

# 若干低维材料的拉曼光谱学研究\*

## ——2004 年度国家自然科学基金二等奖获奖项目介绍

张 树 霖<sup>†</sup>

( 北京大学物理学院 北京 100871 )

**摘 要** 文章扼要介绍了 2004 年国家自然科学基金二等奖获奖项目《若干低维材料的拉曼光谱学研究》<sup>1)</sup>。用拉曼光谱研究低维纳米材料,必须对传统拉曼光谱学进行改造,创建新的“低维拉曼光谱学”。该项目通过若干低维材料的研究,为创建低维拉曼光谱学作出了系统的创新性贡献,如最先鉴定出典型低维材料的拉曼指纹谱,发现拉曼光谱的两个基本特征出现“反常”,但证明拉曼散射基本原理在低维体系中依然成立。通过低维拉曼光谱和光发射谱的应用研究,发现了材料的许多新奇物性,如发现超晶格和碳纳米管是类缺陷结构,和极性半导体纳米晶材料具有非晶特性,并提出了多孔硅的“量子限制电学”形成和“多源量子阱”光发射模型,促进了低维材料和半导体器件的制备。

**关键词** 拉曼光谱学,低维材料

## Introduction of Raman studies on several low-dimensional materials

ZHANG Shu-Lin<sup>†</sup>

( School of Physics , Peking University , Beijing 100871 , China )

**Abstract** An introduction to the research project named “ Raman studies on several low-dimensional materials ” is given. The project was awarded the second class of the Nature Science Prize of China as its outstanding achievements. The one of achievements is the creative contributions to the establishment of low-dimensional Raman spectroscopy , such as the identification of the intrinsic Raman spectra for typical low-dimensional semiconductors and the conformation of availability of Raman scattering principle in the low-dimensional system. In the applied research of low-dimensional Raman spectra , some unique characters of low-dimensional semiconductors are found , e. g. the defect-like nature of superlattice and carbon nano-tubes and the non-crystalline character of polar nano-crystalline semiconductors. As the applications of photoluminescence spectra for porous silicon , the “ quantum confinement electrical-chemistry ” formation model and the “ multi-sources quantum well ” light emission model were proposed. All of which are very useful for the developing of low-dimensional materials and semiconductor devices.

**Keywords** Raman spectroscopy , low-dimensional materials

### 1 立项背景

“低维材料”是指少于三个维度,即二维、一维和零维的材料。“维度”对应的英语单词是“dimension”,它的原义是指大小、体积、广度、轮廓等,因而维度是几何学上的概念。当有一个或几个维度的大小接近或小于某个或几个特征几何尺度时,就认为

该材料是低维材料了。这些特征几何尺度可以是电子自由程、相位相干长度、物质波或电磁波的波长

\* 国家自然科学基金[批准号:60290083(重大项目),50334040(重点项目),50272017(面上项目)]、香港研究基金委员会(RGC of Hong Kong)基金(批准号:401003)资助项目  
2005-06-15 收到初稿 2005-11-22 修回

<sup>†</sup> Email: slzhang@pku.edu.cn

1) 获奖人:北京大学张树霖、顾镇南、蔡生民、施祖进

等,它们通常在一到数十个纳米量级,因此,现今广泛研究的所谓纳米材料,一般也可归之为低维材料。

纳米材料自然界早已存在,如自然存在于海洋中超磁粒聚集,用于做中国墨的原料—碳黑等。自1970年江崎与朱兆祥提出超晶格概念,接着由张立纲有目的制备出第一个人造低维材料——GaAs/AlAs超晶格后,至今已有不可胜数的低维材料被人们制备出来。例如,半径 $\leq 1\text{nm}$ 的团簇(cluster) $\text{C}_{60}$ 和Ag纳米粒子等零维材料,碳纳米管、Si纳米线、SiC纳米棒等一维材料,量子阱、超晶格和超薄膜等二维材料。

低维材料出现了许多不同于三维材料并被冠以“介观”称谓的现象、规律和特性。如人们已在低维材料中发现的尺寸限制、宏观量子隧道、库仑阻塞、弹道输运等介观现象和特性,这些现象和特性已成为科学研究的热点以及新材料和新器件发展的基础,正在和将继续极大地改变人类的生产和生活,例如,半导体激光器就是较早利用低维材料的一个典型例子。但是,总体上看,对低维材料的研究和应用还处在开始阶段,有许多介观现象和特性等待我们去发掘,更有众多的建立在低维材料和结构基础上的新型微电子、微光电子、微机械、微传感器等器件需要我们去研制和应用。

