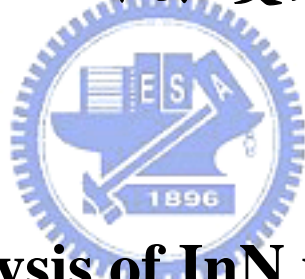


國立交通大學  
電子物理研究所  
碩士論文

氮化銦奈米點之微拉曼光譜和應變分析



**Strain analysis of InN nanodots by  
Micro-Raman scattering**

研究生：林峰毅

指導教授：張文豪 教授

中華民國九十七年七月

氮化銦奈米點之拉曼光譜和應變分析

**Strain analysis of InN nano-dots by  
Micro-Raman scattering**

研究生：林峰毅

Student: Feng-Yi Lin

指導教授：張文豪 教授

Advisor: Prof. Wen-Hao Chang



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 2008  
Hsinchu, Taiwan

中華民國九十七年七月

# 氮化銦奈米點之拉曼光譜和應力分析

研究生：林峰毅

指導教授：張文豪 博士

國立交通大學

電子物理研究所碩士班



本篇論文主要是利用微拉曼光譜( $\mu$ -Raman)實驗技術去研究有關氮化銦奈米點(InN nano-dots)不同形貌下對應變(strain)造成的影響。

隨著不同量子點的形貌，我們觀察到拉曼散射(Raman scattering)的 $E_2$ 模態有明顯的位移，經交叉比對數據後發現當量子點的高寬比越小則氮化銦奈米點的拉曼 $E_2$ 模態頻率有明顯增加的情形。再藉由X光繞射實驗得到樣品的應變(strain)大小與拉曼 $E_2$ 模態頻率的對應關係。利用拉曼散射 $E_2$ 模態的頻率，以及對應

的X光繞射結果，搭配文獻上的理論計算結果，再擬合實驗結果後。我們可以求出在零應變(strain-free)下，氮化鈦 $E_2$ 模態的頻率，也可反推出奈米點剛形成時所受殘餘的應變(residual strain)大小。

由於氮化鈦奈米點與緩衝層(buffer layer)的熱膨脹係數(thermal expansion coefficient)不一樣，所以從高溫冷卻到室溫的過程中會有殘餘的熱應變(residual thermal strain)，我們對不同的長晶溫度的氮化鈦其殘餘的熱應變也作分析，結果得到：氮化鈦在形貌上所造成的應力遠大於溫度所造成的熱應變，甚至成長方式的不同也對氮化鈦形成時所產生的應變(strain)影響甚小，因此我們對此兩種情形所可能造成的應變皆予以忽略不計。

# Strain analysis of InN nano-dots by Micro-Raman scattering

Student: Feng-Yi Lin

Advisor: Prof. Wen-Hao Chang

Institute of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

In this thesis, we studied the relationship between the strain and the different size InN nano-dots by  $\mu$ -Raman and X-ray diffraction (XRD).

The obvious shift of Raman  $E_2$  mode is observed with different size InN nano-dots. As the aspect ratio decreased, we found the compressive strain increased. The strain variation versus aspect ratio could be fitted well by 2D thick ribbon model and it was used for elastic relaxation process of island growth. We could determine the initial strain around 0.42 % with the Raman scattering and X-ray diffraction after primary plastic relaxation and also obtained the slope coefficient between Raman  $E_2$  mode and residual strain. The thermal expansion coefficients of InN nano-dots and buffer layer are different

from each other, so the residual thermal strain results from that high temperature cool down to room temperature. We found that residual thermal strain can be neglect because of the small by calculation.



# 致謝

本篇論文得以完成，首先必須感謝我的指導教授-張文豪老師，張老師積極且嚴謹的處事態度，細心且親切指導方式，不僅啟發了我的思考邏輯，強化了我面對與解決問題的能力，張老師一直以來亦是我學習的目標與典範。同時也要感謝陳衛國老師，李明知老師和周武清老師在各方面的批評與指導，沒有他們本論文亦無法更具完整性。

另外必須感謝同屆研究生書鴻、仲葳、少甫一同在實驗室中努力打拼，並在課業與實驗上互相討論與協助，在討論的過程中除了增進對研究的瞭解外更建立了深厚的友誼，實驗室的博士班學長蔡儀哲更是在實驗上給予我許多的幫助，學弟們聖允、家賢、威宇、鴻璋、大雄的加入也讓實驗室更活潑熱絡，陪我熬過最艱辛的一年。

最後必須感謝我的父母對我的栽培與無怨無悔的付出，有了他們的鼓勵與支持讓我能盡情追求自己的理想，回到家中仍有一個溫暖的問候與關懷。哥哥姊姊的加油打氣讓我不灰心，女友蕙瑜亦有如家人一般常給予我最大的鼓勵與信心，耐心的陪我度過碩士生活。在我身邊照顧我的朋友們與交大的學長、同學、學弟們，在此由衷的感謝你們大家，謝謝。

# 目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
致謝.....	v
目錄.....	vi
圖目錄.....	viii
第一章 簡介.....	1
第二章 基本原理.....	3
2-1 氮化銦的結構.....	3
2-2 六角烏采結構氮化銦的晶格振動.....	4
2-3 X 光繞射.....	8
第三章 實驗架構.....	11
3-1 樣品製備.....	11
3-2 拉曼系統.....	14
3-3 樣品表面定位.....	16
第四章 結果與討論.....	18
4-1 氮化銦量子點表面形貌.....	18
4-2 拉曼光譜結果.....	21
4-3 理論模型的擬合.....	30



第五章 結論.....	39
參考文獻.....	41
附錄一.....	43
附錄二.....	45



# 圖目錄

圖 2-1 氮化銦原子組成結構圖(a)六角烏采結構(b)立方閃鋅結構.....	6
圖 2-2 六角烏采結構氮化銦在 c 軸方向的原子振動模態，其中 H，L 分別表示模態的高頻與低頻.....	7
圖 2-3 布拉格定律示意圖.....	9
圖 3-1 氮化銦量子點磊晶結構.....	11
圖 3-2 FME 成長流程示意圖.....	13
圖 3-3 pulsed mode 成長流程示意圖.....	13
圖 3-4 拉曼系統示意圖.....	15
圖 3-5 藍寶石脈衝雷射所做出點陣區域記號.....	16
圖 3-6 (a)樣品在 AFM 所得表面形貌(b)拉曼系統 CCD 所見影像.....	17
圖 4-1 以FME在 700 °C成長的氮化銦量子點AFM影像.....	18
圖 4-2 700 °C氮化銦量子點的高度、寬度、高寬比統計圖.....	20
圖 4-3 量子點橫截面掃描圖形.....	23
圖 4-4 量子點形貌的差異對拉曼E <sub>2</sub> 模態頻率的影響.....	24
圖 4-5 量子點高度、寬度、高寬比對拉曼E <sub>2</sub> 模態頻率對應圖.....	25
圖 4-6 625 °C與 650 °C下成長的氮化銦量子點.....	26
圖 4-7 不同溫度量子點高寬比對拉曼E <sub>2</sub> 模態頻率的關係.....	27
圖 4-8 不同成長溫度造成的熱應力對拉曼E <sub>2</sub> 模態頻率的影響.....	29

圖 4-9 理論模型的擬合.....	33
圖 4-10 不同長晶時間的氮化銦量子點與薄膜的 X 光繞射量測.....	34
圖 4-11 透過XRD量測得到應力與拉曼 $E_2$ 模態頻率的關係.....	36
圖 4-12 所有實驗結果的擬合.....	36



# 第一章 簡介

氮化銦(InN)是近年來最備受關注的半導體材料之一，主要原因在於實驗上發現能隙(band-gap)在 0.7 eV 附近，並非過去所認知的~1.9 eV。此發現意味著三元合金氮化銦鎵(InGaN)的能隙，可經由調變銦與鎵的比例得到橫跨近紅外光至紫外光之間的材料。此外，理論預計氮化銦具有非常高的載子遷移率，而其電子更是在 III 族氮化物材料中擁有最低的電子有效質量，因此氮化銦在高速電子元件的應用上也極具潛力。

由於氮化銦具有低裂解溫度並具有較高的氮氣飽和蒸汽壓，再加上早期氮化銦成長技術尚未成熟，導致氮化銦合成困難，因此在III族氮化物中鮮少被研究。然而，直到近年長晶技術的增進，氮化銦薄膜特性受到廣泛的研究並有顯著的成果，使各國團隊更進一步的投身於氮化銦量子結構的研究。在奈米尺度下，由於量子侷限效應和表面效應，奈米尺度的材料其物理和化學性質和塊材均有顯著差異。

法國的O. Briot<sup>[1]</sup>等人在 2003 年利用有機金屬化學氣相沉積法(MOCVD)將氮化銦量子點成長在藍寶石(sapphire)基板上，其尺寸大小約 500 nm。而且成長於氮化鎵上的氮化銦與氮化鎵兩

者之間的晶格不匹配程度高達 11%~13%，在氮化銦的量子結構成長於氮化鎵上時，其應變(strain)的釋放(relaxation)過程已被O. briot與西班牙的J. G. Lozano等人在 2005 年用穿隧式電子顯微鏡(TEM)清楚的拍攝到大小約 50nm量子點的側視圖，並用TEM的繞射圖案探討原子差排與量子點應力釋放<sup>[2-3]</sup>，但仍無法完全解決所有的疑問。在此我們也對氮化銦奈米點的應變變化情形做研究，我們以微拉曼系統量測搭配AFM表面形貌與樣品表面定位結果做結合，藉此對微小區域(3 $\mu$ m直徑圓)的奈米點做地毯式的分析，而非採整個樣品的奈米點平均形貌來分析。在分析實驗結果後，我們發現奈米點的高寬比對其拉曼E<sub>2</sub>模態有著一趨勢在：隨奈米點高寬比的減小，拉曼E<sub>2</sub>模態的頻率呈藍移。接著藉由Kern和Muller所計算出的 2D理論模型：氮化銦在不同的高寬形貌上的應變釋放關係。透過此理論的計算結果可以完整的擬合我們的實驗數據，得出奈米點高寬比與拉曼E<sub>2</sub>模態的關係曲線。最後透過此曲線可反推在奈米點剛形成時所受殘餘的應變(residual strain)大小約為 0.42%。

## 第二章 基本原理

### 2-1 氮化銦的結構

氮化銦可以有兩種晶格結構。分別是六角烏采結構(hexagonal wurtzite, h-InN)和立方閃鋅結構(cubic zinc-blende, c-InN)，如圖 2-1 所示。若氮化銦處於六角烏采結構的穩定型態時，則立方閃鋅結構在其中將為次穩定型態，而我們研究的部份，主要是以六角烏采結構的氮化銦為主<sup>[4]</sup>。

六角烏采結構的氮化銦在單位晶格中由四個原子所組成(兩個 In-N 原子對)，而立方晶結構的氮化銦在單位晶格中由兩個原子所組成(一個 In-N 原子對)。在這兩種情形中，銦原子旁皆連接著四個氮原子，其形狀就像是一四個椎角為氮原子的四面體，其中心放置銦原子的方式做連結，反之氮原子四周亦以相同方式連接四個銦原子。六角結構與立方晶結構的氮化銦不同的地方在於其堆疊方式：六角結構的氮化銦是沿[0001]方向以 ABAB.....的方式堆疊，立方晶的氮化銦是沿[111]方向以 ABCABC.....的方式堆疊。

## 2-2 六角烏采結構氮化鈮的晶格振動

在晶格中聲子的拉曼散射(Raman scattering)可以解釋成光子與聲子之間的交互作用<sup>[5,6]</sup>。一入射頻率為 $\omega_L$ 的光子與晶格中聲子的交互作用，產生或是抵銷一頻率為 $\omega_{ph}$ 的聲子，因此散射光的頻率為

$$\omega_s = \omega_L \pm \omega_{ph} \quad (1)$$

以波向量表示，其關係可表示為


$$\vec{K}_s = \vec{K}_L \pm \vec{q} \quad (2)$$

其中 $K_L$ 、 $K_S$ 及 $q$ 分別為入射光、散射光及聲子的波向量，而(1)和(2)兩式則滿足能量守衡與動量守衡；其中“-”表示法，代表史托克散射(stokes scattering)，而“+”表示法，代表反史托克散射(anti-stokes scattering)。散射光的頻率相較於入射光的頻率差，我們稱作拉曼位移(Raman shift)，其範圍通常由 $50 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 。通常使用的激發光源從近紅外光至近紫外光光源皆有人用於實驗中。通常我們將拉曼散射中的幾何關係描寫成 $\vec{K}_L(\vec{a}_L, \vec{a}_s)\vec{K}_s$ ，入射光方向(入射光極化方向，散射光極化方向)散射光方向。在晶格振動的情況下，散射截面(scattering cross section)在非零情況下的

