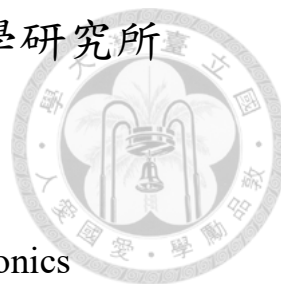


國立臺灣大學電機資訊學院光電工程學研究所



碩士論文

Graduate Institute of Photonics and Optoelectronics

College of Electrical Engineering and Computer Science

National Taiwan University

Master's Thesis

氣-液-固反應機制下之氮氧化鎵奈米結構成長特性研究

Study on the Growth Characteristics of Vapor-Liquid-Solid

Reacted Gallium Oxynitride Nanostructures

吳佩霖

Pei-Lin Wu

指導教授：彭隆瀚 博士

Advisor: Lung-Han Peng, Ph.D.

中華民國 114 年 6 月

June, 2025

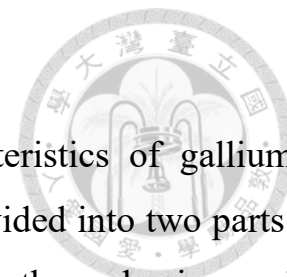
摘要



本論文主要進行氮氧化鎵奈米結構之生長特性的探討，大致可分為兩個部分進行論述。第一部分為 VLS (Vapor Liquid Solid) 機制以及管型高溫爐內的參數調變特性，第二部分為奈米結構的特殊生長方式。

在本論文中，會詳細介紹本實驗中會用到的鍍膜儀器例如濺鍍機 (Sputter)、原子層沉積 (Atomic Layer Deposition, ALD)，以及量測儀器如掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)、光致發光量測 (Photoluminescence Measurement, PL)、X 射線光電子能譜儀 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 等機台。利用管型高溫爐，並且在內部搭建導流架構使管內環境達到奈米線晶體的生長條件，並找出自此架構下的最佳參數，成功生長出了直徑 200nm 的奈米線結構，也利用黃光微影技術將此奈米結構做到可圖形化的階段，而後我們研究如何利用此方法將奈米線摻入稀土元素 Eu，並且利用 XPS 以及 PL 量測分析其含量，得知使用 Eu_2O_3 粉末、 Ga_2O_3 粉末以及石墨粉的混合粉末可在此架構中成功生長出摻 Eu 的氮氧化鎵奈米線。

Abstract



This thesis primarily investigates the growth characteristics of gallium oxynitride (GaON) nanostructures, which can be broadly divided into two parts. The first part focuses on the Vapor–Liquid–Solid (VLS) growth mechanism and the influence of various parameters within a tubular high-temperature furnace. The second part explores special growth techniques for nanostructures.

In this work, we detail the deposition equipment used in the experiments, such as sputtering and atomic layer deposition (ALD), as well as the characterization tools including scanning electron microscopy (SEM), photoluminescence (PL) spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). A tubular furnace system was constructed with an internal gas flow guiding structure to create suitable conditions for nanowire growth. Optimal parameters for GaON nanowire formation were identified, resulting in the successful synthesis of nanowires with diameters of approximately 200 nm.

Furthermore, photolithography techniques were employed to achieve patterning of the nanostructures. Subsequent studies investigated the incorporation of europium (Eu) into the nanowires. Using a powder mixture of Eu_2O_3 , Ga_2O_3 , and graphite as source materials, Eu-doped GaON nanowires were successfully synthesized within the developed growth architecture. The incorporation and optical properties of Eu were confirmed and analyzed using XPS and PL measurements.

目次



摘要.....	I
Abstract.....	II
目次.....	III
圖次.....	VI
表次.....	IX
第一章 緒論	1
1.1 簡介	1
1.2 研究動機與目的.....	2
1.3 論文內容概述.....	3
第二章 氮氧化鎵長晶原理介紹	4
2.1 氮氧化鎵基本特性.....	4
2.2 奈米結構及其應用	5
2.2.1 奈米結構介紹	5
2.2.2 奈米結構現象及常見應用	5
2.3 奈米線成長機制.....	8
2.3.1 Vapor-Liquid-Solid (VLS) 機制介紹:.....	8
2.3.2 Vapor-Solid -Solid (VSS) 機制介紹:.....	11
2.3.3 Vapor-Solid (VS) 機制介紹:	11

第三章 薄膜沉積及材料分析	15
3.1 物理氣相沉積 (PVD) 之濺鍍 (Sputter)	15
3.1.1 濺鍍機原理	15
3.1.2 濺鍍機種類	17
3.2 化學氣相沉積 (CVD) 之原子層沉積 (ALD)	17
3.2.1 ALD 成長原理	17
3.2.2 控制 PE-ALD 之生長的參數	20
3.3 黃光微影技術 (Photolithography)	21
3.3.1 光阻種類以及顯影液	22
3.3.2 黃光微影步驟	23
3.4 晶體材料分析	23
3.4.1 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)	23
3.4.2 光致螢光光譜 (Photoluminescence , PL)	25
3.4.3 X 光光電子能譜 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)	26
第四章 奈米線成長	28
4.1 實驗架設	28
4.2 奈米線成長參數	30
4.3 奈米線生長實驗製程	31
4.4 實驗結果與比較	34
4.4.1 改變粉末及樣品相對位置之影響	35
4.4.2 粉末混合方式之影響	39
4.4.3 不同溫度對長晶之影響	42

第五章 氮氧化鎔圖形化結構及稀土摻雜.....	45
5.1 圖形化之奈米結構.....	45
5.2 摻 Eu 之氮氧化鎔奈米線.....	49
5.3 高溫晶體生長.....	52
5.3.1 氮氧化鎔晶體	52
5.3.2 氮化鎔晶體	53
5.3.3 摻 Eu 之氮氧化鎔晶體	53
第六章 補充研究:二極體共振腔模擬程式	55
6.1 色心輻射發光機制.....	55
6.2 LED 共振腔模擬	56
6.2.1 共振結構	56
6.2.2 共振腔模擬理論	57
6.3 程式擬合討論及結果.....	59
6.3.1 擬合方法	59
6.3.2 模擬結果與實驗結果之對比	60
第七章 結論與未來展望	63
參考文獻	64

圖次



圖 2.1 VLS 生長機制示意圖.....	9
圖 2.2 Ga-Ni 二元合金相圖[1]	10
圖 2.3 不同溫度下的 VLS 機制生長型態 [3].....	10
圖 2.4 VS 生長示意圖	12
圖 2.5 (a) - (c) 為 900 度下不同氮氣流量之比較，(d) – (f) 為	13
圖 2.6 溫度與氮氣氣流對 VS 系統生長晶體之影響[4].....	14
圖 2.7 氣相前驅物與生長溫度使主導的反應機制變化[5].....	14
圖 3.1 濺鍍機原理示意圖	16
圖 3.2 ALD 架構示意圖[6]	19
圖 3.3 ALD 生長過程示意圖	19
圖 3.4 ALD 生長中之氣體通入時間	21
圖 3.5 PL 放光之能帶示意圖	25
圖 3.6 XPS 量測.....	27
圖 4.1 k-type 熱電偶之溫度-電流關係圖	28
圖 4.2 高溫爐	29
圖 4.3 高溫爐內部架構示意圖	29
圖 4.4 奈米線生長流程	31
圖 4.5 5nm 之 Ni 薄膜在 500°C 下加熱 60 分鐘之 AFM 掃描結果.....	33
圖 4.6 高溫爐管內之架構(粉末至於坩堝最左端)	35
圖 4.7 以圖 4.6 架構調變位置之氮氧化鎵晶體 3 小時，距離粉末(a)1.5cm (b)3.0cm (c)4.5cm	36
圖 4.8 高溫爐管內之架構(粉末置於坩堝中央)	37

圖 4.9 以圖 4.8 架構調變位置之氮氧化鎢晶體 3 小時，距離粉末(a)左側 1.5cm (b)右側 1.5cm	38
圖 4.10 使用圖 4.6 架構，將氧化鎢粉末平鋪於石墨粉上.....	39
圖 4.11 將氧化鎢以重量比例(a)1:1 (b)1:5 (c)1:10 平鋪於石墨粉上並以 950°C 生長 3 小時的結果	40
圖 4.12 以重量比例(a)1:1 (b)1:5 (c)1:10 均勻混合粉末並以 950°C 生長 3 小時的結果	41
圖 4.13 在不同生長溫度 (a) 1000°C (b) 1050°C (c) 1100°C 使用均勻混合粉末並生長 3 小時的結果	43
圖 5.1 加入圖形化製程的奈米線生長流程.....	45
圖 5.2 300um X 300um 之無分割奈米線區塊.....	46
圖 5.3 300um X 300um 之分割奈米線區塊.....	46
圖 5.4 圖 5.2 之 SEM 放大圖	47
圖 5.5 圖 5.3 之 SEM 放大圖	47
圖 5.6 300um X 300um 分割奈米線區塊結構的 PL 光譜圖	48
圖 5.7 氮氧化鎢奈米線之 XPS 光譜.....	48
圖 5.8 摻 Eu 之氮氧化鎢奈米線之 SEM 圖.....	49
圖 5.9 圖 5.8 之 SEM 放大圖	50
圖 5.10 摻 Eu 之氮氧化鎢奈米線之 PL 光譜	51
圖 5.11 摻 Eu 之氮氧化鎢奈米線之 XPS 光譜.....	51
圖 5.12 SEM 放大倍率 500x(左) 3000x(右)	52
圖 5.13 氮化鎢晶體之 SEM 圖	53
圖 5.14 摻 Eu 之氮化鎢晶體 SEM 圖.....	54
圖 6.1 電子弛豫現象示意圖[24]	55
圖 6.2 Franck-Condon Shift 示意圖 [25]	56

圖 6.3 群創光電提供之基板疊層結構.....	57
圖 6.4 LED 內部發光及共振腔光路示意圖[26]	57
圖 6.5 不同模態之電偶極發光強度[26].....	58
圖 6.6 簡化整體元件之結構.....	59
圖 6.7 程式擬合之流程.....	60
圖 6.8(右) ITZnO doped P-poly 基板、(左)ITZnO doped Mo-poly 基板。 ...	60
圖 6.9 (a)於 P-poly 基板進行 ITZnO 厚度調變之發光照片與光譜圖.....	61
圖 6.10 (a)P-poly 基板沉積不同厚度 ITZnO 之實驗值(左)及模擬值(右)對比	
(b) Mo-poly 基板沉積不同厚度 ITZnO 之實驗值(左)及模擬值(右)對比.....	62

表次



表 3.1 光阻與顯影液之評估	22
表 3.2 電子束產生方式	24
表 3.3 電子訊號及用途一覽	24
表 4.1 各材料之晶格常數比較	32
表 5.1 氮氧化鎵奈米線 XPS 分析	49
表 5.2 摻 Eu 之氮氧化鎵奈米線元素分析比例	52

第一章 緒論



1.1 簡介

奈米技術 (Nanotechnology) 是一門研究與操控原子、分子等尺度物質的科學技術，主要涉及尺寸約在 1 到 100 奈米 (nm) 之間的結構。當材料被縮小到奈米尺寸時，會展現出與宏觀材料截然不同的性質，例如電子能階變得離散、表面能主導性質、比表面積驟增等，這些變化不僅改變了材料的基本性質，也為其在實際應用中開啟了前所未有的潛力。

奈米技術的發展始於 20 世紀末，受到量子力學與材料科學進展的推動。1981 年，隨著穿隧顯微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) 的發明，人類首次能在原子尺度「看到」物質，爾後隨著原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) 與掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 技術的成熟，科學家可以直接觀察與操作單顆奈米粒子。這一技術躍進為奈米科技奠定了基礎，使得「自下而上」地設計材料與元件成為可能。進入 21 世紀，隨著材料合成、奈米製程與半導體技術的迅速融合，奈米技術已從實驗室邁入工業應用，並在電子、生醫、能源與環境等領域發展迅速。

奈米技術的最大優勢在於其能夠改變與操控材料的性質。當物質縮小至奈米尺寸，其比表面積會大幅提升，使得表面原子或分子占總體的比例變大，從而導致材料表現出強烈的表面效應，例如更高的催化活性或更快的化學反應速率。這一特性在光催化、水處理與氣體吸附方面尤其重要，像是奈米氧化鈦 (TiO_2) 就被廣泛應用於空氣淨化與自潔塗層中。

同時，奈米尺寸下的電子運動會受到空間限制，產生所謂的量子尺寸效應。這種效應導致材料的電子能帶結構發生改變，進而使材料的光吸收、

發光波長與導電性都可以被控制。例如，在量子點（Quantum Dot）中，粒徑的改變會導致其顏色可調，這一特性已被應用在高效率的量子點顯示器（Quantum Dot Light Emitting Diode, QLED）中。

本實驗室已成功的利用觸媒反應成功生長出氮氧化鎵奈米晶體，經由參數調變可控制氮氧化鎵奈米晶體的形狀、成長區域，以及更進一步地摻入稀土元素以及生長氮氧化鎵晶體，希望能夠透過此研究更加了解氮氧化鎵晶體的生長特性。

1.2 研究動機與目的

氮氧化鎵（Gallium Oxynitride, GaON）是一種介於氧化鎵（Gallium oxide, Ga_2O_3 ）與氮化鎵（Gallium nitride, GaN）之間的多元化合物，它結合了這兩種材料的結構與光電特性，展現出許多獨特的優勢，GaON 本身具有內部色心發光機制（color-center emission），特別是與氧空缺（ V_O ）與氮置換缺陷（ N_O ）相關的能態可形成局域態，進而導致其能夠在單一材料中自發出連續的 450–700 nm 可見光譜，實現單層白光發光 LED（white-light LED）的可能性，相比於傳統 LED 使用藍光晶片激發螢光粉（如 YAG）產生白光，或使用 RGB 三種晶粒組合，GaON 在白光 LED 領域具有的顯著優勢就是可以縮小元件體積，因此隨著未來 AR/VR 微顯示、可撓性電子與積體光學技術的發展，GaON 極可能成為下一代光電材料中「集成度高、波段可控、製程簡單」的熱門材料。

因此我們藉由研究各種參數的調變來觀察奈米晶體的生長行為，希望能夠將成長特性掌握得更清楚，使未來可以以更簡便的方式生產氮氧化鎵晶體。

1.3 論文內容概述

接下來第二章將會介紹氮氧化鎵的基本特性並針對長晶機制做詳細的討論。

第三章會將實驗中所用到的鍍膜儀器、量測儀器做詳細的原理介紹，其中包含了 PVD、CVD、SEM、XPS、PL 等等。

第四章中會介紹實驗的步驟並針對不同的實驗架構以及其結果做深入的討論，目的是為了從中發掘氮氧化鎵晶體的生長特性。

第五章會探討氮氧化鎵晶體的特殊結構生長，在這部分我們會介紹我們嘗試的許多方法去使氮氧化鎵的生長方式更加多元，提供未來在氮氧化鎵晶體成長的領域更多的想法。

第六章會介紹關於色心輻射二極體之共振腔的補充研究，我們希望透過 LED 內部的共振腔效應來達成發光波段的調製。

最後一章第七章為未來展望。



第二章 氮氧化鎵長晶原理介紹



2.1 氮氧化鎵基本特性

氮氧化鎵 (GaON) 是一種寬能隙半導體材料，其擁有許多傳統半導體矽 (Si) 所無法比擬的材料物理性質，這些特性讓它在高功率、高頻率與極端環境應用中展現出卓越的性能。以下從幾個面向逐一說明：

可調能隙：相較於 GaN 固定約 3.4 eV 的能隙，GaON 的一大優勢是它的能隙可以透過氧與氮的比例調整，使其在 2.4 到 3.6 eV 之間變化。這樣的帶隙調控能力，使得 GaON 可以針對不同的光波長需求進行設計與最佳化，例如從紫外到可見光的光偵測器、全彩 LED、甚至太陽能光催化器件等應用。因此，它被視為未來「能帶工程 (bandgap engineering)」中相當關鍵的候選材料。

高介電常數：GaON 介於氧化鎵 (Ga_2O_3) 與氮化鎵 (GaN) 之間，兩者皆為高能隙材料，但物理性質有所不同。氧化物具有良好的絕緣性與化學穩定性，而氮化物則展現出高載子遷移率與發光效率。GaON 結合這兩者的優勢，在某些情境下可以兼顧導電性與穩定性，例如在電晶體中作為高介電常數的絕緣層或緩衝層，提升元件的效能與可靠度。

穩定的化學結構：GaON 表面結構穩定，對環境中的水氣、氧氣與有機氣體反應不敏感，這讓它在感測器應用中更具長期穩定性。其晶格中天然的氧/氮空位能形成淺能階與侷域態，有利於製作 pH 感測、氣體感測器。此外，當能隙工程調整至 2.5–3.0 eV 時，GaON 具備吸收可見光的能力，非常適合應用於太陽能水分解產氫與光催化有機污染物降解等綠能與環境工程領域。

2.2 奈米結構及其應用

2.2.1 奈米結構介紹

奈米結構是指在任一維度的尺寸被限制於 1nm ~ 100nm 之間的材料或構造，由於尺寸接近原子大小，因此其與一般塊材相比具有非常不同的物理、化學、光學特性。常見的奈米結構分為以下四類。

零維結構: 材料的三個維度尺寸都被限制在奈米尺寸的結構稱為零維結構，如奈米粒子、量子點。

一維結構: 材料的兩個維度尺寸都被限制在奈米尺寸的結構稱為一維結構，奈米線、奈米棒。

二維結構: 材料的一個維度尺寸都被限制在奈米尺寸的結構稱為一維結構，奈米薄膜、超晶格。

三維結構: 由零維、一維、二維奈米結構堆疊所組成的三維立體材料稱為三維結構，如奈米多孔結構、奈米螺旋。

2.2.2 奈米結構現象及常見應用

當材料尺寸縮小至奈米尺寸，許多新奇的特性也慢慢被發現，以下簡單介紹奈米結構的五大關鍵物理特性及其可應用面。

量子尺寸效應 (Quantum Confinement Effect) : 當材料的某個維度尺寸接近電子的德布羅意波長 (5nm ~ 20nm) 時，這個尺度下，電子或電洞在這個系統內穩定存在的條件是其德布羅意波需在系統內形成駐波，而德布羅意波的波長與其所具備的能量有關，這代表電子或電洞只能夠以不連續的特徵能量存在於系統中。以一維無限深位能井 (Infinite Potential Well) 為例：

$$E_n = n^2 h^2 / 8mL^2$$

其中 E_n 為第 n 個能階時的特徵能量， h 為普朗克常數， m 為電子質量， L 為井寬。當 L 越小，能階間隔 ΔE 越大，這解釋了量子點變小時會發出藍光、變大時變紅光的現象。常見應用於可調發光元件、量子計算中的量子位元 (qubit)。

比表面積極大 (Large Surface-to-Volume Ratio) :

在宏觀尺度中，大部分原子都位於材料內部，只有少部分處於表面。但是當材料尺寸縮小到奈米尺度時，情況就會完全改變。例如一顆直徑只有 10 奈米的粒子，其表面原子可能佔了總原子數的 35% 以上，若我們進一步將其設計為中空、多孔、薄層或網狀結構時，比表面積還可以進一步提升。這代表，在單位質量或體積下，奈米材料提供了遠多於傳統材料的反應位點、吸附位置與電荷交換通道。這樣的特性在應用上帶來許多顯著優勢。以催化反應為例，奈米結構能大幅提升催化劑與反應物接觸的機會，使反應速度加快，效率提高。在電化學儲能系統（如鋰電池、超級電容器）中，高比表面積意味著可以存儲更多的離子而獲得更多電荷，讓電極在相同體積下提供更大的容量。

但是這些優勢背後同時也伴隨著一些挑戰。比如說奈米表面原子不穩定，以及高比表面積材料容易在高溫下團聚、失去表面特徵，甚至導致性能衰退。總的來說，奈米結構之所以被廣泛關注與研究，正是因為它的高比表面積能夠帶來極大反應性與功能性優勢，但同時也需要精細的設計與控制，才能真正發揮其潛力。這項特性在現代材料科學、能源工程、生醫感測與奈米電子領域中，都具有深遠的意義與應用價值。

聲子與熱傳異常 (Phonon/Heat Transport Anomalies) :

當材料被縮小到奈米尺度時，它所呈現的熱傳導特性會出現與宏觀世界完全不同的異常現象，這是因為奈米尺度下的聲子行為會發生劇烈變

化。在一般的塊材中，熱主要是透過聲子來傳遞，聲子在材料內可以自由地傳播，與其他聲子、雜質、晶格缺陷或邊界碰撞，形成連續體熱傳，這正是傅立葉定律所描述的熱擴散行為基礎，但是當我們將材料縮小到只有數十奈米甚至更小的尺度，熱傳導就不會是一種均勻、連續的過程。在這樣的尺寸下，聲子的平均自由徑往往與材料尺寸相差不遠，這導致聲子無法在材料中自由移動，反而是頻繁地被表面或邊界所反射與散射，最終導致熱導率大幅下降，甚至低於理論極限值，因為大部分聲子能量在還沒到達目的地之前就已經耗散或被反射回去了。這種由邊界效應導致的熱傳下降現象，是奈米尺度最明顯的熱異常之一。

然而奈米材料中聲子的特性變化不只有邊界效應的影響，它們的性質也有發生變化。原本在塊材中具有連續色散關係的聲子模態會因為幾何侷限而離散化，甚至產生聲子帶隙或被局域化。這種現象導致高頻聲子的貢獻被大幅壓抑，使得整體熱能傳遞變得更加依賴少數低頻聲子通道，又進一步降低了材料的熱導率，而在奈米多層膜、超晶格或異質接面等複雜結構中，聲子在不同材料界面之間的傳遞也會受到巨大限制。這是因為聲子模態在界面之間通常無法有效耦合，使得聲子產生反射或態不匹配，這種現象稱為界面熱阻（或 Kapitza 阻抗），這導致即使兩種材料本身熱導率都很高，但只要它們之間有一個奈米級的界面，整體的熱流就可能被嚴重阻礙，這種界面效應是設計高效散熱器件時不可忽略的因素。

總體而言，奈米結構中的熱傳輸已經是一種與尺寸、形貌、界面、表面粗糙度、聲子模態設計密切相關的複合現象，這些異常行為使我們未來可能以嶄新的設計結構來調控熱流，進而開發出低熱導熱電材料、局部熱開關、奈米級散熱通道等新穎應用。

2.3 奈米線成長機制

奈米線成長機制有非常多的種類，比如 Vapor-Liquid-Solid (VLS) 機制、Vapor-Solid-Solid (VSS) 機制、Vapor-Solid (VS) 機制、Solution-Liquid-Solid (SLS) 機制、Template-Assisted Growth 模板輔助成長、Self-assembly 自組裝生長等，接下來會著重介紹與本實驗相關的 VLS、VSS、VS 機制。