介观现象、规律和特性的发现和研究,以及低维材料和器件结构和性能表征,是当前低维材料基础研究和技术应用中急需解决的问题。历史上,光谱学是科技工作的重要手段,例如,量子论就是在当年原子光谱成果的基础上建立起来的。今天,它们在科技活动中同样起着不可忽视的作用。拉曼光谱学是光谱学中的一个重要分支,它的主要探测和研究对象是材料的分子结构、化学键、晶格振动以及电子、磁子等引起的拉曼光散射,因此,拉曼光谱实质上是分子水平的探测工具,十分适合于研究和表征低维材料。由于激光器和电荷耦合探测器等新器件的引入,拉曼光谱测量已具备样品用量少、无需制样和不受损伤,并能快捷地得到结果等优点,已成为低维材料研究的一个重要首选手段。

因为传统的拉曼光谱学是在三维体系上建立起来的,把它用于研究低维体系,首先,必须有低维材料的特征(即指纹)拉曼谱,其次,还必须考察传统的拉曼散射的基本原理和拉曼光谱理论,在低维体系中的适用性,并建立适用于低维体系的拉曼光谱理论,然后,才能对低维材料进行表征和研究,从而获得对低维材料本身及其物理内涵的更新认识。也

就是说,进行低维材料的拉曼光谱学研究,不仅是材料发展研究的需要,也是拉曼光谱学本身发展的难得机遇。本项目在以上几方面已进行了多年的探索,并取得了一些有意义的成果。

## 2 研究成果和主要创新点

### 2.1 创建低维拉曼光谱学

创建低维拉曼光谱学存在一些根本性的困难。例如,多数低维材料的样品纯度低、“缺陷”多,它们的拉曼信号一般也较弱,传统理论又经常不能解释低维体系中观察到的光谱现象。因此,创建低维拉曼光谱学是难度很大的工作,国外学者因此曾产生过多次错误,例如,历史上第一个低维材料的拉曼谱——超晶格声学声子拉曼谱的鉴认就是错误的鉴认。

由于项目组的光谱与材料工作者互相主动密切合作,掌握了世界一流的实验技术,加强了实验的理论分析,经20年努力,在与低维拉曼光谱学基础有关的特征拉曼谱、拉曼光谱理论和拉曼散射原理等三个方面,进行了系统性的研究,并获得了世界领先或一流水平的成果。

#### 2.1.1 特征拉曼谱

特征拉曼谱是材料的“指纹”谱,是创建低维拉曼光谱学的首要基础。我们在国际上最先鉴认出了许多典型低维半导体的特征拉曼谱。例如,

(1)在二维半导体方面,超晶格所有的5类声子的拉曼谱中,两类——垒层限制模和微观界面模完全由我们独立完成鉴认,另一类——宏观界面模的完全实验鉴认则由我们最后完成<sup>[1-3]</sup>。

例如,对于微观界面模,理论早有预期,但它的特征谱一直未能被鉴认,我们在用线性链模型计算微观界面模时,不采取忽略“力常数”作用的传统做法,考虑质量和力常数均起作用,得到了计算结果与实验很好符合的结果,帮助我们于1992年在国际上第一次确认了微观界面模的特征谱(如图1和图2所示)<sup>[3]</sup>。

(2)在一维和零维半导体方面,典型的非极性半导体——多孔硅和Si纳米线以及极性半导体SiC纳米棒、TaC纳米线和ZnO纳米管等的特征拉曼光谱,都由我们首先加以鉴认<sup>[4-7]</sup>。