幾何結構中可測得拉曼光譜。

在散射過程僅包含一個聲子的作用，我們稱之為一階拉曼散射。在適當條件中也可觀察到二階拉曼散射，也就是兩個聲子同時被產生或抵銷，亦或是一個聲子被產生和另一個聲子被抵銷。拉曼散射截面可以被寫成<sup>[7]</sup>

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = w \left| \vec{a}_s \cdot \vec{R} \cdot \vec{a}_L \right|^2 \quad (3)$$

其中w是常數， $\vec{R}$ 是拉曼張量與晶格張量 $\chi_{ij}$ 有關。六角烏采結構的氮化鈮屬於 $C_{6v}^4$ 空間群，群論預測其有一個 $A_1$ ，一個 $E_1$ ，兩個 $E_2$ ，和兩個 $B_1$ 拉曼模態，其相對應的拉曼張量如下：

$$A_1(z) = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}, \quad E_1(x) = \begin{vmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad E_1(y) = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{vmatrix},$$

$$E_2 = \begin{vmatrix} 0 & d & 0 \\ d & -d & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}, \quad B_1 = \begin{vmatrix} e & f & 0 \\ f & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (4)$$

$A_1$ 和 $E_1$ 是對稱形式，其對應軸向與平面的振動，可分成縱向聲學聲子(longitudinal acoustic ; LA)與縱向光學聲子(longitudinal optical ; LO)，以及橫向聲學聲子(transverse acoustic ; TA)與橫向



光學聲子(transverse optical ; TO)。E<sub>2</sub>和B<sub>1</sub>是非極化形式，其中E<sub>2</sub>的拉曼訊號只有在B<sub>1</sub>訊號強度不明顯的時候才會表現出來。圖2-2 即為在單位晶格中，這些聲子模態所對應的原子振動形式，其中E<sub>2</sub>和B<sub>1</sub>模態根據其不同的原子振動方式，振動層頻率略為不同，因而以E<sub>2</sub> (high)和E<sub>2</sub> (low)兩種方式表示。

因此六角烏采結構的氮化銦在拉曼光譜中可測得有A<sub>1</sub>(LO)、E<sub>1</sub>(LO)、E<sub>2</sub>(high)、A<sub>1</sub>(TO)、E<sub>1</sub>(TO)，和E<sub>2</sub>(low)等，六種拉曼模態<sup>[8]</sup>。

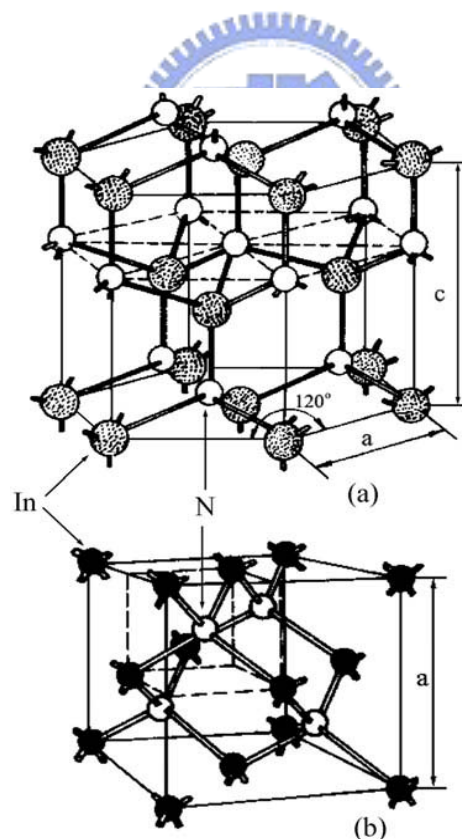


圖 2-1 氮化銦原子組成結構圖(a)六角烏采結構(b)立方閃鋅結構。

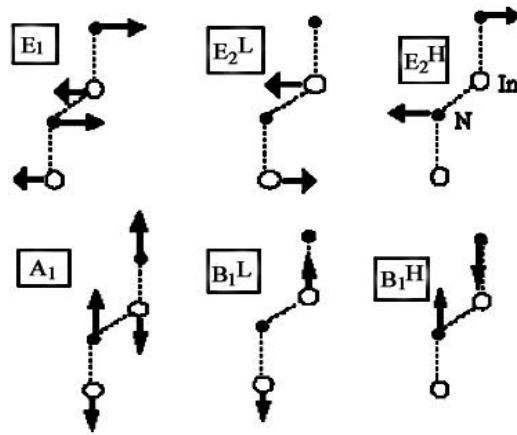


圖 2-2 六角鳥采結構氮化銦在 c 軸方向的原子振動模態，其中 H，L 分別表示模態的高頻與低頻。



Geometry configuration	Active phonon modes
$x(y, y)\bar{x}$	$A_1(\text{TO}), E_2$
$x(z, z)\bar{x}$	$A_1(\text{TO})$
$x(z, y)\bar{x}$	$E_1(\text{TO})$
$x(y, z)y$	$E_1(\text{TO}), E_1(\text{LO})$
$x(y, y)z$	$E_2$
$z(x, y)\bar{z}$	$E_2$
$z(x, x)\bar{z}$	$A_1(\text{LO}), E_2$

表 2-1 不同極化方向所對應的聲子振動模態。

$E_2$ (low)	$B_1$ (low)	LOPC (low)	$E_1$ (TO)	$A_1$ (TO)	$E_2$ (high)	$B_1$ (high)	$E_1$ (LO)	$A_1$ (LO)
Experimental								
...	...	...	...	...	495	...	...	596
...	...	...	...	...	491	...	...	590
...	...	...	475	446	488	...	...	574
...	...	...	...	...	491	...	...	590
87	200	...	476	480	488	540	570	580
87	...	450	476	447	488	...	593	586
87	...	...	476	447	488	...	593	586
82	...	...	...	...	488	...	...	588
88	...	...	...	440	490	...	...	590
87	...	441	...	...	491	...	...	588
...	...	440	...	...	488	...	...	587
88	...	450	...	...	490	...	...	590
88	...	440	...	...	489	...	...	589
88	...	...	...	...	491	...	...	589
Theoretical								
104	270	...	472	440	483	530	...	...
93	202	...	470	443	492	568	605	589

表 2-2 六角烏采結構氮化鈮的拉曼資料



### 2-3 X 光繞射

X 光繞射(X-ray diffraction; XRD)是用來測量晶格結構的一種非破壞性技術，常被用來分析所成長的結構與底下基板間的晶格不匹配程度，同時也可確定樣品磊晶結構的優劣。繞射現象可視為入射光被不同晶面的多重反射結果。在某些入射角下，從相鄰晶面反射波彼此相位相同，光程差為波長的整數倍，因而產生建設性干涉，其條件如下，

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

滿足此條件便可產生繞射，稱為布拉格定律(Bragg's law)(圖 2-3)。

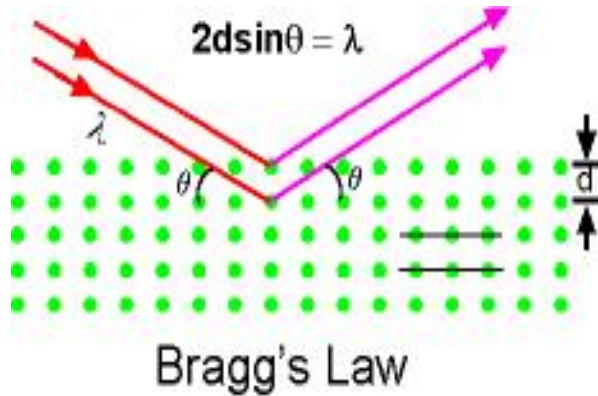


圖 2-3 布拉格定律示意圖。

不同的晶體結構晶面間距 $d$ 會有所差異，其中  $hkl$  是晶格中的方向，因此會有不同組合之繞射角( $2\theta_{hkl}$ )。繞射的發生除了必須滿足布拉格條件外，也會受晶體對稱性影響。當單位晶格內所含原子數目不只一個時，由於這些原子彼此的對稱關係，而限制了某些繞射的發生，稱為消光條件。所以當X光照射晶體時，只有在某些特定的入射角才會出現繞射波，這主要是決定於單位晶格的形狀、大小及對稱性。此外，單位晶格內組成原子不同時，由於各原子對 X 光散射能力相異，故雖結構相同也會造成不同的繞射強度。基本上晶體之XRD實驗提供兩項重要訊息：一是繞射的角度  $2\theta$ ，二是繞射的強度，其中第一項訊息提供了晶體之晶

格形狀大小的資料；而第二項訊息則提供了晶體內部組成原子種類及位置的資料。



# 第三章 實驗架構

## 3-1 樣品準備

本論文所研究的樣品為氮化銦(InN)奈米點，其磊晶結構圖如圖 3-1 所示。樣品基板為藍寶石(sapphire)，首先將溫度升溫至 520 °C時先成長一層薄的氮化鎵(GaN) 緩衝層，再將溫度提升至 1120 °C後成長一層厚度為 2 μm的氮化鎵成核層。接著將基板溫度降低至 600~700 °C之間，成長氮化銦奈米點於緩衝層之上。

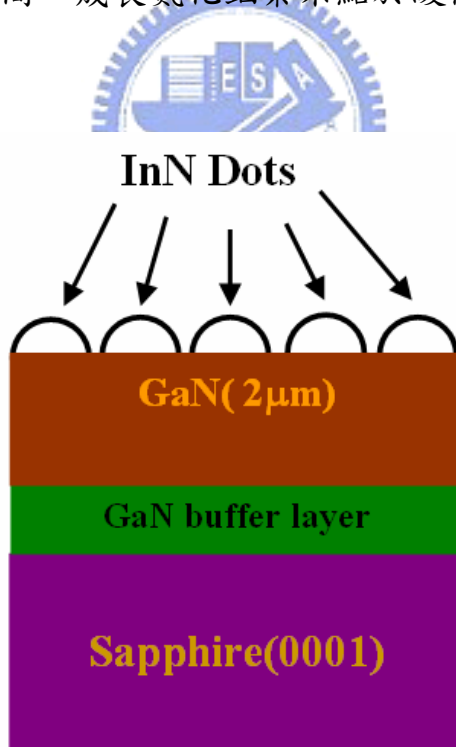


圖 3-1 氮化銦奈米點磊晶結構

本論文研究的氮化銦奈米點成長溫度分別為 625、650 和 700 °C。成長方式為流量調制磊晶法(flow-rate modulation epitaxy, 簡稱 FME), 與脈衝磊晶法(pulsed mode epitaxy)其成長過程如圖 3-2 與圖 3-3 所示。FME不同於傳統的有機金屬氣相沉積(metalorganic chemical epitaxy, 簡稱MOCVD)成長方式, 它是在一個週期內包含四個步驟: 通入有機金屬原料三甲基銦(trimethylindium; TMI<sub>n</sub>) 20 秒、通入氨氣(NH<sub>3</sub>)20 秒, 並在前述兩個步驟間穿插 10 秒的淨化(purge steps), 共成長六個週期。步驟中通入TMI<sub>n</sub>與NH<sub>3</sub>的流率分別為 150 sccm與 18000 sccm, 且在通入TMI<sub>n</sub>階段時, 亦同時通入流率為 500 sccm背景氨氣, 目的在於避免表面銦原子在高溫下脫附(desorption)。而脈衝磊晶法的成長方式與FME類似, 差別在於通入氣體的時間為 10 秒, 且在第一步驟中背景氨氣流率為 10000 sccm, 而在第二步驟中氨氣流率仍為 18000 sccm。

