

基于拉曼散射的传热测量和分析

岳亚楠, 王信伟*

(美国爱荷华州立大学机械工程系, 美国爱荷华州, 50011-2161)

摘要: 拉曼散射不仅可以表征分子的微观形态和结构, 同时与材料的宏观物理量(如温度和应力)有关。综述了拉曼散射随温度变化的机理, 讨论了将拉曼光谱应用于温度测量的方法以及适用范围。介绍了利用拉曼散射进行传热测量与分析的应用: 微尺度近场温度测量、纳米材料的热物性测量和传热分析以及在时间域内的温度测量等。

关键词: 拉曼散射; 温度; 传热分析

中图分类号: O581

文献标志码: A

0 引言

随着激光技术的发展, 拉曼光谱学逐渐被人们所重视, 并广泛应用于物理、化学和材料学等领域。在研究中, 人们发现拉曼散射不仅可以在微观上表征分子的内部结构以及分子的旋转和振动情况, 而且在宏观上还与材料的温度和压力等宏观物理参数有关, 因此可以利用拉曼散射这一特性对材料的温度进行测量, 进而进行传热分析^[1,2]。由于很多传统测温方法在测量时会接触样品, 进而造成样品不同程度的破坏, 因此非接触的测温手段具有广泛的应用前景^[2-4]。另外, 随着微机电系统的不断发展, 对温度测量的要求也不断向微小尺度靠近。由于拉曼光谱由激光激发, 而激光的光斑可以聚焦到小于 1 微米, 因此拉曼光谱可以实现微米以下尺度的温度检测^[5-8]。作为一种有效的测温手段, 拉曼测温法在微尺度样品的测量中具有广阔的应用前景。

1 拉曼光谱的测温原理与方法

在拉曼散射中, 入射光子与原子发生非弹性散射, 进行能量交换而产生拉曼信号。产生的散射光中小于原入射光子频率的称为斯托克斯(Stokes)偏移, 大于入射光子频率的称为反斯托克斯(Anti-Stokes)偏移。其中, 由于处于基态的原子数目远远大于处于激发态原子的数目, 因此斯托克斯散射强度较高而反斯托克斯散射较弱。图 1 显示了在温度为 1 000 K 下应用 488 nm 激光测得的金刚石的拉曼光谱。由此图可以明显看出斯托克斯峰要高于反斯托克斯峰。

从经典物理学的角度出发, 当光照射到具有拉曼活性的原子上时, 光的电磁场会使照射物质产生振荡的电偶极子, 而电偶极矩

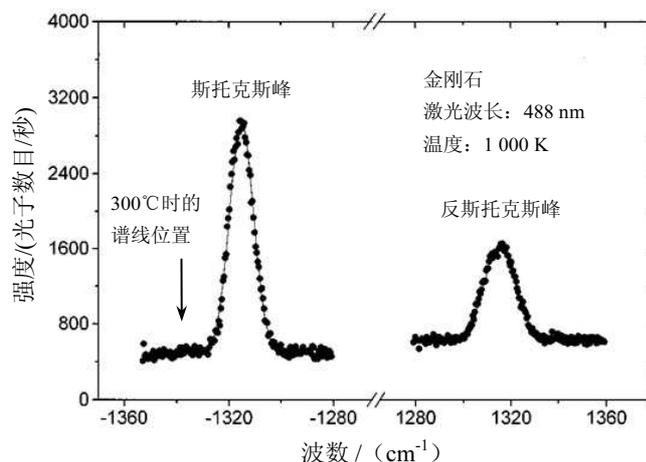


图 1 激光波长为 488 nm 测得的金刚石拉曼光谱(温度为 1 000 K)^[2]
(注: 此图片已获得原杂志出版许可。)

Fig.1 Raman spectrum of single crystal diamond at temperature $T=1\ 000\ K$ measured by a probing laser with 488 nm in wavelength.^[2] (note: permission has been obtained from its original publisher)

收稿日期: 2011-06-28; 修回日期: 2011-08-20

通讯作者: 王信伟(1970—), 男, 美国爱荷华州立大学副教授, 博士, 研究方向为微纳米材料中传热问题以及微纳米量级的热测量, 电子邮箱 xwang3@iastate.edu.

基金项目: 美国陆军研究办公室基金项目(No.58376-MS-II)

与入射光的电场强度以及自身的极化率有关。温度的变化会引起极化率的改变,进而影响拉曼信号的产生。由此可以根据拉曼信号的变化进行温度的检测以及传热的分析。拉曼光谱的测温方法主要有三种。

1.1 拉曼强度测温法

根据前文所述,拉曼信号的产生是光子的非弹性散射造成的。在不同温度下,原子在不同激发态的分布是不同的,因此同一入射光源和同样的采集时间下,测得的拉曼信号强度随温度而变化。由于斯托克斯与反斯托克斯散射的机理不同,二者随温度的变化趋势相反。斯托克斯峰随着温度的升高而降低,而反斯托克斯峰会升高,于是可以利用这一特性进行温度的测量^[9]。一些学者将斯托克斯与反斯托克斯峰的比值作为温度判定的依据^[10],比如对于硅材料,其物理关系如式(1)所示^[11]:

$$\frac{I_{\text{Stokes}}}{I_{\text{Anti-Stokes}}} = \frac{\alpha_i + \alpha_{AS}}{\alpha_i + \alpha_S} \left(\frac{\omega_i - \omega_l}{\omega_i + \omega_l} \right)^4 \exp\left(\frac{\hbar\omega_l}{kT}\right) \quad (1)$$

