

FTIR 测量的宽波数范围发射光谱强度校正

张永刚*, 奚苏萍, 周立, 顾溢, 陈星佑, 马英杰, 杜奔

(中国科学院上海微系统与信息技术研究所 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

摘要:针对采用 FTIR 方法在宽波数范围内测得不同样品的发射光谱在强度上难以做定量比较的困难,提出了一种简便可行的校正方案,即通过计算发射谱仪器函数来进行强度校正;对其可行性、限制因素及注意事项进行了详细讨论.以一组覆盖宽波数范围的样品为例用此方案测量校正了室温下测得的光荧光谱,并对校正前后的结果进行了比对分析,获得了与实际符合的结论.结果表明采用 FTIR 测量方法并结合适当的校正方案可以获得宽波数范围内的有效发光强度信息.

关键词:发射光谱;校正;发光强度;光荧光;傅里叶变换

中图分类号:TN2 **文献标识码:**A

Correction of intensity of emission spectra in a wide wave number range measured by FTIR

ZHANG Yong-Gang*, XI Su-Ping, ZHOU Li, GU Yi, CHEN Xing-You, MA Ying-Jie, DU Ben
(State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: To compare the actual luminescence intensity of different samples acquired in a wide wave number range using FTIR emission spectroscopy, a feasible and convenient correction scheme of calculated emission spectroscopy instrument function was proposed. The feasibility, limitations and matters need attention were discussed in detail. Based on those schemes, the luminescence intensities of a group of photoluminescence samples cover a wide wave number range have been corrected and compared with original data. Consistent results were gained. The validity of the schemes was confirmed.

Key words: emission spectroscopy, correction, luminescence intensity, photoluminescence, Fourier transformed

PACS: 78.55.-m, 78.20.-e, 78.66.-w

引言

光电子材料和器件的发光特性是反映其性质及相关物理过程的基本特性之一,也是相关材料和器件的研究及生产过程中经常需要测量的参数.测量一个实际光电材料或器件的发光光谱可以有多种方法;传统的基本方法是采用所谓分光光谱方案,即将发射光引入光谱分光装置(如光栅光谱仪),对其在一定光波长范围进行连续扫描,用光电探测器探测

光谱仪的输出光,同时连续记录其输出形成被测光谱.分光光谱方案较为直观,但也存在一些问题,主要表现在:分光元件的光谱覆盖范围较窄,如光栅一般在一个倍频程以内,因此对不同的测量范围需要更换光栅;再则,分光方案原理上是基于机械扫描顺序测量的,比较耗时;用阵列型器件同时采集发射光谱的方法可以提高测试速度,但一般其可覆盖的光谱范围也较窄;此外,分光方案测量时对环境要求较高,如需暗室等.采用傅里叶变换红外(FTIR)方法

收稿日期:2014-12-08,修回日期:2015-02-19

Received date: 2014-12-08, revised date: 2015-02-19

基金项目:973 计划(2012CB619200,2014CB643900);国家自然科学基金(61275113,61204133,61405232,61334004)

Foundation items: Supported by the National Program on Key Basic Research Project of China (2012CB619200,2014CB643900); the National Natural Science Foundation of China (61275113, 61204133, 61405232, 61334004)

作者简介 (Biography): 张永刚(1957-),男,上海市人,研究员,博士,主要研究领域为半导体光电子学.