# FME

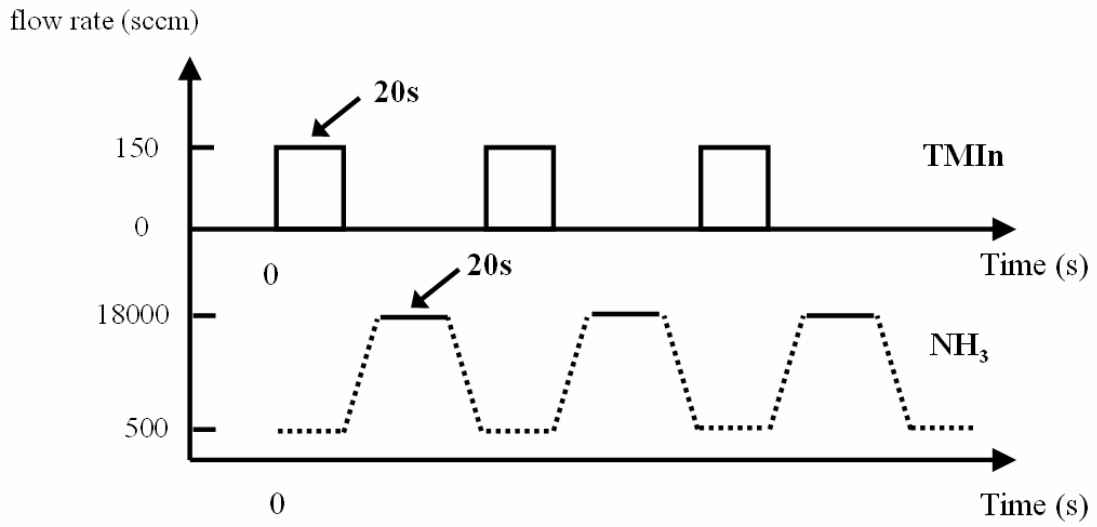


圖 3-2

FME 成長流程示意圖



## Pulsed mode

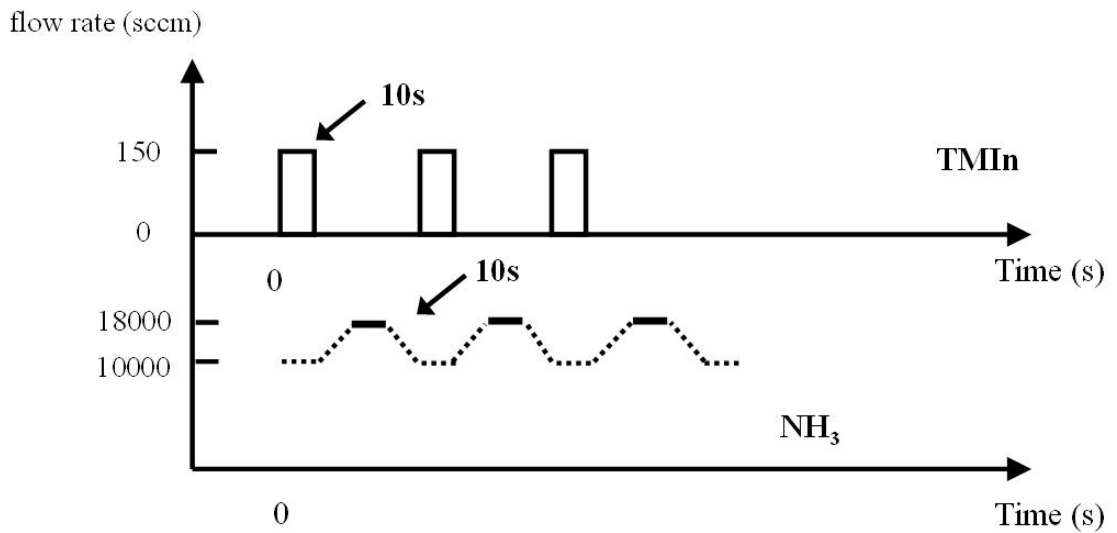


圖 3-3

pulsed mode 成長流程示意圖。



### 3-2 拉曼系統

圖 3-4 為拉曼系統裝置。我們以 10 mW 的氬離子( $\text{Ar}^+$ )雷射來作為實驗激發光源。雷射在聚焦物鏡前經由 488 nm Notch filter 反射至物鏡聚焦於樣品表面，訊號則由樣品依原光路穿過 488 nm Notch filter 由透鏡聚焦至光譜儀上，藉由 CCD 接收後轉換成訊號輸入電腦。



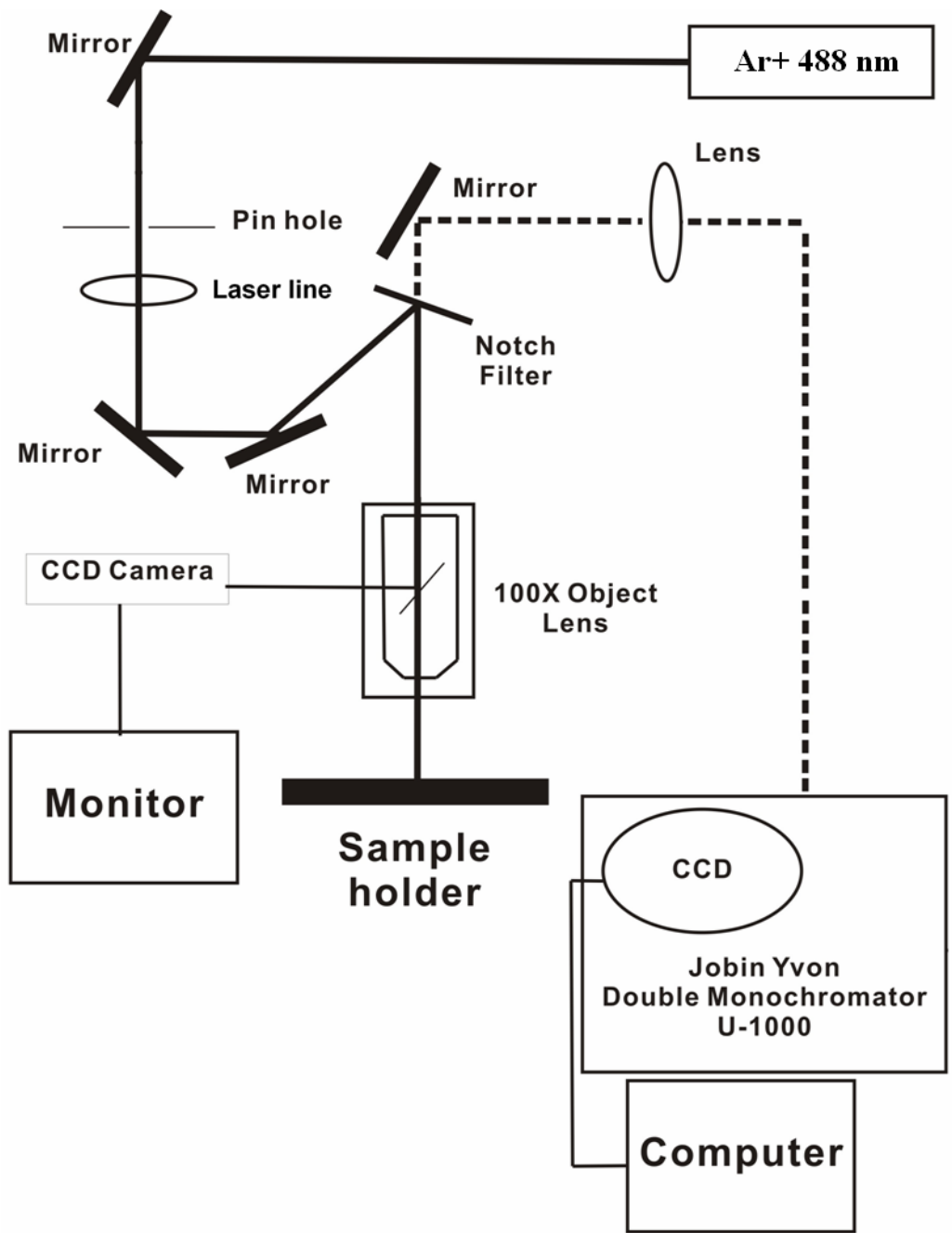


圖 3-4 拉曼系統示意圖。

### 3-3 樣品表面定位

為了確認在微拉曼系統下，被  $3\mu\text{m}$  直徑的激發光源所激發的訊號，究竟是由哪些氮化鈦奈米點所發出，我們必須在樣品上劃分出區域來與 AFM 所得之表面形貌做對應。在此我們以鈦-藍寶石脈衝雷射作為光源，透過 40X 物鏡聚焦至樣品上，可於樣品上製作出一系列直徑約為  $10\mu\text{m}$  大小的記號，並利用步進馬達移動樣品即可製作出點陣狀的標記，如圖 3-5 所示。

