

情系拉曼光谱学

张树霖[†]

(北京大学物理学院 北京 100871)

2016-10-21 收到

[†] email: slzhang@pku.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20170206

编者按 2016年8月14—19日在巴西举行的第25届国际拉曼光谱学大会(XXV ICORS)上,北京大学物理学院教授张树霖被授予“拉曼终身成就奖(Raman Lifetime Award)”。该奖项是给予长期为拉曼光谱学及其应用的深层发展作出创造性贡献的科学家的最高奖。《物理》编辑部向张树霖教授表示祝贺,并诚邀其撰稿。本文凝聚了张树霖教授对拉曼光谱学研究的回顾与总结,饱含了一位研究者的毕生心血。

简介 张树霖,北京大学教授。1978年起利用自行组建的激光拉曼光谱仪开始了拉曼光谱学研究;1985年之后在纳米结构拉曼光谱学方面作出了基本性的、世界范围公认的研究工作,发表论文210篇;自1998年起的历届国际拉曼光谱学大会均受邀为大会或分会邀请报告人;2000年成功组织了由北京大学主办的第17届国际拉曼光谱学大会;2004年其领衔的“若干低维材料的拉曼光谱学研究”获国家自然科学基金二等奖;在自制成当时世界上最小的商品激光拉曼光谱仪基础上,率先开设了近代物理实验课《振动拉曼光谱》;2009年起,先后在中国科学院和北京大学研究生院开设《拉曼光谱学基础》课程。此外,还出版了中文学术专著《近场光学显微镜及其应用》和《拉曼光谱学与低维纳米半导体》,以及世界上第一本综合性的纳米结构拉曼光谱学专著 *Raman Spectroscopy and its Application in Nanostructures*(Wiley & Sons, 2012)。张树霖教授曾担任长达10年的中国物理学会光散射委员会的负责人,1994年当选为国际拉曼光谱学大会国际执行委员会委员,2000年成为终身委员。

1 进入拉曼光谱学研究领域

20世纪60年代初,国家制定了包括导弹和原子弹在内的32个项目的12年科学技术发展规划,其中第32号项目是专门为基础研究设立的,名称为“固体能谱”,学术上由黄昆先生负责(图1)。黄先生建议固体能谱项目应开展拉曼光谱研究,北京大学的拉曼光谱学研究由此提



图1 1998年我到黄昆先生家拜访时的合影

上了日程。

拉曼光谱的实验研究必须有拉曼光谱仪,当时指定由我负责向国外订货。这意味着我未来的研究工作将涉及光谱实验。我是理论专业毕业的,对光学专业的实验一无所知,便利用业余时间完成了大学光学专业的全部专门化实验。这为我日后从事激光器和拉曼光谱的相关研究打下了良好的实验基础。

预订的拉曼谱仪到货时已是“文化大革命”时期,拉曼光谱学研究已不能进行,拉曼光谱仪只能“沉睡”在仓库里。直到1978年固体能谱项目得到恢复,拉曼光谱学研究才重新提上日程。

在我们恢复拉曼光谱学研究时,虽然中央部委、中国科学院和中国石油研究院由国家拨款或自己有条件购买了激光拉曼光谱仪,但当时的北大缺钱少粮。面对这个困

难,我们把“文革”时放在仓库里的汞灯作光源的棱镜光谱仪拿出来,利用我们自制的氦—氖激光器作激发光源,加上此前掌握的激光应用技术,自组建成了国内第一台非商品激光拉曼光谱仪,开始拉曼光谱学的研究。

恢复拉曼光谱学研究的第一个成果是在自建激光拉曼光谱仪过程中产生了我国首批专利之一的“拉曼光谱样品架”(专利号850200108.8),并在此基础上,研制和生产了世界上第一台小型商品激光拉曼光谱仪“RBD-II型激光拉曼分计”。该仪器在1986年获得了国家教委颁发的第一批全国高教物理教学仪器优秀研究成果评比一等奖,也为我国在大学普遍开设现代物理实验课《拉曼光谱》奠定了设备基础。

