

# 光热偏转谱术

韩大星 钱生法 肖扬

(中国科学院物理研究所)

## 摘 要

本文介绍一种基于光声(热)原理的光吸收测量新技术。当某调制光被物质吸收时会产生热量,因而被测样品及周围介质中产生相应的温度场。当探测光掠过或穿过此温度场时将被偏转。用位置灵敏探测器接锁相放大器测出探测光的偏转量,从而计算出样品的微弱吸收。此法比现有常用的透射法灵敏度高三—六个数量级,是研究薄膜材料光热性能十分重要的手段。

材料的光吸收是标志其光学、热学性质的重要参数。通常用透射及反射法测量吸收谱,原理是  $T + R + A = 1$ , 即透过率、反射率、吸收率之和为百分之百的入射光。这种方法测量的最小吸收  $\alpha d$  (吸收系数  $\times$  样品厚度) 约为  $10^{-2}$ , 因而对于低吸收样品或薄膜样品就不适用了<sup>[1]</sup>。光-声(光-热)效应在近十几年被人们用来发展光吸收测量新技术, 主要有光声光谱术(PAS)和光热偏转谱术(PDS)。光声光谱仪已商品化, 光热偏转谱仪尚无商品。在共线配置时, 后者灵敏度比前者高约100倍。

美国加州大学伯克利分校 Amer 教授的小组于八十年代初发展了 PDS 谱术, 并成功地用于研究非晶硅薄膜的缺陷态<sup>[2]</sup>。近年来美、日、法、联邦德国数家实验室相继建立了 PDS 谱术<sup>[3,4]</sup>, 它被公认为高灵敏度、非破坏性测量低吸收的优良手段。中国科学院物理研究所非晶半导体小组于1987年建成了国内第一套 PDS 装置, 并于1988年5月通过了技术鉴定, 指标达到同期国外水平。

## 一、总体设计

光热偏转谱系统按其功能可分成四个部分: 激励光单元, 探测单元, 信号采集及处理单元, 以及光学减震台和光具座等光学机械部件。图1为 PDS 系统框图。

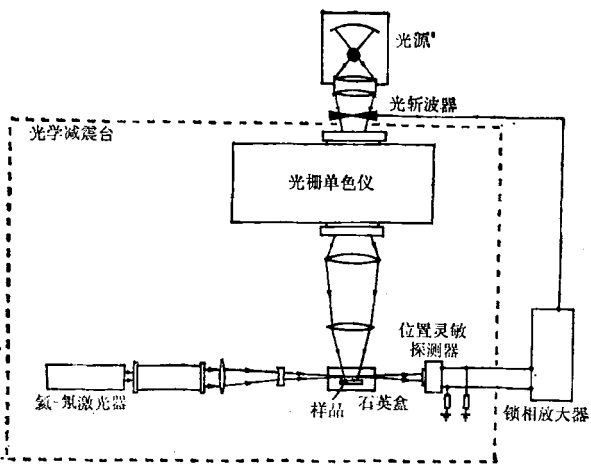


图1 光热偏转谱仪(PDS)框图

### 1. 激励光单元

本系统采用500W 氙灯做光源, 适当聚焦后经高亮度光栅单色仪分光。在光路中用光斩波器实现周期性调制。激励光强的波长依赖关系用中国科学院物理研究所生产的 LPE-1B 型功率计标定。

### 2. 探测单元

选用高稳定度低功率 He-Ne 激光器做探测光源, 经光学透镜组后光束直径约为  $50 \mu\text{m}$ 。用线性位置灵敏探测器测定光束偏转量。

### 3. 信号采集及处理单元

包括双相锁相放大器、微机、绘图仪及相应的数据处理及绘图软件。

#### 4. 光学机械部件

单色仪、样品盒及探测系统置于光学减震台上,样品架、探测器架、及激光器架分别为专门设计的微调架,可实现三维或四维调节. 激励光源及光斩波器置于光学减震台之外的实验台上,以避免振动噪音.

