

國立交通大學

電子物理系

碩士論文

利用兆赫波時析頻譜研究氧化鋅和摻鎵硒化鋅
薄膜的電磁特性

Study of The Electrodynamics Properties of ZnO and Ga:ZnSe
Thin Films by Terahertz Time-Domain-Spectroscopy

研究生：曾裕廉

指導教授：羅志偉 教授

中華民國 100 年七月

利用兆赫波時析頻譜研究氧化鋅和摻鎵硒化鋅 薄膜的電磁特性

研究生：曾裕廉

指導教授：羅志偉 教授

國立交通大學

電子物理系

中文摘要

利用 THz-TDS 不僅能了解半導體薄膜在遠紅外波段的光性，還能得到載子濃度和遷移率。此外，還能揭露微觀的載子動態機制。在本研究中，為了解決一次近似解析法遇到的困難，將近似擴寬到二次近似，最後，再將光參數代回原理論檢證模型的適用性和正確性。利用 Drude-Smith 模型擬合光參數值，反映了樣品的背向散射傾向。在 ZnO 系列樣品中，參數中的 c 值強烈地反映出樣品的品質，且藉由許多的探討釐清了此背向散射的來源。此外，藉由雜訊分析釐清了光參數震盪的來源。而在摻雜 Ga 的 ZnSe 這一系列樣品中， c 值也強烈地與晶界大小相關，顯示了晶界的非均向散射性；而動量鬆弛時間則在 Ga 濃度大於 350°C 時明顯變小。

Study of The Electrodynamics Properties of ZnO and Ga:ZnSe Thin Films by Terahertz Time-Domain-Spectroscopy

Student: Yu Lien Tseng

Advisor: Dr. Chih Wei Luo

Institute of Electrophysics
National Chiao Tung University
Abstract in English

Utilizing THz-Time Domain Spectroscopy (THz-TDS) can not only help us understand optical properties of semiconductor thin films in the far-infrared range (0.4~2 THz), but also extract carrier concentration and mobility of carriers. Moreover, it can still uncover microscopic dynamics of carrier transportation. In this study, for overcoming the problem of analytical method by 1st order approximation, analytical method by 2nd order approximation is proposed to extract precise optical constants. Besides, the extracted optical constants can be fitted well by Drude-Smith model, which reveals the carrier localization by backscattering. In the series of ZnO samples, c parameters have strong relation with sample quality. Moreover, the origins of backscattering are investigated deeply to assure that mobility of carriers is most probably dominated by grain boundary scattering. In the series of Ga:ZnSe samples varied by Ga temperatures, c parameter has strong relation with grain size and momentum relaxation time reveals isotropic scattering behavior.

誌謝

在研究所兩年半的日子，是我人生學習到最多的一段時間，不只是知識，還有更多做人做事的道理。而很多道理都是老師們、學長姐、學弟妹和同學們教會我的，我從他們身上學到的東西實在太多太多。從他們的建議、批評和鼓勵中，我看清了自己所有的缺點和優點，有時也會因為這些缺點和批評而煩惱不已，但我發現再怎麼苦惱都是於事無補的，而只有將其視為成長、前進的動力，才能繼續努力地奮鬥和生存，並且會在日後真心感謝這些教導過我的人。因為他們的建議和批評讓我成長了很多。至今仍深深感謝所有教導過我的人。

記得一開始進研究所時，聽到羅志偉老師願意收留我的時候，心中充滿喜悅。但當時並沒有想過自己為何要念研究所和想做什麼、適合做什麼工作等問題，而在進入研究所後，才發現自己一直沒有動力做研究，也感覺自己非常不適合做研究，甚至想過要換跑道或去念其它的研究所，而經常有很大的挫敗感。但每次看到羅老師和小林孝嘉教授朝氣蓬勃、充滿熱情地工作的樣子，總是會感染我，並讓我覺得他們很了不起，想從他們身上學到更多，這成為了讓我繼續努力的動力。進入研究所一年多後，開始慢慢能從研究和思考中得到喜悅和充實感，並且感覺自己似乎適合做研究，但更重要的是，在這努力的過

程中，我了解到沒有努力就永遠無法知道自己適合做什麼，這是在研究所中才學到的寶貴經驗。另外，我知道我是一個很讓羅老師頭痛和擔心的學生，但老師總是沒有放棄我，並且會在必要時候提醒我或教導我，這讓我很感激不已。並且，羅老師經常願意與我討論問題和不厭其煩地教導我，這讓我學到很多。真的很感謝老師這兩年多來的教導。除了感謝，還是感謝。另外，很感謝大同大學的楊祝壽老師提供我研究的樣品，並且在每次的報告中都教了我許多關於半導體的知識，還經常願意在電話或 MSN 中與我討論。楊老師，謝謝！

另外，很感謝教導我系統和相關知識的石訓全學長和張以恆學長，因為你們的教導，我才能學會操作研究的儀器。還要很感謝訓全學長教導我許多做人做事上的態度和方法。也很感謝龍弈學長和新安學長在儀器架設和操作上的許多協助和教導。也很感謝大同的阿花、阿跨、彥仔和家興，因為你們提供的樣品和所有教導，才能讓我順利地完成這篇論文。還有很感謝同屆的王媽、達克、宣懿、劭軒、潤東和所有學弟妹們，和你們一起做研究討論的時光是我很美好的回憶。也要很感謝凱耀在實驗上的協助，讓我能順利完成實驗。

最後，要感謝我的爸爸和媽媽，我好愛你們，一直無私地支持和教導我，並且會在難過的時候鼓勵我，你們是世界上最偉大的人。

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VIII
一、緒論	1
1-1 兆赫波時析頻譜(Terahertz Time-Domain-Spectroscopy).....	1
1-2 THz-TDS 在半導體薄膜上的應用.....	3
二、光學量測系統-兆赫波產生與偵測.....	5
2-1 兆赫波產生機制.....	5
2-2 兆赫輻射的偵測-自由空間電光取樣.....	7
2-2-1 線性電光效應.....	8
2-2-2 ZnTe 電光晶體.....	9
2-2-3 電光取樣偵測.....	15
三、樣品基本特性	22
3-1 ZnO 薄膜.....	22

3-2 摻 Ga 的 ZnSe 薄膜.....	24
四、實驗相關電磁理論	30
4-1 快速傅立葉轉換.....	30
4-2 實驗透射係數比.....	30
4-2-1 基板(bulk) n 與 k 的理論計算	30
4-3 薄膜性質的理論計算.....	32
4-3-1 理論透射係數比.....	32
4-3-2 複數的二次近似理論.....	35
4-3-3 解析法的誤差檢證方法.....	41
4-3-4 複數介電常數、光導與折射率.....	45
4-4 數值擬合模型.....	46
五、實驗結果與討論	53
5-1 THz 經空氣量測結果.....	53
5-1-1 時域訊號.....	53
5-1-2 頻域訊號.....	54
5-2 THz 經 sapphire 與 GaAs 基板量測結果.....	54
5-2-1 sapphire 基板	54
5-2-2 GaAs 基板.....	56
5-3 THz 經 ZnO 薄膜的量測結果.....	58

5-3-1 時域訊號與頻譜.....	59
5-3-2 複數光學電導率.....	61
5-3-3 參數擬合.....	63
5-3-4 物理意義的探討.....	68
5-3-5 頻譜中振盪信號之來源.....	73
5-4 THz 經 Ga:ZnSe 薄膜的量測結果.....	78
5-4-1 時域訊號和頻譜.....	78
5-4-2 複數光學電導率.....	79
5-4-3 參數擬合.....	81
5-4-4 物理意義的探討.....	85
六、結論與展望.....	91
參考文獻.....	92



圖目錄

圖 1-1	兆赫波波段在電磁波頻譜中的位置。.....	2
圖 2-1	飛秒脈衝雷射造成光電流與兆赫輻射電場大小。.....	6
圖 2-2	THz Emitter 及其電極正面示意圖。.....	7
圖 2-3	THz 電場輻射示意圖。.....	7
圖 2-4	THz 輻射波及入射探測光對 ZnTe 晶體之相對位置。.....	12
圖 2-5	電光晶體新舊主軸之關係圖。.....	13
圖 2-6	電光取樣系統架構圖。.....	18
圖 2-7	穿透率與相位延遲的關係。.....	18
圖 2-8	THz-TDS 系統架構圖。.....	21
圖 3-1	ZnO 樣品結構圖與成長方式。.....	22
圖 3-2	ZnO SEM 截面圖。.....	22
圖 3-3	ZnO 成長速率 v.s. Zn 溫度倒數。.....	23
圖 3-4	ZnO 表面粗糙度 v.s. Zn 溫度。.....	23
圖 3-5	ZnO PL 光譜。.....	23
圖 3-6	ZnO XRD。.....	23
圖 3-7	Ga:ZnSe 成長速率 v.s. Ga 溫度倒數。.....	26
圖 3-8	Zn _{1-x} Ga _x Se 能隙與 Ga 成長溫度關係圖。.....	26

圖 3-9	Zn _{1-x} Ga _x Se 的 PL 光譜。	27
圖 3-10	Ga:ZnSe 的 PL 近能隙光譜。	27
圖 3-11	Ga:ZnSe 的 PL 光譜。	28
圖 3-12	Ga:ZnSe 的 Raman 光譜。	28
圖 3-13	Ga:ZnSe 在室溫的 Hall 量測。	29
圖 4-1	THz 垂直經過基板與空氣傳遞示意圖。	32
圖 4-2	THz 經過薄膜及基板傳遞示意圖。	34
圖 4-3	經 In:ZnSe 的 THz 時域訊號。	43
圖 4-4	圖 4-3 中 THz 時域訊號經 FFT 後之頻譜。	43
圖 4-5	一次與二次近似導出的折射率 n。	44
圖 4-6	一次與二次近似導出的消光係數 k。	44
圖 4-7	一次與二次近似穿透係數比的誤差檢證。	45
圖 4-8	一次與二次近似相位差的誤差檢證。	45
圖 4-9	背向散射因子(c 值)與電流隨時間變化的關係。	51
圖 4-10	c 值(背向散射因子)與實部光導的關係圖。	52
圖 5-1	經空氣的 THz 時域訊號。	53
圖 5-2	經空氣的 THz 頻域訊號。	54
圖 5-3	經 sapphire 基板的 THz 時域訊號。	55
圖 5-4	經 sapphire 基板的 THz 頻域訊號。	55

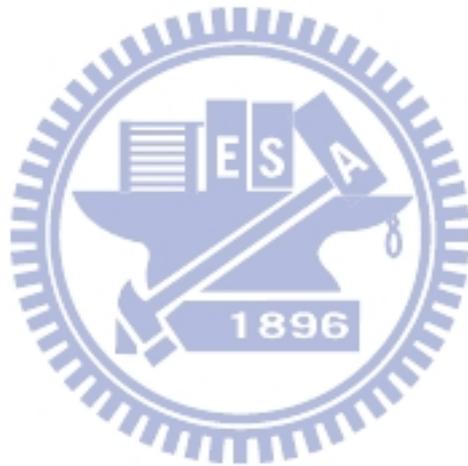
圖 5-5	sapphire 基板的複數折射率 n 、 k 。	56
圖 5-6	經 GaAs 基板的 THz 時域訊號。	57
圖 5-7	經 GaAs 基板的 THz 頻域訊號。	57
圖 5-8	GaAs 基板的複數折射率值 n 、 k 。	58
圖 5-9	經過不同 ZnO 樣品的 THz 時域訊號。	60
圖 5-10	經過不同 ZnO 樣品的 THz 頻域訊號。	61
圖 5-11	不同 ZnO 薄膜在遠紅外波段的(a)實部和(b)虛部光導。	62
圖 5-12	Drude 和 Drude-Smith 模型的比較。	64
圖 5-13	利用 Drude-Smith 模型對不同 ZnO 的光導作擬合。	64
圖 5-14	Drude-Smith 模型擬合不同 ZnO 所得之參數(電漿頻率、動量鬆弛時間、 c 值、載子濃度和遷移率)與霍爾量測之比較。	65
圖 5-15	連續 5 次量測的 THz 時域訊號。	76
圖 5-16	將圖 5-15 的時域訊號減掉其平均值。	76
圖 5-17	對圖 5-16 的時域訊號作 FFT。	77
圖 5-18	對圖 5-15 的時域訊號作 FFT，再減掉其平均值。	77
圖 5-19	雜訊造成的介電函數虛部差異與 FFT 差異的關係圖。	78
圖 5-20	經不同 Ga:ZnSe 薄膜的 THz(a)時域訊號和(b)頻譜。	78
圖 5-21	Ga:ZnSe 薄膜在遠紅外波段的(a)實部和(b)虛部光導。	80
圖 5-22	利用 Drude-Smith 模型擬合不同 Ga:ZnSe 薄膜的光導。	82

圖 5-23 Drude-Smith 模型擬合不同 Ga:ZnSe 薄膜光導所得之參數(電漿頻率、載子濃度、動量鬆馳時間、c 值和遷移率)與霍爾量測之比較。.....82

圖 5-24 不同 Ga:ZnSe 薄膜的 c 值與 XRD 半寬的倒數之比較。89

圖 5-25 不同 ZnO 薄膜的 c 值與 grain size 隨 Zn 溫度的變化。89

圖 5-26 不同 ZnO 薄膜的 c 值與 grain size 關係圖。90



第一章

緒論

1-1 兆赫波時析頻譜(Terahertz Time-Domain-Spectroscopy)

兆赫波(Terahertz, 10^{12} Hz)位於電磁頻譜中的微波和紅外波段之間，如圖 1-1。在 1980 年代之前，人類對於兆赫波瞭解甚少，其主要原因在於兆赫波光源取得不易和缺乏相關探測元件，這使得兆赫波在電磁光譜中屬於空乏未知的區域，因此被稱為”THz Gap”。1981 年 G.Mourou 利用 Nd^{3+} : YAG 雷射觸發 GaAs 光導開關上的耦極天線產生脈衝寬度小於 50 ps 的電磁脈衝波[1]，1988 和 1989 年 Grischkowsky 等人以光導耦極天線當作發射器成功產生比微波波段更短的電磁脈衝，且將光源頻率推至 0.5 THz [2][3]。之後 Auston 及其研究群利用飛秒(femtosecond)脈衝雷射光激發半導體光導耦極天線來產生 THz 輻射脈衝[4]。從此開始，以超短脈衝雷射激發耦極天線來產生兆赫波之相關研究便蓬勃發展。之後，陸陸續續還有更多不同的產生機制和產生方法被發現和應用。

兆赫波光源有很多特色以及優點，因而受到重視並被廣泛的研究，例如光子能量低，約只有毫電子伏特(meV)，與傳統 X-ray 比較，兆赫波攜帶能量小，對於研究物質性質不會因

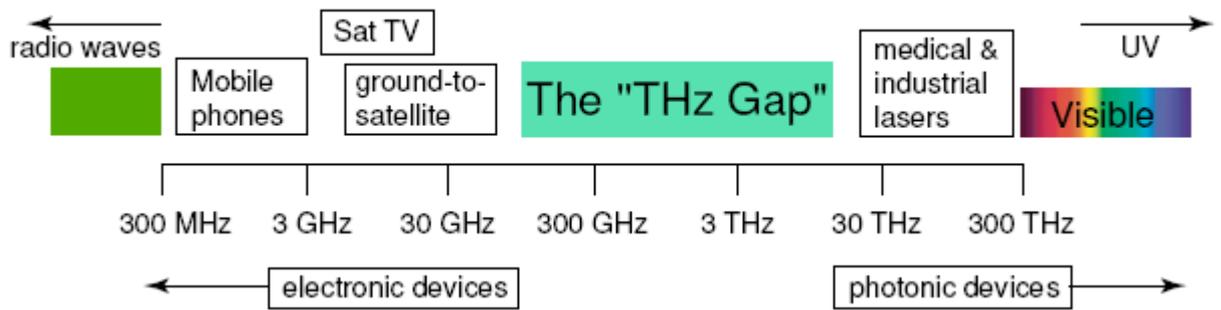


圖 1-1 兆赫波波段在電磁波頻譜中的位置。

到目前為止，超短脈衝對於兆赫波的產生與應用仍然為物理界重要研究課題；兆赫波的產生更提供了遠紅外線(Far-Infrared)光譜皮秒(picosecond)級的時間解析能力，其中兆赫波時析頻譜(Terahertz Time Domain Spectroscopy, THz-TDS)的發展更是研究材料相當有力的工具。

THz-TDS 的實際量測應用相當的廣泛，包含了物理、電機、電子、化學、生物等方面。其中，在物理的固態材料方面，在 1990 年時 D.Grischkowsky 等人針對石英等介電材料與矽、砷化鎵等半導體研究其對兆赫波的響應，發現到自由載子濃度和遷移率的大小主宰了其變化，但如果載子濃度很低($<10^{13} \text{ cm}^{-3}$)則無法被 THz 探測到，因而，其響應會被晶體振盪(或聲子)和背景束縛載子給主宰[5][6]。因此，在 1990 之後的研究，THz-TDS 經常被用來探測材料的載子物理特性(濃度、遷移率等等)和聲子的特性(共振頻率、散射率等等)。

目前 THz-TDS 的量測技術相較於過去光譜量測技術有諸多的優

點：(1)可以直接量測時域暫態波形，能同時得到振幅(amplitude)和相位(phase)相關訊息，進而得到包含實部與虛部的複數頻譜(例如：複數折射係數、複數介電常數等等)，並且不需要透過 Kramers-Kronig transformation 的計算。(2)在偵測 THz wave 時可以避免背景輻射的熱效應。(3)擁有很大的頻寬，從 GHz 到數十 THz 的範圍，覆蓋整個遠紅外線波段。(4)這種時間解析的量測技術有很高的訊噪比(SNR)。

1-2 THz-TDS 在半導體薄膜上的應用

在半導體元件的製程上，必然會朝向輕薄短小的趨勢發展，因而，無論是成長薄膜的方式或薄膜物理特性的研究，對於日後的應用都會非常的重要。其中，對於薄膜中載子物理特性的了解更是重要，因為無論是光電或電子元件上的應用，載子的運動機制都必須被了解。

最常用的量測方法是霍爾量測(Hall measurement)，此方式能量測到載子的濃度和遷移率，但需克服的困難是，量測接點必須要夠好且儀器靈敏度要夠高，否則無法量測到微弱的訊號。而另一個量測方法則是 THz-TDS，由於 THz 對載子的物理特性有著很高的靈敏度(一般而言，當濃度 $< 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 時，才無法探測到)，因此，常被用來探測薄膜的特性。此方法的特點如下：(1)非接觸式的探測。意即不需要任何的接點，也不會破壞薄膜樣品。因此，如果霍爾量不到訊號，這能成為另一個選擇。(2)能量測到整個薄膜中所有載子的貢獻。相對而言，

霍爾量測到的是一層(\sim nm)傳導載子的訊息[7]。(3)此方法為 AC，而霍爾為 DC。兩者得到的載子參數經常會差一個 Hall factor [7][8]。(4)高靈敏度。(5)間接取得載子資訊：a.由振幅和相位的資訊，透過 Drude model 的曲線擬合，間接取得擬合參數：如動量鬆弛時間(momentum relaxation time)和電漿頻率(plasma frequency)，再推導出載子濃度和載子遷移率。b.不同的樣品常常需要用不同於 Drude model 的模型來擬合[6][9]，這意味著此方法能得到除了載子濃度和載子遷移率以外的訊息，例如：背向散射(彈性或非彈性)[10]、載子散射率分布[6][9]、滲透(percolation)理論的解釋[11]等等。這是此方法一項很重要的特點，能得到霍爾量測中得不到的訊息。

在本研究中，即是利用 THz-TDS 的方法來量測二六族半導體薄膜及其摻雜和合金的特性。量測的薄膜樣品有兩組，主要可分成兩類：

- 1.改變二元化合物的元素比例：ZnO 中的 Zn 和 O 比例。
- 2.改變雜質摻雜的濃度：摻 Ga 的 ZnSe。

其量測原理和系統設計會在第二章作詳細的介紹，第三章會介紹樣品的一些基本特性(光性、電性、表面粗糙度等等)，第四章會介紹相關的電磁理論，最後，第五章會對實驗結果作解釋以及討論。

第二章

光學量測系統-兆赫波產生與偵測

2-1 兆赫波產生機制

至今為止，已被研究出來能產生 THz 輻射的方式有非常多種，其中，在 THz 脈衝的產生方法中，最常見的兩個方法是光導電流脈衝 (Current surge) 和非線性光整流 (Optical rectification)。利用光導電流脈衝產生 THz 的方法為，將飛秒雷射脈衝 (femtosecond laser pulse) 照射在半導體材料的表面上，並外加電壓於照射的區域，即能產生 THz 輻射。其原理為，當飛秒雷射的超短脈衝照射在半導體材料表面或介面時，如果入射光的能量大於半導體材料的能隙 (energy gap)，半導體材料表面將被激發產生電子—電洞對 (electron-hole pairs)，此時，如果半導體表面或界面存在一個靜電場，半導體中的電子—電洞對將被加速而分離，進而形成暫態的光電流，此光電流的大小會隨著自由載子的數量改變，而數量隨時間的變化即由脈衝雷射光激發的載子動態響應決定，因此，光電流的大小會隨時間改變，而能產生瞬間電耦極輻射，其輻射電場的大小正比於電流對時間的一階導數(2.1 式)，如圖 2-1。其實後來的研究者亦發現即使入射光子能量小於半導體能隙時，仍然有兆赫輻射的產生 [12]，稱為虛光導效應 (virtual photoconducting)。

$$E(t) \propto \frac{\partial J(t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

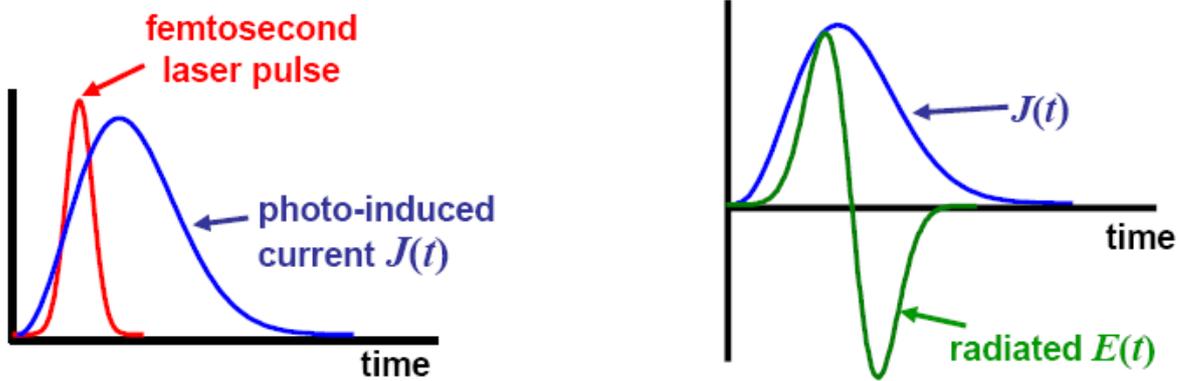


圖 2-1 飛秒脈衝雷射造成光電流與兆赫輻射電場大小[13]。

光電導方法產生的 THz 輻射脈衝包含的頻譜比較低，一般而言，不超過幾個 THz。而光整流效應所產生的 THz 頻寬較寬，其是利用非對稱性的晶體，如電光晶體受到高強度的雷射光入射時，因為材料本身的光學非對稱關係，使得內部產生感應極化向量。暫態的感應極化向量對時間的一階微分後，即可產生光電流。隨超快雷射脈衝做時變的光電流會產生自由空間傳播的電磁輻射[14][15]，因此電磁輻射的電場是正比於二階非線性介電極化向量對時間的二次微分。利用光電導方式產生 THz 的優點在於效率高，外加高電壓可讓電子-電洞對分離加速更快產生更大的光電流。相對而言，光整流效應產生的 THz 效率只能依賴材料本身的非線性係數，而利用材料的相位匹配則可以改善光整流效應產生 THz 的效率。

在我們的研究中，選擇以光導電流脈衝的方式產生 THz，其實驗

方法如下：以半絕緣磷化銦 (Semi-Insulating InP) 材料作為產生 THz 輻射的元件，我們在 SI-InP 基板上鍍金當作電極，並提供外加電場對雷射光所激發的自由載子作加速，電極的圖形如圖 2-2 所示，其相關數值及產生 THz 輻射的示意圖如圖 2-3 所示。

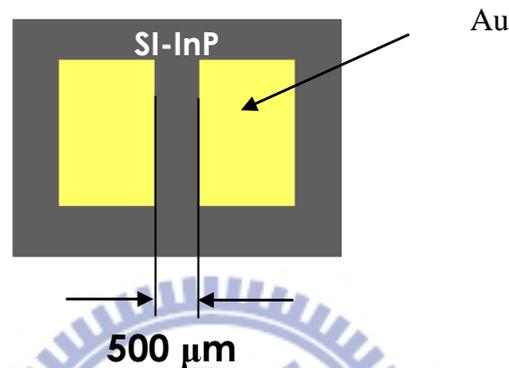


圖 2-2 THz Emitter 及其電極正面示意圖。

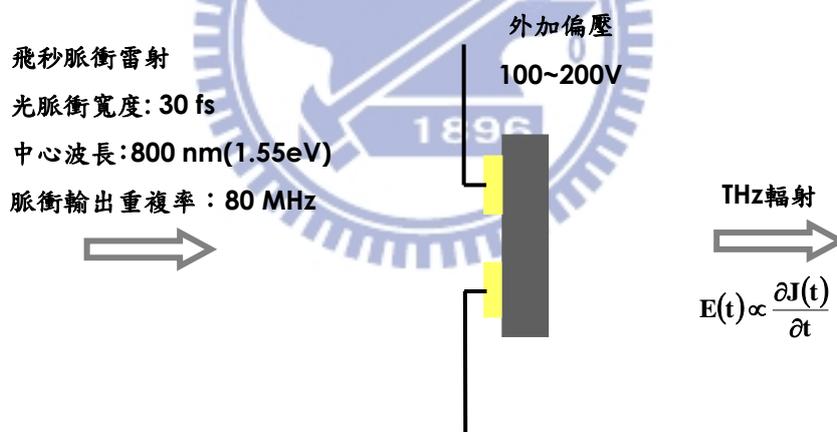


圖 2-3 THz 電場輻射示意圖。

2-2 兆赫輻射的偵測-自由空間電光取樣

偵測 THz 的方法主要可分成三種，光導耦極天線(Photoconductive Sampling)、遠紅外干涉技術(Far-infrared interferometric Techniques)和自由空間電光取樣技術[16]。光導耦極天線有優良的偵測反應，也能

提供比遠紅外干涉技術中用來探測兆赫波強度的 bolometer 更佳的訊雜比。但光電導天線偵測卻會受到耦極共振干擾而不能準確得到真正的 THz 波形。遠紅外干涉技術雖然能得到 THz 訊號，但無法得到重要的相位資訊。但在大部分的材料分析中，完整包含振幅相位的 THz 波形是非常重要的。電光取樣 (Free Space E-O Sampling) 簡而言之是利用電光晶體中的線性電光效應(Pockel effect)，其中交互作用時間短，提供了快速平穩的頻率響應，接著再以電光調制的方式量測穿透光的強度，使兆赫輻射的訊號可以真實的被量測出來。

2-2-1 線性電光效應

有些晶體在外加電場作用下會改變材料的光學各向異性性質，其折射率會隨著電場強度產生變化，使得入射光通過晶體後的極化方向隨外加電場變化，此現象稱為電光效應(Electro-optic effect)。

在沒有外加電場時，晶體折射率的空間分布可以用折射率橢圓球來表示：

$$\sum_{ij} b_{ij} x_i x_j = 1 \quad (2.2)$$

b_{ij} 稱為材料的介電非滲透張量 (dielectric impermeability tensor)，和材料的介電滲透張量(dielectric permeability) ϵ_{ij} 與折射率 n 關係如下：

$$b_{ij} = \varepsilon^{-1}_{ij} = n^{-2} \quad (2.3)$$

外加電場後晶體的折射率 n 變化，可用 b_{ij} 的變化量 Δb_{ij} 來表示，

Δb_{ij} 可用級數展開式表示：

$$\Delta b_{ij} = b_{ij}(\vec{E}) - b_{ij}(0) = \sum_k \gamma_{ijk} E_k + \sum_{k,l} S_{ijkl} E_k E_l \quad (2.4)$$

