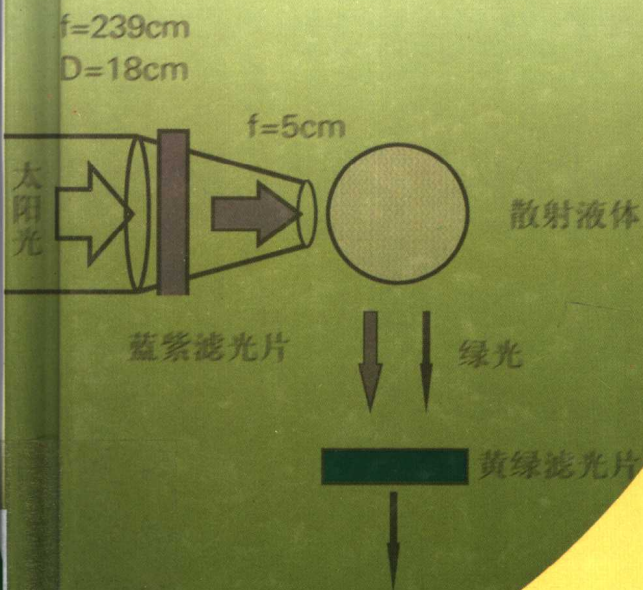


拉曼光谱学与 低维纳米半导体

张树霖◎著

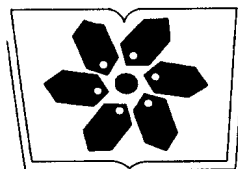


科学出版社

www.sciencep.com

0433/3

2008



中国科学院科学出版基金资助出版

拉曼光谱学与低维纳米半导体

张树霖 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书共分上、下两篇：上篇主要叙述拉曼光谱学的理论和实验基础，从广义散射的高度，介绍了拉曼光谱的理论，从实验工作需要的角度，相当具体地介绍了有关拉曼光谱实验的内容。下篇在理论上探讨了低维纳米半导体拉曼谱的基本特征后，以激发光特性以及低维纳米体系的尺寸、形状和材料极性对拉曼光谱的影响为纲，较全面地总结和介绍了低维纳米半导体的拉曼光谱学。本书附录收集和整理了理论和实验方面的一些较深入和具体的内容。

本书可供从事拉曼光谱学实验和技术应用的科技人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

拉曼光谱学与低维纳米半导体/张树霖著. —北京：科学出版社，2008

ISBN 978-7-03-020639-8

I. 拉… II. 张… III. ①光谱学②纳米材料：半导体材料 IV. O433
TN304

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 031098 号

责任编辑：鄢德平 于宏丽/责任校对：陈玉凤

责任印制：赵德静/封面设计：王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 4 月第 一 版 开本：B5 (720×1000)

2008 年 4 月第一次印刷 印张：26 1/4

印数：1—3 000 字数：497 000

定价：78.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换〈双青〉)

序

1928年印度物理学家拉曼在研究液体的光散射时,发现散射光中除有与入射光频率相同的瑞利散射线外,在瑞利散射线 ν_0 的两侧还有红伴线和紫伴线。若散射介质的分子有 $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$ 个频率,则拉曼散射线中将出现频率为 $\nu_0 - \nu_1, \nu_0 - \nu_2, \nu_0 - \nu_3, \dots$ 的红伴线和频率为 $\nu_0 + \nu_1, \nu_0 + \nu_2, \nu_0 + \nu_3, \dots$ 的紫伴线,伴线与瑞利线的频率差的数值与入射光的频率无关。这些特征使拉曼散射光谱立即被应用于研究介质的分子结构。

然而,由于拉曼散射光强极弱,只相当于入射光强度的百万分之一左右,它极大地制约了拉曼光谱技术的应用和发展。直到近30多年由于激光器、全息光栅、光电倍增管、CCD探测器、计算机和数字计算技术的诞生和迅猛进展,才在20世纪90年代诞生了显微拉曼光谱仪,它使拉曼光谱测量很快地成为一种在技术上与通常的发射光谱和吸收光谱的测量无大差别的常规光谱技术,它特别适合于表征和研究低维纳米体系的结构和性能。当今,与纳米科学和技术有关的实验室和生产线引入了大量的显微拉曼光谱仪,越来越多的工程师和科研人员对低维纳米体系的拉曼光谱学的理论和技术产生了浓厚的兴趣和学习的愿望。面对这一形势,虽然现在国内外已有近20本有关拉曼光谱学及其在各领域应用的专著,但是尚未见到有关低维纳米体系的拉曼光谱学的专著。

