

# 國立交通大學

## 應用化學研究所

### 碩士論文

不同尺寸銾化砷銾化鎵量子點的光學特性研究



Size dependent optical properties of  
InAs/GaAs quantum dots

研究生：施靜宜

指導教授：孫建文 教授

中華民國九十九年八月

不同尺寸銻化砷銻化鎵量子點的光學特性研究

Size dependent optical properties of

InAs/GaAs quantum dots

研究生：施靜宜

Student : Ching-I Shih

指導教授：孫建文

Advisor : Dr.Kien-Wen Sun

國立交通大學

應用化學研究所



Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Master of Science

In

Applied Chemistry

June 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年八月

# 不同尺寸銻化砷銻化鎵量子點的光學特性研究

學生：施靜宜

指導教授：孫建文 博士

國立交通大學

應用化學研究所碩士班

## 摘要

本論文主要利用光學技術，進行不同尺寸 InAs/GaAs 量子點的光學特性研究，主要分成兩個部份：

第一部份為零維量子點結構變激發功率下螢光特性研究。大尺寸量子點，當激發功率增加，峰值位置有些微紅移現象，因為雷射局部加熱所導致的。小尺寸高密度量子點，峰值有明顯藍移現象，是因為電子重新分配效應使峰值往高能量移動造成的。

第二部份，由螢光激發光譜結果比較不同尺寸量子點載子鬆弛行為，將歸因於分立能階位於不同態密度 quasi-continuum 上，導致載子會有兩種不同鬆弛機制。LA coupling 效率和量子點大小相關也和激發態位於 quasi-continuum 不同態密度相關，導致 PLE 光譜有所不同。

# Size dependent optical properties of InAs/GaAs quantum dots

**Student : Ching-I Shih**

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

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

## Abstract

In this dissertation we used photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE) techniques to investigate size dependence of the optical properties in InAs/GaAs quantum dots (QDs). This thesis is composed of two parts :

In first part of the thesis, we report results of power dependent PL measurements of InAs QDs in different sizes. For the large QDs, the ground state energy was found to shift to lower energy when excitation power was increased. This phenomenon can be explained by the cause of laser heating. On the contrary, for QDs in smaller size, the energy of ground state was blue-shifted with increasing excitation power due to the re-distribution of photoexcited carriers.

In the second part, we investigated the influence of the intrinsic continuous density of electron-hole states (transitions between bound to delocalized states) on PLE spectra of InAs QDs with different sizes and different numbers of bound states. We compared results from measurements of the PLE and PL spectroscopy at low temperature and under high magnetic field (up to 14 Tesla). The coupling efficiency of the photoexcited carriers to the LA phonons

depends not only on the size of the QDs but also on the position of the discrete states with respect to the quasi-continuum background. The PLE resonance associated with the bound transition in small QDs was disintegrated and broadened due to the high joint density states from the continuum background and strong coupling to the LA phonons. However, for larger QDs, the PLE resonances are still visible and they show Zeeman splitting and diamagnetic shift in energy when the magnetic field was applied.



## 誌 謝

碩士班生涯就這樣告一段落，有點感傷也有點興奮，感傷的是又要離開學生生活，興奮的是要進入另一個新的環境。這兩年間，非常感謝各位師長們的照顧、指導和教誨，還有許多老朋友、新朋友的幫助和支持，可以讓我兩年順利完成碩士班學業。

回想起，大學畢業後馬上就進入職場，在職場生涯的一年內感謝許多教導過我職場所需專業知識、技巧和觀念的恩師和同事們，那一年內交到許多同甘共苦的朋友，在我離職後努力苦讀直到考上研究所的那段艱辛日子，一直都支持陪伴我，謝謝文新、泱泱、郝伯、惠婷、雯惠姐、文志大哥、馨月姐、淇筠、榮陣老闆、許 Sir 和邱 Sir..等，非常感謝你們。

進入研究所後，最最最要感謝的當然是指導教授孫建文老師，感謝老師一路以來的教導和建議，曾在我實驗茫然中，給我許多建議和指導，並相信我讓我在最困惑時轉換研究方向並給予支持，讓我突破許多困境拾獲成功的果實，經由論文的致謝誠摯的致上萬分的感謝，謝謝您老闆，再此也要特地感謝在大學期間對我非常照顧的教授，淡江大學余教授，謝謝您。

記得，剛踏進陌生的實驗室時，因為不是很懂實驗室的儀器、環境...等，感謝熱心又很照顧學弟妹的昭凱學長，一一介紹實驗室的一切讓我了解，因為有你所以身為新生的我才不會茫然無助，謝謝你囉!!KB、大鈞和老陳學長，謝謝你們在時間解析及 PLE 實驗中的協助和指導，沒有你們哪

來可以完成碩班學業呢??呵呵~~真的是~~無限無限的感激!!所以祝福KB資格考科科過，不要EE變AC、大鈞學長快快博班畢業、老陳工作順利囉!!

再來要感謝的是柏帆學長，你真的是很熱心也很健談的人，謝謝你在要做實驗時都會主動詢問並帶著我們去見習和教導實驗步驟...等，讓我很快的進入實驗狀況。昱麟學長，謝謝你用心指導我們如何寫E-beam和training...等，你真的是挺nice的，給你個讚!!並且祝福您快快脫離博五生涯。老柯學長，雖說大家都會無時無刻跟你說嘴、打鬧，但是你真的是一個不錯的Man仔，個性溫溫的感覺不會有啥脾氣，我想應該是一個好男人一枚，希望你跟女友可以快快步入禮堂。政元學長，我想你應該找到屬於自己的幸福囉，所以要好好珍惜並照顧我的同學喔，我相信你們可以恩愛到永久且長長久久。依純學姊，我想你應該不喜歡我這樣叫你，好吧!!叫你依純，希望你現在工作順利天天開心，我知道你會保持聯絡所以不用多說囉!!龍五學長，你看起來酷酷的話不多，但是你都會給很多實驗上的建議和經驗，多謝!!最後要感謝實驗室學姐長們和陪我一起渡過兩年碩士生涯的實驗室同袍們，志昇還好有你可以鬥嘴讓我不會無聊，雖說剛開始覺得你很機車，但是深入認識你後發現你是個不錯的同學，熱心同學一枚；宇涵謝謝你陪伴我，不然只有我一位女生會很無聊，所以你一定要幸福喔!!文駿你到底怎麼了，碩一跟碩二差別好大，以前默默不語現在可是搞笑一員，謝謝三位同袍們的陪伴和鼓勵。最後要感謝新加入孫家實驗室的學弟們，孟勳、詩翔、學亨、

資工的...等，多了你們實驗室熱鬧很多，新欽謝謝你在口試時的幫忙，時間解析就靠你傳承囉!!

感謝 spin 和 meta 會議上的各位老師和學長姐，雖說每次報告都很緊張，但是謝謝你們給我很多指教和獨特建議，讓我在參加此會議後，專業知識成長許多。同時，也感謝中原大學物理系的沈志霖老師，嘉偉學長、小哈及小哈女友，讓我在中原可以安心做實驗並教導我使用儀器。

在交大當然也要有點休閒娛樂，每星期一天固定吃拉亞的拉亞朋友們，秀佩、科科、KB、小豪、曉葳、小腹、XP、拉亞兩位老闆和曾參予過拉亞聚餐的朋友們，因為你們讓我的碩班生涯變得更多彩多姿，記得說過要常聚餐這件事，不要忘記!!

最後，先要感謝一直在我身邊幫助我、鼓勵我和聽說碎碎唸的好友+老朋友們，珺珺、惠如、阿任、阿勝、阿琦、小白、喬、蠟筆小新、君怡和昀芊....等，辛苦你們常聽說發牢騷和說嘴。感謝一直在我身邊支持我的家人，爸爸、媽媽、哥哥、弟弟，大家常說出外靠朋友在家靠父母，沒錯，我很需要你們，很需要你們的鼓勵和支持，可以讓我無憂無慮的完成學業，我要開始賺錢囉，再好好孝順你們。

施靜宜 2010/08



# 目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	IV
目錄	VII
圖目錄	X
第一章 序論	1
1-1 Nanotechnology	1
1-2 低維度奈米材料	2
1-3 量子點與量子侷限效應	6
1-3-1 量子點基本特性	6
1-3-2 量子侷限效應	8
1-4 量子點成長技術	9
1-5 量子點光學量測技術	11
1-6 量子點載子鬆弛機制	13
1-7 參考文獻	16
第二章 量子點相關文獻回顧及研究動機	19
2-1 量子點相關文獻回顧	19
2-2 研究動機和目的	28

2-3	參考文獻	29
第三章 光譜技術與原理		32
3-1	螢光光譜	32
3-1-1	能隙的決定	36
3-1-2	螢光強度和溫度相依性	38
3-2	螢光激發光譜，PLE	39
3-3	參考文獻	42
第四章 樣品介紹與儀器設備		43
4-1	樣品介紹	43
4-1-1	量子點製程原理(Stranski-Krastanov method)	43
4-1-2	自組裝 InAs/GaAs 量子點製程步驟	45
4-1-3	量子點表面形貌	47
4-2	儀器設備	50
4-2-1	共焦顯微光激螢光系統(Confocal System)	50
4-2-1-1	He-Ne Laser	53
4-2-2	螢光激發光譜系統(PLE)實驗架設	55
4-2-2-1	CW Ti-Sapphire Laser 激發光源	59
4-2-2-2	低溫系統、光譜儀和光偵測器	62
4-3	量子點理論模擬計算	64

4-3-1	理論計算方程式	64
4-3-2	量子點 Model 及實驗參數	66
4-3-3	量子點理論計算結果	69
4-4	參考文獻	72
第五章 實驗結果與討論		75
5-1	Power-dependent 穩態 PL 量測與分析	75
5-2	PLE 量測與分析	80
5-3	PL 和 PLE 疊圖分析	88
5-4	參考文獻	98
第六章 結論		100



# 圖目錄

圖 1.1、奈米尺度範圍-----	2
圖 1.2、各種維度結構下其對應之能態密度函數圖可以發現在量子點 呈現類似原子的分裂能階圖-----	3
圖 1.3、量子井、量子線及量子點與電子的物質波波長比較關係-----	4
圖 1.4、(a) Si/ SiO <sub>2</sub> 多層量子井的 TEM 截面圖。(b) Si quantum wire TEM 圖。(c) InGaAs 量子點 AFM 圖-----	5
圖 1.5、量子環結構圖及 AFM 圖-----	7
圖 1.6、(a) 半透鏡型 (b) 金字塔型量子點-----	10
圖 1.7、磊晶模式 (a) 層接式 (b) 島嶼式 (c) 先層接後島嶼圖-----	11
圖 1.8、Auger 散射各種不同機制-----	15
圖 1.9、Multi-phonon emission 機制-----	15
圖 2.1、Bockelmann 等人第一次提出單顆量子點 PL 和 PLE 光譜圖-----	23
圖 2.2、高解析 InAs 量子點螢光光譜-----	23

圖 2.3、InAs 量子點 multiphonon process PLE 圖	-----24
圖 2.4、量子點鬆弛不同機制：nonresonant 和 resonant 機制	-----24
圖 2.5、單顆量子點 PLE 量測(a)遠場 (b)近場	-----25
圖 2.6、PL 和 PLE 量測，證實具有 quasi-continuum 存在	-----25
圖 2.7、acoustic 聲子寬化效率和 quasi-continuum PLE background 強度關係圖	-----26
圖 2.8、InAs/GaAs 量子點理論計算吸收光譜	-----26
圖 2.9、InAs/GaAs 量子點不同 transition 方式	-----27
圖 2.10、QD 載子藉由 continuum background 鬆弛至基態 DOS 圖	-----27
圖 3.1、光激發螢光示意圖，(1)激發(2)熱平衡(3)復合	-----34
圖 3.2、輻射放射過程(a)間帶躍遷(b)雜質和缺陷躍遷	-----34
圖 3.3、雷射激發量子點示意圖	-----35
圖 3.4、半導體能帶圖	-----37
圖 3.5、直接能隙和間接能隙的比較	-----37

圖 3.6、螢光激發光譜示意圖	-----40
圖 3.7、螢光激發光譜系統示意圖	-----41
圖 4.1、S-K 磊晶模式流程圖	-----44
圖 4.2、量子點結構示意圖	-----46
圖 4.3、原子間距離與位能關係圖	-----48
圖 4.4、三種 AFM Mode	-----48
圖 4.5、樣品一(LM4683) AFM 表面形貌圖	-----49
圖 4.6、樣品二(LM4630) AFM 表面形貌圖	-----49
圖 4.7、Marvin Minsky 所提出共焦掃描顯微理論結構	-----52
圖 4.8、共焦顯微系統原理示意圖	-----53
圖 4.9、He-Ne 雷射示意圖	-----54
圖 4.10、He-Ne laser 能級示意圖	-----55
圖 4.11、螢光激發光譜系統示意圖	-----57
圖 4.12、PLE 實驗放置樣品的載台	-----57

圖 4.13、物鏡聚焦進入光纖示意圖-----	58
圖 4.14、光纖傳輸最佳波段效率圖-----	58
圖 4.15、連續式 Ti-Sapphire Laser 內部光路示意圖-----	60
圖 4.16、Nd:YAG 能階示意圖-----	60
圖 4.17、Nd:YAG 300K 在 1.06 mm 附近的螢光光譜圖，5 為 1064nm-----	61
圖 4.18、Ti <sup>3+</sup> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 晶體吸收和放射光譜範圍-----	61
圖 4.19、Oxford 公司大口徑杜瓦瓶低溫儲存槽-----	63
圖 4.20、樣品一(LM4683)大顆金字塔型量子點模擬 Model 圖型-----	66
圖 4.21、樣品一(LM4630)小顆 Lens 型量子點模擬 Model 圖型-----	67
圖 4.22、樣品一(LM4683)量子點電子能態 n=1, L=0 模擬結果示意圖-----	70
圖 4.23、樣品一(LM4683)量子點電洞能態 n=1, L=0 模擬結果示意圖-----	70
圖 4.24、樣品二(LM4630)量子點電子能態 n=1, L=0 模擬結果示意圖-----	71
圖 4.25、樣品二(LM4630)量子點電洞能態 n=1, L=0 模擬結果示意圖-----	71
圖 5.1、樣品一(LM4683)穩態 PL 光譜-----	76

圖 5.2、樣品二(LM4630)穩態 PL 光譜-----	76
圖 5.3、樣品一(LM4683)變激發功率螢光光譜圖-----	79
圖 5.4、樣品二(LM4630)變激發功率螢光光譜圖-----	79
圖 5.5、樣品一(LM4683)大顆量子點 PL 和 PLE 圖-----	81
圖 5.6、樣品一(LM4683)大顆量子點取對數 PLE 圖-----	81
圖 5.7、樣品一(LM4683)大顆量子點不同偵測能量 PLE 圖-----	84
圖 5.8、樣品一(LM4683)大顆量子點變磁場 PLE 圖-----	84
圖 5.9、樣品二(LM4630)小顆量子點 PL 和 PLE 圖-----	85
圖 5.10、樣品二(LM4630)小顆量子點取對數 PLE 圖-----	86
圖 5.11、樣品二(LM4630)小顆量子點不同偵測能量 PLE 圖-----	87
圖 5.12、樣品二(LM4630)小顆量子點變磁場 PLE 圖-----	87
圖 5.13、樣品一(LM4683)大顆量子點 PL 和 PLE 疊圖-----	90
圖 5.14、樣品二(LM4630)小顆量子點 PL 和 PLE 疊圖-----	90
圖 5.15、Crossed transitions 示意圖-----	91



圖 5.16、樣品一(LM4683)載子鬆弛示意圖-----	95
圖 5.17、Vasanelli A 等人利用理論計算所得量子點能階吸收圖-----	95
圖 5.18、樣品一(LM4683)量子點 WL 重電洞強度 Normalized PLE 圖-----	96
圖 5.19、樣品二(LM4630)載子鬆弛示意圖-----	96
圖 5.20、樣品二(LM4630)量子點 WL 重電洞強度 Normalized PLE 圖-----	97
圖 5.21、樣品二(LM4630)載子經由 quasi-continuum 鬆弛圖-----	97



# 第一章 序論

## 1-1 Nanotechnology

隨著科技日新月異，人類經歷了由機械取代人力和微電子化的工業革命，在西元1970年末期，許多科學家觀察到一些異於傳統物理化學可以預測的奈米現象，故衍生出新的科技革命，稱之為「Nanotechnology」，圖1.1。奈米(nanometer)是一個度量單位nanometer (nm)，指的是十億分之一公尺( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ )，也就是百萬分之一公釐。1奈米大約是「2~3個金屬原子」，或「10個氫原子」排列在一起的寬度大小，現實生活中，平均一根頭髮直徑大約七萬奈米。奈米結構指的是奈米尺度介於1-100奈米之結構，並且在奈米尺度下，由於電子、光子、聲子自身與彼此交互作用，使材料及元件都會展現出許多物理、化學及生物特性和塊材有著明顯的差異。而這些特性差異無法利用古典物理來解釋，並展現出統計力學和量子力學效應，例如小尺寸效應，表面效應，量子穿隧效應…等。

(1) 小尺寸效應：由於顆粒尺寸變小所引起的巨集觀物理性質的變化稱為小尺寸效應。

(2) 表面效應：奈米粒子表面原子數與總原子數比隨粒徑變小而急劇增大後所產生性質上的變化。

(3) 量子穿隧效應：電子具有穿過比本身高的位能障礙，而具有穿隧效應，稱之。奈米科技的目標主要是去探討這些特性和現象，並且能有效的製造並利用這些奈米結構。奈米介觀世界的特殊現象正逐漸被揭露，希望以此為基礎，進一步探究新的特性，奈米科技將帶來

新的機會，相信透過奈米科技的全面發展，我們必能實現「美好的未來不是夢」。

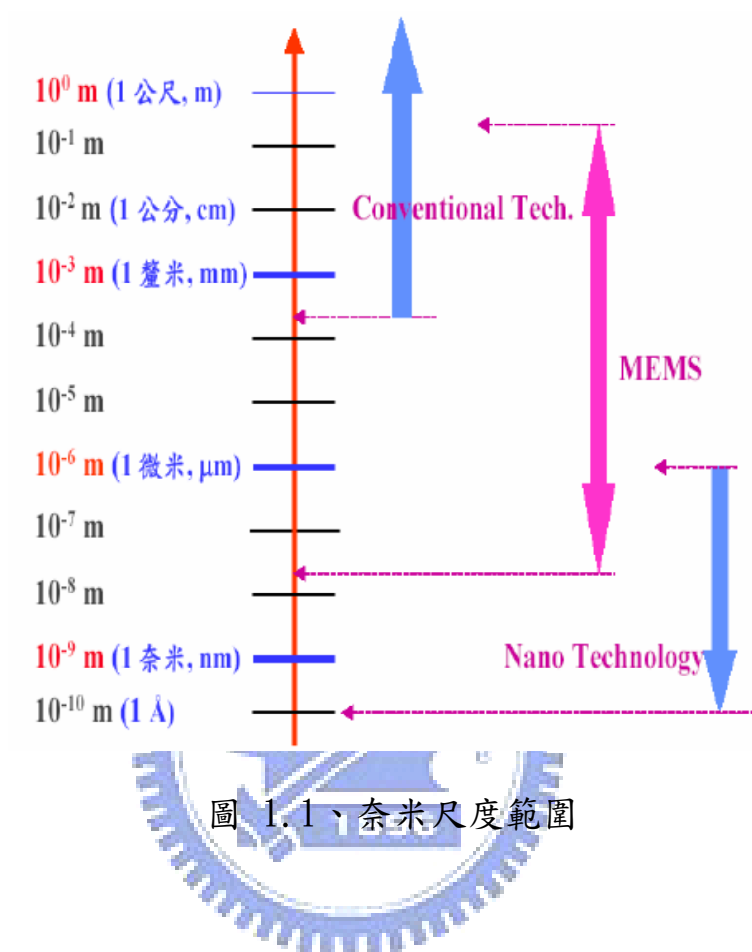


圖 1.1、奈米尺度範圍

## 1-2 低維度奈米材料

由於半導體尺寸越做越小，隨著微影技術和製程的改進，元件尺寸已經可以做到奈米尺寸的領域，就必須考慮到微觀的量子力學。當結構尺寸大小在100奈米以下，一般半導體塊材為三維系統，電子在其中可以自由運動。但是他會受到原子大小、形狀和電荷分布限制，故開始發展出低維度材料。早在西元一九九七年，介觀尺度物理現象如量子點、量子井，量子

線等被大量研究，又以三維維度及材料能態密度的不同細分成二維的量子井結構(Quantum Well)、一維的量子線結構(Quantum Wires)、零維的量子點結構(Quantum Dots)，圖1.2、1.3、1.4。其中半導體量子點在近十年來更成為凝態物理界矚目的焦點[1.1-1.5]。因為其具有與眾不同的物理特性及具有三維侷限的載子及 $\delta$ 函數形式的能態密度和塊材是截然不同的，因此他對於高效能的光電子元件提供新的研發方向，故量子點應用非常廣泛，如雷射[1.1-1.4]，光偵測器[1.5-1.7]，光二極體[1.8-1.10]或電晶體[1.11、1.12]。

隨著奈米結構帶來許多特殊的物理性質，本論文即將針對零維量子點進行更深入的介紹及研究探討。

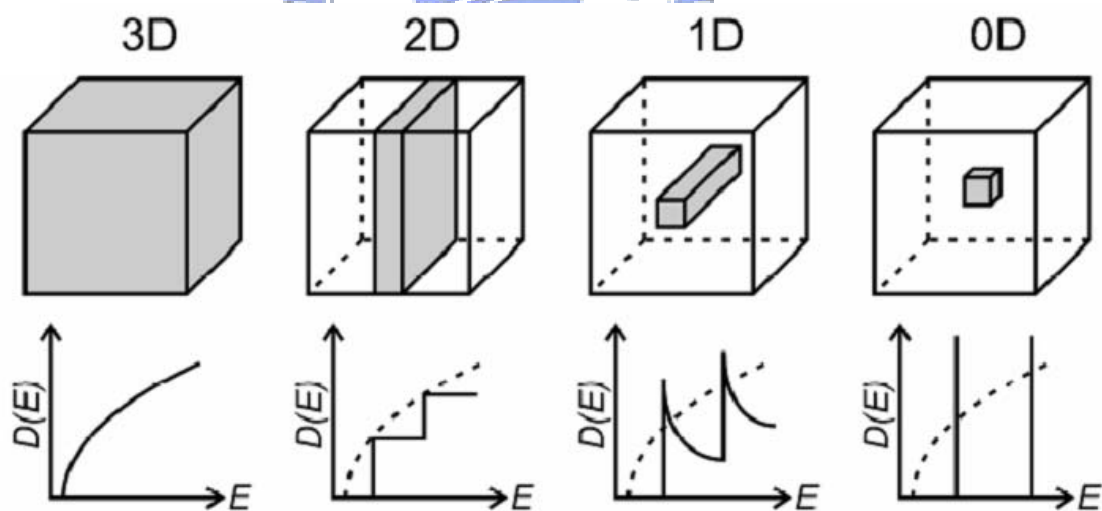


圖 1.2、各種維度結構下其對應之能態密度函數圖可以發現在量子點呈現類似原子的分裂能階圖

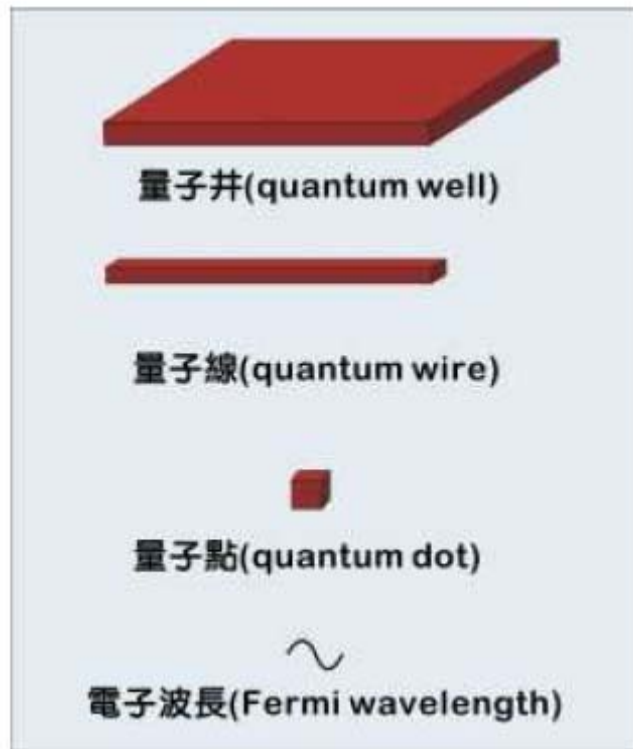
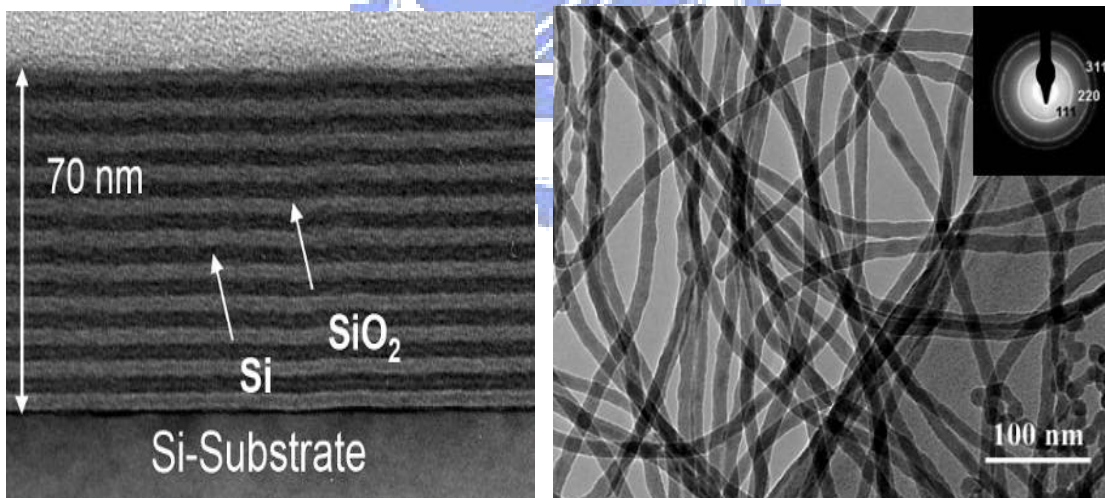


圖1.3、量子井、量子線及量子點與電子的物質波波長比較關係圖。



(a)

(b)

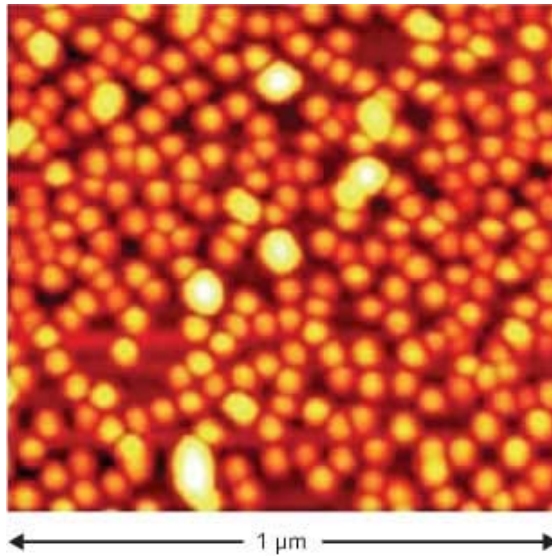


圖 1.4、(a) Si/ SiO<sub>2</sub> 多層量子井的 TEM 截面圖。(b) Si quantum wire TEM 圖。(c) InGaAs 量子點 AFM 圖。



## 1-3 量子點與量子侷限效應

### 1-3-1 量子點基本特性

量子點是準零維(quasi-zero-dimensional)的奈米材料，由少量的原子所構成，外觀恰似極小的點狀物。由於量子點可以將電子侷限在小小的空間內，且具有三維的位能能障，所以量子侷限效應特別明顯。量子侷限效應會導致類似氫原子的不連續電子能階結構，因此可以抑制聲子散射(phonon scattering)、增加載子補捉(carrier capture)及鬆弛時間(relaxation time)，故量子點被稱為「人造原子」(artificial atom)。

[1.13、1.14]科學家也已經發明出許多不同的方法來製備量子點，並且預期此種奈米材料在奈米電子學上具有很大的應用潛力。

這幾年來，隨著製程技術成熟的發展，對量子點的形成機制也越來越了解，故成長出另一種零維奈米材料-量子環，圖 1.5，其特殊幾何外型似甜甜圈但也仍存在許多和量子點相似的物理特性。由於量子環擁有這樣特殊環狀對稱性，所以會有一些奇特的物理現象發生。[1.15-1.18]

如果要嚴格定義量子點，就必須經由量子力學來加以定義，電子具有粒子和波動性，並且電子在半導體中的物質波特性取決於其費米波長(Fermi wavelength)：

$$\lambda_F = \frac{h}{\sqrt{2m^*E_F}} \quad h: \text{普朗克常數} \quad E_F: \text{費米能量} \quad m^*: \text{電子等效質量}$$

