

从不纯样品的光谱中提取单一组分和结构的拉曼谱

高敏¹, 刘伟¹, 杨军涛², 张树霖^{1*}, 郭辉³, 张国义¹

1. 北京大学物理学院, 北京 100871

2. Renishaw 公司, 香港

3. 北京大学信息科学技术学院, 北京 100871

摘要 X射线衍射谱和拉曼光谱均证实所用的 SiC 和 GaN 样品为不纯的非晶样品。通过新采取的减去经加权的“杂质”光谱的方法, 从不纯的非晶样品的拉曼光谱中获取了纯非晶 SiC 和 GaN 的拉曼光谱, 并由理论计算的声子态密度与减去“杂质”光谱的拉曼光谱很好相符, 进一步证实减去“杂质”光谱的拉曼光谱确是非晶拉曼光谱, 从而表明新采用的扣除加权“杂质”光谱的方法是正确和具有广泛应用价值的。

关键词 拉曼光谱; 非晶 GaN; 非晶 SiC; 声子态密度

中图分类号 O433.4; O657.3 **文献标识码** A

文章编号 1000-0593(2007)05-0928-04

引言

用光谱学手段进行材料的物理、化学等性质的研究, 必须首先知道所研究对象的特征谱, 即它们的指纹谱。鉴认指纹谱的前提条件是所测的样品必需是纯净的, 即样品只含有单一组分和结构; 这个条件对于晶体硅等半导体材料是极易达到的, 但是, 对于许多材料并非如此。例如, 非晶材料就是不易获得单一组分和结构的样品, 因为在非晶材料生长过程中常常会出现晶体结构, 而通过离子注入方法获得的非晶材料中, 又会含有杂质和缺陷。又如, 近一二十年发展起来的纳米材料, 要获得它们的单一组分和结构的样品也很困难, 因为它们常常或者生长在有相当厚度的非纳米材料的衬底上, 如多孔硅, 或者含有生长过程中使用的原料和产生的中间产物的成分, 如用化学汽相沉积(CVD)法生长的纳米晶金刚石薄膜。历史上, 在鉴认上述两个重要纳米材料的指纹谱时, 由于没能注意区分样品和“杂质”谱, 曾出现过错误的指认^[1, 2]。因此, 在没有纯净样品的情况下, 从不纯样品的光谱中提取单一组分和结构的光谱是个很有意义和很现实的课题。

由于晶体存在平移对称性, 而非晶中不存在平移对称性, 因而, 拉曼光谱的特征是完全不同的。对于晶体, 只有布里渊区中心的声子是拉曼活性的, 导致它的拉曼谱是尖锐的线状谱, 而对于非晶, 布里渊区中的所有声子都变成拉曼

活性的, 使得非晶的拉曼谱与声子态密度关联, 光谱具有扩展的带状谱特征。在理论上, 晶体与非晶的拉曼光谱也截然不同, 例如, 偏振为 $\alpha\beta, \gamma\delta$ 的非晶拉曼谱的强度由下列理论公式表述^[3]:

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

式中, 求和是对所有的带 b 进行的, n 为波色分布 $n(\omega) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$, $C_b^{\alpha\beta, \gamma\delta}$ 是带 b 的权重因子, $g_b(\omega)$ 是带 b 的声子态密度。将实验观察到的拉曼光谱除以公式(1)中的频率相关因子 $(1/\omega)[1 + n(\omega)]$, 就得到所谓约化拉曼光谱, 它与声子态密度直接关联, 因此, 通过理论计算得到的声子态密度和约化拉曼光谱的比较, 就可以帮助我们进行非晶拉曼光谱的鉴认工作和研究材料的晶体学性质。

本文将以非晶样品为例, 报道通过我们新采用的减去经加权的“杂质”光谱和用声子态密度计算加以检验的方法, 从不纯的非晶样品光谱中提取非晶本征拉曼谱的研究工作。

1 实验及讨论

实验所用的两个样品, 一个类似于多孔硅, 是在晶体 Si 衬底上生长的大约 $1\mu\text{m}$ 厚的非晶 SiC 薄膜, 另一个与用化学汽相沉积(CVD)方法生长的纳米晶金刚石薄膜类似, 是因生长原因而使成分并不单一的非晶 GaN。拉曼光谱测量用 Renishaw inVia Raman Microscope 在室温下进行, 采用背散