例如,多孔硅是历史上第一个被广泛研究的纳米材料,因此,正确指认其特征谱不仅在应用上而且在科学上也有重要意义。从20世纪80年代后期开

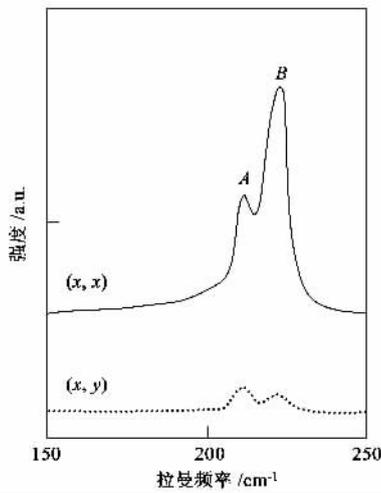


图1 CdSe/ZnTe 超晶格的偏振拉曼谱(峰A是阱层CdTe的LO限制模,峰B是频率为222cm<sup>-1</sup>的微观界面模)

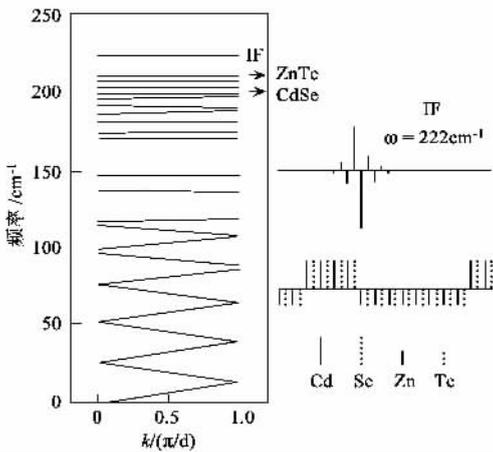


图2 用改进了的线性链模型计算的 CdSe/ZnTe 超晶格的声子色散曲线(注意图中标示的微观界面模 IF 的理论频率恰好是实验得到的 222cm<sup>-1</sup>)

始,人们发表的多孔硅拉曼谱均由两个峰构成,如 Goods 等人发表了如图 3 所示的多孔硅拉曼谱,并认为多孔硅特征拉曼谱是由分属于晶体和非晶硅的两个峰构成的.我们基于对纳米体系尺寸限制效应的了解,指出前人的指认都是错误的,是由于没有把来自多孔硅膜和硅衬底的拉曼峰加以区别所造成,同时巧妙地利用材料的光吸收系数随波长不同而不同,因而在样品中穿透深度不同的特性,用不同波长激光激发,在同一样品上,分别记录了如图 4 所示的来自多孔硅膜(457.9 nm 激发)、硅衬底(756.1 nm 激发)和两者叠加的光谱(476.5—514.5 nm 激发),从实验上提取了纯多孔硅膜的拉曼谱,证明了

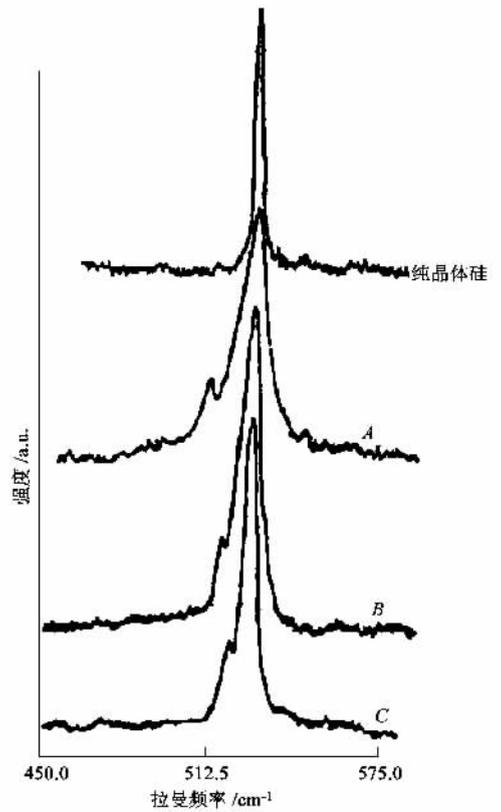


图3 Goods 等观察到的多孔硅特征拉曼谱[ Goods *et al.* *Semicond. Sci. Tech.*, 1988, 3: 489 ]

前人指认的谱确实是来自多孔硅膜和硅衬底的两个拉曼峰的叠加谱,并用理论谱与实验谱很好拟合的事实(如图 5 所示),证实所获得的谱确是多孔硅特征拉曼谱.