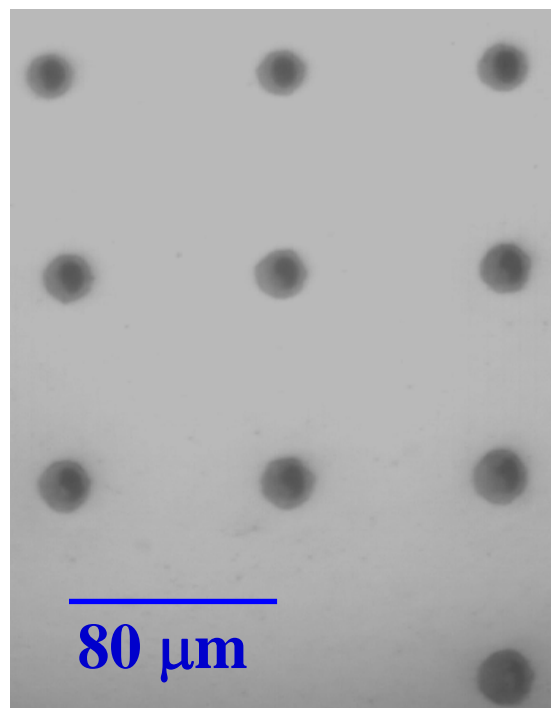


圖 3-5 藍寶石脈衝雷射所做出點陣區域記號。

接著搭配 AFM 的表面形貌與拉曼系統中的 CCD 所見影像來選擇所要量測之區域，如圖 3-6 所示，以此方法可確定樣品所偵測奈米點之形貌。

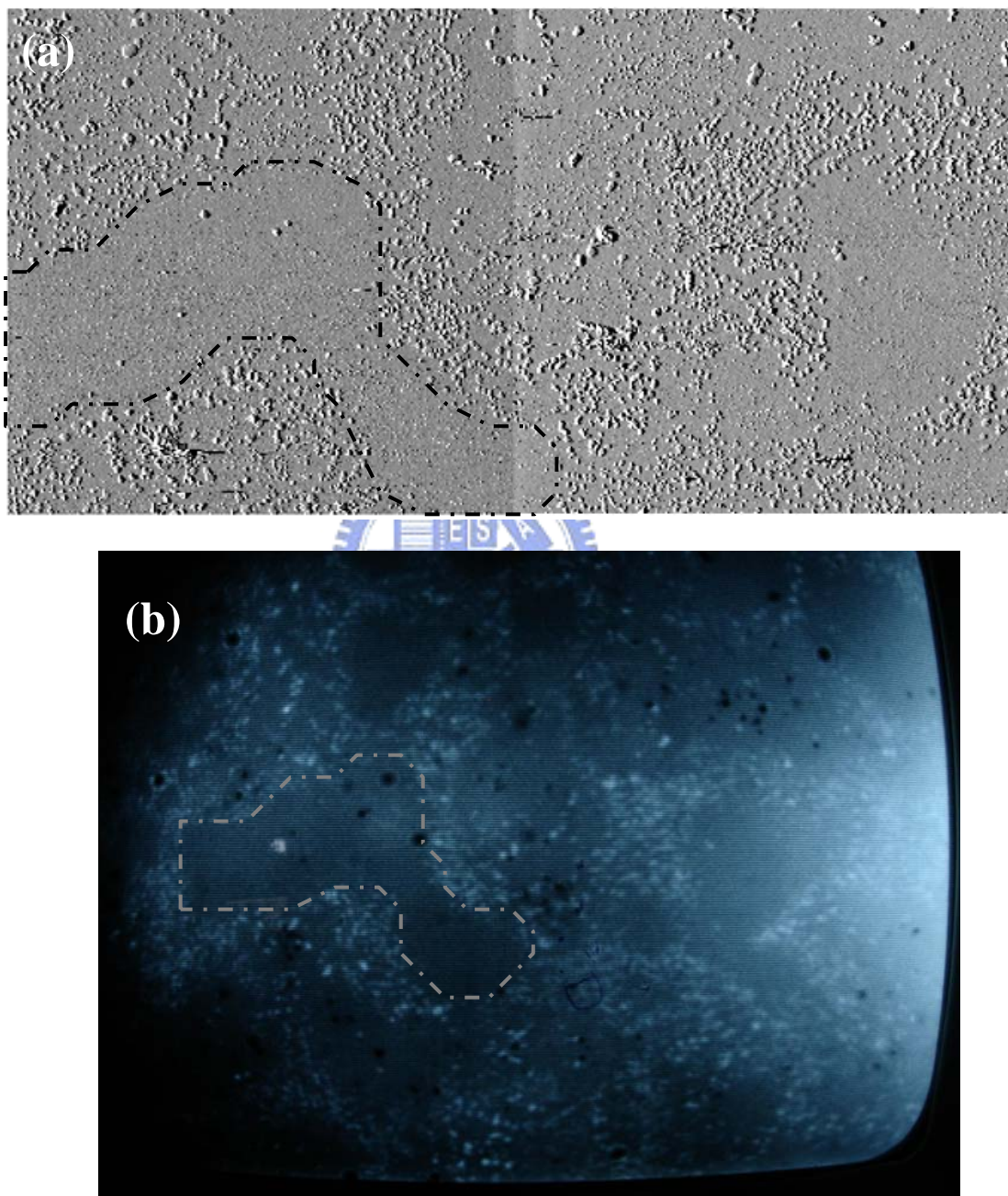


圖 3-6 (a)樣品在 AFM 所得表面形貌(b)拉曼系統 CCD 所見影像。

## 第四章 結果與討論

本論文所研究的樣品為氮化銦奈米點，成長方式有兩種，包括流量調制磊晶法(flow-rate modulation epitaxy, 簡稱 FME)與脈衝磊晶法(pulsed mode epitaxy)兩種。以FME成長的樣品是以相同的背景氮流率(500sccm)搭配不同的長晶溫度，而脈衝磊晶法成長的樣品則是以700 °C成長搭配不同的成長時間。

在實驗方面，我們利用原子力顯微鏡(atomic force microscopy, 簡稱AFM)研究樣品的表面形貌，並以拉曼光譜分析樣品的應變，最後討論氮化銦表面形貌與應變的關連性。

4-1 氮化銦奈米點表面形貌

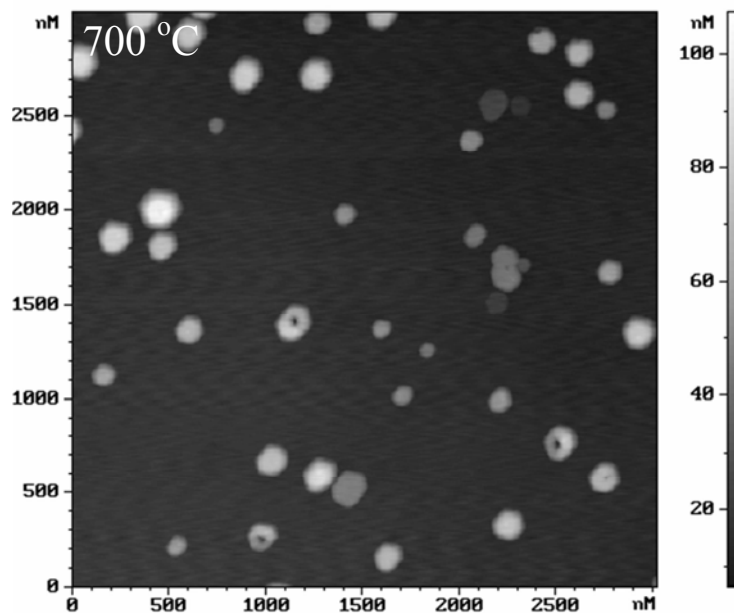


圖 4-1 以FME在 700 °C成長的氮化銦奈米點AFM影像。

圖 4-1 是在 700 °C 成長溫度下，以 FME 模式成長的氮化鈮奈米點的 AFM 形貌，圖片影像面積為 3 μm × 3 μm。由圖可見，在此樣品中各氮化鈮奈米點的形貌並不太一致，其高度與寬度可在 AFM 圖中分辨出差異。圖 4-2 是透過統計所得到的奈米點高度、寬度與高寬比的分佈範圍。我們發現高度分佈介於 10 到 60 nm 之間，寬度在 50 至 500 nm 之間，而高寬比則分佈在 0.03 至 0.26 之間。

在此樣品中雖然有較小的奈米點，但分佈較為稀疏。因此，我們另外分析了以脈衝磊晶法且同樣為 700 °C 成長的氮化鈮奈米點樣品。在低成長時間的樣品中，可以找到更多尺寸較小的奈米點，藉此觀察不同大小的奈米點之拉曼光譜的差異。

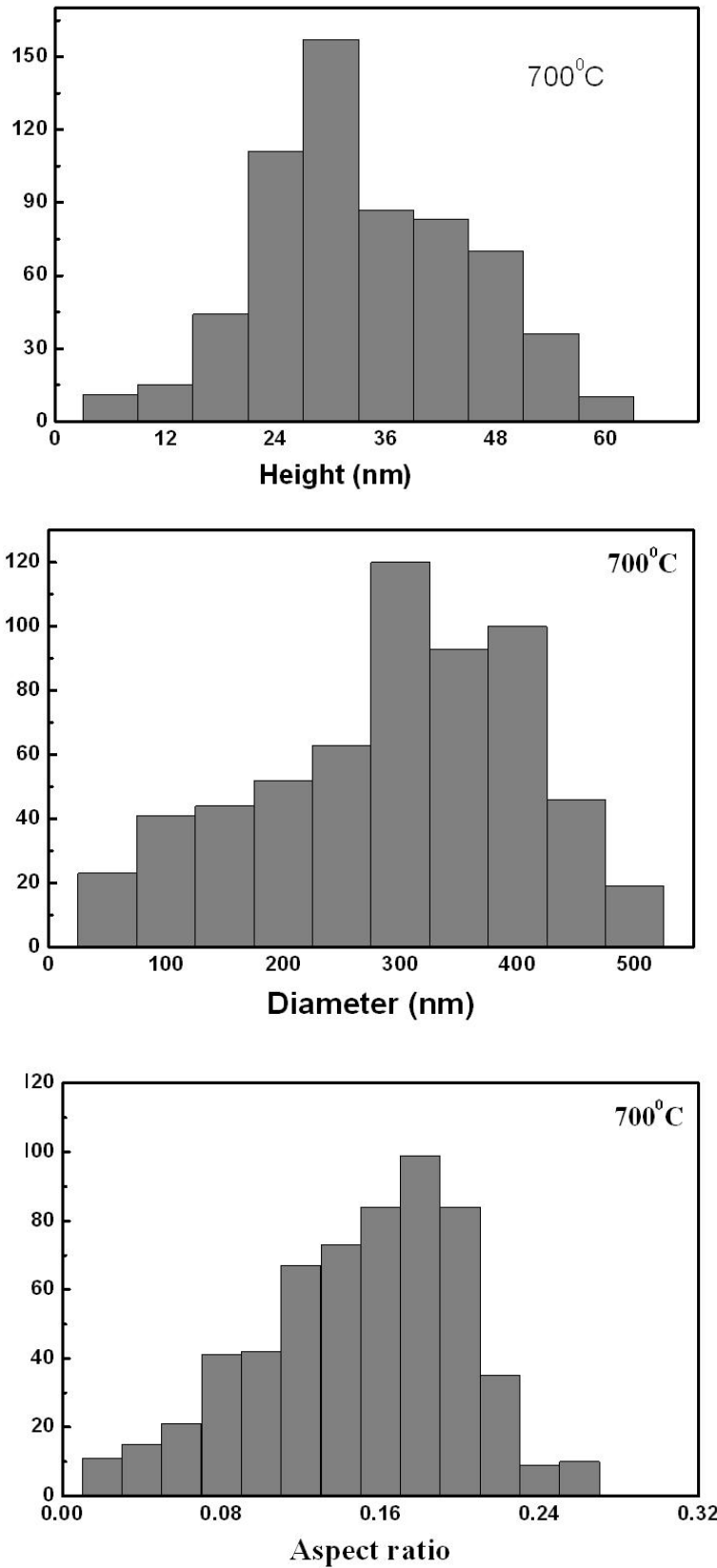


圖 4-2 700 °C 氮化鈦奈米點的高度、寬度、高寬比統計圖。

## 4-2 拉曼光譜結果

在AFM的分析中，我們發現氮化銦奈米點的形狀皆為六角晶型，並依其高寬比可將形貌分為兩類。圖 4-3 是奈米點高寬比分別為 0.19 與 0.05 的橫截面掃描圖，由該圖可看出高寬比分佈兩端的奈米點形貌差異。為了瞭解奈米點形貌對拉曼光譜的影響，我們在樣品表面以雷射製作了一些標記，藉此協助樣品表面光學測量的定位。接著再以AFM掃描樣品表面形貌，並分析樣品上各區域中奈米點的大小分佈。在圖 4-4 中為具有不同奈米點形貌分佈的區域，其中圓形區域內為雷射的光點大小(3  $\mu\text{m}$ )。a、b、c 與d區域中奈米點的平均高度(height；h)、寬度(width；w)與高寬比(aspect ratio；a)，各區域三者數值與拉曼 $E_2$ 模態的頻率分別如下表所示，

	Height (nm)	Width (nm)	Aspect ratio	$E_2$ mode ( $\text{cm}^{-1}$ )
a	$10.8 \pm 2.5$	$320 \pm 18.5$	0.034	494.9
b	$22 \pm 3.9$	$310 \pm 17.7$	0.071	493.7
c	$38.7 \pm 4.0$	$180 \pm 21.9$	0.215	491.5
d	$46.5 \pm 2.5$	$202 \pm 13.5$	0.229	491.1

其中a與b是以脈衝磊晶法且為低成長時間的樣品，且上述各區域的拉曼 $E_2$ 模態頻率與氮化銦薄膜的拉曼 $E_2$ 模態光譜相比皆呈藍移的現象。由此判斷，造成拉曼頻率的下降，可能來自於氮化銦



奈米點高度的增加、寬度的減少或是高寬比的增加。在圖 4-5 中，我們分析了高度、寬度和高寬比對拉曼 $E_2$ 模態的關係，其中在高度分析中，隨著高度的增加其頻率有遞減的趨勢，但在高度為 20 nm 的地方有頻率驟降的現象。而在寬度分析中亦在寬度約 300 nm 處，有驟升的現象。反觀在高寬比的分析中可看到隨高寬比的增加，拉曼 $E_2$ 模態頻率是一平滑趨勢下降，所以在此以奈米點形貌的高寬比來反應對拉曼 $E_2$ 模態頻率的影響。



