

國立臺灣師範大學物理研究所碩士論文

氮化鎵奈米結構與

鈦酸鋇/鈦酸鋇異質結構之載子動力學

**Carrier Dynamics in GaN Thin Film/Nanorods and
SrTiO₃/SrRuO₃ Heterostructures**

指導教授：賈至達 博士

林宮玄 博士

研究生：楊濟源 撰

中華民國 一百零三年七月

誌謝

在完成這本論文之際，研究所的生涯也即將告一段落。在這將近一千個日子裡，充滿了許多歡笑但偶爾也有實驗做不出來的挫折，能夠有今天的成果，我想感謝的人太多了。

我由衷地感謝賈至達老師及林宮玄老師，帶我進入光學量測領域。賈至達老師在百忙之中仍抽空指導我建構擬合模型，讓我得以加速處理龐大的實驗數據。起初我對超快現象量測完全陌生，到後來可以獨立進行實驗，這完全歸功林宮玄老師細心且不厭其煩地指點。感謝劉祥麟教授給予我寶貴的意見，不只讓論文更完整，也提供新的研究方向。

我想謝謝實驗室的夥伴們。呂杰翰學長，雖然我們的研究題目不同，但你給我很多很好的建議跟資訊，跟你喝咖啡總是可以長知識。王冠仁學姊，感謝你在實驗及數據處理上給我很大幫忙。蔡宗翰學長，機械加工技術讓我的實驗得以順利進行。謝謝郭維寧同學及鄭皓宇學弟在實驗上的協助。

我想謝謝我爸媽，讓我可以心無旁騖完成學業。最後，我想把這本論文獻給我父母親。

楊濟源

2014年7月

摘要

本論文利用飛秒雷射建構時間解析光譜系統，分別研究兩種不同材料的載子超快現象。第一部分為分析氮化鎵(Gallium nitride)薄膜與奈米柱之差異。第二部分為氧化物鈦酸鋇(SrTiO_3 , STO)及鈳酸鋇(SrRuO_3 , SRO)所組成之 STO/SRO/STO(001)異質結構。氮化鎵奈米柱比起薄膜擁有許多優點，像是沒有晶格缺陷、提高發光效率以及與基板間沒有張力。氮化鎵薄膜的光致螢光光譜存在能隙(3.4 eV)以外的波長(3.36 eV 及 3.30 eV)但在奈米柱光譜中並沒有發現。我們發現利用此激發-探測光反射系統同樣檢驗出此頻帶；同時也發現相對薄膜，奈米柱結構限制的光激載子的擴散通道。

我們利用兩種不同架構激發-探測光反射系統研究 STO/SRO 異質結構，我們展示 SRO 在材料內部時同樣可以做為聲子產生器。根據 STO 中布里淵散射結果，我們準確的得到 STO 近紫外光附近的的折射率。在變溫實驗(80 K~300 K)中，我們發現 STO 與 SRO 相變溫度分別為 105 K，160 K，在相變過程中，我們發現聲子的生命週期減短。

關鍵字：氮化鎵、奈米柱、鈦酸鋇、鈳酸鋇、激發探測光譜

Abstract

In this thesis, we study the carrier dynamics of (i) GaN nanorod/film, and (ii) strontium titanate (SrTiO_3)/strontium ruthenate (SrRuO_3) heterostructures by utilizing time-resolved pump-probe spectroscopy. In the first part, the photoluminescence spectrum of GaN thin film exhibits side peaks at 3.36 eV and 3.30 eV besides bandgap 3.40 eV, while the spectrum of GaN nanorods shows only one peak at 3.40 eV. These phenomena were also observed in wavelength-dependent pump probe traces, and the absorption peaks were resolved for GaN thin film and nanorods. The carrier diffusion and surface trapping effects have also been investigated. The second part, two different pump-probe spectroscopy setups were employed to study STO/SRO heterostructures. We demonstrate that SRO beneath STO thin film can be served as phonon transducer. According to the Brillouin scattering, the refractive index of STO around near UV region was accurately obtained. In the temperature-dependent experiment (80K~ 300 K), we discovered dramatic changes of time-resolved reflectivity during the phase transition of STO (105 K) and SRO (160 K), respectively. The lifetimes of phonon were also shorter during the phase transitions of both materials.

Keywords: gallium nitride, nanorod, strontium titanate, strontium ruthenate, pump-probe spectroscopy

目錄

| | |
|----------------------------------|-----|
| 誌謝 | i |
| 摘要 | ii |
| Abstract..... | iii |
| 圖目錄 | v |
| 第一章 簡介 | 1 |
| 第二章 樣品特性 | 3 |
| 第三章 實驗架構及基本原理 | 6 |
| 第四章 實驗結果與討論 | 11 |
| 4-1 實驗結果(I) 氮化鎵薄膜與奈米柱..... | 11 |
| 4-1-1 光致螢光光譜 | 11 |
| 4-1-2 布里淵散射 | 12 |
| 4-1-3 氮化鎵薄膜與奈米柱載子鬆弛機制..... | 16 |
| 4-1-4 結論 | 23 |
| 4-2 實驗結果(II) STO/SRO 異質結構..... | 25 |
| 4-2-1 簡併激發-探測光譜 | 25 |
| 4-2-2 400 nm/800 nm 激發-探測光譜..... | 28 |
| 4-2-3 結論 | 37 |
| 參考文獻 | 38 |

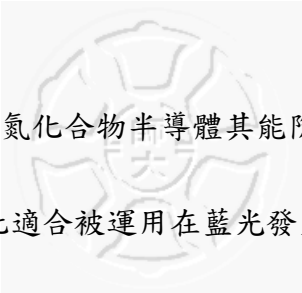
圖目錄

| | |
|--|----|
| 圖 2-1 氮化鎵薄膜 SEM 截面圖。 | 4 |
| 圖 2-2 氮化鎵奈米柱 SEM 截面圖。 | 4 |
| 圖 2-3 氮化鎵奈米柱 SEM 俯視圖。 | 4 |
| 圖 2-4 STO/SRO 異質結構示意圖。 | 5 |
| 圖 3-1 簡併激發-探測架構圖 | 9 |
| 圖 3-2 光致螢光架構圖 | 9 |
| 圖 3-3 400 nm/800 nm 激發-探測架構圖 | 10 |
| 圖 4-1 氮化鎵薄膜光致螢光光譜 | 11 |
| 圖 4-2 氮化鎵奈米柱光致螢光光譜 | 12 |
| 圖 4-3 氮化鎵薄膜激發-探測光譜(367.4 nm)。插圖為局部放大圖。 | 12 |
| 圖 4-4 氮化鎵薄膜激發-探測光譜(370.2 nm)。插圖為局部放大圖。 | 13 |
| 圖 4-5 布里淵散射示意圖。 | 13 |
| 圖 4-6 氮化鎵薄膜激發-探測光譜(normalized)。 | 17 |
| 圖 4-7 氮化鎵奈米柱激發-探測光譜(normalized)。 | 17 |
| 圖 4-8 355.3 nm 激發-探測光譜擬合示意圖。 | 19 |
| 圖 4-9 氮化鎵指數衰減函數擬合統計圖 | 21 |
| 圖 4-10 氮化鎵吸收係數[26] | 21 |

