



论文

表面粗糙化来提高 SiO_2 中纳米硅的拉曼强度张有为^①, 毕大炜^②, 公祥南^①, 边惠^①, 万里^{①*}, 唐东升^③^① 浙江温州大学物理与电子信息工程学院, 温州 325035;^② 信息功能材料国家重点实验室(上海微系统与信息技术研究所), 上海 200050;^③ 低维量子结构与调控教育部重点实验室(湖南师范大学), 湖南 410081

*联系人, E-mail: lwan@wzu.edu.cn

收稿日期: 2010-11-29; 接收日期: 2010-12-14

国家自然科学基金(批准号: 60807002)和低维量子结构与调控教育部重点实验室(湖南师范大学)开放课题基金资助(编号: QSQC1008)资助项目

摘要 本文采用表面粗糙化的方法, 在拉曼背散射配置下观察到 SiO_2 中注入硅离子形成纳米硅的拉曼散射特征峰. 运用声子限制模型对纳米硅的特征峰进行曲线拟合, 得到纳米硅的平均晶粒尺寸是 2.6 nm. 这个结果与透射电子显微镜直接观测的纳米硅尺寸非常符合. 以上研究表明, 表面粗糙化是一个非常有效的方法来提高拉曼散射强度, 从而方便地研究纳米硅的拉曼特征, 不会对纳米硅的物理性质产生影响.

关键词 纳米硅, 拉曼散射, 声子限制

PACS: 78.67.Bf, 61.46.-w, 78.30.-j, 63.22.Kn

1 纳米硅研究背景

纳米硅由于尺寸效应、表面效应等量子现象而具有许多不同于体硅的独特光学、电学特性, 可以应用在量子点存储器、太阳能电池、硅基发光器件等领域. 硅基量子点存储器是利用纳米硅的量子限制效应和库伦阻塞效应, 通过调节栅极偏压就能很好控制电子以直接隧穿方式进出纳米硅, 完成纳米硅的充放电从而使阈值电压改变, 实现数据的存储^[1]. 因为纳米硅在室温显示出电子效应^[2], 因而器件可以在单电子下工作所以又称为单电子存储器. 由于单晶硅是间接带隙材料, 光电子的跃迁需要声子辅助才能满足动量守恒规则, 因而发光效率很低, 无法满足制备器件的要求. 而纳米硅由于量子尺寸效应, 准动量守恒选择定则被破坏了, 吸光和发光能力相比单晶硅

得到很大提升, 已广泛用于纳米硅薄膜太阳能电池^[3]和硅基发光器件^[4]的研究. 镶嵌在 SiO_2 中的纳米硅与现代硅平面技术完全兼容、工艺成熟而具有强烈的应用前景, 受到广泛关注^[5].

拉曼散射技术是一种非接触、非破坏性的测试技术, 常用来研究纳米材料的微结构. 但用离子注入到热氧化的 SiO_2 层中制备纳米硅的纳米硅浓度很低并且衬底硅的拉曼信号无法消除, 因此, 在通常的背散射配置下很难观测到纳米硅拉曼散射特征峰^[6]. 在直角散射配置下才可以观察到纳米硅的特征拉曼散射峰^[6]. 在目前商业化的显微拉曼设备中, 最为普遍使用的测试配置为背散射. 在直角散射配置下观察纳米硅不是很方便. 在本文中, 我们采取表面变粗糙化的方法, 在背散射配置下观察到纳米硅的拉曼散射

引用格式: 张有为, 毕大炜, 公祥南, 等. 表面粗糙化来提高 SiO_2 中纳米硅的拉曼强度. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2011, 41: 845–849
Zhang Y W, Bi D W, Gong X N, et al. Enhancement of Raman scattering intensity of Si nanoparticles in SiO_2 by using surface-roughening technique (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2011, 41: 845–849, doi: 10.1360/132010-1152

特征峰, 并运用声子限制模型讨论了 Si 纳米微晶的拉曼频移与晶粒尺寸的关系. 通过与透射电子显微镜测量的结果比较, 证实这种表面粗糙化的方法不会影响样品内部纳米硅的尺寸.

