

# 纳米碳管模板法制取的 GaP 纳米棒拉曼 光谱研究\*

马宝珊 方再利 苏付海 丁琨 韩和相 李国华

(中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京, 100083)

Mark lamy de la Chapelle 范守善

(清华大学物理系, 北京, 100084)

**摘要** 报道了用纳米碳管模板法制备的 GaP 纳米棒的拉曼光谱特征。观测到声子限制效应引起的 GaP 纳米棒 TO 和 LO 模的红移。红移量一般在  $2 \sim 10\text{cm}^{-1}$  之间, 与所测到的纳米棒的尺寸有关。在偏振特性研究中, 发现 GaP 纳米棒的偏振特性不能用单根纳米棒的选择定则来解释, 而与测量光斑内多根纳米棒的无序取向有关。无序程度越高, 偏振特性的方向性越弱。当激发光功率增加时, GaP 纳米棒的 TO 和 LO 模的频率显著减少, 表明纳米棒中的激光加热效应比体材料中强很多。而且 GaP 纳米棒的拉曼散射强度随激发光功率的增加先饱和, 然后减小, 表明在强激发功率下 GaP 纳米棒中的缺陷会迅速增加。

**关键词** GaP, 纳米棒, 拉曼光谱, 偏振特性。

## STUDY ON THE RAMAN SPECTRA OF GaP NANORODS SYNTHESIZED WITHIN CARBON NANOTUBE TEMPLATES\*

MA Bao-Shan FANG Zai-Li SU Fu-Hai DING Kun HAN He-Xiang LI Guo-Hua

(State Key Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Mark lamy de la Chapelle, FAN Shou-Shan

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

**Abstract** The Raman spectra of GaP nanorods grown in carbon nanotube templates have been reported. The red shifts of the TO and LO modes were observed due to phonon confinement effect in GaP nanorods. The measured red shifts range from  $2$  to  $10\text{cm}^{-1}$  depending on the size of the measured nanorods. It has been found that the polarization properties, which cannot be well explained by the selection rules of single nanorod, result from the direction disorder of nanorods in the measured area. The more the disorder is, the weaker the directionality of polarization properties is. The decrease of the Raman frequency of the TO and LO mode of the nanorods with the increasing power of the exciting laser suggests that the heating effect of the nanorods is far stronger than the bulk material. In addition, the saturation and then decrease of the Raman intensity with the increasing laser power indicate the rapid increase of the defects in the nanorods exposed to a strong exciting laser.

**Key words** GaP, nanorods, Raman spectra, polarization properties.

### 引言

自日本 NEC 的 Sumio Iijima 首次发现碳纳米管<sup>[1]</sup>以来, 人们对其合成、结构及各种物理、化学性

质进行了大量研究, 现已进入规模生产及应用开发的研究阶段。这些研究中有一个方面是用纳米碳管为模板制取各种纳米线和纳米棒。这里碳纳米管的作用很像一个特殊的“试管”<sup>[2]</sup>, 它限制材料只能沿

\* 国家自然科学基金(批准号 69976030)资助项目  
稿件收到日期 2002-10-08, 修改稿收到日期 2002-10-28

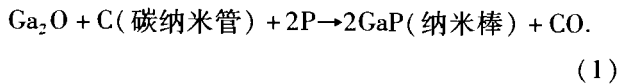
\* The project supported by the National Natural Science Foundation of  
China(No. 69976030)  
Received 2002-10-08, revised 2002-10-28

管轴方向生长,另二维为纳米尺度,从而形成准一维实心材料.近年来,用这种方法已成功合成了多种碳化物<sup>[3]</sup>、氮化物<sup>[4]</sup>、磷化物<sup>[5]</sup>的纳米线和纳米棒.这种准一维半导体纳米棒材料具有较宽的带隙,并且具有各向异性的光电性质,无论是在光电子应用方面还是在基础理论研究方面都有重要意义,已成为近年来研究的热点之一.如 Wang Jian-Fang 等人用 InP 量子线制成偏振敏感型纳米光电探测器,可用于高分辨率探测器、光开关、近场成像乃至光电集成等方面<sup>[6]</sup>.拉曼光谱是研究一维纳米材料的有力工具,其特点是对样品无损伤,所需样品数量少,所需激发光能量小,方便、快捷、成本低等.人们已用拉曼光谱方法研究了用各种方法制备的 Si<sup>[7]</sup>、Ge<sup>[8]</sup>、GaAs<sup>[9]</sup>、GaN<sup>[10]</sup> 等的纳米棒,但因碳纳米管模板法制备的纳米棒材料较少,故对其研究还很少.

本文报道了用纳米碳管模板法制备的 GaP 纳米棒材料的拉曼光谱测量结果,研究了 GaP 纳米棒的拉曼光谱的主要特征、偏振特性及随激发光功率的变化关系.

