

矽晶表面矽原子的振動模式研究 : FTIR 及 Raman 的光學方法分析比較

楊台發(T.F. Young)、陳俊伯(J.P. Chen)、劉君鳳¹(J.F. Liou)
楊雅曉²(Y.L. Yang)、張鼎張²(T.C. Chang)

國立中山大學物理系 高雄市蓮海路 70 號

1.茂矽電子公司, 新竹, 科學園區

2.國家毫微米實驗室, 新竹大學路 100 號

(投稿日期: 87 年 11 月 5 日 接受刊登日期: 87 年 3 月 21 日)

ABSTRACT

The Si-Si surface vibrational state of porous silicon has been characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Two Si-Si vibration modes of porous silicon for near surface regions and in the bulk are identified through the anodic etch and oxidization experiment. The peak of 620 cm^{-1} has been found to be varied in dependence on the porous silicon etch and oxidization and which is originated of the Si-Si atoms vibrations near surface region and on the surface of porous silicon. The peak of 610 cm^{-1} doesn't change through the experiment, and be assigned for Si-Si vibrations in bulk. Correlated atomic force microscopy (AFM) analysis show that the surface of porous silicon after oxidization is then covered by oxide, which causes the decreasing of the peak of 620 cm^{-1} . The FTIR spectra reveal a red shift when the PS sample is irradiated with an extra ND:Yag laser beam. These results can give an interpretation to explain the different results of Si-Si vibrations between of Raman and FTIR spectroscopy.

Keyword: Raman Scattering Spectroscopy、Fourier Transform Infrared Spectroscopy、
Si-Si atoms vibrations near surface region、porous silicon

矽晶表面矽原子的振動模式研究：FTIR 及 Raman 的光學方法分析比較

楊台發(T.F. Young)、陳俊伯(J.P. Chen)、劉君鳳¹(J.F. Liou)
楊雅曉²(Y.L. Yang)、張鼎張²(T.C. Chang)

國立中山大學物理系 高雄市蓮海路 70 號

3.茂矽電子公司，新竹，科學園區

4.國家毫微米實驗室，新竹大學路 100 號

(投稿日期：86 年 11 月 5 日 接受刊登日期：87 年 3 月 21 日)

摘要

在矽晶表面的矽與矽原子振動狀態，可藉由研究多孔矽(porous silicon)的兩種光學分析方法加以了解。傅立葉紅外光譜(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)之紅外光吸收及拉曼散射光譜(Raman Scattering Spectroscopy)以不同之物理原理，但同樣均可研究原子與原子間之振動狀態，以分析 Si-Si 原子間之振動模式。本文進行了對多孔矽的陽極蝕刻及化學氧化實驗，並利用 FTIR 分析，發現了在一般大家所觀察得之 Si-Si FTIR 吸收光譜線 610 cm^{-1} 旁有一條 620 cm^{-1} 屬於 Si-Si 在晶體表面區域的振動模式吸收光譜。其與在拉曼光譜的實驗中觀測到此一振動譜線不同，我們在文中作了分析討論，以進一步了解此二種分析方法之差異及互補性。

關鍵詞：拉曼光譜，傅立葉紅外光譜，矽晶表面區域的振動模式，多孔矽

自從 1990 年英國 Canham [1] 發現了多孔矽 (矽-經過強烈的電化學腐蝕作用而形成矽晶表面許多孔洞) 在室溫下能發生可見光的熒光後，在光電材料中引起了極大的震撼。矽原本因為它是非直接能帶而無法有效的發光特性，故長期被摒棄於光電材料之外，如今因發現多孔矽具高效率的發可見光，在一股研究熱潮下多孔矽的研究經過了七年。

真相應是愈辯愈明，但多孔矽自始即爭議不斷，至今似乎是對其各種物理機制的真正物理原因仍在迷霧之中。自 1990 年，1991 年對多孔矽研究的先驅[1,2]，首先提出由於量子的效應(量子限制 Quantum confinement 及量子大小形式 Quantum size)，故矽的能帶變寬，而原有的非直接能帶則由於體積的縮小， $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ 在 Δx 大幅變小的情況下 Δp 變大，而令 Δk 增大，由於這測不準原理，非直接的能帶也就變成差不多直接的了。此一理論簡單易懂，廣受歡迎，但繼續新的實驗發現，許多情況下，多孔矽會不會發光與其大小(size)無關，而是與其表面處理的狀態有關，因而就又有表面效應或 Si、C、H、O