2 样品制备及测试

实验使用 p-(100) Si 衬底湿法氧化形成 200 nm SiO₂, 之后经离子注入及氮气气氛退火工艺形成纳米晶, 未注入的参照样品也经过了同样的退火过程. 拉曼测试采用法国 HORIBA Jobin Yvon 公司 T64000 Raman 光谱仪, 激发光源为氩离子激光器, 波长 457.9 nm, 激光功率 100 mW. 采用短波长的激光是因为实验中要求激光的穿透深度要尽可能的短, 从而能降低衬底带来的影响. 实验光路为背散射设置, 激光经过 100 倍物镜聚焦后在样品表面形成直径 1 μm 左右的光斑. 为了使样品表面变得粗糙, 我们采用了机械打磨的方法, 利用超精磨金相砂纸粗糙化表面二氧化硅表面, 然后用去离子水超声清洗多次, 洗去样品表面上可能附着的磨料粉末. 在显微镜下可以观察到一些打磨后留下的划痕. 样品的表面形貌经过原子力显微镜的表征, 如图 1 所示. 图 1(a)粗糙化处理前样品表面形貌图, 可以看出样品表面除了个别地方有轻微起伏, 总体看样品表面非常平整. 图 1(b)是经过粗糙化处理后划痕附近样品的表面形

貌图, 可见样品表面变得非常粗糙, 采用金相砂纸打磨能有效提高样品表面的粗糙程度.

将激光光斑的聚焦点避开划痕区域, 而是集中在划痕区域周围. 粗糙表面的漫反射会增加激光在氧化层的散射面同时减弱透射到基底硅上的激光强度. 我们对该方法进行了多次重复实验, 能得到稳定的结果. 在实验中, 我们采用表面粗糙化的方法先测量没有纳米硅的参照样品, 从而确定表面粗糙化的作用. 在这个实验的基础上进一步测量在 SiO₂ 里经离子注入、退火形成纳米硅的样品, 为了和拉曼结果进行比较, 我们采用日本 JEM-2010 HRTEM 型透射电子显微镜观察了存在纳米硅的样品的微结构. 从而可以确定纳米硅的尺寸等结构形态.

3 结果与讨论

3.1 Raman 谱

拉曼散射技术作为一种非接触、非破坏性的测试技术, 是研究晶格振动的有力手段, 因此常常被用来研究纳米 Si 晶的振动模和微结构. 在硅离子低注入情况下, 形成的纳米 Si 晶粒是稀疏分布在 SiO₂ 薄膜中, 并且 SiO₂ 在可见光范围内是透明的. 在通常的背散射配置下, 入射激光将穿透 SiO₂ 进入衬底硅中. 而只有少部分的激光能跟纳米硅晶发生作用产生拉曼

