

# SiC 纳米棒光学声子的喇曼光谱\*

阎 研<sup>1</sup> 黄福敏<sup>1</sup> 张树霖<sup>1</sup> 朱邦芬<sup>2</sup> 尚尔铁<sup>2</sup> 范守善<sup>3</sup>

(1 北京大学物理系 喇曼光谱实验室, 北京 100871)

(2 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(3 清华大学物理系, 北京 100084)

**摘要:** 报道了用光谱的手段研究 SiC 纳米棒 (NR) 的结果. 对于在实验中观察到 LO 模的大幅度红移及新出现的喇曼峰, 认为在类似 SiC NR 的存在大量缺陷的极性纳米材料中, 结构缺陷对材料特性的影响比量子限制效应更为重要. 理论计算证实了这一点, 并解释了实验观察到的异常现象.

**关键词:** SiC; 纳米材料; 喇曼光谱; Fröhlich 相互作用

**PACC:** 7830

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)06-0726-03

## 1 引言

低维纳米材料是近年才发展起来的在光电子和其它领域有广阔应用前景的新材料. 了解这些新材料的特性是技术应用的需要, 也是对基础研究的重大挑战. 这些新材料中的很大一部分由于存在大量的缺陷, 整体上并不具有完整的晶体结构, 考察此种情形下声子的行为具有重要的意义.

喇曼光谱历来是对材料进行结构分析和对声子、电子行为进行研究的重要手段. 由于显微喇曼光谱技术的发展, 使得用喇曼光谱对低维纳米材料的研究成为可能. SiC 具有耐高温和抗辐射等优点, 已成为发展微电子和光电子技术的有重要价值的材料. 近年, 由在美国的中国学者研制成的 SiC 纳米棒 (SiC nano-rod, SiC NR)<sup>[1]</sup>, 使 SiC 成为一种一维材料, 具有更诱人的特性. 本文将报告我们近期对 SiC NR 进行喇曼光谱的研究结果.

## 2 实验

我们的 SiC NR 样品是用碳纳米管与 SiO 蒸气

在高温下反应制成的, 这与文献[1]中报道的方法相同. 从电镜照片中可以看到芯部的 SiC NR 被无定形的 SiO<sub>2</sub> 和 SiO 包围着(如图 1 所示), 几乎所有纳米棒上都存在着大量的缺陷, 这些纳米棒的平均直径约 10nm, 长度可超过 10μm<sup>[2]</sup>. X 射线衍射谱表明

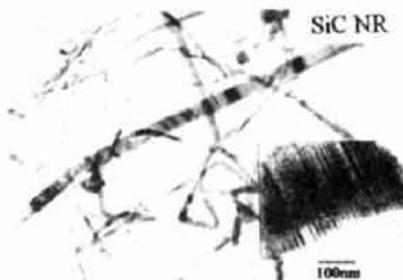


图 1 SiC NR 的电镜照片

FIG. 1 Electronic Microscope Photo for SiC Nanorod

样品主要成分为  $\beta$ -SiC, 纳米棒晶轴的取向在 [111]、[220] 和 [311] 方向.

实验使用 Renishaw 1000 型显微喇曼光谱仪来测量光谱, 它使用了如电荷耦合探测器 (CCD) 和陷波器 (notch filter) 等新技术, 大大消除了过去到达探测器的喇曼光谱信号很弱和信噪比差的缺点. SiC

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 1047740013).

阎 研 1975 年出生, 硕士, 现从事纳米材料的喇曼光谱研究.

2000-06-14 收到, 2000-09-17 定稿

©2001 中国电子学会

NR 的喇曼谱由 633nm 的 He-Ne 激光激发. 所有实验均在室温下以背散射方式完成. 光谱数据经 Lorentzian 线性拟合得到.

### 3 结果

图 2 为我们测得的 SiC NR 及碳纳米管的喇曼光谱, 与 CNT 谱相比可明显看出, SiC NR 光谱中位于  $1319, 1594, 2647\text{cm}^{-1}$  处的三个峰属于样品中未反应完的碳纳米管残余物. 因而, 只有波数在  $1000\text{cm}^{-1}$  以下区域的喇曼光谱才是 SiC NR 的一级喇曼本征谱<sup>[3]</sup>.

样品光学声子谱区中有两个强峰, 位置分别在  $791$  和  $924\text{cm}^{-1}$ , 另外还可以分辨出  $864\text{cm}^{-1}$  处有一

个不太明显的弱峰, 这些峰的具体光谱数据列于表 1.