2.3.1 Vapor-Liquid-Solid (VLS) 機制介紹:

在西元 1964 年，一種新的奈米線生長方式由 R.S. Wagner 與 W.C. Ellis 於貝爾實驗室提出，他們稱之為氣-液-固 (Vapor-Liquid-Solid 簡稱 VLS) 機制。這一概念最初是用來解釋矽微米柱在金催化劑存在下的成長現象。當時研究人員注意到，若在矽蒸氣環境中引入金小顆粒，並加熱至適當溫度，就可以觀察到細長的單晶矽絲自金粒子下方不斷長出。這種現象與傳統的晶體薄膜生長截然不同，並且顯示出明顯的方向性與直徑控制，這就是當初 VLS 成長理論的雛形。在本實驗中，生長 GaN 奈米線最主要的反應為 VLS 生長機制，以下介紹其原理。

VLS 成長機制原理:

- (a) 在基板上濺/蒸鍍上金屬。
- (b) 利用金屬自聚集效應製作小顆粒金屬觸媒。
- (c) 這些金屬觸媒在一定溫度下會熔化成微小液滴狀態，此時液態金屬觸媒會開始捉周圍的氣體分子(含有欲生長元素的氣相前驅物)，從而形成共熔合金液滴，固液氣成長機制中的液態指的就是此步驟的液態觸媒。
- (d) 當液滴觸媒內部的生長元素達到過飽和 (supersaturation)，生長元素就會從液滴底部析出，並且向上生長出奈米線，而生長方向通常由基板的晶向、催化粒子接觸角、溫度條件共同決定。

整體 VLS 生長示意圖如圖 2.1 所示：

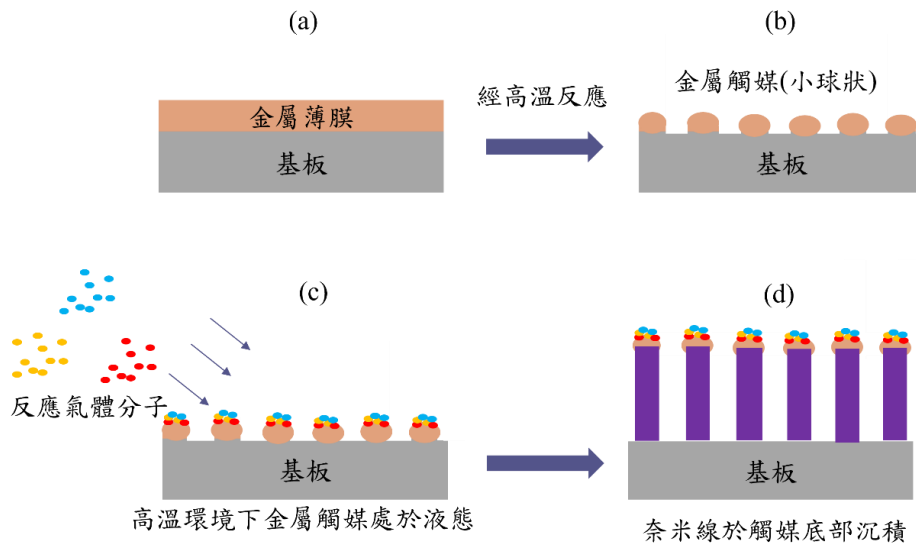


圖 2.1 VLS 生長機制示意圖

在 VLS 成長機制中，觸媒的選擇是非常重要的環，因為觸媒需要能夠在特定溫度下吸收生長元素，也就是兩者的共晶溫度 (eutectic temperature) 需匹配。圖 2.2 為鎂-鎳的二元合金相圖[1]。此外，觸媒液滴的直徑大小也會決定生長出的奈米線直徑，下式為液滴直徑計算公式[2]:

$$R_{min} = 2\sigma_{LV}V_L/RT\ln\sigma$$

其中 σ_{LV} 為液相與固相之間的表面能量， V_L 代表液態金屬觸媒的體積， σ 為氣相的過飽和度，成長奈米線需要足夠細小的液滴，因此實驗進行時以上係數也需納入考量，圖 2.3 表示不同溫度下的 VLS 機制可能導致最終生長出的奈米線型態會有所差距[3]。

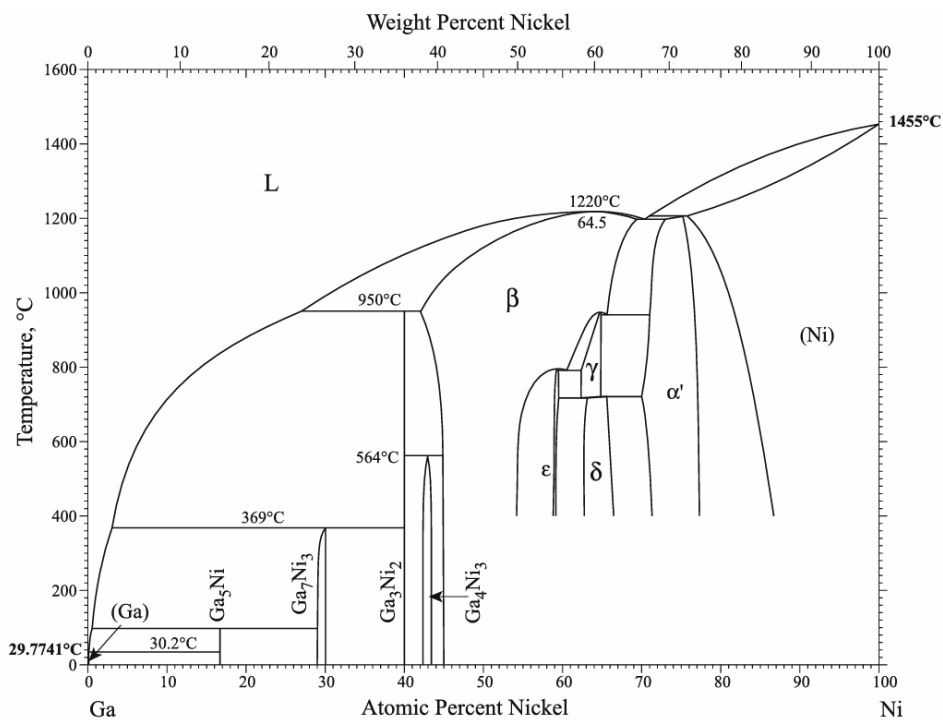


圖 2.2 Ga-Ni 二元合金相圖[1]

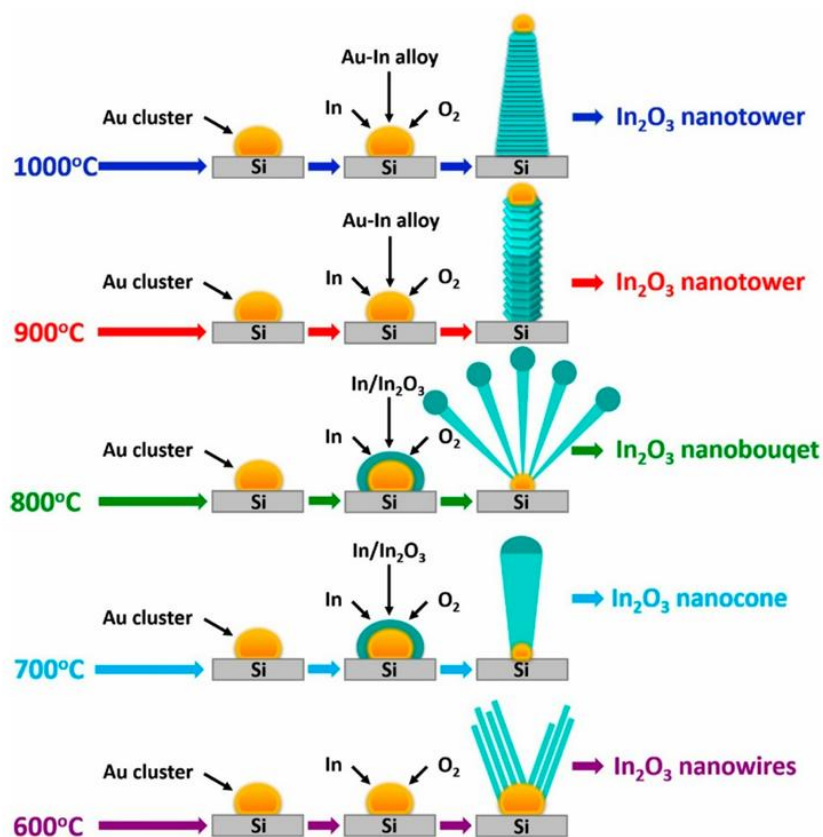


圖 2.3 不同溫度下的 VLS 機制生長型態 [3]

2.3.2 Vapor–Solid –Solid (VSS) 機制介紹:

VSS（氣-固-固）機制與 VLS 機制的過程非常相似，而其中最核心的區別就是 VSS 機制在奈米線生長時，金屬觸媒的相態為固體，而 VLS 機制的觸媒相態為液體。在 VSS 成長中，首先氣相前驅物（例如矽烷 SiH_4 、三甲基鎵 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 等）會被引入到反應環境。這些氣態分子在接觸到金屬觸媒的表面時，會發生吸附與分解反應，從而釋放出生長元素原子。不同於 VLS 機制中原子進入觸媒液滴形成溶液，在 VSS 機制下，這些原子直接在固態金屬觸媒的內部或其表面附近進行緩慢的擴散，此擴散行為稱為固態擴散（solid-state diffusion）。由於原子於固態中的擴散速率遠低於液態的擴散速率，因此 VSS 成長的速度通常比 VLS 成長慢許多。原子在固態金屬觸媒內緩慢地移動，並且逐步堆積於觸媒下方的界面處。當這個局部區域的成長元素濃度超過熱力學平衡所允許的最大濃度時，就會達到所謂的過飽和狀態，此後原子便會以晶格對齊的方式從界面析出，推動奈米線的單方向延伸。

VSS 機制的生長元素析出過程並不是液滴推進，而是透過固態金屬觸媒底部的局部溶出與重新排列。由於固體金屬觸媒的表面與基板接觸角（wetting angle）相對固定，且固體粒子本身形態較穩定，因此 VSS 成長往往具有比 VLS 更加一致、細小且平滑的奈米線直徑。同時由於表面張力變化小，生長方向也更容易沿著最優的晶向進行。

2.3.3 Vapor–Solid (VS) 機制介紹:

Vapor – Solid（氣-固）機制是一種最直接生長奈米線的方式。它不依賴任何觸媒，而是完全仰賴氣相前驅物在基板或已生長的晶體表面上直接轉變為固態晶體。這種機制最接近自然界中礦物結晶的方式，也是在高溫氣相沉積系統中最容易出現的自發成長形式。在 VS 機制中，氣相前驅物

在高溫下進入沉積區。這些氣相前驅物在接觸到冷卻相對快速的基板時，會因局部過飽和導致原子在表面析出。這個氣相直接轉為固相的行為，是由許多的物理及化學過程推動的，其中包括氣體吸附、分解、原子擴散、成核與晶體生長。

由於 VS 機制中不存在觸媒，因此所有成長動力都來自氣體流向及基板表面差異。這意味著奈米線的成長方向、形貌與晶體品質，完全受到熱力學驅動與基板表面能分布所控制。

- (a) 在成長過程中，一開始是氣體原子在基板表面隨機吸附。
- (b) 這些吸附原子會在表面上移動，尋找能量最低的位置（通常是晶格台階、缺陷或原生核點）。
- (c) 當足夠多的原子累積在同一位置後，就會形成晶核。
- (d) 隨著反應繼續進行，晶核向上堆疊生長，最後形成線狀結構，生長過程如圖 2.4 所示。

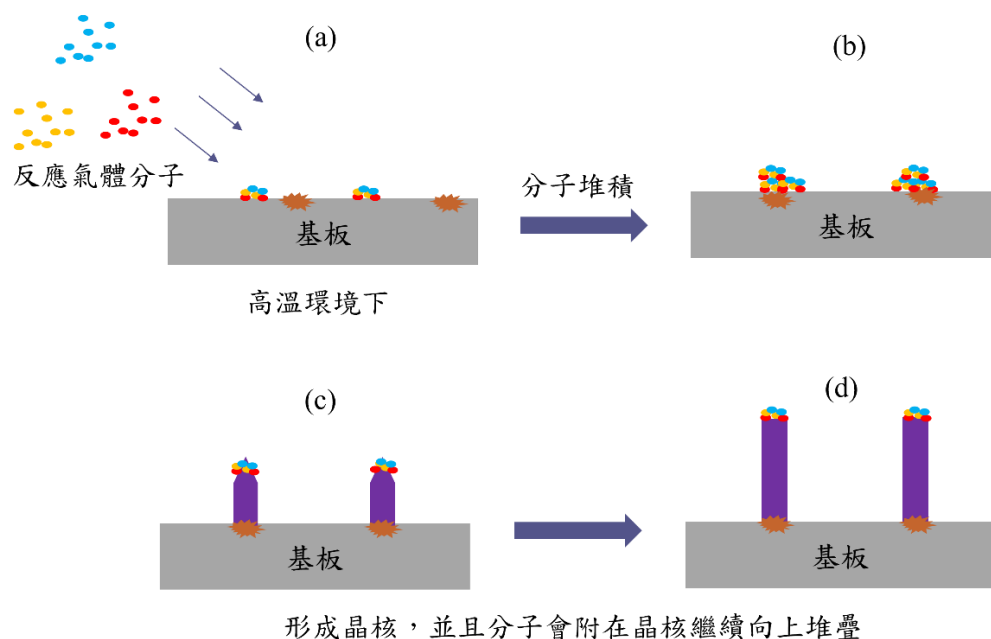


圖 2.4 VS 生長示意圖

這是一種由基板表面主導的結晶模式，通常具有高度各向異性的形貌，因為晶體不同方向的表面能不同，自然會促進某些特定晶向快速延伸。由於沒有觸媒中介，VS 機制在晶體品質上的優劣很大程度取決於成核點的隨機性。這造成 VS 成長的奈米線通常在排列與位置上不可控，容易出現隨機分布與取向錯亂的現象。而氣體供應速率與基板溫度之間的關係也很重要。若溫度太低，原子無法有效擴散至晶體表面成核；若氣體濃度過低，也不會產生足夠的過飽和來驅動結晶。反之，若濃度太高或溫度太高，則可能導致無序成長、晶界錯位或聚集成塊。因此控制 VS 成長的關鍵，在於精準調配氣體壓力、基板溫度與反應時間，使其恰好達到氣-固轉換的理想條件。Maoqi He 和 Peizhen Zhou 針對 VS 生長機制裡的 NH_3 流量、腔體壓力、生長時間、成長位置等做詳細的討論及比較，圖 2.5 及圖 2.6 為他們的研究成果[4]。

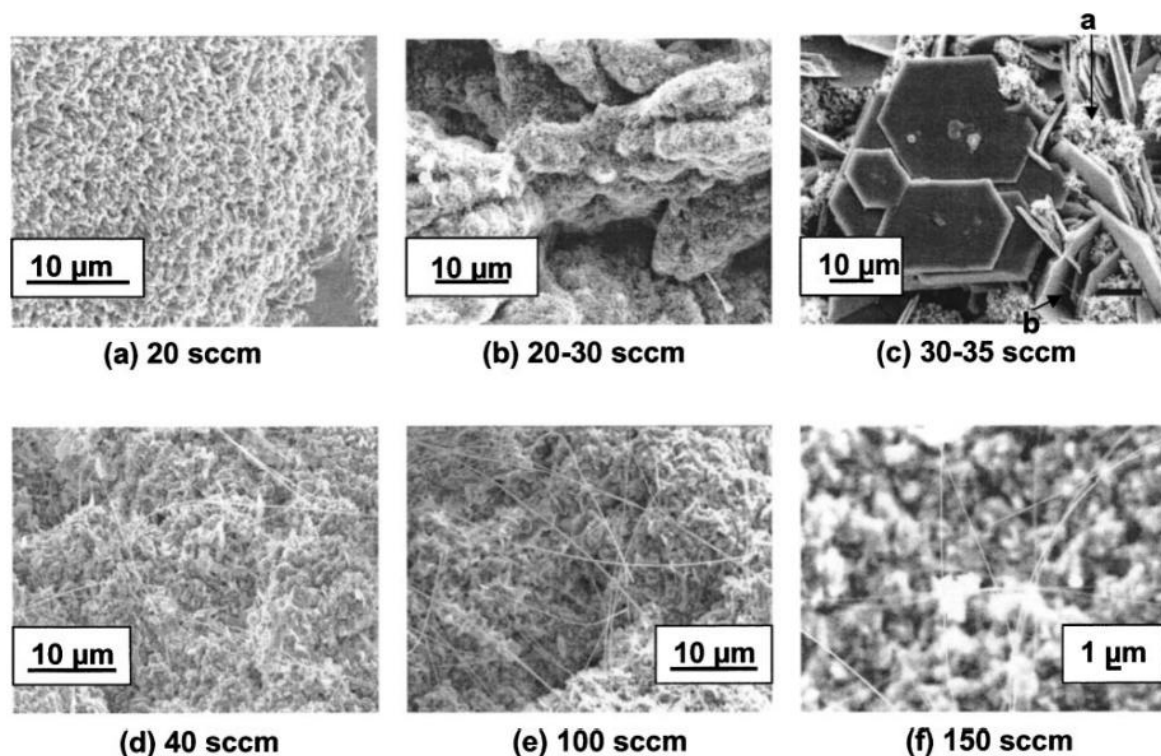


圖 2.5 (a) - (c) 為 900 度下不同氨氣流量之比較，(d) - (f) 為 1000 度下不同氨氣流量之比較[4]

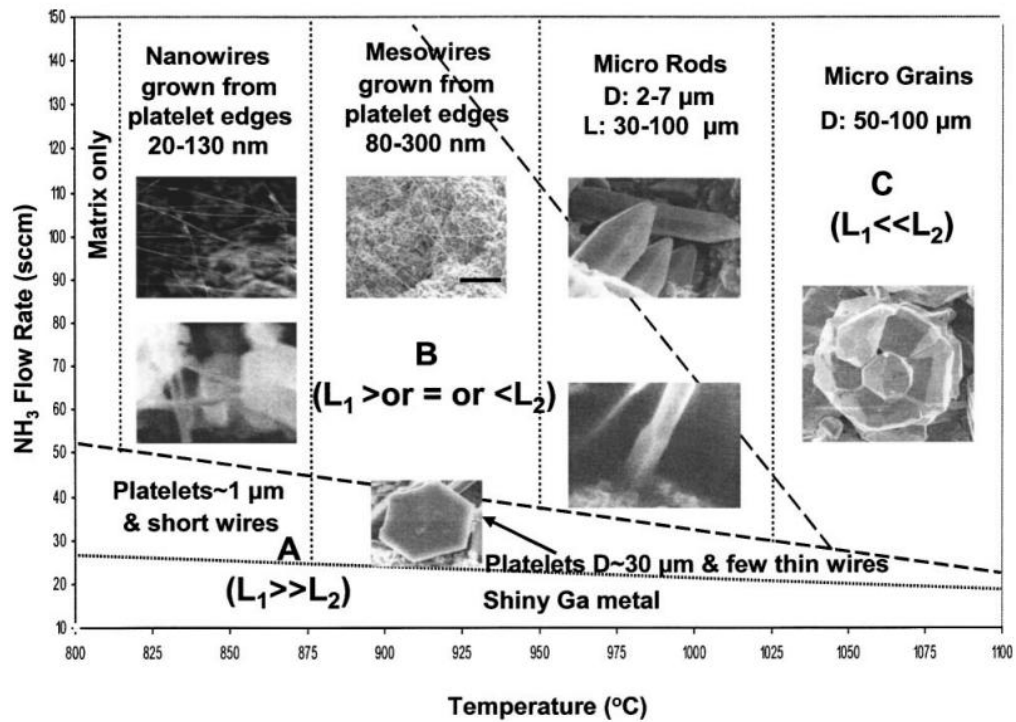


圖 2.6 溫度與氨氣氣流對 VS 系統生長晶體之影響[4]

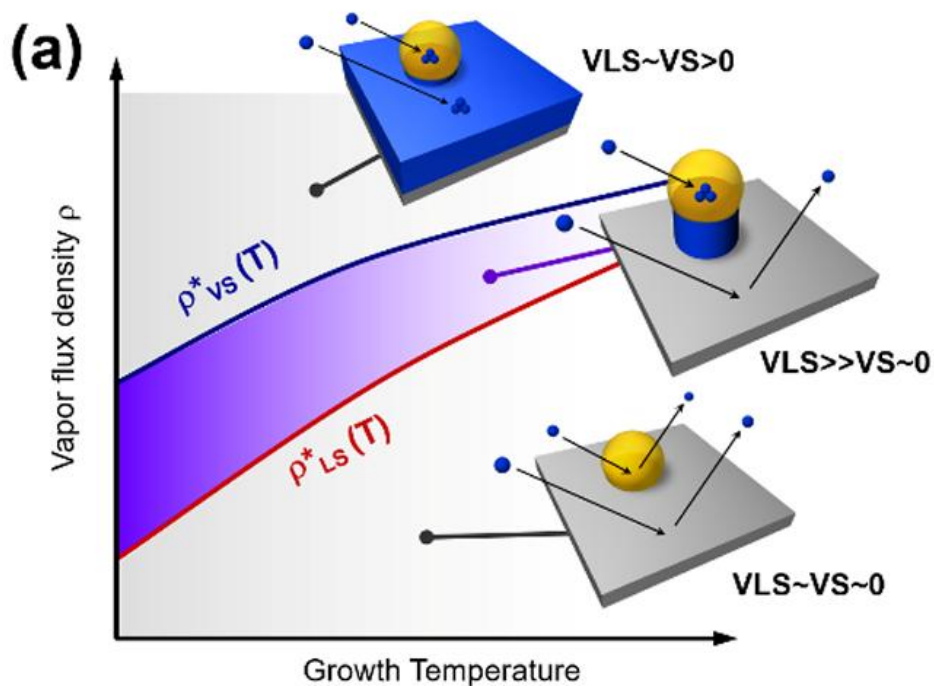


圖 2.7 氣相前驅物與生長溫度使主導的反應機制變化[5]

第三章 薄膜沉積及材料分析



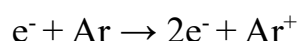
熟悉及認識各個機台的原理對長晶實驗中架構的設計來說非常重要，因此本章節會介紹關於 VLS 長晶製程以及測量所使用到的所有機台原理以及實驗架構，包含鍍膜技術、黃光技術、電子顯微鏡以及元素分析，其中薄膜鍍膜技術又分三大種類，分別是物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition, PVD)，化學氣相沉積(Cheical Vapor Deposition, CVD) 以及化學溶液沉積(Cheical Solution Deposition, CSD)，在各小節中會詳細介紹此實驗製程中的 PVD 以及 CVD 鍍膜技術以及各種製程量測所使用的儀器。

3.1 物理氣相沉積 (PVD) 之濺鍍 (Sputter)

3.1.1 濺鍍機原理

濺鍍機在鍍膜時，腔體內處於高真空狀態，並且會在樣品與靶材之間通入高電壓，氣體離子會受電場加速去撞擊靶材，而後靶材粒子獲得動能後高速飛濺至樣品表面達到鍍膜的效果，其詳細過程如下：

