

第二章 文獻探討

2.1 拉曼光譜簡介



2.1.1 拉曼光譜原理

當一束平行光投射在氣體、液體或透明的樣品上時，大部分光會依原來方向透射而過，僅一小部分則按照不同的角度散射開來，這是由於光子與物質分子產生碰撞的結果，如果是彈性的，光子與物質分子會發生能量的交換，這時散射光的頻率與入射光的頻率相同，只是方向改變而已，這種散射一般稱為雷利散射(Rayleigh Scattering)。但是也可能發生非彈性碰撞，亦即在碰撞過程中，光子把一部份能量給予分子，使分子處於振動-轉動(或純粹轉動)的激發狀態，因而光子頻率減小，即散射光的頻率小於入射光，反之，如果分子是處於振動-轉動(或純粹轉動)的激發狀態，則與光子碰撞後會將能量給予光子，分子回復到基態，而光子的頻率會增加，上述兩種非彈性碰撞都得到與入射光頻率不同的散射光，頻率的改變 相對應於分子的振動-轉動能階(或轉動能階)的改變，這種現象叫拉曼散射(Raman Scattering)，散射光之光譜叫拉曼光譜(Raman Spectra)，散射光的頻率低於入射光，稱為史托克散射(Stokes Radiation)，所產生的光譜線稱為拉曼譜線(Raman Line)，入射光與散射光的頻率差叫做拉曼位移(Raman Shift)，通常以波數(cm^{-1} , wavenumber)表示之，若散射光頻率高於入射光則為反史托克散射(anti-Stokes Radiation)，根據波茲曼(Boltzmann)分佈定律，大多數分子在室溫附近是處於基態能階狀態，

因此史托克拉曼譜線遠強於反史托克拉曼譜線，通常光譜實驗上所測量的為史托克拉曼譜線，而這些拉曼譜線正代表各類分子的各種能階狀況。

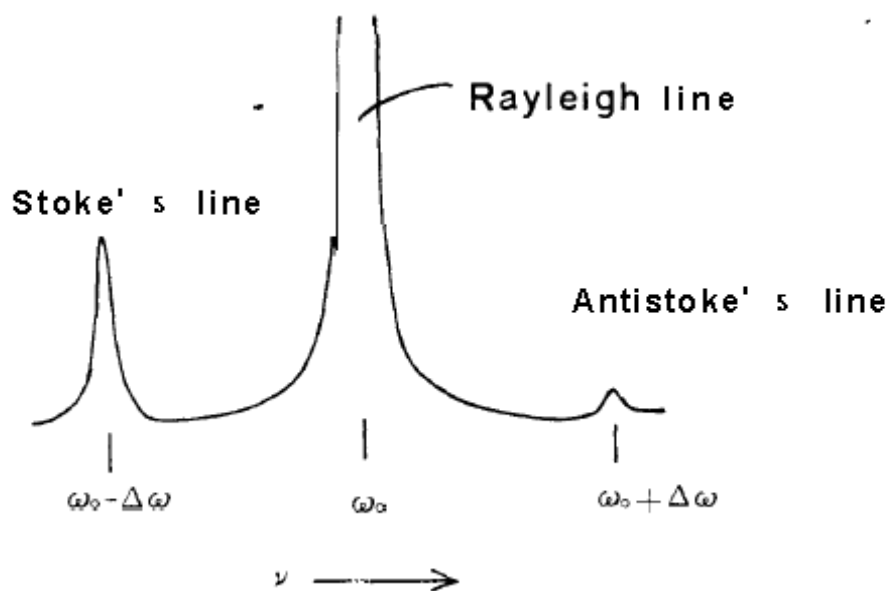


圖 2.1 拉曼譜線、史托克譜線、反史托克譜線的相對位置[8]

