

國立交通大學

電子工程學系電子研究所

碩士論文

砷化銦量子點光激發螢光藍移現象之研究

Study of Blue-Shift Effect in InAs QDs' Photoluminescence



研究生：田健中

指導教授：林聖迪 博士

中華民國九十七年八月

砷化銦量子點光激發螢光藍移現象之研究

Study of Blue-Shift Effect in InAs QDs' Photoluminescence

研究生：田健中

Student: Chien-Chung Tien

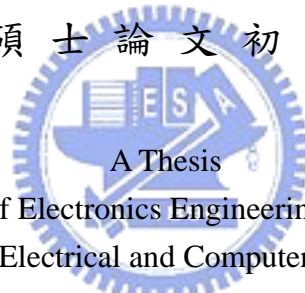
指導教授：林聖迪 博士

Advisor: Dr. Sheng-Di Lin

國立交通大學

電子工程學系電子研究所

碩士論文初稿



A Thesis

Submitted to Department of Electronics Engineering and Institute of Electronics

College of Electrical and Computer Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Electronics Engineering

August 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年八月

砷化銦量子點光激發螢光藍移現象之研究

學生：田健中

指導教授：林聖迪 博士

國立交通大學

電子研究所

摘要

本論文主要針對單一層自組式砷化銦（砷化鎵）量子點的光激發螢光行為進行探討。我們觀察到低溫下（20K）樣品光激發頻譜峰值隨著激發光功率增強有一『藍移現象』，此現象肇因於電子在量子點間穿隧效應所需的時間與電子電洞對輻射復合時間相匹配，而使電子在量子點間有一重新分佈的行為，不能再將量子點視為獨立的量子點，低光激發功率下由低基態能階量子點發光主導，高光激發功率時則換成高基態能階量子點發光主導；此現象與量子點密度多寡、量子點基態能階高低有密切關係。

根據上述實驗，我們另外建構了模型進行峰值『藍移現象』的模擬。模擬中除了利用穿隧效應以外，尚引入了雙激子發光進行模擬。在高密度量子點樣品模擬中，頻譜波峰的藍移現象確實與實際實驗中觀察到的藍移現象一致，證實頻譜波峰的藍移現象確實來自於載子在量子點間的重新分佈行為；而在低密度量子點樣品模擬中，並沒有得到載子重新分佈行為造成的藍移現象，反而必須加入雙激子發光才有實際實驗中觀察到的藍移現象，證實了在低密度量子點中的頻譜藍移現象來自於量子點中雙激子發光的影響。

Study of Blue-Shift Effect in InAs QDs' Photoluminescence

Student: Chien-Chung Tien

Advisor: Dr. Sheng-Di Lin

Institute of Electronics
National Chiao Tung University

Abstract

In this paper, we are talking about the optical properties of single layer self-assembled InAs/GaAs QDs. At the low temperature (20K) , we have found that the peak position of the photoluminescence spectrum will have a blue-shift as the power of the photoluminescence increasing. This phenomenon comes from the tunneling time of the carriers between QDs is compatible to the carrier recombination time in QDs. The carrier will re-distribute in QDs during the radiative process, so each QD couldn't be treated as independent one. The amount of the blue-shift is strongly affected by the density and the ground state energy of QDs. The higher density and the higher ground state energy, the bigger shift of the PL peak position.

Based on the experiment above, we also set up a model to check out our explanation of "blue-shift" phenomenon. In the model, beside the "tunneling effect" we also introduce the "bi-exciton effect". In high density QDs' sample, simulated PL peak moves like experiment's doing. So the blue-shift phenomenon comes from the carrier's "re-distribution" in QDs in high density QDs' sample. But in low density QDs' sample, the simulated PL peak doesn't change whether having "tunneling effect" or not. Until we introduce "bi-exciton effect" to our model, it moves like experiment's doing. So the blue-shift in low density QDs' sample comes from the "bi-exciton effect".

致謝

轉眼間在交大的碩士生涯就要走入尾聲了，兩年多的日子裡有苦也有樂，有實驗做不出來的無奈，也有好不容易解決問題時的快樂；有熬夜準備考試的不安，也有實驗室出遊的回憶；幸運的是，快樂的時候總是比較多的。

能夠順利的走過這段時間，總要學學陳之藩先生來上一句：要感謝的人實在太多了，那就謝天吧！首先最要感謝我的指導教授，林聖迪老師，老師總是親切的與我們互動，對於問題的建議往往切中要害，在我毫無頭緒時提供了不一樣的方向；感謝李建平老師，謝謝老師提供了實驗所需的儀器，以及對於研究上寶貴的意見，能夠加入 MBE 的研究團隊讓人不自覺兢兢業業，能夠全心全力埋首於科學研究中；感謝實驗室羅明城、凌鴻緒、林大鈞學長，學長們熱情又嚴謹的研究態度一直是我追尋的目標；感謝廖昌盛、阿福、旭傑學長不厭其煩的教導我量測儀器的使用與維護；感謝建宏、聖凱、柏智、岳民、小傅、巫俠、晟宇，不管在修課、實驗或是生活上，少了你們的幫助，這兩年絕對不會如此順利；感謝小豪以及其他碩一的學弟妹們，你們為實驗室注入了新血，讓這裡更加充滿動力，明年就換你們表現了。

此外，謝謝張阿姨以及舒婷，謝謝你們在我茫然不知所措時，願意陪在我的身邊鼓勵我。最後但是最重要的是感謝我的爸爸媽媽還有哥哥，離家求學的日子裡，多虧電話筒中溫暖的關心，讓我能夠為大學以及研究所這六年，畫下一個圓滿的句點。

目錄

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| 摘要..... | i |
| Abstract..... | ii |
| 致謝..... | iii |
| 第一章 前言 | 1 |
| 第二章 樣品與實驗設置 | 3 |
| 第一節 研究動機..... | 3 |
| 第二節 量子奈米結構與生長方式..... | 3 |
| 第三節 光激發螢光..... | 5 |
| 第四節 實驗與數據觀察..... | 8 |
| 第一項 樣品製備..... | 8 |
| 第二項 實驗數據觀察..... | 13 |
| 第五節 波峰位移相關討論..... | 20 |
| 第一項 溫度對光激發螢光之影響..... | 20 |
| 第二項 Type II 能帶彎曲與 Type I 能帶填滿效應..... | 21 |
| 第三項 多層量子點的電子垂直躍遷..... | 22 |
| 第六節 定性解釋--水平方向的穿隧效應..... | 23 |
| 第三章 光激發螢光模型 | 28 |
| 第一節 模型環境設定..... | 28 |
| 第二節 速率方程式..... | 28 |
| 第三節 激子..... | 36 |
| 第一項 激子的分類..... | 36 |
| 第二項 激子、雙激子出現機率..... | 36 |
| 第四節 模擬測試..... | 42 |
| 第一項 Case1 無穿隧效應、無雙激子發光..... | 43 |
| 第二項 Case2 無穿隧效應、有雙激子發光..... | 45 |
| 第三項 Case3 有穿隧效應、無雙激子發光..... | 47 |
| 第四項 Case4 有穿隧效應、有雙激子發光..... | 50 |
| 第五節 擬合參數與峰值位移趨勢模擬..... | 54 |
| 第一項 電子電洞對復合時間對藍移現象之影響..... | 54 |
| 第二項 量子點平均距離對藍移現象之影響..... | 55 |
| 第三項 量子點分佈中心對藍移現象之影響..... | 57 |
| 第四章 擬合分析 | 59 |

| | |
|----------------------------------|-----------|
| 第一節 擬合分析與討論..... | 60 |
| 第一項 高密度量子點 (LM3722、LM3802) | 60 |
| 第二項 低密度量子點 (LM4414) | 65 |
| 第三項 『藍移現象』擬合與實驗之比較..... | 68 |
| 第二節 雙激子發光強度與光激發功率之關聯..... | 69 |
| 第五章 規則化砷化銦量子點製作..... | 73 |
| 第一節 前言..... | 73 |
| 第二節 實驗製作..... | 74 |
| 第一項 磊晶結構..... | 74 |
| 第二項 電子束微影與濕式蝕刻..... | 75 |
| 第三項 晶片清潔與量子點再成長..... | 75 |
| 第三節 量測系統-微米光激發螢光系統 | 77 |
| 第四節 微米光激發螢光結果..... | 78 |
| 第一項 Rn0531 | 78 |
| 第二項 Rn0563 | 79 |
| 第三項 Rn0564 | 80 |
| 第四項 Rn0589 | 81 |
| 第六章 結論..... | 84 |
| 參考文獻..... | 85 |



圖目錄

| | |
|-----------------------------------|----|
| 圖 二-一 異質界面磊晶模式 | 5 |
| 圖 二-二 光激發螢光機制 | 7 |
| 圖 二-三 光激發螢光系統示意圖 | 7 |
| 圖 二-四 磊晶結構圖 | 8 |
| 圖 二-五 LM3722 AFM 圖 | 9 |
| 圖 二-六 LM3722 量子點直徑 | 9 |
| 圖 二-七 LM3802 AFM 圖 | 10 |
| 圖 二-八 LM3802 量子點直徑 | 10 |
| 圖 二-九 LM4414 AFM 圖 | 11 |
| 圖 二-十 LM4414 量子點間距 | 11 |
| 圖 二-十一 LM3722 變激發光功率 PL | 12 |
| 圖 二-十二 LM3802 變激發光功率 PL | 12 |
| 圖 二-十三 LM4414 變激發光功率 PL | 13 |
| 圖 二-十四 LM4414 歸一化 PL | 15 |
| 圖 二-十五 20K 下 PL 波峰對功率對數圖 | 15 |
| 圖 二-十六 20K 下 PL 半高寬對功率圖 | 16 |
| 圖 二-十七 LM3722 歸一化 PL | 16 |
| 圖 二-十八 LM3802 歸一化 PL | 17 |
| 圖 二-十九 LM4414 歸一化 PL | 17 |
| 圖 二-二十 LM3722 半高寬對功率圖 | 18 |
| 圖 二-二十一 LM3802 半高寬對功率圖 | 18 |
| 圖 二-二十二 LM4414 半高寬對功率圖 | 19 |
| 圖 二-二十三 溫度對 PL 波峰與半高寬之影響[2] | 20 |
| 圖 二-二十四 異質界面能帶分類 | 21 |
| 圖 二-二十五 Type II 能帶彎曲示意圖[8] | 22 |
| 圖 二-二六 Mazur's 3D QDs' PL | 23 |
| 圖 二-二十七 螢光峰值對功率三次方根 | 26 |
| 圖 二-二十八 藍移現象示意圖 | 26 |
| 圖 二-二十九 半高寬對溫度，同激發功率下 | 27 |
| 圖 三-一 速率方程式示意圖（無穿隧效應） | 29 |
| 圖 三-二 速率方程式示意圖（有穿隧效應） | 29 |
| 圖 三-三 PL 激發光功率衰減示意圖 | 33 |
| 圖 三-四 量子點分佈示意圖 | 33 |
| 圖 三-五 穿隧進入的電子 | 34 |
| 圖 三-六 穿隧離開的電子 | 34 |

| | |
|--|----|
| 圖 三-七 激子、雙激子發光機率示意圖 | 38 |
| 圖 三-八 激子、雙激子發光機率 ($N_{\text{dot}}=10$) | 39 |
| 圖 三-九 歸一化激子、雙激子發光機率 ($N_{\text{dot}}=10$) | 39 |
| 圖 三-十 激子、雙激子發光機率 ($N_{\text{dot}}=100$) | 40 |
| 圖 三-十一 歸一化激子、雙激子發光機率 ($N_{\text{dot}}=100$) | 40 |
| 圖 三-十二 激子、雙激子發光機率 ($N_{\text{dot}}=1000$) | 41 |
| 圖 三-十三 歸一化激子、雙激子發光機率 ($N_{\text{dot}}=1000$) | 41 |
| 圖 三-十四 無穿隧效應、無雙激子發光之 PL 模擬..... | 44 |
| 圖 三-十五 歸一化後無穿隧效應、無雙激子發光之 PL 模擬..... | 44 |
| 圖 三-十六 無穿隧效應、有雙激子發光之 PL 模擬..... | 45 |
| 圖 三-十七 歸一化後無穿隧效應、有雙激子發光之 PL 模擬..... | 46 |
| 圖 三-十八 波峰對功率變化趨勢圖 | 46 |
| 圖 三-十九 激子與雙激子發光歸一化機率圖 | 47 |
| 圖 三-二十 有穿隧效應、無雙激子發光之 PL 模擬..... | 48 |
| 圖 三-二十一 歸一化後有穿隧效應、無雙激子發光之 PL 模擬..... | 48 |
| 圖 三-二十二 穿隧時間與復合時間 | 49 |
| 圖 三-二十三 波峰對功率變化趨勢圖 | 49 |
| 圖 三-二十四 有穿隧效應、有雙激子發光之 PL 模擬..... | 51 |
| 圖 三-二十五 歸一化後有穿隧效應、有雙激子發光之 PL 模擬..... | 51 |
| 圖 三-二十六 穿隧時間與復合時間 | 52 |
| 圖 三-二十七 波峰對功率變化趨勢圖 | 52 |
| 圖 三-二十八 擬合峰值對功率線性圖 | 53 |
| 圖 三-二十九 擬合峰值對功率對數圖 | 53 |
| 圖 三-三十 電子電洞對復合時間與峰值藍移現象之關係圖 | 54 |
| 圖 三-三十一 電子電洞對復合時間與穿隧時間關係圖 | 55 |
| 圖 三-三十二 量子點平均距離與峰值藍移現象之關係圖 | 56 |
| 圖 三-三十三 量子點平均距離與穿隧時間關係圖 | 56 |
| 圖 三-三十四 量子點分佈中心與峰值藍移現象之關係圖 | 57 |
| 圖 三-三十五 量子點分佈中心與峰值藍移現象之關係圖 | 58 |
| 圖 三-三十六 量子點分佈中心與穿隧時間關係圖 | 58 |
| 圖 四-一 LM3722 光激發螢光實驗圖 | 61 |
| 圖 四-二 LM3722 光激發螢光模擬圖 | 61 |
| 圖 四-三 LM3722 峰值擬合趨勢圖 | 62 |
| 圖 四-四 LM3722 穿隧時間 | 62 |
| 圖 四-五 LM3802 光激發螢光實驗圖 | 63 |
| 圖 四-六 LM3802 光激發螢光模擬圖 | 64 |
| 圖 四-七 LM3802 峰值擬合趨勢圖 | 64 |
| 圖 四-八 LM3802 穿隧時間 | 65 |

| | |
|-----------------------------|----|
| 圖 四-九 LM4414 光激發螢光實驗圖 | 66 |
| 圖 四-十 LM4414 光激發螢光模擬圖 | 67 |
| 圖 四-十一 LM4414 峰值擬合趨勢圖 | 67 |
| 圖 四-十二 LM4414 穿隧時間 | 68 |
| 圖 四-十三 激子、雙激子強度變化 | 71 |
| 圖 四-十四 激子、雙激子強度變化 | 72 |
| 圖 四-十五 激子、雙激子機率對數圖 | 72 |
| 圖 五-一 磊晶結構示意圖 | 74 |
| 圖 五-二 規則化量子點製程示意圖 | 76 |
| 圖 五-三 微米光激發螢光系統架構圖 | 77 |
| 圖 五-四 Rn0531 光激發螢光圖 | 79 |
| 圖 五-五 Rn0563 光激發螢光圖 | 80 |
| 圖 五-六 Rn0564 光激發螢光圖 | 81 |
| 圖 五-七 Rn0589 光激發螢光圖 | 82 |
| 圖 五-八 n+ 砷化鎵基板光激發螢光圖 | 83 |



表目錄

| | |
|-------------------------|----|
| 表 二-一 樣品基本資料表 | 19 |
| 表 三-一 擬合環境設定表 (一) | 35 |
| 表 三-二 模擬測試之擬合參數表 | 42 |
| 表 四-一 擬合環境設定表 (二) | 59 |
| 表 四-二 擬合與實驗數據比較表 | 69 |
| 表 五-一 樣品基本資料表 | 78 |



第一章 前言

近年來，由於半導體低維度奈米結構的發展，從量子井 (Quantum Well)、量子線 (Quantum Wire)、量子點 (Quantum Dot) 以至於量子環 (Quantum Ring) 製程技術的成熟，此類特殊奈米結構對於電子的侷限有利於光電元件諸如半導體雷射、發光二極體、太陽能電池、紅外光偵測器等的實現；學術研究上，電子在奈米結構中受限的行為及其基本物理則令人感到驚奇，因此，探討電子在半導體低維度奈米結構中的行為吸引了大部分人的目光。

藉著測量技術的輔助，如 (微米) 光激發螢光系統 (Photoluminescence, PL)、時間解析光激發螢光系統等 (Time Resolved Photoluminescence)，我們對於載子在量子點內的行為開始有些初步的認識；然而受限於量子點在空間上、密度上及大小上隨機的生長方式，再加上為了得到量子點的發光效果，生成量子點後必須於其上多添加一層覆蓋層，因此技術上不容易直接對個別量子點進行研究；因此載子在量子點內輻射復合機制、與鄰近量子點內載子及塊材中聲子的互動等等有趣的物理現象，仍然存在相當大的空間可供發揮。

傳統上我們使用光激發螢光系統觀測量子點的群體行為，根據頻譜之波峰與半高寬，可以估測量子點發光波段與量子點大小分佈情形；然而，在高密度量子點的情形下，由於量子點彼此靠近，載子將可在量子點與量子點間穿隧，間接影響量子點發光頻譜波峰與半高寬之判定。因此，在使用光激發螢光系統觀測量子點發光波段與大小分佈時，必須考慮此效應之影響。

本篇論文主要在討論低溫下光激發螢光頻譜峰值隨激發光源功率增加而往高能量移動的現象。為了釐清此現象的來源，我們準備了三種不同密度的單層量子點樣品，藉由改變量子點與量子點間的距離，以及不同基態能階的量子點，探討影響頻譜峰值移動現象的原因。由實驗結果推論，此現象的成因在於電子在單一層量子點間有一水平方向上重新分佈的行為，此行為肇因於當量子點密度過

高、量子點間距離過近時，使電子在量子點間的穿隧時間與電子電洞對的輻射復合時間可匹配，因此不能將量子點視為獨立的量子點，而必須考慮不同量子點間的互動。此外，參考實驗數據，我們建立模型進行擬合，分別引入穿隧效應及雙激子發光，試著了解電子在量子點內穿隧、發光的群體行為。



第二章 樣品與實驗設置

第一節 研究動機

自組式半導體量子點發明以來[1]，對於電子與電洞在量子點內部的運作機制，不論是單一量子點或者群體量子點，一直受到眾人的注目。在一些量子點的 PL 測量當中，我們發現量子點光激發頻譜波峰隨著激發光功率的提升而有往短波長移動的趨勢[2]，對於單一層量子點而言，此現象不同於以往多層量子點對於波峰移動機制的解釋[3]，因此有了接下來對於此現象的一系列實驗與模擬。

第二節 量子奈米結構與生長方式

根據近代物理的討論，我們知道電子同時具有粒子性與波動性，而電子的物質波特性取決於電子的費米波長（Fermi Wavelength）

$$\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F}, \quad k_F \text{ 為電子的波向量} \quad \text{【式 二--一】}$$

在一般金屬內，電子的費米波長遠小於金屬尺寸；而在半導體材料內，例如砷化鎵，由於電子等效質量小以及介電係數的影響，使得電子的費米波長約為數十奈米，搭配製程技術的改進，利用不同能障的材料，我們可以在人造的空間裡侷限電子的活動範圍；量子井與量子線分別是對電子一維空間、二維空間上的侷限，而量子點則是三維空間上的侷限。當電子處在量子結構中，由於活動範圍受到壓抑限制，量子侷限效應（Quantum Confinement Effect）將使電子產生不連續能階結構[4]。理論上，單一量子點由於受到三維空間的量子侷限效應，其態密度（Density Of State, DOS）將呈現 δ -function-like 的形式，類似氫原子中電子的不連續能階，因此，量子點也常被稱作『人造原子』。

目前有許多製作量子點的方法，如化學溶膠法（Chemical Colloidal

Method)、自組成法 (Self-Assembly Method)、微影蝕刻法 (Lithography And Etching Method)、分閘法 (Split-Gate Approach) 等，而我們採用的是分子束磊晶 (Molecular Beam Epitaxy, MBE)，利用 SK 模式成長自組式量子點。

一般來說利用磊晶技術成長異質界面時，會有三種成長模式：Frank-van der Merwe (FvdM)、Volmer-Weber (VW) 以及 Stranski-Krastanow (SK) 模式，【圖二-一】。當兩種材料的晶格常數接近時可於 FvdM 模式下成長，此模式由於異質界面晶格常數相當，磊晶過程應力不易累積，因此能以二維方式層層堆疊成長；VW 模式則是當異質界面晶格常數差距過大時，磊晶的過程直接在異質界面形成三維島狀結構；至於 SK 模式則是介於 FM 模式與 VW 模式之間，當異質界面晶格常數差距不大時，例如砷化銦生長於砷化鎵基板上，晶格常數較大的砷化銦受到晶格常數較小的砷化鎵應力擠壓產生形變生成二維層狀結構，應力的壓變能 (Strain Energy) 及應變 (Strain) 可由【式二-二】表示，

$$E(el) = 2G \times \frac{1+\nu}{1-\nu} \times \varepsilon^2 \times A \times t ; \quad \varepsilon = \frac{\alpha_{substrate} - \alpha_{epi}}{\alpha_{epi}} ; \quad \text{【式二-二】}$$

G ：切變模量；

ν ：波松比例；

A ：磊晶面積；

t ：磊晶厚度；

$\alpha_{substrate}$ ：基板晶格常數；

α_{epi} ：磊晶層晶格常數

此二維層狀結構一般稱作濕潤層 (Wetting Layer)。由【式二-二】壓變能隨著濕潤層的厚度增加而增加，當厚度累積到臨界厚度時，系統為了釋放過多的壓變能開始形成三維的島狀物，而應力釋放的地方即為量子點形成的地方。此種二維到三維的量子點則稱為自組型量子點 (Self-Assembled Quantum Dots)。由濕潤層轉往量子點的過程，大致上都利用熱力學 (Thermodynamics) 以及動力學 (Kinetics) 加以解釋，但尚有探討的空間[5][6]。

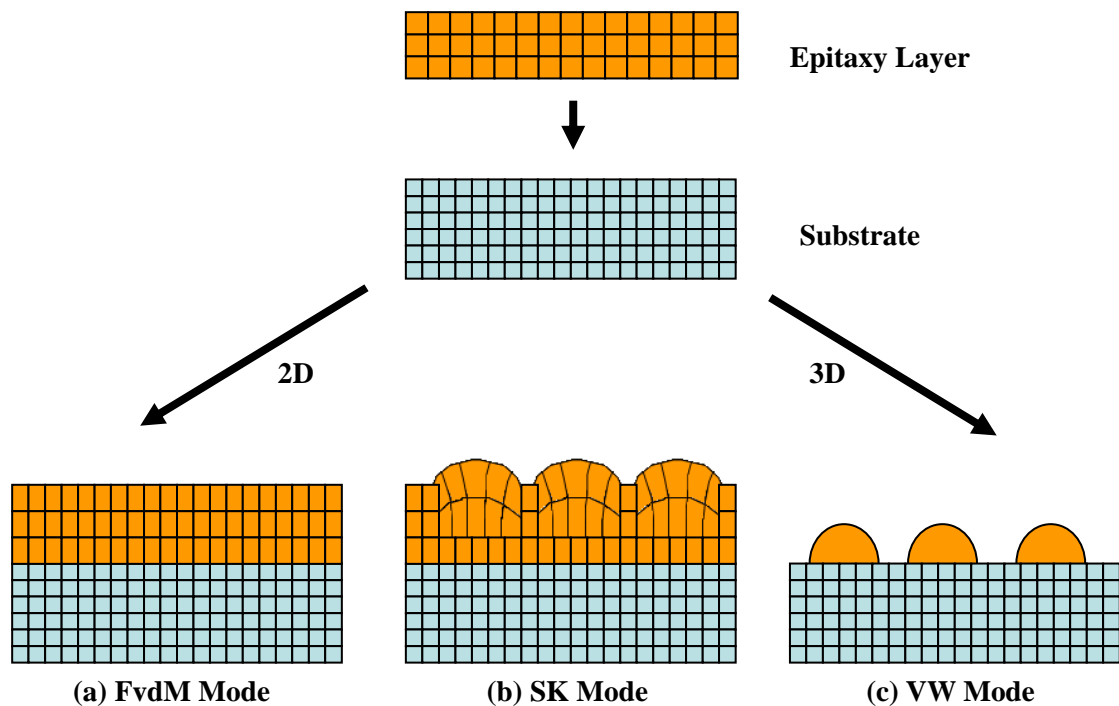


圖 二-一 異質界面磊晶模式

第三節 光激發螢光

光激發螢光 (Photoluminescence, PL) 是一個物質吸收光子產生電子電洞對、輻射復合再放出光子的過程，可以用來檢測材料內部特性。此過程牽涉了包含光子、電子、電洞、聲子、材料參雜以及缺陷的參與，藉由分析輻射光子的光譜，可以直接得到物質發光強度、發光波段範圍、奈米結構密度、奈米結構品質、參雜雜質種類等資訊，對於檢測砷化鎵、磷化銦等光電材料而言是一種直接觀測對物質又無破壞的技術。除此之外，搭配空間精密度更高的光學系統、時脈更短的脈衝式雷射，或是連續式可調波長的雷射，更可以針對單一半導體奈米結構量測，觀察電子在結構中的能階、生命週期、電子電洞對的復合機制等，因此，光激發螢光通常被用來做為檢測光電材料發光特性，以及觀測電子電洞在半導體奈米結構中行為的重要依據。

半導體內光激發螢光過程如【圖 二-二】。當物質吸收光子的能量，若入射光子能量高於物質能帶間能量的差異，位於價帶 (Valance Band) 的電子將被激

發到導帶 (Conduction Band) 上，留下的位子則形成電洞；接著藉由聲子的作用，電子與電洞釋放部分能量分別回到導帶與價帶中較低的能量；最後，電子與電洞輻射復合 (Radiative Recombination) 發光。根據能帶結構，材料可分為直接能隙 (Direct Bandgap) 與間接能隙 (Indirect Bandgap)。在直接能隙半導體中，例如砷化鎵，導帶能量最低點與價帶能量最高點的波向量相同，電子與電洞可以直接輻射復合放出光子；而在間接能隙半導體中，例如矽，由於導帶能量最低點與價帶能量最高點的波向量不同，根據能量守恆，電子與電洞必須經由聲子的幫助才能夠輻射復合放出光子，因此，電子在間接能隙中的材料生命週期較長，間接能隙材料發光效率也比直接能隙材料來得低。電子除了藉由輻射復合釋放能量外，尚有其他非輻射過程如聲子放射 (Phonon Radiation)、缺陷捕捉 (Defect Traps) 及歐傑效應 (Auger Effect) 等機制存在，在不同溫度、不同材料下將由不同機制主導[7]。

【圖 二-三】為我們所使用的光激發螢光系統，包含的物件有：

1. 氬雷射線 (Argon Laser)：激發光源，波長為 515nm，可將電子由價帶激發至導帶。
2. 中性光衰減片，搭配激發光源調整所需激發光強度。
3. 致冷座 (Cryostat)：可搭配液態氮、壓縮機等溫度控制系統，於不同溫度下進行實驗。
4. 單光儀 (Triax-320)：分析入射光源的頻譜。
5. 截波器 (Chopper) 與鎖相放大器 (Lock-in Amplifier)：利用截波器使激發光源擁有一週期性強度變化，樣品受激激發出週期性強度之光；由鎖相放大器根據截波器之週期，濾掉進入單光儀之非週期性之背景光源，留下樣品週期性之激發光。

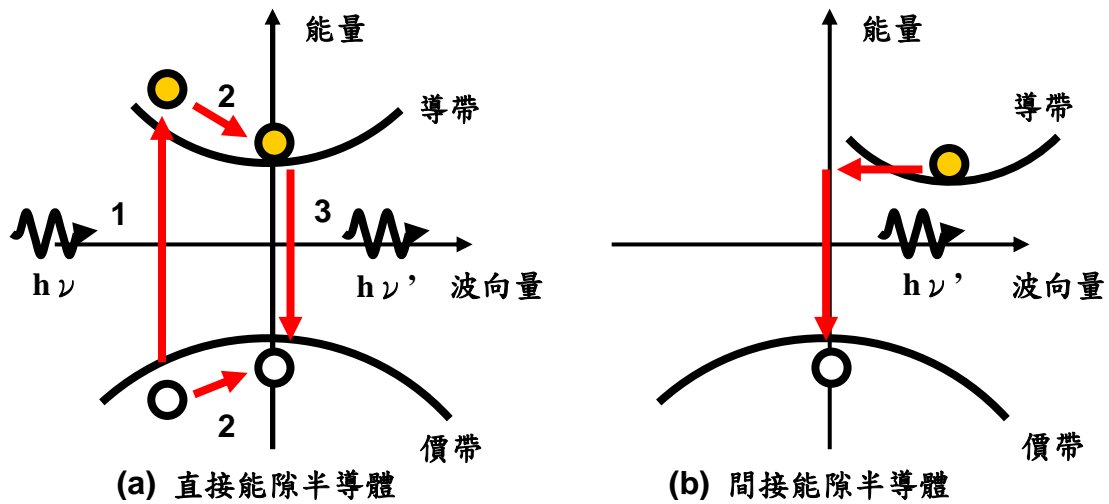


圖 二-二 光激發發光機制

(a) 直接能隙半導體電子點動對輻射復合發光不須經由聲子的幫助，發光效率較高

(b) 間接能隙半導體輻射復合發光須經由聲子的幫助，發光效率較低

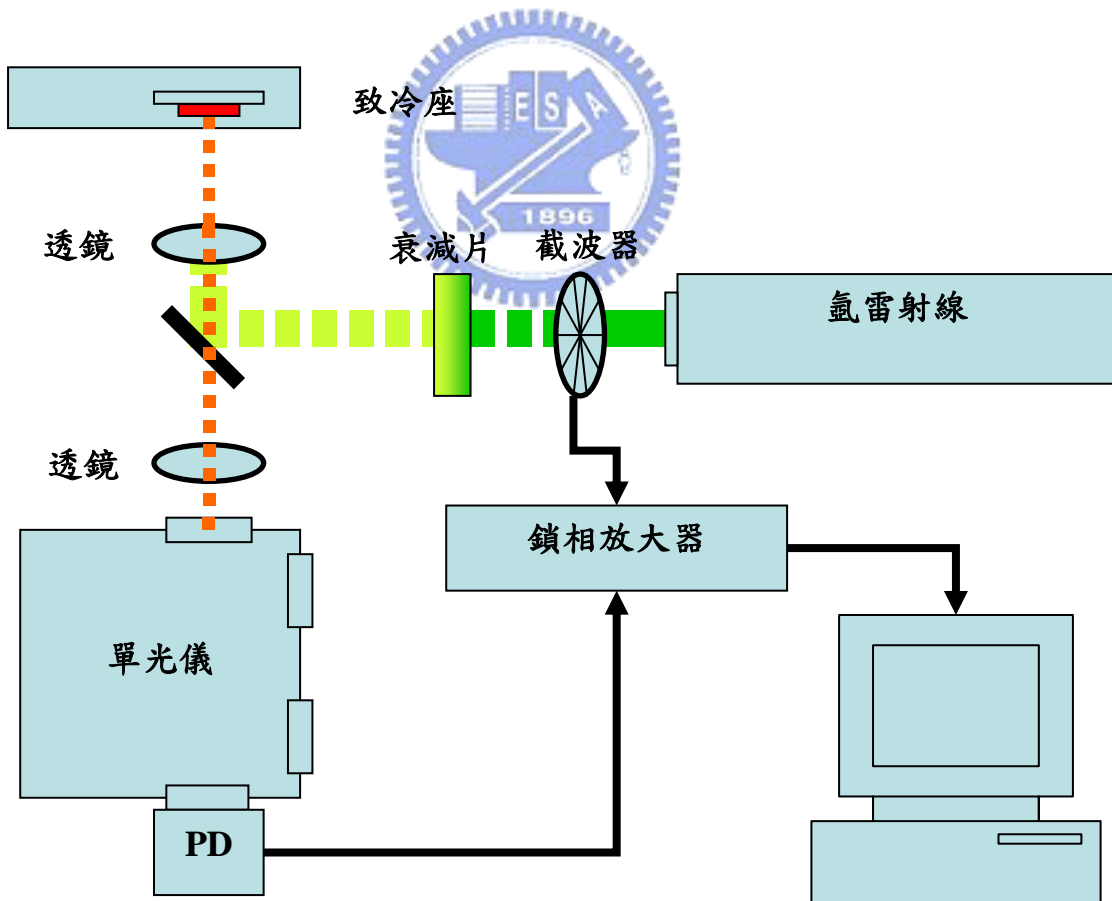


圖 二-三 光激發發光系統示意圖

第四節 實驗與數據觀察

第一項 樣品製備

我們使用分子束磊晶 (Molecular Beam Epitaxy, MBE) 在 (001) 方向的砷化鎵基板上準備了高密度量子點試片，樣品編號分別為 LM3722、LM3802。樣品 LM3722 使用 As_4 在 $2.8 \times 10^{-5} Torr$ 下成長 2.4ML 砷化銦量子點，長晶速率為 $0.15 \mu m/hr$ ；樣品 LM3802 使用 As_2 在 $1.6 \times 10^{-5} Torr$ 下成長 2.6ML 砷化銦量子點，長晶速率為 $0.05 \mu m/hr$ ；此外尚有 LM4414 低密度量子點試片。三片樣品皆為 Type1 單一層量子點結構，結構如【圖 二-四】所示。試片表層量子點長晶條件與裡層量子點長晶溫度、壓力相同，因此可以藉由原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) 觀測表層量子點推估裡層量子點的密度與大小，【圖 二-五至圖 二-十】。裡層量子點發光情形則可藉低溫下 (20K) 光激發螢光系統得知【圖 二-十一至圖 二-十三】。

