

学校编号: 10384

分类号 \_\_\_\_\_

密级 \_\_\_\_\_

学 号: 9525018

UDC \_\_\_\_\_

学 位 论 文

激光拉曼光谱技术现场研究硅的刻蚀

刘 峰 名

指导老师 田中群—教授—

厦门大学—化学系—

申请学位级别 硕 士 专业名称 物 理 化 学

论文提交日期 1998.10.22 论文答辩日期 1998.11.6

学位授予单位和日期 厦 门 大 学

答辩委员会主席 蔡生民—教授—

评阅人 蔡生民—教授—

林仲华—教授—

1998年10月22日

*In situ* Laser Raman Spectroscopic Study on  
the Etching Processes of the Silicon

A Thesis Submitted to the Graduate School  
in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of Doctor of Philosophy

By

*Feng-Ming Liu*

Directed by Prof. Zhong-Qun Tian

Department of Chemistry, Xiamen University

Oct. 22, 1998

激光拉曼光谱技术现场研究硅的刻蚀

摘 要

硅是应用最广泛、研究最系统和深入的半导体材料,人们一直进行着不懈的努力,以便从更深层次上认识硅的性质,进一步发掘其应用的潜力,从而得到性能更好的硅基微(光)电子器件和微机械系统.由于硅表面的键合形式(如 Si:O, Si:H, Si:F)明显影响甚至决定了硅的一系列物理和化学性质以及随后对它的加工工艺,因此,对硅表面结构和刻蚀过程的正确表征以及有选择性地控制表面的键合形式成了认识硅和加工硅的关键.谱学技术(如 IR, EELS, Raman 光谱)具有表征具体分子的能力,是研究半导体表面的重要手段,但由于硅刻蚀加工的条件苛刻,例如需要腐蚀性强的溶液,这给应用谱学技术进行现场研究带来了很大的困难.因此拓宽光谱技术的应用范围,探索可进行现场研究的条件成为了人们关注的焦点之一.本论文的重点就是对硅/溶液体系进行现场激光拉曼光谱的研究,主要开展的工作有以下几个方面:

#### 一. 建立可现场研究硅刻蚀体系的拉曼光谱方法

尽管拉曼光谱具有受水的干扰较小和可以检测到低波数区间谱峰的优点,但其表面信号一般很弱,具有强表面增强拉曼散射效应的体系仅限于粗糙的铜、银、金等金属上.因此,将其应用到研究半导体表面体系的关键在于进一步提高谱仪灵敏度并对实验条件进行优化,为此我们做了以下几个方面的努力.

##### 1. 优化谱仪实验条件

我们采用了具有很高的检测灵敏度的新一代的共焦拉曼谱仪,但同时亦需对实验条件进行优化才能检测到单层物种的非增强表面拉曼光谱,如选择合适的激发线波长,使被研究的波数范围处于 CCD 检测器的最大响应区;选择共焦系统以排除溶液本体信号的干扰;选择合适的显微物镜以增大收集立体角和避免物镜浸泡于溶液中.

##### 2. 优化硅表面的粗糙方法

由于有关的硅表面键合物种的拉曼信号较弱,除了优化谱仪的实验条件外还需通过增大表面的粗糙度来提高检测的信号.实验中采用了两种粗糙方法均达到了较好的效果:其一,以 HF/HNO<sub>3</sub> 作为电解质进行非现场的电化学阳极极化粗糙;其二,在 HF 溶液中进行现场的光助粗糙.

### 3. 优化测试装置.

设计和加工了密闭、易通气、易换液（流动）的光谱电解池以实现在不同气氛和不同溶液中的实时测试需要，并且使反应中产生的气泡和  $\text{SiF}_6^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$  等物质及时脱离电极表面。选择透光性好的耐 HF 腐蚀的高分子薄膜，将可能被腐蚀的地方包封起来并尽量使光谱池在密封状态下操作以避免 HF 对仪器和人体的危害。

## 二. 硅刻蚀的现场和非现场拉曼光谱研究

通过比较刻蚀时间、刻蚀剂的浓度、极化电位、溶液 pH 值以及空气陈化作用对硅电极的刻蚀和氧化的影响，我们探讨了硅刻蚀过程中出现的不同表面键合物的原因，并以此推测该过程中可能的机制，得出如下初步结论：

