

# 衣帶漸寬終不悔

## 凝態中心的半導體超快物理現象研究

### 研究簡介

張玉明研究員主要研究專長與領域是半導體及其異質介面的超快物理現象學。過去十五年 (2000-2014) 其在凝態中心主持超快雷射光譜與顯微影像實驗室，除了致力探討新穎半導體材料及其奈米結構的超快聲子與導子動力學，也陸續研發出各式時間解析線性與非線性雷射光譜量測技術，及涵蓋紫外光至近紅外光波段的螢光與拉曼光譜技術。近年更發展出涵蓋飛秒至微秒時域的時間解析螢光光譜量測系統及雷射掃描共聚焦顯微鏡平台，建構尖端且獨特的光學研究利器。目前本實驗室的定位除了追求學術研究卓越，也積極透過產學合作提供台灣科研社群所需的雷射光譜相關技術服務。

### 張玉明

台大凝態中心研究員



### 引言

本人於 1998 年在美國結束博士後研究工作後，隨即返回台灣學術界服務，有幸於 2000 年應聘凝態中心擔任助理研究員，並成為第一個進駐凝態物理新館的研究實驗室，倏忽之間已在凝態中心度過了 15 年的研究生涯 (2000-2014)。

回顧自己的研究興趣與歷程，從學術養成階段 (1991-1996 美國加州大學河濱分校物理學博士)，開創了利用時間解析光學二倍頻技術探測半導體同調表面光聲子動力學的研究領域，到後來 2000 年落腳凝態中心擔任研究員，成立「超快雷射光譜暨顯微

技術實驗室」，過去二十餘年本人一直都是專注於研發超快雷射時間解析線性與非線性光譜技術，並運用於三五族半導體材料材料或其異質介面的聲子及導子動力學研究。近年來為了克服新穎材料及其奈米結構的光學量測需求，我們成功地整合了超快雷射光譜技術、傳統拉曼與螢光光譜技術、與雷射掃描共聚焦顯微鏡，建構完整的次微米尺度的雷射光譜顯微鏡平台，可針對單一奈米顆粒進行時間解析、空間解析、與能譜解析的光學量測。

凝態中心業已成立二十年了，回顧省思自己的學術研究歷程，雖然一路走來筆路藍縷，然而當下心境應是「衣帶漸寬終不悔」吧！

## 時間解析雷射光譜技術簡介 [1]

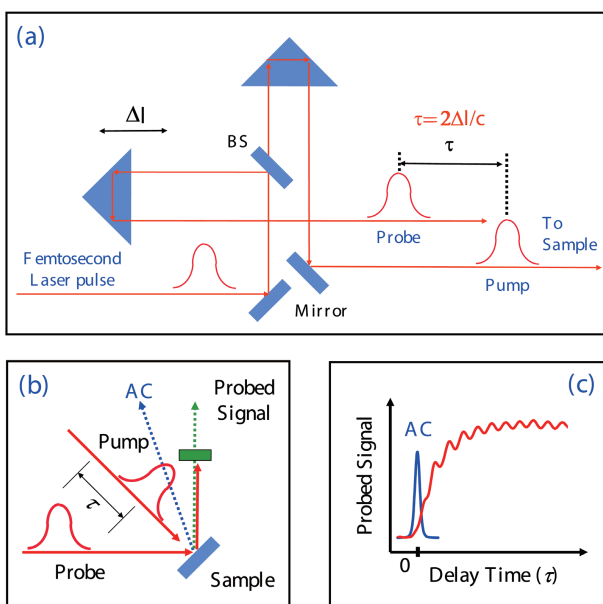
在半導體材料與光電元件研發歷程中，為追求光電元件更快的頻率響應與訊號傳輸效率，科學家對於半導體內的瞬時（transient）或超快（ultrafast）物理現象，一直抱持高度好奇心與濃厚研究興趣。當半導體受時間極短外力作用時（例如利用飛秒雷射脈衝照射樣品），剛被激發而處於非熱平衡狀態的自由電子電洞對，需不斷地透過與週遭晶格結構或其他帶電粒子的散射機制，交換彼此的能量或動量，經歷各式的能量或動量的鬆弛（relaxation）過程，達到整個樣品系統的熱平衡狀態，最後再逐步恢復到受到外力作用之前的物理狀態。這些因瞬間外力作用，造成的散射過程動態變化，即稱為半導體的超快物理現象（ultrafast physical phenomena）。

