

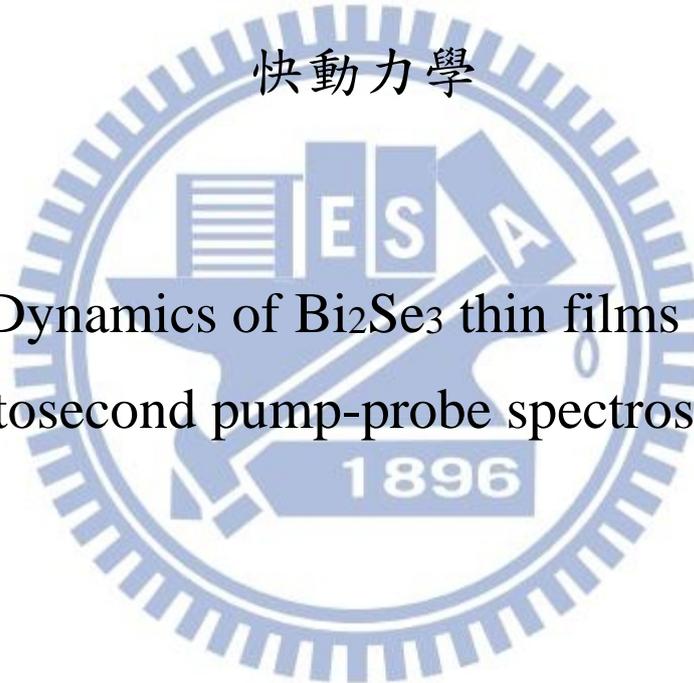
國立交通大學

電子物理系所

碩士論文

以飛秒光激發探測系統研究硒化鉍薄膜之超  
快動力學

Ultrafast Dynamics of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  thin films studied by  
femtosecond pump-probe spectroscopy



研究生：曾國陞

指導教授：吳光雄 教授

中華民國 101 年 7 月

以飛秒光激發探測系統研究硒化鉍薄膜之超快  
動力學

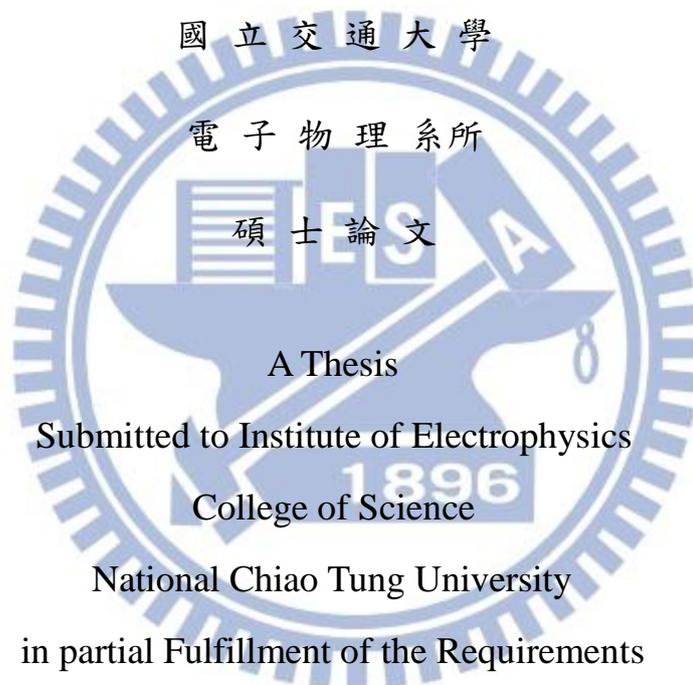
Ultrafast Dynamics of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films studied by  
femtosecond pump-probe spectroscopy

研究生：曾國陞

Student : Gou-Sheng Zeng

指導教授：吳光雄 教授

Advisor : Prof. Kaung-Hsiung Wu



A Thesis

Submitted to Institute of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Electrophysics

July , 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 101 年 7 月

# 以飛秒光激發探測系統研究硒化鈹薄膜之 超快動力學

研究生：曾國陞

指導教授：吳光雄 教授

國立交通大學 電子物理系所

## 中文摘要

在本論文中，我們使用脈衝雷射蒸鍍法在藍寶石基板上製備硒化鈹薄膜，並利用改變一系列基板溫度使薄膜成長條件最佳化。藉由 X 光繞射、掃描式電子顯微鏡、霍爾儀器的量測來觀察樣品的晶格結構、表面樣貌及測量其載子濃度。透過本研究群所建立之超快光激發探測技術，研究其超快載子動力學行為。我們利用同調光頻聲子、同調聲頻聲子分析硒化鈹薄膜的瞬時反射率的高頻以及低頻振盪訊號並發現薄膜表面呈現鈹富含的情況。

# Ultrafast Dynamics of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films studied by femtosecond pump-probe spectroscopy

Student : Guo-Sheng Zeng      Adviser : Prof. Kaung-Hsiung Wu

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

In this thesis, we have prepared bismuth selenide thin films which were grown on Sapphire(0001) substrates by pulsed laser deposition(PLD) and change various substrate temperature to get optimization. The surface morphology of samples with various substrate temperature was studied by means of Scanning Electron Microscopy (SEM). The crystal structure and carrier concentration were investigated by means of X-Ray Diffraction (XRD) and Hall measurement. The ultrafast carrier dynamics behavior have been studied by Optical Pump-Probe measurement (OPOP). We use coherent optical phonon、coherent acoustic phonon to analyze high frequency and low frequency  $\Delta R/R$  signal then find the appearance of Bi-rich condition on thin film surface.

## 誌謝

辛苦一年多的論文終於完成了。回想這一年來的研究所生涯，真是充滿了歡樂與淚水！論文能過順利完成，要感謝的人很多。最要感謝的是指導教授 — 吳光雄老師。

老師這些日子的教誨與指導，永生難忘。對於老師處事專注、要求完美的態度，學生由衷敬佩；以及固態實驗室溫增明老師、莊振益老師、林俊源老師以及羅志偉老師，你們對實驗認真專業的態度，真是讓我大開眼界，並讓我受益匪淺。

這一年來也深受小 pa 以及培源學長的照顧；感謝家瑄、GG、東東、BOBO、曼麗、呆、小武、宅龍、黃寬，在本篇論文的參考文獻中，提供了不少資料，也感謝學弟石頭和高維，在我需要幫忙的時候，主動支援。這麼多人的支持與鼓勵，我點滴在心頭，衷心感謝每一位的幫助。

最後要感謝最支持我的家人，沒有你們的栽培以及鼓勵絕對沒有今天的我。我想這絕對不是一個結束，而是另一個艱難體驗成長的開始，未來挑戰更加艱辛，但我已經站穩要迎接了，加油吧!!



# 目錄

中文摘要	.....	I
英文摘要	.....	II
誌謝	.....	III
目錄	.....	IV
圖目錄	.....	VI
第一章 緒論	.....	1
1-1 硒化鈹晶體特性介紹	.....	1
1-2 硒化鈹晶體應用介紹	.....	2
1-3 研究動機	.....	3
1-4 論文架構	.....	5
第二章 硒化鈹薄膜製備與特性量測	.....	6
2-1 脈衝雷射濺鍍 (PLD)	.....	6
2-1-1 鍍膜系統與製程	.....	6
2-1-2 鍍膜條件	.....	8
2-2 薄膜特性量測	.....	10
2-2-1 X 光繞射分析	.....	10
2-2-2 拉曼光譜分析	.....	15
2-2-3 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)與能量散佈 X 光分析儀(Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS)分析	.....	22

2-2-4 霍爾量測(Hall effect).....	26
第三章 光激發-探測 (Pump-Probe)量測系統 .....	29
3-1 激發-探測量測原理 .....	31
3-2 激發-探測量測系統 .....	34
3-3 時間延遲零點與脈衝寬度 .....	37
3-4 激發-探測量測方法與步驟 .....	38
第四章 實驗結果與討論 .....	40
4-1 光激發-探測量測硒化鈹薄膜的瞬時反射率振盪訊號之 分析 .....	40
4-2 單晶與薄膜硒化鈹的聲子振動頻率比較 .....	47
4-3 利用拉曼連續波雷射對硒化鈹薄膜處理之結果與探討.....	50
第五章 結論與未來展望.....	56
5-1 結論 .....	56
5-2 未來展望.....	56
參考文獻 .....	59

## 圖目錄

- 圖 1-1 硒化鉍晶體結構圖 2
- 圖 1-2 硒化鉍晶體的能帶結構圖 4
- 圖2-1 雷射蒸鍍系統示意圖 6
- 圖 2-2 X-ray 各掃描模式之轉軸示意圖 11
- 圖 2-3 不同基板溫度濺鍍 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜之X 光繞射 $\theta$ - $2\theta$  掃描圖 12
- 圖 2-4 不同基板溫度的 R(104)繞射峰比較 13
- 圖 2-5 不同雷射能量濺鍍 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜之X 光繞射 $\theta$ - $2\theta$  掃描圖 14
- 圖 2-6 共振型拉曼光譜與一般拉曼光譜之能帶比較圖 18
- 圖 2-7 各種形式的拉曼振動模態 16
- 圖 2-8 單晶與參雜銅之硒化鉍晶體的拉曼特徵光譜圖 19
- 圖 2-9 不同基板溫度的硒化鉍薄膜之拉曼光譜圖 20
- 圖 2-10  $\text{Se}_8$  ring 結構示意圖 21
- 圖 2-11 不同基板溫度的硒化鉍薄膜 SEM 掃描圖 23
- 圖 2-12 基板溫度為  $225^\circ\text{C}$  的EDS 掃描圖 24
- 圖 2-13 不同基板溫度的 Se/Bi ratio 圖 25
- 圖 2-14 基板溫度為  $225^\circ\text{C}$  的硒化鉍薄膜 SEM 側拍圖 26
- 圖 2-15 霍爾量測示意圖(a)為 p-type (b)為 n-type 28
- 圖 2-17 不同基板溫度對其載子濃度 29
- 圖 2-18 不同基板溫度對其電阻率 29
- 圖 2-19 不同基板溫度對其載子遷移率 30
- 圖 3-1 激發-探測實驗原理示意圖 31
- 圖 3-2 激發-探測量測系統 34
- 圖 4-1  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜與單晶以及 $\text{Bi}_2\text{Se}_2$  在延遲時間-1~50 ps 區間的  $\Delta R/R$  訊號 40

- 圖 4-2  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜與單晶以及  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  單晶在延遲時間-1~10 ps 區間的  $\Delta R/R$  訊號 43
- 圖 4-3 同調光頻聲子作用示意圖 41
- 圖 4-4 同調聲頻聲子示意圖 44
- 圖 4-5 不同電子加速電壓的硒鈹原子百分比率圖 45
- 圖 4-6 形變脈衝傳遞示意圖 46
- 圖 4-7 單晶與薄膜硒化鈹的快速傅立葉轉換圖 48
- 圖 4-8  $\text{Bi}_2\text{Se}_2$  晶體的結構示意圖 49
- 圖 4-9 硒化鈹薄膜可能的晶體結構 50
- 圖 4-10 不同曝光時間的  $\text{As}_1\text{P}_3\text{Se}_3$  薄膜之拉曼光譜 51
- 圖 4-11 拉曼連續波雷射處理示意圖:(a)~(d)為處理過程之先後順序 52
- 圖 4-12 拉曼連續波雷射處理基板溫度  $300^\circ\text{C}$  硒化鈹薄膜之拉曼光譜圖 53
- 圖 4-13 拉曼連續波雷射處理基板溫度  $225^\circ\text{C}$  硒化鈹薄膜之拉曼光譜 54
- 圖 4-14 不同基板溫度之硒化鈹薄膜結構示意圖:(a)為基板溫度  $225^\circ\text{C}$  , (b)為基板溫度  $300^\circ\text{C}$  55
- 圖 5-1 非晶矽硒與  $\text{As}_5\text{Se}_{95}$ 、 $\text{As}_{10}\text{Se}_{90}$  的拉曼光譜圖 57
- 圖 5-2 圖 5-2 硒化鈹多層薄膜的自組成過程圖 58

# 第一章 緒論

## 1-1 硒化鉍晶體特性介紹

本實驗所探討的材料為硒化鉍晶體。硒化鉍晶體為Rhombohedral結構，並以 $\text{Se}^{(1)}\text{-Bi-Se}^{(2)}\text{-Bi-Se}^{(1)}$ 五個原子層堆疊成一個基本單位，稱為一個QL(Quintuple Layer)，硒化鉍單位晶格是由三個QL所組成，如圖 1-1 所示[1]。其中每個QL的 $\text{Se}^{(1)}$ 層與最鄰近的QL的 $\text{Se}^{(1)}$ 層之間是藉由凡德瓦爾力(Van Der Waals)鍵結，鍵結力較弱；而QL內部的 $\text{Se}^{(1)}\text{-Bi}$ 和 $\text{Se}^{(1)}\text{-Bi}$ 之間則是以鍵結力較強的共價鍵(Coalent Bond)鍵結。硒化鉍晶體的a軸與c軸長度分別為 4.1296 Å和 28.636 Å[2]。由於在c軸方向QL與QL僅靠凡德瓦爾力鍵結，使得硒化鉍晶體在這方向可輕易剝離進而得到光滑的表面。由於硒原子具有高揮發性，因此在製備樣品時因硒空缺(Se Vacancy)的產生而使樣品本質載子濃度呈現n-type的情況，而難以製備成載子為電洞的p-type。這使得材料本身的應用層面受到限制，所以設法提高電洞濃度也是研究硒化鉍這個材料的一大挑戰。

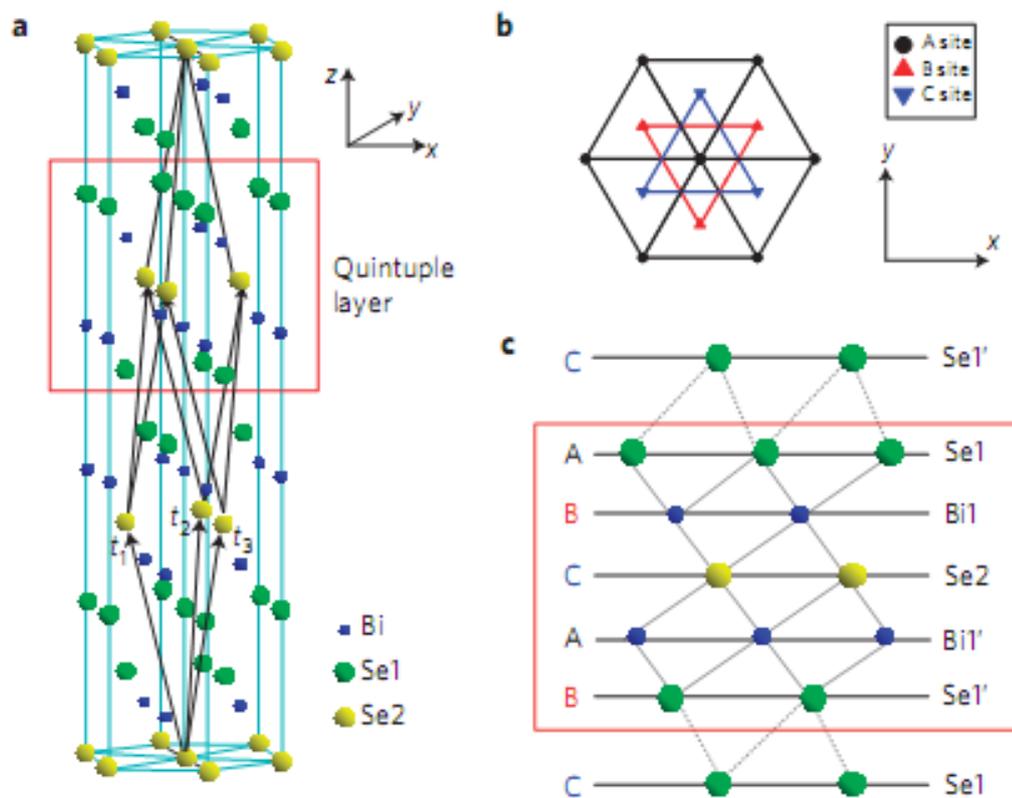


圖 1-1 (a)為硒化鉍晶體結構，紅色框線為晶體的一個 QL(b)由 Z 軸俯視的結構圖，一個 QL 分別排成三種不同的位置，分別為 a、b 與 c (c) 硒化鉍晶體的側視圖[1]

## 1-2 硒化鉍晶體應用介紹

早期的 $A^V B^{VI}$ 半導體薄膜材料如矽、碲、硒等化合物被做為熱門的熱電材料，因此我們針對熱電材料做一個簡單的介紹。熱電材料是1823年德國物理學家Seebeck所發現[3]，是一種將電能與熱能交互轉變的

材料。其優點有堅固無雜音、溫度控制精確、以及可回收熱源轉換成電能的優點一直被研究著。硒化鉍及其合金一直是具有最高之熱電優值(Hermoelectric Figure of Merit)  $ZT$ ，約為0.52。這些熱電材料的演進，將對廣泛用於露營的手提式冷卻器，太空應用和半導體晶片冷卻等產生相當重要的影響。由於這項研究尚在起步階段，理論與實務皆有很大的研究空間。到了2004年美國費城賓州大學的理論物理學家坎恩（Charles Kane）發現拓撲絕緣體(Topological Insulator)後對硒化鉍晶體而言又有了新的領域應用;拓撲絕緣體是一種相當新穎的半導體材料，其最大特點就是塊材內部不導電而表面可以導電。2006年史丹福大學的S. C. Zhang教授用理論預測出拓撲絕緣體的能帶結構後並於2009年將硒化鉍晶體拿去做角分析光電子能譜儀(Angle Resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES)後才真正得到硒化鉍的能帶結構[4]，如圖1-2所示。