### 二、PDS 原理<sup>[5]</sup>

光热偏转谱术是一项用于测量固体、液体、气体样品光吸收系数的新技术. 它的特点是灵敏度比常规透射法高数千倍至百万倍,还可用做热显微镜等无损微区检测工具. 当一束强度被调制的光照射到待测物质上时,物质吸收光子能量而发热,形成一温度梯度场. 而物质的折射率随温度变化,因此在被测物体和周围介质中产生折射率梯度场. 当一束很细的探测光穿过该梯度场时,探测光束便偏转. 根据偏转量中与激励光相应周期性变化部分的大小,可得到被测材料的光吸收特性.

PDS 从总体布局上可分为两类. 一类是“交线”式,即探测光束以某夹角穿过激励光束. 另一类是“共线”式,即探测光束平行于激励光束. 本装置采用第一类布局,探测光束与激励光束大体正交. 这种布局适合于薄膜样品.

#### 1. 温度分布场

在只有样品吸收光并产生热量的情况下,写出周围介质、样品、衬底三个区域的热扩散方程,(坐标参见图3)

$$\nabla^2 T_0 - \frac{1}{k_0} \frac{\partial T_0}{\partial t} = 0, \quad (1a)$$

$$\nabla^2 T_1 - \frac{1}{k_1} \frac{\partial T_1}{\partial t} = -Q(\mathbf{r}, t)/K_1, \quad (1b)$$

$$\nabla^2 T_2 - \frac{1}{k_2} \frac{\partial T_2}{\partial t} = 0. \quad (1c)$$

根据边界处温度平衡与热流平衡,有以下边条件:

$$T_0|_{z=0} = T_1|_{z=0}, \quad T_1|_{z=d} = T_2|_{z=d}. \quad (2a)$$

$$\left. \begin{aligned} K_0 \frac{\partial T_0}{\partial z} \Big|_{z=0} &= K_1 \frac{\partial T_1}{\partial z} \Big|_{z=0}, \\ K_1 \frac{\partial T_1}{\partial z} \Big|_{z=d} &= K_2 \frac{\partial T_2}{\partial z} \Big|_{z=d}, \end{aligned} \right\} \quad (2b)$$

其中  $K_i$  为热传导系数,  $k_i = K_i/\rho_i c_i$  是热扩散系数,  $\rho_i$  和  $c_i$  分别是物质的密度和比热,  $T_i$  是材料相对于周围环境的温度变化,  $Q(\mathbf{r}, t)$  是样品单位体积内产生的按频率  $\omega$  变化的热量. 在一维情况下,

$$Q(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \eta I_0 \alpha e^{-\alpha z} e^{j\omega t} + \text{c. c.}, \quad (3)$$

其中  $\alpha$  是样品的吸收系数,  $\omega$  是激励光的调制频率,  $I_0$  是激励光强,  $\eta$  是非辐射跃迁过程的量子效率, 以下均取  $\eta = 1$ , c. c. 为复数共轭项.

由以上方程及边界条件可以求得三个区域的温度分布:

$$\text{介质区} \quad T_0(z, t) = 2\pi E e^{\beta_0 z} e^{j\omega t} + \text{c. c.}; \quad (4a)$$

$$\text{样品区} \quad T_1(z, t) = 2\pi [\Gamma e^{-\alpha z} + A e^{-\beta_1 z} + B e^{\beta_1 z}] e^{j\omega t} + \text{c. c.}, \quad (4b)$$

$$\text{衬底区} \quad T_2(z, t) = 2\pi D e^{-\beta_2(z-d)} e^{j\omega t} + \text{c. c.}, \quad (4c)$$

其中

$$\Gamma = \frac{I_0 \alpha}{2K_1} \frac{1}{\beta_1^2 - \alpha^2},$$

$$A = -[(1-g)(b-r)e^{-\alpha d} + (g+r)(1+b)e^{\beta_1 d}] \Gamma/H,$$

$$B = -[(1+g)(b-r)e^{-\alpha d} + (g+r)(1-b)e^{-\beta_1 d}] \Gamma/H,$$

$$D = \Gamma e^{-\alpha d} + A e^{-\beta_1 d} + B e^{\beta_1 d},$$

$$E = [(1+b)(1-r)e^{\beta_1 d} - (1-b)(1+r)e^{-\beta_1 d} - 2(b-r)e^{-\alpha d}] \Gamma/H,$$

