

單量子點光譜技術的介紹與應用

Introduction and Applications of Single Quantum Dot Spectroscopy

張文豪、徐子民

Wen-Hao Chang, Tzu-Min Hsu

單量子點光譜技術已經成為研究量子點非均勻寬化背後之細微結構的重要技術。許多量子點在介觀尺度下的新現象也藉由這樣的技術不斷的被發掘。隨著對於單一量子系統 (如單電子、單激子及單光子) 的操控技術逐漸成熟，半導體量子點的應用也開始由傳統光電元件逐漸推展至以單量子點為基礎的奈米量子元件。

Single quantum dot (QD) spectroscopy has been a powerful tool for the investigation of fine structures being hidden behind the inhomogeneous broadening of a QD ensemble. More and more new phenomena in mesoscopic QD systems are revealed by this technique. With the progress in the manipulation of single quantum system (such as single electrons, single excitons and single photons), the application areas of semiconductor QDs have been gradually pushed from the conventional optoelectronic devices into the single-QD-based quantum device.

一、簡介

隨著半導體成長技術的進步以及製程技術的發展，在近十年來，半導體結構迅速的朝向奈米尺度發展。半導體奈米結構最早可追溯至 70 年代的量子井 (quantum well) 系統，一路發展至今已逐漸朝向量子線 (quantum wire) 以及目前相當熱門的量子點 (quantum dots, QDs) 結構⁽¹⁻⁴⁾。這股發展趨勢的原動力是來自於多方面的。以傳統元件應用的角度而言，包含目前日益縮小的元件尺寸，以及利用這些低維度結構來提升各式元件的特性；而以基礎研究的角度來看，這個趨勢則涵蓋探索新的介觀

(mesoscopic) 物理現象，或甚至進一步發展操控單電子 (single electrons)、單激子 (single excitons) 或單光子 (single photons) 的新世代奈米量子元件。而半導體量子點，不管在元件應用或基礎科學研究方面，都扮演著關鍵角色。

隨著這股趨勢，研究半導體的光譜技術也針對這些新穎的低維度奈米結構不斷改良。以傳統光譜技術研究量子點，受限於其解析度只能得到群體平均 (ensemble average) 的特性。近年來逐漸發展成形的單量子點光譜技術⁽⁵⁾，可在空間上或頻譜上解析出單一量子點，因而得以進一步研究隱藏於量子點非均勻寬化 (inhomogeneous broadening) 背後的

細微結構。目前，許多量子點的物理現象已經不斷的透過單量子點光譜技術被發掘出來，例如量子點內的庫侖多體作用等⁽⁶⁾、與電子自旋相關的現象⁽⁷⁾，以及激子聲子間的作用 (electron-phonon interactions) 等。此外，雖著單量子點光譜技術的逐漸成熟，半導體量子點的應用也逐步的由傳統元件⁽⁸⁾ 推展至量子元件的領域。其中最令人矚目的包括應用於量子密碼 (quantum cryptography) 的單光子光源 (single-photon source)⁽⁹⁾，及以耦合量子點 (coupled QDs) 所建構的量子位元 (quantum bit)⁽¹⁰⁾。此外，單量子點相當於固態系統中的單原子系統，與實際單原子系統相較之下顯得更穩定且容易操控，因此許多研究也開始利用單量子點系統來研究光波與原子之間的同調交互作用 (coherent interactions)⁽¹¹⁾，其對於進一步瞭解許多基礎物理現象有很大的幫助。

為了讓讀者進一步瞭解單量子點光譜技術，本文首先將針對量子點做一般性的介紹，並以技術應用的角度分析各種單量子點光譜技術，接著將簡介作者在實驗室裡自行架設用於檢測單量子點的光譜系統及一些實際量測的結果。期待能透過這些介紹，讓讀者對於單量子點光譜技術有進一步的認識。

二、半導體量子點

以材料結構角度來看，量子點是一種奈米尺度晶體結構，本身是由一種較低能隙的半導體材料所組成，並且包覆於另一較高能隙的材料中。量子點的大小約略在幾奈米到幾十奈米的範圍，而這樣的尺寸已經相當於電子在半導體內物質波的波長 (de Broglie wavelength)，因此電荷 (電子或電洞) 在量子點裡面將會受到三度空間的量子侷限 (quantum confinement) 效應而呈現量子化的能階，形成所謂的零維度電子系統。