其中, \hbar 是普朗克常数除以 2π ; k 是波耳兹曼常数; T 是样品的绝对温度; $\alpha_i, \alpha_S, \alpha_{AS}$ 分别为材料在入射光频率、斯托克斯频率和反斯托克斯频率下的吸收率; ω_i 是拉曼偏移的频率; ω_l 是入射光的频率。由式(1)可以看出,只要获得斯托克斯峰和反斯托克斯峰的强度比值,以及材料的吸收率,就可以推算出材料的温度。图2显示了硅晶体的反斯托克斯散射和斯托克斯散射随温度的变化关系,其中(a)是二者的比值随温度变化的曲线,(b)显示了二者分别随温度的变化。

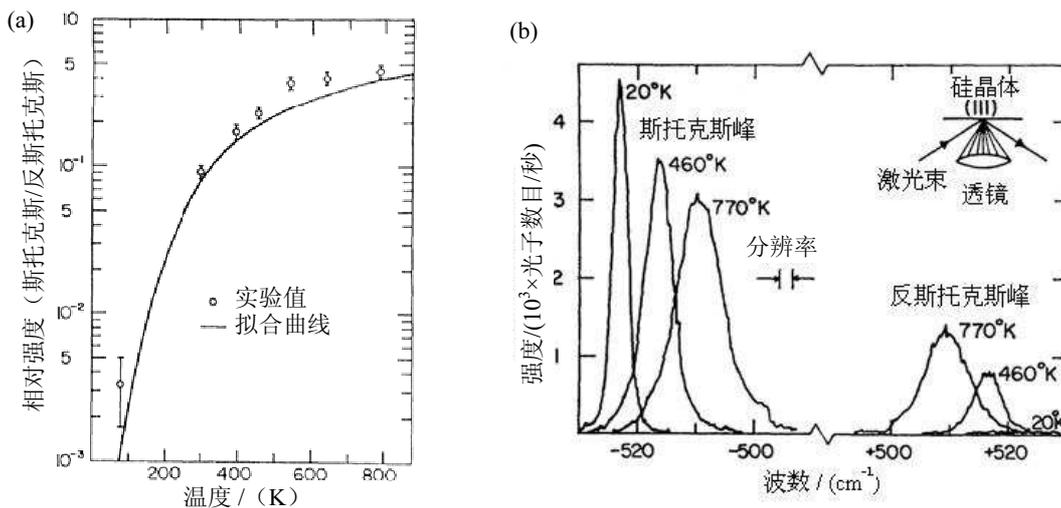


图2 硅的拉曼光谱强度和温度的关系^[9]

(a) 反斯托克斯与斯托克斯的比值随温度的变化; (b) 斯托克斯与反斯托克斯分别随温度变化的趋势

(注:此图片已获得原杂志出版许可。)

Fig.2 Relationship between temperature and Raman intensity of silicon: (a) the ratio of stokes and anti-stokes changes with temperature (b) their individual changes with temperature^[9] (note: permission has been obtained from its original publisher)

对于很多商用拉曼光谱仪,由于测量波长范围的限制,反斯托克斯峰不在有效量程内;而且当样品温度不够高时(比如对于硅,低于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时),反斯托克斯峰的信号远远弱于斯托克斯峰,在这种情况下,光谱仪需要较长的捕捉时间,而且测量的结果也不够精确^[3],因此比值测温法在很多情况下不能应用。图2(b)显示,斯托克斯峰信号较强且随温度升高而强度减弱,因此在一些情况下斯托克斯峰可以被单独用来表征温度^[12,13]。

1.2 拉曼频率测温法

在拉曼信号的产生过程中,偶极矩的变化会改变拉曼散射光的特征。当温度变化时,晶格的大小也会发生变化,进而导致拉曼信号的频率发生改变。对于一般材料(比如硅),随着温度升高,其拉曼峰的 x 坐标(波数)会向低波数偏移^[9,11,14]。斯托克斯和反斯托克斯两种信号都会发生偏移,由于前者的信号比较强,因此斯托克斯峰的偏移被认为是比较稳定和精确的测量方法^[6]。斯托克斯频率的偏移随温度的变化由式(2)

表示^[11]:

$$\omega(T) = \omega_0 + A \left(1 + \frac{2}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{2kT}} - 1} \right) + B \left(1 + \frac{3}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{3kT}} - 1} + \frac{3}{(e^{\frac{\hbar\omega_0}{3kT}} - 1)^2} \right) \quad (2)$$

其中, ω_0 , A 和 B 和材料有关, ω 是斯托克斯 (拉曼) 频率。图 3 显示了硅的拉曼频率随温度偏移的关系。对于一般材料, 在较小的温度范围内, 频率随温度的变化关系可以看作是线性的, 比如硅, 从室温到 1 000 K 的范围内都可以看作是线性的^[7], 因此待测物的温度可以由式(3)确定^[6]:

$$T = T_0 + \left(\frac{\partial\Omega}{\partial T} \right)^{-1} (\Omega - \Omega_0) \quad (3)$$