$$H = [(1+g)(1+b)e^{\beta_1 d} - (1-g)(1-b)e^{-\beta_1 d}],$$

$$\beta_i = (\omega/2k_i)^{1/2}(1+j) = (1+j)/l_i.$$

又  $g = K_0 \beta_0 / K_1 \beta_1$ ,  $b = K_2 \beta_2 / K_1 \beta_1$ ,  $r = \alpha / \beta_1$ , 以及  $l_i = (2k_i/\omega)^{1/2}$  称为热长度, 表征热源的作用范围. 当距离为一个热长度时, 温度衰减到  $1/e$ .

#### 2. 探测光的行进路径

材料的折射率是温度的函数

$$n(\mathbf{r}, t) = n_0 + \Delta n(\mathbf{r}, t) \\ = n_0 + \frac{\partial n}{\partial T} \Big|_{T_{\text{环境}}} \times T(\mathbf{r}, t),$$

当探测光通过折射率梯度场时，它的路径由下列方程决定：

$$\frac{d}{ds} (n_0 d\mathbf{r}_0/ds) = \nabla_{\perp} n(\mathbf{r}, t). \quad (5)$$

如图 2 所示， $\mathbf{r}_0$  是光束在垂直于原行进方向上的位移， $n_0$  是材料未照光时的折射率， $\nabla_{\perp} n(\mathbf{r}, t)$  是折射率在垂直于光路方向上的梯度。由于偏转角  $\phi$  很小，因此

$$\phi \approx \frac{d\mathbf{r}_0}{ds} = \frac{1}{n_0} \int_{\text{光路}} \nabla_{\perp} n(\mathbf{r}, t) ds \\ = \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \int_{\text{光路}} \nabla_{\perp} T ds, \quad (6)$$

其中  $\partial n/\partial T$  对于液体一般为  $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ，对于固体为  $10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ 。(6) 式表示探测光束的偏转角度取决于偏转介质的折射率温度关系以及其垂直方向的温度梯度在两光束相交路径内的积分。故选取  $\partial n/\partial T$  大的介质和加大两光束相交距离可获得较大偏转角。

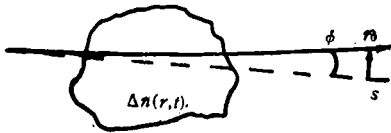


图 2 探测光束经折射率梯度场发生偏转

### 3. 交线式 PDS

如图 3 所示布局：激励光束直径为  $L$ ，探测光束从距离样品表面  $z_0$  处掠过，与激励光束基本正交。探测光束在液体介质中发生偏转。当转角  $\phi \ll 1$  时，近似地有  $\nabla_{\perp} T = \partial T/\partial z$ ， $ds = dz$ 。将(4a)式代入(6)式，则

$$\phi = \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \int \nabla_{\perp} T ds = \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \int \frac{\partial T_0}{\partial z} \Big|_{z=z_0} \\ \cdot dz = 2\pi E \beta_0 e^{-\beta_0 z_0} e^{i\omega t} \cdot L + \text{c. c.}, \quad (7)$$

即

$$\phi = \pi L \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \frac{I_0}{K_1} \frac{\alpha \beta_0}{\beta_1^2 - \alpha^2} \\ \cdot [(1+b)(1-r)e^{-\beta_1 d} - (1-b)$$

$$\cdot (1+r)e^{-\beta_1 d} - 2(b-r)e^{-\alpha d}] / \\ [(1+g)(1+b)e^{\beta_1 d} \\ - (1-g)(1-b)e^{-\beta_1 d}] \\ \cdot e^{-\beta_0 z_0} e^{i\omega t} + \text{c. c.},$$

一般  $g$  和  $b$  都远小于 1，可忽略。例如对非晶硅样品和  $\text{CCl}_4$  介质， $g = 0.0248$ ， $b = 0.109$ 。根据吸收系数  $\alpha$ 、热长度  $l_1$  和膜厚  $d$  的关系，可得到  $\phi$  的近似表达式如下：

