

# 國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

銦化砷銦化鎵與摻鈷氧化鋅低維度奈米材料的光學

特性研究

Optical Properties of Low-dimensional Structures in

InAs/GaAs and Cobalt doped ZnO



研究生：黃晟嘉

指導教授：孫建文 博士

中華民國九十八年七月

銦化砷銦化鎵與摻鈷氧化鋅低維度奈米材料的光學特性研究

Optical Properties of Low-dimensional Structures in InAs/GaAs and  
Cobalt doped ZnO

研究生：黃晟嘉

Student：Cherng-Jia Huang

指導教授：孫建文 博士

Adviser：Dr. Kien-Wen Sun

國立交通大學



National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

In

Applied Chemistry

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

# 銻化砷銻化鎵與摻鈷氧化鋅低維度奈米材料的光學特性 研究

學生：黃晟嘉

指導教授：孫建文 博士

國立交通大學

應用化學所研究所碩士班

## 摘要

本論文主要利用光學技術的方法，進行低維度奈米材料的發光特性研究，主要可分成兩部份：

第一部份為零維量子結構的螢光光學特性研究。我利用了量子點與量子環來進行螢光激發光譜與活化能的比較。由螢光激發光譜可得知量子點與量子環有不同的行為，我們歸咎於它們的分立能階座落於不同位置，因此載子會有兩種不同鬆弛機制。由變溫螢光所得到量子點與量子環的活化能，雖然量子環活化能較小，但因為內部有 Dark Stated 存在，可提供載子另一條路徑，因此高溫時放光效率較佳。

第二部份為利用時間相關單光子計數器的技術，並在不同溫度下進行摻鈷氧化鋅奈米線的量測。實驗結果得知，由氧化鋅缺陷與由鈷造成的 d-d 躍遷在改變溫度時，載子生命期會有不同結果，我們利用能階模型來解釋它們的差異。

# **Optical Properties of Low-dimensional Structures in InAs/GaAs and Cobalt doped ZnO**

**Student : C.C. Huang**

**Adviser : Dr. Kien-wen Sun**

**Institute of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University**

## **Abstract**

In this thesis, we used optical techniques to investigate semiconductor low-dimensional structures. The thesis was composed of two parts:

In the first part, we investigated optical properties of zero-dimensional nanostructure. We compared results of quantum dots (QDs) with quantum rings (QRs) by measuring photoluminescence excitation (PLE) and activation energy ( $E_a$ ). In the PLE spectrum, we observed different behavior between dots and rings. The two different results were ascribed to the position of discrete state in the QDs and QRs, which leads to two distinct relaxation mechanisms for the carriers in the QDs and QRs. We could obtain the  $E_a$  in the QDs and QRs were retrieved from the temperature dependent PL spectra. Although the  $E_a$  of the QRs is smaller, however, the dark state in the QRs provide an escaping channel for the photoexcited carriers. Therefore, the luminescence efficiency is better in the QRs at high temperature.

In the second part, we used time correlated single photon counting technique to investigate the PL lifetime in cobalt doped zinc oxide (ZnO) at various temperatures. We observed the different behaviors of carrier relaxation between ZnO defect and d-d transition. An energy level model was proposed to explain our experimental results.

## 致 謝

時間過的真快，我的碩士生涯一下就過去了，在這兩年之中，受到許多人的幫助與鼓勵，使得我能順利完成學業。

首先要感謝我的指導教授孫建文老師，雖然我是晚半年才進實驗室，但老師還是給我很大的自由，讓我能朝自己有興趣的方向前進，並提供指導與建議。在我剛升碩二時，雷射接二連三的出問題，學長還稱我為“Laser Killer”。不過老師總是能找到經費來維修，讓我的實驗能順利進行，在此送上最大的感謝。

感謝實驗室的學長們。昱麟學長，感覺你好像什麼都懂，不管是生活或研究上都讓我受益良多，而且謝謝你幫忙報薪水，讓我們有生活費可用。昭凱學長，謝謝你跟我在不見天日的科二一起渡過我的碩二生涯，我們一起吃飯、打掃與晚上各和閃光講電話的日子真令人懷念，雖然我們研究方向不同，較少能在學術上有交集，但你能用你豐富的人生經驗與廣闊的人脈教我許多事情，真是感謝；老柯學長，在你帥氣的外表上也富有深厚的學識，而且與我的興趣類似，不管是電車 GO 或 F1 都可以跟你討論。你教我的絕招“不要緊張”果然是天下第一招呀；KB 學長，謝謝你不厭其煩的教導我架設實驗儀器，當雷射出問題讓我不知道要作什麼題目時，你能給我一個方向，讓我去研究；當我量出的實驗 data 無法解釋時，你總可以幫助我，使我找到合理的解釋，來順利完成論文，非常感謝，以後每天晚

上少了你的万万會讓我很寂寞的。已畢業的子漢與忠儀學長，謝謝你們的幫助與指導。

感謝一起奮戰的同學。伯帆，跟你是從大學到現在的朋友，我們一起補習、一起念書後來一起考上交大，也當了兩年的室友，希望你未來也能夠很順利；政元，我永遠記得你當時先上客運棄我而去的那時候，不過看你介紹中正的同學給我認識，讓我去嘉義不用睡路上就原諒你吧。我的球衣先退休了，KW 隊就靠你了，也祝你博士生涯一切順利；龍五，要是當兵遇到你，記得罩一下呀；依純，你留下來當助理，希望你能朝著你自己的方向邁進。

可愛的學弟妹們(大家都這樣寫...)。靜宜，你總能帶給實驗室許多歡笑與許多團購美食；宇涵，感謝你有帶你的好朋友一起來實驗室出遊，讓學長變的比較不宅；文駿，KW 隊就靠你跟政元了；志昇，感謝你架設的實驗室網站讓我們招收到許多學弟(疑?)。也祝你們在未來一年你們能順利完成論文。

感謝電子系的大鈞學長，謝謝你常常半夜還來幫助我作實驗，還有空出很多時間幫我解決問題，感謝你。感謝凌鴻緒與羅明城兩位學長提供樣品讓我量測與一些 paper 解釋。感謝王偉翔同學幫我成長樣品。感謝中原的敏德學長、育凱學長、大頭、小黃、小哈與其他同學幫助我熟悉與操作儀器，每次都不一樣的中原美食，讓我很滿足。還有當我要趕末班車時，

你們都會不嫌麻煩載我去車站，謝謝你們。感謝光電所歐學長與柏凱學弟，雖然我沒辦法給你很大的幫忙，也祝你們早日架好儀器。

感謝我的口試委員孫允武老師與沈志霖老師，謝謝你們在口試當天對我的論文提出建議與指導。謝謝楊東霖與廖建宏兩位工程師對雷射的維修。感謝奈米科技中心的何小姐與翊筑幫忙我處理儀器報帳報的事情。

感謝我的女朋友亞文，在我晚上一個人做實驗或遇到瓶頸時，能給我鼓勵，聽到你的聲音，精神又會恢復了。

最後要謝謝我的家人，外公、外婆、爸爸、媽媽、姐姐與舅舅，有你們在背後的支持，我才能順利完成學業，我將此論文獻給你們。



黃晟嘉 97.8.12

# 目錄

頁次

中文摘要-----	I
英文摘要-----	II
致謝-----	III
目錄-----	VI
圖目錄-----	X
表目錄-----	XV
第一章 緒論-----	1
1-1 Nanotechnology-----	1
1-2 低維度奈米材料-----	1
1-3 References-----	4
第一部份 砷化銦/砷化鎵零維量子結構螢光光學特性研究-----	5
第一章 零維量子結構與其量測方法介紹-----	5
1-1 Quantum dots-----	5
1-2 Quantum dots 光學量測技術-----	6
1-3 Quantum dots 相關實驗回顧-----	7
1-4 研究動機-----	13
1-5 References-----	14
第二章 實驗技術和原理-----	18



2-1 光激發螢光 (PL) -----	18
2-1.1 光激發螢光原理-----	18
2-1.2 光激發螢光與溫度-----	21
2-2 螢光激發光譜(PLE) -----	22
2-3 Reference-----	24
第三章 實驗樣品與儀器架設-----	25
3-1 實驗樣品-----	25
3-1.1 量子點量子環製程原理-----	25
3-1.2 量子點製程步驟-----	27
3-1.3 量子環製程步驟-----	29
3-2 儀器架設-----	31
3-2.1 PLE Experiment Setup-----	31
3-2.2 變溫 PL Experiment Setup-----	36
3-3 Reference-----	39
第四章 結果與討論-----	40
4-1 螢光激發光譜量測與分析-----	40
4-2 變溫 PL 的量測與分析-----	52
4-2.1 利用黑體輻射(Black Body Radiation)校正光譜儀-----	52
4-2.2 量子點與量子環變溫 PL 量測與分析-----	55
4-3 Reference-----	61
第五章 結論-----	63

第二部份 摻銦氧化鋅奈米線的載子動力學-----	65
第一章 Introduction-----	65
1-1 Quantum dots-----	65
1-2 氧化鋅-----	65
1-3 載子動力學量測技術-----	66
1-4 氧化鋅之回顧-----	67
1-5 研究動機-----	70
1-6 References-----	71
第二章 實驗技術與原理-----	75
2-1 時間解析系統-----	75
2-1.1 Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC) -----	75
第三章 實驗樣品與儀器架設-----	77
3-1 實驗樣品-----	77
3-1.1 氧化鋅奈米線製程方法-----	77
3-1.2 摻銦氧化鋅奈米線製程-----	78
3-2 儀器架設-----	80
3-2.1 TRPL Experiment Setup-----	80
3-3 Reference-----	85
第四章 結果與討論-----	86

4-1 摻鈷氧化鋅奈米線變溫 PL 量測-----	86
4-2 摻鈷氧化鋅奈米線變溫 TRPL 量測-----	90
4-3 Reference-----	99
第五章 結論-----	101



# 圖目錄

## 第一章

圖1. 各種維度結構下的能態密度示意圖，並且從能階密度圖可以發現量子點呈現類似原子的分裂能階-----	2
圖2. (a)Al <sub>0.30</sub> Ga <sub>0.70</sub> As quantum well 的 SEM 圖(b)Si quantum wire TEM 圖 (c) CdSe/ZnS quantum dots AFM 圖-----	3

## 第一部份

圖1.1 InGaAs quantum rings AFM 圖-----	5
圖1.2 利用改變不同激發波長得到的 PLE 和 SEPL 圖-----	9
圖1.3 利用近場光學顯微鏡得到的單個 InGaAs/GaAs QDs 圖-----	9
圖1.4 量子點利用不同成長條件所得的 RPL 與 PLE 圖-----	10
圖1.5 利用不同退火溫度所得量子點的活化能-----	10
圖1.6 溫度上升而有不同機制的模型圖-----	11
圖1.7 CdTe/ZnTe QRs 變溫 PL 強度比較，可得 $E_a = 58 \text{ meV}$ -----	11
圖1.8 有長和沒長 strain-reducing layer 和沒 InAs QDs 的 $E_a$ 的比較---	12
圖2.1 光激螢光示意圖-----	19
圖2.2 輻射放射過程-----	20
圖2.3 Selection Rule-----	20

圖2.4	PLE 示意圖-----	22
圖2.5	PLE 實驗架設圖-----	23
圖3.1	S-K 磊晶模式示意圖-----	25
圖3.2	量子環形成示意圖-----	26
圖3.3	樣品一結構示意圖-----	28
圖3.4	樣品一(lm4630)，量子點 AFM 圖-----	28
圖3.5	量子環結構示意圖-----	29
圖3.6	樣品二(lm4691)，量子環 AFM 圖-----	30
圖3.7	PLE 實驗儀器架設圖-----	31
圖3.8	Ti:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 晶體吸收帶與放射帶-----	33
圖3.9	CW-Ti:Sapphire Laser 光路圖-----	33
圖3.10	Self-mode-locked Ti:Sapphire Laser-----	34
圖3.11	光纖傳輸效率圖-----	34
圖3.12	量測 PLE 實驗放樣品載台-----	35
圖3.13	變溫 PL 儀器架設圖-----	36
圖3.14	Argon Ion Laser 示意圖-----	37
圖4.1	樣品一 PL 與 PLE 圖-----	41
圖4.2	樣品一 PLE 圖-----	41
圖4.3	樣品一利用不同偵測能量所得到的 PLE 圖-----	43

圖4.4	樣品一變磁場 PLE 圖-----	43
圖4.5	樣品二 PL 與 PLE 圖-----	45
圖4.6	樣品二 PLE 圖-----	45
圖4.7	樣品二利用不同偵測能量所得到的 PLE 圖-----	46
圖4.8	不同磁場下樣品二 PLE 圖-----	46
圖4.9	樣品一載子鬆弛示意圖-----	48
圖4.10	樣品二載子鬆弛示意圖-----	49
圖4.11	A.Vasanelli 等人利用理論計算得到量子點能階吸收圖-----	50
圖4.12	樣品二電子將能量轉移給電洞使它們各別到 1S 與 WL 能階-----	50
圖4.13	樣品二電洞先釋放 LA Phonon 再放出數個 LO Phonon 到基態與電 子進行放光-----	51
圖4.14	黑體輻射架射圖-----	53
圖4.15	Black Body Radiation 原始光譜-----	53
圖4.16	由 TRIAX 550 掃出之 Black Body Radiation 圖-----	54
圖4.17	TRIAX 550 與 InGaAs detector response 圖-----	54
圖4.18	25K PL 圖(a) 樣品一；(b)樣品二-----	55
圖4.19	變溫 PL 圖 (a) 樣品一；(b) 樣品二-----	56
圖4.20	利用式 2.1 擬合結果 (a) 樣品一；(b) 樣品二-----	56
圖4.21	溫度對於 FWHM 改變圖(a) 樣品一；(b)樣品二-----	57

圖4.22	樣品一改變溫度 PL 強度變化圖-----	57
圖4.23	樣品二改變溫度 PL 強度變化圖-----	58
圖4.24	樣品一量子點的 Temperature dependent TRPL 圖-----	59
圖4.25	樣品二量子點的 Temperature dependent TRPL 圖-----	59
第二部份		
圖1.1	利用 TCSPC 量測 ZnO film TRPL 圖-----	68
圖1.2	利用 Streak-Camera 量測 ZnO single crystal TRPL 圖-----	68
圖1.3	載子在氧化鋅內部鬆弛情形-----	69
圖2.1	一個雷射脈衝激發一個或沒有螢光光子示意圖-----	76
圖2.2	多次累積所得的光子機率分佈 $P(t)$ 圖-----	76
圖3.1	$\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}_{(x=0.002)}$ 之 SEM 圖-----	79
圖3.2	TRPL 儀器架設圖-----	80
圖3.3	TCSPC 流程圖-----	83
圖3.4	CFD 判別訊號原理-----	83
圖3.5	TAC 計時機制-----	84
圖4.1	樣品一在 20K 的 PL 圖-----	86
圖4.2	由氧化鋅缺陷所造成的變溫 PL 圖-----	87
圖4.3	消除背景後紅光區 20K PL 圖-----	88
圖4.4	摻鈷氧化鋅能階分裂圖-----	89

圖4.5	紅光區變溫 PL 圖-----	90
圖4.6	ZnO Defect 在 20K 的 TRPL 擬合圖-----	91
圖4.7	摻鈷氧化鋅紅光區 (a) 661nm ; (b) 666 nm (c) 672 nm ; (d) 680 nm-----	92
圖4.8	ZnO Defect Decay Time 與溫度關係圖-----	93
圖4.9	紅光區 60K 之前 Decay Time 與溫度關係圖(a) $\tau_1$ ;(b) $\tau_2$ -----	94
圖4.10	紅光區 60K 之後 Decay Time 與溫度關係圖-----	94
圖4.11	Ref 4.10 摻錳 ZnS 的吸收與 PL 圖-----	95
圖4.12	Ref 4.10 圖(a) undoped ; (b) doped-----	96
圖4.13	摻鈷 ZnO 能階與 Defect 載子鬆弛示意圖-----	97
圖4.14	摻鈷 ZnO 能階與 $\text{Co}^{2+}$ 載子鬆弛示意圖-----	98



## 表目錄

### 第二部份

表 3.1 利用 ICP 所得氧化鋅含鈷比例-----	78
-----------------------------	----



# 第一章 緒論

## 1-1 Nanotechnology

18 世紀的工業革命，20 世紀中的電晶體、積體電路革命，都使人類的生活得到很大的改善。且隨著人類對量子物理的發展與理解，而衍生出新的科技革命，我們稱之為「奈米科技」(Nanotechnology)。奈米(nanometer)，其實是個長度單位，它是 0.000000001 公尺，那為什麼會叫做奈米科技，而不是微米(micrometer)( $10^{-6}$  m)或皮米科技(picometer)( $10^{-12}$  m)呢？這是美國的國家奈米科技啟動計劃(National Nanotechnology Initiative)對奈米科技的解釋，「Nanotechnology is the understanding control of matter at dimensions between approximately 1 and 100 nanometers, where unique phenomena enable novel applications.」<sup>1</sup>如果把物質縮到這麼小的尺寸，那許多物理性質會和塊材有所差異，古典物理已經不適用，而物質本身會產生量子侷限效應、小尺寸效應、表面效應與量子隧道效應等…。我們可利用這些特性，開拓出相當寬闊的前景。

## 1-2 低維度奈米材料

由上一節所提到奈米科技泛指 100 奈米以下的領域為主，一般的塊材半導體為三維系統，電子可在塊材中自由活動。但它會受限於原子大小、形狀和電荷分布，所以就有人開始製作低於三維的材料。1970 年代 AT&T

Bell 實驗室和 IBM 公司是第一個製作低於三維的材料，稱為量子井 (Quantum Wells)<sup>2</sup>。量子井是利用量子侷限效應，如果半導體的尺寸大小和電子的平均自由徑(mean free path)相當的話，量子侷限效應就會顯現出來<sup>3</sup>，這樣材料本身的熱學、光學、電學等性質會跟塊材有明顯的不同。依照維度的不同，又可分成二維量子井、一維量子線(Quantum wires)與零維量子點(Quantum dots)。圖 1、圖 2。

本論文接下來將分為兩大部份，分別針對零維和一維奈米材料進行介紹、研究和探討。

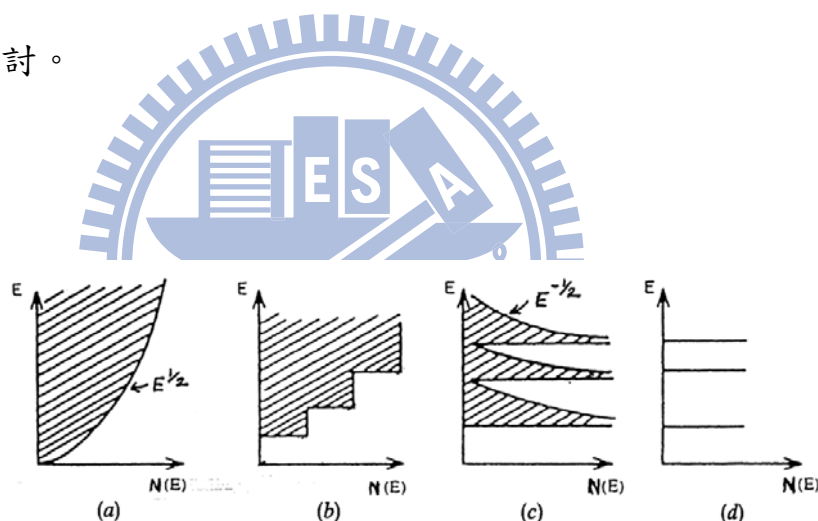
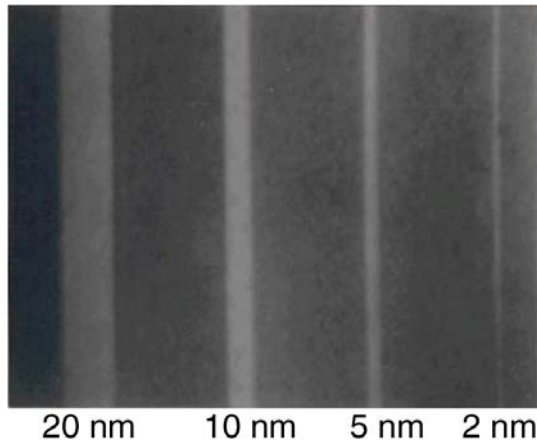
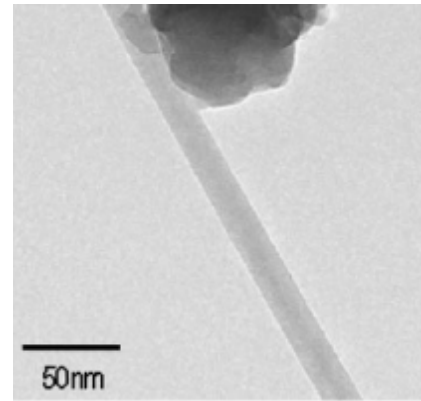


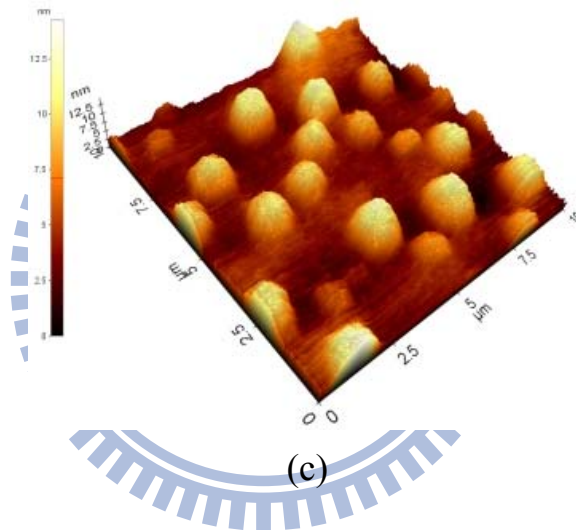
圖 1 各種維度結構下的能態密度示意圖，並且從能階密度圖可以發現量子點呈現類似原子的分裂能階



(a)



(b)



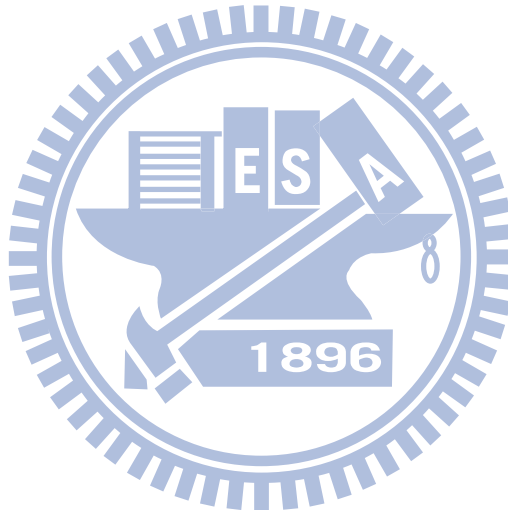
(c)

圖 2(a) $\text{Al}_{0.30}\text{Ga}_{0.70}\text{As}$  quantum well 的 SEM 圖(b)Si quantum wire TEM 圖

(c) CdSe/ZnS quantum dots AFM 圖

### 1-3 Reference

- 1 <http://www.nano.gov/html/facts/whatIsNano.html>
- 2 Mark A. Reed , “Quantum Dots” , Scientific American, Inc.(1993)



# 第一部份 砷化砷/砷化鎵零維量子結構螢光光學特性研究

## 第一章 零維量子結構與其量測方法介紹

### 1-1 量子點

量子點具有三維的能量障礙，所以量子侷限效應特別明顯，其態密度為  $\delta$  函數，使得量子點形成類似原子不連續能階的分佈，所以量子點又可稱為人造原子(Artificial atom)。量子點因有好的量子侷限效應，高的電子電洞態密度、高的量子效率等許多特性，很適合來發展發光二極體、半導體雷射和光學偵測器等元件<sup>1.1~1.2</sup>。最近有另一種零維材料被成功製備出來，因為類似環狀結構，所以稱之為量子環(Quantum rings)<sup>1.3~5</sup> 圖 1.1。因量子環特殊的幾何形狀，而會有奇特的物理性質產生<sup>1.6~7</sup>。

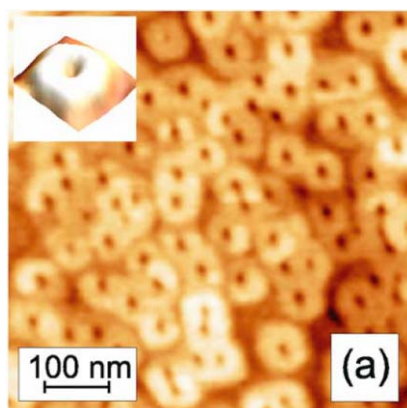


圖 1.1 InGaAs quantum rings AFM 圖

## 1-2 量子點光學量測技術

顯微鏡的發明對我們研究量子點有很大的幫助，尤其是近年來原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope)、穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope) 與掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope) 的蓬勃發展，可以讓我們對量子點的結構和形貌有很大的瞭解，不過這些技術卻無法讓我們得到量子點的一些基本物理性質，這時光譜技術就成為一種有利的工具，利用不同光譜，如放射光譜、吸收光譜與拉曼 (Raman) 光譜，可讓我們得知 Quantum dots 的電子能階結構以及載子躍遷等行為。

物質在得到能量後，因電子會被激發到激發態，因位於不穩定的激發態，電子會以輻射或非輻射形式釋放能量，其中輻射形式就稱為螢光 (Luminescence)。螢光依激發媒介不同而有不同名稱，像以光子激發的光激發螢光 (Photoluminescence, PL)，電激發的電激發螢光 (Electroluminescence)<sup>1.8</sup> 生物體的螢光 (Bioluminescence)<sup>1.9</sup> 等。

光激螢光為一個有力又無破壞的光學量測量子點的技術。可利用光譜中的特徵得知量子點摻雜雜質種類、能隙大小等。螢光激發光譜 (Photoluminescence Excitation, PLE) 發螢光譜互相搭配且有用的量測方法。它有點類似吸收光譜，是針對光激發螢光的某一特定譜線，當改變光激發螢光激發能量時，偵測放射能量的變化。可藉著螢光激發光譜的量測，得到發光能帶的激發態和其躍遷情形<sup>1.10</sup>。由變溫光激螢光可得知溫度對於

能隙的影響或是可求得載子活化能(Activation Energy,  $E_a$ )等資訊。

### 1-3 Quantum dots 相關實驗回顧

量子點因有極高的發光效率、低臨界電流與高溫度特性<sup>1.11</sup>，所以很適合作為量子點雷射，為了達到更高效能的雷射，對於載子的動力學、發光能帶的躍遷和溫度的相依性需有深度了解。本實驗室有做過載子動力學相關研究，利用超快雷射時間解析系統來得到載子被補捉入量子點之速率<sup>1.12~1.13</sup>和利用較長等級時間解析系統來量測量子點和量子環載子衰減情形<sup>1.14</sup>。