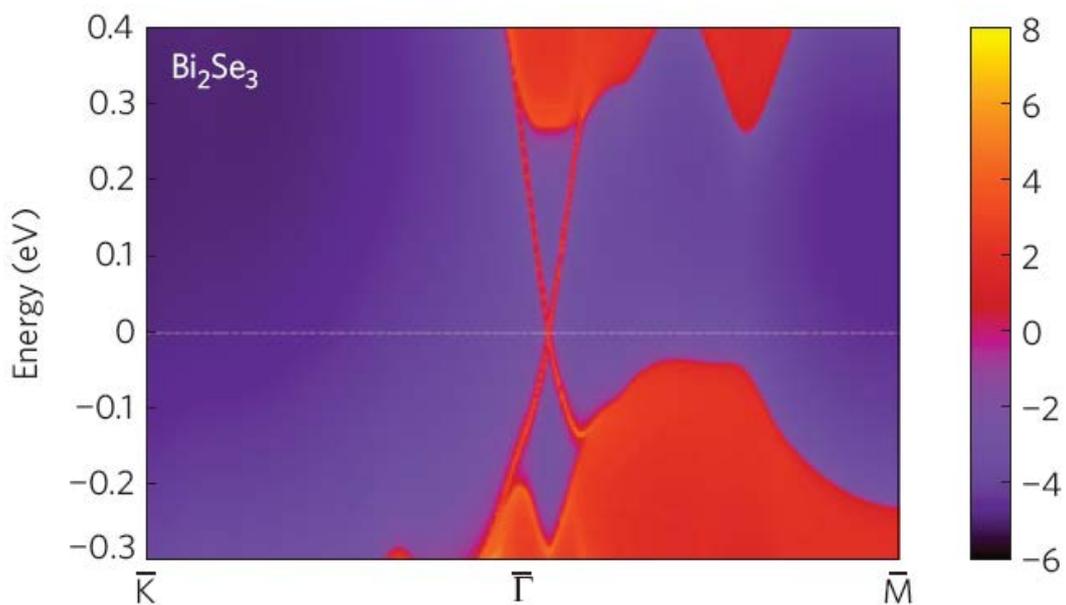


圖1-2 硒化鉍晶體的能帶結構圖[4]

隨著 S. C. Zhang 的實驗佐證，擁有類似量子霍爾效應的拓撲絕緣體成了新興的熱門材料， $A^V B^VI$  半導體材料不再侷限於熱電材料的研究，其獨特的表面態成了科學家在量子領域方面特別感興趣的方向。

### 1-3 研究動機

現今國外團隊也成功將矽化鉍薄膜成長於矽基板、氧化矽基板與砷化鎵基板上[3-5]，此更說明了未來此材料與半導體工業上有很高的相容性。因為硒化鉍這材料具有成為熱電材料以及兆赫波產生元件的潛力，我們希望能將其製備成薄膜來進行更進一步的研究。由於目前製備硒化鉍薄膜品質最好的方式為分子束磊晶法(Molecular Beam

Epitaxy, MBE), 可精準的控制薄膜厚度為幾個 nm 數量級。然而分子束磊晶法設備昂貴且製程耗時, 脈衝雷射蒸鍍具有實驗架構簡單與製程迅速的優點, 目前亦有文獻記載以脈衝雷射蒸鍍法成功製備硒化鈇薄膜[6-9], 因此我們希望藉由調整製程參數來製備出高品質的硒化鈇薄膜後, 將樣品拿去量測飛秒光激發-探測系統的實驗, 比較塊材與薄膜之間的差異性並估計薄膜的聲速。

#### 1-4 論文架構

本論文共分為五章, 第一章為緒論, 介紹硒化鈇特性以及製備硒化鈇薄膜的動機; 第二章為硒化鈇薄膜製備與特性量測; 第三章為飛秒雷射激發-探測系統; 第四章為實驗結果與討論; 第五章為結論與未來展望。

## 第二章 硒化鈹薄膜製備與特性量測

在本章中,我們利用脈衝雷射蒸鍍法有系統的製備出一系列不同條件的硒化鈹薄膜.再進一步的藉由 X 光繞射分析檢測薄膜的結構並分析薄膜成分。薄膜的表面平整度利用掃描式電子顯微鏡量測得到。最後利用霍爾效應量測出薄膜的載子濃度。

### 2-1 脈衝雷射蒸鍍(PLD)

#### 2-1-1 鍍膜系統與製程

我們薄膜的製備方法是採用脈衝雷射蒸鍍法,而實驗所使用的雷射蒸鍍系統如圖 2-1:

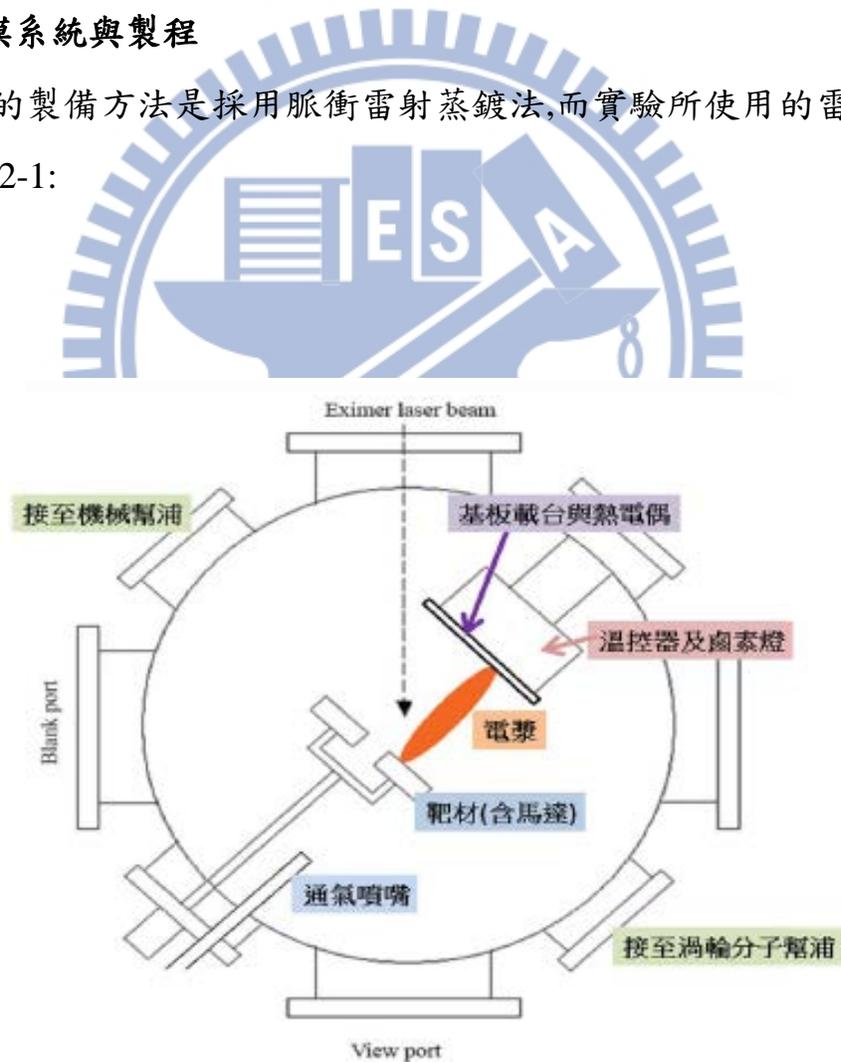


圖 2-1 雷射蒸鍍系統示意圖

### a. 系統操作

濺鍍系統是使用氟化氬(KrF)準分子雷射來做為雷射光源,波長為 248 nm,脈衝寬度為 20~30 ns,脈衝能量為 300 mJ/Pulse。將雷射光源透過焦距為 50 cm的聚焦透鏡,穿過窗口進入真空腔體,以約 45°角聚焦於靶材上,聚焦大小(Spot Size)以感熱紙量得 3 mm<sup>2</sup>。當高功率雷射照射到靶材表面上,靶材表面分子(或原子)會因吸收高能量而斷掉與靶材之間的鏈結,進而飛濺出去形成電漿(Plasma)。這群具有動能的分子(或原子)噴射至待鍍膜的基板上,失去動能從而吸附在基板上,然後從新鏈結成薄膜。基板溫度可由加熱器(鹵素燈和溫控器)來控制以達到我們想成長的溫度條件。

### b. 靶材準備

實驗所使用的靶材為 prof. Marin Gospodinov Crystal Growth Laboratory Institute of solid state physics Bulgaria Academy of science 所提供,樣品為常見布氏長晶法(Bridgman Method)所成長出的單晶(Single Crystal)。

### c. 基板的選擇

由於硒化鉍是屬於六角晶系(Hexagonal),故我們選用同樣也是六角晶系的 c 軸(0001)藍寶石基板來做為我們鍍膜使用的基板.由文獻 [10] 可得到硒化鉍的 a 軸=4.138 (Å), Sapphire(0001)面上的原子間距=4.794 (Å), 故晶格不匹配程度 (Lattice Mismatch)= $[(4.794-4.138)/4.794] \times 100\%=13.7\%$ 。

#### **d.基板清潔**

- 1.將基板置於丙酮中以超音波震盪器震盪 10 分鐘，清除基板表面之油污。
- 2.將基板置於甲醇中以超音波震盪器震盪 10 分鐘，清除基板表面殘餘的丙酮。
- 3.將基板置於去離子水中以超音波震盪器震盪 10 分鐘，清除基板表面殘餘之甲醇。
- 4.將基板從去離子水中取出並以氮氣槍吹乾。

#### **2-1-2 鍍膜條件**

一般來說在改變鍍膜條件上，會藉由改變雷射能量密度、基板溫度、鍍膜過程中通入的氮氣偏壓以及靶材到基板的距離或脈衝總發數等數個條件，來控制整個薄膜的成長過程。表 2-1 列了以下可能對薄膜成長造成影響的條件。

對薄膜可能造成的影響	鍍膜條件
雷射能量密度	晶相的成長(若能量過低，容易造成分子能量不足以聚合成具晶相之薄膜;若能量太高，則可能造成單次噴出的分子數量過多，沒有充分的時間讓分子聚合成膜)
雷射脈衝重複率	薄膜成長的晶體結構(其脈衝間隔讓薄膜分子有時間進行重組)
基板溫度	薄膜成長的晶體結構(讓分子有足夠能量進行排列)
通入之氬氣偏壓	藉由通入的氣體分子改變薄膜成分讓電漿氣體能夠集中噴射
脈衝總發數	薄膜厚度
靶材到基板的距離	薄膜成長的晶體結構(例如會因為距離過短而讓分子來不及做好排列)

表 2-1 PLD 可供調製參數及其對薄膜結構可能造成的影響

這邊我們實驗所選擇的鍍膜參數為基板溫度以及雷射能量密度。

首先改變基板溫度。適當的基板溫度能提供抵達基板的粒子足夠的能量，來進行排列並找到最低能量位置。整個系列的基板溫度由 150 °C 逐次提升至 300 °C，每次提升的溫度間隔為 25 °C。其他的鍍膜參數分別為脈衝總發數為 1800 pulse，雷射能量密度 9.975 J/cm<sup>2</sup>雷射脈衝重複率 2 Hz，靶距 4 cm，真空度控制在 4.0×10<sup>-6</sup> torr 以下。

利用 X 光繞射分析從溫度系列找出最佳條件後，將基板溫度設定在最佳溫度，接著改變一系列的雷射能量密度與來比較其之間的關係。

## 2-2 薄膜特性量測

### 2-2-1 X 光繞射分析

為了確認薄膜的結晶軸向及辨別薄膜成份，須使用 X-ray 繞射  $\theta$ - $2\theta$  的掃描(Surface-Normal Scan)來分析薄膜的結晶狀態。

#### I. 量測儀器

材料的結構及成份測定以 X-ray 繞射為主，本實驗室的 X-ray 繞射分析儀器為 REGAKU 二環式薄膜繞射儀，量測光源波長為 1.5404 Å，其功能主要為作  $\theta$ - $2\theta$  的量測。首先將薄膜樣品以黏土與載玻片將薄膜放置平整後再製於樣品座上，開啟直流馬達，讓基座的薄膜繞射面垂直軸做 360 度的旋轉。讓 X 光源經由一片單晶(或兩片單晶)將 X 光源之波長單色化後，再入射至薄膜樣品上。入射光與薄膜平面垂直軸夾角為  $\theta$ ，反射光與入射光的夾角為  $2\theta$ ，偵測器就置於  $2\theta$  角的位置(圖 2-2)。

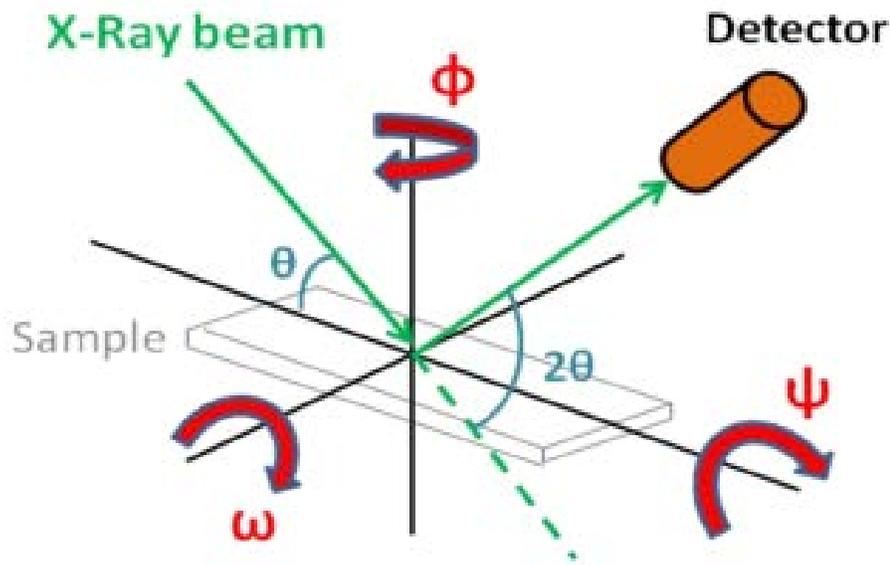


圖 2-2 X-ray 各掃描模式之轉軸示意圖

X光入射至薄膜樣品，相鄰晶面間的光程差為波長的整數倍，則該組(hkl)晶面對X光產生建設性干涉，此即布拉格繞射條件(Bragg Condition)：

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad \text{式(2-1)}$$

其中 $d$ 為(hkl)原子平面間的距離， $\lambda$ 為入射光波長， $\theta$ 為布拉格角，而 $n$ 為整數。

凡是符合此繞射條件的晶格平面，在空間中即顯現對應的繞射亮點，即倒晶格點(Reciprocal Lattice Points)。偵測器在入射平面上隨 $2\theta$ 角的改變而移動。若分布於空間中的繞射亮點與偵測器相交，則偵測器會接收到X光訊號，將訊號經過電腦處理進而繪出圖形。

## II. 量測結果

由於適當的基板溫度能提供抵達基板的粒子足夠的能量，來進行排列並找到最低能量位置，於此選擇改變不同的基板溫度來成長硒化鎵薄膜。圖 2-3 為不同濺鍍基板溫度下的薄膜 X 光繞射圖。

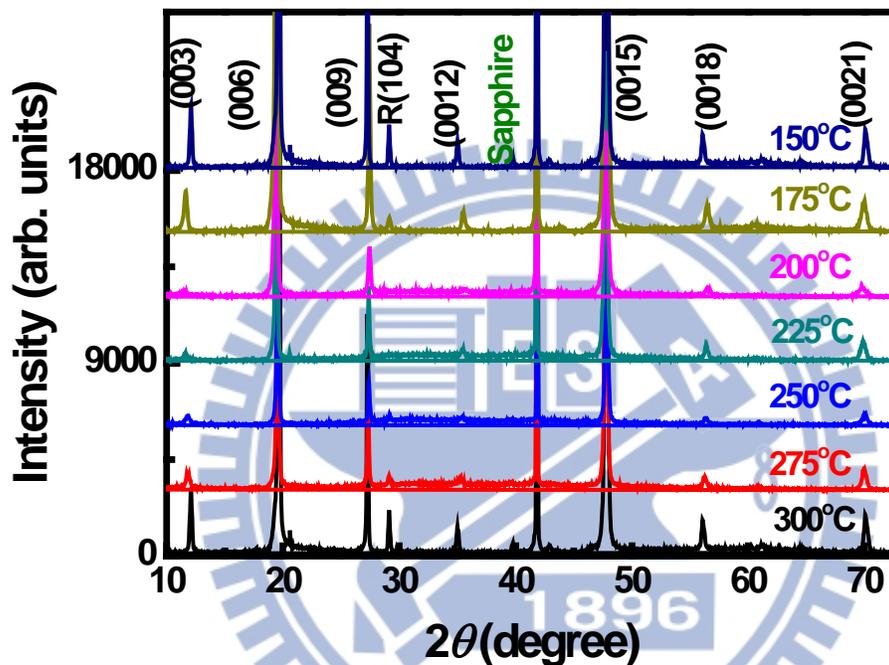


圖 2-3 不同基板溫度濺鍍Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>薄膜之X光繞射 $\theta$ - $2\theta$ 掃描圖

在硒化鉍的 X-ray 繞射  $\theta$ - $2\theta$  掃描中，R(104)的繞射峰不是屬於 c 軸的成長軸向，因此是我們所認定的”雜相” [11]。故以下討論將以 R(104)繞射峰的強度，來對薄膜品質分別做比較。將不同溫度下的 R(104)繞射峰強度彙整為圖 2-4。

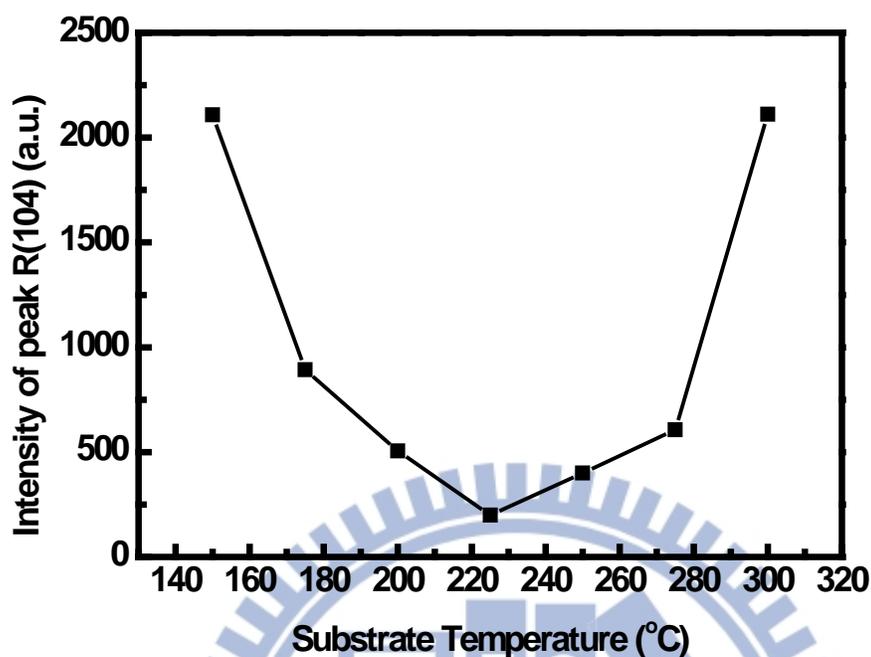


圖 2-4 不同基板溫度的 R(104)繞射峰比較

由圖 2-4 可看出R(104)繞射峰的強度趨勢在基板溫度為 225 °C時強度為最小，然而由圖 2-3 可看出(003)繞射峰的強度在 225 °C時會是最小值，但我們希望能夠成長出最純的晶格軸向的薄膜，因此我們初步判定在溫度的最佳條件應為基板溫度為 225 °C。接著我們改變不同雷射脈衝能量來作為鍍膜變因，這邊我們選用的能量範圍為 200 mJ~400 mJ，能量間距為 50 mJ。溫度的最佳條件應為基板溫度為 225 °C。接著是不同雷射能量的 X-ray 的  $\theta$ - $2\theta$  掃描圖：