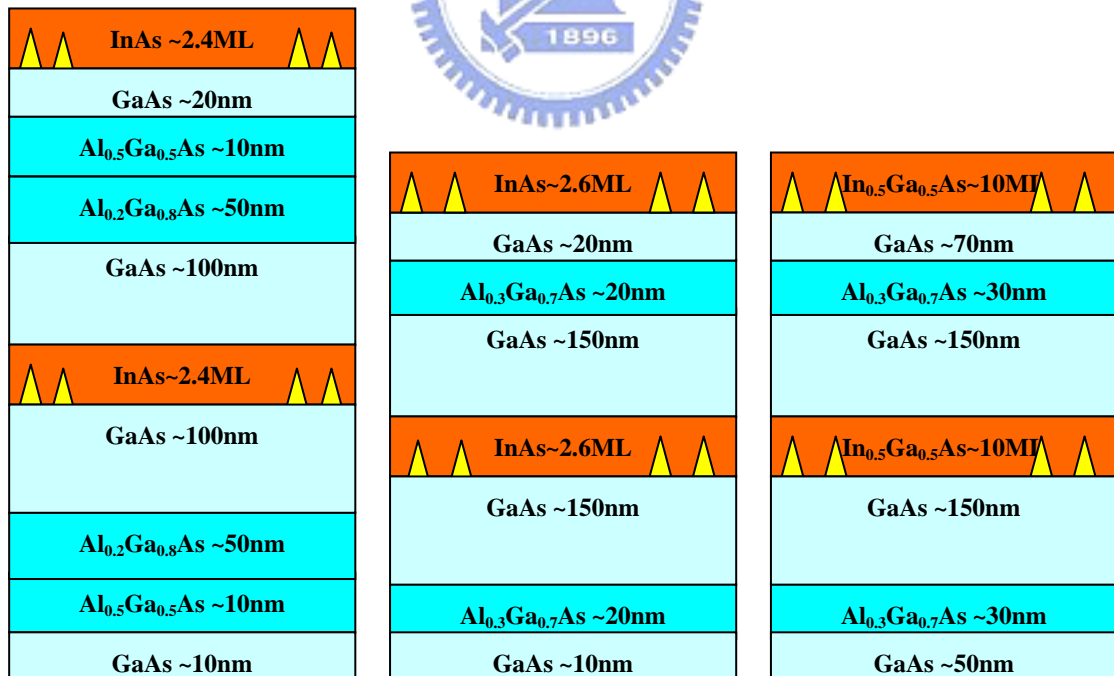


圖 二-四 磊晶結構圖

由左至右分別是 LM3722、LM3802 與 LM4414

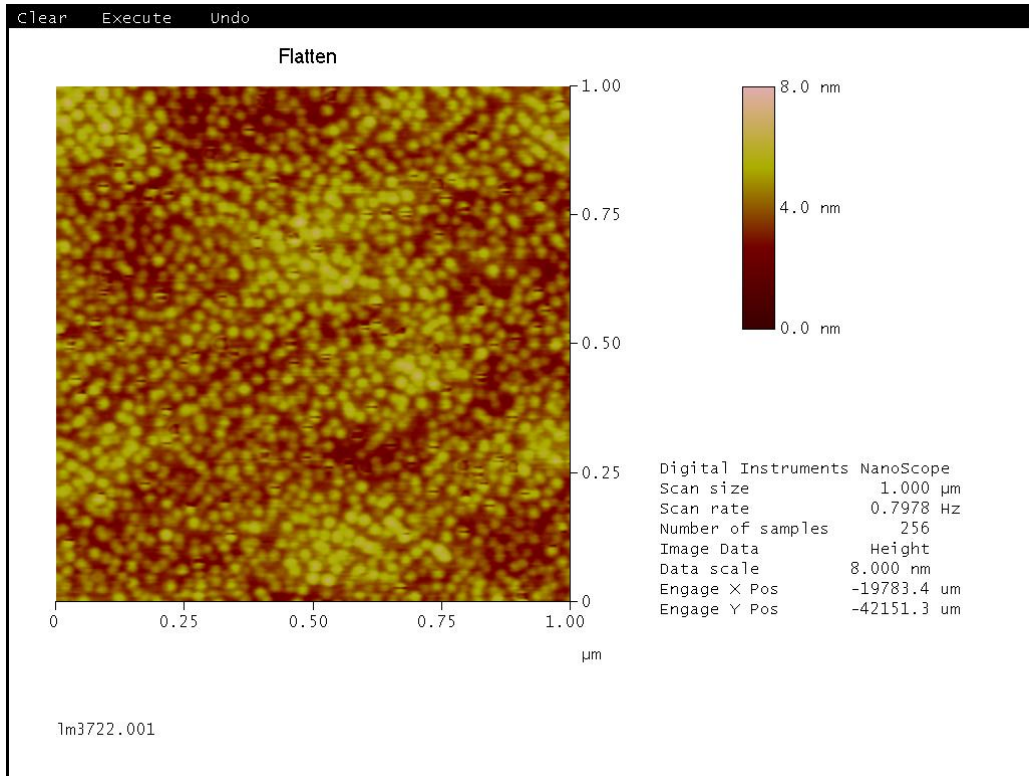


圖 二-五 LM3722 AFM 圖
量子點密度約為 $3.25 \times 10^{11} / \text{cm}^2$

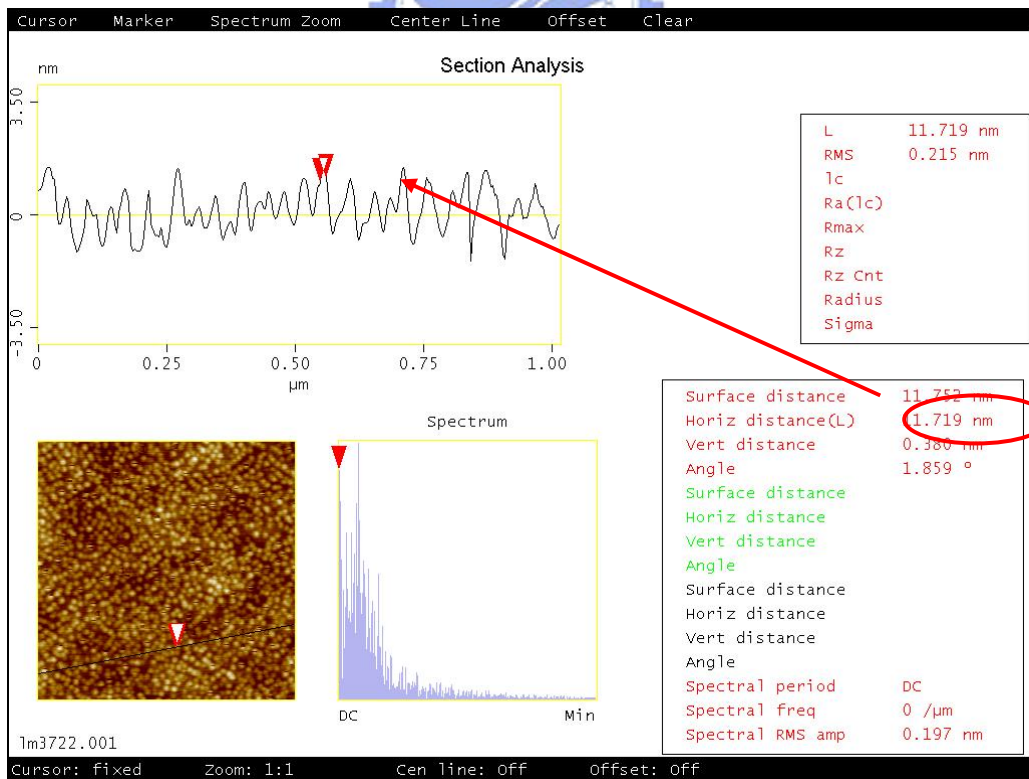


圖 二-六 LM3722 量子點直徑
量子點平均直徑約為 11.72nm

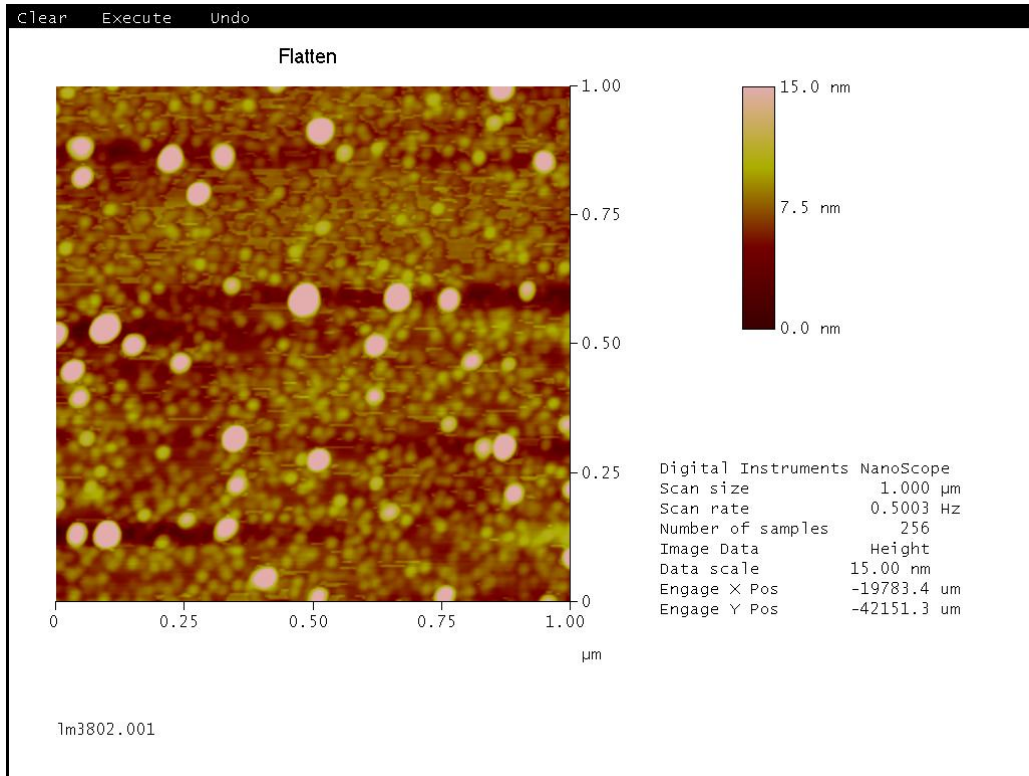


圖 二-七 LM3802 AFM 圖
量子點密度約為 $3.63 \times 10^{11} / \text{cm}^2$

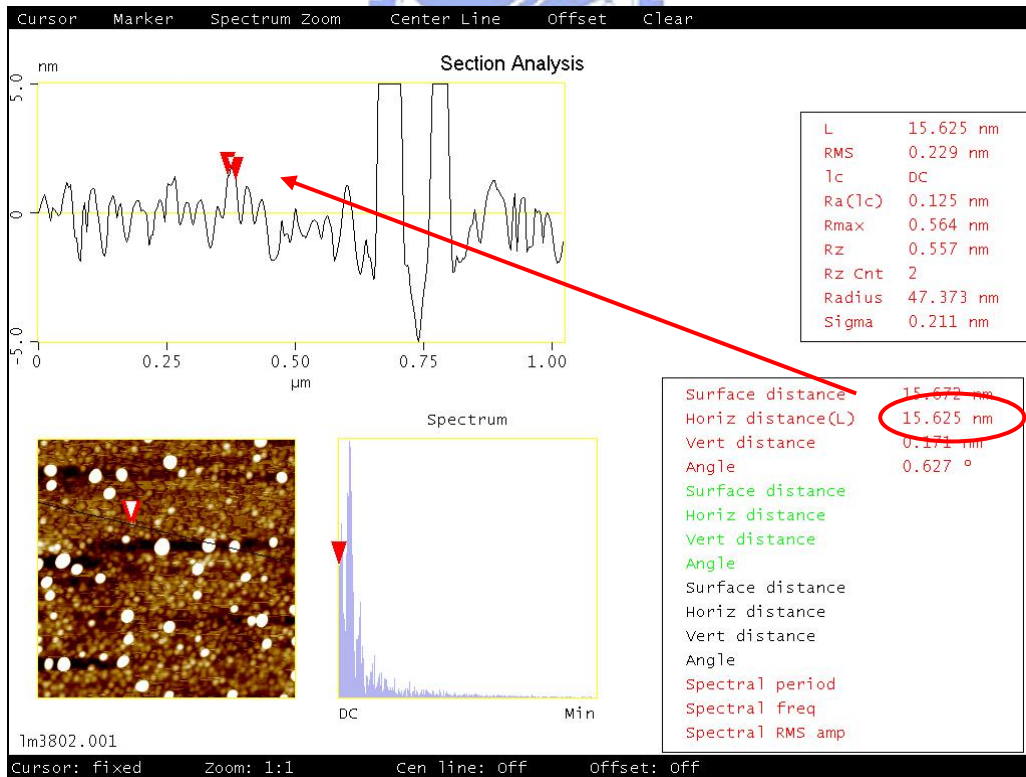


圖 二-八 LM3802 量子點直徑
量子點平均直徑約為 15.63nm

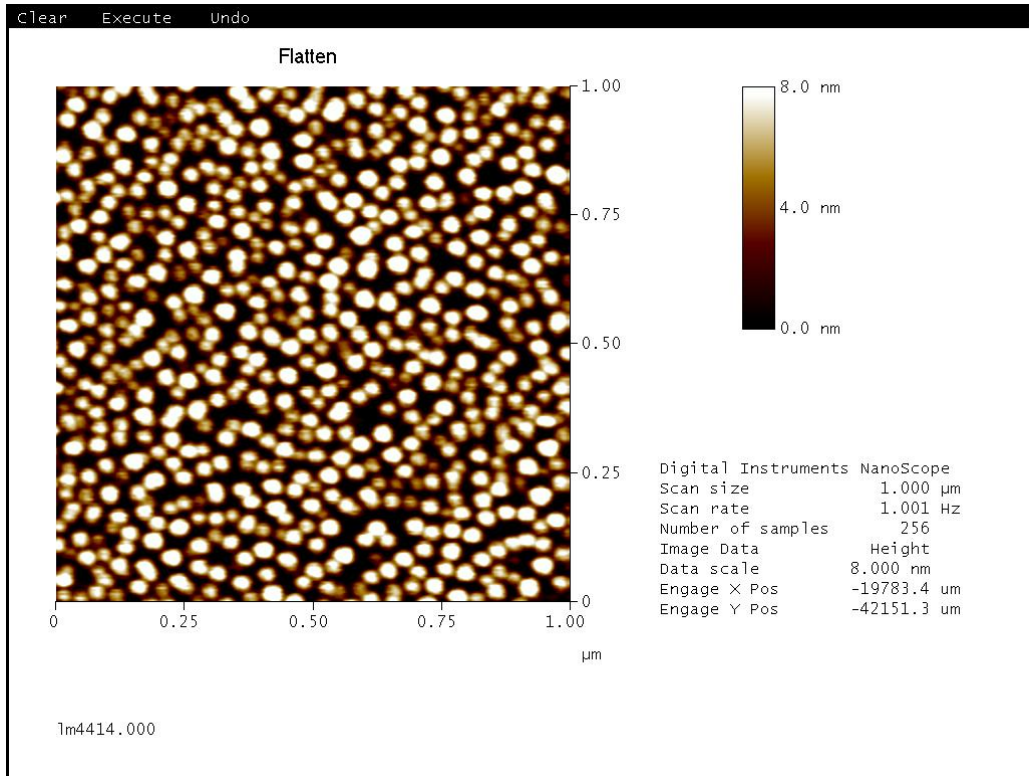


圖 二-九 LM4414 AFM 圖
量子點密度約為 $4.12 \times 10^{10} / \text{cm}^2$

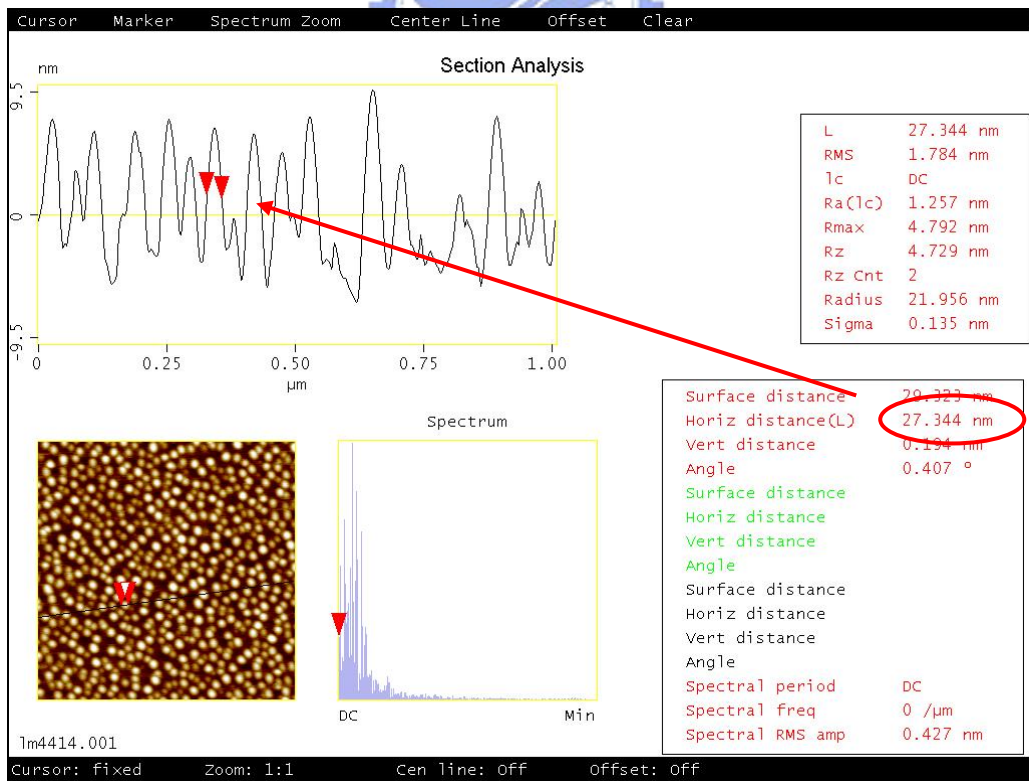


圖 二-十 LM4414 量子點間距
量子點平均直徑約為 27.34nm

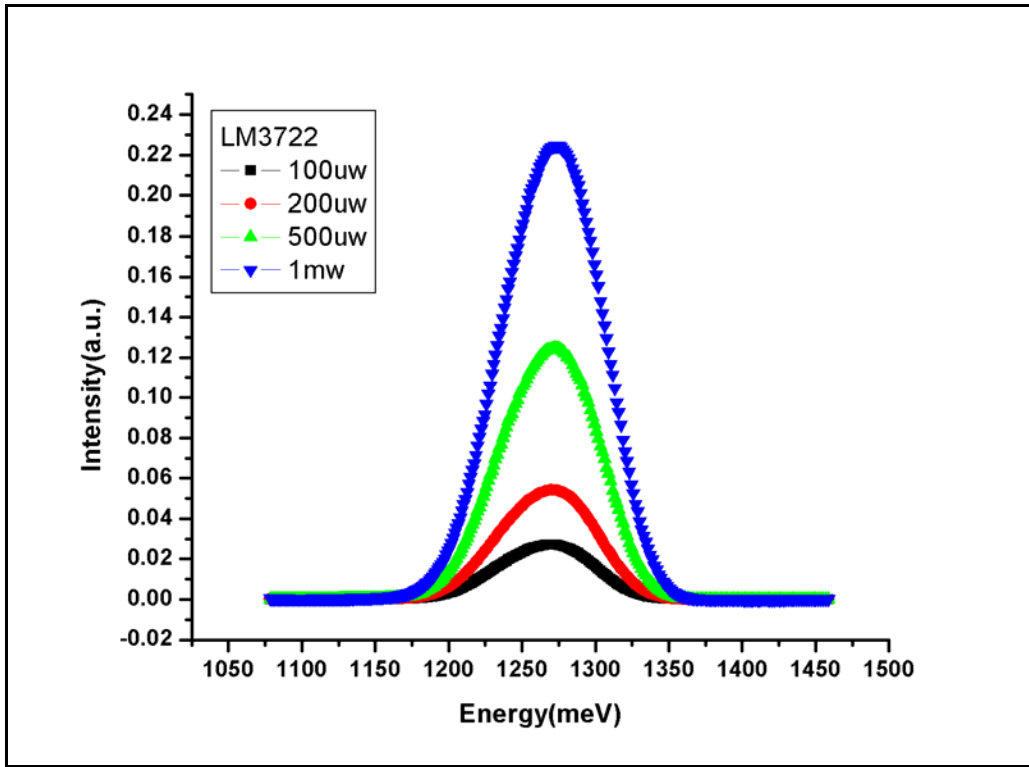


圖 二-十一 LM3722 變激發光功率 PL

高密度量子點 PL 在光激發功率為 1mW 時尚無激發態出現

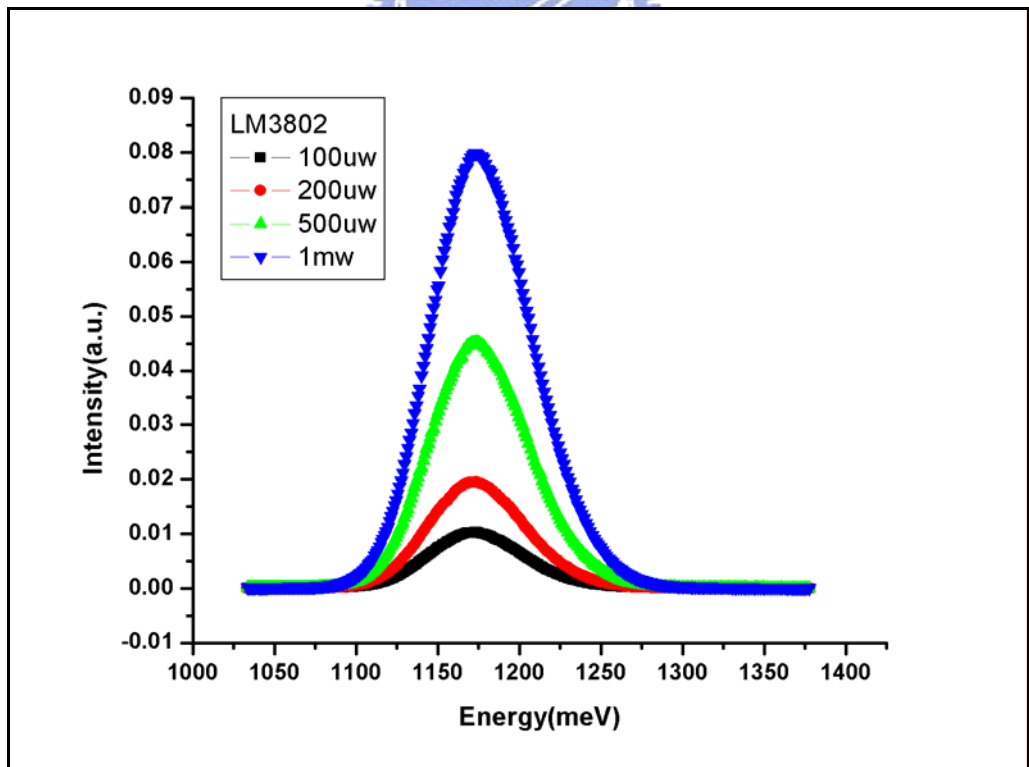


圖 二-十二 LM3802 變激發光功率 PL

高密度量子點 PL 在光激發功率為 1mW 時尚無激發態出現

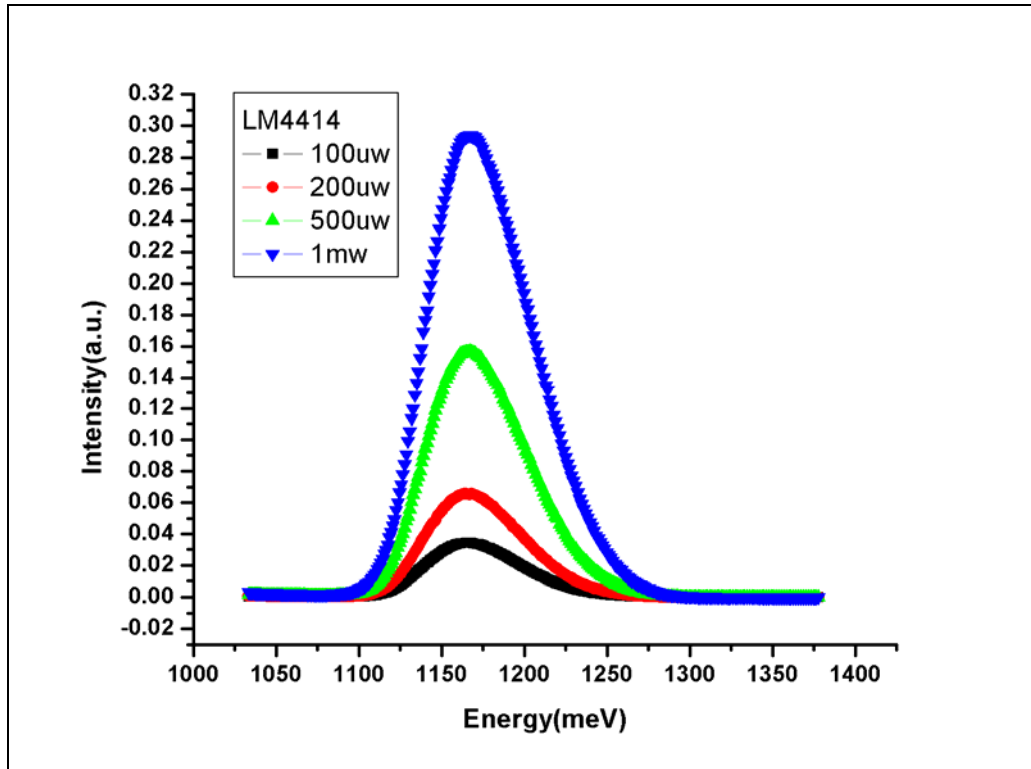


圖 二-十三 LM4414 變激發光功率 PL

低密度量子點 PL 在光激發功率為 1mW 時隱約有激發態出現

第二項 實驗數據觀察

由 AFM 與 PL 可以整理得到如下資訊。LM3722 與 LM3802 的量子點密度相當，分別為 $3.25 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ 與 $3.63 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ ，量子點基態 (Ground State, GS) 光譜峰值在氬雷射線功率為 10uW 時分別為 1261.8meV 與 1168.7meV；LM4414 的量子點密度較前兩者低，為 $4.12 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ ，量子點基態光譜峰值在氬雷射線功率為 10uW 時為 1163.2meV。

低溫下，觀察不同氬雷射線功率下試片的 PL，可以發現光譜波峰位置會隨著氬雷射線功率增高而往高能量移動，我們將此現象稱作波峰的『藍移現象』 (Blue Shift)；在高量子點密度的試片 LM3722 與 LM3802 裡，光譜峰值隨著氬雷射線從 10uW 到 5mW 分別往高能量移動了 14.1meV 與 10.7meV；低量子點密度的試片 LM4414，由於在氬雷射線功率超過 5mW 時量子點已經出現第一激發態 (1st Excited State)，可由歸一化後的 PL 圖看出在高能量區已出現不對稱，【圖二-十四】。在此我們僅探討第一激發態出現之前光譜峰值移動的情況，光譜峰值

位置在氬雷射線功率從 10uW 到 1mW 往高能量移動了 4.7meV (而 LM3722 與 LM3802 在氬雷射線功率從 10uW 到 1mW 分別往高能量移動了 7.5meV 與 5.1meV)。將光譜峰值能量位置對氬雷射線功率作圖，並對氬雷射線功率 (X 軸) 取對數，可得到一斜直線，如【圖 二-十五】，由此可看出 PL 頻譜波峰藍移效應的特性。

從上面的數據我們可以發現光譜峰值隨著雷射功率增強的藍移現象不僅和試片量子點密度有關，更與量子點基態能量的高低有關；量子點密度越密、基態能量越高的試片，光譜峰值的藍移現象越明顯。

PL 半高寬 (Full Width at Half Maximum, FWHM) 則隨著氬雷射線功率增高而增加，【圖 二-十六】。由歸一化的 PL【圖 二-十七至圖 二-十九】及【圖 二-二十至圖 二-二十二】可知，10uW 到 5mW 氬雷射線下的 PL 半高寬圖，在 LM3722 與 LM3802 高量子點密度的試片，PL 波形低能量區半高寬 (Low Energy Side FWHM, LES FWHM) 僅有少於 5meV 的變動，高能量區半高寬 (High Energy Side FWHM, HES FWHM) 則有約 20meV 的變化，這表示低能量區量子點內不論何種激發光功率持續有電子電洞對輻射復合 (Radiative Recombination) 發光，高能量區量子點則在高激發功率時才有較多的電子電洞對輻射復合發光。至於 LM4414 低量子點密度的試片，在第一激發態 (1st Excited State) 出現之前 (1mW 氬雷射線以下)，PL 波形低能量區半高寬與高能量區半高寬位置的移動皆少於 5meV，這表示不管何種功率下的氬雷射線，低能量區量子點與高能量區量子點的貢獻相當。