北京大学物理学教授张树霖自20世纪80年代开始,一直从事低维纳米半导体的拉曼光谱学的研究。他师从半导体大师黄昆教授进行小尺寸下色散关系特征和类缺陷本质两个学科前沿问题的研究,同时执著地从事拉曼光谱理论和所需的新技术、新设备的创新研究,取得了许多国际瞩目的高水平成果。如他连续10年在国际拉曼光谱学大会上或分会上作特邀报告,他的“若干低维材料的拉曼光谱学研究”项目于2004年获得国家自然科学基金二等奖。张教授根据他多年的理论研究成果与丰富的实验经验撰写的《拉曼光谱学与低维纳米半导体》,是他在拉曼光谱学领域做出的一个新的学术贡献,同时也可以看作是在中国自己的光学田园里结出的可与国外同类优秀著作相媲美的硕果。

该书的最突出特点是基础与现代、理论与实验兼顾。作者一方面对固体和低维纳米体系的物理基础、晶格动力学和拉曼散射理论作了概括性的介绍,同时又以自己在光谱实验研究中取得的丰富经验阐述了现代实验拉曼光谱学。相信该书必将十分有益于从事拉曼光谱学实验和技术应用的读者,特别是那些物理、化学、生物、医学、地学、材料科学以及微电子学等非理论背景的读者。

最后我想，读者还会从作者的这部专著中看到中国光学园地的开拓者正在走向世界。

A handwritten signature in black ink, consisting of three characters: '母', '同', and '光'.

2007 年 12 月于南开大学

前 言

由于拉曼散射信号极弱（一般小于入射光强的百万分之一），拉曼散射现象被发现后的前 50 年，拉曼光谱技术只能为学术机构所专有，因而极大地制约了拉曼光谱技术的应用和拉曼光谱学的发展。但是，近 30 年来，拉曼光谱仪的光源、瑞利线抑制、外光路、分光器、光信号探测器和数据采集处理等关键部件，已陆续分别为激光器、全息陷波片、全息光栅、光电倍增管（PMT）/电荷耦合探测器（CCD）和计算机与计算技术所取代，结果，在 20 世纪 90 年代，出现了综合上述新技术的显微拉曼光谱仪，使拉曼光谱测量很快成为一种常规光谱技术，拉曼光谱的应用扩展到了科学、技术和生产的广大领域，有愈来愈多的各行各业的新人加入到了与拉曼光谱有关的科技和生产活动中。显然，一本体现当今科技新发展的拉曼光谱学的基础性著作必定会有助于人们更好地从事拉曼光谱的工作。

半导体超晶格的出现标志人类开始进入纳米科学技术时代。在历史上，几乎只使用拉曼光谱对半导体超晶格声子进行研究，而在今天，拉曼光谱已成为低维纳米半导体研究的首选手段之一。与纳米科学技术有关的实验室和生产线纷纷引入拉曼光谱仪，而低维纳米半导体的拉曼光谱学也成为拉曼光谱学的十分重要和迅速发展的一個分支。对发展至今的低维纳米半导体拉曼光谱学进行的总结和介绍，一定会使从事低维纳米半导体拉曼光谱的人们能在更高的水平上开展工作。

鉴于作者在 1978 年开始组建和研制成激光拉曼光谱仪后，一直从事拉曼光谱学的研究，从 1985 年至今，又坚持应用拉曼光谱学研究低维纳米半导体，因此，就斗胆试着撰写了本书。

本书分成两部分，即上篇的拉曼光谱学的基础知识和下篇的低维纳米半导体拉曼光谱学，以适应不同读者的需要。

上篇主要叙述拉曼光谱学的理论和实验基础，共有四章。第 1 章从广义散射的高度和真实历史的角度介绍拉曼光谱学的基础知识及其发展史。第 2 章从普遍意义上的散射和原子的层次开始，介绍拉曼散射的一般理论。而在第 3 章比较具体地介绍拉曼光谱仪及其工作原理，以及实验技术和数据处理。鉴于拉曼光谱学研究的对象大都是含有大量原子和分子的凝聚态物质，如固体、液体和生物体等，因此，第 4 章介绍与固体拉曼散射有关的晶格动力学和拉曼散射的理论。第 4 章的内容也是第 2 章叙述的拉曼光谱学理论的扩展和深化。

