

p^- 型多孔硅的拉曼光谱与结构特征*

王 昕 何国山 张树霖 刁 鹏 李经建 蔡生民

(北京大学物理系 北京 100871) (北京大学化学系 北京 100871)

摘要 本文第一次在较宽的频率范围内研究了 p^- 型多孔硅的拉曼光谱, 观察到并试探性的指认了多孔硅的一级 TA、LA 和二级 LA、TO 声子峰; 从上述拉曼谱和多孔硅结构关系的初步分析中了解到, p^- 型多孔硅在结构上是一种类似于纳米晶的硅材料。

PACC: 7320, 8265, 7830

多孔硅因为高效率的室温可见光发射引起了人们的广泛兴趣^[1]。多孔硅的拉曼光谱已由 Goodes^[2] 和 R. Tsu^[3] 等人作过研究, 先后发表了类似的由位于 520cm^{-1} 处的尖峰和 510cm^{-1} 附近的宽峰构成的 P 型多孔硅双峰拉曼光谱。前者认为它们分别源自单晶硅和非晶硅, 并未考虑多孔硅结构的量子限制效应, 后者虽考虑了量子限制效应, 但把双峰归结于原来简并的横和纵光学声子 (LO 和 TO) 的分裂。Sui^[4] 和张树霖等人^[5] 也对多孔硅的拉曼光谱作了仔细的实验观察, 并用量子限制效应模型进行了理论计算和比较, 正确地解释了多孔硅 TO 声子频率的下移和波形的不对称问题。但所有上述实验都只观察了多孔硅的 TO 单声子模。本文我们将报道来自多孔硅多种声子的拉曼散射的研究结果。

本工作的实验样品是用与文[5]中同样的电化学阳极腐蚀方法在非简并 $\langle 100 \rangle$ 的 P 型硅衬底上制备的, 衬底的电阻率是 $10-15\Omega\text{cm}$ 。样品 A、B 制备时的氢氟酸 (HF) 浓度是 29%, 电流密度为 $50\text{mA}/\text{cm}^2$, 阳极氧化时间为 20 分钟。制成的样品 B 立即用等离子水冲洗, 随即放入装有干燥剂的真空瓶抽真空约 15 分钟进行干燥, 然后迅速移入真空光学样品室测量第一轮光谱。样品 B 在进行第一轮光谱测量后立即进行氧化处理, 用 30% H_2O_2 溶液浸泡 75 分钟, 再按照上述同样方法和步骤冲洗干燥后测量第二轮光谱。最后样品 B 用 1.5% HF 溶液浸泡 7 分钟进行还原处理, 用同前一样的方法和步骤测最后一轮光谱。新制备的多孔硅样品表面均匀, 呈红褐色, 氧化后的样品表面特征基本不变, 还原后样品的多孔硅膜明显变薄。

所有的光谱都是在室温下用配有致冷光电倍增管和常规光子计数器以及加有第三单色仪的 Spex-1403 双单色仪测量的, 光谱的分辨率为 2cm^{-1} 。激发光源为 488.0nm 的氩离子激光线, 以相对样品表面 $\langle 100 \rangle$ 方向约 70° 角入射, 在不加检偏器的情况下沿垂直样品表面方向收集散射光。由于多孔硅的折射率较低 (在 1—2 之间), 因此上述几何配置实际可同时观察多孔硅中各种对称性的拉曼活性模。