。費米波長即是當電子的能量等於費米能量時的物質波波長。塊材及金屬中，電子的費米波長遠遠小於塊材及金屬尺寸，所以量子侷限效應不顯著。但是在半導體材料中，由於電子等效質量小以及介電係數的影響，使得電子費米波長約為數十奈米，如 GaAs.. 等，搭配製程技術的改進，利用不同能障的材料，我們可以在人造空間裡侷限電子活動範圍，當材料三個維度尺寸都小到數十奈米時，電子被侷限在三維位能井中，使電子能量呈現不連續分布，此效應稱為量子侷限效應(quantum confinement effect)，即為量子點。但是並非所有材料尺寸小到奈米尺寸就可以形成量子點，必須經由材料其量子費米波長來決定。

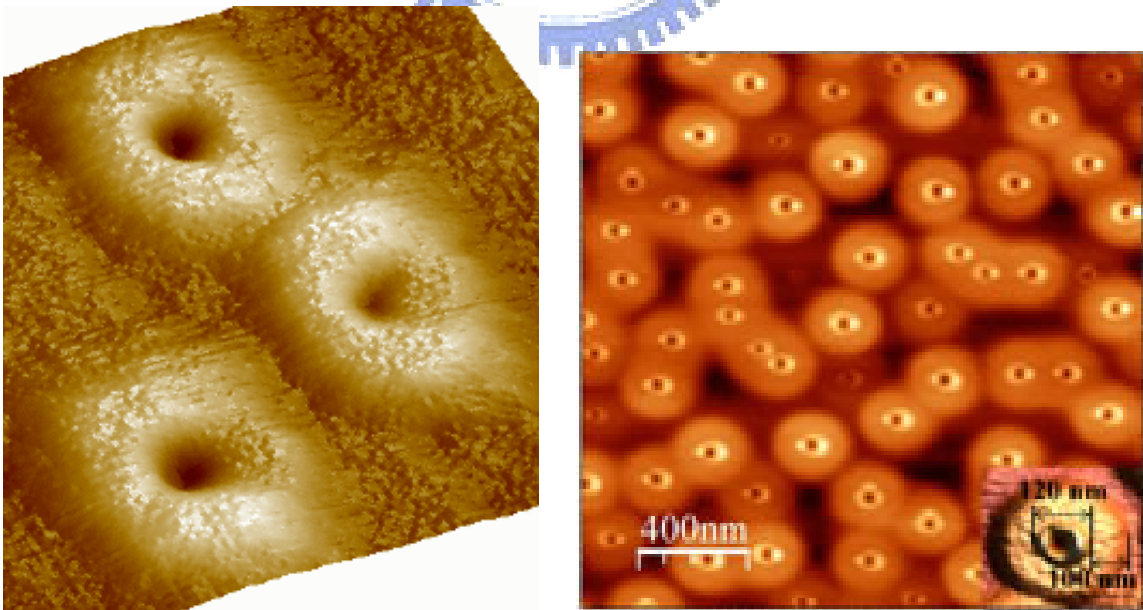


圖 1.5、量子環結構圖及 AFM 圖



### 1-3-2 量子侷限效應

當量子點粒徑和激子Bohr半徑相當或小於時，處於強侷限區，電子將侷限在奈米空間，電子傳輸也受到限制，因為電子平均自由性變的很短，所以電子的侷限性和相干性變強，故將引起量子侷限效應。此時電洞容易和電子結合形成激子，因為電子和電洞波函數重疊所產生的激子吸收能帶，當受光激發時，則會明顯發光現象，大小不同的量子點會具有不同放光位置，且粒子越大放光波長會有紅移現象。

並且考慮量子力學中，薛丁格方程式為，如式 1.1：

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + V(x) = E \psi(x), \quad (1.1)$$

當考慮三維量子點結構，能量和波函數解為，如式 1.2：

$$E_{xyz} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$
$$\psi(x) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi x}{L_y}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi x}{L_z}\right), \quad \mathbf{K} = \frac{n\pi}{L}, \quad (1.2)$$

其中  $\pi$ 、 $\hbar$  皆為常數， $m^*$  為有效質量， $L$  為量子結構之長度。

由上式可得知，當  $L$  變小意味著  $E$  隨之變大，再經由波函數可以知道  $K$  是一個離散的值，表示量子點結構具有離散性，電子離散特性造成量子點和其他半導體比較起來，具有完全不一樣的光吸收及聲子散射等性質。

#### 1-4 量子點成長技術

量子點結構主要是利用兩種不同能隙的半導體材料加已形成，例如 InAs/GaAs、ZnTe/GaAs 等結構，經由兩個異質接面成長在一起。為了成長均勻和無缺陷的量子點，科學家們尋找不一樣的成長方式，改良製程方法和條件來成長優質的量子點，經由不斷的改良和研發成長方式去找出最佳量子點成長條件和方法。過去製作量子點的方法主要是利用化學溶膠法、電子束微影蝕刻法或雷射蝕刻法，但是這些方法在過程中會導致量子點表面及介面缺陷或不均勻，因此量子點品質大大受到影響且更嚴重影響到量子點發光特性。所以現在製作量子點主要利用自組成法：分子束磊晶法 (molecular beam epitaxy) 或有機金屬化學氣相沉積法 (metal-organic chemical vapor deposition) 來成長量子點，利用此兩種方法可以成長出品質較好的量子點。

利用分子束磊晶法成長量子點，其成長速度較化學氣相法緩慢，成本也較高，但是其優點在於可以精準的控制成長厚度、摻雜濃度、大小均勻和特性較好，並且在成長時可以搭配反射式高能電子繞射儀來觀察薄膜成長表面變化的情形，是一種可以非常精準控制單晶薄膜成長的技術，目前有

許多文獻利用分子束磊晶法製作InAs量子點[1.19、1.20]，成長後量子點形狀，大多為金字塔或半透鏡型，如圖1.6。

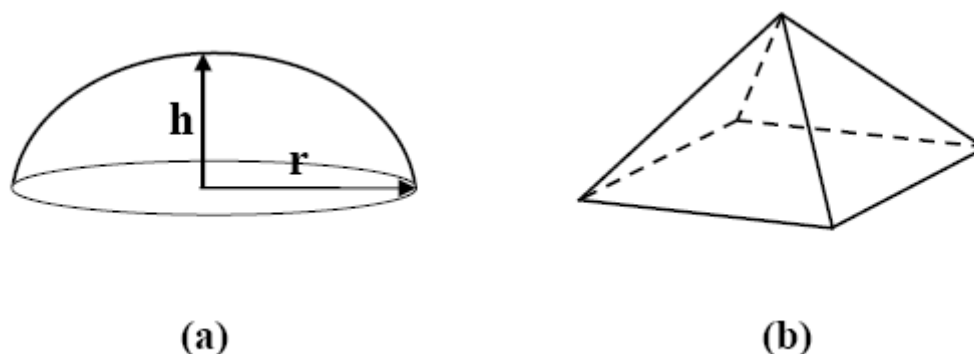


圖1.6、(a)半透鏡型(b)金字塔型量子點

在成長不同材質的異質結構過程中，對於材料間不同的晶格常數會有三種成長模式：層接式(Frank-van der Merwe)、島嶼式(Volmer-Weber mode)、先層接後島嶼式(Stranski-Krastanow)。其中層接式主要是當兩種材質其晶格常數相同時所使用的成長模式，如圖1.7(a)，而島嶼式則為兩種材質晶格常數差異很大造成介面能過大使得成長過程中直接形成島狀物，如圖1.7(b)，最後是，先層接後島嶼式，如圖1.7(c)，則是介於上述兩種模式間，其介面能較小，但也是利用異質材料間高度晶格不匹配，造成應力累積，當應力累積到臨界厚度時，所累積的應力一方面會以差排錯位的形式來釋放能量，另一方面會擠壓出凸起物，結構由二維轉成三維結構形成量子點，而周圍會留下二維薄層，稱之為溼潤層(wetting layer)。

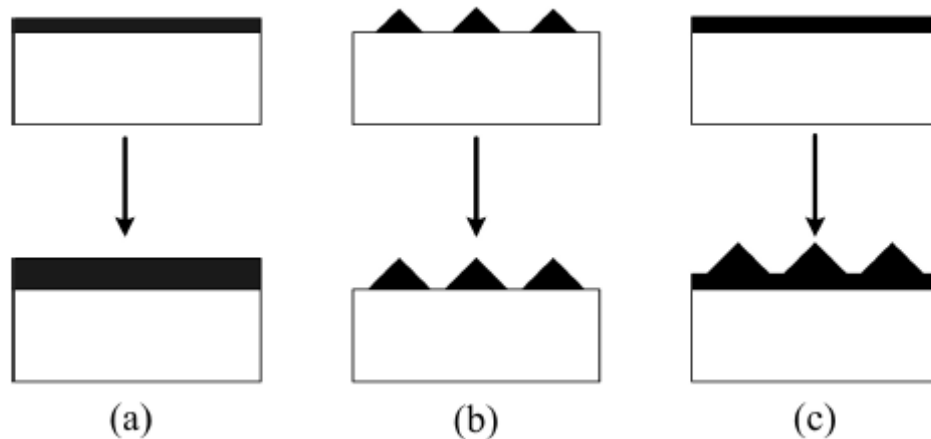


圖1.7、磊晶模式(a)層接式(b)島嶼式(c)先層接後島嶼圖

## 1-5 量子點光學量測技術

藉由表面微結構之量測儀器的發展，人類對於奈米材料的了解也越來越深，早期 17 世紀虎克發明了第一台光學顯微鏡(optical microscope)，觀察到植物細胞的構造，之後，再經過長期光學的發展，更有共軛焦顯微鏡(confocal microscope)的發明，讓我們可以對生物及奈米材料的結構看的更加清楚，但是解析度仍只能達到  $0.2 \mu\text{m}$  限制，此光學的極限在 1934 年 Emst Ruska 發明了以電子束為光源的電子顯微鏡(穿透式電子顯微鏡，TEM 和掃描式電子顯微鏡，SEM)才得以解決，因此可以應用在許多極微觀奈米世界的觀察，但是在試片製備上會造成樣品得損害。直到了 1980 年後，更有利用原子間作用力顯像的原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)被發明，由於 AFM 具有可在液、氣相中操作並且樣本不需要做複雜的前處理，因此被廣泛的應用在奈米材料及量子點結構和形貌的觀察。但是這些

光學顯微鏡技術並不能讓我們獲得量子點的基本物理性質，因此光譜技術成為重要的工具讓我們可以清楚的了解量子點的內部電子能階結構和載子躍遷及鬆弛等行為機制，這些物理性質不僅是會牽涉到元件的應用及效能，並且也關係到零維系統基本得物理特性。

當電磁輻射激發發光半導體，此時發光半導體獲得能量後，會激發價帶電子跨越能隙到達導帶，然後電子會處在激發態為不穩定態，因此電子會由激發態經由輻射或非輻射方式釋放能量到達基態，非輻射形式可能為如聲子放射，缺陷捕捉或歐傑效應，輻射形式稱之為螢光(Photoluminescence, PL)。螢光又因為激發媒介不同可以分成幾種：經由光子激發之光激發螢光(Photoluminescence, PL)、電子激發之電激發螢光(Electroluminescence, EL)、陰極射線(Cathodoluminescence, CL)、熱能激發之熱激發螢光(Thermoluminescence, TL)…等，因此藉由上述之光譜技術可以更進一步了解量子點基本物理性質，如摻雜種類、能隙大小..等。

## 1-6 量子點載子鬆弛機制

近年來，為了達到高速元件，故理解量子點載子鬆弛機制是相當重要的，希望量子點雷射的載子鬆弛可以快速。在零維量子點中，因為電子具三維侷限，故使得能階呈現不連續性，載子釋放能量的過程，也有別於一般塊材材料，那麼載子鬆弛可以畫分成兩個過程：(1)載子由連續態到量子點內高能量侷限能階。(2)量子點內載子由高能量分立能階到較低能量分立能階。其中載子鬆弛過程(1)較(2)快，但由於載子在鬆弛機制中必須遵循能量守恆定律，且量子點當中兩個分立能階的能量差很難等於 $n$ 個LO聲子的能量，所以載子必須藉由和LA聲子作用來釋放多餘的能量，將大大的減少了能量損失速率(energy lose rate)，直到能階能量差剛好等於 $n$ 的LO聲子，再經由 $n$ 個LO聲子來進行鬆弛，但這樣的鬆弛過程使得量子點鬆弛時間變的很長，載子就必須在高能階停留較長的時間，這樣得現在稱之為聲子瓶頸效應(Phonon bottleneck effect)[1.21]，此效應將影響到量子點的發光效率及光電元件的效能。

但是，在近幾年來，許多利用超快雷射時間解析技術研究量子點鬆弛機制發現，量子點鬆弛時間大約幾皮秒並沒有原來預期的鬆弛時間來的要長，顯得聲子瓶頸現象非常不明顯，故許多研究團隊提出其他鬆弛機制來加以說明量子點內載子鬆弛可能的機制：Auger 效應[1.22、1.23]、多聲子散射[1.24]…等機制。

載子能量釋放形式，可以依照單位體積激發濃度多寡而有不同的方式，主要區分為：歐傑程序(Auger process)、多聲子散射(Multi-phonon emission)。

- (1) Auger process：這種機制主要是多體且複雜的行為，當載子濃度高且越來越多時，載子之間的散射機率提高，效果也會更顯著，故載子會透過互相作用來傳遞能量給其他電子或電洞，藉由這樣的方式來釋放能量掉入量子點內，如圖 1.8。

圖(a)(b)，藉由散射連續能帶的電子或電洞，使載子被捕捉進入量子點內來將能量釋放。

圖(c)(d)(e)，載子在量子點內不同侷限能態，並藉由和連續能態的載子作用達到釋放能量且重新分佈。

圖(f)(g)，載子藉由散射量子點內其他載子，達到鬆弛效果。

- (2) Multi-phonon emission：低密度載子，載子同時釋放數個 LA，LO 聲子的能量鬆弛至量子點內，進而達到載子在量子點內釋放能量的目的，如圖 1.9。

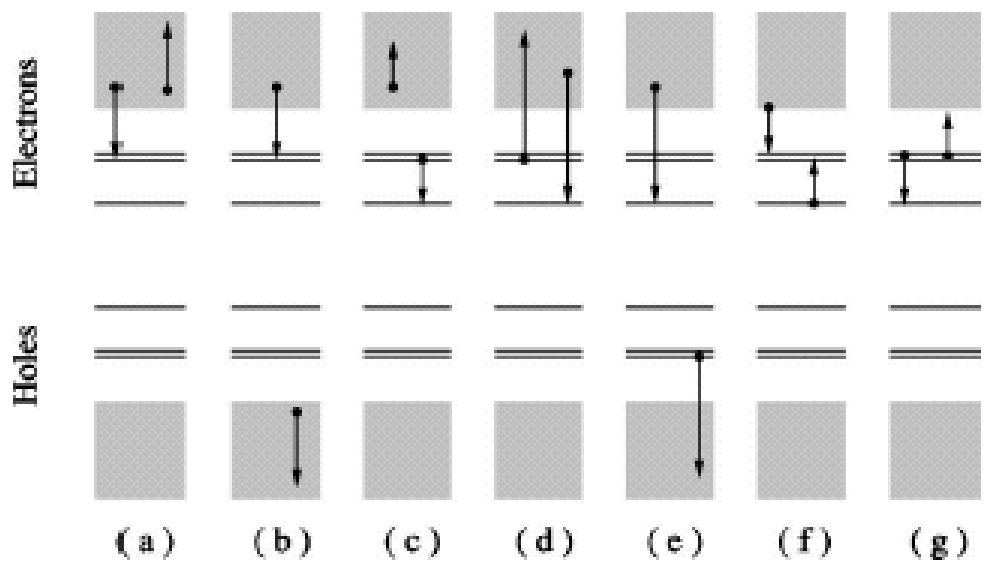


圖 1.8、Auger 散射各種不同機制

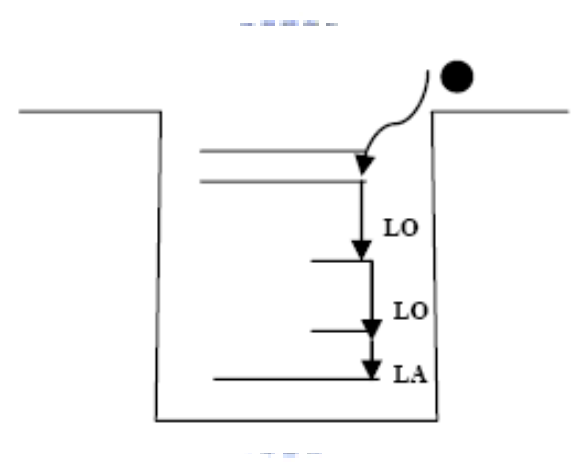


圖 1.9、Multi-phonon emission 機制



## 1-7 參考文獻

- [1.1] J. C. Kim, H. Rho, L. M. Smith, H. E. Jackson, Appl. Phys. Lett. 73, 3399 (1998).
- [1.2] L. Landin, M.S. Miller, M.E. Pistol, C.E. Pryor, L. Samuelson, Science 280, 262 (1998).
- [1.3] M. Bayer, O. Stern, P. Hawrylak, S. Fafard, A. Forchel, Nature 405, 923 (2000).
- [1.4] N. Kirstaedter, O. G. Schmidt, N. N. Ledentsov, D. Bimberg, V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, M. V. Maximov, P. S. Kopev and Zh. I. Alferov, Appl. Phys. Lett. vol. 691226 (1996)
- [1.5] R.B. Bylsma, W.M. Becker, J. Kissut, U. Debska, Phys. Rev. B 33, 8207 (1986).
- [1.6] J.K. Furdyna, J. Appl. Phys. 64, R29 (1988).
- [1.7] S Komiyama, O. Astafiev, V. Antonov, T. Kutsuwaand H. Hirai, Nature(London) vol. 403, 405 (2000)
- [1.8] A. D. Yoffe, Advances In Physics 50 (1): 1-208 (2001).
- [1.9] S. Coe, W. K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, Nature 420, 800-803 (2002).

- [1.10] N. -M. Park, T. S. Kim, S. -J. Park, Appl. Phys. Lett. 78, 2575 (2001).
- [1.11] M. A. KASTNER, Rev. Mod. Phys. 64, 849 (1992).
- [1.12] D. Loss and D.P. DiVincenzo, Phys. Rev. A , vol. 57 120 (1998)
- [1.13] L. Chu, M. Arzberger, G. Bohm, and G. Abstreiter, Journal of Applied Physics, Vol. 85, pp. 2355, 1999.
- [1.14] S. Farad, R. Leon, D. Leonard, J. L. Merz, and P. M. Petroff, Phys. Rev. B. Vol. 52, pp. 5752, 1995.
- [1.15] M. Grochol, F. Grosse, and R. Zimmermann, Phys. Rev. B 74, 115416 (2006).
- [1.16] P. A. Orellana and M. Pacheco, Phys. Rev. B 71, 235330 (2005).
- [1.17] J. S. An , J. Yorn, J. Lee, O. Kwon and V. G. Minogin , J. Appl. Phys. 99 033102 (2006).
- [1.18] I. Filikhin, V. M. Suslov and B. Vlahovic, Physica E 33 349 (2006).
- [1.19] G. Rain'ó, G. Visimbergal, A. Salhi, M. Todaro, M. De Vittorio, A. Passaseo, R. Cingolani, M. De Giorgi,

Superlattices and Microstructures 43 445 (2008)

- [1.20] T. Kaizu, K. Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 1885  
(2001)
- [1.21] Xin-Qi Li, Hajime Nakayama, Yasuhiko Arakawa, Phys. Rev.  
B 59, 5069 (1999)
- [1.22] Al. L. Efros, V. A. Kharchenkob, M. Rosena, Solid State  
Communications, 93, 281 (1995)
- [1.23] F. Adler, a) M. Geiger, A. Bauknecht, F. Scholz, H.  
Schweizer, M. H. Pilkuhn, J. Appl. Phys. 80, 4019 (1996)
- [1.24] P. D. Wang, C. M. Sotomayor Torres, J. Appl. Phys. 74 , 5047  
(1993)



## 第二章 量子點相關文獻回顧及研究動機

### 2-1 量子點相關文獻回顧

1932 年左右，半導體量子結構被 H. P. Rocksby 發現，矽玻璃如果被許多微小粒子所集合的話，會發出黃色和紅色的光[2.1]，直到 1985 年 Ekimov 證實量子侷限效應，才知道這些微粒子發出來的光主要來自於量子尺寸效應下造成能帶躍遷的行為[2.2]，自從那時開始量子點研究大大受到關注。

元件尺寸變小不只可以節省空間、單一晶片上容納更多的元件、減小操作電壓與功率、加快元件操作速度，還可以藉由量子效應而得到許多新穎的特性。例如 1976 年，Dingle 等人提出，利用異質結構半導體雷射的量子效應去達到波長的調變(wavelength tenability)，以及改變能態密度(density of states)可以得到較低的雷射臨界條件[2.3]，1982 年 Arakawa[2.4]提出能態密度(density of state)為  $\delta$  函數量子點雷射具有低溫度依賴特性、低臨界電流、高微分增益等特性。因此量子點具有良好的發光效率、低臨界電流和高溫度等特點，故具有廣泛的應用，如 III-V 族量子點大部份會被應用在光學元件上，而 II-VI 族量子點則多被應用在生物科技方面[2.5]。

對於量子點螢光激發光譜的部份，1992 年 Bockelmann 等人第一次發展出單顆量子點 PL 和 PLE 量測光譜[2.6]，如圖 2.1。1995 年 Grundmann 等人藉由高解析度 Cathodoluminescence (CL) 實驗，第一次經由實驗證實單顆量子點

其態密度為  $\delta$  函數[2.7]。1996年R. Heitz等人利用高解析PL量測，觀察到基態放射具有許多phonon peaks，而這些phonon peaks主要是由於不同phonon mode耦合而成包括interface, dot, wetting layer和GaAs聲子，如圖2.2，再經由PLE觀察由於此量子點內部只有一個電子侷限能帶和多個電洞侷限能帶，使得量子點利用multi-phonon process鬆弛至基態放光，如圖2.3[2.8]。1996年M. J. Steer等人改變不同激發光源得到InAs量子點PLE和Selectively excited PL，得知量子點載子激發至激發態鬆弛到基態具有兩種機制：一種為較高能量吸收nonresonant機制，一種為較低能量吸收resonant機制(包括放出2LO和3LO聲子過程)，如圖2.4[2.9]。1999年Toda et al. 利用近場和遠場螢光激發光譜(PLE)觀察單顆量子點載子鬆弛機制，如圖2.5[2.10]，並可以觀察到兩個重要的現象第一、近場PLE量測可以觀察到單顆量子點能帶密度逐漸增加至濕潤層吸收邊緣主要是因為2D-like continuum state所造成的，第二、遠場PLE光譜圖中，許多研究學者都將此resonant激發態視為2LO，但是在近場PLE量測說明此reconant並非是2LO，近場觀察到那些resonant peak主要是resonant Raman scattering造成的，故當激發態位於quasi-continuum上方時，載子並不是經由n個LO聲子鬆弛至基態而是快速的藉由continuum state經由Raman scattering鬆弛至基態。2001年C. Kammerer等人量測單顆量子點螢光激發光譜證實存在一個background的吸收，平滑地上升至wetting layer的邊緣，此background

吸收主要是因為quasi-continuum band tail所造成的，如圖2.6[2.11]。同年Kammerer等人提出acoustic phonon寬化效率和PLE所量測到得quasi-continuum density of state強度成正比關係，如圖2.7，當激發態位於quasi-continuum上方時，則激發態可以藉由acoustic phonon有效地和quasi-continuum進行coupling作用，導致resonant激發態具有明顯地寬化效應並且隨著quasi-continuum density of state增加產生更明顯地寬化影響[2.12]。2002年Vasanelli等人，利用理論計算得到量子點吸收光譜，如圖2.8，由圖可以知道量子點存在電子-電洞的intrinsic deep continuous density態，此態來自於量子點侷限態和非侷限態間的crossed transitions，如圖2.9[2.13]。2005年Bogaart等人證實當激發態位在continuum tail上面，那麼載子並非由激發態鬆弛至基態而是經由continuum tail鬆弛至基態，並放射出1的LO聲子，如圖2.10[2.14]。

在量子點理論計算方面，最早在1994年Marzin和Bastard，計算InAs量子點，並假設量子點形狀是圓錐狀，且考慮具有應力下將理論計算結果和實驗做比較，並由理論計算部分指出對於cone形狀的量子點而言，至少具有兩個電子侷限態[2.15]。在1995年Grundmann et al針對金字塔形量子點進行理論計算，得知量子點內部應力的分布、電子電洞波函數的分布、不同尺寸下量子能階等，並指出量子點內只擁有一個侷限電子態和多個侷限重電洞態，故金字塔形量子點內躍遷主要來自基態電子和電洞

複合或是基態電子和激發態電洞複合，並且比較應力作用在不同形狀量子點的影響[2.16]，之後 Grundmann 再利用熱量吸收光譜和光激螢光光譜實驗驗證理論[2.17]。1996 年 Cusack 等人第一次利用多重能帶等效質量來計算金字塔型量子點結構，計算中考慮應力影響並包括輕電洞和重電洞能帶混合效應及應力導致位障能量變化[2.18]。1997 年 Jacak et al 整理發表有關 20-30nm 量子點理論計算和實驗回顧一書 “Quantum dot” [2.19]。1998 年 Craig Pryor 利用  $k \cdot p$  理論計算 InAs/GaAs 量子點並提到 InAs 等效質量因為受到應力影響將由原本  $0.023m_e$  等效質量增加到  $0.04m_e$  將近 2 倍 [2.20]。2005 年 Craig Pryor 一樣利用  $k \cdot p$  理論計算 InAs/GaAs 量子點受到應力影響下 InAs 等效質量增加為  $0.044m_e$ ，並計算出受應力影響下平均 InAs 導帶和價帶能量大小故 InAs 能隙在 0K 下約  $0.842\text{eV}$ [2.21]。本論文將採用 Craig Pryor 所的的結論，將應力影響反應在等效質量和 InAs 能隙上，因此我們理論計算中取  $0.044m_e$  和 InAs 能隙在 0K 下約  $0.842\text{eV}$  值。

