

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

利用奈米結構和光子晶體研製雷射和光源(3/3) 研究成果報告(完整版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 95-2112-M-002-004-
執行期間：95年08月01日至96年07月31日
執行單位：國立臺灣大學光電工程學研究所

計畫主持人：林清富

計畫參與人員：博士班研究生-兼任助理：蘇益信、李俊育、洪士哲、黃敬舜
碩士班研究生-兼任助理：張維哲、何頤、曾瑋傑、石秉弘、
姜鼎懿、范學實、褚飛宏、林恭安、黃礎霆、張孝慷、蕭傑
予
博士後研究：許遠揚

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 96 年 08 月 07 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

利用奈米結構和光子晶體研製雷射和光源
lasers and light sources based on nano-structures and photonic
crystals

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號： NSC 93-2112-M-002-032

NSC 94-2112-M-002-009

NSC 95-2112-M-002-004

執行期間： 93 年 8 月 1 日至 96 年 7 月 31 日

計畫主持人：林清富

共同主持人：

計畫參與人員：蘇益信、李俊育、洪士哲、張維哲、何頤、
曾瑋傑、石秉弘、姜鼎懿、范學實、褚飛宏、
林恭安、許遠揚、黃礎霆、張孝慷、黃敬舜、
蕭傑予。

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：

中 華 民 國 96 年 7 月 19 日

中文摘要

這個計劃裡的研究有兩個主題，第一部分是以太米粒子製作藍光的電激發光元件，第二部分則是進一步研究以 InAs 量子點為增益材料之光放大器裡的載子動力學。

在藍光電激發光元件的部分，我們使用混有氧化鋅奈米粒子的有機材料(TPD 與 PMMA) 做為電子注入層或是電洞注入層。旋塗在 ITO 玻璃上之後，氧化鋅奈米粒子會因為相分離而集中在有機薄膜表面，我們並以共焦光學顯微鏡，掃描奈米粒子在有機薄膜內的分佈情形，確認奈米粒子的分佈，找出最佳的旋塗條件。最後鍍上鋁電極就會形成'載子注入層—奈米粒子—鋁電極'的發光元件結構。

實驗中我們使用的氧化鋅奈米粒子有 2 種不同的直徑大小。以 90 nm 的氧化鋅奈米粒子所製作的元件有著非常尖銳的 392 nm 發光頻譜，而以 20 nm 的氧化鋅奈米粒子所製作的發光元件，觀察到的發光頻寬卻比較寬，並往長波長的方向延伸到 500 nm。這是由於 20 nm 的氧化鋅奈米粒子其表面有著氧空缺(O-vacancy)，氧空缺的發光頻譜與對應於能隙的發光頻譜重疊使得發光頻寬增大，而 90 nm 的氧化鋅奈米粒子由於有較精純的結構，且無氧空缺的存在，因此可獲的較單純的 392 nm 能隙發光頻譜。

對於 InAs 量子點材料裡的載子動力學，我們把研究焦點放在反競爭效應。

反競爭效應分成兩種，在第一種反競爭效應裡，激發態波長的雷射光會幫助在基態波長的雷射得到更多載子。我們實驗裡所使用的激發態雷射光其波長是 1170nm，基態雷射光的波長則是在 1240nm 到 1265nm 之間。反競爭效應的強度主要受量子點對激發態雷射光的吸收效率影響，因此當量子點內之載子數目減少而更容易吸收激發態的雷射光時，反競爭效應就會增強。

第二種反競爭效應則是當基態波長的雷射光強度增強時，元件在激發態的發光也隨之增強的現象。這一種反競爭效應要有兩道對應於基態發光波長的雷射互相作用才會發生。實驗裡所用的兩道雷射光，一道是元件本身的共振，波長在 1250nm，另一道是由外部共振腔激發的雷射共振，波長由光柵控制。兩道雷射光間的載子競爭僅發生在少部份能同時提供增益給兩道雷射光的量子點，當光柵回授波長與 1250 nm 相差 10nm 以上時，量子化發光波長在 1250 nm 的量子點其均勻加寬之增益頻譜並不涵蓋光柵回授波長，所以這些量子點裡的載子並沒有因為載子競爭而減少。相反的，隨著 1250 nm 雷射的強度減少，這些量子點裡的載子消耗減低，多餘的載子會累積，而使其激發態發光增加。這樣的反競爭效應在外部共振腔的雷射共振波長與元件本身的雷射光波長(1250 nm)相差 15nm 時最為明顯。當這兩道雷射的波長間距減少時，競爭效應會取代反競爭效應，而當兩道雷射波長間距增加時，反競爭效應與競爭效應則都會減弱。

英文摘要

There are two subjects in this project. The first part is blue light emitting devices by nano-particles. The second part is carrier dynamics in optical amplifiers with the InAs QDs.

The structure of the blue light emitting devices has three layers, “carrier injection layer - nano-particle – aluminum electrode”. The substrate is ITO glass. The carrier injection layer is organic materials such as TPD and PMMA mixture. The ZnO nano-particles are initially mixed in these organic materials.. When TPD and PMMA mixture is spin-coated on the ITO glass, the ZnO particles will accumulate at the surface of the organic film. We also use the co-focal microscope to observe the distribution of nano-particles in the organic thin film and search for the best spin-coating condition. Finally aluminum is deposited as the electrode.

Two sizes of ZnO nano-particles are used. With 90 nm ZnO nano-particles, the EL emission spectrum has a sharp peak at 392 nm. If 20 nm ZnO nano-particles are used, the EL emission spectrum is broader and extends to 500 nm wavelength(Green). This is because the 20nm ZnO nano-particles have O-vacancy on the surfaces. The emission of the O-vacancy and the emission of the ZnO bandgap overlaps. On the other hand, the 90 nm ZnO nano-particle has less defects and the emission is mainly contributed by the band-gap.

The research on the carrier dynamics in the InAs QD material is focused on anti-competition effects.

There are two types of anti-competition behaviors. In the first type, the laser corresponding to the excited-state emission wavelength assists the laser corresponding to the ground-state emission wavelength to gain more carriers. In our experiment, the excited-state laser emission is at 1170 nm. The ground-state laser emission is between 1240 nm to 1265 nm. This effect is mainly affected by the absorption of the 1170 nm photons by QDs. When the carrier population in the QDs decreases, the QDs can absorb more 1170 nm photons and the anti-competition effect is more obvious.

In the second type anti-competition effect, the emission of the excited states increases when the emission of the ground-state laser increases. This can occur only when there are two ground-state lasers interacting with each other. In the experimental setup, the laser diode can oscillate by itself at 1250 nm. Another ground-state laser is induced by the grating feedback. The carrier competition between the two lasers occurs only on a part of QDs that provide gain to the two lasers simultaneously. When the grating feedback wavelength differs from 1250 nm by more than 10 nm, the QDs with 1250 nm transition wavelength do not provide gain to the laser induced by the grating feedback. Thus, the carriers in these QDs do not decrease due to the competition from the grating induced laser oscillation. Instead, the stimulated recombination rate in these QDs decreases, when the 1250 nm laser intensity decreases due to carrier competition. Extra carriers will accumulate in these 1250 nm QDs and the excited-state emissions of these QDs increase. This effect is most obvious when the grating feedback wavelength differs from 1250 nm by 15nm. When the grating feedback wavelength shifts closer to 1250 nm, this effect is compensated by the competition effect. When the grating feedback wavelength shifts away from 1250 nm, this effect also decreases.

關鍵詞

nano-particle; ZnO; blue light emitting device; InAs quantum dot;
anti-competition

奈米粒子;氧化鋅;藍光發光元件;InAs 量子點;反競爭效應

目 錄

中文摘要·····	I
英文摘要·····	II
關鍵辭·····	III
一 前言與研究目的·····	1
二 文獻探討·····	2
三 研究方法·····	2
四 結果與討論·····	5
五 計畫結果自評·····	17
六、參考資料·····	17

一、前言與研究目的

由於奈米粒子和量子點之量子化能階的特性，它們僅需少量的載子注入即可以有光學增益，因此具有做為發光光源的潛力。然而因為其體積小、表面積高，奈米粒子和量子點的性質容易受到其所存在的環境和製作的流程所影響。在這個計劃裡，我們的研究主題分成兩個部份，第一部份是以奈米粒子製作藍光的電激發光元件，第二部分則是進一步研究以 InAs 量子點為增益材料之光放大器裡的載子動力學。

在藍光電激發光元件的部分，我們使用有機材料做為電子注入層或是電洞注入層，以低成本之旋塗 (spin coating) 方式製作基本的元件結構 (載子電子注入層—奈米粒子—鋁電極)。在奈米粒子的選擇我們是以氧化鋅奈米粒子 (ZnO nanoparticle) 作為藍光的發光材料。因為氧化鋅半導體是個直接能隙的材料 (3.3 eV) 並有很高的束縛能 (binding energy) (60 meV)，因此是一個非常穩定的 UV-藍光材料，有廣泛應用在光電元件上的潛力 [1-3]。本實驗室以有旋轉塗佈的方式搭配相分離 (phase segregation) 的技巧製作氧化鋅電激發光元件，完成了發光波長於氧化鋅能隙 (3.3 eV) 的電激發光元件。在實驗中我們使用的氧化鋅奈米粒子有 2 種不同的直徑大小，分別是 20 nm 與 90 nm。以 90 nm 的氧化鋅奈米粒子所製作的元件有著非常尖銳的 392 nm 發光頻譜，而以 20 nm 的氧化鋅奈米粒子所製作的發光元件，觀察到的發光頻寬卻比較寬，並往長波長的方向延伸到 500 nm。這是由於 20 nm 的氧化鋅奈米粒子其表面有著氧空缺 (O-vacancy)，氧空缺的發光頻譜與對應於能隙的發光頻譜重疊使得發光頻寬增大，而 90 nm 的氧化鋅奈米粒子由於有較精純的結構，且無氧空缺的存在，因此可獲的較單純的 392 nm 能隙發光頻譜。最後我們以共焦 (confocal) 光學顯微鏡，掃描元件表面及縱深結構，發現在旋塗的 ZnO-organic 複合薄膜裡，氧化鋅奈米粒子會累積在薄膜的上方，這是相分離的現象。我們認為相分離是元件發光效能的關鍵，當相分離的效果越明顯，氧化鋅奈米粒子越往薄膜表面累積，使得薄膜表面氧化鋅奈米粒子覆蓋率增加，會減少元件漏電流的產生，並且使得電子電洞對在氧化鋅奈米粒子的再結合 (recombination) 機率增加，因此能提高元件的發光效能。

對於 InAs 量子點材料裡的載子動力學，我們把研究焦點放在反競爭效應。因為以自組裝方式 (self assembled) 成長的 InAs 量子點層是一個非均勻加寬 (inhomogeneous broadening) 的材料，不同波長的雷射光會由不同大小的量子點提供增益，載子不容易在量子點之間移動使得各個波長雷射光之間的競爭減弱，所以在量子點元件裡可以看到許多以前被載子競爭效應所掩蓋的現象。