当  $l_1 \ll d$  时，

$$\phi = \varphi_0 \frac{\alpha(\alpha - \beta_1)}{\alpha^2 - \beta_1^2} = \varphi_0 \frac{\alpha}{\alpha + \beta_1}, \quad (7a)$$

其中  $\varphi_0$  是一常数。若  $\alpha \ll |\beta_1|$ ，则  $\phi \propto \alpha$ ；若  $\alpha \gg |\beta_1|$ ，则  $\phi = \varphi_0$ 。

当  $l_1 \gg d$  时，

$$\phi = \varphi_0 \frac{\alpha}{\alpha^2 - \beta_1^2} (\alpha - b\beta_1)(1 - e^{-\alpha d}). \quad (7b)$$

若  $\alpha \ll |\beta_1|$ ，则  $\phi \propto \alpha(1 - e^{-\alpha d})$ ；若  $\alpha \gg |\beta_1|$ ，则  $\phi \propto (1 - e^{-\alpha d})$ 。

当激励光调制频率为  $\omega/2\pi \sim 10\text{Hz}$  时，非晶硅的热长度  $l_1$  约为  $10^3 \mu\text{m}$ ，远大于通常的样品厚度  $d \sim 1 \mu\text{m}$ 。故满足(7b)式。当  $\alpha \gg |\beta_1|$  时

$$\phi = \frac{I_0 L}{\pi K_1 \beta_1 (g+b)} \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \\ \cdot (1 - e^{-\alpha d}) e^{-z_0/l_0} e^{-i z_0/l_0} e^{i\omega t} + \text{c. c.}, \quad (7c)$$

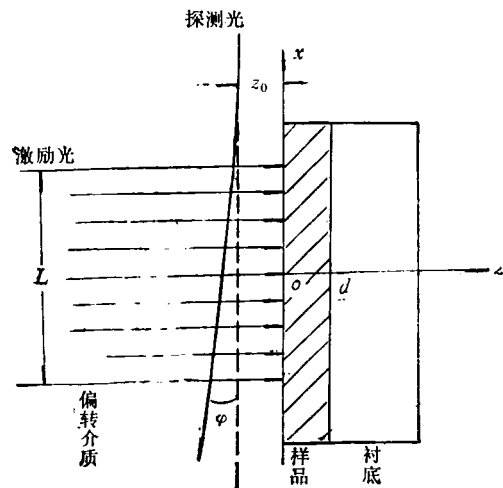


图 3 交线式 PDS 光路示意图

故 PDS 信号  $\langle S \rangle$  可写为

$$\langle S \rangle = T_r \cdot \varphi = \frac{I_0 L T_r}{\pi K_1 \beta_1} \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \cdot (1 - e^{-\alpha d}) e^{-z_0/l_0} e^{-i z_0/l_0} e^{i \omega t} + c. c., \quad (8)$$

其中  $T_r$  是位置灵敏探测器转换系数, 与其灵敏度及距样品距离有关. 由(8)式可见, PDS 信号的大小直接与被测样品的吸收系数  $\alpha$  有关. 除在(6)式中讨论过的  $\partial n/\partial T$  及  $L$  的加大可提高信号强度外, 激励光强  $I_0$  及位置灵敏探测器参量  $T_r$  也正比于信号强度.

### 三、PDS 性能测试

用非晶硅薄膜做被测样品,  $\text{CCl}_4$  做偏转介质, 对 PDS 系统的  $\langle S \rangle$  信号振幅及位相随各参量的变化进行了测定, 得到与理论推导一致的结果.

图 4 示出信号强度  $\langle S \rangle$  与激励光强  $I_0$  的关系. 采用中性滤光片改变光强, 得到很好的正比关系. 图 5(a) 和 5(b) 分别给出改变探测光束至样品表面距离  $z_0$  对 PDS 信号振幅和位相的影响. 当探测光束向样品表面靠近时, 信