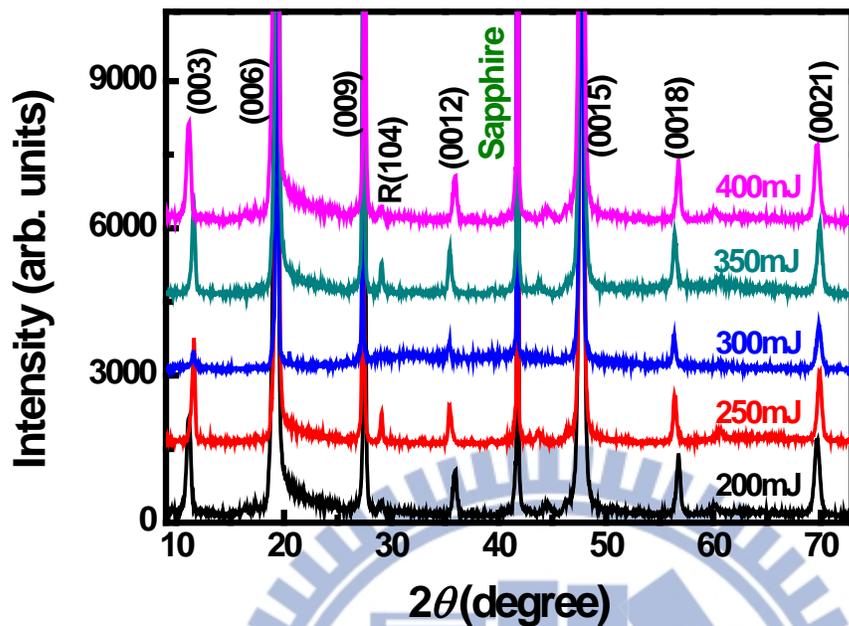


圖 2-5 不同雷射能量濺鍍 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 薄膜之X光繞射 $\theta$ - $2\theta$ 掃描圖

在圖 2-5 中可看出當雷射能量為 300 mJ 時，其雜相 R(104)的繞射峰仍為最小值，雖然在(0012)與(0018)繞射峰來看相對其他能量比較小，但我們依然以雷射能量為 300 mJ 作為我們此系列的最佳參數。最後，根據 X 光繞射  $\theta$ - $2\theta$  掃描可歸納出初步的結論:改變雷射能量並不會對我們的雜相抑制有太大的幫助，改變基板溫度可得到鍍膜的最佳化條件為:雷射能量 300 mJ、脈衝重複率 2 Hz、通入之氬氣偏壓  $10^{-6}$  torr、基板溫度  $225^\circ\text{C}$ 。

## 2-2-2 拉曼光譜分析

所謂的拉曼特性光譜是利用輻射能的吸收與釋放來量測的。對於光子入射至一晶體時，大部分的光子都會被晶體給反射、穿透甚至吸收，會有一部分光子發生彈性散射，此稱為雷利散射(Rayleigh Scattering)；另外也有一部分光子會與晶體聲子發生非彈性碰撞，這現象就稱為拉曼散射(Raman Scattering)。在拉曼散射的過程中，釋放聲子的是為史托克頻移(Stokes Shift)，吸收聲子則是反史托克頻移(Anti-Stokes Shift)。依據能量和動量守恆定律：

$$\begin{aligned}\omega_s &= \omega_i \pm \delta, \\ \mathbf{q}_s &= \mathbf{q}_i \pm \mathbf{k},\end{aligned}\quad \text{式(2-2)}$$

其中 $\omega_s$ 和 $\mathbf{q}_s$ 為散射光子頻率和其波向量， $\omega_i$ 及 $\mathbf{q}_i$ 是入射光子頻率及其波向量， $\delta$ 與 $\mathbf{k}$ 為聲子的頻率和波向量。

拉曼散射根據散射光與入射光頻率的相對值可分為兩種：

- (1) 史托克散射(Stokes Scattering)，發生於當入射光經樣品後放出部分能量造成分子振動能增加，使得散射光頻率低於入射光頻率。
- (2) 反史托克散射(Anti-Stokes Scattering)，發生於入射光經樣品後吸收一個聲子使分子的振動能減少，使得散射光頻率高於入射光頻率。

其產生之譜線稱為拉曼譜線(Raman Line)，而入射光與散射光的頻率差叫做拉曼位移(Raman Shift)，通常以波數( $\text{cm}^{-1}$ ，Wave Number)表示之。反史托克譜線與史托克譜線分別表示吸收與放出聲子過後的能量變化，故相對於入射光頻率呈左右對稱位移。但根據波茲曼分佈定律，大部分的分子在室溫附近是處於基態的能階狀態，因此史托克拉曼譜線遠強於反史托克譜線，通常光譜線上所量測的為史托克拉曼譜線，這些拉曼譜線表示各類分子的各種聲子模態。

當入射光的光子能量接近分子某一激發態與基態之能量差時，此物質會大量吸收入射光能量而要遷至激發態，再回到基態的較高能階，此時的拉曼散射光譜強度會比一般的拉曼散射(Normal Raman Scattering)的強度大  $10^3 \sim 10^4$  倍，稱之為共振拉曼散射(Resonance Raman Scattering)。圖 2-6 為共振型拉曼光譜與一般拉曼光譜之能帶比較圖。

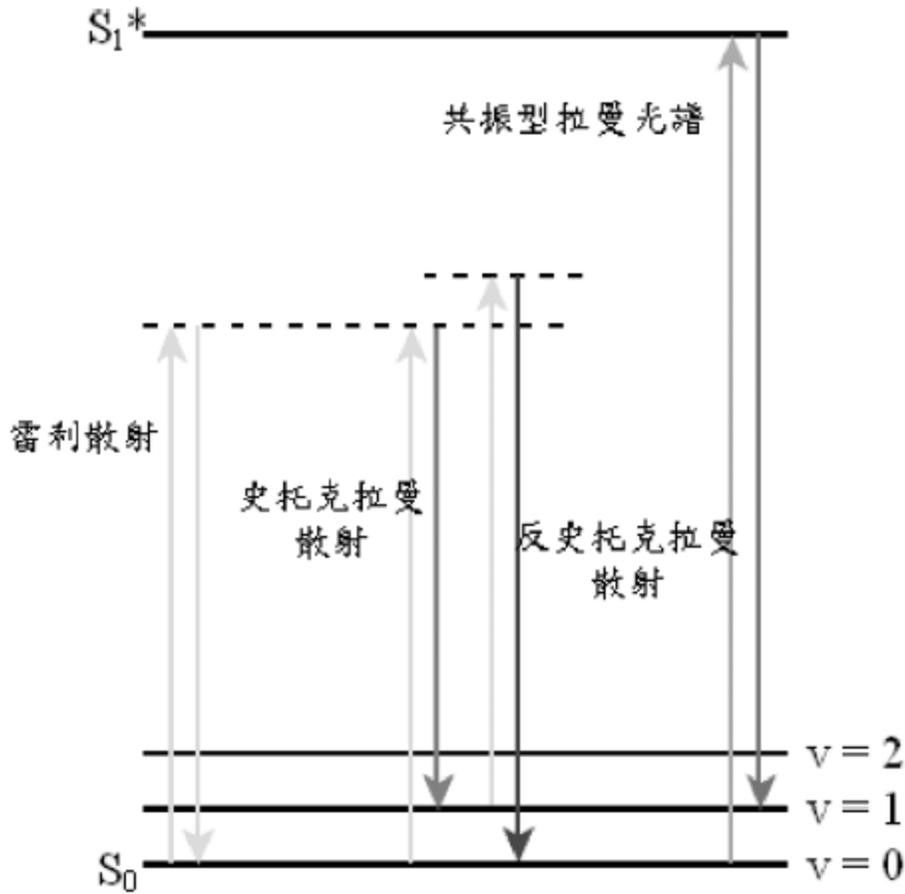


圖 2-6 共振型拉曼光譜與一般拉曼光譜之能帶比較圖[12]

W. Richter 等人[13]於 1977 年利用拉曼光譜觀察硒化鈹晶體的 Raman Active Mode，W. Cheng 與 S. F. Ren [14]也於 2011 年使用理論計算出 Raman Active Mode，結果如圖 2-7 所示，在  $72\text{ cm}^{-1}$ 、 $131.5\text{ cm}^{-1}$  和  $174.5\text{ cm}^{-1}$  處分別可以觀察到  $A_{1g}^1$ 、 $E_g^2$  和  $A_{1g}^2$  的聲子振動模態。

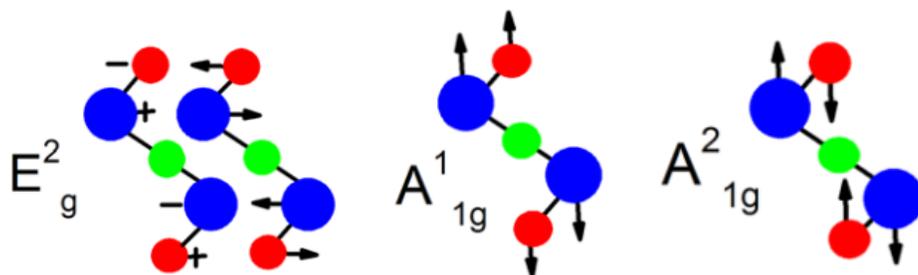


圖 2-7 各種形式的拉曼振動模態[11]

在拉曼光譜線中，頻率位移會與樣品的材料種類、結構和作用於樣品的應力有關[15]，實驗使用的雷射光源為氬氬雷射，波長 632 nm，輸出功率控制在 17 mW，量測範圍為  $100\sim 300\text{ cm}^{-1}$ ，量測時間為一次 60 sec，在此量測波段中， $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  的聲子振動特徵頻率  $126.6(E_g^2)$ 、 $174.4(A_{1g}^2)\text{ cm}^{-1}$ 。我們先列出單晶與參雜銅的硒化鉍晶體來比對我們成長的薄膜的拉曼特徵光譜是否有一致性的對應。此單晶與參雜銅硒化鉍是由我們超快載子動力學實驗室所提供。本實驗是在交通大學奈米電子大樓的 Alpha 300R 機台進行。

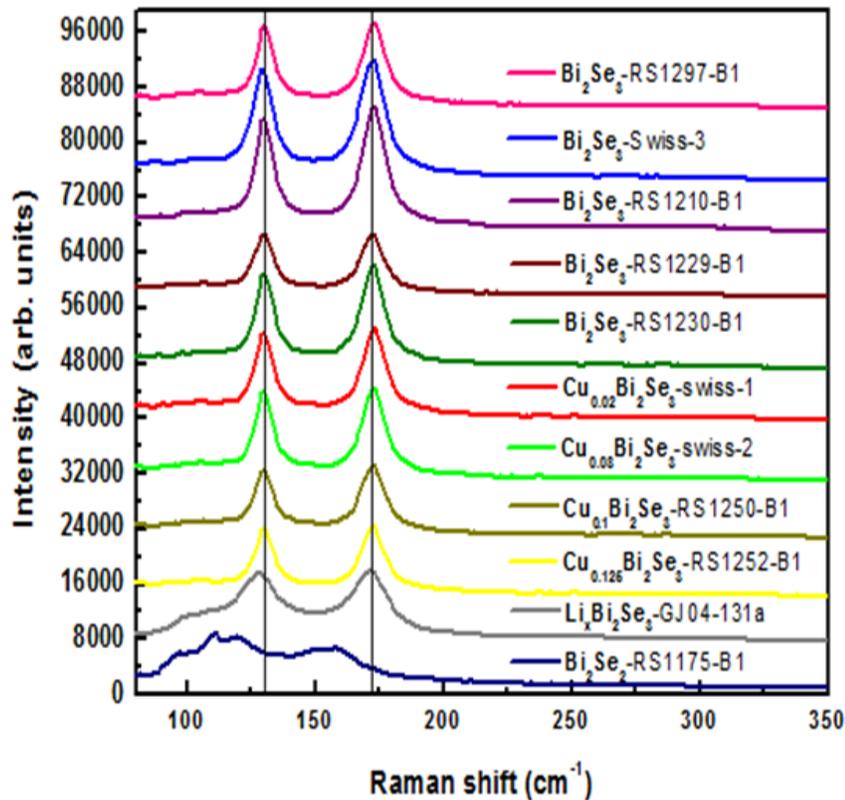


圖 2-8 單晶與參雜銅之硒化鉍晶體的拉曼特徵光譜圖

圖中可知單晶與參雜銅之硒化鉍晶體其聲子震動特徵峰的位置幾乎相同，都是在  $124 \text{ cm}^{-1} (E_g^2)$  和  $174.4 \text{ cm}^{-1} (A_{1g}^2)$  的位置上並且變化不大，其中特別注意的是最下面的單晶  $\text{Bi}_2\text{Se}_2$  晶體的特徵光譜，和單晶  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  晶體比起來，不但特徵峰位置整個向左偏移  $30 \text{ cm}^{-1}$  以外其強度也有相當幅度的減弱。接著則列出不同基板溫度的硒化鉍薄膜之拉曼光譜圖來比較。

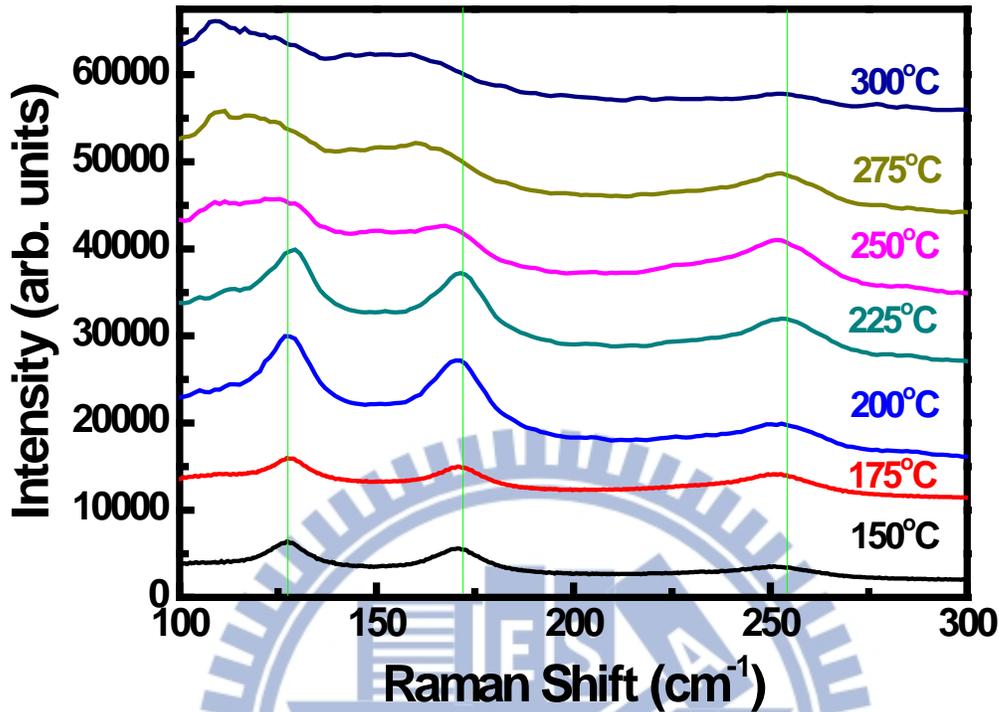


圖 2-9 不同基板溫度的硒化鉍薄膜之拉曼光譜圖

在本實驗中，我們可觀察到基板溫度從 150 °C 到 225 °C 這段溫度區間裡，在 126  $\text{cm}^{-1}$  和 174  $\text{cm}^{-1}$  各有一根散射峰，經比對後確認是單晶硒化鉍的  $E_g^2$  和  $A_{1g}^2$  的聲子振動特徵頻率。其散射峰強度隨著基板溫度的提升而增加，故可判別我們成長的硒化鉍薄膜的結構組成是在 225 °C 達到最佳化；然而當基板溫度從 250 °C 繼續提升至 300 °C 時，其原本的硒化鉍的散射峰強度整個衰減，並且經觀察發現其散射峰位置偏向圖 2-8 之最下面的單晶  $\text{Bi}_2\text{Se}_2$  晶體的位置。由此可知基板溫度在 250 °C 是一個晶體結構由  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  變為  $\text{Bi}_2\text{Se}_2$  的轉捩點。值得一提的是在 253  $\text{cm}^{-1}$  附近的位置有一根繞射峰，經文獻查證後得知是硒叢集系列的其中一種形式： $\text{Se}_8$  ring [16]。I.L.Li 等人 [17] 曾將非晶的硒成長在一種名為 Aluminophosphate Zeolite ( $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , IUPAC code AFI) 單晶，發

現到當硒結晶後會形成一個類似苯環結構的叢集，示意圖如下：

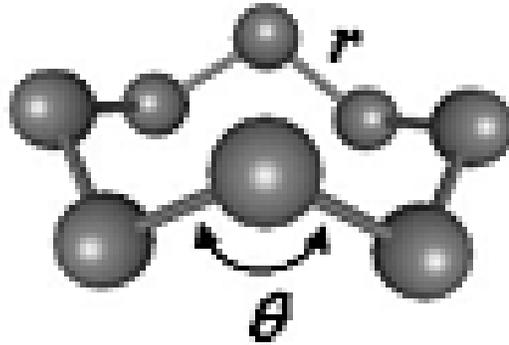
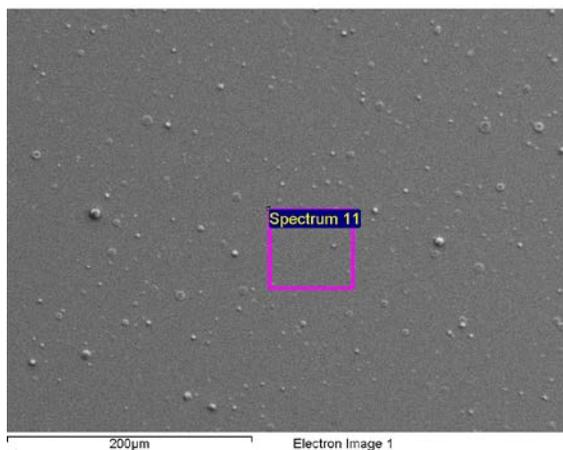