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: ygzhang@mail.sim.ac.cn

就可在很大程度上克服这些问题。

FTIR 光谱方法经半个多世纪的发展,在理论和 技术方面都日臻成熟,并已成为鉴别固态、气态和液 态物质的重要方法之一,其相关的测量仪器及其可 选部件也针对这些主流应用得到了充分的发展,主 要侧重于中红外($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)波段的吸收类光 谱测量,并拓展进入近红外波段.在半导体特别是光 电子研究领域,随着材料和器件的工作波长由近红 外及可见-紫外波段向中红外波段推进,与分光光谱 相比 FTIR 光谱方法的高光通量、宽光谱范围、低等 效噪声及快扫描速度等优点使其受到青睐.对于半 导体及光电子研究中的吸收类光谱如透射谱、吸收 谱、反射谱及光电谱(包括光电流谱、光电导谱及光 电容谱等)测量而言,半导体样品与常规固态样品 形式上相近测量方法上也可以借鉴;而对于半导体 研究中更加关注的发射类光谱,包括光荧光(PL) 谱、电荧光(EL)谱和激光(LS)谱等的测量而言,一 方面光谱仪本身不具备这样的功能也无现成可选 件,另一方面具体要求也比较特殊涉及面宽泛;幸运 的是现代 FTIR 光谱仪都留有所谓发射端口(emis- sion port)可资利用,因此可以在此基础上自行开发 附属发射谱测量装置和发展相关的特殊表征方法. 对在中红外波段进行的半导体发射类光谱测量而 言,由于经常涉及到的是发光强度十分微弱的样品, 其强度甚至会比室温背景辐射更低,背景杂散光也 会造成很大干扰甚至淹没有用信号,这时如仍采用 FTIR 中常规的快扫描方式往往得不到有用信息.为 解决此困难已发展出了两种基于 FTIR 从强背景中 提取光谱信息的有效测量模式^[1-2].

相对于吸收类光谱常涉及的宽光谱范围而言, 针对特定样品的发射类光谱一般涉及的光谱范围较 窄,而在此较窄范围内 FTIR 光谱仪的响应不会有 太大变化,测量结果不进行校正一般不会引入很大 误差,并且在较窄光谱范围内及相同测量条件下对 若干样品进行测量的结果可以直接进行定量比较, 无须进行校正.注意到实际工作中也常会遇到这种 情况,即测量的一类若干发光样品会涉及较宽的光 谱范围而又希望对测量结果进行有效的定性或定量 比较.例如:对同一体系的某种化合物半导体材料, 在组分变化时其禁带宽度有可能变化数倍,如需研 究此类材料在不同组分下的 PL 效率就需在很宽范 围内进行 PL 谱测量并进行比对.考虑到 FTIR 光谱 仪的响应在此范围内会有很大变化,如不对测量结 果进行合理的校正就往往会得出不合理或误导的结

论. 本文将从 FTIR 方法的基本测量原理出发,讨论 在宽波数范围内进行的发射光谱测量结果的校正方 法,并结合一组实际样品的 PL 测量实例介绍所发 展的校正方案,即通过计算发射谱仪器函数进行校 正,并讨论其适应性、限制因素及需注意的一些问 题.

1 发射光谱测量校正基本原理讨论

测量实际样品的发射光谱往往是指测量其相对 发光强度光谱,即样品的相对发光强度分布而非其 绝对强度,要获得绝对发光光谱尚需用经过功率标 定.对采用 FTIR 方法测得的发射光谱进行校正主 要关注的是 FTIR 光谱仪对不同波长光的相对响应 或灵敏度. FTIR 测量是基于迈克尔逊干涉仪及快速 傅里叶变换进行的,光谱仪中的光学部件主要包括 光源、分束器、光电探测器以及反射类光学元件(如 各种平面镜和曲面镜)等.对于 FTIR 光谱仪的基本 功能即吸收光谱测量而言,由于测量时信号与背景 的参比运算作用,各种光学部件对不同波长的响应 特性都已抵消,因而实际中并不需要考虑光谱仪的 波长响应或仪器函数.对发射光谱测量而言,由于一 般并不进行参比运算,因此必须考虑仪器在特定配 置下的波长响应.由于反射类光学元件一般在很宽 的光谱范围内都具有高反射率且响应平坦,可认为 其响应与波长无关,对发射类光谱测量而言,被测样 品本身即为光源,因此考虑光谱仪在测量发射谱时 的响应即发射谱仪器函数时只需关注分束器和光电 探测器的响应即可.