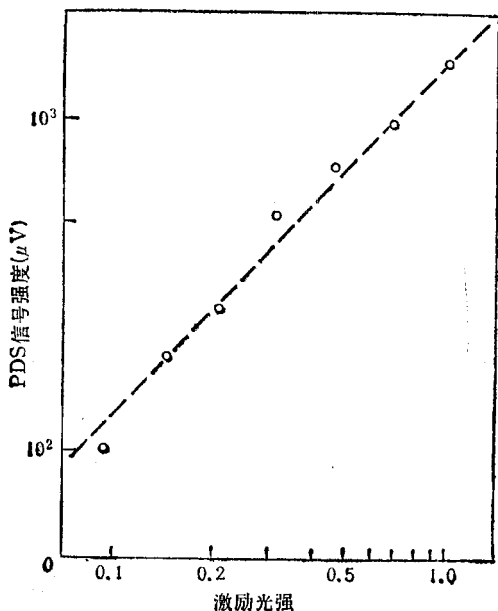


图 4 PDS 信号振幅  $\langle S \rangle$  与激励光强关系

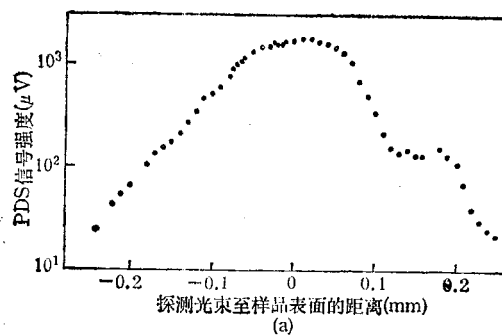


图 5(a) PDS 信号振幅与探测光至样品距离  $z_0$  的关系

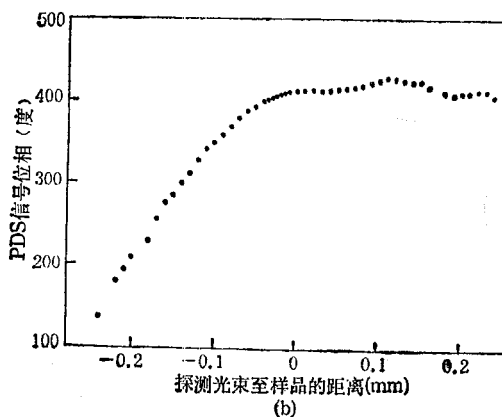


图 5(b) PDS 信号位相与  $z_0$  之关系

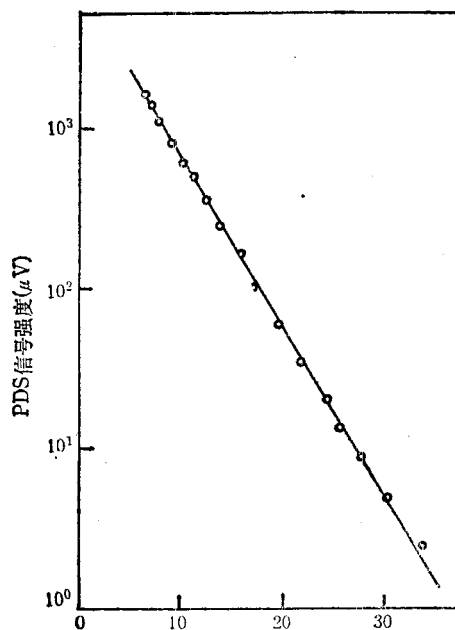


图 6 PDS 信号强度与激励光调制频率的关系

号振幅指数上升,而相位线性上升。当光束开始触及样品表面时,信号饱和,移出样品时,又下降。由饱和区宽度可估计探测光束直径约  $60\ \mu\text{m}$ 。由信号上升斜率可测定偏转介质热长度  $l_0$ ,此处得到  $47\ \mu\text{m}$ ,与理论值相当一致。图 6 给出 PDS 信号强度与激励光调制频率的关系。由 (8) 式可见,信号大小与频率的关系为  $\ln\langle S \rangle \propto -\sqrt{\omega}$ 。降低频率,可提高信号强度,但是易受振动干扰,故要适当选择。图 7 为信号强度与探测光直径的关系。随激光束直径的增大,信号呈指数下降。所以,使探测光束在样品表面附近聚焦越细、信号就越大。探测光束功率密度的变化对测量结果影响不大,只要满足探测光直径小于激励光直径即可。

