

國立交通大學

電子物理系所

碩士論文

利用脈衝雷射蒸鍍法製備碲化鉍薄膜與兆赫波  
時域頻譜之研究

Terahertz time-domain spectroscopy studies of  
optical constants of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin film

研究生:林彥辰

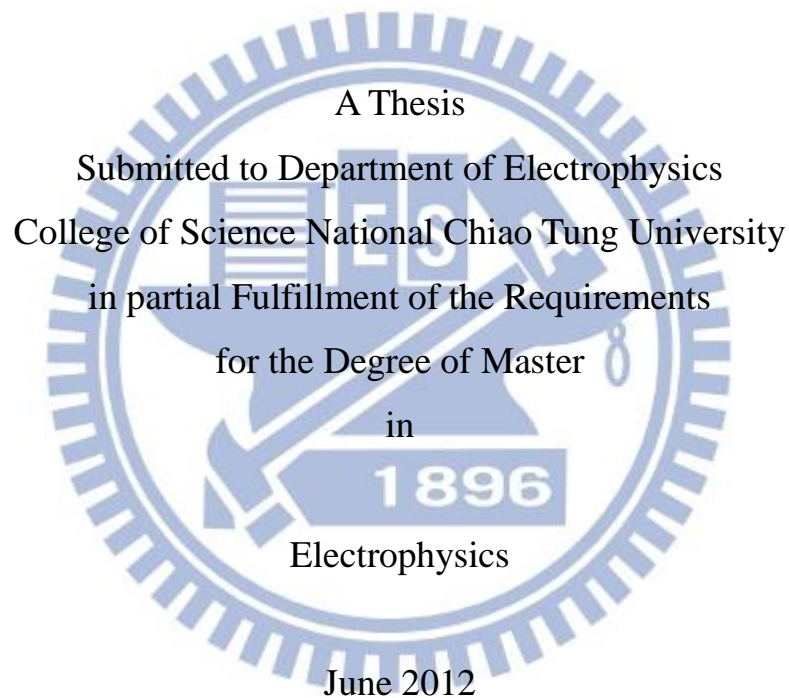
指導教授:吳光雄

中華民國 101 年 7 月

利用脈衝雷射蒸鍍法製備碲化鉍薄膜與兆赫波時域頻譜之研究  
Terahertz time-domain spectroscopy studies of optical constants of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin  
film

研究生：林彥辰      Student：Yen Chen Lin  
指導教授：吳光雄      Advisor：Kaung Hsiung Wu

國立交通大學  
電子物理系  
碩士論文



Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月十八日

利用脈衝雷射沉積法製備碲化鉍薄膜與兆赫波時域頻譜之  
研究

研究生:林彥辰

指導教授:吳光雄 教授

國立交通大學 電子物理所

摘要

在本論文中，我們利用脈衝雷射蒸鍍法將碲化鉍薄膜成功長在藍寶石(0001)的基板上，並藉由改變一系列的基板溫度來使薄膜達到最佳化條件，而晶格結構與表面平整度好壞我們就利用 XRD、AFM 來量測。接著利用霍爾儀器來量測薄膜的載子濃度和躍遷率，以及用兆赫波時域頻譜來研究其在此頻段下的電磁特性。利用量測結果與理論分析可獲得與頻率相關之薄膜材料的複數折射率，並進一步求得材料之介電係數、光學電導率，再透過 Drude-Lorentz 模型來進行數學擬合，可以得到材料的電漿頻率以及散射率。本文將討論對於所觀察到的不同溫度碲化鉍在 THz 頻段下的不同響應進行討論。

# Terahertz time-domain spectroscopy studies of optical constants of $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ thin film

**Student:Yen-Chen Lin**

**Adviser:Prof.Kaung-Hsiung Wu**

**Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University**

## **ABSTRACT**

In this report, we investigate the growth of the Bi-based topological insulator material on  $\text{Al}_2\text{O}_3(0\ 0\ 0\ 1)$  substrate by pulsed laser deposition (PLD) with various temperature, the structure and morphology were studied by X-ray diffraction(XRD), atom force microscopy(AFM) and alpha stepper. The XRD results show the highly  $c$ -axis orientation of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin films. The electromagnetic properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin film at THz frequency have been studied by Terahertz Time-Domain-Spectroscopy (THz-TDS). The frequency dependence of the complex index of refraction, dielectric function and conductivity can be determined from the complex transmittance and Fresnel equation. The optical analysis revealed an additional absorption over THz range in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin film.

## 誌謝

一轉眼兩年就過去了，這兩年有太多回憶，實驗室充滿著酸甜苦辣，一路陪伴的師長以及同學朋友我內心由衷的感謝。

非常感謝指導教授吳光雄老師讓我有這個機會進入到這個大家庭裡，兩年的碩士生活在您的指導之下學習到很多的實驗觀念和技巧，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，你們淵博的學識，以及對實驗認真專業的態度，真是讓我大開眼界，對未來的人生受益匪淺。

在這邊感謝實驗室同學家瑄、GG、東東、BOBO、曼麗、呆、野獸以及小武，學弟石頭和高維也適時給予火力救援，在我口試前一個禮拜電腦壞掉的時候，整天霸佔高維學弟的電腦，他也是無怨無悔。實在是太感激了。謝謝大家的幫助讓我順利完成碩士論文。

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，未來的挑戰更加艱辛，但我已經站穩要迎接了，加油吧!!

## 第一章 緒論

1-1 拓撲絕緣體簡介	1
1-2 碲化鉍晶體特性與應用	2
1-3 研究動機	4
1-4 論文架構	5

## 第二章 兆赫輻射時析光譜量測系統

2-1 兆赫輻射時析頻譜簡介	7
2-2 兆赫輻射產生機制	8
2-3 兆赫輻射的偵測-自由空間光電取樣	11
2-3-1 光電效應及電光晶體	11
2-3-2 ZnTe 電光晶體	14
2-3-3 自由空間電光取樣原理	19
2-4 TDS 實驗系統架設	23
2-5 TDS 數據分析相關電磁理論	27
2-5-1 樣品穿透係數分析	27
2-5-2 傅立葉轉換	27
2-5-3 實驗透射係數	28
2-5-4 理論透射係數	29
2-5-5 基板與空氣理論透射係數比	30

2-5-6 樣品與基板的理論透射係數比	31
2-5-7 電漿頻率以及高頻介電常數與散射率	34
2-5-8 其他介電常數的取得	38
2-5-9 解析解的推導	39
2-6 TDS 樣品製備	41
第三章 碲化鉍薄膜製備與特性量測	
3-1 脈衝雷射濺鍍	42
3-1-1 鍍膜系統及製程	42
3-1-2 鍍膜條件	44
3-2 薄膜特性量測	46
3-2-1 檢視薄膜內部組成原子種類及晶體結構與組成	46
3-2-2 量測晶格結構及分子振動模式	49
3-2-3 量測表面起伏高低和幾何形狀	52
3-2-4 量測載子濃度以及載子遷移率	56
3-2-5 利用分子振動量測樣品穿透率及反射率	57
3-2-6 量測薄膜在基板平面上的方向	59
第四章 實驗結果與討論	
4-1THz -TDS 經過 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板量測結果	61
4-2THz -TDS 經過碲化鉍薄膜的量測結果	63

4-2-1 與 TDS 電場方向不同夾角的碲化鉍薄膜時域、 頻域訊號	63
4-2-2 複數折射率	65
4-2-3 介電函數(Dielectric Function)	68
4-2-4 光學電導率(optical conductivity)	70
4-3THz -TDS 經不同壓力與溫度製成之薄膜下樣品量 測結果	71
4-3-1 不同壓力與溫度製成條件之薄膜的時域 訊號與頻域訊號	71
4-3-2 不同壓力與溫度製成條件的薄膜複數穿 透係數	73
4-3-3 不同溫度製程條件的薄膜其結構與拉曼光譜 比較	75
4-3-4 不同溫度製程條件的薄膜其兆赫波光譜與 FT-IR 做比較	76
第五章 結論	84



## 圖目錄

圖 1-1	為碲化鉍晶體結構	2
圖 2-1	THz 波段在電磁光譜中的位置	7
圖 2-2	飛秒脈衝雷射造成光電流與兆赫輻射電場大小	9
圖 2-3	THz Emitter 電極正面示意圖	10
圖 2-4	THz 輻射示意圖	10
圖 2-5	為雙折射線現象示意圖	12
圖 2-6	THz 輻射及入射探測光對 ZnTe 晶體之相對位置	16
圖 2-7	電光晶體新舊主軸之關係圖	17
圖 2-8	電光取樣系統架設圖	19
圖 2-9	穿透率與相位延遲的關係	21
圖 2-10	自由空間電光取樣系統	26
圖 2-11	透射/反射係數意為定義圖	30
圖 2-12	經過基板與空氣示意圖	31
圖 2-13	THz 通過薄膜和基板考慮多重反射示意圖	33
圖 2-14	Numerical_Analysis 程式架構示意圖	37
圖 3-1	雷射蒸鍍系統裝置圖	42
圖 3-2	變溫系列的 X-ray 繞射光譜	47
圖 3-3	不同基板溫度的(0015)繞射峰比較	48

圖 3-4	不同真空腔體壓力的 X-ray 光譜	49
圖 3-5	為不同基板溫度之拉曼光譜	51
圖 3-6	為變壓力的薄膜拉曼光譜比較	52
圖 3-7	為三種 AFM 探測薄膜表面的模式解說圖	53
圖 3-8	雷射能量 450 mJ 濺鍍的碲化鉍薄膜表面	55
圖 3-9	雷射能量 350 mJ 濺鍍的碲化鉍薄膜表面	55
圖 3-10	雷射能量 250 mJ 濺鍍的碲化鉍薄膜表面	56
圖 3-11	不同溫度的載子濃度及載子遷移率	57
圖 3-12	在兆赫波段碲化鉍的穿透率	58
圖 3-13	在兆赫波段下碲化鉍之反射率	59
圖 3-14	碲化鉍薄膜的(114)繞射峰對應到基板位置的 $\Phi$ 方位掃描	60
圖 4-1	THz 輻射穿透 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板時域頻譜	61
圖 4-2	THz 輻射穿透 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板頻域訊號(紅線)振幅圖	62
圖 4-3	由 TDS 訊號所得的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板之複數折射率與頻率的關係圖	63
圖 4-4	THz 經過不同夾角的碲化鉍薄膜的時域頻譜	64
圖 4-5	THz 經過不同夾角的碲化鉍薄膜的頻域頻譜	65
圖 4-6	薄膜 a、b 軸向與電場夾不同角度之虛部折射率圖	66
圖 4-7	薄膜 a、b 軸向與電場夾不同角度的碲化鉍之虛部介電	

	函數圖	68
圖 4-8	薄膜 a、b 軸向與電場夾不同角度的碲化鉍之實部介電	
	函數圖	69
圖 4-9	為碲化鉍薄膜與電場角度不同的光學電導率圖	70
圖 4-10	THz 經過不同溫度製程的碲化鉍薄膜的時域頻譜圖	72
圖 4-11	THz 經過不同溫度製程條件的碲化鉍薄膜的頻域頻譜圖	72
圖 4-12	製程變溫條件之碲化鉍之實部折射率圖	73
圖 4-13	與不同製程溫度的碲化鉍之實部介電函數圖	75
圖 4-14	與不同製程溫度下的碲化鉍之虛部介電函數圖	76
圖 4-15	為製程條件變溫下的碲化鉍薄膜在 FT-IR 的量測結果圖	77
圖 4-16	紅外反射光譜與其擬合後的結果	78
圖 4-17	為電漿頻率擬合結果與載子濃度開根號的比較關係圖	80
圖 4-18	為實部(黑線)與虛部折射率(紅線)，以 Drude-Lorentz	
	為模型之擬合圖	81

# 第一章 緒論

## 1-1 碲化鉍晶體特性與應用

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，由於這類的材料具有重量輕、體積小、運作安靜、回收電能轉換熱能和控制精準等優點，而且在使用此類材料時並不需要用到會破壞臭氧層的氟碳氫化合物，因此被用在(1)光學和光敏儀器 (2)紅外線光譜攝影 (3)熱電致冷組件等方面。隨著 2006 年 S. C. Zhang 的理論預測[1]，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。

碲化鉍是半導體及熱電材料，具有較好的導電性，外觀為灰色粉末，而單晶為銀白色，其為 Rhombohedral 結構， $R\bar{3}m$  空間群(space group)，屬於 n-type 半導體材料，為層狀化合物；碲化鉍由共價鍵結的五原子結構 (Te-Bi-Te-Bi-Te) 組成，而這五個原子層堆疊為一個基本單元，我們稱為一個 QL(quintuple layer);其單位晶格是由三個 QL 所組成，如圖 1-3 所示。每個 QL 內部的 Te 1-Bi 和 Te 2-Bi 之間是以鍵結力較強的共價鍵鍵結，而每個 QL 的 Te 與最鄰近 QL 的 Te 層之間的鍵結僅是微弱的凡德瓦力 (Van der Waals)。

註:  $Bi_2Te_3$  的 a 軸與 c 軸長度分別為 4.386 Å 和 30.497 Å [20]。由於在

c 軸方向 QL 僅靠凡德瓦力鍵結，使得碲化鉍晶體在這個方向上可以輕易剝離以得到光滑表面。

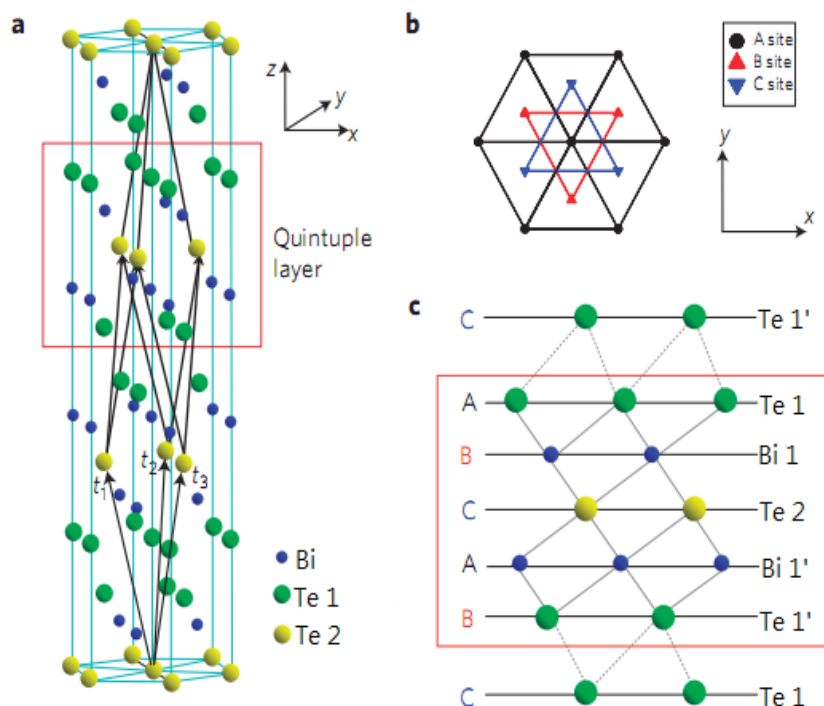


圖 1-1 (a)為碲化鉍晶體結構，紅色框線為晶體的一個 QL(b)由 Z 軸俯視的結構圖，一個 QL 分別排成三種不同的位置，分別為 a、b 與 c (c) 碲化鉍晶體的側視圖[1]

## 1-2 兆赫波的發展史以及其應用

過去，人類主要將使用的光源波段放在可見光和微波上，這是因為太陽穿過地球大氣層後的波長主要落在可見光到近紅外線的範圍內，至於微波(Microwave)則是在通訊與軍事上的需要而迅速發展。到了二十世紀，量子力學興起，人類對電磁波有更大的了解與應用。例如：利用內層原子的躍遷產生 X-ray，原子外層電子的躍遷產生紫

外線(UV)、可見光(visible light)、近中紅外線(near-infrared and mid-infrared)。其中 X-ray 已大量使用於生物醫學及材料結構分析， $\gamma$ -ray 則大多用於天文物理的研究等。然而兆赫波段的光源與應用尚屬於開發的階段。由於許多決定材料特性的重要能階結構都在兆赫波段的光子能量範圍，如半導體中受體(acceptor)、施體(donor)及光激子(exciton)等之束縛能、光模聲子(optical phonon)、超導能隙等，因此兆赫波段的電磁波具備極大的發展潛力。

在 1980 年代，人類對於兆赫波了解甚少，其主要原因為兆赫波光源取得不易且缺乏相關探測元件，使得兆赫波在電磁光譜中屬於空乏未知的區域，稱為「THz Gap」。1981 年 G. Mourou 利用  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  雷射觸發 GaAs 光導開關上的耦極天線產生脈衝寬度小於 50 ps 的電磁脈衝波[2]，並使用另一耦極天線來接收，此研究開啟了許多兆赫波研究的重要課題。1988 和 1989 年 Grischkowsky 等人以光導耦極天線當作發射器成功產生比微波波段更短的電磁脈衝，且將光源頻率推至 0.5 THz[3]。其後，Auston 及其研究群利用飛秒(femtosecond)脈衝雷射光激發半導體光導耦極天線來產生兆赫波脈衝[4]。此後以超短脈衝雷射激發耦極天線產生兆赫波之相關研究便蓬勃發展[5,6,7]。兆赫波光源因其特色及優點而受到廣泛的注意與研究，例如光子能量低，約只有毫電子伏特(meV)，與傳統 X-ray 比較，兆赫波攜帶能量小，

用於研究物質性質時不會因為電離效應導致待測樣品的破壞。

兆赫波研究發展至今，超短脈衝雷射對於兆赫波的產生與應用仍然為物理界重要的研究課題；兆赫波脈衝的產生更提供了遠紅外線 (Far-Infrared) 光譜皮秒 (picosecond) 級的時間解析能力，其中兆赫波時間解析頻譜 (Terahertz Time-Domain-Spectroscopy, THz-TDS) 的發展更是研究材料相當有利的工具。

THz-TDS 的實際量測應用相當的廣泛，包含了物理、電機、電子、化學、生物等方面。在物理上，1990 年的 D. Grischkowsky 等人針對石英等介電材料與矽、砷化鎵等半導體研究其兆赫波的吸收光譜，發現載子濃度對兆赫波的吸收特性有一定的影響[8,9]。目前 THz-TDS 的量測技術相較於過去的光譜量測技術有諸多優點：(1) 可以直接量測時域暫態波形，得到穿透振幅和相位相關訊息，進而得到包含實部與虛部的複數光譜，並不需要透過 Kramers-Kronig transformation 的計算。(2) 在偵測兆赫波時，可以避免背景輻射的熱效應。(3) 現今的兆赫波光源擁有很大的頻寬，從 GHz 到數十個 THz 的範圍，覆蓋整個遠紅外線波段。(4) 這種時間解析的量測技術具備極高的訊噪比 (SNR)。

### 1-3 研究動機

現今國外團隊也成功將矽化鋇與碲化鋇薄膜成長於矽基板、氧化

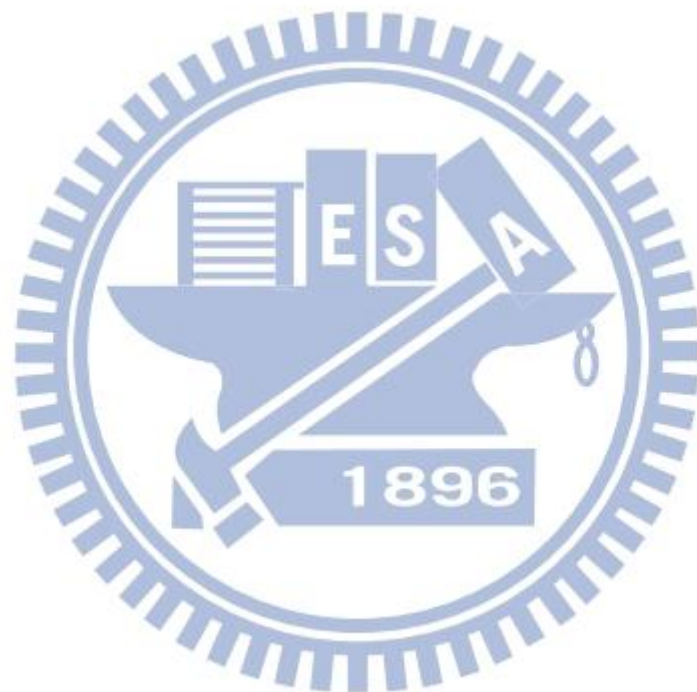
矽基板與砷化鎵基板上[11,12,13]，此更說明了未來此材料與半導體工業上有很高的相容性。我們發現拓撲絕緣體與石墨烯具有相似的表面能態結構，而從實驗室學長的研究論文中發現，石墨烯在兆赫波段是具有很好的載子響應。我們又從文獻中發現碲化鉍是非常有可能成為兆赫波偵測器的材料。因此我們決定做此研究，在這之前，取得碲化鉍材料在兆赫波段的光學以及電磁參數就顯得十分的重要。目前尚沒有人對碲化鉍這個材料薄膜化後做兆赫波時析頻譜的量測，所以我們希望可以利用兆赫波來分析碲化鉍薄膜的一些光學或電磁係數。因此透過實驗室已經發展相當純熟的脈衝雷射蒸鍍系統(PLD)來成長碲化鉍薄膜[14,15]，當取得以c軸取向為主導的薄膜後，利用兆赫波時析頻譜（THz-Time Domain Spectroscopy）量測的優點，僅利用時域光譜即可得知光學係數，然後再用我們所觀察到的現象來討論其物理機制並來檢測薄膜的結構好壞、應力關係。補強拉曼光譜在極低頻下 ( $<100\text{ cm}^{-1}$ ) 無法準確量測的缺點，我們可以藉由 THz-TDS 得到在遠紅外光譜下的各項光學係數。

#### 1-4 論文架構

本論文共分成四個章節，第一章節為緒論，介紹拓撲絕緣體和研究動機以及碲化鉍晶體結構。第二章介紹兆赫輻射時析光譜量測系統和一些實驗原理。第三章介紹薄膜製備以及一些基本電性量測。第四



章為實驗結果與討論並藉由模擬得到一些電磁參數。第五章為總結與未來工作。



## 第二章 兆赫輻射時析光譜量測系統

### 2-1 兆赫輻射時析頻譜簡介

兆赫輻射(Terahertz, THz Radiation; 1 Terahertz= $10^{12}$  Hz)位於微波和紅外波段之間(約0.1 THz到25 THz之間)如圖 2-1 所示,而在1980年代,人們發展出這種新的技術來做為研究材料的有利工具。透過TDS的量測,可以量測到時域暫態波形,進而得到穿透振幅(amplitude)和相位(phase)相關訊息,再來推導出複數折射率、複數介電常數,這些部分會在第四章節做一個詳細討論。

TDS系統大致上分為兩個主要部分,第一個部分是脈衝兆赫輻射的產生,第二個部分是脈衝兆赫輻射的接收[16];關於脈衝兆赫輻射的產生機制相當的多,我們將在下一個章節介紹我們實驗團隊常使用的兩種方式,分別為光整流效應及光導電流脈衝;而關於脈衝兆赫輻射的接收,最常見的方式為天線接收以及自由空間光電取樣兩種,第三小節裡將介紹自由空間光電取樣的原理,並呈現本實驗系統的架設。

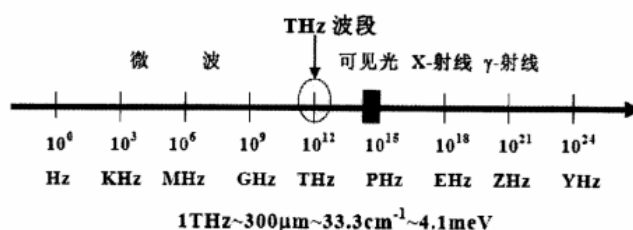


圖 2-1 THz 波段在電磁光譜中的位置。

## 2-2 兆赫輻射的產生機制

超短脈衝雷射產生 THz 輻射波[17]常見的機制主要有非線性光整流效應(optical rectification)和光導電流脈衝(current surge)，以下針對這兩種物理機制作介紹。

### a. 光整流效應 (optical rectification)

非線性光整流所產生的 THz 頻寬較寬，是利用非對稱性的晶體，如電晶體受到高強度的雷射光入射時，因為本身的光學非線性效應產生感應極化，由於暫態的感應極化對時間的一階微分，即可產生光電流，此時時間改變的光電流，亦可產生自由空間傳播的電磁輻射。因此電磁輻射的電場是正比於二階非線性介電極化向量對時間的二次微分。

### b. 光導電流脈衝 (current surge)

光導電流脈衝是以飛秒雷射脈衝 (femtosecond laser pulse) 照射半導體表面產生 THz 輻射。當飛秒雷射的超短脈衝照射在半導體材料表面，若雷射光的能量大於半導體材料的能隙，半導體表面將瞬間被激發，產生電子-電洞對(electron-hole pairs)，經過表面空乏電場或外加電場後，此電子-電洞對將分離並加速而形成一種暫態的光電流，此光電流將隨著脈衝雷射光的激發作時變而產生瞬間電偶極輻射，其輻射電場大小正比於電流對時間的一階導數(2-1)。

$$E(t) = \partial J(t) / \partial t \quad (2.1)$$

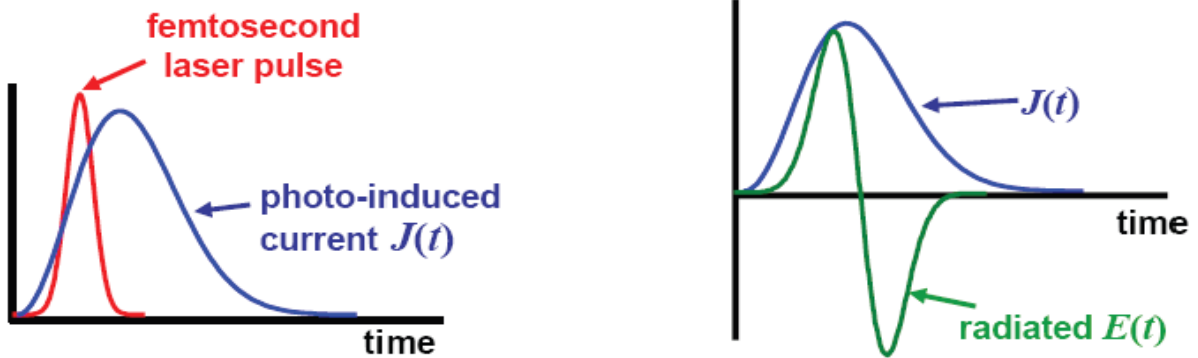


圖 2-2 飛秒脈衝雷射造成光電流與兆赫輻射電場大小。

本實驗團隊以半絕緣磷化銦(Semi-Insulating InP)材料作為產生 THz 輻射的元件，我們在 SI-InP 基板上鍍金當作電極，用以提供外加電場對雷射光所激發的自由載子做加速；為增加金與基板的附著效果，先鍍一層厚度約 10 nm 的鍍再鍍金，金的厚度約 140 nm，電極之圖形如圖 3-3 所示，其相關數值以及產生 THz 輻射的示意圖如圖 3-4 所示。

