

國立交通大學  
光電工程學系碩士班  
碩士論文

利用機械剝離法製作 GaSe 薄膜並探討光學  
與電學特性

Optical and electrical properties of GaSe thin  
film prepared by mechanical exfoliation

研 究 生：蘇育弘 1896

指導教授：張振雄 教授

中華民國一零二年九月

利用機械剝離法製作 GaSe 薄膜並探討光學與  
電學特性


Optical and electrical properties of GaSe thin film  
prepared by mechanical exfoliation

研 究 生：蘇育弘

Student: Ju-Hung Su

指導教授：張振雄 教授

Advisor: Dr. Chen-Shiung Chang



國立交通大學  
1896  
光電工程學系碩士班  
碩 士 論 文

中華民國一零二年九月

# 利用機械剝離法製作 GaSe 薄膜並探討光學與電學特性

研究生：蘇育弘

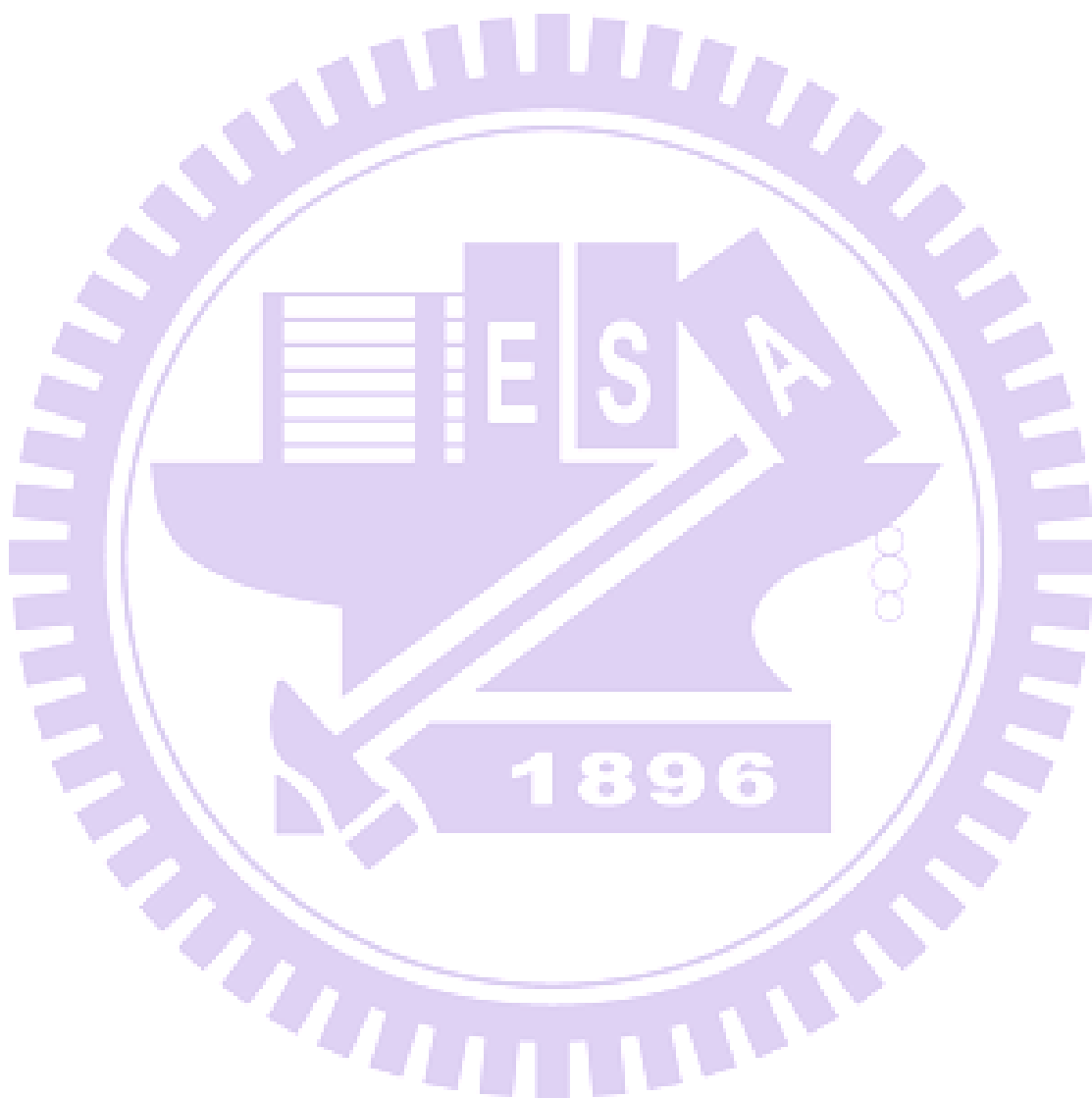
指導教授：張振雄教授

國立交通大學光電工程學系碩士班

## 摘要

GaSe 是近年來熱門研究的二維層狀結構材料，單一層由四層原子層 Se-Ga-Ga-Se 利用共價鍵連結，並且由凡德瓦爾力做為層與層之間的吸引力。GaSe 具有非常多的非線性光學特性，並且在高真空有不錯的熱與抗氧化的穩定性，已經利用在量子井結構中製作可見光發光原件上。由於過去文獻都著重於 GaSe 晶體特性的探討，或者利用 MBE、PLD 等方式成長 GaSe 薄膜進行研究，利用機械剝離法製做高品質的 GaSe 薄膜進行探討在文獻中是非常少的，文獻[2]曾用機械剝離法製做 GaSe 薄膜進行光學特性探討並應用在光偵測器原件上得到不錯的成果。本實驗利用布氏垂直生長法得到的硒化鎵晶體並利用機械剝離法在 SiO<sub>2</sub>/Si 基板上製成 GaSe 薄膜，利用原子力顯微鏡(AFM)測定膜厚之後，更深入的探討薄膜厚度改變造成光學與電學特性的變化。本實驗將 GaSe 薄膜聚焦量測得到拉曼光譜、PL 螢光光譜、XPS 和 KFM，我們發現在薄膜接近 100 nm 附近的時候拉曼光譜的表現在 A1' mode(134 cm<sup>-1</sup>, 308 cm<sup>-1</sup>)薄膜厚度越薄會出現先藍移後紅移的現象，另外在 PL 螢光光譜上出現在 100 nm 附近開始有 band gap 打開的現象造成波峰開始出現藍移，而在 XPS 的表現上我們發現在 100 nm 以下 Se (3d)軌域的電子束縛能比原子態的束縛能小，而整體電子束縛能的變化在 100 nm 以下的絕對值呈現越來越小的趨勢，可以解釋為什麼拉曼光譜 A1'

mode( $134\text{ cm}^{-1}$ ,  $308\text{ cm}^{-1}$ )在  $100\text{ nm}$  之後表現為何薄膜厚度越薄波峰位置紅移的現象。最後 KFM 的量測結果我們可以推得 GaSe 的厚度變化對應到的功函數變化，並且間接推得費米能階的位置，最後我們針對 GaSe 薄膜能帶變化做出了說明。



# Optical and electrical properties of GaSe thin film prepared by mechanical exfoliation

Student: Ju-Hung Su

Advisor: Chen-Shiung Chang

Institute of Electro-Optical Engineering

National Chiao Tung University

## Abstract

GaSe is a popular research in recent years, the two-dimensional layered materials, single layer consists of four atomic layer Se-Ga-Ga-Se use covalent bonds, and by the force as where Deval attraction between layers . GaSe has a lot of non-linear optical properties, and has good thermal and oxidation stability in high vacuum, already used in the quantum well structure on the production of visible light. As previous studies have focused on the discussion of GaSe crystal properties, or used MBE, PLD, etc. to grow GaSe film, the study in the properties of high quality GaSe thin film by mechanical exfoliation method is very few, the literature has used mechanical exfoliation method to study GaSe thin film optical properties and then used in optical sensor. In our study, the high quality of GaSe crystal grown by vertical growth of Bridgman method has been used to be the source of GaSe thin film produced by mechanical exfoliation method on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate. GaSe films are using atomic force microscopy (AFM) to get thickness, and then the more in-depth discussion of optical and electrical properties changing with film thickness has been involved. Our experiments will focus on the measurements of GaSe thin

film Raman spectra, PL fluorescence spectra, XPS and KFM. By the results we found that the performance of Raman spectra of A1' mode ( $134\text{ cm}^{-1}$ ,  $308\text{ cm}^{-1}$ ) has changed when the film thickness close to 100 nm. When the thickness getting thinner, the Raman peaks of A1' mode appear red-shifted from the first blue-shift phenomenon. PL spectra began to appear blue-shifted peak at thickness near 100 nm meaning the band gap began to open phenomena. In the performance of XPS we found that less than 100 nm the Se (3d) orbital electron binding energy smaller than the binding energy of Se (3d) atomic states, and the overall change in the electron binding energy of the absolute value (Ga (3d) + Se (3d)) less than 100 nm showed the trend of more and more small, may explain why the Raman spectral A1' mode ( $134\text{ cm}^{-1}$ ,  $308\text{ cm}^{-1}$ ) peak position red-shift phenomenon at near 100 nm film thickness. Finally KFM measurement results we can get the changes of GaSe thickness variation corresponding to the work function, and infer the location of the Fermi level, and finally we can build the model of electron band energy in GaSe film.

## 致謝

碩士班兩年的生活一下子接近尾聲，這一路要感謝的人真的很多，就先感謝神吧！首先我要感謝我的指導老師張振雄教授，跟我耐心的討論數據和引導我研究方向，使我的信心更加堅強、研究不致迷惘，也謝謝老師帶我們參加各種聚會讓我們的心靈得到了最寶貝的亮光。謝文峰老師的寶貴意見與大師風範，讓我的崇拜有如滔滔江水綿延不絕，也讓我真心有進步的動力。還有張亞中老師的點提，使這篇論文更添光亮，還有一直麻煩的唐學長和 Pokky 學長，謝謝你們。再來是實驗室的大哥—最厚的大仁哥和智雅學姊在碩一的時候教我 PLD 還有拉曼、PL 的量測，小郭學長教我洗樣品和 PLD，維仁學長教我 AFM 和幫我量測 KFM，志遠和 Allen 帶我量 XPS 爆肝到天亮，智賢學長的叮嚀和熱血羽球，楊松學長的花蓮隱藏神秘旅遊景點介紹，小單跟紹庭哥的電影 party，博全的神之小排都是碩一的美好回憶。碩二開始加入的鈺程哥和學弟讓整個實驗室變得更加熱鬧，每天彈吉他聽音樂的熱血，張景暘的愛人奪還、宣民哥的買手機還有狗鵬的米米(狗彭不重要)，一起划龍舟、一起打聯誼盃，都是這一路來最美好的回憶，也讓我的研究生生涯不致落入俗套。

# 目錄

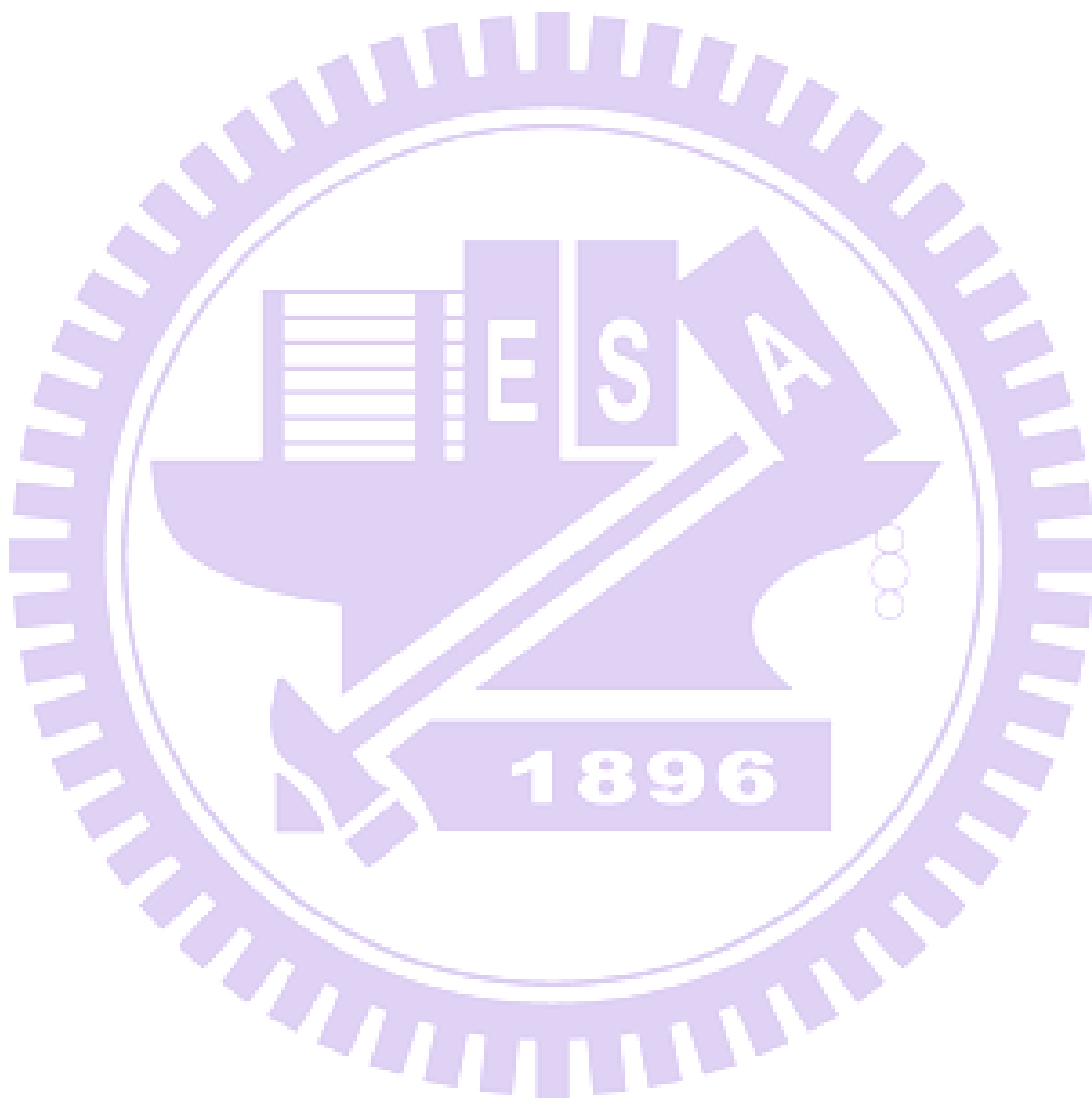
簡介 (中文).....	i
簡介 (English).....	iii
致謝.....	v
目錄.....	vi
表目錄.....	x
圖目錄.....	xi
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
1.1 文獻探討.....	1
1.1.1 GaSe 簡介.....	1
1.1.2 GaSe 光學特性.....	2
1.1.3 GaSe 晶體 Raman 光譜.....	3
1.1.4 GaSe 電學特性.....	5
1.2 研究動機.....	6
1.3 成果簡介.....	6
1.4 論文架構.....	7
<b>Chapter 2 實驗原理與儀器介紹.....</b>	<b>8</b>
2.1 利用機械剝離法製做 GaSe 薄膜.....	8
2.2 GaSe 薄膜厚度測定-原子力顯微鏡(AFM).....	8



