

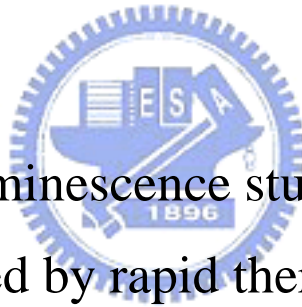
國立交通大學

光電工程研究所

碩士論文

利用快速熱氧化摻雜鉕之多孔矽室溫發光研究

Room-temperature luminescence study of Er-doped porous
silicon processed by rapid thermal oxidization



研究生：江秉儒 Ping-Ju Jiang

指導教授：張振雄 教授 Prof. Chen-Shiung Chang

中華民國九十四年七月

利用快速熱氧化摻雜鉬之多孔矽室溫發光研究

Room-temperature luminescence study of Er-doped porous silicon processed by rapid thermal oxidization

研究生：江秉儒

Student : Ping-Ju Jiang

指導教授：張振雄 教授

Advisor : Prof. Chen-Shiung Chang



國立交通大學

光電工程研究所

碩士論文

中華民國九十四年七月

利用快速熱氧化摻雜鋇之多孔矽室溫發光研究

研究生：江秉儒

指導教授：張振雄 教授

國立交通大學光電工程研究所

摘要



我們利用多孔矽經過快速熱氧化製造出奈米矽晶體(Silicon nanocrystals, nc-Si)，經由穿透式電子顯微鏡(TEM)、拉曼散射光譜(Raman)、可見光激發光(Photoluminescence)確定奈米矽晶體存在，並研究奈米矽晶體平均尺寸與發光特性光譜之間關係。最後再摻雜鋇原子於含有奈米矽晶體的結構，成功地量測到鋇原子在 $1.54 \mu\text{m}$ 紅外光激發光，並探討鋇原子發光與奈米矽晶體關係。

此篇論文，我們將以不同的電流密度製造出不同孔隙度(porosity)之多孔矽，經過快速熱氧化後形成不同平均尺寸的奈米矽晶體。藉由拉曼散射光譜紅位移及可見光激發光藍位移，可以發現它們位移量隨奈米矽晶體尺寸變小而增大。當將奈米矽晶體之樣品中摻雜鋇原子，發現鋇原子在 $1.54 \mu\text{m}$ 螢光發光強度隨著奈米矽晶體尺寸變小而增強。如同其它文獻所證實，奈米矽晶體的存在確可以加強激發鋇原子發光，且發光效益也和奈米矽晶體尺寸有密切關係。

Room-temperature luminescence study of Er-doped porous silicon processed by rapid thermal oxidization

Student : Ping-Ju Jiang

Advisor : Prof. Chen-Shiung Chang

Institute of Electro-Optical Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

We successfully employed rapid thermal oxidized porous silicon (PS) to create silicon nanocrystals (nc-Si). In order to observe the size and the characteristics, experiments on different samples were investigated via transmission electron microscope (TEM), Raman scattering and photoluminescence. After that, we doped Er ions into silicon rich SiO₂ (SRSO) structure and successfully observed the infrared photoluminescence at 1.54 μ m from Er ions. The relations between infrared photoluminescence and average size of nc-Si were discussed in this study.

In this work, we controlled different current density to vary the silicon porosity. The different average size of nc-Si were formed by changing the silicon porosity and rapid thermal oxidization. We observe the red-shift of Raman scattering and the blue-shift of visible photoluminescence from the average size of nc-Si. The intensity of infrared photoluminescence at 1.54 μ m from Er ions would increase as the decreasing of the average size of nc-Si. This fact means that the Er ions are excited by energy transfer process from the excited nc-Si and the conversion efficiency has relations with the average size of nc-Si.

論文目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
論文目錄.....	iii
圖目錄.....	v
表目錄.....	viii
第一章 研究背景介紹.....	1
1.1 多孔矽及奈米矽晶體介紹.....	1
1.2 多孔矽摻雜鉬原子發光介紹.....	1
1.3 各類製作 SRSO 製程介紹.....	2
1.4 各類摻雜鉬原子製程介紹.....	3
1.5 論文動機.....	4
1.6 論文組織架構.....	5
第二章 理論介紹.....	6
2.1 多孔矽形成機制.....	6
2.2 孔隙度及蝕刻深度量測.....	9
2.3 拉曼散射.....	10
2.4 光激發光.....	13
2.5 鉬原子經由奈米矽晶體傳遞能量發光.....	15

2.6 穿透式電子顯微鏡.....	18
第三章 實驗架構.....	19
3.1 實驗樣品製作.....	19
3.2 量測系統架設.....	24
第四章 實驗結果與討論.....	26
4.1 孔隙度及蝕刻深度量測結果與討論.....	26
4.2 穿透式電子顯微鏡結果與討論.....	29
4.3 拉曼散色光譜結果與討論.....	34
4.4 室溫可見光激發光結果與討論.....	43
4.5 紅外光激發光結果與討論.....	48
第五章 結論與未來展望.....	55
5.1 結論.....	55
5.2 未來展望.....	57
參考文獻.....	58

圖目錄

圖 2.1 矽原子溶解機制圖.....	6
圖 2.2 孔隙度量測.....	9
圖 2.3 拉曼散射示意圖.....	10
圖 2.4 公式(2.13)奈米矽晶體尺寸與拉曼位移關係.....	12
圖 2.5 公式(2.15)奈米矽晶體尺寸與能隙關係.....	14
圖 2.6(a) 鉬原子在含有奈米矽晶體結構中被激發.....	15
圖 2.6(b) 鉬原子有無能量傳遞之奈米矽晶體.....	15
圖 2.7 鉬摻雜在含奈米矽晶體薄膜內可能反應過程之一...17	17
圖 2.8 鉬摻雜在含奈米矽晶體薄膜內可能反應過程之二...17	17
圖 2.10 穿透式電子顯微鏡.....	18
圖 3.1 矽基板的蝕刻模具組.....	19
圖 3.2 陽極氧化反應製作多孔矽設備圖.....	20
圖 3.3 快速熱氧化及快速熱退火設備圖.....	23
圖 3.4 拉曼散射實驗設備圖.....	24
圖 3.5 紅外光激發光實驗設備圖.....	25
圖 4.1 蝕刻深度對時間之變化.....	27
圖 4.2 孔隙度對時間之變化.....	28
圖 4.3 Sample # 1 在不同放大倍率下 TEM 圖.....	29

圖 4.4	Sample # 4 在不同放大倍率下 TEM 圖.....	30
圖 4.5	Sample # 6 在不同放大倍率下 TEM 圖.....	31
圖 4.6	Sample # 7 在不同放大倍率下 TEM 圖.....	32
圖 4.7	c-Si 拉曼散射分析結果.....	36
圖 4.8	Sample # 1 拉曼散射分析結果.....	36
圖 4.9	Sample # 2 拉曼散射分析結果.....	37
圖 4.10	Sample # 3 拉曼散射分析結果.....	37
圖 4.11	Sample # 4 拉曼散射分析結果.....	38
圖 4.12	Sample # 5 拉曼散射分析結果.....	38
圖 4.13	Sample # 6 拉曼散射分析結果.....	39
圖 4.14	Sample # 7 拉曼散射分析結果.....	39
圖 4.15	拉曼散射位移對孔隙度之變化.....	40
圖 4.16	半高寬對孔隙度之變化.....	41
圖 4.17	c-Si 可見光激發光結果.....	44
圖 4.18	Sample # 7 可見光激發光結果.....	44
圖 4.19	Sample # 6 可見光激發光結果.....	45
圖 4.20	Sample # 5 可見光激發光結果.....	45
圖 4.21(a)	Sample 1-1 紅外光激發光光譜.....	48
圖 4.21(b)	Sample 2-1 紅外光激發光光譜.....	49

圖 4.21(c) Sample 3-1 紅外光激發光光譜.....	49
圖 4.21(d) Sample 4-1 紅外光激發光光譜.....	50
圖 4.21(e) Sample 5-1 紅外光激發光光譜.....	50
圖 4.21(f) Sample 6-1 紅外光激發光光譜.....	51
圖 4.21(g) Sample 7-1 紅外光激發光光譜.....	51
圖 4.22 各孔隙度摻鉬紅外光激發光光譜.....	52
圖 4.23 紅外光激發光信號積分面積隨不同孔隙度變化.....	52
圖 4.24 Sample#7 及 #7-1 可見光激發光光譜.....	53
圖 4.25 Sample#6 及 #6-1 可見光激發光光譜.....	53



表目錄

表 3.1 用來量測孔隙度及蝕刻深度的多孔矽製作參數.....	21
表 3.2 用來量測拉曼的多孔矽基板製作參數.....	21
表 3.3 不同多孔矽製作及快速熱氧化參數表.....	23
表 4.1 平均孔隙度量測.....	26
表 4.2 蝕刻深度量測.....	27
表 4.3 由公式計算拉曼位移和奈米矽晶體尺寸比較.....	42
表 4.4 公式計算能隙變化和奈米矽晶體尺寸比較.....	46



第一章 研究背景介紹

1.1 多孔矽及奈米矽晶體介紹

矽晶體由於其能帶結構顯示非直接能隙的特性，因此發光效率非常小，而且矽在室溫下能隙約 1.12 eV，故只能發出可微弱的近紅外光。過去十幾年來，仍有許多學者在嘗試改善矽的發光效率。自從 1990 年，Canham 首先提出利用電化學和浸泡方式製造出的多孔矽(porous silicon)發現可具較高之室溫光激發光效率(photoluminescence)^[1]。而且研究也發現，多孔矽的發光可能是歸因於奈米矽晶體(nanocrystals Si)的量子侷限效應(quantum confinement effects)^{[2][3]}，又奈米矽晶體的發光波段，發光效率都和奈米矽晶體的大小，數量多寡有關^[4]。除多孔矽(porous Si)^{[11][12]}之後也不斷地發展出許多生成奈米矽晶體的技術，如化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition, CVD)^{[5][6]}、離子佈植(ion-implantation)^{[7][8]}、真空濺鍍(co-sputtering)^{[9][10]}等等，此種結構我們統稱為高濃度矽原子含量的二氧化矽薄膜(Silicon-Rich SiO₂, SRSO)。

1.2 多孔矽摻雜鉬原子發光介紹

鉬原子在 1.54 μm 的發光，是由於原子內軌域電子由能階 $\text{intra-}4f$ $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的躍遷，而此波段接近光纖通訊的最小損耗波長，而引起了廣大的注意。近年來研究發現，將鉬原子摻雜在 SRSO 中，鉬原子的發光強度會比直接摻雜在矽基板或二氧化矽上大上好幾個數量級^[13]，主要是因為 SRSO 中含有奈米矽晶體受雷射光激發產生電子電洞對，電子電洞對在覆合的步驟中將能量傳遞給鉬原子，激發鉬原子發出 1.54 μm 波段。近年來，除了能使鉬原子室溫下發光外，還為了增強鉬原子在 1.54 μm 波段發光的強度，也發展許多不同摻雜鉬原子的方式，如離子佈植^{[14][15]}、脈衝雷射濺鍍^[16] (Pulsed Laser Deposition, PLD)、溶

膠凝膠(sol-gel)^{[17][18]}、浸泡含鉬原子溶液^[19]、電化學方式(electro-chemical method)^[11]等等。

1.3 各類製作 SRSO 製程介紹

為了要得到 1.54 μm 波段的發光，摻鉬在 SRSO 內是一很重要的步驟。現在製作 SRSO 的技術上我們可將各類製程做個簡介。

1.3.1 化學氣相沉積法 (chemical vapor deposition, CVD)^{[5][6]}

化學氣相沉積法是用來製作 SRSO 結構的製程 製作方式是通入 N_2O 及 SiH_4 氣體於矽基板上，待沉積完畢再經由熱處理後，就會形成含有奈米矽晶體的結構。此種製程主要可以調配通入氣體的比例及流量來達成不同矽含量，接著經由不同退火溫度，形成不同奈米矽晶體大小。不過此類製程因為通入氣體的關係，會產生 Si-N、Si-H 及 Si-O-N 鍵結，影響真正 SRSO。另外，類似的製程上還有 PECVD 及 LPCVD 等，這裡不加以詳述。

1.3.2 離子佈植 (ion-implantation)^{[7][8]}

利用離子佈植的方式形成奈米矽晶體時，必須先長上一層二氧化矽薄膜，此二氧化矽薄膜可以用熱氧化或 CVD 方式得到，然後再用離子佈植方式植入矽原子。可以藉調變離子佈植的能量及入射之劑量來控制矽原子在二氧化矽內的深度及分佈濃度。離子佈植完後須再進行退火過程，可將附近許的的矽原子集結成一奈米矽晶體，並消除在佈植過程中所產生的缺陷。

1.3.3 真空濺鍍 (co-sputtering)^{[9][10]}

相較於 CVD 成長模式，真空濺鍍必須準備兩種靶材，第一種是矽的靶材，

另一個則是二氧化矽或 SiO_x 靶材。製作方式就是重複濺鍍矽及 SiO_x 薄膜，形成 $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{Si}/\text{SiO}_x$ 等多層結構，最後再進行退火步驟即可形成奈米矽晶體層狀排列。製程中可以調變各個薄膜厚度的不同來達到所需要的奈米矽晶體大小。

1.4 各類摻雜鉬原子製程介紹

當形成 SRSO 結構後，接下來就是在其中摻雜鉬原子。我們也針對摻雜鉬原子製程做個簡介。

1.4.1 離子佈植 (ion-implantation) ^{[14][15]}

利用離子佈植摻雜鉬原子可以說是最常見的方式。姑且不論之前的 SRSO 結構是使用化學氣相沉積法或離子佈植方式得到，均可使用離子佈植方式將鉬原子摻雜入內。值得注意的是即使固定佈植深度，鉬原子的濃度仍會有近似高斯分佈的形狀。因此可以利用不同能量之離子重複佈植，使鉬原子濃度在 SRSO 中達到均勻分佈，接著再進行退火步驟。根據文獻顯示，佈植完後的退火步驟並不會影響原有在 SRSO 中奈米矽晶體的大小。

1.4.2 脈衝雷射濺鍍 (pulsed laser deposition, PLD) ^[16]

脈衝雷射濺鍍即是在真空腔內，利用脈衝雷射衝擊鉬的靶材，使鉬原子濺鍍在 SRSO 結構內，再進行退火步驟。另有一些製程，是將鉬的薄片直接貼在矽晶圓上面當作靶材，當雷射衝擊靶材時可以同時濺鍍出矽及鉬原子，再經過退火步驟後可以將 SRSO 結構及鉬原子摻雜在二氧化矽的環境中同時完成。

1.4.3 溶膠凝膠 (sol-gel) ^{[17][18]}

此種摻雜鉬原子的方式比較常見於多孔矽結構的矽基板內。將調製好含有鉬

原子的二氧化矽凝膠，旋轉塗佈(spin-on)在製作完成的多孔矽結構上，最後再經退火步驟即可形成含有鉬原子和奈米矽晶體的 SRSO 結構。然而利用溶膠凝膠的做法容易產生一些殘留凝膠在奈米矽晶體內，會讓分析不易。

1.4.4 浸泡含鉬原子溶液^[19]

將基板浸泡在含有鉬原子溶液中這是最早的一種鉬摻雜方式，也是常用在多孔矽結構的基板上。三氯化鉬和乙醇的飽和溶液是鉬原子摻雜的主要溶液，至於三氯化鉬是否帶有結晶水並不太重要。只要控制基板浸泡時間的長短即可改變鉬原子摻雜的濃度，最後再經退火步驟即可形成含有鉬原子和奈米矽晶體的 SRSO 結構。

1.5 論文動機

由文獻可知增強激發鉬原子在 $1.54 \mu\text{m}$ 波段發光，奈米矽晶體的存在是最主要的關鍵，本論文是先著重於產生含有奈米矽晶體的 SRSO 結構，並觀察其內的奈米矽晶體與其拉曼散射、可見光激發光的特性光譜。最後再摻雜鉬原子，探討奈米矽晶體對鉬原子發光之間的關係。

我們在實驗中主要是採用多孔矽當做基板。因為多孔矽本身就含有微小的奈米矽晶體存在，且具有許多孔洞，所以比起一般矽基板更容易被氧化形成 SRSO 結構。相對於使用化學氣相沉積、離子佈植、真空濺鍍等方法上，除了製作速度快、方式簡單外，更容易形成奈米矽晶體。至於鉬原子摻雜的方式，我們是採用電化學方式摻雜鉬，由於多孔矽具有孔洞的特性，可相對的增加鉬原子接觸矽原子之表面積，當我們藉著電場的力量將電化學溶液中的鉬原子帶入到多孔矽內，就比起使用其它方式更容易一次並大量摻雜鉬原子到多孔矽深層，而且非常有效快速。最後再經過快速熱氧化及快速熱退火的步驟，即可產生含有鉬原子的 SRSO 結構。

1.6 論文組織架構

本篇論文組織架構主要分為五章。第一章先介紹多孔矽及奈米矽晶體的簡介、奈米矽晶體對摻雜鉬原子的影響，以及目前各類研究製程，包括如何形成奈米矽晶體的技術、摻雜鉬原子的方式。第二章介紹理論部份，包括多孔矽的形成機制、孔隙度及蝕刻深度量測、拉曼散射原理、光激發光原理、鉬原子經由奈米矽晶體傳遞能量發光原理。第三章介紹實驗架構，包括實驗樣品製作和量測系統架設。樣品製作部分，包括多孔矽的製作、鉬原子摻雜、快速熱氧化及快速熱退火，量測系統架設包括拉曼散射光譜儀、可見及紅外光激發光光譜。第四章是實驗結果與討論。第五章是結論部分，我們對實驗做一個總結，和提出未來的工作計劃。

快速熱氧化及快速熱退火屬於國立交通大學光電工程研究所王興宗教授之設備，紅外光激發光屬於國立交通大學光電工程研究所謝文峰教授，拉曼散射光譜及可見光激發光光譜量測，皆屬於國立台灣大學電子所管傑雄教授實驗室之設備，也謝謝彭鈺華學長在拉曼及可見光激發光量測上的支援。感謝各位老師及學長的幫助，才能使此論文有更完善的結果與分析。

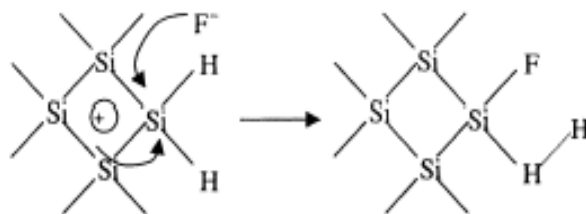
第二章 理論介紹

2.1 多孔矽形成機制

自 1956 年, Uhlir^[1]在美國貝爾實驗室利用電化學方式對矽晶圓進行電解拋光時, 發現有一層黑色的薄膜覆蓋在矽晶圓表面。早期認為此薄膜是經由陽極氧化反應後直接覆蓋在矽上的薄膜結構, 但之後的研究顯示此黑色薄膜除了有孔隙的結構外, 孔隙之間矽的晶向仍然維持和晶圓的晶向一樣。證實了此結構的形成是由矽原子的直接溶解並且必須有電洞的參予, 又稱其為『多孔矽』(porous silicon)。p 型矽只需要外加偏壓使電流經過即可形成多孔結構, n 型矽在不照光的情況下是不會形成多孔的結構, 而不同型或是不同阻值的矽形成的多孔矽結構都會不同^[24]。此種多孔矽較單晶矽更易形成二氧化矽結構(SiO₂)。

V.Lehmann^[2]等人提出了矽晶圓上矽原子溶解後形成多孔矽的機制圖。由圖 2.1 我們可知其假設: 表面矽原子先與氫鍵結成 Si-H 鍵結, 之後由於電洞的提供以及氟離子的作用下而形成 Si-F 鍵結並提供電子予矽基板, 此反應繼續進行直到氫氣釋出而形成 SiF₆⁻² 離子, 此離子會離開基板自由於溶液中移動, 矽原子的溶解可以逐漸在矽表面形成一凹洞, 之後電場分布及電流流動方向會往凹洞方向聚集, 使得孔洞周圍的矽原子容易解離而形成多孔矽的結構。