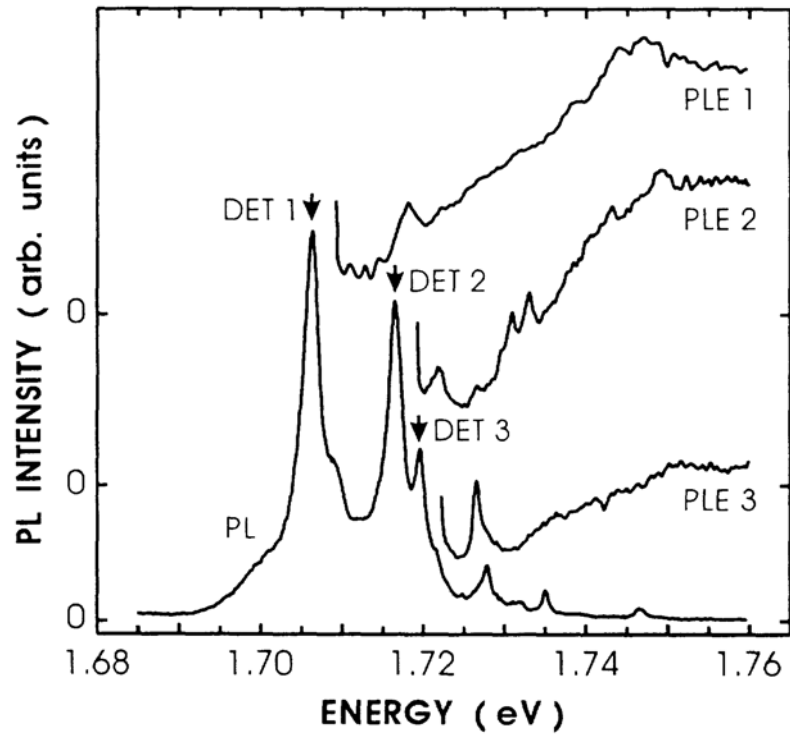


圖 2.1、Bockelmann 等人第一次提出單顆量子點 PL 和 PLE 光譜圖

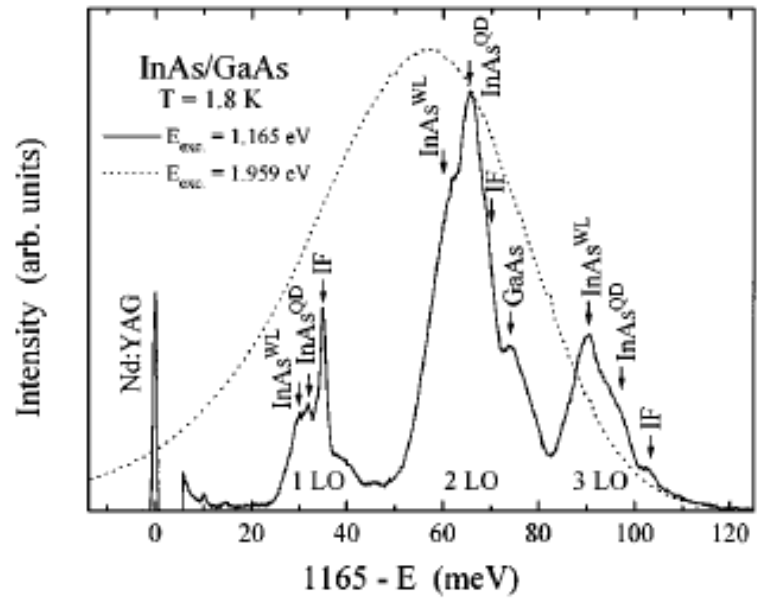


圖 2.2、高解析 InAs 量子點螢光光譜



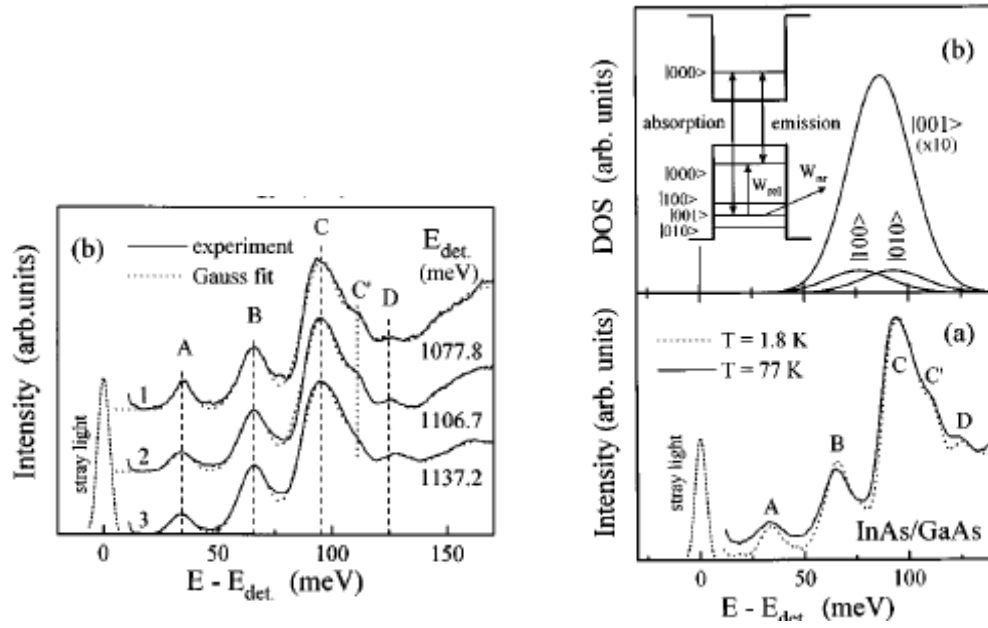


圖 2.3、InAs 量子點 multiphonon process PLE 圖

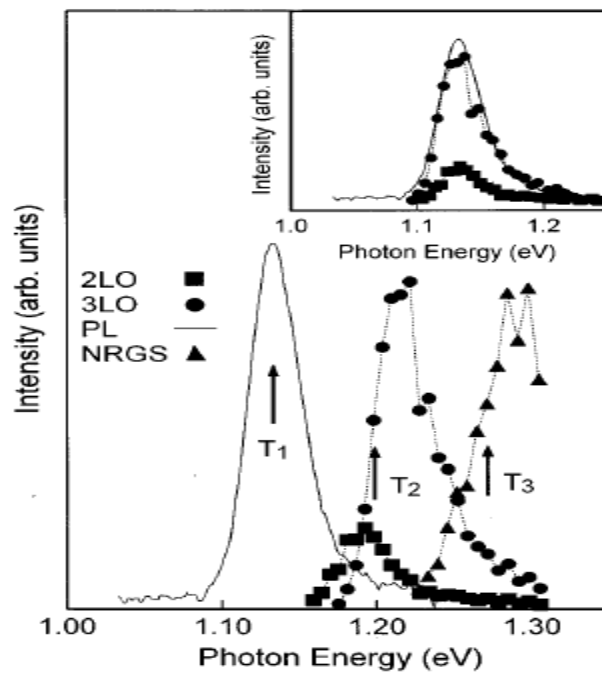


圖 2.4、量子點鬆弛至基態不同機制：nonresonant 和 resonant 機制

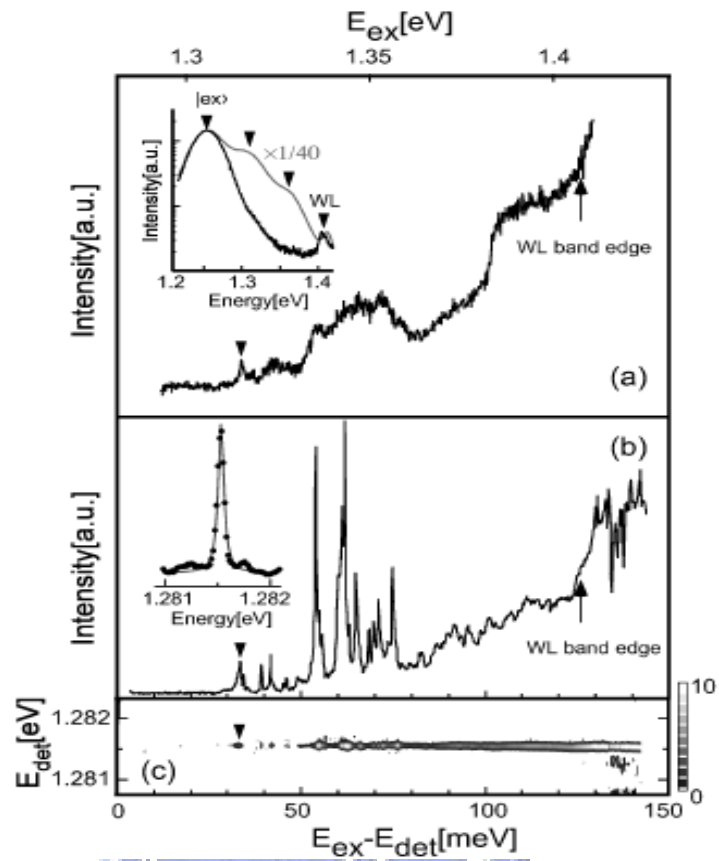


圖 2.5、單顆量子點 PLE 量測 (a) 遠場 (b) 近場

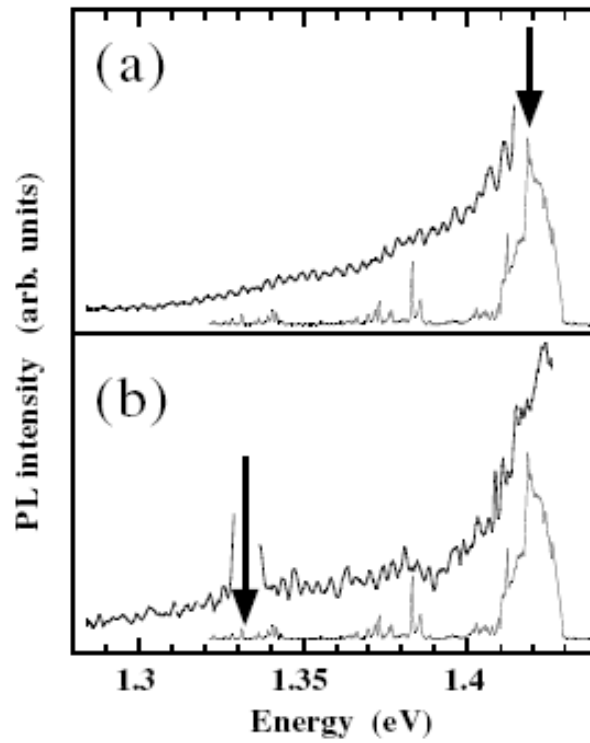


圖 2.6、PL 和 PLE 量測，證實具有 quasi-continuum 存在

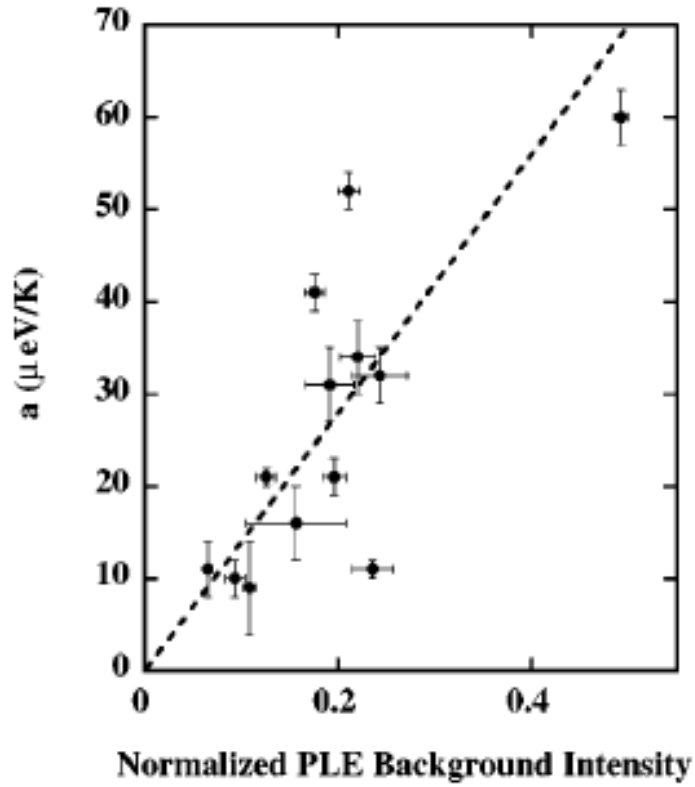


圖 2.7、acoustic 聲子寬化效率和 quasi-continuum PLE background 強度



關係圖

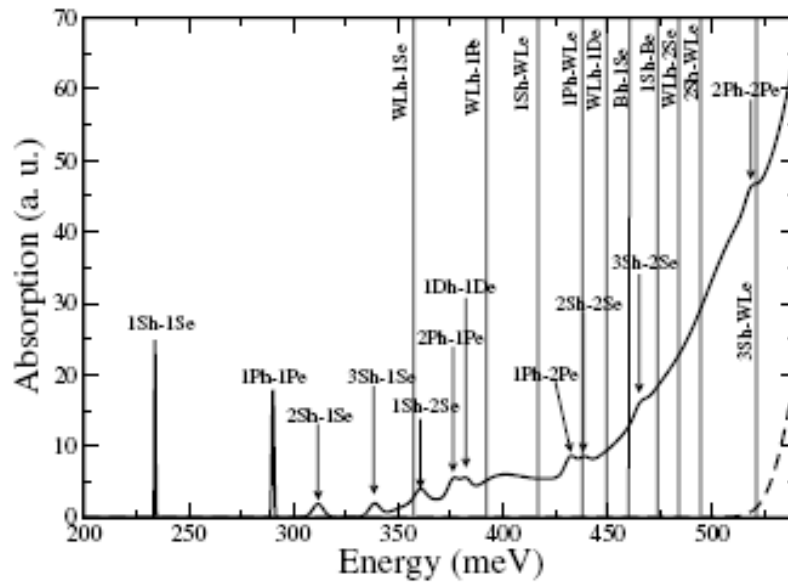


圖 2.8、InAs/GaAs 量子點理論計算吸收光譜

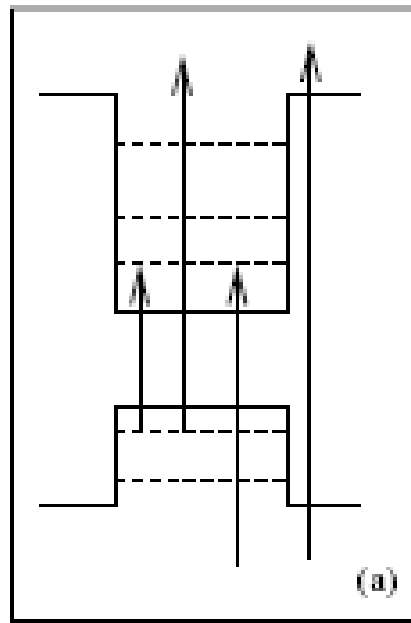


圖 2.9、InAs/GaAs 量子點不同 transition 方式

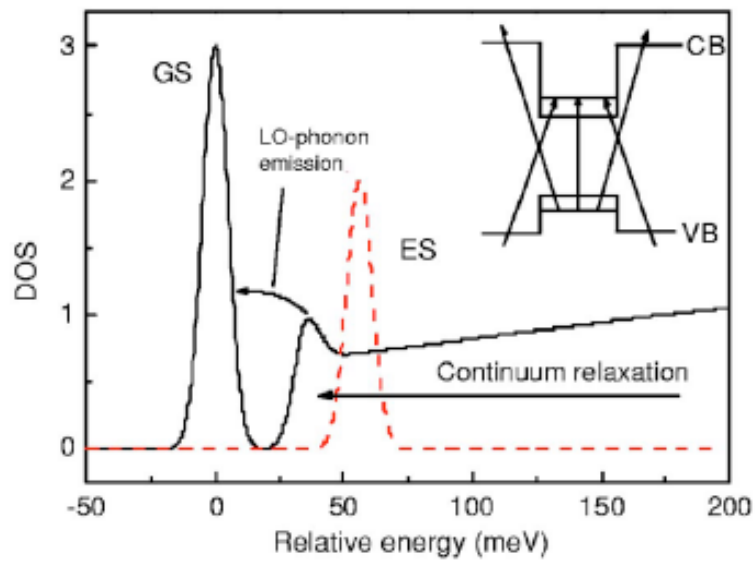


圖 2.10、QD 載子藉由 continuum background 鬆弛至基態 DOS 圖

## 2-2 研究動機和目的

近年來量子點研究非常熱門，許多相關研究單位也發表出許多量子點相關文獻，且量子點應用非常廣泛，故希望針對量子點基礎理論再進行更深入的研究。InAs/GaAs 量子點螢光放光波長大約在 950-1500 nm，所以我們利用摻鈦藍寶石雷射來當作激發光源，因為類型雷射光源可以調變波長範圍較廣，所以我們改變不同激發波長來激發樣品，得知不同大小量子點螢光激發光譜，使我們可以清楚了解載子在零維量子點結構中躍遷及鬆弛至基態之機制。並藉由高密度激發下激發螢光光譜比對螢光激發光譜，得知激發態的位置及鬆弛情形。

最後再藉由理論計算方式證明 quasi-continuum 延伸至量子點內長度大小，間接證明並說明螢光激發光譜所量測到的結果。



## 2-3 參考文獻

- [2.1] H. P. Rocksby, J. Soc. Glass Tech. 16, 171 (1932)
- [2.2] A. I. Ekimov, Al. L. Efros and A. A. Onushchenko, Sol. State Comm. 56, 921 (1985).
- [2.3] R. Dingle and C. H. Henry, U.S. Patent No. 3982207, 21, September, (1976)
- [2.4] Y. Arakawa, and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett., 40, 939 (1982)
- [2.5] E. Klarreich, Nature, 413, 450 (2001)
- [2.6] K. Brunner, U. Bockelmann, G. Abstreiter, M. Walther, G. Bohm, G. Trankle, and G. Weimann, Phy. Rev. Lett. 69, 3216 (1992)
- [2.7] M. Grundmann, N. N. Ledentsov, J. Bohrer, D. Bimberg, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, Phy. Rev. Lett. 74, 4043 (1995)
- [2.8] R. Heitz, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, L. Eckey, M. Veit, D. Bimberg, V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, P. S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov, Appl. Phys. Lett. 68, 361 (1996)

- [2.9] M. J. Steer, D. J. Mowbray, W. R. Tribe, M. S. Skolnick, and M. D. Sturge, Phys. Rev B. 54, 17738 (1996)
- [2.10] Y. Toda, O. Moriwaki, M. Nishioka, and Y. Arakawa, Phys. Rev. Lett. 82, 4114 (1999).
- [2.11] C. Kammerer, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, and Ph. Roussignol, Phys. Rev. Lett. 87, 207401 (2001)
- [2.12] C. Kammerer et al., Phys. Rev. B 65, 033313 (2001).
- [2.13] Vasanelli A, Ferreira R and Bastard G, Phys. Rev. Lett. 89 21680 (2002)
- [2.14] Bogaart E W, Haverkort J E M, Mano T, van Lippen T, Nötzel R and Wolter J H, Phys. Rev. B 72 195301 (2005)
- [2.15] J.-Y. Marzin and G. bastard, Solid State Commun., 91,39 (1994)
- [2.16] M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg, Phys. Rev. B 52, 11969 (1995)
- [2.17] M. Grundmann, N. N. Ledentstov, O. Stier, J. Bohrer, D. Bimberg, V. M. Ustinov, P. S. Kop' ev, Zh. I. Alferov, Phy. Rev. B 53, 10509 (1996)
- [2.18] M. A. Cusack, P. R. Briddon, and M. Jaros, Phys. Rev. B, vol.

54, 2300(1996)

- [2.19] L. Jacak, P. Hawrylak, A. Wojs “Quantum dots” ,  
Springer Verlag, Berlin, 1998.
- [2.20] C. Pryor, Phys. Rev. B, vol. 57, 7190 (1998)
- [2.21] C. Pryor, Phys. Rev. B, vol. 72, 205311 (2005)





## 第三章 光譜技術與原理

### 3-1 螢光光譜

螢光(luminescence)是指一物體在特定溫度下排除熱平衡的黑體輻射(Black body radiation)後，所發射出來光的能量。

光激發螢光(Photoluminescence, PL)，當我們從量子力學觀點上看，主要描述物質吸收光子(或電磁波)躍遷到較高能階的激發態後，返回基態且放光的過程。再經由固態物理進一步加以解釋，主要是半導體材料受到光子激發，產生電子電洞對後，因為激發態的電子電洞非常不穩定，所以會釋放能量回到基態結合放光的機制[3.1、3.2]。電子電洞對(electron-hole pair)的形成主要是因為電子獲得足夠能量後經由價帶躍遷到導帶，使得價帶留下一個空位即為電洞的過程。

半導體受到高於能隙能量的電磁波激發後發光過程包括三個步驟：(1)激發、(2)熱平衡、(3)復合，如圖 3.1。這三個過程指的是，入射光子入射至半導體材料後，因為它給於價帶上電子足夠能量使它可以跨越能隙躍遷至導帶形成電子電洞對，再經過非輻射熱平衡過程後復合，其釋放能量會以光子的方式放射。

結合放光機制，主要分成兩類型；輻射放射(radiative)和非輻射放射(nonradiative)，如圖3.1。非輻射在放光過程中，因為要釋放多餘能量所以常常利用和聲子作用或釋放熱能的方式，然而輻射過程中，是藉由光子

的方式釋放多餘能量消逝掉，其中釋放的能量會剛好等於能隙的大小，以至於我們可以經由螢光光譜了解半導體材料能隙的結構及大小。但是半導體內部可能有雜質或是缺陷導致行程各種能階，所以輻射放射又可分成，如圖3.2：

- (a) 間帶躍遷(interband transition)：導帶上電子和價帶上電洞復合過程，如圖3.2(a)。
- (b) 雜質和缺陷躍遷：本質能階和雜質能階躍遷過程或是缺陷能階躍遷過程，如圖3.2(b)。

所以螢光量測如果可以搭配適當的光源，其中光激發螢光光譜常見光源有汞燈、氙燈及被廣泛使用的雷射等。當我們改變雷射波長光子能量也會不一樣，如式3.1：



$$E = \frac{hc}{\lambda_{laser}}, (3.1)$$

$h$ 是浦朗克常數， $c$ 是光速度， $\lambda$ 為雷射波長。

本次實驗有研究InAs/GaAs量子點之螢光光譜，我們可以利用如3.3來解釋量子點光激螢光示意圖。首先我們可以先利用高於能隙能量之雷射光，去激發量子點樣品後，電子會被激發至導帶上，之後導帶上電子會被量子點捕捉進去且鬆弛至基態後結合放出螢光。

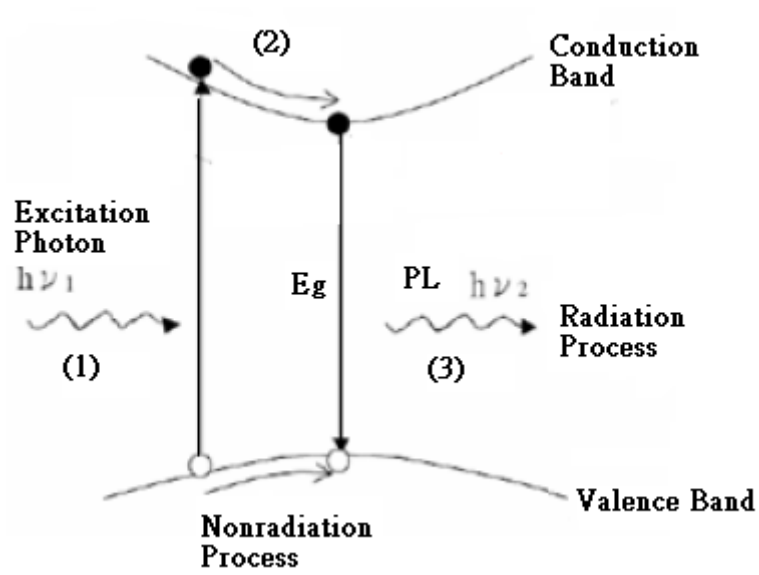


圖3.1、光激發發光示意圖，(1)激發(2)熱平衡(3)復合

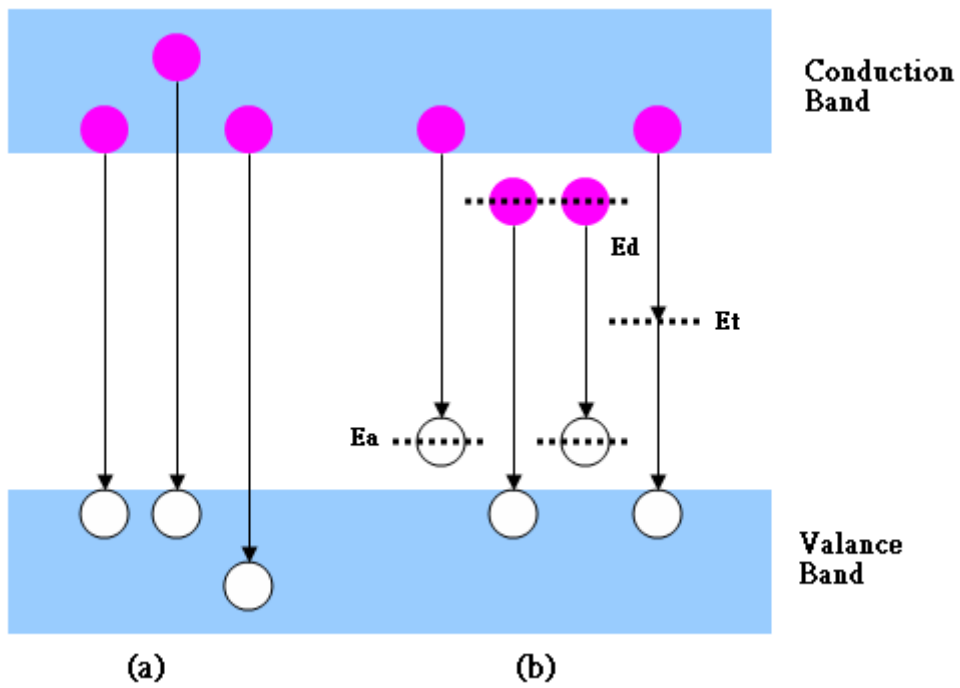


圖 3.2、輻射放射過程(a)間帶躍遷(b)雜質和缺陷躍遷

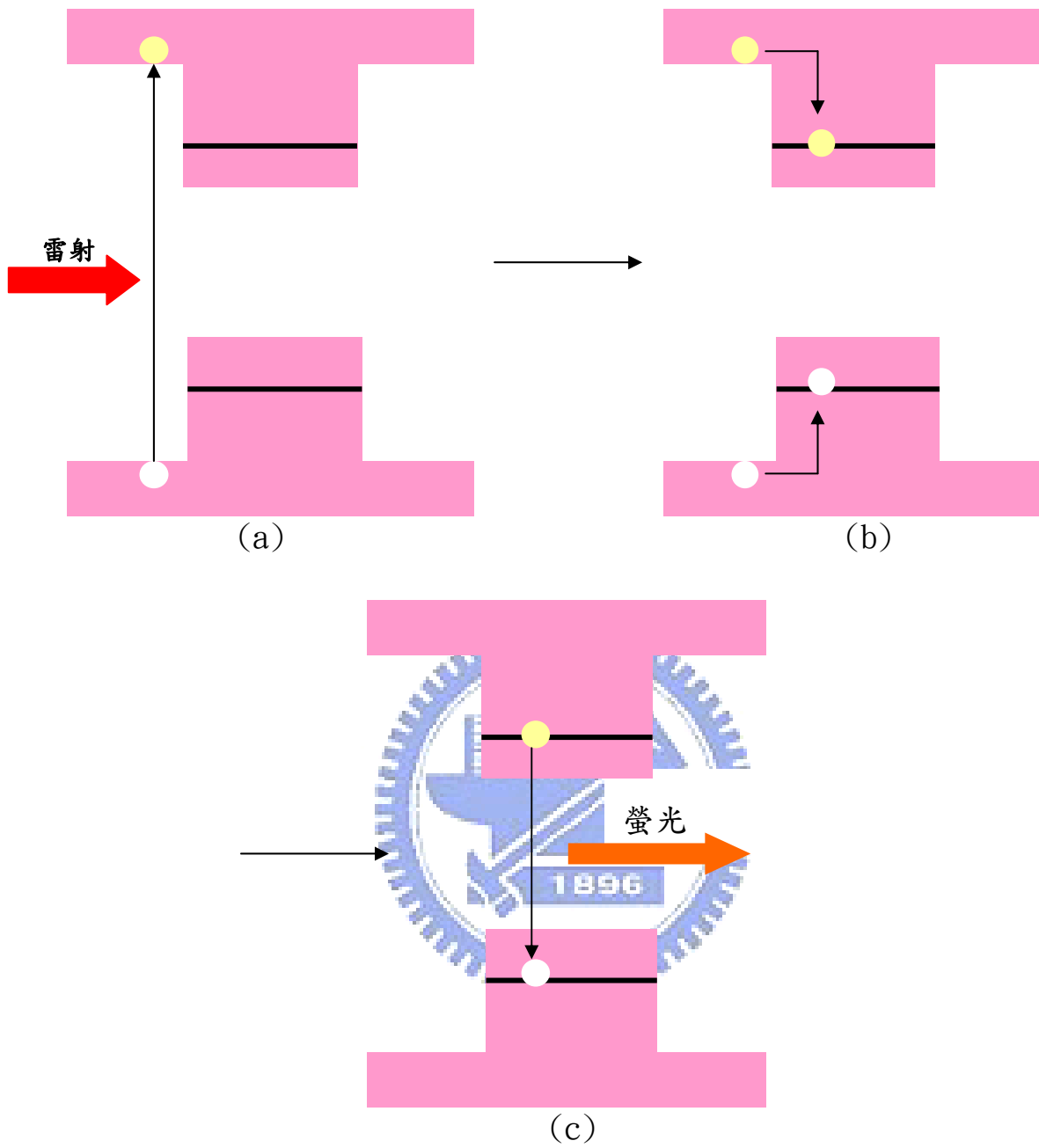


圖 3.3、雷射激發量子點示意圖。

(a)雷射激發量子點後形成電子電洞對。

(b)電子電洞被量子點捕捉進入量子點基態。

(c)電子電洞對復合放出螢光。

### 3-1-1 能隙的決定

任何半導體都會有不允許態位存在的禁止能量範圍，能量態位或能帶只能准許在能隙的上方或是下方，上方稱為導電帶(Conduction band)，下方稱為價電帶(Valance band)，分隔導電帶最低點和價電帶最高點的能量差稱為能隙(Band gap 或 Energy gap)，如圖 3.4，它是半導體物理中很重要的參數。當我們經由螢光量測，螢光放射主要是價電帶邊緣和導電帶邊緣的放射光，這就是為什麼我們可以經由螢光量測得知半導體材料能隙大小的原因。

