

光热偏转光谱及其应用

朱美芳

(中国科学技术大学研究生院)

光反射或光透射光谱技术是我们通常用来了解材料光谱特性的方法。这类传统的光谱技术用于一些不透明的、弱吸收的(如吸收系数 $< 10^{-5}\text{cm}^{-1}$)及光学质量差的漫散射的材料时有很大的局限性,甚至无能为力。光热谱技术是最近发展起来的新光谱技术。它的基本原理是:介质材料吸收了电磁波以后,将电磁波能量转换成热能,引起介质的升温;而这种热能又可通过不同的耦合方式来检测,从而测出材料的光学性质。根据检测方式的不同,光热谱技术可分为干涉技术^[1]、热镜谱^[2]、光声光谱技术^[3]、光热偏转光谱技术^[4,5]等。这类光热谱技术具有高的灵敏度,可以成功地应用于上述材料的光学性质的测量。

在光热谱技术中,具有代表性的光声光谱技术已逐渐被人们熟悉并得到较广泛的应用。但该方法在测量凝聚态物质时由于样品与微音接收器的耦合有困难,因而其应用受到限制。光热偏转光谱技术比光声光谱技术更为年轻,由于它具有比光声光谱技术更高的灵敏度且可避免上述耦合上的困难而受到重视。近年来,光热偏转光谱的理论及实验工作得到了进一步的发展与完善,并已成功地应用到化学及物理学领域中。特别是在研究非晶态半导体固体薄膜的光学性质及缺陷态等方面,光热偏转光谱技术已成为一个十分有效的工具。

一、原理

当一介质材料受到一强的调制光(称为激励光源)的照射,吸收的能量将周期性地转变成热能,使介质材料本身及周围介质温度升高,从而引起折射率的变化。与此同时,用一激光束

作为探针来探测这折射率的变化(如图1所示),则激光探针将随激励光的调制频率同步地偏转,位置传感器用来检测周期性的偏转信号。改变激励光的波长就可以得到谱的特性。偏转信号与光吸收的定量关系分析如下^[6]:

(1) 求出激励光的能量在样品及其周围介质内的分布;

(2) 通过介质样品及其周围偏转介质的热传导方程,求出单位体积中光所产生的热;

(3) 计算由于温度上升所引起的偏转介质折射率的变化及探针偏转的角度;

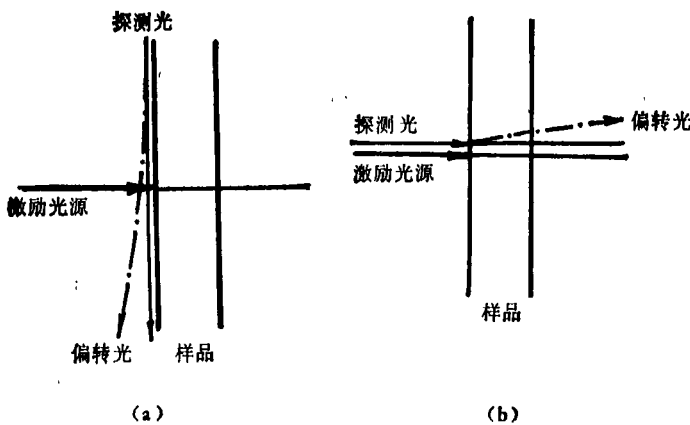
(4) 求出位置传感器信号输出与偏转的关系。

最后的数学分析表达式是与测量的几何方式有关的。光热偏转光谱有两种测量方式:(1) 横向光热偏转谱,如图1(a)所示。光探针垂直于热流方向,探测靠近样品表面薄层内的折射系数。(2) 共线型光热偏转谱,如图1(b)所示。探测光与激励光束之间可近似地认为是平行的,折射系数梯度的产生与检测的部位都在样品内部。在实验中,测量横向光热偏转谱的系统相对于测量共线型光热偏转谱的系统容易对准。这里主要介绍横向光热偏转谱的理论结果与实验。

在横向测量方式情况下,位置传感器的输出信号 S 由下式决定:

$$S = F_r \left(\frac{1}{n_0} \right) \left(\frac{dn}{dT} \right) L \left[\frac{dT(z_0)}{dz} \right] e^{i\omega t} + c. c., \quad (1)$$

其中, F_r 为位置传感器的输出信号与偏转角之间的转换因子, n_0 为偏转介质的原始折射系数, $\frac{dn}{dT}$ 为偏转介质折射系数随温度的变化