等在表面複合物、錯離子等表面化學理論的提出 [3,4]。不論如何，各種不同實驗均顯示理論在一方面的正確性但又不能解釋另一方面的結果(或抵觸)，故大家陷入了大爭論中。目前尤如 Collins [5] 所說的，量子的限制效應似乎對多孔矽能發強光的現象較為人接受，但幾年下來學理方面的研究似乎已冷淡而緩慢下來。

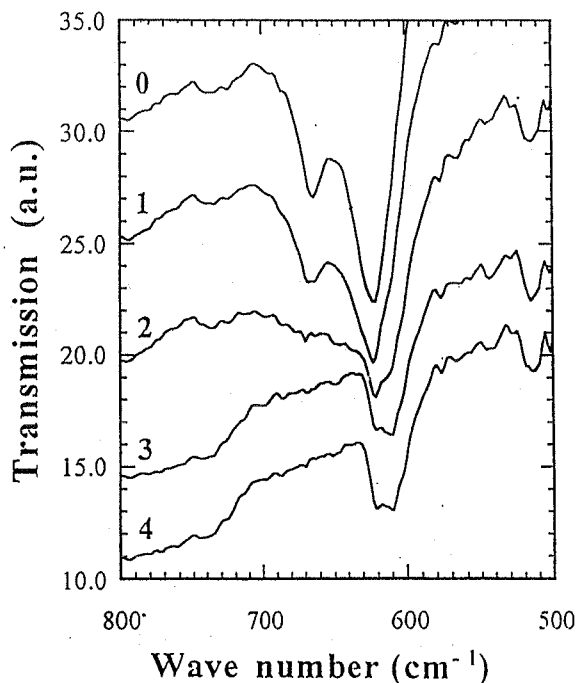
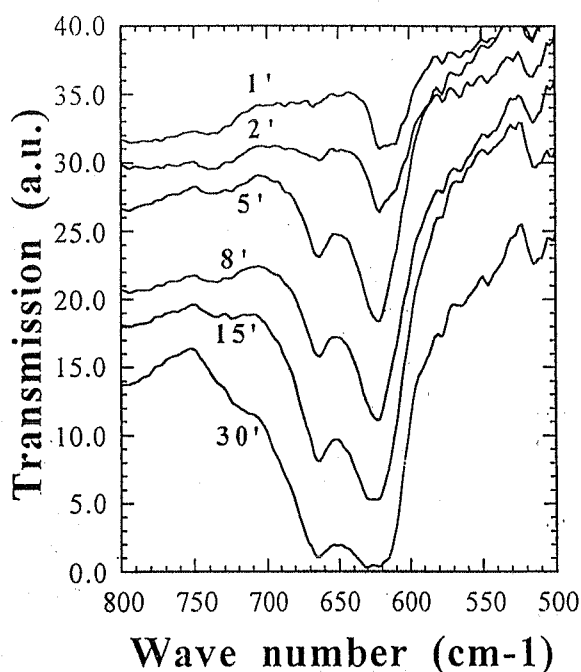
估不論人們對多孔矽的了解有多少，因矽能發強效率的可見光對工業、民生來說則影響實在太大，故應用方面的研究則大量的、橫向的、縱向的不斷推進，最新的報導 [5,6] 則是多孔矽與 IC 工藝的結合，且能完美的控制具重覆性的生產。不過在整體上而言，應用之進展仍受困，主要的原因在於以光來激發多孔矽的發光效應非常好，但以電來激發，電能轉變成光能的效率則非常不理想。由於多孔矽材料物理上的特性，不少人因此認為似乎將限制其發展，在此我們認為突破應用發展的瓶頸，唯有更進一步研究，充份了解其特性。

我們以陽極電蝕刻的方法製作多孔矽，矽晶材是以 P 型中等電阻值($\sim 7-15 \Omega \text{ cm}$)的單晶矽為基板，蝕刻的條件以增加蝕刻電流、時間及改變濃度等方法以增加其孔隙率、蝕刻深度等。多孔矽會形成碎形表面結構，表面上大多是矽與氫的化合結合，此類多孔矽均可產生熒光，但熒光特性不穩定，此一熒光特性可以 HNO_3 酸氧化多孔矽加以增強及提高穩定度 [7,8]，不同的氧化製程及令多孔矽在空氣中久置後熒光增加的報導有許多 [9,10]，故多孔矽的氧化現象是研究多孔矽的一個重點。

