

# 提高深度剖析拉曼光谱的纵向分辨能力

徐晓轩<sup>1)</sup> 林海波<sup>1)</sup> 武中臣<sup>1)</sup> 杨延勇<sup>2,3)</sup> 朱箭<sup>1)</sup> 张存洲<sup>1)</sup> 张光寅<sup>1)</sup>

(<sup>1)</sup>南开大学光子学中心,天津,300071;

<sup>2)</sup>英国 RENISHAW 公司;<sup>3)</sup>南开大学物理科学学院,天津,300071)

**摘要** 使用适当近似从理论上给出了共焦显微拉曼光谱仪的纵向仪器响应函数. 针对相对薄(几个  $\mu\text{m}$ )的样品(诸如半导体薄膜材料)给出了一个简化的卷积模型. 利用共焦显微拉曼光谱的深度剖析方法,研究了激光晶化后的非晶硅薄膜,并利用反卷积算法,提高了对薄膜纵向结构的分辨能力,发现了激光晶化产生的纳米微晶硅仅位于薄膜中间.

**关键词** 共焦显微拉曼光谱仪,深度剖析,激光晶化,微晶硅薄膜.

## RESOLUTION IMPROVEMENT OF RAMAN DEPTH PROFILE

XU Xiao-Xuan<sup>1)</sup> LIN Hai-Bo<sup>1)</sup> WU Zhong-Chen<sup>1)</sup> YANG Yan-Yong<sup>2,3)</sup> ZHU Jian<sup>1)</sup>  
ZHANG Cun-Zhou<sup>1)</sup> ZHANG Guang-Yin<sup>1)</sup>

(<sup>1)</sup>Photonics Center, Nankai University, Tianjin 300071, China;

<sup>2)</sup>Spectroscopy Products Division, Renishaw Plc, UK;<sup>3)</sup>Physics Institute, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract** The resolution ability of confocal Raman microscopy on the depth direction was theoretically discussed, and the response equation of confocal Raman microscopy on the depth direction was obtained by using properly approximation. A simply convolution model of thin sample (just like semiconductor film) was designed. Based on the confocal Raman spectrometer and depth profile method, the character of crystalline phase in laser recrystallized poly-Si thin films was researched. By using the deconvolution algorithm, the higher resolution structure distribution on depth direction of the film was obtained, and nano-crystalline phase was discovered locating only in the middle of thin film.

**Key words** confocal Raman microscopy, depth profile, laser recrystallization, nanocrystal silicon film.

### 引言

近年来,拉曼光谱技术在仪器上的发展日新月异,其中共焦显微拉曼光谱仪所独有的纵向分辨能力引起了人们广泛兴趣. 利用共焦显微拉曼光谱可对各类样品,如晶体材料、半导体材料、聚合物多层材料、矿石包裹体、宝石、法庭物证等进行无损伤深度剖析的拉曼光谱研究<sup>[1-5]</sup>. 仪器的纵向分辨率是同测量样品相关的,当样品存在折射影响时,其纵向分辨能力大大下降,这主要是由于样品折射率对光学成像系统带来的球差<sup>[6,7]</sup>,球差不但影响激光激发光路部份,而且也影响共焦接收部分<sup>[7]</sup>. 同时,那些对激光和拉曼信号吸收系数大的样品对纵向拉曼信号响应的影响也十分严重.

对于薄膜样品(尤其是半导体薄膜样品),薄膜厚度往往是  $\mu\text{m}$  量级,有的在  $\text{nm}$  量级,接近甚至远

远小于仪器的纵向分辨能力. 如何通过改变试验方法以及对实验数据的后期处理来提高仪器的纵向分辨能力是人们所关心的问题.

### 1 理论计算

图 1 是典型的共焦拉曼光谱仪的简图<sup>[8]</sup>. 物镜同镜筒和狭缝前透镜结合成图中所示的(入瞳为  $\phi_0$ )系统,样品偏离焦平面为  $\Delta$ . 物通过此光学系统后成像在像面上,像面距共焦针孔平面距离为  $\Delta'$ ,共焦针孔平面距物镜系统出瞳距离为  $P$ ,且距谱仪入瞳距离为  $L$ . 光谱仪入瞳  $\phi_c$ ,就是狭缝后准直物镜的入瞳. CCD 上谱带宽度映射到狭缝处,形成共焦针孔  $D$ .

