

光激發螢光量測的原理、架構及應用

Photoluminescence: Principles, Structure, and Applications

謝嘉民、賴一凡、林永昌、枋志堯

Jia-Min Shieh, Yi-Fan Lai, Yong-Chang Lin, Jr-Yau Fang

光激螢光分析可快速又可靠的得到材料中之能階結構以及載子躍遷行為，是一個有力又無破壞的分析技術。藉由分析光激發螢光資料，可以由光譜中的特徵得知材料的摻雜雜質種類、能隙大小、化合物中的組成成分，或是奈米材料中之奈米量子點的尺寸、載子傳輸路徑與生命週期等重要訊息，同時可以光激發螢光結果作為材料結構、成分與品質的判斷依據，為奈米材料發展上之一關鍵量測技術。本文著重於光激螢光分析之原理、設備架構以及螢光激發光譜、共焦顯微影像與顯微光激螢光譜、時間解析光譜測量等應用之介紹。

Photoluminescence, a powerful and break-less analysis technology, can reveal the band structure and the carrier transportation behaviors in a material. Moreover, the doping type, band gap, composition, *etc.* of the bulk material or the size, path of carrier transportation, lifetime, *etc.* of the nano-material will be shown in the photoluminescence spectrum. So the photoluminescence could be a judgment of the material quality and be a key technology of the development of nano-technology. This paper emphasized to introduce the principles, structure, and applications of the photoluminescence, photoluminescence excitation, confocal image with micro-PL, and time-resolved photoluminescence systems.

一、前言

螢光 (luminescence) 是物理系統由於過度熱輻射或白熱化後產生電磁輻射放射的一種現象。對於發光半導體而言，入射光子的能量等於或是超過能隙時，會激發價帶電子跨過能隙到達導帶，然後當半導體由激發狀態回復到基態時便會產生輻射放射。吸收的現象同樣會發生在一個電子從中性的受

子能階激發到更高的能態，亦可從價帶躍遷至離子化的施子能階或是從離子化的受子能階躍遷至導帶。這些現象可以很有成效地反映出半導體中的能帶或是雜質的現象。發光過程典型包含三個步驟：(1) 激發，(2) 熱平衡，(3) 再復合。入射光產生的電子電洞對 (electron-hole pairs)，經由熱平衡分布後會再結合然後產生光子。雜質與缺陷會在能隙之中形成各種能階，而其對應的能量會由輻射再復合

過程產生放射，或者是經由非輻射再復合過程產生吸收⁽¹⁻³⁾。

光激發螢光 (photoluminescence, PL) 光譜對於檢測發光半導體材料的光特性是一個有力又無破壞的技術，而且藉由分析光激發螢光資料，可以由光譜中的特徵得知摻雜雜質種類、能隙大小、雜質活化能等。從發光譜峰能量可以估算出化合物中的組成成分。利用光激發螢光光譜的分析更可以研究對於一般物理或電性量測方法非常困難的異質結構之內層界面，並可以光激發螢光結果為材料結構、成分與品質的判斷依據。此外對於奈米量子點 (quantum dot) 材料，PL 可進行諸如量子點形貌與尺寸量測、電子在能階間躍遷的光學能值、載子之能量鬆馳機制、載子生命期等等主要影響奈米量子點光電與電子元件特性的重要物理量量測，故極適合用來當作一奈米製程監控標準。

二、光激發螢光原理

光激發螢光，牽涉到一個由電磁 (electromagnetic, EM) 輻射激發的系統，在分類上是屬於光學發光的技術。當入射光 (電磁輻射) 照射在試片上時，導致電子被升高至激發態，描繪如圖 1，為典型的能帶躍遷過程。自從雷射可用來提供「足夠的功率激發適當的訊號」後⁽⁴⁾，入射光典型地來自於雷射光源 (能量 $h\omega_{\text{photon}}$)。當激態電子返回初始態時，它會產生一個光子 (能量 $h\omega_{\text{ph}}$)，也可能產生許多的聲子 (能量 $h\Omega_{\text{phonon}}$)。由能量守恆，可將其表

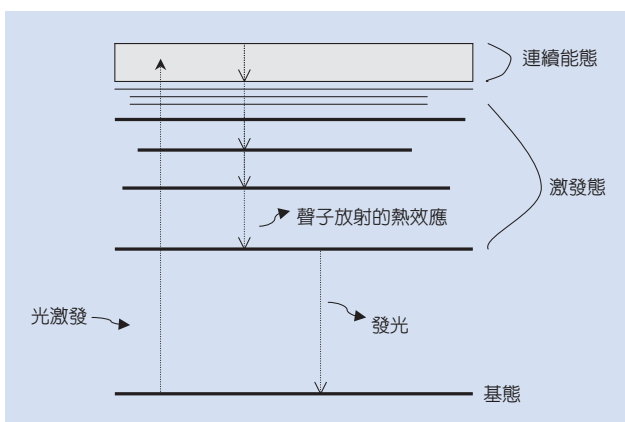


圖 1. 電子躍遷圖。

示為方程式 (1)：

$$h\omega_{\text{laser}} = h\omega_{\text{PL}} + h\Omega_{\text{phonon}} \quad (1)$$

我們在此專注於討論連續波 (continue-wave, CW) 的光激發螢光，發光可以當做是穩態的現象，試片受到激發源影響而連續地發出光來⁽⁵⁾。在前述的過程，首先是入射光的吸收，如圖 2，這和激發光子的波長 (能量) 有關，故材料的吸收和激發光源的波長有關。方程式 (2) 呈現出直接能隙半導體的吸收係數 (α)：

$$\alpha = A(h\omega - E_{\text{gap}})^P = A\left(\frac{hc}{\lambda} - E_{\text{gap}}\right)^P \quad (2)$$

在式中的 A 和 P 是用來判斷特定材料的常數， $h\omega$ 指的是雷射光的光子能量，而 E_{gap} 則是結構的能隙。材料的吸收也可由方程式 (3) 做計算，它可應用在直接和間接能隙的半導體材料 (對直接能隙的半導體而言，方程式 (2) 和 (3) 是相等的)。

$$\alpha = C \sum n_i n_f P_{if} \quad (3)$$

其中 C 是常數， n_i 和 n_f 是初始態和最終態的密度，而 P_{if} 則是從初始態轉變到最終態的機率⁽⁴⁾。一旦吸收了入射光之後將電子激發到更高的能態，電子將會釋放到較低的能態。在釋放中帶有不同的過程，可被分類為輻射過程 (如光激發螢光)，或非輻

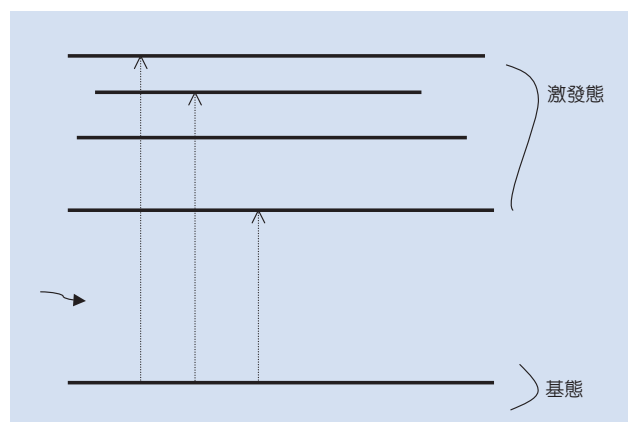


圖 2. 入射光吸收的可能情況。

射過程 (如聲子放射, 缺陷捕捉, 或歐傑效應)⁽⁶⁾。方程式 (4) 描述吸收入射光後受激電子在復合輻射上的放射速率:

$$R = n_i + n_j P \quad (4)$$

在此式中, n_i 和 n_j 已被定義, 而 P 指的是由高能態 1 電子/立方公分轉變成低能態 1 電洞/立方公分的機率⁽⁴⁾。

一般而言, 在發光產生之前, 較高能量 (較短

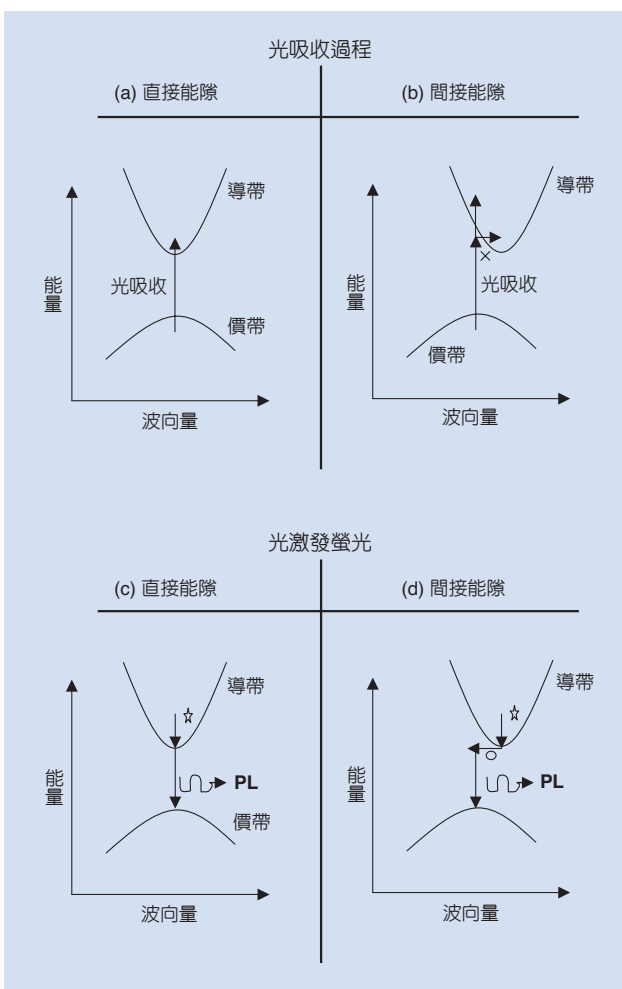


圖 3. 能帶圖: (a)、(b) 光吸收過程與 (c)、(d) 光激發螢光。圖 (b) 中指光吸收過程需要光子和聲子 (x)。圖 (c) 和 (d) 呈現除了光子放射外 (PL), 聲子的放射是會發生的 (*), 因為和光激發的長度有關, 另外, 對間接能隙 (d) 而言, 聲子的放射 (o) 為了動量守恆。

波長) 激發的光子導致較多的聲子射出。同樣地, 較低的激發能量傾向導致較少的聲子射出。如果激發的能量小於基態和第一激發態之間的能量差時, 將沒有光被吸收, 也就沒有光激發螢光。前述的電子圖無法充分地解釋半導體結構中許多光激發螢光的特性。較好的解釋是將吸收光想成價帶至導帶間的轉變。放射必須是電子從導帶的最小值移動到價帶的最大值⁽⁵⁾。對於直接能隙和間接能隙材料的光吸收情況, 如圖 3(a)、(b) 所示。導帶和價帶相關聯的自由載子分別是電子和電洞。事實上, 光激發螢光 (如圖 3(c)、(d)) 可以想成是半導體中導帶的電子和價帶的電洞進行輻射復合所致⁽⁵⁾。當激發的能量小於能隙的能量時, 光吸收情況將不會發生。圖 4 是典型半導體中導帶和價帶的電子能態密度⁽⁷⁾。在曲線 (b) 中, 一個價帶中的電子吸收一個光子後被激發到導帶中。激發的光子可能經由聲子放射, 部分釋放能量至導帶中較低能態。之後, 如曲線 (a), 導帶中的電子釋放回價帶後, 放出一個光子。光激發螢光光譜可以包含介於 $E_{g,r}$ 和 $E_{g,o}$ 間的光子能量, 這是由於每一個發出的光子必須來自佔滿電子能態層與導帶最低層之間。然而光吸收情況, 由於能量可以大於 $E_{g,o}$, 因此由於電子和電洞在導帶和價帶分布的關係, 我們預期用比能隙 E_g 更低波長的光激發可看見發光。

光激發螢光可用來觀察較塊狀半導體複雜成分結構的試片。它可用來研究試片成長的好壞, 及證

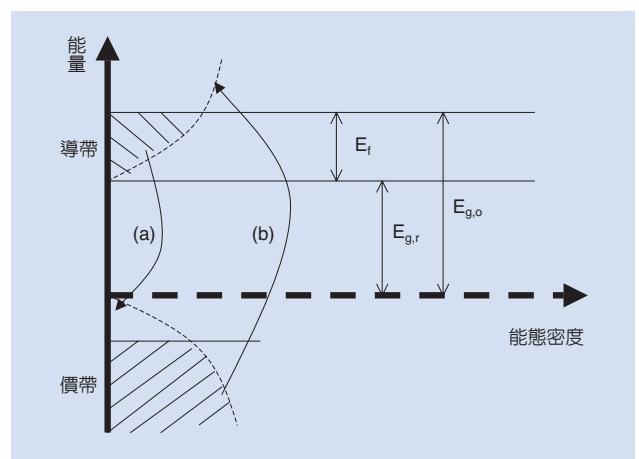


圖 4. 半導體材料中能量對能態密度的關係圖。圖中呈現發光 (a) 與吸收 (b) 的轉變過程。

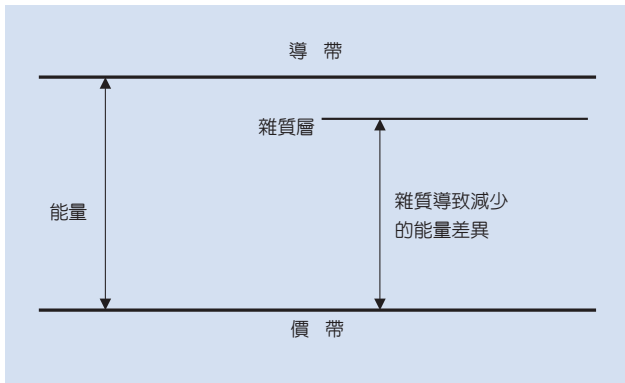


圖 5. 雜質所造成的能量差異。

實成長的成分。這是因為藉由光激發螢光量測變化可知雜質與結構上不同的能量差異，如圖 5 所示。

舉例而言，一個如砷化鎵／砷化鋁鎵單量子井的較複雜結構如圖 6 所示，光學的轉換必須遵守方程式 (5)：

$$\Delta n = 0 \quad (5)$$

因此，電子和電洞需要有相同的量子態 (如 $n = 1$)，轉換才會發生。此外，對砷化鎵量子井而言，假如電洞態衰退，電子將可和相同量子態的重電洞或輕電洞產生復合。

一些可能的發光轉換，包含由缺陷所造成的，如圖 7 所示⁽⁵⁾。當電子和電洞被庫侖力束縛在一起時，可以將他們想成是激子。假如這些是自由載

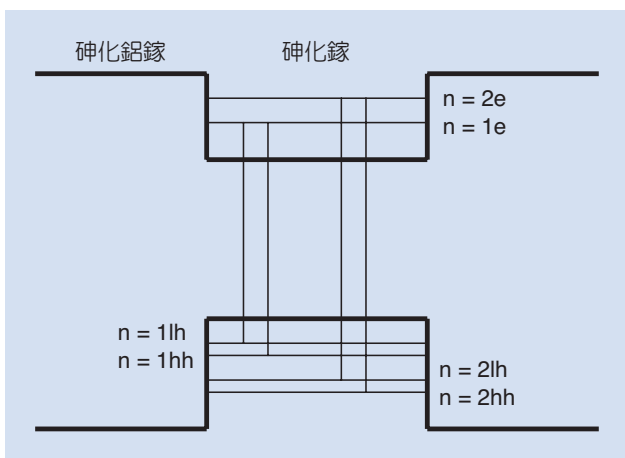


圖 6. 單量子井可能的能量轉換，包含 $n = 1e-1h$ ， $n = 1e-hh$ ， $n = 2e-1h$ ， $n = 2e-hh$ 。

子，之後激子可以穿過材料遷移而被稱為自由激子。如果這些載子被庫侖力束縛成為缺陷，則這些激子稱為束縛激子。激子是電中性的，無助於導電性，但對於激發機制與輻射復合而言則可幫助發光^(4,5)。當一個激子放射性地崩潰，光激發螢光就發生了，如方程式 (6) (對直接能隙而言) 與 (7) (對間接能隙而言) 所示：