### 2.1.2 拉曼光谱理论

提出了第一个描述由下式表述的超晶格光学声子拉曼频率与量子阱结构关系的“有效质量方程”理论<sup>[2]</sup>

$$\omega^2 u(z) = \{ \omega_{LO}^2 [ \chi(z) ] \} u(z) + [ 1 - \chi(z) ] T \left( -i \frac{d}{dz} \right) u(z).$$

超晶格作为第一个人造材料,没有现成的拉曼光谱理论,上述方程成为第一个描述超晶格光学声子拉曼频率与量子阱结构关系的理论.

我们还改进了低维材料的一些重要的拉曼光谱理论及其具体应用.如光弹理论、线性链模型、微晶和非晶等拉曼理论.

### 2.1.3 拉曼散射原理

拉曼散射原理在拉曼光谱中表现为存在两个所谓“普适”特征(1)斯托克斯与反斯托克斯峰的绝

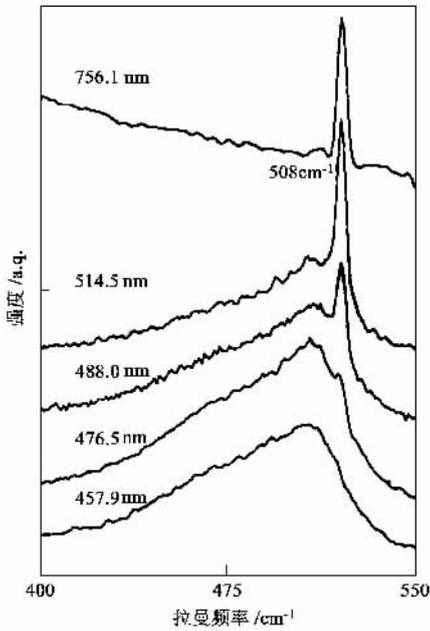


图4 不同波长激光激发的含硅衬底的多孔硅样品的拉曼光谱

我们经6年埋头研究,用变样品类型(管壁层数)、变激发波长和变温等多种方法在实验上证明其确实存在(如表1所示),结果发表<sup>[8]</sup>后,当月就被国际拉曼光谱学大会上的碳纳米管的“大会报告”现场引用,从而结束了多年的争论。

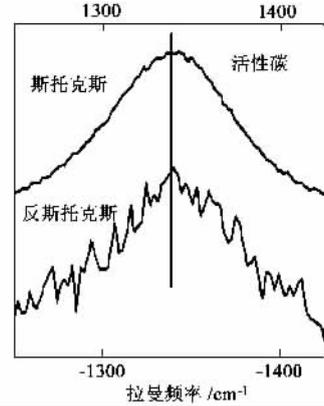


图6 体材料活性碳的斯托克斯与反斯托克斯拉曼谱

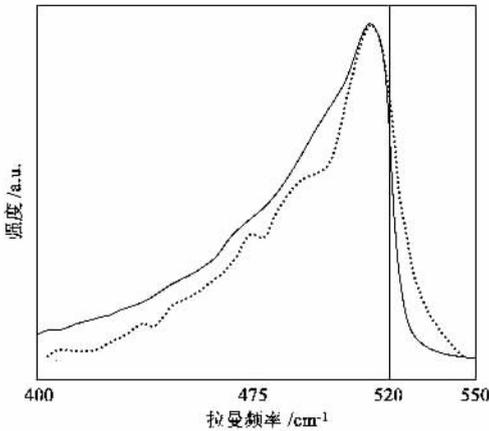


图5 多孔硅的理论(实线)与实验拉曼谱(虚线)的比较

对频率相等(2)拉曼频率不随激发波长改变(如图6和图7所示)。它们的正确性已被80年来的理论和实验一再证明。

我们在国际上唯一同时发现了拉曼光谱的两个普适特征在纳米材料中均出现“反常”现象,并揭示了“反常”的根源,证明了传统的拉曼散射原理在低维体系中依然适用。

例如,我们在碳纳米管中观察到了斯托克斯与反斯托克斯绝对频率不相等的“反常”现象,并在1996年国际拉曼光谱大会上发表后,国际上不断有论文发表,但该“反常”是否真实存在一直有争论。

