

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

砷化銦/砷化鎵量子點與量子環的載子動力學

Carrier Dynamics in InAs/GaAs Quantum Dots and
Quantum Rings



研究生：林建宏

指導教授：孫建文 博士

中華民國九十七年六月

砷化銦/砷化鎵量子點與量子環的載子動力學

Carrier Dynamics in InAs/GaAs Quantum Dots and Quantum Rings

研究生：林建宏

Student : Chien-Hung Lin

指導教授：孫建文 博士

Adviser : Dr. Kien-Wen Sun

國立交通大學

應用化學所

碩士論文



Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the degree of

Master of Science

In

Applied Chemistry

June 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年六月

砷化銦/砷化鎵量子點與量子環的載子動力學

學生：林建宏

指導教授：孫建文 博士

國立交通大學

應用化學所碩士班

摘要

由於量子環擁有特殊的環狀結構，因此存在著許多有趣的物理性質。本篇論文總共分成三個主題來探討量子點及量子環之間的載子動態差異，我們藉由超快時間解析光譜的技術，來探討以下的主题。

第一部份是利用螢光上轉換的技術去探討載子捕捉進入量子點及量子環基態中的速率，在此我改變了不同的激發功率，並且觀察不同激發功率對於載子捕捉速率的影響。

第二部份是利用時間相關單光子計數器的技術，在不同溫度下，比較量子點及量子環基態的載子鬆弛生命期。我們也觀察到量子點與量子環在高溫時呈現出截然不同的趨勢，當溫度高於150K時，量子環呈現出逐漸變長的載子生命期。經由計算，可以發現量子環內將存在著一些 l States，我們認為這些 l States可能形成Dark States而使得載子生命期變長。

第三部份則是針對同一製程條件下，探討量子點演變至量子環過程的幾種奈米結構的載子動力學。實驗中也清楚地觀察到螢光生命期會隨著量子環的形成而有變長的趨勢，我們認為這是由於 l States的數目會隨著量子環的形成而變多，且能量差也會逐漸變小所造成的結果。

Carrier Dynamics in InAs/GaAs Quantum Dots and Quantum Rings

Student : Chien-Hung Lin

Adviser : Dr. Kien-Wen Sun

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

The nanoscale ring structure, due to its unique rotational symmetry, exhibits many interesting physical properties. The thesis introduced three themes to discuss the carrier dynamics in the quantum dots and the quantum rings. By using the ultrafast time-resolved photoluminescence technology, it allows us to study the following researches.

In the first part of the thesis, we used the fluorescence up-conversion technology to study the carrier capture rate in the dots and the rings. We injected different carrier densities in the samples and discussed the mechanisms that affect the capture rate.

In the second part, we used the time correlated single photon counting technique to study the ground state carrier decay lifetime in the dots and the rings at various temperatures, and we also observed the different phenomenon between dots and rings at high temperature. At temperatures above 150K, the rings show increasing lifetime as the temperature is increased. From the calculation results, the longer lifetime observed in quantum rings is attributed to the dark states which resulted from the different l states.

In the third part, we investigated the carrier dynamics with the structures evolved from the dot to the ring shape. In the experimental results, the carrier lifetime increases as the structures evolved from the dot to the ring shape. This is due to the increasing numbers of the dark states during the quantum rings formation.

誌 謝

在不見天日的地下室中，不知覺地已經度過了兩年的日子，這段期間非常的感謝師長們的指導、教誨，還有許多朋友的陪伴與幫助，使我得以順利的完成學業。

特別感激我的指導教授孫建文老師，感謝老師在實驗上提供多方面的指導與建議，並且給予我極大的空間去發揮自己想做的實驗；而我在實驗上遇到麻煩時，老師總能找尋到各種資源，讓我可以克服實驗上的困難，藉此機會誠摯地致上最高的敬意。

當我剛進實驗室，整個人還茫然無助時，實驗室的耆老-克瑜、鏡堯與承翰三位學長展現出極大的親和力，讓我在這陌生的環境底下可以快速的融入實驗室。平時除了吃喝玩樂外，你們也細心地指導各種儀器的操作，讓我可以更輕易的上手實驗室的設備。最近你們也紛紛退伍回來應徵工作，在此也祝福你們可以順利找到理想的單位。感謝實驗室的學長姐們，昱麟、老丐、昭凱學長，謝謝你們打點實驗室的一切，計畫實驗室出遊、聚餐等等，讓我們除了研究外，生活有更多的歡笑，更加多采多姿；平時與你們互相討論，也使我從中受益良多。

我的革命戰友們-子漢、忠儀與琇雅，兩年過去了，非常慶幸地我們都熬過來拉，以後大家都各自有不同的路要走，祝福我們都一帆風順吧。有趣的學弟妹們，柏帆、政元、老*、龍五、依純，感謝你們為實驗室帶來熱鬧與歡笑，雖然你們很不留情的賺取學長的辛苦錢當生活費，不過就原諒你們拉。還有，你們快點去找個不會常進傷兵名單的球員，帶領你們邁向勝利吧。

感謝 Spin & Meta 會議上的各位老師、學長們；謝謝李建平老師、林聖迪老師在我報告自己的實驗時，提供獨特的見解；感謝羅明城與凌鴻緒兩位學長提供各種我想測試與量測的樣品。感謝中原沈志霖老師提供完善的量測設備；也謝謝敏德學長、育凱從旁協助我操作與教學，還有實驗室其他同學介紹我許多中原的

美食。感謝鐘昭宇、張智煒、駱立揚等學長們對於光路架設方面的建議，還有許多工程師、業務們。

回憶起趕工那陣子，相信嘉益、凡軒應該也很懷念早晨那太陽，還有 7-11 那美味的早餐吧。盈真、小龜等聊天的夥伴們看來都可以準時走人了；白馬、政凱記得打球時要邀約一下阿。

此外，也要感謝暨大的師長、朋友們，唐宏怡老師與廖明淵老師亦師亦友一般，與他們聊天當中，常常可以獲得許多的啟發。阿狗、Alan、嘉興等學長，也都時常幫忙這些小學弟妹們。孫肥、歐伯、多羅、小豆子、狗弟、小潘、吉米等同學及許多學弟妹們，雖然離開暨大了，不過還是時常可以感受到你們帶來的歡樂。

最後，謹將本論文獻給我最親愛的家人，爸爸、媽媽、外婆、妹妹。自從讀大學以來到研究所的這段期間，我便很少回家團聚。然而你們這些年來總是在背後默默的支持、栽培，讓我無後顧之憂的繼續深造，由衷的感謝你們，還有所有幫助過我的人。



林建宏 2008/07

目 錄

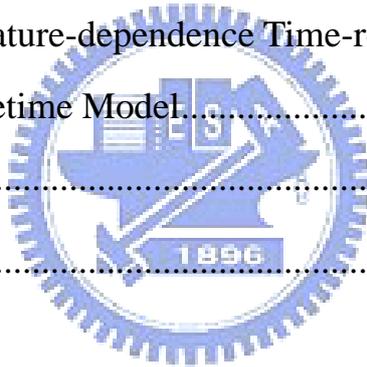
頁次

中文摘要	I
英文摘要	II
誌 謝	III
目 錄	V
圖 目 錄	VIII
表 目 錄	XV
第一章 緒論	1
1-1 Introduction	1
1-2 Review	4
1-2.1 時間解析光譜的發展	5
1-2.2 量子點相關實驗回顧	6
1-3 Motivation	10
1-4 References	11
第二章 光譜技術及原理	14
2-1 Photoluminescence	14
2-1.1 能隙的決定	14
2-1.2 雜質的檢測	16
2-1.3 溫度相依性	16



2-1.4 躍遷選擇律(Selection Rule).....	17
2-2 Time-resolved Photoluminescence.....	19
2-2.1 Streak Camera	19
2-2.2 Time Correlated Single Photon Counting	20
2-2.3 Pump-probe Spectroscopy.....	21
2-2.4 Fluorescence Up-conversion Spectroscopy	22
2-3 References	36
第三章 樣品介紹與實驗設備	37
3-1 Samples.....	37
3-1.1 Stranski-Keastanov (S-K)成長方法	37
3-1.2 InAs/GaAs Self-assumabled Quantum Dots	38
3-1.3 InAs/GaAs Self-assumabled Quantum Rings	39
3-2 Morphology	42
3-2.1 Atomic Force Microscopy.....	42
3-2.2 Transmission Electron Microscopy.....	44
3-3 Steady-state PL Experiment Setup	47
3-4 Time-resolved PL Experiment Setup	50
3-4.1 Self-mode-locked Ti : sapphire Laser	50
3-4.2 Fluorescence Up-conversion	56
3-4.3 Time Correlated Single Photon Counting	59
3-5 References	64
第四章 實驗結果與討論	65
4-1 The Ground State Carrier Capture Rate in The Quantum Dots and The Quantum Rings.....	65

4-1.1 半導體奈米結構的聲子瓶頸	65
4-1.2 Power-dependence Steady-State PL	67
4-1.3 Power-dependence Time-resolved PL	69
4-2 The Ground State Carrier Dynamics in The Quantum Dots and The Quantum Rings	76
4-2.1 Temperature-dependence Steady-State PL	76
4-2.2 Temperature-dependence Time-resolved PL	78
4-3 The Carrier Dynamics in The Structures Evolved from The Dot to The Ring Shape	83
4-3.1 Temperature-dependence Steady-State PL	83
4-3.2 Temperature-dependence Time-resolved PL	85
4-3.3 The Lifetime Model	94
4-4 References	97
第五章 結論	98



圖目錄

圖 1.1 Major Topics of “NANO”	2
圖 1.2 各種維度的奈米結構	3
圖 1.3 以量子點為基礎，加入一些製程條件後所製作出來的量子環	3
圖 1.4 載子捕捉至量子點基態與激發光子波長以及能量功率的相關 性	8
圖 1.5 於低的激發功率與變溫的條件下，載子捕捉至量子點基態的速 率	8
圖 1.6 量子點基態的載子生命期	9
圖 1.7 載子捕捉至量子點基態的速率	9
圖 2.1 PL 的放光機制	15
圖 2.2 Direct Bandgap 與 Indirect Bandgap 的比較	15
圖 2.3 雜質所造成的額外能階	16
圖 2.4 量子點的 Transition Selection Rule	18
圖 2.5 Frequency Domain and Time Domain	19
圖 2.6 Streak Camera 裝置與量測示意圖	20
圖 2.7 控制在單一發 Laser Pulse 只對應到單一個螢光光子或是沒有 螢光光子的條件	21
圖 2.8 經過多次累積，可以得到光子出現的機率分布 $P(t)$	21

圖 2.9	Pump-probe 實驗示意圖	22
圖 2.10	Fluorescence Up-conversion 實驗示意圖	23
圖 2.11	介電物質置入一電場中	24
圖 2.12	物質產生極化現象	24
圖 2.13	如同虎克定律一般，當電場大小過大時，Induced Polarization 便不再遵守線性關係	25
圖 2.14	考慮高階項時，Induced Polarization 開始偏離線性關係	26
圖 2.15	兩電磁波以 Collinear 的形式射入 NLO Crystal 中，並且轉換 出 SHG、SFG、DFG	27
圖 2.16	兩電磁波以 Non-Collinear 的形式射入 NLO Crystal 中，也同 樣地轉換出 SHG、SFG、DFG	28
圖 2.17	Phase Matched	29
圖 2.18	光在物質內傳播時，折射率會隨著波長的不同而有所改變	30
圖 2.19	Phase Mismatch	30
圖 2.20	O-ray and E-ray	31
圖 2.21	\bar{k} 與 θ 之間的關係	32
圖 2.22	調控 θ ，可以在某個角度時使得 $n_o(\omega) = n_e(2\omega)$ 而達到 Phase Matching 的效果	32
圖 2.23	實際使用 Type I 負型晶體做頻率轉換的示意圖	34

圖 2.24	實際使用 Type II 負型晶體做頻率轉換的示意圖	34
圖 2.25	達到 Phase Matching 後，可得到最佳的 SFG 轉換訊號	35
圖 2.26	改變 Gate Pulse 的 Delay Time，可以掃出螢光強度隨著時間 的變化情形	35
圖 3.1	S-K 磊晶法流程圖	38
圖 3.2	量子點的結構示意圖	39
圖 3.3	10 層的量子點	40
圖 3.4	量子環的結構示意圖	40
圖 3.5	量子點受到周圍外力的拉扯，而轉變成量子環	41
圖 3.6	$1 \times 1 \mu\text{m}^2$ AFM	42
圖 3.7	$1 \times 1 \mu\text{m}^2$ AFM	43
圖 3.8	$1 \times 1 \mu\text{m}^2$ AFM	44
圖 3.9	量子環的大範圍側邊截面圖	45
圖 3.10	單顆量子環的形貌圖	46
圖 3.11	SSPL 實驗架設圖	48
圖 3.12	變溫 SSPL 實驗架設圖	49
圖 3.13	$\text{Ti}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ Crystal 吸收與放射光譜	50
圖 3.14	Self-mode-locked Ti : Sapphire Laser 光學組件	51
圖 3.15	Kerr Lens Mode-locking	52

圖 3.16	利用 Slit 將低強度的連續波雷射擋掉.....	53
圖 3.17	因傳播速率不同而產生的 Chirped 現象.....	53
圖 3.18	+GVD & -GVD	54
圖 3.19	利用兩對 Prism Pair 來修正 GVD.....	55
圖 3.20	Mira 900S 系統內的 GVD 補償示意圖.....	55
圖 3.21	示波器上的鎖模情形	56
圖 3.22	整套 TRPL 系統的架設圖.....	57
圖 3.23	Up-conversion 光學組件的架設圖	57
圖 3.24	經由 Pump Pulse 與 Gate Pulse 的 Cross-correlation，可以得知儀器的 IRF.....	59
圖 3.25	TCSPC 系統的架設圖.....	60
圖 3.26	TCSPC 的模組及實驗流程.....	61
圖 3.27	CFD 辨別訊號的原理，當電壓高於 Threshold 時，便認定為真實訊號.....	61
圖 3.28	TAC 的計時機制.....	62
圖 3.29	TCSPC 系統的 IRF.....	63
圖 4.1	載子鬆弛的過程	66
圖 4.2	Auger-like Scatting.....	67
圖 4.3	Multi-Phonon Processes	67

圖 4.4 樣品二的 SSPL Spectra	68
圖 4.5 樣品七的 SSPL Spectra	68
圖 4.6 不同激發功率下的 SSPL Spectra	69
圖 4.7 量子點與量子環中，Barrier State 的 TRPL Spectra	70
圖 4.8 量子點與量子環中，Wetting Layer State 的 TRPL Spectra.....	70
圖 4.9 不同激發功率下，量子點的 TRPL Spectra.....	71
圖 4.10 不同激發功率下，量子環的 TRPL Spectra.....	71
圖 4.11 不同激發功率下，量子點 Ground State 的 TRPL Spectra	72
圖 4.12 20ps 之前，量子點 Ground State 的 TRPL Spectra.....	72
圖 4.13 不同激發功率下，量子環 Ground State 的 TRPL Spectra	73
圖 4.14 20ps 之前，量子環 Ground State 的 TRPL Spectra.....	73
圖 4.15 量子點與量子環經過擬合分析後所得到的上升時間	74
圖 4.16 室溫下，量子環 Ground State 的 TRPL Spectra	75
圖 4.17 15K 時，樣品三的 SSPL Spectra	76
圖 4.18 15K 時，樣品七的 SSPL Spectra	77
圖 4.19 不同溫度下的 SSPL Spectra	77
圖 4.20 Ground State E_{gap} 與溫度之間的關係	78
圖 4.21 不同溫度下，量子點 Ground State 的 TRPL Spectra	78
圖 4.22 不同溫度下，量子環 Ground State 的 TRPL Spectra	79

圖 4.23	15K 時，量子點 Ground State Lifetime 的擬合結果	79
圖 4.24	Lifetime 與溫度的關係.....	80
圖 4.25	量子點 Ground State 的 Lifetime 與半高寬的比較	80
圖 4.26	量子點與量子環 Ground State Lifetime 的比較	81
圖 4.27	經由計算所得到的能階圖	82
圖 4.28	15K 時，各個奈米結構的 SSPL Spectra	83
圖 4.29	不同溫度下的 SSPL Spectra	84
圖 4.30	以高斯曲線擬合量子環在 15K 時的光譜	85
圖 4-31	量子環(QVs 1)在不同溫度下的 TRPL Spectra	86
圖 4.32	量子環(QVs 2)在不同溫度下的 TRPL Spectra	87
圖 4.33	量子環在不同溫度下的 TRPL Spectra.....	88
圖 4.34	15K 時，量子環(QVs 1)中各個能階 Lifetime 的擬合結果 .	89
圖 4.35	15K 時，量子環(QVs 2)中各個能階 Lifetime 的擬合結果 .	89
圖 4.36	15K 時，量子環中各個能階 Lifetime 的擬合結果	90
圖 4.37	量子環(QVs 1)中各能階擬合結果與溫度的關係	91
圖 4.38	量子環(QVs 2)中各能階擬合結果與溫度的關係	91
圖 4.39	量子環中各能階擬合結果與溫度的關係	92
圖 4.40	量子點與各個量子環中 l States 的比較.....	93
圖 4.41	量子點與各個量子環中 Ground State Lifetime 的比較	93

圖 4.42 量子環中，電子與電洞的 Wavefunction.....94

圖 4.43 Ground State 載子衰退機制的意式圖95

圖 4.44 量子環 Ground State Lifetime 與溫度的擬合曲線96



表 目 錄

表 2.1 不同的 Phase Matching 種類.....	33
表 2.2 入射的電磁波與轉換後的電磁波，其電場方向的相對關係..	33
表 4.1 量子點與量子環的螢光上升時間	74
表 4.2 不同溫度下，基態能階及第一激發態與基態能量差的比較..	85



第一章 緒論

1-1 Introduction

奈米科技的蓬勃發展，帶領著人類進入一個新的微觀世界。在這世界中，許多的現象已經顛覆了我們原本的認知，古典理論更面臨著嚴重的挑戰。1959年，諾貝爾物理獎得主 Richard P. Feynman 提出劃時代的概念：「無疑地，當我們能夠對細微尺度的事物加以操控的話，將會大大的增加我們可能獲得物性的範圍。」為了能夠輕易的掌握這微觀世界，研究奈米結構材料來發展一套適用的理論，便是目前急迫努力的方向，圖 1.1。

奈米結構粗略而言，指的是結構的大小尺寸介於 1~100 奈米(nanometer, 10^{-9} meter)；其中又以三維維度的不同而細分成二維的量子井(Quantum Well)、一維的量子線(Quantum Wires)與零維的量子點(Quantum Dots)等，圖 1.2。奈米結構之所以被廣泛的製作與研究，是由於材料的尺寸小到奈米尺寸時，材料的許多特性皆與一般的傳統塊材有著顯著的差異。量子侷限效應、高表面能效應、小尺寸效應等^{1.1-1.4}，這些伴隨奈米結構而來的新現象便是我們準備深入探討的主要課題。

利用材料本身晶格的差異來製作自組裝(Self-assembled)奈米結構，是近年來廣為使用的一項技術^{1.5-1.6}。當兩種不同的半導體材料堆疊成異質結構時，由於晶格的不匹配，在其介面處便會產生應力，此應力會使結構產生應變而使整體結構達到較穩定的狀態。半導體奈米結構，如量子點、量子島，便是利用此一特性，在磊晶層與緩衝層(Wetting-layer)之間，自組裝成點狀或島狀的奈米結構。

量子點具有三維的位能能障，電子侷限於零維的空間中且態密度接近 δ 函數，此一侷限效應使得量子點中形成類似原子不連續能接的分布，因而量子點又稱為人造原子。自組裝半導體量子點在光電領域的應用上，一直以來都被認為有很大的發展潛力。其具有明顯的量子侷限效應、高的電子電洞態密度、熱穩定性、高量子產率等優點，因此很適合作為半導體雷射、發光二極體、光偵測器

等光電元件^{1.7-1.10}。

隨著製程技術的成熟，另一種新穎的奈米結構—量子環(Quantum Rings)，已經能成功的製作出來^{1.11-1.14}，圖 1.3。與量子點相似的是，量子環也同為零維奈米結構，因此也存在著許多類似量子點的特性。另一方面，更引起研究興趣的是量子環本身的幾何形狀。由於具有獨特的環狀對稱性，量子環表現出更多奇特的物理性質，如發光特性^{1.15-1.16}、Aharonov-Bohm 效應^{1.17-1.18}等。

為了發展與優化上述的各項光電應用，對於半導體量子點本身的基本物理便需有一翻深入的瞭解。而瞭解這些基本特性後，更能推測出製程條件的缺失而進一步地去改善製程條件，以便製造出品質更好的結構出來。

Major Topics of Nanoscience and Technology

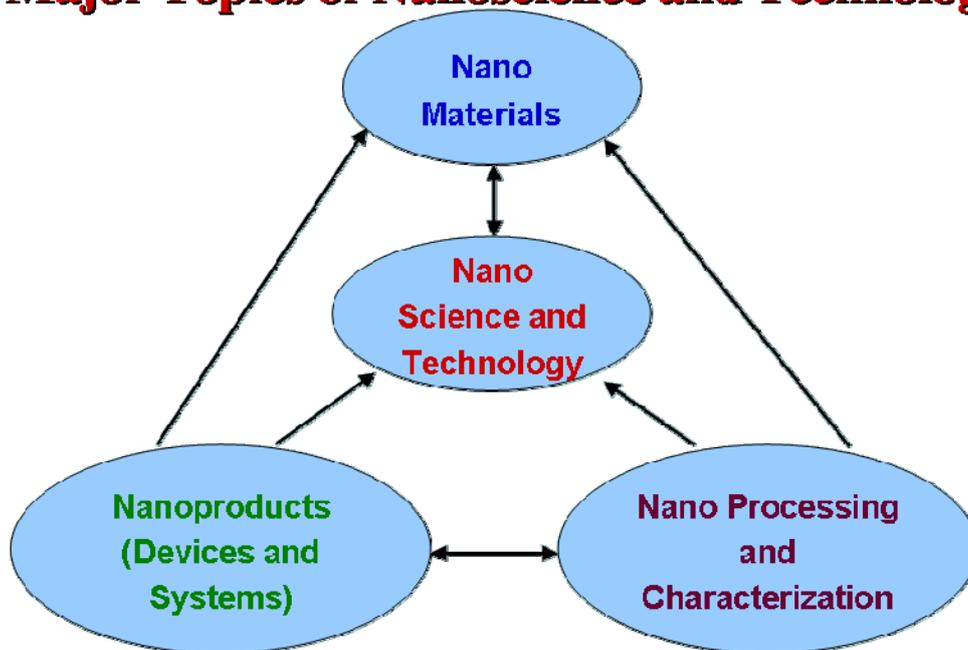


圖 1.1 Major Topics of “NANO”

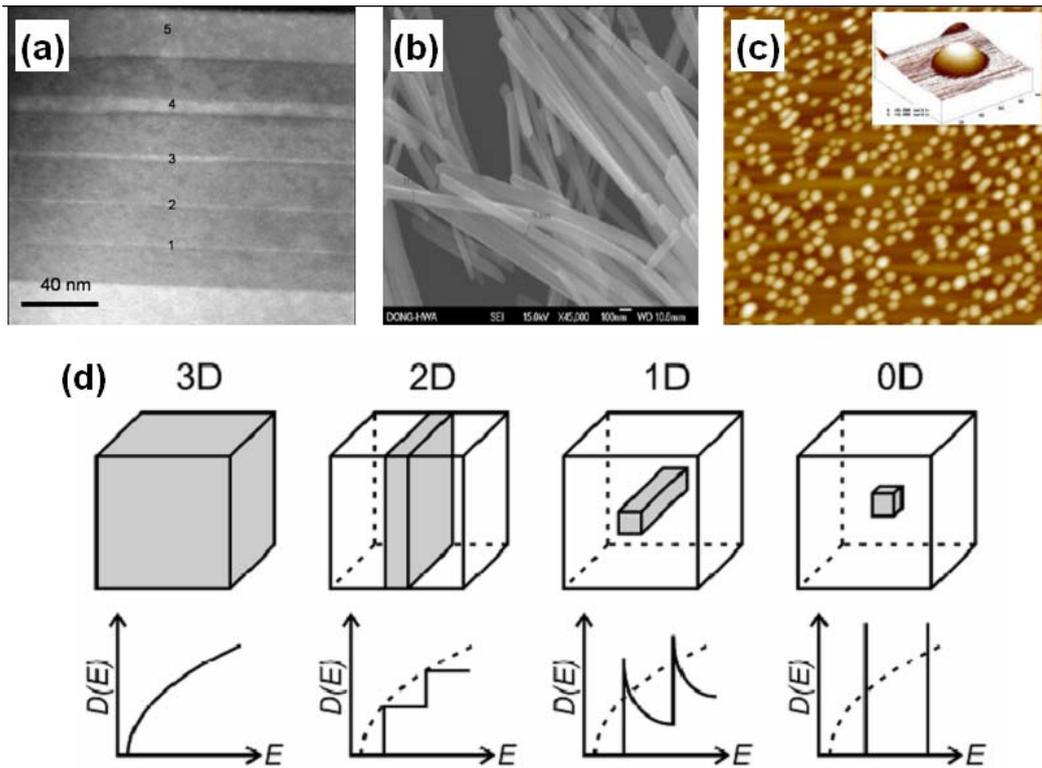


圖 1.2 各種維度的奈米結構，

(a) AlGaIn/GaN 多層量子井的 TEM 截面圖；(b) Sb_2Se_3 量子線的 SEM 圖；

(c) InAs 量子點的 AFM 表面形貌；(d) 各種維度結構下的能態密度示意圖，

並且從能態密度圖可以發現量子點呈現類似原子的分裂能階

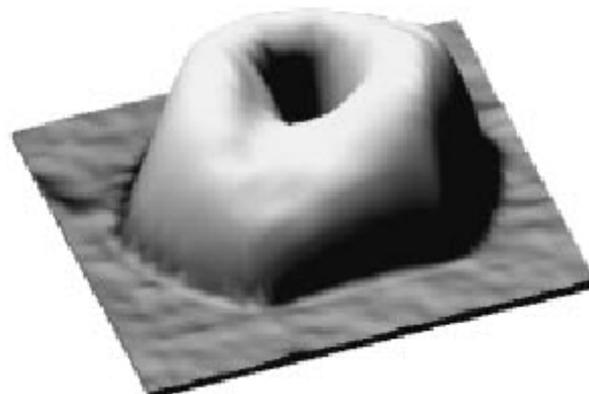


圖 1.3 以量子點為基礎，加入一些製程條件後所製作出來的量子環

1-2 Review

研究半導體奈米結構的基本性質，除了可以利用 X-Ray 繞射圖譜(X-Ray Diffraction Spectra)、電子顯微鏡(Electron Microscope)、原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope)等方法來直接得到結構的組成與形貌外，光譜技術更是一項可以了解結構本質特性的有利工具。分別使用吸收光譜、放射光譜、與拉曼光譜等，我們可以輕易地得到許多載子的資訊，如電子的躍遷行為、能階的分布。比起結構的組成或是形貌，載子的資訊更能清楚地了解結構的優劣與其應用性。

螢光(Luminescence)是物質釋放電磁輻射的一種物理現象。物質經由接收外來的能量後，電子會從原本的基態被激發到激發態，此時由於處在不穩定的激發態，電子會以輻射或是非輻射的形式來釋放出多餘的能量而回到原本穩定的基態。若是電子是以輻射的形式來釋放能量，此放射的電磁輻射便是所謂的螢光。對於半導體而言，當激發的能量大於能隙時，價帶的電子獲得能量後會跨越能隙來到導帶。相對於電子，價帶由於減少一個電子而產生了所謂的電洞，電子與電洞會先經由熱平衡分佈的過程，然後進行再復合(Recombination)而放出光子輻射。

光激發螢光光譜(Photoluminescence)是一種非破壞性的光學量測技術，此方法也非常適用於發光半導體的分析上。藉由分析光激發螢光光譜，可以得知半導體奈米結構的能隙大小、摻雜雜質的種類與濃度、組成的成分，或是推測量子點尺寸大小、載子的躍遷路徑、結構缺陷等重要的訊息。此外，半導體中載子的動態也是影響元件發光效率的主要關鍵之一。藉由分析熱載子在半導體中的狀態與時間維度的關聯性，便能得知主要的發光機制與基本的物理性質^{1.19-1.22}。以量子點而言，最基本的問題就是當光激發後，載子如何被捕捉進入量子點的侷限能階，以及載子在這些侷限能階的生命期等。若我們可以清楚了解這些動態過程，便能進一步的改良與設計出更有效率的光學元件。時間解析光譜(Time-resolved Photoluminescence)的發展讓我們實現了對於載子動態的研究，而隨著實驗技術

的改進，我們也更能觀察到極短時間尺度的動態訊息。

1-2.1 時間解析光譜的發展

時間解析光譜一直是物理、化學、生物、光電等多個領域中，一項被廣泛應用的光譜技術，利用它可以了解螢光鬆弛與在結合等衰變過程，並了解物質隨著時間進行所產生的變化。物質變化的速率隨著研究對象的不同，有些可能長達幾小時甚至幾十日，而有些可能短到瞬間便已完成，載子在半導體中不同能階的遷移，便是這種瞬間就會完成的反應。為了觀察載子的動態細節，就必須藉助比這些反應還要快速的儀器或技術來實現。

早期由於儀器與技術上的限制，載子動力學研究的發展非常緩慢，此時人們無法由實驗去證實理論所推導出來的正確性。1960 年代雷射的快速發展，無疑是替動力學的研究注入一道強心針，從此動力學的研究便進入了所謂的超快領域。1961 年由 Hellwarth 所發展的 Q-switch 技術使得雷射脈衝縮短至奈秒 (nanosecond, 10^{-9} second) 的數量級；1966 年由 De Maria 及其研究群利用鎖模 (Mode-locking) 技術使得雷射脈衝寬度達到皮秒 (picosecond, 10^{-12} second) 的數量級；經由 C. V. Shank 與 E. P. Ippen 的努力，雷射的脈衝寬度更進展至飛秒 (femtosecond, 10^{-15} second) 數量級，並且在 1987 年留下 6fs 雷射脈衝的紀錄^{1.23}；而現今我們也可以從 G. Sansone 及其研究群的實驗中看到了阿秒 (attosecond, 10^{-18} second) 數量級的雷射脈衝^{1.24}。

1991 年由 W. Sibbett 及其研究群所研發出來的固態摻鈦藍寶石雷射 (Ti:sapphire Laser) 技術^{1.25}，由於產生的雷射脈衝可達到飛秒數量級並且穩定性相當高，而雷射本身亦具有相當寬的增益頻寬，因此固態摻鈦藍寶石雷射便廣為應用在動力學的研究上。

上述的脈衝雷射就好比擁有了一把標示著時間刻度的尺，當脈衝寬度越短時，那對於時間量測的解析度就越高。如果使用飛秒數量級的短脈衝雷射，我們

便有機會量測到飛秒時間範圍的載子動態或是化學反應等訊息。美國化學家 A. H. Zewail 是第一個將飛秒雷射應用在化學動力學上，並且研究化學反應的過渡狀態 (Transition State)。Zewail 的開創性研究也拓展了飛秒化學 (Femtochemistry) 的新領域^{1.26-1.27}，並且於 1999 年獲得了諾貝爾化學獎。

除了短脈衝雷射的發展，各種相關的光學量測技術也一一的被發表出來。雷射誘導螢光技術 (Laser-induced Fluorescence)、多光子離子化技術 (Multi-photon Ionization)、瞬態吸收技術 (Transition Absorption)、Streak Camera Detection、激發-探測技術 (Pump-probe)、螢光上轉換技術 (Fluorescence Up-conversion)^{1.28-1.33} 等技術的配合，讓我們在探討載子動態的時間解析上有著方便且完善的方法，並且更能清楚的了解其詳細的動力學機制。

1-2.2 量子點相關實驗回顧

量子點一直是熱門研究的重點，其中 III-V 族化合物半導體如砷化銦 (InAs)、磷化銦 (InP)、氮化鎵 (GaN) 等大多應用在光學元件上；II-VI 族化合物半導體如硒化鎘 (CdSe)、硒化鋅 (ZnSe)、銻化鋅 (ZnTe) 等則大多應用於生物科技方面^{1.34}，在此也特別介紹近年來對於研究量子點內載子動態所發表的成果。

砷化銦/砷化鎵 (InAs/GaAs) 量子點由於其螢光放光波長約在 1000~1500nm，更因其擁有較低的臨界電流、較高的熱穩定性、較快的調變速率等優點，所以此類型的半導體雷射預期比量子井為基礎的雷射更具發展性。為了獲得更高效能的雷射，對於這些半導體結構中載子的動態機制，如載子捕捉進入量子點的速率、載子釋熱過程的速率等，便需有徹底的了解。

1999 年，D. Morris 等人利用 Up-conversion 的量測技術進行 InAs/GaAs 量子點的動態學研究^{1.35}。他們使用不同光子波長與不同激發功率的雷射源去激發量子點，並且發現載子釋熱至量子點基態的速率與激發的能量密度呈現正相關性，並且解釋為歐傑 (Auger) 現象，圖 1.4。2001 年，S. Marcinkevicius 等人利用了 Streak

Camera 的方法量測量子點中載子從量子點激發態鬆弛至基態的速率^{1.36}。在極低激發功率的條件下，他們解釋快速鬆弛的速率是由於聲子(Phonon)參與所造成的影響。

2001 年，Thomas F. Boggess 等人利用 Up-conversion 技術分別量測兩種大小不同的 InGaAs/GaAs 量子點，並且針對載子捕捉進入量子點、量子點內載子的釋熱過程、以及載子再復合過程做一系列的探討^{1.37-1.38}。一開始調控激發光子能量使得載子躍遷至 Wetting-layer，隨後載子便被捕捉進入量子點的侷限能階，並且釋熱至量子點的基態。在低的激發功率以及低溫的實驗條件底下，他們發現尺寸大的量子點整個過程約 1ps 左右的時間，而尺寸小的量子點約 7ps，圖 1.5。載子的再復合過程，小量子點的載子生命期約 1ns，幾乎是大量子點的兩倍，圖 1.6。此實驗結果，他們分別以聲子作用與電子、電洞波函數(Wavefunction)的重疊來說明釋熱與再復合的過程所觀察到的差異。除了量子點基態的動力學，他們也做了量子點激發態能階動力學的研究，並且得到載子在量子點內能階之間的鬆弛時間約 250fs^{1.39}。

上述提及的量子點大多是屬於中性的量子點(Un-doped)，而最近幾年也有許多團隊針對摻雜電性的量子點進行相關的研究^{1.40}。2004 年，K. Gundogdu^{1.41} 等人比較了摻雜電洞(P-doped)、電子(N-doped)、與中性量子點之間載子的動態機制。他們從實驗中發現帶有電荷的量子點，其載子捕捉至量子點基態的速率遠比中性量子點來的快，而他們也以載子-載子之間的散射機制(Carrier-carrier Scattering)來解釋這些差異，圖 1.7。

本實驗室也有針對這類型的量子點作過相關的研究^{1.42-1.43}，我們在室溫下利用 Up-conversion 的技術量測不同密度的 InAs/GaAs 量子點，並且使用不同能量功率去激發。實驗發現載子捕捉進入量子點的速率隨著激發能量功率的增加而加快；我們也得到即使是單位面積裡一個量子點大約得到一個載子的情況下，載子捕捉進入量子點基態的速率也高達 10^{11}s^{-1} 。我們認為在低激發能量功率下，載子捕捉速率受到擴散作用的影響；而在高激發能量功率下，載子很快的因為歐傑散