1984年我们利用世界银行贷款购买了美国产的Spex-1403三光栅

激光拉曼光谱仪。虽然当时该仪器是国际最先进的，可是对我们的研究并不完全适用，随着技术的发展，有的部件也随之落后。为此，从仪器一到手我就开始并不断进行改造升级工作。至今除了双单色仪和光电倍增管外，其他部件如激光源、宏观和显微外光路、光电接收器、光谱扫描和数据信息控制系统已全部进行了升级改造。上述升级改造使我们谱仪的技术水平在世界上首屈一指。例如，关于拉曼光谱仪的关键技术指标“低波数杂散光抑制水平”，在即使不外加任何光学滤波器的情况下，可以一次性测出低达 3 cm^{-1} 并高至 130 cm^{-1} 的低波数宽范围的拉曼光谱^[1]。此外，研制的谱仪扫描和数据信息处理系统还制成商品“BD-POX 扫描控制系统”，帮助了国内相应的光谱仪器可以恢复工作。

2 专注纳米结构的拉曼光谱学研究

1985年，北大利用世界银行贷款委派我赴美国作访问学者。为此，我去征求黄昆先生的意见，并请他写推荐信。他说，你应该争取去做超晶格的拉曼光谱研究，并说 University of Illinois at Urbana-Champaign(伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校)是一所很好的大学，为我向做超晶格拉曼光谱的 Klein 教授写了推荐信。于是，从1985年起，根据黄先生的建议，后来又在他的直接指导和其夫人李爱扶先生英语写作的帮助下，开始了我长达数十年的纳米结构拉曼光谱学研究。

2.1 本征拉曼谱

用拉曼光谱进行科学研究或技术表征，必须首先有测量对象的本征即指纹拉曼谱。因此，对于新出

现的纳米结构，确认它的本征拉曼谱就成为首要和基础性的工作。半导体超晶格和多孔硅分别是最早人造和最早广泛研究的纳米结构。我们团队在确认它们的本征拉曼谱方面作出了国际公认的重要贡献。

半导体超晶格在理论上预期有折叠声学、阱层限制光学和声学、宏观界面、垒层限制光学和微观界面等5类声子。其中，后2类在理论预期后5年以上都没有观察到，最后均由我们首先鉴认^[2, 3]。其中，报道观测到微观界面声子特征拉曼谱结果的论文在当年即被第21届国际半导体物理会议(ICPS)接受并授予“青年优秀论文奖(Young Author Best Paper)”；这使中国学者在有60多年历史的国际半导体物理会议上有了得此大奖的纪录。

对于多孔硅，最早发表了如图2(a)和(b)所示的均由双峰构成的本征拉曼谱。图2(a)的作者认为两个峰分别是晶体和非晶硅的峰^[4]；图2(b)的作者认为双峰是由于小尺寸效应，在体硅中纵光学声子(LO)和横光学声子(TO)兼并峰的分裂结果^[5]。

但是，我们认为多孔硅是腐蚀遗留的硅晶体，不可能出现非晶硅组分的谱，而根据微晶理论，小尺寸效应导致的两个峰的峰形也不可能是如图所示那样的对称峰。由于多孔硅是如图3(a)所示的由毫米厚

的Si衬底和微米厚的多孔硅膜构成，我们判断图2的作者出现了把源自多孔硅膜和Si衬底两类物质的谱看成单一多孔硅物质谱的错误。

基于上述分析，我们参照图3(a)所示的不同波长光波在多孔硅中穿透深度不同的性质，以不同波长的激光照射多孔硅，得到了图3(b)的光谱。其中由最长波长756.1 nm和最短波长457.9 nm激发的谱分别是对称和不对称的单峰。756.1 nm激光激发谱的峰值正好是体硅的拉曼峰值，而由457.9 nm激发的实验谱和微晶理论计算的理论谱两者能很好重合(图3(c))，说明它们分别是来自Si衬底和多孔硅膜的拉曼谱。而由中间波长514.5 nm和488.0 nm激光激发的双峰谱是来自Si衬底和多孔硅膜的合成峰。于是，我们用实验完全证明了之前的判断。发表该结果的论文^[6]已被引用了61次。