收稿日期: 2005-05-08, 修订日期: 2005-08-08

基金项目: 国家自然科学基金重大基金项目(60290083), 重点基金项目(50334040), 面上基金项目(50272017)和红外物理国家重点实验室和北京市纳米光子重点实验室开放课题基金项目资助

作者简介: 高敏, 女, 1983年生, 北京大学物理学院本科生 e-mail: mgao@aphy.iphy.ac.cn * 通讯联系人

射几何配置, 激发波长 514.5 nm。X 射线衍射谱在 Rigaku RA 衍射仪上测量的。

图 1(a) 和图 1(b) 分别是非晶 SiC 和 GaN 样品的 X 射线衍射谱。基于在 X 射线衍射谱中, 不会出现任何非晶材料的衍射峰, 在图 1(a) 中, 我们只观察到衬底 Si 的 (004) 的衍射峰, 没有 SiC 的任何衍射峰, 说明 SiC 薄膜确实是非晶薄膜。而图 1(b) 只显示了典型的六方 GaN 的衍射谱, 表明非晶样品中含有晶体 GaN 的成分。

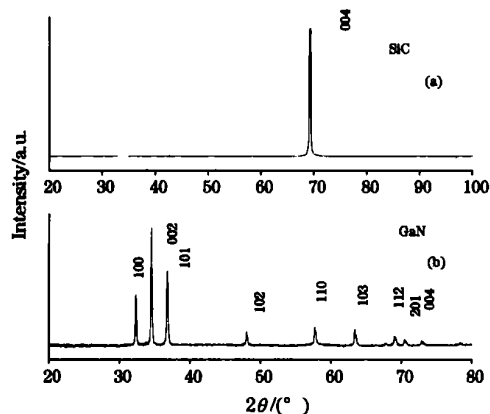


Fig 1 XRD spectra for amorphous SiC (a) and GaN (b) samples

对非晶 SiC 样品, 从样品不同点获得的拉曼光谱是完全相似的。采取共焦模式测量方法, 把激光束尽可能聚焦于非晶 SiC 膜, 获得了如图 2(a) 所示的非晶 SiC 样品拉曼光谱, 显然衬底硅拉曼谱仍然很强, 不仅有硅的一级拉曼谱, 还有硅的二级拉曼谱; 也就是说, 共焦模式测量方法并没有排除衬底硅的拉曼谱, 图 2(a) 是非晶 SiC 薄膜和晶体 Si 的拉曼谱的叠加谱, 因此, 要得到纯非晶 SiC 的拉曼光谱, 必须采用适当的方法进行“杂质”——晶体 Si 的谱的扣除工作。我们采用了新的从实验光谱中扣除经分别加权后的晶体 Si 的一级和二级谱的方法, 获得了非晶 SiC 光谱, 所获得的非晶 SiC 拉曼谱示于图 2(b)。由于图 2(b) 中 400~600 cm^{-1} 范围的宽峰是由非晶 SiC 样品中由 Si 形成的光谱^[4], 因此只有 600~