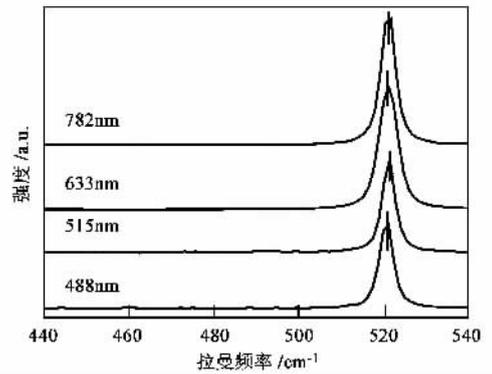


图7 体材料硅的随激发波长改变的拉曼光谱

表1 变管壁层数(MW-CNT/SW-CNT)、变激发波长 $\lambda$ 和变温(变激光功率 $P$ )等条件下,斯托克斯与反斯托克斯绝对频率差 $\Delta$ 的测量值

	MW-CNT		SW-CNT	
$\lambda$ (nm)	633	515	633	782
$\Delta$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	7	+5	+8	+11
$P$ (%)			100%	50%
$\Delta$ ( $\text{cm}^{-1}$ )			+14	+13

我们在多孔硅和硅纳米线中观察到了拉曼峰频率随激发波长改变的“反常”现象(如图8所示)<sup>9</sup>。

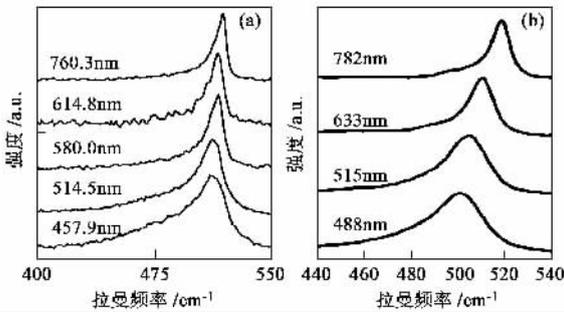


图8 多孔硅 (a)和硅纳米线 (b)随激发波长改变的拉曼光谱

### 2.2 以拉曼光谱学为主的光谱学应用

#### 2.2.1 应用拉曼光谱学手段,发现了低维半导体许多新奇特性,促进了对低维材料特性的了解

(1) 发现和提出了“超晶格界面是合金结构”的观点

在利用上述“有效质量方程”计算中,我们发现只有假设超晶格界面不是一种突变界面而是合金界面,计算与实验结果才能相符(如图9所示)<sup>[2]</sup>.于是,与传统的关于超晶格是“界面突变(abrupt)的层状结构”观点不同,我们提出了“超晶格界面是合金结构”的观点.

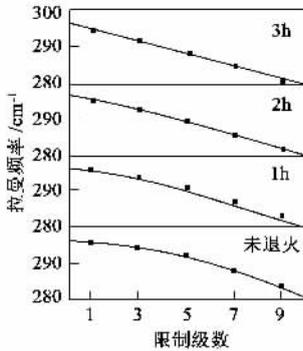


图9 实验(点)与“有效质量方程”计算(实线)的GaAs/AlAs超晶格中GaAs限制模的频率

#### (2) 超晶格和碳纳米管是类缺陷结构

我们发现超晶格微观界面模多声子拉曼光谱频率、线宽和强度随多声子级的变化规律,与体材料杂质模的规律相似(如图10所示).据此,在国际上最早明确指出“超晶格界面是类缺陷”的观点.<sup>[7]</sup>

我们在解释上述斯托克斯“反常”现象时,提出:相对于石墨片,由石墨片卷曲而成的纳米管是“类缺陷”结构,以及缺陷程度由碳管的直径  $d$  表征的观点.结果,在两个不同样品上确实观测到了  $d$  越大,反常值  $\Delta$  越小的结果(如图11所示)<sup>[8]</sup>,证明了

