

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

新穎材料開發關鍵核心設施計畫--二六族化合物半磁性半 導體磊晶核心設施 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 98-2119-M-009-015-
執行期間：98年08月01日至99年09月30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：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：辜瑞泰
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

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 99年12月02日

一、中文摘要

利用二六族半磁性半導體分子束磊晶核心設備成長碲化錳鋅量子點、氧化鋅及氧化錳鋅薄膜和氧化鋅奈米柱，並對這些樣品進行光學特性分析。(1)研究碲化錳鋅量子點之磁光特性:我們用右旋和左旋之圓極化光激螢光和時間解析光激螢光光譜實驗來研究碲化錳鋅量子點之自旋載子動力學，我們發現 Kohlrausch' s stretching 指數函數與右旋和左旋之光激螢光衰減頻譜擬合的非常好，實驗求得的自旋衰減時間約為 23 奈米秒。(2)探討碲化錳鋅量子點內磁極子之磁光特性:磁極子的形成主要是因為量子點內之電洞與錳離子產生自旋耦合交互作用造成，實驗發現磁極子在高達 150K 都可以被偵測，其形成的能量約為 40 毫電子伏特，實驗發現量子點的發光性質顯示非常大的圓極化率，但是外加磁場造成的 Zeeman 分裂卻非常小(8 特斯拉下只有 2 毫電子伏特)，為了解釋這個明顯矛盾的現象，我們用錳離子的自旋反鐵磁耦合效應所造成的弱溫度關係的磁化率來說明。(3)氧化鋅與氧化錳鋅半導體薄膜之成長與光性研究:我們在藍寶石(sapphire)基板上成長一系列氧化鋅與氧化錳鋅半導體薄膜，藉由化學蝕刻與高溫去吸附來改善磊晶介面品質，並控制磊晶參數，我們已可在藍寶石基板上成長高光性之氧化鋅和氧化錳鋅半導體薄膜。(4) 氧化鋅奈米柱之成長與光性研究:藉由調變 Zn/O 的比例，可以找出在矽基板上成長 ZnO 奈米柱的最適當參數，由樣品表面 SEM 量測結果可發現，當 Zn 過量與 O 過量時表面皆為三維成長。XRD 量測結果顯示當 Zn 過量時 ZnO 之 C 軸受到壓應力，當 O 過量時受到張應力，且發現在 Zn/O 的比例介於 $2.34 \times 10^{-2} \sim 2.73 \times 10^{-3}$ 時為二維成長且 ZnO 無殘存應力。(5) 氧碲化鋅等電性半導體之光學特性研究:碲化鋅半導體參氧除了會造成很大的能帶彎曲外，也會對氧碲化鋅的激子生命期造成很大的影響，這個複雜的生命期衰減曲線可用 Kohlrausch 的延伸性指數定來描述，我們發現隨著溫度升高，延伸參數會出現先下降後上升的情形，結果反應了載子會因溫度上升而改變載子複合的機制。

關鍵字: 分子束磊晶術、二六族化合物半導體、半磁性半導體、碲化錳鋅、量子點、磁極子、光激螢光、時間解析光激螢光、氧化鋅、氧化錳鋅、奈米柱、氧碲化鋅、等電性半導體

Abstract

The ZnMnTe quantum dots (QDs), ZnO and ZnMnO films, and ZnO nanorods were grown by the II-VI semimagnetic semiconductor (SMSC) molecular beam epitaxy (MBE) core facility. The optical properties of these materials were also studied. (1) The magneto-optical properties of ZnMnTe QDs: The σ^+ and σ^- circularly polarized photoluminescence (PL) and time-resolved PL measurements were employed to investigate the carrier spin dynamics of ZnMnTe QDs. The Kohlrausch's stretching exponential function correlates well with both the σ^+ and σ^- decay profiles. The measured spin relaxation time is about 23 ns. (2) Magneto-optical study of magnetic polarons in type-II ZnMnTe QDs: The polarons are formed due to the exchange coupling between the spins of the holes and those of the Mn ions, both of which are localized in the dots. In the PL studies, the magnetic polarons are detected at temperatures up to 150 K, with a formation energy of about 40 meV. The emission from these dots exhibits an unusually small Zeeman shift with applied magnetic field (~ 2 meV at 8 T) and at the same time a very large circular polarization. We attribute this apparently contradictory behavior by a low and weakly temperature dependent magnetic susceptibility due to antiferromagnetic coupling of the Mn spins. (3) Growth and optical properties of ZnO and ZnMnO semiconductor films: A series of ZnO and ZnMnO films were grown on sapphire substrates. Using chemical etching and high-temperature desorption methods, we can improve the quality of interfaces. Moreover, controlling the growth parameters, we have grown ZnO and ZnMnO films on sapphire substrates with very good optical performance. (4) Growth and optical properties of ZnO nanorods: The optimal growth parameters for ZnO nanorods growing on Si substrates can be obtained by tuning the Zn/O ratio. As in the Zn- and O-rich conditions, 3-dimensional growth mode can be observed and verified using SEM measurements. Revealing by XRD measurements, the c-axis of ZnO is under compressive strain at Zn-rich condition, while that is under tensile strain at O-rich condition. Furthermore, as the Zn/O ratio is in the range between 2.34×10^{-2} and 2.73×10^{-3} , the ZnO exhibits 2-dimensional growth mode with no residual strain. (5) Optical characterization of isoelectronic ZnSeO semiconductors: Incorporating oxygen into ZnSe semiconductor not only causes large band-gap bowing but also strongly affects the exciton lifetime

of ZnSe_{1-x}O_x. Kohlrausch's stretched exponential law and hopping-transport model correlate well with the complex decay traces. Moreover, as the temperature increases, the stretching exponent β initially decreases and then monotonically increases. The results reflect a thermally activated transfer mechanism of carrier recombination.

Keywords: molecular beam epitaxy, II-VI compound semiconductors, semimagnetic semiconductors, ZnMnTe, quantum dots, magnetic polarons, photoluminescence (PL), time-resolved PL, ZnO, ZnMnO, nanorod, ZnSeO, isoelectronic semiconductors

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，例如於藍寶石基板與矽基板上成長氧化鋅、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. 碲化錳鋅量子點之磁光特性研究：

利用分子束磊晶系統於碲化鋅緩衝層上成長一系列碲化錳鋅量子點。圖 1-1 是 2.6 ML(單原子層)的多層碲化錳鋅量子點在零磁場與磁場強度 5 特斯拉(T)下的右旋與左旋圓極化光之光激螢光譜圖。在磁場強度 5 T 下引起碲化錳鋅量子點內電洞與碲化鋅內電子自旋分裂，所以我們可以觀察到右旋與左旋極化光激螢光頻譜強度有極大的差別，圓極化率 $P = (I_+ - I_-)/(I_+ + I_-) = 77\%$ ，其中 I_+ 與 I_- 分別為右旋與左旋圓極化光的

光激螢光頻譜強度。在零磁場下有一非零的極化率主要是因為量子點內的侷限電洞與錳離子 3d 軌域交互作用形成束縛錳極化子所造成。

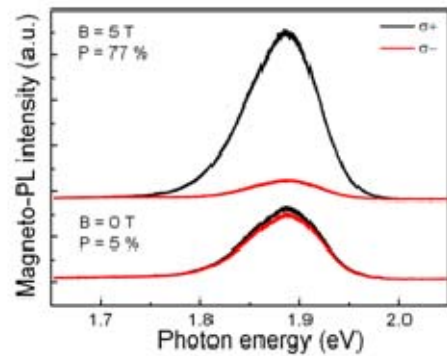


圖 1-1 零磁場與磁場 5T 下的右旋與左旋圓極化光的光激螢光譜圖。

圖 1-2 可以觀察到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 中的插圖顯示在非零磁場下碲化錳鋅量子點中重電洞能帶分裂情形，右(左)旋極化光即為重電洞-3/2(+3/2)自旋態與電子-1/2(+1/2)自旋態躍遷複合，其中碲化鋅因為有非常小的 g 值故導帶電子能帶分裂可忽略。假設右旋、左旋極化光的激子複合時間 τ_R 相同，則我們可以得出下列兩方程式：

$$\frac{dn_-}{dt} = G_- - \frac{n_-}{\tau_R} + \frac{n_+}{\tau_S} - \frac{n_- e^{-\Delta E/kT}}{\tau_S}, \quad (1)$$

$$\frac{dn_+}{dt} = G_+ - \frac{n_+}{\tau_R} - \frac{n_+}{\tau_S} + \frac{n_- e^{-\Delta E/kT}}{\tau_S}, \quad (2)$$

