

國立交通大學  
材料科學與工程學系

碩士論文

以貼靶濺鍍法製備含 GaN 量子點之  $\text{Si}_3\text{N}_4$  及  
 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  奈米複合薄膜之光學性質研究



**Optical Properties of GaN QDs- $\text{Si}_3\text{N}_4$  and GaN  
QDs- $\text{SiO}_x\text{N}_y$  Nanocomposite Thin Films Prepared by  
Target-attached Sputtering Method**

研究生：楊謹聰

指導教授：謝宗雍 博士

中華民國九十七年十月

以貼靶濺鍍法製備含 GaN 量子點之  $\text{Si}_3\text{N}_4$  及  $\text{SiO}_x\text{N}_y$   
奈米複合薄膜之光學性質研究

**Optical Properties of GaN QDs- $\text{Si}_3\text{N}_4$  and GaN QDs- $\text{SiO}_x\text{N}_y$   
Nanocomposite Thin Films Prepared by Target-attached Sputtering  
Method**

研究生：楊謹聰

Student : Chin-Tsung Yang

指導教授：謝宗雍 博士

Advisor : Dr. Tsung-Eong Hsieh

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Materials Science and Engineering

Collage of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

in

Materials Science and Engineering

October 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 97 年 10 月

# 以貼靶濺鍍法製備含 GaN 量子點之 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 及 $\text{SiO}_x\text{N}_y$

## 奈米複合薄膜之光學性質研究

研究生：楊謹聰

指導教授：謝宗雍 博士

國立交通大學 材料科學與工程學系

### 摘 要

本論文研究以貼靶鍍法 (Target-attached Sputtering Method) 製備含氮化鎵量子點 (GaN Quantum Dots, GaN QDs) 之氮化矽 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 與矽氧氮化物 ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) 奈米複合薄膜 (Nanocomposite Thin Films)。電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 分析顯示，兩系統中皆能有 GaN QDs 的生成，並且分佈密度隨貼靶數增加而增大，但粒徑尺寸則大約維持不變。化學電子能譜儀 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) 及光激發光譜儀 (Photoluminescence, PL) 分析得知， $\text{SiO}_2$  基材會因  $\text{N}_2$  的通入而形成  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  化學組成，並在 GaN QDs 表面形成了不同於  $\text{Si}_3\text{N}_4$  中的鍵結組態，使得 GaN QDs 在  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  中具有較強的表面極化 (Surface Polarization) 作用，抑制了 GaN QDs 之  $V_{Ga}$  缺陷所造成的黃/綠光能階轉移之發光。實驗亦發現當兩系統中的 GaN QDs 與基材體積比約 1:1 時會有臨界效應的存在，造成近能帶邊緣 (Near-band-edge) 能階訊號消失，並有增強缺陷發光的特殊光轉換機制產生。雖然現有數據資料仍無法對此特殊光學轉換機制有完全地了解，但以上分析結果仍足以證明介電質種類對奈米複合薄膜之發光特性有極大的影響。

**Optical Properties of GaN QDs-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and GaN QDs-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>  
Nanocomposite Thin Films Prepared by Target-attached  
Sputtering Method**

Student : Chin-Tsung Yang

Advisor : Dr. Tsung-Eong Hsieh

Department of Materials Science and Engineering  
National Chiao Tung University

**Abstract**

This work prepares the nanocomposite thin films containing GaN quantum dots (QDs) in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> dielectric matrices by using the target-attached sputtering method. Transmission electron microscopy (TEM) revealed the presence of GaN QDs in the both types of thin-film systems. Although the dot density increases with the number of the target-attached pellets, the dot size is independent of that. Electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) and photoluminescence (PL) analyses indicated that the SiO<sub>2</sub> matrix may react with N<sub>2</sub> injected during sputtering and generate the SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. It generates a distinct bonding configuration on GaN QDs surface and induces a stronger surface polarization in GaN QDs-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> system in comparison with the GaN QDs-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> system. This, in turn, suppresses the yellow-green transition relating to  $V_{Ga}$  on GaN QDs. Meanwhile, a specific optical transitions, which improves the defect luminescent intensity due to the diminishing of near-band-edge signals, when the volume ratio of GaN QDs to matrix is about 1:1 in

both systems. Although present data are insufficient to correlate the optical transition in complete manner, the results above indeed illustrate that the dielectric matrix type has an important effect on the optical properties of nanocomposite thin films.



## 誌 謝

本論文的完成，我心中重滿了無限感激，感謝在這二年的碩士生涯中曾幫助我、支持我的朋友。首先要感謝的是我父母家人和女友的支持，以及恩師謝宗雍教授這兩年來在實驗與課業上的指導與教誨，讓我在碩士階段獲益良多。也特別感謝已畢業的羽筠學姊在經驗及技巧上的傳授，使我在儀器及研究上得以順利進行。

感謝郁仁及賀昌學長在實驗及數據討論上的幫忙及協助；百樂、泐儒、Roger、子欽、小麥、小 A、努涵、旻鏞、胤誠、玫娟等實驗室學長姐與學弟妹們在實驗室生活上的相處，讓我在實驗室裡感受相當的自在及愉快；另外，我要感謝光電所郭晉嘉學長、林義淵學長及好友張家華不辭辛勞的在 PL 上的幫忙，以及陳韋達學長和王尉霖學長在 TEM 製作及量測上給予我極多的協助與經驗分享；也感謝國家同步輻射中心(NSRRC)徐嘉鴻博士及林碧軒學長在實驗過程中的協助，有他們的幫忙，才能使我的實驗能順利完成。

最後在此再一次感謝大家，讓我有個難忘的碩士生活。謝謝大家！

# 目 錄

摘 要.....	i
Abstract.....	ii
誌 謝.....	iv
目 錄.....	v
圖目錄.....	viii
表目錄.....	x
第一章 緒 論.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1、光電半導體技術簡介.....	3
2.2、奈米化發光材料的趨勢.....	3
2.2.1、零維量子點.....	4
2.3、奈米結構之半導體-介電質(Semiconductor-Dielectric)系統.....	7
2.3.1、介電質侷限效應.....	8
2.3.2、奈米半導體介電複合物薄膜製備.....	9
2.4、氮化鎵(GaN)及 III-V 族氮化物材料簡介.....	9
2.5、GaN 的特性與應用.....	11
2.5.1、GaN 的基本性質.....	11
2.6、GaN 的缺陷化學(Defect Chemistry).....	12
2.6.1、本徵點缺陷(Native Point Defects).....	12
2.6.1.1、空缺型缺陷.....	14
2.6.1.2、間隙型及置換型缺陷.....	15
2.7、氮化鎵缺陷發光機制.....	16
2.7.1、遠紫外光發光能帶(Ultraviolet Luminescence Band, UVL).....	16
2.7.2、藍光發光能帶(Blue Luminescence Band, BL).....	16

2.7.3、黃光發光能帶( Yellow Luminescence Band, YL ).....	17
2.7.4、綠光發光能帶( Green Luminescence Band, GL ).....	18
2.7.5、紅光發光能帶( Red Luminescence Band, RL ).....	19
2.8、不同介電質基材對複合材料發光特性的影響.....	20
2.9、研究動機.....	21
第三章 實驗方法.....	23
3.1、實驗流程簡介.....	23
3.2、材料準備.....	23
3.2.1、基板製備與清洗.....	23
3.2.2、GaN 圓錠.....	24
3.2.3、氮化矽( Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )及二氧化矽( SiO <sub>2</sub> )靶.....	24
3.3、GaN 奈米薄膜製備(貼靶濺鍍法).....	25
3.4、特性分析儀器.....	26
3.4.1、穿透式電子顯微鏡( Transmission Electron Microscope , TEM ).....	26
3.4.2、低掠角 X 光繞射( Grazing-angle X-ray Diffraction , GAXRD ).....	27
3.4.3、X 光反射率量測( X-ray Reflectivity, XRR ).....	27
3.4.4、化學分析電子能譜儀( Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA ).....	28
3.4.5、紫外-可見光光譜儀( UV-Visible Spectrometer ).....	28
3.4.6、光激發光譜儀( Photoluminescence, PL ).....	29
第四章 結果與討論.....	30
4.1、GSN 及 GSON 奈米複合薄膜之微觀結構.....	30
4.1.1、TEM 分析.....	30
4.1.2、低掠角 XRD 分析( GAXRD ).....	32



4.1.3、X 光反射率量測(XRR).....	34
4.2、ESCA 分析.....	36
4.2.1、Ga 2p <sub>3/2</sub> 化學鍵結結構分析.....	39
4.2.2、Si 2p 化學鍵結結構分析.....	41
4.2.3、N 1s 化學鍵結結構分析.....	43
4.2.4、O 1s 化學鍵結結構分析.....	44
4.2.5、Ga 2p 化學鍵結結構及 Ga L <sub>3</sub> M <sub>4,5</sub> M <sub>4,5</sub> 歐傑電子動能能譜分析.....	46
4.2.6、不同奈米複合薄膜之化學結構比較.....	47
4.3、光學特性分析.....	48
4.3.1、室溫光激發光譜儀分析(RT-PL).....	48
4.3.2、PL 高斯曲線配對(Gaussian Curve Fitting).....	50
4.3.3、GaN 複合薄膜發光機制.....	52
4.3.4、UV-vis 光譜分析.....	55
第五章 結 論.....	57
未來研究與展望.....	58
參考文獻.....	59
附錄 A.....	65
附錄 B.....	74

## 圖目錄

圖2-1、半導體材料之不同維度及態密度示意圖。.....	4
圖2-2、應力誘發型自聚性量子點S-K成長模式。.....	5
圖2-3、以GaAs基材蝕刻窄圓柱式量子點之SEM影像。.....	6
圖2-4、以化學溶膠法製作CdS/HgS/CdS複層量子點之HRTEM影像。.....	6
圖2-5、表示多層矽量子點結構示意圖。.....	7
圖2-6、相關半導體材料之晶格常數與波長能隙分佈圖。.....	10
圖2-7、GaN之六方纖鋅礦結構。.....	12
圖2-8、穩態下經計算所得之GaN本徵點缺陷生成能量曲線。.....	13
圖2-9、相對應的本徵點缺陷熱力學轉移能階 $\epsilon(q_1/q_2)$ 示意圖。.....	14
圖2-10、BL能帶轉移模型。.....	17
圖2-11、GaN之黃光機制再結合理論模型。.....	18
圖2-12、不同溫度下之GL能帶轉移示意圖。.....	19
圖2-13、GaN中主要雜質及本徵點缺陷所造成的相關輻射轉移示意圖。.....	19
圖2-14、兩不同奈米複合薄膜之ZnO量子點/基材界面分子結構示意圖。.....	20
圖2-15、不同系統ZnO量子點/基材界面間之表面鍵結結構模型。.....	21
圖3-1、實驗流程圖。.....	24
圖3-2、GaN圓錠相對3吋靶之貼靶位置。.....	25
圖3-3、濺鍍機台示意圖。.....	26
圖4-1、不同貼靶數之(a)GSN與(b)GSON奈米複合薄膜的TEM影像。.....	31
圖4-2、在相同貼靶數下，(a)GSN與(b)GSON系統中之量子點放大影像及SAED圖譜。.....	32
圖4-3、GaN粉末繞射圖譜。.....	33
圖4-4、(a)GSN、(b)GSON系統之低掠角XRD繞射圖譜。.....	34
圖4-5、(a)GSN與(b)GSON系統之XRR圖譜及其相對應之微分圖。.....	36
圖4-6、GSON系統中蝕刻前後樣品內元素鍵結圖譜變化示意圖。.....	37

圖 4-7、GSON 中之未蝕刻樣品 N 1s 化學能譜分析圖。.....	38
圖 4-8、GSN 及 GSON 之 Ga 3d 含量變化趨勢圖及相對應的化學鍵結能階。.....	39
圖 4-9、GSN 及 GSON 之 Ga 3d & O 2s 鍵結能圖譜峰值高斯比對分析圖。.....	40
圖 4-10、GSN 及 GSON 之 Si 2p 及 Ga 3p 鍵結能圖譜隨貼靶數量變化趨勢圖。.....	41
圖 4-11、GSN 及 GSON 之 Si 2p 及 Ga 3p 鍵結能圖譜峰值高斯比對分析圖。.....	42
圖 4-12、(a)GSN 及(b)GSON 之 N 1s 鍵結能圖譜隨貼靶數量變化趨勢圖。.....	44
圖 4-13、GSN 及 GSON 之 O 1s 鍵結能圖譜隨貼靶數增加之變化趨勢圖。.....	45
圖 4-14、GSN 及 GSON 之 Ga 2p 鍵結能圖譜及歐傑訊號隨貼靶數變化趨勢圖。.....	46
圖 4-15、不同奈米薄膜複合物系統之 GaN QDs 與基材界面分子結構示意圖。....	47
圖 4-16、(a)GSN 與(b)GSON 系統之 RT-PL 光譜圖。.....	48
圖 4-17、(a)GSN4、6、10 之 PL 圖譜;(b)GSN2、8 之 PL 圖譜。.....	49
圖 4-18、(a)GSN 與(b)GSON 系統之光發射峰位置對貼靶數目之關係圖。.....	50
圖 4-19、(a)GSN 與(b)GSON 系統之 PL 高斯曲線配對圖譜。.....	51
圖 4-20、兩系統之 PL 訊號位置積分強度隨貼靶數的變化示意圖。.....	53
圖 4-21、GaN 量子點與 (a)Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 及 (b)SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> 表面鍵結結構模型示意圖。.....	54
圖 4-22、(a) GSN 與 (b) GSON 系統貼靶數之穿透率對波長及吸收係數對能帶 關係圖。.....	55

## 表目錄

表 2-1、主要 III-V 族氮化物之物理特性。.....	10
表 2-2、GaN 之物理特性。.....	12
表 3-1、Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 及 SiO <sub>2</sub> 基材相關物理特性。.....	25
表 3-2、GaN 貼靶濺鍍條件。.....	26
表 3-3、貼靶濺鍍法所得出之薄膜物理參數(數值為計算標準參考值)。.....	28
表 4-1、XRR 量測所得出 GaN 量子點在不同系統間之臨界角度 ( $\theta_c$ )，電子密度 ( $\rho_e$ )，質量密度( $\rho_e$ )，分子百分比( <i>at.%</i> )及體積分率( <i>vol.%</i> )。.....	35



# 第一章

## 緒 論

隨著科技日益精進，電子產品的輕、薄、短、小一直是大家所共同追求的目標，使得量子化半導體材料成爲現今最熱門的研究趨勢。然而在小型化的過程中，卻也因材料本身維度縮小的關係，造成缺陷在材料表面上大量出現並帶來些許負面的效果。以介電質基材的包覆方式，因此成爲現今保有量子化半導體材料的優點及降低相對應表面缺陷所產生有害影響的主要技術之一。在早期，此類半導體-介電質系統就已被提出與討論，像是 IV 族的 Si、III-V 族的 InAs、InP 及 II-VI 族的 CdSe、ZnSe、ZnO 等，皆可藉由量子化半導體材料鑲埋在介電基材中而達到改善材料本身的光電特性。其中，又以 III-V 族氮化物可藉由不同比例組成而調變自身能隙的特性，使得在可見光範圍內應用一直受到重視，並以氮化鎵 (GaN) 材料最受注目。

GaN 爲一種研究廣泛的 III-V 族氮化物半導體，除了優異的壓電 (Piezoelectricity) 性質之外，並因具有直接能隙 (Direct Energy Band Gap) 及可調變性，使其成爲一種極具吸引力的發光材料。再者，具有相似能隙的氧化鋅 (ZnO) 材料已在兩不同介質 ( $\text{SiO}_2$  和  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) 系統上被研究與討論，並得到十分獨特的發光特性。在本實驗中以 GaN 爲研究的對象，藉由貼靶濺鍍法在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  介質中長成奈米 GaN 量子點，並探討不同介電質基材中對奈米化材料界面及其發光特性的影響。

本實驗中利用電子顯微鏡 (TEM) 來分析 GaN QDs- $\text{Si}_3\text{N}_4$  和 GaN QDs- $\text{SiO}_x\text{N}_y$  奈米複合薄膜系統內部微觀結構，並發現兩系統皆有小於 GaN 波爾半徑 (5.5 nm) 的量子點生成；以 X 光反射率 (X-ray Reflectivity, XRR) 量測 GaN QDs 含量，發現其隨貼靶數的變化有正相關的趨勢。化學分析電子能譜儀 (ESCA) 分析試片內部之化學鍵結狀態，得知  $\text{SiO}_2$  會與濺鍍時所通入之  $\text{N}_2$  反應生成  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  化學

組態，使得 GaN QDs-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 系統中產生較強的界面極化效應。紫外/可見光吸收光譜儀 (UV-Visible Spectrometer) 及光激發光譜儀 (PL) 量測所得之吸收位移及發光訊號圖譜中，發現兩系統中在 GaN QDs 與基材體積比約 1:1 時 (貼靶數為 8 片時)，會有 GaN 臨界效應發生，使得 PL 訊號可見光強度增強。另外，實驗分析也顯示 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 與 SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 兩不同基材環境與 GaN QDs 界面處，會因原子間偶極距及不對稱性所產生的極化效果，導致電子侷限的作用會因基材環境而有所改變，並抑制了 V<sub>Ga</sub>O<sub>N</sub> 不同電荷缺陷的黃綠光轉換能階 (-/0 + e<sup>-</sup> → 2/-) 發生，因此造就了兩不同系統的發光及吸收特性差異。



## 第二章

### 文獻回顧

#### 2.1、光電半導體技術簡介[1]

在現代科技發展中，隨著半導體產業進入光電子領域，光電科技儼然成爲近幾年最熱門的話題，光電子技術的研發亦成爲最重要的課題。自從人們將光電子與半導體技術相互結合後，影像及無線傳輸的普及不再是遙不可及的夢想。再者，爲了使後代能有個乾淨的環境，固態光源（Solid-state Light）及太陽能（Solar Energy）工程在科學及科技上也成爲了非常熱門的主題。今日，光電科技除了在國防、航空及太空方面有所應用外，光電子產品也被廣泛地應用在日常生活中，徹底改變了人們的生活環境。

隨著光電科技不斷地突破，新材料的成長技術、新製程的開發、高功能元件之設計與製作以及成熟穩定系統的完成外，相關的產品及元件，例如發光二極體（Light-Emitting Diodes, LED）、雷射二極體（Laser Diodes, LD）、光二極體（Photo Diodes, PDs）、電荷耦合器件（Charge-Coupled Devices, CCD）等，皆廣泛被應用在光纖通訊、光顯示、光資訊儲存、高效率照明及生物醫學方面。而這些應用都已經在我們日常生活中造成重大的影響，這樣的影響力將持續且不斷的擴大。

#### 2.2、奈米化發光材料的趨勢

近幾年相關的發光材料已被廣泛研究與應用，新材料的開發也成爲一個熱門的話題，使得奈米化材料成爲新材料中最被廣泛研究的對象。然而隨著材料維度/尺寸的縮小到奈米化尺度範圍時，相對應的物理特性已非古典理論可描述，取而代之的則是量子效應的產生，再加上比表面積（Specific Surface Area, SSA）急劇地增加，使得物質呈現迥異於巨觀尺度下的物理與化學性質。像是原本不適合用來做發光材料的非直接能隙矽複合材料，如： $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 或 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等，便可藉

由奈米化的效應使其成為直接能隙，並有效地提昇材料本身的發光效率。因此，為了使元件能獲得更低的截止電流（Threshold Current）、較高發光效率及降低對溫度的敏感性等較佳的光電特性，奈米化的趨勢將是光電科技發展的主要方向[2]。在此，根據半導體不同的維度及態密度，我們可將其分為四種形態：

- (1) 三維材料主體（3-D Bulk）；
- (2) 二維量子井（2-D Quantum Well，QW）
- (3) 一維量子線（1-D Quantum Wire/Rod）
- (4) 零維量子點（0-D Quantum Dot，QD）

在三維系統（泛指一般巨觀材料）中，能量態密度是呈現拋物線形式，但隨著材料維度不斷的下降，材料態密度將從連續型變為各自獨立的能階結構，見圖2-1。

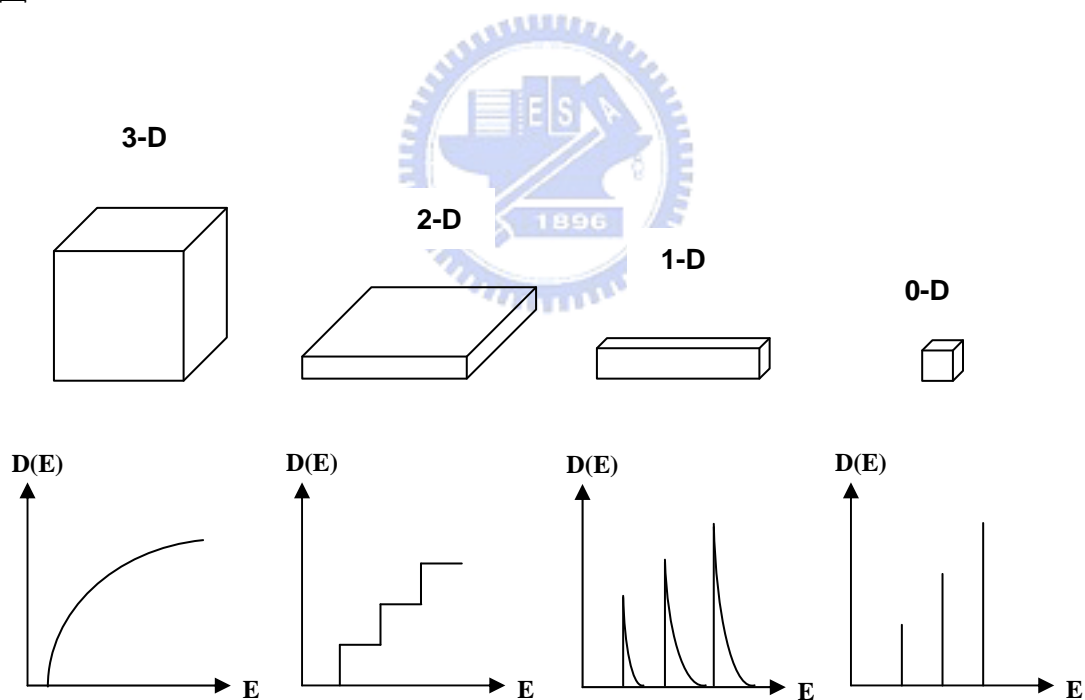


圖2-1、半導體材料之不同維度及態密度示意圖。

### 2.2.1、零維量子點

由於微型化趨勢，降低系統結構維度已經從三維前進到零維。量子點結構也因為能階不連續成 $\delta$ 函數（Delta Function）分佈，使得在固定能態時，有最大的



效率特性而被廣泛應用，例如：藍光雷射、光感測元件、單電子電晶體（Single Electron Transistor，SET）、記憶儲存、觸媒以及量子計算（Quantum Computing）等。在醫療上更利用各種發光波長不同的量子點製成螢光標籤，使其成爲生物檢測用的「奈米條碼」，也促使材料的量子點化成爲了現今理論上與實驗上最熱門的研究主題。其實早在1982年，量子點就首先被Arakawa及Sakaki[3]提出應用在半導體雷射的主動層上，並藉此改善許多不同的光電特性，像是降低截止電流對溫度的敏感性、提高高溫操作及改善非線性增益效果等。相關量子點結構製作方法，主要有下列幾種：

- (1) 應力誘發型自聚式量子點（Strain Induced Self-assembly Method） [4]：採用分子束磊晶（Molecular-Beam Epitaxy，MBE）或化學氣相沉積（Chemical Vapor Deposition，CVD）製程，藉由S-K（Stranki-Krastanov）成長模式，在界面能低但晶格常數卻不匹配的兩材料間成長。由於兩材料間的晶格不匹配性，使得磊晶厚度高於張力所能承受的臨界厚度時，薄膜便會開始破裂而在表面生成自聚性量子點，同時也停止了磊晶的成長，因此可大量生產出排列規則且無缺陷的量子點。