其中 Ω_0 是测得的在室温 T_0 下的斯托克斯波数, Ω 是样品在温度 T 下的波数。图 3 表示硅的拉曼峰的波数随温度的变化曲线^[11]。J. Serrano 等测得多晶硅的拉曼峰的温度系数为 $-0.024 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 因此硅的温度可以由 $T = T_0 - (\Omega - \Omega_0)/0.024$ 得出^[6]。对于不同的激光或其它类型的硅材料, 温度系数会有一些的差异。

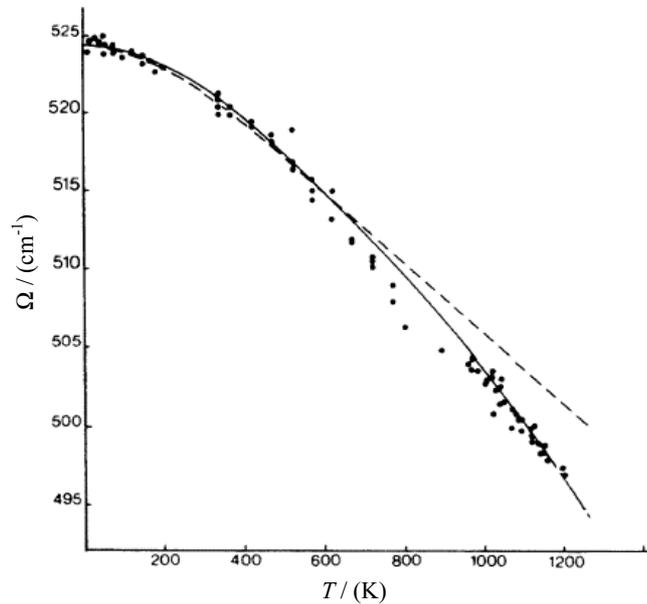


图 3 硅的拉曼频率随温度的变化

(注: 其中离散点为实验数据, 实线是利用式(2)进行拟合的结果, 虚线是忽略式 2 中第三项的拟合结果^[11]。此图片已获得原杂志出版许可。)

Fig.3 Raman frequency of silicon changes with temperature.^[11] (note: permission has been obtained from its original publisher)

1.3 拉曼峰半高宽测温法

在一些情况下, 样品的机械应力会对晶格的振动产生影响, 进而造成拉曼信号的偏移, 从而导致温度测量的偏差。由于拉曼光谱峰的宽度也和温度有关, 因此在机械应力比较大的情况下, 利用拉曼峰宽进行测温也是一个比较好的选择。峰的宽度之所以会随着温度发生变化是由于温度改变了在拉曼信号产生过程中作为能量传递介质的声子的寿命。一般而言, 峰的宽度随着温度的升高而变大, 通常用半高宽 (full width at half maximum, FWHM) 表征峰的宽度。半高宽和温度的关系可以用式(4)表示^[11]:

$$\Gamma(T) = C \left(1 + \frac{2}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{2kT}} - 1} \right) + D \left(1 + \frac{3}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{3kT}} - 1} + \frac{3}{(e^{\frac{\hbar\omega_0}{3kT}} - 1)^2} \right) \quad (4)$$

其中, C 和 D 为和材料有关的系数, Γ 是峰的半高宽。图 4 显示了硅的半高宽随温度的变化趋势。由此图可以看出, 从室温到 800 °C 的温度范围内, 半高宽随温度的变化也可以近似为线性。但是此方法的缺点是当拉曼信号不强或拉曼峰不对称的时候, 测量的半高宽存在比较大的误差, 从而对结果造成影响, 因此此

方法并不常用。

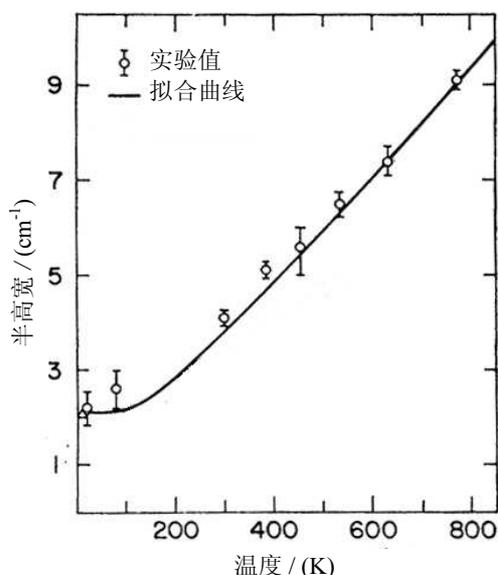


图4 硅的拉曼峰的半高宽和温度的关系^[9]

(注: 此图片已获得原杂志出版许可。)

Fig.4 Relationship between Raman's full peak width at half maximum (FWHM) and temperature^[9] (note: permission has been obtained from its original publisher)