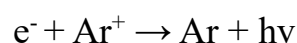
1. 在高度真空的腔體內通入微量氬氣，這些氬氣是用來產生撞擊靶材所需要的等離子體，而靶材附近通常會加裝磁鐵，這個外加磁場會將反應侷限在靶材上方，使整體反應更有效率，此方法稱為磁控濺鍍(Magnetron Sputtering)。
2. 施加高電壓在正負極 (樣品端為正極，靶材端為負極)，此步驟為點火階段。
3. 在點火階段初期，腔體內包含極少背景自然電子以及金屬場致電子逸出，這些微量電子會撞擊氬氣體分子，使其解離成離子態，如下式：



4. 這些微量的氬離子會受電場往負極加速而撞擊靶材，使靶材分子獲得動能，與此同時產生二次電子逸出。

5. 這些二次電子在受電場往正極加速的過程中，亦會撞擊氬氣分子，產生更多的氬離子，而氬離子在撞擊靶材時又會撞出更多二次電子，因此發生連鎖電離反應(avalanche ionization)，此現象是電漿態維持的主因。

6. 當氬離子濃度夠高時，電子也會與氬離子發生復合作用：



當電子與氬離子復合時額外的能量會以光、熱的方式釋放，此過程稱為輝光放電，而不同的氣體分子解離能量不一致，因此可以透過觀察電漿的顏色去判斷氣體成分是否正確。

7. 到點火階段後期，以上反應皆達到平衡時，具有強動能的靶材粒子才可均勻地附著於樣品之上，整體示意圖如圖 3.1 所示：

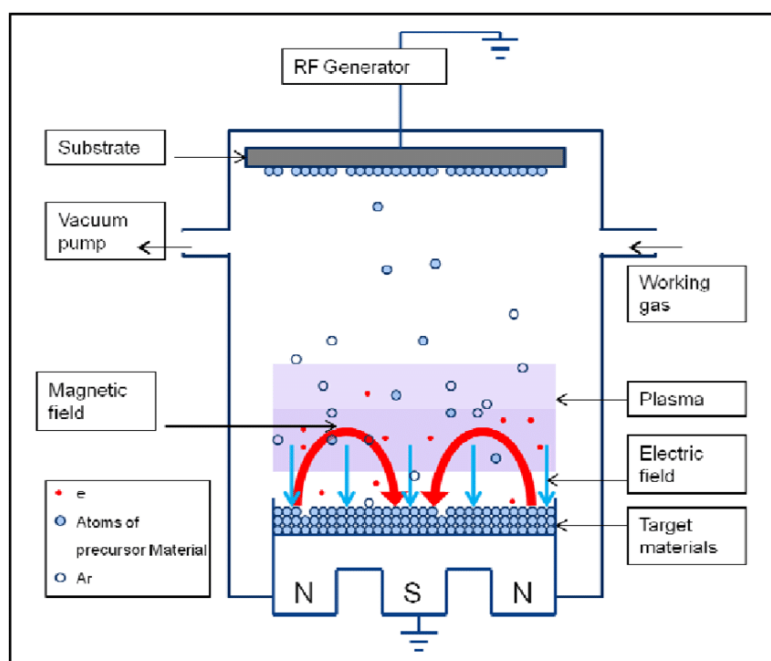


圖 3.1 濺鍍機原理示意圖

3.1.2 濺鍍機種類

濺鍍技術又分為兩種，分別為直流(DC)濺鍍以及射頻(RF)濺鍍兩種類型，其中的直流濺鍍是指正負極電壓為恆定，這類濺鍍方式只能用於金屬鍍膜，這是因為當氬離子撞擊靶材後若靶材為非導體，則靶材上就會有正電荷累積，導致氬離子因正電排斥無法接近靶材，因此靶材必須為導體才能使電荷平衡，而射頻濺鍍方法就不限制靶材是否為導體了，這是因為當正負兩極快速反轉時，累積於非導體靶材的多餘電荷會被平衡掉，因此可以順利進行反應，在本實驗中，會使用直流濺鍍將 Ni 金屬濺鍍於 p-type Si(111)樣品之上。

3.2 化學氣相沉積 (CVD) 之原子層沉積 (ALD)

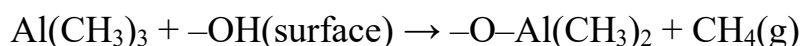
本小節會詳細介紹原子層沉積(Atomic Layer Deposition, 簡稱 ALD) 的鍍膜原理以及機制，ALD 顧名思義，就是能夠讓鍍膜厚度以單原子厚度為單位的高精度鍍膜設備，在薄膜鍍膜領域中具有：高階梯覆蓋率、高度均勻性、厚度精確、低溫製程、成膜緻密性高、再現性高等優勢，常見的 ALD 種類有 Thermal ALD、Plasma-Enhanced ALD (PE-ALD)、Radical-Enhanced ALD 等三種類型，本實驗室使用的為 PE-ALD，因此接下來會著重介紹 PE-ALD 的運作原理。

3.2.1 ALD 成長原理

大部分 ALD 設備的基本運作原理都是類似的，差別只在於”活化劑催活能量之來源”以及”空間分布”，在 ALD 的生長過程中，負責生成薄膜的特殊反應物質稱為前驅物，以沉積 Al_2O_3 為例，其步驟為：

1. Purge 清洗: 通常使用 Ar 或 N₂ 氣體, 吹去上一循環未反應之多餘前驅物以及副產物(CH₄)。

2. 注入前驅物 TMA(三甲基鋁, Al(CH₃)₃), TMA 會與基板表面的-OH 基團會產生反應如下:



由於 TMA 只會與有限的基板表面的-OH 基團產生反應, 因此在表面形成單層-O-Al(CH₃)₂ 後, 剩餘的前驅物皆不發生反應, 此效應稱為自我侷限效應(Self-limiting reaction)。

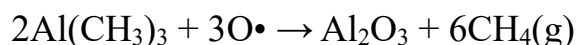
3. Purge 清洗: 作用同第一步驟。

4. 通入活化劑 O₂ Plasma (T-ALD 為 H₂O), 然後活化劑會與基板表面單層-O-Al(CH₃)₂ 發生反應如下:



其中 O•為氧自由基, 此步驟活化劑 O₂ Plasma 會在基板表面形成單層 Al₂O₃ 同時生成-OH 使下一次通入前驅物時能夠捕捉前驅物分子。

以上四個步驟稱為一個循環, 每次循環後基板上都會只生長單層 Al₂O₃ 材料, 因此具有能夠精確控制鍍膜厚度的特性, 其總反應式與示意圖如下:



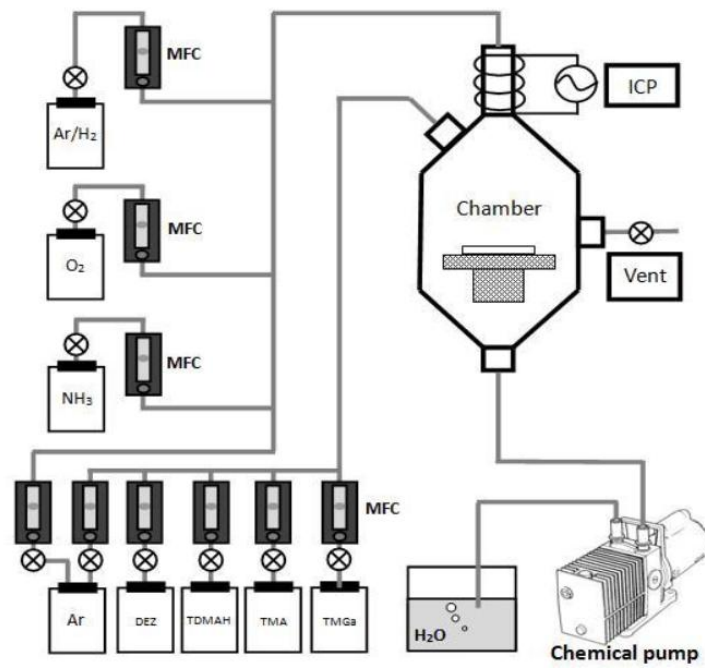


圖 3.2 ALD 架構示意圖[6]

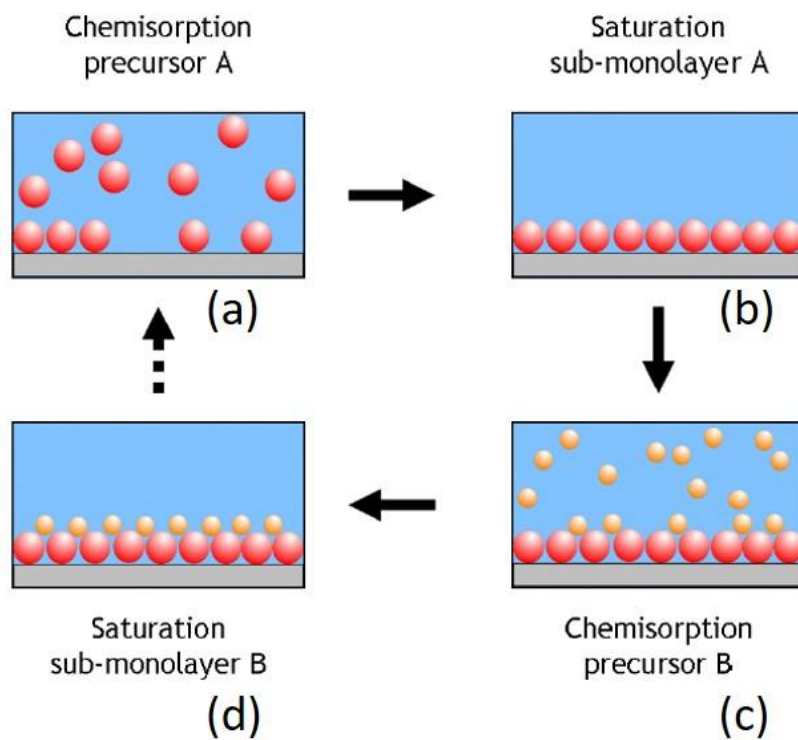


圖 3.3 ALD 生長過程示意圖

3.2.2 控制 PE-ALD 之生長的參數

使用 PE-ALD 設備需要注意以下參數進行調整: 前驅物通量、承載氣體通量 (Carrier Gas Flow)、反應氣體通量、電漿功率及反應時間、基板及腔體溫度等, 接下來會針對各參數進行探討:

1. 前驅物通量: 前驅物通量是指單位時間內基板接觸到的前驅物分子數量, 通常可由腔體壓力以及閥門開啟時間做調整, 降低或提到前驅物通入時的腔體壓力, 可直接改變前驅物分子與基板的碰撞頻率, 而閥門開啟時間更為直觀, 開啟時間更長, 代表前驅物的量更多, 前驅物通量也就更大。

前驅物通量過小會導致基板表面吸附不全, 使鍍膜速度下降且厚度不均, 前驅物通量過大雖然因為自我侷限效應的影響, 不會增加鍍膜的速率, 但有可能導致多餘的前驅物無法被 Purge 掉, 從而影響後續反應的進行, 一般而言, ALD 之生長速率會介於 $0.5\text{-}2\text{\AA}$ 之間, 若成長速率與此值相去甚遠, 則可能反應中可能有混雜 CVD 之成長機制, 此時就須要對此參數進行修正。

2. 承載氣體通量: 由於前驅物通入量通常並不多, 但又要保證其能順利抵達基板, 因此 ALD 製程中經常使用 N_2 或 Ar 作為承載氣體, 在通入前驅物後至反應進行完畢的過程中會持續通入承載氣體, 使得反應能充分完成, 若承載氣體通量不足, 則可能導致前驅物無法抵達基板, 造成膜厚不均、反應不完全等現象, 若承載氣體通量太高, 基板在未完全吸附前驅物時就可能會被吹走, 導致無法反應, 且此時腔內壓力主要是由承載氣體的通量來調節的, 承載氣體之通量太高會使腔內壓力上升, 使得前驅物進入腔體內會更加困難, 因此選擇適當的承載氣體通量同樣也是非常重要的一件事情。

3. **電漿功率**: 本實驗室的 PE-ALD 使用 Inductively Coupled Plasma (ICP, 感應耦合電漿) 作為電漿源, 若是功率太低, 會使活性劑的激活量不夠, 導致反應不完全, 若是功率太高, 使電漿過強, 則可能導致基板表面損傷。

4. **活性劑通量**: 根據不同的生長材料, 所使用的活性劑種類也不同, 常見的 PE-ALD 活性劑有 O_2 、 N_2 、 NH_3 、 H_2 等氣體, 這些氣體會被 ICP 電離成電漿態, 同電漿功率, 若活性劑通量低, 反應會不完全, 若太高, 則會使電漿過強, 導致基板損傷。本實驗室之 ALD 氣體通量如圖 3.4 所示。

5. **基板溫度**: 基板溫度如果不足, 則有可能導致前驅物的附著力不足甚至布吸附, 這會使鍍膜品質大幅下降, 若基板溫度太高, 則可能導致前驅物熱分解, 使得整體反應偏向 CVD, 如此就會失去 ALD 的鍍膜精確性。

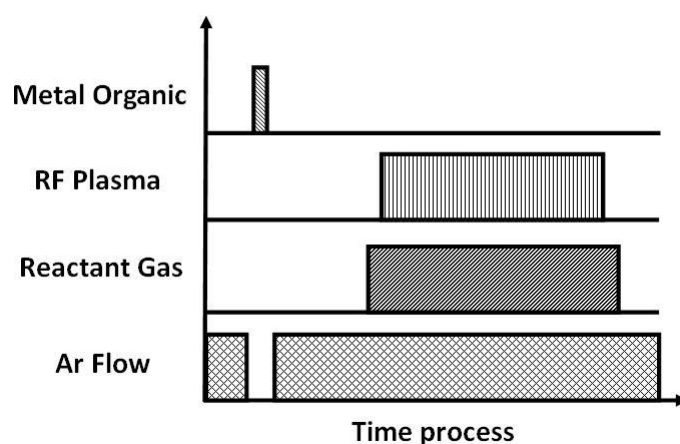


圖 3.4 ALD 生長中之氣體通入時間

3.3 黃光微影技術 (Photolithography)

黃光微影製程是半導體製程中將微小圖形轉印至基板上的核心工藝之一, 基本原理為將光阻 (photoresist) 均勻塗抹在基板上, 而後用特定波段的光照射基板, 被光照射到的光阻會吸收光子能量後並產生化學反應, 最

後將照光後的基板浸泡於顯影液中，由於照光/不照光的光阻會與顯影液發生截然不同的化學反應，以此為分隔線，即可將微米以下的微小圖形轉印至基板上。



3.3.1 光阻種類以及顯影液

光阻: 一般光阻通常分為正光阻 (Positive Photoresist) 以及負光阻 (Negative Photoresist)，正光阻特性為照光後的區域會產生化學結構崩解，使其會溶解於顯影液中，而負光阻與正光阻相反，照光後的區域會產生交聯反應，使其不溶解於顯影液中，本實驗中會使用到的光阻為正光阻 S1813。

顯影液: 本實驗室使用的顯影液為 MF319，為強鹼性溶液。

光阻與顯影液會配套使用，光阻以及顯影液的種類繁多，通常會針對所需的製程條件評估需要使用的的光阻以及顯影液的型號，常見的評估條件如下表 3.1:

表 3.1 光阻與顯影液之評估

評估條件	光阻評估說明
光阻種類	正光阻: 圖形邊緣較銳利、成本較低等 負光阻: 具底切特性、成本較高等
圖形解析度需求	若圖形線寬須達奈米級，則需高對比、低擴散顯影液 (如高純 TMAH)
光阻厚度	若厚光阻要大於 10 μm ，則顯影液需滲透力強 (可調稀的 PGMEA)
製程溫度控制	有些顯影液溫度敏感，需控制在 21 – 25°C
底層材質相容性	避免使用避免高腐蝕性顯影液 (選用緩衝液)



3.3.2 黃光微影步驟

1. 使用 RCA 清洗法 (RCA cleaning) 將基板表面的各種污染物及微粒清除，並提高親水性，使光阻能更好地附著於其上。
2. 使用旋轉塗佈機 (spin coater) 將正光阻 S1813 均勻塗佈於基板表面。
3. 將樣品以 120 度 1 分鐘進行軟烤 (Soft Bake)，此步驟是用於將光阻中多餘的溶劑蒸發，使光阻初步固化。
4. 使用曝光機 (mask aligner) 以及光罩將光束照射在基板上的自定義圖形區域。
5. 顯影 (Development) 步驟，是將基板浸泡至顯影液 MF319 中，使圖形顯現於基板上。
6. 硬烤 (Hard Bake)，去除殘餘溶劑並硬化光阻、增加附著力與耐性。
7. 將未受光阻保護的區域鍍上薄膜或進行蝕刻製程，製作出元件結構。
8. 使用丙酮 (Acetone) 將光阻剝除 (Photoresist Stripping)，這一步需有耐心，稍微不慎可能導致多餘光阻殘留於基板上從而影響元件特性。

3.4 晶體材料分析

3.4.1 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

SEM 是利用高能電子撞擊樣品，使樣品表面激發出各種電子訊號，並以此訊號分析其表面形貌的設備，與傳統光學顯微鏡不同最大的區別是放大倍率，傳統光學顯微鏡受繞射極限 (diffraction limit) 所限制，通常最大的放大倍率為 1500 倍，而 SEM 因為是使用電子訊號，不受光學繞射極限影

響，因此 SEM 的放大倍率可達數萬到數十萬倍，以下是 SEM 的工作流程及原理：



1. 產生電子束大致可分為以下三種類型，本實驗室採用熱場發射式的 SEM:

表 3.2 電子束產生方式

類型	原理	特點
熱場發射 (Tungsten filament)	加熱鎢絲產生熱電子	電流穩定且成本較低
陰極 (LaB ₆)	加熱六硼化鎢晶體產生電子	電流穩定且成像亮度高
冷場發射 (Field Emission)	利用強電場從尖端抽出電子	可達超高解析度的同時也具備高亮度

2. 電子束發射後，會先經過電磁透鏡聚焦，使電子束集中成極細束斑。

3. 當電子束照射在樣品上後，樣品會產生多種電子訊號，如下表：

表 3.3 電子訊號及用途一覽

訊號類型	特性與用途
二次電子 (SE)	來源於表面層，用於觀察樣品表面形貌
背散射電子 (BSE)	來源於較深層，與原子序有關，可用來描繪元素對比圖
特徵 X 光 (EDS)	原子外層電子吸收電子束能量產生特徵 X 光，與原子序有關，用於定性、定量元素分析
奧傑電子 (AES)	來源於表面原子吸收能量產生能階躍遷，用於高表面敏感度分析

4. 電子訊號收集以及影像成像

本實驗中，由於參數眾多，我們會分析各種參數下的長晶情況做參數調控，因此 SEM 會是用來觀察奈米線以及晶體成型的主要工具。



3.4.2 光致螢光光譜 (Photoluminescence , PL)

3.4.2.1 光致螢光原理

光致螢光光譜(以下統稱PL)是一種非破壞性、非接觸性的材料特性分析技術，其原理是將短波長(通常為紫外波段)的光束照射在待測物上，材料在吸收光子能量後，電子會從基態躍遷至激發態，當電子回到基態時，能量會同樣會以光子的形式釋放，此類放光稱為光致螢光，示意圖如下：

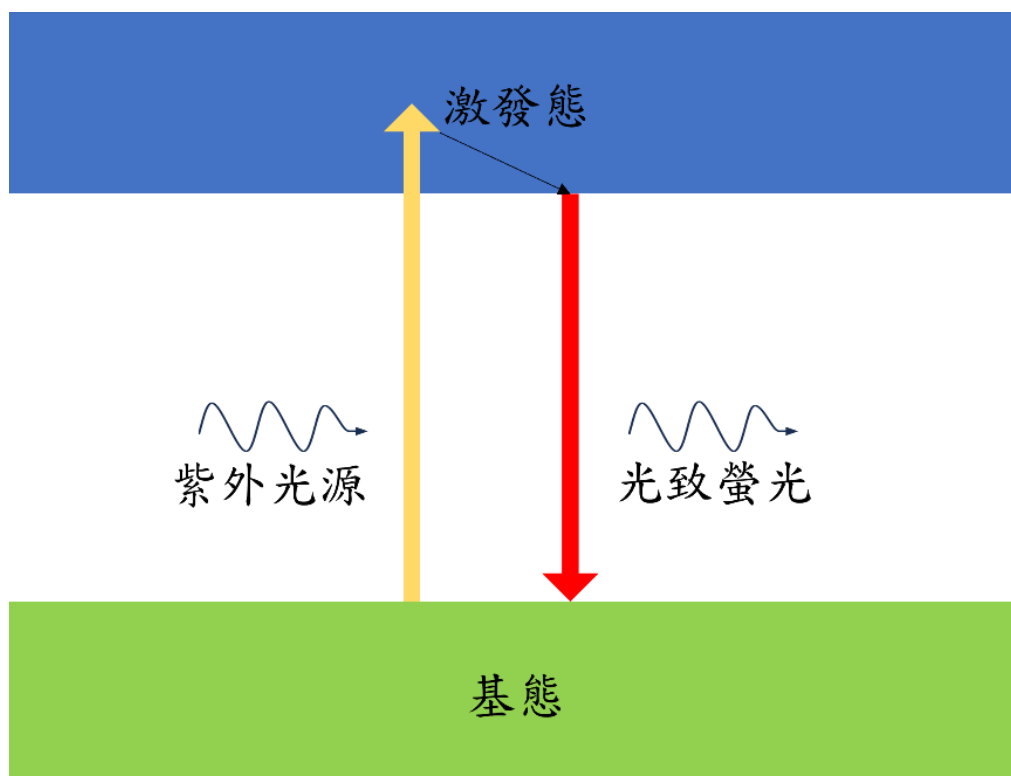


圖 3.5 PL 放光之能帶示意圖

3.4.2.2 PL 架構

本實驗室的 PL 量測系統為自組裝系統，使用 260nm LED 作為激發光源，強度為 17 mW/cm^2 ，經 250 nm – 290 nm 波段帶通且 300 nm – 650 nm 截止之濾光片後使用凸透鏡使其平行射出，再以紫外光專用物鏡聚焦至樣品表面，於相對樣品正向收光，示意圖如下：

3.4.3 X 光光電子能譜 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

XPS 是一種能夠量測材料中的元素種類以及其比例的非破壞性元素分析設備，基本概念是利用具備高能量的 X - ray 將材料原子的內層電子激發，並擊出材料表面，這些被擊出的電子稱為光電子 (Photoelectron)，藉由收集這些光電子並計算其所具備的能量可反推材料的元素成分，詳細運作原理如下：