## 1 样品和实验

将适当比例的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P 和多壁碳纳米管真空密封在石英舟中,在 1000℃ 下加热 1h. 通过如下反应生成 GaP 纳米棒:



由于碳纳米管的模板作用, GaP 将沿着碳纳米管轴向生长,长度可达 μm 量级.且其径向尺寸则限于 nm 量级,从而形成准一维的实心晶体结构.为了去除样品中所含的纳米粒子及纳米棒表面覆盖的一些无定型层,将直接生长出的样品在氩气流中加热到 480℃ 进行退火得到所测样品.透射电镜 (TEM) 及 X-射线衍射 (XRD) 的观测表明<sup>[5]</sup>,纳米棒的长度可达几百 μm,直径分布在 30 ~ 100nm 之间.晶体结构为闪锌矿结构,纳米棒的长度方向沿 [001] 方向.直径 < 40nm 的纳米棒通常为单晶结构,而 > 40nm 的为多晶结构.有关样品制备的详细过程见参考文献<sup>[5]</sup>.测量中也用了 (111) 与 (100) 面取向的 GaP 体材料作为对照样品.

拉曼光谱由 Jobin-Yvon T64000 型激光显微拉曼光谱仪测量.采用三减模式,用液氮冷却的电荷耦合器件 (CCD) 探测信号,其实际光谱分辨率为 0.5cm<sup>-1</sup>.物镜的放大倍数为 100,数值孔径为 0.95.所用狭缝宽度为 300μm.散射光收集透镜后

加有半波片和检偏器以进行偏振特性测量.激发光源为 SP-165-09 型氩离子激光器的 514.5nm 线,到样品上功率 0.25 ~ 12.5mW,光斑直径约 1μm.激光器输出端配有偏振旋转器,用来调整输出激光的偏振方向.实验在室温下进行,采用背散射配置.

由于纳米棒样品为粉末状,因此测量时放在玻璃容器中.而玻璃容器放在可以前后、左右移动的样品台上,显微镜对样品的观测图像输出到监视器屏幕上,样品位置的寻找与聚焦通过移动样品台、显微镜镜头,同时用监视器实时观测而实现.

## 2 结果与讨论

### 2.1 拉曼光谱及其偏振特性

图 1 给出了 GaP 纳米棒的一阶拉曼光谱.激光功率为 7.5mW.作为对照,图中也画出了同样条件下测得的 (111) 取向体材料的拉曼光谱. GaP 体材料的一阶拉曼光谱由位于 365cm<sup>-1</sup> 的横光学声子 (TO) 模与位于 403cm<sup>-1</sup> 的纵光学声子 (LO) 模组成,线宽分别为 3.8 和 3.2cm<sup>-1</sup>.而纳米棒的拉曼光谱中 TO 模和 LO 模分别红移到了 361 和 397cm<sup>-1</sup>.线宽增加到 8.4 和 9.5cm<sup>-1</sup>.峰形也变得很不对称,在低频方向拉得很长.

拉曼频率的红移主要是因为声子限制效应和热效应<sup>[7,13,15]</sup>,此外杂质与缺陷也有一定的影响.声子限制效应是指由于声子的径向传播被限制在 nm 量级,使得拉曼散射的动量选择定则发生弛豫.拉曼活性膜不再限于  $q=0$  的布里渊区中心,  $q=0$  点附近的声子也对测得的拉曼模有贡献.由于在 GaP 的光学声子色散曲线中 LO 和 TO 模的频率从布里渊中心向两侧减小,从而使测得的拉曼模的频率发生红移、线

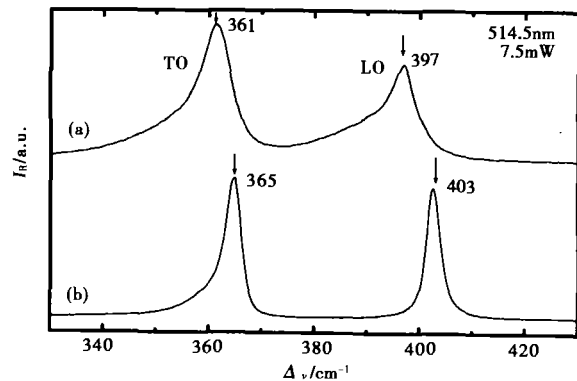


图 1 GaP 纳米棒 (a) 和 (111) 晶向的 GaP 体材料 (b) 的一阶拉曼光谱

Fig. 1 First-order Raman spectra of (a) GaP nanorods and (b) bulk GaP oriented along (111)

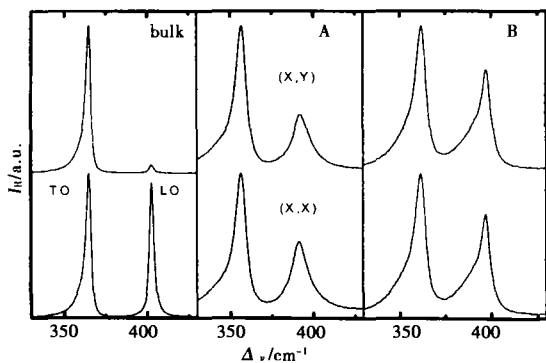


图2 2种配置下体材料和纳米棒的拉曼光谱, A和B是在纳米棒样品中测得的2类典型光谱

Fig. 2 Raman spectra of GaP bulk material and nanorods in two configurations. Two types of typical spectra of the nanorod samples are presented as A and B