典型的時間解析實驗是利用光學的激發－探測（pump-probe）技術來進行，圖一描述實驗設置的基本概念。原則上將兩道雷射脈衝（稱為激發與探測脈衝），藉由調整彼此之間的光程差，決定兩道脈衝到達樣品的時間差，這時間差稱為激發與探測脈衝的延遲時間（delay time,  $\tau$ ）（圖一 a）。實驗過程中，激發脈衝先行到達樣品，造成其物理特性瞬間變化並隨時間快速演化。此隨時間演化的過程，則由隨後到達的探測脈衝加以探測。因為探測脈衝亦為超快雷射脈衝，其量測的光學訊號可視為在該延遲時間瞬間，樣品的物理狀態反應（圖一 b）。藉由控制激發與探測脈衝的延遲時間，可建立探測訊號與延遲時間的量測曲線（圖一 c），藉由分析此時間解析的量測曲線即可獲知激發脈衝造成樣品的超快物理現象。至於探測的光學訊號，則可根據欲研究的物理現象來設計，譬如透過量測樣品的線性光學反射率或透射率，即可研究樣品介電常數（包含折射係數及吸收係數）的瞬時變化，若探測樣品的光學二倍頻、光學三倍頻、同調拉曼散射（CARS）、兆赫輻射……等非線性光學訊號，則可研究更多樣的半導體超快物理現象。以下將簡略介紹本實驗室成立 15 年來在飛秒或皮秒時間尺度的半導體超快物

理現象的研究成果。

## 觀測半導體縱模光聲子與電漿子的同調耦合過程

本實驗室成立初期，是以三五族半導體表面及量子井等異質介面的聲子與導子動力學作為研究主題。其中最主要的研究主題是利用具有 15 飛秒時間解析度的時間解析光學二倍頻技術，直接觀測到砷化鎵的縱模光聲子與電漿子形成準粒子（quasi-particle）的同調耦合過程。首先由圖二（a）顯示的反射二倍頻訊號隨延遲時間變化曲線，我們觀察到除了隨時間緩慢變化的電子背景訊號外，尚有相當複雜的高頻聲子震盪訊號包含其中。透過時間微分處理後，我們可順利移除自由電子電洞傳輸與擴散過程造成的低頻背景訊號，並保留探測訊號中快速震盪的部分，我們發現這震盪訊號攜帶了砷化鎵內部，縱模光聲子與電漿子同調耦合作用的重要訊息。如



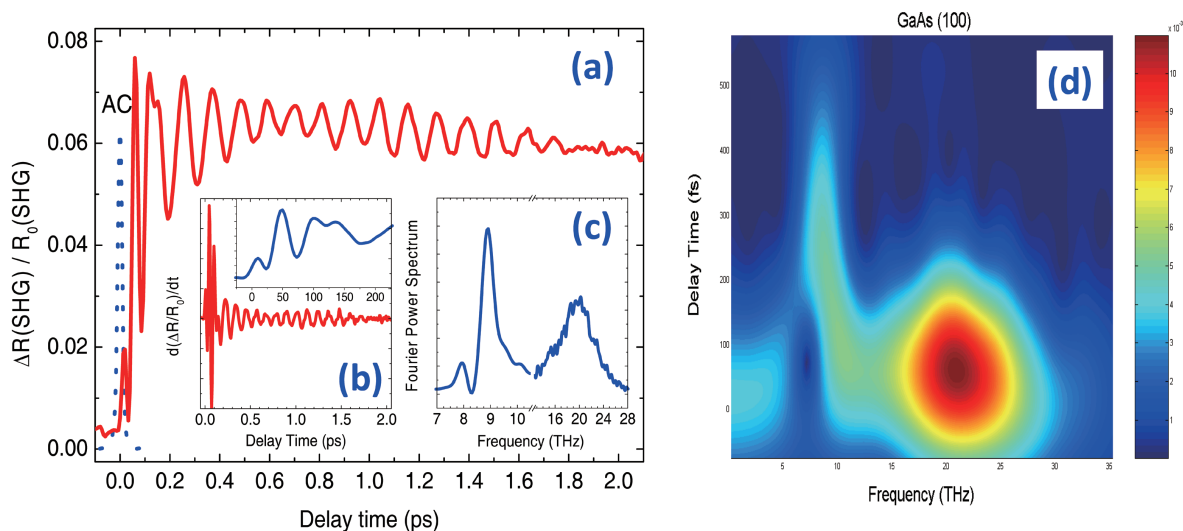
圖一：時間解析激發探測實驗的設置概念。藉由分析探測光學訊號隨延遲時間變化的關係，可獲知半導體受雷射脈衝激發產生的超快物理現象 [1]。