2.3	光學系統簡介.....	10
2.3.1	Raman 光譜量測.....	10
2.3.2	PL 光譜量測.....	11
2.3.3	XPS.....	12
2.4	電學系統簡介.....	13
2.4.1	KFM 量測系統.....	13
Chapter 3	<b>實驗步驟</b> .....	16
3.1	GaSe 薄膜製作.....	16
3.1.1	基板清洗.....	16
3.1.2	機械剝離法.....	16
3.1.3	機械剝離法製作在鍍金基板上的樣品.....	16
3.1.4	樣品保存.....	17
3.2	GaSe 薄膜定位與外觀測定：OM 與 AFM.....	17
3.2.1	OM 量測.....	17
3.2.2	AFM 量測.....	17
3.3	光學量測.....	18
3.3.1	氧化程度與光源熱效應鑑定.....	18
3.3.2	Raman 量測.....	18
3.3.3	Photoluminescence spectrum(PL 光譜)量測.....	19

3.3.4 XPS 量測	19
3.4 電學量測	20
3.4.1 KFM 量測	20
<b>Chapter 4 實驗結果與討論</b>	<b>22</b>
4.1 GaSe 薄膜厚度	22
4.2 Raman	24
4.2.1 GaSe 薄膜拉曼光譜	24
4.2.2 第一原理計算聲子散射曲線	26
4.3 PL 光譜測量	30
4.3.1 GaSe 晶體 PL 光譜	30
4.3.2 GaSe 薄膜 PL 光譜	32
4.3.3 第一原理計算電子能帶結構	33
4.4 XPS	34
4.4.1 GaSe 晶體與薄膜 3d 電子軌域束縛能變化	34
4.4.2 GaSe 晶體與薄膜 VBM 變化	35
4.5 KFM	35
4.5.1 KFM 結果	35
4.6 GaSe 綜合討論與能帶圖	36
4.6.1 XPS vs. Raman data	36

4.6.2	XPS vs. PL.....	38
4.6.3	能帶圖.....	39
Chapter5	結論.....	42
Reference	.....	43



## 表目錄

表 1.1 GaSe 晶體基本參數·····	2
表 1-2 GaSe 光學基本參數·····	3
表 1-3 GaSe 拉曼光譜對應峰值表·····	5
表 1-4 GaSe 價電子排列·····	5
表 4-1(a) $134\text{ cm}^{-1}$ 第一原理計算與實驗值比較·····	29
表 4-1(b) $214\text{ cm}^{-1}$ 第一原理計算與實驗值比較·····	29
表 4-1(c) $308\text{ cm}^{-1}$ 第一原理計算與實驗值比較·····	29
表 4-2 GaSe 薄膜之 PL 特徵鋒(激發光源：325 nm 雷射)·····	30
表 4-3 GaSe 薄膜之 PL 特徵鋒(激發光源：532 nm 雷射)·····	31
表 4-4 GaSe 薄膜厚 XPS 電子軌域束縛能變化·····	34
表 4-5 KFM 量測換算 GaSe 薄膜不同厚度之功函數值·····	36

## 圖目錄

圖 1.1 GaSe 分子結構圖.....	1
圖 1-2 GaSe 六角晶格結構圖.....	2
圖 1-3 GaSe 晶體拉曼光譜.....	3
圖 1-4 GaSe 拉曼光譜 $A_1'$ mode.....	4
圖 1-5 GaSe 拉曼光譜 $E'$ (LO) mode.....	4
圖 2-1 AFM 架構圖.....	9
圖 2-2 拉曼光譜原理.....	10
圖 2-3 拉曼 shift.....	10
圖 2-4 XPS 系統示意圖.....	13
圖 2-5 KFM 系統方塊圖.....	14
圖 2-6 KFM 動作示意圖.....	15
圖 4-1 GaSe 薄膜 OM 影像.....	22
圖 4-2 GaSe 薄膜氧化情形.....	23
圖 4-3 GaSe 薄膜拉曼光譜.....	24
圖 4-4 本實驗(上)與 PLD(下)成長 GaSe 薄膜之拉曼光譜比較.....	25
圖 4-5 第一原理計算 GaSe 薄膜聲子散射曲線圖與實驗值.....	27
圖 4-6 聲子散射圖形(本實驗與文獻比較).....	28
圖 4-7 GaSe 薄膜 PL 光譜 325 雷射全頻域表現.....	30

圖 4-8 GaSe 薄膜 PL 光譜 532 雷射全頻域表現·····	31
圖 4-9 PL 光譜與理論計算曲線圖·····	32
圖 4-10 本實驗與第一原理計算電子能帶結構比較·····	33
圖 4-11 GaSe 薄膜之 XPS 與拉曼光譜數據比較·····	38
圖 4-12 GaSe 薄膜能帶結構變化圖·····	40

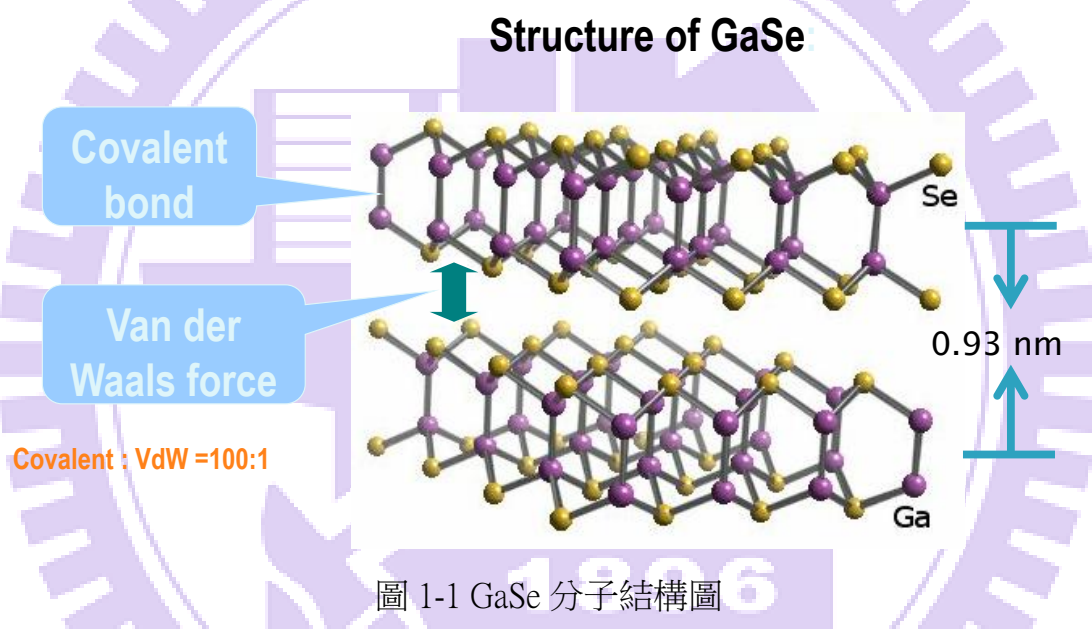


# Ch1 Introduction

## 1.1 文獻探討

### 1.1.1 GaSe 簡介

GaSe 是一個有接近直接能隙的 III-VI 族層狀半導體，每一層 GaSe 由四小原子層 Se-Ga-Ga-Se 組成(如圖 1-1)，單層裡面由共價鍵連結，層與層之間由凡德瓦爾力和微小的離子-共價鍵成分做連接，層與層之間的連結力相對較低，共價鍵與凡德瓦爾力單一鍵力比約 100:1。



GaSe 根據晶體的排列可分為四種  $\delta$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  和  $\epsilon$  態，其中  $\gamma$  態為菱形狀排列， $\delta$  和  $\epsilon$  態為六角晶格排列。而本論文所探討的是較穩定的  $\epsilon$  態。GaSe  $\epsilon$  態為六角晶格(如圖 1-2)其  $a_0=3.755 \text{ \AA}$ ， $c_0=15.95 \text{ \AA}$ ，是一個負單軸晶體  $n_o > n_e$  並且屬於  $62m$  或  $6m2(D_{3h})$  空間群。GaSe 通常為 P 型半導體，其非直接能隙在室溫下約為  $2.0 \text{ eV}$ ，只比直接能隙小  $25 \text{ meV}$ [2]。

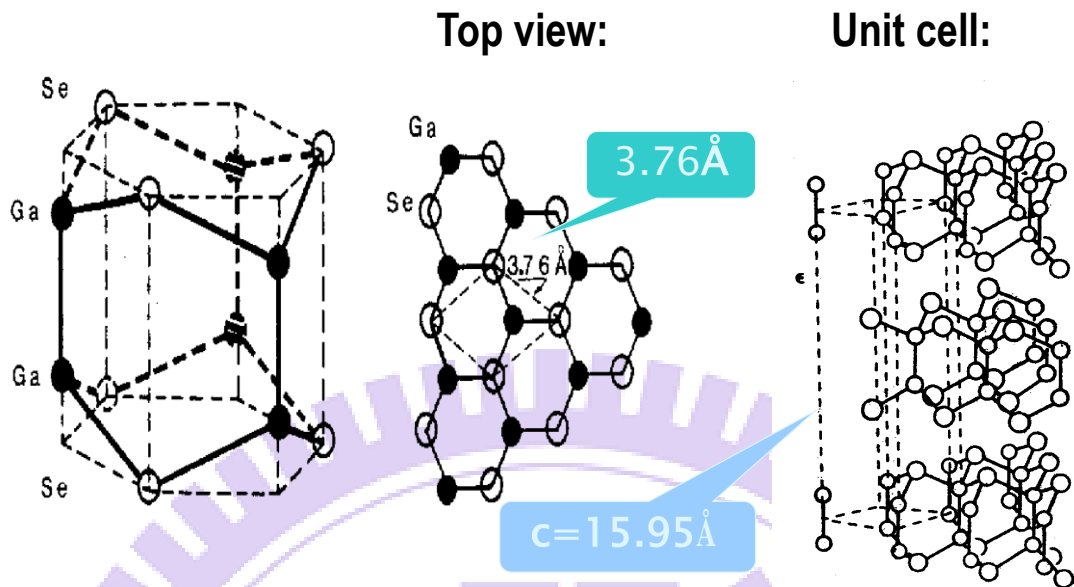


圖 1-2 GaSe 六角晶格結構圖

### 1.1.2 GaSe 光學特性

GaSe 能隙在室溫下約為 2.0 eV，層狀結構在光學行為中表現出強烈的非等向性，GaSe 可以削減懸鍵及擁有高真空下的溫度穩定性來到 600°C，因此被視為非常具有潛力可應用在近或遠紅外光波段產生非線性光學頻率轉換的材料。至今為止，已經利用從 1  $\mu\text{m}$  到 18  $\mu\text{m}$  的相位匹配參量反轉做出光參震盪與二次諧波產生器[5]。表 1-1 和 1-2 列出  $\epsilon$  態 GaSe 的特性參數。

表 1-1 GaSe 晶體基本參數

$\epsilon$ 態 GaSe 晶體	
晶格對稱	六角形
空間群	62m 6m2( $D_{3h}$ )
晶格常數( $\text{\AA}$ )	$a_0 = 3.755 \text{ \AA}$ $c_0 = 15.95 \text{ \AA}$



表 1-2 GaSe 光學基本參數

$\epsilon$ 態 GaSe 非線性光學特性				
折射率			Laser damage threshold(MV/cm <sup>2</sup> )	
1.06(um)	n <sub>o</sub>	2.9082	at pulse duration(ns)	28
	n <sub>e</sub>	2.5676	at wavelength (um)	150
5.3(um)	n <sub>o</sub>	2.8340	Nonlinearity(pm/V)	9.3
	n <sub>e</sub>	2.4599	Phase matching angle for Type I	63
10.6(um)	n <sub>o</sub>	2.8158	SHG at 1.06um, (deg)	
	n <sub>e</sub>	2.4392		14

### 1.1.3 GaSe 晶體 Raman 光譜

GaSe 晶體的拉曼光譜(如圖 1-3)有三個明顯的峰值，依序為：A1' mode (134 cm<sup>-1</sup>)、E' (TO) mode (214 cm<sup>-1</sup>)、A1' mode(308 cm<sup>-1</sup>)。

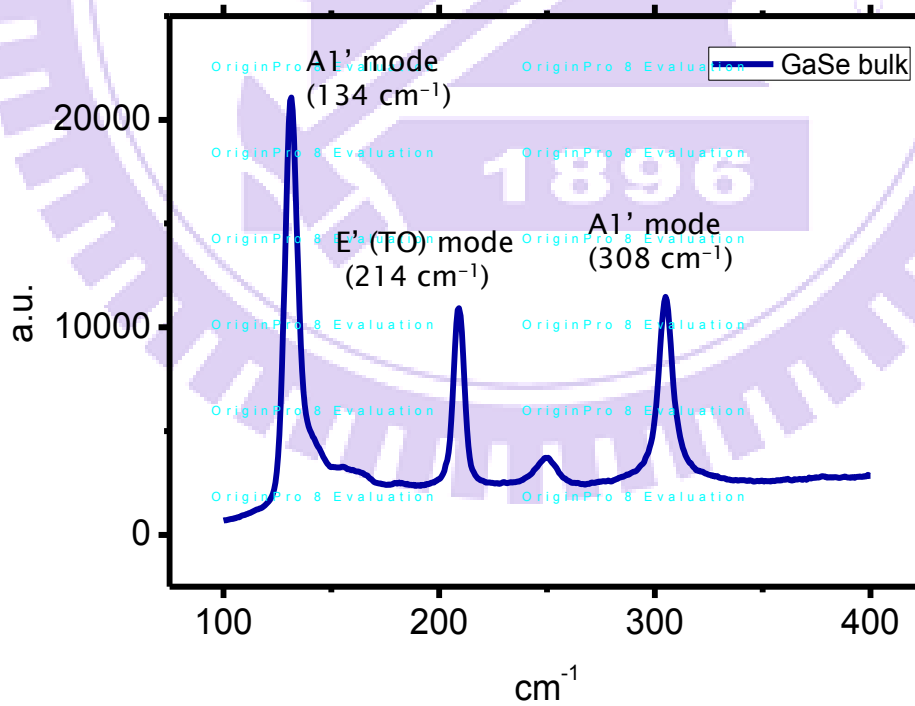


圖 1-3 GaSe 晶體拉曼光譜

其中  $A_1'$  mode 表示聲子的振動模式是原子沿著 C 軸振動(如圖 1-4)；

$E'$  (TO) mode 表示聲子的振動模式是原子垂直 C 軸振動(如圖 1-5)。

$A_1'$  mode 峰值強度大於  $E'$  mode，其中  $A_1'$  mode 中的  $134\text{ cm}^{-1}$  峰值強度於  $308\text{ cm}^{-1}$ 。