(2.4)式等號右邊第一項代表線性電光效應，是波克爾 (Pockels) 在 1893 年發現的，故又稱之為波克爾效應 (Pockels effect)。 (2.4)式等號右邊第二項代表二次電光效應，是克爾 (Kerr) 在 1875 年發現的，故又稱之為克爾效應 (Kerr effect)。更高階的電光效應非常微弱，故予以省略。

2-2-2 ZnTe 電光晶體

在我們的實驗中，我們使用碲化鋅晶體來量測 THz 電磁輻射，這種晶體為線性電光晶體，考慮線性電光效應：

$$\Delta b_{ij} = \sum_k \gamma_{ijk} E_k \quad (2.5)$$

由於 ZnTe 電光晶體的 r_{ij} 為實數且對稱，所以具有 $\Delta b_{ij} = \Delta b_{ji}$ 的特性，

亦即 $\gamma_{ijk} = \gamma_{jik}$ ，我們用下標 l 代替 ij ，可改記為：

$$l = 1 \text{ for } ij = 11$$

$$l = 2 \text{ for } ij = 22$$

$$l = 3 \text{ for } ij = 33$$

$$l = 4 \text{ for } ij = 23 \text{ or } 32$$

$$l = 5 \text{ for } ij = 13 \text{ or } 31$$

$$l = 6 \text{ for } ij = 12 \text{ or } 21$$

(2.6)

根據(2.3)式與(2.5)式，將 b_{ij} 以折射率 n 改寫為矩陣形式：

$$\begin{bmatrix} \Delta(1/n^2)_1 \\ \Delta(1/n^2)_2 \\ \Delta(1/n^2)_3 \\ \Delta(1/n^2)_4 \\ \Delta(1/n^2)_5 \\ \Delta(1/n^2)_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} & \gamma_{13} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} & \gamma_{23} \\ \gamma_{31} & \gamma_{32} & \gamma_{33} \\ \gamma_{41} & \gamma_{42} & \gamma_{43} \\ \gamma_{51} & \gamma_{52} & \gamma_{53} \\ \gamma_{61} & \gamma_{62} & \gamma_{63} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

矩陣描述折射率變化和電場間的關係式。

本研究群選擇 ZnTe 晶體作為 THz 自由空間取樣系統的電光晶體。ZnTe 晶體為結構最簡單的電光晶體，屬於閃鋅礦（Zinc-blend）結構，具 $\bar{4}3m$ 點群對稱性，其電光係數具對稱性：

$$\gamma_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{41} & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_{41} & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_{41} \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

在未加電場下，此結構是同向性晶體，其各方向的折射率均相同，令 $n_x = n_y = n_z = n_0$ 折射橢圓球（the index ellipsoid）方程式如下：

$$\frac{x^2}{n_0^2} + \frac{y^2}{n_0^2} + \frac{z^2}{n_0^2} = 1 \quad (2.9)$$

一般而言，若在電光晶體上外加電場，例如 THz 輻射電場，則

電光晶體對應之折射橢圓球變成

$$\left(\frac{1}{n_x^2} + \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_1\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_y^2} + \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_2\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_z^2} + \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_3\right)z^2 + 2\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_4 yz + 2\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_5 xz + 2\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_6 xy = 1 \quad (2.10)$$

以 ZnTe 晶體為例，當外加電場時，

$$\begin{aligned} \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_1 &= \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_2 = \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_3 = 0 \\ \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_4 &= \gamma_{41}E_x \\ \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_5 &= \gamma_{41}E_y \\ \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_6 &= \gamma_{41}E_z \end{aligned} \quad (2.11)$$

所以加電場後，ZnTe 晶體對應之折射橢圓球變成：

$$\left(\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n_0^2}\right) + 2\gamma_{41}(E_x yz + E_y xz + E_z xy) = 1 \quad (2.12)$$

在(2.12)式中有交叉項 yz 、 xz 、 xy ，我們利用建立新座標軸轉換讓折射率橢圓球的主軸落在新座標軸上。首先我們將座標以 z 軸為轉軸逆時針旋轉 45° ，新座標軸 x' 、 y' 和 z' 和原座標軸 x 、 y 、 z 之關係如圖 2-5 所示，新舊座標軸將其以數學式表達則為：

$$\begin{aligned} x &= x' \cos 45^\circ - y' \sin 45^\circ = \frac{x' - y'}{\sqrt{2}} \\ y &= x' \sin 45^\circ + y' \cos 45^\circ = \frac{x' + y'}{\sqrt{2}} \\ z &= z' \end{aligned} \quad (2.13)$$

考慮圖 2-4，假設 THz 輻射沿晶體 ZnTe(110) 水平方向傳播且不具有

z 方向分量，因此

$$\begin{aligned} E_x &= -\frac{1}{\sqrt{2}} E_{\text{THz}} \\ E_y &= \frac{1}{\sqrt{2}} E_{\text{THz}} \\ E_z &= 0 \end{aligned} \quad (2.14)$$

所以可以先將折射率橢圓球(2.12)式化簡為：

$$\left(\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n_0^2} \right) + \sqrt{2} \gamma_{41} E_{\text{THz}} (xz - yz) = 1 \quad (2.15)$$

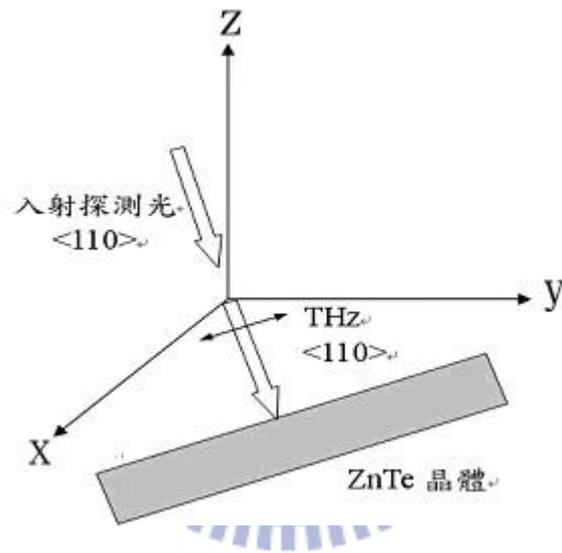


圖 2-4 THz 輻射波及入射探測光對 ZnTe 晶體之相對位置。

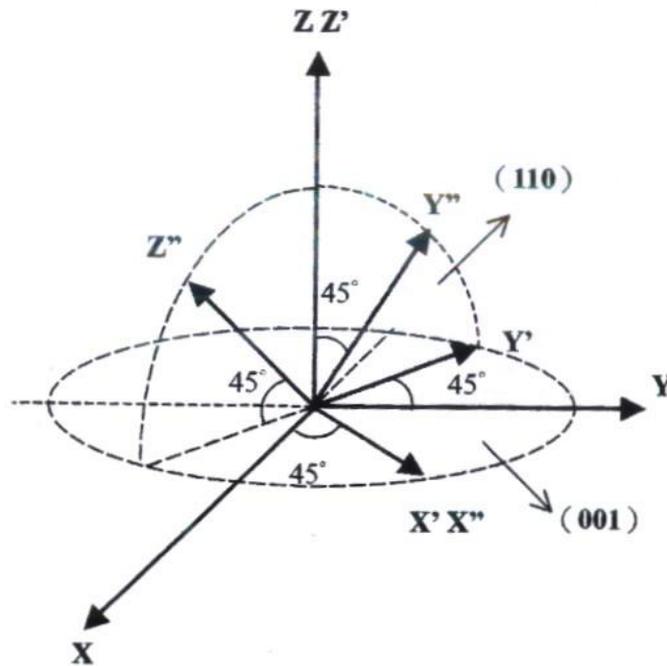


圖 2-5 電光晶體新舊主軸之關係圖。

由於(2.15)式中仍有交叉項 $y'z'$ ，故我們再次對 x' 、 y' 、 z' 軸進行座標轉換。我們將圖 2-5 中之座標軸以 x' 軸為中心作逆時針 45° 旋轉做轉換，新座標軸 x'' 、 y'' 、 z'' 和 x' 、 y' 、 z' 之關係如圖 2-5 所示，將其以數學式表達則為：

$$\begin{aligned}
 x' &= x'' \\
 y' &= \frac{y'' - z''}{\sqrt{2}} \\
 z' &= \frac{y'' + z''}{\sqrt{2}}
 \end{aligned}
 \tag{2.16}$$

將(2.16)式代入(2.15)式中，得折射橢圓球二次轉換後的表示式可得：

$$\frac{x''^2}{n_0^2} + \left(\frac{1}{n_0^2} - \gamma_{41} E_{THz} \right) y''^2 + \left(\frac{1}{n_0^2} + \gamma_{41} E_{THz} \right) z''^2 = 1 \quad (2.17)$$

由 (2.17) 式和 (2.15) 式作比較，可知 x'' 、 y'' 、 z'' 上的折射率 $n_{x''}$ 、 $n_{y''}$ 與 $n_{z''}$ ：

$$\begin{aligned} n_{x''}^2 &= n_0^2 \\ n_{y''}^2 &= \frac{1}{\left(\frac{1}{n_0^2} - r_{41} E_{THz} \right)} \\ n_{z''}^2 &= \frac{1}{\left(\frac{1}{n_0^2} + r_{41} E_{THz} \right)} \end{aligned} \quad (2.18)$$

由於 $r_{41} E_{THz} \ll 1$ ，(2.18) 式中的 $n_{y''}^2$ 與 $n_{z''}^2$ 取近似：

$$\begin{aligned} n_{x''} &= n_0 \\ n_{y''} &= n_0 + \frac{n_0^3}{2} r_{41} E_{THz} \\ n_{z''} &= n_0 - \frac{n_0^3}{2} r_{41} E_{THz} \end{aligned} \quad (2.19)$$

由 (2.19) 式可看出，如果有外加 THz 電場通過晶體 ZnTe， y'' 方向上的折射率會比未加入電場時多出 $\frac{n_0^3}{2} r_{41} E_{THz}$ ，而 z'' 方向折射率會減少 $\frac{n_0^3}{2} r_{41} E_{THz}$ ，所以光在沿 y'' 及 z'' 兩個方向前進時，兩者相速度不同，在晶體內行走 L 長度的距離 (ZnTe 厚度) 後將產生一相位延遲 (phase retardation) Γ ：

$$\Gamma = (n_{y''} - n_{z''}) \frac{\omega L}{c} \quad (2.20)$$

將 (2.19) 式代入 (2.20) 式，改寫 (2.20) 式：

$$\Gamma = \frac{n_0^3 r_{41} E_{THz} \omega L}{c} \quad (2.21)$$

2-2-2 小節推導了 ZnTe 晶體的光學原理：ZnTe 晶體在無電場的狀態下為同向性晶體，但若在 ZnTe 晶體上外加電場，例如 THz 輻射，此電場將使 ZnTe 晶體由同向性晶體轉為異向性晶體，如前面所推導，在 y'' 及 z'' 軸上之折射率不同，使入射光在 y'' 及 z'' 兩軸間產生一相位差。由 (2.21) 式可知，此相位差和外加電場，即本論文中之 THz 輻射場，成正比。

2-2-3 電光取樣偵測

當 THz 輻射電場作用在 ZnTe 晶體後產生的電光效應，造成 y'' 及 z'' 軸上之折射率不同而產生相位差。藉由量測 ZnTe 晶體在不同軸向的相位差可以得知偏壓在 ZnTe 晶體的 THz 輻射電場的大小。

如圖 2-6，THz 輻射與雷射探測光皆正向入射 ZnTe(110)晶體，THz 輻射電場 E_{THz} 偏壓及雷射探測光偏振方向均在 ZnTe 晶體的 y' 方向上。首先考慮在圖 2-6 中不含 $\lambda/4$ 波板之情形，入射 ZnTe 晶體之雷射探測光電場 E_{Pb} 偏振方向可以 $E_{Pb} \hat{y}'$ 表示且進一步改寫以 y'' 及 z'' 軸表示：

$$E_{Pb} \hat{y}' = \frac{E_{Pb}}{\sqrt{2}} (\hat{y}'' - \hat{z}'') \quad (2.22)$$

當探測雷射光入射 ZnTe 晶體時，其在 y'' 和 z'' 的分量所對應之折率分

別為 $n_{y''}$ 、 $n_{z''}$ ，故經此加偏壓之電光晶體時，會產生與偏壓成正比之相位差 Γ ，如(2.21)式所示，故經 ZnTe 晶體後之探測光電場可寫作：

$$E_{out} = \frac{E_{Pb}}{\sqrt{2}} (\hat{y}'' - \hat{z}'' e^{i\Gamma}) \quad (2.23)$$

若在電光晶體後面加入一極化分光鏡（PBS，Polarizer Beam Splitter），如圖 2-6 所示，則可將 y' 和 z' 方向的線偏極光分開，其分量分別為 $E_{out,y'}$ 和 $E_{out,z'}$ ：

$$E_{out,y'} = E_{out} \cdot \hat{y}' = \left[\frac{E_{Pb}}{\sqrt{2}} (\hat{y}'' - \hat{z}'' e^{i\Gamma}) \right] \cdot \left(\frac{\hat{y}'' - \hat{z}''}{\sqrt{2}} \right) = \frac{E_{Pb}}{2} (e^{i\Gamma} + 1) \quad (2.24)$$

$$E_{out,z'} = E_{out} \cdot \hat{z}' = \left[\frac{E_{Pb}}{\sqrt{2}} (\hat{y}'' - \hat{z}'' e^{i\Gamma}) \right] \cdot \left(\frac{\hat{y}'' + \hat{z}''}{\sqrt{2}} \right) = \frac{E_{Pb}}{2} (e^{i\Gamma} - 1) \quad (2.25)$$

在 y' 軸及 z' 軸上之穿透率（transmission） t 則分別表示為 $t_{y'}$ 及 $t_{z'}$ ：

$$t_{y'} = \frac{|E_{out,y'}|^2}{|E_{in}|^2} = \frac{1}{4} |\cos \Gamma + i \sin \Gamma + 1|^2 = \frac{1}{2} (\cos \Gamma + 1) \quad (2.26)$$

$$t_{z'} = \frac{|E_{out,z'}|^2}{|E_{in}|^2} = \frac{1}{4} |\cos \Gamma + i \sin \Gamma - 1|^2 = \frac{1}{2} (1 - \cos \Gamma) = \sin^2(\Gamma/2) \quad (2.27)$$

(2.26)式及(2.27)式中之 t 對 Γ 之關係圖如圖 2-7 所示。由於實驗中產生的 THz 電場很小，由(2.21)式可知外加 THz 電場的 ZnTe 晶體所產生的相位差 Γ 也很小。如圖 2-7 所示，若 Γ 很小，則穿透後的探測光波形將失真。比較大的 Γ 才能有相對應之穿透率 t 。改善的方法為在 ZnTe 晶體之後再加入 $\lambda/4$ 波板，由 $\lambda/4$ 波板提供 $\pi/2$ 之相位差，

將原本的操作區將移至圖中之線性操作區，以解決上述之失真問題。

加入 $\lambda/4$ 波片後，相位差為 $\Gamma + \Gamma_B$ (改成 $\Gamma + \pi/2$)，我們改寫(2.26)式及

(2.27)式如下：

$$t_{y'} = \frac{1}{2} (\cos(\Gamma + \Gamma_B) + 1) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(\Gamma + \Gamma_B) \cong \frac{1-\Gamma}{2} \quad (2.28)$$

$$t_{z'} = \frac{1}{2} (1 - \cos(\Gamma + \Gamma_B)) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos(\Gamma + \Gamma_B) \cong \frac{1+\Gamma}{2} \quad (2.29)$$

設入射光強度為 P_0 ，則其在 y' 及 z' 兩軸上之穿透強度分別為：

$$P_{y'} \cong \frac{1-\Gamma}{2} P_0 \quad P_{z'} \cong \frac{1+\Gamma}{2} P_0 \quad (2.30)$$

經由光電二極體分別讀取其光強度值，再求取此兩道光之強度差 ΔI ，則可得到 ΔI 如下式所示：

$$\Delta I = P_{z'} - P_{y'} = \Gamma P_0 \quad (2.31)$$

將 (2.21) 式入(2.31)式：

$$\Delta I = \frac{n_0^3 r_{41} E_{THz} \omega L P_0}{c} \quad (2.32)$$

當 E_{THz} 為 0 時， y' 及 z' 兩軸上的相位差為 0，兩道光之強度差為 0，

當 E_{THz} 不為 0 時，光強度差與 E_{THz} 成線性關係，故由此光強度差 ΔI 與

E_{THz} 之關係，我們可描繪出 E_{THz} 之波形變化。

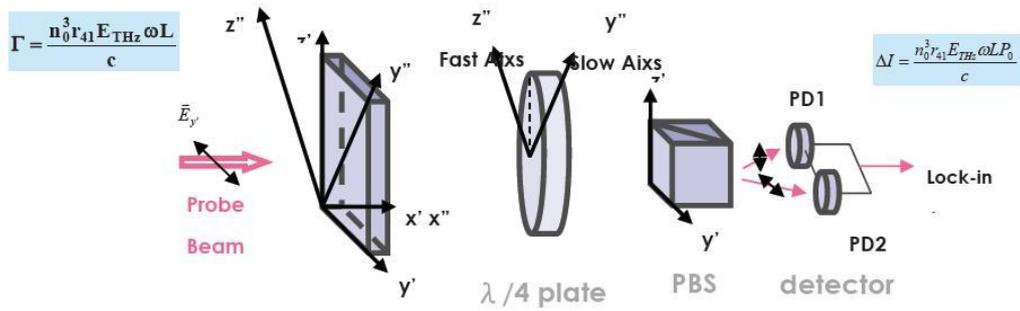


圖 2-6 電光取樣系統架構圖。

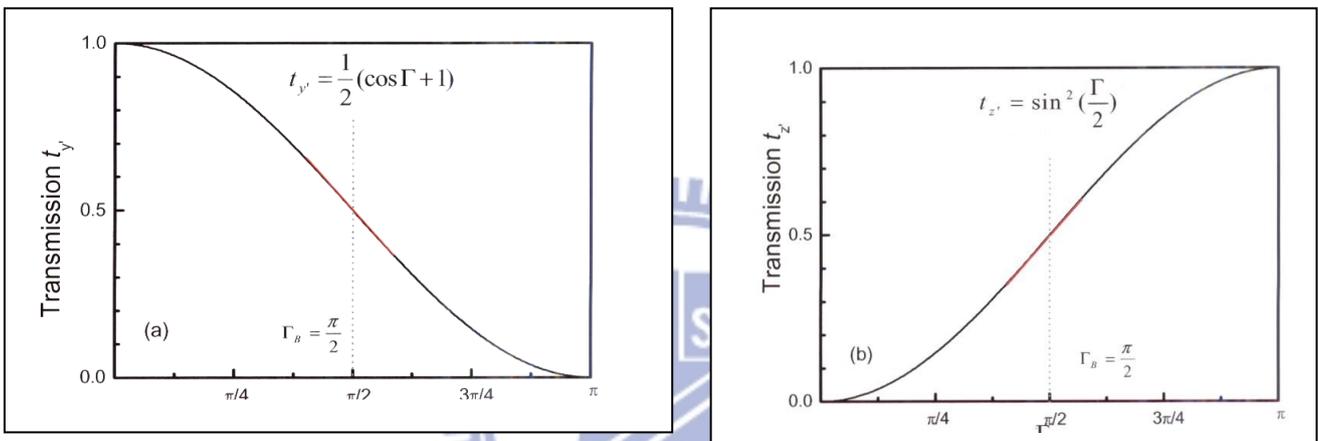


圖 2-7 穿透率與相位延遲的關係。

我們產生 THz 輻射的光學系統架設圖如圖 2-8。以鎖模鈦藍寶石雷射 (Mode Locked Ti-Sapphire Laser) 作為 THz 輻射的激發光源，使用連續波固態雷射 (Solid State Laser) 激發鈦藍寶石產生超短脈衝雷射，產生的雷射光脈衝寬度約為 30 fs，中心波長為 800 nm，脈衝輸出重複率 (Repetition Rate) 為 80 MHz，輸出功率約為 800 mW，雷射光的偏振方向在水平方向。

以分光鏡將脈衝雷射光源分成兩道強度比為 1：1 的雷射光，一道作為激發 THz 輻射的激發光 (pump beam)，另一道則為探測光

(probe beam)。

激發光先經 Chopper 以 2.33 KHz 頻率調制，並將此調變訊號送至鎖相放大器，以配合鎖相放大器偵測訊號，其訊號輸送線路簡圖如圖 2-6 所示。激發光經一透鏡聚焦於 THz 輻射元件上，激發此元件而產生 THz 輻射，THz 輻射產生後，我們以兩對離軸拋物面鏡 (paraboloidal mirror) 將 THz 輻射導引至 ZnTe 晶體。

探測光經由另一道光路前進，為了改變激發光與探測光之間的光程差，我們在探測光的光路上設置一由 Retrorefractor 組成的時間延遲 (time delay) 裝置，並透過一個移動控制器 (motion controller) 控制。實驗過程中移動參數將告知電腦，使我們可藉由調整時間延遲裝置的位置來改變探測光的光程。通過時間延遲裝置後，經一個離軸拋物面鏡收集後聚焦於 ZnTe 晶體上。我們在 ZnTe 晶體前置放一透射率 90% 與反射率 10% 的分光鏡，使 THz 輻射與探測光合併於同一光路上，並儘量使 THz 輻射與探測光聚焦於 ZnTe 晶體上的同一位置，由前述 ZnTe 之工作原理可知，THz 輻射場會影響 ZnTe 晶體的折射率，使得入射的探測光產生一相位延遲，本系統之 THz 輻射及探射光皆沿著 ZnTe 晶體之 <110> 方向前進，且 THz 輻射場的偏振方向在水平方向，故通過 ZnTe 晶體後探測光將產生一相位差 Γ ：

$$\Gamma = \frac{n_0^3 r_{41} E_{THz} \omega L}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} L n_0^3 r_{41} E_{THz}$$

探測光再經過與其偏振方向成 45° 的 $\lambda/4$ 波片後， $\lambda/4$ 提供其快軸與慢軸 $\pi/2$ 的相位延遲後，使 ZnTe 晶體的電光調變偏壓點在線性區操作，由前述，我們可得透射係數比與 THz 輻射場之關係，之後由極化分光鏡將之分成偏振方向互相垂直的兩道光，並以光電二極體讀取這兩道光的訊號，最後對這兩道光訊號進行差分求得光強度比後，將訊號送至鎖相放大器。

訊號經鎖相放大器做長時間積分的平均後，和移動平台控制器的資訊一併匯入電腦，便可取得某個延遲時間 (delay time) 下的 THz 輻射強度。改變時間延遲裝置的位置，可使激發光與探測光間產生不同的光程差，藉由改變時間延遲裝置的位置提供不同的延遲時間，我們便可完整掃描出 THz 輻射的時域響應暫態波形。

以上內容即是 THz-TDS 系統的量測原理與設計，而樣品的訊號量測過程和步驟，則會在實驗的部分再做說明。

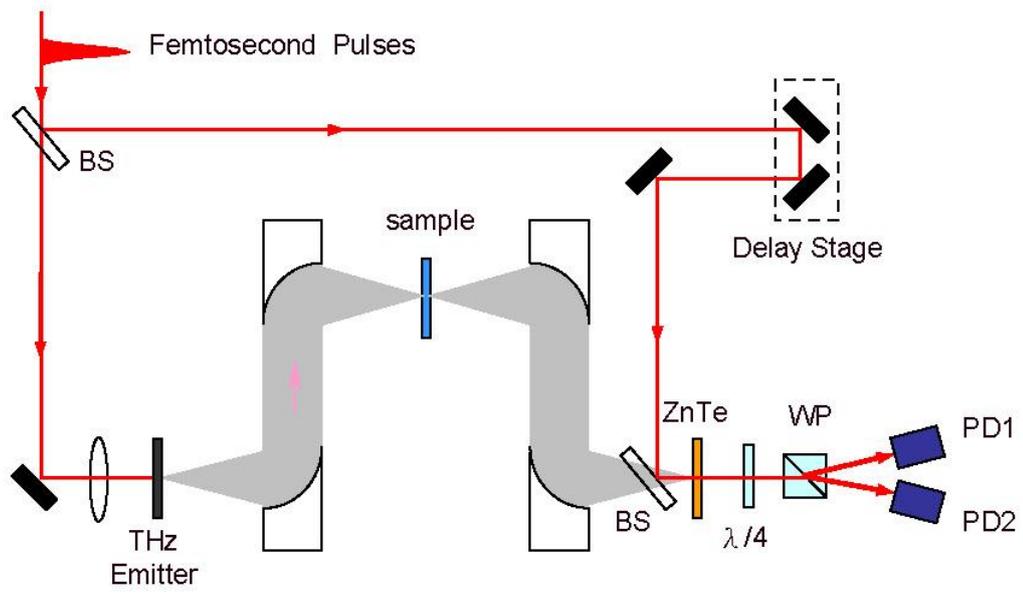


圖 2-8 THz-TDS 系統架構圖。



第三章

樣品基本特性

我們研究的半導體薄膜樣品皆是由大同大學的楊祝壽教授及其學生所提供。本章節主要是對二套不同系列樣品的基本物理特性作摘要，其資料來源大都來自楊祝壽教授的期刊論文和其學生的碩士論文[17][18][19]。關於製備的過程和各系統量測的原理，在這不作任何的說明，其過程和原理可參考自上面兩篇論文。這二套樣品若依其成長條件的自變變數可分成：1.改變二元化合物的元素比例：ZnO 薄膜。2.改變雜質摻雜的濃度：摻 Ga 之 ZnSe 薄膜。以下為二個不同系列樣品的基本特性：

3-1 ZnO 薄膜

下圖 3-1 為薄膜樣品的結構圖，成長的基板為 c 軸的 sapphire，其文字框的說明為成長方式與條件。圖 3-2 為 SEM 的截面圖，可清楚看出薄膜的位置與厚度，再由成長時間即可得知成長速率。

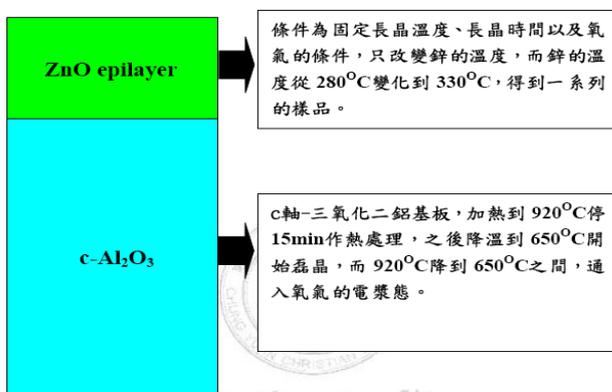


圖 3-1 ZnO 樣品結構圖與成長方式。[17]

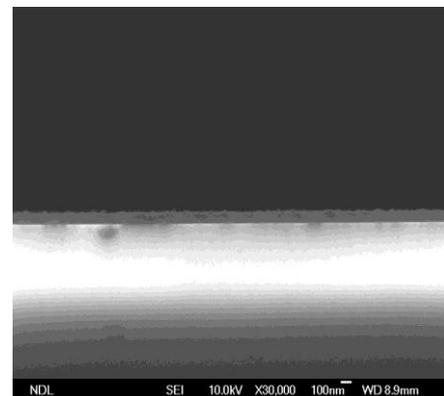


圖 3-2 ZnO SEM 截面圖。[17]

這系列樣品的自變變數為 Zn 的溫度，即固定所有的成長條件，只改變 Zn 的溫度，從 280 °C 到 330 °C。其目的是為了找出最佳的 Zn 成長溫度，以成長出最好的薄膜。圖 3-3 為薄膜的成長速率對 Zn 溫度倒數的作圖，而如圖所示，由其趨勢可判斷出成長的最佳溫度落在 315 °C 附近。此外，由 AFM 所測得的表面粗糙度(圖 3-4)、螢光光譜 PL(圖 3-5)和 XRD(圖 3-6)，皆可得到和成長速率一致的結果。