宽增加、峰形的不对称性加大. 一般而言, 纳米棒的横向尺寸越小, 这种效应越明显. 我们对样品中很多点进行了测量, 发现不同点所测得的红移量各不相同, 一般在  $2 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$  之间. 表明所测样品中纳米棒尺寸分布是不均匀的. 热效应是指在激光的照射下样品的温度升高, 从而使拉曼频率降低. 这在入射激光功率比较大时更为明显. 由于 GaP 纳米棒样品中有很多孔隙, 它的导热效果比较差, 因此热效应也比较显著, 这一点将在后面 2.2 节继续讨论.

为了研究 GaP 纳米棒的偏振特性, 我们对比了入射光与散射光的偏振方向互为平行和垂直 2 种配置下体材料与纳米棒样品的拉曼光谱, 如图 2 所示. 测试体材料时, X 轴选择为沿 (111) 晶片的解理面方向  $[0, 1, \bar{1}]$ , Y 轴沿与之垂直的  $[2, \bar{1}, \bar{1}]$  方向. 测量纳米棒样品时, 由于纳米棒的径向尺寸在 nm 尺度, 在拉曼光谱仪的显微镜下不能观察到单根纳米棒, 在显微镜下实际所观测到的是些棒状结构. 我们将 Y 轴取在沿棒状结构的长度方向. 从图中可以看到, 体材料的拉曼光谱表现出很强的方向选择性, 2 种配置下 TO 与 LO 模的强度比有很大的差异. 而纳米棒的拉曼光谱则不同, 我们测量了样品中很多点的拉曼谱, 发现这些谱可分成 2 种类型, 如图 2 中 A 和 B 所示. A 类谱在 2 种配置下 TO 与 LO 模的强度比也有一定差异, 但不像体材料这么显著. B 类光谱在 2 种配置下基本不变.

我们还通过改变入射光的偏振方向, 测量了 GaP 纳米棒及体材料的 TO 与 LO 模的强度比随入射光偏振方向的变化. 测量时散射光偏振方向固定在沿 X 轴方向或 Y 轴方向. 通过旋转激光器输出端

的偏振旋转器改变入射光的偏振方向, 取此方向与 X 轴的夹角为  $\theta$ ,  $\theta = 0^\circ$  对应于配置 (X, X) 或 (X, Y),  $\theta = 90^\circ$  对应于配置 (Y, X) 或 (Y, Y). 图 3 中用实心点和空心点分别示出了体材料及纳米棒样品中 A 类谱和 B 类谱的  $(X_\theta, X)$  和  $(X_\theta, Y)$  2 种配置下的测量结果, 此处  $X_\theta$  代表入射光的偏振方向, 随  $\theta$  而变. 正如预计的, 体材料的 TO 与 LO 模的强度比随  $\theta$  的变化十分明显, 变化范围达到 1.5 ~ 25, 而纳米棒的强度比随  $\theta$  角的变化要平缓的多, A 类光谱中的变化范围为 1.5 ~ 2.5, B 类光谱为 1.55 ~ 1.65.

体材料的偏振特性可以计算如下. 我们的实验配置为  $Z_1(X_\theta, X_1)\bar{Z}_1$ , 其中  $Z_1$  沿  $[111]$  方向,  $X_1$  和  $Y_1$  分别沿  $[0, 1, \bar{1}]$  和  $[2, \bar{1}, \bar{1}]$  方向, 容易求得入射光偏振方向的单位矢量为

$$X_\theta = \left[ \frac{2}{\sqrt{6}} \sin\theta, \frac{1}{\sqrt{2}} \cos\theta - \frac{1}{\sqrt{6}} \sin\theta, \frac{-1}{\sqrt{2}} \cos\theta - \frac{1}{\sqrt{6}} \sin\theta \right]. \quad (2)$$

GaP 体材料为闪锌矿结构, 属  $T_d$  点群, 在  $\Gamma$  点的光学声子模具有  $\Gamma^{(15)}$  对称性. 在  $X_0 = [1, 0, 0]$ ,  $Y_0 = [0, 1, 0]$ ,  $Z_0 = [0, 0, 1]$  的坐标系中的拉曼张量<sup>[11]</sup>为

$$\Gamma^{(15)}(X_0) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}, \quad \Gamma^{(15)}(Y_0) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

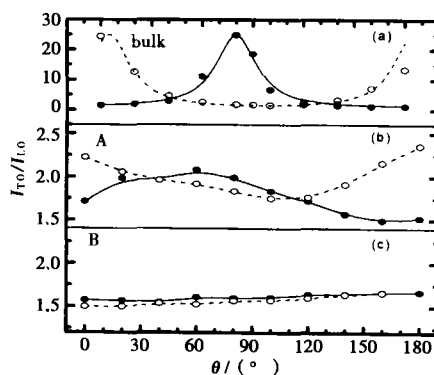


图3 TO模与LO模的强度比随入射光与散射光的偏振方向间的夹角的变化. (a)为(111)晶向的体材料, (b)和(c)分别为 GaP 纳米棒中测得的 A 类谱和 B 类谱. 实心为  $(X_\theta, X)$  配置, 空心为  $(X_\theta, Y)$  配置