$$h\omega_{PL} = E_{gap} - E_{ex} \quad (6)$$

$$h\omega_{PL} = E_{gap} - E_{ex} \pm h\Omega_{phonon} \quad (7)$$

其中， E_{gap} 指的是能隙大小； E_{ex} 是激子的束縛能；而 $h\Omega$ 則是聲子的能量。事實上，一個足夠的光激發螢光圖需要上述的所有解釋。Herman、Bimberg 與 Christen 作了一個簡潔的總結：「在半導體中，激發個別或成對電荷載子進行輻射復合導致發光。這些情況可能是：(1) 自由電子或電洞分別佔據導帶和價帶的能階。(2) 電子或電洞束縛成離子化雜質。與 (3) 激子 (藉庫侖力影響的電子電洞對) 可能在整個半導體晶格中移動 (自由激子)，或藉與一個晶格中活化的點缺陷互相影響變成局部化或發生在半導體界面 (束縛激子)」⁽⁸⁾。

三、光激發螢光量測系統架構

常見的光激發螢光系統，如圖 8 所示，所使用的激發光源為連續藍光氦鎘雷射 (helium-cadmium

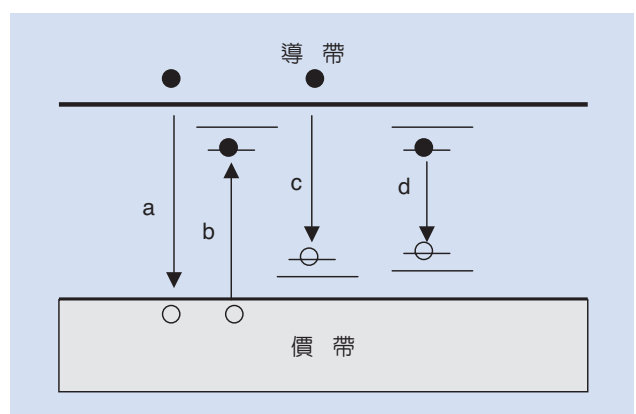


圖 7. 輻射轉換：(a) 簡單的電子電洞復合，(b) 包含施子的缺陷帶，(c) 包含受子的缺陷帶，(d) 施子—受子對。

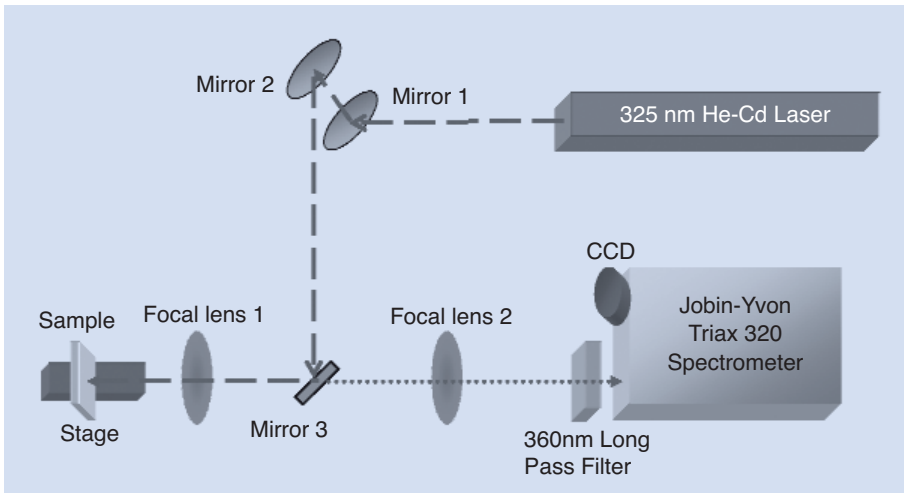


圖 8. 光激發螢光系統示意圖。

laser)，其主要波長為 325 nm，無特殊極化方向的多模態雷射，雷射平均輸出功率為 30 mW。雷射光經由三面雷射反射鏡的反射後，以焦距為 5 公分的聚焦透鏡，正向聚焦到樣品上，經聚焦後的光點直徑約為 0.3 mm，樣品表面的功率密度可達 21 W/cm²，樣品被激發出的螢光同樣藉著此聚焦透鏡收光，與光譜儀入光口前另一個焦距為 15 公分的聚焦透鏡，形成共焦的光學路徑。

收光所使用的光譜儀內含三種光柵，其每毫米上的條紋密度分別為每毫米 1200、1800、300 條，由於條紋密度為 1200 的光柵較適用於藍光的量測範圍，所以在此採用條紋密度 1200 的光柵來量測實驗。為避免雷射被透鏡反射後的反射光直接入射到光譜儀中，並在光譜儀入光口處放置一濾鏡，將波長為 360 nm 以下的光全部濾除，而光譜儀的出光口處採用電荷耦合元件 (charge couple device, CCD) 來當光偵測器。

系統中入光口與出光口的狹縫寬度越寬，會使得系統解析度下降，但是狹縫寬度太窄，則光訊號太弱，導致雜訊相對掩蓋了訊號的光譜圖。在實驗中將入光口的狹縫寬度設為 0.1 mm，在此條件之下解析度約可達 3 Å。

四、螢光激發光譜

螢光激發 (photoluminescence excitation, PLE) 光譜是一種與光激發螢光譜互相搭配且有用的量測

方法。光激發螢光譜的譜圖代表著半導體中的能隙或雜質能階於再復合的過程所放射出的特性譜線；而螢光激發光譜是針對光激發螢光譜的某一特定譜線能量作偵測，這個方法是偵測特定的放射光能量，調變激發光的能量，類似吸收光譜的光學檢測方法。放射譜與吸收譜之間的能量差稱為史托克位移 (Stokes shift, SS)，在氮化銻鎵／氮化鎵多重量子井結構中，史托克位移會隨銻含量增加而變大⁽⁹⁾。藉著螢光激發光譜的量測，可以偵測到與發光能帶有關的激發態及決定其躍遷的路線。

螢光激發光系統如圖 9 所示，除了激發光源之外，螢光激發光的偵測系統和光激發光的是相同

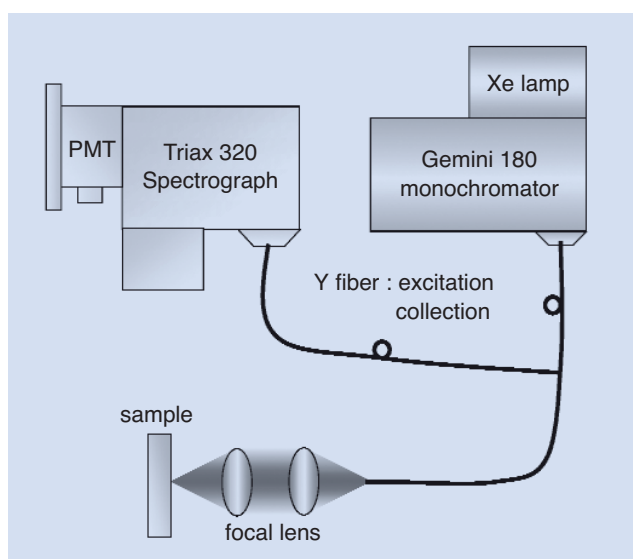


圖 9. 螢光激發光系統示意圖。

的。螢光激發光所使用的激發光源是 300 W 的氬燈，將光引進 0.18 公尺的雙光柵單光儀中 (Jobin-Yvon Gemini 180)，使用於條紋密度為 1200 的光柵，若將入光口的狹縫寬度設為 0.2 mm，則在此條件之下分光的解析度約可達 4 Å，所以可以利用機械掃描的方式將白光分光。