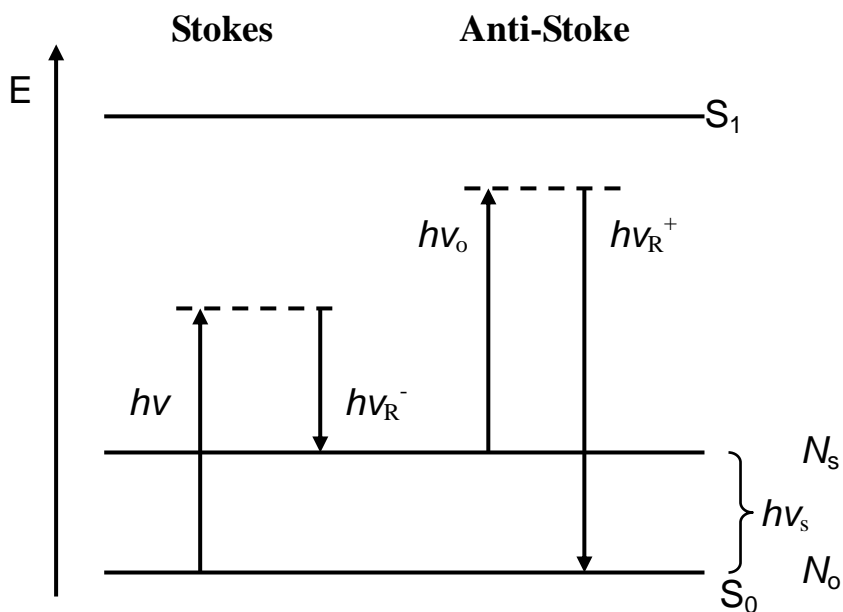


圖 2.2 史托克與反史托克的能階示意圖[9]

2.1.2 鑽石的拉曼光譜特徵

雷射拉曼光譜是目前被廣泛使用於鑑定化學汽相沈積法(CVD)所成長的鑽石薄膜量測工具。這是因為拉曼光譜對於不同的碳原子結構會有不同頻率的拉曼散射訊號。單晶鑽石與多晶的鑽石薄膜拉曼光譜由 Zaitsev(2001)[15]，等人發表的論文提出了所有鑽石拉曼譜線的比較，與基本特性的探討，本文將針對單晶與鑽石薄膜及不同入射光拉曼光譜，深入探討

(a)單晶鑽石與鑽石薄膜

單晶鑽石的拉曼光譜如圖 2.3 所示，第一階拉曼訊號位於 1332cm^{-1} (半高寬 FWHM 約為 1.2cm^{-1})。對一個有限的晶格而言只有中心(zone-center)位置的聲子模式，可以在第一階拉曼光譜觀察到。六角柱(Hexagonal)的鑽石則會產生波鋒位置於 1325cm^{-1} 的波包[16] 如果鑽石中的 ^{12}C 被 ^{13}C 所取代形成($^{12}\text{C}_{1-x}\text{C}_x$)，則第一階拉曼波鋒位置會以 2.2 式平移至較低能量的位置

$$\omega (\text{cm}^{-1})=1332.82-34.77x-16.98x^2 \quad (2.1)$$

這第一階鑽石拉曼的波鋒位置會被溫度及外加應力所影響而改變 [15]。一般的鑽石薄膜拉曼光譜如圖 2.3 所示，除了第一階鑽石拉曼訊號位於 1332cm^{-1} ，光譜圖中呈現薄膜中佔大部份成分的 SP^2 碳原子結構，這些結構位於薄膜中的主體(bulk)以及晶界(grain boundary)處。這些光譜圖的波鋒位置及半高寬與形成原因如表 2.1 所示，這些波鋒的分析，是將所得到的光譜線扣除一斜直線的背景值。這些背景值是由於不帶電氮缺陷複合物(neutral nitrogen-vacancy complex [N-V]0(575 nm)) 或是帶電氮缺陷複合物(charged nitrogen-vacancy

complex [N-V]- (638 nm))所產生的螢光效應(PL)，也有可能是由於矽基板(738nm)或是鎢(717nm)所產生的。要瞭解是由於何種原因所產生的背景值，可以放大光譜的掃瞄區段去分析來源，關於螢光效應所產生的背景在其他論文中有詳盡的介紹[19]。