其中 $n_-(n_+)$ 表示左(右)旋激子的數量密度(number density of $\sigma_- (\sigma_+)$ exciton)， τ_S 表示兩 Zeeman 能階間的自旋鬆弛時間， $G_+(G_-)$ 是右(左)旋激子的產生率， 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。由極化率及式(1)和(2)可以求得

$$P = \left(\frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \right) = \left(\frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \right) = \frac{1 - e^{\Delta E/kT}}{1 + e^{\Delta E/kT} \left(1 + \frac{\tau_S}{\tau_R} \right)} \quad (3)$$

將圖 1-2 中圓極化率隨磁場的關係圖經由式(3)擬合可以得到最佳擬合參數 $\frac{g\mu_B}{kT} = 0.94 \pm 0.03$ (Tesla⁻¹) 和 $\tau_S / \tau_R = 0.31 \pm 0.01$ 。

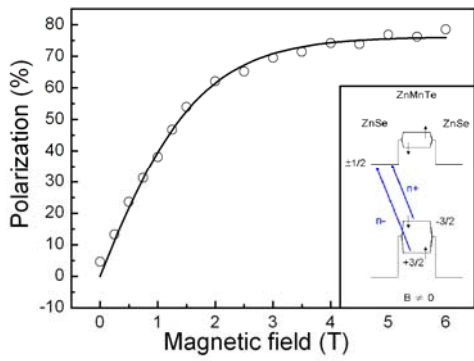


圖 1-2 極化率隨磁場的關係圖與能帶排列示意圖。

為了得到碲化鋅量子點的輻射複合時間，我們進行時間解析光激螢光譜實驗。圖 1-3 為碲化鋅量子點低溫的螢光隨時間的衰減圖。其中紅色線是利用 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。

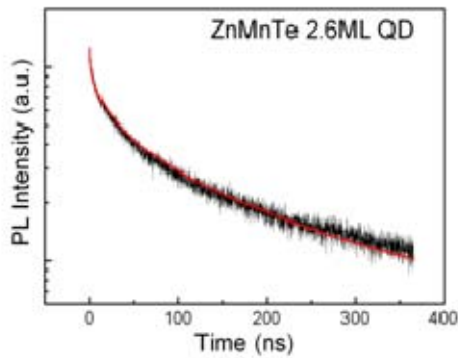


圖 1-3 碲化鋅量子點螢光隨時間的衰減趨勢圖，其中紅色線是利用 Kohlrausch's stretching 指數函數擬合的結果。

利用此指數函數進行擬合得到一個較長複合時間約 76 奈米秒 (ns)，這主要是因為碲化鋅/碲化鋅量子點為一第二型能帶結構量子點。另外也可計算推得自旋鬆弛時間約為 23 奈米秒 (ns)。我們亦進行了不同磁場下右旋與左旋圓極化光的時間解析光譜，圖 1-4 是利用 Kohlrausch's stretching 指數函數擬合求得不同磁場下右旋與左旋圓極化光的載子複合時間，我們發現右旋與左旋極化光的複合時間都會隨著磁場增加而減小。當磁場增加時右旋與左旋激子的能量差亦隨之增加，這使得有更多較高能階的左旋激子會經由自旋鬆弛過程而躍至較低能階的右旋激子。在

6 特斯拉 (Tesla) 時左旋 (右旋) 激子的複合時間為 55 (80) 奈米秒，此兩複合時間差距 25 奈米秒非常接近式 (3) 所算得的自旋鬆弛時間 23 奈米秒。研究結果已被接受且即將刊登在 *Journal of Crystal Growth*。

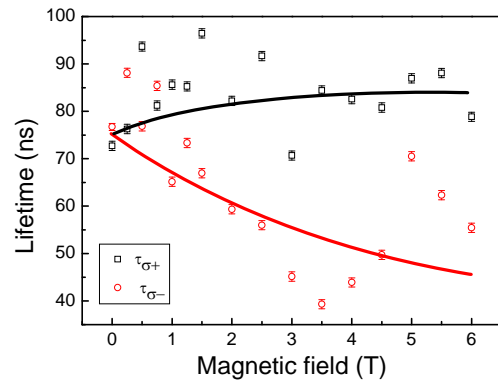


圖 1-4 不同磁場強度下碲化鋅量子點右旋與左旋圓極化光的複合時間值。

2. 碲化鋅量子點內磁極子之磁光特性研究：

利用時間解析光譜對碲化鋅量子點進行一系列研究。圖 2-1(a) 是碲化鋅量子點在 5K 與 80K 下圓極化率隨磁場的關係圖，5K 時圓極化率隨著磁場增加而筆直增加到達 4 特斯拉後達到約 95% 的飽和值，而此飽和值隨著溫度增加也會快速的下降，當 80K 時其極化率不再有大角度變化。圖 2-1(b) 是 5K 時譜峰值隨著磁場的變化關係圖。在 8T 時，譜峰值之位移量意外的遠比同鋅原子濃度的碲化鋅薄膜小了一個數量級只有 2 毫電子伏特 (meV)。為了探討小 Zeeman 分裂的成因，我們進行了一系列零磁場下的時間解析光譜。

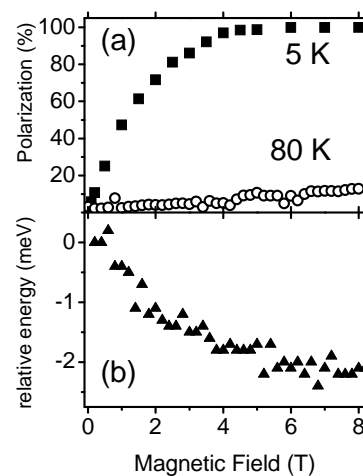


圖 2-1 (a) 5K 與 80K 圓極化率隨磁場的關係圖。

(b) 譜峰值在不同磁場的位移量。

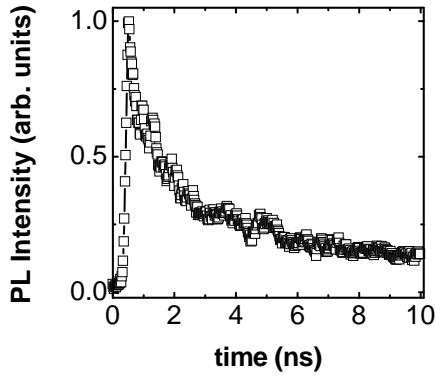


圖 2-2 碲化錳鋅量子點光激螢光頻譜強度隨時間衰減趨勢圖。

圖 2-2 為碲化錳鋅量子點低溫的螢光隨時間的衰減圖。由圖中我們可以求得一個長複合時間約 4 奈米秒，此長複合時間將有利於磁極子於第二型能帶量子點內形成。圖 2-3 是不同複合時間的光激螢光譜圖，每張譜圖相差 1.2 奈米秒，圖中可以發現最初譜峰值約在 1.924 電子伏特，經過幾個奈米秒後譜峰值慢慢位移至 1.894 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})。隨時間增加光機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。