1. XPS 系統具有一個熱陰極(例如鎢絲燈)，通過加熱產生熱電子。
2. 這些熱電子會先被加速至 10eV - 15eV 後撞擊鋁靶。
3. 這些高能電子碰撞鋁靶材後，會把鋁靶的 K 殼層電子擊出，形成空穴，為了填補這個空穴，L 殼層的電子會從更高的能階掉落到 K 殼層，並釋放出一種具有特徵能量的 X 射線，稱為 Al K α 線，其能量高達 1486.6 eV，這種電子由高能階跳回低能階並釋放一定能量的 X 射線的現象稱為內部轉換 (internal conversion)。
4. 當 Al K α 射線出射後，會先被準直以及聚焦並以固定的入射角，例如 54.7 度 (常稱為魔角 Magic Angle) 入射至樣品表面。
5. 當 Al K α 射線照射至樣品表面後，因為其攜帶的光子能量極大，遠高於樣品中原子電子間的束縛能 (Binding Energy, BE)，因此這些電子(通常是 1s、2s、2p 軌域) 會被擊出，並具有一定動能。

6. 這些被擊出樣品的光電子會被能量分析儀所收集，並利用愛因斯坦的光電效應公式去反推樣品材料的束縛能以及功函數，如下式：

$$E_k = h\nu - E_b - \phi.$$

其中， E_k 為光電子的動能， $h\nu$ 為入射 X 射線的能量， E_b 為電子的束縛能， ϕ 為樣品表面的功函數。

7. 由於不同元素間的光電子束縛能皆具有其特徵性，類比於人類指紋，因此透過計算這些光電子的束縛能，就可得知材料表面的元素種類以及成分比例。

儀器運作示意圖如下：

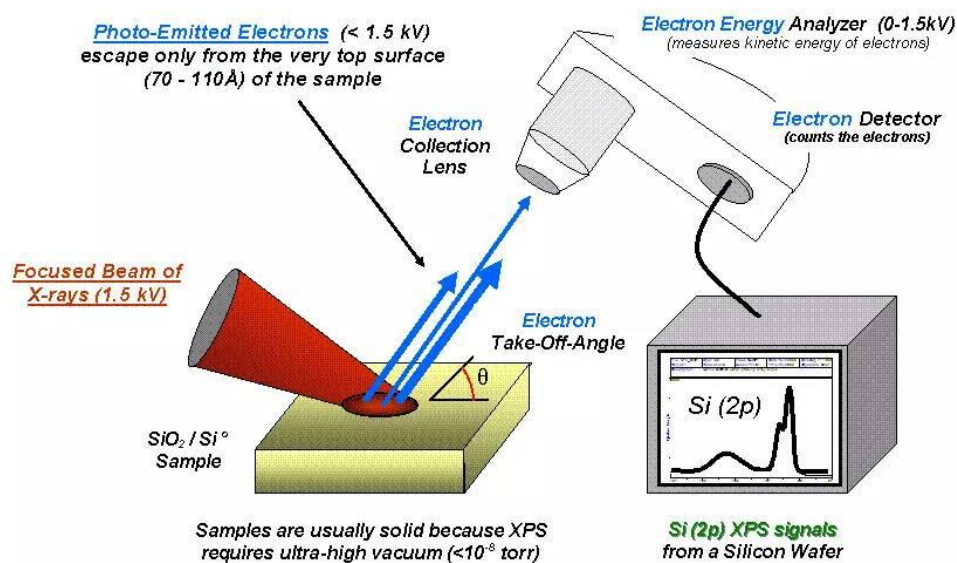


圖 3.6 XPS 量測

透過 XPS 能譜分析設備，我們可以得知在不同的條件下生長的 GaN 樣品其成分以及比例，此部分結果會在第五章詳細討論。

第四章 奈米線成長



4.1 實驗架設

本實驗之實驗儀器，使用 1 吋管型高溫爐 (furnace)，其型號為 LINDERERG/BLYE M，使用溫度上限為 1100°C ，使用 k-type 之電熱偶 (Thermocouple)，其電流溫度曲線如圖 4.1，其適當的溫度探測範圍為 0°C - 1250°C 。因此本實驗主要探討 900°C - 1100°C 之氮氧化鎵晶體之成長，實驗架構如圖 4.2，實驗準備了氮氣 (99.8%) 以及氬氣 (99.9995%) 經由氣流控制閥 (MFC) 通向爐管前端，並能夠控制氣體流通量於 0–200 sccm，而爐管後端可以選擇是否連接到化學幫浦進行抽氣，若實驗進行時通入氮氣，則需要讓氣管連接至水溶液中讓氮氣與水結合，避免環境汙染。另外在此架構下，於一吋石英管進一步加裝小型的石英管以及爐塞，如圖 4.3 所示，目的是為了使反應物質以及熱量更為集中，並且控制氣流流動方向。

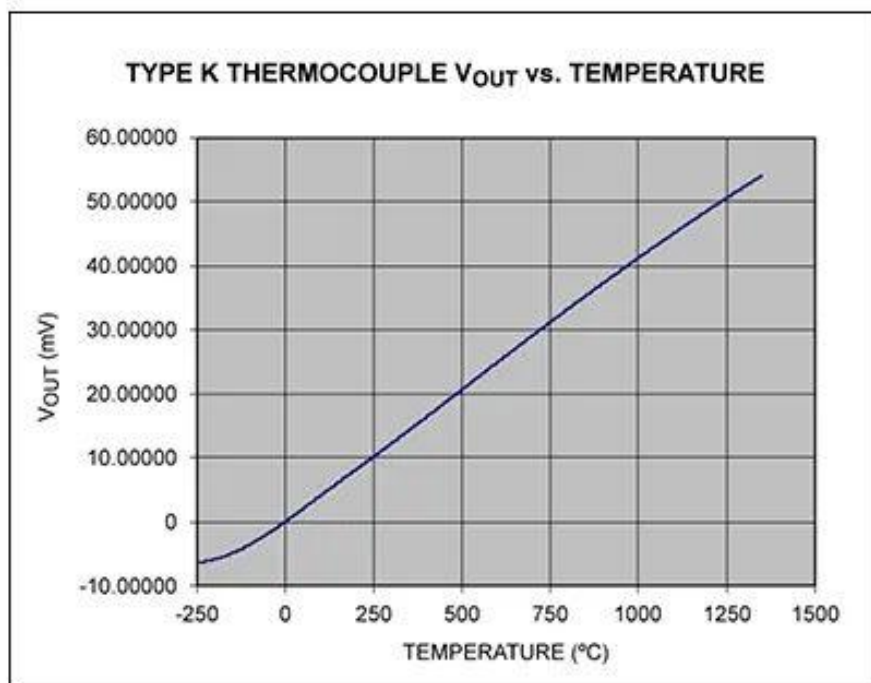


圖 4.1 k-type 熱電偶之溫度-電流關係圖



圖 4.2 高溫爐

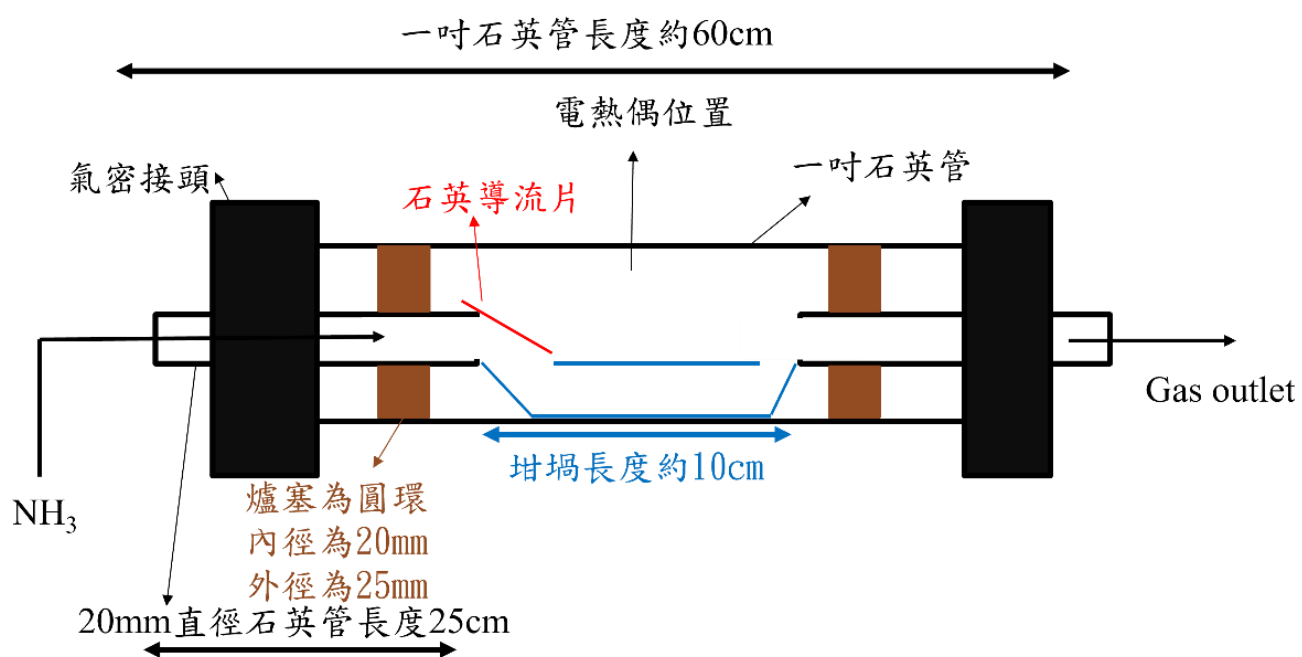


圖 4.3 高溫爐內部架構示意圖

4.2 奈米線成長參數

本實驗中可調變的參數變化十分複雜，調變不同的參數可能導致氮氧化鎢晶體的生長方向、結構、數量甚至長晶的反應機制都會發生變化，本小節將實驗可調變的參數以及概述整理如下：

1. 生長溫度: 溫度的變化可能會導致粉末中的化學反應速率、氣體流動方向變化，最終使反應機制以及奈米線生長速率發生改變。
2. 基板種類: 基板的表面晶格大小以及晶面會影響奈米線的生長方向以及結晶品質。
3. 環境壓力: 氣壓不同的環境在相同體積下具有不同的氣體濃度，這會使得反應的速率及機制產生變化。
4. 氣體流量: 氣體流量快慢關乎到反應發生時的元素供應量以及三維空間內的反應物分布情況，因此反應速率、反應機制甚至反應發生與否都會被氣體流量這一參數所掌控。
5. 基板位置: 由於在生長架構中，反應氣體不是均勻分布的，反應氣體之分布會受到溫度、架構、氣體流量等等因素發生改變，因此在不同條件下時，適合進行生長的基板位置也會不同。
6. 觸媒種類: 不同材質的金屬觸媒與氮氧化鎢分子具有不同的二元合金相圖，所以各類金屬觸媒的反應溫度不一致。
7. 鎢元素來源: 本實驗中的鎢元素來源為 5N 的氧化鎢粉末，將石墨粉與氧化鎢粉末混合後在高溫下可產生氧化鎢氣體。

4.3 奈米線生長實驗製程

本實驗中奈米線生長及量測的流程如圖 4.4 所示，並於其後詳細介紹各步驟內容。

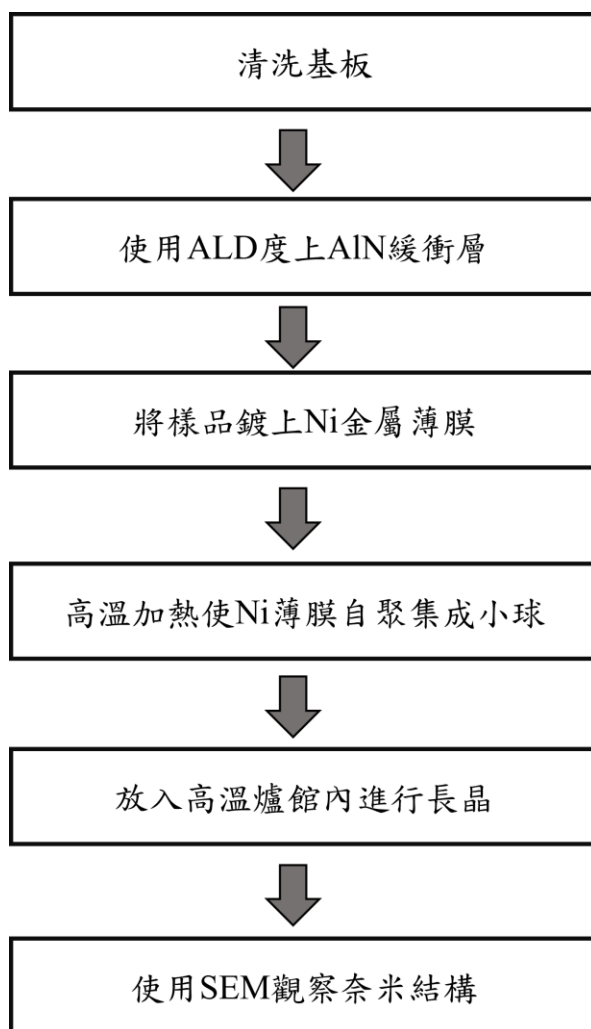


圖 4.4 奈米線生長流程

1. 清洗基板:

本實驗使用 Si(111)作為基板，由於未經處理過的基板表面會附著許多油汙、微粒、有機物，因此這一步驟會將樣品置於 85°C 丙酮 10min，而後以超音波震洗 5min，並以相同時間將樣品置於 85°C 甲醇 10min，再震洗 5min，最後使用浸泡氫氟酸 2min 去除表面氧化物。

2. 使用 ALD 鍍上氮化鋁緩衝層：

當在 Si 基板上生長 GaN 奈米線時，直接將 GaN 成長在矽上會面臨晶格常數的巨大失配[7]以及在高溫條件下 Ga 與 Si 之間的化學反應問題，這些問題都會導致奈米線生長不垂直、結晶品質差，甚至無法穩定成核，而各材料之晶格常數如表 4.1 所示。

表 4.1 各材料之晶格常數比較

	結構類型	晶向	a 軸(Å)
Si	立方	(111)	5.431
AlN	六方	-	3.112
GaN	混晶/非晶	-	~3.20

為了解決這些問題，我們會在 Si(111) 基板上沉積一層氮化鋁 (AlN) 作為緩衝層[7]。這層 AlN 的結構與 GaN 相似，同樣為六方晶系且晶格常數非常接近，因此使用 AlN 作為緩衝層能協調 GaN 與 Si 之間的晶格與晶向差異[8]。另外 AlN 緩衝層在高溫下也具有極佳的熱穩定性，不僅可以防止 Ga 與 Si 反應，還能隔絕熱膨脹差異所造成的應力。AlN 緩衝層的表面能與晶向會促使 GaN 優先在 c 軸方向（即 [0001] 晶向）成長，也就是垂直於基板表面。這對於奈米線的垂直排列尤其重要，因此 AlN 緩衝層不僅協調不同材料之間的物理差異，同時也能引導 GaN 的成核與垂直成長。

3. 濺鍍 Ni 金屬薄膜至基板：

為了使奈米線以第二章所敘述的 VLS 等機制生長 GaN 奈米線，我們嘗試了不同厚度的 Ni 作為金屬薄膜。

4. 加熱 Ni 金屬薄膜使其自聚集形成奈米小球:

由 Silva [9]的研究結果中我們可以知道金屬薄膜 (1nm-5nm) 只要從外界獲取足夠多的熱能，此薄膜就會因為與基板間的表面作用力而產生自聚集形成奈米顆粒小球。其中奈米小球的直徑、高度、分布情形與金屬薄膜的厚度、加熱溫度、加熱時間有關，經過多次調整，我們在矽基板表面鍍上了 5nm 的 Ni 薄膜，並在 500°C 的溫度下加熱 60 分鐘，而後以原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope) 觀察樣品的表面結構，結果如圖 4.5 所示。

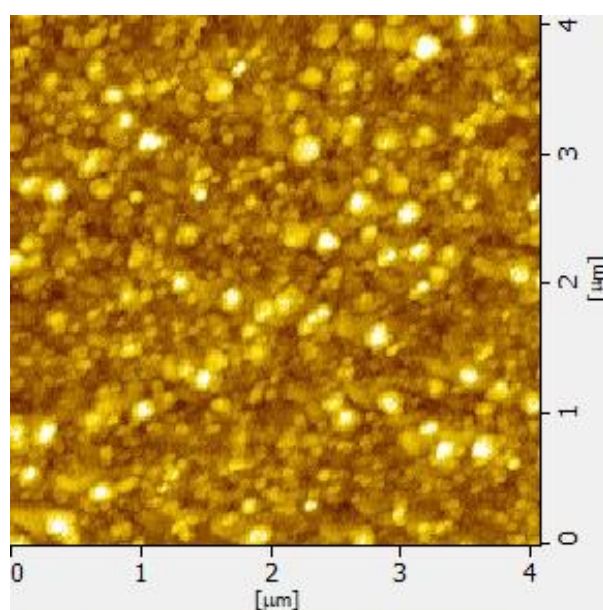
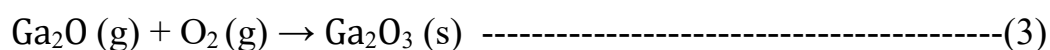
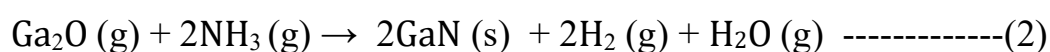
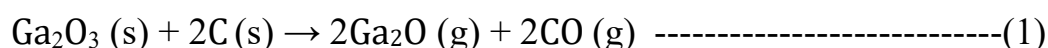


圖 4.5 5nm 之 Ni 薄膜在 500°C 下加熱 60 分鐘之 AFM 掃描結果

5. 放入高爐管內進行長晶:

以下介紹巴西學者 B.C Di Lello [10]、中國學者 Zhang Wenhui[11]以及 Miura Akira、Fakhri Makram 等人對於氮化鎵(GaN)及氧化鎵(Ga₂O₃)晶體生長的研究[12, 13]:



(1)式為 Ga_2O_3 粉末加入石墨粉混合後在高溫下還原成 Ga_2O 氣體的反應式，(2)式為 Ga_2O 氣體與氨氣混合後會在 Ni 奈米小球下沉澱出 GaN 晶體。此外，除了 GaN 晶體的生成之外， Ga_2O_3 晶體也會在爐管內有氧氣的情況下生成，如(3)式所示。

基於以上反應式，我們使用高純度 Ga_2O_3 (純度 99.999%，粒徑<200 奈米)以及石墨粉(純度 99.9%，粒徑<1 微米)的混合粉末當作鎵金屬的來源。

將 Ga_2O_3 與基板放置於爐內固定位置後，密閉爐管兩端，以 50sccm 流量通入 NH_3 氣體約 10 分鐘後，將 NH_3 流量降至 20sccm，並同時使爐管中心以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升溫至 $950^\circ\text{C} - 1050^\circ\text{C}$ 生長奈米線晶體，長晶完成後，通入 N_2 確保成長結束後的多餘反應不會使奈米線的形狀出現太大的差異。

6. 使用 SEM 觀察奈米結構:

長晶完成後，使用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope SEM)觀察生長完成後的表面奈米結構，用以判斷實驗進行時的生長機制以及反應速率。

4.4 實驗結果與比較

利用 VLS 等機制去生長晶體需要精確調控各項參數至適當的數值，其核心為控制成核點的水平 and 垂直生長速率以及確保氣流足以穩定提供給 Ni 金屬觸媒適當量的 Ga_2O 以及 NH_3 ，由於可調變的實驗參數極其複雜，因此我們將一步一步探討各項參數對於長晶的影響範圍。由於仍處元件開發初期，我們需要足夠多的奈米線樣品量，因此而後的參數都會以長出數量足夠多的奈米線為目標做調整。

4.4.1 改變粉末及樣品相對位置之影響

這一小節主要探討高溫爐管內，不同的粉末與樣品間的相對位置會導致什麼樣的長晶結果，以此推論，找出最佳的架構能使氣流以最有效率的方式導向樣品。

為確保實驗參數不混亂，本小節使用固定的參數有: Si(111)基板、使用 ALD 機台將樣品鍍上 AlN 10nm、之後用 Sputter 鍍上 Ni 金屬 5nm、自聚集溫度以及時間分別為 500°C 和 1 小時、NH₃ 氣體流量為 20sccm、使用 Ga₂O₃:C = 1:5(重量比例)之均勻混合粉末、生長溫度以及時間分別為 950°C 和 3 小時。將已鍍上 AlN 及 Ni 金屬且經過自聚集處理的 Si(111) 基板(以下稱為標準樣品)，與調配好比例的均勻混合粉末放在石英坩堝中一起送入高溫爐內，如圖 4.6 所示。

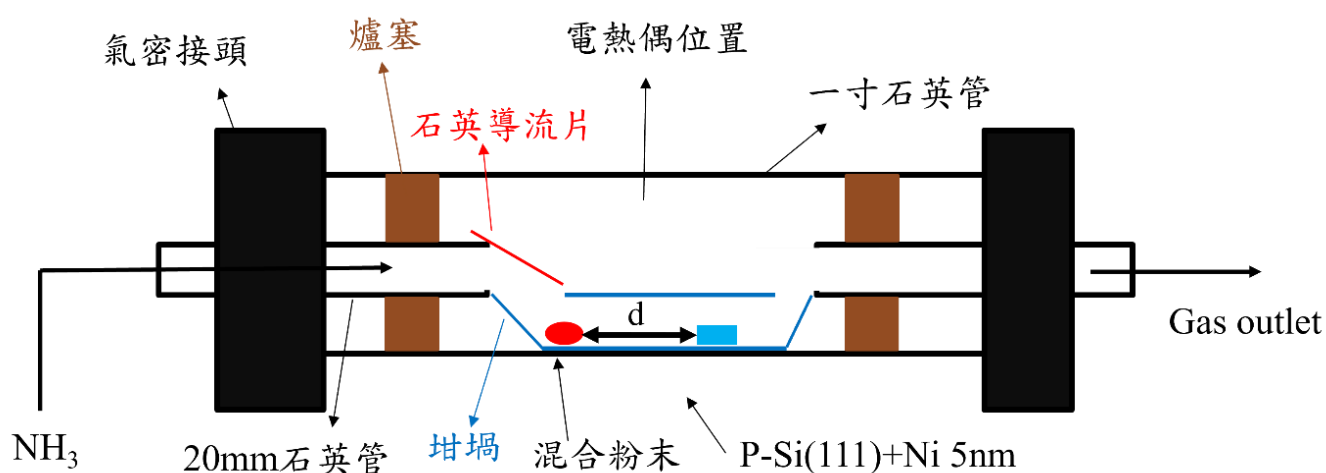


圖 4.6 高溫爐管內之架構(粉末置於坩堝最左端)

在圖 4.6 架構中，NH₃ 會以 20sccm 的流速從左側進入 20mm 石英管內，而後遇上石英導流片使其導入坩堝內部，同時混合粉末在高溫下會釋放 Ga₂O 氣體，當 NH₃ 進入坩堝時，這兩種氣體會混合並且往標準樣品的方向

移動並且在 Ni 金屬觸媒上進行反應。將標準樣品放置於不同位置分別進行實驗並以 SEM 各別觀察其反應情況，其中粉末與樣品之間的間距 d 分別為 (a)1.5cm、(b)3cm、(c)4.5cm，實驗結果如圖 4.7 所示。