Fig. 3 The ratio of intensity between TO and LO modes as a function of the angle between the polarization vectors of the incident and the scattered light for (a) bulk material oriented along (111), (b) and (c) two-type spectra of GaP nanorods. Filled circle with solid line is the result obtained in the  $(X_\theta, X)$  configuration, while opened circle with dashed line in the  $(X_\theta, Y)$  configuration

$$\Gamma^{[15]}(Z_0) = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3)$$

而在  $X_1, Y_1, Z_1$  坐标系中的拉曼张量为<sup>[14]</sup>

$$\Gamma^{[15]}(X_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -d & d \\ -d & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\Gamma^{[15]}(Y_1) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 0 & -d & -d \\ -d & 0 & 2d \\ -d & 2d & 0 \end{bmatrix},$$

$$\Gamma^{[15]}(Z_1) = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 0 & d & d \\ d & 0 & d \\ d & d & 0 \end{bmatrix}. \quad (4)$$

将式(2)和式(4)代入拉曼散射强度的计算公式中, 得:<sup>[11]</sup>

$$I^b = A^b \left| \sum_{\alpha, \beta} e_{1\beta} e_{2\alpha}^b P_{\beta\alpha}(\Gamma^{(15)}, \gamma)^0 e_{2\alpha} \right|^2$$

$$= A^b \left| \sum_{\alpha, \beta} e_{1\beta} P_{\beta\alpha}(\Gamma^{(15)}, b)^1 e_{2\alpha} \right|^2. \quad (5)$$

可得到各种配置下的 TO 和 LO 模的强度, 如表 1 所示. 式中  $b$  标志  $TO_x, TO_y$  和  $LO_z$  三个模式对应的简正坐标,  $e_1, e_2$  为入射光与散射光的偏振矢量;  $\alpha, \beta$  是坐标分量.  $P_{\beta\alpha}(\Gamma^{(15)}, \gamma)^0, P_{\beta\alpha}(\Gamma^{(15)}, b)^1$  分别为  $X_0 Y_0 Z_0$  和  $X_1 Y_1 Z_1$  坐标系中拉曼张量的分量, 满足:

$$P_{\beta\alpha}(\Gamma^{(15)}, b)^1 = \sum_{\gamma} e_{\gamma}^b P_{\beta\alpha}(\Gamma^{(15)}, \gamma)^0. \quad (6)$$

其中  $e_{\gamma}^b$  为 2 个坐标系之间的方向余弦. 上述式(4)即根据式(6)算出.

表 1 (111) 晶面的 GaP 体材料的选择定则

Table 1 The selection rule of bulk GaP oriented along (111)

	$Z_1(X_0, X_1)\bar{Z}_1$	$Z_1(X_1, X_1)\bar{Z}_1$	$Z_1(Y_1, X_1)\bar{Z}_1$
$TO_x$	$\frac{2}{3}A^{TO}d^2\sin^2\theta$	0	$\frac{2}{3}A^{TO}d^2$
$TO_y$	$\frac{2}{3}A^{TO}d^2\cos^2\theta$	$\frac{2}{3}A^{TO}d^2$	0
$LO_z$	$\frac{1}{3}A^{TO}d^2\cos^2\theta$	$\frac{1}{3}A^{TO}d^2$	0

表 1 中后 2 列对应着  $\theta = 0^\circ$  的配置  $Z_1(X_1, X_1)\bar{Z}_1$  及  $\theta = 90^\circ$  的配置  $Z_1(Y_1, Y_1)\bar{Z}_1$  两种特殊情况, 它们与图 2 中体材料的实验结果基本吻合. 实验中在  $(Y_1, X_1)$  配置下 LO 模仍有一定的强度, 主要是因为采用了显微拉曼的测量方法, 由于散射光的收集具有很大的立体角而使实验条件偏离了严格的选择定则所致. 根据表 1,  $Z_1(X_0, X_1)\bar{Z}_1$  配置下

(111) 面向向体材料的 TO 与 LO 模的强度比为

$$\frac{I(TO)_1}{I(LO)_1} = \frac{1}{\frac{A^{LO}}{2A^{TO}}\cos^2\theta}. \quad (7)$$

考虑上述显微拉曼的实验条件造成对选择定则的偏离, 式(7)分母中应添加一个与之有关的参数  $\delta$ . 另外实验中入射光和散射光偏振方向以及样品  $[01\bar{1}]$  方向的确定可能会有一定误差, 使得  $\theta$  与实际所测值  $\theta_0$  有一定偏差  $\Delta\theta$ , 综合这 2 种考虑, 我们将式(7)改写为如下形式以便与实验结果对比:

$$\frac{I(TO)_1}{I(LO)_1} = \frac{1}{B\cos^2(\theta_0 + \Delta\theta) + \delta}. \quad (8)$$