| | |
|---|----|
| 圖 4-11 單光子計數光電倍增管量測結果 | 23 |
| 圖 4-12 400 nm 簡併激發探測光譜。 | 26 |
| 圖 4-13 395 nm 簡併激發探測光譜。 | 26 |
| 圖 4-14 390 nm 簡併激發探測光譜。 | 27 |
| 圖 4-15 布里淵散射頻率與波長關係圖。 | 27 |
| 圖 4-16 90 K 400 nm/800 nm 激發-探測光譜。插圖為擬合局部放大圖。 | 29 |
| 圖 4-17 150 K 400 nm/800 nm 激發-探測光譜。插圖為局部放大圖。 | 29 |
| 圖 4-18 300 K 400 nm/800 nm 激發-探測光譜。插圖為局部放大圖。 | 30 |
| 圖 4-19 400 nm/800 nm 布里淵散射頻率與聲子生命期隨溫度變化圖。 | 32 |
| 圖 4-20 STO 剛性係數隨溫度變化圖[33]。 | 33 |
| 圖 4-21 SRO 單位晶格體積對溫度變化圖[36]。 | 33 |
| 圖 4-22 STO 折射率與波長關係圖。 | 34 |
| 圖 4-23 STO/SRO 400 nm/800 nm 指數衰減函數擬合統計圖。 | 36 |

第一章 簡介

(I) 氮化鎵(GaN)薄膜與氮化鎵奈米柱



氮化鎵為直接能隙 III-V 氮化合物半導體其能隙為 3.4 eV，能夠被激發出接近紫外光(UV)波段的光，因此適合被運用在藍光發光二極體、紫外光半導體雷射及其他電子元件上[1, 2]。在成長的過程中，氮化鎵以纖鋅礦(wurtzite)晶體結構沿著 c 方向成長。傳統的發光二極體利用量子井結構來提升發光效率，但纖鋅礦晶體結構則會在材料中出現晶格不匹配的缺陷，而限制發光效率[3]。利用奈米柱/線則可以避免缺陷的出現進而提升發光效率。同時，氮化鎵奈米柱也被應用在奈米雷射上，當作增益材料使用[4]。本篇論文第一部分討論氮化鎵薄膜與奈米柱的差異，分析激發光譜；並以時間解析激發-探測光反射系統(time-resolved pump-probe reflection spectroscopy)，改變波長讓入射光子能量從低於能隙到高於能隙，研究載子的超快現象。

(II) STO/SRO/STO(001)鈦酸鋇及鈳酸鋇之異質結構

複雜氧化物鈦酸鋇(SrTiO_3 , STO)及鈳酸鋇(SrRuO_3 , SRO)均為鈣鈦礦型(perovskite)結構。其中 STO 展現高介電常數、介電損耗低、熱穩定性好等優點，

被應用於高電壓之電容[5]。在科學研究上，STO 也常做為鈣鈦礦型材料的成長基板，製備異質結構(heterostructure)材料，可具有熱電或超導等性質[6, 7]。起初 SRO 受到研究者的注意是因為在低溫約 160K 時具有鐵磁性(ferromagnetic)[8]，在室溫時則為順磁性(paramagnetic)[9]；STO 同樣存在相變現象，當在室溫時為立方晶體(cubic)，一旦降至約 105K 則會轉變成四方晶體(tetragonal)的結構[10]。另外一項差異是，STO 擁有 3.2 eV 的能隙[11]，而 SRO 為導體；因此 SRO 常被應用在材料中當做電極使用。[12, 13]在本論文中，我們將 SRO 當做聲子產生器[14]，觀察聲子在 STO 中，生命期隨溫度的變化，變溫範圍包含 STO 及 SRO 的相變溫度。此外，我們也進行變波長之簡併激發-探測光反射實驗，觀察室溫下載子的鬆弛現象，隨入射光能量由低於 STO 能隙至高於能隙的改變。

第二章 樣品特性

氮化鎵奈米柱樣品是由清華大學物理系果尚志老師提供，使用電漿輔助分子束磊晶法(plasma-assisted molecular-beam epitaxy, PAMBE)成長氮化鎵奈米陣列在 n 型矽(111)基板上。利用 PAMBE 長晶的好處：成長的過程中無需催化劑，晶體在垂直方向可自行排列，奈米柱本身不會有晶格錯位造成的瑕疵空缺同時與基板間也不會有張力存在[3]。奈米柱樣品透過掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)得到平均長度為 360 nm，直徑分佈為 30~60 nm。薄膜樣品同樣是成長在 n 型矽(111)基板上，氮化鎵薄膜厚度約為 1 μ m 與基板間夾氮化鋁(AlN)作為緩衝層，厚度約為 60~70 nm。