這些量子化能階的態密度 (density of state) 非常類似於原子內的電子能階，也因此量子點常被稱為人造原子 (artificial atom)。量子點與原子之間的主要差異在於侷限位能形式的不同。原子內的電子能階主要源自於電子與原子核之間的庫侖束縛位

能；而量子點的能階則是由奈米尺度的異質結構所造成，因此能階的形式主要是由量子點的幾何形狀以及異質結構的半導體材料特性來決定。此外，因半導體具有價電帶與傳導帶，半導體量子點可以分別具有電子與電洞的量子化能階。

以製備的方式來分類，半導體量子點可分為蝕刻式量子點 (lithographical QDs)、自聚性量子點 (self-assembled QDs) 以及利用化學方法製作的膠體量子點 (colloidal QDs)⁽¹⁻⁴⁾。以光電元件應用的角度而言，因自聚性量子點的光學特性優越，可與傳統光電元件製程技術相容，在近年來格外受到重視。自聚性量子點一般是使用分子束磊晶 (molecular beam epitaxy, MBE) 或是金屬有機化學氣相沈積 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) 法，透過 SK 成長模式 (Stranski-Krastanow growth mode)，在晶格不匹配的兩種材料之間自然形成的三維島狀物。SK 成長模式常見於許多晶格不匹配的半導體材料系統，包括 IV 族的矽-鍺系統 (Ge/Si)、III-V 族的砷化物系列的 In(Ga)As/GaAs 與 In(Al)As/Al(Ga)As、磷化物系列的 InP/InGaP、銻化物系列的 GaSb/GaAs、InSb/GaSb，以及一些 II-VI 族的系統等。圖 1 即是以穿透式電子顯微鏡 (TEM) 所拍攝的 InAs 量子點的平面及剖面影像，以及其幾何結構的示意圖。

量子點的各種應用，諸如量子點雷射、量子點紅外線偵測器或甚至各式新穎量子元件，主要均仰賴其「類原子」的量子化能階所展現出的獨特光電

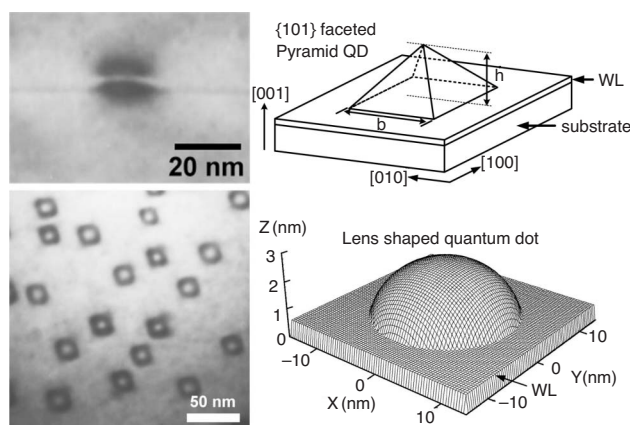


圖 1. 穿透式電子顯微鏡 (TEM) 所拍攝的量子點影像以及其結構示意圖。

特性。量子點可利用光譜技術來研究其能階的物理特性。在量子點研究的初期，許多光譜檢測技術都被用來研究其能階特性，包括吸收光譜、反射光譜以及螢光光譜等，其中又以傳統的光激螢光光譜 (photoluminescence, PL) 最廣為使用。透過這些傳統光譜技術，許多量子點的基本性質都已經被瞭解，至少在定性上。然而，傳統光譜技術只能研究群體量子點 (ensemble QDs) 的行為，其與單一量子點的性質仍然不盡相同。主因是自聚性量子點會因其自我組成的機制而產生大小分布不均勻的現象，造成光譜的非均相寬化 (inhomogeneous broadening)，導致許多量子點的微細結構無法由群體量子點光譜解析出來。

為了解決這個困難，許多研究開始發展偵測單量子點的光譜技術，以進一步研究單量子點的能階細微結構及其物理特性。然而，以自聚性量子點而言，其密度相當高，要達到單一量子點偵測並不容易。以下我們將針對一些方法進一步討論。

三、單量子點光譜技術分析

由於單量子點光譜的目的在於研究一孤立量子系統的光學性質，因此不管是實驗方法或儀器的設計都著重於光譜 (spectroscopy) 技術而非顯微 (microscopy) 技術。換句話說，技術面著重於如何在光譜上解析出單獨的量子點訊號，而非在空間中解析出量子點的影像。實際上，量子點影像解析可以利用其他的方法達成，包括利用電子顯微鏡 (TEM 或 SEM)，或利用掃描探針顯微 (scanning probe microscopy, SPM) 技術等，來研究量子點的結構特性。因此，針對量子點光譜技術而言，其空間的解析尺度應是量子點之間的距離，而非量子點的大小。

