

國立交通大學
電子物理研究所
碩士論文

氮化鋁鎵薄膜表面
氮化鎵圓盤層之微拉曼及微螢光研究



μ -Raman and μ -Photoluminescence Studies
of GaN disks on $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Film

研究生：陳信志

指導教授：李明知 教授

中華民國九十四年七月

氮化鋁鎵薄膜表面
氮化鎵圓盤層之微拉曼及微螢光研究

μ -Raman and μ -Photoluminescence Studies
of GaN disks on $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Film

研究生：陳信志

Student : Hsin-Chih Chen

指導教授：李明知 教授

Advisor : Prof. Ming-Chih Lee



A Thesis
Submitted to Institute of Electrophysics
College of Science
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for The Degree of Master of Physics
in
Electrophysics
July 2005
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年七月

致謝

兩年的碩士班，真的很快，快到我沒辦法做我想做、做好該做的每一件事。第一次外宿到新竹來唸書，第一次認識這麼多的同仁朋友，第一次承受如此大的壓力…

口試及論文能順利完成，都要感謝陳文雄老師、李明知老師、陳衛國老師、周武清老師、歐震學長願意給我這個機會。尤其是李明知老師，不因我怠惰、進度落後以及閃躲老師，適時給予論文的建議及溫暖的鼓勵，我真的很感謝我的指導教授李明知老師，建議學弟妹們可以多找老師，不論是在論文或生活遭遇困難。另外也要感謝我輔大時期的先師—華魯根老師，沒有華院長的提攜就沒有在交大的我；此外感激先鋒公司提供雷射器材，也謝謝洪天河先生協助處理循環水的問題。對於實驗室的夥伴—感激博班古慶順學長、柯文政學長、張富欽學長、李寧學長、陳京玉學長、蔡儀哲學長和傅振邦學長的照顧，謝謝小柯提供樣品，感謝大戶及阿邦幫忙修改口試投影片及論文，和京玉、儀哲、碧軒及學弟們在籃球場鬥牛也甚有趣。感謝碩班豬頭、剛雞、小日本、賤貓、烏龜、博士龍、韓國人等學長，學長們畢業後還有回實驗室關心我們，謝謝阿彭在學程的照料，謝謝群創何總工程師志偉常帶宵夜以及最後關頭替信志加油打氣。很高興同學碧軒、逸文、承勳、鐘逸、佳進大家都能順利畢業，感謝和軒哥閒聊釋懷及給

予論文建議及和逸文的熬夜接力及互相打氣。也很高興有學弟妹家禎、士凱、士傑、啟仁、泰鑫、維僊、尚樺的陪伴，這群新血加入讓實驗室更加熱鬧而且更充滿活力；另外也很高興認識其他實驗室如慶潭、美玲等同學，亦要萬謝阿富及趙博兩實驗室的印表機。好朋友方面，謝謝我的好兄弟婷鈺、姊姊慎如和姑姑碩華在最難過及壓力最大時的鼓勵及聯繫，尤其是小姑姑在新竹相遇又互相照應最為感謝及珍惜；還有保持聯絡的高中死黨兩佰、小白、蟒蛇、小花及一堆親朋好友的出遊陪伴及閒聊降壓，由衷感謝每一個人，希望你們健康幸福。

兩年的碩士生涯比大學四年還要精彩，也學習到很多東西，認識形形色色的人，也學著和伙伴共同討論及處理問題；也藉由聯誼多接觸女生，學習幽默和勇敢，也得以認識其他實驗室的同學；另外也從體育活動找到一群可以聊天減壓的朋友。從這兩年認識的人看來，收穫頗豐，也讓自己人際關係增進不少，低潮時有朋友、夥伴相助的感覺相當好，也期許自己能多多關心、幫助周遭的朋友及同仁。

最後感謝我親愛的家人—爸爸陳長庚、媽媽謝麗珠、哥哥陳信光—作為我求學強大的後盾，也一併謝謝親朋好友的鼓勵及幫助，讓極有可能是最後學生生涯的碩士班的我在這兩年得到太多太多的收穫及啟示，謝謝大家，祝福大家健康快樂。

氮化鋁鎵薄膜表面 氮化鎵圓盤層之微拉曼及微螢光研究

研究生：陳信志

指導教授：李明知 博士

國立交通大學電子物理研究所

中文摘要

本論文主要利用微拉曼光譜 (μ -Raman)、微螢光光譜 (μ -PL) 及原子力顯微鏡 (AFM) 等實驗技術去研究有關 AlGa_N 六角丘狀 (Hexagonal Hillock) 上成長氮化鎵之光學特性 (Ga_N disk)。這些 Hillock 為成長氮化鋁鎵薄膜時，自然於薄膜表面形成之缺陷，再利用原子層磊晶 (ALE growth) 的方式，在氮化鋁鎵上成長出氮化鎵層結構。

室溫下不同類型六角丘狀 (Hillock) 的微螢光光譜，所得氮化鋁鎵譜峰位置有所不同，說明氮化鎵形成在不同鋁組成環境下；而由微拉曼光譜對應來看，氮化鎵層在相對平坦處之完整 Hillock 處其所承受的壓應力不一致。

針對 Hillock 內外不同位置作直線掃描，從微拉曼光譜得到一類似 W 的走勢；而由微螢光光譜的氮化鎵譜峰 (I_{Ga_N}) 來看，也是類似 W 之趨勢。兩光譜顯示 Hillock 內外的氮化鎵承受不同應力的變化。此

外 μ -Raman 及 μ -PL 兩光譜皆顯示越靠近 Hillock 正中心存在最大的氮化鎵強度。

對不同尺寸 Hillock 中心處的氮化鎵層作研究，從微拉曼光譜，我們發現就 Mesa-like Hillock 及 Tent-like Hillock 兩類型六角丘狀而言，會隨著 Hillock 尺寸增加兩類型有著相反的趨勢。就 Tent-like Hillock 而言，發現在此類型的拉曼譜峰會隨 Hillock 尺寸增加會向低頻位移；另外微螢光光譜的 I_{GaN} 也是同樣的趨勢。在此推論是由於氮化鎵隨著 Hillock 尺寸增加而會受到較小程度的壓縮應力 (Compressive strain) 所造成的。究其原因是氮化鎵底下之氮化鋁鎵的鋁組成隨 Hillock 尺寸增加有越小的趨勢。此處由 μ -Raman 及 μ -PL 之光譜分析，明顯可看出相互吻合的結果。

上述的研究皆利用定位的技術讓 μ -Raman 及 μ -PL 的實驗針對同一處作量測。由本論文實驗的結果，可以發現最上層的氮化鎵結構的確和底下氮化鋁鎵在訊號上有所關聯。而從微拉曼光譜了解氮化鎵所承受應力的變化；另一方面也從微螢光光譜氮化鎵譜峰 (I_{GaN}) 得到互相吻合的驗證。

μ -Raman and μ -Photoluminescence Studies of GaN disks on $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ film

Student : Hsin-Chih Chen

Advisor : Dr. Ming-Chih Lee

Institute of Electrophysics

National Chiao Tung University

Abstract

In this thesis, we studied GaN on different types of Hillocks by μ -Raman, μ -PL and AFM. Hillocks formed on the AlGa_xN film and the GaN disks were grown on the AlGa_xN film by ALE method.

From room temperature μ -PL spectra, the peak position is different for different types of hillock. This means GaN disks were grown on the regions with different Al content so that GaN disk on the hillocks and on the plane region are under different compressive strain.

By line-scanning a cross the hillocks, we observed that the relationship between Raman peak (or PL peak) and positions is W-like shape. Both Raman and PL spectra show that the strain inside and outside the hillock are different. In addition, the GaN signals show maximum on the center of the hillock.

By comparing μ -Raman spectra of GaN on Mesa-like and Tent-like hillocks, they showed the opposite trend with increasing hillock size. For Tent-like Hillocks, the Raman E_2 and $A_1(LO)$ peaks of GaN shift to

lower frequency with the increasing size. From μ -PL spectra, I_{GaN} peak also shifts to lower energy. We suggest that GaN bears the less compressive strain with the increasing hillock size as due to Al composition decrease of AlGaN. It is obvious that μ -Raman spectra are consistent with μ -PL spectra on the same spot. We suggest that GaN disk-like structures are related to AlGaN films. From μ -Raman spectra, the GaN disks are under different strain.



目錄

致謝.....	i
中文摘要.....	iii
英文摘要.....	v
目錄.....	vii
第一章 序論.....	1
第二章 理論背景.....	4
2-1 烏采結構 (Wurtzite structure) 及相關的拉曼張量... 4	
2-2 拉曼光譜及聲子特性..... 9	
2-3 光激發螢光光譜..... 12	
第三章 實驗方法.....	17
3-1 樣品的製備..... 17	
3-2 原子力顯微鏡量測系統 (AFM) 20	
3-3 微拉曼光譜量測系統 (Micro-Raman) 24	
3-4 微螢光光譜量測系統 (Micro-PL) 27	
3-5 資料的處理及分析..... 30	
第四章 結果與討論.....	32
4-1 氮化鎵之表面形貌..... 32	
4-2 氮化鎵和氮化鋁鎵薄膜微拉曼光譜之比較..... 39	

4-3 氮化鎵在不同類型 Hillock 之微拉曼及微螢光光譜...	47
4-4 氮化鎵在不同空間位置之微拉曼及微螢光光譜.....	54
4-5 氮化鎵在不同尺寸 Hillock 之微拉曼及微螢光光譜...	64
第五章 結論與展望.....	74
參考文獻.....	78



第一章 序論

最近幾年，有關III-V族半導體材料已成為熱門的研究對象，尤其寬能隙的氮化物更已是許多光電元件中十分重要的物質[1-3]。以本論文所要探討的氮化鎵而言，在常溫下其能隙為 3.4 eV，且具有直接能隙、發光效率高等優點，所以這類材料所做成的光學元件在光電市場具有相當的潛力[4]。目前廣泛利用的有白光燈泡、光碟讀取頭、檢測計、雷射二極體、光通訊相關雷射光源及深紫外光的發光二極體 (blue UV LEDs) [5-11]。而這類氮化物所製作成的電性元件，如場效電晶體，也因具有高溫、高頻、高功的特質，所以此類型的氮化物半導體將會持續引起廣泛的研究興趣[12-13]。

奈米科技已經成為現今當紅的技術，而有關微結構的製作以及微觀尺度的量測已被視為是開發奈米技術相當重要的課題。微觀的世界不但考驗人類對於微小空間的掌握能力，也將使人類運用相關物理知識進行基礎科學的探討，此為極具發展性的新領域。

本實驗室主要研究使用有機金屬氣象磊晶 (MOCVD) 所成長的氮 (nitride) 化合物為主的III-V族半導體，近來更以氮化鎵 (GaN) 及氮化鋁鎵 (AlGaN) 的材料為研究重點。從本實驗室畢業學長們的研究[14-15]，他們曾利用微螢光光譜及微拉曼光譜的技術研究氮化鋁鎵表面六角丘狀結構，前者確定了Hillock處所發的螢光與非缺陷處不

同，有其獨特的發光位置 (I_H)；後者則由 Hillock 處所量測 $E_2(h)$ 模態的拉曼位移與平坦處有所不同，推測是 Hillock 受到了應力的影響造成了拉曼 $E_2(h)$ 模態譜峰位置的位移。

而本論文所研究的對象即為上述氮化鋁鎵薄膜上面鋪有氮化鎵的圓盤狀結構，研究目的在於分析這些氮化鎵層的光學特性，以了解長在 Hillock 上的氮化鎵結構有無發展性。這系列的樣品是以氮化鋁鎵作為位障層，試圖發展出氮化鎵/氮化鋁鎵 (GaN/AlGa_{0.15}N) 的量子點結構，而目前利用 MOCVD 所成長出這類材料的量子點結構是比較困難的，因為量子點通常是利用兩材料間晶格的不匹配來成長，這種長晶是屬於 S-K method (Stranski-Krastanow method) [16]，但是就我們成長的樣品來看，氮化鎵與氮化鋁鎵之間晶格的不匹配度是不適合此長晶機制的 (< 0.5 for GaN & Al_{0.15}Ga_{0.85}N) [17]，所以通常在長晶時加抗表面活性劑 (antisurfactant) TeSi (tetraethylsilane) 來提升不匹配度 [17-19]。但是我們只採取原子層磊晶而不加抗活性劑的方式試圖成長量子點的結構，所以面臨了些挑戰；目前這些類奈米層的製作並不成功，原因是尺寸相當大 (平均直徑約 1000 nm)。本論文將以氮化鎵圓盤層樣品作為研究對象，觀察這些在不同類型的氮化鋁鎵六角丘狀之上所形成的氮化鎵結構的光性會受到底層如何的影響，希冀由微拉曼及微螢光光譜的技術探究其物理的特性。

本論文共包括了五個章節：

第一章：序論。

第二章：理論背景；

敘述拉曼、螢光光譜相關的基礎理論。

第三章：實驗方法；

介紹樣品的製備方式、量測儀器的工作原理及架設等。

第四章：實驗結果與討論；

- a. 氮化鎵之表面形貌
- b. 氮化鎵和氮化鋁鎵薄膜微拉曼光譜之比較
- c. 氮化鎵在不同類型 Hillock 之微拉曼及微螢光光譜
- d. 氮化鎵在不同空間位置之微拉曼及微螢光光譜
- e. 氮化鎵在不同尺寸 Hillock 之微拉曼及微螢光光譜

第五章：結論與展望；

將實驗結果作完整敘述並將論文做總結。

第二章 理論背景

為了能分析實驗結果及深入地探討，我們將在這一章描述此樣品在量測時相關的理論及模型。本論文之探討主軸-氮化鎵(GaN)之光學特性包含晶體結構、聲子特性及能帶結構將被描述。同時論文中所使用實驗方法 (μ - Raman、 μ - PL) 相關的基礎理論也會在此說明。

2-1 烏采結構 (Wurtzite structure) 及相關的拉曼張量

六角形(hexagonal)的氮化鎵(GaN)與硫化鎘(CdS)和氧化鋅(ZnO)結構相似，是每原始單元晶包具有兩公式單位的烏采結構(Wurtzite structure)。烏采結構與簡單的閃鋅 (zinc-blende, ZB) 結構相似；事實上，以最近相鄰殼的概念，兩者幾乎是等價的。閃鋅結構從 Brillouin Zone 沿 $\Lambda(111)$ 方向折疊就形成了烏采結構及色散關係。從圖 2-1-1 可見烏采結構的模型，C 軸(或 \vec{a}_3)是和 \vec{a}_1 及 \vec{a}_2 所構成的平面互相垂直的，理想的烏采結構的 $|\vec{c}|=1.633 \text{ \AA}$ ，而單元晶包包含六個原子。兩個最主要的原子以實心球狀表示，其中一個原子是最基礎的起源，而另外一個原子則是在 $\vec{r}=\frac{2}{3}\vec{a}_1+\frac{1}{3}\vec{a}_2+\frac{1}{2}\vec{a}_3$ 的位置上。

拉曼光譜是用來量測倒晶格中心 (zone-center) 之聲子振動模式之技術，對於六角烏采結構的氮化鎵，其單元晶包屬於 C_6^v 對稱結構 [20]，由群論的理論計算可以預測有兩個 A_1 、兩個 E_1 、兩個 E_2 以及兩

個 B_1 在 Γ 位置所不能縮減的表示量，正如以下的表示：

$$\Gamma = 2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2$$

然而，當 B_1 模態是不活動時，一個 A_1 和一個 E_1 模態是聲子振動的模式[21]。而 E_2 模態在拉曼光譜之中是活躍的，另外 A_1 和 E_1 兩模態同時在拉曼光譜及紅外光譜都是活躍的。因長距離庫侖場的作用， A_1 和 E_1 模態會分裂成 LO 和 TO 兩種模式，LO 模式是代表著縱向光學振動模式 (longitudinal optical vibrational mode)；TO 則表示橫向光學振動模式 (transverse optical vibrational mode)，故全部共有六種拉曼活躍的振動模態，這些不同的振動模式又和傳輸方向以及入射光和散射光相對的晶格對稱軸之極化方向有關。在單晶樣品中以不同散射幾何方式可以鑑定各種在拉曼光譜的對稱模式，散射矩陣是由 susceptibility 矩陣和入射偏振及散射偏振相互內積所構成的，可以表示成 $\left| \vec{\epsilon}_i \cdot \chi \cdot \vec{\epsilon}_s \right|$ [22]。在特定的某個 $\vec{\epsilon}_i$ 和 $\vec{\epsilon}_s$ 結合，拉曼活躍模式將會顯現非零的光譜特性。在慣例上，拉曼張量是被用作表示 C_6^v 點群的 susceptibility 矩陣元素，這些矩陣如下所示。

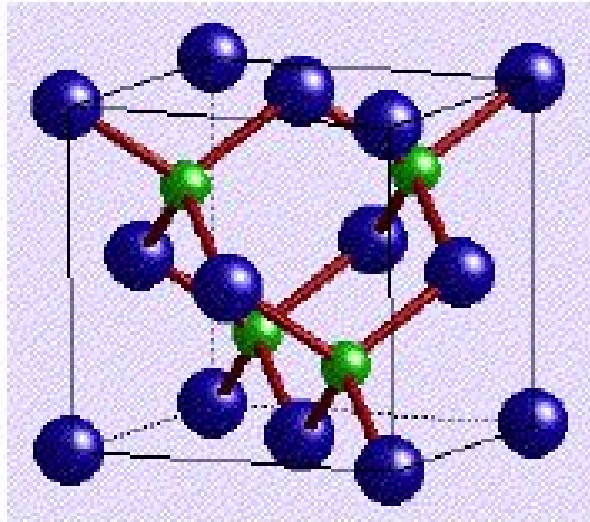
$$A_1 \text{ mode } \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$$

$$E_1 \text{ mode } \begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ and } \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{bmatrix}$$

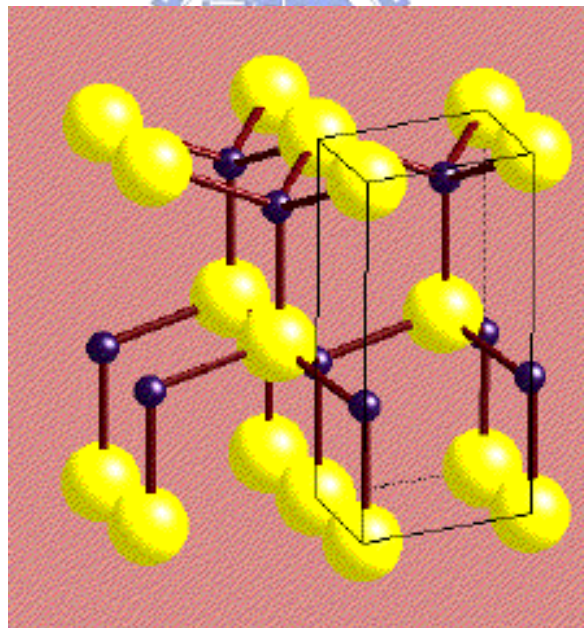
$$E_2 \text{ mode } \begin{bmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ and } \begin{bmatrix} 0 & -d & 0 \\ -d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

表 2-1-1 也列出有關 III-V 族半導體材料中六角型(hexagonal)結構的拉曼選擇規則 (Raman selection rules) [23]。





(a) The Zinc-Blende structure



(b) The Wurtzite structure

<http://www.univ-lemans.fr>

圖 2-1-1 Zinc-Blende 及 Wurtzite 結構圖

Phonon modes Polarization configuration	A₁	E₁	E₂
$z(yy)\bar{z}$	a^2	0	d^2
$z(yx)\bar{z}$	0	0	d^2
$y(xx)\bar{y}$	a^2	0	d^2
$y(xz)\bar{y}$	0	c^2	d^2
$z(\bar{y}y)\bar{z}$	a^2	0	d^2
$z(\bar{y}x)\bar{z}$	0	0	d^2

The table was calculated from the susceptibility and the incident and scattered polarization vectors.

Scattering configuration	Allowed modes
$z(yy)\bar{z}$	$E_2(TO)$, $A_1(LO)$
$z(yx)\bar{z}$	$E_2(TO)$
$y(xx)\bar{y}$	$A_1(TO)$
$y(xz)\bar{y}$	$E_1(TO)$
$z(\bar{y}y)\bar{z}$	$E_2(TO)$, $A_1(TO)$
$z(\bar{y}x)\bar{z}$	$E_1(TO)$, $E_1(LO)$

Raman selection rules for optical phonons in wurtzite crystal.

表 2-1-1 六角形(hexagonal)結構的選擇規則

2-2 拉曼散射 (Raman scattering) 原理及聲子特性

拉曼散射(Raman scattering)是由印度人拉曼 (C. V. Raman) 在 1928 年時發現的，經由實驗他觀察到了光子的能階躍遷與非彈性散射，將此效應命名為「拉曼散射」，主要是利用光散射現象來測定分子振動的光譜學。

所謂拉曼散射光，即是一束單頻光入射於物質時，晶格因為光子能量的作用而產生運動，使得物質內晶格之極化率(polarizability)發生變化，晶格運動對光子產生調制(modulation)，進而發射出不同於入射光頻率的散射光。從量子的觀點，拉曼散射可以說是入射光與物質中的晶格分子交換了一個晶格運動之能量量子，即所謂的聲子。其發生在入射光束的能量不足以使原子產生電子能態躍遷的非彈性散射。通常拉曼散射是指光子與光學聲子之間的交互作用。

當雷射光束照射到樣品(塊材或薄膜)時，光子會與分子碰撞，在碰撞期間，除了光子的動量有改變之外，也可能和聲子有能量的交換。前者改變了光子進行的方向，光子是會向四方散射的；後者改變光子的能量，造成光子頻率升高或降低，此為拉曼散射，這是一種非彈性碰撞。如果只有動量改變，沒有能量的交換，也就是說光的頻率不變，這種則稱作雷利散射，是一種彈性的散射。

收集散射光可得到一光譜，包含雷利散射及拉曼散射。一般光譜

以頻率或波長表示。拉曼散射只是測量光子能量的改變，也就是分子的能階差，光子能量的改變是以波數（wave number σ ，單位為 cm^{-1} ）的改變來表示，即為拉曼位移（Raman shift $\Delta\sigma$ ，單位為 cm^{-1} ），拉曼位移 $\Delta\sigma$ 與能量 ΔE 的關係，如下面公式所示：

$$\begin{aligned}\Delta\sigma &= \sigma \text{ (雷射光光子能量)} - \sigma' \text{ (散射光光子能量)} \\ &= \Delta E / hc\end{aligned}$$

在拉曼散射中，入射光在介電質中會發生振動的電場，而介電質中的價電子同樣會以相同的頻率振動，這樣的振動會放射出光譜，稱為雷利散射（Rayleigh scattering）。而放射光譜若是有頻率的變化，等同造成能量的偏移，我們則稱為史托克（Stokes）或反史托克（Anti-Stokes）位移[24]。前者是頻率往低頻移動；後者則是頻率往高頻移動，此能量變化的散射稱為拉曼散射（Raman scattering）。在拉曼散射的過程中，光子被晶格以非彈性散射的方式造成聲子的產生或消滅，這些過程就如同 X 光或是中子的非彈性散射。以上的散射過程皆要遵守能量和動量守恆定律：

$$\begin{aligned}\omega &= \omega' \pm \Omega \\ \kappa &= \kappa' \pm K\end{aligned}$$

其中 ω 和 κ 分別為入射光子頻率及波向量，另外 ω' 和 κ' 代表散射光子之頻率及波向量，而 Ω 和 K 則分別表示在散射中形成或消滅的聲子。在二階拉曼效應上，會有兩次的聲子影響非彈性的光子散射。

拉曼效應同時也和電性的極化有關，為了說明此現象，我們假設極化率為 α ，它可以表示成聲子振幅 q 的函數關係。

$$\alpha(q) = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial q} q + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} q^2 + \dots$$

其中聲子振幅 q 為 $q(t) = q_0 \cdot \cos \Omega t$ 又入射電場為 $E(t) = E_0 \cdot \cos \omega t$ ，則產生的偶極 P 可表示成：

$$P = \alpha E = \alpha_0 E_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \frac{d\alpha}{dq} \alpha_0 E_0 (\cos(\omega + \Omega)t + \cos(\omega - \Omega)t) + \dots$$