圖 2-10 Se<sub>8</sub> ring 結構示意圖 [17]

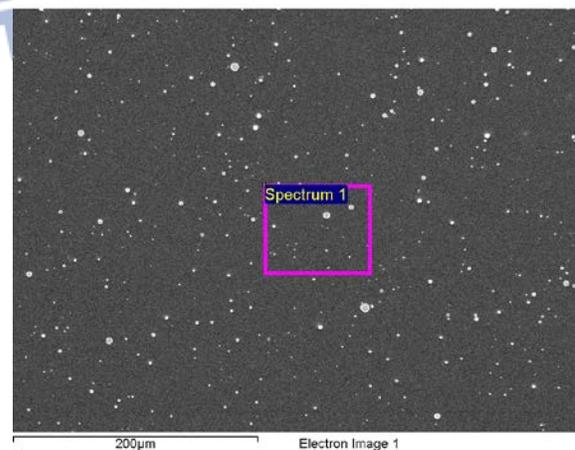
以上結果顯示出在鍍膜過程中逃脫出的硒原子再結晶過後於薄膜內部形成環狀的硒叢集。由於第五章的內容與Se<sub>8</sub> ring息息相關，因此把針對於Se<sub>8</sub> ring較為詳細的討論就放在第五章一併討論。

### 2-2-3 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)與能量散佈 X 光分析儀(Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS)分析

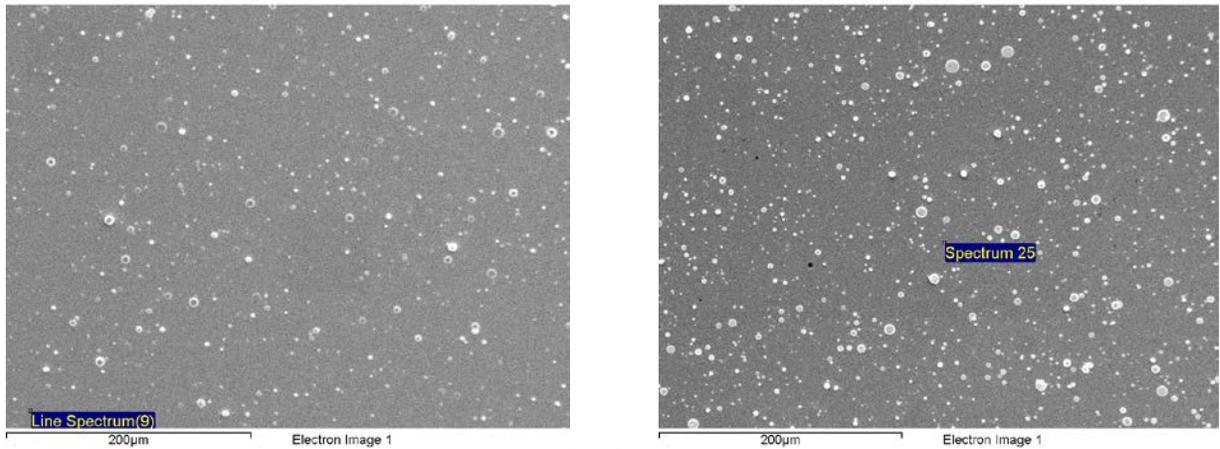
掃描式電子顯微鏡為主要使用在觀察試片表面型態、試片厚度量測、形成的顆粒尺寸大小以及密度等資訊。實驗所使用的 SEM 機台為 JEOL JSM-6700F 場發射 SEM。觀測時需注意電子容易聚集在試片表面以及像差的問題。操作電壓原設定為 15 kV，可以改變此數值來減緩電子束聚集表面而造成拍攝不易的問題。工作距離設定為 8 mm，這個距離會隨著表面粗糙度而有所改變，也可利用這個數值來進行解析度的調整。此台電子顯微鏡附加了能量散佈 X 光分析儀 EDS，電子顯微鏡的試片受到電子束撞擊，會產生特性 X 射線，這些特性 X 射線以一特定起飛角度經鈹窗而進入 EDS 偵測器而被偵測到。在短短數分鐘時間，完成選區的定性或半定量化學成份分析。我們所掃描的範圍是  $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ ，以下是不同基板溫度( $225\ ^\circ\text{C} \sim 300\ ^\circ\text{C}$ )的硒化鈹薄膜掃描式電子顯微鏡掃描圖。



225 °C



250 °C

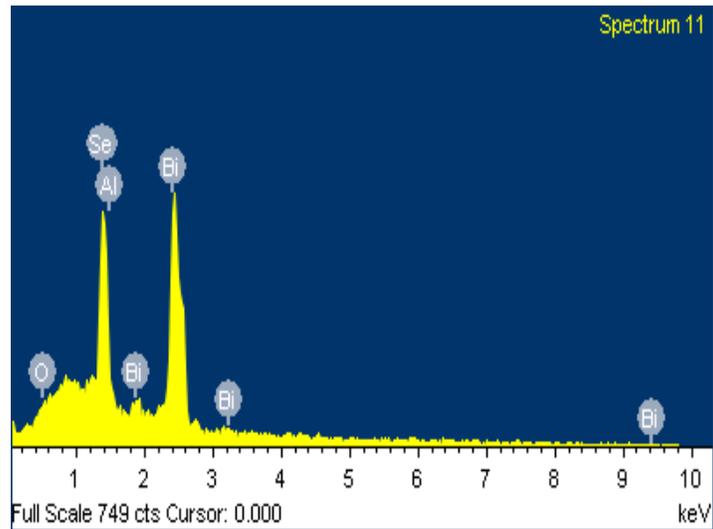


275 °C

300 °C

圖 2-11 不同基板溫度的硒化鉍薄膜 SEM 掃描圖

圖可看出當基板溫度上升時，表面會出現越多顆粒狀的叢集 (cluster)，因此我們推測出越高的基板溫度會導致薄膜的表面形貌 (surface morphology)。根據 L. Meng 指出，在使用脈衝雷射鍍膜的過程中，硒原子很容易逃脫出原本該成長的硒化鉍結構而導致薄膜呈現出鉍原子單獨以非晶 (Amorphous) 的型態存在於薄膜，使的薄膜呈現一種鉍富含 (Bi-rich) 狀態 [18]。而且基板溫度越高其現象越明顯。接下來先放上一張鍍膜最佳條件的能量散佈 X 光分析儀的成分解析圖後，再列出不同基板溫度下的 Se/Bi ratio 來比較其薄膜成分是否合乎化學計量 (Stoichiometric)。



Element	Weight%	Atomic Percentage
O <i>K</i>	5.76	20.91
Al <i>K</i>	22.91	47.36
Se <i>L</i>	21.60	17.90
Bi <i>M</i>	49.73	13.83
Totals	100.00	100.00

圖 2-12 基板溫度為 225 °C 的 EDS 掃描圖

我們將上圖表格內硒跟鉍原子的原子百分比(Atomic Percentage)挑出來再換算成  $\text{Se/Bi ratio} = 1.3$ ，相當接近於單晶的比例。接著我們從不同基板溫度的  $\text{Se/Bi ratio}$  圖來看其化學計量比。

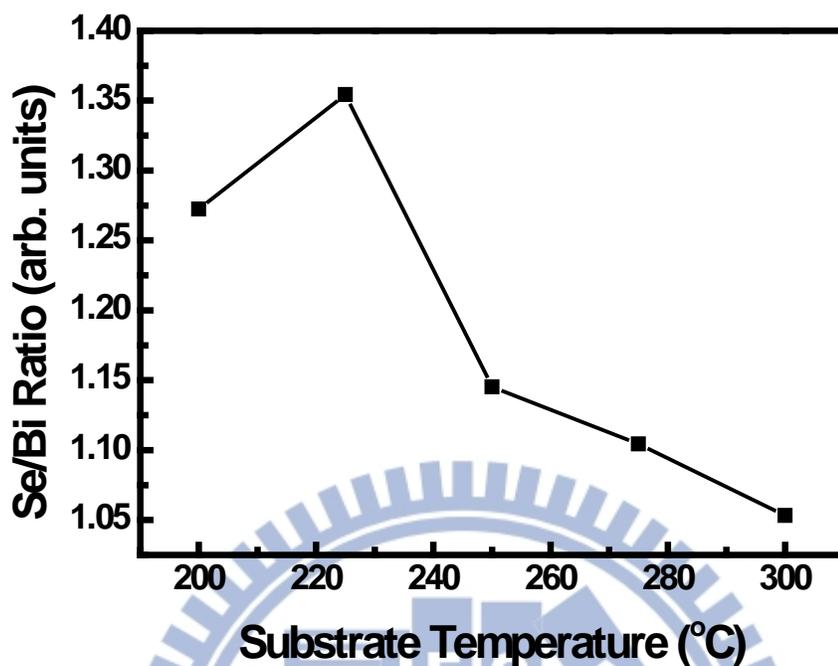


圖 2-13 不同基板溫度的 Se/Bi ratio 圖

可以觀察到在基板溫度越高時，硒跟鉍原子比例會越趨近於 1:1，這也呼應了前面所提到的現象：溫度越高，逃脫的硒原子數目多，導致硒化鉍薄膜之硒與鉍的比例越接近。

為了確認薄膜厚度，我們使用 SEM 的側拍功能，先將樣品背面以銅膠黏上後再放置在其專用的載座上並以 15 kV 的電壓來測量薄膜的剖面圖，得知樣品的厚度約為 120 nm。

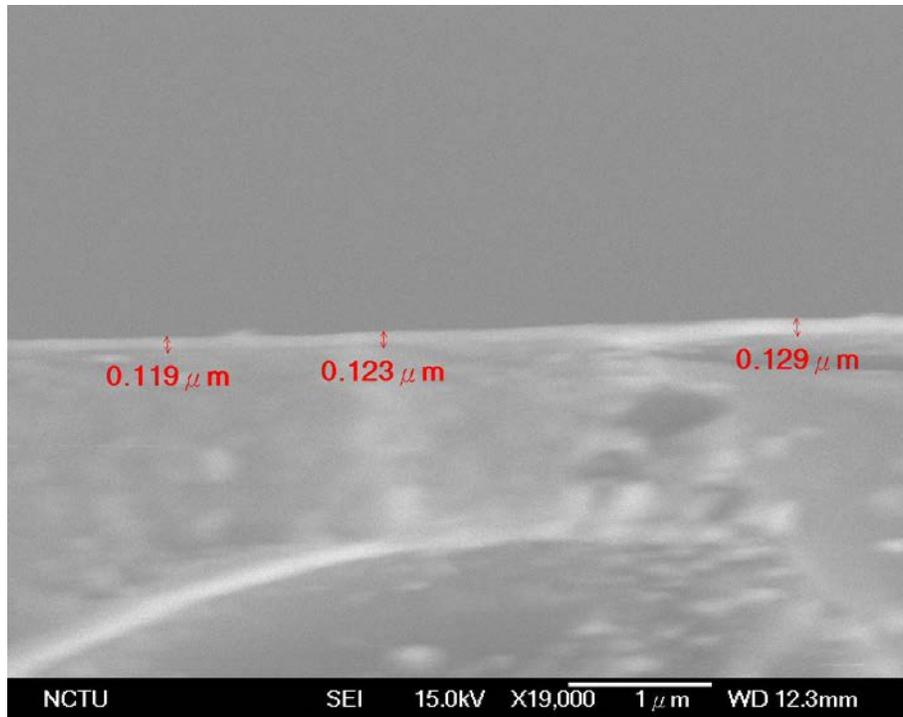


圖 2-14 基板溫度為 225 °C 的硒化鈹薄膜SEM側拍圖

#### 2-2-4 霍爾量測(Hall effect)

霍爾效應是用來判斷載子極性，載子濃度及載子遷移率很好的測量方式。如圖 2-15 所示[19]，原理如下：考慮一個寬度為  $d$  的 n 型半導體，沿著其  $+X$  方向通一電流，此導體中的傳導載子為電子，其漂移方向  $-X$  與電流方向相反，假設漂移速度為  $v_d$ 。同時在  $+z$  方向外加磁場  $B_z$ 。此時載子除了在  $x$  方向移動之外，也會受到勞倫茲力的影響而向  $-y$  方向累積，如式(2-3)所示。

$$F_B = qV \times B \quad \text{式(2-3)}$$

由於在  $-y$  方向載子的累積而感應出內建電場  $E_H$ ，此感應電廠會

隨載子累積的速度不停增強而產生一股排斥力直到  $y$  軸方向不再有淨電流的產生而可達到平衡。當內建電場強度與勞倫茲力達平衡時，電場為：

$$q \mathbf{E}_H = q \times \mathbf{v}_d \quad \text{式 (2-4)}$$

$$\mathbf{E}_H = \mathbf{v}_d \times \mathbf{B}_z \quad \text{式(2-5)}$$

在 $y$ 軸方向量得一電壓降，稱為霍爾電壓  $V_H = E_H w$ ， $w$ 為樣品寬度。又電流密度與載子漂移速度的關係式為：

$$\mathbf{v}_d = J/ne = I/neA \quad \text{式(2-6)}$$

上式中  $J$  為電流密度， $A$  為導體截面積， $n$  為載子濃度。將(2-6)式代回(2-5)式中，可得：

$$\mathbf{E}_H = (1/ne) \mathbf{J} \mathbf{B}_z = R_H \mathbf{J} \mathbf{B}_z \quad \text{式 (2-7)}$$

上式中  $R_H$  即為霍爾係數(Hall Coefficient)，其值可輔助我們判斷測量樣品載子的電性，若  $R_H$  值大於零則為 $p$ 型半導體，反之則為 $n$ 型半導體。此外我們亦可由上述關係式推得載子密度  $n$  與載子遷移率  $\mu$ ：

$$n = 1/eR_H = JB/eE_H = IB/eV_H A = IBw/eV_H A = IB/eV_H d \quad \text{式}$$

(2-8)

$$\mu = v_d / E_H \quad \text{式(2-9)}$$

反之，當載子濃度為電洞時，其漂移方向為  $+x$ ，傳導電洞因受勞倫茲力的影響而在  $-y$  方向堆積，進而生成一個  $+y$  方向的電場。因此利用所量得霍爾電壓的正負值以判斷導體中載子的極性:並可利用式(2-8)與式(2-9)求得載子濃度以及載子遷移率。

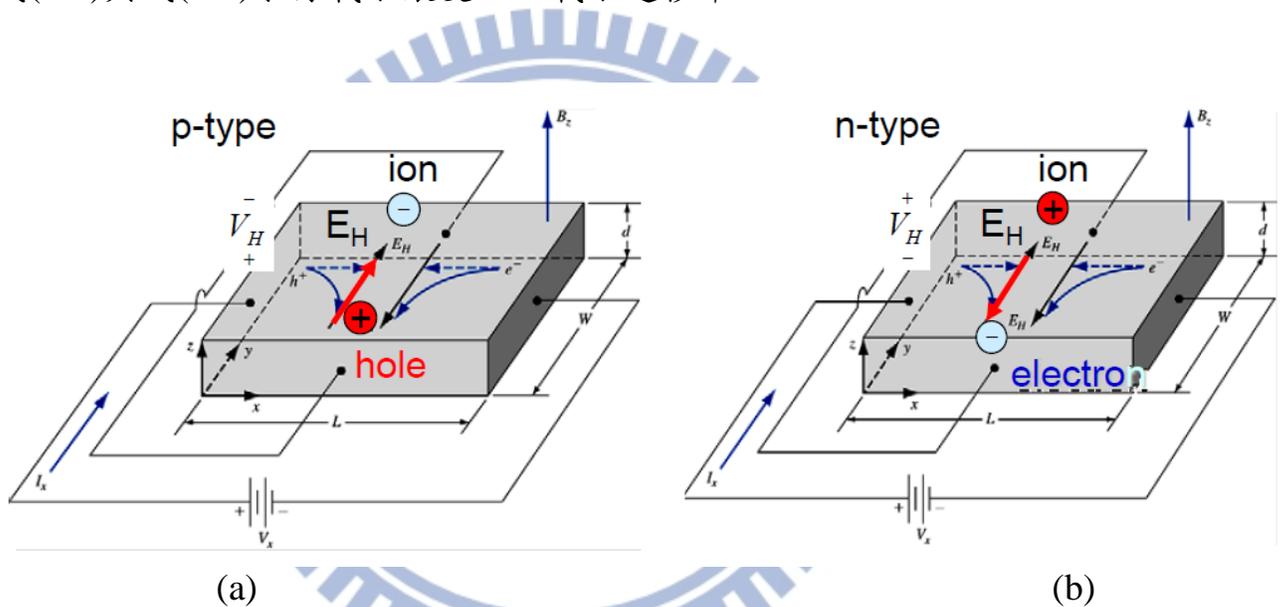


圖 2-15 霍爾量測示意圖(a)為 p-type (b)為 n-type [19]

為得到薄膜的載子濃度(Carrier Concentration)以及載子遷率(Carrier Mobility)與不同鍍膜條件下的關係，實驗上利用量測霍爾效應得到了初步的結果。圖 2-17 到 2-19 為不同基板溫度對載子濃度、電阻率與載子遷移率作圖。