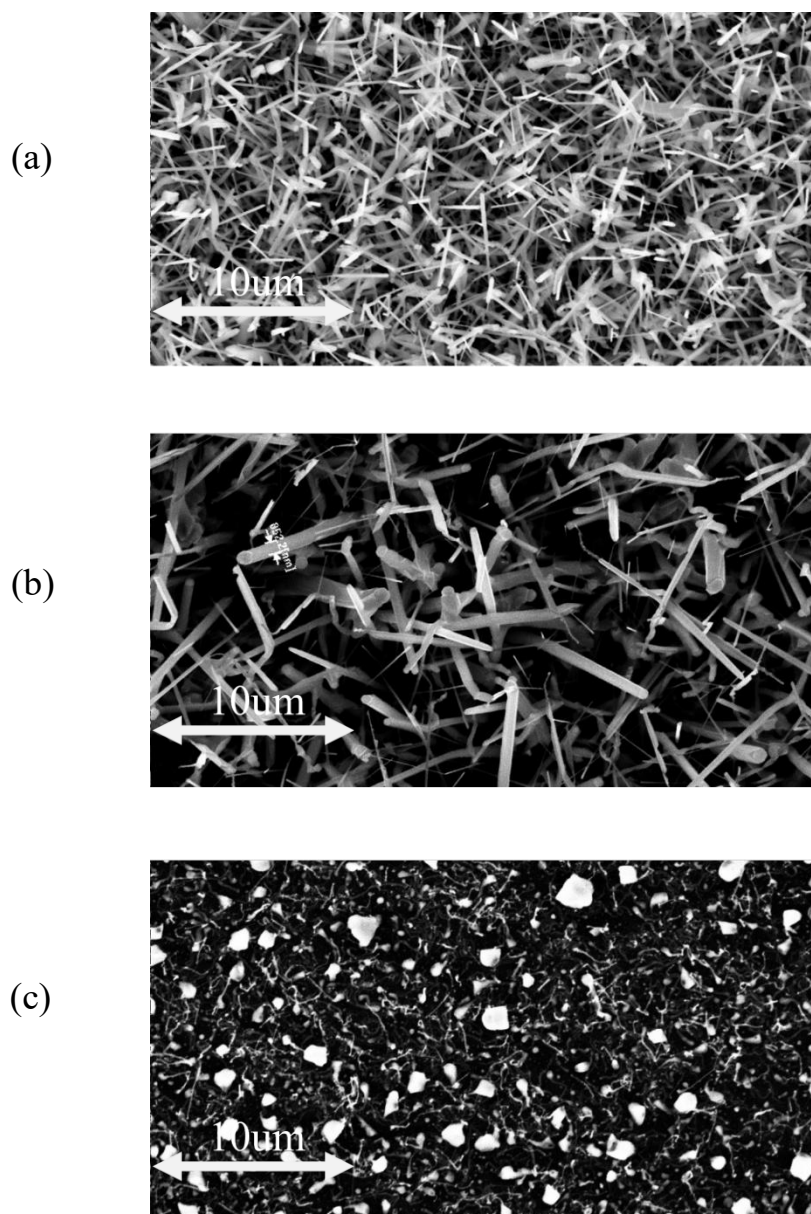


圖 4.7 以圖 4.6 架構調變位置之氮氧化鎂晶體 3 小時，距離粉末(a)1.5cm (b)3.0cm (c)4.5cm

圖 4.7(a)為標準樣品距離氧化鎵及石墨的混合粉末約 1.5cm 處的 SEM 表面形貌圖。由於樣品距離 GaO_2 氣體及氨氣源較近，反應物充足，可在 Ni 金屬觸媒的幫助下順利生長直徑約 200nm 的氮氧化鎵奈米線，隨著與混合粉末的距離增加，在距離約 3.0cm 時(參考圖 4.7(b))，此時鎳金屬觸媒在高溫下同時進行自聚集以及緩慢的 VLS 反應，由於反應物不夠充足，在氮氧化鎵析出並形成奈米線之前，Ni 金屬觸媒會進一步聚集成較大的顆粒狀，因此在圖中可明顯觀察到奈米線前端具有大顆粒的 Ni 金屬觸媒，且奈米線直徑擴大為約 800nm。

隨著樣品與粉末距離再次增加為 4.5cm 時(參考圖 4.7(c))，此時反應物已不足以讓 Ni 金屬觸媒生長出奈米線結構了，因此可在圖中觀察到 Ni 金屬觸媒在高溫下聚集成大顆粒狀。

但以圖 4.6 架構而言，由於在有意將氣體導向至特定方向的情況下，氣體反應物只能傳遞不足 4.5cm，此一現象引起我們的注意，因此設計了圖 4.8 架構來驗證實驗想法，詳細討論如下。

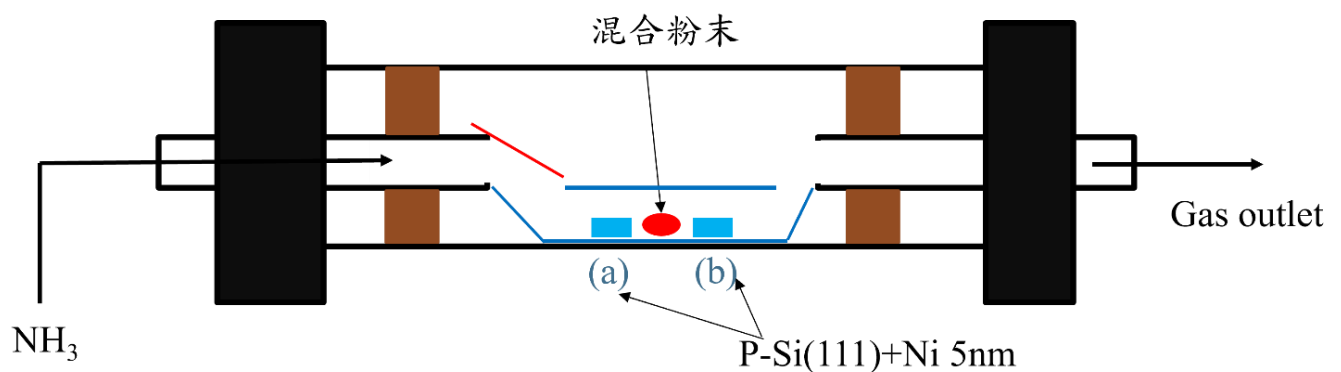
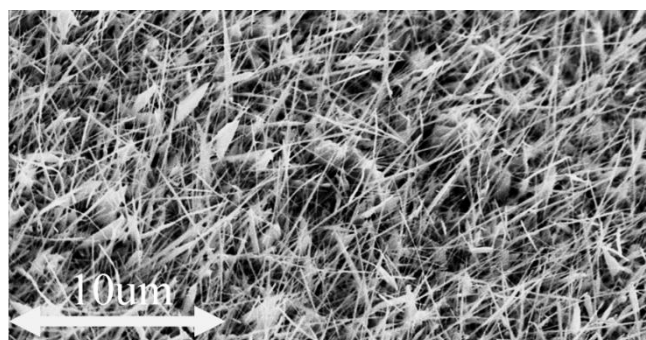


圖 4.8 高溫爐管內之架構(粉末置於坩堝中央)

(a)



(b)

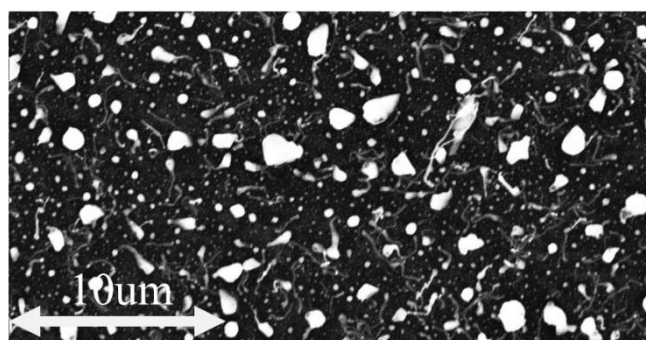


圖 4.9 以圖 4.8 架構調變位置之氮氧化鎵晶體 3 小時，距離粉末(a)左側 1.5cm (b)右側 1.5cm

上圖 4.8 架構將標準樣品置於混合粉末之左右側距離皆 1.5cm 處，確保兩處樣品之 GaO_2 反應氣體充足，並且分別進行(a)、(b)實驗，其結果呈現於圖 4.9，距離粉末左側 1.5cm 處(參考圖 4.9(a))，其生長效率明顯比圖 4.7(a)架構還要高，這是因為在圖 4.7(a)架構中，混合粉末反應出的 GaO_2 氣體會朝各方向擴散從而阻擋 NH_3 氣體，因此使整體反應速率下降，而距離粉末右側 1.5 cm 處(參考圖 4.9(b))，生長情形與圖 4.7(c)相似，皆為反應不完全造成 Ni 金屬觸媒聚集成塊狀，由此可見在此實驗中不足量的反應物應為 NH_3 氣體。

在此測試中我們可以得知 NH_3 氣體的濃度可大大影響奈米線成長速率，而圖 4.8(a)架構為目前我們找到生長效率，奈米線密度最高的架構，因此後續實驗會以此架構來進行生長與觀察。

4.4.2 粉末混合方式之影響

在奈米線的合成實驗中，氧化鎵作為 GaO_2 的來源，其與石墨粉的混合方式及配比比例對反應過程中的化學反應機制、氣相生成物的濃度、以及奈米線的生長動力學與結構形貌均有深遠影響。因此在進行實驗設計時，針對氧化鎵與石墨粉的混合方式與比例的變化，需進行探討與比較，藉此來了解其對生成氣氛、反應速率以及奈米結構形成效率的影響程度。本小節將探討不同混合粉末比例與混合方法所造成的影響，觀察這些條件如何調控奈米線生成之結果，並為後續製程優化與可控制備樣品提供基礎依據。

同樣為確保實驗參數不混亂，本小節使用固定的參數有： $\text{Si}(111)$ 基板、使用 ALD 機台將樣品鍍上 AlN 10nm、之後用 Sputter 鍍上 Ni 金屬 5nm、自聚集溫度以及時間分別為 500°C 和 1 小時、 NH_3 氣體流量為 20sccm、生長溫度以及時間分別為 950°C 和 3 小時並且採用圖 4.10 架構，其中標準樣品至於粉末左側 1.5cm 處。

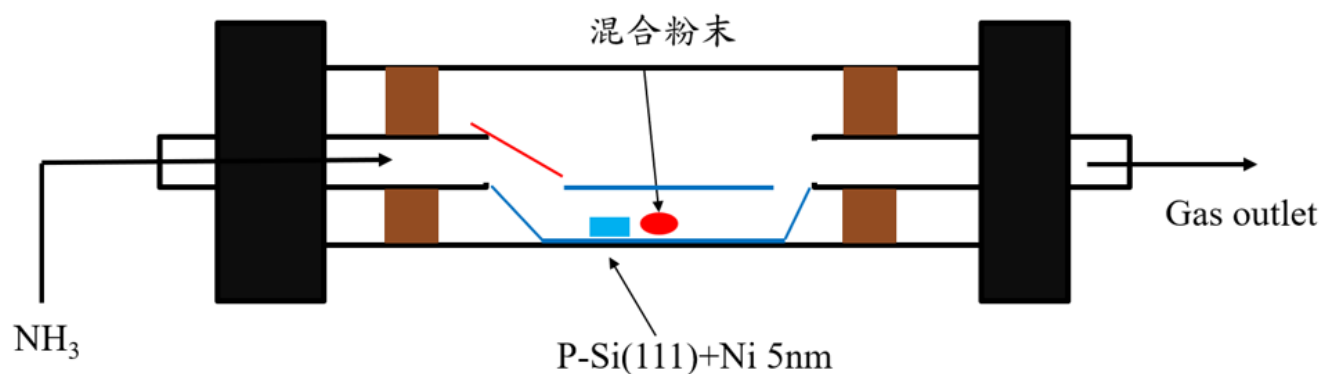
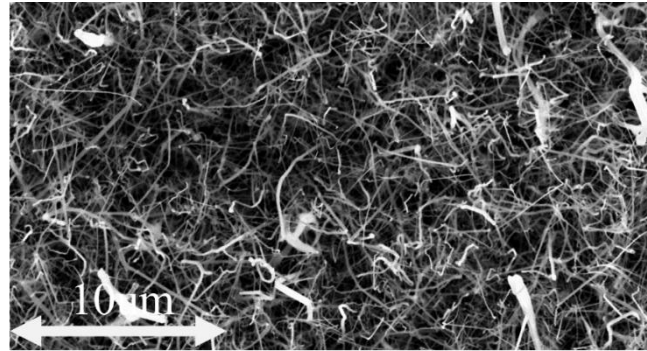


圖 4.10 使用圖 4.6 架構，將氧化鎵粉末平鋪於石墨粉上

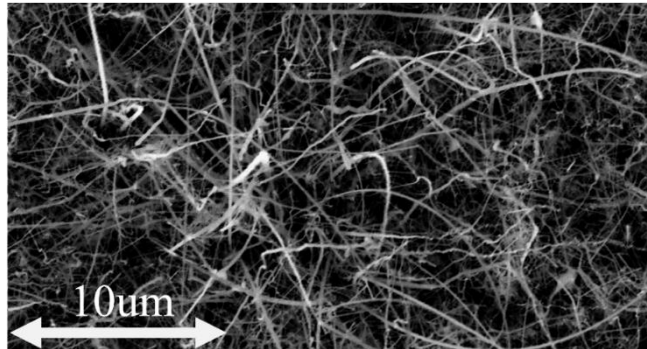
此測試會先將石墨粉倒入坩堝中央，而後將氧化鎵粉末倒入石墨粉上並且將其平鋪，而本次實驗使用的氧化鎵:石墨粉分別以重量比例(a)1:1 (b)1:5 (c)1:10 進行調變，其結果如圖 4.11 所示。



(a)



(b)



(c)

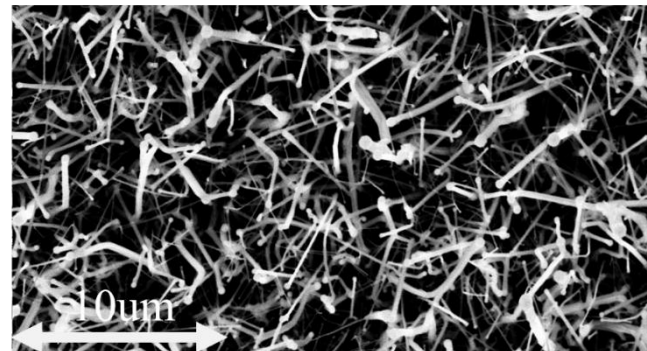


圖 4.11 將氧化鎵以重量比例(a)1:1 (b)1:5 (c)1:10 平鋪於石墨粉上並以 950°C 生長 3 小時的結果

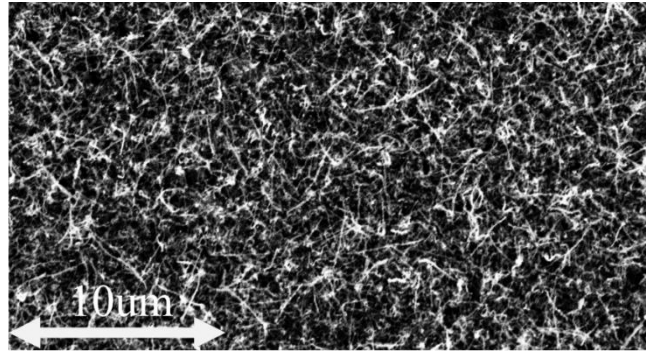
可以清楚從圖 4.11 看出粉末以平鋪的方式進行奈米線生長時，其方向會十分隨機且非常長，這是因為當粉末不均勻分布時，坩堝內的氣體流向會很不穩定，這造成在不同區域內、短時間奈米線的生長速率會有一定程度的偏差，造成生長方向不穩定。

4.4.2.1 均勻混合粉末以不同比例進行調變

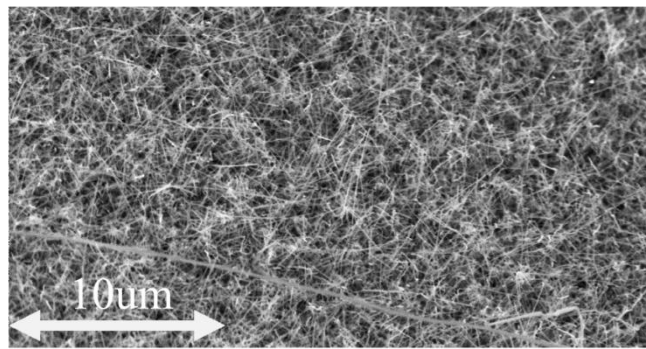
此測試將粉末均勻混合，其結果如圖 4.12 所示，且氧化鎢:石墨粉分別以重量比例(a)1:1 (b)1:5 (c)1:10 進行調變。



(a)



(b)



(c)

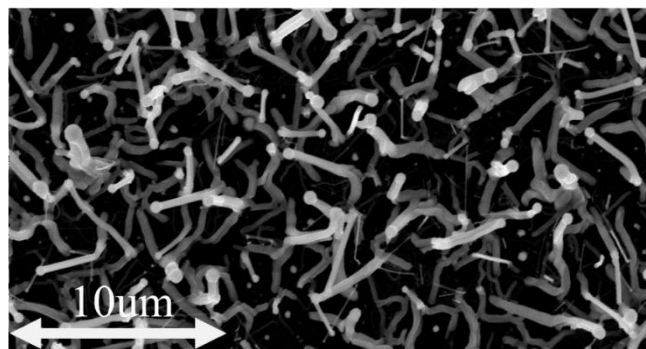


圖 4.12 以重量比例(a)1:1 (b)1:5 (c)1:10 均勻混合粉末並以 950°C 生長 3 小時的結果

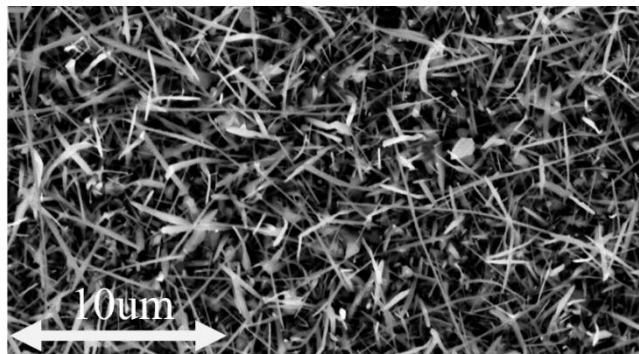
上圖 4.12 (a)為氧化鎵:石墨粉以重量比例 1:1 均勻混合並以 950°C 生長 3 小時的結果，可以清楚看出其奈米線生長量並不多，這是因為氧化鎵粉末會被 NH_3 氣體氮化，形成氮化鎵[14]，因此當氧化鎵粉末比例過高時，粉末表面生成過多的氮化鎵會阻擋 GaO_2 氣體的釋放，因此反應剛開始時能生長 200nm 直徑的奈米線，但隨著粉末表面的氮化，反應速率愈來愈慢最終停止。圖 4.12 (b)為氧化鎵:石墨粉以 1:5 均勻混合的生長結果，可以發現在此比例下，奈米線的生成反應十分顯著，部分奈米線甚至可以達到數十微米長。圖 4.12 (c) 為氧化鎵:石墨粉以 1:10 均勻混合的生長結果，圖 4.12(c)的晶體生長密度不高但直徑可達 1 μm 寬，此結果與圖 4.7(b)的生長結果類似，但圖 4.7(b)的原因是因為 NH_3 氣體的不足量，而形成圖 4.12 (c)的原因是因為氧化鎵的比例太低使 GaO_2 氣體的供給量不足，所以在氮氧化鎵析出並形成奈米線之前，Ni 金屬觸媒會進一步聚集成較大的顆粒狀，因此形成微米柱。

經過此實驗我們可以得知不同比例的粉末會對實驗結果造成重大影響，過多過少都可能使反應不順利，而其中重量比例氧化鎵:石墨粉在 1:5 的情況下生長效率最高。

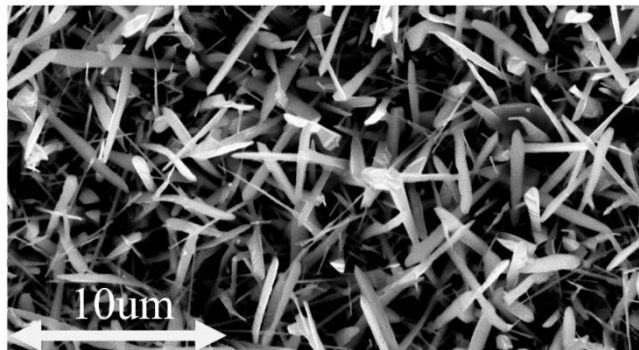
4.4.3 不同溫度對長晶之影響

為確保實驗參數不混亂，本小節使用固定的參數有:Si(111)基板、使用 ALD 機台將樣品鍍上 AlN 10nm、之後用 Sputter 鍍上 Ni 金屬 5nm、自聚集溫度以及時間分別為 500°C 和 1 小時、 NH_3 氣體流量為 20sccm、生長時間為 3 小時並且採用圖 4.10 架構，其中標準樣品至於粉末左側 1.5cm 處，其結果如圖 4.13 所示。並分別調變(a)1000°C (b)1050°C (c)1100°C，觀察其反應結果。

(a)



(b)



(c)

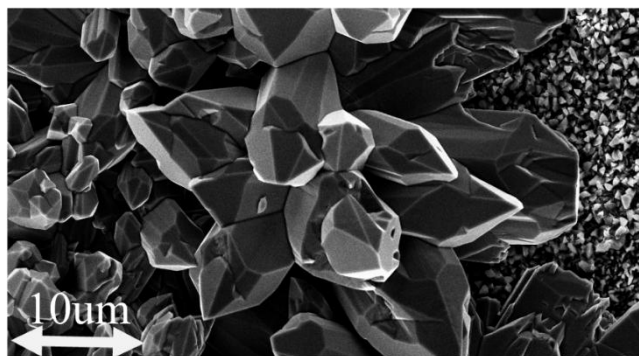


圖 4.13 在不同生長溫度 (a) 1000°C (b) 1050°C (c) 1100°C 使用均勻混合粉末
並生長 3 小時的結果

從圖 4.13(a)-(c)可以看出，隨著生長溫度的上升，奈米線的直徑會變得越來越大，然後到 1100°C 時，會奈米線會因為奈米線的生長晶面不穩定[15]而生成大顆粒狀的晶體，並且由原本的 VLS 生長機改變為 VS 生長機制，這意味著在高溫下的晶體生長不需要透過金屬觸媒，只需要穩定提供反應物就能使晶體繼續生長，而在圖 4.13(c)可以看出來此晶體並不具有特定晶面[16]，這是因為氮氧化鎵不像氮化鎵有六方結構[17]，或氧化鎵的