* 国家自然科学基金资助课题

本文 1993 年 3 月 16 日收到, 修改稿 1993 年 7 月 14 日收到

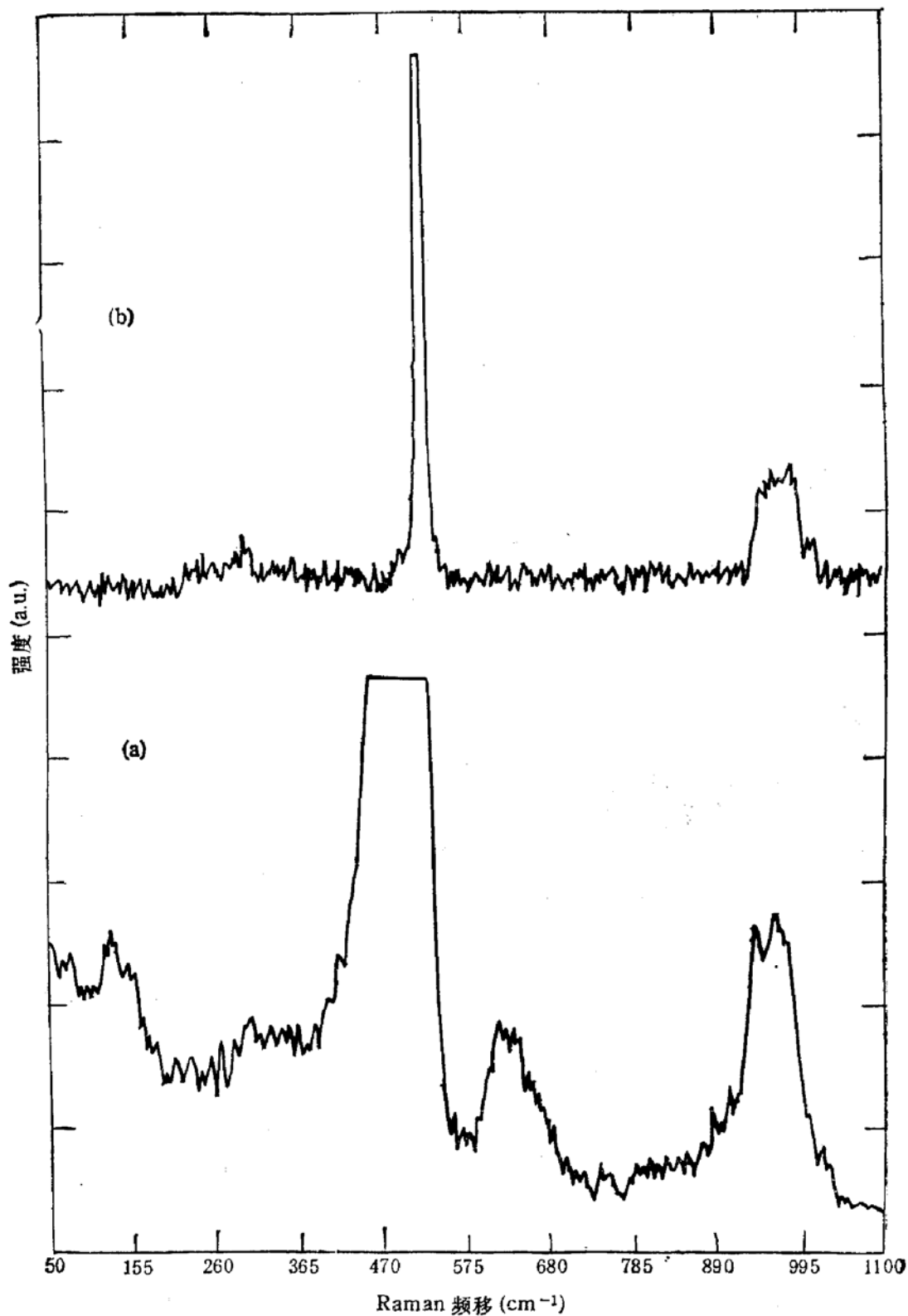


图 1 新制备的多孔硅样品 A 的拉曼光谱 (a) 和 p^- 型单晶硅样品的拉曼光谱 (b)

图 1 为新制备的多孔硅样品 A 的拉曼光谱 (a) 和 p^- 型单晶硅样品的拉曼光谱 (b)。两个光谱的实验条件和强度标尺都是一样的。图 1(a) 中部所示的强峰是多孔硅的一级光学声子峰, 它的频率低于体硅的 520cm^{-1} 峰, 并且形状也不对称, 低频端有长的尾部^[4,5]。图 1(b) 中很强的锐峰是晶体硅的位于 520cm^{-1} 的光学声子峰, 它的半高宽为 4cm^{-1} , 来自具有 Γ_{25} 对称性的三重简并的光学声子的散射, 上述两个一级光学声子峰在图中都