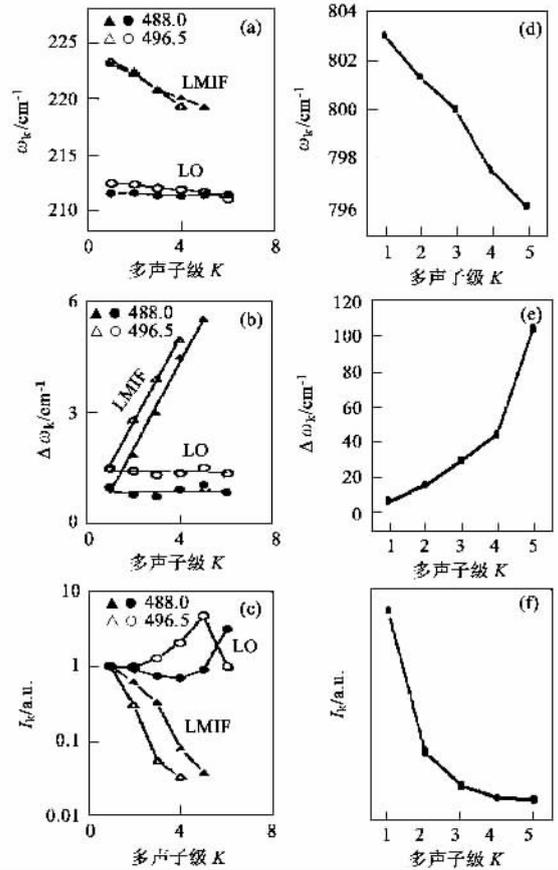


图10 CdSe/ZnTe超晶格微观界面模(LMIF)多声子拉曼谱的频率(a)、线宽(b)和强度(c)随多声子级K的变化规律,体材料杂质模多声子拉曼谱的频率(d)、线宽(e)和强度(f)随多声子级的K变化规律

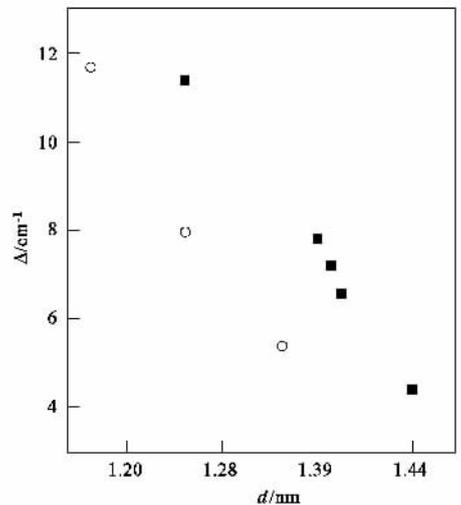


图11 碳纳米管斯托克斯和反斯托克斯频率差值  $\Delta$  随管径  $d$  的变化

关于“纳米管是类缺陷结构”的观点.

#### (3) 极性半导体纳米晶体材料具有非晶特性

图 12 是 SiC 纳米棒的 X 射线衍射谱和拉曼光谱. X 射线衍射谱证明 SiC 纳米棒是晶体. 微晶和非晶的理论谱分别为不能和可以拟合实验谱. 而在 GaN, ZnO 和 CdSe 等多种极性半导体纳米晶材料中, 也发现了与上述结果完全类似的现象. 于是我们提出: 从拉曼光谱角度看, 极性半导体纳米晶材料具有非晶特性.

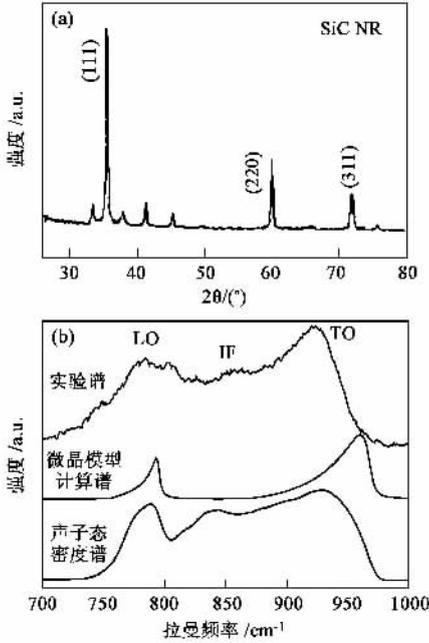


图 12 SiC 纳米棒的 X 射线衍射谱 (a) 以及实验和理论拉曼光谱 (b)

(4) 发现和测出碳纳米管有比任何其他碳材料都高的温度效应和拉曼频移温度系数<sup>[12-14]</sup>.

我们在国际上最早开展了碳纳米管拉曼谱特征与样品温度关系的系统研究, 发现碳管有强烈的温度效应<sup>[12]</sup> (如图 13 所示), 并测出碳纳米管的 G 模和 RB 模的拉曼频移温度系数 (见表 2)<sup>[13]</sup>.

