

材料表面温度的激光喇曼测量法

郁曾期 C. A. Moore* 胡英
杜元成 郑思定 G. J. Collins*

(复旦大学)

提要: 用激光喇曼光谱仪测量样品的斯托克斯和反斯托克斯散射线的相对光强之比, 可以得到样品表面的局部温度。温度数值直接由导出公式计算而得, 无需定标。它特别适用于表面物理和集成电路新工艺开发研究。文中还就该方法的误差进行了讨论和实验修正。

Measurement of local solid temperature by laser Raman spectroscopy

Yu Zengqi, C. A. Moore, Hu Ying, Du Yuancheng
Zheng Siding, G. J. Collins

(Fudan University)

Abstract: Local temperature of solid surface can be obtained by the intensity ratio between Stokes Raman scattering and anti-Stokes Raman scattering from samples. It is a real time temperature measurement without touching the object. It needs no calibration, but derives from spectroscopic measurement. It meets the requirements of surface physics and new technology development of VLSI. A steady state measurement using a low power laser has been achieved. The analysis and correction of its errors are given.

非接触的局部温度测量在许多技术领域内十分有用。早先常常用辐射计量的办法来实现这一要求。但是, 这仅适用于比较高的温度范围。当待测对象的温度低于六、七百度氏度时, 辐射测温计就有困难了。我们在大规模集成电路低温处理新工艺的研究中, 要监测样品表面局部的温度, 需要寻找一种合适的测温方法。

众所周知, 固体样品对入射光的喇曼散射中观察到的频率(或波数)变化的物理起因, 可以归结于散射系统与入射辐射之间的

能量转移。当某一系统与波数为 ν_0 的入射辐射相互作用时, 可使系统从低能级 E_1 跃迁到高能级 E_2 。这时, 系统就必然要从入射辐射中获得所需的能量 $\Delta E = E_2 - E_1$ 。这个能量 ΔE 可用波数 ν_M 表示为 $\Delta E = h\nu_M$, 这里 ν_M 是与跃迁过程中涉及的两个能级相联系的。

这个过程所产生的一对斯托克斯喇曼散射线和反斯托克斯喇曼散射线的强度分别为

收稿日期: 1984年8月15日。

* Colorado State University, USA.

I_s 和 I_{As} , 它们与入射光强及材料的许多因素有关^[1~3]。然而, 它们的比例 $\left(\frac{I_s}{I_{As}}\right)$ 却与样品表面被测点上的温度 T 联系着。据 D. A. Long 给出的普遍公式^[4]导出:

$$T = \frac{h\nu_M}{k} \left(\ln \frac{I_s}{I_{As}} \right)^{-1}$$

其中 ν_M 为喇曼散射线的波数移动值; h 和 k 分别为普朗克常数和玻尔兹曼常数。这一关系不仅适用于固体, 在气体和液体中也通用。由于温度是通过散射光的强度比来反映, 因此不必计量探测光的绝对光强, 这为实际应用创造了良好的条件。另一个影响因素是样品对散射线的吸收深度和作用截面。当我们用这个方法测量硅片表面温度时, 由硅对蓝绿光的吸收引起的误差不大于 10%^[4]。由于喇曼散射线的强度不到入射光强的百万分之一, 反斯托克斯线更微弱, 因此, 只有利用激光这种散射光测温法才能在实际上得到应用。八十年代以来, 有人把这一技术用于脉冲激光退火过程中的实时温度测量^[4~6]。他们用高功率脉冲激光照射样品, 在进行激光退火的同时, 测量样品表面的温度。激光束既是样品的加热源, 又是测温的探测束。如果样品不用这激光束加热, 上述办法就受限制。我们在实验中用 SPEX-1403 型激光喇曼光谱仪, 配上低功率 (10^{-1} W) 的氩离子激光器, 用 5145 Å 激光, 观察硅晶片的 520 cm⁻¹ 喇曼位移线, 在稳定状态下测量样品的表面温度。

为了消除探测光束在采样点上的加热效应, 在实验中取用几个不同的激光功率, 然后外推求出原始样品的温度。

为了验证这种测温方法的精度, 我们在激光喇曼谱仪中安置一个可调节温度的样品架, 样品架有足够的热容量, 确保样品温度稳定。用铜-康铜热电偶测出采样点附近的样品温度, 用作比较。

在稳定的温度环境里, 固定一个激光功率, 可以得到一对斯托克斯和反斯托克斯喇

曼散射线。典型的线对见图 1。为便于计算, 可以把这一线对套画在一起, 如图 2 所示。由于反斯托克斯线强度比较弱, 为获得足够高的精度, 必须除去本底噪声。本文给出的数据都已把本底噪声扣除了。图 1 记录了从斯托克斯线到反斯托克斯线这一范围内全部信号与噪声的分布。中央一段是扫过瑞利散射时仪器自动保护, 遮闭光电倍增管后的噪声。由此可见, 在我们的实验中, 主要噪声是属于仪器本身的噪声。

作为一个例子, 样品温度为 27.0°C, 激光功率为 0.6 W 条件下, 520 cm⁻¹ 斯托克斯线相对强度为 1.314×10^3 ; 相应的反斯托克斯线相对强度为 1.158×10^2 。由此算得待测点上样品温度 $T = 308.5$ K。