反競爭效應分成兩種，在第一種反競爭效應裡，激發態波長的雷射光會幫助在基態波長的雷射得到更多載子。我們實驗裡所使用的激發態雷射光其波長是 1170nm，基態雷射光的波長則是在 1240nm 到 1265nm 之間。量子點元件裡反競爭效應最明顯的時候，是基態雷射光在 1245nm 到 1250nm 之間以及在 1260nm 時。此外，量子點元件裡測量到的反競爭效應其強度主要受量子點對激發態雷射光的吸收效率影響，因此當基態波長雷射共振腔的損耗減少，使得量子點內之載子數目減少而更容易吸收激發態的雷射光時，反競爭效應就會增強。

雖然量子井雷射裡也可以看到類似的反競爭效應，但是因為元件裡量子化能階分佈的不同，量子井雷射裡的反競爭效應與量子點雷射裡的反競爭效應有不同的特性。譬如，量子井雷射裡的反競爭效應隨著兩道雷射光波長の間距增加而加強。另外，量子井元件裡反競爭效應的強度是受元件裡可用載子數目的影響，當元件內的可用載子數目減少時，競爭效應就會顯現而使得反競爭效應就會減弱，而當元件內的可用載子數目增加時，競爭效應就會消失而使得反競爭效應就會顯現。這些現象都與量子點元件裡觀察到的反競爭效應不同。

第二種反競爭效應則是當基態波長的雷射光強度增強時，元件在激發態的發光也隨之增強的現象。在這個實驗裡有兩道對應於量子點基態發光波長的雷射，一道是元件本身的共振，波長在 1250nm，另一道是由外部共振腔激發的雷射，其波長受光柵控制。雖然外部共振腔引起的雷射會與元件本身在 1250nm 的雷射輸出競爭載子，因此元件本身在 1250nm 的雷射輸出會減弱，但其實載子競爭僅發生在一部份的量子點。譬如當外部共振腔引起的雷射波長是在 1235 nm 時，量子化發光波長在 1250 nm 的量子點其均勻加寬之增益頻譜並不涵蓋 1235 nm，所以這些量子點裡的載子並沒有因為載子競爭而減少。相反的，隨著 1250 nm 雷射的強度減少，這些量子點裡的載子消耗減低，多餘的載子會累積，而使其激發態發光增加。這樣的反競爭效應在外部共振腔的雷射共振波長與元件本身的雷射光波長(1250 nm)相差 15nm 時最為明顯。當這兩道雷射的波長間距減少時，競爭效應會取代反競爭效應，而當兩道雷射波長間距增加時，反競爭效應與競爭效應則都會減弱。

二、文獻探討

目前氧化鋅的發展多以光激發光(photoluminescence)居多[4-9]，因為對於氧化鋅的電激發光元件的發展還面臨了很多的挑戰[10, 12, 13]，這包括昂貴的製程設備、氧化鋅製作品質的好壞、材料搭配的選擇…等。

最近出現了以長晶的方式製作奈米氧化鋅的電激發光元件，於 2004 年 Won Il Park 等人[12]，將 n-ZnO 奈米柱量子結構長在 p-GaN 上，而得到了 p-n 異質界面(heterojunction)的 EL 發光元件，但其長晶製程麻煩且昂貴，在 2005 年 R. Könenkamp 等人[13]也發表了以電鍍沉積(electrodeposited)的方式將 ZnO 奈米柱長在 SnO₂ 上，再結合有機電洞傳輸材料 PEDOT 製成氧化鋅的電激發光元件，到了 2006 年 J. D. Ye 等人[11]也發表了將氧化鋅以長晶的方式製作在 p-type 矽晶圓上，製作發光元件，不過其製程較為複雜，以上的研究都是集中在 ZnO 奈米柱或 ZnO 磊晶上，而我們以更簡便的旋塗方法(spin-coating)，以氧化鋅奈米粒子製作奈米氧化鋅電激發光元件。

因為量子點材料特殊的能帶結構，它被認為可以進一步提升半導體雷射的各項表現，譬如低透明電流(transparency current)，高微分增益(differential gain) 以及低線寬增加常數(linewidth-enhancement factor)等等[14][15]。然而，實際量子點雷射的特性與大家一開始的預期並不完全相同，其中一個問題是在材料的製造上，因為是以自組裝方式成長的量子點，每一個量子點的尺寸不會完全相同，所以單一元件裡每一個量子點的量子化發光波長並不完全相同，其分佈的範圍可以到 20meV(25 nm)以上[16]，這稱作非均勻加寬。載子的分佈分散，造成量子點材料的增益下降，工作電流提高。不過，非均勻加寬也帶給量子點材料一個其他材料所沒有的優點，藉由改變量子點的尺寸分佈，量子點材料的增益頻寬可被輕易改變[17]，這比混用多種有不同發光波長的量子井容易的多[18]。

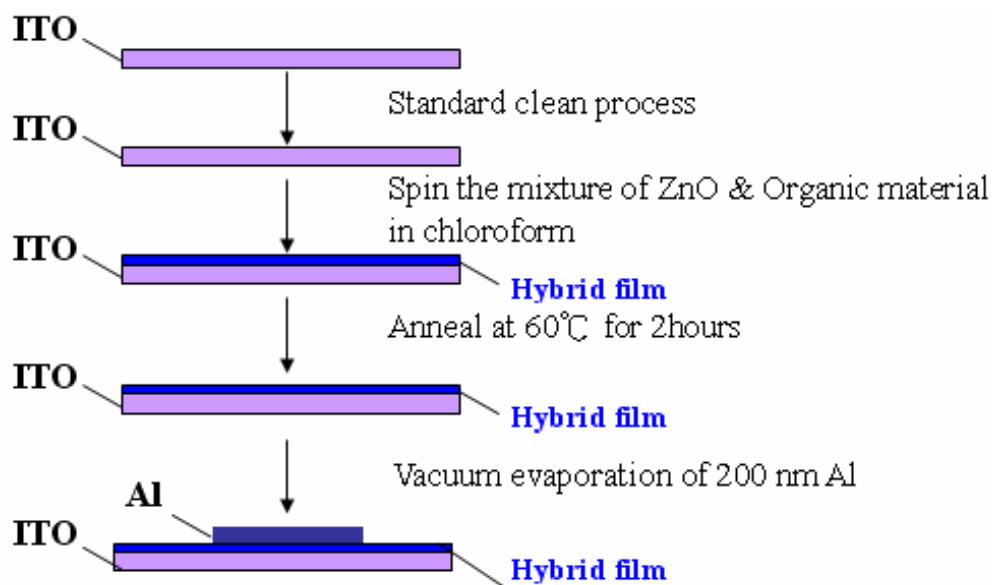
在這樣的量子點元件裡，因為不同的量子點在空間上是獨立的，因此載子不容易在量子點之間移動，這使得使用量子點作為增益介質的寬頻光放大器，可以到較少的通道間信號干擾(cross talk)。

三、研究方法

藍光發光元件的製作方面：

我們利用相分離的技術[19]將氧化鋅奈米粒子搭配有機材料 poly (methyl methacrylate) : (PMMA)與 N,N'-diphenyl-N,N'-bis (3-methylphenyl) - 1, 1'- biphenyl - 4, 4' - diamine : (TPD)製成分層結構，製作程序如圖一，首先將 ITO 玻璃事先以去離子水，丙酮，

異丙醇清洗及清除 ITO 表面殘餘的有機物，再將氧化鋅奈米粒子與 TPD、PMMA 以適當的比例溶於氯仿(chloroform)或將氧化鋅奈米粒先溶於 Toluene，TPD 與 PMMA 溶於氯仿然後再將兩種溶液混合，我們所利用的是氧化鋅奈米粒子與 TPD 及 PMMA 對有機溶液的溶解度不同，在旋轉塗佈時會產生相分離的現象，使得大多數的氧化鋅奈米粒子均勻分布在薄膜上層，以增加電子電洞對在氧化鋅奈米粒子結合的機會，其濃度範圍從 0.7 wt%到 1.2 wt%，而所使用的 PMMA 分子量為 120000，TPD 分子量為 516，以上 2 者均購自於 Aldrich，之後再以 spin 的方式塗佈在 ITO 玻璃上，轉速為 4000 rpm，時間為 80sec，薄膜厚度約為 1.5~2 μm ，接著再以 60 $^{\circ}\text{C}$ ，2 h 於低溫環境下的條件進行退火，最後再將電極 Al 蒸鍍上去，蒸鍍條件在大約 10-6torr 的環境下進行，蒸鍍速率為 10 $\text{\AA}/\text{s}$ ，發光面積為 0.7 cm^2 。



圖一. 藍光發光元件製作流程

在反競爭效應的實驗方面：

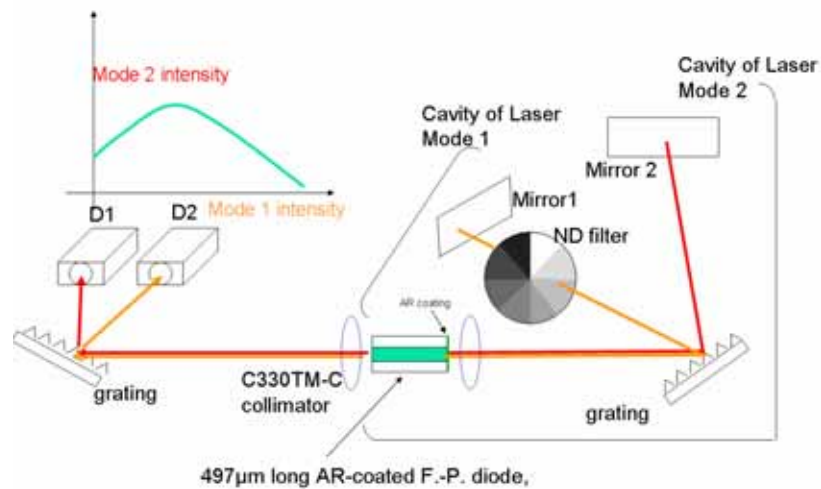
在第一種反競爭效應的實驗裡，我們利用 InAs 量子點增益元件架設雙波長的外共振腔雷射，表一為這個量子點元件的磊晶結構，元件的主動層裡總共有十層的 InAs 量子點，但為了增加非均勻加寬 (inhomogeneous broadening) 的效果以及增加元件的增益頻寬，其中五層 InAs 量子點的發光波長被設計在 1.24 μm ，其餘五層的發光波長則設計在 1.28 μm ，兩種量子點層在元件裡以交錯的方式排列，以使載子平均的分佈。

我們以這樣的磊晶片製作量子點的邊射型半導體雷射，所完成的 Fabry-Perot 雷射元件其波導長度為 497 μm ，這個長度的元件，不需外加共振腔即會產生雷射共振，雷射臨界電流是 18.1 mA，雷射的波長是 1250 nm。為了避免雷射自己產生的共振影響實驗結果，我們在元件的其中一個鏡面鍍上抗反射鍍膜，鍍膜的材料是單層的 SiO_2 ，厚 208 nm，鍍膜後這個元件的臨界電流提高到 62.2 mA，雷射的波長是 1182 nm，對應於激發態的發光波長。