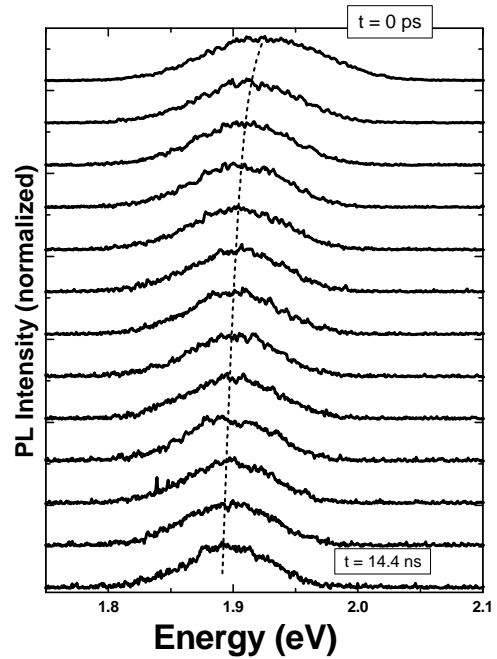


圖 2-3 碲化錳鋅量子點在不同複合時間的光激螢光譜圖。

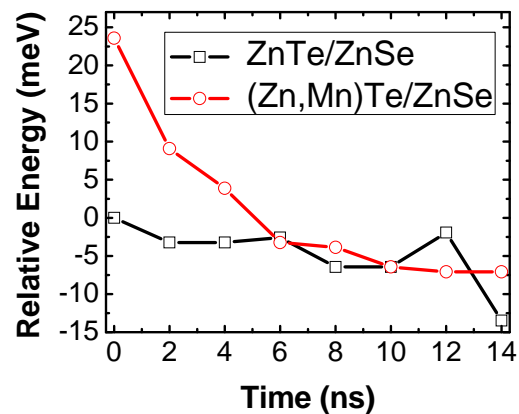


圖 2-4 碲化(錳)鋅量子點光激螢光譜峰值隨時間的位移量。

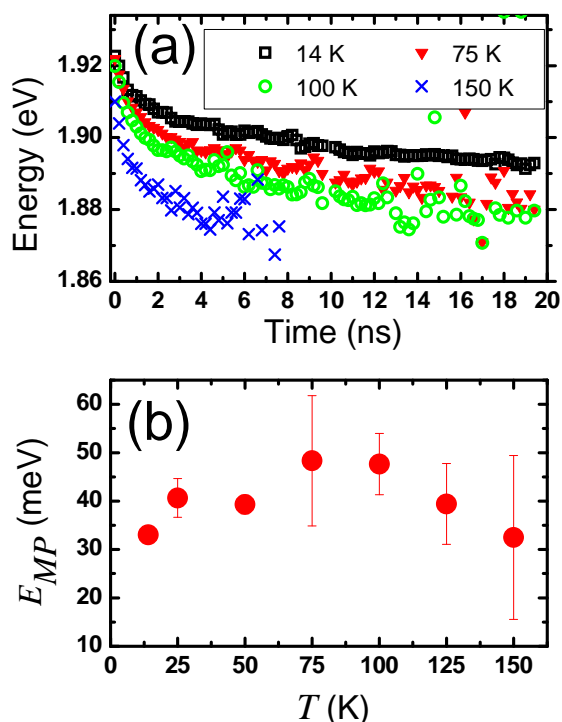


圖 2-5 (a)碲化錳鋅量子點在不同溫度複合時間與光激發光譜峰值的關係圖。(b)不同溫度下碲化錳鋅量子點磁極化子束縛能的關係圖。

因為在介面偶極層的產生亦會造成時間解析光激發光頻譜隨時間產生位移，故為了釐清這個因素，我們將一非磁性碲化鋅/碲化鋅量子點當作一個參考樣品，比較圖 2-4 可以發現碲化鋅量子點在碲化錳鋅量子點磁極化子形成時間內時其譜峰值仍然沒有變化，由以上結果我們可以證明碲化錳鋅量子點隨時間的位移量是因為形成磁極化子而不是介面偶極層所造成的能帶彎曲。圖 2-5(a)是不同溫度下譜峰值隨著時間的位移關係圖，因磁極化子形成所造成的紅位移直至 150K 時仍然可見，另外(Zn,Mn)Te/ZnSe 量子點在 30K 以上及看不到磁極化子的形成，利用圓極化光共振激發(Zn,Mn)Te 量子點形成磁極化子可維持至 120K。為了得到不同溫度下磁極化子束縛能 (E_{MP}) 以及磁極化子形成時間 (τ_{MP}) 我們將圖 2-5(a) 利用雙指數衰減擬合，擬合所得的磁極化子束縛能如圖 2-5(b) 所示，由圖中可以發現磁極化子束縛能不隨溫度變化其值約為 40 ± 1 毫電子伏特。利用上式擬合可得出不同溫度的兩平均時間值 τ_1 約 0.7 奈米秒 τ_2 約 11 奈米秒，其中 τ_1 為錳與自旋電洞作自旋反平行排列所需的時間。近來已被觀察到在膠體量子點中磁極化子擁有兩不同數量級的 formation 時間，其中較長的時間值歸因於晶格非等向性所造成磁極化子重新排列

方向。在我們系統中 τ_2 就是類似上述的機制，因為由 AFM 圖像我們可得量子點的形狀在 XY 平面有一劇烈的非等向性。研究結果已刊登在 *Physical Review B* 82, 195320 (2010)。

3. 氧化鋅與氧化錳鋅半導體之成長與光性研究:

利用分子束磊晶術在藍寶石 (sapphire) 基板上成長一系列氧化鋅與氧化錳鋅半導體薄膜。為了成長高品質材料，長晶前我們先將基板放入丙酮中清洗，除去基板表面附著的油脂。接著將基板置於 160°C 的化學蝕刻溶液 (硫酸:磷酸=3:1 的混合液) 浸泡 15 分鐘，去除樣品表面氧化物。接著以去離子水先浸泡三分鐘，再以去離子水沖洗三分鐘，最後以高純度氮氣吹乾，用鈦將基板黏貼在鈦基板座上，然後迅速將樣品置入分子束磊晶系統之載入腔中。將基板推進成長腔中後，在成長氧化鋅材料之前，我們會先將基板溫度緩慢升高至 850°C 進行基板表面去吸附 (desorption)，目的是除去表面剩餘的物質，以 RHEED 來監控去吸附的狀況。圖 3-1 為氧化鋅薄膜之橫截面電子顯微影像，此樣品之磊晶參數為：鋅:270°C，氧:1.2 SCCM、300W，成長時間 8 小時。由此圖可以測得氧化鋅薄膜之厚度約為 222 奈米 (nm)。

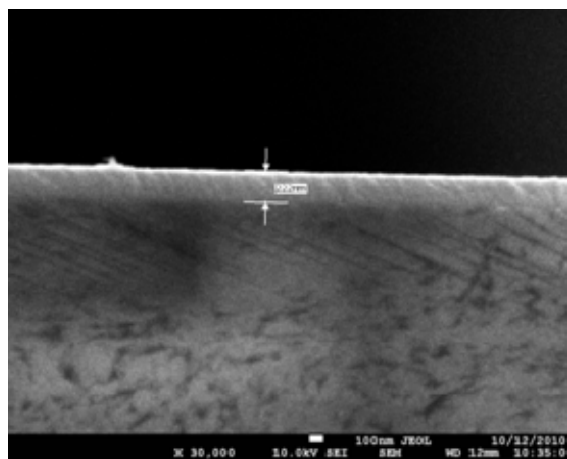


圖 3-1 氧化鋅薄膜 (成長於 sapphire 基板) 之橫截面電子顯微影像。

圖 3-2 為氧化鋅樣品於低溫 (10 K) 之光激發光頻譜，我們發現氧化鋅薄膜之近能隙發光能量約為 3.358 eV，而此頻譜之全半高寬 (FWHM) 約為 10 meV。我們也發現樣品的缺陷訊號 (1.8~2.6 eV) 強度非常弱，因此可證明我們於藍寶石基板上已經可以成長出高品質之氧化鋅半導體，接著將利用此條件去成長不同錳濃度之氧化錳鋅半導體

樣品。

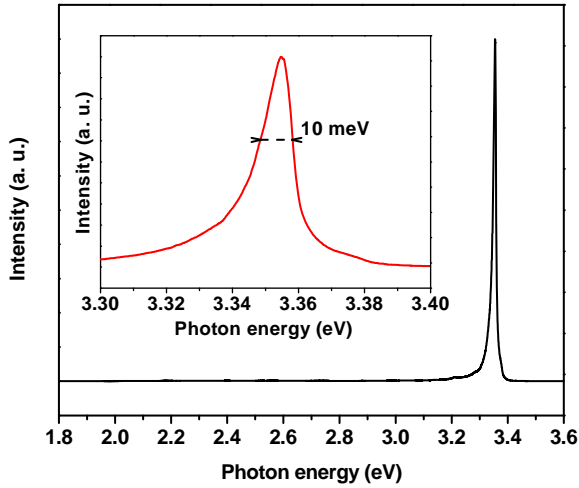


圖 3-2 氧化鋅低溫(10 K)之光激螢光頻譜。

圖 3-3 為摻雜錳濃度為 0.08%、0.40% 和 1.30% 之 XRD 譜圖，如圖 3-4 所示，隨著錳摻雜量增加，XRD 譜峰位置有往小角度位移現象，這是因為 Zn 離子與 Mn 離子尺寸不同所形成晶格常數的差異，由於 Mn^{2+} (0.83 Å) 相對於 Zn^{2+} (0.74 Å) 有較大離子半徑，當 Mn 摻雜進入了 ZnO 結構，造成晶格膨脹，隨著 Mn 含量的提高，譜峰也逐漸地往低角度方向偏移。