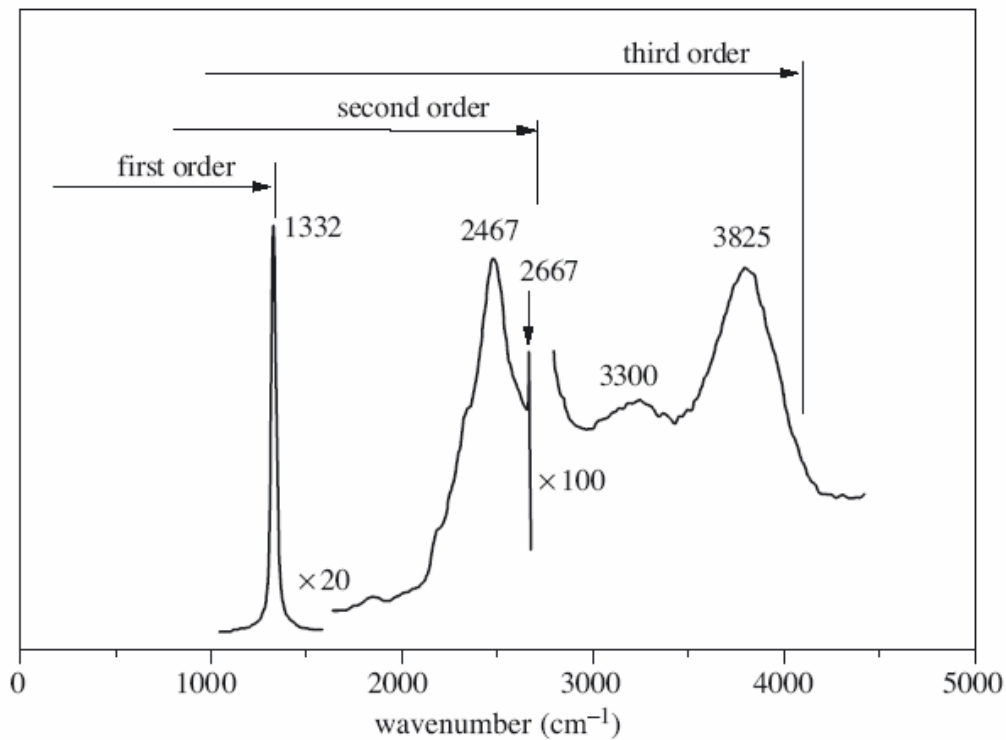


圖 2.3 由 228.9nm 的入射光所激發出的各階拉曼波峰位置

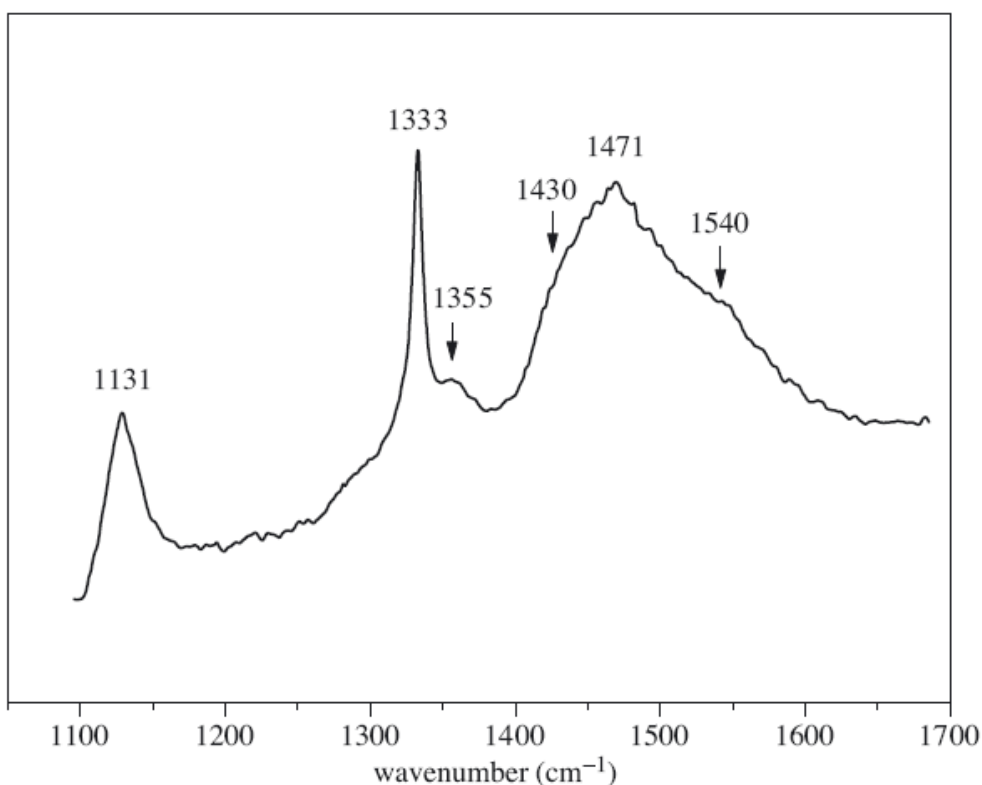


圖 2.4 典型 CVD 鑽石薄膜成長於 Mo 基板上的拉曼光譜[17]

position (cm^{-1})	typical FWHM (cm^{-1})	assignment
520	3–5	first-order silicon Raman peak
1100–1150	40–80	most likely transpolyacetylene at grain boundaries (Ferrari & Robertson 2001); Often observed in nanocrystalline CVD diamond films.
1332	5–10	first-order diamond Raman line
1345	250	sp^2 amorphous carbon (the D peak)
1430–1470	80	most likely transpolyacetylene at grain boundaries (Ferrari & Robertson 2001)