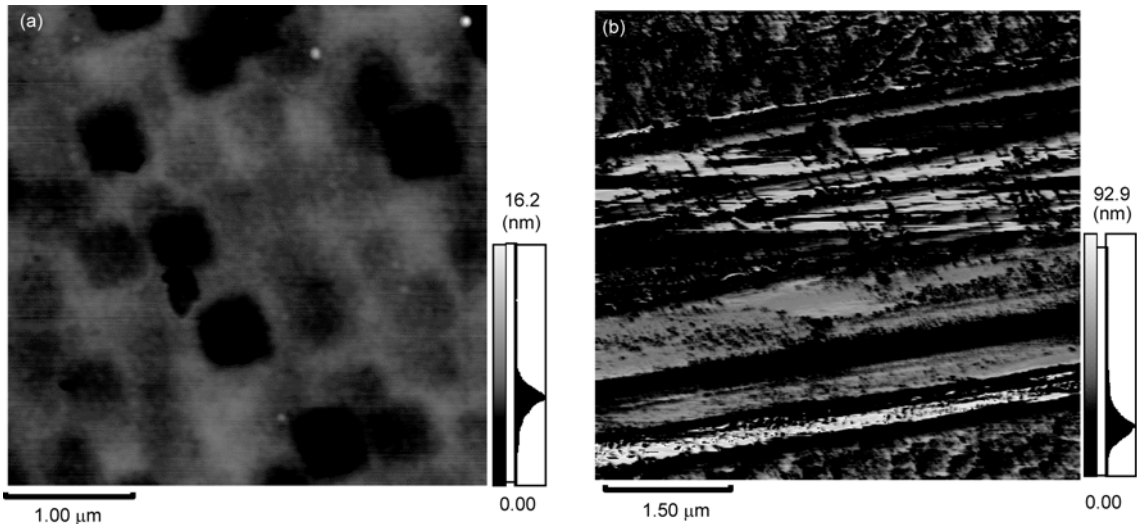


图 1

(a) 未经处理的样品表面形貌图; (b) 粗糙化处理后样品的表面形貌图

Figure 1 (a) AFM image of sample surface before roughening; (b) AFM image of sample surface after roughening.

信号. 由于拉曼信号的散射截面很小, 因此产生的拉曼信号很低而不容易被探测到. 同时, 衬底 Si 的光学声子模信号很强, 将掩盖了微弱的弱的纳米 Si 拉曼信号, 使其难以检测到^[6]. 在背散射配置下, 目前还没有用硅离子注入二氧化硅中制备的纳米硅的拉曼散射光谱的报道^[6]. 只有在直角散射配置下才有观察到纳米硅特征拉曼散射峰的报道^[6]. 在本文我们采用表面粗糙化的方法, 在背散射配置下观察到纳米硅的拉曼散射特征峰, 如图 2 示.

图 2(a)是在没有注入硅离子的样品上得到的拉曼结果. 图中 520 cm^{-1} 处尖峰是基底硅的一级光学声子(TO)拉曼峰. 在样品中没有发现二氧化硅层的信号. 即便提高积分时间也无法得到清晰的二氧化硅层拉曼信号. 图 2(b)是将图 2(a)中的样品表面经过本文中提出的表面粗糙化之后所得到的拉曼信号. 图中可以清楚地看到硅峰左边 470 cm^{-1} 处出现一个代表 SiO_2 的拉曼峰包. 由于 SiO_2 的 Raman 散射截面比硅小的多, 并且 SiO_2 在可见光范围内是透明的, 因此对于未经粗糙化处理的样品在一般情况下很难观察到 SiO_2 的 Raman 散射峰. 但是经过表面粗糙化之后, 激光在表面上进行了多重漫散射, 因此能跟二氧化硅层充分作用, 从而得到强度得到提高的二氧化硅层信号. 按这个思路, 我们对注入硅离子的样品做了同样的实验. 图 2(c)是注入硅离子之后的样品, 但表面没有进行粗糙化. 其结果跟图 2(a)很类似, 只有基底硅的拉曼信号, 而没有出现硅纳米粒子和二氧化硅层的信号. 以后在透射电子显微镜里将说明, 该样品中已经出现了纳米硅晶. 图 2(d)是将图 2(c)中的样品经过了本文中提出的表面粗糙化得到的拉曼信号. 结果表明, 在表面粗糙化之后的样品里, 基底硅一级光学声子(TO)拉曼峰左肩出现一个非对称的强峰, 这是纳米硅的特征. 在纳米硅晶粒中由于尺寸减少, 平移对称被破坏, 选择定则弛豫, 导致拉曼谱峰红移、展宽, 并使谱线不对称化.