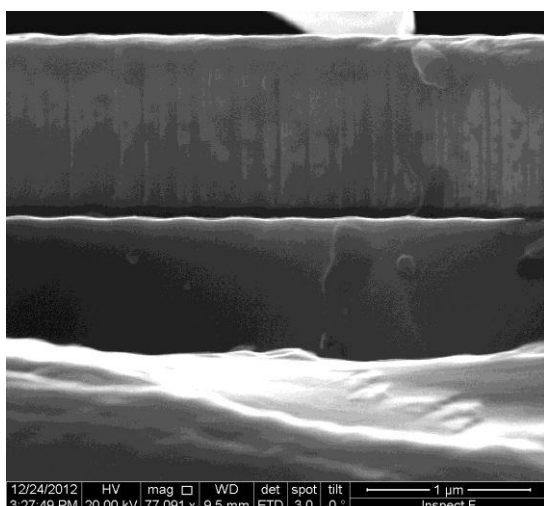


圖 2-1 氮化鎵薄膜 SEM 截面圖。

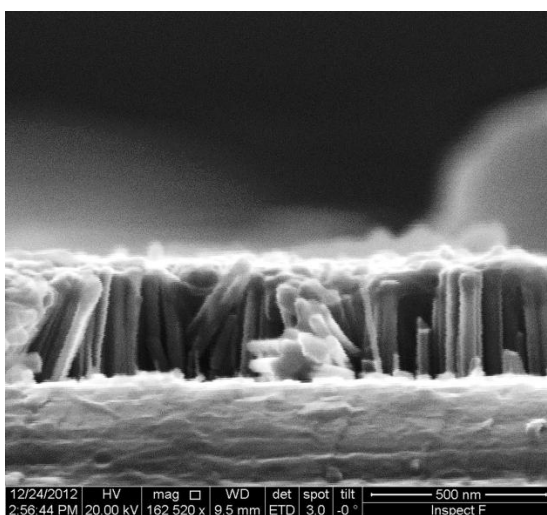


圖 2-2 氮化鎵奈米柱 SEM 截面圖。

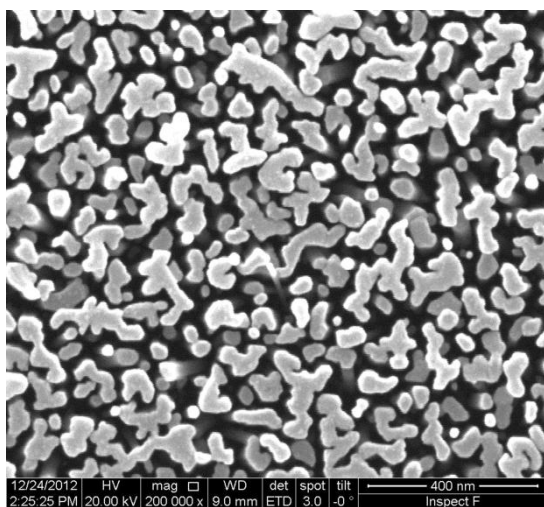


圖 2-3 氮化鎵奈米柱 SEM 俯視圖。

STO/SRO 異質結構樣品為加州大學柏克萊分校 Ramamoorthy Ramesh 教授所提供，以脈衝雷射蒸鍍法製備而成(pulse laser deposition, PLD)。基板是 STO(001)，在常溫下為立方鈣鈦礦型晶體，晶格常數為 3.906\AA 與 SRO 相近。SRO 也同樣為鈣鈦礦型，常溫下因晶格扭曲形成偽立方晶體(pseudocubic)[9]，晶格常數為 3.93\AA 。於基板上蒸鍍 15 nm 的 SRO，最表層為 50 nm 的 STO。

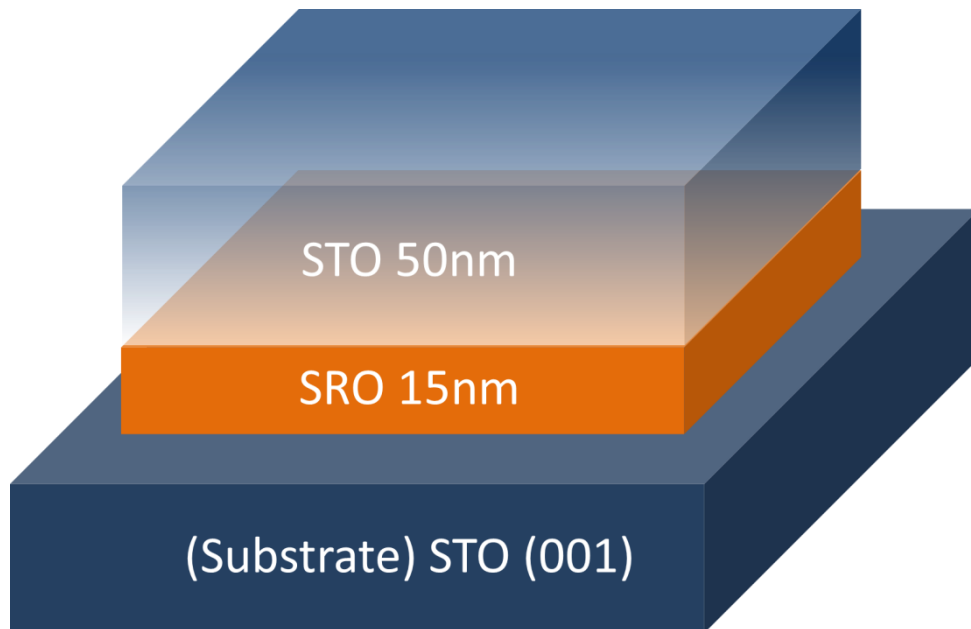


圖 2-4 STO/SRO 異質結構示意圖。

第三章 實驗架構及基本原理

時間解析激發-探測系統可被用來研究材料中超快現象，像是電子-電子散射、電子-聲子散射及光致螢光的發光時間等。在氮化鎵中，以上機制產生時間約在奈秒(nanosecond)、皮秒(picosecond)間或是更短的時間尺度下[15, 16]。一般來說，激發-探測系統需要兩束同步的脈衝來進行，其中一束用來激發欲觀察系統的物理機制，為激發光束；另一束則用來與激發光束引發的物理機制產生交互作用，為探測光束。可因實驗目的改變量測架構像是：反射光、穿透光、偏振方向或光子能量。改變探測光與激發光到達系統的相對時間差，就可以得到欲觀察物理機制隨時間的變化。若是想要利用脈衝光解析瞬時事件，我們需要比事件發生更短的脈衝才能達到目的，因此飛秒脈衝光比起皮秒脈衝光擁有更好的解析能力。