上述試片相關之量子點密度、基態能量峰值、半高寬等資料整理如【表 二-一】。

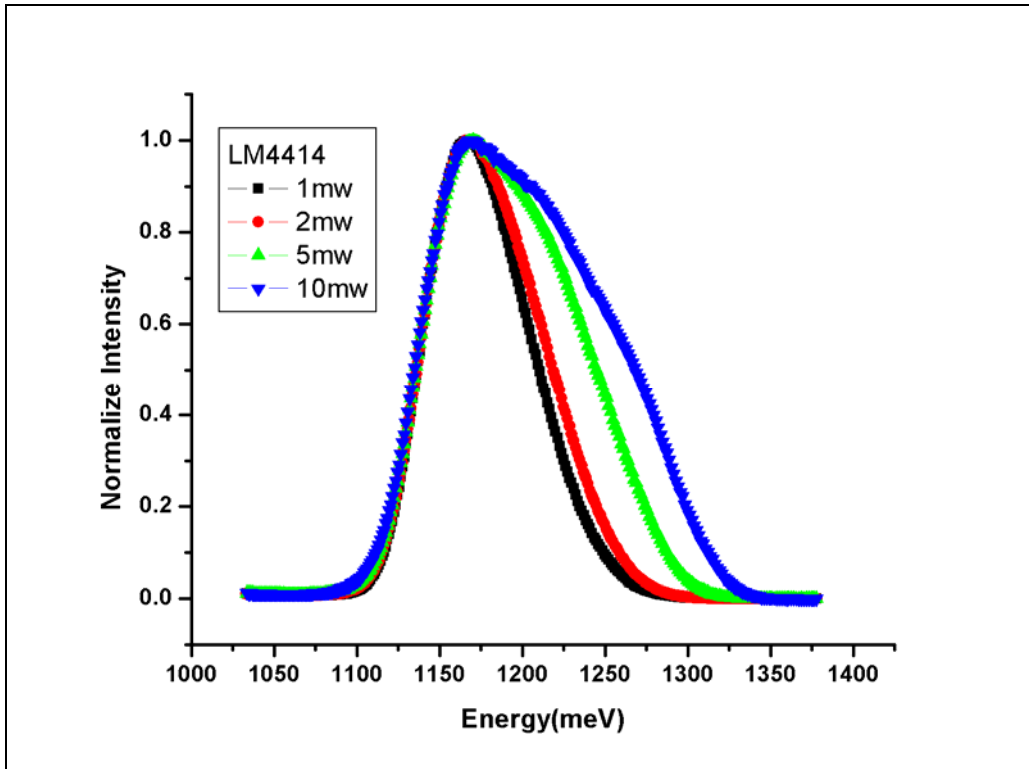


圖 二-十四 LM4414 歸一化 PL
在氬雷射線功率高於 1mW 時有激發態出現

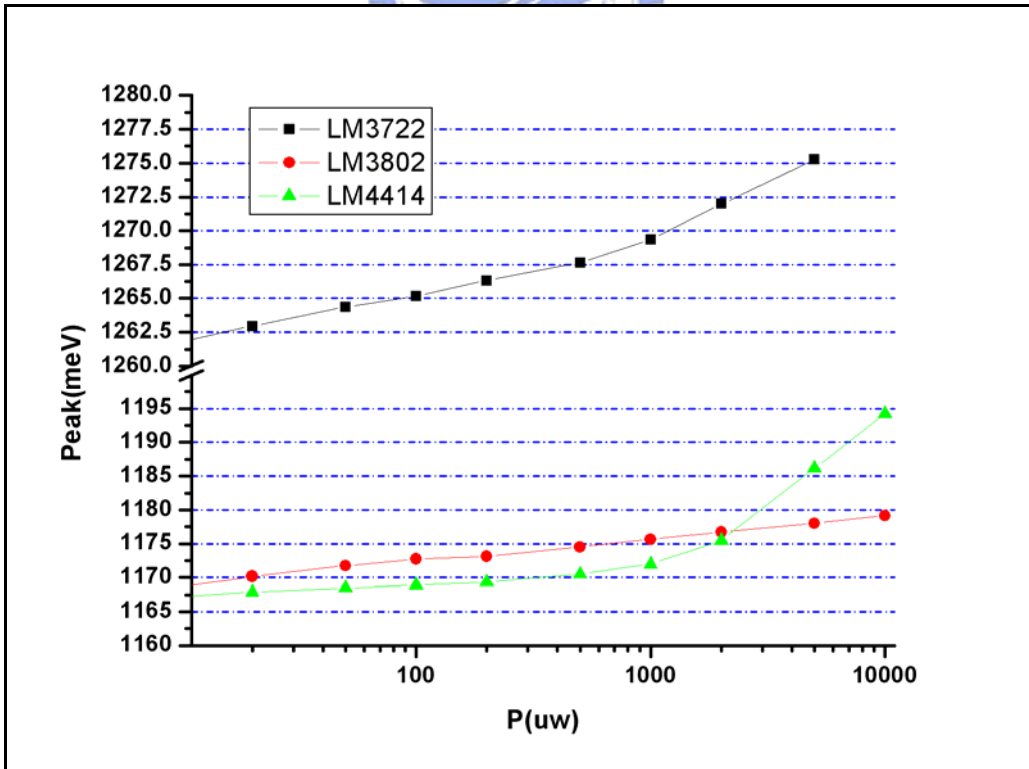


圖 二-十五 20K 下 PL 波峰對功率對數圖
可看出 PL 波峰對功率對數圖為一斜直線

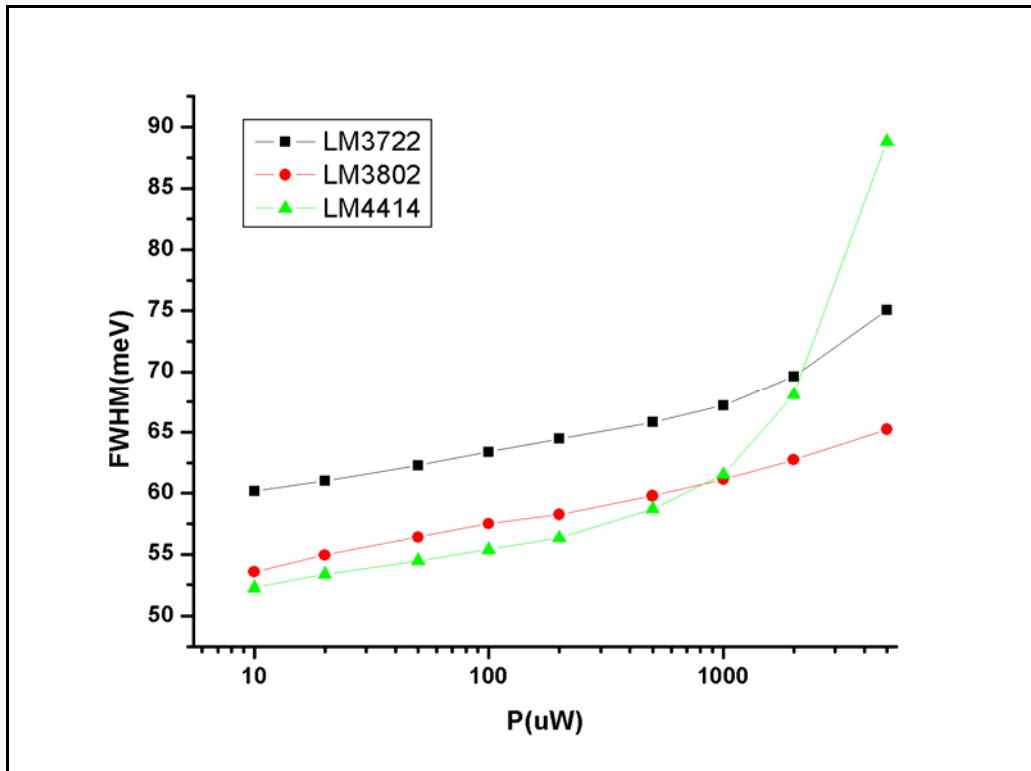


圖 二-十六 20K 下 PL 半高寬對功率圖
 隨著光激發功率的增加，頻譜半高寬也隨之增加

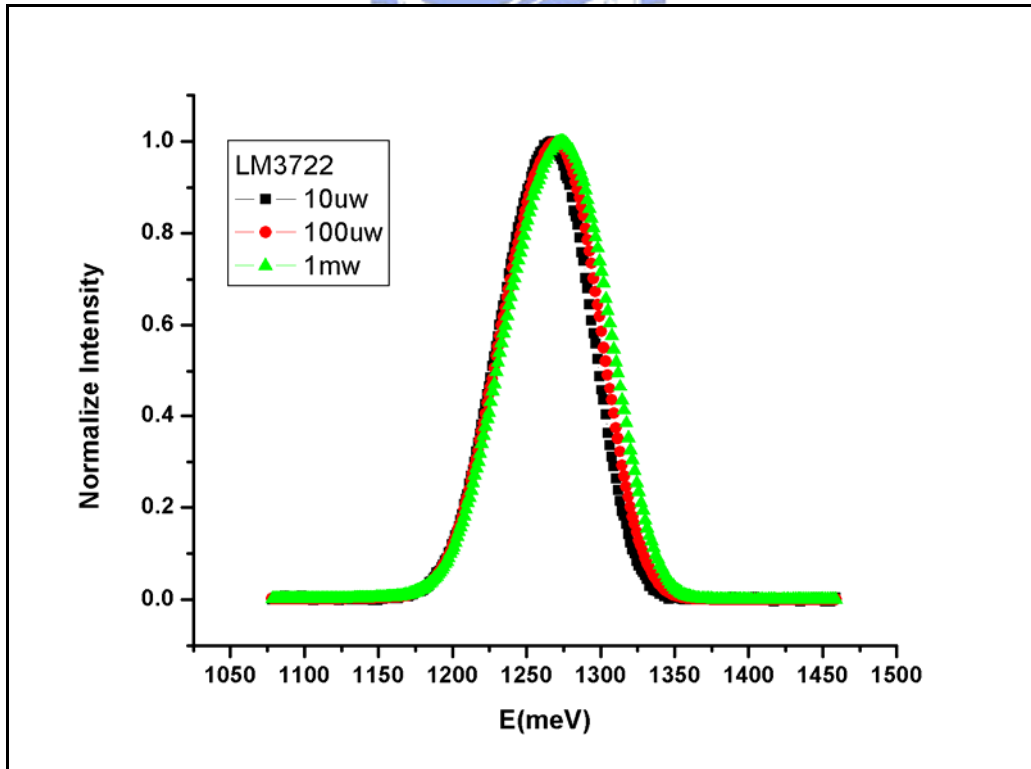


圖 二-十七 LM3722 歸一化 PL
 隨著光激發功率的增加，高能量區量子點開始發光

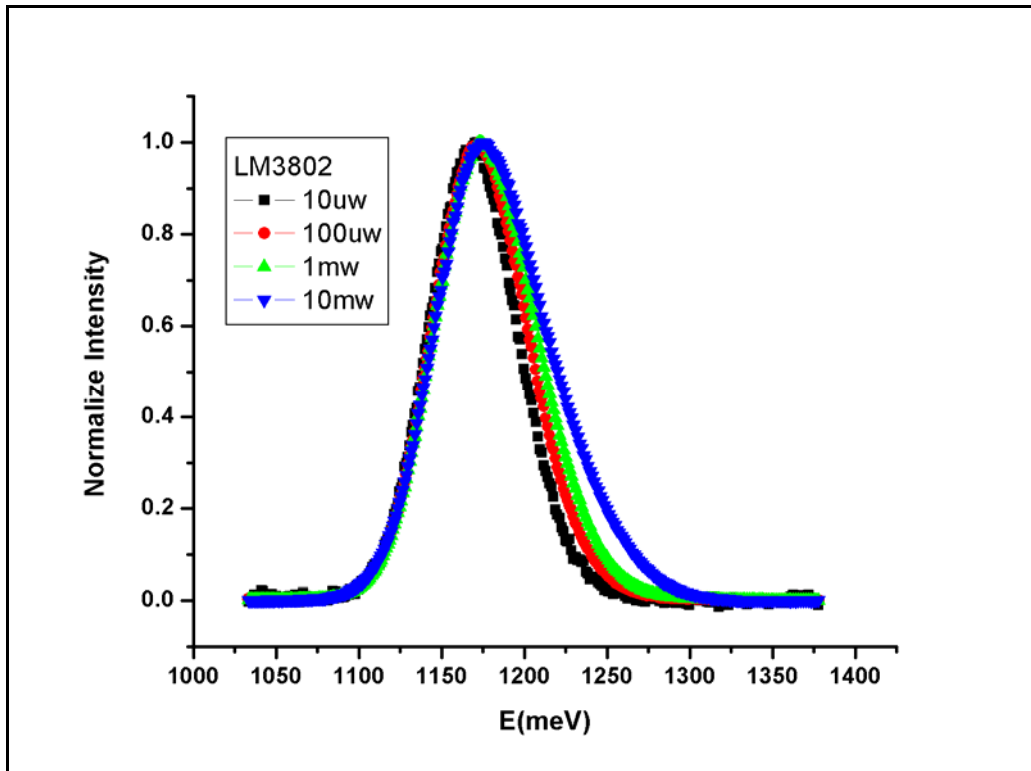


圖 二十八 LM3802 歸一化 PL
 隨著光激發功率的增加，高能量區量子點開始發光

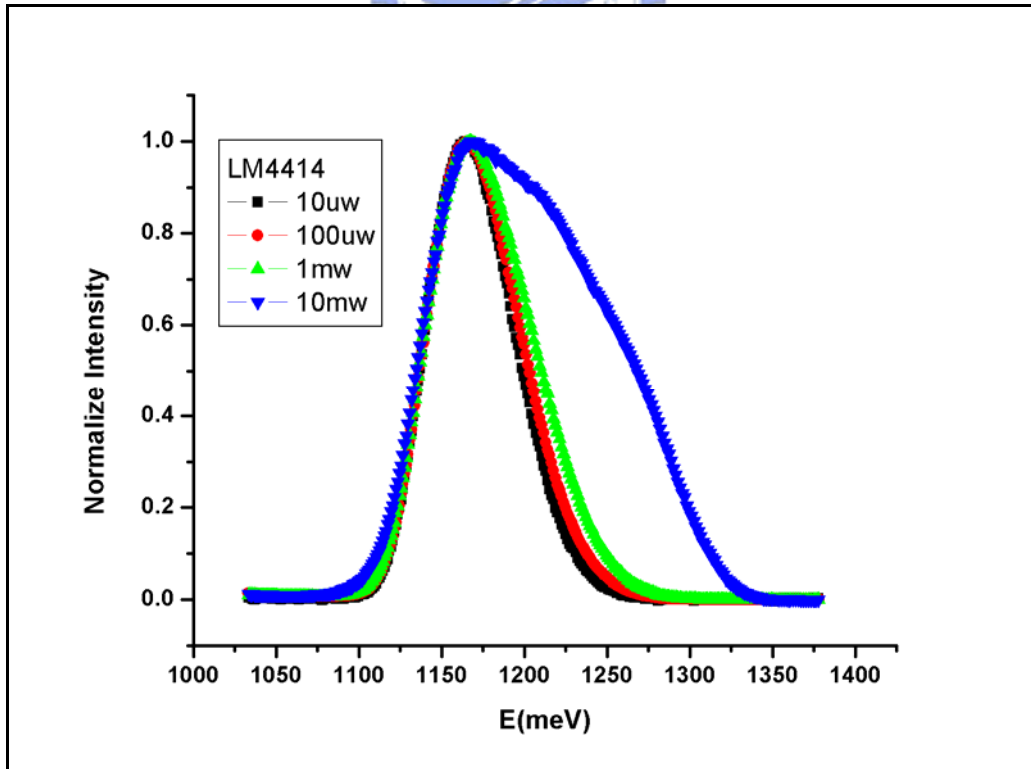


圖 二十九 LM4414 歸一化 PL
 隨著光激發功率的增加，高能量區量子點開始發光

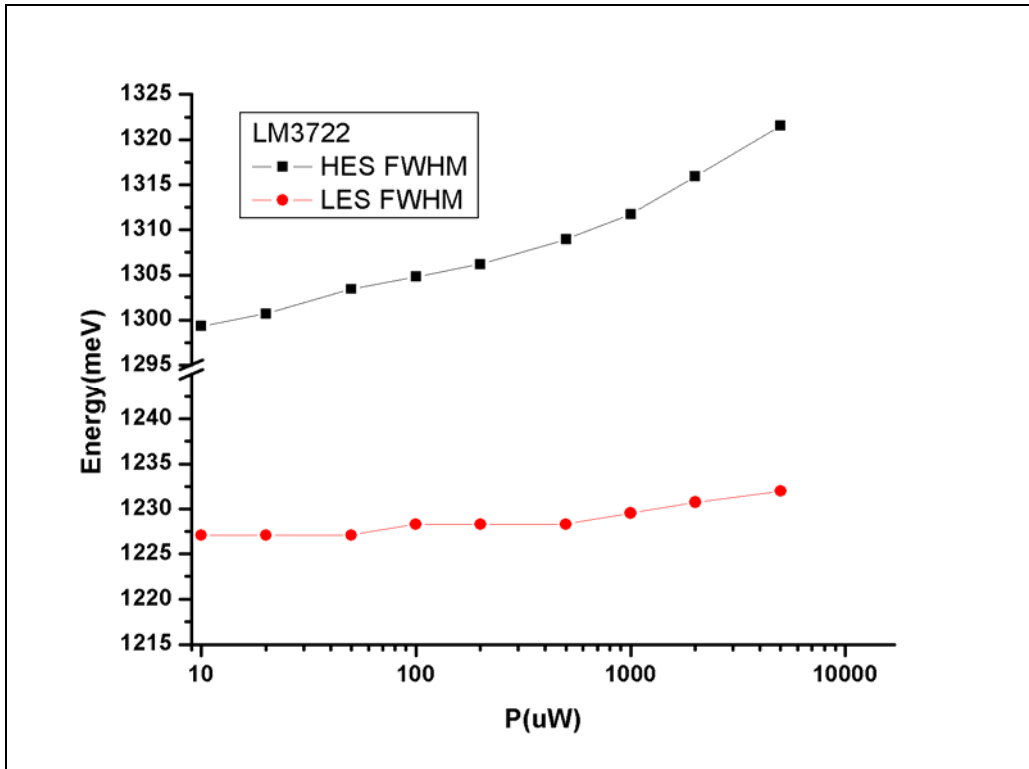


圖 二-二十 LM3722 半高寬對功率圖

可知半高寬隨功率增加的主因來自於高能量區的量子點發光

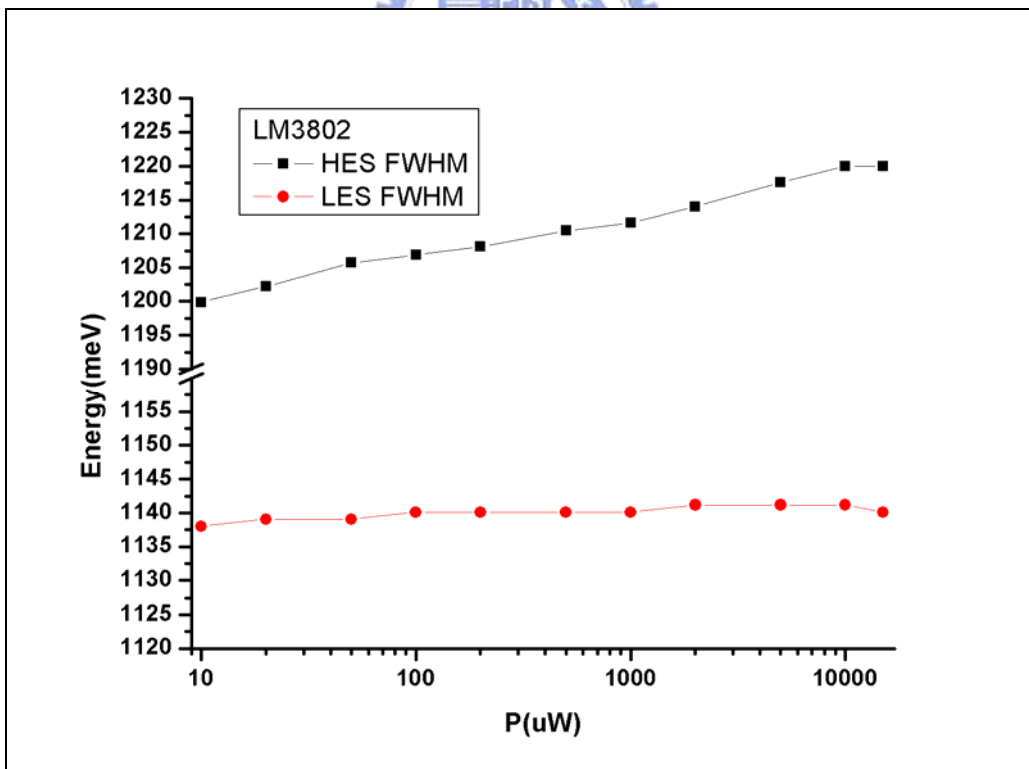


圖 二-二十一 LM3802 半高寬對功率圖

可知半高寬隨功率增加的主因在於高能量區的量子點發光

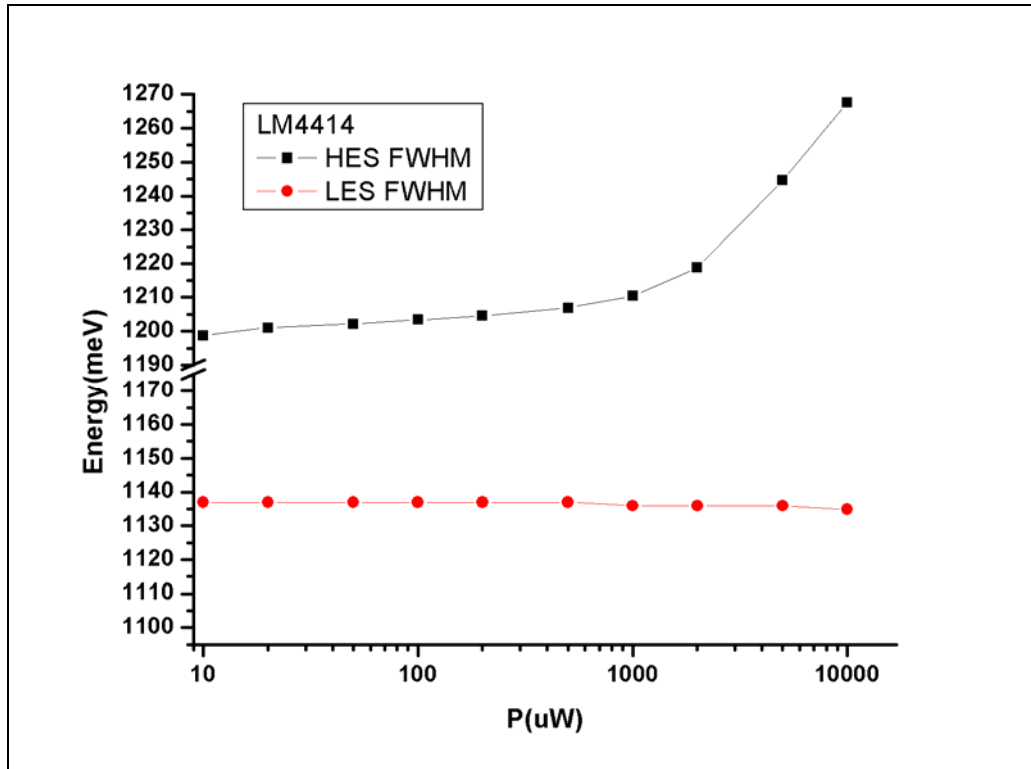


圖 二-二十二 LM4414 半高寬對功率圖

在功率低於 1mW 時，高能量區與低能量區的量子點發光比例相當

| 樣品編號 | LM3722 | LM3802 | LM4414 |
|---------------------------------|---------|---------|---------|
| <i>Density</i> (#/ cm^2) | 3.25E11 | 3.63E11 | 4.12E10 |
| <i>GS</i> (meV) | 1262.9 | 1169.6 | 1168.1 |
| <i>Peak Shift @ 1mW</i> (meV) | 7.5 | 5.1 | 4.7 |
| <i>FWHM @ 10uW</i> (meV) | 72.24 | 61.88 | 61.75 |
| <i>FWHM @ 1mW</i> (meV) | 82.21 | 71.55 | 74.5 |
| <i>LES FWHM @ 10uW</i> (meV) | 1227.08 | 1138.00 | 1136.95 |
| <i>LES FWHM @ 1mW</i> (meV) | 1229.52 | 1140.09 | 1135.91 |
| <i>Delta FWHM_{LES}</i> | 2.44 | 2.09 | -1.04 |
| <i>HES FWHM @ 10uW</i> (meV) | 1299.32 | 1199.88 | 1198.70 |
| <i>HES FWHM @ 1mW</i> (meV) | 1311.73 | 1211.64 | 1210.45 |
| <i>Delta FWHM_{HES}</i> | 12.41 | 11.76 | 11.75 |
| <i>Delta FWHM</i> | 9.97 | 9.67 | 12.75 |

表 二-一 樣品基本資料表

由表可知，當激發光功率從 10uW 增強到 1mW 時，量子點密度越高、基態能階越高的樣品，波峰的『藍移現象』越明顯；此外，低能量區半高寬(LES FWHM)變激發光功率時僅改變 2~2.5meV，高能量區半高寬 (HES FWHM) 則有 11.7~12.4meV 的改變，說明在激發光低功率時由低能量的量子點發光主導，高功率時高能量區的量子點才開始發光。

第五節 波峰位移相關討論

第一項 溫度對光激發螢光之影響

在砷化銻量子點系統當中，根據變溫光激發螢光頻譜的討論[2]，隨著溫度的上升量子點頻譜波峰會有一紅移現象，肇因於砷化銻塊材對於溫度的能帶變化；而頻譜半高寬則有一『V』型變化，【圖 二-二十三】。對於半高寬隨溫度的變化，一般給予的解釋是在低溫時，由於溫度給予電子的動能少於電子與電洞間束縛能，因此電子被限制在量子點內發光；當溫度漸漸提昇時，電子開始有了足夠的動能克服與電洞間的束縛跳往濕潤層，再進入沒有被電子佔據的量子點內發光，壓抑了量子點數量較少的波長發光，因此半高寬會有一減少、往量子點數量較多的波長發光的現象發生；溫度更高後，電子與聲子間的散設機制越趨明顯，此機制牽涉到聲子的作用將導致量子點頻譜變寬。

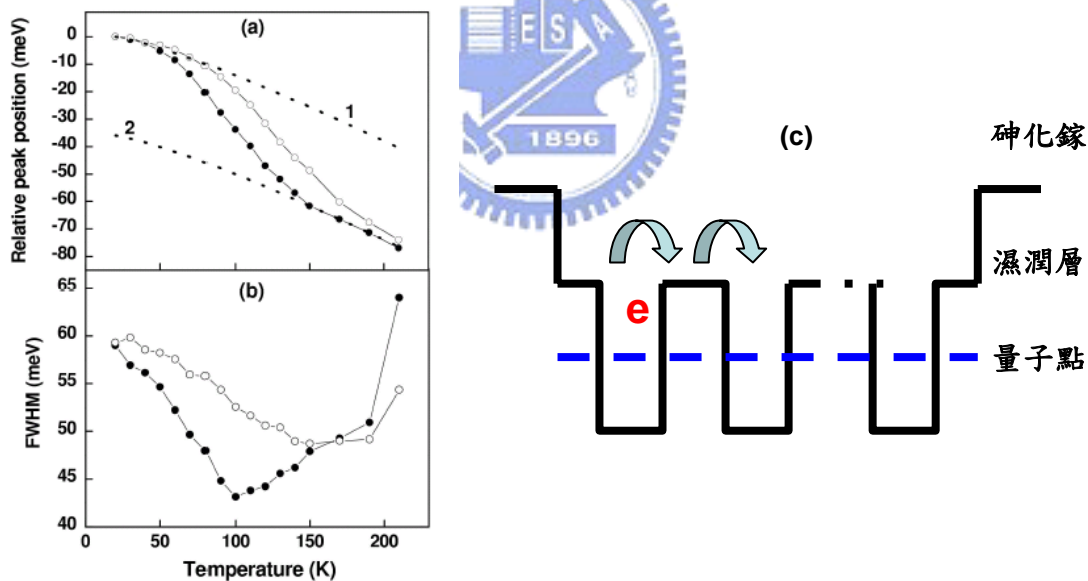


圖 二-二十三 溫度對 PL 波峰與半高寬之影響[2]

(a) 溫度提升造成波峰紅移，此為溫度對塊材能帶的影響 (b) 溫度提升使半高寬有一『V』型變化 (c) 溫度提升使電子有足夠的動能掙脫與電洞的束縛能，躍遷進入濕潤層後再進入能量較低的量子點發光。

第二項 Type II 能帶彎曲與 Type I 能帶填滿效應

半導體異質界面根據能帶相對位置可分為三種：Straddling Gap (Type I)、Staggered Gap (Type II) 以及 Broken Gap (Type III)，能帶結構如【圖 二-二十四】。對於 Type II 結構光激發螢光而言，隨著激發功率的增加，PL 頻譜波峰有一明顯之藍移現象，此現象肇因於 Hartree Potential[8]。由於電子與電洞在 Type 2 結構中空間分配上的不同(依照不同材料電子與電洞可能分別處於材料界面處與量子點內)，使得激發光功率增加時，隨著電子與電洞的累積，於空間中形成一內建電場；此一內建電場會使異質界面能帶產生一彎曲行為 (Band Bending)，於界面處形成類似三角位能井結構，【圖 二-二十五】，影響電子與電洞在奈米結構中的量子侷限效應，將能階各別往更高能量提升，造成 PL 頻譜波峰藍移。激發光越強，電子與電洞累積越多，能帶彎曲行為越加嚴重，電子與電洞能階提升更多，波峰藍移情況越嚴重。根據理論計算，波峰藍移的量與光激發功率的三分之一次方成線性關係。一般來說，可以根據此現象推論異質界面的型態。

而就 Type I 的量子點而言，其 PL 頻譜隨著激發功率增加而藍移，一般來說這是由於量子點內有限的能態密度 (DOS) 造成 Band Filling Effect 而來的效應。不過此藍移量大約落在 1~2meV，與我們實驗上量測到的藍移值有明顯的不同。

[9]

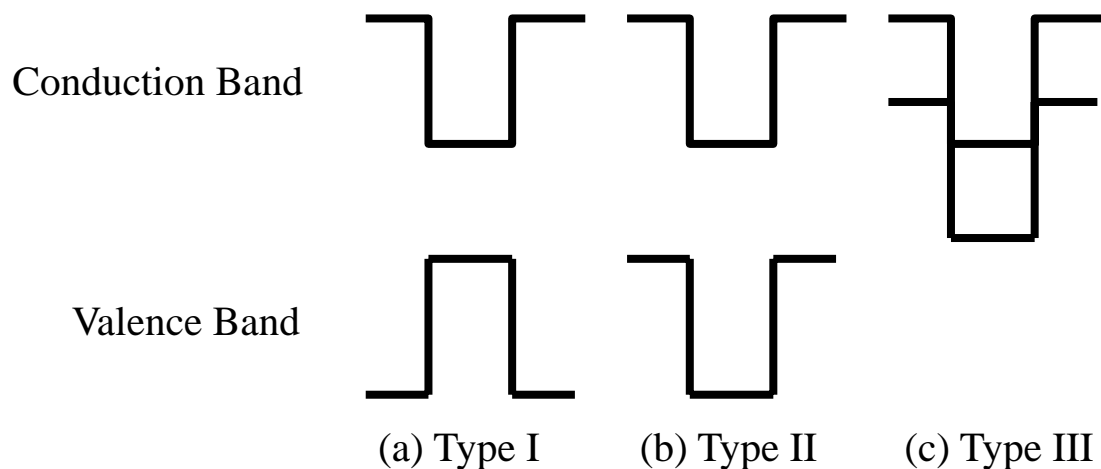


圖 二-二十四 異質界面能帶分類

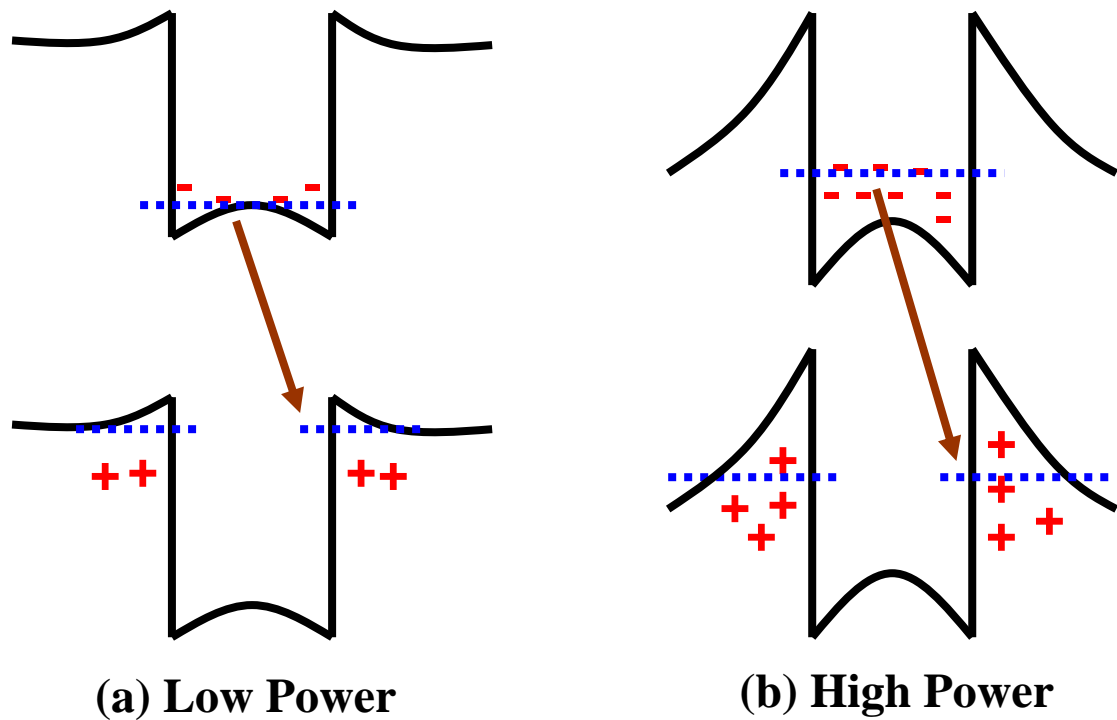


圖 二-二十五 Type II 能帶彎曲示意圖[8]
當光基發工率漸增時累積電子電洞使介面處能帶彎曲，造成波峰藍移現象

第三項 多層量子點的電子垂直躍遷

在參考文獻[3]當中，Mazur 等人製作了三維空間規則化的多層量子點結構；垂直方向上的鄰近量子點距離約為 $10nm$ ，小於二分之一平面方向上鄰近量子點的距離。試片在低溫情形下，同樣也有量子點頻譜波峰隨激發光功率增加而藍移的現象發生，【圖 二-二六】。文獻中解釋由於垂直方向上量子點間距離較水平間量子點距離為近，根據 WKB 計算其穿隧時間約為 $0.8ns$ ，而一般砷化銦量子點電子與電洞輻射復合時間約為 $0.5 \sim 2ns$ ，因此必須考慮垂直方向上量子點間的穿隧效應。

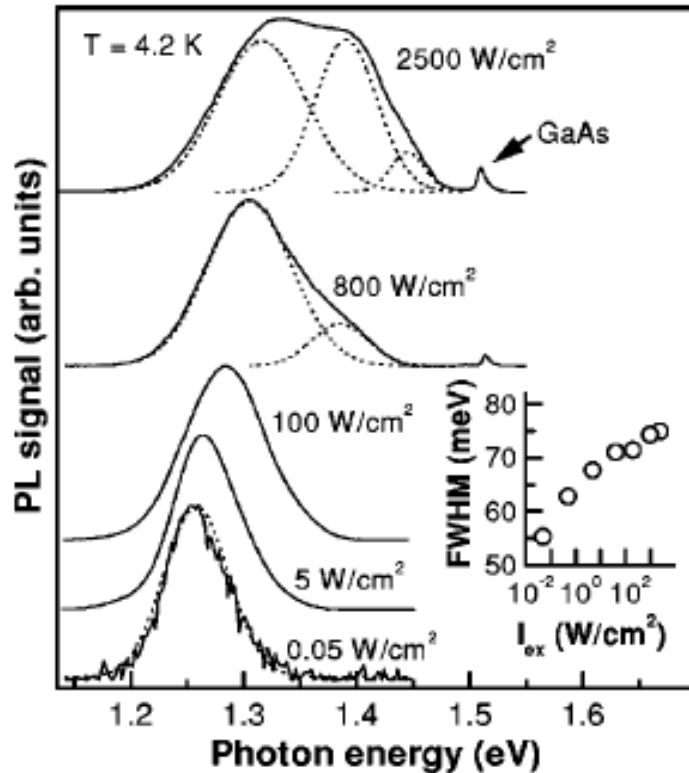


圖 二-二六 Mazur's 3D QDs' PL

第六節 定性解釋--水平方向的穿遂效應

根據能帶圖以及長晶結構圖可知 LM3722、LM3802 與 LM4414 皆為 Type I 結構，且由【圖 二-二十七】可知 PL 頻譜峰值對光激發功率三次方根圖非線性關係，因此不會有 Type II 結構的能帶彎曲現象，僅有 Type I 結構的能帶填滿效應，然而就我們的實驗來說 PL 頻譜波峰藍移的量大於此能帶填滿效應，因此合理推測尚有其他機制左右此波峰藍移效應。

LM3722、LM3802、LM4414 量子點光譜波峰隨著激發功率增強而藍移的現象，我們的解釋如下：首先關於量子點生成的機制，這三片試片皆採用 SK 模式自我生成法生長量子點，一般來說利用 SK 模式成長的量子點，其密度、大小與位置均無法有效掌握，因此生成的量子點大小不一致、位置也分佈不均。根據理論計算，量子點尺寸越大，對於電子的量子侷限效應越弱，量子點基態能量越低；

量子點尺寸越小，量子侷限效應越明顯，量子點基態能量越高。因此，PL 光波頻譜並非完美的 δ -function，反而為一高斯分佈 (Gaussian Distribution)，由[10]證實此高斯分佈確實為不同大小的單一量子點所造成；半高寬則可以當作量子點大小是否一致的評斷標準，大小越均勻的量子點，PL 半高寬將越窄，反之則越寬。

在我們的 PL 量測系統中，氬雷射線的聚焦直徑約為 $50\mu\text{m}$ ，樣品量子點密度約為 $10^{10} \sim 10^{11} / \text{cm}^2$ ，被激發的量子點個數約為 10^7 ，這是足夠大的數量級，因此我們可以合理假設被氬雷射線激發的量子點大小數量分佈為高斯分佈，假設中心量子點對應的能量為 E_c ，【圖 二-二十八 a】。當氬雷射線激發半導體產生電子、電洞，電子、電洞會隨機落入量子點內形成電子電洞對，經過一段復合時間 (Recombination Time, τ_r) 後，電子電洞對輻射復合放出所在量子點對應的光能量。電子、電洞隨機落入量子點內的過程，不論何種氬雷射線激發功率，若先不考慮非輻射復合 (Irradiative Recombination)，由於中心量子點的數量最多，電子電洞對輻射復合放出的能量也應該最多 (低溫下，假設落入量子點內的電子沒有足夠多的動能再次躍遷過砷化鎵能障落入另一量子點內)，因此 PL 光譜波峰應該落在中心量子點的位置， E_c 。但是根據上面實驗的結果卻是光譜波峰位置會隨著氬雷射線激發功率的增加而往高能量移動的趨勢。

因此，我們認為此光譜波峰隨著激發功率增強的藍移現象可以假設電子在填入量子點到輻射復合之間有重新分佈 (Re-distribution) 的行為 (由於電洞的等效質量較大，電洞波函數在量子點內較電子波函數集中，因此假定電洞落入量子點內後沒有重新分佈的行為)，由基態能量較高的量子點重新分配到基態能量較低的量子點再進行輻射復合，因此整體 PL 光波頻譜會先有一紅移現象。在低功率氬雷射線光激發時，部分電子由基態能量較高的量子點重新分配進入基態能量較低的量子點內輻射復合，此時 PL 光波頻譜由低基態能量量子點貢獻，發光頻譜波峰將低於實際量子點波峰 E_c ，如【圖 二-二十八 b】，因此整體 PL 光波頻譜往低能量移動；隨著氬雷射線光激發功率的提升，產生的電子、電洞增加，根據

包利不相容 (Pauli Exclusion Principle) 原理，一個量子點在基態僅能同時容納兩個電子，低基態能量的量子點首先被電子填滿，剩餘的電子只好往其他高基態能量的量子點填，因此整體 PL 頻譜往高能量區移動，PL 光譜波峰也產生藍移的效應，【圖 二-二十八 c, d】；最後，當 PL 頻譜波峰落於量子點大小個數波峰後，隨著激發電子電洞的增加，在電子不填至激發態填之前，PL 頻譜波峰將不再移動。

根據溫度對砷化銦量子點 PL 波峰位置及半高寬影響的討論[2]，在樣品低於特定溫度之後，落入量子點內的電子將沒有足夠的動能躍遷至濕潤層帶後再重新填入新的量子點內。而這三片樣品是處於 20K 的溫度下量測，我們相信電子在量子點內重新分佈的行為並不是來自於溫度給予電子的動能，而是電子穿隧過砷化銦能障進入鄰近量子點，此為電子在量子點間的穿隧效應 (Tunneling Effect)。因此，電子在量子點內『重新分佈』的行為只會發生在鄰近量子點間，若是量子點密度越密集的樣品，電子『重新分佈』的情形越加明顯，PL 光譜波峰隨著激發功率變化的藍移現象也會越加明顯，例如高量子點密度樣品 LM3802 與低量子點密度樣品 LM4414 的比較。另外，此穿隧效應也和電子所在量子點的能量有關，在 Ref[11]當中，穿隧時間 (Tunneling Time) 和電子與穿隧能障間的能量差距有關，能量差距越小，穿隧時間越小，穿隧效應越明顯，電子『重新分佈』越明顯，光譜波峰的藍移效應也越加明顯，例如高基態能量樣品 LM3722 與低基態能量樣品 LM3802 的比較。

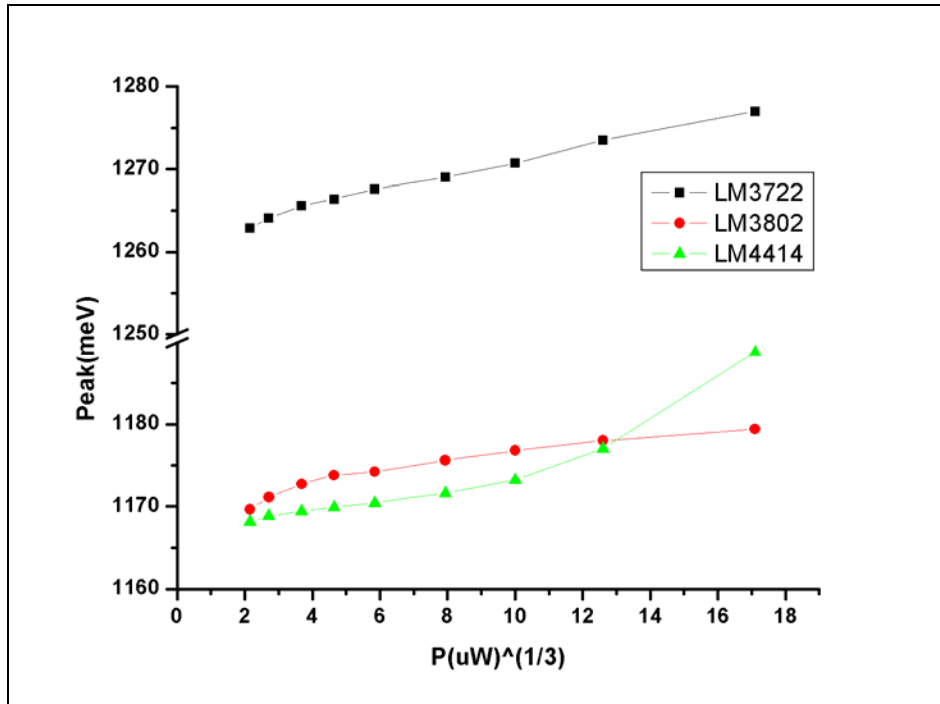


圖 二-二十七 螢光峰值對功率三次方根

由圖可知峰值對功率三次方根不是斜直線，證明非 Type II 的模式

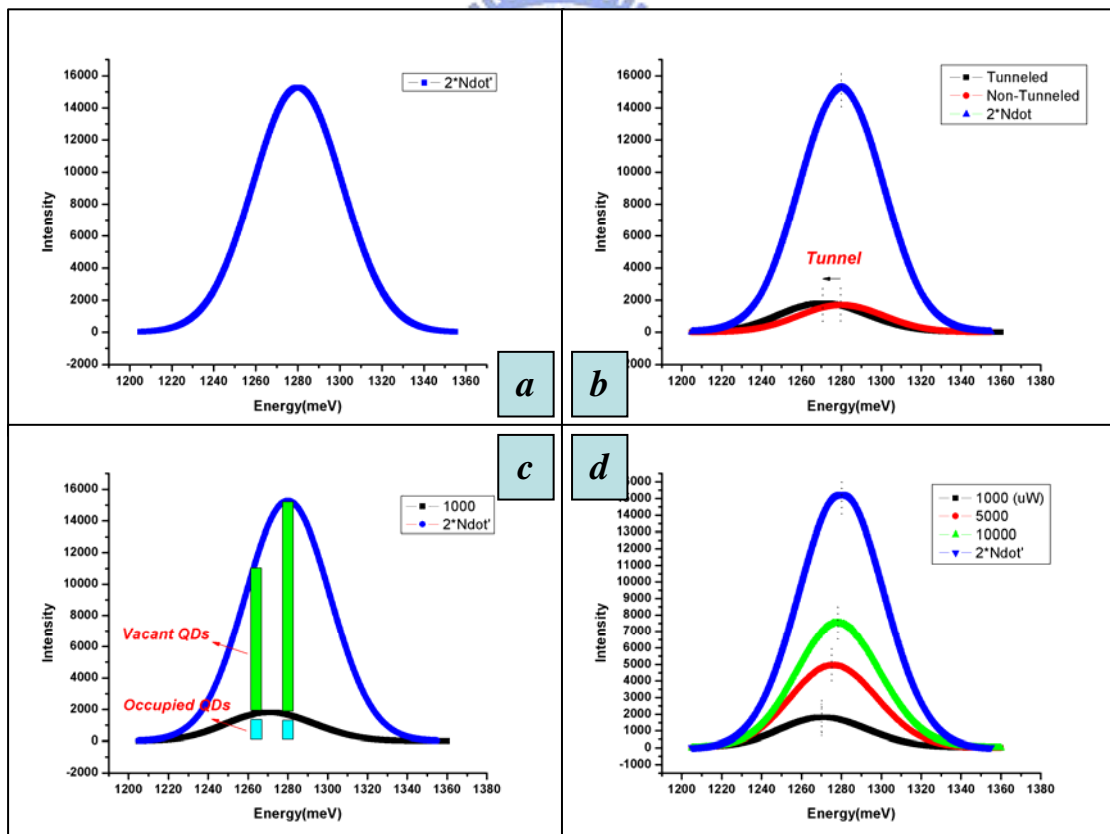


圖 二-二十八 藍移現象示意圖

(a) 量子點實際分佈 (b) 光激發低功率下 PL 頻譜先往低能量分佈 (c) 電子填入量子點的方式受到『空乏的量子點』分佈影響 (d) 光激發功率漸增下 PL 頻譜往量子點實際分佈靠攏

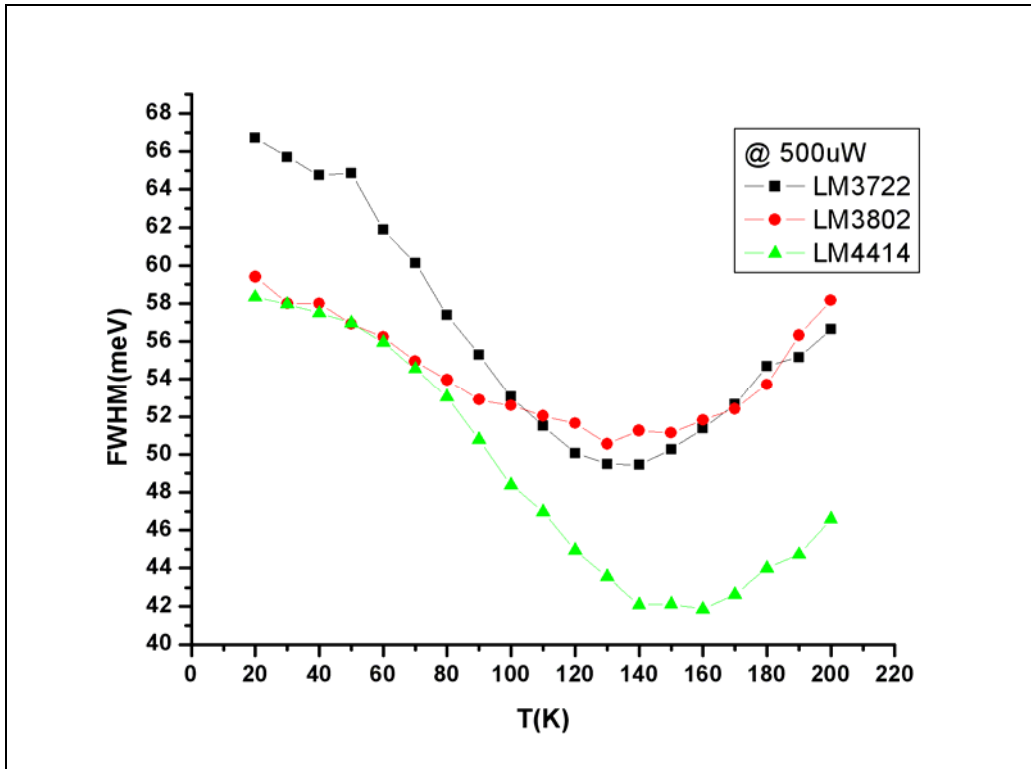


圖 二-二十九 半高寬對溫度，同激發功率下
 由圖可知在 20K 下電子沒有足夠能量躍入濕潤層



第三章 光激發螢光模型

本章節為針對上章節量子點波峰『藍移現象』解釋所做模型之架構，利用速率方程式與數學軟體 MatLab 模擬此現象，並驗證模型架構的正確性。

第一節 模型環境設定

本實驗模型不考慮溫度對量子點內電子的影響，即在低溫情況下，量子點內電子沒有足夠的動能躍遷進入砷化鎵濕潤層連續能階再躍遷進入鄰近量子點，僅能依靠量子穿隧效應跳入鄰近量子點內。因此在低溫某時間間隔內，由光激發產生的電子、電洞在量子點內的分佈情形僅與當時『空乏的量子點』(Vacant Dots)、電子電洞復合時間及電子的量子穿隧效應有關，電洞的量子穿隧效應則因為電洞的等效質量較電子大而不考慮。

第二節 速率方程式

根據第二章所言，光激發螢光頻譜強度與量子點內電子電洞對發光個數正相關，因此我們針對不同基態能量量子點內的電子電洞對個數，利用速率方程式模擬光激發螢光頻譜。

參考【圖 三-一】，假若不考慮電子在量子點與量子點間的穿隧效應，低溫某時間下某基態能量 ε_i 量子點內的電子電洞對個數僅考慮受到以下變因影響，包含：1.前一個時間量子點內原有的電子電洞對個數；2.藉由氬雷射線激發所增加的電子電洞對個數；3.藉由輻射復合所減少的電子電洞對個數。因此速率方程式可以寫成如下的形式：

$$N(\varepsilon_i, t + dt) = N(\varepsilon_i, t) + N_{PL}(P) \times dt \times \alpha(\varepsilon_i, t, P) - N(\varepsilon_i, t) \times \frac{dt}{\tau_r} \quad \text{【式 三-一】}$$

$N(\varepsilon_i, t + dt)$ ：下一時間時基態能量為 ε_i 之量子點內電子電洞對個數；

$N(\varepsilon_i, t)$: 前一個時間基態能量為 ε_i 之量子點內電子電洞對個數；

$N_{PL}(P) \times dt \times \alpha(\varepsilon_i, t, P)$: 針對基態能量為 ε_i 之量子點，氬雷射線激發所增加的電子電洞對個數；

$N(\varepsilon_i, t) \times \frac{dt}{\tau_r}$: 輻射復合所減少的電子電洞對個數；稍後將有詳細說明。

@ 20K, time = t_0

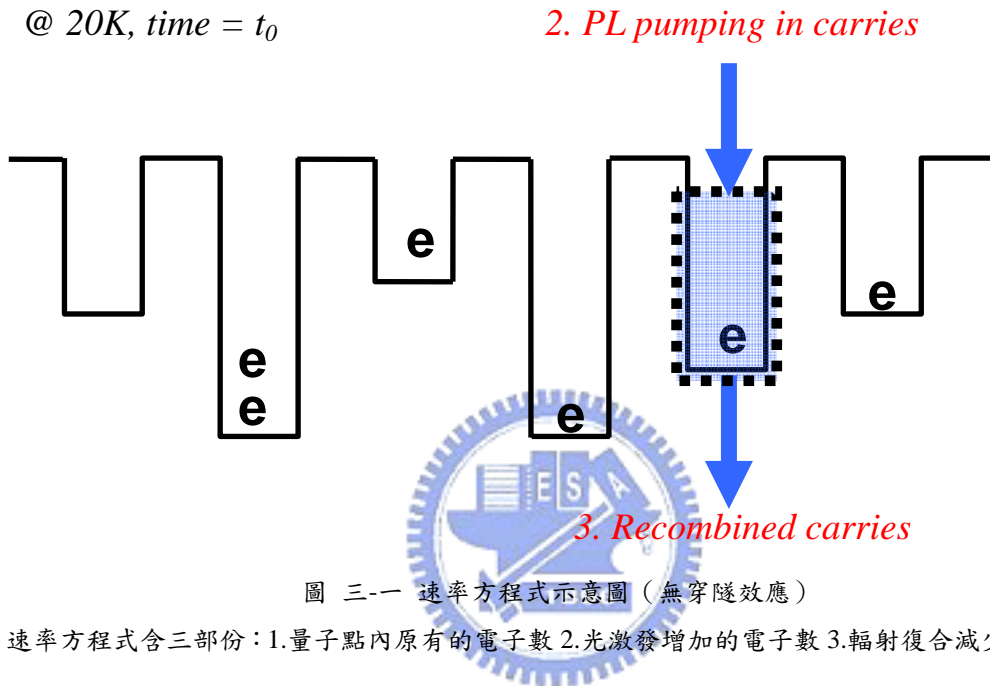


圖 三-一 速率方程式示意圖 (無穿隧效應)

速率方程式含三部份：1.量子點內原有的電子數 2.光激發增加的電子數 3.輻射復合減少的電子數

@ 20K, time = t_0

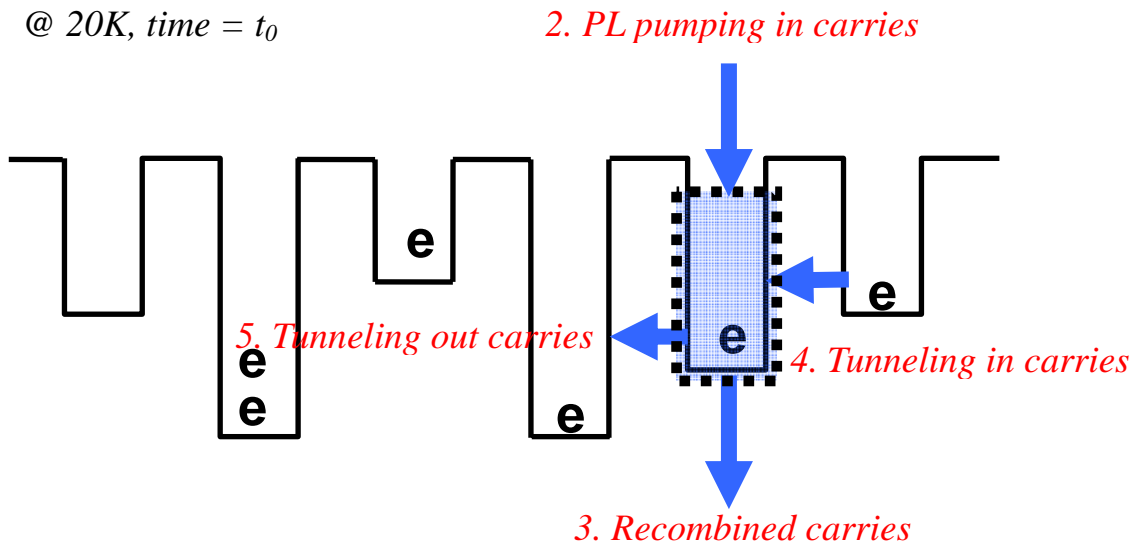


圖 三-二 速率方程式示意圖 (有穿隧效應)

速率方程式含五部份：1.量子點內原有的電子數 2.光激發增加的電子數 3.輻射復合減少的電子數 4.穿隧進入而增加的電子數 5.穿隧離開而減少的電子數

在我們探討的『藍移現象』中，由於假設電子可在量子點與量子點間穿隧，因此增加了穿隧電子對量子點內電子電洞對個數的影響。參考【圖 三-二】，低溫某時間下某基態能量 ε_i 量子點內的電子電洞對個數除了受到 1 前一個時間量子點內原有的電子電洞對個數，2 藉由氬雷射線激發所增加的電子電洞對個數，3 藉由輻射復合所減少的電子電洞對個數外，尚有 4 穿隧進入而增加的電子電洞對個數，5 穿隧離開而減少的電子電洞對個數。速率方程式可寫成如下形式：

$$N(\varepsilon_i, t + dt) = N(\varepsilon_i, t) + N_{PL}(P) \times dt \times \alpha(\varepsilon_i, t, P) - N(\varepsilon_i, t) \times \frac{dt}{\tau_r} + \sum_{\varepsilon_j \geq \varepsilon_i} N(\varepsilon_j, t) \times \frac{dt}{\tau_t(\varepsilon_j)} \times \beta(\varepsilon_j, t, P) - N(\varepsilon_i, t) \times \frac{dt}{\tau_t(\varepsilon_i)} \quad \text{【式 三-二】}$$

【式 三-二】的左邊表示基態能量 ε_i 量子點內下一個時刻所擁有的電子數目，右邊則包含五項，以下將個別說明：

1. $N(\varepsilon_i, t)$ 為基態能量 ε_i 量子點內於時刻 t 所擁有的電子數目；
2. $N_{PL}(P) \times dt \times \alpha(\varepsilon_i, t, P)$ 為在 dt 時間間隔內，氬雷射線光激發在基態能量 ε_i 量子點內產生的電子數目，其中

$$N_{PL}(P) \times dt = P \times r \times (1 - R) \times (e^{-\alpha_1 \times d_1} - e^{-\alpha_2 \times (d_2 + d_1)}) \times \eta \times \frac{1}{1.6 \times 10^{-19}} \times \frac{1}{1240} \times 10^{-12} \quad \text{【式 三-三】}$$

515

為氬雷射線在功率為 P 時時間間隔內穿過透鏡、砷化鎵覆蓋層後在量子點層產生的電子總數， r 、 R 、 α_1 、 d_1 、 α_2 、 d_2 、 η 分別為透鏡穿透率、砷化鎵反射率、砷化鎵覆蓋層功率衰減率、厚度與量子點層功率衰減率、厚度以及光電轉換效率，參考【圖 三-三】；