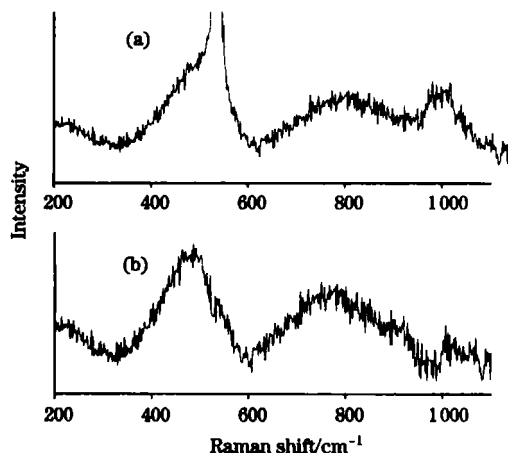


Fig 2 Coarse (a) and purified (b) Raman spectra of pure amorphous SiC

1 000 cm^{-1} 范围内的谱才是来自纯非晶 SiC 的拉曼光谱。

在对 GaN 样品进行光谱测量时发现, 从样品不同点进行测量的光谱不完全相同; 从两个随机取样点 A 和 B 获取的拉曼光谱分别示于图 3(a) 和图 3(b)。在图 3(a) 和 (b) 中, 我们发现, 在宽大的光谱背景下都出现相似的尖峰, 这些尖峰的频率值和对应的指认列在表 1 中。表 1 表明图 3(a) 和 (b) 光谱中位于 530, 560 和 740 cm^{-1} 左右的 3 个很强的尖峰是 GaN 晶体的拉曼峰, 而余下的 100~300 cm^{-1} 范围内的宽峰和 600~700 cm^{-1} 以上的宽大的光谱背景带才可能是非晶 GaN 的拉曼谱, 也就是说, 图 3(a) 和 (b) 的光谱实际上是非晶 GaN 的拉曼谱与晶体 GaN 的拉曼谱的叠加谱, 它们也证实了由 X 射线衍射谱给出的信息, 即我们所用的非晶 GaN 样品中含有晶体 GaN 的成分。此外, 我们还发现, 尖锐的拉曼峰和宽光谱背景带的光谱结构和相对强度对于图 3(a) 和 (b) 是不同的, 表明样品中晶体 GaN 的性状和所处的环境与纯 GaN 晶体的也可能不相同。上述关于非晶 GaN 样品光谱特征的描述, 说明我们无法按照非晶 SiC 样品用过的做法进行“杂质”光谱的扣除。

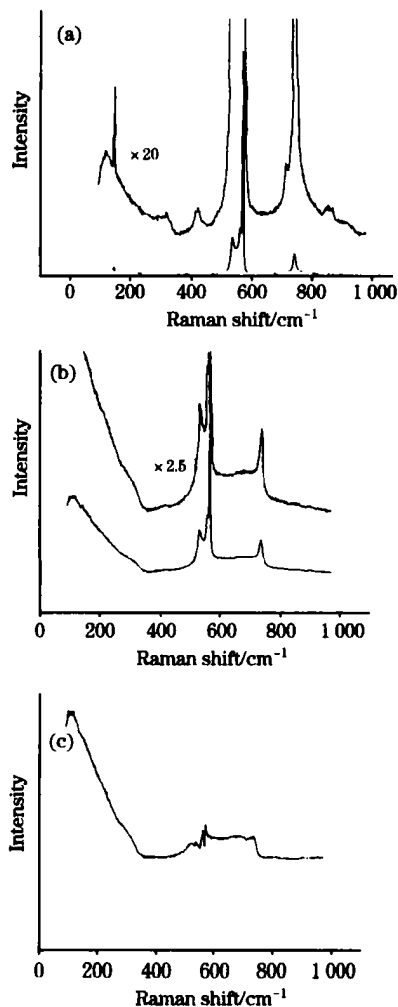


Fig 3 Coarse Raman spectra from two random points A (a) and B (b) and purified Raman spectra (c) for amorphous GaN sample

Table 1 Frequency (cm^{-1}) and assignment of Raman peaks of amorphous GaN sample

图 2(a)	图 2(b)	文献[5]	指认
142		143	$E_2(\text{low})$
313		314	Acoustic overtone
418		420	Acoustic overtone
532	532	531	$A_1(\text{TO})$
558	558	559	$E_1(\text{TO})$
737	737	728	$A_1(\text{LO})$