由上式可推得散射光子存在兩種頻率分別為 $\omega + \Omega$ 以及 $\omega - \Omega$ ，在此說明了散射光子將會吸收或放出頻率為 Ω 的聲子。這種在拉曼散射過程改變頻率（或指波數）的原因可被解釋為是散射系統以及入射輻射之間的能量轉換，當系統過程和波數為 σ_0 的輻射發生相互作用時，會造成能量從較低能態 E_l 躍遷至較高能態 E_h 。此過程需要從入射光子得到一個 $\Delta E = E_h - E_l$ 的能量，而 ΔE 亦可採用受兩能帶影響的 σ_M 表示成為 $\Delta E = hc\sigma_M$ 。這樣能量會被認為是隨入射光子的消失而產生的，同時會生成一較小的能量為 $hc(\sigma_0 - \sigma_M)$ ，這樣的能量會讓較低波數 $\sigma_0 - \sigma_M$ 發生。倘若系統早處在激態的話，輻射和系統的交互作用會造成能量從高能態 E_h 向下轉換至低能態 E_l ，同時產生出可利用的能量 $E_h - E_l = hc\sigma_M$ 。此時有著能量 $hc\sigma_0$ 的入射光子也會同時被消滅，在這例子中可能會產生一能量較高為 $hc(\sigma_0 + \sigma_M)$ 的光子，致使較高波數 $\sigma_0 + \sigma_M$ 之輻射散射產生。

2-3 光激發螢光 (PL) 原理

發光 (Luminescence) 是藉由物理系統過度的熱幅射或白熱化的電磁輻射放射的一種現象。對於許多物質而言，光子能量如果等於或是超越能隙時，會激發價帶的電子跨越能隙。吸收的現象同時也會發生在一個電子從中性的受子能階激發到更高的能態。而吸收的現象亦可從價帶躍遷至離子化的施子能階或是從離子化的受子能階躍遷至導帶。這些現象可以很有成效地反映半導體中能帶或是雜質於發光之特性，而從激發光譜得到各種激態的發光波長。

吸收過程的理論是一個電子從價帶被激發至導帶，從這個過程當中，能隙是屬於直接或間接能隙會有著重大的影響。我們若比較電子所帶的動量則可以忽略入射光子本身的動量，所以電子得到動量後並不會改變其波向量，故垂直躍遷至導帶的最低處會直接的發生。

當雷射光束或其他光源照射在材料上，可能的反應是材料的溫度升高，或是發射出比入射雷射光之波長還要長的光子，此發射出的光子，是藉由雷射光子的激發的緣故，所以在此稱之為光激發螢光(簡稱 PL, Photoluminescence)。當入射光能量被材料吸收之後，將價帶 (Valence band) 中的電子激發到傳導帶 (Conduction band) 中，因而產生電子-電洞對 (electron-hole pairs)，這些電子-電洞對有可能會再結合。此結合的路徑可能會依循著：(1) 非輻射結合 (non-

radiative recombination ,NR) , 或是(2)輻射結合 (radiative recombination)來放射光子。這些放射 PL 光譜之分佈，與結合路徑的過程是相關的。對於半導體材料而言，室溫下 PL 光譜的波峰是較寬且能量會略高於能帶間隙；但是在低溫時，其波峰相較於常溫會變窄，而且可能有其他較長波長的峰值出現，此波峰位置、強度及半高寬會與雜質種類相關，因此 PL 光譜可作為判別樣品品質之光學量測的利器。

總之，光激螢光 (Photoluminescence, PL) 光譜是一種偵測及鑑別半導體材料中雜質的方法。PL 的發光過程是經過入射光的照射後會形成電子電洞對而隨後造成輻射的復合及光子的放射。而 PL 光譜中譜峰之半高寬即代表樣品的品質和晶格結構，而這僅僅是定性上的分析，換言之，PL 就是利用光子輻射使電子從價帶激發至導帶，留下等量的電洞在價帶形成電子-電洞對，之後電子再從導帶躍遷至價帶與電洞復合放光子的過程。值得一提的是，PL 是一種非破壞性的光學量測，藉由不同的躍遷方式所放出不同能量之光子，我們可以看出半導體中的雜質態。

(一) 輻射躍遷 (Radiative transition)

當電子由較高能態掉落至較低的能態時，無論是屬本質態或雜質態形成之能態時便有可能發生輻射躍遷。所以此時的系統條件是

非平衡狀態的，我們假設激發的現象會在半導體中產生電子電洞對，讓我們首先考慮一些基礎的躍遷[25-27]：

(1) 自由-束縛態躍遷 (Free-to-bound transition)

從本身的能帶和雜質能階之間的躍遷便是所謂的自由-束縛態躍遷，這是發生在雜質或是其中一個能帶之間的躍遷（意謂導帶到受子或是施子到價帶）在非直接能隙的材料依然要維持動量守衡。在非零的溫度中雜質只會被部分地佔據，以至於一些雜質中心是電中性的而其他將會被離子化。如果雜質的型態是施子就會有兩種躍遷的可能性：(a) 電子到施子的能階 (e^-D^+)；(b) 電洞到中性施子的能階 ($h-D$)。

如果光譜是紅外光範圍躍遷的形式便是(a)，因為小能量的影響，聲子的放射會提供一個非常有效的競爭且輻射的效率會變得非常低。而(b)形式的躍遷會非常接近基本的能隙能量，且在許多半導體中都可以觀察到。放射出光子的能量 $E_g - E_b$ ，其中 E_b 是淺層能階雜質的束縛能。

(2) 帶至帶躍遷 (Band-to-band transition)

帶至帶的躍遷是自由電子和電洞的關係，這樣的躍遷通常發生在直接能隙材料上，像是半導體 III-V 族化合物導帶和價帶之間的動量守衡。電子電洞會以高效率的方式做輻射復合，其復合速率如

下：

$$R = \int R(h\nu)d(h\nu) \approx np$$

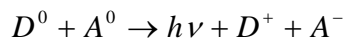
其中 n 和 p 分別代表電子和電洞的濃度， h 是普朗克常數 (Planck constant)， ν 是放射光子的頻率，這樣的關係是在說明較多的自由載子會有較快的復合速率。

(3) 施子-受子對復合(Donor-Acceptor-Pairs recombination)：

施子和受子能階之間的躍遷，經過光學激發後的電子和電洞會被束縛到 D^+ 和 A^- 的位置而產生中性的 D^0 和 A^0 中心。回到恆等式

中，一些在中性施子的電子會和在中性受子的電洞做輻射復合，可

以用以下的關係式來表示：



這樣的躍遷所產生的放射能量為：

$$E_{DA} = h\nu = E_g - (E_D + E_A) + \frac{Q^2}{\epsilon R_{DA}}$$

其中 E_D 和 E_A 分別為施子和受子的受縛能， Q 是價電荷量， ϵ 是物質的介電常數，而 R_{DA} 是施子和受子之間的距離。越大的 R_{DA} 值會造成越少機率的輻射躍遷管道。

(4) 自由激子躍遷 (Free Exciton, FE transition)：

如果材料的品質是非常純的，電子和電洞對會互相吸引而形成激子然後會有復合現象的發生而造成很窄之光譜線。在大部分的半導體中，自由激子躍遷的態態通常會被歸類成 Wannier-Mott 近似，

也就是說載子數量是被認定和會使彼此產生庫侖作用力的相對帶電粒子數目幾乎沒有關係的，而自由激子的能量可以寫成：

$$E_n = \frac{2\pi^2 m^* e^4}{h^2 \epsilon^2 n^2}$$

其中 m^* 為縮減質量 (reduced mass)， n 是量子數， ϵ 是介電常數。

在直接能隙的半導體，其動量被保存在簡單的輻射躍遷，放射光子的能量表示為：

$$h\nu = E_g - E_n$$

然而對於高階的峰值強度就會遞減得相當快速。在非直接能隙，動量守衡需要聲子的放射才能完成此躍遷。放射聲子的能量需要為：

$$h\nu = E_g - E_n - mE_p$$

其中 E_p 是複雜聲子的能量。



(二) 非輻射躍遷 (Non-radiative transition):

一些可能會導致非輻射躍遷的機制將和輻射復合的躍遷做競爭，而會對發光效率有負面影響之情況將被分述如下：

- (1) 因為熱振動產生聲子。
- (2) 在表面狀態做復合，包括二維錯位、結塊邊界等等經過 step-wise 的躍遷會損失過剩的能量，也稱作 cascade 過程。
- (3) 經由雜質做非躍遷式的釋能。
- (4) 經由載子或晶格碰撞來釋能。

第三章 實驗方法

3-1 樣品的製備

本論文主要是針對氮化鎵奈米點的樣品進行研究，在此將它標示為樣品 A 當作實驗組；另外為了比較光譜的差異，我們也找了同系列的氮化鋁鎵薄膜做樣品 B 當成對照組。兩樣品的差別在於樣品 A 相較樣品 B 多了氮化鎵所形成的上層結構，其餘底下的結構及長晶條件皆控制在相同的基準。

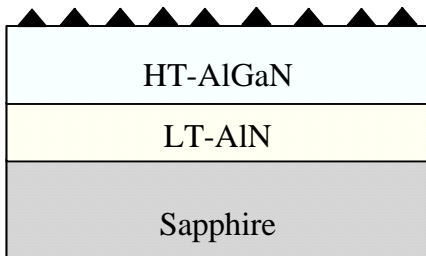
關於氮化鎵成長在氮化鋁鎵薄膜這系列的樣品是採用中山科學研究院AIXTRON 200 低壓型有機金屬氣象磊晶系統 (Low pressure metal-organic chemical vapor deposition, LP-MOCVD) 作為樣品的成長設備。此系統採用的是水平式石英反應腔，利用高週波磁場的調變作加熱源，對SiC-coating石墨載體 (graphite susceptor) 進行加熱。樣品的基板是直徑兩寸的(0001) c-Sapphire。當基板送入反應腔之後，先將溫度提升到 1120⁰C，在氫氣的環境下進行十分鐘的熱處理 (thermal cleaning)。而為克服Sapphire與氮化鋁鎵之間晶格不匹配問題，先在基板上成長約 25 nm氮化鋁 (AlN) 當作緩衝層 (buffer layer)。接著以有機金屬原料TMGa (trimethylgallium)、TMAI (trimethylaluminum) 及NH₃分別作為Ga (鎵)、Al (鋁) 以及N (氮) 三種元素的來源以繼續在氮化鋁鎵薄膜上成長氮化鋁鎵薄膜，

該薄膜厚度約會達到 $0.7\ \mu\text{m}$ ，如此便完成樣品B。

樣品A的成長如同成長樣品B，在成長氮化鋁鎵薄膜的步驟完成之後，又繼續以原子層磊晶（ALE, Atomic Layer Epitaxy）的方式在氮化鋁鎵之上成長氮化鎵結構。從圖 3-1-1 可說明這種方法是藉由調制TMGa及 NH_3 相互參與作用的時間和流量，做緩慢及少量的氮化鎵成長，等待這個長晶程序完成之後，氮化鎵便會在氮化鋁鎵薄膜上形成薄層圓盤狀結構，如此便完成樣品A。



ALE GaN growth conditions



- TMGa = 20 sccm (system Max. flow)
- Growth temperature = 900 °C
- Growth pressure = 200 mbar

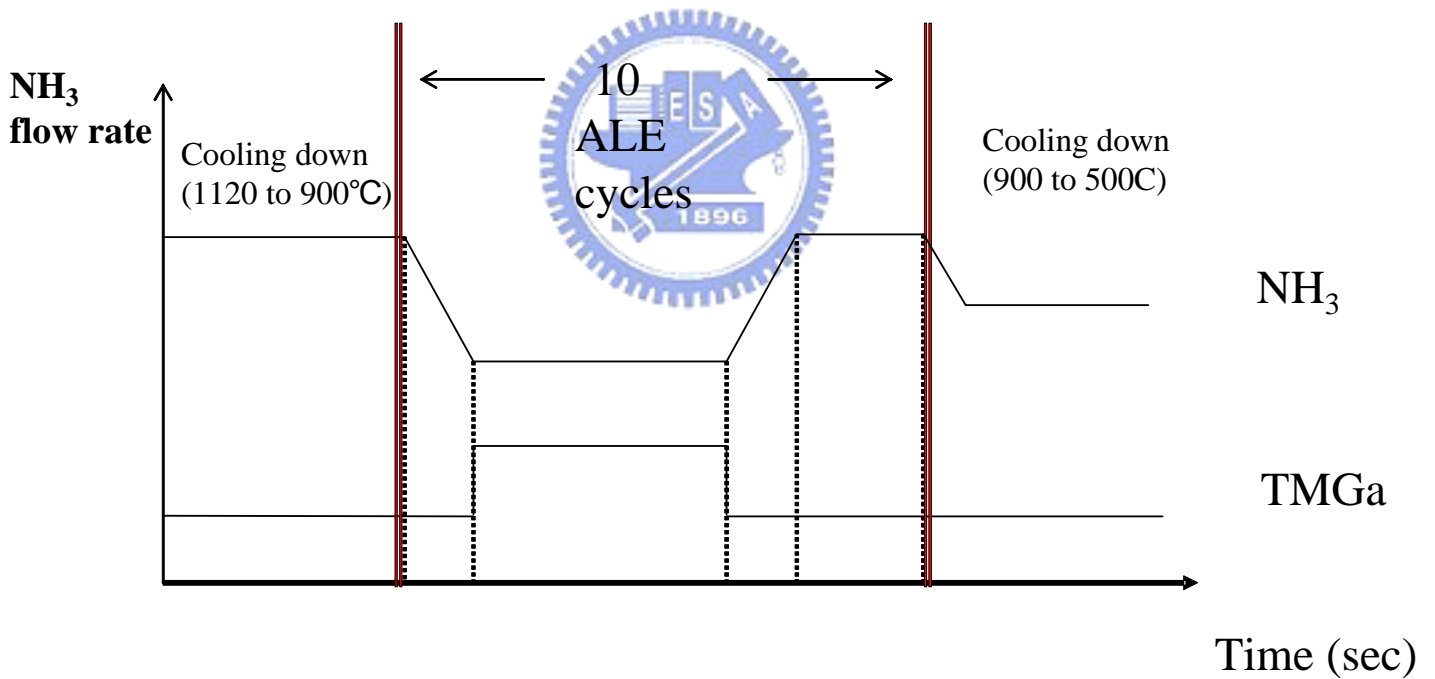


圖 3-1-1 原子層磊晶流程圖

3-2 原子力顯微鏡量測系統 (AFM)

原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) 的操作原理是利用 xy 壓電移動平台，讓細微的探針在樣品表面來回做掃瞄偵測，並利用回饋迴路控制探針在 z 軸的方向上之位置。在 AFM 操作使用上，微小的探針通常是黏在懸臂式的彈簧片上，當探針靠近樣品表面時，探針會和樣品表面之間產生作用力，這力場的作用力會造成懸臂彈簧片的微小偏區，此簧片的彈性變形量，可以利用簧片後方，在穿隧距離內的探針所探測。在掃描的過程中，簧片的偏移訊號可以轉換成電流，輸入回饋迴路，來控制探針在 Z 方向的位置 Z，若作用力為單純的接觸力或凡德瓦力，如此得到的掃描結果為 $Z(x, y)$ ，這個就是樣品的表面形貌(Morphology)。在 AFM 的操作中，由於探針與樣品表面的作用力可以控制在非常微小的量，約是在 $10^{-6} \sim 10^{-10}$ N 之範圍，因此表面形貌之精準度可以達到原子的尺度。由於可以單憑接觸力的交互作用而使得原子尺度的材料結構及其相關的資料，所以 AFM 的發明，對於無法產生穿隧電流的非導體表面研究，提供了無可取代的開啟之鑰。

原子力顯微鏡的探針，一般是利用半導體工業的平面製程方法一體成型的，為了使探針具有原子級的解析度，探針是呈角錐型的，這樣將使探針頂端具有極少的原子數目；另外為了使探針具有高靈敏的

原子力感應度，角錐型探針的底部連結槓桿 (cantilever) 的前緣，該槓桿彎曲的程度將反映原子力的大小。為了探測該槓桿彎曲的程度，常用的方法是將雷射光照射在槓桿背上，使用一個能夠區分光點位置的感光二極體來接收從槓桿背反射之雷射光，如此便能定出槓桿的偏折程度。如果選定某一偏折值為回饋系統的參考基準，利用壓電材料的精密掃描之後，即可經由電腦得到樣品的表面形貌。

早期 AFM 的取像方法多採用接觸式 (contact mode)，但常造成探針或樣品的損壞，後來改以非接觸式 (non-contact mode) 的方法，雖然解決了會破壞探針或樣品的缺點，但解析度卻會因為探針和樣品距離過大而變差。基於上述兩種方法的優缺點，目前則又發展出一種輕敲式 (tapping mode) 的取像方法，既可得到高解析度又可避免探針與樣品持續地接觸所造成的破壞。利用此改良的方法，加上探針結構的穩定性及重複性的增加，原子力顯微鏡的樣品解析度則很容易就可以達到奈米的尺度。

我們所使用的原子力顯微鏡是由俄羅斯 NT-MDT 公司所製造的商用機台 (AFM, Solver P47H)，此為一多功能的機台，用途包括多種模式，可以提供我們量測樣品表面之各種物理特性以及可以製作表面微影技術，這些模式有：Contact AFM、Laterl Force Microscopy (LFM)、Resonant Mode (Semi-contact AFM + non-contact AFM)、

Phase Imaging、Force Modulation (viscoelasticity)、Spreading Resistance Imaging、Magnetic Force Microscopy (MFM)、Electric Force Microscopy (EFM)、Scanning Capacitance Microscopy (SCM)、Scanning Kelvin Force Microscopy (SKM)、Adhesion Force Imaging、AFM (Force + Voltage) Lithography。

AFM 機台的操作可以見示意圖 (圖 3-2-1)，雷射光打在探針桿背之上，以一能區分光點位置的感光二極體來接收從桿背反射回來的雷射光，以提供電腦定出槓桿的偏折程度，來得到樣品的表面形貌，再送出回饋訊號以控制探針移動。量測用的 AFM 探針是 NT-MD 公司所製造的矽 (Si) 探針，針尖的曲率半徑約為 10 nm，針的高度為 10 ~15 μm 。該 AFM 系統的樣品最佳解析度為 2 nm。

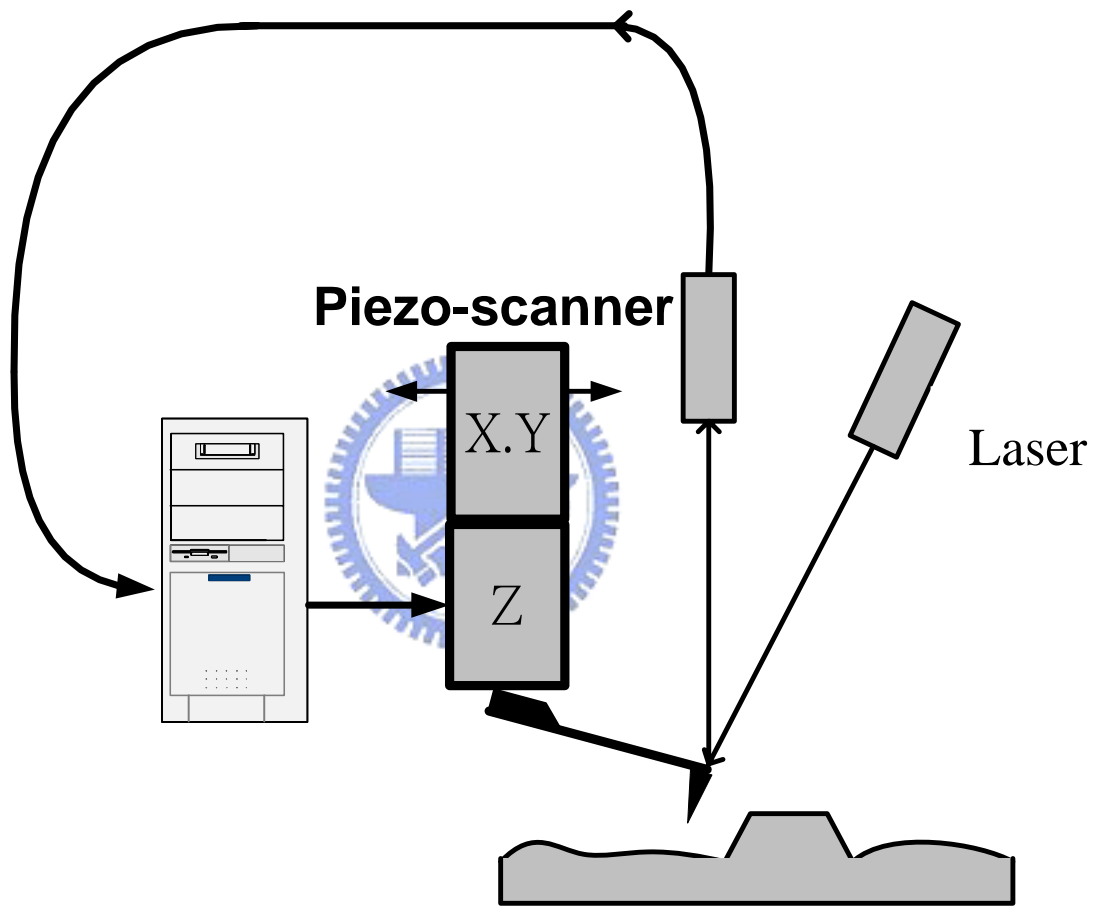


圖 3-2-1 AFM 工作圖

3-3 微拉曼光譜量測系統 (Micro-Raman)

如圖 3-3-1 所示，簡繪我們所使用之微拉曼系統。此系統初步可分為光源、微拉曼顯微系統的裝置 (Olympus, BX40) 以及偵測系統三大部份。首先就光源的部份，我們是使用氬離子雷射 (Ar⁺ Laser, Coherent Innova 70 Spectrum) 作為激發光源，選定 488 nm 的藍光作為雷射激發光的波長，雷射光在進入微拉曼顯微系統前要先通過一 488 nm 的 Interference filter，這個濾光器的作用是盡量讓該波長的光通過，並去除帶電氣體分子的電漿光線。雷射光反射進入微拉曼的光路盒後，由圖可以看出，雷射光經由透鏡和針孔的作用，先將雷射光斑作初步縮小，光再經由反射鏡至 Notch filter 後，光線再反射進入顯微鏡的 100 倍物鏡 (Olympus 100 X N.A.=0.9) 內，經此物鏡距焦後，可在樣品表面聚焦成大小約為 2 μm 的光斑，此距焦光點可由 CCD camera 做即時觀察。雷射光打到樣品之後會有散射光形成，部分散射光經由原光路再回到 Notch filter 處，此時該濾器的作用為降低由高功率雷射所致的雷利散射 (Rayleigh scattering)，散射光沿光路來到一個稱為 Confocal hole，這裝置主要的功能是決定樣品縱深的收光範圍，當 Confocal hole 關小時，則收光範圍也會相對的縮小，反之則變大。散射光的訊號最後再經由透鏡及反射鏡引入光纖，這裡使用的是直徑為 50 μm 的光纖，由光纖將散射光引進光譜儀，該

光譜儀為雙重單光儀 (Jobin Yvon U-1000)，當作為分光的元件，其組成包括餘割驅動器 (cosecant-driver) 和兩個 10cm X 10 cm 大小的 1800 grooves / mm holographic gratings。經過光譜儀的分光，訊號來到 linear diode detector (PI IRY-1024G)，讀出的訊號經由控制盒傳輸進入電腦 1，並可繪製成光譜圖於電腦 2。該系統當光譜儀的狹縫開至 100 μm 時，頻譜的解析度為 0.5 cm^{-1} 。