$\alpha(\varepsilon_i, t, P)$ 則是電子總數進入基態能量 ε_i 量子點的分配比例。參考【圖 三-四】，假設量子點實際大小分佈為一高斯分佈（如圖中藍色曲線），高斯分佈中心位置落在 E_c ，半高寬為 E_{FWHM} ，能量範圍為 $E_c \pm 1.5 \times E_{FWHM}$ 正負一點五倍半高寬；綠色線為某激發光功率、某時間下發光量子點的分佈，因此，綠色曲線下方為『被佔據的量子點』（Occupied QDs），而藍色曲線減去綠色

曲線的面積則為『空乏的量子點』(Vacant QDs)。由於一個量子點僅能同時被兩顆電子所佔據，因此由氬雷射線激發所產生的電子落入量子點內時將受到量子點是否『空乏』影響，因此，電子落入不同基態能量量子點內的分配比例 ($\alpha(\varepsilon_i, t, P)$) 將由不同基態能量量子點『空乏的量子點』($V(\varepsilon_i, t, P)$)

決定，即 $\alpha(\varepsilon_i, t, P) = \frac{V(\varepsilon_i, t, P)}{\sum_j V(\varepsilon_j, t, P)}$ ，不同基態能量下擁有越多『空乏的量子

點』，光激發電子分配到的電子數也越多。此外，隨著時間以及氬雷射線功率的改變，『空乏的量子點』($V(\varepsilon_i, t, P)$) 也會隨之改變，進而改變 $\alpha(\varepsilon_i, t, P)$ 。

3. $N(\varepsilon_i, t) \times \frac{dt}{\tau_r}$ 為在 dt 時間間隔內基態能量 ε_i 量子點內電子電洞對的復合數目，

τ_r 為量子點內電子電洞對的復合時間 (recombination time, ps)。

4. $\sum_{\varepsilon_j \geq \varepsilon_i} N(\varepsilon_j, t) \times \frac{dt}{\tau_t(\varepsilon_j)} \times \beta(\varepsilon_j, \varepsilon_i, t, P)$ 為在 dt 時間間隔內其他基態能量高於 ε_i 的

量子點內電子躍遷進入基態能量為 ε_i 量子點的電子總和；

$$\tau_t(\varepsilon_j) = 8.24e^{0.216\bar{L}_B \sqrt{m^* \times \Delta E_b(\varepsilon_j)}} \quad \text{【式 三-四】}$$

為基態能量 ε_j 量子點內電子穿隧效應的時間 (tunneling time, ps) [11]； \bar{L}_B 為

量子點邊緣與鄰近量子點邊緣的平均距離 (nm)，計算上可以藉由原子力顯微鏡得知樣品量子點平均密度進而算出量子點中心與鄰近量子點中心的平均距離 (center to center, nm)，再減去量子點平均直徑推估； m^* 為電子在砷

化鎵內的等效質量 (effective mass)， $\Delta E_b(\varepsilon_j) = \frac{1}{2}(E_{GaAs} - \varepsilon_j)$ (meV) 為砷

化鎵 (E_{GaAs}) 與量子點基態能階 (ε_j) 的能障差距 (meV)，在此假設電子

與電洞的能帶為對稱； $\beta(\varepsilon_j, \varepsilon_i, t, P)$ 則是基態能量 ε_j 量子點內發生穿隧效應

的電子進入基態能量 ε_i 量子點內的機率，參考【圖 三-五】，我們假設量子

點內的電子僅能由基態能量較高的量子點 (ε_j) 穿隧進入鄰近基態能量較

低的量子點 (ε_i)，基態能量較低量子點內的電子則無法藉由穿隧效應進入

鄰近基態能量較高量子點內，且要在鄰近量子點為『空乏的量子點』之下才能發生穿隧效應，即電子縱然有機會穿隧砷化鎵能障，但因鄰近空間中量子點都已被電子佔據，此時將不計算穿隧效應，因此

$$\beta(\varepsilon_j, \varepsilon_i, t, P) = \frac{V(\varepsilon_i, t, P)}{\sum_{\varepsilon_k \leq \varepsilon_j} V(\varepsilon_k, t, P)}。$$

5. $N(\varepsilon, t) \times \frac{dt}{\tau_i(\varepsilon)}$ 為在 dt 時間間隔內基態能量 ε_i 量子點內能夠發生穿隧效應的電子數目，這些電子都將往基態能量較低的『空乏的量子點』內移動，參考【圖三-六】。

6. 假設所有電子電洞對的復合都屬於輻射復合 (Radiative Recombination)，即不考慮聲子 (Phonon) 的影響，且不考慮雙激子 (bi-exciton) 影響下，實驗上不同功率下的光激發螢光強度將會正比於模型中不同基態能量下電子電洞復合的個數，即 $PLIntensity(\varepsilon_i) \propto N(\varepsilon_i, t) \times \frac{dt}{\tau_r}$ 。

我們利用數學軟體 MatLab 7.0 在五倍電子電洞對復合時間內執行上述方程式，使 $N(\varepsilon, t)$ 達到穩定，藉此模擬量子點內電子電洞對輻射復合的行為。擬合參數表列於【表三-一】。

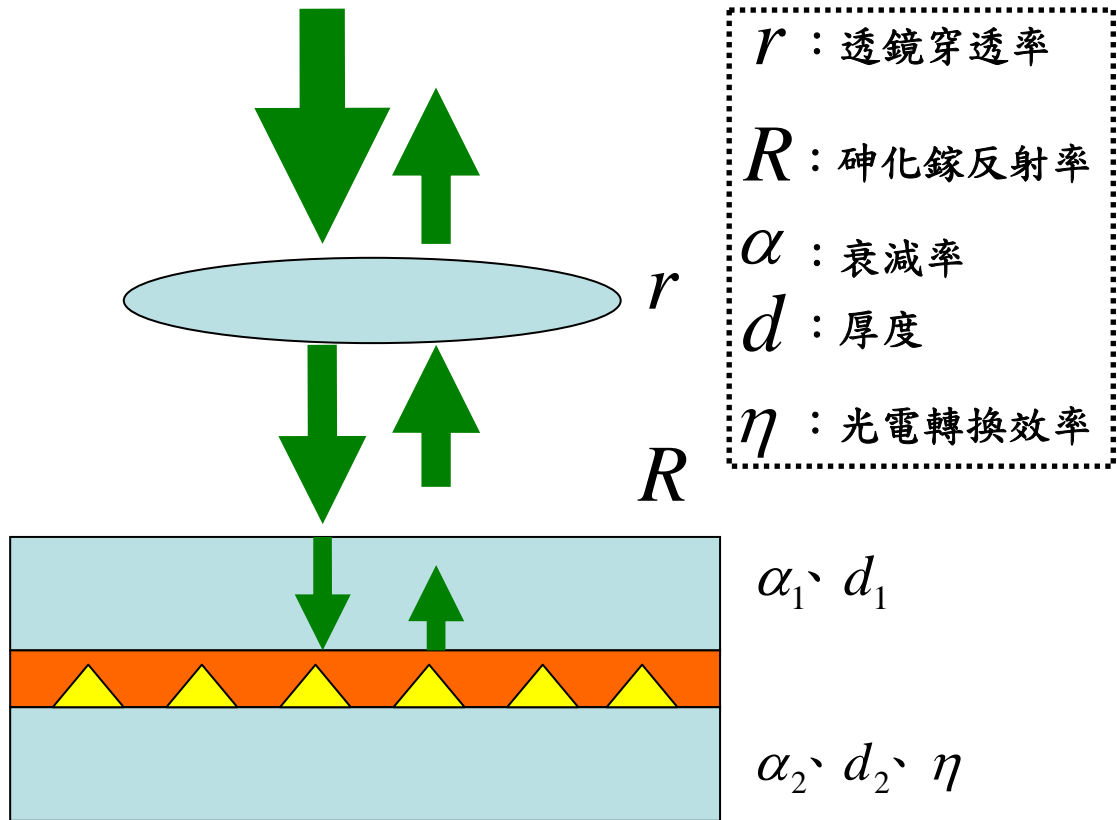


圖 三-三 PL 激發光功率衰減示意圖

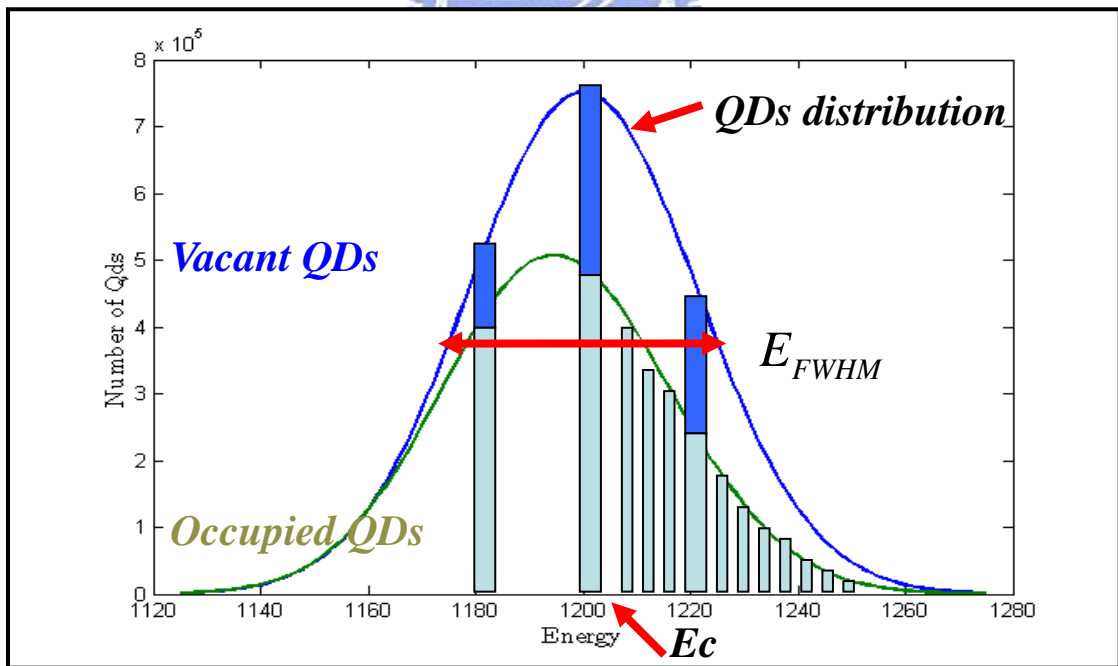


圖 三-四 量子點分佈示意圖

假設藍色線為量子點實際分佈， E_c 為高斯分佈的中心位置， E_{FWHM} 為高斯分佈的半高寬，能量範圍為 $E_c \pm 1.5 \times E_{FWHM}$ ；綠色線為某時刻下被佔據的量子點分佈，Vacant QDs 為可供電子佔據的量子點總數，Occupied QDs 為被電子佔據的量子點總數

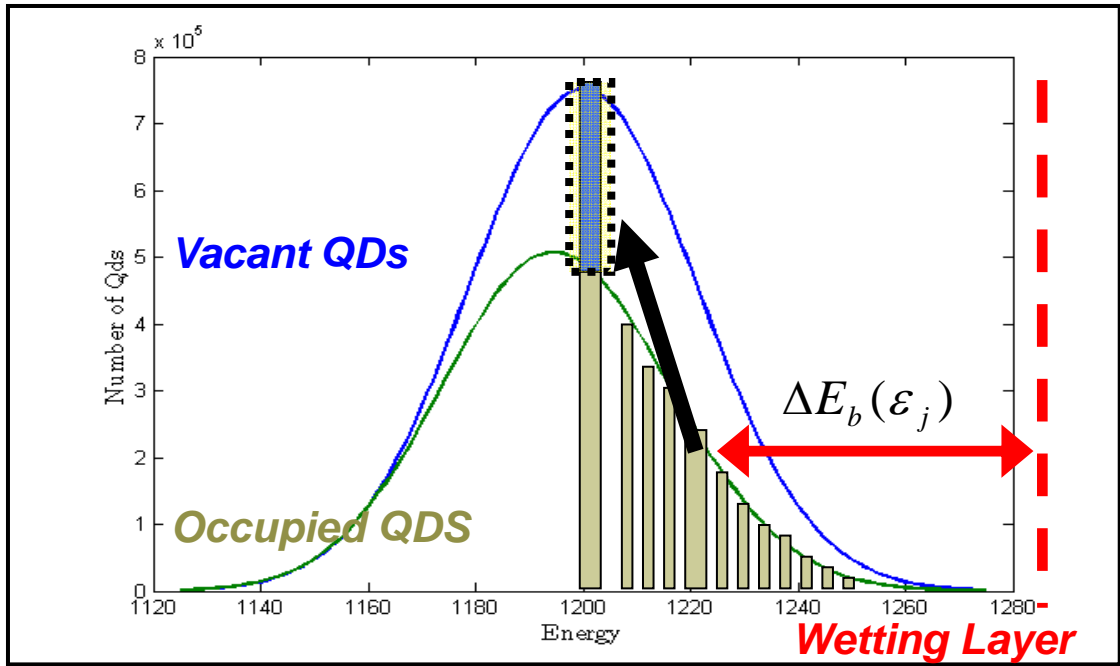


圖 三-五 穿隧進入的電子

電子由基態能量較高的量子點穿隧進入鄰近基態能量較低的量子點內重新分佈

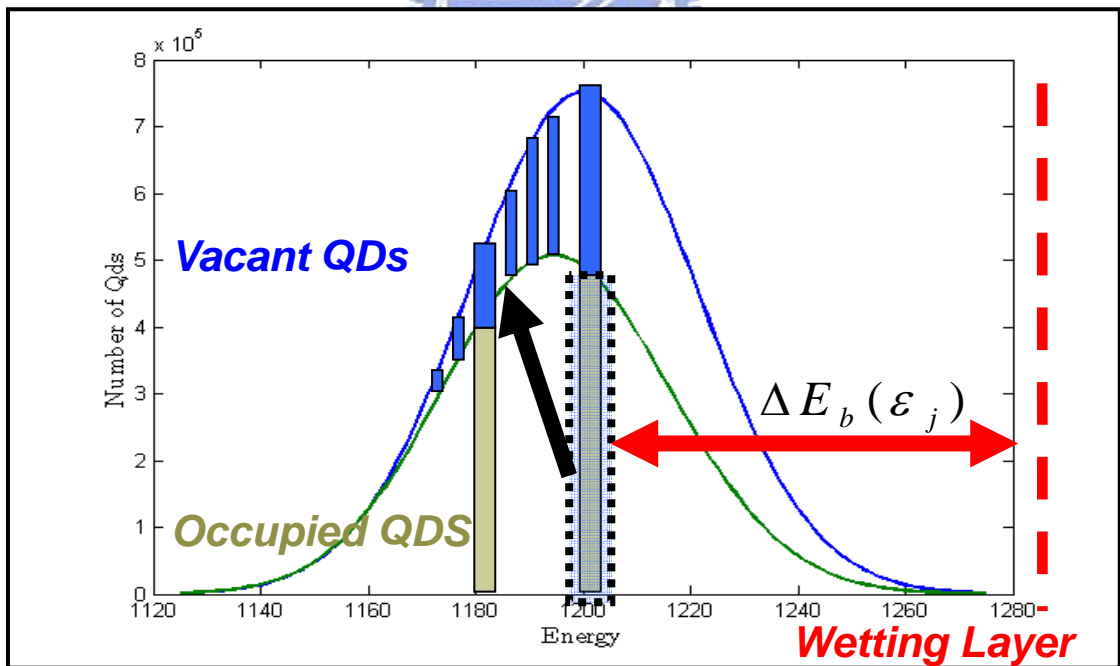


圖 三-六 穿隧離開的電子

電子穿隧前往基態能量較低且『空乏』的量子點內重新分佈

| 樣品編號 | LM3722 | LM3802 | LM4414 |
|------------------------------------|-----------------------------------|---------|---------|
| 模擬環境參數設定一（固定值） | | | |
| 氬雷射線功率衰減 | | | |
| 透鏡能量衰減率 r | 0.90 | | |
| 砷化鎵反射率 R | 0.32 | | |
| 砷化鎵覆蓋層功率衰減率 $\alpha_1(cm^{-1})$ | 1000 | | |
| 砷化鎵覆蓋層厚度 $d_1(nm)$ | 130 | 160 | 165 |
| 量子點層功率衰減率 $\alpha_2(cm^{-1})$ | 1000 | | |
| 量子點層厚度 $d_2(nm)$ | 130 | 160 | 165 |
| 光電轉換效率 η | 0.90 | | |
| 穿隧時間計算參數 | | | |
| 量子點密度 ($\#/cm^2$) | 3.25E11 | 3.63E11 | 4.12E10 |
| 量子點平均距離 $\overline{Lb}(nm)$ | 7.1 | 6.1 | 38.8 |
| 量子點分佈半高寬 $E_{FWHM}(meV)$ | 67 | 60 | 58 |
| 電子等效質量 m^* | $0.067 \times m_e$ | | |
| 砷化鎵能隙 $E_{GaAs}(meV)$ | 1510 | | |
| 速率方程式參數 | | | |
| 量子點能量間隔 $dE(meV)$ | 0.2 | | |
| 速率方程式時間間隔 $dt(ps)$ | 50 | | |
| 氬雷射線聚焦面積 (μm^2) | $\pi \times 25^2$ | | |
| 模擬環境參數設定二（變動值） | | | |
| 電子電洞對輻射復合時間 $\tau_r(ps)$ | 200 | 200 | 800 |
| 速率方程式擬合總時間 (ps) | $5 \times \tau_r$ | | |
| 量子點分佈中心 $E_c(meV)$ | 1280 | 1184 | 1168 |
| 量子點能量範圍 (meV) | $E = E_c \pm 1.5 \times E_{FWHM}$ | | |

表 三-1 擬合環境設定表（一）

【模擬環境參數設定一（固定值）】適用於第三章與第四章所提之任一模擬，

【模擬環境參數設定二（變動值）】則依據實際實驗數據與模擬數據微調。

第三節 激子

在第二章第三節我們已大略提過半導體光激發發光的機制，簡略來說是位於價帶的電子受到光激發躍遷至導帶，留下了帶正電的電洞，再經由輻射復合發光。事實上在電子與電洞被激發落入量子點能階到輻射復合的過程，由於受到彼此庫倫作用力的影響而被限制在一起，經過一段生命週期後才復合發光；此一被限制住的狀態稱為激子（Exciton），一般相信激子是半導體內輻射復合發光的主要機制，而非自由電子與電洞的復合發光。

第一項 激子的分類

根據材料特性的不同，激子可概分為兩類[13]。在半導體內，由於介電係數較高，屏蔽了電子與電洞間的庫倫作用力，激子間的束縛能遠小於氫原子（約小於 0.1eV ），造成激子中電子與電洞的半徑大於材料中的晶格常數，晶格位能所造成的影響因此可以併入電子與電洞適當調整的等效質量，此類激子稱為 Mott-Wannier 激子。當材料介電係數較低時，材料屏蔽效應減低，電子與電洞間庫倫作用力變強，束縛能較大，激子半徑變小，電子與電洞將落於同一個單位晶格內，此為 Frenkel 激子。由於我們探討的是生長在砷化鎵基板上的砷化銦量子點，介電係數較高，在量子點內部的電子與電洞形成的激子屬於 Mott-Wannier 激子。

此外，激子不僅可以單獨存在，因為吸引力作用還可以與另一個激子聚在一起而形成雙激子（Bi-Exciton），類似氫分子構造；或吸引到帶正電的電洞（負電的電子）而形成正（負）激子，甚至在激子密度更高的情況下，可以形成 electron-hole-liquid 的形式。

第二項 激子、雙激子出現機率

在砷化鎵基板上生長的砷化銦量子點基態能階，由於包利不相容原理，光激

發電子最多僅能容許兩顆電子同時占據同一顆量子點的基態，更多的電子只會往量子點內更高的能階填去，若是沒有更高的能階，則填往濕潤層的連續能階，在此，我們僅考慮基態能階的狀況。

當兩顆電子落入同一顆量子點內會形成雙激子（以 XX 簡稱），只有一顆電子落入量子點內則形成激子（以 X 簡稱）；雙激子經由輻射復合發出的螢光能量會與激子發出的螢光能量有一差值（ ΔE_{XX-X} ），因此，在經由輻射復合的電子電洞對 $N(\varepsilon_i, t) \times \frac{dt}{\tau_r}$ 當中，必須按照雙激子與激子數量的比例進行發光波長的分配。至於正（負）激子當然也會出現在 PL 頻譜之中，但是根據[14]的量測結果，正（負）激子的發光強度遠低於激子與雙激子的發光強度，因此，我們不將正（負）激子列入發光強度的計算上。

首先，我們必須計算雙激子與激子的發光機率與量子點被電子佔據比例的關係。參考【圖 三-七】，假設有 n 顆電子隨機填入 N_{dot} 個量子點內，根據上述，一個量子點基態最多只能同時允許擁有兩顆電子，因此一個量子點基態總共有激子、雙激子與無電子電洞對三種狀態。我們設定 $0 \leq n \leq 2 \times N_{dot}$ ， n 顆電子填完後計算激子、雙激子與無電子電洞對的比例，個別取一百組數據平均，激子用 X 表示，雙激子用 XX 表示，可以分別得到機率 $p_X(\frac{n}{N_{dot}})$ 與 $p_{XX}(\frac{n}{N_{dot}})$ 對 $\frac{n}{N_{dot}}$ 的關

$$\text{係，接著令 } P_X(\frac{n}{N_{dot}}) = \frac{p_X(\frac{n}{N_{dot}})}{p_X(\frac{n}{N_{dot}}) + p_{XX}(\frac{n}{N_{dot}})}$$

$$P_{XX}(\frac{n}{N_{dot}}) = \frac{p_{XX}(\frac{n}{N_{dot}})}{p_X(\frac{n}{N_{dot}}) + p_{XX}(\frac{n}{N_{dot}})}$$

，此為條件機率的結果；我們取了三種不同的

N_{dot} ，分別為 10、100、1000，【圖 三-八至圖 三-十三】。

由圖可知激子隨 $\frac{n}{N_{dot}}$ 變化出現的機率一開始漸漸增加，在 $\frac{n}{N_{dot}} = 1$ 時到達最大值約為 0.5，之後再漸漸減少為 0；至於雙激子出現機率一開始為 0，隨著 $\frac{n}{N_{dot}}$

的增加而同調增加，在 $\frac{n}{N_{dot}} = 2$ 時達到最大值 1。因此，當電子數目較少時，大部分發光的量子點皆為激子發光，PL 頻譜由激子發光主導；電子數目漸增時，量子點內電子變多，因此雙激子出現的機率漸漸增加，激子與雙激子發光的出現機率相當；當電子數目超過一定數量時 ($\frac{n}{N_{dot}} \geq 1.33$)，雙激子發光機率將超過激子發光機率，量子點發光將由雙激子發光主導。

此外，激子與雙激子出現的機率對 $\frac{n}{N_{dot}}$ 收斂的非常快，可由雙激子發光機率超過激子發光機率時的 $\frac{n}{N_{dot}}$ 值看出，當 N_{dot} 分別為 10、100、1000 時， $\frac{n}{N_{dot}}$ 分別在 1.39、1.33、1.33 後由雙激子發光主導，可知 N_{dot} 為 100 及 1000 時激子與雙激子出現機率已經收斂，因此選用 N_{dot} 為 1000 的機率分配做為我們對激子與雙激子發光比例的參考，即

$$PLIntensity_X(\epsilon_i) \propto N(\epsilon_i, t) \times \frac{dt}{\tau_r} \times P_X\left(\frac{n}{N_{dot}}\right)$$

$$PLIntensity_{XX}(\epsilon_{i+\Delta E_{XX-X}}) \propto N(\epsilon_i, t) \times \frac{dt}{\tau_r} \times P_{XX}\left(\frac{n}{N_{dot}}\right)$$

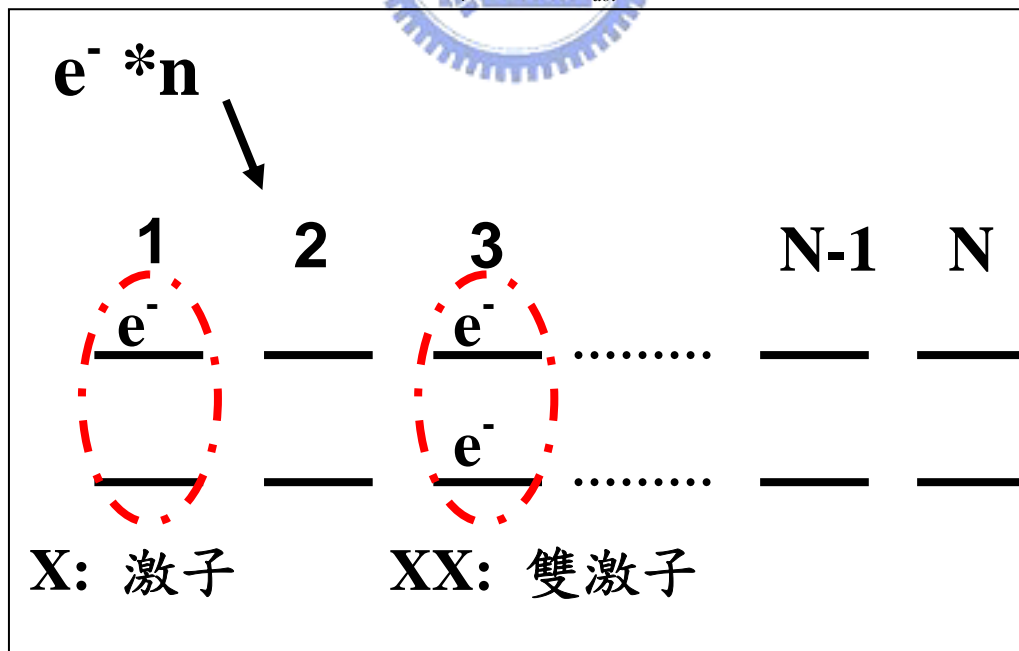


圖 三-七 激子、雙激子發光機率示意圖

量子點內共有三種可能，激子發光、雙激子發光與無電子電洞對

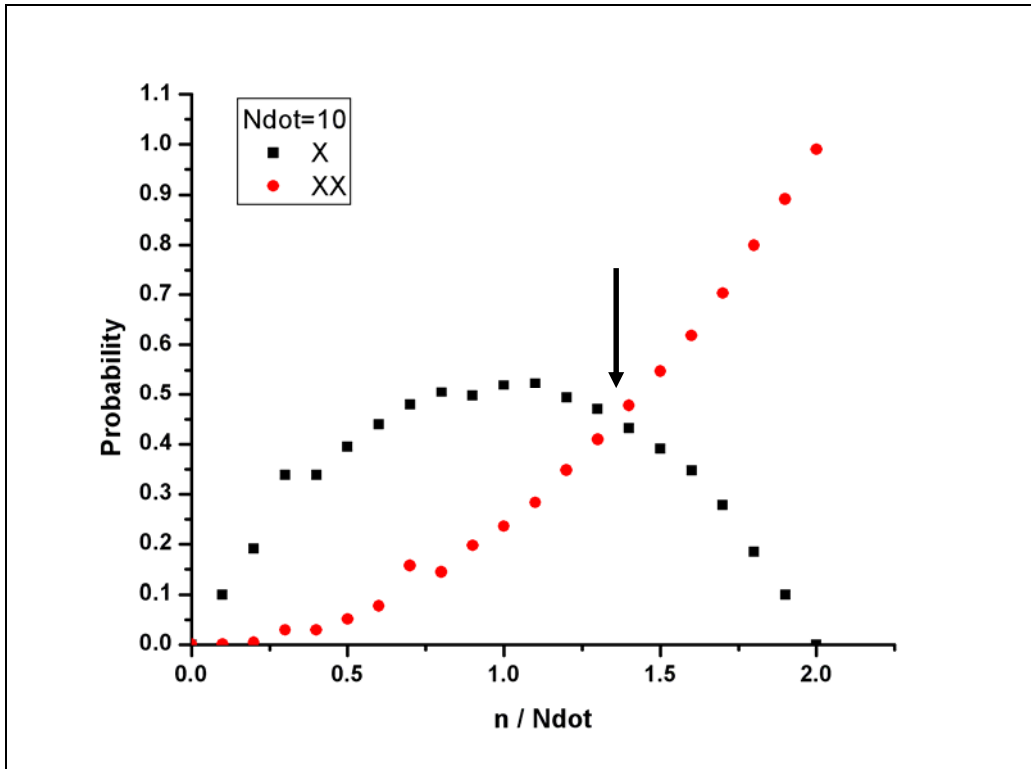


圖 三-八 激子、雙激子發光機率 (Ndot=10)

在 $\frac{n}{Ndot} \geq 1.39$ 之後，雙激子發光機率大於激子發光機率

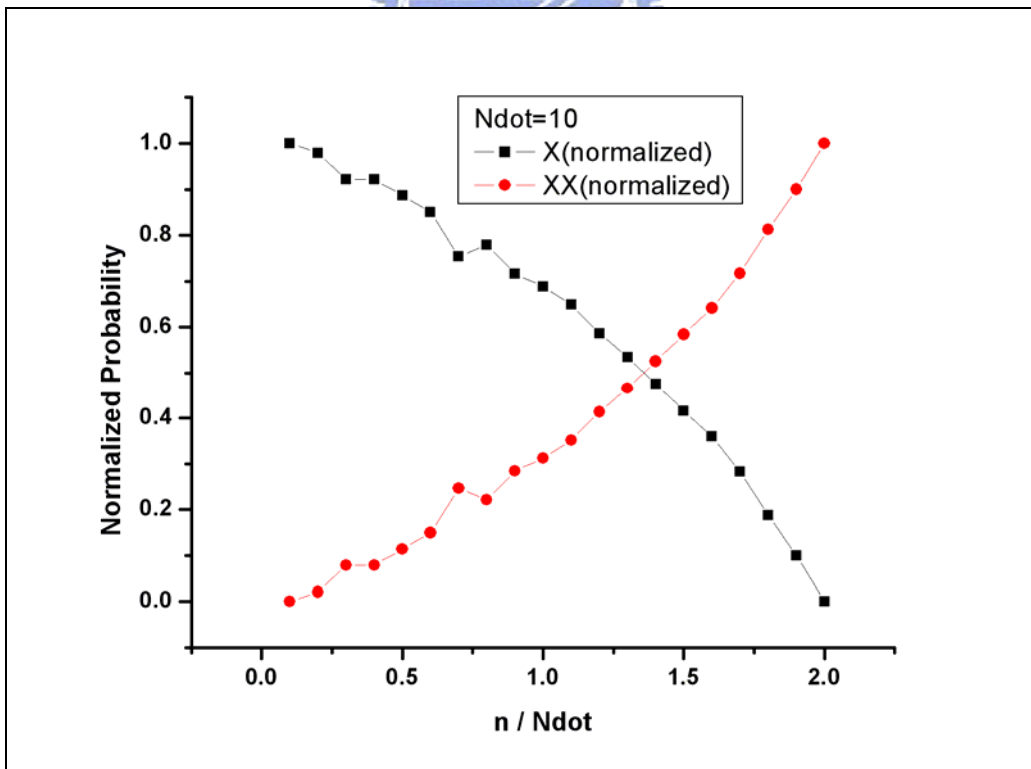


圖 三-九 歸一化激子、雙激子發光機率 (Ndot=10)

隨著電子數的增加，激子出現機率漸減、雙激子出現機率漸增

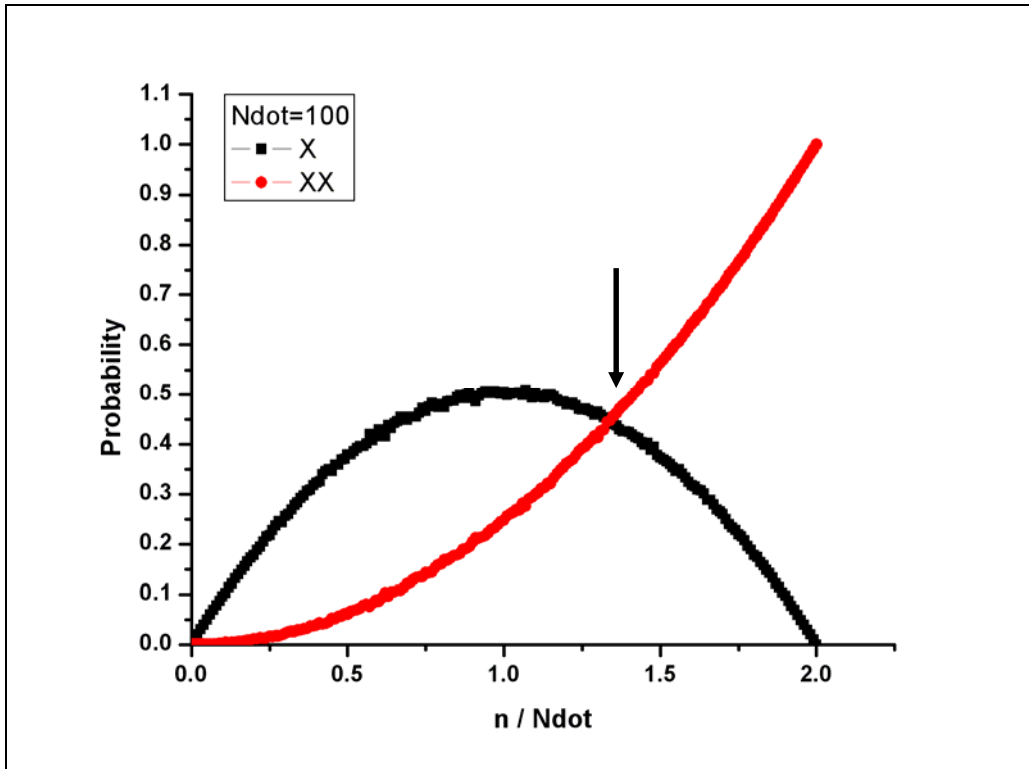


圖 三-十 激子、雙激子發光機率 (Ndot=100)

當 $\frac{n}{N_{dot}} \geq 1.33$ ，雙激子發光機率大於激子發光機率

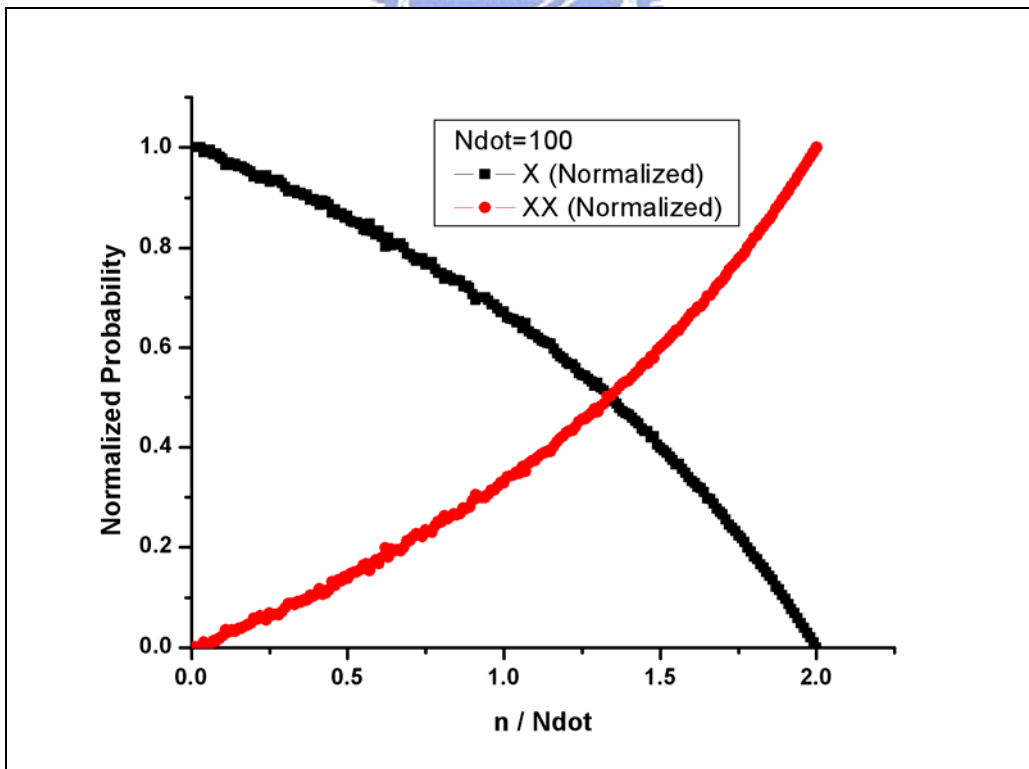


圖 三-十一 歸一化激子、雙激子發光機率 (Ndot=100)

隨著電子數的增加，激子出現機率漸減、雙激子出現機率漸增

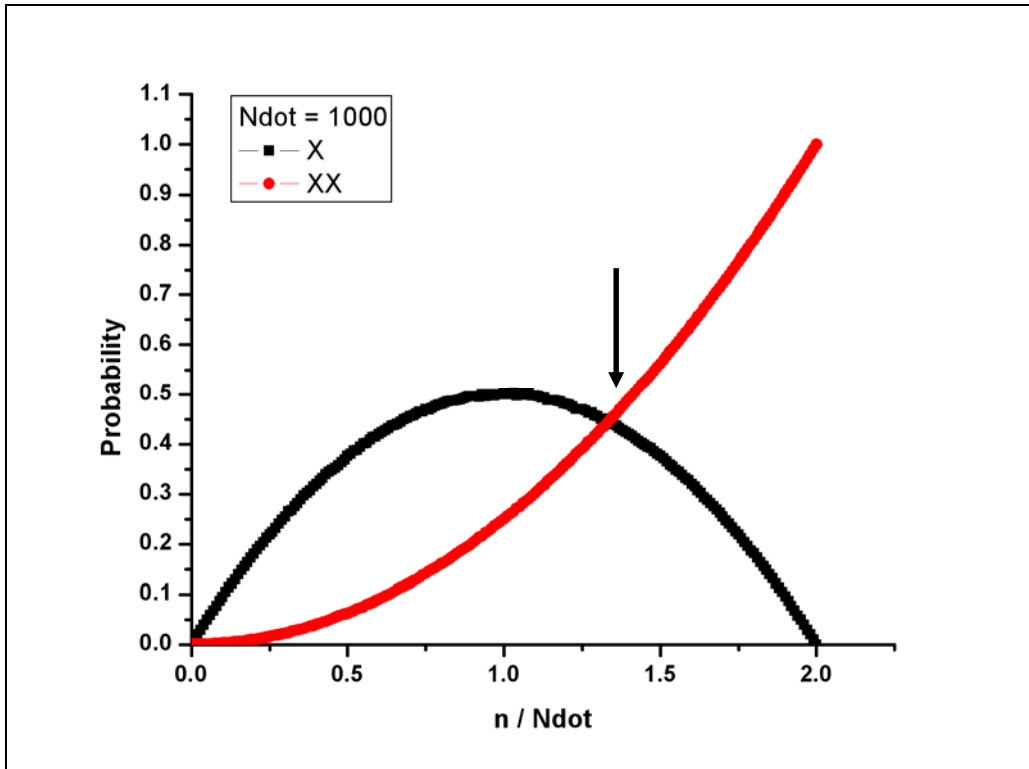


圖 三-十二 激子、雙激子發光機率 (Ndot=1000)

當 $\frac{n}{N_{dot}} \geq 1.33$ ，雙激子發光機率大於激子發光機率

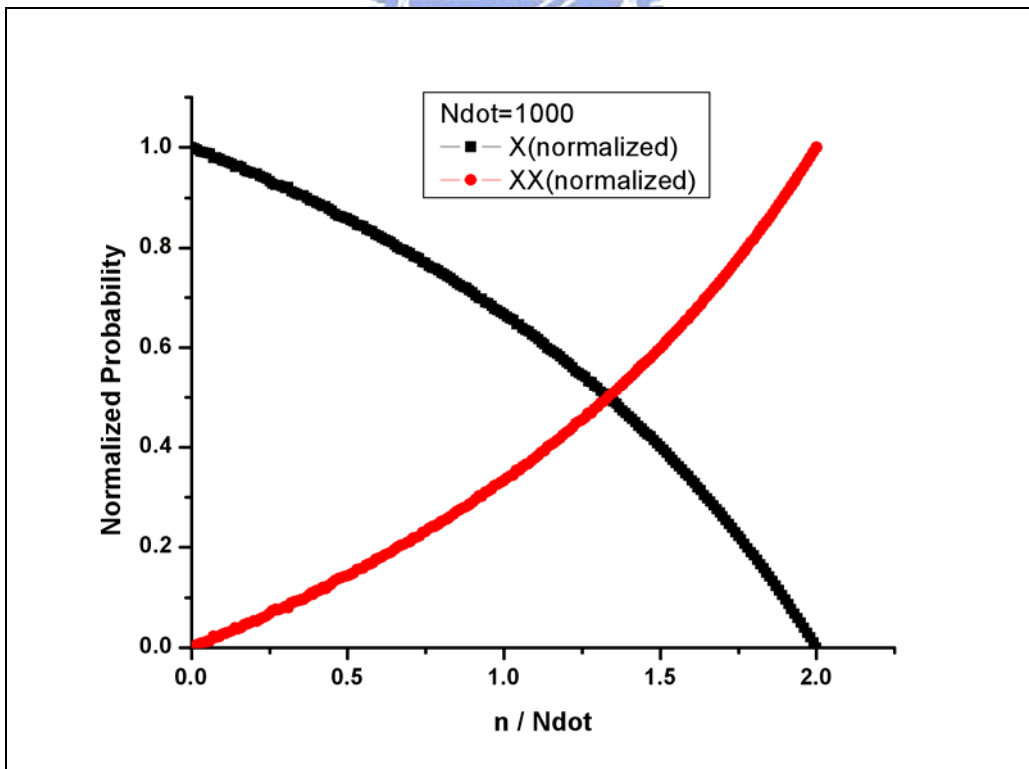


圖 三-十三 歸一化激子、雙激子發光機率 (Ndot=1000)