表一 量子點元件的磊晶結構

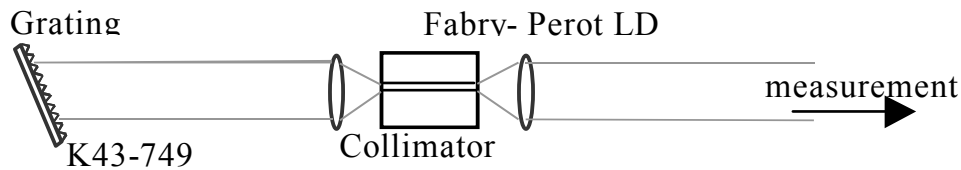
Material	Repeat	x	Thick (nm)	Doping	Type
GaAs			100	5e19	P
Al _x Ga _{1-x} As		0.35 ~0	20	3e18	P
Al _x Ga _{1-x} As		0.35	700	1e18	P
Al _x Ga _{1-x} As		0.35	500	5e17	P
GaAs	x5		35		U/D
In _x Ga _{1-x} As		0.15	5		U/D
InAs QD, 1.24um			0.7		U/D
GaAs			35		U/D
In _x Ga _{1-x} As		0.15	5		U/D
InAs QD, 1.28um			0.8		U/D
GaAs			35		U/D
Al _x Ga _{1-x} As		0.35	500	5e17	N
Al _x Ga _{1-x} As		0.35	1000	1e18	N
Al _x Ga _{1-x} As		0~ 0.35	20	3e18	N
GaAs			500	3e18	N
Substrate	N+ 3inch	GaAs			

我們用所完成的Fabry-Perot元件架設如圖二之外共振腔雙波長雷射，圖中右側是元件有做抗反射鍍膜的一側，在這一側是外部共振腔的光路，光路中以一個光柵分離不同波長的光，在光柵之後是兩面金屬鏡，其中一面金屬鏡把基態發光沿原路反射回元件裡，形成共振腔，共振的波長在1.25 μm附近(基態雷射波長)，另一面金屬鏡把激發態的發光沿原路反射回元件裡，形成第二個共振腔，共振的波長在1.17 μm附近(激發態雷射波長)。在激發態雷射的共振腔裡，我們插入一片可調的衰減片，用來控制激發態雷射共振腔的損耗，進而控制激發態雷射的輸出強度，並觀察激發態雷射光對基態雷射輸出強度的影響。圖中左側則是用來同時觀察兩道雷射光輸出功率的光路，以光柵將基態的雷射光以及激發態的雷射光分離，並用兩個直徑5mm的InGaAs感光二極體同時計錄其輸出功率。



圖二 量子點雙波長雷射的共振腔結構，以及第一種反競爭效應的量測方式。

第二種反競爭效應則是在圖三的波長可調式雷射架構裡觀察到。這個波長可調的外共振腔雷射裡所使用的量子點元件，是與前一個實驗是相同的，但元件並沒有鍍上抗反射鍍膜，所以這一顆元件不需要外加共振腔就可以產生雷射共振，雷射的臨界電流是 18.1 mA，雷射自己共振時的輸出波長是在 1250 nm。圖三中左側是外部回授的光路，僅使用一個光柵把要回授的光反射回波導，以在所要的波長產生雷射光。圖三中右側則是雷射的輸出，被用來測量輸出頻譜以及輸出功率。

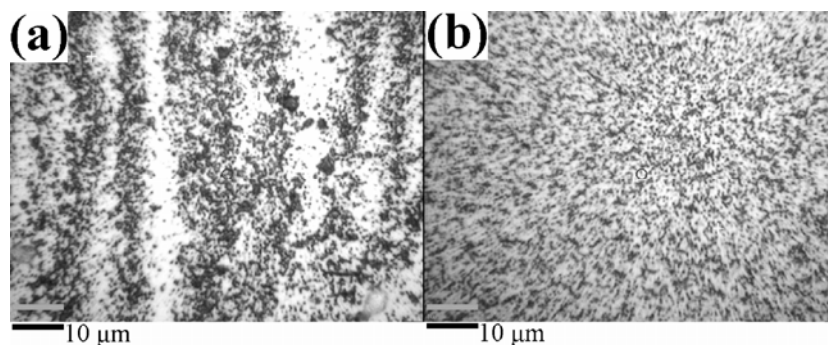


圖三 觀察第二種反競爭效應所用的外共振腔雷射

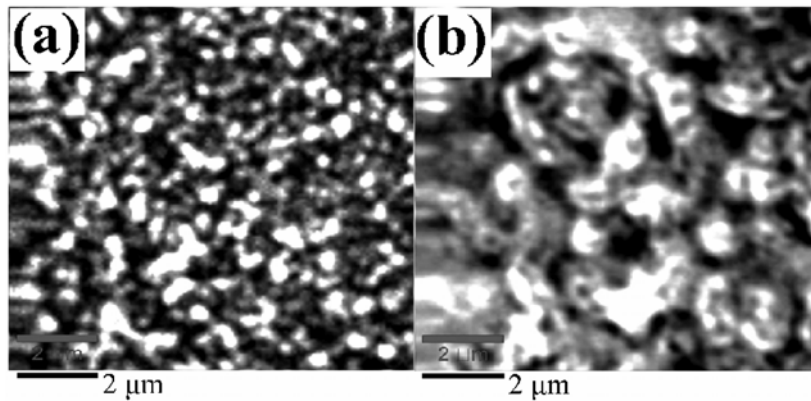
四、結果與討論

藍光發光元件的製作結果:

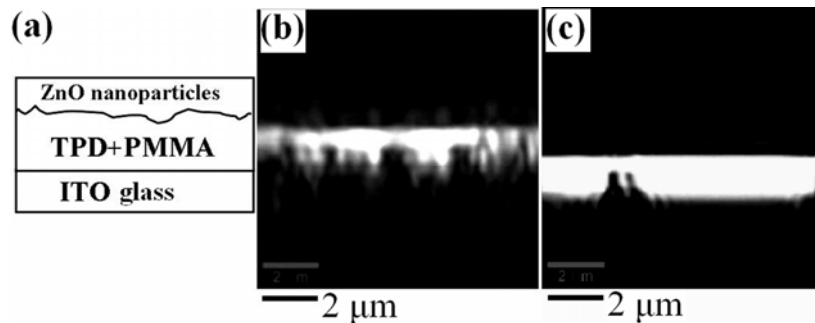
在元件的製作上我們以旋轉塗佈的方式進行，首先我們以適當的參數將氧化鋅奈米粒子與 TPD、PMMA 溶於氯仿再旋轉塗佈於 ITO 玻璃上製作薄膜，其中 PMMA 是為了增加薄膜的成膜性[20]，結果如圖四(a)所示(100x 光學顯微鏡影像)，可看到氧化鋅奈米粒子會聚集成一條條的島狀結構，使得氧化鋅奈米粒子分佈不均，因此我們再修正製作參數，將溶液換成氯仿與甲苯的混合物，這是為了要讓氧化鋅奈米粒子與 PMMA:TPD 在溶液的溶解度差異更明顯，所製作的薄膜如圖四 b 所示(100x 光學顯微鏡影像)，可觀察到氧化鋅奈米粒子的分佈非常均勻，為了比較不同參數對相分離變化，我們以共焦顯微鏡做進一步深入的觀察，我們將圖四(b)的薄膜，分別於薄膜表面及表面下 1000 nm 處以共焦顯微鏡做 x-y 平面的掃描，如圖五(a)(表面)與五(b)(表面下 1000 nm)，我們可明顯觀察到氧化鋅奈米粒子大量集中在薄膜的上層，我們所推測的薄膜分佈如圖六(a)所示，氧化鋅奈米粒子與 PMMA:TPD 分離為二層結構，之後我們再以共焦顯微鏡對此薄膜進行剖面觀察，如圖六(b)所示，這與我們所推測的完全吻合，大部分的氧化鋅奈米粒子分佈於薄膜上層與 PMMA:TPD 分離，不過要達到上述相分離的條件並不容易，這必須選擇適當的氧化鋅奈米粒子與 TPD、PMMA 之間的相對比例、適當溶液的重量百分濃度、溶液選擇、旋轉塗佈速度...等，才能達到相分離的效果，如圖六(c)所示如果參數不適當氧化鋅奈米粒子與 PMMA:TPD 將不會分離，氧化鋅奈米粒子會聚集成塊狀結構。



圖四. (a)100x 光學顯微鏡影像，以氯仿做為溶液的氧化鋅奈米粒子/有機材料複合薄膜;
(b)100x 光學顯微鏡影像，以氯仿+甲苯做為溶液的氧化鋅奈米粒子/有機材料複合薄膜



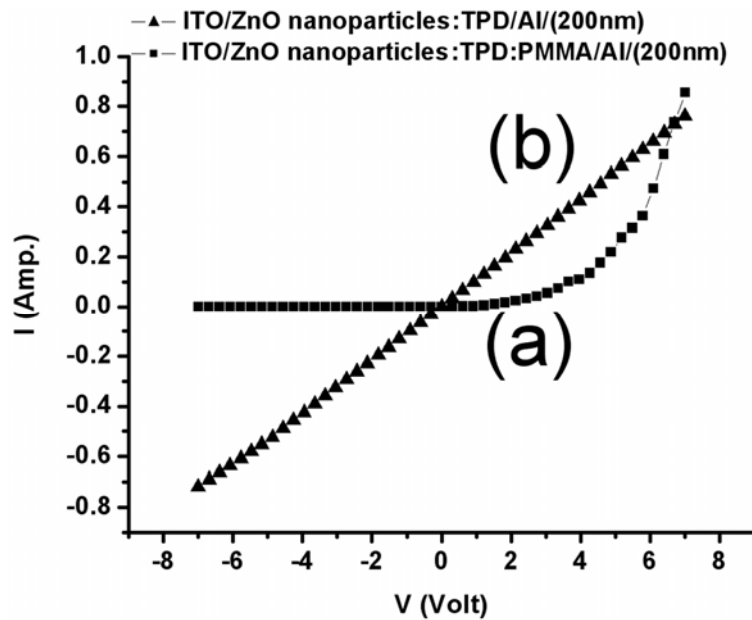
圖五. (a)共焦顯微鏡 x-y 平面影像，氧化鋅奈米粒子/有機材料複合薄膜之表面; (b)共焦顯微鏡 x-y 平面影像，氧化鋅奈米粒子/有機材料複合薄膜表面下 1000nm