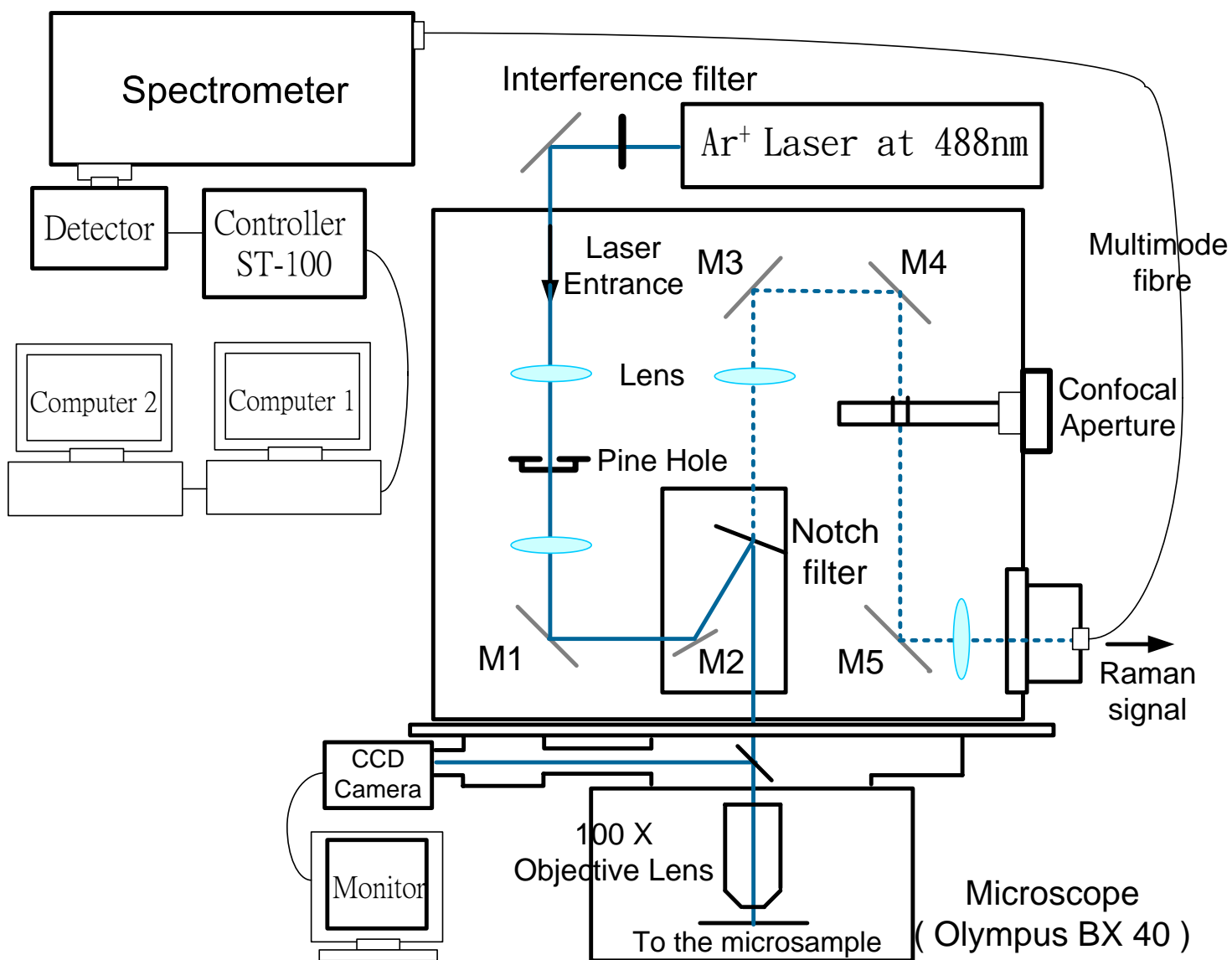


圖 3-3-1 微拉曼光譜系統

3-4 微光激發光譜量測系統 (Micro-PL)

微螢光光譜系統包括一組光學顯微鏡 (Olympus, BH2)，圖 3-4-1 所示，我們使用工作波長為 325nm 的氦鎘雷射 (He-Cd Laser, Kimmon IK552R-F) 作為激發光源，該雷射功率密度約 35 mW/m^2 ，利用紫外波段的反射鏡將雷射光束導入顯微系統中，經由一個 Beam Splitter 之後，再利用一個 100 倍長焦距的近紫外光之物鏡 (Mitutoyo NUV 100 X, N. A. =0.5) 來聚焦至樣品表面，此距焦光點可由 CCD camera (Sony Exwave HAD) 觀察，一般而言，經 100 倍物鏡距焦後的光點直徑約 $3 \mu\text{m}$ ；經雷射光激發的螢光沿原路徑至 Beam Splitter，再經 Beam Splitter 反射之後，通過一片適用波長為 325 nm 的 Edge Filter，此濾光器是長波長通過的濾器 (Long-pass Filter)，螢光的光路再經由聚焦透鏡引入光纖進入光譜儀。本系統收光部份是採用一個單光儀 (Monochromator, ARC Pro 500) 來分光，並架設一個光電倍增管 (Photomultiplier tube, PMT, Hamamatsu R955) 來放大訊號，就本偵測系統來說，是對紫外光波段有較佳的解析力。PMT 使用 1000V 的偏壓，並將訊號導至光子計數器 (Photocount)，最後經由電腦處理成微螢光光譜圖。此螢光光譜是利用標準光源 (Model 220C by Optronic Laboratories) 來校正整個光譜儀以及偵測器的響應所獲得的。 μ -PL 的訊號是以 0.1 到 1 nm 的間隔和曝光 0.1 到 1 秒的條件

所量測而得的；資料則是經由I/O卡和電腦作連接傳輸的，單光儀有三個可供選擇的分光格柵，光柵橫溝數目的密度為 1200 到 150 grooves/mm。當光譜儀的入口及出口狹縫皆打開至 50 μm 時，此時系統頻譜的解析度為 0.2 nm。



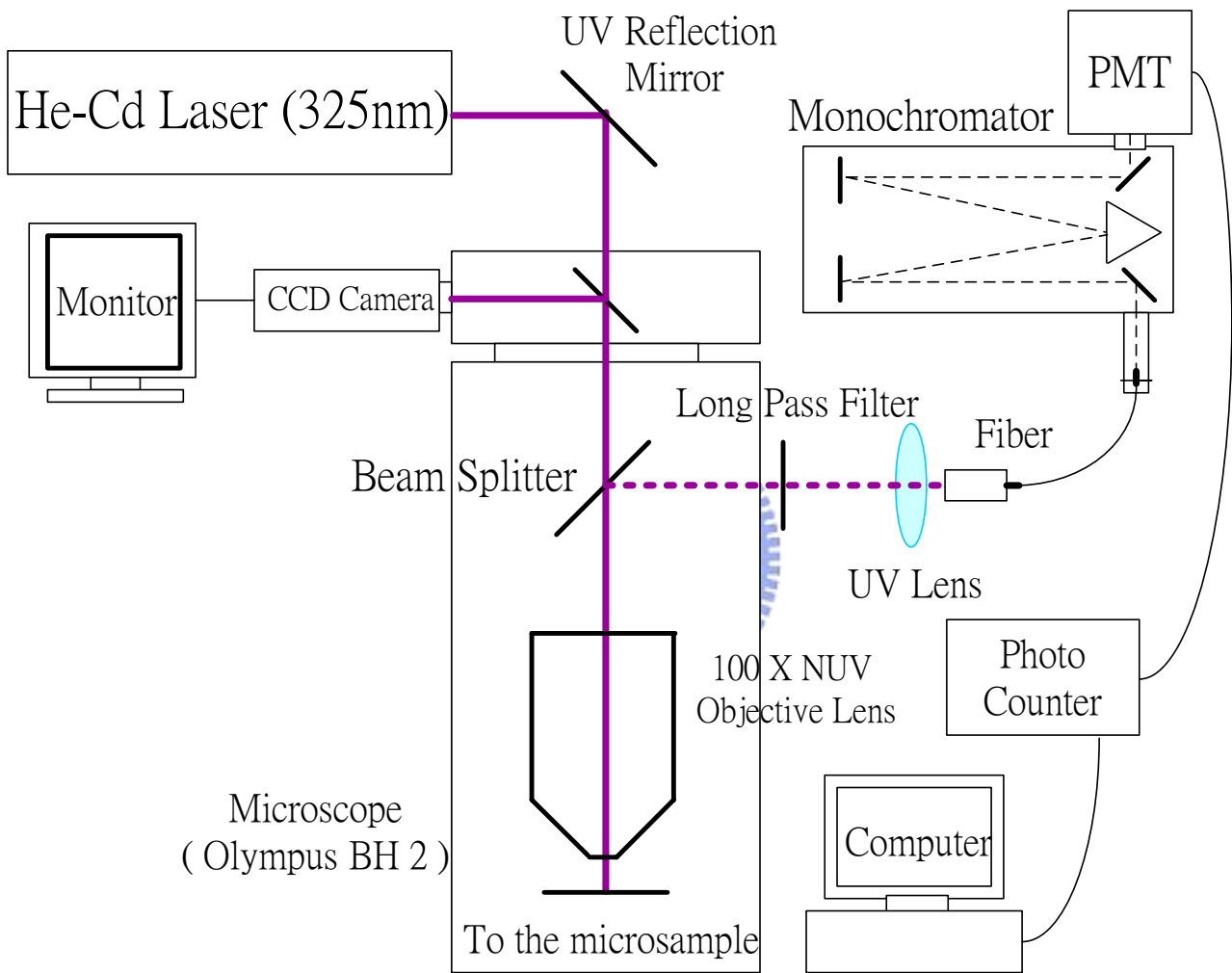


圖 3-4-1 微螢光光譜系統

3-5 資料的處理及分析

從微拉曼光譜系統所獲得的檔案有背景及訊號兩種檔案(副檔名為 .dta)，我們將這些資料用磁片複製出來，再利用實驗室學長寫的軟體，分別將訊號及背景兩個檔案作處理，可以得到考慮背景之樣品訊號(副檔名為 .DAT)，本實驗室拉曼光譜是從“signal”扣掉“dark”的訊號而得到的。而“dark”訊號是用多片 ND 濾鏡(neutral density filters)來讓雷射光的強度變弱，其餘的實驗狀態上都保持和“signal”一樣的條件。PL 和 Raman 系統得到的資料最後以 DAT 為副檔名的檔案，將檔案用“Microcal Origin (Version:6.0)”的軟體來繪成我們所需要的譜圖。

上一段所提到 PL 及 Raman 的譜圖，我們是利用“Peakfit”軟體將實驗的結果做趨勢分析，包含強度、位置及半高寬(FWHM)都可分析得到。該軟體也提供許多趨近時可能使用的標準方程式並且提供使用者輸入特定方程式來趨近實驗結果的功能，例如針對 Raman 光譜獲得的譜峰，我們使用 Lorentzian 公式來做趨勢；另外 PL 光譜的部份則是使用 Gaussian 公式；同時軟體亦可用於多個波形疊加的模式來模擬光譜中不同的譜峰位置，另外也可擷取光譜中的某一波峰來做分析，以達更精確的結果。如有必要，也可以針對某些譜峰的位置、半高寬作鎖定，進而得到更佳的趨近結果。

而關於 AFM 的數據處理，無論是圖形的處理或是相關數據的分析，我們都可以利用原廠提供的商用軟體”smena”，對圖形做色彩以及對比的調整，也可以對 AFM 的影像做二維及三維的呈現，亦可以針對微結構作剖面圖及樣品表面粗糙度的分析。



第四章 結果與討論

本論文欲研究的樣品是在氮化鋁鎵 ($Al_xGa_{1-x}N$) 薄膜表層額外利用原子層磊晶方法所成長的氮化鎵盤狀物 (GaN disks)。本章將使用原子力顯微鏡 (AFM) 來掃描樣品表面之形貌，並運用微拉曼光譜 (μ -Raman) 及微螢光光譜 (μ -PL) 的技術來研究氮化鎵的光學特性。

4-1 氮化鎵之表面形貌

圖 4-1-1 為氮化鎵盤狀物的樣品A透過高倍率光學顯微鏡所成之影像，從圖發現樣品表面散佈著一顆顆圓形的盤狀物。為了更確定樣品表面形貌，我們利用本實驗室之原子力顯微鏡 (AFM) 進行表面形貌的掃描。圖 4-1-2 是AFM大範圍掃描 ($55 \mu\text{m} \times 55 \mu\text{m}$) 的二維影像，圖中不論何處皆充斥一顆顆白色的小圓點，相較於學長論文 [14-15] 研究的純氮化鋁鎵的樣品B，可判讀樣品表面是散佈著氮化鎵的小六角椎結構 (微米圓盤狀結構)，密度約為 $3 / \mu\text{m}^2$ ，尺寸大小和高度在 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 及 $50 \sim 180 \text{ nm}$ 範圍之間；另外也可從微拉曼系統的光學顯微鏡外接的螢幕判斷，盤狀物的尺寸約在 $1 \mu\text{m}$ 左右。該盤狀物是利用原子層磊晶而成的氮化鎵結構，據AFM影像之觀察，這些盤狀物是成長在不同類型六角丘狀 (Hillock) 之截斷面上。

從 AFM 二維俯視圖 (圖 4-1-3 和圖 4-1-4)，可見完整 Hillock

表面除了中心處之外並無明顯盤狀物之存在，不過微螢光光譜卻顯示 Hillock 表面各處皆存在氮化鎵之訊號，而且此訊號較非完整的 Hillock 處（平坦處, Pyramid-like Hillock）大的多，故推測氮化鎵在 Hillock 表面是容易於沉積的，造成樣品中氮化鎵在 Hillock 表層的成長應該已經薄膜化了。

就圖 4-1-3 和圖 4-1-4 所示，我們選定兩種不同類型之六角丘狀（Mesa-like Hillock 及 Tent-like Hillock）進行 AFM 的掃描，由擷取通過 Hillock 中心之 AFM 剖面圖，可發現 Hillock 是具有兩段式的坡度。相較於氮化鋁鎵薄膜的樣品 B，由於 Hillock 表面多了氮化鎵（GaN）的成長，由 AFM 的剖面分析，Hillock 的坡度似乎變陡了，此外高度也變的高些，這些都再再佐證氮化鎵有沉積在 Hillock 之上，這部分在學長的論文[14]亦有提及。由兩者的剖面圖看來，仔細分析這些坡度的改變，可以發現靠近 Hillock 的中心，坡度的斜率又有變化，相較於純粹氮化鋁鎵樣品的 Hillock 是兩階段斜率的丘狀結構，這裡可推測 Hillock 中心多出來的斜率變化應該是氮化鎵在 Hillock 中心累積特別多所造成的，這現象是氮化鋁鎵樣品所沒有的。從光學顯微鏡(OM)影像觀察，不同尺寸大小的完整 Hillocks 中心處皆有一圓點狀結構，從 AFM 圖知道，氮化鎵會在 Hillock 中心形成一尖錐狀結構，這個結構在 Hillock 中心處的高度約有 100nm 左

右。也因為氮化鎵在 Hillock 中心處累積特別多，故由光譜顯示該處有最強的氮化鎵訊號。也從光學顯微鏡看到完整的 Hillock 中心存在圓盤狀物結構。

總之，氮化鎵可成長在氮化鋁鎵薄膜表面所形成不同類型之六角丘狀 (Hillock) 上，而由於氮化鎵在 Hillock 的斜坡面上已薄膜化，故除了完整 Hillock 中心處的緩丘之外並不易見其它盤狀物結構；而正因為 Hillock 正中心會累積特別多的氮化鎵，故我們從 AFM (原子力顯微鏡) 及 OM (光學顯微鏡) 的影像皆可見 Hillock 中心處有所謂的盤狀物結構。



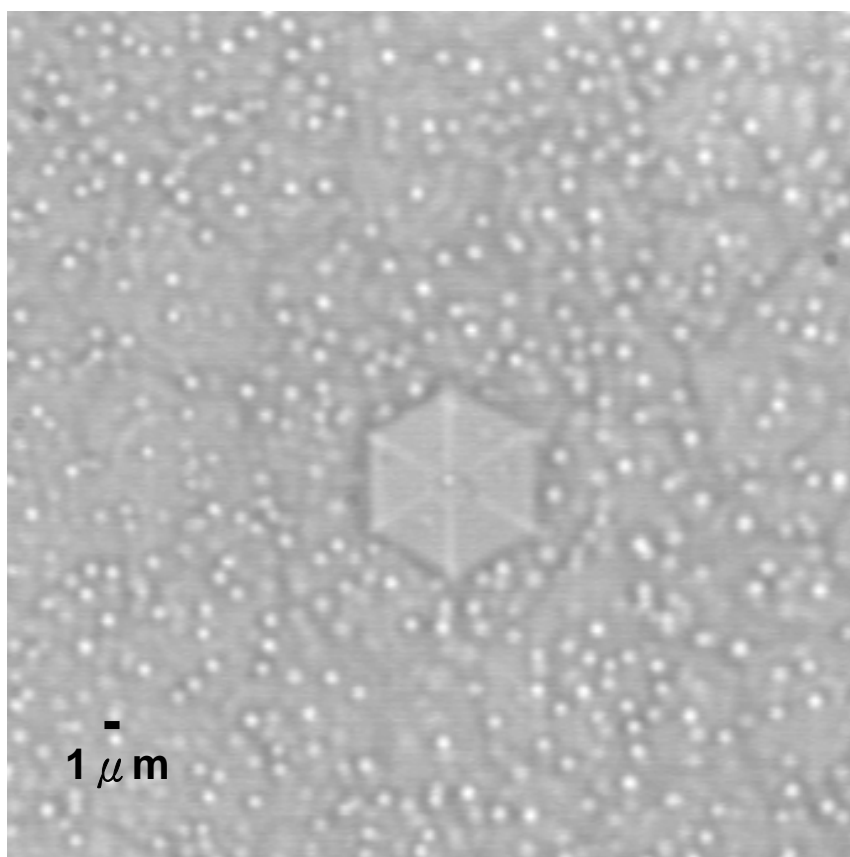


圖 4-1-1 GaN disks 於高倍率光學顯微鏡之影像

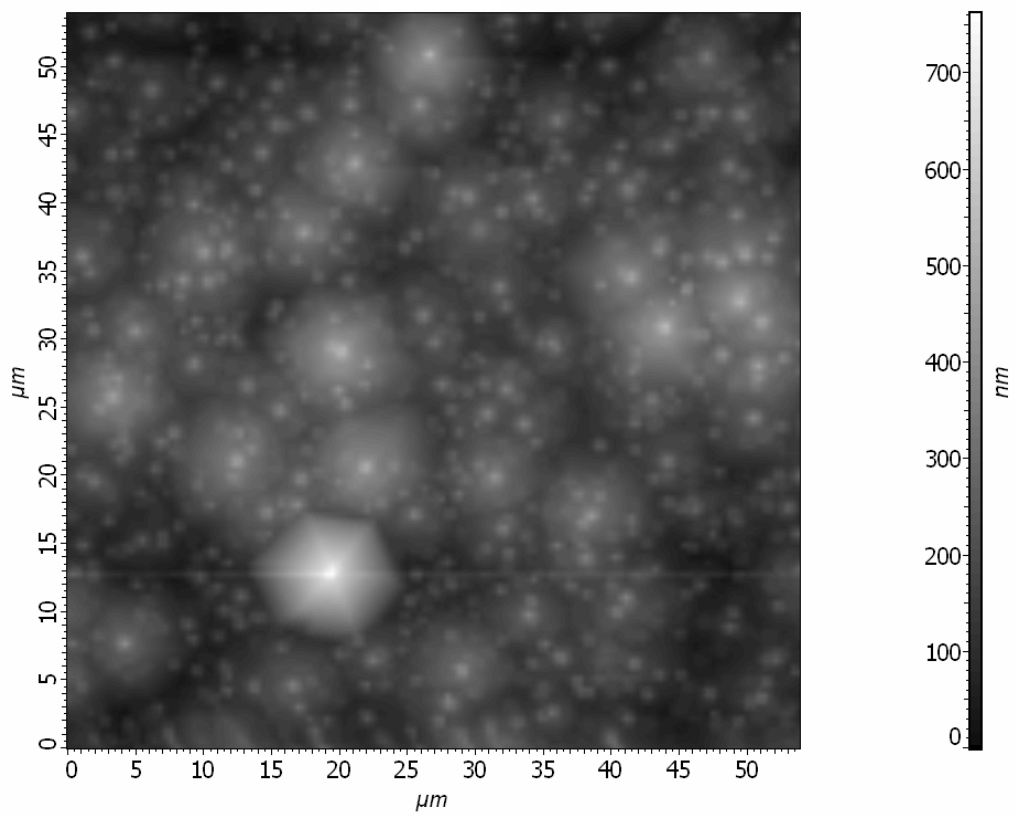


圖 4-1-2 GaN disks 表面形貌之 AFM 影像

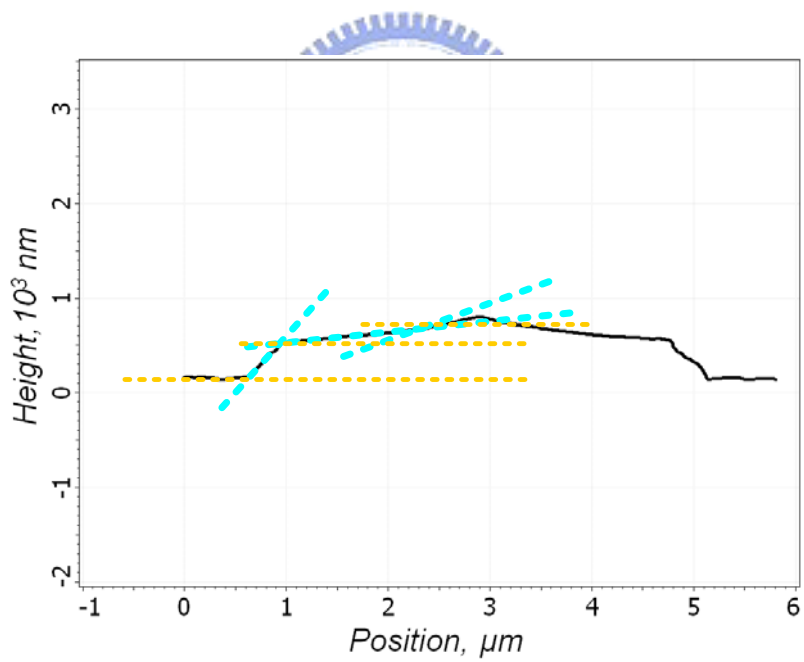
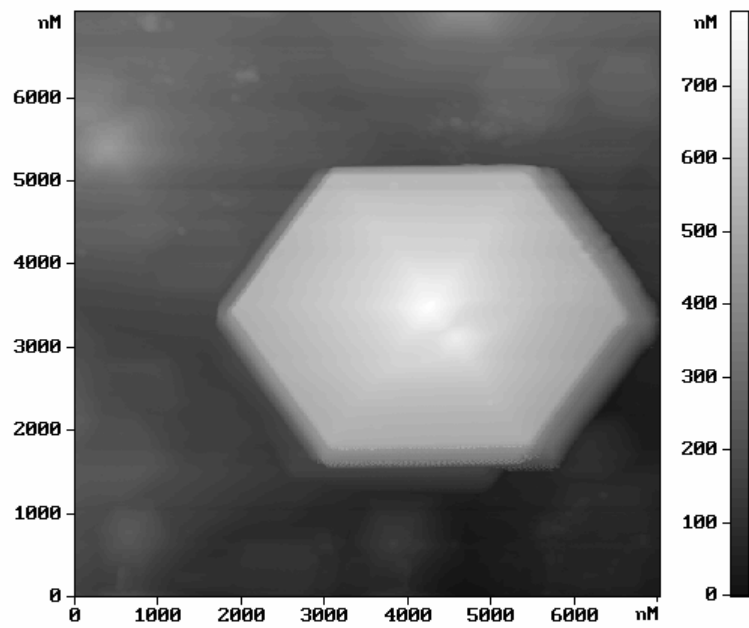


