

拉曼频移温度效应与测温新方法的研究

王岩, 朱岭, 杨学弦*, 王小云, 彭金璋**

吉首大学物理与机电工程学院, 湖南 吉首 416000

摘要 已有的分布式光纤拉曼测温原理是采用拉曼谱的斯托克斯和反斯托克斯强度比值与温度的关系来获取温度。但是拉曼散射峰的强度较弱, 导致光强信号处理难度大。基于键弛豫理论, 结合拉曼频移与键参数的关系, 建立了拉曼频移与温度的线性关系, 提出了拉曼频移测温的新方法。计算了金刚石、石墨、CdS、Bi₂Se₃ 和 Sb₂Te₃ 的拉曼频移高温效应, 计算结果与实验测量值吻合较好, 并获取了拉曼参考频率和原子结合能。所提方法有效避开了拉曼峰强对测温的影响, 为分布式光纤拉曼测温方法的快速发展提供了新的理论方法。

关键词 超快光学; 拉曼频移; 温度效应; 测温方法; 结合能

中图分类号 O433.1

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1732001

Raman Shift Temperature Effect and New Temperature Measurement Method

Wang Yan, Zhu Ling, Yang Xuexian*, Wang Xiaoyun, Peng Jinzhang**

College of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Jishou University, Jishou, Hunan 416000, China

Abstract The existing distributed optical fiber Raman temperature measuring principle is to use the relationship between Stokes and anti-Stokes intensity ratio and temperature to obtain the temperature. However, it is difficult to process the light intensity signal, since the Raman scattering peak intensity is relatively weak. According to the bond relaxation theory and the relationship between Raman frequency shift and bond parameters, a linear relationship between Raman frequency shift and temperature is established. And a new method for measuring Raman frequency shift temperature is proposed. The Raman frequency shift high temperature effects of diamond, graphite, CdS, Bi₂Se₃ and Sb₂Te₃ are calculated. These calculation results match well with the experimental ones and the Raman reference frequency and the atomic cohesive energy are obtained. The proposed method effectively avoids the influence of Raman peak strength on temperature measurement and provides a new theoretical method for the rapid development of distributed optical fiber Raman temperature measuring techniques.

Key words ultrafast optics; Raman shift; temperature effect; temperature measuring method; cohesive energy

OCIS codes 320.7100; 290.5860; 320.7110

1 引言

分布式光纤传感器因绝缘性能好、尺寸小和抗电磁干扰能力强等优点, 成为目前广受关注的一种新型测温传感器, 在工业制造、资源开采和消防安全等领域得到广泛应用^[1-6]。目前, 已有的拉曼散射分

布式光纤传感器主要通过采集和分析拉曼散射强度来获取温度值^[7-9]。拉曼散射中的斯托克斯强度 I_s 与反斯托克斯强度 I_{AS} 的比值为^[10] $I_s/I_{AS} \sim \exp(\hbar\omega/k_B T) \gg 1$, 其中 k_B 为玻尔兹曼常量, T 为绝对温度, \hbar 为普朗克常数, ω 为拉曼频移。根据这一比值与温度的关系, 可获取物质的温度^[11-12]。但

收稿日期: 2020-11-02; 修回日期: 2020-11-05; 录用日期: 2021-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(11602094, 11564013)、湖南省自然科学基金(2019JJ50485)、吉首大学研究生科研项目(Jdy19034)

通信作者: *yangxuexian@163.com; **1972930690@qq.com

是,拉曼散射光强较弱,一般只有入射光强的 $10^{-6} \sim 10^{-12}$ ^[13-14] 且光强信号处理难度大等,这些因素限制了分布式光纤拉曼峰强测温技术的快速发展。