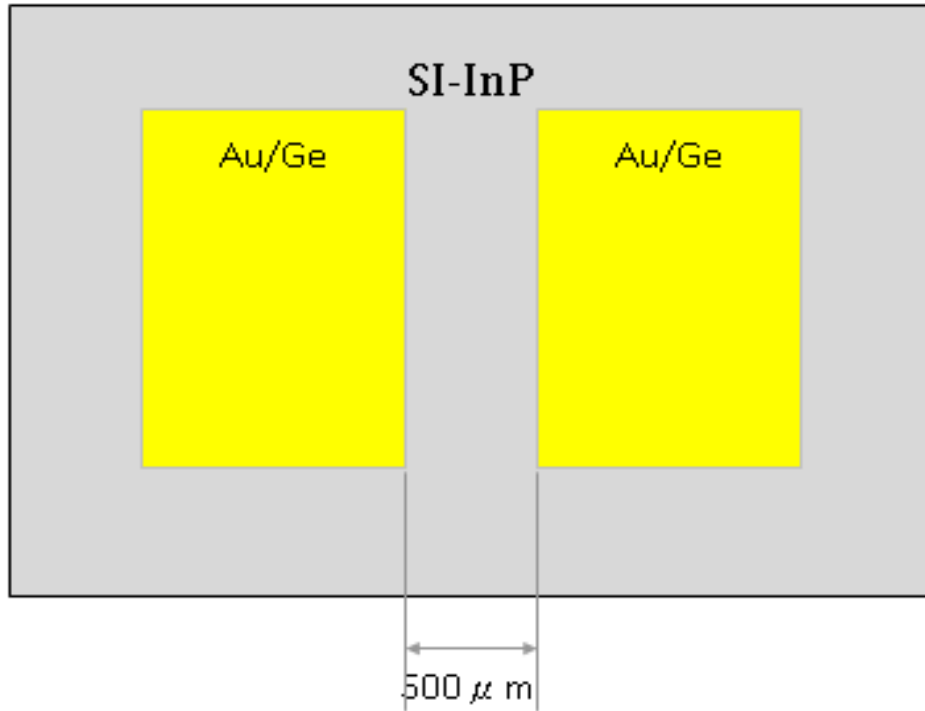


圖 2-3 THz Emitter 電極正面示意圖。

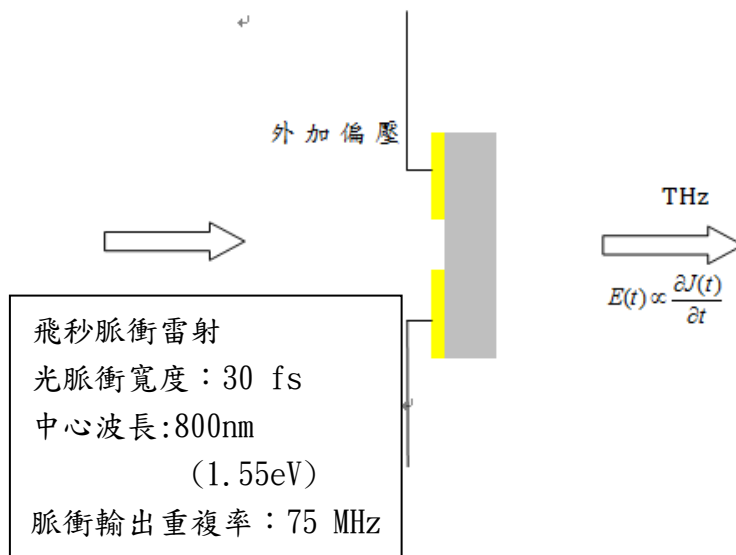


圖 2-4 THz 輻射示意圖。

## 2-3 兆赫輻射的偵測-自由空間光電取樣(Free Space E-O

### Sampling)

關於兆赫輻射的偵測方法有遠紅外線干涉技術、光導偶極天線的光導取樣法和自由空間電光取樣技術。本研究團隊利用電光晶體具有之線性電光效應，將其視作一電光感測器，再用外部電光取樣的方法將由飛秒級脈衝雷射產生的次微秒(subpicosecond)的 THz 輻射波形取出，透過這樣的方式不但可以克服光導偶極天線取樣中共振頻率的困擾，並同時可得到振幅和相位的資訊。本節將由 ZnTe 晶體開始，先介紹電光效應與電光晶體的原理，再解釋如何經過 $\lambda/4$ 波片( $\lambda/4$  plate)、極化分光鏡(polarizer beam splitter)、感測器(detector)和鎖模放大器(lock-in amplifier)完成自由空間電光取樣的工作，最後再介紹本研究團隊所建構之自由空間電光取樣系統。

### 2-3-1 電光效應及電光晶體

當光入射某些異向性(anisotropic)晶體時，會分解成兩條折射線，其中一條遵守 snell 定律，稱之為尋常光線(ordinary ray)，另一條不遵守 snell 定律，稱之為異常光線(extraordinary ray)，此現象稱之為雙折射現象。

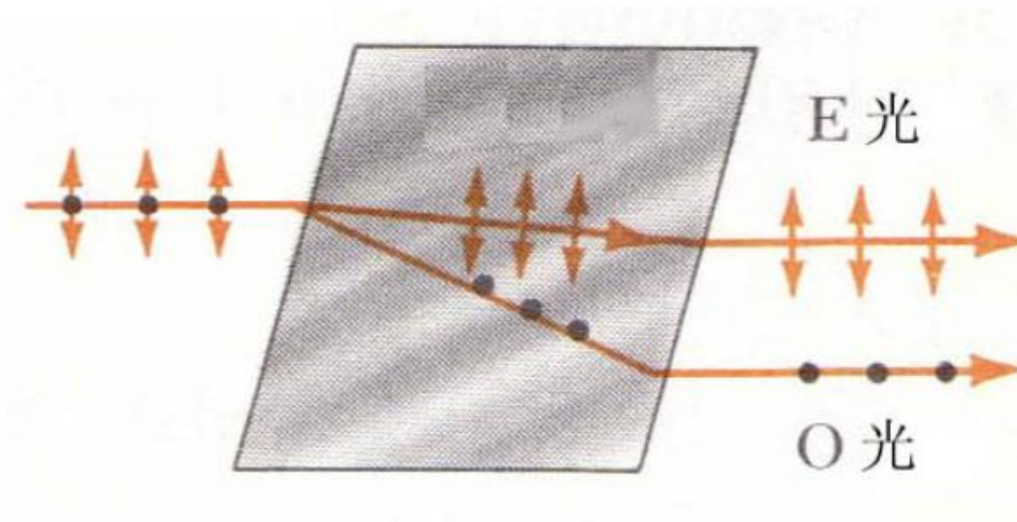


圖 2-5 為雙折射線現象示意圖。

有些材料在外加電場作用下會改變材料的光學各向異性性質，其折射率會隨電場強度產生變化，使入射光的極化會隨著外加場而變化，這現象稱為電光效應(electrooptic effect)，此時若適當的加入一些線性偏極板，可得振幅調變的輸出光，此類材料一般為非中心對稱(noncentro-symmetric)晶體，例如：GaAs、InP、PbNbO<sub>3</sub>、KDP、ZnTe···等材料。

電光效應可用材料的介電抗滲張量(dielectric impermeability tensor) $b$  ( $b_{ij} = \varepsilon^{-1}_{ij}$ ， $\varepsilon$  為材料的介電滲透張量(dielectric permeability tensor)的變化來表示，將其寫成外加電場的級數展開式：

$$\Delta b_{ij} = b_{ij}(E) - b_{ij}(0) = r_{ijk}E_k + s_{ijkl}E_kE_l + \dots \quad (2.2)$$

$r_{ijk}$ ：線性電光系數

$s_{ijkl}$ ：二階電光系數

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

考慮線性電光效應：

$$\Delta b_{ij} = r_{ijk} E_k \quad (2.3)$$

因  $\epsilon_{ij}$  為實數且對稱(real and symmetric)，故  $i$  與  $j$  是對稱的，

改用以下縮寫座標：

$$\begin{aligned} h = 1 & \text{ for } ij = 11 \\ h = 2 & \text{ for } ij = 22 \\ h = 3 & \text{ for } ij = 33 \\ h = 4 & \text{ for } ij = 23 \text{ or } 32 \\ h = 5 & \text{ for } ij = 13 \text{ or } 31 \\ h = 6 & \text{ for } ij = 12 \text{ or } 21 \end{aligned} \quad (2.4)$$

將  $b_{ij}$  以折射率  $n$  表示：

$$\begin{aligned} \Delta(1/n^2)_1 &= b_{11} \\ \Delta(1/n^2)_2 &= b_{22} \\ \Delta(1/n^2)_3 &= b_{33} \\ \Delta(1/n^2)_4 &= b_{23} = b_{32} \\ \Delta(1/n^2)_5 &= b_{13} = b_{31} \\ \Delta(1/n^2)_6 &= b_{12} = b_{21} \end{aligned} \quad (2.5)$$

由(2.4)及(2.5)式改寫成(2.3)式，得：

$$\Delta(1/n^2)_h = r_{hk} E_k \quad (2.6)$$

改寫成矩陣形式：



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

如此便能清楚的看出折射率對電場的變化。

### 2-3-2 ZnTe 電光晶體

我們選擇 ZnTe 晶體為自由空間取樣系統的電光晶體，ZnTe 為結構最簡單的電光晶體，屬於閃鋅礦(Zinc-blend)結構，具有 $\bar{4}3m$  點群對稱性，且電光係數具對稱性：

$$r_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & r_{41} \end{bmatrix} \quad r_{41} = 3.9 \times 10^{-12} \text{ m/v} \quad (2.8)$$

未加電場時，此結構是同向性晶體，其各方向的折射率均相同，

令  $n_x = n_y = n_z = n_0$ ，折射橢圓球(the index ellipsoid)方程式如下：

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

一般而言，若在電光晶體上外加電場，如外加 THz 輻射之電場，

則電光晶體對應之折射橢圓球變成：

$$\begin{aligned} & \left( \frac{1}{n_0^2} + \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_1 \right) x^2 + \left( \frac{1}{n_0^2} + \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_2 \right) y^2 + \left( \frac{1}{n_0^2} + \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_3 \right) z^2 + \\ & 2\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_4 yz + 2\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_5 xz + 2\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_6 xy = 1 \end{aligned} \quad (2.10)$$

以 ZnTe 晶體為例，當外加電場時，

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

所以加電場後，ZnTe 晶體對應之折射橢圓球變

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

在(2.12)式中有交叉項(Mixed Terms)yz、xz 及 xy 項，代表折射橢圓球的主軸(principle axis)並不是位於座標軸上，為了讓我們方便解釋折射率，我們需要建立新座標軸，使得折射橢圓球的主軸位於座標軸上。首先我們先將座標以 z 軸為轉軸逆時針轉 45°，新座標軸 x'、y' 和 z 和原作標 x、y、z 之間的關係如圖 2-5 所示，將其數學式表達為：

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

將(2.13)代入(2.12)式得原折射橢圓球在新座標上之表示式如下：

$$\begin{aligned}x'^2 \left(\frac{1}{n_0^2} + r_{41}E_z\right) + y'^2 \left(\frac{1}{n_0^2} - r_{41}E_z\right) + \frac{z'^2}{n_0^2} + \sqrt{2}z'r_{41}[(x' - y')E_y + \\ (x' + y')E_x] = 1\end{aligned}\quad (2.14)$$

考慮圖 2-5 中的情形：THz 輻射在 ZnTe 晶體沿<110>方向傳播，其輻射電場在水平方向，即與 z 軸之夾角為 90°則有以下關係式：

$$E_z = E_{\text{THz}} \cos 90^\circ = 0$$

$$E_x = -\frac{1}{\sqrt{2}} E_{\text{THz}}$$

$$E_y = \frac{1}{\sqrt{2}} E_{\text{THz}}$$

(2.15)

將(2.15)代入(2.14)式：

$$\frac{x'^2}{n_0^2} + \frac{y'^2}{n_0^2} + \frac{z'^2}{n_0^2} - 2y'z'r_{41}E_{\text{THz}} = 1 \quad (2.16)$$

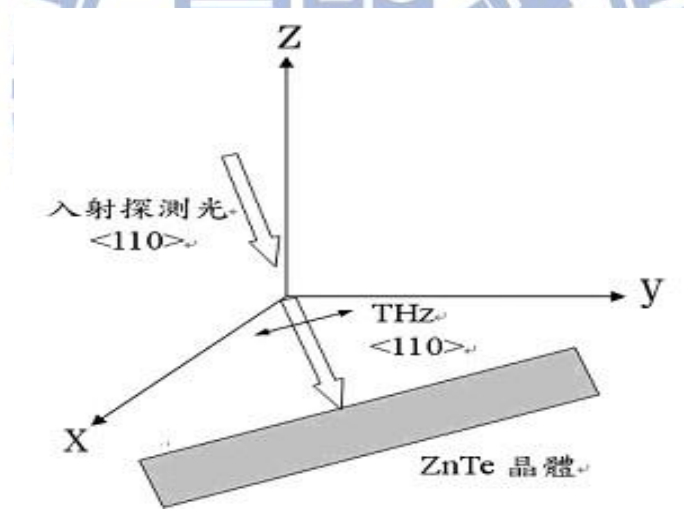


圖 2-6 THz 輻射及入射探測光對 ZnTe 晶體之相對位置。

由於(2.16)式中仍有交叉項  $y'z'$ ，故我們再次對(2.16)式進行座標轉換，使其折射橢圓球的主軸位於座標軸上。我們將(2.16)式中之座標軸沿  $x'$  軸逆時針旋轉 45°做轉換，新座標軸  $x''$ 、 $y''$ 、 $z''$ 和  $x'$ 、 $y'$ 、 $z'$ 之關係如圖 2-6 所示，將其以數學式表達則為：

$$x' = x'' , \quad y' = \frac{y'' - z''}{\sqrt{2}} , \quad z' = \frac{y'' + z''}{\sqrt{2}} \quad (2.17)$$

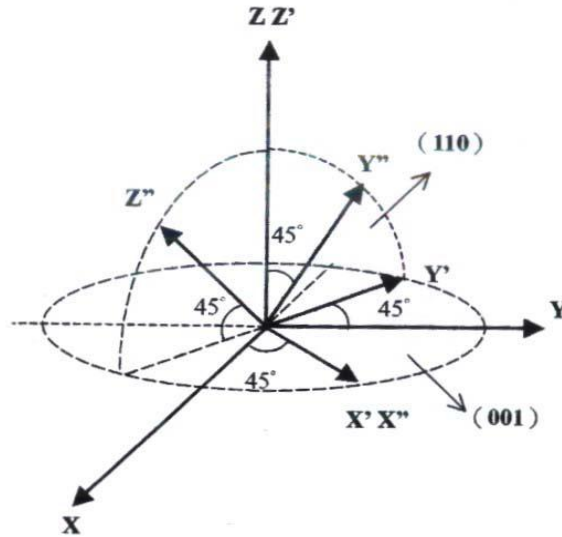


圖 2-7 電光晶體新舊主軸之關係圖。

將(2.17)式代入(2.16)式中，得折射橢圓球二次轉換後的表示式如

下：

$$\frac{x''^2}{n_0^2} + y''^2 \left( \frac{1}{n_0^2} + r_{41} E_{THz} \right) + \frac{z''^2}{n_0^2} \left( \frac{1}{n_0^2} - r_{41} E_{THz} \right) = 1 \quad (2.18.1)$$

$$\frac{1}{n_x''^2} = \frac{1}{n_0^2} \quad (2.18.2)$$

$$\frac{1}{n_y''^2} = \frac{1}{\frac{1}{n_0^2} + r_{41} E_{THz}} \quad (2.18.3)$$

$$\frac{1}{n_z''^2} = \frac{1}{\frac{1}{n_0^2} - r_{41} E_{THz}} \quad (2.18.4)$$

由於  $r_{41} E_{THz} \ll 1$ ，我們對(2.18)式中的  $n_y''$  及  $n_z''$  取近似：

$$n_{y''} = n_0 + \frac{n_0^3}{2} r_{41} E_{THz} \quad (2.19.1)$$

$$n_{z''} = n_0 - \frac{n_0^3}{2} r_{41} E_{THz} \quad (2.19.2)$$

由(2.19)式可看出  $n_{y''}$  及  $n_{z''}$  之折射率不同，光在沿  $n_{y''}$  及  $n_{z''}$  兩個方向前進時，兩者間的相速度不同，在晶體內行走  $L$  長度的距離後將產生一相位差(phase difference，即相位延遲(retardation)) $\Gamma$ ：

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

將(2.19)式代入(2.20)式，改寫(2.20)式：

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

前面推導了 ZnTe 的工作原理：ZnTe 晶體在無電場的狀態下為同向性晶體，但若在 ZnTe 晶體上施以一外加場，如 THz 輻射場，此輻射場將使 ZnTe 晶體由同向性晶體轉為異向性晶體，如前面所推導，在  $y''$  及  $z''$  軸上之折射率不同，使入射光在  $y''$  及  $z''$  兩軸間產生一相位差，由式(2.21)，此相位差和外加電場，即本論文中之 THz 輻射場，成正比。

### 2-3-3 自由空間電光取樣原理

我們的目的是希望藉由 ZnTe 晶體的電光效應，量測偏壓在 ZnTe 晶體的 THz 輻射電場的大小，其原理敘述如下：

如圖 2-4 所示，設 THz 輻射與雷射探測光均正向入射 (110) ZnTe 晶體，THz 輻射電場  $E_{\text{THz}}$  偏壓及雷射探測光偏振方向均在 ZnTe 晶體的  $y'$  方向上。首先考慮在圖 2-7 中不含  $\lambda/4$  波片之情形，入射 ZnTe 晶體之雷射探測光電場  $E_{\text{pb}}$  偏振方向可以  $E_{\text{pb}}\hat{y}'$  表示：

$$\vec{E}_{in} = E_{pb}\hat{y}' \quad (2.22)$$

由式 (2.17)，將其改寫為以  $y''$  及  $z''$  軸表示：

$$\vec{E}_{in} = \frac{E_{pb}}{\sqrt{2}}(\hat{y}'' - \hat{z}'') \quad (2.23)$$

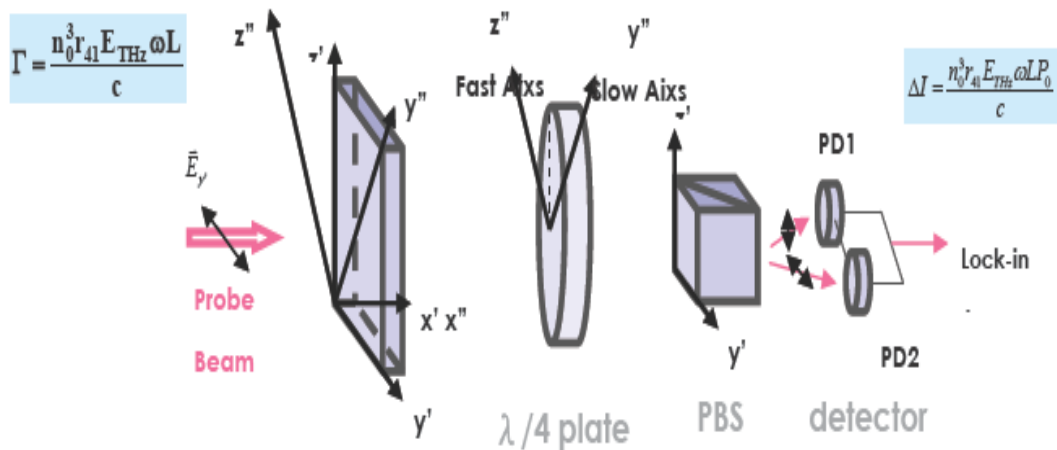


圖 2-8 電光取樣系統架設圖。

當探測雷射光入射 ZnTe 晶體時，其在  $y''$  和  $z''$  的分量所對應之折率分別為  $n_{y''}$  和  $n_{z''}$ ，故經此加偏壓之電光晶體時，會產生與  $E_{THz}$  成正比之相位差  $\Gamma$ ，如式(2.21)所示，故經 ZnTe 晶體後之探測雷射光可寫作：

$$\vec{E}_{out} = \frac{E_{pb}}{\sqrt{2}} (\hat{y}'' - \hat{z}'' e^{i\Gamma}) \quad (2.24)$$

若在電光晶體後面加入一極化分光鏡(PBS, Polarizer Beam Splitter)，如圖 2-8 所示，則可將  $y'$  和  $z'$  方向的線偏極光分開，其分量分別為  $E_{out, y'}$  和  $E_{out, z'}$ ：

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

$$E_{out, y'} = (\vec{E}_{out} \cdot \hat{y}') = \left( \frac{E_{pb}}{\sqrt{2}} (\hat{y}'' - \hat{z}'' e^{i\Gamma}) \cdot \left( \frac{\hat{y}'' - \hat{z}''}{\sqrt{2}} \right) \right) = \frac{E_{pb}}{2} (e^{i\Gamma} + 1) \quad (2.26)$$

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

$$\begin{aligned} t_{y'} &= \frac{|E_{out, y'}|^2}{|E_{in}|^2} = \frac{\left| \frac{E_{pb}}{2} (e^{i\Gamma} + 1) \hat{y}' \right|^2}{|E_{pb} \hat{y}'|^2} = \frac{1}{4} |\cos \Gamma + i \sin \Gamma + 1|^2 \\ &= \frac{1}{4} (\cos^2 \Gamma + 2 \cos \Gamma + 1 + \sin^2 \Gamma) = \frac{1}{2} (\cos \Gamma + 1) \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned}
t_{z'} &= \frac{|E_{out,z'}|^2}{|E_{in}|^2} = \frac{\left| \frac{E_{pb}}{2} (e^{i\Gamma} - 1) \hat{z}' \right|^2}{|E_{pb} \hat{y}'|^2} = \frac{1}{4} |\cos \Gamma + i \sin \Gamma - 1|^2 \\
&= \frac{1}{4} (\cos^2 \Gamma - 2 \cos \Gamma + 1 + \sin^2 \Gamma) = \frac{1}{2} (1 - \cos \Gamma) = \sin^2 \left( \frac{\Gamma}{2} \right)
\end{aligned}
\tag{2.28}$$

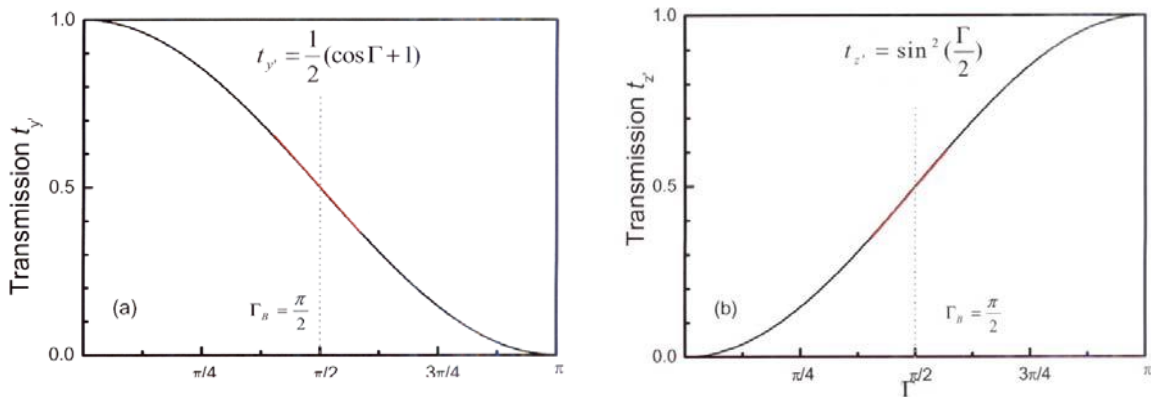


圖 2-9 穿透率與相位延遲的關係。

式(2.27)及式(2.28)中之  $t$  對  $\Gamma$  之關係圖如圖 2-8 所示，圖 2-7(a) 為  $t_y$  對  $\Gamma$  作圖，圖 2-7(b) 則為  $t_z$  對  $\Gamma$  作圖。我們所外加的 THz 場很小，由式(2.21)可知，ZnTe 晶體所提供的相位差  $\Gamma$  也很小，由圖 2-6 來看，在(a)(b)兩圖中，若  $\Gamma$  很小，則穿透後的探測光波形將失真，並且需要比較大的  $\Gamma$  才能產生一相對應之  $t$ ，若我們在 ZnTe 晶體之後再加入一  $\lambda/4$  波片，由  $\lambda/4$  波片提供一  $\pi/2$  之相位差，則可看到在圖 2-6(a)、(b)中，其操作區將移至圖中之線性操作區，以灰色線段表示，以解決先述之失真問題，加入  $\lambda/4$  波片後，相位差為  $\Gamma + \Gamma_B$ ，我



們改寫式(2.27)及式(2.28)如下：

$$\begin{aligned}
 t_{z'} &= \sin^2\left(\frac{\Gamma + \Gamma_B}{2}\right) \\
 &= \frac{1 - \cos(\Gamma + \Gamma_B)}{2} \quad \text{if } \Gamma_B = \frac{\pi}{4} \\
 t_{z'} &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sin \Gamma \cong \frac{1 + \Gamma}{2}
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

$$\begin{aligned}
 t_{y'} &= \frac{1}{2}(\cos(\Gamma + \Gamma_B) + 1) \\
 &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(\Gamma + \Gamma_B) \quad \text{if } \Gamma_B = \frac{\pi}{4} \\
 t_{y'} &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \Gamma \cong \frac{1 - \Gamma}{2}
 \end{aligned} \tag{2.30}$$

設入射光強度為  $P_0$ ，則其在  $y'$  及  $z'$  兩軸上之穿透強度分別為：

$$P_{y'} \cong \left(\frac{1 - \Gamma}{2}\right) P_0 \tag{2.31}$$

$$P_{z'} \cong \left(\frac{1 + \Gamma}{2}\right) P_0 \tag{2.32}$$

經由光電二極體分別讀取其光強度值，再求取此兩道光之強度差

$\Delta I$ ，則可得到  $\Delta I$  如下式所示：

$$\Delta I = P_{z'} - P_{y'} = \Gamma P_0 \tag{2.33}$$

將式(2.21)式入(2.33)：

$$\Delta I = \frac{n_0^3 r_{41} E_{THz} \omega L P_0}{c} \tag{2.34}$$

當  $E_{THz}$  為 0 時，兩道光之強度差為 0，當  $E_{THz}$  不為 0 時，光強度差與其成線性關係，故由此光強度差  $\Delta I$  與  $E_{THz}$  之關係，我們可描繪出  $E_{THz}$  之波形變化。

## 2-4 TDS 實驗系統的架設

我們產生 THz 輻射的雷射光學系統架設圖如圖 2-7。以鎖模鈦藍寶石雷射(Mode Locked Ti-Sapphire Laser)作為 THz 輻射的激發光源，使用連續波固態雷射(Solid State Laser)激發鈦藍寶石產生超短脈衝雷射，產生的雷射光脈衝寬度約為 30 fs，中心波長為 800 nm，脈衝輸出重複率(Repetition Rate)為 80 MHz，輸出功率約為 900 mW，雷射光的偏振方向在水平方向。

脈衝雷射光源射出後，以分光鏡將之分成兩道強度比為 6：4 的雷射光，一道作為激發 THz 輻射的激發光(pump beam)，另一道則為探測光(probe beam)。

激發光先經 Chopper 以 2.33 KHz 頻率調制，並將此調制訊號送至鎖相放大器，以配合鎖相放大器偵測訊號，其訊號輸送線路簡圖如圖 2-6 所示。為了改變激發光與探測光之間的光程差，探測光經過由兩片反射鏡組成的時間延遲(time delay)裝置，其由一個移動控制器(motion controller)控制，並將此參數告知電腦，使我們可藉由調整時間延遲裝置的位置來改變激發光的光程。通過時間延遲裝置後，激發光經一透鏡聚焦於 THz 輻射元件上，激發此元件而產生 THz 輻射，THz 輻射產生後，我們以一對離軸拋物面鏡(paraboloidal mirror)將 THz 輻射導引至 ZnTe 晶體。

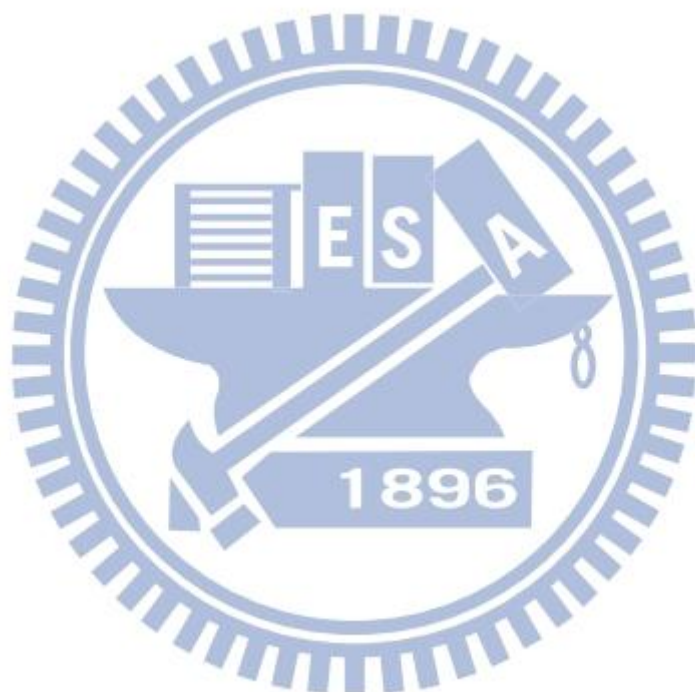
探測光經由另一道光路前進，經一個離軸拋物面鏡收集後聚於 ZnTe 晶體上，我們在 ZnTe 晶體前置放一透射率與反射率各 50% 的分光鏡，將 THz 輻射與探測光合併於同一光路上，並儘量使 THz 輻射與探測光聚於 ZnTe 晶體上的同一位置，由前述 ZnTe 之工作原理可知，THz 輻射場會影響 ZnTe 晶體的折射率，使得入射的探測光產生一相位延遲，本系統之 THz 輻射及探射光皆沿著 ZnTe 晶體之 <110> 方向前進，且 THz 輻射場的偏振方向在水平方向，故通過 ZnTe 晶體後探測光將產生一相位差  $\Gamma$ ：

$$\Gamma = \frac{n_0^3 \gamma_{41} E_{THz} \omega L}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} L n_0^3 \gamma_{41} E_{THz} \quad (2.29)$$