我們將多孔矽置於 HNO_3 酸液中，以不同之濃度($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0$ 至 $1:4$)及浸泡的時間(由 $t=1 \text{ min}$ 至 10 min)等參數來製成不同氧化程度的多孔矽 [11]，蝕刻及氧化程度不一的多孔矽在實驗前後均以 FTIR 分析過，以比較其間差異。過去我們也以 AFM(原子力顯微鏡 Atomic Force Microscopy)分析這些樣品之表面結構 [12,13]，發現其表面是以自我相似(self-affine)的碎形(fractal)結構分佈，蝕刻後之多孔矽表面為一隨機散亂的碎形(random fractal)特質，在氧化後則有相當大的改變，表面上有一層厚的氧化層覆蓋著，而形成一簡單有規則的碎形。

圖一是多孔矽不同程度蝕刻下的 FTIR 吸收光譜，實驗中是以電流 20 mA/cm^2 ， $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ ，進行陽極蝕刻 1 分鐘及 2、5、8、15、30 分鐘後的結果。在圖一中，一分鐘蝕刻下的 FTIR 光譜中可見到在 610 cm^{-1} 及 620 cm^{-1} 處有一相疊之吸收峰，其它在 670 cm^{-1} 及 740 cm^{-1} 亦有較不明顯的小吸收峰值，在逐次加長蝕刻時間約 2 分鐘處可見 620 cm^{-1} ， 670 cm^{-1} 峰值開始變大，蝕刻時間 5 分鐘後至 30 分鐘後的 610 cm^{-1} 之峰值從尚可察見到漸漸被 620 cm^{-1} 之峰覆蓋住。而 620 cm^{-1} 之峰值在文獻 [14,15] 上通常被定為 Si-Si 之振動吸收光譜但亦有文獻認為其是 Si-H 之鍵，顯然此處可見其是與 H 有關，但因在完全無蝕刻之情形下其亦存在，故其必然是 Si-Si 有關之振動吸收鍵結。

圖二是多孔矽在強烈蝕刻及 HNO_3 不同程度氧化後之 FTIR 吸收光譜，圖中曲線 0,1,2,3,4 表示多孔矽被漸次氧化的程度，樣品是在電流 20 mA/cm^2 ，



圖一：多孔矽不同程度蝕刻下的 FTIR 吸收光譜，實驗中是以電流 20mA，HF:H₂O=1:1，進行陽極蝕刻 1 分鐘及 2、5、8、15、30 分鐘後的結果。

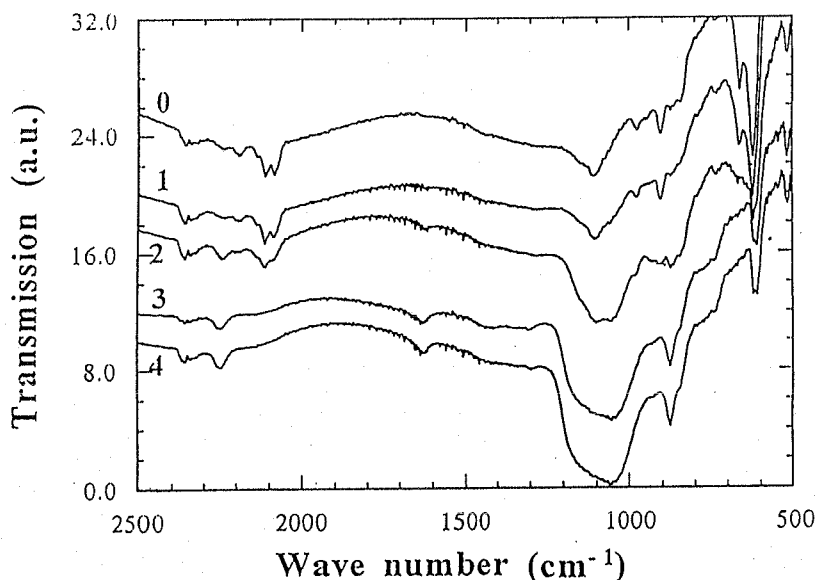
圖二：多孔矽在強烈蝕刻及 HNO₃ 不同程度氧化後之 FTIR 吸收光譜，圖中曲線 0,1,2,3,4 表示多孔矽被漸次氧化的程度，樣品是在電流 20mA，HF:H₂O = 1:1，5 分鐘蝕刻後的多孔矽以 HNO₃:H₂O = 1:8，1:4，1:2，1:1 浸泡 5 分鐘，5 分鐘，10 分鐘，10 分鐘之氧化。