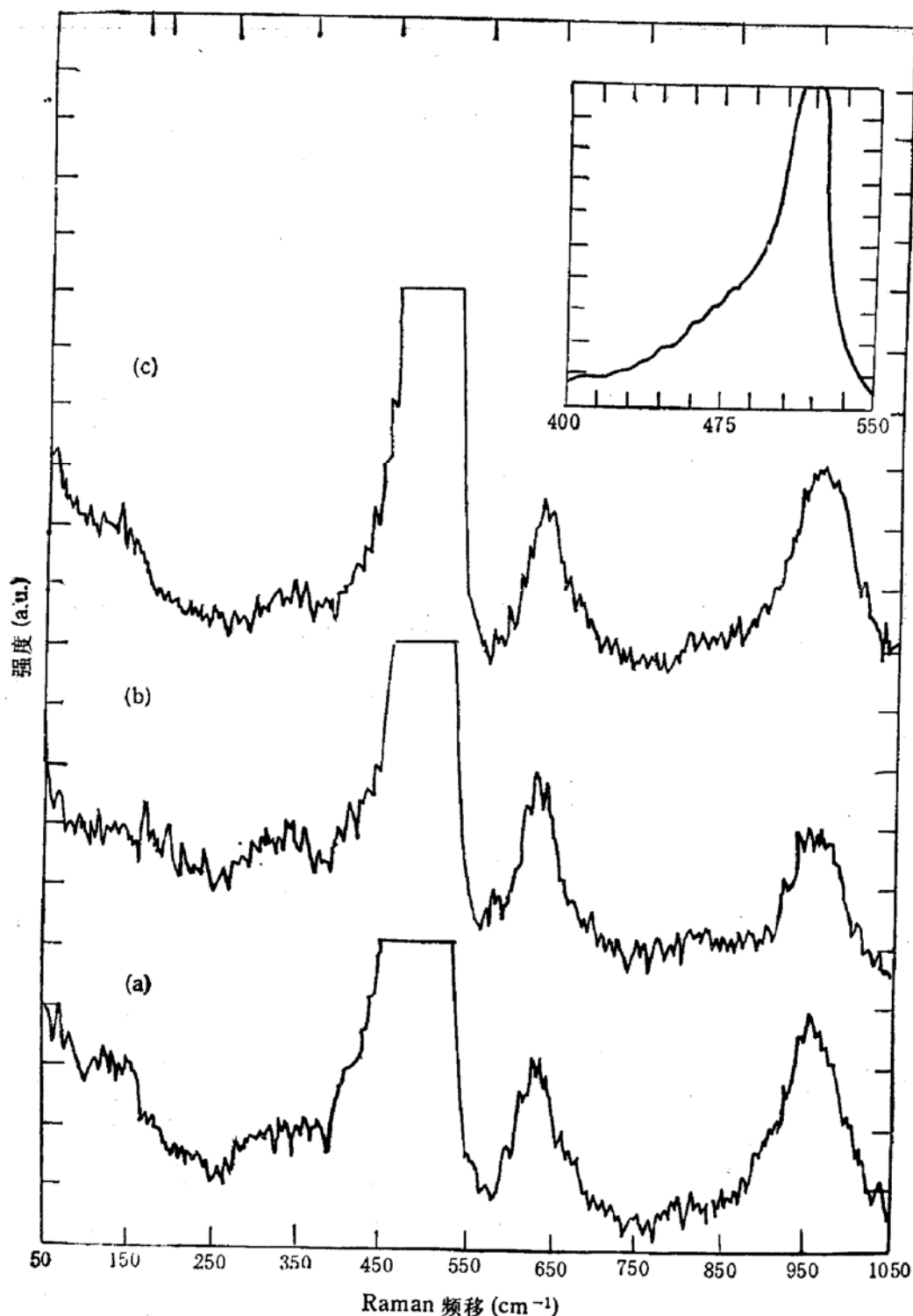


图2 新制备和不同处理条件下的多孔硅样品B的拉曼光谱
(a) 新制备的 (b) 20% HNO_3 浸泡 30min 的 (c) 1.5% HF 浸泡 7min 的

只截取了一部分。图 1(b) 右方的位于 970cm^{-1} 的弱峰是晶体硅的横光学双声子峰 (2TO)，强度只有光学声子一级峰的 $1/40$ 左右，同时在 305cm^{-1} 左右有一个弱结构，是晶体硅的横声学双声子峰 (2TA)^[6]。

值得注意的是，在图 1(a) 的多孔硅拉曼光谱中，除了很强的一级 TO 声子峰外，我们还发现了几个新的光谱结构，即中心位于 137cm^{-1} 、 320cm^{-1} 的两个弱的光谱结构以及中心在 632cm^{-1} 和 956cm^{-1} 处的两个强峰。所有这些新峰的半高宽都较大，例如

320cm^{-1} 附近的约为 80cm^{-1} , 956cm^{-1} 附近的约为 65cm^{-1} 左右。

通过对比图 1(a) 和图 1(b) 以及其他有关多孔硅的拉曼光谱^[3,5], 我们可以看出:

首先, 多孔硅中新观察到的光谱结构不可能来源于衬底硅。在与测量多孔硅光谱同

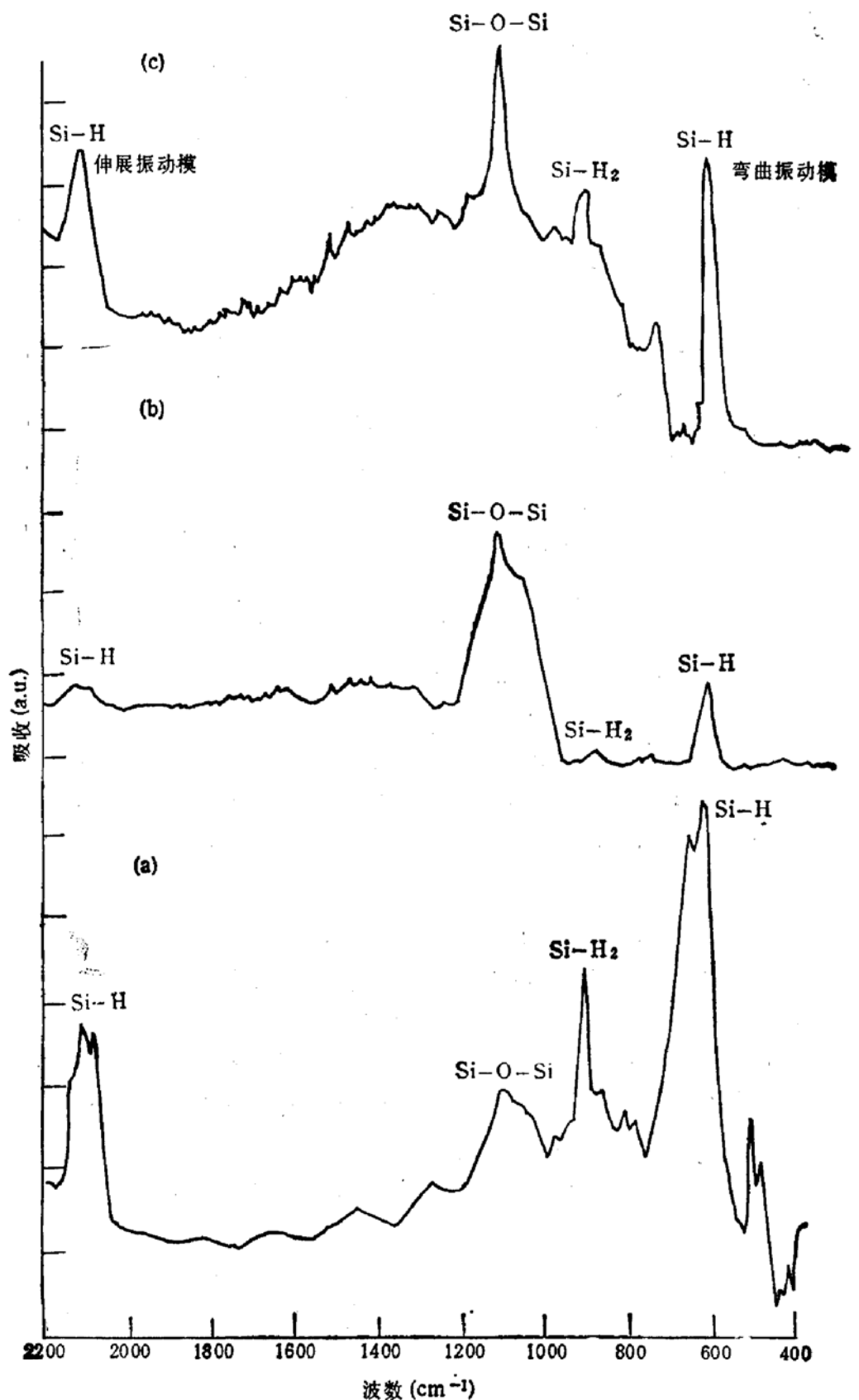


图 3 样品 B 在新制备 (a)、氧化后 (b)、还原后 (c) 的红外光谱

样的实验条件下获得的晶体硅的光谱图 1(b) 中,我们没有看到在 137cm^{-1} 、 632cm^{-1} 处有明显的峰结构,而由图 1(a) 可以看出多孔硅在 137cm^{-1} 、 320cm^{-1} 和 632cm^{-1} 出现了明显的拉曼峰,而且 956cm^{-1} 处的峰也比晶体硅相应位置上的峰强许多,接近 520cm^{-1} 处衬底硅峰强度的 $1/10$,大大高于晶体硅中相应拉曼峰相对于 520cm^{-1} 单声子光学峰的强度^[6]. 因此可以排除新观察到的光谱来源于单晶硅衬底的可能性.

