light in vacuum, h is the Planck's constant and k Boltzmann's constant. The calculated curve is shown below.



The measured spectrum of the tungsten bulb is shown in black as the measured data in the graph below. The response of the system is obtained from dividing the measured data by the blackbody spectrum and is displayed in red in the same graph. Since only relative response is of interest, we have not bothered to normalize the curves.



参考文献

- [1] D.A.Long, Raman Spectroscopy, New York : McGraw-Hill, 1977
- [2] 吴思诚, 王祖铨, 近代物理实验 (第二版), 北京大学出版社, 1986,
实验 1—7
- [3] Manuel Cardona, Light Scattering in Solids, Berlin; New York: Springer-Verlag, 1975-1984.
- [4] Peter Y. Yu, Manuel Cardona, Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties, Berlin; New York : Springer, 1999
- [5] Rao AM, Richter E, Bandow S, et al. Science **275** (5297): 187 (1997)
- [6] Li BB, Yu DP, Zhang SL, Phys. Rev. **B 59** (3): 1645 (1999)
- [7] Tan PH, An L, Liu LQ, et al. Phys. Rev. **B 66** (24): Art. No. 245410 (2002)
- [8] Zhang SL, Yang CL, Hou YT, et. al., Phys. Rev. **B 52** (3): 1477 (1995)
- [9] Yarbrough W. A And Messier R, Science, **247**: 688 (1990)
- [10] Gruen DM, Annual Rev. Of Materials Science **29**: 211 (1999)
- [11] Knight D. S And White W. B., J.Mater. Res., **4**: 385 (1989)
- [12] Nemanich R J, Glass J T, Lucovsky G, et. al. J. Vac. Sci. Technol., **A6**: 1783 (1988)
- [13] Yan Y, Zhang SL, Zhao XS, et. al. Chinese Science Bulletin **48** (23): 2562 (2003)
- [14] Ferrari A. C. And Robertson J, Phys. Rev., **B63**: 121405(R) (2001)
- [15] J. Chen, S. Z. Deng, J. Chen et. al. Appl. Phys. Lett., **74** (24): 3651 (1999)
- [16] Sun Z, Shi JR, Tay BK, Et Al. Diamond and Related Materials **9** (12): 1979 (2000)
- [17] Zhang F, Zhang YF, Gao QJ, et al. Chinese Physics Lett. **17** (5): 376 (2000)
- [18] D. Zhou, D. M. Gruen, L. C. Qin, T. G. McCauley, and A. R. Krauss, **84** (4): 1981, (1998)
- [19] P. J. Lin—Chung, Phys. Rev. **B 50**, 16905 (1994)
- [20] C. Z. Wang And K. M. Ho, Phys. Rev. Lett. **71**, 1184—1187 (1993)
- [21] Eklund PC, Holden JM, Jishi RA, Carbon **33** (7): 959 (1995)
- [22] Prawer S, Nugent KW, Jamieson DN, Diamond And Related Materials **7** (1): 106

(1998)