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

訊號經鎖相放大器做對長時間積分的平均後，和移動控制器的資訊一併匯入電腦，便可取得某個延遲時間(delay time)下的 THz 輻射強度。改變時間延遲裝置的位置，可使激發光與探測光間產生不同的光程差，藉由改變時間延遲裝置的位置提供不同的延遲時間，我們便可

完整掃描出 THz 輻射的時域響應暫態波形。



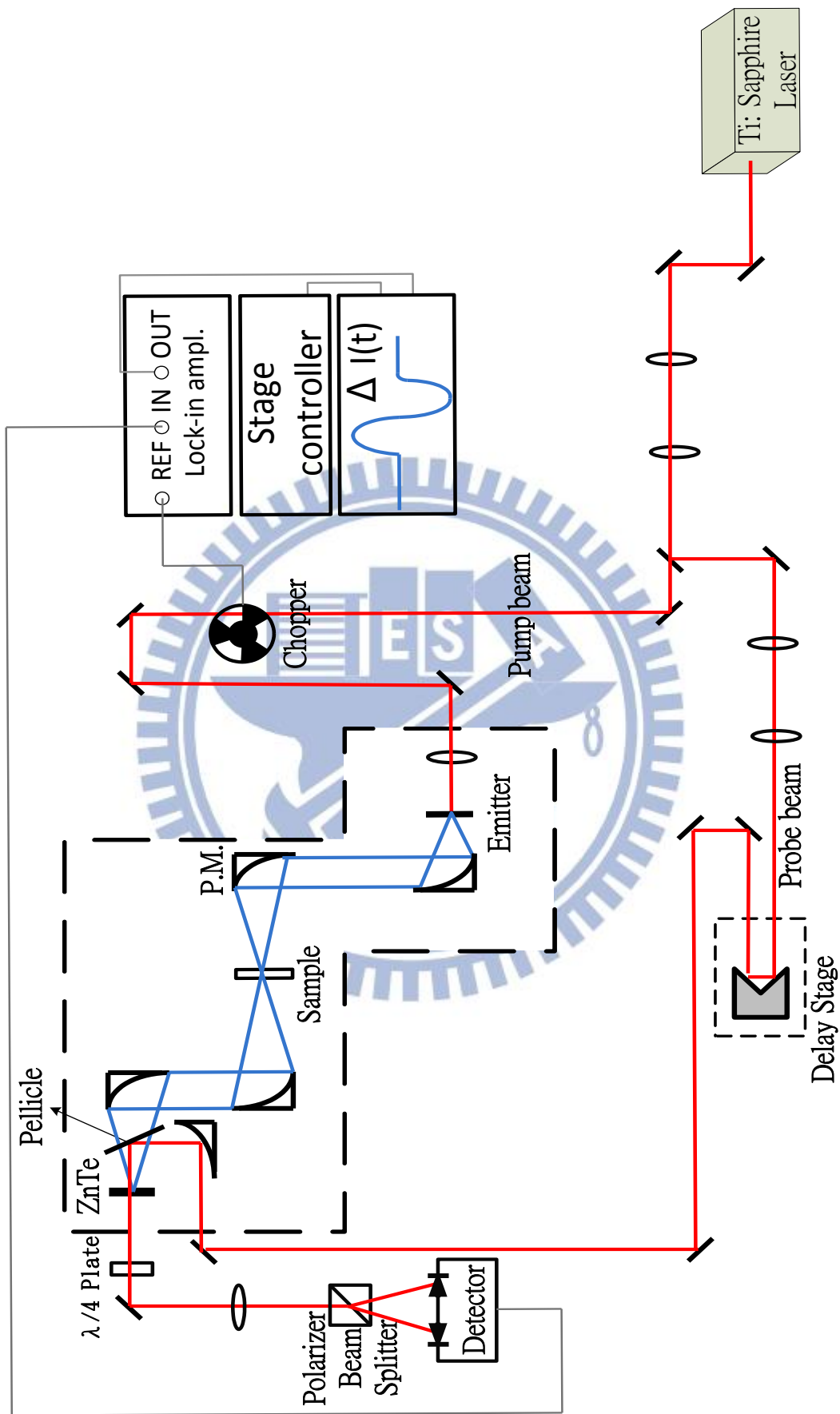


圖 2-10 自由空間電光取樣系統。

## 2-5 TDS 數據分析相關電磁理論

### 2-5-1 樣品穿透系數分析

在本論文中，我們針對 CVD 製成的不同層數的碲化鉍/藍寶石基板，進行 TDS 量測分析，藉由此項技術分析，可以得知碲化鉍在 THz 頻率範圍下對不同頻率相關物理量變化的行為，實驗時，需量測經樣品之訊號  $E_{\text{sam}}(t)$  和量測一道參考訊號  $E_{\text{ref}}(t)$ ；所量測到的兩道訊號，對於藍寶石而言， $E_{\text{sam}}(t)$  為通過基板所量測到之 THz 輻射時域訊號， $E_{\text{ref}}(t)$  為未穿過基板之 THz 輻射時域訊號，將此兩道訊號做傅立葉轉換後可得藍寶石基板穿透係數比：

$$T_{\text{exp}}^*(\omega, \tilde{n}_s) = E_{\text{sam}}^*(\omega, \tilde{n}) / E_{\text{ref}}^*(\omega) = E_{\text{sub}}^*(\omega, \tilde{n}_s) / E_{\text{ref}}^*(\omega) ;$$

而對碲化鉍薄膜而言， $E_{\text{sam}}(t)$  為穿透碲化鉍薄膜和藍寶石基板之 THz 輻射時域訊號  $E_{\text{film}}(t)$ ， $E_{\text{ref}}(t)$  為穿透藍寶石基板之 THz 輻射時域訊號  $E_{\text{sub}}(t)$ ，將此兩道訊號做傅立葉轉換後可得碲化鉍透射係數比：

$$T_{\text{exp}}^*(\omega, \tilde{n}_s) = E_{\text{sam}}^*(\omega, \tilde{n}) / E_{\text{ref}}^*(\omega) = E_{\text{film}}^*(\omega, \tilde{n}_s) / E_{\text{sub}}^*(\omega) ,$$

接著我們藉由穿透係數得到複數折射率，經過計算推得介電常數。

### 2-5-2 傅立葉轉換

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

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \quad (2.30)$$

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

$$X(\omega) = \sum_{t=0}^{\infty} x(t)e^{-i\omega t} \quad (2.31)$$

而一般的實驗數據是在有限時間下所進行的有限數據，故若以  $N$  表示時域空間下的取樣個數，改寫(2.31)式如下：

$$X(k) = \sum_{n=0}^{N-1} x(n) e^{-i\frac{2\pi}{N}kn} \quad (2.32)$$

$k$ : 頻域之頻率指數

### 2-5-3 實驗透射係數

由 2-4 節所架設的 THz-TDS 系統，我們可以由實驗上的量測得到  $E_{\text{sam}}(t)$  及  $E_{\text{ref}}(t)$  兩道時域訊號，再由 2-5-1 節所介紹的快速傅立葉轉換得到頻域訊號  $E_{\text{sam}}(\omega)$  及  $E_{\text{ref}}(\omega)$ ，對基板的量測而言，實驗上可得一透射係數比：

$$T_{\text{exp}}(\omega) = E_{\text{sam}}(\omega) / E_{\text{ref}}(\omega) = E_{\text{sub}}(\omega) / E_{\text{air}}(\omega) \quad (2.33)$$

由後面的實驗結果和理論計算裡，我們可以看到此  $T_{\text{exp}}(\omega)$  為基板複數折射率  $\tilde{n}_3$  的函數。

對碲化鉍的量測而言，實驗上亦可得一透射係數比：

$$T_{\text{exp}}(\omega) = E_{\text{sam}}(\omega) / E_{\text{ref}}(\omega) = E_{\text{film}}(\omega) / E_{\text{sub}}(\omega) \quad (2.34)$$

由後面的實驗結果和理論計算裡，我們可以看到此  $T_{\text{exp}}(\omega)$  亦為薄膜複數折射率  $\tilde{n}_2$  的函數。

透過傅立葉轉換後的實驗穿透率將與下一節所介紹的理論透射係數比進行數值擬合以及解析解的計算。

#### 2-5-4 理論透射係數

由於我們接下來的推導中將會牽涉到電磁波經過介電質界面的問題，即會在反射或穿透時在界面上發生相位的變化，我們先在這裡訂下透射/反射係數的定義。如圖 2-9 所示， $t_{AB}$  表示由介質 A 進入介質 B 之透射係數(transmission coefficient)， $r_{AB}$  表示由介質 A 進入介質 B 之反射係數。

由介質 A 穿透至介質 B 之透射係數  $t$  及反射係數  $r$  的表示式如下：

$$t_{AB} = \frac{2n_A}{n_B + n_A} \quad (2.35)$$

$$r_{AB} = \frac{n_A - n_B}{n_A + n_B} \quad (2.36)$$



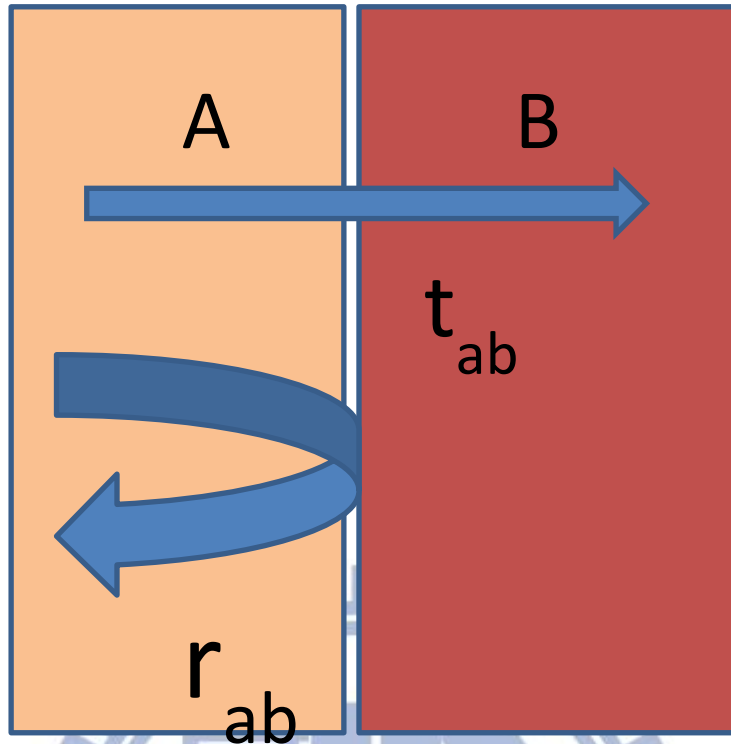


圖 2-11 透射/反射係數意為定義圖。

### 2-5-5 基板/空氣理論透射係數比

考慮 THz 垂直穿透基板以及空氣的電場(如圖 2-10 所示)，其中  $E_{ref}(\omega)$  為量測空氣的 TDS 時域訊號的傅立葉轉換，在此我們定義  $E_{ref}(\omega) = E_{air}(\omega)$ ；而  $E_{sam}(\omega)$  為垂直穿透藍寶石基板的 TDS 時域訊號的傅立葉轉換，在此我們定義  $E_{sam}(\omega) = E_{sub}(\omega)$ ，並且我們定義基板厚度為  $D$  而基板的折射率為  $\tilde{n}_3$ 。通過空氣所得到的電場，可以表示為：

$$E_{air}(\omega) = E_0 e^{\frac{i\tilde{n}_3\omega D}{c}} \quad (2.37)$$

單純通過基板的電場，則可以表示為：

$$E_{sub}(\omega) = t_{13}t_{31}E_0 e^{\frac{i\tilde{n}_3\omega D}{c}} \quad (2.38)$$

將(2.38)式/(2.37)式：

$$T_{sub} = \frac{E_{sub}}{E_{air}} = \frac{t_{13}t_{31}e^{\frac{i\tilde{n}_3\omega D}{c}} E_0}{E_0 e^{\frac{i\tilde{n}_1\omega D}{c}}} = t_{13}t_{31}e^{\frac{i(\tilde{n}_3-1)\omega D}{c}} = \frac{4\tilde{n}_3}{(1+\tilde{n}_3)^2} e^{\frac{i(\tilde{n}_3-1)\omega D}{c}} \quad (2.39)$$

(2.39)式即為基板/空氣的理論穿透係數比。

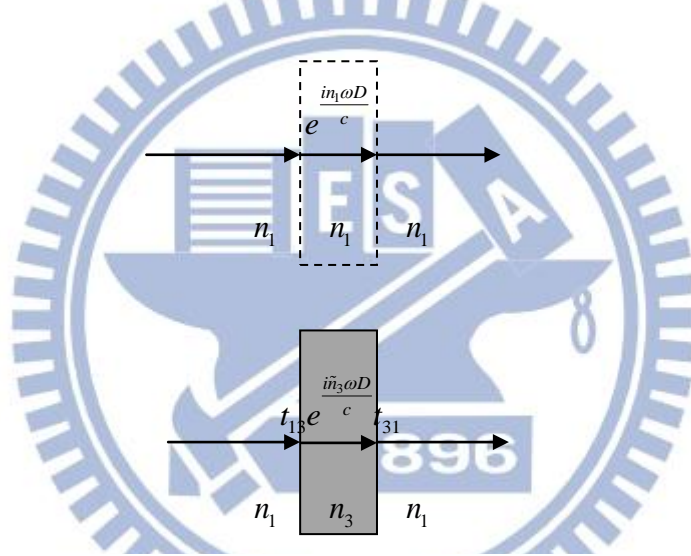


圖 2-12 經過基板與空氣示意圖。

### 2-5-6 樣品與基板之理論透射係數

考慮 THz 垂直穿透樣品/基板以及基板的電場(如圖 2-11(a)所示)，其中  $E_{ref}(\omega)$  為量測基板的 TDS 時域訊號的傅立葉轉換，在此我們定義  $E_{ref}(\omega) = E_{sub}(\omega)$ ；而  $E_{sam}(\omega)$  為垂直穿透樣品/基板的 TDS 時域訊號的傅立葉轉換，在此我們定義  $E_{sam}(\omega) = E_{film}(\omega)$ ，因為薄膜厚度很薄，所以考慮 THz 在薄膜中的多重反射，在這裏我們定義薄膜厚度為  $d$ ，而薄

膜的折射率為  $\tilde{n}_2$ 。通過基板所得到的電場，可以表示為：

$$E_{sub}(\omega) = t_{13}t_{31}E_0 e^{\frac{i\tilde{n}_3\omega D}{c}} e^{\frac{i n_1\omega d}{c}} \quad (2.40)$$

通過樣品/基板的電場，考慮了多重反射(如圖 2-11(b)所示)，則可以表示為：

$$E_{film}(\omega) = t_{13}t_{32}e^{\frac{i\tilde{n}_3\omega D}{c}} t_{21}e^{\frac{i\tilde{n}_2\omega d}{c}} E_0 \sum_{q=0}^{\infty} (r_{21}r_{23})^q e^{\frac{i2q\tilde{n}_2\omega d}{c}} \quad (2.41)$$

將(2.41)式/(2.40)式，即可得到樣品/基板的理論透射係數：

$$\begin{aligned} T_{film} &= \frac{E_{film}}{E_{sub}} = \frac{t_{13}t_{32}e^{\frac{i\tilde{n}_3\omega D}{c}} t_{21}e^{\frac{i\tilde{n}_2\omega d}{c}} E_0 \sum_{q=0}^{\infty} (r_{21}r_{23})^q e^{\frac{i2q\tilde{n}_2\omega d}{c}}}{t_{13}t_{31}E_0 e^{\frac{i\tilde{n}_3\omega D}{c}} e^{\frac{i n_1\omega d}{c}}} = \frac{t_{32}t_{21}}{t_{31}} e^{\frac{i(\tilde{n}_2-1)\omega d}{c}} \sum_{q=0}^{\infty} (r_{21}r_{23})^q e^{\frac{i2q\tilde{n}_2\omega d}{c}} \\ &= \frac{t_{32}t_{21}e^{\frac{i(\tilde{n}_2-1)\omega d}{c}}}{t_{31}(1-r_{21}r_{23}e^{\frac{i2\tilde{n}_2\omega d}{c}})} \end{aligned} \quad (2.42)$$

由式(2.33)與式(2.39)相等可以得出：

$$\frac{E_{sub}(\omega)}{E_{air}(\omega)} = T_{exp} = T_{the} = t_{13}t_{31}e^{\frac{i(\tilde{n}_3-1)\omega D}{c}} \quad (2.43)$$

以及由(2.34)與式(2.42)相等可以得出

$$\frac{E_{film}}{E_{sub}} = T_{exp} = T_{the} = \frac{t_{32}t_{21}e^{\frac{i(\tilde{n}_2-1)\omega d}{c}}}{t_{31}(1-r_{21}r_{23}e^{\frac{i2\tilde{n}_2\omega d}{c}})} \quad (2.44)$$

仔細觀察式(2.43)及式(2.45)後，由於  $\tilde{n}_3$  與  $\tilde{n}_2$  皆為複數，可以發現此兩方程式無法直接求解；為此發展出兩種主要的求解方式，分別為

數值計算以及解析解，將在下兩節裡詳細介紹這兩部份。

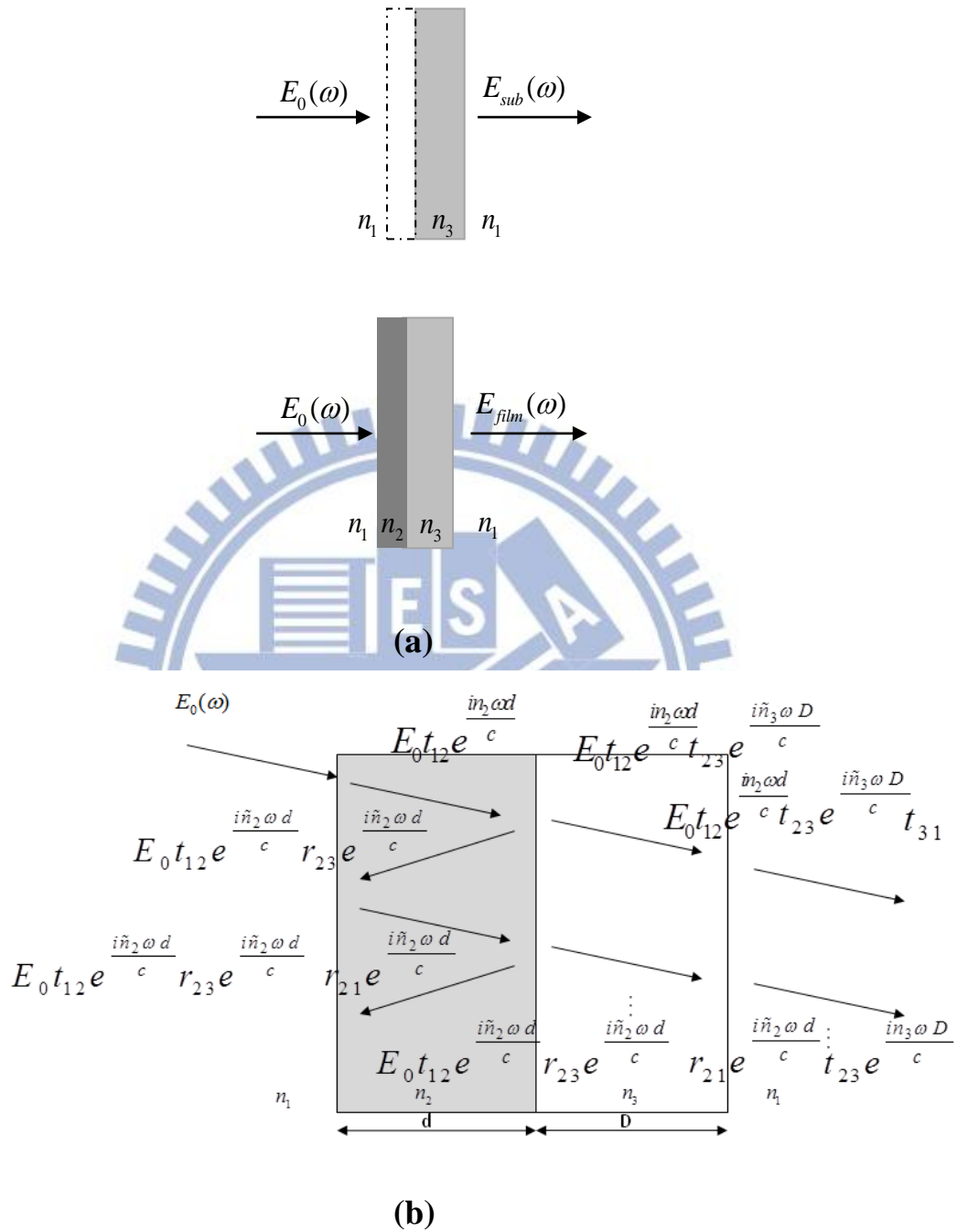


圖 2-13 (a)THz 通過基板以及通過薄膜和基板

(b)THz 通過薄膜和基板考慮多重反射示意圖。

## 2-5-7 數值計算

我們以數值計算方式解出在某頻率  $f$  下之樣品複數折射率  $n^*$  (在此我們統一以  $n^*$  代替  $\tilde{n}_3$  以及  $\tilde{n}_2$ ) : 在一指定頻率  $f$  下給予一複數折射率  $n^*$  , 若此  $n^*$  使下式 :

$$\Delta T^*(\omega, n^*) = |T_{the}^*(\omega, n^*) - T_{exp}^*(\omega)| \quad (2.45)$$

有最小值, 則此  $n^*$  即為所求之複數折射率, 此部份工作以自行撰寫 Matlab 程式語言來完成。

### Matlab 程式語言架構

欲求出在給定頻率下使式(2.45)中之  $\Delta T^*(\omega, n^*)$  值有最小值時之  $n^*$  值, 實驗所撰寫的 Matlab 程式語言主架構如圖 2-12 所示, 主要分為參數設定、傅立葉轉換、數值計算迴圈及矩陣儲存四大結構所組成, 我們以此架構建立命名為 Numerical Method 的程式, 以下詳述:

### Numerical Method

#### 1. 參數設定

設有  $n^*$  一系列之測試值, 令此集合  $n_{test}^* = \{n_{test1}^*, n_{test2}^*, n_{test3}^*, \dots\}$ ; 我們令  $n_{test}^*$  由一  $n_{start}^*$  值(複數), 實部每次加  $n_{stepR}^*$  值(實數), 虛部每次加  $n_{testI}^*$  值(虛數), 直至  $n_{stop}^*$  值(複數), 於是此集合  $n_{test}^*$  可由以下之矩陣式表示:

$$\begin{bmatrix} n_{start} & n_{start} + n_{stepR} & n_{start} + 2n_{stepR} & \cdots \\ n_{start} + n_{stepI} & n_{start} + n_{stepR} + n_{stepI} & n_{start} + 2n_{stepR} + n_{stepI} & \cdots \\ n_{start} + 2n_{stepI} & n_{start} + n_{stepR} + 2n_{stepI} & n_{start} + 2n_{stepR} + 2n_{stepI} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & n_{stop} \end{bmatrix}$$

於程式起頭，先設定參數值： $n_{start}^*$ 、 $n_{stop}^*$ 、 $n_{stepR}^*$ 及 $n_{stepI}^*$ ，使集合 $n_{test}$ 能包含可能的 $n^*$ 解，並設定式(3.43)及(3.44)兩式當中所需的參數(包含基板厚度 $D$ 、薄膜厚度 $d$ 、光速 $c$ )

## 2. 傅立葉轉換

輸入實驗所量取到的 $E_{sam}(t)$ 及 $E_{ref}(t)$ 兩道訊號，以延遲時間(delay time)及振幅強度兩序列寫成一個 $2 \times n$ 的矩陣，以.dat檔輸入程式。將 $E_{sam}(t)$ 及 $E_{ref}(t)$ 兩道訊號以取樣頻率 $0.03\text{ps}$ 插分整理，做快速傅立葉轉換得 $E_{sam}(\omega)$ 及 $E_{ref}(\omega)$ 兩個矩陣，將此兩道矩陣訊號以“for”迴圈將 $E_{sam}(\omega)$ 及 $E_{ref}(\omega)$ 兩個 $3 \times n$ (f, real, image)矩陣內的元素相除得一新矩陣 $T_{exp}^*(\omega)$ ：

$$T_{exp}^*(\omega)_{ij} = \frac{E_{sam}^*(\omega)_{ij}}{E_{ref}^*(\omega)_{ij}}, i=1,2,3 ; j=1,2,3,\dots \quad (2.46)$$

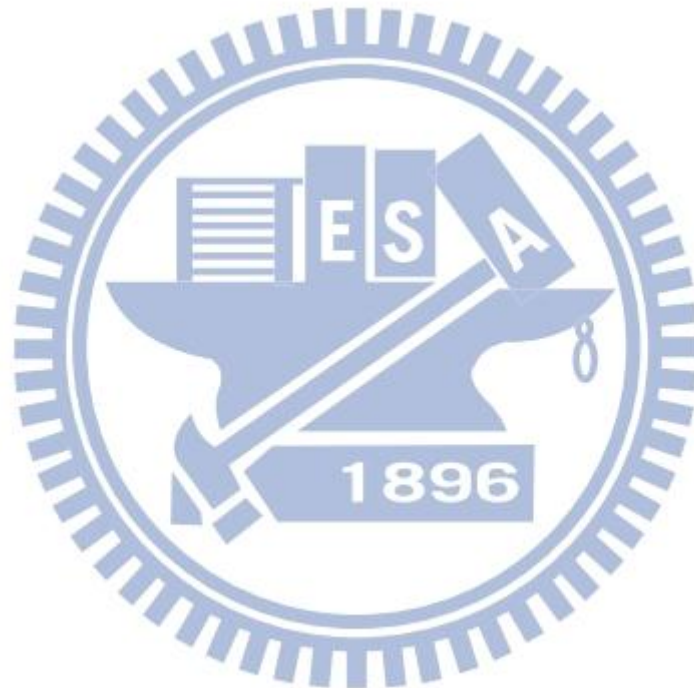
## 3. 數值計算迴圈

前述以得知，若給定 $\omega$ 及 $n_{test}^*$ 帶入 $T_{the}^*(\omega)$ 便可由式(2.43)或式(2.44)得到 $T_{exp}^*(\omega)$ ，即若給定一正確的 $n_{test}^*$ 可以得到式(3.45)的最小值，因此我們現在的工作就是尋找式(2.45)之最小值；我們使用一個“for”迴圈

將  $\omega$  及  $n_{test}^*$  代入式(2.45)。

#### 4. 矩陣儲存

在同一  $\omega$  下比較  $\Delta T^*$  中，每一行列的數值；並將  $\Delta T^*$  中的最小值所對應的  $n_{test}^*$  及  $\omega$  最後可得在  $\omega$  對應序列下所尋找到的  $n_{test}^*$  及  $(\Delta T^*)_{\min}$  兩個值，將此兩個值的實、虛部各對應  $\omega$  序列儲存成六個  $3 \times n$  矩陣，並以 .dat 檔輸出。