以最廣為研究的 InAs/GaAs 量子點為例，其大小大約為 10–20 nm，而密度則約略在 10^{10} – 10^{11} cm^{-2} 左右。傳統 PL 光譜技術若以 $\sim 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$ 的雷射激發面積來估算，所偵測的量子點數目將高達一百萬個以上。若要讓偵測到的量子點數目減少至幾個或甚至一個，則偵測面積必須縮小至 $\sim 0.1 \times 0.1 \mu\text{m}^2$ 。

掃描近場光學顯微技術 (scanning near-field optics microscopy, SNOM) 可不受光學繞射極限 (diffraction limit) 的限制，因而能達 $\sim 50 \text{ nm}$ 的解析度 (由光纖孔徑的大小決定)。然而，如果透過光纖的奈米孔徑同時進行雷射光激發與螢光收集，效率將非常低，而這對於微弱的單量子點螢光量測則顯得格外嚴重。此外，單量子點光譜量測常需要在低溫 ($\sim 4.2 \text{ K}$) 下進行，而 SNOM 的光學系統並不易與低溫系統整合，因此並未廣泛的應用於單量子點光譜研究。

另一方面，陰極射線螢光光譜 (cathodoluminescence, CL) 技術，也可以用來偵測單量子點光譜。該技術是利用掃描電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) 的電子束來激發樣品使其產生螢光。由於 SEM 的解析度高，且亦可與低溫系統整合，因此有不少研究以 CL 進行單量子點光譜研究。但 CL 並不像 PL 可以利用入射雷射光的波長來控制激發載子的能量，使得 CL 在單量子點光的研究上受到限制。尤其在時域解析的量測上，電子束並無法取代超快雷射的短脈衝光，因而無法進行量子點內載子的動態研究。

目前最廣為使用於單量子點光譜量測的仍然是以光學顯微鏡為基礎的微螢光光譜技術 (micro-photoluminescence, μ -PL)。雖然光學顯微鏡受限於繞射極限的解析度 ($\leq 1 \mu\text{m}^2$ 左右)，並無法達到 $< 100 \text{ nm}$ 的解析度，但仍然可藉由一些半導體製程技術達到單一量子點的量測，如圖 2(a) 及 (b) 所示。最常用的方法是以電子束微顯影技術蝕刻出幾