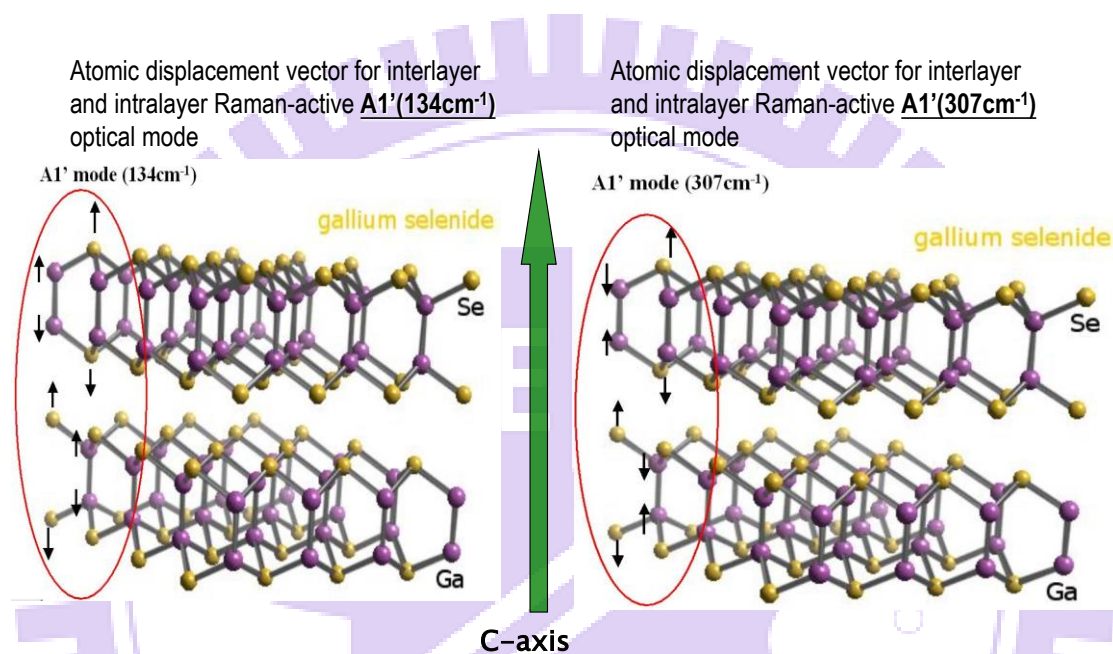


圖 1-4 GaSe 拉曼光譜  $A_1'$  mode

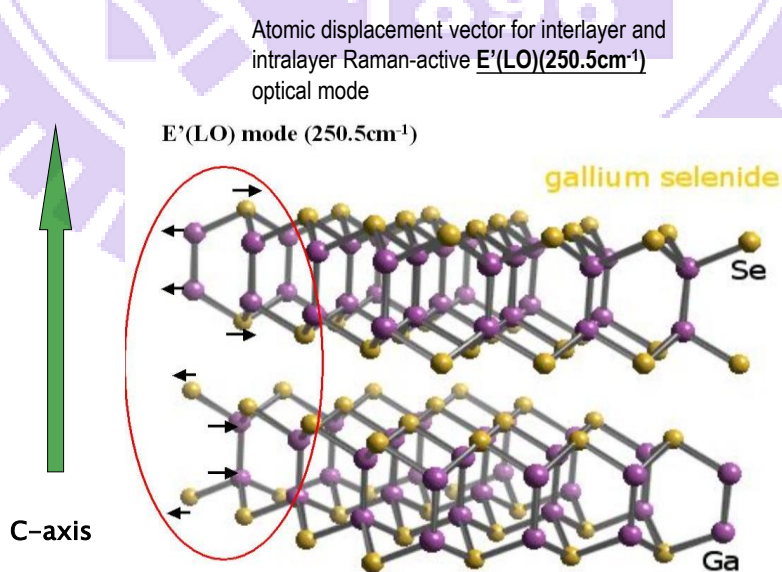


圖 1-5 GaSe 拉曼光譜  $E'$  (LO) mode

拉曼光譜利用三個較明顯強度的峰值探討 GaSe 薄膜的晶格振動的行為。表 1-3 列出 GaSe 晶格聲子振動模式與拉曼峰值的對照表。另外文獻中[2]在  $59\text{cm}^{-1}$  處也觀察到  $E''$  模式，在改變入射光極化方向後發現  $E'$  模式強度大於  $A1'$  模式，再次確認各種振動模式與拉曼峰值的對應關係。

表 1-3 GaSe 拉曼光譜對應峰值表

mode	A1'	E'(LO)	A2'(LO)	A2''(TO)	E'(TO)
Raman	308.1	250.5	247	236	213.3
mode	E''	A1'	E''	E''	E'
Raman	208.7	134	59	55.4	19.7

#### 1.1.4 GaSe 電學特性

圖 1-2 顯示單層的 GaSe 是  $sp^3$  鍵結而它的價電子排列見表 1-4。Ga-Ga 的鍵結垂直於薄膜平面鍵長為  $2.35\text{Å}$ ，而 Ga-Se 的鍵長為  $2.47\text{Å}$ ，單層之厚度為  $4.73\text{Å}$ (從 Se 原子到 Se 原子)。而不同層數之間的 Se 相距為  $3\text{Å}$ ，而一層 GaSe 則為  $0.93\text{nm}$ [2]。在六角單位晶格中  $a_0=3.755\text{Å}$ ， $c_0=15.95\text{Å}$ 。

表 1-4 GaSe 價電子排列

GaSe (density = $5.03\text{g/cm}^3$ )			
Element	%	Formal oxidation state	Formal electronic configuration
Ga	46.89	2	$[\text{Ar}].3d^{10}.4s^1$
Se	53.11	-2	$[\text{Ar}].3d^{10}.4s^2.4p^6$

## 1.2 研究動機

二維結構材料的研究隨著 graphene 在 2004 年首度由 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 成功從 graphite 中分離出 graphene 後在近十年達到高峰，由於二維材料結構上的差異造成的各種非線性光學元件和電子元件應用上都有十足的潛力，然而 graphene 在零能隙的地方有效質量為零，使其載子遷移率可以高達  $200000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，但是也由於 graphene 的零能隙，要打開能隙必須要透過參雜或者成長出兩層以上的 graphene 來打開能隙，方能應用在半導體元件上。GaSe 為 III-VI 族的二維材料，其非線性光學特性以及應用已經在 1970 年後得到重視並且多方面的研究，尤其近年來應用在減低三維材料間晶格不匹配的現象(凡德瓦爾力外延生長法)，本研究團隊與謝文峰老師的團隊合作在探討利用 PLD 生長 GaSe 薄膜得到了很好的成果，而對於薄膜生長的溫度與雷射調整都得到了最佳化的控制。而針對 GaSe 晶體利用機械剝離法製成薄膜的研究，在文獻是相對少量的，同時我們引起我們注意的是利用機械剝離法得到的 GaSe 近來也被應用在元件上[2]得到很好的效果，使得我們針對 GaSe 做薄膜特性的研究產生濃厚興趣。

## 1.3 成果簡介

本論文利用機械剝離法將 GaSe 製作在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上，並且利用 OM 與原子力顯微鏡(AFM)量出準確厚度之後進行拉曼光譜、PL 光譜、XPS 聚焦量測，和 KFM 量測。我們發現到 GaSe 在厚度漸漸變薄的時候拉曼光譜的  $\text{A1}'$  mode 在 100 nm 附近表現出先藍移後紅移的現象，PL 光譜則是在 100 nm 厚度之後 620 nm 位置的峰值出現藍移，顯示能隙漸漸變大。之後根據 XPS 的量測結果我們發現  $\text{Se}3d$  的 binding energy 在 80 nm 或更薄之後便小於原子態的 binding energy，最後在 KFM 的量測結果中對於 100

nm 為界的兩次量測結果，其費米能階由大變小再由小變大。

我們嘗試與本實驗室之前的研究成果做比對，發現由 PLD 成長 GaSe 薄膜在拉曼光譜的表現  $A1'$  mode 震盪模式在 100 nm 附近表現出先藍移後紅移的現象與機械剝離法所得到的薄膜表現相似，另外在 XRD 的量測中也顯示 PLD 製作的 GaSe 薄膜在 100~150 nm 厚度時(004)峰值產生位移，我們推測 GaSe 在這個厚度上會有像變化產生。

## 1.4 論文架構

本論文在第一章簡述 GaSe 的基本特性。第二章主要是實驗的理論，包括拉曼光譜的原理、PL 光譜的原理、XPS 和 KFM 的原理。第三章是實驗架構與步驟細節，包含薄膜製作與量測時候注意事項、參數決定等等。第四章為結果與討論，第五章為結論，第六章參考資料。

## Ch2 實驗原理與儀器介紹

### 2.1 利用機械剝離法製做 GaSe 薄膜

利用機械剝離法所得到的 GaSe 薄膜，比起 PLD 成長薄膜或者 PVD 物理氣相沉積法，具有較少的晶體缺陷，因為基板與 GaSe 薄膜之間沒有鍵結，所以特性上也沒有基板效應的影響，可以針對材料因尺寸變化做較純粹的光學和電學特性探討，但是因為機械剝離法相對得到的樣品尺寸比較小，而且無法精準地控制樣品的厚度。只能做較基礎的理論研究而無法量產。

### 2.2 GaSe 薄膜厚度測定-原子力顯微鏡(AFM)

原子力顯微鏡(AFM)屬於掃描探針顯微技術(SPM)之一種基本應用，這類的顯微技術的是利用非常細小的探針，來回掃描樣品並探測針尖與樣品表面的交互作用得到訊號，如原子力、穿隧電流、庫倫靜電力、磁力、近場電磁波等等，然後使用壓電掃描器(在樣品座檯或針尖懸臂上)在掃描時做垂直微調能力及回饋電路，使探針和樣品間的交互作用在掃描過程中維持穩定。此時兩者距離在幾個 Å 到幾百 Å 之間，只要記錄掃描面上每個點的垂直微調距離，我們並可得到樣品表面的交互作用圖像，以便得到樣品的表面特性。圖 2-1 為 AFM 的示圖。



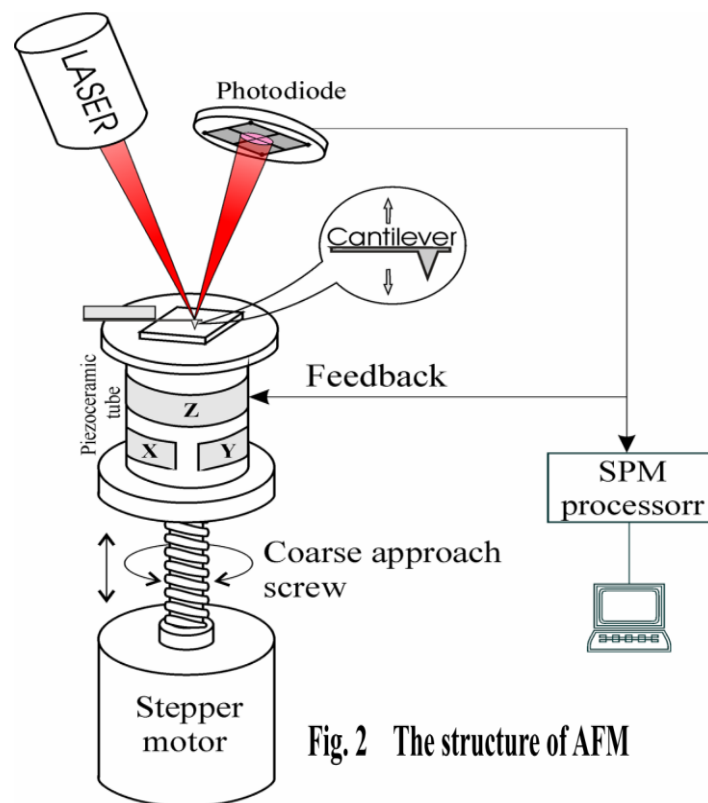


Fig. 2 The structure of AFM

圖 2-1 AFM 架構圖

AFM 的主要結構包含探針、探針與懸臂、四象偵測器、雷射、回饋電路和電腦端控制軟硬體等，維持探針與樣品距離的方式為光束偏折技術，雷射光由二極體雷射產生後聚焦在探針上，之後反射到四象光電二極體偵測器，針尖在掃描樣品時因為與樣品之間的作用力會發生改變，同時改變雷射光投射在四象偵測器的情形，經過放大電路將雷射光訊號轉換成為電壓訊號之後，垂直部分的兩個電壓訊號相減得到差分訊號，當電腦控制 X、y 軸驅動器使樣品掃描時，探針會上下偏移，差分訊號也跟著改變，因此迴饋電路便控制 z 軸驅動器調整探針與樣品距離，此距離微調或其他訊號送入電腦中，記錄成為 X、Y 的函數，得到 AFM 影像。

為了不破壞樣品，我們選擇用 tapping mode 方法來量測樣品表面，由於針尖在樣品上方上下震動，在探針震盪至最靠近樣品時會接觸樣品，

但是因為只有正向作用力因此對樣品施予的力量非常微小，並且利用針尖與樣品原子間的長距離吸引力「凡德瓦力」作為判斷訊號作回饋，而凡德瓦爾力對距離的變化非常小，透過訊號調變技術增強訊號比可以得到樣品的高解析度影像。

## 2.3 光學系統簡介

### 2.3.1 Raman 光譜量測

當雷射光照射到分子並且與分子中的電子雲和分子鍵結產生交互作用，就會產生拉曼效應。對於自發拉曼效應，光子將分子從基態激發到一個虛擬的能量狀態，參考圖 2-2。當激發態的分子放出一個光子後並返回到一個不同於基態的旋轉或振動狀態。在基態與新狀態間的能量差會使得釋放光子的頻率與激發光線的波長不同。

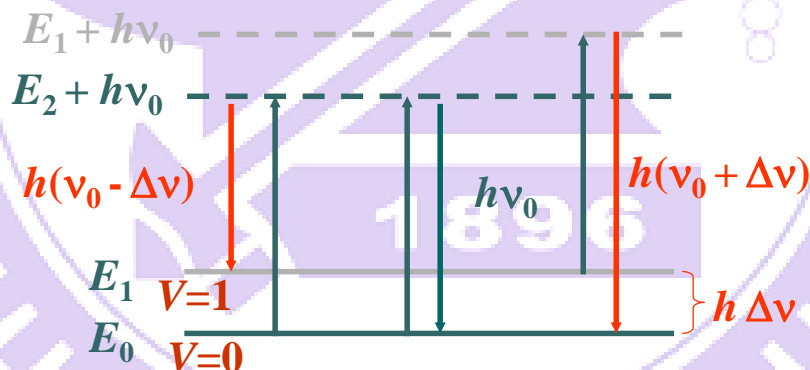


圖 2-2 拉曼光譜原理

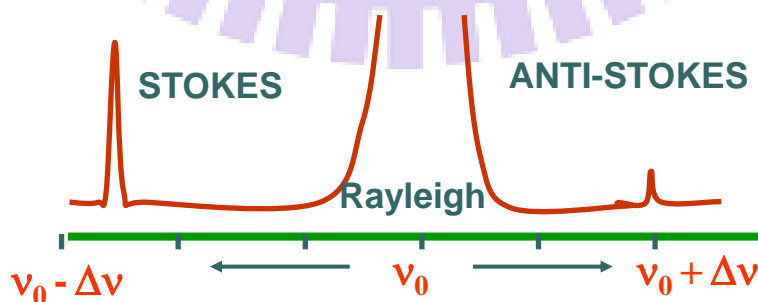


圖 2-3 拉曼 shift



如果最終振動狀態的分子比初始狀態時能量高，所激發出來的光子頻率則較低，以確保系統的總能量守衡。這一個頻率的改變被名為 Stokes shift(圖 2-3)。如果最終振動狀態的分子比初始狀態時能量低，所激發出來的光子頻率則較高，這一個頻率的改變被名為 Anti-Stokes shift。拉曼散射是由於能量透過光子和分子之間的相互作用而傳遞，就是一個非彈性散射的例子。