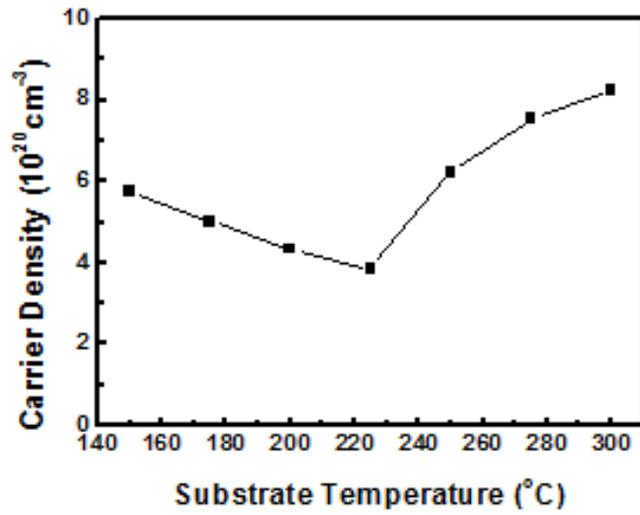


圖 2-17 不同基板溫度對其載子濃度

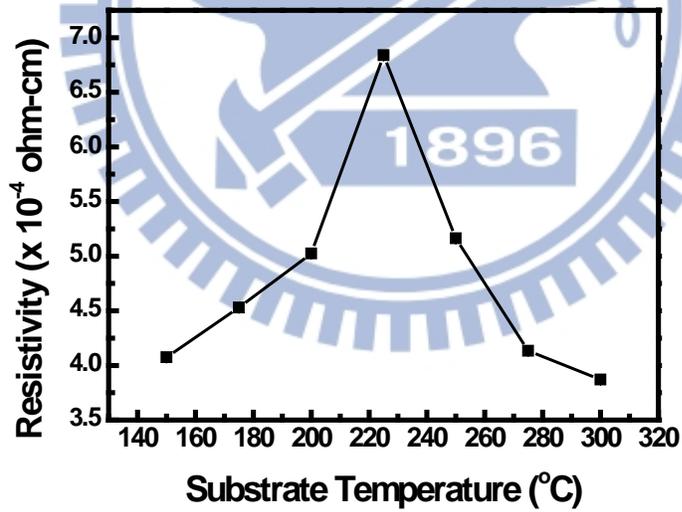


圖 2-18 不同基板溫度對其電阻率

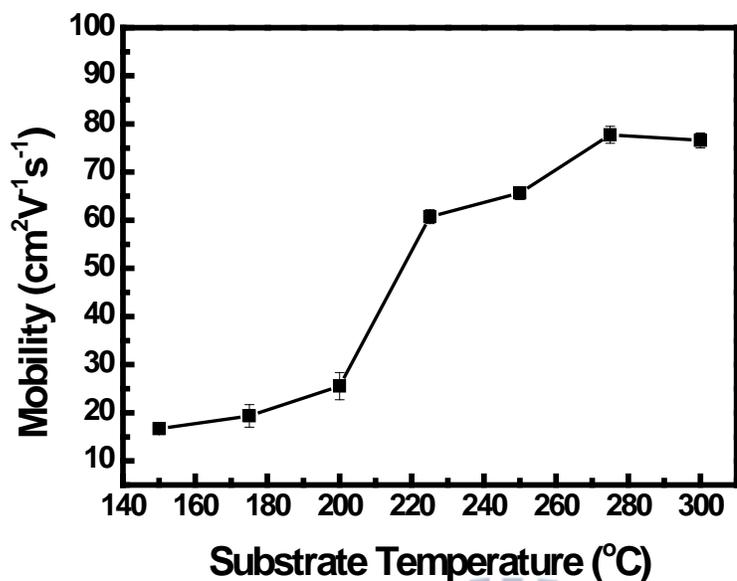


圖 2-19 不同基板溫度對其載子遷移率

比較上列三圖，可看出我們薄膜的載子濃度其數量級約在  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ ，在基板溫度為  $225^\circ\text{C}$  時為最小，電阻率為最高。這意味著在此溫度下成長出來的薄膜其硒空缺 (Se Vacancy) 較少，這可以對應先前量測的能量散佈 X 光測量儀之結果。因硒空缺較少代表有較少的鉍原子被釋放出而影響薄膜的化學計量。而載子遷移率，與文獻之對照大約也落在  $10\sim 100\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  之間，且趨勢也有一個良好的對應。但載子濃度落在  $10^{20}$  數量級也代表薄膜缺陷其實偏高。根據利用分子束磊晶 (Molecular Beam Epitaxy, MBE) 的研究團隊文獻指出，其成長出來的薄膜載子濃度大約落在  $10^{19}\text{ cm}^{-3}$  數量級 [20]。因此我們在此作一個初步總結：根據以上材料特性分析，可知當基板溫度越高其結構以及電性都會變差並且成為高鉍富含 (Bi-rich) 的硒化鉍薄膜。

### 第三章 光激發-探測 (Pump-Probe)量測系統

#### 3-1 激發-探測量測原理

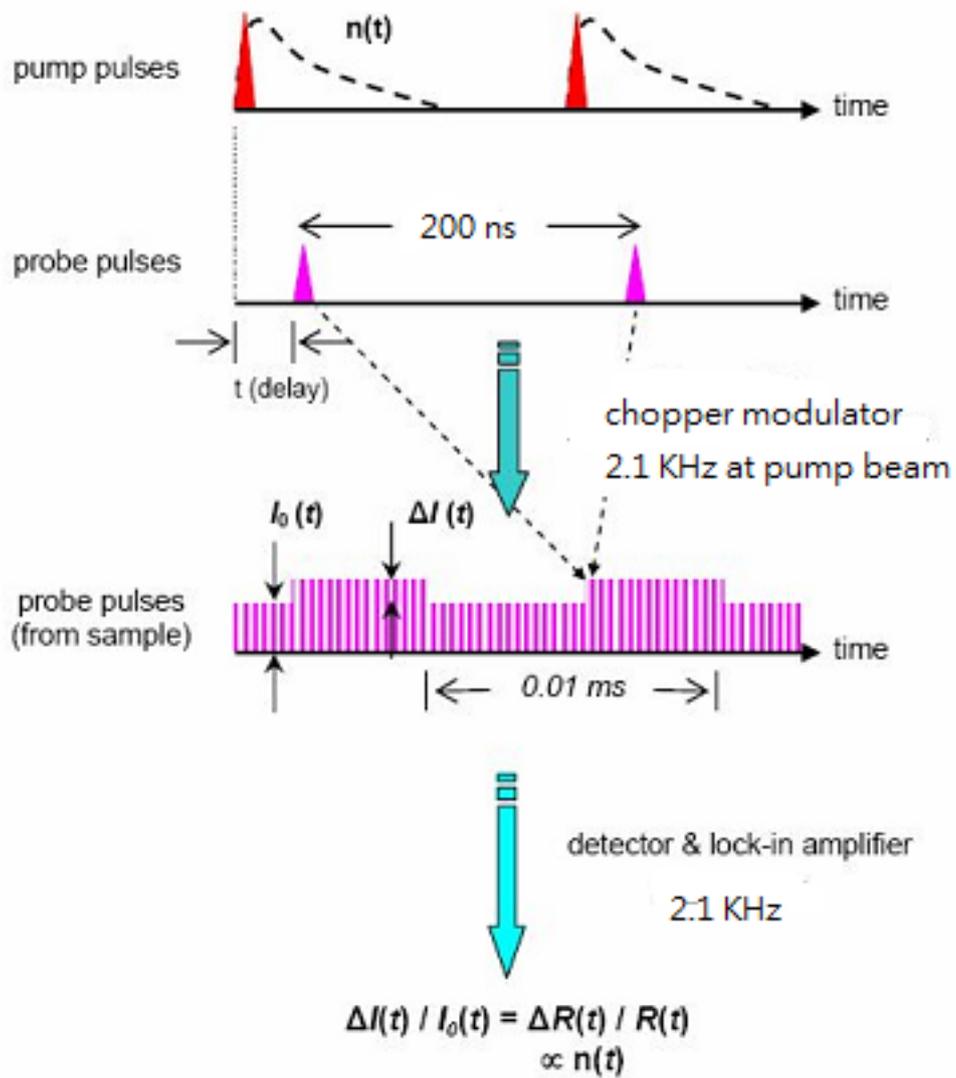


圖 3-1 激發-探測量測原理示意圖

在激發-探測實驗中，由雷射所產生的飛秒級脈衝雷射光，先經由分光鏡依 80%：20% 比率分成兩道光，較強的為激發光(Pump)，較弱的為探測光(Probe)。一開始，控制兩道光的光程為相同，使得兩道光同時到達樣品表面；當激發光照射在樣品表面時，會引發某個事件  $n(t)$  隨著時間做弛緩行為(Relaxation)，如激發電子、聲子、準粒子等，這個事件  $n(t)$  可以跟樣品反射率做關聯，而雷射的重複率約 5 MHz，即每 200 ns 會產生一個脈衝，故這個事件會每 12.5 ns 重覆一次；接著，藉著精準的改變探測光的光程，使得探測光可以領先或者延後激發光到達樣品表面，而由於激發光所引發的事件已經造成樣品的反射率有所改變，所以藉由光電偵測器量取探測光自樣品的反射率會跟著有所改變。但這個改變量非常的小約  $10^{-5} \sim 10^{-7}$ ，於是我們運用鎖相放大器(Lock-in Amplifier)，來去除背景雜訊及放大訊號，於是我們也在激發光的光路上，加上一個與鎖相放大器相同的調制頻率 311 KHz。所以在探測光與激發光入射樣品的時間差為  $t$  時，由鎖相放大器測得的電壓訊號如圖 3-1 的第三部份所示， $I_0(t)$  為 DC 電壓訊號，代表反射率強度  $R$ ，而  $\Delta I(t)$  為代表反射率的變化量  $\Delta R$ ，最後將  $\Delta I(t)/I(t)$  就會得到一個沒有單位的  $\Delta R(t)/R(t)$ 。最後只要控制探測光的光程從小於激發光，開始移動至與激發光相同，接著大於激發光，就可以量測出在事件被激發前後  $\Delta R(t)/R(t)$  的變化情形。

$$\begin{aligned} \Delta R/R &= R_{pump\ open} - R_{pump\ close} / R_{pump\ close} = (I_r/I_i)_{pump\ open} - \\ &(I_r/I_i)_{pump\ close} / (I_r/I_i)_{pump\ close} = I_{r\ pump\ open} - I_{r\ pump\ close} / I_{r\ pump\ close} \\ &= \Delta I/I_o \end{aligned} \quad \text{式(3-1)}$$

其中

$$(I_i)_{pump\ open} = (I_i)_{pump\ close} = (I_r)_{pump\ close} \doteq I_o$$

另外，如上述中提到，雷射的重複率為 80 MHz，及脈衝間的時間為 200 ns，如果樣品中的弛緩時間大於脈衝間的時間 200 ns 的話，我們會看不到樣品全部的弛緩行為。

### 3-2 激發-探測量測系統

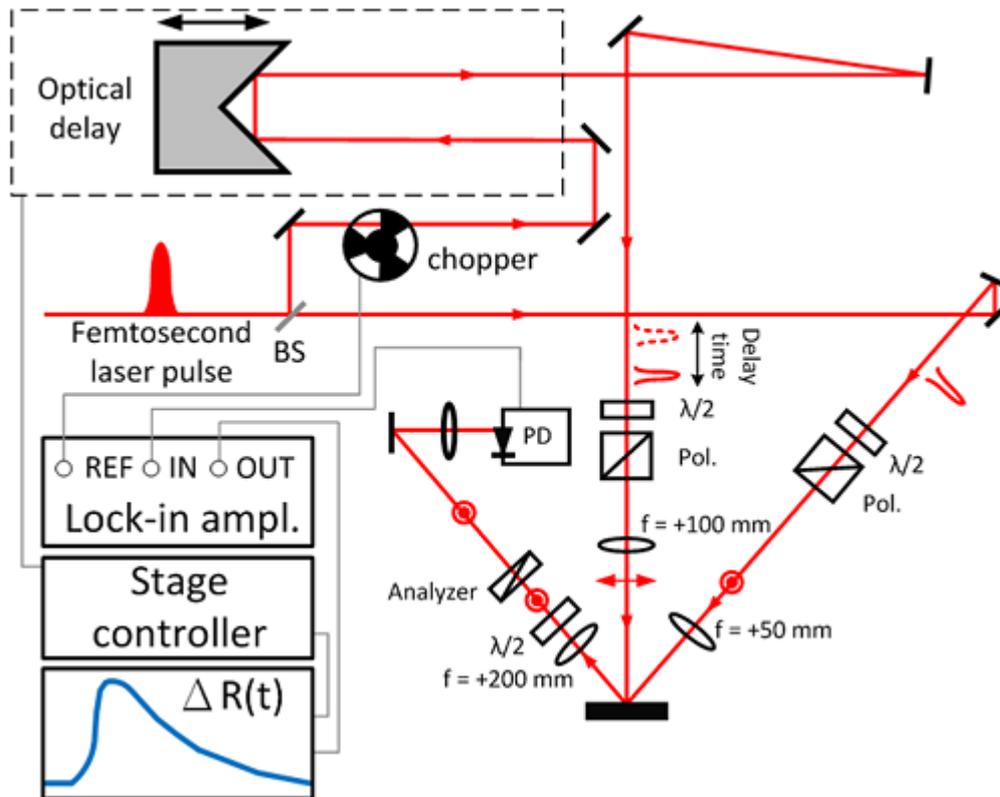


圖 3-2 激發-探測量測系統

激發-探測量測系統如圖 3-2 所示，雷射源為鈦藍寶石雷射 (Ti:Sapphire Laser)，鎖模後出光中心波長為 800 nm，脈衝寬度 100 fs，脈衝重複率為 80 MHz。

當光進入系統前，會先經過一組稜鏡對，作為色散補償(Dispersion Compensation)，雖然我們的出光時的脈衝寬度為 100 fs，但因為經過了許多光學元件，例如透鏡、反射鏡、聲光調制器(AO modulator)、真空腔體的玻璃等，這些都會產生色散效應(Positive Group Velocity Dispersion)，使得脈衝變寬成數百個 ps。所以我們運用稜鏡對作 Negative Group Velocity Dispersion，透過調整光在稜鏡對中所走的光程，來抵銷眾多光學元件所引起的色散效應，理論上可以完全抵銷而恢復原始的脈衝寬度。接著，雷射光依 8:2 的比率分成強弱兩道光，較強的為激發光，較弱的為探測光。

激發光會經過一個聲光調制器，這個地方用的聲光調制器與傳統的截波器相同作用，目的是為了對激發光作調制，激發光被聲光晶體中所形成的光柵散射，控制聲光調頻率可以使得被調制後的激發光，產生固定頻率的亮暗調制，而我們調制頻率為 2.1KHz，同時也給鎖相放大器相同的調制頻率。雖然聲光調制器可以達到比截波器更高的頻率，但是因為聲光晶體的厚度相當厚，所以會產生很嚴重的色散效應。

接著**激發光**會經過時間延遲裝置(Time Delay Stage)，這個延遲裝置是由高精密平移台與平行反射鏡組成，透過控制精密平移台的移動位置與距離，可以控制激發光與探測光到達樣品表面的相對時間，以

達時間解析的功能。我們所使用的精密平移台為 Newprot M-IMS600CCHA。

探測光一開始也會經過一個與激發光路上完全相同的聲光調制器，但在這個調制器上，我們並不會加上調制頻率，只是為了使激發及探測光的散情形完全相同，如此一來，我們運用稜鏡對做色散補償才能夠達相同的效果。接著，探測光會經由分光鏡在分成兩道光，其中一道經過一個偏振片後，直接導入光偵測器做為參考訊號(Reference)，而另一道則是與激發光相同，透過半波片、偏振片，控制偏振方向與光強度。

探測光經由樣品表面的反射光(此訊號稱為樣品訊號 Signal)，導入光偵測器(Photodetector)，另外透過調整偏振片可控制參考訊號強度，在這裡我們控制參考訊號為樣品訊號的兩倍，則光偵測器中的相減電路會將樣品訊號減去參考訊號(Signal-Reference)後，將光訊號轉成電壓訊號，減去參考訊號可避免雷射光源長時間量測時，功率的不穩定所產生的雜訊。電壓訊號再經由鎖相放大器(Lock-in Amplifier)及多功能電表(Multimeter)，再透過電腦 LabView 軟體控制，就可以達到自動化量測與初步數據處理。

### 3-3 時間延遲零點與脈衝寬度

本實驗中除了精準的控制兩道光路間的光程差，當兩道光的光程差為零時，激發、探測光脈衝於時間上同時到達樣品表面，我們定義此時間點為時間延遲零點；另外到達樣品時的脈衝寬度也會影響我們的解析度，脈衝寬度越小，我們能夠解析出更快的弛緩行為。首先介紹如何決定時間延遲零點。在圖 3-2 中，我們架設了具有放大鏡頭的 CCD 與監視器，可以直接觀測激發及探測光點在樣品表面的空間重合情形，以求良好的重合狀況。為了尋求時間上的延遲零點，我們使用一個非線性晶體 BBO (Beta-Barium Borate)。此二階非線性晶體的特性為，當符合產生二倍頻的角度及偏振下，會吸收兩道頻率相同的激發光與探測光，而產生二倍頻的藍光(400 nm)。我們運用此種特性，於原本要放樣品的位置，換上 BBO 晶體，接著掃描完整的時間延遲，於偵測到最強的藍光訊號時的位置，就是兩道脈衝在時間上最為重合的位置，所以我們就定義此位置為時間延遲零點。

另外我們也可以透過 BBO 晶體估計入射樣品前的脈衝寬度，當我們移動時間延遲裝置使得兩道脈衝重合最好時，將得到最強的二倍頻藍光，而若是兩道脈衝在時間上略為不重合時，所測得的藍光訊號將變弱。我們透過光電倍增管(PMT)，量測藍光訊號對時間延遲的變

化關係，可以估算出脈衝寬度。同時可透過調整稜鏡對的位置，作色散補償，將脈衝寬度補償至最小。實驗上所得到壓縮後的脈衝寬度約為 90 fs。

### 3-4 激發-探測量測方法與步驟:

在系統架設完成後，我們就可以開始激發探測光譜量測，實驗步驟如下：

#### 1. 雷射開機:

雷射開機後，確認雷射為鎖模狀態，記錄開機時間、雷射出光功率、光點狀況及位置。確認雷射已達穩定後，可降低實驗時的雜訊與誤差。

#### 2. 黏貼樣品:

將樣品用雙面碳膠帶黏貼製銅座上，因為碳膠帶有一定的度，所以在黏貼樣品時必須盡量將樣品壓緊、貼平，以避免樣品與銅座接觸不良，導致控溫上的誤差。

#### 3. 對光:

將樣品貼好後，置入真空腔內。接著調整系統光路，確保激發光與探測光皆能準確入射樣品表面，並調整反射鏡，使得探測光經由樣品表面的反射光，能完全入射至光偵測器中，並避免激發光進入偵測器中，影響實驗量測結果。待光路確認無誤後，開啟真空幫浦，將真空

腔抽真空至  $10^{-6}$  torr。

#### 4. 室溫光譜量測：

於實驗進行中，我們透過光功率計量測激發與探測光的功率，並透過偏振片與半波片調整兩道光線的偏振方向及功率，在本實驗中，採用的功率為 15 mW 與 1 mW，而兩道光線的偏振方向調成互相垂直，並於偵測器前加上一偏振片，避免激發光進入光偵測器；另外也必須調整參考訊號的大小，使得參考訊號是樣品反射訊號的兩倍大，讓光偵測器能順利降低雷射背景雜訊的影響。至於光的重合我們則是利用 CCD 做觀測，但是由於光路無法達到完全的精準無誤會造成光點有所偏移，所以為了避免時間延遲裝置在移動過程中，因為光路無法達到完全的精準無誤而造成光點有所偏移所造成的誤差，一般實驗時調整光點大小，使得激發光點大於探測光點，如此一來，即使在時間延遲過程中光點有所細微偏移，都可確保探測光點仍與激發光點重合，而不會移出激發光點外。