- [23] Nistor LC, Vanlanduyt J, Ralchenko VG, et. al. Diamond And Related Materials **6** (1): 159 (1997)
- [24] Kuzmany H, Pfeiffer R, Salk N, et. al. Carbon **42** (5-6): 911 (2004)
- [25] Brivio GP And Mulazzi E, Phys. Rev. **B 30** (2): 876 (1984)
- [26] Lopezrios T, Sandre E, Leclercq S, et al. Phys. Rev. Lett. **76** (26): 4935 (1996)
- [27] I.H.Campbell, and P.M. Fauchet, Solid State Commu.**58**: 739 (1986)
- [28] 丁伟, 本科毕业论文, 第二部分, 北京大学, 1999,
- [29] Brown SDM, Jorio A, Corio P, et al. Phys. Rev. **B63** (15): Art. No. 155414 (2001)
- [30] Pavone P, Karch K, Schutt O, et al. Phys. Rev. **B48** (5): 3156 (1993)
- [31] Warren JL And Yarnell JL, Phys. Rev. **158** (3): 805 (1967)
- [32] Zi J, Zhang KM, Xie XD, Phys. Rev. **B55** (15): 9263 (1997)
- [33] H. Munder, C. Andrzejak, M. G Berger, et. al., Thin Solid Films **221**: 27 (1992)
- [34] Zhang SL, Ding W, Yan Y, et al. Appl. Phys. Lett. **81** (23): 4446 (2002)
- [35] Kastner J, Pichler T, Et Al, Chem. Phys. Lett., **221**: 53 (1994)
- [36] D.W.Feldman, James H, Parker Jr, W.J.Choyke, and Lyle Patrick, Phys. Rev.,**173**:787(1968).
- [37] S.Nakashima and K.Kisoda, J.Appl.Phys., **75**:5354 (1994).
- [38] C.C.Tin, R.Hu, J.Liu, Y.Vohra, Z.C.Feng, J of Crystal Growth, **158**:509(1996).
- [39] D.W.Feldman, James H, Parker Jr, W.J.Choyke, and Lyle Patrick, Phys. Rev.,**173**:787(1968).
- [40] S.Nakashima and H.Harima, Inst.Phys.Conf.Ser., **142**:269(1996).
- [41] C.C.Tin, R.Hu, J.Liu, Y.Vohra, Z.C.Feng, J of Crystal Growth, **158**:509(1996).
- [42] Z.C.Feng, C.C.Tin, R. Hu and K.T.Yue, Semicond. Sci. Technol.**10**:1418(1995).
- [43] Z.C.Feng, C.C.Tin, R.Hu, J.Williams, Thin Solid Films , **266**:1(1995).
- [44] Z.C.Feng and A.J.Masarenhas, J.Appl.Phys., **64**:3176(1988).
- [45] S.Nakashima, H.Katahama, Y.Nakashima, Phys. Rev. **B33**: 5721(1986).
- [46] S.Nakashima, H.Ohta, M.Hangyo, Philosophical Magazine **B70**:971(1994).
- [47] Hongjie Dai, Eric w.wong, Yuan Z.Lu, Shoushan Fan & Charles M.Lieber,

Nature, **375**:769(1995).

- [48] Han WQ, Fan SS, Li QQ, et al. Chem. Phys. Lett. **265** (3-5): 374 (1997)
- [49] Bangfen Zhu, Phys. Rev. **B38** (11): 7694-7701 1988
- [50] R.Shuker and R.W.Gammom, Phys. Rev. Lett., **25**, 222(1970).
- [51] Zhang SL, Zhu BF, Huang FM, et al. Solid State Commu. **111** (11): 647 (1999)
- [52] 阎 研 黄福敏 张树霖 朱邦芬 尚尔轶 范守善, 半导体学报, **22** (6) 726 (2001)
- [53] Yan Y, Huang FM, Zhang SL, et al. Chinese Science Bulletin **46** (22): 1865 (2001)
- [54] 黄昆 原著, 韩汝珊 改编, 固体物理学, 第三章, 高等教育出版社, 1988
- [55] J. L. Licari and R. Evrard, Phys. Rev., **B15**: 2254 (1977)
- [56] K.T.Tsen, J. of Mordern Phys. **B7** (25): 4165 (1993)
- [57] R. M. Martin, Phys. Rev. **B4**, 3676 (1971)
- [58] Yan Y, Zhang SL, Fan SS, et al. Solid State Commun. **126** (11): 649 (2003)
- [59] Shu-Lin Zhang, L.S. Hoi, Yan Yan, Jia Shao, Xin Lu, Hong-Dong Li, Proceedings of ICPS 2004
- [60] Shu-Lin Zhang, Song-Nan Wu, Jia Shao, Yang Song, Proceedings of ICPS 2004
- [61] M.Nirmal, et al., Nature, **383**: 802, (1996)
- [62] S.A.Empedocles, D.J.Norris, M.G.Bawendi, Phys. Rev. Lett. **77**(18): 3873 (1996)
- [63] Zhang XB, Hark SK, J of Crystal Growth **208** (1-4): 231 (2000)
- [64] Christian Baban, Rusu GI, Appl. Surface Science, **211**: 6-12, (2003)
- [65] Yu GY, Fan XW, Zhang JY, et al. J of Crystal Growth **196** (1): 77 (1999)
- [66] A. D. Yoffe, Advances in Physics, **50** (1), 1-208, (2001)
- [67] Akhilesh K. Arora and A. K. Ramdas, Phys. Rev. **B35**, 4345 (1987)
- [68] Alonso RG, Suh EK, Ramdas AK, et al. Phys. Rev. **B40** 3720 (1989)
- [69] M.C.Klein, etal. Phys.Rev.**B42**,11123 (1990)
- [70] Ammar AH, Physica B-Condensed Matter **296** (4): 312 (2001)
- [71] 蔡庆麟, 阎研, 郝少康, 光散射学报, **15**: 3, (2003)
- [72] F.Flack, etal. Phys.Rev.**B54**,R17312(1996)
- [73] TSOI Hing-lun, 硕士毕业论文, 第四章, 香港中文大学, 2002