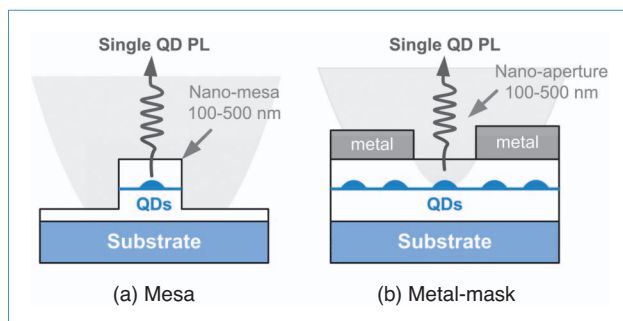


圖 2. 利用電子束微顯影技術製作奈米級蝕刻平台 (a) 及金屬奈米孔徑 (b) 來輔助單一量子點量測的示意圖。

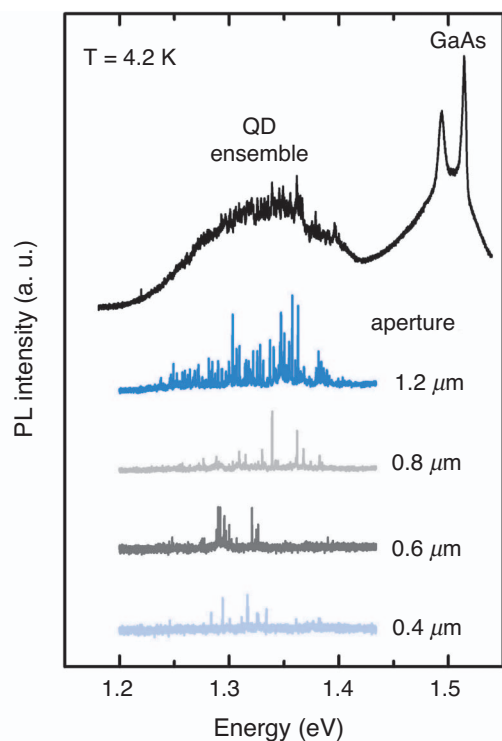


圖 3. 利用金屬奈米孔徑所偵測的 InGaAs 量子點 μ -PL 光譜。隨著孔徑縮小，所偵測的量子點數目也隨之減少。

百奈米的平台 (mesa)，因此在每個 mesa 只有幾個或甚至一個量子點。另一種方法則先在表面鍍上一層金屬 (一般是鋁)，再利用電子束蝕刻出 100–500 nm 的孔徑，因此在每個孔徑內將只含有少數或甚至一個量子點。圖 3 即是經由不同大小的孔徑所量測到的 InGaAs 量子點 μ -PL 光譜。由該圖可以發現，沒有透過孔徑所偵測的量子點訊號大致上呈現高斯譜形 (Gaussian lineshape)，主因是量子點的大小分布不均，大致呈現一常態分布 (normal distribution) 所致。在透過孔徑後，量子點訊號開始呈現出一系列的細譜線，而每一個細譜線均來自於不同大小的量子點。當孔徑逐漸縮小，這些譜線的數目也隨之減少，表示所偵測的量子點數目也在逐漸減少。若將孔徑縮小至 0.4 μ m 左右，則只剩少數幾根細譜線，因此已經達到少數量子點的偵測。

四、單一 InGaAs 量子點之研究

為了進一步介紹實際單量子點光譜研究，以下

將介紹我們最近針對 InGaAs 量子點系統所做的一些研究。

1. 量子點樣品製備

我們所使用的樣品是以 MOCVD 在 GaAs 基板上，以 SK 模式成長的 InGaAs 量子點。圖 4(a) 是一般條件成長的 InGaAs 量子點之 SEM 照片，密度約為 $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。然而，在如此高的密度下，即使製作 100 nm 的奈米孔徑仍然很難達到只偵測單一量子點的目標，因此必須將密度降低至 $10^8 - 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。降低量子點密度對於發展單量子點的量子元件是一個關鍵技術，主因不僅在於便利量測，更在於避免相鄰量子點之間產生耦合而破壞其原有之孤立量子系統 (isolated quantum system) 的特性。目前我們已經可以透過調整成長量、成長溫度、速率以

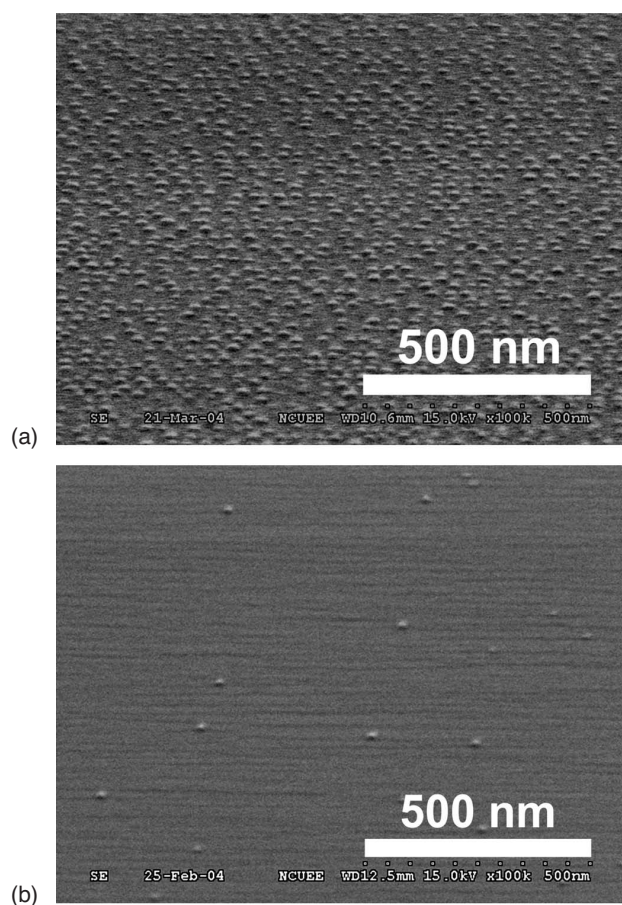


圖 4. 以 MOCVD 成長之一般密度 InGaAs 量子點 ($3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) 以及低密度 ($3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$) 量子點之 SEM 照片。