### Stranski-Krastanov

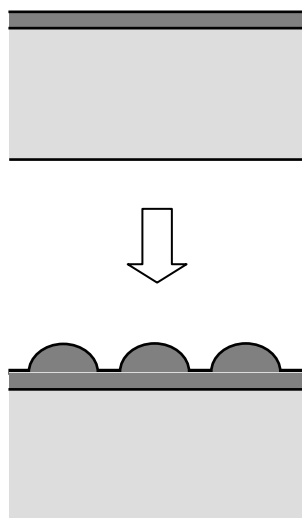


圖2-2、應力誘發型自聚性量子點S-K成長模式。

(2) 微影蝕刻法 (Lithography and Etching) [5] : 以光束或電子束直接在基材上蝕刻製作出所要之圖案，由於相當費時因而無法大量生產。

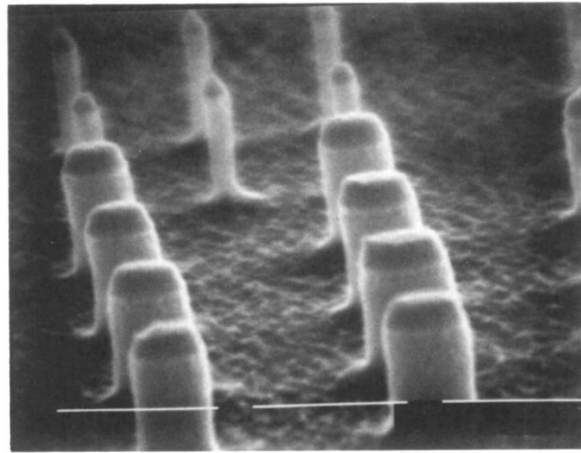


圖2-3、以GaAs基材蝕刻窄圓柱式量子點之SEM影像[5]。

(3) 化學溶膠法 (Chemical Colloidal Method) [6] : 以化學溶膠方式合成，可製作複層 (Multilayered) 量子點，過程簡單且可大量生產，但卻易造成大量孔洞。

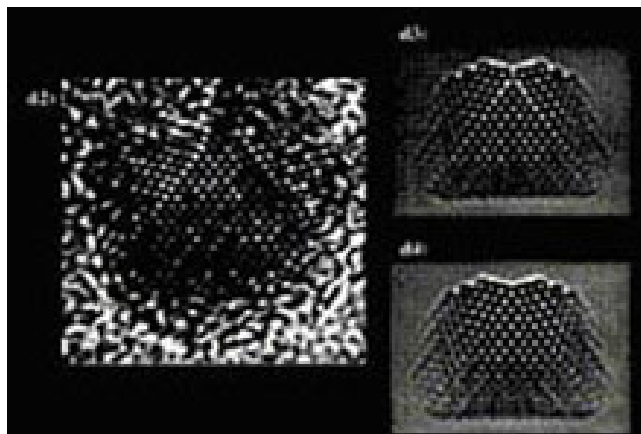


圖2-4、以化學溶膠法製作CdS/HgS/CdS複層量子點之HRTEM影像[6]。

(4) 分閘法 (Split-gate Approach) [7] : 以外加電壓的方式在二維量子井平面上產生二維侷限，可控制閘極 (Gate) 改變量子點的形狀與大小，適合用於

學術研究但無法大量生產。

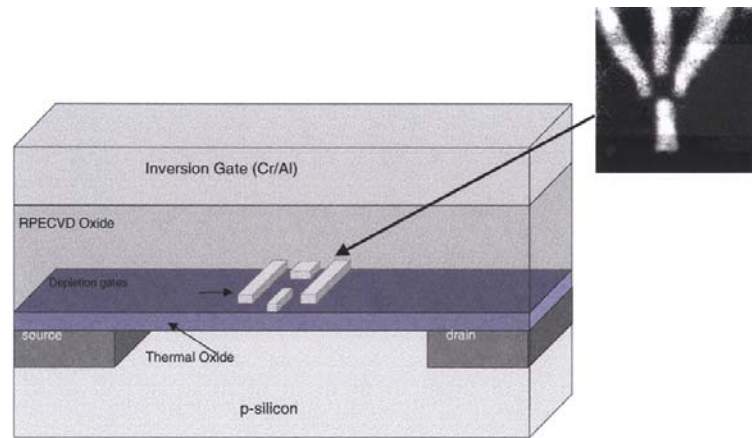


圖2-5、表示多層矽量子點結構示意圖，右上方為空乏閘極（Depletion Gate）結構圖[7]。

綜合以上方法，由於應力誘發型自聚性量子點成長所產生的量子點缺陷最少且可大量製造，因此為現今製作量子點的主要方式。目前常見的自聚性量子點有四族的鍺（Ge）成長於矽（Si）基板上，III-V族的砷化銮（InAs）成長於砷化鎵（GaAs）基板上及II-VI族的硒化鎘（CdSe）成長於硒化鋅（ZnSe）基板上等。

### 2.3、奈米結構之半導體-介電質（Semiconductor-Dielectric）系統

由於奈米化的趨勢，使得材料表面與周圍環境的相互作用顯得更加重要，隨之而來的便是不同系統結構的導入及應用。奈米結構之半導體-介電質系統，也就是通稱的半導體奈米微晶玻璃（Semiconductor-doped Glass，SDG），是近幾年新穎的半導體技術之一。最主要的概念便是提供覆蓋或鑲埋在介電材料中的奈米結構半導體表面發生鈍化，以研究其光學性質。雖然此作法限制了不穩定表面所產生的懸鍵（Dangling Bonds），但卻也使得表面及基材交界處會存在大量相關的表面缺陷（Surface Defects），造成元件發光效率的降低[8]。同時，大量的表面/界面效應所引起的特性，極可能誘使載子發生複雜的交互作用並影響載子間的再

結合過程和電荷轉移行爲，進而對材料的光電特性有著截然不同的影響。

在1990年代初期，半導體鑲埋在介電質中所產生獨特的發光及電子穿隧特性就已被提出[9]。Si的孔隙結構[10]或是鑲埋在SiO<sub>2</sub>基材中的Si量子點[11]，被觀察出在可見光區域內有很明顯的發光訊號產生，顯示此類系統中有著複雜且特殊的光轉換發生。同時也亦謂著此類系統之奈米結構半導體不僅受到尺寸量子侷限（Quantum Confinement）效應的影響[12，13]，也大大受到外在基材之介電質侷限（Dielectric Confinement）效應[14，15]，因此產生可調變的光轉換機構，而被廣泛應用在各光電子領域中。

### 2.3.1、介電質侷限效應

由於奈米半導體的重要特色是將材料尺寸縮小到與本身費米波長相近，造成量子侷限效應[12，13]的發生，使得原本材料內部電子的連續能量分佈形成各自獨立的能階，進而達到改善材料光電特性的目的。然而對奈米半導體介電系統而言，因比表面積大幅的增加，使得此種侷限效應開始受到外在環境的影響，而產生了所謂的介電質侷限效應[14，15]。

介電質侷限效應起因於相吸的庫倫作用力相互作用及表面介電質的極化對半導體量子點的相互影響。相互作用的理論模型在1980年代被提出[13]。因為量子點與基材界面處所產生的介電性不匹配情形，使得在量子點上所累積的電荷引發半導體量子點表面產生極化現象。同時，因為單電子與其所誘發的極化相互作用所產生的額外能量，使得這樣的極化現象更大大影響被侷限的電子態[16，17]。

再者，兩個或多個在量子點中的電子，會傾向與誘發極化產生相互作用，也因而造成更多額外的能量。因此奈米半導體介電系統中，介電侷限的程度取決於表面極化的強度。相較於磊晶成長所生成的量子點來說，被鑲埋在玻璃基材或是液態溶液中的量子點，其介電常數的差異及較大的侷限能障則提供了較強的侷限效果。

### 2.3.2、奈米半導體介電複合物薄膜製備

不同製程的奈米複合物薄膜已發展多年，最常見的製備方式，可大致分為化學、物理兩大類。在化學法中，有溶凝膠法 (Sol-gel) [18]、分子覆蓋法 (Molecular Capping) [19]及混合法 (Mixing) [20]，其中又以溶凝膠法最為受到歡迎。主要是因為此方法能在低溫製程下，製備粒徑分佈集中且微晶尺寸非常小的大面積薄膜。但缺點則是製程繁複，又需控制的變因太多及薄膜孔洞多等因素仍待克服。在物理沈積方面，則有射頻貼靶濺鍍法 (RF Magnetron Target-attached Sputtering) [21]、雙薄膜沈積法 (Dual Film Deposition) [22]、蒸鍍法 (Evaporation) [23]及離子佈植法 (Ion Implantation) [24]。以射頻貼靶濺鍍法來說，不但製程簡單，由於其相對低的溫度製程、可彈性調整奈米微晶濃度、薄膜內各物質的比例偏差量少及形成較大面積平坦且緻密的薄膜等優點，使其近幾年在製程應用上逐漸受到重視。



### 2.4、氮化鎵 (GaN) 及III-V族氮化物材料簡介

氮化鎵 (GaN) 及其相關的III-V族氮化物，一直被視為非常有潛力的光電子材料。最主要的原因是由於其直接能隙與形成多元複合物的能隙可調變性，涵蓋了紫外光到紅外光等範圍 (見圖2-6)，因此在光學上吸引許多的重視與應用。此外，因非中間對稱及非同軸結晶的纖鋅礦 (Wurtzite) 結構，造成材料本身擁有較大的瞬間及應變誘導極性 (Strain-induced Polarization) 特性。同時，在壓電係數方面也比傳統III-V族化合物大上許多。因此，III-V族氮化物在異質結構上所擁有較大的內部電場誘發極化 (Induced Polarization) 電荷及壓電等特性，在量子結構上亦有顯著的影響，也造成其在半導體材料中的獨特性。

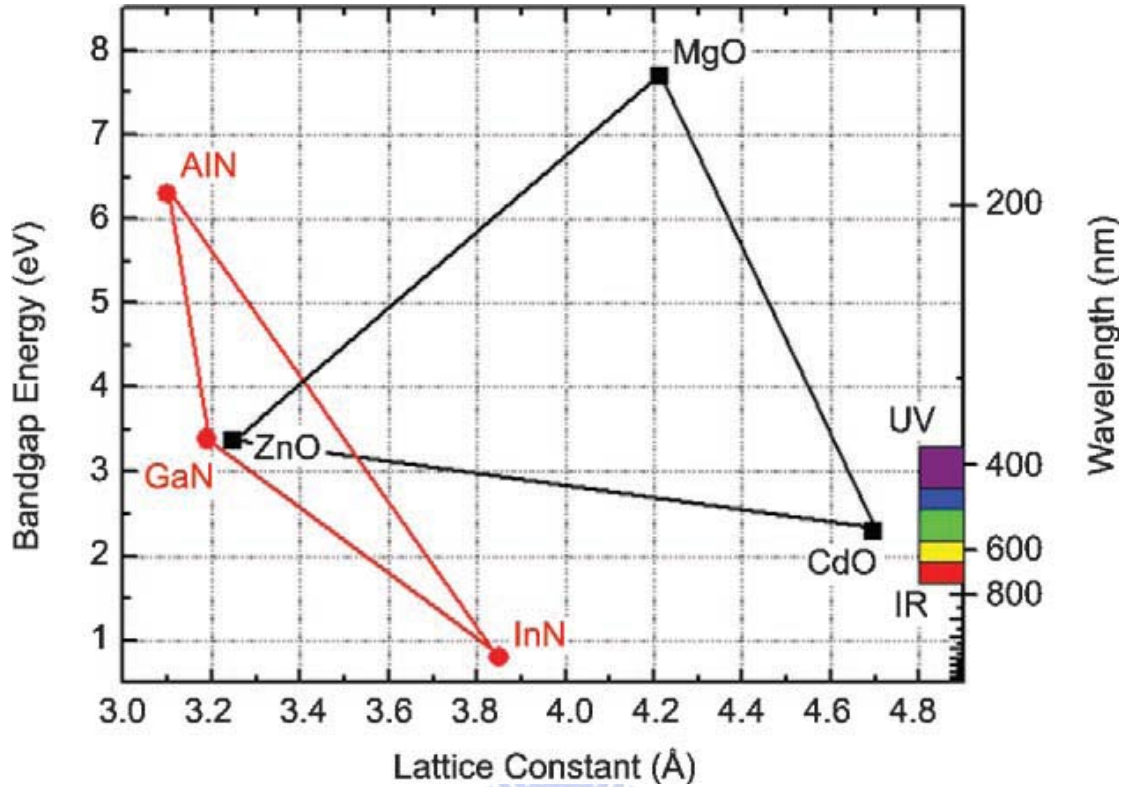


圖2-6、相關半導體材料之晶格常數與波長能隙分佈圖[25]。

表2-1、主要III-V族氮化物之物理特性[26]。

	單位	GaN	AlN	InN
晶格結構		Wurtzite	Wurtzite	Wurtzite
密度	$\text{g/cm}^3$	6.15	3.23	6.81
靜態介電常數		8.9	8.5	15.3
高頻介電常數		5.35	4.77	8.4
能帶	eV	3.39	6.2	1.89
電子有效質量	$m_e$	0.2	0.48	0.11
晶格常數				
$a$	nm	0.3189	0.311	0.354
$c$	nm	0.5185	0.498	0.57
電子遷移率 (Bulk)	$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	1000	135	3200
電洞遷移率	$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	30	14	
飽和速度	cm/s	$2.5 \times 10^7$	$1.4 \times 10^7$	$2.5 \times 10^7$
崩潰區	V/cm	$> 5 \times 10^6$		
熱傳導係數	$\text{W/cm}\cdot^\circ\text{K}$	1.5	2	
熔點	$^\circ\text{C}$	$> 1700$	3000	1100

相關的GaN及III-V族氮化物半導體材料，在商業上已被用來製造高亮度LED，其發光範圍幾乎涵蓋整個可見光到紫外光波段。像是標準的藍/綠光到紅光LED現在已被應用來做為交通號誌、全彩平面顯示器（Flat Panel Displays，FPDs）及汽車平面儀器等相關生活設施，而UV LED則可用來做為特殊的生物、空氣、水質純度檢測器及生醫儀器。另外，由於高電子飽和速度及高截止電場，使得GaN和其它III-V族氮化物半導體複合物將是未來最有潛力的高功率、高溫電子元件，而這樣的元件將在艱困的環境中，像是汽車引擎、太空及航空等電子設備中大量使用。

## 2.5、GaN的特性與應用

### 2.5.1、GaN的基本性質

GaN是具有直接能隙（低溫能隙， $E_g = 3.5 \text{ eV}$ ）的III-V族半導體，可藉由不同比例的III-V族複合物來調變其能帶大小。對於在光學元件的應用上，可說是非常實用的材料。此外，由於GaN與銦（GaInN，約2至3.5 eV）及鋁（AlGaN，約3.5至6 eV）所形成的寬能帶材料涵蓋現有整個可見光研究波段，因而在技術上更有其潛在應用價值。

通常氮化鎵的結晶形態為六方纖鋅礦（Hexagonal Wurtzite）結構（見圖2-7）。晶格常數為 $a = 0.3188 \text{ nm}$ ， $c = 0.5185 \text{ nm}$ 。在特定條件下，GaN則可形成立方閃鋅礦（Cubic Zinc Blende）結構，但仍較不常見。

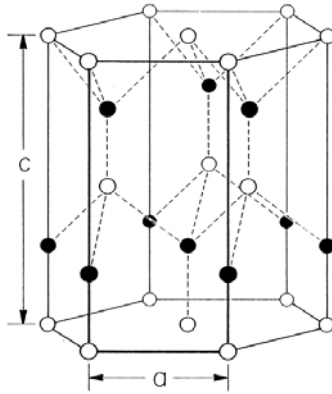


圖2-7、GaN之六方纖鋅礦結構[27]。

表2-2、GaN之物理特性[28]。

特性	數值
能帶 (eV, 300°K)	3.44
最大電子遷移率 (cm <sup>2</sup> /V·s)	
300°K	1350
77°K	19200
最大電洞遷移率 (cm <sup>2</sup> /V·s, 300°K)	13
可控制的摻雜範圍 (cm <sup>-3</sup> )	
<i>n</i> -type	10 <sup>16</sup> ~ 4×10 <sup>20</sup>
<i>p</i> -type	10 <sup>16</sup> ~ 6×10 <sup>18</sup>
熔點 (°K)	> 2573 (at 60 kbar)
晶格常數 (300°K)	
<i>a</i> (nm)	0.318843
<i>c</i> (nm)	0.518524
熱傳導係數 (W/cm·°K, 300°K)	2.1
熱容量 (J/mol·°K, 300°K)	35.3

## 2.6、GaN的缺陷化學 (Defect Chemistry)

### 2.6.1、本徵點缺陷 (Native Point Defects)

由於半導體材料非化學當量比 (Non-stoichiometric Ratio) 的成長/退火或外來物的摻雜 (Doping)，使得本徵點缺陷總是存在各材料當中，並時常扮演材料內部電荷補償中心，因此本徵點缺陷對材料光電特性的影響佔有舉足輕重的地



位，也成爲現今主要研究的對象之一[29]。基本上，材料內部的本徵點缺陷往往都單獨以空缺型（Vacancy）、間隙型（Interstitial）及置換型（Substitutional）的方式形成，至於其它複雜的缺陷型態則是經由缺陷彼此間交互作用或與外來雜質（Impruity）結合所造成。有文獻指出GaN在穩態下，經由第一定律（The first principle）計算所得出之間隙型及置換型缺陷生成能量較高（見圖2-8，圖2-9），較不易出現在本徵點缺陷中，而Ga及N空缺則較爲常見並大量出現在*n*型及*p*型的GaN中[29]。

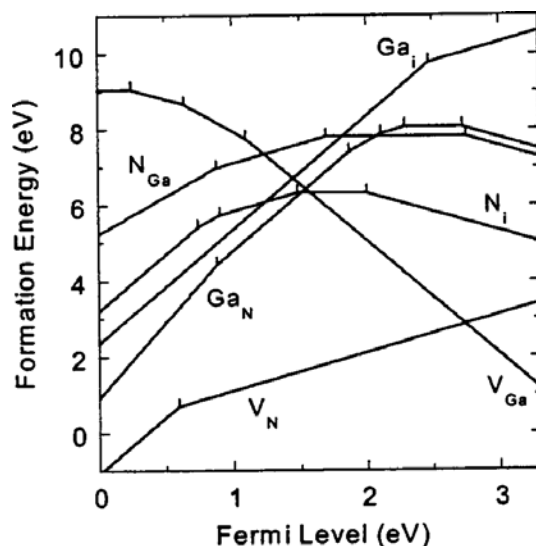


圖2-8、穩態下經計算所得之GaN本徵點缺陷生成能量曲線。圖中各曲線斜率代表缺陷所擁有的電荷數；斜率的改變代表著缺陷能階的變化，轉折處則表示兩不同電荷缺陷相對應的熱力學轉移能階（thermodynamic transition level）位置[29]。

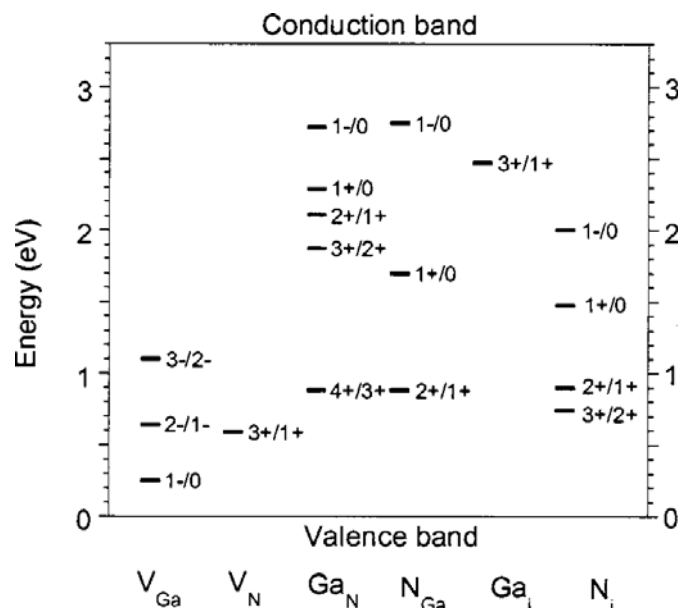


圖2-9、相對應的本徵點缺陷熱力學轉移能階  $\epsilon$  ( $q_1/q_2$ ) 示意圖，其被定義為擁有相同能量但不同電荷態 ( $q_1/q_2$ ) 的費米能階位置。圖中顯示GaN中的缺陷有著多樣化的電荷能階，而且少數的缺陷能階亦可能出現在價帶或導帶內部[29]。

### 2.6.1.1、空缺型缺陷

由於材料內部各缺陷的特性會隨著不同的環境而呈現不同形式為主的缺陷存在，例如鎵空缺 ( $V_{Ga}$ ) 可能是n型氮化鎵 (n-GaN) 中主要的本徵點缺陷，而氮空缺 ( $V_N$ ) 則是在p型氮化鎵 (p-GaN) 中大量出現。也就是說，在富氮 (N-rich) 的環境下， $V_{Ga}$  的生成是有利的；而在富鎵 (Ga-rich) 的情況下，則是有利於形成  $V_N$ 。因此，以下將簡述各空缺型缺陷特性：

- (a) 鎵空缺 ( $V_{Ga}$ ): 在n-GaN中，當費米能階非常接近導帶 (Conduction Band, CB) 時，因  $V_{Ga}$  有著相對較低的生成能，所以為主要的缺陷形式，其角色就像是在材料內部中扮演像類似受體載子 (Acceptor-like) 的補償中心，所產生的各轉移能階 ( $2-/3-$ ,  $-/2-$ , 及  $0/-$ ) 則在文獻中被提出界於  $1.5 \sim 0.5$  eV 之間[30, 31]。由於在n-GaN中， $V_{Ga}$  總是充滿著電子，因此容易捕捉光所產生的電洞，使得在量測光激發光譜儀時，可能造成電子的輻射轉移從導

帶或是淺層施體（Shallow Donor, SD）能階中到 $V_{Ga}$ 的不同電荷能量位置處。另外，由於 $V_{Ga}$ 遷移能障非常的小，使得它在大範圍溫度下成長或是熱退火時容易移動，因此易與其它缺陷形成較穩定的缺陷複合物。

- (b) 氮空缺 ( $V_N$ ): 由於早期預測 $V_N$ 的能階非常接近或是在傳導帶內部，使得未被摻雜的 $n$ -GaN傳導係數有一段時間被認為是由 $V_N$ 所造成[32, 33]。不過文獻中也提到，只有在富鎵的環境下， $n$ -GaN中的 $V_N$ 才能經由計算得出，而此推論直到現在仍舊被相信著。另一方面，由於受到空缺位能之庫侖尾端效應（Coulomb Tail）影響，使得 $V_N$ 被視為施體載子（Donor-like），而且僅有一種轉移能階（ $3+/+$ ）在能帶中產生[34]。
- (c) 鎵氮雙空缺 ( $V_{Ga}V_N$ ): 就能量相對上來說，因 $V_{Ga}V_N$ 雙空缺在GaN中有較高的形成能，所以不大可能在材料本身中形成。而這特別的缺陷如果形成，則預期至少會有兩個深層能階形成在GaN的能帶中[29]，且行為就像在 $n$ 型中的雙受體載子或是在 $p$ 型中的雙施體載子。

#### 2.6.1.2、間隙型及置換型缺陷

經由文獻及第一定律計算得知[29]，大部分原子在GaN間隙型及置換型位置上皆會產生相當大的生成能，使得大部分原子在GaN中形成間隙型及置換型缺陷的機率，相對上來說是非常的低；雖然在特定原子及情況下仍會有此種缺陷類型存在發生，但含量卻是十分稀少。再者，由於置換型缺陷在文獻中討論較為不足，因此下面將只簡述間隙型缺陷能階特性。

- (a) 間隙型鎵缺陷 ( $Ga_i$ ): 由於Ga原子尺寸相對來的大，使得要形成 $Ga_i$ 須要很大的能量，也造成相當大的晶格弛豫（Lattice Relaxations）。雖然不易在 $n$ 型或是富氮的熱平衡條件下形成 $Ga_i$ ，但在GaN受到電子輻射或是 $p$ 型成長的條件下卻是有機會形成的。正如同 $V_N$ 一樣， $Ga_i$ 扮演著施體載子的角色，其個別能階分別被預測在傳導帶中的 $+/0$ 能階位置，及在價帶上方約2.5 eV的 $3+/+$ 深層能階處[33, 34]。另外，由於在室溫下，高遷移率的