## 第四章 實驗結果與討論

### 4-1 光激發-探測量測硒化鉍薄膜的瞬時反射率振盪訊號之分析

在本小節裡，我們將利用時間解析激發-探測量測最佳條件的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜，得到隨瞬時反射率變化延遲時間(Delay Time)變化之結果，並說明薄膜所量測出的載子動力學行為。

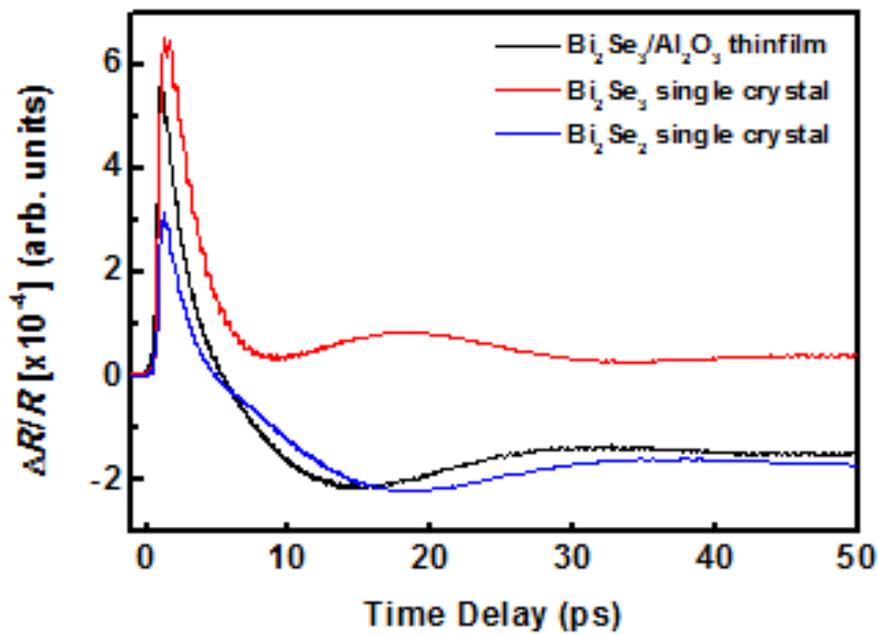


圖 4-1  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜與單晶以及  $\text{Bi}_2\text{Se}_2$  在延遲時間-1~50 ps 區間的

$\Delta R/R$  訊號

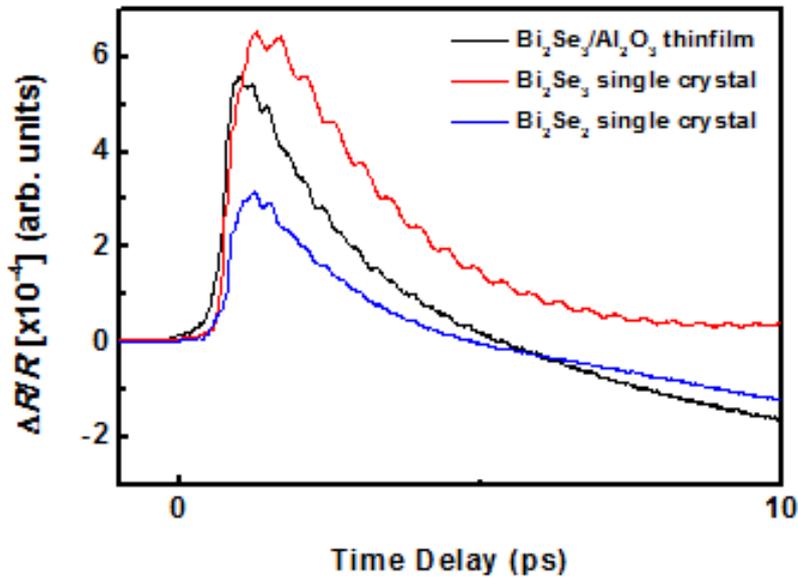


圖 4-2  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜與單晶以及  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  單晶在延遲時間 -1~10 ps 區間的  $\Delta R/R$  訊號

由圖 4-1 與圖 4-2 可看出薄膜在低頻的振盪行為是相當接近單晶  $\text{Bi}_2\text{Se}_2$  的結果，並且在高頻的振盪訊號也比單晶  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  要來的弱。並且發現  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜與  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  單晶整體的振盪行為相似。

#### a. 熱載子動力學(Hot Carrier Dynamics)

首先我們先探討時間延遲大約在 0~1 ps 時的  $\Delta R/R$  訊號的峰值，當激發光照射到樣品後，會將載子由價電帶(Valence Band)躍遷至導電帶(Conduction Band)，且激發的載子數量是和激發光的單位雷射通量密度(Power Fluence)有關。通量密度越大，被激發到導電帶的載子數

目越多。而此時被激發到導電帶的載子被稱為熱載子(Hot Carrier)。

這些熱載子會藉由各種不同的方式來回到價電帶，其中較為常見的方式有：

1.熱載子自身釋放能量至價帶：此時載子會藉由熱能化(Thermalization)與釋放能量從激發態到探測態。

2.熱載子藉由與晶格碰撞釋放熱能：有些熱載子將熱能傳遞給晶格使其晶格獲得能量而振動，而有兩種聲子振動模式，分別為同調光頻聲子(Coherent Optical Phonons)以及同調聲頻聲子(Coherent Acoustic Phonons)。而我們可以由圖 4-2 看到樣品訊號在時間延遲為 0~1 ps 之間的  $\Delta R/R$  訊號行為是由一根極大的繞射峰與高頻訊號的綜合表現，而高頻訊號在時間延遲 0~50 ps 間都有出現，就是所謂的同調光頻聲子。

### **b.同調光頻聲子(Coherent Optical Phonons)**

高頻的振盪模式為同調光頻聲子。當脈衝探測光訊號打到單位硒化鋇晶胞上時，會使單位晶胞產生縱向的振動膜態，並由探測光感受到電容率的變化再對應為反射率隨時變的變化。經過計算可得薄膜的高頻振動頻率的大小約為 2.06 THz，與單晶硒化鋇拉曼量測的  $A_{1g}^1$  振動模式頻率大小接近(2.16 THz)，屬於縱波(Longitudinal Wave)。

如圖 4-3:

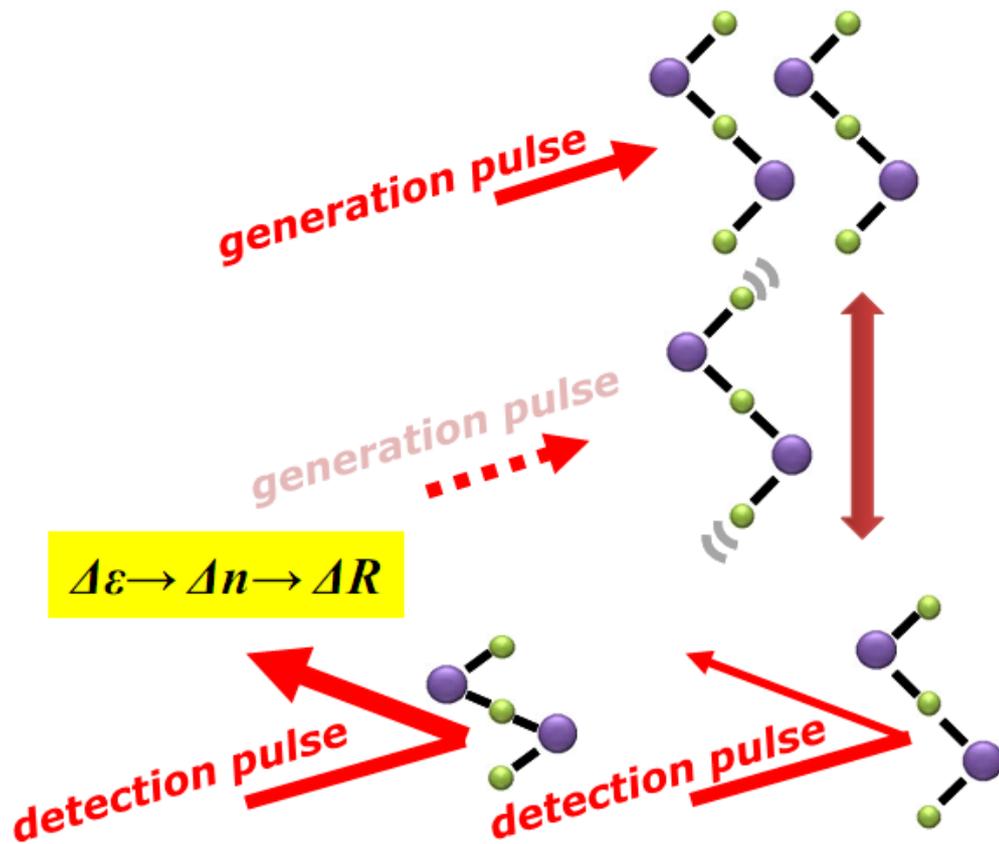


圖 4-3 同調光頻聲子作用示意圖

### c. 同調聲頻聲子 (Coherent Acoustic Phonon)

上述的低頻震盪訊號即為同調聲頻聲子。其作用原理為當一道脈衝激發光訊號達到樣品表面時會將其能量傳給晶格使其獲得動能並將能量傳遞給內部的晶格。當第一道脈衝探測光訊號打到內部已經接收到能量的晶格時會感受到與激發光不同的訊號，此訊號被接收後會反映在樣品電導率的變化上，再反映至反射率的變化。此晶格間的震動為橫向振動，故稱橫波 (Transverse Wave)。如圖 4-4:

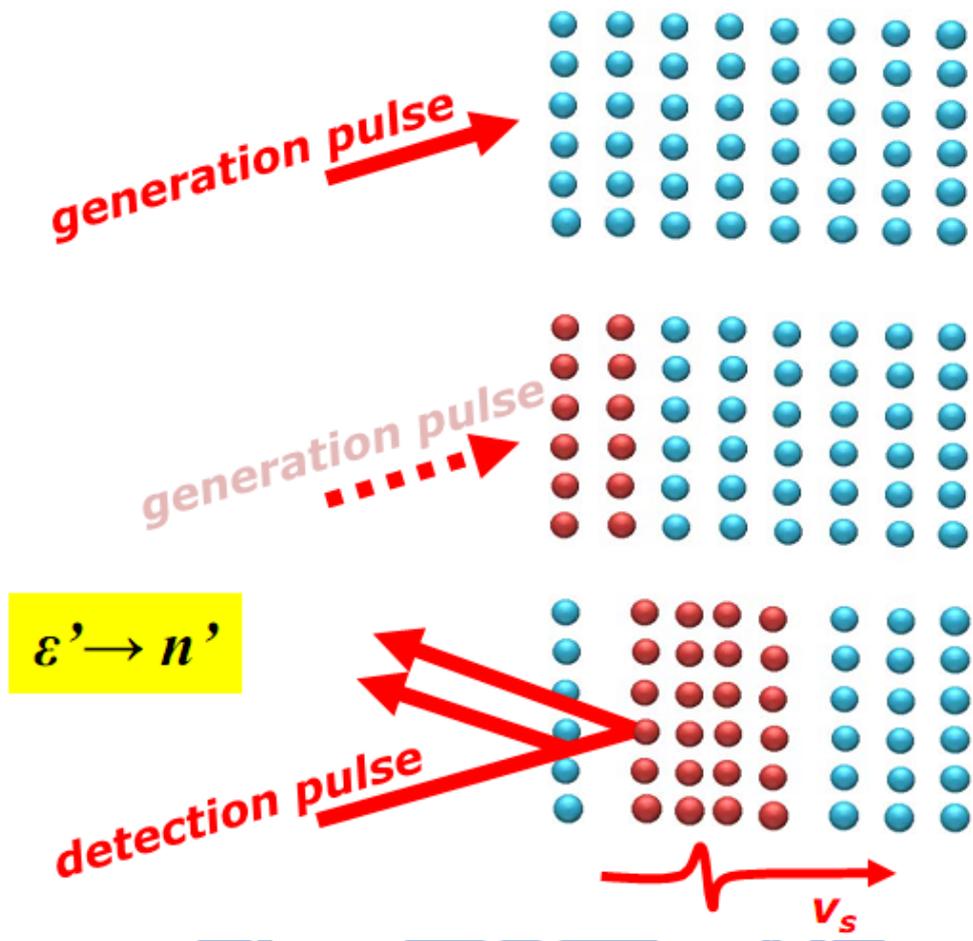


圖 4-4 同調聲頻聲子示意圖

#### d. $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 薄膜與 $\text{Bi}_2\text{Se}_2$ 單晶的 $\Delta R/R$ 訊號相似振盪行為之探討

由圖 4-1 我們發現  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜的  $\Delta R/R$  訊號與  $\text{Bi}_2\text{Se}_2$  的  $\Delta R/R$  訊號的振盪行為相似。根據國外同樣也是利用脈衝雷射蒸鍍法鍍膜的以色列研究團隊使用 EDS 縱深分析發現在表面的鉍原子與硒原子的原子百分比率接近於 1:1; 然而當 SEM 電子加速電壓增加時，內層的鉍硒原子百分比變回了 2:3 [21]。如圖 4-5 所示:

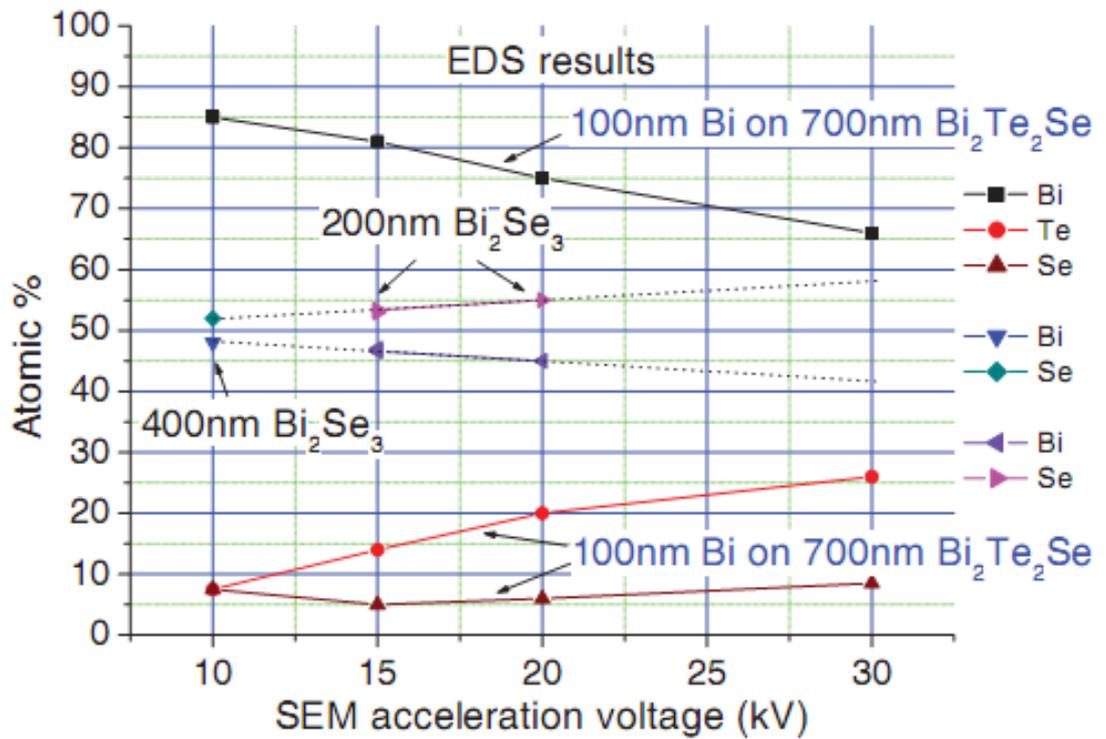


圖 4-5 不同電子加速電壓的碲鉍原子百分比率圖[21]

故由上圖可知薄膜表面呈現的是Bi-rich的 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 狀態，我們飛秒光激發探測系統的激發光波長是 800 nm，根據文獻指出碲化鉍在 800 nm波段的穿透深度經計算約為 23.5 nm[22]，而我們薄膜厚度經量測約為 120 nm，因此激發光在穿透 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 薄膜約 23.5 nm後即反射，導致我們量測出來的訊號只有在薄膜的表面，才會看到 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 薄膜與 $\text{Bi}_2\text{Se}_2$ 單晶的行為相似。

### e. 利用形變脈衝傳遞「Strain Pulse Propagation」理論估計 薄膜聲速

「形變脈衝的傳遞」模型則是在近幾年來於許多材料研究文獻中，最常被認為是形成同調聲子的機制[23-24]；此理論是由 C. Thomsen 研究團隊於 1984 所提出[25]。首先，我們實驗的情形是一個脈衝時間小於一皮秒( $\sim 10^{-12}$  s)的短脈衝入射至樣品表面，樣品吸收了激發光脈衝的能量後，因為溫度差產生了應力，最後造成一個形變，如脈衝般以聲速的速度由表面向裡面傳遞；這種晶格的振動的傳遞就是一種同調聲子產生的機制，如圖 4-6 所示：

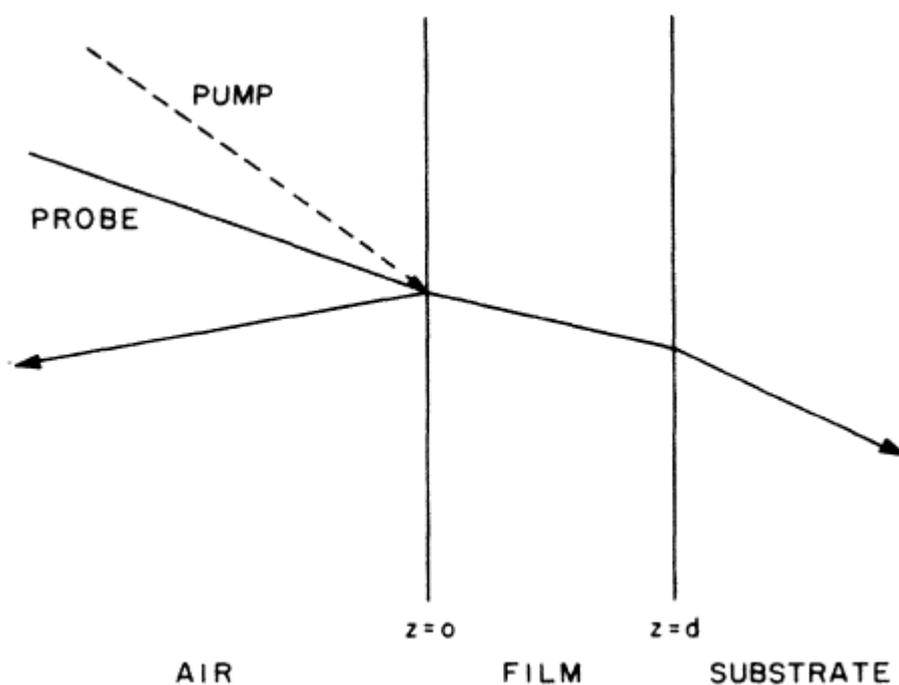


圖 4-6 形變脈衝傳遞示意圖

由 C. Thomsen 於文獻中提到的同調聲子振盪週期與探測光波長的關係中推導出的式子：

$$\tau_f = \lambda / 2nv_s \quad \text{式(4-1)}$$

其中  $\tau_f$  為振盪週期， $\lambda$  為波長， $n$  為樣品折射率， $v_s$  為聲速。

由圖 4-1 可知振盪週期  $\tau_f$  約為 30 ps，樣品折射率  $n$  經文獻查知為 7[26]，代入激發光波長  $\lambda$  為 800 nm 後可算出樣品聲速約為 1996.3 m/s，與文獻查得的值 2000 m/s 幾乎相同[27]。