其他一些有最早出现的不同类型的纳米结构，如硅纳米线^[7]、SiC纳米棒^[8]和ZnO纳米管^[9]均由我们团队首先报道。相应的论文被分别引用306、97和613次。

此外，第一个高温超导体YBa₂Cu₃O_{7-x}的完整的本征拉曼谱也是由我们首先确认的。因而，我们研究组便被国际知名拉曼光谱学权威D.A. Long 教授称为“世界超导体拉曼光谱的‘Leading group’之一”^[10]。

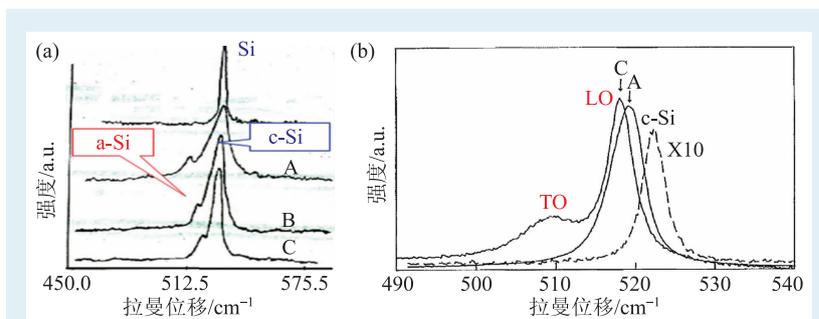


图2 早期发表的两个多孔硅本征拉曼谱(a)^[4]和(b)^[5]

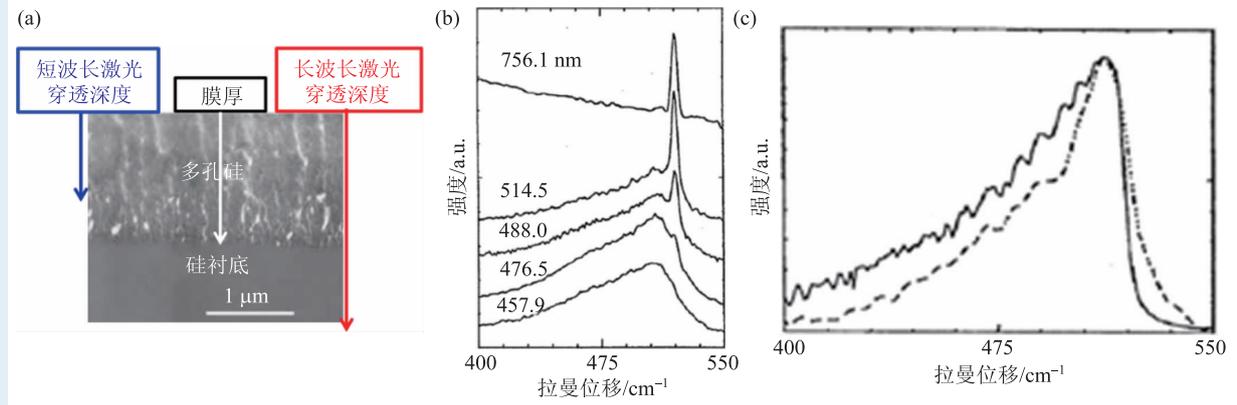


图3 (a)多孔硅结构的电镜图和不同波长光波在多孔硅中穿透深度的示意图；(b)不同波长激发的拉曼光谱图；(c)实验(实线)和理论(虚线)拉曼谱的比较图^[6]