通常,在拉曼光谱中,除了光谱的峰强会随着温度变化以外,拉曼光谱的峰值也会随着温度发生变化,这一现象被称为拉曼频移温度效应。已有大量理论模型对拉曼频移温度效应进行了分析。Balkanski 等^[15]提出的非谐声子衰退模型描述了拉曼频移的温度效应。Menende 等^[16]在非谐声子衰退模型基础上结合晶体的热膨胀和界面效应,研究了拉曼频移的温度效应。Liu 等^[17]提出了简化的声子模型,讨论了拉曼声子的热效应。根据德拜比热容模型中的德拜温度,可将拉曼频移温度效应分为低温非线性和高温线性两部分^[18]。目前,对于拉曼谱温度效应中的高温线性部分,研究者主要通过数学上的线性拟合方法进行分析。Liu 等^[19-22]通过线性方程 $\omega = \omega_0 + cT_1$ (ω_0 为线性截距, c 为线性斜率, T_1 为外界温度)描述了 WS_2 , GaN 和石墨烯的拉曼频移高温效应。这一线性方程能够描述拉曼频移的高温效应,但是未能揭示高温效应背后蕴含的晶体结构信息。

本文根据键弛豫理论,建立了拉曼频移与温度的函数关系,确定了拉曼频移高温的线性斜率与结合能的反比关系,提取了被测物的原子结合能和拉曼参考频率等物理量。同时,根据拉曼频移的温度线性关系,建立了新的拉曼频移测温方法。该方法仅需采集拉曼频移,即可获得物质的温度,避开了拉曼峰强对温度测量的影响,计算简单且不含未知参数,为分布式光纤拉曼测温技术的快速发展提供了新的理论方法。

2 拉曼频移与温度的关联性

键弛豫理论的核心是当宏观晶体尺寸减小到纳米尺寸时,纳米晶体的化学键键长将自发收缩变短,键能增强。函数表达式^[23]为

$$\begin{cases} d_z/d_b = C_z = 2/\{1 + \exp[(12-z)/8z]\} \\ E_z/E_b = C_z^{-m} \end{cases}, \quad (1)$$

式中: d_z 为配位数为 z 时的化学键键长; d_b 为块体材料的键长; z 为最近邻原子配位数; 键收缩系数 C_z 仅仅是有效配位数的函数; m 为键性质参数,由拉曼频移尺寸效应获取^[18]; E_z 为配位数为 z 时的单键能; E_b 为块体的单键键能; E_z/E_b 为键能增强系数。

通常拉曼散射频率可表示为

$$\omega_x = \omega(1) + \Delta\omega_x, \quad (2)$$

式中: ω_x 为实验测量获取的拉曼频移; $\omega(1)$ 为组成材料的原子本身所具有的双原子振动频率,是拉曼频移的参考点; $\Delta\omega_x$ 为外界因素引起的不同拉曼振动模式(x)的拉曼频移,其中 x 分别为金刚石的特征模(D)、石墨的特征模(G)、CdS 的纵向光学振动模(LO)及 Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 的特征模(A_{1g}^2)。对原子间的作用势进行泰勒级数展开,可以获得晶格振动频率与键参数的关系式。将泰勒级数第三项与振动能量进行对比并忽略其高阶项,可得

$$\frac{1}{2}\mu(\Delta\omega)^2 x_1^2 \cong \frac{1}{2} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} \Big|_{r=d_z} x_1^2 \propto \frac{1}{2} \frac{E_z}{d_z^2} x_1^2, \quad (3)$$

则

$$\Delta\omega(z, T_1) = \omega(z, T_1) - \omega(1, T_0) \propto \frac{z}{d(z, T_1)} \left[\frac{E_b(z, T_1)}{\mu} \right]^{1/2}, \quad (4)$$

式中: 约化质量 $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, 其中 m_1 和 m_2 分别为两个原子的质量; $\Delta\omega$ 为外界因素引起的拉曼频移; x_1 为振幅; $u(r)$ 为双原子势; r 为原子间距; $\omega(z, T_1)$ 为配位数为 z 、温度为 T_1 时的拉曼频移; $\omega(1, T_0)$ 为配位数为 1、温度为 T_0 时的拉曼频移; T_0 表示温度为 0; $d(z, T_1)$ 为配位数为 z 、外界温度为 T_1 时的键长。当温度变化时,晶体内部的键参数与温度关系可表示为

$$\begin{cases} d_z(z, T) = d_b \left[1 + \int_{T_0}^{T_1} \alpha(t) dt \right] \\ E_z(z, T) = E_b - \int_{T_0}^{T_1} \eta(t) dt \end{cases}, \quad (5)$$