$\text{Ga}_i$ 暗示著容易移動到它處與其它缺陷結合，並在熱平衡下不單獨存在GaN中。

(b) 間隙型氮缺陷 ( $\text{N}_i$ ): 間隙型氮空位以N-N鍵結為主要形式，並具有高達4種不同的穩定電荷能階在能帶中被發現[32-34]。文獻中指出最高的穩定能階 (-/0) 被預測在價帶最高處上方約2 eV左右。因此在 $n$ -GaN中， $\text{N}_i$ 被視為簡單的受體載子。另一方面，由於N的遷移能障很小，其擴散則同樣很容易在高於室溫時發生。

## 2.7、氮化鎵缺陷發光機制

在GaN發光能帶中，本徵點缺陷一直扮演著極重要的角色。從文獻中亦可發現因本徵點缺陷所產生各式多樣化的發光訊號，然而相對的缺陷位置及發光機制至今仍不明確。因此，以下我們將簡述相關缺陷位置所對應產生的發光訊號，以期能對各發光能帶有初步的了解。



### 2.7.1、遠紫外光發光能帶 (Ultraviolet Luminescence Band, UVL)

Dingle及Ilegems提出遠紫外光的發光是由淺層施體-受體對 (Donor-acceptor Pair, DAP) 再結合所致。文獻中指出PL峰值位置約為3.253 ~ 3.0768 eV左右，主要可能的施體缺陷為 $\text{Si}_{\text{Ga}}$ 及 $\text{O}_{\text{N}}$ ，而受體缺陷則仍舊不清楚[35,36]。

### 2.7.2、藍光發光能帶 (Blue Luminescence Band, BL)

相較於摻雜鎂 (Mg) 及鋅 (Zn) 的GaN，未摻雜的氮化鎵BL能帶有著與其相似的形貌及位置 (2.7 ~ 3.0 eV)，且能帶轉移位置如同GaN: Zn一樣，是由淺層施體載子位置 (低溫時) 或是傳導帶 (高溫時) 到相對深的受體載子 (如同鋅受體位置) 轉換而來。另外，文獻也指出BL能帶是由相關的 $V_{\text{Ga}}$ 缺陷複合物[37]，特別是 $V_{\text{Ga}}\text{O}_{\text{N}}$ [38]所造成。

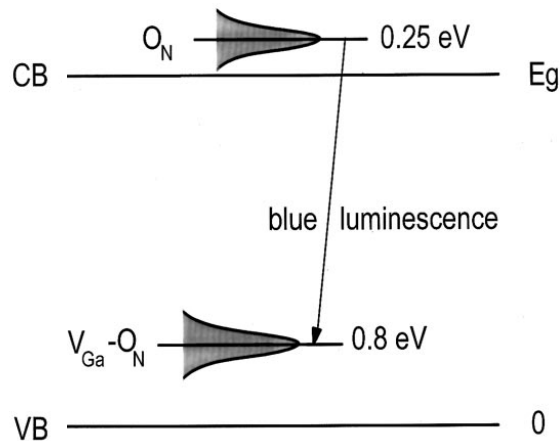


圖2-10、BL能帶轉移模型[38]。

### 2.7.3、黃光發光能帶（Yellow Luminescence Band，YL）

不論用何種方式（MBE、MOCVD、HVPE）成長的GaN，在室溫PL圖譜中，除了有約3.42 eV的近能帶邊緣發射外，幾乎都可能出現約2.22 eV左右的YL能帶。儘管YL能帶機制至今尚未完全被確定，但在文獻中主要有兩種理論模型被提出且相信。其中是由Ogino及Aoki所提出介於潛層施體載子（SD）及深層受體載子（Deep Acceptor，DA）轉換能階而來（Model A）[39]；另一個則是由Glaser等人所提出經由深層的雙施體載子（Deep Donor，DD）與一有效質量的受體載子（Shallow Acceptor，SA）轉換所發生（Model B）[40]，其相對應的示意模型見圖2-11[41]。而Pankove及Hutchby也利用元素佈植方式得出YL能帶的發生可能不是來自特定摻雜物，而是佈植傷害所產生的本徵點缺陷（相關的 $V_{Ga}$ 缺陷）所造成[42]，也就是說， $V_{Ga}O_N$ 所形成的缺陷複合物在YL能帶中扮演著重要的角色。

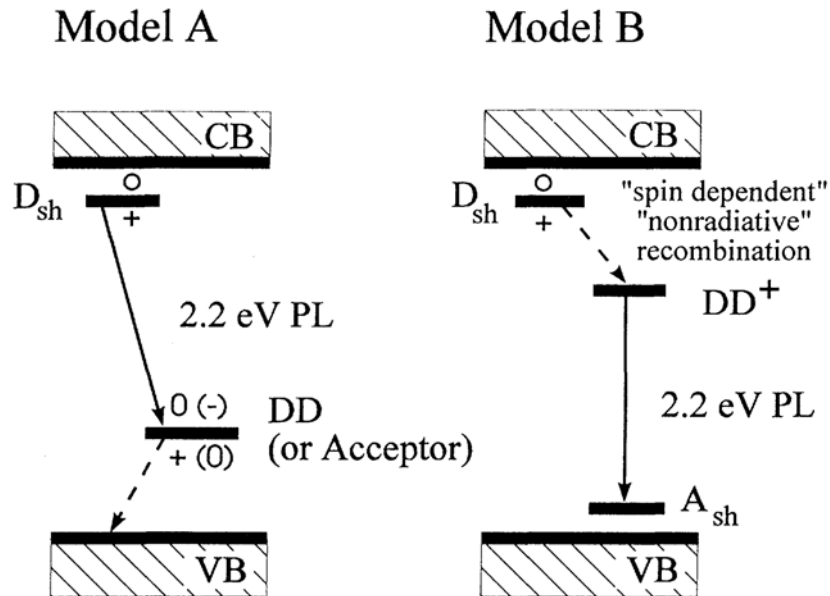


圖2-11、GaN之黃光機制再結合理論模型。Model A表示潛層施體載子 ( $D_{sh}$ ) 到深層雙施體載子 ( $DD^+$ ) 或是深層受體載子 ( $DA$ ) 再結合。Model B表示深層施體載子 ( $DD^+$ ) 到潛層受體載子再結合[41]。

#### 2.7.4、綠光發光能帶 (Green Luminescence Band, GL)

相較於YL能帶，GL能帶很少在MBE及MOCVD法中被觀察到。然而在較高純度或是富鎵的 $p$ -GaN中則有機會發現，而且其發光機制也一直被視為與YL能帶有著相同的 $V_{Ga}O_N$ 缺陷複合物，但卻是由不同電荷能階所造成[43, 44]。由於GL能帶對溫度敏感性很高，因此文獻也提出三種可能的轉移方式 (圖2-12)，分別是 (i) 潛層施體載子 (SD) 轉移的DAP-type, (ii) 由激態能階 (Excited State, ES) 的內部轉移及 (iii) 由導帶直接轉移到基態的受體能階。

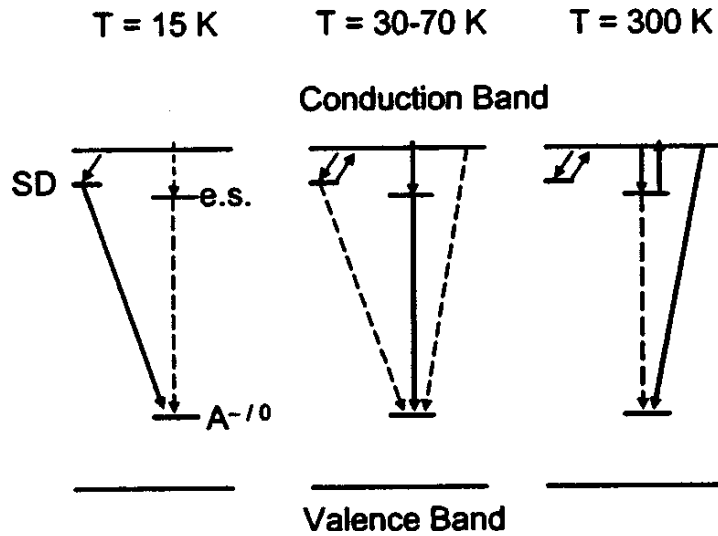


圖2-12、不同溫度下之GL能帶轉移示意圖。虛線表示為較少的轉移機率，實線則為主要可能移轉發生[29]。

### 2.7.5、紅光發光能帶 (Red Luminescence Band, RL)

RL能帶的範圍介於1.5 ~ 2.0 eV處，其發光機制很少在文獻中被探討研究。而且相對於YL、BL及UVL能帶，則較少出現在未摻雜的GaN中。

最後，GaN中相關的摻雜元素能帶轉移位置，從圖2-13中可大致有所了解：

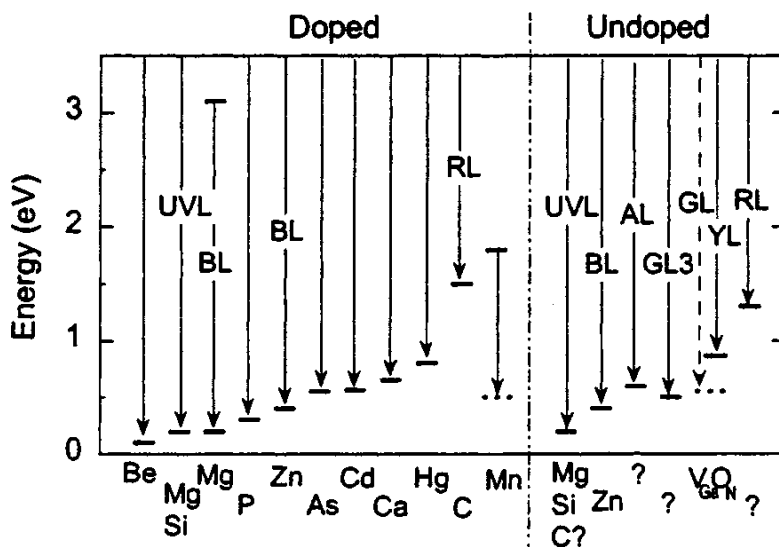


圖2-13、GaN中主要雜質及本徵點缺陷所造成的相關輻射轉移示意圖[29]。

## 2.8、不同介電質基材對複合材料發光特性的影響

在相關的半導體介電系統中，二氧化矽（ $\text{SiO}_2$ ）一直是最廣泛被用來當作半導體介電質基材的不二人選。除了製程簡單、熱穩定性佳及提供良好的遮蔽阻擋效果外，更能降低材料本身界面缺陷，進而改善半導體材料本身的發光效率。然而大部分文獻卻未對介電基材所可能造成材料發光特性之影響有所著墨。不過最近終於有文獻討論並指出[45]，可藉由在  $\text{SiO}_2$  介電質基材中 N 原子的引入，改變奈米半導體介電系統環境，以獲得不同的發光特性。文獻中利用  $\text{SiO}_2$  及  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  在氧化鋅量子點（ZnO QDs）表面所產生之化學鍵結結構改變（圖 2-14），使得量子點表面與基材間界面處因鍵結原子不同所造成的電子親和力差異，而呈現不同的極化現象（圖 2-15），並藉此改變材料內部原有的發光轉移能階，因此產生十分獨特的發光現象。

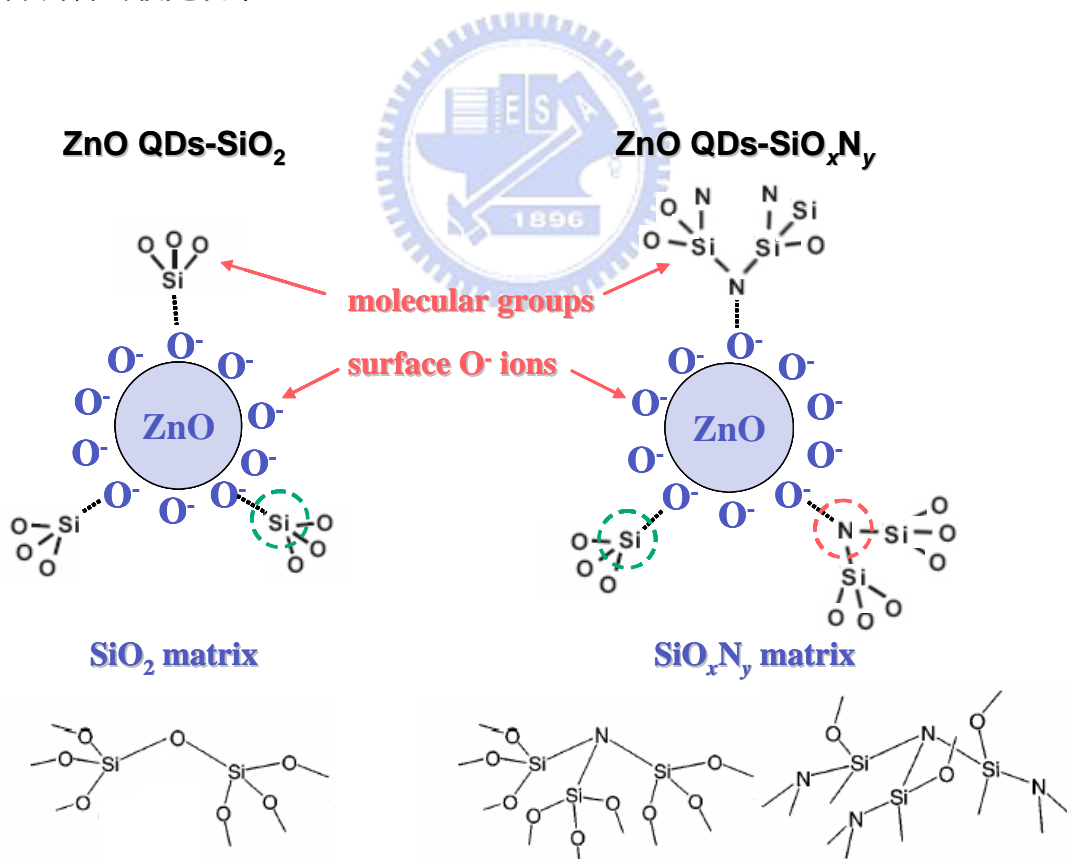


圖 2-14、兩不同奈米複合薄膜之 ZnO 量子點/基材界面分子結構示意圖[45]。



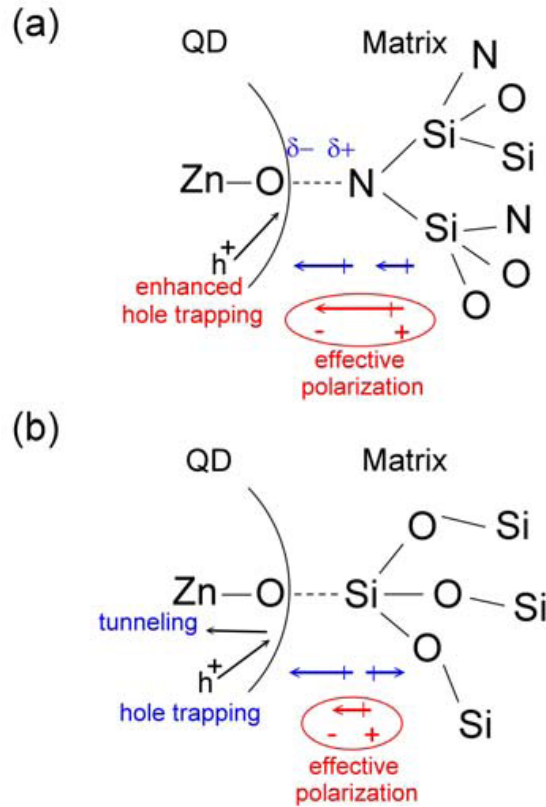


圖 2-15、不同系統 ZnO 量子點/基材界面間之表面鍵結結構模型，(a) ZnO QDs-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (b) ZnO QDs-SiO<sub>2</sub>[45]。

## 2.9、研究動機

誠如先前所提到，半導體奈米介電系統被廣泛應用在光電子領域，除了可作為光學調變器之外，亦可藉由本身奈米化的效應，改善材料本身的光電特性，因此三五族的Ga<sub>2</sub>N便成為了本實驗研究的對象。Ga<sub>2</sub>N為市面上最常見的白光二極體材料，除了具有高的化學抵抗性及溫度特性外，還可藉由形成不同的多元複合物來調整其直接能隙大小，進而獲得不同的發光波段。然而卻因為與基材的晶格不匹配性，使得缺陷在材料本身的發光特性佔了極大的影響因素。另一方面，具有與Ga<sub>2</sub>N相同能障左右的ZnO已被討論研究[45]。文獻中發現ZnO受到不同介質基材結構組成的影響，使得表面極化程度及能帶轉移路徑會因特定基材而有所改變，造成在吸收光譜及PL圖譜中有著不同的發光特性。因此更使得我們想藉由本次實驗量測，了解Ga<sub>2</sub>N在不同環境中之發光特性。所以本實驗同樣藉由包覆不

同的介電質材料來研究奈米粒子GaN與基材 ( $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiO}_x\text{N}_y$ ) 產生之本徵點缺陷及表面特性對發光特性的影響。希望藉由奈米化的效果，使得能帶產生變化並改變缺陷能階轉移位置，進而發射出不同的發光波段，以期在未來有所應用。



## 第三章

### 實驗方法

#### 3.1、實驗流程簡介

本實驗以射頻濺鍍貼靶法在 Si 靶或 SiO<sub>2</sub> 靶上貼放數片 GaN 圓錠，以 (100) 矽單晶圓及光學玻璃作為基板，沈積 GaN 量子點在 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 或 SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 的環境中。利用化學分析電子能譜儀 (ESCA) 分析其化學鍵結組成，X 光反射率 (XRR) 量測相對含量，並藉由穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察結晶形態及量子點大小。同時利用光激發光質譜儀 (PL) 所量測之光學特性，探討不同環境基材對 GaN 量子點所造成之光學影響與可能應用。實驗流程與分析方法如圖 3.1 所示。

#### 3.2、材料準備

##### 3.2.1、基板製備與清洗

本實驗沈積薄膜之基板主要為光學玻璃及 (100) 矽單晶圓。光學玻璃主要在可見光範圍內具有良好穿透率及價格上便宜，因此作為量測 UV-Vis 光學性質之基板。而矽基板則因訊號簡單、裁切方便及容易取得，所以被用來分析微觀結構、化學組成及光學特性。此兩種基板清洗步驟如下：

- (1) 用氮氣槍吹去表面之雜質顆粒。
- (2) 以沾有丙酮之棉花棒輕輕擦拭，除去基板表面之有機雜質。
- (3) 在去離子水下沖洗 1 分鐘，接著以氮氣槍吹乾。

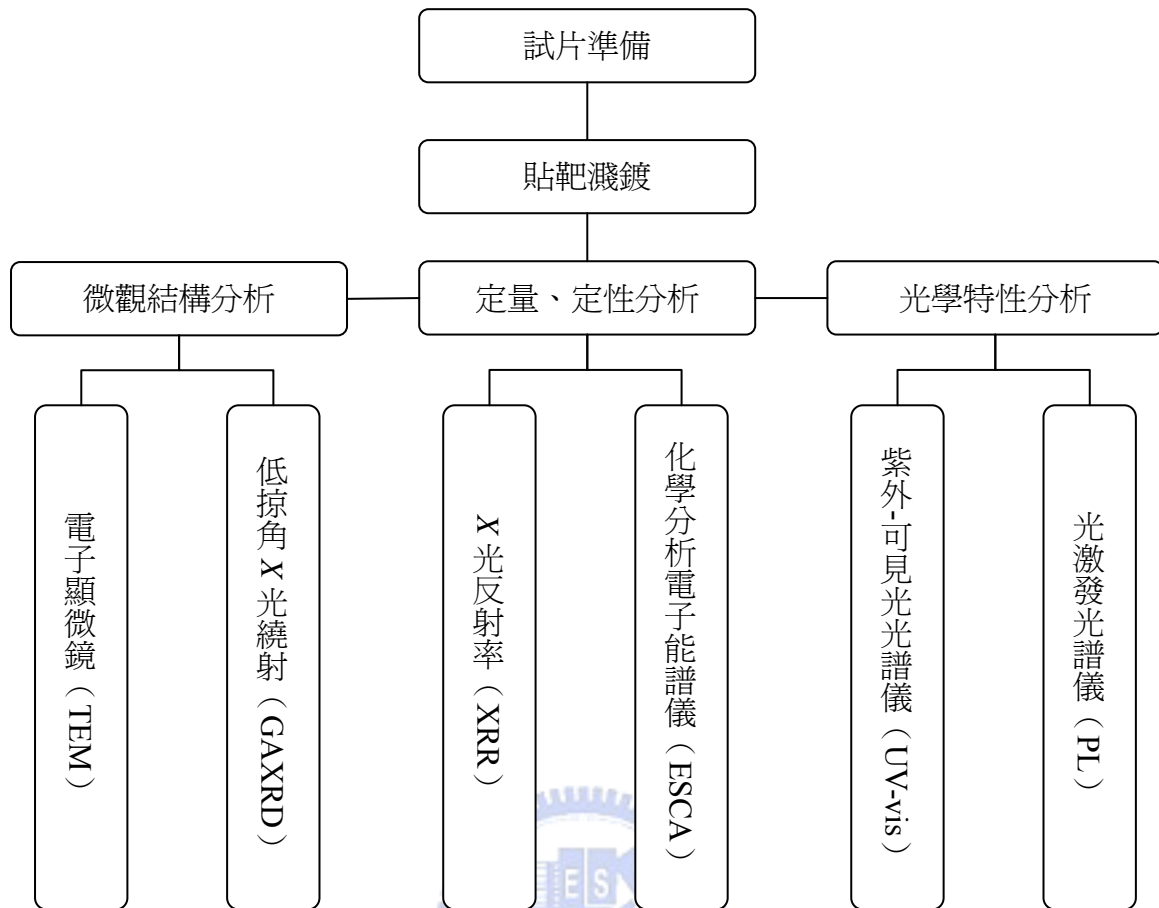


圖 3-1、實驗流程圖。

### 3.2.2、GaN 圓錠

使用純度 4N (99.99%) 之 GaN 粉末作為原料，在常溫下 (300°K)，以  $10^4$  lbs，15 sec 之條件，壓製成直徑 10 mm，厚度約 2 mm 之圓錠。

### 3.2.3、氮化矽 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 及二氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ ) 靶

本實驗以 5N (99.999%) 之 3 吋 Si 靶通入超高  $\text{N}_2$  製備生成  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ，而  $\text{SiO}_2$  基材製備則是直接以 3 吋之石英靶 (99.995%， $\text{SiO}_2$ ) 為靶材濺鍍沈積，但受到腔體內所通  $\text{N}_2$  影響，使得實際基材環境會以  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  為主。相關之物理特性見表 3-1。

表 3-1、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 及 SiO<sub>2</sub> 基材相關物理特性[46]。

物理特性	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>
密度 ( $\rho_m$ , g/cm <sup>3</sup> )	3.40	2.60
熔點 ( $T_s$ , °C)	1900	1650 (±75)
電阻率 ( $\rho_e$ , Ω-cm)	> 10 <sup>6</sup>	7×10 <sup>9</sup>
介電常數 ( $\epsilon_r$ , 1 MHz)	10	3.75

### 3.3、GaN 奈米薄膜製備（貼靶濺鍍法）

貼靶濺鍍法最早是由 Nasu 等人[21]所提出。利用單一靶材上額外貼放不同的圓錠貼靶物，藉由改變圓錠的數目，來達成雙槍濺鍍的效果。在本次實驗中，以對稱方式（圖 3-2）將不同數目之 GaN 圓錠放在 3 吋 Si 靶或 SiO<sub>2</sub> 靶上，並通入 Ar-2.5%N<sub>2</sub> 混合氣體，同時以磁性射頻濺鍍的方式生成 GaN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>（以下簡稱 GSN）及 GaN-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>（以下簡稱 GSON）奈米複合薄膜。本實驗濺鍍條件與工作儀器請參閱表 3-2 及圖 3-3。