(1)



電洞注入及氟離子形成 Si-F 鍵結

反應，而(2.3)則為矽原子直接溶解時可能進行的反應。因此多孔矽的形成中僅牽涉到兩個電子的變化，而電解拋光則有四個電子的變化。雖然已知電洞的提供是矽原子溶解的必要物質，而多孔矽的形成僅牽涉到兩個電子的變化，但實際的化學反應仍尚未有定論。



2.2 孔隙度及蝕刻深度量測 (Porosity and Thickness determination)

2.2.1 多孔矽孔隙度量測

對多孔矽材料而言，孔隙度是一個非常重要的參數。它描述了矽原子在電解過程裡溶解的程度，也代表了這個多孔矽的特徵。孔隙度(P%)的定義為矽原子溶解出的重量比上尚未蝕刻之前此層的重量。孔隙度的大小可以直接用重量量測方式取得。在電解之前先量測一片完好矽基板的重量(M1)如圖 2.2(a)，經過電解後形成多孔矽再秤一次重量(M2)如圖 2.2(b)，接著用氫氧化鈉(NaOH)水溶液浸泡以去除多孔矽部分，最後再秤一次重量(M3)如圖 2.2(c)，孔隙度公式如(2.5)式。



圖 2.2 (a)矽基板重量 (b)形成多孔矽後重量 (c)去除多孔矽後重量

$$P(\%) = \frac{M1 - M2}{M1 - M3} \quad (2.5)$$

2.2.2 多孔矽蝕刻深度量測

多孔矽深度(W)量測也是用重量量測的方式推得，深度公式如(2.6)式。其中 S 代表矽基板電解過程中接觸電解溶液的面積，d 代表矽基板的密度。

$$W = \frac{M1 - M3}{S \times d} \quad (2.6)$$

然而此種重量量測的方式只限於孔隙度小於 80% 以下。事實上，當孔隙度太大時，多孔矽的結構會變得相當的鬆散脆弱，不但容易被尖銳工具接觸而刮傷，即使微小的外力振動也可能使其崩解，造成重量量測上的不精確。

2.3 拉曼散射 (Raman scattering)

2.3.1 拉曼散射原理

拉曼散射是一種利用量測散射光來決定分子振動的光譜學。當一雷射光束入射到樣品時，光子會與樣品分子碰撞發生，除了動量的改變外，也有可能能量的交換，若發生非彈性碰撞，即光子與分子間有了能量的交換，使得分子之間振動的動能有所增減，量測到的非彈性碰撞散射光頻率也隨之改變，此稱為『拉曼散射』(Raman scattering)。若發生彈性碰撞，只有動量改變，改變了光子行進的方向，而能量部分維持不變，即光的頻率不變，稱之為『瑞立散射』(Reyleigh scattering)。

在非彈性碰撞中，也就是拉曼散射。若為分子能量得到，則屬於『史托克斯側』(Stokes side)。反之，若分子失去能量，則屬於『反史托克斯側』(anti-Stokes side)。如圖 2.3 所示。

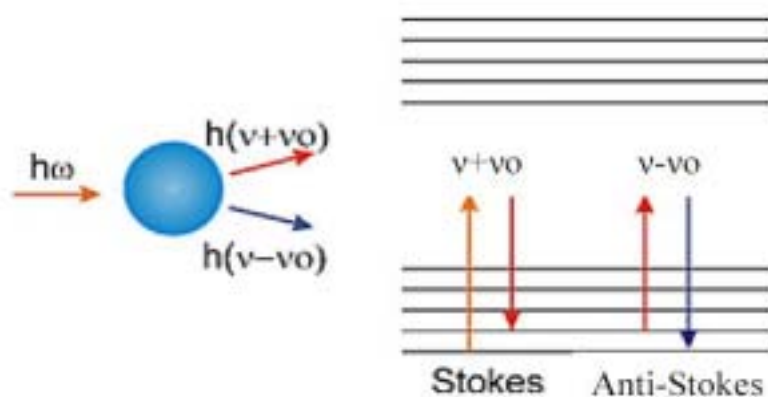


圖 2.3 拉曼散射示意圖

由波茲曼 (Boltzmann) 分佈，在基態中的粒子數會比在激發態中為多，所以史托克散射產生的機率會比反史托克斯大，其強度的比值為，

$$\frac{I_{anti-stokes}}{I_{stoke}} \approx \exp\left(-\frac{h\Omega}{kT}\right) \quad (2.7)$$

故一般的拉曼實驗以觀測史托克斯散射為多。

在散射過程中遵守能量守恆與動量守恆定律：

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega \quad (2.8) \quad \begin{array}{l} \text{(加號為 stoke side ,} \\ \text{減號為 anti-stoke side)} \end{array}$$

$$\hbar\vec{q}_s = \hbar\vec{q}_i \pm \hbar\vec{K} \quad (2.9)$$

其中 ω_i 、 ω_s 為入射和散射光子頻率， \vec{q}_i 、 \vec{q}_s 為入射和散射光子的波向量， \vec{K} 和 \vec{K} 為聲子的頻率和波向量。

我們收集散射光可以得到一光譜圖，一般包含了瑞利以及拉曼散射。拉曼散射只測量光子能量的改變，所以通常以波數(wave number，單位 cm^{-1})的改變來表示之，也就是能階差，亦即拉曼位移(Raman shift)。

$$\text{RamanShift}\Delta\omega(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\text{雷射光波長}(\text{cm})} - \frac{1}{\text{散射光波長}(\text{cm})} = \frac{\Delta E}{h \cdot c} \quad (2.10)$$

2.3.2 奈米矽晶體尺寸大小與拉曼位移的理論計算

我們可由拉曼光譜在 c-Si(crystalline Si)上從 520cm^{-1} 的紅位移量測判斷奈米矽晶體平均尺寸。對於較大的晶體，由動量守恆， $k_i = k_s + \Delta q$ 由於 k_i 、 k_s 只有 $\Delta q = 0$ 可以滿足，但由海森堡測不準原理 $\Delta q \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$ ，在對較小尺寸晶體時，即當 Δx 越小，可以允許 Δq 越大來滿足動量守恆，因此會發生位移越越大。有許多論文已用拉曼位移量來判別奈米矽晶體平均大小。由理論所推導對球狀奈米矽晶體而言，拉曼光譜的強度可以表示為 [6]

$$I(\omega) \propto \int \frac{\exp(-q^2 L^2 / 4)}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0 / 2)^2} d^3 q \quad (2.11)$$

其中 q 是波向量， L 為奈米矽晶體直徑， a 為矽的晶格常數 0.357nm ， Γ_0 為矽晶體的自然線寬(nature linewidth) 3.5cm^{-1} ， $\omega(q)$ 是 c-Si 的聲子色散關係。

另有對球狀奈米矽晶體尺寸與拉曼位移量之關係 [4]

$$\Delta\omega = -B(\Delta q)^2 \quad (2.12)$$

其中 B 是 $2.24\text{cm}^{-1}\text{nm}^2$, q 為波向量差。由測不準原理, 奈米矽晶體的直徑 D 可以寫成 $D = 2 / q$, 我們可以得到奈米矽晶體尺寸與拉曼位移的關係。

$$D = 2\pi \sqrt{\frac{B}{\Delta\omega}} \quad (2.13)$$

單位 cm^{-1} , D 單位 nm 。圖 2.4 為此公式圖形。

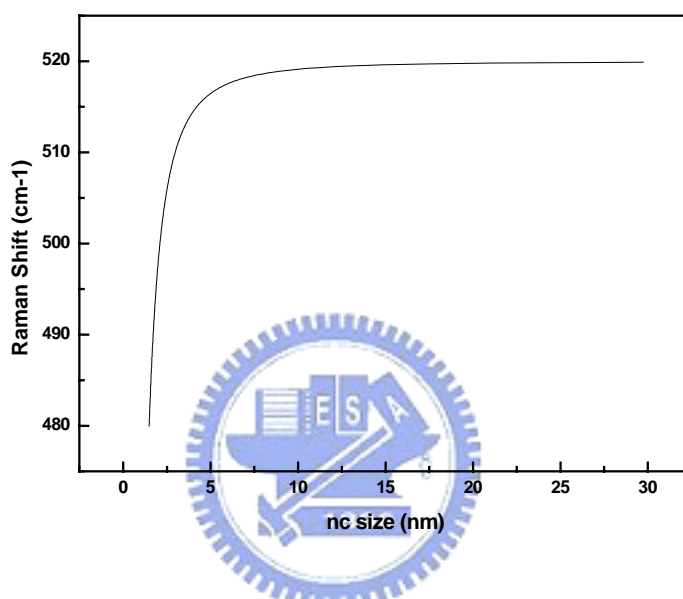


圖 2.4 公式(2.13)奈米矽晶體尺寸與拉曼位移關係

2.4 光激發光(Photoluminescence, PL)

2.4.1 光激發光原理

光激發光(photoluminescence, PL)對半導體材料而言，是一種非常有用的非破壞性光性檢測工具。藉由光激發光，可以量測出半導體內的缺陷以及所摻雜雜質的特徵光譜。換句話說，也可以藉由光激發光光譜中，找出該半導體摻雜雜質的種類。當一入射光源的能量被材料吸收後會產生三個步驟。(1) 光子將價帶的電子激發至導帶 (2)在導帶與價帶中形成了電子電洞對 (3)這些的電子電洞對可能再結合。然而，結合的過程裡又可以分為非輻射性覆合路徑(non-radiative recombination paths)及輻射性覆合路徑(radiative recombination paths)，而我們能夠偵測到的訊號，即為放射結合路徑部分。為了得到發光訊號，激發光源要在材料表面附近產生大量的電子電洞對，這和材料對激發光源波長的吸收深度(absorption length)有關。另一方面，隨著溫度的降低，非輻射性覆合路徑會減少，也能使得光激發光訊號增強。當奈米矽晶體尺寸越小，會使矽的發光從原本的紅外光區($E_g = 1.12 \text{ eV}$)往藍位移偏，變成在可見光區發光。換句話說，隨著奈米矽晶體的尺寸變小，能隙因量子效應而增加，明顯不同於矽塊材，此效應稱為量子侷限效應(quantum confinement effects)^{[8][9]}。因此我們也可以藉著光激發光光譜來估計奈米矽晶體的尺寸大小。

2.4.2 奈米矽晶體尺寸大小與光激發光位移的理論計算

先以一無限位能井說明能量量子化觀念。當一電子處於一維寬度為 a 的無限位能井中，其非時變薛丁格波動方程式可以簡化成

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0 \quad \text{此方程式的解可表示為}$$

$$\psi(x) = A_1 \cos Kx + A_2 \sin Kx \quad , \quad \text{其中} \quad K = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

帶入邊界條件以後最後可得 $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(\frac{n\pi x}{a})$, 其中 $n = 1, 2, 3$

這代表了一個電子在無限位能井內是一駐波解。最後總能量為 $E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2}$, 其中 $n = 1, 2, 3$, 由此可以看出電子處於寬度 a 的無限位能井內, 能量具有量子化效應, 這種效應對於奈米等級矽晶體內的電子有類似的結果。

Brus^{[8][9]}提出假設球狀之奈米矽晶體中, 電子電洞對的最低能階可以表示為

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon_2 R} + \frac{e^2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{S}{R} \right)^{2n} \quad (2.14)$$

E_g 為能隙, m_e 、 m_h 分別為有效電子電洞質量, R 為奈米球矽晶體的半球徑, α_n 為一介電常數之函數 $\alpha_n = (-1)^{n+1} / [2(n+1)]$, $\epsilon_2 = \epsilon_1 / \epsilon_0$, ϵ_1 為二氧化矽介電常數, ϵ_2 為奈米矽晶體介電常數, S 為電荷存在的位置。當 R 小於矽的波耳半徑時, 最右側兩項對整體的能量貢獻很小, 故可以忽略並近似為^[10]

$$E_1 = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (2.15)$$

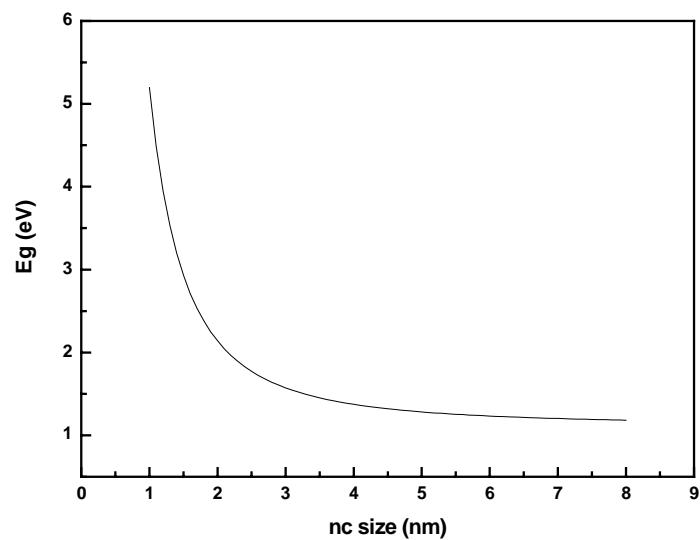


圖 2.5 公式(2.15)奈米矽晶體尺寸與能隙關係

2.5 鈳原子經由奈米矽晶體傳遞能量發光

鈳原子摻雜在不同的基板上如單晶矽(c-Si)^[13-15]、非晶矽(a-Si)^{[16][17]}、二氧化矽(SiO₂)^[18]或者含有奈米矽晶體(nc-Si or Silicon-Rich SiO₂, SRSO)^[19-20]的薄膜上許多文章都已經有研究過。鈳原子外層 4f 電子在室溫經由激發光源直接照射後，1.54 μm (⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2}) 的波段由於熱夾擠(thermal quenching)效應發生原故，而不能發出螢光。若鈳原子摻雜在含有奈米矽晶體的薄膜裡，經由激發光源照射後，所發出 1.54 μm 波段的強度會比摻雜在其他基板上的強度大上許多，也就是奈米矽晶體在能量轉換上扮演了一個很重要的角色。奈米矽晶體傳遞能量給鈳原子的效率和鈳原子與奈米矽晶體間的距離、奈米矽晶體的尺寸大小有關^[20]。由 Förster transfer^[21]我們可視為傳遞能量者是奈米矽晶體，稱為施體(donor)，接收能量者是鈳原子，稱為受體(acceptor)。鈳原子必須在以奈米矽晶體為中心的一個半徑 0.1×b 內，再加上兩者在能階上有重疊，才容易有能量傳遞。

$$b = \frac{\lambda}{2\pi n} \quad \text{若 } \lambda = 1 \mu\text{m}, n = 1.46, \text{ 則 } b = \frac{1}{2 \times \pi \times 1.46} \approx 0.11 \mu\text{m}$$

b 稱為 Förster zone，為奈米矽晶體發出波長，n 為二氧化矽折射率。圖 2.6(a) 為鈳原子在含有奈米矽晶體結構裡被激發的模型。圖 2.6(b) 表示深色部分的奈米矽晶體因為夠靠近鈳原子所以有能量傳遞，淺色部分之奈米矽晶體卻因為距離鈳原子太遠約 11nm 以上所以無能量傳遞。而同一個奈米矽晶體可能有效激發 1 個鈳原子^[22]，或者同時激發 40 個以上鈳原子^[23]，此部份目前仍有爭議。

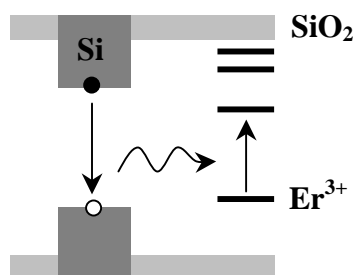


圖 2.6(a) 鈳原子在含有奈米矽晶體結構中被激發

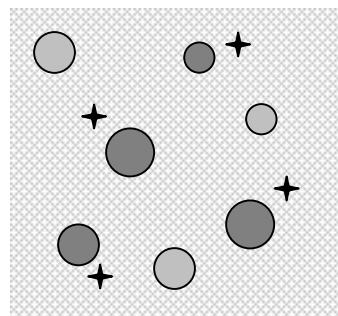


圖 2.6(b) 鈳原子(十字)和有能量傳遞之奈米矽晶體(深色圓)和無能量交換之奈米矽晶體(淺色圓)

奈米矽晶體傳遞能量給鉬原子的方式，可能同時發生數種的反應路徑。至於何種傳遞能量的方式佔大多數，則和奈米矽晶體的尺寸大小有關。圖 2.7 為奈米矽晶體較小時，表面積除以體積比值較大，可能發生的反應過程會受矽氧之界面能階(Si = O interfacial state)影響較大，故由界面能階主導能量傳遞。圖 2.7(a)表示當奈米矽晶體受到雷射光束的激發，使得價帶的電子躍遷至導帶而產生電子電洞對，導帶上的電子隨即被矽氧之界面能階捕捉。接著產生以下兩種狀況，當電子電洞復合即產生奈米矽晶體發光($\sim 0.8 \mu\text{m}$)，如圖 2.7(b)所示。另一方面，奈米矽晶體發出的光 $0.8 \mu\text{m}$ 波段相當於鉬原子的 ${}^4I_{9/2}$ 能階，當此能量被奈米矽晶體附近的鉬原子接收後，會使鉬原子的電子從 ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 隨即在掉到 ${}^4I_{11/2}$ ，如圖 2.7(c)所示。電子從 ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 則發出 $0.98 \mu\text{m}$ 波段，若電子先掉至 ${}^4I_{13/2}$ 再由 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 則發出 $1.54 \mu\text{m}$ 波段，如圖 2.7(d)所示。另外，鉬原子發出的光也會同時被附近已存在的奈米矽晶體激發態電子再吸收，則此稱為激發態吸收(excited state absorbed)，此將減少鉬原子發光的量，如圖 2.7(e)所示。

另一種可能的途徑為當奈米矽晶體尺寸較大時，則不需藉由矽氧之界面能階傳遞光子，而是隨著奈米矽晶體尺寸變化造成躍遷電子能量的改變，圖 2.8 (a)為當電子電洞覆合時，光子放出之能量直接激發鉬原子至 ${}^4I_{9/2}$ 能階或是 ${}^4I_{11/2}$ 能階，而產生鉬發光。圖 2.8(b)及 2.8(c)反應過程和圖 2.7(d)及 2.7(e)相同。在此途徑中另有可能是不由光子將能量傳遞，反而由奈米矽晶體導帶的電子躍遷至鉬原子的 ${}^4I_{9/2}$ 、 ${}^4I_{11/2}$ 或 ${}^4I_{13/2}$ 能階之一，再躍遷至 ${}^4I_{15/2}$ 而造成鉬原子發光過程，此過程則不需滿足光子傳遞所需要的能階差相等之限制。