1. 在以 HF 酸为主要刻蚀剂的溶液中，硅表面主要被 H 钝化并主要以  $=\text{SiH}_2$  形式存在。表面刻蚀过程主要受动力学的控制，在拉曼谱仪的灵敏度范围内，表面测不到 Si:F 的键合物。刻蚀剂的浓度、溶液 pH 值和晶面的种类都将影响 Si:H 的成键结构，这主要是由于 HF 对硅表面刻蚀（氢化）、 $\text{H}_2\text{O}$  或 OH 对表面的氧化平整等作用之间的竞争以及 HF 对不同晶面的刻蚀速度不同所造成的；

2. 激光和 HF 酸的共同作用可实现对硅的粗糙，并且其结果与电化学的阳极粗糙法的结果基本相似，利用这个现象有望将激光和 HF 酸或者激光、HF 酸和电化学方法结合起来制备多孔硅或刻蚀硅，同时还可用激光拉曼光谱法监测其刻蚀的效果；

3. 硅氢表面的氧化在不同环境下的历程和结果不一样，它们可以分为内表面氧化 ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$ ) 和外表面氧化 ( $-\text{Si}-\text{Si}-\text{O}-$ ) 两种形式。在空气中可同时进行两种形式的氧化，而在溶液中可通过不同的电位控制手段实现不同的氧化途径：在开路电位下主要进行外表面氧化，而在阴极极化下内表面氧化的趋势增加较明显。

## 三. 多孔硅形成和光致发光的研究

1. 现场的实验结果表明，激光和 HF 的共同作用可以产生多孔硅和光致发光。在开路电位下，HF 的浓度不能低于一定的数值，而在阳极极化的条件下，可以实

现在更低浓度下制备多孔硅和进行硅的刻蚀。在一定的 HF 浓度下制备的多孔硅, 激光的功率决定了它的光致发光的波长, 功率越大其波长越短, 这种现象可能起因于激光强度影响了硅的氧化和溶解的平衡, 致使硅表面的颗粒大小不一致。

2. 非现场的三维空间分辨拉曼光谱和光致发光实验结果表明, 制备时间不同的多孔硅, 其颗粒的纵向分布趋势不相同。在多孔硅形成的初期, 可能因硅表面的物理和化学性质的不均一性, 刻蚀反应的速度分布亦不均匀, 这导致了多孔硅孔壁的形成和内部孔隙的纵横交错。因此, 对制备时间较短的多孔硅, 其最外层的颗粒尺寸可能比次外层的大。而随着刻蚀的进行, 次外层颗粒尺寸的逐渐变小和多孔层的增厚, 其受量子尺寸约束效应和传质速度的影响将逐渐增大, 结果导致了刻蚀反应的动力由内表面逐渐转向了外表面。因此, 对制备时间较长的多孔硅, 其最外层粒子的尺寸将小于次外层粒子。

3. 多孔硅的发光受到多种因素的制约, 其中量子尺寸的约束效应和表面状态, 其中表面状态包括表面化学状态 (如表面键合物) 和表面物理状态 (如表面堆积方式), 是影响多孔硅发光的重要因素。

总之, 本论文首次实现了跟踪检测硅在刻蚀过程中的现场拉曼光谱和光致发光谱。由于硅表面结构和状态同时受到溶液、光照、电位等因素的影响, 给测试带来了较大的困难, 并由于论文工作时间的限制, 迄今对其实验结果的解释仅是很初步的, 仍有待于进一步的系统研究。但是本论文的初步结果表明了拉曼光谱用于现场研究半导体刻蚀和加工过程的潜力。

# 目 录

摘要.....	I
<b>第一章 绪论.....</b>	<b>1</b>
第一节 硅刻蚀研究现状.....	1
第二节 多孔硅的研究 .....	5
第三节 谱学技术在硅刻蚀中的研究现状 .....	10
第四节 半导体表面的现场拉曼光谱研究 .....	12
第五节 本论文工作的设想和目标.....	15
<b>第二章 实验.....</b>	<b>21</b>
第一节 试剂.....	21
第二节 电极.....	21
第三节 仪器.....	22
第四节 电极预处理 .....	23
<b>第三章 硅刻蚀的拉曼光谱研究.....</b>	<b>30</b>
第一节 建立现场研究硅刻蚀的拉曼光谱方法 .....	30
第二节 硅的电化学行为.....	35
第三节 硅刻蚀过程中的拉曼光谱研究.....	37
第四节 硅氢表面氧化过程的拉曼光谱研究.....	47

