

# 國立交通大學

電子工程系電子研究所碩士班

碩士論文

砷化銦單量子點於垂直電場中之光激螢光

Photoluminescence of InAs Single Quantum Dots in Vertical  
Electrical Field

1896

研究生：張胤傑

指導教授：林聖迪 博士

中華民國一〇二年十一月

砷化銾單量子點於垂直電場中之光激螢光

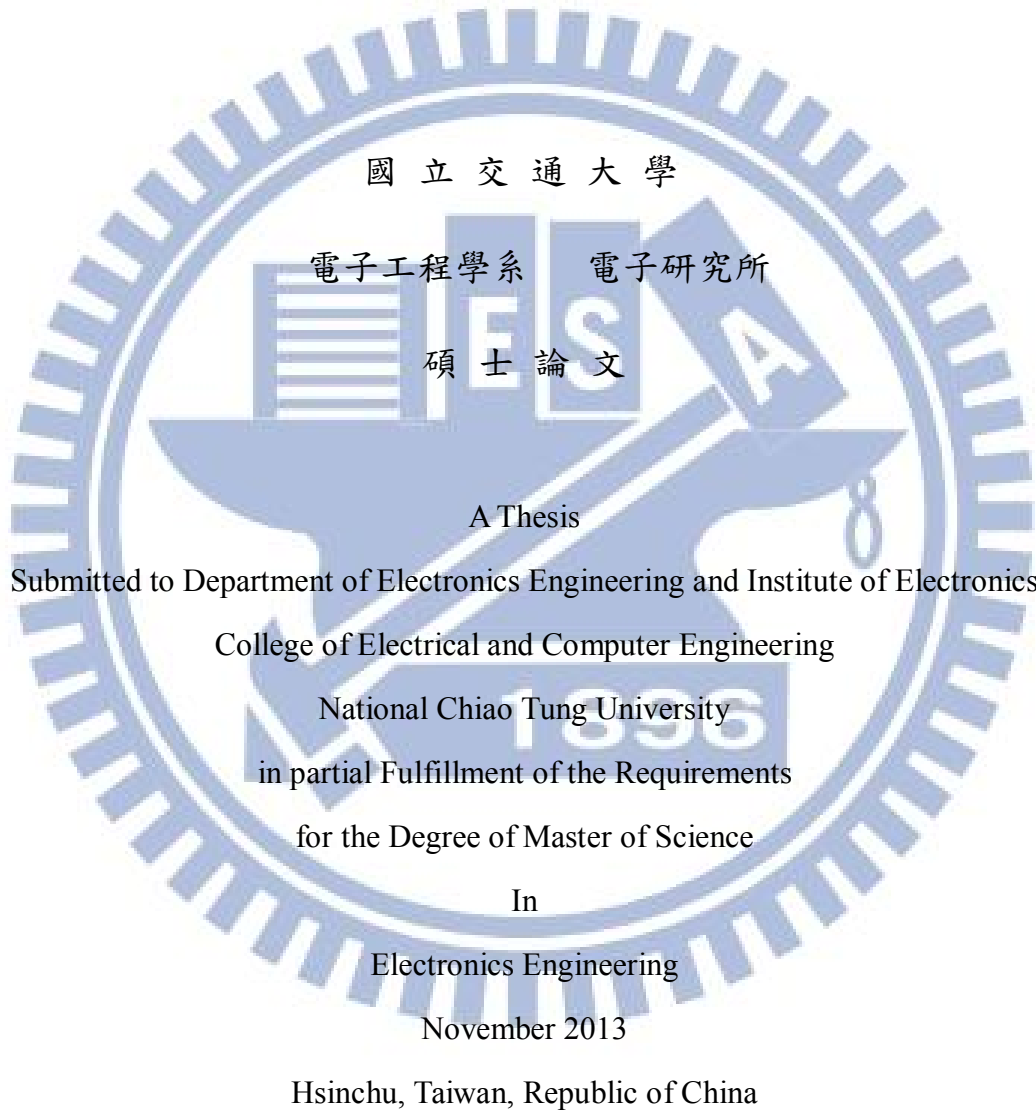
Photoluminescence of InAs Single Quantum Dots in Vertical Electrical Field

研究生：張胤傑

Student : Yin-Jie Zhang

指導教授：林聖迪 博士

Advisor : Dr. Sheng-Di Lin



中華民國一〇二年 十一月

# 砷化銦單量子點於垂直電場中之光激螢光

研究生：張胤傑

指導教授：林聖迪 博士

國立交通大學

電子工程學系 電子研究所碩士班

## 摘要

本論文以光激發螢光光譜探討砷化銦量子點對垂直電場的響應。量子點內部載子狀態可藉由外加偏壓調變，觀察到如激子(X)、雙激子(XX)和各種帶電的激子複合物的螢光光譜譜線，利用雷射激發功率相依、垂直電場相依以及全角度偏振螢光光譜得以分辨其對應的激子種類。量子侷限史塔克效應也在本論文中量測並探討，在同一顆量子點中，因為載子間的庫倫作用力，雙激子與帶正電激子的史塔克偏移量趨勢不同於激子與帶負電激子。在激子發光能量與電場的關係中，最大的發光能量在非零電場顯示其具有內建的電偶極。統計不同顆量子點的量測結果，電偶極與極化率隨著量子點發光能量上升而下降，此趨勢與已經發表的文獻一致，並且物理機制也在本論文中探討。此外，我們研究外加垂直電場對於量子點的精細結構劈裂量的影響，在被量測的量子點中，其中一個量子點的精細結構劈裂隨外加垂直電場下降而線性減小的趨勢被量測到。

# Photoluminescence of InAs Single Quantum Dots in Vertical Electrical Field

Student : Yin-Jie Zhang

Advisors : Dr. Sheng-Di Lin

Department of Electronics Engineering and Institute of Electronics  
National Chiao Tung University

## Abstract

In this thesis, the effect of external electrical field on InAs self-assemble quantum dots (QDs) were investigated by means of single dot photoluminescence (PL). The occupation of the quantum dot can be controlled by varying the external bias between the Schottky gate and the back Ohmic contact so the PL peaks from excitons, biexcitons, and other excitonic complexes were clearly observed and identified by varied excitation power, the external electrical field, and the polarization-resolved emission. The quantum confined Stark's effect of excitons has been observed and studied. In the same QD, the magnitude and characteristic of the stark shift in  $XX$  and  $X^+$  is different from that in  $X$  and  $X^-$ , which is attributed to the Coulomb interaction between carriers. From the field dependence of the transition energy, the maximum transition energy occurs at a nonzero electrical field, which revealed a nonzero built-in dipole moment in QDs. The dipole moment and polarizability decrease with increasing transition energy, which is consistent with other reported works and its physical reason has been discussed here. Furthermore, we have investigated the vertical electrical field effect on fine structure splitting (FSS) in QDs. One of the studied QDs shows a clear trend that the FSS decreases linearly with the decreasing electrical field.

## 致謝

在交大六年的日子一轉眼就過去了，能夠完成這本論文，首先要感謝我的指導教授林聖迪老師，您讓我選擇自己想做的題目，培養我思考問題、解決問題的能力，在研究上給我很大的自主性之外，遇到瓶頸時也總能給我指導與鼓勵，雖然研究成果上可能不盡理想，但這段懵懂摸索的過程卻收穫滿滿。感謝口試委員張文豪老師、鄭舜仁老師和吳正信老師口試時的指導與意見，使我的論文更加完善。

感謝小傅學長和 Queena 學姊在實驗上的幫助，教導我許多量子點的背景知識以及量測的技術，從樣品的長晶，元件的製程到量測系統操作，都受到學長姐許多照顧。感謝 MBE 實驗室的學長姐們，幫忙機台的維護、操作訓練，以及各種經驗和技巧的傳承，學長姐們熱情而嚴謹的研究態度是我們追尋的目標，和你們討論問題總是使我受益良多，由衷的感謝。感謝鄒柏威等同屆戰友們，雖然我們題目互不相同，但彼此互相鼓勵打氣，一起克服各自的難關，都將成為我碩士班中難忘的回憶。感謝李韋儒等碩一新血們，因為有了你們而增添了許多歡笑及趣事，相信你們的目的最終都會達成，請懷抱著信心迎接你們的挑戰，擦亮我們的招牌。感謝平常一起吃飯打球的朋友們，心情低落的時候，你們總是鼓勵著我，讓我知道這些都是小事，而我們最後都會平安度過，預祝我們在未來的人生都能大放異彩。

最後要感謝我的父母親和所有家人，謝謝你們辛苦拉拔我長大，一直在背後全力支持我，做我的靠山，讓我能夠無所顧慮的完成學位，雖然最後電話好像越打越少，也一直拖延回家的時間，但是我一直是深愛你們、惦記你們的，在此致上最誠摯的感謝與祝福。

# 目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vi
表目錄.....	x
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	2
1.3 論文架構.....	4
第二章 原理.....	5
2.1 量子點中波函數分布.....	5
2.2 量子侷限史塔克效應.....	6
2.3 垂直電場對精細結構劈裂的影響.....	9
2.4 元件模擬方法.....	11
第三章 樣品製備與儀器架設.....	12
3.1 樣品磊晶結構.....	12
3.2 光激發螢光量測系統.....	13
3.3 低溫顯微光激發螢光量測系統.....	14
3.4 量子點密度分析.....	16
3.5 製程流程.....	17
第四章 量測結果與討論.....	19
4.1 蕭基二極體 I-V 曲線量測.....	19

4.2 顯微光激發螢光光譜量測.....	23
4.2.1 單量子點螢光光譜與激子種類判別.....	23
4.2.2 電偶極和極化率.....	32
4.2.3 量子點波函數分布模擬結果.....	40
4.3 垂直電場調變精細結構劈裂.....	47
第五章 總結與未來展望.....	57
附錄 A 量子點史塔克效應參數.....	58
A.1 量子點電偶極與極化率整理表.....	58
A.2 激子複合物的電偶極差值.....	59
A.3 激子複合物的極化率差值.....	60
附錄 B 量子點時間解析光譜與溫度相依性.....	61
B.1 簡介.....	61
B.2 時間解析光譜介紹與系統架設.....	64
B.3 樣品結構.....	67
B.4 實驗結果與討論.....	68
B.5 三能階系統載子動態模型.....	70
B.6 結論.....	79
B.7 計算過程.....	80
參考文獻.....	84
簡歷.....	89

## 圖目錄

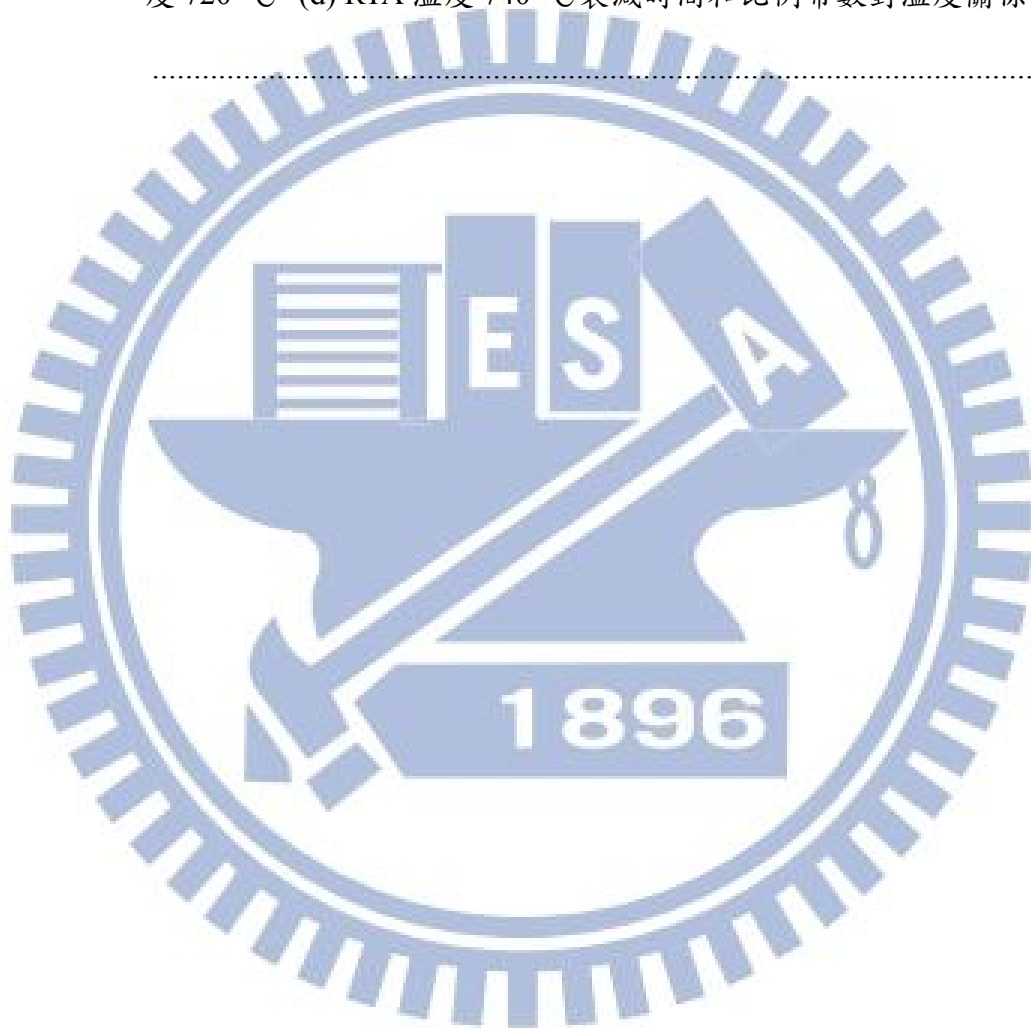
圖 2.1	外加電場的能階結構與波函數分布示意圖。.....	6
圖 3.1	Lm5291 樣品結構圖。.....	12
圖 3.2	光激發螢光量測系統架設圖。.....	13
圖 3.3	顯微光激發螢光量測系統架設圖。.....	15
圖 3.4	樣品不同位置之光激螢光光譜，附圖為譜線對應樣品位置。.....	16
圖 3.5	元件流程示意圖。.....	18
圖 3.6	樣品製作結果光學影像。(a) e-beam writing 後的影像，(b) isolation 後的影像，(c) 鍍上 Ti-Au 電極的影像，(d) 樣品黏上陶瓷板，焊完線的成品。.....	18
圖 4.1	電流為(a)線性軸與(b)對數軸的蕭基二極體 IV 曲線圖。.....	19
圖 4.2	蕭基二極體電性模擬對照的樣品結構圖。.....	21
圖 4.3	模擬蕭基二極體不同偏壓對應的能帶結構。.....	21
圖 4.4	模擬蕭基二極體不同偏壓對應的電場分布。.....	22
圖 4.5	模擬蕭基二極體中量子點位置的電場隨外加偏壓的變化。.....	22
圖 4.6	量子點 G 在低溫 4.7 K，功率 6.6 $\mu$ W 顯微光激發螢光光譜。.....	23
圖 4.7	(a) X，(b) XX，(c) X-，(d) X+ 顯微光激發螢光光譜的 Lorentz 曲線擬合結果。.....	24
圖 4.8	外加偏壓為+0.2V，雷射激發功率相依螢光光譜。.....	26
圖 4.9	單量子點激子複合物的雷射激發功率對螢光強度關係圖。.....	26
圖 4.10	量子點精細結構劈裂能階示意圖。.....	27
圖 4.11	全角度譜線能量與角度關係圖。(a) X，(b) XX，(c) X-，(d) X+。.....	28
圖 4.12	偏振軸 12 度和 102 度的螢光光譜。(a)X，(b)XX，(c)X-和(d)X+。.....	28
圖 4.13	不同偏壓下量子點螢光光譜。.....	29



圖 4.14	變動偏壓量子點螢光光譜灰階圖.....	30
圖 4.15	量子點能階隨外加偏壓變化示意圖。.....	30
圖 4.16	各種激子複合物的發光強度與偏壓關係。.....	31
圖 4.17	(a) X, (b) XX, (c) X-和(d) X+發光能量隨電場遷移圖。.....	33
圖 4.18	量子點 B、E、G、K、O 和 R 的史塔克偏移量與偏壓的關係。附圖為該量子點的光譜。.....	35
圖 4.19	不同激子複合物波函數的分布示意圖.....	36
圖 4.20	不同發光能量的量子點(a)X、(b)XX、(c)X-和(d)X+的電偶極對發光能量的趨勢。.....	37
圖 4.21	銻濃度分布和量子點的截角比例對電偶極大小影響[20]。.....	38
圖 4.22	不同發光能量的量子點(a)X、(b)XX、(c)X-和(d)X+的極化率對發光能量的趨勢。.....	39
圖 4.23	不同發光能量的量子點波函數分布示意圖。.....	39
圖 4.24	量子點電子電洞波函數計算流程圖。.....	40
圖 4.25	(a)量子點模擬形狀示意圖, (b)量子點模擬能階示意圖。.....	42
圖 4.26	不同高度量子點的模擬結果。.....	43
圖 4.27	模擬量子點半徑為 9nm, 高度為(a)1.0 nm 和(b)1.6 nm 的激子 X 的電子波函數等高線圖。.....	45
圖 4.28	量子點半徑為 9 nm 之下, 量子點高度與 X 和 XX 的 z 方向電子電洞波函數(a)半高寬和(b)中心位置關係。(c)(d) X 的 z 方向電子電洞波函數在 h=1.0 nm 與 h=1.6nm 的波函數比較。.....	46
圖 4.29	量子點 F、G、J、K 和 R, FSS 與線偏振程度量測結果。.....	48
圖 4.30	量子點 F (a)FSS、(b)本徵軸與(c)偏振程度隨外加偏壓的變化。....	50
圖 4.31	量子點 G (a)FSS、(b)本徵軸與(c)偏振程度隨外加偏壓的變化。....	50
圖 4.32	量子點 J (a)FSS、(b)本徵軸與(c)偏振程度隨外加偏壓的變化。.....	51
圖 4.33	量子點 K (a)FSS、(b)本徵軸與(c)偏振程度隨外加偏壓的變化。....	51

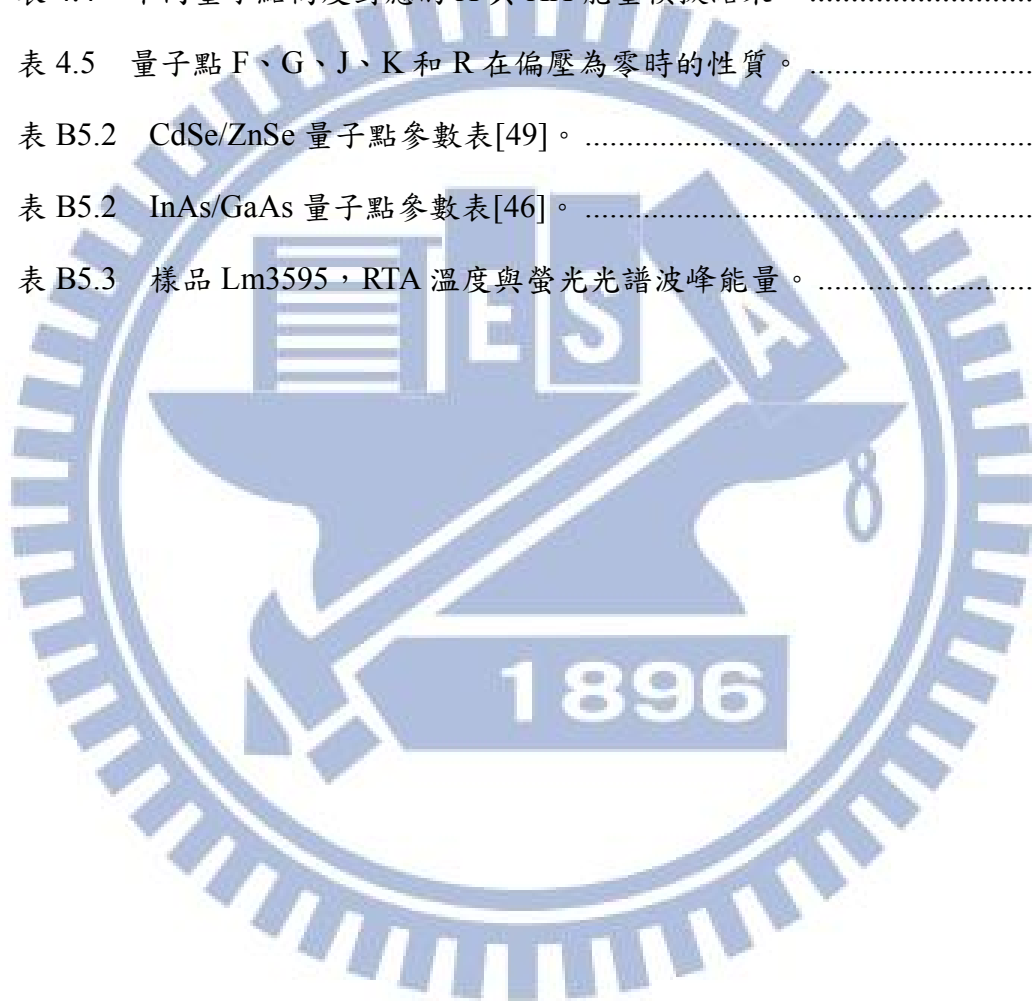
圖 4.34	量子點 R (a)FSS、(b)本徵軸與(c)偏振程度隨外加偏壓的變化。 ....	52
圖 4.35	精細結構劈裂與本徵軸隨電壓的變化[13]。 .....	52
圖 4.36	以不同雷射作為激發源，精細結構劈裂隨電壓的變化。 .....	54
圖 4.37	量子點 G (a)(c)(e)不同激發光源的發光能量與外加偏壓的關係， (b)(d)(f)不同激發光源的斜率值與精細結構劈裂隨偏壓變化趨勢。	55
圖 4.38	量子點(a)F、(c)J、(e)K 和(g)R 的發光能量與外加偏壓的關係，量 子點(b)F、(d)J、(f)K 和(h)R 的斜率值與精細結構劈裂隨偏壓變化 趨勢。 .....	56
圖 A2.1	(a) X <sup>-</sup> 、(b) XX 和(c)X <sup>+</sup> 與 X 的電偶極差值與激子發光能量作圖。	59
圖 A3.1	(a) X <sup>-</sup> 、(b) XX 和(c)X <sup>+</sup> 與 X 的電偶極差值與激子發光能量作圖。	60
圖 B1.1	(a)量子點發光能量隨溫度變化的趨勢[42]。(b)量子點時間解析的 衰減時間隨溫度變化的趨勢[43]。 .....	62
圖 B1.2	CdSe/ZnSe 量子點的時間解析螢光光譜[44][45]。 .....	63
圖 B2.1	TCSPC 的操作原理[47]。 .....	64
圖 B2.2	TCSPC 的統計過程示意圖[48]。 .....	64
圖 B2.3	光激發螢光光譜與時間解析螢光光譜量測系統架設圖。 .....	66
圖 B3.1	(a)Lm3595 與(b)Lm3530 樣品結構圖。 .....	67
圖 B4.1	(a)樣品 Lm3595 時間解析螢光光譜，(b)衰減時間 $\tau_1$ 、 $\tau_2$ 和 $A_2$ 比例 常數對溫度關係圖。 .....	69
圖 B4.2	(a)樣品 Lm3530 時間解析螢光光譜，(b)衰減時間 $\tau_1$ 、 $\tau_2$ 和 $A_2$ 比例 常數對溫度關係圖。 .....	69
圖 B5.1	三能階系統與載子路徑示意圖。 .....	70
圖 B5.2	7 K 與 300 K 的時間解析螢光光譜圖[49]。 .....	73
圖 B5.3	CdSe/ZnSe 量子點三能階系統模擬結果。 .....	73
圖 B5.4	InAs/GaAs 量子點三能階系統初始條件為 0.5 : 0.5 的模擬結果。 .	75

圖 B5.5	InAs/GaAs 量子點三能階系統初始條件為 0.1 : 0.9 的模擬結果。	. 75
圖 B5.6	樣品 Lm3595 經過 RTA 處理後的螢光光譜。	76
圖 B5.7	樣品 Lm3595(a)未經 RTA 處理，(b)RTA 溫度 600 °C，(c) RTA 溫度 720 °C，(d) RTA 溫度 740 °C 的時間解析螢光光譜。	77
圖 B5.8	樣品 Lm3595(a)未經 RTA 處理，(b)RTA 溫度 600 °C，(c) RTA 溫度 720 °C，(d) RTA 溫度 740 °C 衰減時間和比例常數對溫度關係。	78



## 表目錄

表 4.1	四種激子複合物擬合後之能量以及其誤差。	24
表 4.2	量子點 G 的四種激子對應的偶極矩和極化率值。	33
表 4.3	模擬量子點中波函數分布所使用的材料參數。	42
表 4.4	不同量子點高度對應的 X 與 XX 能量模擬結果。	44
表 4.5	量子點 F、G、J、K 和 R 在偏壓為零時的性質。	49
表 B5.2	CdSe/ZnSe 量子點參數表[49]。	73
表 B5.2	InAs/GaAs 量子點參數表[46]。	74
表 B5.3	樣品 Lm3595，RTA 溫度與螢光光譜波峰能量。	77



# 第一章 緒論

## 1.1 前言

隨著科技發展，半導體研究和元件的發展在尺寸上呈現微型化的趨勢，從三維的塊材、二維的量子井、一維的量子線，最後到達零維的量子點結構。量子點內部的載子在三個方向都受到侷限，而使其能量具有像原子般的離散的量子化能階，表現出不同於高維度材料系的物理特性。其明顯的量子侷限效應，高的電子電洞態密度，很適合用來做發光元件，目前在量子點雷射<sup>[1][2]</sup>、發光二極體<sup>[3]</sup>、光偵測器<sup>[4][5]</sup>等光電元件上，都已經有所應用。而接下來將量子力學真正應用在科技產品，發展出操控單一電子以及單一光子的量子科技，已成為科學家的努力目標。

量子點的製備方式包括蝕刻<sup>[6]</sup>、化學合成<sup>[7]</sup>以及自組裝法(self-assembled)<sup>[8]</sup>。自組裝法是透過分子束磊晶(molecular beam epitaxy, MBE)或金屬有機化學氣相沈積法(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)，以特殊的成長模式在晶格不匹配的兩種材料之間成長量子點的方法，目前最被廣為使用是Stranski-Krastanow 模式的自組裝法。其原理是當兩種不同晶格常數的半導體材料堆疊成異質結構時，先形成二維結構，稱為濕潤層(wetting layer)，由於其晶格不匹配，其介面處便會產生應力，應力隨著濕潤層厚度增加而累積，當濕潤層到達一定的臨界厚度後，樣品由於累積的應力太大而釋放，形成點狀或島狀的奈米結構，使整體能量降低，這種從二維到三維的 S-K 模式成長的量子點就稱為自組式量子點。

## 1.2 研究動機

量子點導電帶與價電帶基態(ground state)各可以填入上下自旋簡併的兩顆載子，在導電帶的電子及價電帶的電洞會因庫倫作用力互相吸引形成激子(exciton)，其發光機制取決於激子當中電子與電洞的自旋態，並不是所有的激子組態都可以發光，只有角動量和為+1 或-1 的激子組合才能和光子耦合，而復合發出左旋光或右旋光。若是量子點中同時存在兩組電子電洞對，則會形成雙激子(biexciton)，會分別進行復合，依序發出左旋光和右旋光，此稱串連放射(cascade emission)。理想上激子為簡併態(degenerate)，放出的光子將會是先左旋光後右旋光、或是先右旋光後左旋光的糾纏光子對(entangled photon pair)，所謂的糾纏光子對，指的是雙激子系統內的激子並不是完全獨立，而在其個別的偏極化方向上有一定的關聯性，即第一顆光子的極化方向會受到另一顆光子極化方向的影響。量子點因為雙激子(XX)和單激子(X)的串聯放射特性，使其成為糾纏光子對發射器的來源，即量測 XX 的極化方向，X 極化方向就會被決定。

但是經由量測後發現，量子點的螢光並不是圓偏振光而是線偏振光，並且兩種不同的偏振方向的光子能量也不是簡併態<sup>[9][10]</sup>。原因是利用 MBE 成長的量子點在平面方向並不會是圓形對稱的形狀，並且也會有成分或應力的分布不均勻，因此電子電洞的波函數不對稱，這種不對稱性會造成 X 能階的簡併被破壞，於是分裂成兩個不同能量的能階，糾纏的特性也隨之被破壞，這個分裂被稱作精細結構劈裂(fine structure splitting, FSS)。

為了得到完美糾纏的 XX-X 光子對，研究者運用一些方法去調變量子點的精細結構劈裂，消弭原本的不對稱性。文獻中已經透過外加水平電場<sup>[11][12]</sup>，垂直電場<sup>[13][14]</sup>，外加磁場<sup>[15]</sup>和外加應力<sup>[16]</sup>的方式調整精細結構的劈裂量。A. J. Bennett 等人<sup>[13]</sup>等人以垂直電場調變 In(Ga)As/GaAs 量子點，和 M. Ghali 等人<sup>[14]</sup>調變無應力的 GaAs/AlGaAs 量子點都可將精細結構劈裂調到接近零的最小值，並且在對應的電場可藉由激子與雙激子的極化相關(polarized cross-correlations)

量測，觀察到約 70%的糾纏特性。然而 K. Kowalik 等人<sup>[11]</sup>和 Stefan Seidl 等人<sup>[16]</sup>以外加水平電場與外加應力的方式調變精細結構劈裂，精細結構劈裂雖然隨著外壓應力產生數十  $\mu\text{eV}$  的變化，但都沒有將精細結構劈裂調整為零的結果。因此，目前以外加垂直電場為較可行的方法。

我們藉由把量子點嵌入在蕭基二極體中，除了可以施加垂直電場調整其精細結構之外，量子點內部載子佔據的狀態也可以由外加電場來控制，使量子點產生如激子(neutral exciton)、雙激子(biexciton)和各種帶電激子複合物(charged exciton)<sup>[17][18]</sup>。這些不同種類的激子發光能量彼此不同，在光譜上會觀察到獨立分開的譜線，其能量差值隱藏粒子吸引或排斥的庫倫作用、粒子間交換作用等物理機制。另外，由外加電場的光激發螢光光譜，可以觀察到各個激子種類因為史塔克效應(Stark effect)產生的能量偏移，提供了一個間接的方法了解其波函數(wave function)分布的情形。

例如，P. W. Fry 等人<sup>[19]</sup>在量子點上外加垂直電場，以光電流頻譜(photocurrent spectra)觀察量子點發光能量(transition energy)隨外加電場變化，發現量子點內建電偶極(build-in dipole moment)的方向是由底部指向上方，也就是電洞波函數在電子波函數上方的情形，因此提出了量子點形狀為截角金字塔和內部錒成分不均勻的想法。J. A. Barker 等人<sup>[20]</sup>對於量子點內部成分分布與形狀變化進行詳細的模擬，解釋各種情況量子點對應的偶極矩的值，提供 P. W. Fry 等人<sup>[19]</sup>的實驗結果理論對照。T. M. Hsu 等人<sup>[21]</sup>利用 electroreflectance 量測方法，同樣量到電洞波函數在電子波函數上方的情形，並進一步指出較高能量的激發態，由於橫向的侷限較差，波函數的分布會因此而比較廣，而有較大的偶極矩(dipole moment)和極化率(polarizability)。J. J. Finley 等人<sup>[22]</sup>利用顯微光激發螢光光譜，研究帶正電激子與中性激子發光能量與電場關係，觀察到帶正電激子的偶極矩值比中性激子還要小，配合模擬推論出當電洞加入量子點中，電子和電洞的波函數是更加靠近的。

在我們的研究中，藉由分子束磊晶系統來成長樣品，把低密度量子點嵌入在半導體和金屬形成的 n-i 蕭基二極體中的 i 層，結合黃光、電子束微影以及蝕刻等製程步驟，製作含有奈米孔徑上電極與下電極的元件，利用顯微光激發螢光系統量測低溫下量子點在外加垂直電場下的螢光光譜，探討不同發光能量的量子點受到電場影響之外，也試著觀察量子點的精細結構分裂隨著外加電場的變化，從而更加了解量子點中的激子物理特性。

### 1.3 論文架構

本論文主要以砷化銦量子點在不同外加垂直電場下的顯微光激發螢光光譜量測為主，觀察量子點因為自身的偶極矩和史塔克效應所引發的光譜遷移，以及精細結構劈裂量的變化，再加以分析。首先，第一章我們先介紹量子結構和其應用及研究動機。第二章則說明波函數在量子點中的分布情形，接著以微擾定理推導在外加垂直電場下，產生光譜遷移以及史塔克效應。並說明量子點中的精細結構劈裂如何受到外加垂直電場的影響。第三章是樣品的成長結構、製作流程以及實驗的量測系統介紹。第四章是實驗的結果與討論。首先是含有量子點的蕭基二極體電性分析，配合電性的模擬，了解內部電場分布和內建電壓值。接著，觀察量子點的顯微光激發螢光光譜，做光譜中譜線種類分析。探討中性激子偶極矩和極化率與發光能量的趨勢，並以量子點中波函數分布的模擬輔助了解此現象。最後，量測量子點的精細結構劈裂隨外加垂直電場的結果與討論。第五章是研究的總結與未來展望。



## 第二章 原理

我們在此章節中介紹量子侷限史塔克效應與精細結構劈裂的成因，可以用來討論外加垂直電場對電子電洞波函數的影響，以及精細結構劈裂隨外加電場變化的原因。

### 2.1 量子點中波函數分布

量子點內部的電子組態一直是有趣的課題，根據文獻中的研究結果<sup>[20][23]</sup>，在均勻成分的量子點內，基於兩個原因：(1)幾何形狀的不對稱，(2)電洞在量子點頂端受到雙軸應力的影響，導致電洞的波函數中心被推擠到量子點底部，而此時電子的波函數中心約在量子點中央。於是在沒有外加電場的情形下，電子波函數就在電洞波函數上方，量子點內部就會有一個向下的偶極矩。

但是 P. W. Fry 等人<sup>[19]</sup>在量子點上外加垂直電場，以光電流頻譜觀察量子點發光能量(transition energy)隨外加電場變化，發現外加電場為能量變化為不對稱的史塔克偏移。外加的電場會影響到量子點中的內建電偶極，當外加電場抵銷了內建電偶極時，此時量子點會有最高的發光能量。因此若最高的發光能量在非零的電場，顯示量子點有內建的電偶極，且其方向和最高發光能量對應到的電場方向相反，P. W. Fry 等人的量測結果，最高發光能量在電場方向向下，以此反推在沒有外加電場時，量子點有內建偶極矩方向向上，也就是電洞波函數在電子波函數上的情形，而這和 M.Grundmann 等人<sup>[23]</sup>的想法相反。

為了解釋這樣的實驗現象，P. W. Fry 等人提出了兩種可能性：(1) 量子點內部的錒成分不均勻，其分布從底部往上方錐狀增加，電洞波函數傾向於錒成分較多的地方聚集。(2) 量子點形狀為截角金字塔，其頂端必須至少截掉整體高度的 0.6 倍。在上述情形，才有可能發生相反方向的電子電洞波函數分布。