我們採用鈦藍寶石鎖模雷射(spectra physics, Tsunami)，重複率為 80MHz，可調波長範圍 700 nm~1080 nm，脈衝寬度約為 150fs。圖 3-1 為 800nm 脈衝頻譜圖，半高寬約 12 nm。第一部分討論的樣品氮化鎵為直接能隙 3.4 eV 對應到 365 nm 波長的紫外光。若想得到與氮化鎵能隙相近能量的光子，我們必須利用 BBO 倍頻晶體建構簡併(degenerate)時間解析光反射系統。改變雷射出光波長 710 nm~740 nm 經過倍頻後可得 355 nm~370 nm(3.5 eV~3.35 eV)的光子。圖 3-2 為二倍頻的脈衝頻譜圖，半高寬約為 4 nm。圖 3-3 為簡併激發-探測光反射系統示意

圖，以下簡單介紹光路架設。首先利用 BBO 倍頻晶體將近紅外光倍頻成為紫外光，透過分光鏡讓光束分成激發光束與探測光束而減光鏡則控制兩者之間的功率約在三比一。探測光束會先經過用來控制光程差的精密移動平台 (ILS100CC, Newport) 再與激發光一起聚焦至樣品上。激發光束會用聲光調變器調變，一般來說調變頻率在幾百 kHz 到 1MHz。探測光經樣品反射後匯聚至光偵測器 (photodiode detector) 最後由鎖相放大器 (lock-in amplifier, SRS 844) 取值並記錄。光致螢光系統同樣採用相同的雷射光源，利用 BBO 晶體三倍頻後可得 266 nm 紫外光做為激發光源。激發螢光聚焦光纖再至光譜儀 (SpectraPro-2500i, Acton Research Corporation) 分析取值，如圖 3-4。