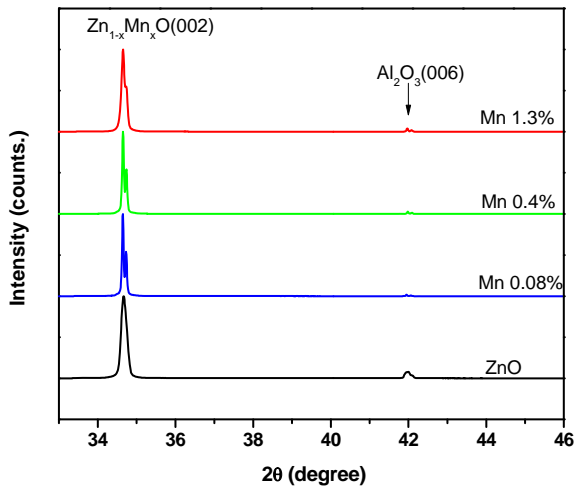


圖 3-3 $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0\%$, 0.08%, 0.40%, and 1.30%) 之 XRD 譜圖。

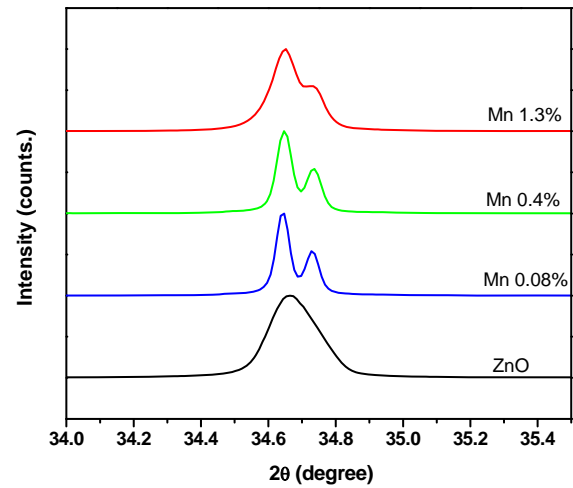


圖 3-4 $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0\%$, 0.08%, 0.40%, and 1.30%) 之 XRD 譜圖。

圖 3-5 為 $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0\%$, 0.08%, 0.40%, and 1.30%) 之低溫(10 K)光激螢光頻譜，隨著錳摻雜量增加，譜峰能量呈現藍移，顯示錳的摻雜使氧化鋅能隙變大。圖 3-6 與圖 3-7 分別為 $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0.08\%$) 與 $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=1.30\%$) 之變溫(10-280 K)光激螢光頻譜，我們發現隨著溫度上升，譜峰能量皆有紅移，此現象確認了 10 K 下觀察到的光激螢光譜訊號為 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 之近能隙發光。

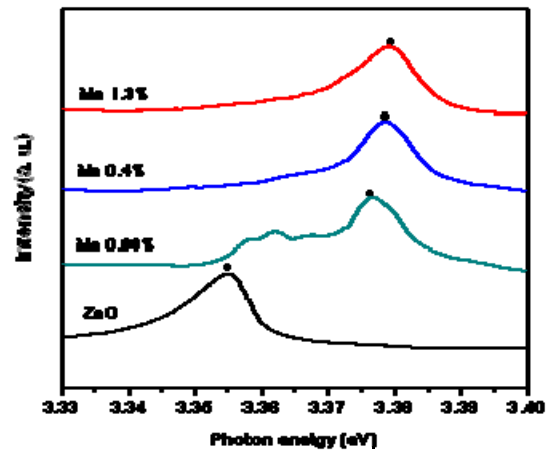


圖 3-5 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 之低溫(10 K)光激螢光頻譜。

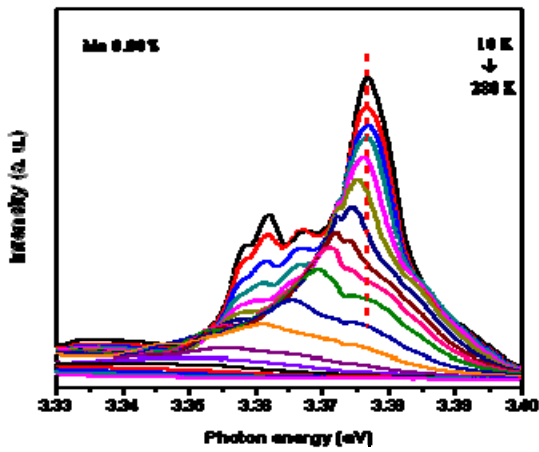


圖 3-6 $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0.08\%$) 之變溫 (10-280 K) 光激螢光頻譜。

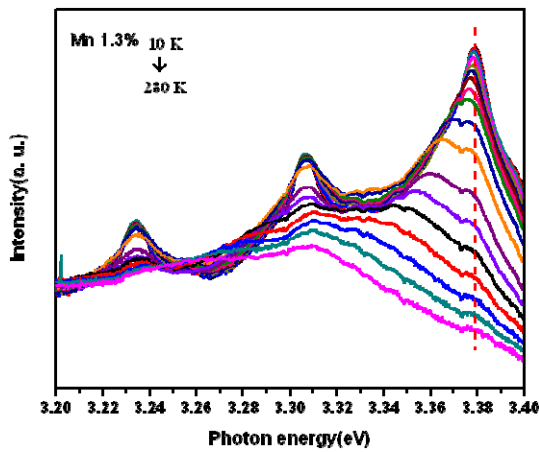
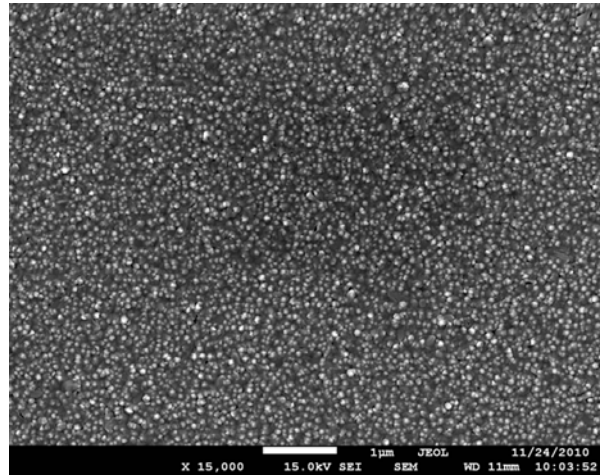


圖 3-7 $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=1.30\%$) 之變溫 (10-280 K) 光激螢光頻譜。

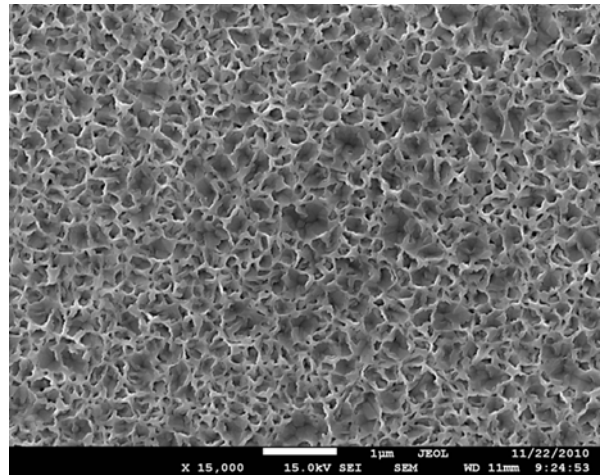
4. 氧化鋅奈米柱之成長與光性研究:

氧化鋅奈米柱樣品之成長參數列於表一，觀察表一我們發現樣品 B 至樣品 F 是藉由調變 Zn 的溫度固定其餘的成長參數，因此隨著 Zn 溫度的升高其樣品的厚度也隨之增加，所以我們定義其成長參數是在 O_2 過量的成長條件下成長。從樣品 F 至樣品 A 可以定義其 Zn/O 的比例是隨著增加的。圖 4-1 為樣品 A 至 F 的掃描式電子影像平面圖。我們發現隨著 Zn/O 的比例的增加(樣品 F 至樣品 D)其表面會由平整慢慢轉變為點狀。隨著 Zn/O 的比例的增加(樣品 D 至樣品 B)其表面會由點狀慢慢轉變為網狀，但隨著增加 Zn/O 的比例(樣品 A)其樣品表面又變成細點狀。圖 4-2 為樣品 G 至 I 的掃描式電子影像平面圖。相較於樣品 A 至 F 藉由降低 Zn/O 的比例以成長出 ZnO 奈

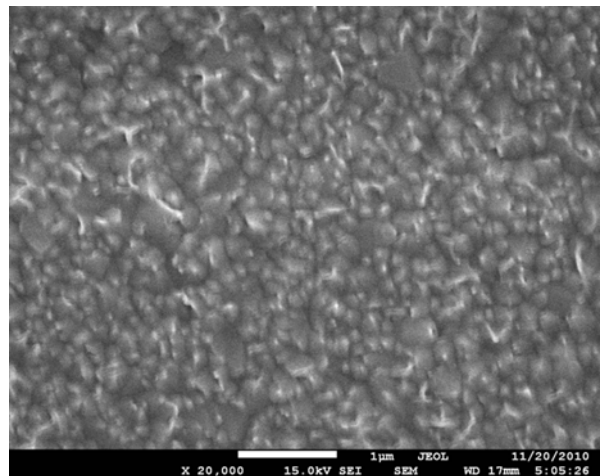
米柱。樣品 G 至樣品 H 為固定其成長參數僅改變基板的溫度，其中可發現隨著基板溫度的增加其 ZnO 奈米柱的半徑會增加而密度會減少，再增加樣品 I 基板溫度，發現 ZnO 奈米柱密度大量減少，而奈米柱半徑並無持續增加而與樣品 G 相似。