如图 1 所示,假设样品是一个无限薄的薄层样品,则定义  $d\phi_0$  为样品位于物镜焦平面时,被物镜收集并通过共焦针孔进入光谱分析仪的拉曼光能量.

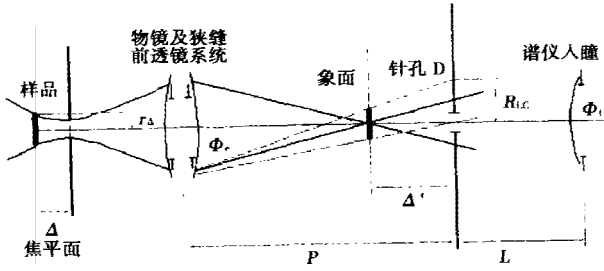


图1 共焦显微拉曼光谱仪简图  
Fig. 1 The diagram of confocal Raman microscopy

$d\phi_\Delta$  为样品位于距离焦平面  $\Delta$  处时, 被物镜收集并通过共焦针孔进入光谱分析仪的拉曼光能量。

现引入一个共焦效果参数<sup>[8]</sup>:

$$C(\Delta) = \frac{d\phi_\Delta}{d\phi_0} \quad (1)$$

其仪器共焦效果就是对处于不同深度的样品进行分辨的能力, 其数值规定为  $C(\Delta)$  曲线的半高全宽。

根据文献[8], 推导  $C(\Delta)$  的解析表达式为<sup>[8]</sup>

$$C(\Delta) = \left( \frac{1}{1 \pm \frac{\gamma_\Delta \gamma_0 \Delta}{L}} \right)^2 \left( \frac{\gamma_\Delta}{\gamma_0} \right)^2 T_F \quad (2)$$

式(2)中,  $\gamma_\Delta$  为样品距离焦平面  $\Delta$  处时的物镜和狭缝前透镜系统的放大倍数;  $\Delta$  为样品距离焦平面的距离;  $\gamma_0$  为样品位于焦平面时的物镜和狭缝前透镜系统的放大倍数;  $L$  为共焦针孔到光谱仪入瞳的距离;  $T_F$  为共焦针孔的透过率函数。

$T_F$  可以由如下形式表达<sup>[8]</sup>:

$$T_F = \frac{\int_0^{R_{D1}} E(R) ds}{\int_0^{R_{LC}} E(R) ds} \quad (3)$$

式(3)中  $R$  是针孔平面上的半径参数;  $R_{D1}$  为共焦针孔半径;  $R_{LC}$  为像投影到共焦针孔平面上的影像半径;  $E(R)$  为针孔平面上像投影的光强度分布。对于实际的激光拉曼光谱仪,  $E(R)$  呈高斯分布是比较符合实际的一种近似, 这样有

$$E(R) = E_0 \exp[-2(R/R_{LC}\phi)^2] \quad (4)$$

式(4)中  $E_0$  是激光功率常量;  $\phi$  是填充因子, 表征物镜对激光束的截趾作用。当  $\phi$  为 1 时, 代表激光没有被物镜截切且充满物镜的后孔径。  $T_F$  可以被表达为

$$T_F = \frac{\int_0^{R_{D1}} E_0 \exp\left(-\frac{2R^2}{R_{LC}^2 \phi^2}\right) 2\pi R dR}{\int_0^{R_{LC}} E_0 \exp\left(-\frac{2R^2}{R_{LC}^2 \phi^2}\right) 2\pi R dR}$$

$$= \frac{1 - \exp\left(-\frac{2R_{D1}^2}{R_{LC}^2 \phi^2}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{2}{\phi^2}\right)} \quad (5)$$

则可导出

$$C(\Delta) = \left( \frac{1}{1 \pm \frac{\gamma_\Delta \gamma_0 \Delta}{L}} \right)^2 \left( \frac{\gamma_\Delta}{\gamma_0} \right)^2 \cdot \left( 1 - \exp\left[ -2R_{D1}^2 \left( \frac{\gamma_\Delta [(N.A)\Delta + r_\Delta]}{1 \pm \frac{\gamma_\Delta \gamma_0 \Delta}{L}} \right)^{-2} \phi^{-2} \right] \right) \cdot \left( 1 - \exp\left(-\frac{2}{\phi^2}\right) \right)^{-1} \quad (6)$$