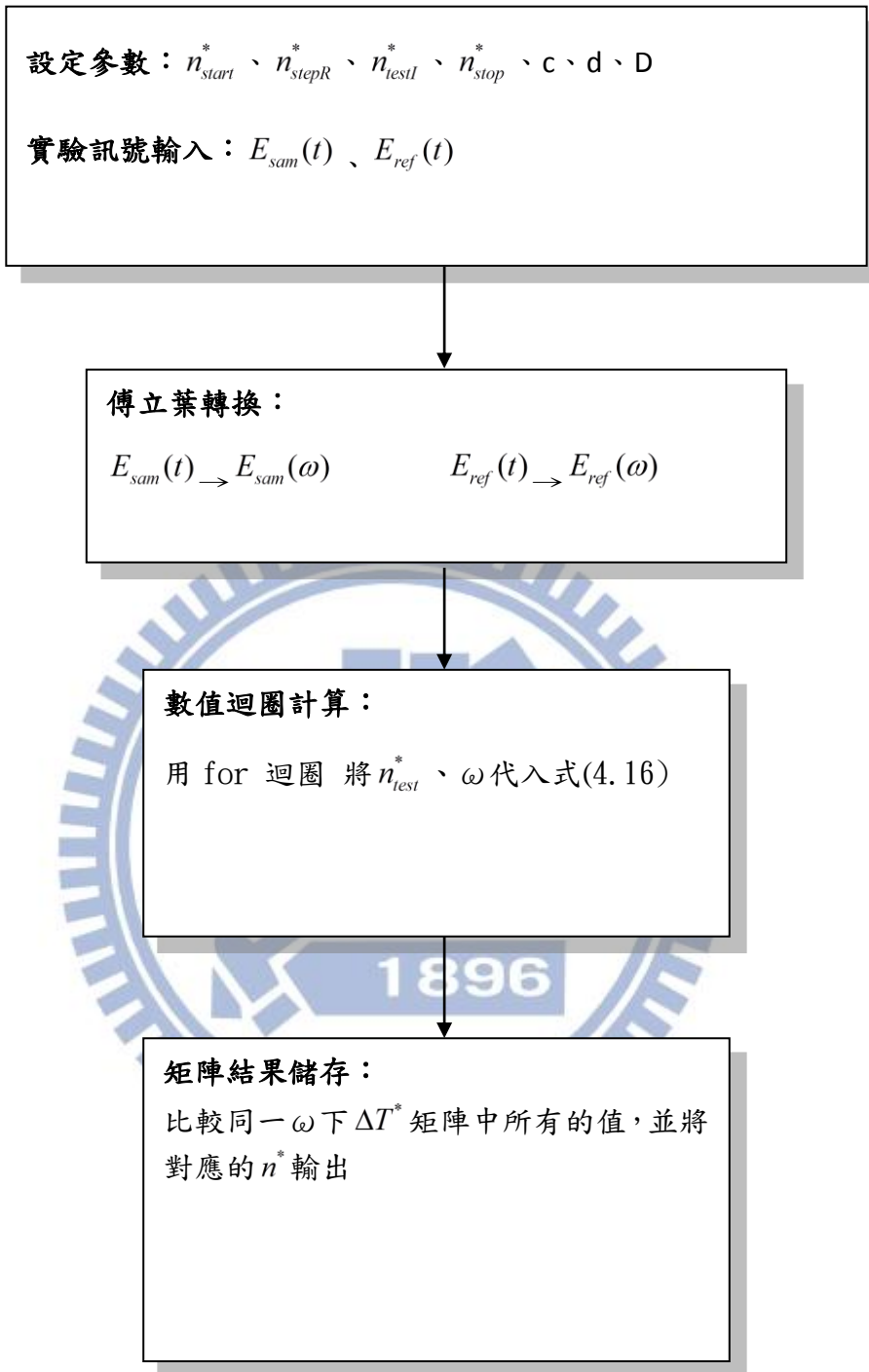


圖 2-14 Numerical\_Analysis 程式架構示意圖。



## 2-5-8 其他介電常數的取得

### 1. 介電函數

透過數值解得到的複數折射率  $n^* = n + ik$ ，再透過複數介電函數與複數折射率的關係：

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = (n^2 - k^2) + i(2nk) \quad (2.47)$$

### 2. 光學電導率

我們將推導介電常數與電導率的關係，從安培定律出發，

$$\nabla \times \vec{H} = \varepsilon_L \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{J} \quad \text{and} \quad \vec{J} = \sigma^* \vec{E} = \frac{\sigma^*}{-i\omega} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

所以  $\nabla \times \vec{H} = \left( \varepsilon_L + i \frac{\sigma^*}{\omega} \right) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \varepsilon^* \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ ，則我們可以推得

$$\begin{aligned} \varepsilon^* = \frac{\varepsilon_t^*}{\varepsilon_0} = \varepsilon' + i\varepsilon'' &= \left( \varepsilon_L - \frac{\sigma_0 \tau}{\varepsilon_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} \right) + i \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} \right) \\ &= \left( \varepsilon_L - \frac{\sigma''}{\omega} \right) + i \frac{\sigma'}{\omega} \end{aligned}$$

$$\therefore \sigma' = \varepsilon_0 \omega \varepsilon'' \quad (2.48)$$

## 2-5-9 解析解推導

由上一小節的介紹當中可以發現，式(2.43)與式(2.44)是兩個無法直接求解的方程式，但是若是訂下某些假設，我們可以成功的將兩式推導成能夠直接求解的方程式，並將求出來的解代入所訂下的假設，則所求出的解即為正確解，我們稱作這種求解方法為解析解。接下來我們將介紹如何推導此二式達到可以直接求解型式。

### a. 基板之複數折射率解析解推導

我們仔細觀察式(4.14)將會發現若電場在基板中吸收的效應極小，即  $n_3 \gg k$ ，則式(4.14)即可直接化簡為能夠得到解析解，如下：

$$\begin{aligned}
 \rho e^{i\theta} &= T_{\text{exp}} = T_{\text{the}} = \frac{E_{\text{sub}}}{E_{\text{air}}} = t_{13} t_{31} \frac{e^{\frac{i\tilde{n}_3 \omega D}{c}}}{e^{\frac{i\omega D}{c}}} \\
 &= \frac{4\tilde{n}_3}{(1+\tilde{n}_3)} e^{\frac{i(\tilde{n}_3-1)\omega D}{c}} \\
 &= \frac{4(n_3 + ik_3)}{(1+n_3 + ik_3)^2} e^{-\frac{k_3 \omega D}{c}} e^{\frac{i(n_3-1)\omega D}{c}} \quad \boxed{\because n_3 \gg k} \\
 &\approx \frac{4n_3}{(1+n_3)^2} e^{-\frac{k_3 \omega D}{c}} e^{\frac{i(n_3-1)\omega D}{c}}
 \end{aligned} \tag{2.49}$$

其中  $\rho e^{i\theta}$  為  $T_{\text{exp}}$  轉換為極座標表示的結果，仔細觀察(式 4.20)會發現，可以很容易的看出下面兩個等式：

$$n_3 = \frac{c\theta}{\omega D} + 1 \tag{2.50}$$

$$k_3 = -\frac{c}{\omega D} \ln \left( \frac{(1+n_3)^2}{4n_3} \rho \right) \quad (2.51)$$

根據式(2.50)&式(2.51)，即可直接由實驗穿透係數比，透過基本運算得到基板的複數折射率  $\tilde{n}_3$ 。基本上，在我們的實驗中只需要得到基板的複數折射率，但若是想要另外求出基板的介電函數，則可以參考 2-5-8 小節。

#### b. 薄膜之複數折射率解析解推導

由於薄膜的厚度  $d$  極小，因此必須考慮 THz 輻射在薄膜當中無限多次反射的疊加，因此在解析解的推導上較為複雜，無法直接推得複數折射率的解析解，但卻可以透過推導出複數介電函數的解析解，進而求得複數折射率，推導過程如下：

從式(2.41)出發，在推導的一開始需要先做一個近似，即基板的複數折射率  $n_3 \gg k \rightarrow \tilde{n}_3 \approx n_3$

$$\begin{aligned} T_{\text{theory}} &= \frac{t_{12}t_{23}e^{\frac{i(n_2-1)wd}{c}}}{t_{13}\left(1-r_{23}r_{21}e^{\frac{i2n_2wd}{c}}\right)} = \frac{\hat{n}_2^2+(1+3)\hat{n}_2+n_3}{2\hat{n}_2(n_3+1)} e^{-\frac{i(\hat{n}_2-1)wd}{c}} - \\ &\frac{\hat{n}_2-(1+n_3)\hat{n}_2+n_3}{2\hat{n}_2(n_3+1)} e^{\frac{i(\hat{n}_2+1)wd}{c}} = \\ &\frac{\hat{n}_2^2+(1+3)\hat{n}_2+n_3}{2\hat{n}_2(n_3+1)} \left(1 - i\frac{(\hat{n}_2-1)wd}{c}\right) - \frac{\hat{n}_2-(1+n_3)\hat{n}_2+n_3}{2\hat{n}_2(n_3+1)} \left(1 + i\frac{(\hat{n}_2+1)wd}{c}\right) \end{aligned}$$

$$= 1 - i \frac{wd}{c} \left[ \frac{\hat{n}_2}{n_3+1} - \frac{1}{n_3+1} \right] = \frac{1}{\rho} e^{-i\Delta} \rightarrow \begin{cases} 1 + \frac{\varepsilon_2 wd}{(n_3+1)c} = \frac{1}{\rho} \cos \Delta \\ \frac{wd}{c} \frac{(\varepsilon_1-1)}{(n_3+1)} = \frac{1}{\rho} \sin \Delta \end{cases} \quad (2.52)$$

由(2.52)經整理後可得折射率與吸收係數的解析解：

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \frac{\sin \Delta (n_3+1)c}{\rho wd} + 1 \\ \varepsilon_2 = \left( \frac{1}{\rho} \cos \Delta - 1 \right) \frac{(n_3+1)c}{wd} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} n = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}} \\ k = \sqrt{\frac{-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}} \end{cases} \quad (2.53)$$

最後計算出來的複數折射率，需要代入先前所設下的假設，以確定合乎條件。本實驗所做出來的數據，皆會經過數值分析以及解析解兩種方式進行運算，用以驗證所求出的複數折射率為正確值。

## 2-6 TDS 樣品製備

由於我們接下來是要使用 THz-Time Domain Spectroscopy 穿透式儀器，所以藉由文獻上指出碲化鉍穿透率低的情形下，我們必需要藉由脈衝雷射濺鍍方式來製作碲化鉍薄膜，盡可能讓厚度薄一些，以便於穿透式量測，因此在下一章節來介紹以及描述碲化鉍薄膜的長成和各項量測。

## 第三章 碲化鉍薄膜製備與特性量測

利用脈衝雷射濺鍍法有系統的製備不同條件的碲化鉍薄膜。藉由 X 光繞射分析薄膜之結構以及確定薄膜成分和軸向，歸納之最佳鍍膜條件。進一步由拉曼分析薄膜成分以及結晶性，而薄膜表面平整度就由原子力顯微鏡量測，最後利用霍爾效應量出載子濃度和遷移率。最後我們運用紅外光譜儀確定碲化鉍薄膜在遠紅外光區的穿透率。

### 3-1 脈衝雷射濺鍍(PLD)

#### 3-1-1 鍍膜系統及製程

薄膜的製備方法是採用脈衝雷射濺鍍法[14,15]，實驗所使用的系統如圖 3-1:

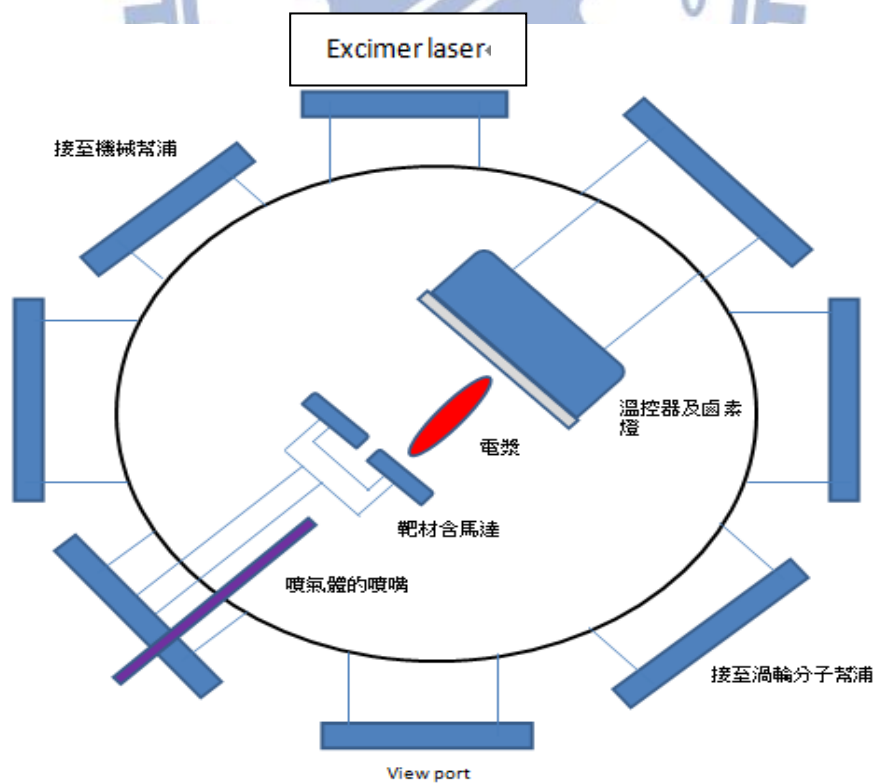


圖 3-1 雷射蒸鍍系統裝置圖。

### a. 系統操作

雷射濺鍍系統所使用的雷射光源為氟化氪(KrF)準分子雷射，波長為 248 nm，脈衝寬度為 20~30 ns，脈衝能量為 400 mJ/pulse。而我們將雷射光源透過焦距為 50 cm 的聚焦透鏡，使之透過窗口進入真空腔體中，以約 45° 聚焦於靶材上，聚焦大小用感熱紙量得 3 mm<sup>2</sup>。而當高功率雷射光聚焦照射於靶材表面時，靶材表面的分子或原子會因為吸收能量而切斷與靶材上分子的鍵結，進而飛濺出去形成電漿(plasma)。並附著於基板上直到失去動能為止，最後重新鍵結成薄膜。基板溫度我們可藉由加熱器(鹵素燈和溫控器)來控制，使薄膜在我們想要的條件中成長。

### b. 靶材準備

實驗所使用的靶材為保加利亞研究機構(Crystal Growth Laboratory Institute of Solid State Physics Bulgarian Academy of Science) Prof. Dr. Marin Gospodinov 所提供，樣品為 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 單晶靶材。

### c. 基板的選擇

在尋找適合的基板(substrate)時，必須考量到晶格常數的匹配程度會影響到薄膜與基板間的應力，進而對薄膜的結構產生影響，所以謹慎選擇晶格匹配較為接近是基板是鍍膜實驗重要的第一步。

在晶格匹配上，由於碲化鉍為六角晶系(Hexagonal)，所以在成長 c 軸薄膜時，為 a、b 兩軸座落於基板平面上，由第一章表中可知碲化

鈹 a 軸長 4.3835 Å [22]，在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)面上的原子間距為 4.794 Å，

故晶格不匹配程度為

$$(\text{lattice mismatch}) = [(4.794 - 4.3835) / 4.794] \times 100\% = 8.56\%$$

#### d. 基板清洗

1. 將基板放置於丙酮中以超音波震盪器震盪十分鐘，目的為清除表面油污。
2. 再將基板置於甲醇中以超音波震盪器震盪十分鐘為清除基板表面殘餘丙酮。
3. 最後將基板放置於去離子水以超音波震盪器震盪十分鐘為清除表面剩餘甲醇。
4. 把基板取出用氮氣槍吹乾。

#### 3-1-2 鍍膜條件

在鍍膜條件上，一般會藉由改變雷射能量密度、脈衝重複率、基板溫度以及通入氣體改變真空腔體壓力或改變靶材到基板距離等等的條件，來掌握整個薄膜製程。以下列出幾個變因所會造成對薄膜的影響。

鍍膜條件	對薄膜造成的影響
雷射能量密度	若能量過低，可能造成分子能量不足以聚合成聚晶相之薄膜；反

	之，單次噴出的分子數量過多，將沒有充分時間讓分子聚合成膜。也會反映出附著在基板上的顆粒大小。
雷射脈衝重複率	薄膜成長時的晶體結構(在兩個脈衝間隔時間有無充分時間進行聚合)
基板溫度	讓分子有足夠能量去成長排列
通入氣體之壓力	藉由通入氣體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，可能會因為距離讓分子來不及做排列。

實驗首先改變的是基板溫度。適當的基板溫度能提供抵達基板分子足夠的能量來進行排列及聚合，所以選擇不同的基板鍍膜來觀察薄膜品質的影響，從中找出最佳條件。這個系列的基板溫度變化從 150 °C 逐次提高到 350 °C，其他鍍膜參數分別為脈衝發數為 1500 pulse，雷射能量密度 13.3 J/cm<sup>2</sup>，雷射脈衝重複率 2 Hz，基板溫度 200 °C，靶距 4 cm，真空度控制在 2.3×10<sup>-1</sup> torr。



利用 X 光繞射分析從變溫度系列中找出最佳條件後，將基板溫度設定在最佳溫度，接者改變一系列的壓力，去找出以 c 軸為主導的最佳化薄膜，而靶材由於需要重複使用，則在使用三或四次後用砂紙磨平，以確保鍍膜時靶材的平整性。

## 3-2 薄膜特性量測

### 3-2-1 檢視薄膜內部組成原子種類及晶體結構與組成(X 光繞射分析)

#### I 量測儀器

為了要辨識薄膜的結晶軸向及初步辨別薄膜成分，須使用 X-ray 繞射  $\theta$ - $2\theta$  的掃描(surface-normal scan)。本實驗所使用的 X-ray 繞射分析儀為 Burker AXS 之 D2 Phaser，樣品表面與 X-ray 入射光之夾角為  $\theta$ ，X-ray 光源移動  $\theta$  角偵測器也跟著光源轉動  $\theta$  角。X-ray 入射樣品時，若入射角度符合布拉格(Bragg)繞射原理時即產生建設性干涉，偵測器會接收到一繞射峰值信號，如下是所述：

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

其中 d 為樣品裡晶格平面的間距， $\theta$  為 X-ray 與樣品間之夾角；n 為正整數； $\lambda$  為入射光之波長。我們將量測所得之繞射強度對角度的關係圖，和資料庫內的樣品繞射強度做一個比對，即可得到樣品結構。

## 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，因此選擇改變不同的基板溫度來成長碲化鈹薄膜。圖 2-2 為不同濺鍍基板溫度下的薄膜 X 光繞射圖。

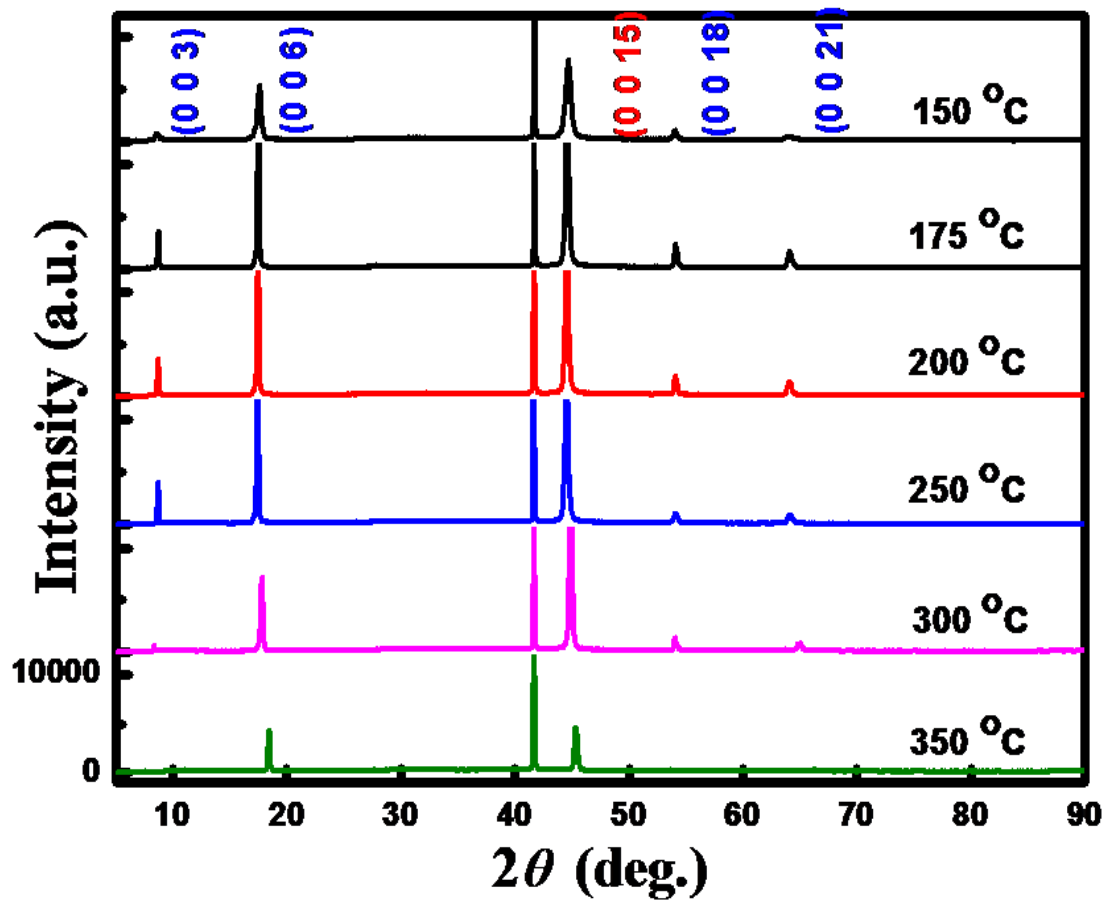


圖 3-2 變溫系列的 X-ray 繞射光譜。

在碲化鈹的 X-ray 繞射  $\theta$ - $2\theta$  掃描中，(0015)的繞射峰強度與 c 軸其他繞射峰來說相對強很多，所以分析薄膜的狀況是取(0015)繞射峰的半高寬以及強度，來對薄膜分析做比較。

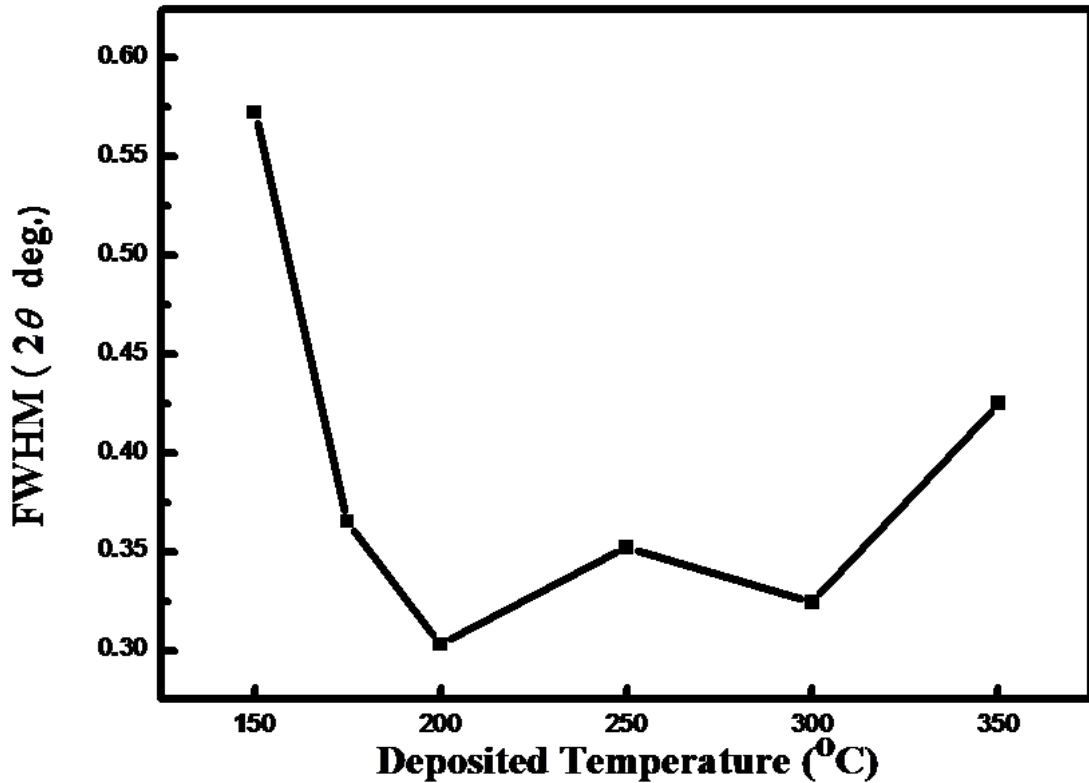


圖 3-3 不同基板溫度的(0015)繞射峰比較。

由圖 3-3 中可以從半高寬的溫度趨勢來判斷出其最佳條件出現在 200 °C，隨著基板溫度上升或下降，半高寬逐漸變寬。而如果由(0015)繞射峰的強度來判斷薄膜的品質，也可看出強度對基板溫度的趨勢中，也是在 200 °C 有極大值存在，因此我們可以判斷出 200 °C 是成長 c 軸碲化鉍薄膜最佳的基板溫度。接著我們將基板溫度固定在 200 °C，藉由改變真空腔體壓力來探討薄膜聚合結晶性，圖 2-4 為一系列變化真空腔氣體壓力的薄膜 X-ray 繞射  $\theta$ -2 $\theta$  掃描。

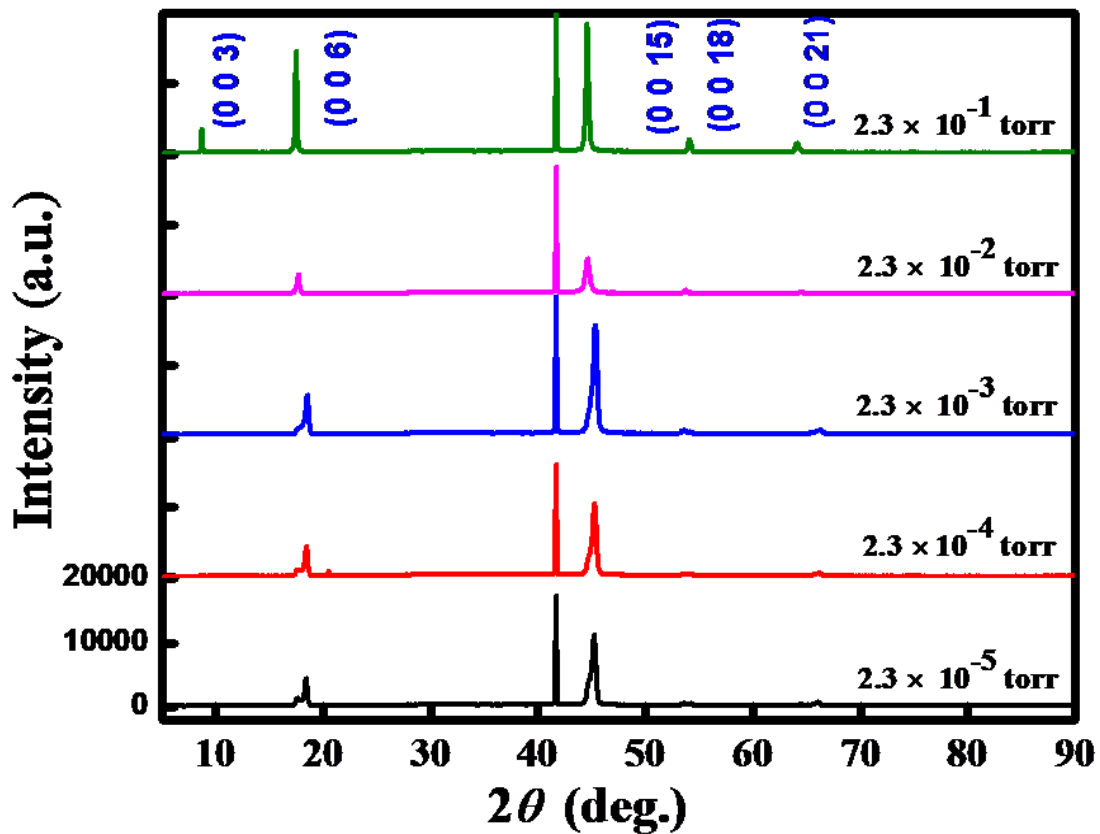


圖 3-4 不同真空腔體壓力的 X-ray 光譜。

在圖 3-4 中，我們可以從(0015)繞射峰的半高寬以及強度判斷在壓力  $2.3 \times 10^{-1}$  torr 時，為其最佳條件。此現象說明通入氣體越多，使得電漿氣體能夠集中噴射在基板上，進而讓碲化鈹結晶性更好，此現象也可以在後面拉曼光譜中觀察出相同的結果。