然而，半導體材料能隙又可以分成直接能隙半導體材料(Direct Band gap)和間接能隙半導體材料(Indirect Band gap)，如圖 3.5。

(a) 直接能隙材料：螢光放射能量大小即為能隙能量大小，沒有聲子參予就可以達到能量守恆，如式 3.2，直接能隙材料如 InAs、InSb. . 等。如圖 3.5(a)。

$$E_{gap} = \hbar\omega_{PL} , (3.2)$$

(b) 間接能隙材料：螢光放射能量過程中，具有聲子參予能量守恆，如式 3.3，間接能隙材料如 GaP、AlSb. . 等。如圖 3.5(b)。

$$\hbar\omega_{PL} = E_{gap} + \hbar\Omega , (3.3)$$

$\Omega$ ：放射聲子的頻率

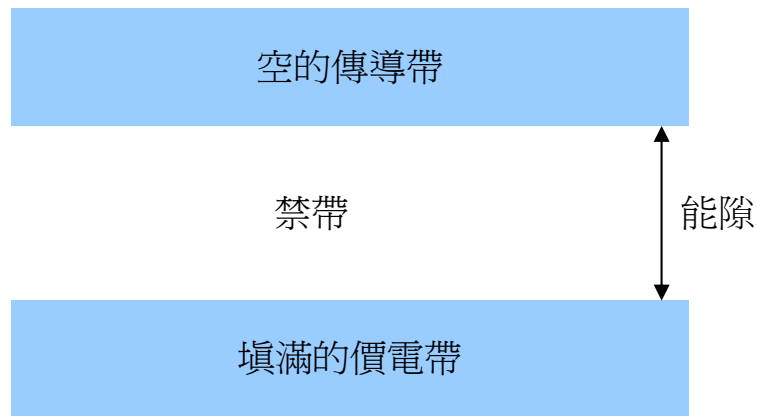


圖 3.4、半導體能帶圖

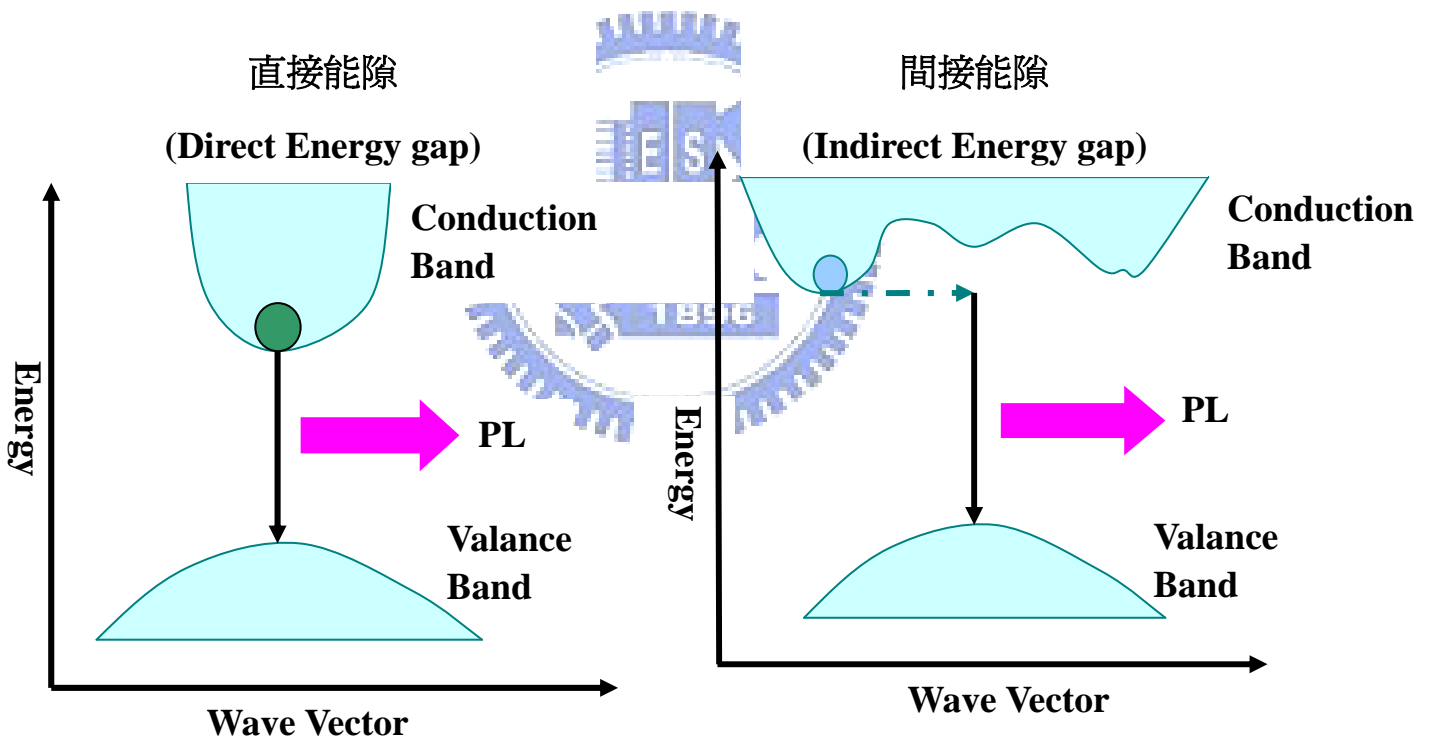


圖 3.5、直接能隙和間接能隙的比較

### 3-1-2 螢光強度和溫度相依性

當半導體溫度升高，第一個影響會造成晶格膨脹，晶格膨脹會導致能帶邊緣會偏移，半導體能隙產生變化。第二的影響則是會造成原子相對於平衡狀態下震盪距離增加，因此造成能階變寬。故當溫度遠低於 Debye temperature 時，半導體能隙和溫度呈現正比平方關係，當溫度很大於 Debye temperature 時，半導體能隙和溫度呈現正比一次方關係。所以絕大部分的半導體能隙和溫度的相依性可以利用 Varshni law 來做擬合，式 3.4 [3.3]：

$$E_{gap}(T) = E_{gap}(0) - \frac{\alpha \cdot T^2}{T + \beta}, \quad (3.4)$$

半導體材料係數  $\alpha$ 、 $\beta$  可以查閱 [3.4]， $E_{gap}(T)$  和  $E_{gap}(0)$  分別表示溫度在 T K 和溫度再 0 K 時的能隙能量。

由上式我們可以知道，當實驗時改變量測溫度，我們看到樣品螢光放光位置會有所改變，例如將溫度升高樣品放光位置會有紅移的現象發生 [3.5]。

然而，螢光強度跟溫度的關係則是如式 3.5，普遍來說螢光強度和溫度是反比關係，也就是當溫度升高強度會變弱甚至高溫下會有消光現象發生。

$$I_{PL}(T) = \frac{I_{PL}(0)}{1 + C \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)}, \quad (3.5)$$

$I_{PL}(T)$  和  $I_{PL}(0)$  個別表示在 T K 和 0 K 下螢光強度大小，C 為擬合係數， $E_a$  為活化能

### 3-2 螢光激發光譜，PLE

螢光激發光譜是一個不具破壞性的光學量測技術，通常此光學技術都會跟光激發螢光光譜互相搭配量測得到相關光學性質。光激發螢光光譜主要是半導體能隙或是雜質能階進行復合過程所放射出來的光譜圖，相對低，螢光激發光譜是類似吸收光譜的一種量測技術，主要是針對光激發螢光光譜某一個特定譜線，來偵測放射能量光譜，也可以說，主要是針對它能夠針對特定螢光波長的能量進行吸收光譜的分析，所以我們可以藉由改變雷射激發能量得到放射能量的變化(螢光激發光譜)，進而得到放射能帶激發態和各種躍遷及鬆弛機制[3.6]，如圖 3.6。當我們調變雷射能量在  $E_1$  和  $E_2$  之間，如果雷射激發能量為  $E_1$  或是大於  $E_1$  時，半導體內因為被激發所以產生電子電洞對在量子點的能障位置，此時會先利用非輻射放射過程鬆弛至量子點基態能階，在進行復合放射出螢光，當能量介於  $E_2$  和  $E_1$  之間，則激發能量不夠大所以無法在能障位置產生電子電洞對，而是在量子點內產生電子點洞對，之後一樣藉由非輻射過程釋放能量到基態位置復合放射出螢光，由於激發鬆弛過程不同，所以可能會導致螢光激發光譜呈現不一樣的光譜圖，故我們可以藉由螢光激發光譜圖來探討量子點內能階吸收的情形。假設激發光的能量接近材料中所能容許吸收的能量時，就會有更多的載子出現，因而所量到的螢光強度變強，若激發光能量偏離吸收範圍，則螢光強度減弱，由此，我們除了會得到螢光光譜的資訊外，也可額外得到材料



的其他吸收峰, 以及一些能帶的簡併訊息。

一般量測螢光激發光譜大多利用全波段的光源, 如汞燈或鹵素燈, 將光引進單光儀中, 再利用光柵進行機械式掃描方式將全波段光譜分出我們所需要波長的光去激發樣品, 最後我們再利用另一台光譜儀接收特定波長的光, 就可以得到我們所需要的螢光激發光譜, 如圖 3.7。不過激發光源的部份, 我們並不是使用全波段的光源而是使用雷射光源, 但是大部分雷射都是單一波長輸出, 並非其波長是可調的, 故我們選擇可調波長範圍較寬的 Ti-Sapphire Laser, 其輸出波長範圍可在 700-1000nm, 是一台很不錯的可調波長雷射。

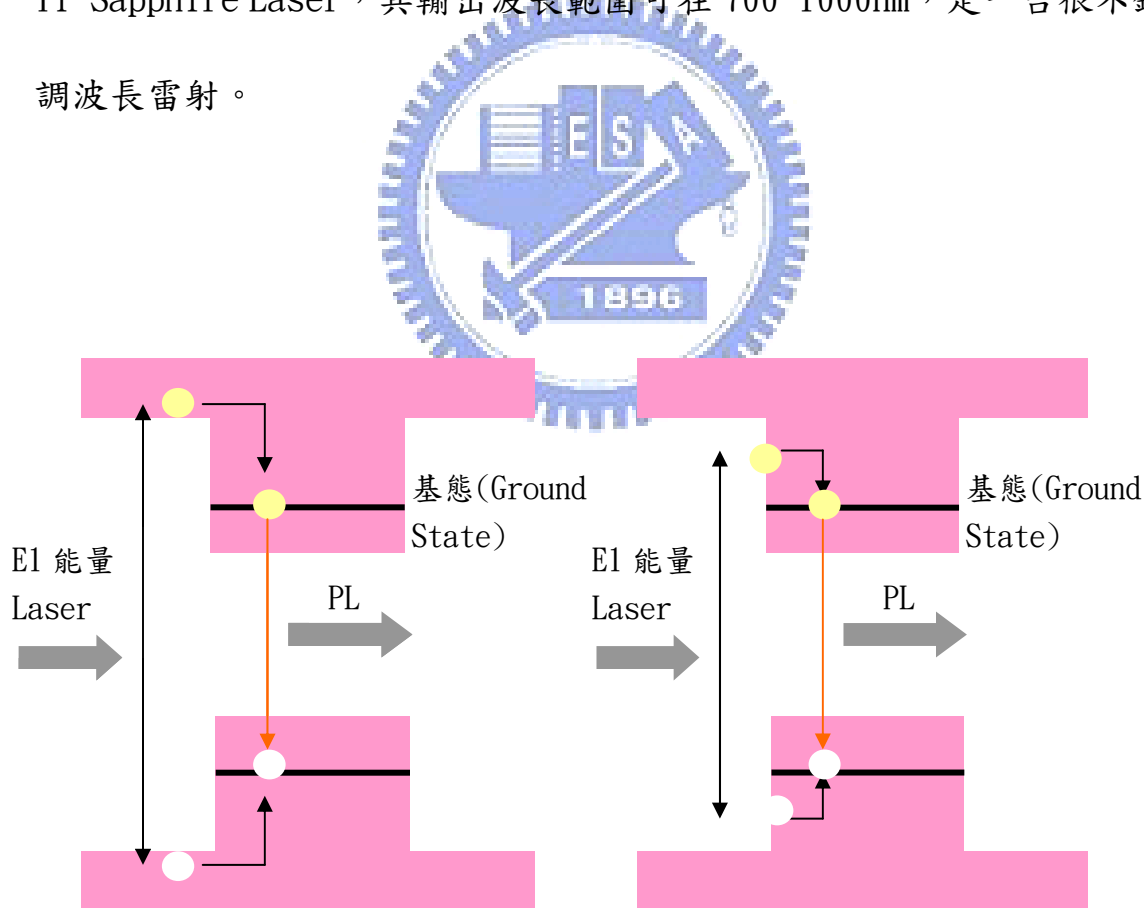


圖 3.6、螢光激發光譜示意圖

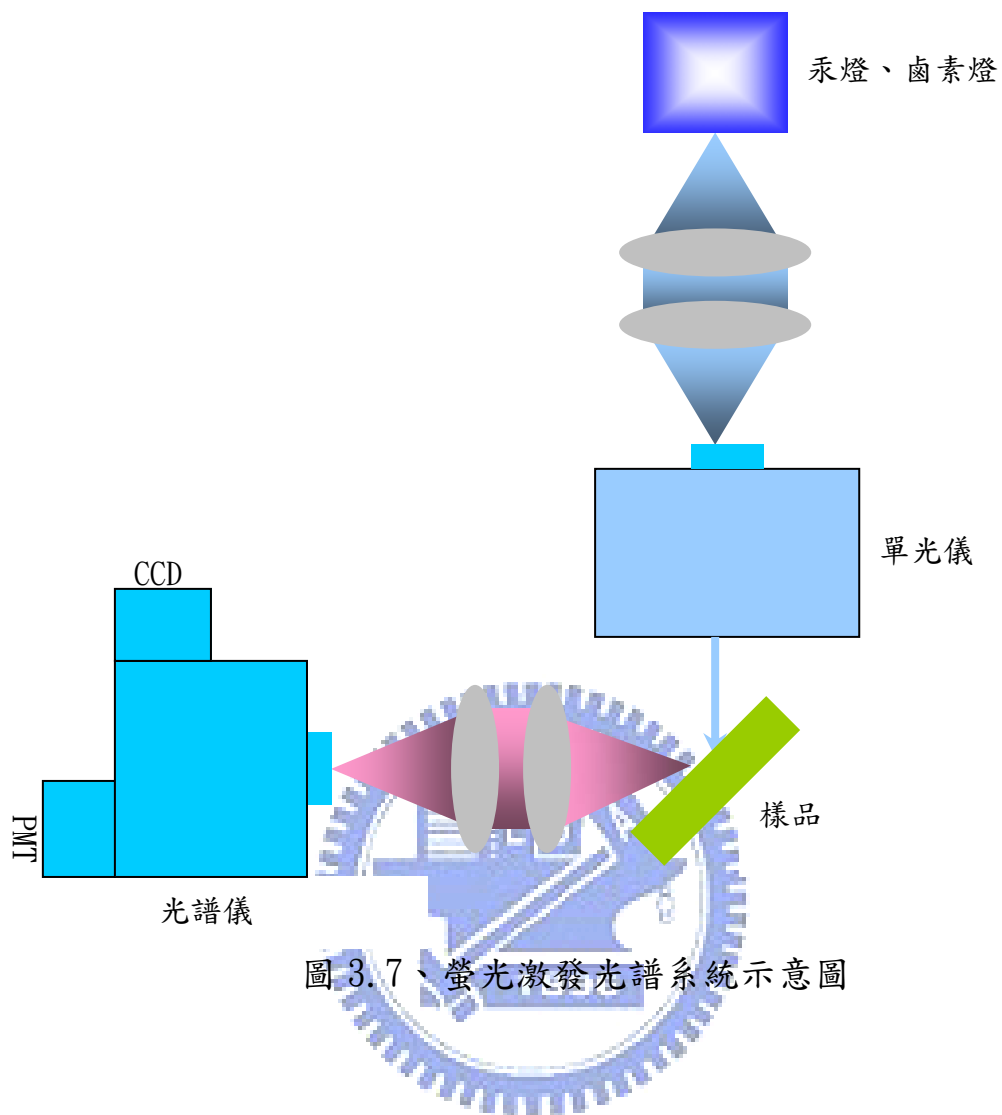


圖 3.7、螢光激發光譜系統示意圖

### 3-3 參考文獻

- [3.1] B. Herman, "Fluorescence Microscopy", Springer
- [3.2] Kittel, "Introduction to Solid state Physics 7th"
- [3.3] Varshni, Physica 34, 149 (1967).
- [3.4] Jacques I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Dover, (1975).
- [3.5] H. P. Tranitz et al. Phys. Rev. B, 65 035325 (2002)
- [3.6] 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



## 第四章 樣品介紹與儀器設備

此章節，我將介紹有關實驗上所使用的樣品及儀器設備。樣品方面，會先介紹樣品成長方法、原理和參數，儀器設備方面，會先介紹兩套光學系統包括共焦顯微量測光學系統和低溫高磁螢光激發光學系統，在這之中也會介紹所使用雷射的原理。實驗所使用的樣品是請交通大學電子系博士班羅明城學長和凌鴻緒學長利用分子束磊晶成長(Molecular Beam Epitaxy, MBE)而成的。

### 4-1 樣品介紹

#### 4-1-1 量子點製程原理(Stranski-Krastanov method)

先前，有稍微介紹過分子束磊晶成長方式有三種，層接式(Frank-van der Merwe)、島嶼式(Volmer-Weber mode)、先層接後島嶼式(Stranski-Krastanow)，而我們所拿到的樣品是利用先層接後島嶼式(S-K)磊晶模式成長，其主要磊晶流程如圖 4.1。S-K 磊晶模式主要是利用異質材料其發生在介面能較小的晶格常數不匹配(大約 7%)情況下，S-K 磊晶系統總自由能，如下式 4.1：

$$\sigma = \sigma_L + \sigma_S - \sigma_I, (4.1)$$

$\sigma_L$ ：磊晶層自由能， $\sigma_S$ ：成長基板自由能， $\sigma_I$ ：介面自由能

因為成長發生在介面能較小， $\sigma < 0$  故開始磊晶在基板上以層狀方式成長，

成長出一層很薄的濕潤層(wetting layer)，但是因為基板和濕潤層間晶格常數不相匹配，隨著磊晶層厚度增加應力也隨之增加，使得介面能變大，直到張力累積到一個臨界值時，介面能便大於基板的自由能，為了降低總位能，使得總自由能變號( $\sigma > 0$ )，系統開始自發性的釋放能量，造成二維層狀式無法繼續成長最後轉變成島狀模式成長自發形成島狀或點狀結構，此結構即是量子點[4.1-4.2]。

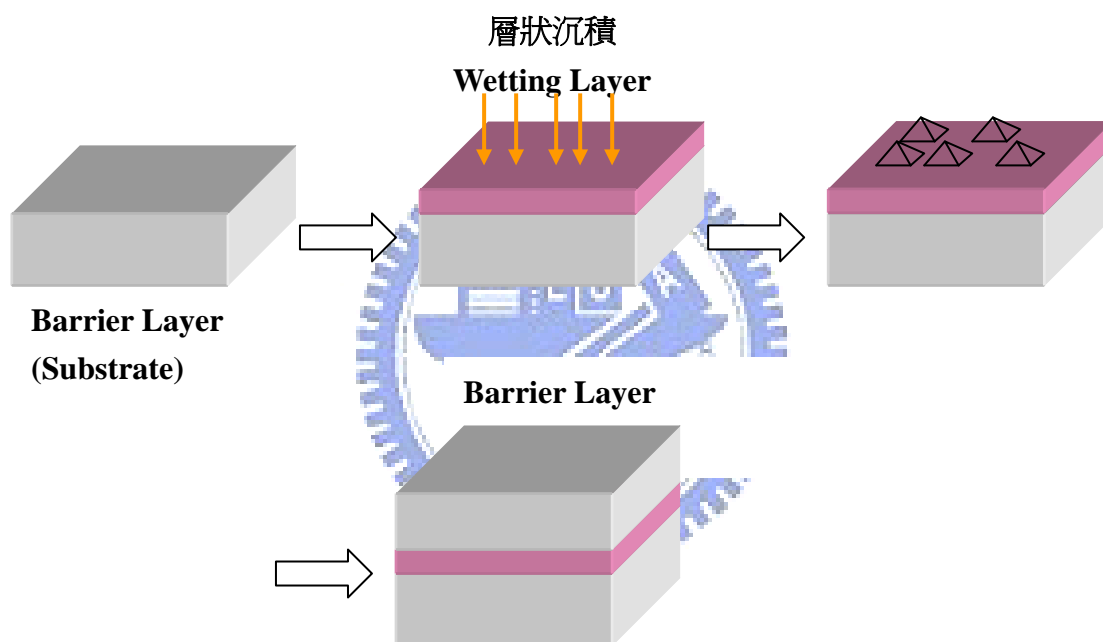


圖 4.1、S-K 磊晶模式流程圖

## 4-1-2 自組裝 InAs/GaAs 量子點製程步驟

實驗用樣品都是成長在 GaAs(001)方向的面上，分子束磊晶基台為 Varian GEN II Solid-source MBE system。

量子點結構示意圖，如圖 4.2，製備實驗樣品主要分成下列步驟：

1. 在600°C的環境下，在GaAs substrate上成長200nm的GaAs Buffer Layer。
2. 在相同溫度下，成長一層30nm  $\text{Al}_{0.3}\text{GaAs}$ 為載子侷限層(Carrier Confine Layer)。
3. 接著在載子侷限層上方再成長一層150nm GaAs，此層稱之為 Barrier Layer。
4. 在Barrier Layer成長結束過程中會將溫度由600°C降低到520°C後，接下來先沉積2.6分子層，約0.78nm(Monolayer, ML)的InAs，磊晶過程中，磊晶速率約略控制在 $0.056 \mu\text{m/hr}$ ，InAs和GaAs彼此間晶常常數約略約略7.2%，最後形成誘發式自組裝點狀結構，稱之為量子點(QDs)。
5. 量子點自發形成後，覆蓋一層150nm GaAs，在這程序中會將溫度上升回600°C。
6. 接著為了配合步驟2，所以要再成長一層30nm  $\text{Al}_{0.3}\text{GaAs}$ 載子侷限層，以確保光學實驗中雷射激發的載子，將被侷限在2-6步驟的結

構當中。

7. 最後重複3、4步驟，成長出條件相同的量子點，此層可以保護結構並且方便在不用破壞量子點的狀態下，可以進行AFM量測得知量子點結構形貌。

此次研究實驗中，所使用的樣品有兩種，以上所敘述為樣品一(LM4683)量子點的製程步驟，而樣品二(LM4630)量子點製程中主要不同於樣品一為步驟4，在此步驟4中會將溫度降低至480℃，成長濕潤層厚度約2.4 Monolayer，約0.72nm的InAs，最後成長出比樣品一(LM4683)結構小的量子點。



圖4.2、量子點結構示意圖

### 4-1-3 量子點表面形貌

為了了解實驗樣品表面形貌，將使用Tapping Mode AFM (Atomic Force Microscopy)，型號為Digital-Instrument-D3100，進行表面形貌量測。

AFM基本原理是利用原子間凡得瓦力(Van de Weals Force)所發展出來的一種表面形貌量測技術，原子間的距離與位能關係圖，如圖4.2，由圖可知凡得瓦力隨著兩原子間距離改變，當原子間距離很近，電子雲相互接觸時會產生斥力，相反低，當原子間距離拉遠，導致電子和原子核會互相吸引故產生吸引力。利用此基本原理，可得三種基本的操作模式[4.3-4.5]，

如圖4.3：

- (1) 利用原子斥力的變化產生樣品表面形貌稱之為接觸式 (contact mode)，探針與樣品距離約數Å，斥力能量大小為原子間距離倒數12次方正比關係。
- (2) 利用原子吸引力的變化產生樣品表面形貌稱之為非接觸式(Non contact Mode)，探針和樣品距離約數十到百Å，吸引能量大小和原子間距離倒數六次方正比關係。
- (3) 利用懸桿上下擺動輕拍樣品表面，藉由振幅變化產生樣品表面形貌稱之為tapping mode。



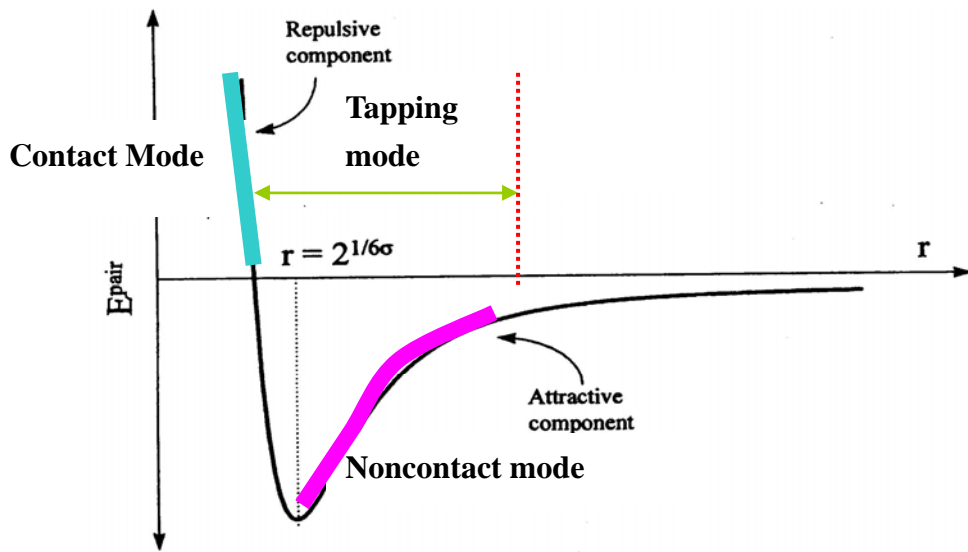


圖 4.3、原子間距離與位能關係圖

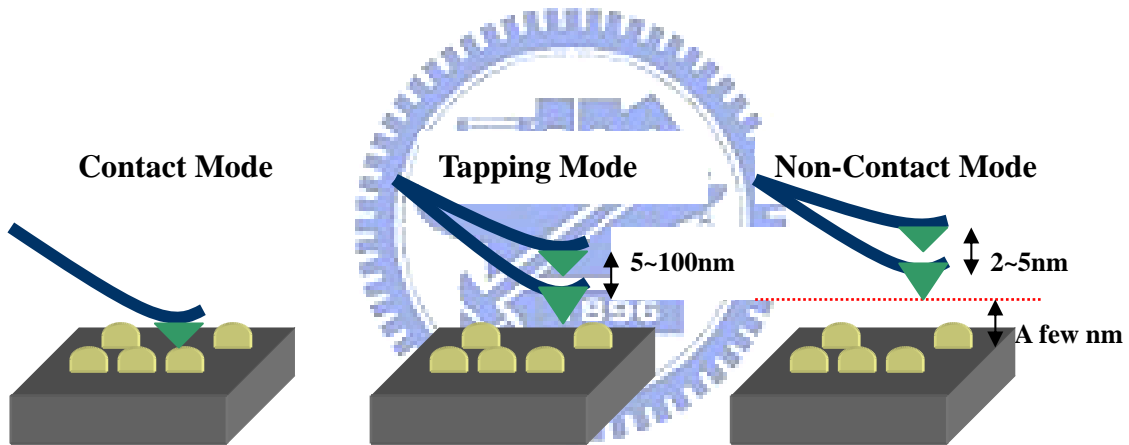


圖 4.4、三種 AFM Mode

圖 4.5 為樣品一(LM4683)和圖 4.6 為樣品二(LM4630)量子點的 AFM 表面形貌圖，由 AFM 截面圖可以估計，樣品一(LM4683)底約 40nm；高約 14nm；樣品密度約  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。樣品二(LM4630)底約 20nm；高約 2nm；樣品密度約  $1.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。

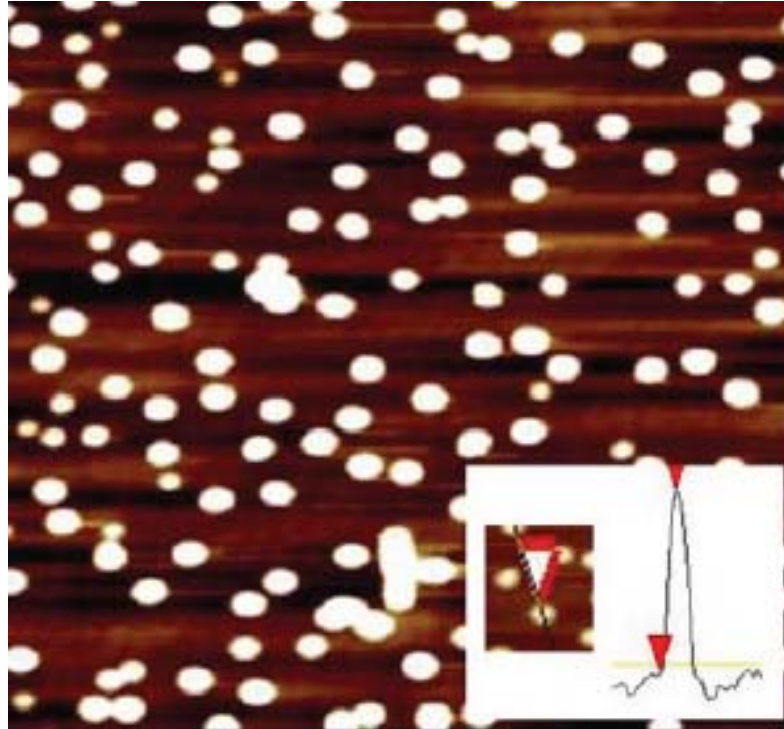


圖 4.5、樣品一(LM4683) AFM 表面形貌圖

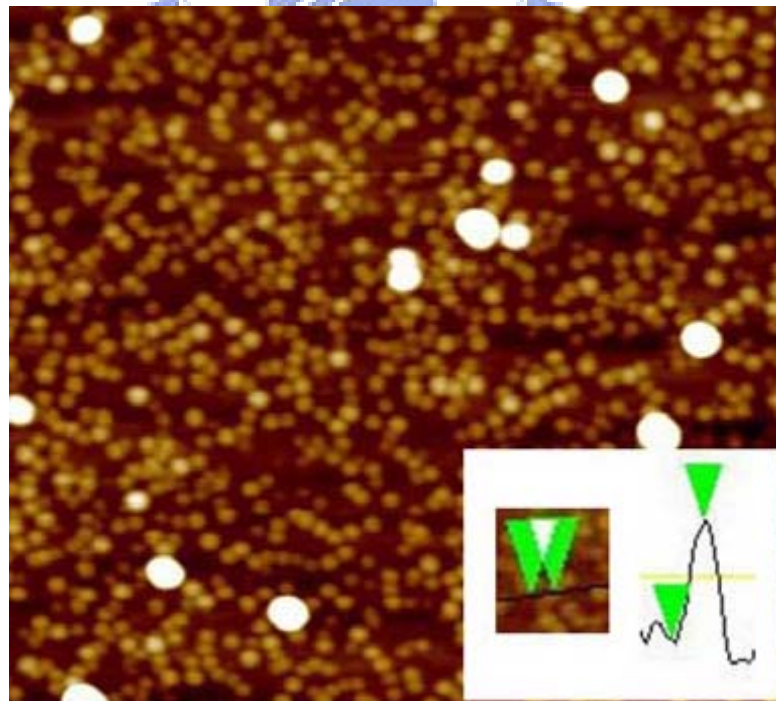


圖 4.6、樣品二(LM4630) AFM 表面形貌圖

## 4-2 儀器設備

### 4-2-1 共焦顯微光激螢光系統(Confocal System)

光學顯微技術發展至今大約好幾百年，由於傳統光學顯微鏡在觀察較細微結構時，會受到光波繞射的限制，此傳統顯微鏡平面解析度理論極限是在 1884 年 Ernest Abbe 提出：光繞射使顯微鏡平面解析度有一極限限制。傳統光學顯微鏡最小解析範圍  $d$  可以經由 Fraunhofer 繞射條件計算出來，如式 4.2：

$$d \geq \frac{1.22\lambda}{2n \sin \theta} = 0.61 \frac{\lambda}{NA}, \quad (4.2)$$