射而進入量子點，並填滿量子點內的所有能階。

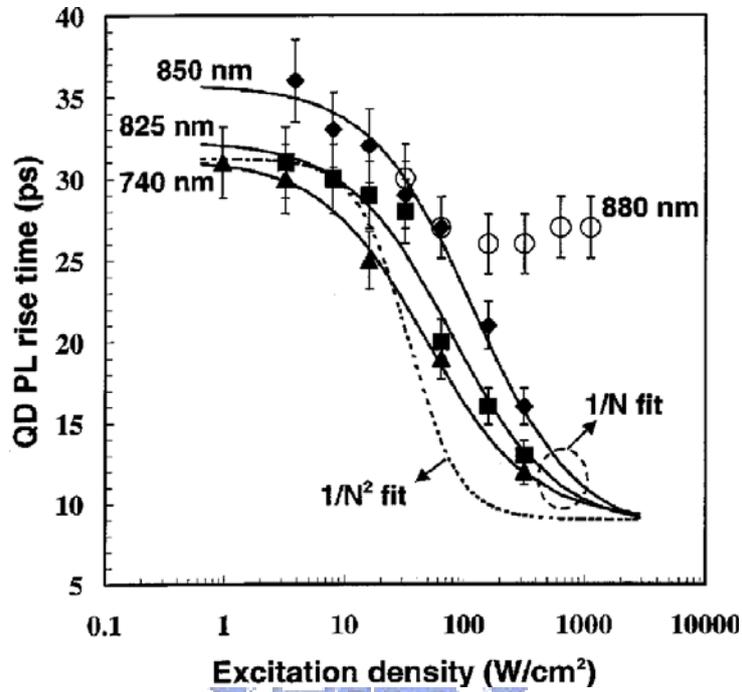


圖 1.4 載子捕捉至量子點基態與激發光子波長以及能量功率的相關性

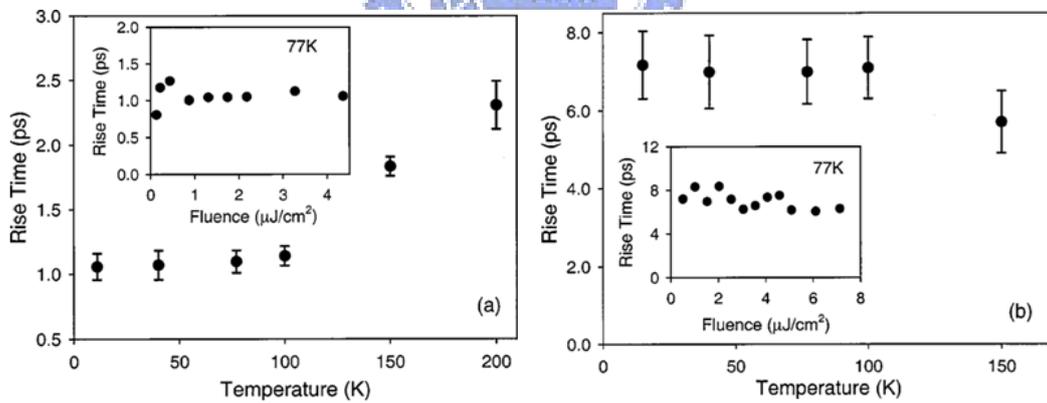


圖 1.5 於低的激發功率與變溫的條件下，載子捕捉至量子點基態的速率，(a)尺寸大的量子點；(b)尺寸小的量子點；(Inset)77K 下，改變激發功率

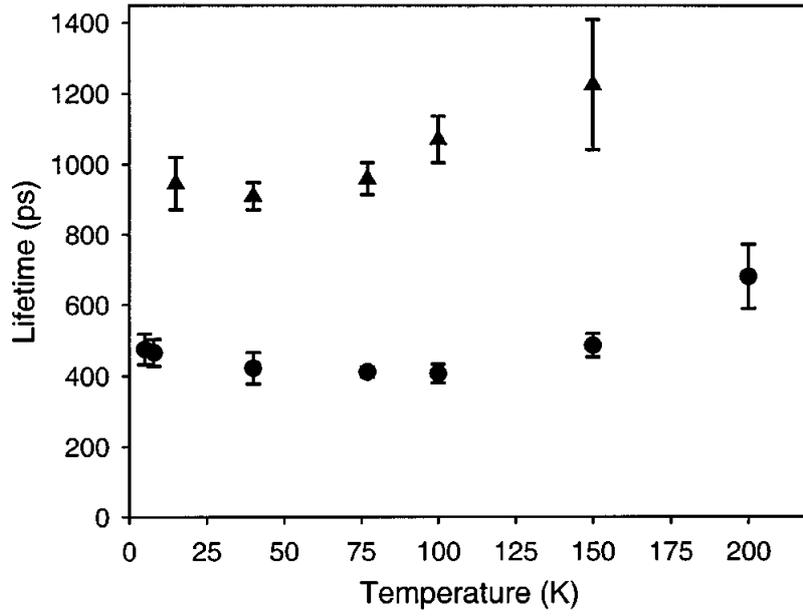


圖 1.6 量子點基態的載子生命期，

(circles)尺寸大的量子點；(triangles)尺寸小的量子點

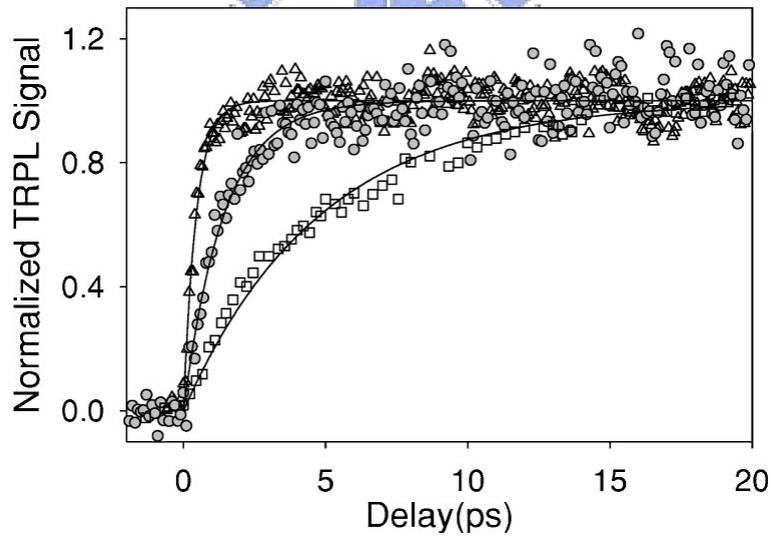


圖 1.7 載子捕捉至量子點基態的速率，

(triangles) P-doped 量子點；(circles) N-doped 量子點；(squares) Un-doped 量子點

1-3 Motivation

人們對於量子點的研究已經投入了無數的人力、資源，許多相關的實驗也不斷的被發表出來；雖然我們還沒辦法完全的了解量子點的所有機制，但對於我們在量子點的應用上，總算有著充分的理論基礎。

量子環與量子點同樣是屬於零維的奈米結構，然而由於量子環是近年才被成功製作出來結構，我們對於其特性的了解相對的就匱乏許多。目前量子環的研究大多是處於製程階段，像是如何控制其大小、如何改善結構品質等；而對於其物理性質的研究便僅有少量的論文發表出來^{1.44-1.49}。量子環不僅幾何形狀獨特有趣，而且在這結構中可能含有極為豐富的特性值得我們去尋覓。

在這篇論文裡，我藉助了不同的時間解析技術來完整地探討量子環內的載子動態過程。量測的時間範圍涵蓋了長時間尺度(ns)與超快時間尺度(fs)，並且實驗中也利用了變溫系統以及調控不同激發能量功率，來做一系列不同條件的比較。此外，也期望藉由實驗數值的分析與理論模型的架構，我們可以更進一步地了解『量子環的世界』。



1-4 References

- 1.1 Zhong Lin Wang, “*Characterization of Nanophase Materials*”, Wiley-VCH (2000)
- 1.2 C. N. R.Rao, P. J. Thomas, and G. U. Kulkarni, “*Nanocrystals : Synthesis, Properties and Applications*”, Springer Series in MATERIALS SCIENCE (2007)
- 1.3 郭正次、朝春光, “*奈米結構材料科學*”, 全華科技圖書公司 (2004)
- 1.4 葉瑞銘, “*奈米科技導論*”, 高立出版社 (2004)
- 1.5 J. Tersoff, et al. Phys. Rev. Lett. **76**, 1675 (1996)
- 1.6 I. Daruka, et al. Phys. Rev. Lett. **82**, 2753 (1999)
- 1.7 Y. Arakawa and A. Yariv, IEEE J. Quantum Electron. **QE-22**, 1887 (1986)
- 1.8 Y. Miyamoto, et al. IEEE J. Quantum Electron. **QE-25**, 2001 (1989)
- 1.9 U. Woggon, “*Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*”, Springer, Berlin (1997)
- 1.10 D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, “*Quantum Dot Heterostructures*” Wiley, Chichester (1999)
- 1.11 T. Mano, et al. Nano Lett. **5**, 425 (2005)
- 1.12 J. Sormunen, et al. Jap. J. Appl. Phys. **44**,1323 (2005)
- 1.13 C. Zhao, et al. Appl. Phys. Lett. **91**, 033112 (2007)
- 1.14 H. S. Ling and C. P. Lee, J. Appl. Phys. **102**, 024314 (2007)
- 1.15 A. Lorke, et al. Phys. Rev. Lett. **84**, 2223 (2000)
- 1.16 R. J. Warburton, et al. Phys. Rev. B, **65**, 113303 (2002)
- 1.17 M. Grochol, F. Grosse, and R. Zimmermann, Phys. Rev. B, **74**, 115416 (2006)
- 1.18 M. Grochol and R. Zimmermann, Phys. Rev. B, **76**, 195326 (2007)
- 1.19 R. Ferreira and G. Bastard, Appl. Phys. Lett. **74**, 2818 (1999)

- 1.20 T. R. Nielsen, P. Gartner and F. Jahnke, Phys, Rev. B, **69**, 235314 (2004)
- 1.21 S. Sanguinetti, et al. Appl. Phys. Lett. **81**, 613 (2002)
- 1.22 J. W. Tomm, et al. Phys. Rev. B, **67**, 045326 (2003)
- 1.23 R. L. Fork, et al. Opt. Lett. **12**, 483 (1987)
- 1.24 G. Sansone, et al. Science, **314**, 443 (2006)
- 1.25 D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett, Opt. Lett. **16**, 42 (1991)
- 1.26 A. H. Zewail, “*Femtochemistry - Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond, Vols. I and II*”, Singapore : World Scientific (1994)
- 1.27 Frans C. De Schryver, Steven De Feyter, and Gerd Schweitzer, “*Femtochemistry*”, Wiley-VCH (2001)
- 1.28 J. L. Herek, et al. J. Chem. Phys. **97**, 9046 (1992)
- 1.29 J. L. Knee, L. R. Khundkar, and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **82**, 4715 (1985)
- 1.30 Andreas Othonos, J. Appl. Phys. **83**, 1789 (1998)
- 1.31 Jagdeep Shah, “*Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*”, Springer (1999)
- 1.32 Calude Rulliere, “*Femtosecond laser pulse*”, Springer (1998)
- 1.33 J. A. Armstrong, et al. Phys.Rev. **127**, 1918 (1962)
- 1.34 E. Klarreich, Nature, **413**, 450 (2001)
- 1.35 D. Morris and N. Perret, Appl. Phys. Lett. **75**, 3593 (1999)
- 1.36 S. Marcinkevicius and A. Gaarder, Phys. Rev. B, **64**, 115307 (2001)
- 1.37 L.Zhang and Thomas F. Boggess, Appl. Phys. Lett. **76**, 1222 (2000)
- 1.38 Thomas F. Boggess and L.Zhang, Appl. Phys. Lett. **78**, 276 (2001)
- 1.39 L. Zhang, et al. Appl. Phys. Lett. **79**, 3320 (2001)
- 1.40 Gustavo A. Narvaez, Gabriel Bester, and Alex Zunger, Phys. Rev. B, **74**, 075403 (2006)
- 1.41 K. Gundogdu, et al. Appl. Phys. Lett. **85**, 4570 (2004)

- 1.42 K. W. Sun, et al. Nanotechnology, **16**, 1530 (2005)
- 1.43 K. W. Sun, et al. Appl. Phys. Lett. **88**, 163117 (2006)
- 1.44 Axel Lork, et al. Phys. Rev. Lett. **84**, 2223 (2000)
- 1.45 J. A. Barker, R. J. Warburton, and E. P. O'Reilly, Phys. Rev. B, **69**, 035327 (2004)
- 1.46 J. Gomis, et al. Eur. Phys. J. B, **54**, 471 (2006)
- 1.47 Benito Alen, et al. Phys. Rev. B, **75**, 045319 (2007)
- 1.48 G. Piacente and G. Q. Hai, Phys. Rev. B, **75**, 125324 (2007)
- 1.49 S. Sanguinetti, Phys. Rev. B, **77**, 125404 (2008)



第二章 光譜技術及原理

上個章節簡述了一般常用來分析半導體奈米結構的方法，如光激發螢光光譜、時間解析光譜等。而本章節我將詳細地介紹一些光譜技術，並且說明其工作原理。

2-1 Photoluminescence

先前提到螢光是物質接收能量後放出電磁輻射的一種機制，對於 PL 而言便是光能的形式供給物質能量，另外也有以電能(Electroluminescence, EL)、陰極射線(Cathodoluminescence, CL)、熱能(Thermoluminescence, TL)等不同的能量激發方式。光激發螢光光譜常見的激發光源有氙燈、汞燈、以及使用最廣泛的雷射等。隨著雷射波長的改變，其光子也會帶有不同的能量(Photon Energy)，式 2.1，


$$E = \frac{hc}{\lambda_{laser}}, \quad (2.1)$$

h 是普朗克常， c 是光速， λ 是雷射的波長。

2-1.1 能隙的決定

半導體的能帶分成價電帶(Valence Band)與導電帶(Conduction Band)，介於價電帶與導電帶之間的則是能隙(Energy Bandgap)，圖 2.1。當一到入射光的光子能量大於半導體的能隙時，此時原本處在價帶的電子因為獲得光子能量而躍遷至導帶，並且在價帶留下了電洞形成一對電子電洞對(Electron-hole Pair)。激發狀態的電子電洞對極不穩定，它們分別會經由非輻射放射的方式釋放熱能來到價帶與導帶的邊緣，最後電子電洞對會進行在復合的過程並且放出螢光。

一般情況下，由於螢光是價帶與導帶邊緣的放射，因此螢光的能量便剛好等於能隙，式 2.2，這也是為何光激發螢光常用來判別半導體能隙的原因。

$$\hbar\omega_{PL} = E_{gap} \quad , \quad (2.2)$$

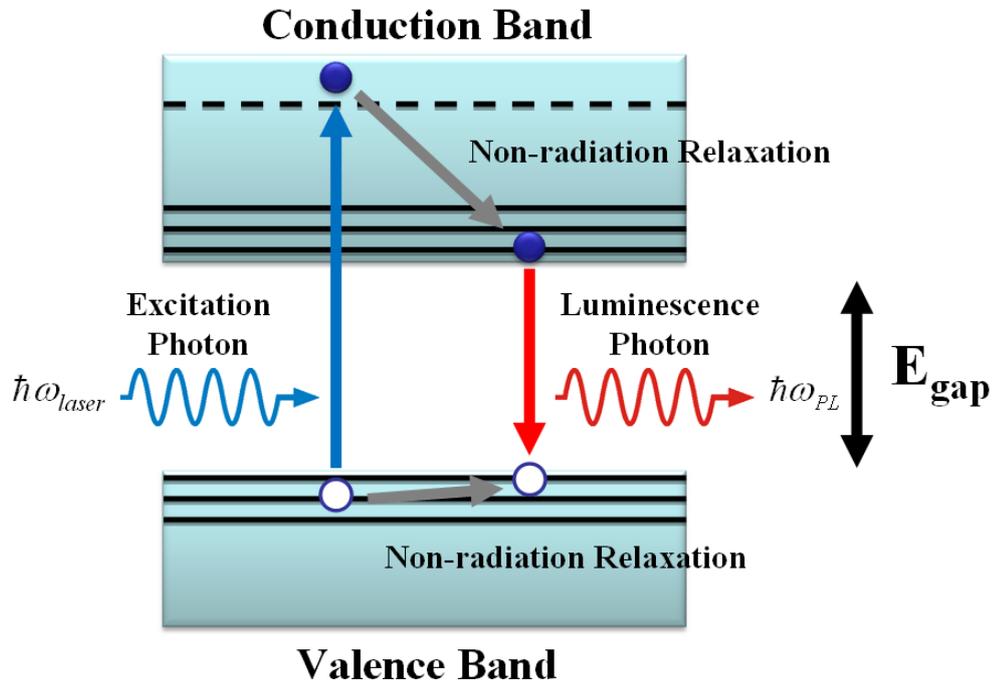


圖 2.1 PL 的放光機制

半導體由於材料的不同，其能隙又細分為直接能隙(Direct Bandgap)與間接能隙(Indirect Bandgap)，圖 2.2，而最主要的差別在於間接能隙的材料在放光的過程中，會有聲子參與放射來達到能量守恆。

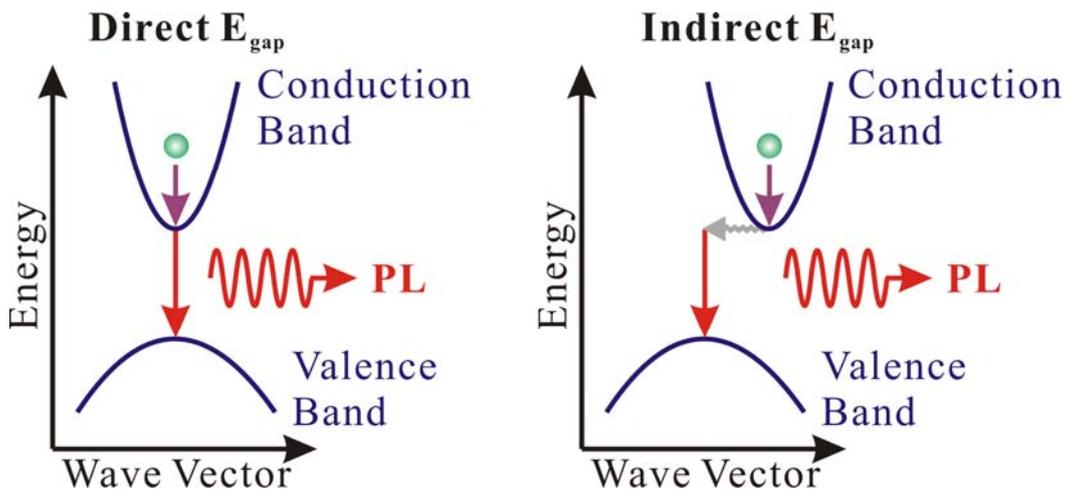


圖 2.2 Direct Bandgap 與 Indirect Bandgap 的比較

2-1.2 雜質的檢測

半導體中若含有雜質，此雜質通常會在原本的能隙間產生額外的能階。這些額外的能階可能是施子能階(Donor Level)、受子能階(Acceptor Level)、施子-受子對(Donor-acceptor Pair)，或是缺陷能階(Trap Level)等，圖 2.3。我們經由這些多餘能階所造成的螢光能量差異，便能推測出螢光的發光機制與雜種種類等相關訊息。

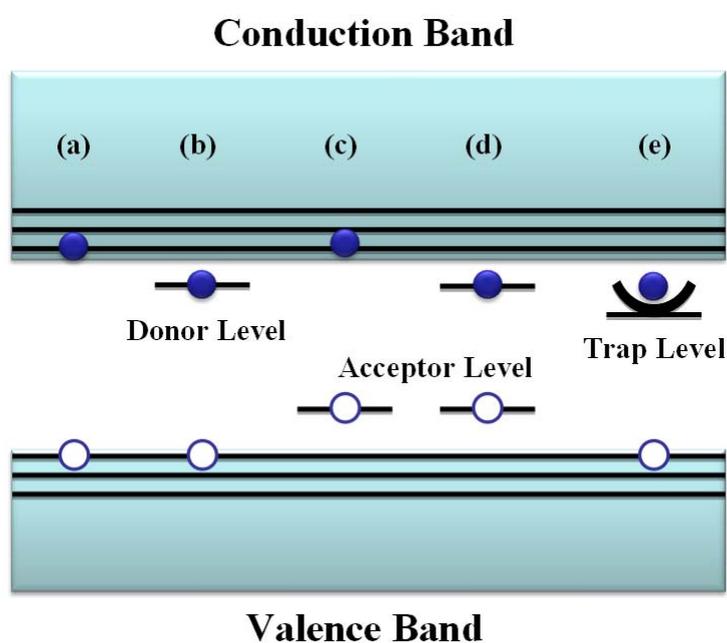


圖 2.3 雜質所造成的額外能階，

(a)無雜質摻雜；(b) Donor Level；(c) Acceptor Level；

(d) Donor-acceptor Pair；(e) Trap Level

2-1.3 溫度相依性

利用溫度變化與光激發螢光的相關性，我們可以知道溫度對於能隙的影響或是求得載子活化能(Activation Energy)等資訊。式 2.3 表示了能隙對於溫度的變化，一般情況下，能隙通常會隨著溫度升高而變小^{2.1}。

$$E_{gap}(T) = E_{gap}(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (2.3)$$

$E_{gap}(T)$ 與 $E_{gap}(0)$ 分別是溫度 T K 即 0 K 時的 E_{gap} ， α 與 β 分別是擬合參數。

式 2.4 表示了 PL 強度(I_{PL})與溫度的關係^{2.2}，通常螢光強度會隨著溫度升高而變弱，甚至在高溫時會有消光(Quench)的現象。

$$I_{PL}(T) = \frac{I_{PL}(0)}{1 + D \exp(-Ea/kT)}, \quad (2.4)$$

$I_{PL}(T)$ 與 $I_{PL}(0)$ 分別是溫度 T K 即 0 K 時的 I_{PL} ， D 是擬合參數， Ea 是 Activation Energy。螢光強度變弱主要是因為束縛載子受熱激發後，克服位能障礙並且以非輻射的形式釋放出能量。

2-1.4 躍遷選擇律(Selection Rule)

載子在能階中躍遷時，必須要遵守一定的規則，此規則便稱作 Selection Rule。以半導體量子點為例^{1.9}，量子點中會存在一些分裂能階，如圖 2.4，導帶的能階以量子數 $n=1e$ 、 $2e$... 來代表；而價帶則以量子數 $n=1h$ 、 $2h$... 來代表。當電子與電洞要進行再復合放光時，則必須得遵守量子數相等的 Selection Rule，式 2.5。

$$\Delta n = 0, \quad (2.5)$$

量子數相等的躍遷稱作允許躍遷(Allowed Transition)，反之則稱作非允許躍遷(Forbidden Transition)。此外 $n=1$ 視為基態放光(Ground State Emission)； $n=2$ 為第一激發態放光(First Excited State Emission)。

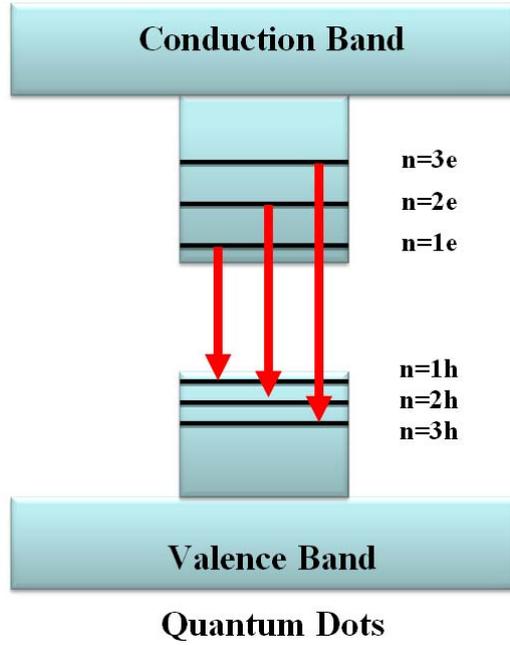


圖 2.4 量子點的 Transition Selection Rule



2-2 Time-resolved Photoluminescence

螢光若是從載子狀態的角度來看，又細分成 Frequency Domain 與 Time Domain 兩種，圖 2.5；Frequency Domain 就像上一節說明的，是一種載子處於穩定態時所得到的光譜，因此上述的螢光光譜又稱作穩定態光譜(Steady-state PL)；Time Domain 則是得知載子的動態情形，也就是即將討論的時間解析光譜(Time-resolved PL)，而我也針對幾種常運用在半導體上的光譜技術作詳細的介紹。

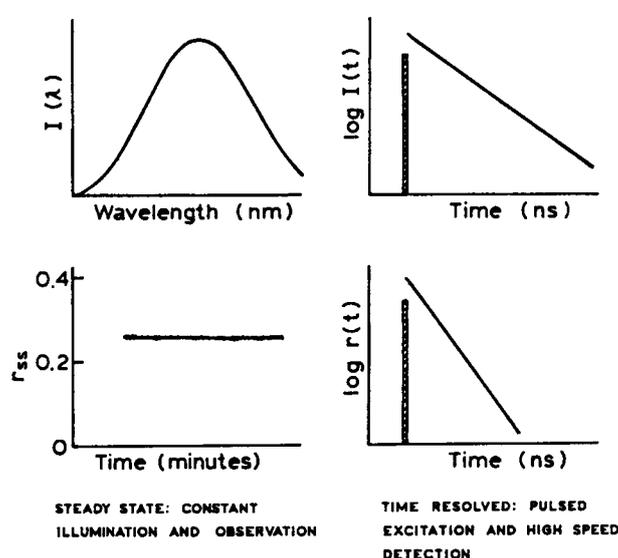


圖 2.5 Frequency Domain and Time Domain

2-2.1 Streak Camera

Streak Camera 是光電效應的一種應用^{1.30}，其裝置如圖 2.6 所示。樣品所發出來的螢光會經由聚焦鏡(Lens)聚焦至電極板(Photocathode)上並且產生光電子(Photoelectrons)，另一方面光電子也代表了螢光的強度。這些光電子被高電壓(約 2~5kV)加速後，進入了由兩片平行電板所組成的掃描區(Sweep Field)，最後將時間相關的訊號呈現於螢幕上。此方法得到的時間解析度便由電子系統的掃描速度(Sweep Rate)所決定，通常可達數十 ps 左右。Streak Camera 由於可以直接取得一

個大範圍波段的時間解析，因此時間解析度縱然不是最快，仍有很高的使用價值。

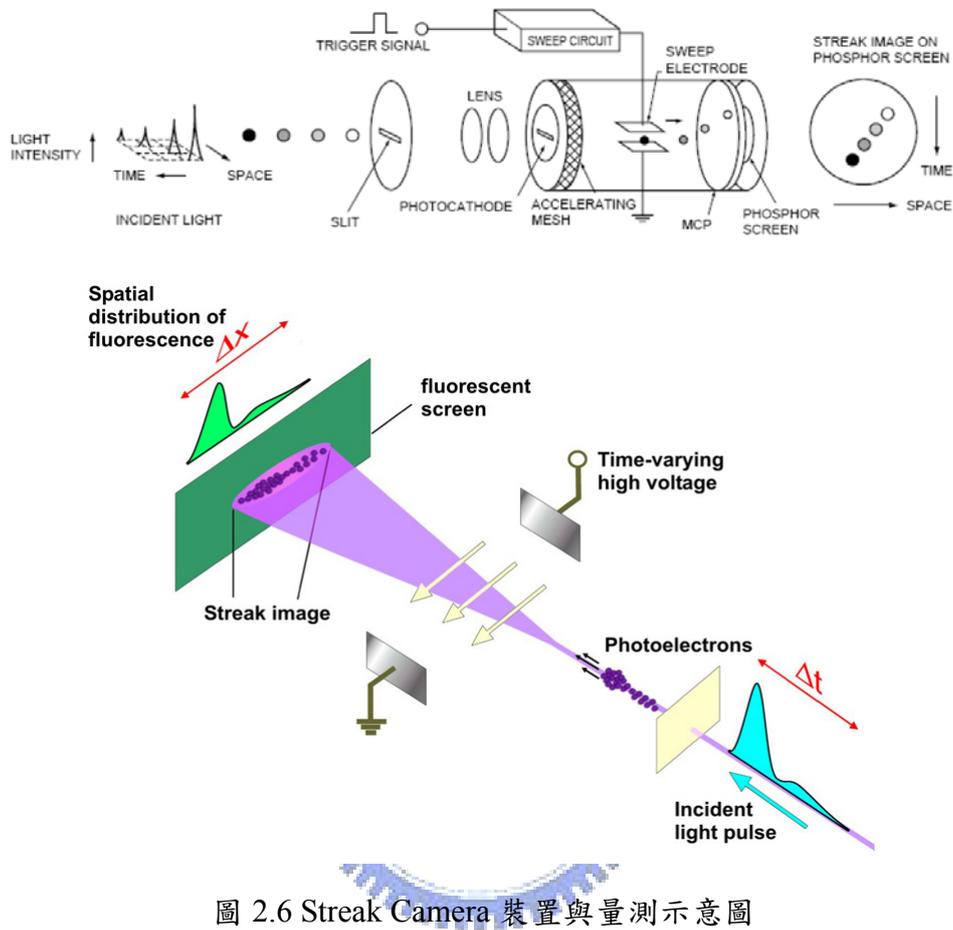


圖 2.6 Streak Camera 裝置與量測示意圖

2-2.2 Time Correlated Single Photon Counting

TCSPC^{2,3} 是一種可以對微弱且重複頻率(Repetition Rate)高的螢光作時間解析的光譜技術，而且有數十 ps 的時間解析能力。如圖 2.7 所示，偵測螢光時，控制在單一發雷射脈衝(Pulse)只對應到單一個螢光光子或是沒有螢光光子的條件下進行。鎖定特定的螢光波長後，偵測器會針對單個光子出現的時間與激發脈衝的時間差作準確的測量，並且累積多次週期性的訊號而得到光子出現的機率分布 $P(t)$ ，此分布就相當等於螢光強度對時間的衰變函數 $I(t)$ ，圖 2.8。為了達到光譜的準確性，實驗條件必須要求在每個週期所偵測到的光子數目遠小於 1，如此才能真實的重現放光訊號的瞬態波形(Temporal Profile)，若是一發脈產生過多的

螢光光子，則這些多餘光子可能會使得螢光訊號的衰減時間變短而造成實驗的誤差^{2.4}。

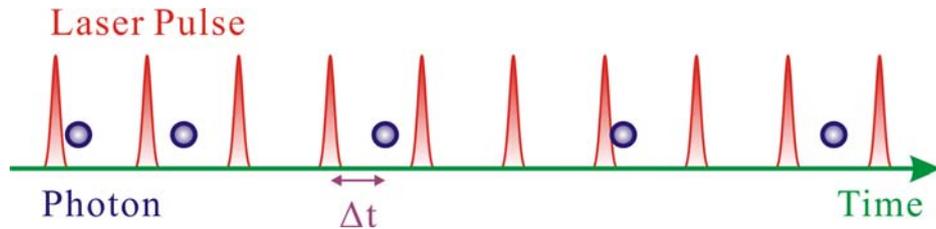


圖 2.7 控制在單一發 Laser Pulse 只對應到單一個螢光光子或是沒有螢光光子的條件

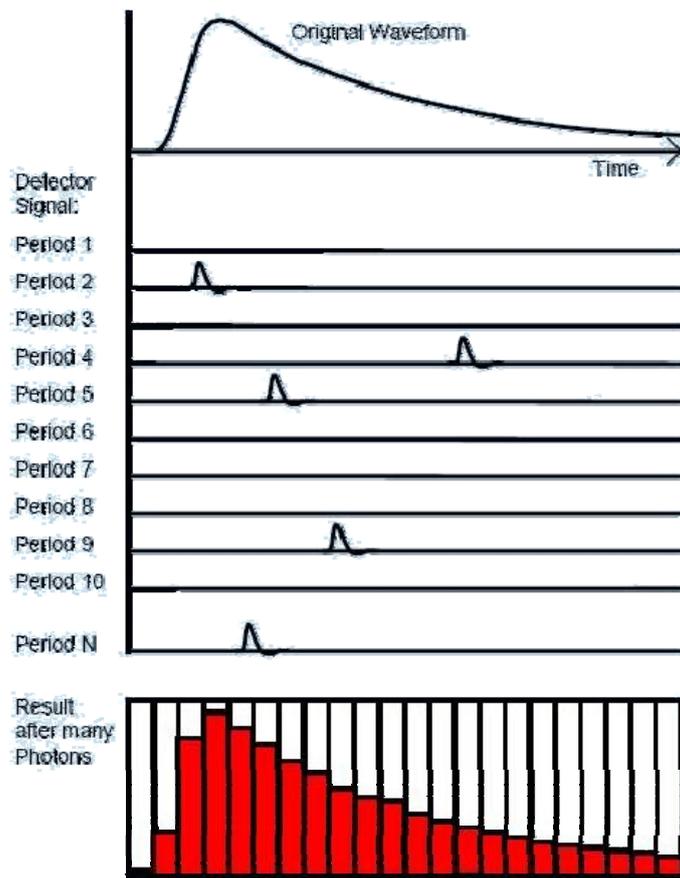


圖 2.8 經過多次累積，可以得到光子出現的機率分布 $P(t)$

2-2.3 Pump-probe Spectroscopy

上述所提及的時間解析光譜是利用電子元件來做偵測，雖然操作起來非常的便利，但因為受限於電子元件反應時間，使得量測的時間解析度只能到達 ps 的

數量級。Pump-probe 是配合一些光學的技术，在理想的狀態下，其時間解析力便等於雷射的脈衝寬度^{1.31-1.32}。若是我們使用飛秒雷射當作實驗光源，那我們就能輕易的取得 fs 數量級的動態過程。圖 2.9，一道脈衝雷射經過分光鏡之後被分成兩道，一道是 Pump Pulse；另一道是 Probe Pulse。Pump Pulse 先激發預研究的樣品，而 Probe Pulse 則經過一個由移動平台(Translation Stage)以及回射鏡(Retroreflector)所組成的時間延遲平台(Optical Delay Line)後才打到樣品。利用時間延遲平台可以改變 Probe Pulse 的光程而產生一段延遲時間，因此 Probe Pulse 便能探測不同時間點時，樣品變化的狀態。Probe 的方式一般有雷射誘導螢光、多光子離子化、瞬態吸收等，依照不同的實驗架構，可以使用最適合的探測方法。以半導體材料而言，利用 Pump Pulse 激發樣品，改變樣品的狀態，藉由控制 Probe Pulse 的光程差並量測 Probe Pulse 的訊號強度，就可以獲得電子與電洞隨時間的分布狀況。

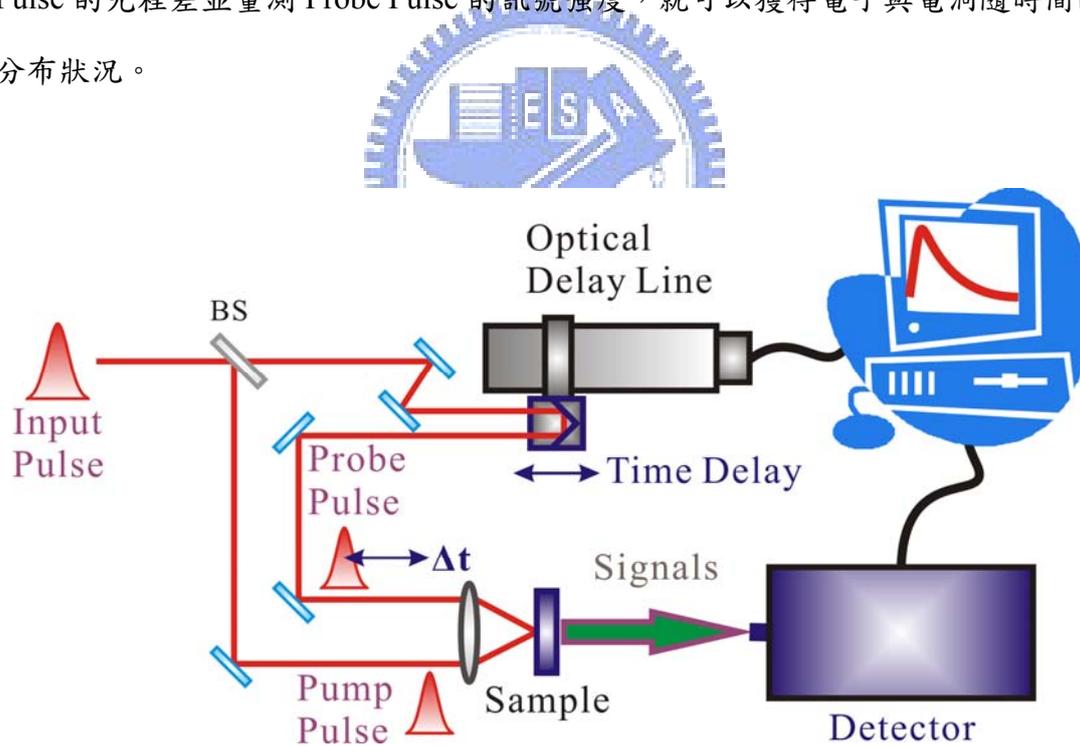


圖 2.9 Pump-probe 實驗示意圖

2-2.4 Fluorescence Up-conversion Spectroscopy

Up-conversion 在架構上非常類似 Pump-probe 的技术且時間解析度也可達到雷射的脈衝寬度範圍，圖 2.10，最主要的差別在於 Pump-probe 的 Probe 是直接

針對樣品本身去做探測；而 Up-conversion 則是利用非線性光學(Nonlinear Optics)的原理，間接地探測樣品所放射出來的螢光(Up-conversion 系統中，Probe Pulse 又稱之為 Gate Pulse)。1960 年代雷射發明之後，Franlen 等人就利用紅寶石雷射射入石英晶體之中，他們發現除了原本的雷射波長有穿透之外，更有其他新的訊號產生，而這訊號剛好就是原本雷射波長的一半，而這也是第一次在實驗中發現倍頻的訊號，並且使得非線性晶體進行光譜轉換變成可能^{2.4}。Up-conversion 技術的構想是 1960 年由 J. A. Armstrong 等人所提出^{1.33}，而 1977 年 Halliday, Topp 首次將此技術應用在螢光的量測上^{2.6}。

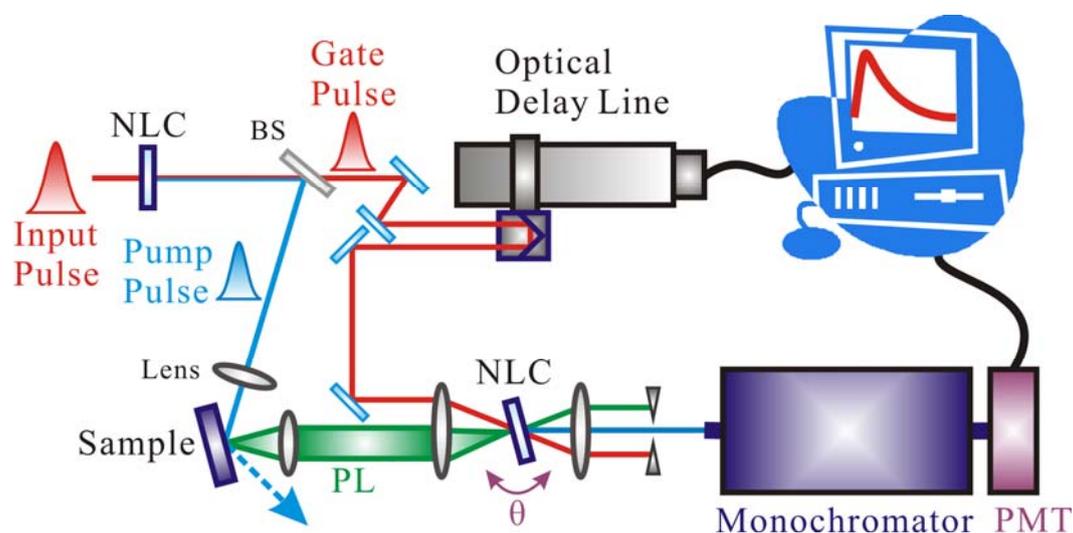


圖 2.10 Fluorescence Up-conversion 實驗示意圖

利用非線性光學進行光的頻率轉換主要有倍頻(Harmonic Generation, HG)、合頻(Sum Frequency Generation, SFG)、差頻(Difference Frequency Generation, DFG)等^{2.7-2.8}。Up-conversion 即利用合頻的原理，將 Gate Pulse 與樣品的 PL 同時聚焦在非線性晶體上並且重合，這兩道光會在非線性晶體內轉換成另一道頻率較高的光訊號，此頻率恰好為兩入射光之合，亦即合頻訊號。以下將針對合頻的原理做詳細的敘述。