果將同調時區(0~200 飛秒)的訊號放大觀察,很明顯地,在激發脈衝入射後不久( $t_d > 22$  飛秒),縱模光聲子及電漿子即已形成同調震盪模式。將圖二(b)的震盪訊號進行傅利葉轉換,顯示此震盪訊號是由三個具有特定頻率的砷化鎵同調聲子模態組成,其中包括 7.9 THz 的低頻耦合子(lower-branch LOPC mode)、8.8 THz 的縱模光聲子(LO phonon)、及 20 THz 的高頻耦合子(upper-branch LOPC mode)。在圖二(d)中我們改用連續子波轉換技術(continuous wavelet transform),將圖二(b)的震盪訊號轉換成時間-頻率空間的分析圖,分析砷化鎵晶體內電漿子與同調聲子形成耦合子的過程。此分析清楚顯示由 12 飛秒脈衝雷射激發產生的連續寬頻自由電子能譜分佈(0~30 THz)與單頻的同調縱模光聲子( $f_{LO} = 8.8$  THz),在同調時區內形成耦合子的直接實驗證據。其中第一個實驗證據是兩者在光聲子頻率附近,形成強烈的反共振(anti-resonance)量子干涉現象,其中同調縱模光聲子振幅變成最小,自由電子能譜分佈在該頻率也被壓抑,整個量子干涉過程大約持續 100 飛秒;第二個實驗證據是兩者同時在高頻區域(15-30 THz)形成

高頻耦合子。有趣的是,此高頻耦合子在雷射脈衝入射瞬間即已形成,並透過載子散射過程迅速失去其同調性,該高頻耦合子的失調時間大約是 65~100 飛秒。這研究成果是科學家首次捕捉到該類準粒子(quasi-particle)形成與消失的動態過程[1]。

## 銦化鎵表面及其奈米結構的超快物理現象

2007 年我們利用具 15 飛秒時間解析能力的時間解析光學二倍頻技術,首次以實驗方法觀測到銦化鎵(InN)的電漿子(plasmon)與  $A_1(\text{LO})$  光聲子電偶極電場的交互作用過程,產生的  $A_1(\text{LO})$  聲子與電漿子的同調耦合子(LO phonon-plasmon coupling modes),我們的研究結果發現該同調耦合子有兩種共存模態: plasmon-like 及 phonon-like modes,藉由分析這兩種振動模態的時間與頻率特性,可決定諸多銦化鎵的電子傳輸參數,例如沿 c 軸方向的電子等效質量、 $A_1(\text{LO})$  聲子的生命週期(0.3~0.5 皮秒)、導子的動量鬆弛時間(50~100 飛秒)[2];另外透過光學二倍頻的表面靈敏特性與晶格對稱性條件,



