

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

新穎材料開發計畫--二六族半磁性半導體磊晶核心設施之 運作與新穎物理研究 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 99-2119-M-009-002-
執行期間：99年08月01日至101年02月28日
執行單位：國立交通大學電子物理學系(所)

計畫主持人：周武清
共同主持人：張文豪、楊祝壽
計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：江偉仕
碩士班研究生-兼任助理人員：許維倫
碩士班研究生-兼任助理人員：葉蓉霏
碩士班研究生-兼任助理人員：楊侑霖
碩士班研究生-兼任助理人員：林靜宜
博士班研究生-兼任助理人員：辜瑞泰
博士班研究生-兼任助理人員：范文忠
博士班研究生-兼任助理人員：簡崑峯
博士後研究：林彥丞

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

公開資訊：本計畫可公開查詢

中華民國 101 年 03 月 05 日

中文摘要：利用二六族半磁性半導體分子束磊晶設備成長碲化鋅量子點和氧化鎘鋅薄膜，並進行其光學特性分析研究。研究成長於溝渠化矽基板中的砷化鎵奈米線。探討氧化鎂鋅之晶格力學及晶體特性。(1) 研究碲化鋅/硒化錳鋅量子點之磁性光學特性：我們在硒化錳鋅中成長碲化鋅量子點並且研究其光學特性。在碲化鋅/硒化錳鋅量子點中我們觀察到圓極化率隨著磁場變化遵守 Brillouin 函數，表示此量子點擁有順磁特性。由不同磁場下的圓極化程度我們可以推得其自旋鬆弛時間約為 35 奈米秒。而在低溫中我們也可在此樣品中觀察到磁極化子的形成。(2) 探討氧化鎘鋅薄膜之成長與光學特性：利用分子束磊晶術，我們成功成長出 ZnCdO 薄膜，利用變溫光激螢光與時間解析光譜分析 2% Cd 濃度之 ZnCdO 材料內之載子受溫度影響的躍遷行為。(3) 半導體奈米結構之微觀應變研究：利用陰極螢光光譜儀，我們成功地對於成長於溝渠化矽基板中的砷化鎵奈米線建立應變變化的模型。特別是發現當溝渠高寬比大於 1 時，奈米線會受到二氧化矽側壁所產生的垂直方向應力。此結果可供日後進行奈米元件研發時控制應變的基礎。(4) 氧化鎂鋅半導體在高壓下之晶格力學與晶體特性研究：利用高壓拉曼實驗技術來探討鎂原子和外加壓力對氧化鎂鋅之晶格力學及晶體特性所造成的影響。由於摻雜鎂原子和施以外加壓力對氧化鋅聲子振動行為的改變不同，因此可用來定義具有爭議性的 202.7, 332.7 和 511.5 cm^{-1} 聲子振動模。由精細的高壓拉曼實驗結果顯示氧化鎂鋅金屬化的相轉變壓力會隨著鎂濃度增加而下降，顯示鎂破壞了氧化鋅晶體的結構穩定性和對稱性，也使得氧化鎂鋅離子性和非等向性增加。實驗測量得到的橫向有效電荷可用來探討氧化鎂鋅的晶體離子性，研究發現在常溫常壓下，摻雜鎂原子會造成氧化鋅晶體離子性增強。然而，外加壓力會使氧化鎂鋅晶體特性趨向共價性。我們也分析縱向和橫向光學聲子模的 E1-A1 聲子分裂，所觀察到的 E1-A1 聲子分裂情形可以進一步了解氧化鎂鋅的晶體非等向性隨外加壓力的關係，研究發現鎂濃度越高，氧化鎂鋅的晶體非等向性越顯著。

中文關鍵詞：分子束磊晶術、二六族化合物半導體、半磁性半導體、碲化鋅、量子點、光激螢光、時間解析光激螢光、氧化鎘鋅、砷化鎵、奈米線、

英文摘要：(1) Magneto-optical properties of ZnTe/ZnMnSe QDs: ZnTe QDs were grown in ZnMnSe matrix. The magnetic-field dependence of the PL circular polarization follows the Brillouin function, indicating that the QDs are paramagnetic. Based on the degree of PL

circular polarization, the long spin relaxation time of about 35 ns can be estimated. At low temperature, the formation of the magnetic polaron can also be observed. (2) Growth and optical properties of ZnCdO film: The thermal-activated carrier transfer processes in Zn_{0.98}Cd_{0.02}O was investigated by temperature-dependent time-resolved photoluminescence. As the temperature increases from 10 to 200 K, the carriers transfer from shallow localized states to deep ones via the phonon scattering. However, the activation energy of the carrier is about 19 meV, which implies that the carrier escapes from the deep localized states above 200 K. (3) Effects of strain on semiconductor nanostructures: The strain in GaAs nanowires, which was grown on trenched Si (001) substrates, was investigated by cathodoluminescence. The in-plane strain decreases with the decreasing trench width. However, when the trench width is 300 nm, the strain abruptly increases. The results revealed that the vertical stress induced by the SiO₂ sidewalls dominates when the width is less than the depth of the trench. (4) Lattice dynamics and crystalline properties of ZnMgO under high pressure: The incorporation of Mg and the application of external pressure cause distinct phonon vibrational behaviors in ZnO. Raman spectra reveal that the metallic phase transition of ZnO is complete by around 13.2 GPa. Under ambient conditions, ZnO becomes more ionic upon the incorporation of Mg and becomes more covalent under higher pressure. The E₁-A₁ splitting of the longitudinal and transverse optical phonons is analyzed, yielding insight into the pressure-dependent crystal anisotropy of ZnMgO.

英文關鍵詞： molecular beam epitaxy, II-VI compound semiconductors, semimagnetic semiconductors, ZnTe, quantum dots, photoluminescence (PL), time-resolved PL, ZnCdO, GaAs, nanowire, cathodoluminescence spectroscopy、ZnMgO, Raman scattering、high-pressure techniques

一、中文摘要

利用二六族半磁性半導體分子束磊晶設備成長碲化鋅量子點和氧化鎘鋅薄膜，並進行其光學特性分析研究。研究成長於溝渠化矽基板中的砷化鎵奈米線。探討氧化鎂鋅之晶格力學及晶體特性。(1) 研究碲化鋅/硒化錳鋅量子點之磁性光學特性：我們在碲化錳鋅中成長碲化鋅量子點並且研究其光學特性。在碲化鋅/硒化錳鋅量子點中我們觀察到圓極化率隨著磁場變化遵守Brillouin函數，表示此量子點擁有順磁特性。由不同磁場下的圓極化程度我們可以推得其自旋鬆弛時間約為 35 奈米秒。而在低溫中我們也可在此樣品中觀察到磁極化子的形成。(2) 探討氧化鎘鋅薄膜之成長與光學特性：利用分子束磊晶術，我們成功成長出ZnCdO薄膜，利用變溫光激螢光與時間解析光譜分析 2% Cd濃度之ZnCdO材料內之載子受溫度影響的躍遷行為。(3) 半導體奈米結構之微觀應變研究：利用陰極螢光光譜儀，我們成功地對於成長於溝渠化矽基板中的砷化鎵奈米線建立應變變化的模型。特別是發現當溝渠高寬比大於 1 時，奈米線會受到二氧化矽側壁所產生的垂直方向應力。此結果可供日後進行奈米元件研發時控制應變的基礎。(4) 氧化鎂鋅半導體在高壓下之晶格力學與晶體特性研究：利用高壓拉曼實驗技術來探討鎂原子和外加壓力對氧化鎂鋅之晶格力學及晶體特性所造成的影響。由於摻雜鎂原子和施以外加壓力對氧化鋅聲子振動行為的改變不同，因此可用來定義具有爭議性的 202.7, 332.7 和 511.5 cm^{-1} 聲子振動模。由精細的高壓拉曼實驗結果顯示氧化鎂鋅金屬化的相轉變壓力會隨著鎂濃度增加而下降，顯示鎂破壞了氧化鋅晶體的結構穩定性和對稱性，也使得氧化鎂鋅離子性和非等向性增加。實驗測量得到的橫向有效電荷可用來探討氧化鎂鋅的晶體離子性，研究發現在常溫常壓下，摻雜鎂原子會造成氧化鋅晶體離子性增強。然而，外加壓力會使氧化鎂鋅晶體特性趨向共價性。我們也分析縱向和橫向光學聲子模的 E_1-A_1 聲子分裂，所觀察到的 E_1-A_1 聲子分裂情形可以進一步了解氧化鎂鋅的晶體非等向性隨外加壓力的關係，研究發現鎂濃度越高，氧化鎂鋅的晶體非等向性越顯著。