1520–1580	100	sp^2 amorphous carbon (the G peak)

表 2.1 常見的 CVD 鑽石薄膜的拉曼光譜波包特徵[18]

(b)波長效應：紫外光的激發

Wagner. (1991)等人在論文中提到 CVD 鑽石薄膜的不同入射光拉曼光譜會有明顯不同的變化情形。圖 2.5 顯示出入射光波長從 257 至

1064nm 對多晶鑽石膜的拉曼光譜圖，拉曼的共振效應(Resonant enhancement)對 sp^2 及 sp^3 碳原子有不同的增強效應。對於不同的入射光能量，鑽石訊號強度比非鑽石訊號強度 $I(\text{diamond})/I(\text{non-diamond})$ 比值隨著入射光能量增強而變大，當入射光為紫外光(UV)時，比值達到最大，而在奈米尺度結晶鑽石的第一階拉曼光譜中鑽石訊號只能在入射光為紫外光以上能量才可觀察出，在可見光的能量範圍是看不到的。使用 UV 雷射光的另一個特點是螢光效應所產生的背景值，相對於可見光(514nm)是小很多的，這對於提高光譜的訊雜比(signal-to-noise ratio)是有幫助的。Borrett 等人[20](1995)在論文中提供了許多有關鑽石與碳材料的紫外光拉曼光譜研究，當去除了螢光效應的背景值之後，可以觀察到第一、第二、第三階的鑽石聲子模式。