圖二：利用時間解析反射二倍頻技術研究砷化鎵近表面區域，同調光聲子與光激電漿子互相同調耦合的超快現象[1]。

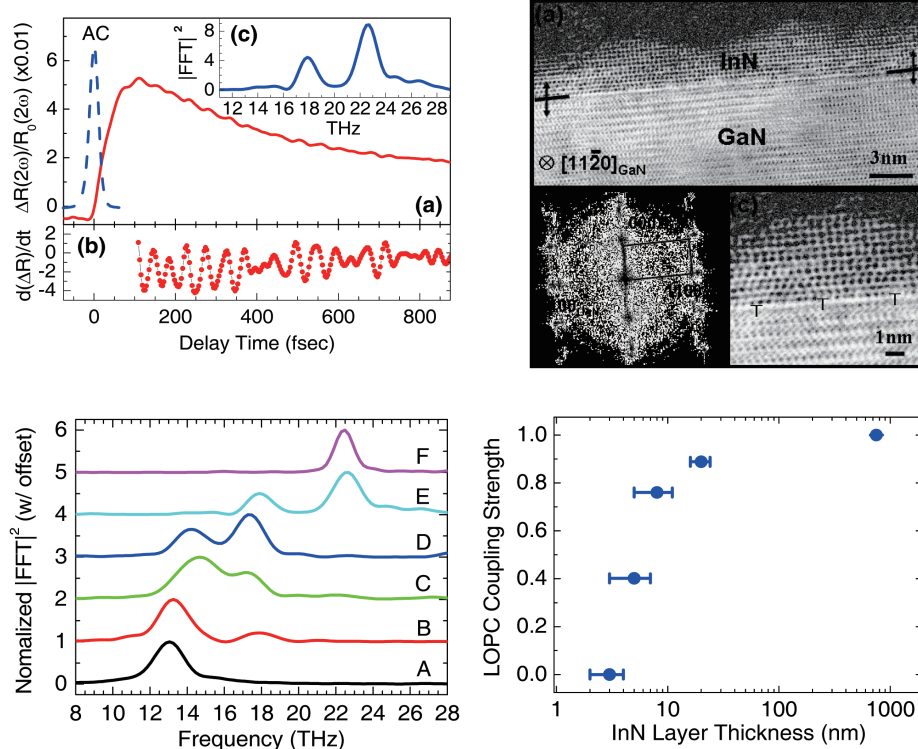


我們首度發現 *c*-plane 銦化鎵的表面光聲子 (surface optical phonon)，並對其可能的振動模式提出具體描述；2008 年，我們完成 *p*-type 銦化鎵表面電場與  $E_1(\text{LO})$  光聲子動力學的量測分析，首次決定了 *a*-plane 銦化鎵的電子傳輸特性，例如沿 *a* 軸方向的電子等效質量、 $E_1(\text{LO})$  聲子的生命週期，與 *p*-type 銦化鎵的表面電場分佈方式；2010 年我們延續上述研究主題，發表銦化鎵單一量子井的同調聲子與導子動力學研究成果，探討當銦化鎵的電子與晶格結構由三維空間變成二維侷限空間時，其聲子與導子的動態散射過程如何演變，而此二維電子系統的確證與其量子特性研究，在當年是相當具開創性的研究主題與成果，該實驗結果可詳圖三說明 [3]。