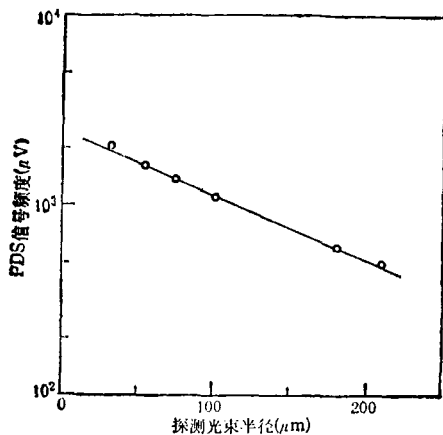


图 7 PDS 信号强度与探测光直径的关系

#### 四、技术指标和特点

##### 1. 高的灵敏度

当用 500W 氙灯做激励光源,单色仪狭缝为 2mm 时,测得灵敏度  $\alpha d \sim 10^{-3}$ ,比常规透射法高三个多量级。若提高激励光强,则灵敏度也将相应提高。

##### 2. 低的本底噪音

PDS 的原理为非接触式测量,又采用锁相放大技术记录信号,故可将震动噪音、电噪音、杂散光干扰都降至最小。在规定的操作条件下的综合噪音  $<0.5\ \mu\text{V}/\sqrt{10\text{Hz}}$ 。

##### 3. 宽的测量光谱范围

现在的光学元件适用波长范围 350 nm—2.5  $\mu\text{m}$ 。现用的氙灯光源适合测量非晶硅等非晶半导体薄膜样品的光吸收边及次带吸收,也适用于可见及近紫外区的光吸收或热性能测试。

##### 4. 高的谱线分辨率

与棱镜单色仪比,现用的光栅单色仪分辨率高,尤其在近红外部分角色散比棱镜单色仪大。当入射狭缝用 2mm 时,谱线带宽 10 nm,调节狭缝宽度分辨率可达 0.25 nm。

由于在设计和调整时对此 PDS 系统各部分进行了优化,所以整个系统结构合理,调节方便,成本较低。光学减震台用自制铁架加适当的软硬泡沫塑料,得到了良好的效果。

#### 五、数据处理及典型的测量结果

由于氙灯光源的光强和光栅单色仪的效率都随波长变化,故 PDS 信号必须相对激励光强谱作归一化处理。光强用 LPE-1B 型功率计(灵敏度为  $10^{-6}\text{W}$ )标定。根据 (8) 式, PDS 信号与吸收系数的关系可写为

$$\langle S/S_{sat} \rangle = 1 - e^{-\alpha d}, \quad (9)$$

其中  $S_{sat}$  是信号饱和值,例如非晶硅薄膜在 2.0 eV 时达到本征吸收, PDS 信号饱和。从而对已知膜厚  $d$  的样品用 PDS 测量即可得到吸收谱  $\alpha(E)$ ,不需再用其它光学测量标定。对于

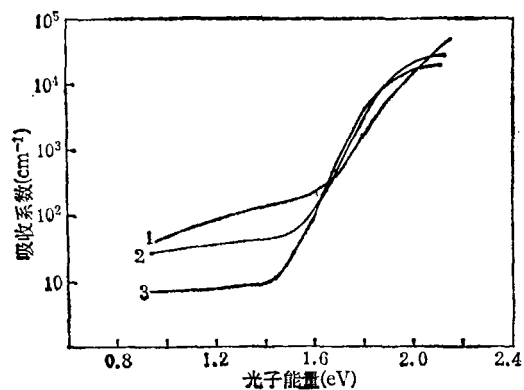


图 8 一组本征及 n 型非晶硅薄膜的吸收谱  
(1) 本征样品; (2) 掺磷  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4$ , 10 ppm;  
(3)  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4$ , 1000 ppm