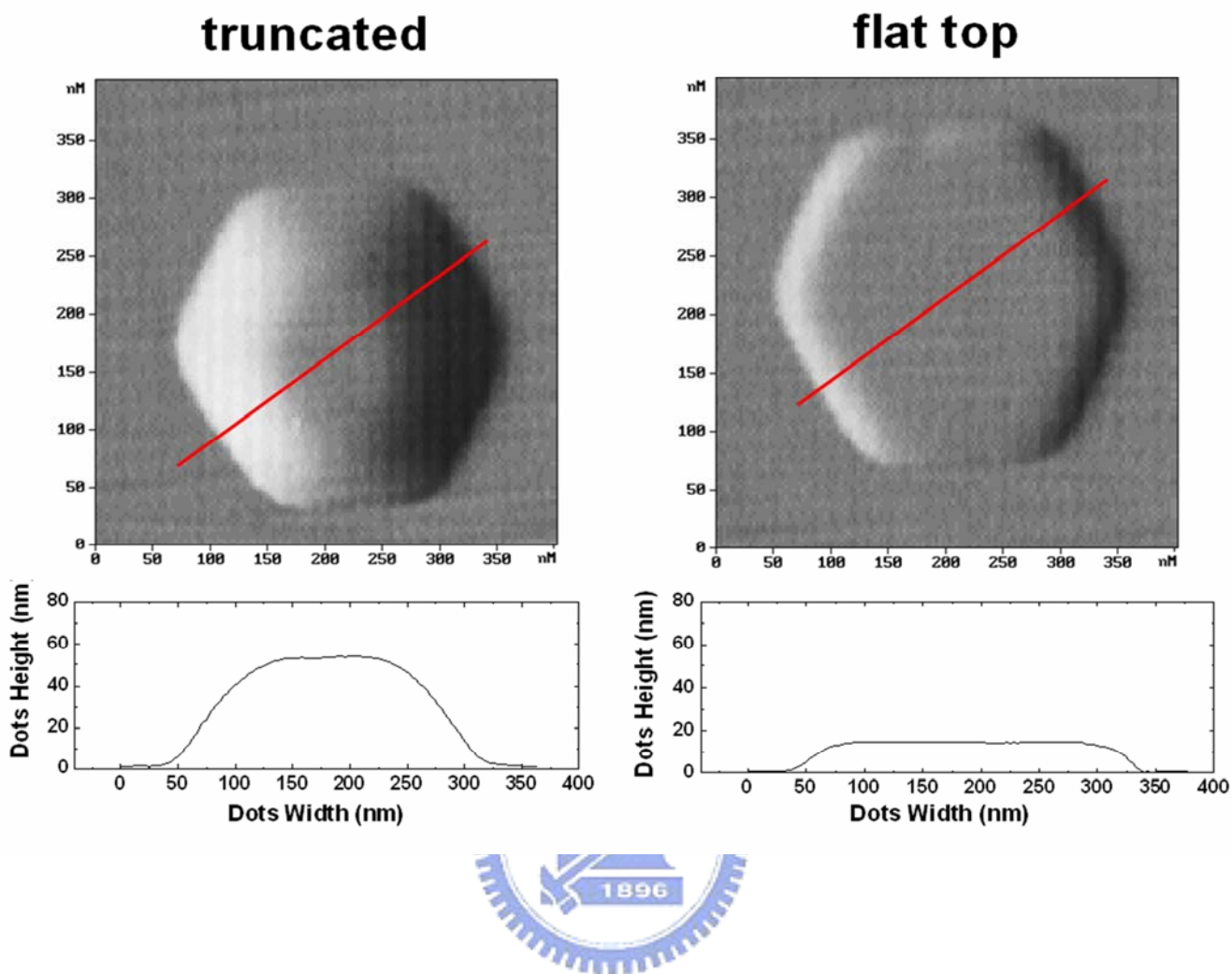


圖 4-3 奈米點橫截面掃描圖形(左圖和右圖高寬比分別為 0.05 與 0.19)。

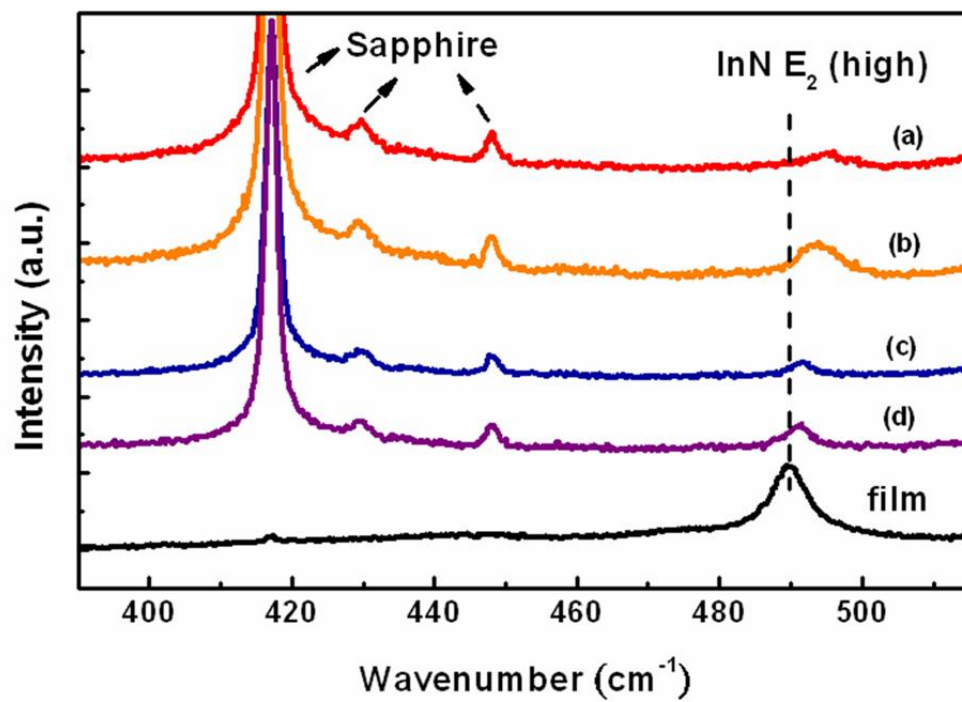
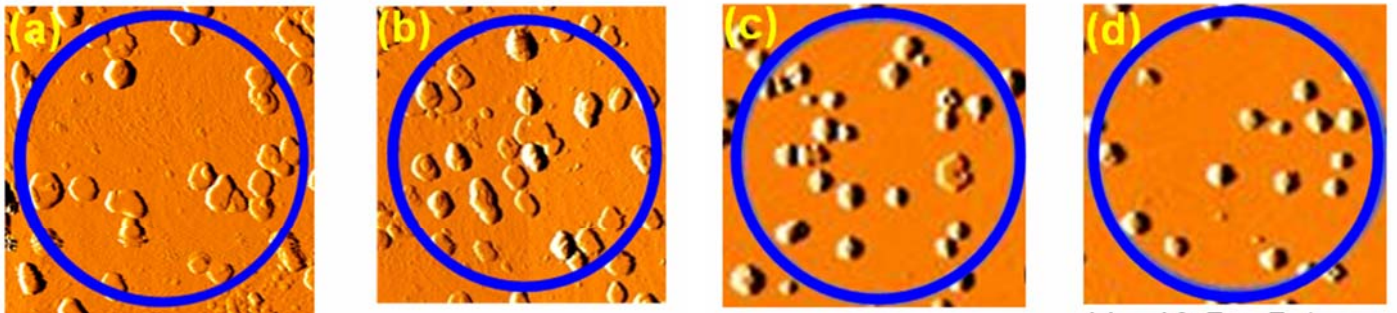


圖 4-4 奈米點形貌的差異對拉曼 $E_2$ 模態頻率的影響。

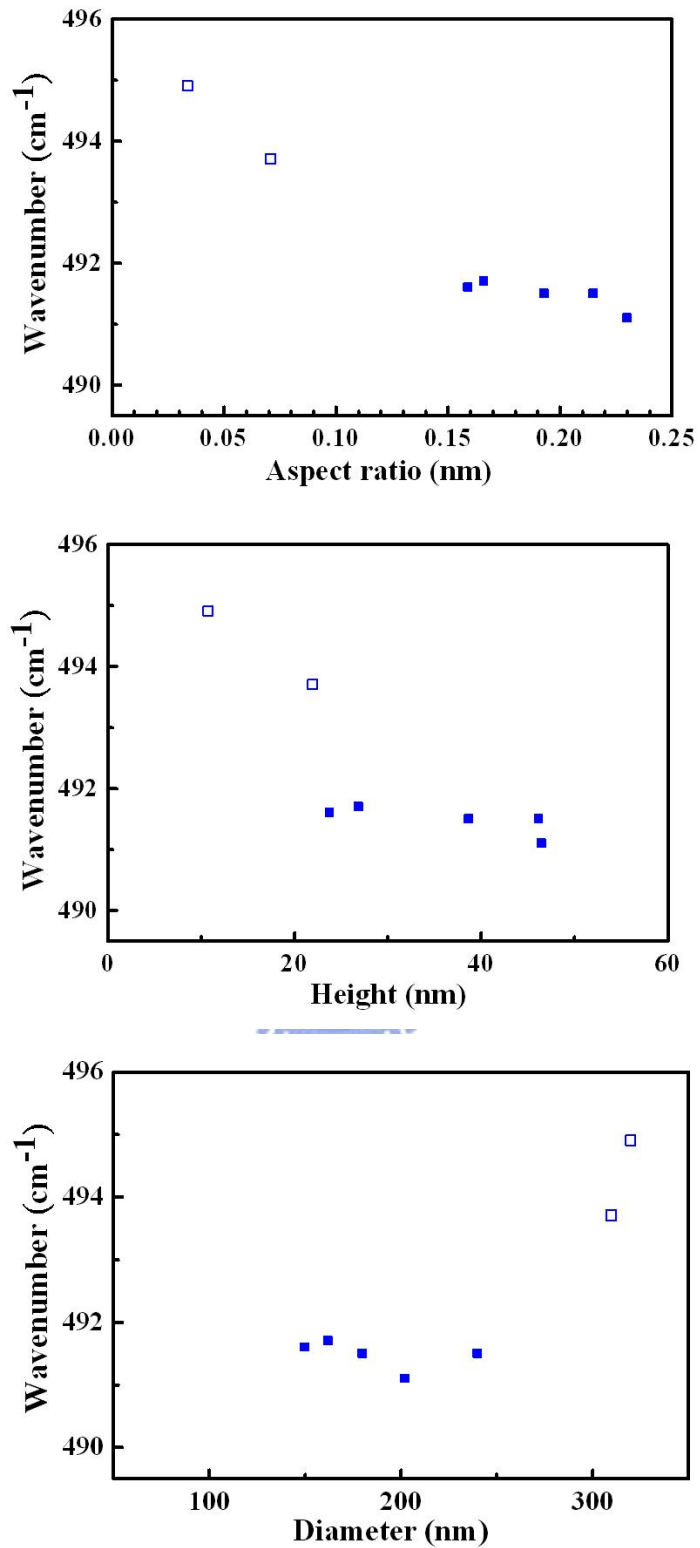


圖 4-5 奈米點高度、寬度、高寬比對拉曼E<sub>2</sub>模態頻率對應圖(空心部分為脈衝磊晶法)。

為了進一步確認拉曼頻率與奈米點尺寸間的關係，接著我們分析在625 °C和650 °C下以FME成長的氮化鈦奈米點。圖4-6為這兩個樣品的AFM形貌圖，可觀察出與700 °C樣品類似特徵，其奈米點高度與寬度都有一定程度的變異。分析拉曼E<sub>2</sub>模態頻率與奈米點高寬比之間的關係後發現，625 °C和650 °C的實驗結果與700 °C實驗結果吻合，此實驗數據正好介於0.1~0.15的高寬比之間。同時可發現不同的成長溫度對於拉曼E<sub>2</sub>模態頻率與奈米點高寬比的關係並未造成顯著影響，如圖4-7所示。