### 3-2-2 量測晶格結構及分子振動模式(拉曼光譜分析)

拉曼光譜為樣品的特性光譜，他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、穿透或吸收，會有一部分的分子發生彈性反射，此現象稱為雷利散射 (Rayleigh scattering)；另外也會有一部分的光子與晶體聲子發生非彈

性碰撞，這現象我們就稱作拉曼散射(Raman scattering)。在拉曼散射的過程中，釋放聲子的是為史托克平移(Stokes shift)，吸收聲子則是反史托克平移(Anti-Stoke shift)。而依據能量和動量守恆：

$$\omega_s = \omega_i \pm \delta ,$$

$$\mathbf{q}_s = \mathbf{q}_i \pm \mathbf{k} ,$$

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。在拉曼光譜譜線中，頻移會與樣品的材料和種類、結構和作用於樣品的應力有關，所以我們利用碲化鉍的特徵譜線，來確認成分有沒有  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 。實驗使用的雷射光源為氬離子雷射，波長 532 nm，輸出功率控制在 25 mW，量測範圍為  $100 \text{ cm}^{-1}$  到  $200 \text{ cm}^{-1}$ 。在量測的這個區段裡，碲化鉍的特徵頻率有 100 及  $130.5 \text{ cm}^{-1}$  兩個峰值。圖 2-5 為製程條件變基板溫度下的拉曼光譜比較：

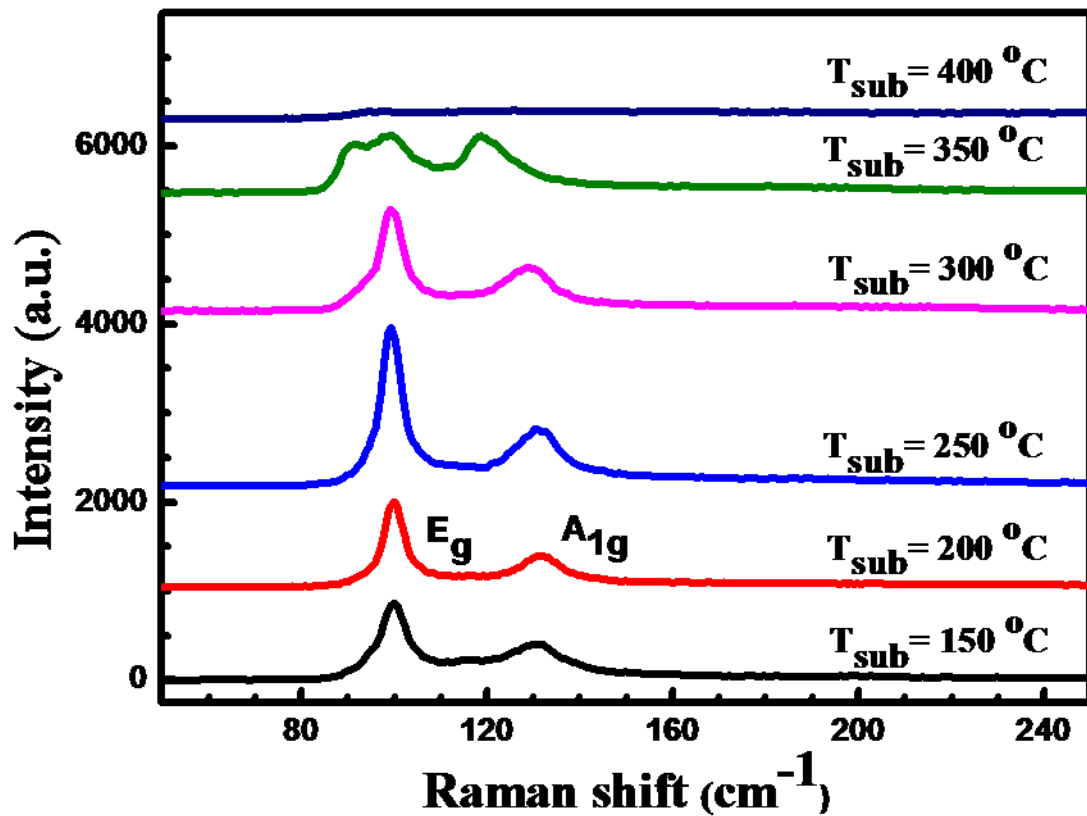


圖 3-5 為不同基板溫度之拉曼光譜。

由圖 3-5 中，我們可以發現在溫度 150 °C、200 °C 以及 250 °C 都有碲化鉍的聲子震盪特徵頻率，而其餘溫度在拉曼特徵頻率都有平移或是擴散的現象發生。在對應 X-ray 繞射光譜後以及拉曼光譜後，我們認為 200 與 250 °C 為我們變溫的最佳條件。而確定薄膜成分與單晶是相同的，下面圖 3-6 為變壓力的薄膜拉曼光譜比較：

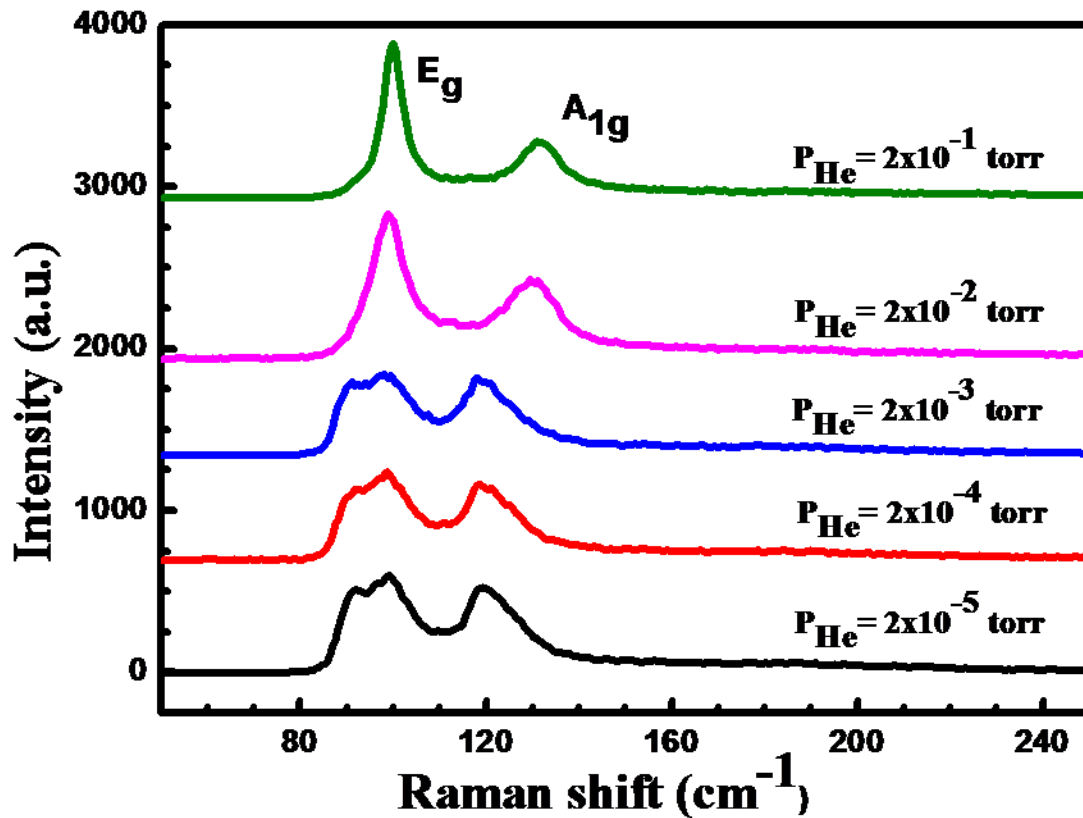


圖 3-6 為變壓力的薄膜拉曼光譜比較。

在圖 3-6 中，我們發現通入氦氣氣體後，由於電漿氣體集中噴射在基板上，導致薄膜結晶性更好，此現象也可以從 X-ray 繞射光譜得到。

### 3-2-3 量測表面起伏高低和幾何形狀(原子力顯微鏡)

#### (Atomic Force Microscope, AFM)

在 1986 年 Binning、Quate 和 Gerber 等人發明此顯像技術，其具備了原子級解像能力，屬於掃描探針顯微鏡技術(SPM)中的一支。他並不會侷限於樣品的導電性質，而且能在真空、氣體或液體中操作，所以在觀察表面真實的起伏變化上被廣泛的運用著。

這顯像技術是藉由微小的特殊探針來偵測探針與樣品表面間的原子力，接著使用一個具有三軸位移的壓電陶瓷掃描器，讓探針在樣品表面上掃描，並利用掃描器的垂直微調能力及回饋電路，使探針在掃描過程中與樣品間的作用力維持固定，而我們只須記錄掃描面上的垂直微調距離，便可繪出樣品表面的地形圖像。

原子力學顯微鏡的操作模式可大約分成接觸式(Contact Mode)、非接觸式(Non-contact Mode) 以及輕敲式(Tapping Mode)等三種：

#### **接觸式(Contact Mode)**

這是最早被發展出的模式，因為探針與樣品間的作用力是原子間的排斥力且其接觸面積極小，所以接觸式量測較容易得到表面結構，也容易損壞樣品表面。

#### **非接觸式(Non-Contact Mode)**

利用探針跳動來掃描，但探針不接觸樣品表面，接著因探針與樣品間存在凡德瓦力，所以凡德瓦力的吸引會改變振幅的大小，藉由這差異來描繪出樣品的表面。不過也由於探針與樣品表面的距離較遠，所以凡德瓦力對距離的敏感度不同。

#### **輕敲式(Tapping Mode)**

這種操作模式同樣是利用探針跳動來掃描，探針與樣品間的作用力同樣為凡德瓦力，不過差別在於將探針與樣品間的距離拉近，並大



探針跳動的幅度，讓探針在震盪至波谷處時能接觸樣品，最後由於樣品表面的高低起伏改變振幅，而藉由這改變量來描繪出表面形貌。

實驗量測所使用的機台是交大共儀的原子力顯微鏡，型號為 SPA400。樣品的掃描範圍為  $5 \times 5 \mu\text{m}$ ，解析度為每邊各取 512 個點。我們針對在基板溫度為  $200^\circ\text{C}$ ，能量分別為 250 mJ、350 mJ、450 mJ 三種不同雷射能量濺鍍的薄膜來量測，由 3-2-1 節的 X-ray 繞射光譜分析可以知道，當能量為 250 mJ 時其繞射峰半高寬最窄。而圖 3-7 就是這三種模式的解說圖。

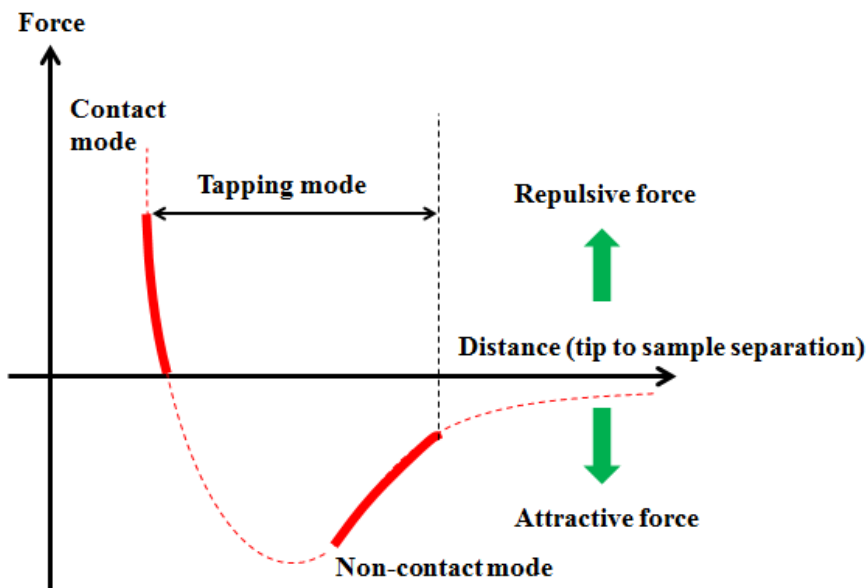


圖 3-7 為三種 AFM 探測薄膜表面的模式解說圖。

由 AFM 量測結果，我們可以看到 PLD 製備出的碲化鈹薄膜表面十分平整，表面起伏在 3 nm 以內。但隨著能量上升，似乎表面開始

有一些團狀結構產生。

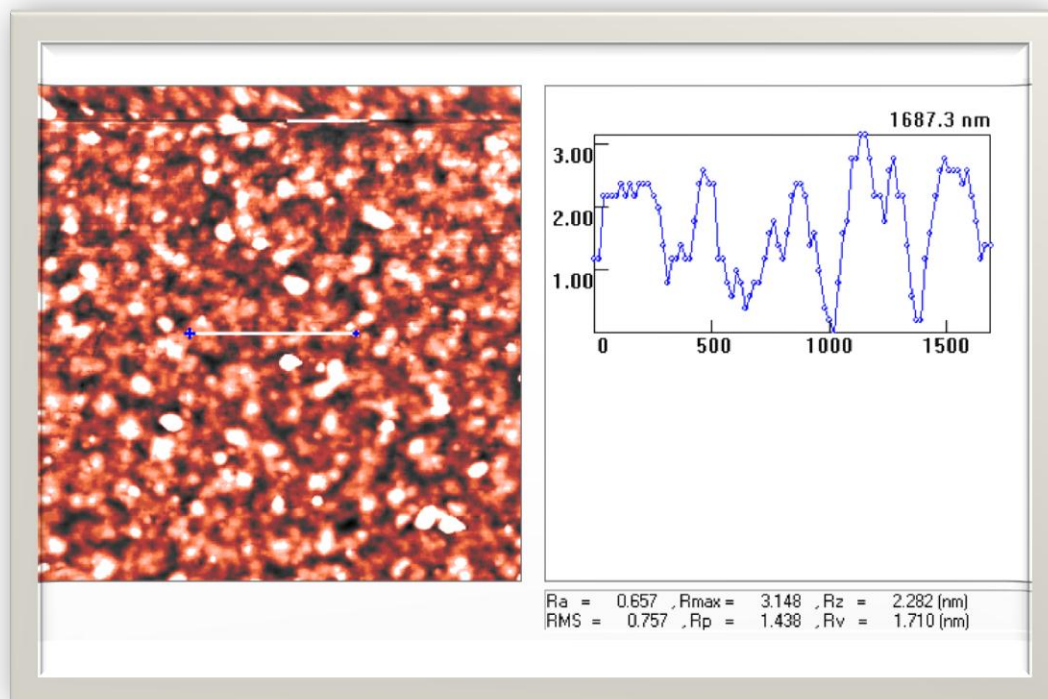


圖 3-8 雷射能量 450 mJ 濺鍍的碲化鉍薄膜表面。

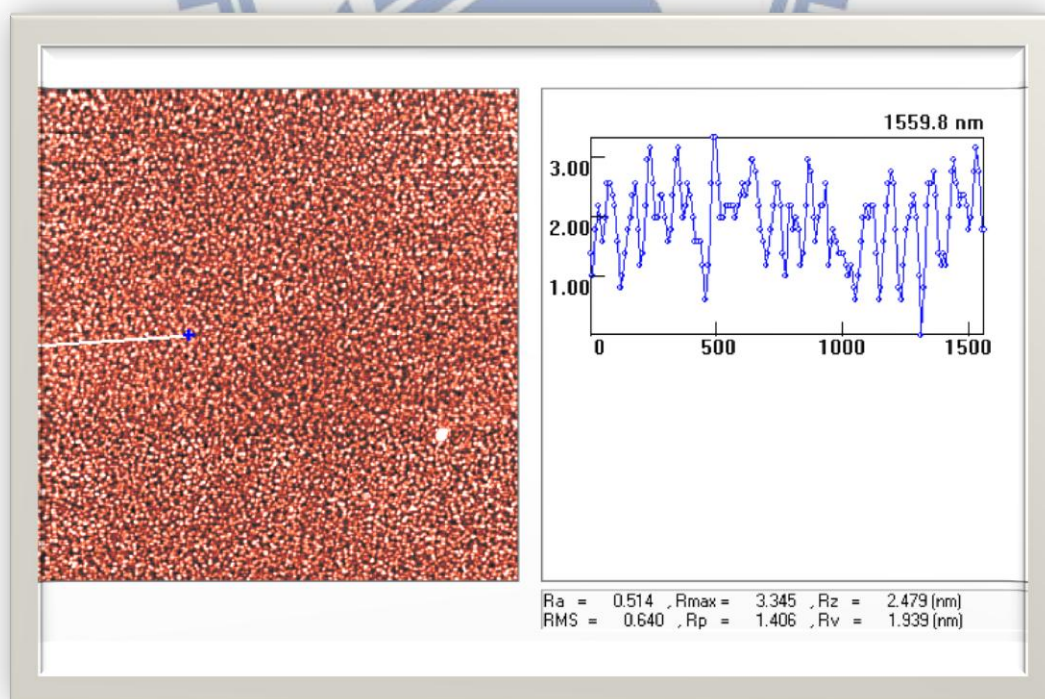


圖 3-9 雷射能量 350 mJ 濺鍍的碲化鉍薄膜表面。

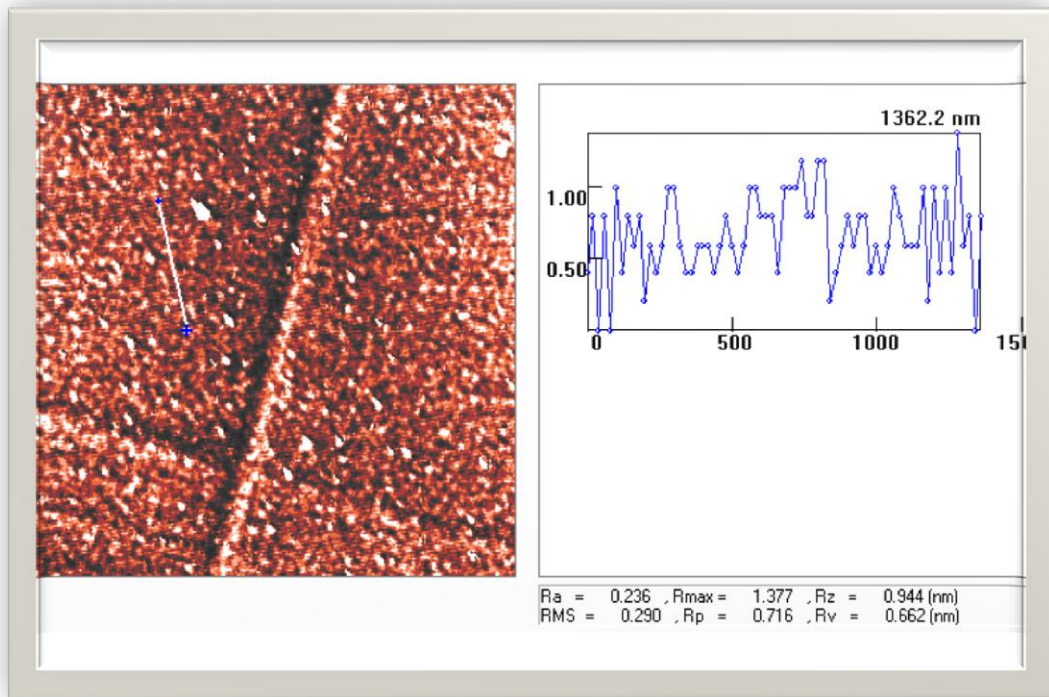


圖 3-10 雷射能量 250 mJ 濺鍍的碲化鉍薄膜表面。

### 3-2-4 霍爾量測(Hall effect)

為得到薄膜的載子濃度(carrier concentration)以及載子遷移率(carrier mobility)與不同鍍膜條件下的關係，在實驗上我們用霍爾效應得到了初步的結果。圖 3-11 為不同溫度對載子濃度、載子遷移率做圖。

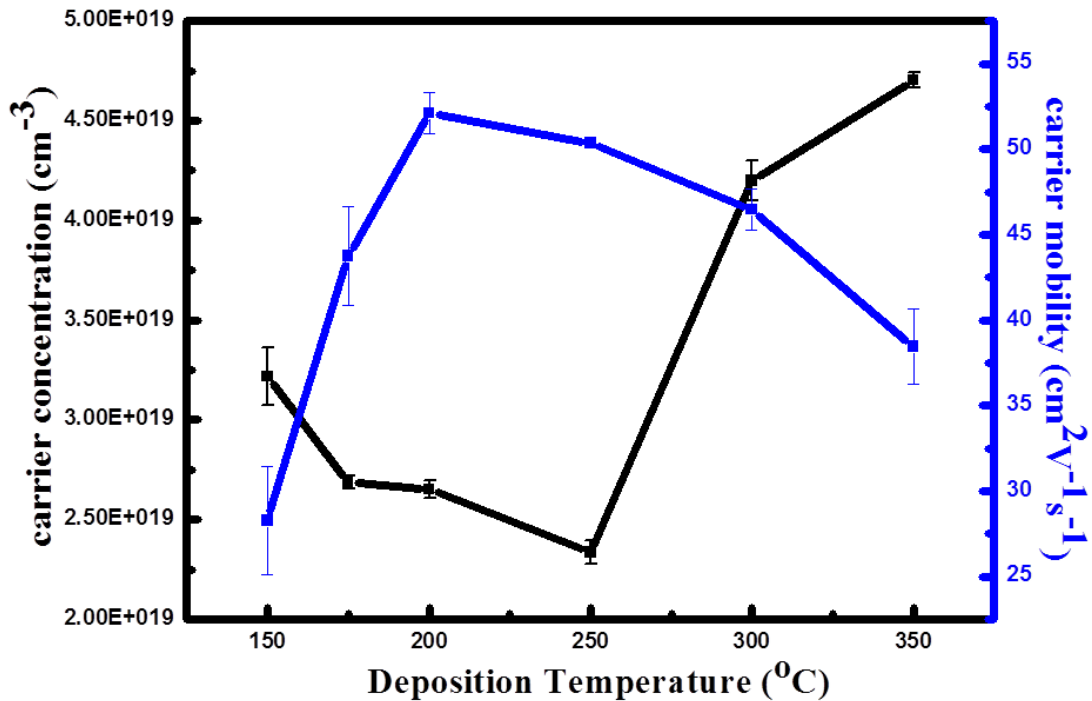


圖 3-11 不同溫度的載子濃度及載子遷移率。

在圖 3-9 中，我們發現在鍍膜最佳溫度時，載子濃度為最低形成一個山谷的分佈，而反觀載子遷移率在 200°C 出現極大值。但以上這些都只是初步的量測結果，因此無論是在量測上或是形成的原因還需要經過進一步的確認。

### 3-2-5 傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

傅立葉轉換紅外線光譜移的工作原理是利用麥克森干涉儀(Michelson Interferometer)產生干涉圖譜，經由傅立葉轉換得到紅外光譜。本實驗所使用的儀器型號為 Bruker Optics 公司所出產的 VERTEX 70V。在光源的使用部分是包含了熾棒光源(globar source)及汞弧燈

(mercury arc)兩種。熾棒光源為量測中紅外光區的光源，汞弧燈則為量測遠紅外區的光源，兩者皆提供了量測範圍所需的連續輻射。由於在產生兆赫輻射時是將激發光入射在薄膜上，產生的兆赫輻射必須穿過機板後才被偵測到，為了確保兆赫輻射能被量測到，我們先用傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)來量測薄膜(含基板)在遠紅外的穿透率。

圖 3-12 與圖 3-13 為量測結果：

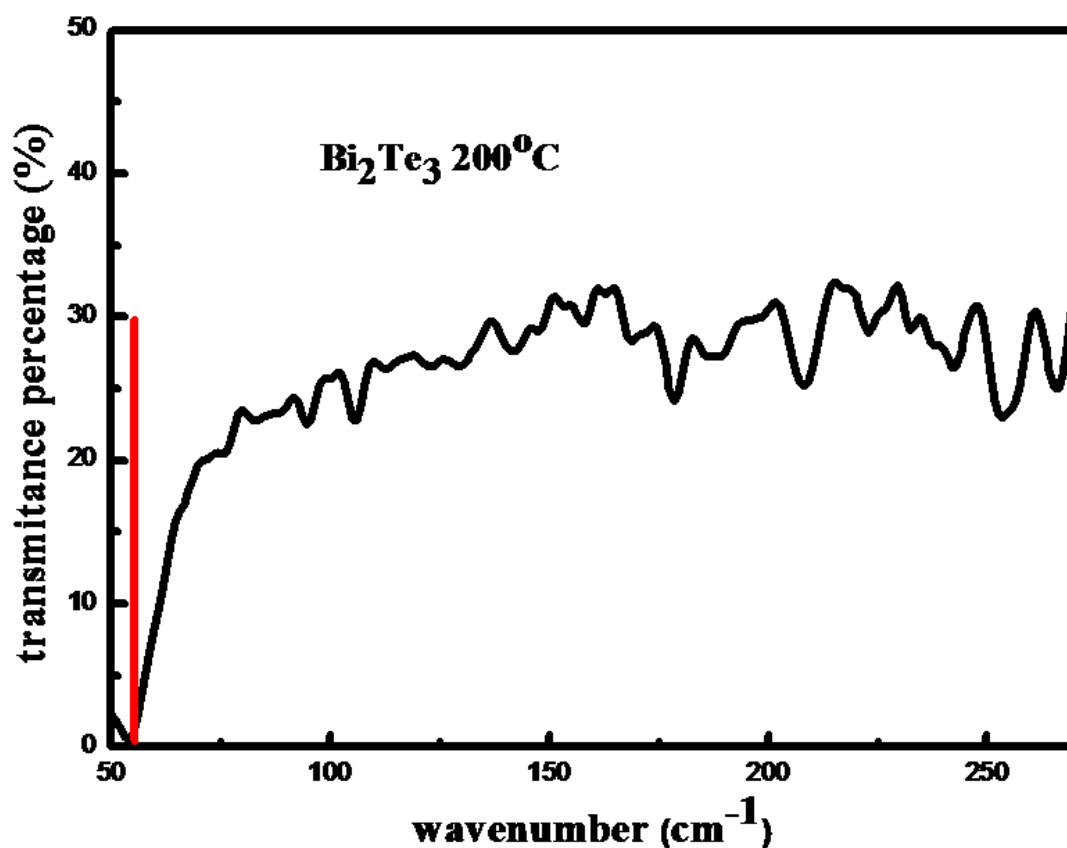


圖 3-12 在兆赫波段碲化鉍的穿透率，而紅色標示線代表強吸收。

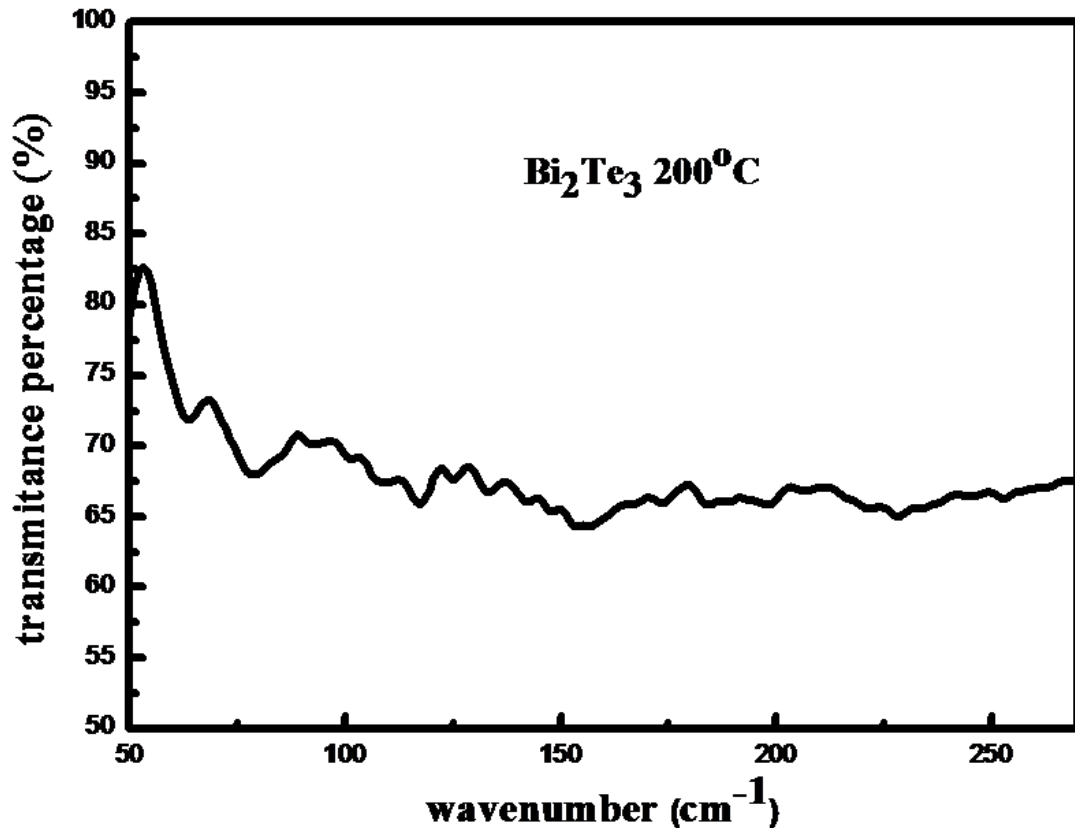


圖 3-13 在兆赫波段下碲化鉍之反射率。

由上面的穿透光譜可知，藍寶石基板與鍍膜後的樣品穿透率至少還有三成，但可以發現鍍膜後的樣品，在約  $56 \text{ cm}^{-1}$  處(紅線標示)出現一吸收峰，此吸收為碲化鉍的縱向( $A_{1g}^1$ )聲子震動頻率[19]。我們想探討在不同的角度中，在 TDS 系統，是否會反映出不同的折射率及吸收係數。而在穿透率及反射率中，似乎沒有不同。但在縱向震動聲子的現象在後面的 TDS 也將觀察到。