關於螢光激發光譜，1996 年 M. J. Steer 等人<sup>1.15</sup>利用 tungsten halogen lamp 和光譜儀，改變不同激發光源，得到 InAs/GaAs 量子點 PLE 和 SEPL(Selectively excited PL)，圖 1.2。可得知量子點中載子由激發態鬆弛至基態的兩種可能機制，一種為 nonresonant 機制，另一種為 resonant 機制，其中它包括了放出 LO 聲子(phonon)的過程。1999 年 Y. Toda 等人<sup>1.16</sup>利用近場光學顯微鏡(near-field scanning optical microscopy)，研究單個 InGaAs/GaAs 量子點的 PLE，圖 1.3。他的結果說明載子被激發後，會先鬆弛到量子點二維的連續能階，接著放出聲子(phonon)到達激子的基態(excitonic ground state)，才會進行再結合(recombination)過程，放出 PL。2001 年 M. Bissiri<sup>1.17</sup>等人利用不同成長條件所製成的 InAs/GaAs 量子點，進行



RPL(Resonant PL )與 PLE 的量測，圖 1.4。結果可知，即使是不同的量子點，當它們的 RPL 與 PLE 可觀察到相同位置時，就可以歸咎於所激發的載子被量子點激發態所吸收，而激發態剛好與放光基態差距為數個 phonon，因此可利用釋放 phonon 的機制，來鬆弛至基態進行放光。

關於變溫 PL，2003 年 E.C.Le Ru<sup>1.18</sup> 等人利用不同退火溫度所得到的 InAs/GaAs 量子點量測其活化能，因它們會有不同的放光位置，所以可研究不同量子點 barriers height 對變溫 PL 的影響。一開始先利用 Arrhenius equation 來擬合，如圖 1.5，所得到的活化能大約等於量子點 barriers height。之後還有運用了理論模型，來討論因溫度上升載子逃離或重新被抓取進量子點的情形，圖 1.6。2004 年 T. W. Kim<sup>1.19</sup> 等人用長在 ZnTe barriers 的 CdTe 量子環利用改變溫度來量測其活化能，實驗結果可得 58 meV，會比以類似條件成長的量子井和量子線還要大，圖 1.7。2006 年 Wei-Sheng Liu<sup>1.20</sup> 等人則是用 InAs 量子點外面在長一層 strain-reducing layer(SRL)，利用變溫光激發螢光和其活化能來和無 SRL 的量子點做比較。研究得知，有 SRL 的量子點對於載子侷限較好，在高溫時不容易逃離量子點外，所以在高溫時，有 SRL 的放光效率較佳。圖 1.8。

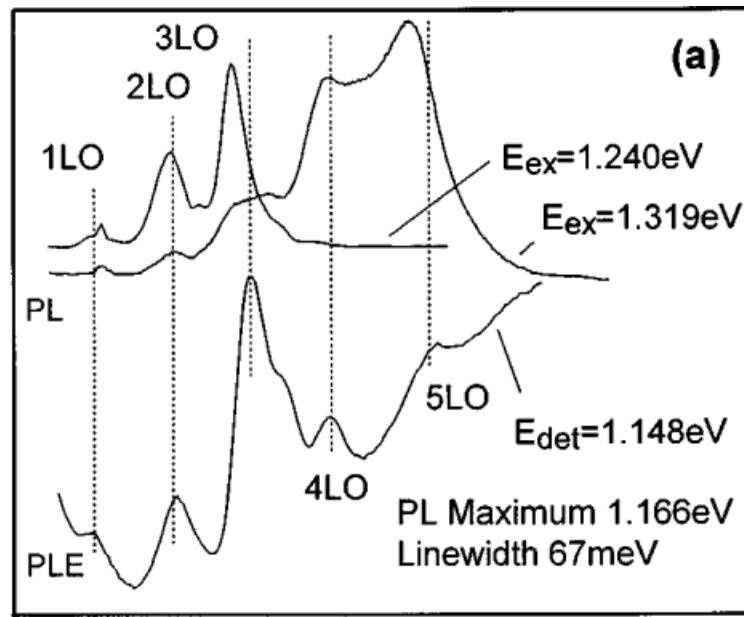


圖 1.2 利用改變不同激發波長得到的 PLE 和 SEPL 圖

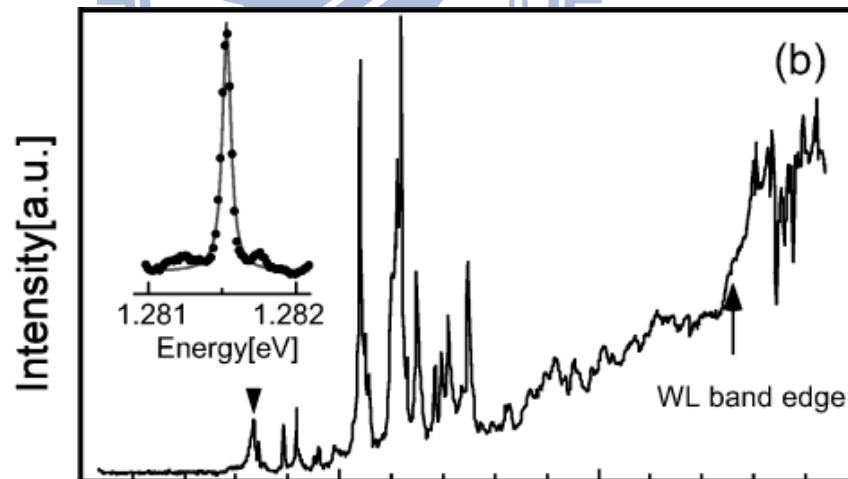


圖 1.3 利用近場光學顯微鏡得到的單個 InGaAs/GaAs QDs 圖

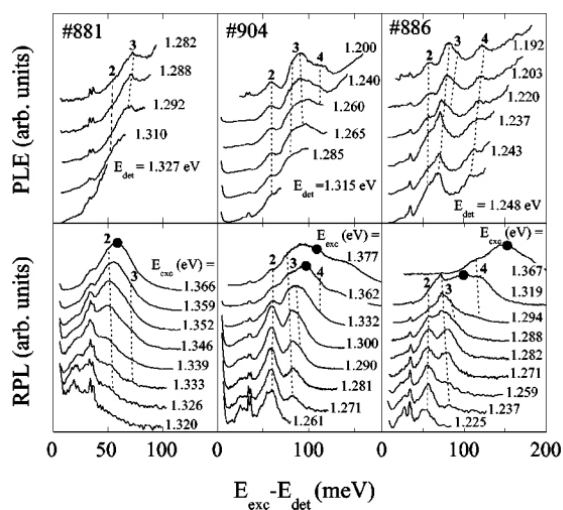


圖 1.4 量子點利用不同成長條件所得的 RPL 與 PLE 圖

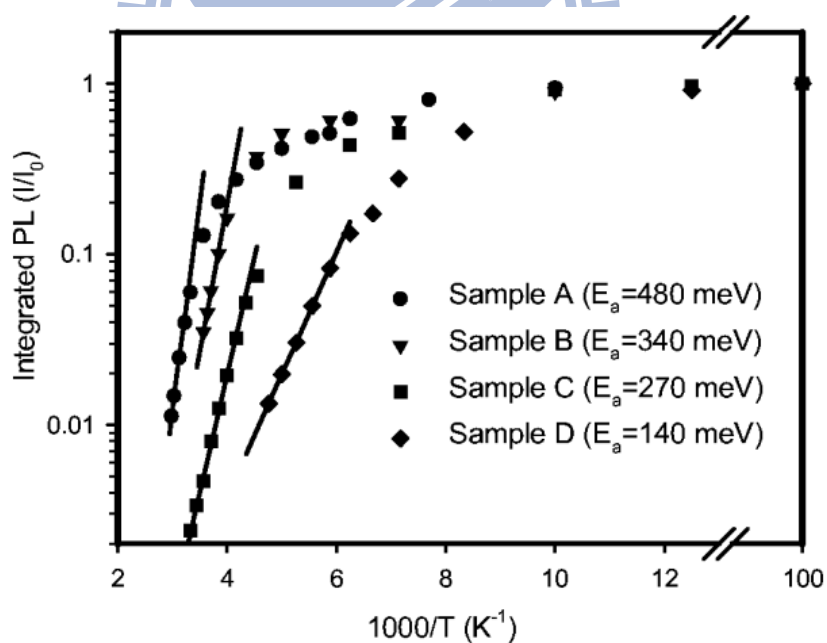


圖 1.5 利用不同退火溫度所得量子點的活化能

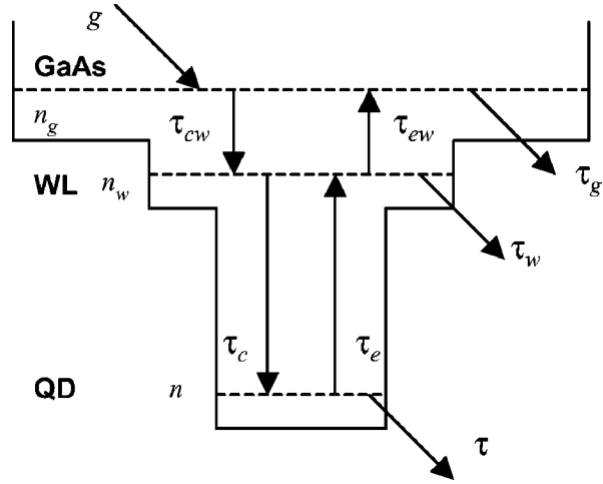


圖 1.6 溫度上升而有不同機制的模型圖

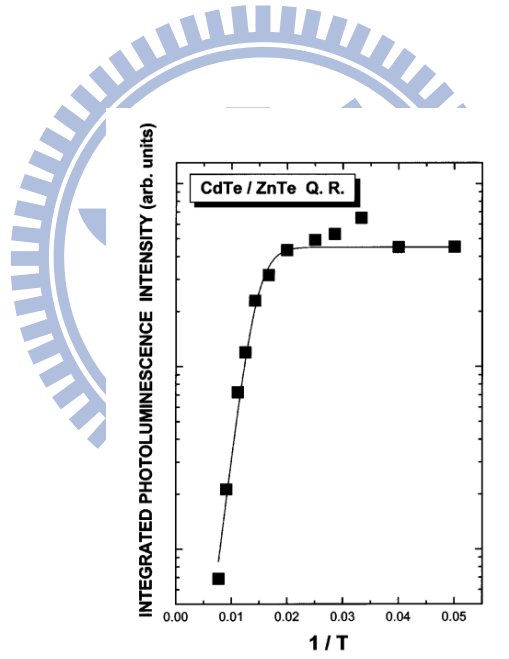


圖 1.7 CdTe/ZnTe QRs 變溫 PL 強度比較，可得  $E_a = 58 \text{ meV}$

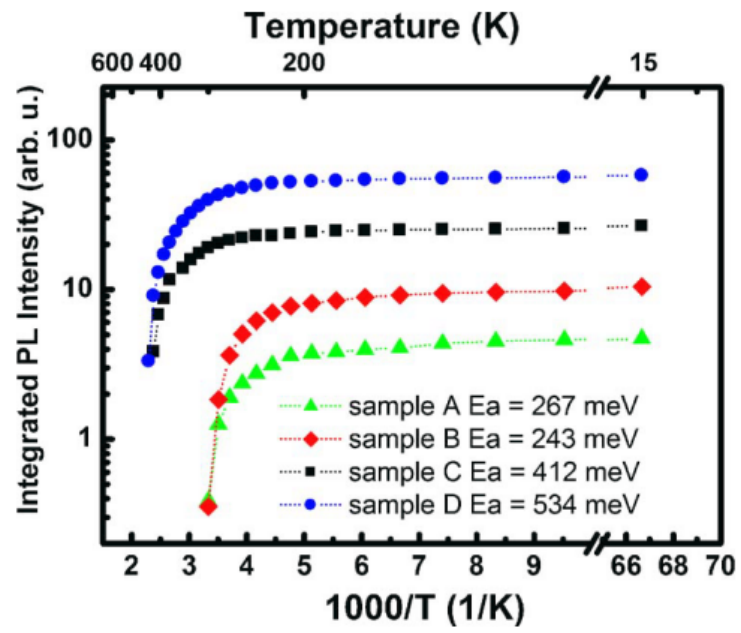


圖 1.8 有長和沒長 strain-reducing layer 和沒 InAs QDs 的  $E_a$  的比較



## 1-4 研究動機

砷化砷/砷化鎵量子點、量子環其螢光放射波長在 950-1500nm，可作為很好的紅外線雷射和光偵測器，為了達到更好的元件效率，必須了解其基本物理特性。首先我利用摻鈦藍寶石雷射並改變不同激發波長得到螢光激發光譜(PLE)，這可以我們使了解載子在零維奈米結構中躍遷的情形；因元件都是在室溫下運作，室溫的放光效率就格外重要。所以我利用改變樣品溫度量測光激發螢光(PL)，來得到樣品的活化能，並想理解樣品活化能與其放光效率的關係。



## 1-5 Reference

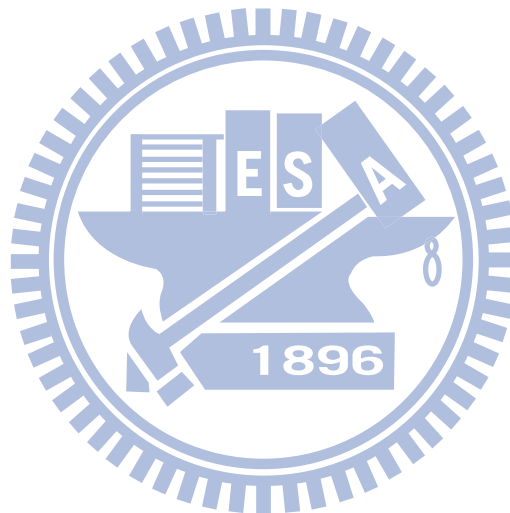
- 1.1 S.Chakrabarti, S.Chakrabarti, A.D.Stiff-Roberts, P.Bhattacharya, S.Gunapala,S. Bandara,S.B. Rafol ,and S.W. Kennerly, “High-temperature operation of InAs-GaAs quantum-dot infrared photodetectors with large responsivity and detectivity” ,IEEE Photonics Technol. Lett. 16, 1361 (2004)
- 1.2 M. Grundmann, “The present status of quantum dot lasers” , Physica E (Amsterdam) 5, 167 (2000).
- 1.3 D. Granados ,and J. M. García, “Customized nanostructures MBE growth: from quantum dots to quantum rings” ,Journal of Crystal Growth 251, 213 (2003)
- 1.4 H.S .Ling ,and C.P. Lee, “Evolution of self-assembled InAs quantum ring formation” ,Journal of Applied Physics 102, 024314 (2007)
- 1.5 J.Sormunen, J.Riikonen, T.Hakkarainen, M.Sopanen, andH.Lipsanen “Evolution of Self-Assembled InAs/InP Islands into Quantum Rings” Jpn. J. Appl. Phys. 44, L 1323 (2005)
- 1.6 H. Pettersson, R. J. Warburton, A. Lorke, K. Karrai, J. P. Kotthaus, J. M. Garcia , and P. M. Petroff, “Excitons in self-assembled quantum ring-like structures” , Physica E (Amsterdam) 6, 510 (2000)
- 1.7 M. Grochol, F. Grosse, and R. Zimmermann, “ Optical exciton Aharonov-Bohm effect, persistent current, and magnetization in

- semiconductor nanorings of type I and II “Phys. Rev. B 74, 115416 (2006)
- 1.8 Z.Fan, C.Cheng, S.Yu, K.Ye, R.Sheng, D.Xia, C.Ma, X.Wang, Y.Chang, and G.Du., “Red and near-infrared electroluminescence from organic light-emitting devices based on a soluble substituted metal-free phthalocyanine” Opt. Mater. 31 889 (2009)
- 1.9 C. T. Chan, R. Paulmurugan, R. E. Reeves, D. Solow-Cordero , and S. S. Gambhir, “Molecular Imaging of Phosphorylation Events for Drug Development” , Mol Imaging Biol 11 144 (2009)
- 1.10 謝嘉民、賴一凡、林永昌、枋志堯，「光激發螢光量測的原理、架構及應用」，奈米通訊 第十二卷第二期 頁 35-43
- 1.11 Kohki Mukai , and Yuuta Kimura, “Characterization of Columnar InAs/GaAs Quantum-Dot Structures Using Grazing Incidence X-ray Diffraction, “ Jpn. J. Appl. Phys. 48 04C147 (2009)
- 1.12 K. W. Sun, J. W. Chen, B. C. Lee, C. P. Lee, A M Kechiantz, “Carrier capture and relaxation in InAs quantum dots “ , Nanotechnology , 16, 1530 (2005)
- 1.13 K. W. Sun,A. Kechiantz, B. C. Lee, C. P. Lee , “Ultrafast carrier capture and relaxation in modulation-doped InAs quantum dots” ,Appl. Phys. Lett. 88, 163117 (2006)
- 1.14 C. H. LinH. S. Lin,C. C. Huang, S. K. Su, S. D. Lin, K. W. Sun, C. P.



- Lee, Y. K. Liu, M. D. Yang, and J. L. Shen , “Temperature dependence of time-resolved photoluminescence spectroscopy in InAs/GaAs quantum ring” , Appl. Phys. Lett. 94, 183101 (2009)
- 1.15 M. J. Steer, D. J. Mowbray, W. R. Tribe, M. S. Skolnick, and M. D. Sturge, “Electronic energy levels and energy relaxation mechanisms in self-organized InAs/GaAs quantum dots” ,Phys. Rev B. 54, 17738 (1996)
- 1.16 Y. Toda, O. Moriwaki, M. Nishioka, and Y. Arakawa, “Efficient Carrier Relaxation Mechanism in InGaAs/GaAs Self-Assembled Quantum Dots Based on the Existence of Continuum States” , Phys. Rev. Lett. 82 ,4114 (1999)
- 1.17 M. Bissiri, G. Baldassarri Höger von Högersthal, and M. Capizzi “Quantum size and shape effects on the excited states of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  quantum dots” , Phys. Rev B 64, 245337 (2001)
- 1.18 E. C. Le Ru, J. Fack, and R. Murray, “ Temperature and excitation density dependence of the photoluminescence from annealed InAs/GaAs quantum dots” ,Phys. Rev. B 67, 245318 (2003)
- 1.19 E. H. Lee, K. H. Lee, J. S. Kim, and H. L. Park , “Formation and optical properties of CdTe self-assembled quantum rings with electronic states embedded in ZnTe barriers” ,Appl. Phys. Lett. 84 595 (2004)
- 1.20 W. S. Liu, D. M. T. Kuo, J. I. Chyi W. Y. Chen, H. S. Chang, and T. M.

Hsu, “Enhanced thermal stability and emission intensity of InAs quantum dots covered by an InGaAsSb strain-reducing layer” ,Appl. Phys. Lett. 89 243103 (2006)



## 第二章 實驗技術和原理

### 2-1 光激發螢光 (PL)

#### 2-1.1 光激發螢光原理

光激發螢光是一種由電磁輻射激發的系統。當電磁輻射照射到半導體上時，電子會因得到足夠的能量升高至導帶，而會遺留一個電洞在價帶，因激發狀態的電子電洞極不穩定，會釋放能量回到基態。而半導體釋放能量的機制又可分為輻射放射(radiative)過程和非輻射放射(nonradiative)過程，圖 2.1。

(a) 輻射放射過程：

輻射放射過程是指能量以放出光子的形式進行能量釋放，因半導體內可能有雜質與缺陷，它們也會形成各種能階，所以輻射放射過程又可分成 band to band transitions、free to bound transition、donor acceptor pairs (DAP) recombination，圖 2.2。

(1) band to band transitions：為導帶上電子和價帶上電洞直接進行複合，圖 2.2(a)。在有量子踰限效應半導體，價帶和導帶通常會有很多能階，這時載子的躍遷就必須遵循一定規則，稱為 Selection Rule。把導帶能階假設為  $1e$ 、 $2e$ 、 $3e$ ，價帶假設為  $1h$ 、 $2h$ 、 $3h$ ，當電子電動進行複合時，就必須遵照  $1e-1h$ 、 $2e-2h$ 、 $3e-3h$  這種躍遷，圖 2.3。而  $1e-1h$  這個躍遷稱為基態放射(Ground State Emission)， $2e-2h$  稱為第一激發態放射(First Excited State

Emission), 依此類推。

(2) free to bound transition: 為在半導體本質能階和雜質能階的躍遷行為，其中包括了施子能階和價帶躍遷和導帶和受子能階的躍遷。圖 2.2(b)、(c)。

(3) DAP recombination: 為 donor 層和 acceptor 層的躍遷行為。圖 2.2(d)

(b) 非輻射放射過程:

非輻射放射和輻射放射為競爭過程，所以會影響半導體的放光效率，其中可能包括：熱能、聲子的產生、歐傑過程(Auger process)、電子電洞結合在缺陷等…。

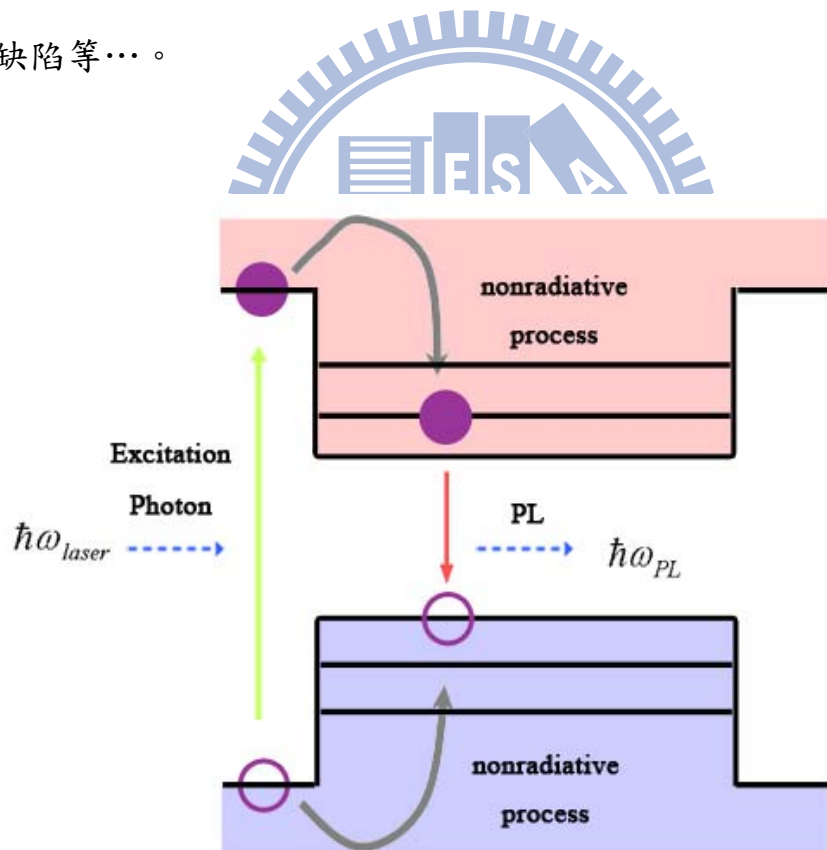


圖 2.1 光激螢光示意圖

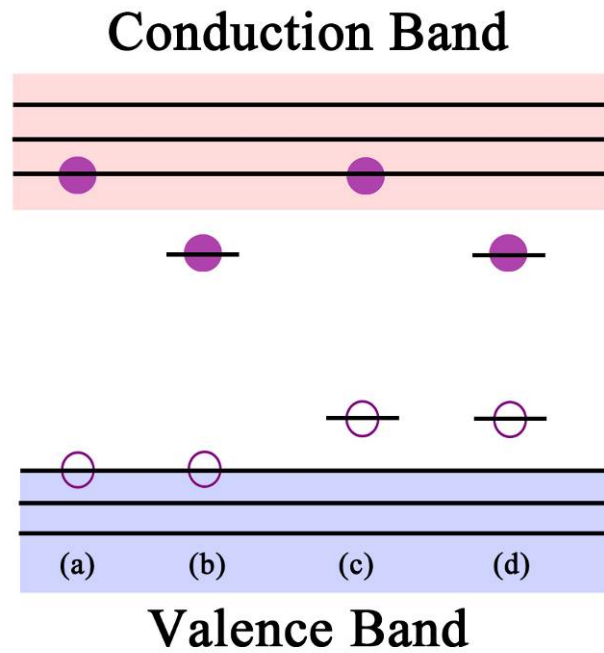


圖 2.2 輻射放射過程 (a) band to band transitions ;  
 ; (b) 、 (c) free to bound transition ; (d) DAP recombination

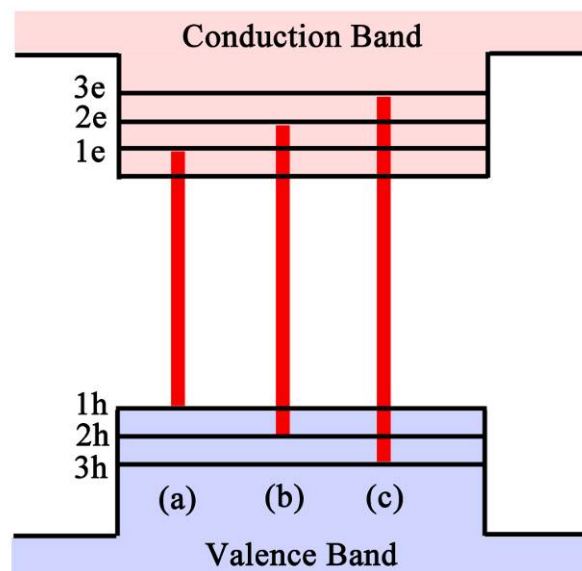


圖 2.3 Selection Rule (a) Ground State Emission ; (b) First Excited State  
 Emission ; (c) Second Excited State Emission

## 2-1.2 光激發螢光與溫度

可利用改變溫度來觀察溫度對光激發螢光的影響。我們可發現，改變不同溫度時，半導體所放出的螢光位置也會不同，一般情況下，溫度越高，放光會紅移(red shift)，也就是半導體能隙變小，式 2.1<sup>2.1</sup>，其中  $E_{gap}(T)$  與  $E_{gap}(0)$  為溫度 T K 和 0 K 的能隙大小， $\alpha$  與  $\beta$  為擬合參數。

$$E_{gap}(T) = E_{gap}(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2.1)$$