首先，一個介電物質(Dielectric Materials)置入一個電場中，圖 2.11，此物質

會被引誘出一個極化狀態(Induced Polarization)，式 2.6。若是從電磁學的角度來看，式 2.6 又可以表示成式 2.7。

$$P = \alpha E, (2.6)$$

$$P = \epsilon_0 \chi E, (2.7)$$

α 是 Polarizability， ϵ_0 是 Electric Permeability， χ 是 Electric Susceptibility。物質的極化是由於電場改變了原子或是分子的電子分布所造成結果，換句話說就是物質中正電荷(Positive Charge)與負電(Negative Charge)離開了原本的平衡狀態，如圖 2.12。

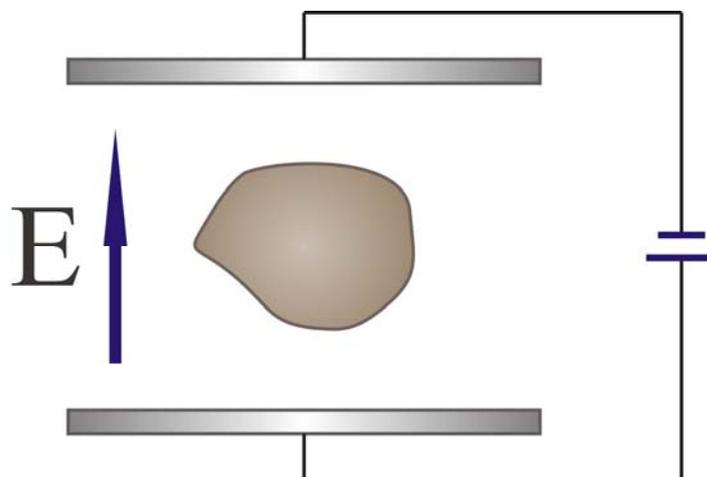


圖 2.11 介電物質置入一電場中

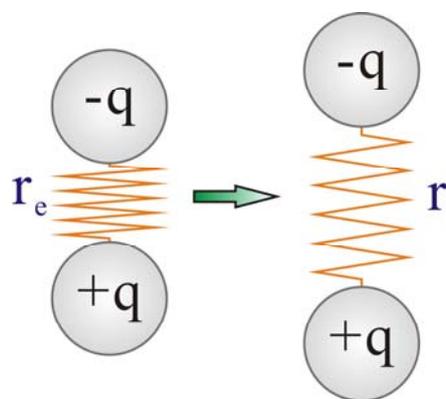


圖 2.12 物質產生極化現象

考慮電場若隨著時間震盪如電磁波，式 2.8，此時物質的極化也會隨著電場作震盪。假設物質受到極化的反應時間無限快，那麼 Induced Polarization 便表示成式 2.9。

$$E(t) = E_0 \cos \omega t, \quad (2.8)$$

$$P(t) = \epsilon_0 \chi E(t) = \epsilon_0 \chi (E_0 \cos \omega t), \quad (2.9)$$

從 2.9 式可得知 $P(t)$ 會與原本的電磁波有相同的頻率(ω)，因此電磁波通過這個物質後，經由物質的震盪會重新放射出相同頻率的電磁波。然而剛才假設的極化反應時間無限快是不太正確的，物質受到電磁波而產生極化現象是會有一個延遲時間，這也是電磁波在物質中行進時會有折射現象的原因。

剛才說明的是線性光學所表現出來的現象，現在想像虎克定律所提到的，彈簧受外力作用時伸長量會與外力成正比，然而當外力大到某種程度後，伸長量與力的大小便不再呈現線性關係。從光學的角度來看，施加電場的大小便很類似虎克定律一般，當電場大小過大，那麼 Induced Polarization 便不再遵守線性關係，並且會產生非線性效應出來，圖 2.13。

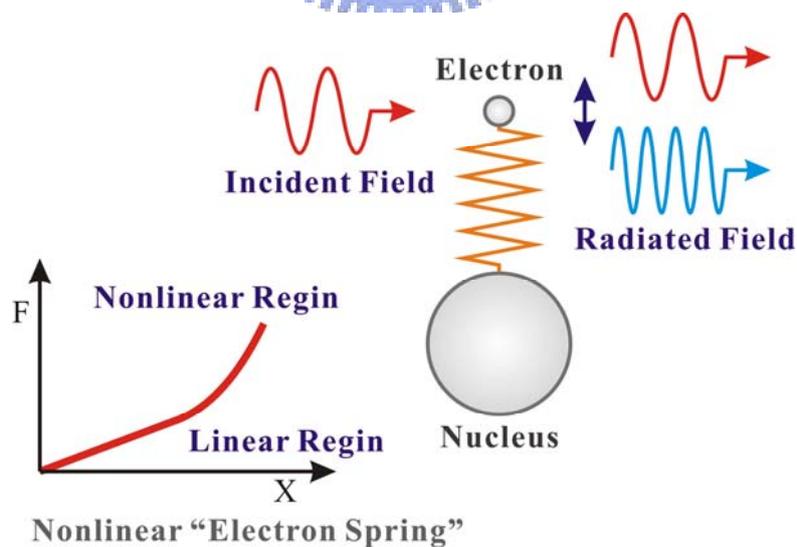


圖 2.13 如同虎克定律一般，當電場大小過大時，
Induced Polarization 便不再遵守線性關係

強電場下為了符合非線性效應的結果，Induced Polarization 便必須加入高階項，式 2.10。

$$P(t) = \epsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots) \quad (2.10)$$

$$= P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots$$

其中 $P^{(1)}(t)$ 是線性光學的 Induced Polarization，而 $P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots$ 則是非線性效應的修正項。這邊需要注意的是 χ ， $\chi^{(n)}$ 是指 n 階項的 Susceptibility 而且也是一個張量(Tensor)，由此也可以知道 Induced Polarization 不一定要跟電場同方向。圖 2.14 表示非線性效應底下，電場與 Induced Polarization 的關係圖。

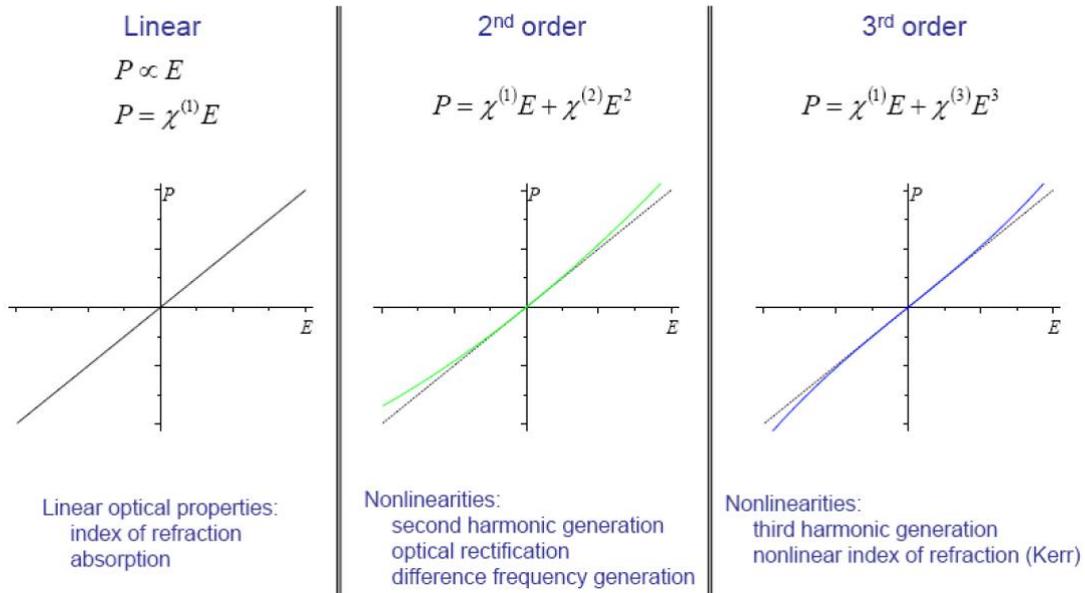


圖 2.14 考慮高階項時，Induced Polarization 開始偏離線性關係

Up-conversion 是取得 Gate Pulse 與 PL 的 SFG，在此主要討論 Induced Polarization 的二階項，式 2.11。

$$P^{(2)}(t) = \epsilon_0\chi^{(2)}E^2 \quad (2.11)$$

圖 2.15，假設兩束不同頻率的電磁波(ω_1 、 ω_2)，式 2.12，以共線(Collinear)的方式射入一個非線性晶體(Nonlinear Optics Crystal)中，那麼最後會有哪種頻率的電磁波(ω_3)產生？兩束電磁波經過疊加(Superposed)之後可寫成式 2.13。

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^0 \cos \omega_1 t \\ E_2 &= E_2^0 \cos \omega_2 t \end{aligned}, \quad (2.12)$$

$$E(t) = E_1 + E_2 = E_1^0 \cos \omega_1 t + E_2^0 \cos \omega_2 t, \quad (2.13)$$

最後，二階項的 Induced Polarization 將表示成式 2.14。

$$\begin{aligned} P^{(2)}(t) &= \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \\ &= \epsilon_0 \chi^{(2)} (E_1^0 \cos \omega_1 t + E_2^0 \cos \omega_2 t)^2 \\ &= \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} \left[\begin{aligned} &(E_1^{02} + E_2^{02}) + \\ &E_1^{02} \cos 2\omega_1 t + E_2^{02} \cos 2\omega_2 t + \\ &2E_1^0 E_2^0 (\cos(\omega_1 + \omega_2)t + \cos(\omega_1 - \omega_2)t) \end{aligned} \right] \end{aligned}, \quad (2.14)$$

從 2.14 式子可以發現，二階項的 Induced Polarization 將會轉換出 4 種不同頻率的新電磁波： $\omega_3 = 2\omega_1$ 、 $2\omega_2$ 是原本電磁波各別的 SHG； $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ 是兩電磁波的 SFG；而 $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ 是兩電磁波的 DFG。

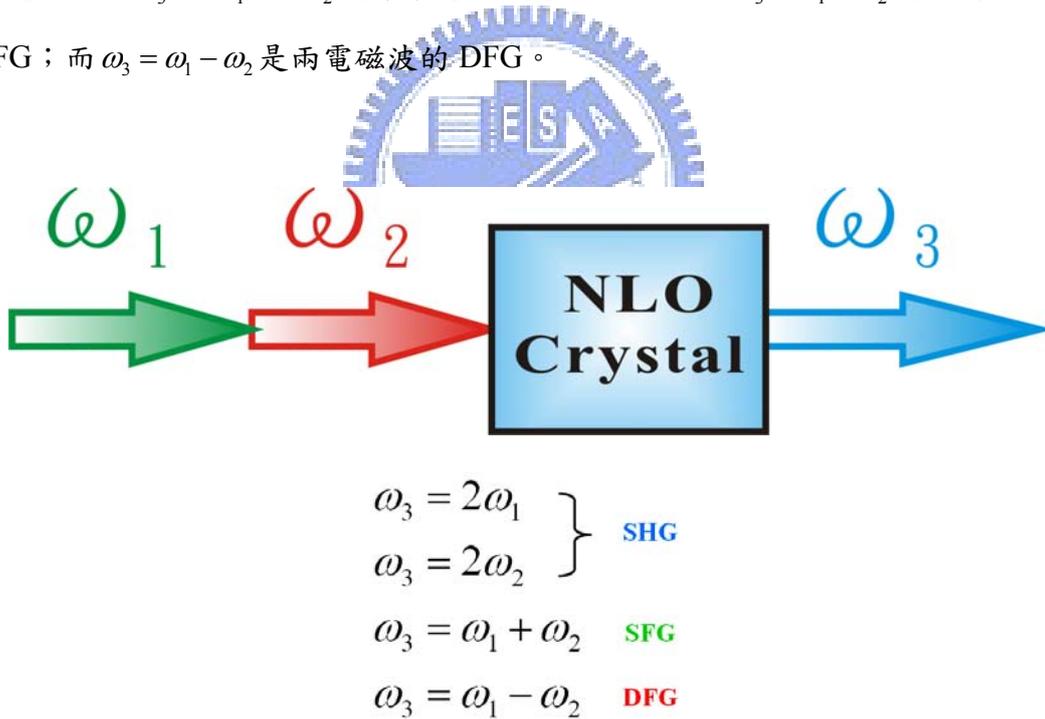


圖 2.15 兩電磁波以 Collinear 的形式射入 NLO Crystal 中，

並且轉換出 SHG、SFG、DFG

如果考慮電磁波是以非共線(Non-collinear)的形式入射到非線性晶體中，圖 2.16，由於電磁波會有各別的行進方向，加入電磁波的波向量(\vec{k})後，式 2.12 將

修改成式 2.15。

$$\begin{aligned}
 P^{(2)}(t) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \\
 &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left[E_1^0 \cos(\omega_1 t - \bar{k}_1 \cdot \bar{r}) + E_2^0 \cos(\omega_2 t - \bar{k}_2 \cdot \bar{r}) \right]^2 \\
 &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left[(E_1^{0^2} + E_2^{0^2}) + \right. \\
 &\quad \left. E_1^{0^2} \cos 2(\omega_1 t - \bar{k}_1 \cdot \bar{r}) + E_2^{0^2} \cos 2(\omega_2 t - \bar{k}_2 \cdot \bar{r}) + \right. \\
 &\quad \left. 2E_1^0 E_2^0 [\cos((\omega_1 + \omega_2)t - (\bar{k}_1 + \bar{k}_2) \cdot \bar{r}) + \cos((\omega_1 - \omega_2)t - (\bar{k}_1 - \bar{k}_2) \cdot \bar{r})] \right]
 \end{aligned}$$

, (2.15)

在此也同樣的轉換出 SHG、SFG 與 DFG。值得一提的是 ω_3 代表的是能量守恆 (Energy Conservation), $\Delta\omega=0$; \bar{k}_3 則是代表了動量守恆 (Momentum Conservation)或是常聽見的相位匹配(Phase Matching), $\Delta\bar{k}=0$ 。

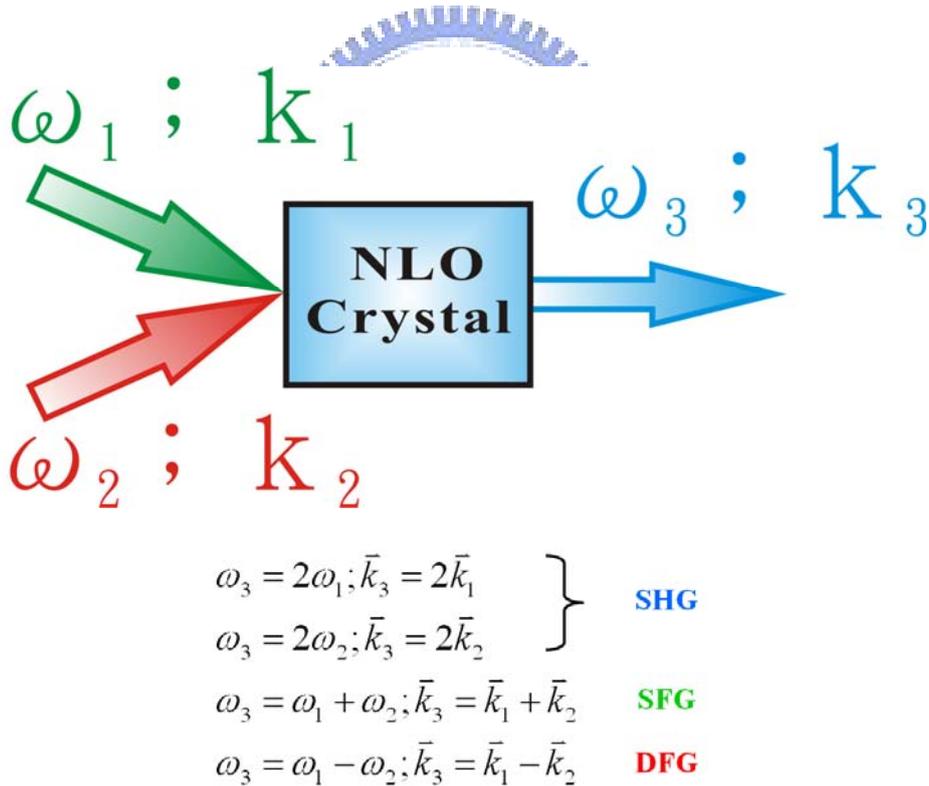
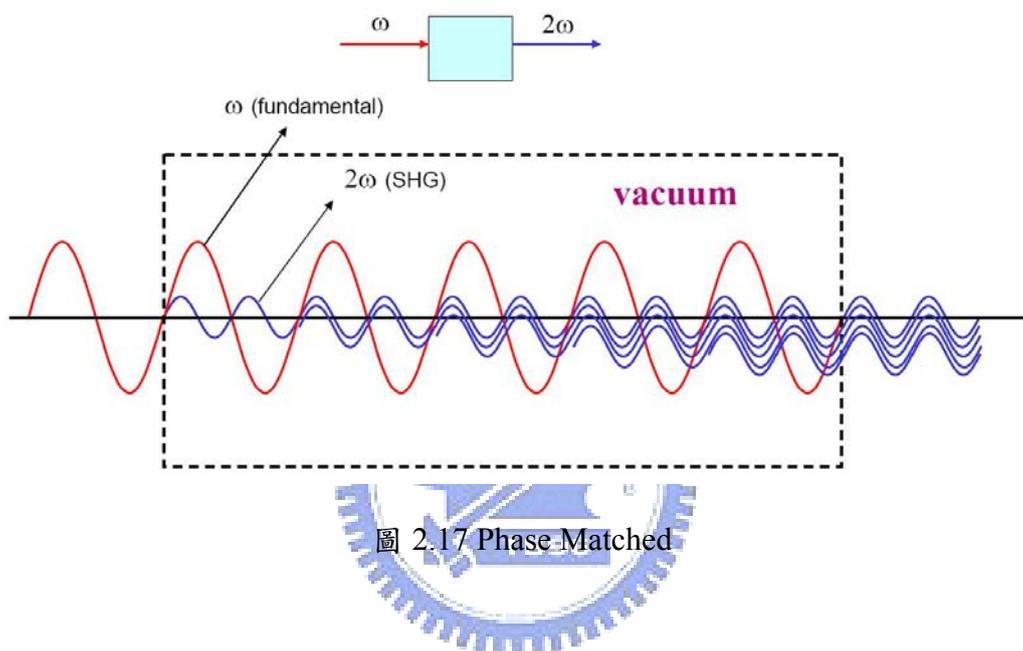


圖 2.16 兩電磁波以 Non-Collinear 的形式射入 NLO Crystal 中，
也同樣地轉換出 SHG、SFG、DFG

上述所說明的轉換模型其實是有缺陷的，它必須在物質對於任何波長傳播

時，傳播速度都一樣快的情況底下才能成立。圖 2.17，假設真空是一種非線性晶體，那麼一道電磁波在傳播並且進行倍頻轉換時，因為原本頻率的電磁波與經過倍頻轉換後的電磁波在物質內傳播速度一樣，式 2.16，所以相位便能完美的匹配 (Phase Matched)。

$$c(\omega) = c(2\omega), \quad (2.16)$$



然而我們知道真空是不會有非線性效應的，而且任何物質對於不同波長傳播時不可能一樣快，圖 2.18，因此電磁波在物質內進行倍頻轉換時，由於轉換後的倍頻電磁波相位不匹配 (Phase Mismatch)，式 2.17，最終則破壞整個轉換效果，圖 2.19。

$$\begin{aligned} \Delta k &= 2k(\omega) - k(2\omega) \\ &= \frac{2\omega \cdot n(\omega)}{c} - \frac{2\omega \cdot n(2\omega)}{c}, \quad (2.17) \\ &= \frac{2\omega}{c} [n(\omega) - n(2\omega)] \\ &\because n(\omega) \neq n(2\omega) \quad \therefore \Delta k \neq 0 \end{aligned}$$

其中 $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega \cdot n(\omega)}{c}$ ，n 為折射率 (Refraction Index)。

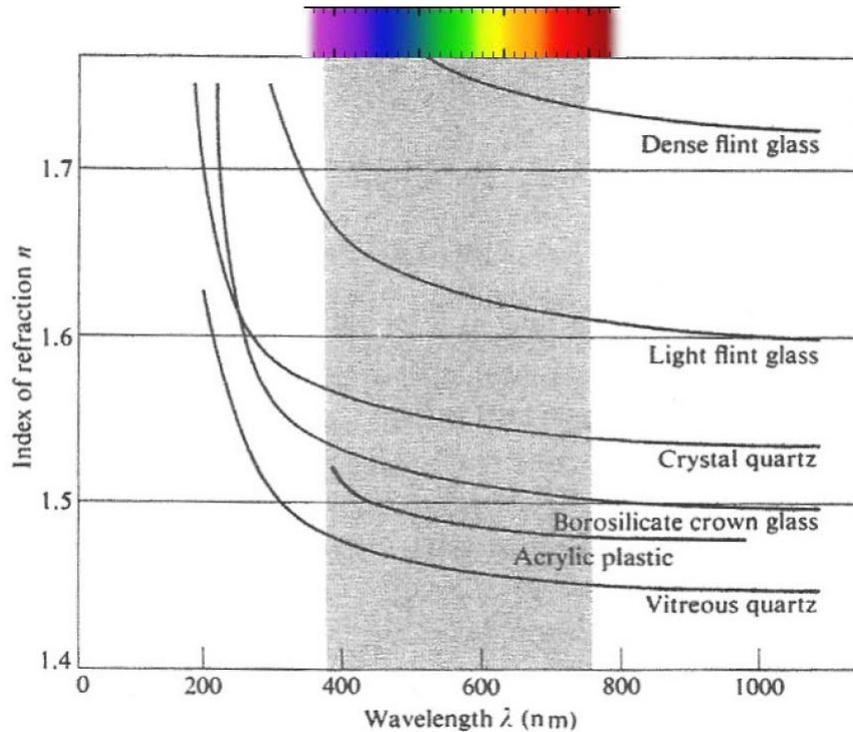


圖 2.18 光在物質內傳播時，折射率會隨著波長的不同而有所改變

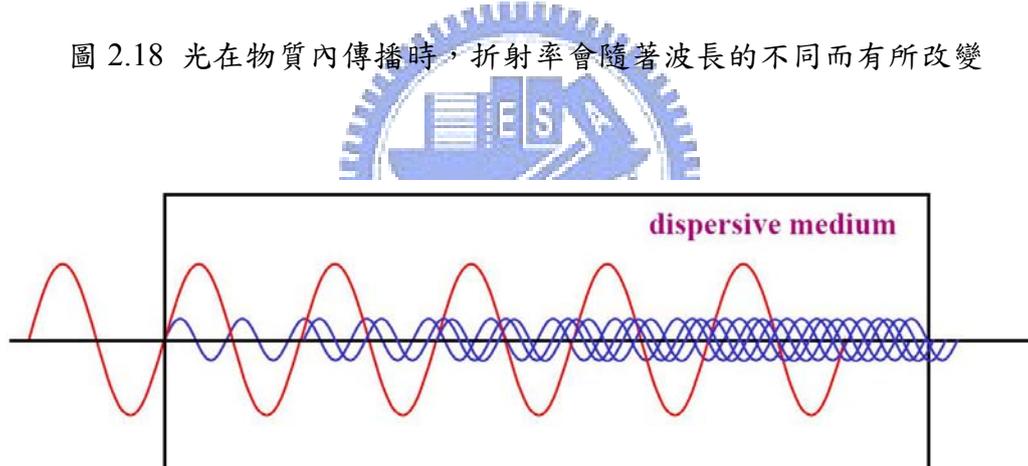


圖 2.19 Phase Mismatch

為了能夠 Phase Matching，那麼就需要找到一個方法可以達到 $n(\omega) = n(2\omega)$ 的條件，而利用雙折射(Birefringent)特性正好可以符合這樣的需求。

單光軸雙折射晶體(Uniaxial Birefringent Crystals)是此類頻率轉換最常被使用的非線性晶體。由於晶格結構的關係，單光軸雙折射晶體存在一個獨特的對稱軸，此軸便稱為光學軸(Optic Axis, OA)。當電磁波在這晶體內傳播時，若電磁波的電場方向垂直 OA，則此電磁波便稱為 Ordinary Ray (O-ray)；若平行 OA，

則稱為 Extraordinary Ray (E-ray)，圖 2.20。O-ray 的折射率(n_o)不會隨著入射方向而改變，但是 E-ray 的折射率(n_e)會隨著入射方向不同而有所變化，由波的行進方向(\vec{k})與 OA 所夾的角度(θ)，我們可以推導出式 2.18。

$$\frac{1}{n_e^2(\theta)} = \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2(90^\circ)} + \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} , (2.18)$$

當 $\theta = 90^\circ$ 時， $n_e(\theta) = n_e$ ； $\theta = 0^\circ$ 時， $n_e(\theta) = n_o$ 。圖 2.21 表示負型雙折射晶體($n_e < n_o$)與正型雙折射晶體($n_e > n_o$)中，波向量與不同夾角之間所造成的折射率變化，其中又以負型雙折射晶體較為廣泛使用。

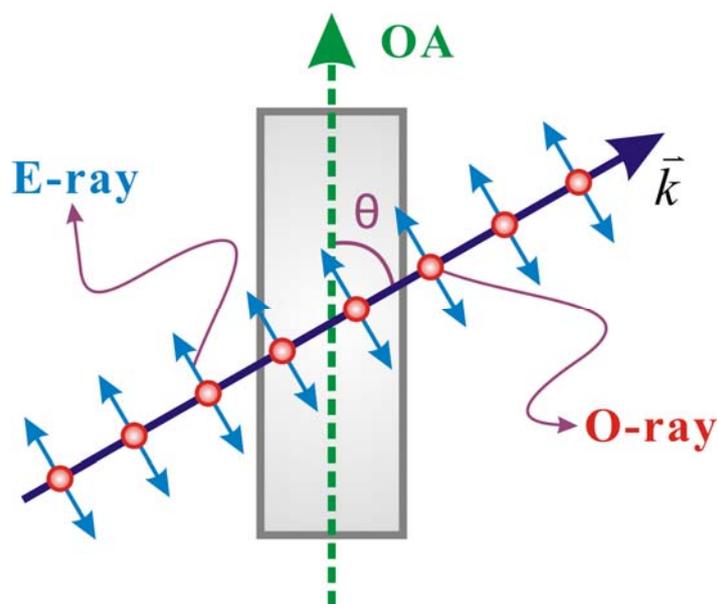


圖 2.20 O-ray and E-ray

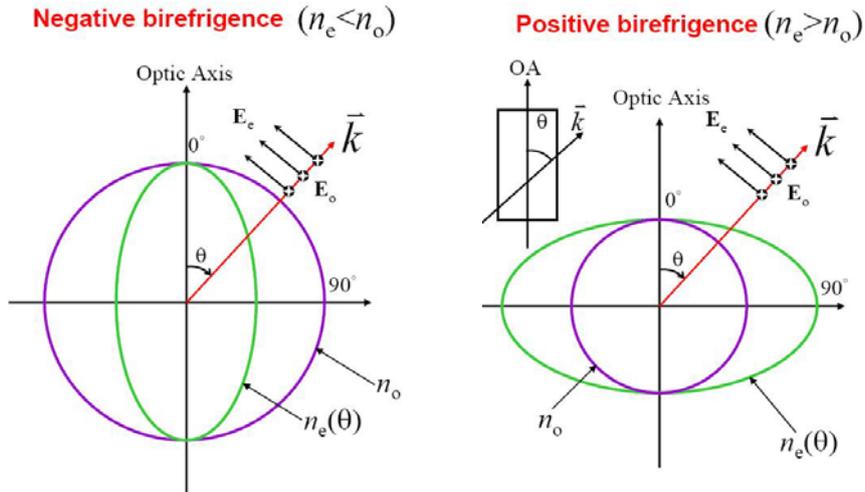


圖 2.21 \vec{k} 與 θ 之間的關係

以型態一(Type I)的 Phase Matching 為例，若是正型晶體，入射 Extraordinary 方向的電磁波(ω)，則會在 Ordinary 方向產生倍頻電磁波(2ω)；若是負型晶體入射 Ordinary 方向的電磁波(ω)，則會在 Extraordinary 方向產生 SHG(2ω)，配合 θ 與折射率之間的關係後，我們便可以調控 θ 來得到 Phase Matching 的效果，圖 2.22。

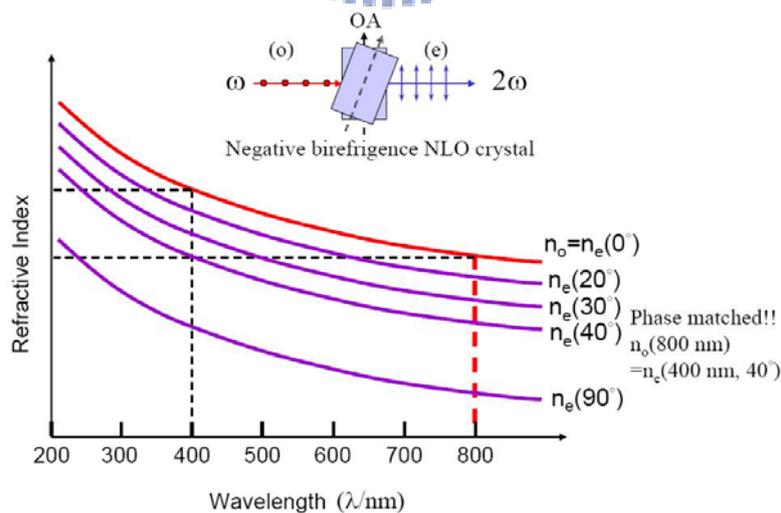


圖 2.22 調控 θ ，可以在某個角度時使得 $n_o(\omega) = n_e(2\omega)$

而達到 Phase Matching 的效果

表 2.1 歸納出型態一與型態二(Type II)在進行 SFG 轉換時的 Phase Matching 情形。實際在做 SFG 轉換時，如果使用 Type I 的非線性晶體，表 2.2，入射兩道電磁波(ω_1 、 ω_2)的電場方向(E_1 、 E_2)需一致，而轉換出來的 SFG($\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$)，其電場方向(E_3)會與兩入射電磁波垂直($E_1 \parallel E_2 \perp E_3$)，最後調控 θ 來達到 Phase Matching($\Delta\vec{k} = \vec{k}_3 - (\vec{k}_1 + \vec{k}_2) = 0$)，並且獲得最佳的轉換效果，圖 2.23。Type II 的非線性晶體不同處在於入射電磁波的電場方向須垂直，而轉換出來的 SFG，其電場方向會與頻率較小的入射波一致($E_1 \perp E_2$ ， $E_3 \parallel E_1$ ， $\omega_2 \geq \omega_1$)，圖 2.24。

	Positive Uniaxial ($n_e > n_o$)	Negative Uniaxial ($n_e < n_o$)
Type I	$n_3^o \omega_3 = n_1^e \omega_1 + n_2^e \omega_2$	$n_3^e \omega_3 = n_1^o \omega_1 + n_2^o \omega_2$
Type II	$n_3^o \omega_3 = n_1^o \omega_1 + n_2^e \omega_2$	$n_3^e \omega_3 = n_1^e \omega_1 + n_2^o \omega_2$

表 2.1 不同的 Phase Matching 種類

	Type I $E_1 \parallel E_2 \perp E_3$	Type II $E_1 \perp E_2$ $E_3 \parallel E_1$
Positive	(e) (e) (o)	(o) (e) (o)
Negative	(o) (o) (e)	(e) (o) (e)

表 2.2 入射的電磁波與轉換後的電磁波，其電場方向的相對關係

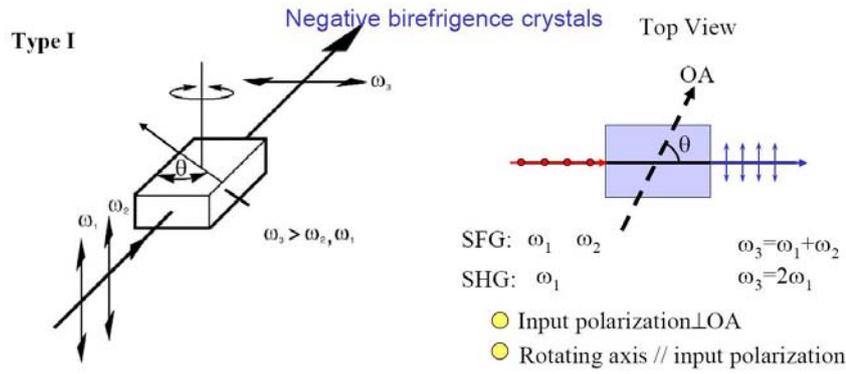


圖 2.23 實際使用 Type I 負型晶體做頻率轉換的示意圖

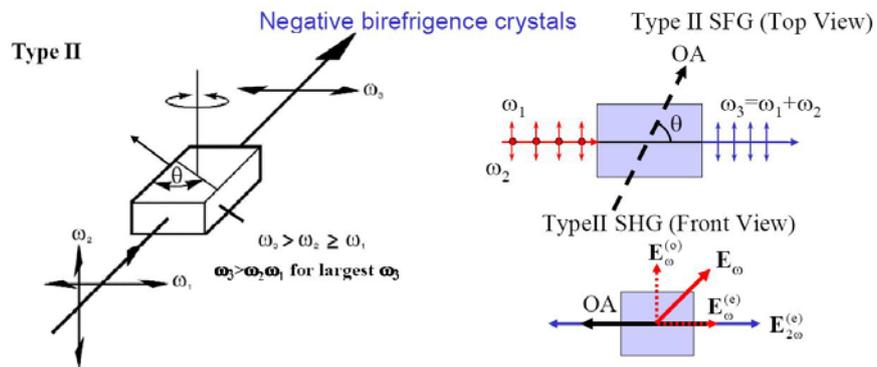


圖 2.24 實際使用 Type II 負型晶體做頻率轉換的示意圖

了解 SFG 原理以及 Phase Matching 所需要的條件以後，可以知道 Up-conversion 關鍵處便在於非線性晶體，PL 與 Gate Pulse 同時聚焦在非線性晶體上並且重合，經過調整 θ 來達到 Phase Matching 的條件時，我們便可以順利地得到最佳的 SFG 轉換訊號，圖 2.25。實驗時經由 Optical Delay Line 來控制 Gate Pulse 的光程差，使 Gate Pulse 到達非線性晶體的時間有所不同，如此一來我們便能獲得螢光強度隨著時間的變化情形，圖 2.26。

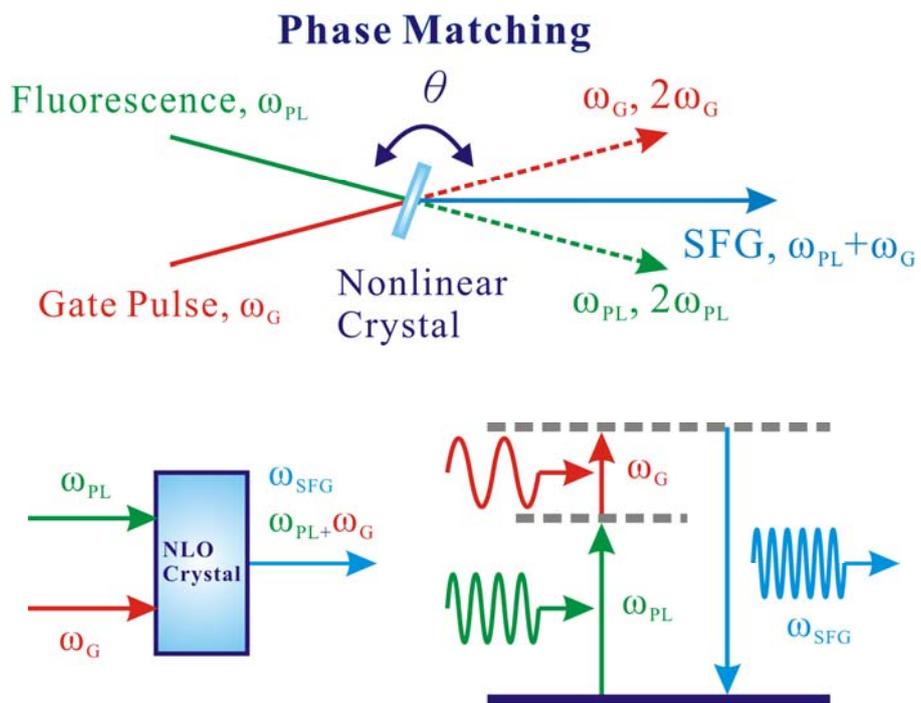


圖 2.25 達到 Phase Matching 後，
可得到最佳的 SFG 轉換訊號

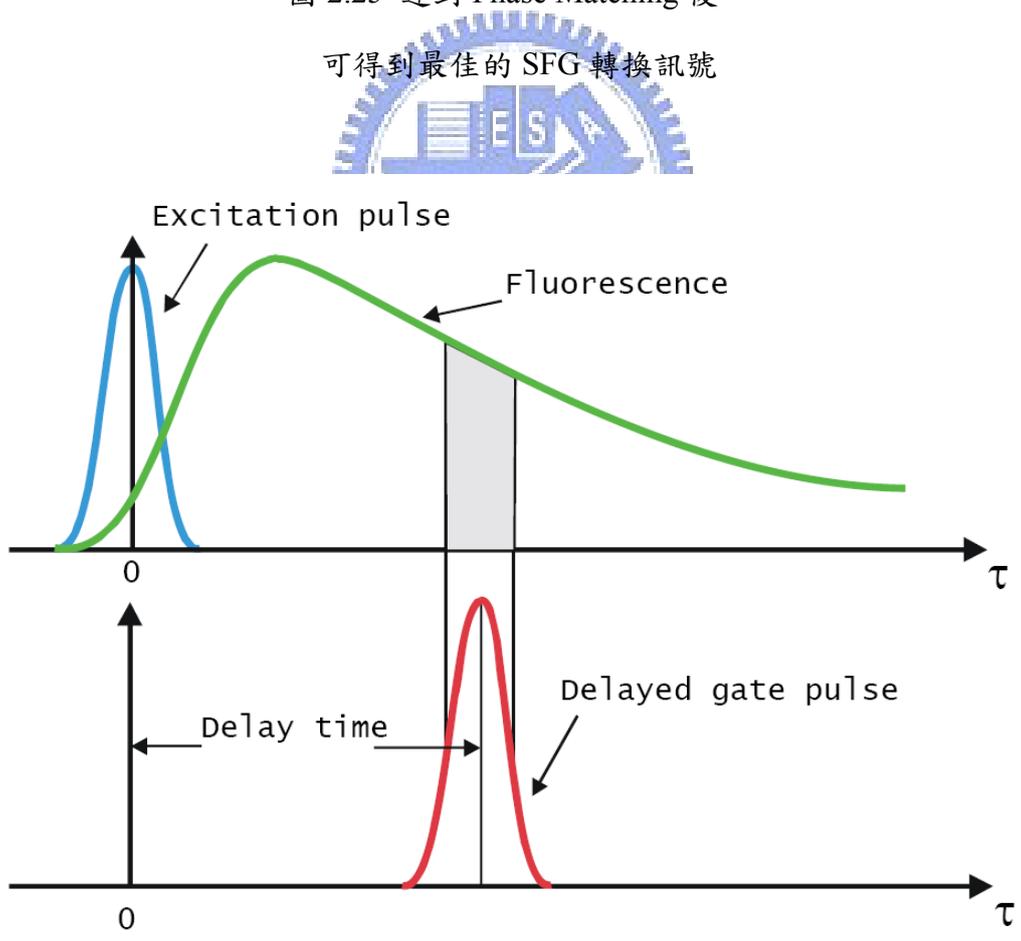
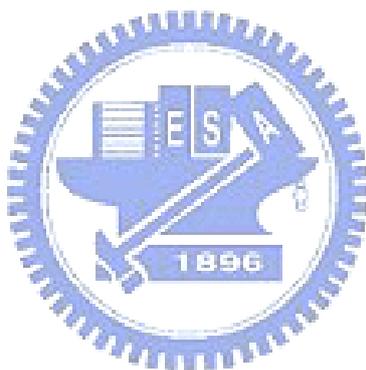