在下篇,除了从理论上探讨外,将更多地从实验角度总结和介绍低维纳米半导体拉曼谱学。鉴于激发光特性以及低维纳米体系的尺寸、形状和材料极性对拉曼光谱有本质性的影响,具体的总结和介绍将以此为纲进行。下篇也分成四章。第5章介绍低维纳米体系的概念和基本性质,讨论其对低维纳米半导体拉曼光谱特征的影响。第6章介绍激光、样品和环境等均不改变的常规条件下的低维纳米半导体的拉曼光谱,即介绍基础拉曼光谱。第7章介绍激发光波长、偏振和强度特性改变时的低维纳米半导体拉曼光谱。第8章从样品的尺寸、形状、成分和结构角度研究低维纳米半导体拉曼谱的相应特性。

考虑到目前涉及拉曼光谱工作的人员包括了物理、化学、生物、医学、地学、材料科学、微电子学等多种理工专业以及一些人文社会学科背景的人,其中大部分人又是从事拉曼光谱的实验工作的,因此,本书在叙述上,将着重追求物理分析之清晰,而不是理论形式之深奥,并且在实验方面做较具体的介绍。但是,为满足部分读者对理论和实验有更多了解和掌握的愿望和需要,作者把理论和实验方面的一些较深入和具体的内容整理归纳在本书的附录中。

本书内容除参考了本书所附参考文献外,相当一部分特别是下篇的许多内容,是在我们未曾公开发表的研究工作和讲学资料基础上撰写的,例如,作者的博士后的出站报告和学生的博士、硕士、学士论文以及研究报告、读书笔记和翻译资料,作者在国内各大学、研究所讲学和组内讲课的讲稿。在这里,我对在上述研究工作和撰写资料中做出贡献的所有合作者表示深切感谢!

在几年来的成书过程中,鄢德平先生给了作者很大的理解和帮助;此外,一些文字和技术性工作都是作者的学生帮助完成的,他们是夏磊、付振东、刘卯鑫、崔艺莘、张思媛、孙天意、叶起斌、顾少刚、刘鲁和李丁。在此对他们表示诚挚的感谢!

鉴于本书所写的内容是正在快速发展的领域,以及作者学识和能力的限制,书中必定存在不当之处,恳请读者给予批评指正,以便今后改正。

作者

2007年12月

目 录

序 前言

上篇 拉曼光谱学基础

第 1 章 拉曼光谱学的一般知识	3
1.1 散射、光散射和拉曼散射	3
1.1.1 散射与光散射	3
1.1.2 光散射与拉曼散射	4
1.2 光谱、散射光谱与拉曼光谱	6
1.2.1 光谱与散射光谱	6
1.2.2 拉曼散射与拉曼光谱	6
1.3 拉曼散射效应的发现和拉曼光谱学的发展	12
1.3.1 拉曼散射效应的发现	12
1.3.2 拉曼光谱学的发展	15
1.3.3 激光拉曼光谱学	20
1.4 拉曼光谱应用概述	25
1.4.1 拉曼光谱应用的常规化	25
1.4.2 拉曼光谱应用的基础	26
1.4.3 振动拉曼光谱应用简介	28
参考文献	33
第 2 章 光散射的理论基础	36
2.1 散射概率	36
2.1.1 散射实验与散射概率	36
2.1.2 散射截面和微分散射截面	38
2.1.3 散射截面的经典物理和量子物理表述	39
2.2 光散射的宏观理论	41
2.2.1 电偶极辐射和感生电偶极矩	42
2.2.2 孤立原子的光散射	43
2.2.3 分子的光散射	44
2.2.4 经典光散射理论对光散射机制和基本特征的描述	46