改變溫度也會使光激發螢光的放光強減弱，由於束縛載子會因為溫度升高而得到熱能，所以可克服位能障礙而以非輻射形式釋放能量。式 2.2<sup>2.2</sup>， $I_0(T)$  與  $I_0(0)$  為溫度 T K 與 0 K 的光激發螢光強度，C 為擬合參數， $E_a$  為活化能量。

$$I_0(T) = \frac{I_0(0)}{1 + C \exp(-E_a / KT)} \quad (2.2)$$

## 2-2 螢光激發光譜(PLE)

螢光激發光譜在第一章有簡單介紹過，它是針對光激發螢光的某一特定譜線，當改變光激發螢光激發能量時，偵測放射能量的變化。可藉著螢光激發光譜的量測，得到發光能帶的激發態和其躍遷情形。其示意圖如圖 2.4。由圖中可見如果激發能量為  $E_1$  或大於  $E_1$  時，電子電洞對會產生在量子點的能障(Barriers)，會用非輻射放射過程到達量子點基態能階，之後進行再結合而放出螢光。但  $E_2$  能量不足以激發至 Barriers，電子電洞對將在量子點內產生，之後釋放能量使載子至基態的過程，會和  $E_1$  有很大的不同，所以可利用 PLE 光譜來了解載子在量子點內躍遷的情形。

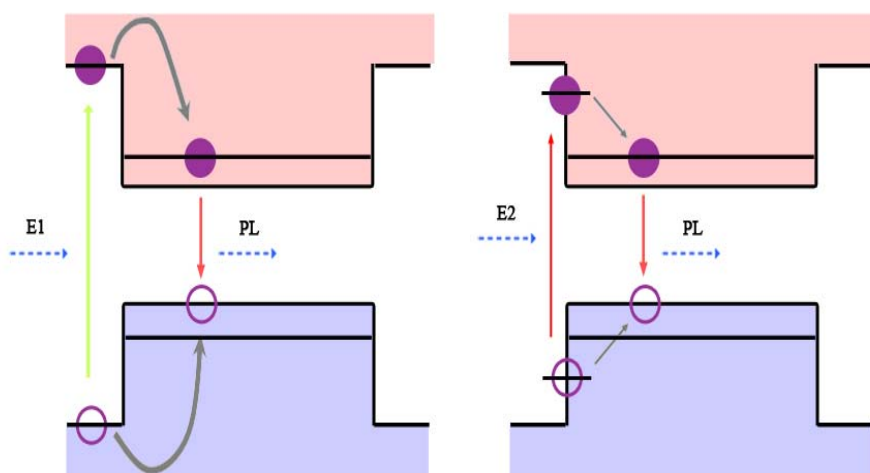


圖 2.4 PLE 示意圖

PLE 光譜因為是利用不同激發波長來進行量測的，不過我們量測 PL

時，通常是利用雷射來激發，但大部分的雷射只會有單一波長的輸出光，所以要找到一種雷射，它輸出的波長為可調式。Ti:Sapphire Laser 就為一種可調波長的雷射，它的輸出波長可自由改變在 700-1000nm 之間，其原理在下一章會有詳細介紹。不過並不是所有材料的放光都在 700-1000nm 之間，所以一般量測 PLE 光譜的方法為利用一台全波段的光源，如汞燈或鹵素燈，再利用小型光譜儀來分出特定波長的光，就可去激發樣品，最後再用另一台光譜儀收特定波長的光，就可得到 PLE 光譜，圖 2.5。

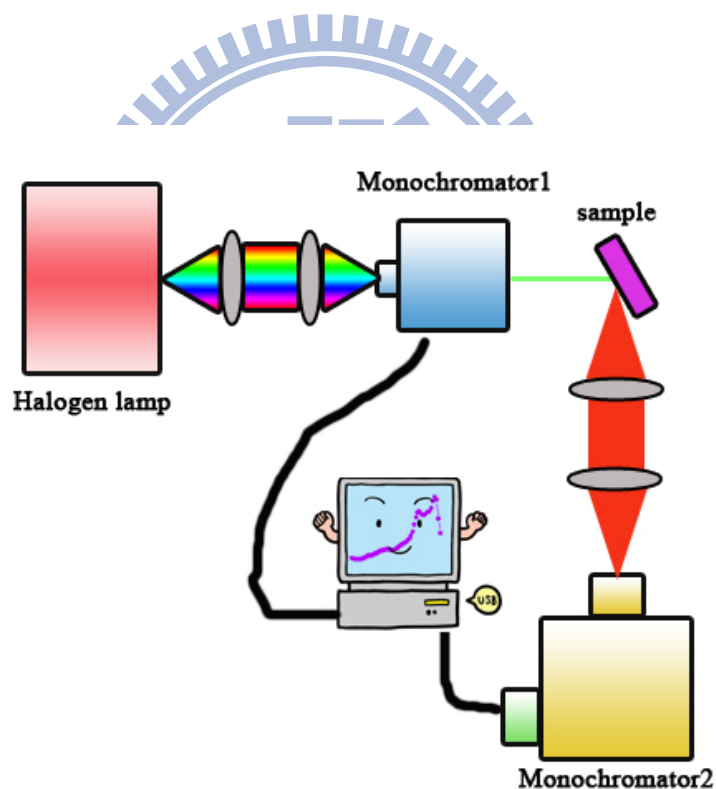
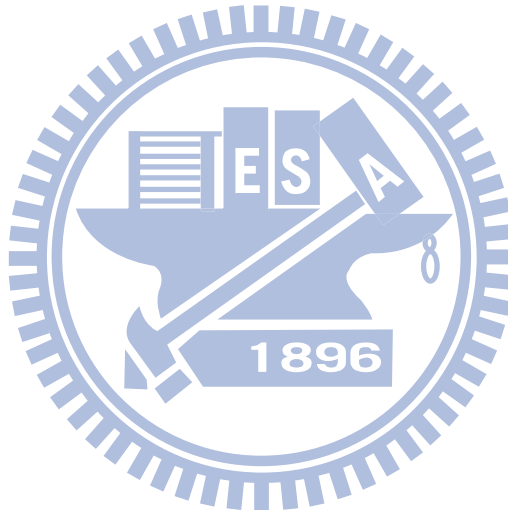


圖 2.5 PLE 實驗架設圖



## 2-3 Reference

- 2.1 H.P Tranitz H. P. Wagner R. Engelhardt, U. W. Pohl, and D. Bimberg,  
“Thermal redistribution and dephasing of localized excitons in  
CdSe/ZnSSe quantum island structures” ,Phys. Rev. B 65, p.8276(2002)
- 2.2 J. C. Kim, H. Rho, L. M. Smith, and H. E. Jacks “Temperature-dependent  
micro-photoluminescence of individual CdSe self-assembled quantum  
dots” , Appl. Phys. Lett. 75, 214(1999)



## 第三章 實驗樣品與儀器架設

此章我將介紹實驗所用的樣品與實驗儀器架設。實驗樣品方面包括量子點量子環製程原理與方法；儀器包括 PLE 光譜與變溫光激發螢光的光路架設跟所用雷射原理。

### 3-1 實驗樣品

#### 3-1.1 量子點量子環製程原理

使用的樣品是請交通大學電子所博士羅明城學長與凌鴻緒學長利用分子束磊晶(Molecular Beam Epitaxy, MBE)成長的。MBE 是利用 Stranski-Krastanov(S-K)磊晶模式，其示意圖 3.1。

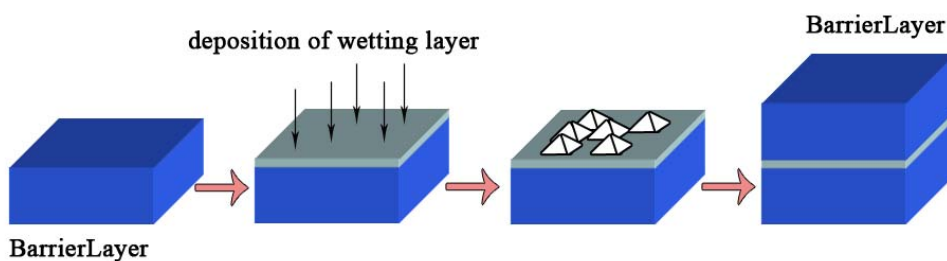


圖 3.1 S-K 磊晶模式示意圖

S-K 磊晶模式為半導體磊晶層與緩衝層(Wetting layer)的晶格不匹配(約 7%)而產生應力形成應變，當應變所產生的能量達到臨界值，二維度的平面狀磊晶將無法再繼續，會自發性形成島狀或點狀奈米結構<sup>3.1~3.2</sup>。如果緩衝層與磊晶的材料晶格差異不大( $< 1\%$ )，因應力所累積的能量太小，無

法形成三維島狀結構，只能形成二維的累晶模式，稱作為 Frank van der Merwe(FM)模式<sup>3.3</sup>。而如果緩衝層與磊晶的材料晶格差異很大( $> 7\%$ )，因應力累積的能量太大，會在未形成二維平面結構時，就已經形成三維島狀結構，這種累晶模式稱為 Volmer-Weber(VW)<sup>3.4</sup>。

量子環則是在形成量子點時，沉積覆蓋層(Capping Layer)，由於量子點會受到覆蓋層張力拉扯，中間會凹陷下去，利用張力作用時間來控制凹陷程度，圖 3.2。。也可以用退火(annealing step)溫度不同，得到不同的量子<sup>1.4,3.5</sup>。

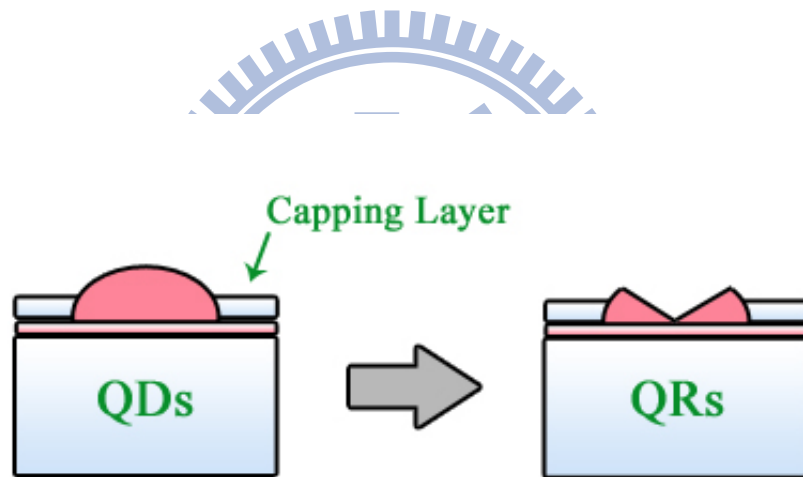


圖 3.2 量子環形成示意圖

### 3-1.2 量子點製程步驟

實驗樣品皆成長在 GaAs 基板(001)上，MBE 機台為 Varian GEN II Solid-source MBE system。

量子點實驗步驟如下<sup>1,4,3,5</sup>：

1. 在 600°C 環境下，成長 200nm GaAs Buffer Layer 來覆蓋基板。
2. 成長一層 30 nm  $\text{Al}_{0.3}\text{GaAs}$  當作載子侷限層( Carrier Cofine Layer)
3. 成長一層 150nm GaAs，此層又稱為 Barrier Layer
4. 溫度降到 480°C，之後沉積 2.4 分子層(Monolayer, ML)，磊晶速度控制在 0.056  $\mu\text{m/hr}$ 。 $\text{InAs}$  與  $\text{GaAs}$  晶格常數 7.2%，所以會產生自組裝結構量子點。
5. 當量子點形成後，覆蓋一層 150 nm GaAs，此過程溫度回升到 600°C。
6. 接著成長 30 nm  $\text{Al}_{0.3}\text{GaAs}$  以配合步驟 2 使載子侷限於 Carrier Cofine Layer 中。
7. 重覆 3、4，製作相同量子點，為了在不破壞量子點情況下，可進行結構形貌的測量。

以上為樣品一(lm4630)的製成方法，結構示意圖為圖 3.3。其 AFM 圖在圖 3.4。使用的 AFM 是 Tapping Mode，型號為 Digital-Instrument-D300。可得知量子點高度為 2 nm，直徑為 20nm。

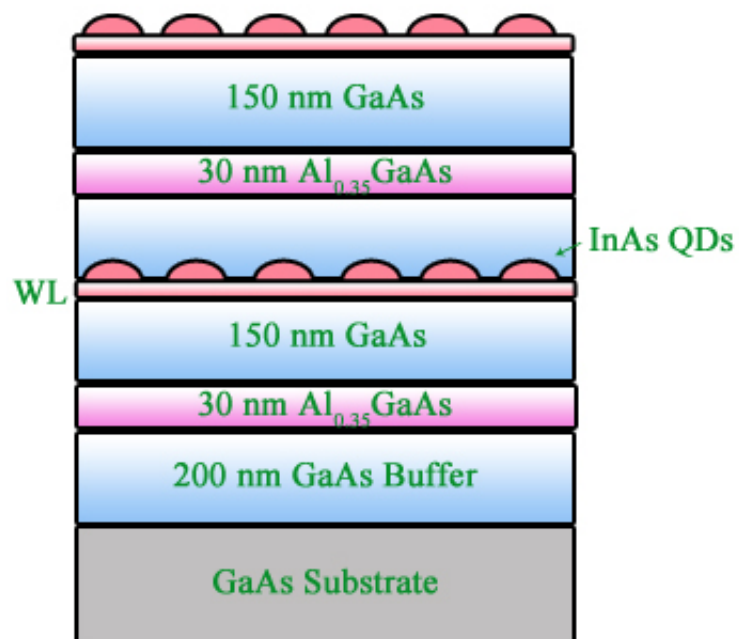


圖 3.3 樣品一結構示意圖

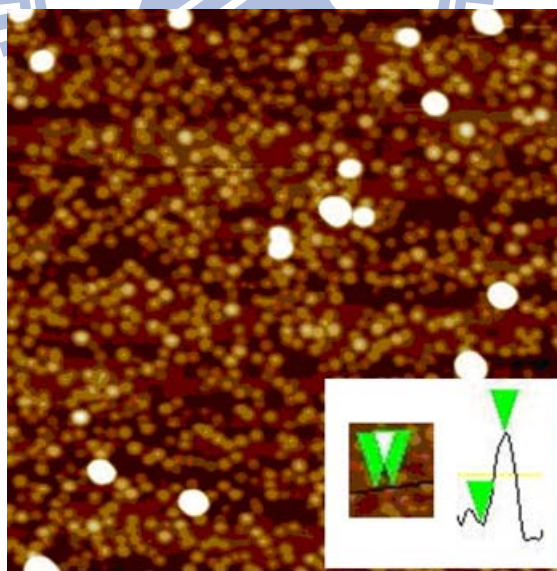


圖 3.4 樣品一(lm4630)，量子點 AFM 圖

### 3-1.3 量子環製程步驟

實驗所用量子環是在上述製作量子點步驟中，在步驟 4 溫度降至 520°C，磊晶速度控制在 0.056  $\mu\text{m/hr}$ 。形成量子點後，再以 1  $\mu\text{m/hr}$  速度沉積 2nm GaAs 當作 Capping Layer，因量子點受到 GaAs 拉扯，所以中間凹陷形成樣品二(lm4691)，其樣品結構圖在圖 3.5。圖 3.6 為量子環的 AFM 圖，其高約為 1nm，底約為 60nm，中間深度約為 1.5nm。

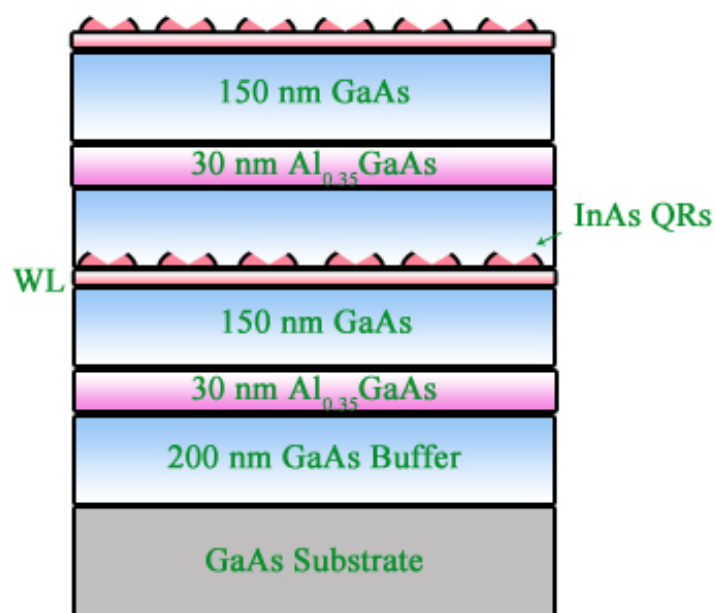


圖 3.5 量子環結構示意圖

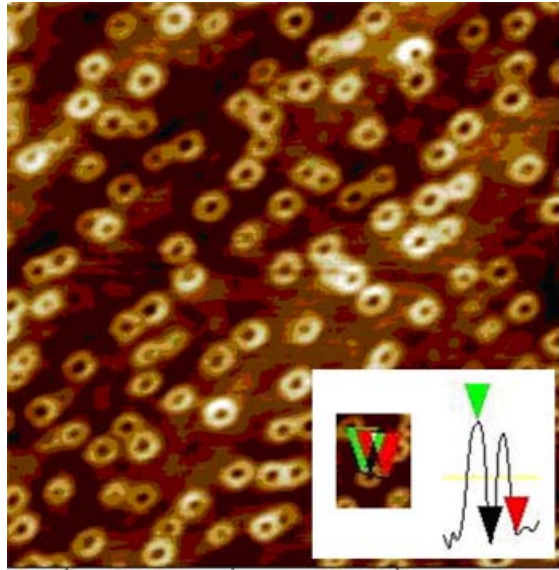
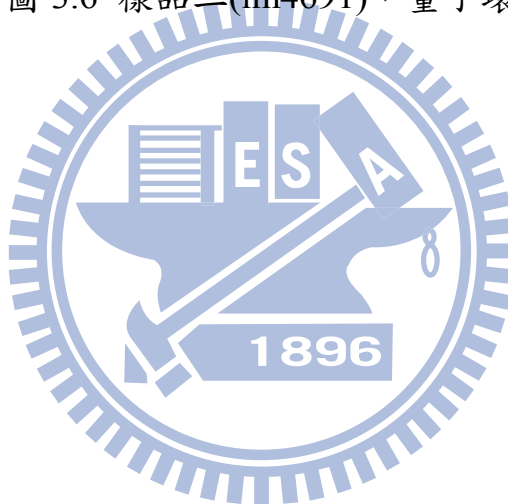


圖 3.6 樣品二(lm4691)，量子環 AFM 圖



## 3-2 儀器架設

### 3-2.1 PLE Experiment Setup

PLE 實驗的架設，主要可分為激發光源、低溫系統、光譜儀與光偵測器，圖 3.7。其中激發光源所使用的和圖 2.5 所描述過的 PLE 光譜架設有很大的不同，並不是使用鹵素燈再用光譜儀分光，因我們的量子點和量子環樣品放射都是在近紅外波段，所以可直接使用 CW-Ti:Sapphire Laser 當激發光源。

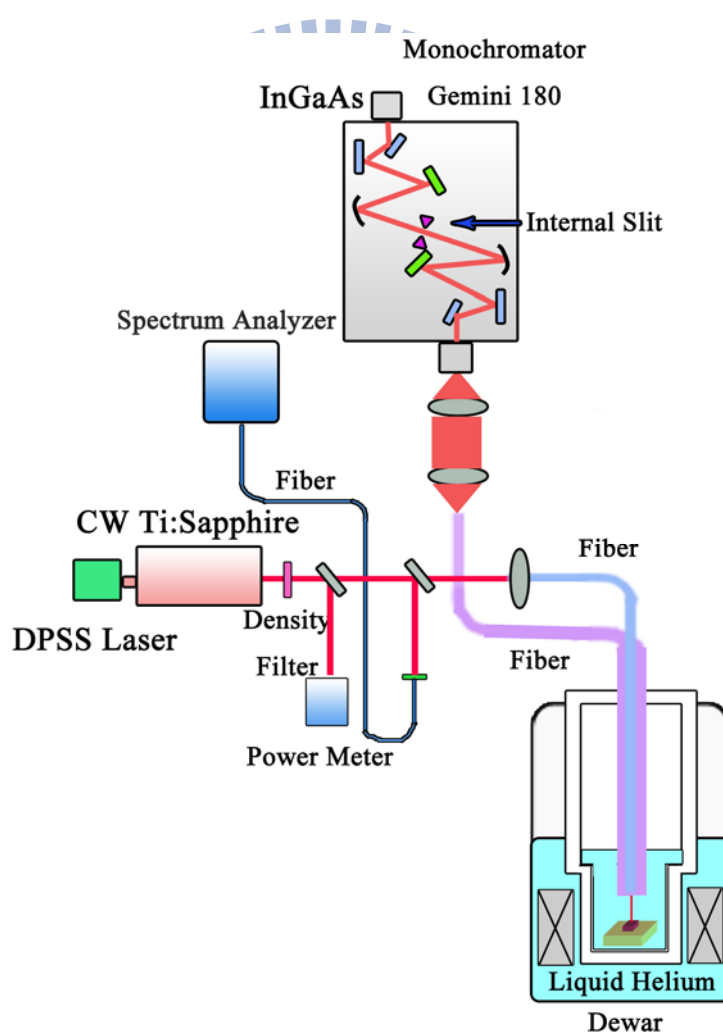


圖 3.7 PLE 實驗儀器架設圖



## 1. CW-Ti:Sapphire Laser

CW-Ti:Sapphire Laser 是 Spectra-Physical 公司的產品，型號為 3900-S。Ti:Sapphire Laser 是一典型固態雷射，因為雷射共振腔內使用  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$  晶體作為增益介質 (Gain Medium)，而晶體內由  $\text{Ti}^{3+}$  離子取代  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結構中的  $\text{Al}^{3+}$  離子，因  $\text{Ti}^{3+}$  離子半徑比  $\text{Al}^{3+}$  大了 26%，會使  $\text{Ti}^{3+}$  周圍環境產生扭曲，而造成局部電場並使激發態  $^2\text{E}_g$  分裂，就形成約 100 nm 的吸收譜帶。圖 3.8 所示<sup>3.6</sup>， $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$  晶體吸收帶大約在 400~600 nm，放出大概在 600~1000 nm。因此，我們可把 Ti:Sapphire Laser 當作振盪器 (Oscillator)，先使用一樣是 Spectra-Physical 公司所出產的 Millennia CW DPSS (Diode-Pumped Solid State) Laser，裡面是使用 Nd:YAG 晶體，會放出 1064 nm 的光，再利用倍頻技術，使雷射輸出為 532nm，很適合作為 Ti:Sapphire Laser 的 Pump Laser。Millennia CW DPSS Laser 最大輸出功率大約為 5W，這樣情況下，Ti:Sapphire Laser 波長在 850 nm 時，輸出功率大約為 1 W。此雷射與一般在做時間解析實驗所用的 Self-mode-locked Ti:Sapphire Laser 有很大的不同，因此雷射內部光路也簡單許多，圖 3.9<sup>3.7</sup>、圖 3.10<sup>3.8</sup>。

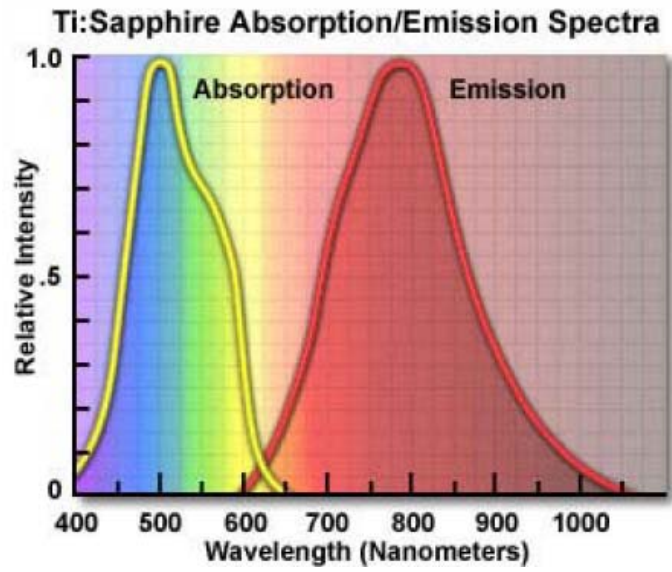


圖 3.8 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶體吸收帶與放射帶

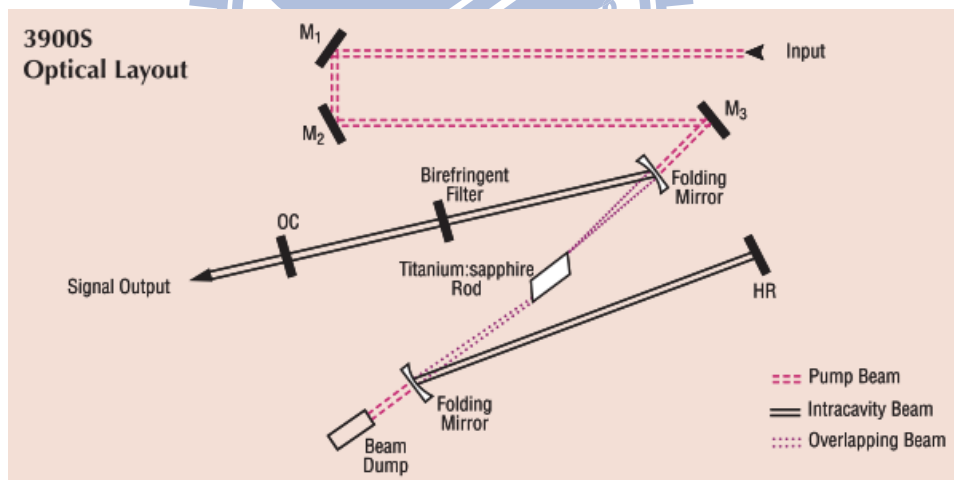


圖 3.9 CW-Ti:Sapphire Laser 光路圖

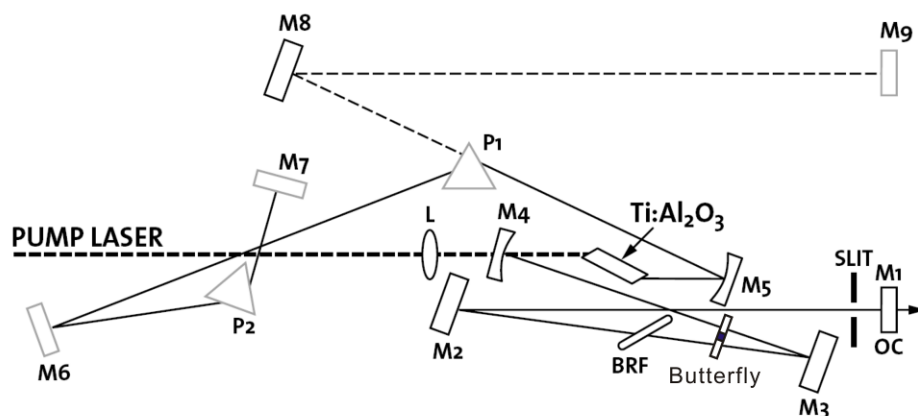


圖 3.10 Self-mode-locked Ti:Sapphire Laser

## 2. 低溫系統

低溫系統是利用大口徑杜瓦瓶(Dewar Vessel)儲存槽，如圖 3.7 所示，雷射激發光經過聚焦後進入到光纖，再插入裝有液態氬的杜瓦瓶以激發樣品。而光纖外圍是由八根約 600 $\mu$ m 光纖所組成的光纖叢，用來接收螢光。光纖的最佳傳輸波段在 600nm 到 1900nm 之間，圖 3.11。