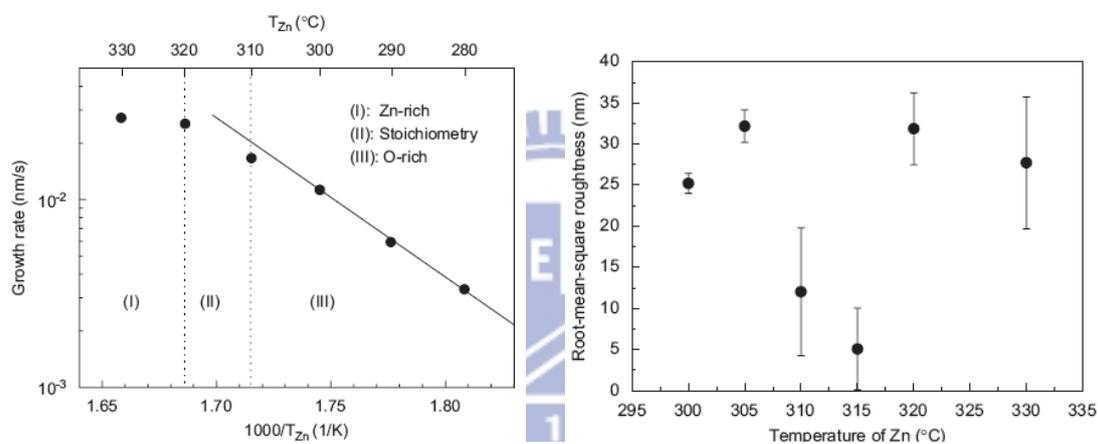


圖 3-3 ZnO 成長速率 v.s. Zn 溫度倒數。[18] 圖 3-4 ZnO 表面粗糙度 v.s. Zn 溫度。[18]

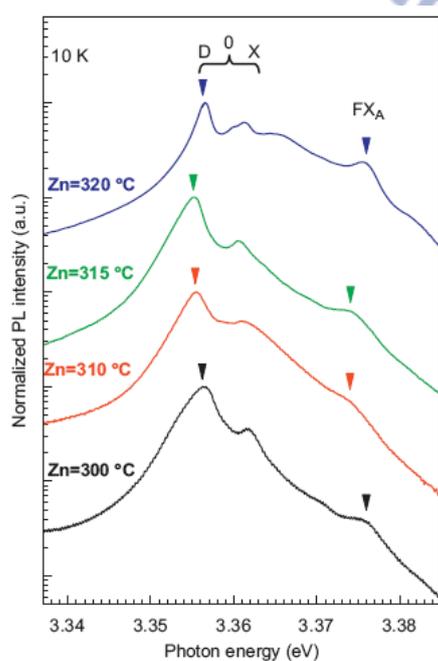


圖 3-5 ZnO PL 光譜。[18]

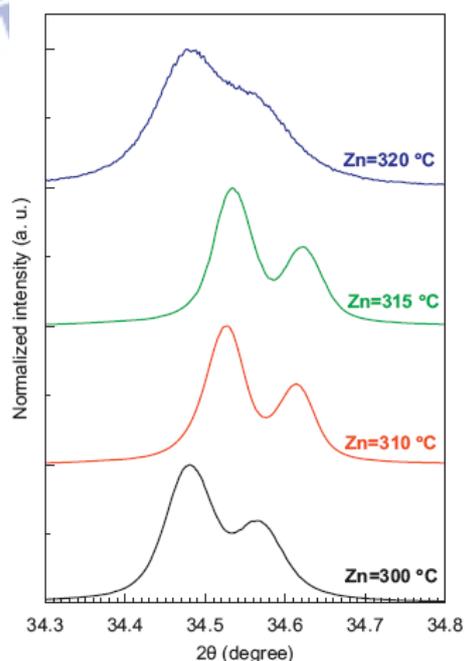


圖 3-6 ZnO XRD。[18]

3-2 摻 Ga 的 ZnSe 薄膜

此套樣品的研究目的和研究方法均類似於摻 In 的薄膜。表 3-1 為成長的條件與濃度，濃度 %X 是由 XPS 所決定的($0 < X \leq 91.2$)。

從最低的摻雜溫度 350 度開始，便已出現深層能隙(~ 2.2 eV)，隨著摻雜溫度上升而紅移，作者認為是由 GaSe-ZnSe 的複合物造成的，此外，Raman "D" peak 的出現可能也是由 ZnGa_2Se_4 造成的。其能隙的變化也隨摻雜溫度上升而改變，介於 ZnSe 和 GaSe 的能隙之間。在結構方面，低摻雜時(Ga:460°C，X 極小而無法測得)的 XRD 顯示出 α -GaSe 的相，而高摻雜時(Ga:780°C，X=0.91)時的 XRD 則顯示出了 ZnSe、 α -GaSe、 β - Ga_2Se_3 和 ZnGa_2Se_4 的相，此結果與 Raman 一致。意即 Ga:780°C 時，明顯地為多晶相。

幾個變化的轉折點：1.在 450 度前後，成長速率出現了明顯的轉折(圖 3-7)，PL 的 peak 和強度也出現了明顯的變化，此外，Raman 的 ZnSe-LO phonon peak 也出現了轉折，而 ZnSe-TO phonon peak 強度也出現了變化。作者認為是由於合金的無序性或堆疊錯誤或 ZnSe 和 ZnGaSe 的晶格不匹配(compressive and tensile stresses)所造成的。2.在 600 到 650 度時，成長速率顯著地變小、PL 的 peak 紅移量變大、成長速率下降和 Raman 的 ZnSe-LO phonon peak 開始右移。3.在 700 度到 750 度時，厚度變大、成長速率開始上升、能隙紅移量變大、PL

光譜從 1.9 eV 到 1.45 eV 的位移和 Raman 的 ZnSe-LO phonon peak 強度都出現了明顯的變化。4.在 750 到 780 度時，成長速率隨溫度倒數的變化(與 700 到 750 度的斜率相比而言)變大。能隙紅移至 2.05 eV，與 GaSe 和 Ga₂Se₃ 的能隙大致相同。Raman 明顯地出現了 GaSe、ZnGa₂Se₄ 和 Ga₂Se₃ 的聲子模態。XRD 也出現了新的 peak。呈現出明顯的多晶相。

在電性方面，如圖 3-13 所顯示，載子遷移率隨著摻雜溫度上升而下降，而濃度隨溫度上升而增加，值得注意的是，400 度的濃度特別高，目前原因並不明。

表 3-1 Zn_{1-x}Ga_xSe 薄膜成長條件。[19]

Sample number	Type	substrate(°C)	Zn(°C)	Se(°C)	Ga(°C)	X* (%)
F0054	epilayer	300	300	200	350	-
F0051	epilayer	300	300	200	400	-
F0055	epilayer	300	300	200	450	-
F0061	epilayer	300	300	200	500	-
F0032	epilayer	300	300	200	600	-
F0086	epilayer	300	310	200	650	3.9
F0089	epilayer	300	270	200	700	47.6
F0107	epilayer	300	300	200	750	84.0
F0119	epilayer	300	300	200	780	91.2

*determined by Auger Electron Spectrometer.

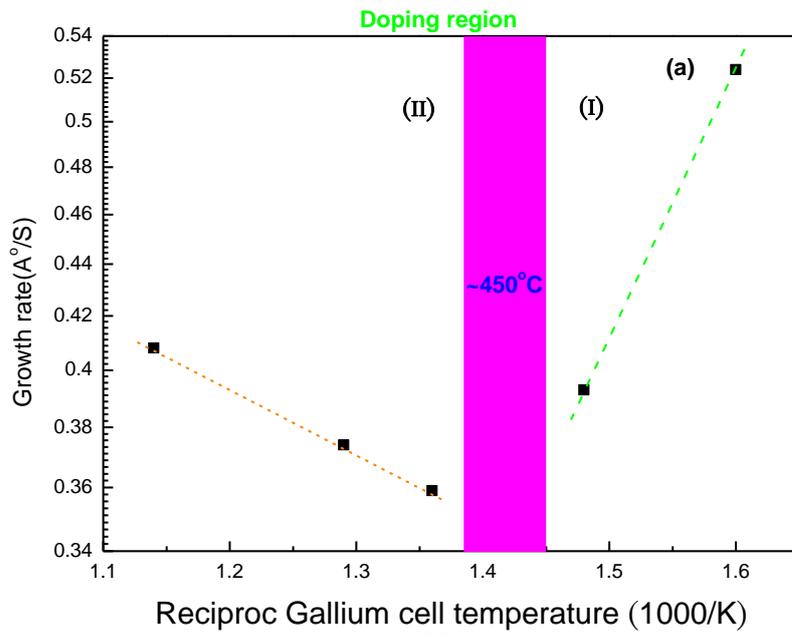


圖 3-7 Ga:ZnSe 成長速率 v.s. Ga 溫度倒數。[19]

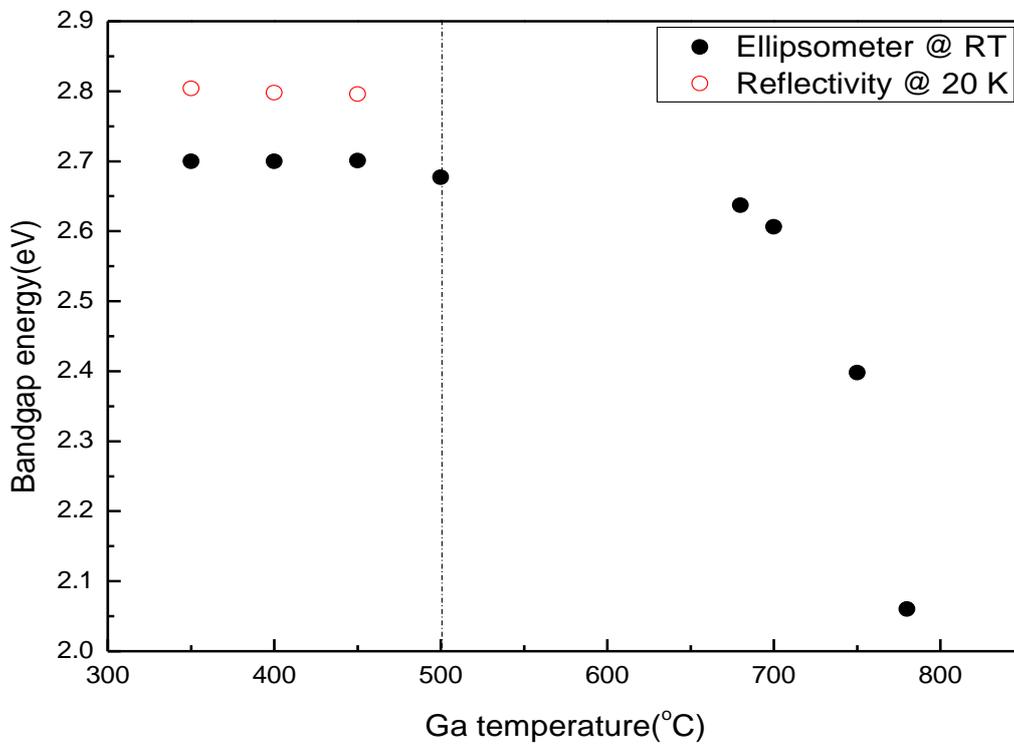


圖 3-8 $Zn_{1-x}Ga_xSe$ 能隙與 Ga 成長溫度關係圖。[19]

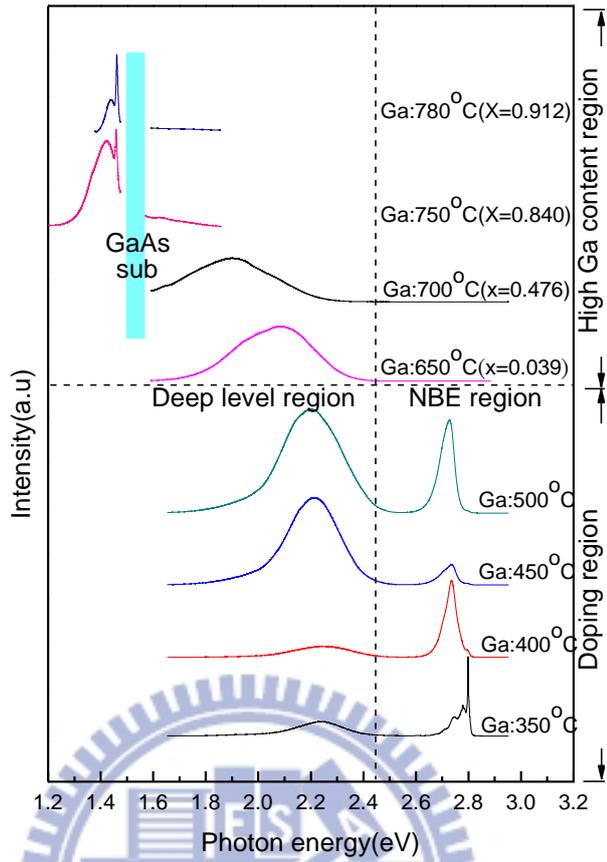


圖 3-9 $Zn_{1-x}Ga_xSe$ 的 PL 光譜。[19]

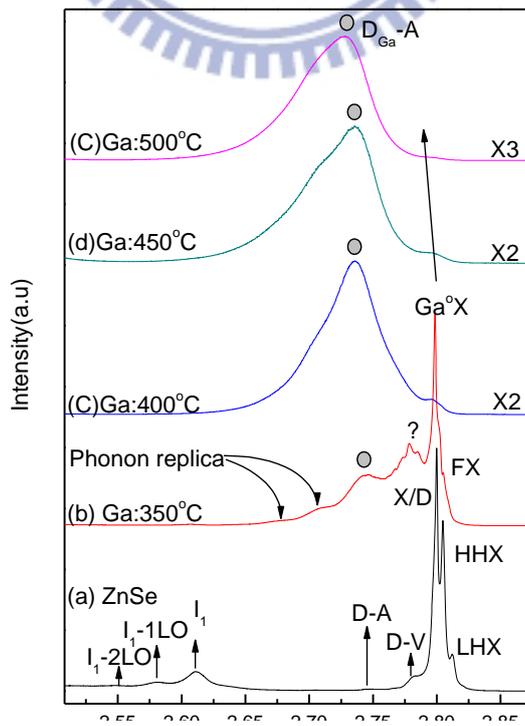


圖 3-10 Ga:ZnSe 的 PL 近能隙光譜。[19]

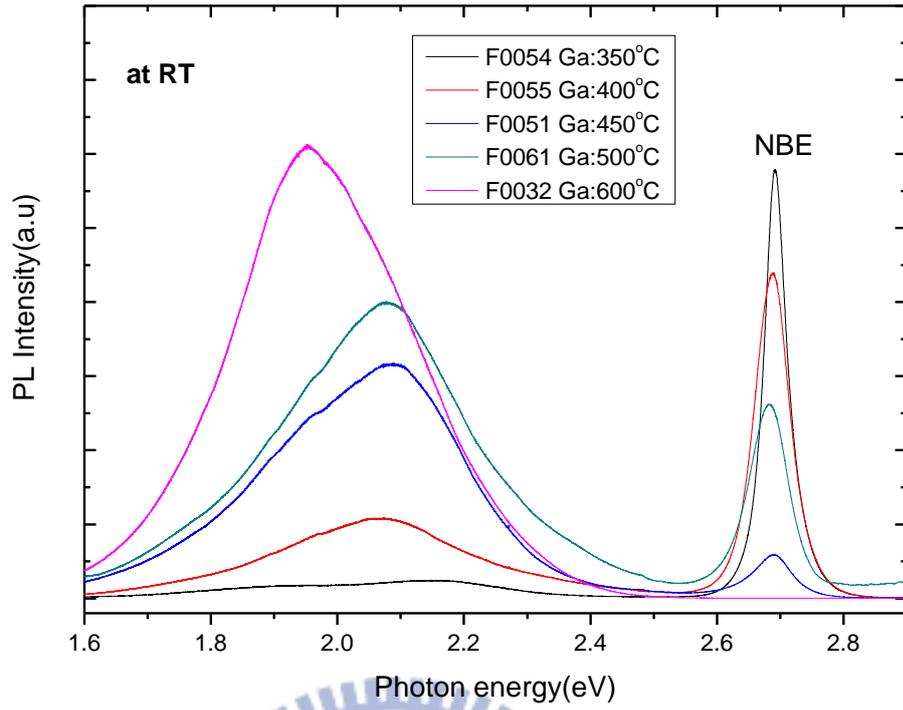


圖 3-11 Ga:ZnSe 的 PL 光譜。[19]

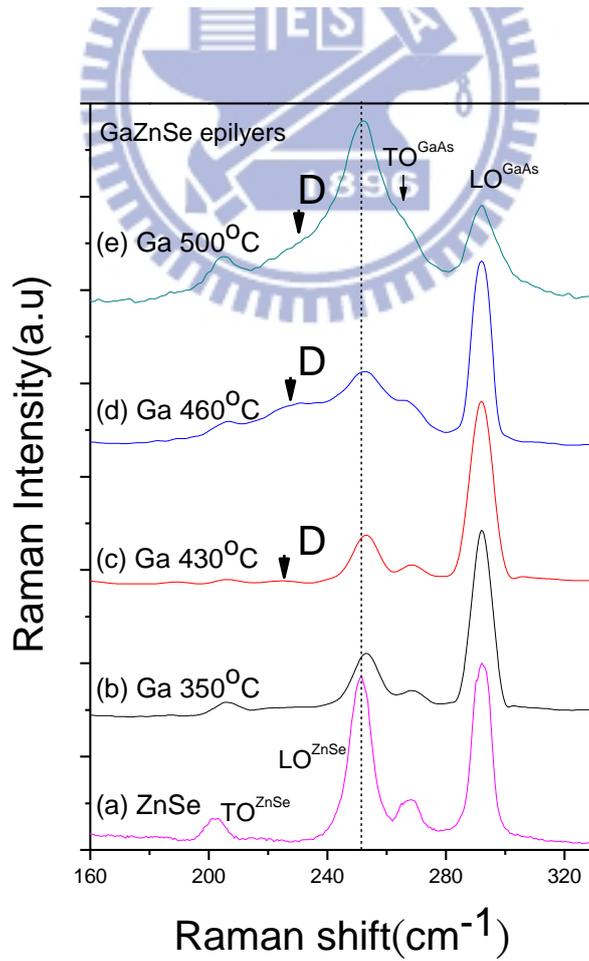


圖 3-12 Ga:ZnSe 的 Raman 光譜。[19]

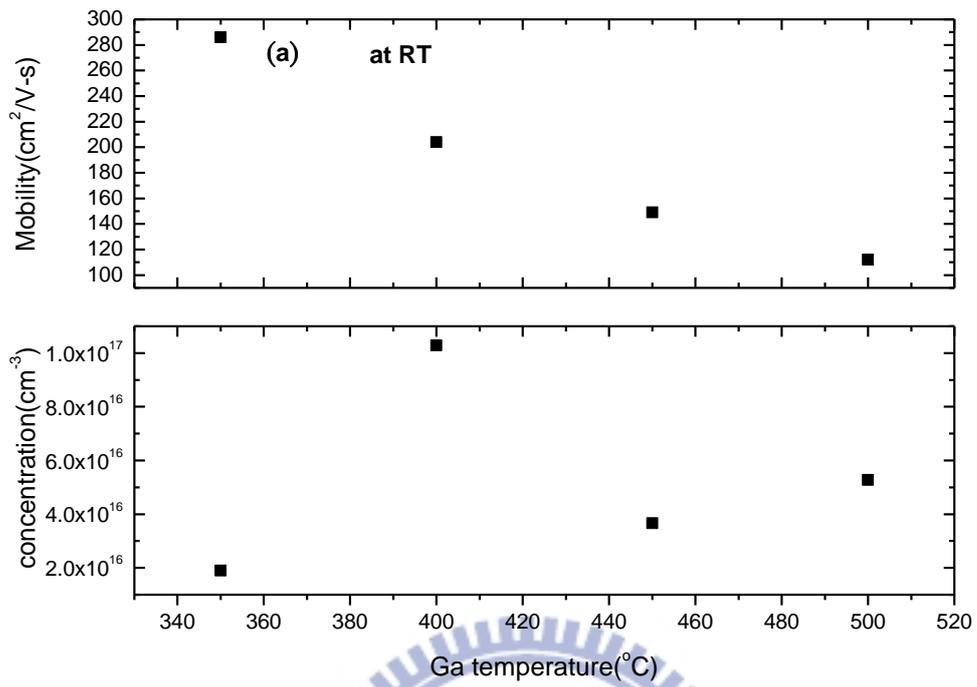


圖 3-13 Ga:ZnSe 在室溫的 Hall 量測。[19]



第四章

實驗相關電磁理論

4-1 快速傅立葉轉換

量測時域訊號分佈 $E(t)$ ，經由傅立葉轉換，可取得其頻域訊號分佈 $E(\omega)$ ，以下是最原始的傅立葉積分式：

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \quad (4.1)$$

若 $E(t)$ 在實驗中為離散式，而非函數，以傅立葉的離散式表示，此即謂快速傅立葉轉換（Fast Fourier Transform）：

$$X(\omega) = \sum_{t=0}^{\infty} X(t)e^{-i\omega t} \quad (4.2)$$

而一般的實驗數據是在有限時間下所進行的有限數據，故若以 N 表示時域空間下的取樣個數，改寫（4.2）式如下：

$$X(k) = \sum_{n=0}^{N-1} X(t)e^{-i\frac{2\pi}{N}kt} \quad (4.3)$$

k : 頻域之頻率指數

4-2 實驗透射係數比

由我們所架設的 THz-TDS 系統，可以由量測得到樣品的時域訊號 $E_{sam}(t)$ 及參考基板的時域訊號 $E_{ref}(t)$ ，另外我們將 $E_{sam}(t)$ 和 $E_{ref}(t)$ 各別做 4-1 節所介紹的傅立葉轉換獲得頻域訊號 $E_{ref}^*(\omega)$ ， $E_{sam}^*(\omega, n^*)$ 。

4-2-1 基板(bulk) n 與 k 的理論計算

當 THz 經過基板時，基板會產生相對於空氣的時間延遲，

$$\Delta t = \frac{(n_3 - 1)d}{c} \quad (4.4)$$

其中 n_3 為基板的折射率， d 為基板的厚度， c 為光速。如果已知基板厚度與延遲時間，從(4.4)式能獲得基板的折射率並對照時域訊號。

利用基板與自由空間穿透電場計算基板的折射率。假設 $E_0(t)$ 為自由空間的電場強度， $E_t(t)$ 為穿過參考基板的電場強度，如圖 4-1。根據 4-1 小節將時域訊號做傅立葉轉換獲得 $E_0(\omega)$ 和 $E_t(\omega)$ 。其中

$$\frac{E_t(\omega)}{E_0(\omega)} = T \frac{e^{\frac{in_3\omega d}{c}}}{e^{\frac{i\omega d}{c}}} = \rho e^{i\Delta} \quad \text{其中 } T = t_{13}t_{31}$$

$$\rho e^{i\Delta} = \frac{4n_3}{(n_3+1)^2} e^{\frac{i(n_3-1)\omega d}{c}} \quad \text{where } n_3 = n + ik$$

ρ 為頻譜上穿過基板與空氣電場強度比值， Δ 為基板與空氣的相位差。首先假設基板的 $n \gg k$ ，此假設的合理性在於，對大部分低自由載子濃度的基板而言，主要貢獻於 THz 訊號變化的是聲子和背景束縛載子，這意味著不會有歐姆損耗或傳導能帶內的散射 (intraband scattering)，會損失的能量只有聲子和光子的共振吸收及其聲子的散射，而聲子的頻率大都超過 3 THz，因此，在 0~3 THz 頻段的吸收會非常的小，一般而言會遠小於折射率。所以，

$$n \approx 1 + \frac{c\Delta}{\omega d}$$

$$k \approx -\frac{c}{\omega d} \ln \left(\rho \frac{(1+n)^2}{4n} \right)$$

n_3 為參考基板的複數折射率， n 為折射率實部， k 為折射率虛部。在

物理意義上，折射率實部對電磁波來說主要造成相位延遲或超前和介面因阻抗不匹配造成的損失；而折射率虛部則主要代表吸收，但同時也會造成介面的相位改變，而對於自由載子濃度很低的基板而言，其值非常的小，因此幾乎不會造成吸收，也不會造成介面的相位延遲或超前。

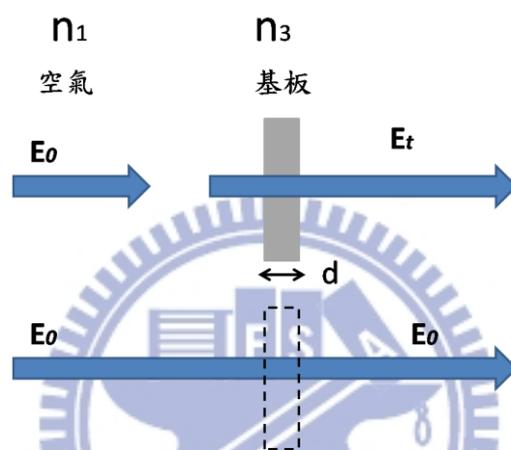


圖 4-1 THz 垂直經過基板與空氣傳遞示意圖。

4-3 薄膜性質的理論計算

4-3-1 理論透射係數比

如圖 4-2 所示，THz 輻射垂直正向入射半導體薄膜樣品/參考基板，從空氣經過進入薄膜後再穿過基板進入空氣中，空氣、薄膜、基板折射率分別為 n_1 、 n_2 、 n_3 ，樣品厚度 d_2 ，參考基板厚度為 d_3 。由於基板的折射率較空氣為大，且其基板的厚度夠厚 ($\sim 400 \mu\text{m}$)，這會使得基板的二次反射訊號會在時域上與主訊號分開來，所以不需考慮 THz 在基板中的多重反射，經過計算後得到穿透樣品的 THz 電場

$$\begin{aligned}
E_{sam}(\omega) &= E_1(\omega) + E_2(\omega) + E_3(\omega) + \dots \\
&= (t_{12}t_{23}e^{i\delta(\omega)} \\
&\quad + t_{23}r_{12}r_{32}t_{12}e^{i3\delta(\omega)} + t_{23}r_{12}^2r_{32}^2t_{12}e^{i5\delta(\omega)} \\
&\quad + \dots)t_{31}e^{\frac{id_3n_3\omega}{c}}E_0(\omega) \\
&= \frac{t_{12}t_{23}e^{i\delta(\omega)}}{1 - r_{12}r_{32}e^{2i\delta(\omega)}}t_{31}e^{\frac{id_3n_3\omega}{c}}E_0(\omega)
\end{aligned} \tag{4.5}$$

其中 E_0 為入射電場， $t_{AB} = \frac{2n_A}{n_A+n_B}$ 為穿透係數， $r_{AB} = \frac{n_A-n_B}{n_A+n_B}$ 為反射係數，(t_{AB} 代表由介質 A 穿透到介質 B， r_{AB} 代表由介質 A 反射到介質 B)， $\delta(\omega) = \frac{n_2d_2\omega}{c}$ (c 為光速)為薄膜造成的相位延遲。

另一個參考電場為只經過參考基板所得到的電場，可表示為

$$E_{ref}(\omega) = t_{13}t_{31}E_0(\omega)e^{\frac{id_3n_3\omega}{c}}e^{i\frac{d_2\omega}{c}} \tag{4.6}$$

對於有吸收的薄膜來說，穿透係數、反射係數和相位延遲中的折射率為一個複數(complex number)。因為 THz 電場在空氣中還有基板中並不會有吸收，或者吸收很小，即 $n \gg k$ ，因此，可令空氣與基板的折射率為實數。將 $E_{sam}(t)$ 和 $E_{ref}(t)$ 各別做 4-1 節所介紹的傅立葉轉換獲得頻域訊號 $E_{ref}^*(\omega)$ ， $E_{sam}^*(\omega, n^*)$ 。