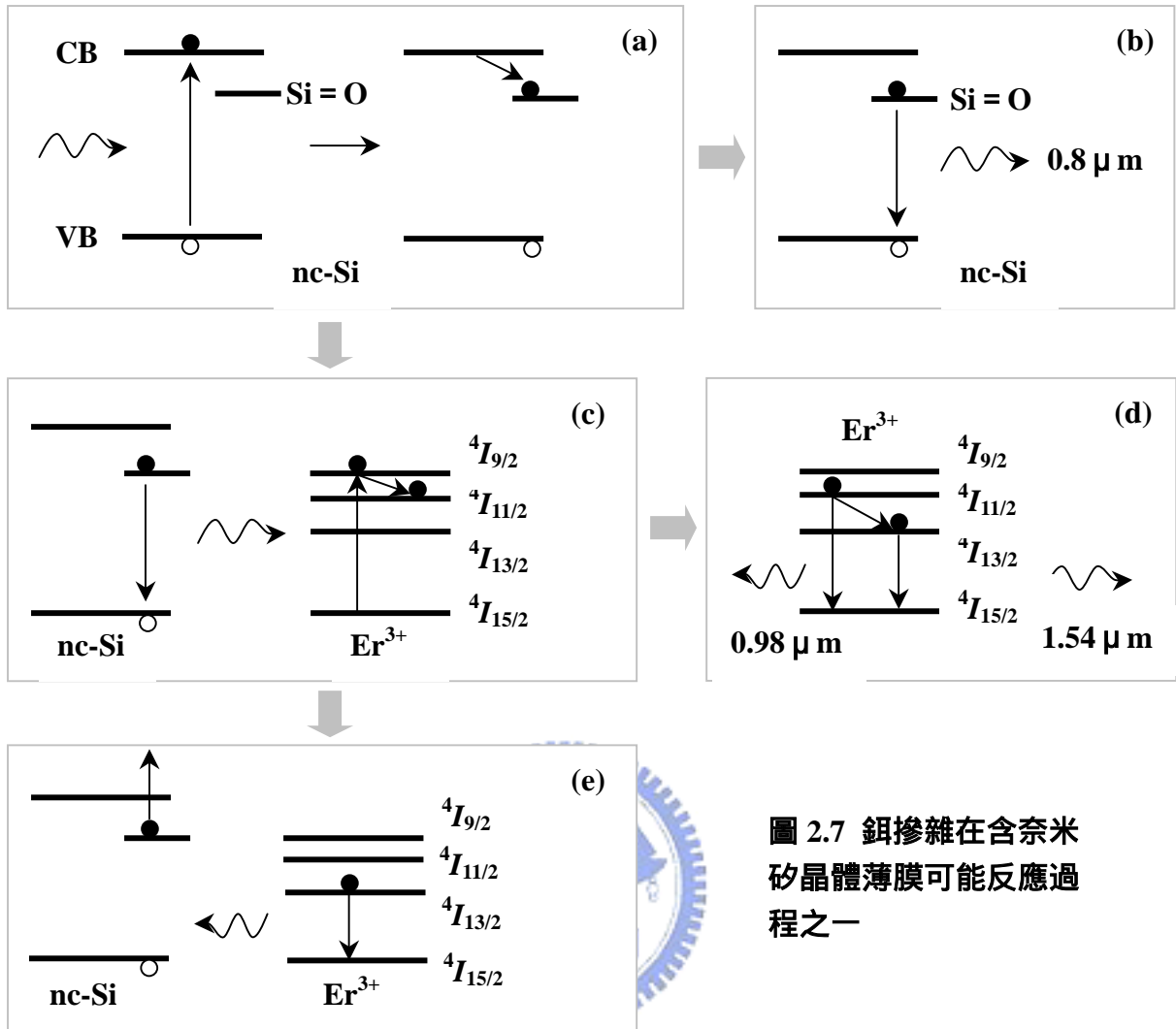


圖 2.7 鉬摻雜在含奈米矽晶體薄膜可能反應過程之一

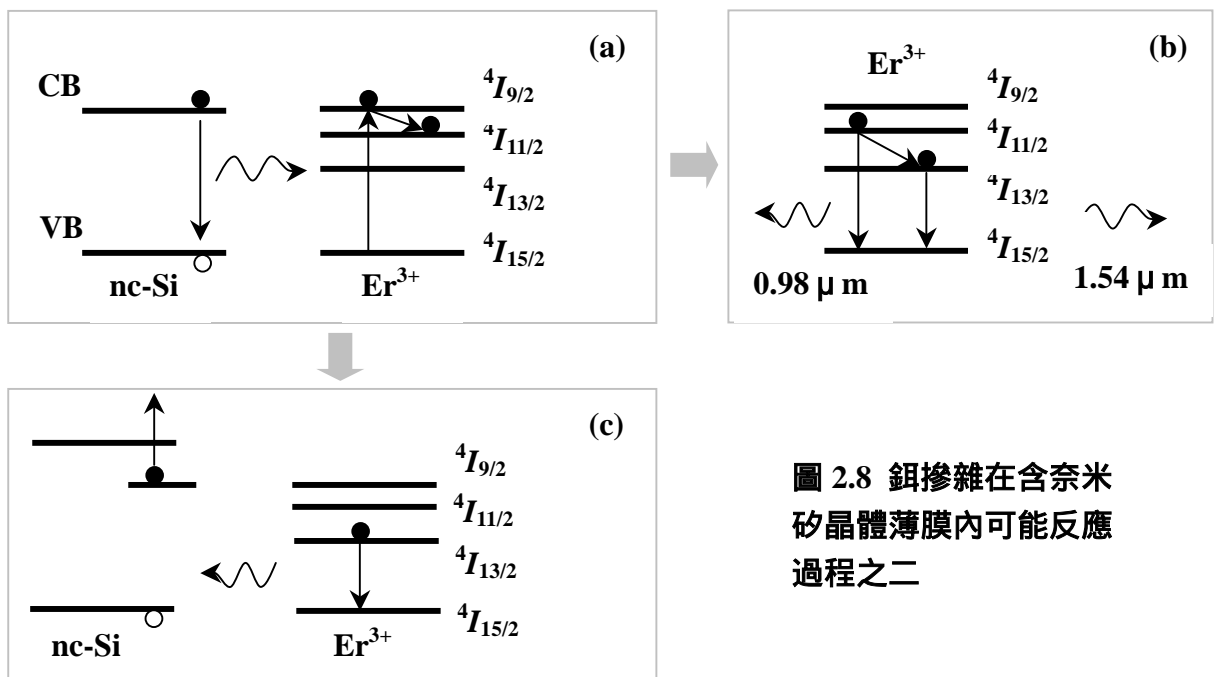


圖 2.8 鉬摻雜在含奈米矽晶體薄膜內可能反應過程之二

2.6 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron microscope, TEM)

TEM 原理為利用高能量聚焦電子束至樣品上，並蒐集穿透樣品的電子束，因電子束可聚焦至數 Å 以內經放大後，很容易將放大倍率提高到約 10^9 倍，因此對於奈米矽晶體細微結構研究與原子排列甚為重要。因要蒐集穿透之電子束，因此樣品的厚度要非常薄。必須先將樣品研磨到可透光後，再以離子研磨機(ion miller)打穿樣品，在樣品被穿透附近的薄區就可以當作觀察區域，此區域必須能承受高能量電子束的照射，使得在量測時不被電子束破壞。

1934 年 Ruska 在實驗室製作了第一部穿透式電子顯微鏡，到了 1938 年第一部商用電子顯微鏡正式問世。不過當時由於研磨技術的困難，少為研究者所使用。直到 1949 年，Heidenreich 製造出適合用於觀察鋁合金薄膜的 TEM，才得到許多材料界的重視。近年來 TEM 的主要朝著幾個方向發展。(1)高電壓，增加電子穿透能力並可觀察較厚樣品，已經有 2~3MeV 的 TEM 使用，(2)高解析度，點與點之間的分辨率可以達 1.7 Å，(3)分析裝置，如電子能量分析儀可分析微區的化學組成成份。更有結合 TEM 和 SEM 的長處發展出來的 STEM 使用上也日漸普及。



圖 2.10 穿透式電子顯微鏡

第三章 實驗架構

3.1 實驗樣品製作

3.1.1 多孔矽基板製作

我們選用 4 吋 p 型矽基板，CZ 方式成長，Si (100) 平面切割，電阻率 (resistivity, ρ) 約 $0.004 \Omega\text{-cm}$ 。再將 4 吋矽晶圓分割成 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 面積，並置入蝕刻模具組。圖 3.1 為矽基板的蝕刻模具組示意圖。

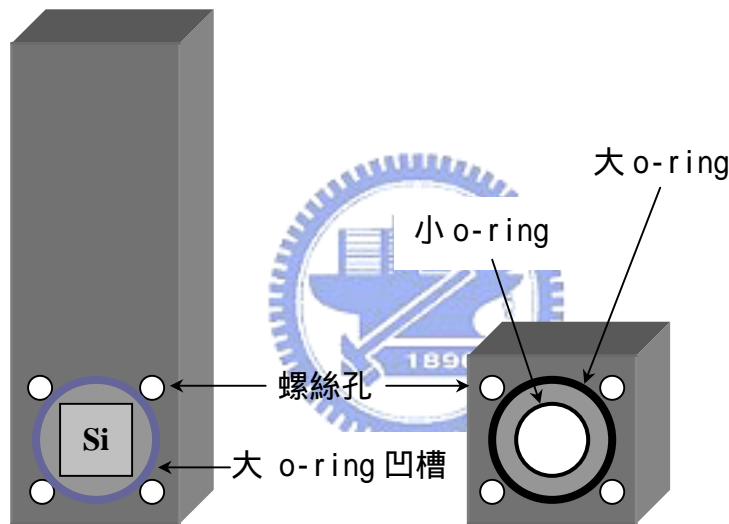


圖 3.1 放入矽基板的蝕刻模具組

放入 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 矽基板於圖 3.1 左側的模組中，再將圖 3.1 右側的蓋子蓋上並鎖上螺絲。此種設計方式主要確保矽基板的四周都在大圓形橡膠環及小圓形橡膠環之間，完全阻隔電解溶液，使得電解溶液不會滲入矽基板與模具的空隙裡而造成漏電流。我們設定的電流可以完全經由小 o-ring 裡的面積，接觸到矽基板形成多孔矽，此面積約為 0.2827 cm^2 。圖 3.2 是整個電化學陽極氧化反應製作多孔矽的設備圖。矽基板與白金片的間距約 5 公分，電解溶液是以 49% 的氫氟酸 (HF) 與純乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 以 1 : 1 比例混合而成。我們將矽基板接正極，白金片接負極，在混

合的電解溶液中進行電化學陽極氧化反應。在反應過程裡，正極矽基板上會產生氫氣(H₂)，容易阻隔電流及電解液而影響整個蝕刻過程。因此我們利用磁石攪拌電解溶液，藉著流動的電解液帶走矽基板上的氫氣，使電解液能接觸到矽基板，電流也能夠順利通過矽基板形成多孔矽結構。

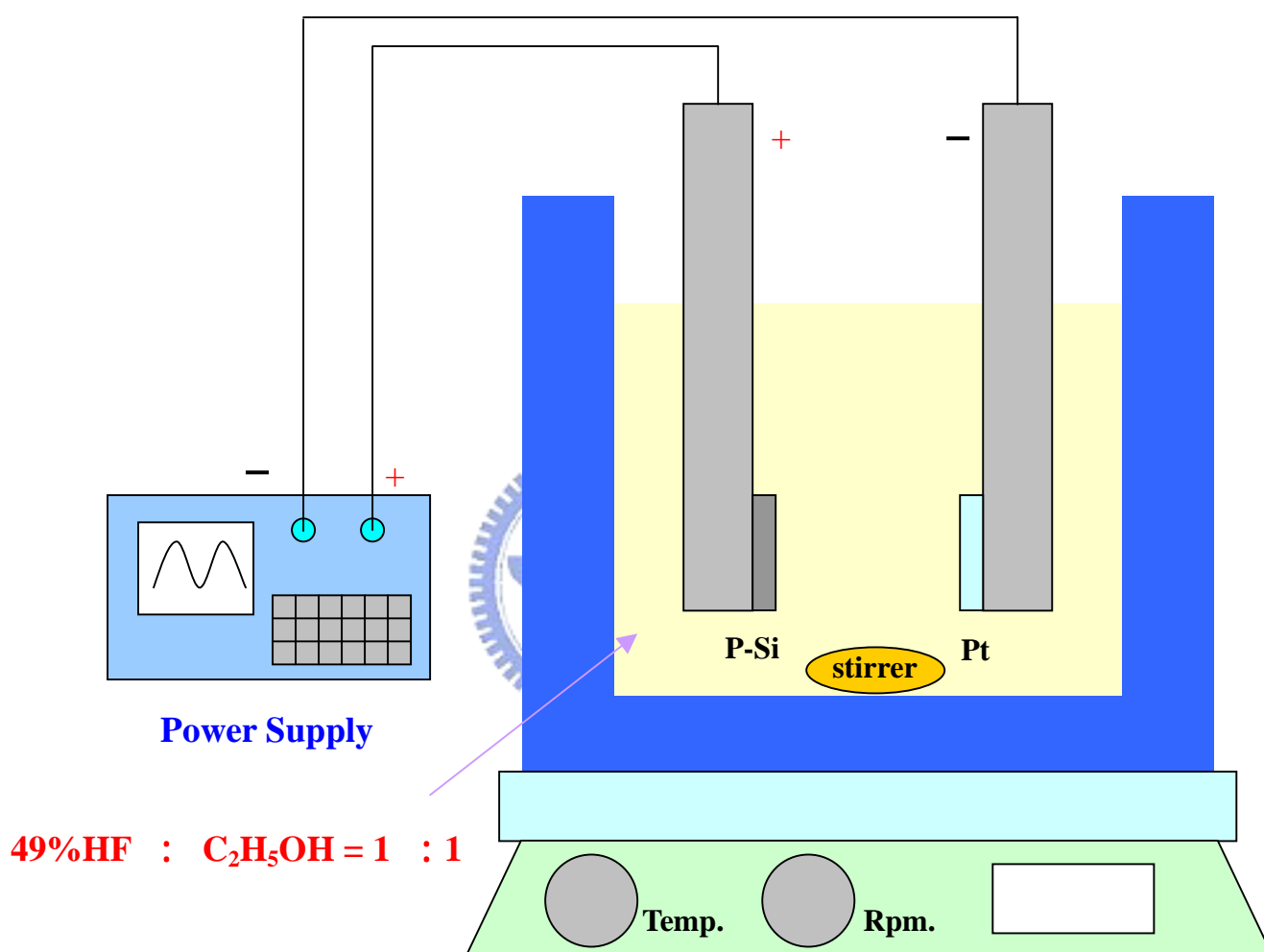


圖 3.2 陽極氧化反應製作多孔矽設備圖

在此論文中，孔隙度及蝕刻深度的量測，學長採用了七種不同的電流密度約 10~120mA/cm² 不等，每種電流密度蝕刻時間從 30 秒到 300 秒不等，參數詳見表 3.1。另外，用來量測拉曼的多孔矽條件，我們仍採用七種不同的電流密度從 10~120mA/cm² 不等，但蝕刻時間皆固定為 300 秒，再經快速熱氧化，氣氛使用 O₂ : N₂ = 20% : 80%，溫度 1000 持溫 30 秒及快速熱退火，氣氛使用 N₂ : H₂ = 95% : 5%(forming gas)，溫度 350 持溫 60 秒，參數詳見表 3.2。

樣品編號	電流密度(mA/cm ²)	蝕刻時間(sec)
P1	10	30、60、90、120、180、240、300 各 7 種不同時間
P2	20	
P3	30	
P4	40	
P5	50	
P6	80	
P7	120	

表 3.1 用來量測孔隙度及蝕刻深度的多孔矽製作參數

樣品 編號	多孔矽製作		快速熱氧化		快速熱退火	
	J(mA/cm ²)	時間(sec)	溫度	時間(sec)	溫度	時間(sec)
1	10	300	1000	30	350	60
2	20	300	1000	30	350	60
3	30	300	1000	30	350	60
4	40	300	1000	30	350	60
5	50	300	1000	30	350	60
6	80	300	1000	30	350	60
7	120	300	1000	30	350	60

表 3.2 用來量測拉曼的多孔矽基板製作參數

3.1.2 摻雜鉬元素

我們利用電鍍的方式摻雜鉬元素，電鍍溶液是使用純度 99.99% 的三氯化鉬 (ErCl_3) 粉末將其浸泡入乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 溶液中形成飽和溶液。電鍍方式和製作多孔矽的方式相反，此時要將製作好的多孔矽樣品接到負極，白金片接到正極，並保持多孔矽和白金片的間距約 5 公分，在飽和的三氯化鉬溶液內進行電鍍鉬元素的步驟。電鍍完的樣品，再以去離子水沖洗 (DI water) 數秒。電鍍鉬的電流密度皆固定使用 $35\text{mA}/\text{cm}^2$ ，電鍍時間皆為 300 秒。

3.1.3 快速熱氧化及快速熱退火 (Rapid thermal oxidize, RTO and Rapid thermal annealing, RTA)

快速熱退火目的是使多孔矽內產生奈米矽晶體的析出。多孔矽電鍍完鉬元素的樣品完成後，接下來要進行快速熱氧化的步驟。將樣品放入腔體內，氣氛使用 $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 20\% : 80\%$ 的比例。升溫溫度約 $30^\circ\text{C}/\text{sec}$ ，設定 30 秒從室溫升到 1000°C ，持溫時間 30 秒。之後緊接著進行快速熱退火步驟。快速熱退火的溫度皆 350°C ，持溫時間皆 60 秒，通入氣體為 $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 5\% : 95\%$ (forming gas)。快速熱氧化後必須立刻進行快速熱退火的步驟，此目的在於須把多孔矽內的不飽和鍵 (dangling bonds) 利用氫鍵鈍化，使不飽和鍵及缺陷減少，使得電荷被缺陷捕捉的數量減少，以增強鉬的發光強度。快速熱退火及快速熱氧化設備如圖 3.3，各樣品參數詳見表 3.3。

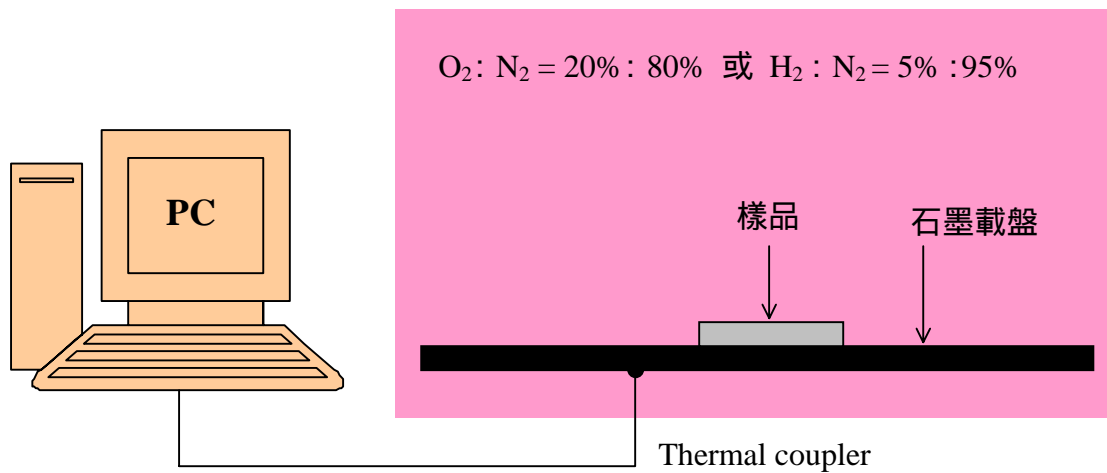


圖 3.3 快速熱氧化及快速熱退火設備圖

樣品 編號	多孔矽製作		摻雜鋇		快速熱氧化		快速熱退火	
	J(mA/cm ²)	時間(sec)	J(mA/cm ²)	時間(sec)	溫度	時間(sec)	溫度	時間(sec)
1-1	10	300	35	300	1000	30	350	60
2-1	20	300	35	300	1000	30	350	60
3-1	30	300	35	300	1000	30	350	60
4-1	40	300	35	300	1000	30	350	60
5-1	50	300	35	300	1000	30	350	60
6-1	80	300	35	300	1000	30	350	60
7-1	120	300	35	300	1000	30	350	60

表 3.3 不同多孔矽製作及快速熱氧化參數表

3.2 量測系統架設

3.2.1 拉曼散射光譜儀(Raman scattering)