式(6)就是一个薄层样品的共焦效果表达式, 当忽略样品的折射效应、反射效应和吸收效应时, 共焦拉曼系统的纵向响应如式(7):

$$P(z) = \rho(z) \otimes C(z) \quad (7)$$

即深度剖析响应  $P(z)$  为样品等效分子浓度分布  $\rho(z)$  同共焦拉曼光谱仪对无限薄样品的纵向响应  $C(z)$  的卷积。

## 2 实验结果与分析

通过对激光晶化后的非晶硅薄膜的深度剖析实验, 我们发现, 非晶硅薄膜被高功率密度的激光退火后, 生成微晶硅薄膜。由于薄膜很薄, 不同薄膜厚度处散热情况不同, 激光晶化时, 聚焦激光束的形状和能量分布又受物镜、薄膜材料等影响, 造成晶化后的薄膜是非晶硅和微晶硅的复合结构。其中微晶硅结构出现在薄膜的中间部分, 而薄膜的上、下表面部分却是非晶硅结构。采用共焦显微拉曼光谱仪对此复合结构的薄膜进行拉曼深度剖析光谱分析。

实验所用的非晶硅薄膜样品是由南开大学光电薄膜与器件技术研究所使用 PECVD 方法制备的。薄膜衬底为美国康宁公司生产的 7059 玻璃片, 薄膜样品厚度为  $0.6 \mu\text{m}$ 。激光晶化和随后的拉曼光谱分析均在英国 Renishaw 公司生产的 MKI2000 型显微共焦拉曼光谱仪上完成。激光器使用美国光谱物理公司的 SP100 型 HeNe 激光器, 输出波长  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ , 输出功率  $P = 30 \text{ mW}$ , 长期功率稳定性为 5%。

将拉曼光谱仪的激光输出功率调到最高, 利用高数值孔径物镜(100 倍物镜, N. A. 为 0.9), 使得聚焦激光光斑内功率密度接近  $8.3 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ 。将非晶硅薄膜放置在激光聚焦光斑处照射完成晶化过程。然后降低激光功率(约为晶化时功率的 10%), 对薄膜样品晶化点处进行纵向拉曼光谱扫描, 为提

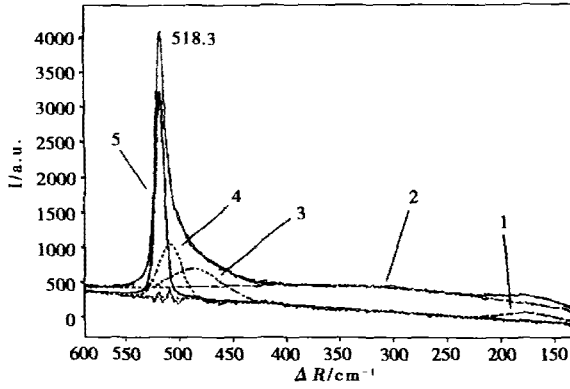


图2 微晶硅薄膜拉曼光谱以及分峰拟合结果  
Fig.2 Raman spectra and the fitting result of  $\mu$  c-Si film

高纵向分辨能力,仍使用 100 倍物镜对样品进行深度剖析实验.

实验得到的微晶硅拉曼光谱如图 2 所示. 在图中,根据文献[9], $520\text{cm}^{-1} \sim 150\text{cm}^{-1}$ 内,拉曼信号可以被分解成 5 个信号峰. 归属分别为<sup>[9]</sup>:P1 峰( $150 \sim 180\text{cm}^{-1}$ )为 Si 的 TA 模,来源于薄膜中的非晶结构;P2 峰( $250 \sim 330\text{cm}^{-1}$ ),属于非晶硅拉曼散射的 LA 模;P3 峰( $480\text{cm}^{-1}$ 附近,半高宽约为  $60 \sim 80\text{cm}^{-1}$ )对应于非晶硅相的类 TO 声子;P4 峰( $490 \sim 510\text{cm}^{-1}$ ,半高宽约为  $20 \sim 40\text{cm}^{-1}$ )与 Si 晶粒的表面相关,有研究表明<sup>[9]</sup>此峰来源于 O 原子使得 Si 晶粒表面 Si 原子偏离原来的位置引起键角的变化. 可以认为,其来源于 Si 晶粒表面的缺陷;P5 峰( $510 \sim 520\text{cm}^{-1}$ ,半高宽约为  $8 \sim 20\text{cm}^{-1}$ )对应于 Si 晶粒的 TO 声子散射,当 Si 晶粒尺寸减小到  $\mu\text{m}$  尺度,此峰会随晶粒尺寸减小而产生红移,利用波数位移大小,可以根据 Zi 等人<sup>[10]</sup>提出的公式来计算晶粒大小. 此式为