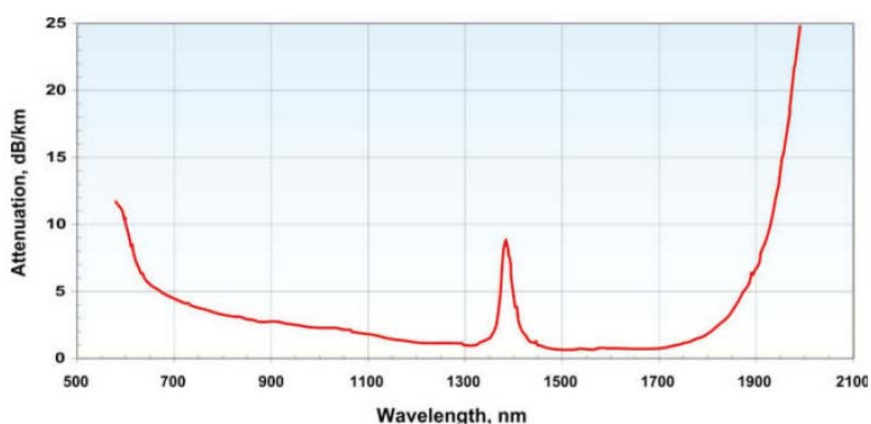


圖 3.11 光纖傳輸效率圖

### 3. 光譜儀與光偵測器

此實驗光譜儀是使用 Jobin Yvon 公司所生產的 GEMINI180，其示意圖在圖 3.7 中。此光譜儀有 3 個狹縫(Slit)，除了出口和入口外，中間還有一個 Internal Silt 可控制收光大小，可避免不必要的散射光或雜訊。光譜儀有兩個光柵(Grating)解析度為 1200 gr/mm。光偵測器是使用具有 TE cooling 的 InGaAs，其偵測範圍在 800~1500 nm。

量測時，先將樣品放置光纖末端的載台，如圖 3.12，之後將光纖插入杜瓦瓶中，待溫度降至 1.4K，可開始實驗。CW-Ti:Sapphire Laser 上有自動化波長控制器，可自動調整激發波長，再利用 Spectrum Analyzer 來偵測。PLE 實驗激發樣品需用相同功率，但 CW-Ti:Sapphire Laser 不同波長會有不同的輸出功率，所以必須用 Density Filter 校正。利用 LabView 程式來控制上述儀器，就可量測 PLE 光譜。

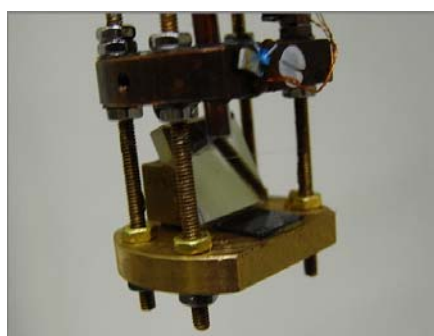


圖 3.12 量測 PLE 實驗放樣品載台

### 3-2.2 變溫 PL Experiment Setup

變溫 PL 的儀器架設，圖 3.13，主要分成雷射激發光源、變溫系統、光譜儀與光偵測器。這裡是使用氬離子雷射(Argon Ion Laser)。

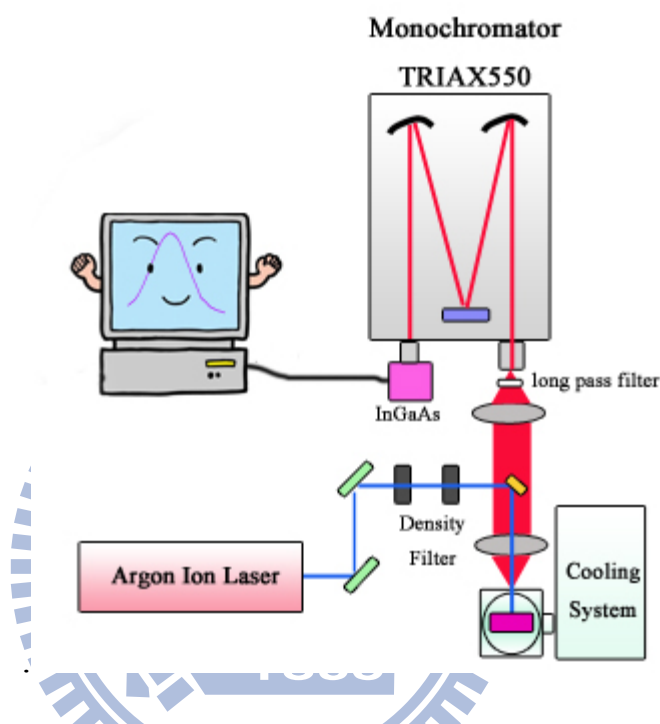


圖 3.13 變溫 PL 儀器架設圖

#### 1. Argon Ion Laser

實驗中是使用 Coherent 公司所生產的 Argon Ion Laser，型號為 Innova 300C。Argon Ion Laser 為氣體離子雷射。氣體離子雷射的躍遷發生在氣體離子能階之間。當中性的原子失去一個或幾個電子後便形成正離子，如果從外界獲得電子就形成負離子。這些離子一樣有分立的能階，稱為離子能階<sup>3.9</sup>。Argon Ion Laser 是利用基態的氬原子與有高能量的電子衝撞，會以

兩階段進行。第一階段電子衝撞會從基態  $\text{Ar}(3p^6)$  上升到能階  $\text{Ar}^+(3p^5 4s)$ ，再受第二次電子衝撞，激起到能階  $\text{Ar}^+(3p^4 4p)$ ；當從能階  $\text{Ar}^+(3p^4 4p)$  躍遷到能階  $\text{Ar}^+(3p^4 4s)$  的時候，放射出雷射，圖 3.14。能階  $\text{Ar}^+(3p^4 4s)$  的生成需要強烈的電漿(plasma)狀態，為維持大量電漿，需要大直流電流。而因  $\text{Ar}^+(3p^4 4p)$  與  $\text{Ar}^+(3p^4 4s)$  又可分裂成很多小能階，所以 Argon Ion Laser 輸出波長有許多條，不過其中輸出最強也最穩定的為 488 nm 與 514.5 nm 這兩條。

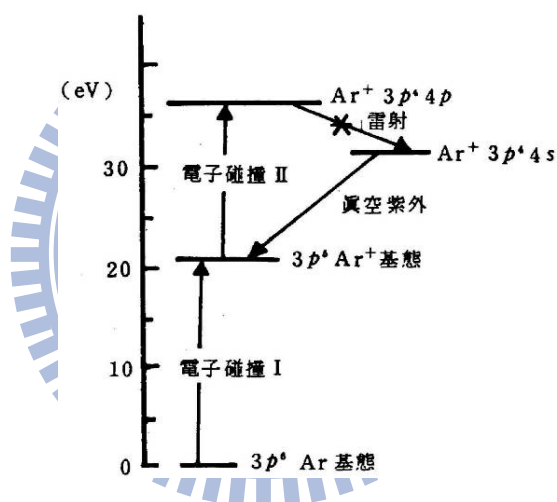


圖 3.14 Argon Ion Laser 示意圖

## 2. 變溫系統

變溫系統的組成有真空幫浦(Mechanical Pump)、溫度控制器、低溫冷卻腔(Low-temperature Chamber)與循環液氦壓縮機(Close-cycled Helium Cryostat)。

### 3. 光譜儀與光偵測器

這裡的光譜儀是使用使用 Jobin Yvon 公司所生產的 TRIAX 550，並使用 1200gr/nm 的 Grating。光偵測器一樣是使用具有 TE Cooling 的 InGaAs 偵測器。

量測樣品時，先將樣品放入低溫冷卻腔並打開真空幫浦抽 20 分鐘，接著打開循環液氦壓縮機待溫度達到最低溫(約 20 K)時，可打開 Argon Ion Laser，加高電流使雷射輸出在 muti mode 時大約為 1W，再用 2 個 density filter 以達到實驗所需功率；變溫時使用溫度控制器來調節溫度，變換一個溫度等待約 15 分鐘使其穩定。



### 3-3 Reference

- 3.1 D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars, and P. M. Petroff, “Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces” ,Appl. Phys. Lett. 63, 3203 (1993)
- 3.2 J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. André ,and O. Vatel  
“Self-organized growth of regular nanometer-scale InAs dots on GaAs  
” Appl. Phys. Lett. 64, 196 (1994)
- 3.3 D. Dentel, K. Aït-Mansour, J. L. Bischoff, L. Kubler ,and D. Bolmont,  
“Strain-induced morphology manipulations of Si and Ge-based  
heterostructures on Si(0 0 1) surfaces”Appl. Sur. Sci. 235 (2004) 103
- 3.4 V.H. Méndez-García, N. Saucedo-Zeni, R. Balderas, and  
M.Lopez-Lopez, “Study of the molecular beam epitaxial growth of  
InAs on Si-covered GaAs(1 0 0) substrates” , J of Crystal Growth  
311,1451 (2009)
- 3.5 C. H. Lin. “Carrier Dynamics in InAs/GaAs Quantum Dots and  
Quantum Rings” (Master Thesis National Chiao Tung University 2008)
- 3.6 P.Y.Cheng, “Laser Chemistry” (2006)
- 3.7 Spectra-Physical 公司網站
- 3.8 Manual of Coherent Mira 900
- 3.9 丁勝懋。雷射工程導論，第四版。台北市：中央圖書，民國 84 年。



## 第四章 結果與討論

此章我將以兩個主題來探討量子點(樣品一)和量子環(樣品二)之間的差異。第一部份為利用螢光激發光譜並利用不同偵測能量與改變磁場進行量測，來探討量子點與量子環內載子內部躍遷的情形。第二部份則是利用改變不同溫度所量測到的 PL 強度，可得到樣品的活化能，就可探討其活化能對其放光效率的影響。

### 4-1 螢光激發光譜量測與分析

量測螢光激發光譜時，我利用 CW-Ti:Sapphire Laser 來改變激發波長，並將每一個雷射的激發波長功率控制在  $6 \text{ W/cm}^2$ ，這是為了要避免載子由 Excited State 放射與抑制類歐傑散射(Auger-like Scattering)<sup>4.1-4.2</sup>。

圖 4.1 為樣品一的 PL 與 PLE 圖。PL 的激發能量為 1.531 eV，而 PLE 偵測能量為 1.198 eV，其量測解析度控制在 1nm 為一步。由 PLE 圖可發現在 1.5 eV 後有一個 peak，為 GaAs 的訊號；在 1.4 到 1.5 eV 之間也有兩個 peak，那是 2D 的 Wetting Layer，其中能量較高的為輕電洞(light hole)；能量較低則為重電洞。而我主要是要討論在 1.2 到 1.4 eV 之間的 peak。

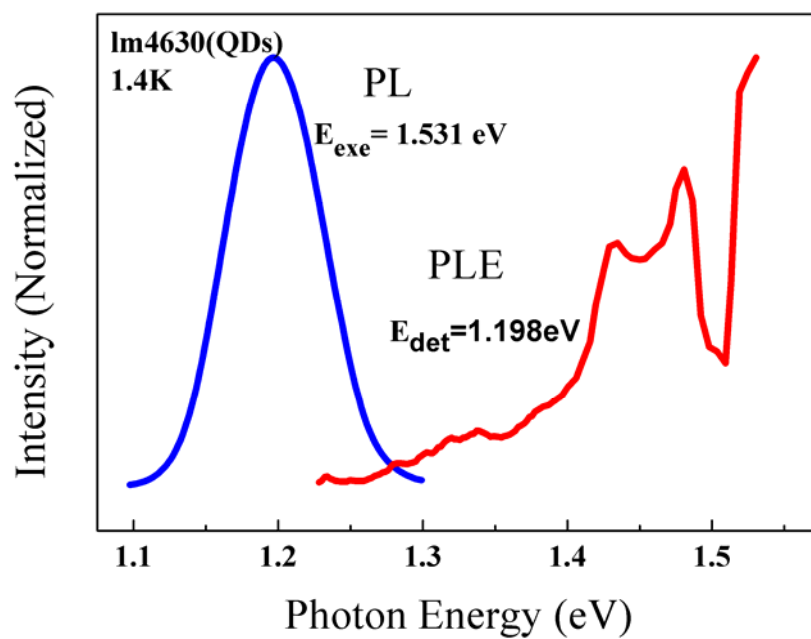


圖 4.1 樣品一 PL 與 PLE 圖

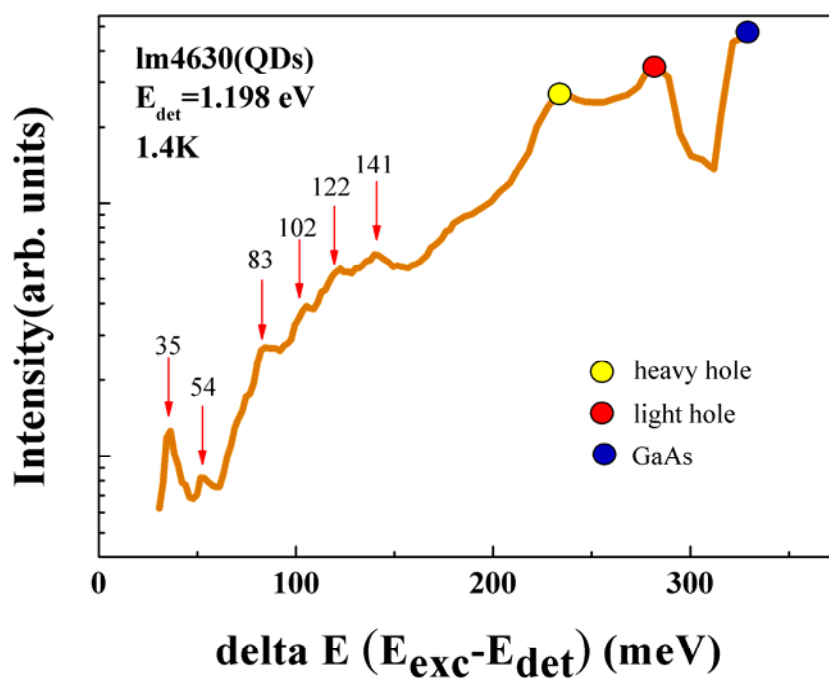


圖 4.2 樣品一 PLE 圖

圖 4.2 為圖 4.1 的 PLE 取對數作圖，並將橫軸改成激發能量與偵測能量的差值，為了避免雷射掃進光譜儀造成 grating 與偵測器受損，PLE 光譜只有量到 30meV。我們可在 30~150 meV 的地方發現有許多 peak。那些歸咎於為聲子譜線(phonon feature)。這些聲子譜線可對應到文獻上有發表過的，35 meV 為 1 個 InAs 與 GaAs 的 Interface Phonon<sup>4.3</sup>；54 meV 為 2 個 WL LO Phonon ( $2*27$ )；83 為 3 個 WL LO Phonon( $3*27.6$ )<sup>4.4</sup>；102 為 3 個 InAs<sub>QD</sub> Phonon ( $3*34$ )<sup>4.5</sup>；122meV 為 InAs<sub>QD</sub> LO Phonon 加上 WL LO Phonon ( $2*34 + 2*28$ )；141meV 為 5 個 WL LO Phonon( $5*28$ )，5 個 LO Phonon 在半高寬較大的樣品較容易出現<sup>4.5</sup>，樣品一半高寬為 67 meV。其中 InAs LO Phonon 的能量為 29.9 meV，但因形成量子點會扭曲(strain)而使能量增加至 32~34 meV<sup>4.6</sup>。

圖 4.3 為樣品一利用 5 個不同偵測能量的 PLE，分別為：A，1.123 eV；B，1.152 eV；C，1.198 eV；D，1.242 eV；E，1.283 eV，橫軸為雷射激發能量與偵測能量的差值。不同偵測能量代表同一樣品內量子點因大小、形狀等原因而造成的不均勻分佈(inhomogenously)，由圖 4.3 可知，即使在不同偵測能量下，這些 peak 與其偵測能量的差值也不會改變，因此可證明它是由聲子譜線而來<sup>1.17</sup>。

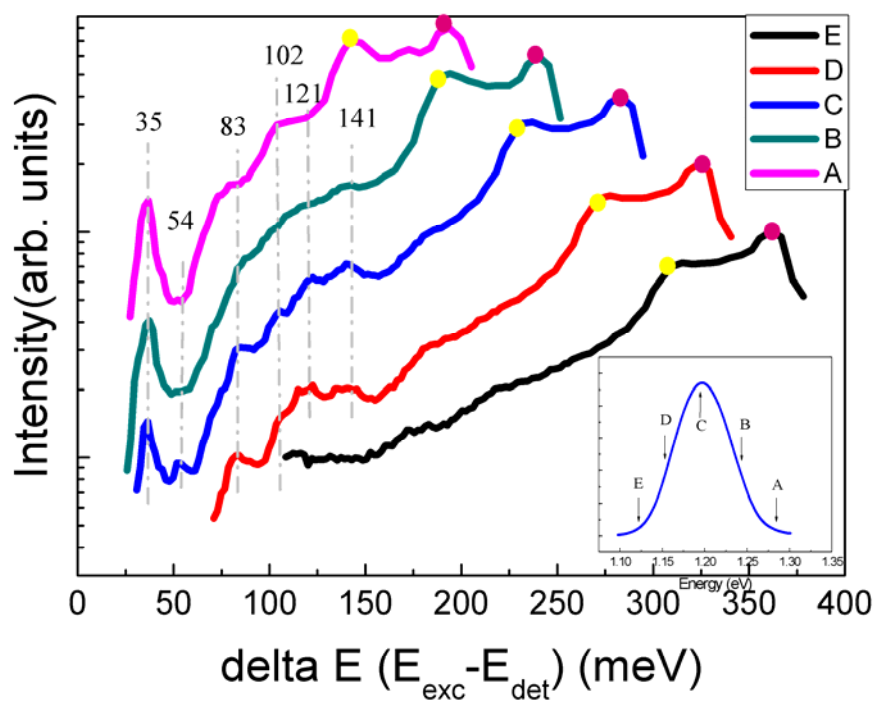


圖 4.3 為樣品一利用不同偵測能量所得到的 PLE 圖。

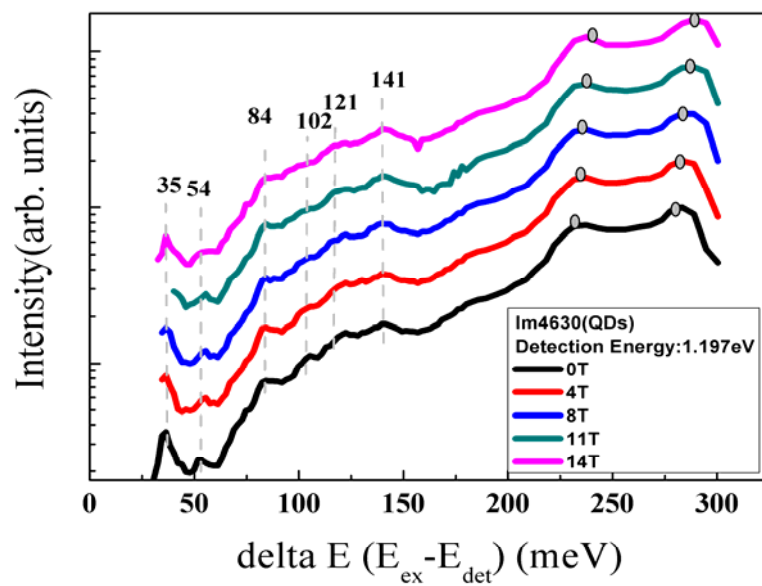


圖 4.4 樣品一變磁場 PLE 圖

圖 4.4 為樣品一在改變磁場下所量測的 PLE 圖，由圖可示，上述所提到的 peak 不會因為磁場的不同而會有位移的現象，因此又再次可證明它為 phonon feature 而來。

圖 4.5 為樣品二量子環的 PL 與 PLE 圖，PL 激發能量為 1.431eV，而 PLE 偵測能量為 1.238eV，圖中小圖為樣品二的 Wetting Layer 與 GaAs 的訊號，與樣品一的位置類似。將圖 4.6 縱軸取對數並將橫軸改為激發能量與偵測能量的差值可得圖 4.7。由圖 4.7 可得知樣品二的 PLE 光譜圖與樣品一有很大的不同，樣品二 PLE 上有三個 peak，分別為 35meV、70meV 與 110meV。其中 35meV 為剛所提的 Interface Phonon，不過 70meV 與 110meV 這兩個卻 peak 相當寬。圖 4.7 為利用五個不同偵測位置所量測的樣品二 PLE 光譜，由圖可發現 35meV peak 不變，與樣品一相同，可歸咎於 phonon feature，但 70meV 與 110meV 這兩個 peak 會因為偵測能量不同而改變，我推斷它是由樣品二激發態而來。為了證明我的假設，我將樣品二在磁場下進行變磁場的 PLE 光譜量測，圖 4.8，可發現 35meV 不變，可確定它為 phonon feature；70meV 的 peak 會因為磁場的升高而分裂；110meV 的 peak 則是有一點 Blue Shift。

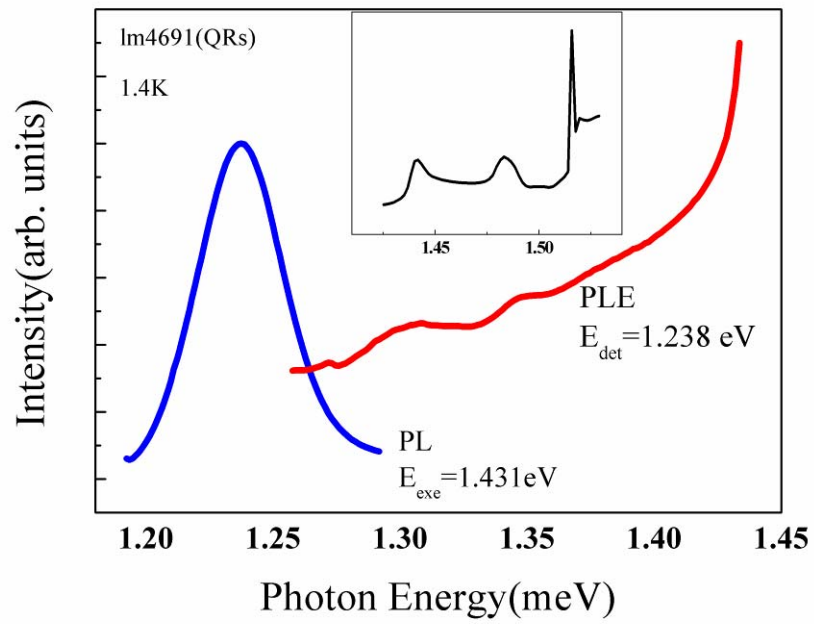


圖 4.5 樣品二 PL 與 PLE 圖

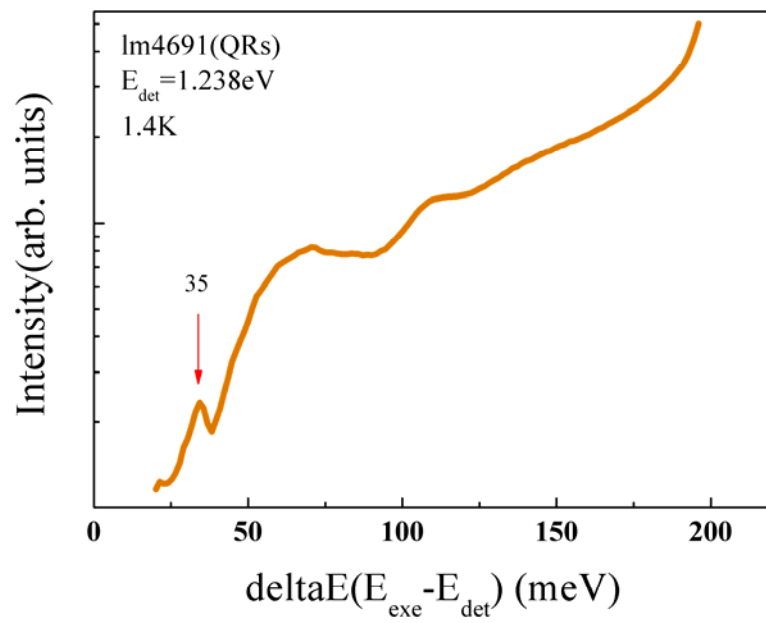


圖 4.6 樣品二 PLE 圖

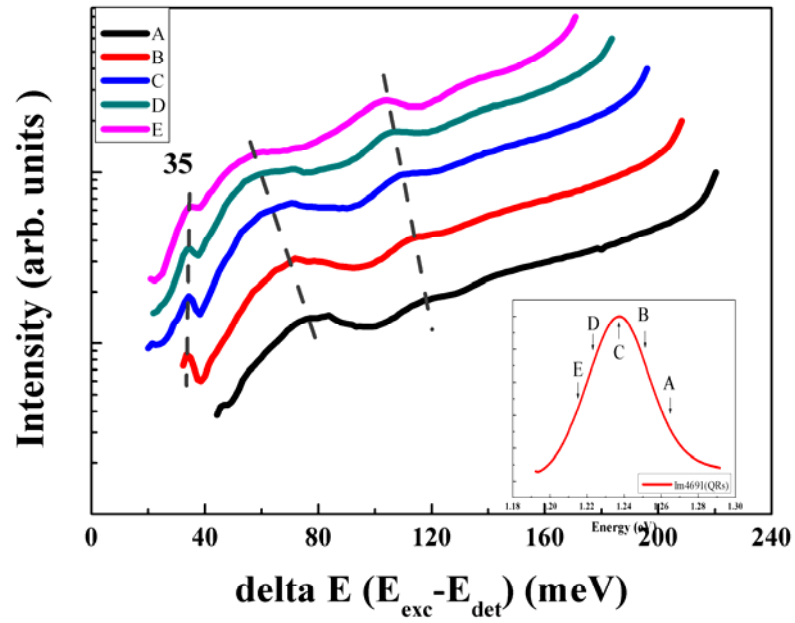


圖 4.7 樣品二利用不同偵測能量所得到的 PLE 圖。

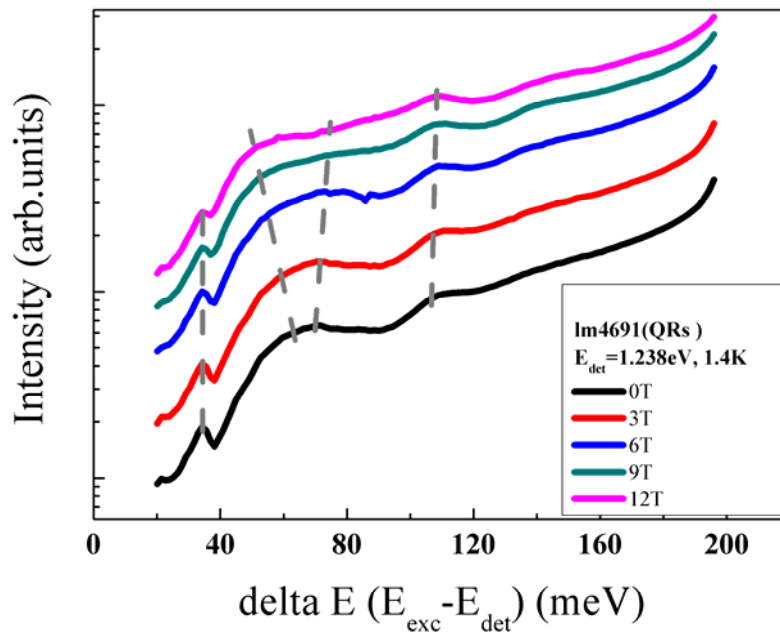


圖 4.8 不同磁場下樣品二 PLE 圖

由 Ref 4.7 得知，零維量子結構在磁場情況下能階改變是由反磁偏移 (diamagnetic shift) 與 Zeeman splitting 所決定，式 4.1。因反磁偏移所造成的能階改變量較小(12T 大約 1~2meV)，所以可忽略，只考慮 Zeeman splitting，式 4.2。

$$\Delta E(B) = E_{dia} \pm E_{Zeeman} \quad (4.1)$$

$$E_{zeeman} = m_\ell \frac{e\hbar}{2m^*} B \quad (4.2)$$

其中  $m_\ell$  為零維量子結構的角動量量子數； $e$  為電子電量， $\hbar$  為 Plank Constant； $B$  為所應用的磁場； $m^*$  電子為有效質量。我假設 70meV resonance peak 的， $m_\ell$  為  $\pm 1$  因此可將式 4.2 改寫成式 4.3，就可得到在  $B$  T 時，能階分裂的情形。

$$\Delta E_{zeeman} = 2 * \frac{e\hbar}{2m^*} B \quad (4.3)$$

考慮 InAs/GaAs 量子結構的有效質量為  $0.05 m_0$ ，由式 4.3 計算結果可得知，樣品二在 12T 時，第一激發態能階分裂大約為 23meV，此結果約符合圖 4.7 結果(約 21meV)。而 110meV peak 的  $m_\ell$  為 0，因此它沒有 Zeeman



splitting，只有受到反磁偏移影響，因此，它只有約 1meV 的位移。由上述結果可證明 70meV 與 110meV 兩個 peak 是由樣品二的激發態而來。