## 2.2 量子侷限史塔克效應

史塔克效應(Stark effect)是指量子結構置於外加電場下，而產生能階結構與波函數分布的改變。我們可以由一維侷限的量子井來看，如圖 2.1 所示，在未加電場之前，電子和電洞波函數會是對稱的，但是外加電場加入後，因為侷限位能改變，發光能階隨著電場遷移，電子和電洞波函數往不同方向聚集，波函數形狀也跟著改變，而隨外加電場方向產生對應的電偶極。

在簡單的計算上<sup>[24]</sup>，我們可以把外加電場當作一個微擾，加在原本的量子井系統中。未受到微擾的漢米爾頓方程式為 $\hat{H}_0$ ，並且已知其本徵值(eigenvalue)和本徵函數(eigenfunction)為

$$\hat{H}_0 \varphi_n = \varepsilon_n \varphi_n, \quad (2-1)$$

我們加入電場的微擾項 $\hat{H}' = eFz$ ，其漢米爾頓方程式可以寫成

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (2-2)$$

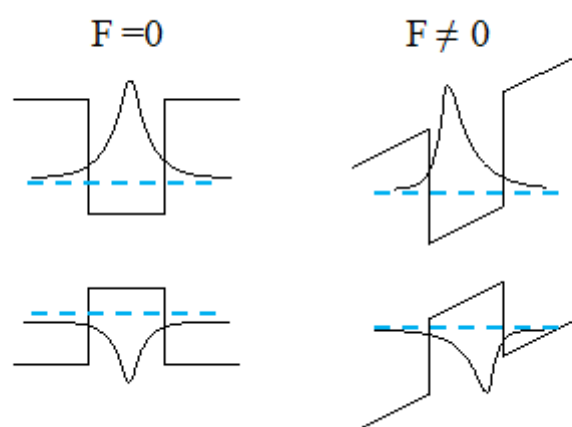


圖 2.1 外加電場的能階結構與波函數分布示意圖。

根據微擾定理，可得到新的本徵值  $E_n$  和  $\psi_n$  為

$$E_n = \varepsilon_n + eF \langle \varphi_n | \hat{z} | \varphi_n \rangle + e^2 F^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | \hat{z} | \varphi_n \rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \quad (2-3)$$

$$\psi_n = \varphi_n + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \varphi_k | \hat{z} | \varphi_n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \varphi_k \quad (2-4)$$

以一維簡諧震盪位能為例

$$\hat{H} = \frac{1}{2} m_e \omega_{e,z}^2 z^2 - eFz \quad (2-5)$$

其中  $\hbar\omega_{e,z}$  為量化的能階， $m_e$  為電子的有效質量，利用一維簡諧震盪中已知的升降算符來簡化計算

$$z = \sqrt{\frac{\hbar}{2m_e \omega_{e,z}}} (a_+ + a_-), \quad p = i\sqrt{\frac{\hbar m_e \omega_{e,z}}{2}} (a_+ - a_-) \quad (2-6)$$

一階微擾修正項

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= -eF \langle \varphi_n | \hat{z} | \varphi_n \rangle \\ &= -eF \sqrt{\frac{\hbar}{2m_e \omega_{e,z}}} \int \varphi_n^* (a_+ + a_-) \varphi_n dx \\ &= -eF \sqrt{\frac{\hbar}{2m_e \omega_{e,z}}} \left\{ \int \varphi_n^* \sqrt{n+1} \varphi_{n+1} dx + \int \varphi_n^* \sqrt{n} \varphi_{n-1} dx \right\} \\ &= 0 \end{aligned}$$

由於電子在量子井系統中的波函數是對稱的，因此沒有一次微擾的貢獻，但是實際的量子點位能就不會是對稱的情形，因此會有一次項被量到。

二階微擾修正項

$$E_n^{(2)} = e^2 F^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | \hat{z} | \varphi_n \rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} = e^2 F^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | \hat{z} | \varphi_n \rangle|^2}{(n-m)\hbar\omega_{e,z}} \quad (2-7)$$

先計算分子的部分

$$\langle \varphi_m | \hat{z} | \varphi_n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m_e \omega_{e,z}}} \langle \varphi_m | (a_+ + a_-) | \varphi_n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m_e \omega_{e,z}}} (\sqrt{n+1} \delta_{m,n+1} + \sqrt{n} \delta_{m,n-1})$$

再代回原式，可得

$$E_n^{(2)} = \frac{(eF)^2}{\hbar \omega_{e,z}} \frac{\hbar}{2m_e \omega_{e,z}} \sum_{m \neq n} \frac{(\sqrt{n+1} \delta_{m,n+1} + \sqrt{n} \delta_{m,n-1})^2}{n-m} = -\frac{e^2 F^2}{2m_e \omega_{e,z}^2}$$

以簡諧震盪位能井的基態波函數在空間的分布可以寫成  $L_{e,z} = \sqrt{\frac{\hbar}{m_e \omega_{e,z}}}$ ，因此進一

步改寫二次微擾

$$E_n^{(2)} = -\frac{e^2 F^2}{2m_e \omega_{e,z}^2} = -\left( \frac{e^2 m_e L_{e,z}^4}{2\hbar^2} \right) F^2 \quad (2-8)$$

因此由簡單的微擾定理和簡諧震盪的位能模型，對於電子的基態(ground state)能量隨著電場變化可以用簡單的二次式表示

$$E(F) = E(0) - p_e F + \beta_e F^2 \quad (2-9)$$

其中  $p$  為內建偶極矩(build-in dipole moment)，理想上對稱的侷限位能，使波函數也對稱分布的話，內建偶極矩為零。 $\beta$  為波函數的極化率(polarizability)，由推導可知，波函數的分布範圍與載子有效質量，會決定電場對基態能量影響的效果。但是，實際的情況必須要將電子位能井和電洞位能井的情形都給考慮進去，甚至載子之間的相互作用，需仰賴更為複雜的計算。

## 2.3 垂直電場對精細結構劈裂的影響

為了利用雙激子(XX)和激子(X)的串聯發射製造出完美的糾纏光子對，了解精細結構劈裂的原因是很重要的。量子點的精細結構劈裂一般認為是因為原子對稱性(atomistic symmetry)<sup>[25][26]</sup>、形狀(geometry)<sup>[27][28]</sup>和壓電效應(piezoelectric effects)<sup>[29]</sup>等原因造成其侷限位能對稱性被破壞，使電子電洞產生庫倫交換作用(e-h exchange Coulomb interaction)，而當中的長程交換作用(long-range exchange interaction)和量子點的幾何形狀有很大的相關性，因此被認為是造成精細結構劈裂的主因。

長程交換作用已經有文獻計算結果<sup>[30][31][32]</sup>，當中 H. Y. Ramirez 等人<sup>[32]</sup>利用三維非等向性拋物線位能，以單能帶的有效質量近似法(single-band effective-mass approximation)，推導出庫倫交換作用的三維模型，探討精細結構劈裂量隨著量子點發光能量上升而變小的趨勢，在準二維的近似下，其計算結果如下式

$$\delta \approx K \cdot \beta_x \beta_y \beta_z \cdot \frac{\xi(1-\xi)}{(l_y^{eh})^3} \left( 1 - \frac{3 l_z^{eh}}{2 l_y^{eh}} + \dots \right) \quad (2-10)$$

式(2-10)中，K 為材料相關參數，可以展開成

$$K = \frac{3\sqrt{\pi}e^2\hbar^2 E_p}{(4\pi\epsilon_0)16\sqrt{2}\epsilon m_0 (E_g^b)^2} \quad (2-11)$$

當中除了電子電量  $e$ 、普朗克常數  $\hbar$ 、真空介電常數  $\epsilon_0$  與電子質量  $m_0$  等物理常數之外，還有包含用來表示導電帶與價電帶交互作用強弱的參數  $E_p$ 、能隙  $E_g^b$ 、

以及材料介電常數  $\epsilon$  等材料相關係數。而  $\beta_x \beta_y \beta_z$  可以看作波函數的重疊率，寫作

$$\beta \equiv \beta_x \beta_y \beta_z = \left[ \frac{2(l_x^h/l_x^e)}{1+(l_x^h/l_x^e)^2} \right] \left[ \frac{2(l_y^h/l_y^e)}{1+(l_y^h/l_y^e)^2} \right] \left[ \frac{2(l_z^h/l_z^e)}{1+(l_z^h/l_z^e)^2} \right] \quad (2-12)$$

當中的  $l_x^h$  代表載子在空間中的波函數分布，上標代表載子的種類(e 為電子、h 為

電洞)，下標代表空間中分布的方向，若是  $\beta = 1$ ，電子電洞波函數完全相同，在他們的計算中， $\beta$  隨激子能量上升而下降，這和量子點越小顆，電子波函數散的越開有關。 $l_\alpha^{eh}$  可寫成

$$l_\alpha^{eh} = \frac{\sqrt{2}l_\alpha^e l_\alpha^h}{\sqrt{(l_\alpha^e)^2 + (l_\alpha^h)^2}} \quad (\alpha = x, y, z) \quad (2-13)$$

代表著激子的電子與電洞都考慮的條件下，在  $\alpha$  方向的等效波函數分布，當量子點的尺寸越大，電子、電洞的波函數距離也隨之變大，使得偶極與偶極間交互作用變小，長程交換作用變小。另外， $\xi$  寫成 y 方向等效電子電洞波函數除以 x 方向的，代表著量子點的不對稱性，寫成

$$\xi \equiv l_y^{eh} / l_x^{eh} \quad (2-14)$$

可以預期當量子點平面旋轉對稱時，長程交換作用為零。

從他們的計算結果，可以發現波函數分布在精細結構劈裂中扮演重要角色，在前述的方法中，像是外加磁場或外加電場，都是利用外加場的方式使波函數重新分布，希望將精細結構劈裂量降為零。

當中較為有趣的是以垂直電場調整精細結構劈裂的方法，如同前面提到的，精細結構劈裂的產生被認為是量子點在平面方向的不對稱性，垂直電場應該無法修補，然而在實驗<sup>[13][14]</sup>和模擬<sup>[33]</sup>上，都已經成功利用垂直電場調整精細結構劈裂量，包含 A. J. Bennett 等人<sup>[13]</sup>等人調變 In(Ga)As/GaAs 量子點和 M. Ghali 等人<sup>[14]</sup>調變無應力的 GaAs/AlGaAs 量子點，A. J. Bennett 認為因為量子點有平面的不對稱性，因此 H 和 V 偏振態的史塔克效應參數不同，電偶極產生差值  $\gamma = p_H - p_V$ ，隨著外加電場，兩個偏振態逐漸靠近到達最小的精細結構劈裂量後再交叉 (anti-crossing)，故精細結構劈裂量隨電場線性下降到最小值之後，再線性的上升。M. Ghali 等人也認為是史塔克效應的參數不同導致精細結構劈裂隨外加垂直電場變化，不同於 A. J. Bennett 等人的結果，其精細結構劈裂量隨外加垂直電場呈非線性的變化趨勢。他們認為是由於無應力量子點較弱的侷限位能所導致的。

## 2.4 元件模擬方法

為了得到我們製作的蕭基二極體的外加偏壓與量子點感受到的電場關係，我們使用 nextnano 軟體，將我們所要模擬的元件結構、形狀、網格與描述物理系統的各參數以文字檔輸入，當中的句法將物理系統分層(hierarchical syntax)，並且將每個對應的物理系統的微分方程離散化(discretization)，每個離散化的微分方程都是個邊值問題(boundary value problem)而形成一個線性或非線性系統，此系統再經由迭代方法(iterative methods)的共軛梯度法(preconditioned conjugate gradient method)求解<sup>[34]</sup>，我們主要用來解樣品的能帶結構，與電場分布，其中的基本參數與模擬結果在 4.1 節中再詳述。

另外，為了模擬量子點中的波函數分布，我們使用 COMSOL Multiphysics 軟體，COMSOL Multiphysics 是以有限元素法(finite element method)為基礎理論所開發的，透過數學或物理的求解程序，問題可化簡成以有限個節點變化量為未知數的矩陣方程。解出節點未知數後，可以內插法求出任何位置的變量。在 COMSOL 軟體內建的偏微分方程模組中選擇了係數型的模組，首先繪製代表元素的模型結構，在我們的研究中就是量子點的形狀與大小，再輸入材料參數包括電子電洞有效質量、能帶結構、和介電常數等，再設定方程式，在我們的研究中就是單能帶有效質量近似法的圓柱座標薛丁格方程式，並與程式中內建的方程式做係數對照，這些材料參數與方程式我們會在後續的 4.2.3 小節中詳細介紹，之後設定邊界條件，包含週期性邊界條件。當環境的條件皆設定好之後，可選擇不同粗細的網格得到各種的計算元素數量和自由度數量，之後再進行求解得到我們想要的物理量，像是量子點波函數分布與侷限能階，模擬結果的分析與探討會在 4.2.3 小節呈現。

### 第三章 樣品製備與儀器架設

本章依序介紹實驗中樣品結構的設計，製作流程與方法，最後是實驗中所使用的低溫顯微光激發螢光系統。

#### 3.1 樣品磊晶結構

本實驗中所使用的樣品是利用分子束磊晶系統來成長。樣品編號為 Lm5291，其結構如圖 3.1 所示，我們在 n 型 GaAs 基板上，先成長 300 nm 的 n-GaAs 緩衝層，摻雜矽使其具有 n 型半導體特性，濃度為  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，可使表面平坦並減少基板缺陷的影響，再成長 50 nm 的 undoped GaAs，接著利用 Stranski-Krastanow 自組裝法成長一層 InAs 量子點，為了得到密度極稀的量子點，在成長 InAs 量子點時，我們刻意不讓樣品旋轉並保持靜止，使得銻的成長速率隨著距離銻分子束源的遠近不同而呈現由快到慢的分布，由於銻的成長速率不均的關係，樣品上 InAs 量子點的密度分布也會因而不同，藉此得到量子點密度稀疏的局部區域。量子點成長後，於其上方覆蓋一層 150 nm 的 undoped GaAs 當覆蓋層，然後在覆蓋層之上成長 40 nm 的  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  的阻擋層，藉以增加量子點捕捉到載子的機率，最後覆蓋 10 nm 的 GaAs 保護結構，並避免  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  的氧化。

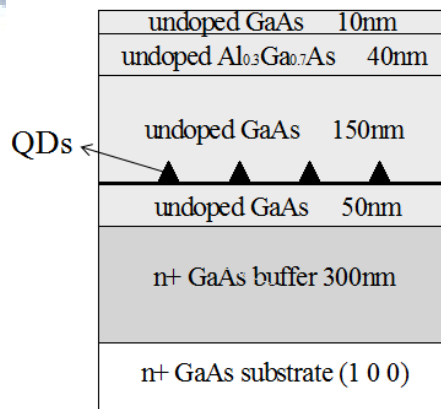


圖 3.1 Lm5291 樣品結構圖。



### 3.2 光激發螢光量測系統

光激發螢光光譜量測系統如圖 3.2。紅色粗實線代表激發樣品的雷射光。我們使用的激發光源為氬氣體雷射，波長為 488 nm，利用反射鏡(mirror)以及透鏡(lens)將雷射光聚焦在低溫致冷器(cyrostat)上的樣品，為了降低雜訊，我們使用光阻斷器(chopper)和鎖相放大器(lock-in amplifier)，雷射激發樣品產生電子電洞對復合發出螢光，螢光會先經由透鏡散成平行光後，再透過另一面透鏡將樣品發出的螢光聚焦進光譜儀的狹縫中，經過光譜儀內的光柵(grating)分光後，再由連接在光譜儀側面出口端的 InGaAs 偵測器接收訊號，並且將訊號傳到電腦後便可得到光激發螢光光譜。

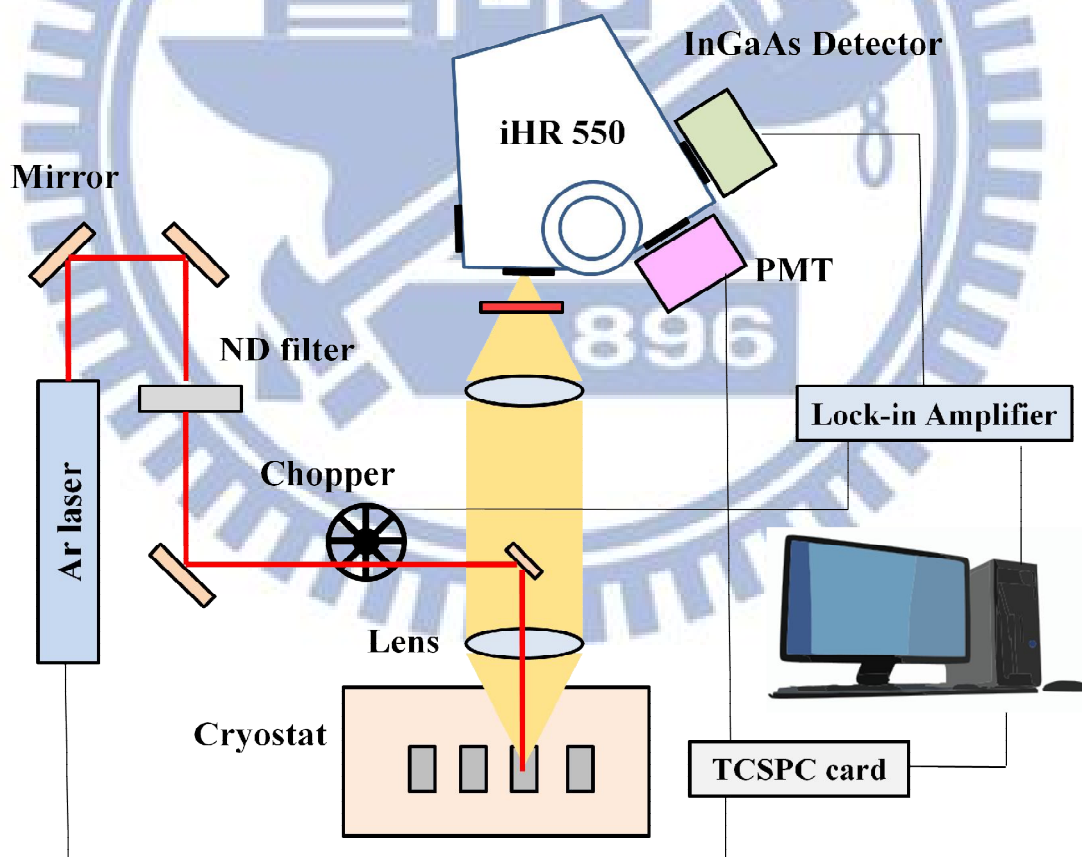


圖 3.2 光激發螢光量測系統架設圖。

### 3.3 低溫顯微光激發螢光量測系統

在低密度的量子點樣品上蝕刻出奈米孔徑之後，我們以聚焦的雷射去激發每一個奈米孔徑，得到每一個孔徑中的光譜，若譜線紊亂代表該孔徑中量子點數目太多以致於無法分辨，因此由光譜繁雜或分明找出適合量測的量子點。

我們的實驗量測溫度需求為 5 K，所以將樣品放在液氦流動的致冷器腔體中，為了避免樣品表面結水氣，以及外在震動影響顯微光點的位置，我們只在量測前抽真空，並且一次抽到  $2 \times 10^{-5}$  Torr，在這樣的真空度之下低溫量測可以維持 10 小時左右，藉由將持續流動的液態氦通入低溫致冷器中，即可使樣品可以在穩定的低溫 5 K 下作顯微光激發螢光的量測。

顯微光激發螢光光譜(micro-photoluminescence)架設示意圖如圖 3.3。紅色實線代表激發樣品的光源，黃色虛線代表樣品受激發後所發出的螢光。本實驗中使用以氬氫雷射光( $\lambda=633$  nm)為主，激發的雷射光經由衰減片(attenuator)調整激發強度後，在分光鏡(laser beam splitter)分成兩道光，穿透的雷射光進入雷射功率計(power meter)以量測激發光的強度，反射的雷射光經由 100 倍長焦物鏡聚焦在樣品上，激發裡面的量子點，其所發出的螢光再經由同一物鏡收光。而雷射功率計所測得的雷射光強度並非量子點實際的光強度，必需考慮雷射光源再經過反射鏡、100X 物鏡以及低溫致冷器的光窗後所衰減的比率，才是量子點實際所收到的激發光源強度，在我們的系統中，實際的光強度約是功率計讀值的 1/15。

樣品所放置的低溫致冷器(cyrostat)腔體會固定裝置在三軸馬達平台上，穩定且精確的調整樣品位置，使雷射光的光點可精準的對焦在奈米孔徑的中心位置。實驗中我們僅使用三軸馬達平台中的兩個軸向調控樣品平面方向的位置，垂直方向則用手動微調 100X 物鏡以調整雷射光的聚焦位置。量測系統中有一組可翻摺式的白光分光鏡(white light beam splitter)以及反射鏡，可將白光光源導入 100X 物鏡中，並將樣品的影像回傳至影像擷取器中，因此我們可先利用影像軟體配合三軸馬達平台來調控奈米孔徑的位置，確定雷射光聚焦在想要量測的孔徑

之中後，再移開白光分光鏡及反射鏡，使量子點螢光可進入單光儀並加以量測分析。由於量子點的發光訊號對於雷射光激發的位置十分敏感，因此在移開白光系統後開始進行量測時，我們還是要微調 100X 物鏡焦距以及三軸馬達平台的位置，找尋量子點訊號最強的情形。

我們所使用的光偵測器為 Si-CCD (charge-coupled device, 電荷耦合元件) 可偵測的波段約為 400~1100 nm，光譜儀焦距為 75 cm，光柵密度為 1200 g/mm，其光譜畫素的解析度約為 23  $\mu\text{eV}$ 。外加電壓則是利用 Keithley 2602 與和致冷座內部相連的電線連接，再透過電腦控制實現變電壓量測。

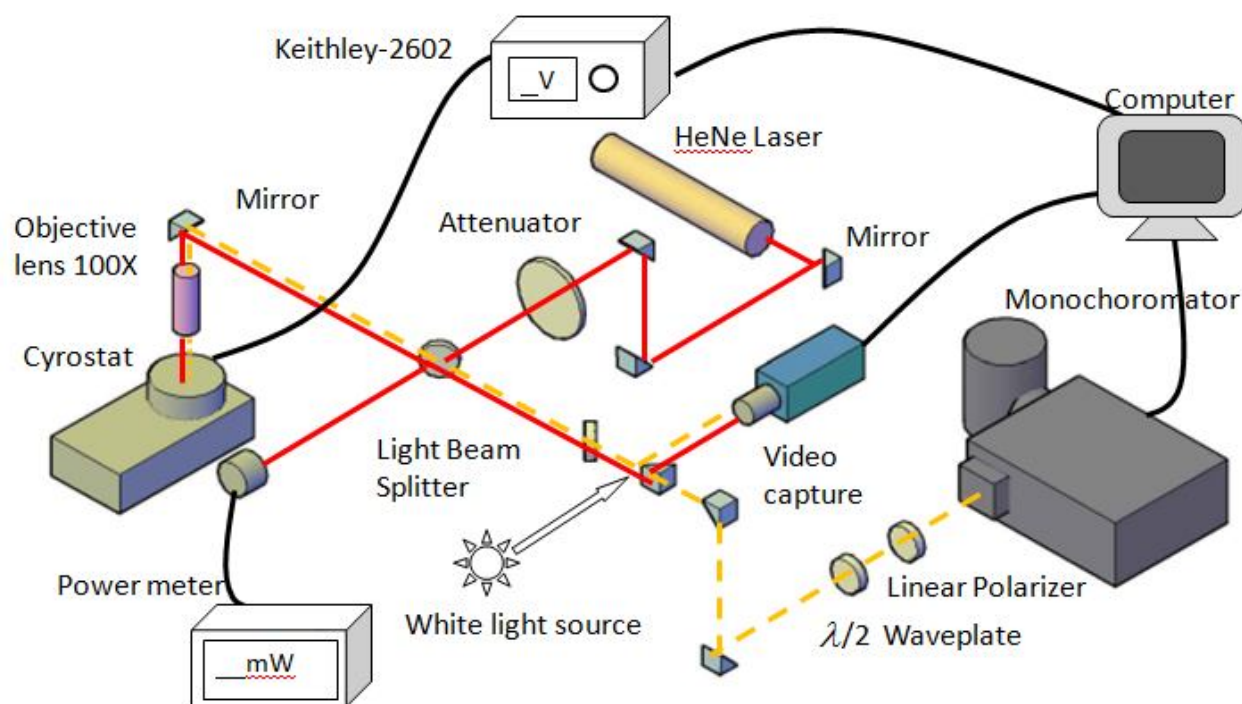


圖 3.3 顯微光激發螢光量測系統架設圖。

### 3.4 量子點密度分析

利用銦分子在基板上的不均勻分布來製作量子點密度極低的區域，達到降低量子點密度的目標後，必須再利用顯微物鏡和金屬奈米孔徑來提高空間解析度，才可量到單一量子點。因此第一個目標就是找出低密度量子點的區域。

樣品以 MBE 磊晶成長完後，我們針對樣品上不同的位置量測其光激螢光譜線，如圖 3.4 所示，附圖中藍色區域為主要量測區，分為 A 到 E 五個區域，在低溫 20 K 下，以相同功率的雷射激發，觀察 A 到 E 五個區域的螢光光譜。譜線主要由濕潤層的 1438 meV 和量子點的 1321 meV 的所組成，由量子點譜線和濕潤層譜線的相對強弱，可以知道覆蓋層底下量子點的密度分布情形。E 區域的譜線只有濕潤層的發光譜線，代表量子密度極低以至於不發光，而越往邊緣的 A 區域時，量子點訊號越來越強，最後和濕潤層達到一樣的發光強度，代表相對高的量子點密度，而最後我們選擇當中的密度適中的 B 處作為後續樣品製作的區域。

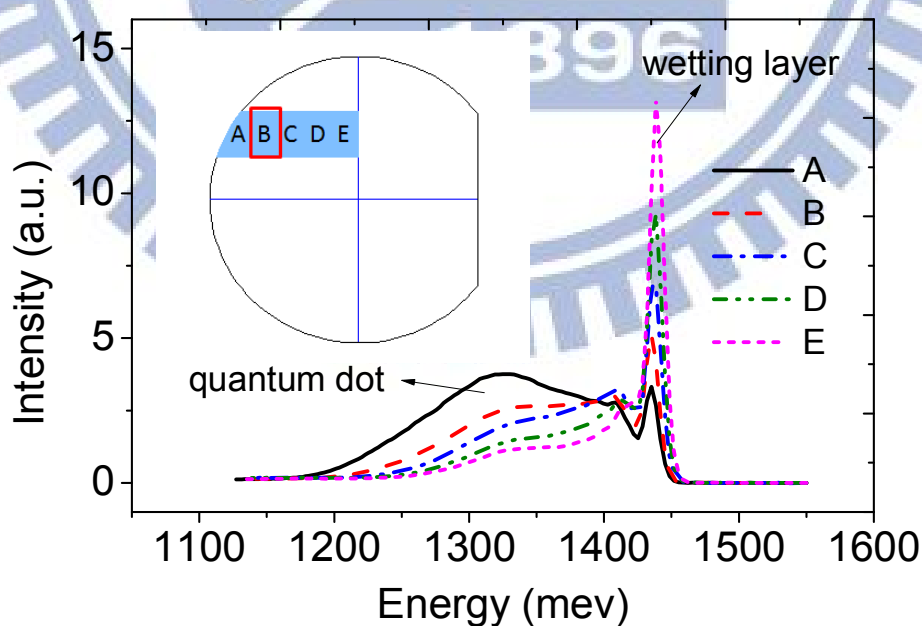


圖 3.4 樣品不同位置之光激螢光光譜，附圖為譜線對應樣品位置。

### 3.5 製程流程

以 MBE 磊晶成長樣品，並且用光激螢光光譜確認適合的低密度量子點區域後，我們會將該區域切成適當大小，用光學微影的製程，製作大小不同的金屬奈米孔徑，達到單一顆量子點量測，並且製作上電極，用來施加外加偏壓，製程示意圖如圖 3.5，對應步驟的顯微鏡影像如圖 3.6，各個步驟詳細描述如下：

#### 1. Ti-Al 金屬蒸鍍

先以丙酮和水將樣品沖洗乾淨，以  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:10$  的溶液去除表面氧化物，防止金屬沉積之後會容易剝落，之後以電子槍蒸鍍的方法在樣品上鍍 5 nm 的鈦和 100 nm 的鋁作為不透光層。

#### 2. 電子束微影 (E-beam writing)

在樣品上旋轉塗佈一層電子束微影用的光阻 PMMA，利用電子束微影將設計好的奈米孔徑圖案轉移到 PMMA 上，經過顯影劑 MIBK 顯影，圖形轉移之後，利用稀釋過後的氫氟酸蝕刻下方不透光層的鋁和鈦，形成半徑 500 nm 到 1200 nm 的奈米孔徑，再以丙酮去除掉上方的 PMMA。

#### 3. 定義元件區域 (Isolation)

不透光的鋁同時也是導電的導體，以 5214E 為光阻用 DUV 對準曝光機，將光罩圖案轉移後，同樣以稀釋的氫氟酸進行鋁蝕刻，在樣品上定義每個電極作用的區域，避免後續因為打線失敗或偏壓過大而導致全部元件失去功用，一個元件的大長方形為  $320\ \mu\text{m} \times 480\ \mu\text{m}$ ，外加偏壓產生的電場只會影響其中的  $11 \times 11$  個奈米孔徑中的量子點。

#### 4. Ti-Au 金屬蒸鍍 (上方電極)

在樣品上同樣以 5214E 為光阻用 DUV 對準曝光機定義出打線區域後，以電子槍蒸鍍鍍上 5 nm 的 Ti 及 100 nm 的 Au，利用丙酮剝離光阻以及光阻上的金屬後，形成  $320\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$  的打線區。

## 5. 封裝製程

將做好的樣品以銀膠黏在特製陶瓷基板上，自然風乾後，以打線機把樣品金屬打線區和陶瓷板上的金屬線以金線連接，最後焊上漆包線供外加電壓之用。

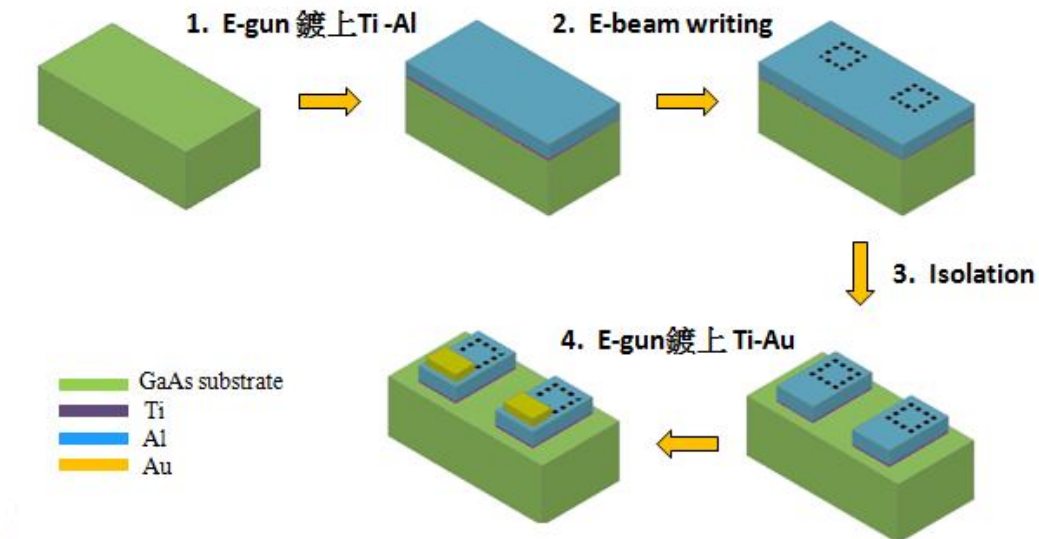


圖 3.5 元件流程示意圖。

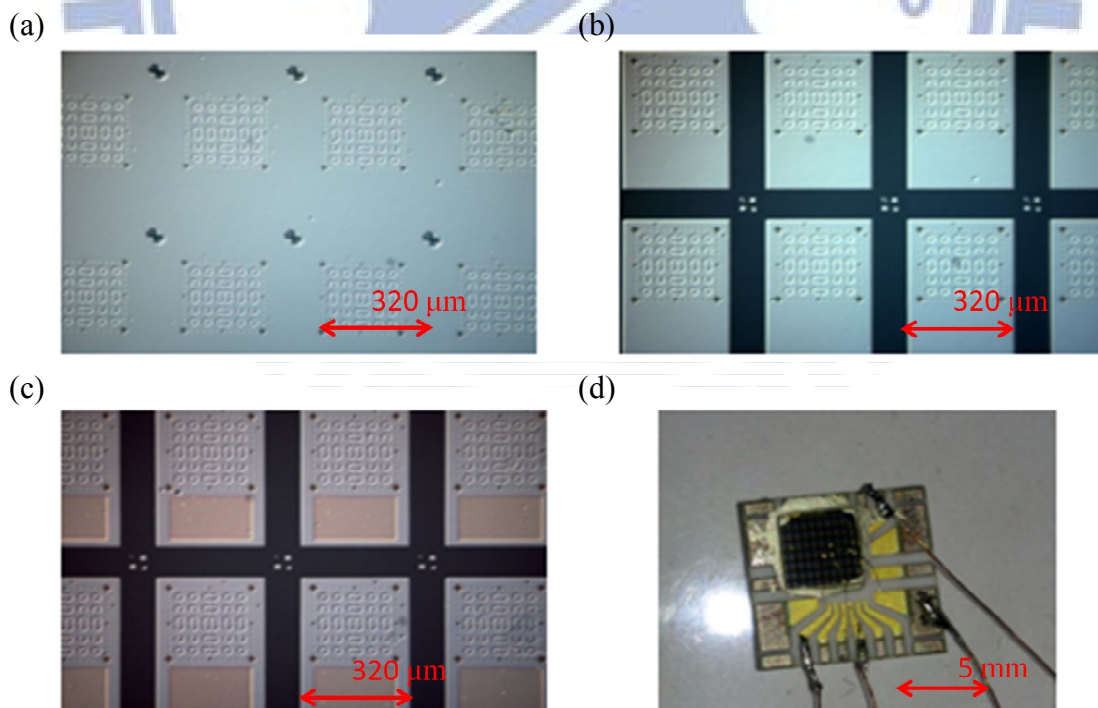


圖 3.6 樣品製作結果光學影像。(a) e-beam writing 後的影像，(b) isolation 後的影像，(c) 鍍上 Ti-Au 電極的影像，(d) 樣品黏上陶瓷板，焊完線的成品。

## 第四章 量測結果與討論

在本章中，我們首先量測蕭基二極體電性，以 nextnano 模擬軟體，了解結構內部的電場分布，得到偏壓與電場的轉換關係。接著說明辨別量子點的顯微光激發螢光光譜中譜線的方法，並探討光譜中譜線隨電場遷移的趨勢，配合 comsol 模擬輔助解釋此現象。最後是量子點的精細結構劈裂隨外加垂直電場的結果與討論。