關鍵字：分子束磊晶術、二六族化合物半導體、半磁性半導體、碲化鋅、量子點、光激螢光、時間解析光激螢光、氧化鎘鋅、砷化鎵、奈米線、陰極螢光光譜系統、氧化鎂鋅、拉曼散射、高壓技術

Abstract

ZnTe quantum dots (QDs) and ZnCdO films were grown by II-VI semimagnetic semiconductor (SMSC) molecular beam epitaxy (MBE) system. The optical properties of these materials are all studied. The strain in GaAs nanowires, which was grown on trenched Si (001) substrates, is investigated. We also study the lattice dynamics and crystalline properties in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. (1) Magneto-optical properties of ZnTe/ZnMnSe QDs: ZnTe QDs were grown in ZnMnSe matrix. The magnetic-field dependence of the PL circular polarization follows the Brillouin function, indicating that the QDs are paramagnetic. Based on the degree of PL circular polarization, the long spin relaxation time of about 35 ns can be estimated. At low temperature, the formation of the magnetic polaron can also be observed. (2) Growth and optical properties of ZnCdO film: The thermal-activated carrier transfer processes in $\text{Zn}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{O}$, which was grown by molecular beam epitaxy, was investigated by temperature-dependent time-resolved photoluminescence. As the temperature increases from 10 to 200 K, the carriers transfer from shallow localized states to deep ones via the phonon scattering. However, the activation energy of the carrier is about 19 meV, which implies that the carrier escapes from the deep localized states above 200 K. (3) Effects of strain on semiconductor nanostructures: The strain in GaAs nanowires, which was grown on trenched Si (001) substrates, was investigated by cathodoluminescence. The in-plane strain decreases with the decreasing trench width. However, when the trench width is 300 nm, the strain abruptly increases. The results revealed that the vertical stress induced by the SiO_2 sidewalls dominates when the width is less than the depth of the trench. This is an effective approach to measure the strain of a single nanowire. Moreover, it also helps with the demonstration of selectively-grown GaAs for a designed strain. (4) Lattice dynamics and crystalline properties of ZnMgO under high pressure: We study the lattice dynamics and crystalline properties in ZnMgO using high-pressure Raman spectroscopy. The incorporation of Mg and the application of external pressure cause distinct phonon vibrational behaviors in ZnO. Accordingly, the 202.7, 332.7, and 511.5 cm^{-1} phonons, which have been controversially assigned, can be conclusively identified. Detailed Raman spectra reveal that the metallic phase transition of ZnO is complete by

around 13.2 GPa, which pressure is found to decrease as the Mg content increases. The degree of crystal ionicity and anisotropy importantly affects the phase transition pressure of $Zn_{1-x}Mg_xO$. Under ambient conditions, ZnO becomes more ionic upon the incorporation of Mg and becomes more covalent under higher pressure. The E_1-A_1 splitting of the longitudinal and transverse optical phonons is analyzed, yielding insight into the pressure-dependent crystal anisotropy of ZnMgO.

Keywords: molecular beam epitaxy, II-VI compound semiconductors, semimagnetic semiconductors, ZnTe, quantum dots, photoluminescence (PL), time-resolved PL, ZnCdO, GaAs, nanowire, cathodoluminescence spectroscopy、ZnMgO, Raman scattering、high-pressure techniques

二、原由與目的

我們已建立一套二六族半磁性半導體的分子束磊晶系統核心設施，目前架設之分子束材料包括碲、硒、鎂、錳、鉻、鋅、鎘原子源及氧離子源，此外氮離子源與二氯化鋅分別做為半導體之正與負型參雜。本研究團隊提供各式二六族化合物半導體樣品(稀磁性與氧化物材料)給國內和國外頂尖研究團隊，且持續與這些研究機構合作並從事相關磁性與非磁性之物理科學研究，此外本研究團隊也陸續開創新的二六族化合物半導體材料，例如於藍寶石基板上成長氧化鎘鋅、氧化錳鋅和氧化鎂鋅半導體，同時搭配半導體光頻譜技術研究其新穎的光電物理特性。

三、結果與討論

我們利用二六族半磁性半導體的分子束磊晶核心設備，於本計畫期間內已陸續完成下列之研究工作：

1. 碲化鋅/硒化錳鋅量子點之磁性光學特性研究：

利用分子束磊晶系統於碲化錳鋅緩衝層上成長一系列碲化鋅量子點。圖 1-1 是 2.7 ML 碲化鋅/硒化錳鋅量子點在磁場強度 4 特斯拉(T)下的右旋與左旋圓極化光的光激螢光譜圖。因為磁場引起碲化鋅量子點內電洞與碲化錳鋅內電子自旋分裂所以我們可以觀察到右旋與左旋極化光

激螢光強度有一極大的差別，其圓極化率 $P = (I_+ - I_-)/(I_+ + I_-) = 76\%$ ，其中 I_+ 與 I_- 分別為右旋與左旋圓極化光的光激螢光強度。

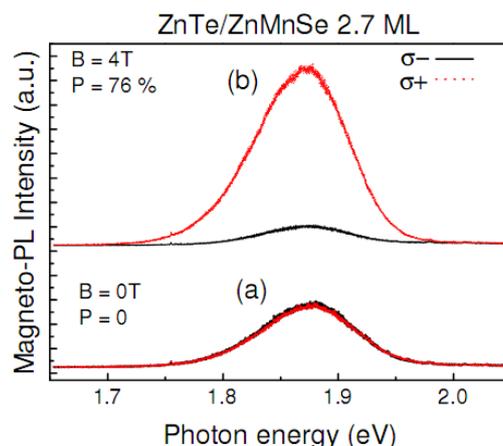


圖 1-1 零磁場與磁場 4 T 下的右旋與左旋圓極化光的光激螢光譜圖。

圖 1-2 是圓極化率隨磁場的關係圖。由圖中我們可以觀察到其圓極化率隨磁場的關係主要是滿足錳磁性所引起的 Brillouin 特徵函數趨勢。

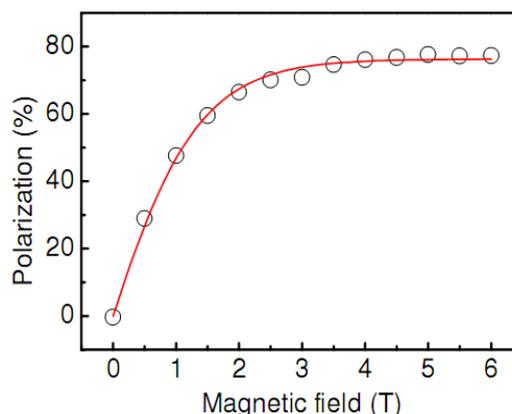


圖 1-2 圓極化率隨磁場的關係圖。

圖 1-2 中之紅線是利用式(1):

$$P = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} = \frac{1 - e^{\Delta E/kT}}{1 + e^{\Delta E/kT} (1 + \frac{\tau_s}{\tau_R})}, \quad (1)$$

進行擬合的結果，其中 kT 是不同溫度的熱能， ΔE 是右旋與左旋激子的 Zeeman 能階分裂差， τ_s 表示兩 Zeeman 能階間的自旋鬆弛時間。經由擬合

可以得到最佳擬合參數 $\frac{g\mu_B}{kT} = 1.15 \pm 0.05$ (Tesla^{-1}) 和 $\tau_s / \tau_R = 0.31 \pm 0.01$ 。由上述所得的數值我們得知自旋鬆弛時間約為輻射結合時間的 1/3 倍。