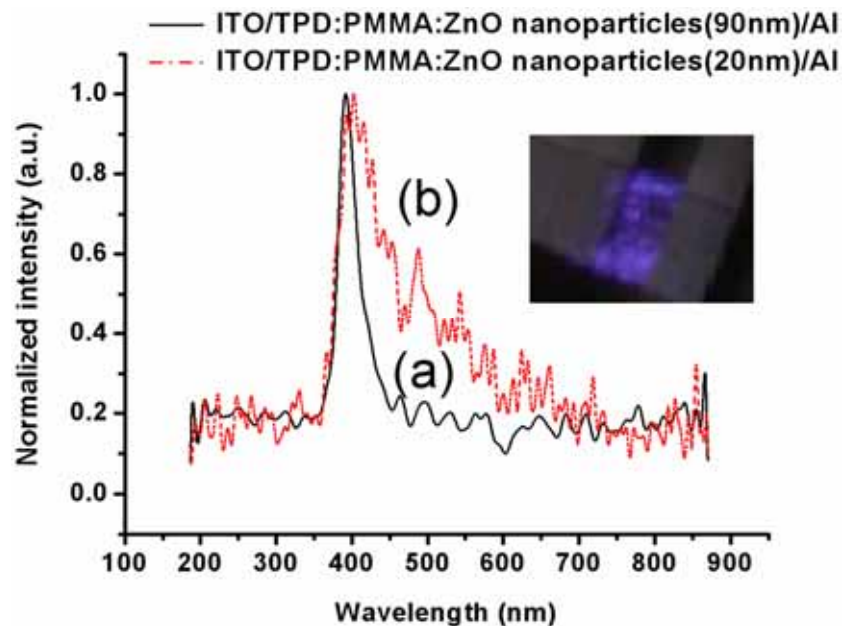
圖六. (a)氧化鋅奈米粒子/有機材料複合薄膜之結構圖; (b)共焦顯微鏡剖面影像，有相分離的氧化鋅奈米粒子/有機材料複合薄膜; (c)共焦顯微鏡剖面影像，沒有相分離的氧化鋅奈米粒子/有機材料複合薄膜

圖七為元件的電流對電壓圖，當該元件為相分離的薄膜時，其電流電壓行為為曲線 a，其驅動電壓約在 5 伏特，若是沒有相分離的元件其表現為曲線(b)，完全沒有整流特性，因此相分離對於元件的電流對電壓特性非常的重要。

圖八為元件的電激發光頻譜，以 90 nm 的氧化鋅奈米粒子製作的發光元件，可看到其電激發光頻譜在 392 nm 的位置有著非常陡峭的波峰，半高寬約為 35 nm 這是由於氧化鋅奈米粒子沒有表面氧空缺的影響，因此所獲的波長即是對應氧化鋅的能隙(3.3 eV)，同樣的此相分離參數也可應用於不同大小的氧化鋅奈米粒子，我們以 20 nm 的氧化鋅奈米粒子製作發光元件，其有著較寬的發光頻譜，發光範圍幾乎含蓋整個可見光範圍，這是由於 20 nm 的氧化鋅奈米粒子由於其表面積對體積比較大，使得表面效應增加，因此造成氧化鋅奈米粒子表面氧空缺大幅增加，因此藉著不同大小的氧化鋅奈米粒子我們所得到的電激發光頻譜也明顯的不同，其中插圖為 90 nm 的氧化鋅奈米粒子發光元件的電激發光照片。



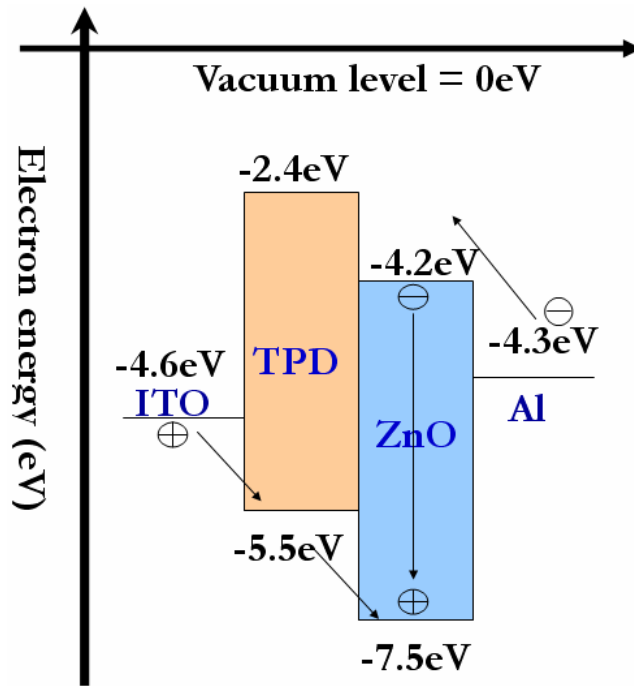
圖七. 氧化鋅電激發光元件之 I-V 曲線



圖八. 氧化鋅電激發光元件之發光頻譜

在實驗中我們所使用的材料有電洞傳輸層 TPD，不過 TPD 並未參與發光的貢獻，元件發光原理如圖九所示，其中 TPD 是單純的電洞傳輸角色[16]，當電洞由 ITO 注入 TPD 的 HOMO(highest occupied of molecular orbital)再傳遞至氧化鋅奈米粒子，而電子由陰極 Al 注入氧化鋅的 LUMO(lowest unoccupied of molecular orbital)，最後電子電洞對在氧化鋅奈米粒子結合而形成 exciton，因此對於 ITO/PMMA:TPD:ZnO/Al 發光元件，所獲的的頻譜是完全對應於氧化鋅奈米粒子。

值得一提的是我們所製作的氧化鋅奈米粒子的電激發光元件與以往用氧化鋅奈米線所做的電激發光元件很大的不同是，我們的氧化鋅奈米粒子的電激發光元件所獲得的電激發光頻譜幾乎是對應於氧化鋅的能隙(392 nm)，不像以往氧化鋅奈米線的電激發光元件會有以長波長為主的頻譜[10-13]。

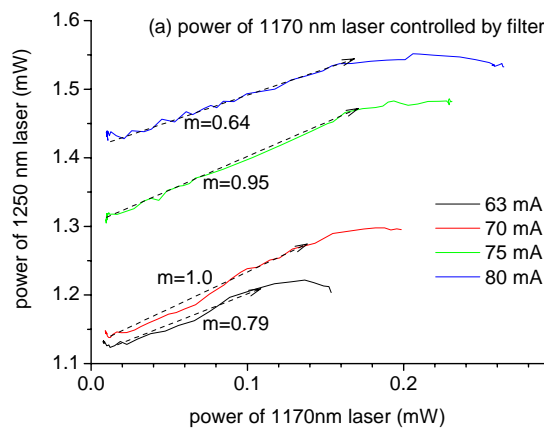


圖九. 氧化鋅奈米粒子/有機材料複合薄膜之發光元件能階圖

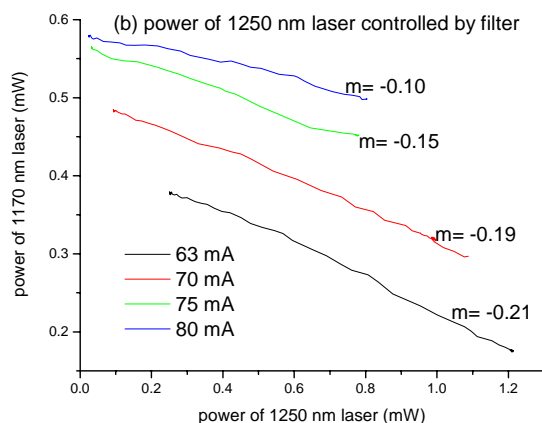
第一種反競爭效應的實驗結果與討論:

我們把圖二這個外共振腔雙波長雷射的其中一個共振腔調整在 1170 nm，對應於激發態的發光波長，另一個共振腔調整在 1250 nm，對應於基態的發光波長，以可調式衰減片調變 1170 nm 雷射共振腔的損耗，來改變 1170 nm 雷射光的輸出強度，然後同時計錄兩道雷射光的強度變化，得到如圖十(a)的結果。從圖十(a)我們可以看到，隨著 1170 nm 雷射強度的增加，1250 nm 雷射的強度也跟著增加。也就是說，當 1170 nm 雷射光消耗掉更多載子時，1250 nm 雷射也得到更多的載子，這是個不平常的現象，因為在注入電流固定的情況下，可用之載子是不會變多的，有人多用，有人就有會少得。

反競爭現象僅發生在激發態的雷射強度被調變時，如果是可以調式衰減片調變基態雷射光(1250 nm)的輸出強度，則只會看到一般常發生的競爭現象，譬如圖十(b)，隨著 1250 nm 雷射強度的增加，1170 nm 雷射的強度隨之下降，也就是說，當 1250 nm 雷射光消耗掉更多載子時，1170 nm 雷射可以得到載子減少。



(a)



(b)

圖十 量子點雙波長雷射在 63 mA 到 80 mA 之間的競爭以及反競爭曲線，基態雷射波長 1250 nm，激發態雷射波長 1170 nm。(a)以衰減片調變激發態雷射強度。(b)以衰減片調變基態雷射強度。

這個反常現象的成因，可以由下面的理論解釋。因為元件裡每一個量子點的大小不盡相同，所以量子點的量子化發光波長並不相同，單一元件裡每一個量子點的量子化態所對應的光子能量其涵蓋的範圍可以到 20 meV(25 nm)以上，這稱作非均勻加寬。然而，單一量子點所貢獻的增益頻譜其均勻加寬(homogeneous broadening)則是在 7 meV 到 16 meV(8 nm 到 20 nm)之間，比非均勻加寬所涵蓋的範圍小的多。在另一方面，波長可調雷射藉由有波長選擇性的外加共振腔來控制輸出頻譜，以此所產生的基態雷射共振通常只涵蓋 1 到 3 個 Fabry-Perot 模態(波長範圍小於 3 nm)，所以並不是元件內所有量子點的基態載子都會與同一道雷射作用而變成雷射光，而是僅當量子點的量子化躍遷波長與基態雷射光的波長差異小於增益頻譜的均勻加寬大小時，在量子點裡的載子才会有受激復合，變成雷射輸出，在其他量子點裡的載子則不被基態波長的雷射光所影響。

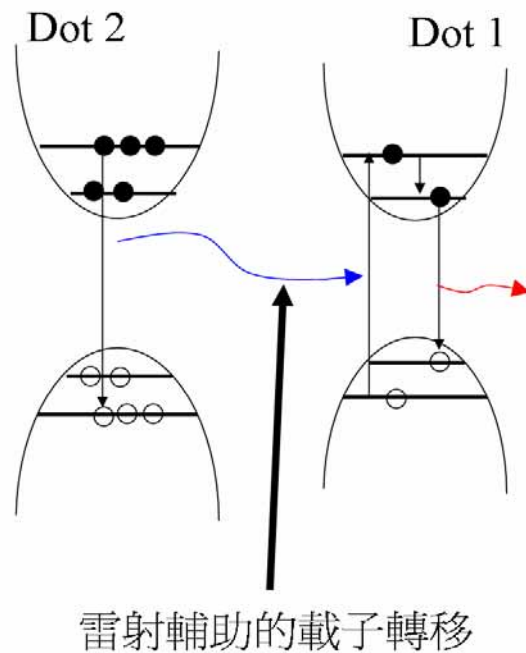
圖十一畫出了這兩種量子點裡的載子分佈情形，Dot1 是那些能夠與基態的雷射光作用的量子點，因為其基態的載子復合產生雷射光(圖十一的紅色箭頭)，所以基態的載子數目較少，基態的載子復合以後激發態的載子就可以落到基態的空態裡，所以激發態的載子數目也會減少。這樣的量子點，其激發態的載子數目低於透明水平(transparency level)，所以會吸收其他量子點的激發態所發出的光子。