- [74] Zhang XT, Liu Z, Leung YP, et al. Appl. Phys. Lett. **83** (26): 5533 (2003)
- [75] Teredesai PV, Deepak FL, Govindaraj A, et al. J of Nanosci. and Nanotech. **2** (5): 495 (2002)
- [76] Hayashi S, Jpn. J. Appl. Phys. **23**, 665 (1984)
- [77] Tutuncu HM, Srivastava GP, Phys. Rev. **B57** (7): 3791 (1998)
- [78] Klein MV and Porto SPS, Phys. Rev. Lett. **22** (15): 782, (1969)
- [79] Leite RCC, Scott JF and Damen TC, Phys. Rev. Lett. **22** (15): 780 (1969)
- [80] Peter Y. Yu, Manuel Cardona, Fundamentals of semiconductors : physics and materials properties, Berlin ; New York : Springer, c1999
- [81] 方容川, 固体光谱学, 第三章、第七章, 中国科学技术大学出版社, 2001
- [82] Malikova L, Krystek W, Pollak FH, et al. Phys. Rev. **B54** (3): 1819 (1996)
- [83] 张林, 硕士毕业论文, 第四章, 北京大学
- [84] Berezhnaya A A and Stepanov Y A, Sov. Phys. Solid State **32**(10): 1689 (1990)
- [85] Berezhnaya A A, Zanadvorov P N, and Stepanov Y A, Sov. Phys. Solid State **31**(12): 2131 (1989)
- [86] Cao H, Zhao YG, Ho ST, et al. Phys. Rev. Lett. **82** (11): 2278 (1999)
- [87] Ding JX, Zapien JA, Chen WW, et al. Appl. Phys. Lett. **85** (12): 2361 (2004)

工作成果

1. Effect of changing incident wavelength on Raman features of optical phonons in SiC nanorods and TaC nanowires

Yan Y, Zhang SL, Fan SS, et al. Solid State Commu. **126** (11): 649 (2003)

2. Raman spectral research on MPCVD diamond film

Yan Y, Zhang SL, Zhao XS, et al. Chinese Science Bulletin **48** (23): 2562 (2003)

MPCVD 金刚石膜的拉曼光谱学

阎研, 屈田, 张树霖, 赵新生, 韩毅松, 侯立, 科学通报, **48** (19): 2029 (2003)

3. Raman spectra of SiC nanorods with different excitation wavelengths

Yan Y, Huang FM, Zhang SL, et al., Chinese Science Bulletin **46** (22): 1865 (2001)

随激发波长改变的 SiC 纳米棒的拉曼光谱

阎研, 黄福敏, 张树霖, 朱邦芬, 尚尔轶, 范守善, 科学通报, **15** (46): 1256, (2001)

4. SiC 纳米棒光学声子的喇曼光谱

阎研, 黄福敏, 张树霖等, 半导体学报, **22** (6): 726 (2001)