為了求得碲化鋅/硒化錳鋅量子點的輻射結

合時間，我們進行了時間解析光激螢光譜實驗。圖 1-3 是利用 Kohlrausch's stretching 指數函數：

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-(t/\tau)^\beta}$$

進行擬合的結果，其中 τ 是激子輻射複合時間， β 是 stretching 指數。

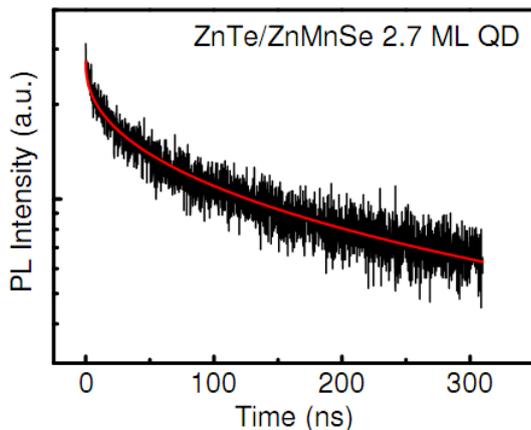


圖 1-3 碲化鋅/硒化錳鋅量子點螢光隨時間的衰減趨勢圖，其中紅色線是利用 Kohlrausch's stretching 指數函數擬合的結果。

利用此指數函數進行擬合得到一個長結合時間約 112 奈米秒 (ns)，這主要是因為碲化錳鋅/硒化鋅量子點為一第二型能帶結構量子點。我們更進一步可以得知碲化鋅/硒化錳鋅量子點的自旋鬆弛時間約為 35 奈米秒(ns)。

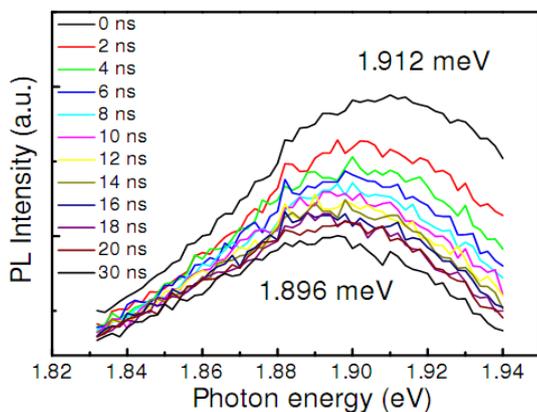


圖 1-4 碲化鋅/硒化錳鋅量子點在不同複合時間的光激螢光譜圖。

圖 1-4 是不同複合時間的光激螢光譜圖，每張譜圖相差 2 奈米秒，圖中可以發現最初譜峰值約在 1.912 電子伏特，經過幾個奈米秒後譜峰值慢慢位移至 1.896 電子伏特，我們將此譜峰值的位移歸因於磁極化子形成所造成。在此過程中電洞自旋方向隨著錳離子自旋方向而排列，同時使得

電洞能階產生 Zeeman 分裂，而在低(高)能階的磁極化子錳與電洞自旋方向反平行(平行)。時間解析光機螢光譜在 $t = 0$ 時譜峰值對應位置為錳自旋排列之前，緊接著排列產生後電洞優先佔據較低的 Zeeman 能階，故光激螢光譜會隨著時間有一紅位移的產生，而此一特徵時間就稱為磁極化子形成時間(τ_{MP})。隨時間增加光激螢光譜寬有微小的變窄，其主要是減少量子點內的磁性混亂所造成。

2. 氧化鋅薄膜之成長與光學特性研究:

利用電漿輔助式分子束磊晶系統成長 ZnCdO，並分析 ZnCdO 內之載子受溫度效應影響躍遷的行為。由文獻得知 ZnO 與 sapphire 的晶格常數不匹配到高達 18%，所以我們先成長 MgO 與 ZnO 兩層緩衝層，這樣做的原因是 MgO/sapphire 的晶格常數不匹配度為 8%；ZnO/MgO 的晶格常數不匹配度為 9%。所以我們藉此兩層緩衝層如圖 2-1(a)所示來降低 ZnCdO 直接在長在 sapphire 上的晶格常數差異。圖 2-1(b) 為 2% Cd 濃度之 ZnCdO 在 10 K 下的光激螢光光譜與穿透光譜。可發現 ZnO 摻雜 Cd 之後的近能隙發光位置由 3.36 eV 紅位移到 3.146 eV。而我們所成長出的 2% ZnCdO 樣品之光激螢光光譜譜線半高寬 120 meV 與目前已經發表的文獻中同樣 2% Cd 摻雜量相比是相當的。此外在低能量 2.52 eV 位置的螢光訊號我們推測為局部 Cd 聚集所造成的。因為 ZnCdO 需在低溫下成長，而低溫下的原子遷移率較差容易形成團簇。同時我們發現在過去已發表的文獻中，很少探討載子受溫度效應下的躍遷現象，而探討載子動力學是可以幫助於我們了解此材料適不適合應用到元件上或是給予我們在磊晶上要改善的方向。所以我們接下來利用變溫光激螢光光譜與時間解析光譜來分析載子在 ZnCdO 內受溫度影響的躍遷行為。

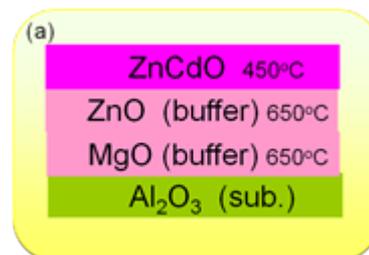


圖 2-1(a) 磊晶結構示意圖。

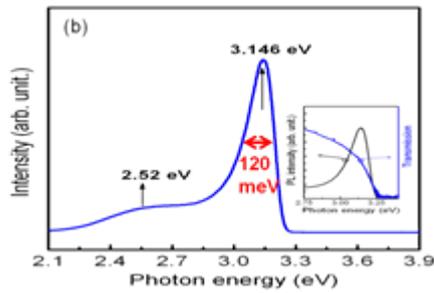


圖 2-1(b) Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 在 10 K 之光激螢光光譜與穿透光譜。

圖 2-2(a) 為 Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 之變溫光激螢光光譜。我們可觀察到在溫度增高的過程中，在低溫時，螢光訊號是由 P1 能量位置主宰；200 K 之後螢光訊號轉變成 P2 能量位置主宰。而我們將 P1、P2 螢光能量位置與經由變溫穿透光譜定義出的能隙大小隨溫度變化關係整理如圖 2(b) 所示。我們利用 Varshni 所提出的半導體材料的能隙隨溫度變化之經驗公式作擬合，可發現由穿透光譜所定義出的能隙位置隨溫度變化趨勢確實符合 Varshni 公式的預測。除此之外，在 200 K 後產生的 P2 能量訊號隨溫度變化也符合 Varshni 公式的預測。然而 P1 能量訊號隨溫度變化卻不符合 Varshni 公式的預測且有相當劇烈的紅位移現象。

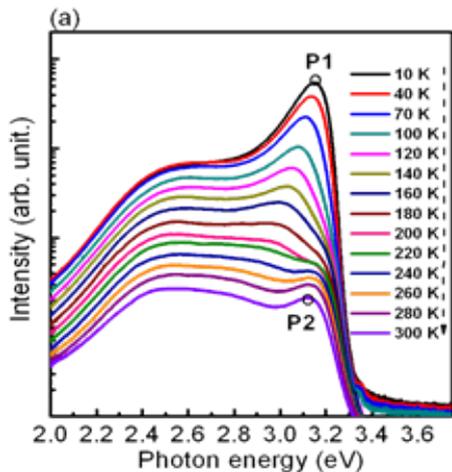


圖 2-2(a) Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 之變溫光激螢光光譜。

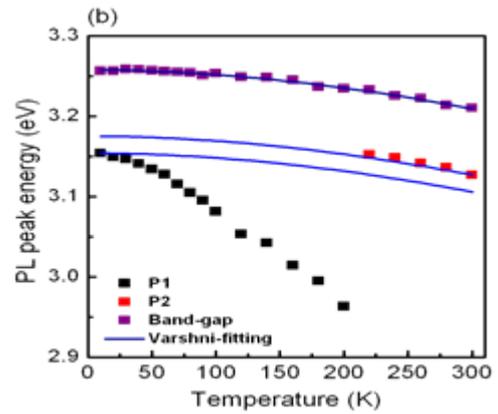


圖 2-2(b) Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 能隙、P1 與 P2 隨溫度變化關係圖。

為了釐清 P1 與 P2 對溫度變化的關係差異，我們作了變溫時間解析光譜實驗與對變溫光激螢光光譜的譜線積分強度隨溫度變化作分析，以了解載子在 P1 與 P2 間隨溫度變化的躍遷行為差異。