(a) 横向测量方式 (b) 共线型测量方式

图1 光热偏转光谱示意图

率, L 为激光探针与光热区相互作用长度, z_0 为光探针离开样品表面的距离, ω 为激励光源的调制频率, $\frac{dT(z_0)}{dz}$ 为垂直于样品表面的温度梯度, c 表示复数共轭。对一定的偏转介质与位置传感器, (1) 式中诸参数如 $F_r, n_0, dn/dT$ 等都是确定的。 $dT(z_0)/dz$ 与样品有关, 是反映样品吸收性质的主要判据。若样品是淀积在衬底上的薄膜, 该参量可表示成^[7]

$$\frac{dT(z_0)}{dz} = \frac{K_d \exp(-K_d z_0)}{k_d K_d + k_s K_s} I \begin{cases} A, & 2(a) \\ -\alpha_d/K_d, & 2(b) \\ +\alpha_s/K_s, & 2(c) \end{cases}$$

其中 I 为激励光强度; k_d, k_s 分别为偏转介质与衬底的热导率; $1/|K_d|, 1/|K_s|$ 分别为偏转介质与衬底的热长度; α_d, α_s 分别为偏转介质与衬底的吸收系数, A 为薄膜的吸收。这里以非晶硅薄膜的光热偏转光谱为例来进一步分析。在高光子能量区, $\alpha l \gg 1$, 亦即入射光基本上被样品吸收, $A = 1 - R_f, R_f$ 为样品表面的反射系数, l 为薄膜厚度, α 为非晶硅吸收系数。在此能量区光热偏转信号 S 趋于饱和, 记作 $S_{饱和}, S_{饱和} = C(1 - R_f), C$ 为包括了 (1) 及 (2) 式中前面因子的系数。在低光子能量区, 光热偏转信号为

$$\langle S \rangle = C[1 - \exp(-\alpha l)] \{ [(1 - R_f) \cdot (1 + R_B)] / (1 - R_f R_B) \}, \quad (3)$$

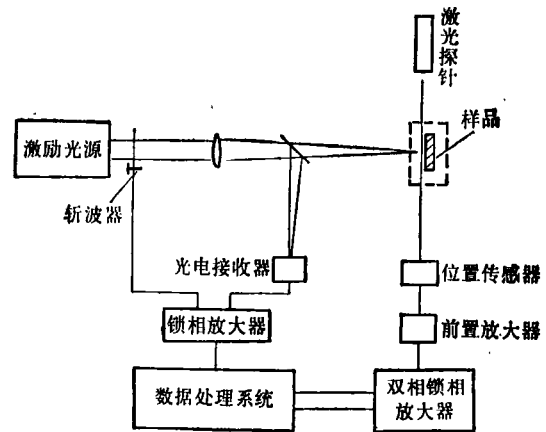


图2

这里 R_B 表示薄膜背面的反射系数, $\langle \rangle$ 表示平均值。 R_B 是一个很小的值, 故 (3) 式中大括号部分可近似地表示成 $(1 - R_f)$, 这样,

$$1 - \exp(-\alpha l) = \langle S/S_{饱和} \rangle. \quad (4)$$

只要厚度 l 为已知, 吸收系数便可从上式求出。

二、测量方法

横向光热偏转光谱测量方框图如图2所示。常采用的激励光源是波长从紫外到近红外, 具有连续发射光谱, 功率为 1kW 的高压短弧氙灯。光源被聚焦在 1/4m 的单色狭缝上。用频率约 10Hz 的斩波器调制激励光源, 采用这样的频率是考虑到既可以消除机械振动的影响, 又可提高信号幅度与热扩散长度, 是一个折衷办法。聚焦后的激励光源通过一镜片分成两路: 一路由一光电二极管检测其光强强度; 另一路直接照射到样品上。我们选用 CCl_4 作为浸泡固体样品的偏转介质, 这是因为 CCl_4 在波长范围 $0.4 \sim 2.3 \mu\text{m}$ 之间只有非常弱的吸收而有大的 dn/dT 。此外采用 $\sim 1\text{mW}$ 的 He-Ne 激光器作为光探针, 其光束束斑应小于激励光源的束斑, 希望被聚焦到约 $75 \mu\text{m}$ 大小。激光探针紧贴且平行于样品表面, 然后由位置传感器接收, 由双相锁相放大器测量其偏转幅度与相位。最后通过微机数据处理后得偏转信号谱与吸收光谱。