针对上述光谱特性,考虑到图 3(a)和(b)的光谱中晶体 GaN 的光谱来自同一样品,主要差别是它们的相对含量并不相同,我们采取了一个新的用样品本身所含的晶体 GaN 谱进行杂质谱扣除的方法,即把图 3(a)和(b)的两幅拉曼光谱加权相减,以除去晶体 GaN 的拉曼谱而保留非晶 GaN 的谱的方法。具体做法是,假设图 3(a)和(b)的晶体拉曼谱强度相对于各自的非晶谱的归一化权重因子分别为 α 和 β ,那么,将图 3(b)光谱乘以 $x = \alpha/\beta$,图 3(b)的晶体 GaN 的光谱强度就人为地变成与图 3(a)一样了,同时,图 3(a)和(b)的非晶 GaN 谱强度的不等又人为地被夸大了。将乘以 x 的图 3(b)与图 3(a)相减,就自然得到扣除了“杂质”光谱的纯非晶的拉曼光谱了。这样作的关键是正确决定系数 x ;我们注意到,图 3(a)和(b)中位于 532 和 558 cm^{-1} 的 GaN 晶体的两个特征峰的强度较大且相隔较近,因此以这两个拉曼峰为标准来定系数 x ,就可以最大限度地降低误差;由此得到 $x = 4.368$ 。将乘以 x 的图 3(a)和(b)相减后得到的纯非晶的拉曼光谱如图 3(c)所示。

为了完全确证从实验光谱中提取的图 2(b)和图 3(c)的光谱确是非晶拉曼谱,我们根据公式(1)进行了理论验证。首先,我们计算出理论声子态密度,计算得到的晶体 SiC 和 GaN 的声子态密度的直方图分别示于图 4 和图 5。在声子态密度的计算中,一般只考虑近邻相互作用,而非晶材料只有短程序,因此计算得到的晶体的理论声子态密度与理论非晶声子态密度差别不大,只是由于反映晶体长程序的 Van hove 奇点在晶体声子态密度中出现有急剧变化的部分特征,在只有短程序的非晶的声子态密度中应该不出现^[9]。为此,非晶的理论声子态密度通常通过高斯因子卷积加宽方法,从晶体声子态密度获得非晶的声子态密度^[7,9]。我们对计算得到的晶体的声子态密度也采用高斯因子卷积加宽的方法获得了相应的非晶声子态密度。

在将理论声子态密度与由实验得到的约化拉曼光谱进行比较时,根据公式(1),还必须考虑不同声子带 b 的权重因子 $C_b^{\beta,6}$ 的影响。由于所得到的实验光谱是非晶样品的非偏振谱,因此偏振因子可以不考虑。而对于不同声子带,我们采用了不同的高斯卷积因子和权重因子进行卷积的方法,得到了可以和约化拉曼谱进行比对的非晶加权理论声子态密度。在 SiC 声子态密度中,类光学声子可以很容易地区分为类 TO 模和类 LO 模两个带,选取的高斯卷积因子的半宽依次为 150 和 50 cm^{-1} ,权重因子依次取 1 和 1.1;而对于 GaN 的声子态密度,我们将峰值位于 150, 310, 575 和 700 cm^{-1}

附近的 4 个带依次归之于类 $E_2(\text{L})$, 类高阶声学声子, 类 $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$, $E_2(\text{H})$ 和类 $A_1(\text{LO})$, $E_1(\text{LO})$, 选取的高斯卷积因子的半宽依次为 150, 50, 100 和 100 cm^{-1} , 权重因子依次取 0.8, 1, 1, 2.2。非晶 SiC 和非晶 GaN 的理论加权声子态密度和约化拉曼谱分别以实线和虚线示于图 4 和图 5。从图 4 和图 5 可以看出,我们得到的非晶声子态密度和约化拉曼谱在特征上能够很好的相符,证实我们确实从纯的非晶材料的光谱中获得了非晶的本征拉曼谱;从而也证明所采用的加权去除“杂质”的方法是合理和可靠的。