Richter 等人^[7]和 Campbell 等人^[8]提出声子限制模型维象地对此现象进行解释, 其核心是通过权重函数将原先无限大晶体中的声子波函数限制在有限的晶粒中. 根据该模型, 纳米硅光学声子模相对体硅光学声子模的偏移与展宽与纳米硅晶粒的尺寸有关, 纳米硅的一级拉曼散射强度 $I(\omega)$ 可由下述公式求得^[8]

$$I(\omega) = \int \frac{dq^3 \cdot |C(q_0, q)|^2}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2},$$

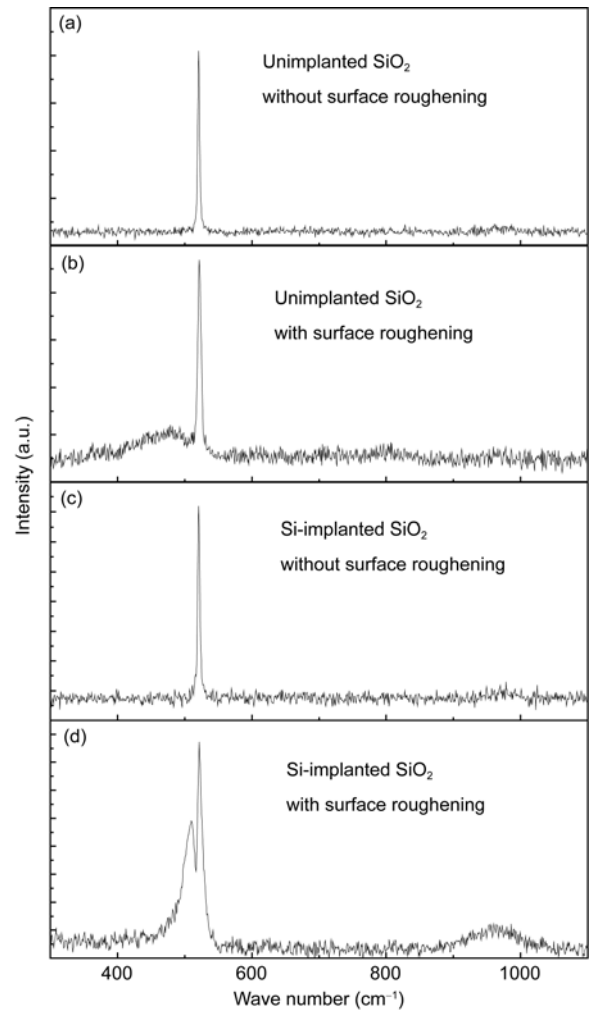


图 2 拉曼测量结果

(a) 未进行过离子注入的样品, 拉曼测量时没经过表面粗糙化; (b) 未进行过离子注入的样品, 拉曼测量时经过表面粗糙化; (c) Si 离子注入的样品, 拉曼测量时没经过表面粗糙化; (d) Si 离子注入的样品, 拉曼测量时经过表面粗糙化

Figure 2 Raman results. Raman measurement for unimplanted SiO_2 sample without surface roughening; (b) Raman measurement for unimplanted SiO_2 sample with surface roughening; (c) Raman measurement for Si-implanted SiO_2 sample without surface roughening; (d) Raman measurement for Si-implanted SiO_2 sample with surface roughening.

公式中 q 是声子波矢, Γ_0 是拉曼峰的自然线宽, $\omega(q)$ 是声子色散关系, 在这里我们选用体硅的各向同性光学声子色散关系 $\omega^2(q) = A + B \cos(\pi q/2)$ ($A = 1.714 \times 10^5\text{ cm}^{-1}$, $B = 1.0 \times 10^5\text{ cm}^{-1}$), 傅里叶变换系数 $C(0, q) = \exp[-0.5(qD/\alpha)^2]$, 其中 D 是纳米晶粒的尺寸, 系数 $\alpha = 1.4$ ^[7].