圖十一的 Dot2 則是那些不與基態雷射光作用的量子點，沒有雷射光消耗其基態的載子，所以其基態能階會被載子填滿，同時激發態的載子數目也較多。雖然載子在 Dot1 與 Dot2 這兩種量子點內的數目差異頗大，載子並不會很快的從一種量子點移動到另一種量子點並且達成平衡，這是因為所有的量子點在空間上都是分離的，載子要在量子點之間遷移，必須先脫離其原先所在的量子點，然後移動到下一個量子點的位置，最後再被下一個量子點捕捉，這個過程需要耗費能量以克服量子點對載子的侷限，並要耗費時間，所以這種不均衡的載子分佈會一直保持著，元件中總有些量子點其激發態有載子佔據，並且可以提供增益給波長與其激發態量子化躍遷波長相近的雷射光。

因為有 Dot2 這種能在激發態提供增益的量子點，我們才能在較低的注入電流下利用外部共振腔的回饋，在激發態的波長範圍激發另一道雷射光(圖十一的藍色箭頭)，這一道雷射光會從 Dot2 這一類量子點的激發態得到增益，卻又被 Dot1 這一類量子點的激發態吸收。從元件的觀點來看，則是電子電洞對從 Dot2 這一類量子點的激發態消失，然後出現在 Dot1 這一類量子點的激發態，也就是載子從 Dot2 這一類的量子點轉移到 Dot1 這一類的量子點，所以又稱做由雷射輔助的載子轉移。這些出現在 Dot1 這一類量子點激發態的載子最終會落到基態，並增強基態波長的雷射輸出功率，形成反競爭現象。

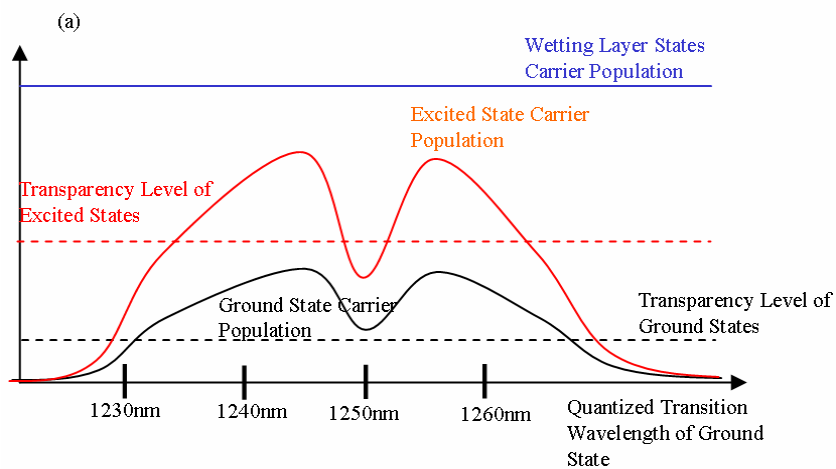
這個理論同時可以解釋當以可調式衰減器調變基態雷射的輸出強度時，只能看到如圖

十(b)競爭效應。在這些能夠提供增益給激發態雷射的量子點裡(Dot 2)，其基態是被載子充滿的，所以只能提供增益給在基態波長(1250 nm)的雷射輸出，而不會吸收在基態波長(1250 nm)的雷射。當基態波長(1250 nm)的雷射輸出增強時，在 Dot1 與 Dot 2 這兩類量子點裡的基態載子只可能會被消耗，所以在激發態的載子數目也會減少，結果提供給激發態雷射的增益就會減少，形成競爭效應。

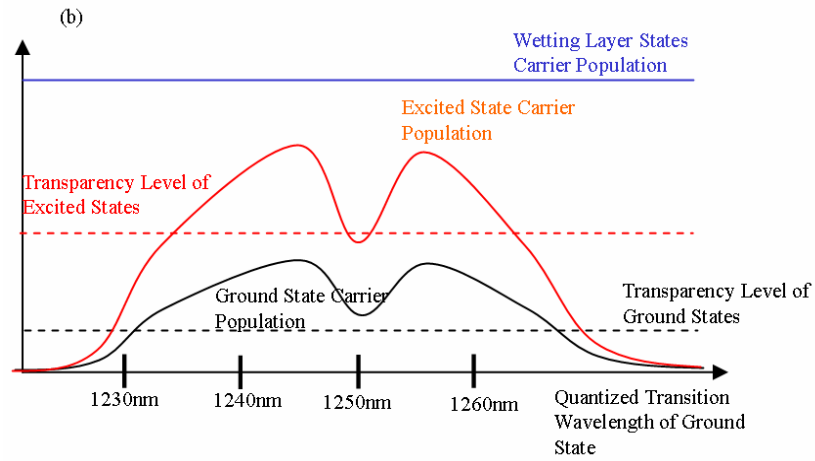


圖十一 第一種反競爭效應的發生機制

從圖十(a)中還可以看到，反競爭曲線的斜率隨著注入電流增加而減小，這可以用 Dot1 這一類的量子點吸收 1170 nm 雷射光的效率改變來解釋。圖十二(a) 與圖十二(b)是當元件內只有 1250 nm 雷射，沒有 1170 nm 雷射時的基態載子分佈以及激發態載子分佈，圖十二(a) 是注入電流較小的情況，圖十二(b)則是注入電流較大的情況。當注入電流較大時，基態量子化發光波長在 1250 nm 的量子點裡面的激發態載子會增多，所以量子點的激發態就不會吸收光子，使得反競爭效應減少。而當注入電流較小時，1250 nm 量子點裡面的激發態載子則會減少，所以量子點的激發態就更容易吸收光子，使得反競爭效應加強。



(a)



(b)

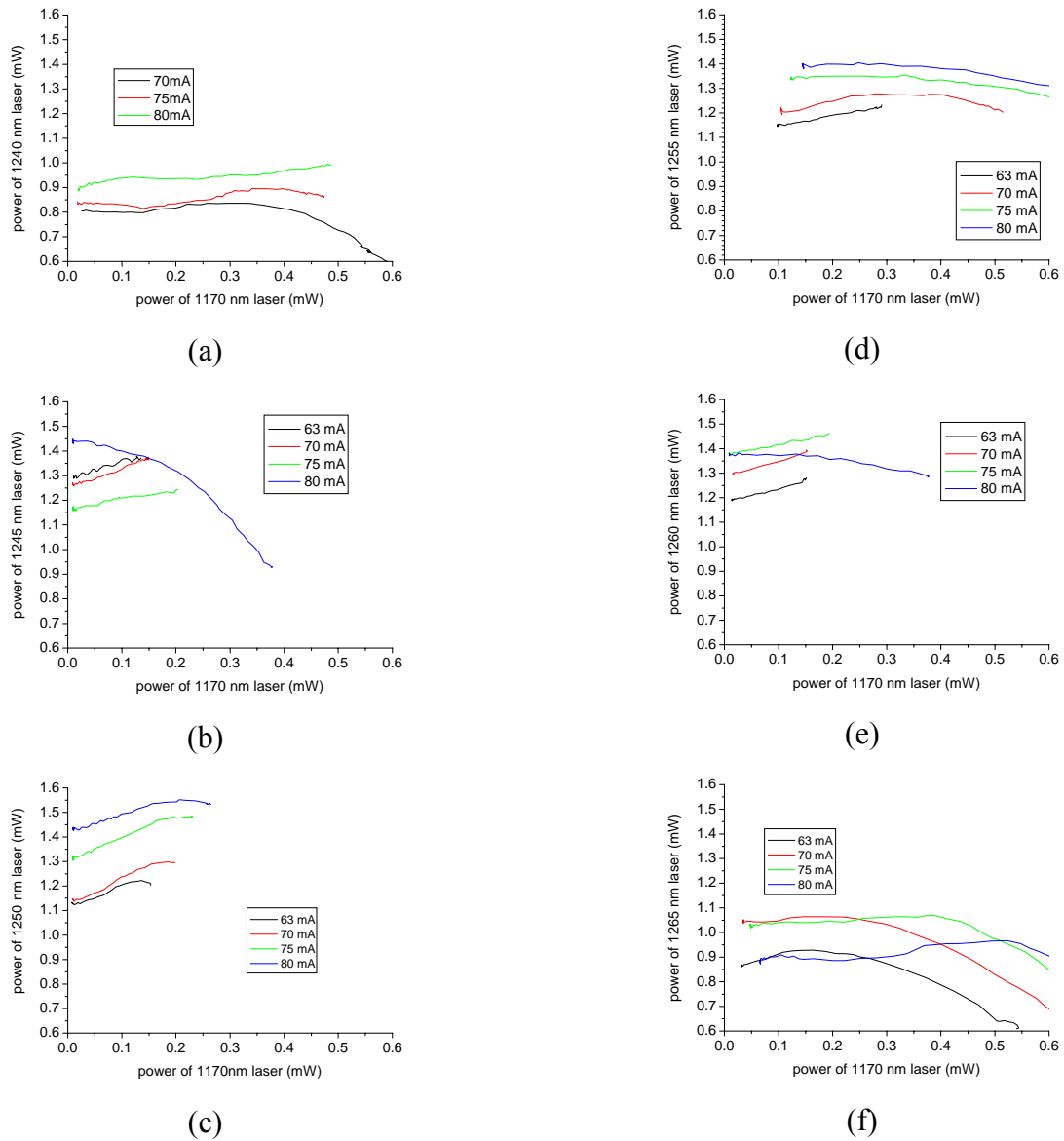
圖十二當元件內只有 1250 nm 雷射，沒有 1170 nm 雷射時的基態載子分佈以及激發態載子分佈，隨電流的變化。圖 2.14(a) 是注入電流較小的情況，圖 2.14(b)則是注入電流較大的情況。

圖十三(a) 至圖十三(f)是激發態雷射波長固定在 1170 nm，而基態雷射波長在 1240 nm 到 1265 nm 之間，反競爭曲線隨基態雷射光波長變化的情形。反競爭效應比較明顯的波長範圍有兩個，一個是基態雷射的波長鄰近 1245 nm 至 1250 nm 之間(圖十三(b) 與圖十三(c))，另一個是基態雷射的波長在 1260 nm 附近(圖十三(e))。1255 nm 基態雷射波長介於這兩個區域之間，但是其反競爭效應卻比前面這兩個區域的弱(圖十三(d))。另外在整個基態雷射波長可調範圍的兩側，也是幾乎觀察不到反競爭效應(圖十三(a) 與圖十三(f))。

這個現象同樣可以量子點的不均勻加寬解釋。假設激發態量子化發光波長為 1170 nm 的量子點其對應的基態量子化發光波長在 1255 nm，則我們可以把所有的情況分成三類。第一類，基態雷射波長離 1255 nm 很遠(例如 1240 nm 以及 1265 nm)，在這一種情況裡，提供基態雷射增益的量子點其對應的激發態量子化發光波長也和 1170 nm 差很多(例如 1240 nm 基態量子化發光波長對應於 1155nm 激發態量子化發光波長，以及 1265 nm 基態量子化發光波長對應於 1180nm 激發態量子化發光波長)，因為波長的差異，這些量子點無法吸收 1170 nm 的雷射光，所以不會有反競爭效應。