樣品一量子點與樣品二量子環的 PLE 量測結果有很大的不同，樣品一的 PLE 譜線與偵測能量會有數個 phonon 的差距，而樣品二的 PLE 譜線與偵測能量無法符合數個 phonon，不過在改變磁場時，能階卻有分裂，為了解釋這兩種情況，可利用 Ref 4.4 上所畫的載子鬆弛圖來解釋。

由圖 4.9<sup>4.4</sup> 可得知，零維量子結構中會有分立能階與連續能階的存在<sup>1.5</sup>。樣品一的 PLE 光譜，就是因為雷射能量剛好使載子被量子點的分立能階所吸收，此能階又與基態有數個 LO Phonon 的差距，因此可藉由放出數個 LO Phonon 的能量使載子鬆弛至基態進行放光，所看到的 PLE 光譜譜線與偵測能量就會有成數個 LO Phonon 的差距。

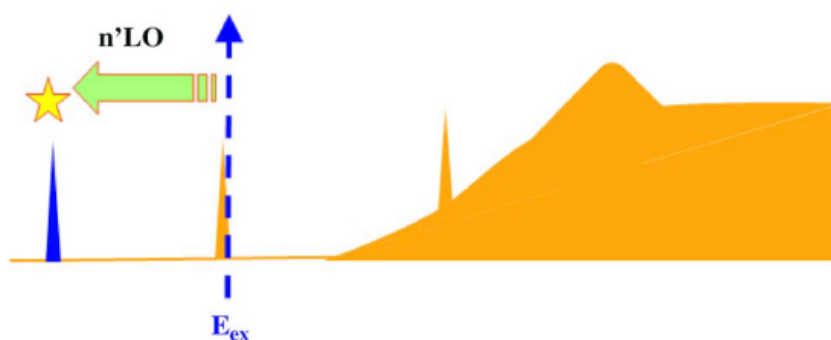


圖 4.9 樣品一載子鬆弛示意圖

至於樣品二則由圖 4.9(b)<sup>4.4</sup> 得知，雷射能量一樣是將載子被量子點的

分立能階所吸收，但是此分立能階的能量會在連續能階之間，這個說法是由 2002 年 A.Vasanelli 所提出<sup>4,8</sup>，他利用理論計算的方法，可得知分立能階的能量有可能比連續能階能量還要高的，圖 4.8。由圖所示 WLh-1Se 代表連續帶的吸收會在 1347meV 左右，而 1Ph-1Pe 為分立能階的吸收則在 1360meV。因此，我參考圖 4.7(b)與圖 4.8 畫了樣品二載子鬆弛的示意圖，圖 4.9(a)，我將電子電洞對激發至 1Pe-1Ph 的分立能階，因無符合的 LO Phonon 進行釋放能量。因此，電子會將能量先轉移給電洞，使電子先到基態，而電洞得到能量後，會到量子點的連續區，圖 4.9(b)。電洞在連續區會先釋放 LA Phonon 直到它的能量與基態能量剛好差距為數個 LO Phonon 就可釋放能量到達基態與電子結合進行放光，這種鬆弛機制會造成不同基態的量子點對應到 PLE 譜線位置不同。最後，樣品二的 PLE 光譜譜線半高寬也較寬，這是因樣品內之量子點的形狀、大小、組成、應力場分布的不同，使得各個量子點即使激發態能量相同，它們的基態也會有不均勻分佈，所以樣品二的 PLE 光譜譜線才會看起來較寬。

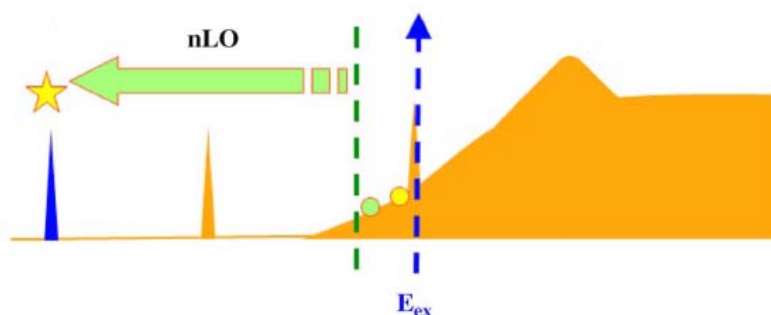


圖 4.10 樣品二載子鬆弛示意圖

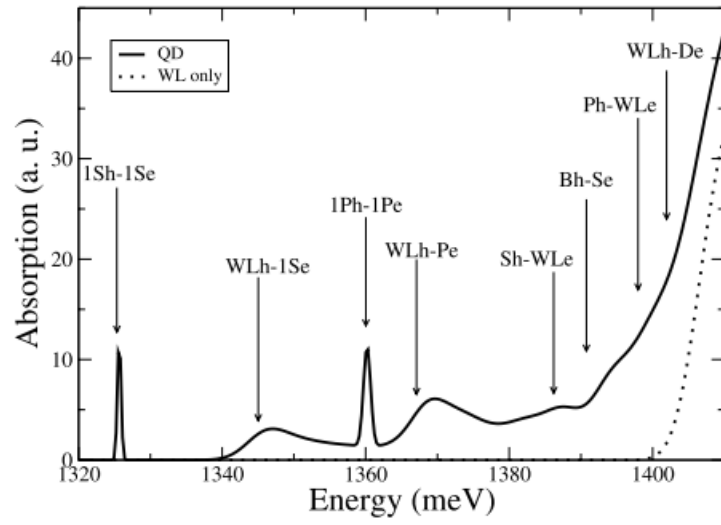


圖 4.11 A.Vasanelli 等人利用理論計算得到量子點能階吸收圖

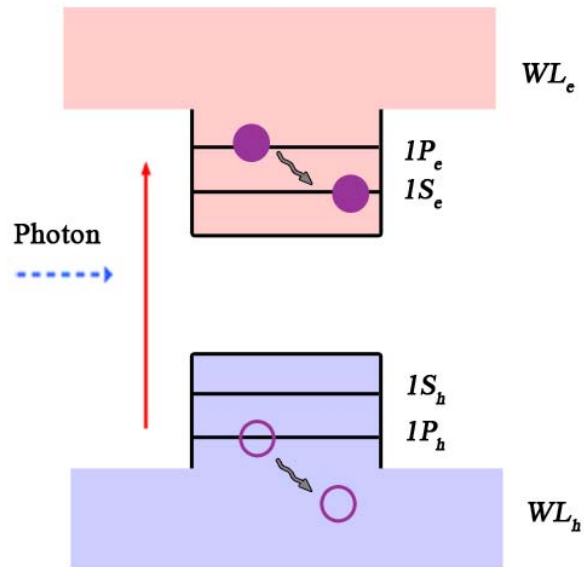


圖 4.12 樣品二電子將能量轉移給電洞使它們各別到 1S 與 WL 能階

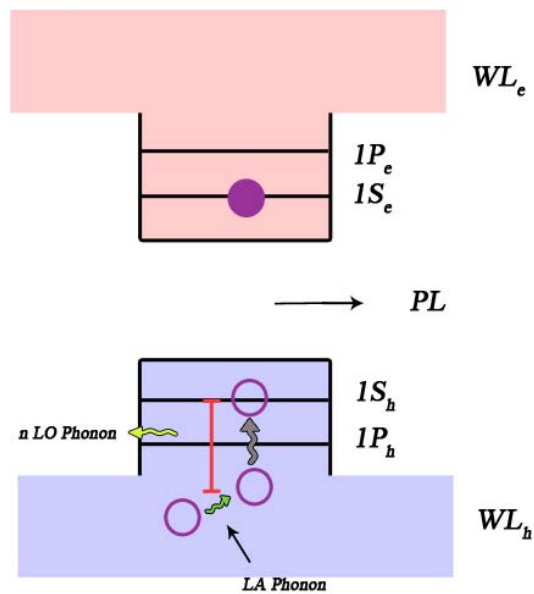


圖 4.13 樣品二電洞先釋放 LA Phonon 再放出數個 LO Phonon 到基態與電

子進行放光

量子點與量子環結果會有上面描述的差異，量子環的能量比量子點高 34meV，量子環的分立能階因此很靠近連續區，造成兩種量子結構的載子鬆弛機制不同。

## 4-2 變溫 PL 的量測與分析

變溫 PL 可利用式 2.2 來得知樣品的活化能，此公式的  $I_0(T)$  為溫度  $T$  時樣品的 PL 強度，PL 所放出的波長會因為溫度的改變而有所變化，但光譜儀的 Grating 與所用的光偵測器並不是對所有波長的響應(response)都相同，這使我們量測樣品活化能時會有誤差，所以必須先校正光譜儀。

$$I_0(T) = \frac{I_0(0)}{1 + C \exp(-E_a / KT)} \quad (2.2)$$

### 4-2.1 利用黑體輻射(Black Body Radiation)校正光譜儀

我們可利用一個已知又擁有全波段的光源入射進光譜儀中，藉著掃出的圖譜來反推光譜儀對各個波段的響應。黑體輻射就是一個好用與方便的全光源。由 Plank distribution 得知黑體輻射的放射波長與其溫度有關，式 4.4。

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (4.4)$$

圖 4.10 為量測黑體架設圖，量測時，先將黑體加熱至  $1000^\circ\text{C}$  ( $1273.5\text{K}$ )，再將其放出的光通過光輾器(Chopper)，最後導入光譜儀中。圖 4.11 為黑體在  $1000^\circ\text{C}$  的光譜；圖 4.12 為光譜儀掃出的黑體圖。有了上述兩組數據，我

們就可得到光譜儀與光偵測器對各波段的響應，圖 4.13。

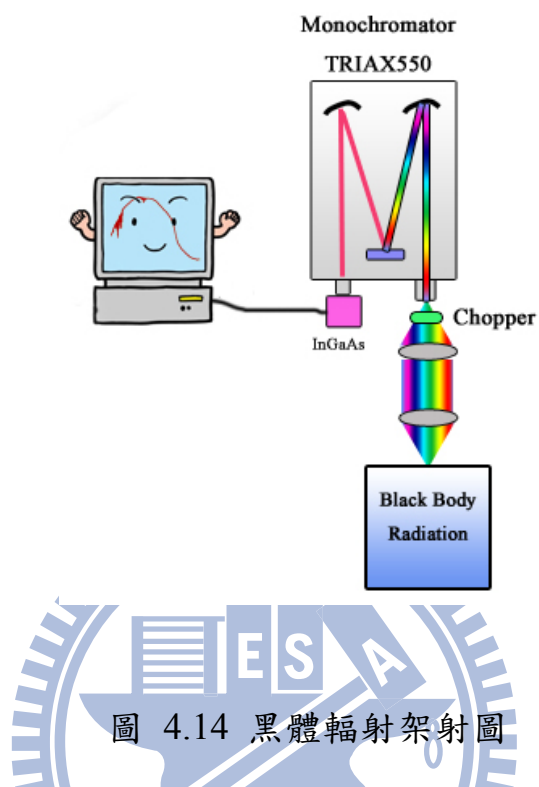


圖 4.14 黑體輻射架射圖

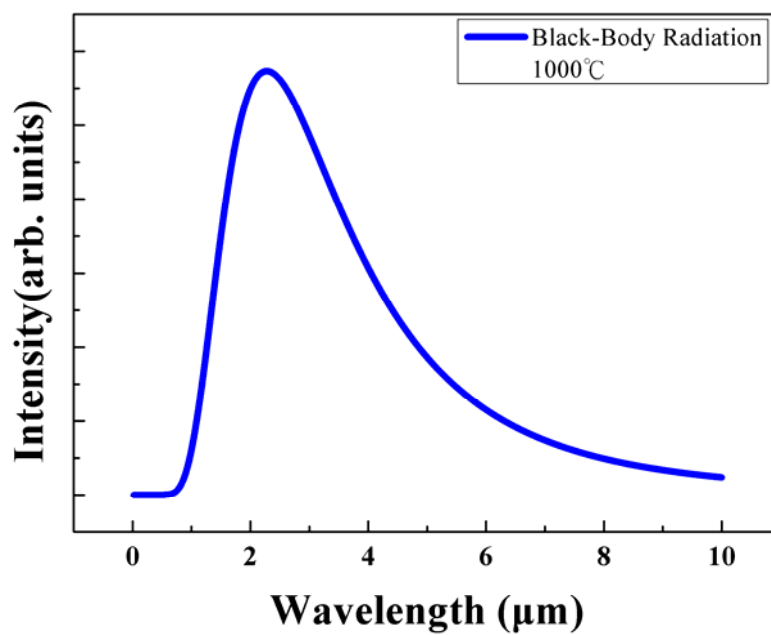


圖 4.15 Black Body Radiation 原始光譜

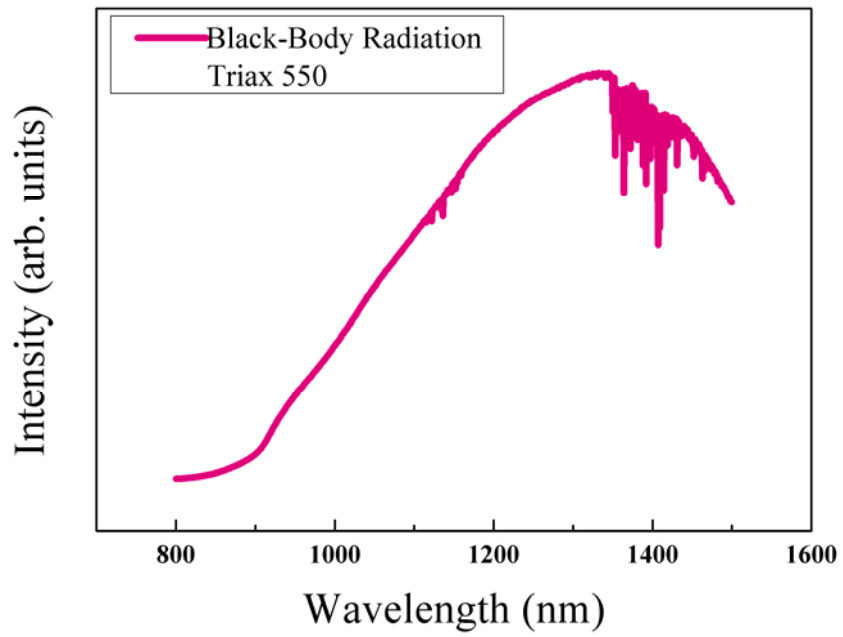


圖 4.16 由 TRIAX 550 掃出之 Black Body Radiation 圖

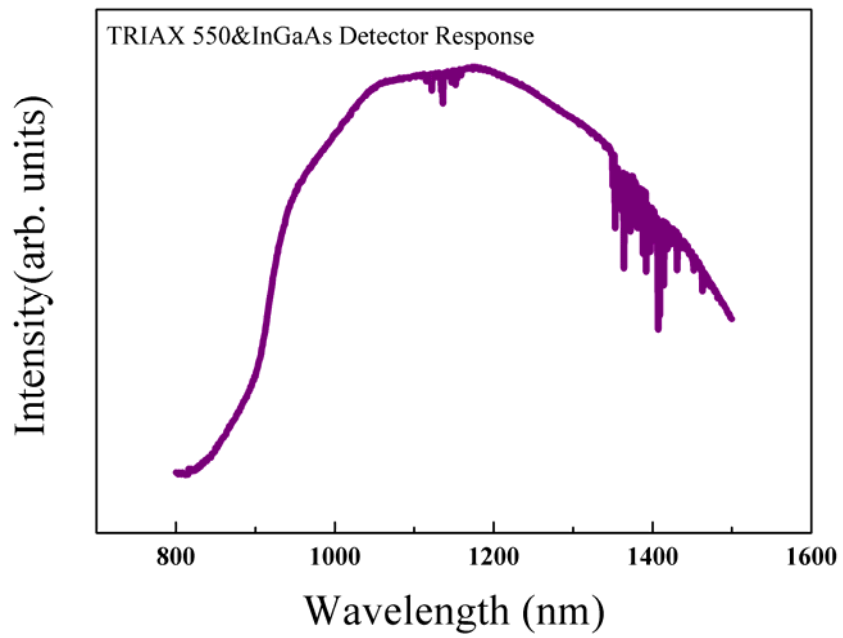


圖 4.17 TRIAX 550 與 InGaAs detector response 圖

## 4-2.2 量子點與量子環變溫 PL 量測與分析

變溫 PL 實驗是利用 Ar 離子雷射當激發光源，並搭配循環液氦壓縮機與溫度控制器來改變溫度。需用低功率來激發樣品，是為了避免樣品激發態的出現而造成活化能的誤差。

圖 4.14(a)與(b)為樣品一與樣品二在 25K 所量測到的 PL 圖，樣品一量子點放射能量為 1.205eV，樣品二量子環在 1.238eV

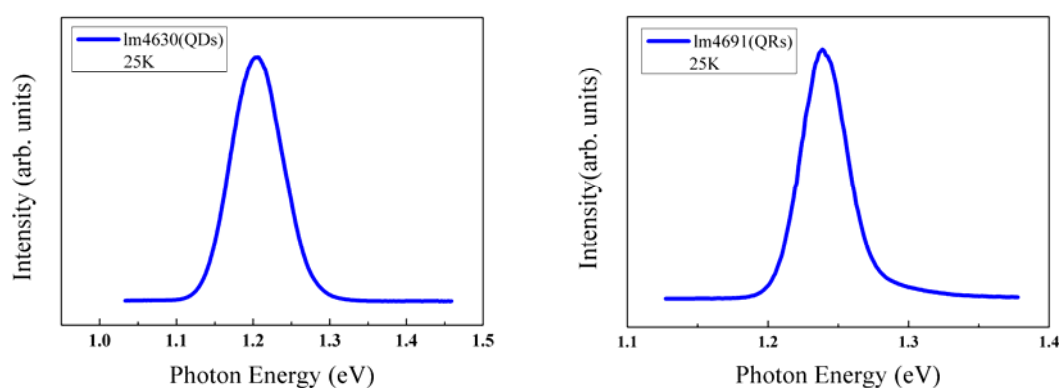


圖 4.18 25K PL 圖(a) 樣品一；(b)樣品二

上述是樣品一量子點與樣品二量子環在低溫時所放出的 PL 光譜，當溫度漸漸上升，PL 放射位置會往低能量移動(Red Shift)，圖 4.15(a)、(b)。各個溫度對應 PL 所放出的能量可用式 2.1 來擬合，圖 4.16(a)、(b)。



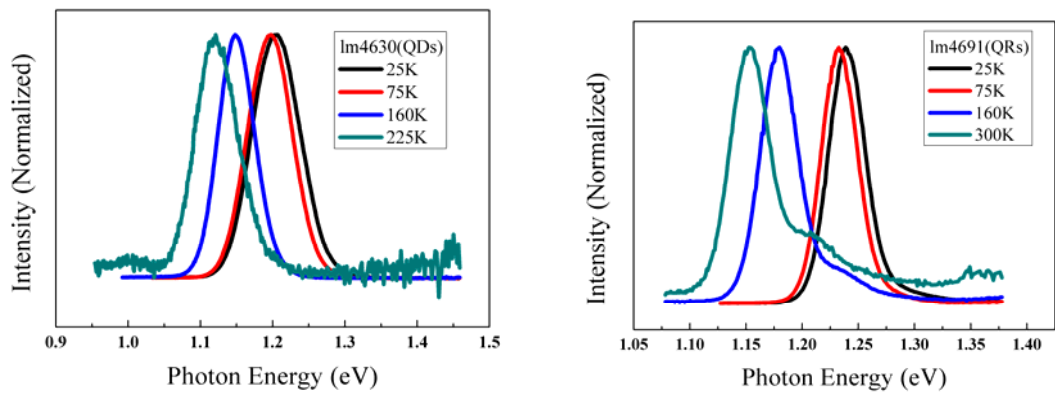


圖 4.19 變溫 PL 圖 (a) 樣品一；(b) 樣品二

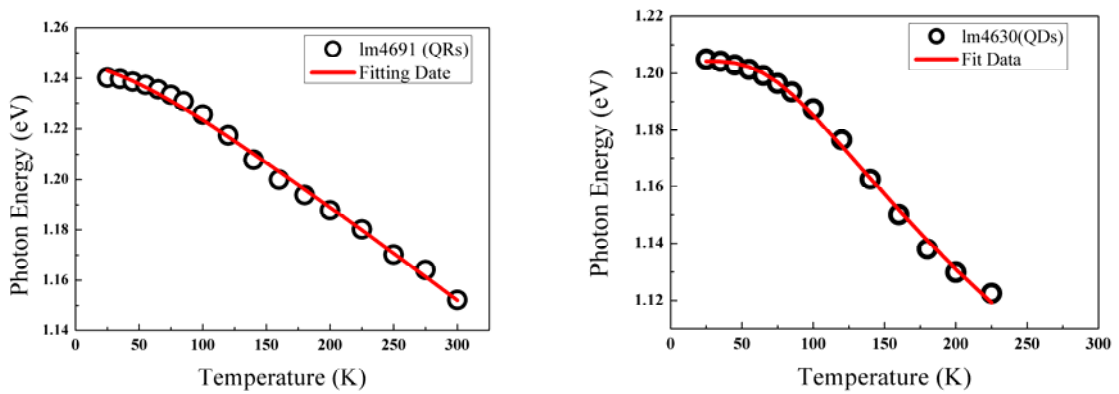


圖 4.20 利用式 2.1 擬合結果 (a) 樣品一；(b) 樣品二

樣品的 FWHM 代表內部量子結構的不均勻性，樣品一量子點在 25K 時其 FWHM 為 66.3 meV，樣品二量子環為 33.6 meV。當溫度上升時，FWHM 會漸漸縮小，因為載子得到熱能的關係而會在量子點內進行轉移，而重新分配到量子點。重新分配後的載子，會相對集中，因此 FWHM 會縮小而在變寬的趨勢<sup>4.8</sup>。

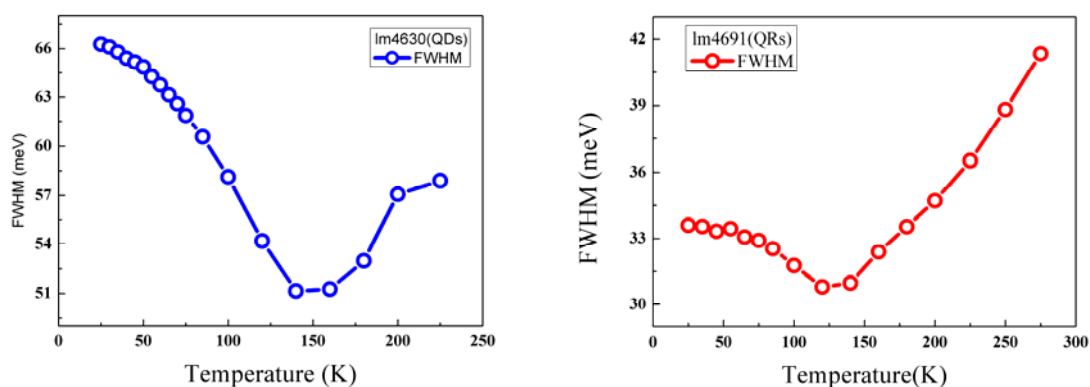


圖 4.21 溫度對於 FWHM 改變圖(a) 樣品一；(b)樣品二

圖 4.18 與 4.19 為樣品一與樣品二改變溫度時，PL 強度(Intensity)變化的情形。可由式 2.2 擬合得到樣品的活化能。其中樣品一為 107.37meV，樣品二為 55.05meV。