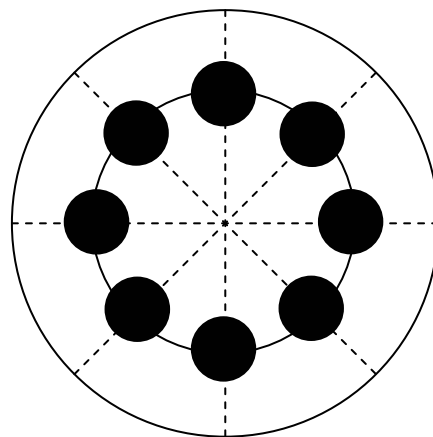


圖 3-2、GaN 圓錠相對 3 吋靶之貼靶位置。

表 3-2、GaN 貼靶濺鍍條件。

濺鍍條件	GaN QDs-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (GSN)	GaN QDs-SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (GSON)
靶材	Si	SiO <sub>2</sub>
GaN 貼靶數	0 ~ 10	0 ~ 10
背景真空值	$\sim 3 \times 10^{-6}$	$\sim 3 \times 10^{-6}$
工作氣壓	$5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$
氣體流量 (Ar : N <sub>2</sub> )	19.5 : 0.5	19.5 : 0.5
工作瓦數	100 W	200 W

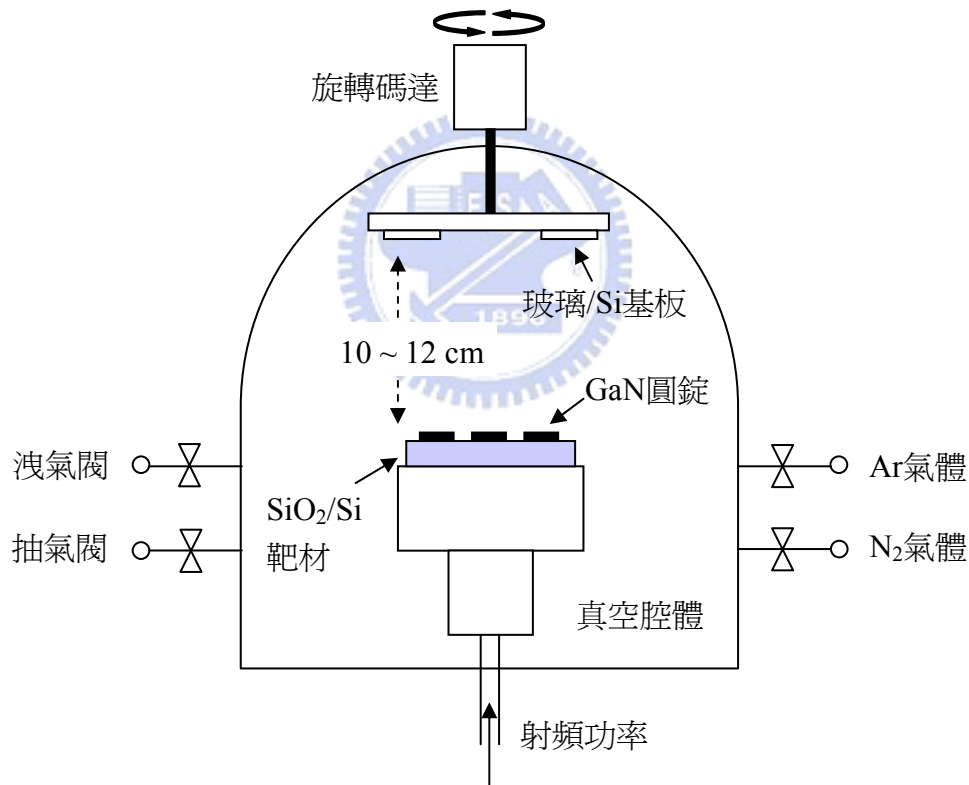


圖 3-3、濺鍍機台示意圖。

### 3.4、特性分析儀器

#### 3.4.1、穿透式電子顯微鏡 (TEM)

本實驗使用交通大學貴重儀器中心之 TEM，型號為 Philips TECNAI20、操

作電壓 200 kV 進行量測。除了觀察 GaN QDs 在 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 或 SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 環境內之分佈外，並以擇區電子繞射（Selective Area Electron Diffraction，SAED）判定 GaN 之結晶情況，同時藉由影像分析軟體計算 GaN QDs 尺寸大小。

### 3.4.2、低掠角 X 光繞射（Grazing-angle X-ray Diffraction，GAXRD）

本實驗使用 XRD 為國家同步輻射中心（National Synchrotron Radiation Research Center，NSRRC）之 MacScience M18 XHF-SRA 繞射儀，利用銅靶（Cu-K<sub>α</sub>）為入射光源，操作電壓 50 kV，電流 200 mA。採用 2θ 掃描方式進行低掠角繞射（θ = 1°），觀察 GaN 奈米薄膜之結構變化，並利用如下所示之 Scherrer's formula 來計算粒子平均粒徑大小。

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

式中  $D$  = 平均粒徑大小， $\lambda$  = 入射波長， $\beta$  = 峰值半高寬（rad）， $\theta$  = 波峰位置。

### 3.4.3、X 光反射率量測（XRR）

本實驗使用國家同步輻射中心之 4 環 X 光繞射儀（Huber Four-circle X-ray Diffractometer，XRD），以銅靶（Cu-K<sub>α</sub>）為入射光源，操作電壓 50 kV，電流 200 mA。藉由 XRR 量得之臨界反射角（Critical Angle， $\theta_c$ ）代入相關公式求得材料電子密度（ $\rho_e$ ），進而得出 GaN 與基材環境（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 或 SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>）之相對含量比率（at.%）。相關公式如下所示：

$$\rho_e = \left[ \frac{\theta_c \cdot \pi}{\lambda(\text{\AA}) \cdot 180 \cdot 0.002994885} \right]^2 \quad (3.2)$$

$$GaN(at.\%) = \frac{n_{matrix} - \rho_e V_{matrix}}{\rho_e (V_{GaN} - V_{matrix}) - (n_{GaN} - n_{matrix})} \quad (3.3)$$

式中  $n$  = 分子莫耳電子數， $V$  = 分子莫耳體積。相關參數例舉在表 3-3。

表 3-3、貼靶濺鍍法所得出之薄膜物理參數（數值為計算標準參考值）。

	GaN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>
質量密度 ( $\rho_m$ , g/cm <sup>3</sup> )	5.70	2.52	2.30
電子密度 ( $\rho_e$ , e/Å <sup>3</sup> )	1.557	0.756	0.692
莫耳質量 ( $M$ , amu*)	83.73	140.31	60.09
莫耳體積 ( $V$ , Å <sup>3</sup> )	24.41	92.56	43.36
分子電子數 ( $n$ , e)	38	70	30

\*1 amu = 1.6605655×10<sup>-24</sup> g

#### 3.4.4、化學分析電子能譜儀 (ESCA)

本實驗以清華大學貴重儀器中心之 American Physical Electronics ESCA PHI 1600，分析 GaN 奈米薄膜內部各元素種類及鍵結情況。藉由各元素態所發出之光電子動能判定其化學組態，並以自然界中的 C 1s (284.5 eV) 作為標定，同時利用 ESCA 曲線配對軟體 (XPSPEAK 4.1, Gaussian : Lorentzian = 80 : 20) 來模擬各元素可能形成的化學組態及其相對變化趨勢。(詳細 ESCA 化學鍵結，請參閱附錄 A)。

#### 3.4.5、UV-Visible 光譜儀

本實驗使用交通大學材料所之 Aglient 8453 紫外-可見光譜儀，分析在光學玻璃上之 GaN 奈米薄膜穿透與吸收光譜。掃描波長範圍為 250 至 800 nm。相關的穿透率 (Transmittance,  $T$ ) 與吸收係數 (Absorption Coefficient,  $\alpha$ ) 之公式如下



所示：

$$T = \frac{I_{out}}{I_{in}} = e^{-\alpha d} \quad (3.4)$$

$$\alpha = -\frac{\ln T}{d} \quad (3.5)$$

式中  $I_{in}$  = 入射光強度， $I_{out}$  = 穿透光強度， $d$  = GaN 奈米薄膜之厚度。

#### 3.4.6、光激發光譜儀 (PL)

本實驗使用交通大學電子物理所，雷射拉曼光譜實驗室所自組之 PL 光譜儀在室溫下進行量測。其激發光源為 60 mW 之 325 nm 氦-鎘雷射 (He-Cd Laser)，曝光時間為 1 秒，圖譜間距為 1 nm。主要原理為利用大於材料能隙之入射能量，激發材料內部可能發出之光電子訊號，利用此訊號來計算固態材料能隙大小與識別材料中缺陷及雜質所可能造成之發光能階現象。(詳細 GaN 發光位置，請參閱附錄 B)。

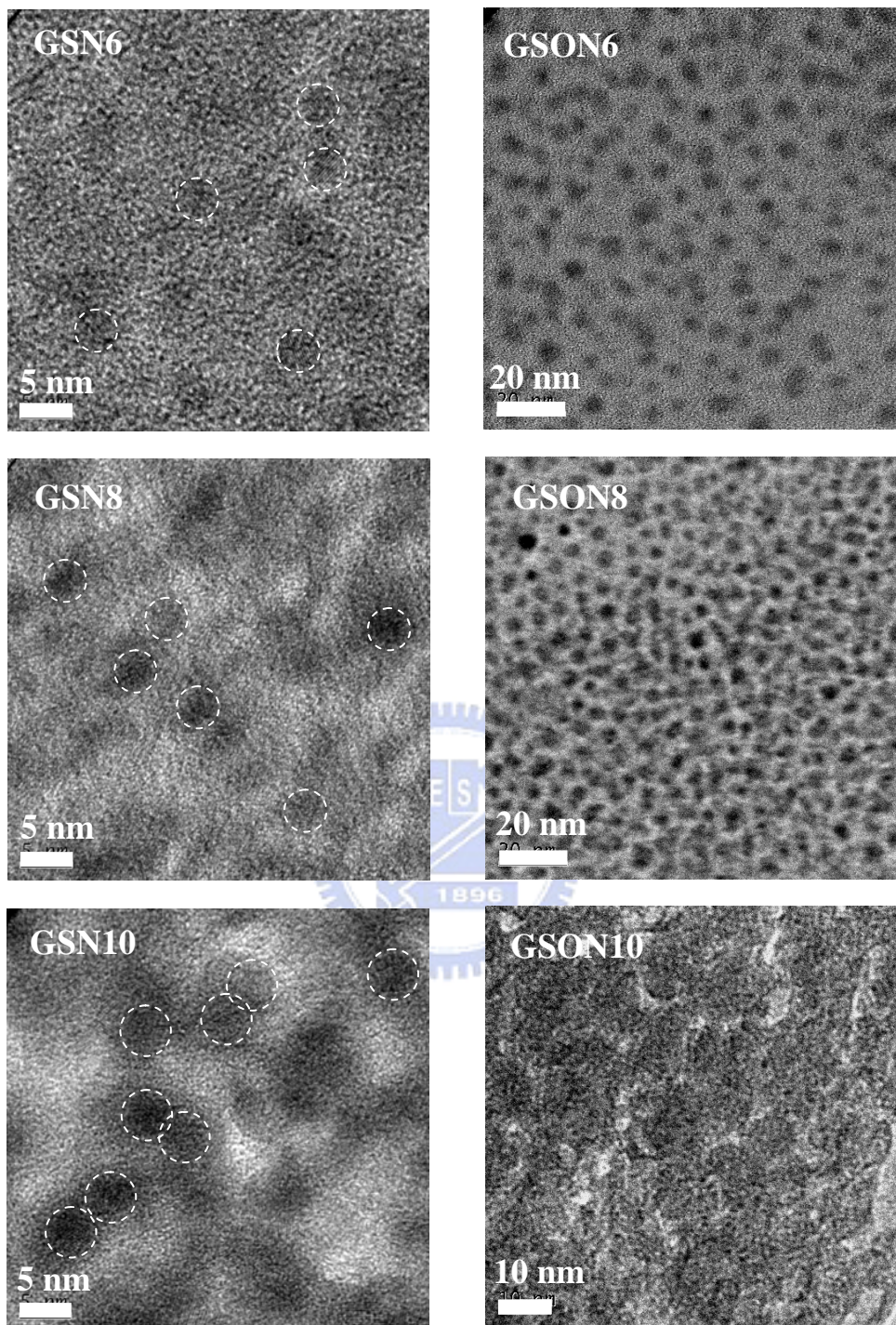
## 第四章

### 結果與討論

#### 4.1、GSN 及 GSON 奈米複合薄膜之微觀結構

##### 4.1.1、TEM 分析

本實驗利用 TEM 來分析 GSN 及 GSON 奈米複合薄膜中之顆粒形貌及粒徑分佈，圖 4-1 (a) 及 (b) 分別呈現兩系統之 TEM 影像。從圖中可觀察到在兩系統中皆有 GaN QDs 生成，但以 GSON 系統之 QD 影像對比較為明顯；在相同的貼靶數目下，GSN 系統中之 QD 顯得較為模糊且不明顯。推測可能為 GSN 系統之  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基材是以 Si 靶生成，因此在沈積過程中相較於 GSON 系統有著更多未完全鍵結之懸鍵存在，造成 GaN 在界面處易與基材分子團發生作用，除了導致有過渡界面生成外，亦可能在重疊的 QD 間產生鍵結，使得在沈積過程中無法形成較完整的單顆 QD 形貌，也造成 QD 與基材環境間難以分辨。儘管如此，從圖 4-1 中依然可很明顯發現，GaN QDs 分佈密度會隨著貼靶數的增加而提高。而當貼靶數目到達 10 片時，GaN QDs 已彼此重疊形成連續膜狀分佈。在粒徑尺寸方面，QD 大小幾乎不隨貼靶數而變化；對 GSN 系統而言，平均粒徑大小約為 4.5 至 5.0 nm 之間，而 GSON 系統則是在 5.0 至 5.5 nm 之間。在高貼靶數之試片中，GaN QDs 之影像嚴重重疊，幾乎都無分辨 QD 邊界，造成粒徑尺寸無法準確估算。圖 4-2 為兩不同系統在相同貼靶數下之 GaN QDs 影像放大圖及 SAED 圖譜。圖中雖可看到兩不同系統之 GaN QDs 形貌及其可能由晶格週期排列所產生規則邊緣訊號影像，但由於受到大量非晶質結構環境基材訊號干擾因素影響及本身結晶性太弱的關係，以致 SAED 圖譜無法確認週期性訊號的存在，因此難以判斷 GaN 奈米顆粒之結晶程度。



(a) GSN

(b) GSON

圖 4-1、不同貼靶數之 (a) GSN 與 (b) GSON 奈米複合薄膜的 TEM 影像。

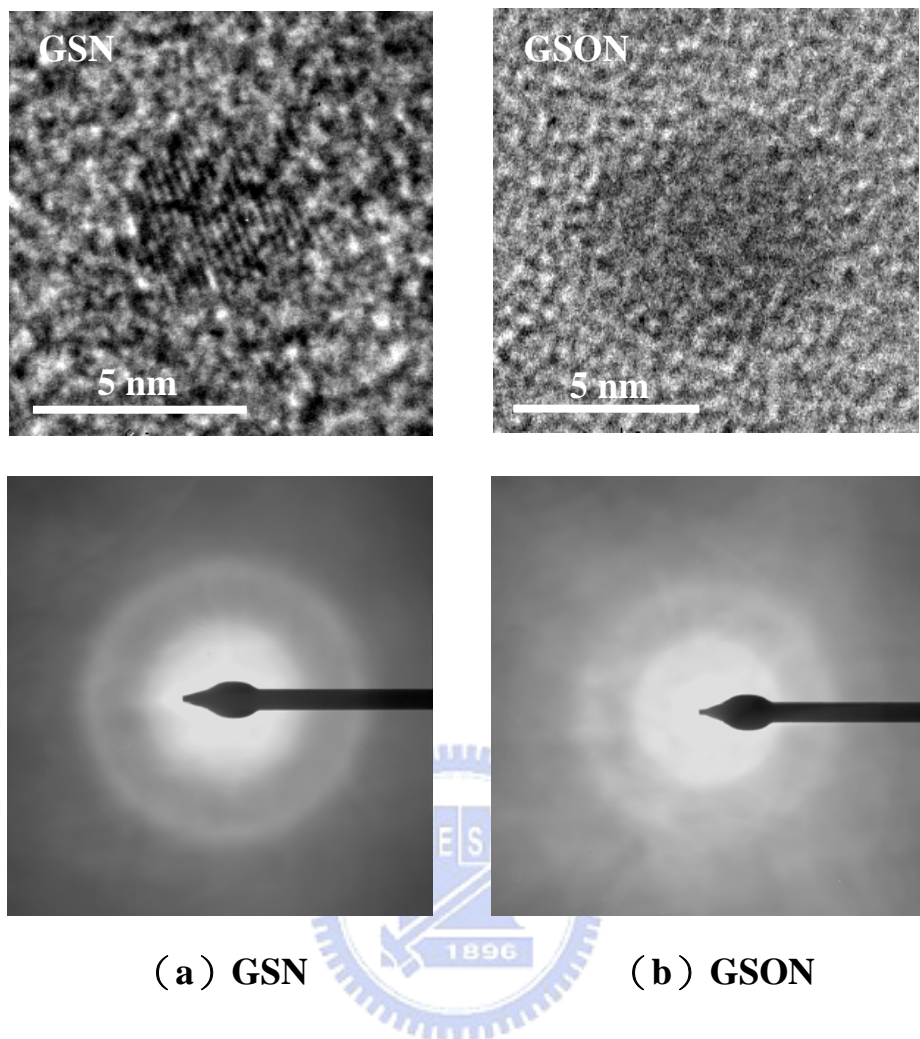


圖 4-2、在相同貼靶數下，(a) GSN 與 (b) GSON 系統中之量子點放大影像及 SAED 圖譜。

#### 4.1.2、低掠角 XRD 分析

已知 GaN 為六方纖鋅礦結構，故 GaN 粉末之 XRD 繞射會在 30 至 40°間有三根明顯之繞射峰值訊號出現，分別為 32.5°的  $(10\bar{1}0)$  繞射峰、34.5°的  $(0002)$  繞射峰及 36.9°的  $(10\bar{1}1)$  繞射峰，如圖 4-3 所示。

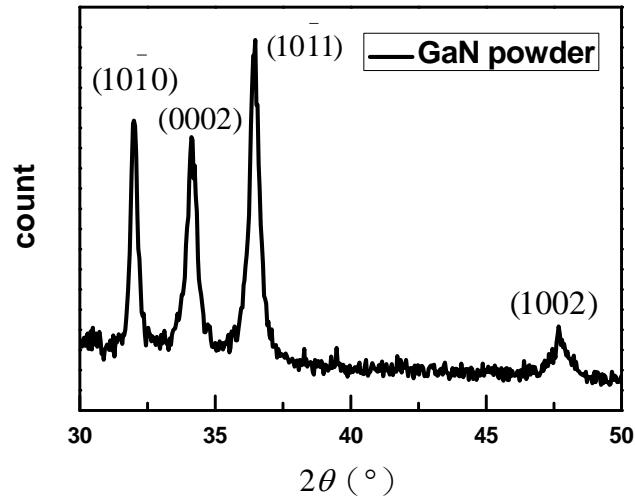


圖 4-3、GaN 粉末繞射圖譜。

然而從圖 4-4 所示之低掠角 XRD 繞射圖譜發現，兩奈米複合薄膜系統均以非晶態結構為主。而低掠角 XRD 訊號峰值則會隨著 GaN 含量的增多，逐漸在 30~40°範圍內產生一半高寬 (FWHM) 很大的波峰訊號，但並不會有如圖 4-3 所示之明顯繞射峰訊號出現。我們推測此一寬波峰的形成應為 GaN 量子點內部所包含的晶格數目太少或本身結晶性不佳，使得晶格結構特徵無法隨著 GaN 含量的增多而明確顯現出來[47]。但相對的，此一寬波峰的出現也間接驗證了兩複合薄膜系統中 GaN QDs 的粒徑非常小。再者，從圖 4-4 中亦顯示 GSON 系統之半高寬比 GSN 系統來得小，因此儘管我們無法從低掠角 XRD 圖中得知三根主峰之確切位置及相對半高寬，但仍可根據 (3.1) 式推測，GSON 系統內的 GaN QDs 平均粒徑尺寸應較 GSN 系統來得大。而此推測亦與先前 TEM 觀察所得結果相符。

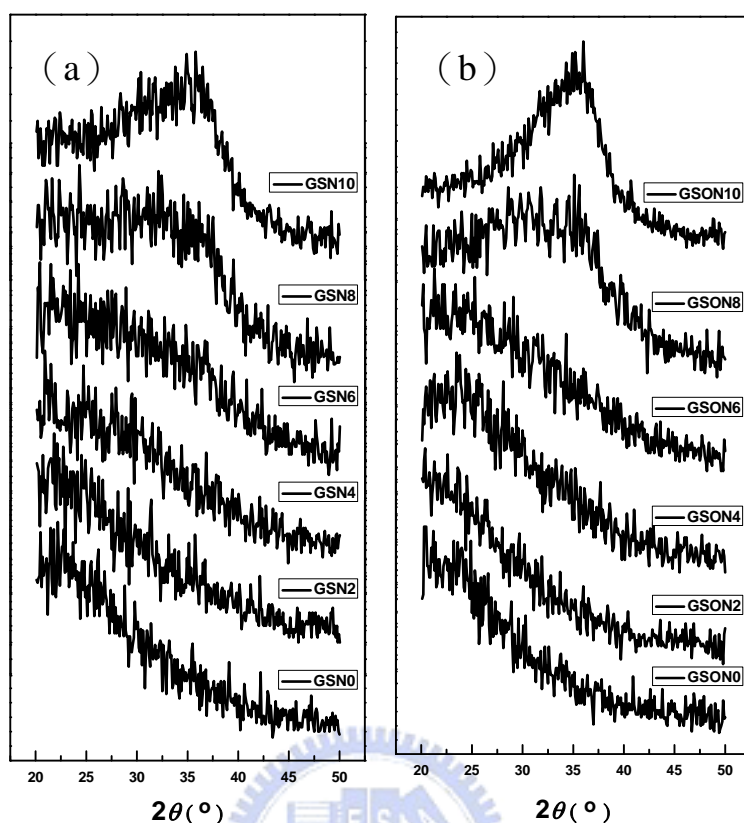


圖 4-4、(a) GSN、(b) GSON 系統之低掠角 XRD 繞射圖譜。

#### 4.1.3、X 光反射率量測 (XRR)

我們藉由量測 X 光反射率求得不同樣品薄膜之臨界角度 ( $\theta_c$ )，進而獲得 GaN QDs 在不同基材中的含量比率分佈。圖 4-5 顯示兩奈米複合薄膜系統隨著貼靶數量改變所造成 X 光反射率及相對應的微分圖譜變化。從圖中可明顯觀察出  $\theta_c$  隨著貼靶數增多而逐漸往純 GaN 薄膜方向移動，顯示本實驗利用貼靶數增加能有效且規律地提昇複合薄膜內的 GaN 含量及其密度。相關的電子密度 ( $\rho_e$ )，質量密度 ( $\rho_m$ )，奈米薄膜之 GaN 體密度 (vol.%) 等參數可以藉由 (3.2)、(3.3) 式計算得出，其數值列於表 4-1 中。

表 4-1、XRR 量測所得出 GaN QDs 在不同系統間之臨界角度 ( $\theta_c$ )，電子密度 ( $\rho_e$ )，質量密度 ( $\rho_m$ )，分子百分比 (*at.%*) 及體積分率 (*vol.%*)。

GSN					
樣品	$\theta_c$ (°)	$\rho_e$ (e/Å <sup>3</sup> )	$\rho_m$ (g/cm <sup>3</sup> )	( <i>at.%</i> )	( <i>vol.%</i> )
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.23	0.7563	2.5172	---	---
GSN2	0.24	0.8234	2.7840	25.78	8.39
GSN4	0.25	0.8935	3.0622	43.96	17.14
GSN6	0.27	1.0422	3.6526	67.81	35.71
GSN8	0.28	1.1208	3.9648	76.02	45.54
GSN10	0.29	1.2023	4.2884	82.67	55.71
GaN	0.33	1.5568	5.6963	100	100
GSON					
樣品	$\theta_c$ (°)	$\rho_e$ (e/Å <sup>3</sup> )	$\rho_m$ (g/cm <sup>3</sup> )	( <i>at.%</i> )	( <i>vol.%</i> )
SiO <sub>2</sub>	0.22	0.6919	2.3014	---	---
GSON2	0.23	0.7563	2.5539	12.49	7.44
GSON4	0.24	0.8234	2.8177	24.16	15.21
GSON6	0.26	0.9664	3.3788	45.23	31.74
GSON8	0.28	1.1208	3.9848	63.60	49.59
GSON10	0.30	1.2866	4.6358	79.63	68.76
GaN	0.33	1.5568	5.6963	100	100