### 3-2-6 量測薄膜在基板平面上的方向( $\Phi$ scanning)

$\Phi$  方位掃描(in-plane  $\Phi$  scanning)，偵測器與入射光相對位置不變，旋轉  $\Phi$  角將樣品轉至(114)平面，接著讓樣品以  $\Phi$  角的旋轉軸為轉軸，

掃描 360 ° 完整一圈。在每相距 60 ° 的地方，會因為滿足布拉格繞射條件而最強的繞射強度。這個繞射強度與  $\Phi$  角之關係即為  $\Phi$  方位角掃描。圖 3-13 為碲化鉍薄膜的  $\Phi$  方位掃描。其為使用 Bruker 公司的 D8 DISCOVER 所量測。

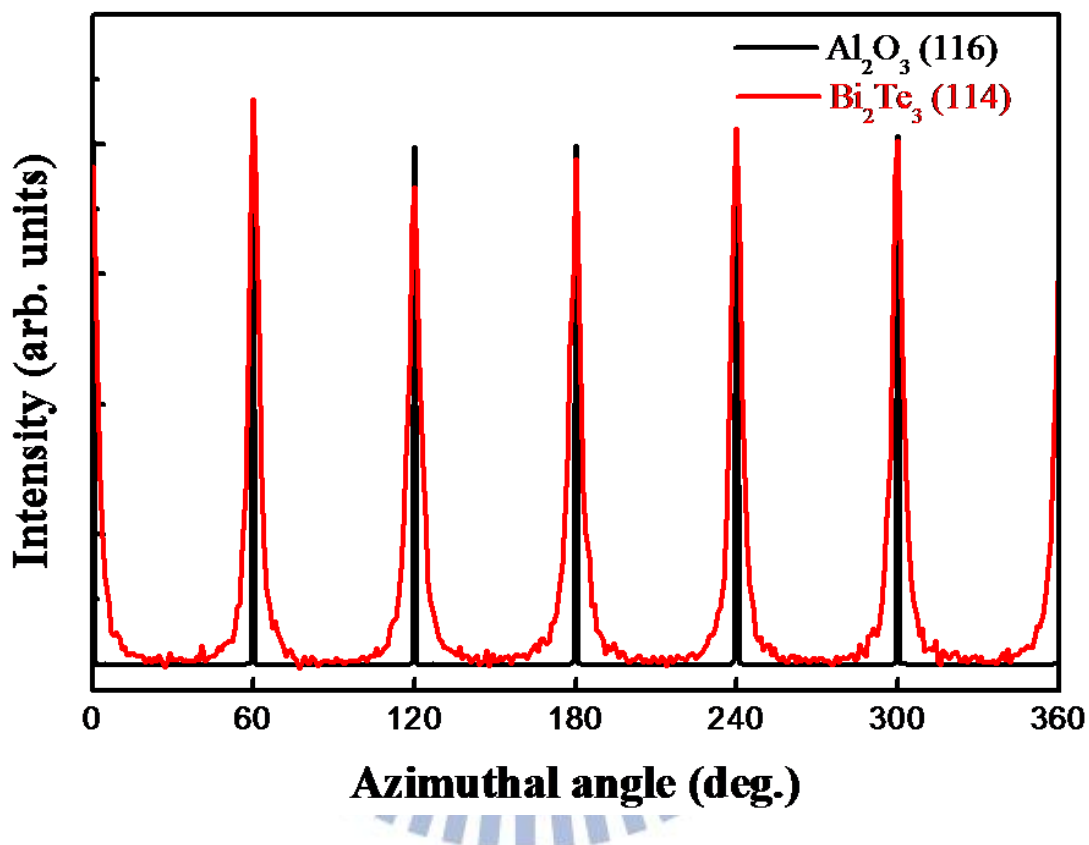


圖 3-14 碲化鉍薄膜的(114)繞射峰對應到基板位置的  $\Phi$  方位掃描。

圖 3-14 為厚度 192 nm 的碲化鉍薄膜的  $\Phi$  方位掃描(掃描得晶格平面為(114)平面)，在量測上是以 Sapphire 基板的(116)平面做為基準。

## 第四章 數據分析與討論

### 4-1 THz-TDS 經過 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板量測結果

#### a. 經過 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板的 THz-TDS 時域訊號

如圖 4-1，在室溫下自由空間傳播且延遲時間為零的訊號為 THz 主訊號，另一訊號則是我們讓 THz 經過成長碲化鈹薄膜的藍寶石基板，觀察這兩個訊號當 THz 經過基板時基板會造成一時間延遲相對於經過空氣的 THz 訊號，

$$\Delta t = \frac{(n_3 - 1)D}{c} \quad (4.1)$$

$n_3$  為基板的折射率， $D$  為基板的厚度， $c$  為光速。我們可以反過來看(式 4.1)，如果以經過基板厚度與延遲時間，我們就可以粗略推估基板的折射率來作為訊號是否正確的初步判斷。

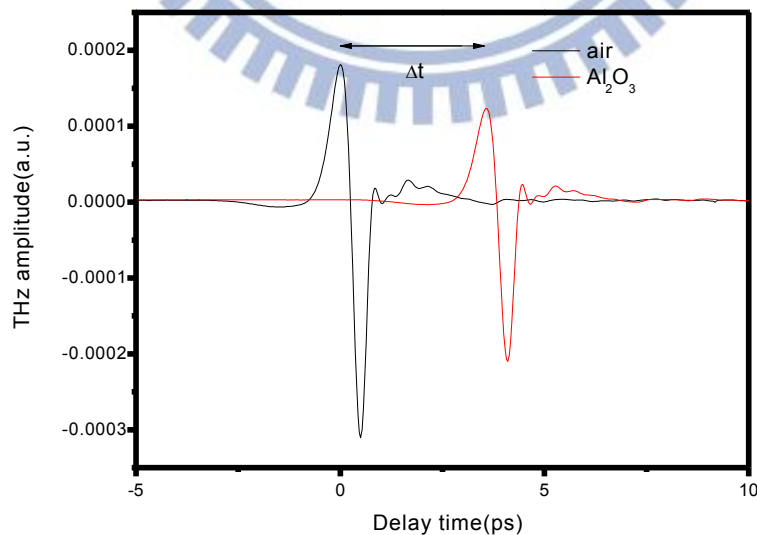


圖 4-1 THz 輻射穿透  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板時域頻譜(紅線)。



## b. 頻域訊號

如圖 4-2，將上述兩個時域訊號做傅立葉轉換得到頻域分佈，觀察兩個訊號差別僅在經過藍寶石基板的訊號振幅隨頻率均勻下降，其結果相當合理，原因為當我們不考慮多重反射的影響時，其透射係數比之振幅大小為

$$|T_{sub}(\omega)| = \frac{4\tilde{n}_3}{(1+\tilde{n}_3)^2} = \left| \frac{E_{sub}(\omega)}{E_{air}(\omega)} \right| \quad (4.2)$$

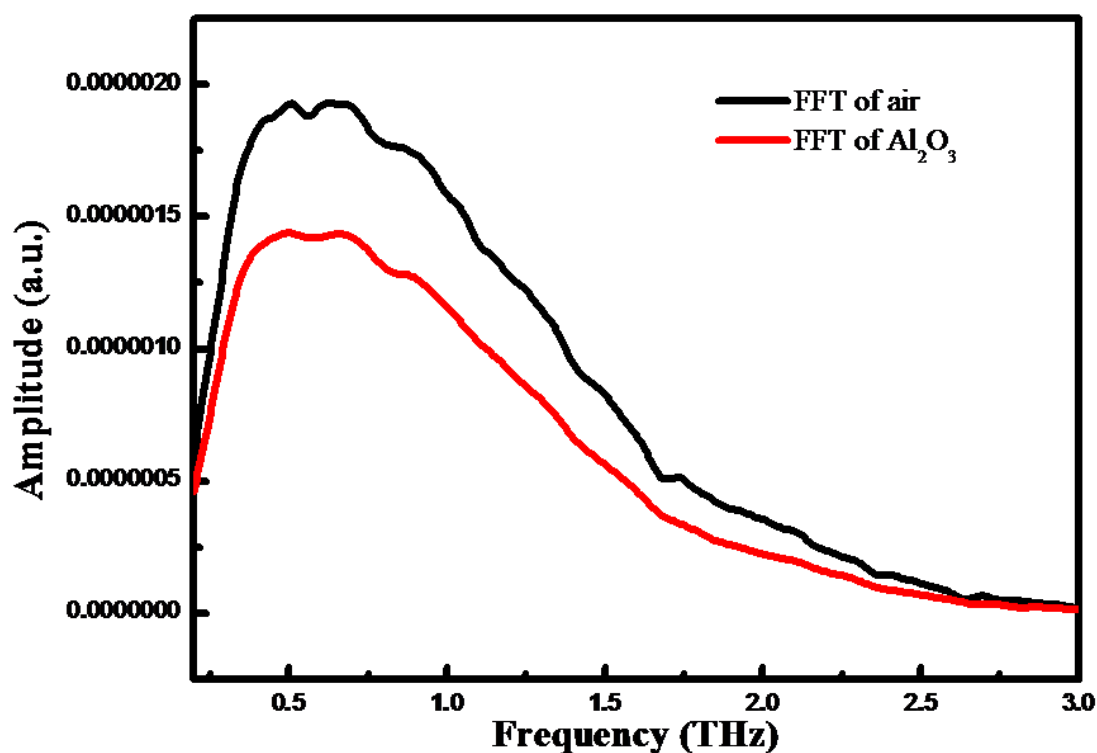


圖 4-2 THz 輻射穿透 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板頻域訊號(紅線)振幅圖。

## C. Sapphire 基板 TDS 量測的結果

由第三章理論推導的過程中可知我們的目的是要計算出碲化鈹薄膜的複數折射率，因此勢必要先知道基板的折射率，在前面小節中我們得到 THz 經過空氣的訊號，以及 THz 經過基板的訊號，有了這

兩個實驗值，依照前章理論推導且經過數值計算，我們可以得到基板的複數折射率如圖 4-3，觀察藍寶石基板，實部  $n$  在室溫下，並不隨頻率改變，虛部  $\kappa$  在此頻段則趨近於零，符合我們的文獻上所量出的值[30]。

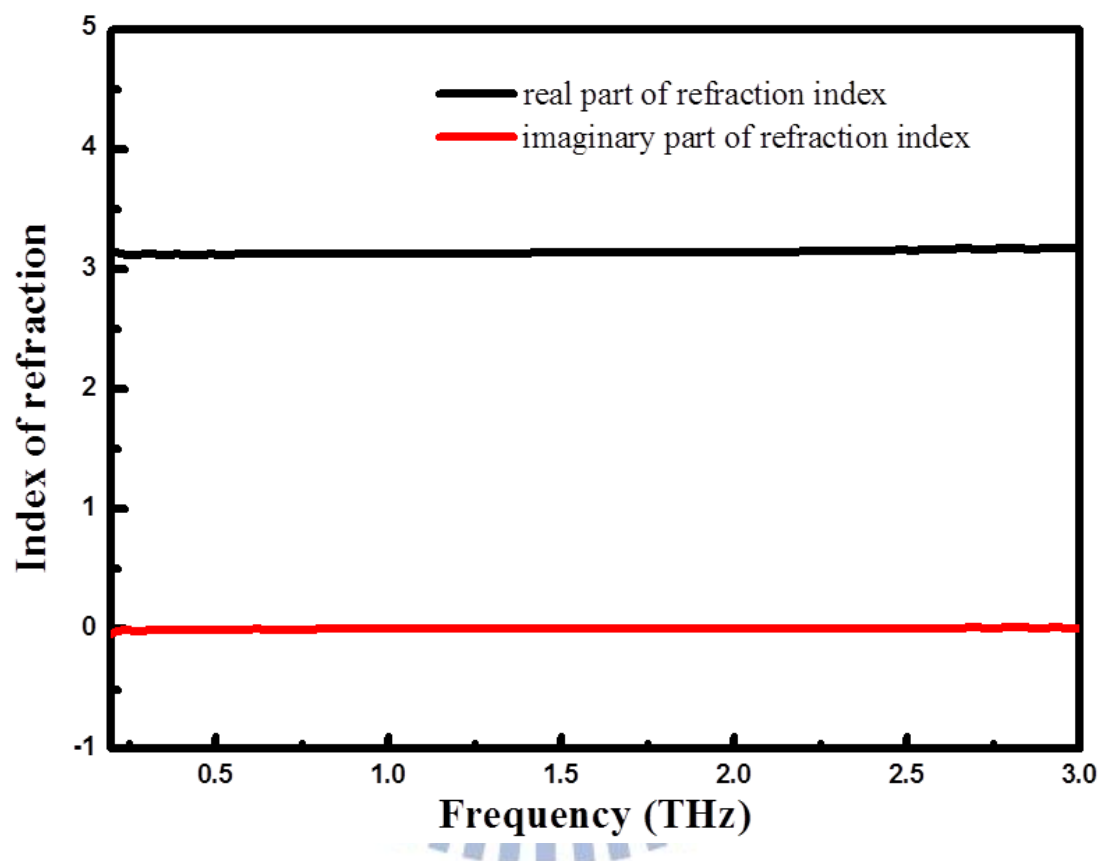


圖 4-3 由 TDS 訊號所得的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板之複數折射率與頻率的關係圖。

## 4-2 碲化鈹薄膜的 a、b 軸向與 TDS 電場方向所夾之夾角不同的 TDS 量測結果

### 4-2-1 時域、頻域訊號

如圖 4-4 所示，THz 輻射經過與 a、b 軸向不同夾角的碲化鈹/藍

寶石基板的時域訊號，經過比較可以發現，我們想要知道激發光由不同角度入射時，其載子在兆赫波的波段下是否會有不同的響應。接下來我們要透過兆赫波段的時域跟頻域訊號、複數穿透率以及複數介電係數來討論。

如圖 4-5，將時域訊號做傅立葉轉換觀察其相應頻譜的變化。

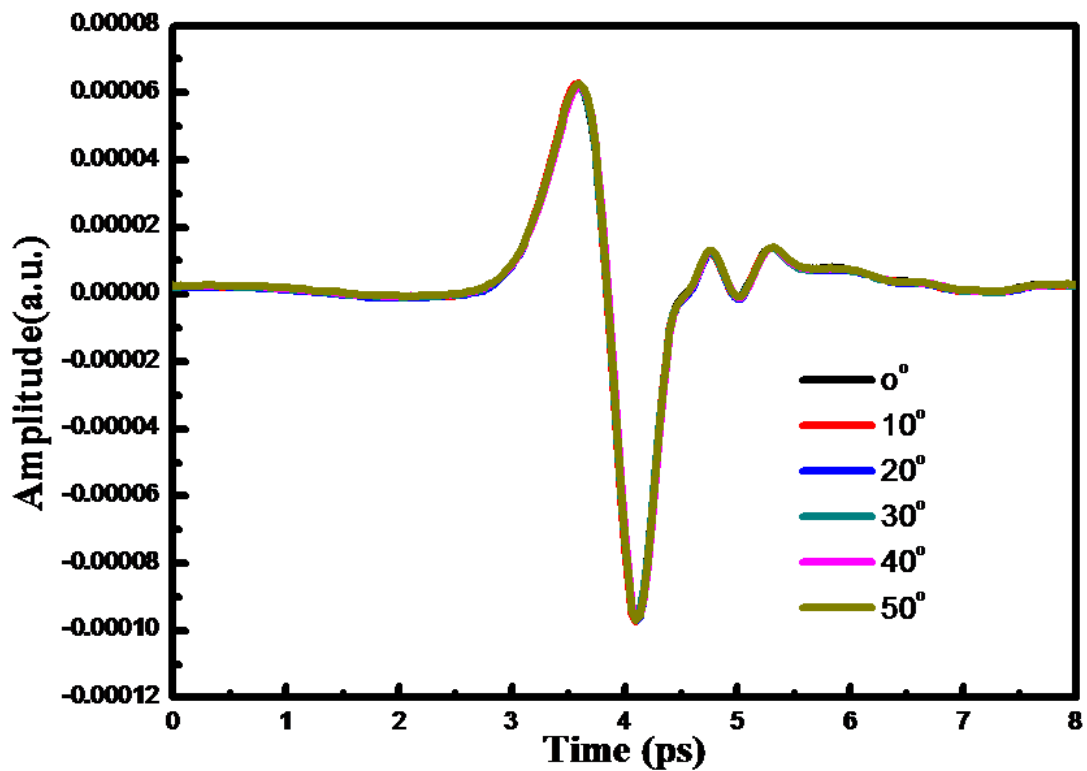


圖 4-4 THz 經過不同夾角的碲化鉍薄膜的時域頻譜。

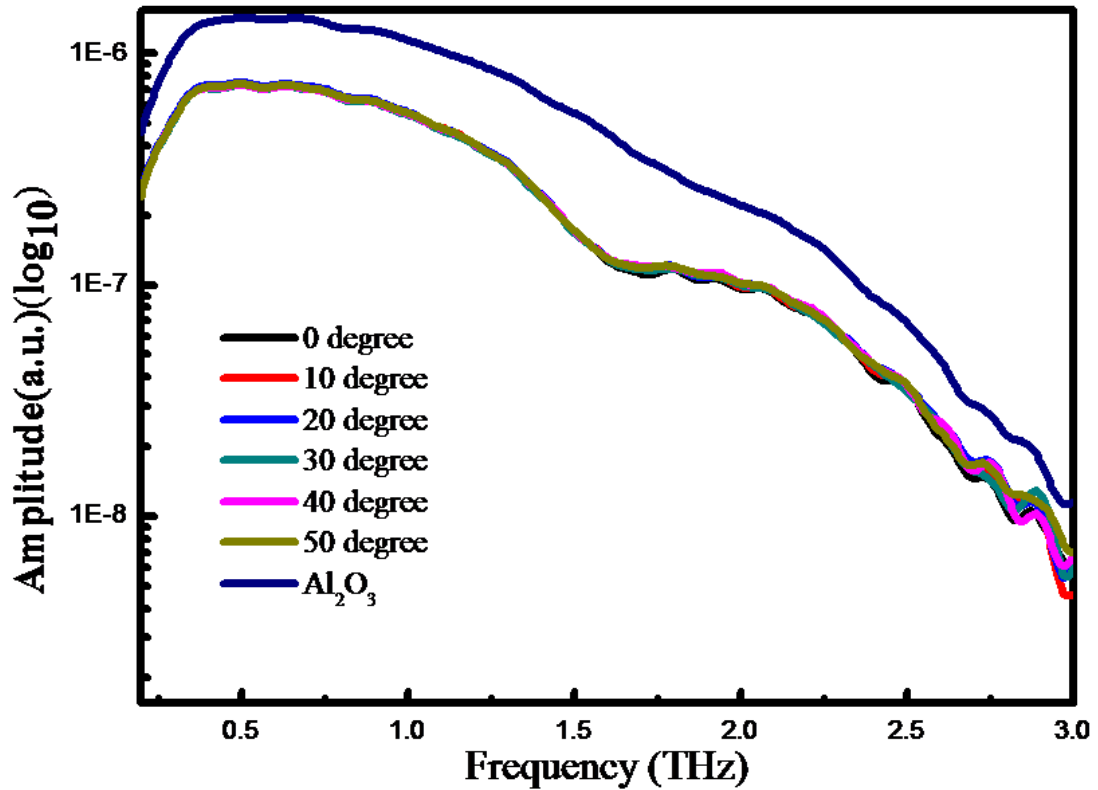
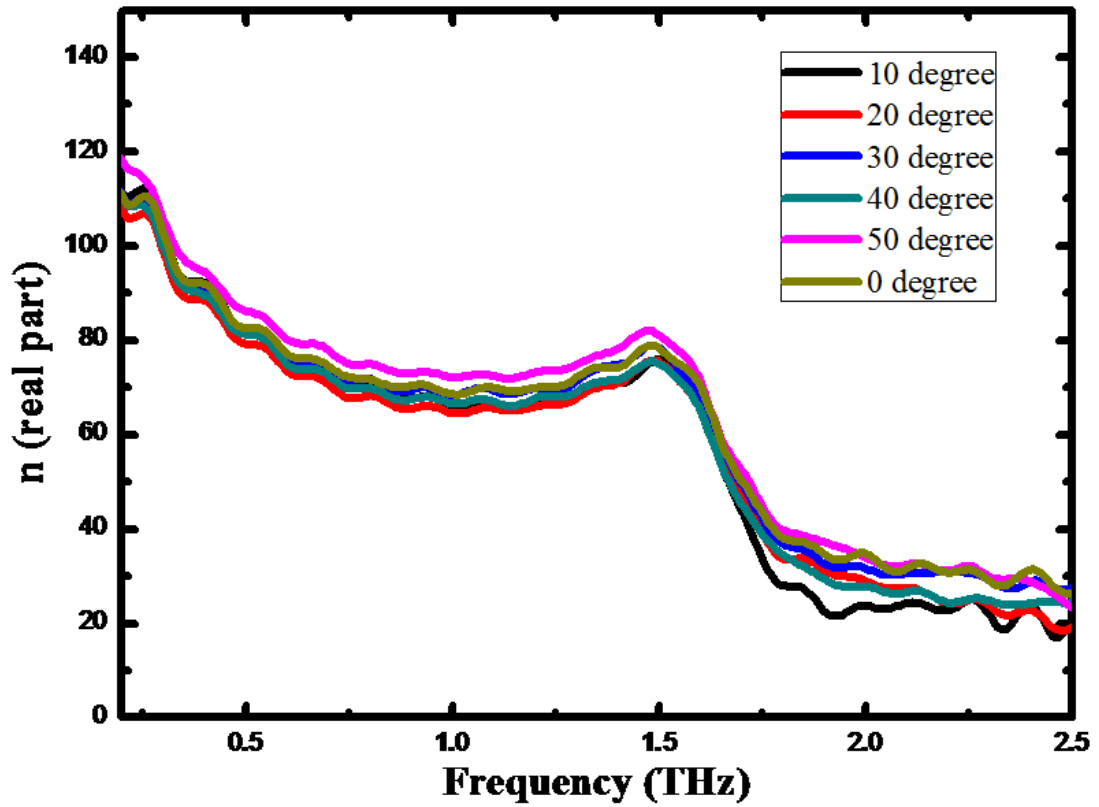


圖 4-5 THz 經過不同夾角的碲化鋁薄膜的頻域頻譜。

由圖 4-4 與 4-5 我們可以發現隨著角度的增加，THz 的訊號不會有什麼變化。因此推斷隨著角度的增加，其各項電磁參數並不會有太大的變化。

#### 4-2-2 複數折射率

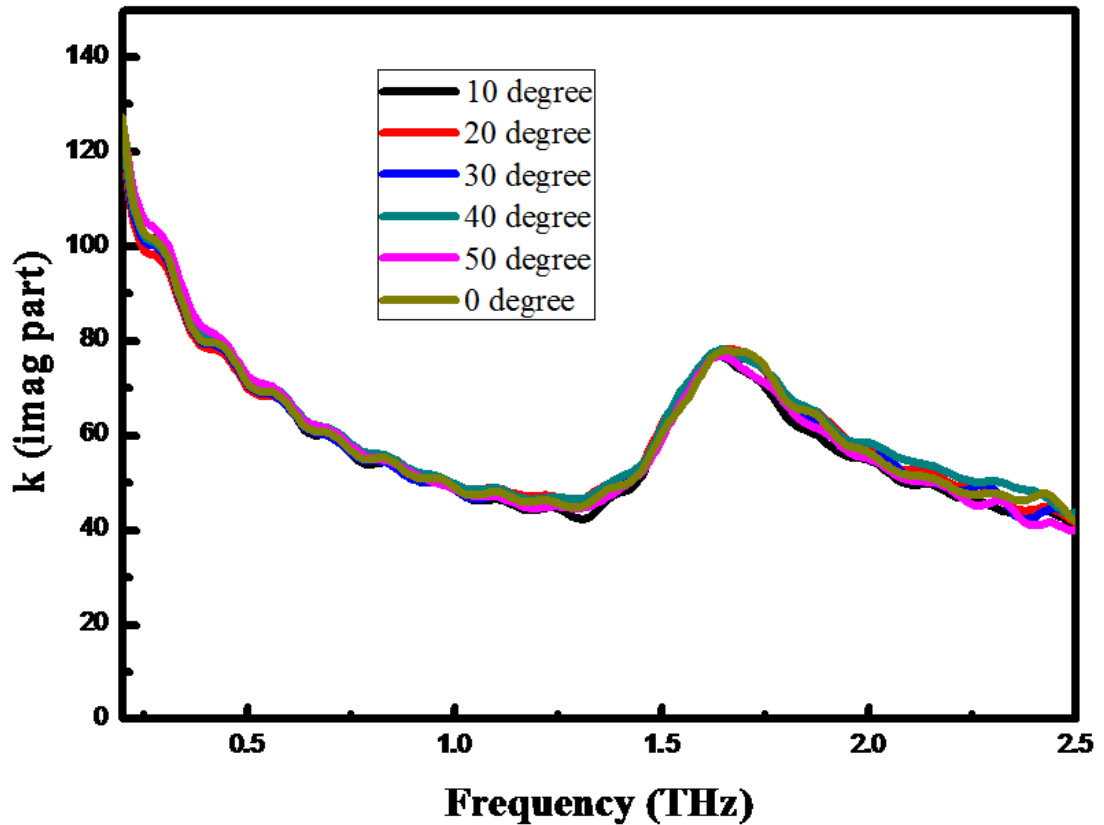
由前章的理論計算加上實驗我們可以推算得複數折射率，如圖 4-6(a)，與電場夾不同角度下的複數折射率實部，如圖 4-6 (b)，不同角度下的複數折射率虛部。而實部折射率代表時間延遲，虛部折射率則代表吸收。仔細觀察實驗結果，可以發現以下幾個現象：



(a)

圖 4-6 (a) 薄膜 a、b 軸向與電場夾不同角度之實部折  
率圖。

1. 實部部分，不論角度的變化，其實部折射率皆隨著 THz 頻率的增加有著相當劇烈的變化，會由 100 多迅速衰減到接近 20。



(b)

圖 4-6 (b) 薄膜 a、b 軸向與電場夾不同角度之虛部折射率圖。

2. 虛部部分，可以觀測到在 1.7 THz 有一個強吸收，可以在圖 4-6 (b) 中的頻譜以及文獻中的拉曼光譜[19]找到聲子  $A_{1g}^1$  mode 的存在。
3. 我們可以發現在這一系列的量測中，觀察到當薄膜 a、b 軸向與兆赫波電場方向不同時，並不會影響樣品內載子對兆赫波段的響應，所以在之後的量測不需要考慮樣品擺放的角度。