第二類，基態雷射波長離 1255 nm 稍近(例如 1250 nm 以及 1260 nm)，在這一種情況裡，提供基態雷射增益的量子點其對應的激發態量子化發光波長也和 1170 nm 相近(例如 1250 nm 基態量子化發光波長對應於 1165nm 激發態量子化發光波長，以及 1260 nm 基態量子化發光波長對應於 1175nm 激發態量子化發光波長)，因為波長的差異小，這些量子點會吸收 1170 nm 的雷射光，所以就會有反競爭效應。

第三類，基態雷射波長剛好在 1255 nm，在這一種情況裡，提供基態雷射增益的量子點其對應的激發態量子化發光波長剛好也是 1170 nm，但是這些量子點會吸收 1170 nm 的雷射光，所以 1170 nm 雷射光的增益並不是由激發態量子化發光波長剛好在 1170 nm 的量子點提供，而是由大小和這些量子點差一點點，基態量子化發光波長偏離 1255 nm，載子未被 1255 nm 雷射用罄的量子點所提供。雖然這樣也可以發生反競爭效應，但因為所牽涉的量子點其量子化發光波長都很接近，所以競爭效應也同時會發生，需要更詳細的模型才能預測雷射的行為，不過在我們的實驗裡，則是觀察到微弱的反競爭效應。



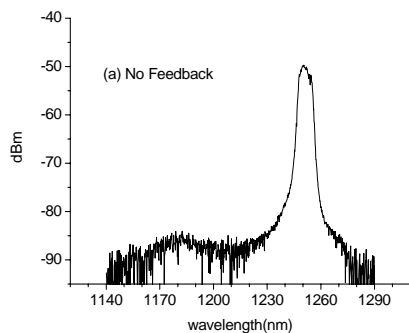
圖十三 在 60mA 到 80mA 之間，激發態雷射波長固定在 1170 nm，而基態雷射波長從 1240 nm 調到 1265 nm，反競爭曲線的變化。

第二種反競爭效應的實驗結果:

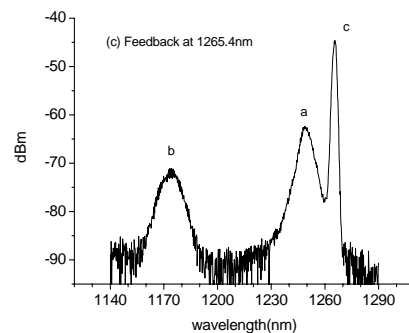
圖十四(a) 到圖十四(c)是圖三中的雷射在 64 mA 注入電流下，不同光柵回授波長時的發光頻譜，圖十四(a)則是沒有光柵回授時的發光頻譜。沒有光柵回授時，元件在基態的雷射光發光峰值是-49.72dBm、波長是 1250 nm，雖然激發態沒有發生雷射共振，頻譜中仍然可以看到激發態的發光，激發態的發光最強是-84.08dBm、波長是 1182 nm。

當我們加上外部共振腔，並把光柵的回授波長調整在 1250 nm 時，原來在 1250 nm 的雷射光頻譜會變窄、強度變高(圖十四(c))。與沒有外部共振腔的發光頻譜做比較，我們可以明顯看到在元件在激發態的發光頻譜減弱，這樣的競爭現象與一般量子點光放大器的理論所預測的，基態發光增強並使激發態載子減少的現象相同。

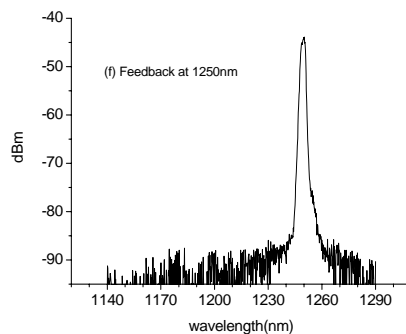
當外部共振腔的共振波長被調整在 1265 nm 時，這樣的競爭現象則會改變。圖十四(b)是當外部共振腔的共振波長被調整在 1265 nm 時，元件的發光頻譜。從圖中可以看到，在 1265 nm 有一道新的雷射光產生，而原來在 1250 nm 的雷射光則減弱。把這時的發光頻譜與沒有外部共振腔時元件的激發態發光頻譜做比較，我們可以明顯看到在元件在激發態的發光頻譜增強，激發態的發光頻譜尖峰是-71.03dBm、波長是 1174nm，強度比沒有外部共振腔時多了 13dB，這就是第二種反競爭現象。



(a) 無光柵回饋的頻譜



(b) 光柵回饋在 1265.4nm



(c) 光柵回饋在 1250nm

圖十四 元件在 64 mA 注入電流下，不同光柵回授波長時的發光頻譜

在詳細討論第二種反競爭現象的成因前，必須再深入說明非均勻加寬以及均勻加寬兩個效應。均勻加寬的效應是指每一個量子點的增益頻譜並不是一個 δ 函數，而是一個有一定寬度的Lorentz函數，這個Lorentz函數的半高寬在8 nm 到20 nm之間。所以，即使雷射光的波長與量子點的量子化發光波長不同，仍然可以使量子點內的載子發生受激放射，受激放射的強度隨著波長的差異增加而逐漸減少。為了討論的方便，我們在此做如下假設，僅當量子點的量子化發光波長與雷射光的波長相差10 nm 以內時(對應於有20 nm半高寬的增益頻譜)，才需要把受激放射的效應納入考慮，而當量子點的量子化發光波長與雷射光的波長相差10 nm 以上時，則假設沒有受激放射發生。非均勻加寬是指在元件裡量子點的尺寸不一致，所以每個量子點的量子化發光波長不同。而且因為量子點在空間上是分散的，造成載子不容易在不同的量子點之間移動，所以當量子點的量子化發光波長與雷射光的波長相差10 nm以上時，量子點內的載子數目即不受雷射光的影響。

綜合以上兩點，波長1250 nm的雷射光只與量子化發光波長在1240nm 到1260nm之間的量子點作用，而量子化發光波長在此範圍之外的量子點，其載子不受1250 nm的雷射光影響。當只有1250 nm的雷射光存在時，量子化發光波長為1240nm 到1260nm的量子點內之基態載子會因為受激放射而減少(圖十五(c)紅虛線)。因為載子從激發態落到基態的速率正比於激發態的載子數目以及空缺之基態數目，所以同一群量子點內的激發態載子數目也會減少(圖十五(d) 紅虛線)。同時元件在1250nm的增益會固定在Fabry-Perot共振腔的臨界增益 g_{th} 。

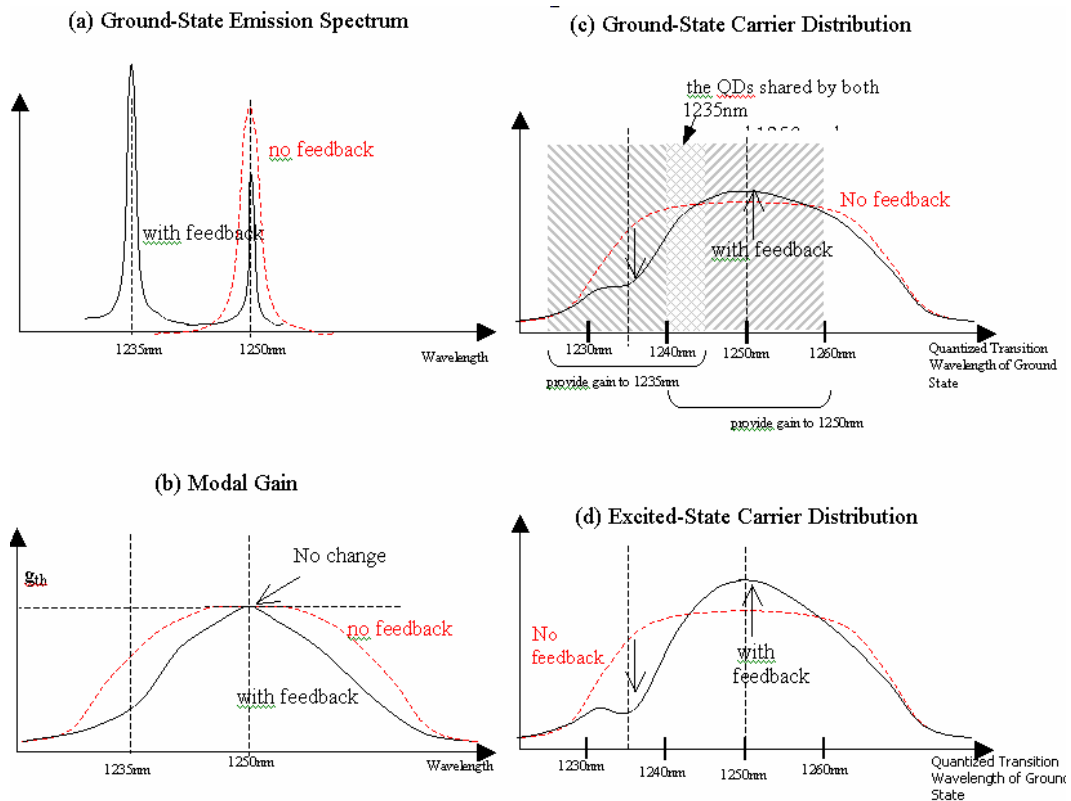
當我們用外加的回饋減低Fabry-Perot共振腔在波長1235nm的損耗時，會在該波長產生另一道雷射光，這一道在1235nm的雷射光會使量子化發光波長為1225nm到1245nm的量子點內之基態載子產生受激復合，所以這些量子點的基態載子數目減少(圖十五(c) 黑線)，同時元件在1235nm的增益也會受到壓抑(圖十五(b) 黑線)。

圖十五(c)中以不同的花紋區分出不同量子化發光波長的量子點，以左斜對角線填滿的區域是僅與1235nm雷射作用的量子點，以右斜對角線填滿的區域是僅與1250nm雷射作用的量子點，以菱形花紋填滿的區域則是同時與1235nm雷射及1250nm雷射作用的量子點。這些同時與1250 nm雷射及1250nm雷射作用的量子點，它們的量子化發光波長在1240nm到1245nm之間，當這些量子點的基態載子因為與1235nm雷射作用而減少時，1250nm雷射波長的增益也隨之減少，所以1250nm雷射的強度會隨之降低。

量子化發光波長在1245nm 到1260nm間的量子點雖然不會直接受1235 nm波長的雷射影響而改變基態載子的數目，但是1250nm雷射的強度變化卻會影響這些量子點，當1250nm雷射的強度降低時，這些量子點內基態載子的受激復合速率會下降，結果會有多餘的載子累積在量子點裡，這反而使得量子點內的基態載子數目增加。

總和以上所述，1235nm雷射的產生伴隨著三件事，第一是量子化發光波長在1225nm 到1240nm間量子點的基態載子減少(圖十五(c)的黑線)，第二是1250nm雷射強度的減弱(圖十五(a)的黑線)，第三點是量子化發光波長在1245nm 到1260nm間量子點的基態載子增加(圖十五(c)的黑線)。