量測螢光激發光譜之前，必須先利用單光儀分出波長為 325 nm 的光來進行光激螢光譜的測量，當光由狹縫出來時，經過 Y 型的光纖後，利用擴束透鏡將光的斑點大小變為 3 mm，然後再將光聚焦在樣品表面上，同樣的利用 Y 型光纖再將樣品發出的光蒐集進入 Triax 320 光譜儀中進行光譜分析。再來進行螢光激發光譜量測，先將 Triax 320 光譜儀的光柵位置固定，只收由光激螢光譜所量到的波長，接著 Gemini 180 單光儀將氬燈的白光利用機械掃描的方式分出所選定特定波段的光，即可開始進行量測。

五、共焦顯微影像 (Confocal Image) 與顯微光激螢光譜 (μ -PL)

由於傳統的光學顯微鏡受到光波繞射的限制，致使它無法提供無限的放大能力，其發展一度被宣告終止，且其成像方式依舊是停留在平面成像。傳統上，光激輝光染色之樣品係藉由光激螢光顯微鏡觀測，但由於景深之關係使得光激螢光顯微鏡無法僅觀察某一斷層，以致拍得之光激螢光影像常顯得一團模糊，無法區分染色的部位到底位於何處。這個難題直到共焦顯微鏡發明後才得以解決。共焦掃描顯微的原理，一般咸認在 1957 年時由 Marvin Minsky 提出，但由於當時缺乏適當的光源與數據處理的能力，使得這一原理仍停留在純理論的階段。共焦掃描顯微技術能真正成為一個實用的顯微技術則是等到雷射與個人電腦發明以後，在 1969 年時，Paul Davidovits 與 M. David Egger 利用雷射發展了第一台共焦掃描顯微鏡⁽¹⁰⁾，而第一台商業化的共焦掃描顯微鏡則是到 1987 年才問世。十餘年來，無論是雷射技術或是個人電腦都有著驚人的發展，使得共焦顯微技術更形完備。

共焦一辭源自於顯微鏡的物鏡焦點與成像透鏡

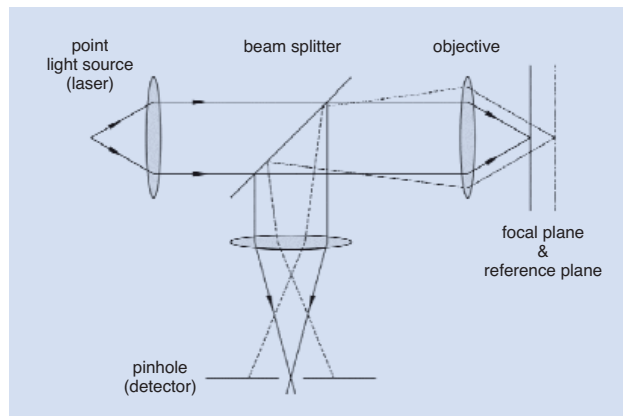


圖 10. 共焦顯微鏡的原理。

(即集光鏡) 焦點位置相互對稱，也就是照明點與探測點在光學成像上共軛，兩鏡的焦點同時落在觀察樣品的表面，如圖 10 所示。共焦顯微鏡的偵測器前擁有獨特的針孔以行空間濾波，這使得它具備了傳統光學顯微鏡所沒有的光學切片能力。其所利用之原理是當光束聚焦樣品之處並不是焦平面時，自樣品反射後的光束，大部分將無法通過光偵測器前的針孔而無法成像；反之，則能產生極強的光訊號。其成像的原理，亦可藉由傅立葉光學做精準的描述。而早在 1884 年時，Ernest Abbe 已明確地指出光繞射極限決定了顯微鏡最大可能之平面解析度⁽¹¹⁾，且根據 Rayleigh 條件，Airy 光斑決定了可解析的距離，所以傳統的顯微鏡之橫向解析度為

$$\gamma_{\text{Airy}} = 0.61 \frac{\lambda_0}{\text{NA}_{\text{obj}}} \quad (8)$$

共焦顯微鏡由於有了針孔以行空間濾波，因此其橫向鑑別率比傳統顯微鏡稍加優越，其為

$$\gamma = 0.5 \frac{\lambda_0}{\text{NA}_{\text{obj}}} \quad (9)$$

在縱向解析度上，共焦顯微鏡的優點則顯露無遺，其縱向解析度可表示為

$$z_{\text{min}} = \frac{2\lambda_0 \eta}{(\text{NA}_{\text{obj}})^2} \quad (10)$$

其中 η 為聚焦面介質的折射係數。

另從光學理論探討，依 Fraunhofer 的近似且不考慮透鏡的像差，傳統顯微鏡對光軸上一點光源所形成的像強度分布是 (即點擴散函數，point spread function) 為:

$$I(v) = \left[\frac{2J_1(v)}{v} \right]^2 \quad (11)$$

其中 $v = 2\pi r(\text{NA})/\lambda$ 為正規化的光學單位， $J_1(v)$ 是一階 Bessel 函數， $\text{NA} = n\sin\theta$ 是物鏡數值孔徑， r 是像平面至光軸的距離， λ 是光波波長，聚焦面的強度分布就是 Airy 光斑。經由上式我們可知傳統顯微鏡成像形成的光斑大小是由物鏡的數值孔徑所決定。而對於共焦掃描顯微鏡，如果物鏡和成像透鏡有相同的數值孔徑，對軸上點光源所形成的像強度分布為：

$$I(v) = \left[\frac{2J_1(v)}{v} \right]^4 \quad (12)$$

所以由圖 11 可看出共焦掃描顯微鏡形成的光斑比傳統顯微鏡要小。因此，共焦掃描顯微鏡比傳統顯微鏡具較高的平面解析度和較優越的斷層能力。

共焦掃描顯微鏡的另一個重要特性是景深。以傳統顯微鏡觀測，當觀察的樣品偏離焦平面時，會

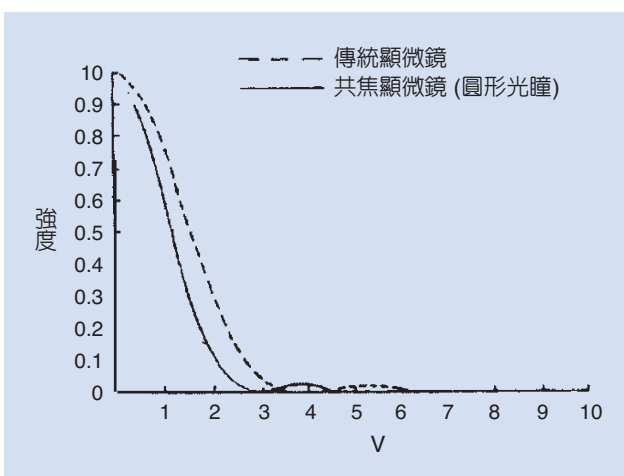


圖 11. 對軸上點狀物所形成的像強度分布。

產生散焦的情況，此時像中心強度也跟著降低。如不考慮其他的像差，像中心強度的變化為

$$I(u, v=0) = \left(\frac{\sin \frac{u}{4}}{\frac{u}{4}} \right)^2 \quad (13)$$

其中 $u = (2\pi a^2/\lambda f^2)(\Delta z)$ ， Δz 為偏離焦平面的距離， a 為透鏡光瞳的半徑， f 為透鏡焦距， $v=0$ 表示在光軸上。而對於共焦掃描顯微鏡，像中心強度變化為

$$I(u, v=0) = \left(\frac{\sin \frac{u}{4}}{\frac{u}{4}} \right)^4 \quad (14)$$

經由上述兩個式子，可知共焦顯微鏡所取得之影像的強度隨散焦距離的變化比傳統顯微鏡劇烈得多，也因此共焦掃描顯微鏡僅對聚焦面上樣品形成清晰的影像。若我們逐步移動聚焦面，則可取得觀測樣品其深淺有序的斷面，將這些斷面的影像經由電腦處理，即可重組出相對應的三度空間影像。但在實際運用上，共焦的成像常受限於樣品的吸收與散射，致使穿透深度與訊噪比深受影響。也因此利用雙光子激發之共焦顯微鏡，其可行性一經證明即引起風潮。