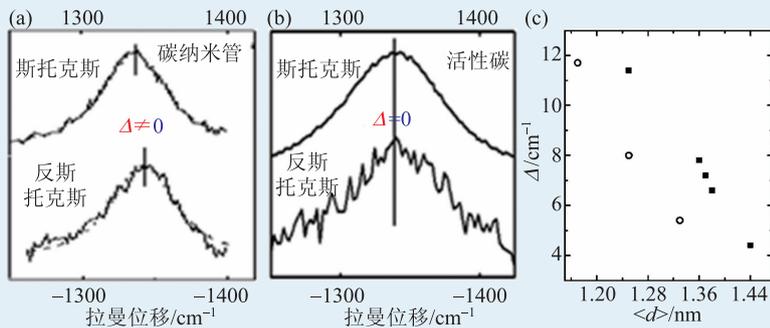


图4 同一实验条件下，实测碳纳米管(a)和活性碳(b)的斯托克斯和反斯托克斯拉曼光谱以及碳纳米管平均直径<d>与Δ值的关系(c)^[11]

2.2 反常拉曼谱

拉曼散射基本特性及其光谱特征是相关物理学基本原理或研究对象特性的反映。拉曼散射有两个基本特性：一个是反映能量守恒定律的拉曼散射的频率与入射光的频率无关；第二，反映时间反演对称性原理的斯托克斯频率 ω_s 和反斯托克斯拉曼频率的绝对值相等。即

$$\Delta = |\omega_s| - |\omega_{AS}| = 0$$

拉曼散射的光谱特征与常规光谱一样，由频率、强度、线宽、线型和偏振等参数表达。但是，我们在纳米结构的拉曼光谱实验中观测到了拉曼散射基本特性及其光谱特征反常的现象。由于观测到的反常现象涉及物理学基础性的大问题，在研究中必须首先保证实验结果绝对可靠。然后，再对反常现象进行分

析，揭示出反常现象的根源和本质。

2.2.1 碳纳米管 $\Delta \neq 0$ 的现象^[11]

1996年我们首先在多壁碳纳米管中观察到了 $\Delta \neq 0$ 的现象。之后立即把实验光谱经谱仪色散响应曲线校正和Ne灯谱线定标，发现上述 $\Delta \neq 0$ 的实验结果是可信的。接着，又测量了多波长激发单壁碳纳米管的拉曼光谱，也得到 $\Delta \neq 0$ 的结果。表明碳纳米管存在 $\Delta \neq 0$ 的现象。

后来，团队又在同一光谱实验条件下，发现碳纳米管(图4(a))和活性碳(图4(b))分别存在 $\Delta \neq 0$ 和 $\Delta = 0$ 的现象。活性碳和碳纳米管都是由石墨构成的，差别只在碳纳米管的石墨是管状的。因此，自然会想到 $\Delta \neq 0$ 是源于碳纳米管的石墨管状结构，若是如此，则 $\Delta \neq 0$ 的大小与碳纳米管直径大小必成比例。图4(c)

所示的实测碳纳米管 Δ 值与其平均直径<d>的关系证明了此预期。

管状石墨相对于平面状石墨可以看成是一种缺陷结构，因此， $\Delta \neq 0$ 的出现可能反映了碳纳米管是类缺陷结构。为证明碳纳米管是类缺陷结构，考虑到缺陷可以引起双共振拉曼散射(DRRS)，因此，如果碳纳米管是类缺陷结构，它的拉曼谱必须能出现双共振拉曼散射。我们用理论计算证明了碳纳米管确实具备出现“双共振”的条件，而相应计算出三个不同碳纳米管的 ω_s 、 ω_{AS} 和 Δ 的值，与对应的实验值也十分一致。表明碳纳米管的拉曼谱确实是缺陷结构的拉曼谱。

最后，我们在同样条件下测量了晶体质量高的定向热解石墨(HOPG)以及经金离子轰击形成有缺陷的HOPG_{Au}的拉曼光谱，出现了 $\Delta_{\text{HOPG}}=0$ 和 $\Delta_{\text{HOPGAu}}=-7.7$ 的结果，证明有缺陷的石墨确实会出现 $\Delta \neq 0$ 。