圖 2.26 改變 Gate Pulse 的 Delay Time，
可以掃出螢光強度隨著時間的變化情形

2-3 References

- 2.1 H. P. Tranitz et al. Phys. Rev. B, **65** 035325 (2002)
- 2.2 J. C. Kim et al. Appl. Phys. Lett. **75** 214 (1999)
- 2.3 <http://www.boselec.com/products/sigtcspec.htm>
- 2.4 B. Valeur, “Molecular Fluorescence : Principles and Applications”, Wiley-VCH, New York (2002)
- 2.5 P. A. Franken et al. Phys. Rev. Lett. **7** 118 (1961)
- 2.6 L. A. Halliday et al. Chem. Phys. Lett. **46** 8 (1977)
- 2.7 Robert W. Boyd, “*Nonlinear Optics*”, Academic Press (1992)
- 2.8 P. Y. Cheng, “*Laser Chemistry*”, (2006)



第三章 樣品介紹與實驗設備

3-1 Samples

實驗上所使用的樣品是請交通大學電子系博士班羅明城與凌鴻緒學長幫我們利用分子束磊晶(Molecular Beam Epitaxy, MBE)成長的，樣品為 InAs/GaAs Self-assumabled Quantum Dots (QDs)、InAs/GaAs Self-assumabled Quantum Rings (QRs)與介於 QDs 和 QRs 之間的 InAs/GaAs Self-assumabled Quantum Volcanos (QVs)。

3-1.1 Stranski-Keastanov (S-K)成長方法

首先，先簡單介紹樣品的成長方式，InAs/GaAs 奈米結構是利用 MBE，以 S-K 成長方法製作出來的，圖 3.1。S-K 模式是指異質介面中，由於晶格常數的不匹配(約 7%)，使得磊晶層受到應力(Strain)影響而產生應變，最後造成二維平面結構轉變成三維島狀或點狀結構的一種形式^{3.1-3.3}。成長時會先在基板(Substrate)上磊晶一層很薄的溼潤層(Wetting Layer, WL)，基板與溼潤層間由於晶格常數不同，在介面處便開始產生張力，隨著磊晶層的厚度持續增加，系統的張力將會累積到一個臨界值，此時為了降低總位能，整個系統便會自發性的釋放出一些能量，最終造成二維的平面結構無法持續成長而轉變成三維的島狀或點狀結構。Grundmann 與 Bimberg 曾發表出金字塔型的 InAs 量子點，假如面的角度為 45° 的話，所釋放出來的能量會比同體積的二維平面結構高出 60%，因此這種自發行的結構轉變，確實能使整體結構趨向一個較穩定的狀態^{3.4}。

其他也有晶格常數差異較小的(約 1%以下)，由於張力累積不大，只能維持原本的二維平面結構，此模式稱為 Frank van der Merve (FM)磊晶法；若是晶格常數差異較大(<7%)，則因應力過大，在還沒形成二維平面結構之前，已經形成三維的島狀結構，此模式稱為 Volmer-Weber (VW)磊晶法^{1.4}。

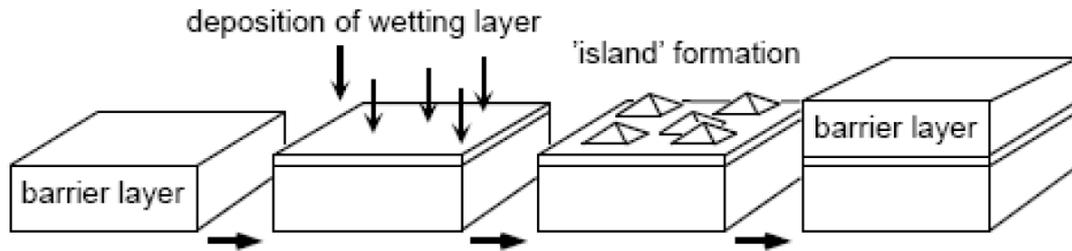


圖 3.1 S-K 磊晶法流程圖

3-1.2 InAs/GaAs Self-assumabled Quantum Dots

實驗的樣品皆成長於 GaAs Substrate (001) 面上，MBE 機台為 Varian GEN II Solid-source MBE System。

量子點，圖 3.2，的製作大致分成下列幾個步驟：

1. 在 600°C 的環境下成長 200nm GaAs Buffer Layer 來覆蓋 Substrate；
2. 成長一層 30nm Al_{0.3}GaAs 當作載子侷限層(Carrier Confine Layer)；
3. 成長一層 150nm GaAs，此層又稱為 Barrier Layer；
4. Barrier Layer 成長階段的最後過程中會將溫度從 600°C 降至 520°C，接著成長 2.6 分子層(Monolayer) 的 InAs，磊晶的速率大約控制在 0.056 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 。InAs 與 GaAs 的晶格常數大約相差 7.2%，因此結構會自發性的形成點狀結構(QDs)。
5. 當量子點形成後，覆蓋一層 150nm GaAs，此過程中會將溫度升回 600°C；
6. 接著成長 30nm Al_{0.3}GaAs，配合步驟 2 所成長的 Al_{0.3}GaAs，在實驗時可確保受光激發的載子，將被侷限於步驟 2~6 的結構當中；
7. 最後重複步驟 3、4，製作出條件一樣的量子點，而此層的目的是為了保護結構，並且利於結構形貌的量測。

實驗所使用的量子點樣品總共有三種，上述的步驟是樣品一(lm4683)的製作方法；樣品二(lm4628)與樣品三(lm4630)於步驟 4 中將溫度降至 480°C，並且成長 2.4 Monolayer 的 InAs，而樣品二更重覆地成長 10 層的量子點，圖 3.3。

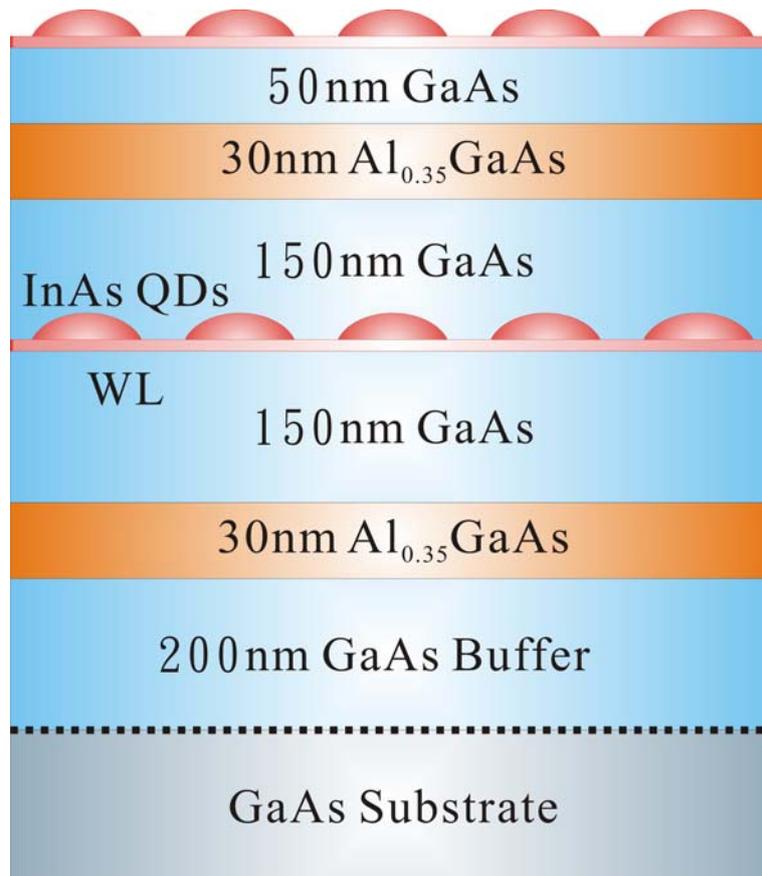


圖 3.2 量子點的結構示意圖

3-1.3 InAs/GaAs Self-assumabled Quantum Rings

量子環，圖 3.4，的製作是在量子點形成時，沉積一層約 2nm GaAs (Capping Layer)，由於量子點受到周圍 GaAs 張力的拉扯，中間部分便會凹陷下去而形成環狀的結構，圖 3.5，張力作用時間越長，中間凹陷的程度也越深^{1,14}。

實驗所使用的量子環樣品總共有四種，樣品四(lm4593)、樣品五(lm4729)、樣品六(lm4691)是以樣品一為基礎，經過不同時間拉扯後所形成的量子環結構，其中樣品四與樣品五由於作用時間較短造成凹陷程度較淺，因此又類似火山形結構(Quantum Volcanos, QVs)。樣品七(lm4642)則是步驟 4 中溫度降至 540°C，接著製作出來的量子環。

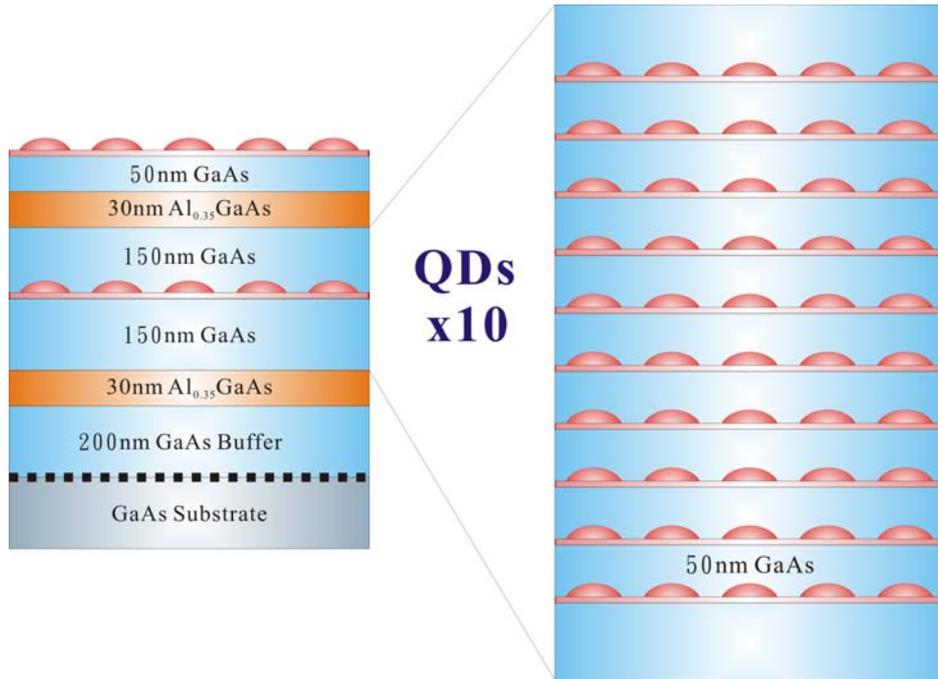


圖 3.3 10 層的量子點



圖 3.4 量子環的結構示意圖

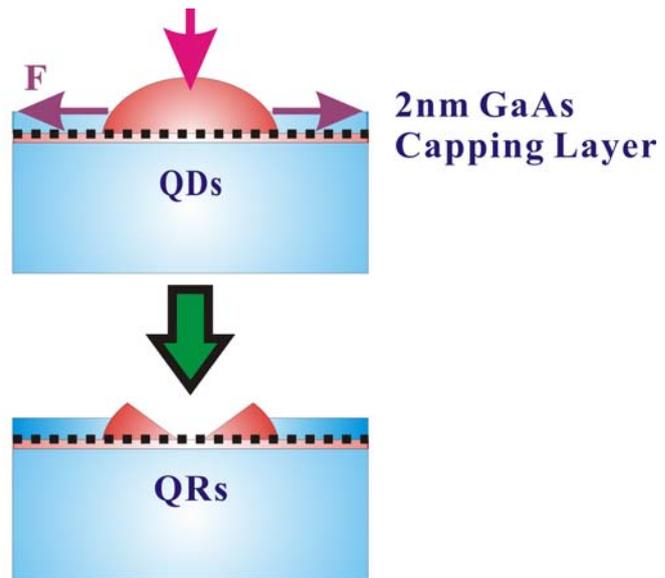
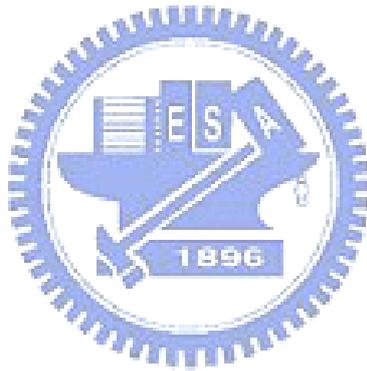


圖 3.5 量子點受到周圍外力的拉扯，而轉變成量子環



3-2 Morphology

3-2.1 Atomic Force Microscopy

AFM 是利用原子間的凡得瓦力(Van de Waals Force)所發長出來的一項量測技術，量測時利用一個極細的探針掃描樣品的表面。探針因為靠近或是遠離樣品表面而會有排斥或是吸引的變化，由這些資訊便能取得樣品表面高低起伏的形貌。我們量測樣品所使用的 AFM 是 Tapping Mode 的 AFM，型號是 Digital-Instrument-D3100。

圖 3.6 為樣品二(lm4628)與樣品三(lm4630)量子點的 AFM 表面形貌圖，根據截面(Cross Section)分析的估計，樣品二與樣品三量子點的底約 20nm，高約 2nm，密度約 $1.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。

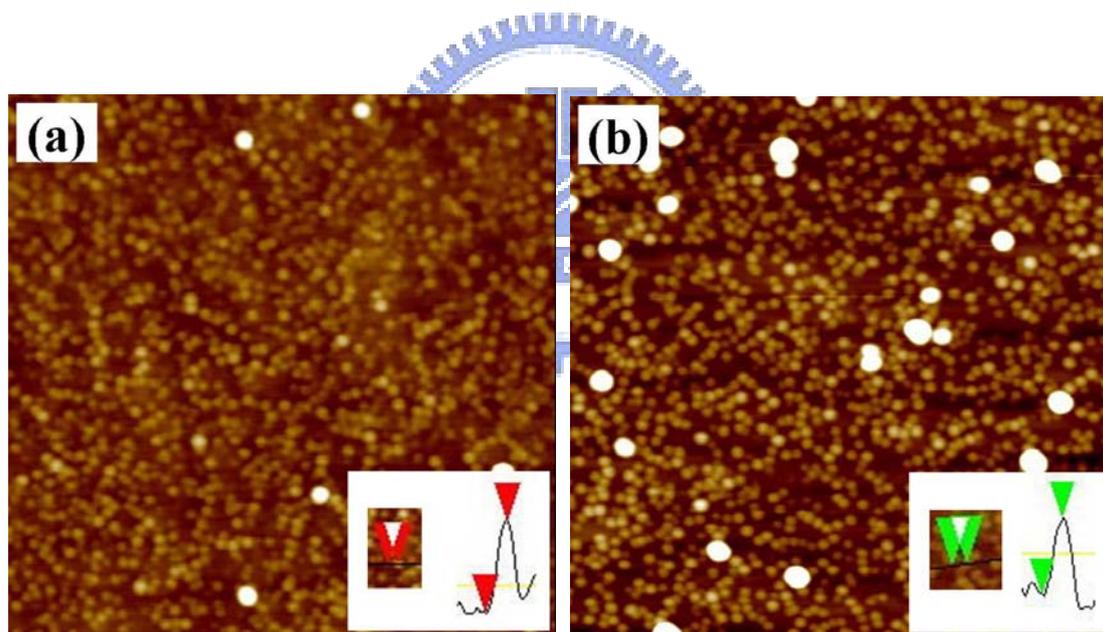


圖 3.6 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ AFM，(a)樣品二(lm4628)；(b)樣品三(lm4630)

圖 3.7 為樣品七(lm4642)量子環的 AFM 表面形貌圖，樣品七量子環的底約 60nm，高約 1nm，中間凹陷的深度約 2nm，密度約 $1.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。

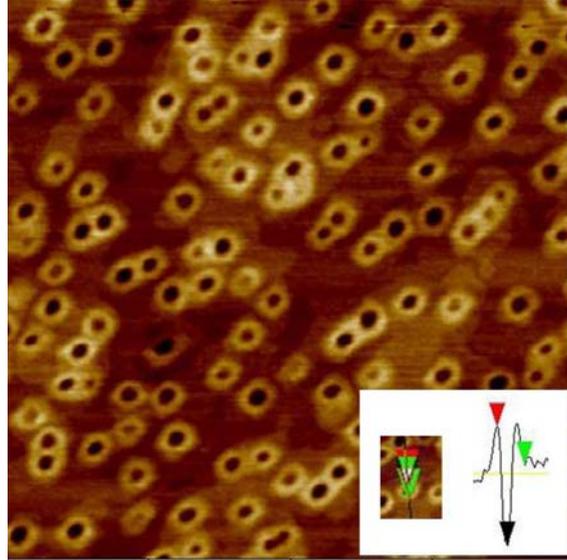


圖 3.7 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ AFM，樣品七(lm4642)

圖 3.8 為同一製程條件底下，量子點演變至量子環過程中各個奈米結構的 AFM 表面形貌圖，此四個樣品的密度約 $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。樣品一(lm4683)量子點的底約 40nm，高約 14nm；樣品四(lm4593) QVs 的底約 50nm，高約 2nm，中間凹陷的深度約 0.8nm；樣品五(lm4729) QVs 的底約 55nm，高約 1.7nm，中間凹陷的深度約 2nm；樣品六(lm4691)量子環的底約 60nm，高約 1nm，中間凹陷的深度約 1.5nm。

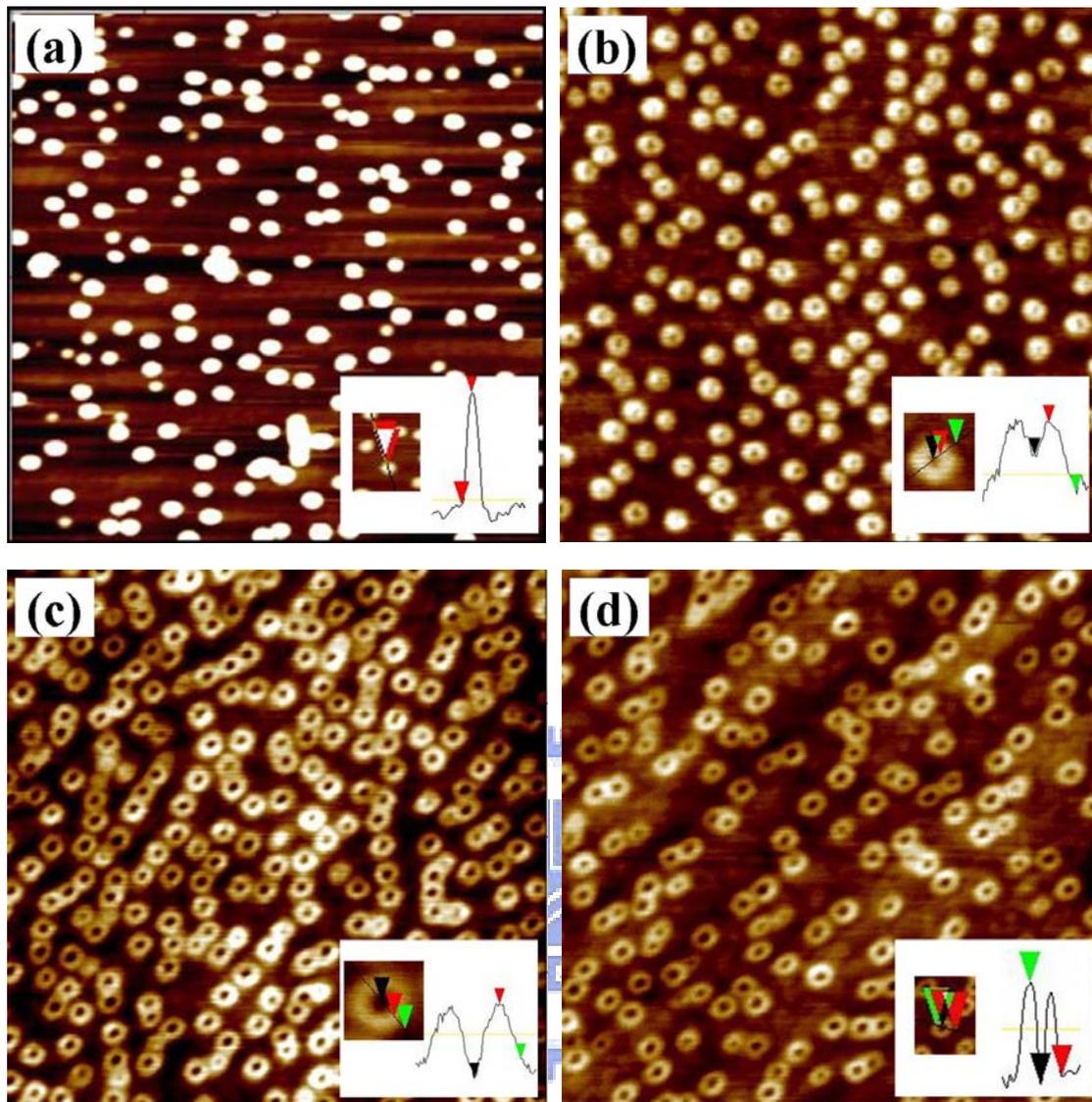


圖 3.8 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ AFM ,

(a)樣品一(lm4683)；(b)樣品四(lm4593)；

(c)樣品五(lm4729)；(d)樣品六(lm4691)

3-2.2 Transmission Electron Microscopy

利用 AFM 量測量子環的表面結構時，可能會對於判斷中心凹陷的深度有一定的誤差，因此我們再次利用 TEM 去確定量子環的結構型態。在此，我們量測樣品是使用場發射的 TEM (Field Emission Transmission Electron Microscope)，型號是 JEOL，JEM-2100F。

圖 3.9 是樣品六(lm4691)量子環的大範圍側邊截面圖，中間深色的部份是量

子環的結構層。由於是環狀結構，因此我們將兩個大黑點配成一組，認定為一顆量子環，然而大黑點也有可能製作試片時恰巧切到量子環周圍的部份，因此並不是剛好都能找到兩個黑點為一組的情況。圖 3.10 是單顆量子環在較高解析度下的 TEM 圖，黑點的高約 3~5nm，寬約 15~20nm 左右，然而圖中並不是很容易地能判斷出量子環凹陷的深度。此處認定的單顆量子環是配合 AFM 量得的尺度所猜測的，換句話說，我們觀察到的也有可能是兩顆量子環周圍的部份。因此若要得到單顆量子環的真正結構，可能還需要配合多個角度的影像，例如 Top View 等，做更精確的判定。

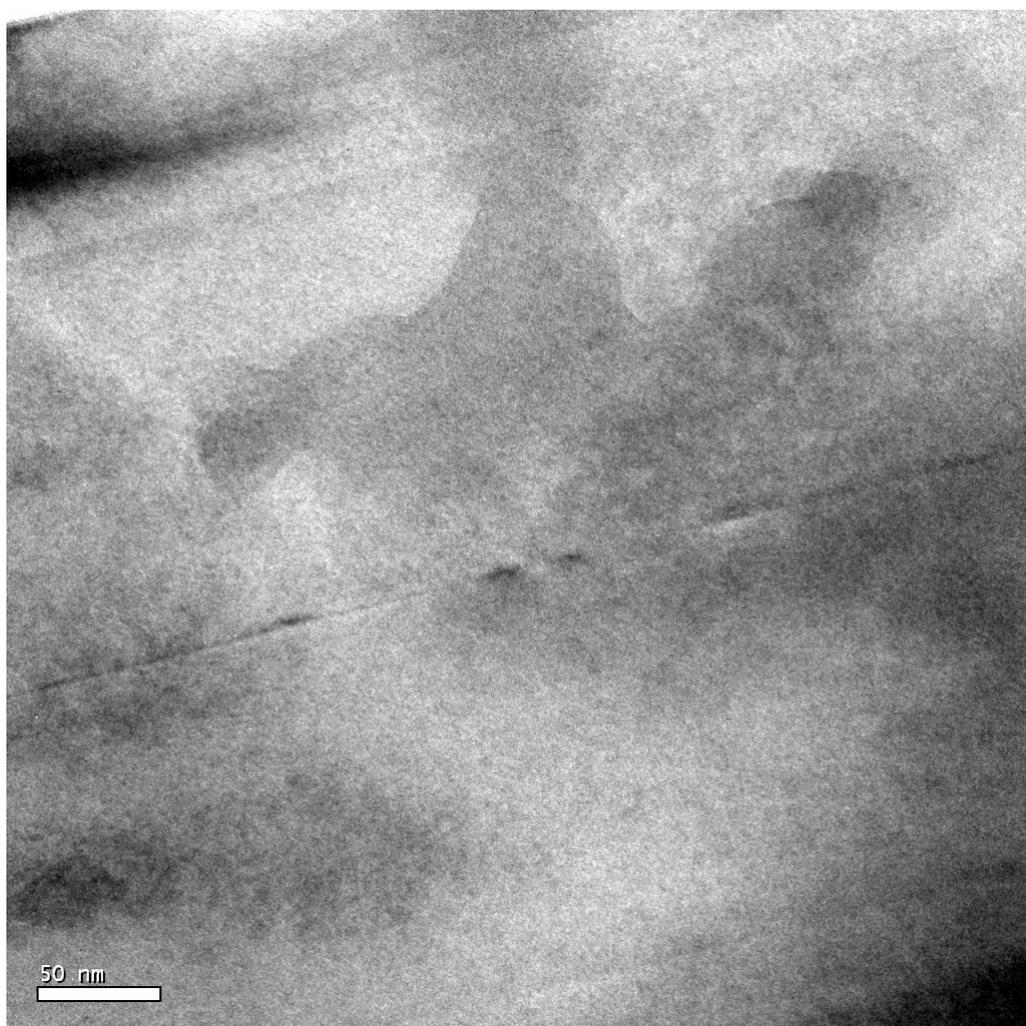


圖 3.9 量子環的大範圍側邊截面圖

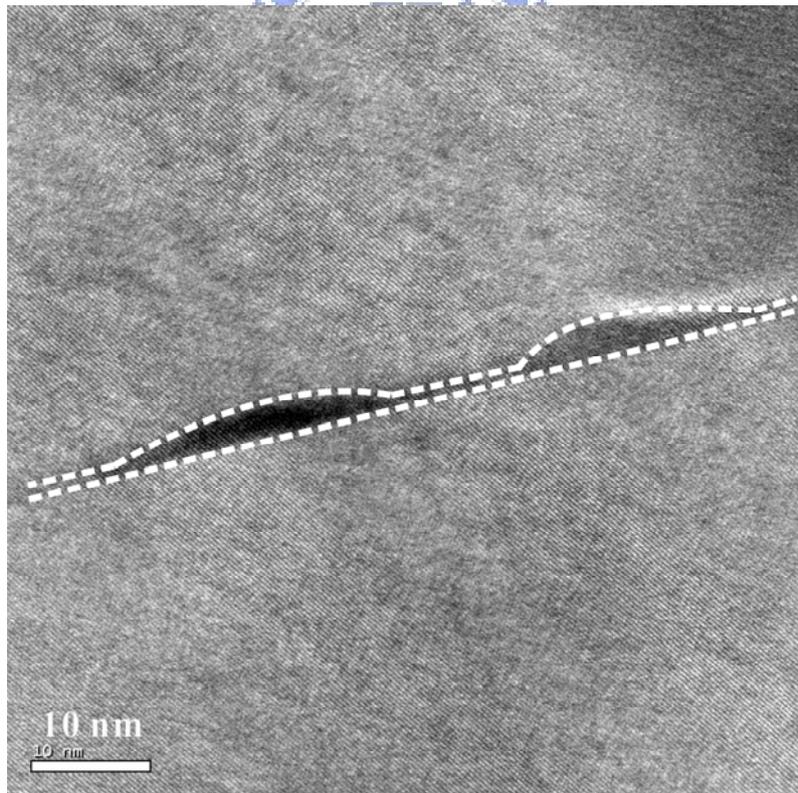
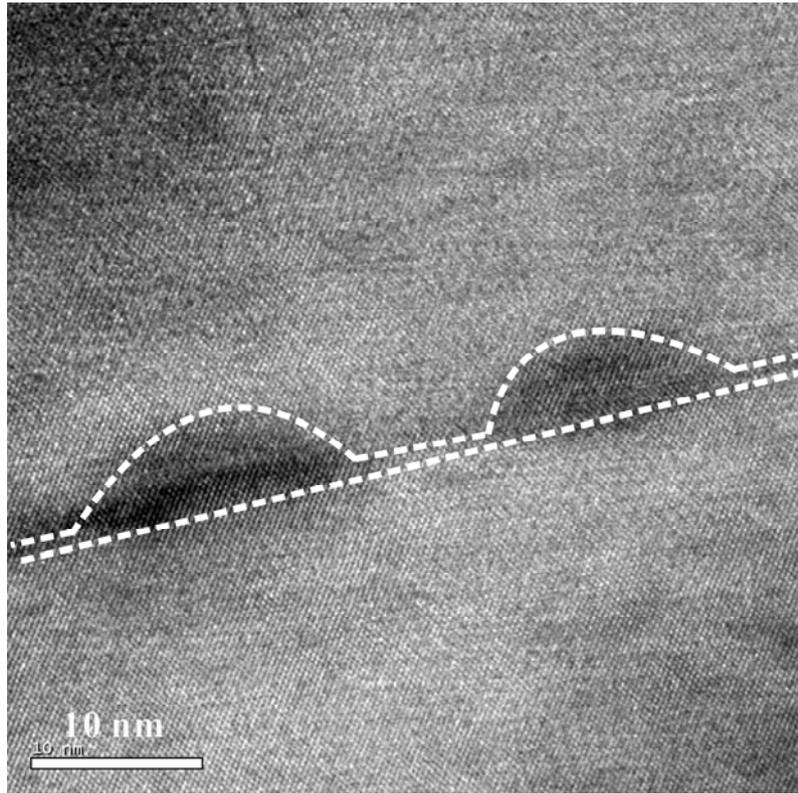


圖 3.10 單顆量子環的形貌圖

3-3 Steady-state PL Experiment Setup

量測穩定態光譜的目的，除了要知道樣品的放光範圍、放光強度之外，主要也是為了定義出時間解析光譜所要鎖定的量測波長，首先將介紹一下穩定態光譜的實驗架設情形。

穩定態光譜的架設主要分為雷射光源、光譜儀以及偵測器幾個部份，圖 3.11。我們使用的雷射光源為撓鈦藍寶石雷射(Self-mode-locked Ti : sapphire Laser)，此雷射是 Coherent 公司的產品，型號是 Mira 900S。Ti : Sapphire Laser 是一典型的固態雷射，由於具有相當寬的增益頻寬，因此具有很好的波長可調性，波長調控範圍大約在 700nm~980nm，雷射脈衝寬度約 150fs。Ti : Sapphire Laser 本身是一部震盪器(Oscillator)，必須有另一道雷射當作激發源才能產生出超快雷射脈衝，而我們同樣使用 Coherent 公司出產的連續波(Continuous Wave, CW)固態二極體激發倍頻 Nd : YVO₄ 雷射(Solid-state Diode-pumped, Frequency-doubled Nd : YVO₄ Laser)，型號是 Verdi™ V6，當作激發源。Diode Laser 波長在 532nm，最大功率約 6W，在這個情況下，Ti : Sapphire Laser 於波長 800nm 時，平均功率約為 900mW。針對 Ti : Sapphire Laser 的工作原理，將於下一節作敘述。

光譜儀為 Jobin Yvon 公司生產的 GEMINI 180，此台光譜儀的特點在於系統內擁有三個狹縫(Slit)，除了出口與入口外，中間還有一個狹縫可以控制收光的大小，由於此設計，在實驗量測時可以避免掉不必要的散射光或是其他雜訊。光譜儀所使用的兩塊光柵(Grating)解析度為 1200 gr/mm。PL 光譜偵測是使用 InGaAs 材料來當作光偵測器，響應的範圍約在 800nm~1500nm 的近紅外波段，並且配合電子式的冷卻系統(TE Cool)，可以得到較佳的偵測效率。

實驗時先利用一台 Ocean Optical 的小型光譜儀，可以讓我們迅速的調整 Ti : Sapphire Laser 的波長至所需要的波段，接著利用光衰減片(Neutral Density Filter, ND Filter)來控制雷射的功率大小，然後將雷射打在樣品上。樣品放射出來的 PL 經過光譜儀解析之後，再經由偵測器接收以及訊號的轉換，最後便呈現

在電腦螢幕上。藉著調整收光鏡的位置，我們便能順利的得到最佳的光譜訊號。

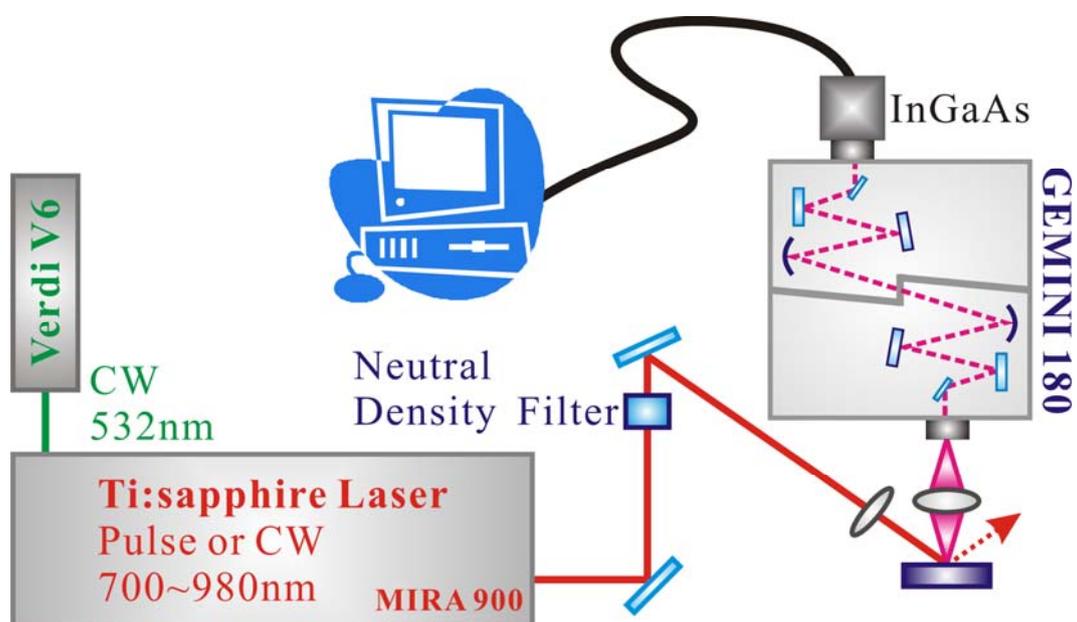


圖 3.11 SSPL 實驗架設圖

變溫穩定態光譜部分則是利用中原大學沈志霖教授實驗室所組裝的螢光系統，圖 3.12，其中變溫系統包括溫度控制器、低溫冷卻腔(Low-temperature Chamber)、真空幫浦(Mechanical Pump)以及循環液態氦壓縮機(Close-cycled Helium Cryostat)。量測時，樣品將置入冷卻腔內，溫度可控制在 9K~300K 之間。雷射光源是 PicoQuant 公司生產的脈衝式二極體雷射(Pulsed Diode Laser)，型號是 PDL 800-B，輸出波長為 635nm。光譜儀的部份是 Jobin Yvon 公司生產的 TRIAX 550，並且使用 1200 *gr/mm* 的 Grating。光譜偵測部分，同樣使用了 InGaAs 偵測器與 TE Cool 冷卻系統，來接收近紅外波段的 PL 訊號。