圖 4-1-3 GaN disk on Mesa-type Hollock
之 AFM 影像及剖面圖

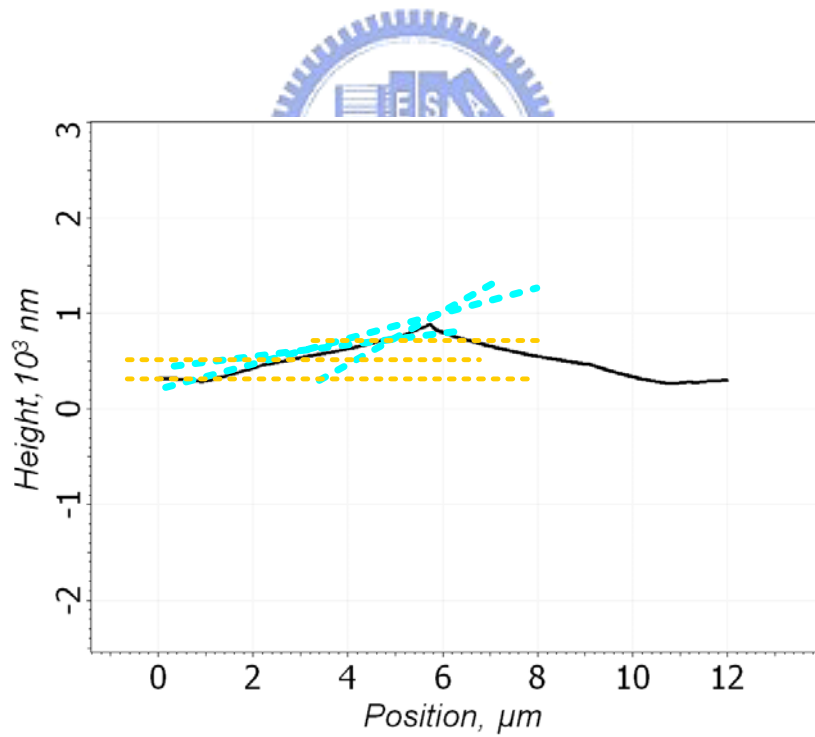
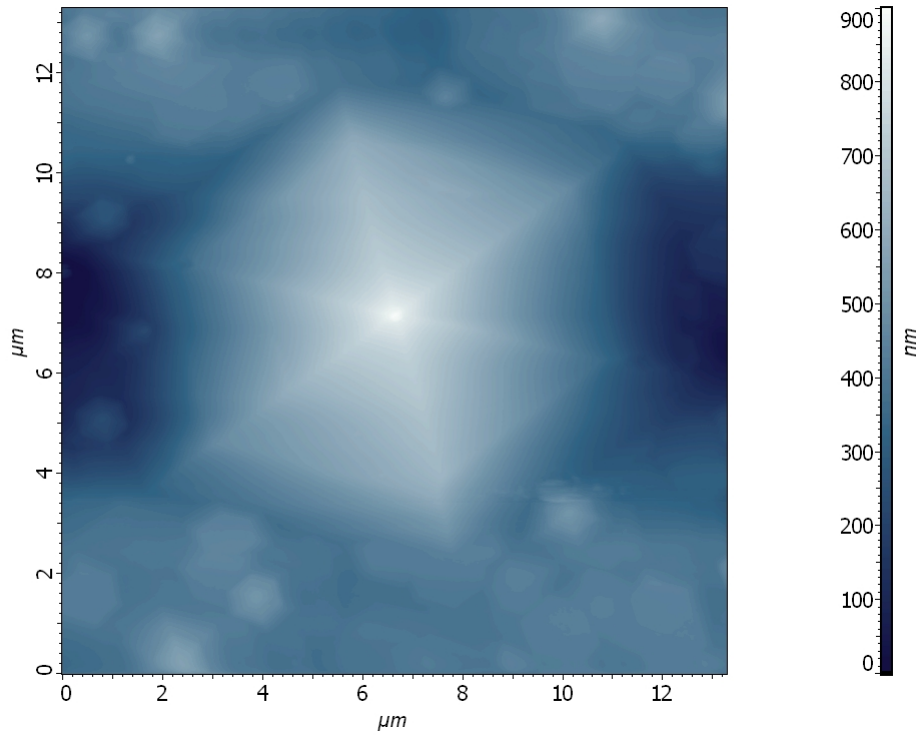


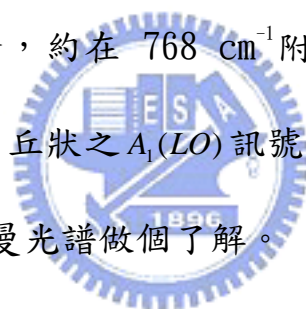
圖 4-1-4 GaN disk on Tent-type Hollock
之 AFM 影像及剖面圖

4-2 氮化鎵和氮化鋁鎵薄膜微拉曼光譜之比較

為了要研究有關氮化鎵盤狀物(GaN disks, 樣品 A)的光學特性，我們使用了兩個對照組來說明鋪有氮化鎵的樣品的確是有其不同的拉曼訊號，這兩個對照組分別是純粹氮化鋁鎵薄膜(AlGaIn, 樣品 B)及兩樣品都使用的基板 sapphire(0001)，希望藉由微拉曼光譜的比較，先區分這系列的樣品間有無成長氮化鎵的差別，以便在後續以此為基礎，討論氮化鎵在不同條件所展現之不同光譜特性。

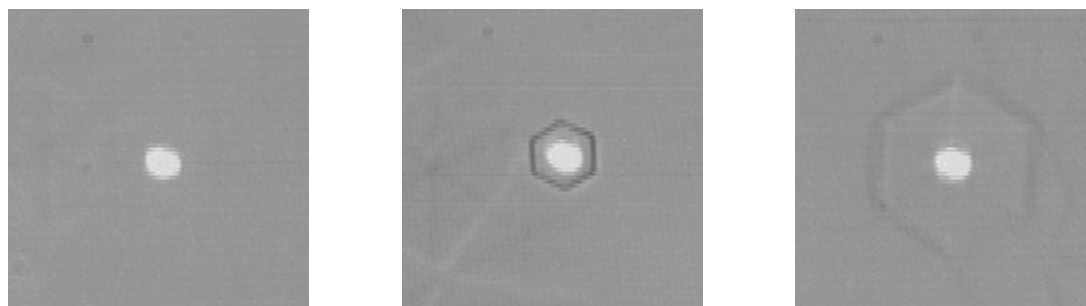
首先是圖 4-2-1，此為純粹氮化鋁鎵薄膜（樣品B）在三種不同類型Hillock處之拉曼光譜，圖中最上面為sapphire的訊號，它有兩處明顯的譜峰，一個是在 418 cm^{-1} 附近；另外則是在 748 cm^{-1} 附近，這分別代表sapphire的 A_{1g} 及 E_g 振動模態[28]，我們將以此來做光譜的對應。圖中下面三光譜則是單就純粹氮化鋁鎵薄膜位於不同類型Hillock之拉曼訊號，發現就不同區域而言， $E_2(\text{high})$ 及 $A_1(\text{LO})$ 模態皆有明顯的不同。就拉曼 $E_2(\text{high})$ 模態的部份，Mesa-like Hillock及 Tent-like Hillcok其峰值都是在 570 cm^{-1} 附近，相對於非完整六角丘狀處(Pyramid-like Hillock)的 $E_2(\text{high})$ 位置 574 cm^{-1} 有 4 cm^{-1} 的藍移量，這是因為完整六角丘狀外圍的Pyamid-like Hillock受到較大之壓應力(compressive strain)所致，這部分在林碧軒同學的論文[29]已有說明。而在討論氮化鋁鎵的拉曼 $A_1(\text{LO})$ 振動模態部份，發覺

748 cm^{-1} 附近都有一譜峰，對照sapphire基板的 E_g 模態，可以明顯辨別此為sapphire所貢獻之拉曼訊號，而就不同區域的拉曼測量，當雷射光斑打非完整六角丘狀的區域(Pyramid-like Hillock)，較顯著的訊號只出現在 748 cm^{-1} 附近，此譜峰的半高寬相較於sapphire E_g 模態的半寬變化不大，不過利用Peakfit軟體作趨勢逼近，可發覺一微弱的訊號在 772 cm^{-1} 附近，這可能是Pyramid-like Hillock所貢獻的拉曼 $A_1(LO)$ 訊號；而就Mesa-like及Tent-like兩種類型的六角丘狀進行微拉曼量測，就可以明顯發現在 748 cm^{-1} 的sapphire的譜峰 E_g 模態的右邊都有一側峰，約在 768 cm^{-1} 附近，這些是Mesa-like及Tent-like兩種類型六角丘狀之 $A_1(LO)$ 訊號，此處先就純粹氮化鋁鎵在不同區域所表現的拉曼光譜做個了解。



由上面的分析為基礎，我們再針對主要探討的氮化鎵盤狀物結構進行量測，分別將雷射光聚焦於不同區域上的氮化鎵盤狀物處。我們從下面三張光譜圖（圖 4-2-2、圖 4-2-3、圖 4-2-4）分別說明在 Pyramid-like Hillock、Mesa-like Hillock 和 Tent-like Hillock 處上方的氮化鎵盤狀物有著不同的光譜表現。從圖 4-2-2 在 Pyramid-like Hillock 處之拉曼光譜，我們可以分辨有長氮化鎵結構於氮化鋁鎵薄膜上所得到的拉曼光譜是不同於純粹氮化鋁鎵的。就光譜的 $E_2(\text{high})$ 模態來看，此類型(Pyramid-like Hillocks)上有著氮化鎵

結構的譜峰位置於 570 cm^{-1} 附近，相較於純粹氮化鋁鎵是在 574 cm^{-1} 附近是不同的，而就 $A_1(LO)$ 模態來分析，可以發現在 734 cm^{-1} 附近出現一新譜峰，這是純粹氮化鋁鎵薄膜所沒有觀察到的，而由文獻[23]得知是屬於氮化鎵的 $A_1(LO)$ 模態；換句話說，這是因為鋪有氮化鎵奈米結構所貢獻之氮化鎵訊號。同理，圖 4-2-3 和圖 4-2-4 是分別就 Mesa-like Hillock 及 Tent-like Hillock 兩種類型六角丘狀中心處進行量測，經由和樣品 B（純粹氮化鋁鎵薄膜）的比較後，鋪有氮化鎵結構的樣品 A 可藉由和純粹氮化鋁鎵光譜中譜峰的差異來辨別其拉曼光譜訊號是氮化鎵所貢獻的。最後將氮化鎵盤狀物在不同類型 Hillock 的拉曼光譜繪出（圖 4-2-5），強調兩樣品量測出的 $E_2(high)$ 及 $A_1(LO)$ 的振動模態所代表的訊號是有著明顯的差異。以此為基礎，之後本章各小節將以這些氮化鎵的拉曼訊號來研究氮化鎵盤狀物之光學特性。



(a) Pyramid-like Hillock

(b) Mesa-like Hillock

(c) Tent-like Hillock

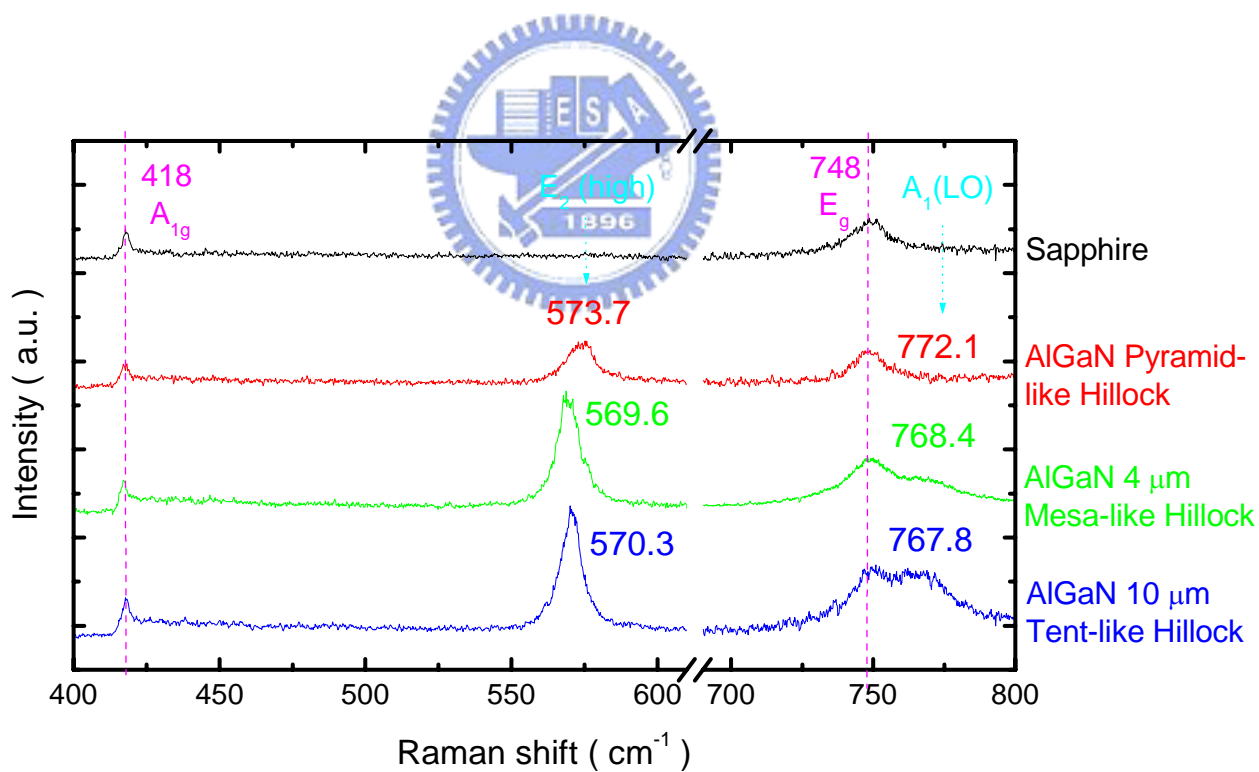
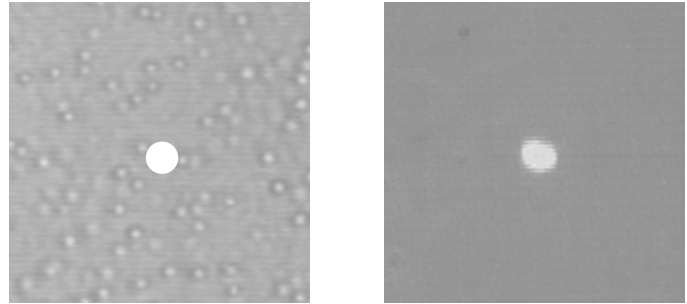


圖 4-2-1 AlGaN (樣品 B) 在不同類型六角丘狀處之拉曼光譜



(a) GaN disk on Pyramid-like AlGaN Hillock

(b) AlGaN Pyramid-like Hillock

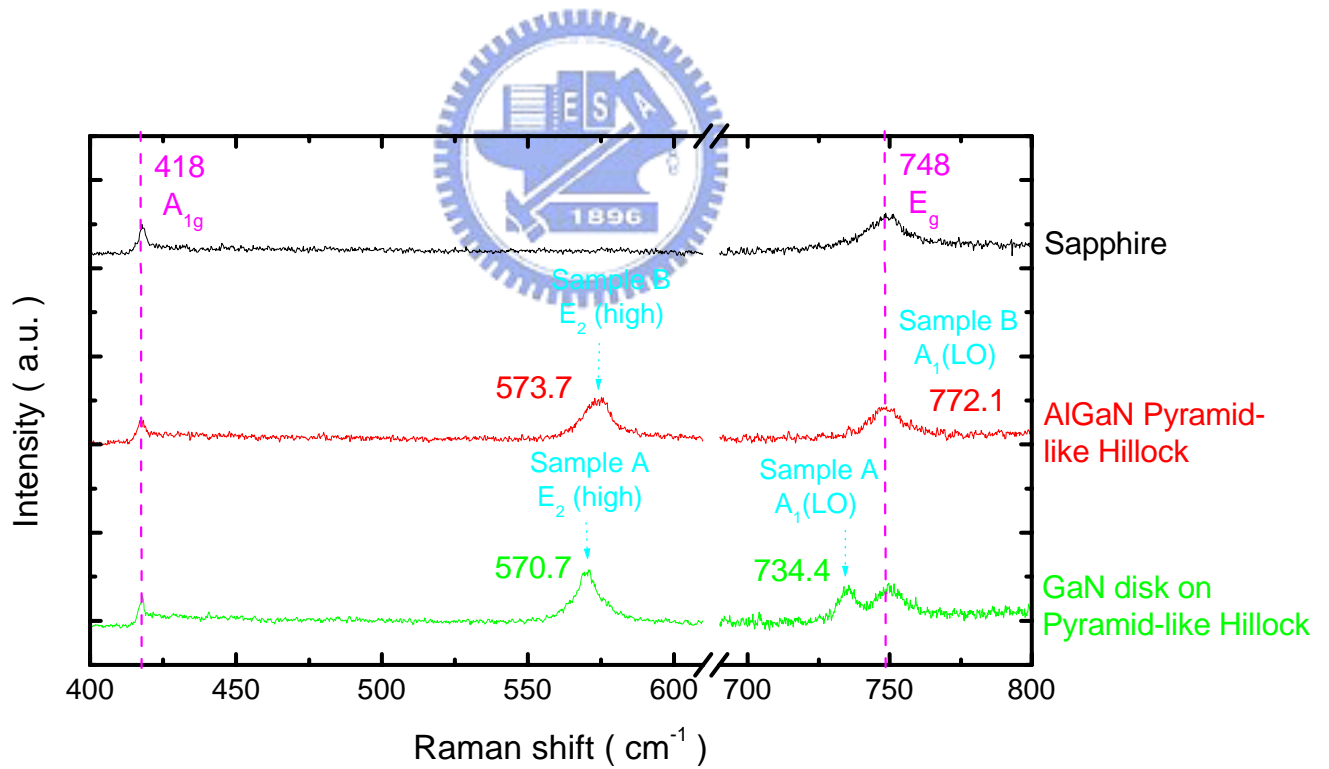
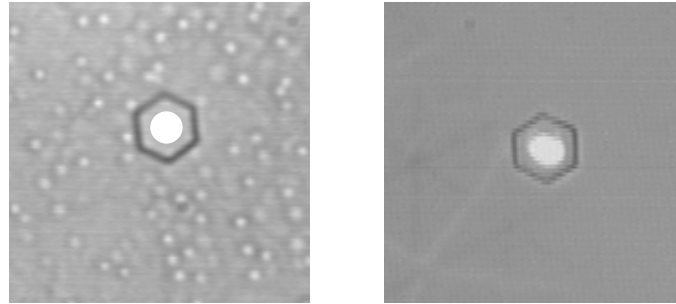


圖 4-2-2 GaN disk 在 Pramid-like Hillock 處之拉曼光譜



(a) GaN disk on Mesa-like AlGaN Hillock (b) AlGaN Mesa-like Hillock

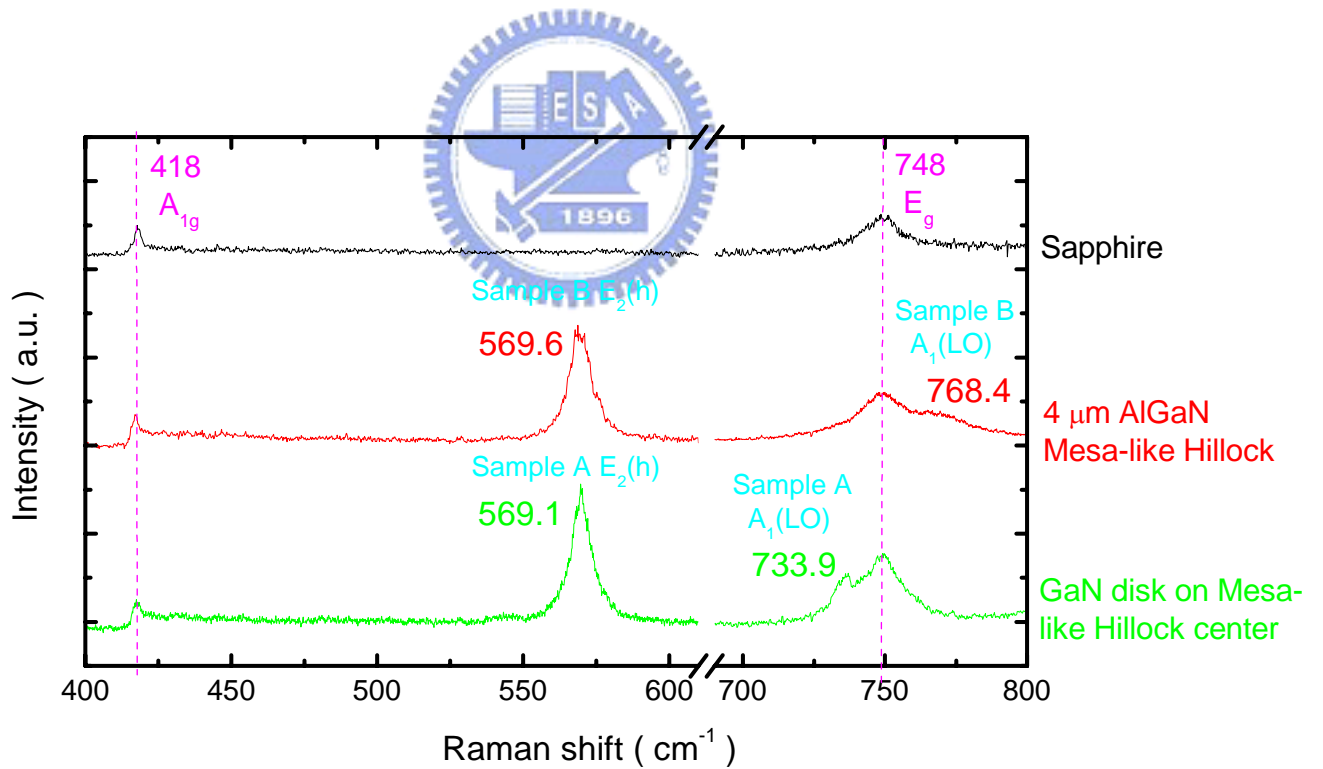
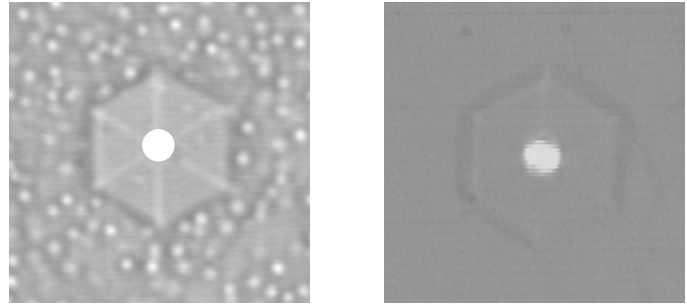