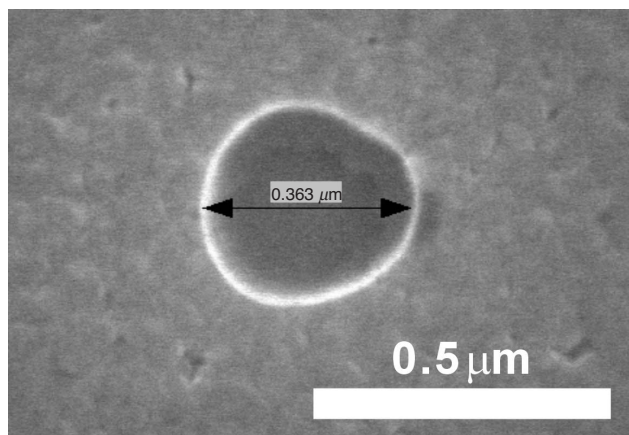


圖 5. 利用電子束微顯影以及蝕刻技術所製作之金屬奈米孔徑之 SEM 影像。

及 III-V 比，將量子點密度降低至 $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，如圖 4(b) 所示。此外，我們還可以依據不同的需求，將量子點發光波長調整在 950 nm 附近以利於單光子的量測，或延伸至 1.3 μm 以針對光纖通訊的應用波段。

樣品成長完成之後，我們以蒸鍍的方式，在樣品表面鍍上一層約 100 nm 的鋁，接著覆蓋一層 PMMA，再利用電子束微顯影技術以及化學蝕刻製作出直徑 100 nm 至 1 μm 圓形孔徑，如圖 5 所示。

2. 低溫微螢光光譜量測系統

單量子點光譜技術與常用於研究原分子系統及生物系統的單分子光譜技術相當類似。最主要的差別只在於一般半導體常需在低溫下量測，因此光學系統必須與低溫系統整合。圖 6 即為我們用於量測單量子點光譜的實驗架設示意圖，主要包含幾個部分：(1) 低溫系統，(2) 雷射激發光源，(3) 共軛焦顯微光學系統，以及 (4) 光譜分析系統。量子點的樣品是置於低溫系統中，並透過液態氮來將樣品冷卻至 4.2 K。整個低溫系統是透過 x - y 移動平台來控制樣品位置。在共軛焦顯微光學系統部分，由於必須搭配低溫系統，因此我們採用長工作距離 (long working distance) 且無窮遠修正 (infinitely corrected) 之顯微鏡頭 ($\text{NA} = 0.5 - 0.7$)。激發的雷射光透過顯微鏡的物鏡聚焦至繞射極限的光點大