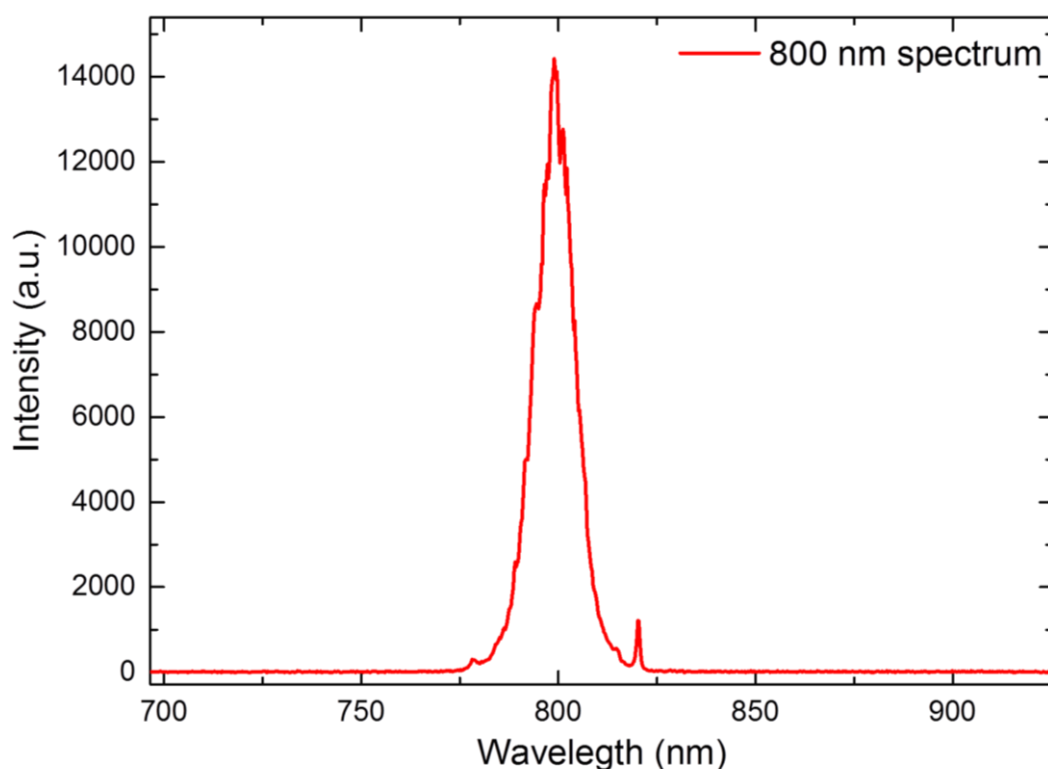


圖 3-1 800nm 脈衝頻譜圖。

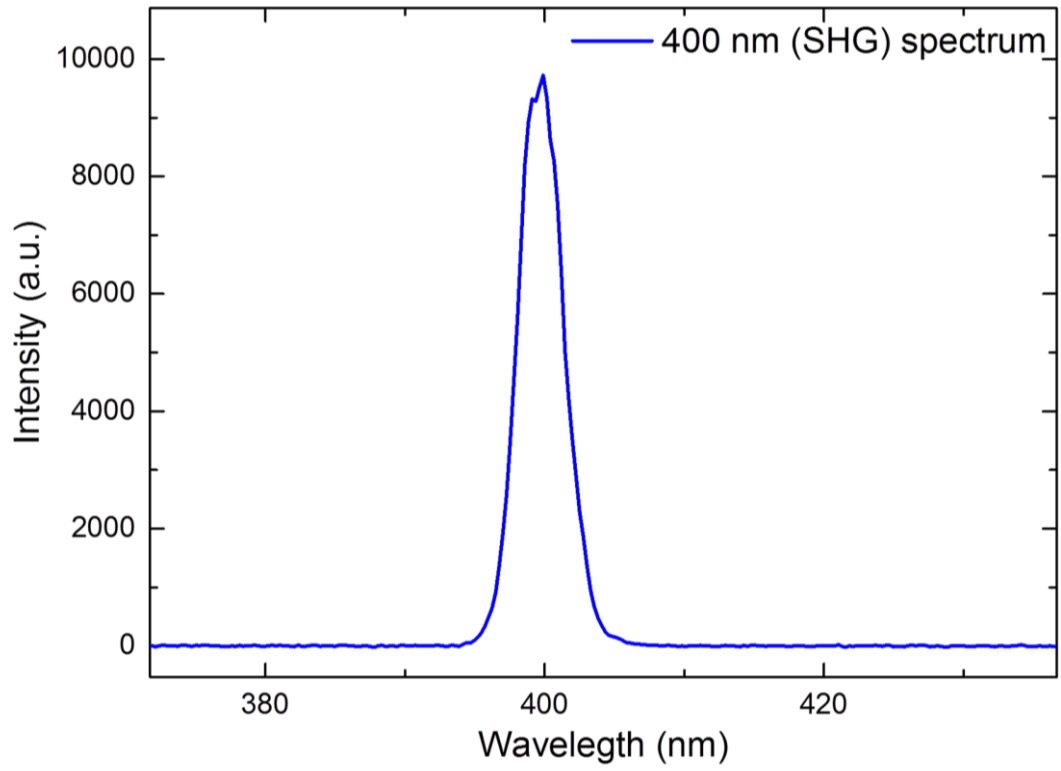


圖 3-2 二倍頻的脈衝頻譜圖。

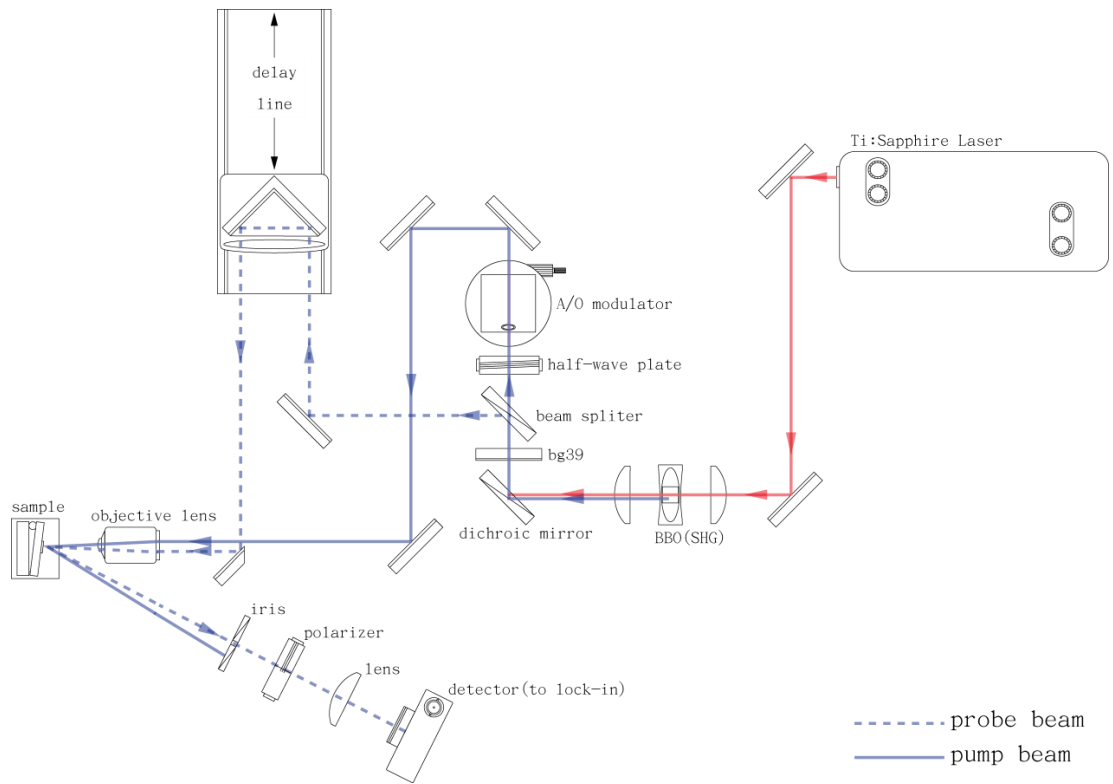


圖 3-3 簡併激發-探測架構圖

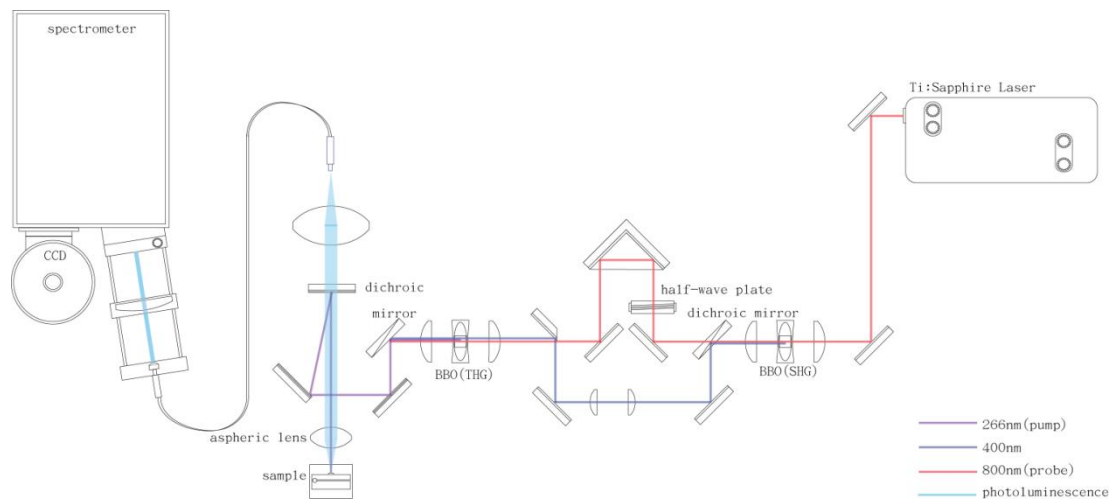


圖 3-4 光致螢光架構圖

我們使用兩種不同激發-探測光反射系統架構研究 STO/SRO 異質結構材料。

架構一：室溫下進行之簡併激發-探測光反射系統。STO 能隙約在 3.2 eV，相當於波長 380 nm 的光子能量，我們想觀察當入射光能量在能隙附近時，布里淵散射頻率對波長的變化。實驗架構與前述氮化鎵相似，波長選擇在 360 nm~400 nm。激發光與探測光強度控制在 5 : 1 (~15mW : ~3mW)。架構二：變溫之激發(400 nm)-探測(800 nm)光反射系統，如圖 3-5。激發光與探測光強度均控制在 5 : 1。將樣品置於低溫腔體中，以液態氮冷卻樣品。控制溫度從 80K 升至室溫約 300K，觀察 STO 中布里淵散射現象及其頻率對溫度的改變。藉由擬合反射率變化曲線，分析聲子生命期及光激載子鬆弛機制。實驗數據均以自然指數衰減函數及正弦函數擬合，擬合函數將於實驗結果中討論。