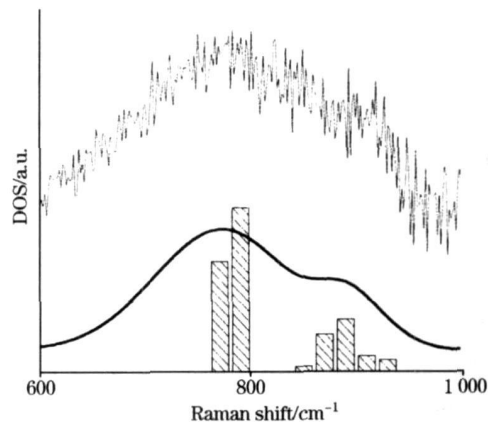


Fig 4 The calculated histogram of phonon density of states of crystalline SiC and the weight phonon density of states (solid line) and the reduced Raman spectrum (dashed line) for amorphous SiC

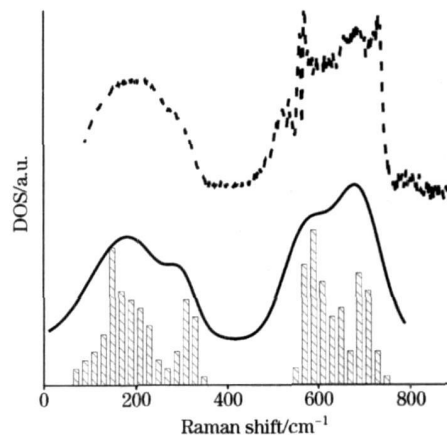


Fig 5 The calculated histogram of phonon density of states of crystalline GaN and the weight phonon density of states (solid line) and the reduced Raman spectrum (dashed line) for amorphous GaN

2 结 论

对于两个有代表性的不纯的非晶样品,即在晶体 Si 衬底上生长的非晶 SiC 薄膜以及成分和结构并不单一的非晶 GaN,通过对实验光谱进行加权“杂质”谱扣除的方法,获得

了单一成分和结构的非晶 SiC 和 GaN 的拉曼光谱。由于从这样得到的约化拉曼谱与计算得到的非晶声子态密度很好相符,证实我们确实从不纯的非晶光谱获得了纯非晶的本征拉

曼谱,也证明所采用的加权去除“杂质”谱的方法是合理、可靠和具有普遍应用价值的。

参 考 文 献

- [1] Zhang Shu-lin, Hou Yong-tian, Ho Kuok-shan, et al. J. Appl. Phys., 1992, 72(9): 4469.
- [2] Ferrari A. C., Robertson J. Phys. Rev. B, 2001, 63(12): 121405-1.
- [3] Reuben Shuker, Robert W Gammon. Phys. Rev. Lett., 1970, 25(4): 222.
- [4] Teresa Gumula, Czeslawa Paluszkievicz, Marta Blazawicz. Journal of Molecular Structure, 2004, 704: 259.
- [5] Liu Hsiang-lin, Chen Chia-chun, Chia Chih-ta, et al. Chem. Phys. Lett., 2001, 345: 245.
- [6] Thorpe M F. Phys. Rev. B, 1973, 8: 5352.
- [7] Smith J E, Jr. Brodsky M H, Crowder B L, et al. Phys. Rev. Lett., 1971, 26(11): 642.
- [8] Wang Qi, Allred D, Jesus Gonzlez-Hernandez. Phys. Rev. B, 1993, 47(10): 6119.

Study on Extracting Raman Spectra of Single Component and Structure from Impure Amorphous Spectra

GAO Min¹, LIU Wei¹, YANG Jun-tao², ZHANG Shu-lin^{1*}, GUO Hu³, ZHANG Guo-yi¹

1. School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

2. Renishaw (Hong Kong Ltd.), Hong Kong, China

3. School of Electronics Engineering and Computer Science, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract X-ray diffraction and Raman spectra show that the used amorphous SiC and GaN samples are impure. Adopting the new subtracting method with weighted impurity spectra, we obtained amorphous SiC and GaN Raman spectra involving only single component and structure. The good fitting between the calculated phonon density of states (PDOS) and the reduced Raman spectra confirms that the purified Raman spectra is really the amorphous Raman spectra, and the adopted spectral subtracting method with weighted impurity spectra is successful.

Keywords Raman spectra; Amorphous SiC; Amorphous GaN; Phonon density of states

(Received May 8, 2005; accepted Aug. 8, 2005)

* Corresponding author