1.4 拉曼测温方法的选择

拉曼测温方法的选择主要基于样品的品质以及实验条件。拉曼强度测温法要求样品在实验的过程中保持静止; 频率测温法要求准确确定峰的位置, 因此对拉曼信号的强度和拉曼仪的精度要求比较高; 半宽高测温法主要应用在较高温度范围以及存在机械应力的测量中。当样品的品质较高(晶格缺陷少)以及激光强度足够高时, 测得的拉曼信号(斯托克斯峰)较强, 以上三种方法均可。如果样品发生比较明显的热膨胀, 会对激光的聚焦程度产生影响, 因此只能选择频率或者半宽高法。在使用频率法进行温度测量时, 若样品的种类(制备方法、晶格结构等)或者激光的类型(波长、能量等)发生变化, 要对样品的温度系数重新进行校准。

2 拉曼测温法的应用

拉曼光谱测温法实现了多种材料的温度测量, 如硅^[10,11,14]、碳纳米管^[15-19]、石墨烯^[20-22]和金钢石^[2]等, 并应用于各种物理环境的传热分析中。本文选择四个典型的拉曼光谱传热的应用进行简单介绍: 近场增强效应小于10纳米的温度测量、石墨烯激光加热热导率测量、一维材料电加热热导率测量实验以及时间域内温度的测量。

2.1 10纳米以下量级的温度测量

随着微尺度光学成像的发展, 近场扫描光学显微镜(near-field scanning optical microscope, NSOM)逐渐成为研究的热点。与传统的扫描电子显微镜不同, 近场扫描光学显微镜可以加载一个外部电磁场进行激励, 以达到纳米量级的测量。这种显微镜被称作无孔近场扫描光学显微镜(apertureless NSOM)。在外加电磁场的作用下, 近场的电场放大效应会产生较高的能量密度, 这种效应可以应用于纳米尺度的材料加工中^[23-26]。近场的效应需要纳米量级的针尖, 因此一般情况下也可以用原子力显微镜替代。在外部激光的照射下, 针尖和样品之间会存在一个比原电场放大多倍(几十至上百倍)的电磁场^[23,27,28]。高强度的电磁场会产生较大的加热作用, 样品和针尖的轻微热膨胀就会给实验带来很大的误差^[28]。

由于散热体积的差异, 一直以来人们专注于针尖的热效应而忽略样品的升温^[29,30]。实际情况是, 当针尖和样品距离较大时, 电磁场的放大作用就不会很强, 而且主要存在于针尖和样品中间的空气中^[31], 因此

针尖内部的热效应比较强而样品的加热效应比较弱。X. Chen 等计算了在 532 nm 波长能量为 $2.5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的脉冲激光照射下, 针尖(材料为钨)的温度升高为 43 K ^[31]。但是当针尖和样品的距离非常小, 甚至接触的情况下, 放大效应就会大大增强, 并渗入到样品表面层中, 对样品造成加热效应。在这个过程中, 针尖内部电磁场的放大作用要远远弱于样品^[32]。我们的实验发现, 当针尖和样品距离较近甚至接触时, 样品内部强烈的电磁场会产生很强的加热效应。模拟结果显示强烈的电磁场仅仅存在于针尖下的样品中直径小于 10 纳米的不规则半球内, 这时传统的测温手段已经远远不能满足要求。由于拉曼测温方法可以实现微小尺度的测量, 而且放大的电磁场会产生针尖增强拉曼效应, 因此在实验中引入了拉曼测温技术对样品的温升进行了测量。

图 5 为实验的系统图。入射激光装置在拉曼光谱仪中, 整体放置在原子力显微镜之前。调整激光使其照在针尖和样品的交界处。由于交界处产生了强烈的近场加热效应, 测得的拉曼光谱发生了比较明显的左偏现象, 进而根据拉曼峰频率的温度系数测得其温度。在实验中, 针尖和样品的材料都是硅。为了防止针尖产生拉曼信号, 在其表面镀上厚度为 20 纳米的金薄膜。另外, 激光以较高的角度(相对于针尖轴为 80°)入射针尖和硅片, 照射到硅片上其他区域的激光因被反射而不会产生拉曼信号, 因此测得的拉曼信号是直接来自于发生近场加热效应的区域。实验中采用 15° , 30° 和 75° 三种不同偏射激光进行加热和激发拉曼信号, 根据在实验中测得的拉曼信号推导出其温度。偏振角度是以激光的偏振方向与针尖的中心轴的方向形成的夹角来定义的。结果显示, 15° 的拉曼信号最易测得, 温度最高可以达到 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 。 30° 的拉曼信号也较易测得, 温度与 15° 大致相同。但对于 75° 的偏振光, 拉曼信号最难测得, 而且测得的温度在室温附近, 原因是激光的加强效应与偏振角度有关: 偏振角度越大, 针尖下的近场加热效果越弱。