### 4.1 蕭基二極體 I-V 曲線量測

圖 4.1 為兩個 n-i 結構的蕭基二極體在溫度 10 K 的 IV 曲線量測結果，我們量測的量子點都位於其中，元件 1 和 2 是在沒有照光的環境情況下量的，這兩個元件 IV 曲線差異不算太大，低溫導通電壓約為 0.5 V 到 0.6 V 之間，因為我們只有將上半部電極分開，不同蕭基二極體之間有可能並聯，有不同電流路徑重疊在一起，影響 I-V 曲線的量測結果。為了瞭解元件內部的電場分布，我們用程式 nextnano 來模擬外加偏壓在量子點位置產生的垂直電場大小，得到量子點位置的電場與偏壓的轉換關係。

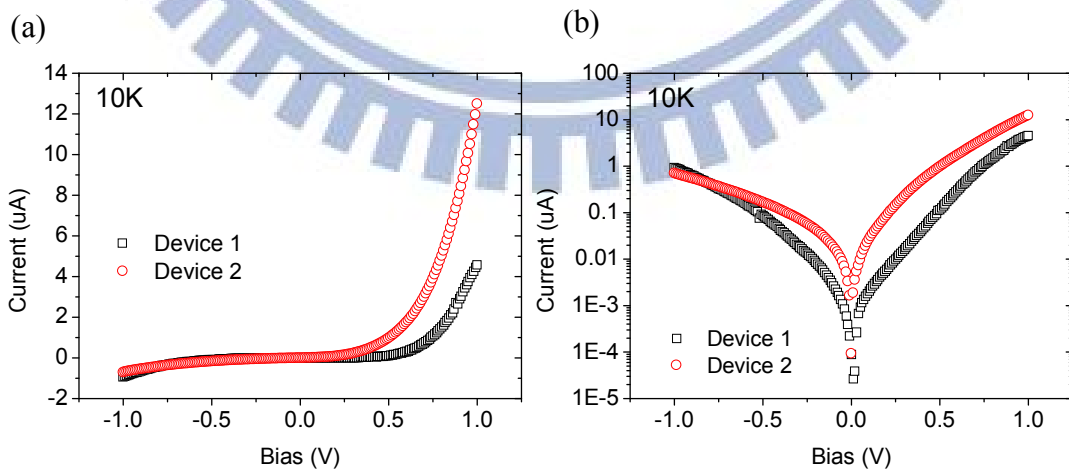


圖 4.1 電流為(a)線性軸與(b)對數軸的蕭基二極體 IV 曲線圖。

nextnano 是一套用來模擬奈米結構與元件的軟體<sup>[35]</sup>，當中包含了二六族、三五族和四族以及其二元、三元與四元的資料庫，將奈米元件的幾何形狀、材料及其他描述物理系統的資訊參數以文字檔輸入，我們將 Schottky barrier height 訂為 0.8 eV，n 型摻雜的矽能階在導電帶下方 5.8 meV，GaAs 介電常數為 12.93， $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  介電常數為 12.07，運用當中的物理模型解出對應的物理解，算出半導體界面電壓和能帶結構。

我們的元件結構與材料如圖 4.2 所示，若零點定義在 n+ 的砷化銦基板與緩衝層之間，則量子點位置在 350 nm 的黑色箭號處，因為量子點加上濕潤層的厚度大約數個 nm，我們假設其對於電場分布影響不大，因此在模擬結構中我們忽略量子點，直接將 350 nm 位置的電場當作量子點感受到的電場值，模擬出的不同外加偏壓的能帶圖如圖 4.3 所示。不同偏壓對應的電場強度如圖 4.4 所示，電場方向由基板指向量子點為正，隨外加偏壓可產生約數十 KV/cm 電場。當施加負偏壓使量子點處能帶遠離費米能階，量子點中的能階被電子占據的機率降低，相反的情形，正偏壓則使量子點能階接近費米能階，量子點中的能階被電子佔據的機率上升，最後元件導通。我們將量子點所在 350 nm 位置的電場隨電壓變化作成圖 4.5，可以發現電場隨外加偏壓呈現線性的變化，以線性方程式擬合可以得到

$$F = -41.142 \times V_{ext} + 33.574 = -(V_{ext} - 0.816) / 0.024306 \quad (4-1)$$

可以發現在外加偏壓為零時，量子點位置也會有電場值，接著隨外加偏壓改變，量子點的電場才產生線性的變化，因此我們把偏壓為零時，量子點位置的電場轉換成一個內建電壓。對照  $F \equiv -(V_{ext} - V_{bi}) / d$ ，可以知道元件內建電壓為 0.816 V，距離 d 為 243.06 nm，和結構中未參雜的厚度 250 nm 相近。



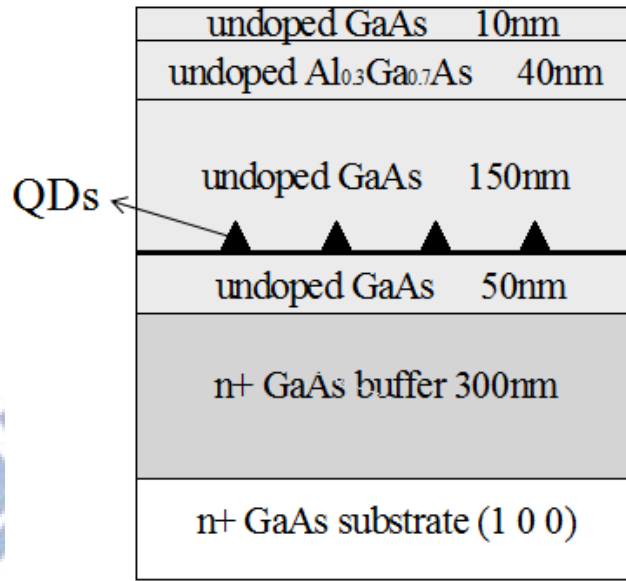


圖 4.2 蕭基二極體電性模擬對照的樣品結構圖。

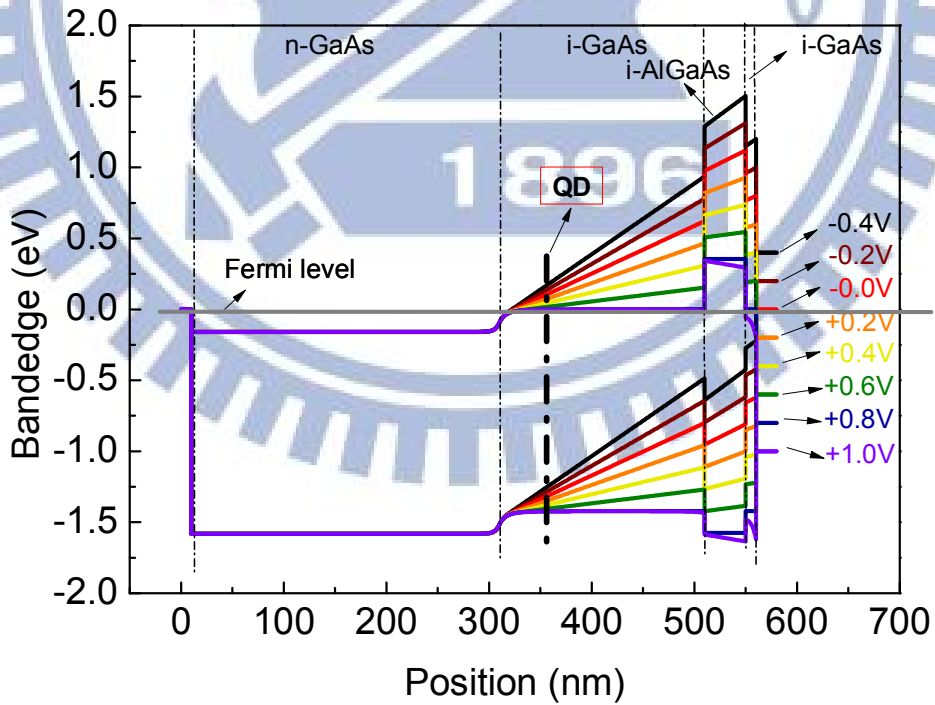


圖 4.3 模擬蕭基二極體不同偏壓對應的能帶結構。

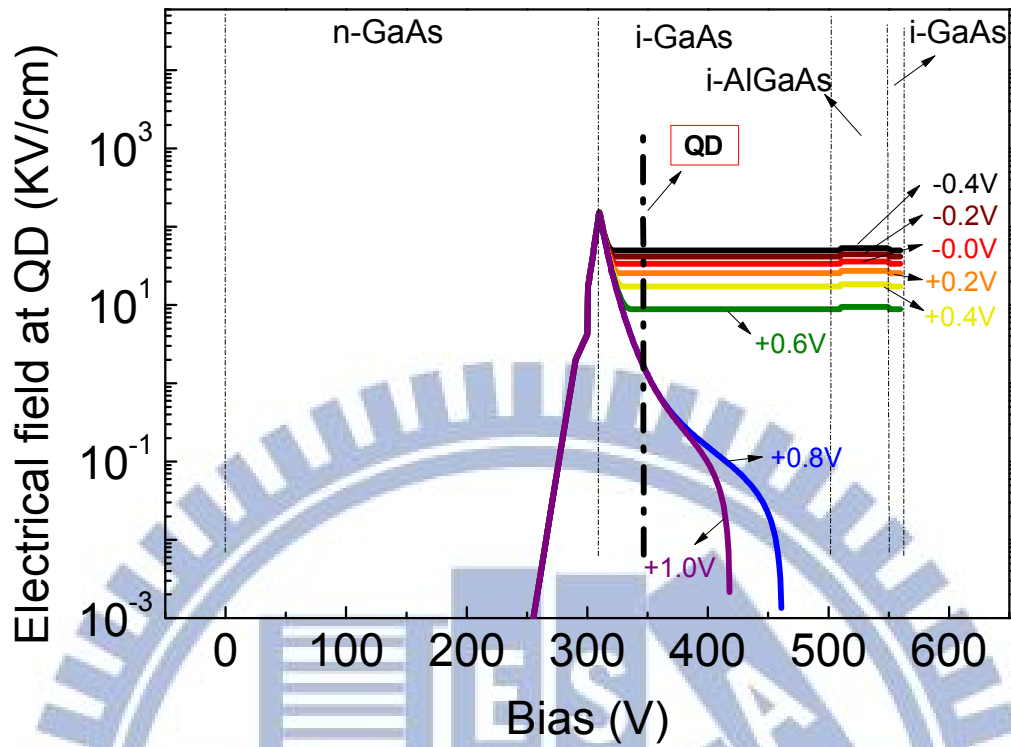


圖 4.4 模擬蕭基二極體不同偏壓對應的電場分布。

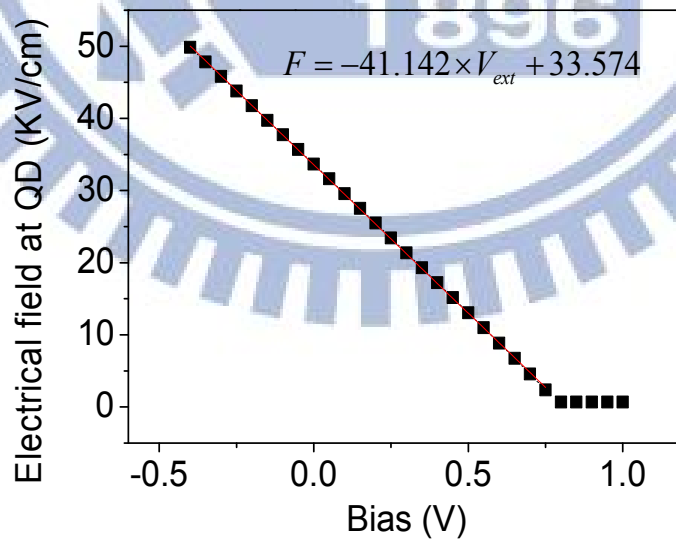


圖 4.5 模擬蕭基二極體中量子點位置的電場隨外加偏壓的變化。

## 4.2 顯微光激發螢光光譜量測

這一節首先以量子點 G 為例，討論螢光光譜中分析激子種類的方法，接著討論不同激子其能量隨外加電場的遷移的趨勢，最後是不同量子點間的統計結果，可以觀察不同能量量子點的史塔克效應的趨勢。

### 4.2.1 單量子點螢光光譜與激子種類判別

為了得到單一量子點的顯微光激發螢光光譜，我們會先以較低功率的雷射激發不同直徑的奈米孔徑，再由光譜中的譜線是繁雜與否，判斷那些孔徑適合量測的點。在低溫 4.8 K，以 6.6  $\mu\text{W}$  的氦氖雷射激發，量子點 G 的顯微光激發螢光光譜如圖 4.6，在 1325 meV 附近有四根極細的譜線，這四根譜線我們經由 Lorentz 曲線擬和，如圖 4.7，可以知道其發光能量、半高寬，而其曲線下面積則為發光強度，由擬合結果，其半高寬小於 100  $\mu\text{eV}$ ，推測這些譜線為量子點訊號，表 4.1 列出四根譜線的發光能量與擬合的誤差值，其能量由低到高為 1319.1 meV、1324.2 meV、1325.4 meV 以及 1328.6 meV。為了判斷這些譜線是否屬於同一顆量子點，以及對應的激子複合物，我們會改變不同雷射功率激發、偏振螢光光譜和改變垂直電場，觀察譜線相對應的變化。

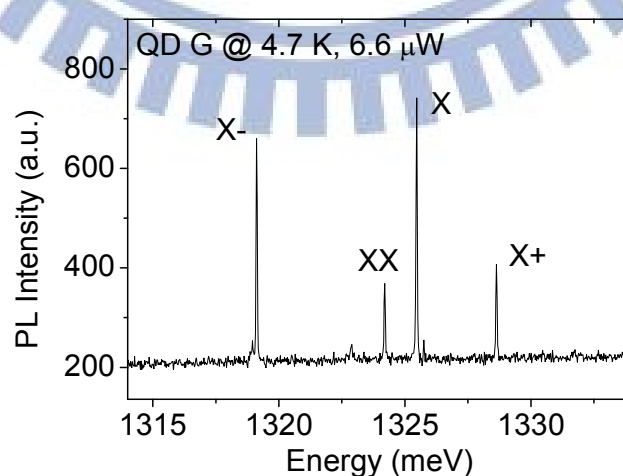


圖 4.6 量子點 G 在低溫 4.7 K，功率 6.6  $\mu\text{W}$  顯微光激發螢光光譜。

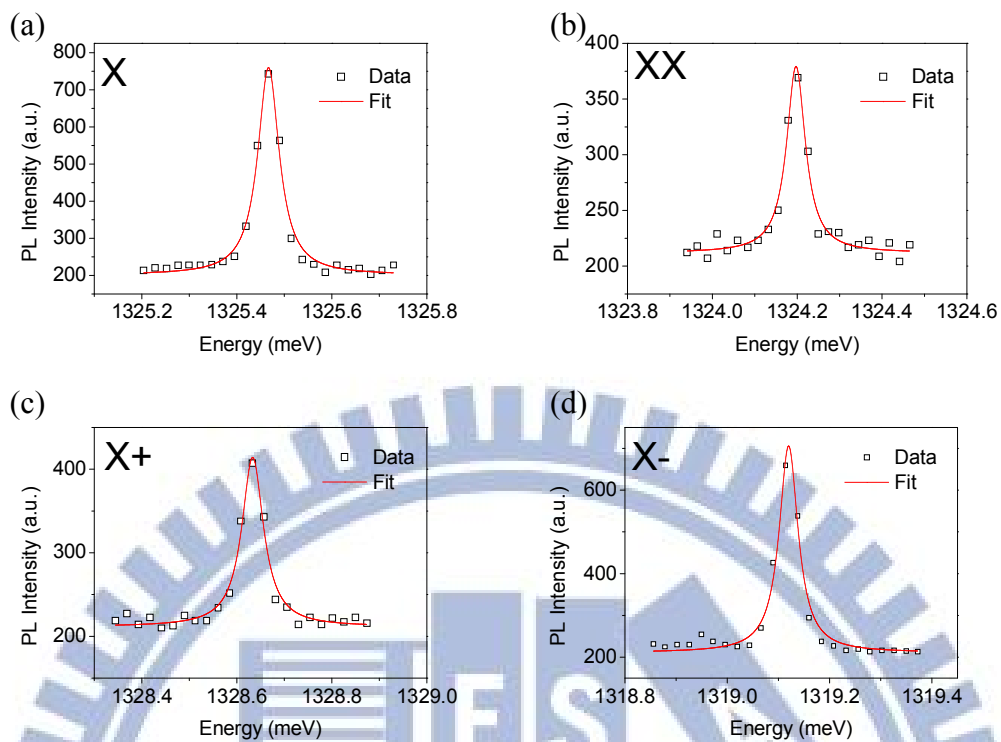


圖 4.7 (a) X, (b) XX, (c) X-, (d) X+ 顯微光激發螢光光譜的 Lorentz 曲線擬合結果。

	X-	XX	X	X+
<b>Energy (meV)</b>	1319.12	1324.20	1325.47	1328.63
<b>Error (meV)</b>	0.00114	0.0015	0.0011	0.0015

表 4.1 四種激子複合物擬合後之能量以及其誤差。

## 雷射功率相依分析

改變激發量子點的雷射功率，結果如圖 4.8 所示。我們可以推測這些譜線是由於不同數量的電子電洞填入量子點後，再復合產生的螢光譜線。當電子和電洞填入量子點而佔據基態時，電子及電洞會因為庫倫作用而形成激子。當雷射功率很低時，量子點捕捉到第一個激子後，其它的電子或電洞再填入該量子點的機率很小，只會有單一譜線被觀察到。隨著雷射激發功率的增加，電子或電洞便有可能在第一個激子復合發光之前又填入量子點，此時激子便會受到填入電子或電洞的庫倫作用力影響而發出不同能量的螢光。這些譜線的相對能量便反映了量子點內載子間庫倫作用力的強弱，同時也反映了量子點內載子波函數的分布情形。由於包立不相容原理，不同自旋的電子(電洞)才能填入基態，所以基態最多只能填入兩個電子和兩個電洞，可以組合出四種不同的激子複合物(exciton complex)，分別是電中性的激子(X, exciton)、雙激子(XX, biexciton)，以及帶正電激子(X<sup>+</sup>, positively charged exciton)和帶負電激子(X<sup>-</sup>, negatively charged exciton)。以高功率雷射激發樣品時，電子電洞快速填入量子點內，基態將填滿電子及電洞，於是大部分激子會在另一個電子電洞對同時存在的情形下復合，因此高功率激發時的螢光譜線就會以 XX 螢光譜線為主。

因為量子點成長在 n 型的 GaAs 基板上，n 型參雜區域的電子有機會進入量子點，因此在圖 4.8 中低功率時的 1319.1meV 和 1325.4meV 譜線，有可能是 X 和 X<sup>-</sup>。而在功率逐漸加高之後，1324.2meV 的譜線逐漸增強，並且最後強度超越另外兩根譜線，因此判定為 XX。

由 M. F. Tsai 等人<sup>[36]</sup>的結果，將螢光強度 I 及雷射激發功率 P 的關係寫成

$$I = c P^m, \quad \text{Log}(I) = m \text{Log}(P) + \text{const} \quad (4-2)$$

由於這些激子複合物的螢光強度跟雷射激發功率的大小關係密切，因此將螢光強度與雷射功率分別取對數作圖，萃取出不同激子複合物的  $m$  值，用以分析螢光強度對雷射激發功率的關係，其結果如圖 4.9。XX 的螢光強度與雷射激發功率的

$m_{XX}$  為 1.7，X-和 X 譜線的  $m_{X-}$  和  $m_X$  分別為 0.83 和 0.75， $m_{XX}$  約為  $m_{X-}$  和  $m_X$  的兩倍，故可確定為 XX，而 X 和 X- 的種類則可由下述方法判斷。

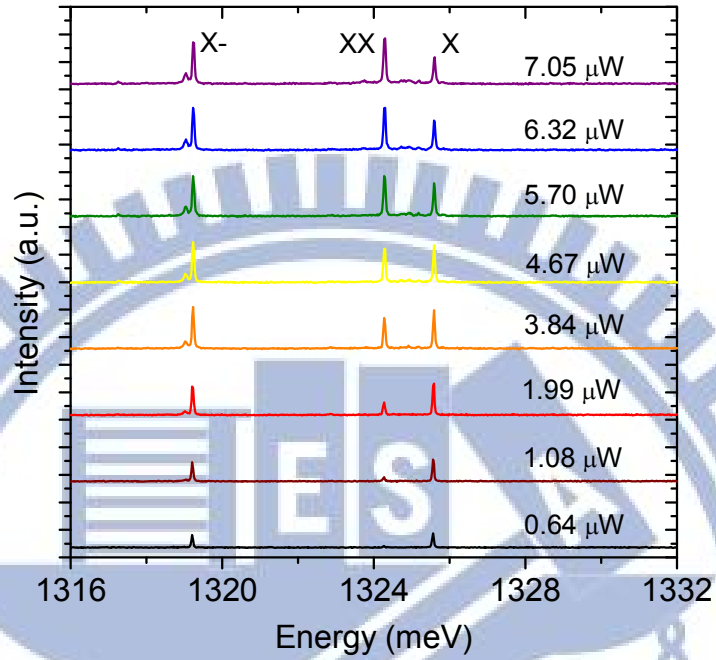


圖 4.8 外加偏壓為+0.2V，雷射激發功率相依螢光光譜。

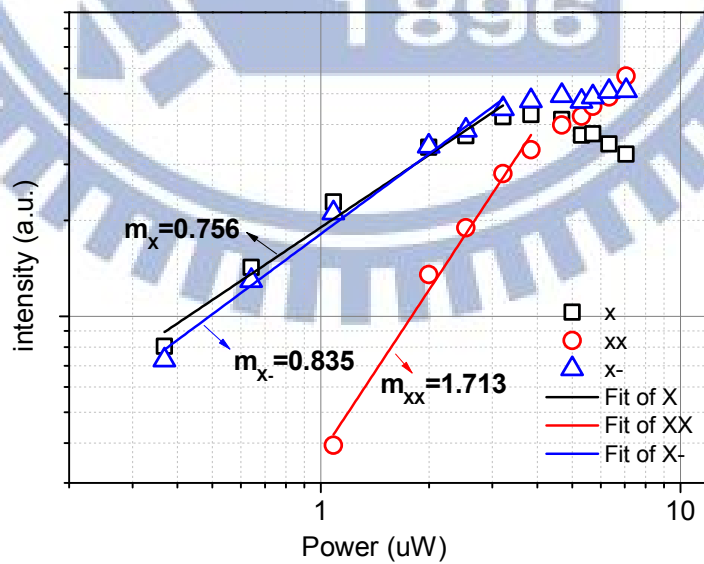


圖 4.9 單量子點激子複合物的雷射激發功率對螢光強度關係圖。

## 偏振螢光光譜

我們利用二分之一波長波片和偏振晶體(Glan-Thompson polarizing prism)來選擇進入光譜儀螢光的線偏振方向，因為量子點形狀不對稱等因素，破壞侷限位能的對稱，使原本左右旋光的簡併態重新混成為正交的線偏振態，兩個線偏振之間的能量差稱為精細結構劈裂，如圖 4.10。對於帶電激子對而言，由於其電洞或電子總自旋為零，則無上述精細結構，以此來判斷中性激子和帶電激子的譜線。

我們的實驗架設解析度約為  $23 \mu\text{eV}$ ，但是配合將光譜做 Lorentz 曲線擬合的方式可以提升解析度，使得精細結構劈裂的辨認達到  $5 \mu\text{eV}$ ，轉動二分之一波長波片量測量子點 G 的全角度偏振螢光光譜，如圖 4.11 所示，發現  $1324.2 \text{ meV}$  和  $1325.4 \text{ meV}$  的譜線呈現互補的 M 和 W 的趨勢關係，代表它們的偏振方向相反，也就是 XX 譜線的高能量對應的角度會和 X 相差  $90$  度，將兩個偏振軸角度的光譜畫在一起，如圖 4.12。配合雷射功率相依的量測，我們可以確定  $1324.2 \text{ meV}$  和  $1325.4 \text{ meV}$  的譜線分別為 XX 和 X，利用正弦波的平方公式去擬和圖 4.11 的結果，得到這顆量子點的精細結構劈裂量約為  $30.2 \mu\text{eV}$ 。而另外兩根譜線能量則是沒有隨著角度的變化趨勢，因此判定為帶電激子。

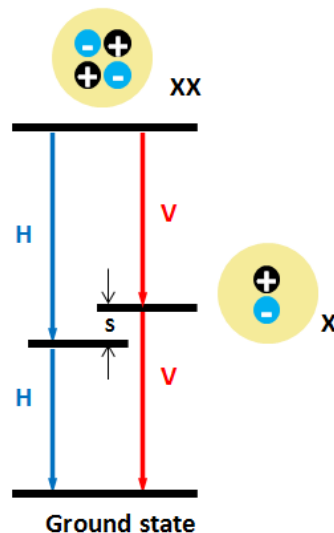


圖 4.10 量子點精細結構劈裂能階示意圖。

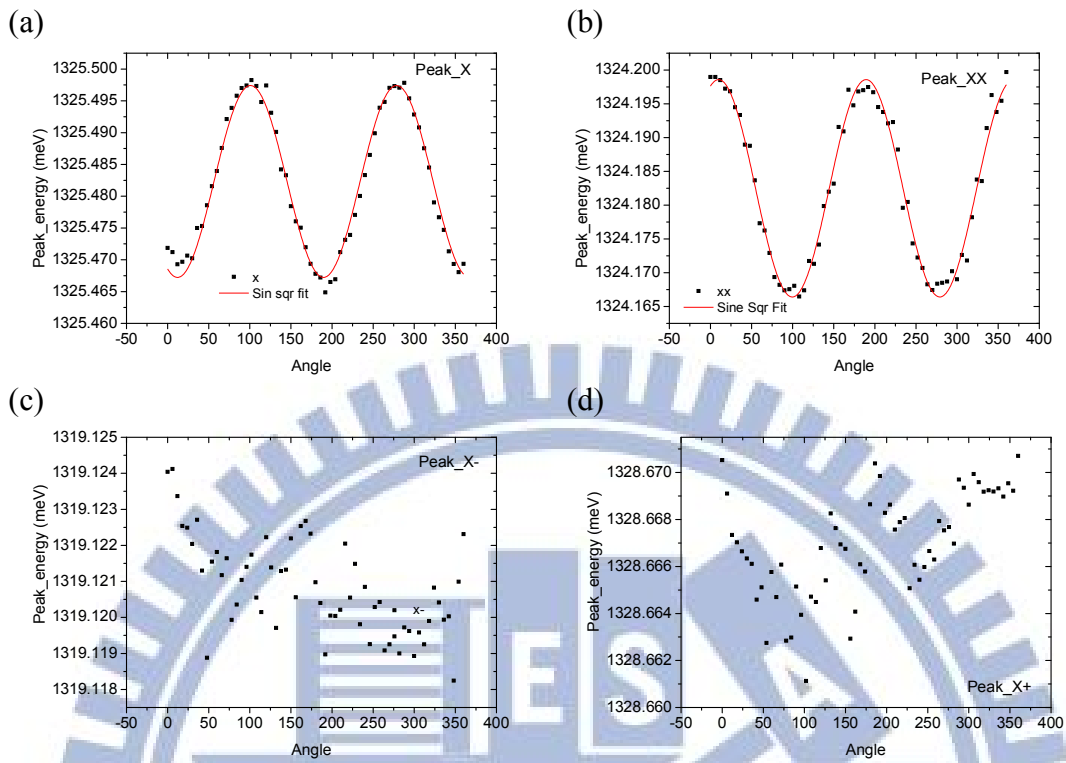


圖 4.11 全角度譜線能量與角度關係圖。(a) X，(b) XX，(c) X-，(d) X+。

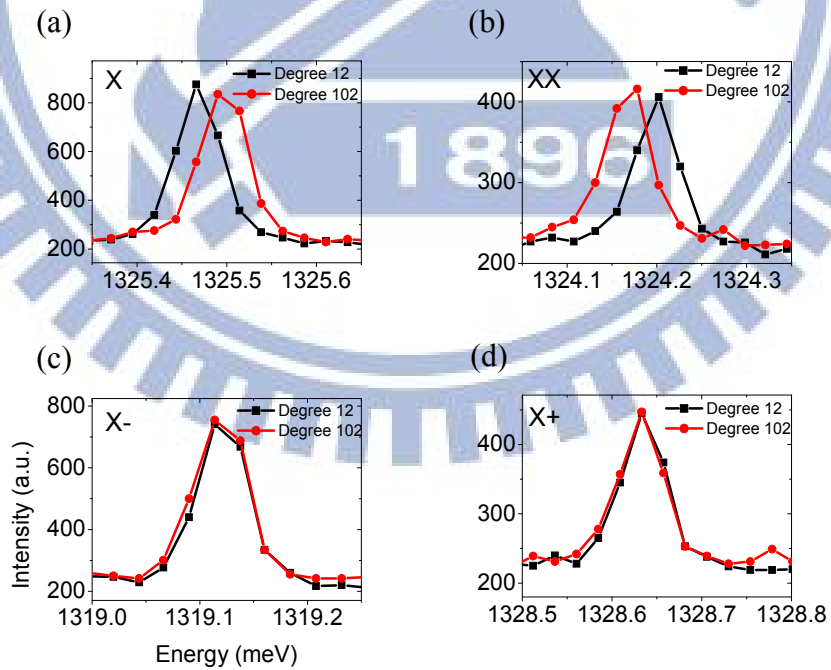


圖 4.12 偏振軸 12 度和 102 度的螢光光譜。(a)X，(b)XX，(c)X-和(d)X+。



## 垂直電場相依

我們利用 Keithley 2602 連接元件的上下電極，下電極為定電壓端，上電極電壓掃動，由蕭基二極體的電性模擬，我們知道量子點位置的電場與外加偏壓的關係為  $F = -(V_{ext} - 0.816)/0.024306$  (單位：KV/cm)，即使外加偏壓為零，量子點位置也有電場 33.57 KV/cm，方向由量子點底部(base)指向尖端(apex)。

以 6.7  $\mu\text{W}$  的雷射功率激發量子點 G，改變偏壓觀察量子點螢光光譜，如圖 4.13，可以發現各譜線在不同偏壓下的強弱消長，而這就代表著量子點中載子佔據狀態的改變，將各個偏壓的螢光光譜整理成灰階圖，如圖 4.14，不同的激子複合物發光會有其偏壓範圍，這和量子點能階與費米能階的距離導致的載子佔據機率有關，示意圖如圖 4.15，在較大的負偏壓下，量子點能階離費米能階很遠，載子佔據量子點能階的機率很低，量子點中沒有電子電洞復合發光。而在偏壓往正方向時，量子點基態靠近費米能階，X 和 X+ 有機會發光之外，較高能量的激發態也接近費米能階，佔據激發態的電子有機會鬆弛至基態，激子很大機會在第二

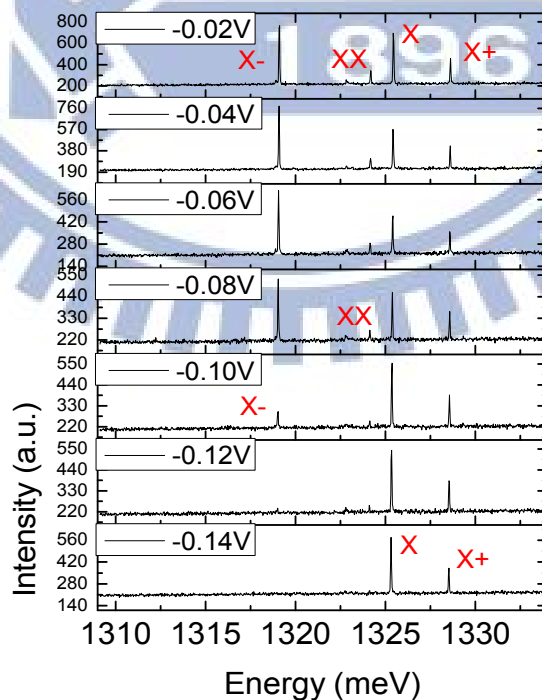


圖 4.13 不同偏壓下量子點螢光光譜。

顆電子存在時發光，因此光譜會以  $X^-$  為主，隨著正偏壓繼續上升，因為逐漸接近導通電壓，電子進入量子點，甚至會有類似兩個電子電洞對加一個電子的  $XX^-$  以及一個電子電洞對加兩個電子的  $X^{2-}$  的情形發生。故不同的譜線，會有其各發光的偏壓範圍。由此關係，判斷 1319.1 meV 譜線為  $X^-$ ，而 1328.6 meV 譜線為  $X^+$ 。

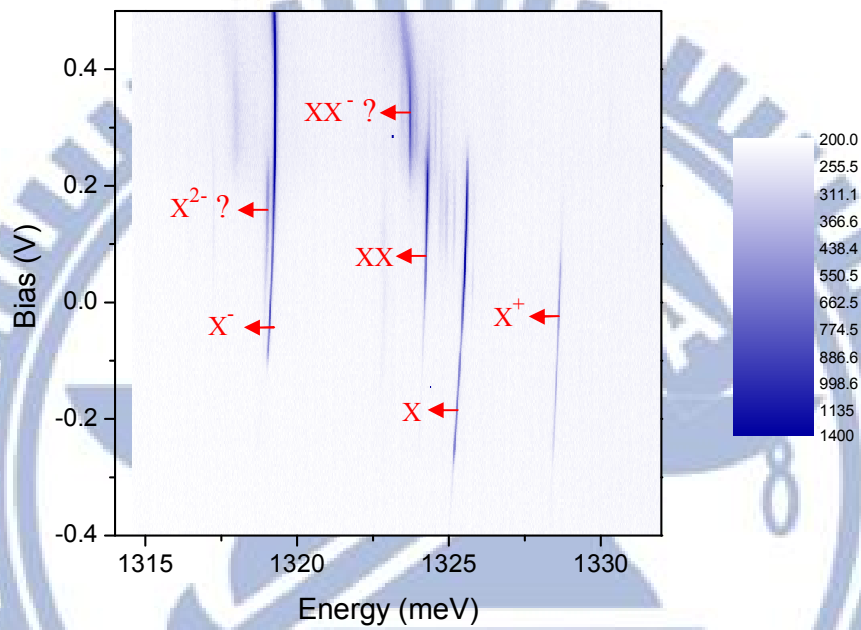


圖 4.14 變動偏壓量子點螢光光譜灰階圖

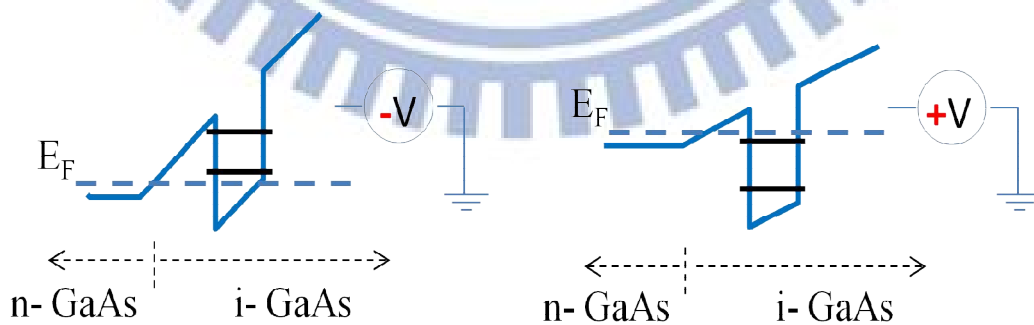


圖 4.15 量子點能階隨外加偏壓變化示意圖。

圖 4.16 為各種激子複合物的發光強度與偏壓關係，X 和 X-的強度震盪，可能和佔據較高能階的電子的兩個機制：穿隧離開量子點與鬆弛到基態形成負激子的發光競爭有關<sup>[18]</sup>。