为了提高系统的灵敏度,在实验中必须注意以下几点:

(1) 光探针的束斑要尽量小,至少要小于激励光源的束斑;

(2) 从(2)式可知,小的 z_0 可增大输出信号,故调节光探针使其尽量靠近表面是十分重要的;

(3) 整个系统的稳定性显然是减少信号噪声的关键因素,为此首先要要求光探针十分稳定,同时在光学通道中消除空气对流及扰动。用纯净的偏转介质以减少由于杂质或任何小颗粒对光探针的散射。整个系统必须避免机械振动;

(4) 选择具有大的 dn/dT 的偏转介质,有利于提高灵敏度。如前所述的 CCl_4 是很好的介质;

(5) (2)式亦表明,在衬底材料或偏转介质的选取上,若考虑到低的热导率,将有利于提高输出信号。

三、应用

光热偏转谱技术已成功地应用到气体及凝聚态物质的光学性质的研究上。在光与介质相互作用长度为1cm情况下,样品处于空气中,它可检测 $10^{-5}^{\circ}C$ 的温度变化;样品浸于液体中,则可检测 $10^{-7}^{\circ}C$ 的温度变化,即它能鉴别 $10^{-9}-10^{-10}$ rad的偏转。

Boccara等人^[4]应用光热偏转光谱技术测量了 CCl_4 溶液中含有0.7%苯的C-H键的弱吸收。在激励光源为60mW条件下,吸收系数的测量精度可达 $2 \times 10^{-6}cm^{-1}$ 。

光热偏转光谱技术不仅具有高灵敏度的特点,而且具有高的分辨率。Boccara等人^[5]也成功地测量了在2K以下 $Nd_2(MoO_4)_3$ 晶体的吸收谱。虽然它的 dn/dT 较小,但分辨率高,故容易观察到该样品中的 Nd^{3+} 从 ${}^4I_{9/2}$ 跃迁到 ${}^2H_{11/2}$ 的二色性谱,如图3所示,其精度与光声光谱技术相近。

光热偏转谱的共线型测量方式比横向测量方式有更高的灵敏度,用它来测量痕量气体可

物理

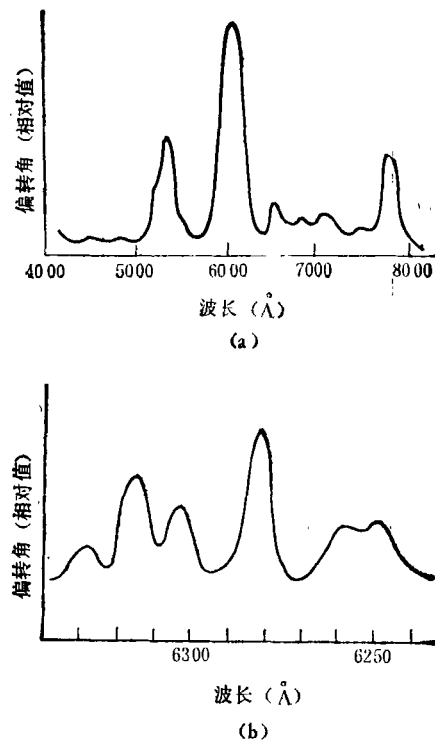


图3 $Nd_2(MoO_4)_3$ 光热偏转角谱

(a) 室温下; (b) 2K

频率 f 为3450Hz $Nd_2(MoO_4)_3$ 中 ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ 的跃迁

得到满意的结果。如Fournier^[9]测量乙烯在氮气中的吸收,图4给出了乙烯摩尔浓度从 $10^{-4}-10^{-8}$ 与其光热偏转信号的关系,由此推导出可检测的吸收系数约为 $10^{-7}cm^{-1}$ 。

光热偏转光谱技术应用到固体薄膜光学性质的研究中表现出独特的优点。它已成为常规的手段之一用来研究非晶态半导体薄膜如 $a-Si:H$, $a-Si_xGe_{1-x}:H$, $a-SiC_x:H$ 等的光学、电学性质。通常研究这些材料的光吸收谱采用的技术是光透射谱、光反射谱及光电导谱等,这些技术在测量低光子能量区时由于吸收系数小,测量精度受到限制。然而光热偏转光谱技术可满意地提供该区域(称子带隙)吸收的信息。通过对子带隙吸收的研究,可以了解该材料的缺陷态(包括杂质、悬挂键、光诱导缺陷等)浓度及分布。以 $a-Si:H$ 为例,用下面关系式^[7]可以求出在 $a-Si:H$ 中的缺陷态密度:

$$\alpha_{ex} = \alpha - \alpha_0 \exp(\hbar\omega/E_0), \quad (4)$$

其中 α_0 为满足指数带尾的吸收系数, α 为实

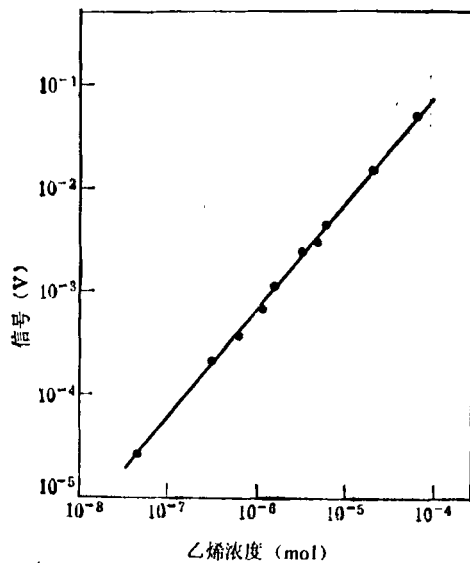


图4 乙烯在氮气中摩尔浓度与光热偏转信号的关系

实际测量的吸收系数, α_{ex} 为由于子带隙吸收所增加的吸收系数, ω 为人射光频率。

根据光学求和定则, 缺陷态密度 N_s 可表示成

$$N_s = \frac{cnm}{2\pi^2\hbar^2 e^*} \int \alpha_{ex}(E) dE, \quad (5)$$

其中 c 为光速, n 为 a-Si:H 折射系数, m 为电子质量, e^* 为缺陷的有效电荷。由此推出的缺陷态密度与用电子自旋共振实验的结果符合得很好^[10]。

光热偏转谱技术的测量无需对样品提出特殊要求(例如样品的厚度和接触状态等), 因此容易应用于各种结构的样品。例如, 为获得非晶半导体材料缺陷态的信息, 常采用场效应、C-V、深能级瞬态谱(DLTS)等方法。这些方法应用到非晶的多层膜结构(超晶格)材料上就无能为力了, 而光热偏转谱技术应用于这类材料却表现出独特的优点。图5是我们用光热偏转光谱技术测得的一组 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格材料的吸收光谱。由此我们推算出相应的能隙缺陷态密度与界面态密度。界面态密度约为 $10^{11}/\text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ 。该结果与用热激电流方法所测得的结果是一致的。^[11]此外, 光热偏转光谱技术与其它实验相结合, 可以获得更多的信

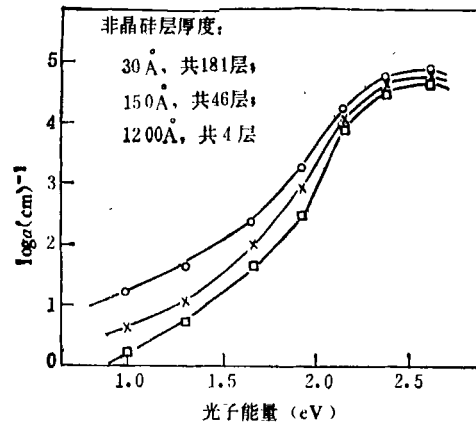


图5 非晶态 Si:H/SiN_x:H 超晶格材料的吸收特性(非晶 SiN_x:H 层厚度均为 40 Å)

息, 例如与光致发光实验相结合, 可进一步提供缺陷态在能隙中分布的信息, 与稳态光电导测量相结合, 可研究材料的输运性质等^[12]。

四、讨 论

光热偏转光谱与常规的光谱技术如透射谱、反射谱、光电导谱相比其优点是明显的。我们总结了以光热原理为基础的一些能谱技术的特点, 列于表1中。

从表1可看出, 光热偏转光谱与热镜技术相比无论从灵敏度还是从实验特征等方面, 几乎是相同的。然而前者仍有以下两个主要的优点: 一是由光探针自身的不稳定性引起的噪声在光热偏转光谱技术中比在热镜技术中要小1000倍。二是热镜技术难于对准, 故应用于不透明的或漫散射的样品是相当困难的, 而横向光热偏转光谱技术不仅容易对准, 而且还可通过移动光束的交叠区测出这类材料吸收的三维分布。