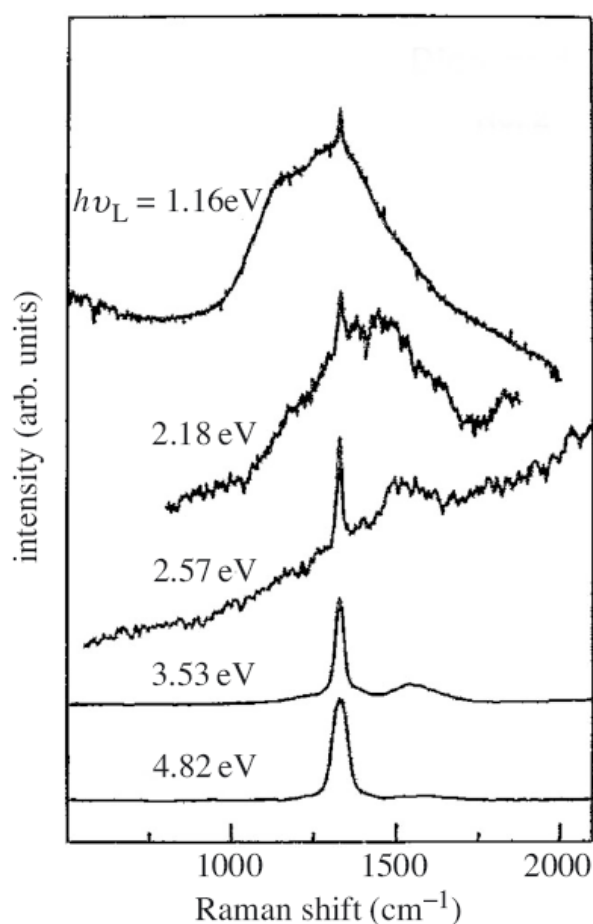


圖 2.5 不同能量入射光的多晶鑽石膜拉曼光譜

2.2 紅外線光譜

2.2.1 紅外線光譜簡介

紅外線係指波長在 2.5 至 25 微米區間之電磁波，如圖 1.23。相較我們眼睛所能辨識可見光中的紅色光波長更長，因此得名。一般所稱之實際紅外光又稱為「中紅外光」，有別於較短波長之近紅外光及較長波長之遠紅外光。而紅外光的能量足以造成分子化學鍵的振動，不同化學鍵因為鍵能上有所差異，所吸收的特定波長也有所不同。而有機化合物通常在同一分子上，有著不同的鍵結，因此同一分子可以同時吸收不同波長的紅外線。而藉由紅外光圖譜，可以獲得分子結構與化合物濃度變化等訊息[21]。圖 2.6 表示紅外線光譜的範圍。

紅外光光譜為電磁波的一頻譜區

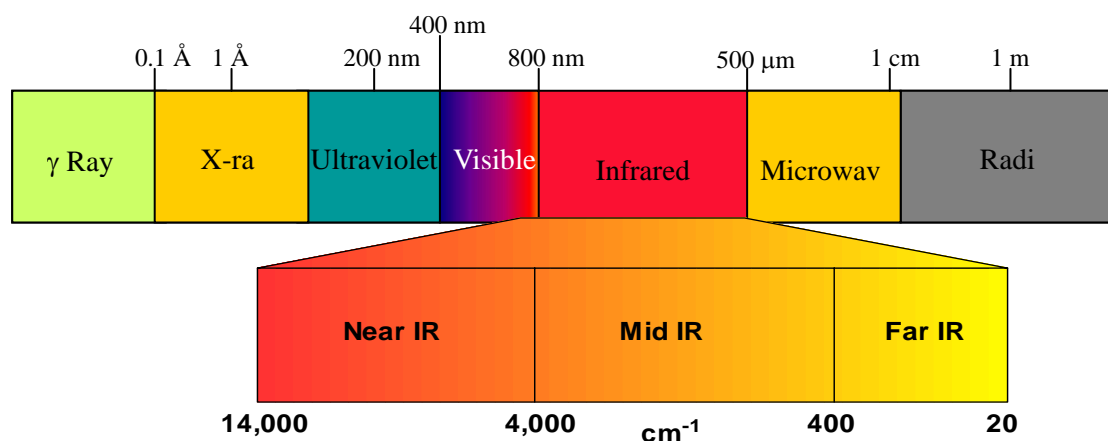


圖 2.6 各種電磁波的波長範圍

2.2.2 紅外線吸收光譜的理論

對於紅外線輻射的能量而言，其能量只能讓分子發生振動(vibrations)與轉動(rotations)。[21]