式中: α 为热膨胀系数; η 为单键的比热容。由(5)式可知,当温度升高时,晶格间距或晶体键长的伸长量约为热膨胀系数的温度积分值,而键能减少量约为单键比热容的温度积分值。根据德拜比热容模型,温度引起的键能变化量($\Delta E^T = \Delta^T E_{\text{coh}}$, 其中 Δ^T 为温度引起的键能变化量, E_{coh} 为原子结合能)遵循以下德拜比热容模型关系式:

$$\Delta^T = \frac{\int_0^T \eta(T) dt}{E_b} = \int_0^T \frac{C_V(T/\theta_D)}{z E_b} dt = \frac{\tau^2 R}{E_b} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^\tau \int_0^T \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^{\tau+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx dt, \quad \tau = 1, 2, 3, \quad (6)$$

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1}, \quad (7)$$

式中： $x = \hbar\omega / (k_B T)$ ； θ_D 和 C_V 分别为德拜温度和比热容； R 为理想气体常数； τ 为维度， $\tau = 1, 2, 3$ ； U 为晶体内的热内能； N 为阿伏伽德罗常数； $x_D =$

θ_D / T 。在高温时， η 可近似等于 τR 。结合 (3)、(5) 式，则拉曼频移的相对变化值与键参数的关系为

$$\frac{\omega(z_b, T_1) - \omega(1, T_0)}{\omega(z_b, T_0) - \omega(1, T_0)} = \begin{cases} \left[1 + \int_0^{T_1} \alpha(t) dt \right]^{-1} \left[1 - \frac{\int_0^{T_1} \eta(t) dt}{E_b(0)} \right]^{1/2}, & T_0 = 0, T_1 < \theta_D/3 \\ \left[1 + \int_0^{T_1} \alpha(t) dt \right]^{-1} \left[1 - \frac{\eta T_1}{E_b(0)} \right]^{1/2}, & T_0 = 0, T_1 > \theta_D/3 \end{cases}, \quad (8)$$

式中： z_b 为块体材料的配位数，本文取 $z_b = 12$ ； $T < \theta_D/3$ 表示低温部分； $T > \theta_D/3$ 表示高温部分。

3 拉曼频移测温方法

图 1 为热内能 $U(T/\theta_D)$ 和德拜比热容 C_V (以理想气体常数 R 为单位) 与温度的关系图。由图 1 可知，在德拜比热容模型中，当温度高于德拜温度的三分之一时，比热容的积分或热内能与温度呈线性关系，如图 1 中斜线所示；而在低温时为非线性关系，且非线性变化的范围与被测物质的德拜温度呈正比关系。

由于热膨胀系数通常在 $10^{-6} \text{ K}^{-1} \ll 1$ 的范围

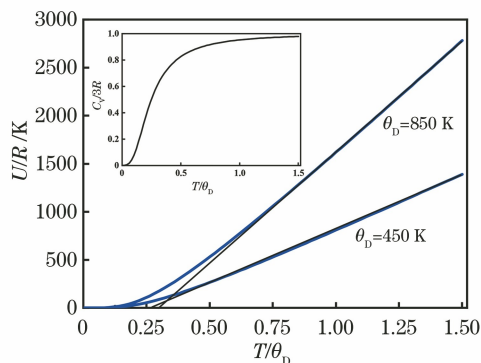


图 1 温度与热内能的分析图，插图为德拜比热容的温度效应

Fig. 1 Analysis diagram of temperature and thermal internal energy with temperature effect of Debye specific heat shown in inset

内，因此在高温下忽略热膨胀对晶格的影响是合理的。在 (8) 式中，高温下拉曼频移与温度的关系可简化为

$$\omega(z_b, T) \cong \omega(z_b, T_0) - [\omega(z_b, T_0) - \omega(1, T_0)] \times \frac{\eta}{2E_b(0)} T \cong \omega(z_b, T_0) - [\omega(z_b, T_0) - \omega(1, T_0)] \times B_{\text{exp}} T, \quad (9)$$