$Z_1(X_0, Y_1)\bar{Z}_1$  配置下 TO 与 LO 模的强度比也可用上述方法得到, 结果与式(8)类似, 只须将式中  $\cos\theta$  改变为  $\sin\theta$ . 根据式(8)对实验结果的拟合在图 3(a) 中用实线和虚线画出, 拟合参数为  $B = 0.60, \delta = 0.04$ ,  $(X_0, X)$  配置下  $\Delta\theta = 10^\circ$ ,  $(X_0, Y)$  配置下  $\Delta\theta = -5^\circ$ , 可以看到拟合结果与实验测量值符合得很好, 表明体材料的偏振特性完全服从通常的理论模型.

表 2 [001] 方向生长的纳米棒在  $X_2 Y_2 Z_2$  坐标系中的选择定则

Table 2 The selection rule of GaP nanorods grown in the [001] direction in  $X_2 Y_2 Z_2$  coordinate system

入射光 偏振方向	一般的 $\theta'$		
	$Z_2(X_0, X_2)\bar{Z}_2$	$Z_2(X_0, Y_2)\bar{Z}_2$	
$TO_x$	$A^{TO}d^2\sin^2\theta'\sin^22\varphi$	$A^{TO}d^2\cos^2\theta'\sin^22\varphi$	
$TO_y$	$A^{TO}d^2\cos^2\theta'\sin^22\varphi$	0	
$LO_z$	$A^{LO}d^2\sin^2\theta'\cos^22\varphi$	$A^{LO}d^2\cos^2\theta'\cos^22\varphi$	
$\theta' = 0^\circ, 90^\circ$			
	$Z_2(X_2, X_2)\bar{Z}_2$	$Z_2(Y_2, X_2)\bar{Z}_2$	$Z_2(Y_2, Y_2)\bar{Z}_2$
$TO$	$A^{TO}d^2\sin^22\varphi$	$A^{TO}d^2\sin^22\varphi$	0
$LO$	0	$A^{LO}d^2\cos^22\varphi$	0

原则上说, 横向的 nm 尺寸的限制会对纳米棒的光学声子模及其对称性产生影响, 如文献[12]对周期性排列的一维量子线结构的分析中发现存在 LO 类体模 TO 类体模及类界面模 3 种模式, 但本文中纳米棒直径在 30nm 以上, 远比晶格常数大, 而且 XRD 结果表明纳米棒的结构仍为闪锌矿结构<sup>[5]</sup>. 因此我们仍然沿用上述方法计算单根纳米棒拉曼光谱的偏振特性, 而认为纳米棒的横向限制效应只造成这种选择定则的一定程度的弛豫. 考虑到纳米棒

的长度方向沿[001]方向,并假定它与显微镜中棒状结构长度方向一致,且平躺在装有样品的容器内表面上.在本文的实验配置下,入射光与散射光的波矢方向与容器内表面垂直,故入射光波矢的方向矢量可以写成 $[\cos\varphi, \sin\varphi, 0]$ ,其中 $\varphi$ 为该波矢与[100]方向的夹角.选取 $[-\sin\varphi, \cos\varphi, 0]$ , [001]和 $[\cos\varphi, \sin\varphi, 0]$ 分别为 $X_2, Y_2, Z_2$ 轴建立新的坐标系,由式(3)、(6)可算得在此坐标系中的拉曼张量为

$$\begin{aligned} \Gamma^{(15)}(X_2) &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & d\cos\varphi \\ 0 & 0 & -d\sin\varphi \\ d\cos\varphi & -d\sin\varphi & 0 \end{bmatrix}, \\ \Gamma^{(15)}(Y_2) &= \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \\ \Gamma^{(15)}(Z_2) &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & d\sin\varphi \\ 0 & 0 & d\cos\varphi \\ d\sin\varphi & d\cos\varphi & 0 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (9)$$

类似体材料的推导过程可得到2种配置 $Z_2(X_\theta, X_2)\bar{Z}_2$ 和 $Z_2(X_\theta, Y_2)\bar{Z}_2$ 下TO和LO模的强度,其中 $\theta'$ 为入射光偏振方向与 $X_2$ 轴的夹角,当它取 $0^\circ$ 和 $90^\circ$ 时,可得到 $(X_2, X_2)$ 、 $(Y_2, X_2)$ 、 $(Y_2, Y_2)$ 3个特殊配置的结果,如表2所示.