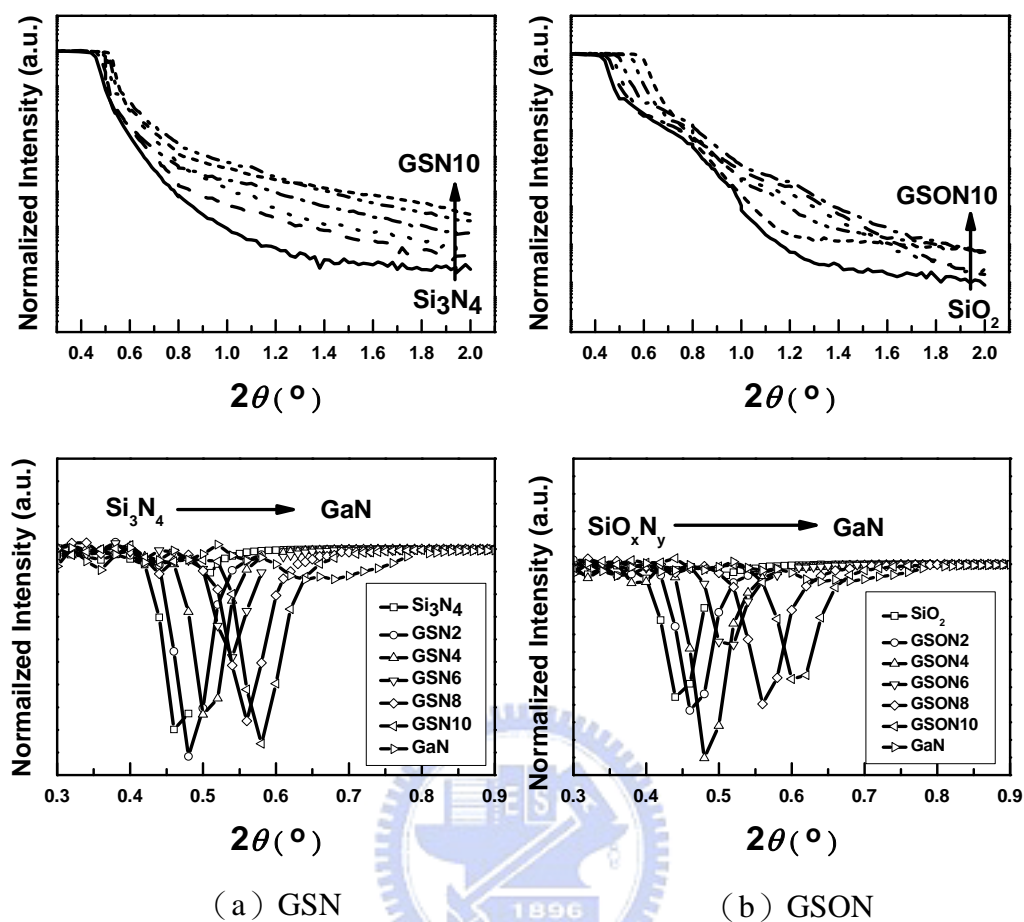


圖 4-5、(a) GSN 與 (b) GSON 系統之 XRR 圖譜及其相對應之微分圖。

## 4.2、ESCA 分析

ESCA 分析最主要是被用來獲得在沈積薄膜過程中，樣品內元素彼此間的化學鍵結組態及預測相對的組成含量比率。由於試片在從濺鍍腔中取出後即曝露在大氣中，因此使得試片表面容易覆蓋大氣中的物質而形成汙染，影響化學分析的準確性。因此本次實驗在 ESCA 量測前，先以  $\text{Ar}^+$  離子蝕刻清理樣品表面可能的汙染物，使得所量測的數值能反應材料內部真實情況，並對其化學鍵結形式能有更佳的掌控。



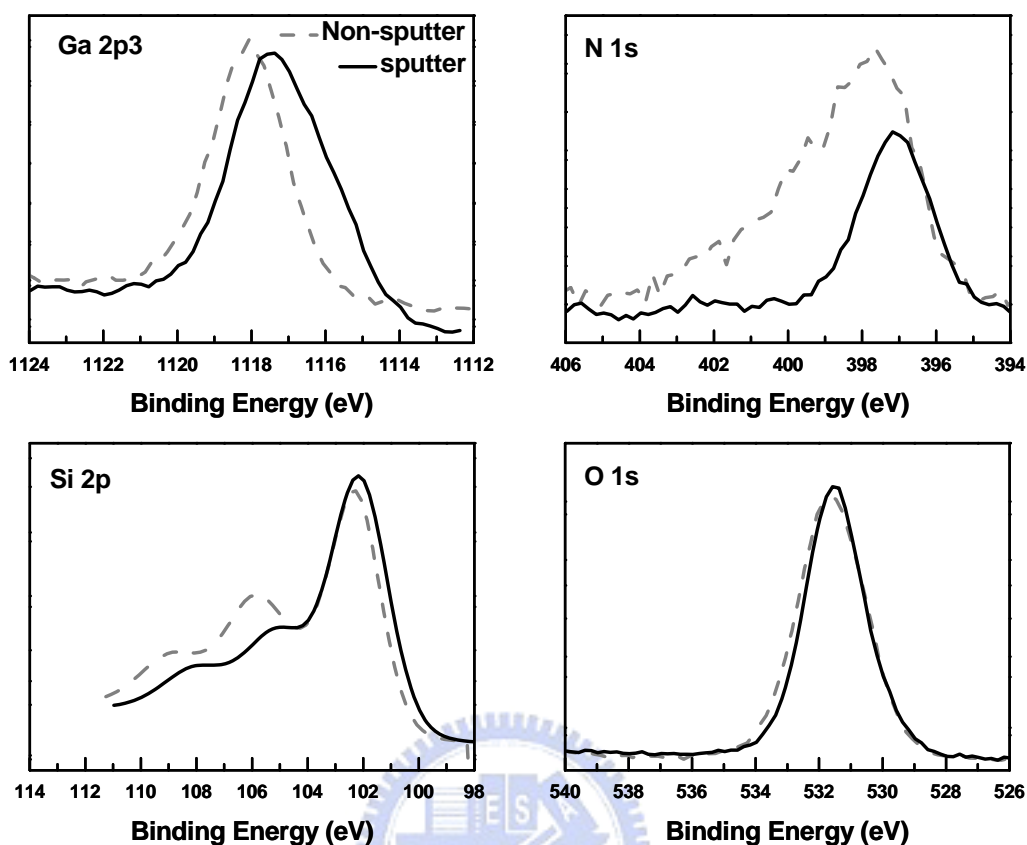


圖 4-6、GSON 系統中蝕刻前後樣品內元素鍵結圖譜變化示意圖。

圖 4-6 顯示 GSON 樣品內部元素經  $\text{Ar}^+$  離子蝕刻清理前後的差異性。我們發現除了 O 1s 訊號幾乎不變及強度有些微改變外，Ga 2p3 及 Si 2p 皆會因  $\text{Ar}^+$  離子蝕刻使得鍵結位置往低能量位移，亦或是相較未蝕刻前的圖形位置有明顯的變化（如：N 1s）。而造成此明顯圖形位置改變的現象正好驗證了表面確實存在外來污染物。因此在圖 4-7 中，我們以未被  $\text{Ar}^+$  離子蝕刻前之 N 1s 訊號為例來做進一步分析說明。經由圖譜曲線配對軟體可知，此 N 1s 表面訊號是由兩訊號峰所組成，分別為 Ga-N 中的 N 1s 訊號及可能的的外來污染物氮氫化合物 ( $\text{N-H}_x$ ) 中的 N 1s 訊號所構成。對照圖 4-6，可說明經由  $\text{Ar}^+$  離子蝕刻清理過後的樣品表面，可明顯有效排除外來物質  $\text{NH}_x$  的干擾，並反應材料內部的真實情況 (N 1s)。所以，同樣的在圖 4-6 中，Ga 2p3 及 Si 2p 訊號的減弱及鍵結位置的前移可能也代表著

大氣中 O 原子與樣品表面 Ga 或 Si 原子懸鍵所形成之  $\text{GaO}_x/\text{SiO}_x$  化合物，被  $\text{Ar}^+$  離子蝕刻清理而排除的情形。

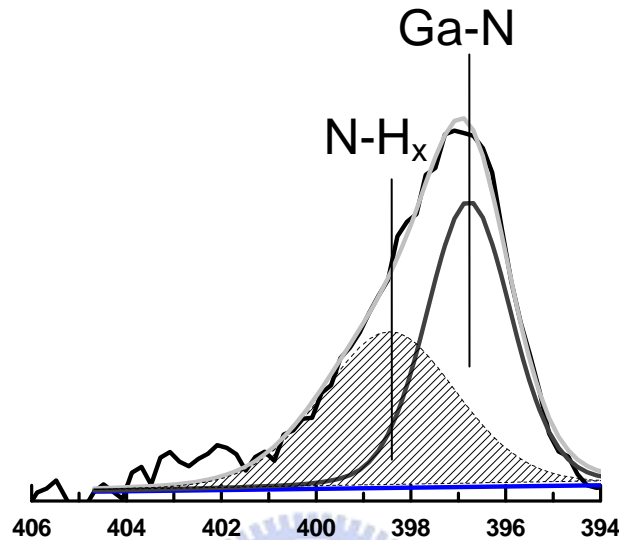


圖 4-7、GSON 中之未蝕刻樣品 N 1s 化學能譜分析圖。斜線部分為可能的的外來污染物。

此外，我們也觀察到  $\text{Ar}^+$  離子蝕刻效果會使得原本訊號有變寬的現象。推測此現象之成因可能是試片表面受到  $\text{Ar}^+$  離子高能量的撞擊，造成表面特定原子間較弱的鍵結有機會被打斷，使得原本訊號峰在蝕刻後會產生額外不同電荷數目的金屬原子訊號峰。如圖 4-6 中 Ga 2p<sub>3/2</sub> 能量位置訊號圖形的改變便是因蝕刻後所產生的 Ga 金屬原子訊號，因此使得整體 Ga 2p<sub>3/2</sub> 訊號峰變得更寬。然而，儘管  $\text{Ar}^+$  離子蝕刻可能會造成原本已知訊號元素會有不同電荷訊號峰產生，但更重要的是此類訊號峰相較於未蝕刻前的訊號更容易掌握及了解。因此些微蝕刻除了能幫助排除額外的不明污染物外，更能確切顯示材料內部的真實構造，降低誤判的結果。

#### 4.2.1、Ga 2p3 化學鍵結構分析

以下我們將依據 ESCA 分析結果，依序討論兩系統間不同元素所呈現的化學鍵結特性。首先，從圖 4-9 中我們可很容易觀察出 Ga 3d 訊號圖譜會隨著 GaN 貼靶數的增加，而有明顯 Ga-N (19.6 eV) 鍵結訊號的產生並加大。當 GaN 含量達一定量以上時，低能量處也將伴隨著增靶數增加，而有 Ga-Ga (18 eV) 鍵結能訊號的出現。從先前實驗量測所觀察到的結果推論，此現象是由於受到 Ar<sup>+</sup>離子高能量的撞擊，造成 Ga-N 鍵結斷裂而有 Ga<sup>2+</sup>的訊號峰產生，使得 Ga-Ga 訊號會隨著 GaN 含量而逐漸增大。此外，除了 GSON 系統中本來就存在的 O 2s 訊號外，我們同樣也在 GSN 系統無貼靶摻雜情況下，觀察到 GSN0 所濺鍍成長之 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜試片有 O 2s 訊號產生。由於其訊號非常微弱，因此推測此訊號的產生可能是在沈積過程中，腔體內部存在少量的氧化物 (SiO<sub>x</sub>) 所造成；或者是因 Ar<sup>+</sup>離子在蝕刻過程中未完全將樣品表面之污染物給清除所致。另外，在此兩系統訊號圖譜範圍內並無觀察到有 GaO<sub>x</sub> 的訊號產生 (約 21 eV)，顯示兩系統的 Ga 鍵結應都以 GaN 為主。

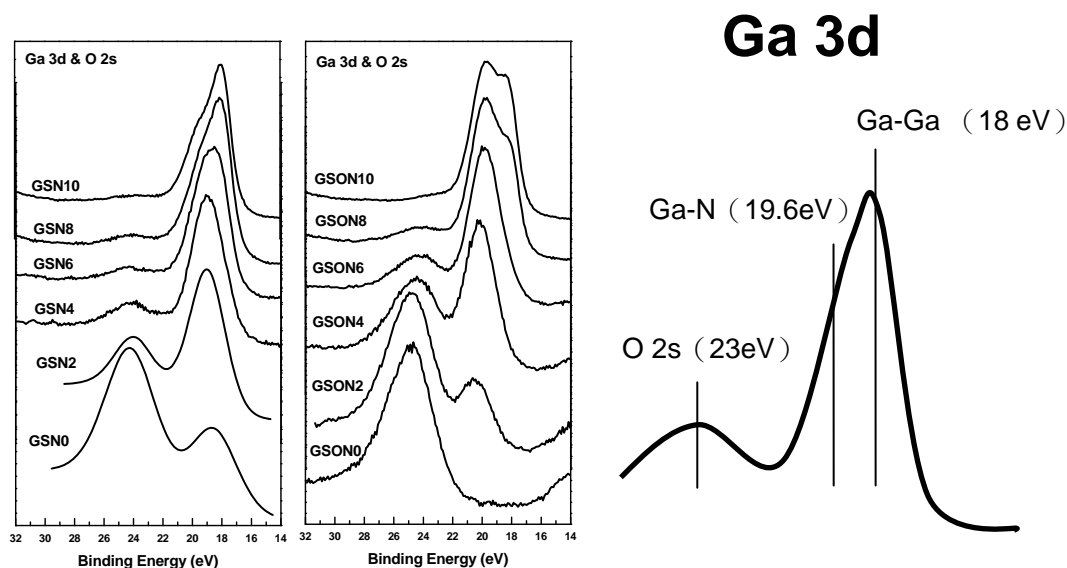


圖 4-8、GSN 及 GSON 之 Ga 3d 含量變化趨勢圖及相對應的化學鍵結能階。

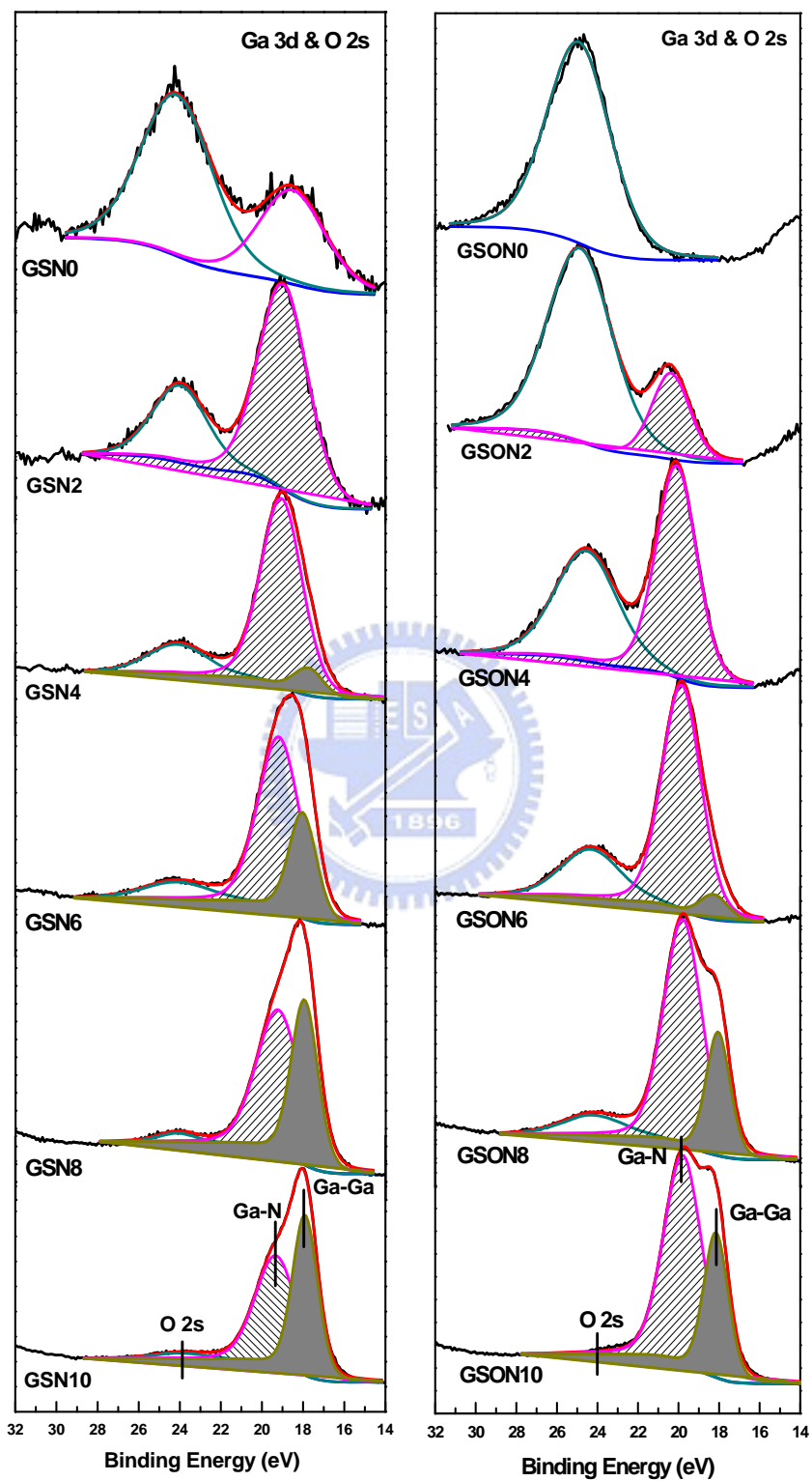


圖 4-9、GSN 及 GSON 之 Ga 3d & O 2s 鍵結能圖譜峰值高斯比對分析圖。

#### 4.2.2、Si 2p 化學鍵結結構分析

圖 4-10 為矽原子在兩不同系統中，Si 2p 鍵結能譜圖隨 GaN 貼靶數變化的趨勢。從圖中可觀察出兩不同系統之 Si 2p 主訊號位置會隨貼靶數的增加而有些微差異，並在高鍵結能位置處逐漸有 Ga 3p1 & 3p3 的訊號峰 ( $\Delta = 3 \text{ eV}$ ) 出現，且隨貼靶數增加而增強。而試片內部除了 GaN 貼靶數的增加所導致 Si 2p 及 Ga 3p1&3 訊號的消長外，Si 2p 基材鍵結位置的改變也意味著系統內部可能有不同的化學結構發生。接著，從圖 4-11 (a) 中，我們觀察出 GSN 系統之 Si 2p 鍵結訊號在未摻雜 GaN 時的位置為 101.3 eV，並從文獻資料得知此鍵結能位置位於  $\text{Si}_3\text{N}_4$  化學鍵結範圍內[48]，且不隨 GaN 貼靶數增加而有所改變。此結果表示 GSN 系統中之基材環境化學組成皆是以  $\text{Si}_3\text{N}_4$  型式存在。另外，在 GSN 系統實驗量測過程中，除了無法有效觀察到  $\text{SiO}_x$  化合物的訊號產生外，也受限此訊號範圍內資訊不足所影響，因此無法確切判定有無矽氧化物生成。但考量到 Ga 3d 訊號中有微量 O 2s 訊號及其大的化學活性，因此仍推測有少量  $\text{SiO}_x$  生成，不過基材環境仍是以  $\text{Si}_3\text{N}_4$  為主要的化學鍵結形式，而非  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  化合物。

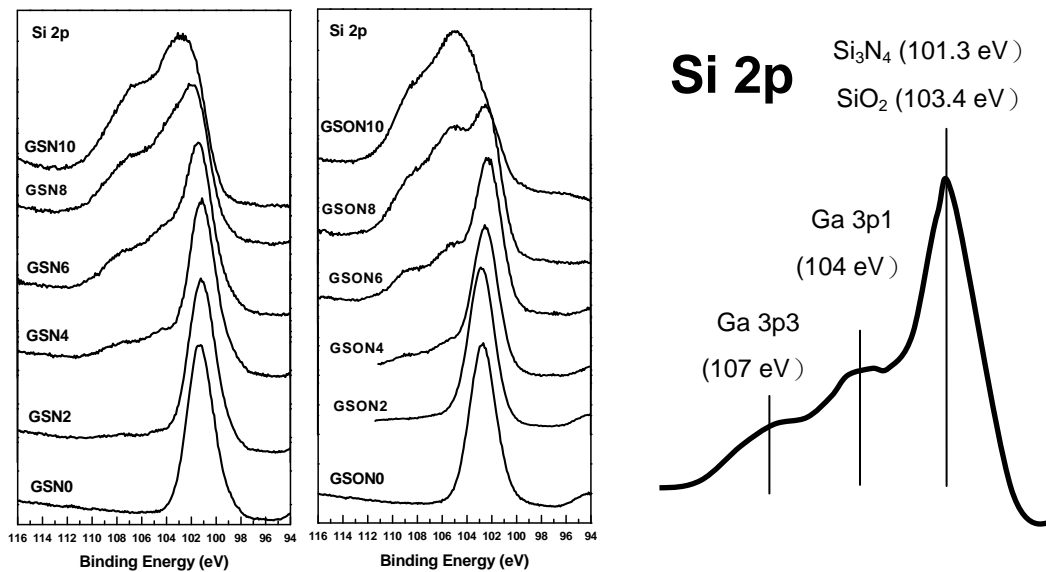


圖 4-10、GSN 及 GSON 之 Si 2p 及 Ga 3p 鍵結能譜隨貼靶數量變化趨勢圖。

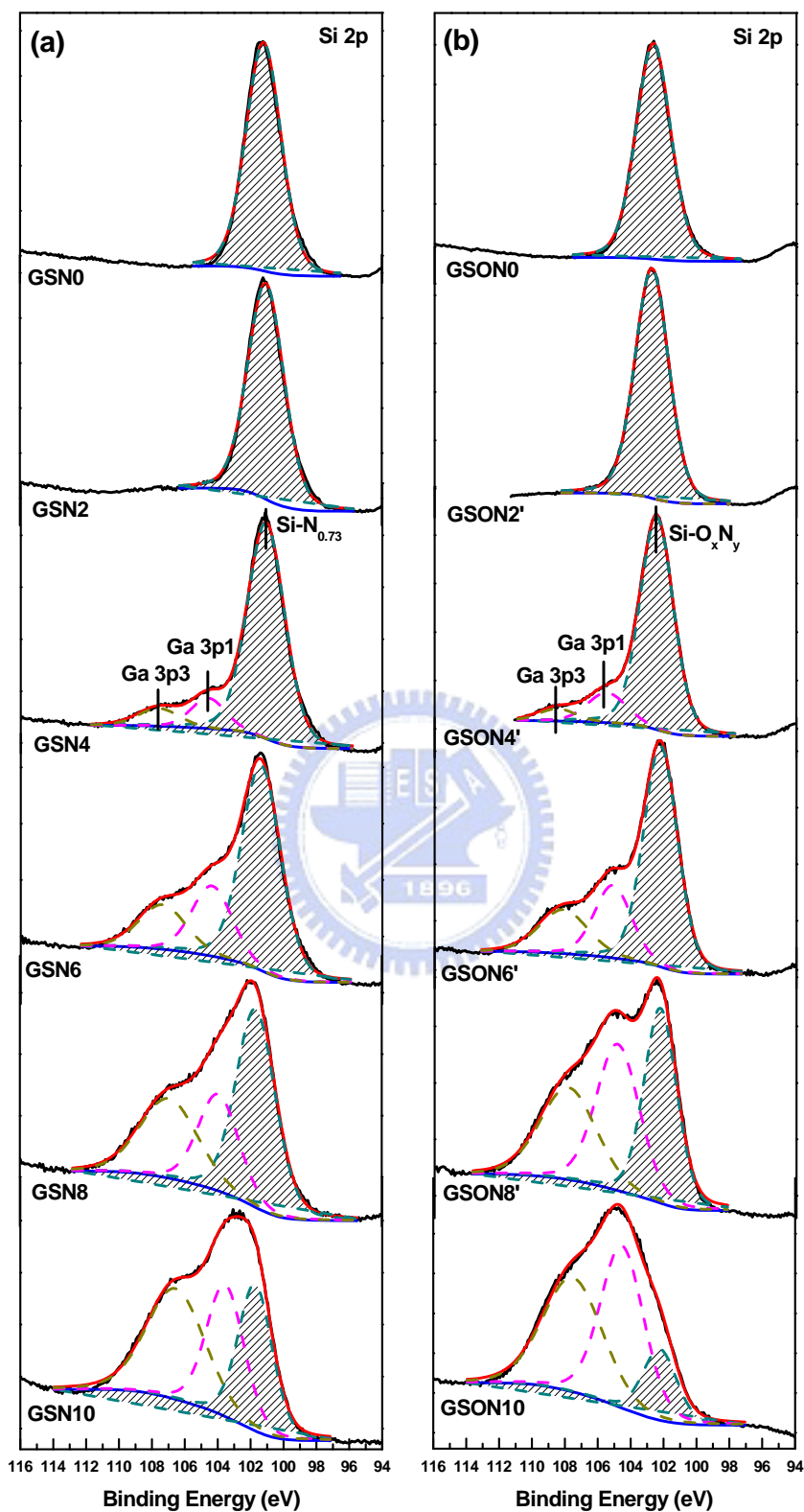


圖 4-11、GSN 及 GSON 之 Si 2p 及 Ga 3p 鍵結能圖譜峰值高斯比對分析圖。

在 GSON 系統方面，我們觀察到圖 4-11 (b) 中無摻雜條件下，GSON0 試片之 Si 2p 訊號位置位於 102.7 eV，而非 SiO<sub>2</sub> 所在之高鍵結能位置 103.4 eV 處。因此從文獻得知此基材環境應是以矽酸鹽 (Silicate) 形態出現[49]，並推測可能是在沈積 SiO<sub>2</sub> 的過程中，因高能 Ar<sup>+</sup> 離子轟擊，導致部分 SiO<sub>2</sub> 上的氧原子斷裂產生懸鍵，使得在充滿高能量 N<sub>2</sub> 離子電漿的環境下，與 N-N 產生鍵結而形成 SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 化學結構。另外，從圖 4-11 (b) 中亦觀察到除了 GaN 之 Ga 3p 訊號強度會隨著貼靶數的增加而有增強外，其相對應的 Si 2p 訊號變化亦有明顯往低能位置處移動並減弱。推測此位置的移動可能是因內部 N 原子隨 GaN 貼靶數增加而逐漸增多，促使內部基材化學鍵結由原本 Si-O 為主體的鍵結形式轉而成為以 Si-N-O 鍵結為主。同時，也由於 O、N 間的電子親和力差異，使得 Si 2p 鍵結所在位置亦會隨著 N 鍵結的增加而往低能處移動。