圖 4-2-3 GaN disk 在 Mesa-like Hillock 中心處之拉曼光譜



(a) GaN disk on Tent-like AlGaN Hillock (b) AlGaN Tent-like Hillock

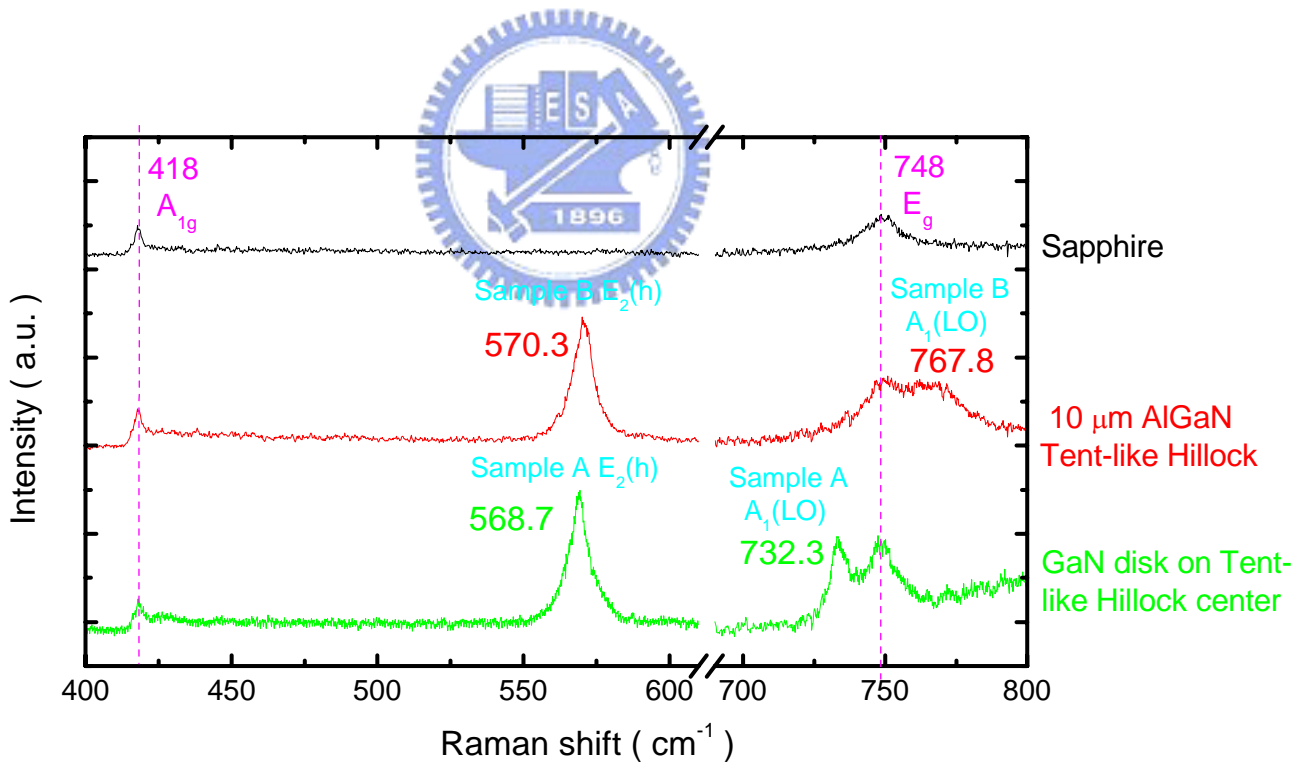


圖 4-2-4 GaN disk 在 Tent-like Hillock 中心處之拉曼光譜

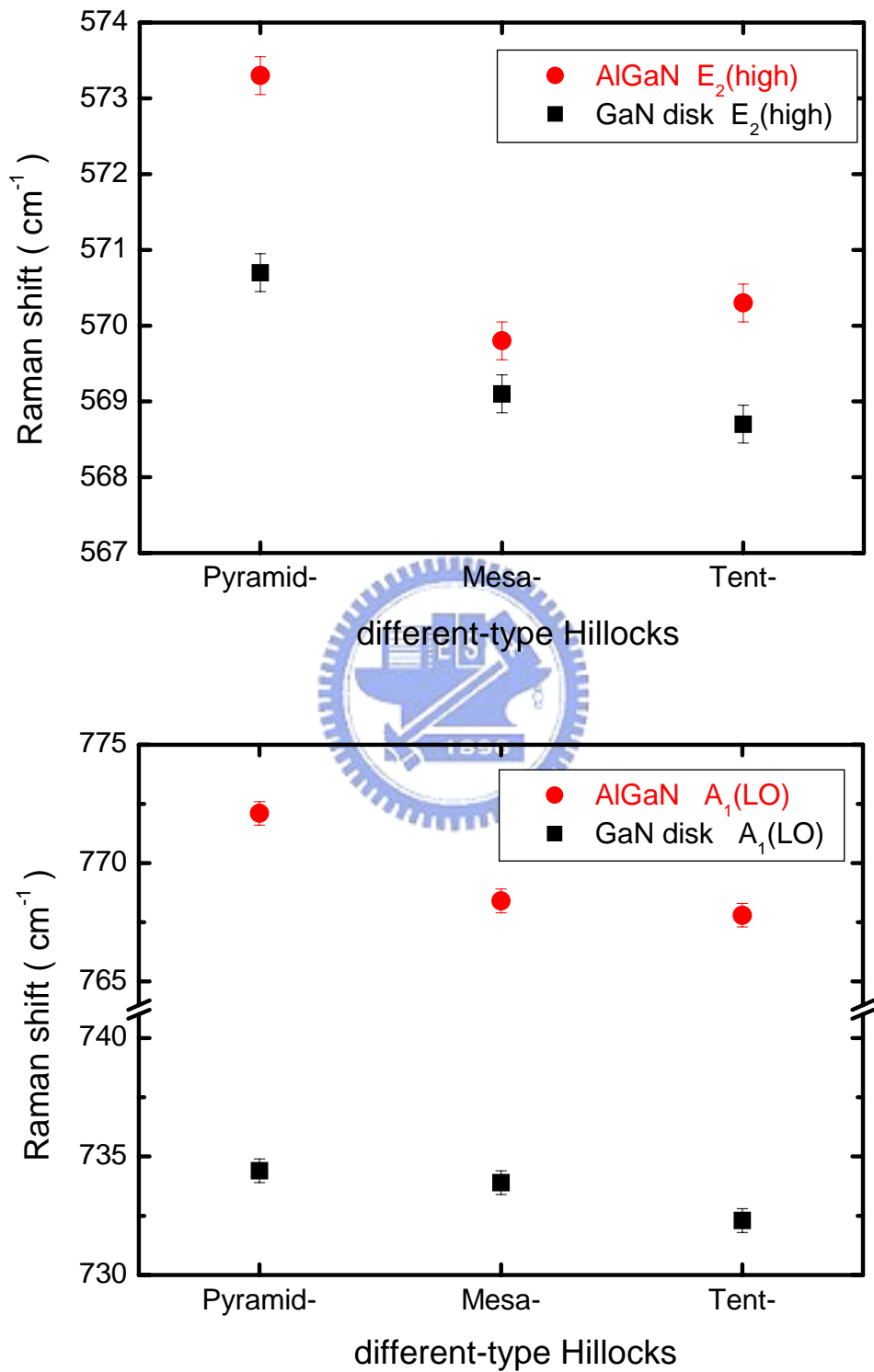


圖 4-2-5 不同類型 Hillock 拉曼光譜之比較 (Sample A vs. B)

4-3 氮化鎵在不同類型 Hillock 之微拉曼及微螢光光譜

從本實驗室陳蔚宗學長的論文[14]中有關於針對表面有成長氮化鎵盤狀物的樣品進行 μ -PL 量測的討論中發現，不論雷射光斑打在不同尺寸大小六角丘狀(Hillock)結構中心或是較平坦的區域(平坦處, Pyramid-like Hillock)，皆可以在波長 365 nm 附近發現有關氮化鎵的訊號。就這些微螢光光譜發現平坦處所表現氮化鎵之譜峰 (I_{GaN}) 激發波長是位於 364 nm 左右，而不同尺寸大小完整的六角丘狀(Hillock)則在 365 ~ 366 nm 此範圍有最強發光強度的峰值。其論文的解釋是就氮化鎵訊號 (I_{GaN}) 在平坦處和六角丘狀(Hillock)結構有著 1 ~ 2 nm 的位移量，判讀是因為氮化鎵結構在不同類型 Hillock 所受應力大小不同所造成的。

根據上一段的論述，本節我們使用對應力較敏感的拉曼光譜進行量測。我們選擇樣品 A 表面三種不同區域來作微拉曼測量，分別是就大小為 10 μ m 類似帳篷狀之六角丘狀 (Tent-like Hillock) 的中心處、4 μ m 平頂六角丘狀 (Mesa-like Hillock) 的中心處以及高度相較於完整六角丘狀為低的平坦處 (Pyramid-like Hillock)，這三處皆有成長所謂氮化鎵盤狀物結構，我們將就這三個不同類型六角丘狀處來探討氮化鎵在拉曼光譜的表現，希望由光譜在 $E_2(\text{high})$ 和 $A_1(\text{LO})$ 兩種的振動模態的表現去了解氮化鎵盤狀物在不同區域所受

應力的變化。

樣品 A 表面是充滿著長在氮化鋁鎵 (AlGaIn) 上的氮化鎵結構，我們將對最上層的氮化鎵盤狀物 (GaN disk) 做研究。將該樣品放置於微拉曼系統的樣品平台上，以 100 倍的物鏡聚焦，將雷射光打至樣品上的光斑縮至約 $2 \mu\text{m}$ 大小，並將此雷射光點分別打在不同的類型的 Hillock 表層的氮化鎵結構上，試圖就微拉曼光譜的分析，了解氮化鎵盤狀物在光學上的表現。

圖 4-3-1 是我們針對不同類型 Hillock 之上的氮化鎵盤狀物作量測所得到之微拉曼光譜圖。我們將數據整理在圖 4-3-2，圖中可以發現，當我們針對 $4 \mu\text{m}$ 的 Mesa-like Hillock 及 $10 \mu\text{m}$ 的 Tent-like Hillock 來量測時，可以從拉曼的 $E_2(\text{high})$ 模態得知，就似帳篷狀物 Hillock 的 $E_2(\text{high})$ 是在 568.5 cm^{-1} ，就平坦頂端 Hillock 的 $E_2(\text{high})$ 則在 569.1 cm^{-1} ；也就是當雷射光點打在似帳篷狀物 Hillock 中心是會比打在平頂 Hillock 中心相較之下， $E_2(\text{high})$ 模態會約 0.6 cm^{-1} 的位移量；另外就 $A_1(\text{LO})$ 模態則發現有 1.6 cm^{-1} 的位移量，由此兩模態譜峰之位移，我們可以參考論文中提及有關於應力造成拉曼譜峰位移量的計算來看氮化鎵盤狀物在不同類型 Hillock 上所受應力之差別。就論文[30]中提到就 $E_2(\text{high})$ 模態而言，若受到 1 GPa 的應力是對應 4.2 cm^{-1} 的拉曼位移量；而就 $A_1(\text{LO})$ 模態來看，1 GPa 則是相對 0.8 cm^{-1} 的

位移量。所以不論從 $E_2(\text{high})$ 模態或 $A_1(\text{LO})$ 模態看來，由於氮化鎵在 Tent-like Hillock 得到較低頻的拉曼訊號，故表示氮化鎵盤狀物在 Tent-like Hillock 中心處相較在 Mesa-like Hillock 中心處是承受較小的壓應力 (Compressive strain)。

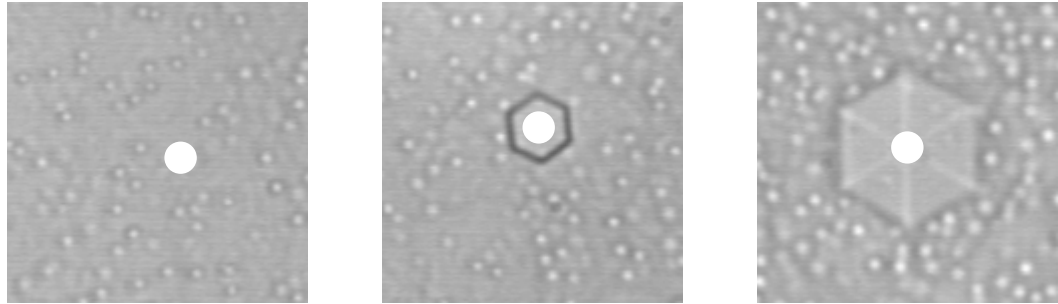
另外就平坦處 (Pyramid-like Hillock) 和兩種不同類型的完整六角丘狀 (Mesa-like Hillock 及 Tent-like Hillock) 拉曼光譜的比較，明顯看出完整 Hillock 外部的平坦處 (Pyramid-like Hillock) 的奈米點受到較大的壓應力。

從陳蔚宗學長的論文[14]中得知不同尺寸大小六角丘 (Hillock) 的激發能量 (I_H) 對應不同的鋁組成，我們可以推測，是否是底下氮化鋁鎵的鋁組成的變異，影響了氮化鎵 (GaN) 拉曼訊號的位移。為了確定鋁組成我們也作了微螢光光譜。利用定位的技巧，讓我們在進行微拉曼及微螢光光譜實驗時，可對樣品上同一地方作量測，也因為如此，兩光譜的結果可相互對照。

為了解此樣品各類的訊號，我們進行微螢光光譜的量測，圖 4-3-3 可以看到，在 PL 光譜中譜峰位置位於 343~353 nm 代表氮化鎵底部氮化鋁鎵所貢獻的訊號；而另一譜峰位於 365 nm 附近則為氮化鎵的貢獻。相較於純粹氮化鋁鎵薄膜的樣品 B，就微螢光光譜的分析，我們可以明顯的看出差異，那就是多出氮化鎵的峰值。上一小節已由拉曼

光譜得知氮化鎵的訊號，這裡也使用微螢光光譜驗證之。

為了探究氮化鋁鎵鋁組成的不同跟氮化鎵譜峰位移的關係，我們在此針對相同的 $4\ \mu\text{m}$ Mesa-like Hillock 及 $10\ \mu\text{m}$ Tent-like Hillock 中心處進行微螢光光譜的量測，發現 $4\ \mu\text{m}$ 大小的 Hillock 激發波長為 $352.3\ \text{nm}$ ($3.52\ \text{eV}$)，利用論文[31]提到的經驗公式可換算成鋁組成為 4.6% ；而 $10\ \mu\text{m}$ Hillock 的波長則為 $352.9\ \text{nm}$ ($3.51\ \text{eV}$)，換算成鋁組成是 4.2% 。在此鋁組成的差異只有不到 1% ，光譜結果表示氮化鎵盤狀物之下的氮化鋁鎵鋁組成相差不大，故不全然是鋁組成的變化所主導這兩類完整 Hillock 其上氮化鎵拉曼譜峰之位移。不過就平坦處的譜峰 I_{nbe} 為 $344\ \text{nm}$ ($3.60\ \text{eV}$)，該處鋁組成為 10.0% 左右，相較於完整 Hillock 的鋁組成至少差異 5% ，所以這裡不能完全排除鋁組成對氮化鎵拉曼譜峰位移之影響。



(a) GaN disk on Pyramid-like AlGaN Hillock (b) GaN disk on Mesa-like AlGaN Hillock (c) GaN disk on Tent-like AlGaN Hillock

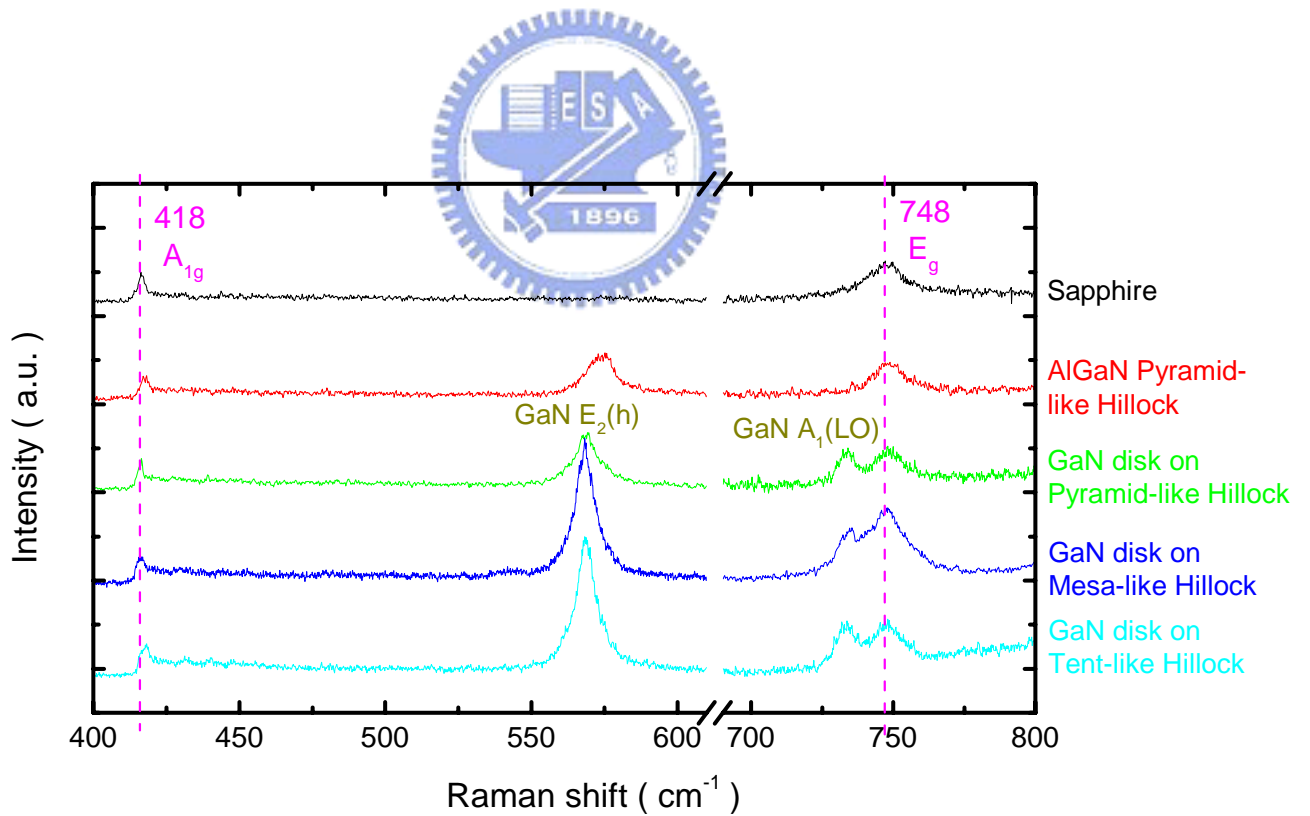


圖 4-3-1 GaN disk(樣品 A)在不同類型六角丘狀之拉曼光譜

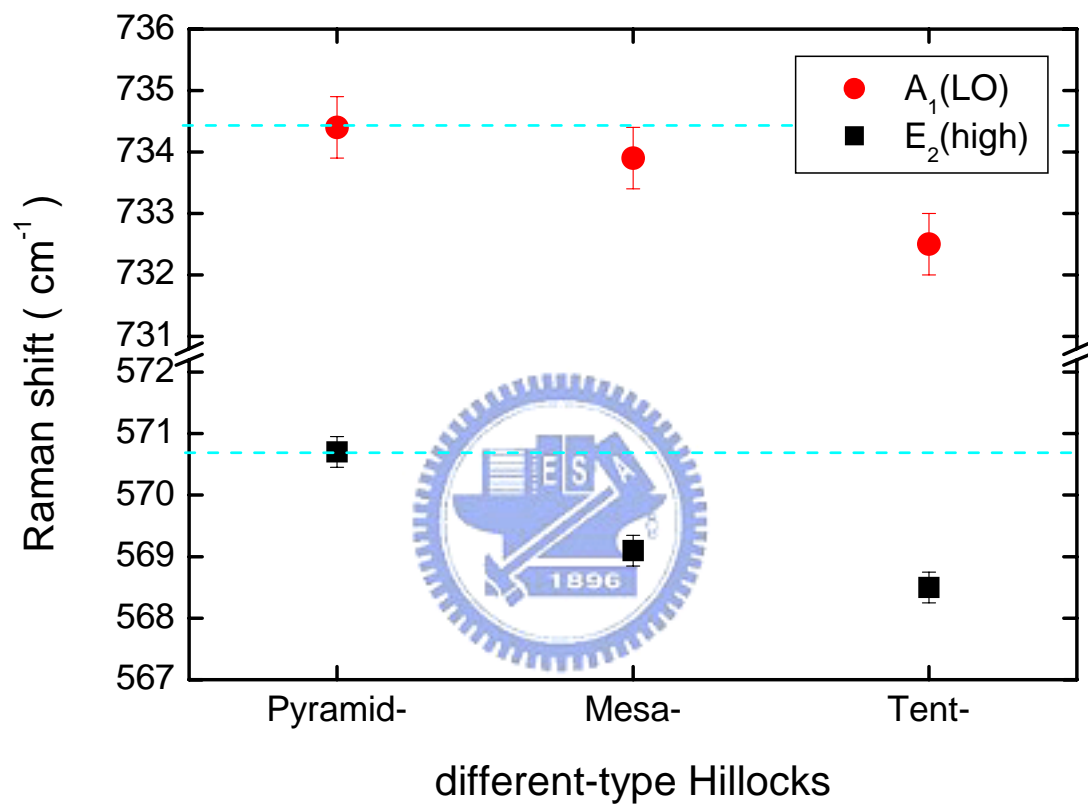


圖 4-3-2 在不同類型六角丘狀之微拉曼光譜

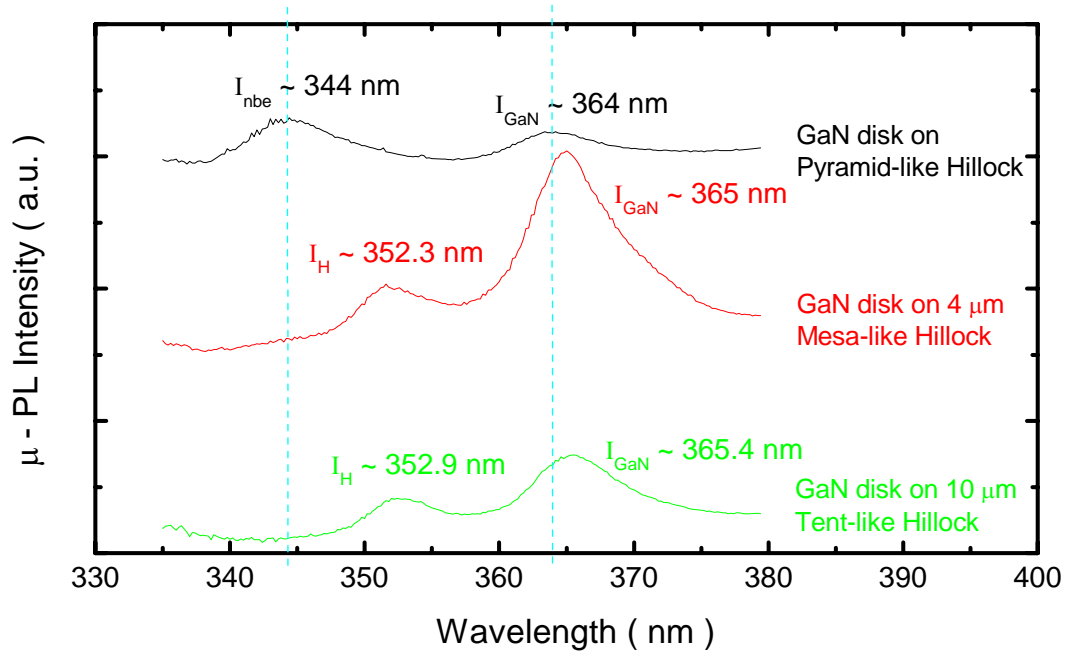


圖 4-3-3 GaN disk(樣品 A)在不同類型六角丘狀之螢光光譜

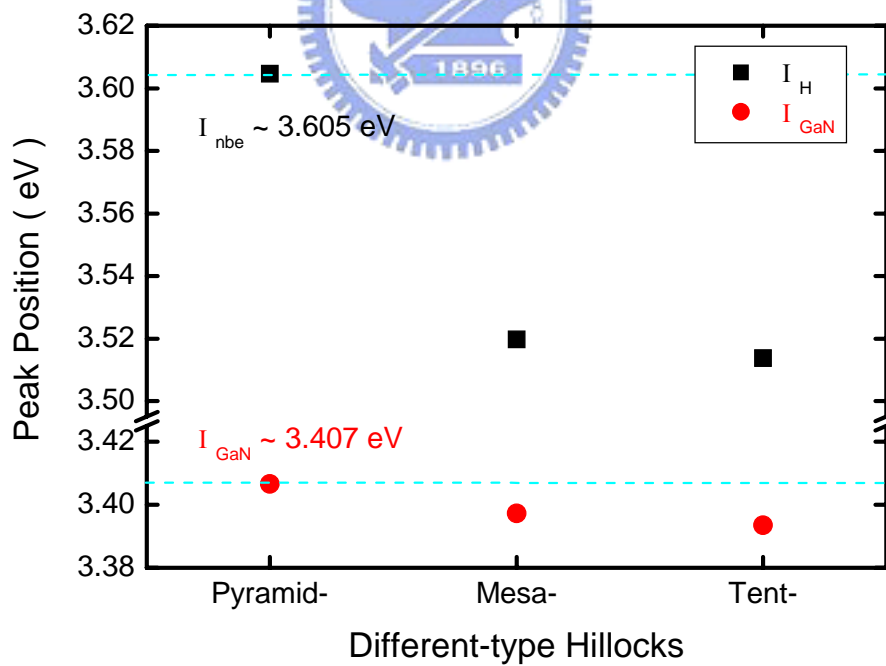


圖 4-3-4 在不同類型六角丘狀之螢光光譜

4-4 氮化鎵在不同位置之微拉曼及微螢光光譜

由上一節的分析結果得知就不同類型六角丘狀在拉曼光譜上氮化鎵盤狀物的訊號有差異，那假若是對同一顆 Hillock 上各區域進行拉曼量測，是否光譜會顯示承受不同應力變化？本節我們將研究完整六角丘狀上各處的氮化鎵拉曼訊號，藉由對此六角丘狀進行直線掃描，討論在不同空間位置氮化鎵於拉曼光譜之表現。

如圖 4-4-1，我們針對此大小為 $10\ \mu\text{m}$ 的 Hillock，詳細地做不同空間位置的微拉曼光譜，來偵測氮化鎵在樣品表層上不同區域時拉曼 $E_2(\text{high})$ 和 $A_1(\text{LO})$ 模態的表現。首先將此 Hillock 正中心定作座標原點，沿著 Hillock 鉛直稜線的方向取一直線軸，在軸上標定所要量測之各點位置： $+7\ \mu\text{m}$ 、 $+6\ \mu\text{m}$ 、 $+5\ \mu\text{m}$ 、 $+4\ \mu\text{m}$ 、 $+3\ \mu\text{m}$ 、 $+2\ \mu\text{m}$ 、 $+1\ \mu\text{m}$ 、 $0\ \mu\text{m}$ 、 $-1\ \mu\text{m}$ 、 $-2\ \mu\text{m}$ 、 $-3\ \mu\text{m}$ 、 $-4\ \mu\text{m}$ 、 $-5\ \mu\text{m}$ 、 $-6\ \mu\text{m}$ 、 $-7\ \mu\text{m}$ ，將偵測光點打在這 15 個位置完成微拉曼光譜，再將每處的光譜依序排列在圖 4-4-2 之中。