關於振動的配位，分子極化電位的改變或稱電子雲的改變量，是分子拉曼效應必定的結果。極化率的變化量將決定拉曼散射強度。該模式頻率的改變是由樣品的旋轉和振動狀態決定。

### 2.3.2 PL 光譜量測

光致發光(Photoluminescence, 簡稱 PL)是指物質吸收光子(或電磁波)後重新輻射出光子(或電磁波)的過程。從量子力學理論上，這一過程可以描述為物質吸收光子躍遷到較高能級的激發態後返回低能態，同時放出光子的過程。光致發光是多種形式的螢光(Fluorescence)中的一種。

光致發光是一種探測材料電子結構的方法，它與材料無接觸且不損壞材料。光直接照射到材料上，被材料吸收並將多餘能量傳遞給材料，這個過程叫做光激發。這些多餘的能量可以通過發光的形式消耗掉。由於光激發而發光的過程叫做光致發光。光致發光的光譜結構和光強是測量許多重要材料的直接手段。光激發導致材料內部的電子躍遷到允許的激發態。當這些電子回到他們的熱平衡態時，多餘的能量可以通過發光過程和非輻射過程釋放。光致發光輻射光的能量是與兩個電子態間不同的能級差相聯繫的，這其中涉及到了激發態與平衡態之間的躍遷。激發光的數量是與輻射過程的貢獻相聯繫的。光致發光可以應用於：帶隙檢測，雜質等級和缺陷檢測，複合機制以及材料品質鑒定。

### 2.3.3 XPS

X 射線光電子能譜（英文：X-ray photoelectron spectroscopy，簡稱 XPS）是一種用於測定材料中元素構成、實驗式，以及其中所含元素化學態和電子態的定量能譜技術。這種技術用 X 射線照射所要分析的材料，同時測量從材料表面以下 1 奈米到 10 奈米範圍內逸出電子的動能和數量，從而得到 X 射線光電子能譜。X 射線光電子能譜技術需要在超高真空環境下進行。XPS 可以用來測量：

- (1) 表面的元素構成（通常範圍為 1 奈米到 10 奈米）
- (2) 純淨材料的實驗式
- (3) 不純淨表面的雜質的元素構成
- (4) 表面每一種元素的化學態和電子態
- (5) 表面元素構成的均勻性

進行 X 射線光電子能譜技術可以採用商業公司或個人製造的 XPS 系統（圖 2-4），也可採用一個基於同步加速器的光源和一台特別設計的電子分析器組合而成，商業公司製造的 XPS 系統通常採用光束長度為 20 至 200 微米的單色鋁  $K\alpha$  線，或者採用 10 至 30 微米的複色鎂射線。本實驗所採用的是國家同步輻射中心裡面的同步加速器光源，除了擁有較強的光源能量之外，真空環境也較佳，可以得到更精準的資料。

由於對特定波長的 X 射線，其能量是已知的，對於每一個出無線電子所具有的電子結合能可以由下面公式求出：

$$E_{\text{binding}} = E_{\text{photon}} - (E_{\text{kinetic}} + \phi)$$

其中  $E_{\text{binding}}$  是電子束縛能， $E_{\text{photon}}$  是所用的 X 射線的光子的能量， $E_{\text{kinetic}}$  是被測量到的電子的動能， $\phi$  是能譜儀（而不是材料）的功函數。這一公式是基於歐內斯特·盧瑟福在 1914 年的工作得來的。XPS 的原理是用 X 射線去輻射樣品，使原子或分子的內層電子或價電子受激發射出來。

被光子激發出來的電子稱為光電子。可以測量光電子的能量，以光電子的動能/束縛能 binding energy 為橫坐標，相對強度（脈衝/s）為縱坐標可做出光電子能譜圖。從而獲得試樣有關信息。X 射線光電子能譜因對化學分析最有用，因此被稱為化學分析用電子能譜（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）

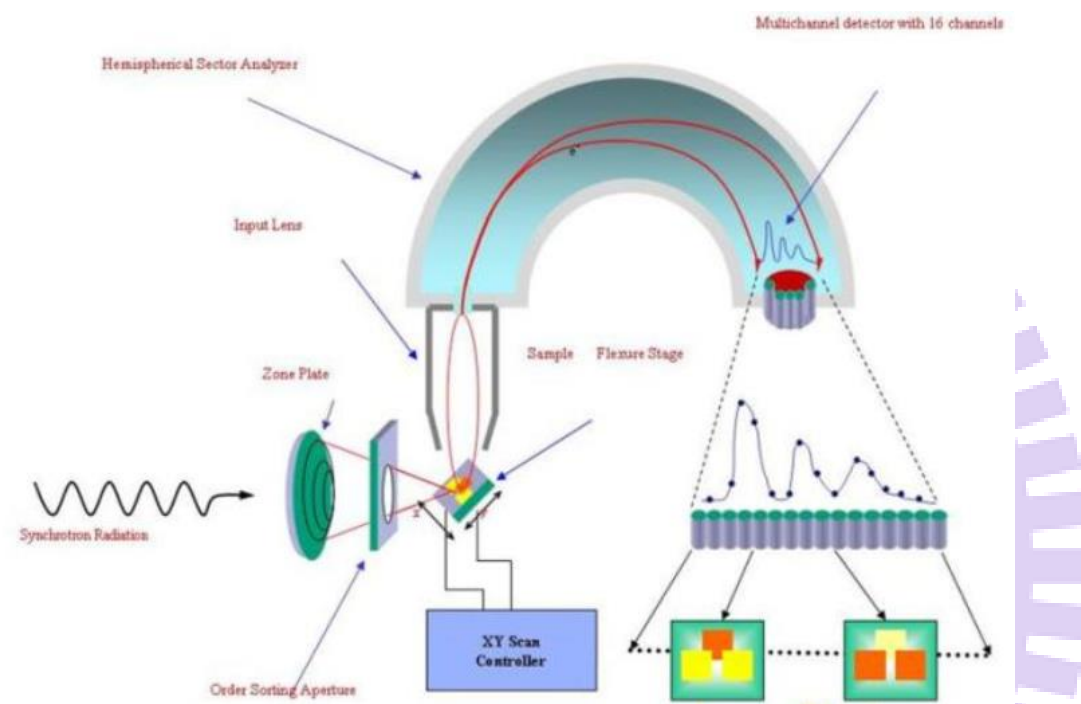


圖 2-4 XPS 系統示意圖

## 2.4 電學系統簡介

### 2.4.1 KFM 量測系統

KFM 系統是利用 AFM 系統為基礎量測樣品表面間接取得功函數的數據(圖 2-5)，第一次由左到右掃描為 AFM 量測，第二次由右到左掃描為 KFM 量測(圖 2-6)，如此來回的掃描過程不斷重複，利用 AFM 取得的表面形貌數據使探針在量測 KFM 數據時可以將針尖保持在比樣品高約 1~2 nm 範圍

內，並且在針尖給入一個電壓值、樣品座接地，如此形成一個電壓差產生靜電力，此靜電力回饋給因為樣品表面的表面電壓不同所產生累積電荷的與探針針尖的電荷產生庫倫作用力使得針尖與樣品表面的距離維持固定。如此回饋的電壓等於樣品表面電壓的負值，而表面電壓分布的差值等於針尖鍍膜(Pt)的功函數與樣品表面個點功函數的差值，如此可回推到樣品功函數的變化。

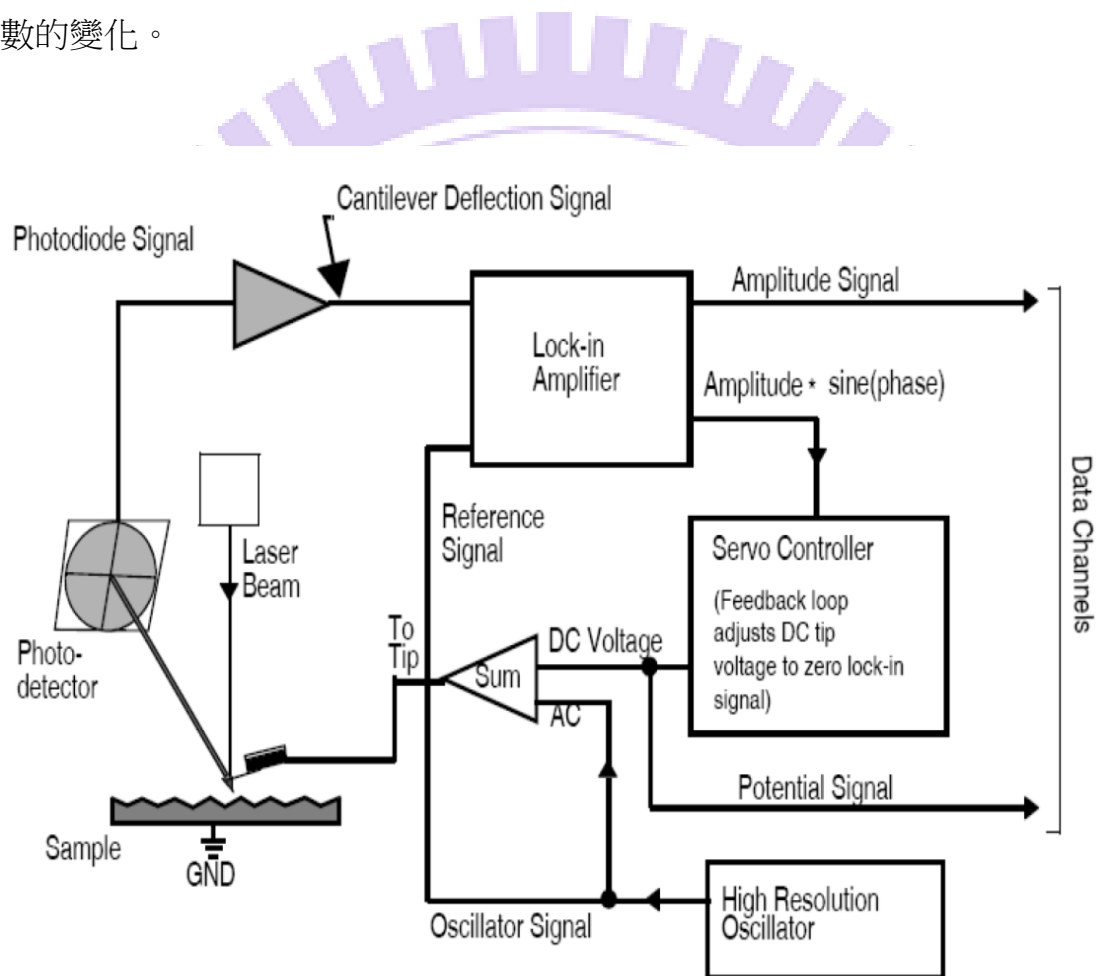


圖 2-5 KFM 系統方塊圖

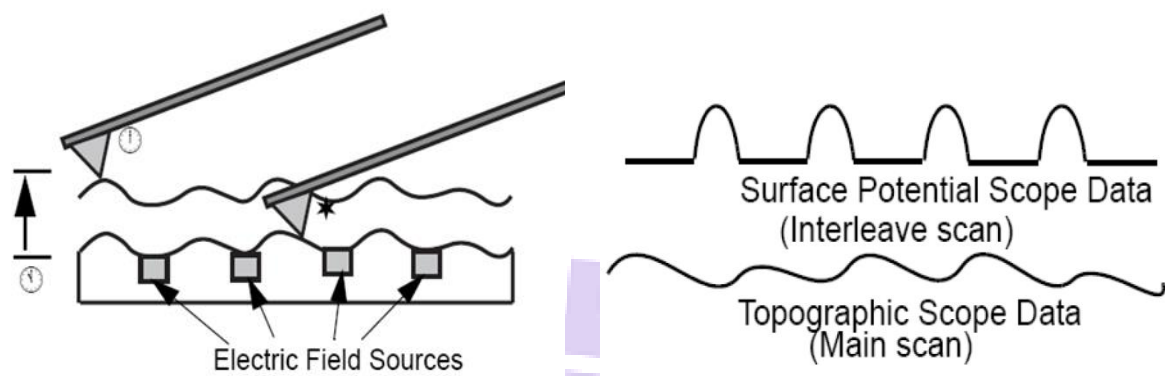


圖 2-6 KFM 動作示意圖

## Ch3 實驗步驟

### 3.1 GaSe 薄膜製作

#### 3.1.1 基板清洗

矽基板的清洗我們的標準流程如下：

- (1) 使用 DI water 震洗基板 20 分鐘先將表面碎屑震出基板
- (2) 利用丙酮震洗基板五分鐘清洗基板表面油污與其他有機雜質。
- (3) 倒去丙酮後，利用異丙醇接著震洗基板五分鐘，因為丙酮可以溶於異丙醇卻難溶於水，所以要先用此步驟將丙酮與丙酮溶出的雜質浸泡洗去。
- (4) 最後使用 DI water 震洗基板將表面的異丙醇洗去，完成表面清洗。
- (5) 利用氮氣吹拂基板將 DI water 吹去，放置於收藏盒待用。

#### 3.1.2 機械剝離法

本實驗使用之前學長利用布氏垂直生長法所生長出的 GaSe 晶體來製作薄膜樣本。步驟如下：

- (1) 首先用膠帶黏取晶體表面的 GaSe 當作母片
- (2) 用刮刀取出小片 GaSe 薄膜放置在大片的膠帶上
- (3) 反覆地將膠帶黏合後撕開，展開 GaSe 薄膜使其均勻分布在膠帶上
- (4) 將有 GaSe 薄膜覆蓋的膠帶黏貼於洗好的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板
- (5) 慢慢將膠帶撕下使 GaSe 薄膜留在基板上，便完成樣品。

#### 3.1.3 機械剝離法製作在鍍金基板上的樣品

由東海大學簡世森老師實驗室提供的濺鍍系統濺鍍約 300 nm 的金薄膜在矽基板上，將表面用氮氣吹乾淨之後，再如 3.1.2 的方式將 GaSe 撕在

基板上。

### 3.1.4 樣品保存

我們將待量測的樣品或者已經量測完畢的樣品放置在真空皿之中 24 小時抽氣，真空度保持在  $1\text{E}-2\sim 5\text{E}-3$  的程度，以防樣品再次氧化，並且記錄樣品在大氣下放置的時數。