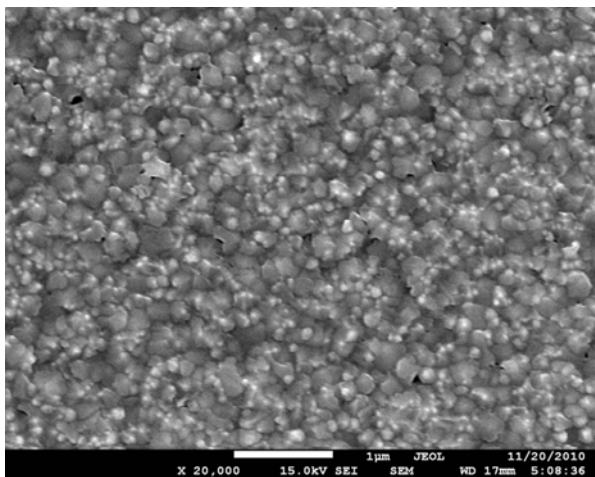
Sample A



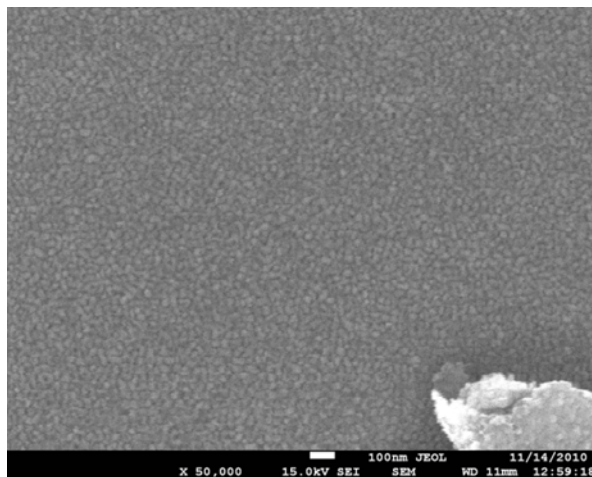
Sample B



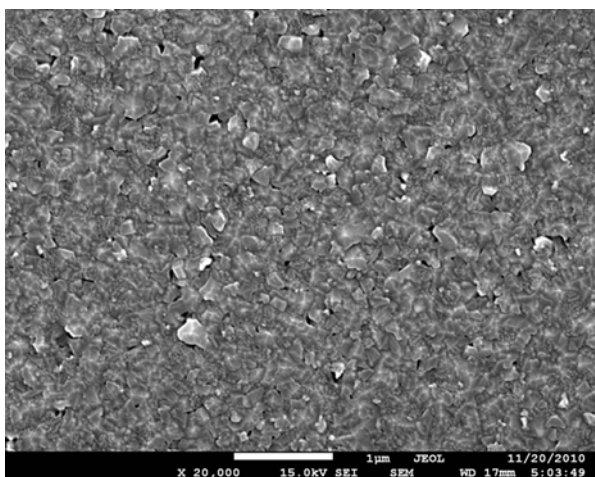
Sample C



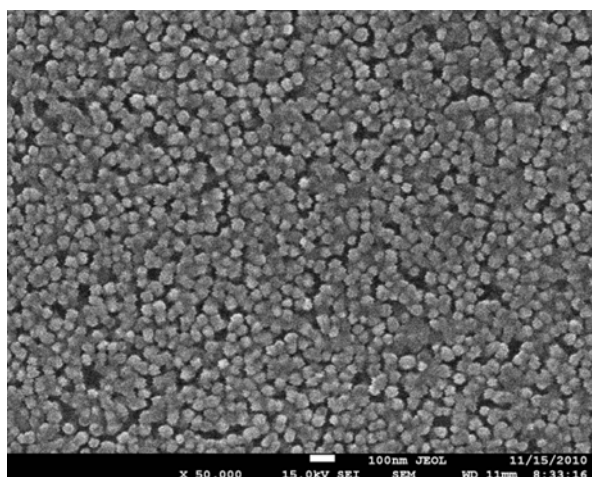
Sample D



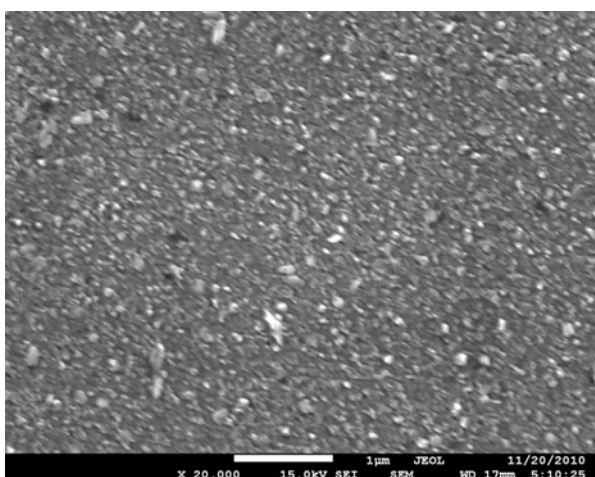
Sample G



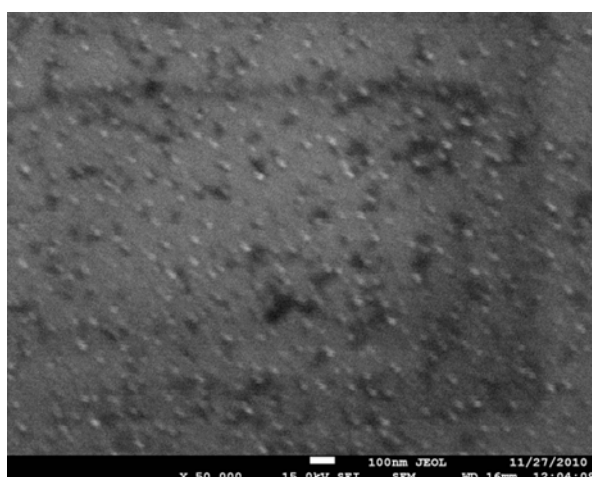
Sample E



Sample H



Sample F



Sample I

圖 4-1 樣品 A 至 F 的掃描式電子影像平面圖。

圖 4-2 樣品 G 至 I 的掃描式電子影像平面圖。

圖 4-3 為樣品 A 至 H 之 X-ray 繞射圖(樣品 I 無 XRD 訊號)。圖中紅虛線為無殘存應力 ZnO XRD (0002)峰值，由此可知 ZnO XRD (0002)峰值隨著 Zn/O 比例增加而藍位移，樣品 B 卻是突然紅位

移，此部分尚需更深入的研究。圖 4-3 結果顯示樣品 H 至樣品 A 隨著 Zn/O 比例增加 ZnO C 軸為先受到張應力接著無應力在轉變為壓應力。圖 4-4 為樣品 A 至 F 之光激螢光譜圖。圖中可見隨樣品 Zn/O 比例增加其 ZnO 近能隙光會隨著藍位移(樣品 F 至樣品 D)。改變 O 的參數且 Zn/O 比例的增加(樣品 C 至樣品 A)也可觀察到 ZnO 近能隙的發光會藍位移的現象。其中樣品 A 近能隙發光之半高寬為 4 meV，也可觀察到自由激子 A 與自由基子 B 發光且無深能階的缺陷發光。圖 4-5 為樣品 G 至 I 的光激螢光譜圖。由圖中發現樣品 I 的 ZnO 奈米柱並無 ZnO 近能隙發光，此參數無法成長出可發光 ZnO 奈米柱，結果與樣品 I 無 XRD 繞射譜圖相呼應。樣品 G 與樣品 H 發現樣品 H 有強的 ZnO 近能隙發光且其半高寬為 12meV，此結果與圖 4-2 中觀察到樣品 H 有明顯的 ZnO 奈米柱相符合。