隨著電子數的增加，激子出現機率漸減、雙激子出現機率漸增

第四節 模擬測試

為了驗證此模擬程式架構上無誤，我們根據兩種變因（穿隧效應以及雙激子發光）共四種狀況加以驗證程式，底下將加以討論。擬合參數可由【表 三-二】知。

| 模擬環境參數設定一（固定值） | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 氬雷射線功率衰減 | |
| 透鏡能量衰減率 r | 0.90 |
| 砷化鎵反射率 R | 0.32 |
| 砷化鎵覆蓋層功率衰減率 $\alpha_1(cm^{-1})$ | 1000 |
| 砷化鎵覆蓋層厚度 $d_1(nm)$ | 130 |
| 量子點層功率衰減率 $\alpha_2(cm^{-1})$ | 1000 |
| 量子點層厚度 $d_2(nm)$ | 130 |
| 穿隧時間計算參數 | |
| 量子點密度 ($\#/cm^2$) | 3.25E11 |
| 量子點平均距離 $\bar{Lb}(nm)$ | 7.1 |
| 砷化鎵能障 $E_{GaAs}(meV)$ | 1510 |
| 激子與雙激子參數 | |
| 雙激子與激子能量差 $\Delta E_{XX-X}(meV)$ | 5 |
| 模擬環境參數設定二（變動值） | |
| 電子電洞對輻射復合時間 $\tau_r(ps)$ | 400 |
| 速率方程式擬合總時間 (ps) | $10 \times \tau_r$ |
| 量子點分佈中心 $E_c(meV)$ | 1280 |
| 量子點分佈半高寬 $E_{FWHM}(meV)$ | 50 |
| 量子點能量範圍 (meV) | $E = E_c \pm 1.5 \times E_{FWHM}$ |

表 三-二 模擬測試之擬合參數表

第一項 Case1 無穿隧效應、無雙激子發光

假設不考慮量子點與量子點間的穿隧效應，速率方程式可以簡化成以下的形式：

$$N(\varepsilon_i, t + dt) = N(\varepsilon_i, t) + N_{PL}(P) \times dt \times \alpha(\varepsilon_i, t, P) - N(\varepsilon_i, t) \times \frac{dt}{\tau_r} \quad \text{【式 三-五】}$$

模擬出來的光子個數及歸一化對應功率圖分別如【圖 三-十四】、【圖 三-十五】所示。由歸一化的圖可知，在不假設量子點之間的穿隧效應下，不論何種激發光功率，PL 頻譜波峰能量位置會與量子點大小分佈的峰值能量位置相同，即 PL 頻譜波峰不受激發光功率的變化而有藍移效應，此由簡易的機率統計可得知。

模擬中，由於激發過後電子 ($N_{PL}(P) \times dt \times \alpha(\varepsilon, t, P)$) 的分佈方式與當時刻的『空乏的量子點』數目成正比，當時間 $t = t_1$ 時，【式 三-五】的右半邊只有第二項有值，其餘皆為零，因此『被佔據的量子點』($N(\varepsilon, t_1)$)，為一中心位置在 E_c 的高斯分佈。

由於高斯分佈的特性，兩個中心位置相同的高斯分佈相加減，得到的仍然是中心位置相同的高斯分佈。因此，當時間 $t = t_2$ 時，『空乏的量子點』還是中心位置在 E_c 的高斯分佈，使得【式 三-五】中右邊三項皆為中心位置在 E_c 的高斯分佈；因此下一個時間間隔的『被佔據的量子點』($N(\varepsilon, t_2)$) 依舊為中心位置在 E_c 的高斯分佈，直到速率方程式達到平衡時都將保持這樣的情況。這樣的行為在不同的光激發功率下依舊成立，因為達到平衡的過程當中，【式 三-五】的右邊三項皆為中心位置在 E_c 的高斯分佈，PL 頻譜波峰位置自然而然也落在 E_c 位置，不隨激發光功率增強而藍移。這也是為什麼在高密度量子點 PL 下，由於電子可以在量子點間穿隧，間接影響 PL 頻譜之峰值與半高寬，因此，我們不能光以 PL 頻譜來判定量子點的大小分佈情形。

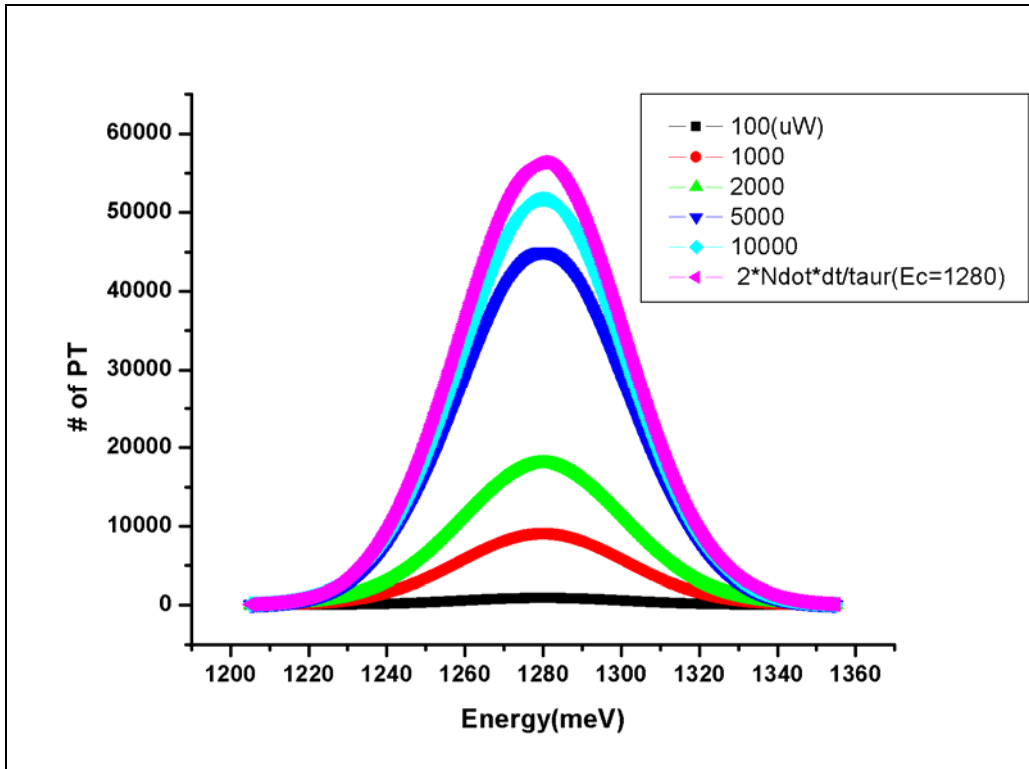


圖 三-十四 無穿隧效應、無雙激子發光之 PL 模擬

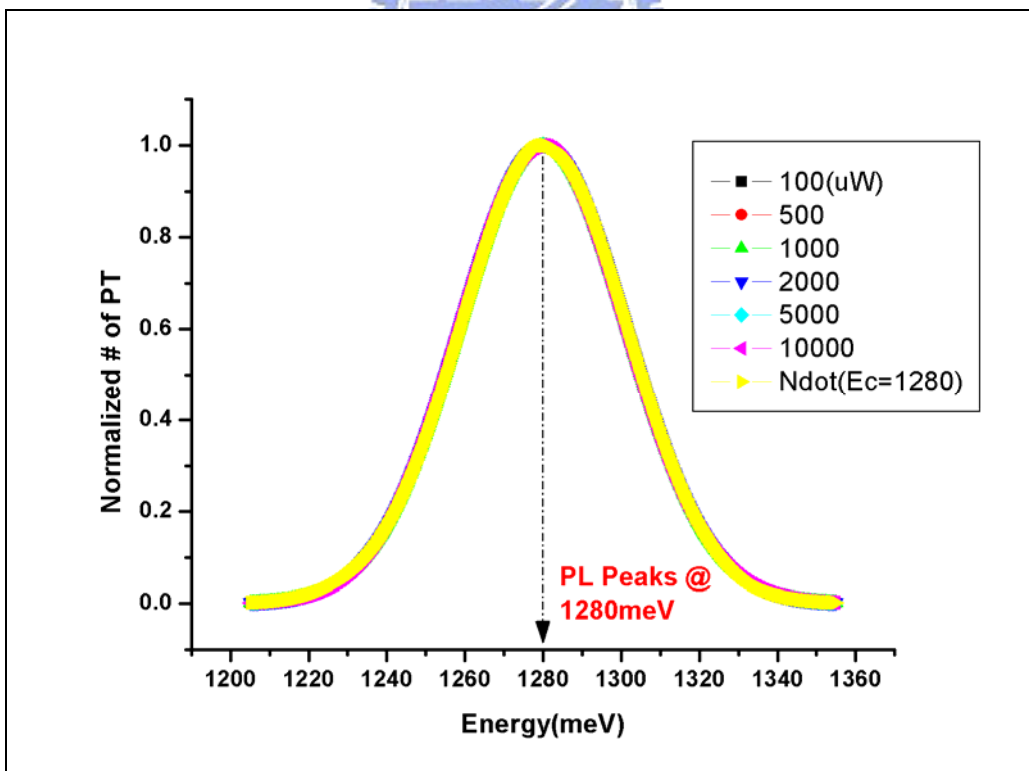


圖 三-十五 歸一化後無穿隧效應、無雙激子發光之 PL 模擬

第二項 Case2 無穿隧效應、有雙激子發光

此條件下的速率方程式與第三章第四節第一項相同，不過在計算光子發光波長時要引入激子與雙激子的發光機率。根據第三章第三節第二項所言，

$$PLIntensity_X(\varepsilon_i) \propto N(\varepsilon_i, t) \times \frac{dt}{\tau_r} \times P_X \left(\frac{n}{N_{dot}} \right) \quad \text{【式 三-六】}$$

$$PLIntensity_{XX}(\varepsilon_{i+5meV}) \propto N(\varepsilon_i, t) \times \frac{dt}{\tau_r} \times P_{XX} \left(\frac{n}{N_{dot}} \right) \circ \quad \text{【式 三-七】}$$

模擬出的 PL 頻譜及歸一化 PL 頻譜分別如【圖 三-十六】、【圖 三-十七】，將 PL 頻譜波峰能量位置與激發光功率作圖得到【圖 三-十八】。由【圖 三-十八】可明顯看出，隨著激發光功率增加，PL 頻譜波峰由 1280meV 漸變為 1285meV（設定雙激子較激子螢光能量高， $\Delta E_{XX-X} = 5meV$ ），最後有一飽和趨勢。因為在激發光功率較低時電子較少，大部分量子點被一顆電子佔據而形成激子發光；當激發光功率增加電子較多，有較多量子點被兩顆電子佔據形成雙激子發光；最後所有量子點皆由雙激子發光，才有 PL 頻譜波峰隨激發功率增多而飽和的行為。

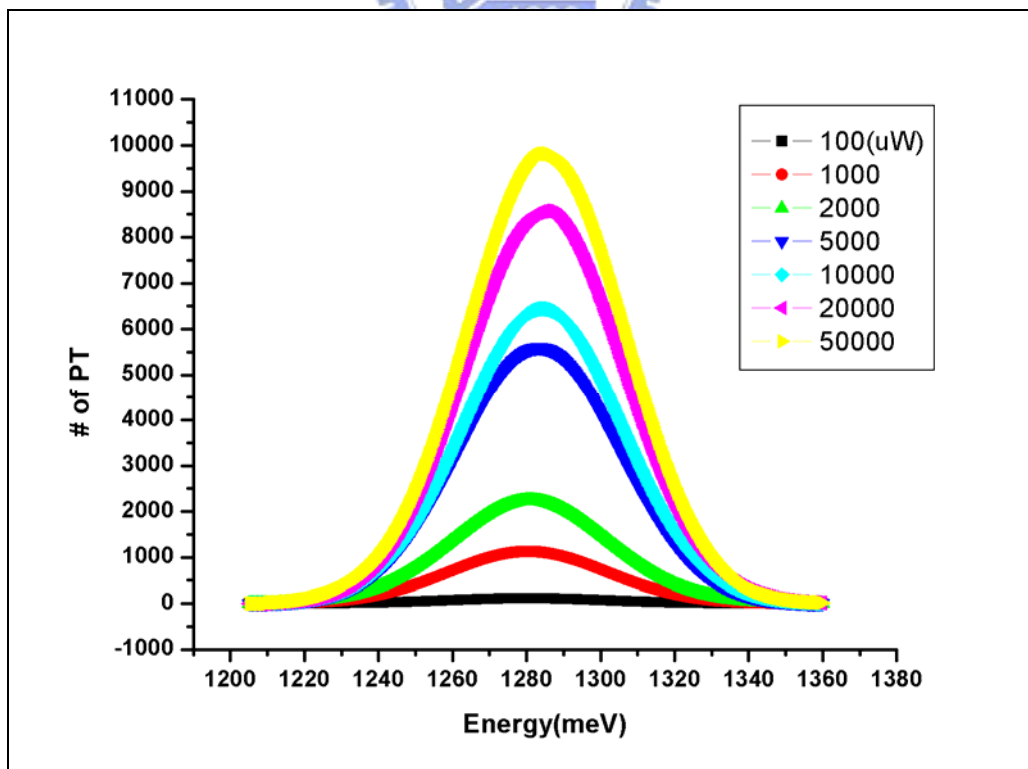


圖 三-十六 無穿隧效應、有雙激子發光之 PL 模擬

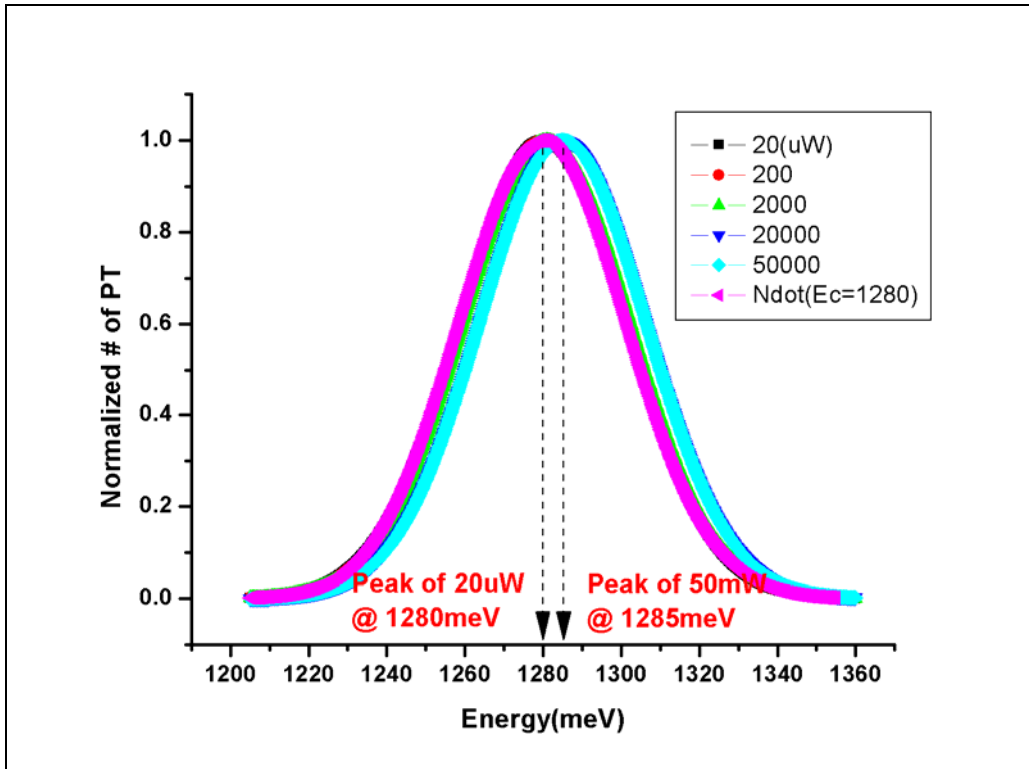


圖 三-十七 歸一化後無穿隧效應、有雙激子發光之 PL 模擬

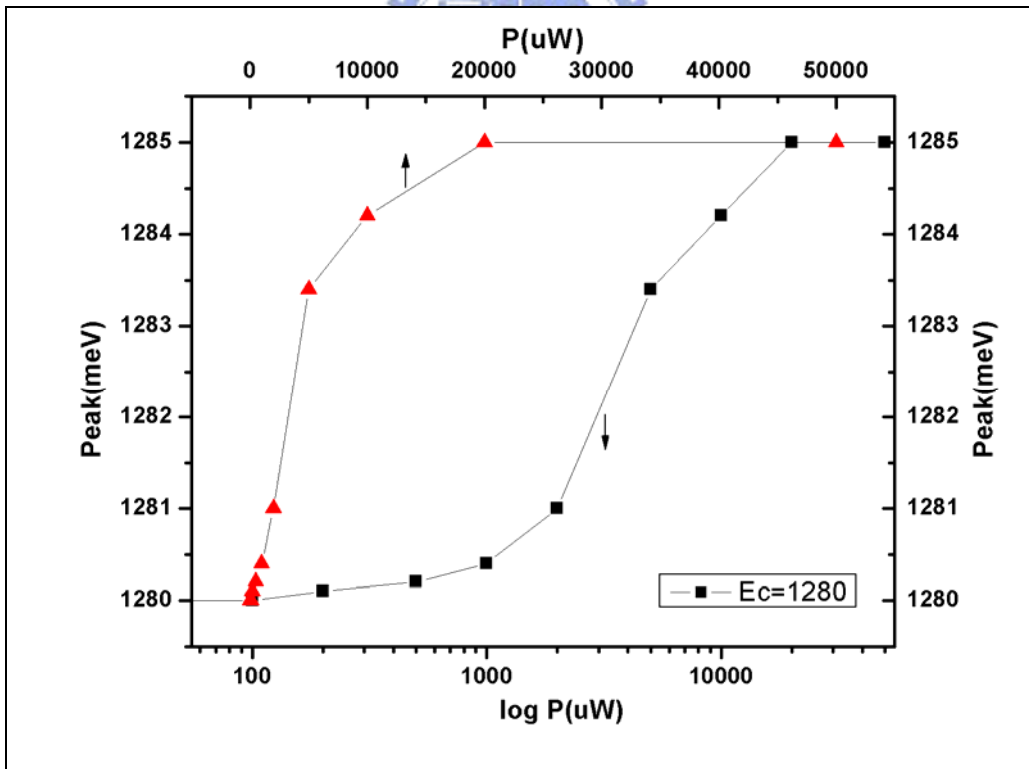


圖 三-十八 波峰對功率變化趨勢圖

波峰峰值隨能量增加而由 1280meV 移往 1285meV，此為雙激子發光漸漸主導之行為

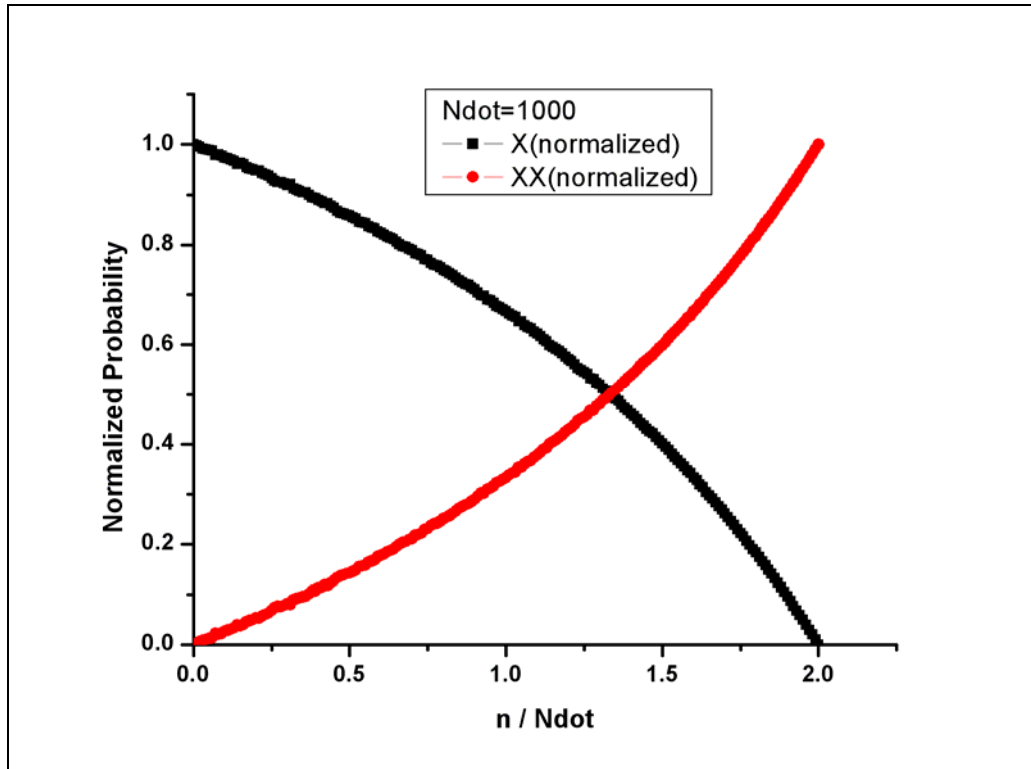


圖 三-十九 激子與雙激子發光歸一化機率圖

電子數較少時由激子發光主導，電子數漸多時由雙激子發光主導

第三項 Case3 有穿隧效應、無雙激子發光

考慮量子點與量子點間的穿隧效應，速率方程式如同【式 三-二】

$$\begin{aligned}
 N(\varepsilon_i, t + dt) = & N(\varepsilon_i, t) + N_{PL}(P) \times dt \times \alpha(\varepsilon_i, t, P) - N(\varepsilon_i, t) \times \frac{dt}{\tau_r} \\
 & + \sum_{\varepsilon_j \geq \varepsilon_i} N(\varepsilon_j, t) \times \frac{dt}{\tau_t(\varepsilon_j)} \times \beta(\varepsilon_j, t, P) - N(\varepsilon_i, t) \times \frac{dt}{\tau_t(\varepsilon_i)} \quad \text{【式 三-二】}
 \end{aligned}$$

模擬出來的光子個數、歸一化對應功率圖及穿隧時間分別如【圖 三-二十】、【圖 三-二十一】及【圖 三-二十二】所示。由【圖 三-二十一】可以看出隨著激發光功率的增加，PL 頻譜波峰位置有朝量子點分佈中心 E_c 的傾向，但不超過 E_c ，由此證明確實因為電子在量子點間的『穿隧效應』行為造成了此藍移效應；在此，由於我們只探討量子點的基態能階，因此激發功率的上限為產生電子數少於量子點總數的兩倍。將 PL 頻譜波峰位置對激發功率作線性與對數圖可得到【圖 三-二十三】，對數圖中峰值移動為一條斜直線。

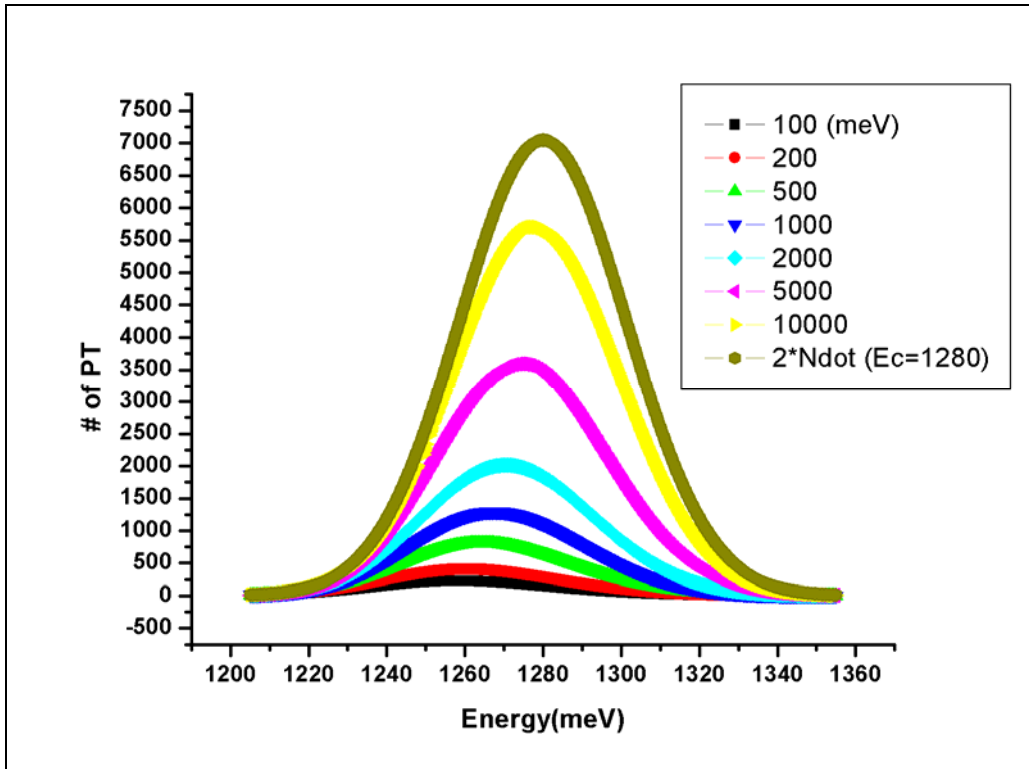


圖 三-二十 有穿隧效應、無雙激子發光之 PL 模擬

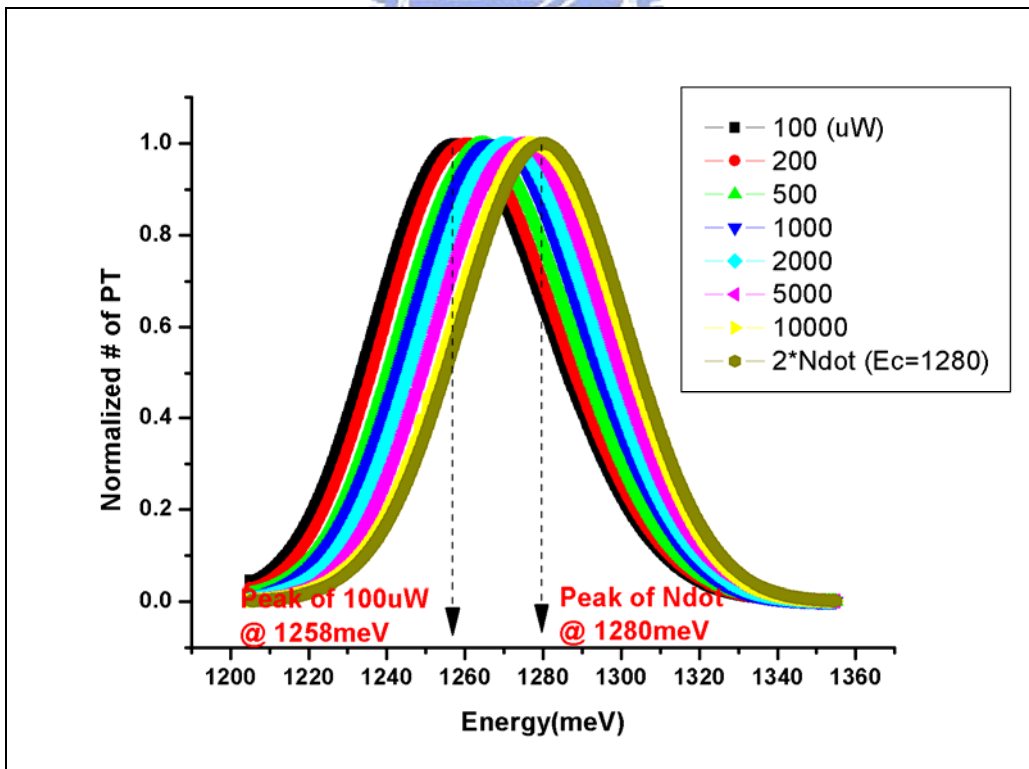


圖 三-二十一 歸一化後有穿隧效應、無雙激子發光之 PL 模擬

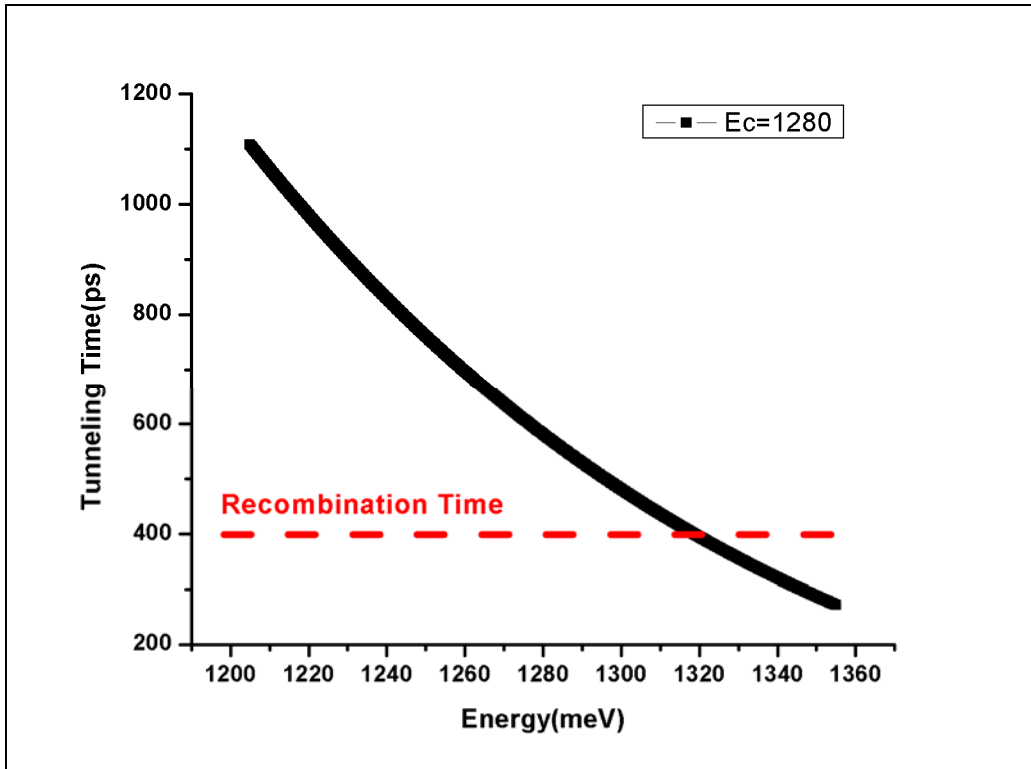


圖 三-二十二 穿隧時間與復合時間

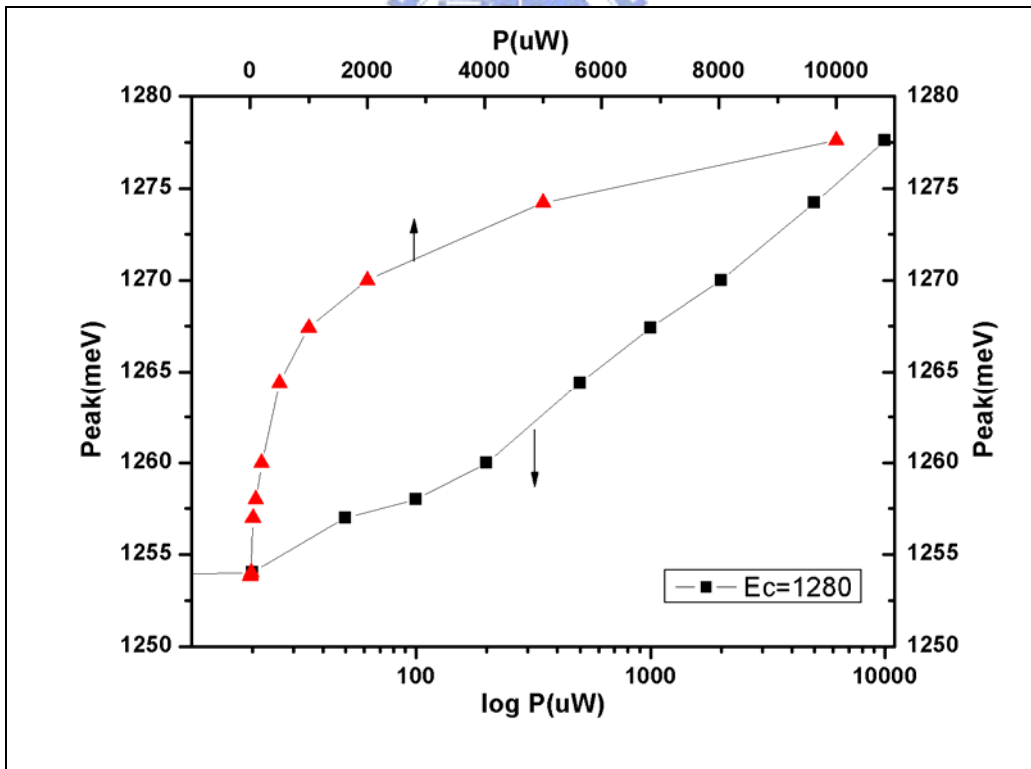


圖 三-二十三 波峰對功率變化趨勢圖

第四項 Case4 有穿隧效應、有雙激子發光

含有穿隧效應以及雙激子發光的速率方程式如同【式 三-二】

$$N(\varepsilon_i, t + dt) = N(\varepsilon_i, t) + N_{PL}(P) \times dt \times \alpha(\varepsilon_i, t, P) - N(\varepsilon_i, t) \times \frac{dt}{\tau_r} \\ + \sum_{\varepsilon_j \geq \varepsilon_i} N(\varepsilon_j, t) \times \frac{dt}{\tau_t(\varepsilon_j)} \times \beta(\varepsilon_j, t, P) - N(\varepsilon_i, t) \times \frac{dt}{\tau_t(\varepsilon_i)} \quad \text{【式 三-二】}$$

差別僅在於計算光子個數時要引入激子與雙激子個別的發光機率，如第三章第二節第二項所言。模擬出來的頻譜圖、歸一化後頻譜圖、穿隧時間以及 PL 頻譜波峰對激發光功率分別如【圖 三-二十四】、【圖 三-二十五】、【圖 三-二十六】及【圖 三-二十七】。比較有穿隧效應下考慮雙激子發光對 PL 頻譜波峰之影響，相同激發光功率下，可發現加入了雙激子發光後 PL 頻譜波峰（圖 三-二十七）會比沒有考慮雙激子發光的波峰位置（圖 三-二十三）更高能量，波峰位置變動範圍為 $0 \sim 3.8 \text{ meV}$ ，激發光功率越大，波峰位置變動越大；此為合理現象，即在激發光功率增大時，PL 頻譜發光將由雙激子發光主導，至於未何沒有達到 5 meV 的差異，理由同之前所述，因為我們僅考慮量子點的基態能階，不考慮過強的激發功率。