當分子在進行振動與轉動運動時，必須發生淨偶極距變化，才可能吸收紅外線。因為，只有這樣的情況下，才能改變與分子作用的輻射電場，造成分子的某一個運動之振動發生改變。如氯化氫之類的分子，由於氯比氫原子具有較高的電子密度，所以分子周圍的電荷分佈情況並不對稱，也就是說，具有極化現象。而偶極距是由彼此的電荷差異大小，兩個電荷中心的距離有關。當氯化氫分子振動時，偶極距會有週期性的擾動現象，會產生一個電場，而能與轉動之電場發生作用。若輻射線之頻率剛好等於分子的某振動頻率時，就會發生淨能量轉移到分子，造成分子振動的振幅發生改變，在光譜上產生吸收峰(absorption band)。而 O₂、N₂、Cl₂、等均質分子，在振動過程中，並沒有偶極距的淨變化;因此，這類型的化合物不會有吸收紅外線。

2.2.3 鑽石的紅外線吸收光譜

CVD 鑽石包含有不同比例的 SP²、SP³ 甚至是 SP¹ 的碳原子，而也會有一些氫原子摻雜(incorporate)進入碳原子的結構中，由於這些 C-H 或 C-C 的震動頻率不同，使用紅外線光譜去探測這些有氫鍵結形式的碳原子結構是最好的工具[22]。Dischler [22] 等人首先對這些不同振動頻率的 C、H 做了區分並且解釋，這些紅外光的吸收光譜包含有 C-H 的伸縮振動(stretching modes)模式位於 2800cm⁻¹~3300cm⁻¹，以及 2000cm⁻¹ 以下的 C-C 及 C-H 的擺動模式(bending modes)，這些光譜的波峰位置如圖 2.7 所示。

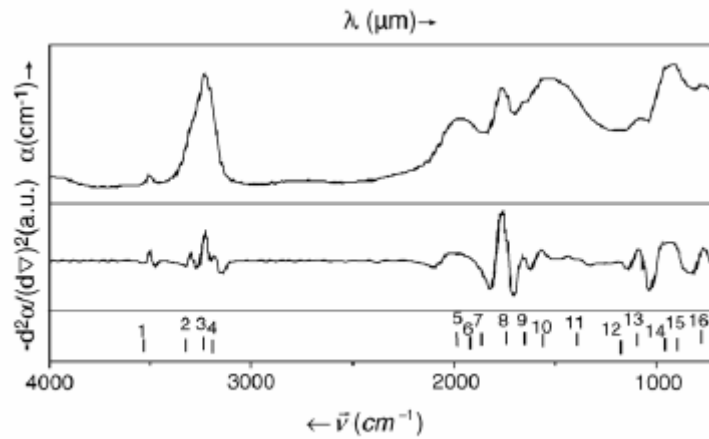


圖 2.7 CVD 鑽石膜的紅外線光譜[22]

Dischler 出版了一系列完整的所有 C-H 的振動模(10 stretching, 17 bending, and 1 torsion)對所有的聚合物及類鑽碳膜，整理於表 2.2 中。

表 2.2 碳氫鍵結的紅外光光譜吸收波峰

Assignments of IR vibrational frequencies in a-C:H [47]

Wavenumber(cm ⁻¹)	Configuration	Olefinic or aromatic	Symmetrical or asymmetrical
3300	sp ¹		
3085	sp ²	CH ₂	Olefinic A
3035	sp ²	CH	Aromatic
2990-3000	sp ²	CH	Olefinic S
2975	sp ²	CH ₂	Olefinic S
2955	sp ³	CH ₃	A
2920	sp ³	CH ₂	A
2920	sp ³	CH	
2885	sp ³	CH ₃	S
2855	sp ³	CH ₂	S
1480	sp ³	CH ₃	A
1450	sp ³	CH ₂	A
1430	sp ²	CH	Aromatic
1415	sp ²	CH ₂	Olefinic
1398	sp ³	(CH ₃) ₃	S
1375	sp ³	CH ₃	S
C-C			
2180			
1640	sp ²		Olefinic
1580	sp ²		Aromatic
1515	sp ² /sp ³		
1300-1270	sp ² /sp ³		
1245	sp ² /sp ³		