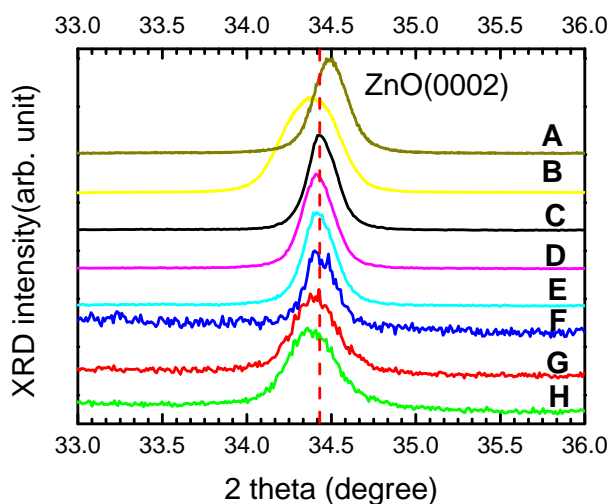


圖 4-3 樣品 A 至 H 的 X-ray 繞射圖。

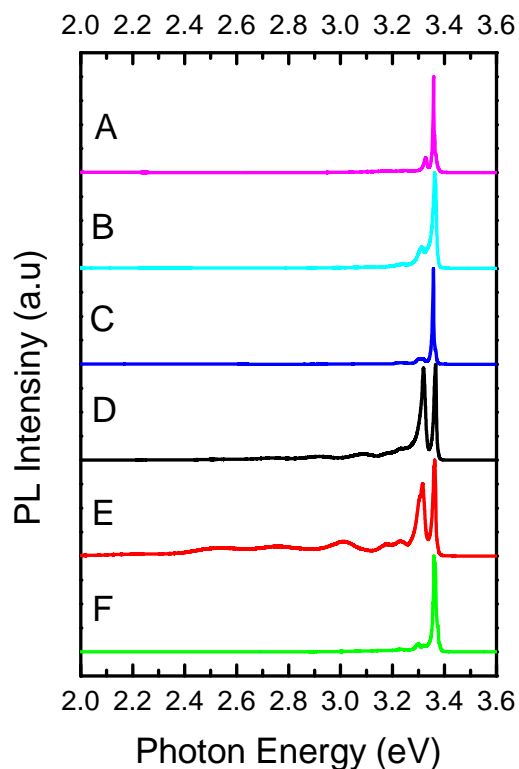
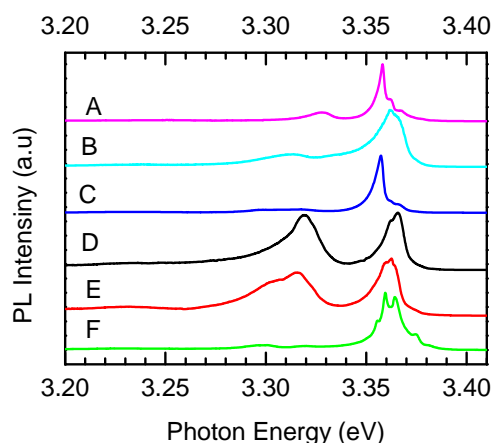


圖 4-4 樣品 A 至 F 的光激螢光譜圖。



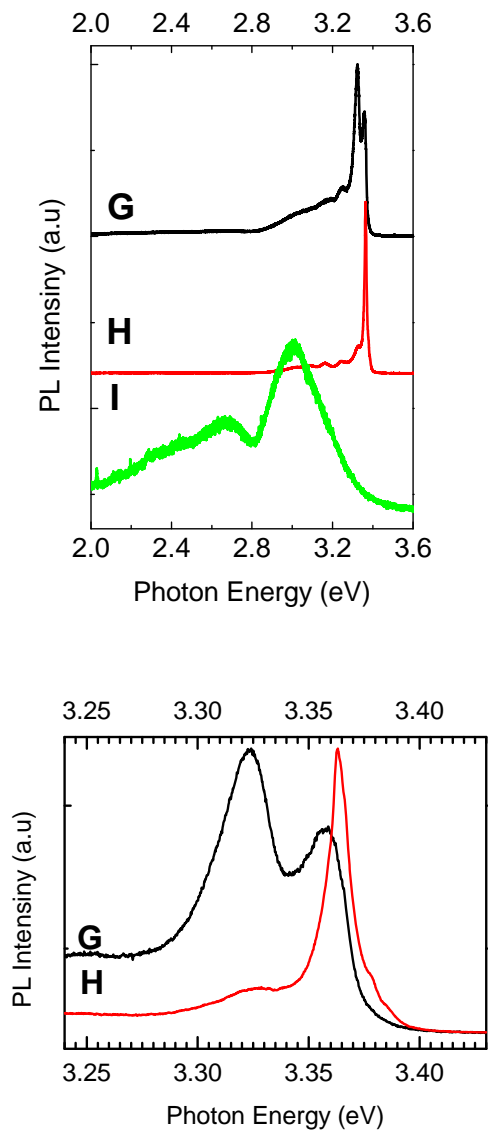


圖 4-5 樣品 G 至 I 的光激螢光譜圖。

sample	Zn (°C)	O ₂ Power (W)	O ₂ MFC (sccm)	Zn/O (x10 ⁻³)	Sub. Temp.(°C)	Growth time (hrs)	Thickness (nm)
A	330	200	0.4	62.0	650	8	390
B	320	250	0.6	34.1	650	8	850
C	310	250	0.6	23.4	650	8	710
D	310	300	1.2	11.8	650	8	1000
E	300	300	1.2	8.08	650	8	850
F	270	300	1.2	2.73	650	8	290
G	240	250	0.6	1.93	500	8	-
H	240	250	0.6	1.93	650	12	-
I	240	250	0.6	1.93	700	8	-

表一 氧化鋅奈米柱樣品的成長參數。

5. 氧硒化鋅等電性半導體之光學特性研究:

利用變溫光激螢光和變溫時間解析光激螢光實驗來研究氧硒化鋅等電性半導體 (isoelectronic semiconductors) 之光學特性, 針對兩種不同氧濃度的樣品 $ZnSe_{1-x}O_x$ ($x = 0.027$ and 0.053), 圖 5-1(a)和 5-1(b)分別為 $ZnSe_{1-x}O_x$ ($x = 0.027$ and 0.053)樣品的變溫光激螢光頻譜, 隨著溫度上升 $ZnSe_{1-x}O_x$ 的光激螢光譜峰呈現 S 形的彎曲變化, 圖 5-2(a)-(c)分別顯示在 10、30 和 130 K 時 $ZnSe_{1-x}O_x$ ($x = 0.027$)改變雷射功率之光激螢光頻譜, 在低溫時增加雷射功率光激螢光譜峰會往高能量位移, 在高溫時增加雷射功率光激螢光譜峰不產生位移, 這個現象顯示 $ZnSe_{1-x}O_x$ 的發光在低溫時主要是侷限激子(localized excitons)的複合發光, 這些侷限態(localized states)可能是由氧原子聚集成簇(cluster)所造成, 而在高溫時主要是自由激子(free excitons)的複合發光。

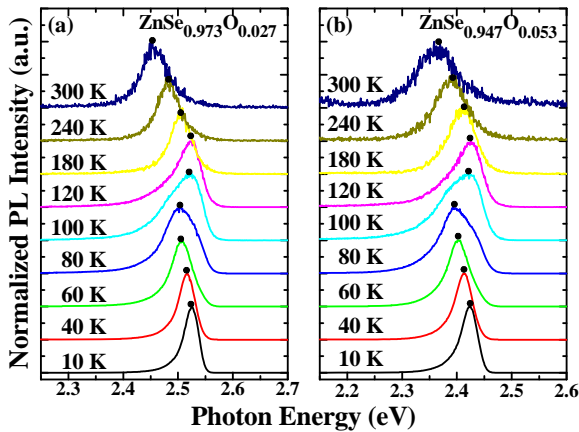


圖 5-1 (a) $ZnSe_{1-x}O_x$ ($x = 0.027$)和(b) $ZnSe_{1-x}O_x$ ($x = 0.053$)樣品的變溫光激螢光頻譜。