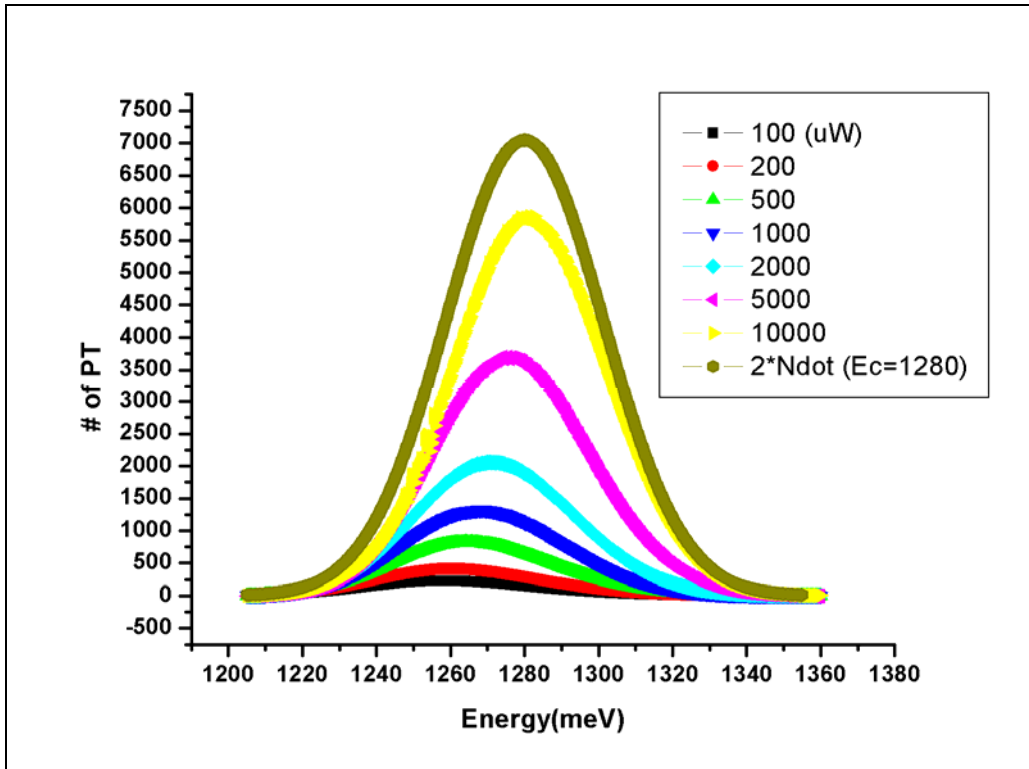


圖 三-二十四 有穿隧效應、有雙激子發光之 PL 模擬

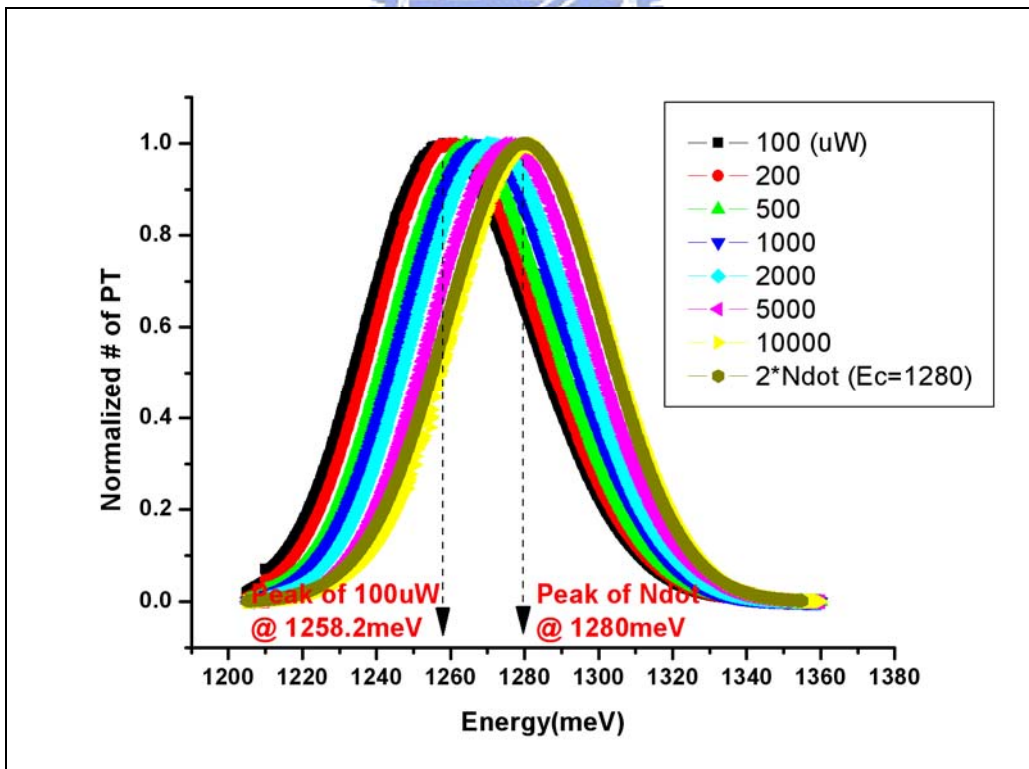


圖 三-二十五 歸一化後有穿隧效應、有雙激子發光之 PL 模擬

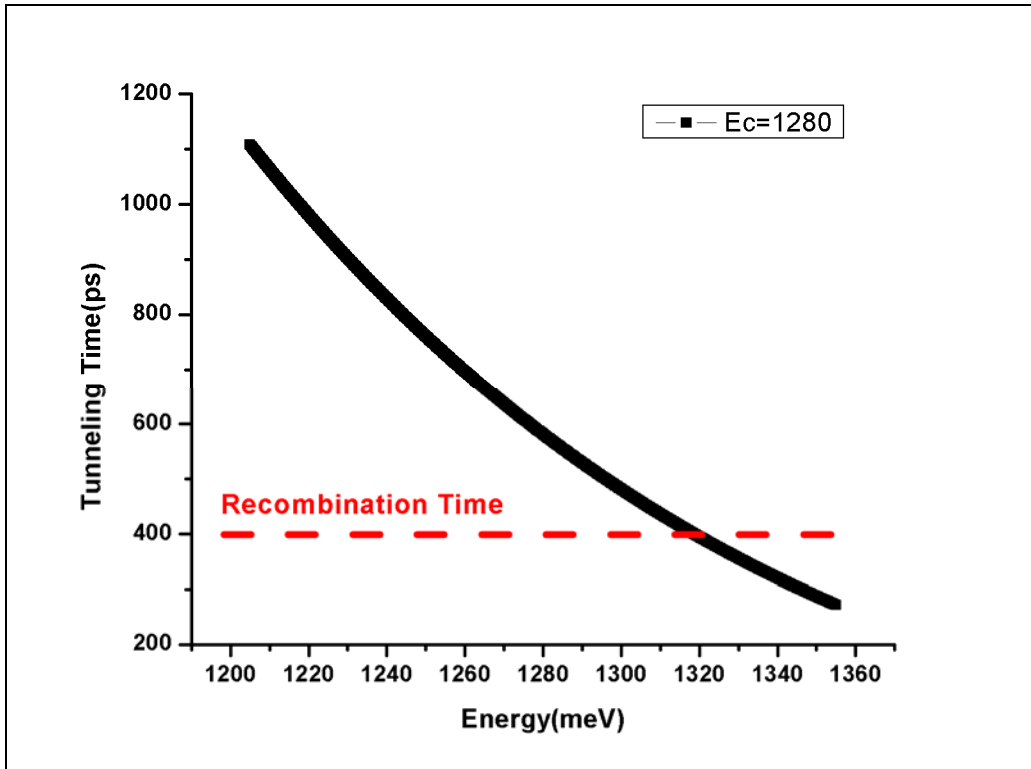


圖 三-二十六 穿隧時間與復合時間

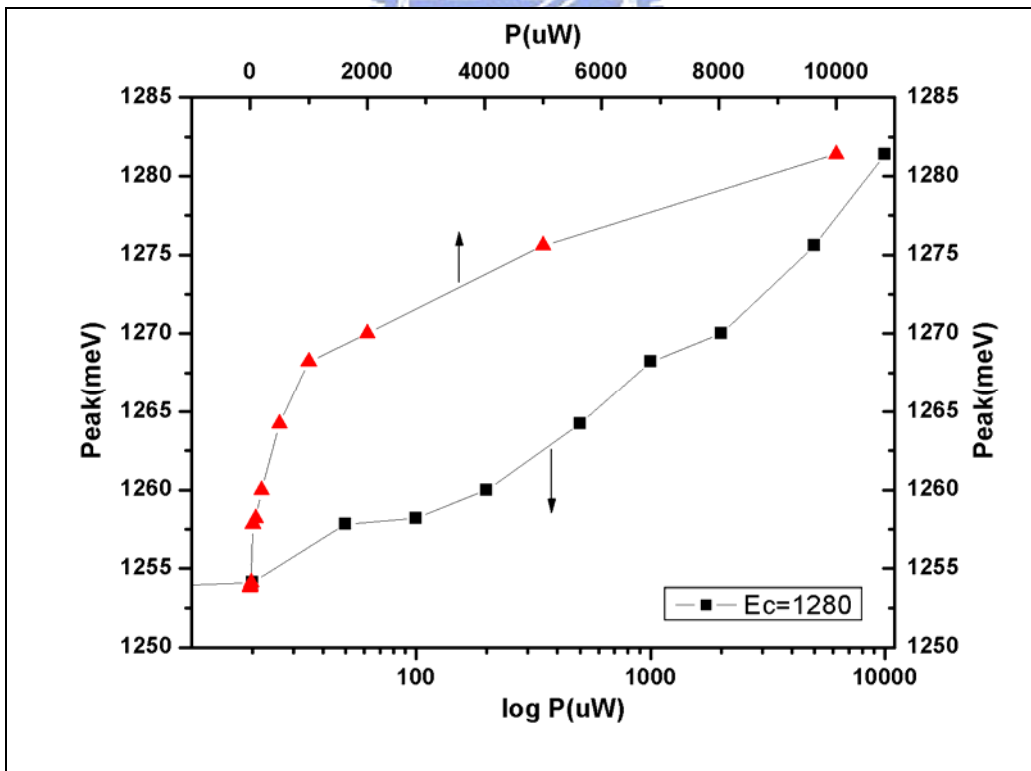


圖 三-二十七 波峰對功率變化趨勢圖

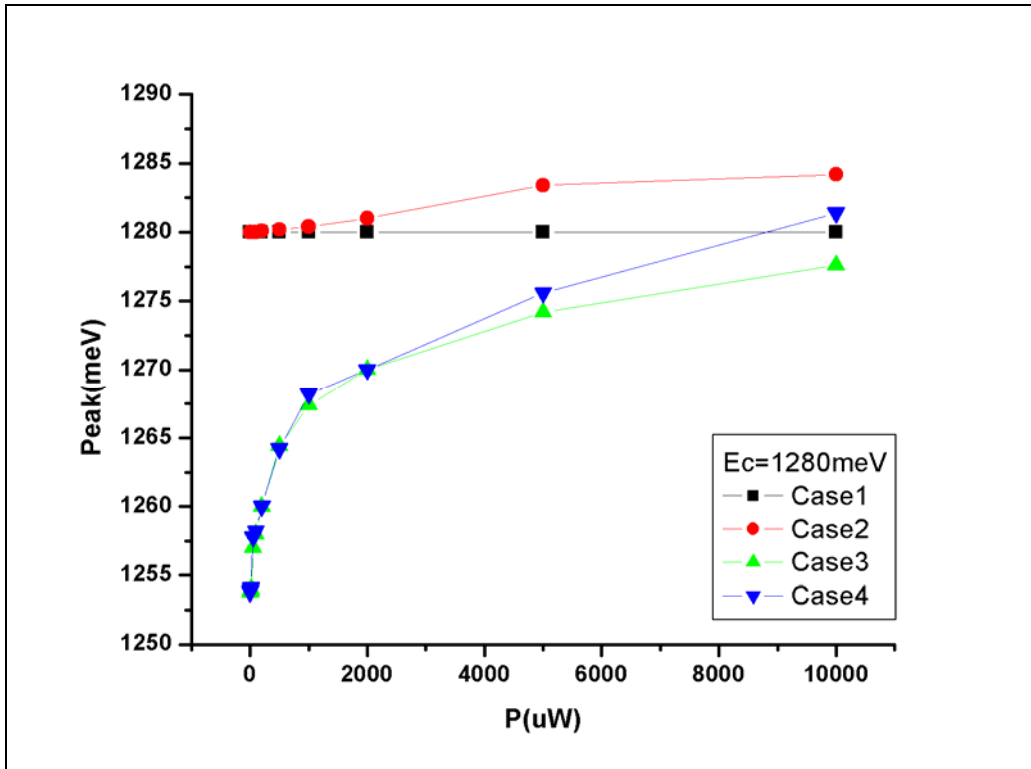


圖 三-二十八 擬合峰值對功率線性圖

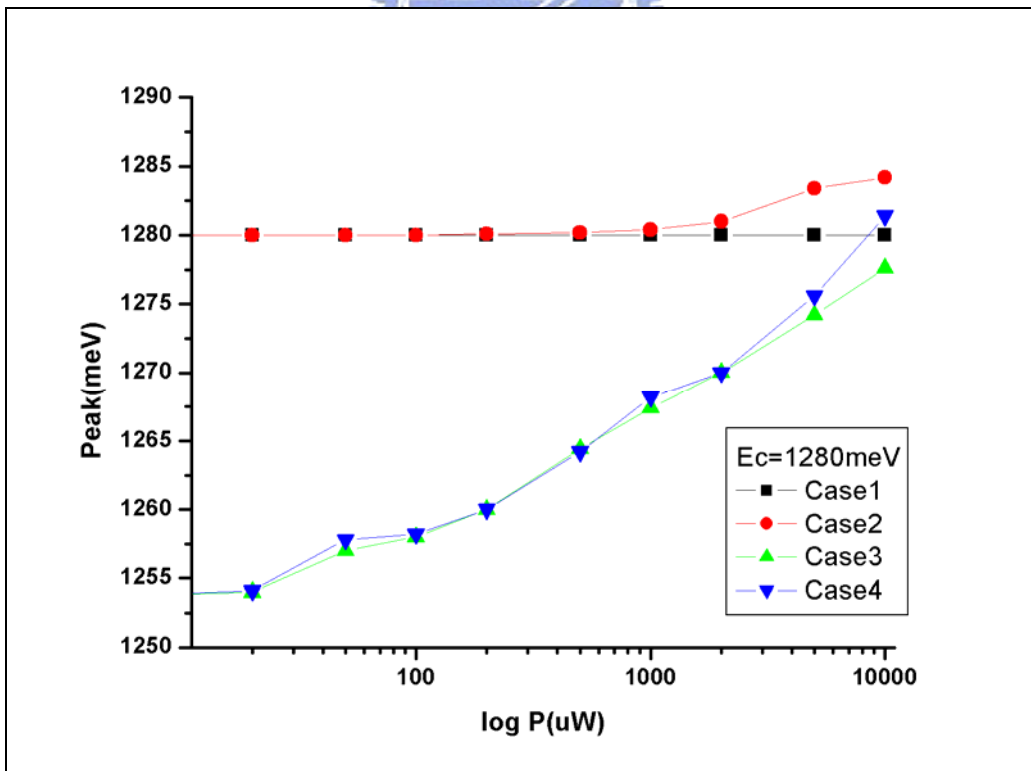


圖 三-二十九 擬合峰值對功率對數圖

第五節 擬合參數與峰值位移趨勢模擬

本小節為探討不同擬合參數對於 PL 頻譜峰值位移之影響，擬合參數設定以【表 三-二】為基準，一次變動一種擬合參數；變動的參數依序為電子電洞對復合時間 (τ_r)、量子點平均距離 (\overline{Lb}) 及量子點分佈中心 (E_c)。

第一項 電子電洞對復合時間對藍移現象之影響

參考【圖 三-三十】，對於電子電洞對復合時間對峰值藍移現象的影響，我們選用了三種不同的時間 ($\tau_r = 200, 400, 800 ps$)。由圖中可以看出當復合時間越大時，峰值的藍移現象越明顯，即在小氬雷射線功率時離量子點分佈中心 ($E_c = 1280 meV$) 越遠，造成此現象的原因在於當復合時間越大時，相對來說電子穿隧時間也就越小，電子更容易在量子點內重新分佈，藍移現象自然更加明顯；【圖 三-三十一】為電子穿隧時間與復合時間之關係圖，可知此三種復合時間皆與穿隧時間相匹配。

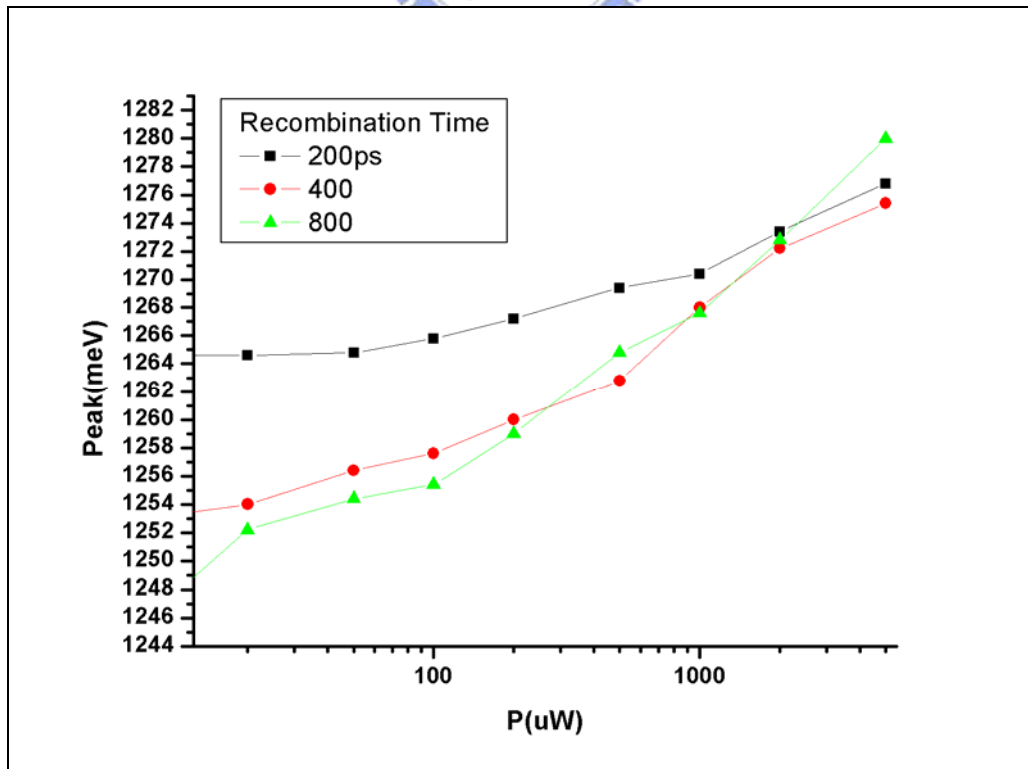


圖 三-三十 電子電洞對復合時間與峰值藍移現象之關係圖

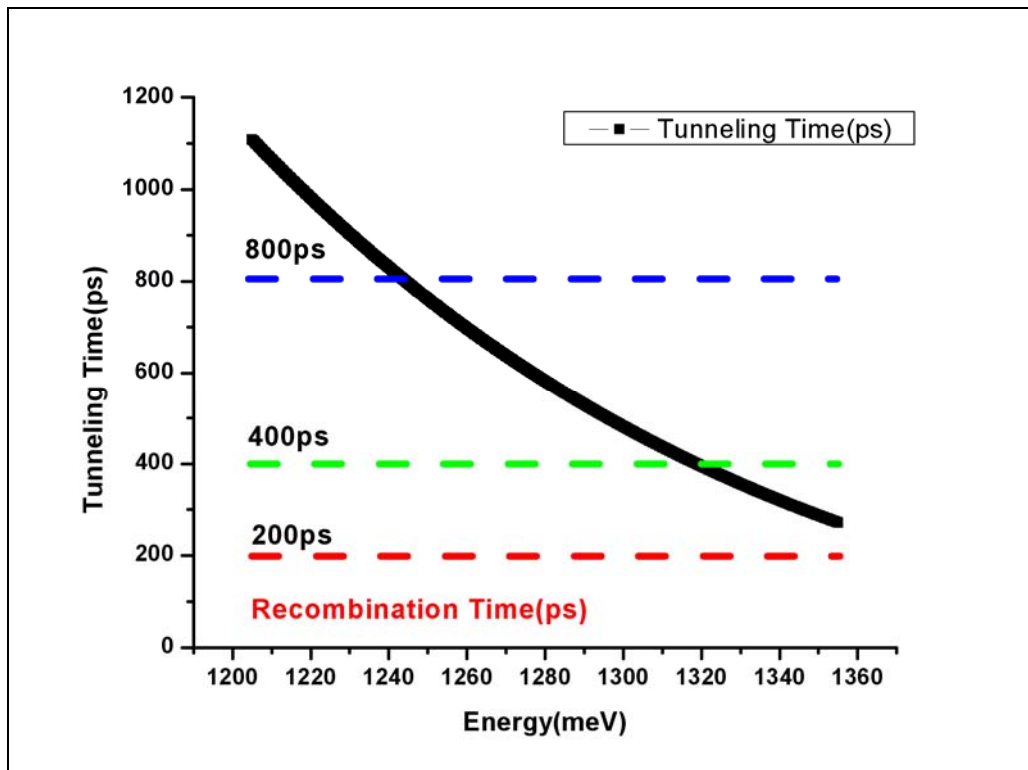


圖 三-三十一 電子電洞對復合時間與穿隧時間關係圖

第二項 量子點平均距離對藍移現象之影響

參考【圖 三-三十二】，對於量子點平均距離對藍移現象的影響，我們選用了三種不同的量子點平均距離 ($\bar{L}_b = 6.1, 7.1, 8.1nm$)，由圖可知當量子點平均距離越進時，峰值的藍移現象也將越明顯；原因在於根據第三章第二節【式 三-四】所言，

$$\tau_t(\varepsilon_j) = 8.24e^{0.216\bar{L}_b\sqrt{m^*\times\Delta E_b(\varepsilon_j)}} \quad \text{【式 三-四】}$$

電子的穿隧時間正相關於量子點的平均距離（參考【圖 三-三十三】為電子穿隧時間與量子點平均距離關係圖），因此當量子點平均距離越短時，電子穿隧時間也將越短，電子在量子點間重新分佈的行為更加明顯。由於量子點平均距離位於【式 三-四】之指數項，因此量子點平均距離對於穿隧時間的計算上非常敏感而間接影響到峰值藍移現象。

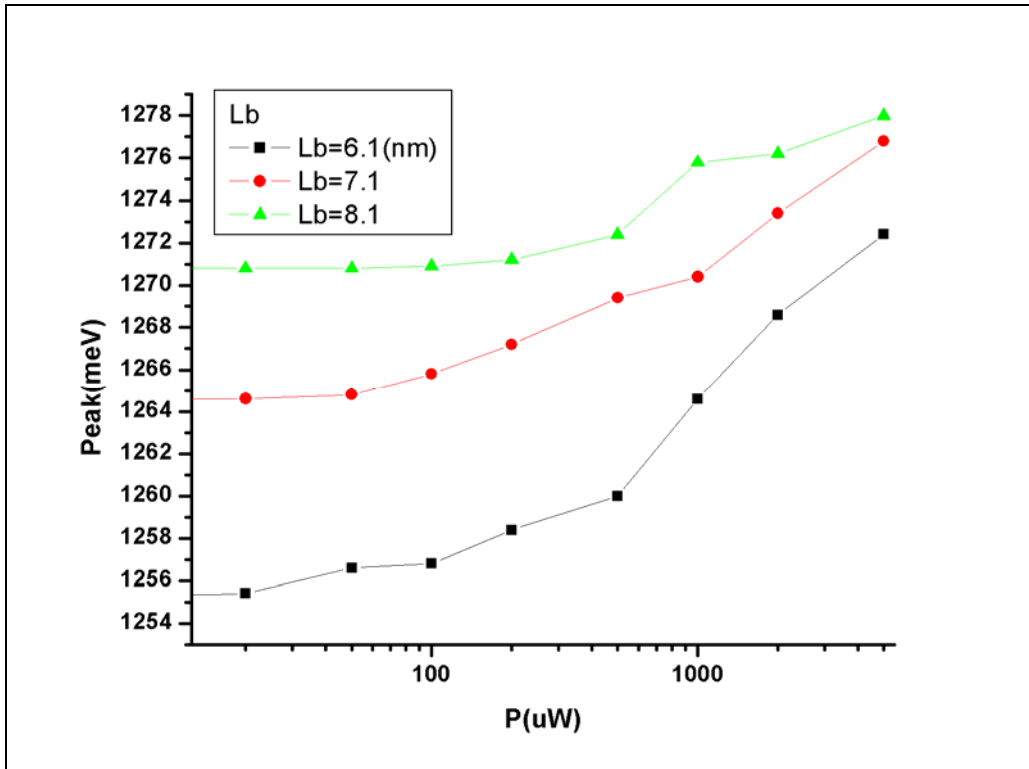


圖 三-三十二 量子點平均距離與峰值藍移現象之關係圖

量子點平均距離越小，峰值藍移現象越明顯

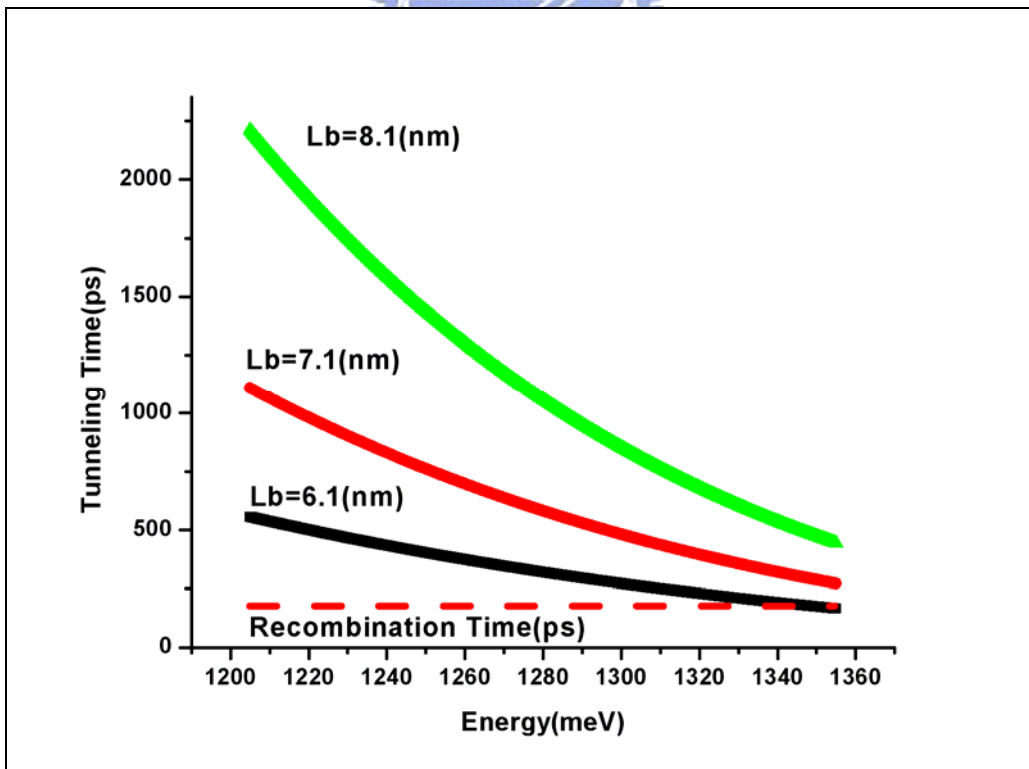


圖 三-三十三 量子點平均距離與穿隧時間關係圖

根據【式 三-四】穿隧時間的計算上對量子點平均距離很敏感，間接影響到峰值藍移現象

第三項 量子點分佈中心對藍移現象之影響

參考【圖 三-三十四】，我們選用三種不同的量子點分佈中心 ($E_c = 1260, 1280, 1300\text{meV}$) 來觀察其對峰值藍移現象之影響。由圖中可以看出三種不同量子點分佈中心對藍移現象影響為縱軸方向的平行移動，並沒有明顯改變藍移現象的程度。【圖 三-三十六】則為根據【式 三-四】所繪出的量子點分佈中心對穿隧時間的關係圖，由於量子點分佈中心位於【式 三-四】中指數的根號當中，因此對於穿隧時間之影響並沒有量子點平均距離來得大，自然對於藍移現象程度的改變沒有量子點平均距離大，僅有在峰值位置上平行移動的影響。

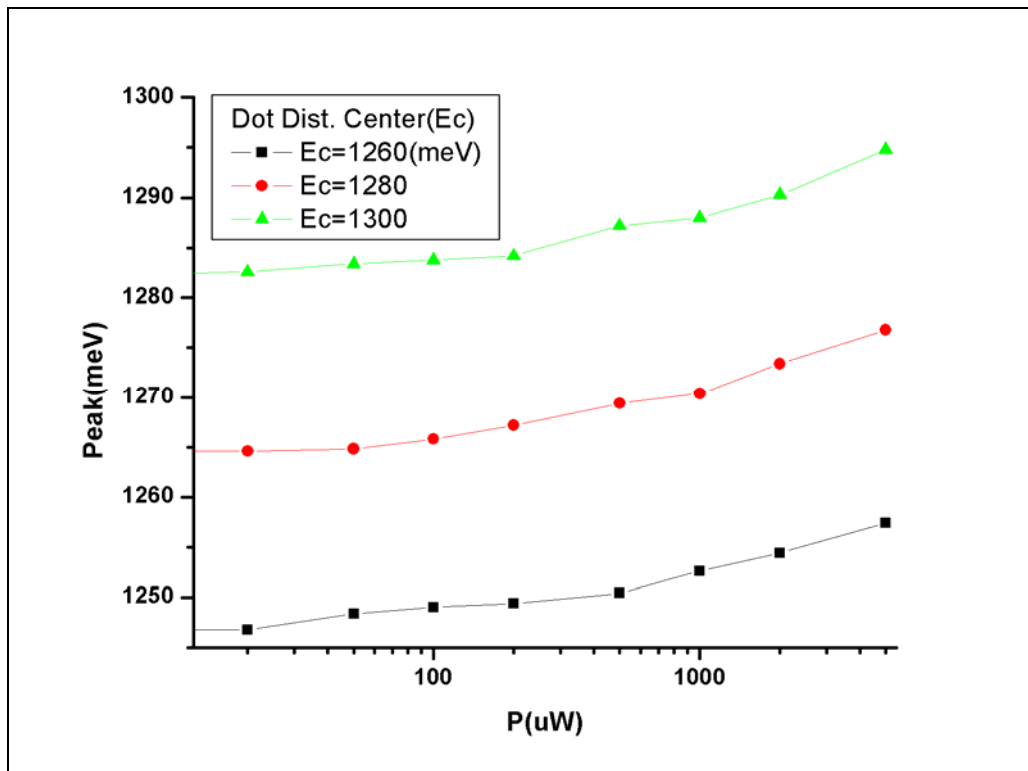


圖 三-三十四 量子點分佈中心與峰值藍移現象之關係圖

不同的量子點分佈中心對於藍移現象僅在峰值位置上做水平的移動，並沒有造成藍移現象程度上的影響。

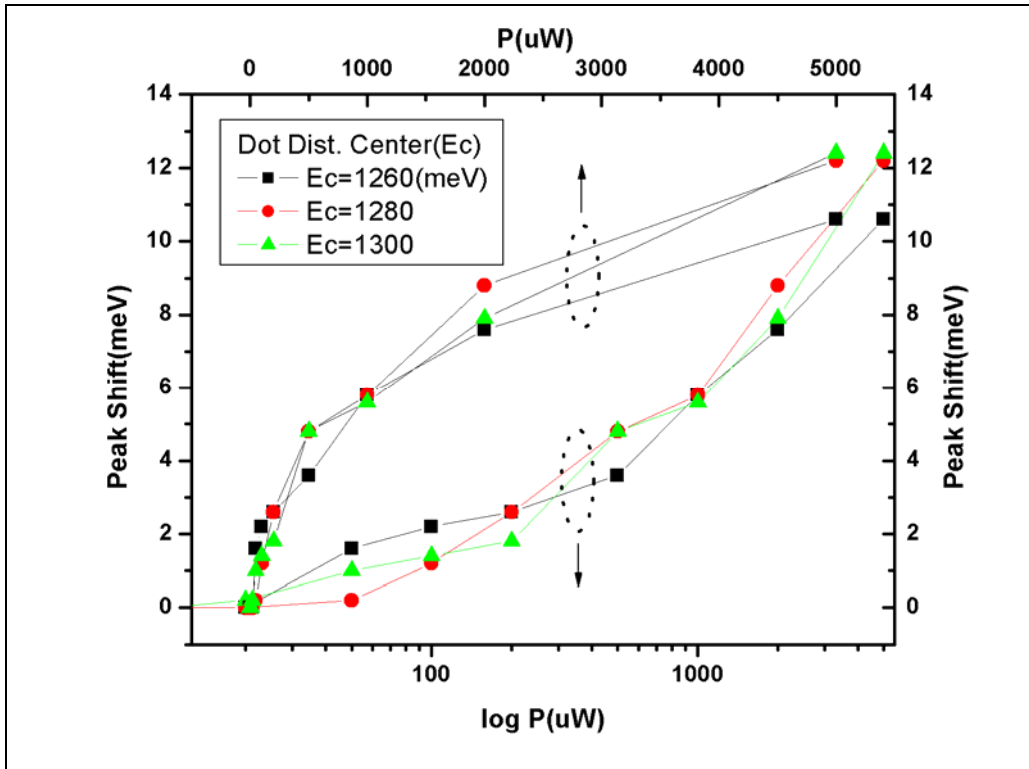


圖 三-三十五 量子點分佈中心與峰值藍移現象之關係圖

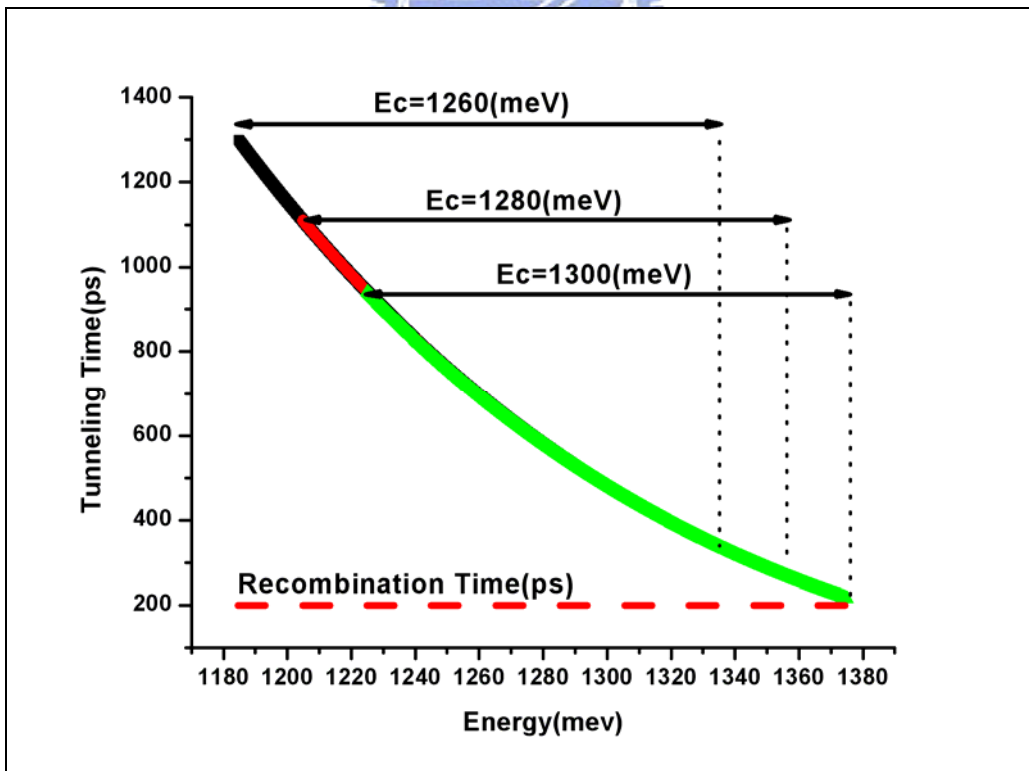


圖 三-三十六 量子點分佈中心與穿隧時間關係圖

因量子點分佈中心位於【式 三-四】指數中的根號位置，因此對於穿隧時間計算上的影響不若量子點平均距離來得大

第四章 擬合分析

本章節為上述模型與實驗數據的擬合分析，模擬環境參數設定根據實際實驗數據及樣品製備流程而來，可參考【表 三-一】之【模擬環境參數設定一（固定值）】欄位，其餘擬合參數有 E_c 、 E_{FWHM} 、 τ_r 、 ΔE_{XX-X} ，詳列於【表 四-一】。擬合條件共有四種狀況（參考第三章第四節），分別為：

Case1：無『穿隧效應』、無『雙激子發光效應』；

Case2：無『穿隧效應』、有『雙激子發光效應』；

Case3：有『穿隧效應』、無『雙激子發光效應』；

Case4：有『穿隧效應』、有『雙激子發光效應』；底下皆以 Case 代稱。

| 樣品編號 | LM3722 | LM3802 | LM4414 |
|------------------------------------|-----------------------------------|---------|---------|
| 模擬環境參數設定一（固定值） | | | |
| 量子點密度 ($\#/cm^2$) | 3.25E11 | 3.63E11 | 4.12E10 |
| 量子點平均距離 $\overline{Lb}(nm)$ | 7.1 | 6.1 | 38.8 |
| 量子點分佈半高寬 $E_{FWHM}(meV)$ | 67 | 60 | 58 |
| 模擬環境參數設定二（變動值） | | | |
| 激子與雙激子螢光能量差 $\Delta E_{XX-X}(meV)$ | 5 | | |
| 電子電洞對輻射復合時間 $\tau_r(ps)$ | 200 | 200 | 800 |
| 速率方程式擬合總時間 (ps) | $10 \times \tau_r$ | | |
| 量子點分佈中心 $E_c(meV)$ | 1280 | 1184 | 1168 |
| 量子點能量範圍 (meV) | $E = E_c \pm 1.5 \times E_{FWHM}$ | | |
| 擬合結果與實驗數據比較 | | | |
| 擬合結果 峰值位移 @1mW(meV) | 7.8 | 4.8 | 4.2 |
| 實驗結果 峰值位移 @1mW(meV) | 7.5 | 5.1 | 4.7 |

表 四-一 擬合環境設定表（二）

第一節 擬合分析與討論

第一項 高密度量子點 (LM3722、LM3802)

LM3722

在高密度、高基態能階量子點樣品 LM3722 的模擬中，實驗 PL 頻譜與模擬 PL (Case4) 頻譜分別如【圖 四-一】、【圖 四-二】，由【圖 四-二】可觀察其峰值確實隨氬雷射線功率增加而藍移，整理其峰值對功率做圖得到【圖 四-三】(含四種模擬條件)。在四種不同模擬條件下，唯有 Case1 的峰值將不隨氬雷射線功率增加而藍移，可見得於模擬中引入『穿隧效應』之必要性；而 Case2 雖無引入『穿隧效應』，但在氬雷射線高功率下依舊有峰值藍移現象，此歸因於高功率下雙激子發光機率大於激子發光機率之故。至於 Case3 與 Case4 皆為引入『穿隧效應』之模擬，可以看出兩者皆有明顯之峰值藍移現象，差別僅在於在相同氬雷射線功率下，Case4 的峰值往往較 Case3 的峰值位於稍高的能量。【圖 四-四】為根據【式 三-四】所得到的穿隧時間，可看出穿隧時間與電子電洞對的輻射復合時間是互相匹配的，因此穿隧效應的影響必須考慮在內。

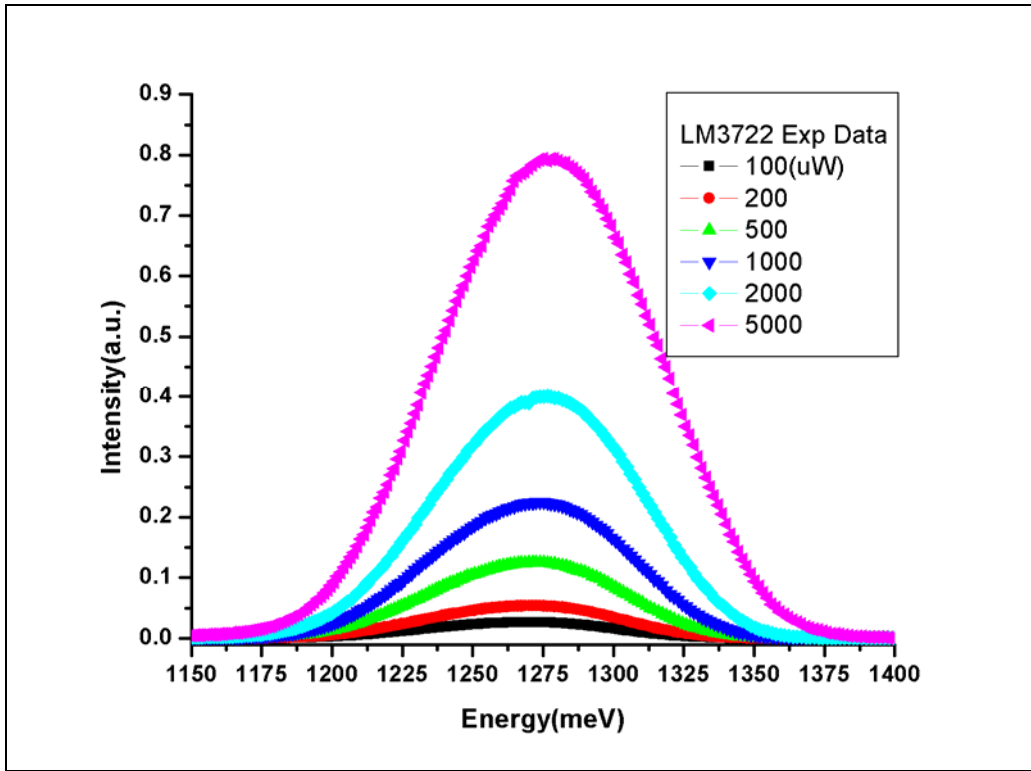


圖 四-一 LM3722 光激發螢光實驗圖

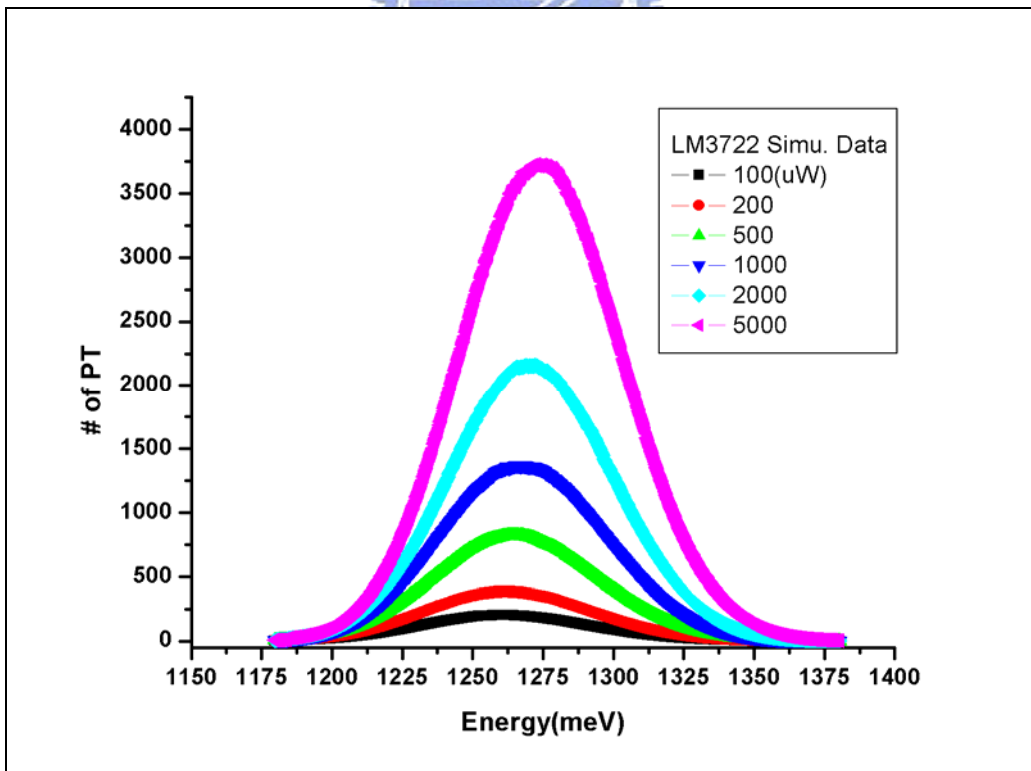


圖 四-二 LM3722 光激發螢光模擬圖

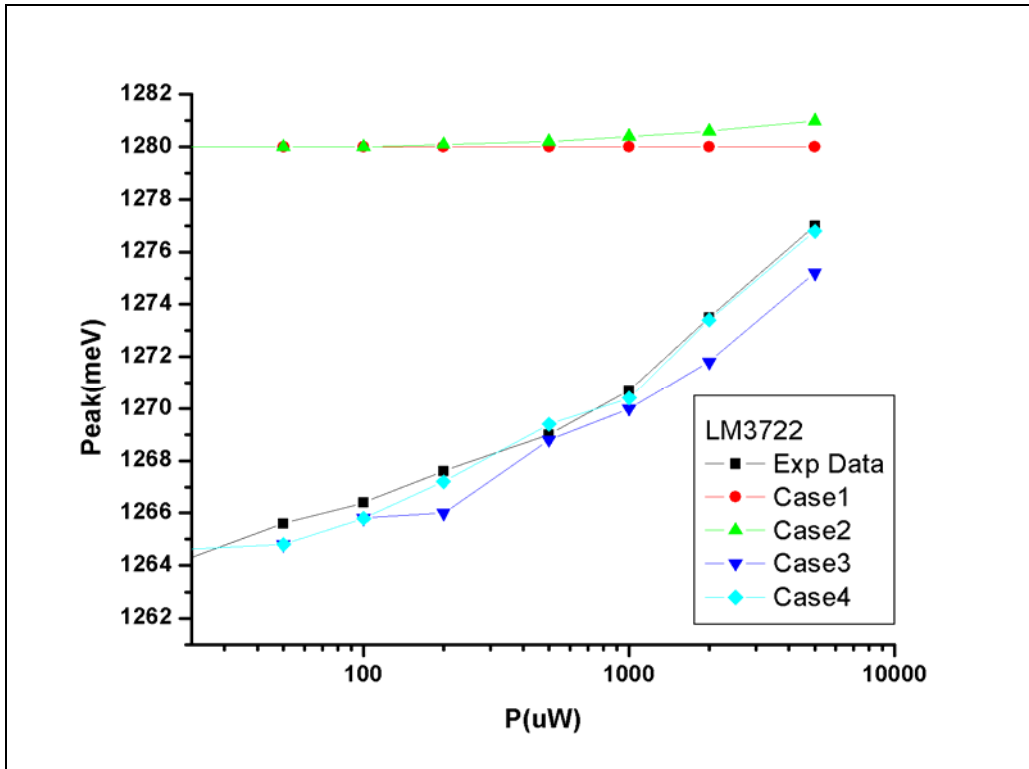


圖 四-三 LM3722 峰值擬合趨勢圖

Case1 與 Case2 沒有引入『穿隧效應』，故無明顯之藍移現象；
Case3 與 Case4 有引入『穿隧效應』，其藍移現象與實驗結果雷同。

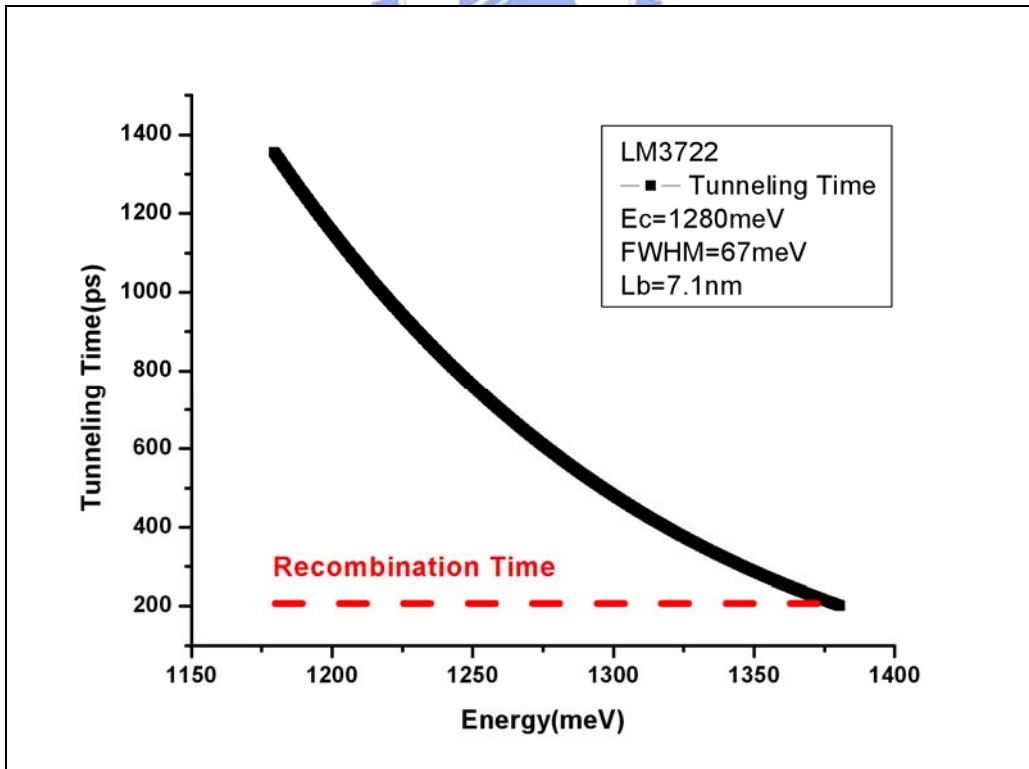


圖 四-四 LM3722 穿隧時間

穿隧時間與電子電洞對輻射復合時間相匹配

LM3802

在高密度、低基態能階量子點樣品 LM3802 的模擬中，【圖 四-五】、【圖 四-六】分別為實驗 PL 頻譜與模擬 PL (Case4) 頻譜。由【圖 四-六】可觀察其峰值確實隨氬雷射線功率增加而藍移，整理其峰值對功率做圖得到【圖 四-七】(含四種模擬條件)。同樣的，在四種不同模擬條件下，唯有 Case1 的峰值將不隨氬雷射線功率增加而藍移，理由同上。Case2 的藍移現象歸因於高功率下雙激子發光機率大於激子發光機率之故。Case3 與 Case4 皆為引入『穿隧效應』之模擬，可以看出兩者有明顯之峰值藍移現象，差別僅在於在相同氬雷射線功率下，Case4 的峰值往往較 Case3 的峰值位於稍高的能量。