至此，我们已有充足的理由认为碳纳米管中出现 $\Delta \neq 0$ 的根源和本质是因为碳米管是类缺陷结构，而不是时间反演不变原理不成立。

2.2.2 纳米结构拉曼光谱特征的反常现象

我们还发现了纳米结构拉曼光

谱特征的许多反常现象。例如：

(1)双声子拉曼频率观测值小于色散曲线的预期值^[12]

20世纪90年代，我们团队和牛津大学教授均观察到了多孔硅双声子拉曼频率小于硅色散曲线的理论预期值和体硅的实验双声子拉曼频率的现象(图5)，但是对此现象都无法进行解释。当我去请教黄昆先生时，他没加思考地就说“纳米结构动量不守恒，就没有色散了！”；也就是说，纳米结构已不存在色散曲线，以声子色散曲线讨论纳米结构中的问题根本上就是错误的。黄先生短短一语，不仅解决了我当时的困惑，更为日后纳米结构拉曼光谱学研究提供了基础和根本性指导思想。

(2)微观界面多声子拉曼光谱特征与阶数关系反常^[13]

我们还发现了如图6所示的(CdSe)_s/(ZnTe)_s超晶格纵光学(LO)和微观界面(MIF)模多声子拉曼谱的光谱特征截然不同的现象。

在研究该问题时，我们发现观测到的上述规律与SrI色心(缺陷)模的相应规律十分一致^[14]。显然，它反映微观界面本质上是一种类缺陷。于是提出了超晶格的微观界面是类缺陷结构的看法。当时对这样一个新奇和极其重要的观点拿不准，去请教黄昆先生。他完全赞同我们的观点，还例外地同意把他的名字作为被致谢者写入论文以示支持。

表1以发现时间先后归纳了我们观测到的所有拉曼光谱特征的反常现象及其根源和本质。从中可发现观测到的反常现象均揭示了新的物理性质和规律。所以，从某种意义上说，发现反常现象才是研究工作最希望的。

3 开拓拉曼光谱的新技术应用

由于在纳米结构拉曼光谱学研究所取得的学术成就，我们团队在已广泛展开的拉曼光谱技术应用方面也有一些突出贡献。

首先，利用拉曼谱获得了常规方法很难测出的性能参数。例如：

(1)测量出用常规方法无法测量的超晶格的声速和光弹常数^[3]。

(2)用拉曼显微成像技术测绘出用传统方法无法做到的半导体Si集成电路中微米尺度的CoSi电极的两维应力分布图^[20]。

其次，我们还建议了拉曼光谱技术应用的新模式。例如：

(1)建议用G和D模声子的拉曼光谱强度比鉴定碳纳米管的质量^[21]。

由于此方法只需微量级样品、无须制样且可以快速(十几分钟)出结果，克服了用电子显微镜观察和测量时，样品用量大，耗时又不经济的缺点。当时即被碳纳米管制备者引用。

(2)提出用拉曼谱测量碳纳米管的原位实时温度^[22]。

在首先发现碳纳米管有显著的温度效应后，提出可以用拉曼谱测量碳纳米管原位实时温度的建议，并提供了用于测温的“碳纳米管拉曼频移温度系数”。论文^[22]已被引用155次，表明该建议已成为国际上用拉曼谱测碳纳米管温度的标准方法。