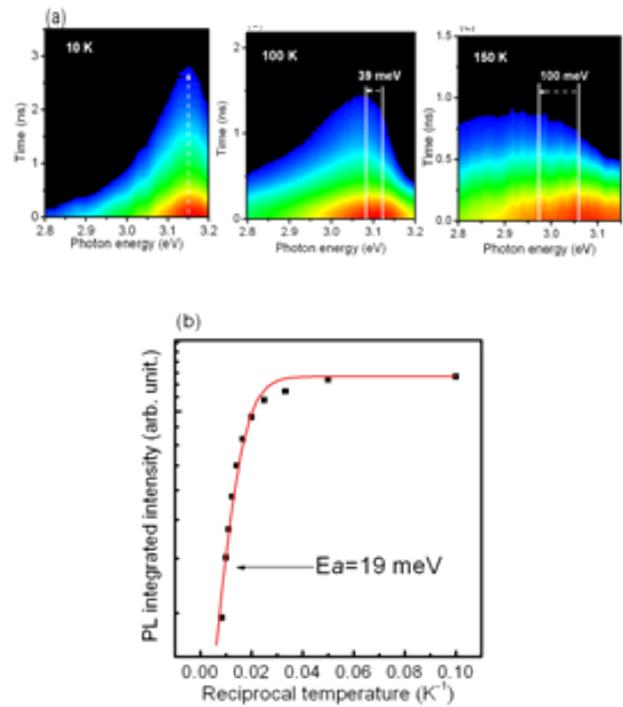


圖 2-3(a) Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 之變溫時間解析螢光光譜。(b) P1 螢光譜的強度積分與溫度關係。

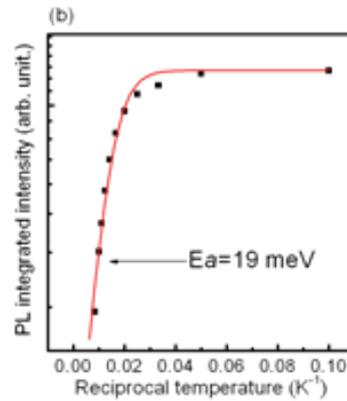


圖 2-3(a) 為 Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 之變溫時間解析螢光光譜。我們可發現在 10 K 時螢光能量位置隨著時間變化並無改變；但當溫度升高至 100 K 時，螢光能量位置隨著時間變化已經發生 39 meV 的能量紅位移；當溫度提升至 150 K 時螢光能量位置更將隨著時間變化發生 100 meV 的能量紅位移。在此我們認為載子在 200 K 前，受熱效應而

藉由聲子散射的方式更容易往較低的束縛態躍遷，因而導致圖 2-2(b)中所觀察到的P1 能量訊號有劇烈紅位移現象。

除此之外，我們將變溫光激螢光譜的訊號利用高斯函數擬合出P1 的螢光譜線並對其譜線強度積分與溫度關係作整理如圖 2-3(b)。我們利用活化能經驗公式作擬合，得到活化能 E_a 為 19 meV。此活化能 19 meV 也符合 $Zn_{0.98}Cd_{0.02}O$ 的螢光強度主宰在 200 K時由P1 轉變成P2 主宰。

這個研究目前我們仍繼續努力對 P1 與 P2 訊號作定義，這樣一來將對 ZnCdO 的光學特性有更深入了解。除此之外，我們在成長 ZnCdO 薄膜上的方法不斷改進，目前已經能將 Cd 濃度提升至 12%且室溫仍有光激螢光訊號，如圖 2-4 所示。

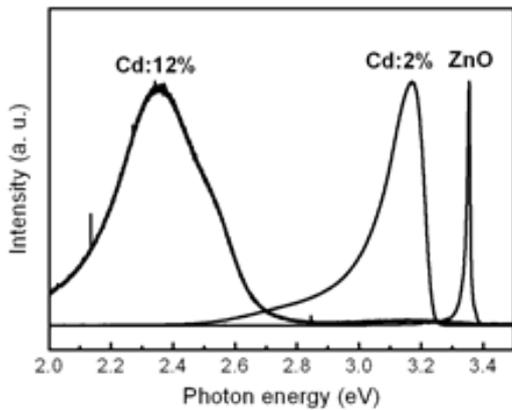


圖 2-4 ZnO、 $Zn_{0.98}Cd_{0.02}O$ 、 $Zn_{0.88}Cd_{0.12}O$ 之光激螢光光譜。

3. 半導體奈米結構之微觀應變研究:

我們利用陰極螢光光譜系統所具備的高空間解析能力，對於成長在溝渠化矽基板上的砷化鎵奈米線(GaAs nano-wires)進行微觀應變分析。由於砷化鎵與矽的晶格常數與熱膨脹係數不匹配程度均相當高，因此高溫磊晶成長過程中不但會在異質接面上形成高密度的結構缺陷，在降溫過程當中殘留應力也會改變砷化鎵的能隙寬度及形成能帶分裂，進而影響砷化鎵發光元件的工作波長。為了克服這些困難，我們已於前年度計畫執行期間利用奈米溝渠化矽基板進行砷化鎵的選擇性成長(如圖 3-1(a)所示)以降低缺陷。我們更進一步利用陰極螢光光譜的技術進行奈米等級的應變分析。

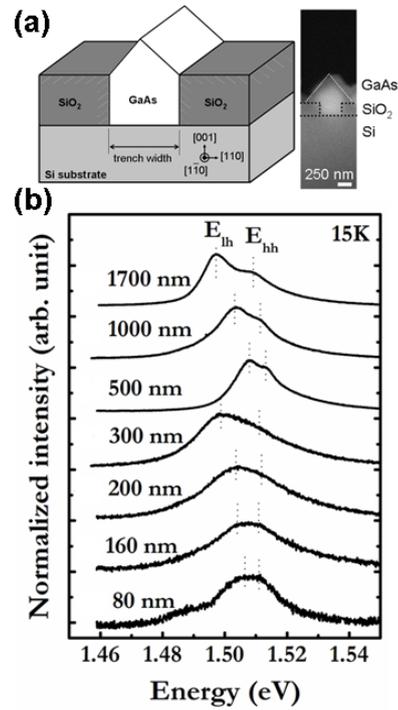


圖 3-1(a) 和 3-1(b)。

如圖 3-1(b)所示，砷化鎵奈米線的近能隙邊緣陰極螢光光譜分裂成輕電洞(E_{LH})與重電洞(E_{HH})兩個譜峰。這兩個譜峰能量均較無應變(strain-free)砷化鎵薄膜的近邊緣譜峰能量(1.517eV)為低，由圖 3-2(a)所示半導體受到應變下的能帶寬度變化以及分裂情形，我們可發現成長在矽基板上的砷化鎵奈米線受到in-plane伸張應變，我們推論是由於砷化鎵與矽之熱膨脹係數不匹配的原因所致。

當溝渠寬度逐步降低時，砷化鎵奈米線的陰極螢光譜峰位致逐漸往高能量移動，代表成長在溝渠內時受到的 in-plane 應變逐步降低，搭配我們對陰極螢光光譜發光效率的討論，我們推論出缺陷密度降低的結果。但我們發現在深度為 250 奈米的溝渠進行砷化鎵選擇性成長時，當溝渠寬度低於 300 奈米時(即溝渠高寬比值大於 1)，砷化鎵奈米線受到的 in-plane 應變大幅增加。我們推論是由於溝渠側壁的二氧化矽所導致。由於二氧化矽的晶格長度與熱膨脹係數均較矽與砷化鎵低，因此會形成垂直方向的壓縮應力，而增加 in-plane 伸張應變。如圖 3-2(b)所示，我們利用陰極螢光光譜的微觀分析，建構出不同寬度下，成長在溝渠內的奈米線所受到應變的模型。

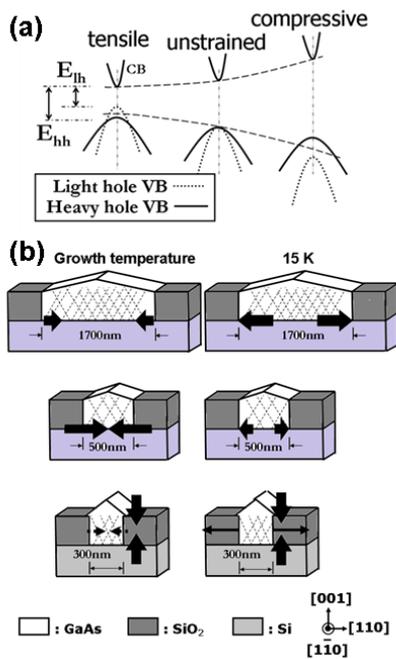


圖 3-2(a) 和 3-2(b)。

我們相信陰極螢光光譜技術可以如穿透式電子顯微鏡判斷奈米結構的應變，亦不會受限於分析區域過小、破壞樣品等缺點。可以提供日後產業界所需奈米元件的品質與應變分析。此研究結果即將刊登於國際期刊 *Japanese Journal of Applied Physics*。