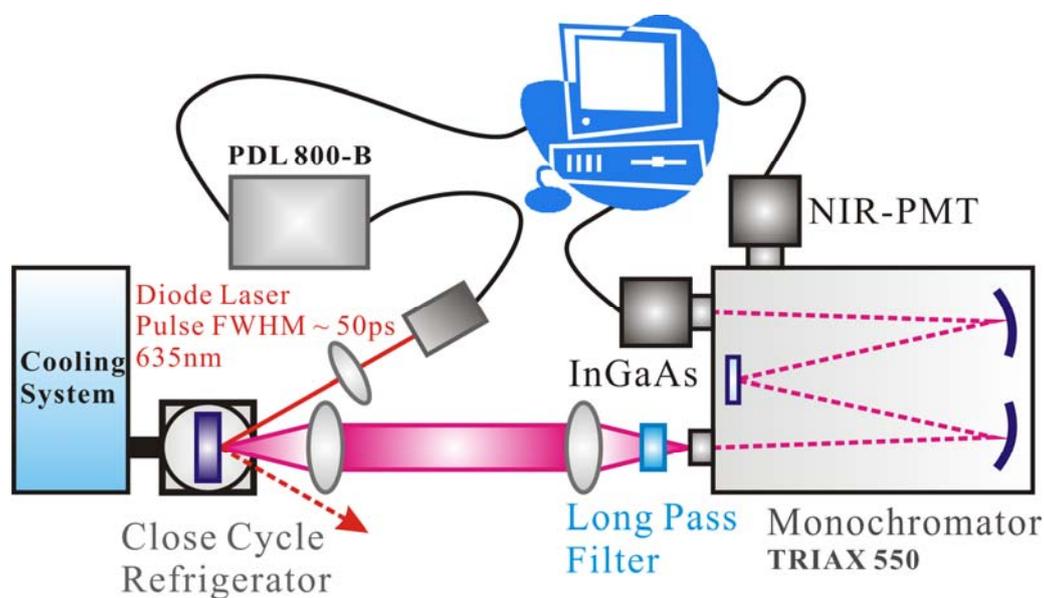


圖 3.12 變溫 SSPL 實驗架設圖

3-4 Time-resolved PL Experiment Setup

3-4.1 Self-mode-locked Ti : sapphire Laser

Ti : Sapphire Laser 是實驗裡提供超快雷射脈衝的重要光源，其可輸出半高寬(Full Width at Half Maximum, FWHM)約 150fs 的雷射脈衝，脈衝的 Repetition Rate 為 76MHz。

雷射共振腔內以 $Ti^{3+} : Al_2O_3$ 晶體作為增益介質(Gain Medium)，晶體內由 Ti^{3+} 離子取代 Al_2O_3 結構中的 Al^{3+} 離子，摻雜濃度約為 0.03~0.3%， Ti^{3+} 離子的摻雜也因而改變了原本晶體的光學性質。由於 Ti^{3+} 離子的半徑比 Al^{3+} 離子的半徑約大了 26%，因此導致 Ti^{3+} 周圍環境產生局部扭曲，而此扭曲也造成了局部電場並且使得激發態 2E_g 分裂，最終形成約 100nm 的吸收譜帶。圖 3.13 所示， $Ti^{3+} : Al_2O_3$ 晶體吸收光譜約在 400~600nm 的範圍，而放射光譜紅移到更低能量(~800nm)且譜帶更寬，約在 600~1000nm 的範圍。寬廣的放光範圍，使得 Ti : Sapphire Laser 輸出的雷射光波長可以在 700~1000 之間任意地調變，由於此特點， $Ti^{3+} : Al_2O_3$ 晶體也因而迅速地取代染料雷射，並且提供了方便性、穩定性等優點。

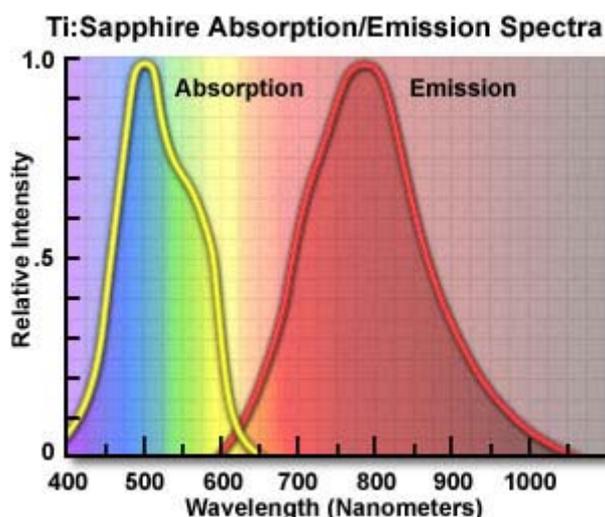
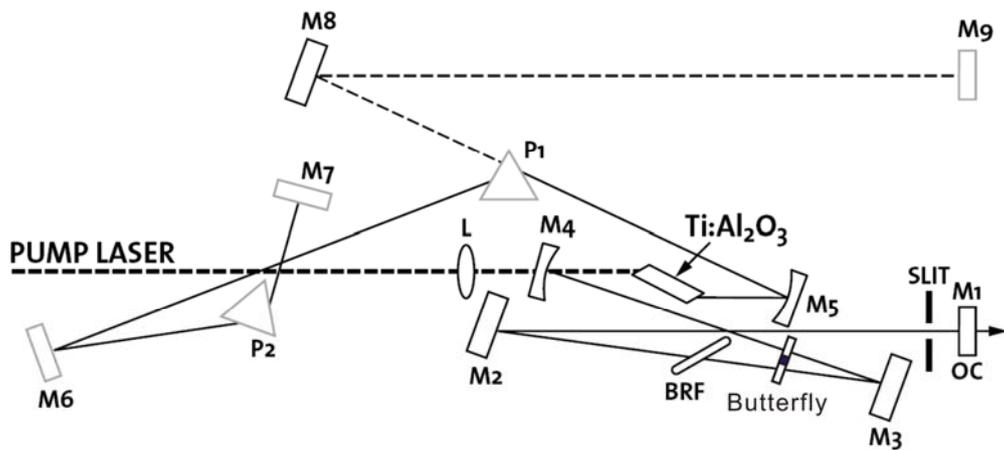


圖 3.13 $Ti^{3+} : Al_2O_3$ Crystal 吸收與放射光譜

由於 $Ti^{3+} : Al_2O_3$ 晶體擁有很大的增益頻寬，結合鎖模技術(Mode-locking)之後，便能提供非常窄的脈衝寬度。

圖 3.14 為實驗室的 Ti : Sapphire Laser Oscillator，P1 右手邊為副共振腔，主要是增益頻寬的部份；P1 左手邊為主共振腔，主要是調整 Pump Laser 入射的角度及群速彌散補償系統。為了得到超短的雷射脈衝，必須達到幾個關鍵的因素，第一是要有足夠頻寬的 Gain Medium；第二是要有適當的 Mode-locking 機制；第三是要有色散補償的組件^{3.5-3.6}。



M : Mirror ; L : Lens ; P : Prism ; BRF : Birefringent Filter ; OC : Output Coupler

圖 3.14 Self-mode-locked Ti : Sapphire Laser 光學組件

(Mira 900S , Coherent)

由傅立葉轉換(Fourier Transform)得知，要得到超短的雷射脈衝，Gain Medium 的放光頻寬必須要夠大，如此才能提供足夠的頻率成分來組合成超短脈衝^{3.7}。 $Ti^{3+} : Al_2O_3$ 擁有 600~1000nm 大範圍的放光頻寬，因此非常適合作為超短雷射脈衝震盪器的 Gain Medium。

為了達到超短脈衝的輸出，在共振腔內必須要加入適當的 Mode-locking 機制，迫使原本穩定的雷射經由一小擾動(Noise Spike)進而成長成超短脈衝。共振

腔內看似穩定輸出的雷射，其實同時存在許多不同頻率且不同相位(Phase)的 Cavity Modes，Mode-locking 機制便是鎖定將這些 Cavity Modes，並且保持相位一致，在此所使用的 Mode-locking 技術為克爾透鏡鎖模技術(Kerr Lens Mode-locking, KLM)，如圖 3.15 所示。

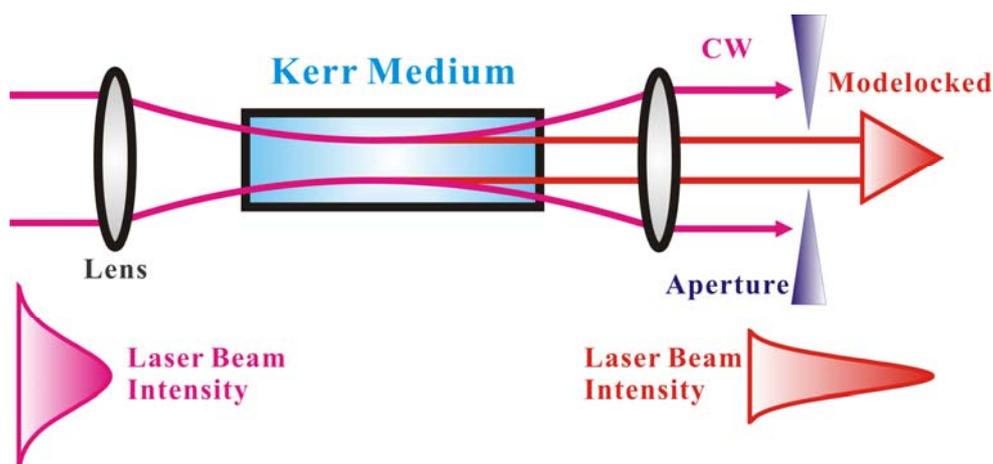


圖 3.15 Kerr Lens Mode-locking

介質的折射係數 n 隨著光強度 $I(t)$ 的變化如式 3.1 所示：

$$n = n_0 + n_2 I(t), \quad (3.1)$$

其中 n_0 是與光強度無關的折射係數， n_2 為折射率的非線性係數。一般 n_2 都很小，所以在雷射發明之前，幾乎都忽略掉此項的影響；然而雷射發明之後， $n_2 I$ 造成的折射率變化將被明顯的觀測出來，這個現象便稱為光學克爾效應(Optical Kerr Effect)。對於一高強度的短脈衝而言， $n_2 I$ 所造成的折射率變化，將引起光的相位延遲，時間上會出現自相位調控(Self-phase Modulation)，使得脈衝頻寬增加；空間上由於雷射光中間部分的光強度較大，因此產生較大的折射率，中間部分的波前會慢慢被兩旁的波前趕上而導致自聚焦效應(Self-focusing)，使得空間分布產生改變。

藉由 Optical Kerr Effect，我們利用 Slit 擋掉低強度的空間模態，圖 3.16，使得高強度的空間模態獲得比較大的增益，如此有如適者生存一般，強者越強，脈

衝時寬因而被壓縮的更短，最終將可得到飛秒數量級的雷射脈衝。

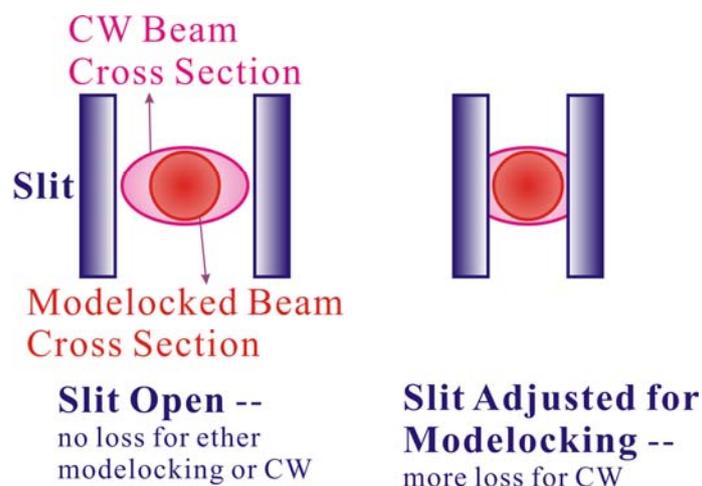


圖 3.16 利用 Slit 將低強度的連續波雷射擋掉

短脈衝的雷射系統中，脈衝頻寬越短，其脈衝頻寬也越大。如圖 3.17 所示，脈衝通過 Gain Medium 或其他光學組件時，由於雷射脈衝含有不同的頻率，進入介質時所對應到的折射率也不同，因此會造成傳播速率的差異，式 3.2，

$$v(\lambda) = \frac{c}{n(\lambda)}, \quad (3.2)$$

這會使得原本的轉換出來的超短脈衝被拉寬，而形成瞬間頻率隨時間變化的啾頻脈衝(Chirped Pulse)，這種現象稱為群速度色散(Group Velocity Dispersion, GVD)。

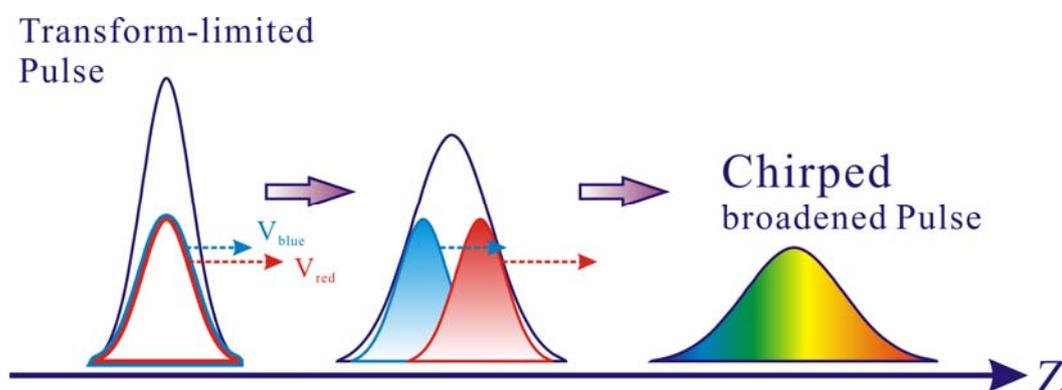


圖 3.17 因傳播速率不同而產生的 Chirped 現象

一般的光學材料，長波長的折射率比短波長還要小，使得長波長通過介質時跑至脈衝的前端，此類型稱為+GVD；若是短波長折射率較小而跑至脈衝的前端，則稱為-GVD，圖 3.18。

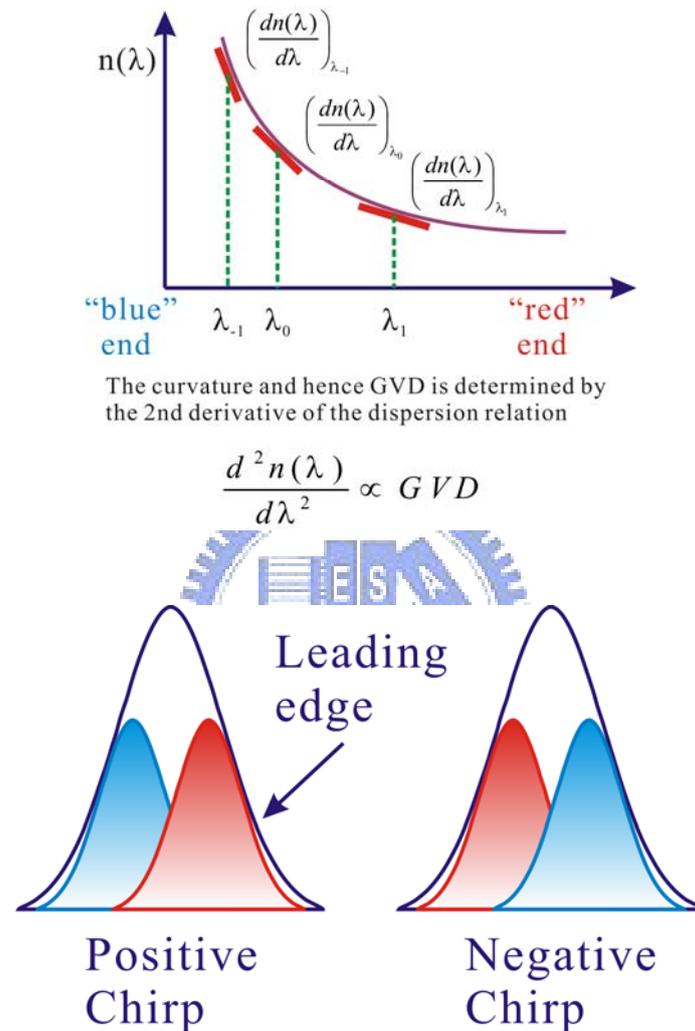


圖 3.18 +GVD & -GVD

最簡單修正 GVD 的方式是利用兩對稜鏡對(Prism Pair)來進行補償，如圖 3.19 所示，由於低頻成份通過 Prism Pair 的有效光程較高頻成份長，在適當的 Prism 材料與 Prism 間距下，可以補償 GVD 現象而使脈衝壓縮回原本的時寬。在 Mira 900S 系統內則使用一對 Prism Pair 及一面反射鏡來達到相同的目的，圖 3.20。

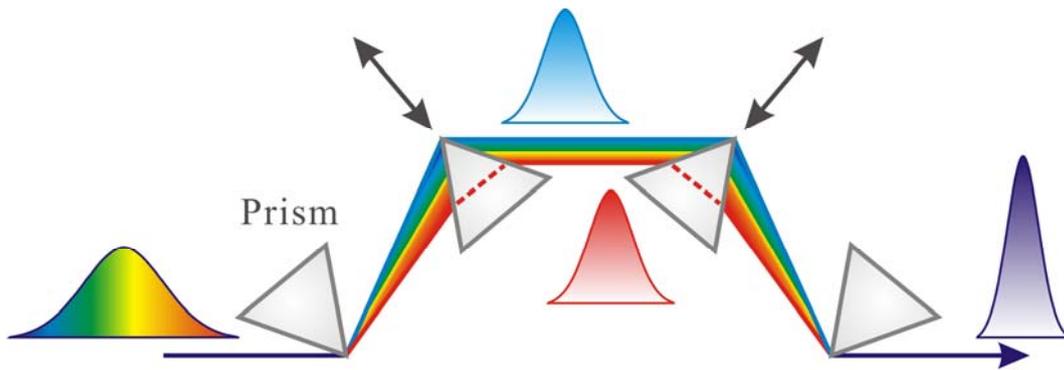


圖 3.19 利用兩對 Prism Pair 來修正 GVD

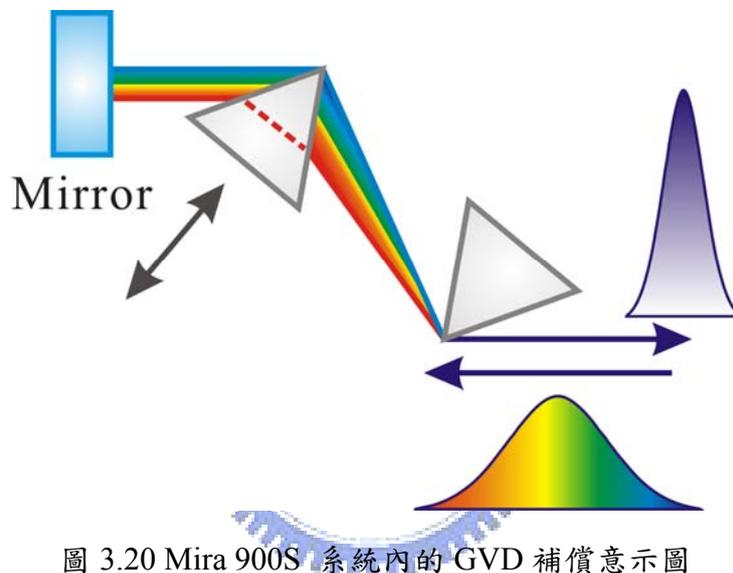


圖 3.20 Mira 900S 系統內的 GVD 補償示意圖

雷射操作上，分成副共振腔的調整，主共振腔的調整，及 Mode-locking^{3.8}。副共振腔的部份，首先會先將 P1 退出 M5 的反射路徑，接著調整副共振腔直到雷射 Lasing，最後調整鏡組使得雷射達到最大的輸出功率。

副共振腔達到最大的輸出功率之後，先利用 BRF 將雷射功率降至約 50%左右，接著把 P1 推入 M5 的反射路徑中。因為雷射路徑改變而使得 Lasing 消失，此時調整 P2、M6、M7 直到雷射再度 Lasing 為止，接著再次調整鏡組使得雷射達到最大功率，如此便完成主共振腔的調整。

最後按下雷射的 Mode-locking 控制鈕，啟動 Butterfly，使得共振腔因擾動而產生 Initial Noise Spike，接著調整 Slit 的大小與水平位置，並且藉由示波器來觀

察雷射是否 Mode-locking，Mode-locking 的圖形如圖 3.21 所示。在一般實驗操作上可藉由雙折射濾光片(Birefringent Filter, BRF)來選擇實驗所需的波長，波長的調控範圍約在 700~980nm 之間。



圖 3.21 示波器上的鎖模情形

3-4.2 Fluorescence Up-conversion

時間解析光譜的架設主要分為 Up-conversion 光學組件、CDP2022 單光儀以及 PMT 偵測器，整套系統是由俄國 CDP 公司所生產的 FOG 100 系統，如圖 3.22 所示。Up-conversion 的原理已於第二章詳細敘述過，這節則是介紹實驗的光路架設，如圖 3.23 所示。首先我們將雷射光源導入 FOG 100 系統內，系統包含兩個雷射入口，我們選擇光徑較長的入口(IN1)，如此我們可以較輕易的校準入射光路。利用兩個 Aperture (A1、A2)，我們可以調整雷射光入射的角度以及雷射光的高度，雷射經由分光鏡(BS)分光後會分成 Pump Pulse 與 Gate Pulse 兩束雷射。

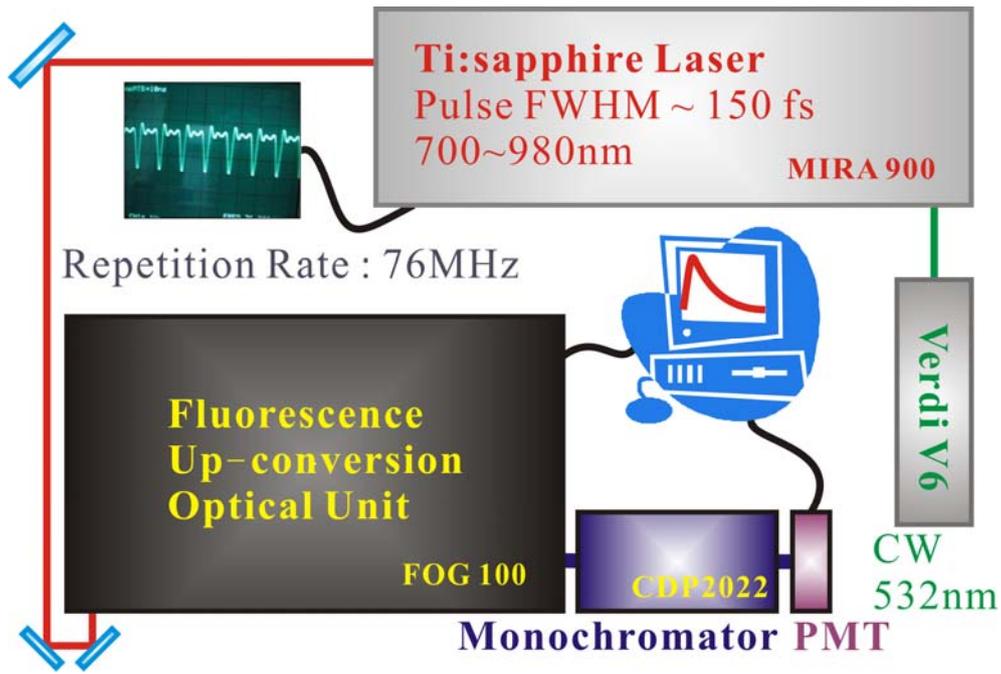


圖 3.22 整套 TRPL 系統的架設圖

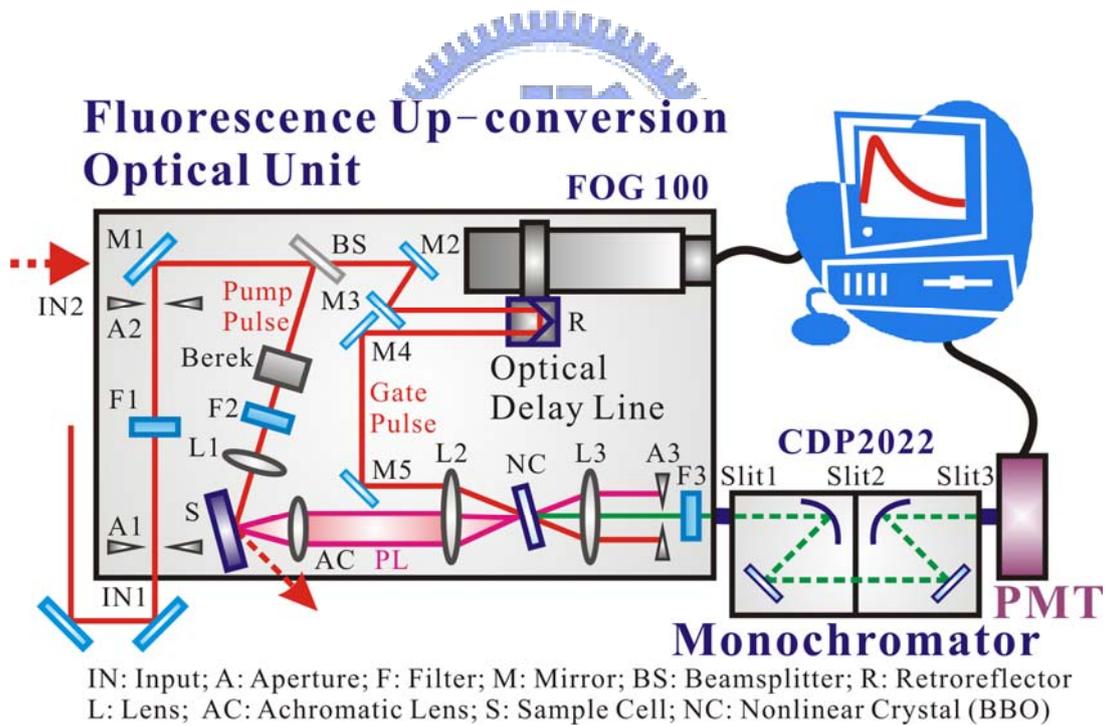


圖 3.23 Up-conversion 光學組件的架設圖

Pump Pulse 經由 Lens (L1) 聚焦後再打到樣品上，而樣品的螢光則由收光鏡 (AC) 收光，最後在藉著 Lens (L2) 聚焦至非線性晶體內。若是樣品對於雷射的偏振方向有選擇律，在 Pump Pulse 打到樣品的路徑上將會加裝一塊偏光鏡(Berek)，

其功能便是能調控原本雷射的偏振方向。

Gate Pulse 則會經過一個 Optical Delay Line 來給予 Gate Pulse 到達非線性晶體的延遲時間，Optical Delay Line 可以控制的時間最小一步(Step)是 6.25fs。藉由調整 M2、M3，我們可以確保 Gate Pulse 不會因為光路拉長而偏離原本的路徑，如此也可以減少實驗上的誤差，Gate Pulse 同樣經由 L2 聚焦至非線性晶體內並且與 PL 互相重合。

實驗所使用的是負型非線性晶體 Type II BBO，再 Gate Pulse 與 PL 的波段範圍下，Type II BBO 擁有較佳的轉換效率，因此只要調整 BBO 的角度達到 Phase Matching，我們便能很輕易的得到 SFG 轉換訊號。實驗時會先調整單光儀至我們想偵測的波長，SFG 訊號經光譜儀解析出正確波長後，由 PMT 偵測並且傳送至電腦中，最後配合軟體控制 Optical Delay Line 的移動，我們便能掃出 SFG 強度與時間的關係。

實驗開始時，首先必須確認儀器整體的時間解析度(Instrument Response Function, IRF)以及定義出 Optical Delay Line 的時間零點(Zero Delay)位置。測量 IRF 時，我們會先把原本放置樣品的地方換成一面反射鏡來反射 Pump Pulse 進入非線性晶體中，接著利用 Pump Pulse 與 Gate Pulse 在通過非線性晶體後所轉換出來的 Cross-correlation 訊號去做 Gaussian Fit，如此便能推測出整體的 IRF，圖 3.24。知道 Zero Delay 我們才能確定 TRPL 圖譜的真正時間零點，我們使用的方法是利用 Pump Pulse 打到樣品之後的散射光與 Gate Pulse 這兩道光束，在通過非線性晶體後轉換出來的 Cross-correlation 訊號，取其訊號的峰值位置，定義為 Zero Delay。Cross-correlation 其實就是兩道雷射光束的 SFG 訊號，由於此訊號非常的強，量測時必須在單光儀之前加裝幾片 ND Filter 來衰減訊號強度以保護偵測器。

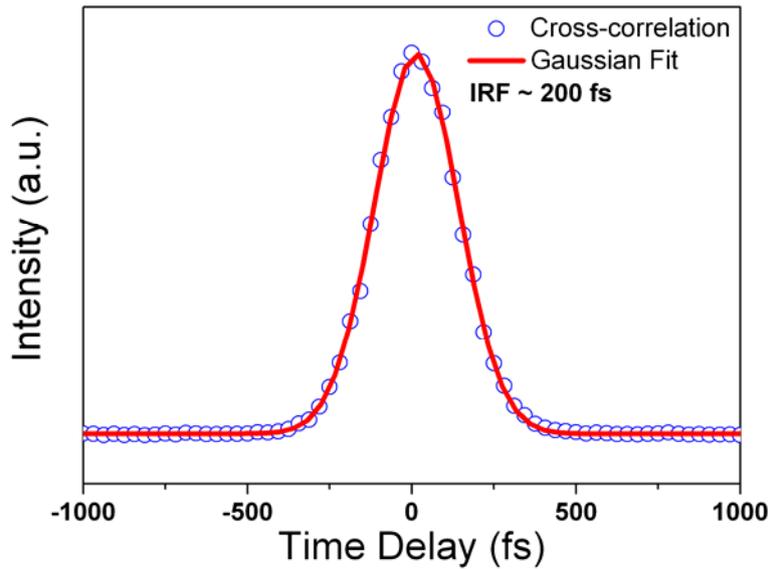


圖 3.24 經由 Pump Pulse 與 Gate Pulse 的 Cross-correlation，
可以得知儀器的 IRF

定義出 Zero Delay 之後，接著便開始尋找樣品 PL 與 Gate Pulse 的 SFG 訊號，取得較佳的 SFG 訊號將有利於實驗的進行，因此開始量測之前會對整體光路做最佳化處理。首先要先確定電腦顯現出來的訊號是否為真正的 SFG 訊號，此步驟可藉由檔掉 PL 或是 Gate Pulse 來確認。由於 SFG 是由 PL 與 Gate Pulse 共同產生的，因此檔掉其中一束光時，應該要看到訊號隨之消失。確定訊號是 SFG 之後，可以依序調整 BBO 角度、SFG 的收光鏡位置(L3)、PL 的收光鏡位置(AC)、L2、M5 等，重複幾次這些動作以獲得最佳的 SFG 訊號為止。除了調高 SFG 訊號，降低雜訊也是提升訊雜比(S/N Ratio)的好方法，我們會利用一個 Aperture (A3) 擋掉不必要的訊號，如原本的 PL、Gate Pulse 以及個別的 SHG 訊號等。

3-4.3 Time Correlated Single Photon Counting

TCSPC 的部分我們同樣使用中原大學沈志霖教授實驗室所組裝的系統，此系統與先前提到的變溫螢光系統是同一套的。由於 TRIAX 550 光譜儀收光處有兩個出口，除了一個出口裝設量測穩定態光譜的偵測器外，另一個出口則裝設近

紅外光電倍增管(Near Infrared Photon-multiplier Tube，NIR-PMT；Hamamatsu H9170-75)以提供時間解析光譜的量測，圖 3.25。

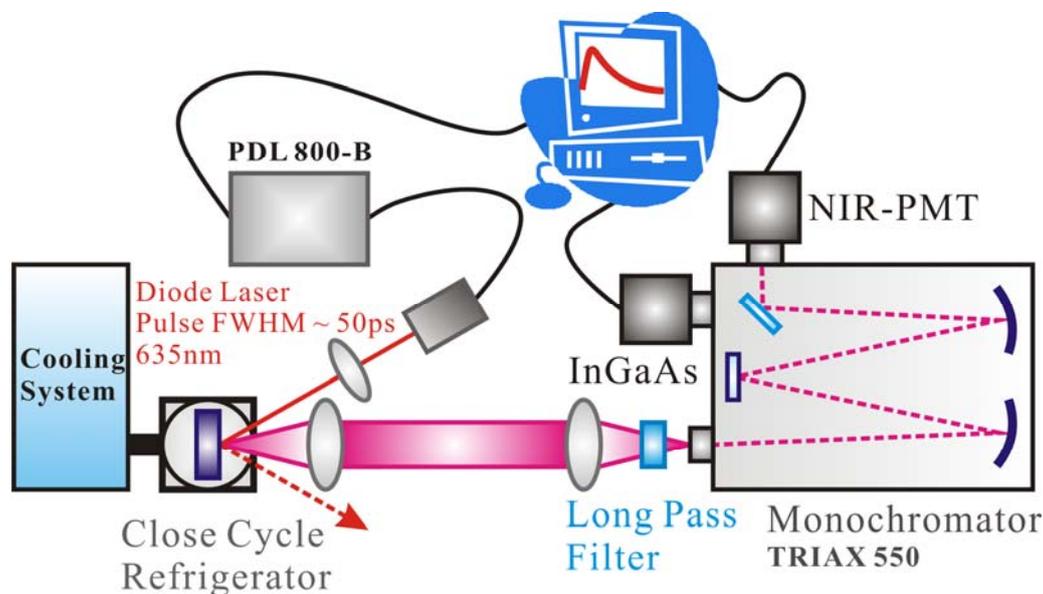


圖 3.25 TCSPC 系統的架設圖

實驗流程如圖 3.26 所示，激發光源會分成兩個行進路線。第一個路線激發樣品產生 PL，經由單光儀分光之後由 NIR-PMT 接收訊號，其輸出的脈衝電流訊號(約 -20~-50mV)由一個前置放大器(Pri-amplifier)轉換成正電壓值(約 50~200mV)，接著進入時間鑑別器(Constant Fractional Discriminator，CFD)當作起始的螢光訊號；另一個路線則由光源控制器本身送出同步觸發訊號(Synchronization Trigger，SYNC Trigger)，此電子訊號進入另一個 CFD 中當作參考訊號，其中可調式延遲器(Delay Box；ORTEC 425A)可以調整訊號進入 Time Harp 200 模組的延遲時間。

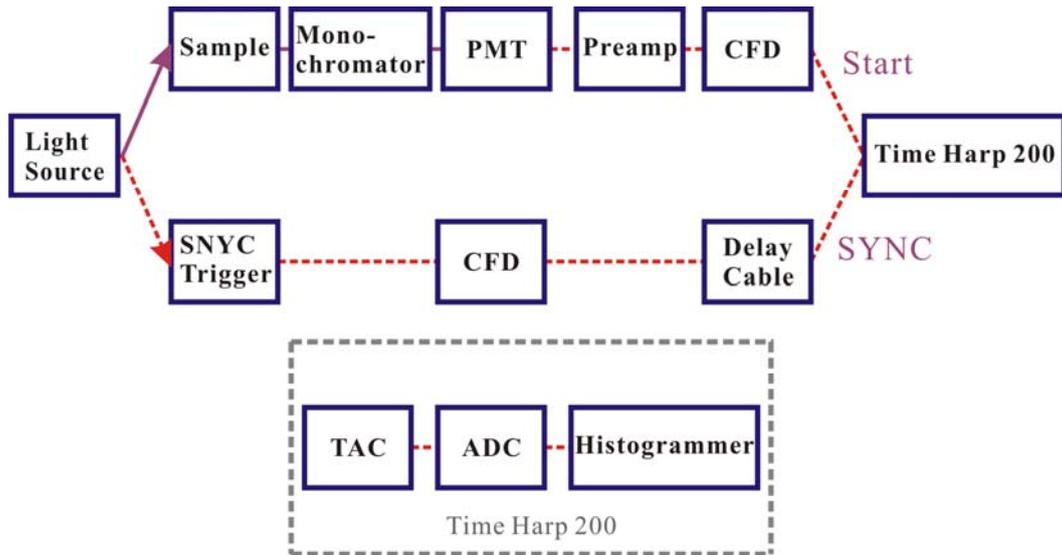


圖 3.26 TCSPC 的模組及實驗流程

利用兩個 CFD 分別判斷螢光及 SYNC Trigger 的訊號有效與否，並且定義其所到達的時間，接著以標準訊號送進時間振幅轉換器 (Time-to-amplitude Converter, TAC) 中。一般 CFD 辨別訊號的方法是設定一個特定電壓門檻 (Threshold)，當送入的訊號超過 Threshold 時，便可認定為真實訊號；如果低於 Threshold，則會視為雜訊而被忽略掉，圖 3.27。

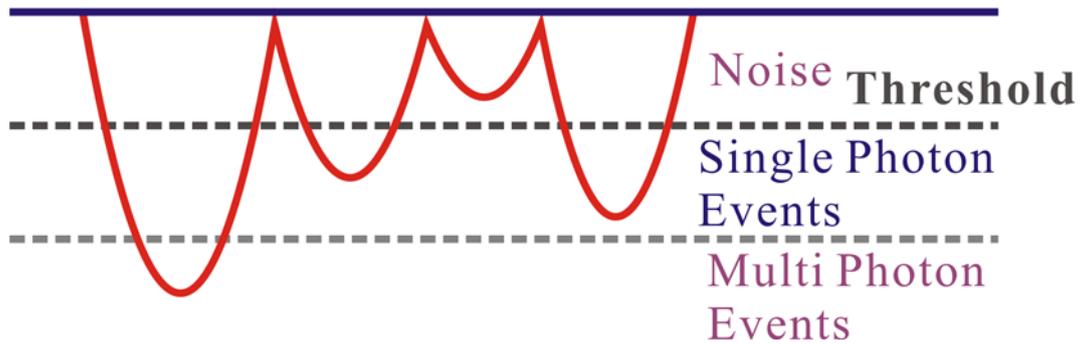


圖 3.27 CFD 辨別訊號的原理，

當電壓高於 Threshold 時，便認定為真實訊號

TAC 接收到螢光訊號時，內部的電容便開始充電，直到接收到下一發 SYNC Trigger 才停止，並且轉換出電壓輸出，而電壓的振幅也正比於兩訊號進入 TAC

的時間差，圖 3.28。輸出的電壓由類比數位轉換器(Analog-to-digital Converter, ADC)轉換訊號後，接著將數位的時間數值輸入至分佈統計器(Histogrammer)便完成一次光子的偵測。經過多次週期的累加，最後可得到螢光強度隨時間的分布情形。