$\lambda$ ：光波長， $n$ ：光學介面折射係數， $\theta$ ：收集或聚光到感測器所使用物鏡的光孔穴(optical aperture)的半角。N. A. (numerical aperture)：數值孔徑 ( $N. A. = \sin \theta = \frac{d}{f}$ ： $d$  為孔徑， $f$  為焦距)，故我們可以知道如果要提高傳統光學顯微鏡解析度，那麼我們可以朝向選擇較低波長的光源、提高介面折射係數或選擇光孔穴半角較大的物鏡。由於此極限使傳統光學顯微鏡沒辦法提供無限制放大的效能，且成像部分只能侷限在平面，所以傳統光學顯微鏡在發展上曾經一度被終止，直到共焦掃描顯微鏡發明後才得以解決此難題。

共焦掃描顯微原理是由 1957 年 Marvin Minsky 所提出來的，其理論結構如圖 4.7[4.6]，此理論結構因為缺乏適用的光源和數據處理的功能，故只能停滯在理論的部份，但是其具有一個重要的特色在於可以透過共焦顯

微理論提高光學顯微鏡的解析度，直到雷射和個人電腦發明後共焦顯微技術才轉變成實用的技術。1969年，Egbger等人因為雷射的出現所以發展出第一台雷射共焦掃描顯微系統[4.7]。

之後，由T. Wilson[4.8]與C. J. R. Sheppard[4.9]紛紛提出共焦顯微成像詳細的理論，再經由Min Gu[4.10]把共焦顯微理論發揚光大。

直到1987年，共焦顯微系統經過一番改進和研發後，終於第一台商業化共焦顯微系統問世。十多年來，雷射技術和個人電腦蓬勃發展，更使共焦顯微系統技術更加完備。

共焦顯微系統基本原理：顯微鏡物鏡和成像透鏡焦點位置互相對稱，使兩點具有共軛關係，故這樣的顯微系統稱之為共焦顯微系統，如圖4.8[4.11]。這樣的結構系統，雷射激發光經過物鏡聚焦在焦平面上並激發樣品放射出螢光或雷射造成的散射光，經由樣品激發後產生的訊號經過物鏡(Objective)收斂後再經過分光鏡(Beam splitter)分光，最後透鏡聚焦後再通過共焦針孔(confocal pin hole)導入光偵測器(Photon Detector)偵測光強度，光路中具有共焦針孔的目的在於可以阻擋住來自物鏡聚焦區域外的反射雜光，故偵測器只會精準偵測到聚焦平面上的訊號。當量測中需要濾除雷射波段的話，則我們會在光訊號進到光偵測器前放入雷射濾片(Notch Filter)。經由此設計結構我們可以橫縱向移動進行量測取得半導體樣品光激發螢光三為輪廓，且訊號也會比傳統光學系統佳。我們可以經

由計算得知共焦光學顯微鏡橫縱向解析度，如式 4.3[4.12-4.14]：

$$d = \frac{0.5\lambda}{NA} \quad \text{and} \quad Z_{\min} = \frac{2\lambda\eta}{NA}, \quad (4.3)$$

$\eta$ ：聚焦面介質折射係數

並且在傳統光學顯微系統中，因為量測偏離焦平面故會產生散焦情形導致焦平面產生的影像受到干擾故影像中心強度就會降低，但是對於共焦光學顯微系統來說，訊號強度會隨散焦距離產生強烈變化，證實其敏感度較高。

實驗上所使用的高解析共焦光學顯微系統為法國 HORIBA Jobin Yvon 公司商業化產品，型號為 Lab RAM HR800，解像力為 Focus graduation 1  $\mu\text{m}$ ，內建雷射光源波長為 632.8nm 的氣體 He-Ne 雷射，光柵解析度為 600 gr/mm(1000nm blazed,)。光偵測器是使用 InGaAs(Indium Gallium Arsenide)，其偵測範圍在 800~1600nm。

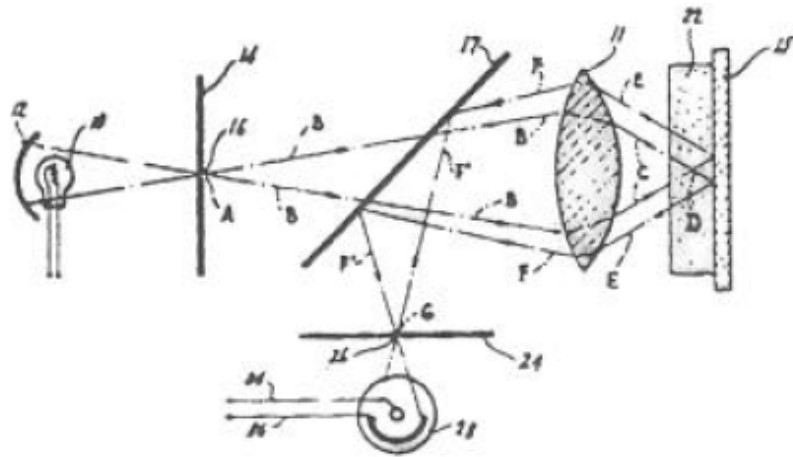


圖 4.7、Marvin Minsky 所提出共焦掃描顯微理論結構

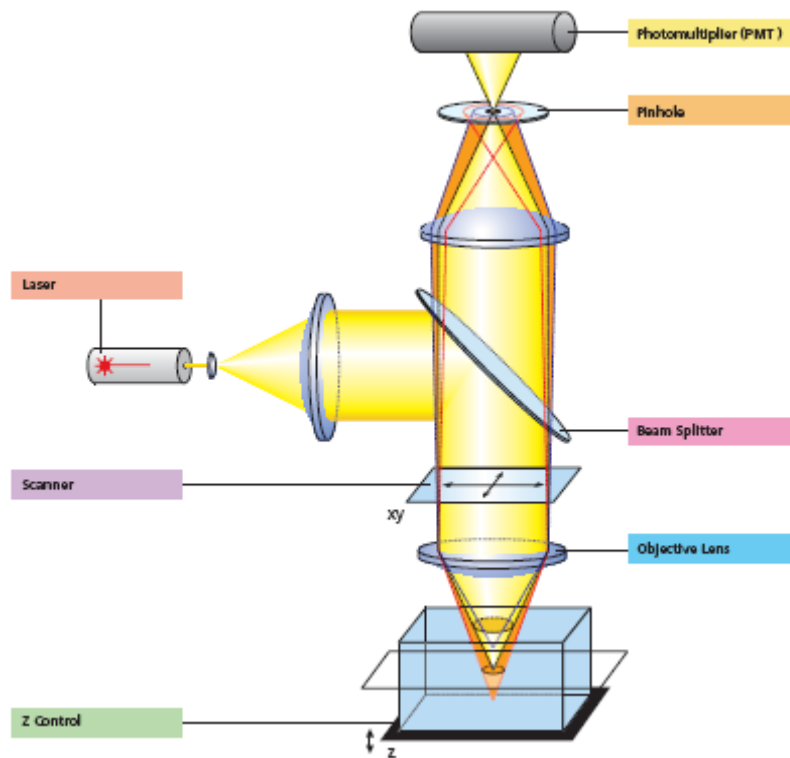


圖 4.8、共焦顯微系統原理示意圖

#### 4-2-1-1 He-Ne Laser

He-Ne Laser 是連續輸出的氣體雷射，雷射工作物質有混合氣體，氦氣和氖氣兩種。雖然它輸出功率沒有很高，但是光束品質很好，器件結構和操作都很簡單，輸出雷射光又是屬於可見光(632.8nm)，故常被廣泛應用。

雖然單獨氖氣也可以激發出雷射光，如果再加上六倍的氦氣則會使雷射光強度增加 200 倍，主要是因為氖氣和氦氣混合後，原子可以躍遷到較高能階且停留的生命期也較長所導致。

He-Ne 雷射基本原理，如圖 4.9 和圖 4.10[4.15、4.16]為裝有氦氣和氖氣得電離子管，當電離子管高壓放電的時候，氦原子會先受到激發躍遷到

較穩定的態-亞穩態( $2^3S_1$  and  $2^1S_0$ )，在此態上就不容易跳到低的態放光，之後因為氦氣和氖氣碰撞，藉以消除多餘的能量，產生共振腔能量轉移，而將能量轉換給氖回到基態。因為氖原子吸收氦所給的能量躍遷到高能態( $3S_2$ )而生倒反分佈，反應方程式如式 4.4：



此高能態的氖可能會有三種不同的躍遷方式，最有可能是放出 3391.2nm 的紅外光，在大氣中走不了多遠，用處較少，第二是 632.8nm( $3S_2 \rightarrow 2p_4$ )紅光，第三是 1152.3nm 紅外光，但能量只有 632.8nm 的 1/10，最後我們可以利用稜鏡色散效應讓紅外光偏折回到放出 632.8nm 紅光雷射。

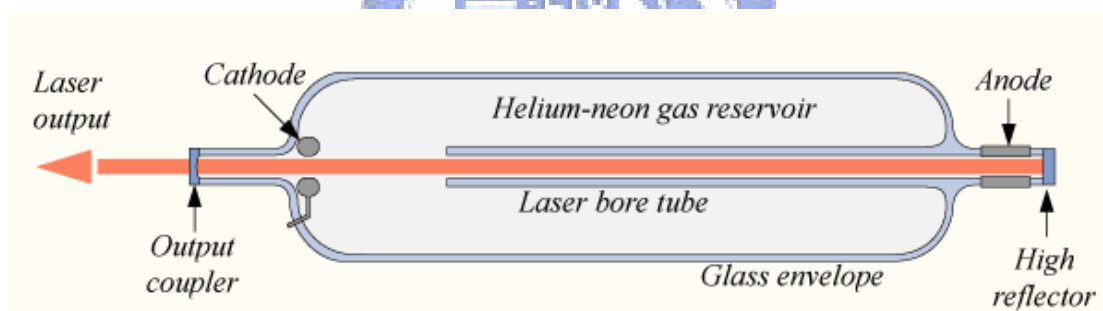


圖 4.9、He-Ne 雷射示意圖

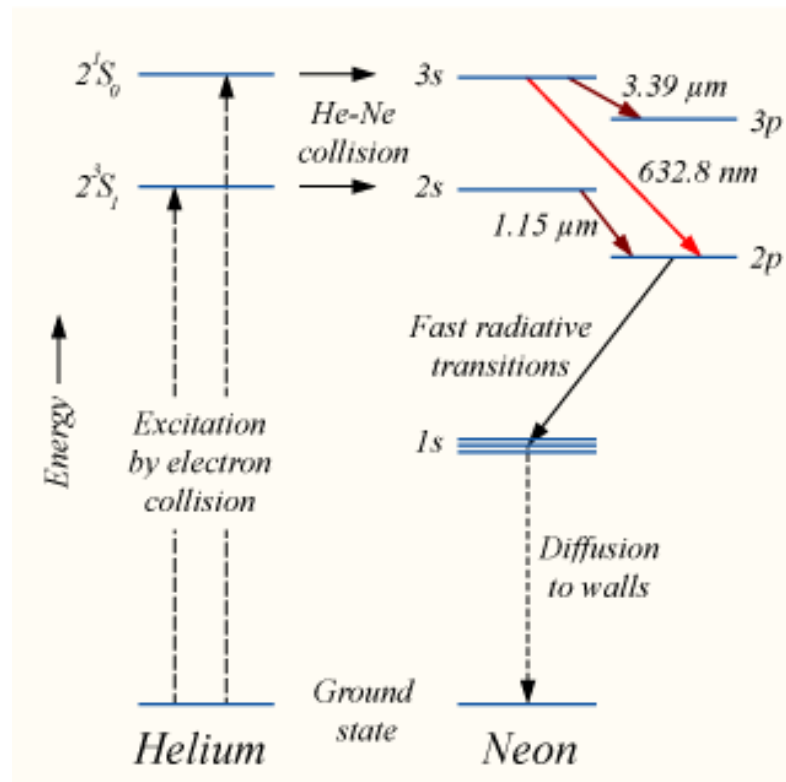


圖 4.10、He-Ne laser 能級示意圖

#### 4-2-2 螢光激發光譜系統(PLE)實驗架設

圖 4.11 所示為螢光激發光譜系統(PLE)實驗架設示意圖，實驗儀器架設結構主要分成幾個重要得部分：激發光源、低溫系統、光譜儀和光偵測器。先前我們有提到很多螢光激發光譜實驗都是利用鹵素燈當作激發光源再利用光譜儀進行分光，但是因為我們實驗樣品量子點其放射螢光波段為近紅外波段區域，所以我們最後選擇使用雷射當作激發光源，我們所使用具有較廣的可調波段範圍連續式 Ti : Sapphire Laser。CW-Ti : Sapphire Laser 上具有自動化波長控制器，可以自動變換調整所要的激發波長，再利用 Spectrum Analyzer 偵測確切出光波長，實驗中可以利用 LabView 程式控制



上述儀器進行 PLE 量測。

實驗時，首先，先將樣品放置在光纖末端載台上，如圖 4.12，之後將光纖載台放入杜瓦瓶內，等待溫度降至 1.4K 進行量測。同時選定好所要使用的雷射後，雷射光束會先經過斬光器(Copper)，斬光器同時會和前置放大器(Preamplifier)和鎖相放大器相連結。在雷射光進入物鏡聚焦前我們在光路中加裝一片分光鏡(Beam Splitter)，主要是因為可以分出一道雷射光來偵測雷射光 power 值大小，藉由比例關係得知雷射進入物鏡聚焦前 power 值大小，需要做此動作是因為 CW-Ti Sapphire Laser 不同波長下會有不同輸出功率，為了控制 PLE 實驗過程中都是在相同激發功率，故我們需要先偵測 power 值大小再利用 Density filter 校正至固定的 power 值。最後雷射光經過物鏡聚焦後導入光纖進入低溫系統激發樣品，如圖 4.13，光纖外圍為八根(600  $\mu$ m)光纖所組成的光纖叢用來接收樣品螢光訊號。光纖叢出口處先利用透鏡將發散的螢光收斂成平行光，再利用另外一片透鏡將平行光聚焦到光譜儀內，再經過光柵分光進入光偵測器進行量測。實驗用光纖傳輸最佳波段為 600-1900nm，如圖 4.14。

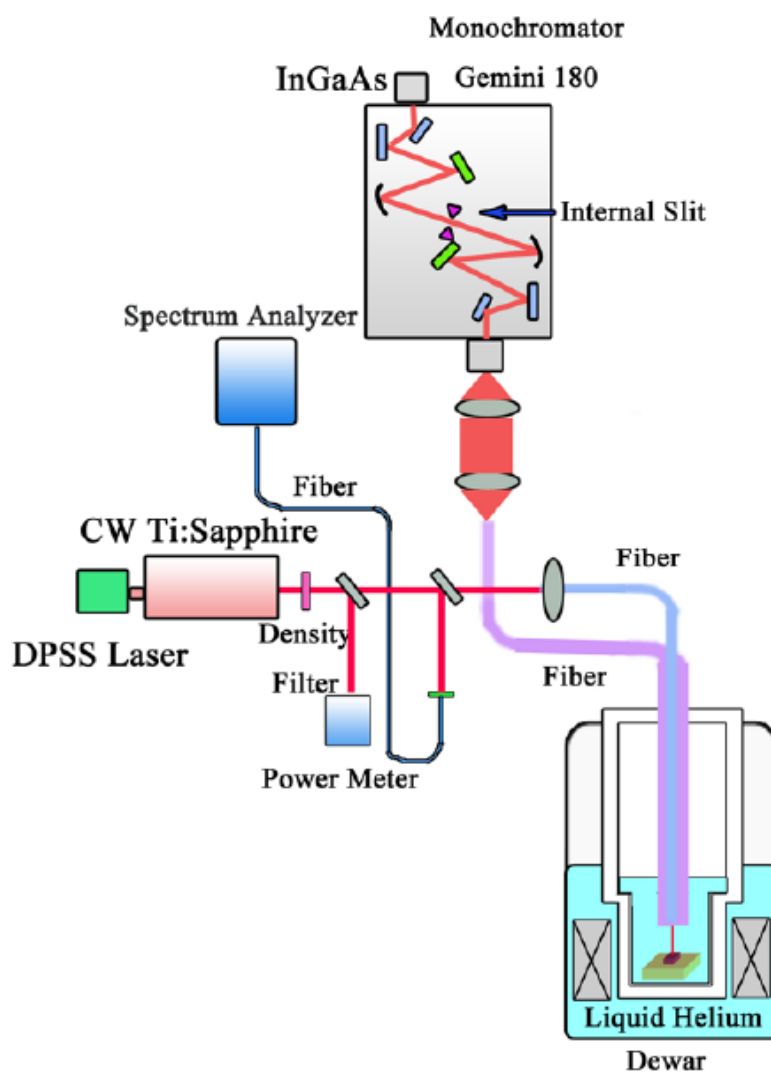


圖 4.11、螢光激發光譜系統示意圖



圖 4.12、PLE 實驗放置樣品的載台

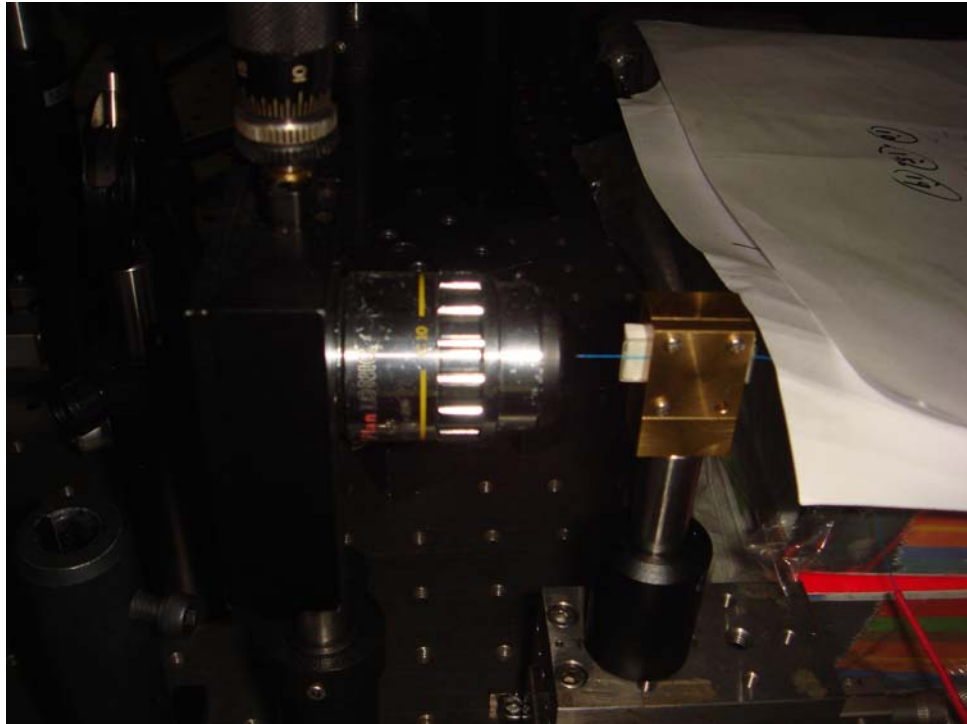


圖 4.13、物鏡聚焦進入光纖示意圖

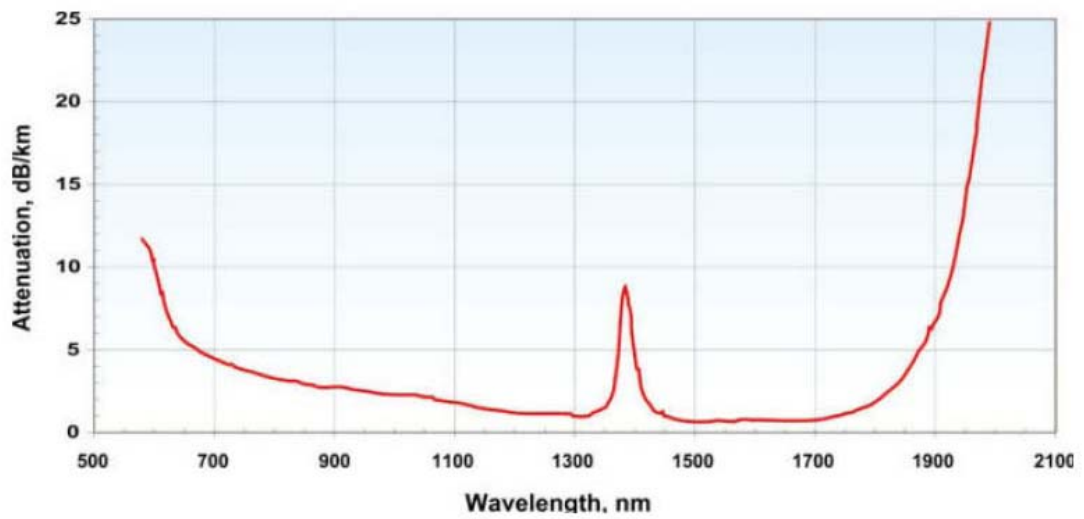


圖 4.14、光纖傳輸最佳波段效率圖

#### 4-2-2-1 CW Ti-Sapphire Laser 激發光源

實驗中所使用的連續式 Ti-Sapphire Laser，此雷射為 Spectra-Physical 公司所生產的型號為 3900-S，內部光路結構如圖 4.15。首先先使用另一台連續式雷射當作 Pump Laser，此台雷射一樣是 Spectra-Physical 公司生產的 Millennia CW DPSS (Diode-Pumped Solid State) Laser，其最大輸出功率大約 5W，裡面利用 Nd:YAG (Neodymium doped yttrium Aluminum Garnet) 晶體，放出 1064nm 雷射光，其能階示意圖如 4.16、4.17，內部再利用倍頻方式將雷射光倍頻成 532nm 雷射光輸出 pump Ti-Sapphire Laser。Nd:YAG 雷射具有體積小、結構緊湊、操作成本低和方便等優點，故常被廣泛應用。

Ti-Sapphire Laser 的共振腔內以  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  晶體當作增益介質 (Gain Medium)，利用  $\text{Ti}^{3+}$  離子取代  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\text{Al}^{3+}$ ，摻雜濃度大約 0.03%~0.3%，因為摻雜會導致原始晶體的光學性質發生改變，因為  $\text{Ti}^{3+}$  離子半徑遠大於  $\text{Al}^{3+}$  半徑故使得  $\text{Ti}^{3+}$  周圍發生局部扭曲變形造成局部電場產生使激發態  ${}^2\text{E}_g$  能態分裂，形成大約 100nm 吸收譜帶，如圖 4.18。 $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  晶體吸收光譜範圍約 400~600nm，放射光譜紅移到更低的波長導致放射光譜變寬大約 600~1000nm，如此寬的放射光譜範圍使得我們在實驗中可以在 750~1000nm 間認識調變所需放射波長進行激發樣品，其輸出功率約 1W。

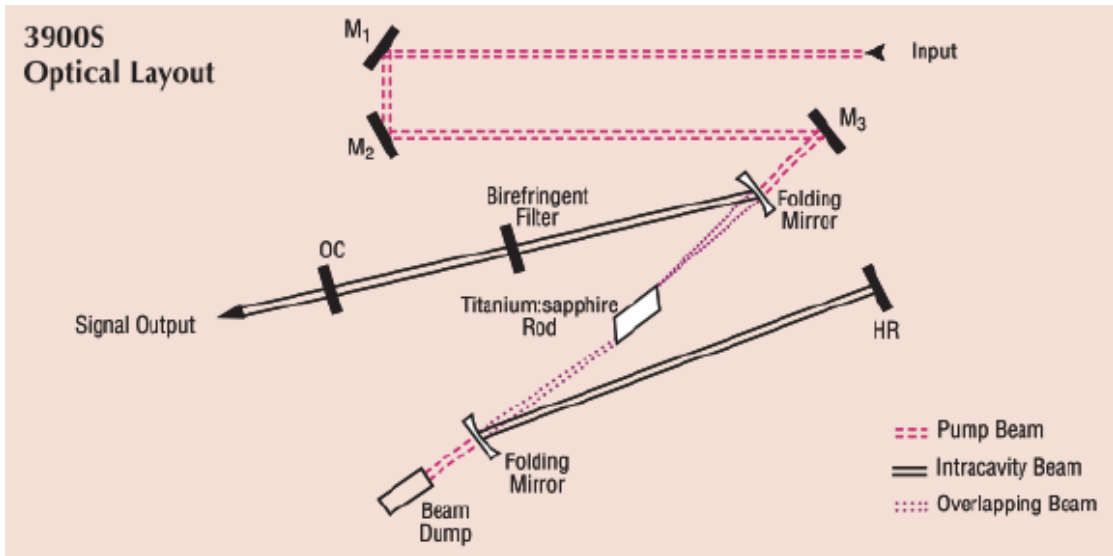


圖 4.15、連續式 Ti-Sapphire Laser 內部光路示意圖

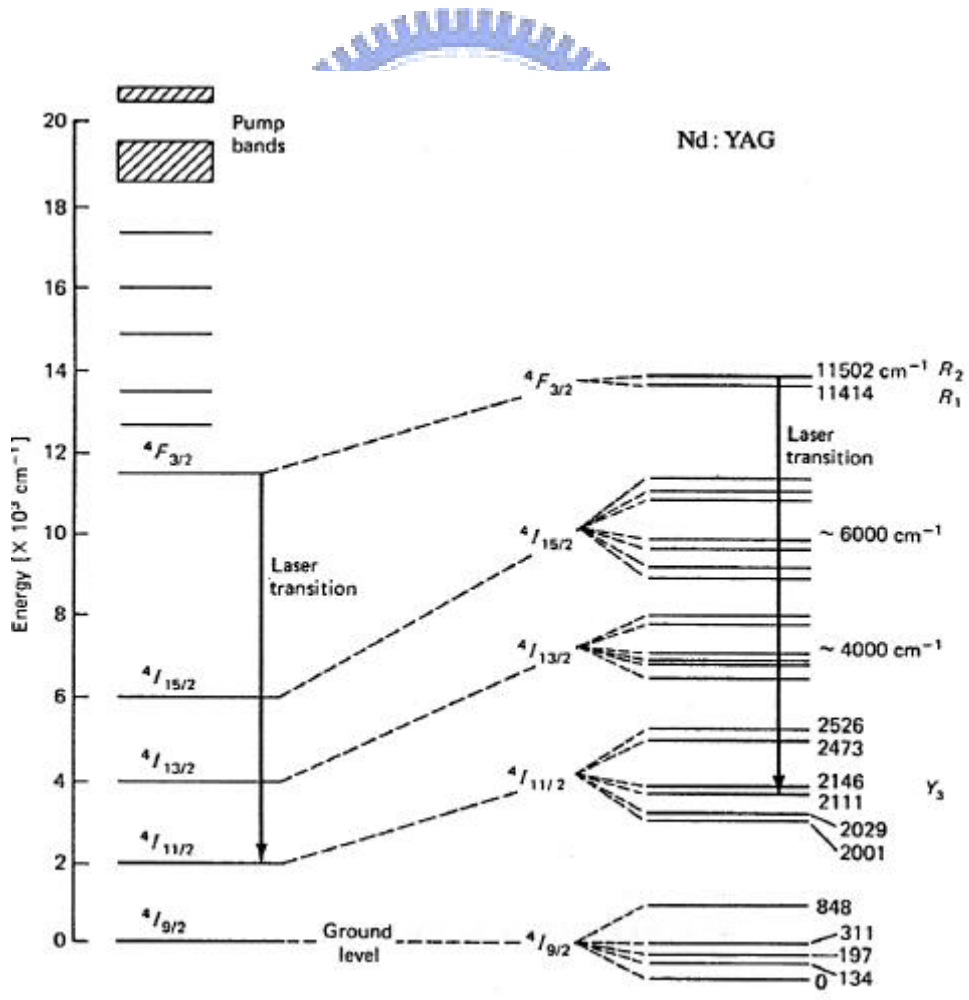


圖 4.16、Nd : YAG 能階示意圖

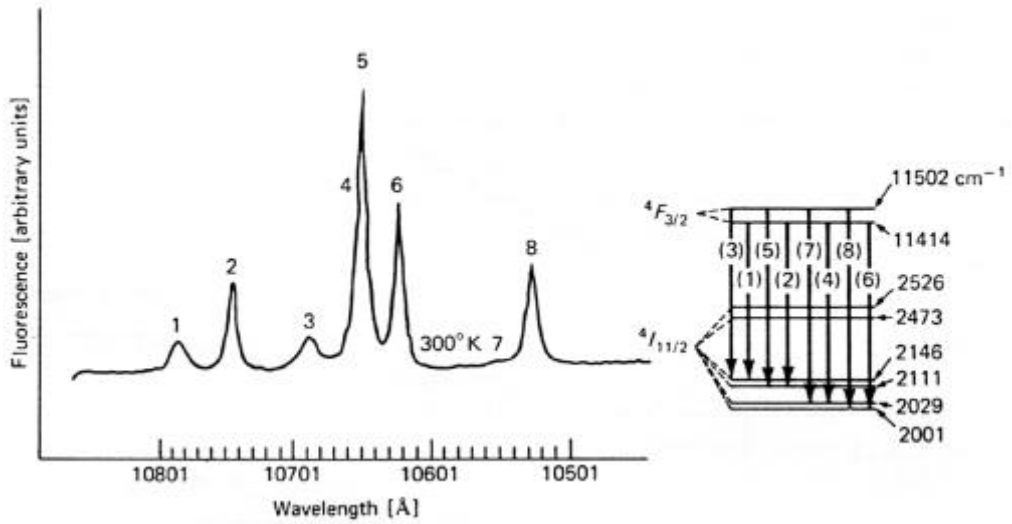


圖 4.17、Nd : YAG 300K 在 1.06 mm 附近的螢光光譜圖，5 為 1064nm。

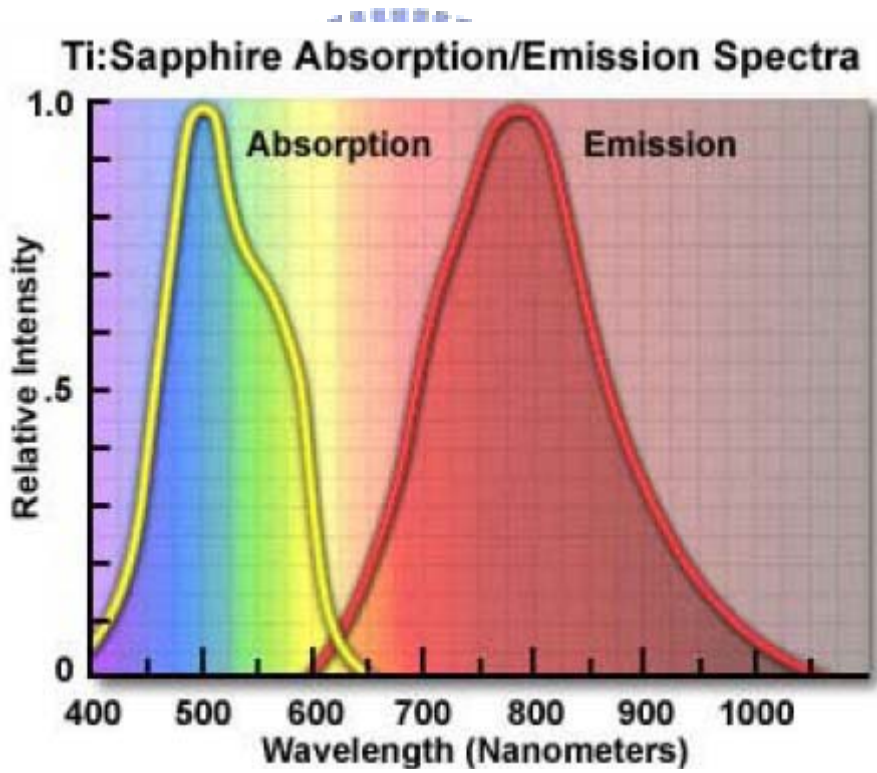


圖 4.18、 $\text{Ti}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$  晶體吸收和放射光譜範圍