为了粗略地估计纳米晶的尺寸, 我们假设晶粒是球形的, 并选用高斯权重函数用上述公式对纳米硅的拉曼谱线进行曲线拟合, 所得谱图如图 3. 从图中可以看出拟合结果非常好, 根据拟合公式我们得出纳米硅晶粒的平均尺寸是 2.6 nm, 与文献中在相同拉曼峰移条件下所得到的晶粒尺寸非常相近^[9~11]. 该结果与后面的透射电子显微镜测量的结果很符合. 此外, 值得注意的是, 经注入硅离子加固的样品其拉曼光谱图中, 在 960 cm⁻¹ 处均出现一个宽的峰包, 这应该是纳米硅的二级光学声子散射峰. 虽然在体硅的拉曼散射谱图中, 我们在相似的位置也可以观察到体硅的二级光学声子散射峰, 但其峰强较弱远不及经过加固后的样品的谱图中明显, 也就是说, 纳米硅的存在明显增加了二级光学声子模的强度. 根据声子限制效应, 在纳米硅微晶中由于声子局域化, 使得二级散射的选择定则放宽, 因此二级光学声子散射峰变宽变强^[5], 即对二级拉曼散射有增强效应. 此处, 理论和实验符合的相当好.

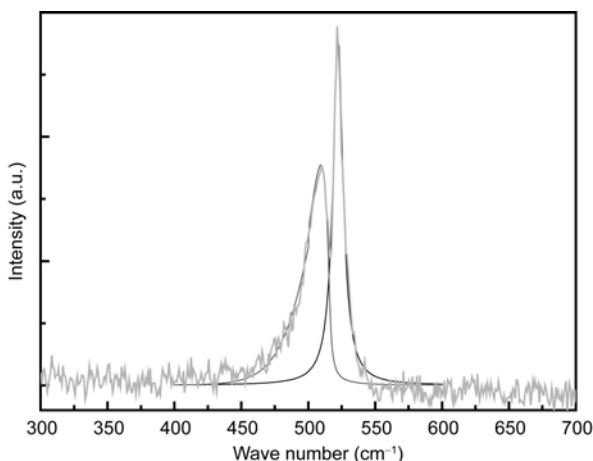


图 3 对图 2(d)中的数据进行拟合的结果

右边的峰来自硅基底, 作为背景强度予以扣除. 左边的峰是来自二氧化硅中的纳米硅. 根据拟合的结果可以得到纳米硅的尺寸

Figure 3 Fitting of data obtained in Figure 2(d). The right peak is from substrate, which can be subtracted as background signal. The left peak is from the Si nano particles. The size of the particles can be obtained by fitting.

3.2 HRTEM 分析

我们对图 2(c)中的样品做了高分辨透射电子显微镜(HRTEM)分析(图 4). 在非晶态的 SiO₂ 结构中衬度较暗的、有晶格条纹的团簇就是离子注入引入的 Si 纳米晶体. 根据标尺, 由图估计其晶粒直径大约为 2~3 nm. 该结果与拉曼的结果很符合. 这更能证实了, 表面粗糙化能使得拉曼更方便地去测量纳米硅晶粒的尺寸. 而没有注入硅离子或注入后未经退火的样品, 在 TEM 观察中未发现纳米硅晶体.

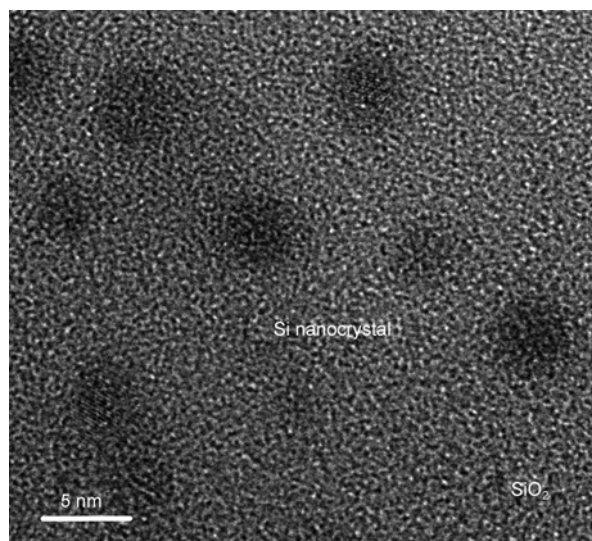


图 4 对图 2(c)的样品所做的高分辨透射电子显微镜结果
Figure 4 TEM result of the sample indicated in Figure 2(c).