$$\Delta\omega = -A(\alpha/L)^\gamma. \quad (8)$$

其中, $\Delta\omega$  为纳米硅光学声子拉曼峰位与体硅的偏

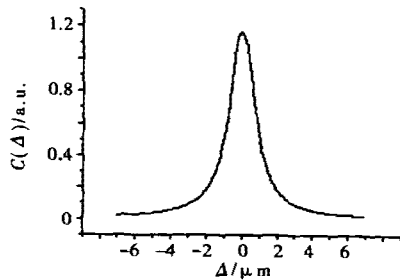


图3 共焦拉曼光谱仪对无限薄样品的纵向响应  
Fig.3 The depth response of confocal Raman microscopy to infinite thin sample

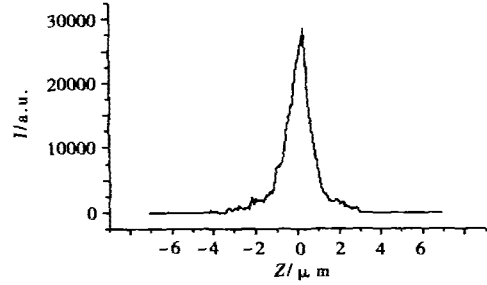


图4 深度剖析拉曼光谱获得的晶化峰积分强度同激光聚焦斑点位置关系(100倍物镜)  
Fig.4 The depth profile of integral intensity of crystallize-peak of  $\mu$  c-Si (100 objective)

移; $\alpha$  为体硅晶格常数( $5.431\text{\AA}$ ); $L$  是纳米硅晶粒尺寸; $A$  和  $\gamma$  是拟合常量,根据对纳米 Si 颗粒形状不同,而取值不同,当纳米 Si 颗粒近似成球形时, $A = 47.41\text{cm}^{-1}$ , $\gamma = 1.44$ . 由公式可看出,随晶粒尺寸减小,一级光学声子模向低频方向移动. 根据图 2 所得数据,可估算本实验样品晶化区域内微晶硅平均晶粒大小为  $4.9\text{nm}$  左右.

本实验使用的是英国 RENISHAW 公司 MKI2000 型共焦显微拉曼光谱仪,显微镜采用无穷远共轭方式,样品放置在物镜的焦平面上,物镜后即光谱仪狭缝前另有一个透镜,狭缝位于此透镜的焦平面上,RENISHAW 公司的共焦显微拉曼光谱仪没有共焦针孔,其光谱仪的入射狭缝代替了共焦针孔在平行于光谱仪光栅刻划方向上的一维空间限制,通过设置光谱仪面阵 CCD 探测器上采集光谱带的宽度作为共焦针孔在垂直于光栅刻划方向上的一维空间限制. 由此,可以将面阵 CCD 探测器上采集光谱带的宽度通过光谱仪内部的光学系统映射到谱仪入射狭缝上,再结合狭缝宽度即可得到共焦针孔尺寸.

本实验中狭缝宽度为  $10\mu\text{m}$ , CCD 采集谱带宽度为 2 个像素,每像素高为  $22\mu\text{m}$ ,谱仪光学系统中狭缝后准直物镜焦距  $L \approx 140\text{mm}$ ,聚焦物镜焦距约为  $250\text{mm}$ ,光谱仪光学系统放大倍数约为 1.8,采集谱带高折合到狭缝上约为  $24\mu\text{m}$ ,此仪器中共焦针孔相当于长方形,但可近似看成  $R_{di} \approx 12\mu\text{m}$  的圆形针孔. 测试中使用的 100 倍物镜的数值孔径为 0.9,物镜后孔径光束直径  $\approx 6\text{mm}$ ,狭缝前物镜焦距  $P = 40\text{mm}$ ,狭缝前物镜的有效数值孔径  $\approx 0.075$ ,故对于式(6),其中放大倍率可以有如下近似  $\gamma_0 \approx \gamma_\Delta = 12$ ,同时令  $\phi = 1$ ,即不考虑物镜后孔径的截切作用,则相应的  $C(\Delta)$  的计算曲线如图 3 所示. 此曲线可以