2.3 鑽石的表面鍵結

2.3.1 鑽石表面的官能基

鑽石電子親和力特性(EA)與鑽石表面官能基(Functional groups)的種類有密切的關係，若表面存在著氫基，則鑽石呈現負電子親和力(NEA)。若表面分佈的為氧基，則鑽石是呈現正電子親和力特性(PEA)[24]。鑽石表面官能基的種類與表面的後處理程序有著密切的關係，如利用油料磨光，則會使氫基存在於鑽石表面，此種氫基留存的過程稱為氫化(hydrogenation)。若將鑽石表面經由化學溶液處理，如硝酸(HNO₃) 或硫酸(H₂SO₄)，則會使鑽石表面留存氧基，此過程稱為氧化(oxygenated)。若將清化或氧化的鑽石表面置於高真空環境中，經過約 1200 K 的退火程序，則表面將不存在任何的官能基，此表面稱為潔淨表面[25]。以下將論述氫鍵結及氧鍵結在鑽石中所扮演的角色。

2.3.2 氫原子表面鍵結

由以上敘述可知油料磨光的表面處理程序可使鑽石表面產生 C-H 鍵結，而-CH₂ 和-CH₃ 的官能基亦存在於鑽石表面的缺陷處[25]。清除了與碳產生鍵結外，亦可與氧產生-OH 或-COOH 的官能基。鑽石表面的氫化處理是將鑽石薄膜置於 400°C 以上充滿氫原子的環境，如氫電漿中完成。但若將鑽石置於 25°C 的水中，亦可使其表面產生氫基。鑽石表面氫的吸附結構可分為兩種，分別為對稱結構及 14° 的傾斜結構，如圖 2-1 所示。以 1 × 1(100):2H 的雙氫鍵結表面而言，

對稱結構比傾斜結構更穩定。但經由實驗證實只有 $2 \times 1(100):H$ 的單氫鍵結表面存在，因雙氫結構是不存在於反應氣體中（甲烷）[24]。若就負電子親和力的表現而言，傾斜結構能獲得較佳的 NEA 特性，因 C-H 鍵結結構是傾斜且較平行於鑽石表面。

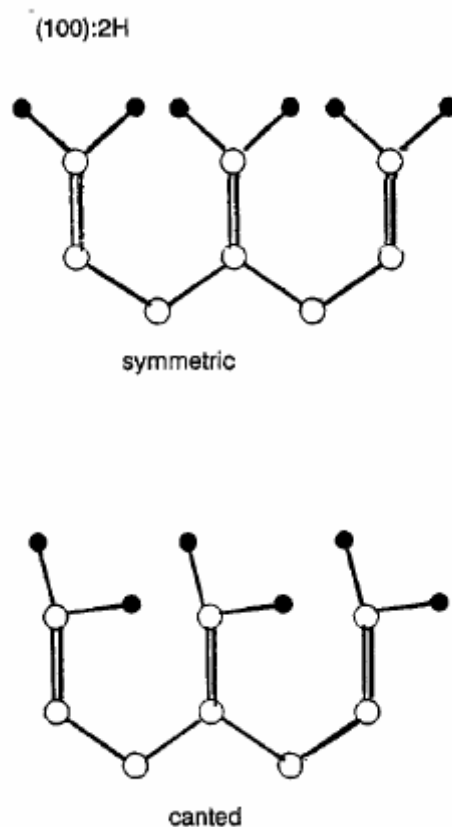


圖 2.8 鑽石表面氫原子的吸附[28]

2.3.3 氧原子表面鍵結

大部分的天然鑽石表面或在含水氣的環境中拋光的鑽石表面均會存在大量的氧原子，經由 XPS 檢測之後可發現這些氧原子吸附層的厚度大約只有分子層的 0.3~0.4 倍。若我們使用 AES 來檢測鑽石表面氧原子的吸附現象時，會因高能電子已將表面的薄氧原子層打掉