(3)用纳米结构的拉曼光谱导出了体声子色散曲线^[23]。

基于动量守恒，在非弹性散射中，入射动量 k_i 、出射动量 k_s 和声

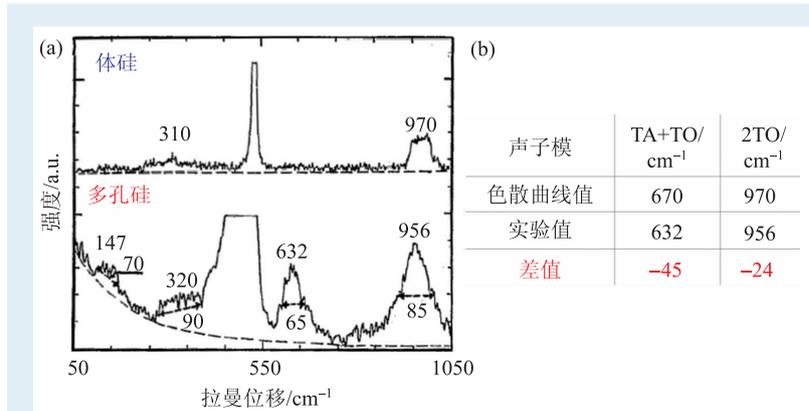


图5 (a)体硅和多孔硅的实验拉曼谱；(b)多孔硅双声子实验和理论拉曼频率值的比较

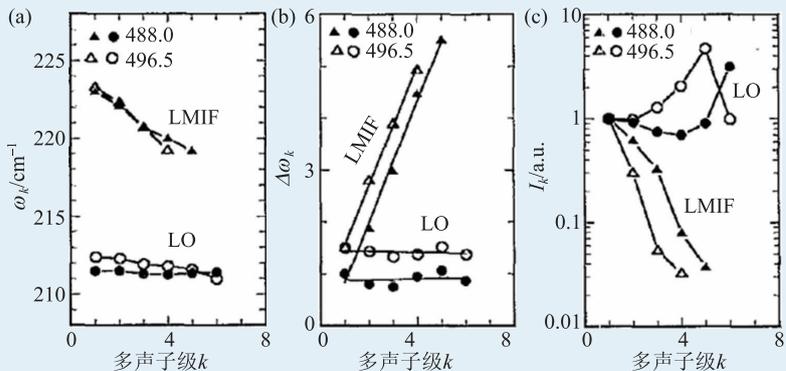
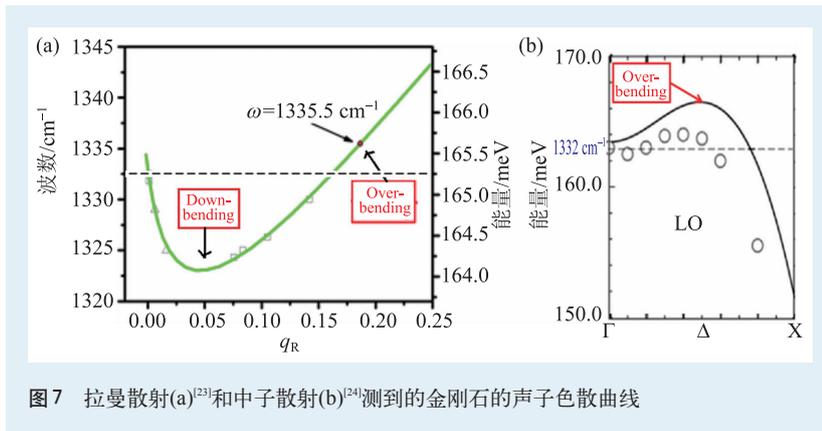


图6 (CdSe)_s/(ZnTe)_s超晶格纵光学(LO)和微观界面(LMIF)多声子拉曼谱 k 级多声子拉曼频率 ω_k (a)、线宽 $\Delta\omega_k$ (b)和强度 I_k (c)随多声子级 k 的变化关系

表1 拉曼光谱特征的反常现象及其本质

光谱特征的反常现象	反常现象的根源和本质	文献
1、双声子拉曼频率观测值小于色散曲线预期值	纳米结构不存在声子色散曲线	[12]
2、微观界面多声子拉曼光谱特征与阶数关系反常	超晶格的微观界面是类缺陷结构	[13]
3、碳纳米管拉曼频移的温度效应异常大	碳纳米管是类缺陷结构, 碳键伸缩限制减小	[15]
4、SiC纳米晶棒光学声子拉曼光谱特征反常	晶体缺陷导致SiC纳米晶棒是非晶体	[16]
5、微晶模型计算的拉曼频率所对应的尺寸与样品尺寸不符	据色散关系建立的微晶模型只适用于晶体纳米结构	[17]
6、超薄单层超晶格拉曼光谱偏振选择定则反常	超薄单层的超晶格无限制效应, 超晶格已经是块体材料	[18]
7、ZnO纳米结构光学声子拉曼频率不随样品尺寸改变	该类声子具有库仑势作用, 相应的特征长度远小于结构尺寸	[19]