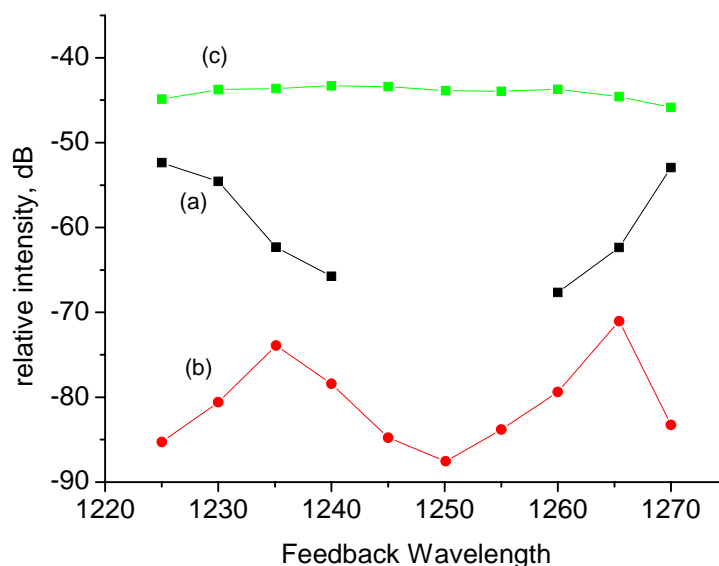
因為1250nm的雷射光強度太強，量子化發光波長在1245nm 到1260nm間量子點的基態載子數目變化不易直接從量子點的基態發光頻譜觀察到，但是這些量子點的激發態載子數目變化卻可以從激發態的發光頻譜直接觀察到。因為激發態載子落到基態的速率正比於空缺之基態數目，所以基態的載子增加會減少激發態載子落到基態的速率，這些量子點內的激發態載子數目也會隨之增加(圖十五(d)黑實線)。激發態載子數目的變化會反應在激發態的發光頻譜上，這就是第二種反競爭現象。



圖十五 第二種反競爭現象的機制

從圖十四(a)到圖十四(c)的資料可知，第二種反競爭現象與外部共振腔的共振波長有關。從圖十四(b)中的三個尖峰 a、b、c 的強度對外部共振腔共振波長的變化(圖十六)可以很清楚的了解這個現象。首先看外部共振腔的雷射共振強度(圖十六，曲線 c)，隨著雷射共振波長的變化，外部共振腔的雷射共振強度最大是-43.3dBm、最小是-45.86dBm，變化不到 3dB。

外部共振腔的雷射共振會與原本在 1250 nm 的雷射光競爭載子(圖十六，曲線 a)，因此 1250 nm 的雷射光其輸出強度會下降，隨著外部共振腔的雷射共振波長移近 1250 nm，載子競爭逐漸增強，波長在 1250 nm 的雷射光輸出強度從-52dBm 降到-65dBm 以下，減少的幅度有 13dB 以上，當外部共振腔的雷射共振波長與 1250 nm 距離 10 nm 以內時，則無法分辨外部共振腔的雷射共振以及原本在 1250 nm 的雷射共振。



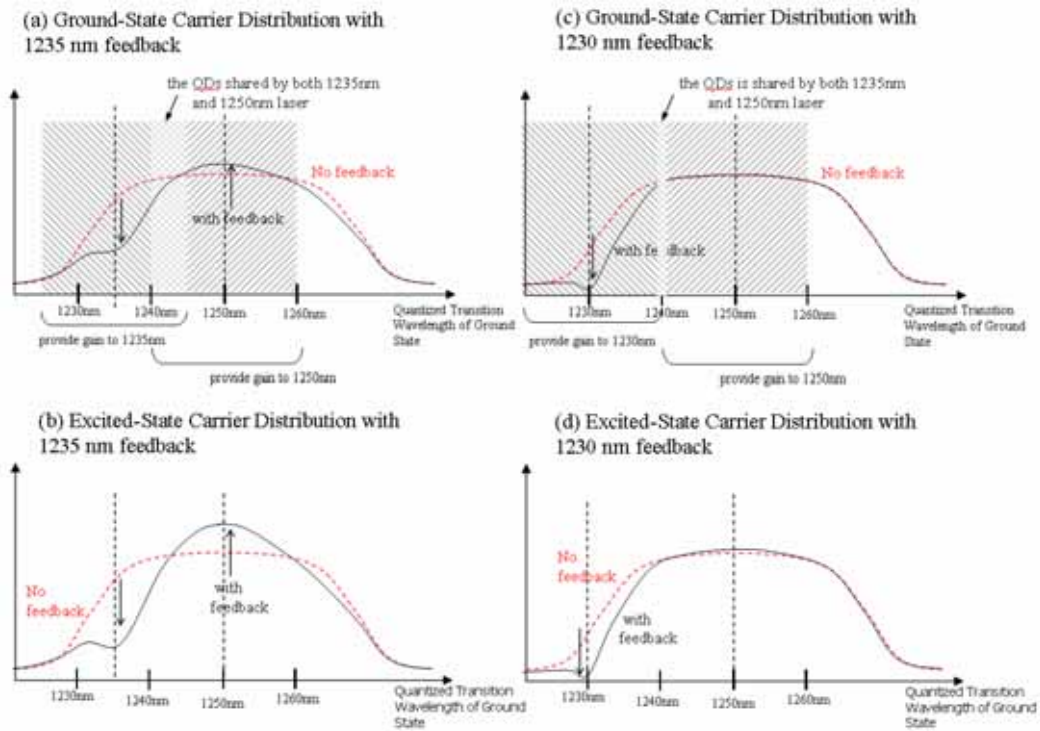
圖十六 元件在 64 mA 的發光頻譜中，各個尖鋒強度對共振腔共振波長的變化，(a) 元件本身在 1250nm 的雷射輸出，(b) 元件在激發態的放光(c)外部共振腔的雷射共振。在沒有外部共振腔時，元件本身在 1250nm 的雷射輸出是-49.72 dBm，而激發態放光的峰值是-84.08 dBm。

外部共振腔的雷射共振與元件激發態發光之間的反競爭效應則不是單純的隨著外共振腔雷射共振波長與 1250 nm 的距離減少而增加(圖十六，曲線 b)。從圖中可以看到，元件激發態發光最強的時候，是外共振腔雷射的共振波長在 1235 nm 以及 1265nm 時，此時元件激發態的發光要比沒有外共振腔時多出 10 dB，1235 nm 以及 1265nm 這兩個波長剛好都和 1250nm 相差 15 nm。如果外共振腔的雷射共振波長更加遠離或是接近 1250 nm，反競爭效應都會減弱。而當外共振腔雷射的共振波長就在 1250 nm 時，反競爭效應則會完全消失，被競爭效應所取代。

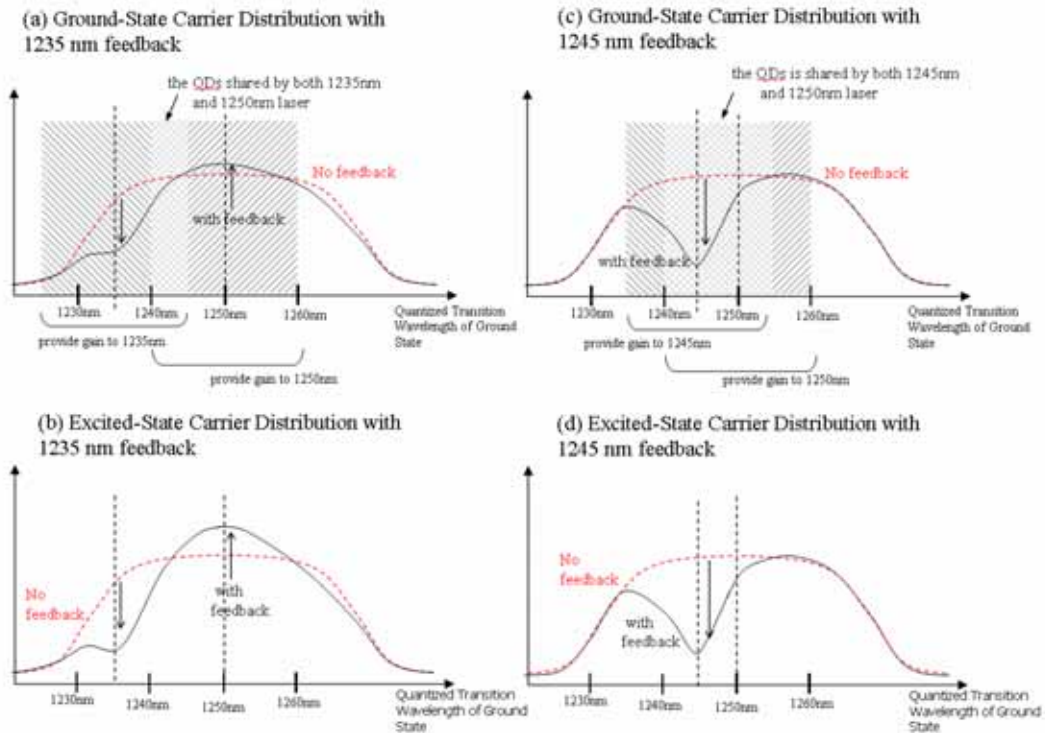
從前面所提到的機制可以解釋第二種反競爭現象與外共振腔共振波長之間的關係。首先我們考慮外共振腔的共振波長從 1235nm 往更短波長移動的情形，圖十七是外共振腔的共振波長在 1235nm 以及 1230nm 時量子點之載子分佈的比較。當外共振腔的共振波長在 1235nm 時，量子化發光波長在 1240nm 到 1245nm 間的量子點可以同時貢獻增益給 1235nm 及 1250nm 兩道雷射。當外共振腔的共振波長在 1230nm 時，僅量子化發光波長在 1240nm 附近的量子點可以同時貢獻增益給 1230nm 及 1250nm 兩道雷射。所以當外部共振腔的共振波長從 1235nm 往更短波長移動，量子化發光波長在 1240nm 到 1245nm 間的量子點其基態的受激復合速率會減少、載子數目會回昇。因此，外部共振腔的雷射共振與 1250nm 雷射光間的競爭減少，1250nm 的雷射光強度回昇，這使得量子化發光波長在 1250nm 附近的量

子點其基態的受激復合速率會增加，載子數目則會回到沒有外部共振腔時的狀況。

在來我們考慮當外共振腔的共振波長從 1235nm 往 1250 nm 移動時載子分佈的變化，圖十八是外共振腔的共振波長在 1235nm 以及 1245nm 時量子點之載子分佈的比較。當外共振腔的共振波長在 1245nm 時，量子化發光波長在 1240nm 到 1255nm 間的量子點皆可以同時貢獻增益給 1245nm 及 1250nm 兩道雷射，所以量子化發光波長在 1250nm 附近的量子點其基態載子數目會比沒有外部共振腔時還低，其激發態載子數目也會減少，競爭效應取代反競爭效應。