單斜 β 相[18]，因此氮氧化鎵的晶體形狀並不固定，會根據氮元素還有氧元素的比例變化。

在這個章節中我們知道了在管型高溫爐中，使用圖 4.10 架構，並且參數為 Si(111)基板、使用 ALD 機台鍍上 AlN 10nm、用 Sputter 鍍上 Ni 金屬 5nm、自聚集溫度以及時間分別為 500°C 和 1 小時、NH₃ 氣體流量為 20sccm、氧化鎵:石墨粉以 1:5 均勻混合的生長情況下能順利生長出氮氧化鎵奈米線，而在不同生長溫度下，氮氧化鎵奈米線的型態會因為生長方式的不同而改變其形貌，後續會在第五章延伸使用這些參數製作圖形化結構及摻入稀土元素並進行 PL、XPS 的分析比對。

第五章 氮氧化鎵圖形化結構及稀土摻雜

在第四章中，我們測試完目前架構中的最佳參數，在本章節中我們會依照這些參數進一步延伸去研究關於不同型態不同結構的氮氧化鎵晶體生長的方法。

5.1 圖形化之奈米結構

為了使氮氧化鎵奈米線能夠被製作成 LED、光感測器等元件，使其圖形化是一個必要的步驟，在本小節我們會將圖形化奈米結構的製程步驟以及其結果展示於下方。

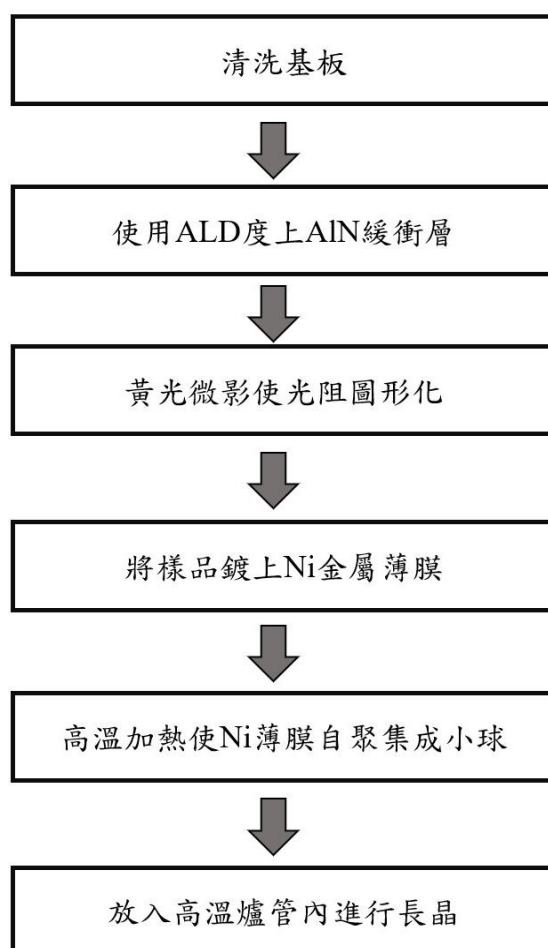


圖 5.1 加入圖形化製程的奈米線生長流程

圖 5.1 為圖形化奈米結構的製程步驟，相較於先前圖 4.4 製程生長整面的奈米線結構，此製程是利用奈米結構只生長在 Ni 金屬觸媒上這一特性，在製作 Ni 金屬觸媒之前先利用黃光微影製程使 Ni 金屬薄膜圖形化，使奈米結構只會出現在特定的區域中，其結果如下：

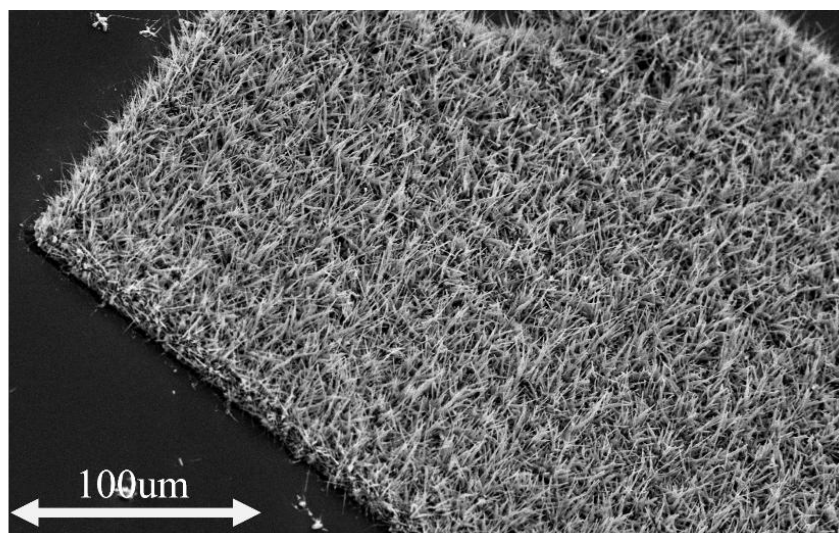


圖 5.2 300um X 300um 之無分割奈米線區塊

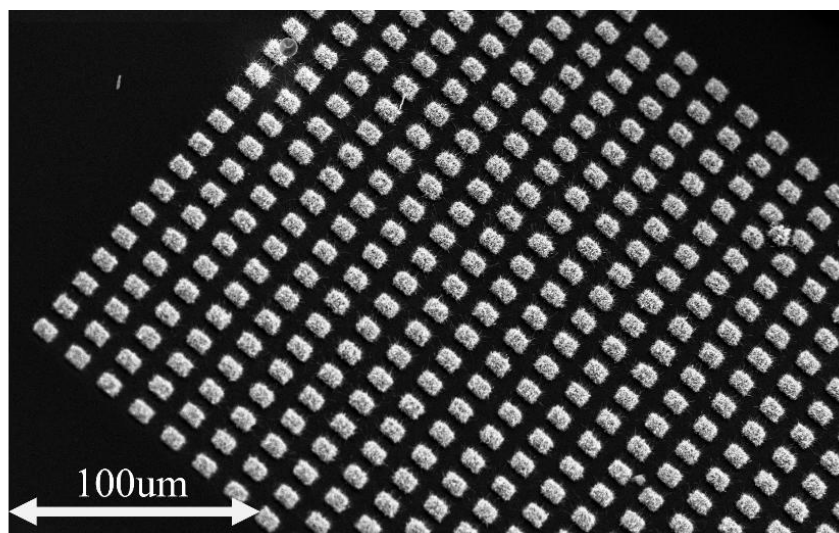


圖 5.3 300um X 300um 之分割奈米線區塊

圖 5.2 為 300um X 300um 大小之圖形化奈米線結構，其表面生長情形，如圖 5.4 所示，相較於整面生長，其表面結構寬度變得非常粗，出現了许多微米等級的柱狀物。圖 5.3 同樣為 300um X 300um 大小，

但是我們將其再切分成許多 $8.5\mu\text{m} \times 8.5\mu\text{m}$ 的小正方形，其間距同樣也是 $8.5\mu\text{m}$ ，其表面結構如圖 5.5 所示，此結構能夠生長出直徑約 150nm 的奈米線區塊，這是因為邊長 $8.5\mu\text{m}$ 的正方形 Ni 薄膜其面積已經小到影響自聚集條件了，因此其整體的生長性質還需要再進行深入測試，但透過這個結果我們可以知道在管型爐製程中的奈米線結構圖形化是可行的方法。

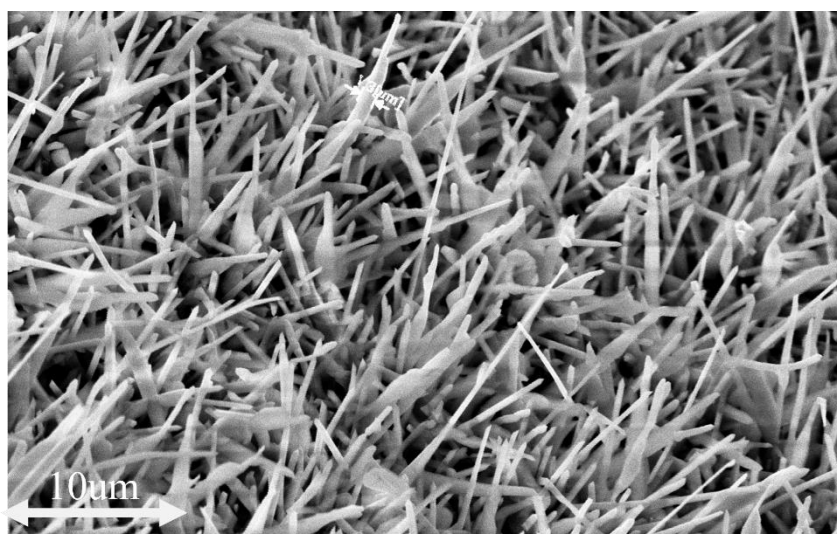


圖 5.4 圖 5.2 之 SEM 放大圖

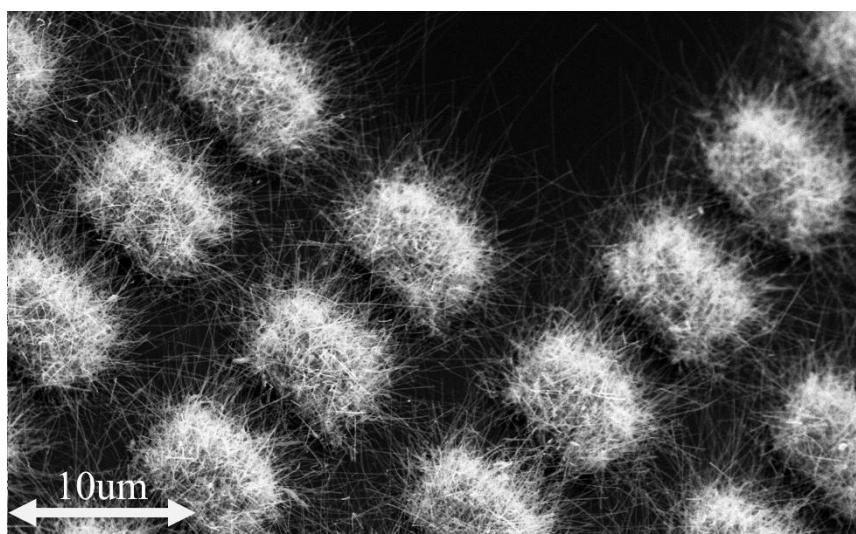


圖 5.5 圖 5.3 之 SEM 放大圖

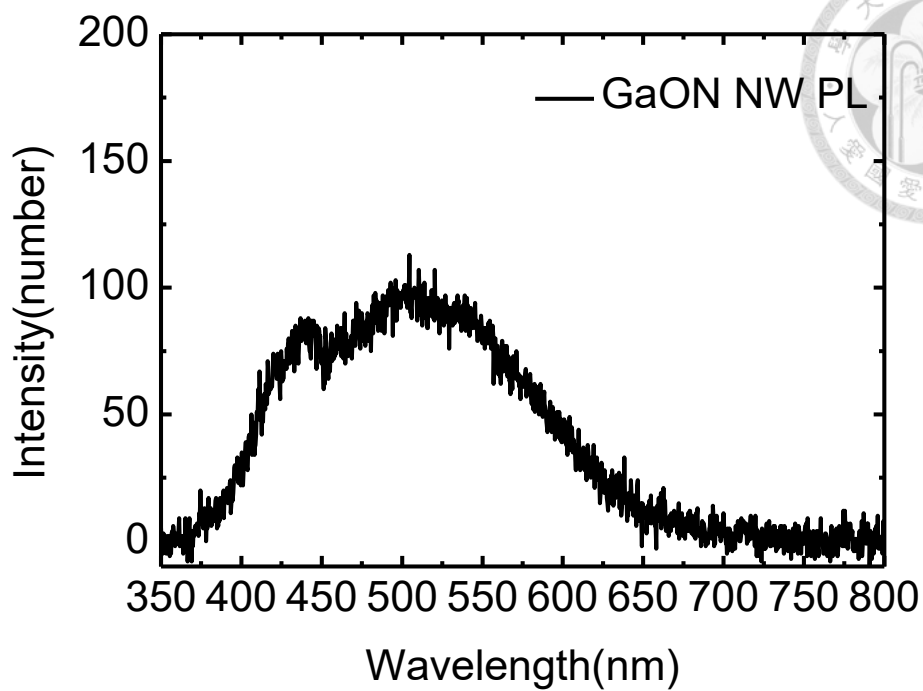


圖 5.6 300um X 300um 分割奈米線區塊結構的 PL 光譜圖

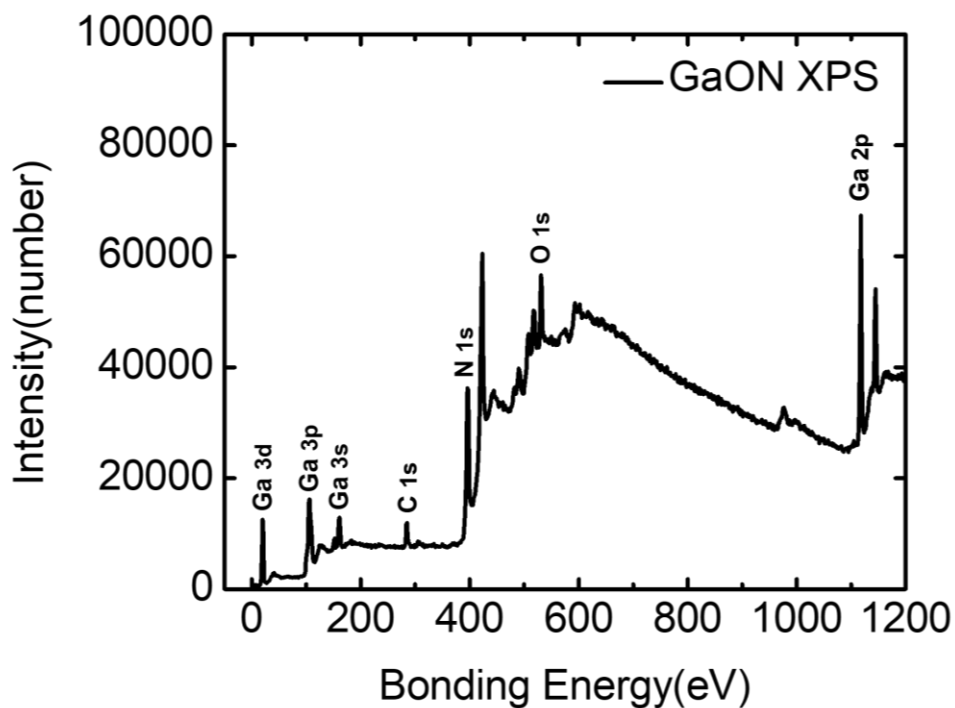


圖 5.7 氮氧化鎵奈米線之 XPS 光譜

表 5.1 氮氧化鎔奈米線 XPS 分析

	Ga2p	O1s	N1s
積分面積	91487.92	36402.37	72502.52
靈敏因子	2.9	0.44	1.8
占比(%)	24.84	43.45	31.71

5.2 摻 Eu 之氮氧化鎔奈米線

將稀土元素鎔 (Eu, Europium) 摻雜進氮氧化鎔晶體的研究主要是為了實現高效且穩定的紅光發光元件，這是因為 Eu^{3+} 在氮化鎔中可透過 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 輻射躍遷發出明亮紅光[19, 20]，因此我們試著將 Eu 摻入氮氧化鎔晶體中並且透過 PL 方式觀察其光致螢光變化，使用圖 4.10 架構，其他參數為:Si(111)基板、使用 ALD 機台將樣品鍍上 AlN 10nm、之後使用 Sputter 鍍上 Ni 金屬 5nm、自聚集溫度以及時間分別為 500°C 和 1 小時、 NH_3 氣體流量為 20sccm、在 950°C 生長 1 小時，最後將氧化鎔粉末摻入氧化鎔與石墨粉做為混合粉末，重量比例 $\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{C}$ 為 1:3:7，其生長結果如圖 5.8 以及圖 5.9 所示。

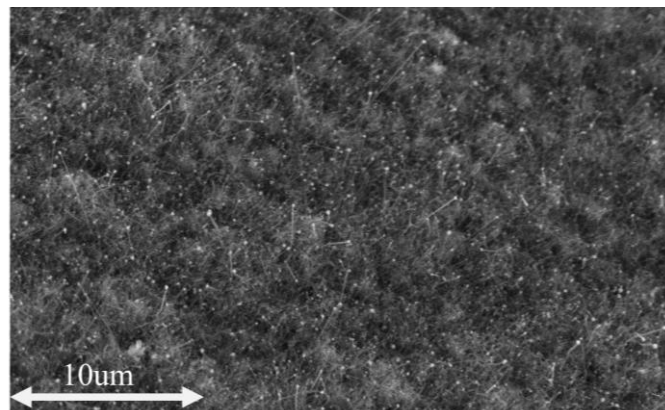


圖 5.8 摻 Eu 之氮氧化鎔奈米線之 SEM 圖

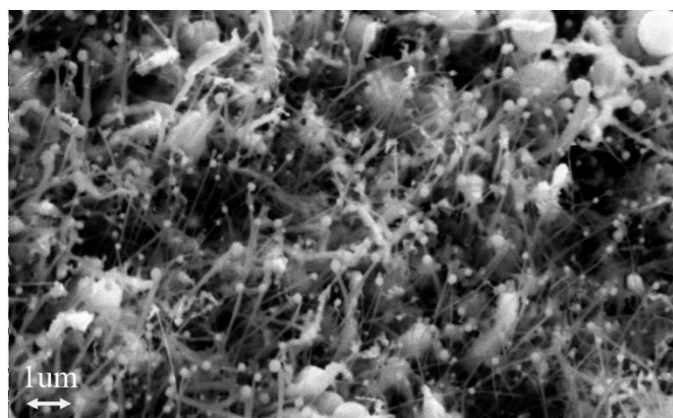


圖 5.9 圖 5.8 之 SEM 放大圖

在圖 5.8 以及圖 5.9 中我們可以發現摻入 Eu 稀土元素的奈米線形貌與未摻入 Eu 稀土元素的奈米線相差甚遠，但還是可以從奈米線頂端的小球推斷其生長方式主要應為 VLS 機制，雖然目前的表面形貌還不太規整，但我們可以知道將氧化鋮粉末摻入氧化鎳與石墨粉的混合粉末的生長方式可以使 Eu 元素也摻入氮氧化鎳奈米線中。

接下來我們調變混合粉末中摻入 Eu_2O_3 粉末的重量，進行三次測試，分別將摻入 0.02g、0.03g 以及 0.05g 的 Eu_2O_3 粉末摻入混合粉末中，且其餘參數皆不變。

圖 5.10 為我們利用 260nm 的 LED 激發源觀察到的 PL 光譜圖，可以看到隨著 Eu_2O_3 粉末比例的增加，其 PL 光譜峰值愈來愈往紅光區域移動，並且在混合 0.02g 以及 0.03g Eu_2O_3 的樣品之 PL 光譜中，在 611nm 及 622nm 波段有特徵波峰。而在混合 0.05g Eu_2O_3 粉末的樣品在紅光波段出現了 587nm、592nm、611nm、622nm、627nm、651nm、706nm 的特徵波峰，各峰值分別對應到 $^5\text{D}_2 - ^7\text{F}_4$ 、 $^5\text{D}_1 - ^7\text{F}_3$ 、 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ 、 $^5\text{D}_2 - ^7\text{F}_5$ 、 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ 、 $^5\text{D}_2 - ^7\text{F}_2$ 、 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$ 能階躍遷[21, 22]。

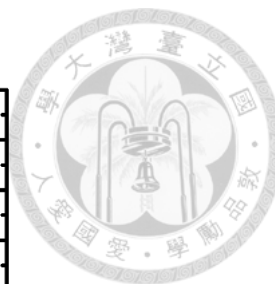
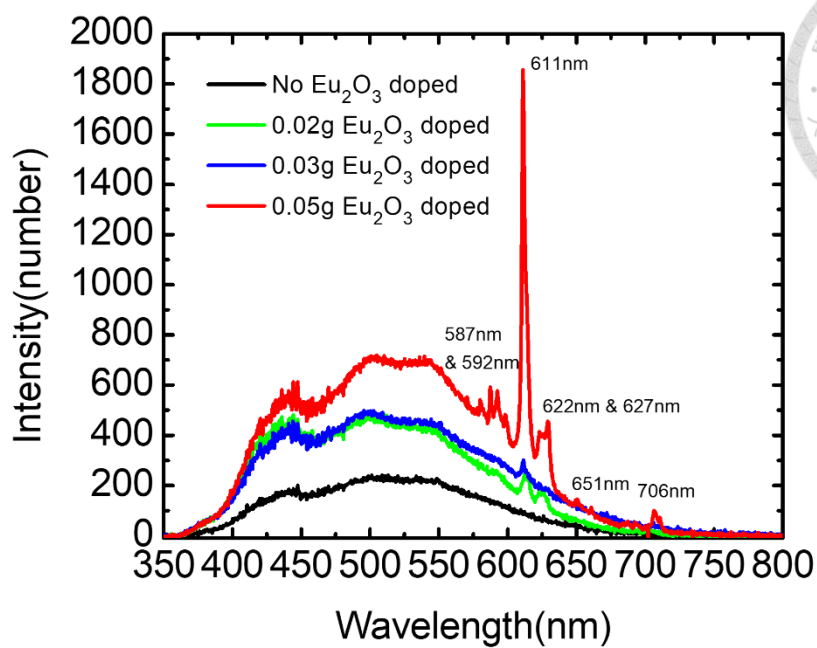


圖 5.10 摻 Eu 之氮氧化鎵奈米線之 PL 光譜

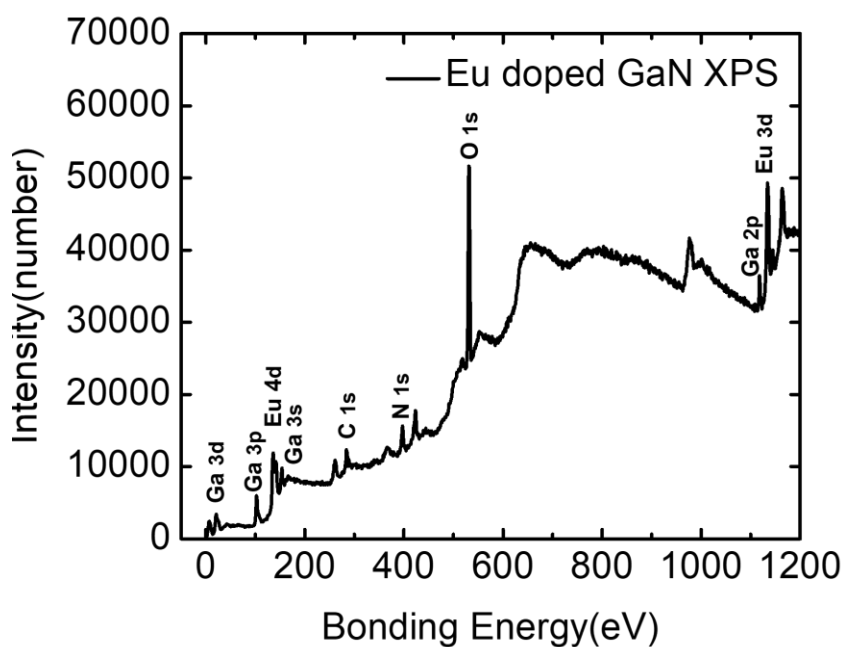


圖 5.11 摻 Eu 之氮氧化鎵奈米線之 XPS 光譜

表 5.2 摻 Eu 之氮氧化鎵奈米線元素分析比例

	Eu3d	Ga2p	O1s	N1s
積分面積	4797	4893.1	6108.7	7291.2
靈敏因子	15.1	2.9	0.44	1.8
占比(%)	20.79	21.20	26.45	31.56