從圖 4-4-2 可以發現樣品 A 在不同空間位置的譜峰在 $569\ \text{cm}^{-1}$ 和 $733\ \text{cm}^{-1}$ 附近出現，這分別是氮化鎵在拉曼 $E_2(\text{high})$ 和 $A_1(\text{LO})$ 兩種模態之訊號，我們將這兩種模態的訊號整理在圖 4-4-3。樣品 A 的 $E_2(\text{high})$ 模態的譜峰很可能包含氮化鎵及氮化鋁鎵合成的貢獻，所以我們傾向

以 $A_1(LO)$ 模態來討論氮化鎵的光譜特性，而 $E_2(high)$ 模態就當作參考。由此 15 個偵測點所量測的光譜所整理的圖 4-4-3 發現，就氮化鎵拉曼 $A_1(LO)$ 模態而言，不同位置的拉曼位移有一類似 W 分佈的趨勢；就 $E_2(high)$ 模態而言，雖然這可能是有著氮化鎵及氮化鋁鎵的貢獻，我們仍然可發現一樣也有類似 W 分佈的趨勢。樣品 A 對 Hillock 進行直線掃描，可發現氮化鎵所貢獻的 $A_1(LO)$ 模態，相似於純粹氮化鋁鎵（樣品 B）作直線掃描時拉曼光譜在 $E_2(high)$ 模態之行為[29]，這說明了氮化鎵的生長跟底下氮化鋁鎵是相關的。另外我們從拉曼光譜所顯示的 $E_2(high)$ 和 $A_1(LO)$ 兩種模態之強度隨不同空間的分佈（圖 4-4-4 及圖 4-4-5）可以發現，氮化鎵在拉曼光譜量測下之譜峰的強度會越靠近 Hillock 中心有越來越強的趨勢。這一方面說明了氮化鎵累積在 Hillock 的確會比平坦處來的多，而且越靠近 Hillock 中心處，氮化鎵可能累積最多；另一方面或許也意味著在 Hillock 中心處生長的氮化鎵結構有較佳的光學品質 (quality)，造成 Hillock 中心處有著最強的氮化鎵訊號。這裡傾向由前者的推測做解釋，因為我們從本章第一節 AFM 之量測結果判別靠近 Hillock 中心氮化鎵累積越多正和光譜特性相互對照。

接著我們一樣利用定位的技術，進行微螢光光譜的分析，看不同位置拉曼位移的變化是否涉及底下氮化鋁鎵薄膜鋁組成的問題；另外

微螢光光譜由於可量測出氮化鎵所貢獻之譜峰 I_{GaN} ，由此峰值 (I_{GaN}) 直接探討氮化鎵的螢光表現是否和拉曼有相類似的對應。

圖 4-4-6 是針對同一顆 Hillock 所做在不同位置直線掃描之微螢光光譜，我們將偵測光點同樣置於標定好的那 15 個點來進行量測，將這些點的微螢光光譜整理於圖 4-4-7，整理後我們可以發現樣品 A 的不同空間位置的微螢光光譜存在三種相異的訊號，其一是偵測光點打在 Hillock 外圍平坦處，有著近帶躍遷之譜峰 I_{nbe} 位於激發波長為 345 nm ($I_{nbe} \sim 3.59$ eV) 左右；另外則為 Hillock 結構之上的譜峰 I_H 位於 353 nm ($I_H \sim 3.51$ eV) 左右；最後則是因成長氮化鎵結構而出現的氮化鎵之訊號 I_{GaN} ，位置約在 365 nm ($I_{GaN} \sim 3.40$ eV) 附近。從光譜得知，由氮化鋁鎵所貢獻的近帶躍遷之譜峰 I_{nbe} 及六角丘狀結構之上的譜峰 I_H 來看，經由直線掃描的結果是 Hillock 內外明顯不同，因為這裡 (I_{nbe} & I_H) 的激發波長可以對應到鋁組成的換算[31]，而由此鋁組成可以去推估不受應力 (strain-free) 之拉曼位移[32]。本實驗室林碧軒同學的論文[29]有提及，他研究的純粹氮化鋁鎵 (sample B) 上的 Hillock 也是隨不同空間位置受到不一的應力，再回到本節剛開始所提到的拉曼光譜針對六角丘狀不同空間的結果，我們可以發現圖 4-4-3 所顯示類似 W 變化的趨勢和林碧軒同學論文研究的純粹氮化鋁鎵的拉曼光譜雷同，一樣有著類似 W 變化的趨勢，說明

了氮化鎵所受的應力變化是和底下氮化鋁鎵所受之應力是有關聯的。

另外我們也從不同空間之微螢光光譜去探討氮化鎵的表現，圖 4-4-8 和 4-4-9 是分別將氮化鎵在微螢光光譜中表現之譜峰 (I_{GaN}) 的激發能量及強度在不同位置的變化整理出來。從圖 4-4-8 亦可由 μ -PL 驗證出氮化鎵隨著不同空間位置的確是受到大小不一的應力，圖中可看出是一類似 W 之趨勢，這個趨勢跟上述所量測之微拉曼光譜有著相同的走勢，故 μ -PL 和 μ -Raman 的結果是相互對應的。也就是說就平坦處和 Hillock 來看，Hillock 外圍的平坦處是受較大的壓縮應力，而此應力隨著量測光點進入 Hillock 內部有減小之趨勢，但是當距焦光點靠近 Hillock 中心時，光譜顯示壓應力又突然增大。此處可見微螢光光譜和上述的微拉曼光譜都可解釋 Hillock 內外受不同程度壓縮應力的作用，兩光譜對不同空間位置大致上是互相對應的。

最後我們從圖 4-4-9 可以發現和微拉曼光譜一樣的現象，那就是氮化鎵在微螢光光譜量測下之譜峰 (I_{GaN}) 強度會隨著越靠近 Hillock 中心有越來越強的趨勢，這裡一樣是說明了氮化鎵累積在 Hillock 會比平坦處來的多，且越靠近 Hillock 中心處似乎累積越多；另一方面也可能是 Hillock 中心處生長之氮化鎵結構是有較好的光學品質。此處微螢光光譜的結果亦與微拉曼光譜相互印證。

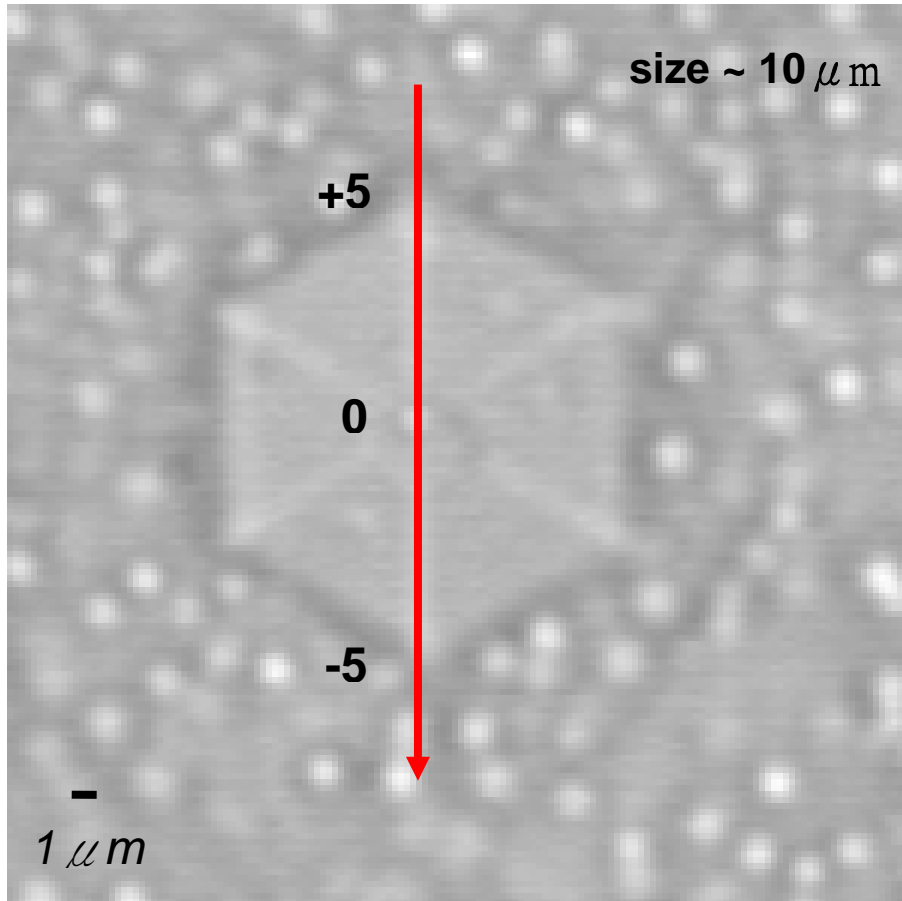


圖 4-4-1 μ -Raman 系統 CCD 之影像 (樣品 A)

尺寸：3~10 μ m

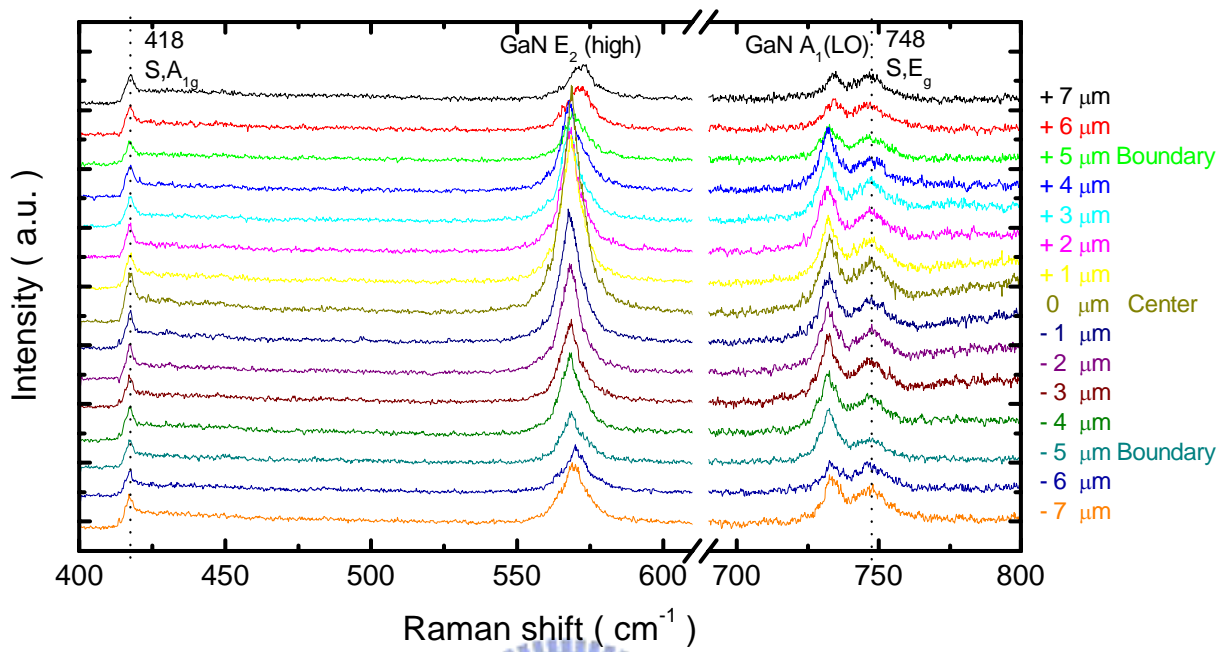


圖 4-4-2 GaN disk (樣品 A) 在不同位置之拉曼光譜

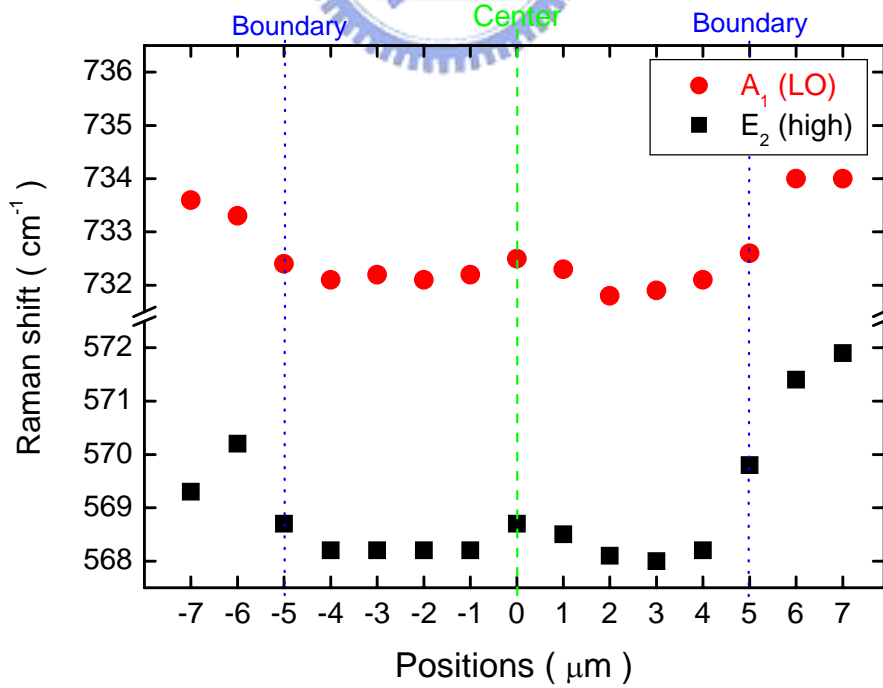


圖 4-4-3 不同空間位置之拉曼位移 (E_2 (high) & A_1 (LO))

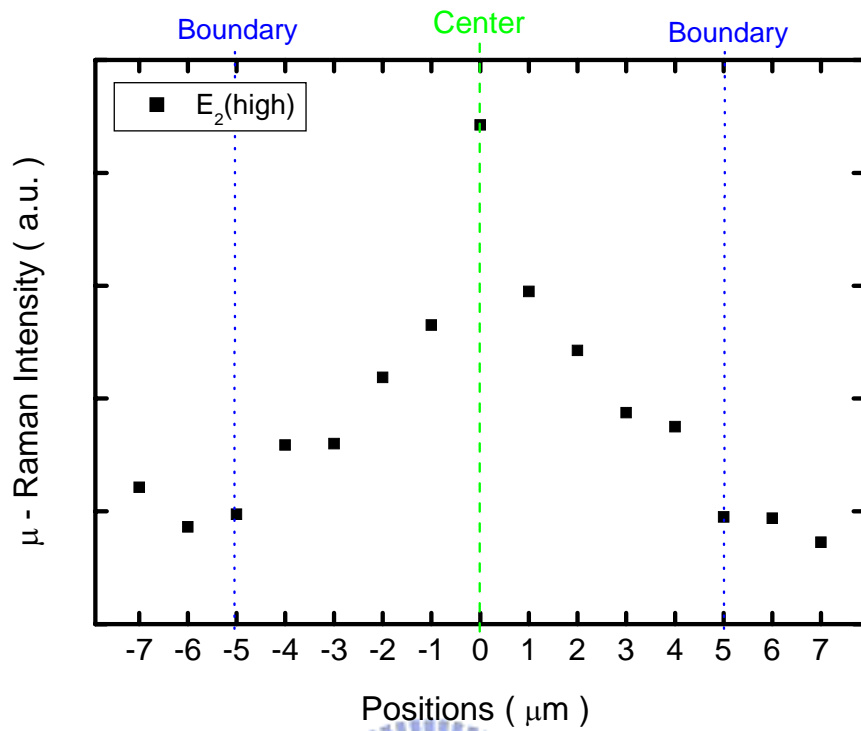


圖 4-4-4 在不同空間位置之拉曼強度($E_2(\text{high})$)

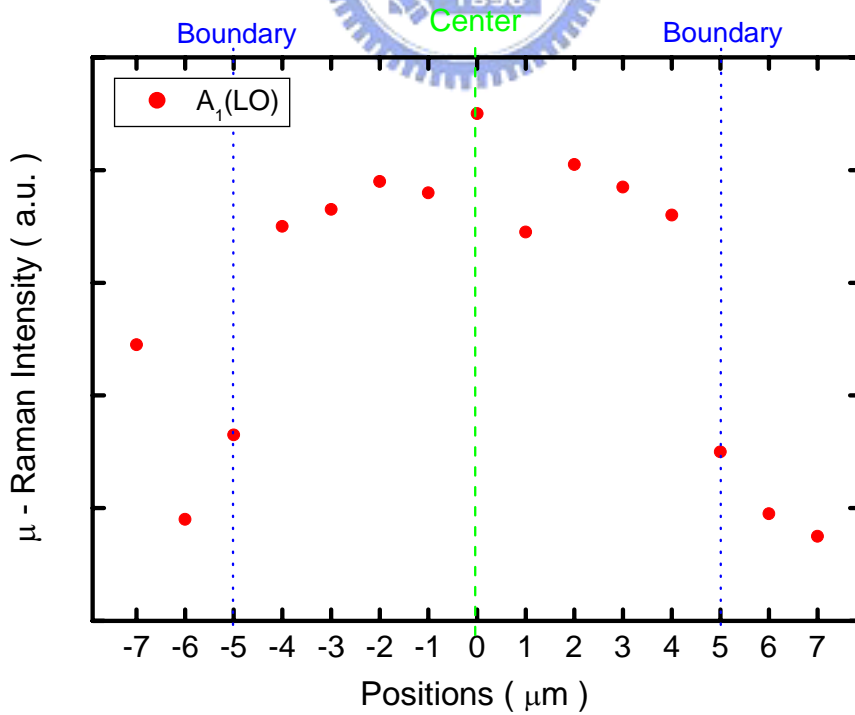


圖 4-4-5 在不同空間位置之拉曼強度($A_1(\text{LO})$)

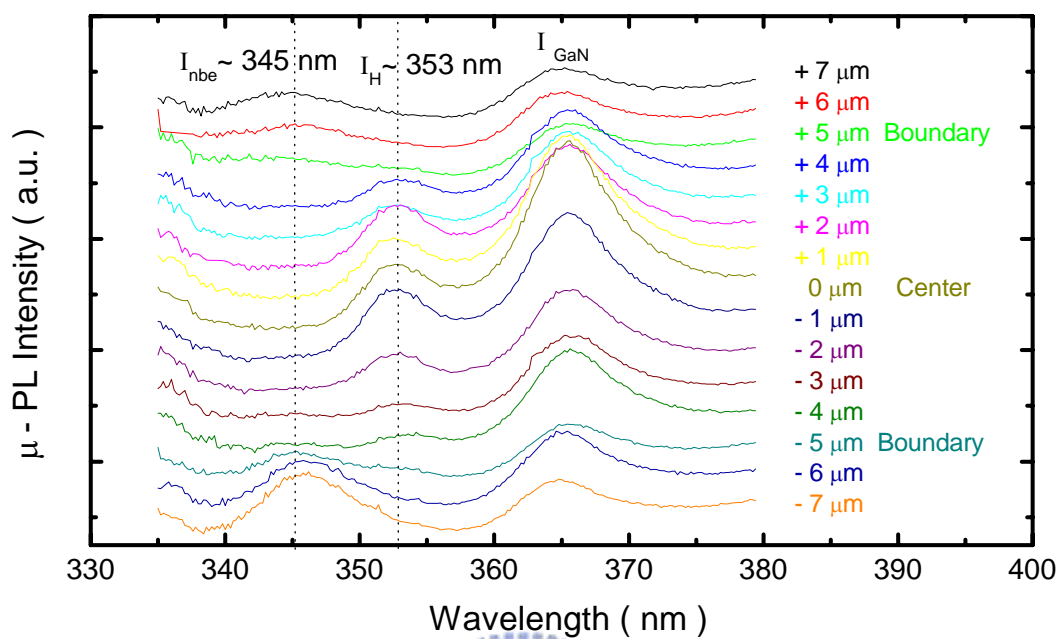


圖 4-4-6 GaN disk (樣品 A) 在不同位置之螢光光譜

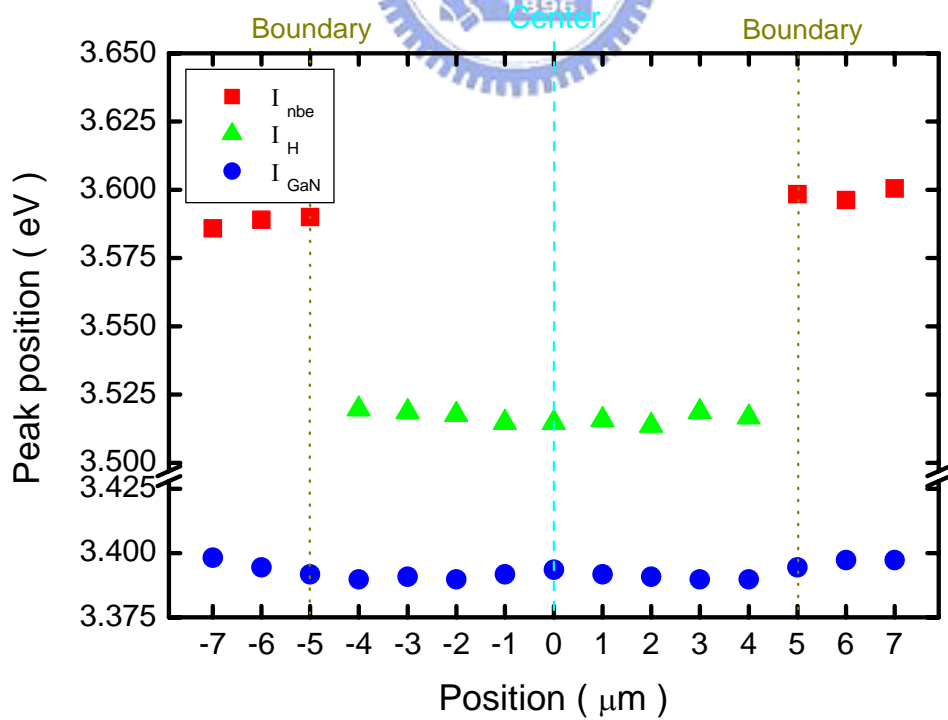


圖 4-4-7 不同空間位置之螢光光譜激發能量

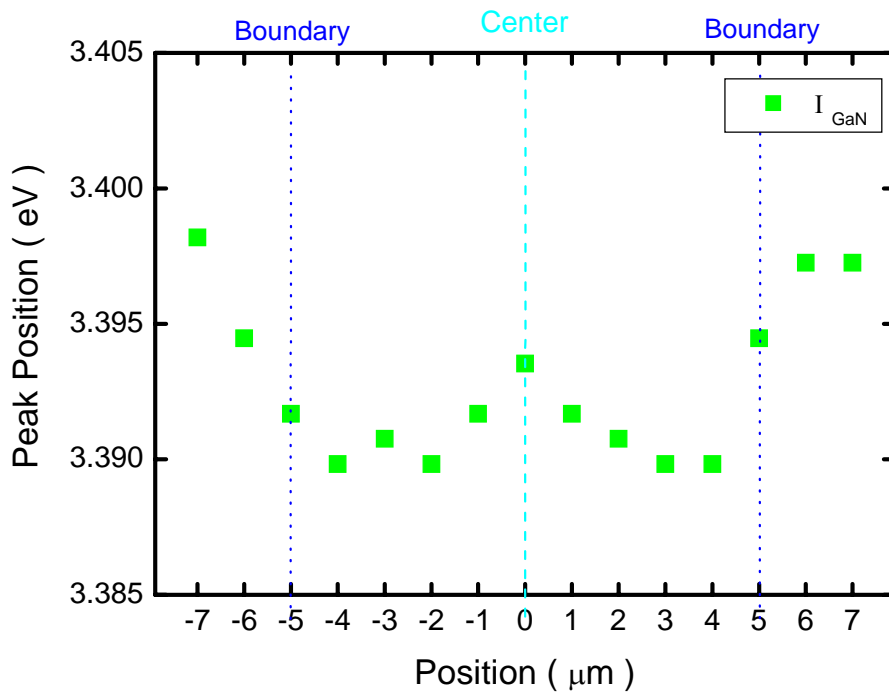


圖 4-4-8 不同空間位置之螢光光譜激發能量(I_{GaN})