#### 4-2-2-2 低溫系統、光譜儀和光偵測器

首先先介紹低溫系統部份，大口徑杜瓦瓶低溫儲存槽為 Oxford 公司出產的低溫高磁系統，如圖 4.19。儲存槽內部具超導磁鐵，儲存槽外層是液態氦，內層放置液態氦。當溫度降至 4.2K 時會讓磁鐵線圈形成超導磁鐵，這時我們可以外加一個連續磁場 0-14T，當我們進行抽氣後可以讓儲存槽降至 1.4K。實驗中雷射會經過物鏡聚焦後進入光纖到達裝有液態氦的杜瓦瓶低溫系統中去激發樣品。

第二部份為光譜儀和光偵測器，實驗用光譜儀和共焦顯微光學系統是由一樣公司出產的 Jobin Yvon，型號為 Gemini180。光譜一內部具有 3 個狹縫(slits)，出口、入口和中間。中間 slit 可以用來控制收光大小除去多餘的散射光和雜訊。內部具有兩個光柵(grating)都是 1200gr/mm 解析度。光偵測器是 InGaAs 其偵測範圍為 800~1500nm。



圖 4.19、Oxford 公司大口徑杜瓦瓶低溫儲存槽





## 4-3 量子點理論模擬計算

### 4-3-1 理論計算方程式

量子點電子電洞能階我們將利用商業軟體 Comsol 進行理論計算求解 3D Schrodinger equation。有效單能帶電子電洞 Hamiltonian 可以表示為 4.5 式[4.19]：

$$\hat{H} = \Pi_r \frac{1}{2m(E,r)} \Pi_r + V(r) + \mu_B \frac{g(E,r)}{2} \sigma B, \quad (4.5)$$

其中  $\Pi_r = -i\hbar\nabla_r + eA(r)$  為電子動量操作子， $\nabla_r$  為向量位勢 ( $B = \frac{cur}{A}$ )， $m(E,r)$  為電子等效質量是能量和位置相關函數，故電子等效質量可以定義為 4.6 式，Landé' g factor 可以表示為 4.7 式，如下，

$$\frac{1}{m(E,r)} = \frac{2P^2}{3\hbar^2} \left[ \frac{2}{E + E_g(r) - V(r)} + \frac{1}{E + E_g(r) - V(r) + \Delta(r)} \right], \quad (4.6)$$

$$g(E,r) = 2 \left\{ 1 - \frac{m_0}{m(E,r)} \frac{\Delta(r)}{3[E + E_g(r) - V(r)] + 2\Delta(r)} \right\}, \quad (4.7)$$

上式中  $V(r)$  為侷限位勢， $E_g(r)$  和  $\Delta(r)$  分別為能隙和價帶 spin-orbit splitting， $P$  為動量矩陣， $\sigma$  為包立向量矩陣， $m_0$  和  $e$  分別為自由電子質量和電荷，由於模擬系統中量子點內(InAs + Wetting Layer)和量子點外(GaAs)材料不同有限 hard-wall 侷限位勢可以表示為：

$$V(r) = \begin{cases} 0, & \text{region} \in \text{material 1 (InAs)} \\ \{V_0, & \text{region} \in \text{material 2 (GaAs)} \end{cases}$$

上述方程式再利用圓柱座標系統  $(\rho, \phi, z)$  加以處理，由於為對稱圓柱系統，所

以波函數可以表示為 4.8 式，

$$\Psi(r) = F(\rho, z) \exp(il\phi) , (4.8)$$

上式中  $l=0, \pm 1, \pm 2, \dots$  為角動量子數，並可以將 3D Schrodinger equation 簡

化為 2D 座標  $(\rho, z)$  方程式，如 4.9 式，

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i(E)} \left( \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{l^2}{\rho^2} \right) F_i^i(\rho, z) + \left[ \frac{m_i(E)\Omega_i^2(E)\rho^2}{8} + \frac{s\mu_B}{2} g_i(E)B + \frac{\hbar\Omega_i(E)l}{2} + V_0\delta_{i2} - E \right] F_i^i(\rho, z) = 0 , (4.9)$$

；  $i=1(\text{InAs}), i=2(\text{GaAs})$

$$\text{上式 } \Omega_i(E) = \frac{eB}{m_i(E)}$$

最後，利用 Ben Daniel-Duke 邊界條件[4.17]可以形成式 4.10：

$$F_i^1(\rho, z) = F_i^2(\rho, z) , z = f(\rho)$$

$$\frac{1}{m_1(E)} \left[ \frac{\partial F_i^1(\rho, z)}{\partial \rho} + \frac{df(\rho)}{d\rho} \frac{\partial F_i^1(\rho, z)}{\partial z} \right] \Big|_{z=f(\rho)} = \frac{1}{m_2(E)} \left[ \frac{\partial F_i^2(\rho, z)}{\partial \rho} + \frac{df(\rho)}{d\rho} \frac{\partial F_i^2(\rho, z)}{\partial z} \right] \Big|_{z=f(\rho)} , (4.10)$$

上式中  $z = f(\rho)$  為量子點外型產生在  $\{\rho, z\}$  平面上。

上述式子可以讓我們利用 Comsol 軟體非線性反覆法理論計算[4.18]出量子點電子和電洞侷限態和波函數。

### 4-3-2 量子點 Model 及實驗參數

首先，先建立量子點模擬 Model，模擬不同形狀量子點位於分子層厚 Wetting Layer 上，由於 AFM 量測樣品表面量子點大小差異很大，故利用中心對稱法將繪製量子點幾何圖形，縱軸為  $z$  方向，橫軸為  $\rho$  方向，大顆量子點樣品一(LM4683)幾何模擬為金字塔型量子點，高 14nm、底 20nm(實際 40nm)、Wetting Layer 厚度為  $2.6\text{MLs}=0.78\text{nm}$ ，圖 4.20；小顆量子點(LM4630)為 Lens 型量子點，高 2nm、底 10nm(實際 20nm)，Wetting Layer 厚度為  $2.4\text{MLs}=0.72\text{nm}$ ，圖 4.21。

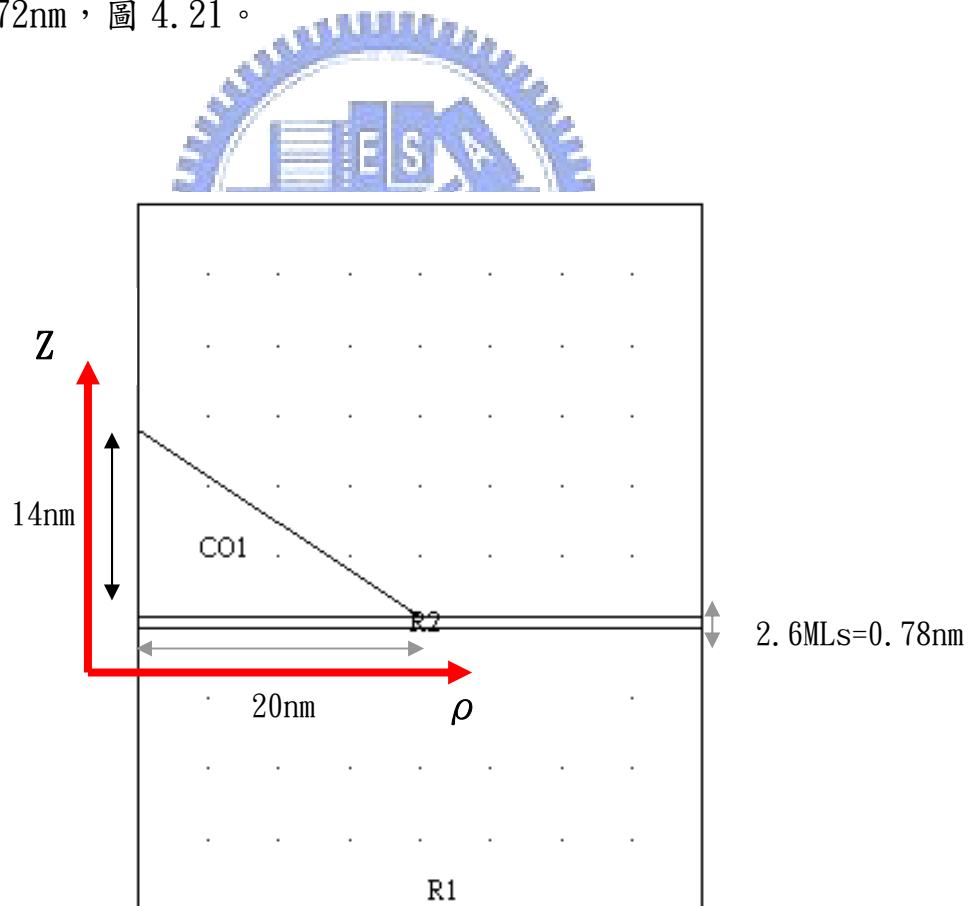


圖 4.20、樣品一(LM4683)大顆金字塔型量子點模擬 Model 圖型

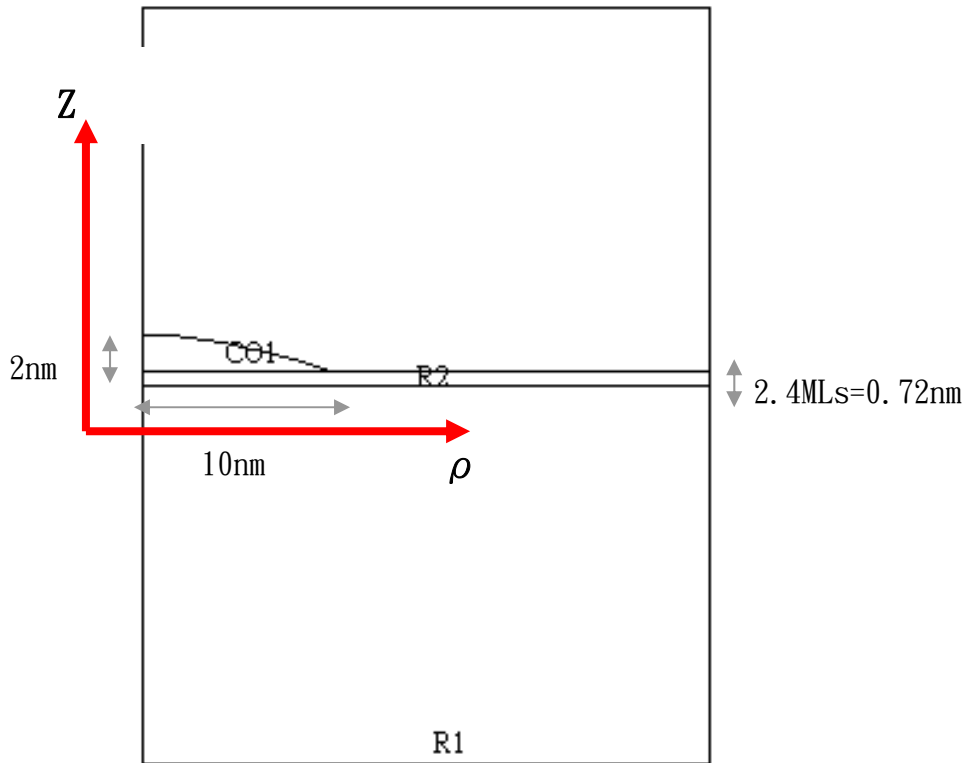


圖 4. 21、樣品一(LM4630)小顆 Lens 型量子點模擬 Model 圖型

Comsol 理論計算實驗上使用的參數如下：

參數中，由於所量測 PL 光譜是在 300K 下，故可以經由文獻中所提及的公式計算出 300K 下能隙大小，式 4.11[4.20]，並利用有效質量及能隙都是具有應力的 InAs 值。

$$E_g^{GaAs}(T) = E_g^{GaAs}(0) - \frac{0.00058T^2}{300+T}, \quad E_g^{GaAs}(0) = 1.519eV$$

$$E_g^{InAs}(T) = E_g^{InAs}(0) - \frac{0.000149T^2}{271+T}, \quad E_g^{InAs}(0) = 0.842eV, \quad (4.11)$$

(一) 樣品一(LM4683)大顆量子點：

由於樣品一大顆量子點是在較高溫度下成長而成，故假設會有 inter-diffusion 產生，造成 InAs 量子點轉變為 In<sub>0.72</sub>Ga<sub>0.28</sub>As 量子點，再利用內插法方式計算出 In<sub>0.72</sub>Ga<sub>0.28</sub>As 量子點相關參數可得 [4.19、4.21-4.23]：

(一) InAs 部分

$$\text{電子有效質量} = 0.05044 m_e$$

$$\text{電洞有效質量} = 0.4044 m_e$$

$$\text{InAs 能隙} = 0.95632 \text{ eV}$$

(二) GaAs 部分

$$\text{電子有效質量} = 0.067 m_e$$

$$\text{電洞有效質量} = 0.57 m_e$$

$$\text{GaAs 能隙} = 1.432 \text{ eV}$$

$$\text{導帶 offset} = 0.332976 \text{ eV}$$

(二) 樣品二(LM4630)小顆量子點(Pure InAs)：

(一) InAs 部分

$$\text{電子有效質量} = 0.044 m_e$$

$$\text{電洞有效質量} = 0.34 m_e$$

$$\text{InAs 能隙} = 0.75 \text{ eV}$$

## (二) GaAs 部分

$$\text{電子有效質量} = 0.067 m_e$$

$$\text{電洞有效質量} = 0.57 m_e$$

$$\text{GaAs 能隙} = 1.432 \text{ eV}$$

$$\text{導帶 offset} = 0.4474 \text{ eV}$$

### 4-3-3 量子點理論計算結果

利用上一小節所提及之理論計算參數，得知下列理論計算結果，樣品一 (LM4683) 大顆量子點，電子電洞能態當  $n=1, L=0$  (S orbital)，電子能態能量為  $0.063054 \text{ eV}$ ，圖 4.22，電洞能態能量為  $0.009641 \text{ eV}$ ，圖 4.23。300K 下基態能量  $1\text{Se}-1\text{Sh}$  為  $1.029 \text{ eV}$  (實驗值為  $1.022 \text{ eV}$ )，第一個激發態能量  $1\text{Pe}-1\text{Ph}$  為  $1.066 \text{ eV}$  (實驗值為  $1.084 \text{ eV}$ )，第二激發態能量  $2\text{Pe}-2\text{Ph}$  為  $1.152 \text{ eV}$  (實驗值為  $1.164 \text{ eV}$ )，第三個激發態能量  $3\text{Se}-3\text{Sh}$  為  $1.208 \text{ eV}$  (實驗值為  $1.22 \text{ eV}$ ) 上述各個理論計算出來數值和實驗值都相當符合，故樣品一大顆量子點可以確切的經過金字塔型量子點模擬出接近實驗值之理論值。

樣品二 (LM4630) 小顆量子點，電子電洞能態當  $n=1, L=0$  (S orbital)，電子能態能量為  $0.300471 \text{ eV}$ ，圖 4.24，電洞能態能量為  $0.06854 \text{ eV}$ ，圖 4.25。300K 下基態能量  $1\text{Se}-1\text{Sh}$  為  $1.119 \text{ eV}$  (實驗值為  $1.111 \text{ eV}$ )，第一個激發態能量  $1\text{Pe}-1\text{Ph}$  為  $1.199 \text{ eV}$  (實驗值為  $1.215 \text{ eV}$ ) 上述各個理論計算出

來數值和實驗值都相當符合，故樣品二小顆量子點也可以經過 Lens 型量子點模擬出接近實驗值之理論值

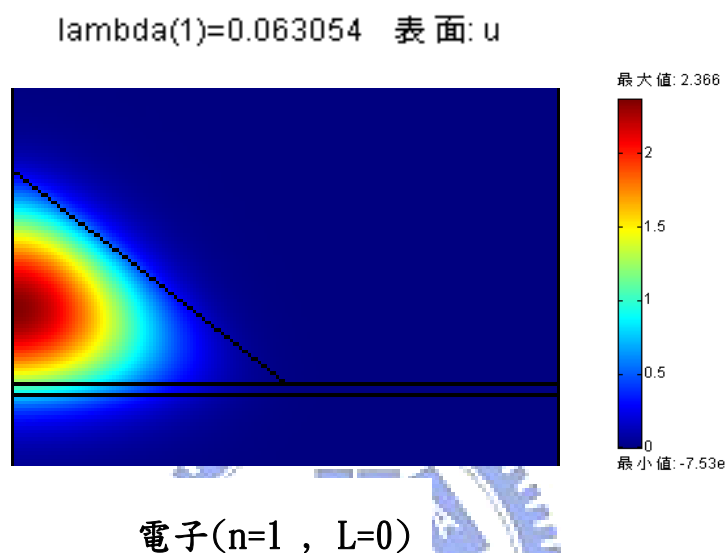


圖 4.22、樣品一(LM4683)量子點電子能態  $n=1, L=0$  模擬結果示意圖

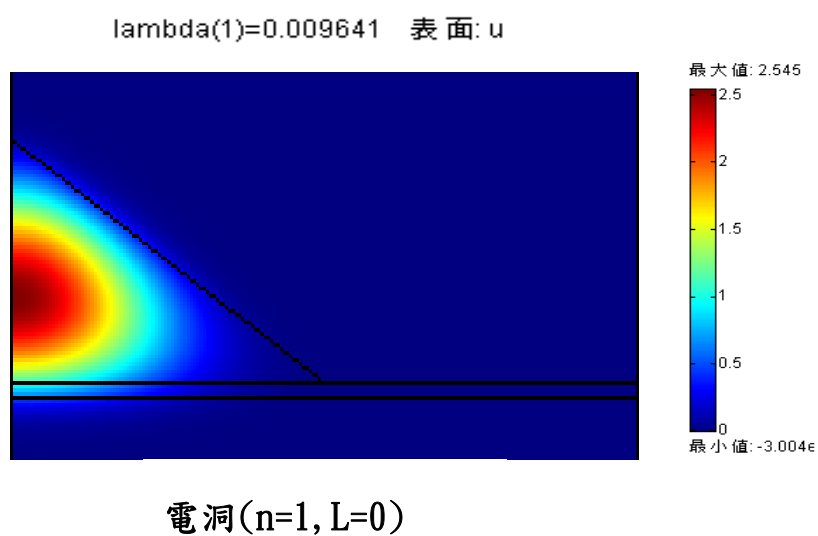
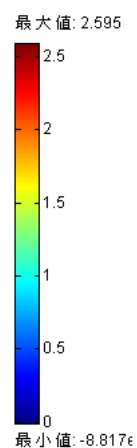
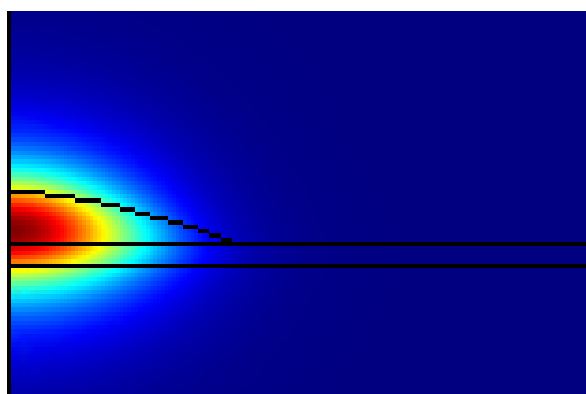


圖 4.23、樣品一(LM4683)量子點電洞能態  $n=1, L=0$  模擬結果示意圖

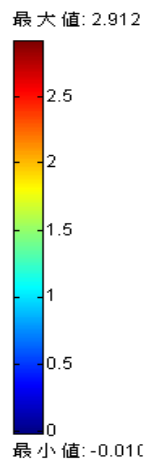
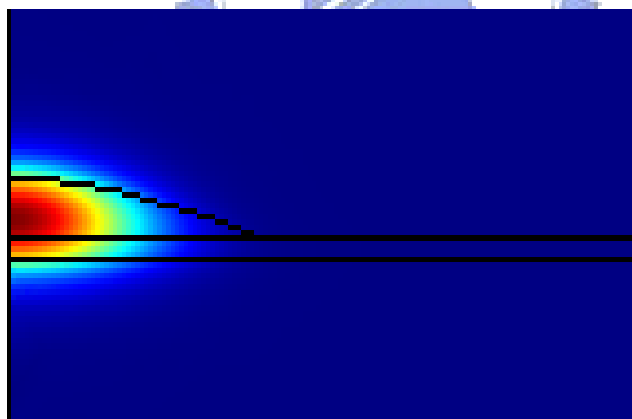
$\lambda(1)=0.300471$  表面: u



電子( $n=1, L=0$ )

圖 4.24、樣品二(LM4630)量子點電子態  $n=1, L=0$  模擬結果示意圖

$\lambda(1)=0.06854$  表面: u



電洞( $n=1, L=0$ )

圖 4.25、樣品二(LM4630)量子點電洞態  $n=1, L=0$  模擬結果示意圖



#### 4-4 參考文獻

- [4.1] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars, P. M. Petroff, Appl. Phys. Lett. 63, 3203 (1993).
- [4.2] L. Chu, M. Arzberger, G. Bohm and G. Abstreiter, J. Appl. Phys. 85 2355 (1999)
- [4.3] Park Scientific Instruments Corp., Users Guide to Autoprobe CP, Part II.
- [4.4] Cappella, B., Dietler, G., Surf. Sci. Reports, 34, 1 (1999).
- [4.5] Morris, V. J., Kirby, A. R., Gunning, A. P., Atomic Force Microscopy for Biologists, Imperial College Press: London, 1999.
- [4.6] Marvin Minsky 所提出之美國專利，其編號為3,013,467
- [4.7] T. Yamazaki, I. Komuro, and Y. Yazaki, J. Mol. Cell Cardiol. 27,133, (1995).
- [4.8] T. Wilson and C. J. R. Sheppard, Theory and practice of scanning optical microscopy, (1984).
- [4.9] C. J. R. Sheppard and D. M. Shotton, Confocal Laser Scanning

Microscopy, Springer, (1997).

[4.10] M. Gu, Three dimensional confocal microscopy, (World Scientific, Singapore, 1996).

[4.11] <http://www.zeiss.de/>

[4.12] “Confocal Scanning Optical Microscopy and Related Imaging Systems” , Timothy R. Corle

[4.13] Mathematical methods for Physicists 5th, Arfken and Weber

[4.14] 近代光學, 李冠卿

[4.15] [http://en.wikipedia.org/wiki/Helium%E2%80%93neon\\_Laser](http://en.wikipedia.org/wiki/Helium%E2%80%93neon_Laser)

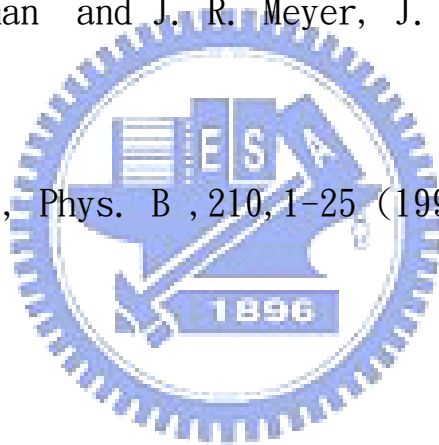
[4.16] 雷射工程導論, 丁勝懋

[4.17] G. Bastard, Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures (Les Edition de Physique, Les Ulis, 1990)

[4.18] Y. Li, O. Voskoboynikov, C. P. Lee, C.F. Shih, S. M. Sze, and O. Tretyak, in Proceedings of the 2001 First IEEE Conference on Nanotechnology, IEEE-NANO, 2001, edited by C. Lau (IEEE, Maui, Hawaii, 2001), p. 11.