HF:H₂O=1:1，5 分鐘蝕刻後的多孔矽以 HNO₃:H₂O = 1:8，1:4，1:2，1:1 的溶液浸泡 5 分鐘，5 分鐘，10 分鐘，10 分鐘之氧化。在圖二中可看到原本在蝕刻後已被掩蓋無法觀察到之 610 cm⁻¹ 之 Si-Si 吸收光譜在氧化後再次浮見，而在 670 cm⁻¹ 的 Si-H 吸收峰則完全消失，此一吸收峰為我們確定完全氧化之參考指標之一，另外文獻上亦有在 510-520 cm⁻¹ 之 Si-Si 吸收光譜報導，但在本文因儀器在此區域無法清晰的分辨，故無法對此深入探討。

圖二(4)之圖形中 610 cm⁻¹ 及 620 cm⁻¹ 之復原說明了此二峰值是 Si-Si 振動模式，但顯然的 610 cm⁻¹ 之吸收峰不會受環境蝕刻、氧化之影響而一直存在，其大小不變、位置不變，故我們相信此一峰值是一般吸收光譜所認定之 Si-Si 振動模式應屬矽晶內部原子間之振動，因其不受其他因素所影響而改變。但 620 cm⁻¹ 之吸收峰值與 Si-H 一起消長，前已說明此一峰亦是 Si-Si 振動模式，故推論它是在 Si 晶表面或接近表面之矽原子間振動之模式，即令在完全氧化無氫的情形下，矽氧接面下，矽晶表面之 Si-Si 振動模式與內部不一樣。

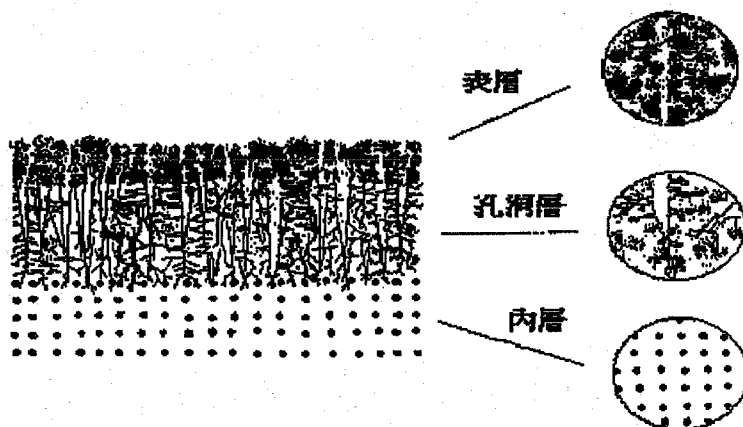
或許有人會認為氫在矽表面或許沒完全取代，而 620 cm⁻¹ 仍可能是 Si-H 之鍵結，此處我們將圖二之光譜範圍擴大展至 2500 cm⁻¹ 可見 Si-H 及 Si-O 鍵之

消長。圖三是如圖二多孔矽樣品在氧化程度逐次增加後的 FTIR 光譜，範圍由 $500-2500\text{ cm}^{-1}$ 。其含蓋了幾個重要之 Si-H, SiH₂, Si-O, Si-O-H 之吸收光譜。在 2100 cm^{-1} 附近有二個與 Si-H 有關之峰值在曲線 0 與 1,2 中由漸次減少至線 3,4 之完全消失，可說明在氧化後多孔矽表面已完全無可量測得到的氫存在，故 620 cm^{-1} 之吸收峰不可能是 Si-H 之振動模式，而是 Si-Si 原子間之振動模式。而此矽原子必然是在矽表面附近，因為在大量蝕刻後，多孔矽表面擴大至幾個數量級，故在表面附近之矽原子增多而此矽晶更易偵測到，故在圖一可見 620 cm^{-1} 峰之增強。