【圖 四-八】為根據【式 三-四】所得到的穿隧時間，可看出穿隧時間與電子電洞對的輻射復合時間是互相匹配的，因此穿隧效應的影響必須考慮在內。

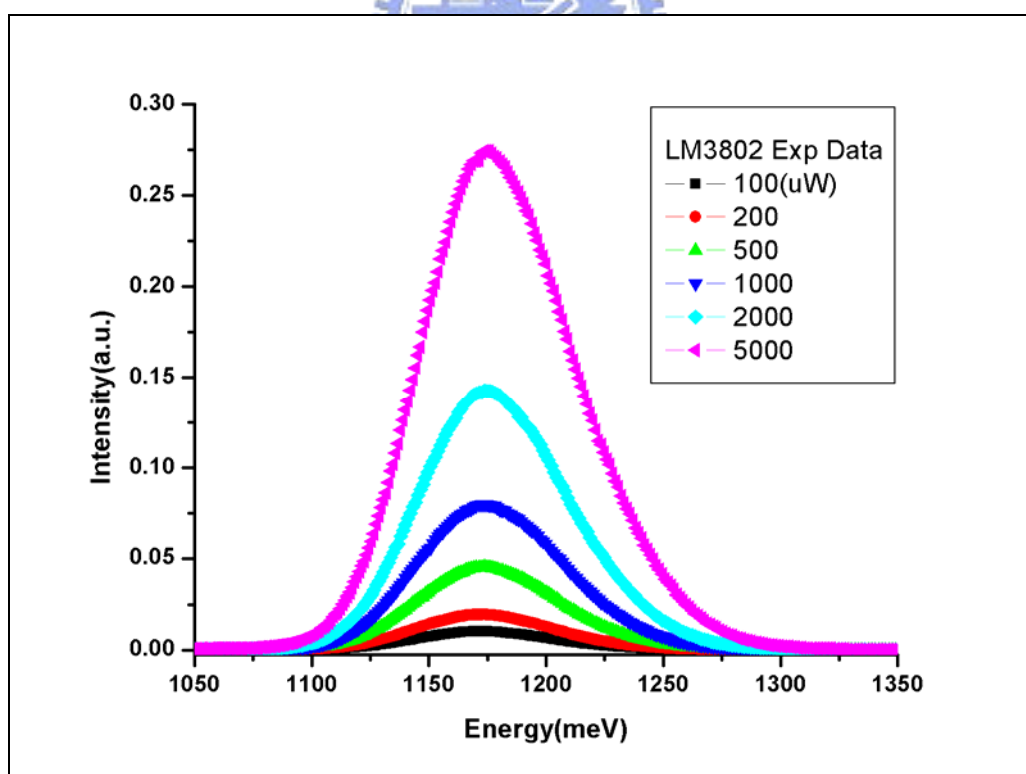


圖 四-五 LM3802 光激發螢光實驗圖

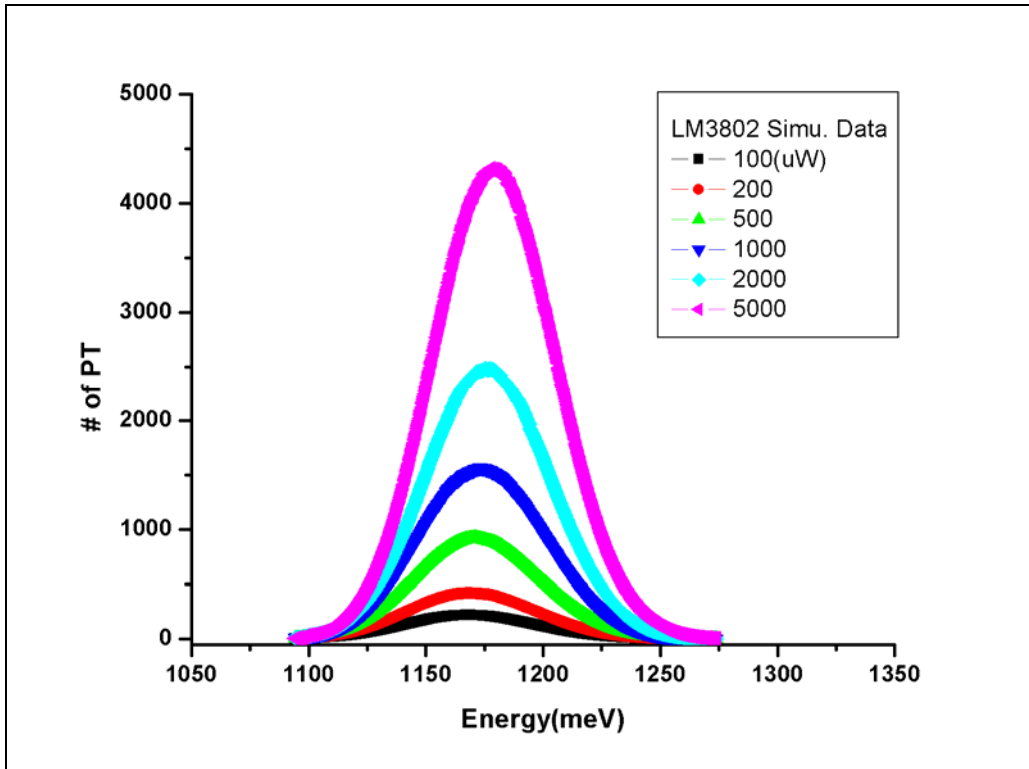


圖 四-六 LM3802 光激發螢光模擬圖

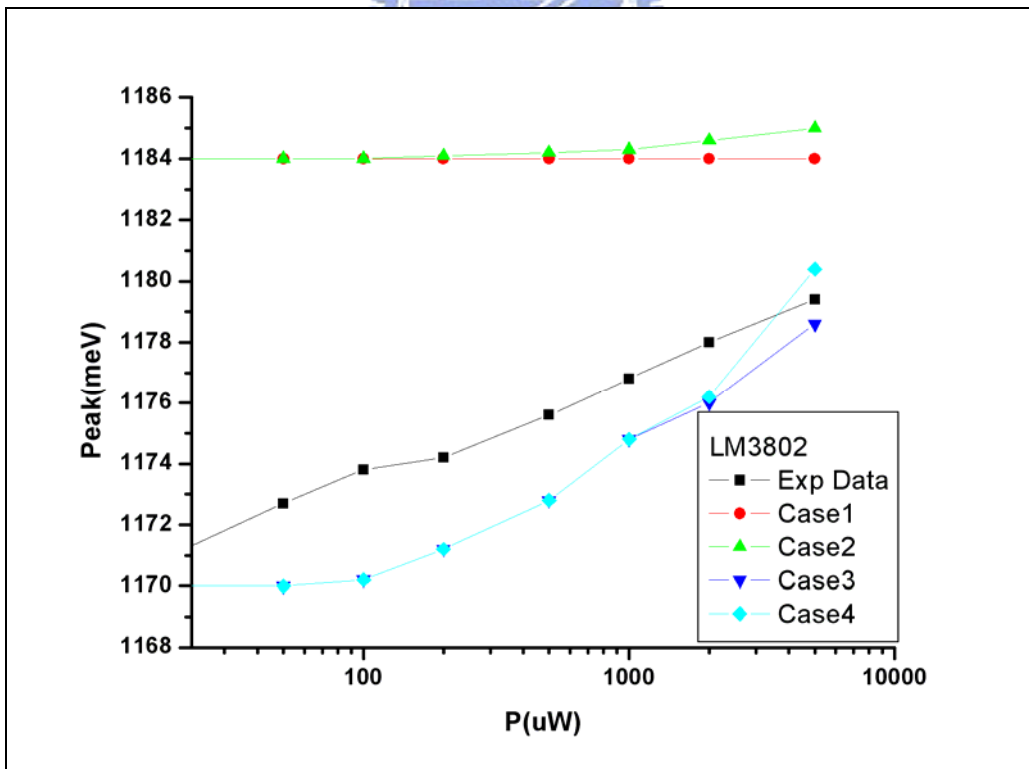


圖 四-七 LM3802 峰值擬合趨勢圖

Case1 與 Case2 沒有引入『穿隧效應』，故無明顯之藍移現象；
Case3 與 Case4 有引入『穿隧效應』，其藍移現象與實驗結果雷同。

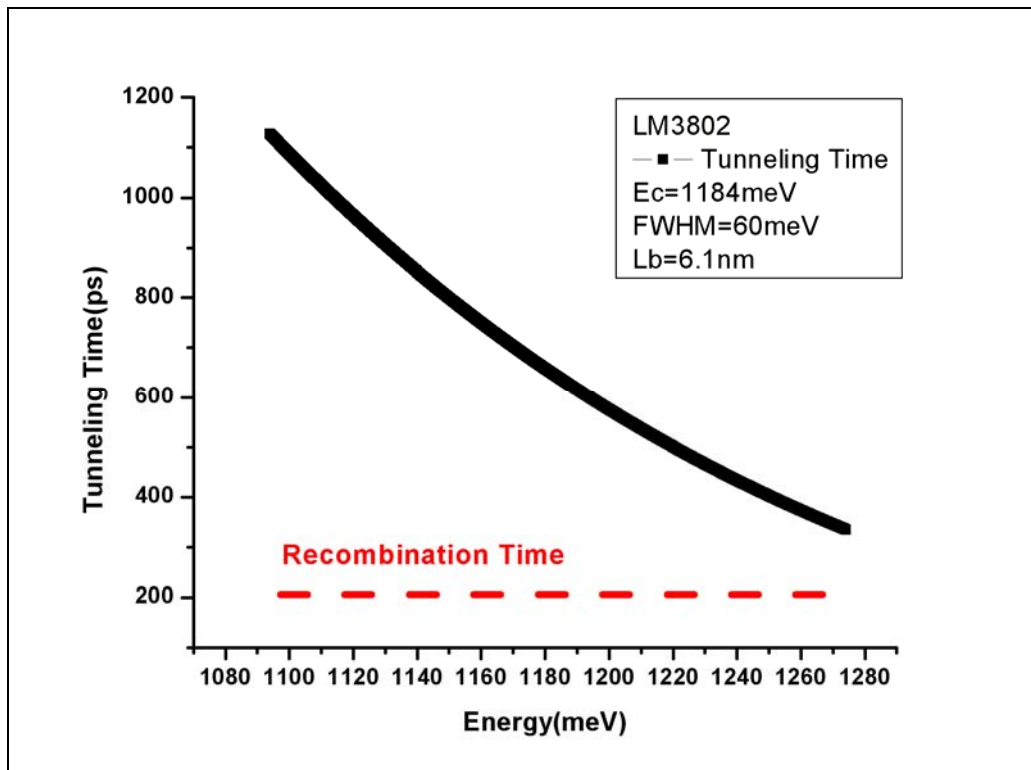


圖 四-八 LM3802 穿隧時間
穿隧時間與電子電洞對輻射復合時間相匹配

第二項 低密度量子點 (LM4414)

至於低密度、低基態能階量子點樣品 LM4414，其實驗 PL 頻譜與模擬 PL 頻譜 (Case4) 分別如【圖 四-九】、【圖 四-十】，由圖中峰值藍移的量明顯較高密度量子點樣品 LM3722 與 LM3802 來得少；其峰值對氬雷射線功率、載子穿隧時間分別如【圖 四-十一】、【圖 四-十二】。

由【圖 四-十一】，不論有無引入『穿隧效應』的影響，在沒有引入『雙激子發光』的模擬條件 (Case1 與 Case3) 下，其峰值都不會隨著氬雷射線功率的增加而藍移，原因在於低密度量子點間的平均距離過大，使穿隧時間遠遠大於電子輻射復合時間，電子沒有明顯的『重新分佈』行為，因此輻射復合的過程可以忽略穿隧效應的影響。但是根據實際實驗的結果 PL 頻譜峰值依然有藍移現象，因此我們必須加入『雙激子發光』的影響。

在引入『雙激子發光』的模擬條件 (Case2 與 Case4) 下，模擬的 PL 頻譜峰值才有隨氬雷射線功率增加而藍移的現象。然而 Case2 與 Case4 的峰值位移依舊沒有隨著引入『穿隧效應』而有所差異，同理，由於載子的穿隧時間遠大於電子電洞對的復合時間，電子電洞對復合過程並沒有『重新分佈』的行為，因此有無『穿隧效應』對於峰值的位置並無影響。因此，我們推論此低密度、低基態能階量子點樣品的『藍移現象』為雙激子發光所造成，而非電子在量子點間重新分佈的結果。

此外，在光激發功率低於 $1mW$ 時，模擬 PL 頻譜峰值的趨勢與實際實驗雷同，光激發功率超過 $1mW$ 後則有明顯之差異；原因在於根據實際實驗，光激發功率超過 $1mW$ 時量子點已開始有第一激發態發光，代表所有量子點基態能階都被電子填滿，而由模擬之 PL 圖同樣發現光激發功率超過 $1mW$ 時峰值藍移的現象開始飽和，表示原本由激子發光主導的行為在量子點基態被電子填滿後，開始由雙激子發光主導，最後趨於飽和。

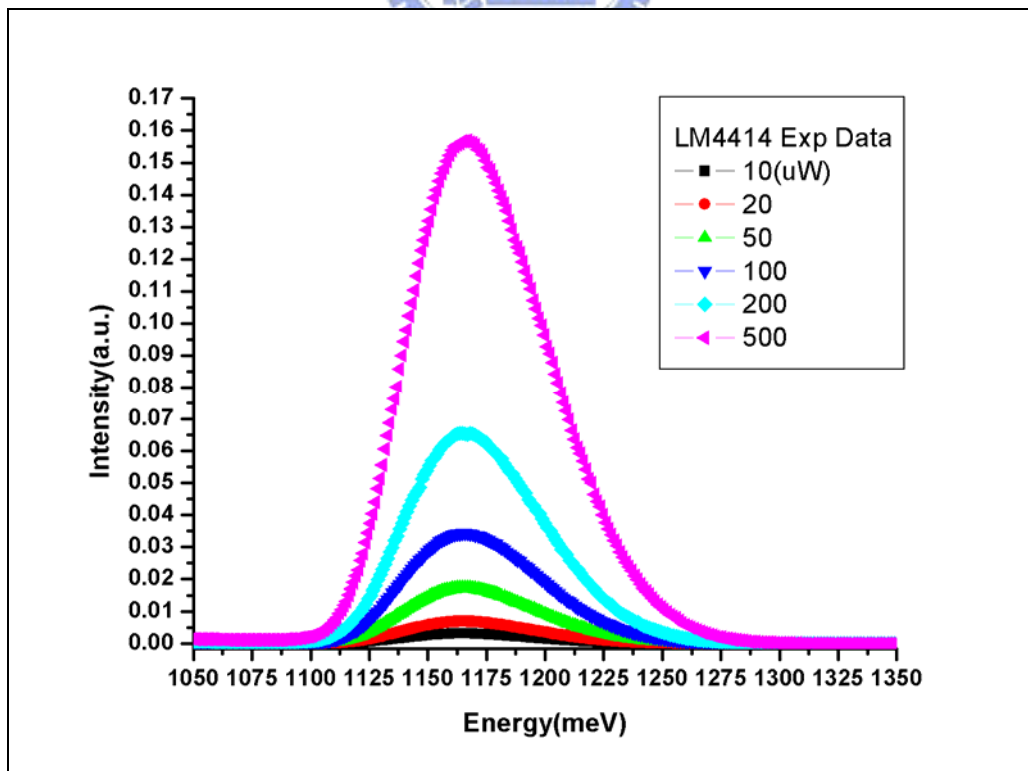


圖 四-九 LM4414 光激發螢光實驗圖

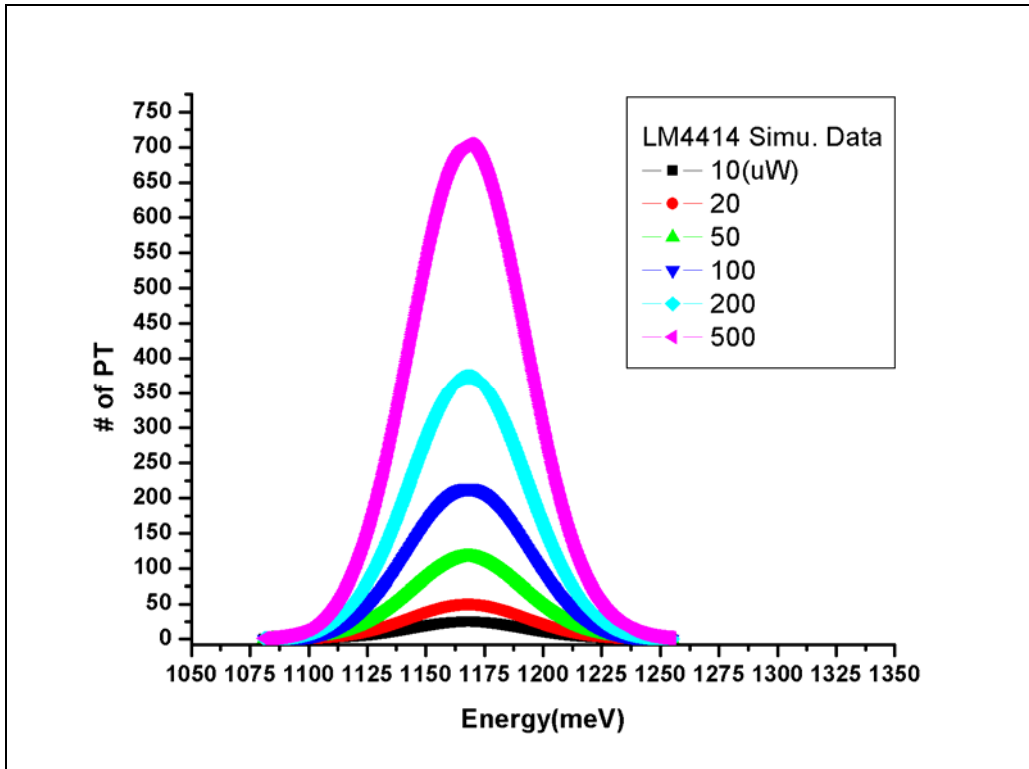


圖 四-十 LM4414 光激發螢光模擬圖

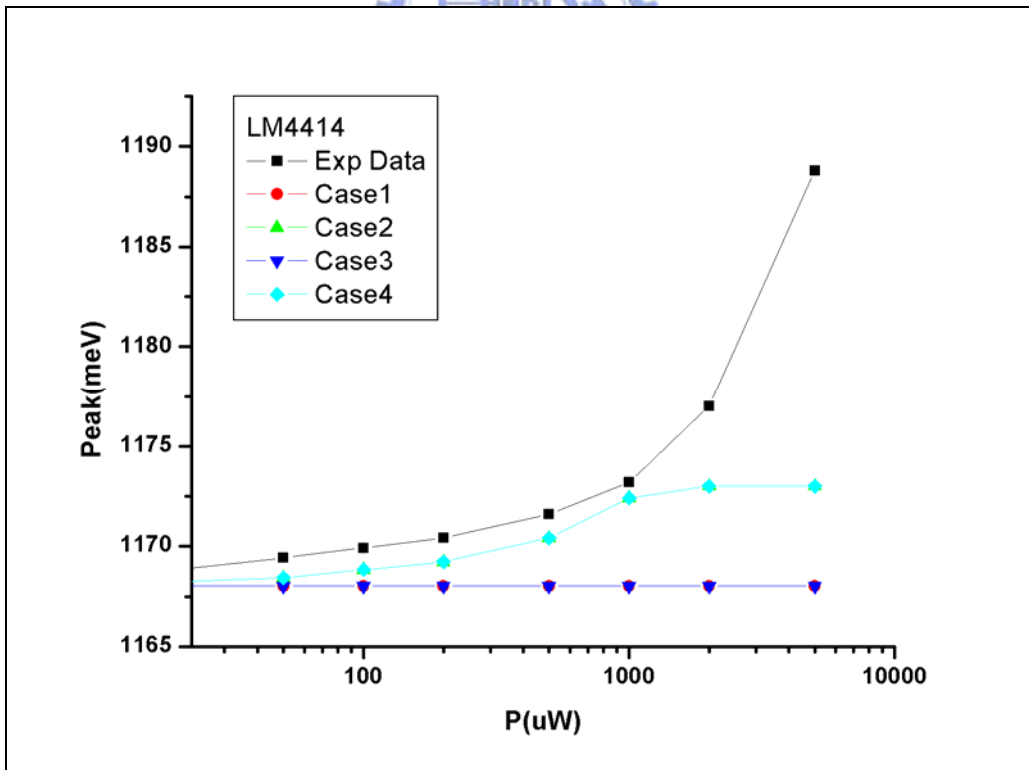


圖 四-十一 LM4414 峰值擬合趨勢圖

在沒有『雙激子發光』的 Case1 及 Case3，峰值維持一定值；引入『雙激子發光』的 Case2 及 Case4，則有藍移現象，但兩者並無差異，可推論『穿隧效應』在此樣品中不明顯

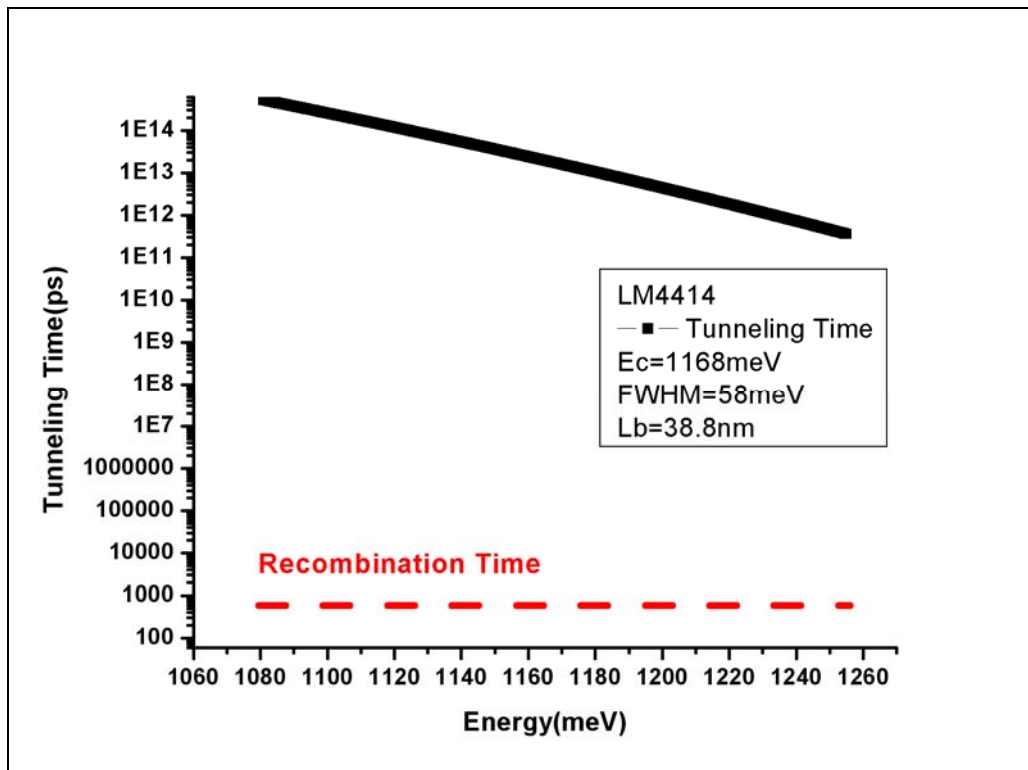


圖 四-十二 LM4414 穿隧時間

穿隧時間遠大於電子電洞對輻射復合時間，因此穿隧效應不明顯

第三項 『藍移現象』擬合與實驗之比較

在高密度量子點樣品 LM3722 與 LM3802 的模擬中，模擬 PL 頻譜峰值確實會隨著激發功率的增加而有『藍移現象』，與實際實驗結果雷同，證實了電子確實會在量子點間重新分佈的行為，此行為來自於高密度量子點間的距離過近，使電子在量子點間的穿隧時間與電子電洞對輻射復合時間相匹配，因此在輻射復合的過程中，還必須考慮穿隧效應的影響。

至於低密度量子點樣品 LM4414，由於低密度量子點間的平均距離過大，使穿隧時間遠遠大於電子輻射復合時間，電子沒有明顯的『重新分佈』行為；但是由於雙激子發光的影響，我們可以觀察到峰值些許的藍移現象。

【表 四-二】為擬合與實驗峰值移動的比較：由表可知量子點基態能量較高者，由於其穿隧時間較量子點基態能量較低者為短，因此，電子穿隧效應在輻射

復合的過程中影響較大，相同光激發功率改變下，模擬 PL 頻譜峰值變化確實也較明顯。至於高密度量子點 (LM3802) 與低密度量子點 (LM4414) 之比較，由於低密度量子點無穿隧效應影響，僅由雙激子發光影響，因此藍移現象較高密度量子點小。

| 樣品標號 | LM3722 | LM3802 | LM4414 |
|---|---------|---------|---------|
| 樣品基本資料 | | | |
| 量子點密度 (#/cm ²) | 3.25E11 | 3.63E11 | 4.12E10 |
| 量子點基態能階 (1mW) <i>E_c</i> (meV) | 1262.9 | 1169.6 | 1168.1 |
| 量子點分佈半高寬 <i>E_{FWHM}</i> (meV) | 67 | 60 | 58 |
| 擬合結果與實驗數據比較 | | | |
| 擬合結果 峰值位移 @1mW(meV) | 7.8 | 4.8 | 4.2 |
| 實驗結果 峰值位移 @1mW(meV) | 7.5 | 5.1 | 4.7 |

表 四-二 擬合與實驗數據比較表

第二節 雙激子發光強度與光激發功率之關聯

在單一量子點的量測上，對於單一量子點內激子與雙激子螢光的判斷，除了以發光頻譜不同區別外，另一個區別方式在對螢光強度和激發功率同取對數後做圖，激子與雙激子會有不同斜率，此現象可由統計方法推估。根據[14]，單一量子點內有 X 個電子電洞對的機率可利用二項式分佈 (binomial distribution) 計算， $b(X;n,P) = C_x^n P^n (1-P)^{n-x}$ ， $P = \alpha \times \Delta t$ 為量子點在 Δt 時間間隔內有電子電洞對的機率， $n = \frac{t}{\Delta t}$ 可看作量測時間 t 內做了 n 次的試驗；當量測時間 t 遠大於 Δt 時， $n \rightarrow \infty$ ，二項式分佈將趨近於波松分佈 (Poisson distribution)，

$$b(X;n,P) \rightarrow \frac{\lambda^X \times e^{-\lambda}}{X!}, \quad \lambda = \alpha \times t \text{ 為量子點內在量測時間 } t \text{ 間電子電洞的平均值,}$$

又此平均值正比於雷射光激發功率 P_w ，可假設 $\lambda = c \times P_w$ 。因此，激子（雙激子）的螢光強度 I_1 （ I_2 ）將正比於量子點內被一（二）個電子電洞對佔據的機率，即

$$I_1 \propto c \times P_w \times e^{-c \times P_w}$$

$$I_2 \propto \frac{(c \times P_w)^2 \times e^{c \times P_w}}{2} \quad \text{【式 四-一】}$$

將上【式 四-一】左右同取對數後可分別得到斜率 1 及 2 的直線。

在我們的模型中亦可看到此現象，針對 LM3722 的模型，引入雙激子發光的機率，在不同光激發功率下可以分別得到激子與雙激子發光的頻譜【圖 四-十三】。光激發功率弱時，PL 頻譜將由激子發光主導；隨著光激發功率的增強，可以看出雙激子發光所佔比例將越來越高。

我們針對量子點能量 $E = 1280\text{meV}$ 的激子與雙激子資料分析，對螢光強度與激發光強度取對數作圖得到【圖 四-十四】，由圖中可以發現激子與雙激子的斜率分別為 $m_x = 0.93$ 與 $m_{xx} = 1.52$ ，斜率比例與【式 四-一】推導出的斜率比例相當；由於模型中的激子、雙激子發光比例是根據第三章第二節第二項所得到的機率分佈而來，因此我們將激子、雙激子發光機率（【圖 三-十二】）座標軸取對數得到【圖 四-十五】，一樣計算激子與雙激子之斜率，分別為 $m_x^P = 0.94$ 與 $m_{xx}^P = 2.01$ ，斜率比例依舊接近【式 四-一】所推導。對於激子與雙激子發光，由不同的方式卻可以觀察到相似的結果，兩者間必然存在某些關聯。

此現象的解釋在於推導【式 四-一】時，選擇了單一量子點量測，當量測時間 t 遠大於 Δt 時， $n \rightarrow \infty$ ，即表示我們對於單一量子點在長時間內做了很多次的二項式分佈實驗；而在第三章第二節第二項節推導激子與雙激子發光機率分佈的過程中，我們則是針對很多的量子點（ $N_{dot} = 1000$ ），同一時間各做了一次二項式分佈實驗；這兩種方式是一體兩面的關係，因此自然會觀察到類似的結果。

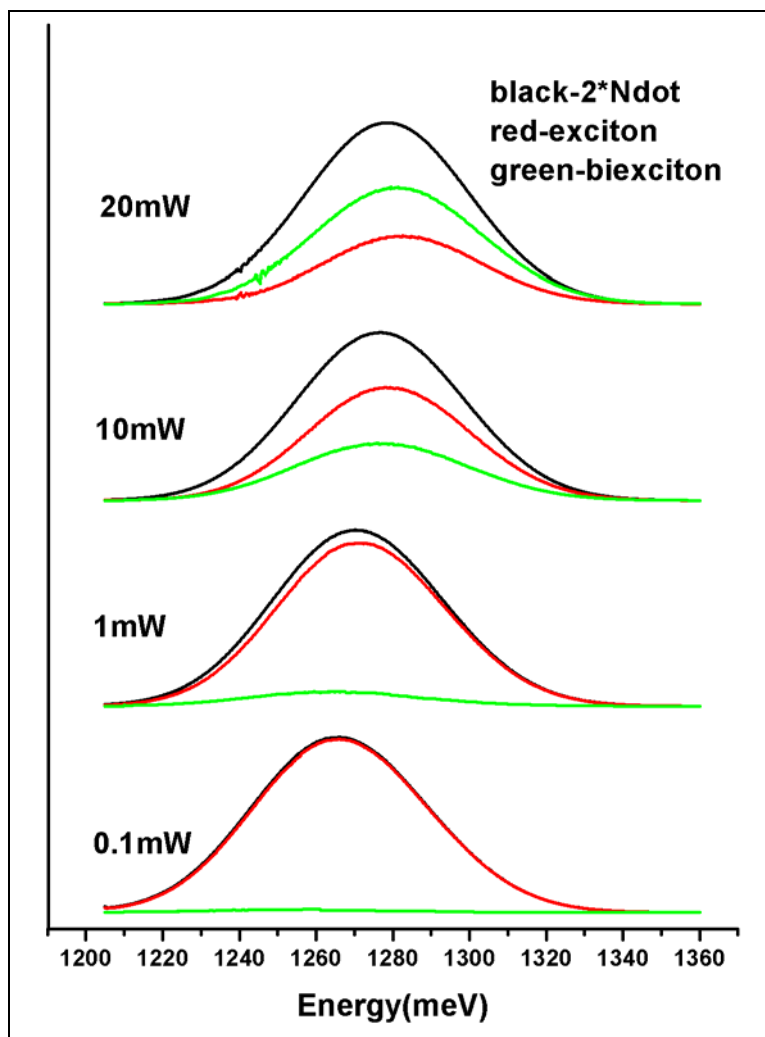


圖 四-十三 激子、雙激子強度變化

隨著機發光功率的增加，雙激子發光強度漸漸超越激子發光強度

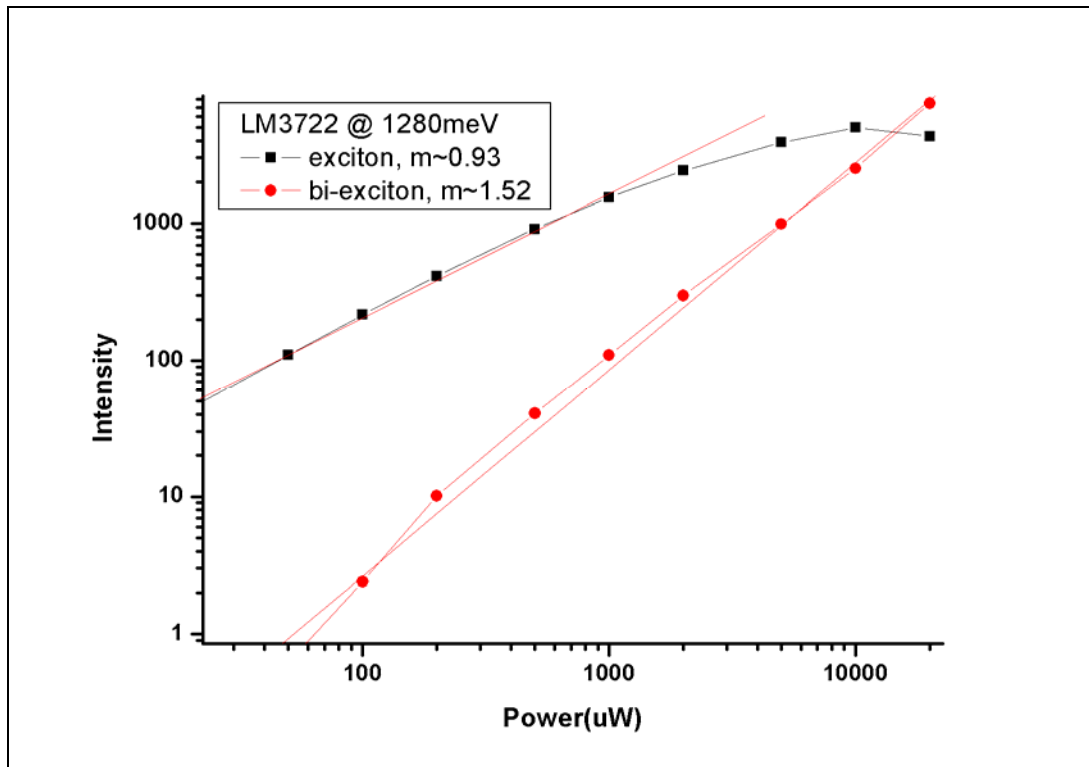


圖 四-十四 激子、雙激子強度變化

激子與雙激子發光強度對數對雷射功率對數斜率分別為 0.93 與 1.52

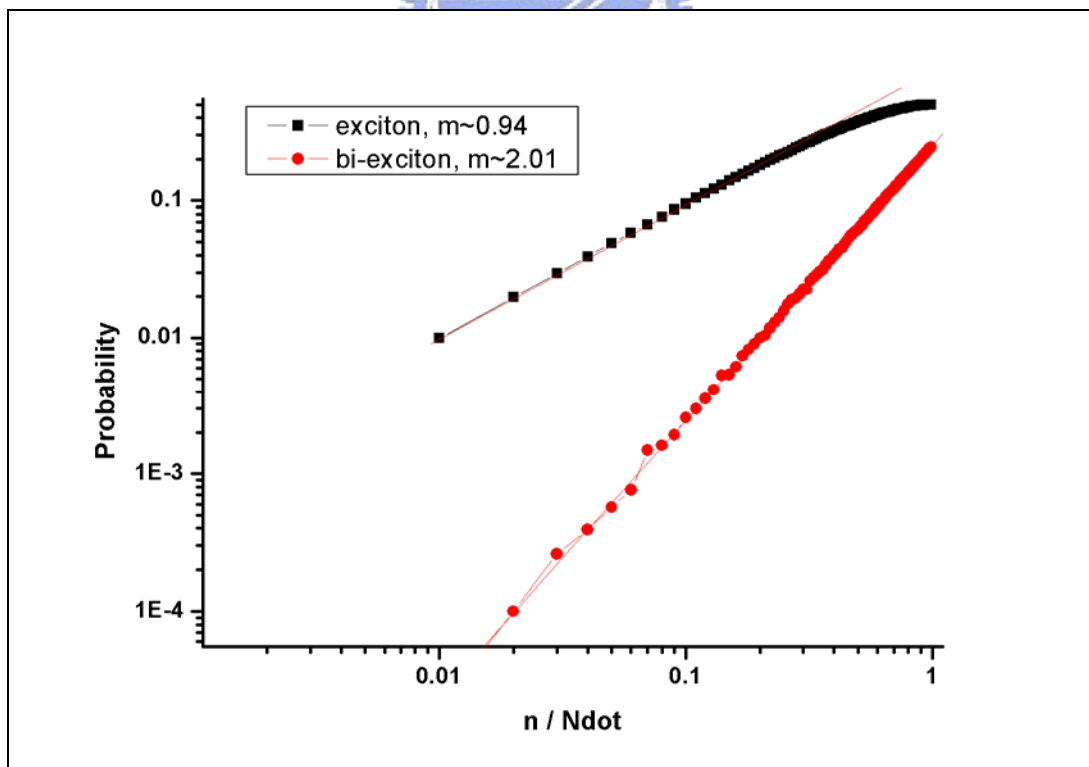


圖 四-十五 激子、雙激子機率對數圖

激子與雙激子出現機率對數對雷射功率對數斜率分別為 0.94 與 2.01

第五章 規則化砷化銦量子點製作

第一節 前言

自組式砷化銦（砷化鎵）量子點的形成過程一般相信是砷化銦與砷化鎵基板晶格常數不匹配下的結果。磊晶初期，砷化銦尚能以二維層狀堆疊的方式鋪在砷化鎵基板上，此時由於晶格常數不匹配，已有應力累積造成的壓變能（Strain Energy）存在，隨著砷化銦厚度的增加，累積的壓變能也漸漸增加；當砷化銦厚度超越臨界厚度（ t_c ）時，系統為了釋放累積的壓變能，將從二維層狀結構轉換為三維量子點結構。此即為 SK（Stranski-Krastanow）模式的自組式量子點。