本章小结.....	54
<b>第四章 硅的发光.....</b>	<b>78</b>
第一节 硅发光的现场研究.....	79
第二节 多孔硅的非现场研究.....	87
第三节 原子力显微镜 (AFM) 在多孔硅中的研究 .....	92
第四节 多孔硅发光的机理 .....	96
本章小结.....	97
作者硕士期间发表与交流的论文 .....	115
致谢 .....	119

## 第二章 实验

### §2.1 试剂

分析纯试剂 氢氟酸 (HF, ~40 %)、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、氨水 ( $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ )、盐酸 (HCl)、氟化铵 ( $\text{NH}_4\text{F}$ )、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )、氟化钠 (NaF)、硫酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、氢氧化钠 (NaOH)、氯化钾 (KCl)、无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )

所有溶液均用超纯水配制. 文中用于配置电解液的 HF 浓度为 10 % 的水溶液.

### §2.2 电极

研究电极: n-Si (111), n-Si (100), p-Si (111), 各种样品电阻值详见文中说明.

辅助电极: 铂丝电极

参比电极: 饱和甘汞电极 (SCE), 铂丝电极. 文中电极电位若无特别说明均相对饱和甘汞电极电位.

研究电极的制备: 为适应非现场电化学表面粗糙和现场光助粗糙的要求, 研究电极的制备采用两种方法:

1. 环氧包封法. 将约  $1\text{ cm}^2$  硅片用丙酮和甲醇除油后用 Ga/In 合金与焊接了导线的铜片粘在一起, 外面用环氧包封住, 固化后, 放入四氟棒的凹槽内, 再用环氧将它们固定起来, 包封时保证硅片和四氟棒的平面平行, 再次固化后, 将硅片外面的环氧用沙纸磨去即可. 这种包封方法可以使硅电极多次使用, 其示意图见图 2.1(A).

2. 硅橡胶挤压法. 将硅片用丙酮和甲醇除油后在其背面涂上 Ga/In 合金, 放入淘空的四氟棒内, 然后用硅橡胶将焊有导线的铜片和硅片挤压在一起. 这种方法可以保证硅片保持光亮的表面, 其示意图见图 2.1 (B).

### §2.3 仪器

## 1. 电化学实验

电化学实验主要用于硅电极的电化学粗糙和对各样品的电化学性质的表征, 如测电位/电流曲线得到多孔区形成的区域而确定电化学粗糙的条件, 测电位/时间曲线可以获得电极在高电位下电流振荡的现象等. 由于硅电极在氧化过程中会有气泡和密度较大的物质生成, 部分实验采用有利于气泡逸出和有利于密度较大的物质脱离电极表面的装置 (如立式电解池) 并可在溶液中加入消泡剂 ( $C_2H_5OH$ ). 所用电解池见图 2.2.1 和图 2.2.2.

电位控制: PAR173, XHD-II, CHI-660 型恒电位仪.

记录仪: RE-3033X-Y 记录仪.

## 2. 拉曼光谱实验

法国 Dilor 公司 LabRam I 型共焦拉曼谱仪[1]的结构和工作光路框图见图 2.3 和图 2.4. 此谱仪配置了 He-Ne 激光器, 激发线波长为 632.8 nm, 到达样品的激光功率最大为 12 mW 且随实验可调. 这种小型拉曼谱仪的主要特点是: Notch filter 仅用一级 0.5 米光栅光谱仪即可有效地去除瑞利线和抑制杂散光的问题, 不必象常规拉曼谱仪需要使用二级或三级光谱仪, 这样就使谱仪的在光路上的光学元件大大减小, 特别是光栅数减至一个, 使光通量即信号的传输效率增大, 加之采用了高灵敏度的电荷耦合检测器 CCD (Charge Coupled Device), 因而使谱仪具有极高的检测灵敏度. 另外, 由于配置了共焦显微镜, 使其采样体积仅为  $3 \times 3 \times 5 \mu m^3$ , 即采样的溶液层厚度只有  $5 \mu m$ , 因而使溶液体相信号对电极表面吸附物种的影响大大减小, 从而进一步提高了其对表面物种的检测灵敏度, 而且通过其共焦的特点可以实现纵向的空间分辨. 通过该系统所配置的 Olympus BH-4 型显微镜和 CCD 摄像头, 还可以获取被研究样品表面的光学显微图象. 另外, 通过其双光栅的切换, 可分别满足高分辨 ( $2 \text{ cm}^{-1}, 1800 \text{ g/mm}$ ) 和宽范围 ( $640 \text{ nm} \sim 900 \text{ nm}, 300 \text{ g/mm}$ ) 的测试要求.