在本實驗中，量測 THz 穿過樣品時域訊號與基板時域訊號後做傅立葉轉換可得到振幅比 ρ 與相位差 θ ，再利用平面波的電磁模型去和

實驗做擬合，即可導出材料的所有光學參數。這一小節會導出最常見的一次近似模型，而在下一節中會導出此模型解析法的極限：二次近似模型。

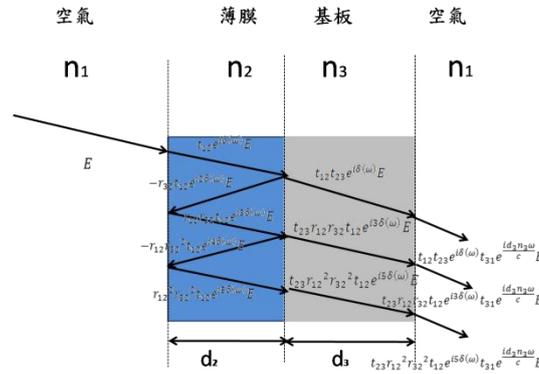


圖 4-2 THz 經過薄膜及基板傳遞示意圖。

一次近似穿透模型的數學推導：

$$\begin{aligned}
 E_{sam}(\omega) &= \frac{4n_1n_2}{(n_1+n_2)(n_2+n_3)} e^{i\delta} \frac{e^{\frac{id_3n_3\omega}{c}}}{t_{31}} E_0(\omega) \\
 &= \frac{2n_1n_2}{n_1n_2 \cos(\frac{n_2d_2\omega}{c}) - in_1n_3 \sin(\frac{n_2d_2\omega}{c}) - in_2^2 \sin(\frac{n_2d_2\omega}{c}) + n_2n_3 \cos(\frac{n_2d_2\omega}{c})} t_{31} e^{\frac{id_3n_3\omega}{c}} E_0(\omega) \\
 &\approx \frac{2n_1}{n_1 - in_1n_3 \frac{d_2\omega}{c} - in_2^2 \frac{d_2\omega}{c} + n_3} t_{31} e^{\frac{id_3n_3\omega}{c}} E_0(\omega)
 \end{aligned}$$

since $\frac{n_2d_2\omega}{c} \ll 1$

since $\frac{d_2\omega}{c} \ll 1$ so $e^{\frac{id_2\omega}{c}} \approx 1 + \frac{id_2\omega}{c}$

And then

$$\begin{aligned}
\frac{E_{sam}(\omega)}{E_{ref}(\omega)} &= \frac{\frac{2n_1}{n_1 - in_1n_3 \frac{d_2\omega}{c} - in_2^2 \frac{d_2\omega}{c} + n_3}}{\frac{2n_1}{n_1 + n_3} e^{\frac{id_2\omega}{c}}} \\
&= \frac{1}{\left(1 - \frac{i(n_1n_3 + n_2^2) \frac{d_2\omega}{c}}{n_1 + n_3}\right) \left(1 + \frac{id_2\omega}{c}\right)} \\
&= \frac{1}{1 + \frac{id_2\omega}{c(n_1 + n_3)}(n_1 + n_3 - n_1n_3 - n_2^2)} \\
&\approx 1 - \frac{id_2\omega}{c(n_1 + n_3)}(n_1 + n_3 - n_1n_3 - n_2^2) \\
&= 1 + \frac{id_2\omega}{c(n_1 + n_3)}\left((n + i\kappa)^2 - n_3 - n_1 + n_1n_3\right) \\
&\equiv \rho e^{i\Delta}
\end{aligned}$$

Finally, solve the equation above to derive complex dielectric constants as follows :

$$\begin{aligned}
\varepsilon' &= \frac{c}{d_2\omega} (n_1 + n_3) \rho \sin \Delta - n_1n_3 + n_1 + n_3 \\
\varepsilon'' &= \frac{c}{d_2\omega} (n_1 + n_3) (1 - \rho \cos \Delta)
\end{aligned}$$

4-3-2 複數的二次近似理論

上一小節所推導的一次近似模型為最常用的解析模型，可求得薄膜樣品介電函數的解析解，被廣泛應用在各種薄膜材料上[20][21]，但需注意的是，這僅適用於樣品有較小的厚度、折射率和消光係數時，且幾乎必須同時被滿足，意即 $\frac{n_2 d_2 \omega}{c} \ll 1$ 時，上述常用的頻域解析方法才適用。另外，此方法會遇到的最大困難是：我們並無法直接從實

驗上的時域訊號或轉換後的頻域訊號，判斷其一次近似理論是否適用，即使從時域上的延遲(4.4 式)也無法準確地估算其折射率的大小，主要是因為穿透樣品後的相位和振幅變化，都同時被折射率和消光係數主宰著，例如：折射率的大小會影響介面的振幅損失和相位變化，也會造成樣品路徑上的光程延遲或超前(折射率為負時)；消光係數則會造成介面上的相位延遲或超前和造成振幅的衰減或放大。總而言之，要直接看出或判斷出一次近似理論的適用性與否是很困難的，除非相位和振幅的變化都非常的小，但也必須同時考慮厚度的大小。即使在多重因素的考慮下，假設其應該適用，但仍必須將所求得的解析解代回理論的近似假設，以檢證其假設的正確性。有一篇發表在 *Opt. Lett.* 的文章就曾出現這個錯誤[20]，所以，後來就被其它的科學家提出了質疑[22]，而作者也重新作了很大的修正，因此，在數值上就出現了很明顯的差異[23]。事實上，有很多關於薄膜的研究[20][21]都是使用一次近似的方法，推測其原因，可能是因為覺得薄膜厚度很薄，所以適用此分析模型吧！但只要稍微評估這些研究的數值，便會發現誤差的傳遞是很大的，且誤差大小是頻率相依的，這會有何影響呢？從「量」的觀點來看，也許只是影響了幾個百分比的數值而已，但從「質」的觀點來看，卻可能完全影響了我們對此樣品載子特性的理解，因為「適用」的擬合模型改變了，如[21]，這篇文章使用了幾種

常用的模型來擬合，發現最適合的只有一種，但如果仔細觀察每條擬合曲線，便會發現其誤差非常的小，這極有可能是因為一次近似模型造成的誤差。總而言之，這說了解析法中的一次近似理論常會發生問題，使用上必須格外地注意。且因其誤差的大小是一個頻率相依的函數，所以，如果誤差太大，則必會影響導出光參數的趨勢，而其擬合的模型與解釋就可能完全的錯誤。

為了解決這個困難，一般而言會使用數值分析的方法，其最大優點是能解決無法用解析方法求解的方程式或方程組，以求得最佳或最適當的解；但其也有缺點，因為對於 THz-TDS 的複數電磁穿透理論(4.5 式)而言，拆開後會形成一個非線性的聯立方程組，其通常無法求得真正的解，且可能會有一組以上的解。因此，通常會利用迭代法(iteration)來尋求方程組的解，但因為只能找出一組可能的解，無法一次找出所有可能的解，所以，起始值的選定就非常的重要，而這必須要從其它的參考資料中先評估合適的值當初始值，再去做迭代，看是否能收斂而求得其解。另外，因為其方程組亦為一頻率相依的方程組，因此，求解的過程就會變得相當的耗時。總而言之，此方法能適用於所有的厚度、折射率和消光係數的求解，沒有近似的限制，但卻繁雜。相對而言，解析法的求解就顯得簡單快速，能有效率地處理大量數據，但卻因一次近似，有了很大的受限。

在本研究中，為了仍能保留解析法的優點，並改善其受限的問題，提出了二次近似的理論來涵蓋原本的一次近似，很大地增加了適用的範圍，而其適用的範圍為何呢？因為理論中(4.5 式)的折射率、消光係數和厚度是緊密關聯的，意即會同時影響近似後的理論數值，因此，參考[22]這篇文章所使用的方法，要將一些特定頻率點的光參數值代回近似的假設，以檢證其適用性與否。但此方法並非最佳的方法，一來耗時，因為可能必須代回很多的點；二來這只能檢證其適用性與否，卻無法了解其近似所求得的值與無近似時的誤差。因此，在本研究中，為了改善這些缺點，直接將近似法所求的折射率和消光係數值代回原理論(不作任何近似)，便可同時了解其誤差和適用與否。

總而言之，這方法可以完全取代掉原先一次近似的解析方法，且不需使用繁複的數值方法，很大地拓展了解析方法的適用範圍，未來可以應用在非常多不同種類的薄膜樣品上，例如：高濃度或高遷移率的半導體、強關聯的物質(視情況而考慮磁的貢獻)等薄膜。但若是折射率或消光係數或厚度大到超過二次近似的適用範圍，則仍必須使用數值方法。本研究提出二次近似的理論計算如下：

首先，令 $e^{i\delta} \approx 1 + i\delta - \frac{\delta^2}{2}$ ，且因薄膜厚度很薄，通常不超過 2 μm ，同時頻率在 THz 波段。因此，可令 $\frac{d_2\omega}{c} = F \ll 1$ 。接著，將穿透係數與反射係數帶入(4.5)與(4.6)兩式中可得

$$\frac{E_{sam}(\omega)}{E_{ref}(\omega)} = \frac{\frac{4n_1n_2}{(n_1+n_2)(n_2+n_3)} e^{i\delta} t_{31} e^{\frac{id_3n_3\omega}{c}} E_0(\omega)}{[1 - \frac{(n_1-n_2)(n_3-n_2)}{(n_1+n_2)(n_2+n_3)} e^{2i\delta}] t_{13} t_{31} e^{\frac{id_3n_3\omega}{c}} e^{\frac{id_2\omega}{c}} E_0(\omega)} \quad (4.7)$$

$$= \frac{2n_1n_2}{\frac{n_1n_2 \cos(\frac{n_2d_2\omega}{c}) - in_1n_3 \sin(\frac{n_2d_2\omega}{c}) - in_2^2 \sin(\frac{n_2d_2\omega}{c}) + n_2n_3 \cos(\frac{n_2d_2\omega}{c})}{c}}$$

$$\frac{2n_1}{n_1+n_3} (1 + \frac{id_2\omega}{c})$$

$$\approx \frac{n_1+n_3}{[(n_1+n_3)(1 - \frac{n_2^2F^2}{2}) - i(\frac{n_1n_3}{n_2} + n_2)(n_2F)](1+iF)} \quad (\tilde{\varepsilon} = \varepsilon' + i\varepsilon'' = n_2^2)$$

$$= \frac{n_1+n_3}{\{(n_1+n_3)[1 - \frac{F^2}{2}(\varepsilon' + i\varepsilon'')] - iF(n_1n_3 + \varepsilon' + i\varepsilon'')\}(1+iF)}$$

$$\approx \frac{n_1+n_3}{\{(n_1+n_3)[1 - \frac{F^2}{2}(\varepsilon' + i\varepsilon'')] - iF(n_1n_3 + \varepsilon' + i\varepsilon'')\}(1+iF)}$$

$$= \frac{n_1+n_3}{\{[(n_1+n_3)(1 - \frac{F^2}{2}\varepsilon') + F\varepsilon''] - i[(n_1+n_3)(\frac{F^2}{2}\varepsilon'') + (n_1n_3F + \varepsilon'F)]\}(1+iF)} \quad (4.8)$$

$$\text{令 } (n_1+n_3)(1 - \frac{F^2}{2}\varepsilon') + F\varepsilon'' = X, (n_1+n_3)(\frac{F^2}{2}\varepsilon'') + (n_1n_3F + \varepsilon'F) = Y$$

$$\text{再令 } X + FY = A, FX - Y = B$$

$$\text{則式(4.8)} = \frac{n_1+n_3}{(X+FY) + i(FX-Y)} = \frac{n_1+n_3}{A+iB} = \rho e^{i\theta} \quad (4.9)$$

將(4.9)式的實虛部拆開後可得下式：

$$\left\{ \begin{array}{l} (n_1+n_3) \frac{A}{A^2+B^2} = \rho \cos \theta \\ (n_1+n_3) \frac{-B}{A^2+B^2} = \rho \sin \theta \end{array} \right. \quad (4.10)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (n_1+n_3) \frac{A}{A^2+B^2} = \rho \cos \theta \\ (n_1+n_3) \frac{-B}{A^2+B^2} = \rho \sin \theta \end{array} \right. \quad (4.11)$$

將(4.10)和(4.11)兩式平方相加後，可得 $\frac{(n_1+n_3)^2}{A^2+B^2} = \rho^2$ 再將其代回(4.10)

和(4.11)式，即可求得 $A = (n_1+n_3)\frac{\cos\theta}{\rho}$, $B = -(n_1+n_3)\frac{\sin\theta}{\rho}$

同理，再將 A, B 代回 $X+FY=A, FX-Y=B$ ，最後，直接對這兩式解聯立

後可得下式：

$$\left\{ \begin{aligned} \varepsilon' = & \frac{-\left(-\frac{F^2}{n_1+n_3} + \frac{F^2}{2}\right)\left(\frac{\cos\theta}{\rho} - 1\right) + \left(\frac{F}{n_1+n_3} + \frac{F^3}{2}\right)\left[\frac{\sin\theta}{\rho} + \left(1 - \frac{n_1n_3}{n_1+n_3}\right)F\right]}{\left(\frac{F}{n_1+n_3} + \frac{F^3}{2}\right)^2 + \left(-\frac{F^2}{n_1+n_3} + \frac{F^2}{2}\right)^2} \end{aligned} \right. \quad (4.12)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \varepsilon'' = & \frac{\left(\frac{F}{n_1+n_3} + \frac{F^3}{2}\right)\left(\frac{\cos\theta}{\rho} - 1\right) + \left(-\frac{F^2}{n_1+n_3} + \frac{F^2}{2}\right)\left[\frac{\sin\theta}{\rho} + \left(1 - \frac{n_1n_3}{n_1+n_3}\right)F\right]}{\left(\frac{F}{n_1+n_3} + \frac{F^3}{2}\right)^2 + \left(-\frac{F^2}{n_1+n_3} + \frac{F^2}{2}\right)^2} \end{aligned} \right. \quad (4.13)$$

由以上的推導可知，此方法仍然保留了 $\frac{d_2\omega}{c} \ll 1$ 這個假設，因為這對大部分的薄膜而言，仍是成立的。因此，其差別在於捨棄了 $\frac{n_2d_2\omega}{c} \ll 1$ 這個假設，因為對不同的薄膜而言，會有不同的載子特性，這會很大地影響折射率和消光係數的數值，因此，捨棄此假設才能拓寬解析法的使用範圍。另外，從推導的過程可發現此方法已是解析法的極限，因此，如果超過此適用範圍就必須使用數值分析的方法了。

此推導雖然複雜，但其解的數學形式仍直接透露出重要的訊息，和一次近似的形式有著很大的不同。以介電函數虛部 ε'' 為例：在一次近似中的形式為 $\varepsilon'' \propto 1 - \rho \cos\theta$ ；而二次近似的形式為 $\varepsilon'' \propto \left(\frac{\cos\theta}{\rho} - 1\right) + c$ ，

當相位變化很小或振幅比很大或厚度很薄時， $c \approx 0$ ，在這樣的情況

下， $\varepsilon'' \propto \left(\frac{\cos \theta}{\rho} - 1\right)$ ，這意味著當 $\cos \theta < \rho$ 時， $\varepsilon'' < 0$ ，而振幅比 ρ 很大，意味著訊號可能被放大了，因此，並無像「預期」中的振幅比 ρ 小，這邊的「預期」指的是會和遠紅外 THz 發生交互作用的各種振子，例如：轉動振子、電漿振盪、晶體振盪等等。而對於一次近似而言，其值永遠是正的，換句話說，對於一次近似而言，訊號永遠是被吸收的。因此，如果在放大的情況下，就會得出和二次近似截然不同的結果，這會導致正確數據的錯誤物理詮釋。另外，事實上，一次的近似作了兩個看似相同，但仍必須被分開檢證的假設，即 $\frac{n_2 d_2 \omega}{c} \ll 1$ 和 $\frac{d_2 \omega}{c} \ll 1$ ，這兩個假設必須同時被滿足，其方法才適用。其實，只要前者的假設被滿足，後者的假設自然會被滿足，因為 n 的絕對值恆大於 1。接下來，為了要證明二次近似的適用性與了解誤差，所以，提出了一個簡單的誤差檢證方法，並舉一個實例說明。

4-3-3 解析法的誤差檢證方法

其方法是將近似理論所求得的光參數值，直接代回原理論(4.5)式，因原理論式是不作任何假設的，所以，以近似(或假設)所求得的數值代回原理論，即可立即得到誤差，以及可直接判斷適用與否，而不需再利用數值方法作比較和評估其誤差。此方法的思維很像數值方法的迭代，而差異在於解析法是直接對理論作假設，而後代回原理論式，

直接檢證假設後所求得的值是否收斂(即誤差大小)；而數值方法則是選定初始值，即對欲求得的光參數值作假設代入，其誤差的大小則是隨著迭代的次數改變。

為了更了解一次近似和二次近似方法的差異以及誤差檢證的應用，直接舉一個穿透樣品後訊號變化很大的實驗當例子：

測試樣品為高摻雜的 In:ZnSe 的薄膜。圖 4-3 和 4-4 為原始時域訊號和其 FFT，其顯示了訊號變化很大；圖 4-5 和 4-6 為近似理論導出的 n, k 值，顯示了一次和二次近似的巨大差異，平均差了大約 1.5 倍；圖 4-7 和 4-8 分別為誤差檢證方法得到的穿透振幅比和相位差，其明顯地說明了三件事情：

1. 誤差檢證方法能有效地評估近似解析法的適用性。
2. 直接證明二次近似推導的光參數值幾乎是正確無誤差的。
3. 間接證明了原始電磁理論導出的二次近似公式(4.12 及 4.13)是正確的。

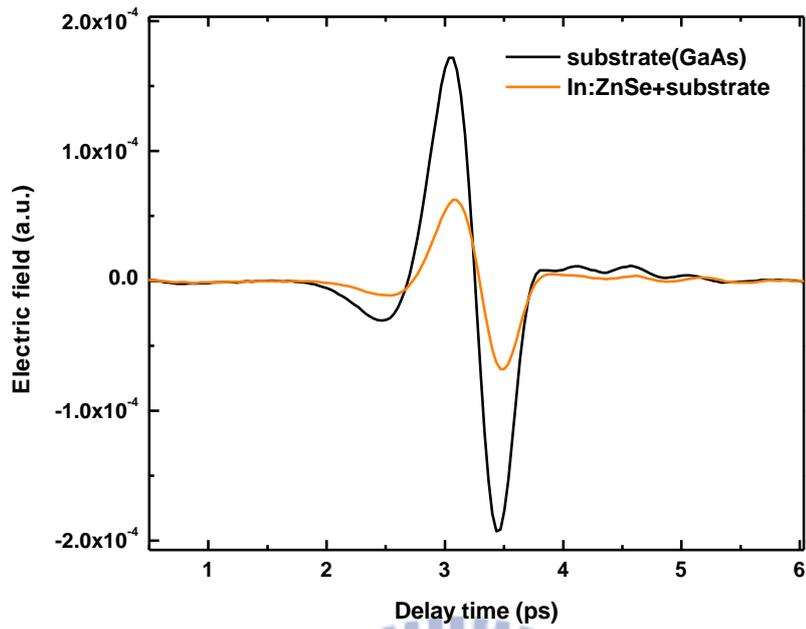


圖 4-3 經 In:ZnSe 的 THz 時域訊號。

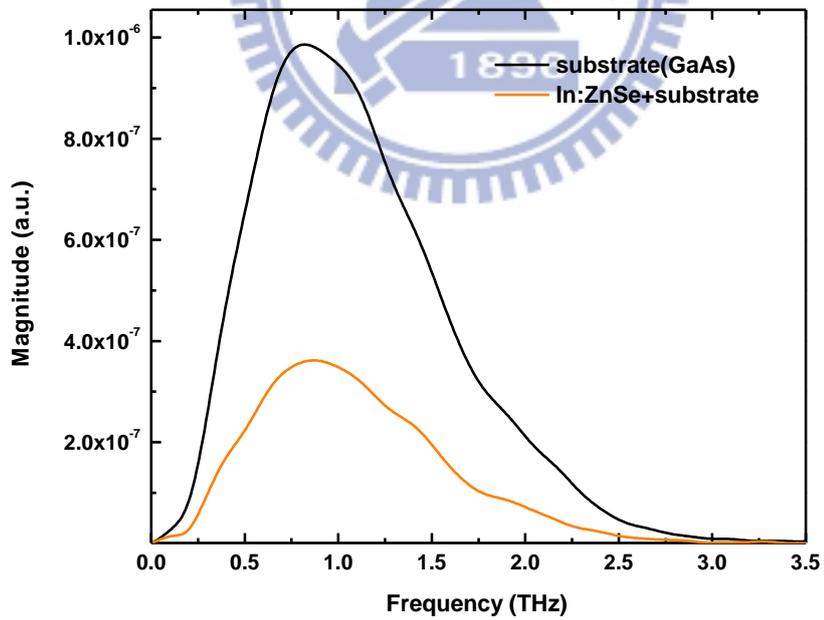


圖 4-4 圖 4-3 中 THz 時域訊號經 FFT 後之頻譜。

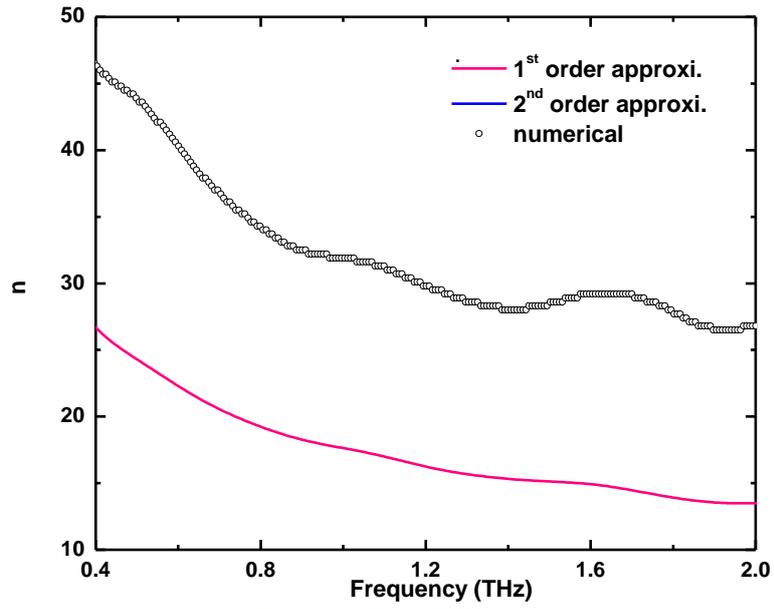


圖 4-5 一次與二次近似導出的折射率 n 。

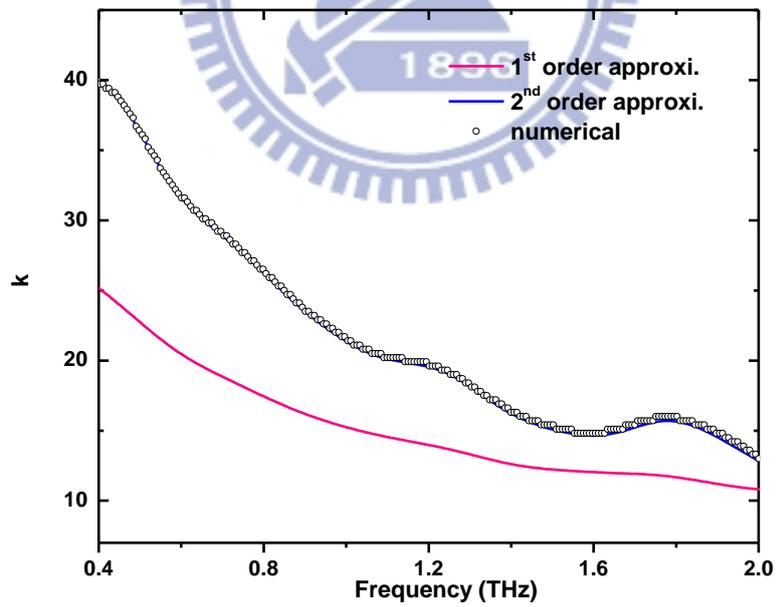


圖 4-6 一次與二次近似導出的消光係數 k 。

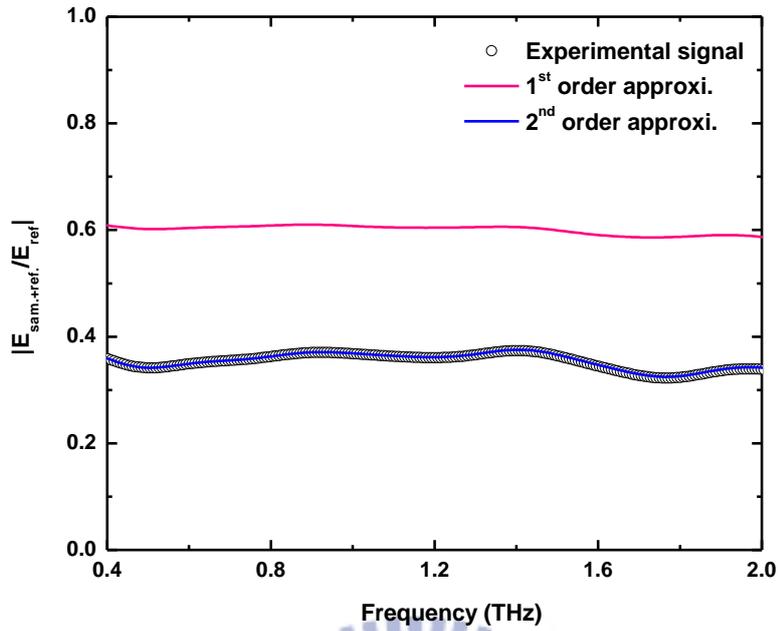


圖 4-7 一次與二次近似穿透係數比的誤差檢證。

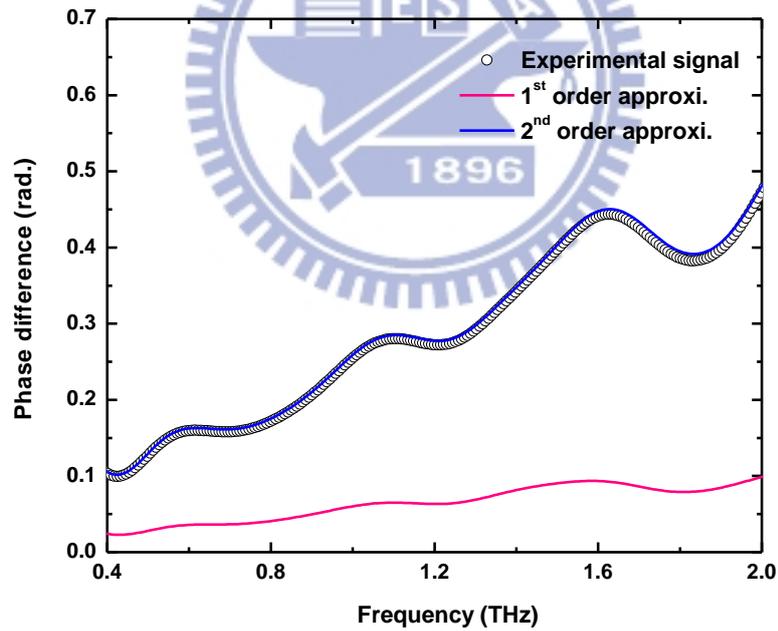


圖 4-8 一次與二次近似相位差的誤差檢證。

4-3-4 複數介電常數、光導與折射率

由 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + i \frac{\sigma(\omega)}{\omega \varepsilon_0} = (n + ik)^2$ ，即可從式 4.12 和 4.13 推導出折射率的

實部與虛部，其關係為 $\epsilon' = n^2 - k^2$ 和 $\epsilon'' = 2nk$ ，並且可導出光導函數。轉換後可得折射率的實部與虛部

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\epsilon' + \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.14)$$

$$k = \frac{\epsilon''}{\sqrt{2} \left[\epsilon' + \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (4.15)$$

4-4 數值擬合模型

從 1900 年至今已有許多的光導(或介電)模型被提出，其中，Paul Drude 的 Drude model(1900)是最早被提出的[24]，用於解釋金屬的電導率與熱導率，其做了很多的假設：

- 1.碰撞期間，電子和電子以及背景固定的正離子之間均無交互作用。意即在固態金屬中的電子就像「獨立」且「自由」的電子氣體一樣。
- 2.運動過程只考慮電子和正離子的彈性碰撞，忽略電子之間的散射。
- 3.電子在每單位時間碰撞一次的機率為 $1/\tau$ ，且其鬆弛時間(relaxation time) τ 為一常數，與電場(\mathbf{E})、波向量(\mathbf{k})或空間(\mathbf{r})均無關。
- 4.碰撞後的運動狀態和碰撞前的運動狀態無關。即電子只靠碰撞來達到區域熱平衡，其散射機率有均向性(isotropic)，意即運動遵守隨機行走的規則，且其速率遵守 Maxwell-Boltzmann 分布。

由前面幾個假設所導出的 Drude 複數光導形式為

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}, \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$$