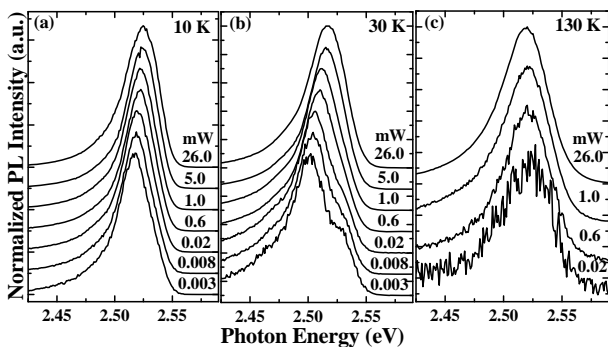


圖 5-2 $ZnSe_{1-x}O_x$ ($x = 0.027$)在(a)10 K、(b)30K 和 (c)130 K 時改變雷射功率之光激螢光頻譜。

圖 5-3 為 $ZnSe_{1-x}O_x$ ($x = 0, 0.027$ and 0.053)之光激

螢光頻譜峰值能量隨溫度之變化關係圖, 發現隨著氧濃度之增加, 溫度對光激螢光峰值能量之影響程度會減少。為了進一步觀察載子複合行為隨溫度變化之關係, 用變溫時間解析光激螢光實驗進行更深入探討, 圖 5-4(a)顯示 $ZnSe_{1-x}O_x$ ($x = 0.027$)樣品的變溫時間解析光激螢光譜, 觀察發現時間解析光激螢光譜可擬合出兩個衰減時間參數(τ_1 和 τ_2), 如圖 5-4(b), 隨著溫度上升, 兩個時間衰減參數皆呈現下降的趨勢, 且較慢(τ_2)的時間參數下降程度較為劇烈。此外時間解析光譜之彎曲程度會先變彎曲而後變直, 如果用擴展性指數衰減方程式(stretched exponential function)來擬合, 可得到擴展性參數(β), β 隨溫度變化的情形描繪於圖 5-4(c), 實驗結果顯示 β 隨溫度增加會先下降而後上升, 這個現象反映了 $ZnSe_{1-x}O_x$ 載子的複合路徑隨溫度升高變得較為複雜, 我們發現在低溫時樣品發光機制是由侷限激子所主導, 當溫度一開始升高時, 部分電子獲得能量而往更低能態躍遷。當溫度為 70K 時, 因為電子獲得較多能量, 部分電子開始往高能態躍遷, 此時電子的複合路徑最複雜, 同時有電子往低能態和高能態之躍遷, 因此 β 最小。當溫度高於 120K 後, 電子幾乎都變為非侷限狀態, 因此整體樣品之發光皆由自由激子所主導。

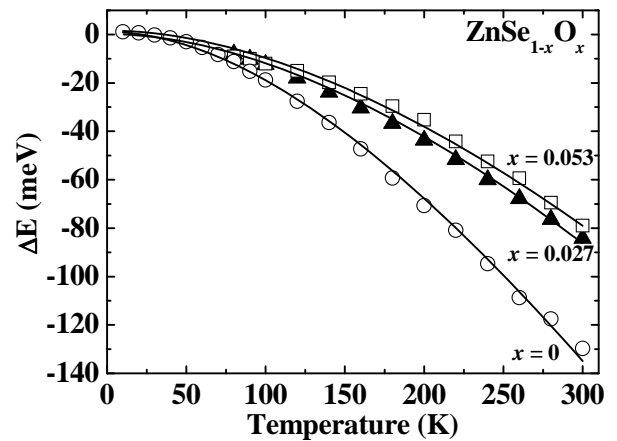


圖 5-3 $ZnSe_{1-x}O_x$ ($x = 0, 0.027$, and 0.053)之光激螢光頻譜峰值能量隨溫度之變化關係。

此研究深入且有系統的探討氧硒化鋅($ZnSe_{1-x}O_x$)等電性半導體之光學特性, 我們藉由改變不同氧濃度和溫度對樣品進行深入的研究, 研究結果發現 $ZnSe_{1-x}O_x$ ($x = 0.027$ and 0.053)的載子複合機制隨溫度增加會經歷一個複雜的轉變:由侷限激子的複合發光轉變成自由激子的複合發光。此研究結果對未來將氧硒化鋅材料應用於光電元件

中有重要的貢獻。研究結果已被接受且即將刊登在 *Journal of Crystal Growth*。

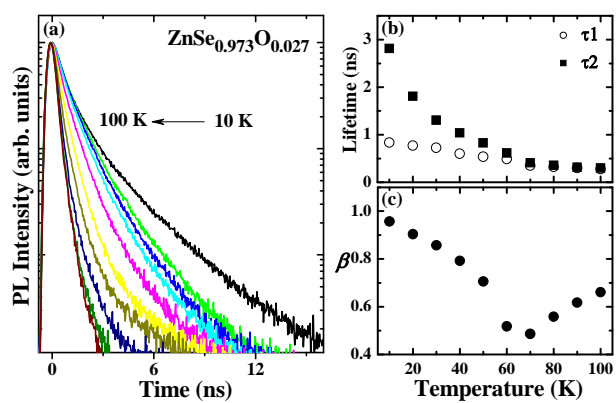


圖 5-4 (a) $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$ ($x = 0.027$) 之變溫時間解析光激螢光頻譜。(b) 激子複合時間隨溫度之的關係圖。(c) 擴展性參數 (β) 隨溫度之關係圖。

2010 年的分子束磊晶研討會於八月二十二日至八月二十七日在德國柏林的 Humboldt 大學舉行。Humboldt 大學曾經是 Einstein 上課的地方，也是 Max Planck 提出他的黑體輻射的地方，是量子物理的發源地之一，因此對於主要探討成長量子結構的分子束磊晶研討會在 Humboldt 大學舉辦深具意義。

會議第一天八月二十二日晚上七點

主辦單位在柏林市政廳舉辦歡迎會，今年有四百多篇演講及壁報論文。

會議第二天八月二十三日星期一早上

在主辦單位簡介柏林與 Humboldt 大學之後，由三個大會邀請演講開始這次的分子束磊晶研討會。

壹、

邀請美國加州州立大學 Santa Babara 材料系與電機系合聘教授 P. M. Petroff 演講，演講題目是 molecular beam epitaxy: then, now and tomorrow。

簡介分子束磊晶可以成長三五族化合物半導體、二六族化合物半導體及氧化物等複雜的材料系統，可能研究基礎物理及元件應用後，主要將焦點放在自聚性量子柱與量子點成長所延伸的 stoichiometry 問題。他們利用蒙地卡羅模擬隨機凝結 (random nucleation) 以理解異質磊晶時界面間原子擴散交換，目的是為了提供磊晶方案有效地控制界面間的 stoichiometry、原子排序 (ordering)、組成含量 (composition) 及結構。

P. M. Petroff 教授也交代如何控制量子柱高度，然後於量子柱上形成量子柱量子點，他也點出單自聚性量子柱量子點光譜及傳輸等基礎物理特性。最後介紹量子柱量子點所製作的元件，包括可調式兆赫波吸收器 (Tunable THz absorber)、室溫量子 cascade 雷射與傳輸元件。

參考文獻：

量子柱元件: nano Lett, 8 1750 (2008)

室溫量子 cascade 雷射: nature photonics 1, 57 (2009), nature photonics 1, 41 (2009)

貳、

邀請日本東北大學自旋電子整合系統中心 (center for spintronics integrated system) 的大野英男教授 (Hideo Ohno) 介紹 Ferromagnetic III-V semiconductor spintronics - electrical control of magnetism -

他首先指出在三五族半導體中為了達到高錳原子參雜的目的需要利用低溫分子束磊晶技術。接著回顧過去幾年他研究 GaMnAs, InMnAs 所得到豐富的研究成果，然後焦點放在以電場調控半導體磁性。另外他也提出對半導體磁性的研究激發以

電場調控金屬中鐵原子磁性的研究。

最後大野英男教授總結分子束磊晶所成長的三五族鐵磁半導體已經扮演研究未來自旋電子元件的櫥窗，未來也將持續扮演這個角色。

參考文獻：

APL 90, 122503 (2007):GaMnAs, InMnAs: Mn acts as a sources of spin and hole

Rev. Mod. Phys. 2006:(T. Jungwirth) review p-d Zener model of ferromagnetism

nature 408, 944 (2000):(H. Ohno) Electric-field control of ferromagnetism

PRB 81, 045208 (2010): Spontaneous magnetic moment

nature 455, 515 (2008):(D. Chiba) Electric manipulation of magnetic vector

參、

邀請瑞士凝聚態物理所(Institute of Condensed Matter Physics)的 N. Grandjean 教授介紹 Semiconductor microcavity: when light and matter behave as one

首先介紹光與物質作用的基本物理(Purcell effect PR 69, 681 (1946))，特別強調要達到光與微共振腔強耦合條件只有分子束磊晶技術成長高品質的樣品才可以辦到。除了需要強振盪強度(oscillator strength)、多層量子井、高反射率的布拉格反射器(Distributed Bragg Reflector, DBR)、及高的品質因子(high quality (Q) factor)，最早的實驗數據是發表在 1994(PRL 73, 2043 (1994))，於傾斜量子井結構中可在不同位置看到不同的 Rabi 分裂。