掃描式近場光學顯微鏡 (scanning near-field optical microscopy, SNOM) 功能包含共焦顯微鏡 (confocal microscopy)、近場光學顯微鏡 (near-field optical microscopy) 以及原子力顯微鏡 (atomic force microscopy)。其系統以及裝置如圖 12 所示。由於原本的設計是為了觀察生物樣品，因此所使用的雷射光源為 Nd:YAG 二倍頻雷射 (波長為 532 nm)。但是對於氮化鎵藍光材料樣品的研究，並無法使用 Nd:YAG 二倍頻雷射來激發氮化鎵材料，進而觀察其光激螢光影像，但是可以利用它來得到樣品之高解析度光學影像，如共焦顯微鏡影像及近場光學影像。

如圖 12 所示，系統包含上下兩組顯微鏡，因此其共焦顯微鏡具有反射式及穿透式兩種模式。反

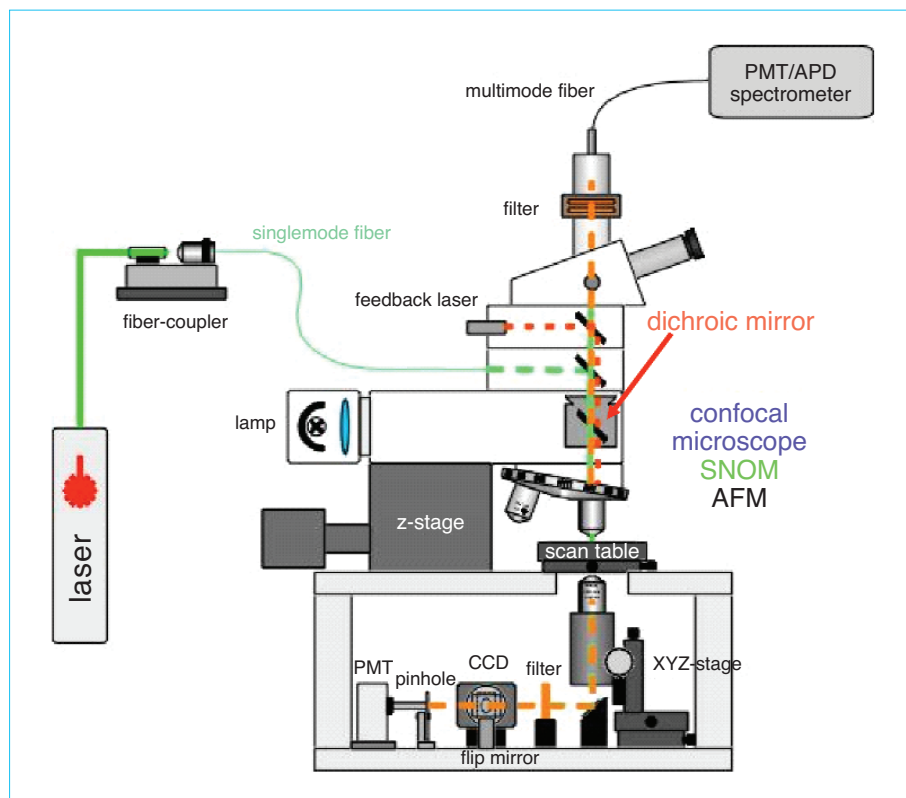


圖 12.
掃描式近場光學顯微鏡實驗系
統架構示意圖。

射式共焦光學顯微鏡是利用 Nd:YAG 二倍頻雷射來當做照明光源，雷射光經由樣品反射後由上方物鏡收光；穿透式則為雷射光經由樣品穿透後，由下方物鏡收光，最後經由一條多模光纖 (core = 600 μm) 傳送到光電倍增管 (PMT) 以得到共焦顯微鏡影像。而樣品放置在一個二維的移動平台，它是經由壓電回饋控制系統控制樣品的位置，其位置的準確度可以控制在 3 nm 之內。

若為了量測氮化鎵材料之光激螢光影像，則必須使用氮鎘雷射 (波長為 325 nm) 為激發光光源。但是在圖 12 系統中有一個雙色鏡 (dichroic mirror)，其材質為 BK7，其作用為反射雷射光至四象限光二極體 (segmented photodiode)，藉以控制探針 Z 軸高度。但是紫外光經過它時會被吸收，所以無法將氮鎘雷射經由 Nd:YAG 二倍頻雷射的光路導入系統，必須改變激發光源的光路，才能符合量測氮化鎵材料的要求。實驗架構如圖 13 所示，系統包含兩個物鏡，分別介於氮化鎵樣品之上方及下方。將氮化鎵樣品的正面朝下並利用氮鎘雷射

(波長為 325 nm) 來作為激發光光源。其中下方為 15x 的 UV 物鏡 (數值孔徑 NA = 0.32)，作用為將氮鎘雷射聚焦，可將雷射能量為 30 mW 輸出光束聚焦至樣品上，其聚焦後之光束直徑為 2 μm 。另外，下方 15x 物鏡可以由一個三維的步進馬達 (stepping motor) 控制，其作用為使上下兩個物鏡同軸，以達到最好的收光效率，因此薄膜處的光激螢光光譜可以在相同的激發光強密度和相同的聚焦點大小下量測到。在收光方面，同樣使用此一 15x 的 UV 物鏡，其為一個共焦顯微鏡系統，亦可將樣品所發出的光激螢光藉由 15x 物鏡收集訊號，並經由一條多模光纖傳送到光電倍增管以得到共焦顯微鏡影像；同時並將光纖接至一解析度為 0.1 nm 的 0.32 m 光譜儀作為顯微光譜量測 ($\mu\text{-PL}$) 之用。上方有一個高解析度的數位攝影機，可以取得樣品發出的顯微光激螢光影像。為了避免樣品散射的雷射光經由光纖進入光電倍增管，因此在光纖之前置放一氮鎘雷射濾片。由共焦顯微鏡影像及顯微光譜量測，可以得到樣品發出光激螢光的空間分布情形。

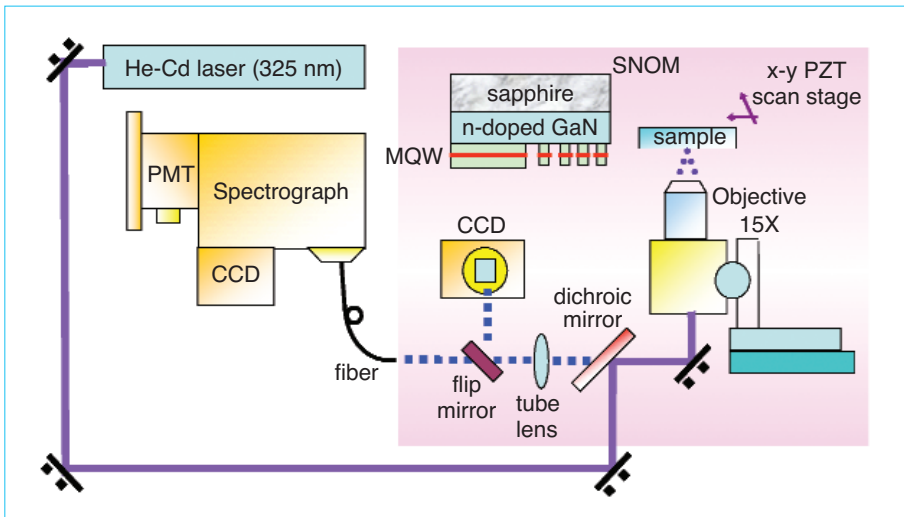


圖 13. 共焦顯微鏡與顯微光譜量測實驗架構。

六、時間解析光譜測量 (Time-Resolved Photoluminescence)