之後，在 1905 年 Hendrik Antoon Lorentz 衍生 Drude 的模型變成 Drude-Lorentz model，其差異主要在於多考慮了振盪子的貢獻(例如聲子)；在 1941 年，R. H. Cole 提出 Cole-Cole model，將 Drude model 的單一鬆弛時間(relaxation time) τ 假設改成一以 $\ln\tau$ 為中心的對稱分布函數 [25]，在 1951 年，R. H. Cole 和 D. W. Davidson 提出 Cole-Davidson(CD) model [26]，將 τ 改成單邊不對稱的分佈函數 [27]，曾於 1997 年被用於解釋低摻雜 n-type 或 p-type Si 的 fractal 傳導機制 [6]；在 1962 年，P. Gilard 和 J. deBast 的 Kohlrausch stretched exponential model [28]，曾於 2006 年被用於解釋 GaN 的載子運動機制 [21]；在 2000 年，Cole-Cole 和 Cole-Davidson model 被合併成 GD(General Drude) (或 Havriliak-Negami) model [7]，用來解釋 GaAs 的暫態光導 [9]，之後，在 2009 年被用來解釋 ZnO bulk 隨溫度變化的光導函數；而最近被提出的是 2001 年 N. V. Smith 的 Drude-Smith model [29]，近十年來被廣泛地用於解釋奈米材料的傳導機制，但應用於薄膜的研究則非常的少，至今已被引用 89 次，且年平均引用次數一直在攀升，這隱含著此模型的重要性。綜合以上模型，需被強調的是，反應的貢獻主要來自 intraband 的自由載子(電子或電洞)(CM)，並不考慮 interband 的躍遷(QM)。以上常見的幾種模型皆於本研究的分析中被考慮或分析過(參考文獻中的模型特徵或直接擬合數據)，發

現最適合的模型只有 Drude-Smith model，因此，可排除其它的可能性，這部分會在實驗結果中再作探討。所以，接下來要介紹和本研究較相關的 Drude-Smith model 或稱 classical GD model，其依物理概念主要可分成兩個部分：

1. 利用 Impulse response approach

這是一個推導光導的簡單方法。首先，假想一單位電脈衝在時間 $t=0$ 時作用於電子的系統上，然後檢驗其電流響應，即可得知複數光導的數值，其由以下的 Fourier 轉換決定：

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \int_0^{\infty} j(t) \exp(i\omega t) dt.$$

2. Poisson statistics

假設一個電子經歷碰撞的時間為隨機分布但有一平均值 τ ，則在時間 0 到 t 發生 n 個事件(碰撞)的機率可以 Poisson 分布的來表示：

$$p_n(0,t) = (t/\tau)^n \exp(-t/\tau)/n!.$$

因此，可將電流密度表示成：

$$j(t)/j(0) = \exp(-t/\tau) \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n (t/\tau)^n / n! \right].$$

其中 c_n 為電子在第 n 次碰撞完後所保留的速度比值。這現象又稱為 memory 或 persistence of velocity effect。將上式作 Fourier 轉換後即可得複數光導：

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{n^* e^2 \tau / m}{(1 - i\omega\tau)} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{(1 - i\omega\tau)^n} \right].$$

一次散設假設

在實際應用上，一次散射以後的項都會被去掉，即 $c_n = 0$ (for $n > 1$)。這是一個重要且關鍵的假設，因為如果沒有此假設，上式將會變成 Drude 的形式，而失去調適的能力。其假設後的形式為：

$$j(0)/j(t) = (1 + ct/\tau) \exp(-t/\tau).$$

作者引用 D. Mayou 的研究[30]來支持自己的假設，因為不這麼做就無法脫離回復 Drude 的形式，其研究 wave packet 在 quasicrystal 中隨時間的變化，在時間較早時的電子傳輸為 ballistic，而在時間較晚時的傳輸則為 diffusive，但此研究所導出的模型是 CD model，這和 Drude-Smith model 仍有很關鍵的差異，其在於複數光導的相位，前者永遠為正，而後者會有正和負的可能性。這意味著一次近似的原因並未完全被釐清。另外，文中提到量子干涉(quantum interference)會被非彈性散射給破壞掉，而不是彈性散射，因為電子波函數的相位會失去記憶。但我認為這個時域上的量子模型仍無法解釋為何 Drude-Smith model 能去掉兩次以上(含)散射的貢獻，因為時間較早的兩次以上的散射貢獻仍應該要被保留住，但為何所有研究都能以一次散射近似做最佳的擬合呢？

從電子波動性本質的觀點，我認為古典和量子連結的關鍵是

Poisson 分布的次數而非時間。一開始的單一速度，隱含了此時電子的「波動性」非常顯著，隨著時間經過數次的碰撞後，對一個電子而言，其撞到不同次數的機率可能性開始呈現一分布，這動量分布變寬隱含了電子的「粒子性」越來越顯著，因此，過一段時間後，或者說達到熱平衡後，電子的速度分布就會呈現 Maxwell 分布，這就和 Drude model 的假設是一樣的，而事實上，Drude model 或 Maxwell 理論都是從「粒子」的觀點導出來的。因此，N. V. Smith 要完全從古典來解釋散射後保留的速度比值是會遇到困難的。所以，我認為一次近似是純量子的效應，亦即電子在第一次碰撞之前，還無法明顯「感受」到晶格的存在，但仍待釐清。

另外，從熱力學的觀點，這個假想實驗就像 pump-probe 的實驗一樣，因此，我們能從此模型了解超快時間動態 (fs~ps) 的微觀載子運動。因為獲得能量的電子必須靠散射來達到區域的熱平衡，一般而言，自由電子和雜質或缺陷造成的能態之間的散射率會遠大於聲子的散射率，因此，這些額外的散射中心通常會使達到熱平衡的時間縮短。如圖 4-9，當 c 值趨於 -1 時，電流達到平衡的時間就會明顯縮短。

圖 4-9 主要呈現了 c 值如何影響電流隨時間的變化，值得注意的是，一旦 c 值不等於零，電流到達平衡前會出現負值，或逆流。目前並無實驗能直接證明此逆流現象，如能在實驗上直接證明此一現象，

將能更確立此模型的正確性。

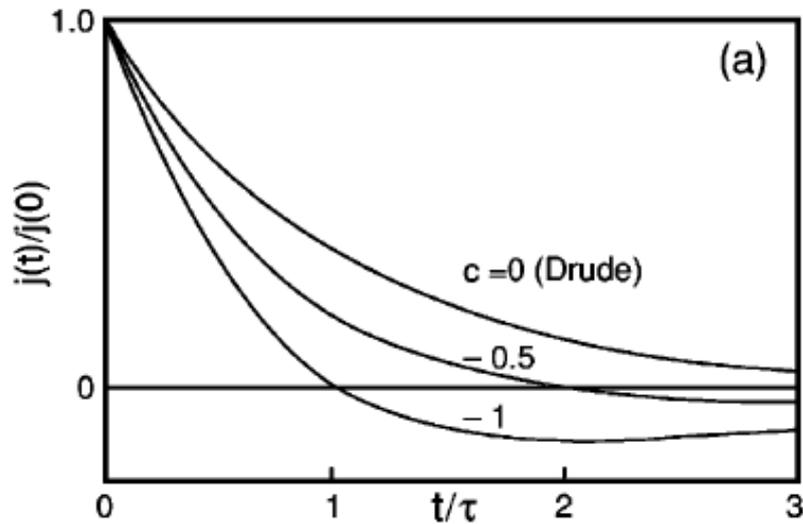


圖 4-9 背向散射因子(c 值)與電流隨時間變化的關係。[29]

c 值的意義

從一個簡單的量子觀點來解釋 c 值的意義，當電子波遇到位能障時，會有部分穿透和部分反射的機率，其由位能障的寬度、高度和電子能量決定，而位能障可能是由雜質、缺陷、晶界等因素造成的，且和位能的非秩序性也有很大的關係，但 Drude-Smith model 的參數 c 為一現象參數，因而，無法直接從 c 值斷定確切造成的因素，必須從更微觀的方法來探討 c 值的意義，像是 Monte Carlo 方法[37]。

參數 c 一般又被稱為背向散射因子，範圍從 0 到 -1。從古典的觀點，對彈性散射而言， c 為 $\cos\theta$ 的期望值，即 $c = \langle \cos\theta \rangle$ ， θ 為散射角。 $c=0$ 時表示無背向散射，回到 Drude model。越接近 -1，表示背向散射越顯著。一旦等於 -1 時，則直流電流變為零，亦即電子幾乎被全反射了，而這額外的背向散射中心即是由上述的位能擾動 (potential

fluctuation)所造成的。

總之，Drude-Smith model 的兩大特徵為「直流電流被抑制」

(圖 4-10) 和「負的虛部光學電導率」[10][20]。

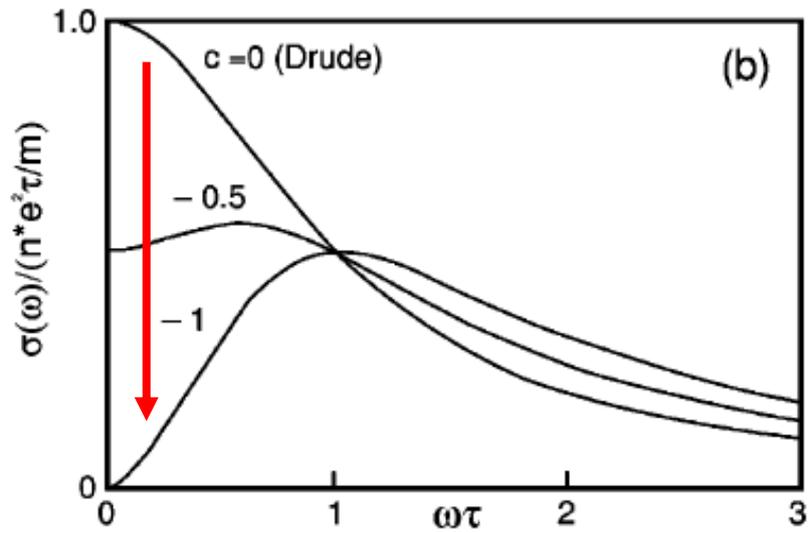


圖 4-10 c 值(背向散射因子)與實部光導的關係圖。[29]

第五章

實驗結果與討論

5-1 THz 經空氣量測結果

5-1-1 時域訊號

圖 5-1 為 EO sampling 所量測到的時域訊號，不經過任何的物體，但有利用氮氣去水氣至 3% 以下，因此能將空氣中的水氣影響降至最低。在之後的所有薄膜樣品量測，也都是在水氣 3% 以下的環境。此外，經空氣的時域訊號與圖 2-1 的電脈衝理論預測是一致的，因此，如將此訊號對時間作積分，即可得到光致電流隨時間的變化，但在此研究中，因為不研究 THz emitter 的特性，所以並不作深入的探討。另外，空氣的折射率在室溫下大約為 1.0001，與壓力、溫度皆有關[39]。

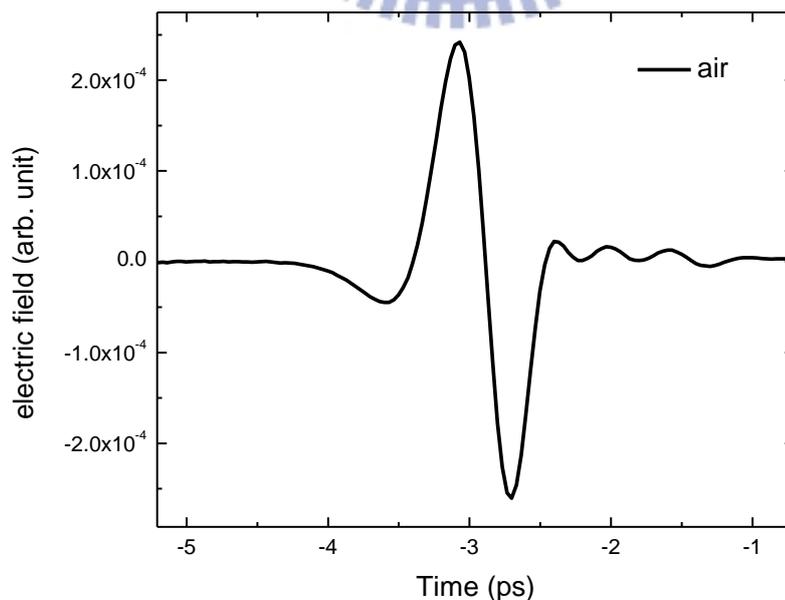


圖 5-1 經空氣的 THz 時域訊號。

5-1-2 頻域訊號

圖 5-2 為圖 5-1 的頻域訊號，其訊雜比高的頻段為 0.2~2.5 THz，且訊號能量最大值落在 1 THz 附近。另外，從圖中可看出其訊噪比大約為十萬，在此區域的頻譜相當平滑，意味著幾乎沒有水氣的貢獻，如有水氣，會有吸收峰發生在此區域[16]，這表示我們的量測系統已經有效地去除水氣的影響。

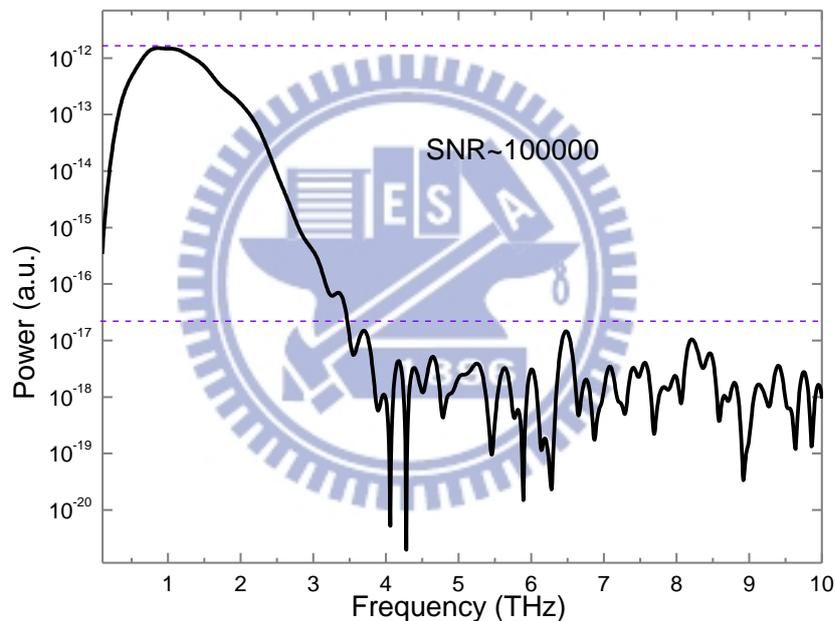


圖 5-2 經空氣的 THz 頻域訊號。

5-2 THz 經 sapphire 與 GaAs 基板量測結果

5-2-1 sapphire 基板

圖 5-3、5-4 和 5-5 各為經 c-axis sapphire 基板的時域、頻域和導出的複數折射率值，其折射率 n 約為一個定值~ 3.08，與其它研究得到

的數值幾乎相同。且由圖 5-5 的消光係數 k ，可知其基板對 THz 幾乎沒有吸收，且其值遠小於折射率 n ，這意味著 (4.5) 式的一階近似結果是適用的。

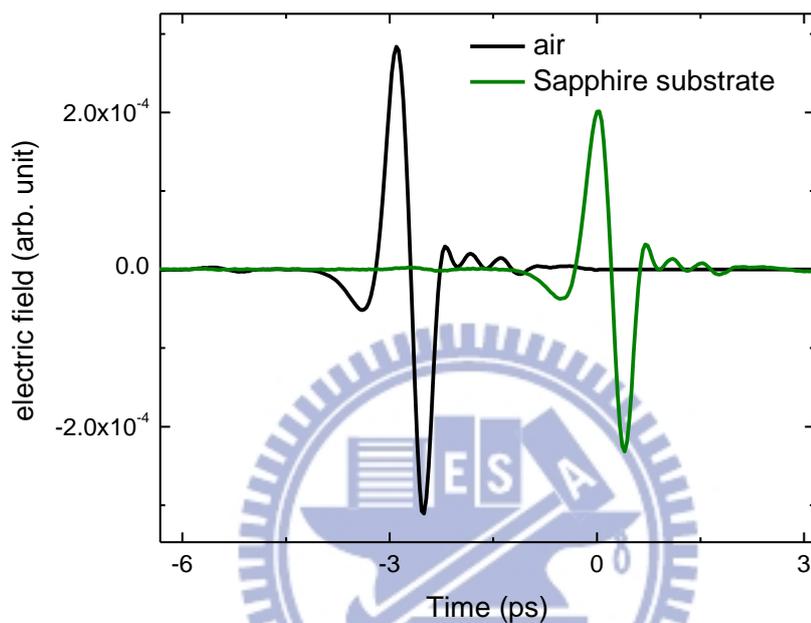


圖 5-3 經 sapphire 基板的 THz 時域訊號。

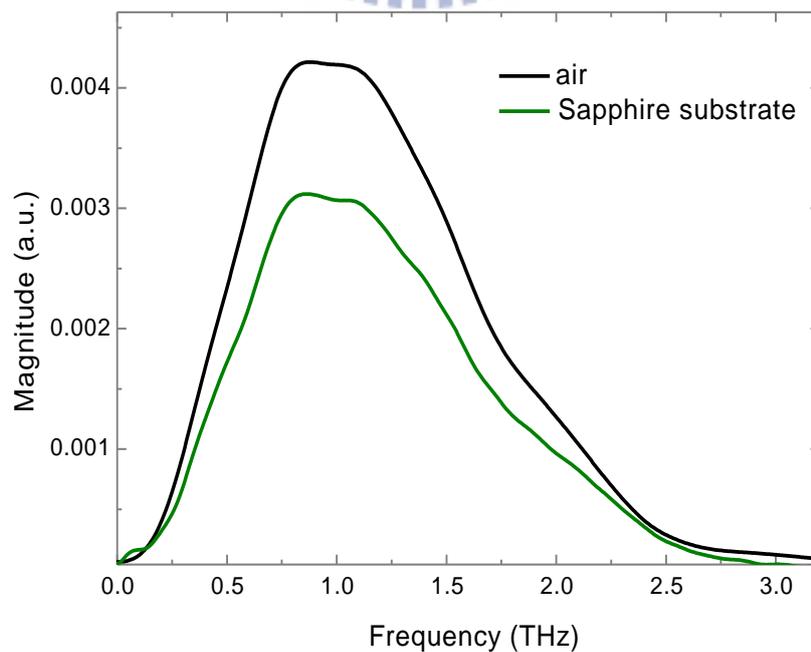


圖 5-4 經 sapphire 基板的 THz 頻域訊號。

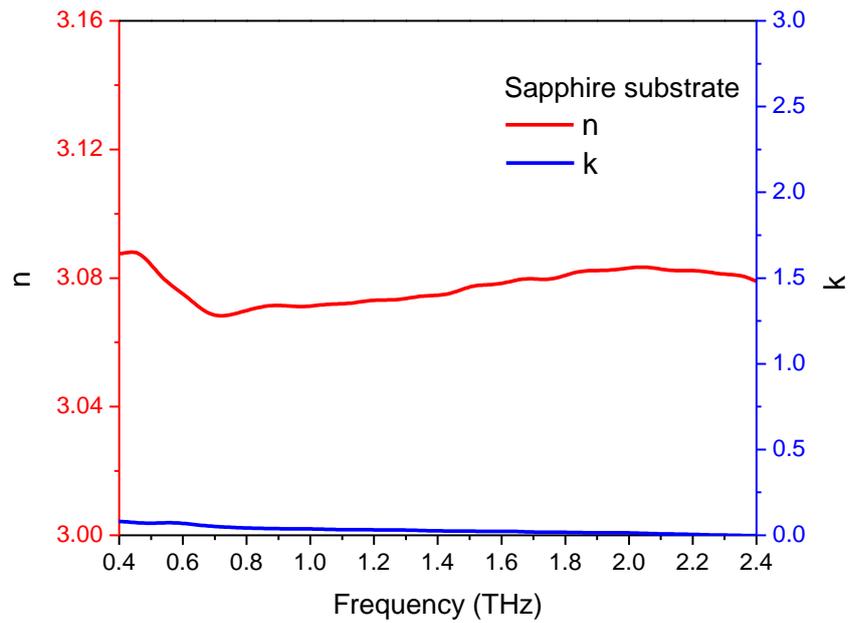


圖 5-5 sapphire 基板的複數折射率 n 、 k 。

5-2-2 GaAs 基板

圖 5-6、5-7 和 5-8 各為經 GaAs 基板的時域、頻域和導出的複數折射率值，其折射率 n 約為一個定值 ~ 3.6 ，與其它研究得到的數值和趨勢幾乎完全相同[20]。且由圖 5-8 的消光係數 k ，可知其 GaAs 基板對 THz 也幾乎沒有吸收，且其值遠小於折射率 n ，這意味著 (4.5) 式的一階近似結果仍是適用的。

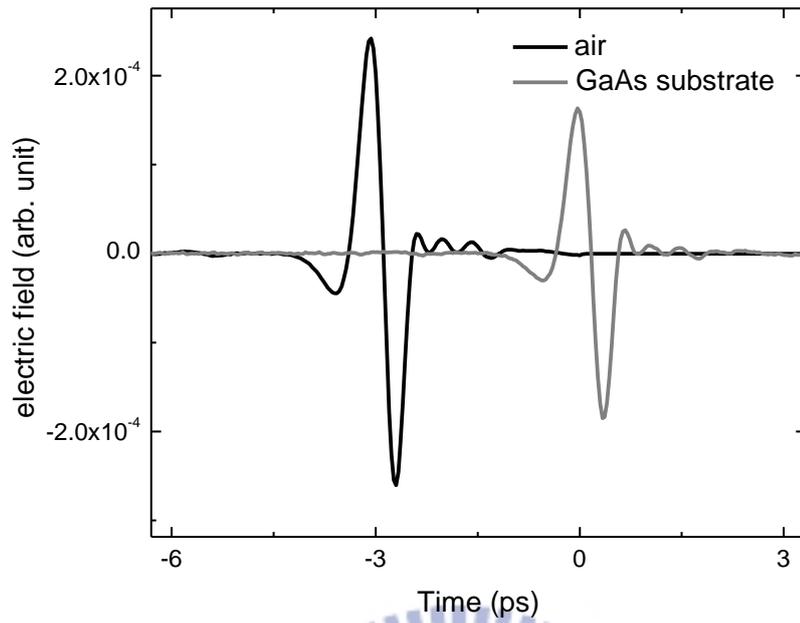


圖 5-6 經 GaAs 基板的 THz 時域訊號。

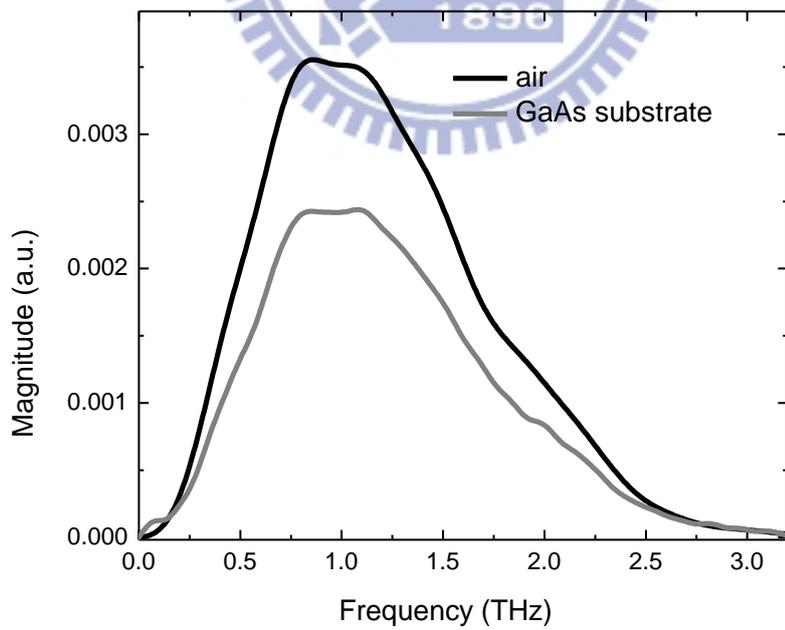


圖 5-7 經 GaAs 基板的 THz 頻域訊號。

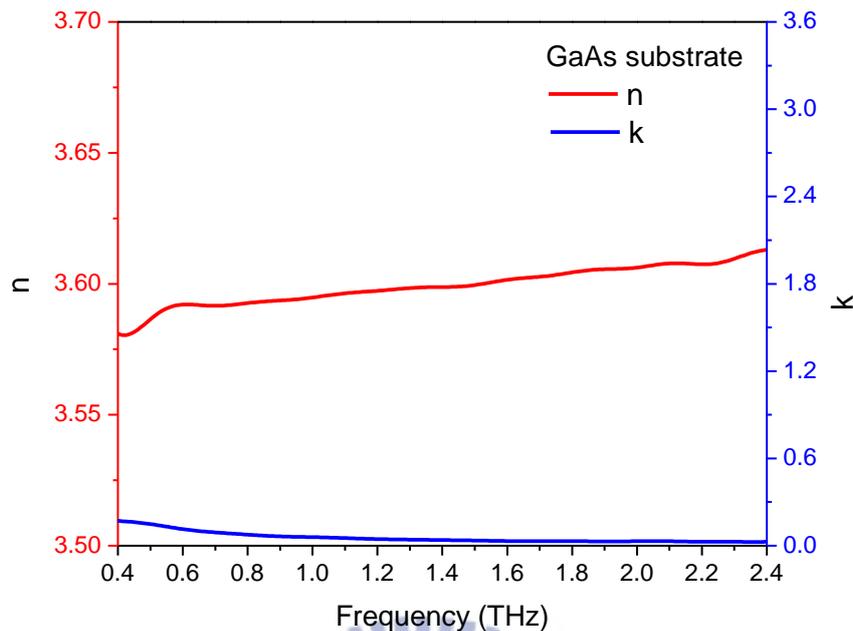


圖 5-8 GaAs 基板的複數折射率值 n 、 k 。

5-3 THz 經 ZnO 薄膜的量測結果

改變二元化合物的元素比例是為了找出最佳的元素流量比，以成長出最好的薄膜。在實驗上，即透過控制元素的流量比來達成此目的。成長條件和基本特性分析(能隙、晶格常數、晶界大小、PL 光譜、聲子模態等)均已於第三章中說明過。由第三章的 ZnO 薄膜樣品基本特性分析，可知其成長的最佳溫度落在 315°C 附近(圖 3-3、3-4、3-5、3-6)。在 THz-TDS 的量測中，共有五塊不同溫度成長的樣品，分別是 280 、 290 、 300 、 310 和 $320(^{\circ}\text{C})$ ，量測結果與討論如下面的幾個小節，第一小節為原始 THz 時域訊號與轉換後的 THz 頻域訊號，第二

小節為電磁理論導出的複數光學參數，包含折射率、消光係數、吸收係數、介電函數實部與虛部以及光學電導率，第三小節為理論模型的參數擬合，第四小節則探討其光參數和擬合物理量的物理意義，最後，第五小節為 THz 雜訊的分析。

5-3-1 時域訊號與頻譜

圖 5-9 和 5-10 各為其經過不同 ZnO 樣品的 THz 時域和頻域訊號。從圖可觀察到其五塊樣品的訊號變化都很小，但仍可鑑別，如圖 5-9(a)。此時域上的結果和之前有類似特性(背向散射)的 ZnO 薄膜的研究結果[10]是類似的，其變化都相當的小，但同樣地仍可鑑別。然而，仍有誤差是無法避免的，其主要影響誤差的因素是機械 (mechanical drift, delay line registration, etc.)造成的雜訊[31]，也就是系統造成的雜訊(systematic noise)，而非 random noise(laser intensity fluctuation, optical and electronic noise, jitter in the delay stage, etc.)。一般而言，background random noise 可透過鎖相放大器(lock-in amplifier)來降低，或透過一些雜訊處理方法來降低[38]，但對於 mechanical drift 和 delay line registration 造成的 systematic noise，則沒有太多的研究和探討，其困難之處在於無法直接觀測或定量 delay stage 的 drift，以及 drift 如何隨時間變化。因為系統雜訊的影響，故其導出的光參數會