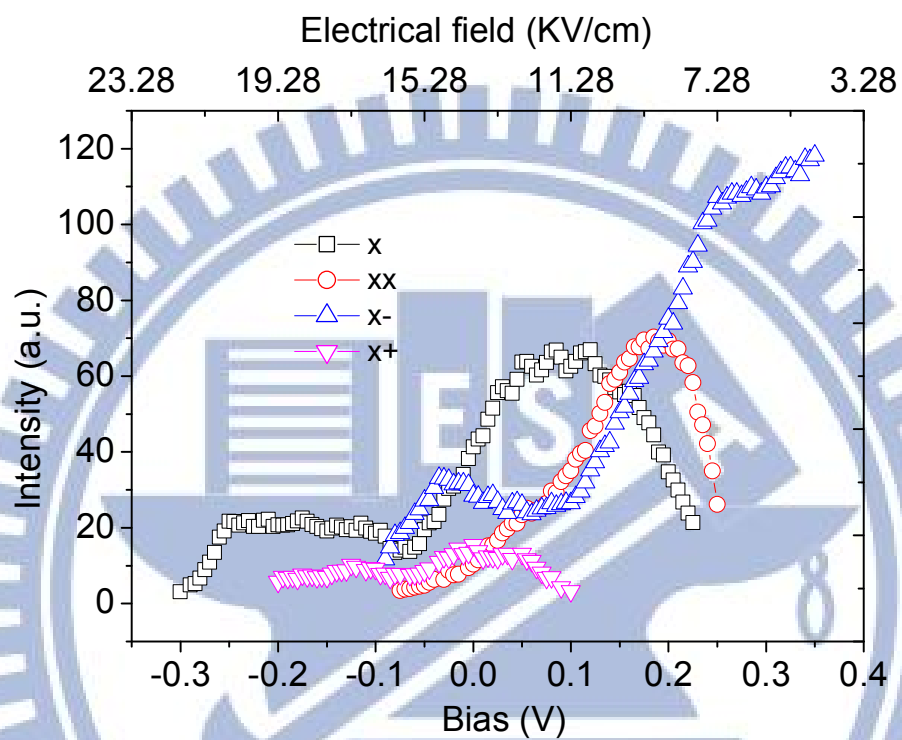


圖 4.16 各種激子複合物的發光強度與偏壓關係。

## 4.2.2 電偶極和極化率

判斷出量子點 G 的螢光光譜中各譜線對應的激子複合物種類後，我們將每個偏壓中的譜線做 Lorentz 曲線的擬合，萃取出發光能量，並利用式(4-1)將偏壓換成電場，記錄不同電場下量子點的發光能量，如圖 4.17。四種激子複合物都呈現量子侷限史塔克效應，發光能量都會因為外加垂直電場而紅移，要描述這樣的現象，利用二次式  $E(F) = E(0) - pF + \beta F^2$  作擬合，當中的一次項  $p$  透露出量子點的偶極矩，二次項  $\beta$  代表量子點的極化率。量子點 G 的不同激子的  $p$  和  $\beta$  記錄如表 4.2。

圖 4.17 中的箭號代表量子點發光的最高能量的電場位置，隨著電場增加，量子點內建電偶極受到外加電場影響，電子電洞波函數重新分布，當外加電場抵銷了量子點的內建電偶極時，電子電洞波函數交會且有最大的發光能量，此時電偶極為零，而電場再繼續增加，電偶極方向會與電場同向而變號，因此若最高發光能量不是在零電場，則代表量子點中有內建電偶極，並且內建電偶極方向與最大能量發生時的電場方向相反。

由二次曲線擬合的結果，量子點中的激子的電子和電洞的波函數相距約 0.2075 nm，最大的發光能量發生在正電場(方向由量子點底部指向上方)，正電場所造成的電偶極方向向上。因此可以反推，在電場為零時，量子點的內建電偶極方向向下，屬於電子波函數在量子點上方，電洞在底部的情形，這樣的波函數分布方向和 P. W. Fry 等人相反，他們量到電洞在電子上方的波函數分布，其值為  $(7 \pm 2) \times 10^{-29} \text{ Cm}$ ，換算後電子電洞波函數相距  $(0.437 \pm 0.124) \text{ nm}$ ，而我們電子波函數在電洞波函數之上，這和金字塔形狀的均勻銻成分分布量子點的計算結果相同，並且也符合 P. Jin 等人<sup>[37]</sup>的量測結果，他們藉由 electroreflectance 方法量測

砷化銻量子點，發現其電子波函數在電洞波函數之上，其內建電偶極為 0.4 enm，和我們的結果接近。不同文獻電偶極的大小及方向差異可能和量子點的成長方法有關。

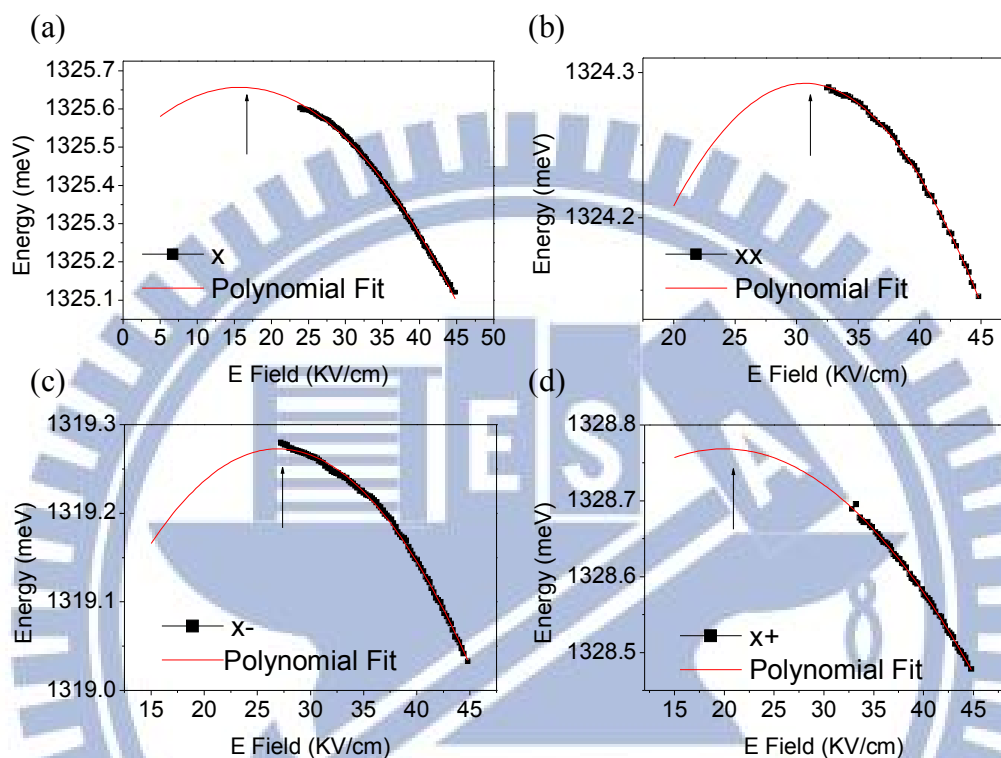


圖 4.17 (a) X，(b) XX，(c) X-和(d) X+發光能量隨電場遷移圖。

	X	XX	X-	X+
$p$ (e*nm)	-0.2075	-0.4544	-0.4038	-0.1885
$\beta$ (e*nm <sup>2</sup> /V)	-65.691	-74.058	-74.913	-47.21

表 4.2 量子點 G 的四種激子對應的偶極矩和極化率值。

## 不同激子複合物史塔克偏移的趨勢差異

為了比較不同激子複合物間的史塔克偏移效應，包含量子點 G 在內，我們一共對 19 個量子點做相同的光譜量測，其詳細資料如附錄 A.1，這些量子點的 X 發光能量範圍從 1280 meV 到 1380 meV，同樣利用雷射功率相依螢光光譜、偏振螢光光譜和垂直電場相依螢光光譜判斷出單量子點光譜中各譜線代表的激子複合物後，將四種激子複合物的各偏壓的發光能量減去固定偏壓的能量得到史塔克偏移量，再以該偏壓點對齊，可以比較四種激子複合物史塔克偏移量的大小。其中的六個不同發光能量的量子點，代號為 B、E、G、K、O 和 R，其史塔克偏移量的比較結果如圖 4.18。我們發現 X 和 X-屬於同一趨勢，XX 和 X+屬於另一種相同趨勢，並且 XX 和 X+的史塔克偏移量，會比 X 和 X-還小。

極化率  $\beta$  代表發光能量受外加電場影響的難易度， $\beta = -e^2 mL^4 / 2\hbar^2$ ，m 為等效質量，L 為波函數分布，根據 Pryor 等人<sup>[38]</sup>的模擬結果，他們考慮量子點的應變，將複雜的多能帶計算方法，化簡成有效質量法的單能帶薛丁格方程式可計算之常數。根據他們的模擬結果，量子點電洞的有效質量為  $0.074m_e$ ，而電子的有效質量為  $0.044m_e$ ，並且電子的波函數分布一般大約是電洞波函數的兩倍，因此我們會認為電子的部分主導了極化率。為了解釋圖 4.18 的結果，我們猜測因為 XX 和 X+有兩個電洞在量子點中，和 X 與 X-相比，XX 與 X+因為多了一個電洞在量子點中，兩個電洞的波函數分布雖然會比較廣，但是因為庫倫作用力的關係，量子點系統傾向降低電洞和電洞之間的排斥，並增加電子與電洞的吸引，使電子的波函數在 XX 和 X+中受到兩個電洞吸引而較為聚集，極化率的絕對值較小，發光能量比較不受電場影響，而有較小的史塔克偏移，示意圖如圖 4.19。這樣的情形和 J. J. Finley 等人<sup>[22]</sup>的模擬結果相似，他們模擬結果比較 X 和 X+的波函數分布，因為電洞的加入，電洞波函數雖然較為擴張，電子波函數收縮，電子電洞更靠近而電偶極變小，與他們量到的 X+電偶極比 X 電偶極小的結果相符。

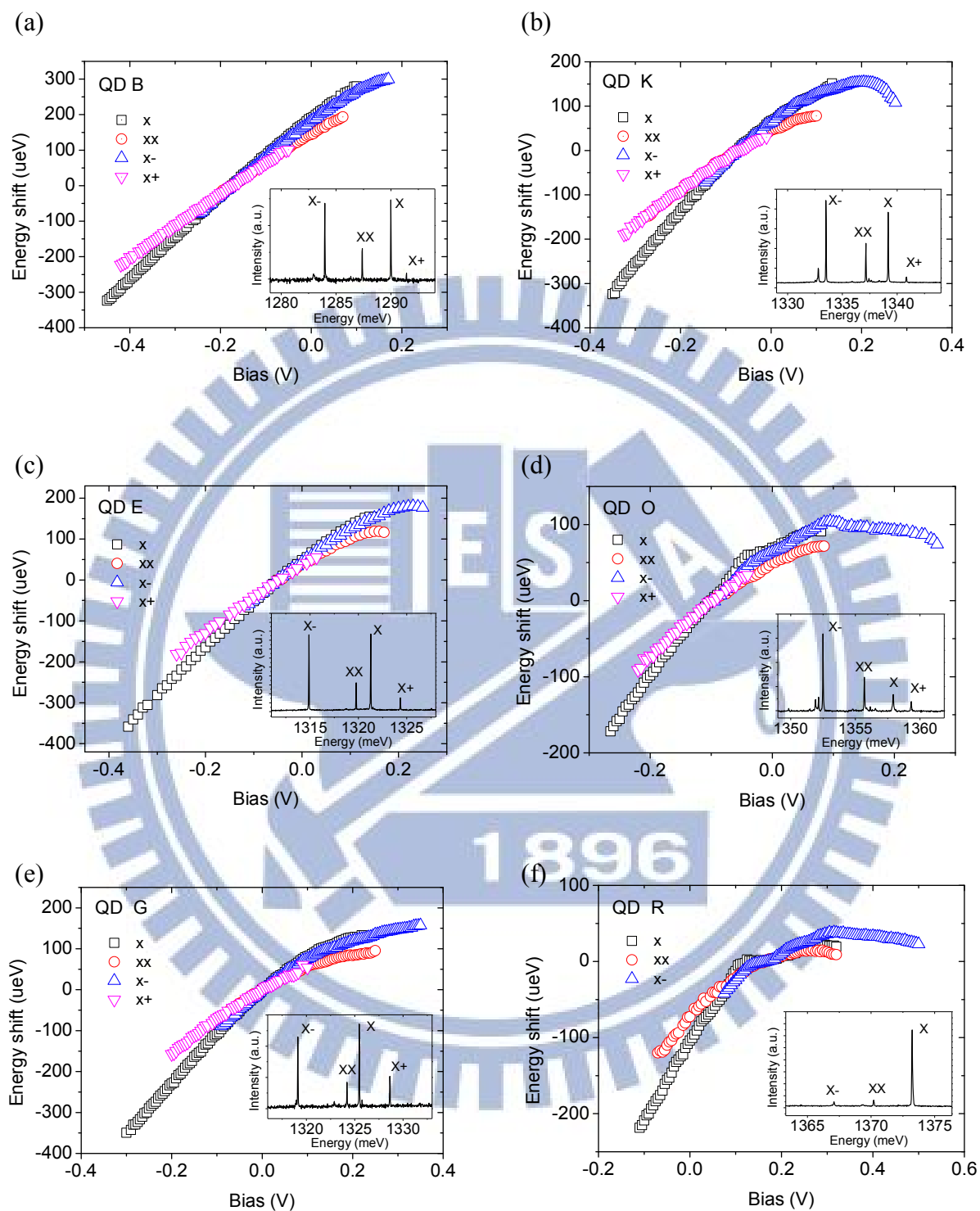


圖 4.18 量子點 B、E、G、K、O 和 R 的史塔克偏移量與偏壓的關係。附圖為該量子點的光譜。

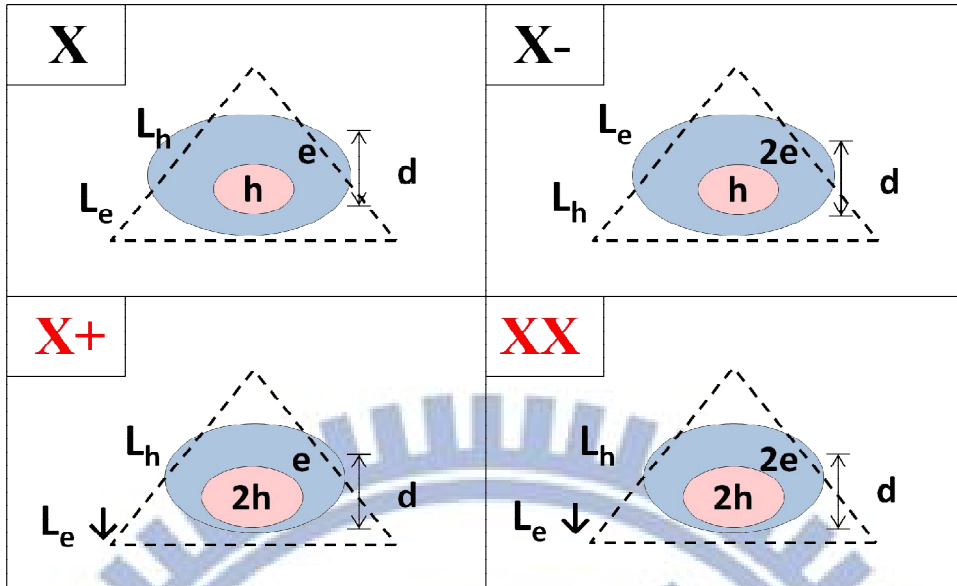


圖 4.19 不同激子複合物波函數的分布示意圖。

### 不同發光能量量子點的電偶極統計結果

由 19 顆量子點的譜線能量隨電場變化，利用二次式  $E(F) = E(0) - pF + \beta F^2$  擬合萃取出四種激子複合物的偶極矩  $p$  和極化率  $\beta$ ，將其對量子點發光能量  $E(0)$  作圖，如圖 4.20。隨量子點發光能量從 1280 meV 上升到 1380 meV，X 的電偶極  $p$  由 +0.20 ( $e \cdot nm$ ) 下降到 -0.80 ( $e \cdot nm$ )，歷經正號(電洞波函數在電子波函數之上)轉向負號(電洞波函數在電子波函數之下)的過程，XX、X-和 X+也呈現類似 X 的趨勢，當這三種激子發光能量從 1280 meV 上升到 1380 meV 時，電偶極  $p$  都呈現下降趨勢。這樣的結果和 J. J. Finley 等人<sup>[22]</sup>的研究類似，他們的激子 X 量測結果中，也呈現量子點發光能量上升而電偶極下降，然而在我們研究中，偶極矩隨著發光能量上升而下降之外，最後出現由正轉負的情形。



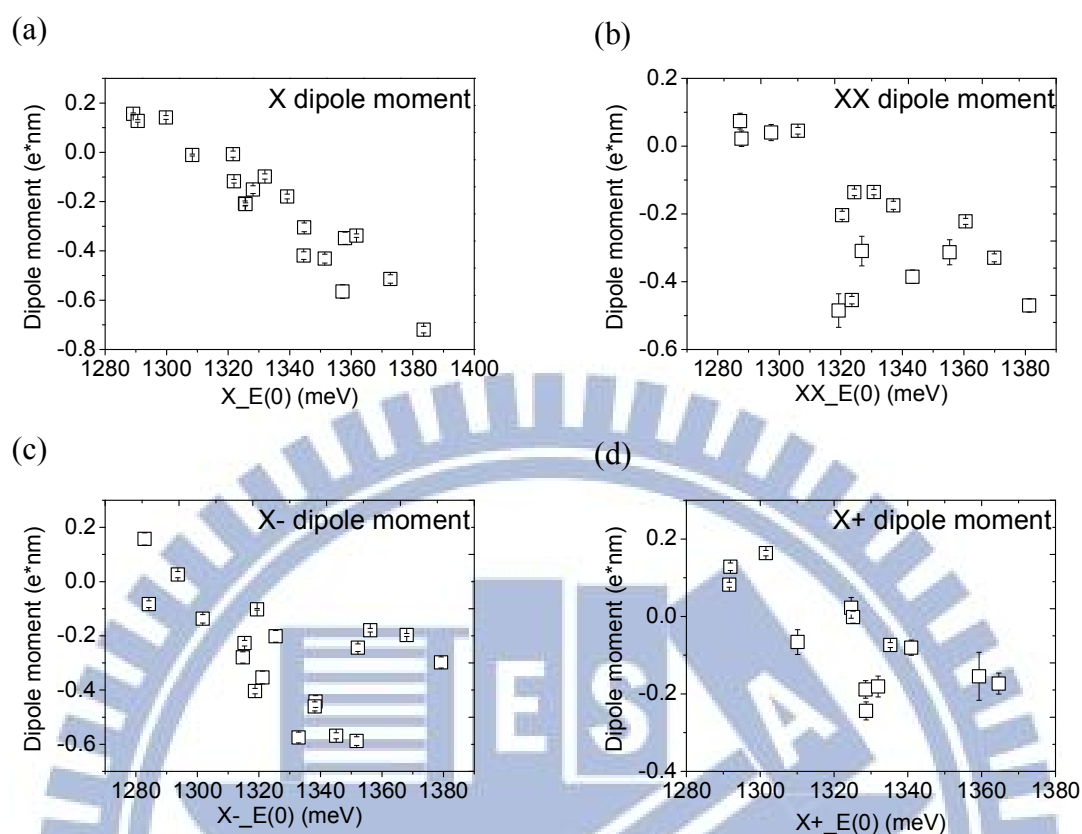


圖 4.20 不同發光能量的量子點(a)X、(b)XX、(c)X-和(d)X+的電偶極對發光能量的趨勢。

J. A. Barker 等人<sup>[20]</sup>計算底部寬 18 nm 高 5.5 nm 的 InAs 量子點，以內部錒成分分布和截角的比例(從頂端截掉整體高度的比例)為變因，進行詳細的模擬，探討各種情況對應的量子點的偶極矩的值，結果如圖 4.21。根據他們的結果，代表高能量的量子點可能因為比較小顆，而有比較均勻的錒成分分布或是形狀的改變，使波函數重新分布而電子電洞波函數中心相對位置中心產生變化，而造成電偶極產生改變。

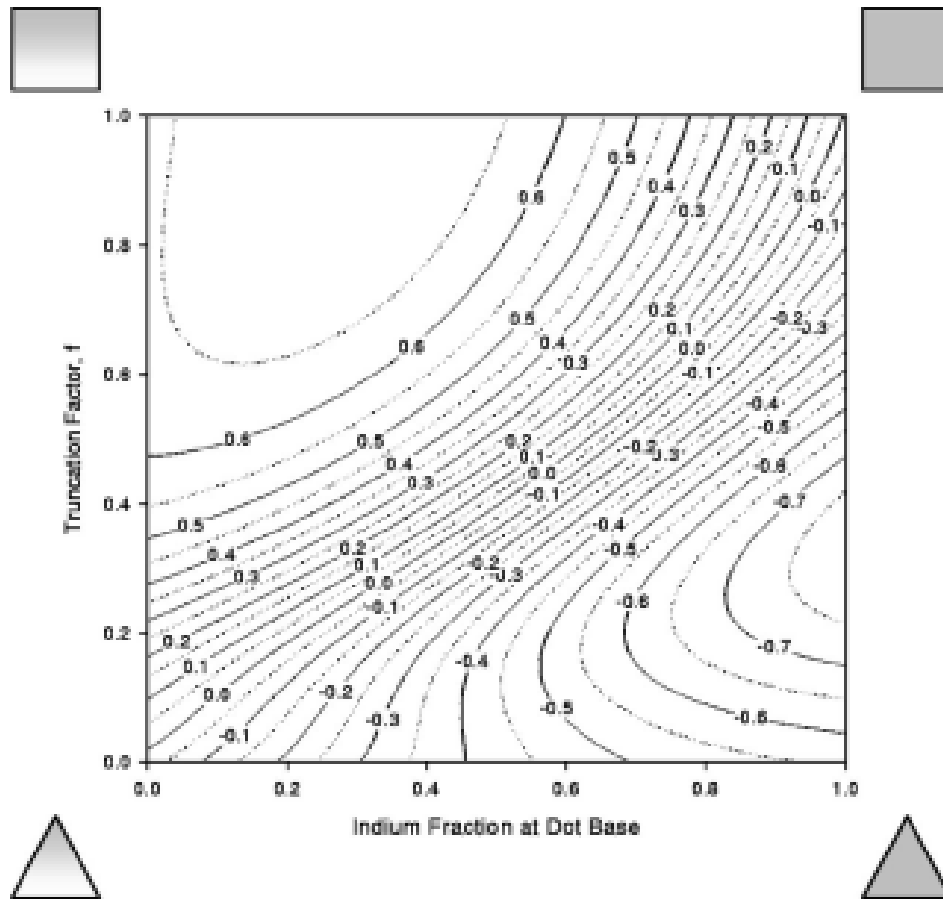


圖 4.21 銦濃度分布和量子點的截角比例對電偶極大小影響[20]。

### 不同發光能量量子點的極化率統計結果

將 19 個量子點的極化率  $\beta$  對量子點發光能量  $E(0)$  作圖，如圖 4.22，隨量子點 X 發光能量從 1280 meV 上升到 1380 meV，量子點激子 X 的極化率  $\beta$  由 -10 ( $e \cdot nm^2 / V$ ) 下降到 -160 ( $e \cdot nm^2 / V$ )，XX、X<sup>-</sup>和 X<sup>+</sup>也呈現類似的下降趨勢。我們認為極化率以電子主導，因此極化率  $\beta$  隨著發光能量上升而下降，可能代表較小顆的高能量量子點會有電子波函數分布比較廣的情形，這樣的結果在 Y. J. Fu 等人<sup>[39]</sup>的研究中也有觀察到。由電偶極與極化率對發光能量的趨勢，可推測量子點波函數示意圖，如圖 4.23。

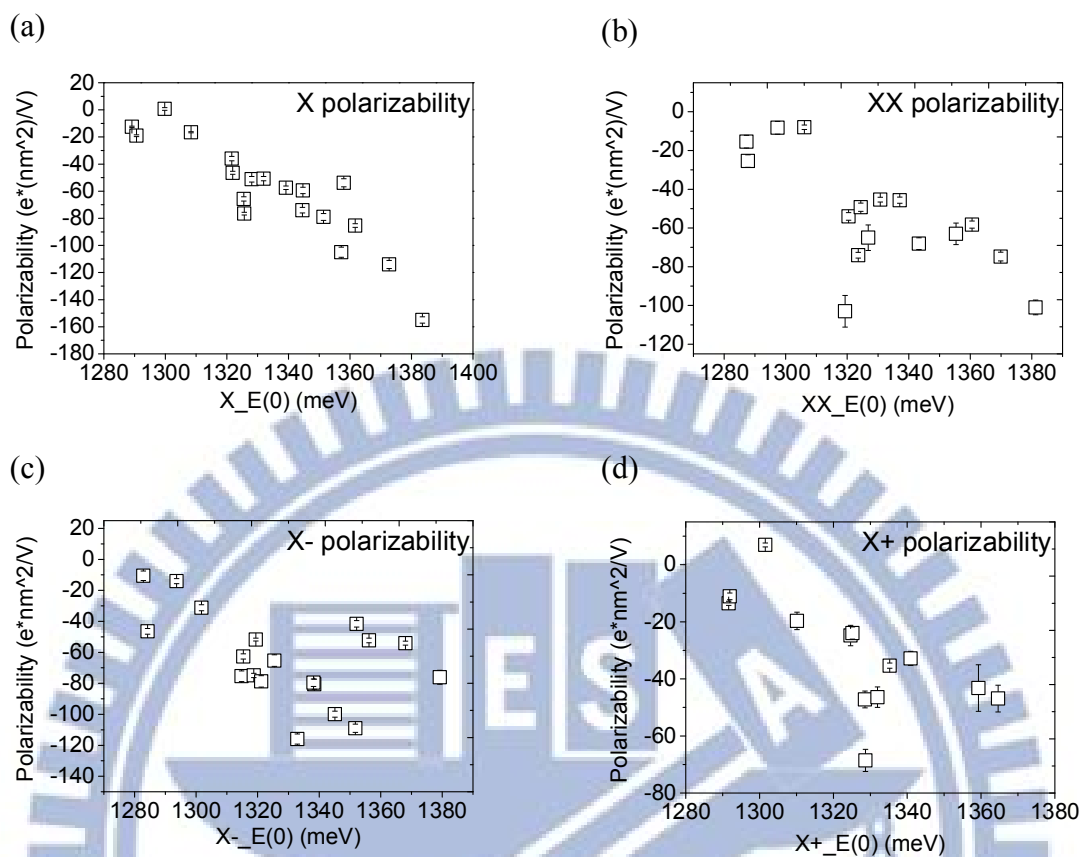


圖 4.22 不同發光能量的量子點(a)X、(b)XX、(c)X-和(d)X+的極化率對發光能量的趨勢。

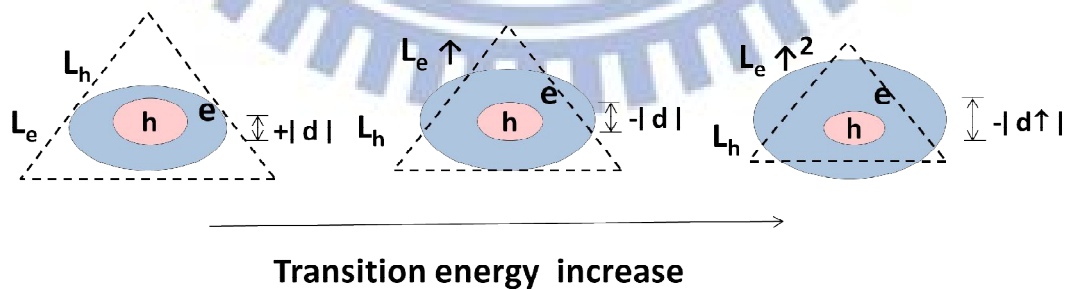


圖 4.23 不同發光能量的量子點波函數分布示意圖。

### 4.2.3 量子點波函數分布模擬結果

為了確認 X 和 XX 的史塔克偏移的差異，是否起因於兩個電洞的庫倫作用造成電子波函數收縮，以及 X 的偶極矩與極化率隨發光能量的趨勢和量子點尺寸的關聯性，我們利用 comsol 進行簡單的二維量子點能階結構的模擬。

我們利用模擬軟體 comsol 中偏微分方程功能的係數型模式，以電子(電洞)單能帶的薛丁格方程配合有效質量近似法，得到電子(電洞)的能階與波函數分布，為了考慮電子電洞間的庫倫作用力，將其波函數分布以泊松方程(Poisson equation)計算得到電位能，再代入電洞(電子)的偏微分方程中，而求得的電洞波函數又再影響電子，經過迭代計算、互相對照自洽解出收斂的物理解。計算流程圖如圖 4.24。

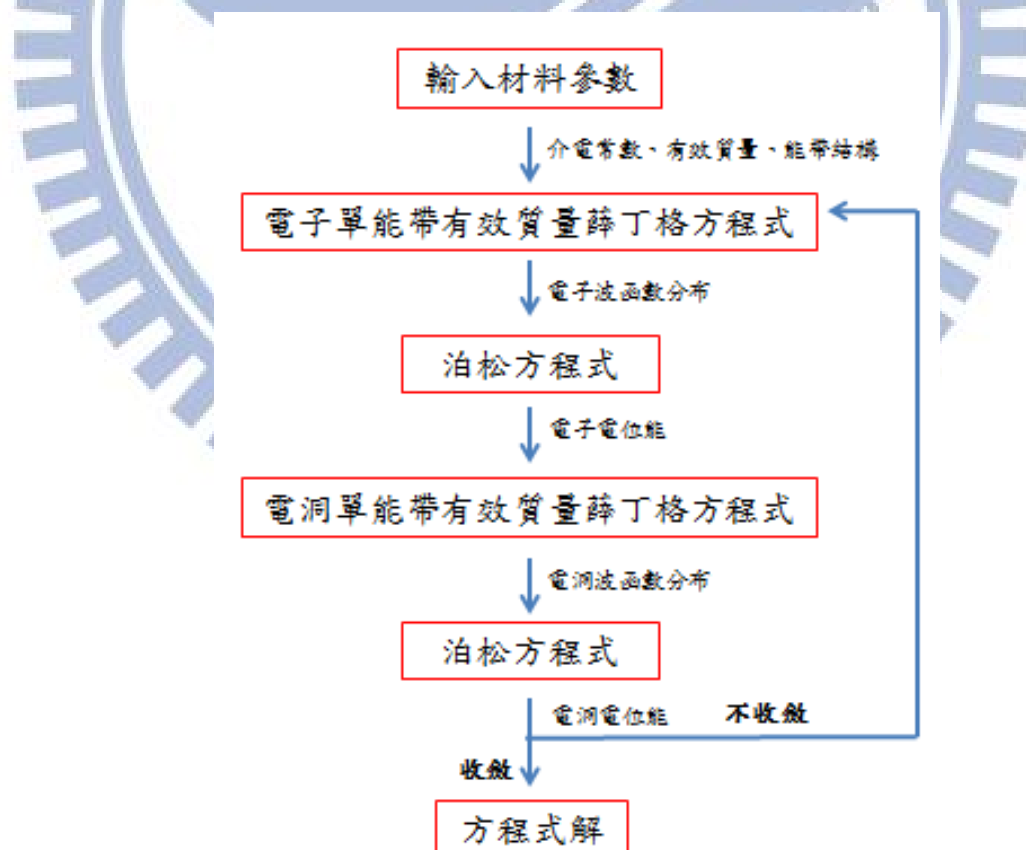


圖 4.24 量子點電子電洞波函數計算流程圖。

單能帶有效質量近似法的薛丁格方程式寫成

$$-\nabla \cdot \left( \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla \Psi \right) + V \Psi = E \Psi \quad (4-3)$$

我們可以用分離變數法，將波函數改寫成

$$\Psi = \chi(z, r) \Theta(\varphi) \quad (4-4)$$

我們將式(4-3)的薛丁格方程式改寫成圓柱座標的形式，並將式(4-4)代入，可得

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi} \left( \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{1}{m_e} \frac{\partial \chi}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{r}{m_e} \frac{\partial \chi}{\partial r} \right) \right) \Theta - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e r^2} \frac{d^2 \Theta}{d\varphi^2} + V \chi \Theta = E \chi \Theta \quad (4-5)$$

將等號兩邊同除以  $\frac{\chi(z, r)}{m_e r^2} \Theta(\varphi)$ ，並且已知  $\frac{1}{\Theta} \frac{d^2 \Theta}{d\varphi^2} = -l^2$ ，可得

$$-m_e r^2 \frac{\hbar^2}{8\pi} \left( \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{1}{m_e} \frac{\partial \chi_l}{\partial z} \right) \frac{1}{\chi_l} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{r}{m_e} \frac{\partial \chi_l}{\partial r} \right) \frac{1}{\chi_l} \right) + m_e r^2 [V - E] \chi \Theta = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} l^2 \quad (4-6)$$

因此我們得到圓柱座標下單能帶有效質量近似法的薛丁格方程

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi} \left( \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{1}{m_e} \frac{\partial \chi_l}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{r}{m_e} \frac{\partial \chi_l}{\partial r} \right) \right) + \left( \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e r^2} l^2 + V \right) \chi_l = E_l \chi_l \quad (4-7)$$

而 comsol 中的內建偏微分形式為

$$\nabla \cdot (-c \nabla u - \alpha u + \gamma) + a u + \beta \cdot \nabla u = d_\alpha \lambda u \quad (4-8)$$

式(4-7)與(4-8)比較係數可知

$$c = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}, \quad \alpha = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{l^2}{r^2} + V, \quad \beta_r = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{1}{r}, \quad d_\alpha = 1, \quad \lambda = E_l \quad (4-9)$$

當中的  $l$  為角動量量子數，因為要解的是基態，故我們考慮為  $l=0$  的情形，係數

$\alpha$  中的  $V$  代表我們要解的能階結構，包含了電子侷限位能  $E_c$ 、電洞侷限位能  $E_h$

和電洞的庫倫位能為  $qV$ ，電子庫倫位能為  $qV_2$ ，以激子 X 為例，如式(4-10)

$$V_{electron}^X = E_c + qV, \quad V_{hole}^X = E_h + qV_2 \quad (4-10)$$

而 XX 是量子點中含有兩個電子和兩個電洞的情形，以電洞而言，其感受到的是兩個電子的吸引與一個電洞的排斥，以電子而言，其感受到的是兩個電洞的吸引與一個電子的排斥，因此 XX 的能階結構寫成

$$V_{electron}^{XX} = E_c + 2qV - qV_2, \quad V_{hole}^{XX} = E_v + 2qV_2 - qV \quad (4-11)$$

然而這個方法因為沒有考慮激發態對基態的相關能(correlation energy)和交換能(exchange energy)，因此未來必須考慮更詳盡的計算方法。