一般來說利用此種方法生成的量子點，無法有效控制個別量子點密度、大小、位置等特性，因此在量子點實際形貌上皆有一分佈，並非所有生成的量子點特性皆相同；此隨機的生成方式，造成了元件開發上的困難，一直以來有不少的研究投入在如何有效控制自組式量子點的生成大小與位置上。[15][16][17]

在此我們利用製程技術在晶片上引入局部應力，使有應力作用下砷化銦量子點形成的臨界厚度與沒有應力作用下砷化銦量子點形成的臨界厚度有所區別，再控制砷化銦含量介於兩臨界厚度之間，即可在特定位置上成長砷化銦量子點。

[18]

第二節 實驗製作

第一項 磊晶結構

首先利用分子束磊晶系統(Molecular Beam Epitaxy, MBE)製作如【圖 五-一】結構的晶片：首先於砷化鎵基板上成長30nm的 $Al_{0.21}Ga_{0.79}As$ ，此層為用來阻擋暗電流；接著成長100nm的GaAs緩衝層；再來成長10nm的 $In_{0.2}Ga_{0.4}Al_{0.4}As$ 應力層，此層用來為接下來成長的量子點層引入應力；接著再成長5nm的GaAs緩衝層；最後於低溫下 $BEP = 6 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 噴灑90秒的非結晶系砷，此層為保護晶片表面在濕式蝕刻製作局部應力的過程，不會受到氧化破壞了晶片表面平整性，進而影響成長量子點的品質；而在做完局部應力後送進分子束磊晶系統生長量子點時，此非結晶系砷會因為晶片在量子點生長溫度時的升溫過程，自動離開晶片的表面（因非結晶系砷於高溫時不易留在晶片表面），因此無需額外製程去除此保護層，而可以達到生長量子點時基板表面的平整度。有了此非結晶系砷的保護層，我們還可以縮短保護層下GaAs緩衝層的厚度，使應力層對量子點生長的影響更為直接。

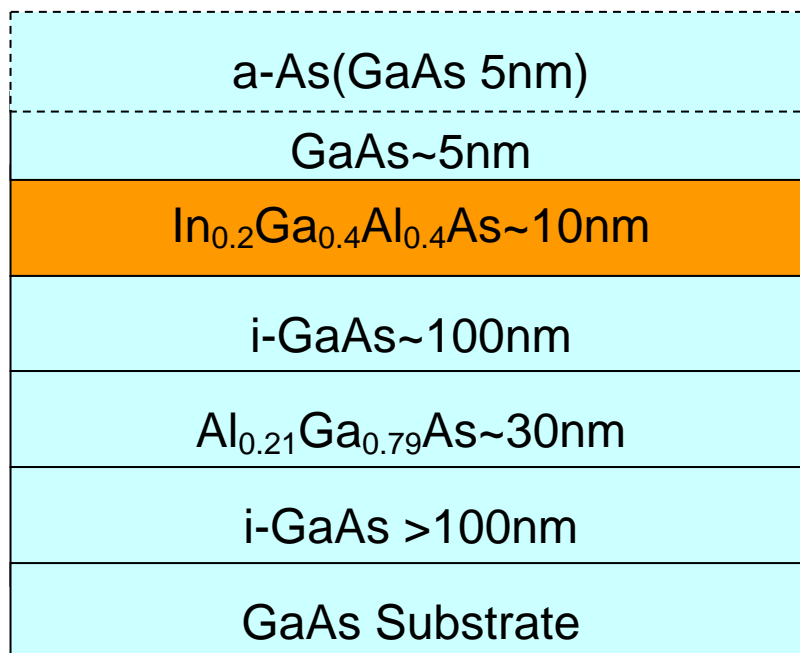


圖 五-一 磊晶結構示意圖

第二項 電子束微影與濕式蝕刻

為了在量子點層底下引入局部應力，因量子點之直徑約為 $10 \sim 30\text{nm}$ ，我們使用電子束微影（E-beam Lithography）與濕式蝕刻幫助製作小尺寸的平台，平台下含有應力層，平台之外則無應力層影響，目的為使量子點生長於平台上，而平台外無量子點生成。

有別於黃光微影製程使用的光罩，因受限於光的干涉現象與繞射現象，無法縮小曝光顯影的尺度；電子束微影則是利用攜帶高能量的電子群，藉由電磁控制其方向，根據設計的圖形，直接打在含有光阻的基板上，藉由光阻有（無）與電子束反應來顯影（不顯影），因此可以將曝光尺度縮小到數十奈米。

首先我們以初轉轉速 1000 轉 10 秒、次轉轉速 6100 轉 25 秒將磊晶後的晶片塗佈電子束微影專用光阻（PMMA-A3）後，以 180°C 硬烤 90 秒，再送入電子束顯影機曝光；曝光後於 25°C 下浸泡 MIBK（異丁醇）顯影液 70 秒顯影、浸泡異丙醇（IPA）約 25 秒沖去多餘顯影液，即完成電子束顯影製程。接著再利用濕式蝕刻製程把圖形轉移至砷化鎵基板上，使用濕式蝕刻的溶液及比例為 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1:8:80$ ，對砷化鎵蝕刻速率約落於每秒 $6 \sim 8\text{nm}$ ，蝕刻深度約為 200nm ，確保可以將 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.4}\text{As}$ 應力層除去，使平台的區域底下含有應力層，平台外的區域底下沒有應力層。

第三項 晶片清潔與量子點再成長

由於分子束磊晶系統對於腔體的真空度要求非常高（ $10^{-9} \sim 10^{-10}\text{ torr}$ ），因此把晶片送入腔體之前需要再做清潔的動作，避免殘餘光阻或是細小顆粒於高溫中滲入腔體，影響腔體的高真空度，使磊晶品質下降。

電子束顯影及濕式蝕刻完畢後先浸泡丙酮並稍微加熱後去除光阻。為了確保去除殘餘光阻維持腔體清潔，接著使用 $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3:1:50$ 溶

液（對砷化鎵蝕刻速率約每秒 2nm ）去除約 5nm 的表層；送入 MBE 腔體之前，再分別以丙酮及甲醇浸泡後吹乾。

晶片送入 MBE 腔體後，首先升溫以成長 5nm 的 GaAs 緩衝層，此時原本附於晶片上的非結晶系砷由於升溫關係已經由晶片表面自然脫離，因此可以確保接下來量子點層成長時的表面平整。接著再成長 InAs 量子點層與 150nm 的 GaAs 覆蓋層。此時由於平台的區域底下含有應力層，因此量子點可形成於平台上，而平台外的區域底下的應力層已在濕式蝕刻時去除，此區域將不會形成量子點。製作流程可參考【圖 五-二】。

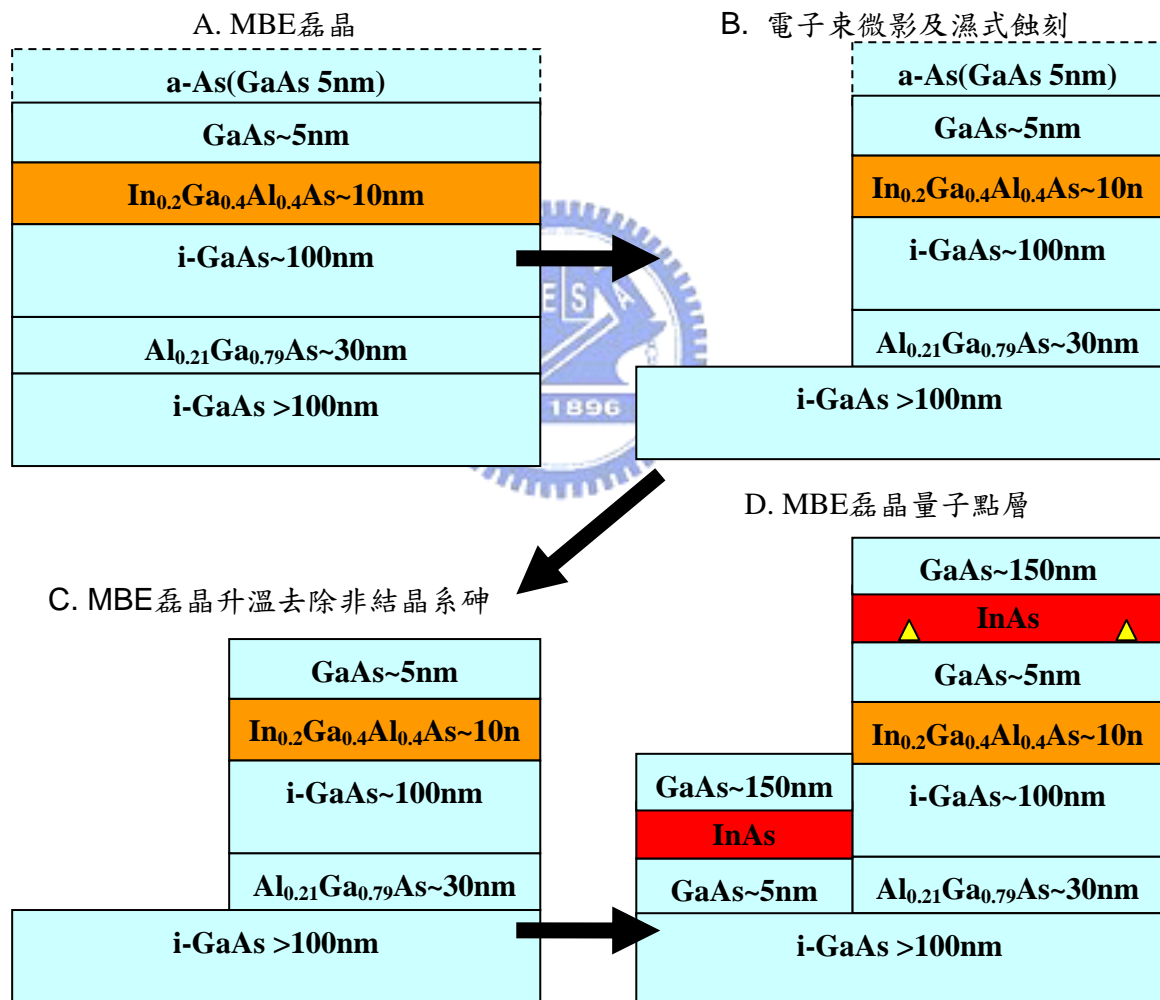


圖 五-二 規則化量子點製程示意圖

A. MBE 磊晶製作應力層 B. 電子束微影及濕式蝕刻，製作局部區域的應力 C. MBE 磊晶升溫去除非結晶系砷 D. MBE 磊晶量子點層，量子點將生長於受應力層影響的平台上

第三節 量測系統-微米光激發螢光系統

由於平台的尺寸約略數百奈米，為了能夠觀測特定位置上的螢光特性，我們使用微米光激發螢光系統進行測量，此系統為第二章第三節之光激發螢光系統改良而來（參考【圖 二-三】），主要增加以下物件，參考【圖 五-三】：

1. 紅外線長焦距顯微鏡頭：焦距長 1.2cm ，放大倍率 $100X$ ，可將氬雷射線集中於直徑 $2\mu\text{m}$ 的圓內。
2. 三軸馬達控制器：用來移動樣品，選取適當的地方進行螢光測量，三軸解析度約為 $0.5\mu\text{m}$ 。
3. Si-CCD：搭配三軸馬達控制器，可於螢幕上調整氬雷射線聚焦位置；偵測範圍為 $190\text{nm} \sim 1050\text{nm}$ 。
4. 致冷座（Cryostat）：搭配真空系統與液態氮（液態氮）使樣品於低溫下測量。

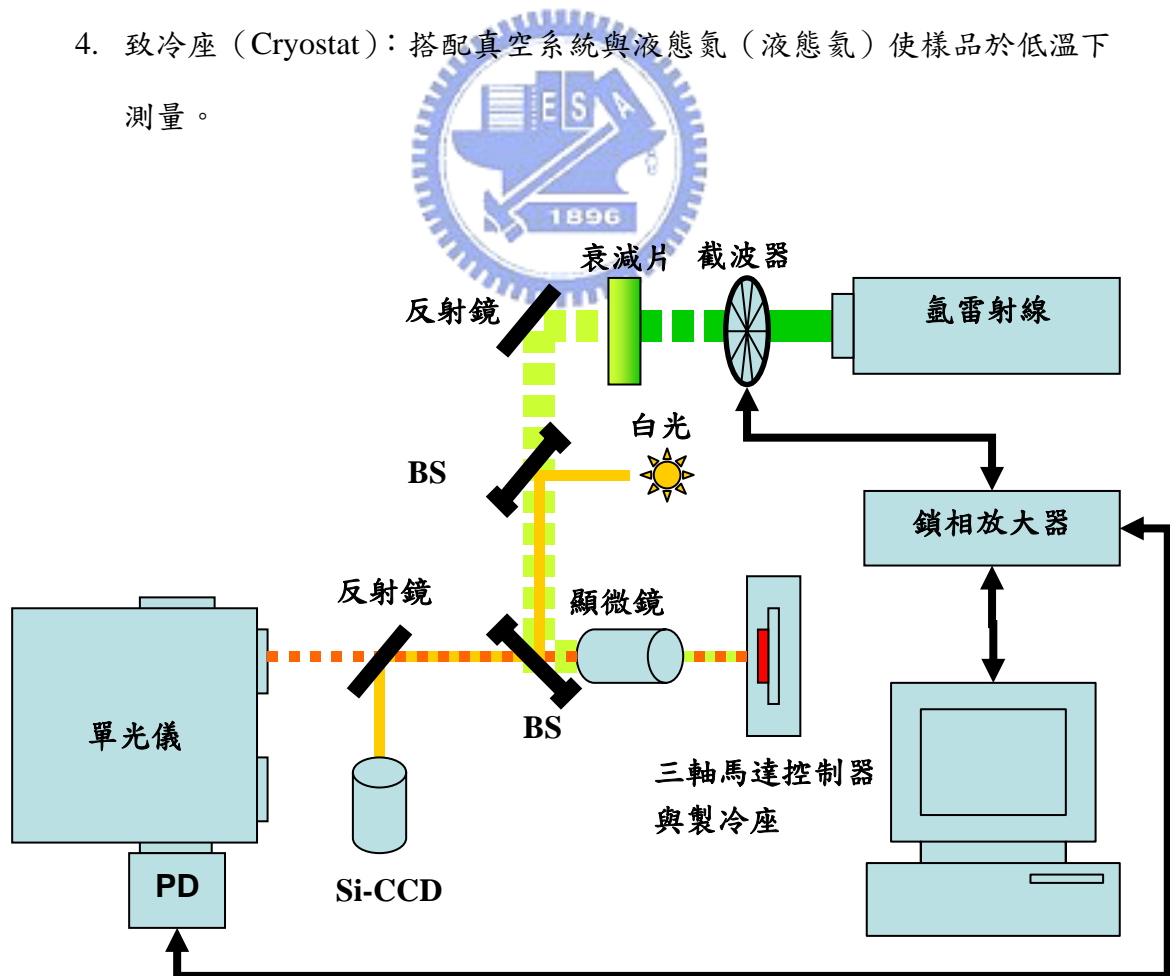


圖 五-三 微米光激發螢光系統架構圖

第四節 微米光激發螢光結果

我們嘗試了數種量子點層不同砷化銦厚度的試片，相同及相異處如【表五-一】所示，光激發螢光皆於低溫 77K 下使用微米光激發螢光系統測量。

| 樣品編號 | 基板類型 | 保護層類型 | 量子點層砷化銦厚度 | 長晶時旋轉 |
|--------|-----------|---------|-----------|-------|
| Rn0531 | n+ GaAs | As+GaAs | 2.0ML | 有 |
| Rn0563 | n+ GaAs | As+GaAs | 1.8ML | 無 |
| Rn0564 | S.I. GaAs | GaAs | 1.7ML | 無 |
| Rn0589 | n+ GaAs | As+GaAs | 1.5ML | 無 |

表 五-一 樣品基本資料表

第一項 Rn0531

參考【圖 五-四】，我們選取了數點的光激發螢光，點 P1 聚焦於含應力層之小平台上，點 P2 聚焦於靠近小平台但不含應力層的區域，P3 聚焦於遠離濕式蝕刻區域含應力層的非製程區（P1 與 P2 為濕式蝕刻製程區）；由圖中可以辨別出在波長 830nm 為砷化鎵塊材訊號，而波長 930nm 區有可能為量子點訊號，其強度較砷化鎵塊材訊號為弱。之所以無法判定 930nm 是否為量子點訊號的原因在於聚焦於點 P1 與 P2 的訊號差異不大，有可能量子點層砷化銦含量過多，使得有無應力層的區域皆有量子點形成；且氬雷射線聚焦點比應力平台面積為大，聚焦點內約百分之九十以上為非平台區域，大部分收光來自於非平台區，因此無法判定 930nm 訊號是否為量子點的訊號。

比較有無接近濕式蝕刻對於 PL 的影響，可看出濕式蝕刻後，砷化鎵塊材訊號強度變弱，而 930nm 半高寬則有明顯變寬之趨勢。

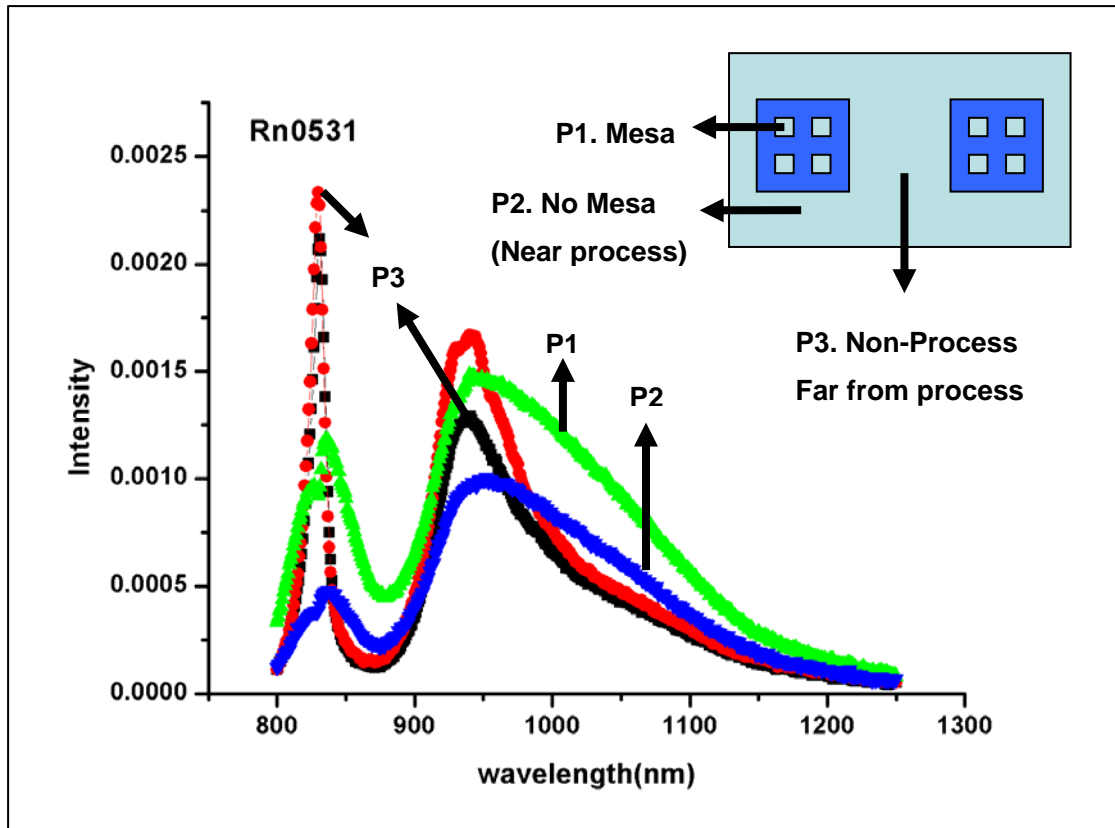


圖 五-四 Rn0531 光激發螢光圖

第二項 Rn0563

參考【圖 五-五】，此片試片與上片試片 Rn0531 的差別僅在於量子點層砷化銻的含量，Rn0531 為 2.0ML，而 Rn0563 為 1.8ML；為了能夠得到更大的量子點層砷化銻含量分佈，我們在成長量子點層砷化銻時沒有將試片載具旋轉，因此砷化銻含量在試片表面上有一分佈，靠近銻來源的區域砷化銻較多，而遠離銻來源的區域砷化銻較少，在一公分的長度差距下約有百分之十的銻含量差異。

如圖所示，我們選擇了幾個含有應力影響區域的光激發螢光，【圖 五-五-A】為包含砷化銻塊材訊號的 PL 圖，可看出此試片之塊材訊號遠大於 930nm 附近的訊號；【圖 五-五-B】為針對 930nm 附近的訊號選取不同位置的 PL 圖，雖然量子點層砷化銻有一分佈，但因為點 P0 與 P3 的距離不到一公分，且聚焦時沒有最佳化其發光強度，因此 PL 圖形無法看出此量子點層砷化銻的分佈趨勢。【圖 五-五-C】為點 P1 之變功率 PL 圖，930nm 訊號在高功率下較明顯。

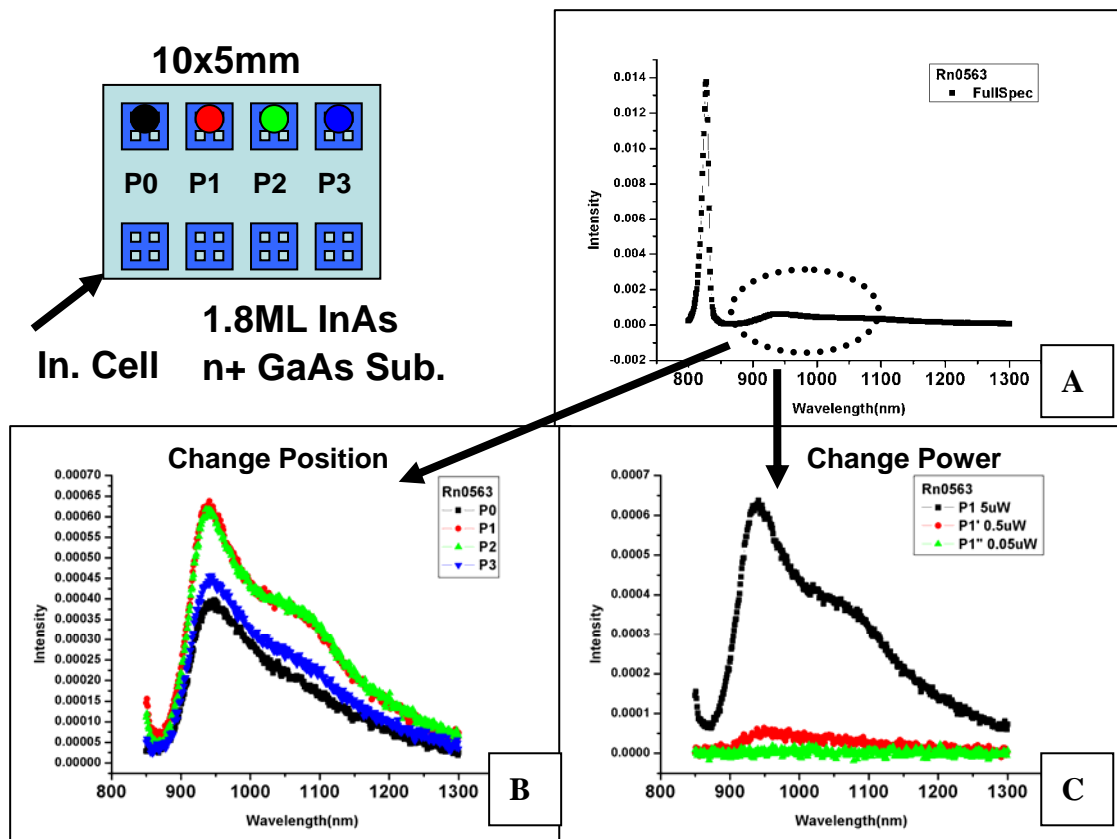


圖 五-五 Rn0563 光激發螢光圖

第三項 Rn0564

參考【圖 五-六】，此試片與 Rn0563 之差異為量子點層砷化銻含量降為 1.7ML、基板種類換為 S.I.砷化鎵基板以及保護層由砷改為砷化鎵，並在濕式蝕刻製程處理上多蝕刻數秒鐘。【圖 五-六-A】為選取不同位置之 PL 圖，與試片 Rn0563 一樣，在成長量子點層砷化銻時沒有旋轉試片，因此砷化銻有一分佈情形，不過在測量 PL 時沒有對收光做最佳化，因此 PL 強度上並沒有辦法表現砷化銻含量之分佈情形；【圖 五-六-B】則為點 P1 之變功率 PL 圖，一樣可知 930nm 訊號在高功率下較明顯。

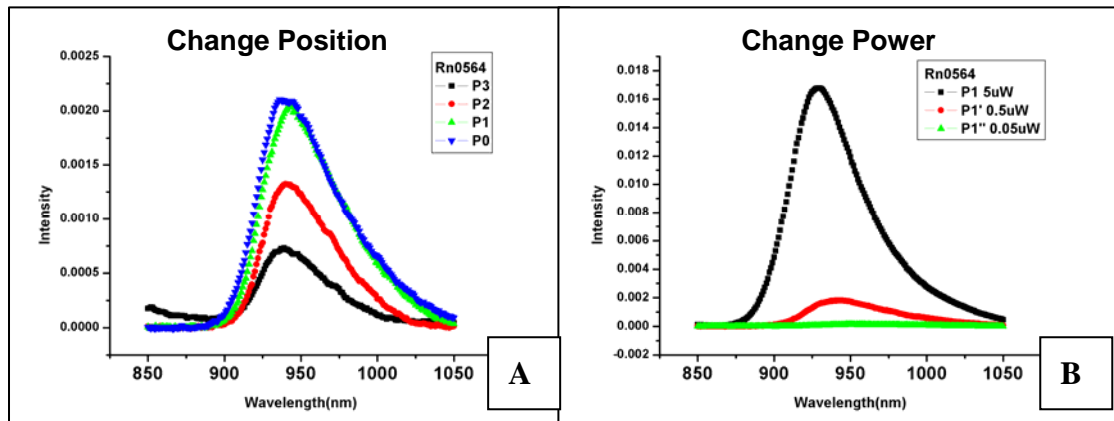
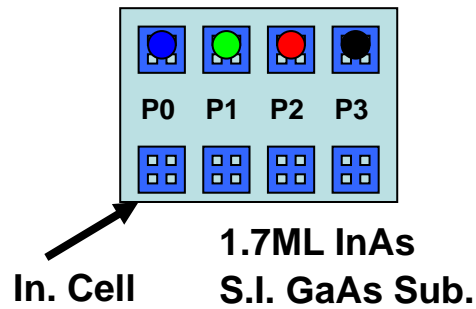


圖 五-六 Rn0564 光激發螢光圖

第四項 Rn0589

參考【圖 五-七】，此試片的量子點層砷化銾含量為1.5ML，基板為 n+砷化鎵基板，由【圖 五-七-A】可以看出砷化鎵塊材訊號強度較930nm 附近的訊號為小，在長波段約1150nm 附近也有一群訊號出現；而在變位置的 PL 中，對於量子點層砷化銾含量的分佈似乎不是那麼明顯。

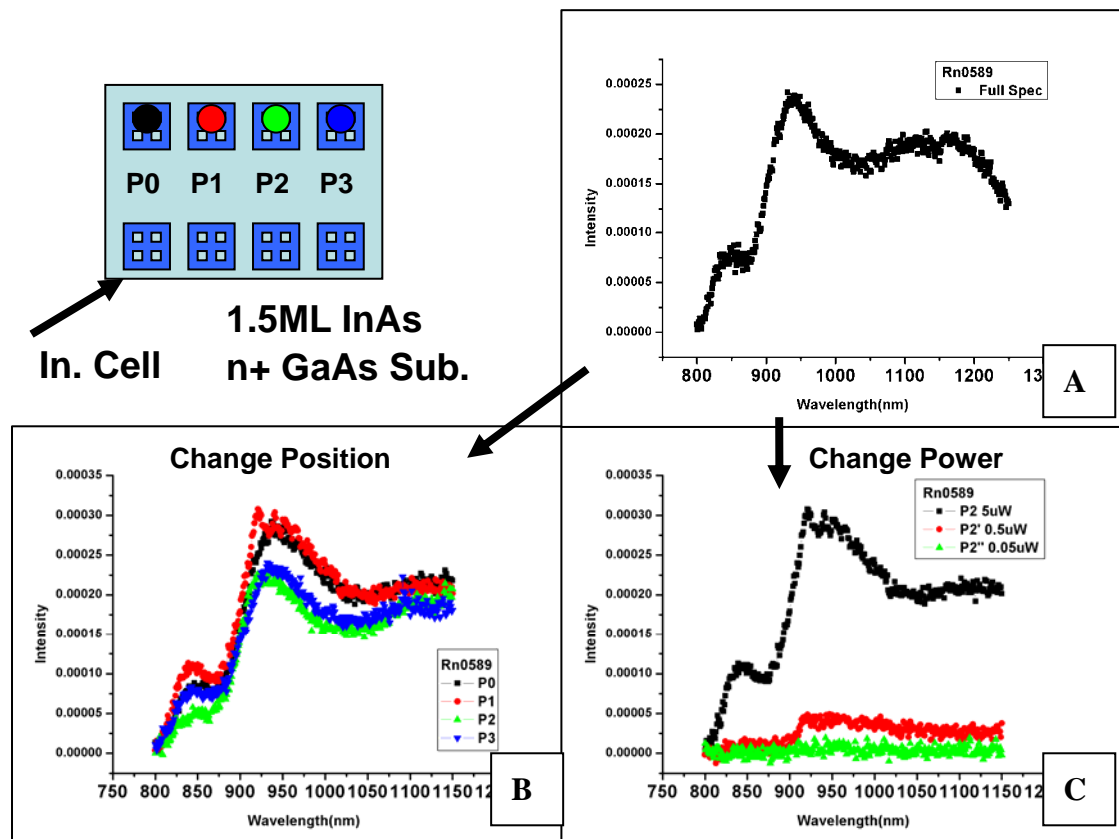


圖 五-七 Rn0589 光激發螢光圖

綜觀上述四片試片，我們的目的是在於利用局部應力層使量子點生長於應力層影響之處，然而就微米光激發螢光系統之收光來說，由於應力影響之平台面積遠較氬雷射線聚焦面積小，因此收光上會受到非平台處發光之影響，而此影響之發光波段又落於量子點發光波段附近，因此使得我們無法確認所收到的訊號是否來自於量子點發光波段。【圖 五-八】為 n+砷化鎵基板於低溫 77K 下使用光激發螢光系統（【圖 二-三】）測量所得到的 PL 圖，由圖可見其發光波段約落於 950 ~ 1000nm 之間，與上面四片試片之發光波段靠近。

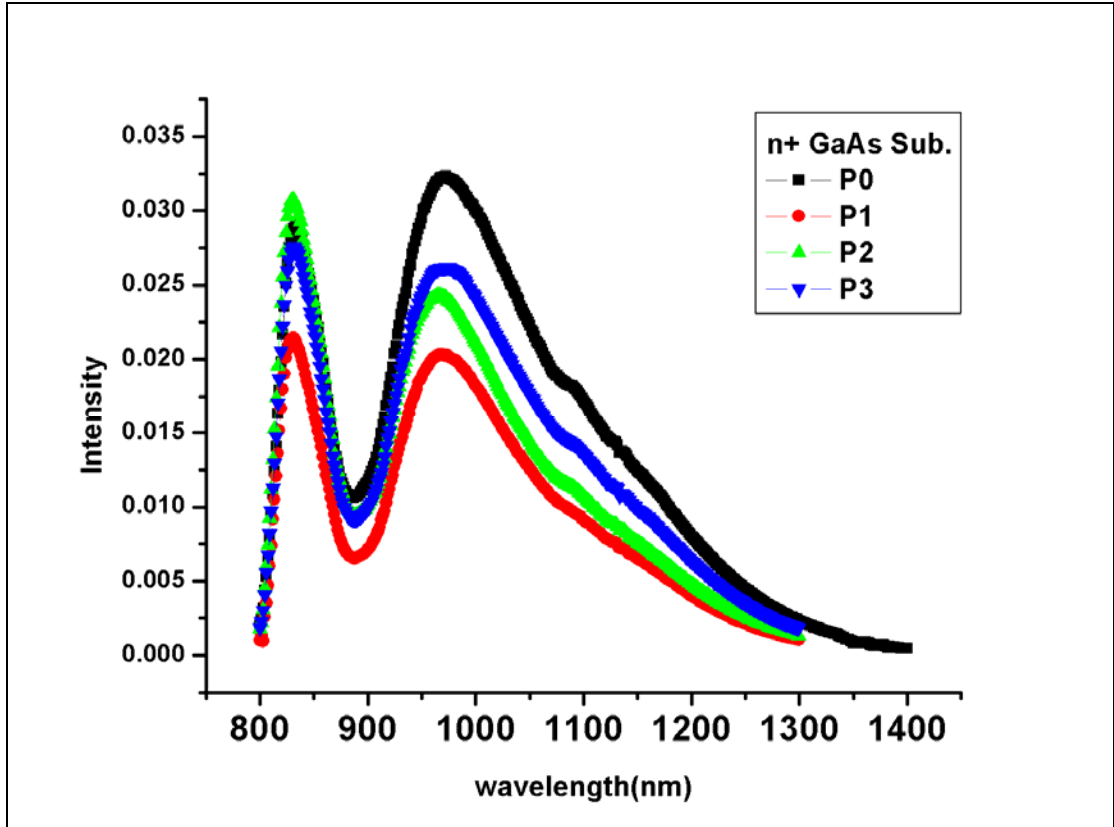


圖 五-八 n+ 砷化鎵基板光激發螢光圖



第六章 結論

對於單一層高密度砷化銦量子點的樣品，低溫下，我們發現了 PL 頻譜峰值隨著光激發功率的『藍移現象』，此現象與量子點密度、量子點基態能階高低有密切關係，密度越高、基態能階越高的量子點，『藍移現象』將越明顯。

根據不同溫度下 PL 頻譜半高寬的資料顯示，在實驗溫度（20K）下，電子沒有足夠的動能躍遷過砷化鎵能障再落入量子點能階；而 PL 波峰位置對光激發功率三分之一次方關係圖也顯示非線性，證明非 Type2 異質界面；又由不同光激發功率的歸一化 PL 頻譜圖及半高寬圖顯示，光激發功率漸增時，由低基態能階量子點發光轉為高基態能階的量子點發光；因此，我們合理推測此『藍移現象』為電子在量子點內重新分佈的結果，因電子在量子點間重新分佈，由基態能階高的量子點往基態能階低的量子點分佈，光激發功率漸增時，基態能階高的量子點才被填滿。此現象造成輻射復合的過程中，不能再把量子點視為獨立的量子點。而與溫度無關的穿隧效應可視為此電子重新分佈的主因。至於單一層相對低密度砷化銦量子點樣品，我們相信在量子點間距過大時，電子無法在量子點與量子點間穿隧，可視為獨立的量子點，而低溫下 PL 頻譜峰值隨光激發功率的『藍移現象』，則歸因於隨著光激發功率的提升，量子點發光漸漸由雙激子發光主導。

擬合的過程中，『藍移現象』明顯與否，最重要的因素在於電子穿隧時間與電子電洞對輻射復合時間的相對關係。穿隧時間越小，『藍移現象』越明顯；穿隧時間越大，『藍移現象』越不明顯；根據【式 三-四】控制穿隧時間大小的因素有很多，諸如量子點間平均距離、電子有效質量、異質界面能帶差距中位於價帶的比例等等，我們可以藉由調整這些參數得到更接近實驗數據的模擬。

關於規則化砷化銦量子點之製作，因單一量子點尺寸已逼近數十奈米等級，製作及測量上皆屬不易，未來將有很大的努力空間，諸如局部應力對於量子點形成的影響探討、光激發螢光系統空間解析上的進步等，都等著我們去挑戰。

參考文獻

- [1] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse and G. L. Roux, Appl. Phys. Lett. **47**, 1099(1985)
- [2] C. H. Wu, Y. G. Lin, S. L. Tuan, S. D. Lin and C. P. Lee Chinese Journal of Phys. Vol. **43**, No. 4
- [3] Y. I. Mazur, W. Q. Ma, X. Wang, Z. M. Wang, G. J. Salamo, M. Xiao, T. D. Mishima and M. B. Johnson, Appl. Phys. Lett. **83**, 987(2003)
- [4] L. Jacak and P. Hawrylak. Quantum Dots. New York: Springer, 1998
- [5] I. Daruka and A. L. Barabási, Appl. Phys. Lett. **72**, 2102 (1998)
- [6] H. T. Dobbs, D. D. Vvedensky, A. Zangwill, Jonas Johansson, N. Carlsson and W. Seifert, Phys. Rev. Lett. **79**, 897(1997)
- [7] Gerald Bastard. Wave Mechanics applied to Semiconductor Heterostructures. New York: Halsted Press, 1988
- [8] J. Wan, Y. H. Luo, Z. M. Jiang, G. Jin, J. L. Liu and Kang L. Wang, Appl. Phys. Lett. **79**, 1980 (2001)
- [9] T. Baier, U. Mantz, K. Thonke, R. Sauer, F. Scha'ffler and H. J. Herzog, Phys. Rev. B **50**, 15191 (1994)
- [10] J. Y. Marzin, J. M. Gérard, A. Izraël and D. Barrier, Phys. Rev. **B71**, 155325(1994)
- [11] A. Tackeuchi, T. Kuroda, K. Mase, Y. Nakata and N. Yokoyama, Phys. Rev. B **62**, 1568 (2000)
- [12] C. Lobo, R. Leon, S. Marcinkevičius, W. Yang, P. C. Sercel, X. Z. Liao, J. Zou and D. J. H. Cockayne, Phys. Rev. B **60**, 16647 (1999)
- [13] 維基百科, <http://en.wikipedia.org/wiki/Exciton>

- [14] 蔡明福, 「砷化銦單量子點光激螢光之研究」, 碩士論文, 國立交通大學電子所, 新竹 (2007)
- [15] D. S. L. Mui, D. Leonard, L. A. Coldren and P. M. Petroff, Appl. Phys. Lett. **66**, 1620 (1995)
- [16] R. Tsui, R. Zhang, K. Shiralagi and H. Goronkin, Appl. Phys. Lett. **71**, 3254 (1997)
- [17] T. Ishikawa, S. Kohmoto and K. Asakawa, Appl. Phys. Lett. **73**, 1712 (1998)
- [18] 黃世傑, 「820nm 反饋式半導體雷射與單一砷化銦量子點之研究」, 碩士論文, 國立交通大學電子所, 新竹 (2002)



簡歷 (Vita)

姓名：田健中 (Chien-Chung, Tien)

性別：男

出生年月日：民國 72 年 10 月 01 日

籍貫：台灣省高雄市

學歷：

國立交通大學電子工程學系學士 (91.9-95.6)

國立交通大學電子研究所碩士班 (95.9-97.6)

碩士論文題目：

砷化銦量子點光激發螢光藍移現象之研究

Study of Blue-Shift Effect in InAs QDs' Photoluminescence