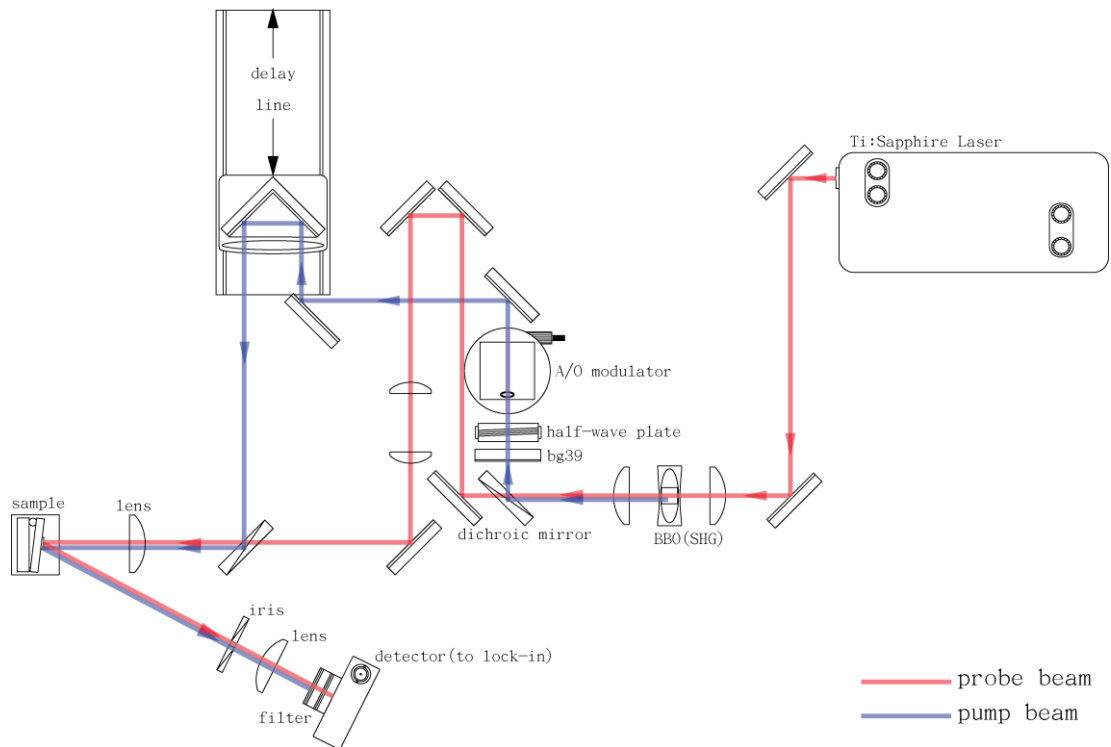


圖 3-5 400 nm/800 nm 激發-探測架構圖

第四章 實驗結果與討論

4-1 實驗結果(I) 氮化鎵薄膜與奈米柱

4-1-1 光致螢光光譜

我們利用 Origin 軟體以 Lorentian 函數擬合室溫下(295K)氮化鎵光致螢光光譜。氮化鎵薄膜與奈米柱的光譜均出現 3.4 eV 能隙附近的螢光。圖 4-1 為氮化鎵薄膜光致螢光光譜，可以觀察到除了 3.4 eV 的波長外，透過擬合我們找出其他兩個峰值能量為 3.364 eV 與 3.306 eV。其中 3.306 eV 與 3.4 eV 之能量差可對應到一個縱波光聲子的能量 91.2m eV [17]。關於 3.364 eV 峰值的放光原因我們目前沒有很好的解釋，有文獻指出可能來自樣品的瑕疵[18]。在簡併激發-探測實驗中，我們觀察到相對應波長對反射率的影響。