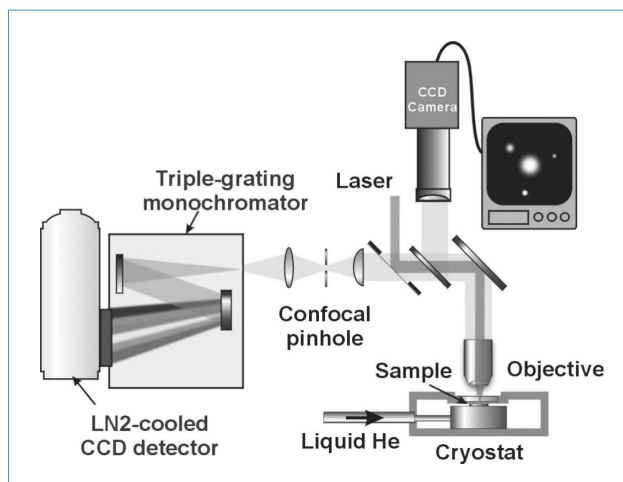


圖 6. 用於量測單量子點光譜的低溫 μ -PL 實驗架設示意圖。

小，並利用 CCD 的成像來調整雷射光在樣品表面聚焦的位置。量子點的螢光也是透過同一個物鏡收集，並藉由一分光鏡將其導入光譜儀。為了確保焦距固定，我們利用收集到的雷射散射光設計了一個焦距回饋系統，以確保在不同條件下可以保持同樣的焦距。雷射激發光源可根據需求採用不同的雷射。在連續波 (CW) 激發光源方面，我使用的雷射包括氬離子雷射 (514.5/488 nm 等)、氮氬雷射 (633/543 nm)、氮鎘雷射 (325/442 nm) 及以氬離子雷射激發之連續波鈦藍寶石雷射 (CW Ti:sapphire laser)，波長範圍為 700–1000 nm。在時域解析的量測上，則可使用脈衝雷射，包括超短脈衝半導體雷射 (波長：650 nm，脈衝寬度： $\sim 60 \text{ ps}$ ，頻率：40/80 MHz)，以高功率固態雷射激發之鎖模鈦藍寶石雷射 (波長：700–980 nm，脈衝寬度： $< 100 \text{ fs}$ / $< 2 \text{ ps}$ ，頻率：76 MHz)，以及利用諧波產生器將其操作於兩倍頻 (350–450 nm) 至三倍頻 (250–320 nm) 的範圍。最後，在光譜分析的部分，由於單量子點譜線寬度相當窄，因此我們採用超高解析度之三重光柵 (triple-grating) 光譜儀來解析單量子點譜線，解析度可達 $\sim 25 \mu\text{eV}$ 。在偵測器方面，由於單量子點螢光訊號微弱，因此採用液態氮冷卻的 CCD 偵測器來做平行量測。此外，也可以利用單光子雪崩式二極體 (single-photon avalanche diode, SPAD) 並操作於單光子計數 (single photon counting)

模式來偵測發光訊號。若波長範圍在近紅外光區，可改用液態氮冷卻的砷化銦銻陣列式偵測器 (InGaAs linear diode array, 800–1600 nm)。若要進行時域解析量測 (time-resolved PL)，則使用超快響應之光電倍增管 (MCP-PMT，解析度約為 25 ps)，並以時間相關單光子計數技術 (time correlated single photon counting, TCSPC) 來偵測螢光的時域響應。

3. 單量子點光譜

透過我們架設的低溫 μ -PL 系統，我們可以成功的量測單量子點的光譜。圖 7 是透過直徑約 $\sim 0.3 \mu\text{m}$ 的孔徑所量測到的單量子點光譜，所使用的雷射波長是 780 nm，而功率則約為 $\sim 1 \mu\text{W}$ 。當以很低的雷射功率激發樣品時，只會偵測到一根非常窄的譜線，此即是量子點內單激子 (single exciton, X) 復合所產生的譜線。由於量子點的類原子能階特性，單激子譜線寬度相當窄，約只有 $\sim 65 \mu\text{eV}$ 左右。此寬度屬於均相寬化 (homogeneous broadening)，因而可以反應出量子點內單激子的失相 (dephasing) 過程。此過程一般與激子聲子間作用有關。當激發雷射功率逐漸增加，會使量子點內激子數目逐漸增加，因而漸漸形成雙激子 (biexciton, 2X)、三激子 (triexciton, 3X) 或多重激子 (multiexciton, mX) 等⁽⁶⁾。這些各式的多重激子會因為電子電洞之間的庫倫多體作用而造成能量改變。這些作用力包括直接庫倫作用 (direct Coulomb interaction)，交替 (exchange) 及相干 (correlation) 作用，與量子點位能的對稱性有直接的關係。這些能量的變化都在幾個 meV 的範圍，因此只有在單量子點的量測才能解析出這些細微結構。

4. 單量子點之單光子特性量測

單光子光源 (single-photon source) 是單量子點在量子元件領域的重要應用之一。所謂單光子光源是一種非古典光源，而且在同一個時間不會同時出現兩個以上的光子，這就是所謂的光子反成群 (photon antibunching) 特性⁽¹²⁾。反觀傳統光源 (如發光二極體或雷射)，由於光子數目是隨機分布的 (遵循 Poisson 分布)，因此即使是極微弱的光源，仍然有機會在