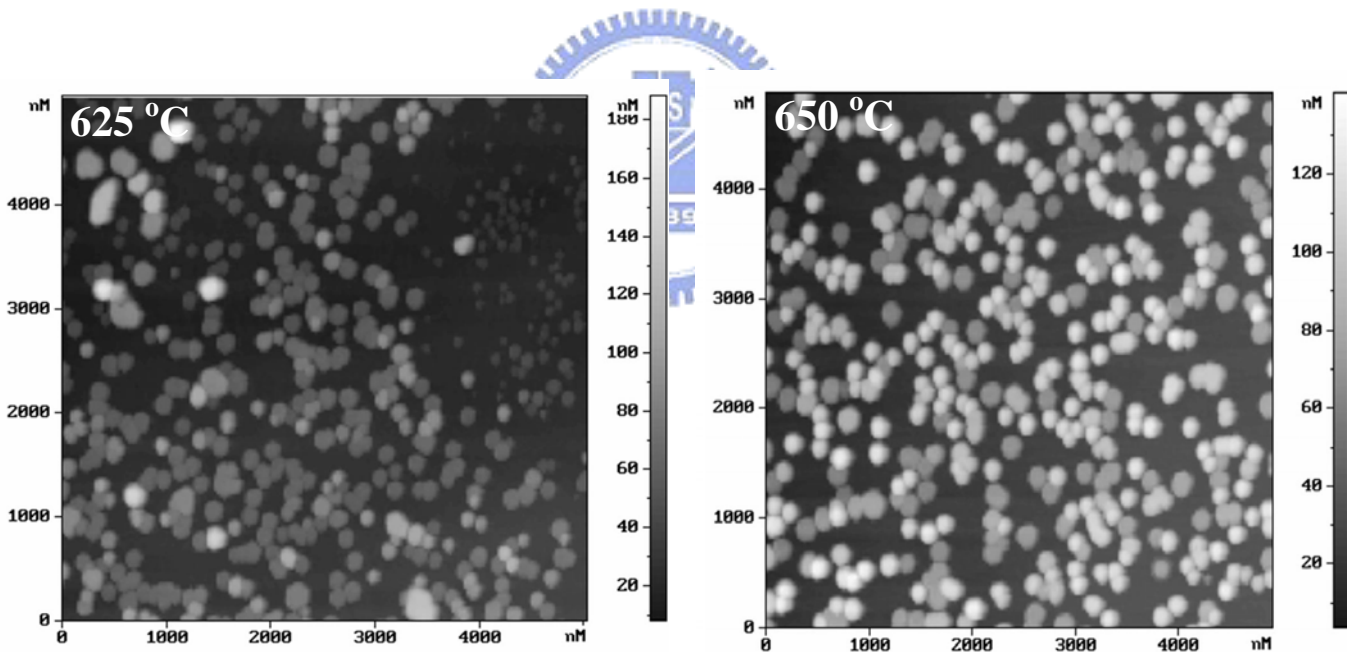


圖4-6 625與650 °C下成長的氮化鈦奈米點。

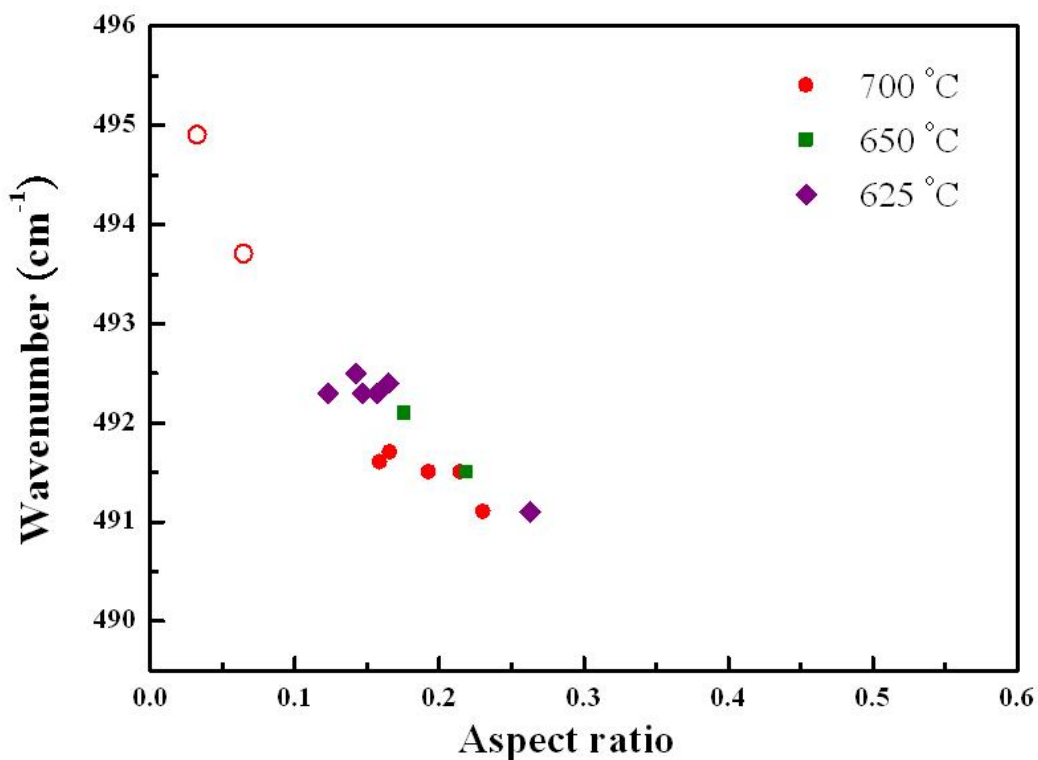


圖4-7 不同溫度奈米點高寬比對拉曼E<sub>2</sub>模態頻率的關係(其中相同形貌為相同長晶溫度，實心點為FME方式所成長，空心點為脈衝磊晶法所成長)。

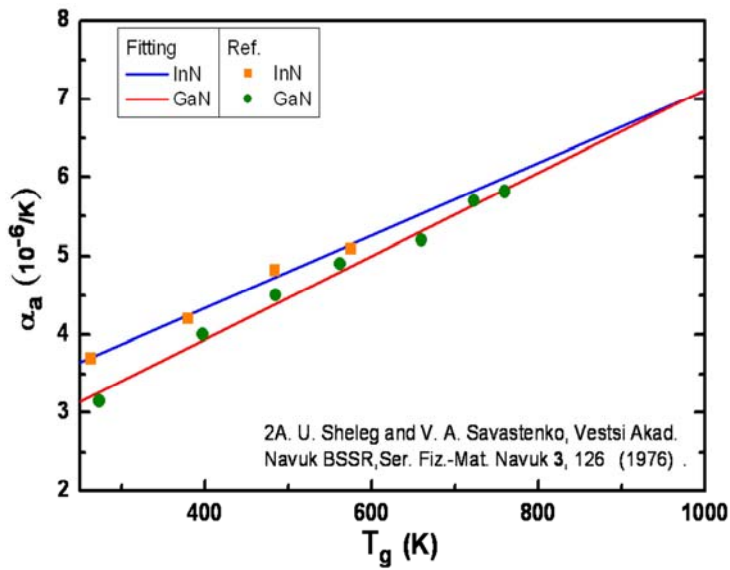
本論文所研究的氮化銦奈米點成長溫度都在625 ~ 700 °C之間，在成長完成後冷卻至室溫的過程中，由於氮化銦與氮化鎵的熱膨脹係數(thermal expansion coefficient)不同，可能會因此在介面產生應變，稱之為熱應變(thermal strain)。不同溫度成長的樣品也因此可能因熱應變的不同而影響我們所量測的拉曼頻率。

為了進一步確認熱應變的影響，我們以數值分析熱應變的大小對拉曼 $E_2$ 模態頻率的影響，計算結果如下：

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \frac{\Delta l}{l} = \int_{T_r}^{T_g} (\alpha_{GaN}(T) - \alpha_{InN}(T)) dT \\ \alpha_{GaN} &= 1.82 + 0.0053T \\ \alpha_{InN} &= 2.5 + 0.0046T\end{aligned}\quad (1)$$

(1)式中 $\alpha$ 為膨脹係數( $10^{-4}/K$ )， $T_g$ 為成長溫度(K)， $T_r$ 為室溫(K)。

圖4-8為氮化鎵與氮化銦隨著溫度改變其熱膨脹係數的變化<sup>[9]</sup>，藉由擬合後分別得到氮化鎵與氮化銦其熱膨脹係數對溫度的關係式。透過熱應變計算發現，由625、650、700 $^{\circ}C$ ，溫度降低至室溫時所造成的應變變化差距不到0.001%。因此我們認為不同成長溫度造成的熱應變差異可以忽略不計。



$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} = \int_{T_r}^{T_g} (\alpha_{\text{GaN}}(T) - \alpha_{\text{InN}}(T)) dT$$

GaN:  $\alpha = 1.82 + 0.0053 T$       InN:  $\alpha = 2.5 + 0.0046 T$

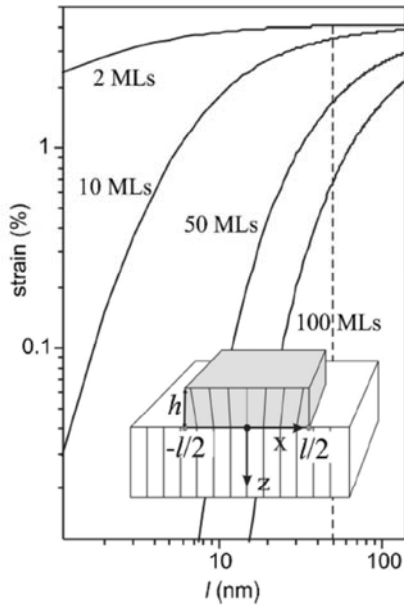
$T_g$	Strain (%)
625 °C	-0.01568
650 °C	-0.01579
700 °C	-0.01587

圖 4-8 不同成長溫度造成的熱應變對拉曼 $E_2$ 模態頻率的影響。





### 4-3 理論模型的擬合



$$\mathfrak{J}_{yy}(x, N) = \mathfrak{J}_{yy}(x, 0) \langle M_1 \rangle^{N-1},$$

$$\langle M_1 \rangle = 1 - \frac{2\pi a}{l} + \left( 1 + \sqrt{\frac{2\pi a}{l}} \right)^2 \exp\left(-\sqrt{\frac{2l}{a\pi}}\right),$$

R. Kern, surface science.1997

N = height / a (monolayer)

l = width

M: relaxation factor

為了瞭解 $E_2$ 模態頻率與奈米點高寬比之間的關係，我們藉由 Kern和Muller所發表的2-D理論模型<sup>[10]</sup>來分析我們的實驗結果。此理論模型中假設氮化銦在Y軸上為一無限長的情形，計算出氮化銦在第N層原子層不同寬度下的連續應變情形。

$$\mathfrak{J}_{yy}(x, N) = \mathfrak{J}_{yy}(x, 0) \left\{ 1 - \frac{2\pi a}{l} + \left( 1 + \sqrt{\frac{2\pi a}{l}} \right) \exp\left(-\sqrt{\frac{2l}{a\pi}}\right) \right\}^{N-1} \quad (2)$$

(2)式為 Kern 和 Muller 的計算結果，其中 $\mathfrak{J}_{yy}(x, N)$ 為氮化銦第 N 層 monolayer 所受應變的大小， $\mathfrak{J}_{yy}(x, 0)$ 為氮化銦在開始形成時的初始應變，l 為氮化銦的寬度，a 為 monolayer 值的大小，N 為氮化銦的 monolayer 數( $N = \frac{h}{a}$ ，h 為氮化銦的高度)。而在我們的樣品中，氮化銦寬度約在

100~500 nm 之間，高度約在 28~160 個原子層大小之間。

在此我們重新整理此方程式，

$$\mathfrak{J}_{yy}(x, N) = \mathfrak{J}_{yy}(x, 0) \left\{ 1 - \frac{2\pi\gamma}{N} + \left( 1 + \sqrt{\frac{2\pi\gamma}{N}} \right) \exp\left(-\sqrt{\frac{2N}{\gamma\pi}}\right) \right\}^{N-1} \quad (3)$$

在 (3) 式裡我們將 (2) 中的  $\frac{a}{l}$  項表示成  $\frac{\gamma}{N}$  的形式，即

$$\left( \frac{a}{l} = \frac{a}{l} \times \frac{h}{h} = \frac{h/l}{h/a} = \frac{\gamma}{N} \right), \text{ 其中 } \gamma \text{ 為奈米點的高寬比 } (\gamma = \frac{h}{l}).$$

在我們的樣品中，N 值的範圍為 28 至 160 左右， $\gamma$  值的範圍為 0.03 至

0.3 左右，使得在 (3) 式的  $\left( 1 + \sqrt{\frac{2\pi\gamma}{N}} \right) \exp\left(-\sqrt{\frac{2N}{\gamma\pi}}\right)$  項數值為  $1.25 \exp^{-7.8}$  (約為

0.0005)，與  $1 - \frac{2\pi\gamma}{N}$  項(約為 0.94) 相比之下甚小，因此我們忽略此項不計。

而將 (3) 式簡化成

$$\mathfrak{J}_{yy}(x, N) \approx \mathfrak{J}_{yy}(x, 0) \left\{ 1 - \frac{2\pi\gamma}{N} \right\}^{N-1} \quad (4)$$