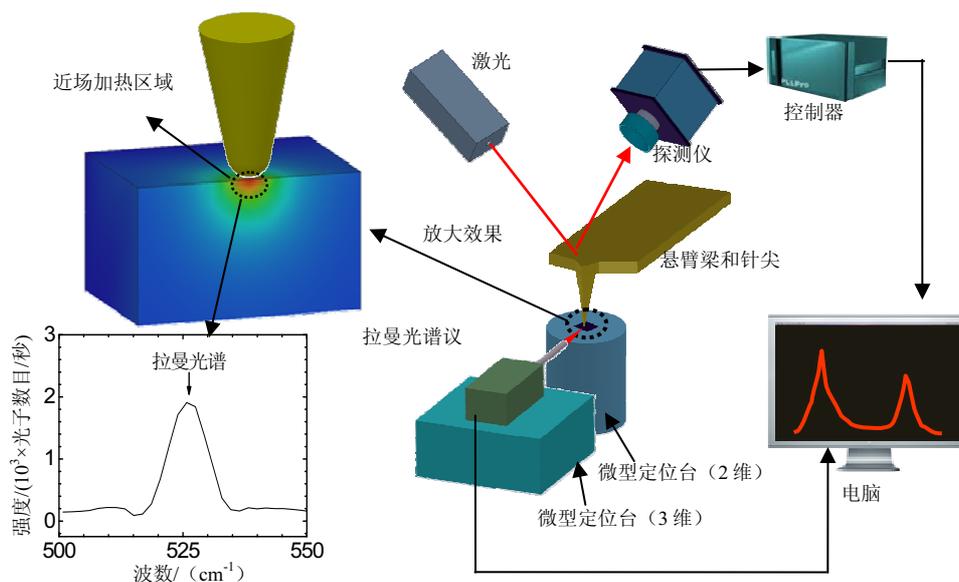


图 5 激光近场加热效应的温度测量系统图^[32]

Fig.5 Schematic of temperature measurement in near-field laser heating experiment^[32]

2.2 石墨烯热导系数的测量

作为一种具有特殊物理性质的二维材料, 石墨烯的出现引起了研究人员的巨大兴趣, 许多人投入到对其热物性测量的研究中^[22,33-37]。拉曼光谱分析方法不仅可以研究石墨烯的结构特征, 还可以对其热、力等物理性质进行测量^[20,22]。美国加州大学河边分校 A. Balandin 领导的纳米仪器实验室分析了不同层数石墨烯的拉曼光谱随温度变化的系数, 并对比了不同层数石墨烯温度系数之间的关系^[20,21]。由于激发拉曼信号的激光本身具有加热效果, 在实验中, 有学者以激光作为热源对纳米材料进行加热, 根据其热散射的效应对其进行热导率的测量^[35]。J. Lee 等将石墨烯悬空架在二氧化硅基底材料上, 利用激光对其加热^[38]。热会沿石墨烯平面的方向向外传递, 材料的热导率会对测点的温度产生影响。通过拉曼峰的频率偏移来测量加热点的温度, 进而计算石墨烯的热导率。图 6 为测量实验的原理。其中(a)为石墨烯的拉曼光谱图, 其中有比较明

显的两个峰： G ($1\ 600\ \text{cm}^{-1}$) 和 $2D$ ($2\ 700\ \text{cm}^{-1}$)。 (b)和(c)分别为光学和扫描电子显微镜测得的样品照片，照片显示石墨烯被铺在具有不同孔径大小的基底上。

如图 6(d)所示，激光打在孔的中心处，石墨烯会吸收激光从而被加热，产生的热会沿着石墨烯的平面方向向外扩散。实验中，不同的孔径表示了不同的热传导距离，因此测得的中心点温度会有差异。J. Lee 等利用 Chen 等人测得的 $2D$ 峰的温度系数 $-0.072\ \text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 来推算测点的温度^[39]。实验结果显示石墨烯的热导率随着温度的升高会降低：从 $325\ \text{K}$ 到 $500\ \text{K}$ 的温度范围内，热导率从 $1\ 800\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 降到 $710\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。

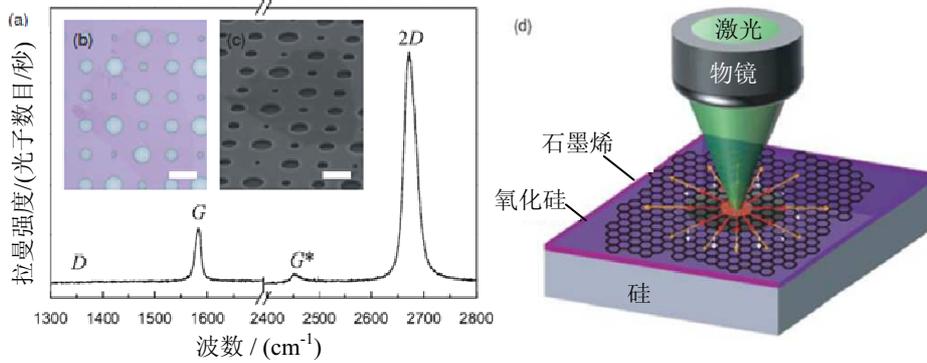


图 6 利用拉曼光谱测量石墨烯热导率的实验原理^[38]

(a)石墨烯拉曼光谱; (b)光学显微镜图; (c)扫描电子显微镜图; (d)实验原理图

(注：此图片已获得原杂志出版许可。)

Fig.6 Schematic of thermal conductivity measurement of graphene based on Raman thermometry^[38]: (a) Raman spectrum of graphene; (b) sample image from optical microscope; (c) SEM image; (d) schematic of measurement. (note: permission has been obtained from its original publisher)