目前對於各種材料的螢光研究已相當普遍，除了對材料的品質、純度、摻雜程度研究其螢光性質之外，亦要了解材料中的載子復合程序、載子在真實空間或 K 空間的分部等等，這些都會影響螢光的生命期 (lifetime)。藉由時間解析光譜可以了解載子生命期的長短，進而辨別螢光的不同物理機制來源。特別是對於了解發光材料或元件結構在光激發之後，所經歷的激發狀態與衰變過程，甚至於還可獲得分子層面的資訊。

另外，藉由顯微螢光光譜，可以侷限在微米尺度的大小，隨著螢光衰變過程之差異來解析量子結構中的缺陷與發光量子效率的情形。

量測螢光生命期的方法有很多種，如：phase-sensitive detection、time-resolve analog detection 和 streak camera detection 等⁽¹²⁾。以上量測方法都須使用脈衝式雷射激發樣品，而其對時間的解析度基本上是受限於雷射脈衝波的寬度。

基本原理如圖 14 所示。當短脈衝雷射光源激發樣品時，其所造成激發態之起始時間便可曉得。每次脈衝只記錄特定波長的光子，使螢光進入一個單光子光偵測器，將單個螢光光子出現時間與激發光脈衝到達之延遲時間間距準確的偵測出來，經過多次計數，測得螢光光子出現的機率分布 (如圖 14

下方所示)，此曲線就相當於激發停止後螢光強度隨時間衰減的 $I(t)$ 曲線^(13,14)。藉由快速反應的 MCP-PMT 單光子光偵測器及精密的電子線路，這些到達時間量測的精準度可達到 ~ 20 ps。將所得到的螢光衰變時間分布藉著儀器反應函數 (instrument response function, IRF) 可得到更短時間的激發態生成時間與快速衰變反應。比較不同的樣品狀態或是樣品在不同溫度之行為，可進一步了解其輻射與非輻射衰變過程與行為及其機制⁽¹⁵⁾。因為這利用到了單光子光偵測能力，因此具有高動態比例範圍 (high dynamic range) 與相當高的靈敏度，可以比較

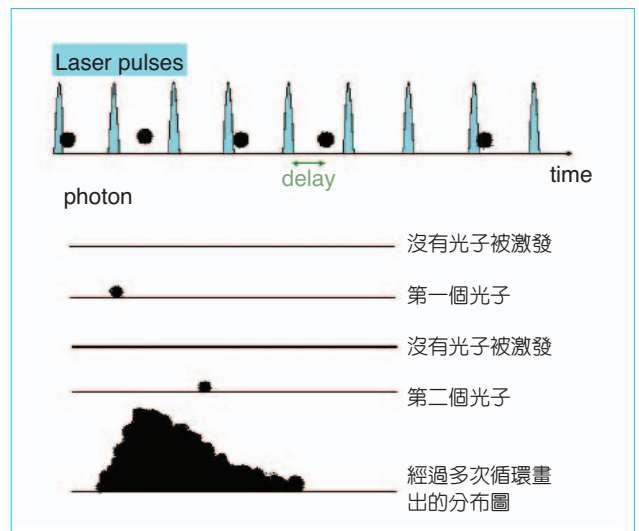


圖 14. 時間解析光譜測量基本原理示意。

不同的螢光效率之樣品等狀況，因此非常適合用來研究量子點結構^(16,17)。甚至因為此技術的高靈敏度可適用於相當低之激發光強度，因此在一般時間解析光譜所應用的激發—探測 (pump-probe) 實驗中，擔心因為高激發強度所無法避免的樣品非線性光學效應，在這些偵測裡都可以完全避免。因此可用來了解樣品在不同光激發強度之行為表現，進一步了解樣品之非線性光學反應行為。

此外，此技術可與顯微螢光光譜相結合。對於空間分布不均勻之樣品，了解其空間分布狀況可提供樣品重要的資訊⁽¹⁸⁾。甚至在量子點樣品中，若有機會能將其量子點之密度稀釋至光學顯微鏡的聚焦能力 (大約是直徑 1 μm 範圍)，則可以分別觀察單一量子點的時間解析螢光光譜，測量單一量子點，不但可以提供在此樣品上之量子點之大小、方向及其他性質的分布狀態，其動態行為表現，更可以提供許多在測量一堆量子點所得之綜合表現中所無法得到之訊息。例如在觀測單一量子點時，會因為這量子點處在不同狀態而表顯出 on-off blinking。量子點在光激發後，會在數 ns 時間內衰變回到基態，並以發光形式釋放出能量。當激發光強度足夠時，此量子點會因一連串的激發—螢光過程而持續產生螢光，這就是 on 的狀態。但當樣品因為光激發後進入次穩定之光激發態，並在這次穩定光激發態上停留相對夠長的時間，可以從 ms 到達數秒的時間。因為當一個量子點停留在這次穩定光激發態時，其無法再接收光激發，也就無法繼續產生螢光，故此時會有一陣時間，樣品會位在所謂的 off 狀態。了解這些 on-off 狀態及其發生頻率，可進一步提供這些樣品的不同激發態之訊息及其躍遷管道與其頻率。

時間解析光譜技術亦常被用來研究分子團簇內能轉移的動態機制⁽¹⁹⁾，一般包括兩步驟。首先以第一道雷射光 (稱為激發雷射，pump laser) 和系統 (分子，複合物或團簇) 作用，系統分子吸收特定波長的光之後，即被激發至電子激發態 (此過程稱為電子躍遷)，再以第二道雷射光 (稱為探查雷射，probe laser) 將分子游離 (此過程即為共振游離)。當分子系統 (通常是多原子的中型或大的分子) 處於電子激發態的分子內振動態時，有時候會發生能量

轉移現象，使得振動能 (vibrational energy) 轉換至移動能 (traslational energy)，因而造成預解離 (predissociation) 的現象。因此，當系統位於電子激發態時，會有游離與預解離兩種機制相互競爭的現象。研究此種分子動態機制的辦法，可藉由調整激發雷射與探查雷射之時間延遲 (time delay) 而得到時間解析光譜圖。如果兩道雷射間沒有時間的延遲，則預解離較少發生，如果增加延遲時間，則分子團簇離子訊號減小 (如果同時偵測碎片離子訊號強度，可發現碎片離子訊號明顯變大)，記錄分子團簇離子訊號隨時間的減小，即可得到時間解析光譜圖。

七、光激發螢光與奈米量子點材料

由於低維度奈米結構的電子侷限構造，使得高速、高效能的電子、發光與光感測元件有機會得以實現，因此量子點 (quantum dot, QD)、量子井等半導體奈米結構自 1970 年代起即被大量的研究至今，而具備量子井結構的 III-V 族半導體電子或光電元件甚至已被商品化。然而相較於量子井，由於量子點製程技術較為困難且分析不易，雖然在西元 1982 年 Sakaki 即已指出量子點具有三維的電子侷限，並對於量子點雷射的效能，諸如低臨界電流、高溫度特性以及高輝光效率等，做出理論上的預測⁽²⁰⁾，量子點電子與光電元件至今仍未有效的商品化。

無論是傳統的 top-down，即微影與蝕刻，或是新興的 bottom-up，即自我組裝 (self-assembly, S-K mode⁽²¹⁾)，或是本實驗室發展之三維奈米模板技術⁽²²⁾ 等均屬此類)，隨著半導體製程技術不斷的演進，半導體量子點元件的量產已經漸露曙光。目前量子點的研究重點，諸如精密的量子點形貌觀察與尺寸量測、量子點內外的成分分析及應力分布量測或估算、電子在能階間躍遷的光學能值、載子之能量鬆弛機制、載子生命期等主要的物理量量測，可用以進行製程結果監控。由於光激螢光分析可以直接反映材料內部載子的躍遷與傳輸行為，可以直接得到量子點數量、尺寸、載子生命期與躍遷路徑等影響光電與電子元件特性的重要資訊，故極適合用