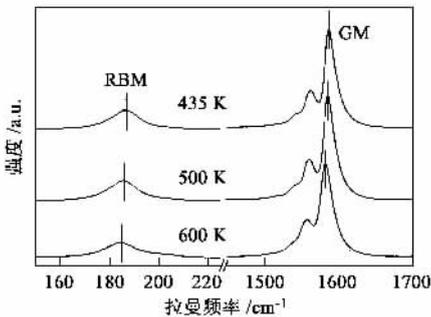


图 13 碳纳米管拉曼频率随温度的变化

表 2 碳纳米管的 G 模和 RB 模的拉曼频移温度系数<sup>[13]</sup>

样品	SWCNT	MWCNT	
拉曼频移温度系数 ( $10^{-2} \text{cm}^{-1}/\text{K}$ )	G 模 RB 模	-3.8 -1.3	G 模 -2.8

2.2.2 在应用光致发光谱的基础上, 提出了多孔硅形成和光发射模型, 推动了多孔硅材料和器件的制备研究

(1) 我们在观察到随制备多孔硅的氢氟酸浓度连续变化, 发光谱的峰值和原子力显微镜形貌像的尺寸, 同步出现“台阶”特征 (如图 14 所示), 清楚地用实验证明了多孔硅中存在的量子限制效应. 并在此基础上, 第一次把量子限制效应引入电化学, 提出了多孔硅的“量子限制电化学”形成模型<sup>[15]</sup>. 该模型一方面用硅在纳米尺度时出现量子限制效应的观点和事实, 解答了困扰人们的关于多孔硅形成过程中的一个根本问题: 在氢氟酸溶液中, 纳米尺度的硅为什么不被继续腐蚀而形成了多孔硅; 同时也推进了多孔硅材料的制备.

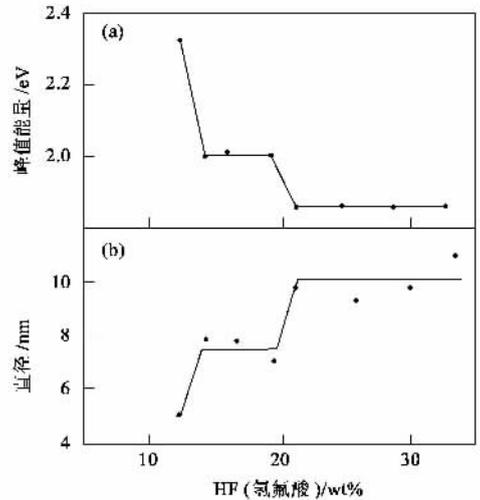


图 14 多孔硅光致发光峰的峰值能量 (a) 和样品的尺寸 (b) 随 HF (氢氟酸) 浓度的变化图

(2) 我们在发现新制成的多孔硅不发光以及氧化后光致发光谱呈“双峰”现象的基础上 (如图 15 所示), 提出了“多源量子阱”光发射模型.<sup>[16]</sup> 该模型认为: 多孔硅的电子带结构是由残留硅元和表面氧化层分别形成的阱和垒的量子阱结构构成; 激发到垒上的载流子可同时弛豫到阱和垒而发光. 从而解释了多孔硅发光时出现的低能和高能两个发光峰的现象, 也证明了在纳米体系中, 表面效应在光发射中具有重要意义.

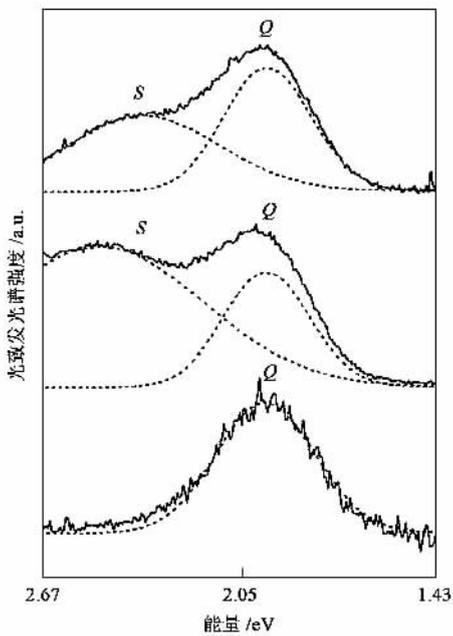


图 15 多孔硅光致发光谱随氧化出现双峰的光谱图

### 2.3 光学仪器的研制

20 世纪 80 年代初改建成了我国第一台大型激光拉曼光谱仪,在改建中发明的“拉曼光谱样品架”获得了我国第一批专利.在专利基础上,研制成我国第一台有自主知识产权的商品化激光拉曼光谱仪.