式中： B_{exp} 为拉曼频移温度效应的高温线性斜率。通常情况下，结合能越大，则线性斜率越小。

如果拉曼参考频率 $\omega(1)$ 未知，可将单键能表示为

$$E_b(0) \cong [\omega(z_b, T_0) - \omega(1, T_0)] \times \frac{1}{2} \times \eta / B, \quad (10)$$

其中，

$$B = [\omega(z_b, T_0) - \omega(1, T_0)] B_{\text{exp}}. \quad (11)$$

将 (10) 式代入 (8) 式中，使计算结果与全温度范围内的拉曼频移温度效应的实验测量值匹配，从而获得相应材料的拉曼参考频率。

如果已知拉曼参考频率，则结合实验测量的 B_{exp} ，根据 (9) 式获得材料的单键能或结合能。本文以金刚石^[24]、石墨^[25]、CdS^[26]、Bi₂Se₃^[27] 和 Sb₂Te₃^[27] 拉曼频移温度效应为例，分别计算获得了结合能和参考频率，具体如表 1 所示。

表 1 不同材料的德拜温度、原子结合能、拉曼谱振动模、参考频率和块体拉曼频移^[24-28]

Table 1 Debye temperature, atomic cohesive energy, Raman vibration mode, reference frequency and bulk Raman shift of each material^[24-28]

Material	Mode	θ_D / K	$E_{\text{coh}} / \text{eV}$	$B_{\text{exp}} / (\text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\omega(1) / \text{cm}^{-1}$	$\omega(\infty) / \text{cm}^{-1}$
Diamond	D	2230	0.59	0.033	1276.00	1333
Graphite	G	1000	0.70	0.028	1566.70	1584
CdS	LO	450	2.00	0.010	113.00	307
Bi ₂ Se ₃	A _{1g} ²	185	1.10	0.013	40.57	179
Sb ₂ Te ₃	A _{1g} ²	165	0.90	0.018	30.65	172

图 2 所示为高温下的拉曼频移温度效应图。可以看出,理论计算获得的高温条件下拉曼频移与温度的线性关系与实验测量结果一致。根据(9)式,

可获得拉曼频移测温新方法的理论表达式为

$$T = \frac{[\omega(\infty) - \omega(T)] \times 2 \times E_b}{[\omega(\infty) - \omega(1)] \times \eta} \quad (12)$$

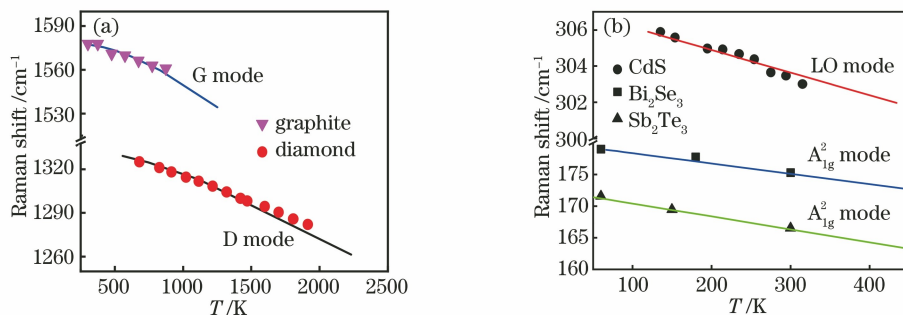


图 2 高温下的拉曼频移温度效应图(散点为实验测量值,实线为理论值)。(a)金刚石和石墨^[24,28];
(b) CdS、Bi₂Se₃ 和 Sb₂Te₃^[25,26]

Fig. 2 Raman frequency shift effect at high temperature (scattered points are experimental measured values and solid lines are theoretical values). (a) Diamond and graphite^[24,28]; (b) CdS, Bi₂Se₃ and Sb₂Te₃^[25,26]