4. 氧化鎂鋅($ZnMg_{1-x}O_x$)半導體在高壓下之晶格力學與晶體特性研究：

利用拉曼頻譜技術研究鎂原子和外加壓力對氧化鋅半導體晶格動力學及晶體特性之影響。由於摻雜鎂原子和施以外加壓力對氧化鋅半導體產生不同聲子振動行為，可清楚定義具爭議性的聲子振動模，研究指出 202.7、332.7 和 511.5 cm^{-1} 聲子訊號分別是由 $2E_2(low)$ 、 $E_2(high) - E_2(low)$ 與 Zn_I-O_I (鋅缺陷和氧缺陷的複合體) 的振動所造成。精細的高壓拉曼實驗結果顯示氧化鎂鋅金屬化的相轉變壓力會隨著鎂濃度增加而下降，這是因為鎂導致晶體的離子性和非等向性增加所造成。藉由計算橫向有效電荷(transverse effective charge)來探討氧化鎂鋅的晶體離子性，研究發現聲子的橫向有效電荷會隨外加壓力上升而下降，反映氧化鎂鋅的晶體離子性會隨壓力增加而下降。此外，也分析縱向和橫向光學聲子模的 E_1-A_1 聲子分裂，由分裂情形發現氧化鎂鋅晶體非等向性隨外加壓力增加而上升，而此上升速率也隨鎂原子增加而加快。此結果對研究氧化

鋅相關材料有相當重要之貢獻。研究結果已發表在美國ACS著名的物理化學期刊 *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 19962-19970。

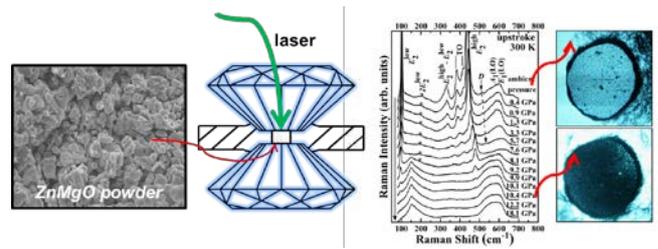


圖 4-1 氧化鎂鋅半導體粉末在鑽石高壓鉗中隨外加壓力變化之拉曼散射光譜和影像。

國科會補助專題研究計畫項下出席國際學術會議心得報告

日期：100年03月31日

計畫 編號	NSC 99-2119-M-009-002		
計畫 名稱	新穎材料開發計畫- 二六族半磁性半導體磊晶核心設施之運作與新穎物理研究		
出國人 員姓名	林彥丞	服務 機構 及職 稱	國立交通大學電子物理系/ 博士後研究員
會議 時間	100年1月22日至 100年1月27日	會議 地點	舊金山/美國加州
會議 名稱	(中文) 2011年 SPIE 西區光電研討會 (英文) SPIE Photonics West 2011		
發表論 文題目	(中文) 碲化鎘量子點之非輻射共振能量轉移現象隨樣品濃度之關係 (英文) Effect of donor-acceptor concentration ratios on nonradiative energy transfer in closely packed CdTe quantum dots		

SPIE Photonics West 2011

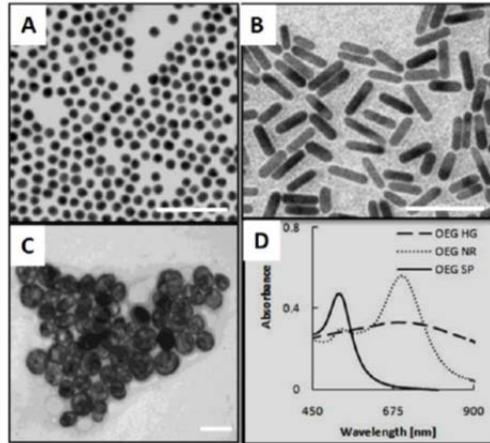
這個研討會是在 2011 年一月二十二日至一月二十七日在美國加州舊金山舉辦，這次會參加這個大型的國際光電研討會，主要是因為我們受主辦單會邀請，將我們在 2009 年發表的一篇研究報告：“Effect of donor-acceptor concentration ratios on nonradiative energy transfer in closely packed CdTe quantum dots”, *Applied Physics Letters* **95**, 133123, (2009)，列為大會邀請文章並希望我們給一個正式的口頭報告。這項國際光電研討會規模相當龐大，涵蓋的學術領域相當廣泛，包含生物(BiOS)、雷射(LASE)、微電子機械學系統(MOEMS-MEMS)、光學(OPTO)和綠色光電(GREEN PHOTONICS)，各個領域之中又以不同材料和探討方向再向下細分成數個子議題，讓與會者可以很容易的選擇自己有興趣的主題或正在研究的領域去了解最新的研究成果發展。此外會議還安排有各種基礎學術課程和高科技廠商博覽會，讓我們不但可以接觸到非常實用的學術知識也見識到最先進的研究設備。

一月二十二日第一天議程:

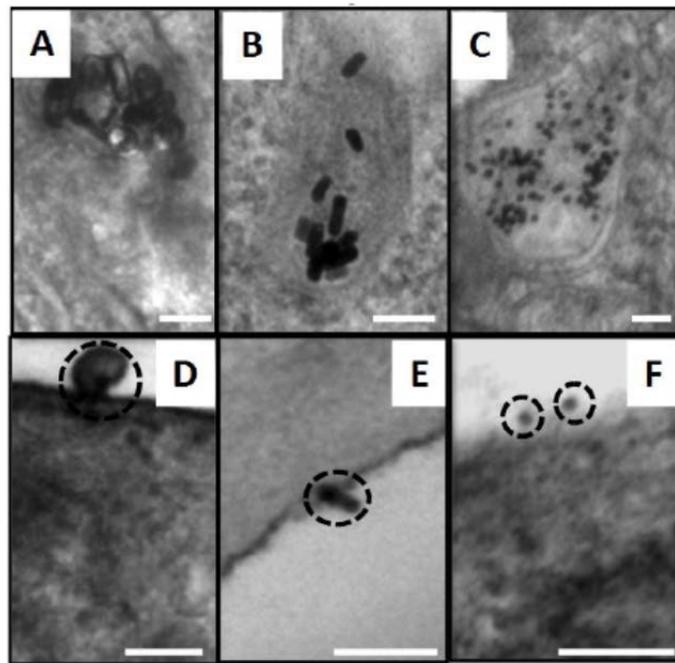
大會的第一天主要是由生物領域的議程為主，而今年在半導體膠體量子點及奈米粒子之生物醫學應用會議的總招集人是由德國馬堡飛利浦大學(Philipps-Univ. Maburg)的 Wolfgang J. Parak 教授擔任，因此整體會議的內容相當精采。

今天其中一個有趣的演講是由英國南漢普敦大學的 A. G. Kanaras 教授所給的，他的演講題目是金屬奈米粒子在生物醫學的應用(Gold Nanoparticles in Biomedical Applications)，他們成功的合成出不同形狀、耐用且水溶性的金屬奈米粒子，如圖(一)所示分別為金屬奈米球(平均尺寸 $17\pm 2\text{nm}$)、金屬奈米柱($16\pm 3\text{nm}$ in thickness and 43 ± 3 in length)、金屬空心奈米粒子(平均尺寸 $92\pm 8\text{nm}$)之穿透式電子顯微鏡(TEM)影像及其可見光區之吸收頻譜，由圖(一)D 可以發現金屬奈米球在 525nm 處有很強的吸收；然而金屬空心奈米粒子卻呈現非常寬的電漿態(plasmons bands)吸收譜線，顯示出其複雜的表面型態；而金屬奈米柱顯示出有兩個電漿態的吸收，代表其非等向性(anisotropic)的特性。

圖(二)顯示將這些金屬奈米粒子(OEG-NPs)直接(A-C)或經過表面縮胺酸(peptide; Pep-OEG-NPs)處理後(D-F)培養於內皮細胞膜的 TEM 影像，我們可以發現經過表面縮胺酸處理後的金屬奈米粒子因為表面帶微量正電使其分散且停留在細胞膜表面；反觀沒有經過處理的金屬奈米粒子容易集結成團且被侷限在內皮細胞膜內。因此可以藉由不同形狀的金屬奈米粒子來選擇不同的應用波段，也可以利用表面處理來操控金屬奈米粒子於細胞膜的位置，進一步也可以利用雷射處理使成團且被侷限住的金屬奈米粒子分開增加其可應用的範圍。