拉曼谱仪电解池如图 2.2.1 和图 2.2.2 所示.

## 3. 原子力显微镜 (AFM) 实验

由于粗糙后的硅电极表面结构疏松电阻很大而难以用扫描隧道显微镜 (STM) 来获取其表面的形貌, 因此本实验采用 AFM 表征粗糙的硅表面, 并使之

和拉曼光谱实验、光致发光实验的结果对照。

AFM 实验在美国 DI 公司的 Nanoscope IIIa 型扫描探针显微镜。

## §2.4 电极的预处理

### 1. 清洗：除油, RCA 处理[2]

将硅片或安装好的硅电极（以下同）先后放入丙酮、甲醇中超声 20 min, 然后进行 RCA 清洗

RCA 处理的具体步骤为:

(1) 将硅片放入一碱性过氧化氢的溶液中进行氧化 10 min. 溶液比为  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} (1 : 1 : 4)$ , 温度控制在  $80^\circ\text{C}$ . 其主要作用是除去表面的氧化物;

(2) 将硅片放入  $\text{pH}=5.0$  HF 的溶液中刻蚀 10 min, 其目的是除去表面的氧化物、移去表面的破损层并得到平整的表面;

(3) 将硅片放入一酸性过氧化氢溶液中氧化 10 min. 溶液成分比为  $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} (1 : 1 : 4)$ , 其作用是络合表面的金属离子.

以上每一步完成后都用大量的水冲洗, 最后置于 1% HF 中或者下一步实验溶液中.

### 2. 粗糙方法

#### (1) 电化学粗糙

将清洗完的硅电极经过 6# 沙纸和  $0.3\ \mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  抛光粉机械抛光后, 在  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$  溶液中浸泡 10 秒钟, 然后置入  $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} (5 : 3 : 1)$  或者  $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (5 : 3 : 1)$  溶液中用恒电流 ( $10\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  或者  $20\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 的方式阳极氧化 10~20 min.

#### (2) 光助粗糙

将清洗完的硅电极置于  $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} (5 : 3 : 1)$ 、 $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (5 : 3 : 1)$  或者适当浓度的 HF 溶液中, 在开路或者微弱氧化状态下借助激光的照射进行粗糙.

由于在不同实验中对硅的处理不尽相同, 一些更详细的实验细节将在以下的各章中的有关实验部分进一步介绍.

### 参考文献

1. S. Sharonov, I. Nabiew, I. Chourpa, et al., *J. Raman Spectrosc.*, 25, 699 (1994)
2. (a) W. Kern, D. Puotinen, *RCA Rev.*, 31, 187 (1970)  
(b) W. Kern, D. Puotinen, *RCA Rev.*, 39, 278 (1978)

### 第三章 硅刻蚀的拉曼光谱研究

硅的刻蚀分为湿法刻蚀和干法刻蚀。湿法刻蚀是指以 HF 溶液为主要刻蚀剂的化学或电化学刻蚀方法，干法刻蚀是指用高能量的激光或电离的气体进行刻蚀的方法。本论文工作用的是湿法刻蚀的方法，以拉曼光谱作为主要检测手段，现场研究硅在刻蚀剂中表面键合物的形成以及取代的过程。