### 4-2-3 介電函數(Dielectric Function)

介電函數 $\tilde{\epsilon}(\omega)$ ，是來描述材料晶體對電磁場所產生的響應，而介電函數與晶體的電子能帶結構有密切的關係，因此使用光學方法來研究介電函數對於晶體能帶結構的決定是非常有用的，現已為重要的實驗工具。介電函數的實部為 $\epsilon' = n^2 - k^2$ ，而介電函數的虛部 $\epsilon'' = 2nk$ ，如圖 4-8 與圖 4-9，將已得到的複數折射率的實部與虛部經由計算可以得到介電函數實部與虛部，圖中為不同角度碲化鉍所對應的介電函數。

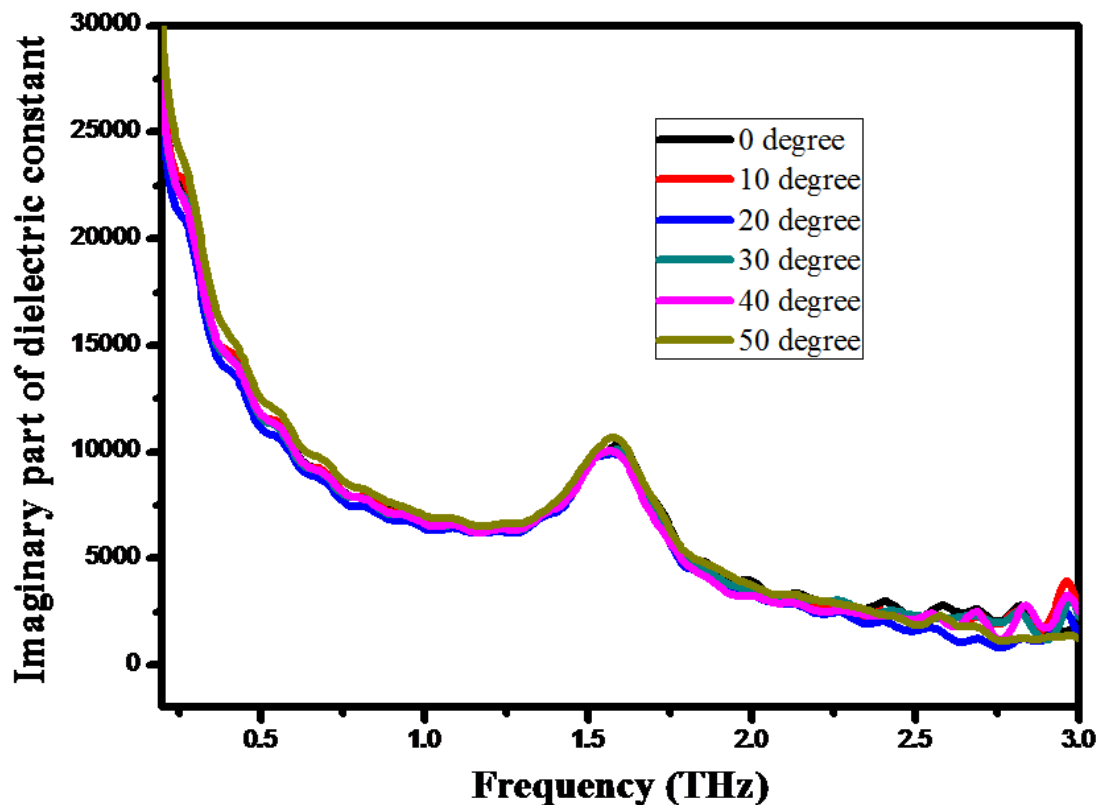


圖 4-7 薄膜 a、b 軸向與電場夾不同角度的碲化鉍之虛部介電函數圖。

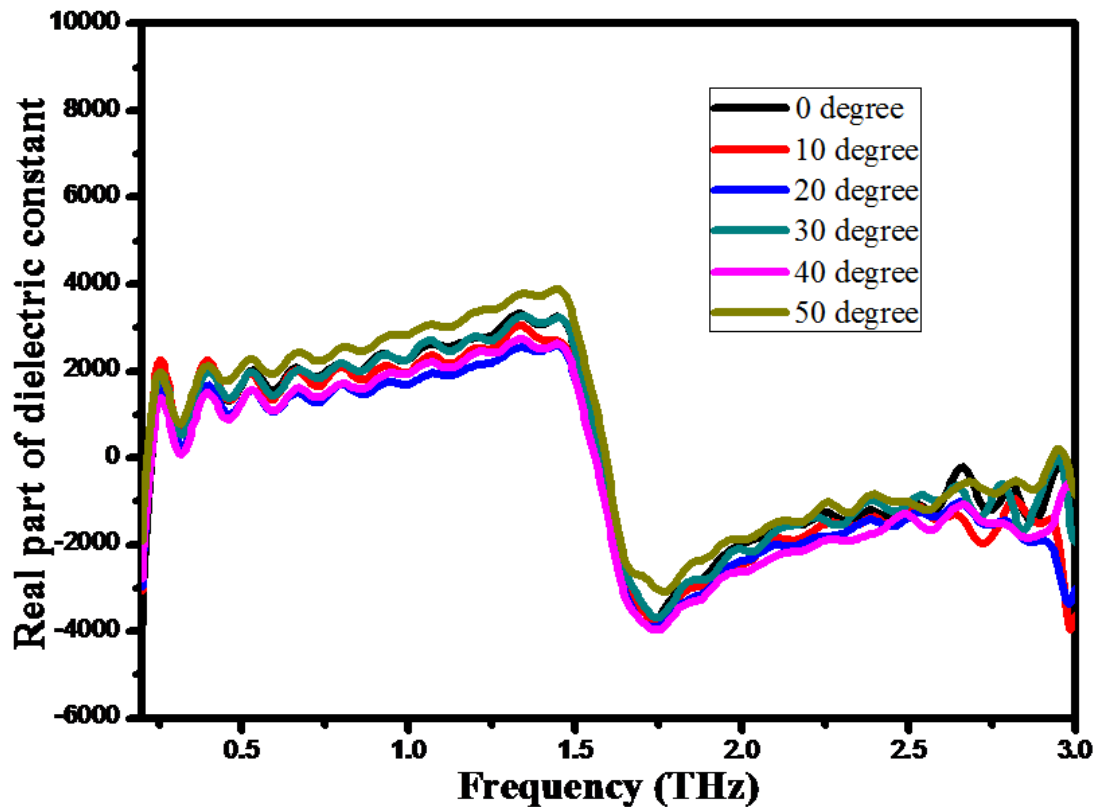


圖 4-8 薄膜 a、b 軸向與電場夾不同角度的碲化鉍之實部介電函數圖。

而我們可以由實部的介電常數可以看出原子等級的交互作用力，藉由原子與原子間的震盪，可以判斷出晶體結構是否完好，而在虛部介電係數 1.7 THz 時有一個強吸收，對應到實部可能可以看做是一個原子與原子間達到共振頻率[29]而引導出在該條件下有一個特徵聲子吸收的出現。並發現在轉動碲化鉍樣品與兆赫波輻射電場的夾角，對於我們想要量測的光學係數並不會有什麼影響，代表此變因並不會影響材料晶體在兆赫波下對於電磁場所產生的響應，以及電子結構的改變，因此在後面一組不同製程條件的樣品在量測上，將不考慮這項參數所帶來的影響。我們現在來討論實部介電函數在兆赫波段為什麼



會有負的現象，首先我們推測在頻率較低的時候，是以離子振動為主要的響應，造成離子與電子之間牽制著彼此，電子無法輕易的從價帶跳到導帶，呈現半導體特性，實部介電常數為正的。而當頻率較高時，則是以電子振動為主要響應，這時候電子較容易擺脫離子的束縛，導致電子可以較輕易的從價帶跳到導帶，因此碲化鉍呈現金屬特性，實部介電函數為負。而在這兩個機制互相轉換的時間點，就在離子與電子達到共振頻率的時候，也就是產生聲子特徵模 $A_{1g}^1$ 的當下。

#### 4-2-4 光學電導率(optical conductivity)

圖 4-9 為利用上一章所推導的公式 $\sigma' = \epsilon_0 \omega \epsilon''$ 求得薄膜樣品對應 THz 輻射之光學電導率。

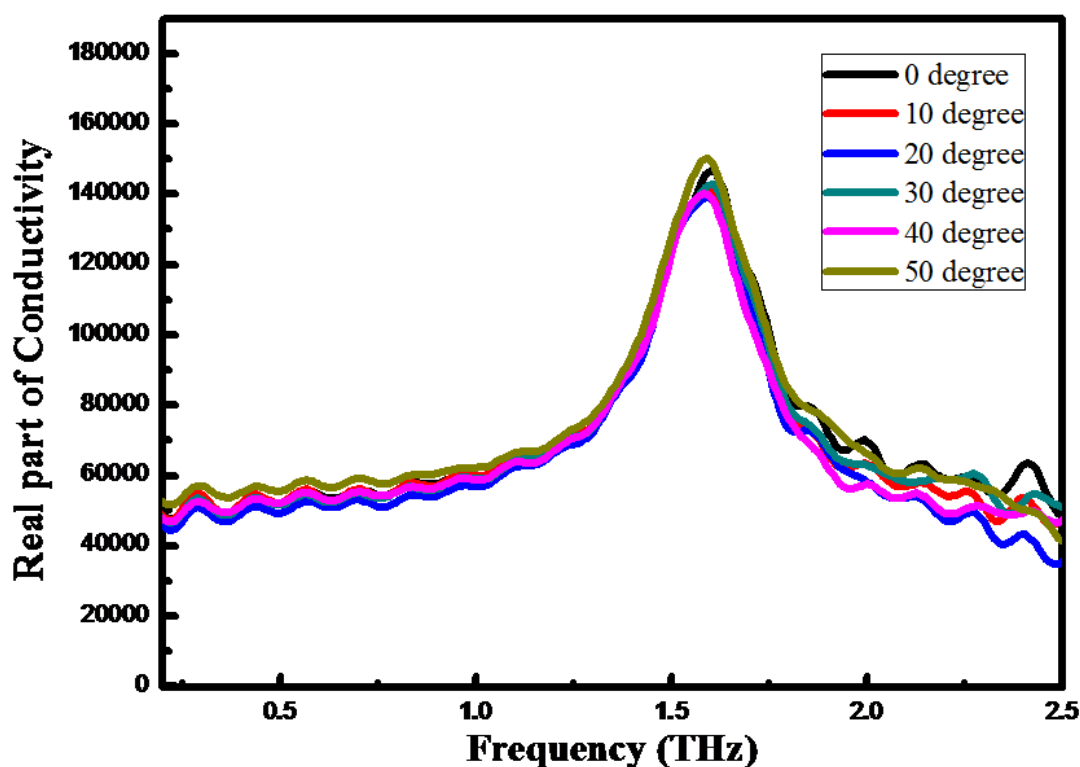


圖 4-9 為碲化鉍薄膜與電場角度不同的光學電導率圖。

我們從光學電導率可以發現在頻率 1.7 THz 的地方，有一個峰值出現，剛好對應到聲子的特徵吸收，因此可以推測此現象是因為兆赫波照射在碲化鉍薄膜上，聲子吸收後造成的貢獻[32]。

### 4-3 量測不同製程溫度下之碲化鉍薄膜的 THz-TDS 結果

#### 4-3-1 時域訊號與頻域訊號

如圖 4-10 所示，THz 輻射經過不同製程溫度條件下的碲化鉍/藍寶石基板的時域訊號，經過比較可以發現，隨著製程溫度的變化，THz 的訊號的強度會隨著變小，而碲化鉍聲子位置也會隨之偏移。因此推斷隨著製程溫度的變化，其各項電磁參數會有一些現象需要討論。我們可以預期碲化鉍薄膜在溫度變化的製程條件下，會造成其結構和載子特性的一些變化。

如圖 4-10，將時域訊號做傅立葉轉換觀察其相應頻譜的變化。

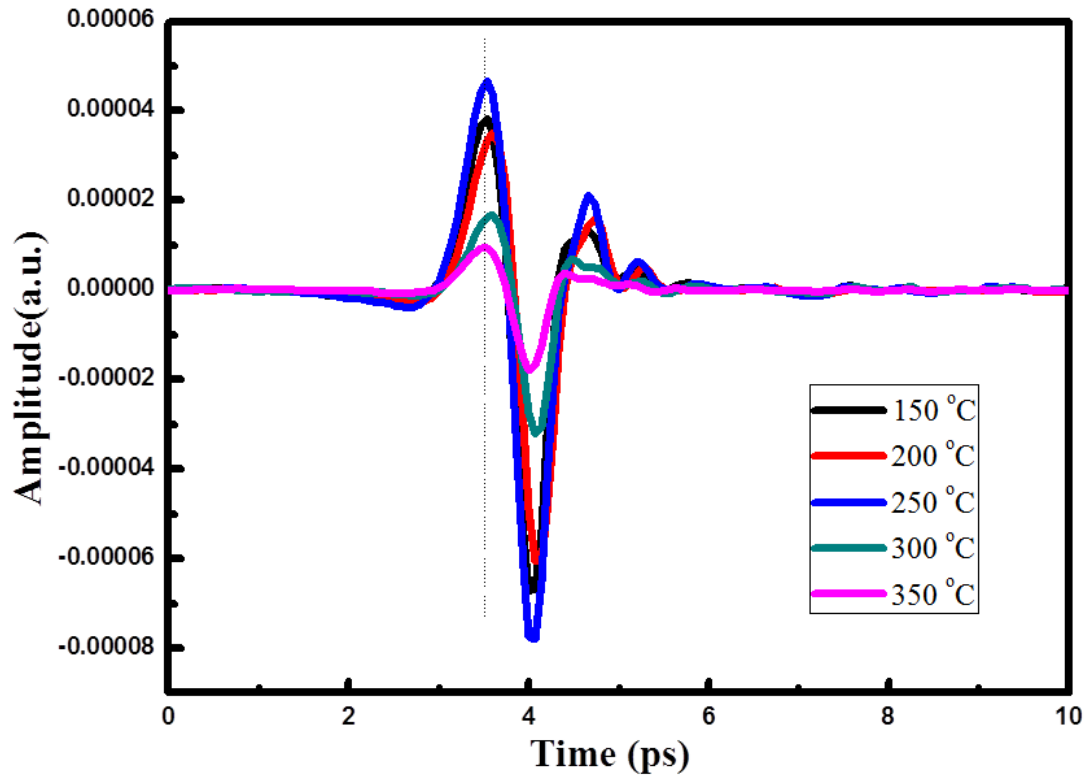


圖 4-10 THz 經過不同溫度製程的碲化鉍薄膜的時域頻譜圖。

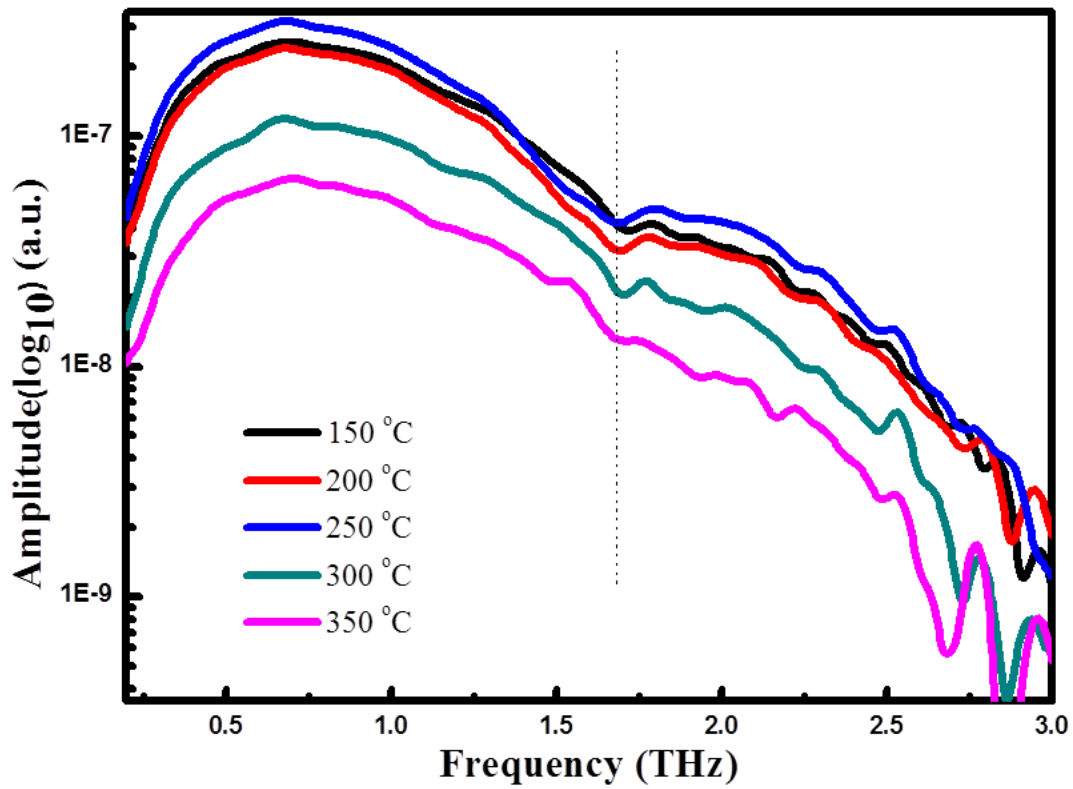
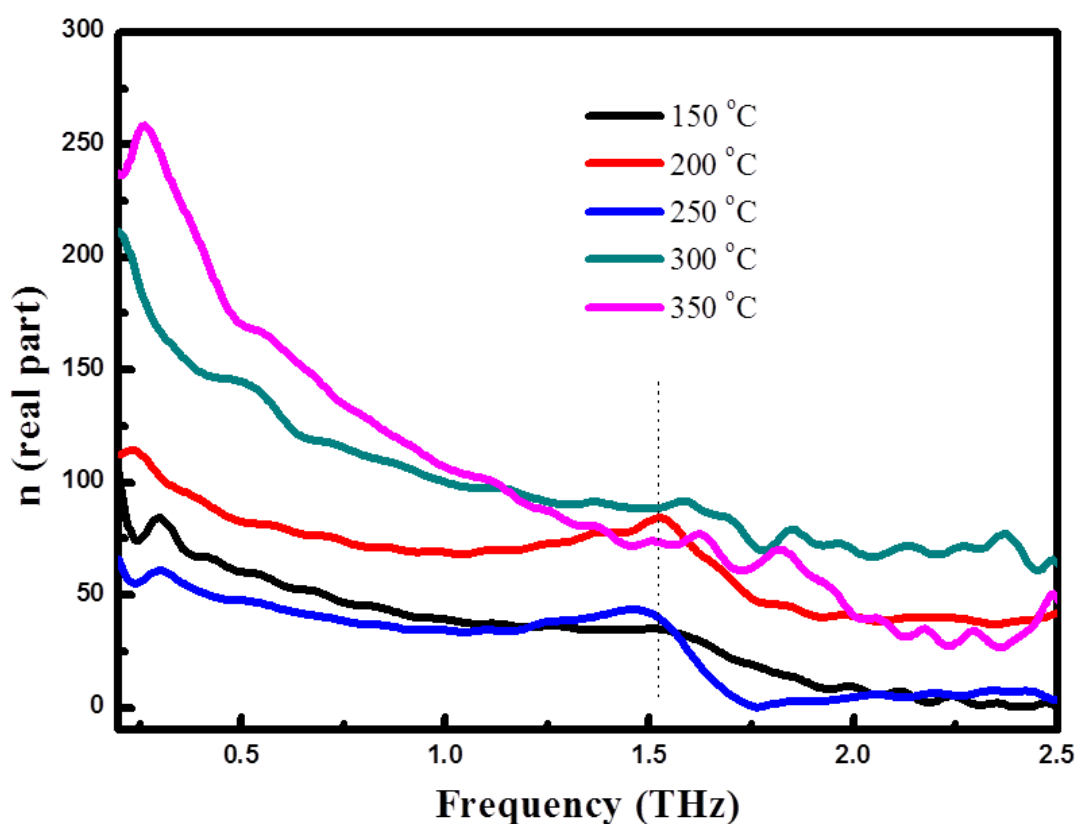


圖 4-11 THz 經過不同溫度製程條件的碲化鉍薄膜的頻域頻譜圖。

### 4-3-2 不同溫度製程條件的薄膜的複數折射率

由前章的理論計算加上實驗我們可以推算得複數折射率，如圖 4-12 (a)，與製程變溫度下的碲化鉍薄膜的複數折射率實部，如圖 4-12 (b)，與製程變溫度下的碲化鉍薄膜的複數折射率虛部。仔細觀察實驗結果，可以發現以下幾個現象：

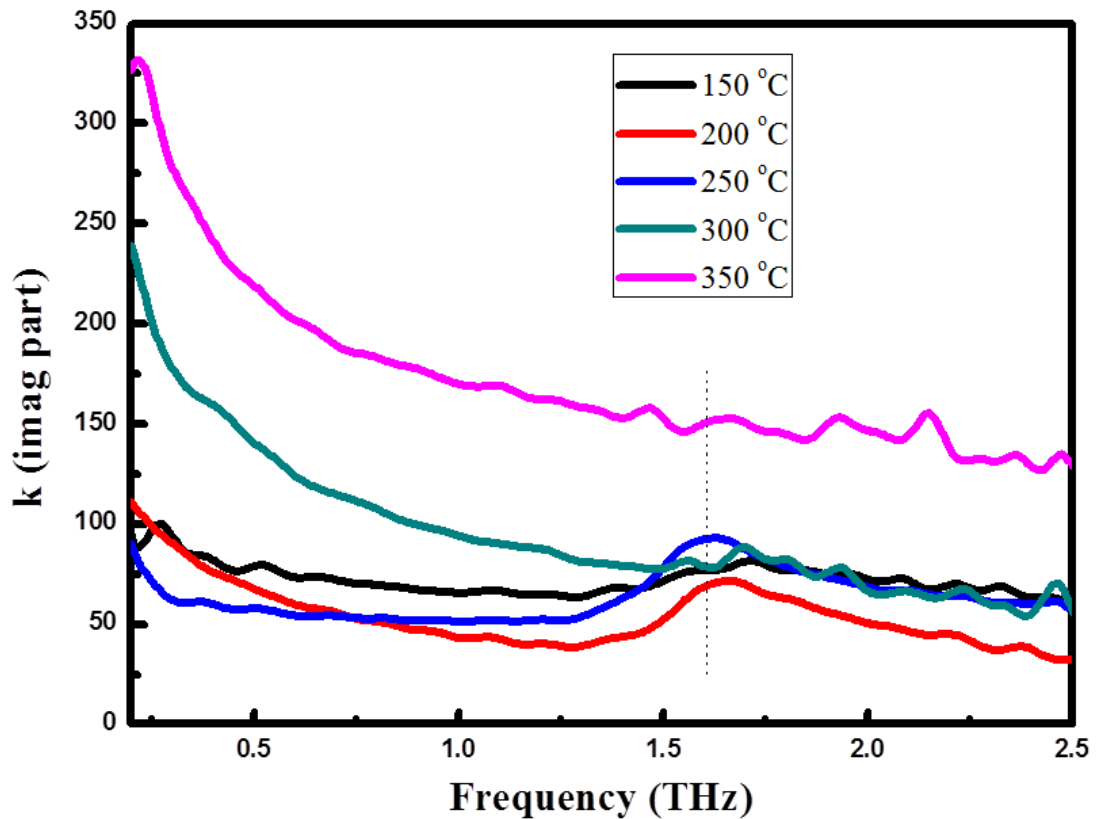


(a)

圖 4-12 (a) 製程變溫條件之碲化鉍之實部折射率圖。

1 實部部分，不論製程變溫度條件的變化，其實部折射率皆隨著 THz 頻率的增加有著相當劇烈的變化，在 200 與 250 °C 可觀察到有相同的趨勢，可以推測在這兩個樣品中晶格結構較好，導致在頻率 1.7 THz 時達到共振頻率，造成其在虛部折射係數

有一個強吸收對應。



(b)

圖 4-12 (b) 製程變壓條件之碲化鉍之虛部折射率圖。

2 虛部部分，可以觀測到在 200 與 250 °C 時，在頻率 1.7 THz 有一個強吸收，會隨著製程溫度的變化，聲子位置產生偏移及消失的狀況。可以在圖 4-11 中的頻譜以及文獻中的拉曼光譜 [19][24] 找到聲子  $A_{1g}^1$  mode 的存在 [23]。

3 我們可以發現在這一系列的量測中，隨著製程溫度的變化，薄膜的晶體排列以及結晶性越來越不好。

### 4-3-3 不同溫度製程條件的薄膜其結構與拉曼光譜比較

我們利用 THz-TDS 頻域光譜，藉由數學式簡化帶入後可以得到以下之實部與虛部介電函數圖。

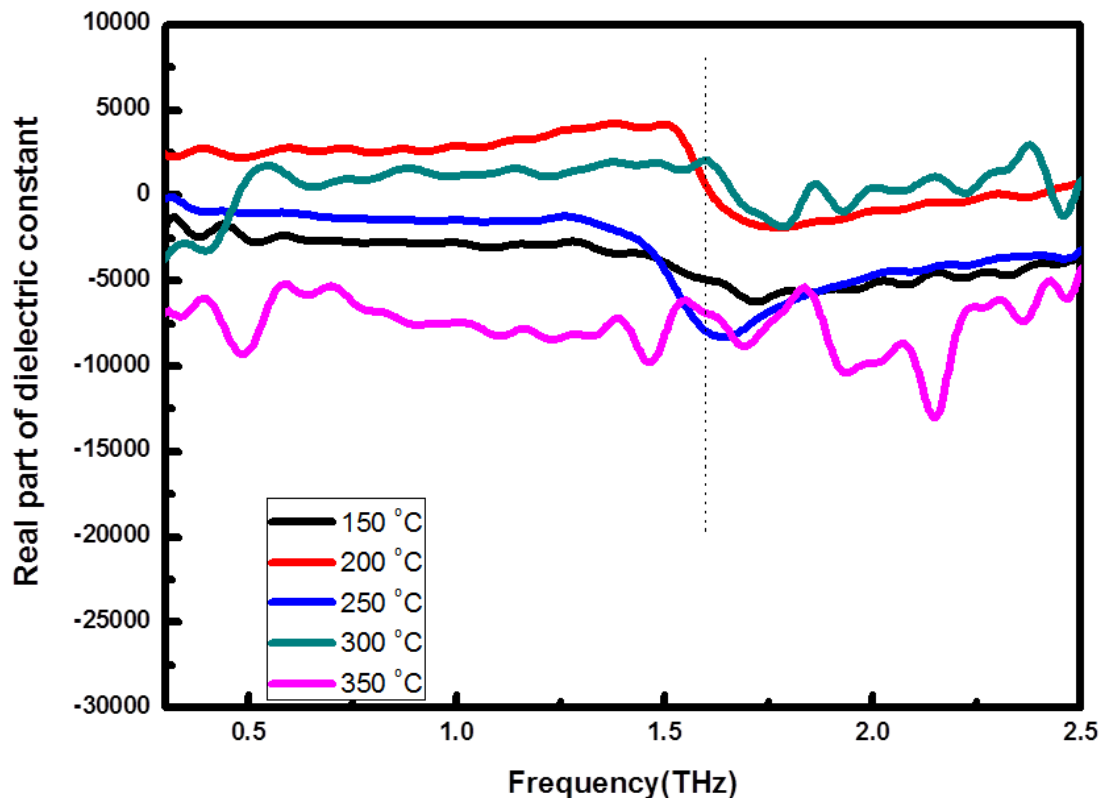


圖 4-13 與不同製程溫度的碲化鉍之實部介電函數圖。

圖 4-13 與圖 3-5 拉曼光譜做一個對應，我們可以發現，隨著製程溫度的變化，由拉曼光譜可以從分子震盪能階看出材料結構與晶體本身的應力越來越差[20]，也可以從實部介電函數發現其原子共振頻率由原本在 1.7 THz 處越來越不明顯，藉此推測或許 TDS 有著與拉曼光譜一樣的檢測特性。皆可用來判別薄膜本身的結構好壞。不過 TDS 所量測的範圍是在遠紅外波段 0.3~2.2 THz 處探討。