圖(一): 分別為金屬奈米球、奈米柱、空心奈米粒子之穿透式電子顯微鏡(TEM)影像及其可見光區之吸收頻譜。

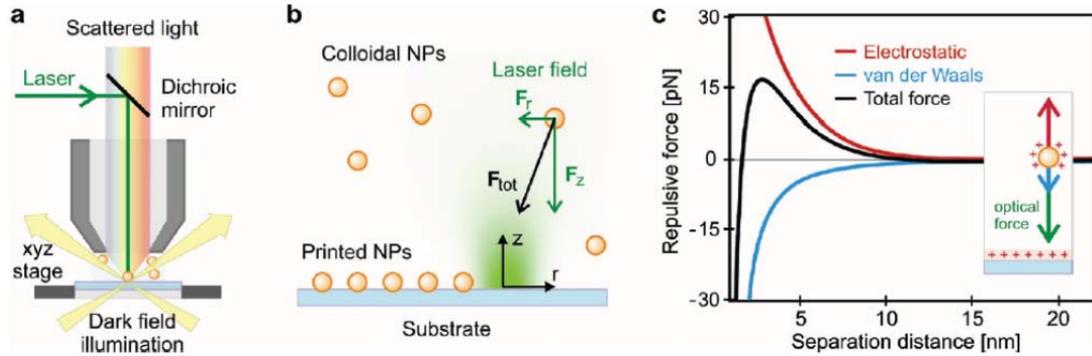


圖(二): 金屬奈米粒子(OEG-NPs)直接(A-C)或經過表面縮胺酸(peptide; Pep-OEG-NPs)處理後(D-F)培養於內皮細胞膜的TEM影像。

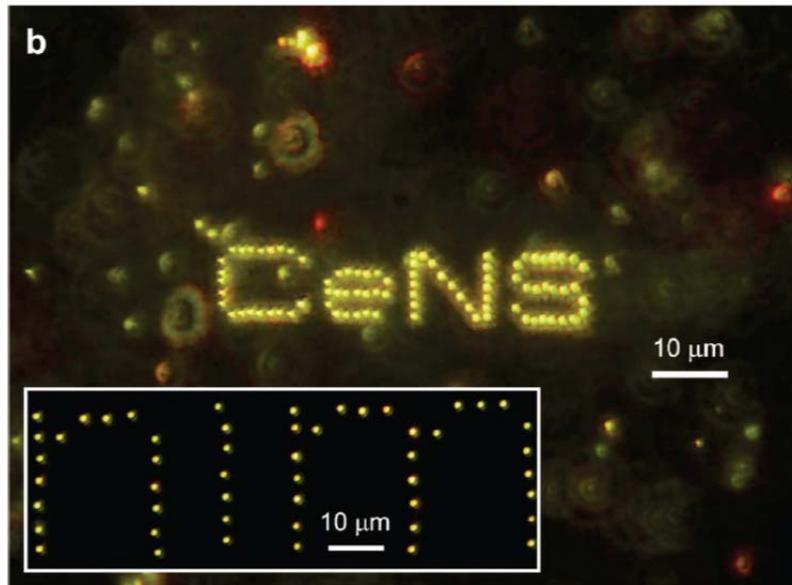
一月二十三日第二天議程:

今天其中一個有趣的演講是由德國慕尼黑大學物理系的 J. Feldmann 教授所給的，他的演講題目是光學奈米粒子槍(An Optical Nanoparticle Gun)，這場演講吸引了近百位的聽眾，全場爆滿許多人也直接席地而坐，這個研究成果已經於2010年10月刊登在 NanoLetters 期刊(*Nano Lett.*, **10**, 4794, 2010; **IF9.991**)，Feldmann 教授所領導的團隊已經成功的利用雷射印刷術(Laser Printing)來操控

單一顆金屬奈米粒子於基板表面上的位置，雷射功率僅需要約 1mW，其精準度卻可高達 50 奈米的尺度，這項驚人的操控機制對於製作各種奈米元件和電路系統提供相當大的可行性。



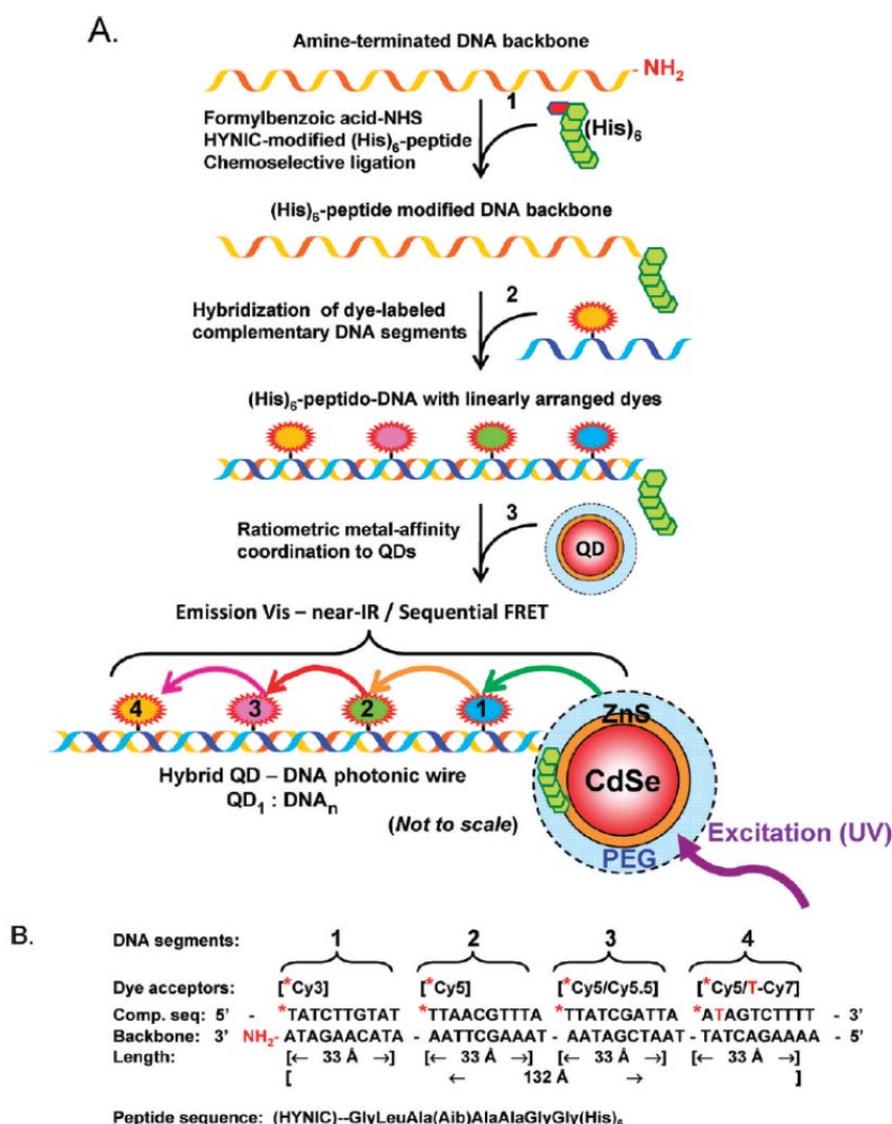
圖(三): (a)實驗架設圖; (b)以光學作用力來移動金屬奈米粒子的示意圖; (c)經過計算的靜電力(electrostatic force)、凡得瓦耳力(van der Waals force)和總力(total force)作用在一顆帶正電的金屬奈米粒子以及帶正電的矽基板表面上隨距離的關係。插圖說明光學作用力必須超過淨排斥力(net repulsion force)才可能印刷金屬奈米粒子。