## 3.2 GaSe 薄膜定位與外觀測定：OM 與 AFM

在做光學與電性量測之前我們必須先篩選樣品與定位，因此我們先利用 OM 來觀察樣品外觀初步檢查是否為 GaSe 再由 AFM 量測來判斷樣品厚度與氧化程度。

### 3.2.1 OM 量測

OM 定位出我們需要的樣品位置，並且記錄在筆記本上和影響儲存在電腦裡建檔，由經驗得知：

- (1) GaSe 在 OM 裡觀察到的大小平均約在 10-25nm
- (2) 不同厚度在相同光源下呈現不一樣的顏色
- (3) 相同樣品在不同光源會呈現不同的顏色
- (4) 判斷是否是 GaSe 或是殘膠的方式是觀察樣品是否呈現凌角狀，如果為絲狀或是不規則圓弧狀則可能是殘膠。

### 3.2.2 AFM 量測

AFM 量測是利用國家同步輻射實驗中心內的 SPM 系統，利用 OM 找到的樣品進行厚度的量測與外觀測定，量測步驟如下：

- (1) 首先將探針放置於懸臂上固定



- (2) 調整雷射光位置到針尖 1/3 處(需關燈)
- (3) 調整四象儀位置讓雷射光斑打在四象儀中間，此時電腦上顯示的功率最大。(約 1.8 V~2.5 V)
- (4) 調整顯微鏡找到樣品位置
- (5) 調整懸臂到樣品位置
- (6) 蓋上防塵防振蓋
- (7) 電腦參數調整(掃描範圍、掃描速度)後取得數據

由經驗得知，如果是有氧化的樣品在表面上會呈現一粒一粒的顆粒狀結構，良好的樣品應該為平坦狀。判斷樣品是否為 GaSe 薄膜或是殘膠可由 phase 得知，因為不同材料對應到的 phase 會完全不相同。

### 3.3 光學量測

#### 3.3.1 氧化程度與光源熱效應鑑定

由於 GaSe 在大氣下放置便會慢慢開始氧化，為了維持樣品的新鮮度，我們對 GaSe 做了一系列的參數測定：

- (1) 不同厚度的 GaSe 薄膜針對大氣下抗氧化的持久度。
- (2) 不同雷射積分時間對樣品造成的氧化影響。
- (3) 不同雷射功率造成 Raman 訊號紅移程度。
- (4) 不同積分時間造成 PL 訊號紅移程度。
- (5) 大氣下放至完全氧化的 GaSe Raman 測定。

#### 3.3.2 Raman 量測

Raman 量測的結果對於材料的晶格震盪模式、旋轉模式可以有效的做探討，我們在 NDL、交大與東海分別做不同光源的 Raman 量測，均得到類



似的結果，因此可確定實驗具有重複性。

量測的過程中我們發現針對樣品的量測需要注意雷射光源對樣品加熱可能會產生的影響：

- (1) 加速氧化
- (2) 熱效應造成的峰值紅位移

針對上述兩點所造成的量測誤差我們作了以下幾點加以修正

- (1) 衰減雷射功率
- (2) 縮短積分時間
- (3) 雷射在量測時再導入
- (4) 盡量找表面積較大的樣品進行量測
- (5) 樣品在大氣下放置不超過 5 天

如此我們會得到較準確地拉曼結果。我們針對 GaSe 的晶體與 GaSe 薄膜不同厚度進行拉曼光譜的量測。

### 3.3.3 Photoluminescence spectrum(PL 光譜)量測

PL 光譜的量測是利用雷射光照射材料使材料中的的價電袋中的電子獲得能量產生能帶的躍遷至導電帶，可以用來分析材料能帶(band gap)對於 GaSe 薄膜厚度的變化。由於雷射光對 GaSe 樣品會有熱效應，也會造成 PL 訊號產生紅移現象。對應的方式如 3.3.2 拉曼量測所述。

### 3.3.4 XPS 量測

XPS 量測可以得到 GaSe 薄膜在內層電子的束縛能對應厚度變化，我們利用國家同步輻射研究中心(NSRRC)的工作站進行聚焦 XPS 量測，光斑可以聚焦至 100 nm，針對本實驗所使用的 GaSe 薄膜樣品是用機械剝離法製做於鍍金的 SiO<sub>2</sub>/Si 基板，在將樣品送入高真空腔體之前我們作了低倍數的

OM 拍攝得到樣品表面形貌，必須拍到金在基板上的分布情況以利在定位時有可對應的參考圖形，將樣品放置入高真空腔體之後抽真空至  $1\text{E-}9$  等級的真空度。針對不同厚度進行 binding energy 與 valence band maximum (VBM) 量測，步驟如下：

- (1) 量測金的訊號找到樣品邊緣
- (2) 進行金的訊號校準
- (3) 粗掃大面積找出樣品可能位置
- (4) 樣品細掃
- (5) 調整 Z 軸對光源聚焦進行微調至影像清晰
- (6) 定位光點位置、設定光斑大小、掃瞄範圍分別取得 Ga3d、Se3d、survey、VBM 訊號
- (7) 存檔並轉檔

## 3.4 電學量測

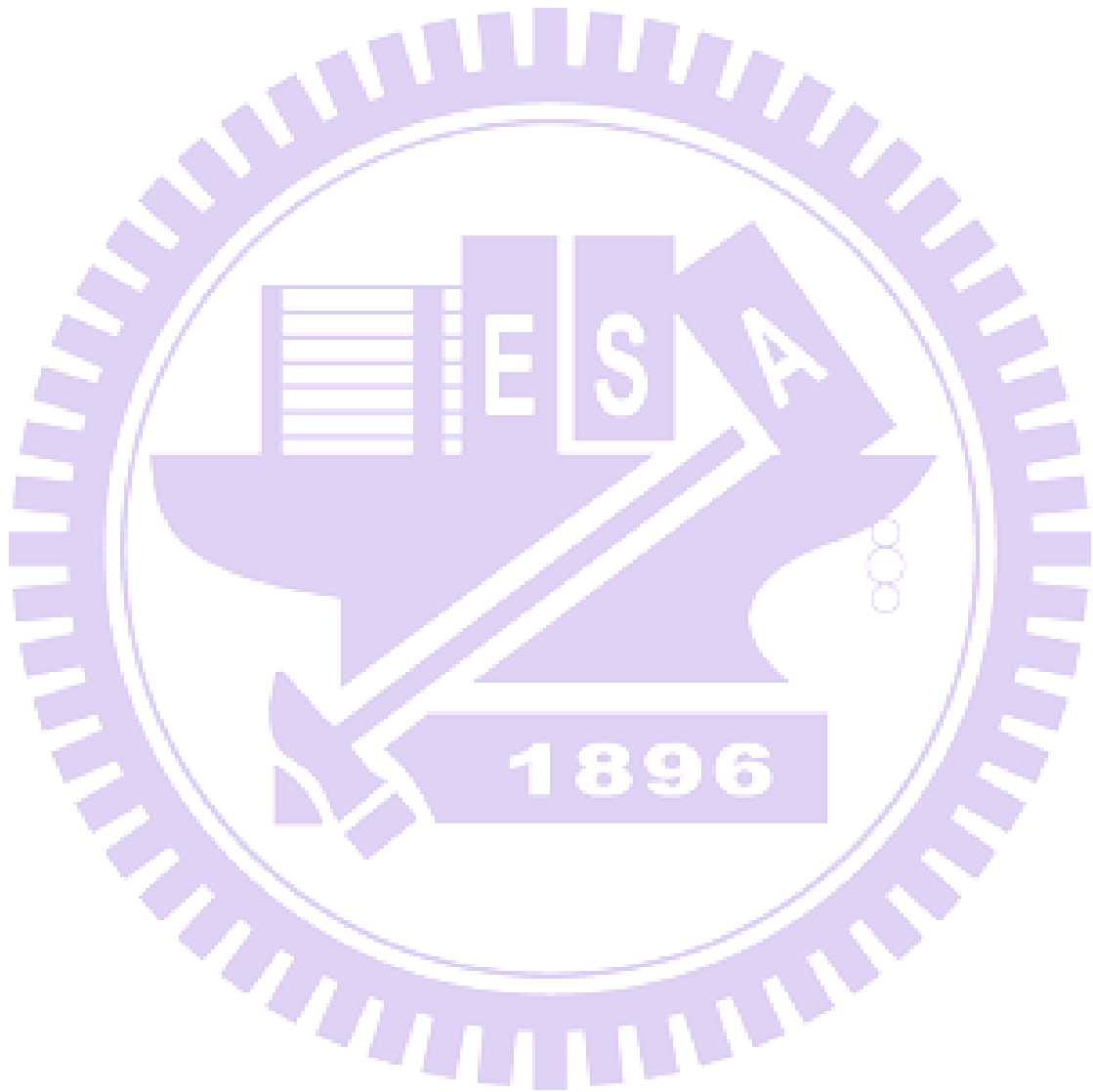
### 3.4.1 KFM 量測

KFM 量測主要在觀察材料 work function 的變化，我們將 GaSe 薄膜製作在鍍金的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上的 GaSe 進行不同厚度的量測，觀察不同厚度對於 work function 的變化。量測步驟如下：

- (8) 首先將探針放置於懸臂上固定
- (9) 調整雷射光位置到針尖 1/3 處(需關燈)
- (10) 調整四象儀位置讓雷射光斑打在四象儀中間，此時電腦上顯示的功率最大。(約  $1.8\text{ V}\sim 2.5\text{ V}$ )
- (11) 樣品置入載台上並且插上接地線(黑線對黑接頭)
- (12) 調整顯微鏡找到樣品位置
- (13) 調整懸臂到樣品位置

- (14) 蓋上防塵防振蓋
- (15) 電腦參數調整後進行量測

過程中須注意 error 值的視窗應該是全雜訊圖，表示電位補償為正確值。  
將 OM 圖、形貌圖與 KFM 圖與數據存檔。



## Ch4 實驗結果與討論

### 4.1 GaSe 薄膜厚度

本實驗利用機械剝離法製備的 GaSe 薄膜之 OM 影像顏色呈現各種不同的變化，而相似的厚度有相似的顏色，並且顏色有循環性(如圖 4-1)造成無法用顏色來直接判定 GaSe 薄膜的厚度，可能是 GaSe 層狀結構造成的干涉作用所致，因此只能利用原子力顯微鏡(AFM)進行更精確的量測。

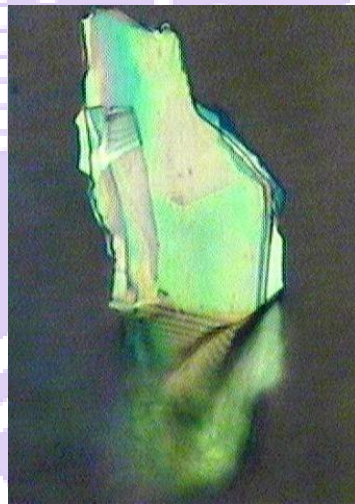


圖 4-1 GaSe 薄膜 OM 影像

經過 AFM 測定後發現所製作的 GaSe 樣品厚度大部分落在 40 nm~150 nm 之間，測量過最薄的厚度為 1 nm；而大部分的 GaSe 薄膜面積尺寸約在 20  $\mu$ m 以下。良好的 GaSe 薄膜表面平整，邊緣呈現切角的變化而非圓滑曲線。根據 AFM 數據可以觀察 GaSe 薄膜是否有氧化跡象，如果表面呈現平整，則 GaSe 薄膜便無氧化或者氧化程度不高，

否則 GaSe 薄膜將呈現顆粒狀表面不規則排列如圖 4-2。

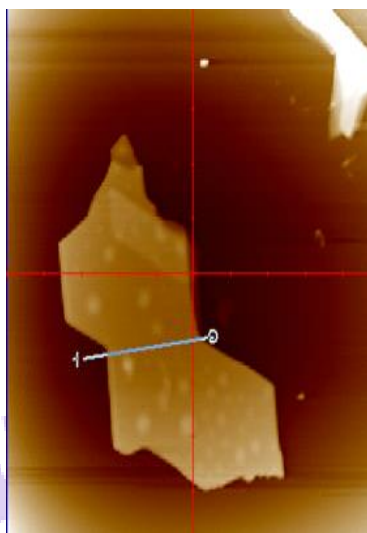


圖 4-2 GaSe 薄膜氧化情形



## 4.2 Raman

### 4.2.1 GaSe 薄膜拉曼光譜

針對不同厚度的 GaSe 薄膜所測得的拉曼光譜實驗重複了三次，分別使用東海物理簡世森老師實驗室與交大光電謝文峰老師實驗室的拉曼系統，其實驗結果峰值變化趨勢均一致，系統上的校正不一致可平移和加權倍數做導正，因次確定實驗的重複性。

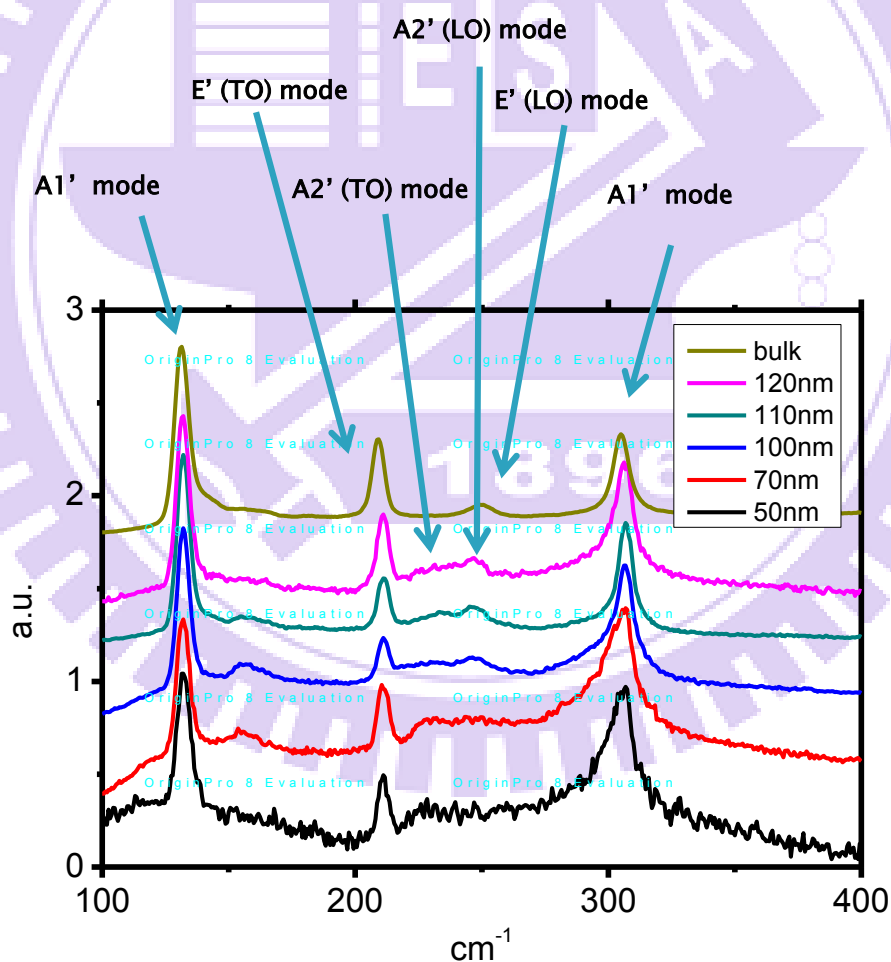


圖 4-3 GaSe 薄膜拉曼光譜

拉曼光譜測量結果如圖 4-3，觀察不同厚度峰值位置的位移：

- (1)  $A_1'$  mode 的兩個峰( $134\text{ cm}^{-1}$ 、 $308\text{ cm}^{-1}$ )在薄膜厚度 100 nm 附近皆呈現由厚變薄時，鋒值呈現先藍移後紅移的情形。因  $A_1'$  mode 屬於平行 C 軸的振動，因此推測峰值漂移可能是 GaSe 薄膜層數改變造成的鍵力改變，造成拉曼訊號偏移現象。其中，藍移所表示的是電子間耦合程度增加造成振動改變光子極化程度增加；紅移則相反，是屬於電子間耦合程度降低造成振動改變光子極化程度降低。此結果與文獻[5]使用 PLD 成長 GaSe 薄膜於不同基板上所觀測的拉曼光譜一致，而 PLD 生長的 GaSe 薄膜由於表面積較大在量測拉曼光譜時受到的熱效應較低，因此藍移與紅移的現象整體較本實驗結果來的明顯(圖 4.4)。