拉曼散射光譜實驗架設如圖 3.4。首先光譜儀必須以液態氮冷卻，使雜訊降低，增加訊號之靈敏度。我們先將 Nd：YAG 雷射的輸出倍頻，在波長 532nm，控制出光功率約 100mW，作為激發光源。光束經過數面反射鏡和一個分光鏡 (Beam Splitter 50/50)再經聚焦，將光源打在樣品上，最後經由一組收光鏡組將非彈性散射光收入光譜儀內，CCD 經由電腦分析得到拉曼散射光譜。量測範圍由 $100 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 。我們將用拉曼光譜觀察奈米矽晶體的量子效應，以及奈米矽晶體聲子位移訊號。

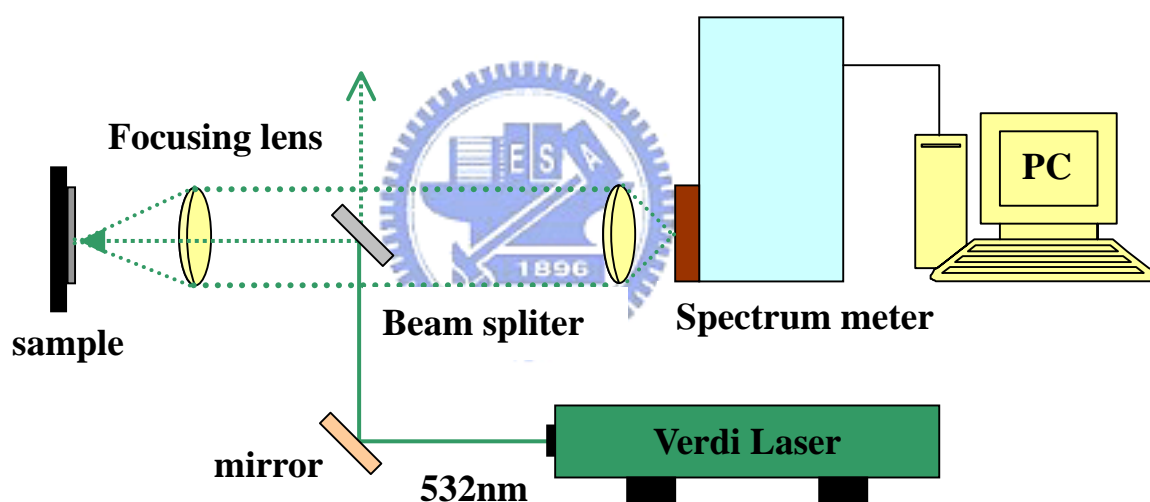


圖 3.4 拉曼散射實驗設備圖

3.2.2 可見光激發光 (visible photoluminescence)

可見光激發光架設和拉曼散射光譜是雷同的系統，如圖 3.4。只是量測程式不同。因量測範圍必須避開激發光源 532nm，以免光強對 CCD 的直接傷害，所以量測範圍是從 550~900nm。我們將觀察奈米矽晶體中，因量子侷限效應而有的發光波長的藍位移現象。

3.2.3 紅外光激發光 (Infrared photoluminescence, IRPL)

紅外光激發光實驗架設如圖 3.5。紅外光激發光是以氬離子雷射(Ar^+ laser) 波長 488nm，出光功率約 500mW，作為激發光源。光束經過四面反射鏡再經聚焦後，將激發光源聚焦在樣品上。最後經由一組收光鏡將樣品發出的螢光收入光譜儀。螢光在進入光譜儀狹縫之前必須放置一個濾波片，將氬離子雷射波長 488nm 的光濾除。使用的偵測器為 InGaAs，此偵測器可以使用範圍約在波長 0.9~1.6 μm ，偵測器的溫度設定在 -180。為了能夠量到鉕在 1.54 μm 附近的特徵光譜，我們量測的範圍設定從 1.4~1.6 μm ，量測間距為 10 \AA ，信號積分的時間為 1 秒。

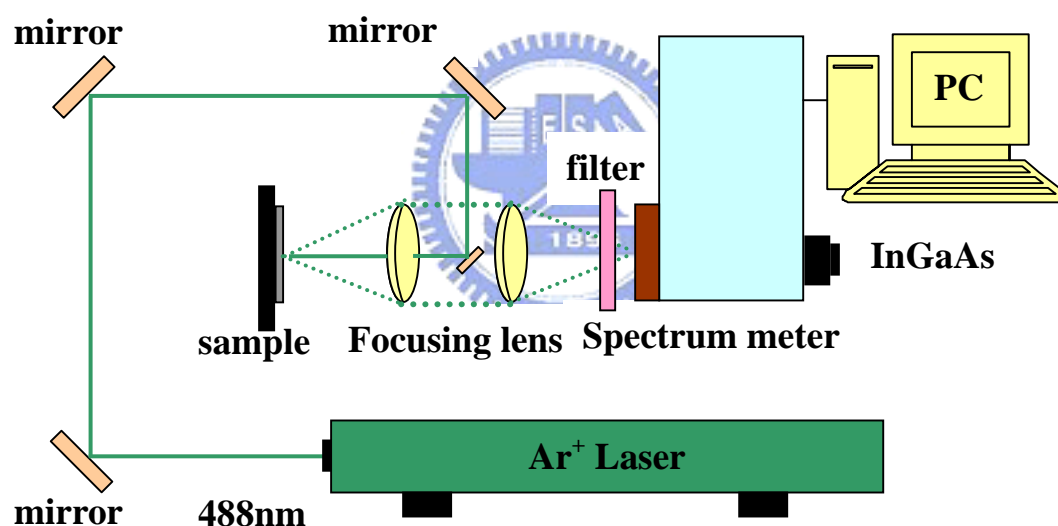


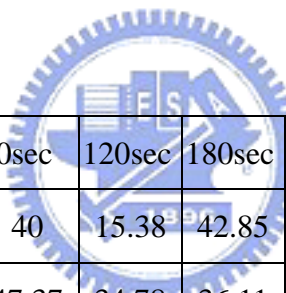
圖 3.5 紅外光激發光實驗設備圖

第四章 實驗結果與討論

4.1 孔隙度及蝕刻深度量測結果與討論

形成多孔矽時，我們可以控制不同的電流及蝕刻時間來達到不同的孔隙度及深度。表 4.1 為電流密度 10 120 mA/cm² 不等，蝕刻時間 30 300 秒不等，共 49 種樣品孔隙度量測，表 4.2 為此 49 種樣品蝕刻深度量測。圖 4.1 表示電流密度越大，單位時間內蝕刻深度越深，且蝕刻深度隨著蝕刻時間呈線性增加變化。圖 4.2 表示不同電流密度蝕刻下，當蝕刻時間增加，孔隙度並無明顯變化。

因此我們可以知道，孔隙度主要是由電流密度大小決定，蝕刻深度主要是由蝕刻時間決定，蝕刻時間的增加並不能增加孔隙度。



	30sec	60sec	90sec	120sec	180sec	240sec	300sec	平均孔矽度(%)
10mA/cm ²	33.33	X	40	15.38	42.85	21.05	26.08	29.79
20mA/cm ²	25	25	47.37	34.78	36.11	36.17	31.03	33.64
30mA/cm ²	38.46	44	40	38.46	36.36	38.89	37.08	39.04
40mA/cm ²	42.86	40.91	46.88	37.5	46.15	43.75	42.86	42.98
50mA/cm ²	64.71	52	47.62	47.06	48.61	41.94	45.61	49.65
80mA/cm ²	66.67	60	51.79	52.78	50	51.16	50	54.63
120mA/cm ²	69.57	54.17	58.21	54.55	57.25	57.06	82.69	61.93

表 4.1 平均孔隙度量測

	30sec	60sec	90sec	120sec	180sec	240sec	300sec
10mA/cm ²	1.37	1.21	1.52	1.97	3.19	2.88	3.49
20mA/cm ²	1.82	3.07	2.88	3.49	5.47	7.14	8.81
30mA/cm ²	1.97	3.80	4.55	5.92	8.35	10.93	13.51
40mA/cm ²	3.19	3.34	4.86	7.29	9.87	12.15	14.88
50mA/cm ²	2.58	3.80	6.37	7.74	10.93	14.12	17.31
80mA/cm ²	3.19	6.07	8.50	10.93	14.88	19.58	23.99
120mA/cm ²	3.49	7.29	10.17	13.36	19.89	25.81	31.58

表 4.2 蝕刻深度量測

單位：μm

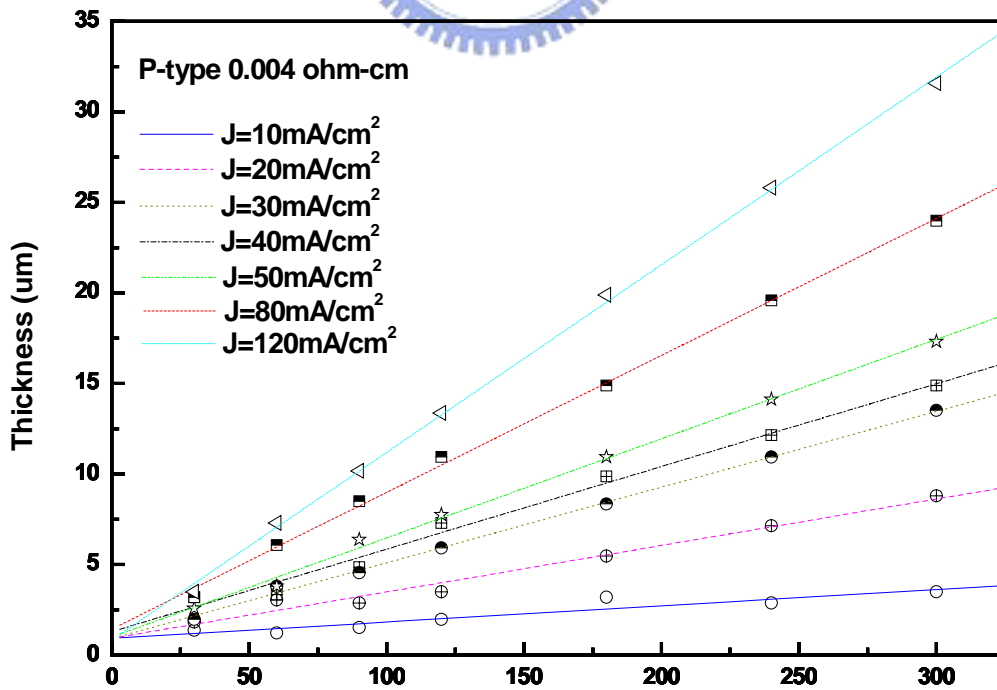


圖 4.1 蝕刻深度對時間之變化

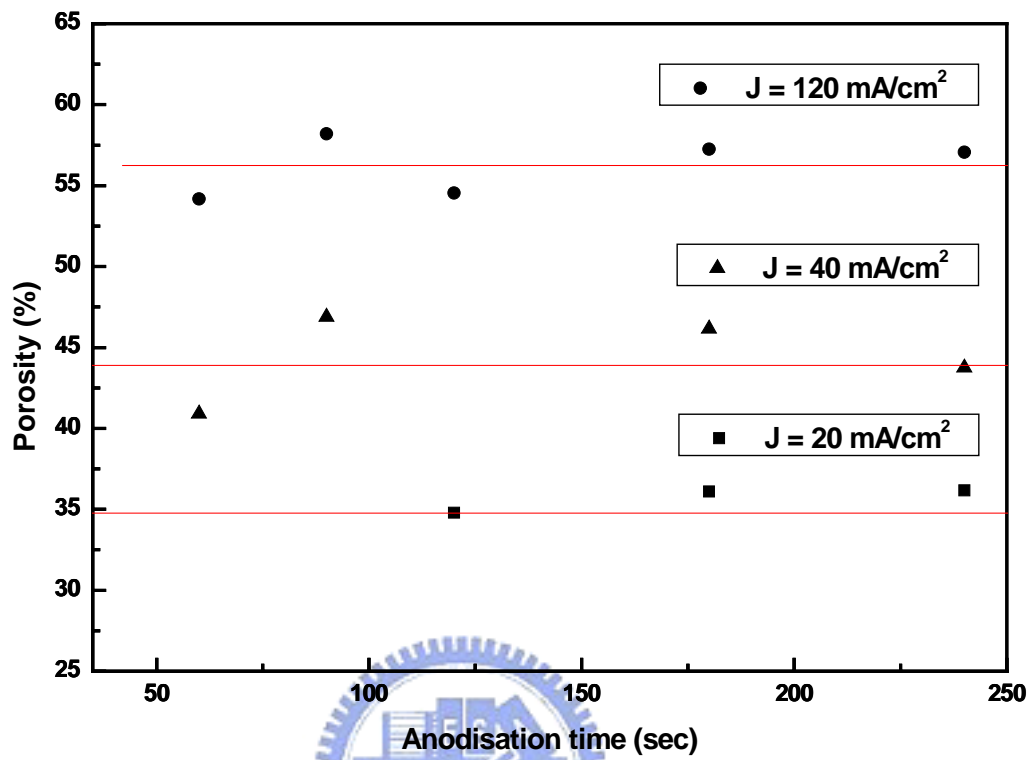


圖 4.2 孔隙度對時間之變化

4.2 穿透式電子顯微鏡結果與討論

4.2.1 Sample # 1

多孔矽形成條件，電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ ，時間 300 秒，孔隙度約為 29.79%，快速熱氧化在 1000 持溫 30 秒，氣氛為 $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 2 : 8$ ，接著在 350 下用 $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 5\% : 95\%$ 退火 60 秒，氧化後的多孔矽會產生許多不同尺寸的奈米矽晶體。圖 4.3(a)為多孔矽經快速熱氧化及快速熱退火(RTO/RTA)。圖 4.3(b)深色框線部分為同一平面各種不規則形狀之奈米矽晶體，其餘淺色未框線的部分區域仍可看出俱有結晶結構，即為非同一平面之奈米矽晶體。圖 4.3(c)為奈米矽晶體局部放大圖。幾何平均約為 6.95nm。

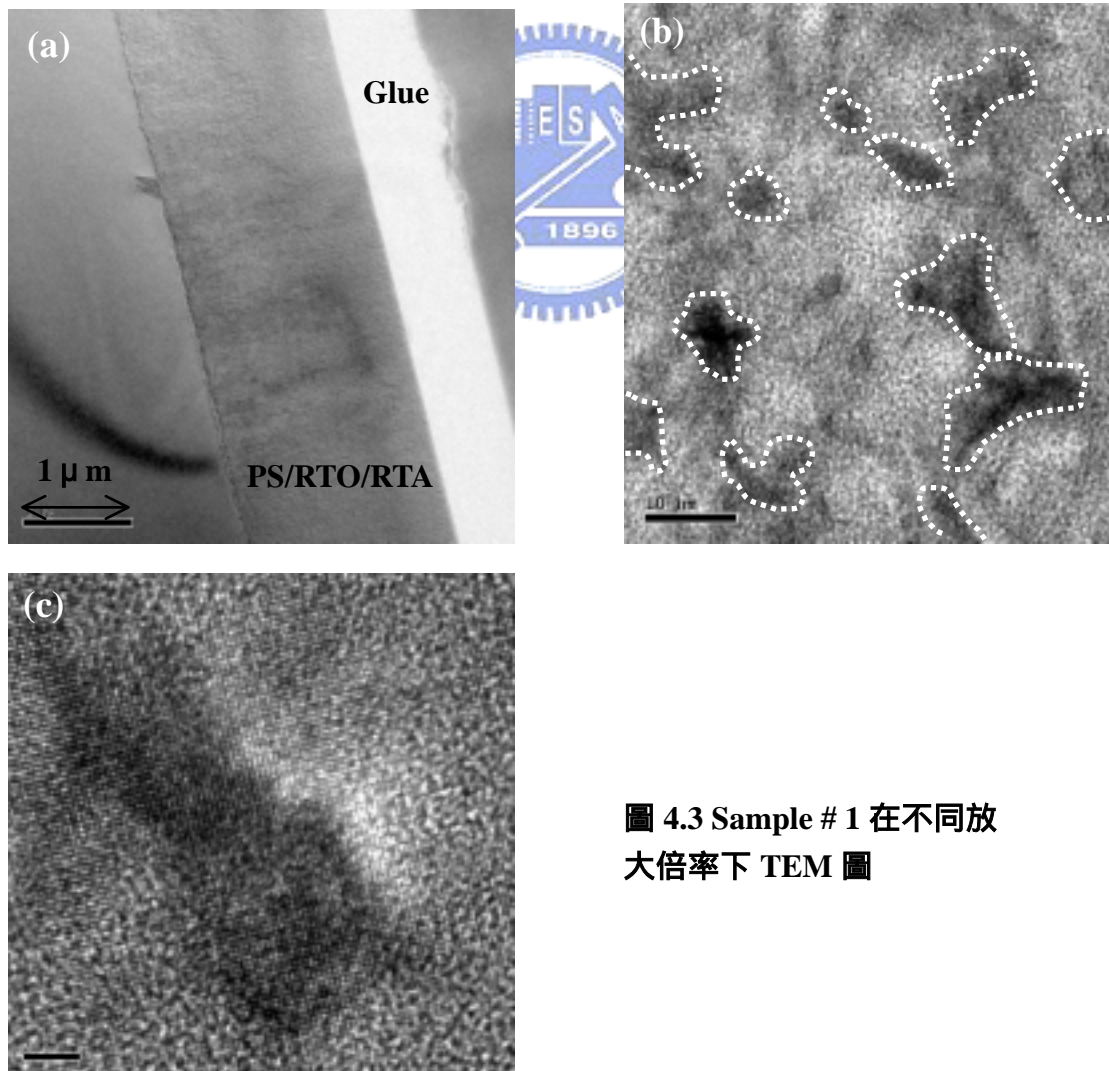


圖 4.3 Sample # 1 在不同放大倍率下 TEM 圖

4.2.2 Sample # 4

多孔矽形成條件，電流密度 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ ，時間 300 秒，孔隙度約為 42.97%，快速熱氧化在 1000 持溫 30 秒，氣氛為 $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 2 : 8$ ，接著在 350 下用 $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 5\% : 95\%$ 退火 60 秒，氧化後的多孔矽會產生許多不同尺寸的奈米矽晶體。圖 4.4(a)為多孔矽經快速熱氧化及快速熱退火(RTO/RTA)。圖 4.4(b)深色框線部分為同一平面各種不規則形狀之奈米矽晶體，其餘淺色未框線的部分區域仍可看出俱有結晶結構，即為非同一平面之奈米矽晶體。圖 4.4(c)為奈米矽晶體局部放大圖。幾何平均為 4.62 nm。