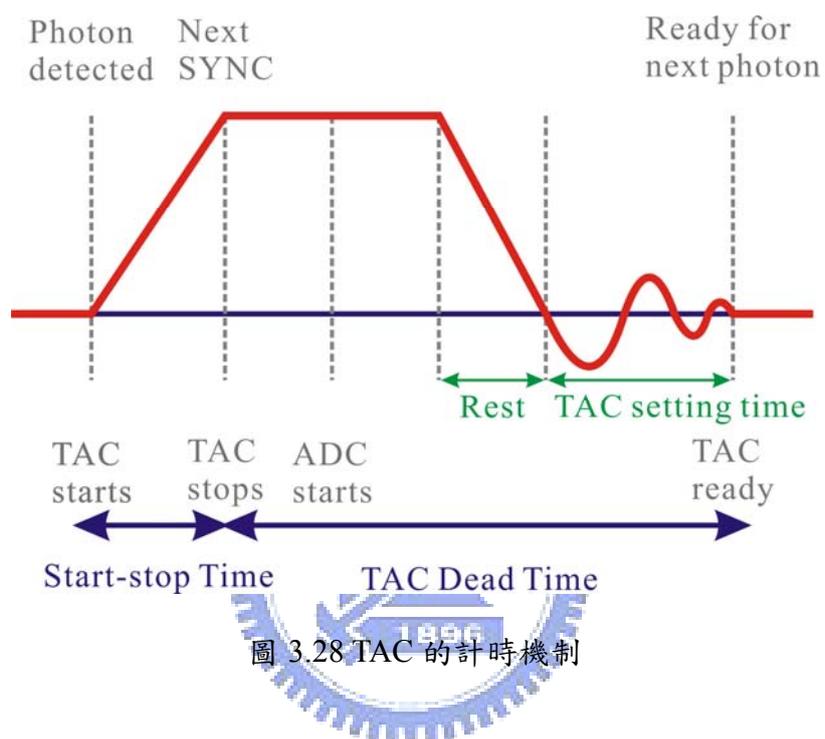


圖 3.28 TAC 的計時機制

實驗一開始，我們會先量測雷射的 Temporal Profile，由此可以確認儀器的 IRF，圖 3.29。為了避免單一週期偵測超過一個光子而使得光譜產生誤差，實驗條件必須控制螢光光子數小於脈衝 Repetition Rate 的 1/100，在此可藉由降低雷射的強度及調整光譜儀狹縫的大小來達到實驗的需求。

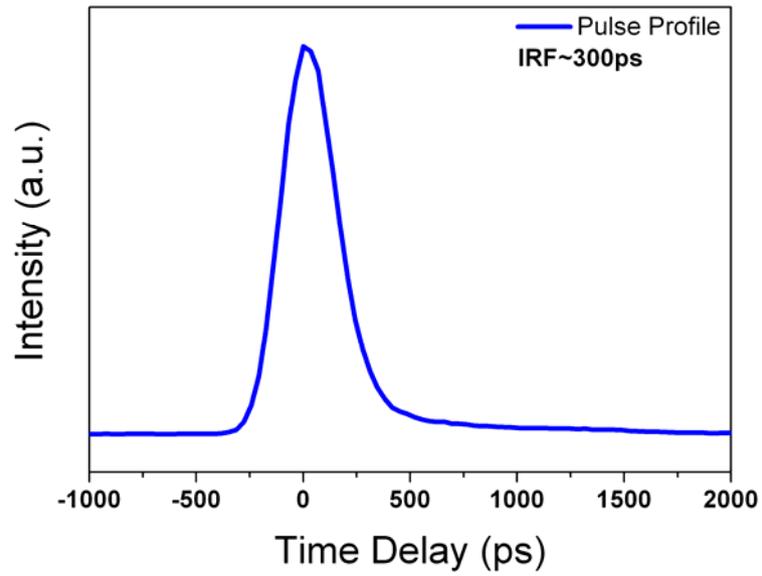


圖 3.29 TCSPC 系統的 IRF

在進行完穩定態光譜的量測之後，我們可以馬上切換光譜儀的收光口，並且將光譜儀鎖定在欲偵測的波長，如此我們就能很方便且快速的取得樣品在某個能階時的時間解析情形。



3-5 References

- 3.1 J. M. Moison, et al. Appl. Phys. Lett. **64** 196 (1994)
- 3.2 D. Leonard, K. Pond, and P. M. Petroff, Phys. Rev. B, **50** 11687 (1994)
- 3.3 L. Chu, M. Arzberger, G. Bohm and G. Abstreiter, J. Appl. Phys. **85** 2355 (1999)
- 3.4 M. Grundmann and D. Bimberg, Phys. B1. **53** 517 (1997)
- 3.5 C. Rulliere, “Femtosecond laser pulse”, Springer : Berlin (1998)
- 3.6 丁勝懋, “雷射工程導論”, 中央圖書出版社 (1995)
- 3.7 J. Kauppinen, J. Partanen, “*Fourier Transforms in Spectroscopy*”, John Wiley & Sons (2002)
- 3.8 Manual of Coherent Mira 900



第四章 實驗結果與討論

我總共分成三個主題去探討量子點以及量子環之間的差異：第一部分是載子捕捉(Carrier Capture)進入量子點及量子環基態中的速率比較(Rising Time)，在此我改變了不同的激發功率，並且觀察不同激發功率對於載子捕捉速率的影響；第二部份是在不同溫度底下，量子點及量子環基態載子生命期(Lifetime)的比較；第三部份則是針對同一製程條件下，量子點演變至量子環過程的幾種奈米結構，探討其各個能階的生命期變化。

4-1 The Ground State Carrier Capture Rate in The Quantum Dots and The Quantum Rings

此部分使用的樣品為樣品二(lm4628)量子點及樣品七(lm4642)量子環，由於兩樣品的大小相近，在此特地做個比較。樣品三(lm4630)量子點與樣品二是在同一製程條件下所成長出來的樣品，差別在於樣品二成長了 10 層的量子點結構，因此放光強度上較為良好，並且在 Up-conversion 技術的量測上也較為便利，而實驗中也發現樣品二及樣品三在光學性質上並沒有明顯的差異，所以主要選擇樣品二來做分析。

4-1.1 半導體奈米結構的聲子瓶頸

量子點中，載子鬆弛的現象可以分成兩個過程，如圖 4.1 所示，第一個過程是載子從連續能階鬆弛到量子點中能量較高的分立能階(Discrete Level)；第二個過程是從量子點中能量較高的分立能階鬆弛到量子點的基態能階。其中第一個過程的速率通常比第二個過程來的快許多，這是由於鬆弛過程必須遵守能量守恆定律，而兩能階的能量差如果等於一個 LO 聲子(LO Phonon)的能量，那將會加速

鬆弛的速率。當兩能階的能量差與聲子能量差異太大時，此時便會有所謂的聲子瓶頸(Phonon Bottleneck)現象發生^{4.1-4.3}，聲子瓶頸會加長載子在高能階上停留的時間，而理論上更預測了量子點的鬆弛時間可能會達到奈秒級數或是更長。然而從近幾年的時間解析光譜發現，載子的鬆弛時間約只有數十至數百皮秒，這個時間尺度比原本的預測還要短許多，因此有人提出了類歐傑散射(Auger-like Scattering)的機制^{4.4-4.6}來解釋鬆弛時間變快的原因。

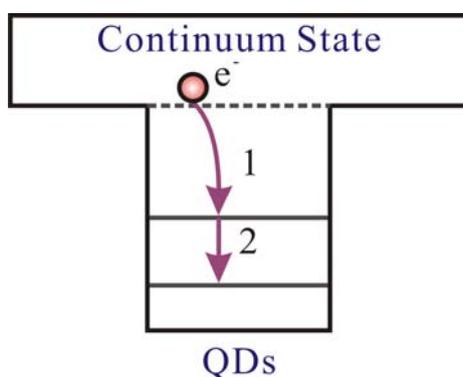


圖 4.1 載子鬆弛的過程

Auger-like scattering，如圖 4.2 所示，其機制是電子將能量傳給其他電子而鬆弛到量子點中能量較低的能階，然而此效應是在高載子密度的情況下才比較明顯。另外也有理論提出多聲子過程(Multi-Phonon Processes)的機制^{4.7}，如圖 4.3 所示，如果同時有 LO 與 LA 聲子的參與，則可降低能量守衡的限制，因此加快了載子鬆弛的速率，一般而言，多聲子過程在低載子密度的情況下會比較顯著。

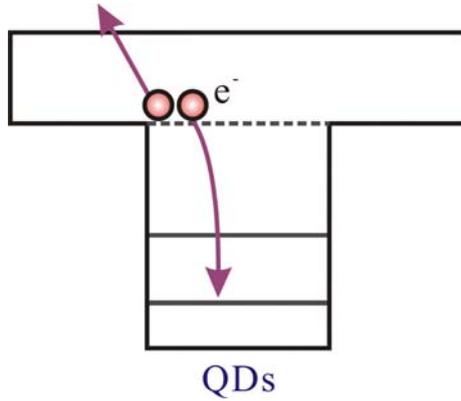


圖 4.2 Auger-like Scatting

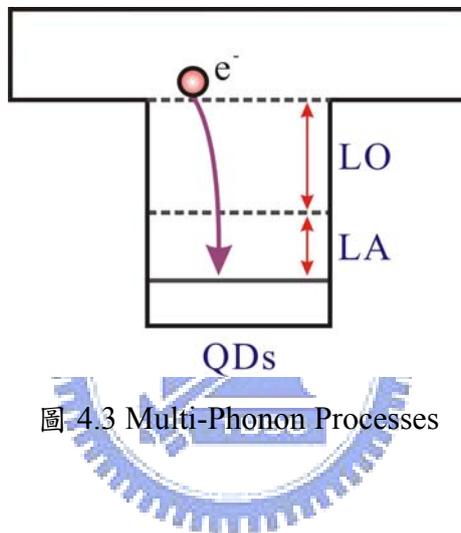


圖 4.3 Multi-Phonon Processes

實驗裡，我們發現量子環中連續能階的載子生命期明顯較長，與量子點相比，載子生命期的時間相差了將近數倍。由於此明顯的差異，我們猜測量子環的特殊幾何結構可能是造成載子生命期較長的原因，而此現象也有可能是聲子瓶頸效應的表現。

4-1.2 Power-dependence Steady-State PL

量測激發功率相關的穩態光譜時，我是使用 Ti:sapphire Laser 當作激發光源，量測時將波長調控至 750nm，並且在 Laser 打到樣品的路徑上加裝 ND Filter 來調整需要的激發能量。

圖 4.4 與圖 4.5 分別是樣品二及樣品七在激發功率約 $3 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$ 的條件下

所得到的穩定態光譜，環境溫度為室溫約 300K。從圖 4.4 中我們可以看出樣品二的 GaAs 能障(Barrier)、濕潤層(Wetting Layer, WL)與量子點基態($n=1$)的放光位置分別是 880nm、946nm 與 1055nm；圖 4.5，樣品七的 GaAs 能障、濕潤層與量子環基態的放光位置分別是 878nm、930nm 與 991nm。

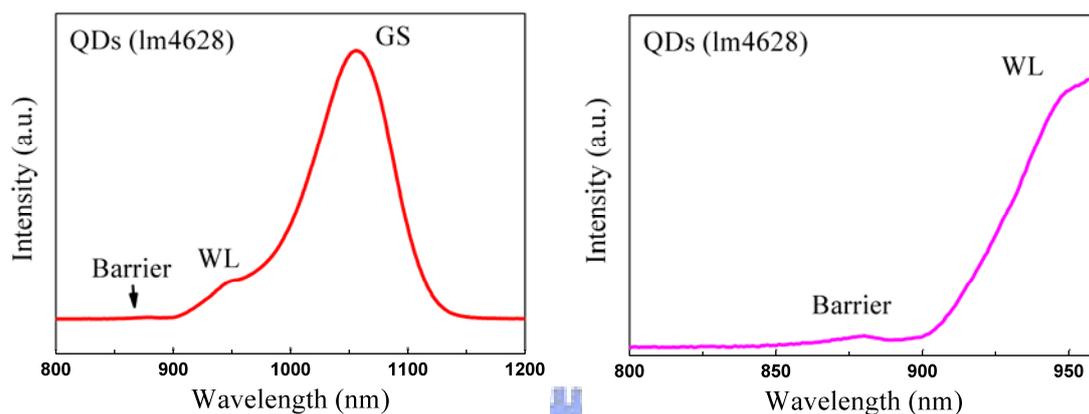


圖 4.4 樣品二的 SSPL Spectra

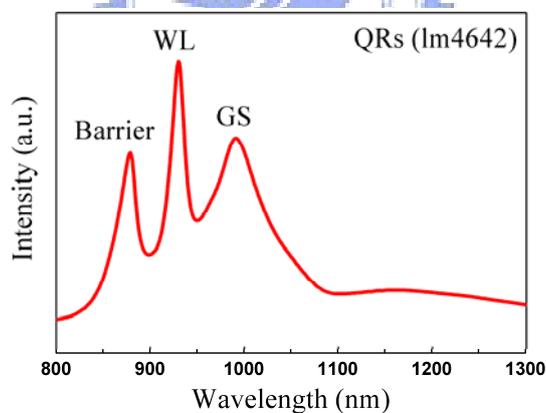


圖 4.5 樣品七的 SSPL Spectra

圖 4.6 是上述樣品在不同激發功率底下所量得的穩定態光譜，變化的功率從 $1.5 \times 10^2 \text{ W/cm}^2$ 一直到 $3 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$ 。穩定態光譜的強度隨著激發功率的減少而衰減；峰值的位置隨著激發功率的增加而有些微的紅位移(Red Shift)，這有可能是因為高能量激發下，雷射在樣品上有局部加熱的現象(Laser Heating)^{4.8-4.9}所造成的。改變不同激發功率，除了穩定態光譜強度會隨之改變外，最重要的目的便

是取得量子點內激發態的能階位置。當激發的能量增加，光激發所產生的電子數目也會變多，而這些電子在填滿基態的能階之後，多餘的電子便會填入激發態的能階位置，因此光激發所產生的電子越多，激發態所放射出來的螢光強度將會越明顯。

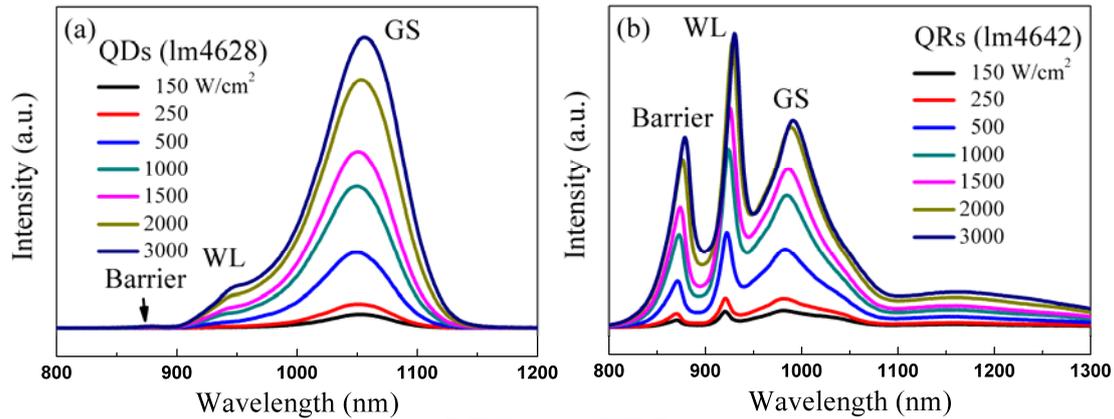


圖 4.6 不同激發功率下的 SSPL Spectra，(a)量子點；(b)量子環

4-1.3 Power-dependence Time-resolved PL

根據穩定態光譜的結果，我們鎖定了 GaAs 能障、濕潤層與基態幾個主要的峰值，並且進行光譜的時間解析。圖 4.7 是量子點與量子環結構中 GaAs 能障的時間解析光譜，激發的波長調控至 750nm，激發的功率為 $1.5 \times 10^2 \text{ W/cm}^2$ 。圖中很明顯的發現量子環中 GaAs 能障的螢光生命期比量子點長上許多，估計量子點的生命期約 100~200ps，然而量子環的生命期約長至 1ns 左右。

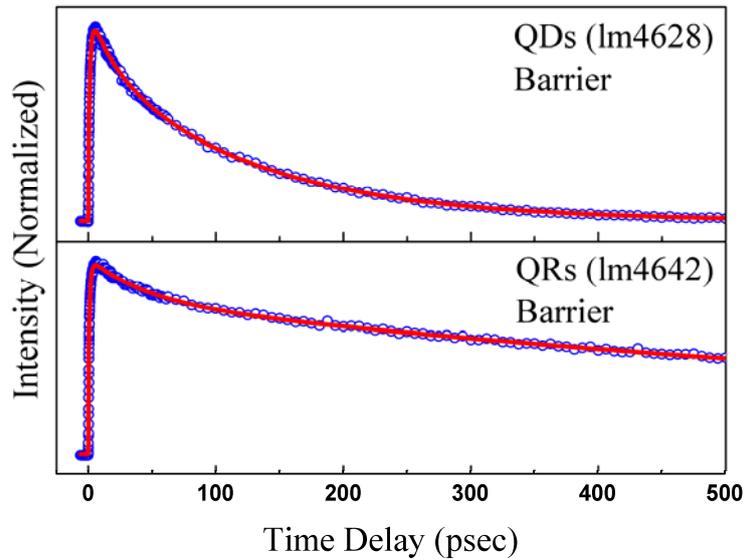


圖 4.7 量子點與量子環中，Barrier State 的 TRPL Spectra

圖 4.8 是量子點與量子環結構中濕潤層的時間解析光譜，同樣的我們也觀察到類似 GaAs 能障的結果。而在改變不同的激發功率下，量子環幾乎都呈現出連續能階擁有較長的載子生命期，如圖 4.9、圖 4.10 所示，我們猜想這可能是聲子瓶頸所造成的現象。以往在量子點結構聲子瓶頸的現象並沒有明顯的被觀察出來，或許因為量子環的特殊幾何結構，使得這個現象較為顯著。

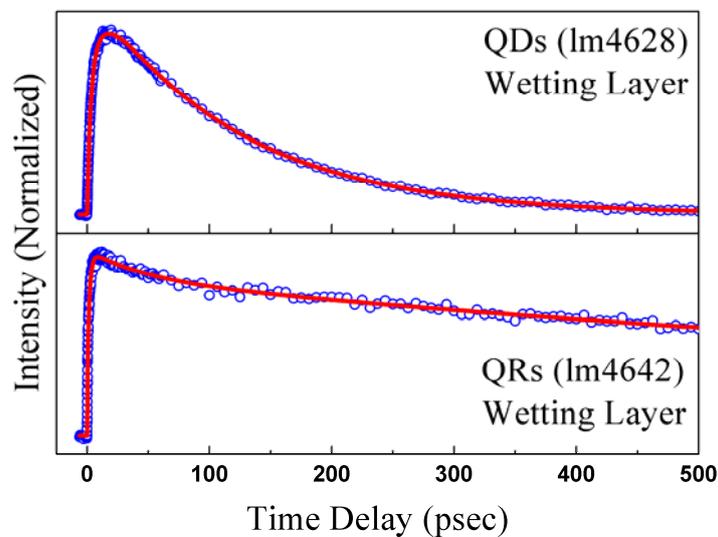


圖 4.8 量子點與量子環中，Wetting Layer State 的 TRPL Spectra

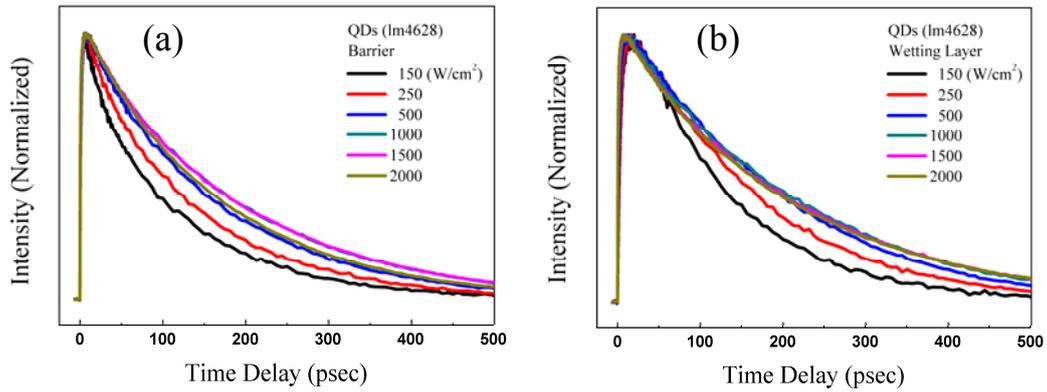


圖 4.9 不同激發功率下，量子點的 TRPL Spectra，

(a)Barrier State；(b)Wetting Layer State

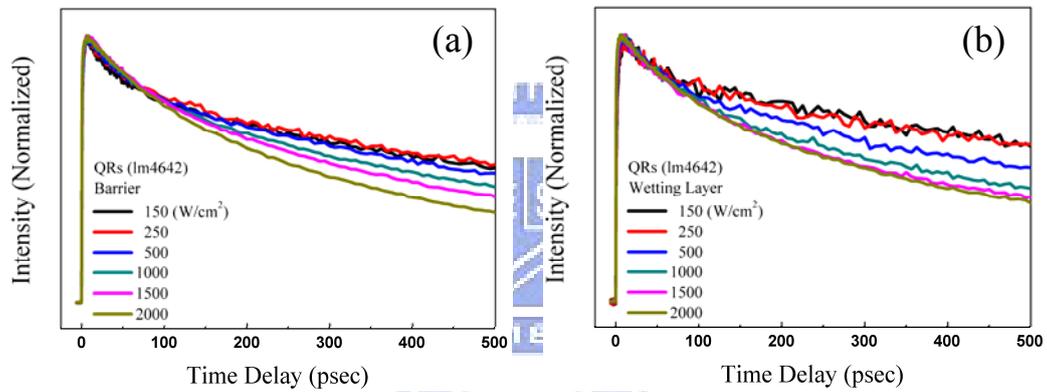


圖 4.10 不同激發功率下，量子環的 TRPL Spectra，

(a)Barrier State；(b)Wetting Layer State

由於量子環中高的連續能階擁有較長的載子生命期，我們也預測載子捕捉進入量子環基態的速率應該會比量子點慢上許多。圖 4.11 為不同激發功率下量子點基態的時間解析光譜，其中我們較有興趣的是在短時間尺度內的動力學行為。如圖 4.12 所示，在 20ps 之前，我們可以看到量子點基態放光的上升過程，並且隨著激發功率加大，上升的速率也隨之變快。

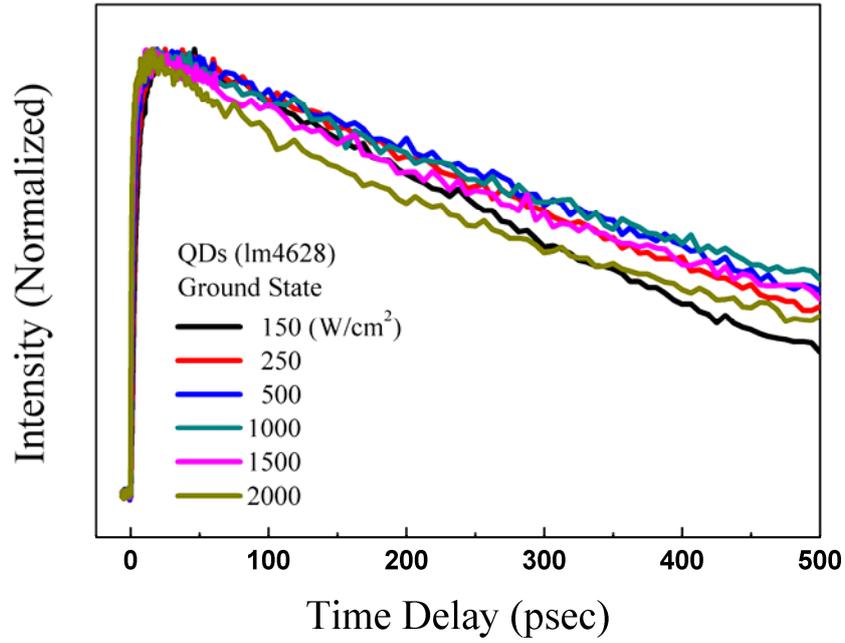


圖 4.11 不同激發功率下，量子點 Ground State 的 TRPL Spectra

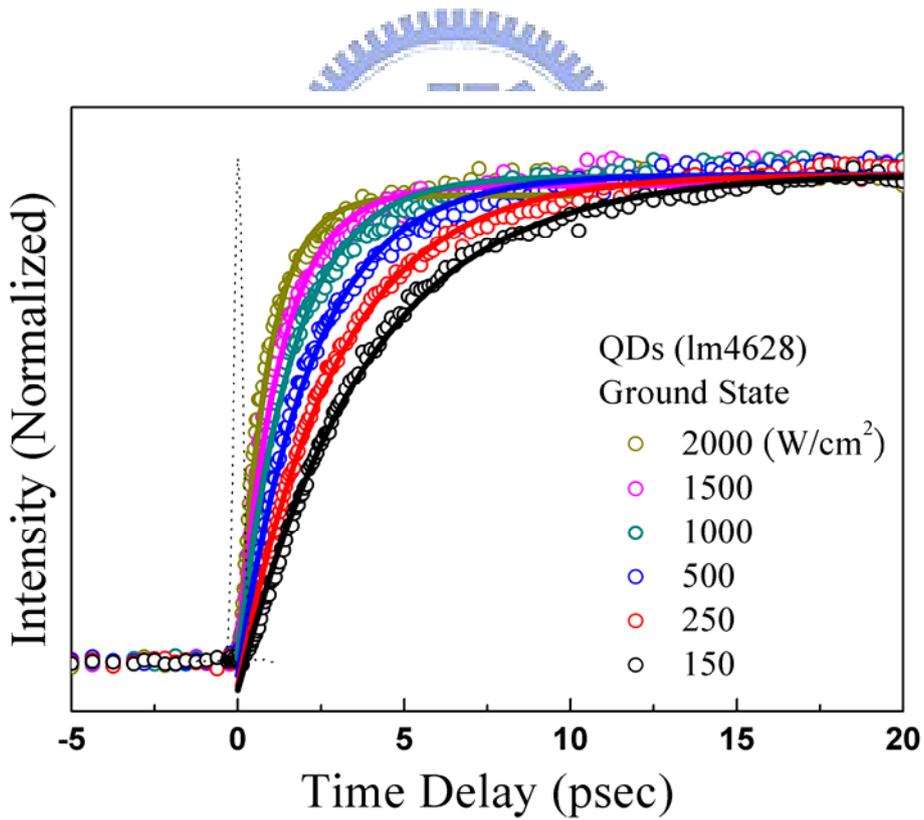


圖 4.12 20ps 之前，量子點 Ground State 的 TRPL Spectra

圖 4.13 為不同激發功率下量子環基態的時間解析光譜，而圖 4.13 為 20ps 之前的光譜，然而在圖 4.14 所呈現出來的上升速率並沒有像我們預期的比量子點

慢上許多。

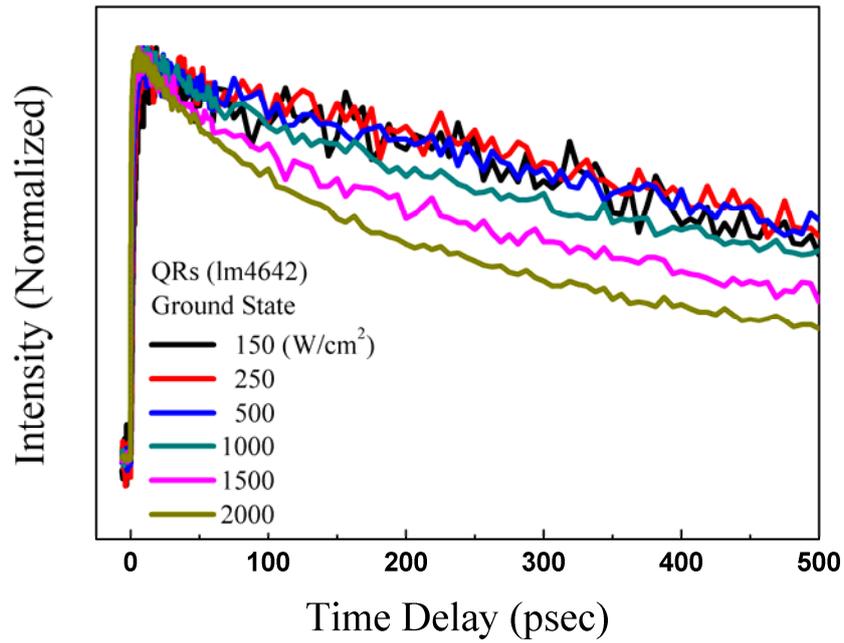


圖 4.13 不同激發功率下，量子環 Ground State 的 TRPL Spectra

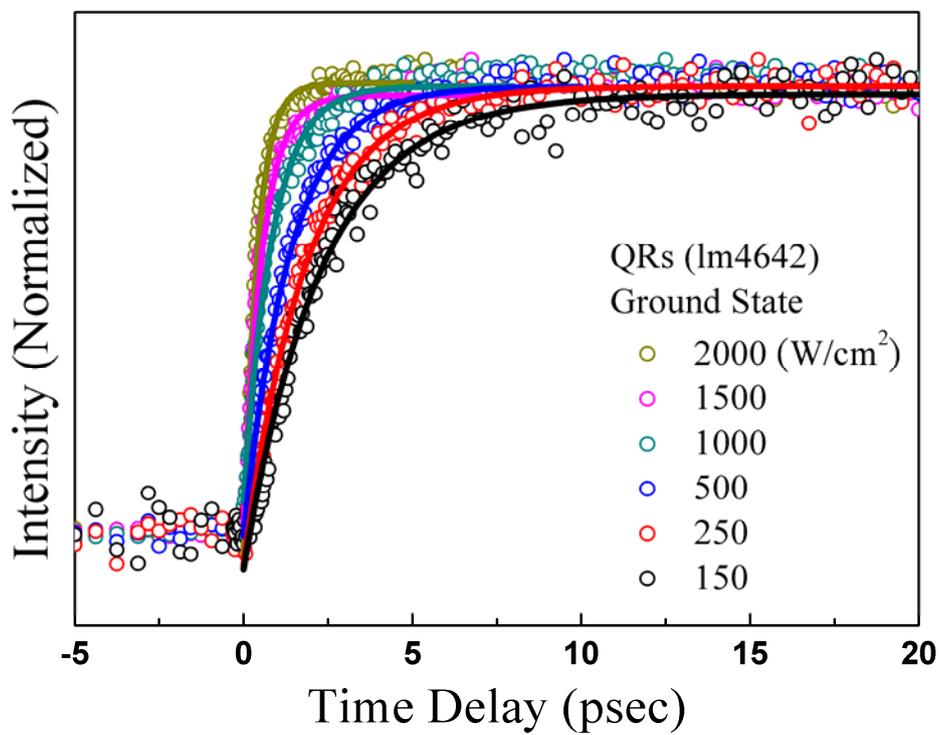


圖 4.14 20ps 之前，量子環 Ground State 的 TRPL Spectra

針對量子點與量子環的螢光上升過程，我們利用方程式

$$I(t) \propto A \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_r}\right) \right]$$

來做擬合，其中 $I(t)$ 為螢光強度； A 為擬合常數； τ_r 為螢

光的上升時間。圖 4.15 為量子點與量子環經過擬合分析後所得到的上升時間；

表 4.1 則列出擬合的數值。

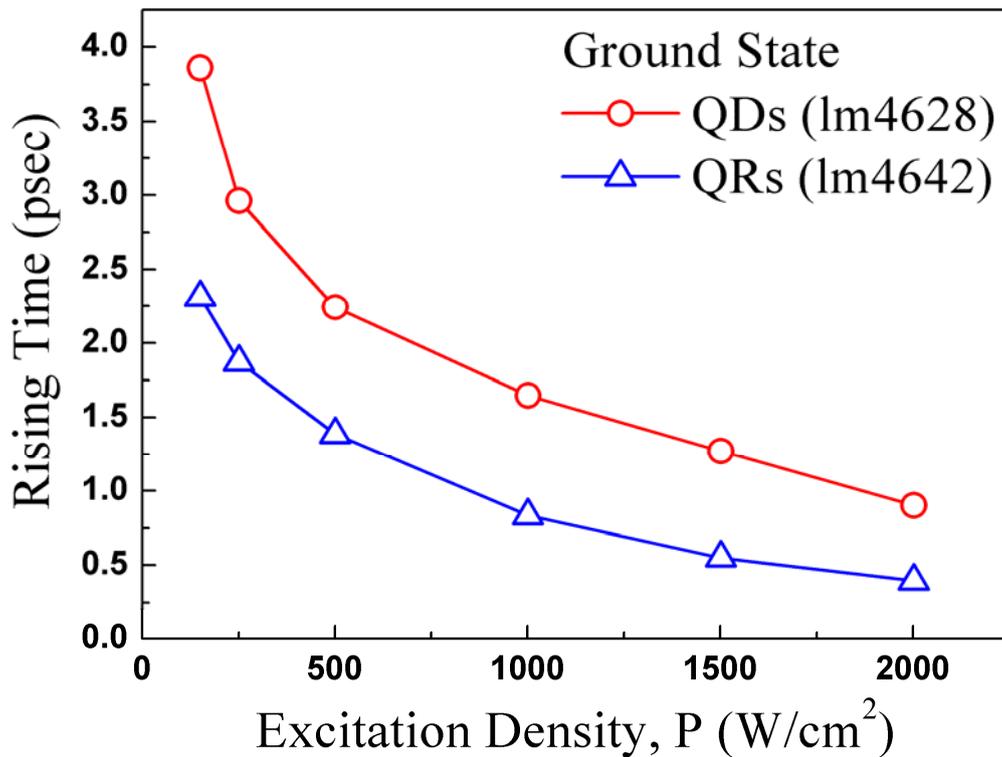


圖 4.15 量子點與量子環經過擬合分析後所得到的上升時間

	150 (W/cm^2)	250	500	1000	1500	2000
QDs	3.86 (ps)	2.96	2.24	1.65	1.27	0.90
QRs	2.31	1.87	1.39	0.84	0.55	0.40

表 4.1 量子點與量子環的螢光上升時間

載子捕捉進入量子點或是量子環內基態速率，會隨著激發能量的增加而變

快。這是因為在高激發功率底下，載子會經由 Auger-like Scattering 的機制而快速的捕捉進入侷限能階中。然而量子環的捕捉速率沒有預期的長，我們猜想可能是由於量子環內存在著一些冷載子所造成的影響。

如圖 4.16 所示，我們在之後量子環基態生命期的研究中發現，量子環在室溫時載子的生命期非常長，並且整個螢光幾乎要到 40~50ns 才會完全消失。考慮到我們使用雷射的脈衝重複頻率，相鄰兩發雷射脈衝之間的時間約只有 13ns，在此情況下將會造成前一發脈衝所激發的載子，在還沒完全衰減時，後一發雷射脈衝又激發了樣品。殘存在量子環內的載子可能形成冷載子，並且在載子捕捉時提供另一個散射機制，使得捕捉速率加快，最後則造成我們沒有看到預期的緩慢捕捉過程。針對量子環基態的載子捕捉量測，可能在未來購置雷射降頻套件，才能克服目前儀器上的限制。

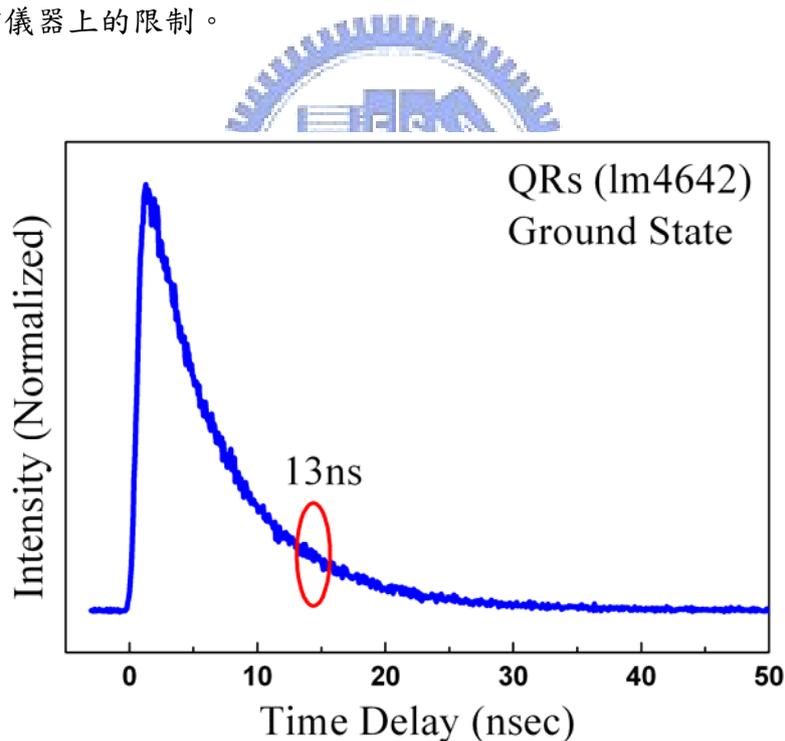


圖 4.16 室溫下，量子環 Ground State 的 TRPL Spectra

4-2 The Ground State Carrier Dynamics The Quantum Dots and The Quantum Rings

此部分使用的樣品為樣品三(lm4630)量子點及樣品七(lm4642)量子環，由於 TCSPC 技術對於光性強度的要求不像 Up-conversion 那麼高，因此便使用單層的量子點來做分析比較。