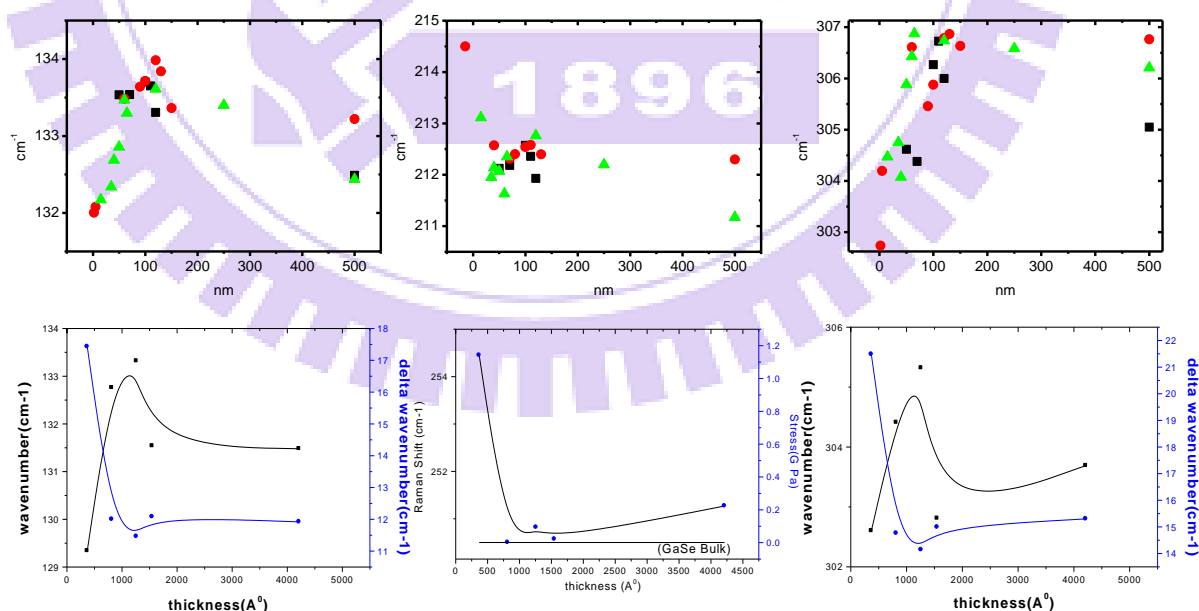


圖 4-4 本實驗(上)與 PLD(下)成長 GaSe 薄膜之拉曼光譜比較

- (2)  $E'$  (TO) mode ( $214\text{ cm}^{-1}$ )則是在薄膜厚度 100 nm 附近產生轉折後，GaSe 薄膜越薄峰值漸漸藍移(圖 4-7)。由於  $E'$  mode 為垂直  $c$  軸的震動模式，GaSe 薄膜厚度逐漸變薄的過程中結構變得較為鬆散，造成層狀結構在垂直  $c$  軸的振動增強使訊號藍移。
- (3)  $A2'$  (TO) mode ( $236\text{ cm}^{-1}$ )與  $A2'$  (LO) mode ( $247\text{ cm}^{-1}$ )則是隨著 GaSe 厚度減少呈現漸漸紅移的現象；且強度逐漸由  $A2'$  (LO) mode 較大轉為  $A2'$  (TO) mode 較大，推測是因為 GaSe 薄膜厚度改變使得結構變得較為鬆散，平行  $c$  軸的鍵力減弱造成  $A2'$  (TO) mode 與  $A2'$  (LO) mode 光學聲子振動產生逐漸紅移。然而，這兩個峰值的強度消長可表示在垂直光極化方向的光子與平行  $c$  軸的聲子耦合程度隨著薄膜厚度降低而降低。

#### 4.2.2 第一原理計算聲子散射曲線

針對 GaSe 第一原理計算出的聲子散射曲線，如圖 4-5[1]所示。可藉此比較理論計算與實際量測結果的差異。利用晶體所算出的聲子散射曲線可以發現，由  $\Gamma$  到 A band 的曲線就是聲子由晶體到薄膜厚度變化所造成的聲子振動表現的變化。如圖 4-6 與表 4-1(a-c)所示，顯示量測值與理論符合。



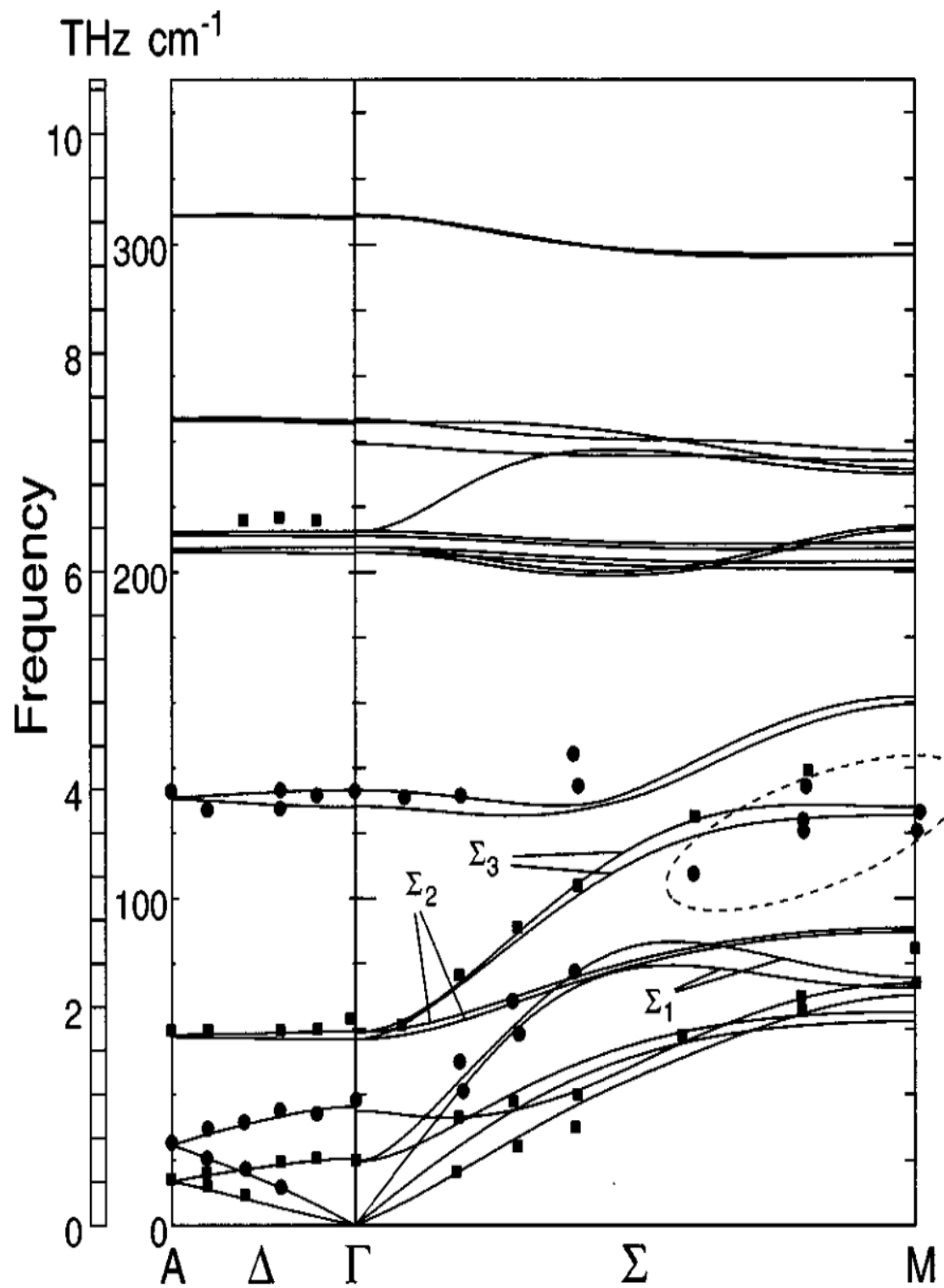


圖 4-5 第一原理計算 GaSe 薄膜聲子散射曲線圖與實驗值

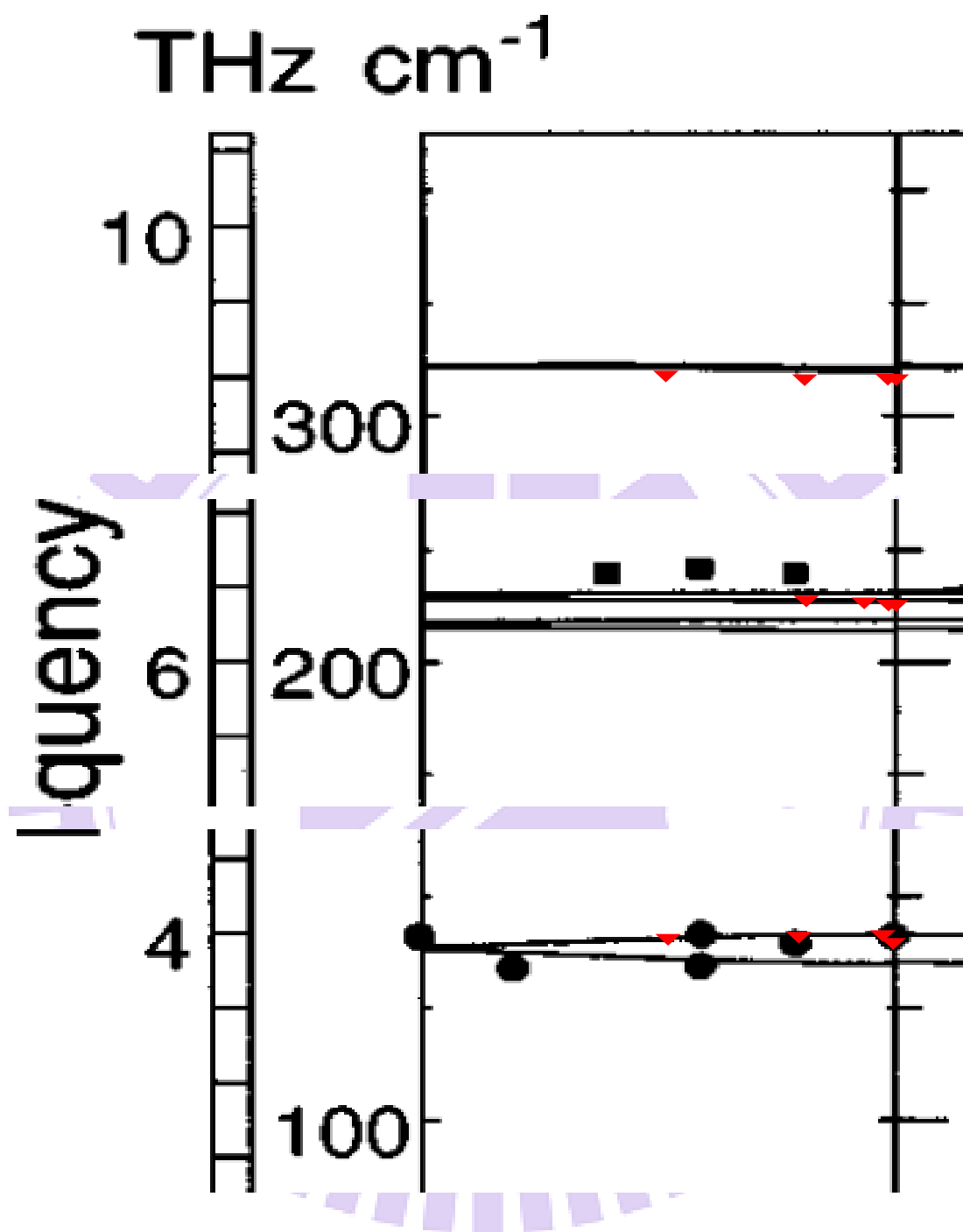


圖 4-6 聲子散射圖形(本實驗與文獻比較)

表 4-1(a)  $134\text{ cm}^{-1}$  第一原理計算與實驗值比較

層數	1	2	4	5	100	bulk
Paper	131.2	133.2	133.6	-	-	134
實驗	-	132.0	-	132.08	133.7	132.5

表 4-1(b)  $214\text{ cm}^{-1}$  第一原理計算與實驗值比較

層數	1	2	4	5	15	100	bulk
文獻	212.6	211.7	211.3	-	-	-	211.4
實驗	-	-	-	213.16	213.11	211.14	211.04

表 4-1(c)  $308\text{ cm}^{-1}$  第一原理計算與實驗值比較

層數	1	2	4	5	100	bulk
文獻	309.0	309.5	308.6	-	-	308.6
實驗	-	302.74	-	304.20	305.88	306.21

## 4.3 PL 光譜測量

### 4.3.1 GaSe 晶體 PL 光譜

針對 GaSe 的晶體 PL 光譜測量，分別使用 325 nm、532 nm 雷射做為激發光源，其結果如圖 4-7 所示。針對直接能隙的部分進行薄膜厚度改變所造成 PL 光譜峰值變化的探討。利用交大光電郭浩中與盧廷昌老師的 325 nm 雷射聚焦系統探討碲化鎵 PL 寬頻譜的表現，明顯的峰值如下表 4-2。