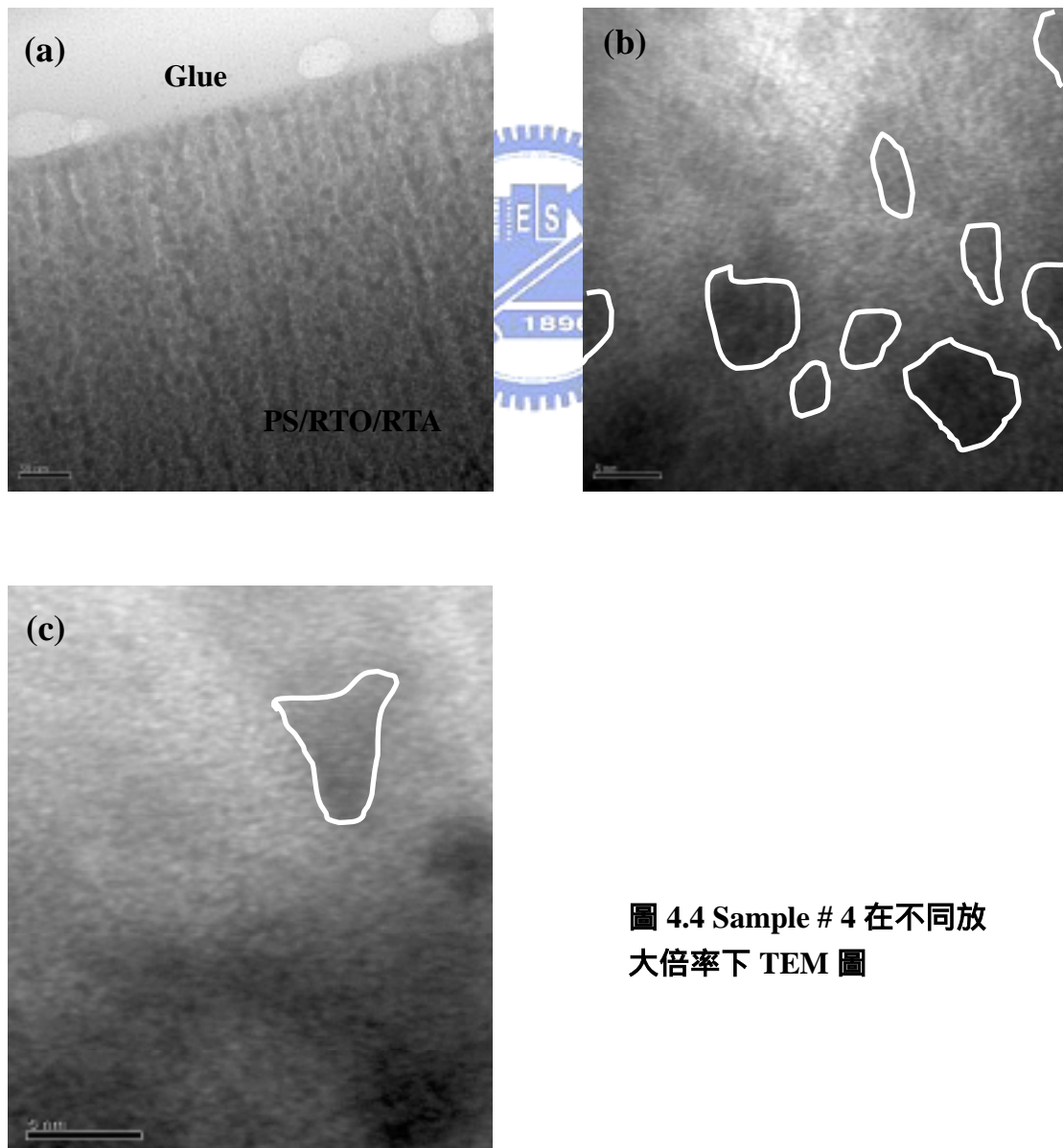


圖 4.4 Sample # 4 在不同放大倍率下 TEM 圖

4.2.3 Sample # 6

多孔矽形成條件，電流密度 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ ，時間 300 秒，孔隙度約為 54.63%，快速熱氧化在 1000 持溫 30 秒，氣氛為 $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 2 : 8$ ，接著在 350 下用 $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 5\% : 95\%$ 退火 60 秒，氧化後的多孔矽會產生許多不同尺寸的奈米矽晶體。圖 4.5(a)為多孔矽經快速熱氧化及快速熱退火(RTO/RTA)。圖 4.5(b)深色框線部分為同一平面各種不規則形狀之奈米矽晶體，其餘淺色未框線的部分區域仍可看出俱有結晶結構，即為非同一平面之奈米矽晶體。圖 4.5(c)為奈米矽晶體局部放大圖。幾何平均為 4.12 nm。

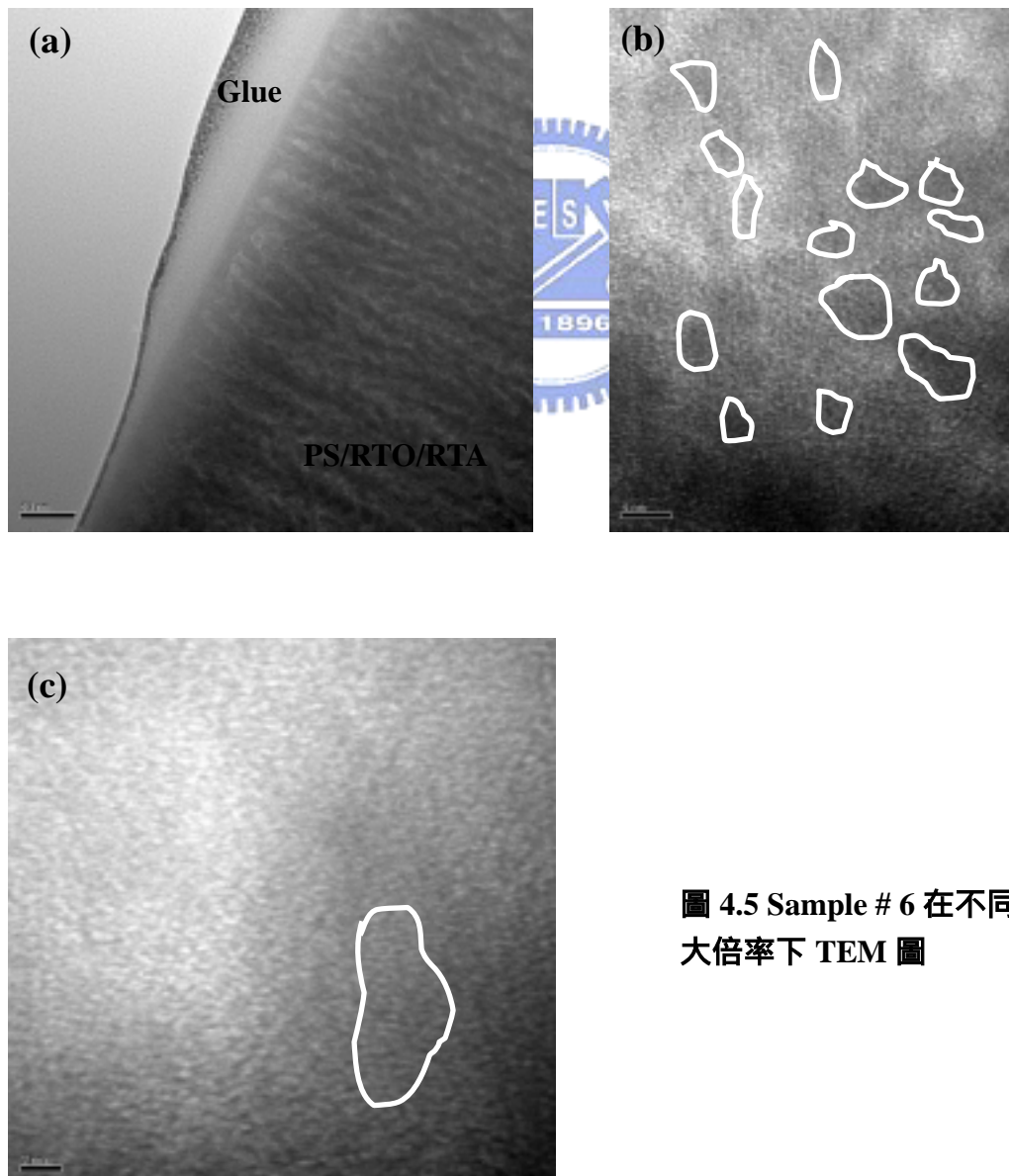


圖 4.5 Sample # 6 在不同放大倍率下 TEM 圖

4.2.4 Sample # 7

多孔矽形成條件，電流密度 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ ，時間 300 秒，孔隙度約為 61.93%，快速熱氧化在 1000°C 持溫 30 秒，氣氛為 $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 2 : 8$ ，接著在 350°C 下用 $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 5\% : 95\%$ 退火 60 秒，氧化後的多孔矽會產生許多不同尺寸的奈米矽晶體。圖 4.6(a)為多孔矽經快速熱氧化及快速熱退火(RTO/RTA)。圖 4.6(b)深色框線部分為同一平面各種不規則形狀之奈米矽晶體，其餘淺色未框線的部分區域仍可看出俱有結晶結構，即為非同一平面之奈米矽晶體。圖 4.6(c)為單一奈米矽晶體放大圖。尺寸分佈為 3.85 nm。

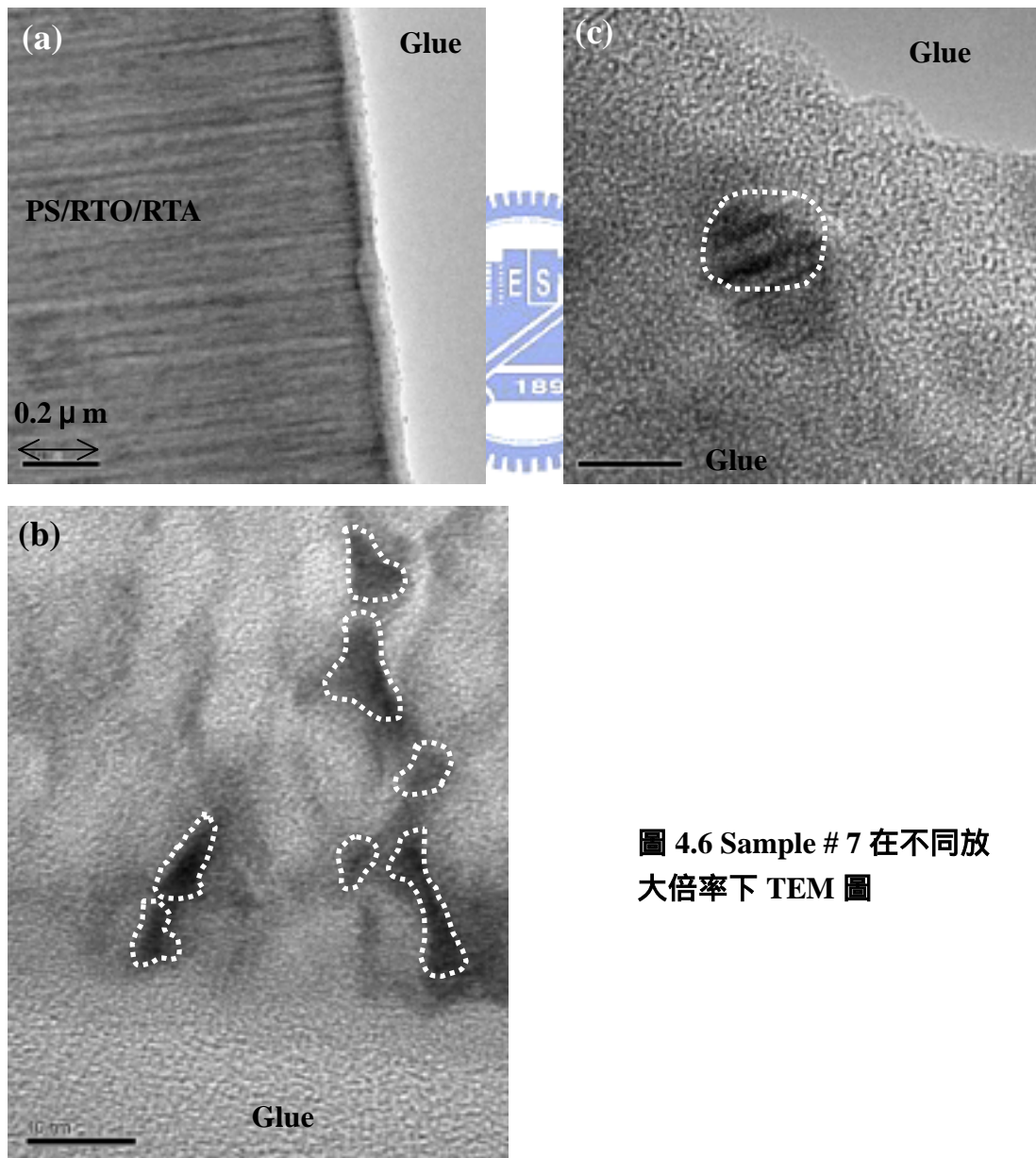


圖 4.6 Sample # 7 在不同放大倍率下 TEM 圖

由穿透式電子顯微鏡結果顯示，改變不同蝕刻條件來製作多孔矽，經過快速熱氧化及快速熱退火後證實皆能夠產生含有奈米矽晶體的二氧化矽結構(SRSO)。而估計奈米矽晶體尺寸方式，是由奈米矽晶體不規則面積等效成圓形面積，再以其直徑當作幾何尺寸。當電流密度為 10、40、80、120mA/cm²，奈米矽晶體幾何尺寸為漸小。我們發現電流密度小蝕刻的孔隙度低，蝕刻深度較淺，多孔矽結構也較緻密，經過熱處理後表層附近部分矽原子和氧鍵結形成二氧化矽後，能夠析出的奈米矽晶體會較大，而且二氧化矽容易阻塞表面的氧深入到多孔矽的內部，除了多孔矽層本身較薄外，能夠形成奈米矽晶體的數量也較少。當電流密度越大，孔隙度高，蝕刻深度較深，多孔矽結構也較鬆散，經過熱處理後能與氧鍵結的矽原子增多，能夠析出的奈米矽晶體也較小，也因為孔隙度大多孔矽層厚，氧才能深入到多孔矽的內部，能夠形成的奈米矽晶體數量也較多。因此，孔隙度的大小及深度可以說是造就不同尺寸奈米矽晶體的重要參數之一。



4.3 拉曼散射光譜結果與討論

拉曼散射光譜量測樣品，詳見第三章表 3.2。CCD 積分時間設定為 120 秒。拉曼散射結果再用軟體(peak fit)找出兩個峰值，第一個峰值為非晶矽所貢獻約 475cm^{-1} 。第二個峰值為奈米矽晶體所貢獻，可由第二章公式(2.13)估計奈米矽晶體大小。由於樣品中奈米矽晶體的尺寸是在一個相當大的範圍之內，所估計出來的尺寸僅是奈米矽晶體中的平均尺寸。

4.3.1 c-Si

此為未經蝕刻的矽晶圓拉曼散射，由圖 4.7 可得知峰值為 520cm^{-1} 。半寬高 (FWHM) 為 7.5cm^{-1} 。

4.3.2 Sample # 1

由圖 4.8 可分解出兩個峰值，第一個峰值為非晶矽的位置在 475cm^{-1} ，第二個峰值奈米矽晶體的位置在 516.74cm^{-1} 。奈米矽晶體平均尺寸約 5.21 nm。



4.3.3 Sample # 2

由圖 4.9 可分解出兩個峰值，第一個峰值為非晶矽的位置在 475cm^{-1} ，第二個峰值奈米矽晶體的位置在 515.98cm^{-1} 。奈米矽晶體平均尺寸約 4.69 nm。

4.3.4 Sample # 3

由圖 4.10 可分解出兩個峰值，第一個峰值為非晶矽的位置在 475cm^{-1} ，第二個峰值奈米矽晶體的位置在 515.54cm^{-1} 。奈米矽晶體平均尺寸約 4.45 nm。

4.3.5 Sample # 4

由圖 4.11 可分解出兩個峰值，第一個峰值為非晶矽的位置在 475cm^{-1} ，第二個峰值奈米矽晶體的位置在 514.41 cm^{-1} 。奈米矽晶體平均尺寸約 3.98 nm。

4.3.6 Sample # 5

由圖 4.12 可分解出兩個峰值，第一個峰值為非晶矽的位置在 475cm^{-1} ，第二個峰值奈米矽晶體的位置在 514.23 cm^{-1} 。奈米矽晶體平均尺寸約 3.91 nm。

4.3.7 Sample # 6

由圖 4.13 可分解出兩個峰值，第一個峰值為非晶矽的位置在 475cm^{-1} ，第二個峰值奈米矽晶體的位置在 512.50 cm^{-1} 。奈米矽晶體平均尺寸約 3.43 nm。



4.3.8 Sample # 7

由圖 4.14 可分解出兩個峰值，第一個峰值為非晶矽的位置在 475cm^{-1} ，第二個峰值奈米矽晶體的位置在 510.42 cm^{-1} 。奈米矽晶體平均尺寸約 3.04 nm。