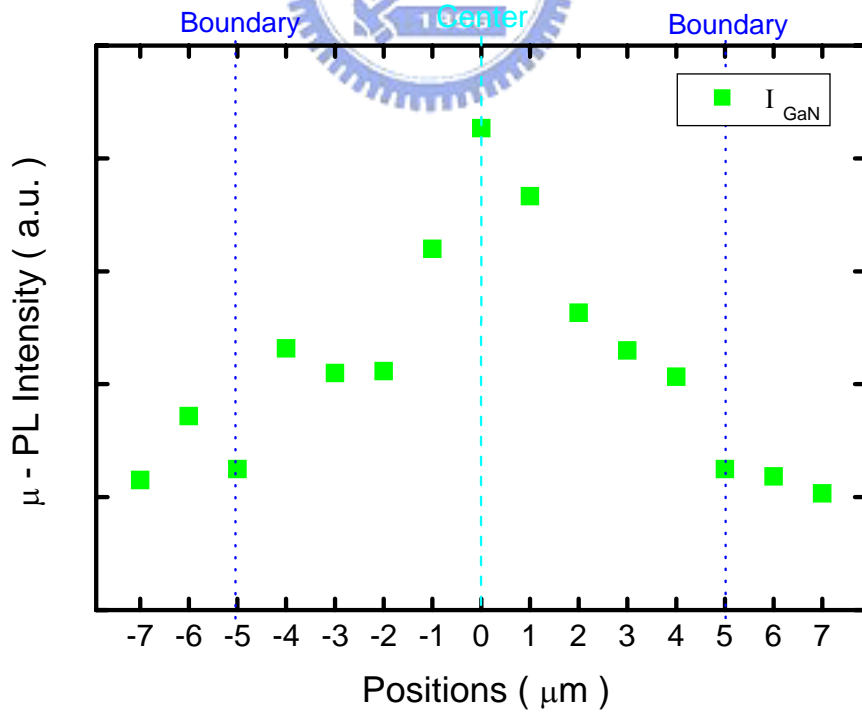


圖 4-4-9 不同空間位置之螢光光譜激發強度(I_{GaN})

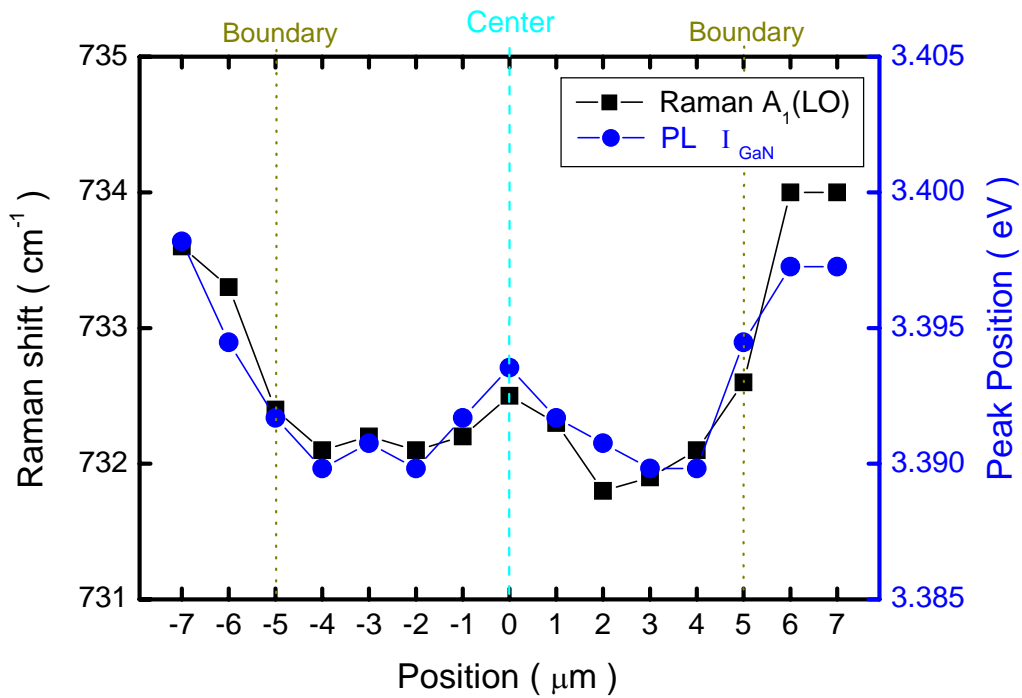


圖 4-4-10 不同空間位置在拉曼和螢光光譜之比較 ($A_1(LO)$ vs. I_{GaN})

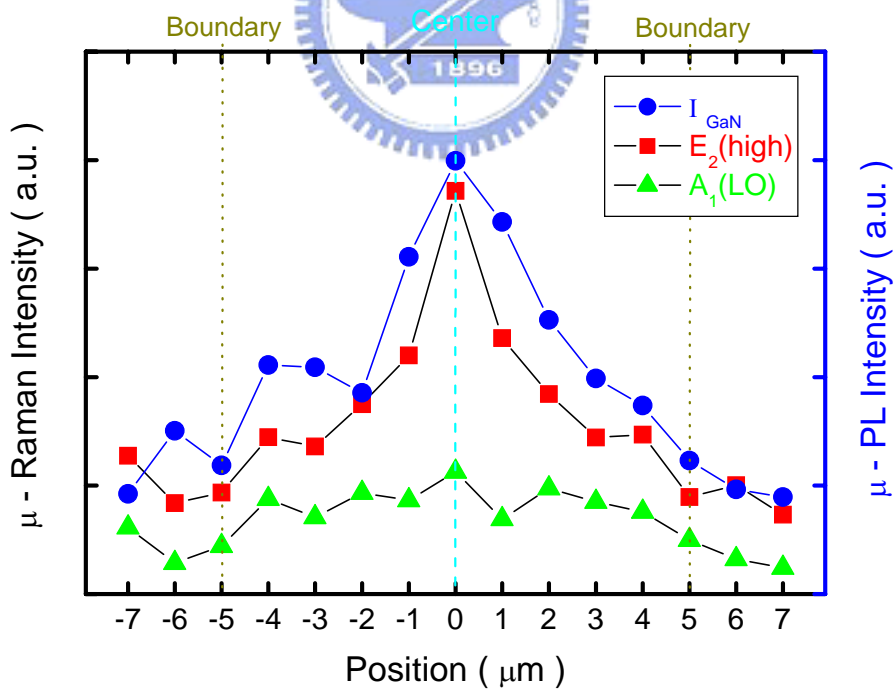


圖 4-4-11 不同空間位置在拉曼和螢光光譜之比較

($E_2(high)$ & $A_1(LO)$ vs. I_{GaN})

4-5 氮化鎵在不同尺寸 Hillock 之微拉曼及微螢光光譜

由於我們所探討的樣品 A 表層存在不同尺寸大小的 Hillock，我們不禁感興趣在不同尺寸之上成長的氮化鎵盤狀物，拉曼位移會隨著尺寸大小有什麼關係，因此本節進行了在不同 Hillock 尺寸時微拉曼光譜的量測。

我們在充滿氮化鎵盤狀物的樣品 A 找到了各種不同尺寸大小的 Hillock，如圖 4-5-1 所示，這裡有八顆尺寸大小分別為 3、4、5、6、7、8、9 及 10 μm 的 Hillock，我們可以從光學顯微鏡判斷在這些 Hillock 的中心處有著一顆圓扁狀的氮化鎵盤狀物 (GaN disk) 結構，我們將光斑大小約為 2 μm 偵測光點都聚焦在 Hillock 正中心，然後對每一個尺寸大小之 Hillock 都分別完成了一個微拉曼光譜，排列成圖 4-5-2 所示，光譜中先排除了 sapphire 所貢獻 A_{1g} 和 E_g 的訊號，便可發現在 569 cm^{-1} 和 733 cm^{-1} 附近存在樣品 A 的訊號，我們將這兩種模態的拉曼位移整理於圖 4-5-3，可發現氮化鎵的 $E_2(\text{high})$ 和 $A_1(\text{LO})$ 兩種模態大致上有著相同的趨勢，那就是當偵測光點在 3、4、5 μm 這類型的 Mesa-like Hillocks 的中心處進行量測時，發現不論是拉曼 $E_2(\text{high})$ 或 $A_1(\text{LO})$ 振動模態其譜峰皆有向高頻移動之趨勢；但是當偵測光點轉換至 Tent-like Hillock 這類型的六角丘狀中心時，也就是當尺寸來到 6 μm 大小的 Hillock 時，則可發現當 Hillock 的尺寸繼

續增加時 ($6 \mu\text{m}$ 至 $10 \mu\text{m}$)，兩振動模態之拉曼位移反而會呈現向低頻移動之走勢。因為此處是就氮化鎵的拉曼訊號位移做探討，所以我們推測 Hillock 中心氮化鎵盤狀物會受到不同程度應力影響。

而所受應力的大小是否會隨不同類型且不同尺寸 Hillock 的變化有著一定的趨勢，我們將從微螢光光譜來驗證。圖 4-5-4 是我們利用定位的技術在 μ -PL 的顯微鏡下找到的相同的八顆 Hillocks，一樣將偵測光點聚焦在 Hillock 的正中心，然後進行微螢光光譜的量測，在此偵測光點直徑為 $3 \mu\text{m}$ 。圖 4-5-5 是將不同尺寸的 Hillock 完成的微螢光光譜排列起來，從光譜中可以看到在不同尺寸 Hillock 的量測下各會有兩個譜峰，分別是激發波長為 352 nm 及 365 nm 附近，前者是氮化鋁鎵 Hillock 所貢獻，是一個有別於近帶躍遷譜峰 ($I_{nbe} \sim 3.61 \text{ eV}$) 位置的新譜峰 ($I_H \sim 3.52 \text{ eV}$)，這在陳蔚宗學長的論文[14]已被討論過；後者的譜峰是氮化鎵所貢獻的，躍遷能量約 $I_{GaN} \sim 3.40 \text{ eV}$ ，將這些譜峰的位置都整理在圖 4-5-6。從圖中氮化鎵譜峰 (I_{GaN}) 的位置在 Tent-like Hillock 來看亦是會隨著此類型 Hillock 的尺寸越大，激發能量會有紅移的趨勢，這部分和微拉曼光譜的結果是可以相互驗證的。

由於本實驗室林碧軒同學的論文[29]曾研究過氮化鋁鎵(樣品 B) Hillock 尺寸大小改變之微螢光光譜(圖 4-5-7)。我們在此將它拿來

和圖 4-5- 6 的氮化鋁鎵的訊號 (I_H) 做比較，得到圖 4-5-8 表示樣品 B 在不同 Hillock 尺寸下其激發能量和樣品 A 底下氮化鋁鎵做比較之結果，從該圖中可以發現有關樣品 B 氮化鋁鎵 Hillock (I_H) 的訊號確實和氮化鎵底下氮化鋁鎵之鋁組成有著相似的趨勢。就 Tent-like Hillock 來看，都是隨著 Hillock 的尺寸變大，所量測出的激發能量會呈現紅移的趨勢。換算成鋁組成來看，都是會呈現隨 Hillock 尺寸變大而鋁組成變小的趨勢。由於樣品 A 和樣品 B 的鋁組成隨尺寸的變化趨勢相似，故以此為基礎，我們將拿林碧軒同學所作的純粹氮化鋁鎵針對不同 Hillock 尺寸大小之微拉曼光譜(圖 4-5-9)來討論。圖中可以看到其對鋁組成換算的無應力影響的 $E_2(h)$ (Strain-free $E_2(h)$ mode) 對應實驗做出來的 E_2 間的關係，其論述是提到就 Tent-like Hillock 而言，會隨著尺寸越大而受到漸強的壓縮應力，這是因為其實驗的 $E_2(h)$ 譜峰不論 Hillock 尺寸皆出現在 570 cm^{-1} ，這裡和鋁組成換算的無應力影響的 $E_2(h)$ 是隨尺寸增加，有著漸大的拉曼位移差距，故他提出此結論。相較於其論述，本論文是就氮化鎵盤狀物的拉曼光譜作探討，由圖 4-5-10 我們一樣將鋁組成換算之無應力影響的 $E_2(h)$ (Strain-free $E_2(h)$ mode) 對應實驗量測的 $E_2(h)$ 的關係繪製成圖。圖中發現實驗量測出的 $E_2(h)$ 的振動模態已經隨 Hillock 尺寸變大，其譜峰有著向低頻移動的趨勢，這和純粹氮化鋁鎵的光譜

結果已經有所不同，當然這是因為有鋪氮化鎵結構造成的，另外由這裡亦可推測，氮化鎵盤狀物是會隨著 Tent-like Hillock 的尺寸增加，其受底下各層所影響的壓縮應力反而會有下降的趨勢，這和樣品 B 是有所差異的。

本節關於利用微拉曼及微螢光系統量測有關改變 Hillock 尺寸的光譜結果。若是單就對 Tent-like Hillock 來探討，針對此類型六角丘狀中心處之氮化鎵盤狀物作量測，我們發現就拉曼光譜的部份，樣品 A 的 $E_2(\text{high})$ 和 $A_1(\text{LO})$ 兩種模態譜峰是會隨 Hillock 尺寸的變大而有著向低頻移動的趨勢，這表示氮化鎵盤狀物隨 Hillock 尺寸越大，所受到底下氮化鋁鎵的拉應力越小，這也就是光譜中氮化鎵所受的壓縮應力越小，拉曼譜峰越靠近 GaN strain-free 的位置。而微螢光光譜中氮化鎵譜峰 (I_{GaN}) 隨 Hillock 尺寸的變化有著和微拉曼光譜相同的結果。這部份兩者的光譜亦呈現互相吻合的對應。

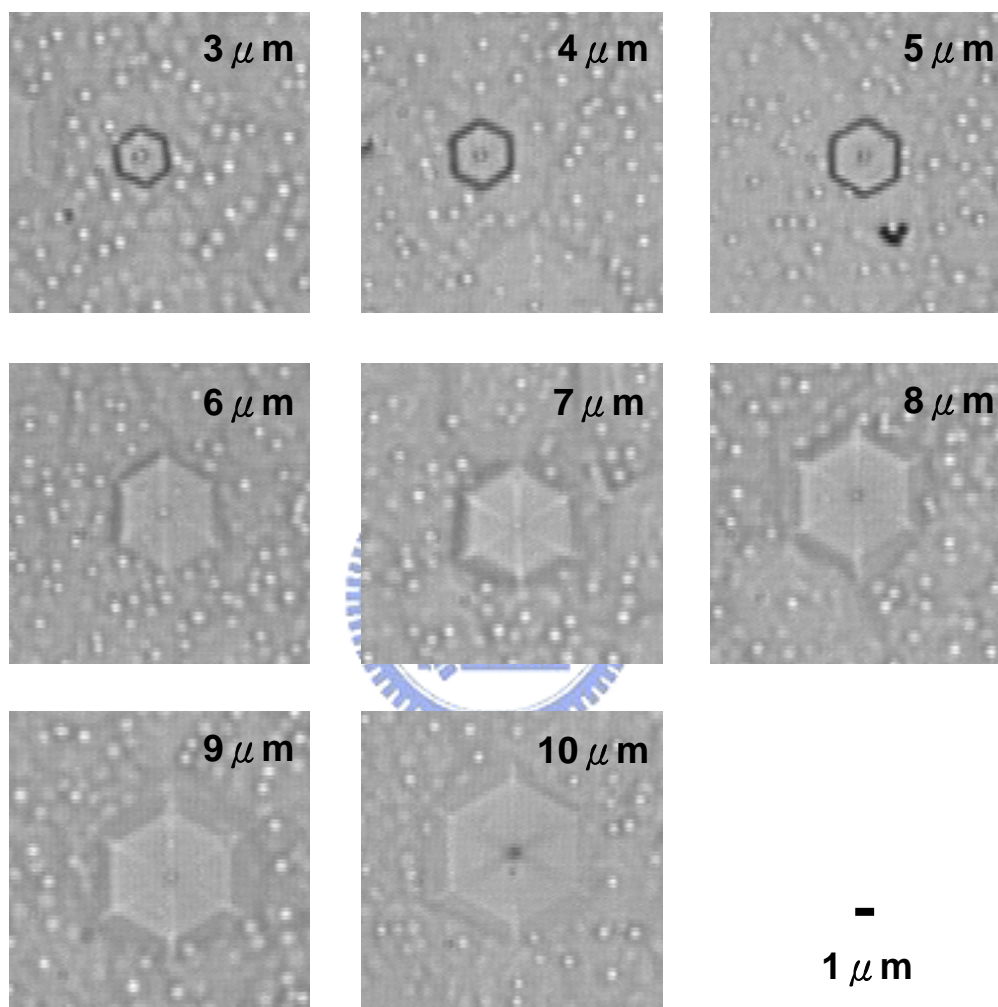


圖 4-5-1 μ -Raman 系統 CCD 之影像 (樣品 A)

尺寸：3~10 μ m

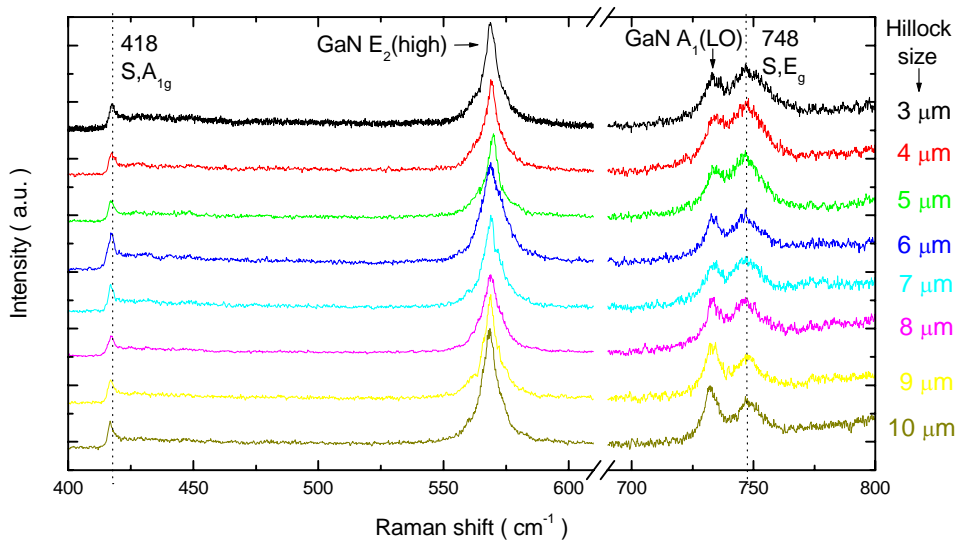


圖 4-5-2 GaN disk(樣品 A)在不同尺寸大小 Hillock

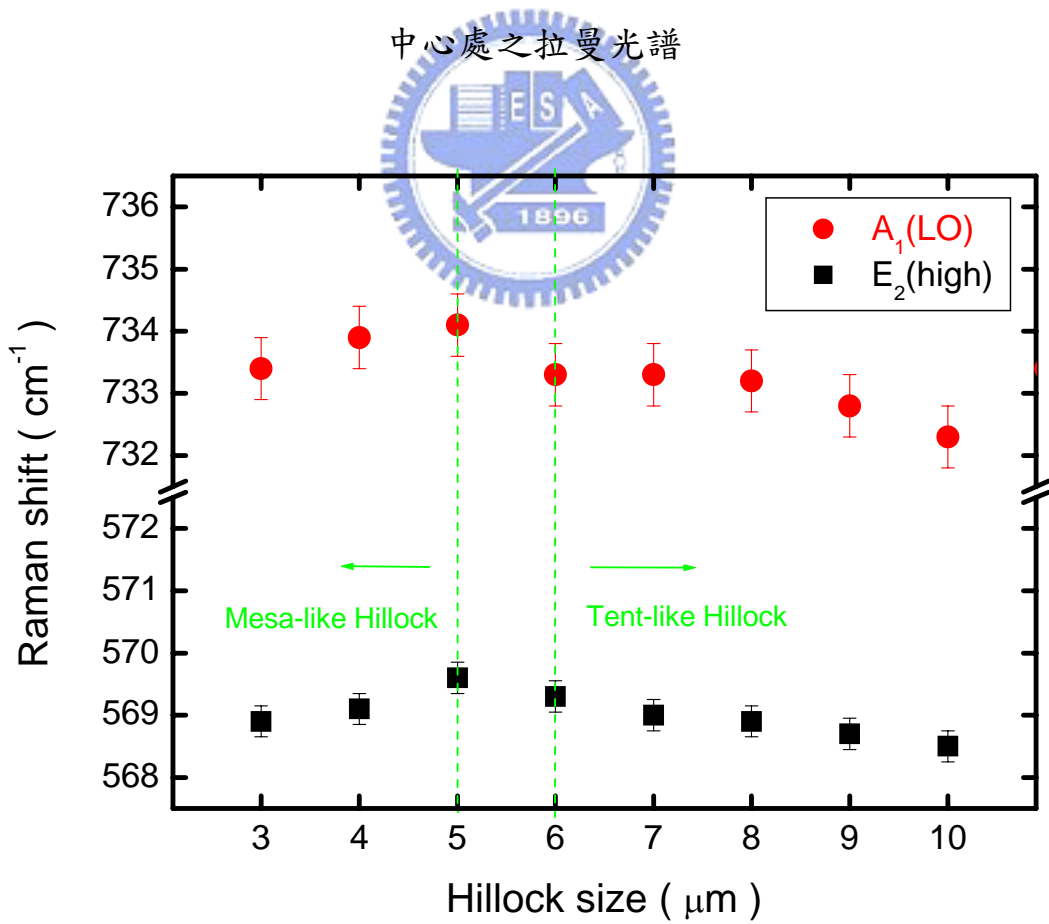


圖 4-5-3 不同 Hillock 尺寸大小之拉曼光譜

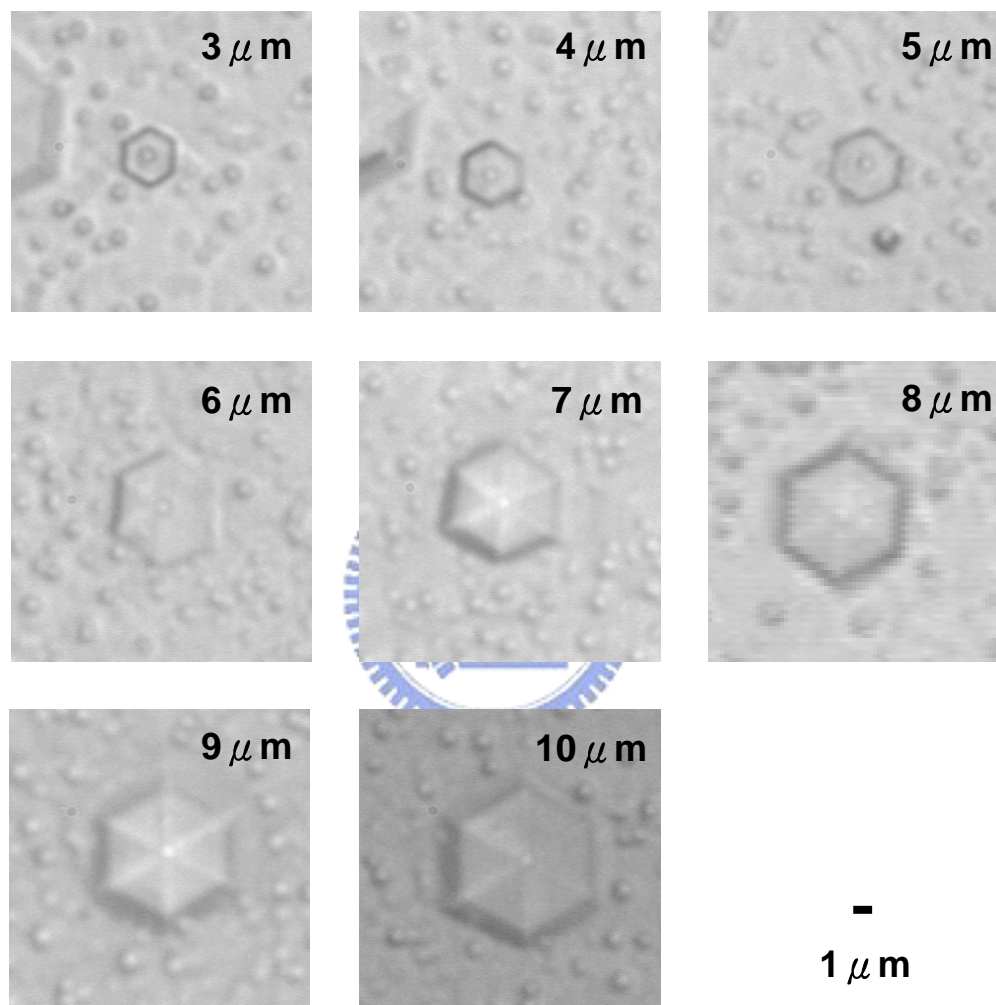


圖 4-5-4 μ -PL 系統 CCD 之影像 (樣品 A)