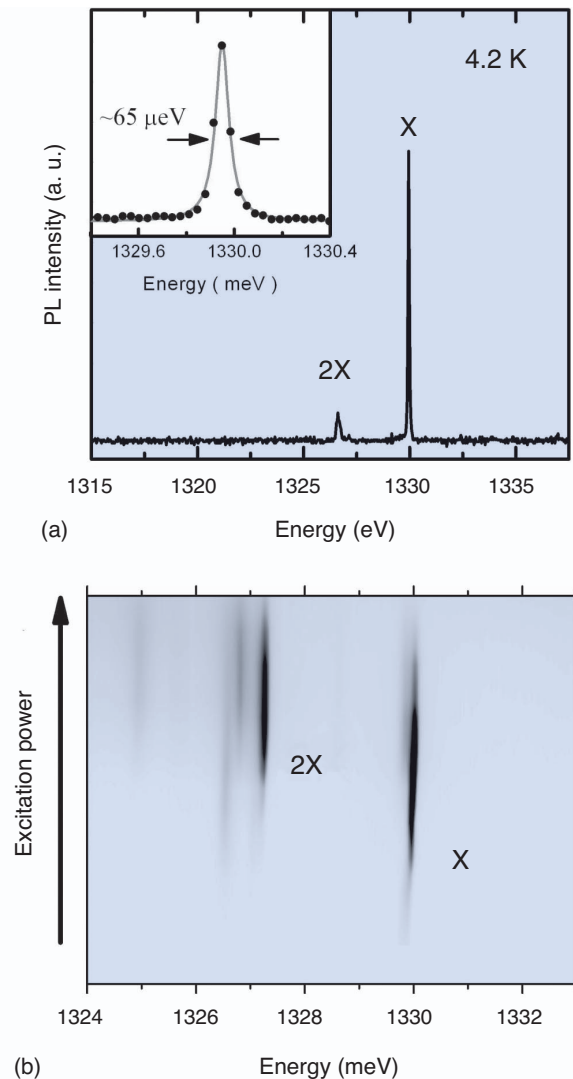


圖 7. (a) 單一 InGaAs 量子點之 μ -PL 光譜，(b) 隨著激發雷射功率變化光譜等高線圖。

單位時間間隔內產生兩個或兩個以上的光子。

單光子特性的檢測，通常是利用 HB-T (Hanbury-Brown-Twiss) 雙光子干涉量測系統，如圖 8 所示。其原理是先將光子源以 50:50 的分光鏡分成兩道，接著分別以光子計數器偵測光子，並以統計的方式記錄所有偵測到光子對之間的時間差。這樣的統計圖所對應的就是兩個光子之間的二階相干函數 (second-order correlation function)。當入射光為單光子光源時，由於兩個光子不會在同一時間出現，因此兩光子時間差為零的機率為零，即所謂的反成群 (antibunching) 特性。

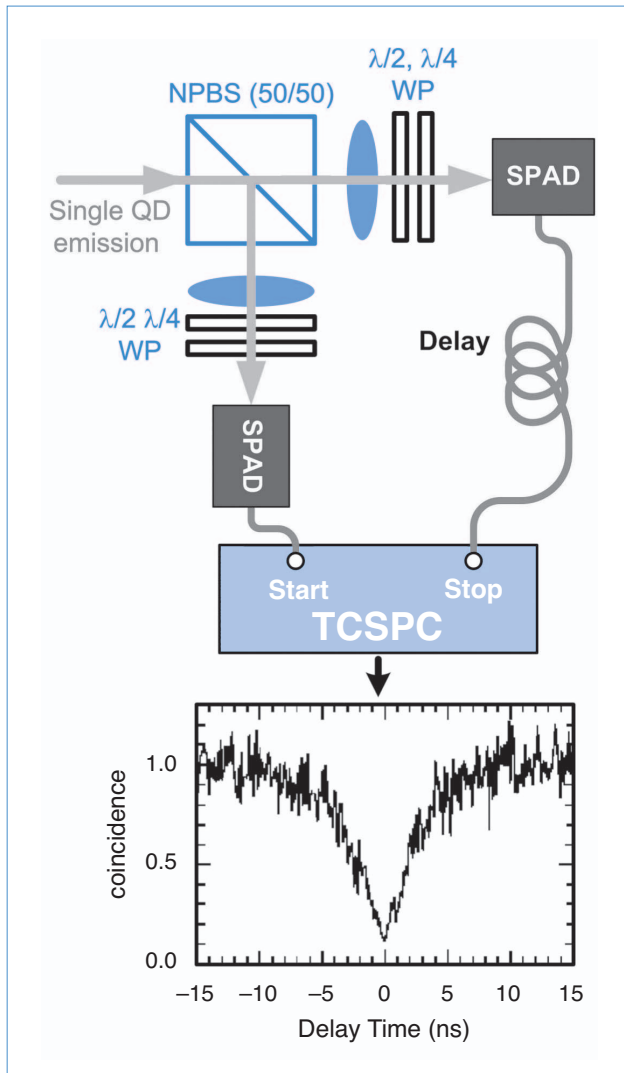


圖 8.HB-T 雙光子干涉儀量測系統。

單光子光源在量子資訊 (quantum information) 領域中扮演相當重要的角色，尤其是量子通訊領域中的量子密碼學 (quantum cryptography)。量子通訊的概念是將資料以光子的量子態來編碼，如光子的極化方向。由於量子力學的原理指出任何一種量測都無法避免干擾並改變原本的量子態，因此在量子通訊中任何竊聽者都不可能取得這些資料而不被發現。然而，如果資料的每一個位元包含兩個以上的光子，則竊聽者就可以利用簡單的分光鏡竊取資料，並留下另一個未受干擾的光子給接收者而不被發現。由此可知，單光子光源在量子通訊中扮演關鍵角色。