圖十七 外共振腔的共振波長在 1235nm 以及 1230nm 時量子點之載子分佈的比較



圖十八 外共振腔的共振波長在 1235nm 以及 1245nm 時量子點之載子分

五、計畫結果自評

目前以奈米粒子製作藍光電激發光元件，我們以有機材料作為 host material，並當作電洞傳輸層材料，另外以氧化鋅奈米粒子作為 guest material，再搭配以低成本方式的旋轉塗佈的相分離技術來實現藍光電激發光元件，這有別於以往利用昂貴的長晶設備才能達成藍光發光元件的實驗，簡單低成本的製作流程是本實驗的一大特色，不過目前此氧化鋅奈米粒子/有機材料複合薄膜之發光元件的壽命還未盡理想，因此未來將注重在元件的使用壽命上，以達實用階段。

我們研究量子點材料的載子動力學，目的是希望更了解量子點元件的特性，並開發更多的應用。競爭效應與反競爭效應，皆可以運用在光通訊元件上，做為波長轉換(wavelength switch)的機制。然而，使用常見的競爭效應做為波長轉換的機制，所得到的訊號與原來的訊號相位是相反的，所以這樣的波長轉換方式並不理想。運用反競爭效應在光通訊元件上，則可以達到非反相式的波長轉換(none-inverted wavelength switch)。目前還需要被了解的是，以反競爭效應所設計的波長轉換器能夠有多快、以及多有效率，針對這兩個問題，未來需要再深入研究反競爭效應發生時的載子躍遷速率效率，以及載子分佈改變的幅度，以預估所完成之波長轉換元件的表現。

六、參考資料

- [1] X. Ma, H. Zhang, Y. Ji, J. Xu, and D. Yang, "Sequential occurrence of ZnO nanoparticles, nanorods, and nanotips during hydrothermal process in a dilute aqueous solution" *Mater. Lett.*, 59, 3393 (2005).
- [2] J. H. He, J. H. Hsu, C. W. Wang, H. N. Lin, L. J. Chen, and Z. L. Wang, "Pattern and Feature Designed Growth of ZnO Nanowire Arrays for Vertical Devices" *J. Phys. Chem. B.* 110, 50 (2006).
- [3] P. V. Kamat, R. Huehn, and R. J. Nicolaescu, "A "Sense and Shoot" Approach for Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water" *Phys. Chem. B.* 106, 788 (2002).
- [4] C. X. Xu, X. W. Sun, and B. J. Chen, "Field emission from gallium-doped zinc oxide nanofiber array," *Appl. Phys. Lett.*, 84, 1540 (2004).
- [5] C. X. Xu, X. W. Sun, Z. L. Dong, M. B. Yu, T. D. My, X. H. Zhang, S. J. Chua, and T. J. White, "Zinc oxide nanowires and nanorods fabricated by vapour-phase transport at low temperature" *Nanotechnology* 15, 839 (2004).
- [6] C. X. Xu, and X. W. Sun, "Field emission from zinc oxide nanopins," *Appl. Phys. Lett.*, 83, 3806 (2003).
- [7] J. B. Baxter, F. Wu, and E. S. Aydil, "Growth mechanism and characterization of zinc oxide hexagonal columns," *Appl. Phys. Lett.* 83, 3797 (2003).
- [8] C. X. Xu, X. W. Sun, C. Yuen, B. J. Chen, and S. F. Yu, "Ultraviolet amplified spontaneous emission from self-organized network of zinc oxide nanofibers" *Appl. Phys. Lett.* 86, 86 (2005).
- [9] X. W. Sun, S. F. Yu, C. X. Xu, C. Yuen, B. J. Chen, and S. Li, "Room-Temperature Ultraviolet Lasing from Zinc Oxide Microtubes" *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, 1229 (2003).
- [10] C. Y. Chang, F. C. Tsao, C. J. Pan, and G. C. Chi, "Electroluminescence from ZnO nanowire/polymer composite p-n junction," *Appl. Phys. Lett.*, 88, 173503 (2006).
- [11] J. D. Ye, S. L. Gu, S. M. Zhu, W. Liu, S. M. Liu, R. Zhang, Y. Shi, and Y. D. Zheng, "Electroluminescent and transport mechanisms of n-ZnO/p-Si heterojunctions" *Appl. Phys. Lett.* 88, 182112 (2006).
- [12] W. I. Park, and G. C. Yi, "Electroluminescence in n-ZnO nanorod arrays vertically grown on p-GaN" *Adv. Mater.* 16, 87 (2004).
- [13] R. Könenkamp, R. Word, and M. Godinez, "Ultraviolet electroluminescence from ZnO/polymer heterojunction light-emitting diodes," *Nano Lett.*, 5, 2005 (2005).
- [14] M. Asada, M. Miyamoto, and Y. Suematsu, "Gain and the threshold of three dimensional quantum box lasers," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 22, 1915, 1986.
- [15] T.C. Newell, D.J. Bossert, A. Stintz, B. Fuchs, K. J. Malloy, and L.F. Lester, "Gain and

- linewidth enhancement factor in InAs quantum-dot laser," IEEE Photon. Technol. Lett., vol. 11, pp. 1527-1529, Dec. 1999.
- [16] T. Yang, S. Tsukamoto, J. Tatebayashi, M. Nishioka, Y. Arakawa, "Controlling The Uniformity of Self-Assembled InAs/GaAs Quantum Dot By A Combined GaAs/InGaAs Strained Buffer Layer," 2004 International Conference on Indium Phosphide and related Materials Conference Proceeding, TuB2-4, pp. 81-84, June, 2004
- [17] P.M. Varangis, H. Li, G.T. Liu, T.C. Newell, A. Stintz, B. Fuchs, K.J. Malloy, L.F. Lester, "Low-threshold quantum dot lasers with 201 nm tuning range", Electron. Lett. , Vol. 36, No. 18, pp. 1544-1545, Aug. 2000.
- [18] 吳秉叡, "超寬頻高功率二極體", 國立台灣大學光電所碩士論文, 六月, 民國 89 年
- [19] S. Coe, W. K. Woo, M. Bawendi, and V. Bulovic, "Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices," Nature, 42, 800 (2002).
- [20] W. Li, Q. Wang, and J. Dai, "Anisotropic properties of aligned SWNT modified poly(methyl methacrylate) nanocomposites," Indian Academy of Sciences, 29, 313 (2006).
- [21] C. Qiu, H. Chen, and H. Kwok, "Dopant emission mechanism and the effects of host materials on the behavior of doped organic light-emitting diodes," Electron Devices, 49, 1540 (2002).

可供推廣之研發成果資料表

可申請專利

可技術移轉

日期：96年7月19日

<p>國科會補助計畫</p>	<p>計畫名稱：利用奈米結構和光子晶體研製雷射和光源</p> <p>計畫主持人：林清富</p> <p>計畫編號：NSC 93-2112-M-002-032 NSC 94-2112-M-002-009 NSC 95-2112-M-002-004</p> <p>學門領域：光電及半導體物理</p>
<p>技術/創作名稱</p>	<p>使用反競爭效應之波長轉換器</p>
<p>發明人/創作人</p>	<p>蘇益信、姜鼎懿、范學實。</p>
<p>技術說明</p>	<p>中文：我們研究量子點材料的載子動力學，目的是希望更了解量子點元件的特性，並開發更多的應用。競爭效應與反競爭效應，皆可以運用在光通訊元件上，做為波長轉換(wavelength switch)的機制。然而，使用常見的競爭效應做為波長轉換的機制，所得到的訊號與原來的訊號相位是相反的，所以這樣的波長轉換方式並不理想。運用反競爭效應在光通訊元件上，則可以達到非反相式的波長轉換(none-inverted wavelength switch)。目前還需要被了解的是，以反競爭效應所設計的波長轉換器能夠有多快、以及多有效率，針對這兩個問題，未來需要再深入研究反競爭效應發生時的載子躍遷速率效率，以及載子分佈改變的幅度，以預估所完成之波長轉換元件的表現。</p> <p>英文：Both competition effect and anti-competition effect can be used in optical communication devices as the mechanism of wavelength switching. However, the signals obtained using the competition effect are the inverse of the original signals. This is not an ideal way. Using anti-competition effects, none-inverted wavelength switching can be achieved. In order to further estimate the performance of the finished wavelength switching devices using this mechanism, the carrier transition rate and the variation of the carrier distributions during the anti-competition processes should be studied.</p>
<p>可利用之產業及可開發之產品</p>	<p>1. 光通訊產業 2. 波長轉換器,</p>
<p>技術特點</p>	<p>可以單一元件達到非反相式的波長轉換</p>
<p>推廣及運用的價值</p>	<p>減少通訊系統所使用的元件數量，減少系統建置成本</p>

1. 每項研發成果請填寫一式二份，一份隨成果報告送繳本會，一份送 貴單位研發成果推廣單位（如技術移轉中心）。

2. 本項研發成果若尚未申請專利，請勿揭露可申請專利之主要內容。

3. 本表若不敷使用，請自行影印使用。

可供推廣之研發成果資料表

 可申請專利
 可技術移轉

日期：96年7月19日

國科會補助計畫	計畫名稱：利用奈米結構和光子晶體研製雷射和光源 計畫主持人：林清富 計畫編號：NSC 93-2112-M-002-032 NSC 94-2112-M-002-009 NSC 95-2112-M-002-004 學門領域：光電及半導體物理
技術/創作名稱	以低成本旋轉塗佈方式製作氧化鋅奈米粒子發光二極體
發明人/創作人	林清富,李俊育
技術說明	<p>中文：本發明提供一種奈米氧化鋅有機無機複合薄膜之電激發光元件，係使用旋轉塗佈技術並輔以相分離的方式，將氧化鋅奈米粒子與有機導電材料製成分層結構之有機無機複合薄膜，而此分層結構製作為電激發光元件將可使得電子電洞對在氧化鋅奈米粒子的復合機率提高，可有效實現低成本製作之藍光發光元件，並可應用於大面積製作，其應用範圍亦非常廣泛。</p> <p>英文： The present invention discloses an electroluminescent element implemented by a zinc oxide nanoparticle-containing organic-inorganic composite film. In the present invention, a spin-coating technology together with a phase-segregation technology is used to fabricate zinc oxide nanoparticles and an organic electrically-conductive material into a layered organic-inorganic composite film, and an electroluminescent element is fabricated with the layered structure, which can increase the probability of the electron-hole pair recombination in zinc oxide nanoparticles. Thereby, the present invention can realize a low-cost blue light-emitting element having a large emitting area and an extensive application field.</p>
可利用之產業及可開發之產品	<ol style="list-style-type: none"> 1. 利用相分離的技術可製作低成本的電激發光藍光元件。 2. 可應用在軟性材質的導電基板上製作大面積發光元件。
技術特點	<ol style="list-style-type: none"> 1. 本技術不需使用昂貴的長晶設備,而且製作方式簡單,大幅降低生產成本。 2. 此技術不用考慮不同材料的晶格匹配的問題。 3. 此技術可直接使用 PLED (Polymer Lighting Emitting Diode)的設備不需特殊的儀器。 4. 利用相分離技術可提高電子電洞對在氧化鋅奈米粒子的再複合機率。
推廣及運用的價值	<ol style="list-style-type: none"> 1. 利用相分離技術可提高有機-無機複合材料的電子電洞對在奈米粒子的再複合機率。 2. 可應用在各種無機奈米粒子的發光元件上(可見光-紅外光)。