尺寸：3~10 μ m

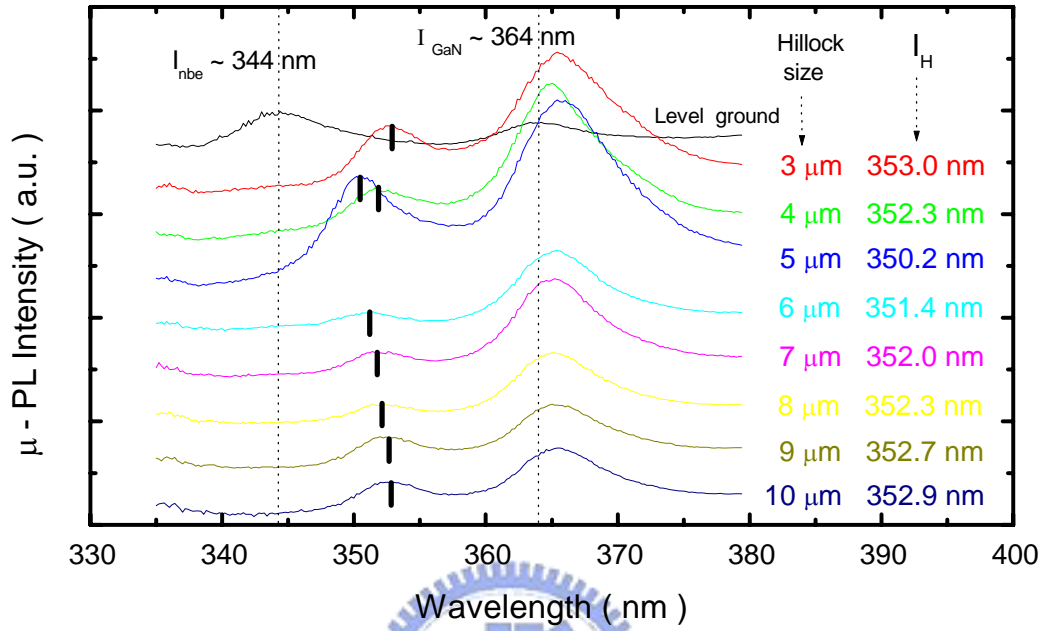


圖 4-5-5 GaN disk(樣品 A)在不同尺寸 Hillock 中心處之螢光光譜

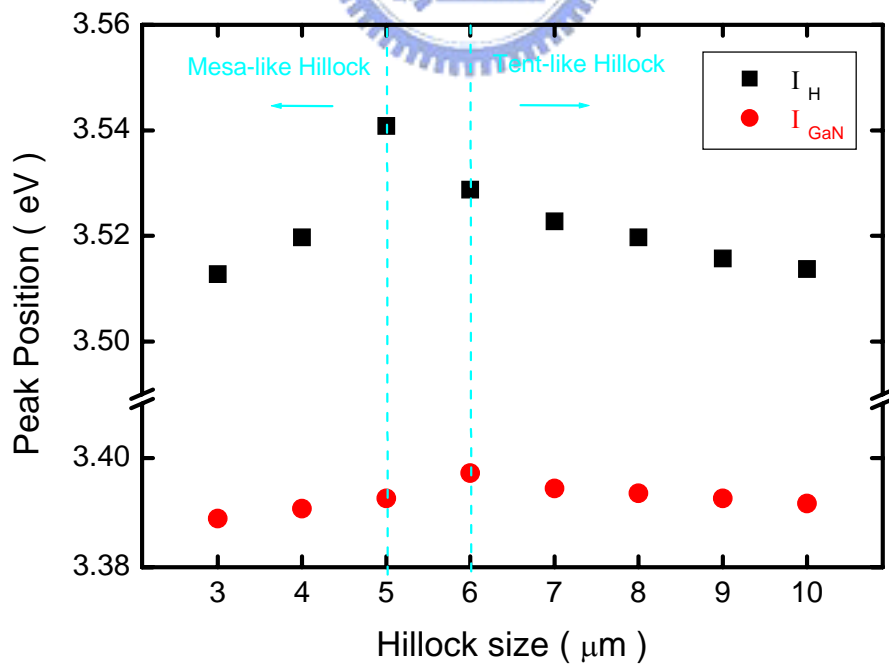


圖 4-5-6 不同尺寸大小 Hillock 之螢光光譜 (樣品 A)

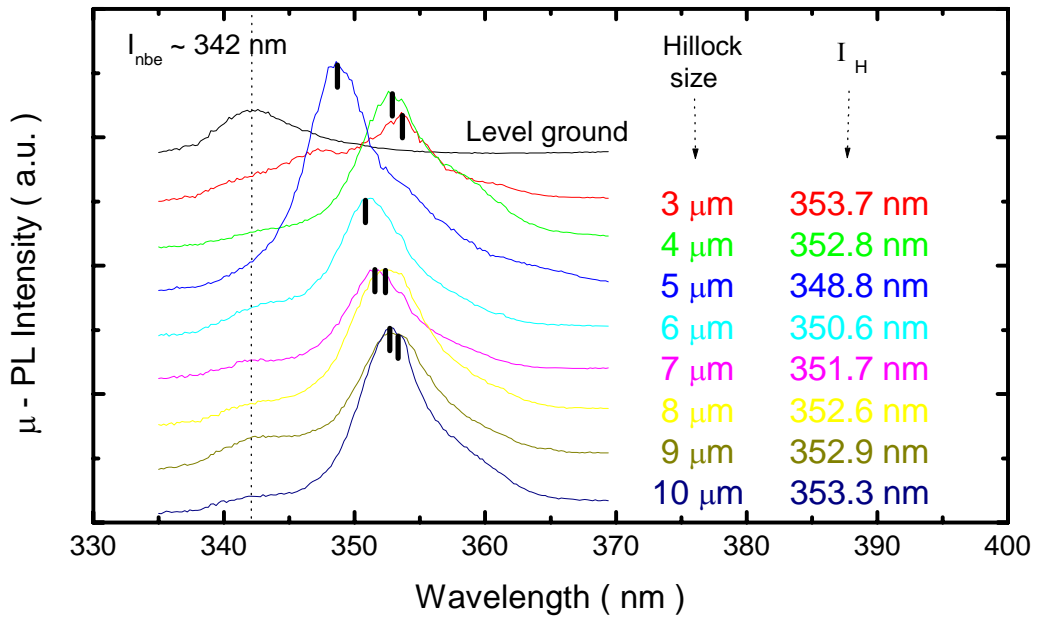


圖 4-5-7 AlGaN (樣品 B) 在不同尺寸 Hillock 中心處之螢光光譜

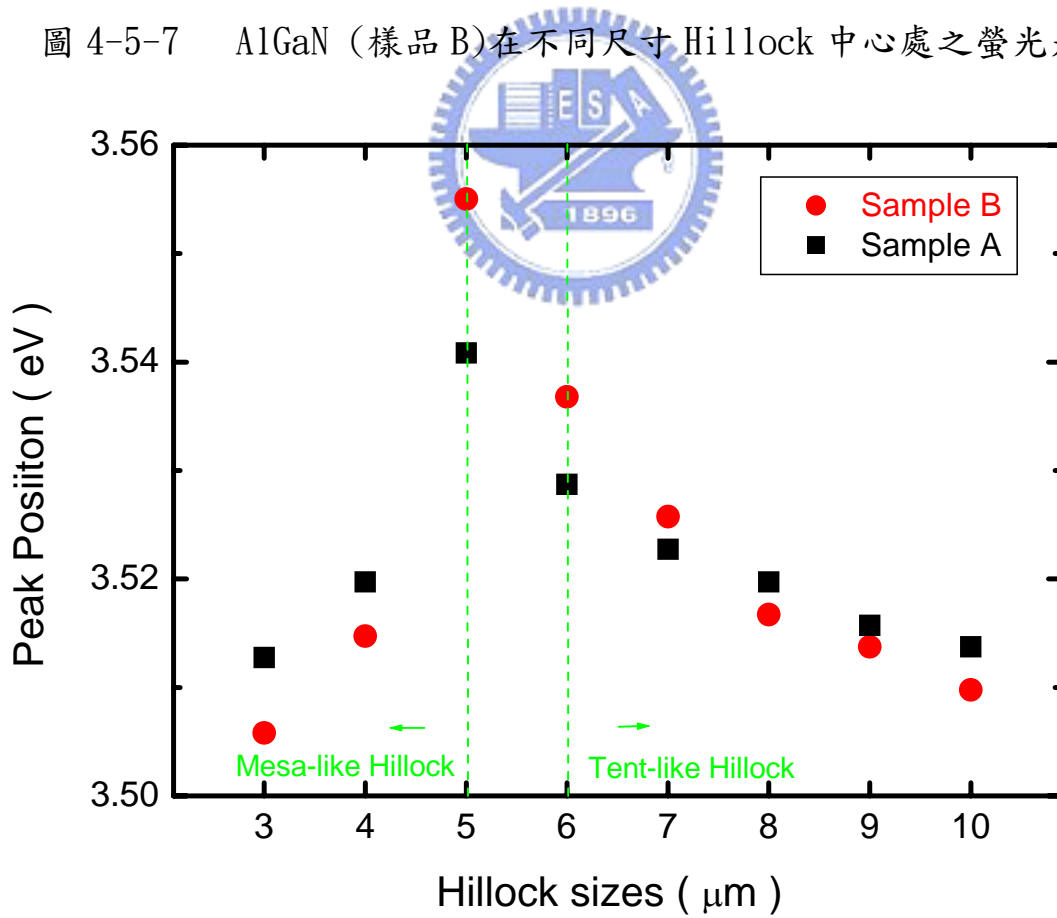


圖 4-5-8 在不同尺寸 Hillock 之螢光光譜的比較 (Sample A vs. B)

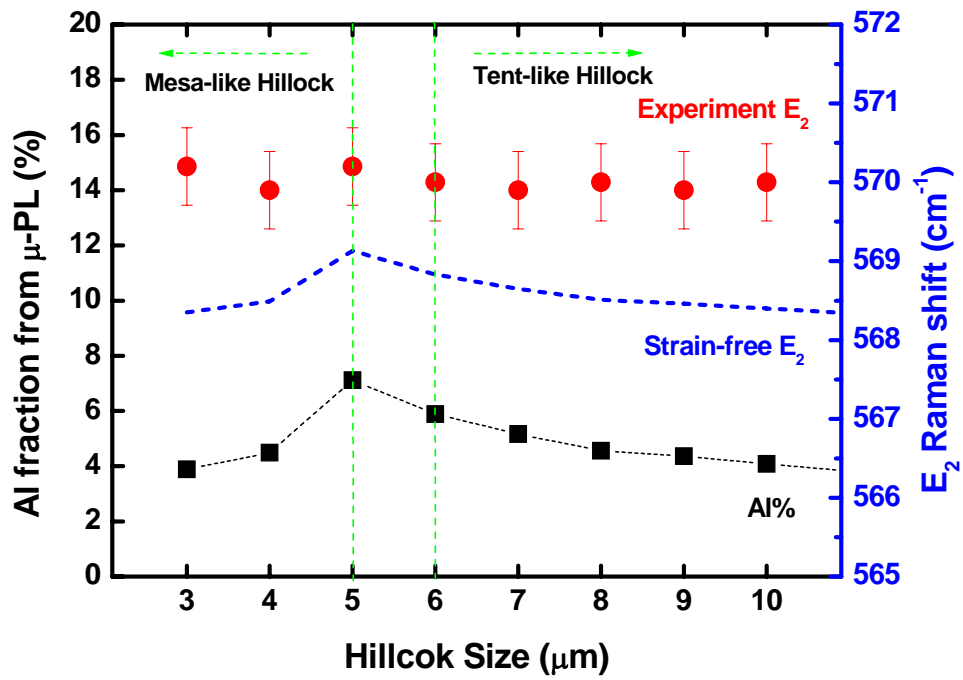


圖 4-5-9 在不同尺寸 Hillock 下鋁組成和拉曼位移之對應(樣品 B)

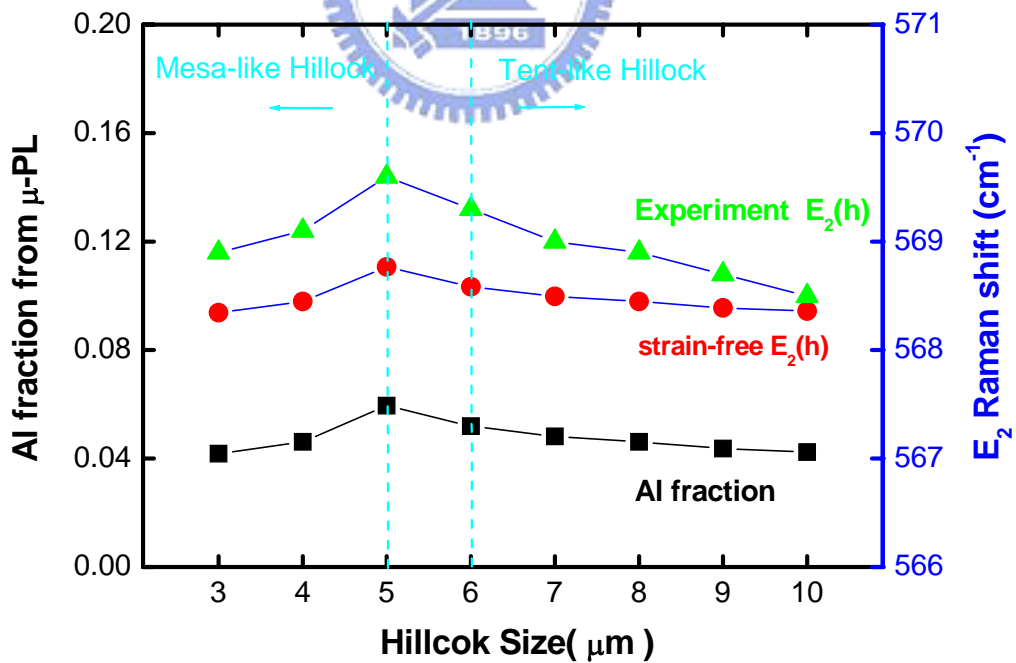


圖 4-5-10 在不同尺寸 Hillock 下鋁組成和拉曼位移之對應(樣品 A)

第五章 結論與展望

本論文主要利用具有微米級解析度的微拉曼光譜 (μ -Raman) 及微螢光光譜 (μ -PL) 來探討氮化鎵圓盤層狀物 (GaN disks) 的光學特性。此樣品是利用有機金屬氣象磊晶 (MOCVD) 於 c-Sapphire 基板上先成長氮化鋁鎵薄膜，再利用原子層磊晶的技術成長圓點狀氮化鎵結構。藉由上述的光學量測，希望能了解此樣品氮化鎵的特性。

氮化鎵的表面形貌主要利用原子力顯微鏡 (AFM) 及 100 倍物鏡下的光學顯微鏡 (OM) 來觀測。氮化鎵盤狀物成長在不同類型的六角椎體 (Hillock) 的截斷面上，從原子力顯微鏡的數據分析，氮化鎵盤狀物的平均高度約為 100 nm；平均寬度約為 $1\ \mu\text{m}$ ；而平鋪在氮化鋁鎵的密度則為 $3/\mu\text{m}^2$ 。另外，由 AFM 影像觀察，不同尺寸 Hillock 中心處存在著氮化鎵盤狀物結構。

利用微拉曼光譜的分析，確定了不同類型六角丘狀 (Hillock) 表層的氮化鎵盤狀物之拉曼 $E_2(\text{high})$ 及 $A_1(\text{LO})$ 振動模態譜峰位置的不一致。探究其原因，可能是因為底下氮化鋁鎵鋁組成的變異所造成氮化鎵訊號的位移。故我們也進行了微螢光光譜來確定底部鋁組成的差異，發現了三種不同類型六角丘狀其鋁組成的確不同，所以造成了氮化鎵訊號在拉曼的變異。從氮化鎵盤狀物的微螢光光譜也可發覺，該樣品的確是有兩個主要的峰值，分別是在 342 ~ 352 nm 附近的氮化

鋁鎵之訊號，而另一譜峰則出現在 365nm 附近，這裡則是指氮化鎵的訊號，在微螢光光譜中完整六角丘狀上氮化鎵之峰值 (I_{GaN}) 即顯示和平坦處的譜峰有所不同，在這也和微拉曼光譜互相輝映，皆可就氮化鎵的訊號變異來做探討。

接著是針對 10 μm Tent-like Hillock 之完整六角丘狀內外不同位置進行直線掃描的量測。從微拉曼光譜得知，氮化鎵 $E_2(\text{high})$ 及 $A_1(\text{LO})$ 兩種振動模態的峰值皆呈現類似 W 變化的趨勢，這跟純粹氮化鋁鎵薄膜的拉曼振動模態隨直線掃描其峰值之分布有著類似之處，推測是長在樣品最上層的氮化鎵結構受到底下氮化鋁鎵承受不同壓縮應力之變異所造成。另外利用定位技術進行和拉曼量測時同樣偵測點之微螢光光譜的量測，發覺微螢光光譜中氮化鎵譜峰 (I_{GaN}) 一樣會隨不同位置有著類似 W 的趨勢。從這兩種光譜的對應，可以發現氮化鎵的確會隨不同位置和底下氮化鋁鎵之間壓縮應力的改變。接著我們也對強度分佈來討論，發現不論從微拉曼或是微螢光光譜，皆為量測光點越靠近 Hillock 中心時，可能是有較多的氮化鎵累積，造成該處氮化鎵訊號最強。

最後我們針對不同尺寸大小 Hillock 中心處進行光譜的量測，想了解位於中心處之氮化鎵盤狀物會隨底下 Hillock 尺寸的變異而有怎樣的變化？由微拉曼光譜得知，就 Mesa-like Hillocks 這類型

的六角丘狀而言，氮化鎵 $E_2(\text{high})$ 及 $A_1(\text{LO})$ 兩種振動模態的拉曼譜峰會隨著 Hillock 尺寸變大而產生向高頻的走勢；但一樣是隨 Hillock 尺寸的變大，對 Tent-like Hillocks 而言，則兩種振動模態的拉曼位移反而呈現著向低頻移動的趨勢；我們也試圖從微螢光光譜對改變 Hillock 尺寸來做分析，一來發現氮化鎵的譜峰 (I_{GaN}) 有著和拉曼光譜相似的趨勢，另外由氮化鋁鎵的譜峰發現鋁組成隨尺寸有著對應的關係。故由於此兩類型 Hillocks 其底下鋁組成有著和氮化鎵結構同樣的趨勢，故推測是底下氮化鋁鎵和最上層的氮化鎵結構之間應力的變化造成光譜上的差異。就 Tent-like Hillocks 此類型上的氮化鎵光譜訊號做分析，推測隨此類型的 Hillock 的尺寸變大，氮化鎵盤狀物會受到底下各層較小壓縮應力的影響，也因如此，造成當 Hillock 尺寸增加時氮化鎵拉曼訊號會有著向低頻移動的趨勢。而此部分之微螢光光譜其氮化鎵的譜峰 (I_{GaN}) 也有著和微拉曼光譜互相吻合的對應關係。

本實驗室有關這系列的樣品，是就氮化鎵圓盤狀的類奈米尺度的結構做初步的成長。希望就本論文中對此樣品的光學特性研究後，期待能夠長出品質更佳的樣品結構；另外論文也試圖想去了解底下的 Hillock 對未來氮化鎵量子點的發展有什麼相互之影響，但是就目前量測此樣品的氮化鎵點狀結構來看其尺寸還太大，故本論文只將之稱

為類奈米結構。本論文從光學量測中並無發覺所謂的量子效應，這似乎是最上層的氮化鎵尺寸過大所致。一般來說，尺寸小至十幾奈米的尺度下才可以稱作是量子點結構。本實驗室的長晶技術已能成功研發出尺寸較小的奈米點結構，期待這些樣品的光學特性良好，之後實驗室的成員可針對這些奈米點結構作光學上的研究。



參考文獻

1. S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, *Jan, J. Appl. Phys.* 32, L8 (1993)
2. S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, *Jan. J. Appl. Phys.* 34, L797 (1995)
3. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, *Jan, J. Appl. Phys.* 35, L74 (1996)
4. M. Razeghi and A. Rogalski, *J. Appl. Phys.* 79, 7433 (1996)
5. H. Amano, T. Asahi and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L205 (1990)
6. A. S. Zubrilov, V. I. Nikolaev, D. V. Tsvetkov, V. A. Dmitriev, K. G. Irvine, J. A. Edmond, and C. H. Carter, *Appl. Phys. Lett.* 67, 553 (1995)
7. M. A. Khan, S. Krishnankutty, R. A. Skogman, J. N. Kuznia, and D. T. Olson, *Appl. Phys. Lett.* 65, 520 (1994)
8. S. T. Kim, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* 67, 267 (1995)
9. H. Amano, T. Tanaka, Y. Kunii, K. Kato, S. T. Kim, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* 64, 1377 (1994)
10. R. L. Aggarwal, P. A. Maki, R. J. Molnar, Z. L. Liao, and I. Melngailis, *J. Appl. Phys.* 79, 2148 (1996)
11. T. J. Schmidt, X. H. Yang, W. Shan, J. J. Song, A. Salvador, W. Kim, O. Aktas, A. Botchkarev, and H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1820 (1996)
12. M. A. Khan, J. N. Kuznia, A. R. Bhattarai, and D. T. Olson, *Appl. Phys. Lett.* 62, 1786 (1993)
13. M. A. Khan, A. Bhattarai, J. N. Kuznia, and D. T. Olson, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1214 (1993)
14. Wei-Chung Chen, *Photoluminescence Study of Hillock on AlGaN Films*, Electrophysics, NCTU (2003)
15. Kuo-Hsi Yen, *Studies of hexagonal hillocks on AlGaN thin film*, Electrophysics, NCTU (2004)
16. I. N. Stranski and V. L. Krastanow, *Akad. Wiss. Lit. Mainz. Naturwiss. Karl-August-Forster Lect.* 146, 797 (1939)
17. Anders Petersson, Anders Gustafsson, and Lars Samuelson, *Appl.*

- phys. Lett. 74, 237 (1999)
18. Peter Ramvall, Satoru Tanaka, Shintaro Nomura, Philippe Riblet, and Yoshinobu Aoyagi, Appl. phys. Lett. 75, 1327 (1999)
 19. Satoru Tanaka, Sohachi Iwai, and Yoshinobu Aoyagi, Appl. phys. Lett. 69, 2623 (1996)
 20. A. Cingolani, M. Ferrara, M. Lugara, and G. Scamarcio, Solid St. Comm. 58, 823 (1986)
 21. C. A. Arguello, D. L. Rousseau and S. P. S. Porto, Phys. Rev. 181, 1351 (1969)
 22. M. Cardona: Topics in Applied Physics-Light Scattering in solids I p35-37
 23. Hiroshi Harima, J. Phys.: Condens. Matter 14, R967 (2002)
 24. H. B. Bebb and E. W. Williams, Semicond. Semimet. 8, 4-5 (1972)
 25. Joseph H. Simmons and Kelly S. Potter: Optical Materials
 26. A. H. Kitai: Solid State Luminescence
 27. Klaus D. Mielenz: Optical Radiation Measurements, Vol 3.
 28. Zhe Chuan Feng, Matthew Schurman, and R. A. Stall, J. Vac. Sci. Technol. A 15, 2428 (1997)
 29. Bi-Hsuan Lin, Photoluminescence and Raman Scattering Studies of Hillocks on AlGaN Film, Electrophysics, NCTU (2005)
 30. C. Kisielowski, J. Krüger, S. Ruvimov, T. Suski, J. W. Ager III, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E. R. Weber, M. D. Bremser, and R. F. Davis, Phys. Rev. B 54, 17745 (1996)
 31. H. Angerer, D. Brunner, and F. Freudenberg, Appl. phys. Lett. 71, 1504 (1997)
 32. V. Yu. Davydov, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, A. E. Nikolaev, W. V. Lundin, A. S. Usikov, A. A. Klochikhin, J. Aderhold, J. Graul, O. Semchinova, and H. Harima, Phys. Rev. B 65, 125203-1 (2002)