過去在製作單光子光源有許多種方式，包括利用單原子或單分子來產生單光子輻射；然而穩定控制單一原子或分子需要相當複雜的技術，以實用的角度而言並不實際。除了原分子系統外，在固態系統中也有許多可以產生單光子的系統，如化合物鑽石中的氮—空缺中心 (nitrogen-vacancy center) 以及半導體量子點等，其共通點均為具有類似原分子能階的系統。相較於原分子系統，固態系統的優點是穩定且容易操控，而其中又以半導體量子點最受重視。主要原因是半導體量子點可與目前發達的 IC 產業及通訊元件整合，同時量子點的發光波長可以依照不統的需求而量身訂做，因此可製作出符合現今光纖通訊系統的單光子光源。

在激發量子點單光子光源的方法上，可分為光激發⁽⁹⁾及電激發⁽¹⁰⁾兩類。光激發單光子光源發展較早，但需要以超短脈衝雷射來激發，以應用的角度而言較不實用。電激發單光子光源是在 2002 年一月由 Toshiba REL 與英國 Cambridge 大學共同合作開發 *p-i-n* 結構之單光子光源⁽¹⁰⁾。由於結構簡便易於應用，受到全球科技界的注意，是目前量子點研究領域中最熱門的研究項目之一。

五、結論

單量子點光譜技術克服了傳統光譜的技術只能偵測群體平均特性的限制，使得半導體量子點許多新穎物理特性不斷的被開發出來。目前半導體量子點已經可以成功的應用到許多傳統的光電元件上，如發光二極體、光偵測器以及量子點雷射。而藉由單量子點偵測技術的提升，量子點的應用領域也逐步由傳統光電元件推展至以單量子點為基礎的量子光電元件。相信透過這些研究，單量子點在量子資訊領域的相關應用將逐漸嶄露頭角。

參考文獻

1. 徐子民, 自聚性量子點, 物理雙月刊, **21** (4), 421 (1999).
2. 張文豪, 徐子民, 半導體量子點新世代的奈米量子元件, 電子月刊, 102, 132 (2004).
3. D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsove, *Quantum Dot Heterostructure*, John Wiley & Son (1999).

4. M. Sugawara, *Self-Assembled InGaAs/GaAs Quantum Dots*, Academic Press (1999).
5. A. Zrenner, *J. Chem. Phys.*, **112**, 7790 (2000).
6. M. Bayer, O. Stern, P. Hawrylak, S. Fafard, and A. Forchel, *Nature*, **405**, 923 (2000).
7. D. Gammon, S. W. Brown, E. S. Snow, T. A. Kennedy, D. S. Katzer, and D. Park, *Science*, **277**, 85 (1997).
8. Y. Arakawa and H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 939 (1982).
9. P. Michler *et al.*, *Nature*, **406**, 968 (2000); P. Michler *et al.*, *Science*, **290**, 2282 (2000).
10. Z. Yuan *et al.*, *Science*, **295**, 102 (2002).
11. T. H. Stievater *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 133603 (2001); H. Kamada *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 24601 (2001); H. Htoon *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 087401 (2002); A. Zrenner *et al.*, *Nature*, **418**, 612 (2002).
12. D. F. Walls and G. J. Milburn, *Quantum Optics*, Berlin: Springer (1994).

-
- 張文豪先生為國立中央大學物理博士，現任國立中央大學物理系博士後研究員。
 - 徐子民先生為美國韋恩州立大學物理博士，現任國立中央大學物理系教授及國立中央大學奈米科技研究中心主任。
 - Wen-Hao Chang received his Ph.D. in physics from National Central University. He is currently a postdoctoral researcher in the Department of Physics at National Central University.
 - Tzu-Min Hsu received his Ph.D. in physics from Wayne State University, USA. He is currently a professor in the Department of Physics at National Central University. He is also the director of the Center for Nano Science and Technology at National Central University.