第二,硅及其氢氧化合物的红外光谱及拉曼光谱资料表明^[7,8],在新观察到的谱峰附近,如 170cm^{-1} 和 320cm^{-1} 附近没有 Si 与 H、O 等键的振动带,只在 600cm^{-1} 附近有 Si—H 键的弯曲振动带 (bending mode), 970cm^{-1} 处有 Si—OH 键的拉曼峰^[9],但以下分析表明我们观察到的峰结构也不是来源于多孔硅表面这些化学键的振动. 为了说明这一点,我们测量了样品 B 进行如前所述的氧化和还原处理后的拉曼光谱,如图 2 所示,其中 (a)、(b)、(c) 分别为新制备的、 H_2O_2 溶液氧化后的、HF 溶液还原后的谱,图中三个光谱的强度标尺都是一样的. 为了更清楚地展示多孔硅一级光学声子峰的特征,我们在图 2 右上角给出了图 2(a) 中从 400cm^{-1} 到 550cm^{-1} 部分的放大图. 图 3 为与样品 B 同样条件,在新制备、氧化后、还原后的多孔硅的红外光谱,图中 640cm^{-1} 的峰为 Si—H 的弯曲振动模, 1100cm^{-1} 处的峰为 Si—O—Si 振动模, 2100cm^{-1} 附近的峰为 Si—H 伸展振动模 (Stretching mode). 由图 3 看出氧化后 Si—H、Si—H₂ 模的强度减小, Si—O—Si 模的强度增大,说明氧化后多孔硅表面的 Si—H、Si—H₂ 数量减少,而 Si—O—Si 键数量增加,还原后正好相反. 如果新观察到的几个峰是由多孔硅表面某些化学键的振动引起,则在氧化后 632cm^{-1} 处峰的强度应该减小, 956cm^{-1} 处峰的相对强度应该明显增大,但事实上由图 2 看出样品 B 在氧化后各峰强度都没有显著改变, 632cm^{-1} 处的峰相对于 956cm^{-1} 处峰的强度反而稍有增大,还原后各峰强度也基本保持不变. 这清楚说明上述各峰也不是多孔硅表面硅氧、硅氢等表面键的振动引起. 为了进一步说明这一点,我们曾将样品在 300°C 下氧化 20 分钟,此时多孔硅表面的 Si—H 键变得很少,几乎全被 Si—O—Si 饱和,但样品的拉曼光谱仍然没有改变,这就更加肯定了上述结论.

第三,非晶硅除了在 480cm^{-1} 有很宽的 TO 峰外,在 $100\text{--}200\text{cm}^{-1}$ 处、 300cm^{-1} 附近、 600cm^{-1} 附近、 900cm^{-1} 附近也有拉曼峰^[10],但其在 $100\text{--}200\text{cm}^{-1}$ 处的峰很强, 600cm^{-1} 和 900cm^{-1} 附近的峰相对很弱,且各峰半高宽均大于 100cm^{-1} . 但我们的多孔硅光谱中看不出 480cm^{-1} 处有明显的峰, 137cm^{-1} 处的峰也是个弱结构,而 632cm^{-1} 和 956cm^{-1} 处的峰比非晶硅 600cm^{-1} 和 900cm^{-1} 附近的拉曼峰的谱峰宽度小得多. 所以新观察到的光谱结构也不可能来自非晶硅.

多孔硅的拉曼光谱^[4,5]、荧光光谱^[11]、以及其他实验研究表明^[12], p^- 型多孔硅是由尺寸为 $1\text{--}3\text{nm}$ 形状介于棒和球之间的残留硅柱所构成的海绵状物质,残留硅柱内的硅原子依旧保留在原有单晶硅的几何位置上^[12]. 由于尺寸限制效应,当声子被限制于纳米尺度内时,对于一级声子拉曼过程来说,波矢 $K=0$ 的选择定则弛豫为 $K \approx \pi/L$, 其中 L 为多孔硅柱尺寸^[13],因此 K 不为零的声子也将变成拉曼活性的,使晶体硅中禁戒的一级声子拉曼过程如 TA 和 LA 模此时可能不再是禁戒的散射. 对于二级声子拉曼散射过程,波矢为 K 和 K' 的两个声子散射的选择定则相应地由 $K + K' = 0$ 演变为 $K + K' \approx \pi/L$, 因