本章分四部分：现场研究体系的建立，硅的电化学行为，硅的刻蚀及硅氢表面的氧化。

#### 第一节 建立现场研究硅刻蚀的拉曼光谱方法

由于拉曼光谱具有较易建立现场研究的装置、受水的干扰较小和可以检测到较低波数区间的优点，并随着表面增强拉曼散射 (SERS) 效应的运用，其在现场研究方面得到了巨大的发展，但遗憾的是，具有实际意义的强的 SERS 效应仅限于铜、银、金等金属上。新一代的共焦拉曼谱仪具有很高的检测灵敏度，但亦需对实验条件进行一些优化，才能检测到单层物种的非增强表面拉曼光谱[1]。对于一个给定的有拉曼活性的振动 ( $\omega_s$ )，其强度可表示为[2-3]：

$$I_{mn} \propto NA\Omega QT_a T_0 I_l (\mathbf{n}_0 + \mathbf{n}_{mn})^4 \sum \left| (\mathbf{a}_{rs})_{mn} \right|^2 L^2(2\mathbf{p}\mathbf{n}_0) L^2(2\mathbf{p}(\mathbf{n}_0 + \mathbf{n}_{MN}))$$

其中  $N$  是单位面积内吸附的分子数， $A$  是激光照射的面积， $\Omega$  为光学元件的收集立体角， $\alpha_{\rho\sigma}$  是每个吸附分子的拉曼的散射截面， $L^2(2\mathbf{p}\mathbf{n}_0) L^2(2\mathbf{p}(\mathbf{n}_0 + \mathbf{n}_m))$  分别代表激发和散射频率的电磁场表面增强因子， $\mathbf{n}_0$  入射光频率， $I_l$  是入射光强度，而  $QT_a T_0$  分别反映了检测器的效率、散射系统透射率和收集元件的透射率。

从上式我们可以发现，为了提高拉曼光谱的强度，我们可以通过如下一些途径：(1) 提高激光的强度 ( $I_l$ )、激发线能量 ( $h2\mathbf{p}\mathbf{n}$ )；(2) 样品的浓度 ( $N$ )；(3) 提高谱仪的接受效率 ( $QT_a T_0$ )；(4) 引入某种增强因素来增大  $L^2(2\mathbf{p}\mathbf{n}_0) L^2(2\mathbf{p}(\mathbf{n}_0 + \mathbf{n}_m))$  和  $d\mathbf{s}/d\mathbf{W}$  但由于当激光强度和能量超过一定数值时，会导致样品结构的破坏和

分解, 所以为增大拉曼信号的强度不能一味地增大激光强度或激发线的能量, 而应当从如下几方面考虑: (1) 优化谱仪的实验条件以增大接受效率 ( $QT_aT_0$ ); (2) 粗糙表面以增大激光照射区域的样品的浓度 ( $N$ ); (3) 选择合适的粗糙度以产生可能的增强作用 ( $L^2(2p\mathbf{n}_0) L^2(2p(\mathbf{n}_0+\mathbf{n}_m))$ ) 和  $dS/dW$ , 或者通过引入 SERS 信号强的金属而诱导强的拉曼信号 (如在半导体或金属研究基底上沉积一层 Au 或 Ag 薄膜或小岛[4-9], 或者在有 SERS 活性的 Au、Ag、Cu 上沉积被研究的金属 [10-15]). 通过引入 SERS 强的金属虽然能诱导增强其它弱或无 SERS 金属的拉曼信号, 但由于在解释谱图上难以确认真正的吸附位, 因此, 人们更希望能改变其它手段而直接从纯金属和半导体上得到拉曼信号.

综上所述, 将拉曼光谱技术应用到信号较弱的半导体体系的关键在于谱仪灵敏度的提高和实验条件优化, 同时, 由于氢氟酸对仪器强烈腐蚀性和对人体的巨大危害以及硅在刻蚀过程中特殊性 (冒泡和密度较重的产物的不断生成), 在测试中应考虑安全、有效装置的建立.