对发射类光谱测量而言,从物理本质上讲是希 望得到在某一特定激发(如光激发或电激发)条件 下发射光子的数目按光子能量的分布情况.例如:常 规 PL 谱是测量单一波长光在固定激发功率下样品 的出射光子数按能量的相对分布,EL 或 LS 谱是测 量在固定注入电流下出射光子数按能量的相对分 布. FTIR 方法中由于是采用干涉仪扫描产生干涉图 并对其傅里叶变换,此过程中光都是按波数? 计量的,而波数与能量间呈线性关系($1000 \text{ cm}^{-1} \approx 124 \text{ meV}$),因此按波数分布的光谱恰是发射谱测量 中所期望的,无需再转换成按波长的分布.对于用于 发射谱校正的发射谱仪器函数而言,当然也希望其 是按波数分布的且数据起点及间隔与测量数据吻 合.应注意的是:对于发射谱测量中常采用的量子 型(也称光子型)光电探测器,希望用其测得的是发 光样品的输出光子数按波数(或能量)的分布,而厂

家提供或实测的探测器光谱响应一般是其按波长 λ 分布的光电流响应度谱,单位为 A/W ,也即单位输入光功率下产生的光电流按波长的分布(可以换算成电压响应度),计算发射谱仪器函数需要的是此量子型光电探测器在单位输入光子强度下的输出光电流(或电子数)按波数的分布,这就需要对其响应函数进行恰当转换;对分束器而言一般给出的是其相对效率(或透过率),在特定波长或波数下光能量或光子数的透过率是等效的,因此可根据波长和波数的关系直接转换。

2 FTIR 发射谱测量与校正实例

2.1 计算发射谱仪器函数

由于发射谱测量中的发射谱仪器函数很难用实测的方法获得,我们就以所使用的光电探测器和分束器性能参数数据通过计算得到相应的发射谱仪器函数,这样的数据可通过仪器的产品手册或类似产品的参数得到.在此实例中我们以中红外波段常用的液氮冷却 InSb 探测器和 CaF_2 分束器组合来计算发射谱仪器函数,此组合在中红外的短波端具有较高的灵敏度,是一种较佳的配置。

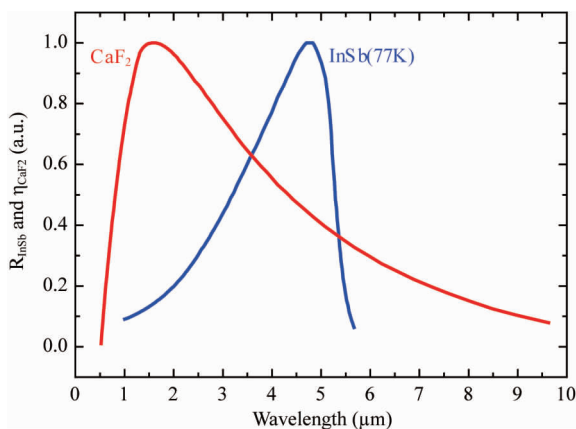


图1 按波长分布的归一化 InSb(77K) 光电探测器响应光谱(电流响应度谱)及 CaF_2 分束器效率谱

Fig. 1 Normalized response spectrum (current responsivity spectrum) of InSb(77K) photodetector and normalized efficiency spectrum of CaF_2 beam splitter. The unit of wavelength is μm

图1给出了按波长分布的归一化 InSb(77K) 光电探测器的响应光谱(电流响应度谱)及 CaF_2 分束器的效率谱.厂家给出的此种组合的工作范围是 $11\ 500 \sim 1\ 850\ cm^{-1}$,也即 $0.87 \sim 5.4\ \mu m$,由图1可见,这主要是由光电探测器的响应波长范围决定的.根据前述讨论,我们首先须将其转换成按波数分布

的效率谱,此计算中只需考虑其相对分布即光谱形状.对于光电探测器,根据 $\lambda = 1/\nu$ 和 $d\lambda = (-1/\nu^2) d\nu$,将按波长分布的光电流转换成按波数分布除将波长换算成波数外尚需除以波数平方;同时根据光子能量 $h\nu = hc/\lambda$,响应度参数分母上的单位是输入光功率(即单位时间输入的光子能量),将此项转换成单位时间输入的相对光子数形状上需乘以波数,因此,将按波长分布的电流响应度谱转换成按波数分布的效率谱时,除波长和波数间的直接换算外形式上除以波数即可。