另外他也詳細介紹 Bose-Einstein condensation (BEC)，Grandjean 教授所列的文獻如下：

提出 Polariton lasing and BEC: PRA 53 4250 (1996)

Polariton laser 實驗(GaAs 微共振腔): PRL 100, 047401 (2008)

Polariton laser vs photon laser: Rev. Mod. Phys. 82 1489 (2010)

CdTe 量子井 BEC: Nature 443 409 (2006), PRL 98 206402 (2007)

GaAs 微共振腔的 Polariton 超流體(superfluid): nature physics 5 805 (2009)

vortex: Science 326 974 (2009)

比較 polariton laser and photon laser: PRL 98 126405 (2007), PRL 101 136409 (2008), PRL 104 166402 (2010)。

另外他提出利用 GaN/AlGaIn 觀察 BEC 而不用 GaN/InGaIn 主要避免銻的不均勻性。

最後他結論:光在微共振腔中可觀察超流體，而且可以應用於室溫 polariton 雷射、光參放大器、超低光率的光開關及自旋電子元件。

回顧論文:Rev. Mod. Phys. 82 1489 (2010) H. Deng

會議第三天八月二十四日星期二

幾個有趣的演講如下：

壹、

由法國 Neel 研究所的 Martien den Hertog 介紹在硒化鋅奈米線中插入硒化鎘量子點的成長細節及物理特性研究。

首先利用三五族分子束磊晶系統在砷化鎵基板上成長砷化鎵緩衝層，然後再利用二六族分子束磊晶系統成長硒化鋅緩衝層，之後再利用電子束蒸鍍在硒化鋅緩衝層成長金薄膜，最後置入二六族分子束磊晶系統，以金為催化劑成長硒化鋅奈米線及硒化鎘量子點。藉由改變成長溫度調整樣品品質，再 TEM 及單量子點光譜研究樣品物理特性。

貳、

由日本東京大學電機系的 S. Ohya 介紹 Resonant Tunneling in a GaMnAs Surface Quantum Well and Its Valence-Band Picture。

他們發現在 GaMnAs 中的電洞與錳 d 軌域電子的交換交互作用強度 $N_0\beta$ 小於 30meV。(PRL 104, 167204 (2010))

參、

Linz 大學 Mahmood Hassan 介紹 GeMnTe 的結構與鐵磁性的關係

Growth: NaCl structure, Rhombohedral Mn<30%, FCC rocksalt Mn=0.3-.6
GeMnTe/BaF2 Ts=260-325C, Lattice constant a=0.417nm

參考文獻: APL 97, 023101 (2010)

肆、

邀請法國 Neel 研究所的 Joel Cibert 介紹 spin dynamics of Mn in nanostructures

主要探討碲化鎘量子井或量子點中電子(電洞)與錳 d 軌域電子的交換交互作用產生自旋分裂所呈現的特殊磁光激螢光譜。

伍、

由美國 Arizona 州立大學電機學院的 Y. H. Zhang 教授介紹碲化鋅長在晶格常數約 0.61 奈米的銻化鎵、砷化銻等基板的磊晶條件、應用前景與物理特性。物理特性量測包括 X 光研究 TEM 研究及光譜研究。

會議第四天八月二十五日星期三

幾個有趣的演講如下：

壹、

德國 Ruhr-University 的 Arne Ludwig 介紹 Electric spin injection in InAs quantum dots from a ferromagnetic contact in resonance at room temperature and adjustment of the emission wavelength for spintronic application 他們主要在正型砷化鎵基板上成長砷化鎵緩衝層後成長砷化銦量子點當發光層，成長負型砷化鎵及三十奈米 amorphous As 之後，將樣品傳送到另一分子束磊晶系統成長三奈米氧化鎂及零點七二奈米的 ^{57}Fe 梅思堡層，再成長十層鐵磁金屬 (Fe(2.6nm)/Tb(1.4nm)) 作為自旋電子注入層，觀察在 3 Tesla 磁場下分析量子點所發出的螢光具有 3% 的圓形極化率。

參考文獻: Advanced materials 9, 014106 (2008)

貳、

由美國馬利蘭大學的 Glenn S. Solomon 教授介紹 Two photon interference from separate InAs quantum dots

主要用兩套光學系統分別抓取兩套砷化銦量子點樣品的單量子點螢光進行光子的干涉實驗。

參考文獻: PRL 103, 217402 (2009), PRL 104, 137401 (2010)

參、

Linz 大學 Astrid Hochreiner 介紹 MBE grown mid-infrared devices based on PbTe quantum dots in a CdTe matrix

主要利用 PbTe 與 CdTe 不互溶再加入熱退火形成 PbTe 量子點。利用選擇性蝕刻形成微米碟，以 YAG 1030nm 雷射激發在 200K 發生 3.7 微米的紅外雷射。

肆、

Wuzburg 大學 Chritoph Brune 介紹 Spin Hall effects in MgTe quantum well structures

參考文獻: Science 318, 766 (2007), Science 325, 295 (2009), PRL 92, 126603 (2004) PRL 95, 226801 (2005)

柏林市市區有幾條河道貫穿，大會安排四點到七點半坐船遊柏林市，看到傳統的老建築與博物館及一些現代化的建築。船上提供糕點及一杯非酒精飲料，對德國人來說一杯非酒精飲料當然不夠，很多人點了啤酒欣賞岸邊風光相當休閒。

會議第五天八月二十六日星期四

幾個有趣的演講如下:

Nottingham 大學 Sergei Novikov 介紹

Growth by molecular beam epitaxy of amorphous and crystalline GaNAs alloys

with band gaps from 3.4 eV to 0.8 eV for solar energy conversion devices

西班牙 Politécnica de Madrid 大學 Ana Bengoechea-Encabo 介紹 Selective area growth of GaN nanocolumns by rf-plasma-assisted MBE

主要介紹基板溫度與氮電漿源瓦數對選擇性成長氮化鎵奈米柱物理特性的影響。

英國 Heriot-Watt 大學 Kevin Prior 介紹

Metastable II-VI sulphides: growth, characterization, and stability

主要介紹硫化鎂(MgS)在各種不同磊晶條件下硫化鎂的物理特性與應用。

以硫化鋅當硫的原子源，當基板溫度 $T_s > 270$ 度，鋅含量只有 0.5%-3%。基板溫度 $T_s < 270$ 度，鋅含量達到 80%。

大會晚宴在第五天晚上舉辦，以百匯方式進行，食物充足，當然德國啤酒也無限供應。

會議第六天八月二十七日星期五

幾個有趣的演講如下：

IBM Mirja Richter 介紹 Routes towards III-V based devices on 200mm silicon wafer

主要提出以不同磊晶溫度成長多層 Ge 當緩衝層再成長 200nm GaAs 發現有良好的特性。其結構是 Si/100nm Si buffer/50nm 230C Ge/50nm 440-470C Ge/50nm 230C Ge/50nm 440-470C Ge/200 nm 400C GaAs

法國 CRHEA-CNRS 的 Jean-Michel Chauveau 介紹 Homoepitaxy and characterization of ZnMgO/ZnO quantum well heterostructures grown on a-plane ZnO substrates

大會在中午宣佈 2010 MBE 畫下句點。2012MBE 將在日本奈良舉辦。

心得：

今年研討會第一個大會邀請 molecular beam epitaxy: then, now and tomorrow 並沒有完全交代分子束磊晶的過去現在與未來很可惜。其他的大會安排還算妥當。臺灣一共有十八人參與，安排演講內容精彩對參與師生很有幫助。

國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2010/11/30

國科會補助計畫	計畫名稱: 二六族化合物半磁性半導體磊晶核心設施
	計畫主持人: 周武清
	計畫編號: 98-2119-M-009-015- 學門領域: 新穎材料核心設施-物理
無研發成果推廣資料	

98 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：98-2119-M-009-015-					
計畫名稱：新穎材料開發關鍵核心設施計畫--二六族化合物半磁性半導體磊晶核心設施							
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	0	0	100%	人次	
		博士生	3	3	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	3	3	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%	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>	<p>本計畫執行期間內，已被國際期刊接受發表之研究報告有三份，一份報告發表於 Physical Review B 82, 195320 (2010)；另兩份報告發表於 Journal of Crystal Growth (即將被刊登)。</p>
--	--

	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'新穎材料開發關鍵核心設施計畫--二六族化合物半磁性半導體磊晶核心設施'，旨在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，並從事相關物理科學研究。分子束磊晶設施裝設有碲、硒、鎂、錳、鉻、鋅、鎘原子源和氧離子源，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的共有三篇，其中一篇發表於 Physical Review B，另二篇即將刊登於 Journal of Crystal Growth，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。