研制成具有当时国内外最高水平的超高精度变温磁双折射测量仪[温度控制稳定性 5mK(商品为 1K),折射率测量精度达  $10^{-8}$ (商品为  $10^{-3}$ )].利用该自制仪器,发现了液晶相变前行为偏离朗道(Landau)和德让纳(de-Gennes)的理论关于相变前行为的预期<sup>[17]</sup>.

## 3 科学意义

低维材料在物理上不同于宏观世界的三维材料,也有异于微观世界的原子和基本粒子,它的特性人们迫切要知道,以便能在科学上有所发现和技術上加以利用.

我们对若干低维材料进行的拉曼光谱学研究,第一次发现了许多新的物理现象和规律,在科学上揭示和证明了若干低维材料具有类缺陷本质以及晶体和非晶两重性等基本特性,也为低维材料的应用提供了有用的知识.同时,研究也为创立和发展低维拉曼光谱学做出了重大贡献.

## 4 国际比较和反响

本项目已发表 SCI 收录论文 73 篇,其中在影响

因子大于 3 的刊物上发表的 25 篇.论文共被他人引用 822 次.

在低维拉曼光谱学方面的研究成果获得了国际同行的广泛认可.如鉴认出微观界面模的论文,经世界著名专家投票,第 21 届国际半导体物理会议授予了“青年优秀论文奖”,使中国人在该会几十年历史中有了获奖者.在鉴认出了典型低维半导体特征拉曼谱的基础上,最早总结了纳米半导体特征拉曼谱的共同特征,于 1998 年受邀在第 16 届国际拉曼光谱大会上就此内容做“大会报告”<sup>[18]</sup>,打破了该会几十年历史上没有中国学者做大会报告的记录.以后又在 2000、2002 和 2004 年连续 3 届国际拉曼光谱学大会上,就低维半导体拉曼光谱研究作邀请报告 3 次.

我们利用以拉曼光谱学为主的光谱学手段进行的应用研究,也为国际同行经常引用.例如,赞同我们提出的“超晶格界面是合金结构”的观点,Gammon 在论文(Phys. Rev. Lett., 1991, 7:1547)中说,“如果界面上的短程序足够好,那么,界面层可以用一个或两个单层的  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  合金加以模拟(If the short-range structure at the interface is fine enough the interface layer may be modeled as one or two monolayers of an  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  alloy)”.又如,我们发表的拉曼频移温度系数已在国际上作为“标准常数”使用,众多论文已引用我们发表的拉曼频移温度系数作为标准,去分析他们的结果.再如,认为我们的多孔硅的形成模型正确阐明了生长机制,Chazalviel 等在论文(Mater. Sci. Eng. B - Solid State M, 2000, 69:1)中说:“多孔硅的尺寸由一层至下一层并不连续变化(the size dose not vary continuously from one layer to the next)”.

我们在拉曼光谱技术方面的水平,也受到国际同行的关注.如 2005 年在新加坡召开的第 3 届国际材料新技术大会(ICMAT 2005)的光谱技术分会,邀请张树霖为学术委员会委员和作邀请报告.

### 参 考 文 献

- [1] Zhang S L, Levi D, Gant T A *et al.* Raman Investigation of Confined Optic Phonons and Their Annealing Effects in GaAs - AlAs Superlattices. In: W L Peticolas, B Hudson (eds.). Proceedings of the Tenth Inter. Conf. on Raman Spectroscopy. Oregon: University Printing Department, University of Oregon, Eugene, 1986, Chapter 9.4
- [2] Levi D, Zhang S L, Klein M V *et al.* Phys. Rev., 1987, B36:8032
- [3] Jin Y, Hou Y T, Zhang S L *et al.* Phys. Rev., 1992, B45 (Rapid Commu):12141