有較大的誤差值，但從接下來的分析中會發現仍可得到反應載子傳導的訊息。而關於機械造成的雜訊之影響，會在本章的第五小節作更詳細的說明。

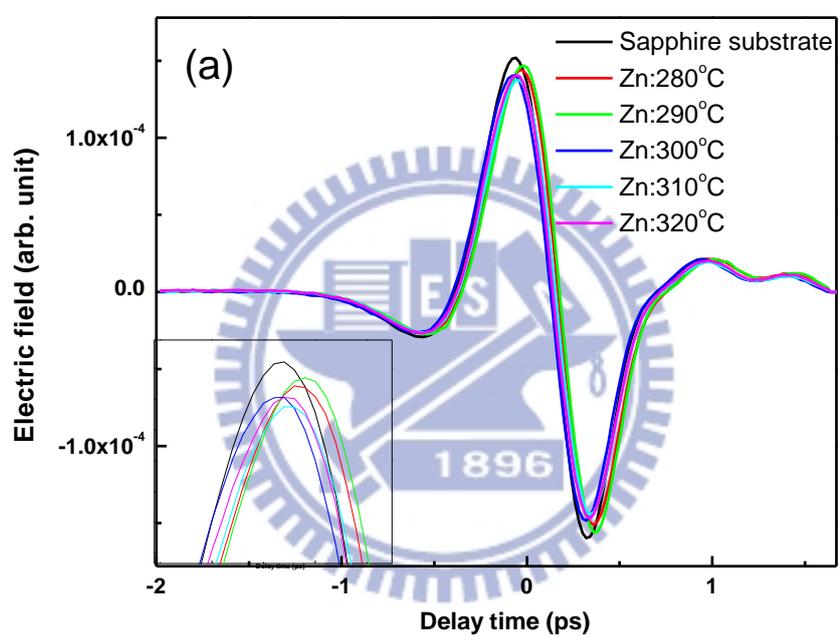


圖 5-9 經過不同 ZnO 樣品的 THz 時域訊號。

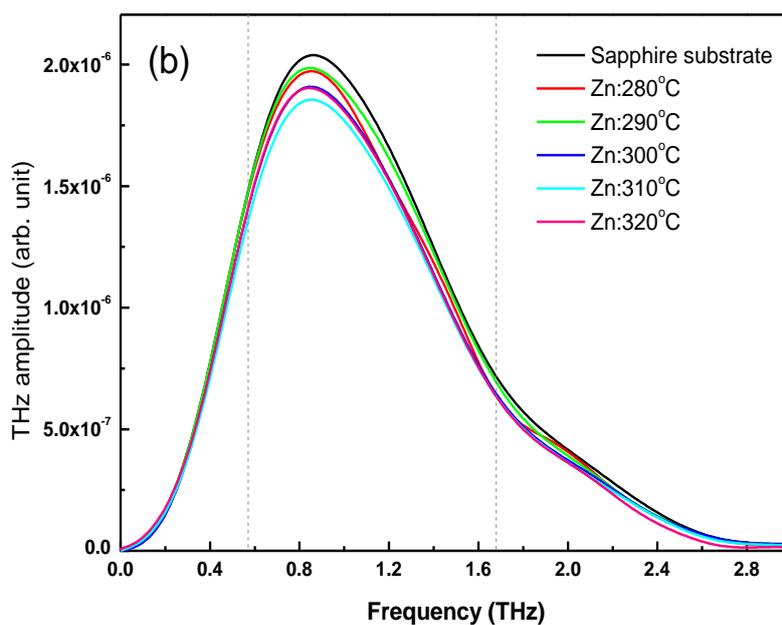


圖 5-10 經過不同 ZnO 樣品的 THz 頻域訊號。

5-3-2 複數光學電導率

圖 5-11(a)和(b)各為由第四章介紹過的電磁模型導出的光學電導率實部和虛部。從圖 5-11(a)的圖形中，可發現所有薄膜樣品的光導實部在頻域上的斜率皆為正的，這意味著直流電流（頻率等於零）的值被「壓抑」下來了，「壓抑」是指相對於原本的 Drude 特性，其最大值會發生於頻率等於零時，因此，當其最大值並不發生於此點時，就代表載子的運動特性並非 Drude 所描述的運動，因此，必須考慮其他的光導響應模型。觀察其特徵最類似於 Drude-Smith 模型，所以，下一小節即利用此模型來作擬合，並作物理意義的探討。此外，在圖 5-11(b)的圖形中，可發現 310°C 的光導虛部值為正的，而其它皆為負值，這

意味著其 c 值的絕對值較其他的樣品為小 (<0.5)，亦即趨向於 Drude 的特性[20][29]。事實上，第四章所探討的 Drude-Smith 模型兩大特徵，並非是複數光學參數中唯一且獨特的特徵，最常見的兩種對立解釋模型為 plasmon[33]或 bound exciton[34][35]的貢獻，但因為 plasmon 的貢獻主要來自 particle(size<THz wavelength)，且 plasmon 振盪的貢獻會和載子濃度密切相關，故可先排除掉 plasmon 的可能性；而因為 ZnO 薄膜特性是在室溫下做量測的，並且無被光激發，所以 bound exciton 的貢獻也會非常的小，在與 free carrier 的貢獻相比之下，可完全被忽略掉[10]。但值得注意的是，並非所有材料在室溫下的 bound exciton 貢獻(在 THz 的波段)都可被忽略掉，如 2010 年發表在 Nature 的一篇文章[35]即釐清了抑制 TiO_2 nanoparticle 和 nanotube 載子遷移率的來源，前者為 backscattering，後者則為 exciton-like 的 state。

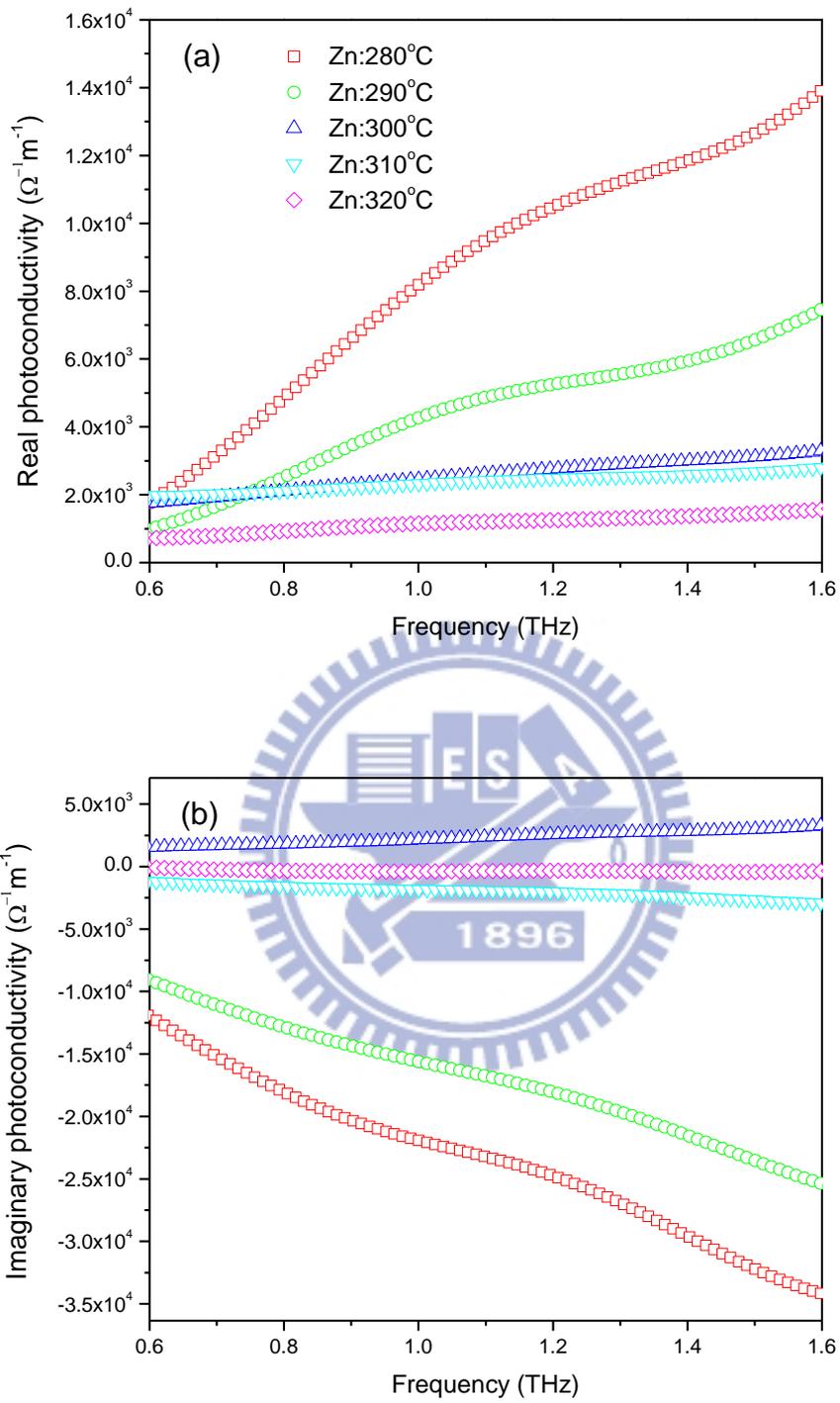


圖 5-11 不同 ZnO 薄膜在遠紅外波段的(a)實部和(b)虛部光導。

5-3-3 參數擬合

由於前一節的觀察和猜測，我們直接以數學模型擬合來比較 Drude

和 Drude-Smith 模型的差異。如圖 5-12，Drude 的模型無法很好地擬合數據，因此，這和前一節觀察到的光導實部趨勢不符 Drude 的模型是一致的。事實上，介電函數虛部的趨勢彎曲即意味著直流電流被抑制。在將介電函數虛部轉換成光導實部後(如圖 5-11(b))，即可明顯觀察到此抑制現象。圖 5-14(a)、(b)和(c)分別為參數擬合的電漿頻率 ω_p 、動量鬆馳時間 τ 和一次近似的 c 參數，而圖 5-14 的(d)和(e)則為擬合參數導出的載子濃度 $N = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2 m^*}{e^2}$ 和 DC 遷移率 $\mu = \frac{e\tau}{m^*}(1+c) = \mu_0(1+c)$ ，其中， ϵ_0 為自由空間的 permittivity， μ_0 為 Drude 遷移率， m^* 為載子的有效質量。

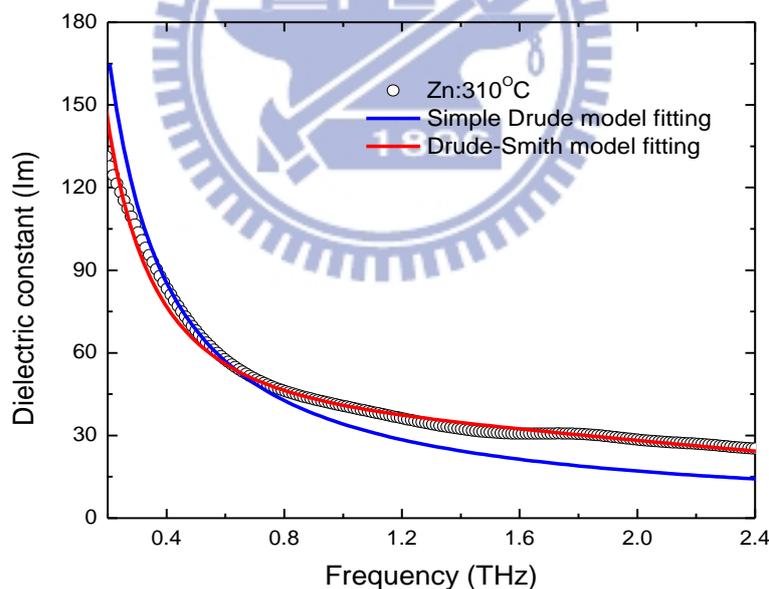


圖 5-12 Drude 和 Drude-Smith 模型的比較。

下圖 5-13 為不同 ZnO 光導的 Drude-Smith model 擬合曲線，其擬合出的電漿頻率、動量鬆馳時間和 c 值，呈現於圖 5-14 的(a)~(c)，而導出的載子濃度和遷移率呈現於圖 5-14 的(d)~(e)。

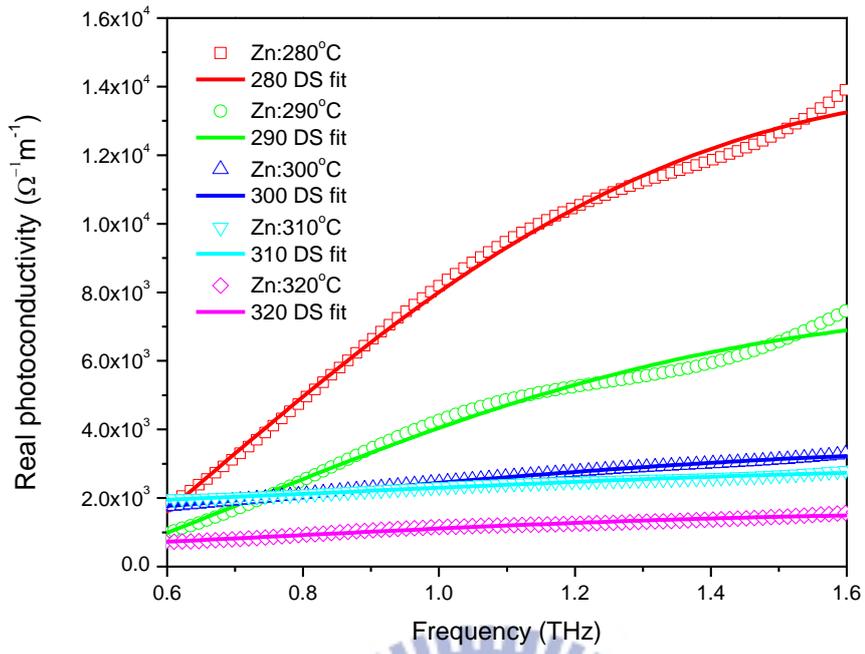
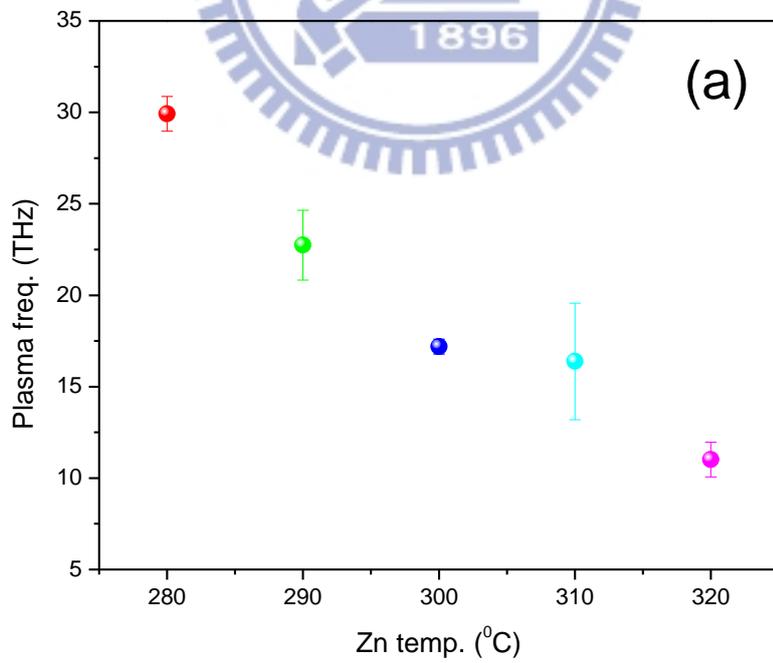
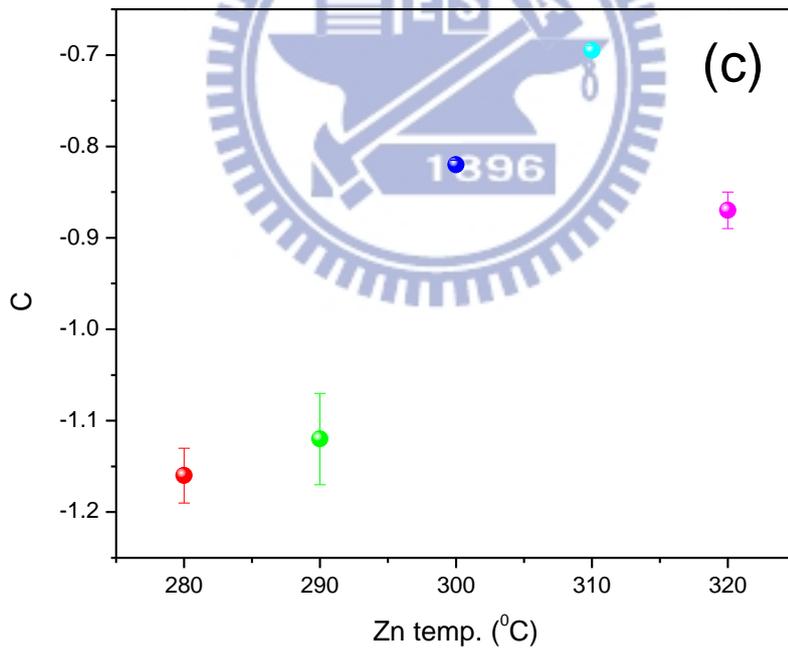
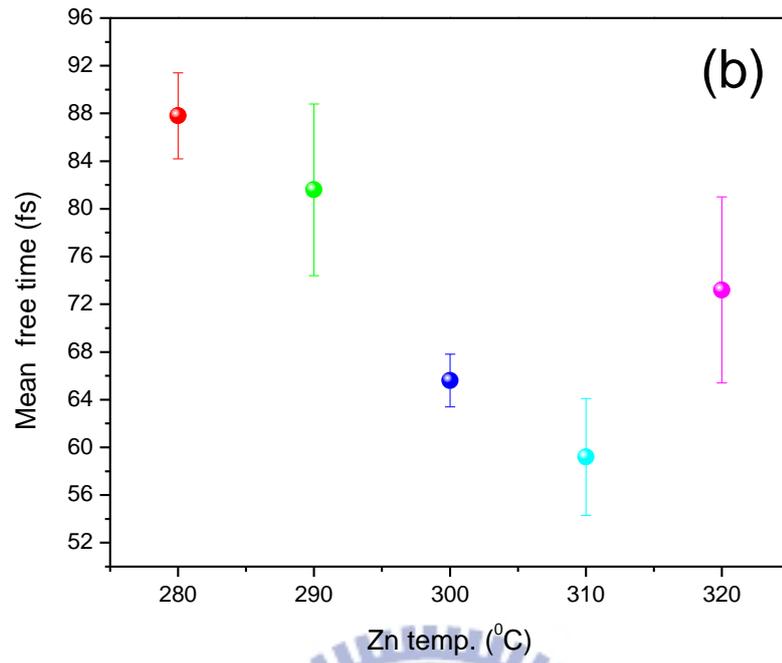


圖 5-13 利用 Drude-Smith 模型對不同 ZnO 樣品的光導作擬合。





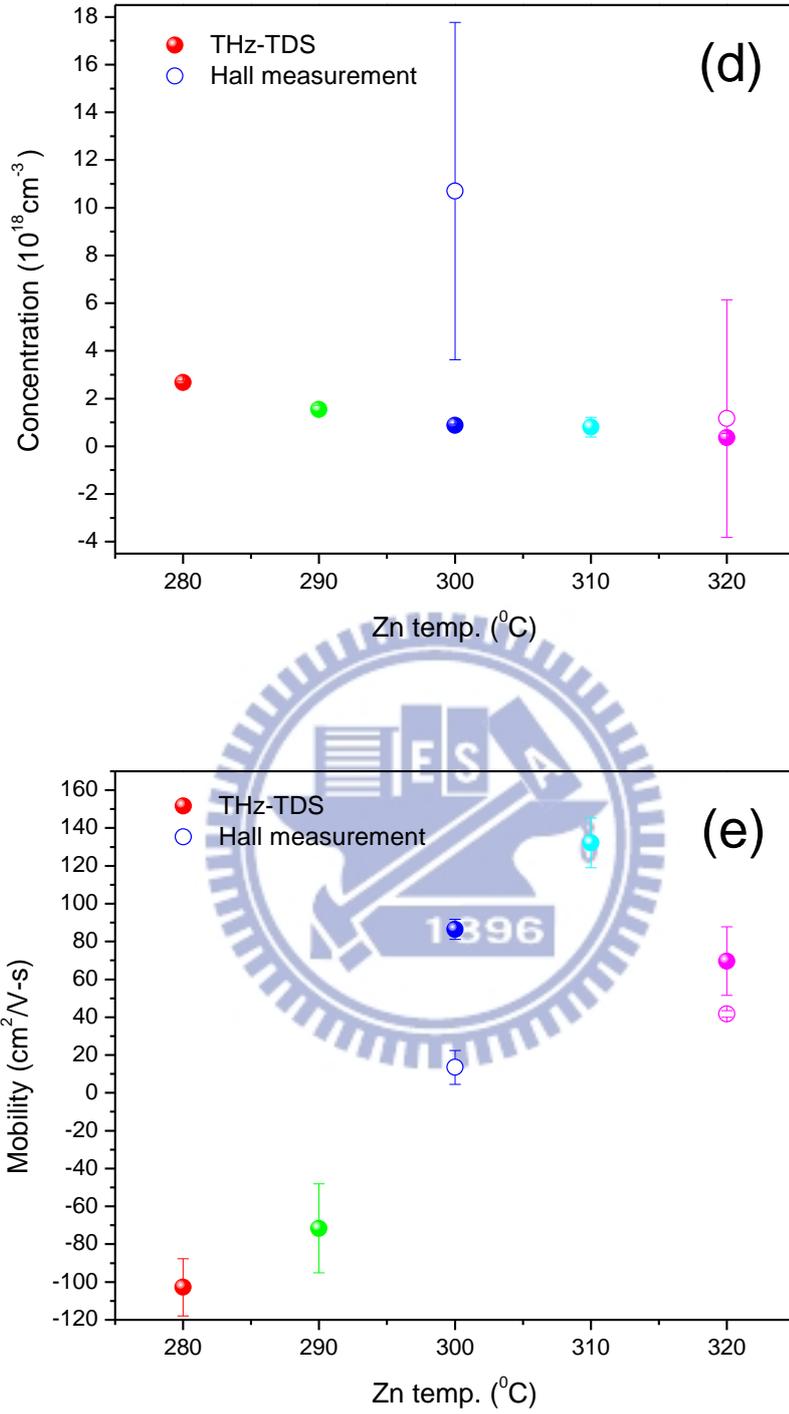


圖 5-14 Drude-Smith 模型擬合不同 ZnO 樣品所得之參數(電漿頻率、動量鬆弛時間、c 值、載子濃度和遷移率)與霍爾量測之比較。

5-3-4 物理意義的探討

ZnO 的本質為 n-type，施子(donor)的濃度通常會比受子(acceptor)大一個 order 以上，其電子的有效質量 $m^* = 0.24m_0$ ，大約為電洞有效質量的一半[10]，因此，主宰 THz 訊號變化的是電子而非電洞。所以，擬合的濃度、遷移率、c 值皆是指針對電子而言。接著，先從定性的部分來探討其物理意義，圖 5-14(d)為濃度與 Zn 溫度的關係圖，310°C 相對於 280°C 和 290°C 有較低的載子濃度，但相對於 300°C 和 320°C 則無太大區別，其趨勢大致與之前的研究[32]相同，即質性較好的薄膜有相對較低的濃度，但變化並不明顯。另外，就目前所了解的 ZnO 本質 donor，主要為 Zn interstitials、O vacancies 和 hydrogen[7]，所以當 ZnO 趨向 O-rich 的 region 時，多餘的 O 很可能會填補到本質的 O vacancies 上，也可能增加 O interstitials 和 Zn vacancies，因此反而可能會降低電子的濃度；相反地，當 ZnO 趨向 Zn-rich 的 region 時，電子濃度應該會明顯上升。但我們的結果和之前研究的結果[32]似乎與此推論相悖離，因此，主宰濃度變化的因素可能還有很多其它的 defect，這部分仍待日後釐清。

在圖 5-14(e)的遷移率中，310°C 相對於其他溫度有較高的數值，而這數值的差異主要來自 c 值大小的差異，因為在圖 5-14(b)中的 mean free time 並無太明顯的差異。在圖 5-14(c)中的 c 值趨勢大致和這套樣

品的質性趨勢相同，這意味著樣品的質性和 c 值大小有很強或直接的關係，而 c 值的物理意義為背向散射的強度或載子局域化的現象， c 值的值越接近-1 表示背向散射的強度越大或載子局域化現象會越顯著，越接近 0 時則恰好相反。因此， 280°C 和 290°C 的背向散射強度很大或載子局域化現象非常顯著(c 值略小於-1 的原因可能來自擬合誤差或系統誤差，因此會造成負的遷移率。但事實上，遷移率的值應該趨近於 0，意即 c 值極趨近於-1)，這極可能是因為在 O-rich 的區域中會有很多的缺陷，而這些缺陷會造成位能的微擾或不均勻分布 (strain, dislocation, vacancy, etc.)。因此，載子會很容易被局域化，而這會大大地降低載子的遷移率。而究竟主宰 c 值的來源為何呢？目前並無法完全釐清，因為可能的原因太多，且同時在改變，包含有區域的非秩序性、晶界、晶粒中的缺陷或(游離)雜質、晶體表面、帶正電的電洞或缺陷等因素，這些皆可能造成背向散射[10]。因此，如要釐清造成背向散射的原因，必須更嚴謹和精準地控制每個變因。

然而，從圖 3-6 中可大致了解 grain size 的趨勢，因此， c 值大小(背向散射機率)的趨勢有可能同時被 grain boundary scattering 和 defect scattering 所主宰。曾有一篇文章在探討 ZnO(by MBE)薄膜電特性和 growth rate 之間的關係[32]，其研究方法類似於本研究，亦是改變 Zn/O 的 ratio，再用 XRD、AFM、Hall 等方法來了解薄膜特性，他們發現

載子濃度並不隨 Zn/O 的 ratio 改變有太大的變化，但 growth rate 和 Hall mobility 之間有明顯的正相關，亦即 mobility 會隨 growth rate 增加而變大，因此他們認為 ZnO 薄膜的低遷移率 (~several tens of $cm^2/V \cdot s$) 是由 incoherent grain boundary scattering 所造成的，當 growth rate 增加，grain 就會變大，使得 boundary scattering 機率下降。類似地，有研究[41]也顯示當 ZnO 薄膜的 grain size 從 34 到 24 nm 時，mobility 會從 3.79 下降到 0.42 $cm^2/V \cdot s$ ，因此，作者認為抑制 mobility 的主要因素是 grain boundary scattering，次要因素為 defect scattering。所以，我們的研究似乎符合或驗證了他們的假設，但仍然不能排除 defect scattering 的影響，這稍後再作解釋。總而言之，這些研究[32][41]明顯地支持了我們對 c 值物理意義的假設。

由以上的探討可知， c 值可能與自由載子運動的 grain size 或平均位能擾動距離和 mean free path 的比例密切相關。如果背向散射是由 grain boundary 造成的，則當此空間比例越小於 1 時， c 值會越接近 -1，為何是接近而非等於 -1 呢？因為 grain boundary 上的位能障可能有部分穿透、部分反射，對 ZnO nanoparticle 而言，其反射率大約為 0.8[37]，而對 ZnO 薄膜的 grain boundary 而言，目前尚未知道其散射的特性。為了驗證此假設，必須作一些定量的計算，在我們樣品中的 mean free path 大約為 10.8~18.2 nm，而由 XRD 半高寬推算的 grain size

大約為 35~130 nm，因此比值大約為 2~12，將這比例對應到 2009 年 Phys. Rev. B 的這篇研究結果[37]，可發現不同樣品的比值和 c 值可以大致對應到，這意味著 ZnO 薄膜 grain boundary 的背向散射機率或反射率很大，抑制了自由載子的遷移率。

從定量的觀點來看，無論是霍爾量測或 THz-TDS 所量到的濃度和 mobility 數值（見圖 5-14(d)和(e)），都大致與其他 unintentionally doped ZnO 薄膜研究相同[10][32]，但仍有一明顯差異，即 THz-TDS 量到的 mobility 大都大於霍爾量測，關於這部分稍後會再作解釋。接著，要將 THz-TDS 和霍爾的量測作比較，但因為只有兩塊樣品能量測到數值，因此，針對此兩塊樣品 300°C 和 320°C 做比較。在圖 5-15(d)和(e)中，可明顯觀察到霍爾量測到的大小和 THz-TDS 量到的大小趨勢恰相反，亦即在霍爾量測的 mobility 中， $Zn:300^{\circ}C < Zn:320^{\circ}C$ ；而在 THz-TDS 中， $Zn:300^{\circ}C > Zn:320^{\circ}C$ 。為了解釋這件事情，先回頭來看圖 3-4 的表面粗糙度和圖 3-6 的 XRD 半高寬，皆可發現其 300°C 的質性較 320°C 為好，這意味著 THz-TDS 所量到的數值相較於霍爾更能反應樣品的特性。這是因為 THz-TDS 所測到的是整個塊材的平均特性，而霍爾經常只量到走表面的電子層，其厚度大約為 ~nm[44]，意即受到表面狀態的影響會較大，例如 ZnO 表面即有大量 Zn 缺陷造成的鐵磁相存在，且其表面的形貌可能也會影響結果。霍