#### 4.2.3、N 1s 化學鍵結結構分析

從圖 4-12 中可知，兩系統之 N 1s 鍵結訊號位置會隨著 GaN 貼靶數目的多寡而有不同的變化情形發生。在 GSN 系統中，N 1s 訊號位置一直維持在 397.1 eV 左右，除了與文獻中 Ga-N 中的 N 1s 鍵結訊號相符外，也與 Si 2p 化學鍵結結構分析中所得到的基材環境之 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 訊號結果一致，因此更加可確定 GSN 系統內部之基材環境化學組態具有一致性，並不隨 GaN 貼靶數增加而有所改變。

而在 GSON 系統中，同樣有發現 N 1s 訊號產生在未摻雜 GaN 之 GSON0 試片中。如同先前所作之推論，應為濺鍍過程腔體內部所通入之 N<sub>2</sub> 與 SiO<sub>2</sub> 發生作用，一起沈積在試片內部所致。為了更加確定此論點，我們採用同樣條件但未通入 N<sub>2</sub> 的沈積方式濺鍍 GSON0 試片並做量測，發現到此組試片與預期結果相同並沒有 N 1s 的訊號產生，因而使得此結果符合上述所作之推論，更加確定 N 1s (397.7 eV) 訊號為通入腔體內部 N<sub>2</sub> 所產生，而非來自大氣中的污染物。另外，在 N 1s 訊號位置方面，GSON 系統之 N 1s 訊號會隨著 GaN 貼靶數的增多，逐漸往 Ga-N 中的 N 1s (397.1 eV) 方向移動。雖然此訊號位移的發生可說是由於 GaN

含量增加所導致，但在 GSON 系列 N 1s 圖譜中似乎並沒觀察到很明顯的不對稱圖形產生，甚至還十分對稱。因此推測應有如 Si 2p 化學鍵結結構分析中所觀察到的結果，是受到基材結構改變，使得原本 N 1s 訊號位置也同時往低能量鍵結位置移動。不過正如先前所描述，由於受到大量 GaN 訊號的影響，因此使得我們難以在此說明 GSON 之 N 1s 位移現象的發生是有部分來自於基材環境  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  化學結構改變影響所致。

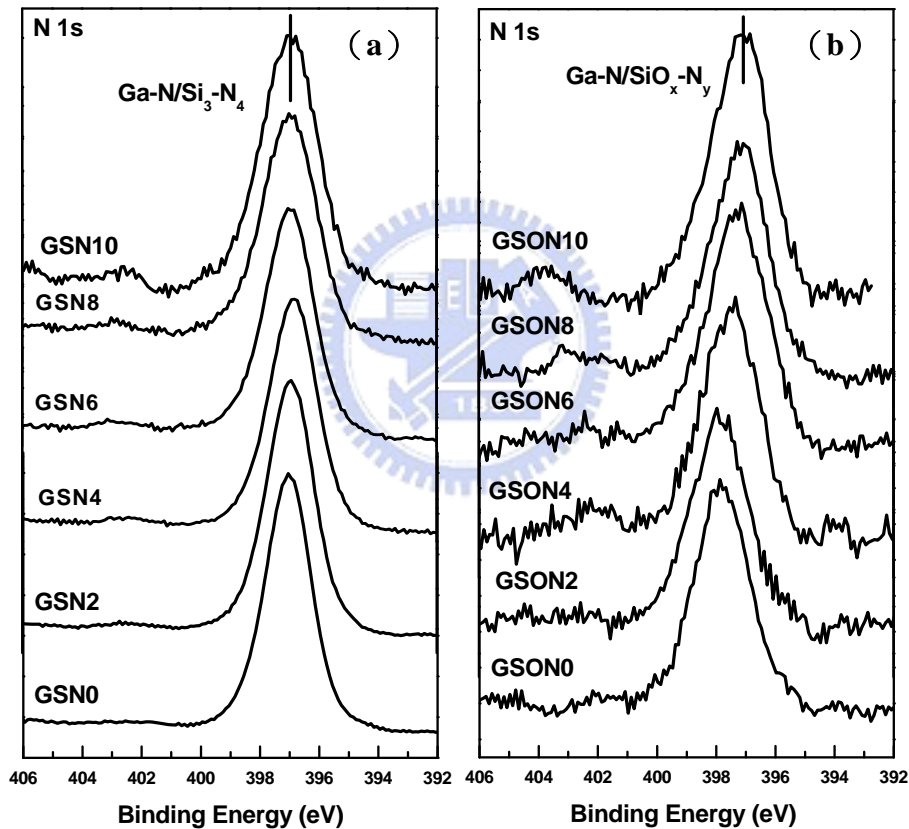


圖 4-12、(a) GSN 及 (b) GSON 之 N 1s 鍵結能譜隨貼靶數量變化趨勢圖。

#### 4.2.4、O 1s 化學鍵結結構分析

從圖 4-13 可知，在 GSN 系統之試片上同樣會有 O 1s 訊號存在，且位置幾乎都維持在 531.8 eV 附近，並不隨貼靶數增加而有所改變。根據先前討論推測，



此訊號的產生是由濺鍍沈積時形成之少量  $\text{SiO}_x$  化合物所造成。由於 GSN 系統之 O 1s 位置訊號同樣不隨貼靶數增加而有位移的發生，更加確定 GSN 系統基材內部化學組態應維持一致性，並不會產生化學結構上的改變，且此推論亦與先前化學分析結果相互吻合。而在 GSON 系統中，GSON0 的 O 1s 鍵結訊號位置是在 532.1 eV 處，符合文獻中  $\text{SiO}_2$  及  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  的化學鍵結範圍。根據先前分析結果顯示，Si 2p 及 N 1s 皆有化學位移的情形發生，因此我們傾向將 GSON 基材視為  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  化合物。此外，GSON 系統中之 O 1s 鍵結能位置，同樣會有隨著 GaN 貼靶數增加而往低能量（531.25 eV）位置移動的情形發生，表示 GSON 內部基材環境確實會因貼靶數的增加而造成化學結構組成的改變，促使原本以 Si-O 鍵結的型態逐漸轉變成以 Si-N-O 鍵結為主要型式，進而造成 GSON 內 O 1s 鍵結強度明顯不同，並造成位移變化的發生。

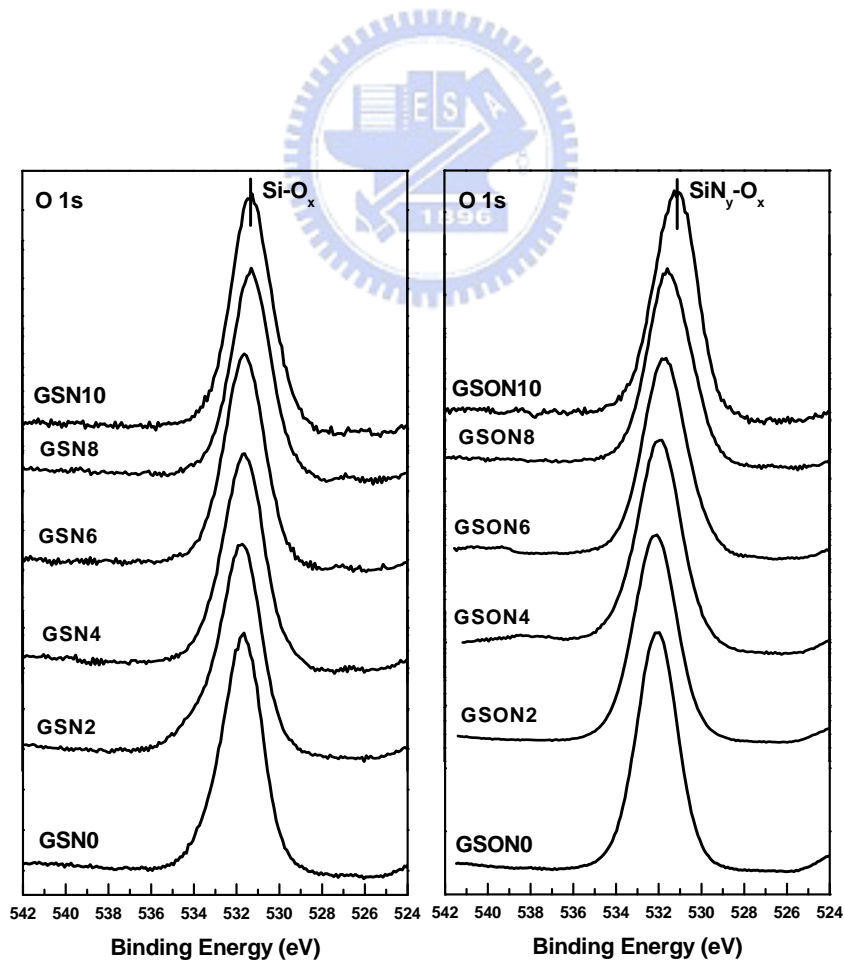


圖 4-13、GSN 及 GSON 之 O 1s 鍵結能譜隨貼靶數增加之變化趨勢圖。

#### 4.2.5、Ga 2p 化學鍵結結構及 Ga L<sub>3</sub>M<sub>4,5</sub>M<sub>4,5</sub> 歐傑電子動能能譜分析

從圖 4-14 中可觀察出兩系統之 Ga 2p<sub>1&3</sub> 訊號強度，會隨貼靶數增加而逐漸明顯，並在兩訊號峰前端低能位置處產生金屬 Ga 訊號。另一方面，我們利用歐傑電子動能對內部化學結構有更高敏感性之特性，觀察 Ga L<sub>3</sub>M<sub>4,5</sub>M<sub>4,5</sub> 圖形的變化趨勢，來分辨 GSN 及 GSON 系統材料內部化學鍵結之差異性。從圖 4-14 之歐傑能譜圖中，我們可明顯觀察到隨貼靶數的增加，在 189.56 eV、185.04 eV 及 181.32 eV 處有三根明顯的峰值訊號逐漸產生並增強。而從文獻資料得知[49]，GSN 系統所呈現之歐傑電子動能能譜圖與 GaN 塊材相同，表示 GSN 系統內部鍵結應與一般 GaN 材料性質相差無幾；但相對的，GSON 系統卻是十分的不同。由於相關文獻對 GaN 歐傑電子動能能譜圖甚少研究，因此難以確定圖形上的差異所代表的物理義意，僅可從文獻中得知低能量（181.32 及 185.04 eV）處之兩訊號峰是由 Ga-N 貢獻所得，而高能量訊號（189.56 eV）處則推測是由 Ga 原子所貢獻。不過可肯定的是，GSON 系統相較於 GSN 系統而言，其內部 GaN 必定受到十分不同的基材作用力影響，並推測此作用力應與 SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 化學結構上有很大的關係。

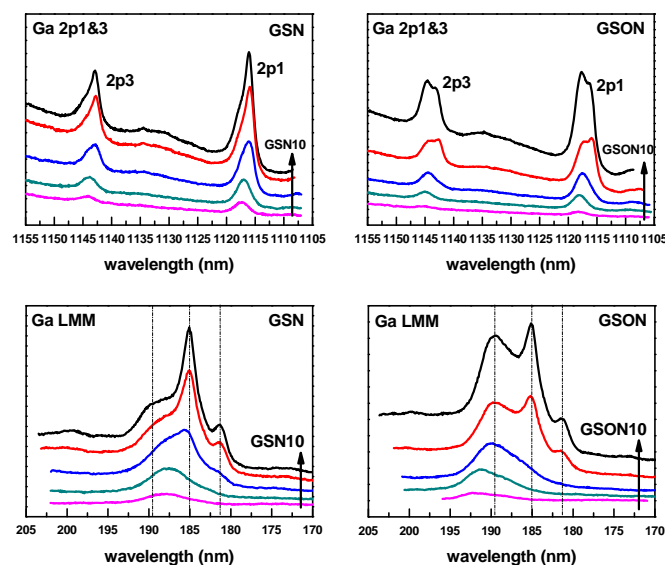


圖 4-14、GSN 及 GSON 之 Ga 2p 鍵結能譜及歐傑訊號隨貼靶數變化趨勢圖。

#### 4.2.6、不同奈米複合薄膜之介面化學組態比較

根據 ESCA 化學鍵結分析，我們知道濺鍍時所通入之  $N_2$  會與  $SiO_2$  基材發生作用，並形成不同鍵結組成之  $SiO_xN_y$  結構。而在先前 2.8 節中亦可得知不同基材環境產生之化學結構差異性，將可能造成 QD 表面與基材界面處有十分迥異且複雜的交互作用，並影響原本材料光學轉換路徑的發生。因此，綜合以上分析結果，我們提出兩不同薄膜系統中之 GaN QDs 與基材界面作用情形及可能的基材化學結構，如圖 4-15 所示。

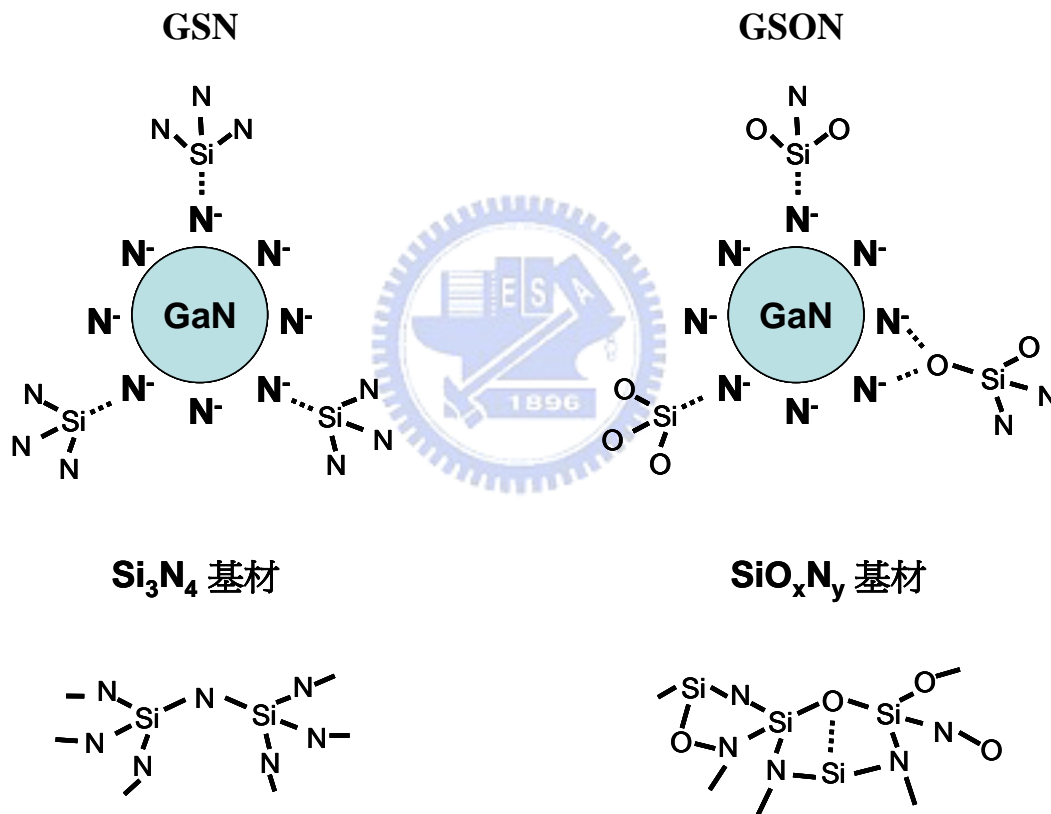


圖 4-15、不同奈米薄膜複合物系統之 GaN QDs 與基材界面分子結構示意圖。

從兩系統示意圖中，我們預測 N 原子與  $SiO_2$  結合所形成之  $SiO_xN_y$  化學結構相較於  $Si_3N_4$  而言，有著更明顯的結構不對稱性存在，因此影響了內部極化強度，進而可能促使材料發光特性發生改變。

### 4.3、光學特性分析

#### 4.3.1、室溫光激發光譜儀分析 (RT-PL)

圖 4-16 顯示 GSN 與 GSON 兩奈米複合薄膜系統之 RT-PL 圖譜。從圖中我們觀察出兩系統產生的發光能帶幾乎涵蓋整個可見光範圍，包含了紫外光 (UVL; 380 nm ~ 450 nm)、藍光 (BL; 450 nm ~ 490 nm)、藍綠光 (AL)、綠光 (GL; 490 nm ~ 560 nm) 及黃光 (YL; 560 nm ~) 等發光訊號位置，同時也發現了兩系統會隨貼靶數增加而呈現十分不同的變化趨勢。

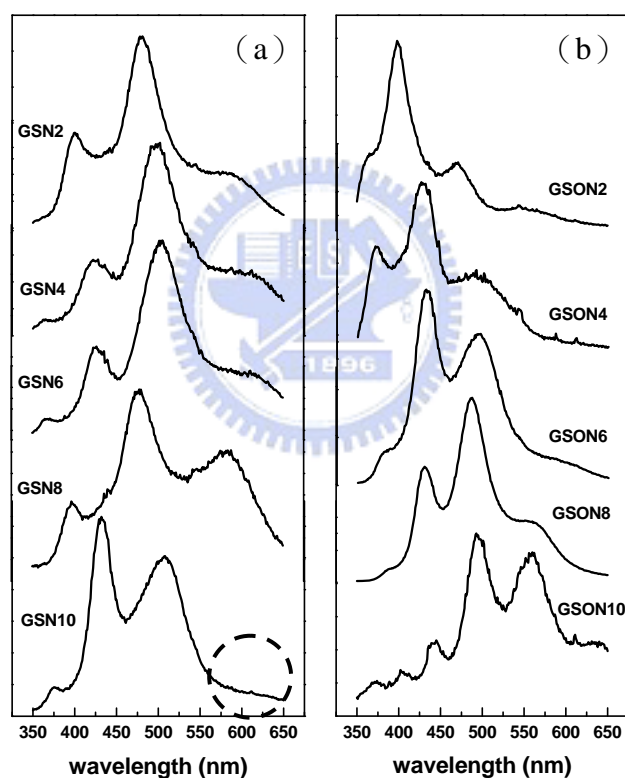


圖 4-16、(a) GSN 與 (b) GSON 系統之 RT-PL 光譜圖。

在 GSN 系統中，我們首先觀察到 PL 圖譜位置會隨貼靶數增加而有部分不規則的變化，像是 GSN2 及 GSN8 的整體訊號位置就明顯比 GSN4、6、10 之 PL 圖譜相對峰值訊號都位於較短波長處，見圖 4-17。接著在圖形變化方面，則是在 GSN2、4、6、8 試片長波長位置處 (550 nm ~ 650 nm)，會有 YL 訊號的產生，

而在 GSN10 試片中，則無 YL 訊號的出現，並推測此變化及圖譜的位移與 GaN 貼靶數量有關。至於 PL 訊號強度方面，則受限於 PL 圖形及位置不規則影響，使得難以將整體 GSN 系列試片合在一起相互比較，不過仍可從圖 4-17 (a) 中觀察到 GSN4、6、10 試片，除了 YL 訊號會在 GSN10 消失外，其餘的發光訊號皆會隨貼靶數增加而有增強的趨勢。

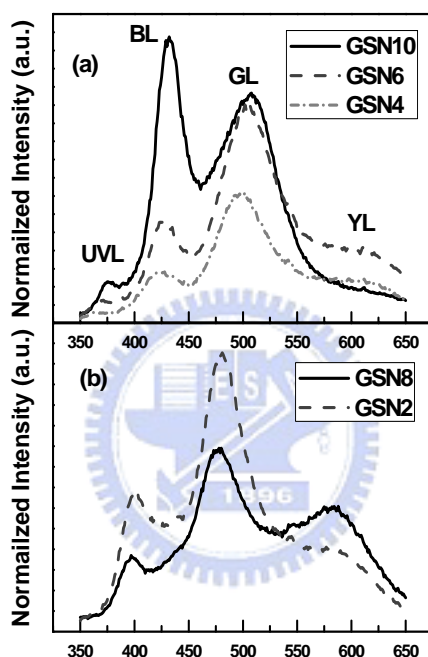


圖 4-17、(a) GSN4、6、10 之 PL 圖譜；(b) GSN2、8 之 PL 圖譜。

另一方面，在 GSON 系統中之 PL 圖譜及位置變化則顯得較為規則。我們從圖 4-16 (b) 中發現其相對訊號位置不隨貼靶數增加而有明顯的改變，發光位置也幾乎維持固定。在 PL 圖譜方面，則是隨著貼靶數增加逐漸在長波長位置處有訊號的產生，並且逐漸增強。但比較特別的是到了 GSON10 時，其圖譜訊號強度卻又突然減弱到最小。而此強度變化趨勢恰巧竟與我們在 GSN 系統中所觀察到的 YL 變化一致，都是在貼靶數為 8 時強度達最大，貼靶數為 10 時突然驟降，因此我們推測應與 GaN 貼靶數有關，並可能存在特殊的光學轉換機制發生。

### 4.3.2、PL 高斯曲線配對 (Gaussian Curve Fitting)

接著，爲了能更清楚觀察兩系統 PL 圖譜內部訊號峰變化趨勢及探討光學轉換發生的原因，因此我們利用高斯曲線配對方法來分析可能包含的訊號峰值，並將所得出之發光訊號位置對貼靶數變化作圖，以方便觀察兩系統的差異性，如圖 4-18 所示。