5. Influence Of Fröhlich Interaction On Optical Phonon In The Raman Spectra Of Silicon Carbide Nanorods

Yan Yan, Bang-fen Zhu, Fuming Huang, Shu-Lin Zhang, Shoushan Fan, Proceedings of ICORS 2000, p530

6. Raman Spectroscopy Of Diamond Nano-Crystal

Y. Yan, SL. Zhang, XS. Zhao, YS. Han and L. Hou, Proceedings of ICORS 2002, p491

7. Raman Spectroscopy Of Mpcvd Diamond Film

Y. Yan, S.L. Zhang, S.K. Hark, E.K. Liu, Y.S. Han, Z.W. Xuan, Proceedings of ICORS 2004

8. Multi-Phonon Raman Scattering Of Znse Whiskers

Y. Yan, X. T. Zhang, S.K. Hark, S.L. Zhang, Proceedings of ICORS 2004

9. CdSe 和 ZnO 量子点的拉曼光谱研究

阎研, 屈田, 王建朝等, 光散射学报, **15** (22): 75, 2003

10. CVD 金刚石膜中 1145cm^{-1} 拉曼峰的研究

阎研, 张树霖, 郝少康等, 光散射学报, **16** (2): 2004

11. Effect of defects on optical phonon Raman spectra in SiC nanorods.

Zhang SL, Zhu BF, Huang FM, **Yan Y**, Shang EY, Fan SS, Han WG, Solid State Commu. **111** (11): 647 (1999)

12. Raman spectroscopy of nanocrystalline GaN synthesized by arc plasma

Li HD, Zhang SL, Yang HB, Zou GT, Yang YY, Yue KT, Wu XH, **Yan Y** J. of Appl. Phys. **91** (7): 4562 (2002)

13. Variation of Raman feature on excitation wavelength in silicon nanowires

Zhang SL, Ding W, Yan Y, et al., Appl. Phys. Lett. **81** (23): 4446 (2002)

致 谢

从1997年夏天至今，我一直在张树霖教授的指导下工作和学习。张老师精湛的实验技术和深刻的物理思想令我终身受益，而张老师多年来对学术始终不变的激情和忘我的工作态度每每令我懈怠的时候感到汗颜。在张老师的严格要求和悉心指导下，七年多来我在学术和作人上都有了很大提高，在此我谨向张树霖教授至以最衷心的感谢。

这里我还要感谢香港中文大学的合作导师郝少康教授。郝老师在固体物理领域拥有令人惊叹的渊博知识和深厚功底，我在中文大学时受他的指导开阔了眼界。同时，郝老师特有的坦率和真诚也深受学生们的喜爱。

清华大学朱邦芬教授、范守善教授和郁鉴源教授；北京大学赵新生教授、陈晶老师、周赫田老师，曾在北大工作过的余国涛教授；天地东方超硬材料公司以侯立总工为首的各位专家；中山大学的陈健老师；Renishaw 公司的杨延勇博士在我的研究工作中，都曾给予我重要的帮助和指导。当然，帮助过我的师长绝不止上述几位，恕难一一列举，只有在此一并向他们表示感谢。

感谢先后与我共事的李红东和张喜田两位博士后，以及合作过的同学：张林、李碧波、詹勇、丁伟、屈田、吴小华、屈强、吕皓月、刘壮、黄振荣、梁荣斌等在具体工作中对我的帮助。与他们一起，我渡过了一段难忘的时光。

感谢我所有的朋友们，虽然他们提供友情的时候并非期待回报。

特别感谢田瑀，她对我有形和无形的支持，使我有信心和力量去面对生活中的一切。

最后，感谢我的父母和亲人，没有他们我将一事无成。

北京大学学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品或成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

论文作者签名：何研 日期：2004年11月11日

学位论文使用授权说明

本人完全了解北京大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，即：
按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版本；
学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并提供目录检索与阅览服务；
学校可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存论文；
在不以赢利为目的的前提下，学校可以公布论文的部分或全部内容。

（保密论文在解密后遵守此规定）

论文作者签名：何研 导师签名：王其文

日期：2004年11月11日