## 4-2 單晶與薄膜碲化鉍的聲子振動頻率比較

為了要看到低頻的聲子振動膜態，我們將光激發-探測實驗所得的隨時間延遲的反射率訊號的變化圖快速傅立葉轉換(Fast Fourier Transform, FFT)得到圖 4-7:

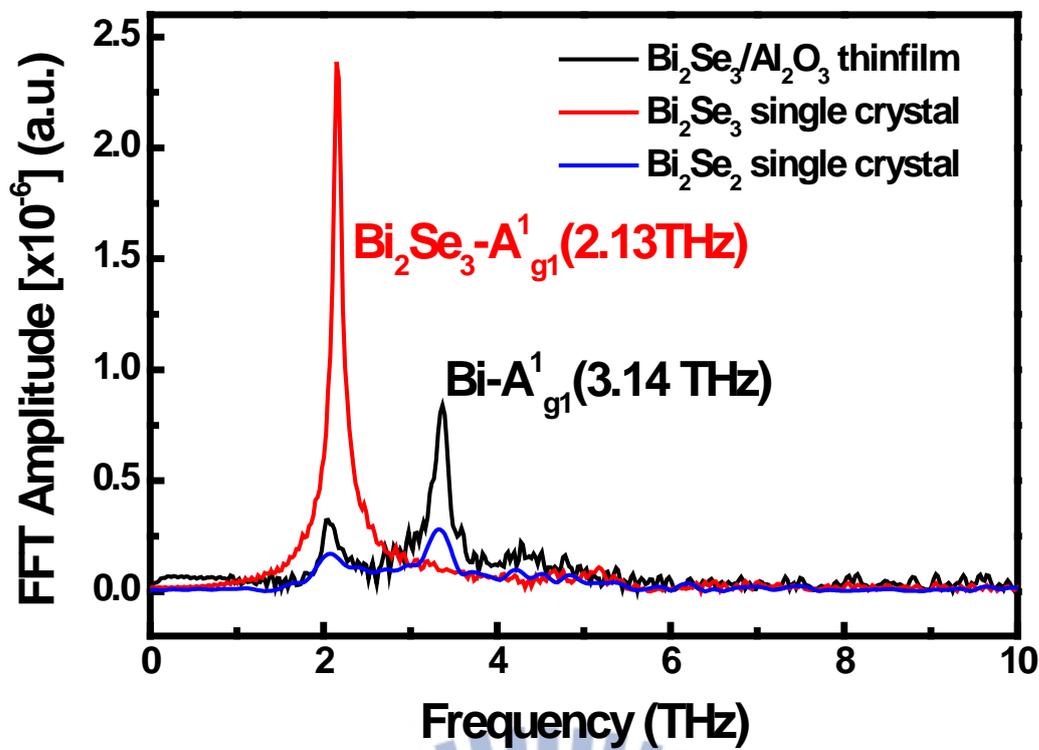


圖 4-7 單晶與薄膜硒化鉍的快速傅立葉轉換圖

上圖之紅線是單晶硒化鉍的訊號，在 2.13 THz 處有一個極強的散射峰為  $A_{1g}^1$  的聲子振動模式。黑線與藍線分別為最佳鍍膜條件的硒化鉍薄膜與單晶  $\text{Bi}_2\text{Se}_2$  的訊號，可觀察到硒化鉍薄膜的散射峰位置剛好與單晶  $\text{Bi}_2\text{Se}_2$  的散射峰位置相同並且經文獻查證後可知位於 3.14 THz 的散射峰訊號為鉍原子的  $A_{1g}^1$  的聲子振動模式 [28]。 $\text{Bi}_2\text{Se}_2$  晶體是由一個鉍原子層被兩個單位硒化鉍 QL 夾住而形成的結構 [29]，如圖 4-8 所示：

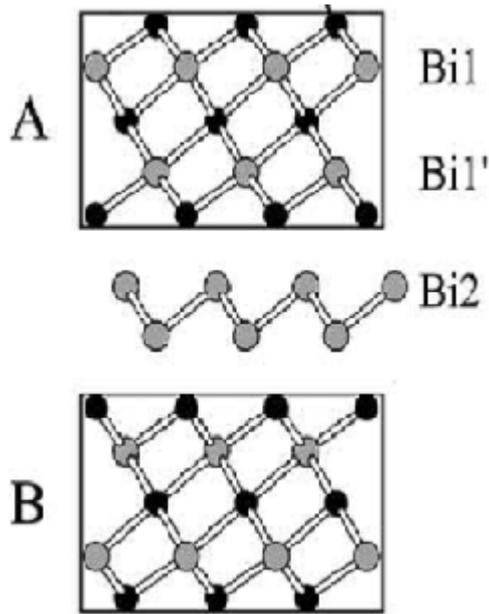


圖 4-8 Bi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>晶體的結構示意圖[29]

此鉍原子層會改變兩層QL之間的Se-Bi-Se鍵長，使其從 5.876 Å 變長到 5.916 Å，對應到Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>五層結構的A<sup>1</sup><sub>1g</sub>聲子頻率則從 2.147 THz降低到 2.025 THz，剛好對應到我們硒化鉍薄膜的聲子頻率位置，並由鉍原子的A<sup>1</sup><sub>1g</sub>聲子振動的強度可知薄膜處於鉍富含的狀態。

綜合以上討論結果我們可以歸納出一個結論:由於硒化鉍薄膜成現了鉍富含的狀態，使得聲子振動頻率有所改變，並且期現象發生在薄膜表面。

### 4-3 利用拉曼連續波雷射對硒化鉍薄膜處理之結果與探討

綜合以上結論，可大致上推測我們薄膜的結構可能為圖 4-9 其中一種：

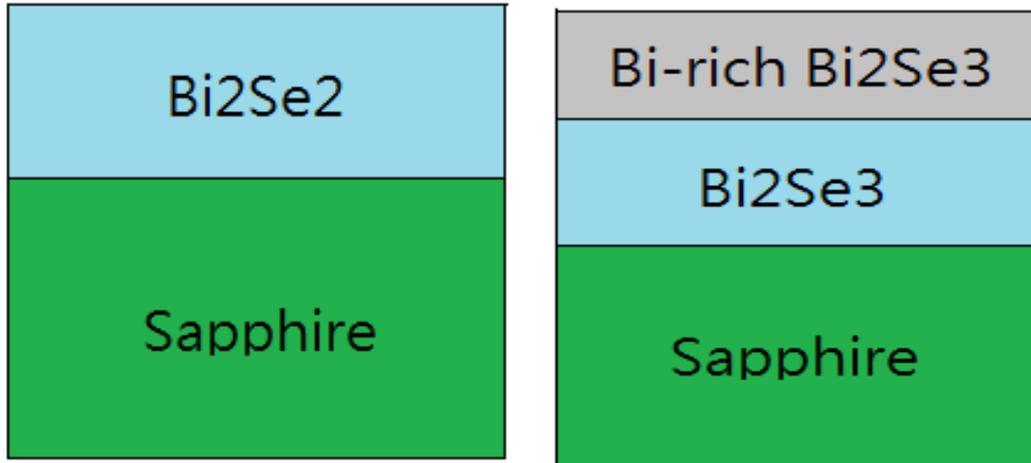


圖 4-9 硒化鉍薄膜可能的晶體結構

為了確認薄膜結構是否如上圖所示，我們利用拉曼連續波雷射來對表面做處理。實際上利用拉曼連續波雷射處理法是相當方便且有利的作法，V. Kovanda [30]利用拉曼量測系統中的鹵素燈(Halogen Light)分別曝光屬於硫化物玻璃系統(Chalcogenide Glass)的一種化合物  $As_1P_3Se_3$  薄膜 30 分鐘與 60 分鐘後再和其單晶做比較，發現曝光 60 分鐘後量測出的拉曼光譜的繞射峰譜線與單晶的繞射峰譜線幾乎相同，說明了此方法是相當有利於我們所想探討的現象。本實驗所使用的機台為交通大學奈米電子大樓的Alpha 300R機台。

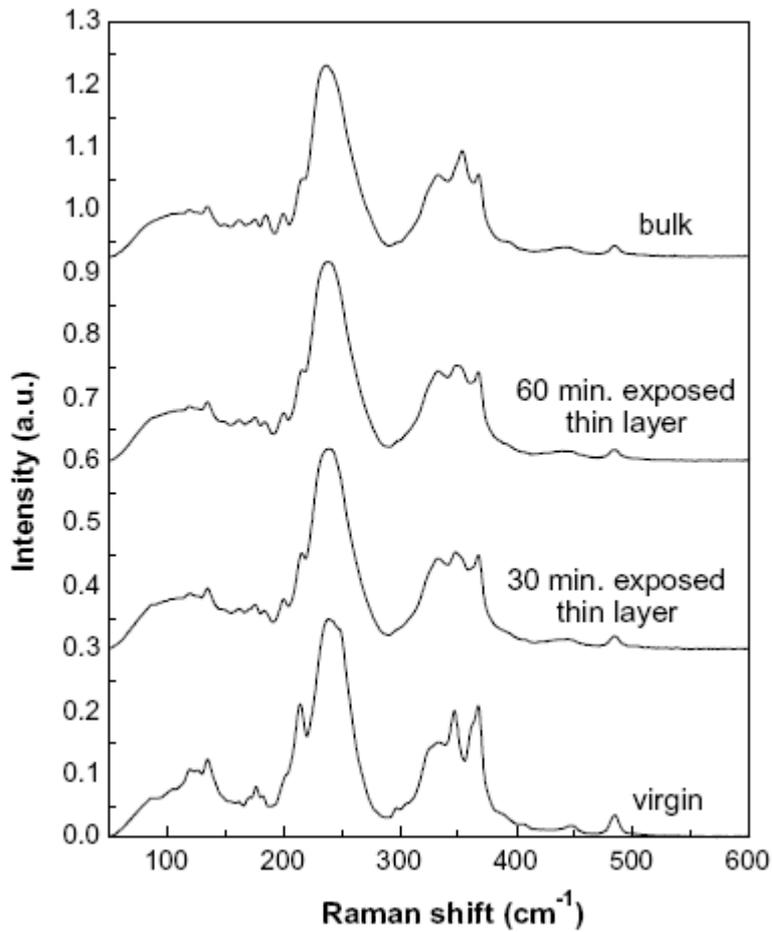


圖 4-10 不同曝光時間的 $\text{As}_1\text{P}_3\text{Se}_3$  薄膜之拉曼光譜

這邊我們是使用氬氬雷射將薄膜表面結構打掉的同时也一邊量測薄膜目前的拉曼光譜，觀察薄膜的聲子振動頻率是否有所改變。

實驗示意圖如下：

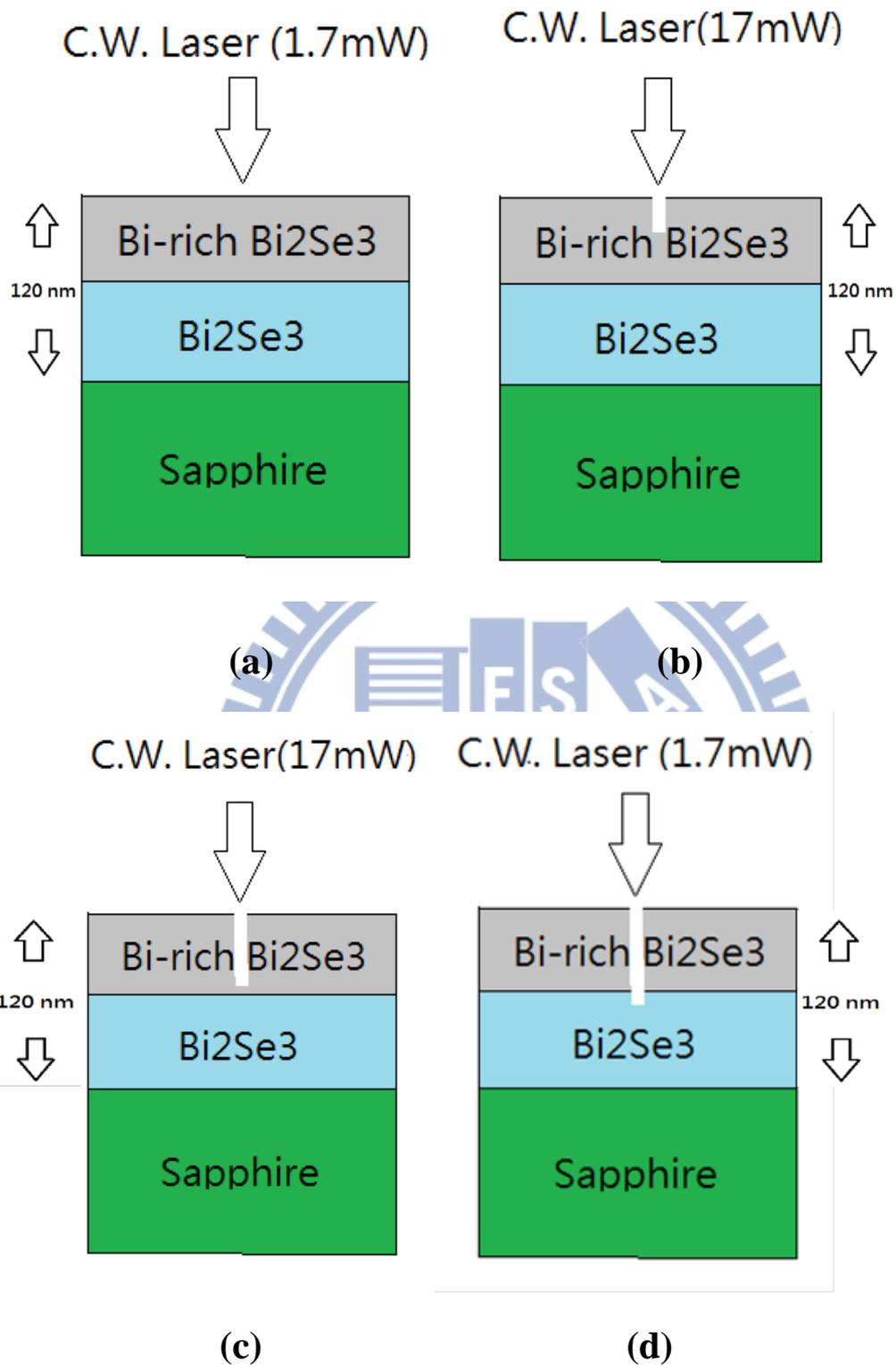


圖 4-11 拉曼連續波雷射處理示意圖:(a)~(d)為處理過程之先後順序

實驗流程是先用濾光器(Filter)將雷射功率調成 1.7 mW 並照射六十秒後，再連續兩次使用 17 mW 的最大功率照射樣品六十秒並且量測，最後再用 1.7 mW 的功率探照射六十秒並量測得到最後的結果。由前面的結論得知在基板溫度越高時，拉曼光譜的繞射峰譜線會越來越趨向單晶  $\text{Bi}_2\text{Se}_2$  的結果，所以我們選用基板溫度為  $300^\circ\text{C}$  的樣品來做處理。圖 4-12 拉曼連續波雷射處理基板溫度為  $300^\circ\text{C}$  的硒化鉍薄膜之拉曼光譜圖：

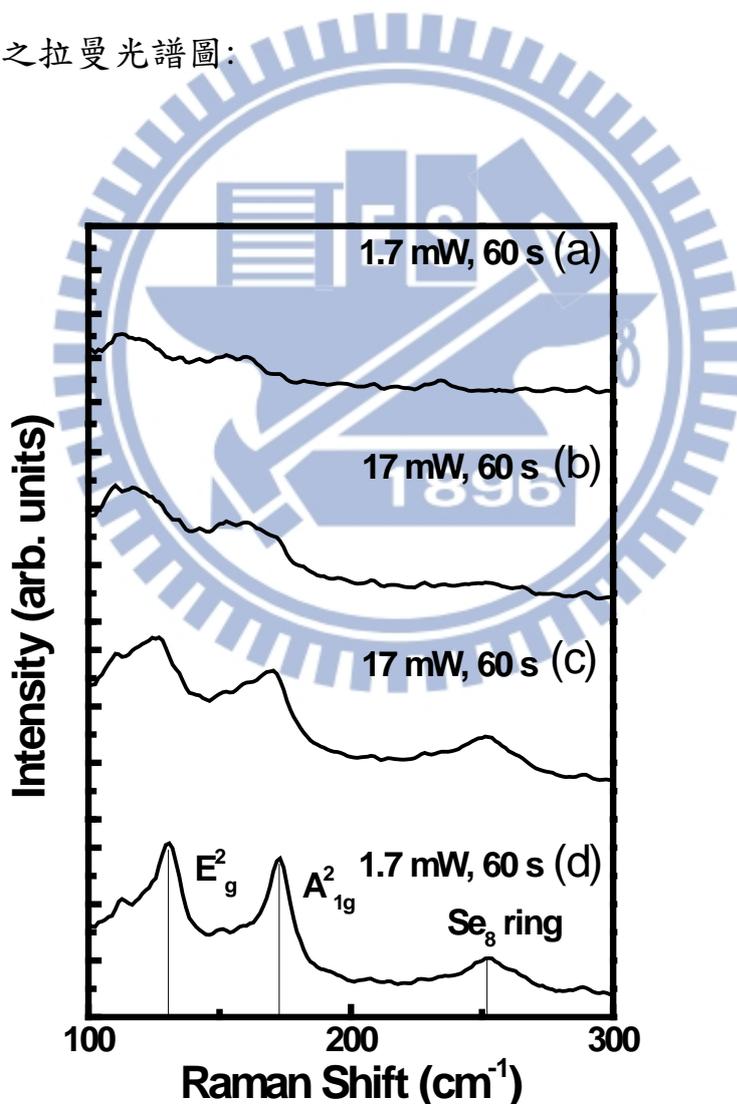


圖 4-12 拉曼連續波雷射處理基板溫度  $300^\circ\text{C}$  硒化鉍薄膜之拉曼光譜圖

由上圖可知當薄膜經過了拉曼連續波雷射處理後，其拉曼光譜譜線會從單晶 $\text{Bi}_2\text{Se}_2$ 漸漸轉變成單晶 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 的聲子振動模式，也直接驗證了上述的推論：硒化鉍薄膜表面呈現鉍富含的狀態，而在較內層仍然是 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 的晶體結構，並且可發現隨著拉曼連續波雷射的處理其 $\text{Se}_8$  ring的繞射峰跟著變大，表示在內層藏有因硒空缺而產生的硒叢集。為了再確認薄膜表面的鉍富含程度是否與基板溫度有關，將基板溫度  $225^\circ\text{C}$  的硒化鉍薄膜使用拉曼連續波雷射處理來比較先前的基本特性量測顯示出的結果。