### §3-1-1 优化谱仪实验条件

#### 1. 增大收集立体角 ( $W$ )

物镜的收集立体角和其数值孔径 (N.A.) 相关, 其关系可用下式定义[16]

$$N.A. = n \sin q$$

$n$  为介质的折射率, 目前商品化的物镜可得到的最大半角  $\theta \approx 72^\circ$ , 即  $N.A. = 0.95$  (空气中  $n = 1$ ). 一个有限的、轴对称、孔径半角为  $q$  时的圆锥光束, 其收集立体角可用下式表示[17]:

$$W = 2p(1 - \cos q)$$

计算和实验表明[17], 当其数值孔径为 0.50 时, 立体角等于 0.84, 此时的收集效率为 13.4%; 当  $N.A. = 0.90$ , 收集效率为 56%;  $N.A. = 0.95$  时,  $\Omega = 4.32$ , 收集效率为 68%. 所以增大收集立体角有益于收集效率的提高.

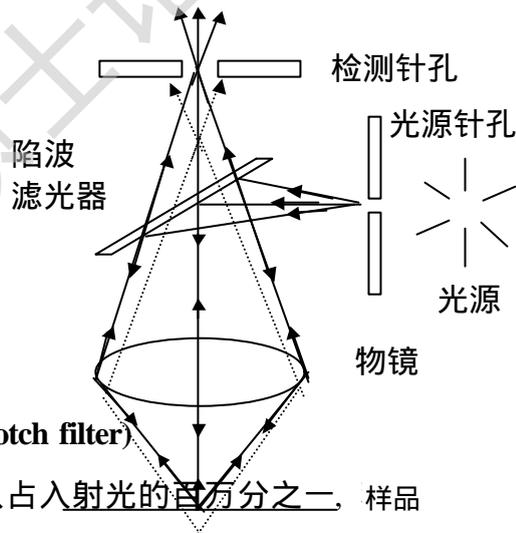
在具体的实验过程中, 尤其是现场的电化学谱学实验中还要考虑界面层中溶液层的厚度以及为防止溶液挥发而腐蚀仪器所加置的窗片, 因为光在这两者中的折射率不同于空气中的情况, 它不仅影响光线的传播方向而使共焦效果发生变化而且在弱拉曼信号体系中溶液层的信号亦有可能淹没表面物种的信号.

因此合适的窗片厚度和溶液层厚度是实验中考虑的因素.

另外, 物镜的选择不仅要考虑其收集立体角而且还要考虑其工作距离. 因为, 研究体系一般较复杂, 尤其是电化学体系, 在物镜和电极表面间有空气、窗片、液相等, 同时亦是为了避免因受热或生成了气泡使溶液挥发而对镜头造成的腐蚀, 合适的长工作距离物镜的选择是十分必要的.

## 2. 使用共焦系统

共焦系统的原理示意图见图 3.1.1 所示. 通过光源针孔的光源经陷波滤光器 (notch filter) 的反射进入物镜共焦于样品的表面, 与样品作用后再次经过物镜共焦作用到达检测针孔. 从图中可见, 该共焦系统可以通过调节针孔的大小一方面提高空间分辨率, 实现样品的剖层分析, 另一方面可以减小杂散光的影响, 让散焦的光线、不需要的杂散光不能通过针孔.



## 3. 采用全息陷波滤光器 (holographic notch filter)

由于产生拉曼效应的光子大约只占入射光的百万分之一, 样品以及反射光的光子相比是微乎其微的, 因此要有效地检测产生了拉曼光子必须设法消除瑞利散射和反射光的影响. 早期的方法是通过三联或三联的光谱仪分光, 这种方法可以高效地降低瑞利散射和反射光的影响, 以致于可以检测到  $5\text{ cm}^{-1}$  的低波数位置 (如 Jobin-Yvon 公司的 F600 型单道拉曼谱仪), 但是, 由于运用了较多的光学元件而大大地减小了光的传输效率, 谱仪的检测灵敏度难以用于一般过渡金属和半导体的现场界面的研究.

近期推出的全息陷波滤光器则解决了光学元件多的问题. 它采用特殊的材料使得某一波长的光 (如激发线波长的光) 不能通过, 而其它波长的光却能通过

(90%)[18], 这样一次性就消除了瑞利散射和反射回来激发光, 而不必经过较多的光学元件, 因此大大地提高了谱仪检测灵敏度. 但需指出的是, 激发线和瑞利散射光的波长总有一定宽度的分布, 全息陷波滤光器不可能将它们完全消除, 即谱仪需牺牲低波数的检测能力来满足灵敏度的提高 (一般可以检测到  $200\text{ cm}^{-1}$ ). 当然, 为满足某种特定的需要亦可通过调节陷波滤光器的角度来达到检测更低频率的要求.