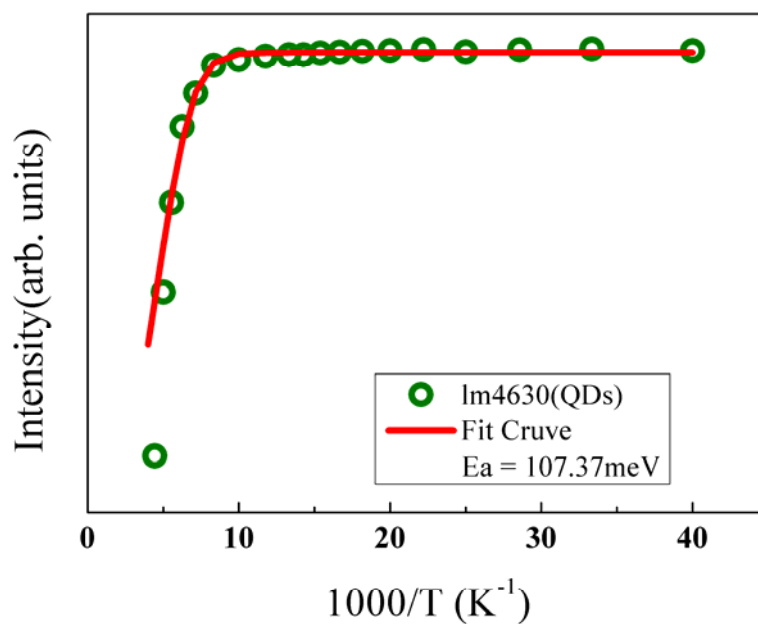


圖 4.22 樣品一改變溫度 PL 強度變化圖

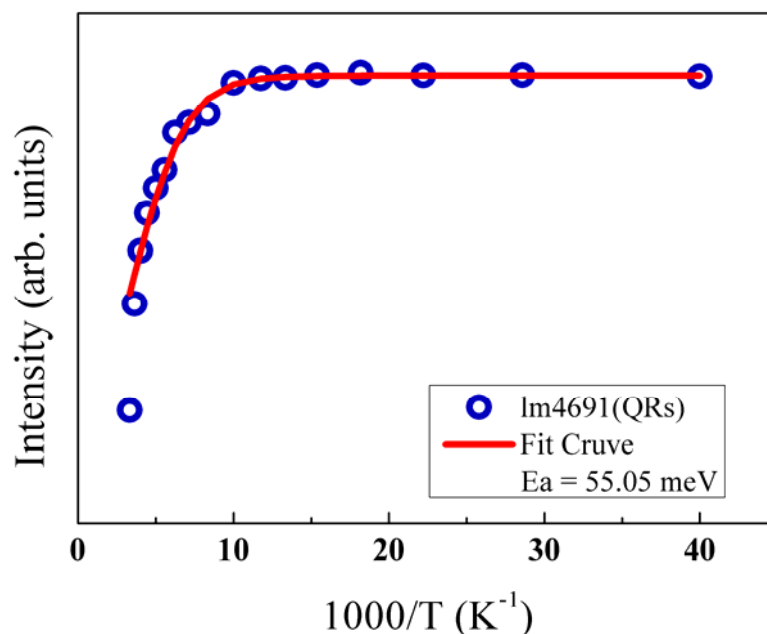


圖 4.23 樣品二改變溫度 PL 強度變化圖

由圖 4.17(a)可看到，樣品一量子點在 225K 時其 PL 光譜圖訊號已經相當差，而圖 4.17(b)的樣品二量子環在 300K 時，其 PL 光譜圖還相當平滑 (smooth)，代表其發光效率很好。一般來說，活化能代表的是發光效率，越大則效率越好，不過跟我們所量測出來的活化能結果剛好相反。

圖 4.20 與圖 4.21 為本實驗室之前所量測的 Temperature dependent TRPL<sup>3,5</sup>。由圖 4.20 所示，樣品一量子點的 decay time 在低溫到約 100K 時，decay time 會上升，這跟 FWHM 的解釋相同。而到 100K 之後，decay time 會隨著溫度上升而變快，是因為載子已經得到足夠的動能，而可脫離量子點局限能階並由非輻射放射方式釋放能量，所以生命期會衰減<sup>4,9</sup>。由圖 4.21 我們卻發現，樣品二量子環隨著溫度上升，生命期卻變長，其解釋為當溫

度上升時，載子得到因動能而脫離侷限能階，但它並沒有由非輻射放射方式釋放能量，而是被抓取在 Dark State。

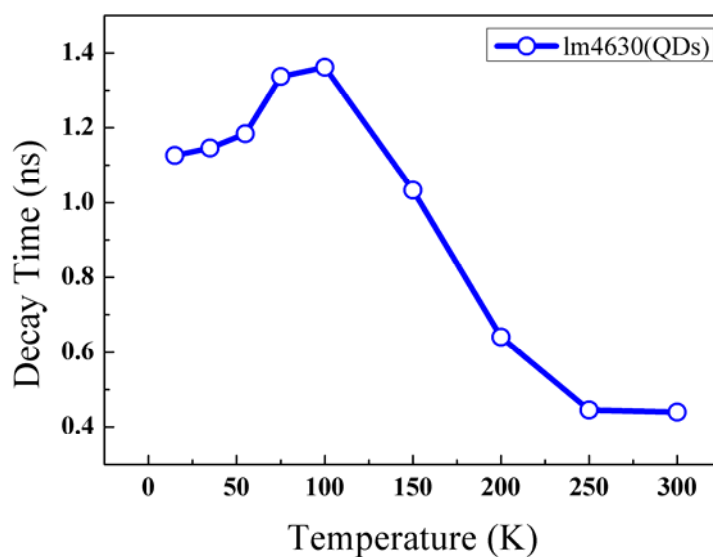


圖 4.24 樣品一量子點的 Temperature dependent TRPL 圖

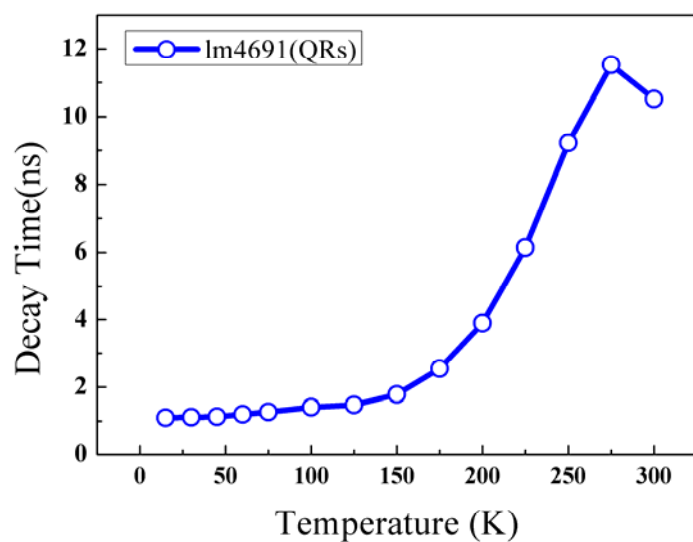


圖 4.25 樣品一量子點的 Temperature dependent TRPL 圖

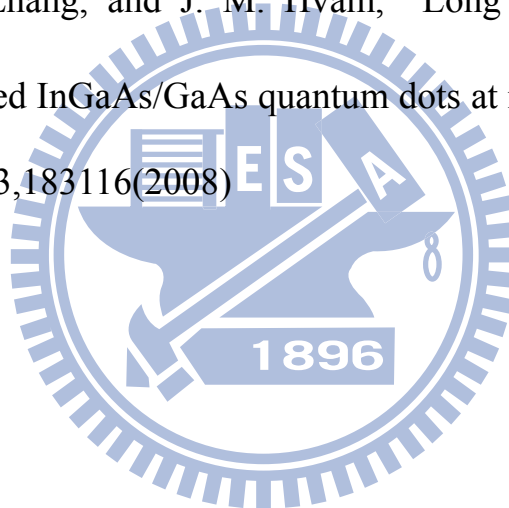
活化能代表的是載子脫離量子侷限所需的能量，因此我可推斷，量子點的活化能雖然比較大，但當載子一脫離侷限能量後，就會以非輻射放方式離開量子點。而量子環的活化能雖然較小，載子脫離量子侷限後，會被 Dark State 給抓取住，並不會由非輻射放射而消耗載子，Dark State 可當成一個蓄水池，被抓取住的載子又會重新回到基態進行放光<sup>4.10</sup>。由此可解釋樣品二量子環雖然活化能較小但其室溫放光效率卻較佳。



### 4-3 Reference

- 4.1 U. Bockelmann and T. Egeler, “Electron relaxation in quantum dots by means of Auger processes” Phys. Rev. B 46,15574 (1992)
- 4.2 R. Ferreira and G. Bastard, “Phonon-assisted capture and intradot Auger relaxation in quantum dots” ,Appl. Phys. Lett. 74,2818 (1999)
- 4.3 R. Heitz, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, L. Eckey, M. Veit, D. Bimberg V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov, “Multiphonon-relaxation processes in self-organized InAs/GaAs quantum dots” Appl. Phys. Lett. **68**, 361 (1996)
- 4.4 H. S. Ling, C. P. Lee, and M. C. Lo, “Energy-dependent carrier relaxation in self-assembled InAs quantum dots” ,J of Appl Phys. 103,124311(2008)
- 4.5 M. J. Steer, D. J. Mowbray, W. R. Tribe, M. S. Skolnick, M. D. Sturge, M. Hopkinson, A. G. Cullis, C. R. Whitehouse ,and R. Murray, “Electronic energy levels and energy relaxation mechanisms in self-organized InAs/GaAs quantum dots” ,Phys. Rev. B 54, 17738 (1996)
- 4.6 M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg, “InAs/GaAs pyramidal quantum dots: Strain distribution, optical phonons, and electronic structure” , Phys. Rev. B 52, 11969 (1995)
- 4.7 L. R. Wilson, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, M. Morifuji, M. J. Steer, and I. A. Larkin, “Magneto-optical studies of self-organized

- InAs/GaAs ” quantum dots “, Phys. Rev. B 15 , R2073 (1998)
- 4.8 A. Vasanelli, R. Ferreira, and G. Bastard, “Continuous Absorption Background and Decoherence in Quantum Dots” Phys. Rev. Lett. 89, 216804 (2002)
- 4.9 G. W. Shu, C. K. Wang, J. S. Wang, J. L. Shen, R. S. Hsiao, W. C. Chou, J. F. Chen, T. Y. Lin, C. H. Ko ,and C M Lai “ The photoluminescence decay time of self-assembled InAs quantum dots covered by InGaAs layers” ,Nanotechnology 17, 5722
- 4.10 Z. Xu, Y. Zhang, and J. M. Hyam, “Long luminescence lifetime in self-assembled InGaAs/GaAs quantum dots at room temperature” , Appl. Phys. Lett. 93,183116(2008)



## 第五章 結論

第一部份是利用 CW-Ti:Sapphire Laser 量測量子點與量子環的 PLE，並探討載子在量子點與量子環內部鬆弛的機制。

首先是量子點，PLE 光譜會呈現出許多 Phonon Feature，這是因為雷射激發剛好使載子被量子點的分立能階所吸收，當此分立能階剛好又與放光基態有數個 LO Phonon 的差距時，會以放出數個 LO Phonon 的能量來鬆弛載子至放光基態來進行放光。量子環的 PLE 光譜則是呈現不同的結果，量子環 PLE 上的 peak 較寬，由不同偵測能量與變磁場 PLE 光譜可確定它由量子環的激發態所造成。這些 peak 是由於量子環的分立能階在連續能階上所造成的，當雷射激發能量剛好使載子被連續區上的分立能階所吸收，載子會先由放出 LA Phonon 來達到連續區的 tail，當與放光基態有數個 LO Phonon 差距時，就可由放出數個 LO Phonon 的能量來鬆弛載子。

載子在量子點與量子環內部會由不同的鬆弛機制，我歸咎於量子環的能量比量子點高了 34meV，量子環的分立能階較可能在連續能階上，因此會有與量子點不同的結果。

第二部份為利用變溫 PL 來量測量子點與量子環的活化能，所得到的結果量子點為 107.37meV，量子環為 55.05meV。但與高溫時所量測到的 PL 放光效率有所差異，量子點反而較差。由本實驗室之前所量測量子點與量子環的 TRPL 可得知，量子環會有 Dark State 的存在。量子環的活化能



較低，所以它的載子容易因溫度升高而脫離量子侷限，不過脫離載子會被抓取在 Dark State 中，到高溫時才又鬆弛至基態放光。量子點的載子脫離量子侷限後卻會以非輻射放射來消耗載子，因此量子環在高溫時會比量子點有較佳的放光效率。



## 第二部份 摻鈷氧化鋅奈米線的載子動力學

### 第一章 Introduction

#### 1-1 Quantum wires

量子線的電子被侷限於一維方向，使其擁有極佳的光學特性、導電性及磁學特性等。近年來，量子線應用在太陽能電池<sup>1.1</sup>，發光二極體<sup>1.2</sup>，氣體感測器等等<sup>1.3~4</sup>。不過因量子線結構特殊，製作過成不如二維和零維奈米結構容易，所以還有許多未被發掘的原理、應用值得去研究。

#### 1-2 氧化鋅

氧化鋅為近年來很熱門的材料，它有很高的激子束縛能(exciton-binding energy)，約 60meV，這樣即使在室溫下，還是有不錯的發光效率。它也有很寬的能隙(約 3.37eV)，因此很適合作為光電材料<sup>1.5~7</sup>。如果在氧化鋅摻雜過渡金屬<sup>1.8~9</sup>，會很好的稀磁半導體(dilute magnetic semiconducting,DMS)。因在室溫下具有鐵磁性(ferromagnetic)，所以很適合做為電子自旋(Spintronics)的半導體元件。本實驗室有做過摻雜鈷氧化鋅在低溫下不同磁場光激螢光的變化<sup>1.10</sup>。

氧化鋅因製成條件不同，會有不同的形貌，如有奈米線<sup>1.11</sup>、奈米柱<sup>1.12</sup>、四角狀<sup>1.13</sup>(tetrapods)，本部份主要討論的是摻鈷氧化鋅奈米線結構。

### 1-3 載子動力學量測技術

半導體元件的發光效率除了受發光能帶的躍遷和溫度的相依性影響外，最重要的是半導體內載子的動態。藉著載子在半導體中隨著時間的變化，就可了解其發光特性和基本物理性質，進一步改善元件效率。不過載子在半導體的時間是相當快速的，無法用肉眼觀察，所以需要一套快速儀器來幫助我們，就是時間解析系統。時間解析系統的發展和雷射脈衝技術的進步有很大的關係，一般雷射像固體雷射如果不加以調製，脈衝寬度會在幾百微秒；而氣體雷射，除了 $N_2$ 或準分子雷射外，很難得到 ns 和 ps 的輸出，所以壓縮雷射脈衝寬度的技術，就成雷射工程中一門很重要的課題。從一開始的 Q-switch 技術<sup>1.14</sup>，再來鎖模(Mode-locking)技術<sup>1.15-16</sup>，到現在雷射實驗室最廣泛使用的固態摻態藍寶石技術<sup>1.17</sup>(Ti:Sapphire Laser)，可將雷射脈衝寬度從奈秒等級縮短到飛秒等級。

量測載子動態情形，除了使用脈衝寬度越短的雷射之外，還需依靠如時間相關的單光子計數系統(TCSPC)，Streak Camera、激發探測技術(Pump-Probe Spectroscopy)、螢光轉移技術(Fluorescence Up-conversion Spectroscopy)等光學技術來配合，才能徹底了解動力學機制。

## 1-4 氧化鋅之回顧

2002 年 S. W. Jung<sup>1.18</sup> 等人利用 Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC) 量測成長在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧化鋅薄膜 (film)，主要是量測在室溫下 ZnO 自由激子 (free exciton) 的衰減情形，圖 1.7。實驗結果得知，激子為雙指數衰減(double-exponential)行為，分別為 1ns 和 180ps。短的時間可和氧化鋅塊材的自由激子做比對，大約 240-320 ps<sup>1.19</sup> 而長的時間並還沒被報導。2003 年 T. Koida<sup>1.20</sup> 等人利用了 Streak-Camera 量測了氧化鋅單晶結構，也可得雙指數衰減行為，分別為 0.97ns 和 14ns，圖 1.8。其中快的時間作者歸咎於自由激子的生命期(lifetime)，而長的可能為包括補捉(trapping)和放射(emission)的載子生命期。

2004 年 C. Bauer<sup>1.21</sup> 等人利用 Pump-probe 瞬態吸收光譜與 TCSPC 量測技術，針對氧化鋅缺陷所放出的可見光區，進行載子動力學的研究。他們利用一開始先利用 TCSPC 量測，發現可見光區的 lifetime 為 400 ps，接著再利用 Pump-probe 瞬態吸收光譜進行量測，實驗結果發現有 multiexponential 的行為，分別為 1、12 與 400ps。其中 12ps 為 ZnO band gap 的 lifetime；400ps 與 TCSPC 量測到結果類似，而 1ps，作者歸咎於載子被抓取至 defect 所需要的時間。作者利用一個模型代表上述結果，圖 1.9。

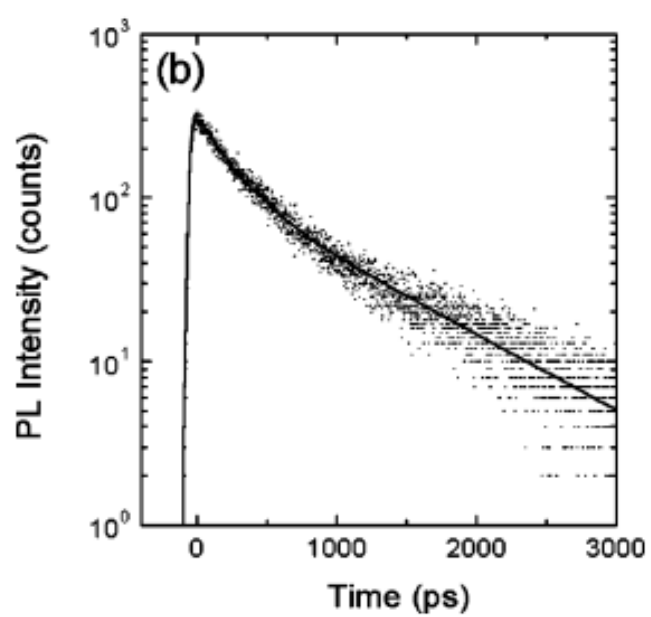


圖 1.1 利用 TCSPC 量測 ZnO film TRPL 圖

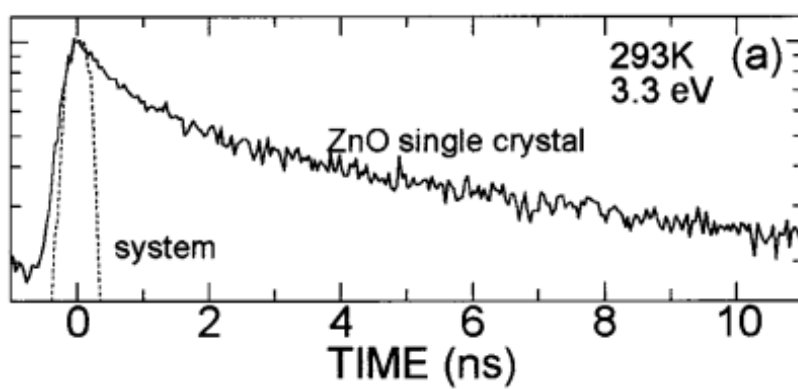


圖 1.2 利用 Streak-Camera 量測 ZnO single crystal TRPL 圖

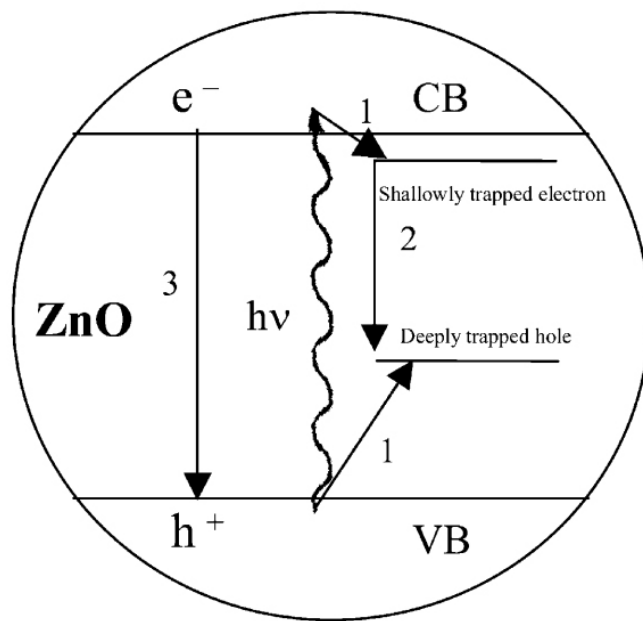


圖 1.3 載子在氧化鋅內部鬆弛情形



## 1-5 研究動機

摻鈷氧化鋅奈米線因其放射光譜有可見光的分佈，所以可應用在一些特別的性質，如作為稀磁半導體(DMS)。而氧化鋅時間解析研究，大部分的文獻都針對 near-band-edge emission 來量測，顯少對於氧化鋅的 defect 與摻雜鈷後所產生的 d-d transitions 進行研究。所以我利用 ns 等級的時間解析系統 TCSPC，量測摻鈷氧化鋅奈米線的氧化鋅 defect 和可見光部分，並改變溫度條件，來作一系列比較。



## 1-5 Reference

- 1.1 R. Tena-Zaera, J. Elias, and C. Lévy-Clément, “ZnO nanowire arrays: Optical scattering and sensitization to solar light” ,Appl. Phys. Lett. 93, 233119 (2008)
- 1.2 Y. R. Ryu, J. A. Lubguban, and T. S. Lee, “Excitonic ultraviolet lasing in ZnO-based light emitting devices” ,Appl. Phys. Lett. 90, 131115 (2007)
- 1.3 J X Wang, X W Sun, Y Yang , H Huang, Y C Lee, O K Tan ,and L Vayssieres “ Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications” ,Nanotechnology 17 4995 (2006)
- 1.4 M.-W. Ahn, K.-S. Park, J.-H. Heo, J.-G. Park, D.-W. Kim, K. J. Choi, J.-H. Lee, and S.-H. Hong, “Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor” ,Appl. Phys. Lett. 93, 263103 (2008)
- 1.5 D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao ,S. Koyama, M. Y. Shen, and T. Goto, “Optically pumped lasing of ZnO at room temperature” , Appl. Phys. Lett. 70 2230 (1997)
- 1.6 Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç , “A comprehensive review of ZnO materials and devices” ,J. Appl. Phys. 98, 041301 (2005)
- 1.7 S. W. Kim, M. Ueda, T. Kotani, S. Fujita and S. Fujita, “Self-Tailored



One-Dimensional ZnO Nanodot Arrays Formed by Metalorganic Chemical Vapor Deposition” , Jpn. J. Appl. Phys. 42, L568 (2003)

- 1.8 J. M. Baik ,and J.-L. Lee, “ Fabrication of Vertically Well-Aligned (Zn,Mn)O Nanorods with Room Temperature Ferromagnetism” , Adv. Mater. 17, 2745(2005)
- 1.9 Jr H. He, Chang S. Lao, Lih J. Chen, Dragomir Davidovic, and Zhong L. Wang, “Large-Scale Ni-Doped ZnO Nanowire Arrays and Electrical and Optical Properties “ , J. Am. Chem. Soc. 127, 16376(2005)
- 1.10 C. Y. Lin, W. H. Wang, C.-S. Lee, K. W. Sun, and Y. W. Suen, “ Magnetophotoluminescence properties of Co-doped ZnO nanorods” ,Appl. Phys. Lett. 94, 151909 (2009)
- 1.11 S. Yi L. ,P. Lin, C. Y. Lee ,and T. Y. Tseng , “Field emission and photofluorescent characteristics of zinc oxide nanowires synthesized by a metal catalyzed vapor-liquid-solid process” , J. Appl. Phys. 95, (2004)
- 1.12 B. Liu ,and H. C. Zeng, “Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm” , J. Am. Chem. Soc. 125, 4430 (2003)
- 1.13 Y Dai, Y Zhang ,and Z L Wang, “The octa-twin tetraleg ZnO nanostructures” ,Solid State Commun. 126,629(2003)
- 1.14 R.W. Hellwarth et al., J. Appl. Phys. 33,828 (1962)

- 1.15 De Maria, “Ultrasonic-Diffraction Shutters for Optical Maser Oscillators” ,J. Appl. Phys. 34,2984 (1963)
- 1.16 A. J. DeMaria, R. Gagosz, and G. Barnard, “Ultrasonic-Refraction Shutter for Optical Maser Oscillators,” J. Appl. Phys. 34 453-456(1963)
- 1.17 Y. B.-Aderet, E. Granot, S. Sternklar, and N. S. Kopeika , “Spectral analysis of a one-dimensional scattering medium with the differential multiply subtractive Kramers–Kronig method” ,J. Opt. Soc. B, 3 125 (1986)
- 1.18 S. W. Jung, W. I. Park, H. D. Cheong, G.-C. Yi, and H. M. Jang, “Time-resolved and time-integrated photoluminescence in ZnO epilayers grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) by metalorganic vapor phase epitaxy ” ,Appl. Phys. Lett. 80, 1924 (2002)
- 1.19 D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Hoelscher, R. E. Sherriff, M. T. Harris ,and M. J. Callahan, “ Time-resolved photoluminescence lifetime measurements of the  $\Gamma_5$  and  $\Gamma_6$  free excitons in ZnO “J. Appl. Phys. 88, 2152 (2000)
- 1.20 W. M. Kwok, A. B. Djurisic and Y. H. Leung, W. K. Chan and D. L. Phillips, “Time-resolved photoluminescence from ZnO nanostructures ” ,Appl. Phys. Lett. 87, 223111 (2005)
- 1.21 C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, and A. Hagfeldt, “Ultrafast

relaxation dynamics of charge carriers relaxation in ZnO nanocrystalline thin films” ,Chem. Phys. Lett. 387,176(2004)

- 1.22 S Lettieri, L Santamaria Amato, P Maddalena, E Comini, C Baratto and S Todros, “Recombination dynamics of deep defect states in zinc oxide nanowires ” , Nanotechnology 20 175706 (2009)



## 第二章 實驗技術與原理

在論文第二部份我是利用摻鈷氧化鋅奈米線來量測它的載子動力學，會用到的實驗技術有光激發螢光和時間解間解析系統。光激發螢光的原理在論文第一部份 2-1 節已詳細介紹過，此章重點會放在時間解間解析系統。

### 2-1 時間解析系統

#### 2-1.1 Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC)

TCSPC<sup>2,1</sup> 的原理如圖 2.1 所示。當我們使用脈衝(pulse)雷射激發樣品時，其所造成的激發態開始時間就可以知道。每次脈衝只記錄特定波長的光子，而且只對應一個光子或沒有任何光子進入光偵測器，偵測器可以將單顆光子出現時間和雷射光脈衝到達之延遲時間間距準確的偵測出來，經過了多次累積，可得到螢光光子出現的機率分佈曲線  $P(t)$ ，此分佈就可等於螢光強度對時間的衰減曲線  $I(t)$ ，圖 2.2。因 TCSPC 必須利用累積光子數來重建衰減曲線，所以每次脈衝最多只能有一個光子進入光偵測器，若有不只一個螢光光子進入，這些多於的光子會使螢光衰減訊號時間變短，就會跟樣品實際情形有出入而造成誤差。此儀器的時間解析度是依靠快速反應的多頻道光電管(MCP-PMT)，可達數十 ps。