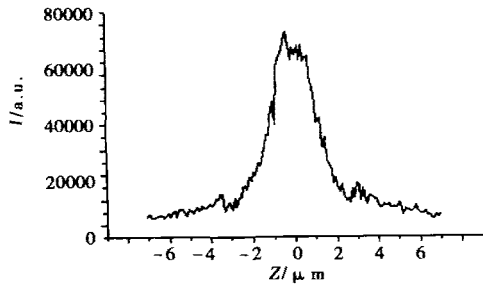


图5 深度剖析拉曼光谱获得的非晶峰积分强度同激光聚焦斑点位置关系(100倍物镜)

Fig. 5 The depth profile of integral intensity of amorphous-peak of  $\mu$  c-Si (100 objective)

看成本实验中共焦显微拉曼光谱仪的纵向仪器响应函数。

深度剖析范围从样品表面上方  $7\mu\text{m}$  处沿  $Z$  轴至样品下方  $7\mu\text{m}$  处,仪器所采用的 Leica 显微镜的纵向精度为  $1\mu\text{m}$ ,可是控制微动平台纵向( $Z$ 轴)移动的电机最小步长可以达到  $0.1\mu\text{m}$ ,虽然这  $0.1\mu\text{m}$  的精度得不到保证,但是可以得到比步长  $1\mu\text{m}$  纵向扫描时更加精细的结果。为减小误差,实验中使微动平台始终向一个方向运动,每隔  $0.1\mu\text{m}$  采集一幅拉曼光谱数据,然后对这 141 幅光谱数据进行如图 2 所示的分峰拟合处理,得到晶化峰( $520 \sim 510\text{cm}^{-1}$ 附近)峰面积大小同纵向位置( $Z$ 轴)的关系,如图 4 所示。同样,也得到非晶峰( $480 \sim 460\text{cm}^{-1}$ 附近)峰面积大小同纵向位置( $Z$ 轴)的关系,如图 5 所示。

对比图 4 和图 5 可发现,晶化峰信号的深度剖析图像中峰宽度小于非晶信号的深度剖析图像中峰的宽度。这说明微晶硅晶化层仅出现在薄膜中间部分,在薄膜的上方和下方仍主要是非晶硅成份。实际上,样品厚度已经小于本实验中使用的共焦系统的纵向分辨能力,此厚度的样品仪器无法对其空间

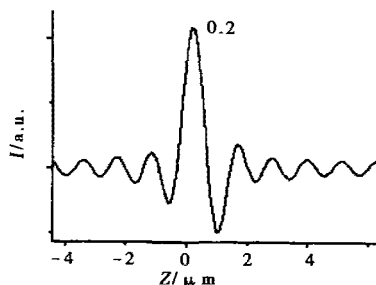


图6 晶化部分深度剖析光谱(图4曲线)反卷积结果

Fig. 6 The deconvolution result of the crystallize phase depth profile in fig. 4

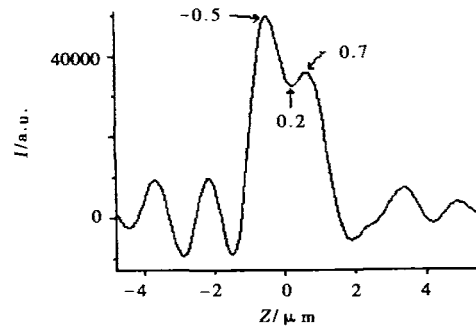


图7 非晶部分深度剖析光谱(图5曲线)反卷积结果

Fig. 7 The deconvolution result of the amorphous crystal-lize phase dease depth profile in fig. 5