4 结论

通过对样品表面机械打磨使之粗糙化的方法, 我们在背散射配置下观察到纳米硅的拉曼散射特征峰. 该方法很容易实现, 并不需要其他特殊设备. 并根据硅纳米晶体的拉曼频移运用声子限制模型通过曲线拟合得到了纳米晶粒的平均尺寸为 2.6 nm, 这一结果与相同拉曼频移条件下文献报道的纳米硅晶粒尺寸相近, 也与 TEM 结果相符合.

参考文献

- 1 Guo L J, Leobandung E, Chou S Y. A silicon single-electron transistor memory operating at room temperature. *Science*, 1997, 275: 649-651

- 2 Kim I, Han S, Han K, et al. Si nanocrystal memory cell with room-temperature single electron effects. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40: 447–451
- 3 Hu Z H, Liao X B, Kong G L, et al. Numerical simulation of nc-Si:H/c-Si heterojunction solar cells. *Acta Phys Sin*, 2003, 52: 217–224 (in Chinese) [胡志华, 廖显伯, 孔光临, 等. 纳米硅(nc-Si:H)/晶体硅(c-Si)异质结太阳能电池的数值模拟分析. *物理学报*, 2003, 52: 217–224]
- 4 Heitmann J, Schmidta M, Zacharias M, et al. Fabrication and photoluminescence properties of erbium doped size-controlled silicon nanocrystals. *Mater Sci Eng-B*, 2003, 105(1-3): 214–220
- 5 Ma Z X, Liao X B, Kong G L, et al. Optical properties of nanocrystalline silicon embedded in SiO₂. *Sci China Ser A-Math Phys Astron*, 1999, 42(9): 995–1002
- 6 Li G H, Ding K, Chen Y, et al. Photoluminescence and Raman scattering of silicon nanocrystals prepared by silicon ion implantation into SiO₂ films. *J Appl Phys*, 2000, 88: 1439–1442
- 7 Richter H, Wang Z P, Ley L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Commun*, 1981, 39: 625–629
- 8 Campbell J H, Fauchet P M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Commun*, 1986, 58: 739–741
- 9 Faraci G, Gibilisco S, Russo P, et al. Si/SiO₂ core shell clusters probed by Raman spectroscopy. *Eur Phys J B*, 2005, 46: 457–461
- 10 Xia H, He L, Wang L C, et al. Phonon mode study of Si nanocrystals using micro-Raman spectroscopy. *J Appl Phys*, 1995, 78: 6705–6708
- 11 Sui Z F, Leong P P, Herman I P. Raman analysis of light-emitting porous silicon. *Appl Phys Lett*, 1992, 60: 2086–2088

Enhancement of Raman scattering intensity of Si nanoparticles in SiO₂ by using surface-roughening technique

ZHANG YouWei¹, BI DaWei², GONG XiangNan¹, BIAN Hui¹, WAN Li^{1*}
& TANG DongSheng³

¹ College of Physics and Electronic Information, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China;

² State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

³ Key Laboratory of Low Dimensional Quantum Structures and Quantum Control (Hunan Normal University), Ministry of Education, Changsha 410081, China

In this paper, we use surface-roughening technique to enhance the Raman scattering intensity of Si nanoparticles formed in SiO₂ with Si ion implant. Phonon confinement model has been applied to calculate the size of Si nanoparticles by fitting the Raman results. The average particle size is obtained to be 2.6 nm, which is coincident to the result measured by Transmission Electron Microscopy. Therefore, surface-roughening technique is an effective method for the Raman measurement, which does not bring any influence to the original physics of the Si nanoparticles in SiO₂.

Si nanoparticle, Raman scattering, phonon confinement

PACS: 78.67.Bf, 61.46.-w, 78.30.-j, 63.22.Kn

doi: 10.1360/132010-1152