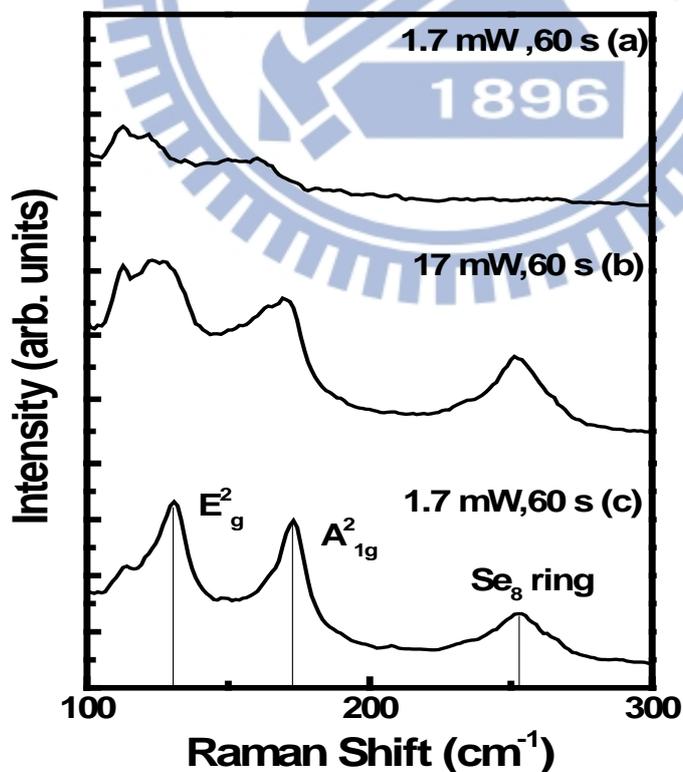


圖 4-13 拉曼連續波雷射處理基板溫度  $225^\circ\text{C}$  硒化鉍薄膜之拉曼光譜

本次實驗減少了一次照射 17 mW 六十秒的過程是因為在第二次照射 17 mW 時即發現其繞射峰已有開始轉變的跡象，因此最後使用 1.7 mW 照射六十秒即可得到與圖 4-8 之 (d) 圖幾乎相同的譜線，也表示基板溫度為 225 °C 時鉍富含的狀態比基板溫度為 300 °C 時要來的好。最後以基板溫度分別為 225 °C 與 300 °C 的硒化鉍薄膜結構圖來作為本章的結論：

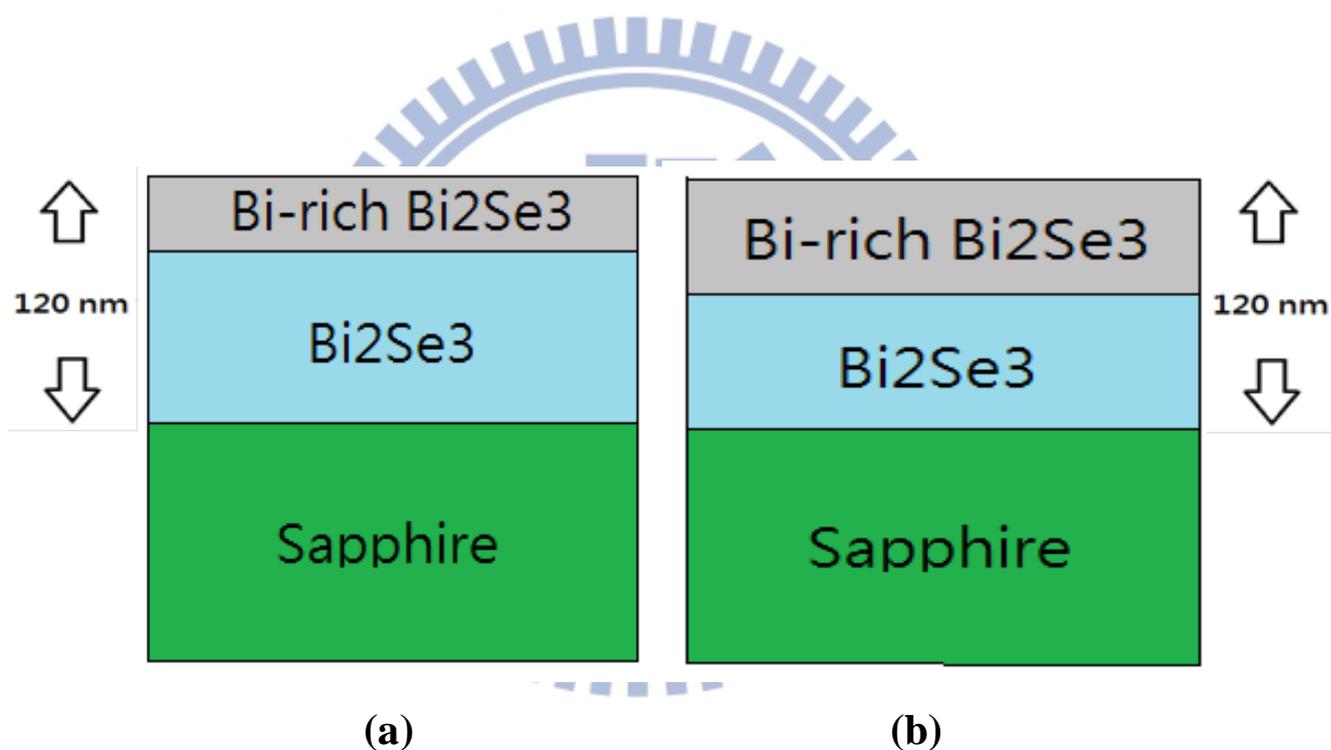


圖 4-14 不同基板溫度之硒化鉍薄膜結構示意圖:(a)為基板溫度 225 °C，(b)為基板溫度 300 °C

## 第五章 結論與未來展望

### 5-1 結論

在本論文中，我們利用脈衝雷射沉積法製備硒化鈹薄膜，並且將一系列變基板溫度的薄膜作基本特性量測以及光激發-探測實驗，以及把隨時間延遲反射率的變化圖作快速傅立葉轉換後觀察其聲子振動模式後發現到薄膜呈現鈹富含的狀態，且利用拉曼連續波雷射處理樣品後發現在薄膜表面其鈹富含的情況較為嚴重，並且發現基板溫度為 300 °C 的硒化鈹薄膜的鈹富含的程度較 225 °C 的要來的多。

### 5-2 未來展望

經過以上的討論得到一個結論：要製備高品質的硒化鈹薄膜必須要先設法薄膜的鈹富含的情況減低。並且我們可以發現在鍍膜過程中因為硒的高揮發性(Volatile)而逸出的硒元素在薄膜內部產生非晶矽的硒叢集-Se<sub>8</sub> ring才是造成鈹富含的主因。因此接下來所面臨到的課題就是如何減少Se<sub>8</sub> ring，因此了解其成因是相當重要的。M. S. Iovu 等人 [27]曾將非晶矽的硒與硫族玻璃系列的化合物As<sub>x</sub>Se<sub>100-x</sub>拿去量測拉曼光譜如下圖，發現到非晶矽的硒在 238 cm<sup>-1</sup>處各有一根散射峰，是屬於另一種硒叢集為Se chains，而As<sub>5</sub>Se<sub>95</sub>與As<sub>10</sub>Se<sub>90</sub>各在 253 cm<sup>-1</sup>處有一根Se<sub>8</sub> ring的繞射峰。

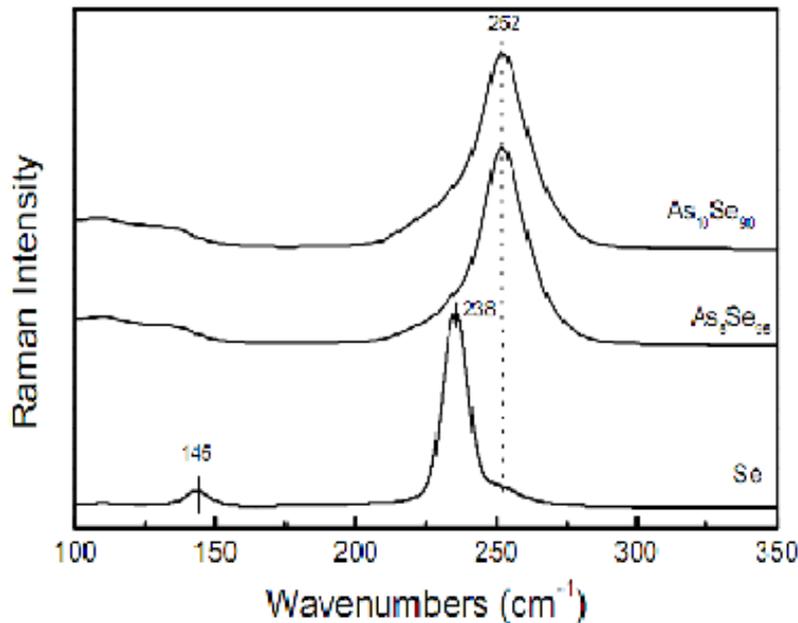


圖 5-1 非晶砷硒與 $As_5Se_{95}$ 、 $As_{10}Se_{90}$ 的拉曼光譜圖 [31]

原因為非晶砷的硒是由 $Se_8$  ring與 $Se$  chains所組成的混合結構，其鍵結方式與硒化鉍相似，前者為共價鍵結後者為凡德瓦爾力鍵結。當砷與硒鍵結時砷原子會將鍵結力較弱的 $Se$  chains的鍵結打斷才只有產生 $Se_8$  ring的結構。這例子告訴我們共價鍵結的 $Se_8$  ring要有效減少是不容易的。而此處我們所提供的方法為改變不同熱退火的時間。 $Se_8$  ring是屬正常存在於非晶砷硒中的分子聚合叢集，常會因溫度的變化產生，尤其是半導體製程中的退火效應。據T. H. Kim [32]指出利用熱蒸鍍(Thermal Evaporation)的製程方法先在 $SiO_2/Si$ 基板上成長 $4.86 \text{ \AA}$ 的鉍原子層後再成長 $18.46 \text{ \AA}$ 的硒原子層，稱其為 $Bi_4Se_{18}$ 的薄膜，然後再將其薄膜拿去作熱退火處理後發現鉍原子層與硒原子層彼

此產生了一種自組成(Self-Organization)的過程，使其變成純的 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 結構，並且由其量測之拉曼光譜後發現在  $253\text{ cm}^{-1}$  的位置同樣也有 $\text{Se}_8$  ring的繞射峰訊號，其示意圖如下：

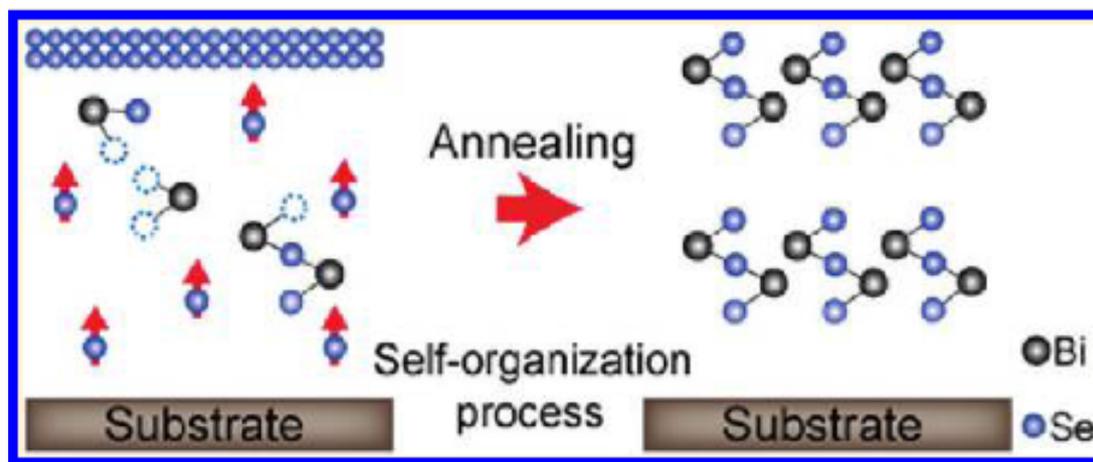


圖 5-2 硒化鉍多層薄膜的自組成過程圖 [32]

由於我們在每次鍍膜完成後即立刻使用氮氣降溫，在此降溫過程中部分濺鍍到基板上的硒原子不僅沒有與鉍鍵結且逸出再結晶(Re-crystallize)成非晶矽的硒叢集 $\text{Se}_8$  ring。因此我們未來努力的目標為改變降溫時間以期能達到降低鉍富含情況。

## 參考文獻

- [1]B. T. Wang, P. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 082109 (2012).
- [2]Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nat. Phys.* **5**, 398(2009).
- [3]H. Zhang, C. X. Liu, X. L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S. C. Zhang, *Nat. Phys.* **5**, 438 (2009).
- [4]X. L. Qi, S. C. Zhang, *Phys. Today* **63**, 33 (2010).
- [5]Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **84**, 165211 (2011).
- [6]D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, J. H. Dil, F. Meier, J. O. Erwalder, L. Patthey, J. G. Checkelsky, N. P. Ong, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nature* **460**, 1101 (2009).
- [7]孔祥曦，「層狀材料中的傳輸性質」，國立台灣大學碩士論文，民國 94 年 5 月。
- [8]B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S. C. Zhang, *Science* **314**, 1757 (2006).
- [9]M. König, S. Wiedmann, and S. C. Zhang, *Science* **318**, 766 (2007).
- [10]W. Richter, H. Kohler, and C. R. Becker, *Phys. Stat. Sol. B* **84**, 619 (1977).
- [11]J. A. Sobota, S. Yang, J. G. Analytis, Y. L. Chen, I. R. Fisher, P. S. Kichmann, and Z. X. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 117403 (2012).
- [12]J. Qi, X. Chen, W. Yu, P. Cadden-Zimansky, D. Smirnov, N. H. Tolk, I. Miotkowski, H. Cao, Y. P. Chen, Y. Wu, S. Qiao, and Z. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 182102 (2010).
- [13]N. Kumar, B. A. Ruzicka, N. P. Butch, P. Syers, K. Kirshenbaum, J. Paglione, and H. Zha, *Phys. Rev. B* **83**, 235306 (2011).
- [14]Y. Y. Li, G. Wang, X. G. Zhu, M. H. Liu, C. Ye, X. Chen, Y. Y. Wang, K. Hu, L. L. Wang, X. C. Ma, H. J. Zhang, X. Dai, Z. Fang, X. C. Xie, Y. Lau, X. L. Qi, J. F. Jia, S. C. Zhang, and Q. K. Xue, *Adv. Mater.* **22**, 4002 (2010).
- [15]L. He, F. Xiu, Y. Wang, A. V. Fedorov, G. Huang, X. Kou, M. Lang, W. P. Beyermann, J. Zou, and K. L. Wang, *J. Appl. Phys.* **109**, 103702 (2011).
- [16]H. D. Li, Z. Y. Wang, X. Kan, X. Guo, H. T. He, Z. Wang, J. N. Wang,

- T. L. Wong, N. Wang, and M. H. Xie, *New J. Phys.* **12**, 103038(2010).
- [17]A. Richardella, D. M. Zhang, J. S. Lee, A. Koser, D. W. Rench, A. L. Yeats, B. B. Buckley, D. D. Awschalom, and N. Samarth, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 262104 (2010).
- [18]L. Meng, H. Meng, W. Gong, I. Liu, and Z. Zhang, *Thin Solid Films* **519**, 7627 (2011).
- [19]蔡淑慧，「拉曼光譜在奈米碳管檢測上之應用」，奈米通訊，第十二卷第二期，47~51 頁，94 年 5 月。
- [20]H. B. Zhang, H. L. Yu and G. W. Yang, *Europhys. Lett.* **95**, 56002(2011).
- [21]W. Cheng, and S.F. Ren, *Phys. Rev. B* **83**,094301 (2011).
- [22]陳信宏，謝文峰，「利用KrF準分子雷射濺鍍AgGaS<sub>2</sub>非線性光學薄膜」，碩士論文，光電工程研究所，民國 88 年 7 月。
- [23]T. H. Kim, J. H. Baeck, H. Choi, K. H. Jeong, M. H. Cho, B. C. Kim, and K. T. Jeong, *J. Phys. Chem. C* **116**, 3737(2012).
- [24]I. L. Li and Z. K. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 25(2002).
- [25]D. A. Neamen, “Semiconductor Physics and devices“,McGRAW-Hill, New York (2003).
- [26]J. Qi, X. Chen, W. Yu, P. Cadden, D. Smirnov, N. H. Tolk, I. Miotkowseski, H. Cao, Y. P. Chen, Y. Wu, S. Qiao, and Z. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 182102
- [27]C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, *Phys. Rev. B* **34**, 6 (1986).
- [28]C. Thomsen, J. Strait,Z.Vardeny,H.J.Maris, and J.Tauc, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 10 (1984).
- [29]M. Hase, M. Kitajima,S. I. Nakashima,and K. Mizoguchi,*Phys. Rev. Lett.* **88**, 6 (2002).
- [30]H. Lind, S. Lidin, and U. Haussermann,*Phys. Rev.***B84**,101(2005).
- [31]G. Koren,T. Kirzhner, E. Lahoud, K. B. Chashka, and A. Kanigel,*Phy. Rev.* **B84**, 224521 (2011).
- [32]V. Kovanda, M. Vlcek, and H. Jain, *J. Non-Cryst. Solids* **326**, 88 (2003).