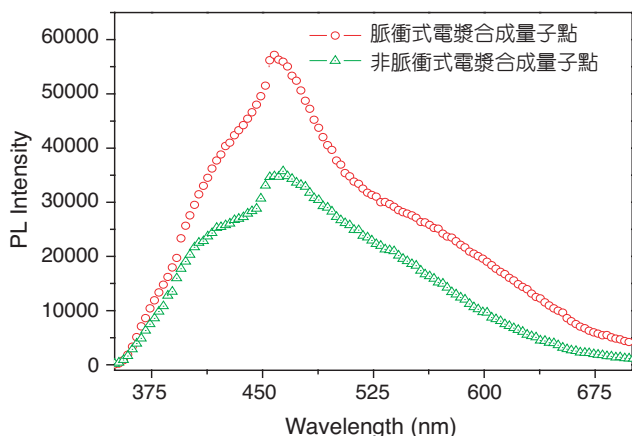


圖 15. 利用不同方法於奈米孔洞二氧化矽薄膜中合成量子點，其光激螢光分析⁽²²⁾。

來當作一製程監控標準。

以本實驗室發展之三維矽(銻)奈米量子點/二氧化矽陣列材料為例⁽²²⁾，利用脈衝式電漿化學氣相沉積技術，可在規則排列的奈米孔洞二氧化矽薄膜中填入矽(銻)奈米量子點，此材料在室溫於藍光波段有極佳的光激螢光效應。本實驗室發展之三維矽(銻)奈米量子點/二氧化矽陣列材料薄膜，其所產生的光激螢光(PL)主峰位置在 460 nm (圖 15)，其光激螢光的特性與二氧化矽的性質有很大的相關性。但因為二氧化矽本身的能隙為 9 eV，所以在光激螢光時並非在二氧化矽本身的導帶與價帶上躍遷，而是在其中許多缺陷的能階中躍遷。因為二氧化矽中有著許多不同種類與矽和氧相關的缺陷能階存在，這些缺陷在二氧化矽材料本身中形成了許多不同能量大小的能階，其能量範圍為 1.9–4.8 eV。不同激發光源會使得電子電洞對在不同的能階中躍遷再結合 (recombination) 而發出不同能量 (或波長) 的螢光，而 460 nm 波段主要為二氧化矽中之中性氧空位 (neutral oxygen vacancy, NOV) 缺陷所致之發光。奈米量子點在此系統中扮演的角色為激發載子的主要提供者，因為奈米量子點的量子侷限效應，使其在雷射光照射後，容易產生大量光激載子，而此光激載子極易穿隧至奈米量子點/二氧化矽界面處，在發光中心 (即缺陷處) 發生電子—電洞復合而放光，因此光激螢光量測的強度與奈米孔洞二氧化矽中所含的奈米量子點的數量息息相

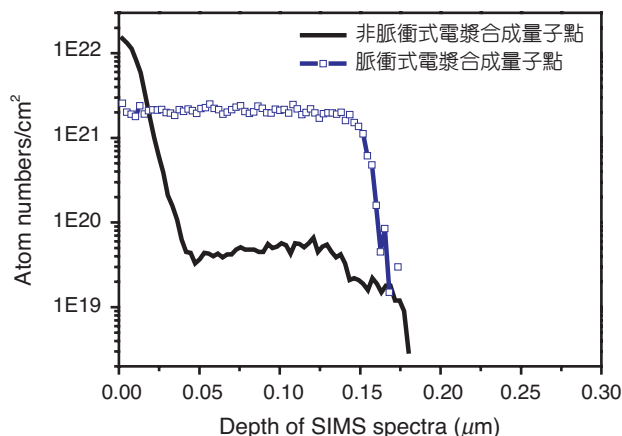


圖 16. 利用不同方法於奈米孔洞二氧化矽薄膜中合成量子點，其成分縱深分析⁽²²⁾。

關。圖 16 為利用不同方法於奈米孔洞二氧化矽薄膜中合成量子點之 SIMS 成分縱深分析，成分濃度高者即含有較多量子點。由圖 15 與圖 16 可發現，奈米孔洞二氧化矽薄膜中所含量子點數量直接反映在光激螢光強度上，因此，光激螢光量測為一極適合此類奈米材料且快速又可靠之鑑定技術。

此外，由於奈米晶粒 (量子點) 在尺寸小於波爾半徑 (Bohr radius) 後，其能隙 $\Delta E \propto 1/a^2$ ，其中 a 為奈米量子點之直徑，因此不同尺寸之奈米量子點其光激螢光波長不同，故光激螢光量測也是一能有效且快速鑑定奈米量子點尺寸的技術。以 CdSe 量子點材料為例 (圖 17)，當量子點尺寸為 1.5 nm 時光激螢光為藍光，而當奈米量子點尺寸改變後，其

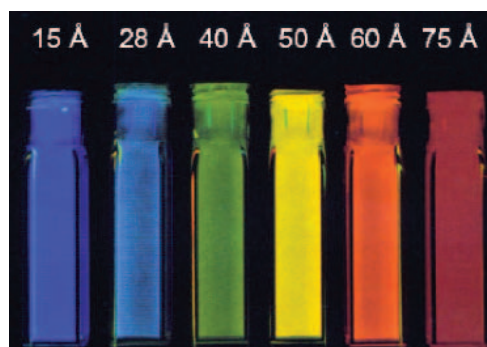


圖 17. 不同尺寸之 CdSe 量子點在紫外光照射下，其光激螢光為藍光 (1.5 nm)、綠光 (4 nm)、黃光 (5 nm)、橘光 (6 nm) 與紅光 (7.5 nm)⁽²³⁾。

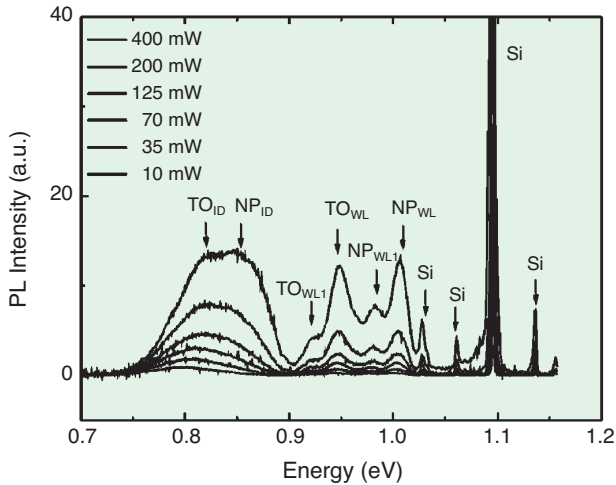


圖 18. 在 4.5 K 時，試片 Ge/Si 在不同功率下的光激發螢光光譜 (其中的 WL 是潤濕層，而 ID 是量子點)⁽²⁴⁾。

光激發螢光波長即改變為綠光 (4 nm)、黃光 (5 nm)、橘光 (6 nm) 與紅光 (7.5 nm)⁽²³⁾，故光激發螢光也極適合用於估算奈米量子點材料中之量子點尺寸。

光激發螢光也可以用來觀察奈米結構中載子的躍遷行為。J. Wan 等人在 2001 年時利用變化激發功率，由光激發螢光光譜觀察能帶間的轉換與載子在潤濕層 (wetting layer) 和量子點 (island) 間的轉移⁽²⁴⁾。其光激發螢光光譜如圖 18 所示，可看出在不同功率下光譜的情形。

如果將光激發螢光光譜中的峰值對不同功率作圖，如圖 19(a) 所示，可發現對量子點而言，在功率為 10 mW 到 400 mW 的變化中，其峰值出現了藍移 34 meV 的現象，這是屬於第二種型式的能量轉換，而這可能的原因是，當激發功率較大時，較多感應光子的電子與電洞造成較高的 Hartree 電位，這將導致電子與電洞出現在較高的能態，並造成藍移的現象。相對而言，觀察潤濕層後，發現變化功率對其峰值的影響非常小 (不到 2 meV)，這是屬於第一種型式的能量轉換。另外由圖 19(b) 中也可看出這兩種型式的不同，因為對潤濕層而言，當功率一直加大時，其總和強度也跟著變大，斜率幾乎等於 1 (~0.96)，但對於量子點而言，當功率一直加大時，其總和強度卻只是緩慢的增加 (~0.78)，這可能是因為激子首先被侷限在界面處，之後進行