而難以分析。氧原子的吸附亦可在加熱的氧原子環境中完成，但操作溫度至少需 250°C 以上。利用 X-ray 光電子能譜儀(XPS)檢測未經高真空退火(UHV)的鑽石表面時，可發現一個寬的 O1s 特性峰，此暗示鑽石表面的確存在著許多種類的氧鍵結結構[27]。這些鍵結多為 >C=O、-COOH、-COH、C-O-C 的官能基，至於內酯(lactone)或 Co 基(carbonyl)則是鑽石表面的碳原子與氧原子所形成的橋狀(bridging)結構。此兩種官能基的特性又與其他形式的氧基不同，此複雜的官能基使得我們很難直接由各元素的 XPS 圖譜來分析鑽石表面鍵結的型態。除此之外，不同的表面處理程序亦將得到不同的表面官能基群。若利用氧離子轟擊鑽石表面使其氧化，則可發現在該區域的 C1s 化學偏移量只有其它未受轟擊區域的一半，此情形可歸咎於 C=O 基群所導致的，且該區域亦有可能殘留其它的氧橋鍵結(bridging-oxygen)或氫氧根(hydroxyl)。Robertson et. al[24]指出了鑽石表面的氧鍵結分為兩種形式，分別為 ketone 和 ether-like (bridge)，如圖 2.9 所示。Ketone 為一個氧原子雙鍵結於表面的一個碳原子上，而 ether-like 則為一個氧原子橋狀鍵結於兩個表面的碳原子之上，由於為橋狀鍵結，因此也較穩定。表 2.3 則列出了各種不同的表面氫、氧鍵結形式與鑽石表面電子親和力特性之關係。

表 2.3 不同的表面氫、氧鍵結形式與表面電子親和力特性之關係[24]

表面鍵結結構	鑽石表面電子親和力
$2 \times 1(100)$	0.15 eV
$1 \times 1(100):2\text{H}(\text{sym})$	-3.09 eV
$1 \times 1(100):2\text{H}(\text{sym canted})$	-2.36 eV
$2 \times 1(100):2\text{H}(\text{asym canted})$	-2.47 eV
$2 \times 1(100):\text{H}$	-2.05 eV
$1 \times 1(100):\text{O}(\text{ketone})$	3.64 eV
$1 \times 1(100):\text{O}(\text{ether})$	2.61 eV
$2 \times 1(100):\text{OH}$	-2.13 eV
$2 \times 1(111)$	0.35 eV
$1 \times 1(111):\text{H}$	-2.03 eV

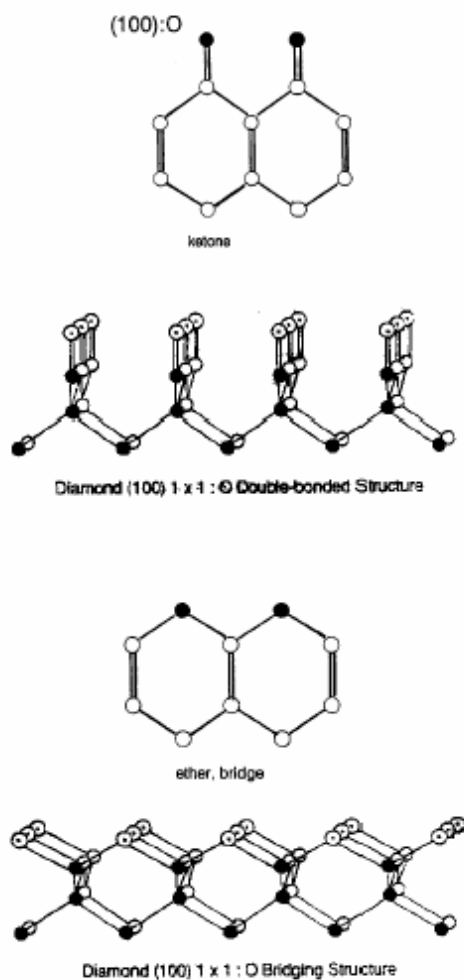


圖 2.9 鑽石表面氧原子吸附模型[28]