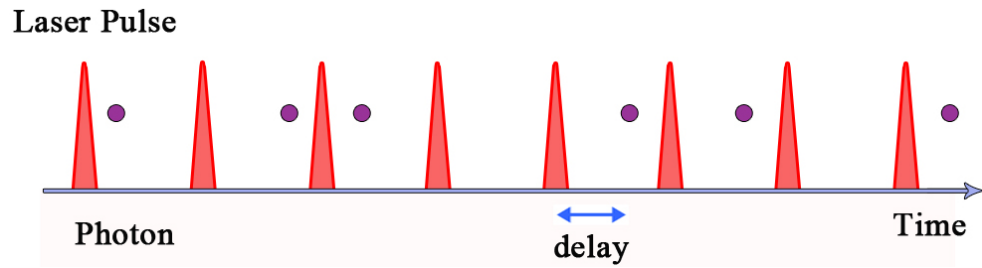


圖 2.1 一個雷射脈衝激發一個或沒有螢光光子示意圖

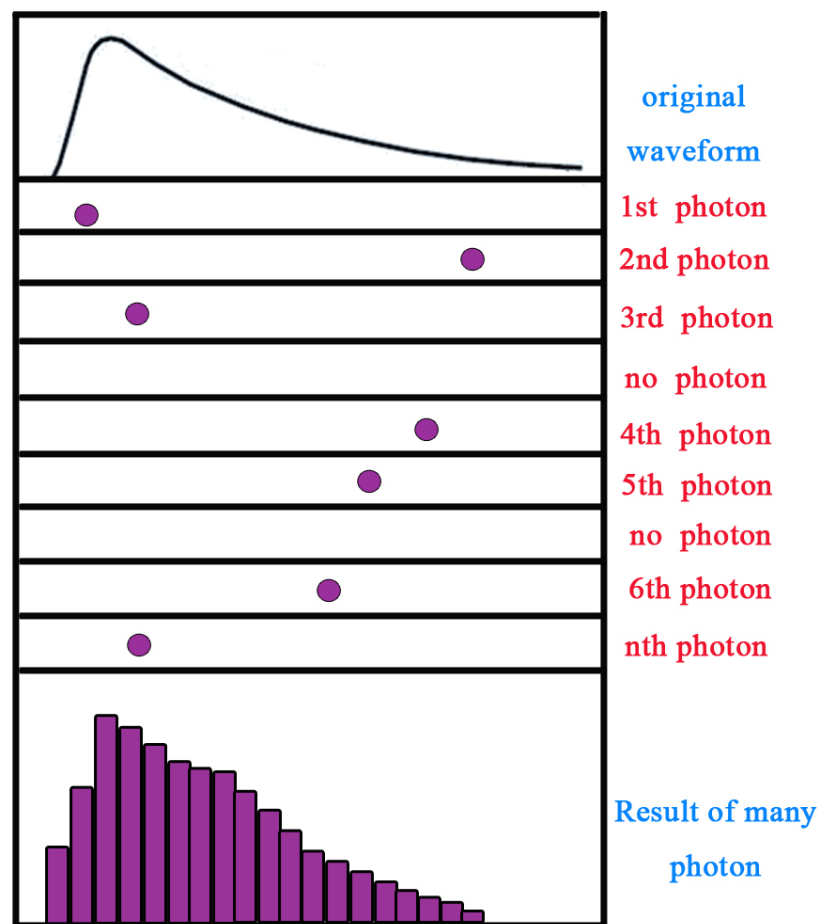


圖 2.2 多次累積所得的光子機率分佈  $P(t)$ 圖

## 第三章 實驗樣品與儀器架設

此章我將介紹實驗所用樣品和儀器架設。實驗樣品為摻鈷氧化鋅奈米線的製程原理；儀器架設為時間解析系統的架設與其實驗流程。

### 3-1 實驗樣品

#### 3-1.1 氧化鋅奈米線製程方法

製作氧化鋅奈米線的方法主要有兩大類：模版成長(template-based synthesis)與自發成長(spontaneous growth)<sup>3.1</sup>。模版成長通常以陽極氧化法形成具有奈米尺度孔洞之多孔性氧化鋁為模板，再利用各種不同的方法如電鍍法、凝膠(sol-gel)法和溶液化學法等於奈米尺度孔洞中沉積奈米線結構之材料<sup>3.2</sup>；而自發成長會有金屬催化劑像是金，它的優點為可使長出之奈米線排列整齊，也可選擇要成長的區域。還有另一種方法可不用金屬催化就可成長，稱為水熱法(Hydrothermal Method)<sup>3.3</sup>。它具有不需要太高溫度就可合成、可製作大面積與低成本等優點。本論文的樣品是請交通大學應化所王偉翔同學利用水熱法製作的，製程步驟下一節會有詳細介紹。

### 3-1.2 摻鈷氧化鋅奈米線製程<sup>1,10,3,4</sup>

摻鈷氧化鋅奈米線製成方法如下：

1. 將 zinc nitrate 與 HMTA 溶於去離子水中。
2. 加入相對於 zinc nitrate 重量(1:0.9)的 cobalt nitrate，並放置入高溫爐，以 95°C 加熱兩小時。
3. 等兩小時後，等待它回溫到室溫，並用去離子水洗去 Co 離子，清洗完將其烘乾就可得到樣品一(Co90)。

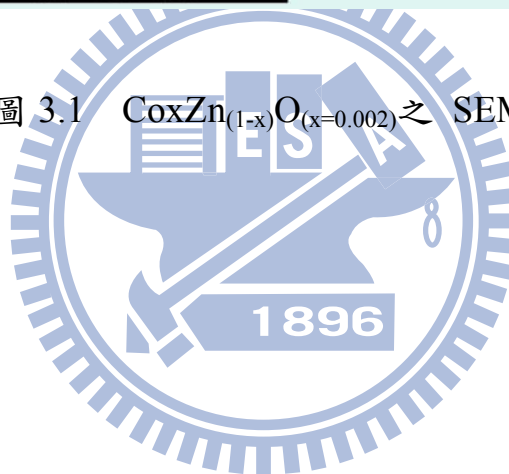
以上就是樣品一的製程方法，其中 HMTA 為 Hexamethylenetetramine，它的功能在於作為奈米線氧化鋅的晶核，可從硝酸鋅得到正二價鋅離子，成長出六角形的纖維鋅礦結構。摻雜多少比例鈷上去可利用感應耦合電漿質譜分析儀(Inductively coupled plasma mass spectroscopy, ICP-MS)來分析，表 3.1。樣品一的形狀可利用 SEM 來觀察，圖 3.1，可得知奈米線長度大約 600~1000nm。

Sample X%	Element Concentration	Co (ppm)	Zn (ppm)	Molar Ratio ( $= \frac{Co}{Co + Zn}$ )
	90%	5.08	2479	0.00204

表 3.1 利用 ICP 所得氧化鋅含鈷比例



圖 3.1  $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}_{(x=0.002)}$  之 SEM 圖。





## 3-2 儀器架設

### 3-2.1 TRPL Experiment Setup

時間解析系統是使用中原大學物理系沈志霖教授實驗室的實驗系統，其儀器裝製圖如圖 3.2。主要可分為脈衝激發雷射光源、變溫系統、光譜儀、穩定態光譜偵測器與 TCSPC 系統。

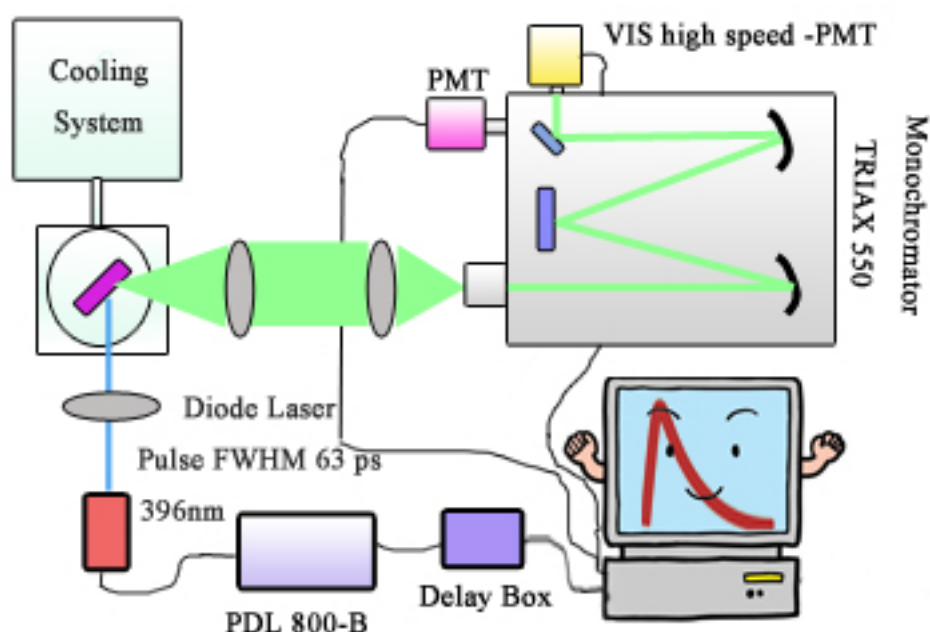


圖 3.2 TRPL 儀器架設圖

#### 1. 脈衝雷射

脈衝雷射是用 PicoQuant 公司所出產的脈衝式雷射二極體雷射(Pulse Diode Laser)，型號為為 PDL800-B，輸出波長為 396 nm，雷射脈衝寬度半高寬(Full Width at Half Maximum，FWHM)大約為 63ps，脈衝的 Repetition Rate 可調整 5~80M。

## 2. 變溫系統

變溫系統的組成有真空幫浦(Mechanical Pump)、溫度控制器、低溫冷卻腔(Low-temperature Chamber)與循環液氦壓縮機(Close-cycled Helium Cryostat)。

## 3. 光譜儀與穩定態光譜偵測器

光譜儀是使用 Jobin Yvon 公司所生產的 TRIAX 550，圖在 3.11，並使用 1200gr/nm 的 Grating。它有兩個出口，其中一個是放穩定態光譜的光偵測器，光電倍增管(Photo-multiplier Tube)，另一個則是放可提供時間解析量測的快速光電倍增管。

## 4. TCSPC 系統

TCSPC 系統包括除了上面有提到的快速光電倍增管，還有前置放大器(Pre-amplifier)、插在電腦 PCI 介面上的處理卡(Pico Quant Time Harp200)與可調式延遲器(Delay Box；ORTEC 425A)。

實驗流程圖如圖 3.3。一開始樣品被雷射激發出螢光後，經光譜儀分光後，由快速光電倍增管接收之後，會將光子轉換成脈衝電流訊號(約-20~50 mV)，再由前置放大器轉換成正電壓值(50~200meV)，接著進入時間鑑別器(Constant Fractional Discriminator，CFD)當作起始訊號。另一條為由雷射控制器傳遞同步觸發訊號(Synchronization Trigger，SYNC Tigger)，它也進入

另一個 CFD 當作終止訊號。而可調式延遲器是調整同步觸發訊號進入 Time Harp200 的時間。CFD 可準確定義脈衝抵達的時間，並能確定訊號是否有效。通常辨別訊號的方法是設定一個電壓門檻，當訊號超過那個值時，就可被認為是真實訊號，低於會被忽略，圖 3.4。訊號接著會通過時間振幅轉換器(Time-to-amplitude Converter, TAC)，TAG 會開始充電。TAG 的充電模式可分為兩種，一種為同步觸發訊號為開始充電的訊號，螢光訊號為停止訊號；另一種剛好相反，螢光為起始訊號，同步觸發訊號則為停止訊號，圖 3.5。它們都會轉換成電壓輸出，此時讀出的電壓正比於兩訊號的時間差，圖 3.6。但為了避免過多光子訊號進入 TAG 進行充電(因多於的光子會使螢光衰減訊號時間變短)，必須使降低收到螢光光子的機率，但這種情形在第一種充電模式會不容易停止訊號，所以大部份會使用第二種以保證 TAG 每一次充電都可收到停止訊號，這可減少系統回到下一次可偵測所等待時間(Dead Time)。

從 TAG 輸出的電壓由類比數位轉換器(Analog-to-digital Converter)轉換訊號後，最後輸出給分佈統計器(Histogrammer)就完成了一次偵測，經過多次累加後，就可得時間解析螢光光譜圖。

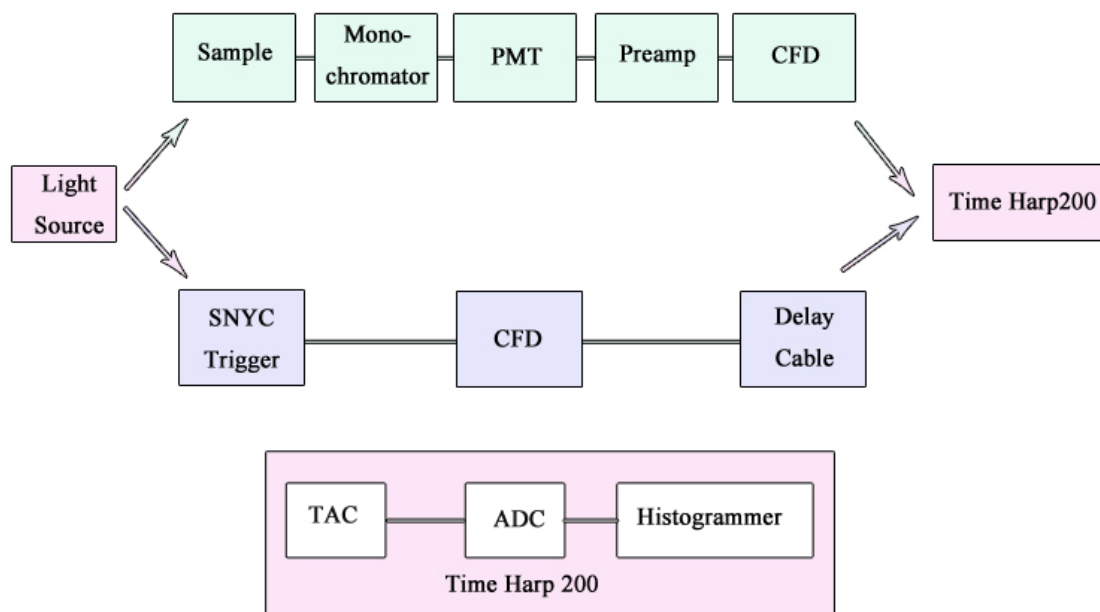


圖 3.3 TCSPC 流程圖

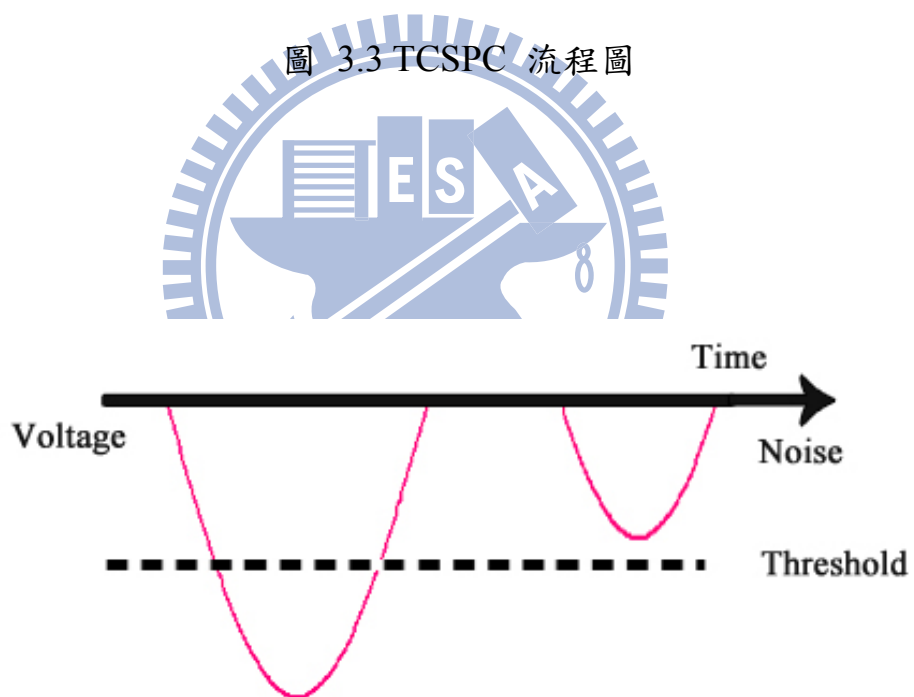


圖 3.4 CFD 判別訊號原理

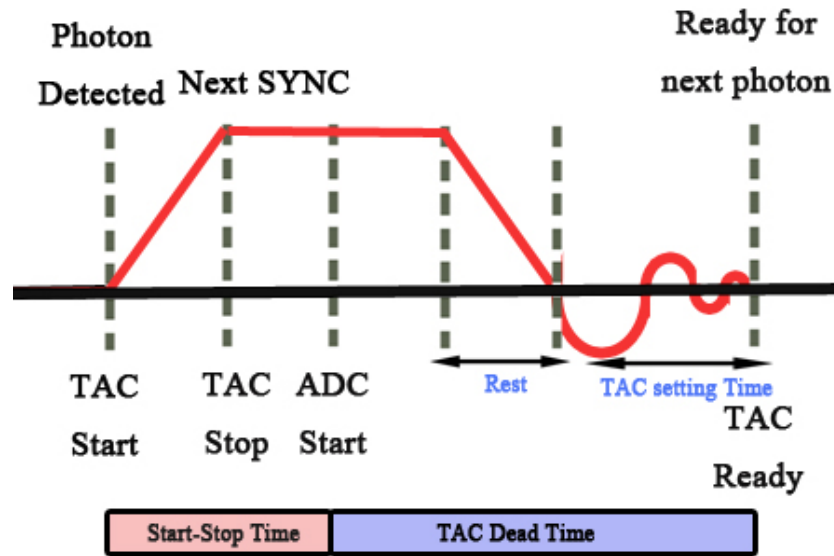


圖 3.5 TAC 計時機制

樣品為粉末狀，無法直接貼在低溫冷卻腔中的銅座上。因此，將粉末拿去打錠形成薄片狀，再將它利用低溫膠貼在 Si Wafer 上，就可開始實驗。先利用真空幫浦抽氣 30 分鐘，接著打開循環液氦壓縮機使溫度到最低溫 (約 20K) 後，可量測光譜。先利用穩定態光譜得到欲測之波長，並鎖定波長，轉換光譜儀收光口，就可量測時間解析螢光光譜。

### 3-3 Reference

- 3.1 A. B. Djuris<sup>ic</sup>, and Y H. Leung, “Optical Properties of ZnO Nanostructures” et al., small 2 , 944(2006)
- 3.2 陳貴賢、吳季珍，「一維奈米材料的研究」，物理雙月刊二十三卷六期
- 3.3 B. Liu ,and H. C. Zeng, “Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm” , J. Am. Chem. Soc. 125, 4430 (2003)
- 3.4 王韋翔。「Co/ZnO 與 PbX (X=Se,Te)奈米材料合成、特性分析與在太陽能電池上的應用」。國立交通大學應用化學研究所，碩士論文，民國 98 年 6 月。



## 第四章 結果與討論

### 4-1 摻鈷氧化鋅奈米線變溫 PL 量測

我利用輸出為 396 nm 的脈衝雷射來量測摻鈷氧化鋅奈米線 (樣品一) 的 PL 光譜，功率控制在 2mW。

圖 4.1 為樣品一在 10K 的光譜，由圖中所示，可見兩個主要的 peak，一個是在 499 nm 另一為 650nm 之後一大群的 peak。至於在 475nm 是由 filter 所造成的。我使用輸出波長為 396nm 的雷射作為激發光源，在 450nm 之前會受到雷射的影響而無法量測。499nm 的放射波長，我們歸咎於 ZnO 的缺陷(defect)，因它是在 500nm 左右放出綠光，所以可推斷它是由於氧的空洞(Vacancy)所造成<sup>4.1~4.2</sup>。

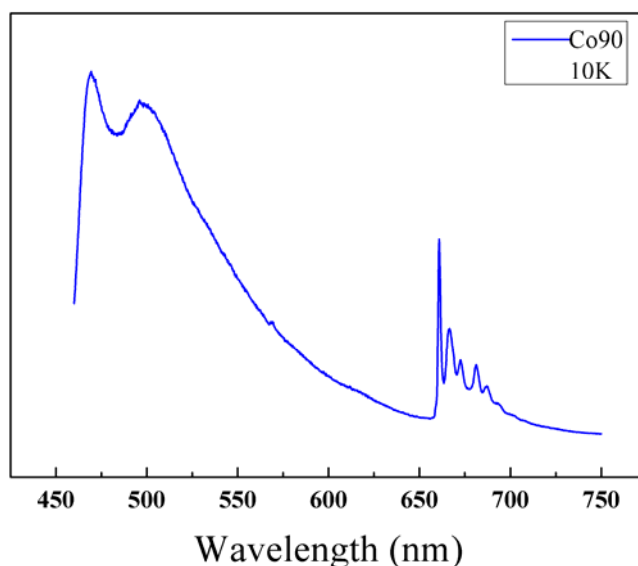


圖 4.1 樣品一在 20K 的 PL 圖

圖 4.2 為由氧化鋅缺陷所造成的 499nm 變溫 PL 圖。由圖所示，可發現現在改變溫度時，peak 位置不會有變化。

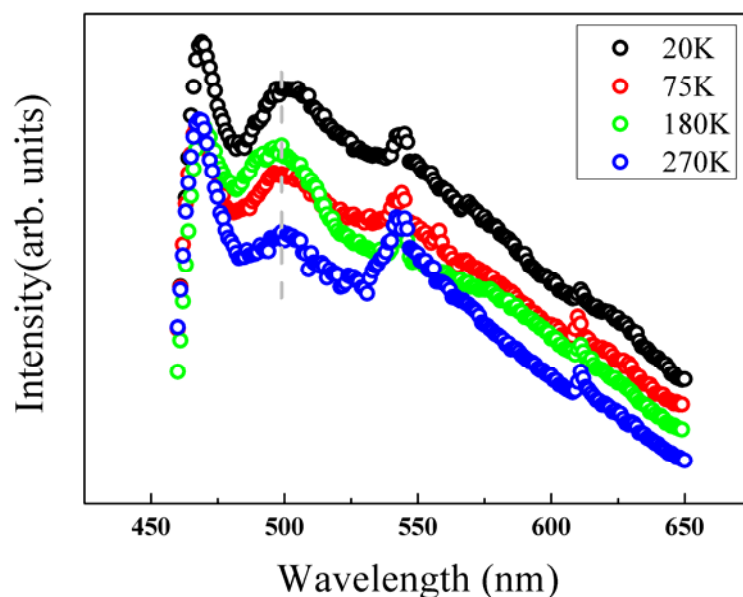


圖 4.2 由氧化鋅缺陷所造成的變溫 PL 圖

在紅光區 650nm 的 peak，因會受 499nm peak 尾巴的影響，因此我參考本實驗室林忠儀學長的論文<sup>4.3</sup>利用指數衰減方程式模擬，式 4.1，消除背景得到圖 4.3。

$$I(\lambda) = A + B \exp(-\lambda / t) \quad (4.1)$$



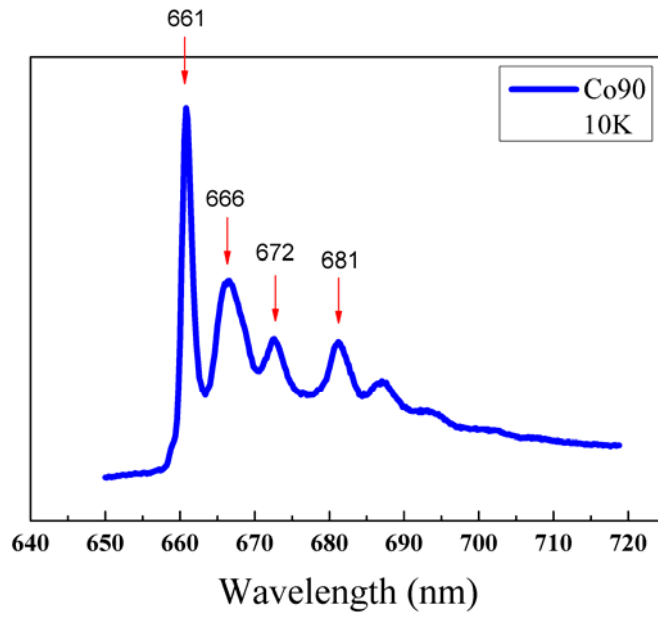


圖 4.3 消除背景後紅光區 20K PL 圖

由圖 4.3 所示，我們可發現幾個明顯的 peak，分別為 661nm、666nm、672nm、681nm。這些 peak 歸咎於配位場(Ligand field)中的 d-d 電子躍遷(d-d transition)。摻鈷( $\text{Co}^{2+}$ ,  $3d^7$ )氧化鋅的能階是由式 4.2 的 Hamiltonian 來決定的<sup>4.4</sup>：

$$H_o = H_{cb} + H_{cf}(T_d) + H_{cf}(C_{3v}) + H_{so} \quad (4.2)$$

因摻鈷氧化鋅會受到庫倫力(Coulomb)、晶格場(Crystal Field)與自旋軌道交互作用(Spin-Orbit interaction)而產生分裂。其中 681nm 的 peak 為  $\text{Co}^{2+}$  離子在 Tetrahedral 晶格場中，其能階躍遷為  ${}^4T_1(P) \rightarrow {}^4A_2(F)$ 。因  $\text{Co}^{2+}$  離子取代氧化鋅使得空間群改變為  $C_{3v}$  的影響，摻鈷氧化鋅又會有  ${}^2T_1(G)$  與  ${}^2E(G)$

能階，其躍遷為  ${}^2T_1(G) \rightarrow {}^4A_2(F)$  與  ${}^2E(G) \rightarrow {}^4A_2(F)$ ，而又因自旋軌道交互作用會使能階再分裂，圖 4.4，所以在低溫下就可以得到 661nm、666nm、672nm 與 681nm 這些 peak。如果增加溫度，會使原本在各個能階上的載子產生 delocalized 的現象，因此最後所有的 peak 會又隱沒在一起到 680nm<sup>4.5</sup>，圖 4.5。