而在 (4) 式中，若在 N 值大於 10 的情況下，N 值的改變對 (4) 式的誤差已經可以忽略，即應變大小僅隨  $\gamma$  不同而改變。因此我們將 (4) 式簡化為

$$\mathfrak{J}_{yy}(x, N) \approx \mathfrak{J}_{yy}(x, 0) \exp(-2\pi\gamma) \quad (5)$$

在拉曼實驗中，雷射在樣品上的激發深度約為 81.5 nm (skin depth)(附錄一)，因此實驗結果應為氮化鈮奈米點每個原子層共同

的貢獻，在此我們的實驗結果將以奈米點中每個原子層所貢獻的強度以平均化的結果來表示(在我們所討論的範圍以積分平均方式計算 $\bar{N} \approx 0.45N$ )(附錄二)。所以我們以 $\bar{N}$ 代表式中的第N層原子層，而實驗中 $\bar{N}$ 值範圍在13至72之間，因此在(4)式簡化成(5)式的過程中誤差仍可以忽略不計。並由(5)式我們發現到應變與奈米點高寬比，可用一簡單的函數關係來表示。因此推測 $E_2$ 模態的頻率與奈米點的高寬比也應呈現相同指數函數的關係。

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 = \beta \exp(-2\pi\gamma)$$

$$\omega = \omega_0 + \beta \exp(-2\pi\gamma) \quad (6)$$

在(6)式中， $\omega$ 為氮化銦奈米點之拉曼 $E_2$ 模態的頻率， $\beta$ 為奈米點成長初期所受到的應變大小， $\omega_0$ 為氮化銦在零應變情況下的拉曼 $E_2$ 模態的頻率。

以(6)式來擬合我們的實驗結果，如圖4-9所示。我們可以得到 $\omega_0 = 489.9 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\beta = 6.0 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$ 。在 $2\pi\gamma \gg 1$ 的情況下，可得出在零應變下(strain free)造成的拉曼 $E_2$ 模態頻率為 $\omega_0 = 489.9 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ ，與我們量測的氮化銦薄膜 $E_2$ 模態頻率 $489.9 \text{ cm}^{-1}$ 其數值非常接近，而在 $\gamma = 0$ (即代表奈米點剛形成時)的情況下可得到拉曼 $E_2$ 模態頻率為 $\omega = \omega_0 + \beta = 495.9 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$ 。

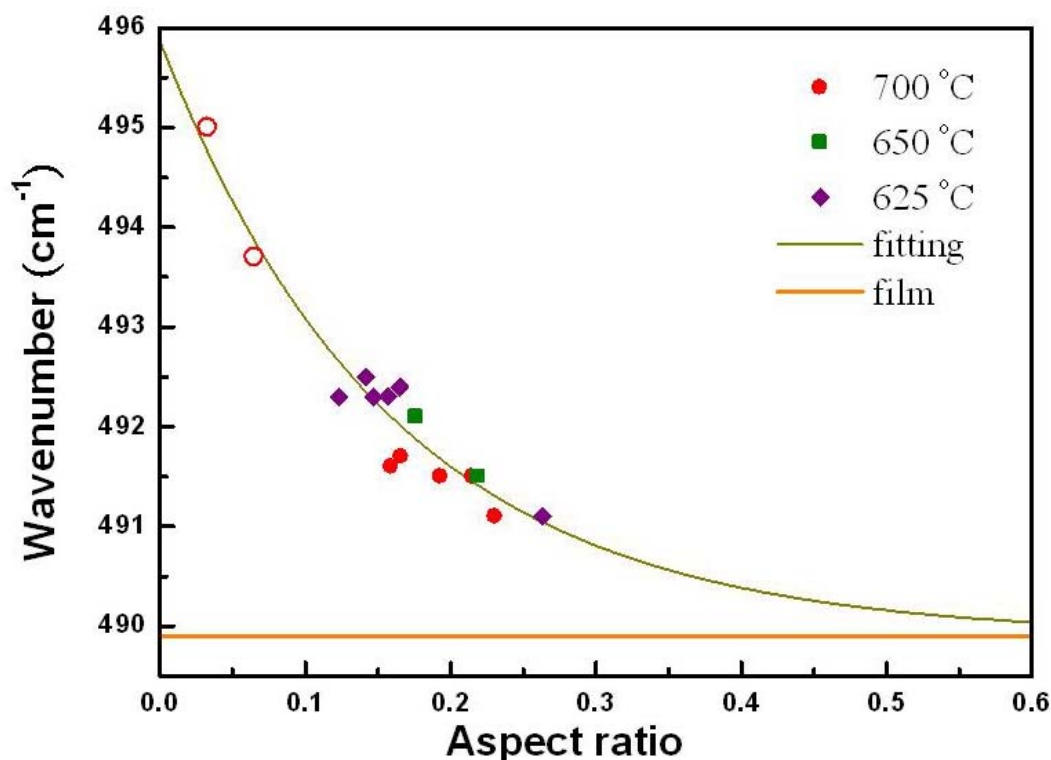


圖4-9

理論模型的擬合。



為了得到氮化銦在剛形成時的應變(初始應變)，我們必須找到應變與拉曼頻率的關聯性。因此我們藉由X光繞射實驗來得到樣品的晶格常數，藉由晶格常數計算出樣品應變的大小，再經由拉曼光譜的量測來得到兩者的關聯性。又因X光繞射的量測區域為大範圍量測，其量測結果反應出一區域上所有奈米點共同貢獻。若以原有的樣品做測量，並無法反應出奈米點形貌大小在樣品上有區域性的分佈。為了有效反應出奈米點大小對X光繞射的影響，因此我們採表面奈米點形貌大小為均勻的樣品作為研究對

象。在同樣品的拉曼量測上採多次量測後的平均值，以反應表面均勻奈米點的平均貢獻。因此我們認為此形變與拉曼位移的對應關係為可信的。此類樣品是以脈衝磊晶法成長而成長溫度為 $700^{\circ}\text{C}$ 的樣品搭配氮化銦薄膜，共含三個成長時間不同的氮化銦奈米點樣品以及氮化銦薄膜來做X光繞射的量測，如圖4-10所示。

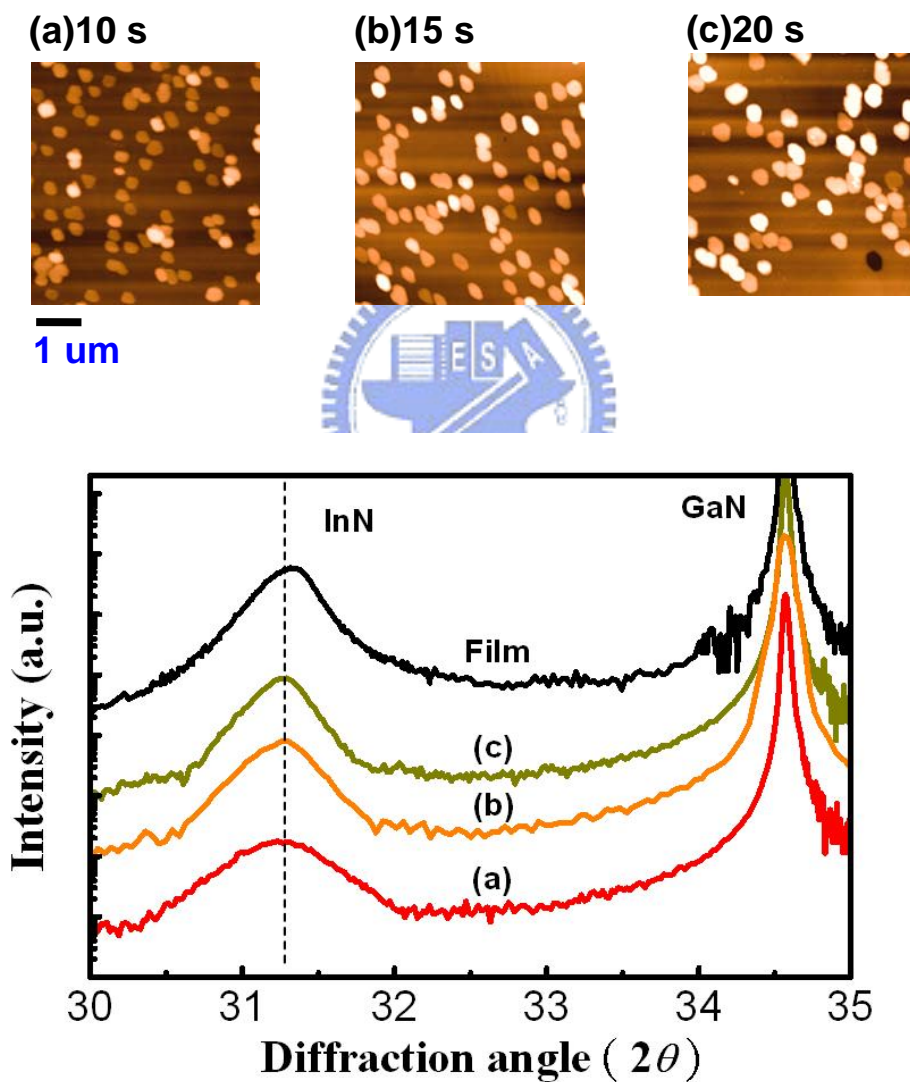


圖4-10 不同長晶時間的氮化銦奈米點與薄膜的X光繞射量測。  
(成長方式為脈衝磊晶法)

在X-ray繞射結果中，由布拉格繞射角計算出氮化鈦c軸的晶格常數，如(7)式所示。

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$$c = \frac{d}{\sqrt{h^2 + l^2 + k^2}} \quad (7)$$

在(7)式中，d為晶面距離(本樣品晶面為[0002]面)， $\lambda$ 為X-ray光波波長(1.54056 Å)， $\theta$ 為繞射角度。

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (8)$$

在(8)式中，c為氮化鈦c軸的晶格常數， $c_0$ 為氮化鈦在零應變下c軸的晶格常數(此處以氮化鈦薄膜所得結果做為零應變的大小)。

透過(8)式應變的計算得到c軸方向的應變大小( $\varepsilon_{zz}$ )，最後透過

Poisson ratio( $\frac{\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_{xx}} = -0.53$ )<sup>[11]</sup>轉換c軸方向應變得到a軸方向的應變

大小( $\varepsilon_{xx}$ )，各詳細數值如下表所示。

	$2\theta$	Lattice constant (Å)	$\varepsilon_{zz}$ (%)	$\varepsilon_{xx}$ (%)
(a)	$31.285 \pm 0.017$	5.7136	0.181	-0.342
(b)	$31.292 \pm 0.017$	5.7123	0.158	-0.298
(c)	$31.295 \pm 0.017$	5.7118	0.149	-0.281
film	$31.342 \pm 0.017$	5.7033		