4-2.1 Temperature-dependence Steady-State PL

溫度相關的穩定態光譜部分，我們使用波長 635nm 的 Pulse Diode Laser 當作激發光源，配合 Close-cycled Helium 冷卻系統及溫度控制器，來控制量測時所需要的溫度。

低溫下，由於少掉了熱效應(Thermal Effect)，表現出來的光學特性也會與常溫有所不同，例如光譜 Blue Shift 等。圖 4.17 與圖 4.18 分別是樣品三及樣品七在溫度 15K 底下所量得的穩定態光譜，圖中可發現基態的峰值都移動至短波長的地方，量子點與量子環基態的放光位置分別是 1022nm 及 913nm。樣品七可能由於量子環尺寸大小較不均勻，所以呈現出較不對稱的光譜。

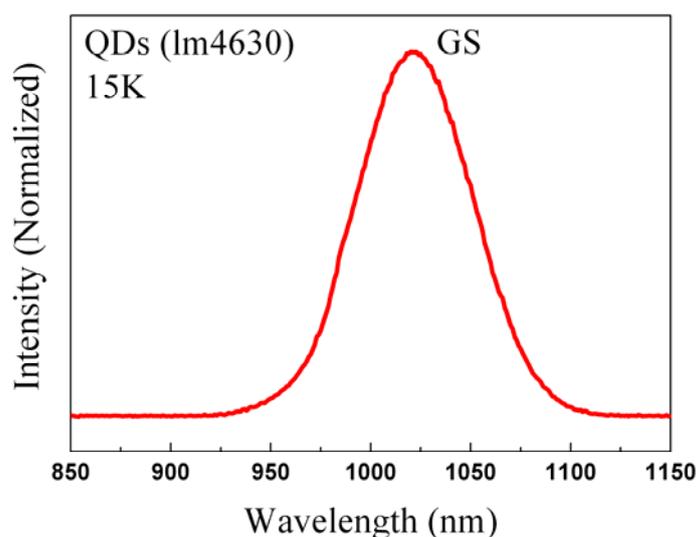


圖 4.17 15K 時，樣品三的 SSPL Spectra

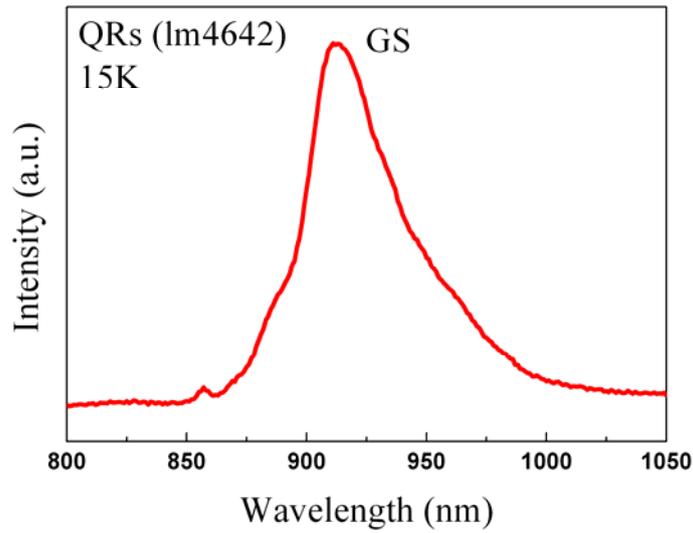


圖 4.18 15K 時，樣品七的 SSPL Spectra

圖 4.19 是溫度從 15K 一直到室溫 300K 的情況下，光譜紅位移的情形；並且在量測時可以發現隨著溫度升高，放光的強度也隨之衰弱。而圖 4.20 中，我也利用式 2.3： $E_{gap}(T) = E_{gap}(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$ ，去擬合出基態能隙與溫度之間的關係，量子點與量子環在溫度高於 75K 之後，幾乎都是呈現線性變化。

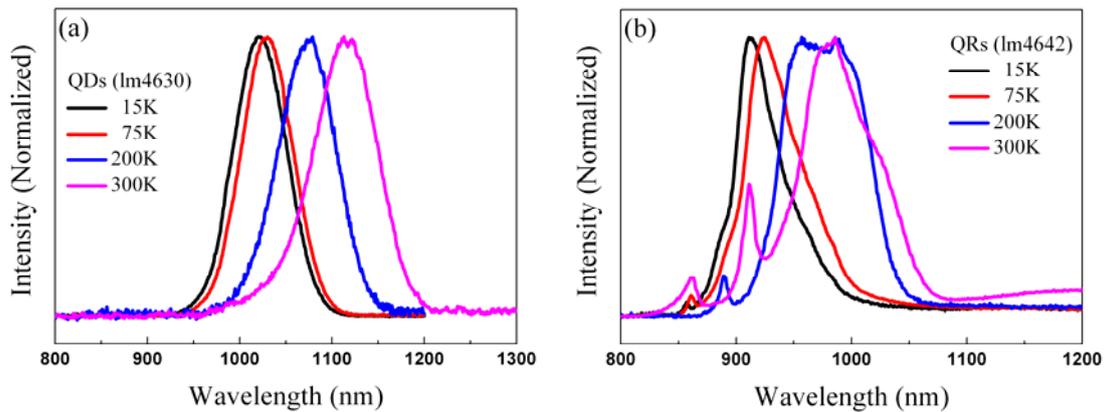


圖 4.19 不同溫度下的 SSPL Spectra，(a)量子點；(b)量子環

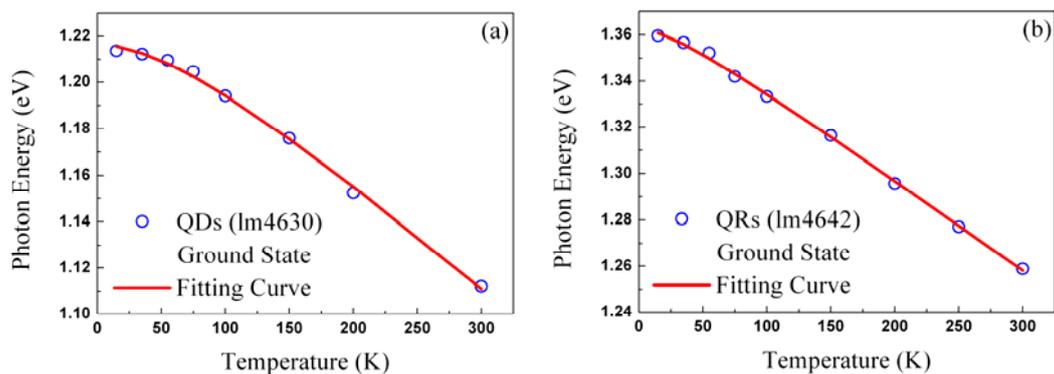


圖 4.20 Ground State E_{gap} 與溫度之間的關係，

(a)量子點；(b)量子環

4-2.2 Temperature-dependence Time-resolved PL

圖 4.21 與圖 4.22 分別是在不同溫度下，量子點及量子環基態的時間解析光譜，雷射激發的功率約控制在 $5W/cm^2$ 左右。圖中可以輕易發現低溫時兩者之間並沒有太大的差異，然而隨著溫度升高，量子環的螢光生命期明顯的增長許多。

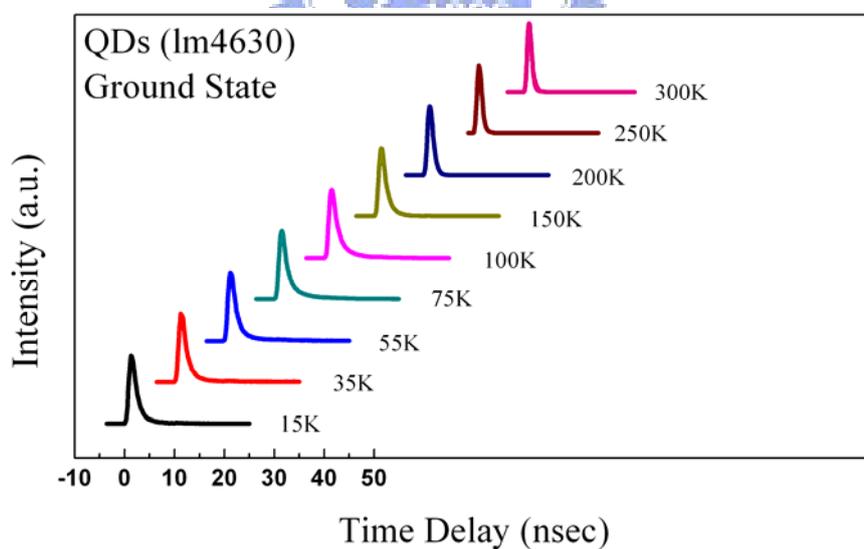


圖 4.21 不同溫度下，量子點 Ground State 的 TRPL Spectra

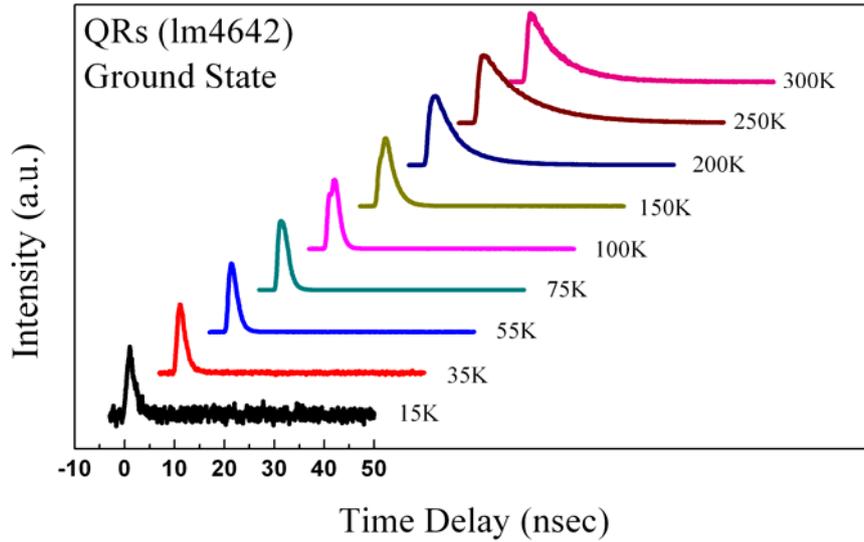


圖 4.22 不同溫度下，量子環 Ground State 的 TRPL Spectra

圖 4.23 是在溫度為 15K 時，利用 MicroMath Scientist 這套商業軟體並且以方程式 $I(t) = I_0 \cdot \exp(-t/\tau)$ 去擬合量子點基態的螢光生命期所得到的結果，擬合的 Lifetime 約 1.126ns。圖 4.24 為量子點與量子環基態的生命期與溫度之間的關係，量子點的生命期會隨著溫度升高先增長然後再快速衰減；然而量子環卻隨著溫度上升，生命期也不斷的增長。

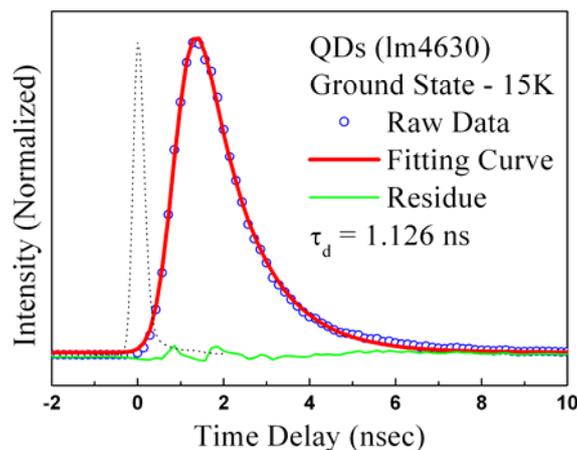


圖 4.23 15K 時，量子點 Ground State Lifetime 的擬合結果，

(Black Dots) Laser Profile；(Blue Open Circles)實驗值；

(Red Line)擬合曲線；(Green Line)實驗值與擬合值的差異

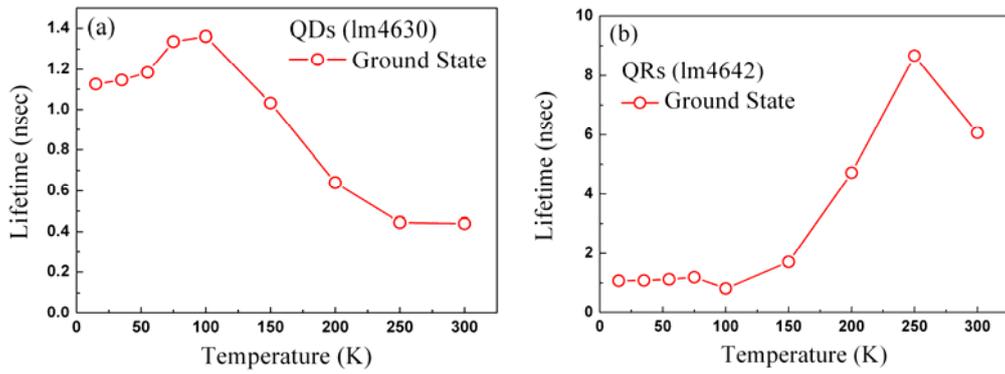


圖 4.24 Lifetime 與溫度的關係，(a)量子點；(b)量子環

當溫度升高時，量子點內的載子由於獲得少許動能而會在量子點間進行載子轉移，接著重新分配到量子點內，因此使得生命期增長；高溫時載子將獲得足夠的動能而脫離量子點的侷限能階並經由非輻射放射的方式釋放出能量，因此生命期也快速的衰減^{4.10-4.11}。此部分我們也可以同時從圖 4.25 中光譜的半高寬變化，獲得相同的推論。由於重新分配後載子進入的量子點，相對的分布較集中，因此可觀察到半高寬漸漸變窄，然後再變寬的趨勢。圖 4.26 同時加入了樣品二做量子點和量子環之間的比較，其中樣品二量子點的生命期比樣品三量子點稍短一些，在此猜測可能是由於樣品二的十層量子點累積較多的應力所致。圖中發現量子點與量子環在低溫時，基態的生命期幾乎沒多大的變化，而當溫度約大於 100~150K 時，量子點與量子環便呈現出截然不同的趨勢。

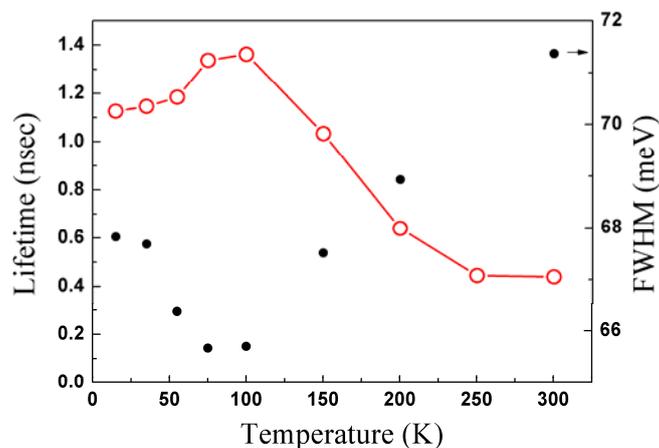


圖 4.25 量子點 Ground State 的 Lifetime 與半高寬的比較

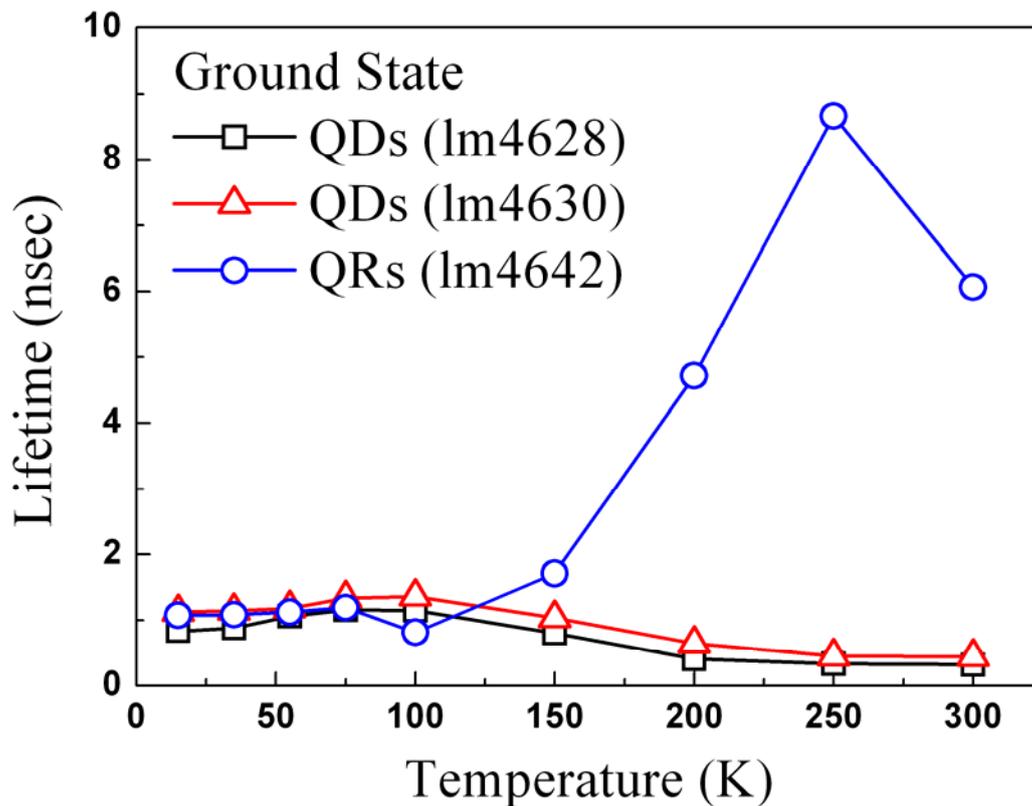


圖 4.26 量子點與量子環 Ground State Lifetime 的比較

經由交通大學電子系博士班蘇勝凱學長利用 Comsol 軟體的計算，結果發現量子環內主量子數 n 的能階之間，還存在著角量子數 $l = 1, 2, 3, \dots$ 的小能階，而且這些能階之間的能量差距 ($\Delta E \sim 10 meV$) 比起量子點要小的很多，如圖 4.27 所示。雖然計算的結果預測有這些 l 能階的存在，然而在量子環的穩定態光譜中並沒有發現這些能階的放光，即使在單顆量子環的光譜中也沒無法證實這些能階的存在。值得一提的是，此計算結果存在著一定程度的不準確性。結構中 In 元素、As 元素及 Ga 元素的混合比例、結構真實的大小、結構的應力等參數，都會影響到計算結果，因此我們僅以此計算結果當作一個參考用的依據。

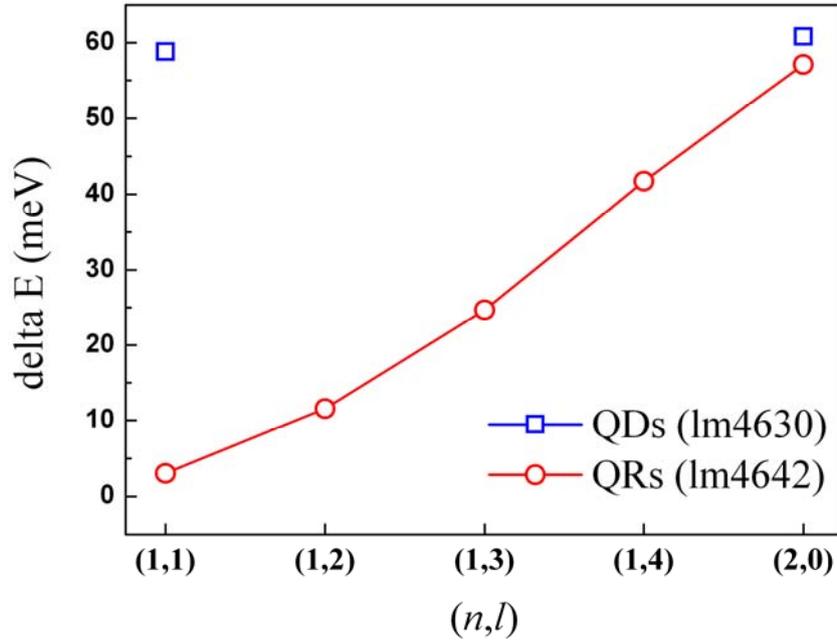


圖 4.27 經由計算所得到的能階圖，

(Blue Open Squares) Quantum Dots ; (Red Open Circles) Quantum Rings

由於光譜的量測，我們沒辦法看到 l 能階的放光，因此我們假設這些可能是不發光的能階(Dark State)。根據計算的結果，這些能階的能量差大約是 10meV 的數量級，因此很容易藉由溫度的效應便達到這樣的能量(室溫的熱能約 25meV)。我們猜測隨著溫度升高，載子獲得了足夠的動能而進入這些 l 能階中，由於這段過程的參與，因此量子環在高溫時便呈現出較長的生命期。

4-3 The Carrier Dynamics in The Structures Evolved from The Quantum Dots to The Quantum Rings

此部分使用的樣品依序為樣品四(lm4593)量子環、樣品五(lm4729)及樣品六(lm4691)量子環。量子環的製程條件都是以樣品一(lm4683)量子點為基礎，經由退火時間的不同，而呈現出深淺不一的環狀結構，樣品四及樣品五由於凹陷程度較淺，因此又類似火山型結構。

4-3.1 Temperature-dependence Steady-State PL

圖 4.28 (a)為三個量子環樣品在溫度 15K 底下所量得的穩定態光譜，圖中可清楚觀察到螢光隨著量子環的形成過程而有藍位移的現象，其中基態的放光位置分別為 996nm、1019nm 及 1062nm。研究指出量子點的高度會決定螢光的放光波長；而量子點的直徑則決定基態與激發態之間的能量分裂大小。隨著量子環的形成，量子點結構的中間部份會慢慢地轉移至周圍部分，因此結構的高度會漸漸變矮，而造成光譜有藍移的現象。除了高度變低之外，量子環的直徑也會跟著漸漸變寬，所以圖中也可看出基態與激發態之間的能量差隨著量子環的形成而變小，而圖 4.28(b)是將先前的量子點與此三個量子環的穩定態光譜作個比較。

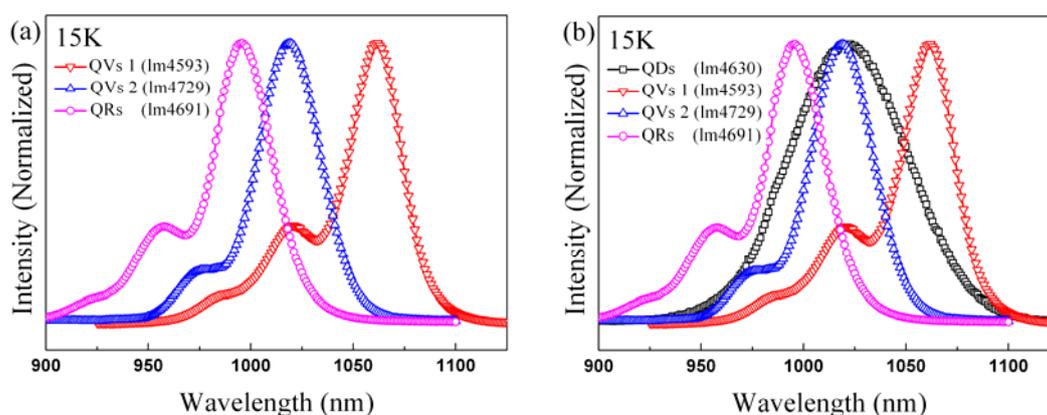


圖 4.28 15K 時，各個奈米結構的 SSPL Spectra，

(a)三種不同深度的量子環；(b)量子環與量子點的比較

圖 4.29 為三個量子環樣品從溫度 15K 變化至 300K 所量得的光譜，其中(a)與(b)兩個量子環(QVs)樣品在室溫時的螢光強度比低溫時弱許多。在此認為兩樣品在高溫時，載子經由非輻射放射的程度比另外兩個樣品來的明顯。圖 4.30 是以量子環為例，利用高斯曲線擬合出各個能階的放光能量，其中基態($n=1$)放光的光子能量為 1.245eV、第一激發態($n=2$)為 1.297eV，而其他樣品也都使用同樣方法去做擬合分析。表 4.2 則是不同溫度下，量子點演變至量子環各個結構的基態能階及第一激發態與基態的能量差($\Delta E = E_{1ES} - E_{GS}$)變化。

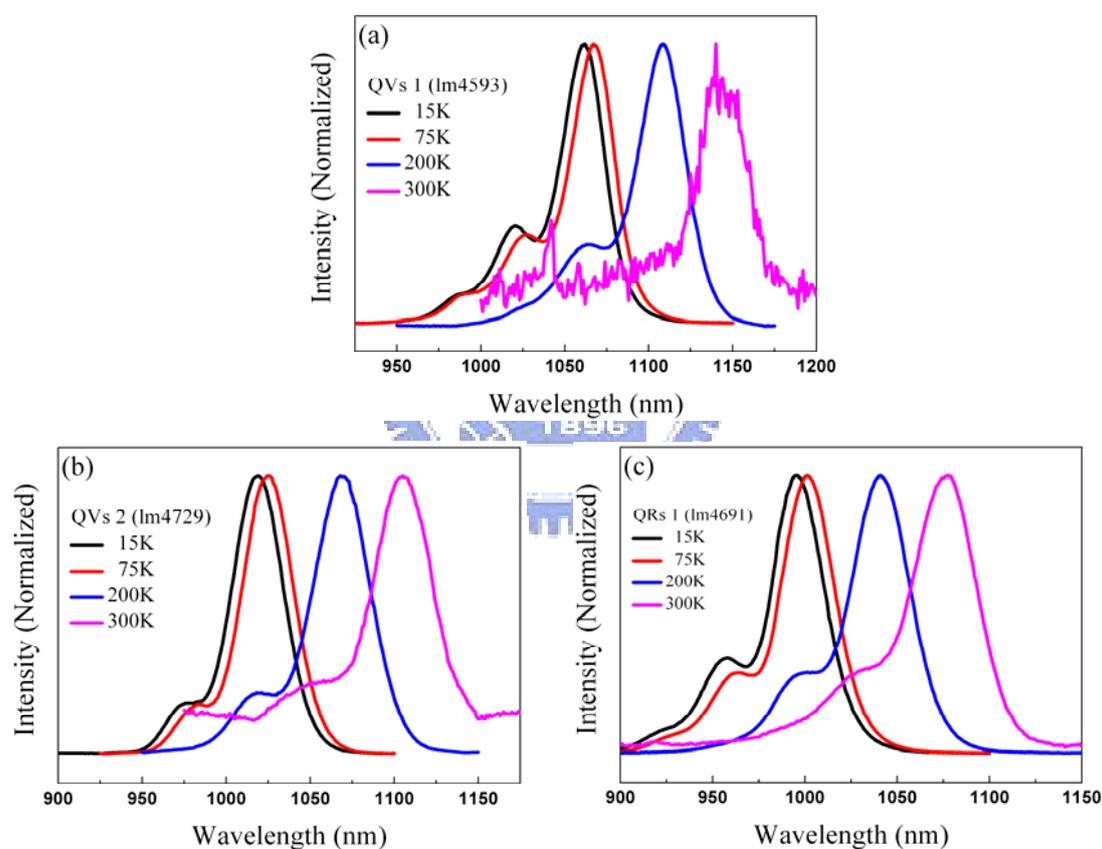


圖 4.29 不同溫度下的 SSPL Spectra，

(a)量子環(QVs 1)；(b) 量子環(QVs 2)；(c) 量子環

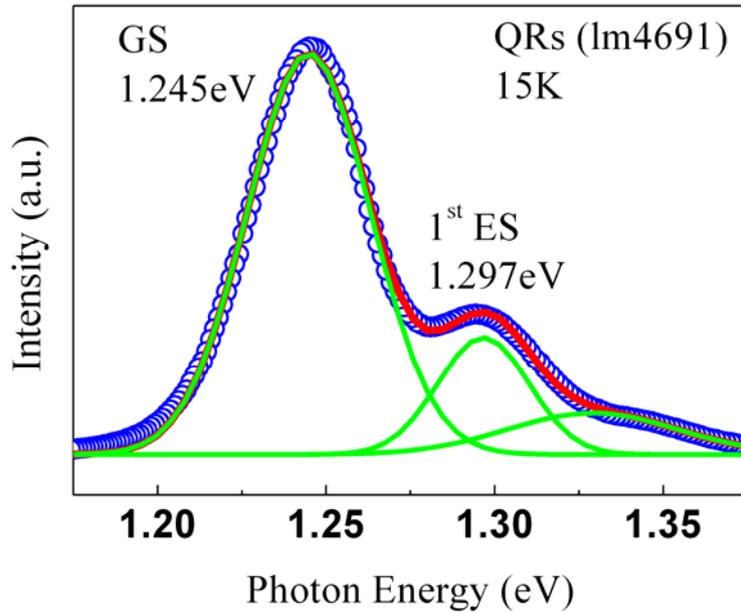


圖 4.30 以高斯曲線擬合量子環在 15K 時的光譜

Temperature	15K		75K		200K		300K	
	GS (eV)	ΔE	GS	ΔE	GS	ΔE	GS	ΔE
QDs (lm4683)	1.110	0.072	1.104	0.071	1.061	0.069	1.022	0.064
QVs 1 (lm4593)	1.168	0.046	1.162	0.045	1.119	0.046	1.091	0.035
QVs 2 (lm4729)	1.217	0.054	1.210	0.054	1.160	0.057	1.122	0.053
QRs (lm4691)	1.245	0.052	1.238	0.052	1.191	0.053	1.151	0.048

表 4.2 不同溫度下，基態能階及第一激發態與基態能量差的比較

4-3.2 Temperature-dependence Time-resolved PL

上節利用高斯曲線擬合出不同能階的放光能量，在此則鎖定這些不同能階的波長，並且在不同溫度下量測四個樣品的時間解析光譜。圖 4.31、4.32 及 4.33 分別是量子環(QV 1)、量子環(QV 2)及量子環的量測結果。圖 4.34、4.35 及 4.36 是利用單一指數函數去擬合出樣品在 15K 時，各個能階的螢光生命期，以量子環為例，基態的生命期為 1.102ns；第一激發態為 0.623ns。