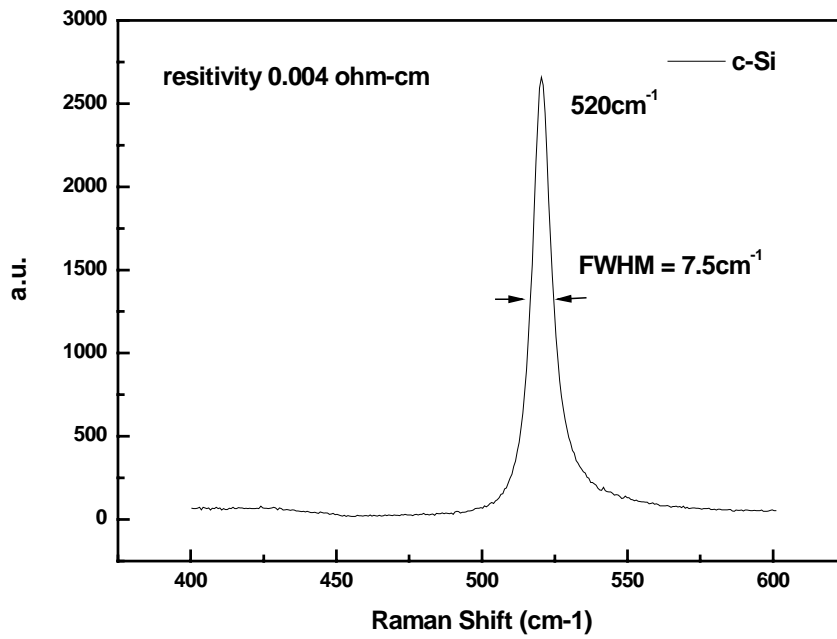


圖 4.7 c-Si 拉曼散射分析結果

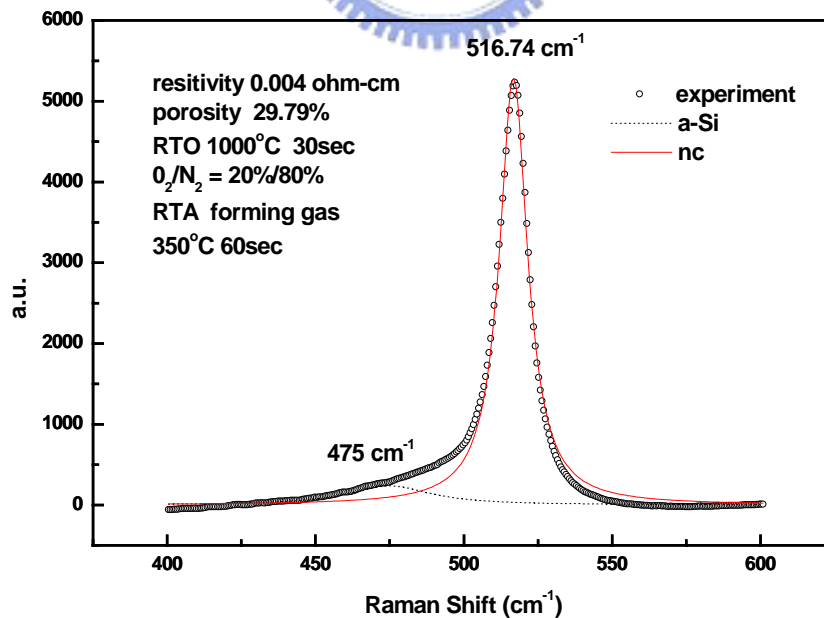


圖 4.8 Sample # 1 拉曼散射分析結果

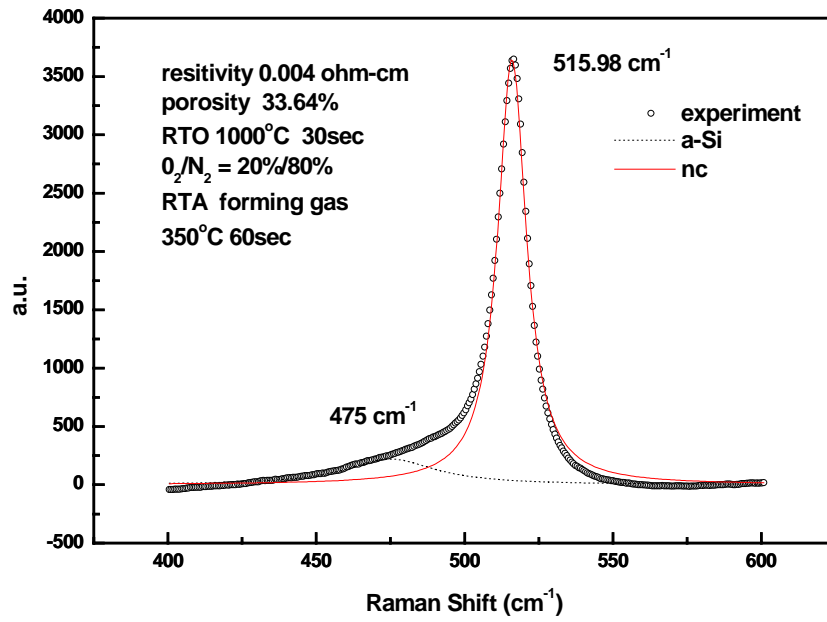


圖 4.9 Sample # 2 拉曼散射分析結果

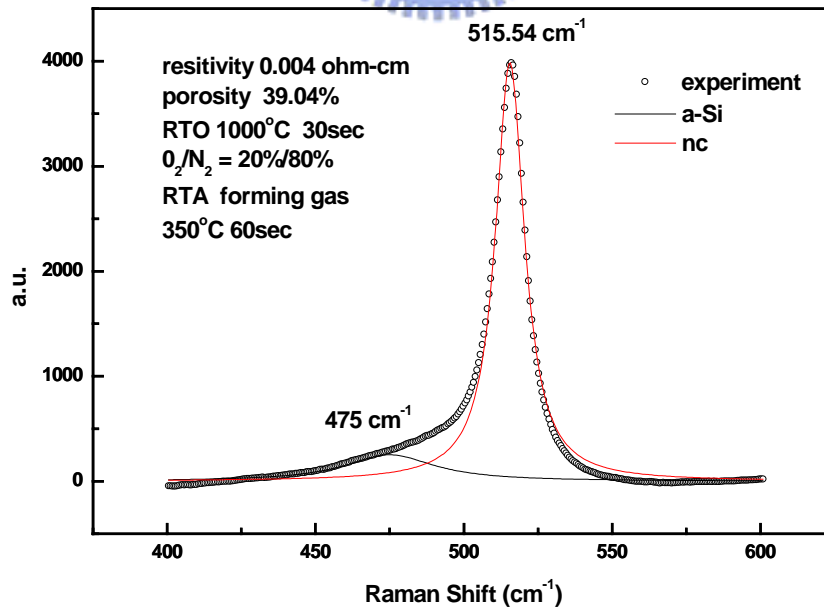


圖 4.10 Sample # 3 拉曼散射分析結果

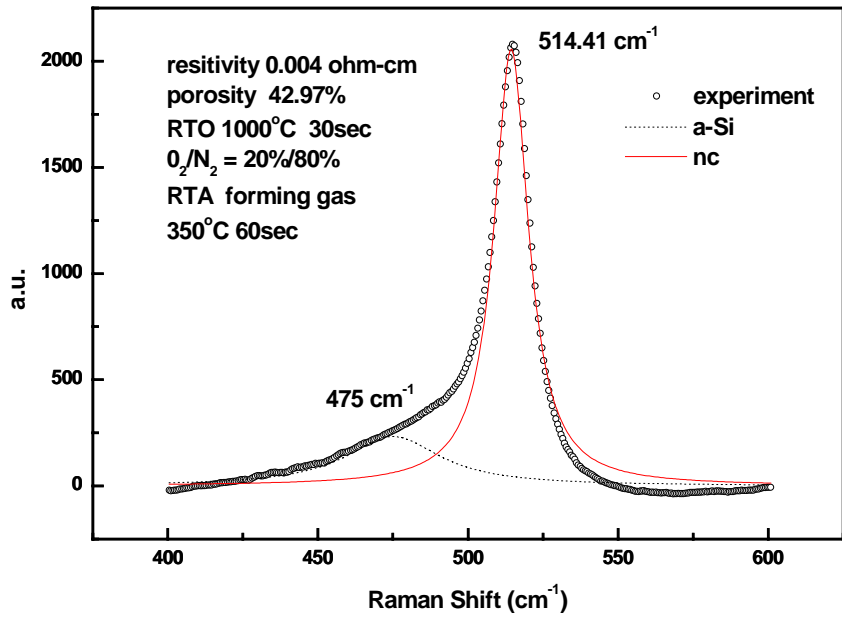


圖 4.11 Sample # 4 拉曼散射分析結果

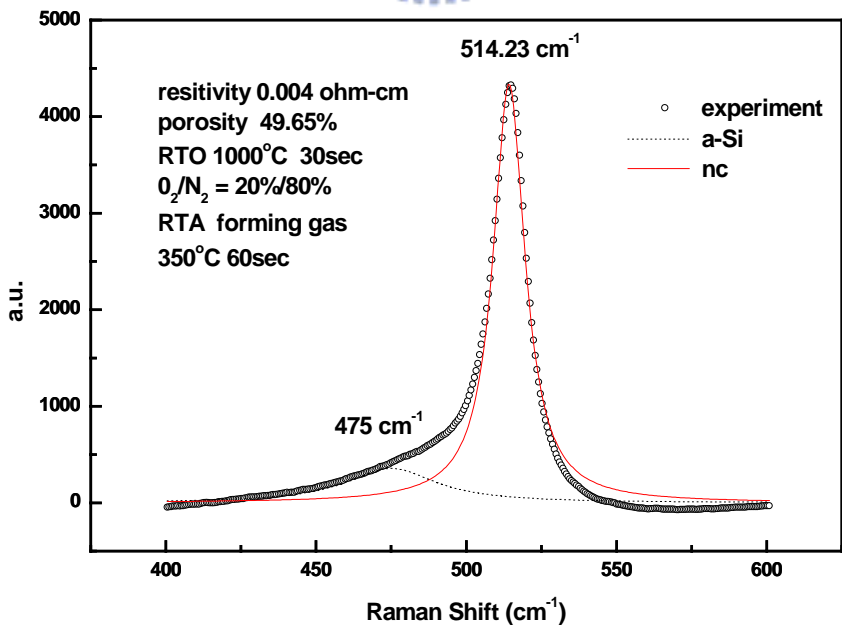


圖 4.12 Sample # 5 拉曼散射分析結果

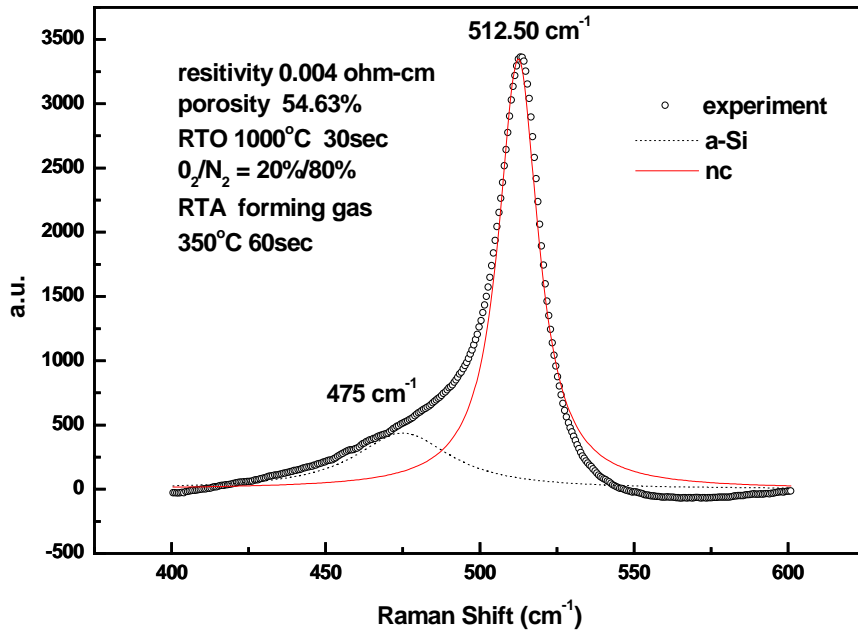


圖 4.13 Sample # 6 拉曼散射分析結果

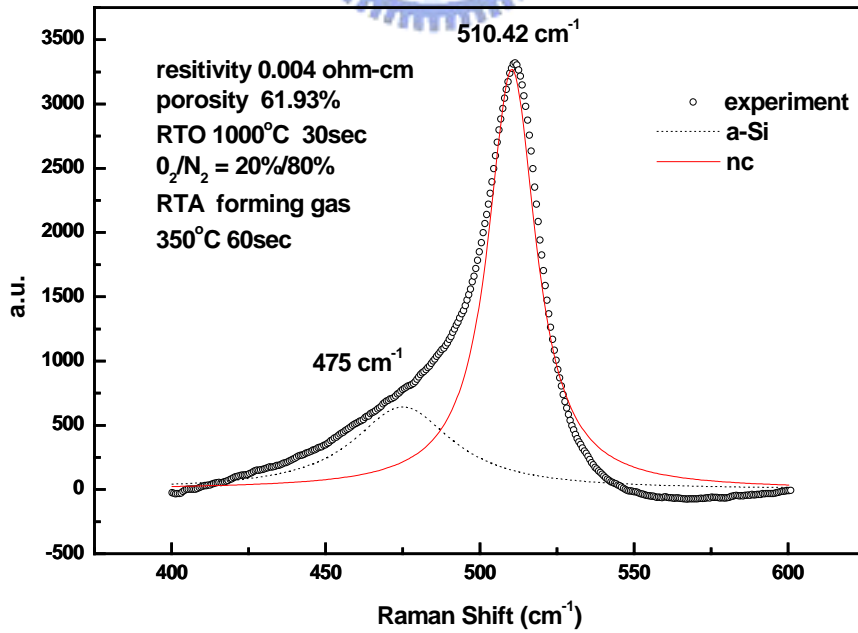


圖 4.14 Sample # 7 拉曼散射分析結果

4.3.9 拉曼散射位移、半高寬及奈米矽晶體尺寸關係

由圖 4.7 圖 4.14 可知道隨著蝕刻電流密度增大孔隙度增加,拉曼散射從 520 cm^{-1} 往紅位移的量會越大,半高寬也會增大。這代表了蝕刻電流密度增大的確會形成奈米矽晶體尺寸較小,這和穿透式電子顯微鏡的趨勢一致。圖 4.15 為奈米矽晶體拉曼散射位移對不同孔隙度的結果。隨著孔隙度增加,拉曼光譜峰值從 516.74 cm^{-1} 線性變化至 510.42 cm^{-1} 。圖 4.16 為奈米矽晶體半高寬對不同孔隙度的結果。隨著孔隙度增加,光譜半寬高從 11.58 cm^{-1} 增加至 18.50 cm^{-1} 。

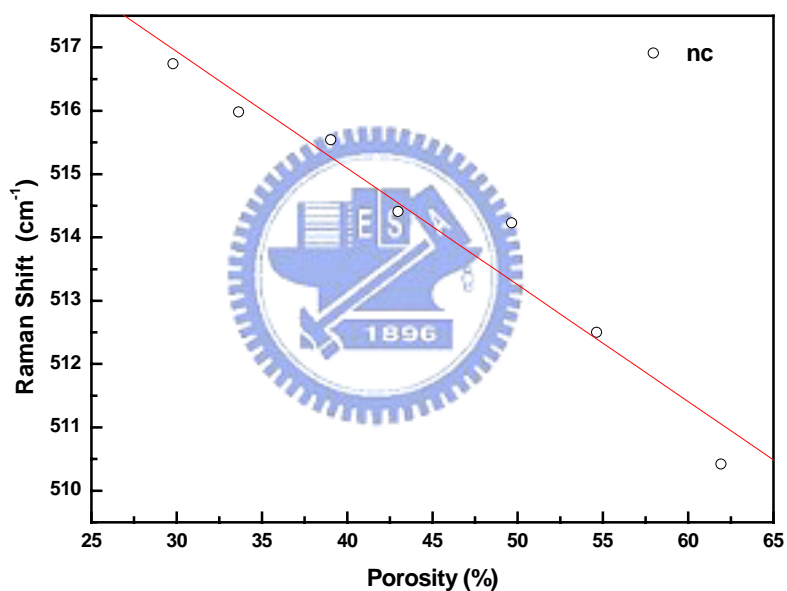


圖 4.15 拉曼散射位移對孔隙度之變化

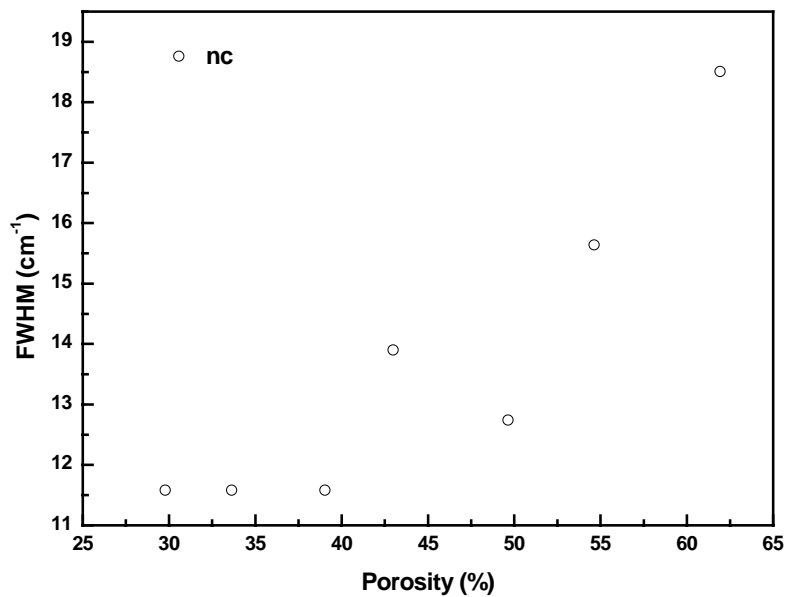


圖 4.16 半高寬對孔隙度之變化

接著我們也利用第二章公式(2.13)由拉曼散射位移量 ω 來判別樣品編號 1-7 的奈米矽晶體的平均尺寸大小，並和 TEM 結果比較。表 4.3 即為拉曼位移量 ω 、奈米矽晶體尺寸及 TEM 比較結果。

樣品編號 1-7 由拉曼位移量 ω 經由公式(2.13)計算和 TEM 的結果比較後，我們發現 TEM 所觀察之奈米矽晶體尺寸結果和公式(2.13)比較都偏大。造成這些誤差可能由於理論公式都假設為球狀之奈米矽晶體所推導，但實際上由多孔矽經熱處理所產生之奈米矽晶體是由於周邊矽原子氧化成二氧化矽，尚未氧化的部分形成奈米矽晶體，氧化程度不一因此容易俱有許多種不規則形狀，如近似圓形、長條形、多邊形甚至兩奈米矽晶體相連 等等。另一方面，由於 TEM 是非常局部的放大，同一張 TEM 圖仍有高低起伏，我們只能夠看到奈米矽晶體截面積大小，實際上往照片內延伸的厚度不得而知。因此要估計奈米矽晶體平均尺寸仍有可能造成誤差，這也有可能是造成公式與 TEM 結果不符合的原因之一。

樣品編號	(cm^{-1})	尺寸 (nm)	TEM 幾何平均尺寸(nm)
1	3.26	5.21	6.95
2	4.02	4.69	
3	4.46	4.45	
4	5.59	3.98	4.62
5	5.77	3.91	
6	7.50	3.43	4.12
7	9.58	3.04	3.85

表 4.3 由公式計算拉曼位移和奈米矽晶體尺寸比較



4.4 室溫可見光激發光結果與討論

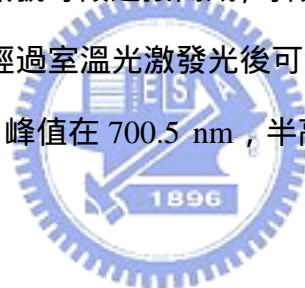
這裡我們將用多孔矽，經過快速熱氧化及快速熱退火後所產生之奈米矽晶體做室溫可見光激發光量測，並利用第二章公式(2.15)，由其發出之峰值波段估計奈米矽晶體的平均尺寸。

4.4.1 c-Si

此為未經蝕刻的矽晶圓，經過室溫光激發光後並無量測到任何螢光訊號。圖 4.17 為 c-Si 室溫光激發光量測結果。

4.4.2 Sample # 7

此量測結果是由 CCD 訊號每段連接而成，每段 CCD 積分時間設定為 60 秒，激發光源功率為 100mW。經過室溫光激發光後可發現奈米矽晶體發出之可見光波段。圖 4.18 為量測結果，峰值在 700.5 nm，半高寬 126.7 nm。奈米矽晶體大小為 2.5nm。



4.4.3 Sample # 6

經過室溫光激發光後可發現奈米矽晶體發出之可見光波段。圖 4.19 為量測結果，峰值在 722.2 nm，半高寬 114.4 nm。奈米矽晶體大小為 2.62nm。

4.4.3 Sample # 5

此量測每段 CCD 積分時間由 60 秒增加至 120 秒，激發光源功率由 100mW 增加至 200mW。經過室溫光激發光後由於訊號仍然太弱，造成 CCD 每段銜接容易形成不連續的崎嶇現象。圖 4.20 為量測結果。表 3.2 樣品編號 1 ~ 5 由於訊號都過於微弱，我們皆不容易分辨出奈米矽晶體發光之峰值及半高寬。