#### 4. 装配高灵敏度的 CCD 检测器

电荷耦合检测器 (CCD) 作为光多道检测器 (包括光学多通道分析仪 OMA) 比单道检测器有较大的优势[19]: 首先, 它可以同时接受多个光信号, 是一种“同时型”或“并行接收型”的检测器, 克服了光信号随时间的不稳定性; 其二, 低噪音, 也是它的最大优点. 多道检测器一方面可以去除由于光源随时间浮动带来的噪声, 另一方面可以用较短的时间来增加曝光时间, 即增大积累光信号的时间来改善信噪比.

CCD 充电电容在暗态下是空的, 其通过捕获空穴的数量来反映光强, 而 OMA 在暗态下的电容是满的, 通过反向光电流使电容放电, 然后用再次充电的数量来反映光强. 因此, CCD 检测的是从无到有的变化而 OMA 检测的是在一大基数上的变化, 故 CCD 的灵敏度比 OMA 高.

需指出的是, 包括 CCD 在内的各种检测器在不同的光波长具有不同的量子效率, 因此须根据 CCD 对光波长的量子效率曲线选择合适的激发线来提高拉曼谱仪的检测灵敏度.

### §3-1-2 优化表面粗糙方法

一定的粗糙度具有较多的优点, 一方面它更接近于实际应用的体系, 如催化剂、载体等, 另一方面由于其表面积明显增大为具有弱 (或无) SERS 效应的金属或半导体表面的拉曼光谱检测成为可能, 因为它既提高了表面的检测“浓度”又可能制造了具有 SERS 活性的合适尺度的粒子.

本论文工作选择刻蚀剂的原则是: 一, 能够获得粗糙的表面以便于拉曼光谱

的检测 (即刻蚀方向应该是各向异性的); 二, 刻蚀的速度快. 根据这两个原则在实验的预备阶段先后摒弃了浓溴水, HF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 HF / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等刻蚀的方法, 最后选用 HF / HNO<sub>3</sub> 作为刻蚀剂并选择了合适的阳极极化电流以实行电化学粗糙, 其结果可得到粗糙的表面 (其形貌图见图 3.1.2). 也可采用在 HF / HNO<sub>3</sub> 刻蚀剂中在非极化或微弱阳极极化条件下光助粗糙的方法, 这种方法可以得到和电化学粗糙方法相似的结果. 刻蚀剂中 HNO<sub>3</sub> 可能起着如下方式的催化作用[20,21]:



(X<sup>0</sup> 硅表面原子, X<sup>II</sup> 硅表面原子氧化后的中间产物)

即 NO<sub>2</sub> 是催化剂, 它通过俘获电子 (或注入空穴) 氧化表面而形成 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 离子并结合一个质子生成 HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub> 和 HNO<sub>3</sub> 作用再次生成 NO<sub>2</sub>.

### §3-1-3 优化现场测试装置

现场测试装置主要考虑避免 HF 对人体的毒害和仪器的强烈腐蚀.

(1) 避免玻璃仪器的腐蚀损坏. 采用聚乙烯膜或者透光率较好的有机玻璃和透明胶片代替电解池的玻璃窗口; 用聚四氟材料制备鲁金毛细管; 对于参比电极, 在未能用其它腐蚀材料取代的情况下, 采用包膜的办法, 对饱和甘汞电极下端用聚四氟乙烯保护起来.

(2) 考虑到在现场测试过程中由于表面反应易产生气泡和密度较大的 SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>、SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 等物质而妨碍检测的进行, 部分实验电解池采用直立式, 此时激光通过 45° 反射镜将垂直入射光改为平行入射光方式平射出来并与电极垂直 (见图 2.2.1).

(3) 设计和加工了密闭、易通气、易换液 (流动) 的光谱电解池以满足在不同的气氛和不同的溶液中测试的需要 (见图 2.2.1).

综上所述, 将现场表面拉曼光谱技术拓展到信号较弱的半导体体系所进行的各项优化是一项系统的工作, 应全面地考虑谱仪本身条件 (如物镜收集立体

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.