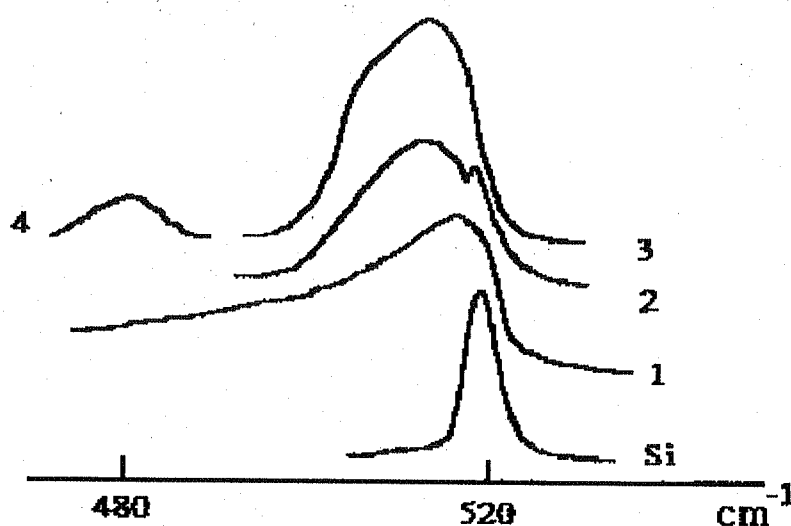


圖三：如圖二多孔矽樣品在氧化程度逐次增加後的 FTIR 光譜，範圍由 $500-2500\text{ cm}^{-1}$ 可見 Si-H 及 Si-O 鍵之消長。

在圖二中之曲線 4，在氧化後仍有 620 cm^{-1} 之吸收峰的存在，SiO₂ 之鍵並未完全掩蓋矽表面。根據 F. Kozlowski 和 W. Lang 所提出的多孔矽之結構模型 (圖四) [16]，可以發現在氧化後，於氧化層下仍有部份多孔矽之細微晶粒結構 (nanostructure crystalline) 存在，故仍有 620 cm^{-1} 之吸收峰值的存在，而不是完全的消失。或者氧化層結構並非十分緻密，其介面下之 Si-Si 振動模式並未受到完全壓抑。



圖四：F. Kozlowski 和 W. Lang 所提出的多孔矽 model。



圖五：一般觀測到的多孔矽樣品 Raman 光譜， 520 cm^{-1} 處為純矽之振動光譜。1) 為多孔矽樣品呈現一長大之尾部 2) 與 3) 為多孔矽樣品約在 500 cm^{-1} 不對稱之寬大峰值。4) 為極少數情況下可觀測到之在 480 cm^{-1} 寬峰值。

在圖五中所示為矽晶的典型拉曼光譜具有一個 520 cm^{-1} 之振動模式，而多孔矽之拉曼光譜有一延長至 480 cm^{-1} 寬的峰值(曲線一) [17,18]， 520 cm^{-1} 之振動模式隨其晶粒大小呈現紅色位移 [19,20] (曲線二及三)。理論上的計算說明拉曼光譜的峰值與晶粒大小有關，當晶粒直徑小至約 10 埃時，拉曼峰值會紅色位移 30 cm^{-1} [21]。文獻 [17] 報導中亦提出發現矽晶表面振動模式，認為此拉曼光譜是由一 516 cm^{-1} 之內部 Si-Si 原子振動模式與一寬的表面 Si-Si 峰之累加。此 516 cm^{-1} 之內部 Si-Si 原子振動模式不隨多孔矽晶粒之大小改變。但是 F. Kozlowski 和 W. Lang [16] 所提出的數據，多孔矽拉曼光譜與晶粒大小無關僅隨激發雷射的強度大小呈紅色位移，此乃雷射激發使樣品溫度增加之加熱的效果。綜合他們的結果，我們相信拉曼光譜是觀察到一個表面峰和內部峰，只是表面的振動模式應與晶粒大小無關而與溫度有關。小晶粒的拉曼光譜呈現寬的峰值是因為形狀大小的不同及雷射激發區域性的溫度上升及散熱效果不同故呈現寬闊的峰值及紅色的位移。因此 516 cm^{-1} 或 520 cm^{-1} 之拉曼峰值應可屬矽晶內部之 Si-Si 振動模式，而拉曼光譜在多孔矽所觀察到的寬的 Si-Si 表面峰值應是小顆粒的微晶矽所發出。而並非矽表面原子之振動一般矽晶只觀察到 520 cm^{-1} 之拉曼峰值是因為激發雷射光激發矽晶之矽原子，大部份的原子被激發到激發態，原子在激發態吸收光子能量而再放射出拉曼散射光。所以 520 cm^{-1} 之拉曼峰值是 Si-Si 被雷射激發後的振動模式，我們所觀察到的 FTIR 吸收光譜是原子在基態的振動模式。依據估算，矽原子被雷射光激發後局部能量之上升約有 130°C 左右。故而產生拉曼光譜 520 cm^{-1} 與 FTIR 光譜 610 cm^{-1} 是測到之 Si-Si 振動能之 11.1meV 差異，至於拉曼光譜是否真的觀察到矽表面振動光譜仍有疑問，因為由 FTIR 量測得的結果，矽表面的原子振動之頻率是大於矽