2.3 一维微纳米材料热导率的测量

美国爱荷华州立大学 X. Wang 领导的微尺度热科学实验室利用拉曼散射测温的原理发明了一种可以进行一维材料热导率测量的方法，命名为 steady-state electro-Raman-thermal (SERT) 技术^[12]。图 7 为这个技术的原理以及实验系统图。

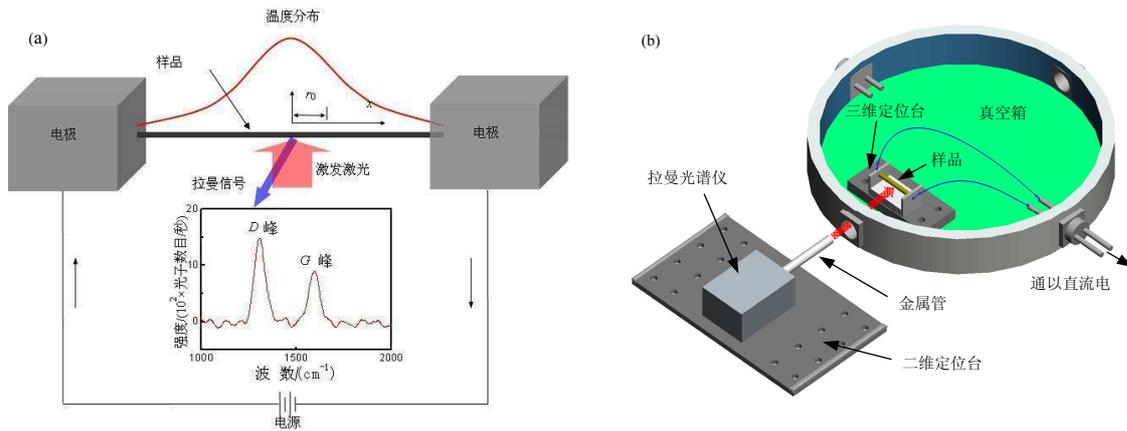


图 7 SERT 技术^[41]: (a) 实验原理图 (b) 实验系统图

Fig.7 Steady-state electro-Raman-thermal technique^[41]: (a) experimental principle (b) schematic of experiment

如图 7(a)所示，将一维热传导材料架在两个电极上，对其通电加热。根据一维导热原理，其温度最高点在样品的中心。样品中心的温度与其热导率密切相关，因此可以利用拉曼光谱测量其中点温度，进而判定热导率。在图 7(b)所示的实验系统图中，为减少空气对流换热产生的影响，样品台放置在真空箱中。拉曼光谱仪放置在真空箱前，调整激光使其聚焦在样品的中心点处。由于不同电加热强度会产生不同的温度分布，中心点的温度随着电加热强度的变化如下式所示：

$$T = \frac{P \cdot L}{4A_c \cdot k} + T_s \tag{5}$$

其中 T 为样品中心的温度, P 为电加热功率, L 为半样品长, A_c 是样品的截面积, k 为待测的样品热导率, T_s 是样品的端点温度。由于端点一般附着在具有较高热导率的大块金属电极上, 因此在实验中, T_s 可以看作室温。从上式可以看出, 只要获得中心点的温度随加热功率之间的关系, 就可以根据斜率 $L/(4A_c k)$ 求出样品的热导率。

为了验证这个方法的可行性, 用同一方法制备的两个碳纳米管束进行实验。根据线性拟合测得的斜率进行分析, 求出碳纳米管束的热导率为 $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 左右^[12]。一般来说, 纳米量级的单根碳纳米管具有较高的热导率, 但是当很多管束通过一些粘合剂粘在一起形成宏观尺度的纳米管束时, 不同单管间的接触热阻会极大地影响传热效果, 从而导致其热导率偏低。

2.4 拉曼散射在时域温度测量中的应用

基于拉曼光谱的测温特性, 英国布里斯托大学的 M. Kuball 以及美国 Sandia 国家实验室的 J. Serrano 等人先后将拉曼光谱应用于时域的温度分析中^[6,40]。其中 J. Serrano 等人成功地利用拉曼光谱实现了对微尺度传动机构温度的测量。实验原理如图 8 所示: 拉曼光谱仪处于开启状态, 循环通以固定时长 (t) 的电压对微尺度传动机构进行加热, 从而在每个时间段 (t) 内达到了热平衡状态。此时在某一时间对测点固定通以脉冲激光激发拉曼信号并延迟 Δt (相对于电压信号), 根据拉曼光谱峰的频率与温度关系测得测点的温度。由于脉冲激光时间较短, 激发的拉曼信号强度有限, 因此需要多个脉冲激发进行累加而获得足够的拉曼强度, 进而进行温度的判定。脉冲激光的延迟时间是固定的, 从而能够保证测得的温度信息是同一延迟时间下的温度。根据需要, 在实验中调整脉冲激光的延迟时间 (Δt) 的长短, 就可以测得在不同时间下测点随电加热的温度变化情况, 从而实现了拉曼光谱在时域上的温度测量^[6]。