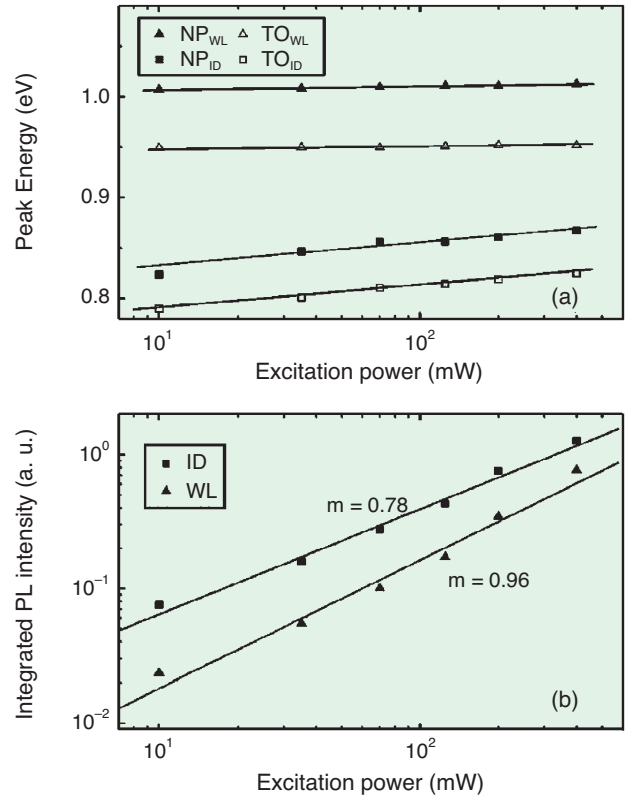


圖 19. (a) 峰值能量對不同功率下的作圖，(b) 總和強度對不同功率下的作圖⁽²⁴⁾。

復合，但界面的能態密度在功率較大時將受到限制，造成光激發螢光的強度飽和。

經由假想圖可以解釋這兩種型式的能量轉換。如圖 20 所示，A-A' 屬於第二種型式的能量轉換，而 B-B' 則是屬於第一種型式的能量轉換。在第二種型式中，可看出當入射功率較大時，造成能帶的

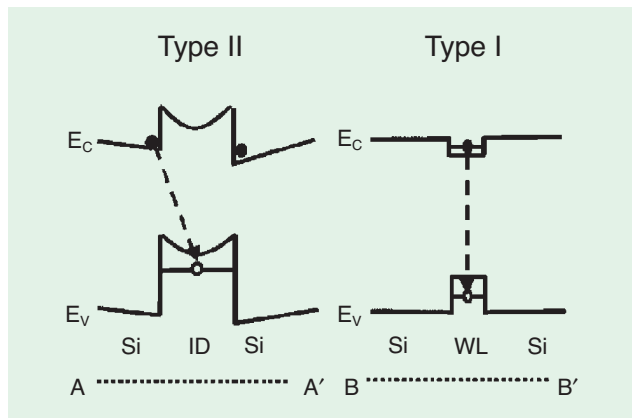


圖 20. 兩種不同載子躍遷路徑的能量轉換⁽²⁴⁾。

彎曲，所以出現藍移的現象；但在第一種型式下，則不會出現藍移的情況。而這二種型式的不同，將取決於鍺在這二種情況下的含量，當含量較高時，是屬於第二種型式，而含量較低時，則是第一種型式。

八、結論

光激發螢光量測可快速的量測材料之能隙結構與載子躍遷行為，而對於奈米材料可以得到其材料整體電子在能階間躍遷的光學能值、載子之能量鬆馳機制、載子生命期等重要資訊，搭配適當之光學系統，更可以得知局部甚至是單一奈米量子點之結構、方向性與尺寸等資訊。高效能之光激發螢光量測系統的開發對奈米材料的發展，特別是光電應用上，有關鍵性的影響，而將超快脈衝雷射、連續式可調波長雷射、精準的溫控系統、快速且精準的光子偵測器或是精密的光學系統等技術應用至光激發螢光量測，則將是光激發螢光量測技術的發展趨勢。

參考文獻

1. J. H. Simmons and K. S. Potter, *Optical Materials*, New York: Academic Press (2000).
2. A. H. Kitai, *Solid State Luminescence*, Chapman & Hall (1993).
3. K. D. Mielenz, *Optical Radiation Measurements*, vol. 3, New York: Academic Press (1982).
4. S. Perkowitz, *Optical Characterization of Semiconductors*, New York: Academic Press (1993).
5. P. Goldberg, *Luminescence of Inorganic Solids*, New York: Academic Press (1966).
6. G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*, New York: Halsted Press (1988).
7. J. Wagner, *Physical Review B*, **298**, 2002 (1984).
8. M. A. Herman, D. Bimberg, and J. Christen, *J. of Applied Physics*, **70**, R1 (1991).
9. H. C. Yang, P. F. Kuo, T. Y. Lin, Y. F. Chen, K. H. Chen, L. C. Chen, and J.-I. Chyi, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3712 (2000).
10. T. Wilson, *Theory and Practice of Scanning Optical Microscopy*, New York: Academic Press (1984).
11. E. Wolf and M. Born, *Principles of Optics*, 6th ed., Oxford: Pergamon Press (1980).
12. G. D. Gilliland, *Materials Science and Engineering R*, **18** (3-6), 99 (1997).

13. H. Yu, S. Lycett, C. Roberts, and R. Murray, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 4087 (1996).
14. A. Yu. Kobitski, K. S. Zhuravlev, H. P. Wagner, and D. R. T. Zahn, *Phys. Rev. B*, **63**, 115423 (2001).
15. K. S. Seol, M. Fujimaki, and Y. Ohki, *Phys. Rev. B*, **59**, 1590 (1999).
16. M. Gurioli, S. Sanguinetti, and M. Henini, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 931 (2001).
17. M. Strassburg, M. Dworzak, H. Born, R. Heitz, and A. Hoffmann, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 473 (2002).
18. S. F. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, T. Mukai, and S. Nakamura, *J. Appl. Phys.*, **88**, 5153 (2000).
19. http://www.iams.sinica.edu.tw/lab/wbtzeng/labtech/term_molspec.htm
20. Y. Arakawa and H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 939 (1982).
21. J. Y. Marzin, J. M. Gerard, A. Izrael, D. Barrier, and G. Bastard, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 716 (1994).
22. J.-M. Shieh, A.-T. Cho, Y.-F. Lai, B.-T. Dai, H.-C. Kuo, and Y.-C. Lin, Conference on Laser and Electro Optics 2005, CLEO 2005, oral presentation (CLEO 2005).
23. DARPA web site: <http://www.darpa.mil/dso/>
24. J. Wan, G. L. Jin, Z. M. Jiang, Y. H. Luo, J. L. Liu, and K. L. Wang, *Applied Physics Letters*, **78** (12), 1763 (2001).

-
- 謝嘉民先生為國立交通大學光電工程博士，現任國家實驗研究院國家奈米元件實驗室研究員。
 - 賴一凡先生為國立台灣科技大學機械工程碩士，現任國家實驗研究院國家奈米元件實驗室助理研究員。
 - 林永昌先生為國立交通大學光電工程研究所學生。
 - 枋志堯先生為國立交通大學光電工程研究所學生。
 - Jia-Min Shieh received his Ph.D. in electro-optical engineering from National Chiao Tung University. He is currently a researcher at National Nano Device Laboratories, National Applied Research Laboratories.
 - Yi-Fan Lai received his M.S. in mechanical engineering from the National Taiwan University of Science and Technology. He is currently an assistant researcher at National Nano Device Laboratories, National Applied Research Laboratories.
 - Yong-Chang Lin is a master student in the Institute of Electro-Optical Engineering at National Chiao Tung University.
 - Jr-Yau Fang is a master student in the Institute of Electro-Optical Engineering at National Chiao Tung University.