上面已经指出,测量纳米棒样品时,显微镜下不能观察到单根纳米棒,只能观测到一些棒状结构.由于拉曼光谱仪的激光光斑的直径为 $1\mu\text{m}$ 左右,而棒状结构与光斑同数量级.所以实际测得的纳米棒的拉曼光谱包括几十根纳米棒的贡献.如果假定这些纳米棒的纵向取向与观察到的棒状结构的方向一致,而与入射光波矢方向垂直的面可以有各种不同的晶向.由表3可以看到它们在 $Z_2(Y_2, X_2)\bar{Z}_2$ 配置下LO与TO峰都可能出现.但在 $Z_2(X_2, X_2)\bar{Z}_2$ 配置下的LO峰,在 $Z_2(Y_2, Y_2)\bar{Z}_2$ 配置下的LO和TO峰都应该是禁戒的,即使考虑到缺陷、表面等因素,至少也应该很弱.这些纳米棒的某种组合仍然是同样的结果.这明显与实验结果不符,在图2中可以看到在2种配置下纳米棒的拉曼光谱中LO和TO峰都很强.这说明在上述的简单假定下利用单根GaP纳米棒的选择定则分析还不能解释所观察到的拉曼光谱偏振特性.

首要原因之一是所测量的纳米棒生长方向并不一定严格地沿棒结构的方向,而实验时总是选取散射光的偏振方向沿棒状结构的长度方向或其垂直方

向,因而实验中的散射光偏振方向可能与 $Y_2$ 轴,即纳米棒的生长方向[001],或其垂直方向 $X_2$ 轴有偏离.在这种情况下,我们仍选择入射光的波矢方向 $[\cos\varphi, \sin\varphi, 0]$ 为 $Z_3$ 轴,垂直于 $Z_3$ 轴与[001]成 $\gamma$ 角的方向 $[\sin\gamma\sin\varphi, -\sin\gamma\cos\varphi, \cos\gamma]$ 作为 $Y_3$ 轴,与 $Z_3, Y_3$ 均垂直的方向 $[-\cos\gamma\sin\varphi, \cos\gamma\cos\varphi, \sin\gamma]$ 作为 $X_3$ 轴,建立新坐标系 $X_3Y_3Z_3$ ,其中 $\gamma$ 角为激光偏振方向与纳米棒生长方向间的夹角.用与上面类似的方法可推出表3结果(这里略去了系数 $A^b$ ).

表3 [001]方向生长的纳米棒在 $X_3Y_3Z_3$ 坐标系中的选择定则

Table 3 The selection rule of GaP nanorods grown in the [001] direction in  $X_3Y_3Z_3$  coordinate system

	$Z_3(X_3, X_3)\bar{Z}_3$	$Z_3(X_3, Y_3)\bar{Z}_3$	$Z_3(Y_3, X_3)\bar{Z}_3$
TO <sub>x</sub>	$9d^2\sin^22\varphi$ $\cos^4\gamma\sin^2\gamma$	$d^2\sin^22\varphi\cos^2\gamma$ $(2-3\cos^2\gamma)^2$	$d^2\sin^22\varphi\sin^2\gamma$ $(2-3\sin^2\gamma)^2$
TO <sub>y</sub>	$d^2\sin^22\varphi\cos^2\gamma$ $(2-3\cos^2\gamma)^2$	$d^2\sin^22\varphi\sin^2\gamma$ $(2-3\sin^2\gamma)^2$	$9d^2\sin^22\varphi$ $\sin^4\gamma\cos^2\gamma$
LO	$d^2\cos^22\varphi\sin^22\gamma$	$d^2\cos^22\varphi\cos^22\gamma$	$d^2\cos^22\varphi\sin^22\gamma$

由表3可以看出,只有少数 $\gamma$ 取值才会使TO或LO峰强度为0,大多数情况下是不为0的.考虑到所测量到的纳米棒与入射光或散射光的偏振方向之间的角度 $\gamma$ 各不相同,这些纳米棒的贡献累加起来得到的拉曼光谱的LO和TO峰其强度都比较大就可以理解.但由于纳米棒的取向没有一定的规律性,因此我们很难根据表4的结果来拟合图3所给出的GaP纳米棒的拉曼光谱的偏振特性.但我们还是可以定性地理理解到图3中2类纳米棒的不同.上面已经指出,在实验中测量到的拉曼光谱是几十根纳米棒的共同贡献.它们的生长方向与入射光或散射光的偏振方向并不一致,垂直于入射光波矢方向的晶面也不一样.这使测得的纳米棒的拉曼光谱呈现出一些无序材料的特性:在 $(X, X)$ 和 $(Y, X)$ 配置下都可以观察到明显的LO和TO模,这2个模的强度比随入射光偏振方向的变化也不像体材料这么明显.如图3所示,A类谱的TO模与LO模的强度比的变化范围只有1.5~2.5,而且在 $20^\circ$ 和 $60^\circ$ 都有极值,呈现出比较复杂的变化.而B类谱的TO模与LO模的强度比基本上不随角度变化.表明在测量A类谱时,激光光斑中测到的纳米棒的取向还保留了一定的方向性,而在测量B类谱时测到的纳米棒的取向可能基本上是无序的.