而計算的材料參數我們參考 C. E. Pryor<sup>[38]</sup> 的模擬，他們考慮量子點的應變，將複雜的計算常數，化簡成有效質量法的單能帶薛丁格方程式。如表 4.3，在程式中繪出奈米元件的幾何形狀，如圖 4.25(a)，在圓柱座標對稱下會成為圓錐狀的量子點，濕潤層厚 0.4 nm，量子點底部半徑 9 nm，高度由 1.0 nm 增加到 1.6 nm，觀察不同高度量子點的波函數分布，運用上述的式子與計算方法，即可求的電子和電洞的能階  $E1$  和  $H1$ ，如圖 4.25(b)。

$m_c, \text{InAs}$	$m_h, \text{InAs}$	$m_c, \text{GaAs}$	$m_h, \text{GaAs}$	$\Delta E_c$	$\Delta E_v$	Bandgap
$0.044m_0$	$0.5m_e$	$0.053m_e$	$0.074m_e$	0.419eV	0.278eV	0.822eV

表 4.3 模擬量子點中波函數分布所使用的材料參數。

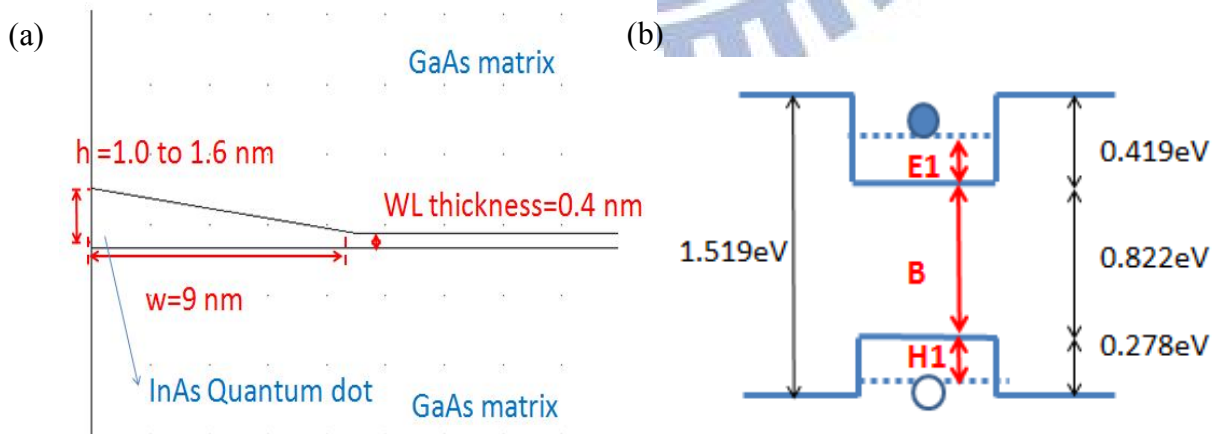


圖 4.25 (a)量子點模擬形狀示意圖，(b)量子點模擬能階示意圖。

激子複合物的計算則是以單粒子能量加總，如式(4-12)，我們計算電子能階  $E1$  時，除了考慮電子侷限位能  $E_c$  外，還有電洞產生的電位能  $qV'$ ，之後計算電洞能階時，除了考慮電洞侷限位能  $E_h$  外，也再考慮了電子產生的電位能  $qV_2$ ，如此一來電子與電洞彼此的影響會被重複計算，因此必須扣掉重複計算的粒子之間交互作用  $V_{eh}$ ，雙激子也是同樣的計算方法，故  $X$  和  $XX$  的發光能量為

$$X = E1 + H1 + B - V_{eh}, \quad XX = 2(E1' + H1' + B) - X - V_{ee}' - V_{hh}' - 4V_{eh}' \quad (4-12)$$

$X$  和  $XX$  的電子與電洞能階  $E1$  和  $H1$  及交互作用能量計算結果如圖 4.26，代入式 (4-12) 中，得到量子點的基態  $X$  和  $XX$  的發光能量，結果如表 4.4。

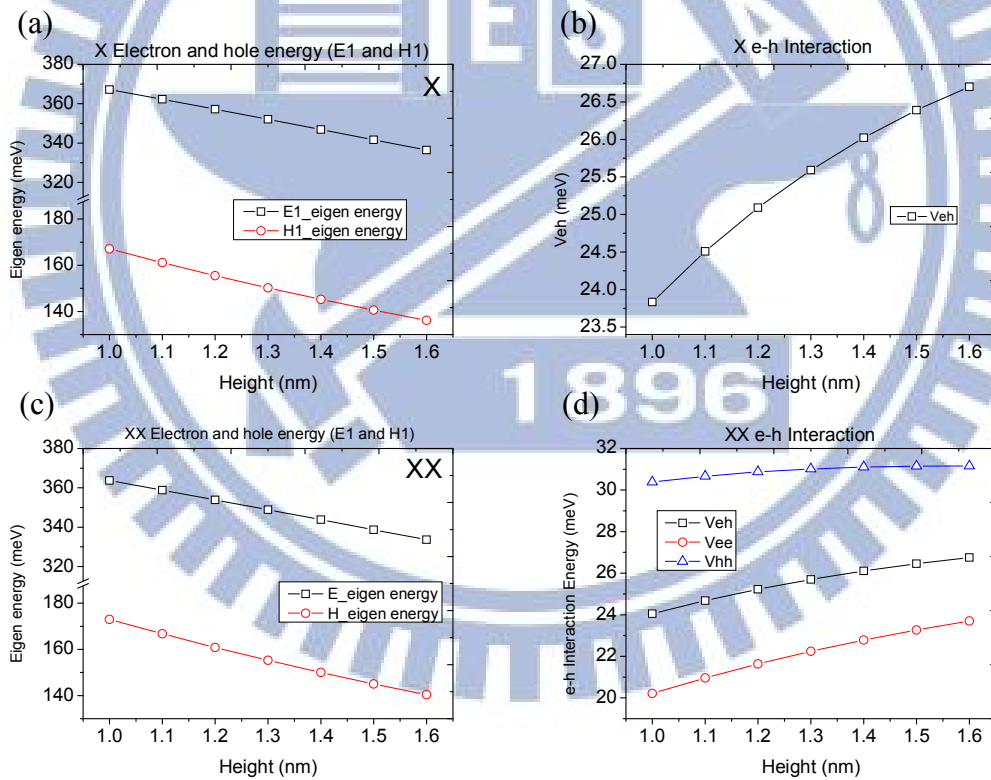


圖 4.26 不同高度量子點的模擬結果。(a)X 電子電洞侷限位能 (b)X 電子電洞交互作用能 (c) XX 電子電洞侷限位能 (d)XX 電子電洞交互作用能。

QD Height (nm)	X energy (meV)	XX energy (meV)
1.0	1380.09	1382.92
1.1	1369.88	1372.42
1.2	1359.78	1362.09
1.3	1349.88	1351.93
1.4	1340.15	1341.99
1.5	1330.62	1332.26
1.6	1321.30	1322.77

表 4.4 不同量子點高度對應的 X 與 XX 能量模擬結果。

在我們的計算結果中，XX 的發光能量比 X 高，和我們實驗上的量測結果 XX 比 X 還低的結果相反，根據 S. Rodt 等人<sup>[40]</sup>的研究，XX 和 X 之間的束縛能 (binding energy)，除了形狀之外還必須考慮高能量的激發態對基態的相關能 (correlation energy) 和交換能 (exchange energy)，而這是我們模擬沒有考慮的地方，所以導致此相反的結果。

我們改變量子點高度由 1.0 nm 到 1.6 nm，發光能量大約由 1380 meV 下降到 1320 meV，這樣的量子點大小對應到我們量測的量子點的發光能量。模擬波函數的分布結果，如圖 4.27，激子 X 與雙激子 XX 的 z 方向波函數半高寬與中心隨量子點尺寸變化，如圖 4.28(a)(b)，而圖 4.28(c)(d) 為激子 X 的電子與電洞波函數在 h=1.0 nm 與 h=1.6nm 的波函數比較，在量子點高度由 1.0 nm 上升到 1.6 nm 時，X 和 XX 的電子波函數變窄，而電洞波函數則是變寬，我們認為電子的有效質量比較輕，波函數很容易往外擴散，在 1.0 nm 這種小尺寸的量子點，因為太小顆了，侷限能階比較高所以和 barrier 差較近，故波函數往外散，一直到高度上升到 1.6 nm，侷限能階比較低和 barrier 差較遠，才使電子波函數限制在於量子點中。



極化率  $\beta = -e^2 mL^4 / 2\hbar^2$ ，在電子的貢獻主導之下，在較小顆的量子點，電子波函數分布較寬，也就代表較負的極化率，因此和我們的量測結果圖 4.22 相符。另一方面，圖 4.28(a)也顯示高度從 1.0 nm 到 1.6 nm 的量子點，XX 的電子波函數都會比 X 的還聚集，而電洞波函數則是稍微散開一些，對照我們的實驗結果圖 4.18，較為聚集的電子波函數可能是 XX 不容易受外加電場影響的原因，故 XX 的史塔克偏移量會比 X 還小。

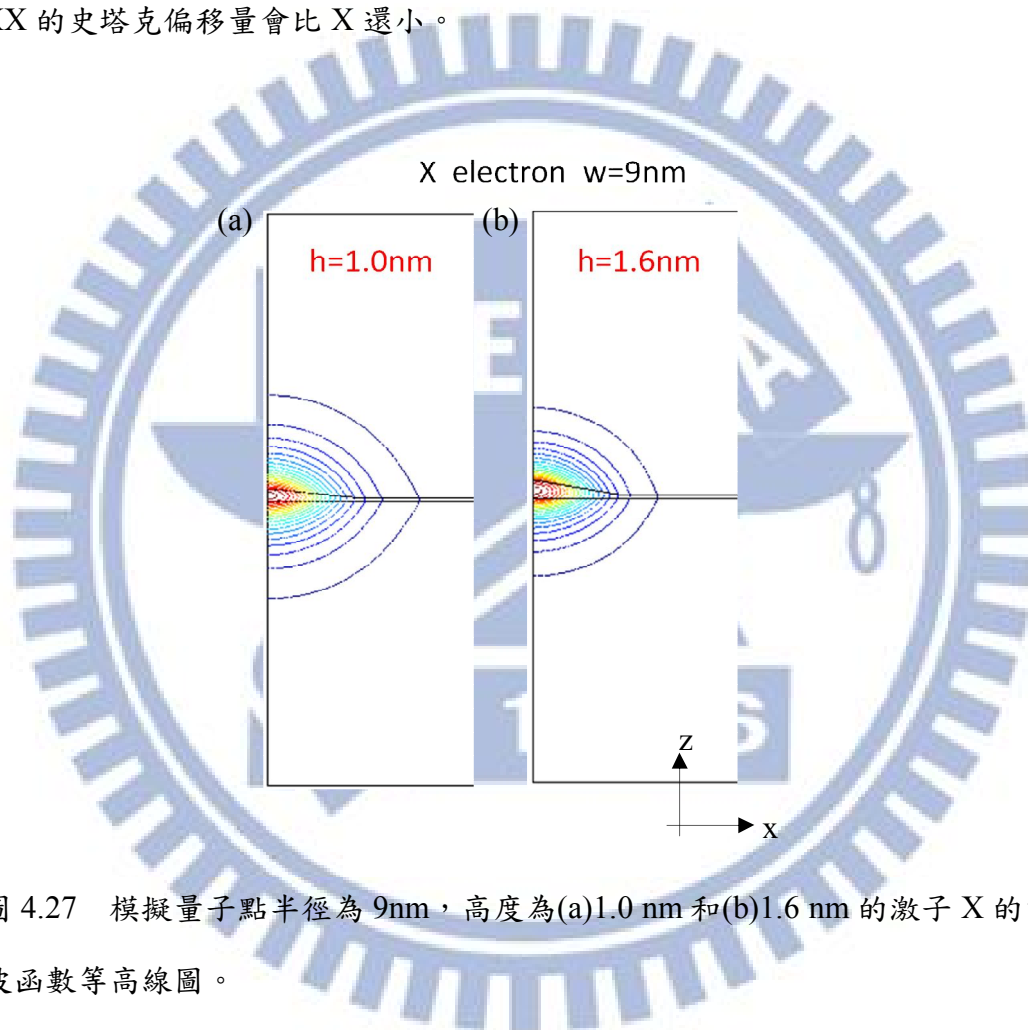


圖 4.27 模擬量子點半徑為 9nm，高度為(a)1.0 nm 和(b)1.6 nm 的激子 X 的電子波函數等高線圖。

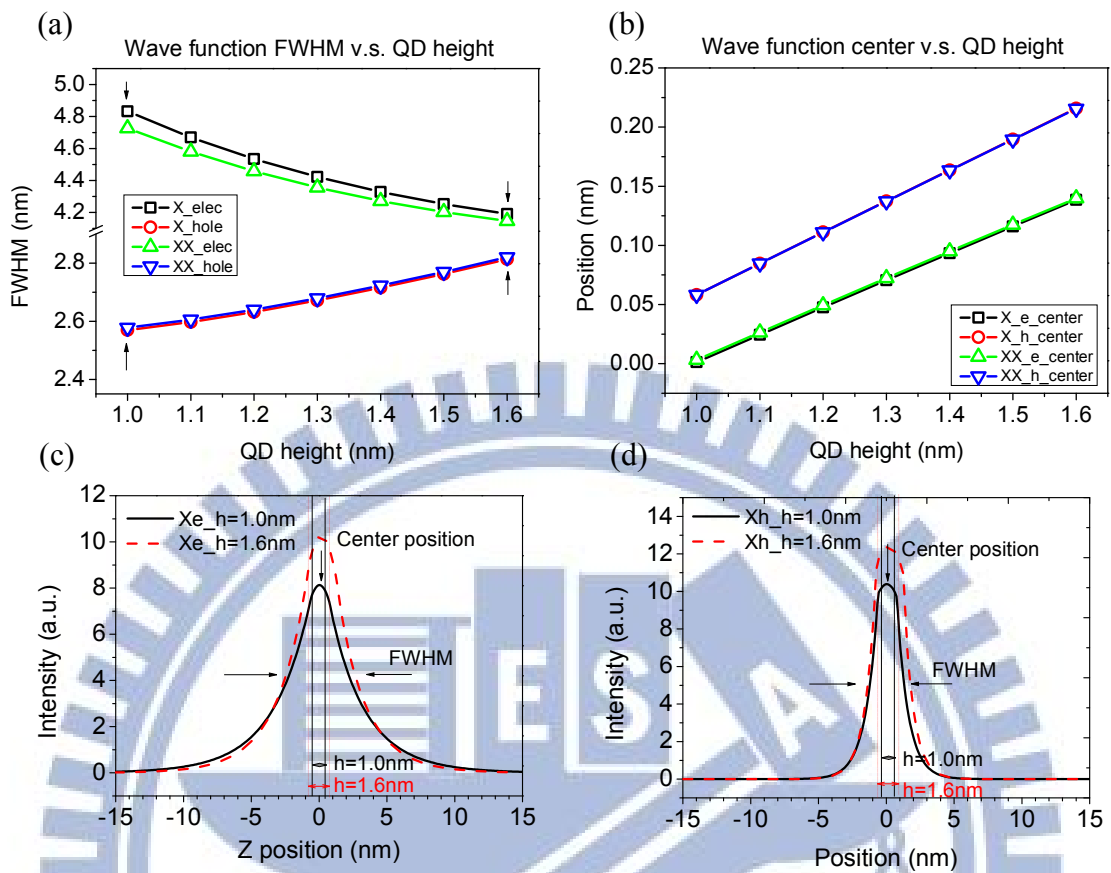


圖 4.28 量子點半徑為 9 nm 之下，量子點高度與 X 和 XX 的 z 方向電子電洞波函數(a)半高寬和(b)中心位置關係。(c)(d) X 的 z 方向電子電洞波函數在  $h=1.0$  nm 與  $h=1.6$  nm 的波函數比較。

### 4.3 垂直電場調變精細結構劈裂

我們利用偏壓產生的垂直電場，使電子電洞的波函數重疊比例改變，或是修正電子電洞波函數的對稱性，以調整精細結構劈裂。利用顯微光激發螢光系統，以氬氬雷射(633 nm)作為激發光源，樣品溫度降到 5 K，以前面的量測方法判別譜線種類後，我們主要觀察量子點的 X 譜線。作變電壓的量測，並在每一個電壓點作轉動全角度的偏振螢光光譜，記錄每一個角度的譜線能量位置，在對量測結果作正弦波平方的擬合

$$y = y_0 + A \left( \sin \left( \frac{\pi (x - x_c)}{w} \right) \right)^2 \quad (4-13)$$

式(4-13)中參數  $A$  的振幅項就是精細結構劈裂的量，我們定義  $x_c$  為發光的本徵軸 (Eigen axes)。對於量子點的全角度的螢光光譜，我們也記錄不同角度的螢光強度，經由公式(4-14)計算線偏振程度

$$P_l = \frac{I_{Max} - I_{min}}{I_{Max} + I_{min}} \quad (4-14)$$

換算成百分比，得到量子點發光的線偏振程度。

我們一共對五顆量子點做垂直電場調整精細結構劈裂的量測，量子點編號分別為 F、G、J、K 和 R，除了精細結構劈裂之外，本徵軸與線偏振程度也一併記錄，然而在我們的量測系統中，有著 1.9% 的垂直方向偏振喜好程度，由於我們著重於其變化趨勢，因此直接列出量測的結果作比較，未來若是要得到精確的線偏振程度必須對量測結果作校正。這五顆量子點的在偏壓為零時的螢光線偏振程度、線偏振軸、精細結構劈裂和本徵軸量測結果如圖 4.29，參數萃取如表 4.5。可以發現我們量測的這五個量子點，其螢光特性都不大相同，文獻上已知價電帶混合效應可能造成激子螢光的線偏振程度，也影響激子的精細結構分裂量，因此線偏振程度和精細結構分裂量有相關性<sup>[41]</sup>，然而我們的量測中沒有觀察到這樣的關聯性，因此造成量子點間過多的變因，使結果分析上較為困難。

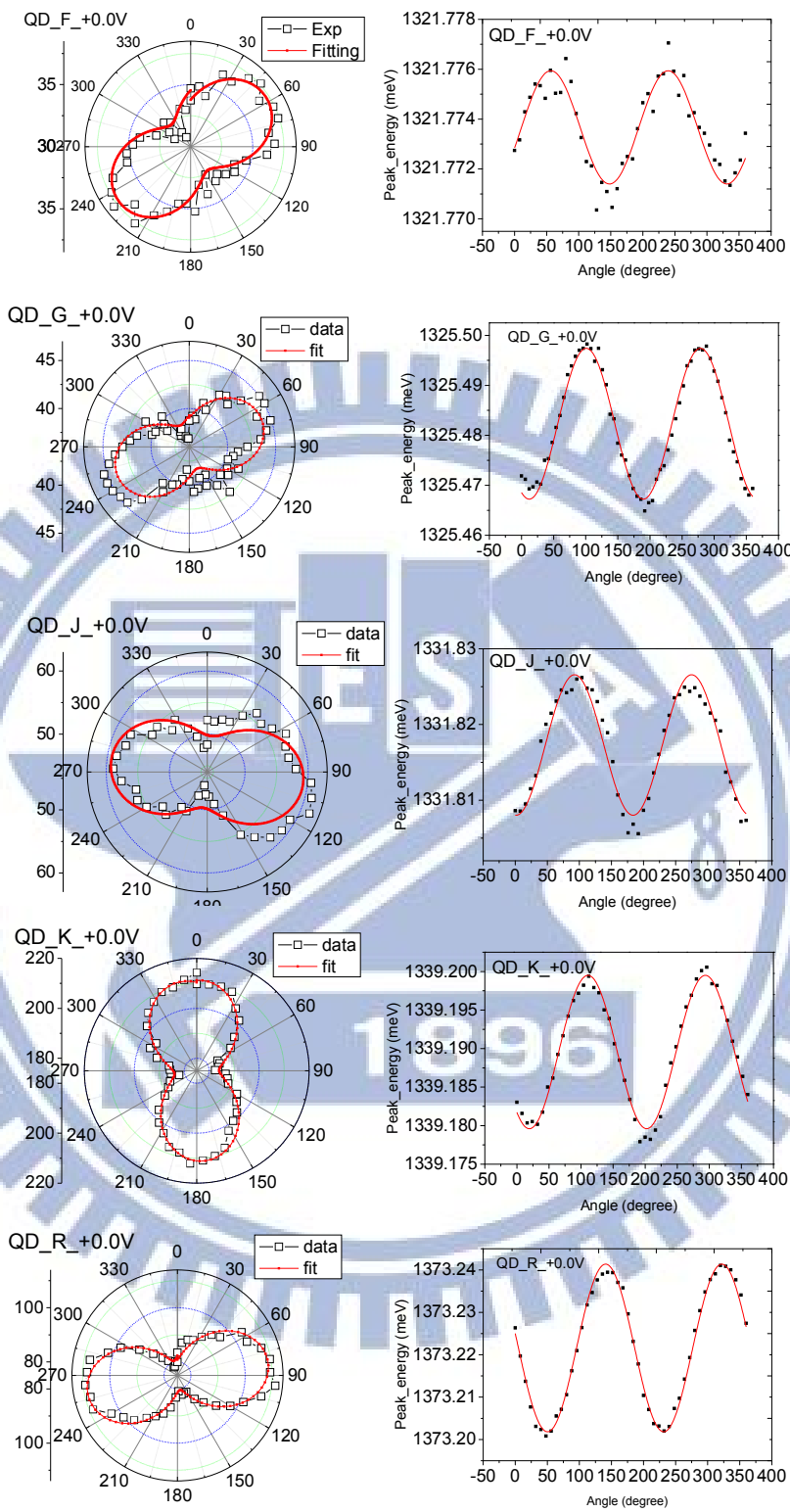


圖 4.29 量子點 F、G、J、K 和 R，FSS 與線偏振程度量測結果。

QD name	Transition energy (meV)	Polarization degree (%)	Polarization axes (degree)	FSS ( $\mu$ eV)	Eigen axes (degree)
F	1321.93	7.05	53.84	4.55	148
G	1325.64	6.85	68.97	30.18	12.2
J	1331.94	8.78	97.08	18.56	1.28
K	1339.19	6.90	5.02	20.00	16.51
R	1373.35	14.96	83.96	39.55	49.14

表 4.5 量子點 F、G、J、K 和 R 在偏壓為零時的性質。

精細結構劈裂量、本徵軸的角度與線性偏振量隨著外加偏壓的量測結果圖 4.30-4.34 所示，當中只有量子點 G 的精細結構劈裂量隨著外加垂直電場呈線性的變化，當偏壓由 -0.24 V 上升到 +0.24 V，其精細結構劈裂從 32.8  $\mu$ eV 下降到 28.6  $\mu$ eV，與 A. J. Bennett 等人<sup>[13]</sup>量到精細結構劈裂隨外加垂直電場呈線性的下降再上升的結果類似，如圖 4.35。我們的電場變動範圍是 19.2 KV/cm，而 FSS 變動範圍是 4.12  $\mu$ eV，調變速率約為 0.215  $\mu$ eV/(KV/cm)，而和文獻上藍色線比較，他們的在 100 KV/cm 的電場範圍中，使 FSS 改變了 25 個  $\mu$ eV，因此調變速率約為 0.25  $\mu$ eV/(KV/cm)，和他們相比，我們的調變速率稍微小了一些。而其他顆量子點的精細結構劈裂量隨著外加垂直電場則是沒有趨勢的震盪。在本徵軸的部分，只有量子點 F 的本徵軸角度隨外加偏壓呈現趨勢，當偏壓由 -0.24 V 上升到 +0.24 V 時，其本徵軸的角度由 155 度下降到 139 度，在其他量子點中則是呈現沒有趨勢的震盪。螢光的線偏振程度方面，隨外加偏壓也沒有明顯的趨勢。由於這五顆量子點間的變因太多，因此其他顆量子點精細結構劈裂無法調變的原因不明，另外我們也受限於較小的電場調變範圍，確認精細結構劈裂量是否受到垂直電場的影響變得困難，甚至也不能排除量測環境或系統穩定性的原因。

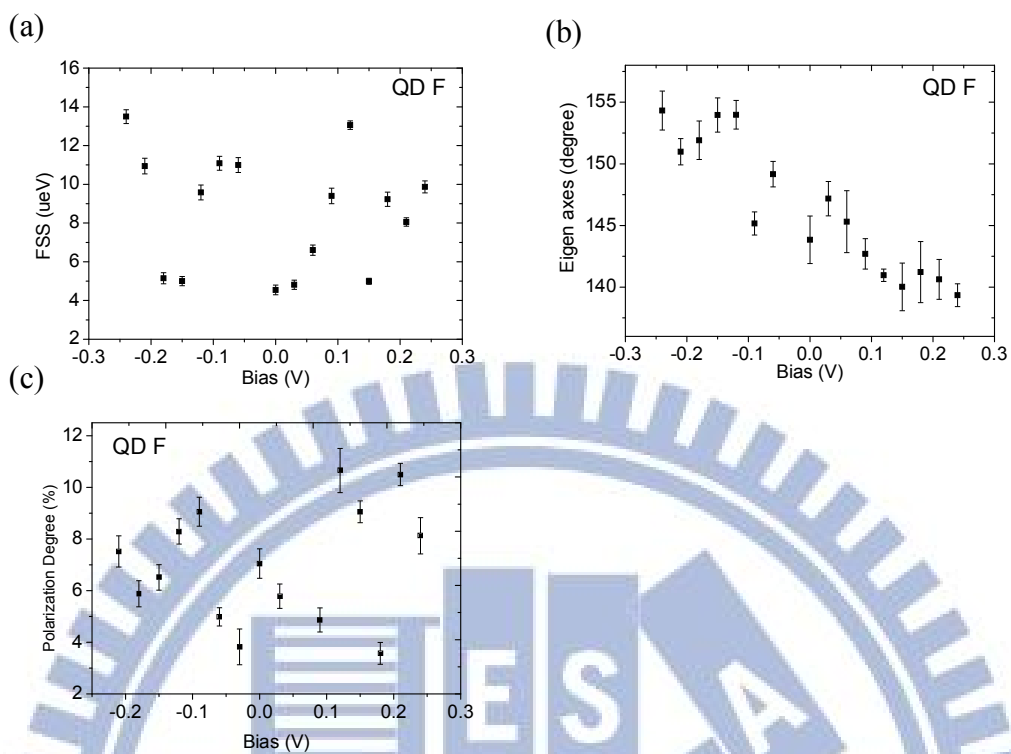


圖 4.30 量子點 F (a)FSS、(b)本徵軸與(c)偏振程度隨外加偏壓的變化。

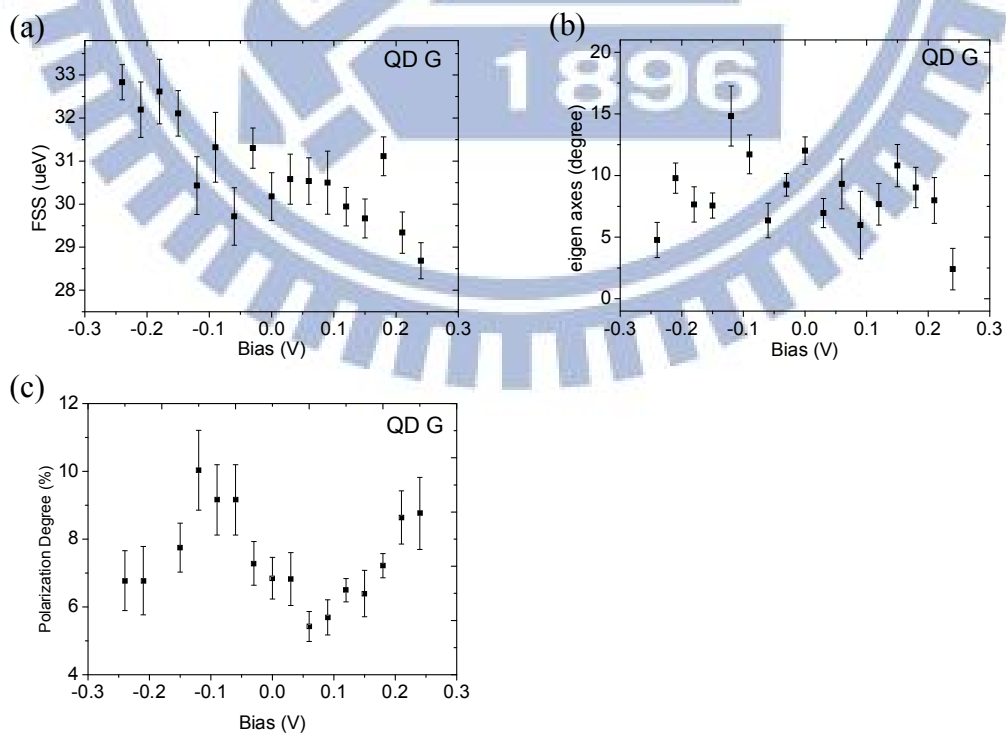


圖 4.31 量子點 G (a)FSS、(b)本徵軸與(c)偏振程度隨外加偏壓的變化。

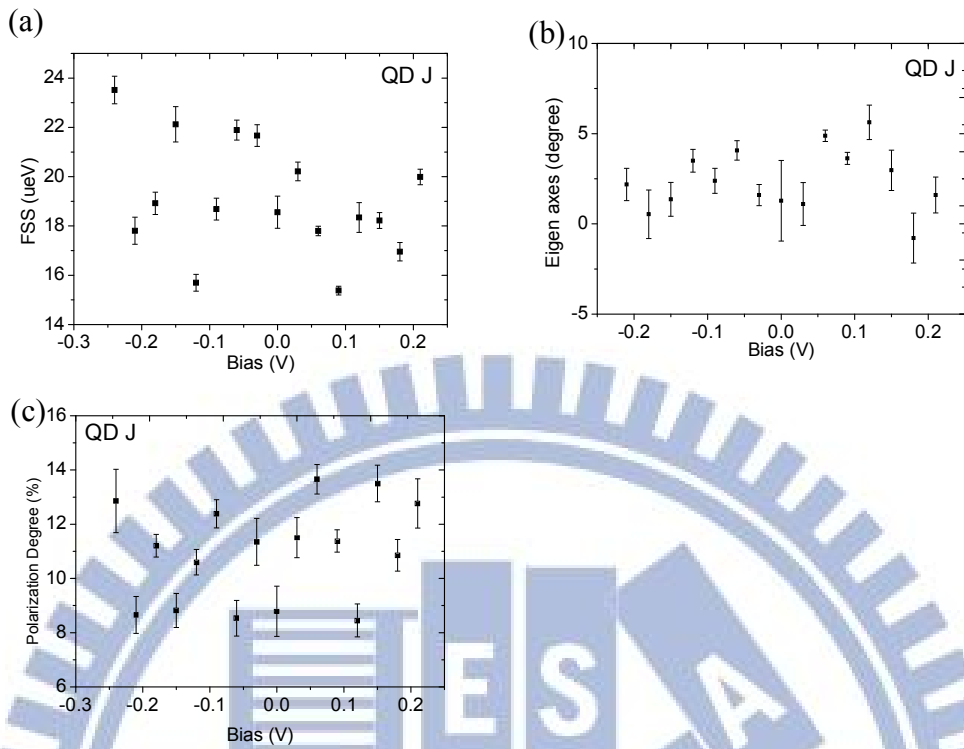


圖 4.32 量子點 J (a)FSS、(b)本徵軸與(c)偏振程度隨外加偏壓的變化。

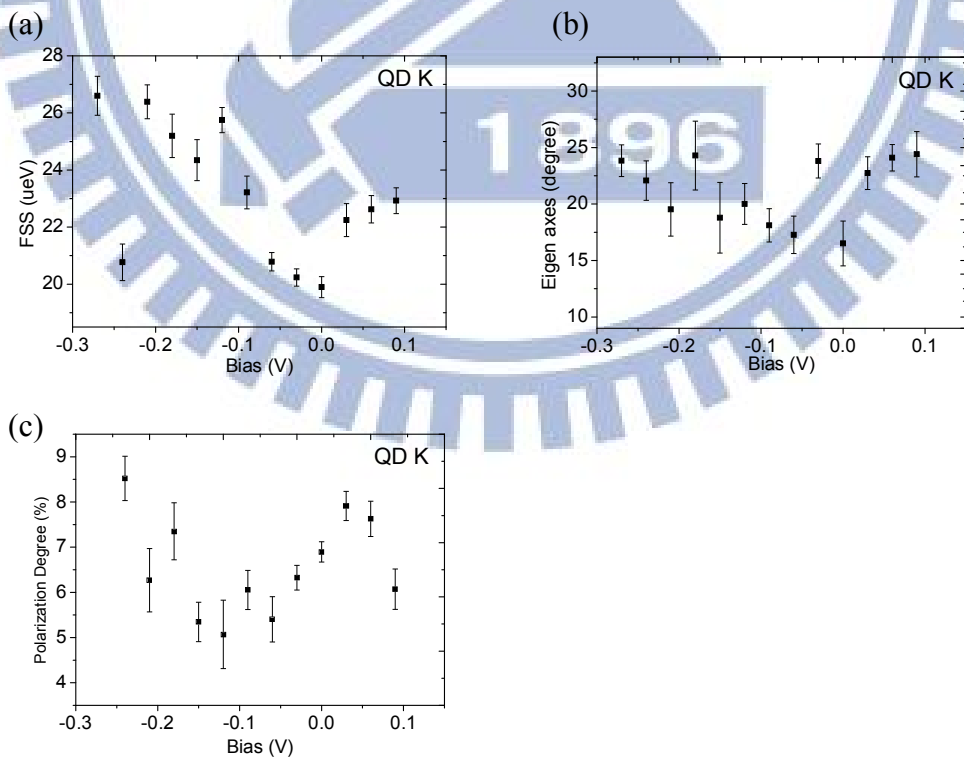


圖 4.33 量子點 K (a)FSS、(b)本徵軸與(c)偏振程度隨外加偏壓的變化。

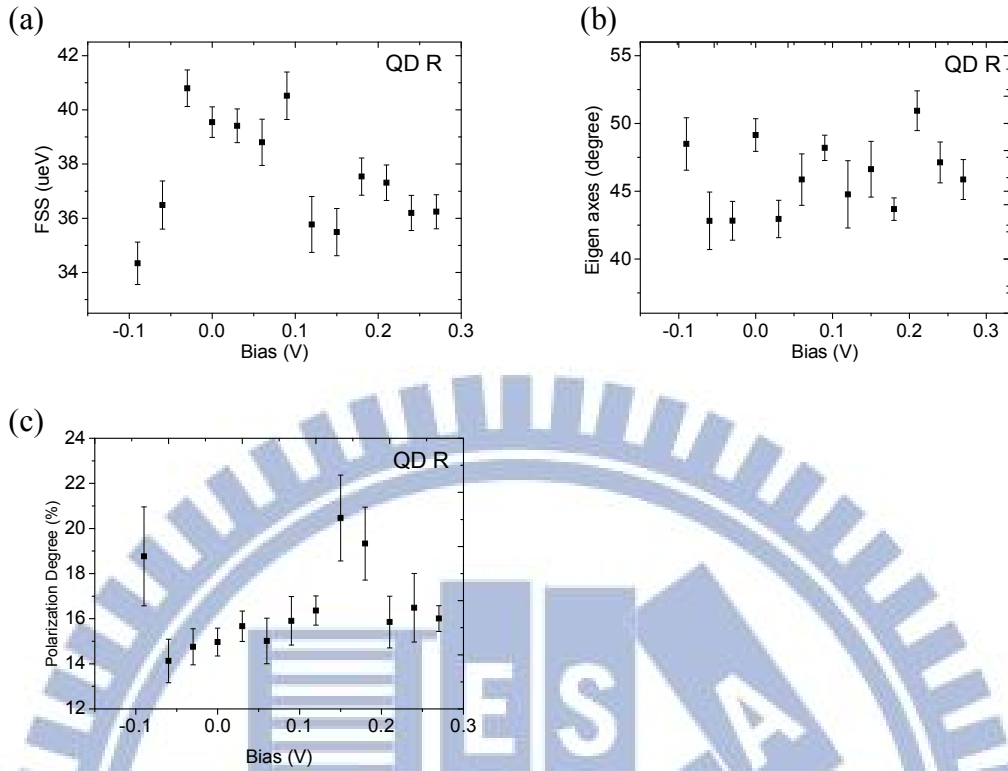


圖 4.34 量子點 R (a)FSS、(b)本徵軸與(c)偏振程度隨外加偏壓的變化。

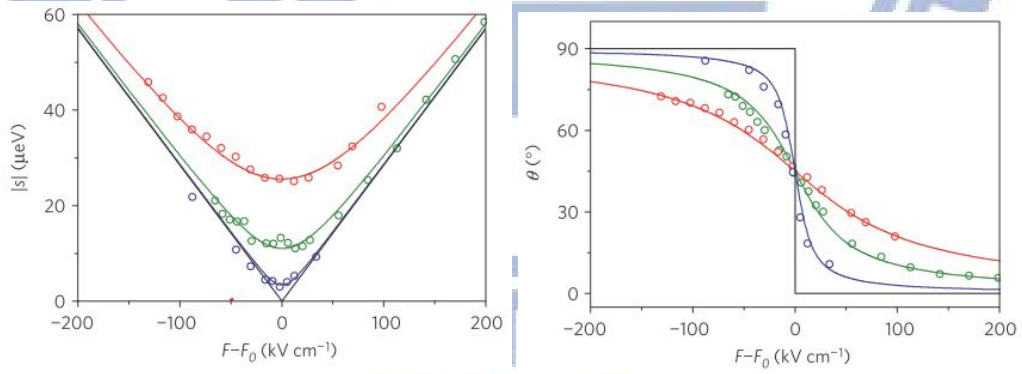


圖 4.35 精細結構劈裂與本徵軸隨電壓的變化[13]。



## 不同激發光源的精細結構劈裂與偏壓關係

除了用氬氫雷射(633 nm, CW)激發之外，我們也用二極體雷射(848 nm, CW)和鈦摻雜藍寶石雷射(685 nm, pulsed)作為激發源，確認精細結構劈裂量隨著外加垂直電場線性變化趨勢是否會因此而有所不同，結果如圖 4.36。