## 新穎單晶與奈米材料的雷射光譜分析

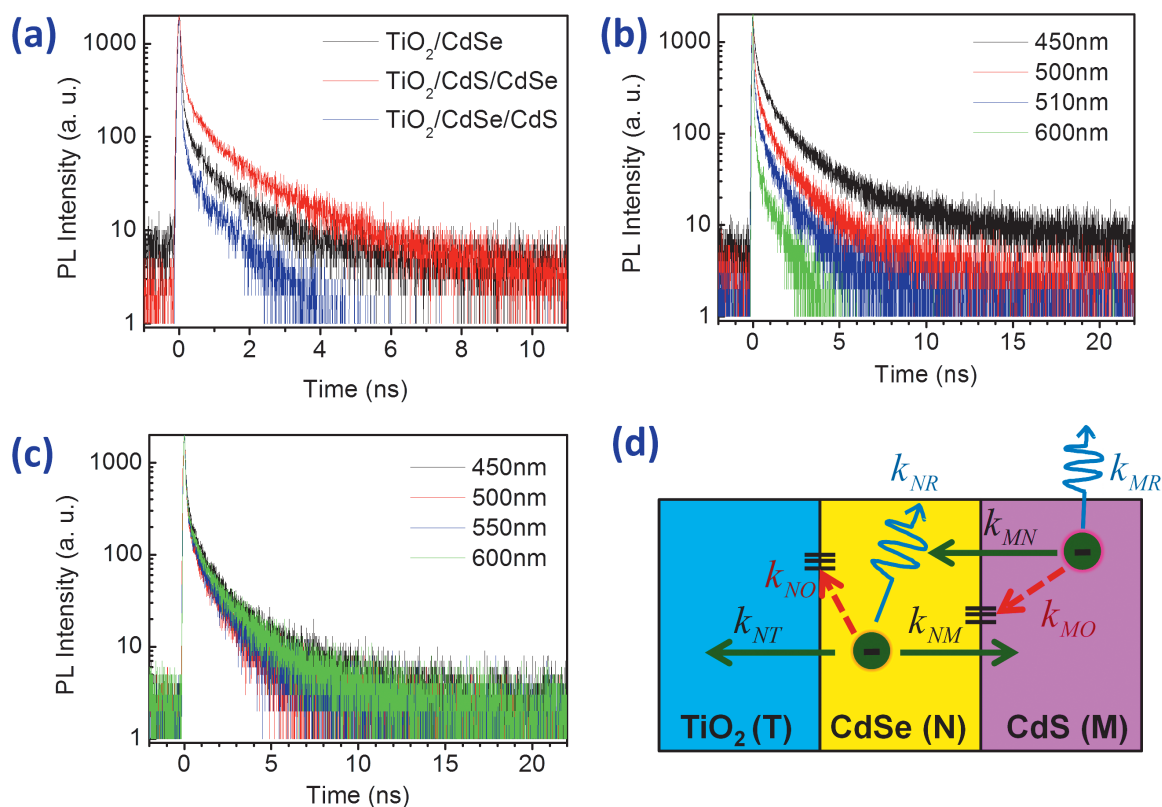
2009 年我們利用顯微拉曼光譜技術探討  $\text{TiO}_2$  奈米顆粒在鐵參雜後的光學與聲子特性變化，研究其原子結構如何在可見光雷射加熱下，由 anatase 晶相轉變成 rutile 晶相，相轉變 (phase transition) 的過程與鐵參雜濃度的關聯性；2010 年我們研究單一 GaN 奈米柱的偏振拉曼光譜，探討其聲子結構與材料晶格結構的關聯性，並解出 MnSi 單晶的拉曼選擇律 (Raman selection rules)，修正早期文獻中錯誤的拉曼光譜報導；2011 年我們利用拉曼光譜技術分析 *m*-plane GaN 磊晶薄膜形成的界面特性及 FeTe 及 FeTeSe 單晶材料的成分，另外當年度我們也提出利用場致光學二倍頻技術探測 Silicon/oxide 界面的電

### LO Phonon and Plasmon Coupling in InN Single Quantum Wells



圖三：藉由量測分析銦化鎵單一量子井的同調光聲子與電漿子的耦合強度，我們實驗室首次證明同調光聲子與電漿子的耦合機制，與半導體由三度空間電漿子轉變成二維電子氣的量子特性有直接的關聯性 [3]。

## Time-Resolved Photoluminescence with Different Laser Wavelengths



圖四：藉由設計量子點敏化太陽能電池的電極結構及時間解析螢光光譜分析技術，我們可以利用不同波長的脈衝雷射選擇性地激發 CdSe 或 CdS 量子點層的自由電子，並量測對應的 CdSe 光激螢光生命期，其中圖 (a) 激發雷射波長為 600 nm，圖 (b) 電極結構為  $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{CdS}$ ，圖 (c) 電極結構為  $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ ，及圖 (d) 為  $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{CdS}$  電極的光激自由電子傳輸模型。此研究工作提出具體的雷射光譜證據與對應的能帶模型。透過分析 CdSe 光激螢光生命期，我們解開了量子點敏化太陽能電池的電極薄膜界面結構如何影響光激自由電子的傳輸特性 [4]。

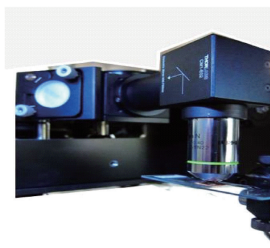
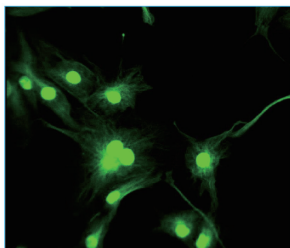
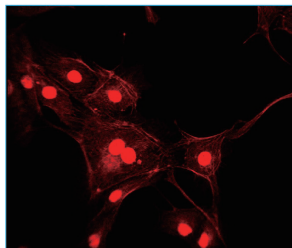
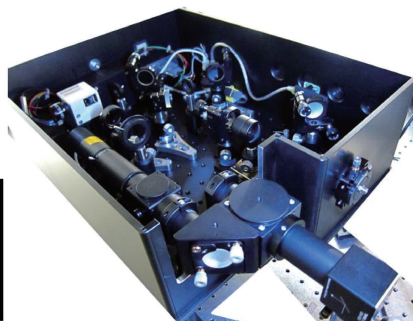
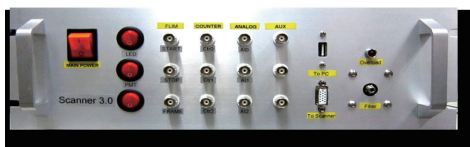
場操控效應；2012 年，我們實驗室利用時間解析螢光光譜分析技術，成功探討量子點敏化太陽能電池電極材料的電子傳輸動力學，針對  $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{CdS}$  薄膜界面順序如何影響電子傳輸的性質，提出具體的雷射光譜證據與對應的能帶模型，該研究成果可詳圖四說明 [4]。