图2中给出了在 $2\ 000 \sim 12\ 000\ cm^{-1}$ 范围内归一化的 InSb(77K) 光电探测器效率谱 $\eta_{InSb}(77\ K)$ 及 CaF_2 分束器的效率谱 η_{CaF_2} ,二者相乘并归一化所得的发射谱仪器函数 $F_I(\nu)$ 也已示于图2中.由图2可见,对发射谱而言在此波数范围内的仪器函数有近两个量级的变化,因此在宽波数范围做发射谱测量比对时进行强度校正是必须的.同时注意到,在此组合下仪器函数主要仍是由探测器的效率谱决定的,量子型光电探测器按波数分布的效率随波数会有较大变化,这与按波长分布时量子效率在很大范围内基本恒定的情况是不同的.分束器的效率对仪器函数也有一定影响,计算仪器函数时不可忽略.从计算所得 InSb(77 K) 光电探测器/ CaF_2 分束器组合的发射谱仪器函数看,此组合的峰值响应在 $2\ 000\ cm^{-1}$ 左右,在 $6\ 000\ cm^{-1}$ 以下仍可维持一定的灵敏度,工作波数范围可延伸至 $10\ 000\ cm^{-1}$ 以上,因此适合于在宽波数范围内对样品进行测量比较.对于在较短的波长上需要更高灵敏度的测量,可以换用在短波侧具有更高灵敏度的探测器/分束器组合,但不同组合间的测量结果比较需另行标定.此种根据光电探测器的响应光谱及分束器的效率谱得出发射谱仪器校正函数的方面显然可以推广到其他各种探测器/分束器组合,是一种普适的方法。

2.2 PL 样品的测量校正实例

我们采用 Nicolet Magna-860 型 FTIR 光谱仪在 InSb(77K) 探测器/ CaF_2 分束器组合下应用双调制模式测得了一组覆盖宽测量范围的化合物半导体材料在室温下的 PL 谱^[1-2],原始测量结果如图3所示.此组样品的测量是在相同的激发波长和激发功率下进行的,因此用于激发的光子流密度保持恒定,测量是在室温下,过程中不需对光路做调整只是简单更换样品,并在较短时间内完成此组样品的测量以避免设备漂移的影响,因此各样品的测试条件也完全相同.实测所得数据虽是相对值,但相互之间是

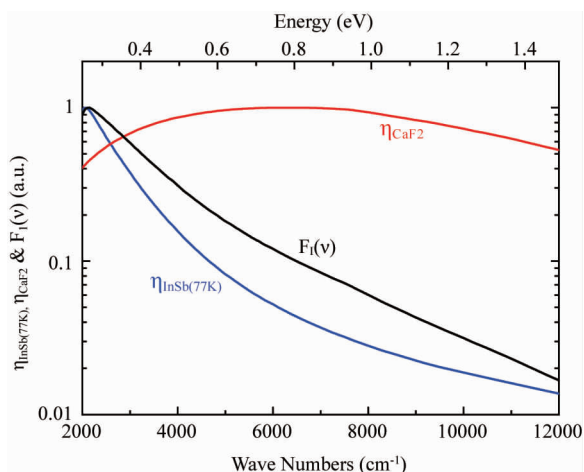


图2 归一化的 InSb (77 K) 光电探测器效率谱 $\eta_{\text{InSb}(77\text{K})}$ 、CaF₂ 分束器效率谱 η_{CaF_2} 及计算所得发射谱仪器函数 $F_I(\nu)$ (ν), 均按波数 (能量) 分布

Fig. 2 Normalized efficiency spectrum $\eta_{\text{InSb}(77\text{K})}$ of InSb (77K) photodetector, efficiency spectrum η_{CaF_2} of CaF₂ beam splitter, as well as calculated instrument function $F_I(\nu)$ for emission spectroscopy as functions of wavenumber

可以比较的。

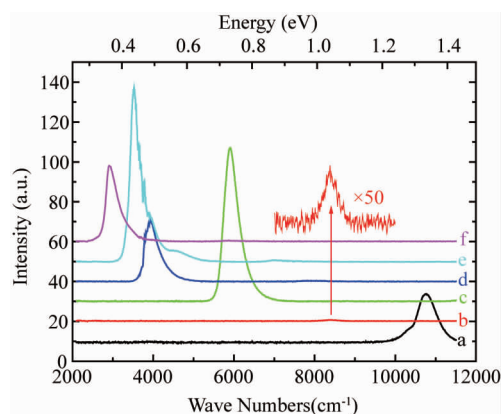


图3 采用傅立叶红外光谱仪在 InSb (77 K) 探测器/CaF₂ 分束器组合下运用双调制模式测得的一组样品 (a-f) 在室温下的光荧光谱

Fig. 3 Measured PL spectra of a group of samples (a-f) at room temperature using FTIR spectrometer adopting InSb(77K) photodetector/CaF₂ beam splitter combination under double modulation mode