5.3 高溫晶體生長

在第四章中，我們發現當生長溫度上升到 1100°C 時，樣品表面會出現晶體狀的結構，代表在這個溫度下的 VLS 機制不如 VS 機制來得強烈，因此氣體分子會直接附著在以生長完成的晶體上，使晶體生長越來越大。在本小節中，我們會介紹在不同條件下，1100°C 時出現的晶體形貌。

5.3.1 氮氧化鎵晶體

在圖 4.13(c)我們已經知道了在 1100°C 的情況下，樣品上會產生氮氧化鎵晶體，為了瞭解晶體的產生行為，我們使用了圖形化的金屬觸媒進行高溫生長，其結果為如圖 5.12 所示。

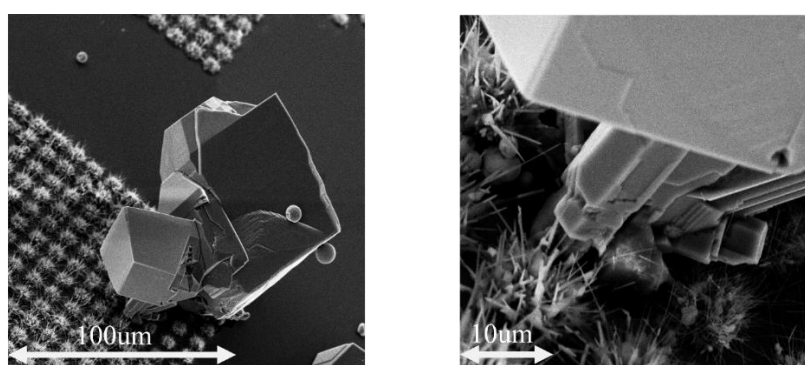


圖 5.12 SEM 放大倍率 500x(左) 3000x(右)

由圖 5.12 的晶體底部可以看出，在氮氧化鎔晶體生長時，是先從底部較小的晶體慢慢越往上越大，這也符合對 VS 生長機制的猜想[23]。

5.3.2 氮化鎔晶體

在高溫爐管中生長氮氧化鎔，其氧來源為初始存在於管內的空氣，因此我們在生長之前，先以 200sccm 通入氮氣 20 分鐘，使管內氧元素比例大幅下降之後使用圖 4.10 架構，並且參數為 Si(111)基板、使用 ALD 機台鍍上 AlN 10nm、用 Sputter 鍍上 Ni 金屬 5nm、自聚集溫度以及時間分別為 500°C 和 1 小時、NH₃ 氣體流量為 20sccm、氧化鎔:石墨粉以 1:5 均勻混合，再以 1100°C 生長 3 小時，其結果如圖 5.13 所示，可以看到圖中有許多明顯結構為六邊形的晶體，這也符合氮化鎔晶體的特徵。

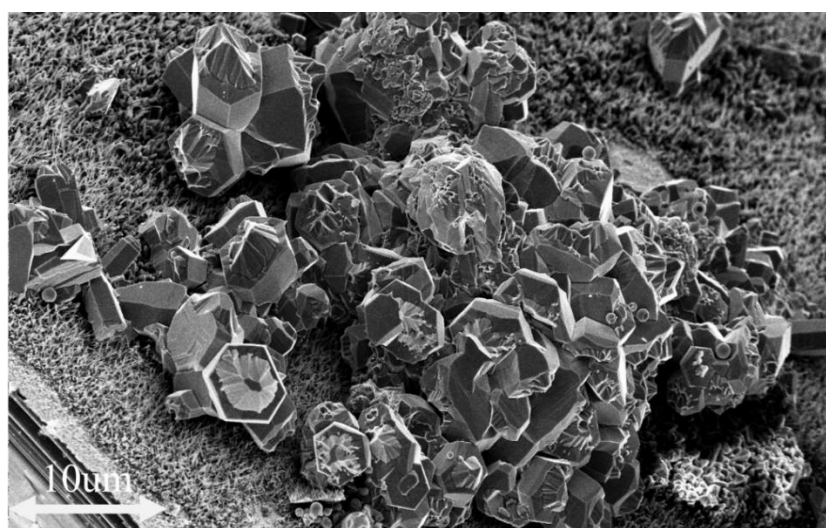


圖 5.13 氮化鎔晶體之 SEM 圖

5.3.3 摻 Eu 之氮氧化鎔晶體

使用圖 4.10 架構，其他參數為:Si(111)基板、使用 ALD 機台將樣品鍍上 AlN 10nm、之後使用 Sputter 鍍上 Ni 金屬 5nm、自聚集溫度以及時間分別為 500°C 和 1 小時、NH₃ 氣體流量為 20sccm、將氧化鎔粉末摻入氧化鎔

與石墨粉做為混合粉末，重量比例 $\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{C}$ 為 1:3:7，最後在 1100°C 生長 3 小時，其生長結果如圖 5.14 所示。

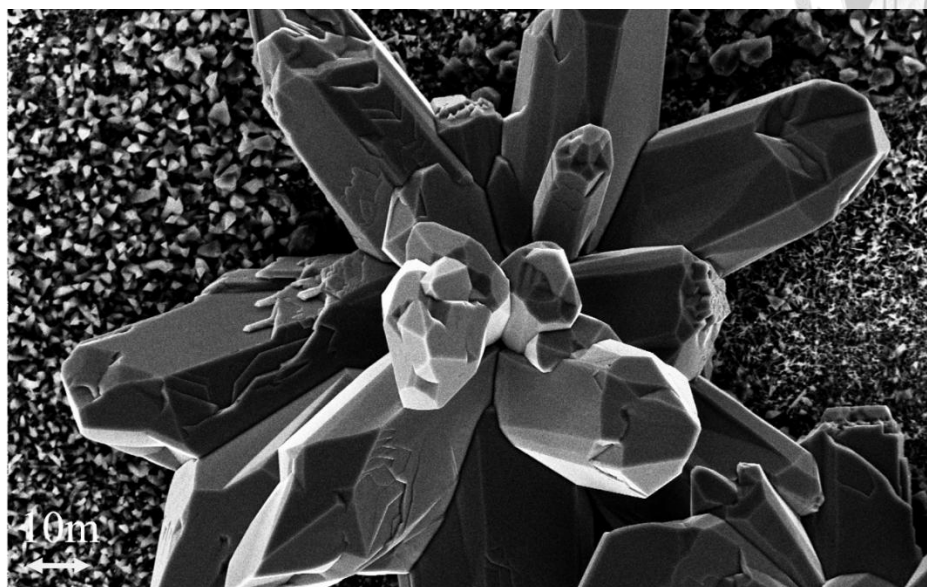


圖 5.14 摻 Eu 之氮化鎵晶體 SEM 圖

第六章 補充研究:二極體共振腔模擬程式

由於 GaON 具有內部色心發光機制，使用此材料製作成發光二極體元件可發出接近白光的寬頻連續光譜，本人與實驗室另一位成員黃維祥學長共同研究在二極體內部製作出類似 Fabry-Perot 共振腔的薄膜結構，透過改變發光二極體薄膜的厚度，將此寬頻連續光譜的發光波段進行調變並且使用 Matlab 軟體進行數據模擬，本章節會簡易介紹其原理以及模擬程式之結果。

6.1 色心輻射發光機制

單晶半導體的受激輻射光譜通常與材料本身的能隙大小密切相關，為窄波峰，而色心輻射發光是指當離子性晶體材料內部出現缺陷或空位時，由於離子性晶體的是離子鍵結，具有很強的電子侷域性，因此處於激發態的電子不容易直接從導電帶跳回價電帶並釋放能量放光，而是被這些缺陷或空位困住，使局部的電荷分布不對稱，造成所謂的晶格弛豫(Lattice relaxation)現象，如圖 6.1 所示。

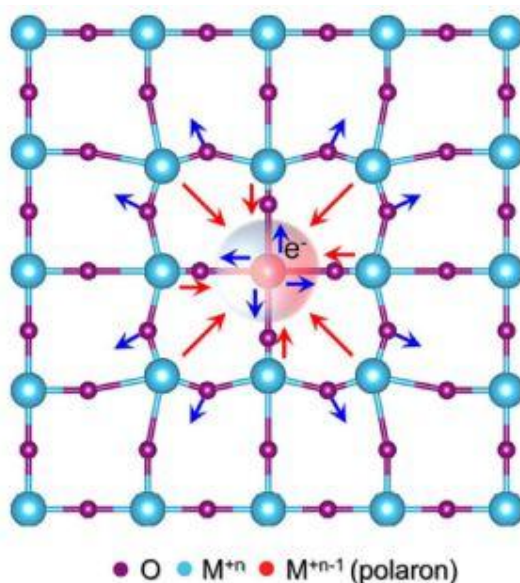


圖 6.1 電子弛豫現象示意圖[24]

已知電子獲得能量從基態跳至激發態的時間幾乎是瞬時發生（約 10^{-15} 秒），此時的晶格尚未處於弛豫狀態，這代表激發後的電子會先處於一個晶格尚未遲豫的激發態高能點，而電子弛豫現象發生時，系統的能帶結構也會因為晶格的暫態形變而發生變化，原激發態能量最低點會下降至新幾何結構所對應的最低能量點，如圖 6.2 所示，上述系統降低能量的現象稱為弗蘭克-康登飄移(Franck-Condon Shift)，這也是為何有缺陷的離子晶體其受激輻射光譜會比無缺陷之離子晶體輻射光譜還要寬許多的原因。

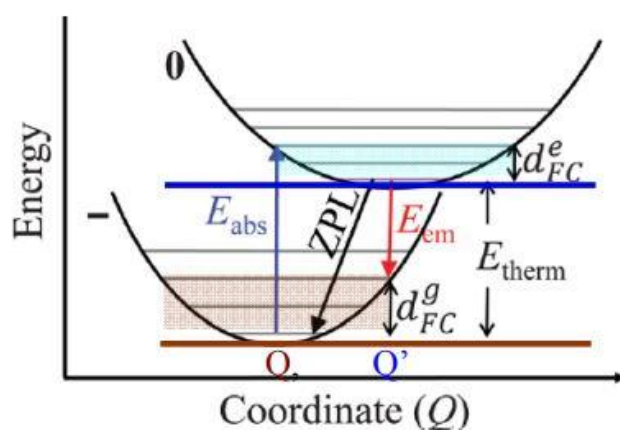


圖 6.2 Franck-Condon Shift 示意圖 [25]

6.2 LED 共振腔模擬

6.2.1 共振結構

本實驗室使用兩種基板進行共振腔調變實驗，第一種基板為群創光電所提供的 P-type-poly Si 基板以下統稱 P-poly 基板，其內部材料以及厚度分別為(Glass/SiN_x/SiO_x/p-polySi；500μm/130nm/50nm/50nm)，第二種基板同樣為群創光電提供，此基板以下統稱 Mo-poly 基板，其內部材料以及厚度分別為 (Glass/Mo/SiN_x/SiO_x/p-polySi；500 μm /50nm/130nm

/50nm/50nm)，其與 p-poly 基板差別在於其在 Glass 與 SiN_x 之間加入了一層 50nm 的鉬金屬，如圖 6.3 所示。

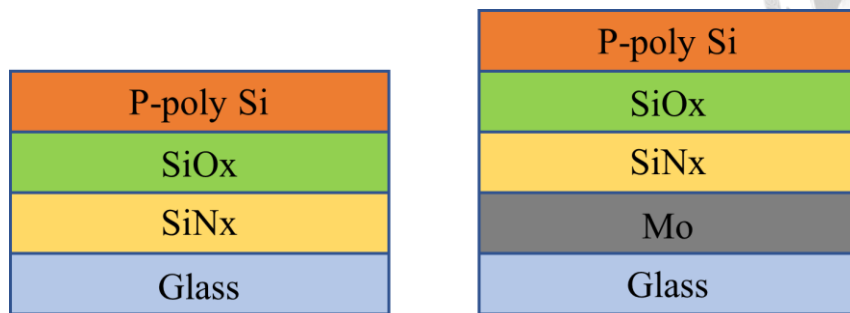


圖 6.3 群創光電提供之基板疊層結構

6.2.2 共振腔模擬理論

我們參考了 Delbeke 博士對多層 LED 內部共振腔模擬的研究[26]，假設在 LED 內部 p-n 界面交接處產生輻射放光，且不同偏振態的輻射光強度平均值如圖 6.4、圖 6.5 所示。

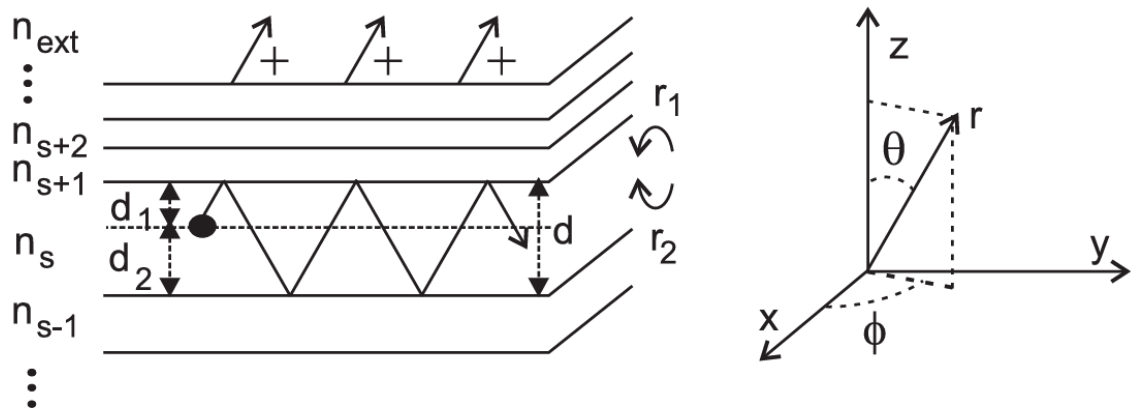


圖 6.4 LED 內部發光及共振腔光路示意圖[26]



TABLE. 4.2: Averaged source terms for horizontal and vertical dipoles.

	s	p
Horizontal	$\langle A_{s\uparrow\downarrow}^h \rangle = \sqrt{\frac{3}{16\pi}}$	$\langle A_{p\uparrow\downarrow}^h \rangle = \pm \sqrt{\frac{3}{16\pi}} \cos \theta$ $= \pm \sqrt{\frac{3}{16\pi}} \frac{k_z}{n_s k_0}$
Vertical	$\langle A_{s\uparrow\downarrow}^v \rangle = 0$	$\langle A_{p\uparrow\downarrow}^v \rangle = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta$ $= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{k_{\parallel}}{n_s k_0}$

圖 6.5 不同模態之電偶極發光強度[26]

並且利用多層結構之間的光相位干涉條件得出 LED 最終出射之光強度計算公式[26]:

$$I_{dip}^{pol}(\theta) = \frac{|A_{\uparrow}^{pol} + A_{\uparrow}^{pol}|r_2|e^{-j2\phi_{eff}}|^2}{|1 - |r_1 r_2|e^{-j2\phi_{eff}}|^2}$$

其中 I_{dip}^{pol} 為發光強度、 r_1 及 r_2 分別為輻射層以上及以下的等效折射係數、 θ 為發光角度、 ϕ_{eff} 為輻射層放光後經過上下反射後回歸輻射層之光程差。

由於多層結構模擬較為複雜，我們也將整體結構進行簡化，假設最底層 500um 厚度的 Glass 共振效果微弱，忽略此層厚度之影響，並將折射細數 n 值差距不大的 SiN_x (n 約 1.8)與 SiO_x (n 約 1.7)視作一層，簡化結構示意圖如圖 6.6 所示。

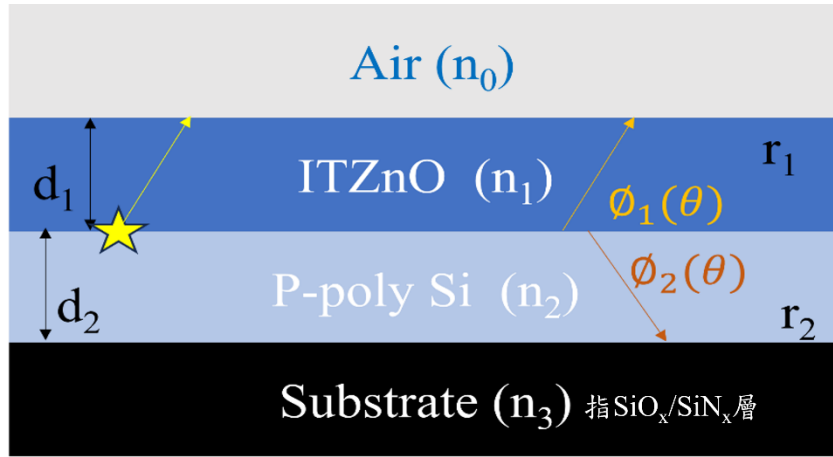


圖 6.6 簡化整體元件之結構

設定參數 n_0 為 1、 n_1 為 1.9、 n_2 為 $3.9 + 0.2i$ 、 n_3 為 1.7、ITZnO 厚度 d_1 為調變值(30nm、50 nm、75 nm、110 nm、200 nm)、P-poly 厚度 d_2 為 50nm、輻射處向上及向下看之折射係數分別為 r_1 及 r_2 、輻射光經 ϕ_1 光程抵達上層、經 ϕ_2 光程抵達下層、 $\phi_{\text{eff}} = 2(\phi_1 + \phi_2) - \arg(r_1) - \arg(r_2)$ 。

6.3 程式擬合討論及結果

6.3.1 擬合方法

根據公式，我們必須知道電偶極發光的原始強度 $A_{\uparrow}^{\text{pol}}$ 及 $A_{\downarrow}^{\text{pol}}$ 才可以計算出最終出射元件表面之光強 $I_{\text{dip}}^{\text{pol}}$ ，於是我們假設電偶極發光強度 $A_{\uparrow}^{\text{pol}} + A_{\downarrow}^{\text{pol}} = 1$ ，而計算出來之發光強度 $I_{\text{dip}}^{\text{pol}}$ 就是 LED 共振腔所貢獻的等效穿透率。使用 Matlab 程式計算出此貢獻腔作用下的波長-穿透率曲線，同時也透過實驗得出不同厚度之發光元件光譜(此步驟為圖 6.7 之 Step1)。已知實驗得出的光譜內是原始發光光譜乘上共振腔貢獻之穿透率的結果，因此將實驗光譜與模擬得出的穿透率曲線可計算出原始發光光譜(此步驟為圖 6.7 之 Step2)。最後將計算出的原始光譜乘上共振腔穿透率曲線，可計算出不同厚度的正向發光光譜模擬數值(此步驟為圖 6.7 之 Step3)。

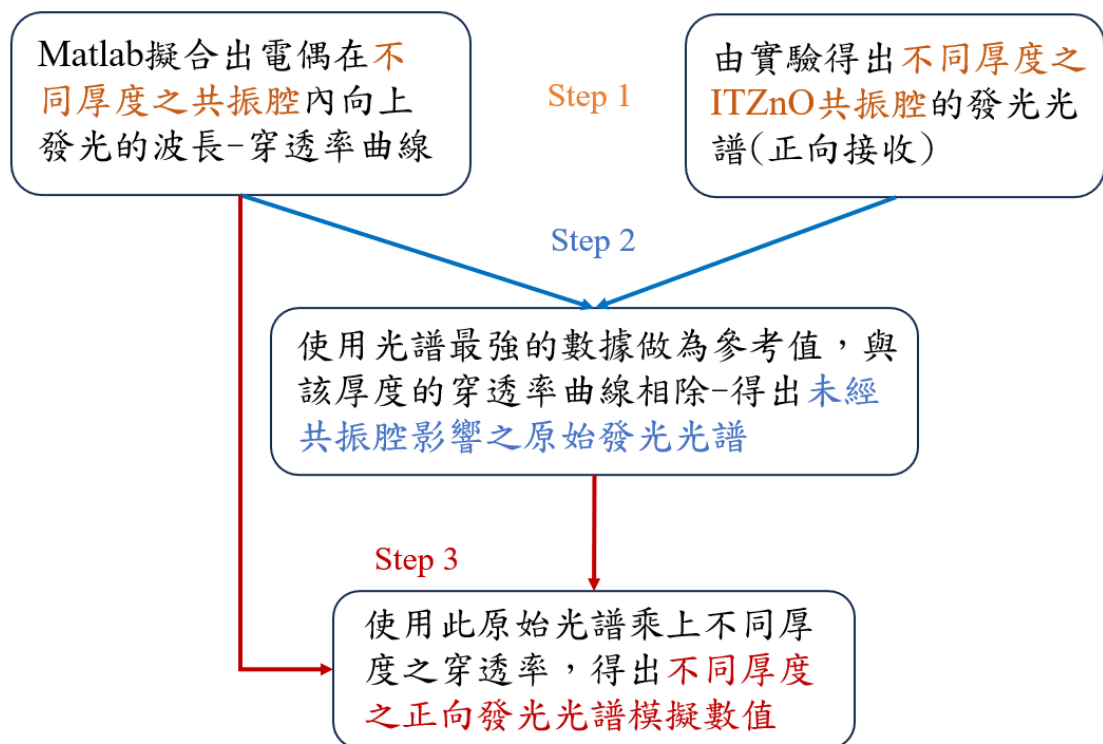


圖 6.7 程式擬合之流程

6.3.2 模擬結果與實驗結果之對比

本小節使用圖 6.8(左)及圖 6.8(右)結構進行實驗擬合，並呈現結果。

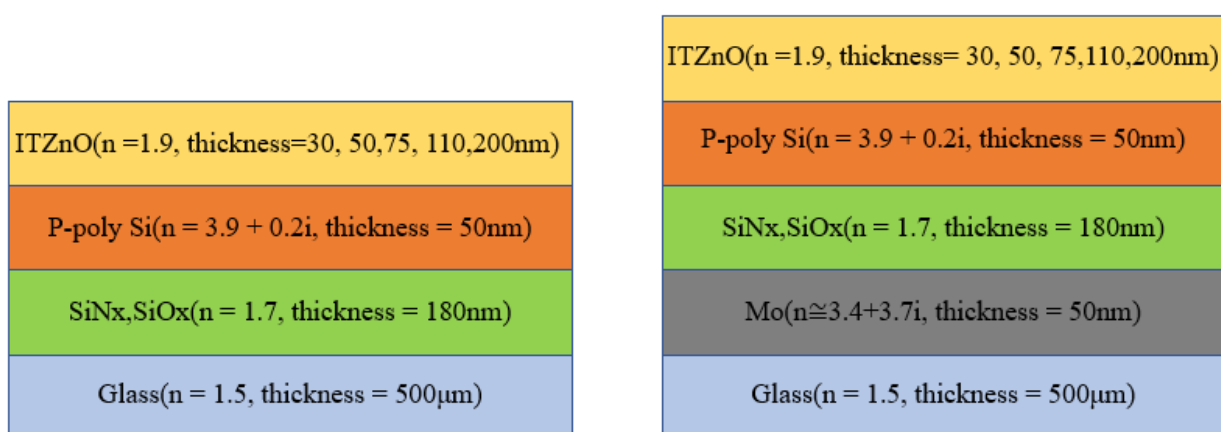


圖 6.8(右) ITZnO doped P-poly 基板、(左)ITZnO doped Mo-poly 基板。

將以上結構沉積於 P-poly 與 Mo-poly 基板上，並改變主動層(ITZnO)厚度然後觀察其光譜變化。此實驗設置了五種厚度參數進行對比，分別為 30nm、50nm、75nm、110nm、200nm，並於圖 6.9 展示其發光照片與光譜圖。