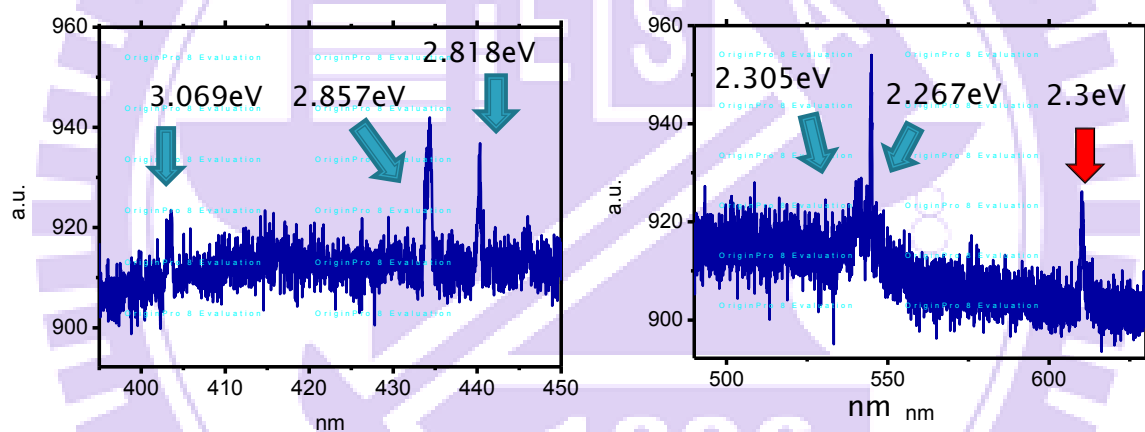


圖 4-7 GaSe 薄膜 PL 光譜 325 雷射全頻域表現

表 4-2 GaSe 薄膜之 PL 特徵鋒(激發光源：325 nm 雷射)

Peak position (nm)	404	434	440	538	547	610
Energy (eV)	3.069	2.857	2.818	2.305	2.267	2.03

利用 532 nm Laser 激發光源所量測的 PL 光譜結果如下圖 4-8 與表 4-3

所示：

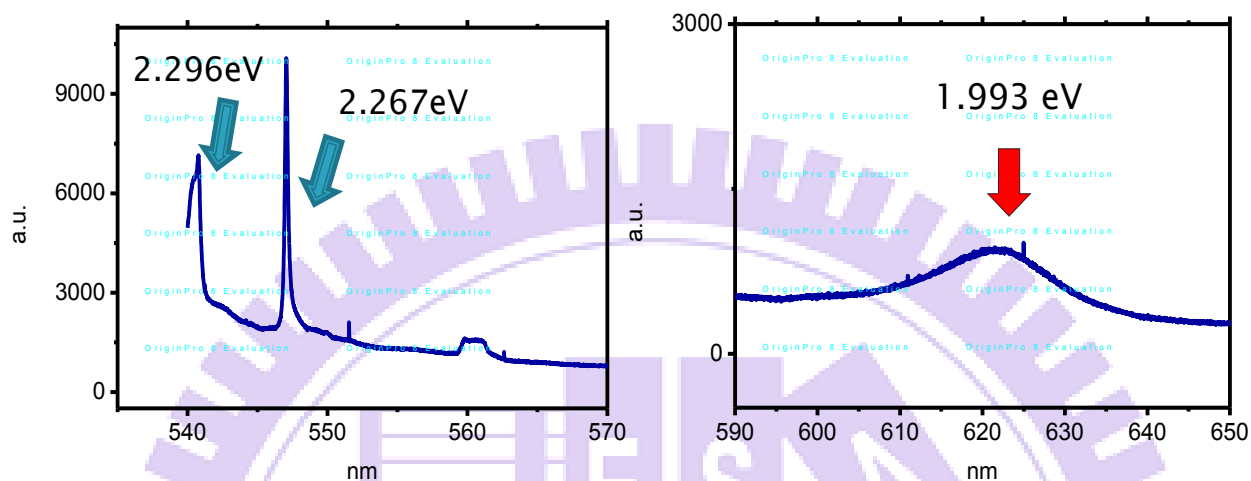


圖 4-8 GaSe 薄膜 PL 光譜 532 雷射全頻域表現

表 4-3 GaSe 薄膜之 PL 特徵鋒(激發光源：532 nm 雷射)

Peak position (nm)	540	547	622
Energy (eV)	2.296	2.267	1.993

由於使用 532 nm 雷射測量 PL 光譜時可能會同時測量到 Si 基板的 PL 發光(547 nm)，但是 325 nm 雷射也會激發出了相同位置的訊號(Si 基板在 325 nm 雷射的發光位置是在 330.6 nm)，說明這個位置上 GaSe 的 PL 峰值是存在的，因此實驗中僅針對直接能隙的波峰(620 nm)進行探討。

### 4.3.2 GaSe 薄膜 PL 光譜

實驗中使用謝文峰老師與簡世森老師兩處的 532 nm 雷射進行不同厚度之 GaSe 薄膜直接能隙 PL 光譜測量，其結果有表現一致性的表現，證明此實驗具有極佳的重複性。將 PL 光譜測量結果以 eV 單位轉換後發現，GaSe 薄膜厚度越薄其直接能隙 PL 特徵峰(~620 nm)有變寬的趨勢。若針對 PL 光譜的結果利用量子侷限效應理論在 Z 軸方向的有效質量做比較：

$$E_d = \left( \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \right) - \left( \frac{1.78e^2}{\epsilon R} \right) + 0.752E_{Ry}$$

其中  $m_h = 0.2m_0$ [4]、 $m_e = 1.6m_0$ [4]，而  $m_0$  是自由電子的質量

另外，在文獻中[2]在 PL 的量測上也有相似的數據表現，我們將兩個數據進行比較與 fitting 圖 4-9，可以看出在 GaSe 厚度約 100nm 附近開始出現能隙打開的現象，造成 PL 訊號藍移。

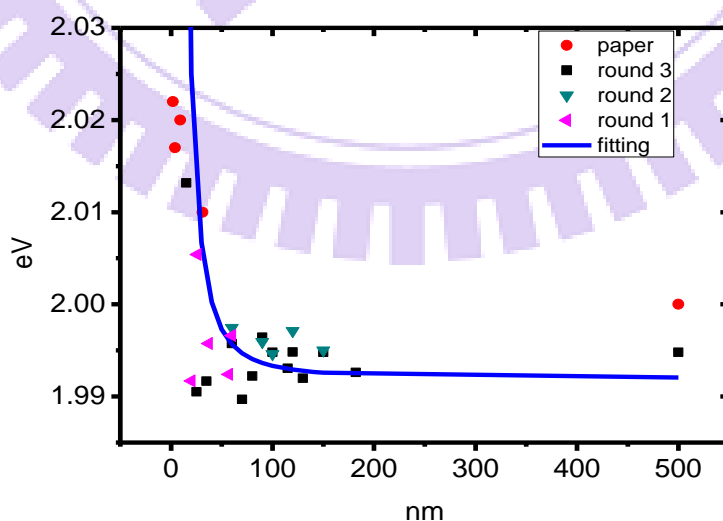


圖 4-9 PL 光譜與理論計算曲線圖

### 4.3.3 第一原理計算電子能帶結構

文獻中[3]以第一原理計算二維強鍵結能能的 GaSe 晶體結果如圖 4-10，透過 density functional theory-local density approximation (DFT-LDA)計算出晶體的電子能帶結構，再利用  $G W$  approximation 修正能隙數值。

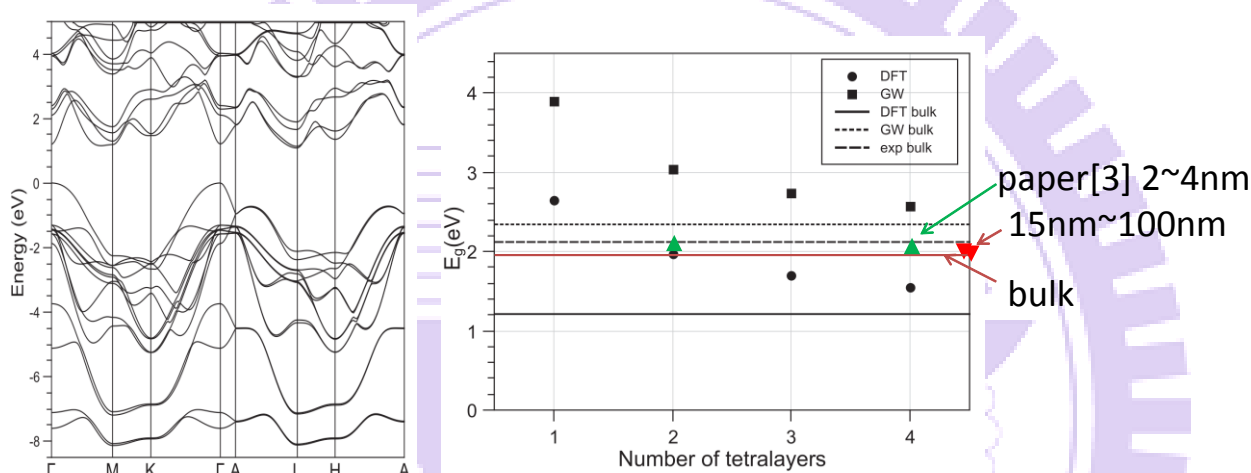


圖 4-10 本實驗與第一原理計算電子能帶結構比較

由  $\Gamma$  band 到 A band 的變化過程可以視為電子能帶從晶體變化至薄膜的函數：

$$\vec{b} = 2\pi \frac{\vec{a}}{a^2}$$

上式為一維的倒晶格轉換公式， $\vec{a}$ 為空間向量、 $\vec{b}$ 為倒晶格向量。由於只考慮厚度(Z軸變化)，所以三維倒晶格公式可簡化為一維公式討論。式中的倒晶格向量大小為空間向量大小的倒數乘上  $2\pi$ ，利用此關聯可以將實驗數據與理論計算值做比較。如圖 4-11 所示，實驗數據和

fitting 的值落在兩個理論計算方法的中間。然而，在 PL 實驗上有熱效應，如考慮此因素則利用  $G W$  approximation 計算的準確度比較接近實際值。

## 4.4 XPS

### 4.4.1 GaSe 晶體與薄膜 $3d$ 電子軌域束縛能變化

針對 PL 結果對 GaSe 的能帶變化有了初步了解，為了更深入的研究 GaSe 薄膜厚度變化對電子結構的改變，透過 XPS 進行了 GaSe 薄膜電子軌域束縛能研究，本實驗針對 Ga 及 Se  $3d$  軌域電子的 binding energy 進行量測，結果如表 4-4。

表 4-4 GaSe 薄膜厚 XPS 電子軌域束縛能變化

厚度	10 nm	14 nm	25 nm	34 nm	77 nm	80 nm	Bulk
Ga ( $3d$ )	19.80	19.81	19.85	19.84	19.91	19.97	20.17
	20.46	20.62					
Se ( $3d$ )	55.11	55.20	55.31	55.35	55.34	55.35	55.68
	54.33	54.42	54.42	54.66	54.46	54.61	54.84
E (Ga+Se)	74.91	75.01	75.16	75.19	75.25	75.32	75.85
	74.13	74.23	74.27	74.5	74.37	74.58	75.01
$\Delta E$	-0.71	-0.81	-0.96	-0.91	-1.05	-1.12	-1.65
	-0.83	-0.93	-0.97	-1.2	-1.07	-1.28	-1.71

XPS 分析結果發現，到 Ga ( $3d$ )與 Se ( $3d$ )軌域電子束縛能大小隨著



厚度變薄而變小，這表示原子核對電子的束縛能力越弱、薄膜的型態比較晶體形態越趨於不穩定，從總能量[E (Ga+Se)]也是獲得一致的結果。從鍵結角度上看，表示電子軌域半徑變大，各電子耦合鍵結力量越小，鍵力越弱。

另外針對 Se (3*d*)軌域發現特殊的現象，在 GaSe 厚度小於 80 nm 以後的數據都小於原子態的 Se 3*d*軌域電子束縛能的 55.5 eV 和 54.6 eV，表示 Se 3*d*軌域的電子很容易就脫離 Se 原子核的束縛，這是在 Ga (3*d*軌域)上所看不到的，可以推測這可能是 GaSe 材料在變薄之後特性轉變的因素之一。

#### 4.4.2 GaSe 晶體與薄膜 VBM 變化

在 XPS 量測中測到的 GaSe 薄膜不同厚度的 VBM 的變化，整體看來因為需要減少光源強度以免破壞樣品或者 X-ray 被樣品吸收造成變質，得到的結果訊雜較大，造成解析度較差，因此結果較不明顯。

### 4.5 KFM

#### 4.5.1 KFM 結果

由於 GaSe 薄膜尺寸過小造成量測上的不易，無法在常溫下利用

吸收光或紫外光電子能譜(UPS)的方式量測功函數，因此選擇利用 KFM 的方式量測的 GaSe 的功函數，其結果表 4-5 所示。針對 100 nm 以上的厚度以及 100 nm 以下的厚度分別進行量測，發現在兩個樣品的結果有完全不同的趨勢表現。當 GaSe 厚度在 100 nm 以上的時，隨著厚度變薄其相對的功函數值越來越小；相反地，在 GaSe 厚度於 100 nm 以下時，隨著厚度變薄其相對的功函數值越來越大。

表 4-5 KFM 量測換算 GaSe 薄膜不同厚度之功函數值

厚度	20 nm	50 nm	70 nm	125 nm	175nm
$\Delta V_{\text{Au-GaSe}}$	-20 mV	-100 mV	-200 mV	-200 mV	-100 mV
GaSe 功函數 (Au=5.1 eV)	5.08 eV	5.0 eV	4.9 eV	4.9 eV	5.0 eV

## 4.6 GaSe 綜合討論與能帶圖

### 4.6.1 XPS vs. Raman data

利用 XPS 得到的結果顯示 GaSe 薄膜越薄所造成的內層軌域電子束縛能越小，當電子的束縛能變小其對應到的影響是造成電子半徑的增加影響原子之間的鍵力降低。然而，拉曼光譜是以光波的電磁波的

電場向量與物質分子的電子交互作用後，產生了感應偶極矩改變入射光的頻率，產生拉曼訊號。

$$P = \alpha E$$

其中  $P$  為感應偶極矩、 $\alpha$  為分子的極化性、 $E$  為電場強度。因 GaSe 薄膜厚度變薄影響內層電子的束縛能使原子鍵能降低，使得拉曼訊號因為鍵力變弱所造成的極化性降低使感應偶極矩改變程度降低而出現紅移現象，如圖 4-11。