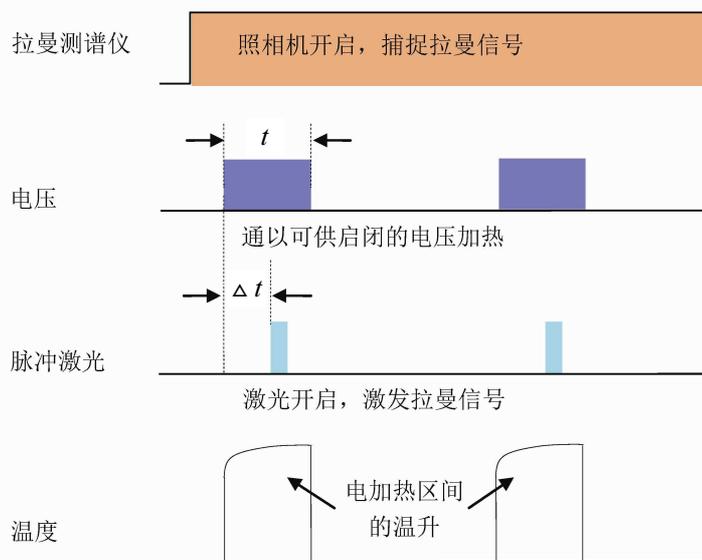


图 8 拉曼光谱对时域温度的测量原理

Fig.8 Principle of time-resolved Raman thermometry

在实验中, J. Serrano 等人为了防止脉冲激光的测点发生偏移导致测点的不确定性, 对脉冲激光进行改造, 使其输出为 20 微米长的激光线。另外, 为了减小激光带来的加热效应, 调整激光输出的能量密度为 $20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 。其实验结果显示: 在电加热的开始阶段, 温度急剧上升而逐渐达到平衡; 当停止加热时, 温度会迅速降低至室温。实验曲线与一维导热的数值模拟结果相似, 证明了拉曼光谱在时间域内进行温度测量的可靠性和准确性^[6]。

3 结语

本文主要简述了利用拉曼散射进行温度测量的原理及其在传热测量和分析中的应用。拉曼光谱测温法主要有拉曼信号强度测温法、频率测温法以及峰宽法三种, 在实验中可以根据不同的实验条件选用不同的

方法。另外, 本文讨论了四个利用拉曼测温原理进行传热分析的应用并进行了个例介绍。由于近场加强效应, 原子力显微镜中针尖下的样品会被高强度的电磁场加热而使温度升高。拉曼光谱实现了针尖下小于 10 纳米量级的温度的测量。在激光加热测热导率的实验中, 激光被用来对铺在不同孔径大小的单层石墨烯进行加热, 并利用拉曼光谱所测得的温度进行热导率的计算。本文还分析了利用拉曼光谱在真空环境下测量一维材料的热导率的原理和方法以及在时间域内进行温度测量的应用。拉曼光谱能有效地测量微尺度材料在时间和空间上的温度, 并基于此特性进行材料热物性的测量和传热的分析。

致谢: 本文感谢美国陆军研究办公室的基金支持以及 Chakrapani Varanasi 博士的热情协助

Acknowledgement: Support of this work managed by Dr. Pani (Chakrapani) Varanasi from the Army Research Office is gratefully acknowledged.

参考文献:

- [1] DAKIN J P. Distributed optical fibre Raman temperature sensor using a semiconductor light source and detector[J]. *Electronics Letters*, 1985, 21(13): 569-570.
- [2] 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.
- [3] ABEL M R. Thermal metrology of polysilicon MEMS using raman spectroscopy[EB/OL]. (2005-07-14)[2005-07-14] <http://etd.gatech.edu/theses/available/etd-07142005-103722/>.
- [4] HSU I K, KUMAR R, BUSHMAKER A, et al. Optical measurement of thermal transport in suspended carbon nanotubes[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(6):063119-3.
- [5] RAJASINGAM S, POMEROY J W, KUBALL M, et al. Micro-Raman temperature measurements for electric field assessment in active AlGaIn-GaN HFETs[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2004, 25(7):456-458.
- [6] SERRANO J R, KEARNEY S P. Time-resolved micro-Raman thermometry for microsystems in motion[J]. *Journal of Heat Transfer*, 2008, 130(12): 122401-5.
- [7] ABEL M R, WRIGHT T L, KING W P, et al. Thermal metrology of silicon microstructures using Raman spectroscopy[J]. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 2007, 30(2): 200-208.
- [8] ZHANG L, JIA Z, HUANG L, et al. Low-temperature Raman spectroscopy of individual single-wall carbon nanotubes and single-layer graphene[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(36): 13893-13900.
- [9] HART T R, AGGARWAL R L, LAX B. Temperature dependence of Raman scattering in silicon[J]. *Physical Review B*, 1970, 1(2): 638.
- [10] LO H W, COMPAAN A. Raman measurement of lattice temperature during pulsed laser heating of silicon[J]. *Physical Review Letters*, 1980, 44(24): 1604-1607.
- [11] 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.
- [12] YUE Y, ERES G, WANG X, et al. Characterization of thermal transport in micro/nanoscale wires by steady-state electro-Raman-thermal technique[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2009, 97(1):19-23.
- [13] WALRAFEN G E, FISHER M R, HOKMABADI M S, et al. Temperature dependence of the low- and high-frequency Raman scattering from liquid water[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1986, 85(12): 6970-6982.
- [14] RICHTER H, WANG Z P, LEY L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon[J]. *Solid State Communications*, 1981, 39(5): 625-629.
- [15] ANTUNES E F, LOBO A O, CORAT E J, et al. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation[J]. *Carbon*, 2006, 44(11):2202-2211.
- [16] COSTA S, BOROWIAK-PALEN E, KRUSZYNSKA M, et al. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy[J]. *Materials Science*, 2008, 26(2):433-441.
- [17] HUANG F, YUE K T, TAN P, et al. Temperature dependence of the Raman spectra of carbon nanotubes[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(7):4022-4024.
- [18] LI H D, YUE K T, LIAN Z L, et al. Temperature dependence of the Raman spectra of single-wall carbon nanotubes[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(15): 2053-2055.
- [19] ZHANG Q, YANG D Q, WANG S G, et al. Influences of temperature on the Raman spectra of single-walled carbon nanotubes[J]. *Smart Materials and Structures*, 2006, 15(1): S1-S4.
- [20] 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.
- [21] CALIZO I, MIAO F, BAO W, et al. Variable temperature Raman microscopy as a nanometrology tool for graphene layers and graphene-based devices[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(7):071913-3.
- [22] ROHRL J, HUNDHAUSEN M, EMTSEV K V, et al. Raman spectra of epitaxial graphene on SiC(0001)[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(20):201918-3.