表1中具体描述了此组样品的种类, 样品包括在此测量范围短波端和长波端的 InP 和 InAs 衬底, 以及在 InP 衬底上采用气态源分子束外延 (MBE) 方法生长的若干不同组分的单层或多层外延材料^[3-4]. 样品均为 III-V 族直接带隙材料, 除样品 e 包含 pn 异质结外其他均为同质体材料, 发光机制相同, 且激发功率适中, 因此其 PL 强度应该直接反映其荧光

效率. 同时我们也注意到在相同或相近波长下包含 pn 结的样品的 PL 强度要高于体材料, 反映了其较高的荧光效率. 由图3可见, 此组样品在室温下的 PL 谱原始测量数据中除样品 b 的四元系含铝 InAl-GaAs 外延材料强度很低外, 其他样品相对强度变化不大, 并无数量级上的差别, 但存在一些较明显的不合理或反常之处. 例如: 实测 InP 衬底 (样品 a) 和 InAs 衬底 (样品 f) 的 PL 强度基本相当 (InAs 衬底还略强), 但从衬底质量等方面判断 InP 衬底的 PL 强度是应该高于 InAs 衬底的; 再如: 由于缺陷的影响, 生长在 InP 衬底上的晶格匹配单层 In_{0.53}Ga_{0.47}As 外延材料 (样品 c) 的 PL 强度应该明显高于晶格失配的高 In 组分 InGaAs 外延材料 (样品 d、e), 但实测结果差别并不大. 基于此问题, 我们应用前述方法对这组测量结果进行了强度校正, 并与未校正的结果进行一些比较分析和讨论.

表1 测试样品描述及对测得的室温光荧光谱半高宽和相对强度进行校正前后的比较

Table 1 Description of the measurement samples and comparison of the measured RT-PL full width at half maximum and relative intensities before and after correction

样品编号	样品种类描述	校正前半高宽 / 相对强度	校正后半高宽 / 相对强度
a	n-InP substrate	67.9meV/31.5%	69.8meV/158%
b	MBE n-In _{0.52} Al _{0.22} Ga _{0.26} As	45.9meV/0.76%	49.7meV/1.80%
c	MBE n-In _{0.53} Ga _{0.47} As	52.6meV/100%	54.5meV/100%
d	MBE n-In _{0.84} Ga _{0.16} As	48.8meV/40.4%	54.5meV/15.0%
e	MBE p-In _{0.89} Al _{0.11} As / n-In _{0.89} Ga _{0.11} As	38.3meV/112%	45.9meV/33.5%
f	n-InAs substrate	43.0meV/49.4%	47.8meV/9.22%

发射谱强度校正即将实测数据与归一化的发射谱仪器函数进行参比即 Ratio 运算 (实测数据除以仪器函数), 图4示出了采用图2中计算所得的发射谱仪器校正函数对上述实测数据进行强度校正的结果. 校正前后各样品 PL 谱的半高宽及相对峰值强度数据也已列在表1中, 其中 PL 谱的相对峰值强度以晶格匹配单层 In_{0.53}Ga_{0.47}As 外延材料 (样品 c) 为参考. 由图4和表1可见, 校正后在此宽测量范围内 PL 谱的强度有显著改变, 短波一侧明显抬高长波一侧明显压低. 进行强度校正后, InP 衬底的 PL 强度比 InAs 约高 20 倍, 这与判断是相符的. 对外延材料样品, 校正后晶格匹配单层 In_{0.53}Ga_{0.47}As 外延材料的 PL 强度晶格失配的高 In 组分 InGaAs 高 6 倍以上, 与校正前的 2.5 倍相比更符合实际情况. 对晶格失配的高 In 组分 InGaAs 外延材料, 在组分相

近的情况下校正前后包含 pn 的样品的 PL 强度仍比单层材料高一倍以上,说明含 pn 结样品的荧光效率高于不含 pn 结样品的结论是可靠的. 校正后四元系含铝 InAlGaAs 外延材料的相对强度提高一倍以上,为相对强度比对提供了更可靠的数据. 同时注意到,强度校正后 PL 谱的半高宽也有所增加,约有百分之几到十几的变化,长波一侧相对展宽较多,校正后的半高宽应该更符合实际情况. 经此强度校正后短波侧的一些光谱细节有所增强,对发光谱的线型也会有较小影响,但引起的 PL 峰位变化甚小可以忽略. 由于发射谱仪器函数的变化范围较大,校正后数据在短波侧的信噪比也会有所降低.