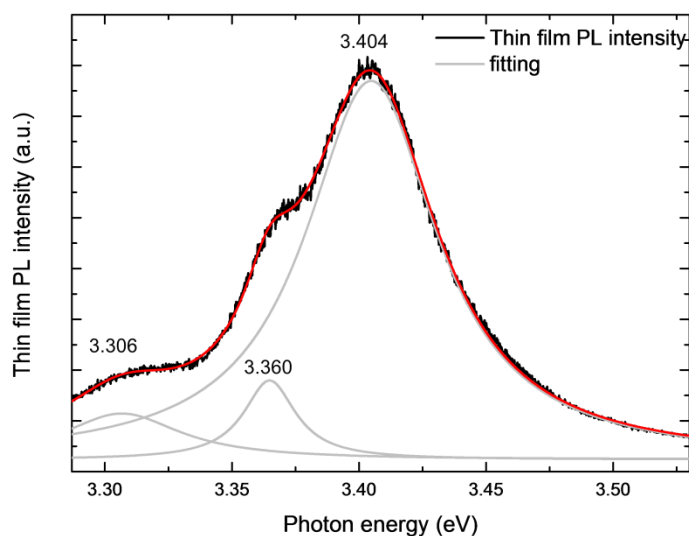


圖 4-1 氮化鎵薄膜光致螢光光譜

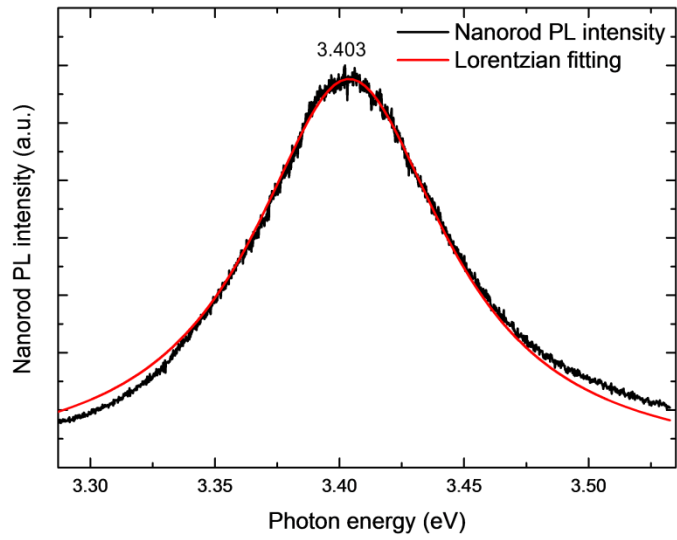


圖 4-2 氮化鎵奈米柱光致螢光光譜

4-1-2 布里淵散射

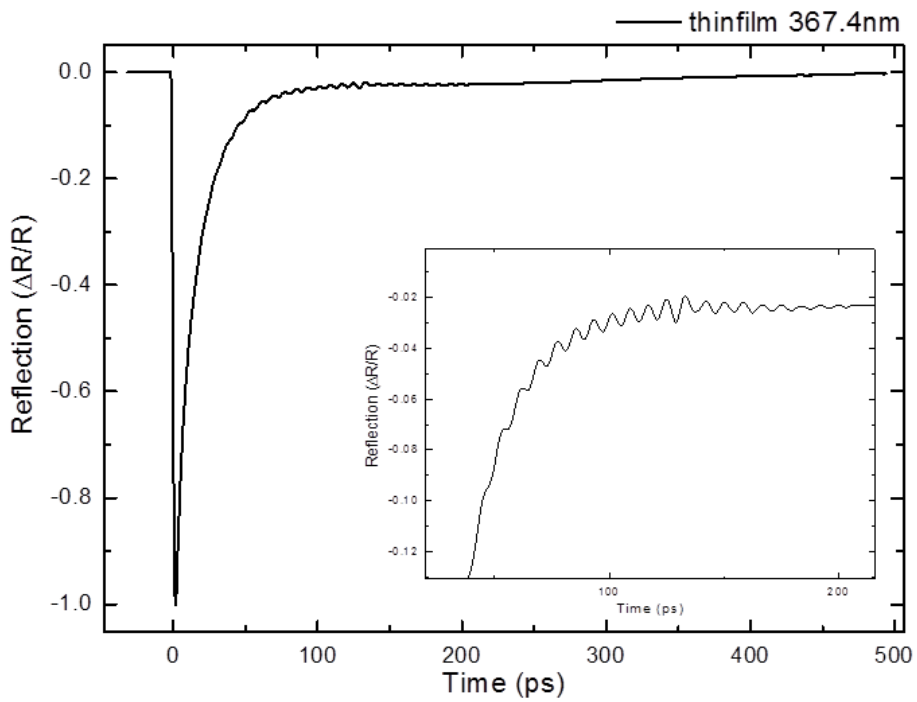


圖 4-3 氮化鎵薄膜激發-探測光譜(367.4 nm)。插圖為局部放大圖。

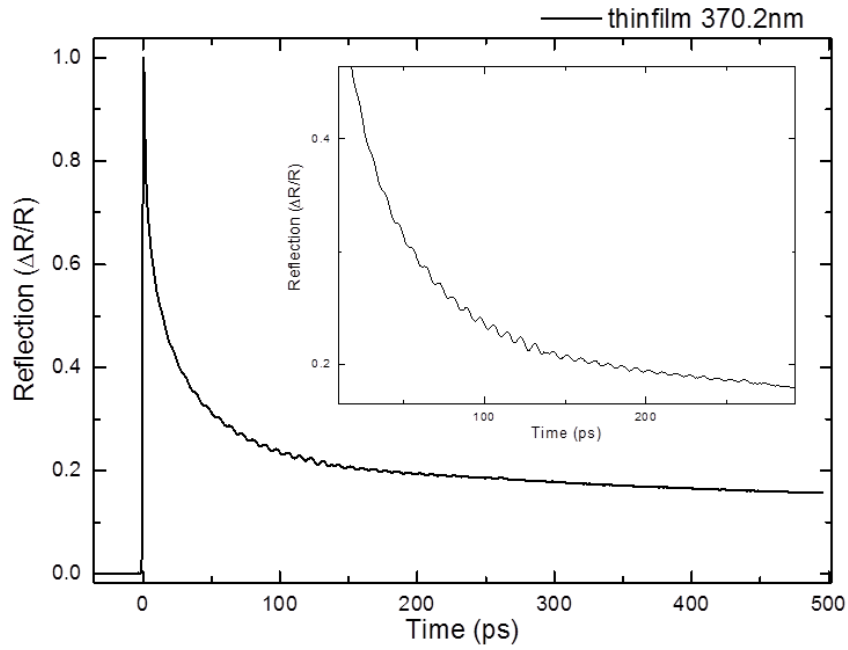


圖 4-4 氮化鎵薄膜激發-探測光譜(370.2 nm)。插圖為局部放大圖。

當我們分析氮化鎵薄膜的反射率隨時間的變化時，首先觀察到當波長為 367.4 nm 及 370.2 nm 有反射率震盪訊號，持續時間長達約 200 ps 以上。透過傅立葉分析找出反射率震盪頻率與入射光波長有關，其現象與布里淵散射(Brillouin scattering)類似。

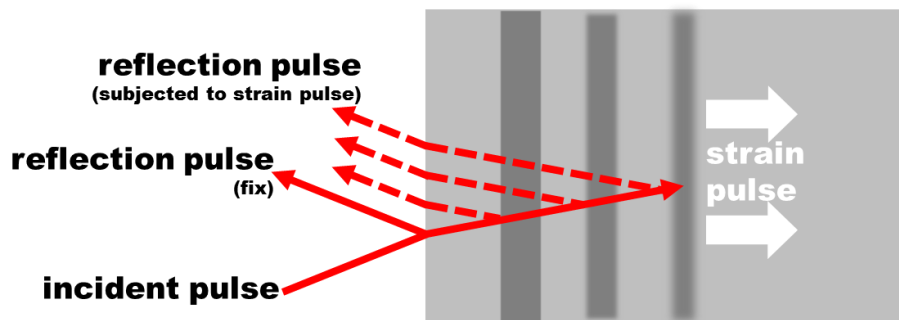


圖 4-5 布里淵散射示意圖。

布里淵散射主要由連續音模聲子(coherent acoustic phonon, CAP)在材料中行進所造成。聲子為晶格中的震動，其中又可根據聲子的色散關係分成縱向光聲子(longitudinal optical, TO)、橫向光聲子(transverse optical, LO)、縱向音聲子(longitudinal acoustic)及橫向音聲子(transverse acoustic)。^[19]當激發光照射到氮化鎵樣品時，強大的電場會激發大量的電子與電洞，隨後被氮化鎵表面壓電效應形成的電場快速分離，形成聲波的驅動力^[20]。在我們的實驗中，電場分離的方向是朝向厚度方向，因此所產生的是縱向音聲子。一旦聲波被激發後在樣品間行進，所到之處，晶格會因為聲子改變間距，同時也些微改變材料的折射率。當探測光抵達表面時，一部分的光反射，有另一部分的光穿透進入材料裡，當穿透光遇到聲子會因為不連續的折射率而有部分反射，反射位置也受聲子在材料中行進所決定，故隨時都在改變。當來自聲子的反射光抵達表面時會與表面固定的反射光干涉，造成反射率震盪訊號，此震盪訊號即是布里淵散射。布里淵散射可以被用來研究材料的折射率、聲子行進速率，聲子的色散關係及聲子生命期(lifetime)等材料性質。