- [23] WANG X, LU Y. Solidification and epitaxial regrowth in surface nanostructuring with laser-assisted scanning tunneling microscope[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(11):114304-10.
- [24] WANG Z B, LUK'YANCHUK B S, LI L, et al. Optical near-field distribution in an asymmetrically illuminated tip-sample system for laser/STM nanopatterning[J]. *Applied Physics. A: Materials Science & Processing*, 2007, 89(2):363-368.
- [25] YIN X, FANG N, ZHANG X, et al. Near-field two-photon nanolithography using an apertureless optical probe[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(19): 3663-3665.
- [26] HUANG S M, HONG M H, LUK'YANCHUK B S, et al. Pulsed laser-assisted surface structuring with optical near-field enhanced effects[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(5): 2492-2500.
- [27] LU Y F, MAI Z H, CHIM W K. Electromagnetic calculations of the near field of a tip under polarized laser irradiation[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, 38:5910-5915.
- [28] WANG X. Large-scale molecular dynamics simulation of surface nanostructuring with a laser-assisted scanning tunnelling microscope[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005, 38(11):1805-1823.
- [29] MCCARTHY B, ZHAO Y, GROVER R, et al. Enhanced Raman scattering for temperature measurement of a laser-heated atomic force microscope tips[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(11): 111914-3.
- [30] MALKOVSKIY A V, MALKOVSKY V I, KISLIUK A M, et al. Tip-induced heating in apertureless near-field optics[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009, 40(10):1349-1354.
- [31] CHEN X, WANG X. Near-field thermal transport in a nanotip under laser irradiation[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(7):075204-11.
- [32] YUE Y, CHEN X, WANG X. Non-contact sub-10 nm temperature measurement in near-field laser heating[J]. *ACS Nano*, 2011, 5 (6): 4466-4475
- [33] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [34] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of grapheme[J]. *Nat Mater*, 2007, 6(3): 183-191.
- [35] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer grapheme[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [36] FREITAG M, STEINER M, MARTIN Y, et al. Energy dissipation in graphene field-effect transistors[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(5): 1883-1888.
- [37] BOLOTIN K I, SIKES K J, HONE J, et al. Temperature-dependent transport in suspended grapheme[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(9):096802-4.
- [38] LEE J U, YOON D, KIM H, et al. Thermal conductivity of suspended pristine graphene measured by Raman spectroscopy[J]. *Physical Review B*, 2011, 83(8): 081419-4.
- [39] CHEN S, MOORE A L, CAI W, et al. Raman measurements of thermal transport in suspended monolayer graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments[J]. *ACS Nano*, 2010, 5(1): 321-328.
- [40] KUBALL M, RIEDEL G J, POMEROY J W, et al. Time-resolved temperature measurement of AlGaIn/GaN electronic devices using micro-Raman spectroscopy[J]. *Electron Device Letters, IEEE*, 2007, 28(2): 86-89.
- [41] YUE Y, HUANG X, WANG X. Thermal transport in multiwall carbon nanotube buckypapers[J]. *Physics Letters A*, 2010, 374(40): 4144-4151.

Review on Raman-based Thermal Characterization and Analysis

YUE Ya-nan, WANG Xin-wei

(Department of Mechanical Engineering, Iowa State University, Ames, IA, 50011-2161, U. S. A.)

Abstract: Raman scattering can be used not only to characterize the micro features and structures of materials, but also to monitor the stress and temperature of materials. In this paper, the mechanism of temperature dependence of Raman spectroscopy is reviewed and three approaches in Raman thermometry and their applications are discussed. Four major applications of Raman thermometry are reviewed including sub-10 nm temperature measurement in laser assisted near-field heating, thermal conductivity measurement of graphene, development of steady-state electro-Raman-thermal technique to measure thermal conductivity of one-dimensional micro/nanomaterials, and time-resolved temperature measurement.

Keywords: Raman scattering; temperature; heat transfer analysis