- [4.19] O. Voskoboynikov, Yiming Li, Hsiao-Mei Lu,  
Cheng-Feng Shih, and C. P. Lee, Phys. Rev. B ,66, 155306  
(2002)
- [4.20] M. Baira, L. Bouzaïene, L. Sfaxi, H. Maaref, O. Marty,  
and C. Bru-Chevallier, J. Appl. Phys. 105, 094322  
(2009).
- [4.21] C. E. Pryor, Phys. Rev. B 66, 205311(2005)
- [4.22] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, J. Appl. Phys. 89, 5825  
(2001).
- [4.23] W. Nakwaski, Phys. B ,210,1-25 (1995)



## 第五章 實驗結果與討論

本章中，我們將分三個部份來探討，主要都是分析、比較不同大小量子點，第一部份為改變雷射激發功率，觀察不同激發功率下螢光光譜的變化，第二部份是改變雷射激發波長量測得螢光激發光譜並且針對不同偵測能量和改變磁場下進行量測分析，最後一個部份是將量測到的螢光激發光譜和 PL 光譜進行疊圖分析比較不同大小量子點載子內部躍遷情形。

### 5-1 Power-dependent 穩態 PL 量測與分析

實驗中，我們利用共焦顯微光激螢光系統進行變化激發功率穩態螢光光譜量測，量測時我們利用波長為 632.8nm 內建 He-Ne Laser 當作激發光源，並且利用在光學路徑上的 ND Filter 的改變來改變雷射激發功率。

圖 5.1 和圖 5.2 分別是樣品一(LM4683)和樣品二(LM4630)激發功率為  $50 \text{ W/cm}^2$  和  $500 \text{ W/cm}^2$  300K 條件下所量測到的穩態螢光光譜圖，由圖 5.1 我們可以知道樣品一量子點基態( $n=1$ )放光位置大約在 1213nm (1.022eV)、第一個激發態放光位置約在 1143nm(1.084eV)，圖 5.2 可見樣品二量子點基態( $n=1$ )放光位置約在 1116nm (1.11eV)。

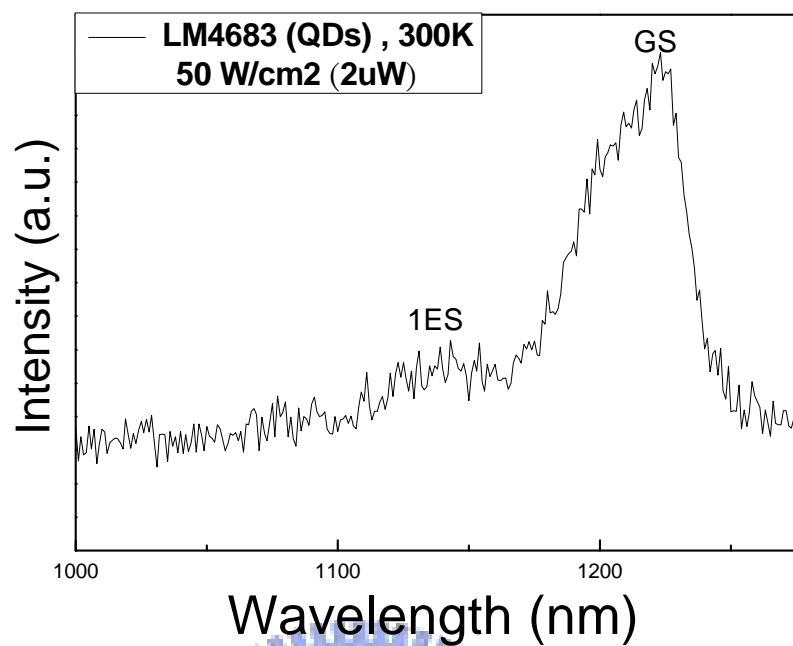


圖 5.1、樣品一(LM4683)穩態 PL 光譜

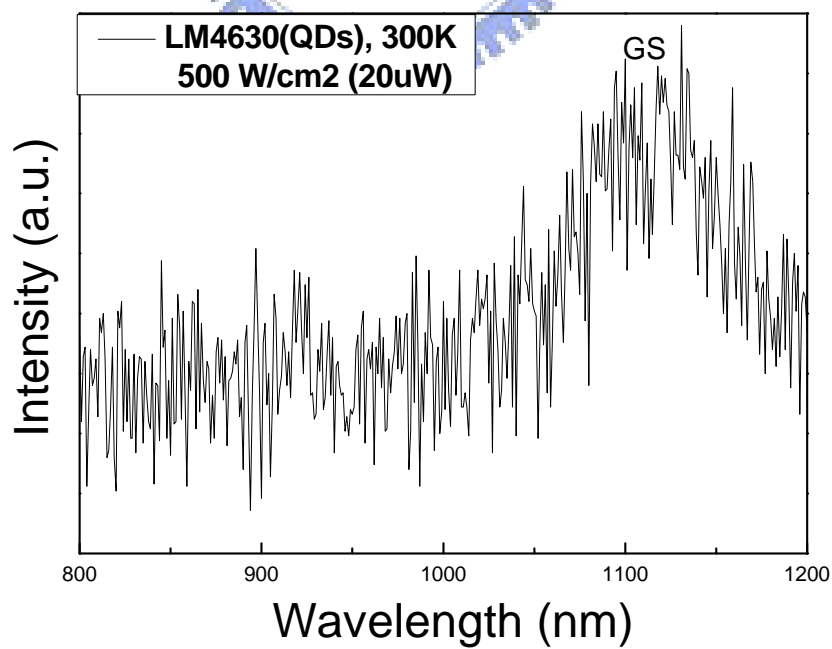


圖 5.2、樣品二(LM4630)穩態 PL 光譜

圖 5.3 和圖 5.4 分別為樣品一(LM4683)和樣品二(LM4630)在改變激發功率下所量測到的穩態螢光光譜圖，激發功率由  $50000\text{W}/\text{cm}^2$  變化到  $500\text{W}/\text{cm}^2$ 。由圖可知，改變雷射激發功率時，穩態螢光光譜強度也跟著改變，做此項量測最主要的目的為可以得到量子點激發態能階位置及激發態之數目。當雷射激發功率增加時，雷射打到樣品後產生電子數目增加，故電子填滿基態能階後便會往激發態能階進行填充，即會產生激發態螢光光譜，並繼續增加激發功率激發態強度也隨之增強，當此激發態填充飽和後會更進一步填入更高能階的激發態，那麼將可以在螢光光譜圖中看見單個或多個激發態的 peak。

圖 5.3 樣品一(LM4683)，可見當激發功率增加，除了穩態螢光光譜強度增加外，峰值位置也有些微紅移現象(Red shift)，主要的可能為高激發功率激發樣品時，雷射對樣品有局部加熱的現象(Laser Heating)所導致的 [5.1]。

圖 5.4 樣品二(LM4630)則相反，當激發功率增加，穩態螢光光譜強度也跟著增加但峰值有明顯的藍移現象(blue shift)，一般來說，此種 type I 量子點，螢光光譜隨著雷射激發功率增加而藍移，主要是因為量子點內部有限能態密度所造成的 Band Filling Effect，但是此效應所造成藍移位移量約只有 1-2 meV [5.2]，此說法和我們的螢光光譜圖有些許差異。故我們假設電子在填入量子點後有重新分配的行為最後在進行輻射復合，由於電

洞等效質量大於電子，所以電洞波函數在量子點內較為集中，掉入量子點後也不會有重新分配的行為。當增加雷射激發功率時，產生電子電洞對也相對增加，首先，低基態能量量子點會先被填滿，剩下的電子則會往其他高基態能量進行填充，所以峰值會往高能量移動，產生藍移現象。重新分配現象可能來自於電子穿隧通過 GaAs Barrier 進入到附近的量子點內，產生穿隧效應，由於樣品二又是高密度量子點，電子重新分配效應也更為明顯，所以在我們變化激發功率下，才會有如此明顯的藍移現象。



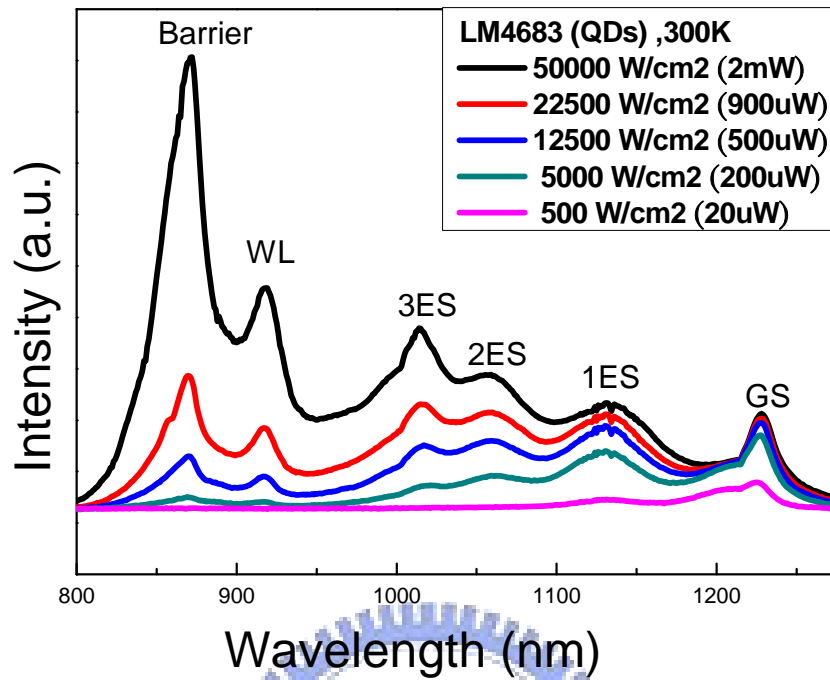


圖 5.3、樣品一(LM4683)變激發功率螢光光譜圖

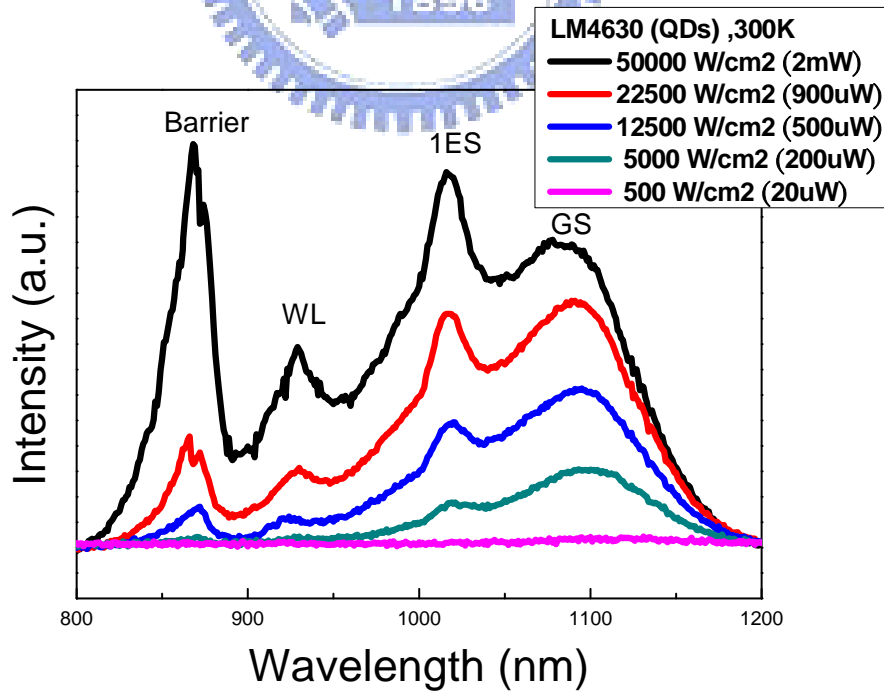


圖 5.4、樣品二(LM4630)變激發功率螢光光譜圖



## 5-2 PLE 量測與分析

螢光激發光譜實驗，主要是利用國家奈米元件中心低溫高磁實驗室中的儀器設備進行量測，激發光源部份是使用連續式 Ti-Sapphire Laser，先前章節裡也稍有介紹過此雷射基本原理，實驗中將調變雷射激發波長並固定雷射激發功率，使得整體實驗只受單一變化參數，同時溫度控制在 1.4K 左右，解析度為 1nm 量測一點下進行量測。

圖 5.5 為樣品一(LM4683)量子點在 1.4K 下 PL 和 PLE 光譜圖，PL 光譜激發能量在 1.42365eV，而 PLE 光譜圖偵測能量為 1.10269eV，此偵測能量等於 PL 光譜圖中基態放光最高峰值位置。在 PLE 圖中可看到在 1.5eV 以後會有一個很強的 peak，此 peak 為 GaAs 的訊號，在 1.4-1.5eV 之間有兩個 peaks，此兩個 peaks 分別為 2D Wetting Layer 重電洞(heavy hole)及輕電洞(light hole)，位於較高能量的 peak 為輕電洞，較低能量 peak 為重電洞[5.3-5.4]，以上這三個 peaks 不是本論文要討論的範圍，本論文主要探討的範圍為 1.2-1.4eV 之間的 peaks 所造成的載子躍遷情形。

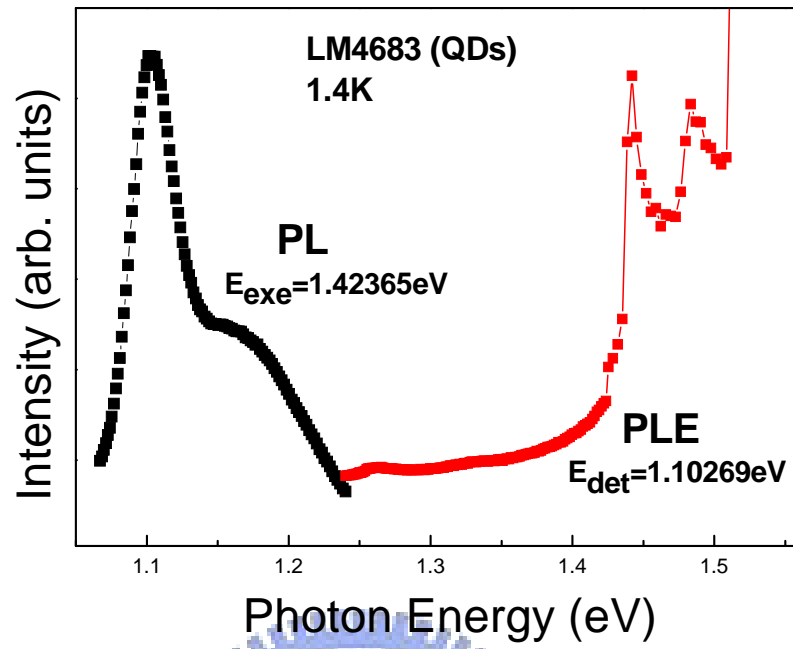


圖 5.5、樣品一(LM4683)大顆量子點 PL 和 PLE 圖

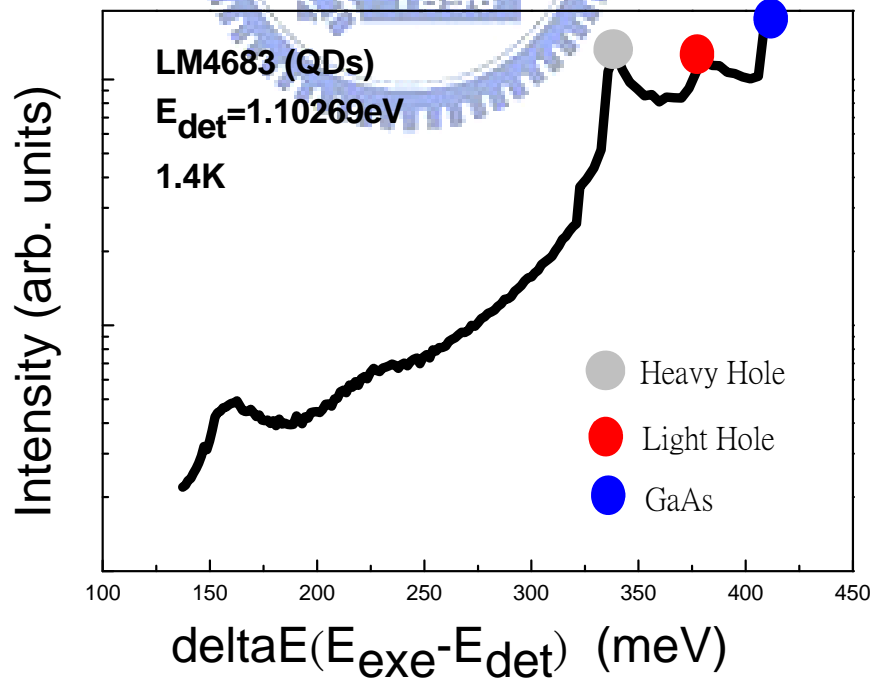


圖 5.6、樣品一(LM4683)大顆量子點取對數 PLE 圖

圖 5.6 為圖 5.5 縱軸為螢光強度取對數作圖，橫軸為螢光激發能量和偵測能量差值，由於雷射最大可調激發能量和螢光光譜基態偵測能量差值較大，故橫軸差值只能到 136meV 無法繼續再往下進行量測。此 PLE 圖可見有兩個 peaks，分別在 158meV 和 222meV，此兩個 peaks 半高寬都相當寬。圖 5.7 為變化五個偵測能量的 PLE 圖，不同偵測能量所代表的是在同一樣品中量子點會因為大小、形狀等因素造成的不均勻分佈，所以 PL 光譜不會呈現完美  $\delta$  function，而是呈現高斯分佈，經由文獻上[5.5]可以證實，此高斯分佈是由不同大小單一量子點所造成的。PLE 圖中，158meV 和 222meV 這兩個 peaks 會因為偵測能量的改變而有所變化，故我們推測這兩個 peaks 是激發態所造成的。為了更進一步驗證此推測，故進行變磁場 PLE 光譜量測，如圖 5.8，經由變磁場量測可以確切看到 158meV peak 會隨著磁場上升而有分裂現象，222meV peak 則會隨著磁場上升而有些微藍移現象(Blue shift)。

經由文獻可知[5.6-5.7]，零維量子點結構在磁場的狀態下能階改變量由 Zeeman splitting 和反磁位移(diamagnetic shift)兩項決定，如式 5.1：

$$\Delta E(B) = E_{zeeman} + E_{dia} , (5.1)$$

因為反磁位移所造成的能階改變量很小，通常 12T 下只會造成 1-2meV 的能階改變，故可先忽略反磁位移，即可將 5.1 式加以修正成 5.2 式：

$$\Delta E(B) = E_{zeeman} = \frac{m_l e \hbar}{2m^*} B , (5.2)$$

上式  $m_l$  是零維量子點結構的角動量量子數； $e$  為電子電量  $=1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ ， $\hbar = 1.054 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} = 6.5821 \times 10^{-16} \text{eV} \cdot \text{s}$ ， $B$  為量測時所使用的磁場， $m^*$  為電子有效質量。

首先，先假設 158meV resonant peak  $m_l$  等於  $\pm 1$ ，磁場在 14T 下，並考慮 InAs/GaAs 量子點結構電子有效質量為  $0.05 m_0$ ， $m_0 = 9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$ ，將以上參數代入 5.2 式進行計算如 5.3 式，158meV 激發態能階分裂量約 32.39meV，此計算結果和量測值(約 33meV)相當符合，如圖 5.8。

$$\begin{aligned} \Delta E(B) &= E_{zeeman} = \frac{m_l e \hbar}{2m^*} B \\ &= \frac{2 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{C} \times 6.5821 \times 10^{-16} \text{eV} \cdot \text{s} \times 14 \frac{\text{kg}}{\text{Cs}}}{2 \times 0.05 \times 9.1 \times 10^{-31} \text{kg}} \quad , (5.3) \\ &= 323.9 \times 10^{-4} \text{eV} = 32.39 \text{meV} \end{aligned}$$

次者，假設 222meV resonant peak  $m_l$  等於 0，由 5.2 式可知此時沒有 Zeeman splitting 能階改變量，故必須考慮反磁位移，14T 下約 1-2meV 位移量也符合實驗值，如圖 5.8 所示，藉由上述結果，可以更加確切驗證 158meV 和 222meV 這兩個 resonant peaks 是由樣品一激發態造成的。

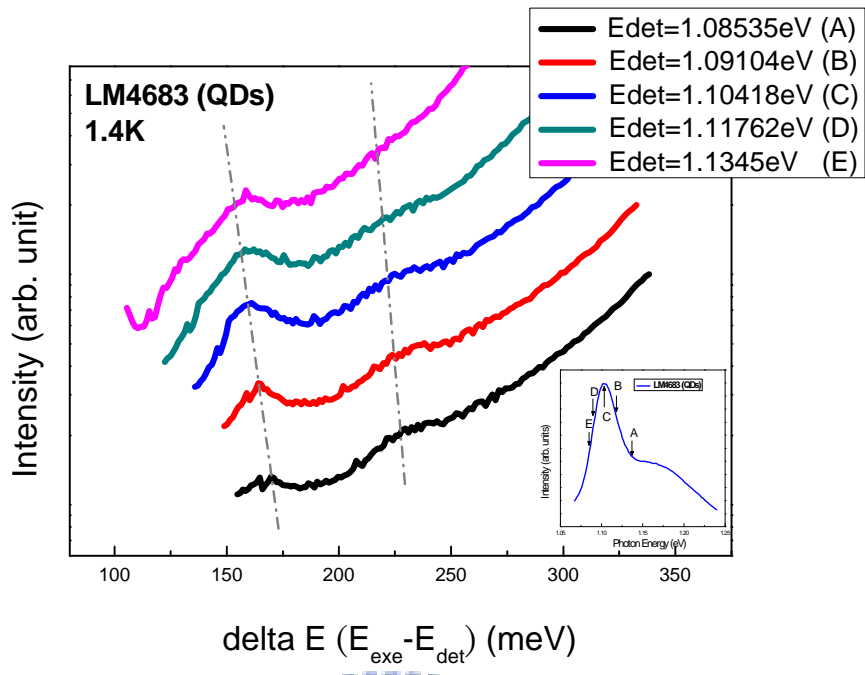


圖 5.7、樣品一(LM4683)大顆量子點不同偵測能量 PLE 圖

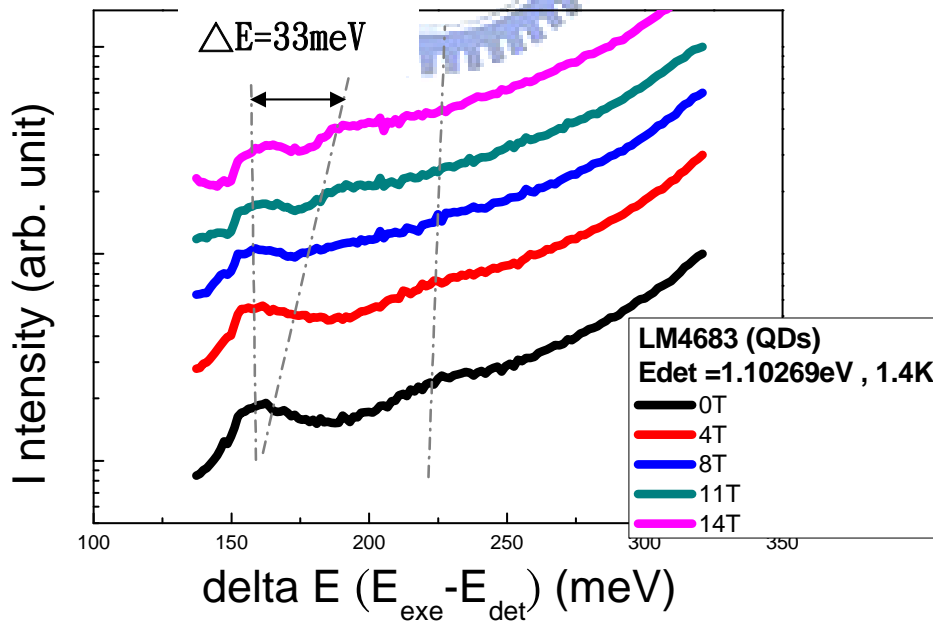


圖 5.8、樣品一(LM4683)大顆量子點變磁場 PLE 圖

圖 5.9 為樣品二(LM4630)量子點在 1.4K 下 PL 和 PLE 圖，PL 激發能量為 1.531eV，可看到 PL 光譜圖中基態最大放光位置在 1.198eV，故將此能量當作 PLE 偵測能量進行量測分析，PLE 圖中 Wetting Layer 輕電洞和重電洞及 GaAs 位置和樣品一相似，而後也是探討 1.2-1.4eV 間 peaks。

同樣地，將圖 5.9 縱軸螢光強度取對數作圖，橫軸為激發能量和偵測能量的差值得到圖 5.10，圖中橫軸只到 30meV，同前，因為雷射可調最大能量極限導致而成。在 35meV 有一明顯地 peak，此 peak 為 Phonon feature 可對應到許多文獻上發表過的，為 1 個 InAs 和 GaAs Interface Phonon[5.8-5.9]。

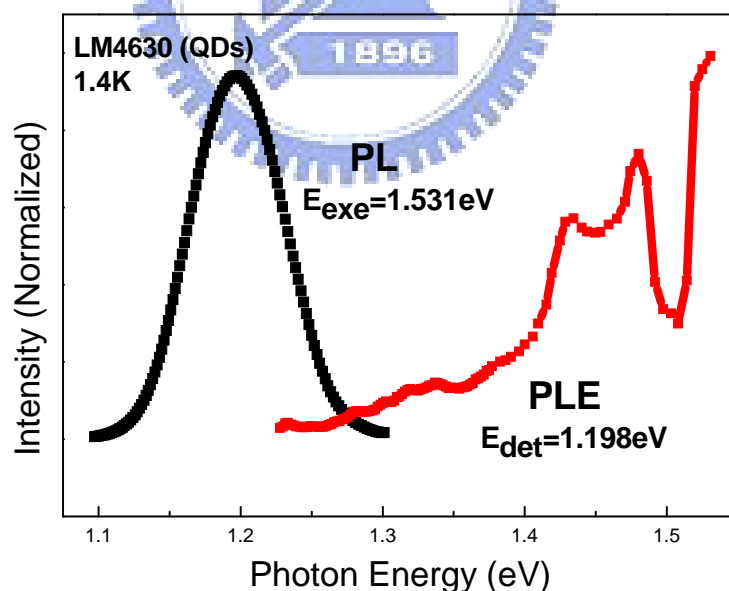


圖 5.9、樣品二(LM4630)小顆量子點 PL 和 PLE 圖

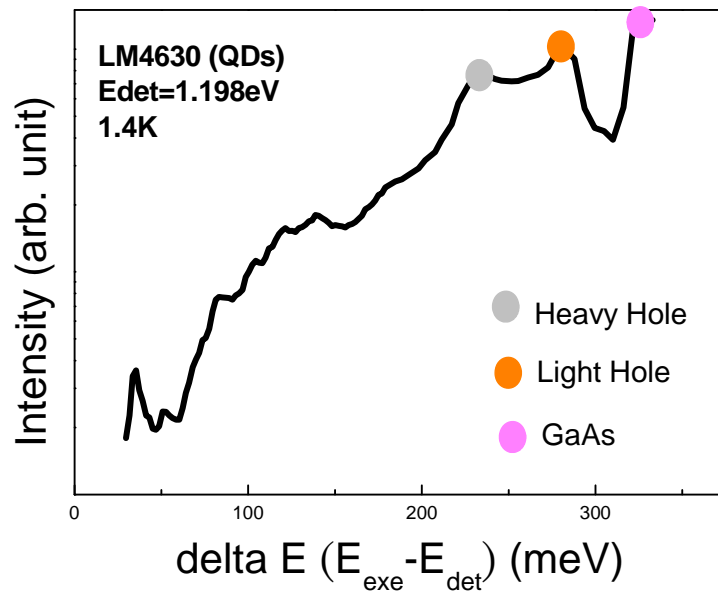


圖 5.10、樣品二(LM4630)小顆量子點取對數 PLE 圖

圖 5.11 為樣品二(LM4630)在 1.4K 下改變五個偵測能量所得 PLE 圖，即使在不同偵測能量下，35meV peak 位置並不會有所改變，所以可以加以證實是 Phonon feature 所造成的。

圖 5.12 為樣品二(LM4630)在 1.4K 下變磁場量測到的 PLE 圖，圖中也可見，35meV peak 位置並不會隨磁場改變而有所變化，不同於樣品一 peaks 會隨磁場上升而有分裂的情形，再次證實它是 Phonon feature。

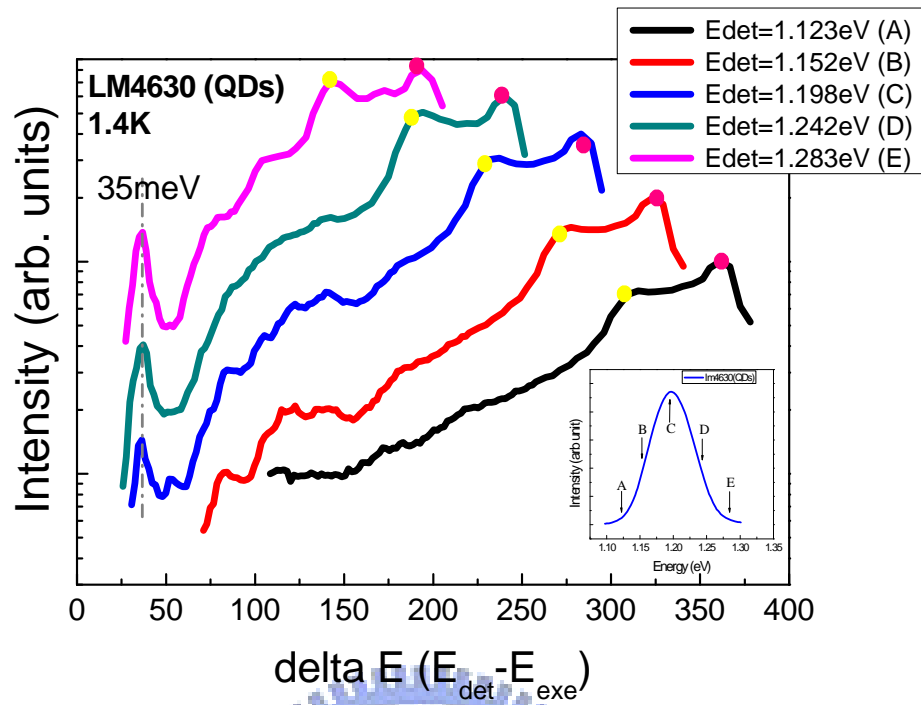


圖 5.11、樣品二(LM4630)小顆量子點不同偵測能量 PLE 圖

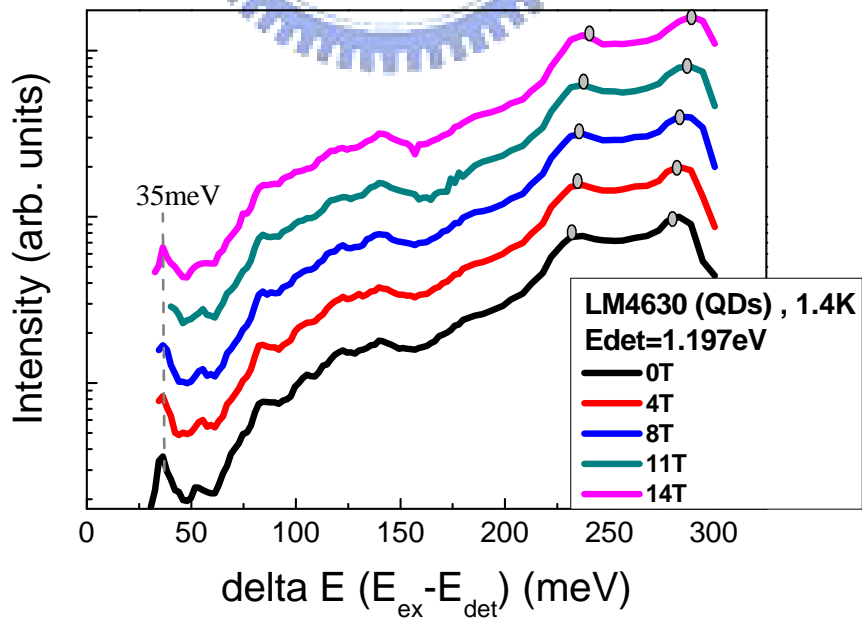


圖 5.12、樣品二(LM4630)小顆量子點變磁場 PLE 圖



### 5-3 PL 和 PLE 疊圖分析

圖 5.13 和 5.14 分別是樣品一(LM4683)大顆量子點和樣品二(LM4630)小顆量子點 PL 和 PLE 疊圖，橫軸為激發能量和偵測能量差值，偵測能量都是 PL 圖中基態最高峰值，再以 Wetting Layer 當作零點作圖，縱軸為螢光強度。PL 譜線是在 300K 下激發能量為 1.959eV(633nm)，解析度為 0.5nm 量測一點且激發功率在 50000W/cm<sup>2</sup> 下量測所得；PLE 譜線是在 1.4K 固定激發功率，解析度為 1nm 量測一點下量測所得，其中樣品一偵測能量為 1.10269eV，樣品二偵測能量為 1.238eV。