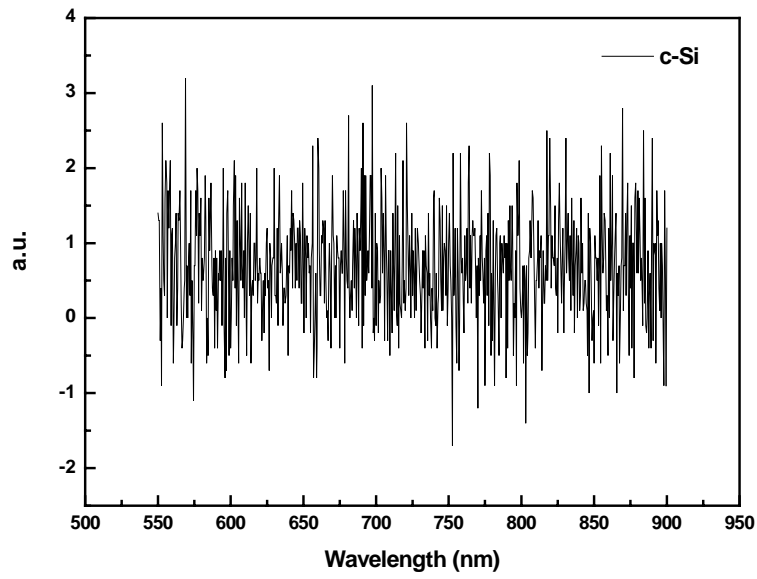


圖 4.17 c-Si 可見光激發光結果

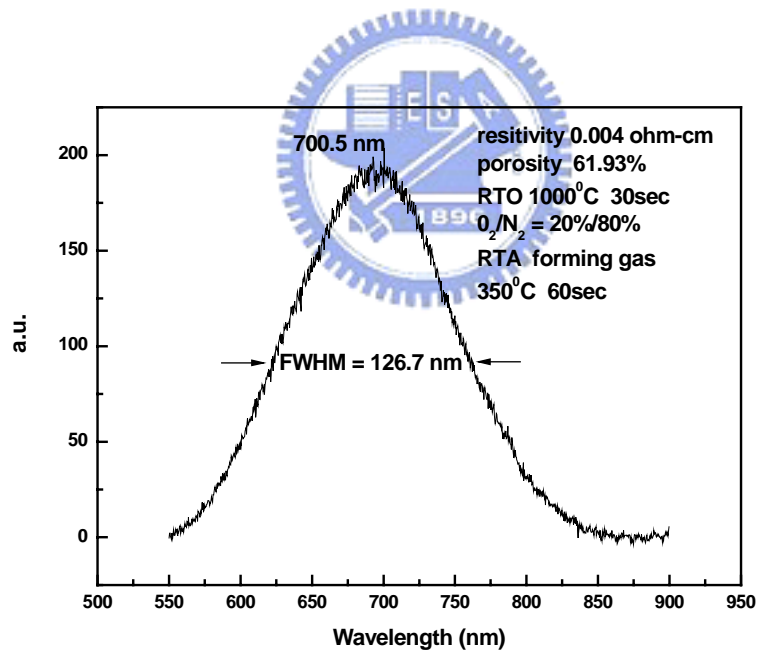


圖 4.18 Sample # 7 可見光激發光結果

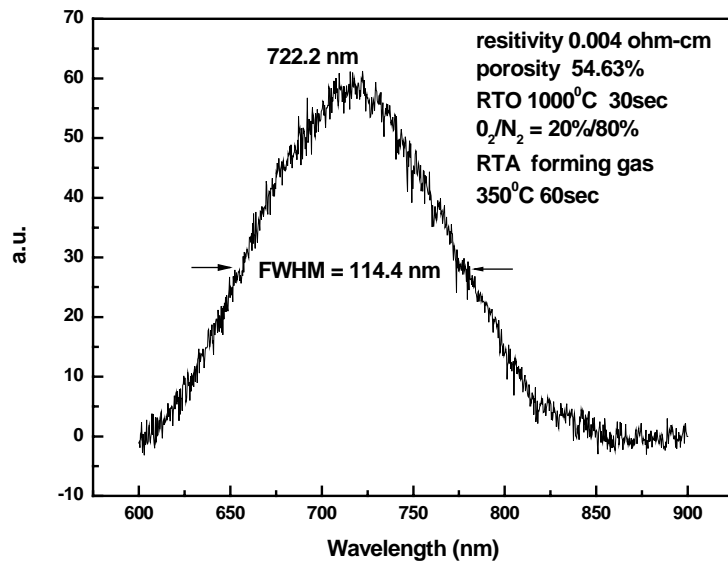


圖 4.19 Sample # 6 可見光激發光結果

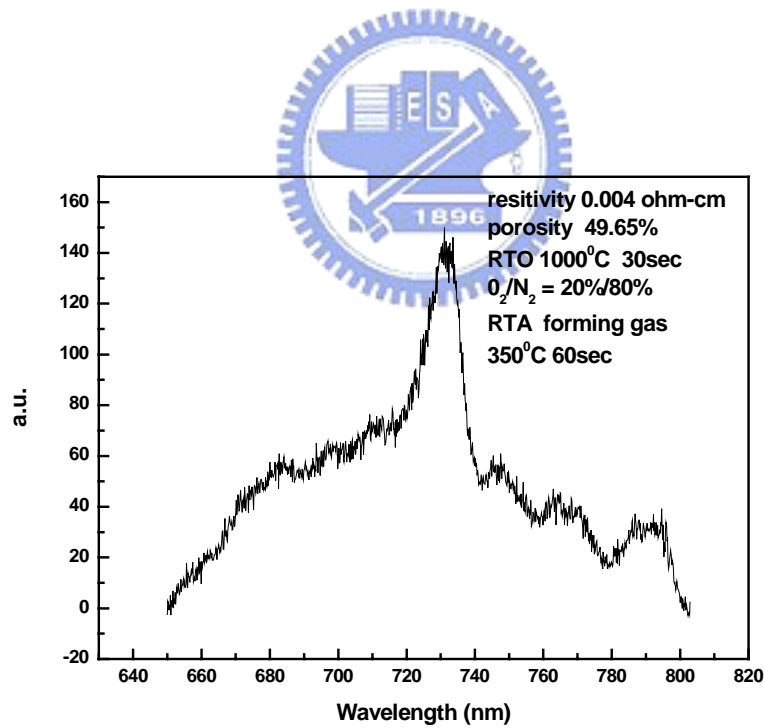


圖 4.20 Sample # 5 可見光激發光結果

4.3.5 室溫可見光激發光與奈米矽晶體尺寸關係

由圖 4.17 可知只有矽晶圓存在時,在 550 ~ 900nm 波段是完全無螢光發光信號的。由圖 4.18、4.19 可知當蝕刻電流密度越大製作出來的多孔矽,經過熱退火後,可見光激發光會有較大的藍位移且強度較大。這也代表著所含的奈米矽晶體尺寸隨著蝕刻電流增大而減小,這趨勢和 TEM 及拉曼散射光譜是一致的。這裡我們利用第二章公式(2.15)來估算奈米矽晶體尺寸與可見光激發光的關係。表(4.4) 即為公式(2.15)計算能隙變化、奈米矽晶體尺寸及 TEM 比較結果。

樣品編號	PL 峰值(nm)	尺寸(nm)	由拉曼光譜計算(nm)	TEM 幾何平均 (nm)
7	700.5	2.5	3.04	3.85
6	722.2	2.62	3.43	4.12
5			3.91	

表 4.4 公式計算能隙變化和奈米矽晶體尺寸比較

由於矽為非直接能隙且室溫能隙約 1.12eV,因此室溫矽的光激發光除了效率非常差外,發出之波段也在紅外光譜的範圍。但是形成奈米矽晶體後,光激發光會有明顯的改變。由於量子侷限效應,奈米矽晶體隨著尺寸越小,能隙會越大,於是發出之波段從原本的紅外光區,藍位移至可見光區。

由可見光激發光結果與 TEM 結果比較,發現由 TEM 所觀察之結果皆較大。但與拉曼散射結果比較,樣品編號 7 由光激發光公式(2.15)計算 2.5 nm 與拉曼散射公式(2.13)估算之奈米矽晶體 3.04nm,相差 0.54 nm。樣品編號 6 由光激發光公式(2.15)計算 2.62 nm 與拉曼散射公式(2.13)估算之奈米矽晶體 3.43 nm,相差 0.81 nm。樣品編號 5 孔隙度已低於 50% 以下,光激發光信號微弱。因此,孔隙

度 50%以上利用拉曼散射光譜與可見光激發光預估奈米矽晶體平均尺寸兩者差異尚未太大。若由 $\lambda = 1.24 / (1.12 + 3.73 / d^{1.39})$ [24] 公式計算，其中 λ 是奈米矽晶體發出波長(μm)， d 為奈米矽晶體直徑(nm)，可得樣品編號 7 奈米矽晶體尺寸約為 3.50nm，由拉曼散射公式(2.13)估算之奈米矽晶體 3.04nm，相差 0.46 nm。樣品編號 6 奈米矽晶體尺寸約為 3.73nm，由拉曼散射公式(2.13)估算之奈米矽晶體 3.43nm，相差 0.30 nm。因此，可見光激發發光與拉曼散射公式的選擇，也有可能影響估計奈米矽晶體尺寸大小。

但由 TEM 結果觀察尺寸較大的原因，可能是多孔矽本身製作的奈米矽晶體除了形狀極不規則外，並且有高低分佈，當由 TEM 照片截面積所觀察的奈米矽晶體與實際上的平均尺寸會有所出入。



4.5 紅外光激發光結果

針對不同孔隙度的多孔矽摻雜鉬原子後，進行快速熱氧化及快速熱退火後，即形成含有奈米矽晶體並摻雜鉬原子的 SRSO 結構。最後進行紅外光激發光針對鉬原子 1.54 μm 波段量測。

4.5.1 不同孔隙度之 SRSO 結構摻鉬紅外光激發光結果

圖 4.21 即為不同孔隙度之 SRSO 之結構摻鉬發光結果，我們發現鉬原子的發光光譜約在 1.54 μm 位置。圖 4.22 為此系列量測疊合，圖 4.23 為鉬原子發光強度底部積分面積。