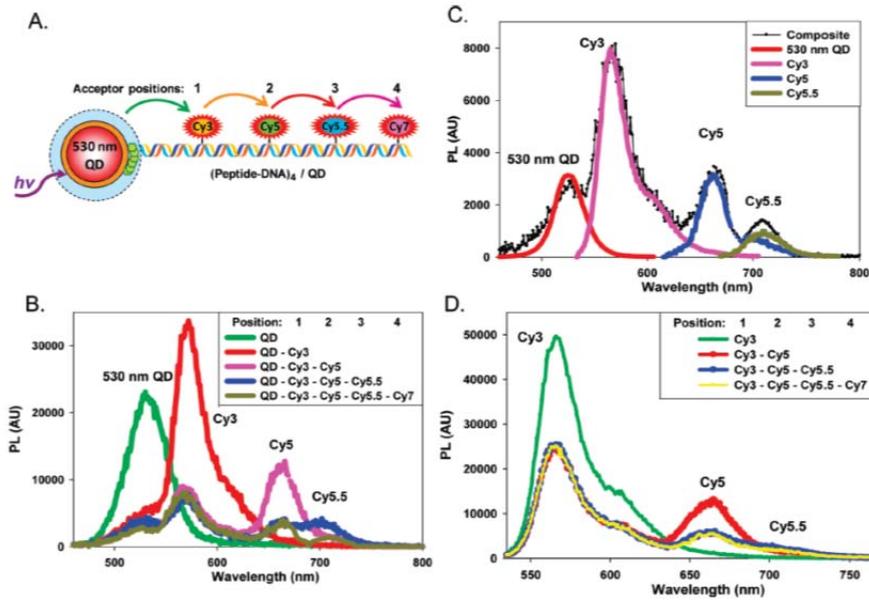
圖(四): 於超級顯微鏡下利用雷射印刷術排列單一顆金屬奈米粒子(Au NPs)形成的兩個圖形(CeNS 和 nim)影像，其它在圖形附近發光的亮點是自由流動於膠體中的奈米粒子。演講過程中 Feldmann 教授是以影片方式撥放這個圖形的整個排列過程。

一月二十四日第三天議程:

今天其中一個有趣的演講原本應該是由美國海軍研究實驗室 I. L. Medintz 教授團隊的研究員 Kelly Boeneman 來給這個演講，但是因為她剛動完手術無法搭飛機來參加研討會，所以最後是由她的朋友 W. R. Algar 博士幫她報告，演講題目是量子點敏化多價蛋白質光子線之非輻射共振能量轉移特性(Characterizing FRET in Quantum Dot-Sensitized Multivalent DNA Photonic Wires)，這份研究報告已經於 2010 年 12 月刊登在 JACS 期刊(*J. AM. CHEM. SOC.*, **132**, 51, 2010; **IF8.580**)，這項研究非常有趣，如圖(五)所示，他們使用發光波長在 530 奈米的 CdSe/ZnS 的核殼量子點，並且使用 DHLA-PEG 配體將量子點表面改質，使其變為親水性質，再將原本接胺的 DNA 骨架改質為接縮胺酸，如此 DNA 骨架即可因金屬吸引力鏈結於量子點表面，最後再以互補性質高且不同染料標定的 DNA 斷片交互連接於長鏈 DNA 骨架之中。實驗的手法是藉由激發量子點使其發光，經由共振能量非輻射轉移至 DNA 骨架上不同染料標定之 DNA 做探測。

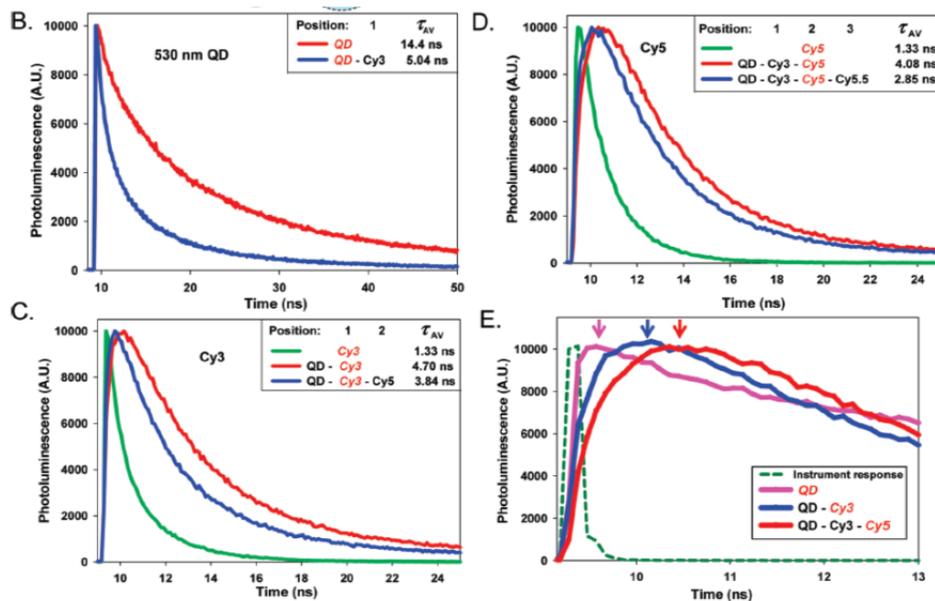


圖(五): 量子點敏化多價蛋白質光子線之非輻射共振能量轉移架構圖示意圖。



圖(六): 量子點敏化多價蛋白質光子線之非輻射共振能量轉移之光激螢光頻譜。

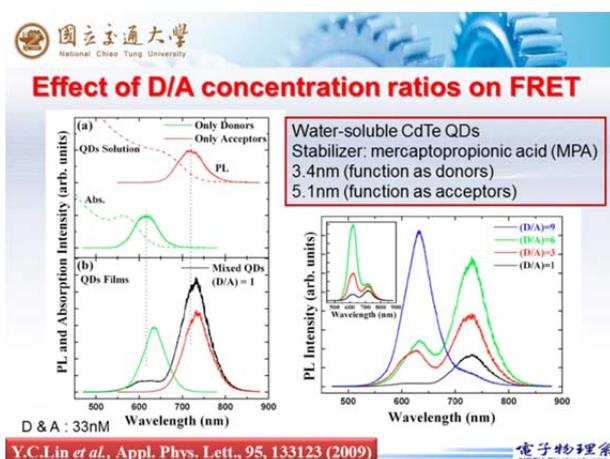
由圖(六)顯示，當持續加入更多長波長之染料標定之 DNA，不但會使得此 DNA 距離量子點越來越遠，也使得量測到的染料螢光波段逐漸接近紅外光區。由圖(七)所顯示的時間解析螢光實驗，更進一步證明此多重共振能量非輻射轉移現象。研究發現在此 DNA 光子線架構下，量子點產生的螢光可以藉由 4 段共振能量非輻射轉移將能量傳遞超過 150 奈米的距離，因此如果整合此一量子點敏化多價蛋白質光子線，可以用來製造更多新世代遠傳生物光電科技。



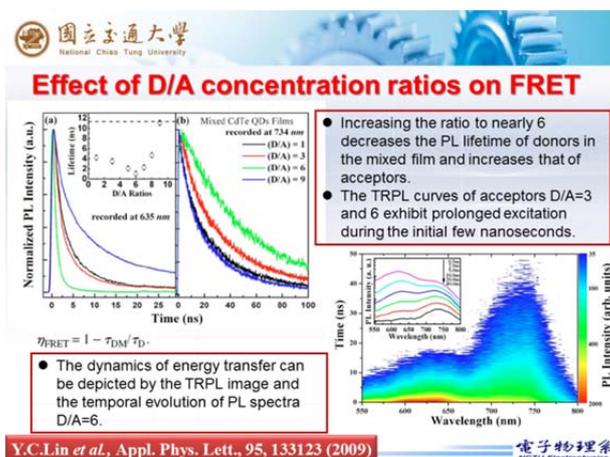
圖(七): 量子點敏化多價蛋白質光子線之非輻射共振能量轉移時間解析螢光頻譜。

一月二十五日第四天議程:

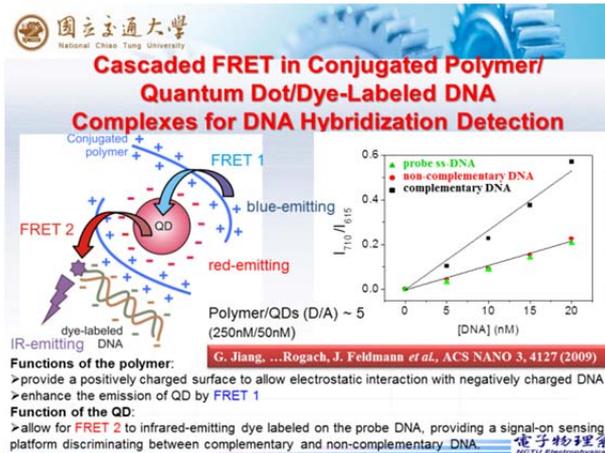
今天主要是由我發表一篇受邀的研究報告: 碲化鎘量子點之非輻射共振能量轉移現象隨樣品濃度之關係(Effect of donor-acceptor concentration ratios on nonradiative energy transfer in closely packed CdTe quantum dots), 擷取兩張重要的投影片分別列於圖(八)和圖(九), 雖然這份報告是被收錄在光學領域, 但其本身內容卻涵蓋生物領域的知識和應用, 因此受到在座聽眾的高度興趣。此外我也提供最近一份新的研究報告也是以碲化鎘量子點作為非輻射共振能量轉移之 DNA 探測應用, 如圖(十)所示, 此實驗配置所使用的量子點濃度配比與我的研究發現相當吻合, 更證明此份研究成果的重要性。在 25 分鐘的口頭報告完成後, 在場聽眾提了四個問題, 我也都一一解說, 會後更有國外學者私下找我討論希望了解更多, 因此這次的研究論文發表算是相當順利且成功, 這篇文章也被刊登在 *Proc. of SPIE*, **7937**, 79371G (2011)。



圖(八): 碲化鎘量子點之光激螢光和吸收光譜隨不同量子點濃度配比之關係圖。



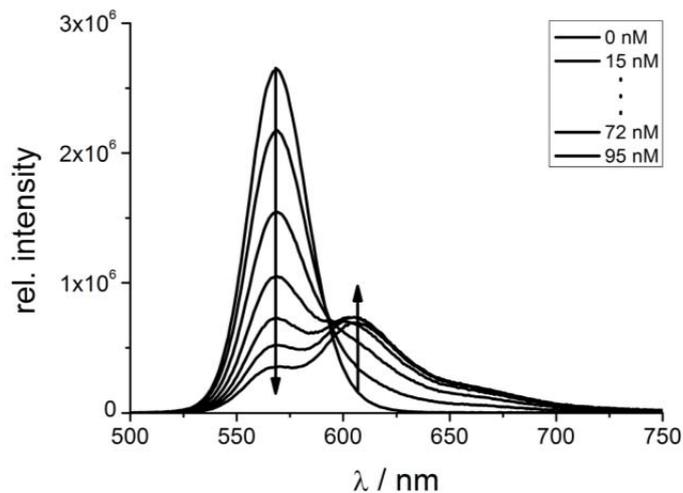
圖(九): 碲化鎘量子點之時間解析光激螢光頻譜隨不同量子點濃度配比之關係圖。



圖(十): 以碲化鎘量子點作為非輻射共振能量轉移之 DNA 探測應用報告，發表於 2009 年 ACS NANO 期刊。

一月二十六日第五天議程:

今天其中一個演講也是探討半導體量子點之非輻射共振能量轉移現象，是由一位目前在法國巴黎第十一大學研究機構的D. Wegner博士所給的，剛好他的老闆 Niko Hildebrandt教授也在演講會場，雖然他的研究主題有趣，但是他的實驗數據卻受到在場相當多聽眾的質疑和詢問，這個研究工作是使用向Invitrogen公司所購買的CdSe/ZnS量子點(作為FRET donors)，另外購買有機染料(organic dyes, 作為FRET acceptors)，為了將兩者材料結合在一起，他們使用維生素接於量子點使其成為(biotinylated QDs)，並使用鏈狀球菌標定的染料(streptavidin-labeled dyes)，這是因為維生素鏈狀球菌分子(biotin-streptavidin molecular)可以有效控制量子點和染料之間距離並產生有效的非輻射共振能量轉移現象。但是由圖(十一)所示，我們發現隨著染料濃度的持續增加，並沒有發現非常顯著的染料發光增強的現象，在此也受到一些聽眾包括Feldmann教授的詢問，此外我也提出了幾個問題:你看到donor發光強度大幅的下降但是acceptor發光強度卻非常不成比例的增強，而且當增加染料濃度其發光會增強也是相當自然之現象，因此你如何證明在這個系統之中的確存在非輻射共振能量轉移的現象?你是否有分別對donor和acceptor來作時間解析實驗來驗證，但是他的回答卻是相當模糊也沒有再提出更有利的證據，最後是由他的老闆出來幫他說明，我覺得這是一項有趣的實驗但是他卻沒有將其中物理觀念釐清，實在有些可惜。最令人驚訝的是，這位作者最後在此會議中還獲得了年輕研究員獎，可獨得1,000元美金現金，而完成這項研究所屬的實驗室也可以獲得1,000元美金但只能購買此獎項贊助商的研究設備。



圖(十一): 以維生素鏈狀球菌分子連接量子點和染料之光激螢光頻譜。

一月二十七日第六天議程:

今天是整個研討會的最後一天，可以發現參與人數變得非常少，上午還是有一些演講，但是整體都是以壁報論文為主，大會也安排以壁報形式發表研究報告的參與者，每人可以有五分鐘的口頭精簡報告呈現自己重要的研究成果，我覺得這個安排相當不錯，但是很多壁報作者並沒有出席這個報告會場。今天即結束為期六天的國際光電研討會，我於下午抵達舊金山國際機場搭機返國。

總結與心得:

這個大型的國際光電研討會，每年定期於美國加州舊金山舉辦，據主辦單位資料，這項會議的規模每年持續在成長，所涵蓋的學術領域也每年擴增，這是我第一次參加國際大型學術研討會，我覺得參與研討會期間我收穫匪淺，不但學到最新的研究資訊，也學習到很多使用英文做學術演講的技巧，更認識了一些學術界的朋友，開拓了我的國際視野，主辦單位很用心規劃，邀請演講都是目前熱門的研究議題，非常值得再次參加。

國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2012/03/05

國科會補助計畫	計畫名稱: 二六族半磁性半導體磊晶核心設施之運作與新穎物理研究
	計畫主持人: 周武清
	計畫編號: 99-2119-M-009-002- 學門領域: 新穎材料核心設施-物理
無研發成果推廣資料	

99 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：周武清		計畫編號：99-2119-M-009-002-				計畫名稱：新穎材料開發計畫--二六族半磁性半導體磊晶核心設施之運作與新穎物理研究	
成果項目		量化			單位	備註(質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等)	
		實際已達成數(被接受或已發表)	預期總達成數(含實際已達成數)	本計畫實際貢獻百分比			
國內	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%		
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力 (本國籍)	碩士生	5	5	100%	人次	
		博士生	4	4	100%		
		博士後研究員	1	1	100%		
		專任助理	0	0	100%		
國外	論文著作	期刊論文	2	2	100%	篇	一篇於 J. Phys. Chem. C, 115, 19962 (2011). [IF:4.524 ; Ranking:22/225=10% in Materials Science, Multidisciplinary], 另一研究成果已獲國際期刊接受即將刊登於 Japanese Journal of Applied Physics
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	1	1	100%		invited paper, SPIE Photonic West 2011
		專書	0	0	100%		章/本
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力 (外國籍)	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		

<p>其他成果 (無法以量化表達之 成果如辦理學術活 動、獲得獎項、重要 國際合作、研究成果 國際影響力及其他協 助產業技術發展之具 體效益事項等，請以 文字敘述填列。)</p>	無
---	---

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
科 教 處 計 畫 加 填 項 目	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與(閱聽)人數	0	

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文： 已發表 未發表之文稿 撰寫中 無

專利： 已獲得 申請中 無

技轉： 已技轉 洽談中 無

其他：（以 100 字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

本計畫'新穎材料開發計畫--二六族半磁性半導體磊晶核心設施之運作與新穎物理研究'，旨在成長二六族新穎半導體材料，並從事深入物性光學量測。本團隊不但提供各式二六族化合物半導體樣品(稀磁性與氧化物材料)給國內和國外頂尖研究團隊，持續與這些研究機構合作並從事相關磁性與非磁性之物理科學研究，也陸續開創新的二六族化合物半導體材料，我們利用二六族半磁性半導體的分子束磊晶核心設備，於本計畫期間內已陸續完成部分研究工作，研究報告已獲國際期刊接受發表一篇於 J. Phys. Chem. C, 115, 19962 (2011). [IF:4.524; Ranking:22/225=10% in Materials Science, Multidisciplinary]，另一研究成果已獲國際期刊接受即將刊登於 Japanese Journal of Applied Physics。此外，更深入之研究持續進行中，成果也即將撰寫為研究報告。