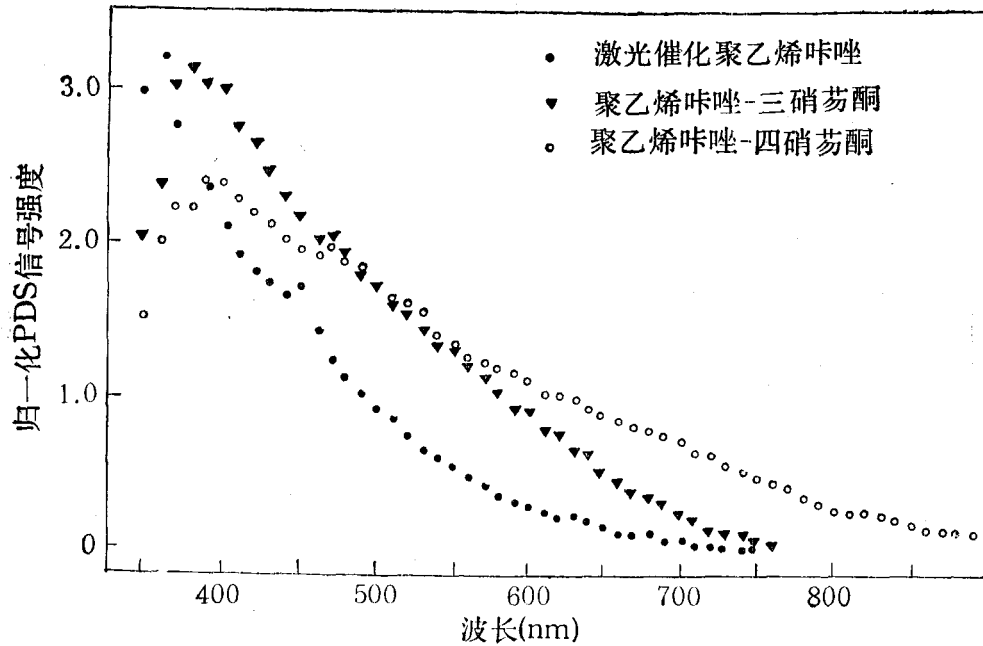


图9 聚乙烯吡唑及其络合物的光吸收谱

块状样品,得到的是相对值,需要用透射谱数据连接. 本系统用 Apple II 计算机对信号进行归一化及计算,然后直接在绘图仪上画出样品的吸收谱,同时也可打出数据表.

图8给出一组非晶硅薄膜光吸收谱. 用  $\text{CCl}_4$  做偏转介质,它在  $0.4\text{--}2.4\ \mu\text{m}$  内的吸收极小,可忽略. 激励光调制频率为  $10\text{Hz}$ . 非晶硅是一种光敏半导体材料,其光吸收(尤其近红外区的光吸收)谱的测定,对研究材料的光能隙、带尾态及缺陷态有重要价值. 由于在近红外区  $ad$  已低于透射法测量极限,故必须采用新的方法. PDS 是一种直接测量方法. 由图8曲线可见,随着掺杂浓度的增加次带吸收变大.

图9是激光催化反应生成的聚乙烯吡唑及其络合物的光吸收谱. 将激光催化生成的粉末状物质在  $150\text{--}200$  个 atm 下压成薄片,因该物质微溶于  $\text{CCl}_4$ ,故选用无水乙醇作偏转介质. 该样品吸收范围在紫外—可见光区,无水乙醇在该区吸收很弱.

- [1] 韩大星、赵世富,物理,14(1985),683.
- [2] W. B. Jackson and N. M. Amer, *Phys. Rev. B*, 25 (1982), 5559.
- [3] N. M. Amer and W. B. Jackson, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 21B, ed. J. Pankove, Academic Press Inc., (1984).
- [4] A. Asano et al., *J. J. Appl. Phys.*, 25(1986), L388.
- [5] W. B. Jackson et al., *Appl. Opt.*, 20(1981), 1333.

(上接第79页)

压电陶瓷-高分子聚合物、多孔夹层复合陶瓷, PZT-环氧复合材料、压电塑料、压电橡胶、玻璃陶瓷、金属玻璃等方面的复合敏感材料的研究进展很快. 各种复合材料都有独特的性能,例如压电陶瓷有很好的性能,但比较硬,声阻抗也高,加上有机材料之后就变得柔软,声阻

抗变低,与水、人体组织的声匹配都比较好,可在水声、医疗超声中使用.

- [1] 高桥清、小长井,センサエレクトロニクス,昭晃堂,(1984).
- [2] J. B. Angell et al., *Scientific American*, 248-4 (1983), 44.