2.3 光散射的微观理论	52
2.3.1 微分散射截面与量子跃迁概率	52
2.3.2 量子跃迁概率与含时间微扰论	53
2.3.3 原子光散射的量子力学描述	54
2.3.4 分子光散射的量子力学理论	54
2.3.5 光散射的量子力学诠释	55
参考文献	60
第3章 拉曼光谱的实验基础	61
3.1 实验的基础知识	61
3.1.1 拉曼光谱实验的内容和拉曼光谱的分类	61
3.1.2 拉曼光谱实验条件和实验结果的标示	62
3.1.3 与实验条件相关的拉曼光谱特性	64
3.1.4 振动拉曼光谱实例—— CCl_4 的拉曼光谱	66
3.1.5 拉曼光谱实验的技术关键	68
3.2 光栅色散型拉曼光谱仪	68
3.2.1 拉曼光谱仪的基本结构及其技术进步历程	68
3.2.2 激发光源——激光器	72
3.2.3 样品光路	76
3.2.4 分光光路	83
3.2.5 光探测器和光谱读取	92
3.2.6 光栅拉曼光谱仪的整体结构	100
3.2.7 共焦拉曼光谱仪	101
3.2.8 近场拉曼光谱仪	104
3.3 拉曼光谱测量技术	105
3.3.1 光谱仪的安全放置和进行调整的条件	105
3.3.2 光谱仪光路的调整	106
3.3.3 显微拉曼光谱仪的光路调整	111
3.3.4 光谱的特性和光谱的分辨	113
3.3.5 光谱仪性能的描述	115
3.3.6 商品光谱仪的性能参数	119
3.3.7 光谱仪运转参数的选择	121
3.3.8 光谱仪透光率的色散及其影响的消除	124
3.3.9 谱仪的日常维护	125
3.4 干涉型光谱仪	126
3.4.1 傅里叶变换 (FT) 光谱仪	127

3.4.2 法布里-珀罗干涉仪	130
3.4.3 光谱仪与傅里叶变换光学	132
3.5 实验拉曼光谱的数据处理	133
3.5.1 原始光谱的成分及其光谱特征	133
3.5.2 噪声谱的消除和减少	135
3.5.3 光谱参数的获取	139
参考文献	140
第4章 固体拉曼散射的理论基础	142
4.1 晶格动力学的基础知识	142
4.1.1 运动方程的简化与晶格动力学	143
4.1.2 经典力学理论——格波	144
4.1.3 一维双原子线性链的晶格振动	146
4.1.4 量子力学理论——声子	150
4.1.5 电子-声子相互作用	151
4.2 晶格动力学的微观模型	153
4.2.1 三维晶体的经典晶格动力学	154
4.2.2 力常数模型 (force constant model)	155
4.2.3 壳模型 (shell model)	157
4.2.4 键模型 (bond model)	158
4.2.5 键电荷模型 (bond charge model)	159
4.2.6 典型半导体声子色散曲线的计算结果	160
4.3 晶格动力学的宏观模型	162
4.3.1 连续弹性模型	162
4.3.2 介电连续模型——黄昆方程	164
4.4 非晶体的晶格动力学	168
4.5 固体的拉曼散射理论	169
4.5.1 概述	169
4.5.2 固体拉曼散射的量子力学描述	172
4.5.3 拉曼散射的介电涨落关联模型	173
4.5.4 晶体和非晶的拉曼散射谱	178
参考文献	181
 下篇 低维纳米半导体的拉曼光谱学	
第5章 低维纳米体系拉曼散射的理论基础和光谱特征	187
5.1 低维纳米体系与小尺寸效应	187