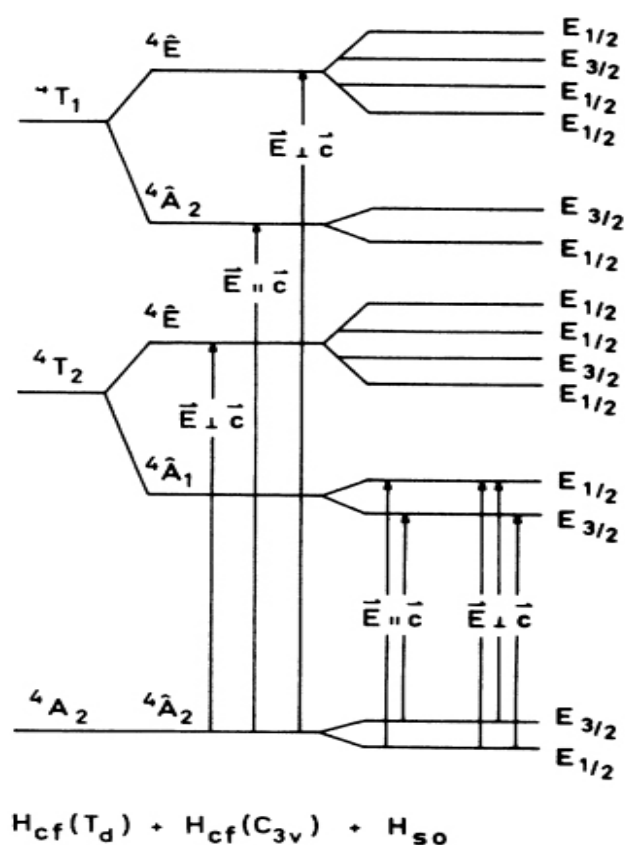


圖 4.4 摻鈷氧化鋅能階分裂圖

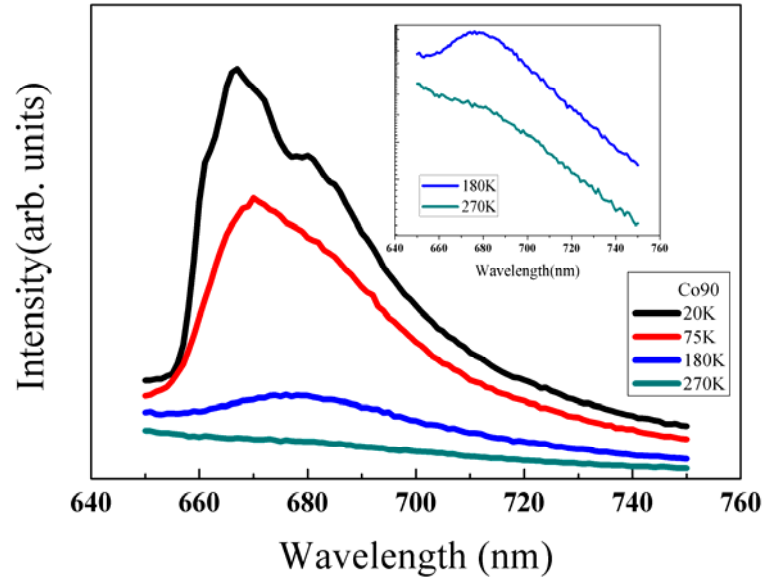


圖 4.5 紅光區變溫 PL 圖

## 4-2 摻鈷氧化鋅奈米線變溫 TRPL 量測

時間解析光譜部份，我同樣利用了輸出波長為 396nm 的脈衝雷射來激發樣品。我針對兩個部份來進行變溫量測：第一為氧化鋅缺陷部份；第二為由摻雜鈷所得到的紅光區。

圖 4.6 為由氧化鋅所造成的 defect (499nm) 在 20K 所量測到的 TRPL 光譜圖，而我利用 Origin 7.5 商業軟體中的 Second Order Exponential Decay 來進行擬合，式 4.3。

$$I(t) = A_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-t/\tau_2) \quad (4.3)$$

所得到的  $\tau_1$  為 3.174 ns， $\tau_2$  為 0.662 ns，與文獻所得到的結果類似<sup>1.21,4.6</sup>。

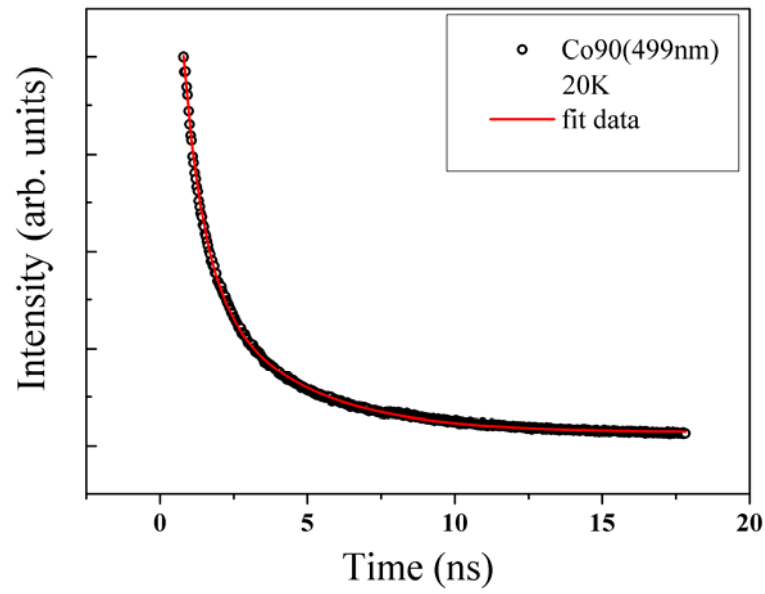


圖 4.6 ZnO Defect 在 20K 的 TRPL 擬合圖

由摻雜鈷所造成的紅光區可解析的 peak 為 661nm、666nm、672nm 與 680nm。圖 4.8 為它們在 20K 的 TRPL 圖，並利用式 4.3 進行擬合。

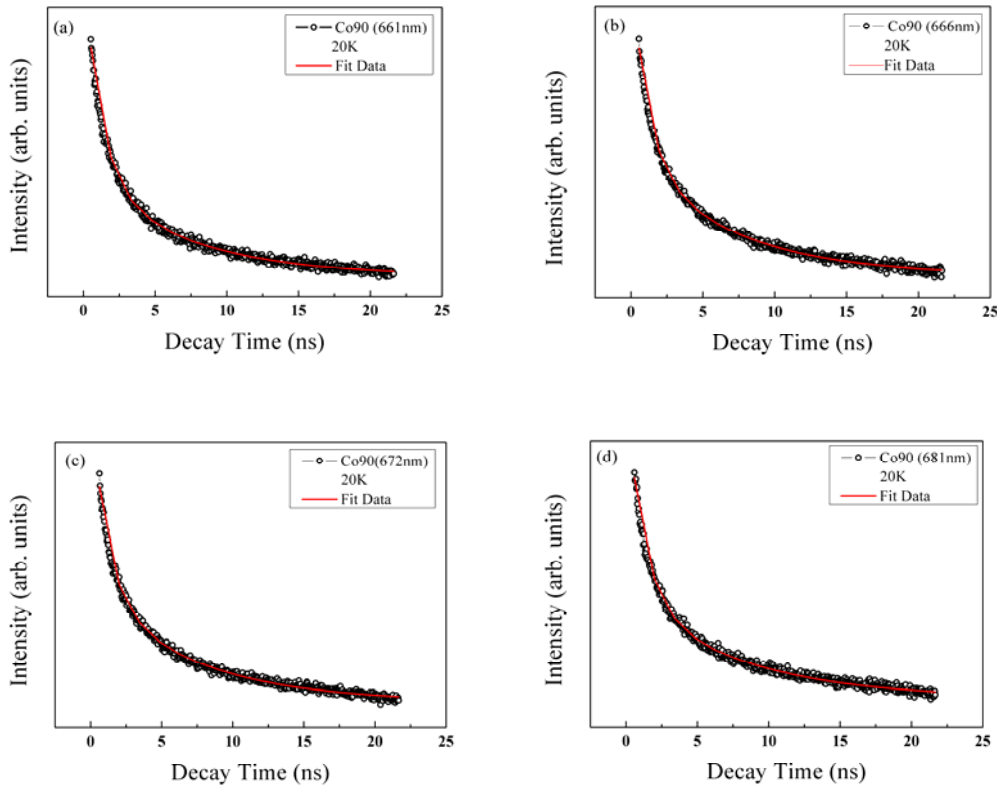


圖 4.7 摻鈷氧化鋅紅光區 (a) 661nm ; (b) 666 nm  
(c) 672 nm ; (d) 681 nm

擬合結果 661nm 的  $\tau_1$  為 7.035 ns ,  $\tau_2$  為 1.17 ns ; 666nm 的  $\tau_1$  的為 6.99 ns ,  $\tau_2$  為 1.095 ns ; 672nm 的  $\tau_1$  為 6.83 ns ,  $\tau_2$  為 1.131 ns ; 681nm 的  $\tau_1$  為 7.748 ns ,  $\tau_2$  為 1.12 ns 。如果是一般塊材中 d-d transition 的 Decay Time 通常為數個 ms <sup>4.7</sup> , 但要是將材料尺度縮小成奈米結構時, Decay Time 將會到 nanosecond 等級 <sup>4.8~4.9</sup> 。當為成為 nanostructure 時,  $\text{Co}^{2+}$  3d 軌域會與 ZnO electron 與 hole 的 S-P 軌域重新混成(Rehybridization), donor 與 acceptor 之間會有很強的結合(Coupling), 因此會產生很快的衰減。

圖 4.8 為改變溫度對於 defect 的  $\tau_1$  與  $\tau_2$  變化的情形, 我們可看到  $\tau_1$  與  $\tau_2$

都是隨著溫度升高 Decay Time 先升高再衰減。

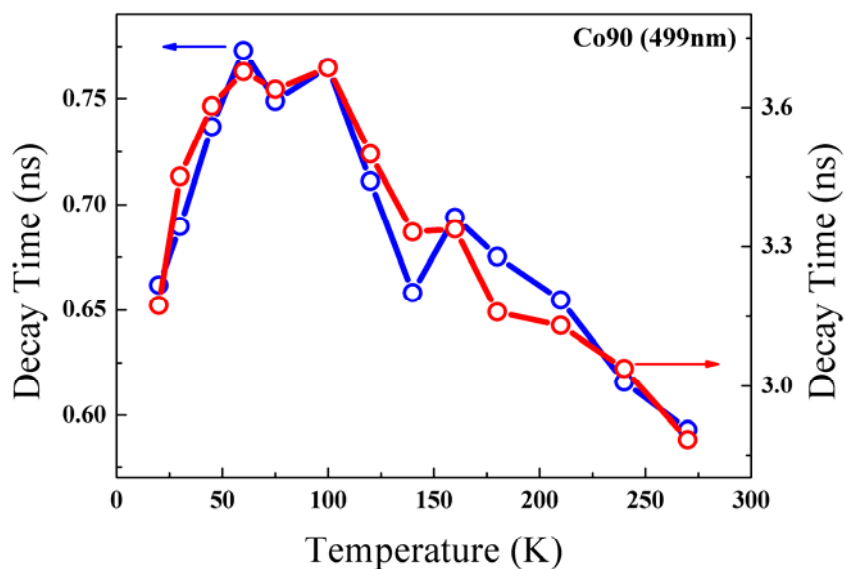


圖 4.8 ZnO Defect Decay Time 與溫度關係圖

圖 4.9(a)與(b)為在 60K 之前改變溫度對於紅光區的  $\tau_1$  與  $\tau_2$  變化的情形。由圖 4.5 可得知紅光區的 peak 在 75K 時會隱沒在一起，因此圖 4.10 為 75K 後改變溫度對紅光區的  $\tau_1$  與  $\tau_2$  變化的情形。而紅光區的都是隨著溫度上升 Decay Time 變快。

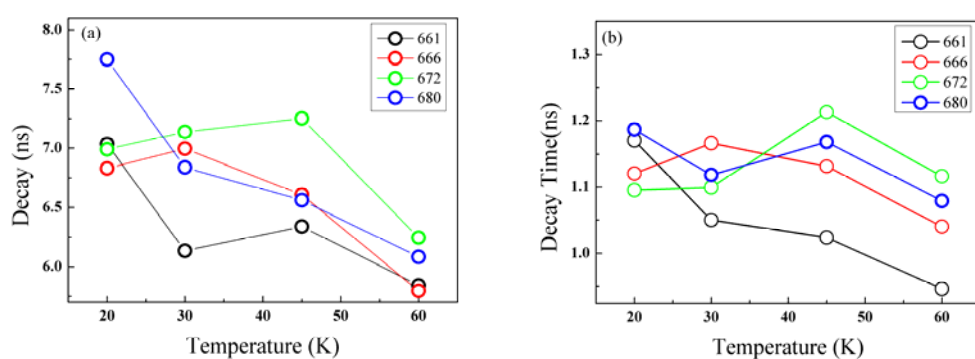


圖 4.9 紅光區 60K 之前 Decay Time 與溫度關係圖(a)  $\tau_1$  ; (b)  $\tau_2$

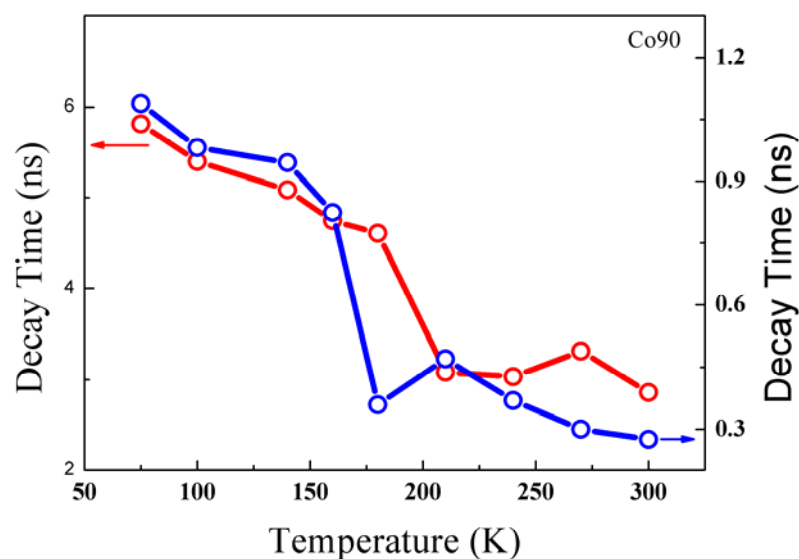


圖 4.10 紅光區 60K 之後 Decay Time 與溫度關係圖

Ref 4.10 為利用  $\text{Mn}^{2+}$  摻雜至 ZnS 的奈米結構來量測它的 TRPL<sup>4.10</sup>。

圖 4.11 為 ZnS 有摻雜錳與無摻雜錳的吸收與 PL 圖，由圖可知 400nm 的 peak 為 ZnS Defect 所造成，而大約在 580nm 為摻雜後由錳的 d-d transition 所造成。圖 4.12(a)為由 undoped ZnS 能階所畫的模型。圖中 ST 與 DT 代表

為 Sallow Trap 與 Deep Trap，它有可能是由  $\text{Zn}^{2+}$  或  $\text{S}^{2-}$  的空洞所形成。所以 defect 的載子鬆弛的機制可能有兩種，一種為由 ST 到 VB，另一種為 DT 到 VB，分別 Decay Time 為 318ps 與 400ps，載子也可能在 DT 與 VB 間來回震盪使 Decay Time 上升，ST 到 DT 大約為 30ps 而 DT 到 ST 大約為 1ns。圖 4.12(b) 為摻雜錳後的能階圖，可由圖可知，旁邊多了一個 d-d transition 的能階，由 ST 到錳的能階大約為 38ps。

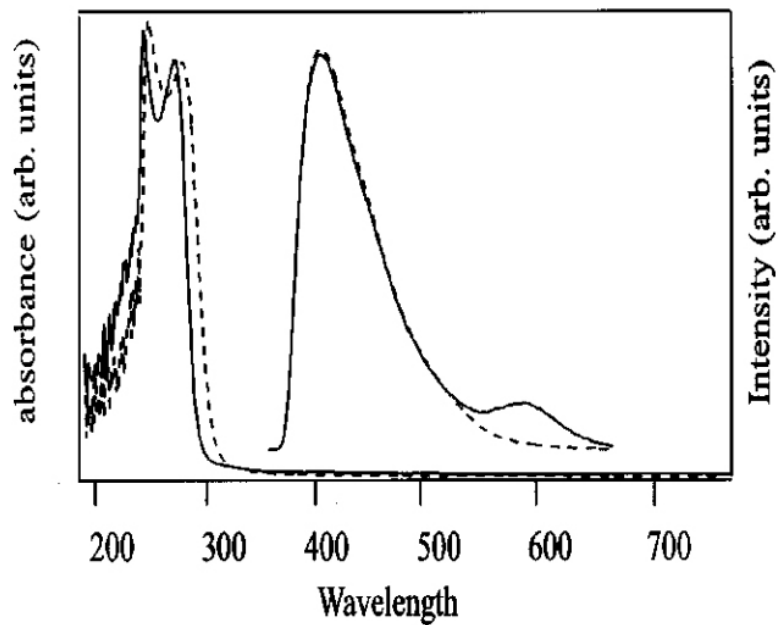


圖 4.11 Ref 4.10 摻錳 ZnS 的吸收與 PL 圖



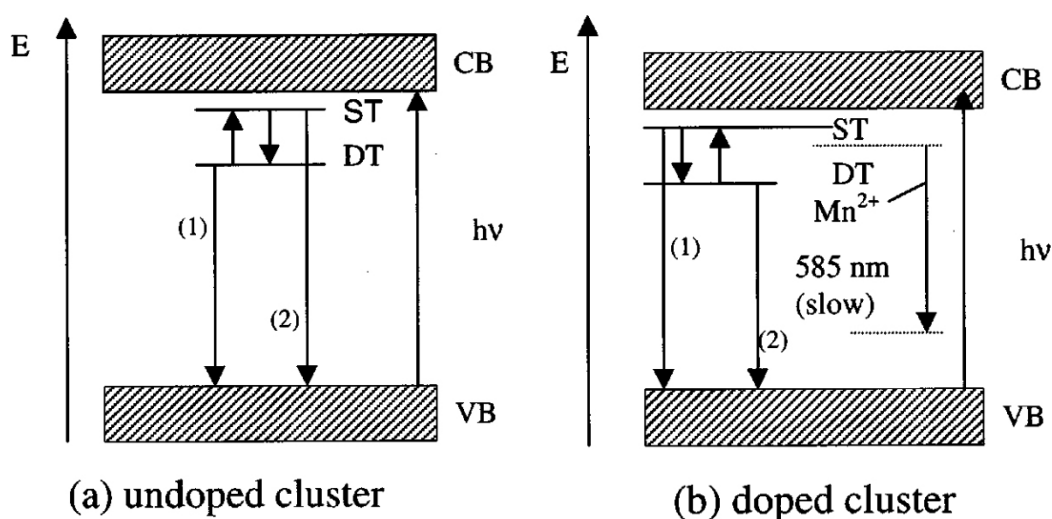


圖 4.12 Ref 4.9 能階圖(a) undoped；(b) doped

Ref 4.9 與我的樣品相當類似，因此我可利用它的能階模型來解釋溫度對於 Decay Time 的影響。在 ZnO Defect 的部份，圖 4.13，在 20K 時  $\tau_1$  為 3.174 ns， $\tau_2$  為 0.662 ns。我猜測  $\tau_2$  為 Defect 的 lifetime，大約符合文獻所提到的時間<sup>1,21</sup>。而  $\tau_1$  我歸咎於載子經過上下躍遷再與價帶電洞結合所需要的時間。而在溫度升高時，載子得到動能更容易在 ST 與 DT 之間來回震盪，所以 Decay Time 會增加。但在 100K 之後，載子就會脫離局限能階以非輻射放射的方式釋放能量，所以  $\tau_1$  與  $\tau_2$  會加快。

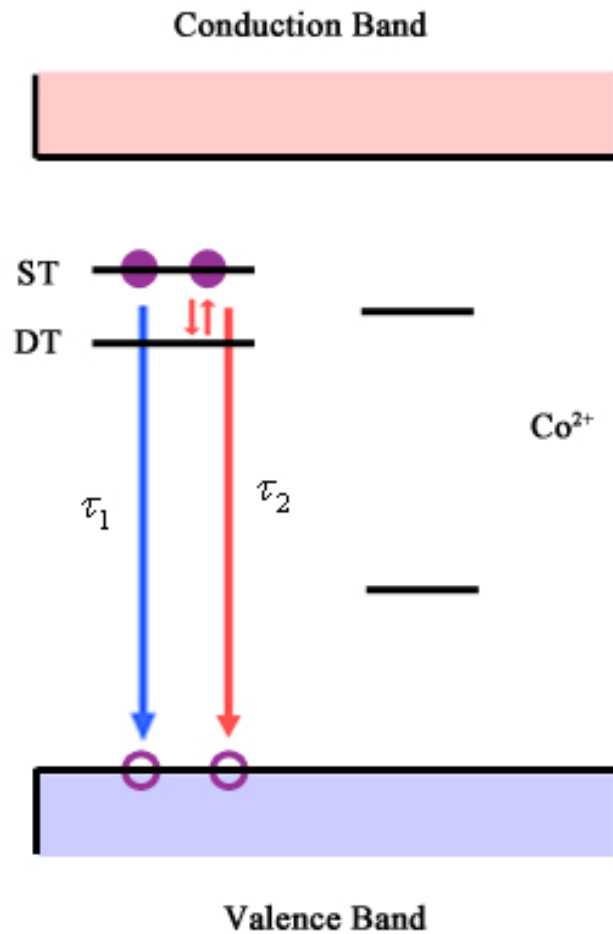


圖 4.13 摻鈷 ZnO 能階與 Defect 載子鬆弛示意圖

摻鈷氧化鋅由鈷所造成的紅光區，其 20K 時在 661nm 的  $\tau_1$  為 7.035 ns， $\tau_2$  為 1.17 ns。由文獻得知，奈米結構中 d-d transition 為 4~20ns<sup>4,8</sup>，因此  $\tau_1$  為 d-d transition 的 Decay Time。由圖 4.14 得知，還有可能有另一個路徑為載子跑到 ZnO 的 ST，接著再與價帶的電洞結合放光而形成  $\tau_2$ 。如果溫度升高時，載子容易經由其它路徑而被消耗，因此 Decay Time 會隨著溫度上升而變快。

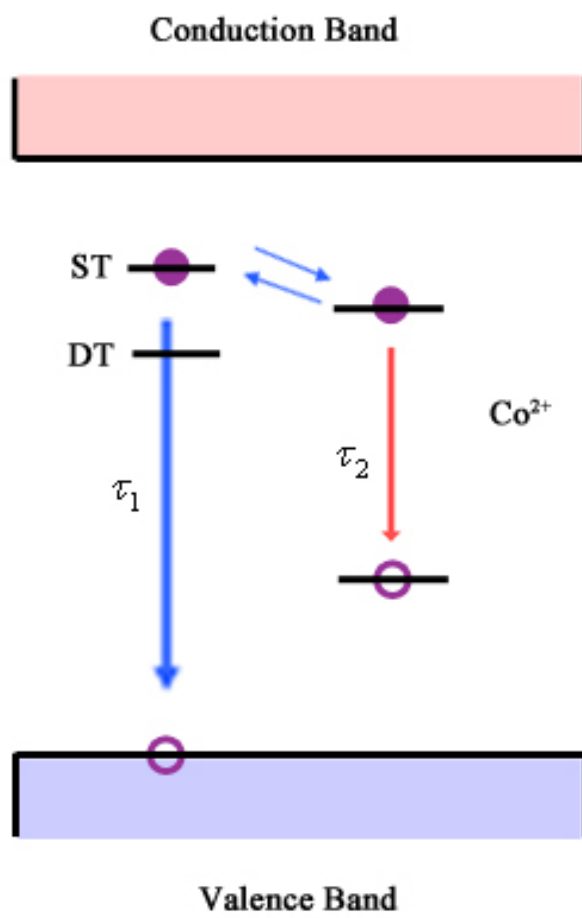


圖 4.14 摻鈷 ZnO 能階與  $\text{Co}^{2+}$  載子鬆弛示意圖

### 4-3 Reference

- 4.1 Y.Q. Chen, J. Jiang, Z.Y. He, Y. Su, D. Cai, and L. Chen, “Growth mechanism and characterization of ZnO microbelts and self-assembled microcombs” *Mat. Lett.* 59, 3280 (2005)
- 4.2 K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, “Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors” ,*Appl. Phys. Lett.* 68, 403(1996)
- 4.3 林忠儀。「摻鈷氧化鋅奈米線之光學特性研究」國立交通大學應用分子科學研究所，碩士論文，民國 97 年 6 月。
- 4.4 K.Poidl , “Optical absorption of  $\text{Co}^{2+}$  in ZnO” , *Phys. Rev. B* 15, 2493(1977)
- 4.5 B. D. Yuhas, D. O. Zitoun, P. J. Pauzauskie, R. He, P. Yang, “Transition-Metal Doped Zinc Oxide Nanowires” *Angew. Chem., Int. Ed.* 45, 420(2006).
- 4.6 J. MI. Allen et al., “Transition Metal Impurities in Semiconductors “ (1967)
- 4.7 R. N. Bhargava ,D. Gallagher, X. Hong ,and A. Nurmikko, “Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS” , *Phys. Rev. Lett.* 72, 416 (1994)
- 4.8 R.N.Bhargava, “Doped nanocrystalline materials — Physics and applications” ,*J Lumin.* 70 ,85(1996)

- 4.9 B. A. Smith ,J. Z. Zhang ,A. Joly ,and J. Liu, “Luminescence decay kinetics of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS nanoclusters grown in reverse micelles ” ,Phys Rev. B 62,2021



## 第五章 結論

我們利用摻鈷氧化鋅奈米線，針對氧化鋅缺陷與由鈷造成的紅光區來進行載子動力學研究，並改變溫度來看載子的行為。

由實驗結果可得知，氧化鋅缺陷的 Decay Time 在 100K 之前會慢慢增長，而 100K 之後會溫度上升而變快。至於鈷造成的紅光區則是溫度上升它的 Decay Time 變快。

我們可利用一個能階模型來解釋。氧化鋅結構中會有 shallow trap(ST) 與 deep trap(DT)，溫度上升時，在缺陷中的載子會在 ST 與 DT 來回躍遷，但高溫時，載子就會由其它路徑來消耗，因此會有 Decay Time 先增長在縮短的現象。

鈷所造成的紅光區是由 d-d transition 而來，一般塊材 d-d transition 的 Decay Time 通常為數個 ms。當為成為 nanostructure 時， $\text{Co}^{2+}$  3d 軌域會與 ZnO electron 與 hole 的 S-P 軌域 (Rehybridization)，donor 與 acceptor 之間會有很強的結合(Coupling)，所以 Decay Time 會縮減為 4~20ns。當溫度升高時，載子會得到動能而以不同路徑來消耗，因此 Decay Time 變快。