爾也可能因為接點電阻不同或載子層厚度估算誤差而造成數值誤差。另外，THz-TDS 為交流電場(AC)，不同於霍爾的直流電場(DC)，其自由載子運動的空間大小是不同的，一般而言，頻率越高，其運動的空間範圍就會越小[40]，這意味著高頻和低頻的載子響應會因為材料空間的位能分布不均勻而造成很大的不同，例如當光頻率很高時，載子可能會「感受」不到晶界或缺陷造成的位能擾動，但當頻率慢慢降低時，就能「感受」到晶界或缺陷造成的位能擾動。這也說明了圖 5-12(a)中的實部光導為何會隨頻率上升而變大。

此外，在定量上，THz-TDS 的 DC mobility 數值與之前類似研究的數值[10] $\sim 84 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，都明顯地比 Hall 量測得到的數值 $5 \sim 60 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [10]還要大，即使考慮 ZnO 的 Hall factor[45]，仍無法解釋。曾有一篇 Phys. Rev. B 的文章[7]指出，DC mobility 較大是因為 Hall factor 的關係。這是不正確的，因為 Hall factor 的影響會導致光量測的濃度較電量測的大，但遷移率卻相對較低[42]。因此，必須尋求其它解釋。曾有研究[43]指出，ZnO 表面通道傳導的遷移率在室溫下 $\sim 10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 小於 bulk 的遷移率 $\sim 60 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，因此，造成差異的原因可能與 ZnO 表面的傳導通道有關，即 Hall 量測得到的遷移率可能並非 bulk 的特性，而是表面通道傳導的特性，而穿透式的 THz-TDS 量到的是 bulk 的特性。此外，也可能是因為霍爾 DC 量測會使電子走較

遠的距離，所以有較大的機率與 defect 碰撞，而使遷移率下降。

5-3-5 頻譜中振盪信號之來源

在圖 5-14 的光參數模型擬合中，可明顯觀察到光參數的震盪，而此震盪信號並無法用 Drude 相關的任何模型來解釋，因而必須尋求其它的解釋。為何這個部分有其研究的意義和重要性呢？因為有很多研究都顯示了此一現象[6][7][10][20][21][35][36]，但真正的原因卻未被釐清。一般而言，此頻域上的震盪訊號會被視為 Febry-Perot effect 或 phonon or multiple phonon modes 或 random noise 造成的影響[38]，但也曾被解釋為雜質造成的阻尼震盪[36]。因此，為了釐清真正的物理機制，深入了解此一震盪訊號的真正來源就顯得非常的重要，否則可能會產生錯誤的物理解釋。

在圖 5-11 或 5-12 中，皆可以明顯觀察到，對不同的樣品而言，其震盪的波峰和波谷位置大致相同，這意味著其震盪訊號並非來自 Febry-Perot effect，因為此效應會和薄膜厚度密切相關。此外，因為在導出光參數的電磁理論中已考慮多重反射，因此其震盪訊號應與 Febry-Perot effect 無關。而在 0.2~2.0 THz 的波段中，並無 phonon or multiple phonon modes 的存在，因此，也可排除此可能性。至於是否是 random noise 的影響？由之前的雜訊模擬與分析的研究中[39]，可了解到 random noise 並不會造成這樣的震盪現象。那是否有可能為

雜質造成的阻尼震盪呢？因為此研究[36]的結果並無在之前相同薄膜的研究中被發現，且此研究的擬合曲線仍與數據有很大的誤差，因此，其結果和解釋是值得被懷疑的。所以，為了釐清訊號震盪的來源，必須假設其它的可能性。

在本研究中，將利用時域和頻域上的雜訊分析來幫助了解震盪訊號的來源。其雜訊分析的步驟如下：一開始先連續量測 5 次 THz 的時域訊號(如圖 5-15，再將每一次的訊號減掉五次平均的訊號後，即可得圖 5-16，從圖 5-16 中可清楚觀察到不同次量測訊號之間的差異，而很有趣的是，其訊號差異的波形很像原始的量測訊號，且其波峰大約延遲了 250 fs。此外，將其訊號差異做 FFT 後，可得到類似於原始訊號的頻域分布，如圖 5-17。接著，先對每一次的時域訊號作 FFT，再將個別的 FFT 頻域訊號減掉其 FFT 訊號的平均值，即可了解其雜訊在頻譜上的影響，如圖 5-18。事實上，從此時域上的分析結果即可預測其在頻譜上的影響，因為這就很像 Fabry-Perot 的效應，會使頻譜上的訊號產生震盪。總之，以上的分析證明了此震盪訊號是系統本有的，與量測樣品完全無關。最後為了更清楚了解此雜訊對光參數的影響，以 Zn:320°C 的薄膜當例子，圖 5-19 為介電函數虛部差異和 FFT 頻域訊號振幅差異在頻域上的關係圖，顯示了震盪的強關聯性，因此，可確定光參數震盪訊號的來源是來自不同次量測的訊號差異或雜

訊。而此雜訊是來自 mechanical drift 和 delay line registration[31][39]，為系統上的雜訊，並非電子(detector)或光學(laser fluctuation)的 random noise[38]。所以，主要限制 THz-TDS 訊雜比或量測極限的雜訊並非 random noise，而是系統上的雜訊，因此，如能更了解 mechanical drift 隨時間的定量變化，就能使系統雜訊對光參數的影響降到最低，但這相當的困難，因為無法在 delay stage 上直接觀察到。有些研究為了去掉震盪的訊號，會補較少的時域訊號點，以將頻域的解析度降低，但此方法很可能會去掉真實的訊號，並非最佳的方法。曾有研究[31]對連續的 16 次量測做分析，發現其訊號差異有一定的規則性，在 7~10 次的量測有最小的系統誤差，而這是指相對於平均值而言。事實上，曾有研究[39]用數學方法來定量所有雜訊對 bulk 光參數 n 、 k 的影響，他們也發現影響最鉅的是系統雜訊，這結果支持了我們的結論。此外，以後只要使用本研究的雜訊分析方法，即能辨別是否有 phonon or multiple phonon modes 的存在，這對於研究生物分子在遠紅外波段的共振模態相當的重要，如 collective motion；也能釐清 defect 是否會使自由載子的運動(Drude behavior)變成阻尼震盪運動(damped harmonic oscillation)[36]。如果此研究[36]考慮系統雜訊影響，也許很可能會發現其震盪的波峰和波谷落在雜訊的波峰和波谷上，但如果沒有對應到，則表示其震盪訊號隱含有真實的物理機制。

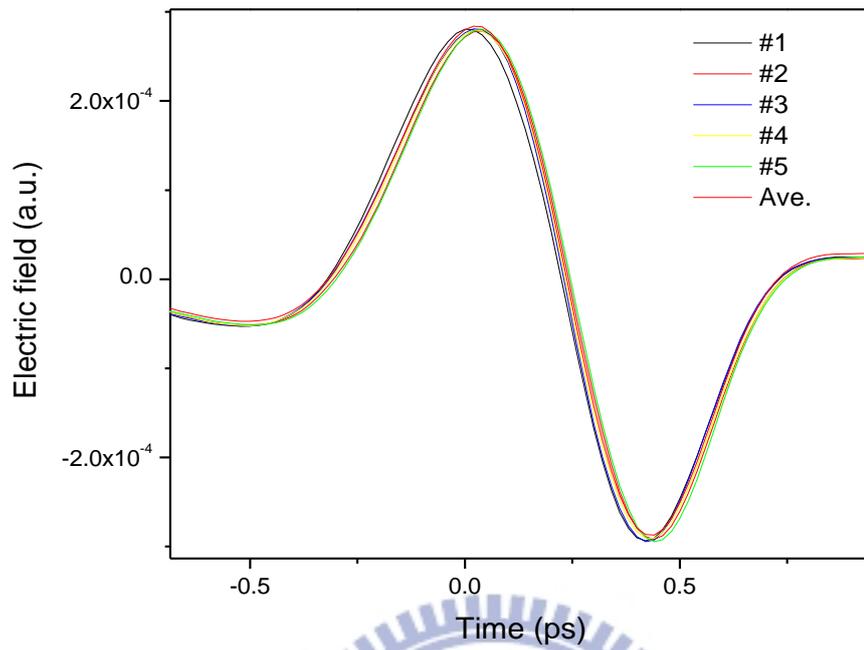


圖 5-15 連續 5 次量測的 THz 時域訊號。

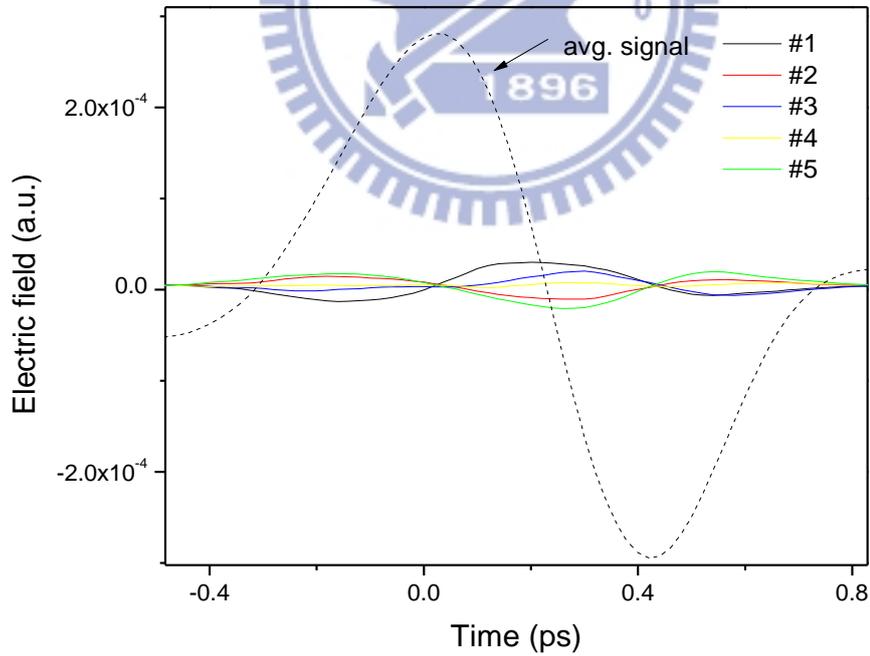


圖 5-16 將圖 5-15 的時域訊號減掉其平均值。

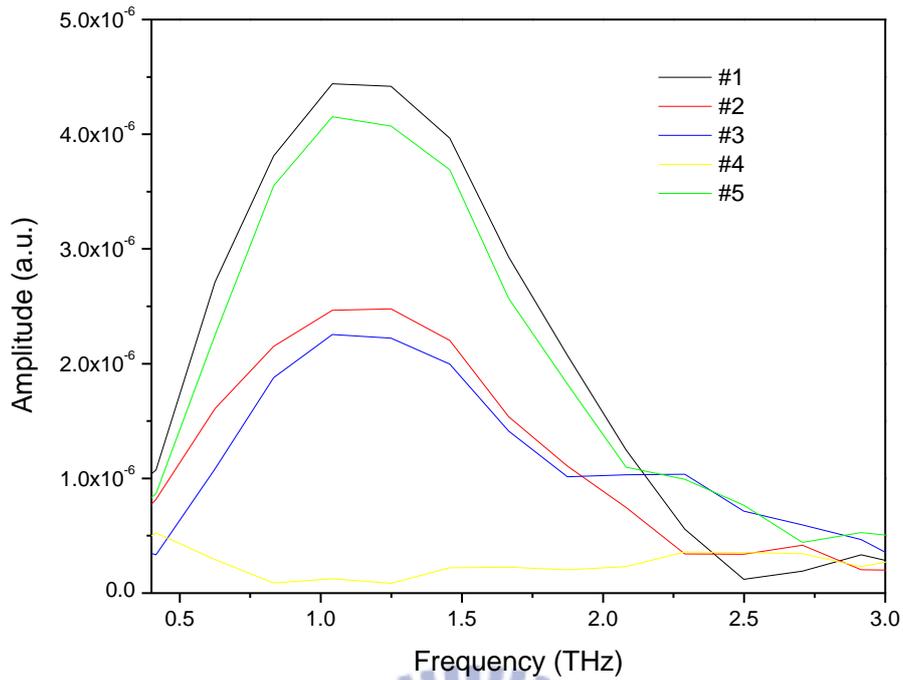


圖 5-17 對圖 5-16 的時域訊號作 FFT。

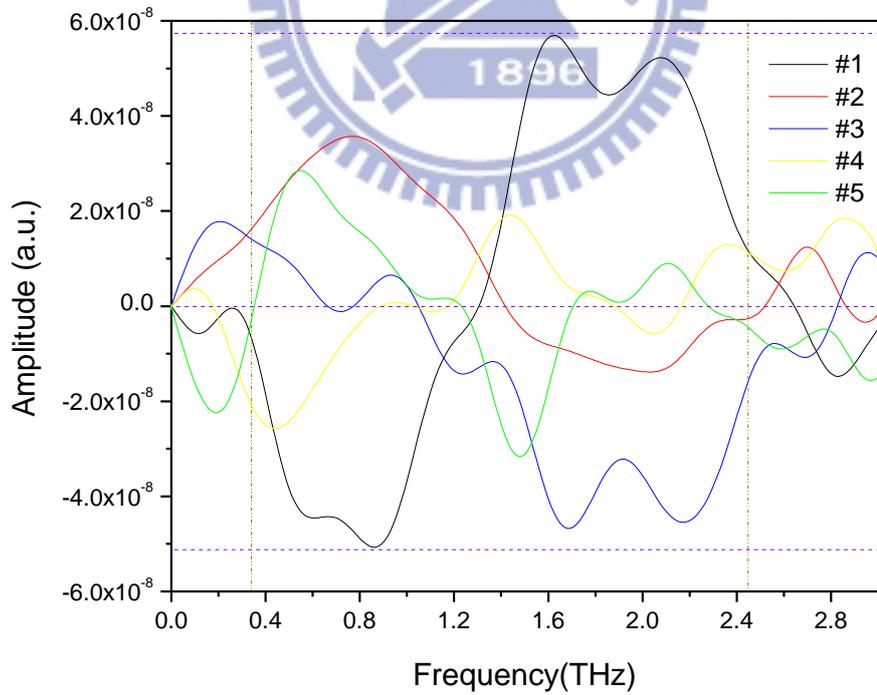


圖 5-18 對圖 5-15 的時域訊號作 FFT，再減掉其平均值。

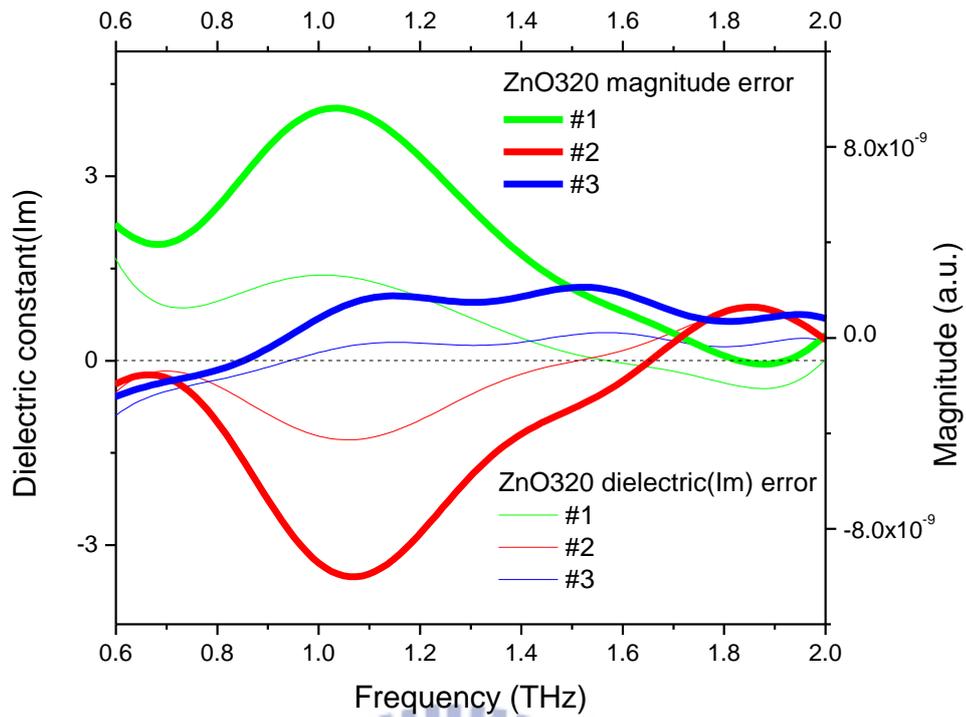
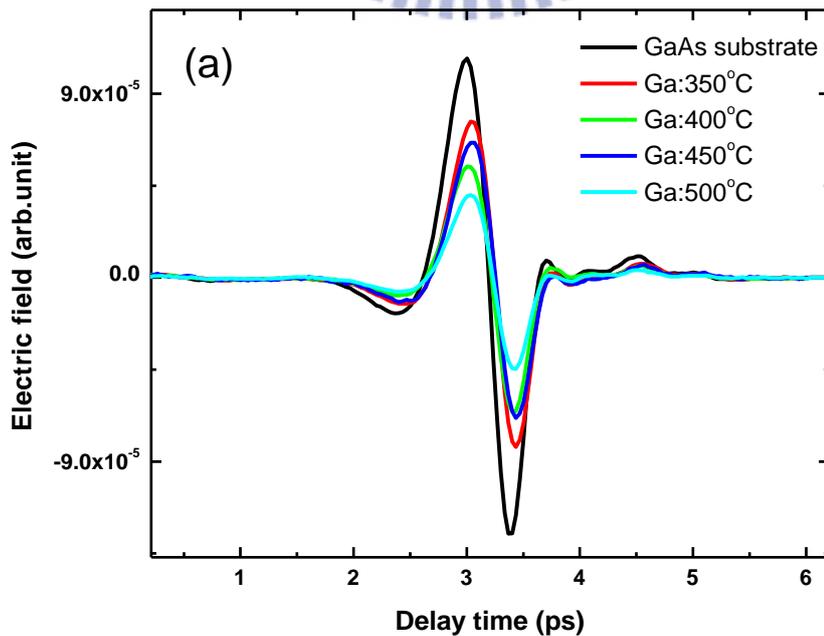


圖 5-19 雜訊造成的介電函數虛部差異與 FFT 差異的關係圖。

5-4 THz 經 Ga:ZnSe 薄膜的量測結果

5-4-1 時域訊號和頻譜



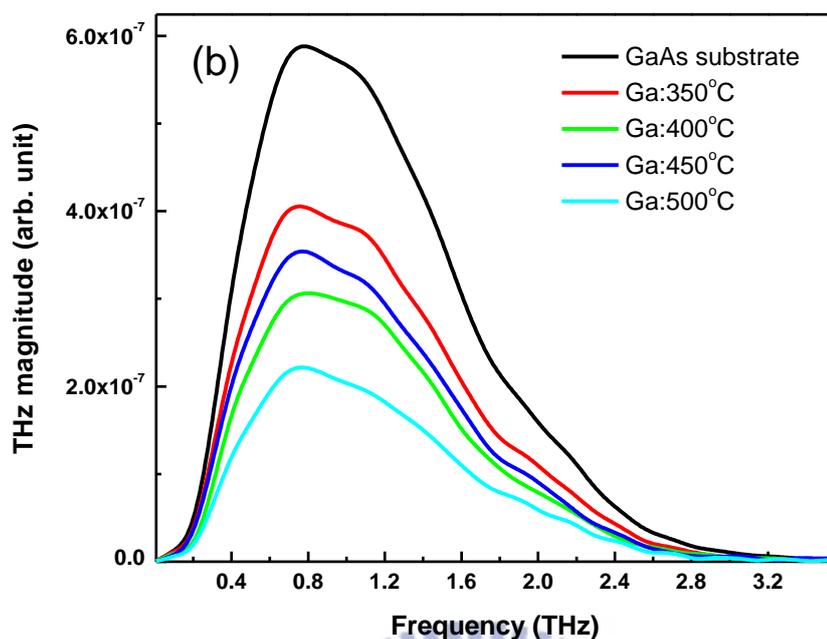


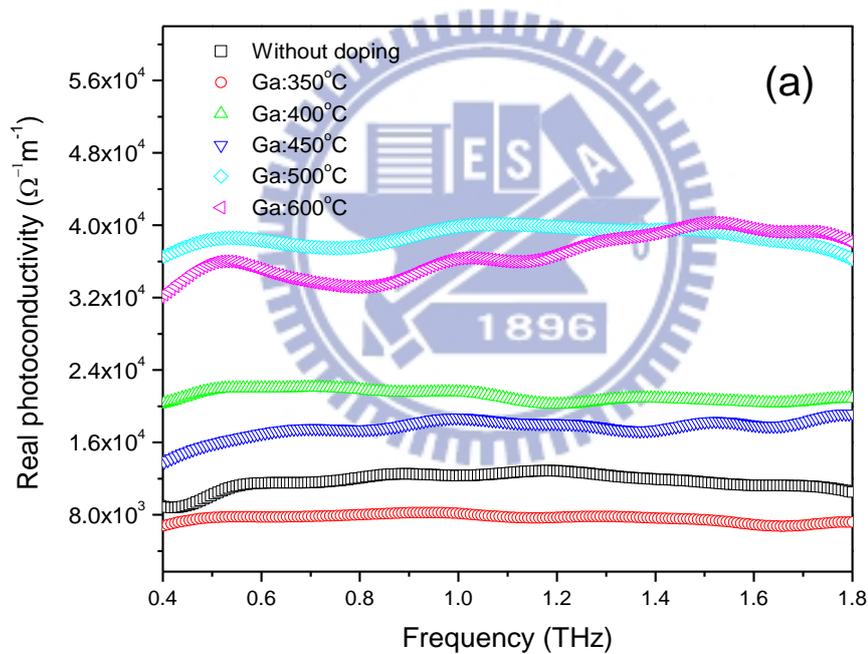
圖 5-20 經不同 Ga:ZnSe 薄膜的 THz(a)時域訊號和(b)頻譜。

上圖 5-20 為不同 Ga 摻雜溫度的 THz 時域訊號和其傅立葉轉換之頻譜訊號。而無論是時域或頻域訊號，皆有很好的鑑別度。

5-4-2 複數光學電導率

圖 5-21 的(a)和(b)分別為電磁理論導出的光學電導率實部和虛部。在圖(a)和(b)中可觀察到其光學電導率實部和虛部皆無明顯或線性的規律，這和下一節要探討的擬合數值變化趨勢有很大的關係，而不同參數的物理意義則留待 5-4-4 小節再多作探討和解釋。同上一節 5-3 對 ZnO 的探討，同樣地為了選擇適當的擬合模型，必須先觀察光學參數的在頻域上的趨勢和特徵。首先，在圖(a)中的光學電導率實部在頻域上的趨勢明顯地並不符合 Drude 所描述的實部光導特徵，其特徵

為最大值出現在頻率等於零時或 DC；其次，圖(b)中的光學電導率虛部皆為負值，這也與 Drude 所描述的虛部光導特徵不符，其特徵為正值。因此，對此系列樣品所選擇的擬合模型與上一節相同，亦即選擇 Drude-Smith model。至於為何排除掉其它可能性，其理由同上一節所探討的，在此不再贅述。



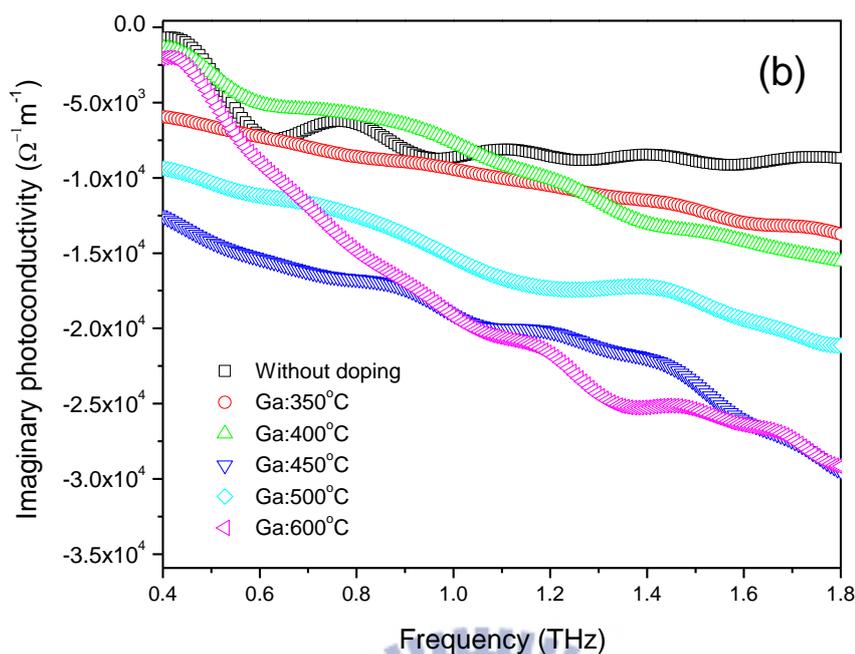


圖 5-21 不同 Ga:ZnSe 薄膜在遠紅外波段的(a)實部和(b)虛部光導。

5-4-3 參數擬合

下圖 5-22 為不同 Ga:ZnSe 薄膜實部光導的 Drude-Smith 模型擬合曲線，大致上可以擬合的很好，其 Ga 溫度從 350°C 至 600°C，並與無摻雜的薄膜作比較，。值得一提的是，光學參數上的震盪並無真實的物理意義，詳細的原因與探討可參考 5-3-5 小節。圖 5-23 為圖 5-22 擬合出的電漿頻率、動量鬆馳時間和 c 值以及導出的濃度和遷移率，並且與霍爾量測作比較。而其擬合參數的變化和物理意義的解釋以及討論，皆會在下一小節 5-4-4 作更詳細的探討。