此外,还有一些因素可以影响纳米棒的拉曼光

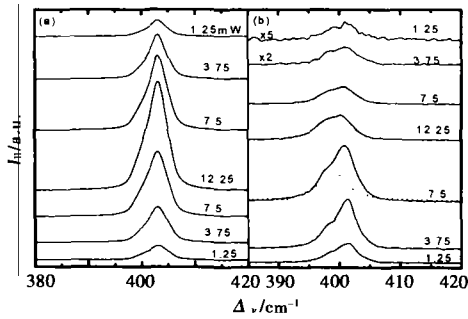


图4 不同激发光功率下 GaP(100)体材料(a)和 GaP 纳米棒(b)的拉曼光谱. 从下到上的光谱次序对应于激发光功率从小向大增加然后从大到小减小的过程

Fig. 4 Raman spectra measured at various exciting laser powers for (a) bulk material oriented along (100) and (b) nanorods. The laser power ascends and then descends when the spectra change from the bottom to the top

谱的偏振特性,如在样品中可能同时也存在一些生长方向不同于[001]方向的纳米棒;样品中残留的 GaP 纳米粒子的影响;前面所讨论的由于纳米棒的横向限制效应引起的选择定则的弛豫等等. 不过这些因素比较难以定量估算.

## 2.2 光谱随激发光功率的变化

我们对变激发光功率时纳米棒的光谱变化与(100)取向的体材料进行了对比测量与分析. 图4示出了不同激发光功率下测得的拉曼光谱. 图5示出了纳米棒和对照的体材料 LO 峰的拉曼频移和线宽随激发光功率的变化. 纳米棒的 LO 峰在低频方向有一个显著的“肩膀”,通过分解研究(图4中虚线示出 7.5mW 谱的分解结果),发现这是所测点中纳米棒有 2 种尺寸分布而对应的双峰结构,因此我们取肩与峰的中间值并兼顾两边积分强度大致相等而得到拉曼峰值. 从图5(a)中可以看到,体材料的拉曼峰值位置基本上不随激发光功率变化. 而纳米棒随激发光功率的增加而单调下降. 这种随激发光功率增加的红移主要是热效应的作用. 我们通过测量体材料和纳米棒的 Stokes 与 anti-Stokes 线的强度比来计算样品的温度,发现激发光功率变化时,体材料样品的温度保持为常数,这表明体材料散热很快,并没有热量的聚集. 而纳米棒材料的温度却随激发光功率的增加迅速升高,表明激发光对纳米棒有着十分强的加热效应. 这可能是纳米棒样品中各纳米棒之间隔着空气很难散热,激发光照射到纳米棒上后产生热量的聚集使样品温度增加,导致纳米棒拉曼频率的下降. 在所用的激发光功率为 1.25mW 时,热效应的作用最小,此时在图5(a)中可以看到

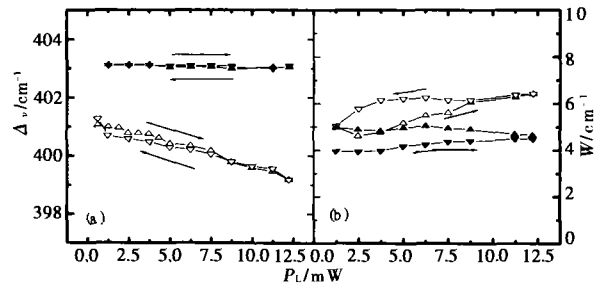


图5 GaP 纳米棒和体材料的 LO 模的拉曼频移和线宽随激发功率的变化. 实心(空心)符号是体材料(纳米棒)的结果. 箭头表示激发光功率变化的方向

Fig. 5 Dependence of the Raman shift and the bandwidth of the LO modes on the exciting laser power for GaP samples. Filled circle; bulk material; opened circle; nanorods. The arrows indicate the direction that the laser power changes

纳米棒的拉曼频率仍有  $2\text{cm}^{-1}$  的红移. 这个红移应该主要是由于纳米棒中的横向限制效应所引起的. 而激发光功率比较大时拉曼频率的红移是声子限制效应和热效应的共同作用的结果.

图6给出了纳米棒和体材料的 LO 模的积分强度随激发光功率的变化. 这里积分强度是通过积分峰形与底线间的面积得到,且对不同激发光功率取一个相同的积分范围. 从图4和图6可以看出,体材料 LO 峰的强度随激发光功率的增加而单调地上升,反之亦然. 而纳米棒的变化则明显不同,随着激发光功率的增加,开始时纳米棒 LO 峰的强度也基本单调地增加,到 3.75mW 后 LO 峰强度的增加逐渐饱和,到 7.5mW 后 LO 峰强度随激发光功率的增加

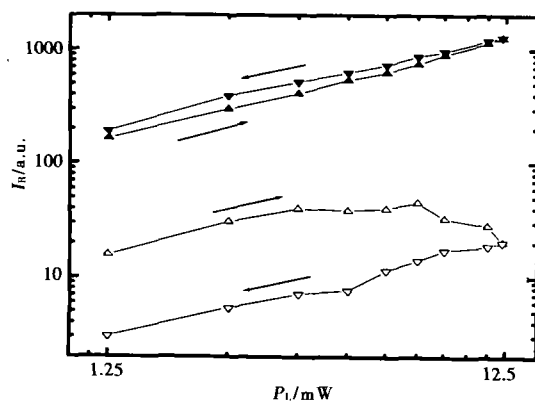


图6 GaP 纳米棒和体材料的 LO 模的积分强度随激发光功率的变化. 实心(空心)符号是体材料(纳米棒)的结果. 箭头表示激发光功率变化的方向

Fig. 6 Dependence of the Raman intensity on the exciting laser power for GaP samples. Filled circle; bulk material; opened circle; nanorods. The arrows indicate the direction that the laser power changes