量子點 G 以不同雷射激發的量測中，685 nm 的脈衝式雷射重複率是 80 MHz，兩發脈衝之間相差 12.5 ns，量子點中電子電洞複合大約為 1 ns，因此第一發脈衝打進量子點，經過吸收產生電子電洞對後，第二發脈衝才會再激發產生電子電洞對，可以減輕電子電洞累積產生的干擾，848 nm 的長波長雷射可以避免低溫的 GaAs 吸收，使 GaAs 當中的累積電荷影響減小，因而降低屏蔽效應(screen effect)。三種量測條件都呈現精細結構隨外加垂直電場變化的線性趨勢。

A. J. Bennett 等人<sup>[13]</sup>認為互相垂直的 H 和 V 兩個偏振態隨著垂直電場的史塔克效應參數不同，兩個偏振態隨外加電場逐漸靠近，在電場為  $F_0$  時最靠近，導致精細結構劈裂隨外加電場變化像一個 V 字形，而本徵軸也在電場為  $F_0$  開始轉動。在我們量測中，雖然量子點的精細結構劈裂隨電場有線性變化趨勢，但是本徵軸卻沒有明顯的轉動，可能原因是我們的施加的垂直電場範圍是在離  $F_0$  較遠的地方，才会有精細結構劈裂線性變化，但本徵軸不轉的情形。

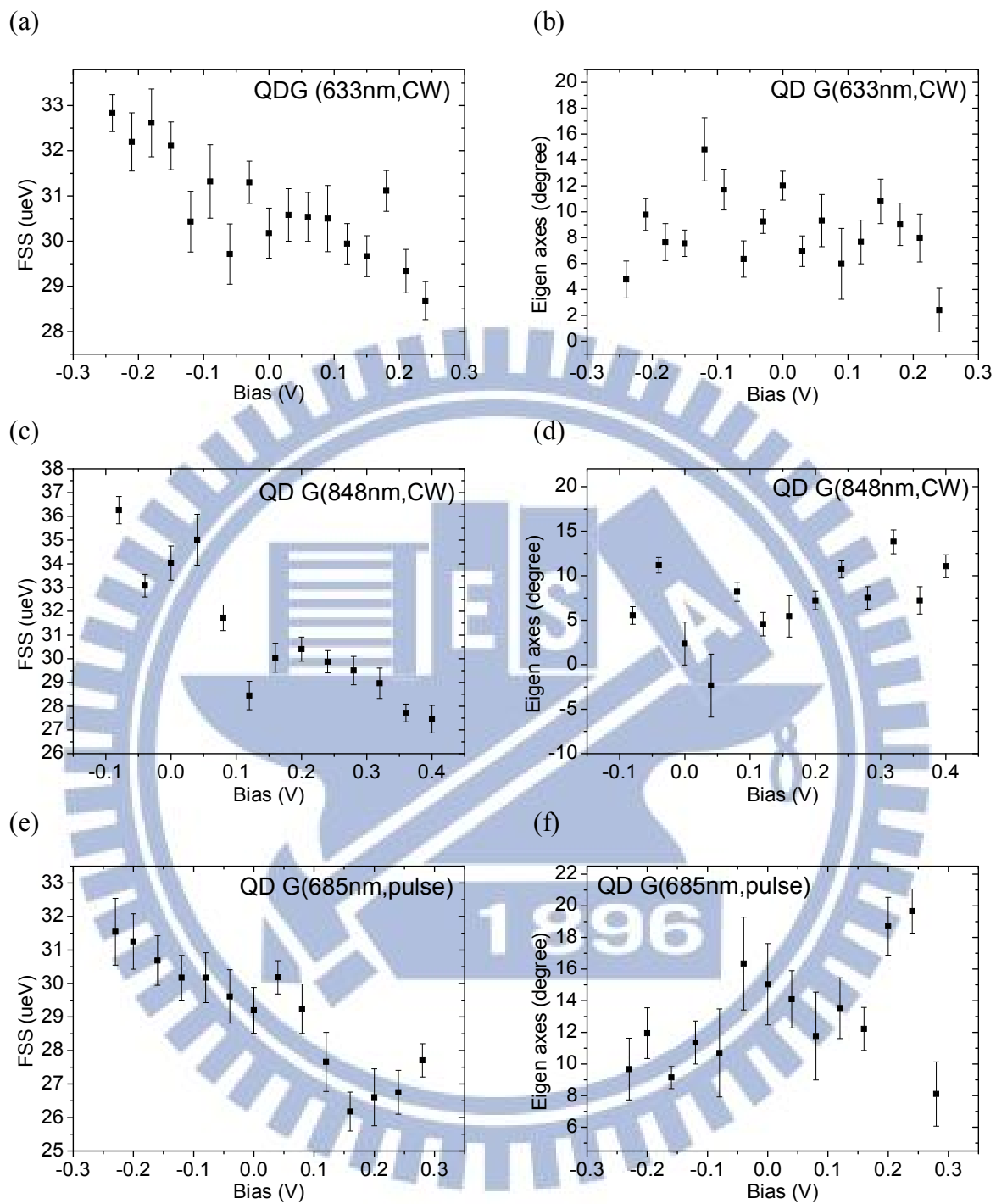


圖 4.36 以不同雷射作為激發源，精細結構劈裂隨電壓的變化。

## 電偶極與精細結構劈裂隨偏壓變化趨勢

圖 4.37 的(a)(c)(e)為量子點 G 的不同激發光源的外加偏壓與發光能量的關係，我們利用 Savitzky-Golay 的平滑化方法得到每個偏壓區段對應的多項式，為了得到該偏壓點的斜率，將其對應的多項式微分後，再代入該偏壓值，以此方法即可求得每個偏壓點對應的斜率。外加偏壓與發光能量關係中的斜率，某種程度上對應該偏壓時的電偶極，象徵電子電洞分開的距離，也就是波函數的疊合率，將不同偏壓的斜率與精細結構畫在一起，如圖 4.37 的(b)(d)(f)，可以發現它們隨偏壓的變化趨勢的確有一些相似之處。

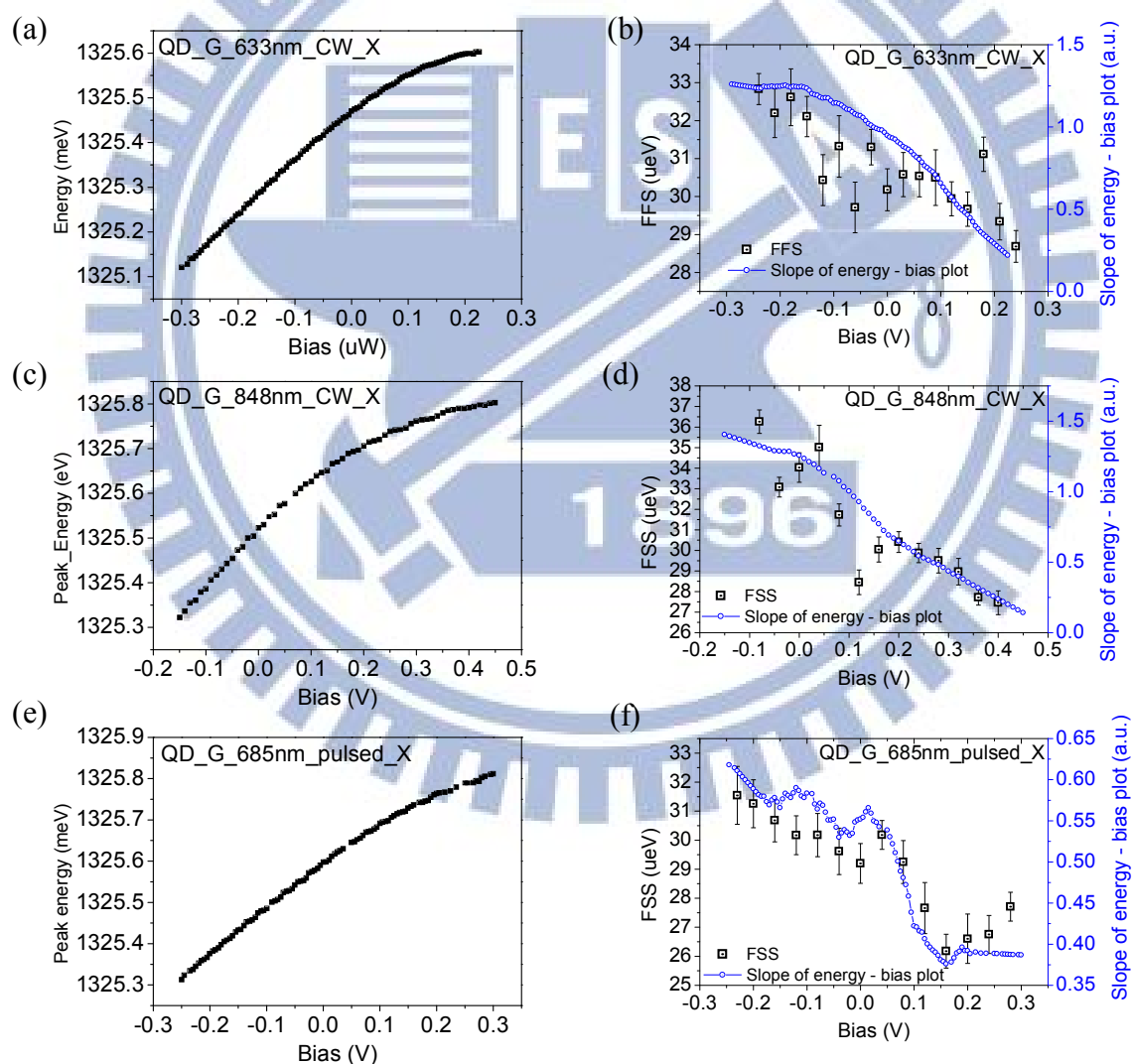


圖 4.37 量子點 G (a)(c)(e)不同激發光源的發光能量與外加偏壓的關係，(b)(d)(f)不同激發光源的斜率值與精細結構劈裂隨偏壓變化趨勢。

除了量子點 G 之外，我們也將另外四顆量子點的不同偏壓的斜率值與精細結構畫在一起，也發現它們隨偏壓的變化趨勢的有一些相似之處。這代表我們量測到的精細結構劈裂變化其實是和電子電洞的波函數重疊比例有一些相關。

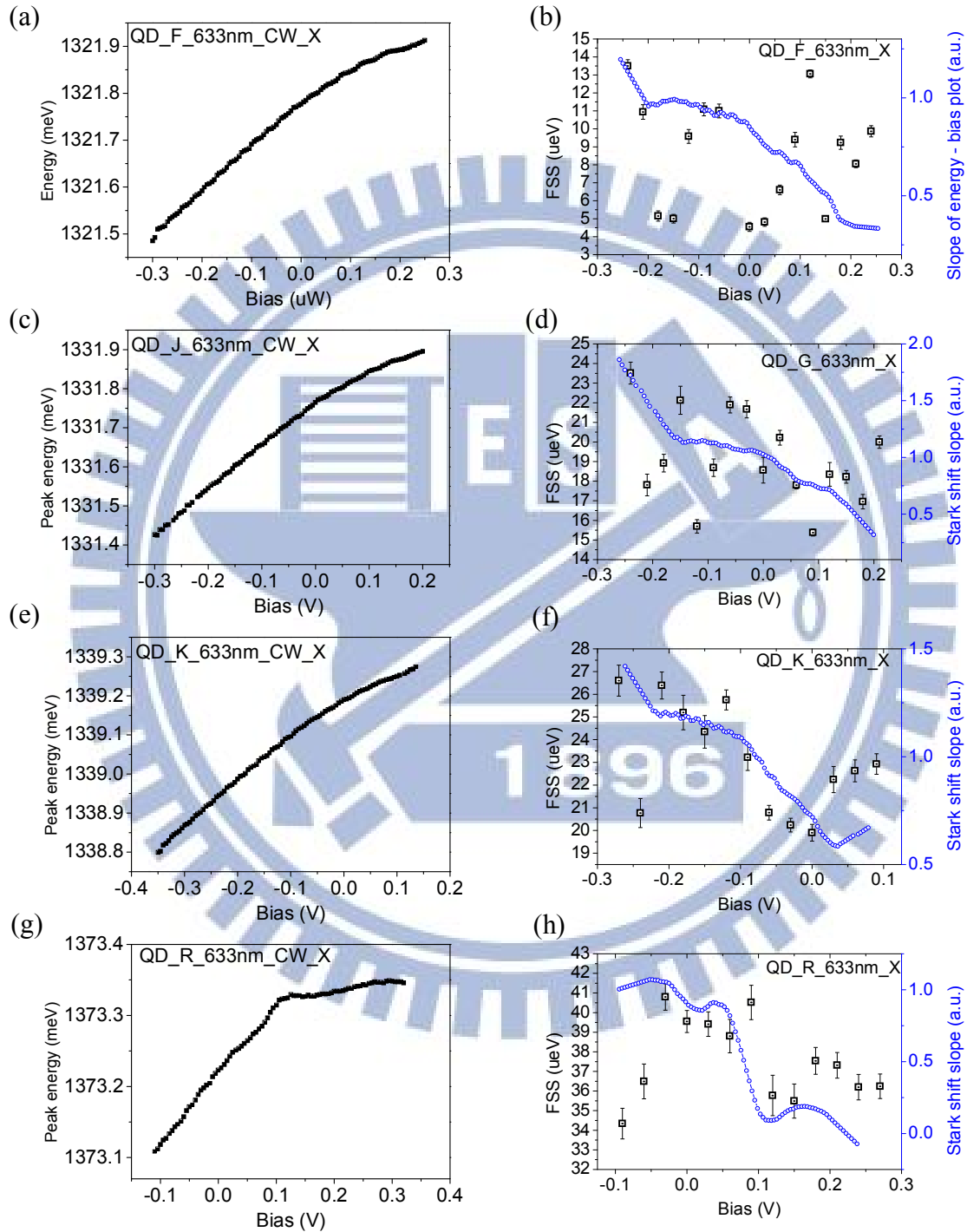


圖 4.38 量子點(a)F、(c)J、(e)K 和(g)R 的發光能量與外加偏壓的關係，量子點 (b)F、(d)J、(f)K 和(h)R 的斜率值與精細結構劈裂隨偏壓變化趨勢。

## 第五章 總結與未來展望

我們利用簡單的 n-i 蕭基二極體結構，量測自組式砷化銦/砷化鎵(InAs/GaAs) 量子點的顯微光激發螢光光譜，量子點內部載子佔據的狀態可由外加垂直電場的改變，使量子點產生如激子(X)、雙激子(XX)和各種帶電激子複合物(X<sup>-</sup>，X<sup>+</sup>)，我們以雷射功率相依、偏振螢光光譜和垂直電場相依的量測，分辨出各譜線對應的激子種類。

外加垂直電場於量子點上，光譜中譜線能量會受到史塔克效應而產生偏移，在史塔克偏移隨外加偏壓的量測中，XX 和 X<sup>+</sup>因為兩個電洞在量子點中，較為擴散的電洞波函數與聚集的電子波函數，使其展現與 X 和 X<sup>-</sup>不同的趨勢。光譜隨外加電場的遷移，最大的發光能量在非零電場，表示量子點中的電子電洞波函數在 z 方向分離而產生內建電偶極，統計不同顆量子點的激子量測結果，電偶極隨著發光能量上升而下降，最後由正轉負的情形，顯示量子點的不均勻的銦成分分布。另一方面，極化率隨著發光能量上升而下降，透露出高能量量子點會有電子波函數分布比較廣的情形，

在精細結構劈裂隨外加電場的量測中，六顆量子點中只有量子點 G 具有線性變化的趨勢，但受限於可施加的垂直電場範圍，沒有觀察到對應的偏振軸轉動，並且其他量子點精細結構劈裂無法由電場調整的原因也尚待釐清。

未來的研究中，改變結構的設計，加大可施加的垂直電場範圍，可以使我們更容易確認精細結構劈裂的變化，而了解垂直電場調變量子點精細結構劈裂的機制，而進一步達到將精細結構劈裂降為零的方法。

## 附錄 A 量子點史塔克效應參數

### A.1 量子點電偶極與極化率整理表

QD number	rank	transition energy meV	X		XX		X-		X+	
			dipole e nm	polarizability (e nm <sup>2</sup> /V)	dipole e nm	polarizability (e nm <sup>2</sup> /V)	dipole e nm	polarizability (e nm <sup>2</sup> /V)	dipole e nm	polarizability (e nm <sup>2</sup> /V)
74811	A	1289.10928	0.1558	-12.4948	0.0739	-15.4201	0.1572	-10.5703	0.0819	-13.5342
4664	B	1290.51471	0.127	-19.0579	0.022	-25.4275	-0.0832	-46.4248	0.1281	-11.0716
10297	C	1299.78724	0.1415	0.76476	0.0401	-8.26057	0.0258	-14.0848	0.1633	6.93569
7221	D	1308.31789	-0.0111	-16.5542	0.0452	-7.97495	-0.1372	-31.2299	-0.0661	-19.6675
7498	E	1321.5895	-0.00763	-35.9412	-0.4852	-103	-0.2795	-75.4288	0.0223	-24.814
4616	F	1321.39032	-0.1175	-46.4342	-0.2038	-54.0142	-0.227	-62.6724	-0.00165	-23.9277
4678	G	1325.49266	-0.2075	-65.6912	-0.4544	-74.0588	-0.4038	-74.9133	-0.1885	-47.21
4621	H	1325.55553	-0.2101	-76.5442	-0.1362	-49.2759	-0.1024	-51.7423	-0.2438	-68.5773
7442	I	1328.0808	-0.1511	-51.202	-0.3095	-65.0033	-0.3537	-78.7497	-0.131	-46.4019
461111	J	1331.95984	-0.0582	-50.7483	-0.1355	-45.3255	-0.2017	-65.3171	-0.0739	-35.3696
4675	K	1339.21454	-0.1794	-57.4184	-0.1746	-45.6428	-0.575	-11.6	-0.0808	-32.8273
7277	L	1344.73019	-0.3043	-59.4235	-0.3853	-68.1128	-0.4426	-80.5753	--	--
7222	M	1344.58462	-0.4192	-73.9977	--	--	-0.4603	-79.6201	--	--
4679	N	1351.41687	-0.4314	-79.0067	--	--	-0.5686	-99.9085	--	--
45710	O	1357.20256	-0.5651	-105	-0.3133	-62.9972	-0.5881	-109	-0.1545	-43.2136
7236	P	1358.01854	-0.3484	-53.8084	--	--	-0.2437	-41.527	--	--
45119	Q	1361.73514	-0.338	-85.3322	-0.222	-58.2392	-0.1794	-52.3049	-0.1733	-46.8981
4662	R	1372.76883	-0.514	-114	-0.3295	-74.7533	-0.1968	-54.0685	--	--
4665	S	1383.55909	-0.7194	-155	-0.4703	-101	-0.2981	-76.1153	--	--

## A.2 激子複合物的電偶極差值

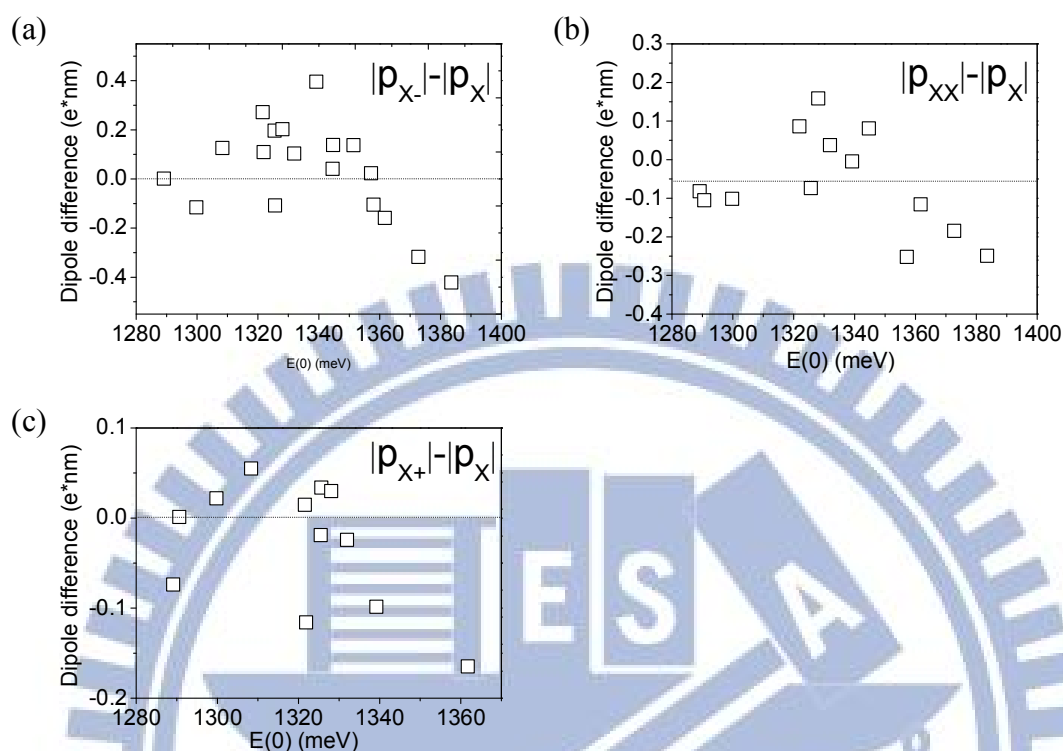


圖 A2.1 (a) X<sup>-</sup>、(b) XX 和(c)X<sup>+</sup>與 X 的電偶極差值與激子發光能量作圖。

我們將外加偏壓轉換為電場之後，記錄不同電場之下的發光能量，並且利用二次式  $E(F) = E(0) - pF + \beta F^2$  作擬合，當中一次項係數為電偶極，透露出電子電洞波函數分布的資訊，我們將電偶極值都取絕對值之後，以激子 X 的為基準，將另外三種激子複合物 X<sup>-</sup>、XX 和 X<sup>+</sup> 的電偶極分別減去 X 的電偶極，定義出電偶極差值(dipole difference)  $\Delta p$  ( $\equiv p_{X-/XX/X+} - p_X$ )，用這樣的方法希望可以看出當電子或電洞加入後，載子之間的波函數中心的變化。

### A.3 激子複合物的極化率差值

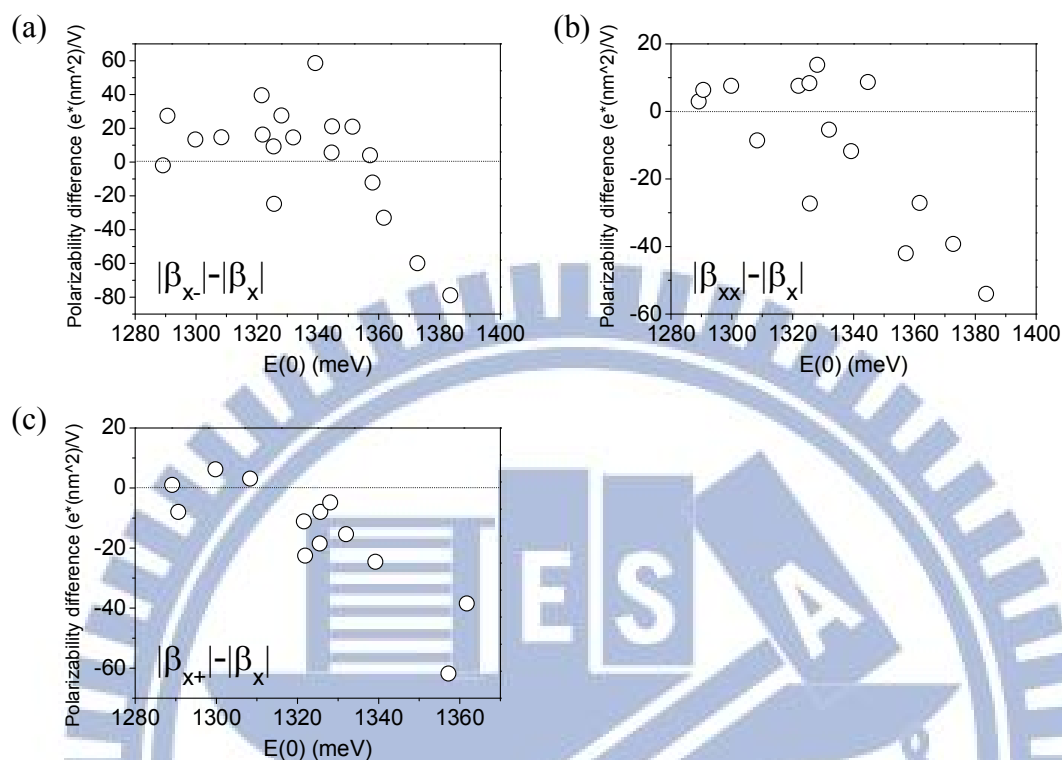


圖 A3.1 (a) X<sup>-</sup>、(b) XX 和(c)X<sup>+</sup>與 X 的電偶極差值與激子發光能量作圖。

二次項係數的極化率  $\beta = -e^2 mL^4 / 2\hbar^2$ ，我們將極化率都取絕對值之後，以激子 X 的為基準，將另外三種激子複合物 X<sup>-</sup>、XX 和 X<sup>+</sup>的極化率分別減去 X 的極化率，定義出極化率差值(polarizability difference)，用這樣的方法希望可以看出當電子或電洞加入後，載子之間的波函數分布的波函數擴張或縮小的變化情形。



## 附錄 B 量子點時間解析光譜與溫度相依性

### B.1 簡介

量子點內部的載子在三個方向都受到侷限，而使其能量具有像原子般的離散的量子化能階，表現出不同於高維度材料系的物理特性。目前在量子點雷射、發光二極體、光偵測器等光電元件上都已經有所運用，然而，為了讓這些元件能夠達到室溫操作，或是進一步提升元件的操作特性與可靠度，我們必須進一步了解量子點的基本性質，尤其是溫度對量子點系統的影響。

藉著測量技術的輔助，如光激發螢光系統 (photoluminescence, PL)、時間解析光激發螢光系統等 (time-resolved photoluminescence, TRPL)，我們對於載子在量子點內的行為開始有些初步的認識，最基本的問題就是當光激發後，載子如何被捕捉進入量子點的侷限能階，以及載子在這些侷限能階的生命期等。若我們可以清楚了解這些動態過程，便能進一步的改良與設計出更有效率的光學元件。時間解析光激發螢光的發展讓我們實現了載子動態的研究，而隨著技術改進，我們也更能觀察到極短時間尺度的動態訊息。

當量子點被外被光源激發而產生電子電洞對時，這些載子會經過捕捉 (capture)、鬆弛 (relaxation) 和復合 (recombination) 三個機制而發光。量子點捕捉到載子時，這些在載子會藉由聲子 (phonon) 的釋放能量，很快的從高能階鬆弛到低能階。然後才有機會復合，產生光子。鬆弛時間很快，大約在 ps 等級，而復合時間大約在 ns 等級。量子點在空間上、密度上及大小上隨機的生長方式，使其光譜產生均勻寬化 (homogeneous broadening)，而量子點的螢光的溫度特性可以由三個量測參數來研究，分別是量子點頻譜的波峰能量、強度與半高寬。

當溫度上升時，量子點頻譜的波峰能量會紅移，根據 L. Brusafferri 等人的量測<sup>[42]</sup>，其能量隨著溫度變化會呈現如圖 B1.1(a)的趨勢，在低溫時，量子點的波峰能量主要受晶格膨脹的影響，其紅移的速度根據 Varshni law，此時載子在量子點中隨意分布，到達中間溫度大約 60K 到 100K 時，因為溫度上升，載子克服了量子點的束縛，形成自由載子在量子點中重新分布，傾向往最低能階的大顆量子點發光，所以量子點紅移速度會變快，是低溫時 Varshni law 的四倍，而頻譜半高寬下降，在高溫時，電子與聲子的散射主導，紅移速度回到了 Varshni law 的機制。

W. Yang 等人<sup>[43]</sup>量測中，將量子點的時間解析螢光光譜以一個 exponential 函數，萃取其衰減時間隨溫度的變化如圖 B1.1(b)，當中的物理機制可以和螢光光譜做對照。在低溫時，因為載子沒有多餘的能量，量測到的衰減時間(decay time)為定值，就是復合時間。隨著溫度上升，進入載子重新分布的溫度，因為載子往較低能量的大顆量子點聚集，因此偵測波長為 970 nm 的衰減時間時間上升，隨著溫度在上升，非輻射復合路徑主導，螢光強度變弱，並且衰減時間下降。

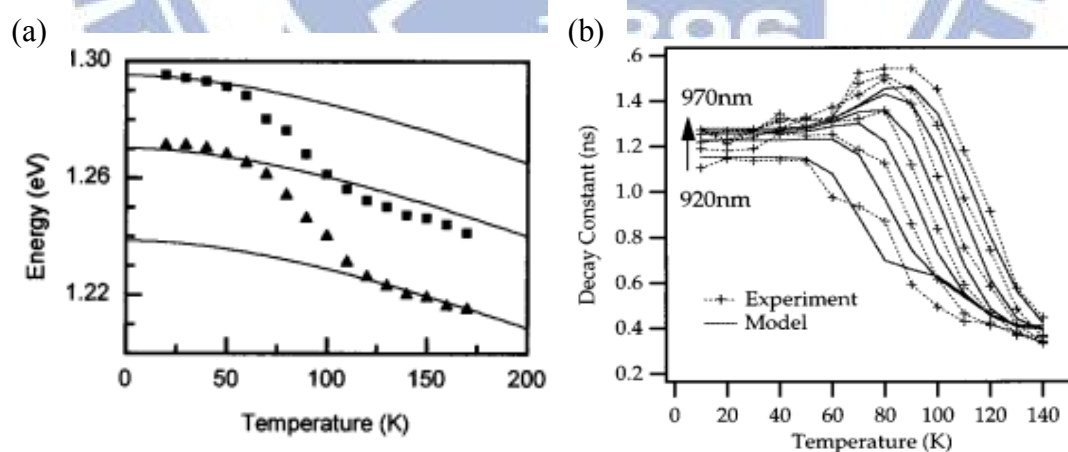


圖 B1.1 (a)量子點發光能量隨溫度變化的趨勢<sup>[42]</sup>。(b)量子點時間解析的衰減時間隨溫度變化的趨勢<sup>[43]</sup>。

近年來，B. Patton 等人<sup>[44]</sup>以 Streak Camera 的方法研究 CdSe/ZnSe 量子點的時間解析螢光光譜，如圖 B1.2(a)，縱軸以對數軸呈現，其斜率正比衰減時間的倒數，也就是衰減速率，他們的時間解析螢光光譜中，有兩段斜率，他們認為低溫時由明激子(bright exciton)主導發光，衰減時間較短，對應 15 K 的時間解螢光光譜中的第一段斜率，然而在溫度升到約 65 K 時，在量子點系統中原本不發光的暗激子(dark exciton)，藉由自旋翻轉的機制，重新填入明激子能階而形成第二個發光路徑，其衰減時間較長，對應時間解析光譜中第二段斜率，當溫度繼續增加至 100 K，量子點系統才又進入載子重新分布與非輻射復合等機制而衰減時間下降。G. Sallen 等人<sup>[45]</sup>在 CdSe/ZnSe 量子點也量到類似的非典型的溫度相依螢光光譜，如圖 B1.2(b)。

除了二六族量子點，I. Favero 等人<sup>[46]</sup>在 InAs/GaAs 量子點的溫度相依時間解析螢光光譜中，也有觀察到類似的現象，隨著溫度上升，暗激子自旋翻轉重新補充(dark exciton reloading)明激子的第二路徑主導發光，與前面圖 B1.1(b)的典型量子點單一斜率不同。因此研究這樣的物理現象有助於了解自旋翻轉機制以及自旋鬆弛時間，並達到保存自旋，做出自旋元件的目標。