圖 5.13 PLE 譜線可明顯看到，前一小節中，變磁場及改變偵測能量證實的兩個激發態 resonant peaks，和 PL 疊圖更明確知道這兩個激發態分別是樣品一(LM4683)大顆量子點第二個激發態 2Ph-2Pe ( $m_l = \pm 1$ ) 及第三個激發態 4Sh-4Se ( $m_l = 0$ ) 所造成的。圖 5.14，首先從 PL 譜線上可見樣品二在距離 Wetting Layer 115meV 位置上有一個激發態，但是 PLE 譜線中並不能看到類似樣品一激發態所造成的 resonant peak，而是隨機的 background 訊號，這個說法也可以經由圖 5.11 變偵測能量看到這些訊號並不會像樣品一激發態一樣會隨著偵測能量的不同而有規則的變化，再經由圖 5.12 變磁場下也可看到這些隨機的訊號，故可以證明這些隨機的 background 訊號並

非是激發態所造成的 resonant peak，更不是 phonon feature peaks，故將它定義為 quasi-continuum 吸收所造成的 background 訊號。

此定義可以從許多文獻中証實，Toda et al.、C. Kammerer 和 Vasanelli 等人分別利用近場光學、PLE 和理論計算得知 PLE 量測可以觀察到量子點的能帶密度逐漸增加至濕潤層吸收邊緣，使 PLE 譜線會產生一個逐漸增加至濕潤層的 background 訊號而這訊號主要是因為 quasi-continuum (crossed transitions) 所造成的 [5.10-5.12]。Quasi-continuum 是 cross-transition 的吸收訊號，cross-transition 所指的是，如圖 5.15，(1) Wetting layer 價帶電洞能態(Wh)至導帶第一個分立能階(1Se) (2) 價帶第一個分立能階(1Sh)至 Wetting layer 導帶電子能態(We)，兩種吸收訊號稱之。

最後我們經由理論計算可以得知，樣品一 quasi-continuum 邊緣位於 1.1368 eV，距離 Wetting Layer 211meV 位置上，樣品二 quasi-continuum 邊緣位於 1.224771 eV，距離 Wetting Layer 106meV 位置上，已分別標記在圖 5.13 和 5.14 上。

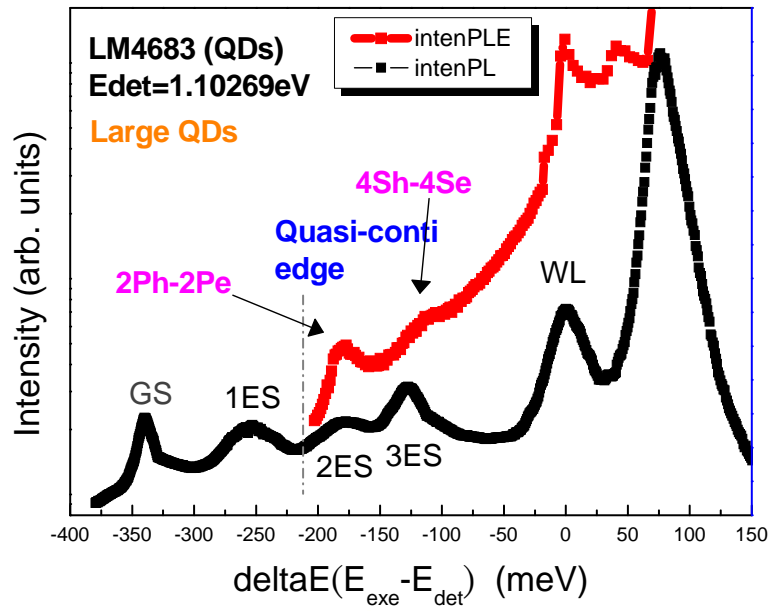


圖 5.13、樣品一(LM4683)大顆量子點 PL 和 PLE 疊圖

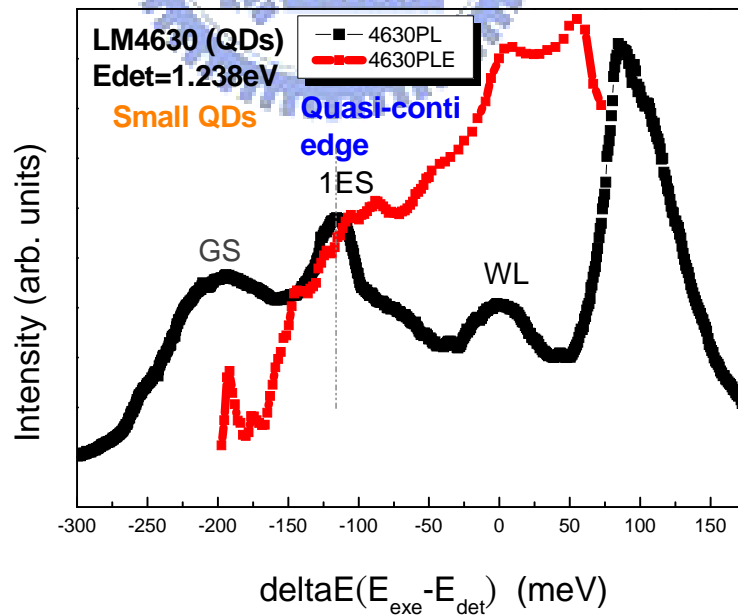


圖 5.14、樣品二(LM4630)小顆量子點 PL 和 PLE 疊圖

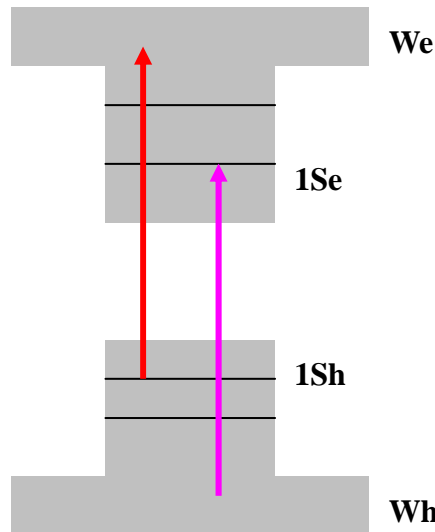


圖 5.15、Crossed transitions 示意圖

樣品一(LM4683)大顆量子點和樣品二(LM4630)小顆量子點的 PLE 量測結果有很大的不同，樣品一 PLE 譜線和偵測能量沒有符合數個 phonon，但是改變磁場後，能階會有分裂現象，樣品二 PLE 譜線和偵測能量既不符合數個 phonon，改變磁場也不會有分裂現象，故我們將其隨機 background 訊號解釋為 quasi-continuum 造成的，為了解釋兩種不一樣的情況，我們將利用文獻[5.13]所繪的鬆弛圖型來做解釋。

零維量子點結構中會有分立能階、連續能階和 quasi-continuum 的存在，由於雷射激發能量剛好被量子點分立能階吸收，但是此分立能階的能量會在 quasi-continuum 能階之間，這個說法由 2002 年 Vasanelli A 提出 [5.12]，利用理論計算得知分立能階能量是有可能會比 quasi-continuum 能階能量還高，圖 5.17。由圖所示 W<sub>Lh</sub>-1Se 表示 quasi-continuum 的吸收會在 355me 左右，而 1Sh-2Se 等分立能階吸收都位於 quasi-continuum 上

方。因此，如圖 5.16，當實驗中雷射激發能量剛好等於分立能階能量 (4Sh-4Se 或 2Ph-2Pe)，能量會被分立能階吸收並產生電子電洞對，雖然無符合  $n$  個 LO phonon 進行釋放能量，但是，因為分立能階能量位於 quasi-continuum 上，故載子可以藉由 quasi-continuum 先釋放 LA phonon 直到它的能量和基態剛好差距數個 LO phonon 就可以釋放能量到達基態結合放光。

由圖 5.13 中，可看到 4Sh-4Se 分立能階所造成的 PLE resonant peak 半寬高較 2Ph-2Pe 分立能階 PLE resonant peak broadening，此 broadening 現象是因為分立能階和 quasi-continuum 間的 LA phonon interaction 所造成的，這說法是由 C. Kammerer 等人實驗將 PLE 量測結果 Wetting Layer 中的重電洞約在 1.42eV 進行 Normalized 後，所得 PLE 訊號正比於 quasi-continuum 態密度，並且 Normalized PLE background 強度線性正比於 LA 聲子 broadening 效率，文獻中也提及激子 homogeneous linewidth 為輻射寬化和溫度相關的 LA 及光學聲子寬化總和，如 5.4 式，

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + aT, \quad (5.4)$$

且低溫下，以 LA 聲子作用為主故可忽略光學聲子作用，如圖 2.7。PLE 實驗，都是在固定激發功率下進行實驗，故輻射寬化可視為兩樣品相同。因此，寬化效應主要是受到 LA 聲子寬化效率影響。作圖 5.18，將 PLE 實驗結

果縱軸以 Wetting Layer 重電洞 PLE 訊號強度進行 Normalized，橫軸為能量，由圖即可以得知激發態位置約在 0.05~0.1 Normalized PLE background 強度，4Sh-4Se broadening 現象較 2Ph-2Pe 嚴重，主要是因為 4Sh-4Se 位於較高能態密度的 quasi-continuum(較高 Normalized PLE background Intensity)上，故 LA phonon interaction broadening 效率增加、作用力也較強，導致 resonant peak 半高寬較寬。

圖 5.19，為樣品二(LM4630)載子鬆弛示意圖，且經由理論計算中得知此樣品激發態也是位於 quasi-continuum 上方，因為 quasi-continuum 能態密度很大，此能態密度約為樣品一激發態位置(4Sh-4Se)的 2 倍，圖 5.20，縱軸為 Wetting Layer 重電洞 PLE 訊號強度進行 Normalized，橫軸為能量，由縱軸可以得知，第一個激發態約在 0.1~0.2 Normalized PLE background 強度位置，故分立能階和 quasi-continuum 間 LA 聲子作用力、LA 聲子 broadening 效率都大於樣品一，導致分立能階 PLE resonant peak 整個 broadening 開來且消逝掉，使得我們在 PLE 譜線中只看到 quasi-continuum background 訊號。故當雷射激發能量剛好等於激發態能量，因為分立能階和 quasi-continuum 間 LA coupling 作用 broadening 消逝掉導致直接由 join density of state 較高的 quasi-continuum 來吸收激發能量產生電子電洞對[5.14]，圖 5.21，載子直接藉由 quasi-continuum 釋放 LA phonon

直到它的能量和基態剛好差距數個 LO phonon 就可以釋放能量到達基態結合放光。

大顆量子點(LM4683)和小顆量子點(LM4630)PLE 譜線會有上述差異，主要是量子點激發態都是位在 quasi-continuum 上，導致激發態分立能階會和 quasi-continuum 進行 LA 聲子 coupling 作用，使得 PLE 譜線中激發態 resonant peak 會有 broadening 效應，由於小顆量子點激發態位於較高能態密度的 quasi-continuum 上方，故 LA 聲子寬化效率較高，使 PLE 激發態分立能階 resonant peak 因為 broadening 後半高寬太大而消逝掉，故只看到 quasi-continuum background 吸收訊號。雖然，大顆量子點第二和第三個激發態一樣都位於 quasi-continuum 上方，因為位於相較於小顆量子點低能態密度 quasi-continuum 上，故在 PLE 譜線上仍可以看到激發態所造成的 resonant peak。這現象更加證明文獻[5.11、5.15]中，所提及的 LA coupling 效率和量子點大小相關也和激發態位於 quasi-continuum 不同能態密度相關，導致 PLE 光譜有所不同。

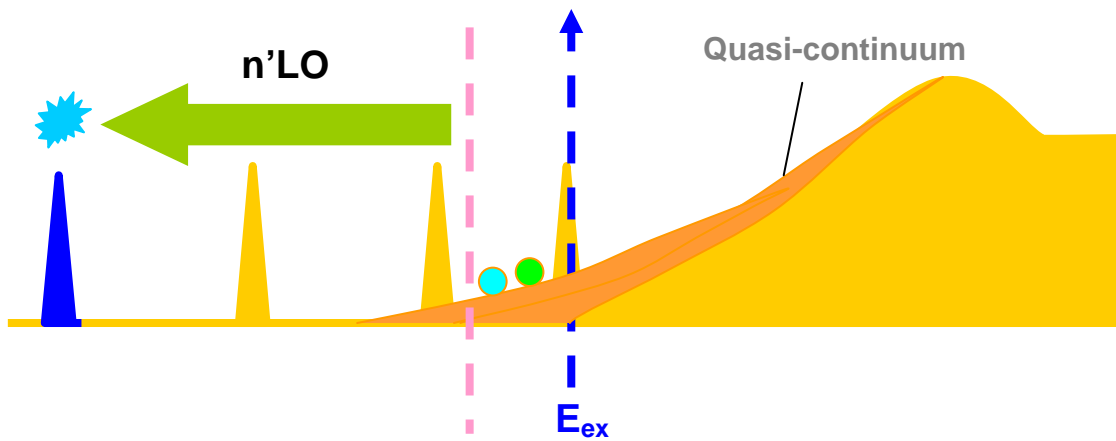


圖 5.16、樣品一(LM4683)載子鬆弛示意圖

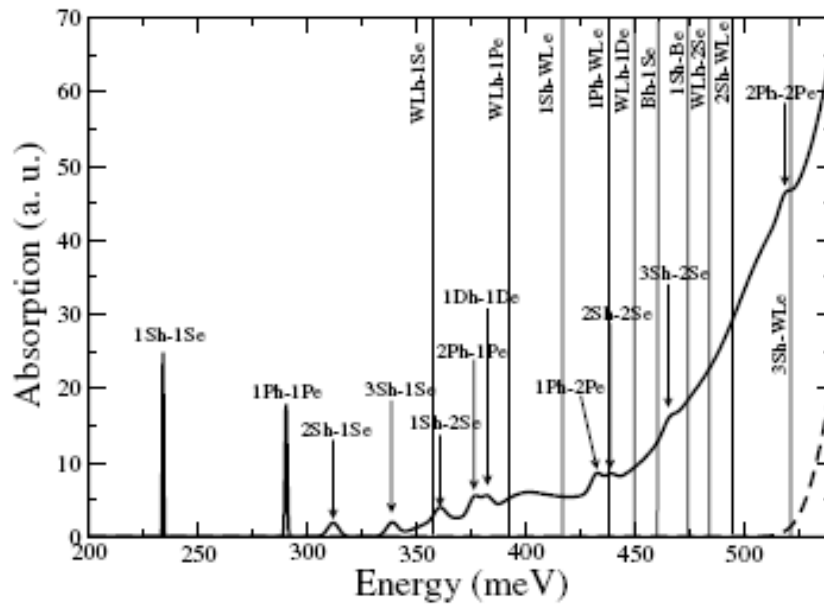


圖 5.17、Vasanelli A 等人利用理論計算所得量子點能階吸收圖



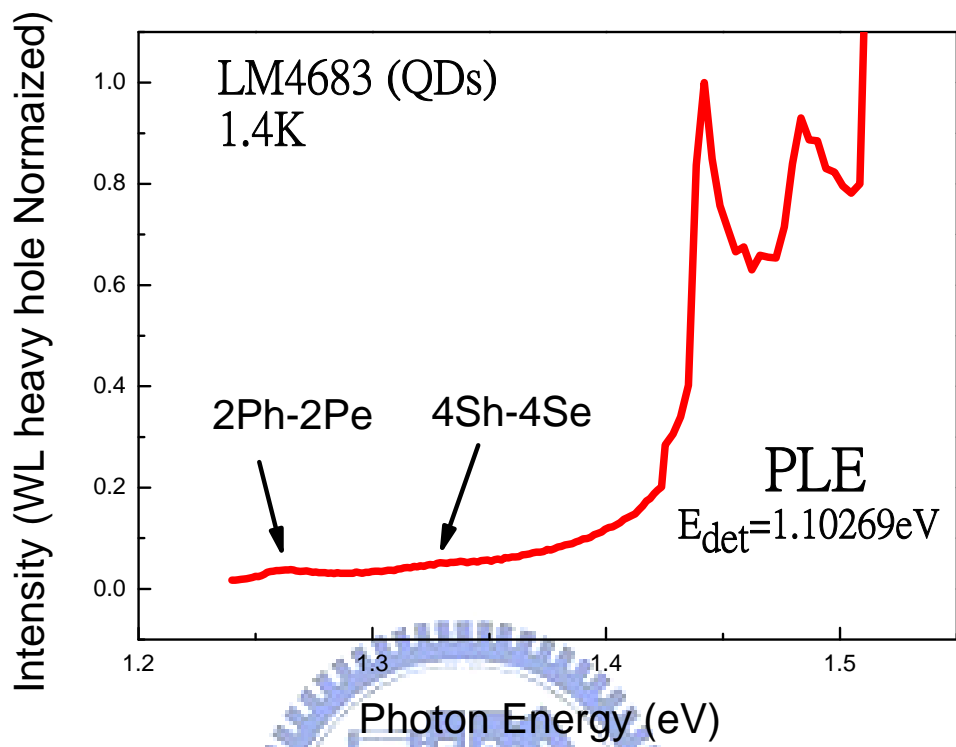


圖 5.18、樣品一(LM4683)量子點WL重電洞強度 Normalized PLE 圖

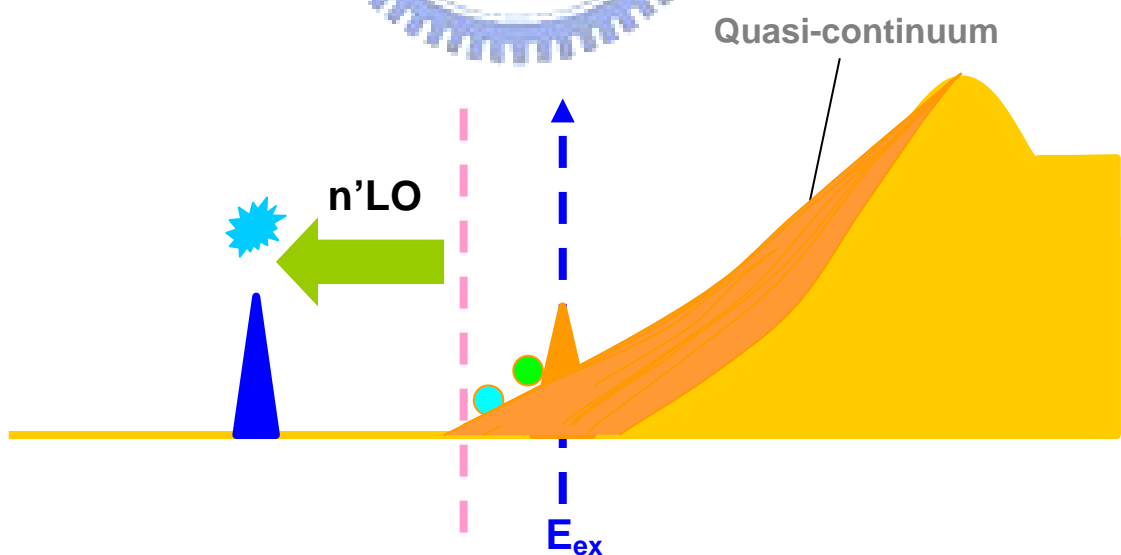


圖 5.19、樣品二(LM4630)載子鬆弛示意圖

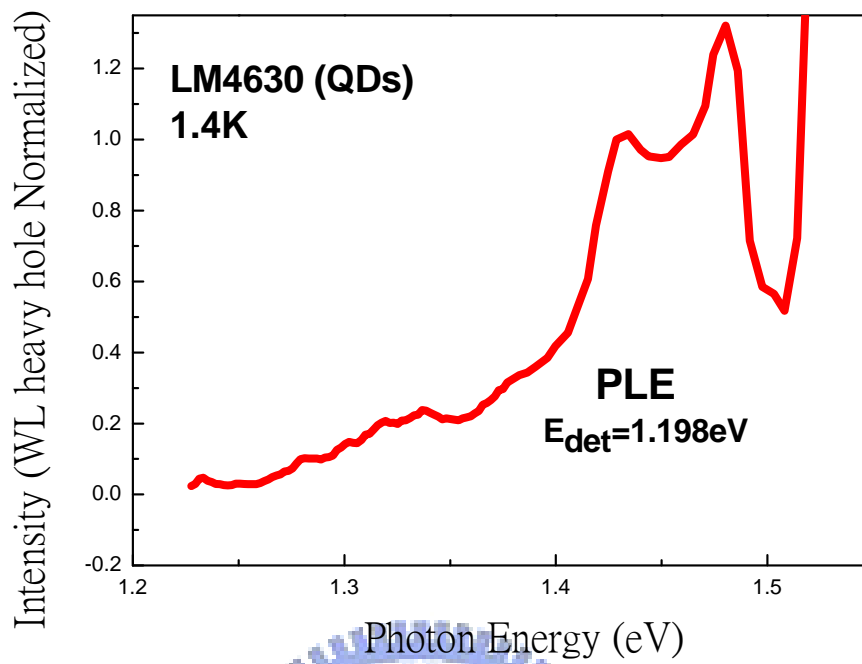


圖 5.20、樣品二(LM4630)量子點 WL 重電洞強度 Normalized PLE

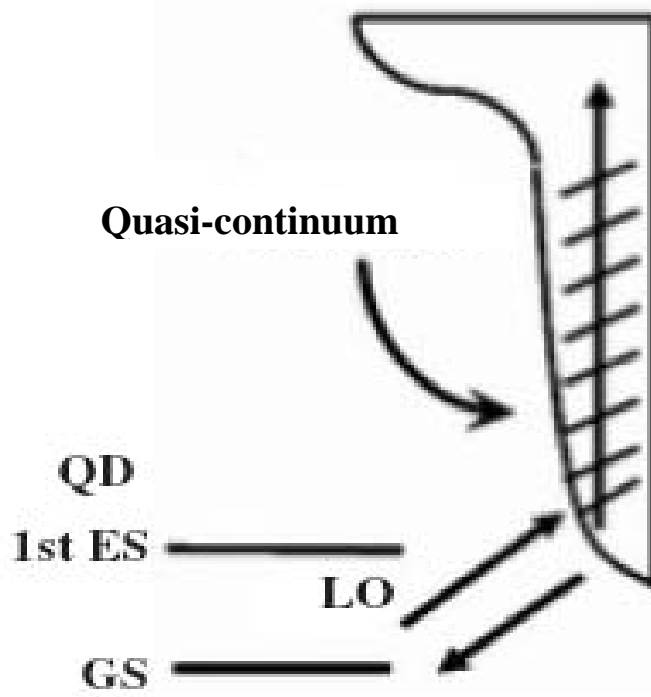


圖 5.21、樣品二(LM4630)載子經由 quasi-continuum 鬆弛圖

#### 5-4 參考資料

- [5.1] H. Li, et al. Adv. Mater. 18, 216 (2006)
- [5.2] T. Baier, U. Mantz, K. Thonke, R. Sauer, F. Schaﬄler and H. J. Herzog, Phys. Rev. B 50, 15191 (1994)
- [5.3] R. Heitz, M. Veit, N. N. Ledentsov, A. Hoffmann, and D. Bimberg, V. M. Ustinov, P. S. Kop' ev, and Zh. I. Alferov, Phys. Rev. B 56, 10436 (1997)
- [5.4] Yu. I. Mazur, a\_ B. L. Liang, Zh. M. Wang, G. G. Tarasov, b\_ D. Guzun, and G. J. Salamo, J. Appl. Phys. 101, 014301 (2007).
- [5.5] J. Y. Marzin, J. M. Gérard, A. Izraël and D. Barrier, Phys. Rev. B71, 155325(1994)
- [5.6] L. R. Wilson, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, M. Morifuji, M. J. Steer, and I. A. Larkin, Phys. Rev. B 15 , R2073 (1998)
- [5.7] V. Preisler, T. Grange, R. Ferreira, L. A. de Vaulchier, Y. Guldner, F. J. Teran, M. Potemski, and A. Lemaitre, Eur. Phys. J. B 67, 51 (2009)
- [5.8] 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, Appl. Phys. Lett. 68, 361 (1996)
- [5.9] H. S. Ling, C. P. Lee, and M. C. Lo, J. Appl. Phys. 103, 124311 (2008).
- [5.10] Y. Toda, O. Moriwaki, M. Nishioka, and Y. Arakawa, Phys. Rev. Lett. 82, 4114 (1999).
- [5.11] C. Kammerer, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, and Ph. Roussignol, Phys. Rev. Lett. 87, 207401 (2001)
- [5.12] Vasaneli A, Ferreira R and Bastard G, Phys. Rev. Lett. 89 21680 (2002)
- [5.13] H. S. Ling, C. P. Lee, and M. C. Lo, J. Appl Phys., 103, 124311(2008)
- [5.14] G. W. Shu<sup>1</sup>, C. K. Wang<sup>1</sup>, J.S. Wang<sup>1</sup>, J. L. Shen<sup>1</sup>, R. S. Hsiao, W. C. Chou, J. F. Chen, T. Y. Lin, C. H. Ko and C. M. Lai, Nanotechnology , 17 , 5722 (2006)
- [5.15] P. Borri et al., Phys. Rev. B 59, 2215 (1999)

## 第六章 結論

第一部份是利用共焦顯微光激螢光系統進行變化激發功率穩態螢光光譜量測，樣品一大顆量子點(LM4683)，當激發功率增加，除了穩態螢光光譜強度增加外，峰值位置也有些微紅移現象，主要的可能為高激發功率激發樣品時，雷射對樣品有局部加熱的現象所導致的。

樣品二小顆量子點(LM4630)則相反，當激發功率增加，穩態螢光光譜強度也跟著增加但峰值有明顯的藍移現象，並假設電子在填入量子點後有重新分配的行為最後在進行輻射復合，故增加雷射激發功率時，產生電子電洞對也相對增加，低基態能量量子點會先被填滿，剩下的電子則會往其他高基態能量進行填充，所以峰值會往高能量移動，產生藍移現象，由於樣品二又是高密度量子點，電子重新分配效應也更為明顯

第二部份是利用連續式 Ti-Sapphire Laser 量測不同尺寸量子點的 PLE，並探討載子在量子點內部鬆弛的機制及 quasi-continuum 存在對 PLE 光譜圖的影響。首先是樣品一(LM4683)大顆量子點，PLE 光譜上有 resonant peak，由不同偵測能量和變磁場 PLE 光譜、共焦顯微 PL 光譜和 Comsol 理論計算可以確定它是由量子點 2Ph-2Pe 和 4Sh-4Se 激發態而來，這兩個 resonant peak 是由於量子點的分立能階在較低態密度 quasi-continuum 上所造成，而 broadening 現象是因為分立能階和 quasi-continuum 間 LA 聲子 coupling 導致，當雷射激發能量剛好使 quasi-continuum 上的分立能

階吸收，載子會先放出 LA 聲子到達 quasi-continuum 上，當和基態能量差為數個 LO 聲子即會放出數個 LO 聲子能量來鬆弛載子。

樣品二(LM4630)小顆量子點，PLE 光譜只見 35meV interface phonon peak，且經由理論計算、PL 光譜得知此樣品激發態也是位於 quasi-continuum 上方，但是由於 quasi-continuum 能態密度很大，故分立能階和 quasi-continuum 間 LA 聲子作用力、LA 聲子 broadening 效率都大於大顆量子點，導致分立能階 PLE resonant peak 整個 broadening 開來且消逝掉，使得 PLE 譜線中只看到 quasi-continuum background 訊號。故當雷射激發能量剛好等於激發態能量，因為分立能階和 quasi-continuum 間 LA coupling 作用 broadening 消逝掉導致直接由 joint density of state 較高的 quasi-continuum 來吸收激發能量產生電子電洞對，載子直接藉由 quasi-continuum 釋放 LA phonon 直到它的能量和基態剛好差距數個 LO phonon 就可以釋放 LO phonon 能量來鬆弛載子。

雖然，大顆量子點第二和第三個激發態一樣都位於 quasi-continuum 上方，因為位於相較於小顆量子點低能態密度 quasi-continuum 上，故在 PLE 譜線上仍可以看到激發態所造成的 resonant peak。這現象更加證明文獻中，所提及 LA coupling 效率和量子點大小相關也和激發態位於 quasi-continuum 不同能態密度相關，導致 PLE 光譜有所不同。