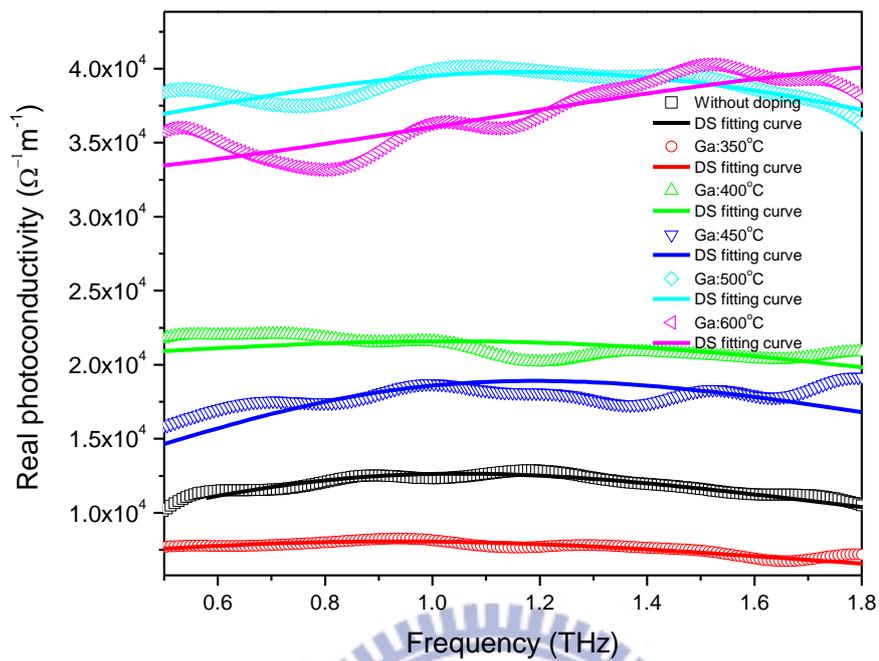
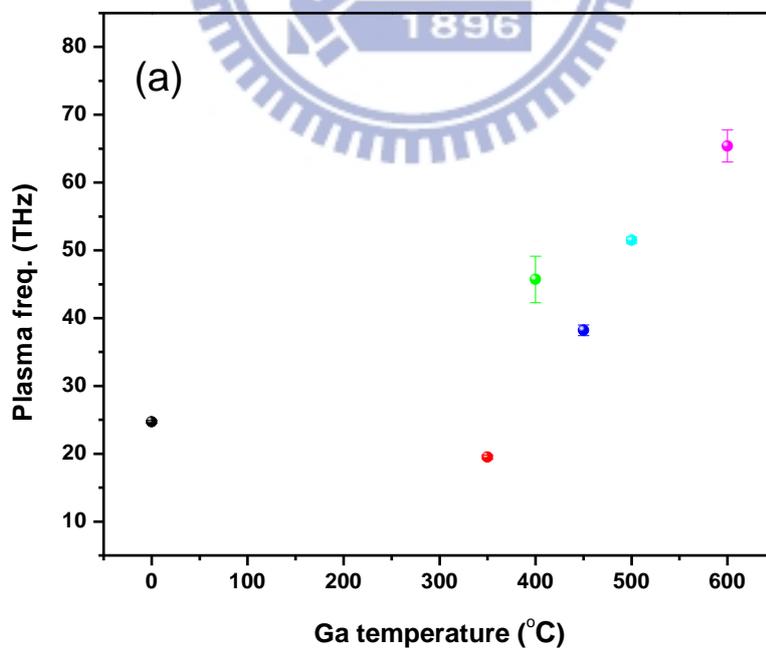
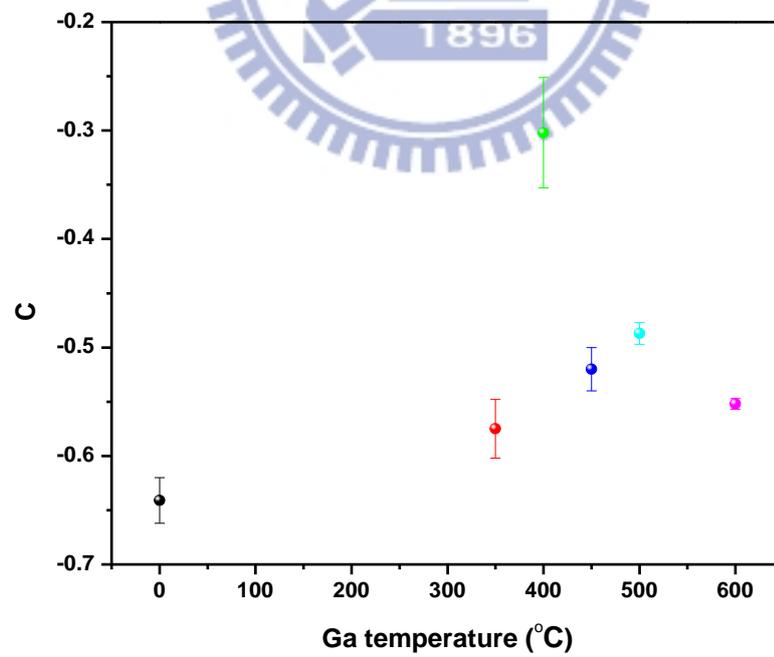
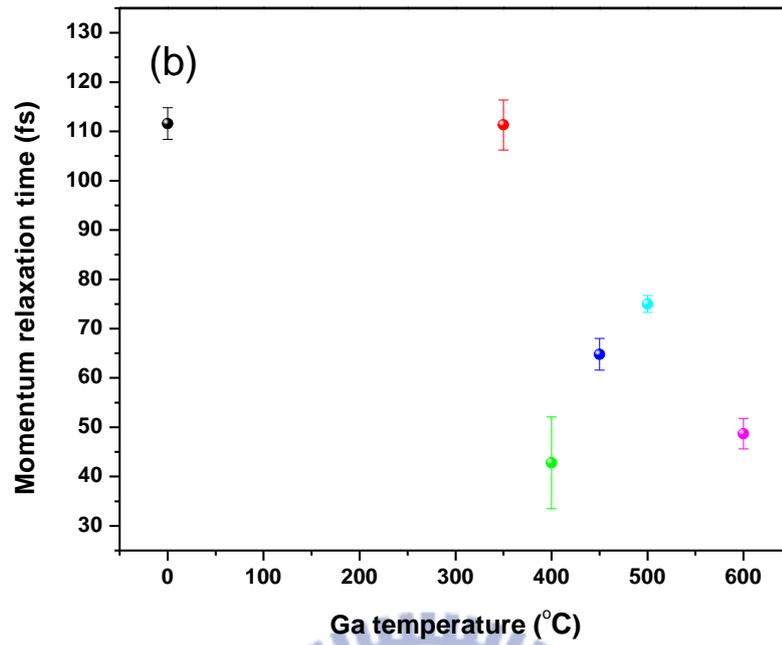


圖 5-22 利用 Drude-Smith 模型擬合不同 Ga:ZnSe 薄膜的光導。





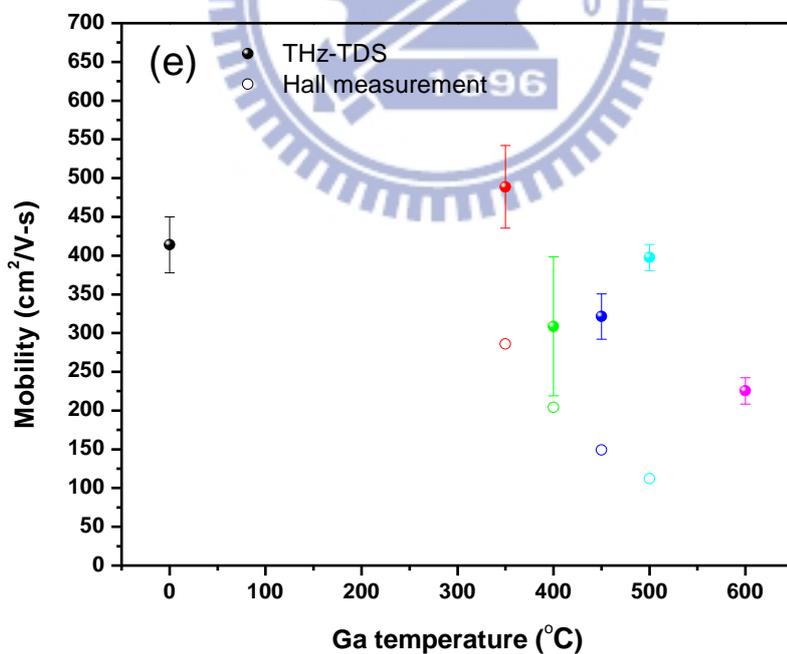
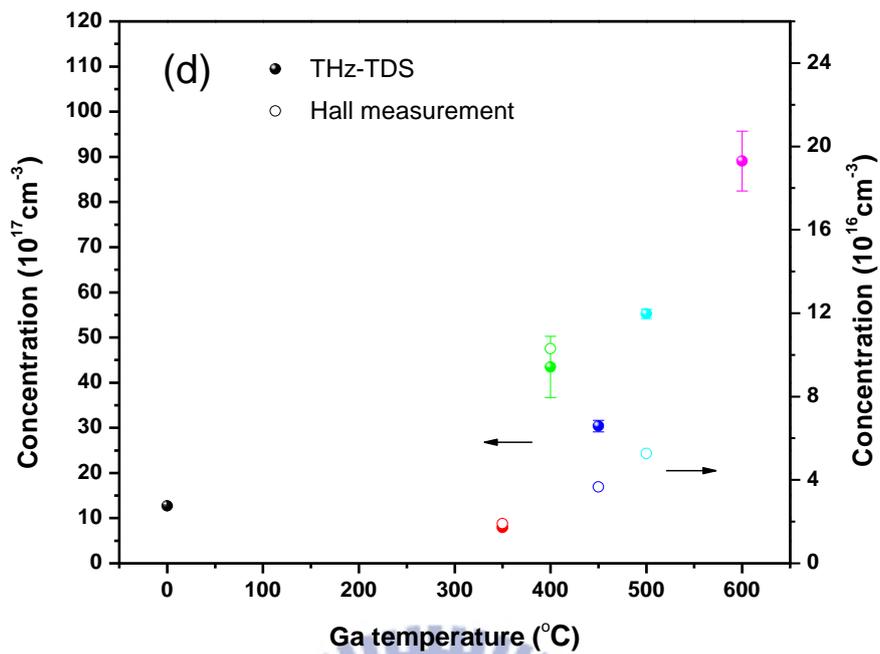


圖 5-23 Drude-Smith 模型擬合不同 Ga:ZnSe 薄膜光導所得之參數(電漿頻率、載子濃度、動量鬆馳時間、c 值和遷移率)與霍爾量測之比較。

5-4-4 物理意義的探討

在圖 5-23(a)~(c)的擬合參數圖中，可明顯發現其隨 Ga 溫度變化的趨勢皆並未呈線性或規律的變化，而是出現相當不規則的變化。圖 5-23(a)電漿頻率的趨勢呈現類似「W」形狀的變化，而圖 5-23(b)和(c)的動量鬆弛時間和 c 值則呈現類似「M」形狀的變化，但需注意的是，這三個擬合參數的變化轉折位置並不一致，這意味著 Ga 摻雜薄膜的載子特性隨著 Ga 溫度上升出現了一些特別和複雜的變化，因此，接著要以摻雜溫度作為探討的主軸來理解此變化的過程。在圖中顯示的誤差是參照其它研究[7][10]的處理方式，作者 Jason B. Baxter 認為其擬合的數值點趨勢可信度很高，但其實此誤差並不大，因此文章中的誤差是否真是 90% confident band 的誤差，需要再去驗證，且不同次實驗的誤差才是擬合參數誤差的更大來源，因此誤差的選取範圍需要日後更深入的探討，才能確定誤差大小。此外，5-3 和 5-4 小節的擬合方法皆是參照之前的研究[46]。在一開始的最低摻雜溫度 350°C 時，電漿頻率(或濃度)較無摻雜的薄膜略小一些，而動量鬆弛時間則略大，從圖 3-10 的 PL 近能隙光譜中可發現 350°C 較無摻雜的薄膜變化很小，且 Raman 光譜也尚未出現新的 peak，亦即 Ga 濃度很低而不致太大地影響晶體或載子的特性。然而，c 值卻出現了較大的變化，這很可能和背向散射中心的數目變化有關，而同上一節所探討

的，先假設此中心為晶界造成的，而排除掉其它晶粒雜質造成的影響，以簡化問題。然後，為了容易解釋其它溫度的情況，必須先證明此假設。將圖 5-23(c)的 c 值大小和 XRD 的半高寬倒數對溫度軸作關係圖，即可發現它們有很強的關聯性，都呈現了類似「M」形狀的變化，而除了 450°C 以外大致呈線性關係。因此， c 值極可能和晶粒大小密切相關，亦即晶界極可能為背向散射中心的主要來源。此外，以同樣的方法對 ZnO 系列薄膜作類似的關係圖(圖 5-25)，也發現了其強烈的關聯性，而圖 5-26 則直接顯示了 c 值和晶粒大小的正相關，這分析結果支持了前一節的結論。事實上，如前一節 5-3-4 所探討的， c 值應和晶界與載子平均自由徑的比值相關，所以，必須要再考慮此比值才能釐清真正的關係。此外，圖 3-7 的成長速率變化圖並未和 XRD 的半高寬呈線性關係(但在 450°C 附近都同樣出現了轉折)，這意味著成長速率未必和晶粒大小呈線性相關，因此，之前的研究[32]並未計算其晶粒大小，則直接斷定「成長速率越大，晶粒越小，遷移率越低」的因果結論是不夠周全的。而影響成長速率和晶粒大小關係的原因仍待日後被釐清。溫度上升到 400°C 時，載子特性有非常大的變化，電漿頻率明顯變大且鬆弛時間明顯變小，這意味著某種原因讓電子濃度上升，並且增加了載子的散射率，因此，此原因很可能與 Ga 造成的雜質和缺陷密切相關。此外， 400°C 相較於前後溫度的電漿頻率和鬆

弛時間為一明顯的轉折點。而在圖 3-10、3-11 和 3-12 中，都可觀察到當 Ga 到達 400°C 後，開始明顯出現雜質造成的影響。圖 3-10 的 PL 近能隙光譜顯示 400°C 開始被 Ga donor-intrinsic acceptor recombination 給主宰，亦即電子和 Ga donor 有了很強的作用，這意味著濃度變大和散射率的增加極可能是由 Ga 雜質或 Ga 相關的其它晶相(如 ZnGa₂Se₄)和缺陷所造成的。當 Ga 到達 450°C 後，鬆弛時間較 350°C 為高，而濃度則明顯較低。而電漿頻率(或濃度)則大致隨溫度上升而增加(除了 400°C 以外)，這表示載子有摻入薄膜中。到了 500°C 時，近能隙 PL 完全由 Ga donor-intrinsic acceptor recombination 給主宰，這意味著電子和 Ga donor 的交互作用越來越強，且深層能階的影響也越來越大，此外，在變溫的 PL 中可發現先紅移再藍移的現象，亦即可能出現了 complex localized state，而這和 Ga 的濃度上升有關。而 Raman 光譜的半高寬也明顯地變得很大，並有新的 peak，這顯示了晶體的結構開始朝向多晶的複雜結構。因此，這些資料皆可解釋為何在 400°C 以後，鬆弛時間出現了明顯的下降，亦即是因為這多晶的結構(如 GaSe, ZnGa₂Se₄ 等等)和更多的游離 Ga 雜質造成了額外的均向散射中心，且以後者為主要來源，而深層能隙的缺陷是否造成均向或非均向散射，尚無法判斷。而非均向散射中心則是由晶界所主宰。而到了 600°C 後，PL 的近能隙完全消失了，完

全被深層能隙主宰，且 Ga 雜質變得更多，因此，均向散射中心的數目變得更多，導致均向散射率變大或鬆弛時間變得更小。最後，與霍爾量測作比較，在圖 5-19(d)中的趨勢和圖 3-13 中霍爾在室溫下量測得到的濃度趨勢大致相同(除 500°C 外)，但數值卻差了將近 10~50 倍，其溫度越高相差越大，目前仍無法確切了解造成此差異的原因。另外，值得注意的是，400°C 的濃度明顯地較前後溫度為高，且霍爾量測的結果也同樣出現此特別的現象，目前原因尚未被釐清。但在此溫度的遷移率並無出現奇特的變化，這可由前面的鬆弛時間和 μ 值來解釋。將圖 5-19(e)的遷移率數值和圖 3-13 的霍爾量測作比較後，可發現其變化的趨勢大致上是相同的，但數值卻差了 1.5~ 2 倍，500°C 則相差較多，大約 3.5 倍，造成此差異的原因可能同上一節 5-3-4 對 ZnO 薄膜所作的探討，亦即表面和 bulk 的載子特性可能存在差異或是霍爾 DC 的載子運動距離較長，容易受到更多的雜質散射[7]。而 THz-TDS 導出的 Drude 遷移率大約等於 500~1000($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)，與 bulk 的數值大約相同，落在合理的範圍。另外，由於摻雜可能會影響電子的有效質量，而在本實驗中，都是假設同樣的有效質量來計算，所以，遷移率和電子濃度的值可能都必須再被修正，但因為在 500°C 以前的能隙並無太大的變化，亦即尚未完全轉變成其它的晶相，因此，有效質量的變化可能不會太大，但是否會影響濃度和遷移率趨勢，則仍需

以實驗來驗證。

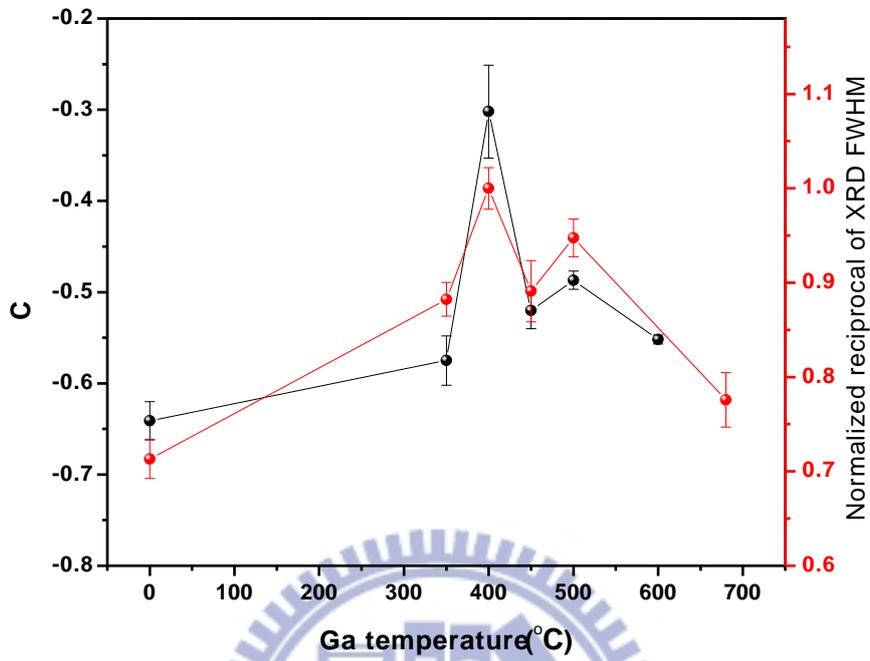


圖 5-24 不同 Ga:ZnSe 薄膜的 c 值與 XRD 半寬的倒數之比較。

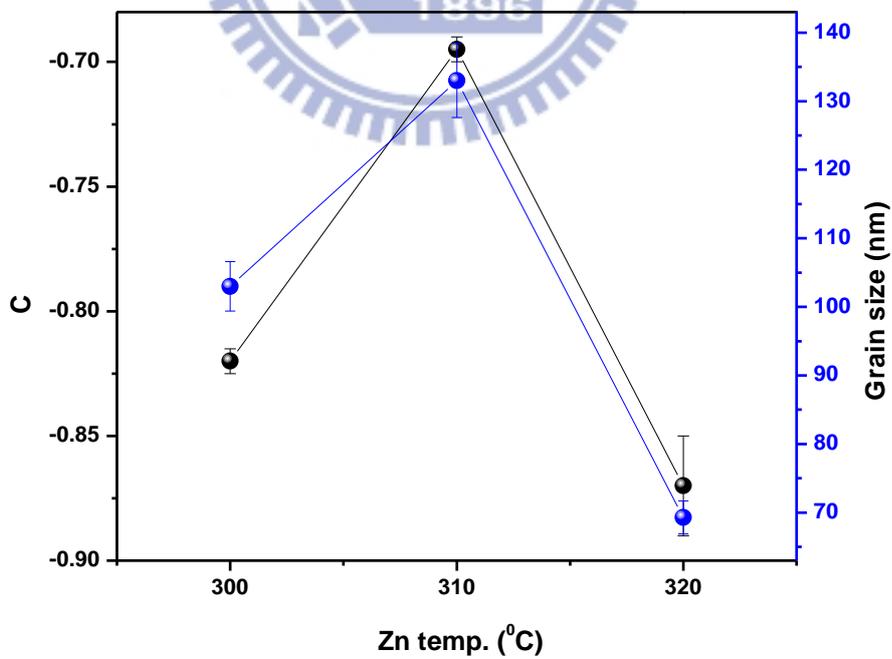


圖 5-25 不同 ZnO 薄膜的 c 值與 grain size 隨 Zn 溫度的變化。

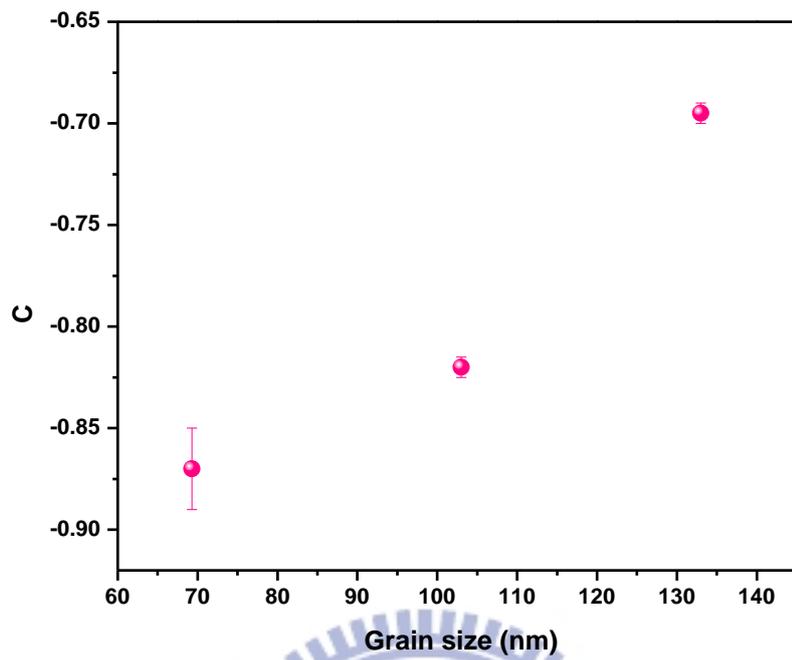


圖 5-26 不同 ZnO 薄膜的 c 值與 grain size 關係圖。



第六章

結論

利用 THz-TDS 不僅能了解半導體薄膜在遠紅外波段的光學特性，還能得到載子濃度和遷移率。此外，還能揭露微觀的載子動態機制。在本研究中，為了解決一次近似解析法遇到的困難，將近似擴寬到二次近似，而這也是此電磁模型近似的極限，最後，再將光參數代回原理論檢證模型的適用性和正確性。利用 Drude-Smith 模型可以很好地擬合光參數值，反映了樣品的背向散射傾向或載子局域化，而這是霍爾量測所無法獲得的訊息。在改變元素比例的 ZnO 這一系列樣品中，藉由和霍爾量測的定量比較，佐證了 THz-TDS 的適用性。在擬合參數中的 c 值強烈地反映出樣品的品質，主因為 grain boundary scattering，次因為 defect scattering。此外，藉由雜訊分析釐清了光參數震盪的來源，主要來自於系統造成的雜訊。而在摻雜 Ga 的 ZnSe 這一系列樣品中， c 值呈現不規則的變化，但也同樣強烈地與晶界大小相關，顯示了晶界的非均向散射性；而動量鬆弛時間則在 Ga 濃度大於 350°C 時明顯變小，而其主要來自均向散射中心數目的增加；電漿頻率(或濃度)則大致隨溫度上升而增加(除 400°C 外)。此外，其擬合參數導出的濃度和遷移率與霍爾量測有明顯的差異，目前原因尚未被釐清。

參考文獻

- [1] G. Mourou, Appl. Phys. Lett. **39**, 295 (1981).
- [2] Ch. Fattinger, and D. Grischkowsky, Appl. Phys. Lett. **53**,1480 (1988).
- [3] Ch. Fattinger, and D. Grischkowsky, Appl. Phys. Lett. **54**, 490 (1989).
- [4] X.-C. Zhang, B. B. Hu, J. T. Darrow, and D. H. Auston, Appl. Phys. Lett. **56**, 1011 (1990).
- [5] Martin van Exter, and D. Grischkowsky, Appl. Phys. Lett. **56**, 1694 (1990).
- [6] Tae-In Jeon , and D. Grischkowsky, Phys. Rev. Lett. **78**, 1106 (1997).
- [7] Jason B. Baxter, and Chaeles A. Schmuttenmaer, Phys. Rev. B. **80**, 235205 (2009).
- [8] D. C. Look, J. W. Hemsley, and J. R. Sizelove, Phys. Rev. Lett. **82**, 2552 (1999).
- [9] M. C. Beard, G. M. Turner, and C. A. Schmuttenmaer, Phys. Rev. B **62**, 15764 (2000).
- [10]J. B. Baxter and C. A. Schmuttenmaer, J. Phys. Chem. B **110**, 25229 (2006).
- [11]M. Walther, D. G. Cooke, C. Sherstan, M. Hajar, M. R. Freeman, and F. A. Hegmann, Phys. Rev. B. **76**, 125408 (2007).
- [12]E. Yablonovitch, J. P. Heritage, D. E. Aspnes, and Y. Yafet , Phys. Rev. Lett. **63**, 976 (1989).
- [13]D. Mittleman (ed.), “Sensing with THz radiation”, Springer, New York, 2002.
- [14]R. Williams, Modern GaAs Proceeding Methods(Artech House, Boston, MA, 1990), Chap.4, P.89.
- [15]X. C. Zhang, J. T. Darrow, B. B. Hu, D.H. Auston, M.T. Schmidt, P. Tham, and E.S. Yang, Appl. Phys. Lett. **56**, 2228 (1990).
- [16]黃雯妃，「兆赫輻射時析頻譜於鈹鋇銅氧及基板之研究」，國立交通大學碩士論文 (2003).
- [17]吳長修，「利用電漿輔助式分子束磊晶法在藍寶石基板上成長氧化鋅的物理特性研究」，中原大學碩士論文 (2007).

- [18]J. S. Wang, C. S. Yang, M. J. Liou, C. X. Wu, K. C. Chiu, W. C. Chou, *Journal of Crystal Growth* **310**, 4503 (2008).
- [19]彭俊彥，大同大學碩士論文 (2010).
- [20]T. T. Kang, M. Yamamoto, M. Tanaka, A. Hashimoto, A. Yamamoto, R. Sudo, A. Noda, D. W. Liu, and K. Yamamoto, *Opt. Lett.* **34**, 2507 (2009).
- [21]Tsong-Ru Tsai, Shi-Jie Chen, Chih-Fu Chang, Sheng-Hsien Hsu, Tai-Yuan Lin, *Opt. Express* **14**, 4898 (2006).
- [22]A. Schneider, *Opt. Lett.* **35**, 265 (2010).
- [23]T. T. Kang, M. Yamamoto, M. Tanaka, A. Hashimoto, A. Yamamoto, R. Sudo, A. Noda, D. W. Liu, and K. Yamamoto, *Opt. Lett.* **35**, 266 (2010).
- [24]C. Kittel, 「Introduction to Solid State Physics」, Wiley, 1996, Seventh Edition.
- [25]K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1941).
- [26]D. W. Davidson and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **19**, 1484 (1951).
- [27]M. C. Beard, G. M. Turner, and C. A. Schmuttenmaer, *Phys. Rev. B* **62**, 15764 (2000).
- [28]G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).
- [29]N. V. Smith, “Classical generalization of the Drude formula for the optical conductivity,” *Phys. Rev. B* **64**, 155106 (2001).
- [30]D. Mayou, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1290 (2000).
- [31]Netta Cohen, J. W. Handley, R. D. Boyle, *Fluctuation And Noise Lett.* **6**, 77 (2006).
- [32]T. Ohgaki, N. Ohashi, *J. Appl. Phys.* **93**, 1961 (2003).
- [33]H.-K. Nienhuys and V. Sundstrom, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 012101 (2005).
- [34]E. Hendry, M. Koeberg and M. Bonn, *Phys. Rev. B* **76**, 045214 (2007).
- [35]Christiaan Richter and Charles A. Schmuttenmaer, *Nature Nanotechnology* **5**, 769 (2010).
- [36]Fang He-Nan, Zhang Rong, Liu Bin, *Chin. Phys. Lett.* **27**, 017802 (2010).
- [37]Hynek Němec, Petr Kužel and Villy Sundström, *Phys. Rev. B* **79**, 115309 (2009).
- [38]Ioachim Pupeza, Rafal Wilk, and Martin Koch, *Opt. Express* **15**,

- 4336 (2007).
- [39]Withawat Withayachumnankul, Bernd M. Fischer, Hungyen Lin and Derek Abbott, *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, 1059 (2008).
- [40]P. F. Henning, C. C. Homes, S. Maslov, G. L. Carr, D. N. Basov, B. Nikolic ´, and M. Strongin, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4880 (1999).
- [41]Sun Jian et al., *Chinese Science Bulletin* **53**, 2931 (2008).
- [42]M Wenzel, G Irmer, J Monecke and W Siegel, *Semicond. Sci. Technol.* **13**, 505 (1998).
- [43]Oliver Schmidt, Arnd Geis, et al., *Superlattices and Microstructures* **39**, 8 (2006).
- [44]D. C. Look, *Superlattices and Microstructures* **42**, 284 (2007).
- [45]D. C. Look et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2552 (1999).
- [46]石訓全，「鏷鈣錳氧薄膜的兆赫輻射時析頻譜研究」，國立交通大學碩士論文 (2006).