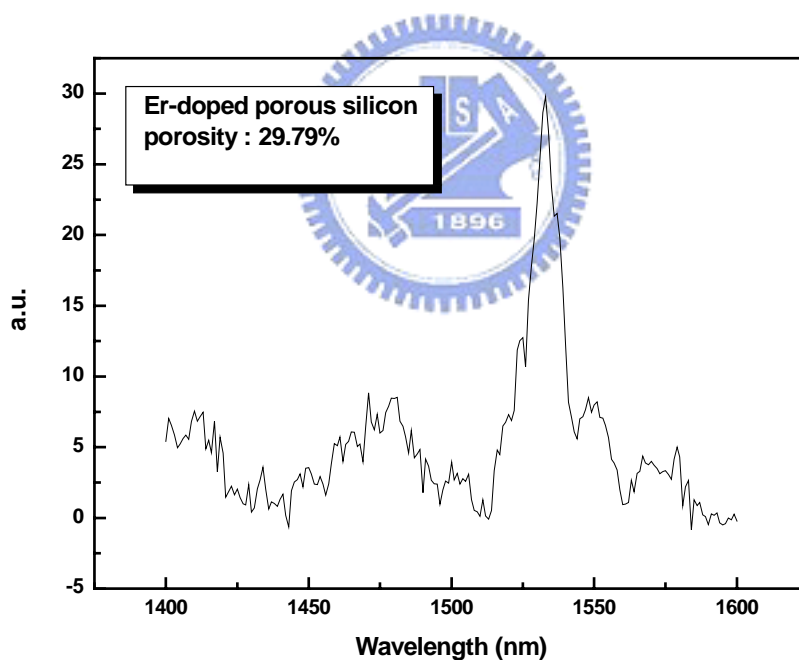


圖 4.21(a) Sample 1-1 紅外光激發光光譜

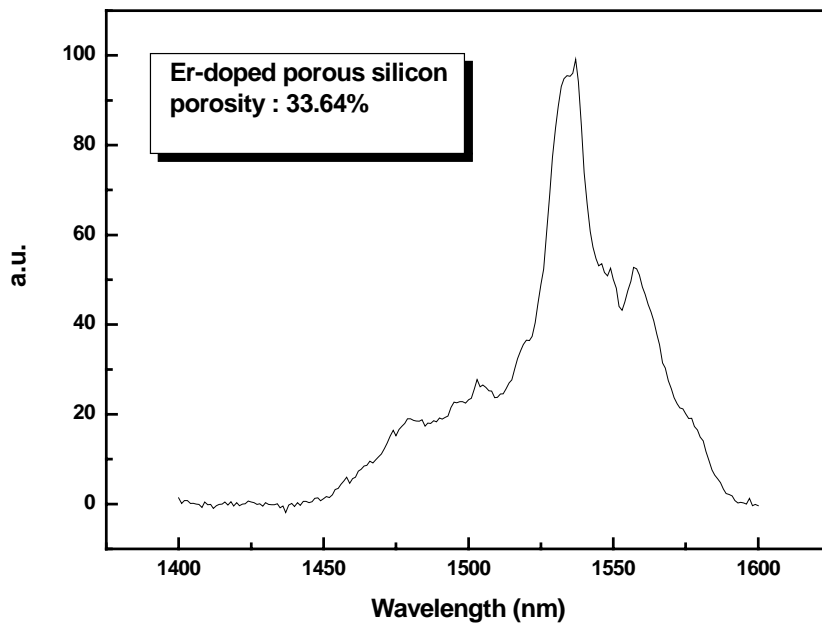


圖 4.21(b) Sample 2-1 紅外光激發光光譜

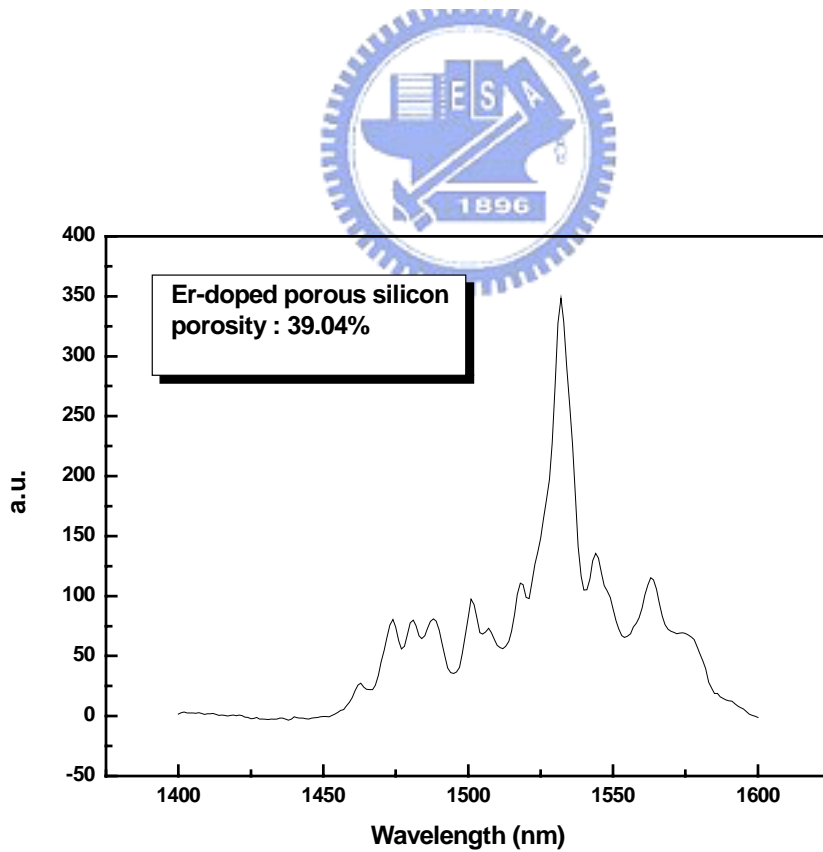


圖 4.21(c) Sample 3-1 紅外光激發光光譜

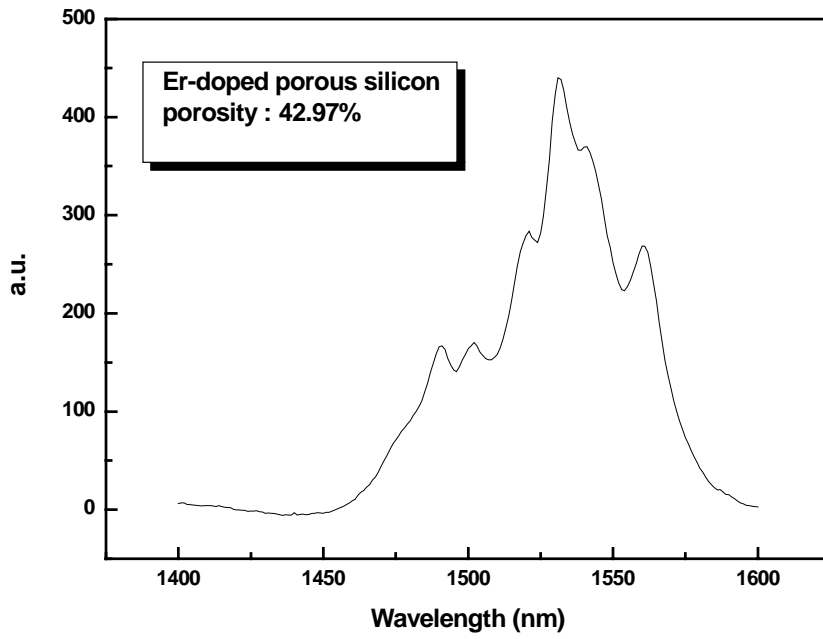


圖 4.21(d) Sample 4-1 紅外光激發光光譜

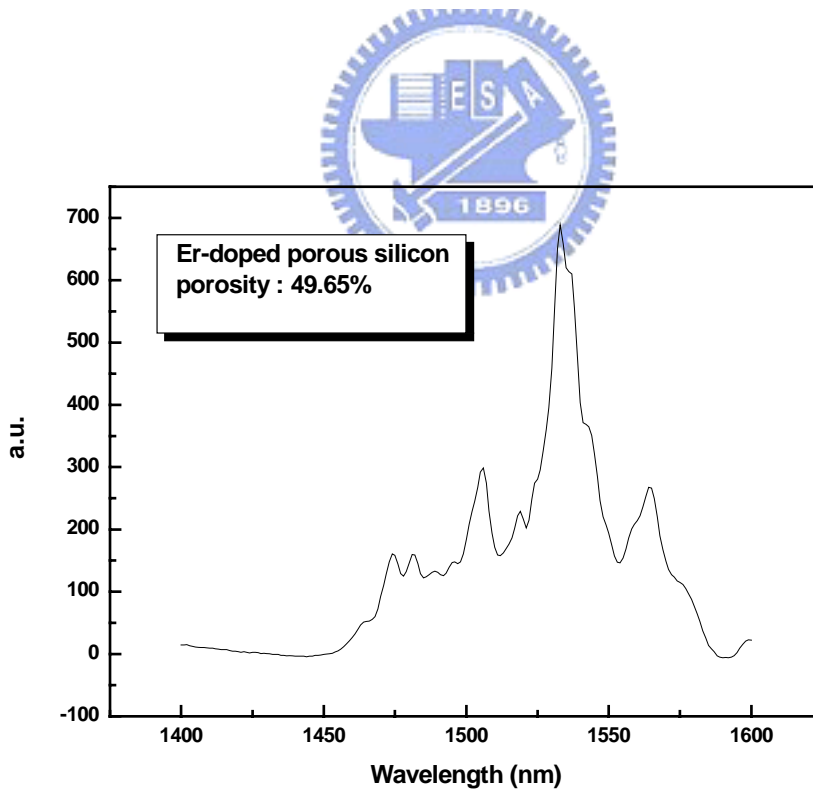


圖 4.21(e) Sample 5-1 紅外光激發光光譜

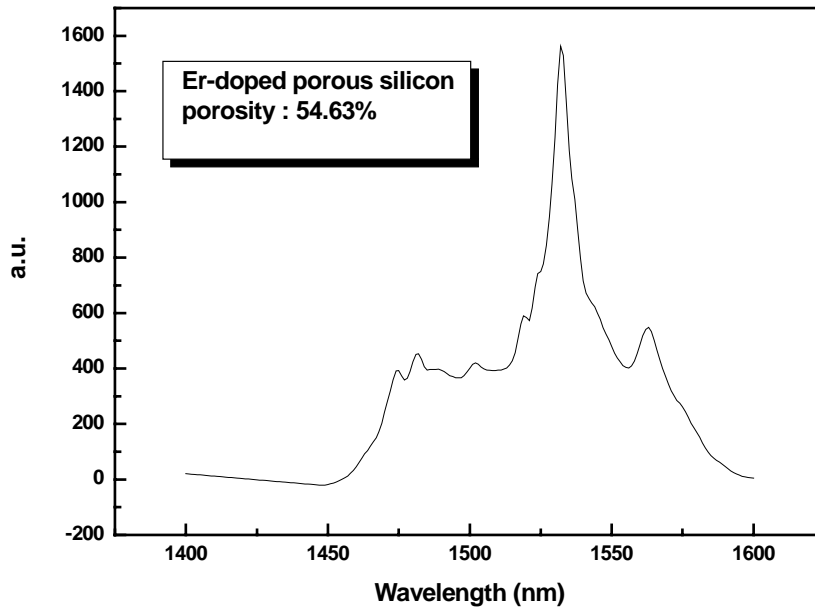


圖 4.21(f) Sample 6-1 紅外光激發光光譜

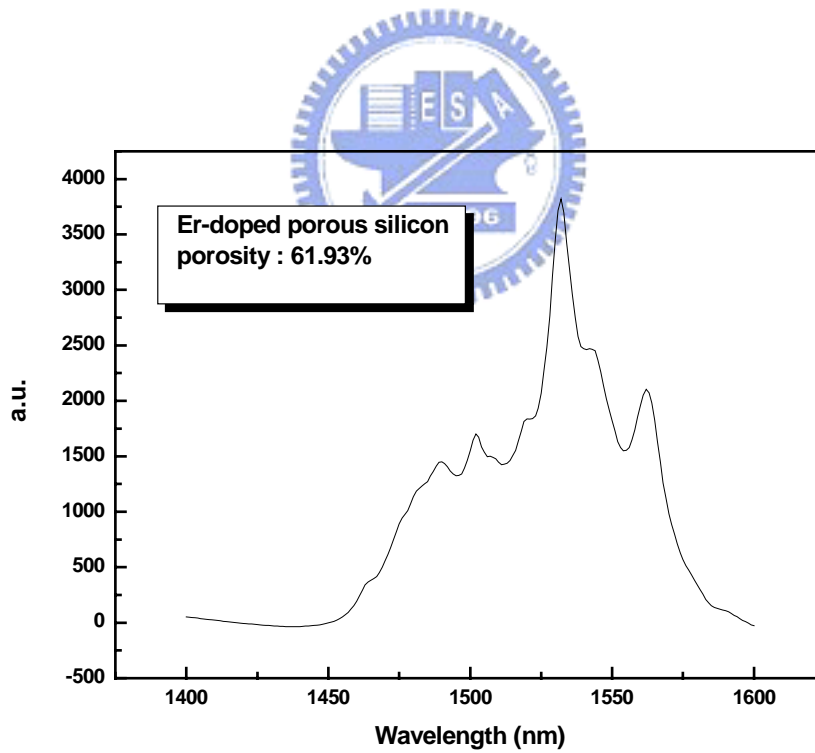


圖 4.21(g) Sample 7-1 紅外光激發光光譜

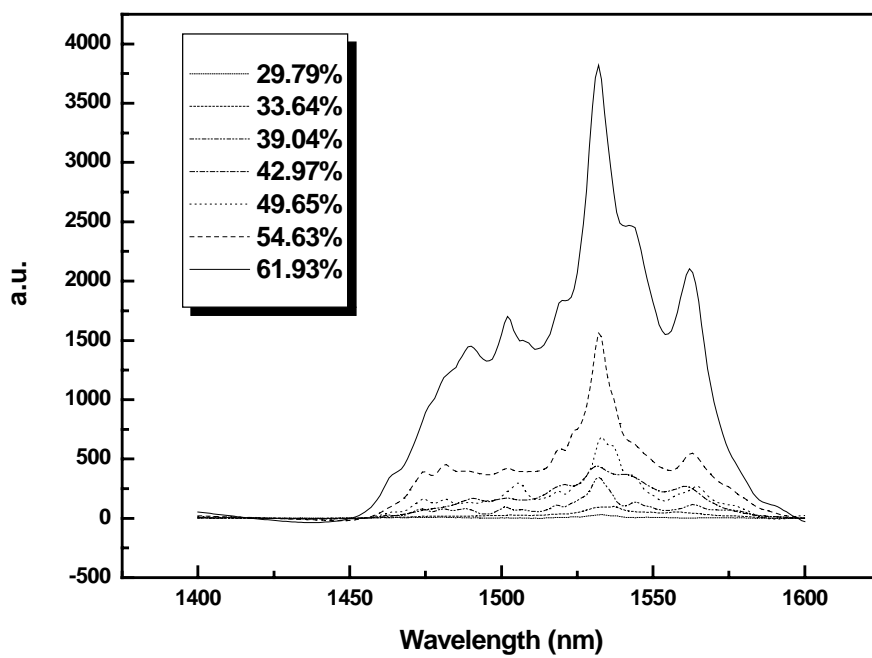


圖 4.22 各孔隙度摻鉬紅外光激發光光譜

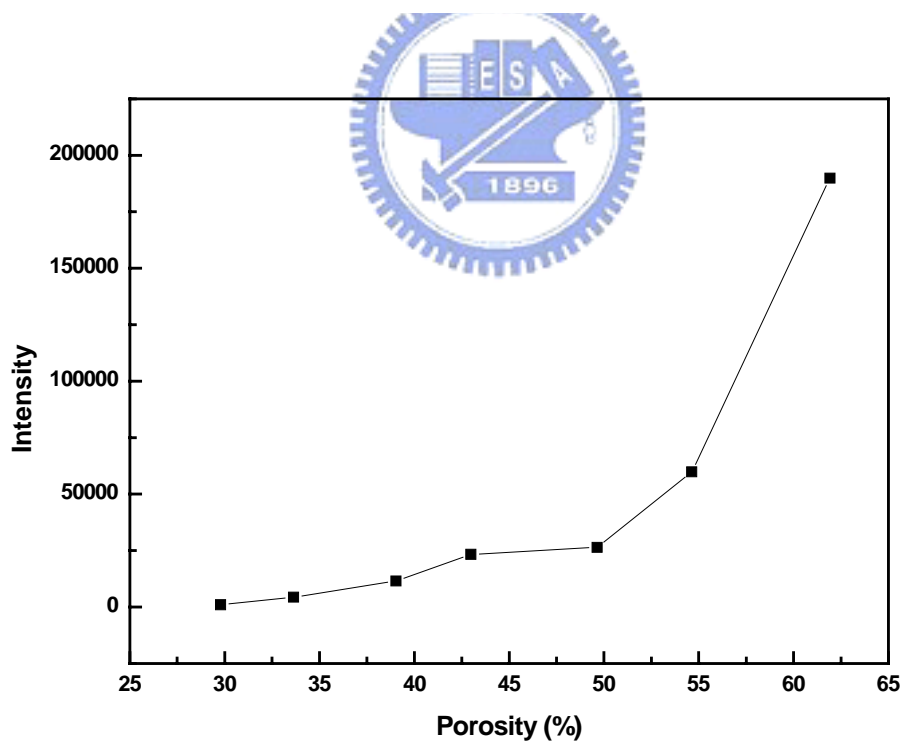


圖 4.23 紅外光激發光信號積分面積隨不同孔隙度變化

4.5.2 摻雜鉬原子可見光激發光結果

這裡針對 sample #7-1、#6-1 兩者鉬原子摻雜後，量測可見光激發光奈米矽晶體的信號，並與原本 SRSO 結構未摻雜鉬原子之 sample #7、#6 可見光激發光比較。圖 4.24 為 sample #7 及 sample #7-1 比較圖，其中 sample #7-1 在波長 807nm 附近為儀器產生之雜訊，而 650nm 附近峰值不在鉬原子的特徵光譜信號上，也不是奈米矽晶體或多孔矽本身信號，猜測可能為矽、鉬及氧的化合物的貢獻。圖 4.25 為 sample #6 及 sample #6-1 比較圖。

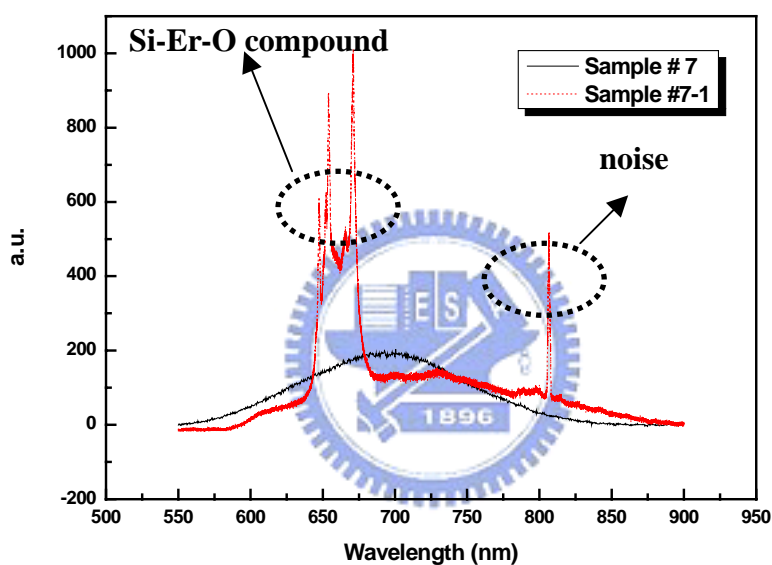


圖 4.24 Sample#7 及#7-1 可見光激發光光譜

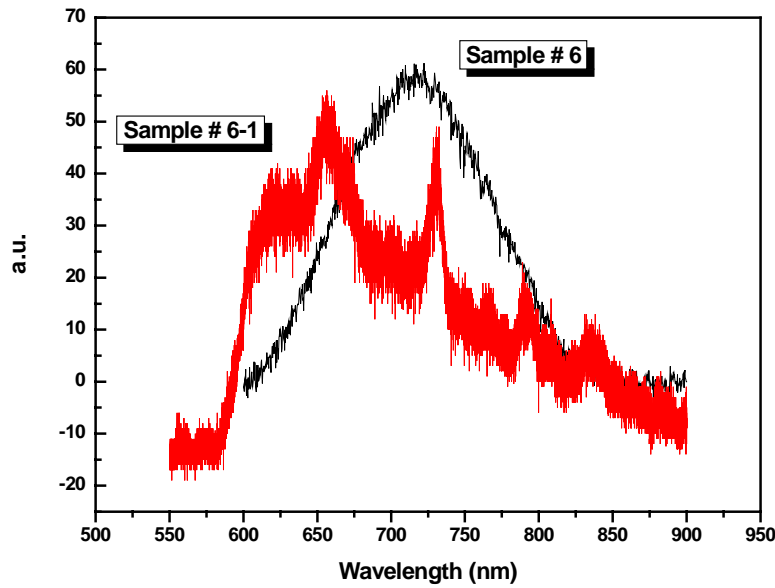


圖 4.25 Sample#6 及#6-1 可見光激發光光譜

奈米矽晶體的尺寸大小、數量多寡對鉬原子摻雜發光的信號強弱是非常重要的，奈米矽晶體的尺寸越小，代表整個樣品單位面積所含的奈米矽晶體數量多。若摻雜鉬原子後，能量由奈米矽晶體吸收後傳遞給鉬原子多，鉬原子摻雜後所發出的 $1.54 \mu\text{m}$ 波段強度自然就提昇。

由拉曼散射光譜、可見光激發光及 TEM 結果皆顯示蝕刻電流密度越大，所形成的孔隙度越大，奈米矽晶體平均尺寸越小。摻雜鉬後的紅外光激發光實驗結果發現，隨著孔隙度的增加奈米矽晶體尺寸越小，將使得發光強度越大。另一方面也因為奈米矽晶體越小，樣品內單位面積的奈米矽晶體數量較多造成能量傳遞機會增多，使得鉬原子發光強度增加。由圖 4.24 及 4.25 可以知道能量由奈米矽晶體傳遞給鉬原子後，鉬摻雜之奈米矽晶體之可見光激發光信號變弱，更可以確認能量的確是由奈米矽晶體傳遞給鉬原子，並激發鉬原子發光。

第五章 結論與未來展望

5.1 結論

我們利用不同蝕刻電流密度及時間製造出不同孔隙度及深度的多孔矽，並研究蝕刻電流密度、蝕刻時間與孔隙度、蝕刻深度的關係。此多孔矽經過快速熱氧化及快速熱退火處理，可以得到不同尺寸大小的奈米矽晶體，經由拉曼散射光譜、可見光激發光光譜及穿透式電子顯微鏡的實驗結果，觀察發光特性光譜位移現象以及奈米矽晶體尺寸大小之關係。接著，我們摻雜鉬原子到含有奈米矽晶體的 SRSO 結構並做室溫紅外光激發光光譜量測，並成功地量測到鉬原子在 $1.54\ \mu\text{m}$ 的特徵光譜。最後，我們也探討不同尺寸大小的奈米矽晶體對鉬原子發光強弱之間的關係。

由孔隙度及蝕刻深度量測得知，蝕刻電流密度主要控制孔隙度的變化，而蝕刻時間影響多孔矽深度。換句話說，蝕刻電流密度越大，除了孔隙度越大外，單位時間蝕刻的深度也越大。但是隨著蝕刻時間的增加，僅能增加多孔矽深度，並不能改變孔隙度。

由拉曼散射光譜量測得知，含有奈米矽晶體的 SRSO 結構由於聲子侷限效應，會有偏移 520cm^{-1} 的紅位移現象。孔隙度越大的多孔矽，經過快速熱氧化及快速熱退火後，所形成的奈米矽晶體尺寸越小，拉曼位移量越大。我們也利用拉曼散射位移量的多寡，來預估奈米矽晶體的尺寸。孔隙度為 29.79%，拉曼散射光譜峰值已偏移至 $516.74\ \text{cm}^{-1}$ ，尺寸估計約 5.21nm。當孔隙度增大至 61.93%，拉曼散射光譜峰值已偏移至 $510.42\ \text{cm}^{-1}$ ，尺寸估計約 3.04nm。

由可見光激發光光譜量測得知，含有奈米矽晶體的 SRSO 結構由於量子侷限效應，能隙會從原本 1.1eV 藍位移往可見光波長移動。孔隙度越大的多孔矽，經過快速熱氧化及快速熱退火後，所形成的奈米矽晶體尺寸越小，藍位移越大。孔隙度 61.93%，可見光激發光峰值約 700.5 nm，預估奈米矽晶體尺寸約 2.5nm。

孔隙度 54.63%，可見光激發光峰值約 722.2 nm，預估奈米矽晶體尺寸約 2.62nm。孔隙度 49.65% 以下，可見光激發光訊號微弱，以至於無法判別奈米矽晶體平均尺寸。可能的原因為孔隙度小於 50% 以下，強度變弱不易觀察，且孔隙度越低 SRSO 結也構較薄，所含有之奈米矽晶體數量也較少。

由穿透式電子顯微鏡得知，孔隙度越大的多孔矽，經過快速熱氧化及快速熱退火處理，形成的奈米矽晶體尺寸越小。孔隙度 29.79%，估計奈米矽晶體幾何平均尺寸約 6.95 nm。孔隙度 61.93%，估計奈米矽晶體幾何平均尺寸約 3.85nm。我們發現由 TEM 所得估計的奈米矽晶體幾何平均尺寸，比由拉曼散射光譜及可見光激發光光譜預估來的大。可能的原因為，拉曼散射光譜及光激發光光譜理論計算皆從球狀之奈米矽晶體出發，但由多孔矽經過熱處理的方式製作的奈米矽晶體本身形狀相當不規則，所形成的邊界條件也相當複雜。雖然這裡我們由 TEM 觀察奈米矽晶體尺寸大小分佈，但實際上應考慮各個不規則形狀奈米矽晶體及其對應的邊界條件，所貢獻的有效尺寸為準。

由紅外光激發光光譜得知，孔隙度越大的多孔矽，經過快速熱氧化及快速熱退火處理，形成的奈米矽晶體平均尺寸越小，摻雜鉬原子後發光效應較強。可能的原因為奈米矽晶體尺寸越小，能量由奈米矽晶體轉換到鉬原子的效率會較大。另一方面也因為奈米矽晶體越小，樣品內單位面積內的奈米矽晶體數量較多造成能量傳遞機會增多，使得鉬原子發光強度增加。

5.2 未來展望

我們若利用多孔矽經過快速熱處理後，能產生奈米矽晶體均勻分佈並且有效控制尺寸大小，可以計算奈米矽晶體密度，這對光性方面的發展是非常有利的。奈米矽晶體的密度及尺寸大小就和氧化程度有密切關係，為了追求更均勻的氧化過程，可以考慮使用濕氧化取代快速熱氧化，期望能夠產生較多且較均勻的奈米矽晶體，並在摻雜鉬原子之後，經由控制奈米矽晶體尺寸大小，以達到最佳能量轉換效率。除了紅外光激發光的量測外，也可以朝著電激發光方向研究。將多孔矽經過熱處理形成的 SRSO 結構，再鍍上透明電極(ITO)即可作為的電激發光樣品，然而我們也可以在形成 SRSO 結構之前鍍上鉬原子，再進行熱處理。作為經由電激發光刺激奈米矽晶體使鉬原子發光之研究。



Chapter 1 Reference

1. L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990)
2. L. E. Brus, J. Chem. Phys. **79** (11) 5566 (1983)
3. L. E. Brus, J. Chem. Phys. **80**, 4403(1984)
4. V. Yu. Timoshenko, M. G. Lisachenko, Appl. Phys. Lett, **84** 14 2004
5. A Salonidou, A G Nassiopoulou, **15** 1233 (2004)
6. Hea jeong Cheong, Jung Hyun Kang, , Appl. Phys. Lett **83** 14 2922 (2003)
7. C. Barthou, P. H. Duong, A. Oliver, J. Appl Phys **93** 12 10110 (2003)
8. M. L. Brongersma and A. Polman, Appl. Phys. Lett **72** 20 2557 (1998)
9. L. Khomenkova, N Korsunska, J. Phys: Cond. Matt, **14** 13217 (2002)
10. C. L. Heng, T. G. Finstad, Appl. Phys. Lett. **85** 19 4475 (2004)
11. Tohru Dejima, Riichiro Saito, J. Appl. Phys, **84** 2 1036 (1998)
12. G. G. Qin, X. S. Liu, Phys. Rev. B, **55** 19 12867 (1997)
13. D. Kuritsyn, A Kozanecki, Appl. Phys. Lett. **83** 20 4160 (2003)
14. Giorgia Franzo, Domenico Paciffici, Appl. Phys. Lett. **76** 16 (2000)
15. V. Yu. Timoshenko, M. G. Lisachenko, J. Appl. Phys, **96** 4 2254 (2004)
16. T. Makumura, H. Uematsu, Appl. Phys. A **79** 799-801 (2004)
17. M. Stepikhova, L. Palmetshofer, Appl. Phys. Lett. **74** 4 537 (1999)
18. W. Henley, Y. Koshka, J. Appl Phys **87** 11 7848 (2000)
19. Xinwei Zhao, Shuji Komuro, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **422** p143

Chapter 2 Reference

1. L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990)
2. H. Takagi, H. Ogawa, Appl. Phys. Lett. **56**, 2379(1990)
3. Sandip Tiwari, Farhan Rana , Appl. Phys. Lett. **68**(10),1996
4. H. Richter, Z. P. Wang, Solid State Commun. **39**, 625 (1981)
5. Jian Zi, H. Buscher, Appl. Phys. Lett. **69**(2), 8 July 1996
6. I. H. Campbell and P. M. Fauchet, Solid State Commun. **58**, 739(1986)
7. “Nonvolatile Semiconductor Memory Technology“ ED: William D. Brown, Joe E. Brewer, 1998
8. L. E. Brus, J. Chem. Phys. 79 (11) 5566 (1983)
9. L. E. Brus, J. Chem. Phys. **80**, 4403(1984)
10. Erik Edelberg, Sam Bergh, J. Appl. Phys. **81**(5), 1 March 1997
11. Fabio Iacona, Giorgia Franzo, J. Appl. Phys. **87**(3) 2001
12. J. P. Proot, C. Delerue, and G. Allan, Appl. Phys. Lett **61**(16) 1992
13. S. Coffa, F. Priolo, G. Franzo, Phys. Rev. B **48**, 11782 (1993)
14. S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo, MAR Bull. **4**, 25(1998)
15. F. Priolo, G. Franzo, J. Appl. Phys. **78** 3874 (1995)
16. W. Fuhs, I. Ulber, phys. Rev. B **56** 9545 (1997)
17. Kuhne, G. Weiser, J. Appl. Phys **86** 896 (1999)
18. D. Kuritsyn, A. Kozanecki, Appl. Phys. Lett. **17** 4160 (2003)
19. Hak-Seung Han, Se-Young Seo, Appl. Phys. Lett, **81** 20 (2002)
20. V. Yu. Timoshenko, M. G. Lisachenko, Appl. Phys. Lett, **84** 14 2004
21. J. Heitamnn, M. Schmidt, Sci. Eng. B 105 214-220 (2003)
22. P. G. Kik, M. L. Brongersma, Appl. Phys. Lett. **76** 17 2325 (2000)
23. Gioria Franzo, Domenico Pacifici, Appl. Phys. Lett. **76** 16 2167 (2000)
24. Properties of Porous Silicon, Leigh Canham, Dera, Malvern.