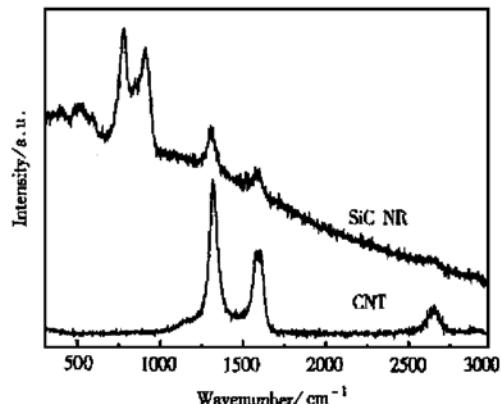


图 2 SiC NR 及 CNT 的喇曼谱

FIG. 2 Raman Spectra of SiC NR and CNT

表 1 CNT 及 SiC NR 样品的喇曼光谱数据  
Table 1 Data of Raman Spectra for CNT and SiC NR

	Sample	Optical Modes ( $< 1000\text{cm}^{-1}$ )			Optical Modes ( $> 1000\text{cm}^{-1}$ )		
		TO	IF	LO	—	—	—
$\omega/\text{cm}^{-1}$	Bulk	796	—	972	—	—	—
	Calculated	790	840	936	—	—	—
	SiC NR	791	864	924	1319	1594	2647
$\text{FWHM}/\text{cm}^{-1}$	CNT	—	—	—	1325	1590	2649
	SiC NR	48	68	32	60	60	90
	CNT	—	—	—	60	66	96
$I$	SiC NR	0.75	0.44	1.00	1.00	0.61	0.16
	CNT	—	—	—	1.00	0.58	0.17

体材料  $\beta$ -SiC 在 Brillouin 区  $\Gamma$  点有两个光学声子模: 位于  $796\text{cm}^{-1}$  的 TO 模和位于  $972\text{cm}^{-1}$  的 LO 模. 背散射配置下, TO 模被禁止. 但由于在我们实验中, 激光光斑内的大量纳米棒以随意的取向堆积在一起, 并不是严格的背散射配置, 所以, 在  $791\text{cm}^{-1}$  处的峰可认为是 TO 模<sup>[4]</sup>, 而波数的下移则是由于量子限制效应的结果<sup>[5]</sup>. 但量子限制效应不能解释位于  $924\text{cm}^{-1}$  的喇曼峰, 因为计算出的由量子限制效应引起的 LO 模峰位的移动在  $10\text{cm}^{-1}$  以内, 而实验测得的偏差却达  $48\text{cm}^{-1}$ . 此外, 在体材料中也没有与位于  $864\text{cm}^{-1}$  的弱峰对应的散射模.

从 TEM 图中, 我们发现 SiC 纳米棒中存在着大量缺陷, 它们将纳米棒分割成许多更小的微晶粒, 于是量子限制效应将在三个轴向上都起作用, 从而带来更大的红移, 但按微晶模型计算的结果, LO 模下移只有  $10\text{cm}^{-1}$  左右, 仍不能解释观察到的  $48\text{cm}^{-1}$  的移动.

如果我们注意到 SiC NR 样品中存在诸如层

错、孪晶晶界和界面粗糙等众多的大量缺陷, 并考虑到这些缺陷的存在破坏了平移对称性和弛豫了准动量守恒定律, 那么, 我们便不能象通常理解的那样, 认为一级喇曼光谱是来自  $\Gamma = 0$  处的声子波矢的喇曼散射; 现在的一级喇曼光谱所反映的已是声子有效态密度<sup>[6]</sup>. 我们用下列声子有效态密度公式计算了 SiC NR 喇曼谱:

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

式中  $\omega$  代表喇曼频移;  $n(\omega) = [\exp(h\omega/kT) - 1]^{-1}$  是声子频率为  $\omega$  的几率;  $C_b^{\alpha\beta,\gamma\delta}$  为声子带的权重因子,  $\alpha\beta, \gamma\delta$  分别标志激发光和散射光的偏振性. 用实验测得的喇曼散射强度除以  $[1 + n(\omega)]/\omega$ , 即为约化声子态密度. 除了一部分含有较大直流分量的 LO 模外, 权重因子  $C_b^{\alpha\beta,\gamma\delta}$  都取作 1. 这是因为 TO 声子只有通过形变势散射才对喇曼散射有贡献, 而 LO 声子除了形变势散射外还存在长程的 Frohlich 散射, 后者反比于声子波数. 把低维系统中的 LO 模