此双声子散射过程会增多, 拉曼线宽也会有所展宽. 我们认为这就是在多孔硅中会观察到比晶体硅更多的拉曼峰的重要原因. 此外, 由无限大的体硅变成有限大的硅柱, 硅声子的频率依各支色散曲线的不同曲率将会上下移动, 而直接影响二级声子谱的态密度也会有所变化, 因而二级谱的频率也将会有改变. 基于以上分析, 对比单晶硅的色散曲线和二级声子谱的结果^[6], 我们对新观察到的几个拉曼结构作了如下试探性的指认: 中心位于 956cm^{-1} 的拉曼带对应于晶体硅位于 920 、 940 和 975cm^{-1} 的二级 TO 声子散射带, 它们依次来自布里渊区边界 X、W、L 点上声子模的二重散射; 中心位于 632cm^{-1} 的拉曼结构和晶体硅位于 670 和 610cm^{-1} 处的双声子散射相联系, 文献[6]中将前者归结于与态密度相关的 LA 双声子散射, 具有 Γ_1 称性, 而后者被指认为 Σ 方向上光学 TO 和声学 LA 声子的组合模. 137cm^{-1} 的峰结构只能是一级声学声子模的散射, 它因 $K=0$ 的选择定则的破坏而被激活, 可能是来自于 X、 Σ 或 Λ 方向色散曲线上 K 值依次为 0.56 、 0.32 和 $0.14(2\pi/a)$ 的 TA 声子模的激发, 但结合 320cm^{-1} 峰的指认, 我们发现上述三个可能波矢中只有 $K=0.56$ 时 Σ 方向上 LA 声子频率 317cm^{-1} 才会与 320cm^{-1} 相近, 因此我们指认 137 和 320cm^{-1} 的拉曼结构为分别来自 $K=0.56$ 时 TA 和 LA 声子的一级散射.

总之, 我们首次在较宽的范围内用多种手段研究了多孔硅的拉曼谱, 观察并指认它们分别为多孔硅 TA、LA 声子一级谱以及 LA 和 TO 的二级声子拉曼光谱. 由此可以认为, 在 p⁻型多孔硅中观察到上述一级和二级光谱正反映了多孔硅具有纳米结构特征. 另外如前所述, 多孔硅拉曼谱的强度和峰宽都十分不同于非晶硅的, 因此从整体上说, 多孔硅并不具备非晶的特点. 因此, 实验结果表明, 从拉曼光谱的角度看, 多孔硅是更类似于纳米晶结构特征的材料.

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, 57: 1046.
- [2] S. R. Goodes, T. E. Jenkins, M. I. J. Beale, J. D. Benjamin and C. Pidkering, Simicond. Sci. Technol., 1988, 3: 483.
- [3] T. Tsu, H. Shen, and M. Dutta, Appl. Phys. Lett., 1992, 60: 112.
- [4] Sui. *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, 60: 2086.
- [5] Shu-lin Zhang, Yongtian Hou, and Huok-San Ho, Bidong Qian, Shengmin Cai, J. Appl. Phys., 1992, 72(9): 4469.
- [6] Paul A. Temple and C. E. Hathaway, Phys. Rev., 1973, B7: 3685.
- [7] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, *et al.*, Solid State Comm., 1992, 81: 307, no. 4.
- [8] C. Tsai, K-H. Li, J. Sarathy, S. Shih, *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, 59: 2814.
- [9] F. L. Galeener, J. Non-Cryst. Solid, 1985, 71: 373.
- [10] M. Cardona, G. Guntherodt, in Light Scattering in Solid II, Springer-Verlag Berlin Heidelberg: New York, 1982.
- [11] Shu-lin Zhang *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1993, 62: 642.
- [12] V. Vezin, P. Goudeau, and A. Naudon, A. Halimaoui and G. Bomchil, Appl. Phys. Lett., 1992, 60: 2625.
- [13] Z. Iqbal and S. Veprek, J. Phys. C: Solid State Phys., 1982, 15: 377.

Raman Spectra and Structure Characteristics of p^- Porous Silicon

Wang Xin, He Guoshan, Zhang Shulin

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

Diao Peng, Li Jingjian and Cai Shengmin

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The Raman spectra of p^- type porous silicon in a large range of frequency have been measured and several new peaks have been observed for the first time, which were assigned to the first order TA, LA and second order TA, TO phonon mode. The relation between the above spectra and the structure characteristics of p^- porous silicon was preliminarily discussed.

PACC: 7320, 8265, 7830