样品放在激光束的焦点上。激光加热这

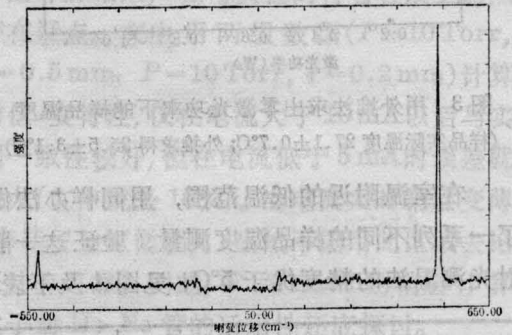


图 1 激光功率为 0.5 W (5145 Å) 时硅单晶在 103°C 下的斯托克斯与反斯托克斯线对

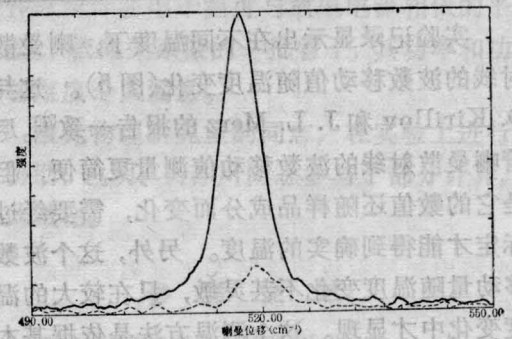


图 2 可用于计算的曲线记录 (样品温度 103°C, 5145 Å 激光功率 0.5 W)

待测的局部。随着激光功率的增加，样品局部温度上升。我们分别在不同的激光功率下，测量样品在同样体温时的局部温度，然后外推到激光功率为零时的温度值。样品架上的加热器提供约 10 瓦的加热功率，且有足够大的热容量，因此零点几瓦的激光功率不会引起很大的样品整体温度变化，在图 3 所示的外推曲线上可看出它是一根斜率很小的直线。图 3 的实验是在样品温度(27.1±0.7)°C 时做出的，用光散射法求得的表面温度为 25.5°C，其标准偏差为 3.1°C。

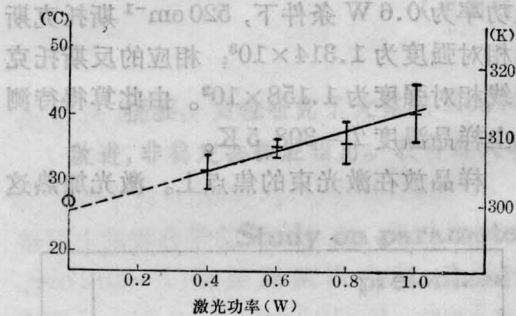


图 3 用外推法求出零激光功率下的样品温度 (样品实际温度 27.1±0.7°C; 外推求得 25.5±3.1°C)

在室温附近的低温范围，用同样办法做了一系列不同的样品温度测量，验证这一散射光测温法的精度优于 5°C，见图 4 及下表。

喇曼光谱法测得的温度(°C)	25.5±3.1	70.0±4.4	109±5
热电偶测到的温度(°C)	27.1±0.7	66.1±0.1	103.3±0.7

实验记录显示出在不同温度下，喇曼散射线的波数移动值随温度变化(图 5)。这与 D. Kirillov 和 J. L. Merz 的报告一致^[7]。尽管喇曼散射线的波数移动值测量更简便，但是它的数值还随样品成分而变化，需要经过标定才能得到确实的温度。另外，这个波数移动量随温度变化不甚灵敏，只在较大的温度变化中才显现。这个测温方法是依据基本关系：

$$T \propto \left(\ln \frac{I_s}{I_{As}} \right)^{-1}$$

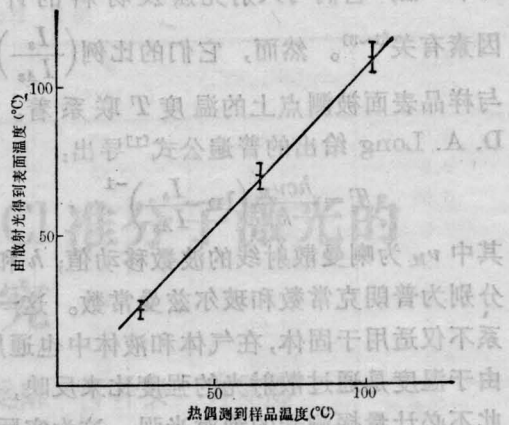


图 4 温度验证

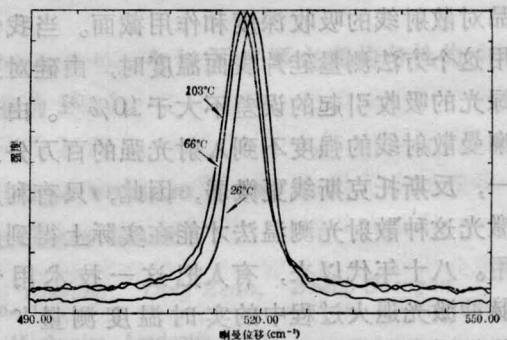


图 5 Raman-Shift 值随温度的变化

温度的测量精度取决于谱线强度之比 $\frac{I_s}{I_{As}}$ ，因此光谱线的本底噪声会影响测量精度。换句话说，要在较低的温度下也能测得精确的结果，需要比较高的光谱信噪比。

参 考 文 献

- [1] D. A. Long; "Raman Spectroscopy", McGraw-Hill (1977).
- [2] M. Cardona, G. Guntherodt; "Light Scattering in Solids II", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1982.
- [3] R. F. Wood *et al.*; "Laser and Electron-Beam Interactions with Solids", by B. Applwton, North-Holland (1982), p. 67.
- [4] A. Compaan *et al.*; 同 [3], p. 43.
- [5] R. F. Wood *et al.*; 同 [3], p. 61.
- [6] A. Compaan *et al.*; "Laser and Electron-Beam Solid Interactions and Materials Processing", by J. F. Gibbons, North-Holland (1981), p. 15.
- [7] D. Kirillov; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1983, 17, 95.