根据表 1 中的德拜温度可知,CdS、Bi₂Se₃ 和 Sb₂Te₃ 的德拜温度低,适用于低温或极寒环境下的温度测量探测器;石墨和金刚石的德拜温度较高,适用于高温环境下的温度测量探测器。

4 结 论

基于键弛豫理论,建立了拉曼频移与温度的函数关系式,揭示了拉曼频移温度效应背后的物理机制:低温下拉曼频移的非线性变化受材料德拜温度的调控,而高温下的线性斜率由材料的结合能决定。以金刚石、石墨、CdS、Bi₂Se₃ 和 Sb₂Te₃ 为例,定量计算了拉曼频移的高温线性关系,获取了物质的结合能和拉曼参考频率。根据拉曼频移的温度线性关系,建立了新的拉曼频移测温方法。该方法仅需采集拉曼频移,即可获得物质的温度,弥补了现有拉曼散射强度测温方法的不足,能有效降低拉曼测温对高精度设备的依赖,拓宽了拉曼光谱测温的应用范围。

参 考 文 献

- [1] Peng H B. Development and application research of distributed optical fiber sensing technology [J]. Engineering and Technological Research, 2019, 4 (13): 14-16.
彭海斌. 分布式光纤传感技术的发展与应用研究 [J]. 工程技术研究, 2019, 4(13): 14-16.
- [2] Liu W H. Application of distributed optical fiber temperature measurement technology in port [J]. Grain Processing, 2020, 45(2): 48-55.
刘维华. 分布式光纤测温技术在港口的应用 [J]. 粮食加工, 2020, 45(2): 48-55.

- [3] Lin F K. Application of distribution optical fiber in temperature measurement of copper electrolysis [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020 (2): 36-40.
林福坤. 分布式光纤在铜电解测温中的应用实践 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(2): 36-40.
- [4] Wang C, Liu Q W, Chen D, et al. Monitoring pipeline leakage using fiber-optic distributed acoustic sensor [J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39 (10): 1006005.
王辰, 刘庆文, 陈典, 等. 基于分布式光纤声波传感的管道泄漏监测 [J]. 光学学报, 2019, 39(10): 1006005.
- [5] Pan L, Liu K, Jiang J F, et al. Distributed fiber-optic vibration and temperature sensin system [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(1): 0110002.
潘亮, 刘琨, 江俊峰, 等. 分布式光纤振动和温度双物理量传感系统 [J]. 中国激光, 2018, 45(1): 0110002.
- [6] Fei Q, Qin J. Distributed optical fiber temperature measurement system based on Raman scattering applied to building fire monitor [J]. Fire Safety Science, 2015, 24(2): 109-113.
费芹, 秦俊. 基于拉曼散射的分布式光纤定温与差温探测方法 [J]. 火灾科学, 2015, 24(2): 109-113.
- [7] Xing H J, Qiao Q X, Jin Z X. Monitoring technology of nuclear power primary circuit leakage point based on distributed temperature sensor [J]. Acta Photonica Sinica, 2019, 48(5): 0506004.
邢豪健, 乔秋晓, 金钟燮. 基于分布式光纤拉曼测温系统的核电一回路泄漏点监测技术 [J]. 光子学报, 2019, 48(5): 0506004.
- [8] Peng K, Feng C, Wang S M, et al. Event