5.1.1	维度、尺寸与特征长度	187
5.1.2	低维体系与纳米材料	188
5.1.3	小尺寸效应	190
5.1.4	低维纳米体系的科学研究	193
5.2	超晶格半导体	194
5.2.1	非极性半导体薄板	195
5.2.2	离子晶体平板	197
5.2.3	半导体超晶格	197
5.3	纳米半导体	206
5.3.1	非极性半导体微晶粒	207
5.3.2	Si 纳米晶	209
5.3.3	极性晶粒粉状半导体	209
5.3.4	碳纳米管	211
5.3.5	量子阱线、量子线或纳米线	215
5.4	关于微晶模型	218
5.4.1	原始的微晶模型	218
5.4.2	微晶模型的应用	220
5.4.3	微晶模型的有效性	222
5.4.4	微晶模型的合理性	224
5.4.5	微晶模型合理和有效性的检验	226
5.5	第一性原理计算	230
5.5.1	Si/Ge 超晶格晶格动力学的从头算	230
5.5.2	硅 [111] 纳米线的色散关系	231
	参考文献	232
第 6 章	低维纳米半导体的基础拉曼光谱	234
6.1	半导体超晶格的特征拉曼光谱	235
6.1.1	折叠声学模	235
6.1.2	限制光学模	236
6.1.3	界面模	238
6.2	纳米硅的特征拉曼光谱	241
6.2.1	多孔硅的特征拉曼谱	241
6.2.2	硅纳米线的特征拉曼谱	243
6.2.3	纳米硅拉曼谱特征的根源	246
6.3	纳米碳的特征拉曼光谱	249
6.3.1	纳米金刚石特征拉曼谱	251

6.3.2 富勒稀 (Fullerene) 的特征谱	256
6.3.3 碳纳米管的特征拉曼谱	258
6.4 极性纳米半导体的特征拉曼光谱	260
6.4.1 SiC 纳米棒的特征拉曼光谱	260
6.4.2 其他极性纳米半导体的拉曼光谱	262
6.5 多声子拉曼谱	265
6.5.1 超晶格多声子拉曼谱	265
6.5.2 纳米半导体的多声子拉曼谱	267
6.6 反斯托克斯拉曼谱	271
6.6.1 碳纳米管斯托克斯普适特征的“反常”	271
6.6.2 碳纳米管斯托克斯普适特征的“反常”的根源	273
参考文献	275
第7章 激发光特性与低维纳米半导体拉曼光谱	277
7.1 激发光波长改变的拉曼谱	277
7.1.1 拉曼散射强度的共振增强	277
7.1.2 拉曼散射频率的共振变化	285
7.2 入射激光偏振改变的拉曼谱	290
7.2.1 超晶格的偏振拉曼谱	291
7.2.2 纳米材料	292
7.3 入射激光强度改变的拉曼谱	295
7.3.1 激光强度和温度	296
7.3.2 低强度 (功率密度) 激光辐照	297
7.3.3 高强度 (功率密度) 激光辐照	304
参考文献	308
第8章 样品尺寸、形状、成分和结构与低维纳米半导体拉曼光谱	311
8.1 样品尺寸对低维拉曼光谱的影响	311
8.1.1 尺寸对光谱频率的影响	311
8.1.2 尺寸对偏振选择定则的影响	323
8.2 样品形状对低维拉曼光谱的影响	327
8.2.1 超晶格纵折叠声学 (LA) 声子	328
8.2.2 限制光学声子	328
8.3 样品成分和结构对低维拉曼光谱的影响	329
8.3.1 组分的影响	329
8.3.2 杂质的影响	330
8.3.3 结构和缺陷的影响	332

参考文献	335
------------	-----

附 录

附录 I 激光器和激光线	339
附录 II 标准谱线	349
附录 III 晶体的结合及其极性和对称性结构	354
附录 IV 态密度与声子态密度	358
附录 V 拉曼张量	362
附录 VI 波动方程的求解	370
附录 VII 关联和关联函数	372
附录 VIII 第一性原理计算方法	382
附录 IX 普通晶体和典型半导体的布里渊区、振动模及其拉曼光谱	385
附录 X 常用物理参数、常数和单位	392
索引	400

上篇 拉曼光谱学基础

第 1 章 拉曼光谱学的一般知识

1.1 散射、光散射和拉曼散射

1.1.1 散射与光散射

散射是存在于自然界的普遍现象。如图 1.1 所示,当入射粒子以一个确定方向撞击靶粒子时,入射粒子和靶粒子发生相互作用,使得入射粒子偏离原入射方向,甚至能量都发生改变的现象,就是所谓散射现象。

利用散射现象研究物质的相互作用及其内部的结构和运动,无论在宏观世界还是微观世界,都已成为一种重要手段。例如,1911 年揭示原子由一个带正电荷的核构成的卢瑟福(E. Rutherford)实验,1920 年证明光具有粒子性的康普顿(A. H. Compton)实验,分别是 α 粒子和光子与带电粒子进行碰撞的散射实验。现今,基本粒子的实验研究几乎都是利用不同入射粒子与靶粒子发生碰撞的散射实验进行的。