图7 拉曼散射(a)^[23]和中子散射(b)^[24]测到的金刚石的声子色散曲线

子动量 q 有如下关系:

$$q = k_i - k_s$$

声子的色散曲线即频率 ω 与动量 q 的关系 $\omega(q)$ 可以用非弹性散射实验获得。但是, 由于光散射中 $k_i \approx k_s$, 声子动量 q 只能是零, 因此, 历来只能用非弹性的X射线或中子散射实验得到。

但是在纳米结构中, 动量守恒不再成立, 声子动量可以是不为零的变量, 因此, 用光的拉曼散射测量声子色散曲线成为可能。特别是, 由于X射线、中子和拉曼散射的测量精度分别是 1 cm^{-1} , $1.6\text{--}2.4 \text{ cm}^{-1}$ 和 0.8 cm^{-1} , 用拉曼散射可以测量出高精度的声子的色散曲线。我们通过分别测量尺寸偏差小于10%的

581.6 nm、90 nm、35 nm、6.61 nm、6.30 nm、5.55 nm和3.95 nm以及尺寸分布在3—120 nm的纳米金刚石的拉曼谱和共振拉曼谱得到了图7(a)所示的金刚石声子色散曲线。图7(b)是精度最高的中子散射得到的金刚石色散曲线^[24], 它第一次展示了色散曲线存在的“向上弯曲(Over-bending)”行为, 揭示了金刚石碳原子间的相互作用的新性质。由于拉曼谱测量的更高精度, 由拉曼散射得到的金刚石声子色散曲线中, 除依然出现“向上弯曲”行为外, 还新发现了“向下弯曲(Downbending)”行为, 为深入了解金刚石碳原子间的相互作用提供了新的启示。

此外, 我们基于拉曼光谱研究

的成果还建议了一些新的技术手段。例如, (1)建议采用退火工艺改善量子阱和超晶格异质界面质量的工艺^[25]。此方法当年就被制造超晶格者引用^[26], 论文^[26]被引用了103次。(2)建议用强激光辐照简单快速纯化碳纳米管的方法^[27]。发表建议的论文已被引用46次。

4 成果源自合作与坚持

在纳米结构的拉曼光谱学研究中, 实验样品很关键。在我认为“人各有所长”和研究工作必须“倡导合作”的思想指导下, 对即使自己可以制备的例如多孔硅和碳纳米管样品, 也会请北京大学化学系的蔡生民、顾镇南、施祖进、李经建等教授制备提供, 其他如超晶格、极性半导体纳米结构以及金刚石等样品也都分别请中国科学院上海技术物理研究所袁诗鑫教授、复旦大学王迅教授和浙江大学蒋建中教授以及中山大学陈建教授分别提供。他们提供的高质量样品, 帮助我做出所期望的研究结果。

北京大学有优越的从事科学研究的条件。首先是北大优越的人文环境。我每去学校行政部门办事, 常听到这句很温暖的话:“我们是为教授们服务的!”其次北大有非常高水平的学生。有一次我把一个解释与黄昆理论有关实验的理论计算结果送请黄昆先生审查, 当黄先生知道计算是大学生做的时候, 表现出我从来没有见过的非常惊讶的神情, 仿佛在说, 大学生竟能做出这么高水平的工作!