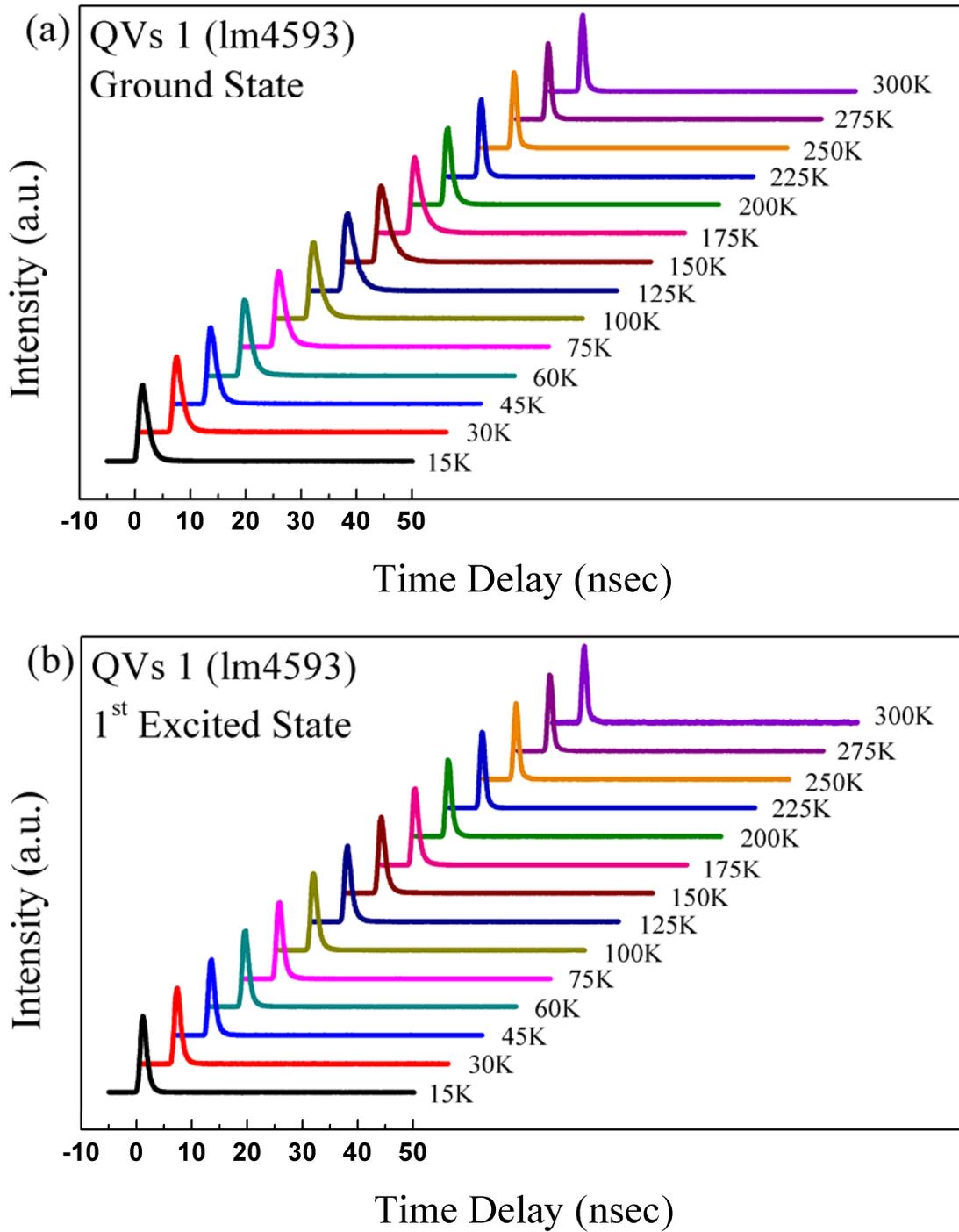


圖 4-31 量子環(QVs 1)在不同溫度下的 TRPL Spectra，

(a) Ground State ; (b) First Excited State

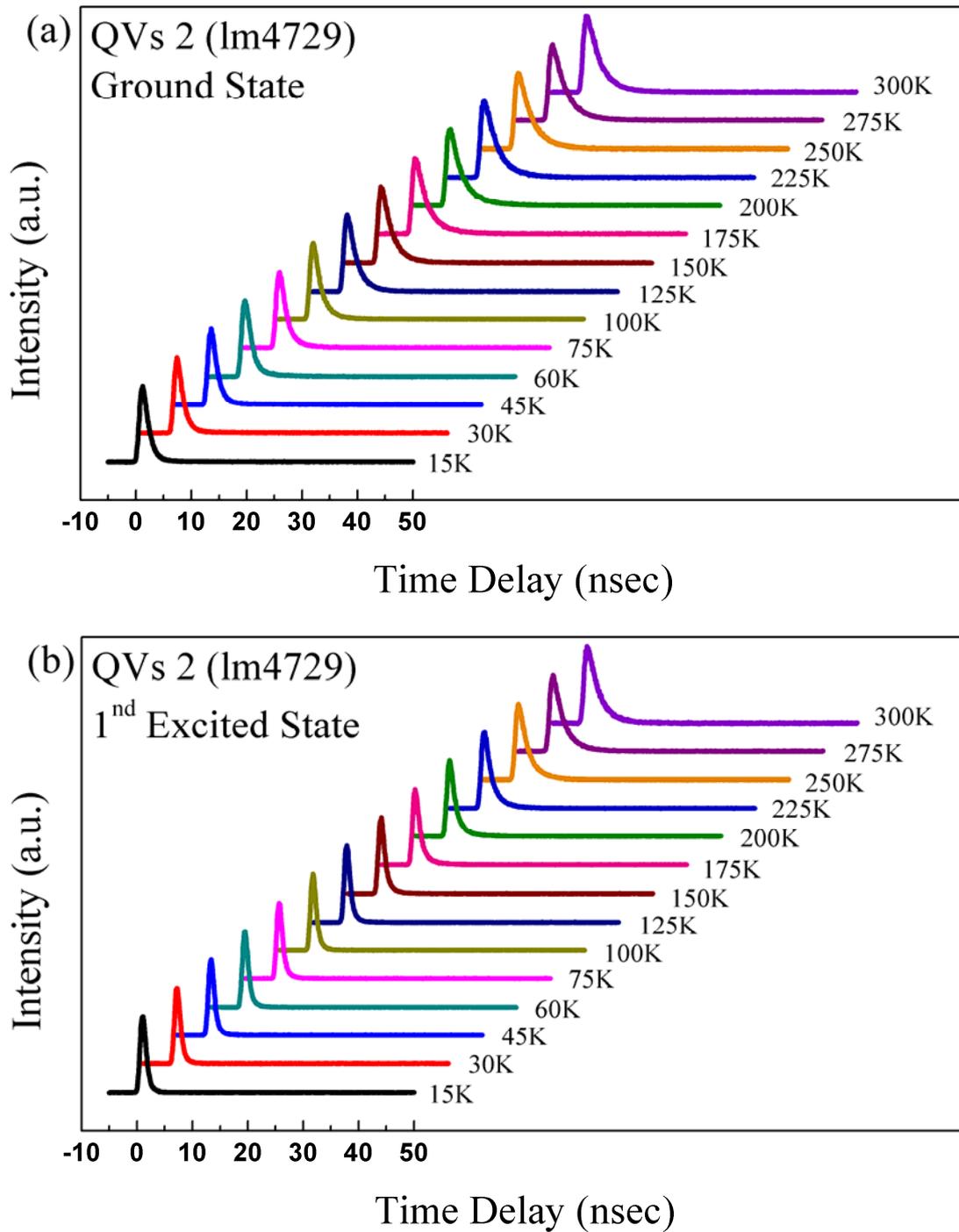


圖 4.32 量子環(QVs 2)在不同溫度下的 TRPL Spectra，

(a) Ground State ; (b) First Excited State

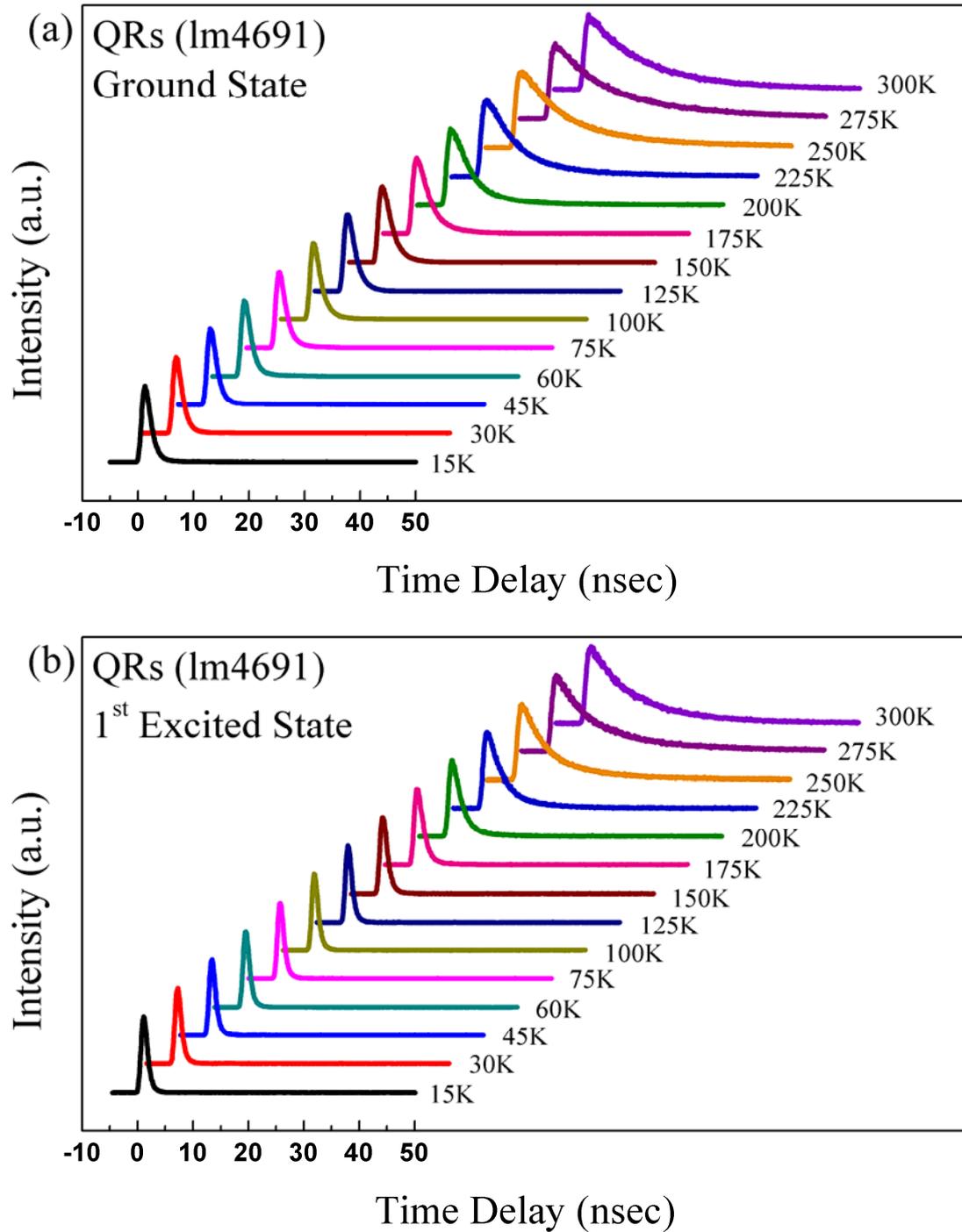


圖 4.33 量子環在不同溫度下的 TRPL Spectra，

(a) Ground State ; (b) First Excited State

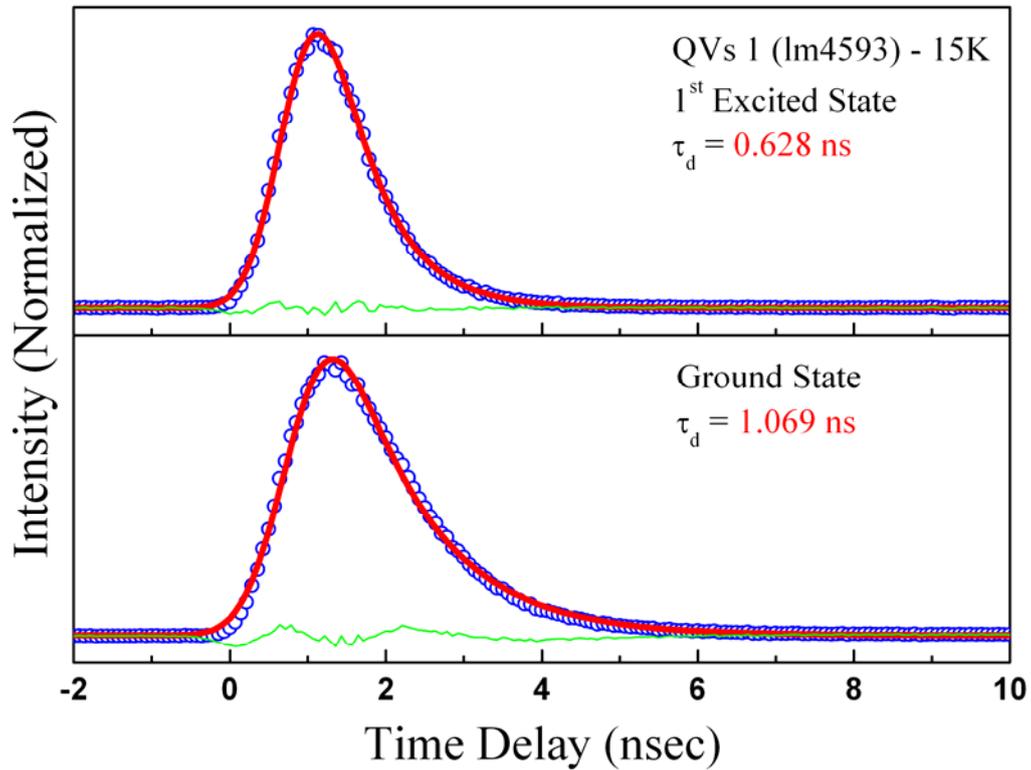


圖 4.34 15K 時，量子環(QVs 1)中各個能階 Lifetime 的擬合結果

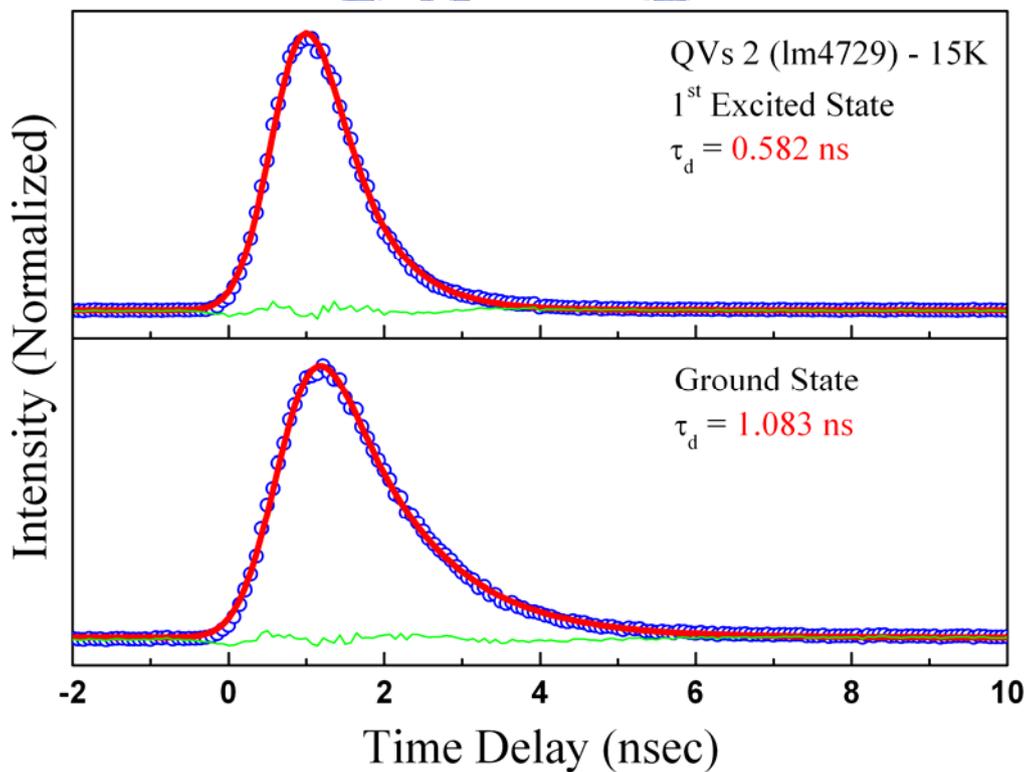


圖 4.35 15K 時，量子環(QVs 2)中各個能階 Lifetime 的擬合結果

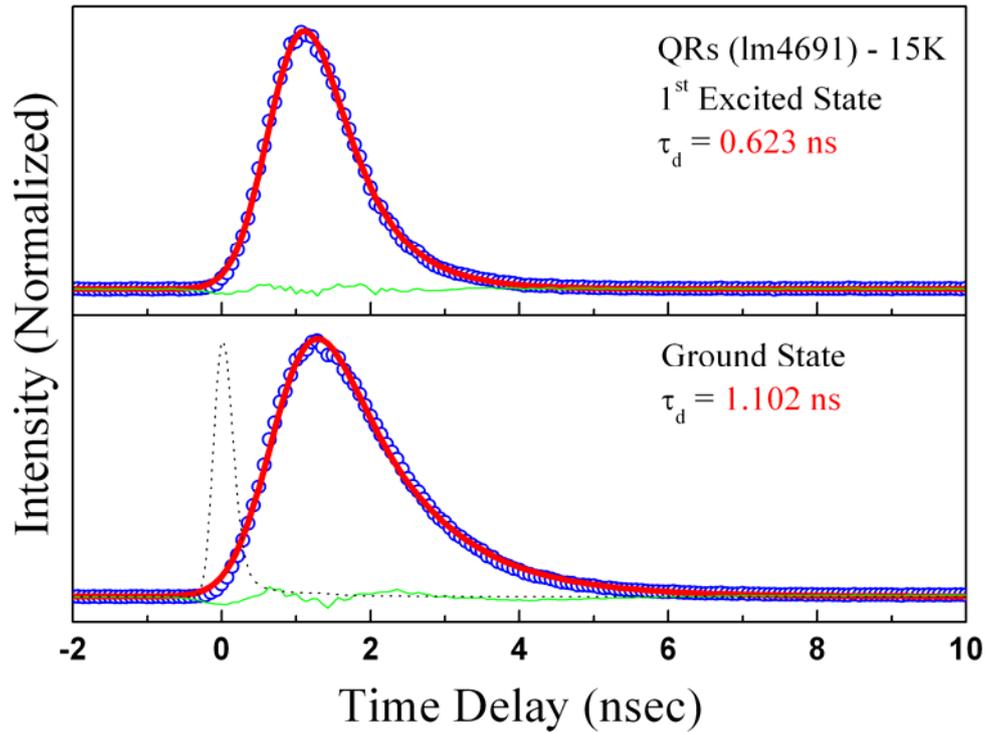


圖 4.36 15K 時，量子環中各個能階 Lifetime 的擬合結果

圖 4.37、4.38 及 4.39 各個能階的擬合結果與溫度的關係，圖 4.37 的量子環 (QVs 1) 呈現出類似量子點 (Im4630) 的結果，而此量子環由於中心的凹陷程度較小，大小也與量子點 (Im4630) 相近，在此認為其載子的衰退機制應該相似。圖 4.38 與 4.39 則表現出量子環中心深度越深，螢光生命期在高溫時就變得越長的現象。

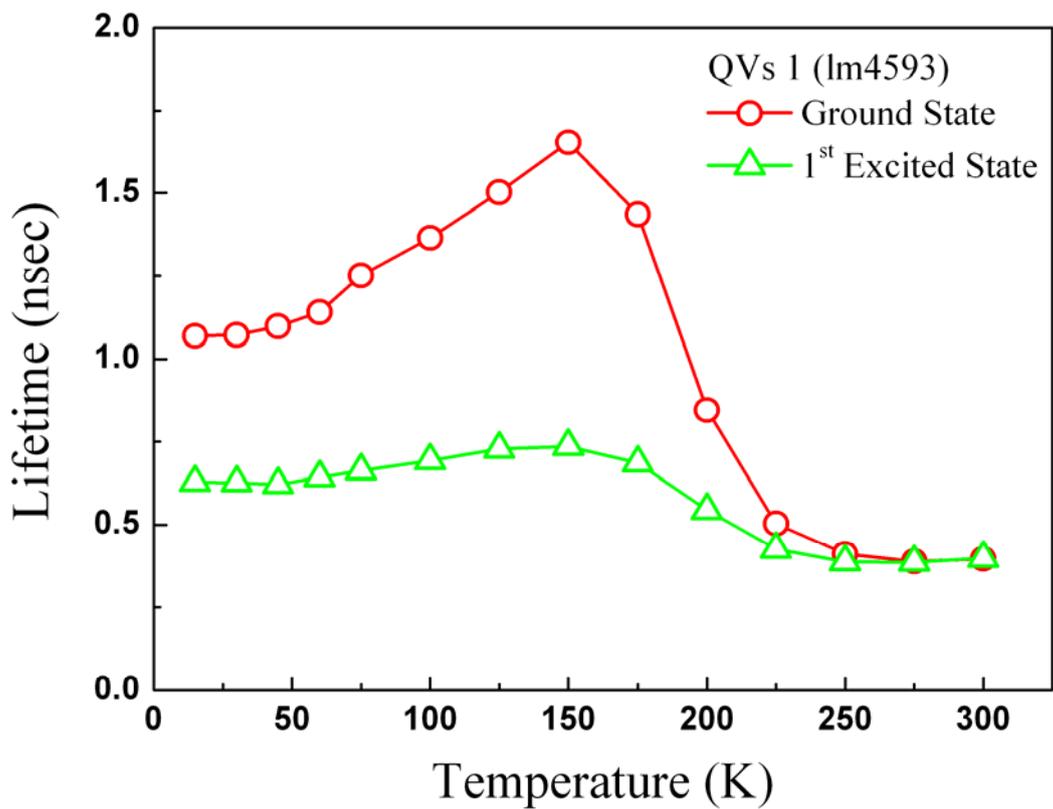


圖 4.37 量子環(QVs 1)中各能階擬合結果與溫度的關係

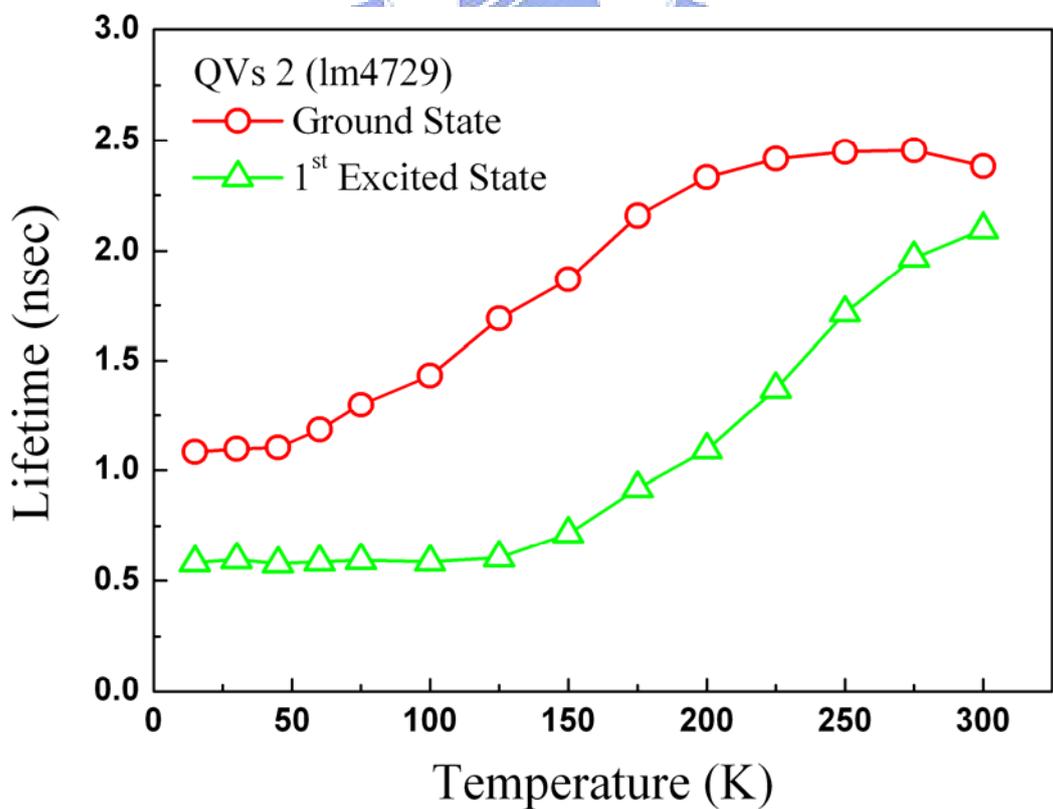


圖 4.38 量子環(QVs 2)中各能階擬合結果與溫度的關係

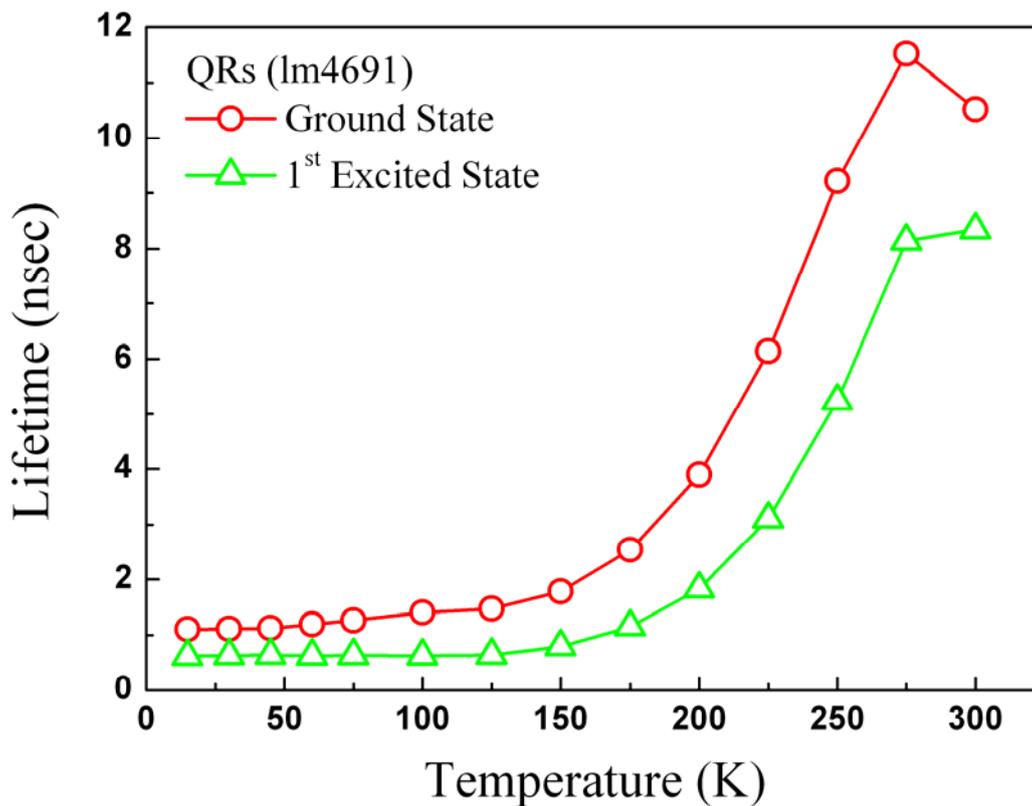


圖 4.39 量子環中各能階擬合結果與溫度的關係

根據計算的結果，如圖 4.40 所示，角量子數 l 與主量子數 n 之間能量的差異，是由結構平面的直徑所決定，當直徑越大時，能量的差異便越小。當量子環中心凹陷的深度越深時，相對的，平面的直徑也就跟著變大。如圖 4.41 所示，若是我們將這些 l States 視為 Dark State 時，我們將可以預期到 Bright State 與 Dark State 之間的能量差距越小，生命期會隨之變長的結果，而我們也在實驗的分析中看到了這個預期的現象。

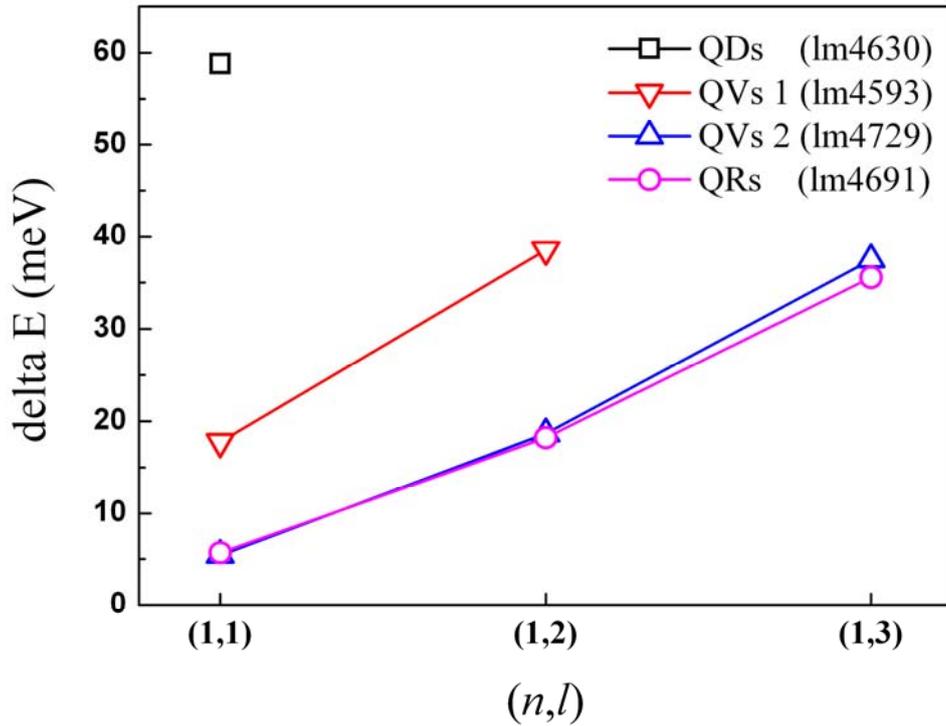


圖 4.40 量子點與各個量子環中 l States 的比較

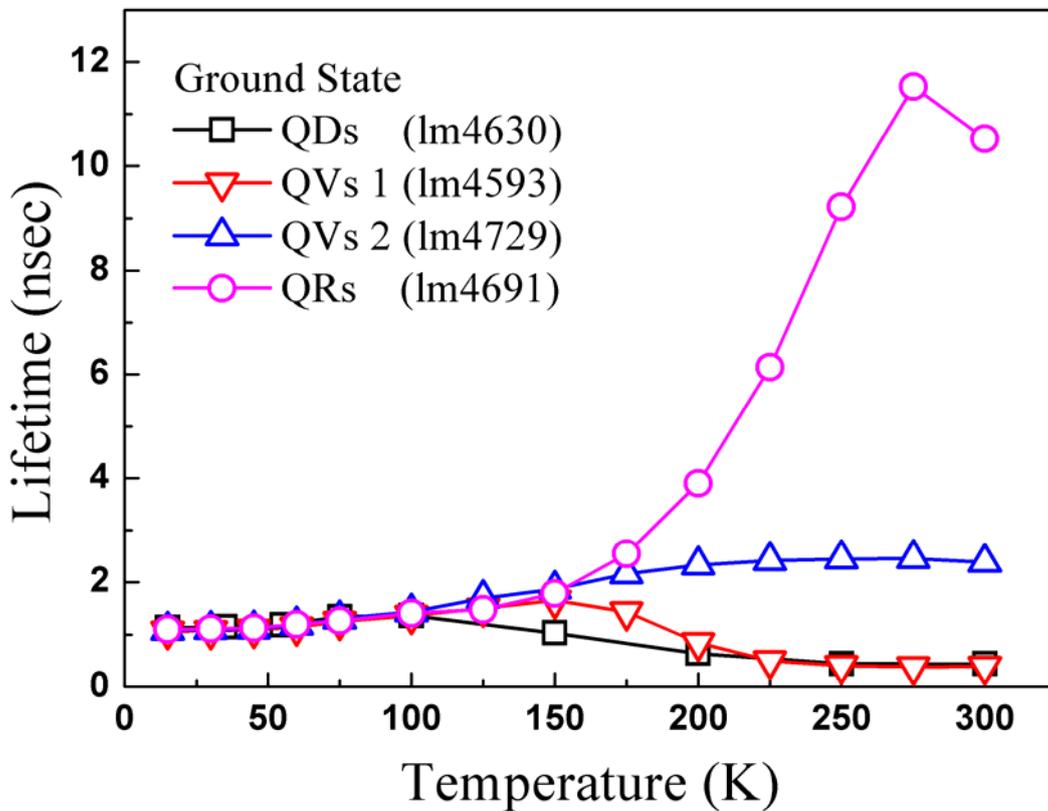


圖 4.41 量子點與各個量子環中 Ground State Lifetime 的比較

對於量子環表現出如此長的螢光生命期，電子與電洞波函數之間，彼此相位匹配的程度也有可能是影響生命期的原因之一。如圖 4.42 所示，從 A. O. Govorov 等人提出的模型裡^{4.12}，可以看出量子環中電子與電洞的波函數並沒有互相匹配，因此會造成電子與電洞進行結合時，需要花費多一點時間。如果波函數的匹配程度，是造成量子點與量子環螢光生命期差異的主要原因，那麼在低溫下應該就會看到不同結構螢光生命期的差別。然而我們在實驗結果中發現，溫度 100K 之前，不同結構的螢光生命期幾乎沒有太大的差別，因此我們猜想電子與電洞波函數的匹配程度並不是影響螢光生命期主要的機制。

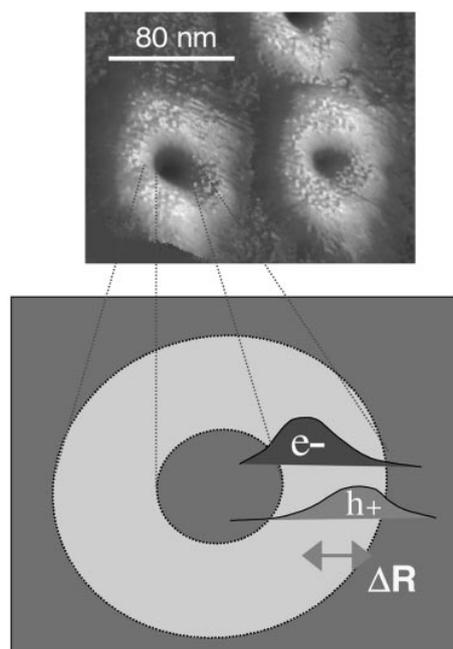


圖 4.42 量子環中，電子與電洞的 Wavefunction

4-3.3 The Lifetime Model

為了處理量子環在實驗中觀察到較長的螢光生命期，我們提出一個簡單的載子衰退機制模型，如圖 4.43 所示，假設基態能階上面有一個 Dark State，兩者之間的能量差是 ΔE ；而從 Dark State 鬆弛至基態的時間是 τ' ，0K 時基態的生命期是 τ_0 ，因此我們可以推導出一個與溫度相關的速率方程式，式 4.1。

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_0} + \frac{Ne^{-\Delta E/KT}}{\tau'} \quad , (4.1)$$

其中 N 是基態的載子數(Population)，解完式 4.1 之後，我們便可以得到生命期與溫度之間的關係式，式 4.2。

$$\tau = \left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{e^{-\Delta E/KT}}{\tau'} \right)^{-1} \quad , (4.2)$$

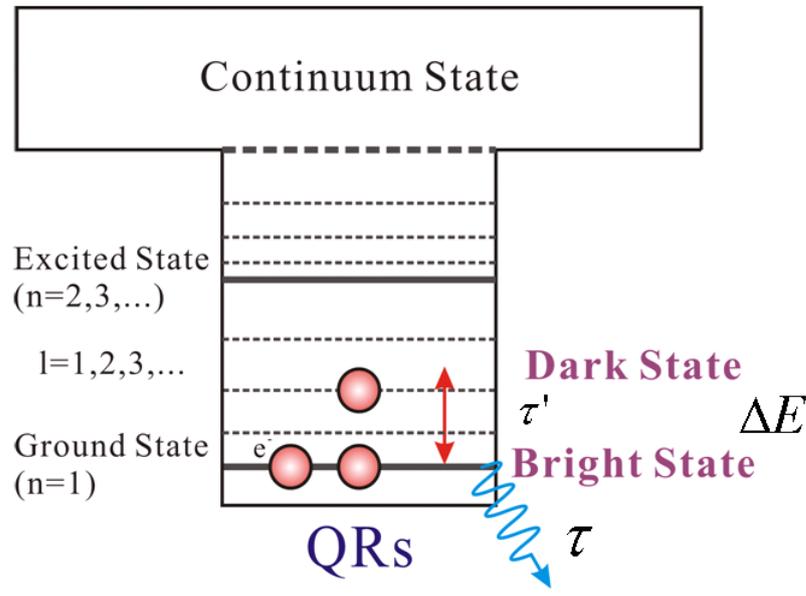


圖 4.43 Ground State 載子衰退機制的意式圖

圖 4.44 是利用式 4.2 去擬合實驗量得的數據，最後得到量子環的結果為 $\Delta E \sim 13.5meV$ 、 $\tau_0 \sim 1.1ns$ 、 $\tau' \sim 0.7ns$ ；量子環(QVs 2)的結果為 $\Delta E \sim 18meV$ 、 $\tau_0 \sim 1.08ns$ 、 $\tau' \sim 0.75ns$ ，其中 ΔE 與計算的結果還蠻接近的，因此我們猜想這個理論模型很有可能是量子環中載子鬆弛的路徑之一。然而圖中高溫範圍的擬合曲線比較偏離實驗數據，我們猜想 τ' 可能是一個會隨著溫度變化的值；並且在高溫時，載子可能獲得足夠的能量而脫離侷限能階，接著經由非輻射放射的方式釋放出能量，所以從實驗中也可以觀察出高溫時，生命期變長的幅度有減緩，甚至變短的趨勢。針對這部份的現象，可能還需要再涉獵一些相關理論去調整我們的理論模型。

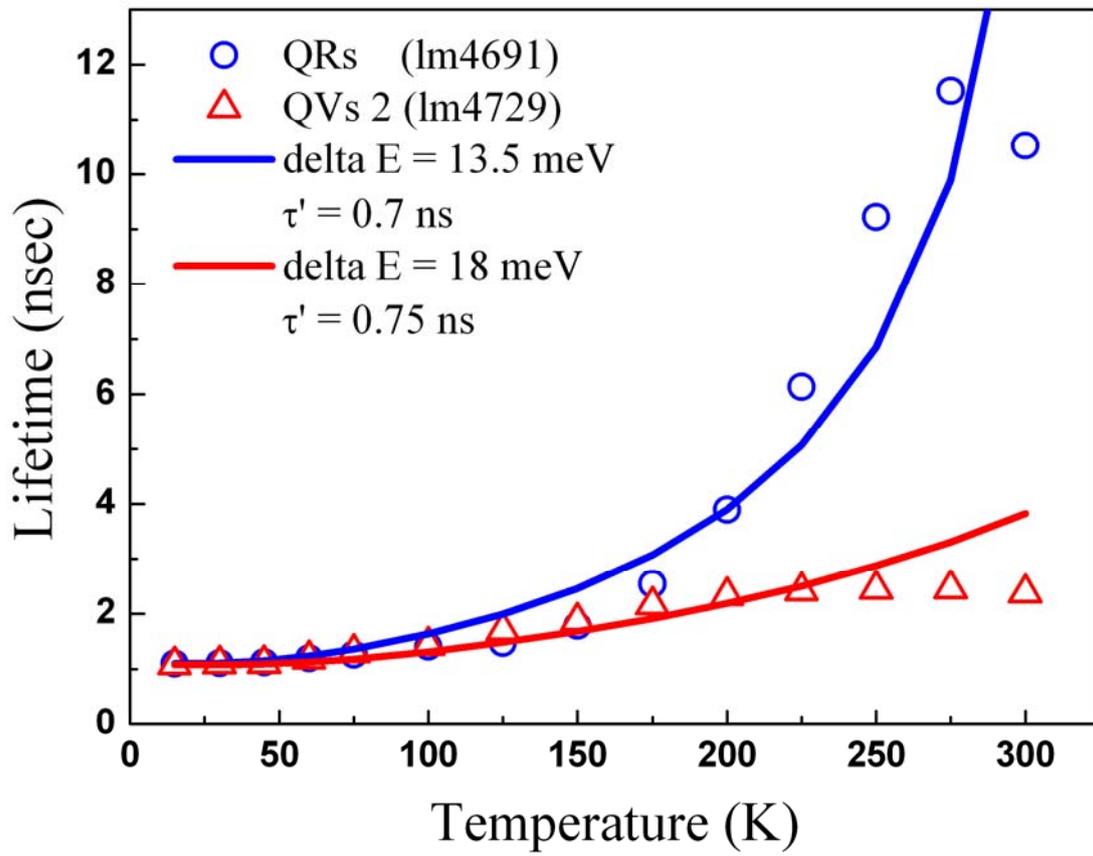
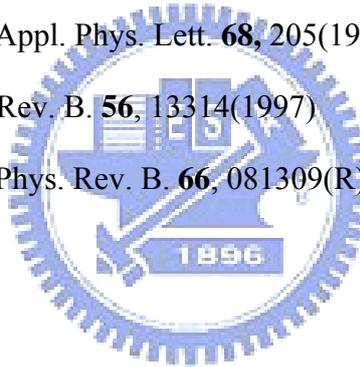


圖 4.44 量子環 Ground State Lifetime 與溫度的擬合曲線



4-4 References

- 4.1 U. Bockelmann and G. Bastard, Phys. Rev. B **44**, 8947 (1990)
- 4.2 H. Benisty, et al. Phys. Rev. B, **44**, 10945 (1991)
- 4.3 J. Urayama, et al. Phys. Rev. Lett. **86**, 4930 (2001)
- 4.4 B. Ohnesorge, et al. Phys. Rev. B, **54**, 11532 (1996)
- 4.5 D. Morris, et al. Appl. Phys. Lett. **74**, 2818 (1999)
- 4.6 Al. L. Efros, et al. Appl. Phys. Lett. **93**, 281 (1995)
- 4.7 T. Inoshita and H. Sakaki, Phys. Rev. B **46**, 7260 (1992)
- 4.8 H. Li, et al. Adv. Mater. **18**, 216 (2006)
- 4.9 L. Bergman, et al. J. Appl. Phys. **96**, 675 (2004)
- 4.10 D. I. Lubyshev, et al. Appl. Phys. Lett. **68**, 205(1996)
- 4.11 W. Yang, et al. Phys. Rev. B. **56**, 13314(1997)
- 4.12 A. O. Govorov, et al. Phys. Rev. B. **66**, 081309(R) (2002)



第五章 結論

我們利用超快時間解析光譜的技術探討了不同奈米結構的載子動力學研究；並且注入不同的激發功率及不同溫度的情況下來觀察載子的動態變化。

與量子點相比，量子環中能量較高的連續能階部分表現出較長的螢光生命期，在此認為有聲子瓶頸的效應存在，並且可能會使得量子環中載子捕捉進入基態的時間會拉長，然而因為儀器上的限制，我們沒有清楚的看到此現象。載子捕捉進入量子點或是量子環內侷限能階的速率，會隨著激發能量的增加而變快。這是因為在高激發能量底下，載子會經由 Auger-like Scattering 的機制而快速的捕捉進入侷限能階中。

在溫度變化的條件下，量子點內的載子鬆弛時間會隨著溫度上升而先變慢然後在高溫變快；這部份是由於溫度升高，量子點內的載子會經由載子轉移的過程而使得生命期加長，而高溫時量子點內的載子獲得足夠的動能而脫離侷限能階，並造成載子生命期迅速的衰退。

量子環在高溫時表現出與量子點迥然不同的特性出來，隨著溫度的增加，載子的生命期也越來越長，而我們配合理論的計算，提出了 Dark State 的觀點。由於 Dark State 與放光能階之間的能量差距很小，因此很容易藉由熱能而使得載子被 Re-excited 到這些 Dark State，並且藉由這個過程的參與，讓我們在實驗上看到了很長的生命期。我們也從量子點演變至量子環的幾個結構中觀察出高溫時，螢光生命期會隨著量子環的形成而有變長的趨勢，這個現象也與計算後所預期的結果相似。

最後，我們提出了量子環載子生命期隨溫度變化的一個簡單的理論模型，並且可以對實驗觀察的數值擬合出不錯的結果。我們也認為這是量子環中，載子鬆弛過程的可能路徑之一，而螢光生命期在高溫的時候，增加的幅度有減緩甚至減短的現象，在此認為高溫時，非輻射放射的機制將開始主導鬆弛的路徑。

簡歷 (Vita)

姓名：林建宏

Chien-Hung Lin

性別：男

出生年月日：民國73年07月16日

籍貫：台灣彰化

學歷：

國立暨南國際大學應用化學系學士 (91.9-95.6)

國立交通大學應用化學所碩士 (95.9-97.06)

碩士論文題目：

砷化銦/砷化鎵量子點與量子環的載子動力學

Carrier Dynamics in InAs/GaAs Quantum Dots and Quantum Rings