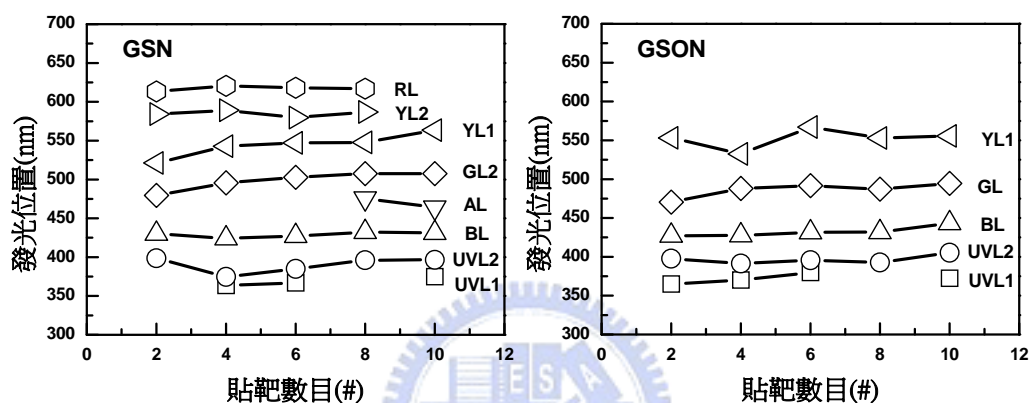


圖 4-18、(a) GSN 與 (b) GSON 系統之光發射峰位置對貼靶數目之關係圖。

從圖4-18中，我們觀察到兩系統內所產生之發光訊號位置。相較於GSN系統來說，GSON系統則缺少AL、YL2及RL等訊號位置，但除此之外，兩系統所涵蓋之訊號峰位置（UVL1、UVL2、BL、GL及YL1）幾乎相同，這表示兩系統此類訊號皆由相同的來源所造成。而從文獻回顧第2.8節中可知，除了UVL訊號是來自於GaN近能帶邊緣（Near-band-edge）受到自由電子與束縛激子（Bound Exciton）轉移及聲子複製（Phonon Replicas）所造成外，其餘的發光能帶（BL、YL、GL及RL）皆與 $V_{Ga}O_N$ 缺陷複合物但不同電荷數所在能階有關[29,35,39]。因此我們推測兩複合薄膜中的訊號產生是由於GaN摻雜所造成，並且大部分來自於GaN QDs表面與基材界面處的 $V_{Ga}$ 缺陷。

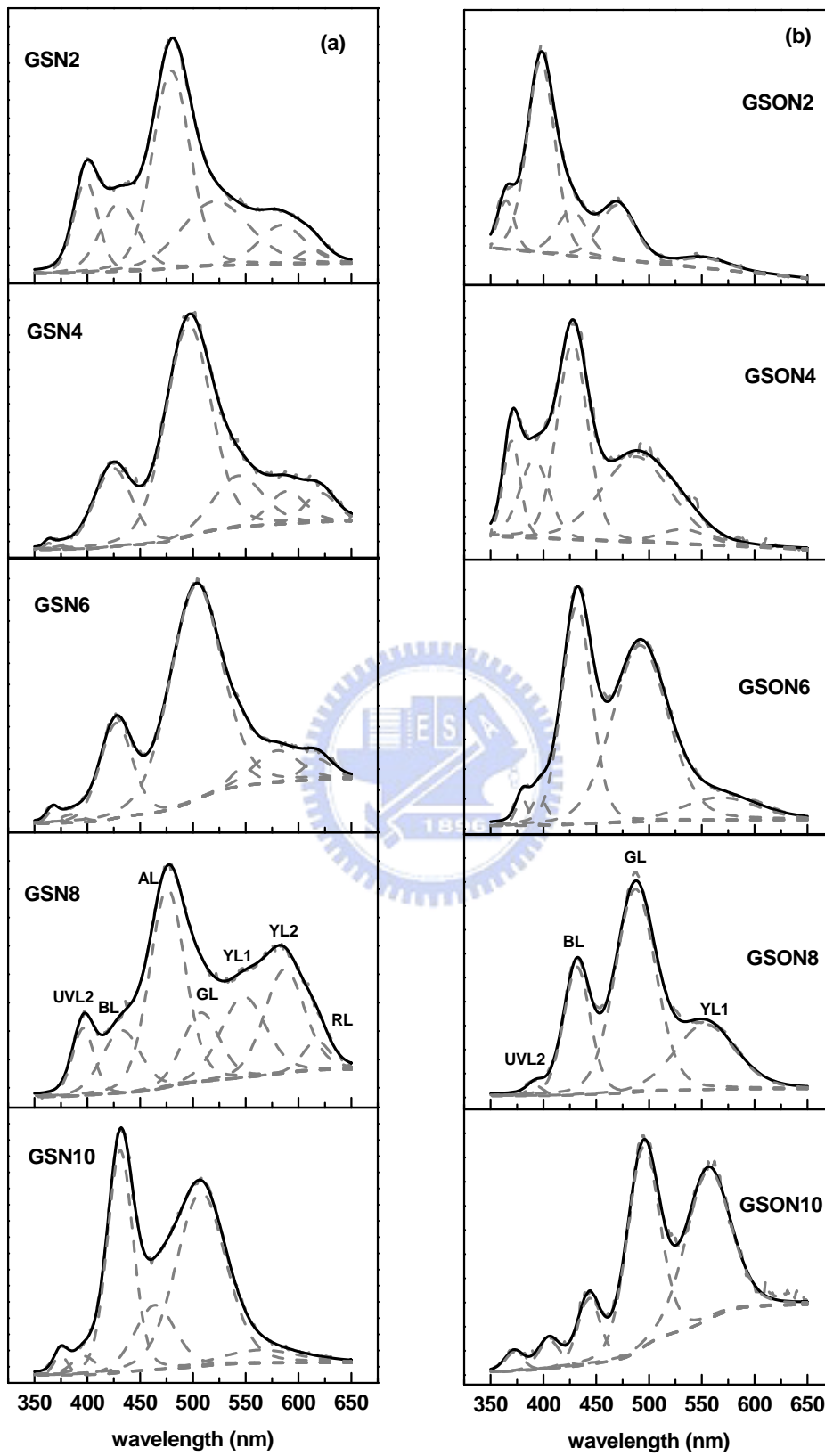


圖 4-19、(a) GSN 與 (b) GSON 系統之 PL 高斯曲線配對圖譜。

另一方面，兩系統除了少數發光訊號位置差異外，比較令人注意的則是兩系統在圖4-18中都有UVL1訊號中斷的情況發生，並與PL強度極劇變化時的貼靶數相同，皆是在貼靶為8片時發生。因此再次證明了Ga<sub>N</sub>貼靶數的多寡對光學性質上會有一定程度的影響，並猜測應是存在Ga<sub>N</sub>臨界含量，造成有特殊光學轉換機制的發生，使得UVL1訊號突然消失而缺陷發光加強。再者，我們從PL量測實驗過中也發現很奇特的現象。按照一般文獻指出，黃光缺陷發光（YL）一直是Ga<sub>N</sub>量測過程中最容易、也最常以肉眼便可觀察到的發光訊號，然而除了在GSN系統中有明顯觀察到YL訊號之外，幾乎無法在GSON系統中觀察到有YL發射，而是以GL訊號出現為主。另外，從先前微觀結構比較分析中也可得知，基材種類的不同是兩系統最主要的差異，因此基材化學結構對Ga<sub>N</sub> QDs的差異性，便可能成爲了造就GSON系統中GL發射的主因。

#### 4.3.3、Ga<sub>N</sub> 複合薄膜發光機制

由先前微觀分析討論可知，兩系統內部皆會有 Ga<sub>N</sub> QDs 的生成，並且不隨貼靶數增加而在尺寸上有所改變，因此 PL 所量測到同系統試片之光學性質差異並不會受到 QDs 尺寸所影響。事實上，從實驗觀察中所發現的兩系統強度變化及圖 4-18 中的 UVL1 訊號位置中斷看來，我們更加確定在貼靶數爲 8 片時，會有特殊的光學轉換機構發生。此外，基材的效應亦是影響光學特性的另一重點。因此，以下我們將就這兩點進一步加以研究與討論：

##### (1) Ga<sub>N</sub> 貼靶數含量：

隨著 Ga<sub>N</sub> QDs 含量增多而粒徑尺寸維持不變的情況下，Ga<sub>N</sub> QDs 的總表面積將隨之增加，促使 GSN/GSON 系統薄膜內部表面缺陷 ( $V_{Ga}$ ) 數目也會急劇增多，使得當 Ga<sub>N</sub> 貼靶數爲 8 片時，Ga<sub>N</sub> QDs 表面上的  $V_{Ga}$  缺陷在基材界面處所受到的作用力可能達最大，導致內部電子能階發生路徑轉移，讓原本要從近能帶邊緣產生的 UVL1 訊號轉而跑到各缺陷能階位置上，造成因  $V_{Ga}$  缺陷所產生的可見光強度因而增強。另外，我們從 XRR 量測中亦發現到兩系統 Ga<sub>N</sub> 體積百率



(vol.%) 在貼靶數為 8 片時 (即臨界貼靶數), 幾乎與基材體積呈現 1:1 的狀態 (表 4-1), 因此推測此時的基材作用力會與 QD 表面缺陷達最大臨界值。而在隨後所增加的 GaN 含量情況下, 則可能因基材與 GaN QDs 表面作用力臨界點已過, 不再有 UVL1 訊號轉移發生, 因而造成 PL 訊號強度驟降的情形產生。

然而在圖 4-20 所呈現兩系統之 PL 訊號強度圖中卻發現, GSN 系統在臨界貼靶數時的強度變化並沒有如 GSON 系統來得劇烈, 甚至與我們在 PL 量測時所觀察到的黃光變強有很大的落差。或許此落差的產生可從 4-18 (a) 中, GSN8 試片產生額外的 AL 能階看出端倪。我們推測在 GSN 系統中, 由於 AL 能階的產生, 使得 UVL1 轉移的能量及試片中原有的能階位置 (如 GL) 能量有部分跑到 AL 能階上, 造成其它能階位置無法像 GSON 系統能有效獲得 UVL1 的移轉能量。但也因相對強度上的改變, 使得 YL 訊號雖無顯著增強, 但卻因其它能帶強度降低, 造成在實驗肉眼觀察中有黃光增強的效果產生。我們推測此能階的產生可能與 GaN 含量有關, 但礙於資料不足所影響, 因此仍無法確認其真正原因。

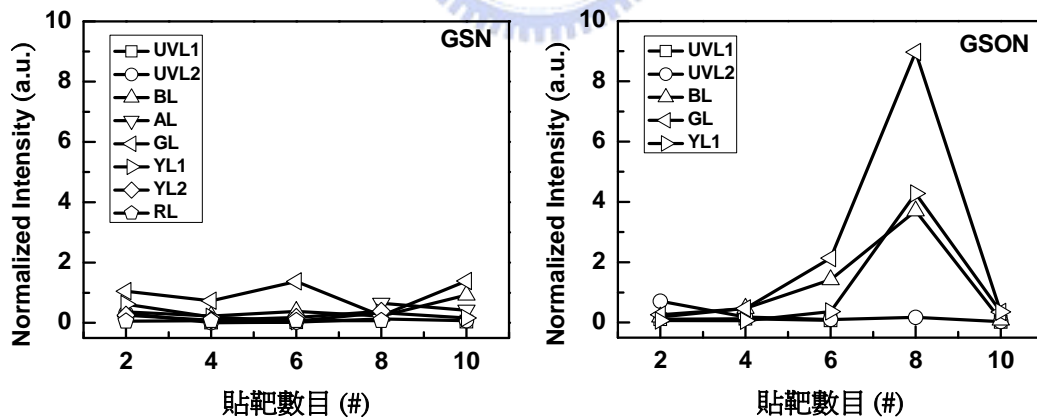


圖 4-20、兩系統之 PL 訊號位置積分強度隨貼靶數變化示意圖。

(2) 基材環境效應：

從 PL 實驗量測所觀察到的不同發光訊號及 PL 積分強度在 GSN/GSON 系統所產生的差異性可知, 基材環境在本實驗光學特性上扮演著十分重要的角色。因

此利用先前討論之可能基材環境化學結構組成（圖 4-15）及相關文獻[45]，提出兩不同系統可能的表面鍵結結構示意圖，如下：

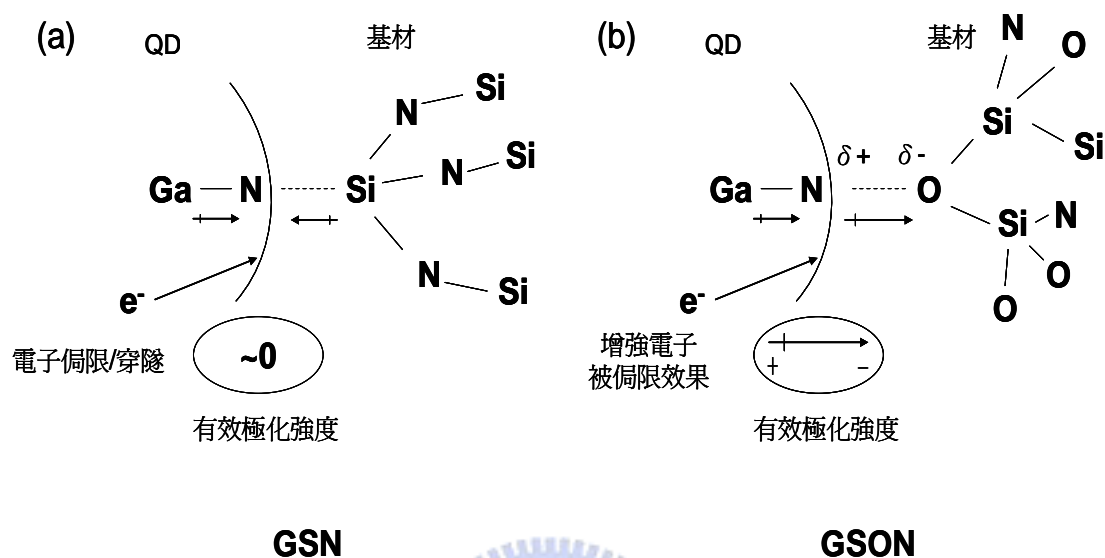


圖 4-21、GaN 量子點與 (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  及 (b)  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  表面鍵結結構模型示意圖。

在圖 4-21 中，由於外圍包覆著高介電質材料 ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_x\text{N}_y$ )，使得  $\text{Ga}^+-\text{N}^-$  中的 N<sup>-</sup> 會接近 QD 表面並與界面處發生作用[45]。而在 GSN 系統中，界面處之 N<sup>-</sup> 同時受到內部本身  $\text{Ga}(\delta^+) - \text{N}(\delta^-)$  偶極距及外部基材  $\text{N}(\delta^-) - \text{Si}(\delta^+)$  偶極距的相反作用力影響，造成有效極化強度非常微弱，使得電子侷限/穿隧效應並不會受到外在基材的干擾而有明顯變化，因此在發光特性方面不會有特殊的現象發生。

至於在 GSON 系統中則是呈現非常不同的情形。我們發現 GSON 系統界面處會同時受到內部偶極距  $\text{Ga}(\delta^+) - \text{N}(\delta^-)$  及外部基材偶極距  $\text{N}(\delta^+) - \text{O}(\delta^-)$  相同方向的作用力影響，因此使得有效極化會大大的提昇，進而可能導致 GaN QDs 與  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  基材界面間抓電子的能力增強，抑制了  $V_{\text{GaO}_N}$  不同電荷缺陷的轉換發生 ( $-/0+e^- \rightarrow 2-/-$ ) [44]，使得 GSON 的黃光發射較弱，而以綠光發射為主（圖 4-19）。而且從 PL 量測實驗過程也發現，當 He-Cd 雷射照射在 GSON 試片表面

時，會有很明顯的光強度衰退，但在 GSN 系統中則無此現象發生。表示在 GSON 系統上可能存在許多侷限電子，因而造成兩系統獨特的發光現象並符合上述所說之論點。

#### 4.3.4、UV-vis 光譜分析

圖 4-22 為兩不同系統之穿透率 ( $T$ ) 對波長及吸收係數平方 ( $\alpha^2$ ) 對能帶的關係圖譜。在穿透率圖譜中，我們觀察到兩系統中在長波長範圍皆有波形震盪的情況發生，推測可能是由於奈米複合薄膜與玻璃基板之折射率差異所造成的干涉現象[50]。而且我們也發現，隨著貼靶數的增加，GSN 系統之穿透率有逐漸下降的趨勢，推測可能是由於 GaN QDs 的近能帶邊緣吸收 (Near-band-edge Absorption) 及內部能帶吸收 (Interband Absorption) 或是 N 缺陷吸收所造成的效應。

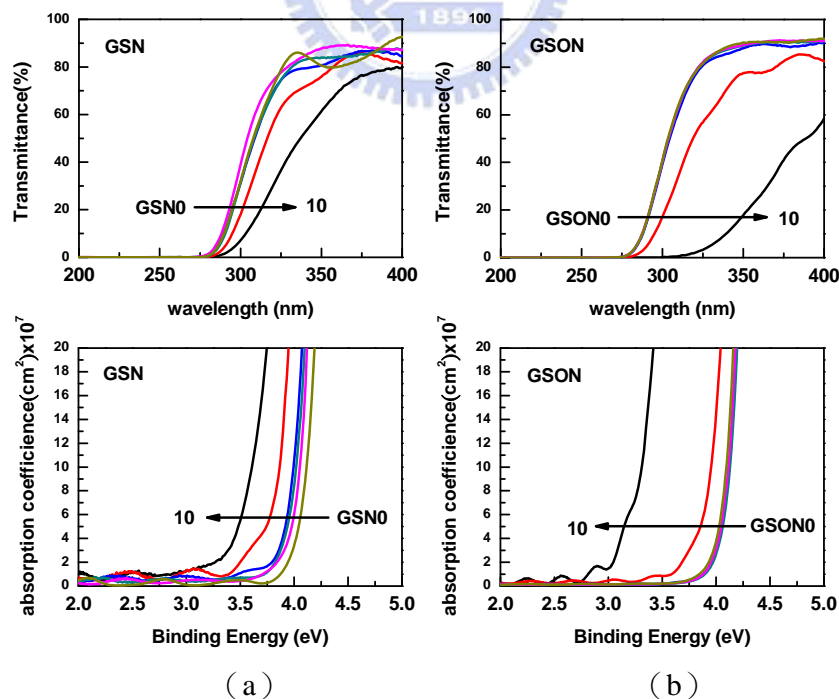


圖 4-22、(a) GSN 與 (b) GSON 系統貼靶數之穿透率對波長及吸收係數對能帶關係圖。

對 GSON 系統來說，穿透率並不隨貼靶數增多而有明顯變化，而是當含量達一定程度時（GSON8）才會有明顯吸收位移及穿透率下降情況發生。此種突發現象同樣在 PL 圖譜有類似情形產生（即 PL 強度突然變強），因此推測同樣是受到來自於基材環境中化學結構的改變對極性的影響所造成。在吸收係數對能帶關係圖譜方面，由於 GaN 之波爾激子半徑（Bohr Exciton Radius）約為 5.5 nm[51]，與先前 TEM 影像圖譜所量測到之 GaN QDs 尺寸比較得知，兩系統皆有受到量子侷限效應的影響，因此在不考慮存在極性影響的 GSN 系統中，則很明顯觀察到會有藍位移的發生，然而卻因 TEM 影像不清，使得我們無法認定此效應是否與量子點尺寸些微改變有關，因此我們僅推測可能是由於隨著貼靶數增多所造成量子點彼此重疊，才導致能帶越來越接近塊材能隙。而在 GSON 系統中，由於從 PL 圖譜討論中可知材料內部極化因素對光學特性影響很大，使得在含量 GSON8 以下樣品所得出之能隙幾乎不變，而超過臨界含量之 GSON10 試片卻突然產生吸收能帶小於 GaN 直接能隙（3.4 eV）的現象，因此我們更加確認此關係圖並不適合用來判斷 GSON 系統之吸收能帶位置，仍應有待更多的實驗研究與討論。

## 第五章

### 結 論

本實驗以射頻貼靶濺鍍法製備 GaN QDs-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (GSN) 及 GaN QDs-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (GSON) 奈米複合薄膜，並利用微觀結構、化學鍵結及光學性質量測分析來研究介電質基材對 GaN QDs 發光特性的影響，實驗結果顯示：

- (1) 貼靶濺鍍法能在 GSN 及 GSON 奈米複合薄膜中長成接近 GaN 波爾半徑 (5.5 nm) 之 QD；QD 之密度並隨貼靶數增加而提高，但粒徑尺寸大約維持不變。
- (2) TEM 及低掠角 XRD 分析可知，兩薄膜系統存在大量基材訊號干擾及 QD 結晶性不佳等因素，因此無法有效判定 GaN QDs 之晶體結構。
- (3) ESCA 分析顯示，以 Si 靶通 N<sub>2</sub> 所生成之 GSN 系統基材環境是以 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 為主；而以石英靶直接濺鍍所欲生成之 SiO<sub>2</sub> 會與 N<sub>2</sub> 作用產生 SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 化學組成，並隨貼靶數增多，鍵結能有往低能量位移的趨勢。
- (4) RT-PL 量測及高斯曲線配對顯示，GSN 及 GSON 兩系統所產生之大部分發光訊號來源相同，並且存在一 GaN 臨界含量，使得貼靶數量達 8 片時，會有明顯的近能帶邊緣訊號 (UVL1) 消失轉而增強可見光範圍缺陷發光強度。其中又因 GSON 系統同時受到基材環境效應影響，造成 PL 訊號強度變化較為劇烈。而 GSN 系統則是因有額外發光訊號 (AL) 產生，使得 PL 訊號強度變化較不規則且差異性不大。
- (5) 因高能量 N<sub>2</sub> 離子的關係，使得 SiO<sub>2</sub> 基材在沈積時會隨著 GaN 貼靶數量的增加，逐漸以 SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 型式為主，造成 Si-N-O 鍵結增多，促使 GaN QDs 與基材界面處存在一有效極性而更容易抓取電子，進而改變  $V_{Ga}O_N$  電荷轉移發生的機會 ( $-/0+e^- \rightarrow 2-/-$ )，使得 GSON 系統以 GL 訊號為主，並在紫外/可見光光譜上呈現特殊的吸收特性。

## 未來研究與展望

本研究以貼靶濺鍍法的方式，雖然初步了解了 GaN QDs 在不同基材中光學性質所可能受到的影響，但仍無法確切知道本實驗光轉換機制的來由。另外，兩複合薄膜系統在電性量測方面也仍未深入探討。因此本研究在未來仍有幾項目標需要進一步達成：

- (1) 藉由縮小原貼靶數的範圍並微調摻雜含量，以確實找到可能的臨界含量點，並觀察微觀結構變化，進而利用低溫 PL 量測其光學訊號，排除溫度可能造成的影響，以期更加清楚了解試片內部光學轉換機制的發生。
- (2) 改變濺鍍時所通入的氣體比例 (Ar/N<sub>2</sub>)，觀察其對 GaN QDs 結晶性及基材環境的影響，並藉此改善發光強度。
- (3) 量測兩複合薄膜系統 (GSN/GSON) 在電特性上的差異，以期對基材環境能有更深入的了解。



## 參考文獻

- [1] “台灣與全球光電產業及技術調查”，光電科技工業協進會，2005年3月。
- [2] T. Takahashi and Y. Arakawa, “Nonlinear gain effect in quantum well, wire, and box lasers”, *IEEE J. Quantum Electron.*, **27**(1991), p.1824.
- [3] Y. Arakawa and H. Sakaki, “Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current”, *Appl. Phys. Lett.*, **40**(1982), p.939.
- [4] K. Hoshino, S. Kako and Y. Arakawa, “Formation and optical properties of stacked GaN self-assembled quantum dots grown by metalorganic chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.*, **85**(2004), p.7.
- [5] M.A. Reed, J.N. Randall, R.J. Aggarwal, R.J. Matyi, T.M. Moore and A.E. Wetsel, “Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure”, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), p.535.
- [6] D. Schooss, A. Mews, A. Eychmüller and H. Weller, “Structural and spectroscopic investigations of CdS/HgS/CdS quantum-dot quantum wells“, *Phys. Rev. B*, **49**(1994), p.17072.
- [7] A. Gunther, M. Khoury, S. Miličić, D. Vasileška, T. Thornton and S.M. Goodnick, “Transport in split-gate silicon quantum dots“, *Superlattices and Microstructures*, **27**(2000), p.373.
- [8] K. Leung and K.B. Whaley, “Surface relaxation in CdSe nanocrystals”, *J. Chem.Phys.*, **110**(1999), p.11012.
- [9] Q.Y. Ye, R. Tsu and E.H. Nicollian, “Resonant tunneling via micro crystalline-silicon quantum confinement”, *Phys. Rev.*, **B 44**(1991), p.1806.
- [10] A. Bsiesy, F. Muller, M. Ligeon, F. Gaspard, R. Hérino, R. Romestain and J.C.