### 雷射掃描顯微光譜影像技術的研發

2004-2006 期間本人實驗室參與凝態中心陳正弦前主任主持的奈米國家型研究計畫，獲得強化本實驗室「超快雷射顯微光譜技術」的機會，該計畫達成

了整合 15 飛秒超快雷射光源與光學顯微鏡，建立具繞射極限解析度的線性與非線性磁光光譜與影像量測的技術能力。而後由 2007- 至今，我們實驗室陸續透過執行國科會個人計畫與台大拔尖計畫，進一步研發出具備多重光譜量測功能的雷射掃描共聚焦顯微鏡，該系統介紹可詳圖五說明；近年來我們嘗試推廣此光學量測平台，促進跨領域的學術合作與技術移轉服務，統計目前與我們實驗室有密切學術合作 及提供技轉服務的國內研究團隊已達十二個，分別分佈於中研院、清華、台師大、NDL、成大、中山、淡大、海洋、東華、長庚、中原、與台大校園內。其中最值得一提的是 2012 年透過產學合作計

## Laser Scanning Confocal Microscope



圖五：實驗室自行研發的雷射掃描共聚焦顯微影像平台，具備多重光學量測功能，例如時間解析螢光、拉曼、光學二倍頻、及多光子吸收螢光的光譜與影像掃描，該光路設計理念與軟體操作介面特色是要讓使用者擺脫繁瑣的操作流程，專注於探索新穎奈米材料或生醫樣品的光譜特性及其動態過程。

畫，我們將此雷射光譜與顯微影像技術開發成一套「多功能雷射光譜與顯微影像量測平台」，該光學量測平台的特色是直接與原子力顯微鏡整合，提供具奈米空間解析能力的光學量測系統，目前該光學量測系統已順利建置於清華大學貴重儀器中心，並於 2013 正式開放全國科研單位申請使用。

### 作者

張玉明  
台大凝態中心研究員

### 未來展望

展望下一個十五年，我們實驗室設定的研究目標與定位如下：（一）持續研發先進的超快雷射光譜與顯微影像技術，探索新穎凝態材料的超快物理現象，期許成為具有國際能見度與科研影響力的超快雷射光譜研究團隊；（二）建立健全的雷射光譜與顯微影像量測服務平台，與國內年輕研究團隊分享研究資源與研究經驗；（三）透過產學合作技轉實驗室研發的先進超快雷射光譜及顯微影像技術，開創台灣科學社群間跨領域合作及先進雷射光譜技術分享的可能性。

### 參考資料與註解

- [1] 張玉明, "半導體的超快物理現象研究", 自然科學簡訊第十八卷第四期 113 頁 (2006).
- [2] Y.-M. Chang, H. W. Chu, C.-H. Shen, H.-Y. Chen, and S. Gwo, "Determination of electron effective mass of InN by coherent upper-branch LO phonon-plasmon coupling mode", Appl. Phys. Lett. **90**, 072111 (2007).
- [3] Y.-M. Chang, S. C. Liou, C. H. Chen, and S. Gwo, "The electrostatic coupling of LO phonon and plasmon in wurtzite InN thin films", Appl. Phys. Lett. **96**, 041908, (2010).
- [4] K.-H. Lin, C.-Y. Chuang, Y.-Y. Lee, F.-C. Li, Y.-M. Chang, I.-P. Liu, S.-C. Chou, and Y.-L. Lee, 2012: "Charge transfer in the heterointerfaces of CdS/CdSe cosensitized TiO<sub>2</sub> photoelectrode", J. Phys. Chem. C **116**, 1550 (2012).