我做过的研究课题一般都要花费2—3年以上时间才能完成。例如, 碳纳米管 $\Delta \neq 0$ 现象是1996年发现的, 6年后的2002年在*Phys. Rev. B*

发表了论文才算结题。所以，基础科学研究特别需要坚持精神。在我的科研过程中，曾不断面临选择。有动员我改作行政工作的，有地方大员抛出的从政橄榄枝，有以优越条件吸引我“下海弄潮”的……面对这些诱惑，我从未动摇过，始终坚守在科研一线，借助北大的环境和条件，在许多老师的帮助和合作，以及学生们的努力工作下，我的拉曼光谱学研究工作在2004年获得了国家自然科学二等奖。之后又在研究工作积累的基础上，写出了中文和英文专著：《拉曼光谱学与低维纳米半导体》和 *Raman Spectroscopy and its Application in Nanostructures*(图8)。

我近40年的拉曼光谱学研究工作已为2016年国际拉曼光谱学大会颁发的“拉曼终身成就奖”所肯定(图9)。而我的研究工作，也在拉曼终身成就奖的提名人之一国际著名的拉曼光谱学专家 Kiefer 教授为我的提名推荐信中作了精简的概括



图8 专著的中、英文封面



图9 荣获国家自然科学二等奖和国际拉曼光谱学大会的拉曼终身成就奖留影

——“自1985年以来，张树霖在纳米结构的拉曼光谱研究做出了根本性和世界范围公认的研究工作。他已发表论文210余篇，出版了两本

此领域的中国书籍，以及第一本全面综述《拉曼光谱学及其在纳米结构中的应用》的著作”。

参考文献

- [1] Jin Y *et al.* J. Phys.: Condens. Matter, 1991, 3:3867
- [2] Zhang S L *et al.* Proc.10th ICORS, 1986, p9-4
- [3] Yin Y *et al.* Phys. Rev. B, 1992, 45: 12141
- [4] Goods R *et al.* Semicond. Sci. Technol., 1988, 3:4883
- [5] Tsu T *et al.* Appl. Phys. Lett., 1992, 60: 112
- [6] Zhang S L *et al.* J. Appl. Phys., 1992, 72: 4469
- [7] Li B B *et al.* Phys. Rev. B, 1999, 59: 1645
- [8] Zhang S L *et al.* Solid State Comm., 1999, 111: 647
- [9] Xin Y J *et al.* Appl. Phys. Lett., 2003, 83: 1689
- [10] Long D A. J. Raman Spec., 1996, 27: 2
- [11] Zhang S L *et al.* Phys. Rev. B, 2002, 66: 035411
- [12] Zhang S L *et al.* J. Appl. Phys., 1994, 67: 3016
- [13] Zhang S L *et al.* Phys. Rev. B, 1995, 52: 1477; Zhang S L *et al.* J. Raman Spectroscopy, 1996, 27: 241
- [14] Martain T P. Phys. Rev. B, 1976, 13: 3617
- [15] Huang F *et al.* J. Appl. Phys., 1998, 84: 4022; Li H D *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 76: 2053; Zhang L *et al.* Phys. Rev. B, 2002, 65: 073401
- [16] Zhang S L *et al.* Solid State Comm., 1999, 111: 47; Zhang S L *et al.* Physics Letters A, 2008, 372: 2474
- [17] Li B *et al.* Phys. Rev. B, 1999, 59: 1645
- [18] Zhang S L *et al.* J. Appl. Phys., 2000, 88: 6403
- [19] Zhang S L *et al.* Appl. Phys. Lett., 2006, 89: 063112; Zhang S L *et al.* Appl. Phys. Lett., 2006, 89: 243108; Fu Z D *et al.* Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 263113
- [20] Li B B *et al.* Semicond. Sci. Technol., 1998, 13: 634
- [21] Tan P H *et al.* J. Raman Spectroscopy, 1997, 28: 369
- [22] Li H D *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 76: 2053
- [23] Zhang S L *et al.* Solid State Communications, 2016, 248: 60
- [24] Schwoerer-Böhning M. *et al.* Phys. Rev. Lett., 1998, 80: 5572
- [25] Levi D *et al.* Phys. Rev. B, 1987, 36: 8032
- [26] Choi C *et al.* Appl. Phys. Lett., 1987, 50: 992
- [27] Zhang L *et al.* Phys. Rev. B, 2002, 65: 073401