- Vial, "Relation between porous silicon photoluminescence and its voltage-tunable electroluminescence", *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), p.3371.
- [11] S. Hayashi and K. Yamamoto, "Optical properties of Si-rich SiO<sub>2</sub> films in relation with embedded Si mesoporous particles", *J. Lumin.*, **70**(1996), p.352.
- [12] Louis E. Brus, "A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites", *J. Chem. Phys.*, **79**(1983), p.5566.
- [13] Louis E. Brus, "Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic states", *J. Chem. Phys.*, **80**(1984), p.4403.
- [14] Davorin Babić, Raphael Tsu, and Richard F. Greene. "Ground-state energies of one- and two-electron silicon dots in an amorphous silicon dioxide matrix", *Phys. Rev. B*, **45**(1992), p.14150.
- [15] Raphael Tsu and Davorin Babić, "Doping of a quantum dot", *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), p.1806.
- [16] H. Yoshimura, J.N. Schulman and H. Sakaki, "Charge accumulation in a double-barrier-tunneling structure studied by photoluminescence-excitation spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), p.2422.
- [17] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo and E. Martin, "Hydrogenic impurity levels, dielectric constant, and Coulomb charging effects in silicon crystallites", *Phys. Rev. B*, **52**(1995), p.11982.
- [18] Hailin Qiu, Chuanbao Cao and Hesun Zhu, "Synthesis of nanocrystalline GaN by the sol-gel method", *Mater. Sci. Eng. B*, **136**(2007), p.33.
- [19] M. Abdullah, S. Shibamoto and K. Okuyama, "Synthesis of ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites emitting specific luminescence colors", *Opt. Mater.*, **26**(2004), p.95.



- [20] M.F. Iskandar, K. Okuyama and F.G. Shi, “Stable photoluminescence of zinc oxide quantum dots in silica nanoparticles matrix prepared by the combined sol-gel and spray drying method”, *J. Appl. Phys.*, **89**(2001), p.6431.
- [21] Hiroyuki Nasu, Keiji Tsumetomo, Yoji Tokumitsu and Yukio Osaka, “Semiconducting CdTe Microcrystalline-Doped SiO<sub>2</sub> Glass Thin Films Prepared by Rf-Sputtering”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(1989), p.862.
- [22] S.-W. Kim, S. Fujita and S. Fujita, “Self-organized ZnO quantum dots on SiO<sub>2</sub>/Si substrates by metalorganic chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.*, **81**(2002), p.5036.
- [23] J.G. Ma, Y.C. Liu, C.L. Shao, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen and X.W. Fan, “Formation and luminescence of ZnO nanoparticles embedded in MgO films”, *Phys. Rev. B*, **71**(2005), p.125430.
- [24] H. Hosono, Y. Abe, Y.L. Lee, T. Tokizaki and A. Nakamura, “Large third-order optical nonlinearity of nanometer-sized amorphous semiconductor: phosphorous colloids formed in SiO<sub>2</sub> glass by ion implantation”, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), p.2747.
- [25] S.J. Pearton, D.P. Norton and F. Ren, “The promise and perils of wide-bandgap semiconductor nanowires for sensing electronic and photonic applications”, *Small*, **3**(2007), p.1144.
- [26] J.C. Zolper, R.J. Shul and F. Ren, “GaN: Processing, defects, and devices”, *J. Appl. Phys.*, **86**(1999), p.1.
- [27] John Snyder Colton, “*Selective excitation of the yellow and blue luminescence in n- and p-doped gallium nitride*”, Ph.D dissertation of Physics, University of California, Berkeley,(2000), p.32.
- [28] L. Liu and J.H. Edgar, “Substrates for gallium nitride epitaxy”, *Mater. Sci. Eng.*, **R 37**(2002), p.61.

- [29] Michael A. Reshchikova and Hadis Morkoç, “Luminescence properties of defects in GaN”, *J. Appl. Phys.*, **97**(2005), p.061301.
- [30] T. Mattila and R.M. Nieminen, “Point-defect complexes and broadband luminescence in GaN and AlN”, *Phys. Rev. B*, **55**(1997), p.9571.
- [31] I. Gorczyca, N.E. Christensen and A. Svane, “Influence of hydrostatic pressure on cation vacancies in GaN, AlN, and GaAs”, *Phys. Rev. B*, **66**(2002), p.075210.
- [32] J. Neugebauer and C.G. Van de Walle, “Atomic geometry and electronic structure of native defects in GaN”, *Phys. Rev. B*, **50**(1994), p.8067.
- [33] P. Boguslawski, E. L. Briggs and J. Bernholc, “Native defects in gallium nitride”, *Phys. Rev. B*, **51**(1995), p.17255.
- [34] S. Limpijumnong and C.G. Van de Walle, “Diffusivity of native defects in GaN”, *Phys. Rev. B*, **69**(2004), p.035207.
- [35] R. Dingle and M. Ilegems, “Donor-acceptor pair recombination in GaN”, *Solid State Commun.*, **9**(1971), p.175.
- [36] W.J. Moore, J.A. Freitas, Jr., S.K. Lee, S.S. Park and J.Y. Han, “Magneto-optical studies of free-standing hydride-vapor-phase epitaxial GaN”, *Phys. Rev. B*, **65**(2002), p.081201.
- [37] M.A. Reshchikov and R.Y. Korotkov, “Analysis of the temperature and excitation intensity dependencies of photoluminescence in undoped GaN films”, *Phys. Rev. B*, **64**(2001), p.115205.
- [38] H.C. Yang, T.Y. Lin and Y.F. Chen, “Nature of the 2.8-eV photoluminescence band in Si-doped GaN”, *Phys. Rev. B*, **62**(2000), p.12593.
- [39] Toshio Ogino and Masaharu Aoki, “Mechanism of Yellow Luminescence in GaN”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**(1980), p.2395.
- [40] E.R. Glaser, T.A. Kennedy, K. Doverspike, L.B. Rowland, D.K. Gaskill, J.A. Freitas, Jr., M. Asif Khan, D.T. Olson, J.N. Kuznia and D.K. Wickenden,

- “Optically detected magnetic resonance of GaN films grown by organometallic chemical-vapor deposition”, *Phys. Rev. B*, **51**(1995), p.13326.
- [41] D.M. Hofmann, D. Kovalev, G. Steude, B.K. Meyer, A. Hoffmann, L. Eckey and R. Heitz, T. Detchprom, H. Amano and I. Akasaki, “Properties of the yellow luminescence in undoped GaN epitaxial layers”, *Phys. Rev. B*, **52**(1995), p.16702.
- [42] J.I. Pankove and J.A. Hutchby, “Photoluminescence of ion-implanted GaN”, *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), p.5387.
- [43] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, S.S. Park and K.Y. Lee, “Yellow and green luminescence in a freestanding GaN template”, *Appl. Phys. Lett.*, **78**(2001), p.3041.
- [44] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, S.S. Park and K. Y. Lee, “Two charge states of dominant acceptor in unintentionally doped GaN: Evidence from photoluminescence study”, *Appl. Phys. Lett.*, **81**(2002), p.4970.
- [45] 彭羽筠, “以貼靶濺鍍法製備含ZnO量子點之SiO<sub>2</sub>及SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>奈米複合薄膜之光與電性質研究”, 國立交通大學材料科學與工程研究所博士論文, 民國97年。
- [46] *Handbook of Chemistry and Physics*, ed. by R.C. Weast, 1<sup>st</sup> Student Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, (1987), p.B-60.
- [47] C.B. Murray, D.J. Noms and M.G. Bawendi, “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites”, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**(1993), p8706.
- [48] Charles D. Wagner, Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Juanita W. Allison, Cedric J. Powell and John R. Rumble, Jr., “NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database”, <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.
- [49] *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. by J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol and K.D. Bomben, Physical Electronics, (1995).
- [50] Zhai Jiwei†, Yao Xi and Zhang Liangying, “Characterization and optical

propagation loss of sol–gel derived  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  films”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**(2000), p3013.

[51] Jong-Won Yoon, Takeshi Sasaki, Cheong Hyun Roh, Seung Hwan Shim, Kwang Bo Shim and Naoto Koshizaki, “Quantum confinement effect of nanocrystalline GaN films prepared by pulsed-laser ablation under various Ar pressures”, *Thin Solid Films*, **471**(2005), p273.



## 附錄 A

### ESCA DataBase[48]

#### N

元素	訊號位置	化學組成	鍵結能 (eV)
N	1s	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	397.4
N	1s	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	398.3
N	1s	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	398.26
N	1s	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	398.2
N	1s	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	398.56
N	1s	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	398.6
N	1s	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	397.9
N	1s	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	397.6
N	1s	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	397.86
N	1s	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	397.5
N	1s	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	397.4
N	1s	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	398
N	1s	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	398.5
N	1s	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /InP	397.8
N	1s	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	397.9
N	1s	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	397.8
N	1s	SiN <sub>0.05</sub>	396.85
N	1s	SiN <sub>0.05</sub>	397.55
N	1s	SiN <sub>0.35</sub>	396.97
N	1s	SiN <sub>0.35</sub>	397.67
N	1s	SiN <sub>0.45</sub>	396.99
N	1s	SiN <sub>0.45</sub>	397.69
N	1s	SiN <sub>0.73</sub>	397.1
N	1s	SiN <sub>0.73</sub>	397.8
N	1s	SiN <sub>0.82</sub>	397.1
N	1s	SiN <sub>0.82</sub>	397.8
N	1s	SiN <sub>0.91</sub>	397.35
N	1s	SiN <sub>0.91</sub>	398.05
N	1s	SiN <sub>1.33</sub>	398.58
N	1s	SiN <sub>1.33</sub>	397.88
N	1s	SiN <sub>1.70</sub>	398.69

元素	訊號位置	化學組成	鍵結能 (eV)
N	1s	SiN <sub>1.70</sub>	397.99
N	1s	SiN <sub>x</sub> /Si	397.2
N	1s	SiO <sub>0.35</sub> N <sub>1.1</sub> /Si	397.7
N	1s	SiO <sub>0.7</sub> N <sub>0.9</sub> /Si	397.6
N	1s	GaN	397.1
N	1s	GaN	397
N	KVV	GaN	385

### Ga

Ga	2p3/2	GaN	1117.8
Ga	3p3/2	GaN	105.1
Ga	3d5/2	GaN	19.54
Ga	3d5/2	GaN	19.7
Ga	L3M45M45(1G)	GaN	1064.5
Ga	3p1/2	GaN	108.4
Ga	3p3/2	GaN	104.95
Ga	3s	GaN	160.1
Ga	L2M4M4	GaN	1091.5
Ga	L3M45M45(1G)	GaN	1064.2
Ga	AP-3d,L3M45M45(1G)	GaN	1084.05
Ga	3s	GaN	160.3
Ga	3d	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.2
Ga	2p3/2	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1117.5
Ga	3d5/2	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21
Ga	2p3/2	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1117.8
Ga	2p3/2	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1116.9
Ga	3d5/2	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.7
Ga	3d5/2	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.2
Ga	3d5/2	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.2
Ga	3p3/2	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105.6
Ga	3d5/2	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.5
Ga	3d5/2	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.6
Ga	3p3/2	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105.5
Ga	3p3/2	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105.7
Ga	3p3/2	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105.5
Ga	L3M45M45(1G)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1062.6

元素	訊號位置	化學組成	鍵結能 (eV)
Ga	L3M45M45(1G)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1061.8
Ga	L3M45M45(1G)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1062.4
Ga	L3M45M45(1G)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1062.9
Ga	AP-3d,L3M45M45(1G)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1082.8
Ga	AP-3d,L3M45M45(1G)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1082.9
Ga	3s	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160.7

### Si

Si	2p <sub>3/2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	102.08
Si	2p	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	100.6
Si	2p <sub>3/2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	102.02
Si	2p	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	102.04
Si	2p <sub>3/2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	101.64
Si	2p <sub>3/2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	101.8
Si	2p <sub>3/2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	102.34
Si	2p <sub>3/2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	102.32
Si	2p <sub>3/2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	101.62
Si	2p <sub>3/2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	102
Si	2p <sub>3/2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	102.4
Si	2p <sub>3/2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	101.9
Si	2p <sub>3/2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	101.5
Si	2p <sub>3/2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	101.8
Si	2p <sub>3/2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	101.8
Si	2p <sub>3/2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	102.3
Si	2p	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	102
Si	2p <sub>3/2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	99.7
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiH <sub>0.01</sub>	99
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiH <sub>0.01</sub>	98.9
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiH <sub>0.02</sub>	98.8
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiH <sub>0.02</sub>	98.9
Si	2p	SiH <sub>0.1</sub>	99.6
Si	2p	SiH <sub>0.2</sub>	99.65
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiH <sub>0.25</sub>	99.2
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiH <sub>0.25</sub>	99.2
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiH <sub>0.26</sub>	99.1

元素	訊號位置	化學組成	鍵結能 (eV)
Si	2p3/2	SiH <sub>0.33</sub>	99.3
Si	2p3/2	SiH <sub>0.33</sub>	99.4
Si	2p3/2	SiH <sub>0.35</sub>	99.5
Si	2p3/2	SiH <sub>0.40</sub>	99
Si	2p3/2	SiH <sub>0.46</sub>	99
Si	2p3/2	SiH <sub>0.47</sub>	99
Si	2p3/2	SiH <sub>0.55</sub>	99
Si	2p	SiH <sub>x</sub>	99.5
Si	2p	SiH <sub>x</sub>	99.5
Si	2p3/2	SiN <sub>0.05</sub>	99.41
Si	2p3/2	SiN <sub>0.05</sub>	99.92
Si	2p3/2	SiN <sub>0.05</sub>	100.11
Si	2p3/2	SiN <sub>0.35</sub>	100.62
Si	2p3/2	SiN <sub>0.45</sub>	100.08
Si	2p3/2	SiN <sub>0.45</sub>	100.78
Si	2p3/2	SiN <sub>0.73</sub>	100.6
Si	2p3/2	SiN <sub>0.73</sub>	101.3
Si	2p3/2	SiN <sub>0.82</sub>	100.75
Si	2p3/2	SiN <sub>0.82</sub>	101.45
Si	2p3/2	SiN <sub>0.91</sub>	100.85
Si	2p3/2	SiN <sub>0.91</sub>	101.55
Si	2p3/2	SiN <sub>1.33</sub>	101.62
Si	2p3/2	SiN <sub>1.33</sub>	102.32
Si	2p3/2	SiN <sub>1.70</sub>	101.66
Si	2p3/2	SiN <sub>1.70</sub>	102.36
Si	2p3/2	SiN <sub>x</sub> /Si	99
Si	2p3/2	SiN <sub>x</sub> /Si	101.7
Si	2p	SiO	102
Si	2p3/2	SiO	101.7
Si	2p3/2	SiO	102.7
Si	2p	SiO <sub>0.35</sub> N <sub>1.1</sub> /Si	102.1
Si	2p	SiO <sub>0.7</sub> N <sub>0.9</sub> /Si	102.2
Si	2p3/2	SiO <sub>1.8</sub>	103.2
Si	2p	SiO <sub>1.9</sub>	103.4
Si	2p	SiO <sub>2</sub>	103.3
Si	2p	SiO <sub>2</sub>	104.1



元素	訊號位置	化學組成	鍵結能 (eV)
Si	2p	SiO <sub>2</sub>	104
Si	2p	SiO <sub>2</sub>	103.7
Si	2p	SiO <sub>2</sub>	103.6
Si	2p	SiO <sub>2</sub>	103.6
Si	2s	SiO <sub>2</sub>	154.6
Si	2p	SiO <sub>2</sub>	103.4
Si	2p	SiO <sub>2</sub>	103.4
Si	2p	SiO <sub>2</sub>	103
Si	2p	SiO <sub>2</sub>	103
Si	2p	SiO <sub>2</sub>	104
Si	2p	SiO <sub>2</sub>	103.9
Si	2p	SiO <sub>2</sub>	104
Si	2p	SiO <sub>2</sub>	103.7
Si	2p	SiO <sub>2</sub>	103.3
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.5
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.6
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.3
Si	2s	SiO <sub>2</sub>	154.4
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.2
Si	2s	SiO <sub>2</sub>	155.3
Si	2s	SiO <sub>2</sub>	154.8
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.04
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.7
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.1
Si	2s	SiO <sub>2</sub>	154.2
Si	KL23L23(1D)	SiO <sub>2</sub>	1607.8
Si	CS-1s	SiO <sub>2</sub>	4.3
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.6
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.5
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.2
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.5
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.1
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.8
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.35
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.7
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.3

元素	訊號位置	SiO <sub>2</sub>	鍵結能 (eV)
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.6
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.5
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.5
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.6
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.2
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	104
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.6
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.3
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.7
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.25
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.1
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.7
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.6
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.43
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.8
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.55
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.5
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.65
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.6
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.9
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.75
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub>	103.4
Si	1s	SiO <sub>2</sub>	1843.8
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Si	103.4
Si	2p	SiO <sub>2</sub> /Si	103.7
Si	2p	SiO <sub>2</sub> /Si	103.6
Si	CS-2p	SiO <sub>2</sub> /Si	1.75
Si	CS-2p	SiO <sub>2</sub> /Si	2.48
Si	CS-2p	SiO <sub>2</sub> /Si	3.9
Si	2p	SiO <sub>2</sub> /Si	103.1
Si	DS-2p	SiO <sub>2</sub> /Si	0.61
Si	CS-2p	SiO <sub>2</sub> /Si	0.95
Si	2p	SiO <sub>2</sub> /Si	103.5
Si	2p	SiO <sub>2</sub> /Si	103.49
Si	CS-2p	SiO <sub>2</sub> /Si	4

元素	訊號位置	化學組成	鍵結能 (eV)
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>2</sub> /SiC	103.4
Si	2p	SiO <sub>x</sub>	103.2
Si	2p	SiO <sub>x</sub>	100.4
Si	2p	SiO <sub>x</sub>	101.1
Si	2p	SiO <sub>x</sub>	101.9
Si	2p	SiO <sub>x</sub> /Si	99.34
Si	2p	SiO <sub>x</sub> /Si	99.3
Si	2p	SiO <sub>x</sub> /Si	99.1
Si	2p	SiO <sub>x</sub> /Si	99.5
Si	2p	SiO <sub>x</sub> /Si	99.3
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>x</sub> /Si	103.3
Si	2p	SiO <sub>x</sub> /Si	103.6
Si	2p	SiO <sub>x</sub> /Si	103.3
Si	2p	SiO <sub>x</sub> /Si	99.4
Si	2s	SiO <sub>x</sub> /Si	150.2
Si	CS-2p	SiO <sub>x</sub> /Si	4.25
Si	CS-2p	SiO <sub>x</sub> /Si	3.7
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>x</sub> /Si	102
Si	2p <sub>3/2</sub>	SiO <sub>x</sub> /Si	103.4
Si	2s	SiO <sub>x</sub> /Si	153.9

### O

O	1s	Na <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	532.4
O	1s	Na <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	530.3
O	1s	Na <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>17</sub>	529.8
O	1s	Na <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>17</sub>	532.2
O	1s	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3.5</sub> H <sub>2</sub> O	530.6
O	1s	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3.5</sub> H <sub>2</sub> O	532.5
O	1s	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	531.9
O	1s	SiO	532.5
O	1s	SiO <sub>0.35</sub> N <sub>1.1</sub> /Si	532.3
O	1s	SiO <sub>0.7</sub> N <sub>0.9</sub> /Si	532.1
O	1s	SiO <sub>1.8</sub>	532.2
O	1s	SiO <sub>1.9</sub>	532.6
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533.2
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533.3

元素	訊號位置	化學組成	鍵結能 (eV)
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533.2
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533.2
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.9
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533.8
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.7
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.7
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.8
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533.2
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.5
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.8
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533
O	1s	SiO <sub>2</sub>	534.3
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533.1
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.9
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.84
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533.7
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.51
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.6
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.4
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533.3
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.6
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533.1
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.65
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.8
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.3
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.9
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.8
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533.1
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533.05
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533.1
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533.2

元素	訊號位置	化學組成	鍵結能 (eV)
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.4
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.6
O	1s	SiO <sub>2</sub>	533.4
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.9
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.9
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.9
O	KVV	SiO <sub>2</sub>	506.1
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.27
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.1
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.5
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.9
O	1s	SiO <sub>2</sub>	532.8
O	1s	SiO <sub>2</sub> /(Si+Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	533.4
O	1s	SiO <sub>2</sub> /(SiO <sub>2</sub> +SiC)	532.7
O	1s	SiO <sub>2</sub> /Si	532.8
O	1s	SiO <sub>2</sub> /Si	532.8
O	1s	SiO <sub>2</sub> /Si	532.6
O	1s	SiO <sub>x</sub> /Si	532.5
O	1s	SiO <sub>x</sub> /Si	532.8
O	1s	ZnO/Si	531.5
O	1s	ZnO/SiO <sub>2</sub>	531

## 附錄 B

### 相關 GaN 發光能帶訊號[29]

Position (eV)	Nomenclature	Doping	Comments
3.478	FE, $X_A$	Undoped	
3.471	DBE, $D_0X_A$	Undoped, Si	A few close lines
3.466	ABE, $A_0X_A$	Undoped, Mg	Best FWHM ,0.1 meV
3.44–3.46	TES	Undoped	Plethora of lines
3.455	ABE	Zn	A weaker peak at 3.39 eV
3.45–3.46	$Y_1$	Undoped	Correlates with inversion domains
3.41–3.42	$Y_2$	Undoped	
3.397		Be	e-A type
3.387	FE-LO	Undoped	
3.38	DBE-LO	Undoped	
3.38		Be	DAP type
3.37–3.38	$Y_3$		Undoped
3.375	ABE-LO	Undoped	
3.364	ABE-LO	Zn	
3.35–3.36	$Y_4$	Undoped	
3.34	$Y_5$	Undoped	
3.30–3.32	$Y_6$	Undoped	
3.295	FE-2LO	Undoped	
3.288	DBE-2LO	Undoped	
3.283	ABE-2LO	Undoped	
3.28	UVL	Undoped	e-A type
3.272	ABE-2LO	Zn	
3.27	DBE		DBE in cubic GaN
3.26	UVL	Undoped, Si	DAP type
3.1–3.26	UVL	Mg	e-A and DAP
3.21–3.23	$Y_7$	Undoped	
3.16			Shallow DAP in cubic GaN
3.08	$Y_8$	Undoped	
3.08		C	In cubic GaN
3.0–3.05	BL	C	Broad
2.9–3.0	BL	Undoped, Fe	Broad, unstable intensity
2.9	BL	P	Broad, with fine structure
2.88	BL	Undoped	Broad, with fine structure
2.88	BL	Zn	Broad, with fine structure

Position (eV)	Nomenclature	Doping	Comments
2.86	$Y_9$	Undoped	
2.8	$Y_{10}$	Undoped	
2.8	BL	Cd	Broad, with fine structure
2.7–2.8	BL	Mg	Broad, large shifts
2.6–2.8	BL	Undoped	Broad, surface related
2.68	$Y_{11}$	Undoped	
2.6	GL	As	Broad, with fine structure
2.6	GL	Zn	Broad
2.56	AL	Undoped	Broad
2.51	GL3	Undoped	Broad
2.5		Ca	Broad
2.4–2.5		Mg–O	Broad
2.48	GL	Undoped	Broad
2.43		Hg	Broad
2.36	GL2	Undoped	Broad
2.2–2.3	YL	Undoped, C	Broad
1.9–2.1		C	Broad, in cubic GaN
1.8–2.0	RL	Undoped	Broad
1.85	RL2	Undoped	Broad
1.8		Zn	Broad
1.7–1.8		Mg	Broad
1.66		Undoped	Broad
1.64		C	Broad
1.3		(Fe)	Sharp
1.27		Mn	Broad
1.193		(Ti,Cr)?	Sharp
0.95		Undoped	Sharp, irradiation induced
0.85–0.88		Undoped	Sharp, irradiation induced

FE,  $X_0$  = Free exciton

DBE = Donor-bound excitons.

ABE = Acceptor-bound excitons.

$D_0X_A$  = Excitons bound to neutral donors.

$A_0X_A$  = Excitons bound to neutral acceptors.

TES = Two-electron satellite.

$Y_i$  = The unusual lines in GaN.

DAP = Donor-acceptor-pair transitions.

e-A = The conduction-band-acceptor transitions.