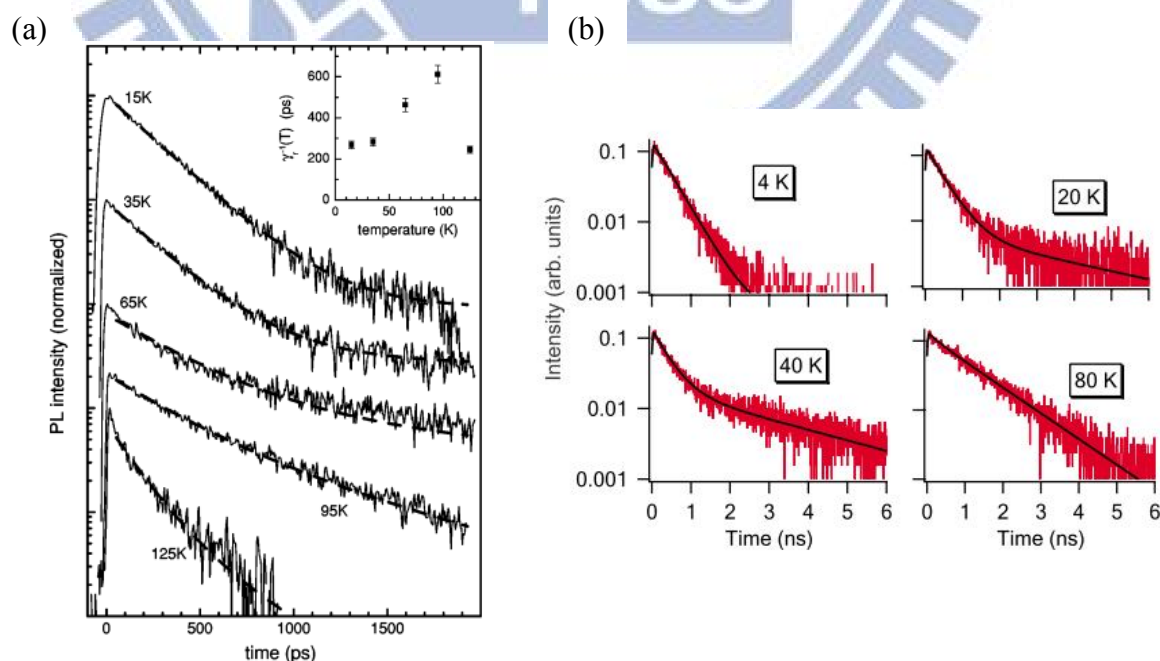


圖 B1.2 CdSe/ZnSe 量子點的時間解析螢光光譜<sup>[44][45]</sup>。

## B.2 時間解析光譜介紹與系統架設

時間相關單光子計數系統(time correlated single photon counting, TCSPC)<sup>[47][48]</sup>是一種可以對微弱且重複頻率(repetition)高的螢光做時間解析光譜的技術，而且有數十 ps 的時間解析能力。偵測螢光時，控制單一發雷射脈衝(pulse)只對應到單一個螢光光子，或是沒有螢光光子的條件進行，如圖 B2.1 所示。鎖定特定的螢光波長之後，偵測器會針對單個光子出現的時間與對應的激發脈衝的時間差作準確量測，並且累積多次週期性的訊號而得到光子出現的機率分布，如圖 B2.2，我們會對此分布進行指數函數擬合，得到衰減時間。

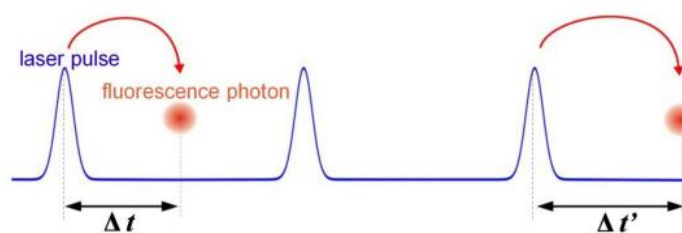


圖 B2.1 TCSPC 的操作原理[47]。

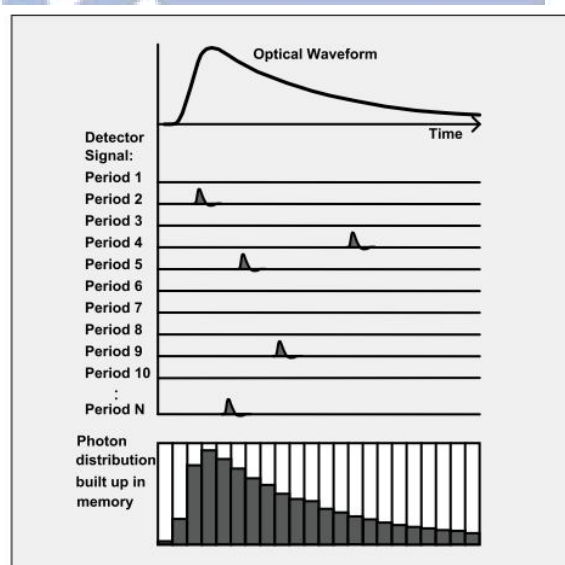


圖 B2.2 TCSPC 的統計過程示意圖[48]。

光激發螢光光譜量測系統之實驗架設如圖 B2.3。紅色線代表激發樣品的雷射光，黃色線代表樣品的螢光。我們使用的激發光源為 PicoQuant 的二極體雷射，波長為 780 nm，利用反射鏡(mirror)以及透鏡(lens)將雷射光聚焦在低溫致冷器(cyrostat)上的樣品，為了降低雜訊，我們使用光阻斷器(chopper)和鎖相放大器(lock-in amplifier)，雷射激發樣品產生電子電洞對復合發出螢光，螢光會先經由透鏡散成平行光後，再透過另一面透鏡將樣品發出的螢光聚焦進光譜儀的狹縫中，經過光譜儀內的光柵(grating)分光後，再由連接在光譜儀側面出口端的 InGaAs 偵測器接收訊號，並且將訊號傳到電腦後便可得到光激發螢光光譜。

當我們切換為時間解析螢光光譜時，我們停止使用鎖相放大器，選定要量測的波長後，將光譜儀出口改為正面出口，此時光訊號改由光電倍增管(photomultiplier, PMT)偵測，經由外部訊號放大裝置處理，最後送到 TCSPC 卡中。作為激發源的雷射同步訊號(SYNC)也要與 TCSPC 卡連接，如此一來，經過多次週期的計數，我們就可以得到如圖 B2.2 的時間與螢光強度的統計圖。

我們的系統解析度為 300 ps，雖然不足以量測載子的鬆弛時間，但對電子電洞復合時間而言是足夠的，故升起(rising)的部分受限於系統的解析度，而衰落(decay)的部分才具有比較意義，我們分析數據的方式是用兩個指數函數和擬合，如式(B2-1)

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (\text{B2-1})$$

擬合所得的結果，我們將較小的衰減時間當作  $\tau_1$ ，對應的係數為  $A_1$ ，而大的衰減時間當作  $\tau_2$ ，對應的係數為  $A_2$ 。

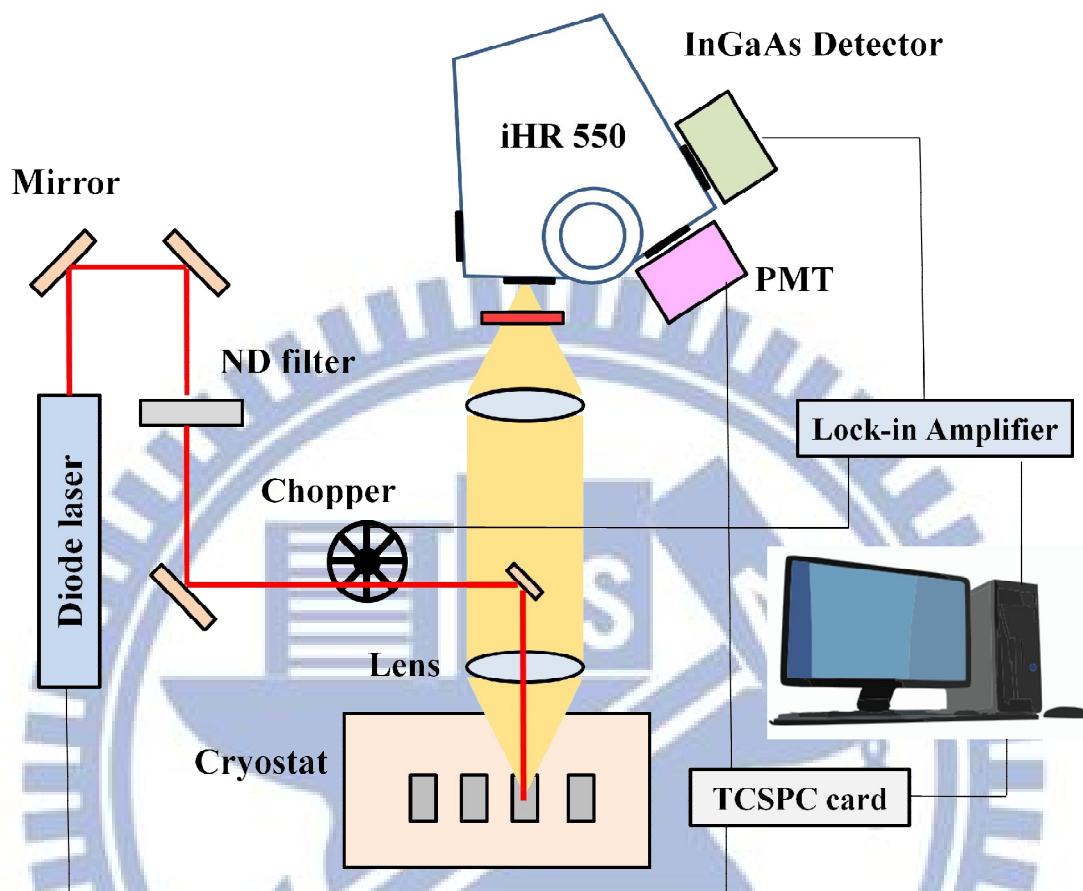


圖 B2.3 光激發螢光光譜與時間解析螢光光譜量測系統架設圖。

### B.3 樣品結構

本實驗中所使用的樣品是利用分子束磊晶系統來成長。樣品編號為 Lm3595 和 Lm3530，其結構如圖 B3.1 所示，我們在(1 0 0) 的 SI GaAs 基板上，先成長 10 nm 的 n-GaAs 緩衝層，可使表面平坦並減少基板缺陷的影響，Stranski-Krastanow 自組裝的 InAs 量子點，上下都以 GaAs 和做為侷限載子用途的 GaAs/AlGaAs superlattice 包覆，最後覆蓋一層 50 nm 的 undoped GaAs 當覆蓋層，並在上面成長觀察表面形貌的量子點。

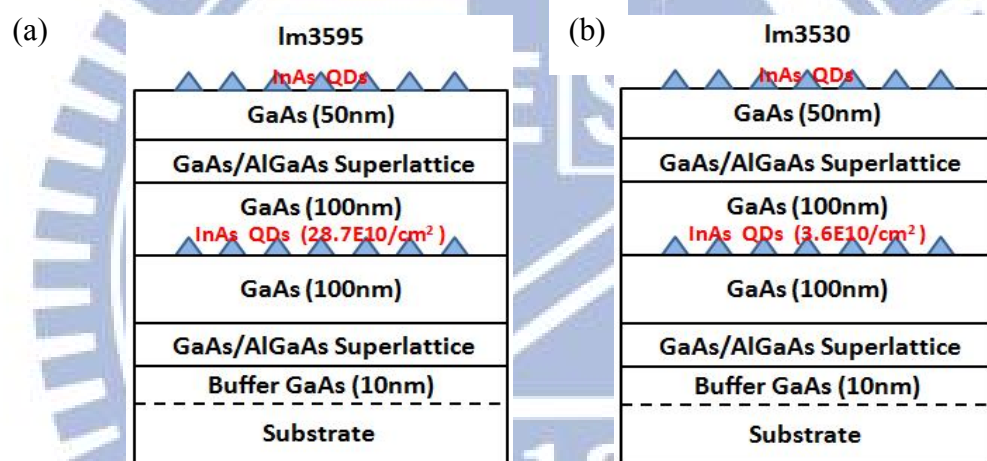


圖 B3.1 (a)Lm3595 與(b)Lm3530 樣品結構圖。

## B.4 實驗結果與討論

### 溫度相依

我們以低功率雷射的二極體雷射(波長 780 nm),量測樣品 Lm3595 與 Lm3530 的時間解析螢光光譜,如圖 B4.1(a)和圖 B4.2(a)所示,縱軸為強度的對數軸,故斜率正比衰減時間的倒數,也就是衰減速率,利用式(1)的方程式去擬合,萃取出衰減時間 $\tau_1$ 、 $\tau_2$ ,和 $A_2$ 比例常數( $=A_2/(A_1+A_2)$ ),並將其與溫度作圖,如圖 B4.1(b)和圖 B4.2(b)。我們發現低溫時,時間解析光譜有兩段斜率,隨著溫度上升到 85K 時,衰減時間較小的 $\tau_1$ 項逐漸被較大的 $\tau_2$ 項給取代,在溫度為 60 K 時, $\tau_2$ 項取代 $\tau_1$ 項,時間解析光譜為單一斜率的情形。因此在圖 B4.1(b)和圖 B4.2(b)中,在 60 K 的地方有 $\tau_1$ 極值。

我們認為 $\tau_1$ 隨著溫度上升,到了 60 K 的最大值後,再下降的趨勢,不是因為載子在量子點中重新分布所造成的,在量測結果中,螢光光譜的半高寬分布並沒有明顯變化,並且在兩片樣品中,由 35 K 到 60 K 的過程, $\tau_1$ 分別由 1.102 ns 上升到 11.08 ns (Lm3595)以及 0.669 ns 上升到 7.604 ns(Lm3530),根據之前的文獻,若是載子重新分布主導的話,時間常數的上升量太大了。



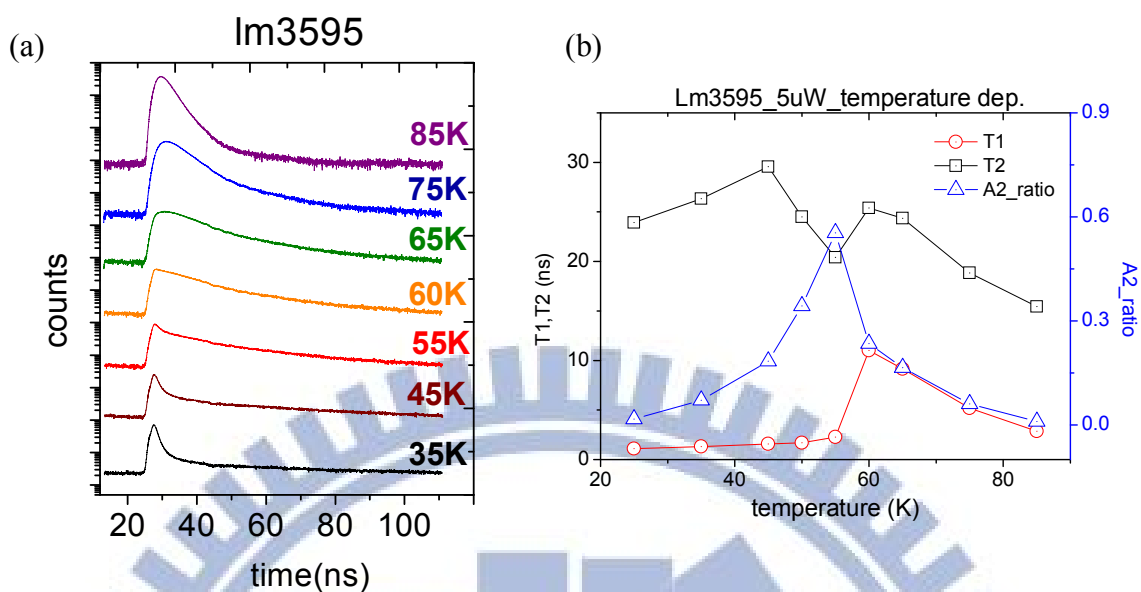


圖 B4.1 (a)樣品 Lm3595 時間解析螢光光譜，(b)衰減時間  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  和  $A_2$  比例常數對溫度關係圖。

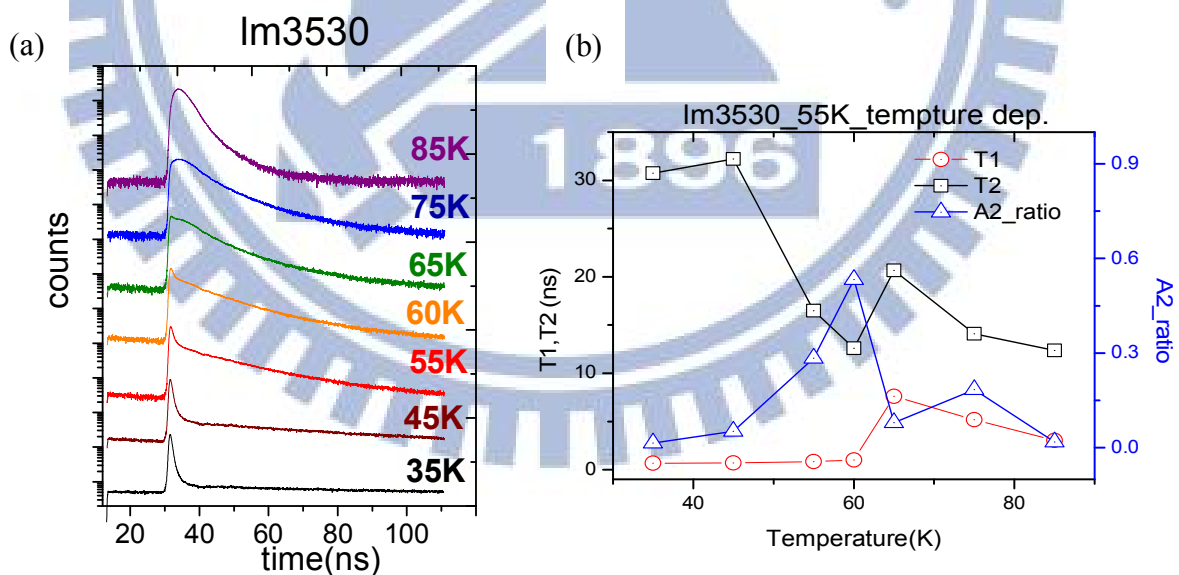


圖 B4.2 (a)樣品 Lm3530 時間解析螢光光譜，(b)衰減時間  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  和  $A_2$  比例常數對溫度關係圖。

## B.5 三能階系統載子動態模型

量子點中電子自旋角動量為 $\pm 1/2$ ，重電洞自旋角動量為 $\pm 3/2$ ，因為量子點中的形狀或其他的不對稱性影響，產生電子電洞的交換作用，使其形成了電子電洞自旋方向相反，角動量和為 $\pm 1$ 的明激子(bright exciton)，以及電子電洞自旋方向相同，角動量和為 $\pm 2$ 的暗激子(dark exciton)，明激子因為角動量和為 $\pm 1$ 可以和光子耦合發出左右旋光，是可以發光的能階，而暗激子則是角動量和無法和光子耦合，不能發光的能階。

根據前面介紹的文獻，我們了解時間解析光譜中，兩段斜率的產生起因於隨著溫度上升，原本不會發光的暗激子，與聲子交互作用產生自旋的翻轉而成為明激子發光，要描述這樣的現象我們可以利用簡單的三能階系統，其對應載子的路徑圖如圖 B5.1 所示， $n_B$ 、 $n_D$  代表明激子能階與暗激子能階的載子佔據數目，兩個能階之間差距的能量為 $\Delta E$ ，明激子會因為自旋翻轉而變成暗激子(transition rate 為 $\gamma_{BD}$ )，以及複合發光形成光子(transition rate 為 $\gamma_r$ )而消耗，但是暗激子透過自旋翻轉而補充明激子(transition rate 為 $\gamma_{DB}$ )，寫出相對應的速率方程式如式

(B2-2)

$$\frac{dn_B}{dt} = -(\gamma_{BD} + \gamma_r)n_B + \gamma_{DB}n_D, \quad \frac{dn_D}{dt} = \gamma_{BD}n_B - \gamma_{DB}n_D \quad (\text{B2-2})$$

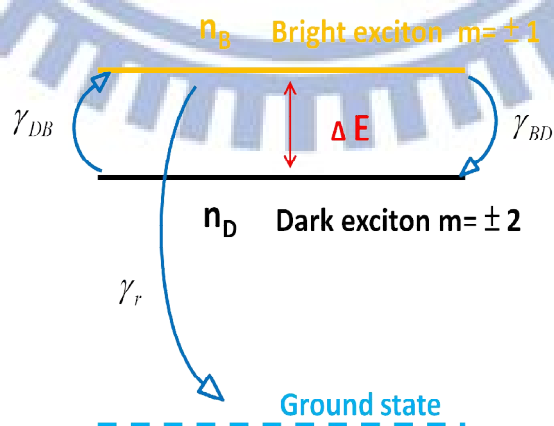


圖 B5.1 三能階系統與載子路徑示意圖。

我們去解式(B2-2)的速率方程式，詳細的計算過程如附錄，得到的明激子佔據數目與時間的變化如式(B2-3)

$$n_B(t) = A_1 \exp(-\gamma_1 t) + A_2 \exp(-\gamma_2 t) \quad (\text{B2-3})$$

其中的衰減速率  $\gamma_1$  和  $\gamma_2$  以及其所對應的係數  $A_1$  和  $A_2$  寫成如下表示

$$\gamma_{1,2} = \frac{1}{2}(\gamma_r + \gamma_{BD} + \gamma_{DB}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{\gamma_r^2 + 2\gamma_r(\gamma_{BD} - \gamma_{DB}) + (\gamma_{BD} + \gamma_{DB})^2} \quad (\text{B2-4})$$

$$A_{1,2} = \pm \left\{ \frac{\gamma_{1,2} - \gamma_{DB}}{\gamma_1 - \gamma_2} \right\} N_B(0) \mp \left\{ \frac{\gamma_{DB}}{\gamma_1 - \gamma_2} \right\} N_D(0) \quad (\text{B2-5})$$

自旋翻轉是透過和 acoustic phonon 的交互作用，因此暗激子與明激子的翻轉速率正比於 acoustic phonon 的數目

$$\gamma_{DB} = 1/\tau_{DB} = N_B(\Delta E)/\tau_{zero}, \quad \gamma_{BD} = 1/\tau_{BD} = (N_B(\Delta E) + 1)/\tau_{zero} \quad (\text{B2-6})$$

當中  $N_B(\Delta E)$  為波茲曼分布常數

$$N_B(\Delta E) = \frac{1}{\exp(\Delta E/k_B T) - 1} \quad (\text{B2-7})$$

因此暗激子與明激子之間的翻轉速率會有關係如式

$$\gamma_{BD} = \gamma_{DB} \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (\text{B2-8})$$

當中的  $\Delta E$  為明激子與暗激子之間的能量差，大約 30 到 300ueV，而  $k_B$  微波茲曼常數，其值為 86ueV/K，因此隨著溫度上升，我們可以假設  $\Delta E \ll k_B T$ ，而使得  $\gamma_{BD} \cong \gamma_{DB}$ ，我們將其統一寫成  $\gamma_{BD}$ ，並且假設在第一發脈衝雷射激發時，所產生的明激子和暗激子的比例為 0.5 比 0.5，因此我們在這兩個假設下改寫式

(B2-4)(B2-5)

$$\gamma_{1,2} = \frac{1}{2}(\gamma_r + 2\gamma_{BD}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{\gamma_r^2 + 4\gamma_{BD}^2} \quad (\text{B2-9})$$

$$A_1 = \frac{1}{2}\left(\frac{\gamma_1 - 2\gamma_{BD}}{\gamma_1 - \gamma_2}\right), \quad A_2 = \frac{1}{2}\left(\frac{2\gamma_{BD} - \gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2}\right) \quad (\text{B2-10})$$

接著我們探討低溫與高溫下的兩個情形：

**(1) 低溫時**( $\gamma_r \gg \gamma_{BD}$ )

在低溫下，缺少 acoustic phonon 自旋翻轉的速率會比較慢，所需要的時間比較長，屬於  $\gamma_r \gg \gamma_{BD}$  的情形，式(B2-9)和式(B2-10)可以改寫成

$$\gamma_1 \cong \gamma_r + \gamma_{BD}, \quad \gamma_2 \cong \gamma_{BD}$$

$$A_1 \cong \frac{1}{2} \left( \frac{\gamma_r + \gamma_{BD} - 2\gamma_{BD}}{\gamma_r} \right) \cong 0.5, \quad A_2 \cong \frac{1}{2} \left( \frac{2\gamma_{BD} - \gamma_{BD}}{\gamma_r} \right) \cong 0$$

因此在低溫之下，我們量到的時間解析光譜對應到衰減速率為  $\gamma_r + \gamma_{BD}$ 。

**(2) 高溫時**( $\gamma_{BD} \gg \gamma_r$ )

在高溫下，因為有 acoustic phonon 的幫助，自旋翻轉的速率會變快，甚至比複合速率還快，屬於  $\gamma_{BD} \gg \gamma_r$  的情形，式(9)和式(10)可以改寫成

$$\gamma_1 \cong \frac{1}{2} \gamma_r + 2\gamma_{BD}, \quad \gamma_2 \cong \frac{1}{2} \gamma_r$$

$$A_1 \cong \frac{1}{2} \left( \frac{\frac{1}{2} \gamma_r}{2\gamma_{BD}} \right) \cong 0, \quad A_2 \cong \frac{1}{2} \left( \frac{2\gamma_{BD} - \frac{1}{2} \gamma_r}{2\gamma_r} \right) \cong 0.5$$

因此在高溫下，我們會量到時間解析光譜對應到衰減速率為  $\frac{1}{2} \gamma_r$ 。

由上面簡單的三能階系統中，我們可以發現在低溫時量到的  $A_1$  項，衰減速率為  $\gamma_r + \gamma_{BD}$ ，到高溫時，被  $A_2$  項取代，衰減速率變成  $\frac{1}{2} \gamma_r$ ，這意味著高溫時量到的衰減時間大約為低溫時的兩倍，符合 T. Kümmell 等人<sup>[49]</sup>的實驗結果，如圖 B5.2，他們量測 CdSe/ZnSe 量子點，在低溫時  $\tau_{7K,fast} = 0.65 \text{ ns}$ ， $\tau_{7K,slow} = 50 \text{ ns}$ ，室溫下量測  $\tau_{300K} = 1.3 \text{ ns}$ ，為  $\tau_{7K,fast}$  的兩倍。我們參考 T. Kümmell 文獻中所用的參數，如表 B5.1，以式(B2-4)(B2-5)計算，其結果如圖 B5.3 所示，隨著溫度上升到室溫， $A_1$  和  $A_2$  係數交叉，代表在室溫時由  $A_2$  項主導，其比例常數為 0.8，對應衰減時間  $\tau_2$  值為 1.6 ns，約為低溫主導的  $\tau_r$  的兩倍。

$\tau_r$ (ns)	$\Delta E$ (ueV)	$\tau_{zero}$ (ns)	$n_B$	$n_D$
0.65	1800	6	0.5	0.5

表 B5.2 CdSe/ZnSe 量子點參數表[49]。

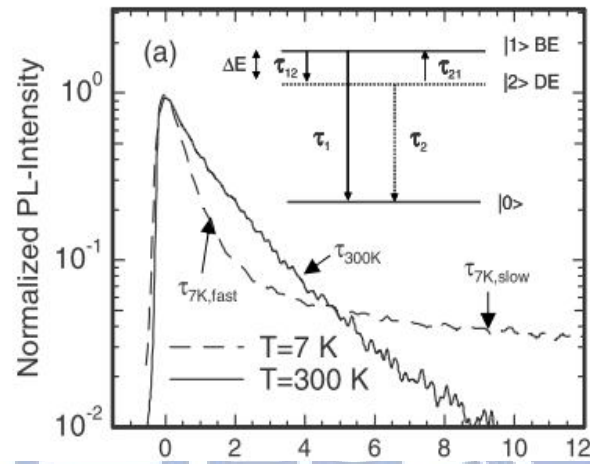


圖 B5.2 7 K 與 300 K 的時間解析螢光光譜圖[49]。

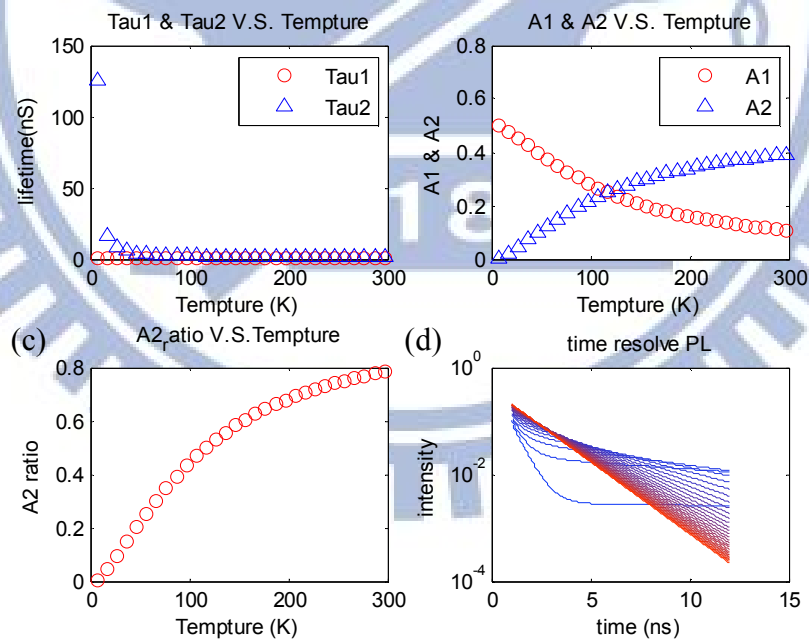


圖 B5.3 CdSe/ZnSe 量子點三能階系統模擬結果。(a)  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  隨溫度變化，(b)  $A_1$ 、 $A_2$  隨溫度變化，(c)  $A_2$  比例常數隨溫度變化，(d) 時間解析光譜模擬圖。

在時間解析光譜中，我們也量到了兩段斜率的情形，並且隨著溫度上升，衰減時間較大的第二段逐漸取代了第一段，但是和 T. Kümmell 等人的結果比較，主要有兩個不同的地方：(1) 發生取代的溫度，我們的樣品發生衰減時間較大的第二段取代第一段在 60 K 左右，不同於 T. Kümmell 等人較高溫的取代溫度。(2) 我們的兩片樣品中，由 35 K 到 60 K 的過程， $\tau_1$  分別由 1.102 ns 上升到 11.08 ns (Lm3595) 以及 0.669 ns 上升到 7.604 ns (Lm3530)，60 K 的衰減時間是低溫 35 K 的 11 倍，不同於 T. Kümmell 的 2 倍。

我們的量子點是 InAs/GaAs 量子點，使用的參數參考文獻[46]，如表 B5.2，我們以式(7)(8)模擬  $n_B$  和  $n_D$  的比例為 0.5 : 0.5 和 0.1 : 0.9 的兩種情形，其結果如圖 B5.4 與圖 B5.5 所示。在  $n_B$  和  $n_D$  的比例為 0.5 : 0.5 的情形，隨溫度由 10 K 上升到 80 K， $\tau_2$  下降為 12.89 ns，但是  $A_1$  和  $A_2$  係數沒有交叉， $A_2$  的比例也只上升到 0.09，沒有發生取代，在時間解析光譜上，依舊還是兩段斜率。另外一個情形， $n_B$  和  $n_D$  的比例為 0.1 : 0.9 時，溫度由 10 K 上升到 80 K 時， $\tau_2$  下降為 12.89 ns，但是因為很高的暗激子比例， $A_1$  和  $A_2$  係數在 60 K 左右交叉， $A_2$  的比例在 80 K 為 0.75，這代表衰減時間為  $\tau_2$  的  $A_2$  項，取代了衰減時間為  $\tau_1$  的  $A_1$  項，故在 80 K 時，時間解析光譜上呈現單一斜率，大於 11 倍  $\tau_r$  的衰減時間會被量測到。

因此，我們的兩片樣品，透過簡單的三能階模型，起始的的佔據比例為 0.1 : 0.9 的情形較符合我們樣品量測結果，和眾多文獻中假設  $n_B$  和  $n_D$  的比例為 0.5 : 0.5 有很大的不同。

$\tau_r$ (ns)	$\Delta E$ (ueV)	$\tau_{zero}$ (ns)	$n_B$	$n_D$
1	200	400	0.5 (0.1)	0.5 (0.9)

表 B5.2 InAs/GaAs 量子點參數表[46]。

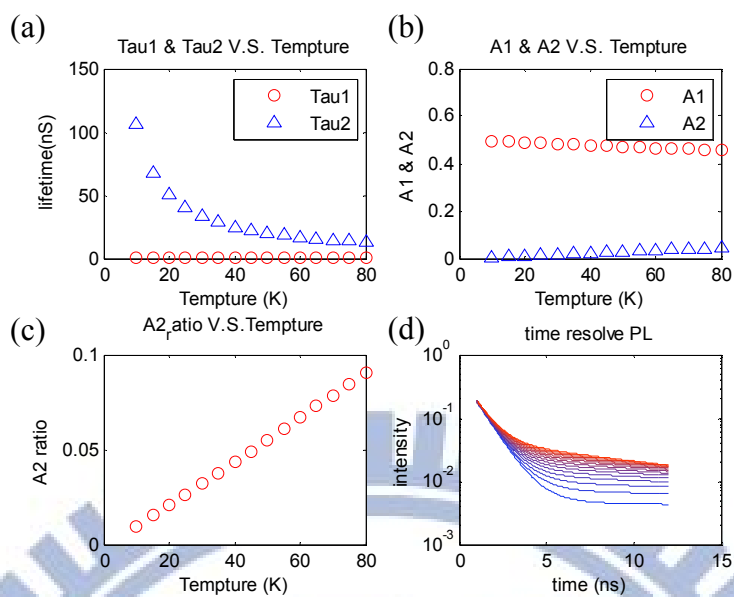


圖 B5.4 InAs/GaAs 量子點三能階系統初始條件為 0.5 : 0.5 的模擬結果。(a)  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  隨溫度變化，(b)  $A_1$ 、 $A_2$  隨溫度變化，(c)  $A_2$  比例常數隨溫度變化，(d) 時間解析光譜模擬圖。

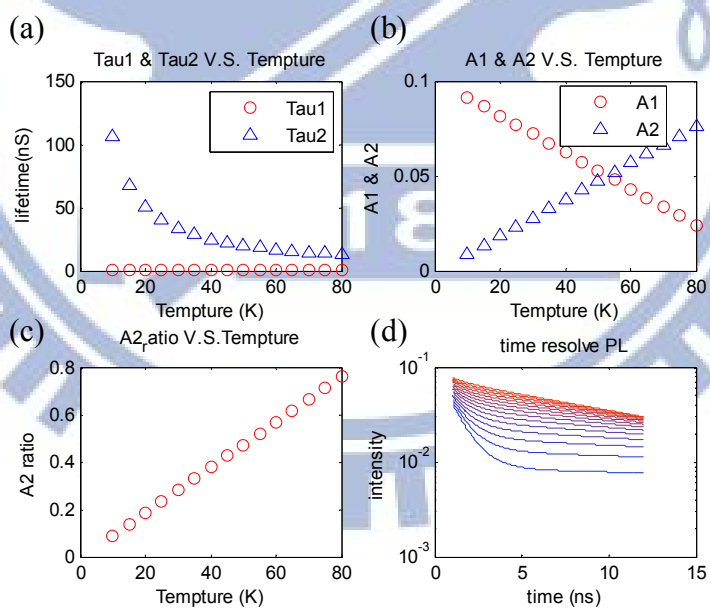


圖 B5.5 InAs/GaAs 量子點三能階系統初始條件為 0.1 : 0.9 的模擬結果。(a)  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  隨溫度變化，(b)  $A_1$ 、 $A_2$  隨溫度變化，(c)  $A_2$  比例常數隨溫度變化，(d) 時間解析光譜模擬圖。