以体模为基展开以后, 含直流分量最大的 LO 模(即界面模), 理应为较大的 Fröhlich 散射势<sup>[7]</sup>. 我们假定这些 LO 模的散射矩阵元是其它模的 5 倍, 计算得到了如图 3 所示的约化声子态密度, 理论与实际符合得相当好, 实际上, 理论计算结果对我们所假定的 5 倍这个参数并不敏感. 我们还选择了不同参数, 如  $10^{1/2}$ 、 $2 \times 10^{1/2}$ , 所得结果定性不变. 然而, 如果把增强因子选为 1, 则  $864\text{cm}^{-1}$  的峰将不再存在. 鉴于界面模含有较大的直流分量<sup>[7-9]</sup>, 因此我们认为  $865\text{cm}^{-1}$  的峰起源于界面模的散射. 另一方面  $924\text{cm}^{-1}$  喇曼峰则对应于类体 LO 模.

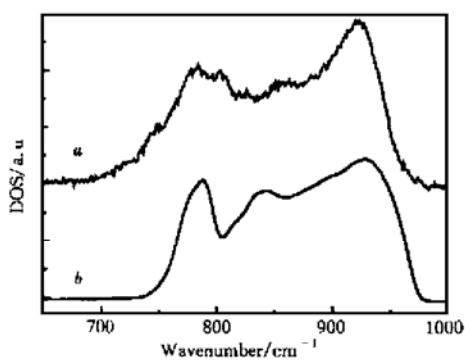


图 3 SiC NR 约化声子态密度曲线 *a* 与理论计算结果曲线 *b* 的比较

FIG. 3 Comparison of Experimental Observation and Numerical Calculation for Normalized Phonon Density of States

## 4 结论

上述结果表明, 首先, 在类似 SiC NR 的极性一维纳米材料中, 除了量子限制效应外, 长程库仑作用及缺陷对材料特性的影响也是十分重要的, 必须加以重视. 而当今大多数纳米材料都存在大量缺陷, 因而本研究的结果会具有较普遍的意义. 其次, 更为重要的是, 对于极性半导体一维材料, 他们特有的长程 Fröhlich 作用在喇曼散射中起着特别重要的作用, 对他们的喇曼特征会有根本性的影响.

## 参考文献

- [1] Hongjie Dai, Eric W. Wong, Yuan Z. Lu, Shoushan Fan and Charles M. Lieber, Nature, 1995, **375**: 7613.
- [2] W. Han, S. Fan, Q. Li, W. Liang and D. Yu, Chem. Phys. Lett., 1997, **265**: 374.
- [3] P. Tan, S.-L. Zhang, K. T. Yue, F. Huang, Z. Shi, X. Zhou, and Z. Gu, J. Raman Spectrosc., 1997, **28**: 369.
- [4] Z. C. Feng, A. J. Mascarenhas, W. J. Choyke and J. A. Powell, J. Appl. Phys., 1988, **64**: 3176.
- [5] Shu-Lin Zhang, Yongtian Kuok-San Ho, Bidong Qian and Shengmin Cai, J. Appl. Phys., 1992, **72**: 44613.
- [6] R. Shuker and R. W. Gammie, Phys. Rev. Lett., 1970, **25**: 222.
- [7] K. Huang and B.-F. Zhu, Phys. Rev. B, 1988, **38**: 2183.
- [8] K. Huang and B.-F. Zhu, Phys. Rev. B, 1998, **38**: 13377.
- [9] B.-F. Zhu, Phys. Rev. B, 1998, **38**: 7694.

## Optical Phonon Raman Spectroscopy in SiC Nanorods\*

YAN Yan<sup>1</sup>, HUANG Fu-min<sup>1</sup>, ZHANG Shu-Lin<sup>1</sup>, ZHU Bang-fen<sup>2</sup>, SHANG Er-yi<sup>2</sup> and FAN Shou-shan<sup>2</sup>

(1 Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

(2 Institute of Semiconductor, Chinese Academy of Science, Beijing 100083, China)

(3 Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Experimental observation and numerical calculation indicate that the structure defect effect (SDE) is more important than the quantum confinement effect (QCE) in the Raman features of optical phonons for polar semiconductor quantum wires with abundant structure defects, such as SiC nanorods. The Fröhlich enhanced phonon density of the states is responsible for the Raman spectra of the optical modes of SiC NR.

**Key words:** SiC; nanorod; Raman spectroscopy; Fröhlich interaction

**PACC:** 0433.4; 0471.4

**Article ID:** 0253-4177(2001)06-0726-03

\* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 1047740013.

YAN Yan was born in 1975, MCs. He is studying in the Raman spectroscopy of nano-materials.

Received 14 June 2000, revised manuscript received 17 September 2000

© 2001 The Chinese Institute of Electronics