晶內部原子之振動頻率，而拉曼觀測到之 480 cm^{-1} 區寬的峰值係紅色位移，能量小於內部矽原子之振動能量，其結果則與 FTIR 相抵觸。此點仍待更進一步探討。

最後在此做一結論，我們對多孔矽做不同的陽極蝕刻及化學氧化實驗，並利用 FTIR 分析，發現了在 Si-Si FTIR 吸收光譜線 610 cm^{-1} 旁有一條 620 cm^{-1} 屬於 Si-Si 在晶體表面區域的振動模式吸收光譜。我們比較文獻中拉曼光譜的實驗結果，並在文中作了分析討論此二種分析方法之差異及互補性。

本文得國科會專題研究計劃經費補助。計劃編號為 NSC85-2112-M-110-014。

參考文獻

1. L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. Vol. 57, 1046-1048, 1990.
2. V. Lehmann and U. Gosele, Appl. Phys. Lett. Vol. 58, 856-859, 1991.
3. C. Tsai, K.-H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J. C. Campbell, B. K. Hance, and J. M. White, Appl. Phys. Lett. Vol. 59, 2814-2816, 1992.
4. M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber, and M. Cardona, Solid State Com. Vol. 81, 307-309, 1992.
5. Reuben T. Collins, Philippe M. Fauchet, and Michael A. Tischler, Phys. Today, January, 24-31, 1997.
6. S. Ottow, V. Lehmann, H. Foll, Appl. Phys. A, Vol. 63, 153-159, 1996.
7. F. L. Zhang, X. Y. Hou, M. Yang, D. M. Huang and X. Wang, Acta Phys. Sinica Vol. 43, 499-501, 1994.
8. T. F. Young, J. F. Liou, C. C. Wu, G. H. Fu, and C. S. Chen, Appl. Surf. Sci. Vol. 92, 57-60, 1996.
9. S. Banerjee, K. L. Narasimhan, and A. Sardesai, Phys. Rev. B, Vol. 49, 2915-2918, 1994.
10. K.-H. Li, C. Tasi, J. C. Campbell, B. K. Hance, and J. M. White, Appl. Phys. Lett. Vol. 62, 3501-3503, 1993.
11. 中山大學物理系碩士論文, 楊雅曉撰, 1996.
12. T. F. Young, I. W. Huang, Y. L. Yang, W. C. Kuo, I. M. Jiang, T. C. Chang, and C. Y. Chang, Appl. Surf. Sci. Vol. 102, 404-407, 1996.
13. T. F. Young, W. C. Kuo, I. M. Jiang, T. C. Chang, and C. Y. Chang, Physica A, Vol. 221, 380-387, 1995.
14. J. M. Lavine, S. P. Sawan, Y. T. Shieh, and A. J. Bellezza, Appl. Phys. Lett. Vol. 62, 1099-1101, 1993.
15. D. B. Mawhinney, J. A. Glass, Jr. and J. T. Yates, Jr., J. Phys. Chem. B, Vol. 101, 1202-1206, 1997.
16. F. Kozlowski and W. Lang, J. Appl. Phys. Vol. 72, 5401-5404, 1992.
17. X. L. Wu, X. Y. Yuan, S. Tong, X. N. Liu, X. M. Bao, S. S. Jiang, X. K. Zhang, and D. Feng, Solid State Com. Vol. 104, 355-358, 1997.
18. Yoshihiko Kanemitsu, Hiroshi Uto, Yasuaki Masumoto, Takahiro Matsumoto, Toshiro Futagi, and Hidenori Mimura, Phys. Rev. B, Vol. 48, 2827-2830, 1993.
19. S. K. Deb, Neelu Mathur, A. P. Roy, S. Banerjee, and A. Sardesai, Solid State Com. Vol. 101, 283-286, 1997.
20. E. Ribeiro, F. Cerdeira, and O. Teschke, Solid State Com. Vol. 101, 327-330, 1997.
21. Jian Zi, H. Buscher, C. Falter, W. Ludwig, Kaiming Zhang, and Xide Xie, Appl. Phys. Lett. Vol. 69, 200-203, 1996.