光热偏转光谱技术的原理与光声光谱技术的原理极为相似, 只是它们的检测方法不同。这里较详细地讨论在测量凝聚态物质的情况下前者表现出的优越性:

1. 光热偏转光谱技术较光声光谱技术有更高的灵敏度。(2)式中信号 S 在光热偏转光谱技术中约为 $10\text{V} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{C}^{-1} \cdot T(0)$, 在光声光谱

表1 几种光热谱技术的主要特征

光谱技术	样品	实验装置	灵敏度 ($\alpha I \cdot$ 激励功率)	对光散射的灵敏度	主要特点
热镜光谱	液体	难于对准	$10^{-7} - 10^{-8}$	否	无机械接触, 可实时测量
光声光谱(微音器式)	固体, 液体 气体	容易对准	固体: $10^{-4} - 10^{-5}$ 气体: 10^{-7}	是	对机械及声学噪声很灵敏
共线型 光热偏转光谱	透明固体 液体, 气体	难于对准	$10^{-7} - 10^{-8}$	否	无机械接触, 可实时测量
横向光热偏转光谱	凝聚态样品	容易对准	$\sim 10^{-5}$	否	无机械接触, 可实时测量
相干光谱	液体 固体	难于对准	$10^{-7} - 10^{-8}$	否	无机械接触, 可实时测量

中 S 约为 $0.1V \cdot cm^{-2} \cdot ^\circ C^{-1} \cdot T(0)$, $T(0)$ 为表面升温。从这点来看, 前者比后者灵敏度大 100 倍。

2. 在薄膜测量的情况下, 我们知道衬底材料如石英、耐热玻璃都有弱的表面吸收。衬底吸收信号容易与薄膜吸收的信号混淆^[43], 特别是在低吸收的情况下, 这样的混合会严重影响测量精度。在光热偏转光谱技术中, 衬底吸收信号相对于斩波器相位滞后 45° , 而偏转的信号超前 135° 。因此我们可通过信号幅度与相位来区别衬底和偏转介质的吸收。

3. 对散射光灵敏度小: 在一些光谱技术测量中, 散射光往往与测量光束混合而降低测量精度。如透射光谱技术中的散射光会使测量的激发系数比实际的要大。在光声光谱技术中, 这些散射光则引起背景噪声。在光热偏转谱中, 实验表明只要散射光不沿着光探针方向, 散射光的影响是很小的^[44]。

4. 易安装: 在光声光谱技术中, 样品必须装在一个盒内, 因而样品盒反射容易引起噪声, 而光热偏转谱技术却不存在上述问题, 样品容易安装, 且可进行实时测量。

光热偏转光谱技术有不少优点, 但也有它的局限性。例如样品表面不能过于粗糙, 在采用共线型测量方式时, 光探针难对准, 并要求光

探针必须能透过样品, 等等。

光热偏转光谱技术不仅能与已获得广泛应用的声光光谱技术相媲美, 而且有它独特的优点。在非晶态半导体光学性质的研究中, 它表现出强大的生命力。然而该技术还较年轻, 它潜在的应用价值有待进一步在各领域中得到开发。

参 考 文 献

- [1] J. Stone, *J. Opt. Soc. Am.*, **62**(1972), 327.
- [2] R. L. Swofford and J. A. Moirrell, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 3663.
- [3] Y. H. Pao, *Optoacoustic Spectroscopy and Detection*, Academic, New York, (1977).
- [4] A. C. Boccara et al., *Opt. Lett.*, **5**(1980), 377.
- [5] J. C. Munphy and L. C. Aamodt, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 4580.
- [6] W. B. Jackson et al., *Appl. Opt.*, **20**(1981), 1333.
- [7] N. M. Amer and W. B. Jackson, *Semiconductors and Semimetals*, Ed. J. I. Pankove, Vol. 21(B), (1985), 83.
- [8] A. C. Boccara, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **2**(1980), 130.
- [9] D. Fournier and A. C. Boccara, *Appl. Phys. Lett.*, **37**(1980), 519.
- [10] W. B. Jackson and N. M. Amer, *Phys. Rev. B*, **25**(1982), 5559.
- [11] C. B. Roxlo et al., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **29**(1984), 256.
- [12] W. B. Jackson et al., *Phys. Rev. B*, **27**(1983), 256.
- [13] G. Parker, *Appl. Opt.*, **12**(1973), 2974.
- [14] Z. A. Yasa et al., *Appl. Opt.*, **21**(1982), 21.