反而下降. 而在激发光功率下降阶段, LO 峰的强度随着功率的减少则只是单调地下降, 而且这时 LO 峰的强度比上升时相同功率下测得的强度要弱得多. 纳米棒的 TO 峰也有与 LO 峰基本相同的变化规律. 纳米棒的拉曼峰的强度在激发光功率增加过程中出现饱和现象甚至最后随激发光功率的增加反而减小, 表现出与体材料的较大差异, 其原因可能是纳米材料在强激发功率下本身出现了缺陷等变化. 而且这种缺陷的出现是不可逆的, 所以在激发光功率下降过程中 LO 模的积分强度明显减弱. 在激发光功率下降阶段测得的纳米棒 LO 模的半宽比功率上升阶段的大, 也从另一方面表明了此时纳米棒中可能已经出现了很多不可逆的缺陷.

### 3 结论

纳米棒的拉曼光谱特性与体材料有着很大不同. 首先, 由于声子限制效应与热效应, 纳米棒的 TO 与 LO 峰发生了显著红移, 峰宽加大, 且峰形变得更不对称. 其次, 由于在所测光斑范围内多根纳米棒的无序取向的影响, 使得其偏振特性的方向性远不如体材料, 所测点中纳米棒无序取向的程度越高, 偏振特性的方向性越弱. 最后, 当激发光功率增加时, 纳米棒表现出比体材料强得多的激光加热效应, 且在强激光照射下纳米棒材料中出现了较严重的缺陷, 而体材料则没有.

### REFERENCES

- [1] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, **354**: 56
- [2] ZHANG Li-De, MOU Ji-Mei. *Nanomaterial and Nanostructure*. Beijing: Science Press (张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社), 1991, 37
- [3] Dai HongJie, Wong Eric W, Lu Y Z, et al. Synthesis and characterization of carbide nanorods. *Nature*, 1995, **375**: 769
- [4] Han WeiQiang, Fan ShouShan, Li QunQing, et al. Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction. *Science*, 1997, **277**: 1287
- [5] Tang ChengChun, Fan ShouShan, Mark Lamy de la Chapelle, et al. Synthesis of gallium phosphide nanorods. *Adv. Mat.*, 2000, **12**: 1346
- [6] Wang JianFang, Gudixsen Mark S, Duan XiangFeng, et al. Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires. *Science*, 2001, **293**: 1455
- [7] Li BiBao, Yu DaPeng, Zhang ShuLin. Raman spectra study of silicon nanowires. *Phys. Rev.*, 1999, **B59**(3): 1645
- [8] Zhang Y F, Tang Y H, Wang N, et al. Germanium nanowires sheathed with an oxide layer. *Phys. Rev.*, 2000, **B61**(7): 4518
- [9] Shi W S, Zhang Y F, Wang N, et al. Oxide-assisted growth and optical characterization of gallium-arsenide nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(21): 3304
- [10] Cheng G S, Zhang L D, Zhu Y, et al. Large-scale synthesis of single crystalline gallium nitride nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(16): 2455
- [11] ZHANG Guang-Yan, LANG Guo-Xiang, WANG Yu-Fang. *Lattice Vibration Spectroscopy*. Second edition. Beijing: Higher Education Press (张光寅, 蓝国祥, 王玉芳. 晶格振动光谱学. 第二版. 高等教育出版社), 2001: 202, 237
- [12] XIA Jian-Bai, ZHU Bang-Fen, HUANG Kun. *Semiconductor Superlattice Physics*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press (夏建白, 朱邦芬, 黄昆. 半导体超晶格物理. 上海: 上海科学技术出版社), 1995, 270
- [13] Wang Rong-Ping, Zhou Guangwen, Liu Yulong, et al. Raman spectra study of silicon nanowires; High-order scattering and phonon confinement effects. *Phys. Rev.*, 2000, **B61**(24): 16827
- [14] ZHANG Wang, LI Guo-Hua, HAN He-Xiang, et al. Raman scattering studies of III-V semiconductors grown on (n11)-oriented substrates. *J. Infrared Millim. Waves* (张旺, 李国华, 韩和相, 等. (n11)面上生长的 III-V 族半导体的喇曼散射研究. 红外与毫米波学报) 1999, **18**(5): 387
- [15] CHENG Guang-Xu. *Raman and Brillouin Scattering — Theory and Application*. Beijing: Science Press (程光煦. 拉曼布里渊散射—原理及应用. 北京: 科学出版社), 2001, 277