分布进行分辨,即无法辨认出薄膜中非晶硅的纵向分布(实验上观察到晶化形成的微晶硅部分是夹在薄膜两侧非晶硅部分中,但直接从实验结果上无法精确测量出层次和分布,而且无法准确计算薄膜厚度)。但是无论样品多薄,只要其拉曼信号足够强,深度剖析拉曼光谱仍可将其辨识,即表明此物质的存在,而且减小扫描步长可以更加精确地确定单层物质所处的空间位置。

使用上节中的卷积模型,对图 4 和图 5 进行了反卷积计算,共焦系统的响应曲线使用式 6 计算的结果,即图 3。反卷积结果如图 6 和图 7 所示。虽然信噪比不高,但仍可由结果看出,非晶硅分布中出现谷,其对应的位置正好是晶化成份所在位置,图 6 曲线峰的半高宽为  $0.7\mu\text{m}$ ,图 7 中双峰的包络半高宽为  $2.2\mu\text{m}$ ,且晶化部分位于非晶部分的中间。实际薄膜厚度为  $0.6\mu\text{m}$ ,这与计算结果相差较大,但是即使如此,反卷积曲线的趋势仍有一定意义,且其分辨精度和样品分布趋势清晰程度要大大高于未经反卷积时的测量曲线。

在进行理论计算时,采取了一定近似,尤其是共焦针孔实际上不是圆形,且狭缝宽度小于 CCD 采集谱带在狭缝上的映射宽度,即共焦针孔是长方形,这对实际的共焦性能是有影响的。

### 3 结论

共焦显微拉曼光谱的无损伤深度剖析功能,尽管其纵向分辨率相对较低,限制了其在材料等诸多领域中的应用,但相对于其它分析手段仍具有优势。使用反卷积模型,在不需改变仪器硬件的前提下,提高共焦显微拉曼光谱的纵向分辨能力,对于拓展深度剖析光谱分析方法在各领域中的应用具有重要意义。

## REFERENCES

- [1] Power J F, Fu S W. Longitudinal light profile microscopy: A new method for seeing below the surfaces of thin-film materials. *Applied Spectroscopy*, 1999, **53**(12): 1507—1519
- [2] REN Bin, LI You-Qin, XIE Yong, *et al.* The application of confocal Raman microspectroscopy in interface research. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (任斌,李筱琴,谢泳,等. 共焦显微拉曼光谱在界面研究中的应用. *光谱学与光谱分析*). 2000, **20**(5): 648—651
- [3] Moreno J D, Agullo-Rueda F, Montoya E, *et al.* Depth-resolved micro-Raman study of porous silicon at different oxidation states. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(15): 2166—2167
- [4] Pham Van Huong. Depth Profile in Multilayer Semiconductors. Zhang Shu-Lin, Zhu Bang-Fen, eds. In: Proceedings of the XV<sup>th</sup> International Conference on Raman Spectroscopy. Chichester-NewYork: John Wiley&Sons Ltd, 2000, 562—563
- [5] XU Xiao-Xuan, WANG Ji-You, ZHU Jian, *et al.* Analysis of fluorescent and raman spectra with spatial resolution (depth analysis) method, *J. Infrared Millim. Waves* (徐晓轩,王吉有,朱箭,等. 空间分辨(深度剖析)光谱法在拉曼和荧光光谱中的应用. *红外与毫米波学报*) 2001, **20**(3): 169—173
- [6] Everall Neil J. Modeling and measuring the effect of refraction on the depth resolution of confocal Raman microscopy. *Applied Spectroscopy*, 2000, **54**(6): 773—782
- [7] Baldwin K J, Batchelder D N. Confocal Raman microspectroscopy through a planar interface. *Applied Spectroscopy*, 2001, **55**(5): 517—524
- [8] George Turrell. In: Jacques Corset eds. *Raman Microscopy Development and Application*. London: Academic Press, 1996, 30—52
- [9] MA Zhi-Xun, LIAO Xian-Bo, KONG Guang-Lin, *et al.* Raman research of nano-silicon inlaying the oxidated silicon film. *Science In China (Series A)* (马智训,廖显伯,孔光临,等. 镶嵌在氧化硅薄膜中纳米硅的 Raman 散射研究. *中国科学(A 辑)*) 2000, **30**(2): 169—175
- [10] Zi Jian, Buscher H, Falter C, *et al.* Raman shift in Si nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(2): 200—202