- discrimination method for distributed optical fiber intrusion sensing system based on integrated time/frequency domain feature extraction[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(6): 0628002.
- 彭宽, 冯诚, 王森懋, 等. 基于时/频域综合特征提取的分布式光纤入侵监测系统事件识别方法[J]. *光学学报*, 2019, 39(6): 0628002.
- [9] Liu Y P, Ye Z S, Liu G, et al. Distributed temperature sensor system [J]. *Hydropower Automation and Dam Monitoring*, 2011, 35(4): 55-58.
- 刘艳平, 叶宗顺, 刘果, 等. 分布式光纤测温系统的研制[J]. *水电自动化与大坝监测*, 2011, 35(4): 55-58.
- [10] Zhang S L. Raman spectroscopy and low-dimensional nano-semiconductor [M]. Beijing: Science Press, 2008: 9-10.
- 张树霖. 拉曼光谱学与低维纳米半导体[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 9-10.
- [11] Dakin J P, Pratt D J, Bibby G W, et al. Distributed optical fibre Raman temperature sensor using a semiconductor light source and detector [J]. *Electronics Letters*, 1985, 21(13): 569-570.
- [12] Wang T, Tian F, Tang W Q, et al. Brillouin frequency shift extraction method for distributed optical fiber temperature sensing system[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(17): 170631.
- 王婷, 田凤, 汤文青, 等. 分布式光纤温度传感系统的布里渊频移提取方法[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(17): 170631.
- [13] Zhang Y. Research and implement of method and technology of distributed optical fiber fire warning based on Raman scatter [D]. Taiyuan: North University of China, 2011: 10-30.
- 张悦. 基于拉曼散射的分布式光纤火灾预警方法、技术研究及实现[D]. 太原: 中北大学, 2011: 10-30.
- [14] Xue Z P, Wang D, Wang Y, et al. Research on performance optimization of SNR for distributed optical fiber Raman temperature measurement system [J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2020, 33(1): 17-21.
- 薛志平, 王东, 王宇, 等. 分布式光纤拉曼测温系统信噪比优化研究[J]. *传感技术学报*, 2020, 33(1): 17-21.
- [15] Balkanski M, Wallis R F, Haro E. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon[J]. *Physical Review B*, 1983, 28(4): 1928-1934.
- [16] Menéndez J, Cardona M. Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge, and α -Sn: anharmonic effects [J]. *Physical Review B*, 1984, 29(4): 2051-2059.
- [17] Liu M S, Bursill L A, Prawer S, et al. Temperature dependence of the first-order Raman phonon line of diamond[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(5): 3391-3395.
- [18] Yang X X, Peng C, Li L, et al. Multifield-resolved phonon spectrometrics: structured crystals and liquids[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2019, 55: 20-66.
- [19] Liu X K, Wang J L, Xu C Y, et al. Temperature-dependent phonon shifts in mono-layer, few-layer, and bulk WS_2 films[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2019, 35(10): 1134-1141.
- [20] Thripuranthaka M, Late D J. Temperature dependent phonon shifts in single-layer WS_2 [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(2): 1158-1163.
- [21] Wang D H, Xu S R, Hao Y, et al. Study on the relationships between Raman shifts and temperature range for α -plane GaN using temperature-dependent Raman scattering[J]. *Chinese Physics B*, 2013, 22(2): 028101.
- [22] Calizo I, Balandin A A, Bao W, et al. Temperature dependence of the Raman spectra of graphene and graphene multilayers[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(9): 2645-2649.
- [23] Sun C Q, Huang Y L, Wang Y. Relaxation of chemical bonds [M]. Beijing: Higher Education Press, 2017: 193-196.
- 孙长庆, 黄勇力, 王艳. 化学键的弛豫[M]. 北京: 高等教育出版社, 2017: 193-196.
- [24] Cui J B, Amtmann K, Ristein J, et al. Noncontact temperature measurements of diamond by Raman scattering spectroscopy [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(12): 7929-7933.
- [25] Everall N J, Lumsdon J, Christopher D J. The effect of laser-induced heating upon the vibrational Raman spectra of graphites and carbon fibres [J]. *Carbon*, 1991, 29(2): 133-137.
- [26] Freitas Neto E S, Dantas N O, da Silva S W, et al. Temperature-dependent Raman study of thermal parameters in CdS quantum dots [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(12): 125701.
- [27] Kim J, Freitas J A, Jr, Mittereder J, Jr, et al. Effective temperature measurements of AlGaIn/GaN-based HEMT under various load lines using micro-Raman technique[J]. *Solid-State Electronics*, 2006, 50(3): 408-411.
- [28] Yang X X, Liu Y H, Liu X J, et al. Composition- and temperature-resolved Raman shift of silicon[J]. *Applied Spectroscopy*, 2018, 72(4): 598-603.