## 熱退火相依

我們將樣品 Lm3595 進行快速熱退火(rapid thermal annealing, RTA)處理，樣品放置在爐管中，以 20 秒升至設定溫度，接著維持設定溫度 30 秒後讓樣品降溫。我們使用 600 °C、720 °C 和 740 °C 三種 RTA 溫度，包含沒有 RTA 處理的樣品，共四個樣品的光激發螢光光譜如圖 B5.6，RTA 溫度與頻譜峰值紀錄如表 B5.3，量子點經過 600 °C 的 RTA 處理後，波長位置沒有太大的變化，但是更高的 720 °C 和 740 °C 處理後，量子點螢光光譜出現了明顯的藍移，並且半高寬下降的趨勢，這是由於高溫時量子點介面的銻原子和鎘原子重新混和(interdiffusion)，量子點的尺寸與成分發生改變導致的。

不同 RTA 溫度樣品的時間解析螢光光譜量測如圖 B5.7 所示，以式(1)萃取其衰減時間  $\tau_1$  和  $\tau_2$ ，以及對應的係數  $A_1$  和  $A_2$ ，將  $\tau_1$  和  $\tau_2$  與  $A_2$  比例對溫度作圖，如圖 B5.8，與沒有經過 RTA 的樣品做對照，我們發現  $A_2$  比例最大值發生的溫度隨著 RTA 溫度升高而下降，並且  $\tau_2$  與  $A_2$  比例隨著發光波長藍移呈現下降的趨勢，因此衰減時間取代的現象有發光波長的喜好範圍。

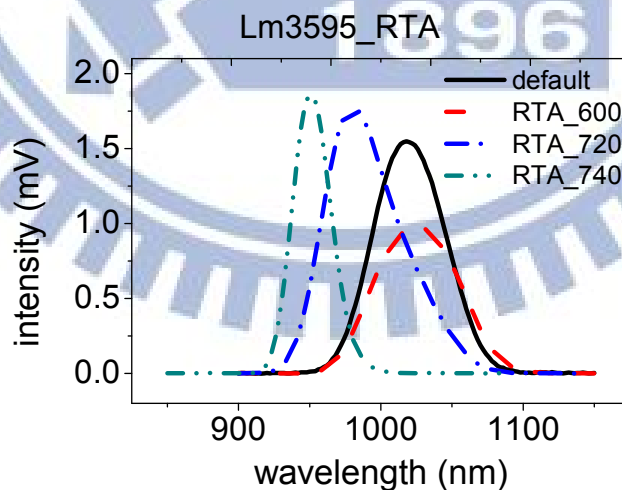


圖 B5.6 樣品 Lm3595 經過 RTA 處理後的螢光光譜。



Temperature( $^{\circ}\text{C}$ )	original	600	720	740
Wavelength(nm)	1020	1024	980	952

表 B5.3 樣品 Lm3595，RTA 溫度與螢光光譜波峰能量。

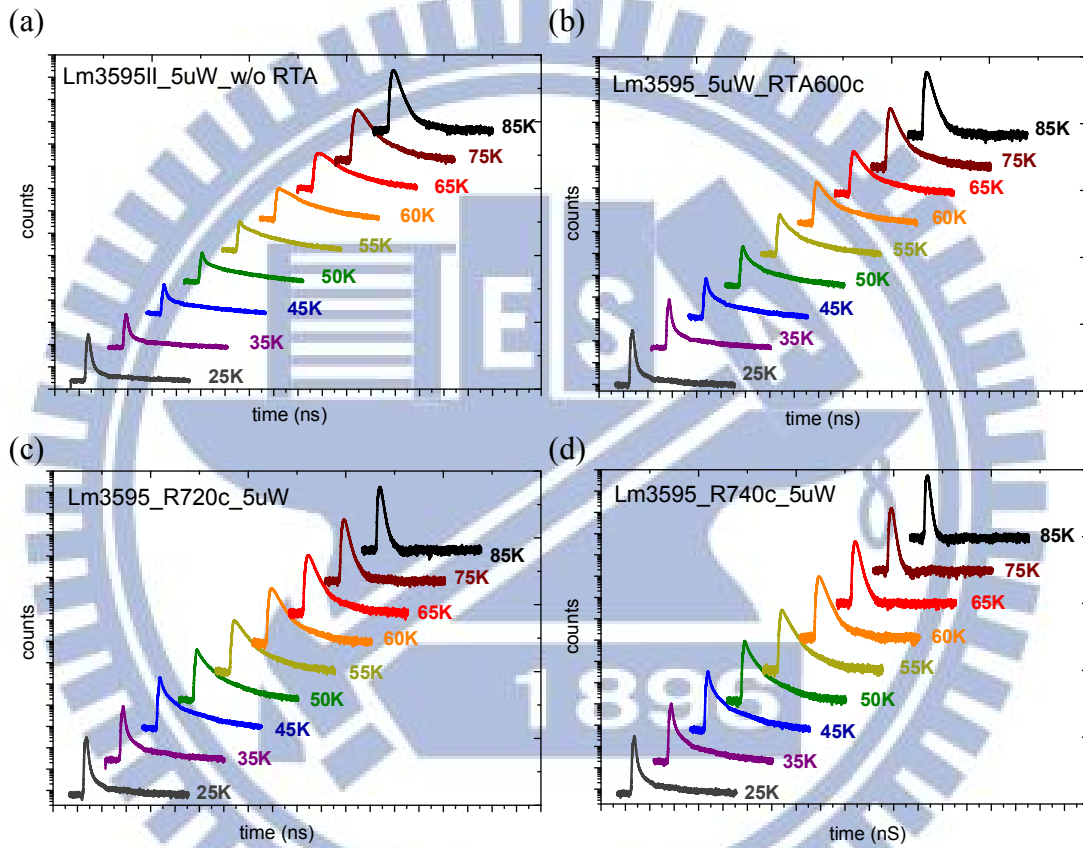


圖 B5.7 樣品 Lm3595(a)未經 RTA 處理，(b)RTA 溫度  $600^{\circ}\text{C}$ ，(c) RTA 溫度  $720^{\circ}\text{C}$ ，(d) RTA 溫度  $740^{\circ}\text{C}$  的時間解析螢光光譜。

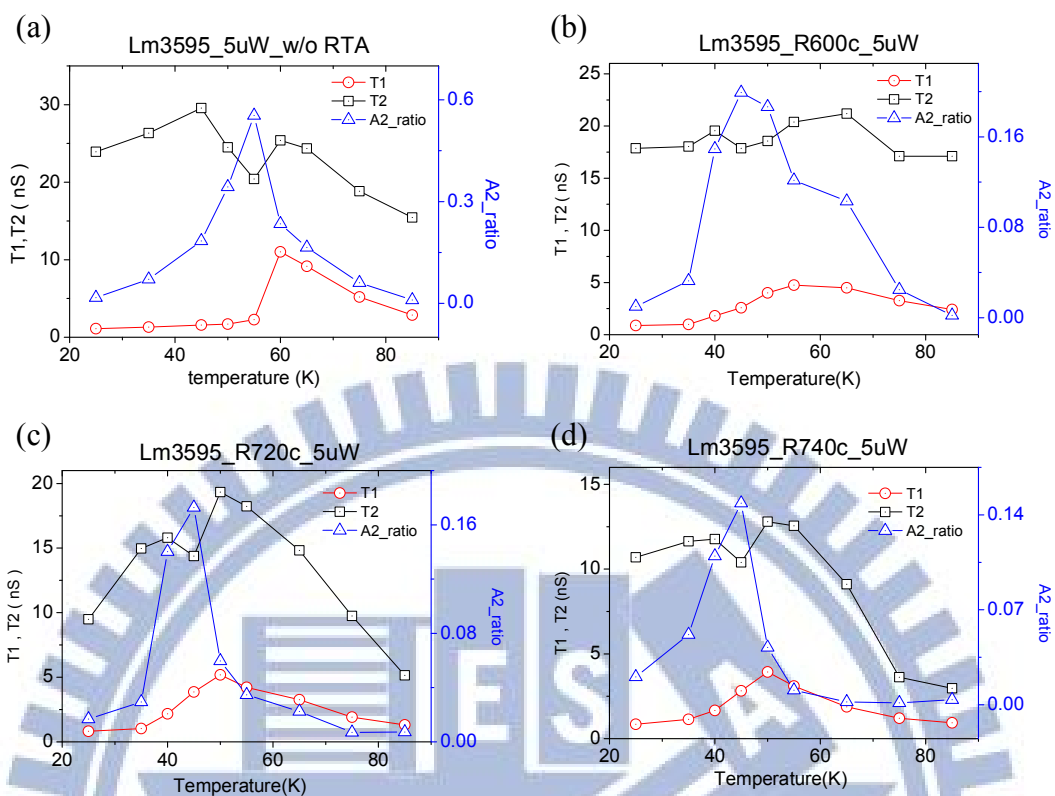


圖 B5.8 樣品 Lm3595(a)未經 RTA 處理，(b)RTA 溫度 600 °C，(c) RTA 溫度 720 °C，(d) RTA 溫度 740 °C 衰減時間和比例常數對溫度關係。

## B.6 結論

我們在銻化鎘/砷化鎘量子點上觀察到非典型的溫度相依時間解析螢光光譜，隨著溫度上升，原本較短的衰減時間逐漸被較長衰減時間給取代，我們認為較長衰減時間的第二個發光路徑，來自量子點系統中原本不發光的暗激子，藉由自旋翻轉的機制，重新填入明激子能階而形成，並且以三能階系統的速率方程式描述這樣的現象，發現我們量測結果建立在不平衡的明激子與暗激子的佔據比例上。

將樣品以不同 RTA 溫度處理並量測時間解析螢光光譜，我們發現  $A_2$  比例最大值發生的溫度隨著 RTA 溫度升高而下降，並且  $\tau_2$  與  $A_2$  比例隨著 RTA 溫度升高，發光波長藍移而呈現下降的趨勢，推斷衰減時間取代的現象有發光波長的喜好範圍。



## B.7 計算過程

我們將要解的速率方程寫成如下的線性方程組

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} n_B \\ n_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\gamma_r - \gamma_{BD} & \gamma_{DB} \\ \gamma_{BD} & -\gamma_{DB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_B \\ n_D \end{pmatrix}$$

可以將其看成特徵值問題，特徵多項式為

$$(-\gamma_r - \gamma_{BD} - \lambda)(-\gamma_{DB} - \lambda) - \gamma_{BD}\gamma_{DB} = 0$$

整理多項式可得

$$\lambda^2 + \lambda(\gamma_{BD} + \gamma_r + \gamma_{DB}) + \gamma_{DB}(\gamma_r + \gamma_{BD}) - \gamma_{BD}\gamma_{DB} = 0$$

二次項求解，可知其兩個特徵值為

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} \left[ -(\gamma_{BD} + \gamma_r + \gamma_{DB}) \pm \sqrt{(\gamma_{BD} + \gamma_r + \gamma_{DB})^2 - 4\gamma_{DB}\gamma_r} \right]$$

接著以特徵值求特徵向量，為了簡化計算過程，定義  $W = (\gamma_{BD} + \gamma_r + \gamma_{DB})^2 - 4\gamma_{DB}\gamma_r$

$$\begin{pmatrix} -\gamma_r - \gamma_{BD} & \gamma_{DB} \\ \gamma_{BD} & -\gamma_{DB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_B \\ n_D \end{pmatrix} = \lambda_{\pm} \begin{pmatrix} n_B \\ n_D \end{pmatrix}$$

(1) 對於  $\lambda_+$  的情形，由  $\lambda_+ = \frac{1}{2} \left[ -(\gamma_{BD} + \gamma_r + \gamma_{DB}) + \sqrt{W} \right]$

$$(-\gamma_r - \gamma_{BD})n_B + \gamma_{DB}n_D = \left( -\frac{1}{2}\gamma_{DB} - \frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} + \frac{1}{2}\sqrt{W} \right)n_B$$

$$\left( +\frac{1}{2}\gamma_{DB} - \frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} - \frac{1}{2}\sqrt{W} \right)n_B = -\gamma_{DB}n_D$$

$$\gamma_{BD}n_B - \gamma_{DB}n_D = \left( -\frac{1}{2}\gamma_{DB} - \frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} + \frac{1}{2}\sqrt{W} \right)n_D$$

$$\gamma_{BD}n_B = \left( +\frac{1}{2}\gamma_{DB} - \frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} + \frac{1}{2}\sqrt{W} \right)n_D$$

因此，可知特徵向量

$$k_1 \begin{bmatrix} -\gamma_{DB} \\ -\frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} + \frac{1}{2}\gamma_{DB} - \frac{1}{2}\sqrt{W} \end{bmatrix} e^{\lambda_+ t}$$

(2) 對於  $\lambda_-$  的情形， $\lambda_- = \frac{1}{2}[-(\gamma_{BD} + \gamma_r + \gamma_{DB}) - \sqrt{W}]$

$$(-\gamma_r - \gamma_{BD})n_B + \gamma_{DB}n_D = \left(-\frac{1}{2}\gamma_{DB} - \frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} - \frac{1}{2}\sqrt{W}\right)n_B$$

$$\left(+\frac{1}{2}\gamma_{DB} - \frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} + \frac{1}{2}\sqrt{W}\right)n_B = -\gamma_{DB}n_D$$

$$\gamma_{BD}n_B - \gamma_{DB}n_D = \left(-\frac{1}{2}\gamma_{DB} - \frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} - \frac{1}{2}\sqrt{W}\right)n_D$$

$$\gamma_{BD}n_B = \left(+\frac{1}{2}\gamma_{DB} - \frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} - \frac{1}{2}\sqrt{W}\right)n_D$$

因此，可知特徵向量

$$k_2 \begin{bmatrix} -\gamma_{DB} \\ -\frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} + \frac{1}{2}\gamma_{DB} + \frac{1}{2}\sqrt{W} \end{bmatrix} e^{\lambda_- t}$$

由此可知速率方程組的解的形式為

$$\begin{bmatrix} n_B(t) \\ n_D(t) \end{bmatrix} = k_1 \begin{bmatrix} -\gamma_{DB} \\ -\frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} + \frac{1}{2}\gamma_{DB} - \frac{1}{2}\sqrt{W} \end{bmatrix} e^{\lambda_+ t} + k_2 \begin{bmatrix} -\gamma_{DB} \\ -\frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} + \frac{1}{2}\gamma_{DB} + \frac{1}{2}\sqrt{W} \end{bmatrix} e^{\lambda_- t}$$

初始條件  $t=0$  時，兩個態的佔據狀態為  $\begin{bmatrix} n_B(0) \\ n_D(0) \end{bmatrix}$ ，代入上式

$$n_B(0) = -\gamma_{DB}(k_1 + k_2)$$

$$n_D(0) = \left(-\frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} + \frac{1}{2}\gamma_{DB}\right)(k_1 + k_2) - \frac{1}{2}\sqrt{W}(k_1 - k_2)$$

將  $n_B(0)$  式乘上  $\left(-\frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} + \frac{1}{2}\gamma_{DB}\right)$ ， $n_D(0)$  是乘上  $-\gamma_{DB}$

$$\left(-\frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} + \frac{1}{2}\gamma_{DB}\right)n_B(0) = -\gamma_{DB}\left(-\frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} + \frac{1}{2}\gamma_{DB}\right)(k_1 + k_2)$$

$$-\gamma_{DB}n_D(0) = -\gamma_{DB}\left(-\frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} + \frac{1}{2}\gamma_{DB}\right)(k_1 + k_2) + \gamma_{DB}\frac{1}{2}\sqrt{W}(k_1 - k_2)$$

兩式相減，得到  $k_1 - k_2$

$$-\gamma_{DB}n_D(0) - \left(-\frac{1}{2}\gamma_r - \frac{1}{2}\gamma_{BD} + \frac{1}{2}\gamma_{DB}\right)n_B(0) = \gamma_{DB} \frac{1}{2}\sqrt{W}(k_1 - k_2)$$

故可得  $k_1$  和  $k_2$  的二元一次方程式

$$k_1 - k_2 = \frac{1}{\sqrt{W}} \frac{2}{\gamma_{DB}} \left[ \left( \frac{1}{2}\gamma_r + \frac{1}{2}\gamma_{BD} - \frac{1}{2}\gamma_{DB} \right) n_B(0) - \gamma_{DB}n_D(0) \right]$$

$$k_1 + k_2 = -\frac{1}{\gamma_{DB}}n_B(0)$$

其解為

$$k_1 = \left[ \frac{1}{\sqrt{W}} \frac{1}{\gamma_{DB}} \left( \frac{1}{2}\gamma_r + \frac{1}{2}\gamma_{BD} - \frac{1}{2}\gamma_{DB} \right) - \frac{1}{2} \frac{1}{\gamma_{DB}} \right] n_B(0) - \frac{1}{\sqrt{W}}n_D(0)$$

$$k_2 = \left[ \frac{-1}{\sqrt{W}} \frac{1}{\gamma_{DB}} \left( \frac{1}{2}\gamma_r + \frac{1}{2}\gamma_{BD} - \frac{1}{2}\gamma_{DB} \right) - \frac{1}{2} \frac{1}{\gamma_{DB}} \right] n_B(0) + \frac{1}{\sqrt{W}}n_D(0)$$

代回原式， $n_B(t) = -\gamma_{DB}k_1e^{\lambda_1 t} - \gamma_{DB}k_2e^{\lambda_2 t} \equiv A_1e^{-\gamma_1 t} + A_2e^{-\gamma_2 t}$

當中的係數  $A_1$ 、 $A_2$ ，與衰減速率  $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$  為

$$\gamma_1 = \frac{1}{2}(\gamma_{BD} + \gamma_r + \gamma_{DB} + \sqrt{W})$$

$$A_1 = \left[ \frac{(\gamma_r + \gamma_{BD} - \gamma_{DB})}{2\sqrt{W}} + \frac{1}{2} \right] n_B(0) - \left[ \frac{\gamma_{DB}}{\sqrt{W}} \right] n_D(0)$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{2}(\gamma_{BD} + \gamma_r + \gamma_{DB} - \sqrt{W})$$

$$A_2 = \left[ \frac{(-\gamma_r - \gamma_{BD} + \gamma_{DB})}{2\sqrt{W}} + \frac{1}{2} \right] n_B(0) + \left[ \frac{\gamma_{DB}}{\sqrt{W}} \right] n_D(0)$$

為了進一步簡化式子，利用  $\sqrt{W}$  和  $\gamma_1$  與  $\gamma_2$  的關係

$$\sqrt{W} = \gamma_1 - \gamma_2 = 2\gamma_1 - \gamma_r - \gamma_{BD} - \gamma_{DB} = -2\gamma_2 + \gamma_r + \gamma_{BD} + \gamma_{DB}$$

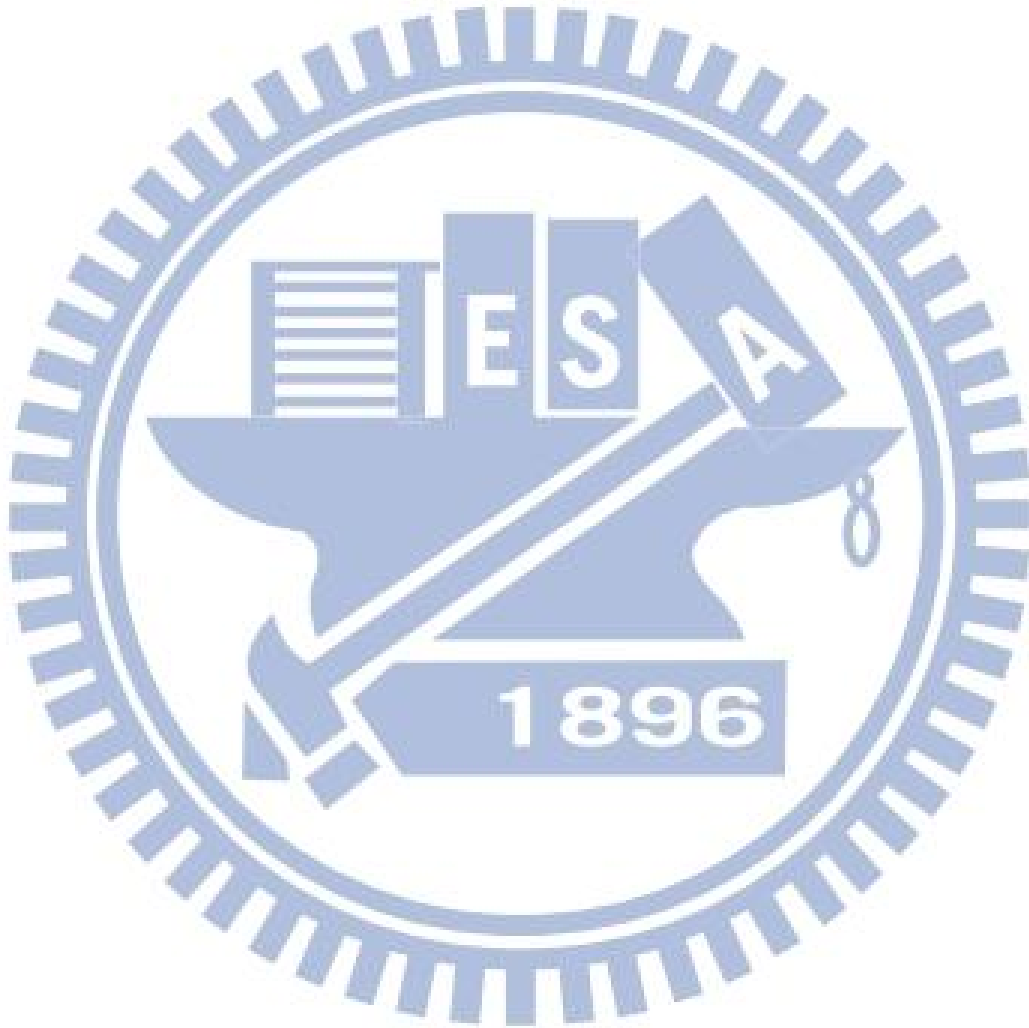
並且

$$W = (\gamma_{BD} + \gamma_r + \gamma_{DB})^2 - 4\gamma_{DB}\gamma_r = \gamma_r^2 + 2\gamma_r(\gamma_{BD} - \gamma_{DB}) + (\gamma_{BD} + \gamma_{DB})^2$$

因此可將係數  $A_1$ 、 $A_2$ ，與衰減速率  $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$  簡化為

$$\gamma_{1,2} = \frac{1}{2}(\gamma_r + \gamma_{BD} + \gamma_{DB}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{\gamma_r^2 + 2\gamma_r(\gamma_{BD} - \gamma_{DB}) + (\gamma_{BD} + \gamma_{DB})^2}$$

$$A_{1,2} = \pm \left\{ \frac{\gamma_{1,2} - \gamma_{DB}}{\gamma_1 - \gamma_2} \right\} N_B(0) \mp \left\{ \frac{\gamma_{DB}}{\gamma_1 - \gamma_2} \right\} N_D(0)$$



## 參考文獻

- [1] N. N. Ledentsov et. al., " Quantum dot heterostructure lasers," IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron. **6**, 439 (2000).
- [2] O. B. Shchekin, et al., "1.3um InAs quantum dot laser with  $T_0=161$  K from 0 to 80°C," Appl. Phys. Lett. **80**, 3277 (2002).
- [3] N. M. Park, et al., " Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes ," Appl. Phys. Lett. **78**, 2575 (2001).
- [4] D. Pan, et al., "A five-period normal-incidence (In, Ga)As/GaAs quantum-dot infrared photodetector," Appl. Phys. Lett. **75**, 2719 (1999).
- [5] J. W. Kim, et al., " Room temperature far infrared (8~10 um) photodetectors using self-assembled InAs quantum dots with high detectivity ," IEEE Electron Device Letters **21**, 329 (2000).
- [6] J. Y. Marzin, et al., " Photoluminescence of single InAs quantum dots obtained by self-organized growth on GaAs," Phys. Rev. Lett. **73**, 716 (1994).
- [7] S. A. Empedocles, et al., "Photoluminescence from single semiconductor nanostructures," Advanced Material **11**, 1243 (1999).
- [8] D. Leonard, et. al., "Direct formation of quantumsized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces," Appl. Phys. Lett. **63**, 3203 (1993).
- [9] D. Gammon, et. al., "Fine structure splitting in the optical spectra of single GaAs quantum dots," Phys. Rev. Lett. **76**, 3005 (1996).
- [10] M. Bayer, et. al., "Fine structure of neutral and charged excitons in self-assembled In(Ga)As/(Al)GaAs quantum dots," Phys. Rev. B **65**, 195315 (2002).

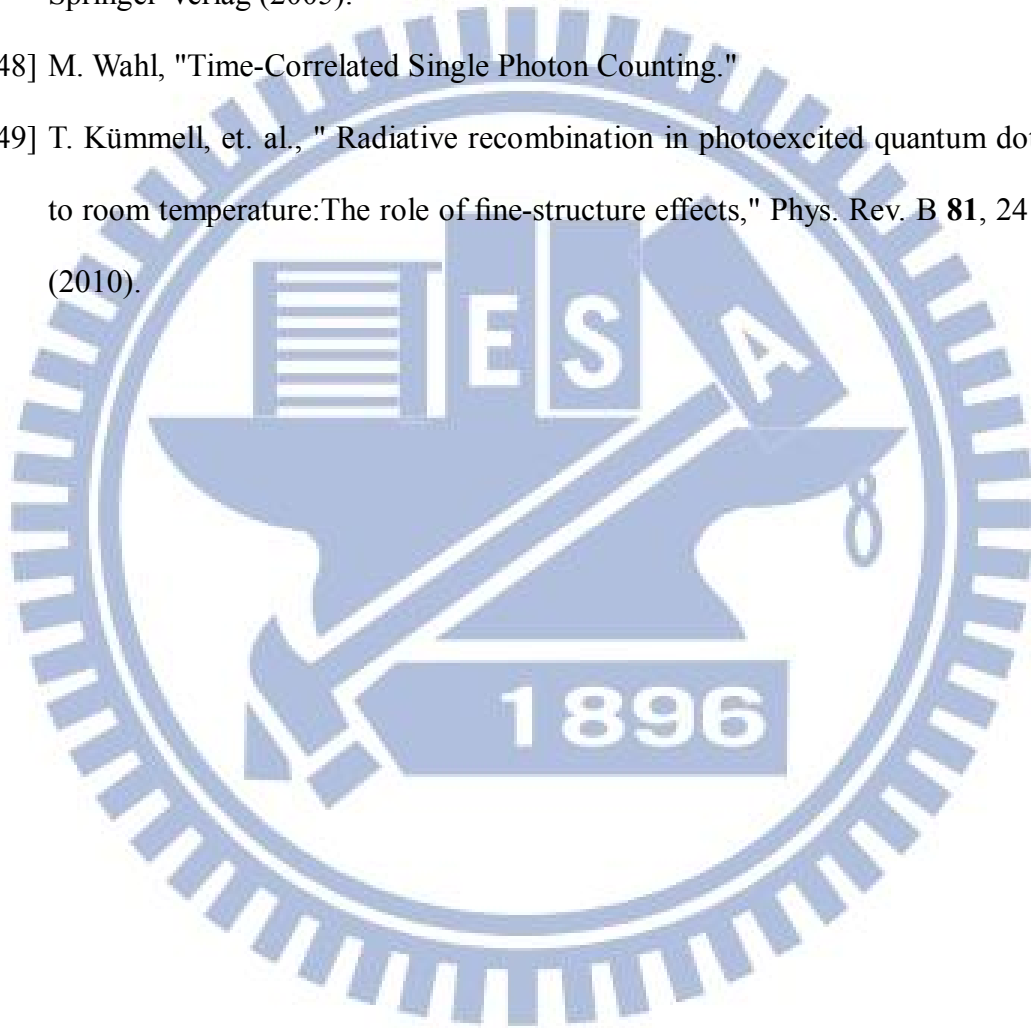


- [11] K. Kowalik, et. al., " Influence of an in-plane electric field on exciton fine structure in InAs-GaAs self-assembled quantum dots," Appl. Phys. Lett. **86**, 041907 (2005).
- [12] B. D. Gerardot, et. al., " Manipulating exciton fine structure in quantum dots with a lateral electric field," Appl. Phys. Lett. **90**, 041101 (2007).
- [13] A. J. Bennett, et. al., " Electric-field-induced coherent coupling of the exciton states in a single quantum dot," Nature Phys. **6**, 947 (2010).
- [14] M. Ghali, et. al., " Generation and control of polarization-entangled photons from GaAs island quantum dots by an electric field," Nat. Commun. **3**, 661 (2012).
- [15] M. Bayer, et.al., " Electron and hole g factors and exchange interaction from studies of the exciton fine structure in  $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}$  quantum dots," Phys. Rev. Lett. **82**, 1748 (1999).
- [16] S. Seidl, et. al., " Effect of uniaxial stress on excitons in a self-assembled quantum dot," Appl. Phys. Lett. **88**, 203113 (2007).
- [17] J. J. Finley, et. al., " Observation of multicharged excitons and biexcitons in a single InGaAs quantum dot," Phys. Rev. B **63**, 161305 (2001).
- [18] M. Baier, et. al., " Optical spectroscopy of charged excitons in single quantum dot photodiodes," Phys. Rev. B. **64**, 195326 (2001).
- [19] P. W. Fry, et. al., " Inverted electron-hole alignment in InAs-GaAs self-assembled quantum dots," Phys. Rev. Lett. **84**, 733 (2000).
- [20] J. A. Barker, et. al., "Theoretical analysis of electron-hole alignment in InAs-GaAs quantum dots," Phys. Rev. B **61**, 13840 (2000).
- [21] T. M. Hsu, et. al., " Quantum-confined Stark shift in electroreflectance of InAs/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  self-assembled quantum dots ," Appl. Phys. Lett. **78**, 1760 (2007).
- [22] J. J. Finley, et. al., " Quantum-confined Stark shifts of charged exciton complexes in quantum dots," Phys. Rev. B **70**, 201308 (2004).

- [23] M. Grundmann, et. al., "InAs/GaAs pyramidal quantum dots: Strain distribution, optical phonons, and electronic structure," *Phys. Rev. B* **52**, 11969 (1995).
- [24] D. J. Griffiths, "Introduction to quantum mechanics," Pearson Education (2005).
- [25] G. Bester, et. al., " Pseudopotential calculation of the excitonic fine structure of million-atom self-assembled  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$  quantum dots," *Phys. Rev. B* **67**, 161302 (2003).
- [26] K. F. Karlsson, et. al., " Fine structure of exciton complexes in high-symmetry quantum dots: Effects of symmetry breaking and symmetry elevation," *Phys. Rev. B* **81**, 161307 (2010).
- [27] H. Tong, et. al., "Theory of excitons in cubic III-V semiconductor GaAs, InAs and GaN quantum dots: Fine structure and spin relaxation," *Phys. Rev. B* **83**, 235323 (2011).
- [28] L. He, et. al., "Highly reduced fine-structure splitting in InAs/InP quantum dots offering an efficient on-demand entangled 1.55 $\mu\text{m}$  photon emitter," *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157405 (2008).
- [29] R. Seguin, et. al., "Size-dependent fine-structure splitting in self-organized InAs/GaAs quantum dots," *Phys. Rev. Lett.* **95**, 257402 (2008).
- [30] T. Takagahara, "Theory of exciton doublet structures and polarization relaxation in single quantum dots," *Phys. Rev. B* **62**, 16840 (2000).
- [31] E. Poem et. al., "Polarization sensitive spectroscopy of charged quantum dots," *Phys. Rev. B* **76**, 235304 (2007).
- [32] H. Y. Ramirez, et. al., " Optical fine structures of highly quantized InGaAs/GaAs self-assembled quantum dots," *Phys. Rev. B* **81**, 245324 (2000).

- [33] J. W. Luo, et. al., "Influence of the atomic-scale structure on the exciton fine-structure splitting in InGaAs and GaAs quantum dots in a vertical electric field," *Phys. Rev. B* **86**, 161302 (2012).
- [34] A. Trellakis, et. al., "The 3D nanometer device project nextnano: Concepts, methods, results," *J. Comput. Electron.* **5**, 285 (2006).
- [35] S. Birner, et. al., "Nextnano: General purpose 3-D simulations," *IEEE Trans. Electr. Dev.* **4**, 2137 (2007).
- [36] M. F. Tsai, et. al., "Diamagnetic response of exciton complexes in semiconductor quantum dots," *Phys. Rev. Lett.* **101**, 267402 (2008).
- [37] P. Jin, et. al., "Quantum-confined Stark effect and built-in dipole moment in self-assembled InAs/GaAs quantum dots," *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2791 (2004).
- [38] C. E. Pryor, et.al., "Band-edge diagrams for strained III-V semiconductor quantum wells, wires, and dots," *Phys. Rev. B* **72**, 205311 (2004).
- [39] Y. J. Fu, et. al., " Anomalous diamagnetic shift for negative trions in single semiconductor quantum dots," *Phys. Rev. B* **81**, 113307 (2004).
- [40] S. Rodt, et. al., "Repulsive exciton-exciton interaction in quantum dots," *Phys. Rev. B* **68**, 035331 (2003).
- [41] C. H. Lin, et. al., "Anticorrelation between the splitting and polarization of the exciton fine structure in single self-assembled InAs/GaAs quantum dots," *Phys. Rev. B* **83**, 075317 (2011).
- [42] L. Brusafferri, et. al., "Thermally activated carrier transfer and luminescence line shape in self-organized InAs quantum dots," *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3354 (1996).
- [43] W. Yang, et. al., " Effect of carrier emission and retrapping on luminescence time decays in InAs/GaAs quantum dots," *Phys. Rev. B* **56**, 13314 (1997).
- [44] B. Patton, et. al., " Trion, biexciton, and exciton dynamics in single self-assembled CdSe quantum dots," *Phys. Rev. B* **68**, 125316 (2003).

- [45] G. Sallen, et. al., " Exciton dynamics of a single quantum dot embedded in a nanowire," Phys. Rev. B **80**, 085310 (2003).
- [46] I. Favero, et. al., " Fast exciton spin relaxation in single quantum dots," Phys. Rev. B **71**, 233304 (2005).
- [47] W. Becker, " Advanced Time-correlated single photon counting techniques," Springer-Verlag (2005).
- [48] M. Wahl, "Time-Correlated Single Photon Counting."
- [49] T. KÜmmell, et. al., " Radiative recombination in photoexcited quantum dots up to room temperature: The role of fine-structure effects," Phys. Rev. B **81**, 241306 (2010).



## 簡歷

姓名：張胤傑

性別：男

出生年月日：民國78年8月1日

籍貫：台灣省高雄市

學歷：

國立鳳新高級中學 (2004.9 - 2007.6)

國立交通大學電子物理系學士 (2007.9 - 2011.6)

國立交通大學電子工程系碩士 (2011.9 - 2013.11)

碩士論文題目：

砷化銦單量子點於垂直電場中之光激螢光

Photoluminescence of InAs Single Quantum Dots in Vertical Electrical  
Field

1896