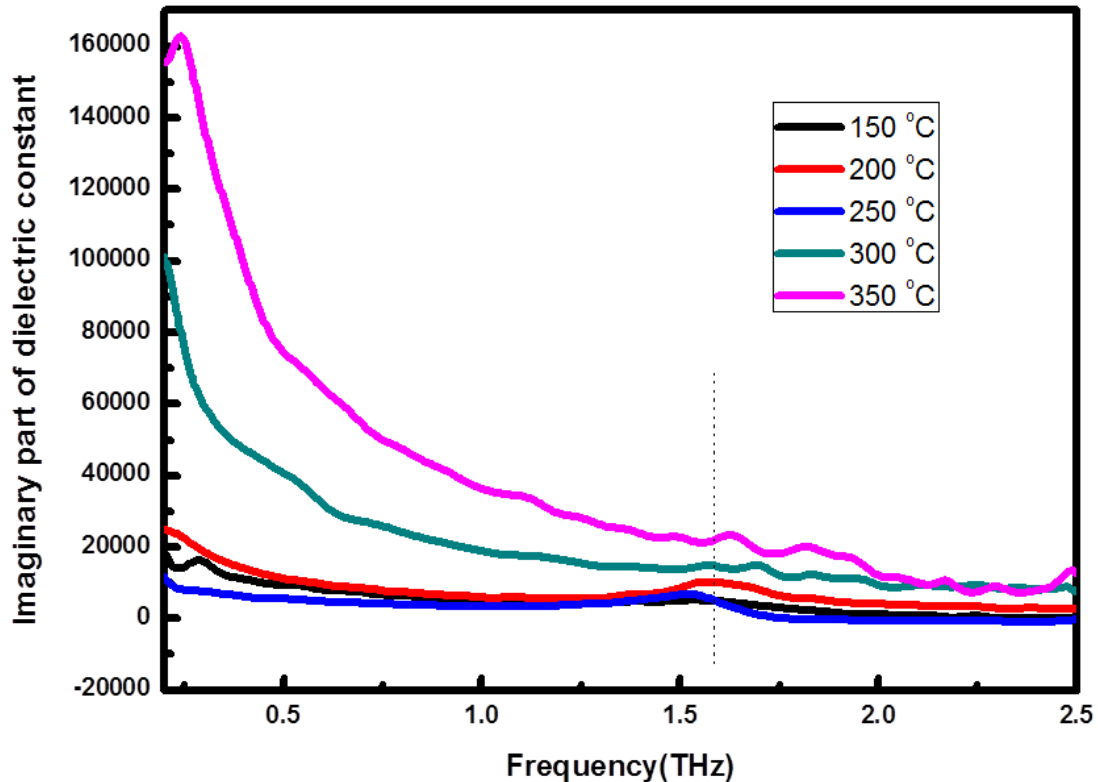


圖 4-14 與不同製程溫度下的碲化鉍之虛部介電函數圖。

由圖 4-13 與圖 4-14 我們也可以清楚的觀察到在拉曼光譜中，晶體分子結構較好的樣品，在 TDS 虛部介電常數中可以看到碲化鉍的特徵聲子模在 1.7 THz，而隨著溫度的變化，特徵聲子模開始偏移伴隨著消失，我們可以推測在結構較不好時，原子與原子間的共振頻率改變而導致聲子模的強吸收效應也隨之消失。而在特徵聲子模消失的同時，開始由 Drude model 取而代之，晶體由自由電子與自由電子間的交互作用主導。

#### 4-3-4 不同溫度製程條件的薄膜其兆赫波光譜與 FT-IR 做比較

從 FT-IR 反射光譜中可以發現各樣品的反射率隨頻率變化的趨勢

均類似，以製程變溫條件 200 °C 的樣品來看，在高頻反射率約為 60 % 且隨著頻率降低而下降，在 651 cm<sup>-1</sup> 處達到極小值，而當頻率低於 651 cm<sup>-1</sup> 後，反射率隨著頻率降低又急遽回升到 60 % 左右，此趨勢和常見的半導體之反射光譜之趨勢大致上一致[25]，而在反射光譜中反射率極小值附近反射率急遽變化區間稱之為電漿邊緣（Plasma edge）。

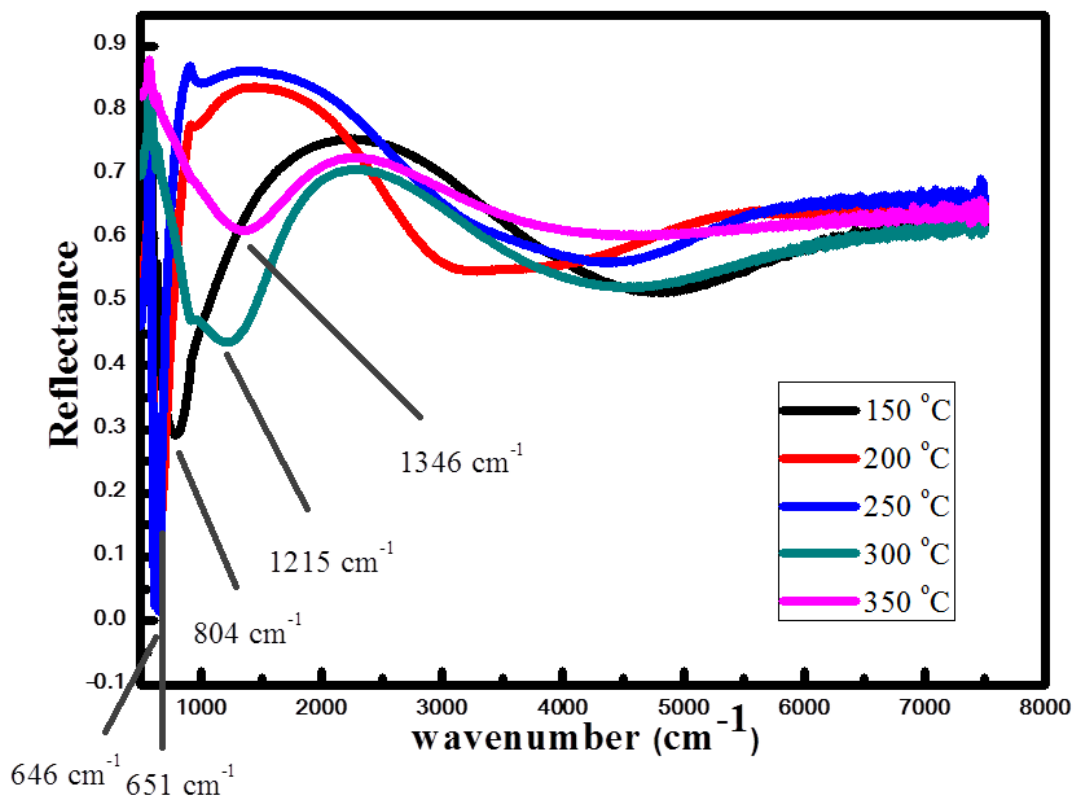


圖 4-15 為製程條件變溫下的碲化鉍薄膜在 FT-IR 的量測結果圖。

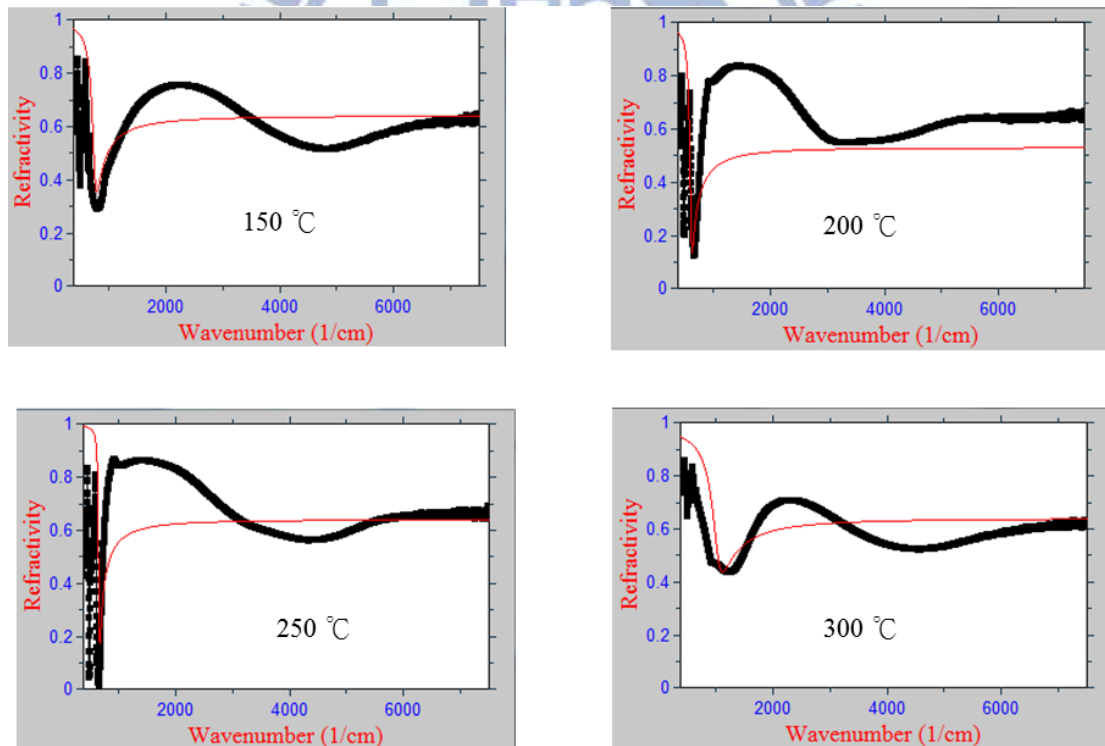
除此之外，我們可以利用 Drude-Lorentz 模型  $\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + \sum_i \frac{\omega_{pi}^2}{\omega_{oi}^2 - \omega^2 - i\gamma_i\omega}$ 、折射率  $\tilde{n}(\omega)$  與介電常數  $\epsilon(\omega)$  的關係  $\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$  以及聲子振動頻率  $\omega_{oi}$ 、表面電漿頻率  $\omega_p$  ……等特性



間的關係。因此我們可以藉由擬合以 FT-IR 量測之紅外光譜來得到上述的參數以及 Drude-Lorentz 模型中自由載子所貢獻的電漿頻率  $\omega_p$ ，而電漿頻率  $\omega_p$  與載子特性之關係為[26, 27]：

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m^*}} \quad (4.3)$$

其中  $n$  為載子濃度、 $e$  為基本電荷電量、 $m^*$  為載子有效質量。並以軟體 Reffit[28] 進行擬合，如圖 4-16 所示，圖中黑線為原始數據而紅線則為擬合的結果。我們將數據擬合得到之電漿頻率  $\omega_p$  以及載子散射率表 4-1。



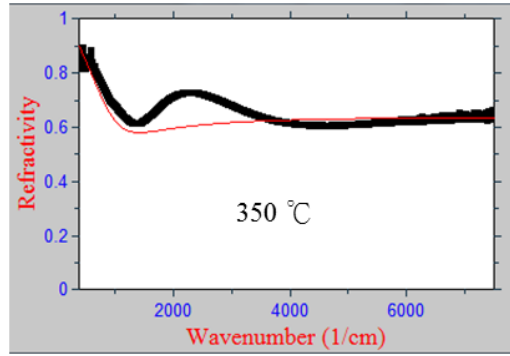


圖 4-16 紅外反射光譜與其擬合後的結果，圖中黑色粗線為 FTIR 測得知紅外反射光譜，而紅色細線為以 Drude-Lorentz 模型擬合的結果圖。

不銅製程溫度 的碲化鉍樣品	電漿頻率 $\omega_p$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	載子濃度 $n$ ( $10^{19} \text{cm}^{-3}$ )	散射率 $\Gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
150 °C	3913	3.217	101.3
200 °C	3337	2.651	49.1
250 °C	2736	2.336	44.7
300 °C	7837	4.201	160.2
350 °C	9917	4.705	252.5

表 4-1 不同製程溫度的樣品之電漿頻率與散射率

我們對擬合出來的電漿頻率與霍爾量測得到的載子濃度開根號做一個關係圖如圖 4-17，我們可以發現電漿頻率以及載子濃度是具有很大的關係趨勢，就如同公式(4.3)所表示。

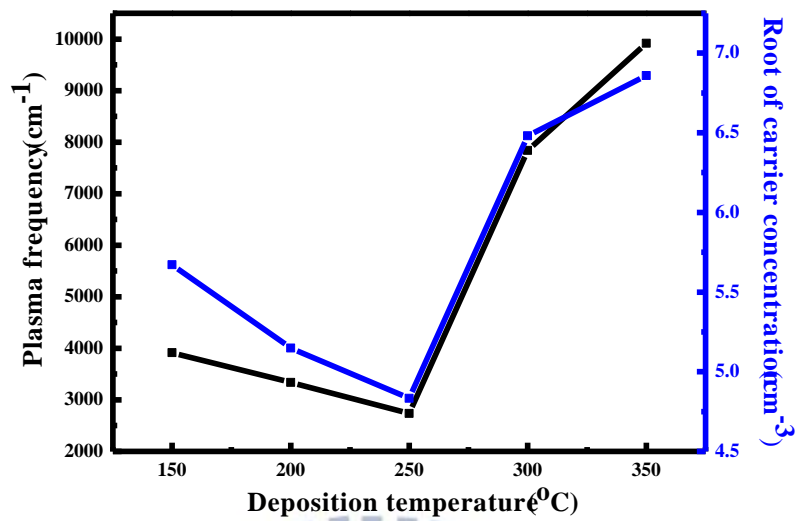


圖 4-17 為電漿頻率擬合結果與載子濃度開根號的比較關係圖。

接著我們針對 THz-TDS 實驗數據進行參數擬合，此物理現象由自由電子主導，而我們所觀察的範圍有一個聲子存在，所以我們採用 Drude-Lorentz 模型來進行模擬，我們將針對實驗數據中的變製程溫度系列進行參數擬合。而圖 4-18 為製程溫度不同下對實部以及虛部折射率進行的模擬圖，可得到電漿頻率以及散射率[17]，而我們可以再由 FTIR 在中紅外波段擬合的電漿頻率與 TDS 模擬出來的  $\omega_p$  做一個對應如表 4-2。

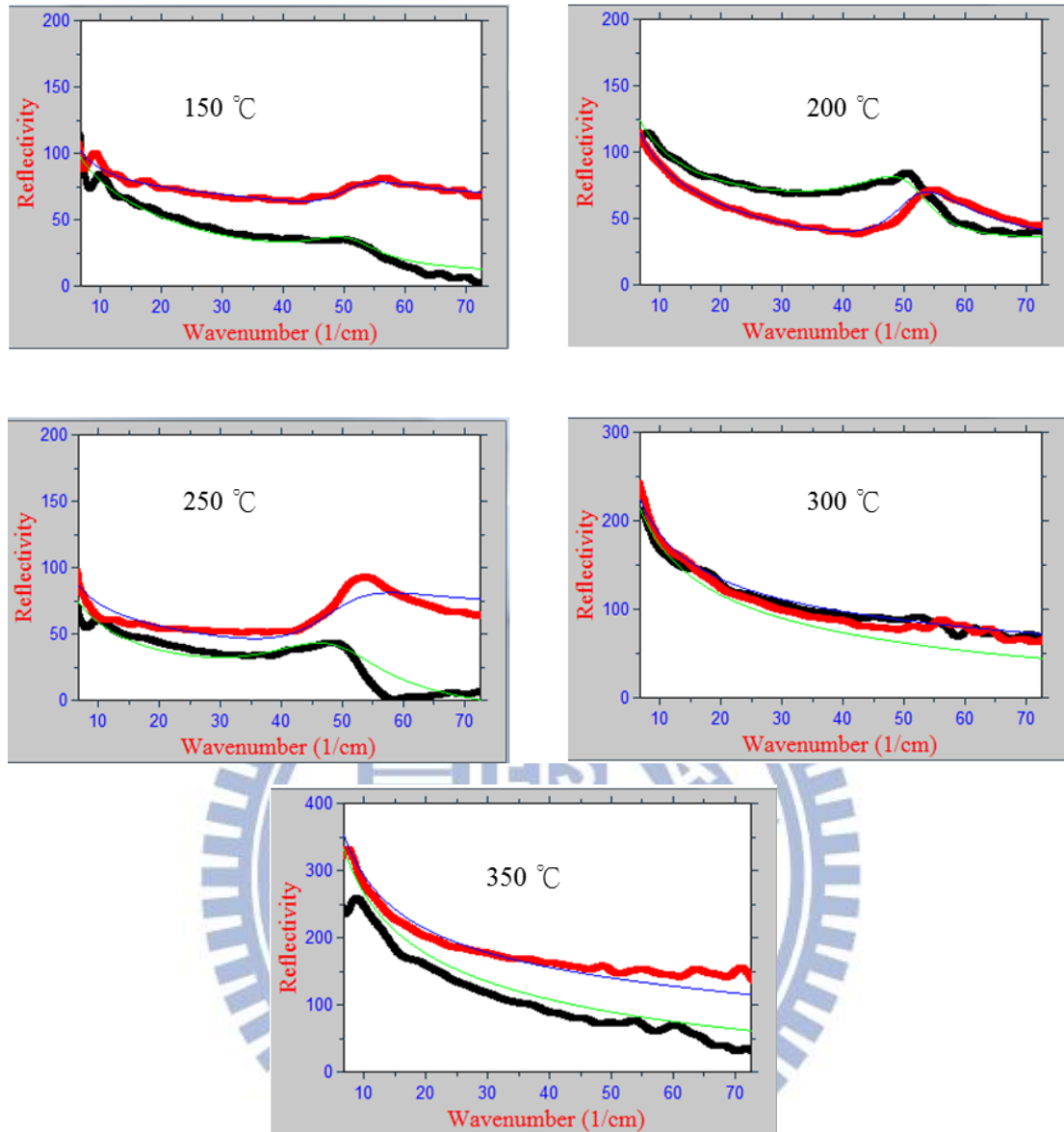


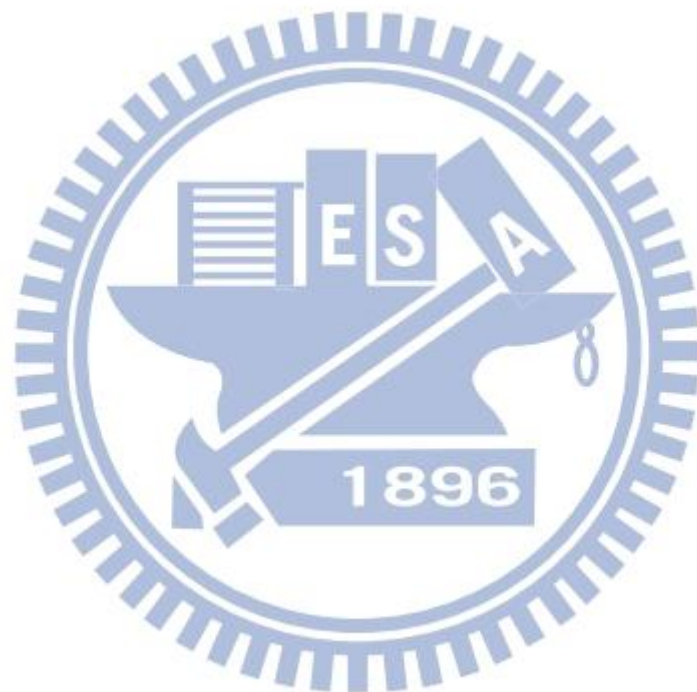
圖 4-18 為實部(黑線)與虛部折射率(紅線)，而藍色與綠色線則是  
以 Drude-Lorentz 為模型之擬合圖。

不同製程溫度的碲化鈹樣品	由 TDS 頻域訊號所得到電漿頻率 $\omega_p$ 擬合 ( $\text{cm}^{-1}$ )	由 TDS 頻域訊號所得到散射率 $\Gamma$ 擬合 ( $\text{cm}^{-1}$ )	由紅外反射光譜所得到電漿頻率 $\omega_p$ 擬合 ( $\text{cm}^{-1}$ )	由紅外反射光譜所得到散射率 $\Gamma$ 擬合 ( $\text{cm}^{-1}$ )
150 °C	2654	89.7	3913	101.3
200 °C	2372	43.4	3337	49.1
250 °C	2108	28.9	2736	44.7
300 °C	8740	120.6	7837	160.2
350 °C	12513	131.7	9917	252.5

表 4-2 為不同製程溫度的碲化鈹薄膜，其經由 TDS 量測所得的複數折射率的擬合以及 FTIR 光譜經由擬合所得到之參數做比較

我們發現可以利用 TDS 系統得到與 FTIR 相同的趨勢，由文獻我們知道電漿頻率的平方與載子濃度[21]成正比。而我們在一般半導體影響散射率的物理機制上，是由於缺陷所構成。所以我們大膽假設我們的樣品可以來做結構缺陷的檢測[33]。當在製程溫度為 200 與 250 °C 時，我們認為其晶格結構最好，代表著晶體缺陷以及晶格錯位情況可能較不嚴重。但隨著溫度的變化，我們推測其缺陷以及晶格錯位越來越嚴重，也意味著薄膜晶體結構也越來越不好，這時候由於缺

陷會造成載子貢獻，載子過多會造成電漿頻率藍移的現象。同時也由於缺陷多讓載子遷移率下降，間接使散射率上升。而載子濃度及遷移率可以從霍爾量測得到，晶格結構也可以從拉曼光譜來印證。我們可以利用 TDS 這項光學技術探討材料本身結構的好壞以及載子濃度的趨勢。



## 第五章 結論

本實驗中我們透過對 PLD 製備而成的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜進行不同溫度的討論，並透過 X 光繞射光譜與拉曼光譜分析其內部晶格結構之改變，以及利用霍爾和 FTIR 探討晶體的載子行為。最後再透過本研究群所架設之 THz-TDS 量測系統研究在最佳製程條件下之薄膜，改變其晶格 a、b 軸向與電場夾角方向，驗證出電磁參數與其放置角度無關後，量測不同製成溫度的樣品，探討其在兆赫波段之光學特性表現，其結果如下：

1. 由 X 光繞射光譜可觀察出在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0015)$  特徵峰在 200 以及 250 °C 為最佳結構，而其強度隨著溫度的變化，位置也隨之往繞射角度大之方向些微移動，這表示碲化鉍薄膜在高溫時 c 軸長度變短，推測可能是因為原子與原子間有取代的現象發生而造成晶體擠壓導致有缺陷的現象。這些現象都可以從霍爾以及 TDS 得到一個印證。
2. 由 THz-TDS 之量測可以知道，樣品與電場之夾角隨著角度的變化，其折射率與吸收並不會帶來什麼變化。因為當奈米粒子不是簡單的幾何形狀時，其不同方向對於電磁波的響應會有所差異[31]，這可能會影響其吸收與散射的性質。所以我們藉由實驗結果，可印證出在之後的量測，其電場方向與 a、b 軸向沒有關係。

3. 由 THz-TDS 量測不同製程溫度變因製程條件樣品，可看出隨著樣品結晶性好壞，在頻率 0.3~2.2 THz 其吸收兆赫波程度有落差，由 X 光繞射光譜以及拉曼光譜可以觀察到，碲化鉍特徵聲子頻率也會有位移的現象發生。在製程溫度 200 與 250 °C 下其結晶性最佳，及對應到 TDS 頻譜，可以看到在 1.7 THz 處有一個強吸收，因此猜測有一個  $A_{1g}^1$  聲子 mode[23]，但隨著溫度的變化，其位置會產生偏移，在頻率 0.3 到 2.2THz 間，吸收與折射率也會隨之增加。我們推測，這現象是由於樣品結晶性不同所造成的差異。而由介電常數的實部與虛部，也可看到在低頻時由原子與原子間的交互作用力在 1.7 THz 時達到其共振頻率，之後有一個 drop 的現象，推測這就是之所以引導碲化鉍特徵聲子模在該區強吸收的原因。
4. 我們利用 Drude-Lorentz 模型去擬合 THz-TDS 的複數折射率以及 FT-IR 的電漿邊界，可以得到相同的電漿頻率以及散射率趨勢。而我們在一般半導體影響散射率的物理機制上，是由於缺陷所構成。所以我們大膽假設我們的樣品可以來做結構缺陷的檢測[33]。電漿頻率指的是載子密度高跟低，而散射率所代表的是缺陷的多與少。我們由此可以發現，我們可以利用 TDS 量測樣品，便可得到樣品在不同製程條件下的結構好壞，以及在不同情況下的載子行為，同時還可以得知在拉曼光譜機台的極限區域(也就是在  $100\text{ cm}^{-1}$  以



下)的特徵聲子模吸收及其行為，可以有效的節省時間及機台費用。



## 參考文獻

- [1]H. Zhang, C. X. Liu, X. L. Qi, X. Dail, Z. Fang, and S. C. Zhang, *Nature Phys.* **5**, 438 (2009).
- [2]G. Mourou, C. V. Stancampiano, A. Antonetti, and A. Orszag, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 295 (1981).
- [3]Ch. Fattinger and D. Grischkowsky, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1480 (1988).
- [4]X. C. Zhang, B. B. Hu, J. T. Darrow, and D. H. Auston, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1011 (1990).
- [5]T. I. Jeon, and D. Grischkowsky, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1106 (1997).
- [6]Z. Jiang, F. G. Sun and X. C. Zhang, *IEEE Sixth International Conference*, **94** (1998).
- [7]C. W. Siders, J. L. W.Siders, A. J. Taylor, S. G. Park, M. R. Melloch and A. M. Weiner, *Opt. Lett.* **24**, 241 (1999).
- [8]N. Sarukura, H. Ohtake, S. Izumida and Z. Liu, *J. Appl. Phys.* **84**, 654 (1998).
- [9]M. V. Exter and D. Grischkowsky, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1694 (1990).
- [10]H. Zhang, C. X. Liu, X. L. Qi, X. Dail, Z. Fang, and S. C. Zhang, *Nature Phys.* **5**, 438 (2009).
- [11]L. He, F. Xiu, Y. Wang, A. V. Fedorov, G. Huang, X. Kou, M. Lang, W. P. Begermann, J. Zou, and K. L. Wang, *Appl. Phys.* **109**, 103702 (2011).
- [12]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).
- [13]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).
- [14]L. Meng, H. Meng. W. Gong, W. Liu, and Z. Zhang, *Thin Solid Films.* **519**, 7627 (2011).
- [15]H. B. Zhang, H. L. Yu and G. W. Yang, *Europhys. Lett.* **95**, 56002 (2011).
- [16]D. H. Auston, K. P. Chang, and P. R. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 284 (1984).
- [17]M. Khazan, I. Wilke, and C. Stevens, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **11**, 3537 (2001).
- [18]R. V. Aguilar, A. V. Stier, W. Lin, L. S. Bilbro, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 087403 (2012).
- [19]V. Russo, A. Bailini, M. Zamboni, M. Passoni, C. Conti, C. S. Casari,

- A. L. Bassi, and C. E. Bottani, *J. Raman Spectrosc.* **39**, 205 (2008).
- [20] 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(1999).
- [21] L. Meng, H. Meng, W. Gong, I. Liu, and Z. Zhang, *Thin Solid Films* **519**, 7627 (2011).
- [22] 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).
- [23] M. Hase, M. Kitajima, S. I. Nakashima, and K. Mizoguchi, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 6 (2002).
- [24] W. Cheng, and S. F. Ren, *Phys. Rev. B* **83**, 094301 (2011).
- [25] T. S. Moss, T. D. F. Hawkins, and G. J. Burrell, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1**, 1435 (1968).
- [26] A. B. Sushkoy, G. S. Jenkins, D. C. Schmadel, N. P. Butch, J. Paglione, and H. D. Drew, *Phys. Rev. B* **82**, 125110 (2011).
- [27] J. M. Ziman, and F. R. S, Cambridge University Press, (1972).
- [28] 黃妃婷，「Intercalated and substituted defects in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>」，中華民國物理年會，(2012).
- [29] 網路資料: <http://en.wikipedia.org/wiki/Permittivity>.
- [30] 施凱耀，「化學氣相沉積法製程之多層石墨烯薄膜的兆赫輻射時析頻譜研究」，碩士論文，(2011).
- [31] 施景仁，「光控奈米金粒子的吸收研究」，碩士論文，(2009).
- [32] P. Di Pietro, F. M. Vitucci, D. Nicoletti, L. Baldassarre, P. Cava, Y. S. Hor, U. Schade, and S. Lupi, "Optical conductivity of Bismuth-based topological insulators". (2012).
- [33] A. Balandin, *Phys. Low-Dim. Structures.*,  $\frac{1}{2}$ , 1 (2000).