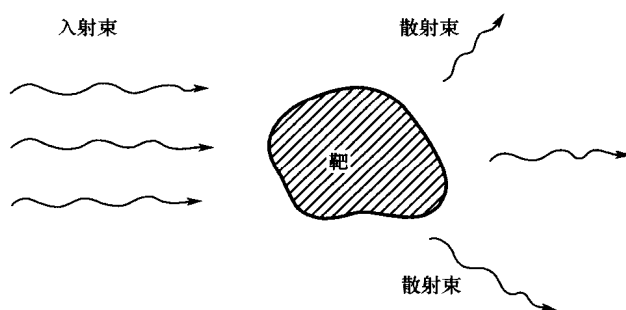


图 1.1 散射现象的示意图

基于入射粒子的不同,散射被分成中子、电子和光子(电磁波)等不同类型的散射,而光子散射根据能量的不同又进一步分为 γ 射线、X 射线和可见光散射等。表 1.1 列出了对凝聚态物质散射研究中较常遇到的几种入射粒子以及它们的能量和波长等特性。

因入射粒子能量波长的不同,不同类型散射所适用的研究对象是不同的,因而它们被分别用于不同的领域。例如,能量在 1 keV 量级的 X 射线散射就适用于探测凝聚态物质中原子/离子的空间位形问题,如物质的微结构和空间对称性等。而可见光散射的能量约为 1 eV,可以用于研究分子振动和凝聚态物质中的元激发。

表 1.1 凝聚态物质较散射实验中常用的入射粒子及其能量和波长的估计值

入射粒子 类型		能 量		波 长	实验(能量)不确定性
		电子伏/eV	赫兹/Hz	纳米/nm	$\Delta E/E$
中子		10^{-2}	10^{14}	10^{-1}	10^{-4}
光 子	可见光	10^0	10^{16}	5×10^2	10^{-8}
	X 射线	10^3	10^{19}	10^{-1}	10^{-2}

1.1.2 光散射与拉曼散射

光散射是人们日常生活中经常观察到的现象。例如,当光通过均匀的透明纯净介质或者稳定的溶液(如玻璃、纯水)时,用肉眼从侧面看不到光的踪迹;如果介质不均匀或者分散其中的颗粒较大(如有悬浮颗粒的浑浊液体以及胶体),我们便可以从侧面清晰地看到在介质中传播的光束,这就是因为介质存在光散射的缘故。

19 世纪,对光散射的研究,以光被小粒子、分子引起的散射以及散射强度为重点,20 世纪后,开始了比分子更小的“粒子”,如化学键、准粒子、原子和自由电子等引起的光散射和散射能量的研究。

1. 小粒子或分子密度涨落引起的光散射及对其散射强度的研究

1) 小粒子和分子密度涨落的光散射

19 世纪,光散射研究所关注的对象以自然界广泛存在的液体和气体为主,并因具体散射根源的不同而分别称作丁达尔(Tyndall)散射和分子散射。

(1) 丁达尔散射。指由胶体、乳浊液、含有烟雾的大气等物质中所含的尺度与入射波长相当或稍大的小粒子所产生的散射。1868 年,丁达尔在研究白光被悬浮于液体中的粒子散射时,观察到了散射光是蓝色且是部分偏振的^[1],因此,人们把这类散射称为丁达尔散射。

(2) 分子散射。在十分纯净的液体和气体内,构成液体和气体分子的热运动造成了分子密度的局部涨落,由这种尺度小于入射波长的分子的局部密度涨落引起的光散射就称为分子散射。在临界点时,出现所谓临界乳光现象。该现象的出现是因为在临界点时,分子热运动十分激烈和密度涨落极大,从而引起了强烈光散射。

2) 散射光的强度

英国物理学家瑞利(Lord Rayleigh)研究分子光散射的强度时,于 1871 年提出了著名的瑞利散射定律,即散射光强与波长的四次方成反比的定律^[2]。

但是,1908 年,米(C. Mie)研究丁达尔散射时,发现与分子散射不同,它的散射强度没有与波长四次方成反比的关系^[3]。因此,也有论著中把丁达尔散射称为米氏散射。