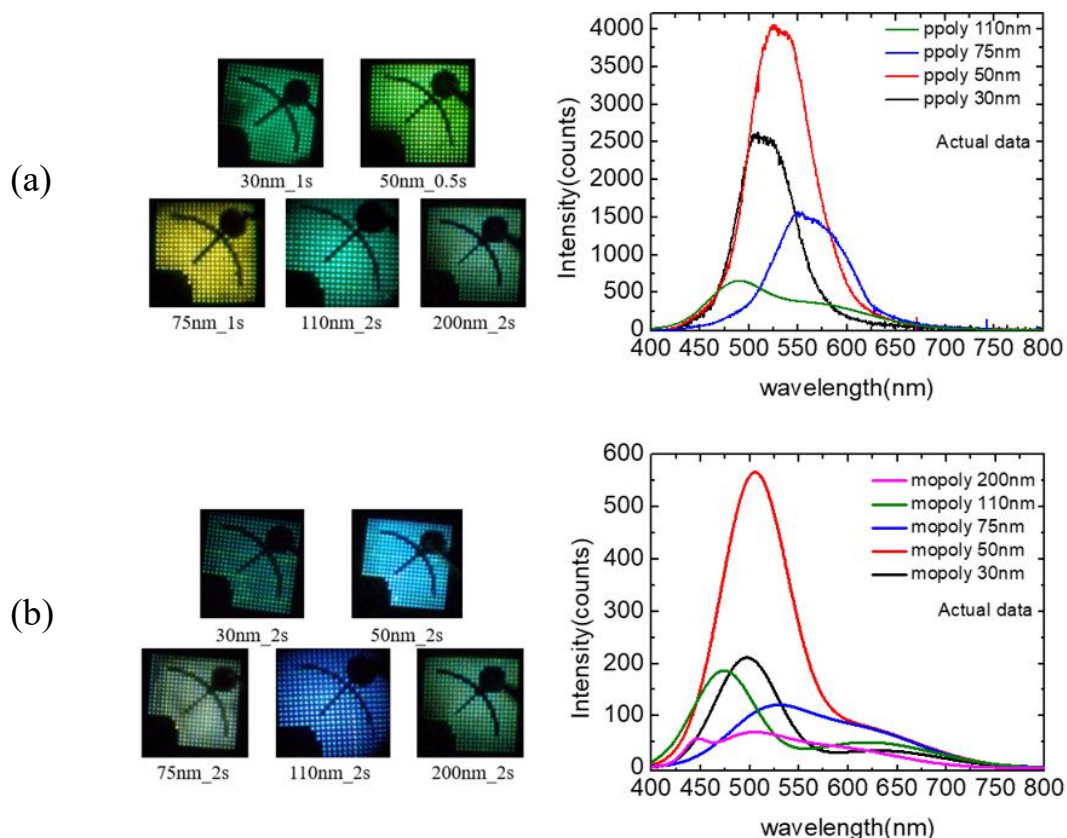


圖 6.9 (a)於 P-poly 基板進行 ITZnO 厚度調變之發光照片與光譜圖

(b) 於 Mo-poly 基板進行 ITZnO 厚度調變之發光照片與光譜圖

根據圖 6.8 的厚度以及折射率設定，使用發光強度最高的結構 ITZnO 50nm 的光譜求得原始光譜，並模擬 P-poly 和 Mo-poly 在 ITZnO 厚度為 30nm、75nm、110nm、200nm 時的發光光譜，程式之計算結果與實際光譜的比對如圖 6.10 所示。

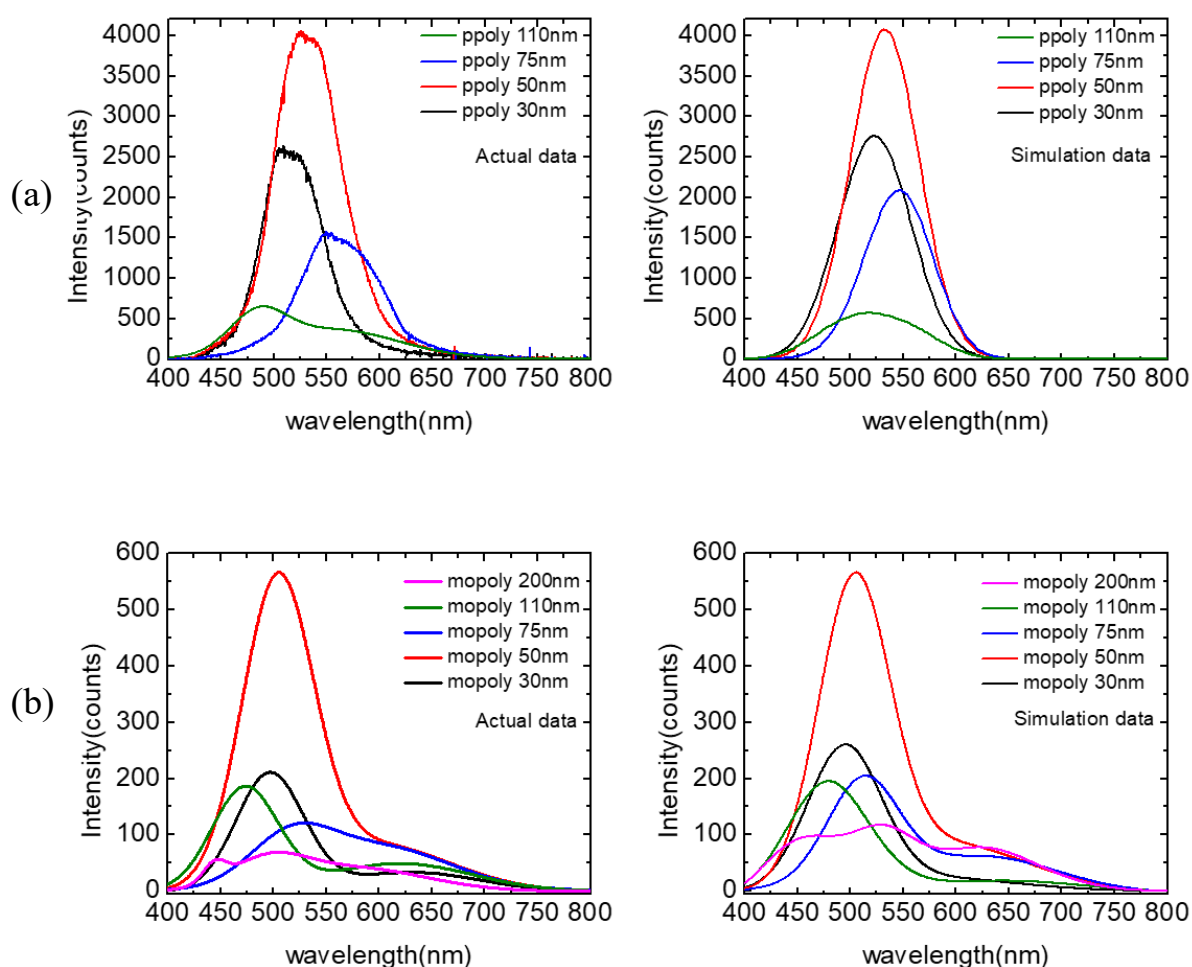


圖 6.10 (a)P-poly 基板沉積不同厚度 ITZnO 之實驗值(左)及模擬值(右)對比
(b) Mo-poly 基板沉積不同厚度 ITZnO 之實驗值(左)及模擬值(右)對比

由圖 6.10 可得見，在不同的參數調變下，模擬之結果與實際光譜有著趨勢性變化。這表明我們所假設的共振腔現象在色心輻射元件中具有顯著的影響。

第七章 結論與未來展望



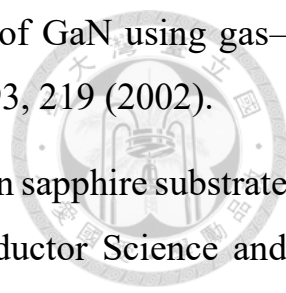
本論文中，我們討論了如何在管式高溫爐內以常壓穩定生長氮氧化鎵奈米結構以及晶體，這使得我們可以使用較低的成本進行氮氧化鎵晶體的生長研究，並且為了能更有效率地調控氮氧化鎵的寬頻色心發光，我們也同時著手於色心輻射二極體的共振腔效應之研究，。

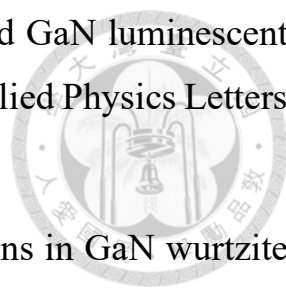
傳統 LED 通常依賴藍光 GaN 搭配螢光粉轉換或多層 RGB 異質結構來實現白光。然而 GaON 在具有內在缺陷與侷域態的情況下，可產生寬頻色心發光，使其在單一層中就能實現連續光譜發射，涵蓋紅、綠、藍波段，甚至可達接近自然光的高顯色指數白光。這一特性對於未來 Micro-LED、AR/VR 微顯示技術與智慧照明具有高度吸引力，因此在未來，我們希望透過此種方法更進一步地深耕在氮氧化鎵在奈米線發光二極體、奈米線電晶體領域的研究，但限於許多奈米相關知識，可能還會需要花費許多人力進行研發，相信未來奈米發光源能夠成為商業主流並對世界造成改變，本人也希望此論文能夠對氮氧化鎵晶體研究的方面能夠有小小的貢獻。

參考文獻



- [1] H. Okamoto, "Ga-Ni (Gallium-Nickel)," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 9(2), 41 (2021).
- [2] S. Sharma and M. K. Sunkara, "Direct synthesis of gallium oxide tubes, nanowires, and nanopaintbrushes," *J Am Chem Soc*, Vol. 124, 12288(2002).
- [3] A. Mirzaei et al., "Metal Oxide Nanowires Grown by a Vapor-Liquid-Solid Growth Mechanism for Resistive Gas-Sensing Applications: An Overview," *Materials (Basel)*, Vol. 16(18), 6233 (2023).
- [4] A. M. S. ElAhl et al., "Systematic study of effects of growth conditions on the (nano-, meso-, micro)size and (one-, two-, three-dimensional) shape of GaN single crystals grown by a direct reaction of Ga with ammonia," *Journal of Applied Physics*, Vol. 94, 7749 (2003).
- [5] Z. Zhu et al., "Rational Concept for Reducing Growth Temperature in Vapor-Liquid-Solid Process of Metal Oxide Nanowires," *Nano Lett*, Vol. 16, 7495 (2016).
- [6] 李柏廷, "電漿輔助型原子層沉積之發光二極體特性研究," 碩士, 光電工程學研究所, 國立臺灣大學, 2014 年.
- [7] M. D. Brubaker et al., "Effect of AlN buffer layer properties on the morphology and polarity of GaN nanowires grown by molecular beam epitaxy," *Journal of Applied Physics*, Vol. 110, 053506 (2011).
- [8] M. Musolino et al., "Compatibility of the selective area growth of GaN nanowires on AlN-buffered Si substrates with the operation of light emitting diodes," *Nanotechnology*, Vol. 26, 085605 (2015).
- [9] J. D. Carey et al., "Formation of low-temperature self-organized nanoscale nickel metal islands," *Nanotechnology*, Vol. 14, 1223 (2003).

- 
- [10] B. C. Di Lello et al., "Synthesis and characterization of GaN using gas–solid reactions," *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 93, 219 (2002).
- [11] W. Zhang et al., "Heteroepitaxial β -Ga₂O₃ thick films on sapphire substrate by carbothermal reduction rapid growth method," *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 37, 2775 (2022).
- [12] M. A. Fakhri et al., "Synthesis and characterization of GaN/quartz nanostructure using pulsed laser ablation in liquid," *Physica Scripta*, Vol. 97, 115813 (2022).
- [13] A. Miura et al., "Growth and characterization of millimeter-sized GaN crystals by carbothermal reduction and nitridation of Ga₂O₃," *Journal of Crystal Growth*, Vol. 299, 22 (2007).
- [14] H. Kiyono et al., "Thermogravimetric analysis and microstructural observations on the formation of GaN from the reaction between Ga₂O₃ and NH₃," *Journal of Crystal Growth*, Vol. 312, 2823 (2010).
- [15] R. Raj et al., "Growth of hierarchical GaN nanowires for optoelectronic device applications," *Journal of Photonics for Energy*, Vol. 7, 016001 (2017).
- [16] C.-C. Hu and H. Teng, "Gallium Oxynitride Photocatalysts Synthesized from Ga(OH)₃ for Water Splitting under Visible Light Irradiation," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, 20100 (2010).
- [17] K. Xu et al., "Progress in bulk GaN growth," *Chinese Physics B*, Vol. 24, 066105 (2015).
- [18] S. Suman et al., "Annealing induced surface restructuring in hydrothermally synthesized gallium oxide nano-cuboids," *Journal of Crystal Growth*, Vol. 554, 125946 (2021).
- [19] G. A. H. Flores, "Gallium nitride and GaN:Eu nanocrystalline luminescent powders," *physica status solidi (a)*, Vol. 205, 43 (2008).

- 
- [20] M. Pan and A. J. Steckl, "Red emission from Eu-doped GaN luminescent films grown by metalorganic chemical vapor deposition," *Applied Physics Letters*, Vol. 83, 9 (2003).
- [21] M. M. Mezdrogina et al., "Emission from rare-earth ions in GaN wurtzite crystals," *Inorganic Materials*, Vol. 47, 1450 (2011).
- [22] X. Wang et al., "Luminescence mechanism and energy level structure of Eu-doped GaN powders investigated by cathodoluminescence spectroscopy," *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, Vol. 57, 628 (2014).
- [23] S. H. Ahn et al., "Catalytic growth of high quality GaN micro-crystals," *Journal of Crystal Growth*, Vol. 234, 70 (2002).
- [24] C. Franchini et al., "Polarons in materials," *Nature Reviews Materials*, Vol. 6, 560 (2021).
- [25] A. Alkauskas et al., "Tutorial: Defects in semiconductors—Combining experiment and theory," *Journal of Applied Physics*, Vol. 119, 181101 (2016).
- [26] D. Delbeke, "Design and fabrication of a highly efficient light-emitting diode: the Grating-Assisted Resonant-Cavity Light-Emitting Diode," Ghent University, 2002.

光譜模擬程式



```
ZZ = 0;

if ZZ == 0

    clear

    ZZ = 0;

    ito = 50;

else

    ZZ = 1;

    ito = 110;

end

angle_switch = 1;


clc;format long

start = 400;

End = 800;

mode = 3;

%% 輸入 GaN 的原始光譜

if mode == 1

%

GaN_orinin_data=readmatrix('ALD_GaN_data','Sheet','POLY_26nm_100nm');

GaN_orinin_data=readmatrix('original_spec','Sheet','30');
```

```
elseif mode == 2
```

```
GaN_orinin_data=readmatrix('original_spec','Sheet','ITZnO_50nm');
```

```
else
```

```
GaN_orinin_data=readmatrix('original_spec','Sheet','有 MO_50');
```

```
end
```

```
% range = GaN_orinin_data(start:1:End,1);
```

```
%% 輸入基本參數
```

```
air_index = 1;
```

```
sub_index = 1.7;
```

```
parameter.n = [air_index,2.4,2.4,3.9+0.2i,sub_index];
```

```
% parameter.d = 1E-9.*[ito,0,40];
```

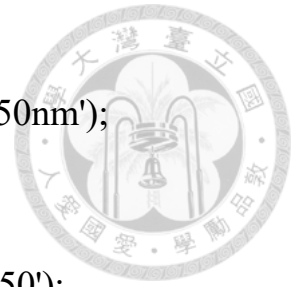
```
parameter.d = 1E-9.*[ito,0,25];
```

```
parameter.lamda = 1E-9.*(GaN_orinin_data(:,1));
```

```
parameter.theta_range = 0:0.1:0;
```

```
%% 輸入折射率
```

```
ITO = readmatrix('index_selfdo','Sheet','ITO');
```



```
parameter.ITO = ITO(:,2);
```

```
ZnO = readmatrix('index_selfdo','Sheet','ZnO');
```

```
parameter.ZnO = ZnO(:,2);
```

```
%%
```

```
parameter.mode_choice = 1;
```

```
sum123 = FabryPerotCavity(parameter); % 計算正向發光穿透率
```

```
sum = abs(sum123);
```

```
%% 將測量光度(原始光譜)*剛剛算出來的共振腔穿透率去畫圖
```

```
sum(:,1) = sum(:,1) - min(sum(:,1))+0.01;
```

```
if ZZ == 0
```

```
GaN_orinin_data(GaN_orinin_data<0) = 0;
```

```
% sum_end = ZnO_orinin_data;
```

```
sum_origin = GaN_orinin_data./sum(:,1); %原始光譜
```

```
end
```

```
%%
```

```
sum_end = sum_origin(:,2).*sum(:,1);
```



```
% sum_end = sum_origin;
```

```
figure(4),plot(parameter.lamda/1e-9,sum_end)
```

```
xlim([start,End]);
```

```
ylim([0,500]);
```

```
hold on
```

```
%% 畫出各角度發光圖
```

```
if angle_switch == 1
```

```
    figure(2), waterfall(parameter.lamda/1e-9,parameter.theta_range,(sum))
```

```
    grid on
```

```
end
```

```
%% 正向發光圖
```

```
% ss=sum(:,1);
```

```
% figure(1),hold on, plot(range,sum(:,1))
```

```
% hold off
```

```
% ylim([0,0.15]);
```

```
% xlim([range(1),range(end)]);
```

```
%% 計算區
```





```
function sum = FabryPerotCavity(parameter)

n0 = parameter.n(1);
n1 = parameter.n(2);
n2 = parameter.n(3);
n3 = parameter.n(4);
n4 = parameter.n(5);

d1 = parameter.d(1);
d2 = parameter.d(2);
d3 = parameter.d(3);
lamda = parameter.lamda;
theta_deg = parameter.theta_range;
theta=theta_deg/180*pi;      %internal angle change to rad
start = round(lamda(1)*1e9);

outTE1 = [];
sum = [];
outTM1h = [];
outTM1v = [];

for i=1:length(lamda)
```



```
% n4 = 3.0300+0.0001*i+(3.2200+0.0005*i)*1i; %mo 金屬折射率
```

```
% s wave reflect 1+2+3
```

```
theta_t1=asin(n2/n1.*sin(theta));
```

```
theta_t2=asin(n1/n0.*sin(theta_t1));
```

```
theta_t3=asin(n2/n3.*sin(theta));
```

```
theta_t4=asin(n3/n4.*sin(theta_t3));
```

```
r1e=(n1.*cos(theta_t1)-  
n0.*cos(theta_t2))./(n1.*cos(theta_t1)+n0.*cos(theta_t2)); %n1_n0 反射係數
```

```
r2e=((n3.*cos(theta_t3)-  
n4.*cos(theta_t4))./(n3.*cos(theta_t3)+n4.*cos(theta_t4))); %n3_n4 反射係數
```

```
r1m=(n0.*cos(theta_t1)-  
n1.*cos(theta_t2))./(n0.*cos(theta_t1)+n1.*cos(theta_t2)); %n1_n0 反射係數
```

```
r2m=((n4.*cos(theta_t3)-  
n3.*cos(theta_t4))./(n4.*cos(theta_t3)+n3.*cos(theta_t4))); %n3_n4 反射係數
```

```
T1e = abs(1-abs(r1e.^2));
```

```
T1m = abs(1-abs(r1m.^2));
```



```
a = [1,1,1];
```

```
f1 = a(1)*(n1*d1)*2*pi./lamda(i).*cos(theta_t1);
```

```
f2 = a(2)*(n2*d2)*2*pi./lamda(i).*cos(theta);
```

```
f3 = a(3)*(n3*d3)*2*pi./lamda(i).*cos(theta_t3);
```

```
f=f1+f2+f3;
```

```
arg_r1=angle(r1e);
```

```
arg_r2=angle(r2e);
```

```
f_eff=(2.*f-arg_r1-arg_r2)./2;
```

```
f_2eff=(2.*f3-arg_r2)./2;
```

```
% TE mode
```

```
A_up=sqrt(3/(16*pi));
```

```
A_bot=A_up;
```

```
outTE1=cat(1,outTE1,(abs(A_up+A_bot.*abs(r2e.*exp(-  
1i*2.*f_2eff))).^2)./(abs(1-abs(r1e.*r2e).*exp(-1i*2.*f_eff)).^2));
```

```
sum=cat(1,sum,2/3.*T1e.*(abs((A_up+A_bot.*abs(r2e).*exp(-
1i*2.*f_2eff))).^2)./(abs(1-abs(r1e.*r2e).*exp(-1i*2.*f_eff))).^2);
```



```
% TM mode
```

```
arg_r1=angle(r1m);
```

```
arg_r2=angle(r2m);
```

```
f_eff=(2.*f-arg_r1-arg_r2)./2;
```

```
f_2eff=(2.*f3-arg_r2)./2;
```

```
A_up=sqrt(3/(16*pi)).*(cos(theta));
```

```
% A_up=sqrt(3/(16*pi));
```

```
A_bot=A_up;
```

```
outTM1h=cat(1,outTM1h,((abs(A_up+A_bot.*abs(r2m).*exp(-
1i*2.*f_2eff))).^2)./(abs(1-abs(r1m.*r2m).*exp(-1i*2.*f_eff))).^2));
```

```
sum(i,:)=sum(i,:)+2/3.*T1m.*(abs(A_up+A_bot.*abs(r2m).*exp(-
1i*2.*f_2eff))).^2)./(abs(1-abs(r1m.*r2m).*exp(-1i*2.*f_eff))).^2;
```

```
A_up=sqrt(3/(8*pi)).*(sin(theta));
```

A_bot=-A_up;

outTM1v=cat(1,outTM1v,((abs(A_up+A_bot.*abs(r2m).*exp(-
1i*2.*f_2eff))).^2)./(abs(1-abs(r1m.*r2m).*exp(-1i*2.*f_eff))).^2));

sum(i,:)=sum(i,:)+1/3.*T1m.*(abs(A_up+A_bot.*abs(r2m).*exp(-
1i*2.*f_2eff))).^2)./(abs(1-abs(r1m.*r2m).*exp(-1i*2.*f_eff))).^2;

end

end