最後與拉曼光譜的結果比較分析下，得出應變與拉曼 $E_2$ 模態頻率的關係，如圖4-11。而在圖4-12中，我們將這三片樣品的拉

曼光譜結果與前面所描述的實驗結果做比較可以發現，實驗結果亦與擬合曲線相符合。

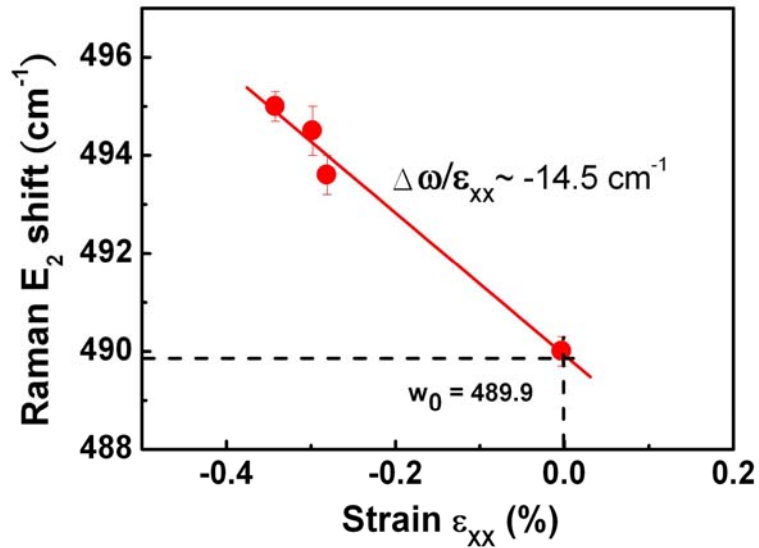
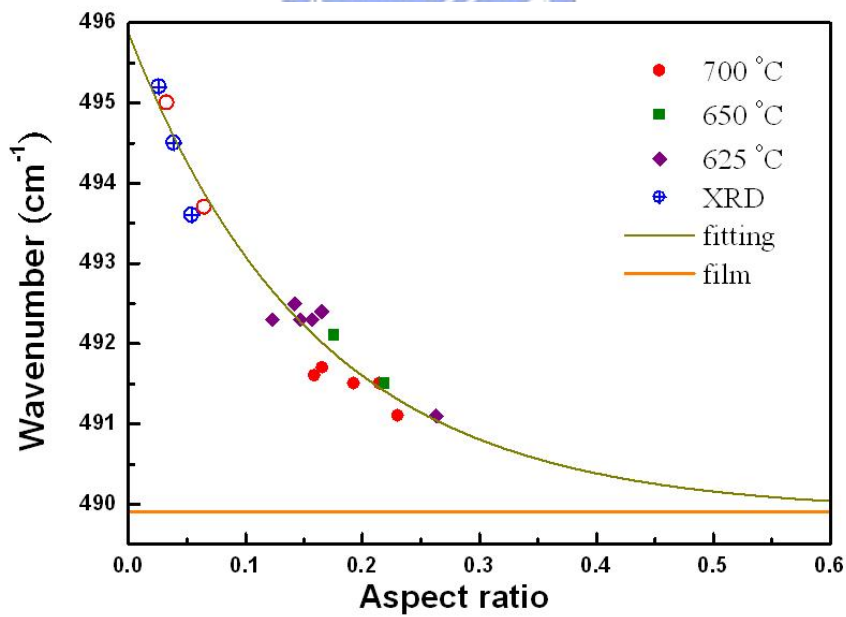


圖4-11 透過XRD量測得到應變與拉曼 $E_2$ 模態頻率的關係。



我們以線性方式擬合得到應變與拉曼E<sub>2</sub>模態頻率的關聯性

$$\frac{\Delta\omega}{\Delta\varepsilon_{xx}} \approx -14.6 \frac{\text{cm}^{-1}}{\%} \quad (\text{與Xinqiang Wang團隊所做的實驗結果}^{[11]}\text{接近}$$

$$\frac{\Delta\omega}{\Delta\varepsilon_{xx}} \approx -16.6 \frac{\text{cm}^{-1}}{\%}) , \text{而在} \gamma = 0 \text{的情況下得到初始應變所造成的拉}$$

$$\text{曼E}_2\text{模態頻率 } \omega = \omega_0 + \beta = 495.9 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1} . \Delta\omega = \omega - \omega_0 = \beta = 6.0 \text{ cm}^{-1} ,$$

$\Delta\varepsilon_{xx} = 0.42\%$ ，因此得到我們的氮化銦奈米點在剛成長時的初始應

變為0.42%。

在最後我們比較初始應變的部份，在參考文獻中<sup>[12,13]</sup>，由

Briot和Zhou團隊所得到的應變大小與我們相近。他們利用高解析

度場發射穿透式電子顯微鏡(plane view transmission electron

microscopy ; PVTEM)的方法，找出氮化銦奈米點的初始應變。

我們認為氮化鎵上成長的氮化銦奈米點，其晶格的不匹配性(11%)

因為差排缺陷(misfit dislocations)的影響，故兩者間主要是以塑性

鬆弛(plastic relaxation)來釋放應變。而氮化鎵與氮化銦之間大部

分(約96%)的應變藉此過程以突然形變方式釋放，而殘餘應變大

小約為0.42%再隨著奈米點的高寬比增加而以連續形變的方式彈

性釋放(elastic relaxation)<sup>[14]</sup>。

由本實驗可知，奈米點在成長過程所受應變隨高寬比的增加

而漸漸減小，我們可以透過模擬的曲線來預測奈米點在 $N > 10$ 的



情況下，任意高寬比下所造成的拉曼 $E_2$ 模態頻率大小。更可以透過X光繞射的輔助來得到樣品在最初形成時，氮化鈦奈米點所受到的應變大小約為0.42%。



## 第五章 結論

在本論文中，我們以微拉曼系統量測氮化銦奈米點，並探討不同外貌氮化銦奈米點其拉曼頻率的差異。透過在樣品上雷射定位，搭配AFM表面形貌的分析，可以研究氮化銦奈米點形貌對拉曼頻率的影響。我們發現氮化銦奈米點的 $E_2$ 模態頻率與其高寬比呈現一簡單的指數關係，其中隨高寬比降低其 $E_2$ 模態頻率呈藍移的趨勢。由文獻上的理論模型所描述的應變與磊晶層高度和寬度的關係，我們以近似的方法找到應變與高寬比之間可以用指數關係式來擬合。

在分析不同成長溫度與不同成長方式的數據後發現，不論是何種方式成長的氮化銦奈米點，其 $E_2$ 模態頻率與高寬比之間的關係皆在同一趨勢中，因此我們判斷奈米點的高寬比為最主要的因素，而在不同成長溫度下的熱應變影響即可忽略。

最後透過X光繞射的量測得出奈米點應變與拉曼 $E_2$ 頻率的關係，X光繞射實驗為一大面積量測系統，因此實驗結果可代表樣品表面奈米點的平均貢獻。在同樣品的拉曼量測亦採多次量測後的平均值，因此亦代表表面奈米點的平均貢獻。因此我們認為形

變與拉曼位移的對應為可行的。

此結果讓我們可以推出氮化銦奈米點在成長時最初應變大小為0.42%，遠小於氮化銦與氮化鎵之間11%的不匹配度。此結果亦與文獻上透過TEM所推估的大小相符合。我們認為氮化銦奈米點可能在成長第一層或第二層時，已藉由塑性鬆弛(plastic relaxation)的方式造成突然形變的應變釋放，使得應變大小由11%降低至0.42%。接著再隨著奈米點成長，其剩餘應變的釋放由0.42%依不同高寬比的奈米點有著不同程度連續形變的應變釋放。



## 參考文獻

- [1] O. Briot, B. Maleyre, and S. Ruffenach, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 14 (2003).
- [2] J. G. Lozano, A. M. Sanchez, R. Garcia, D. Gonzalez, D. Araujo, S. Ruffenach and O. Briot, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 263104 (2005).
- [3] J. G. Lozano, A. M. Sanchez, R. Garcia, D. Gonzalez, O. Briot and S. Ruffenach, *App. Phys. Lett.* **88**, 151913 (2006)
- [4] Z. G. Qian, W. Z. Shen, H. Ogawa and Q. X. Guo *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) R381–R414
- [5] Shen S. C. 2002 *Semiconductor Spectroscopy and Optical Properties* (Beijing: Scientific)
- [6] Cheng G X 2001 *Raman and Brillouin Scattering — Principles and Applications* (Beijing: Scientific)
- [7] M. Caordona and G. Guntherodt, editors. *Light Scattering in Solid II: Basic Concepts and Instrumentation*, volume 50 of *Topics in Applied Physics*.
- [8] Ashraful Ghani Bhuiyan, Akihiro Hashimoto, and Akio Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **94**, 2779 (2003).
- [9] A. U. Sheleg and V. A. Savastenko, *Izv. Akad. Nauk. BSSR Ser. Fiz. Mat. Nauk* **3**, 126 (1976)
- [10] R. Kern and P. Müller, *Surf. Sci.* **392**, 103 (1997).
- [11] X. Wang, S. B. Che, Y. Ishitani, and A. Yoshikawa, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 171907 (2006)
- [12] J. G. Lozano, A. M. Sanchez, R. Garcia, D. Gonzalez, O. Briot and S. Ruffenach, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 071915 (2006).

[13]Lin Zhou, Tao Xu, J. Smith and T. D. Moustakas, Appl. Phys. Lett. **88**, 231906 (2006).

[14]V. Lebedev, V. Cimalla, J. Pezoldt, M. Himmerlich, S. Krischok, J. A. Schaefer, and O, Ambacher, J. Appl. Phys. **100**, 094902 (2006).



# 附錄一

skin depth 的計算：

光波中的電場與磁場的行為如下

$$E(z, t) = E_0 e^{i(\vec{k}z - \omega t)} \quad , \quad B(z, t) = B_0 e^{i(\vec{k}z - \omega t)} \quad (\text{a-1})$$

其中  $z$  為光波行進方向， $\omega$  為光波角頻率， $\vec{k}$  為光波波數，其為一複數形式，如下所示

$$\vec{k}^2 = \mu\varepsilon\omega^2 + i\mu\sigma\omega \quad (\text{a-2})$$

假設  $\vec{k} = k + i\kappa$ ，經複數計算可求得  $k$  與  $\kappa$  分別為

$$k = \omega \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{2} \left[ \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\varepsilon\omega}\right)^2} + 1 \right]^{1/2}} \quad , \quad \kappa = \omega \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{2} \left[ \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\varepsilon\omega}\right)^2} - 1 \right]^{1/2}} \quad (\text{a-3})$$

將(3)式結果帶入(1)式中可得

$$E(z, t) = E_0 e^{-\kappa z} e^{i(kz - \omega t)} \quad , \quad B(z, t) = B_0 e^{-\kappa z} e^{i(kz - \omega t)}$$

當電場(磁場)振幅大小為  $E_0 e^{-1}$  時，此時  $z$  的位置定義為 skin depth，

$$\text{即 } z = \frac{1}{\kappa} \text{。}$$

計算激發光源在氮化銦中所能激發的深度如下所示，

$$z = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\omega \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{2} \left[ \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\epsilon\omega}\right)^2} - 1 \right]^{1/2}}} \quad (\text{a-4})$$

其中  $\epsilon_{InN} = 8.4\epsilon_0 = 8.4 \times 8.85 \times 10^{-12} \text{ (C}^2 / \text{Nm}^2)$  ,  $\mu_{InN} = 1.25 \times 10^{-6} \text{ (N/A}^2)$  ,

$\sigma_{InN} \approx 1.89 \times 10^5 \text{ (}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{)}$  ,

經計算可求得  $z = 81.5 \text{ nm}$  。



## 附錄二

將 Kern 和 Muller 的計算結果近似後可得到論文第四章中的(5)式

$$\omega = 489.9 + 6 e^{-2\pi\gamma} \quad (5)$$

由於實驗結果應為每個原子層共同的貢獻，在此我們以積分平均的方式

找出一  $\bar{\gamma}$  值來表示實驗的結果，計算方式如下

$$\bar{\omega} = 489.9 + 6 e^{-2\pi\bar{\gamma}} = \frac{\int_0^{\gamma} 489.9 + 6 e^{-2\pi\gamma'} d\gamma'}{\gamma} \quad (b-1)$$

$$489.9 + 6 e^{-2\pi\bar{\gamma}} = \frac{\int_0^{\gamma} 489.9 + 6 e^{-2\pi\gamma'} d\gamma'}{\gamma} \quad (b-2)$$

$$6 e^{-2\pi\bar{\gamma}} = \frac{\int_0^{\gamma} 6 e^{-2\pi\gamma'} d\gamma'}{\gamma} \quad (b-3)$$

$$e^{-2\pi\bar{\gamma}} = \frac{\int_0^{\gamma} e^{-2\pi\gamma'} d\gamma'}{\gamma} = \frac{e^{-2\pi\gamma'} \Big|_0^{\gamma}}{-2\pi\gamma} = \frac{1 - e^{-2\pi\gamma}}{2\pi\gamma} \quad (b-4)$$

其中本論文中的  $\gamma = 0 \sim 0.3$ ，經計算可知  $\bar{\gamma}$ 、 $\gamma$  兩者關係為  $\bar{\gamma} \approx 0.45\gamma$ ，

又  $\gamma = \frac{h}{l}$ 、 $N = \frac{h}{a}$ ，因此可得  $\bar{N} \approx 0.45N$ 。

所以我們以  $\bar{N}$  代表(4)式中的第N層原子層，而實驗中  $\bar{N}$  值範圍在 13 至 72 之間(N 為 28 至 160)，因此在(4)式簡化成(5)式的過程中因  $\bar{N}$  值皆大於 10，簡化過程誤差可以忽略不計。