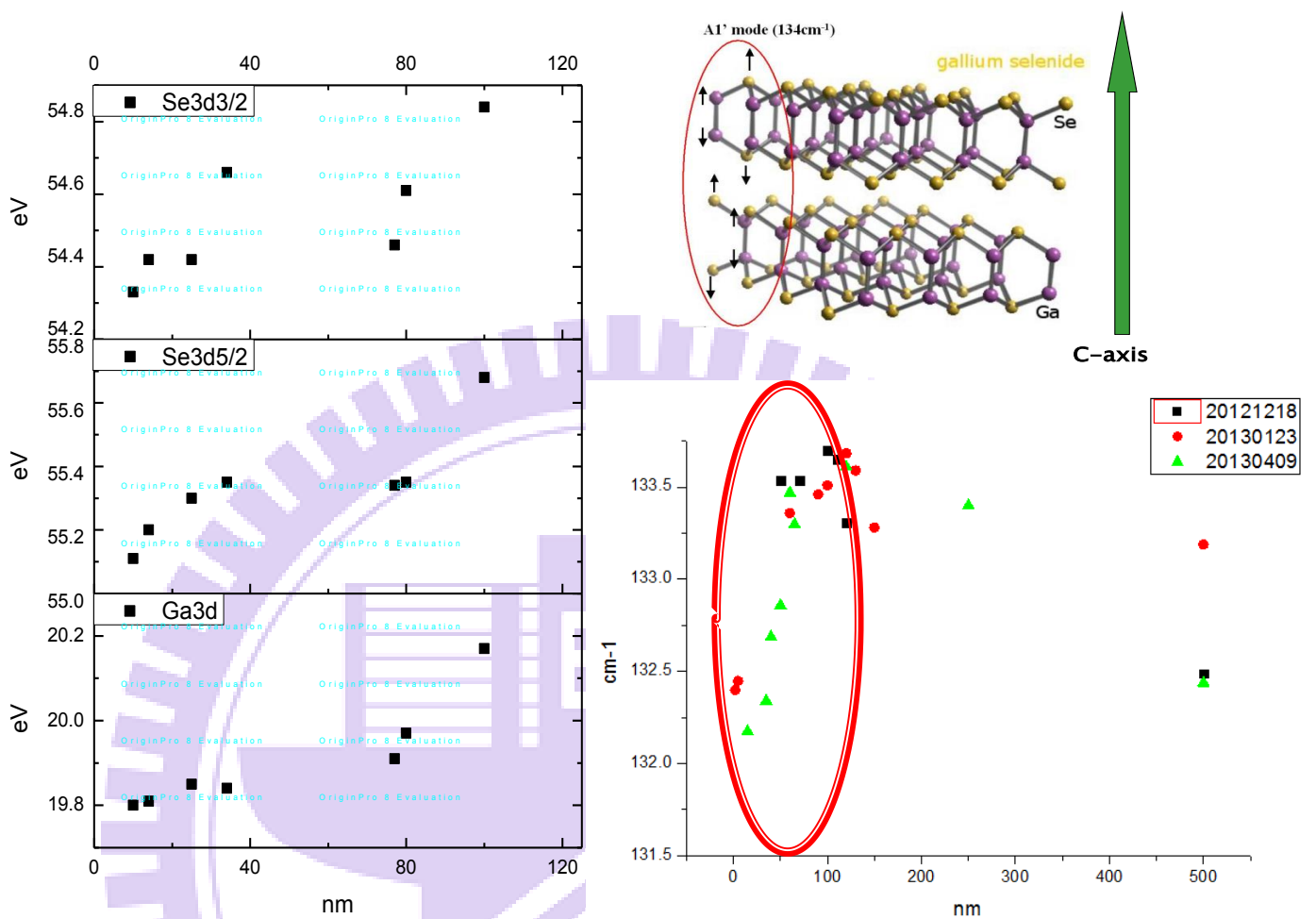


圖 4-11 GaSe 薄膜之 XPS 與拉曼光譜數據比較

#### 4.6.2 XPS vs. PL

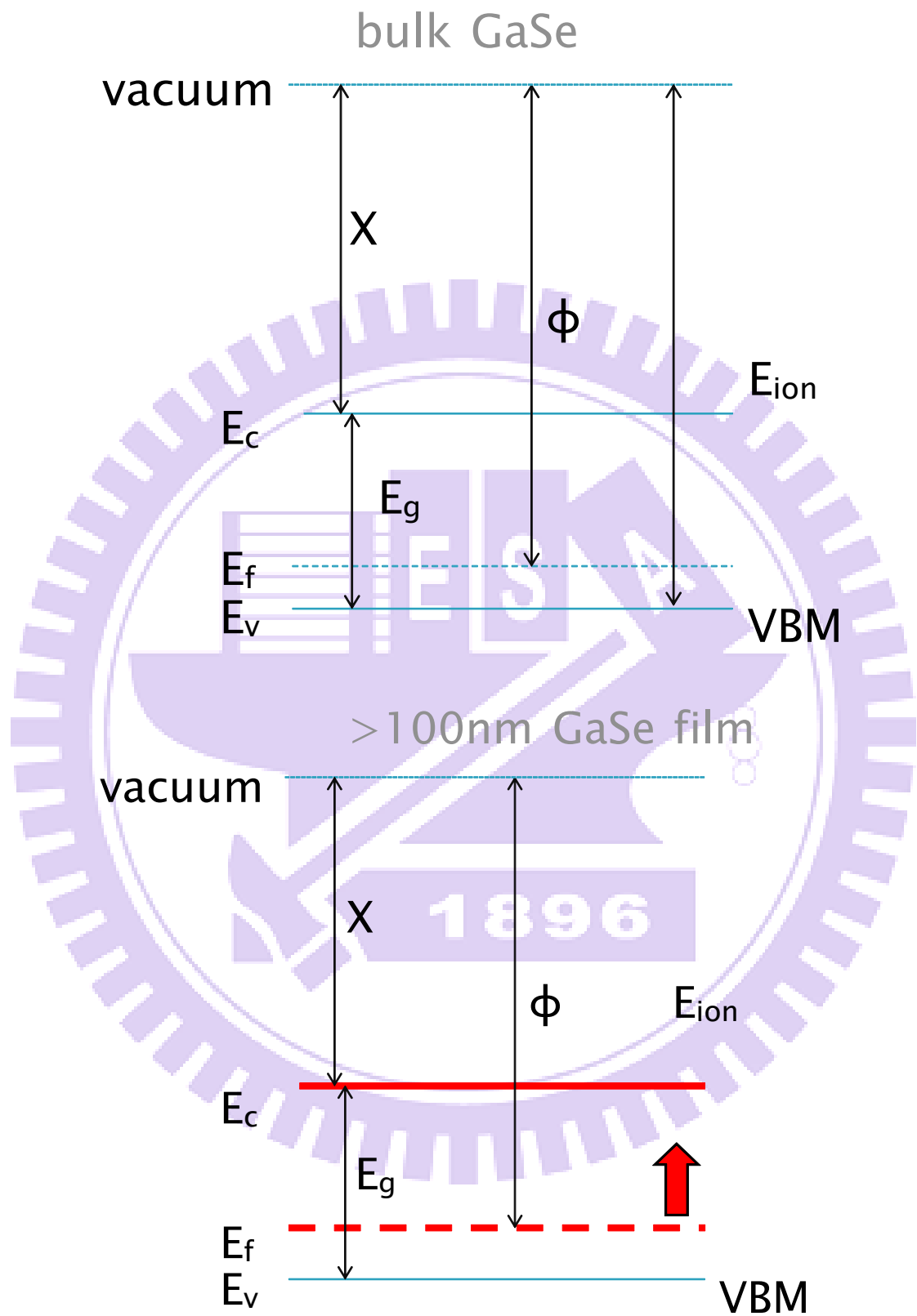
由 PL 光譜所測得接近 GaSe 直接能隙的發光峰值(620 nm)呈現薄膜越薄越藍移的變化趨勢，此現象可藉由量子理論作解釋；當薄膜的厚度漸漸變薄所以電子結構上的鬆散造成電子在充填能帶的密度不如晶體，產生能隙漸漸變大的現象。而 XPS 數據中發現 VBM 的值在

薄膜上的表現比晶體小，也證實了厚度在 100 nm 附近開始有將 GaSe 能隙打開的現象。

### 4.6.3 能帶圖

由 PL 光譜與 KFM 分析結果可知道 GaSe 能隙與功函數的變化，再搭配 VBM 數據可以推測出 GaSe 能帶圖的變化，其結果如圖 4-12 所示。能帶結構推論如下：

- (a) 當 GaSe 厚度約為 100 nm 時，因為奈米尺寸效應使其電子軌域填充密度變低，使能隙漸漸被打開。但此時的 VBM 還沒有明顯變化，因此可視為導電帶的能階上升造成費米能階上升，因此功函數的表現出現由大變小的情況。
- (b) 當 GaSe 厚度低於 100 nm 時，GaSe 能隙因奈米尺寸效應持續變大，此時由於內部電子束縛能也變小，所造成價帶的能量下降，其功函數隨著厚度降低而變大。



<100 nm GaSe film

vacuum

$X$

$\phi$

$E_{\text{ion}}$

$E_c$

$E_g$

$E_f$

$E_v$

VBM

圖 4-12 GaSe 薄膜能帶結構變化圖

## Ch5 結論

本論文針對 GaSe 薄膜所做的光學特性與電性的探討並利用理論計算做了一定程度的驗證，除了發現各種量測結果：拉曼光譜、PL 光譜、XPS 與 KFM 在厚度到達 100nm 附近發生變化，我們將量測結果做綜合分析與討論，並提出可能的能帶變化與電子結構變化。

針對本實驗室與交大謝文峰老師實驗室之前曾經使用 PLD 讓 GaSe 晶體作為靶材在基板上成長出 GaSe 薄膜，作為凡德瓦力生長法來克服三維材料間的晶格不匹配，其結果在拉曼光譜的表現上竟與本論文的趨勢符合，而先前的解釋上是以基板效應作為結論，但是經過與本實驗結果的對照比較後發現：由機械剝離法做成的 GaSe 薄膜基本上沒有基板效應，卻在拉曼表現出相似的結果，我們推論這個拉曼變化的趨勢可能不是來自於基板效應，而是材料本身在 100nm 厚度附近可能有結構上的變化，對照利用 PLD 薄膜量測 XRD 的結果發現，(0,0,4)的峰值在 150nm 厚度出現變化，我們懷疑這個厚度附近 GaSe 薄膜的晶格可能發生改變，才會造成 PLD 與機械剝離法有相同的現象產生。但是由於機械剝離法所得到的 GaSe 薄膜在品質上佳卻尺寸較小不易進行更進一步的量測，未來可能需要突破量測限制的方式有待尋找，GaSe 是一個具有強烈非線性光學特性的材料，交大潘犀零老師利用 GaSe 晶體做出 THz pulse generation，我們相信 GaSe 薄膜的光電特性使得薄膜會比晶體 GaSe 更具有開發潛力。



# Reference

1. D. V. Rybkovskiy, I. V. Vorobyev, A. V. Osadchy, and E. D. Obratzsova.  
*Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, Vol. 7, 1 – 3, 2012
2. PingAn Hu, Zhenzhong Wen, Lifeng Wang, Pingheng Tan, and Kai Xiao.  
American Chemical Society, VOL. 6, NO. 7, 5988 – 5994, 2012
3. D. V. Rybkovskiy, N. R. Arutyunyan, A. S. Orekhov, I. A. Gromchenko, I. V. Vorobiev, A. V. Osadchy, E. Yu. Salaev, T. K. Baykara, K. R. Allakhverdiev, and E. D. Obratzsova. *PHYSICAL REVIEW B*, 84, 085314, 2011
4. Zs. Rak, S.D. Mahanti, Krishna C. Mandal, N.C. Fernelius. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70, 344 – 355, 2009
5. Shi-Hao LEE, Yu-Kuei HSU, Hsu-Cheng HSU, Chen-Shiung CHANG and Wen-Feng HSIEH. *Jpn. J. Appl. Phy*, Vol. 42, pp. 5217 – 5221, 2003
6. C. Adler, R. Honke, P. Pavone, and U. Schröder. *PHYSICAL REVIEW B* 15 Vol. 57, NUMBER 7, FEBRUARY 1998
7. L. Ghalouci, B. Benbahi, S. Hiadsi, B. Abidri, G. Vergoten, F. Ghalouci.  
*Computational Materials Science* 67, 73 – 82, 2013
8. M. GRANDOLFO, E. GRATTOK, F. ANFOSSO SOMMA, and P. VECCIIA. *phys. stat. sol. (b)* 48, 729 (1971)

9. Y. H. Gao, Y. Bando, T. Sato, and Y. F. Zhang. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, Vol. 81, NUMBER 12 16 SEPTEMBER 2002
10. SUN Zheng, YANG LinHong, SHEN XueChu & CHEN ZhangHai. *Chin Sci Bull*, 2012 ,57, 565-568
11. R. Fritsche, E. Wisotzki, A. Thißen, A.B.M.O. Islam, A. Klein, W. Jaegermann, R. Rudolph, D. Tonti, C. Pettenkofer. *Surface Science* 515 (2002) 296 – 304
12. Dattatray J. Late, Bin Liu, H. S. S. Ramakrishna Matte, C. N. R. Rao, and Vinayak P. Dravid. *Adv. Funct. Mater.* 2012, 22, 1894 – 1905
13. S. G. Choi, D. H. Levi, C. Martinez-Tomas, and V. Muñoz Sanjosé. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 106, 053517, 2009
14. S.I. Drapak, S.V. Gavrylyuk, Z.D. Kovalyuk, O.S. Lytvyn. *Applied Surface Science* 254 (2008) 2067 – 2071
15. H. Tahara, Y. Ogawa, and F. Minami. *PRL* 107, 037402 (2011)
16. V. Panella, A. L. Glebov and J. P. Toennies, C. Se´benne, C. Eckl, C. Adler, P. Pavone, and U. Schro¨der. *PHYSICAL REVIEW B*, 15 JUNE 1999, Vol. 59, NUMBER 24
17. I-Tan Lin, Jia-Ming Liu, Kai-Yao Shi, Pei-Shan Tseng, Kuang-Hsiung Wu, Chih-Wei Luo, and Lain-Jong Li. *PHYSICAL REVIEW B* 86, 235446

(2012)

18. W. Priyantha, G. Radhakrishnan, R. Droopad, M. Passlack. *Journal of Crystal Growth* 323 (2011) 103 – 106
19. Alexander I. Serykh, Michael D. Amiridis. *Surface Science* 603 (2009) 2037 – 2041
20. Alexander I. Serykh, Michael D. Amiridis. *Surface Science* 604 (2010) 1002 – 1005
21. Shi-Hao LEE, Yu-Kuei HSU, Hsu-Cheng HSU, Chen-Shiung CHANG and Wen-Feng HSIEH, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 42 (2003) pp. 5217 – 5221
22. R. Fritsche, E. Wisotzki, A. B. M. O. Islam, A. Thissen, A. Klein et al. *Appl. Phys. Lett.* 80, 1388 (2002)
23. S.D. Wolter, J.M. DeLucca, S.E. Mohny, R.S. Kern, C.P. Kuo. *Thin Solid Films* 371 – 2000 153 ] 160
24. W. Priyantha, G. Radhakrishnan, R. Droopad, M. Passlack. *Journal of Crystal Growth* 323 (2011) 103 – 106