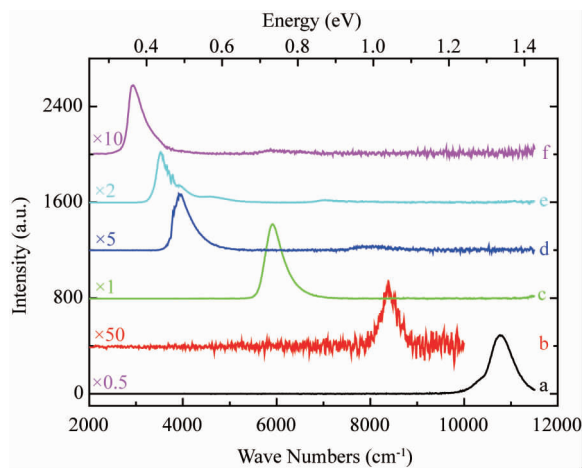


图4 对图3中的测量结果采用计算所得发射谱仪器函数 $F_l(\nu)$ 进行强度校正后的室温光荧光谱

Fig. 4 Corrected RT-PL spectra of figure 3 using calculated emission spectroscopy instrument function $F_l(\nu)$

应该指出的是,考察和比较发光材料的整体荧光效率原则上应该对按能量分布的光子数进行积分得出发射的光子总数,即获得所谓积分强度. 根据前面的讨论,采用 FTIR 方法实测但未经校正的 PL 谱原理上也是不适合进行积分运算及做总体荧光效率比较的,而校正后的 PL 谱则可以用于强度积分及

相对比较. 对于其他类型的发射光谱如 EL 或 LS 谱而言,此例中针对 PL 谱采用的方法显然也是适用的. 注意到 LS 谱经常只需涉及较窄的波长范围,而在此范围内不做强度校正引起的误差一般不会太大,因此除需做宽波长范围的比较外 LS 谱是可以不做强度校正的.

3 结论

针对采用 FTIR 方法在宽波数范围内测量发射光谱时不同样品间的发射光谱在强度上难以做定量比较的问题,提出了一种简便可行的校正方案,即通过计算发射谱仪器函数来进行强度校正,并对其可行性、限制因素及注意事项进行了详细讨论. 在此基础上以一组覆盖宽波数范围的衬底及外延样品为例,用 FTIR 方法在 InSb 探测器/CaF₂ 分束器组合下以双调制模式测量了室温下的光荧光谱,采用此方案进行了强度校正,并对校正前后的结果进行了比对分析. 结果表明采用 FTIR 测量方法并结合适当的校正方案可以获得宽波数范围内有效发光强度的可靠信息,且对不同样品在发光波长相差较大时要比对其发光性能进行恰当的程度校正必需的.

References

- [1] Zhang Y G, Gu Y, Wang K, *et al.* Fourier transform infrared spectroscopy approach for measurements of photoluminescence and electroluminescence in mid-infrared [J] Rev. Sci. Instrum. 2012, **83**(5):053106.
- [2] Zhang Y G, Emission Spectroscopy in the Mid-infrared using FTIR Spectrometry [M] Manijeh Razeghi. The Wonder of Nanotechnology: Quantum Optoelectronic Devices and Applications. Bellingham, WA, SPIE Press, 2013:673-691.
- [3] Zhang Y G, Gu Y, Gas source MBE grown wavelength extending InGaAs photodetectors [M] Gian-Franco D B. Advances in Photodiodes. Croatia, Rijeka: InTech. 2011:349-376.
- [4] Zhou L, Gu Y, Zhang Y G, *et al.*, Performance of gas source MBE grown InAlGaAs photovoltaic detectors tailored to 1.4 μm [J] J. Crystal Growth 2013,378:579.