布里淵散射頻率(f)可寫成：

$$f = \frac{2nV \cos \theta}{\lambda} \quad (4-1)$$

$$v = \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (4-2)$$

$n(\lambda)$ ：材折射率， V ：聲子的行進速率， θ ：穿透光在材料內之折射角， λ ：真空中探測光之波長， c ：剛性係數， ρ ：材料密度。

在入射波長為 367 nm 及 370 nm 時，可以清楚的看到約在 100 ps 附近清楚的震盪訊號。利用傅立葉分析得到頻震盪頻率分別為 131GHz 及 118GHz。由文獻[21]得知氮化鎵折射率在 367 nm 及 370 nm 時分別為 2.65 及 2.64，根據公式 4-1[22]計算可得聲子的行進速率為 8.99 nm/ ps 與 8.25 nm/ ps。理論上聲速由不同波長偵測應該一樣，這表示文獻中的折射率在我們的樣品中不適用。由於折射率在能隙附近有大幅度的變化，我們若用文獻[23] 中的聲速值 (8.04 nm/ps) 來計算，可以得到 367nm 及 370nm 的折射率應該為 2.95 及 2.70。另外我們的頻率分析有一定不精準度，傅立葉轉換的精準度由數據的時間長短決定。本次實驗的時間解析範圍約 500 ps，轉換成頻率解析度為 2GHz，對聲子速率計算約有 $\pm 0.134-0.139$ nm/ ps 的影響。此更證明 8.99nm/ps 及 8.25nm/ps 的差距 (0.74nm/ps) 是由於文獻中折射率不適用我們的樣品所造成的。

至於為何只有相對長波長時才能觀察到布里淵散射現象，主要是因為觀察厚度的關係。若光波長接近能隙或大於能隙時，材料吸收率越大，光偵測的範圍只侷限在表面。當聲子的行進遠離光的穿透深度時，則無法與聲子產生交互作用，而看到震盪行為。

4-1-3 氮化鎵薄膜與奈米柱載子鬆弛機制

超快雷射可以用來研究載子的鬆弛機制，通常在半導體可以依時間尺度分成四個的過程：同調時期、非熱時期、熱載子時期及等溫時期。

(1)同調時期：發生時間約為數十 fs 以下。主要是被激發的載子，在這麼短的時間裡與激發雷射之電磁場仍舊保有一定的相位關係。但隨著載子散射機制接續發生，同調的相位則被破壞，進入非熱時區。我們所採用的雷射光源，脈衝寬度約為 150fs，大於事件的時間尺度，無法解析此時期。(2)非熱時區：約為 2 ps。主要為不同的散射機制發生，如：電子-電子散射、電子-聲子散射等。載子的能量在這個階段逐漸趨向費米-狄拉克的分布。但系統仍舊處於不平衡的狀態。(3)熱載子時期：約 100 ps 以內。這個階段內，系統溫度分佈不盡相同，藉由像是光聲子蛻變音聲子等機制來平衡整個系統的溫度。(4)等溫時期：100 ps 或更長。系統內載子或晶格達相同溫度，但非穩定態。載子複合與載子受缺陷捕獲等機制在此階段進行[16]。根據以上論述，我們分析氮化鎵薄膜與奈米柱在不同時間尺度的反射率變化。

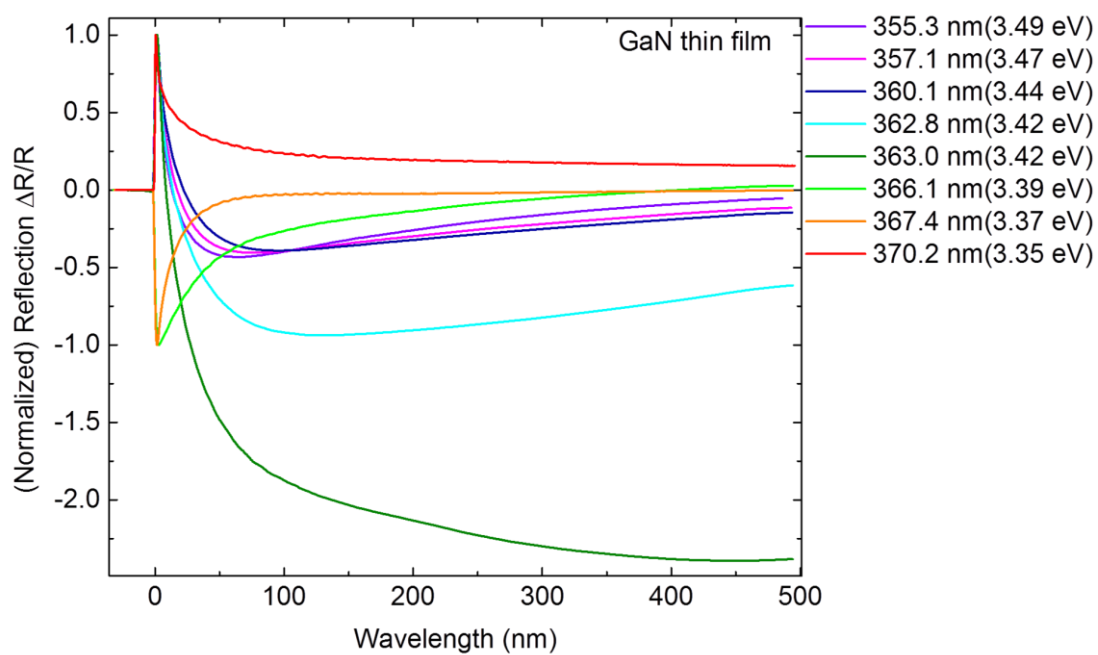


圖 4-6 氮化鎵薄膜激發-探測光譜(normalized)。

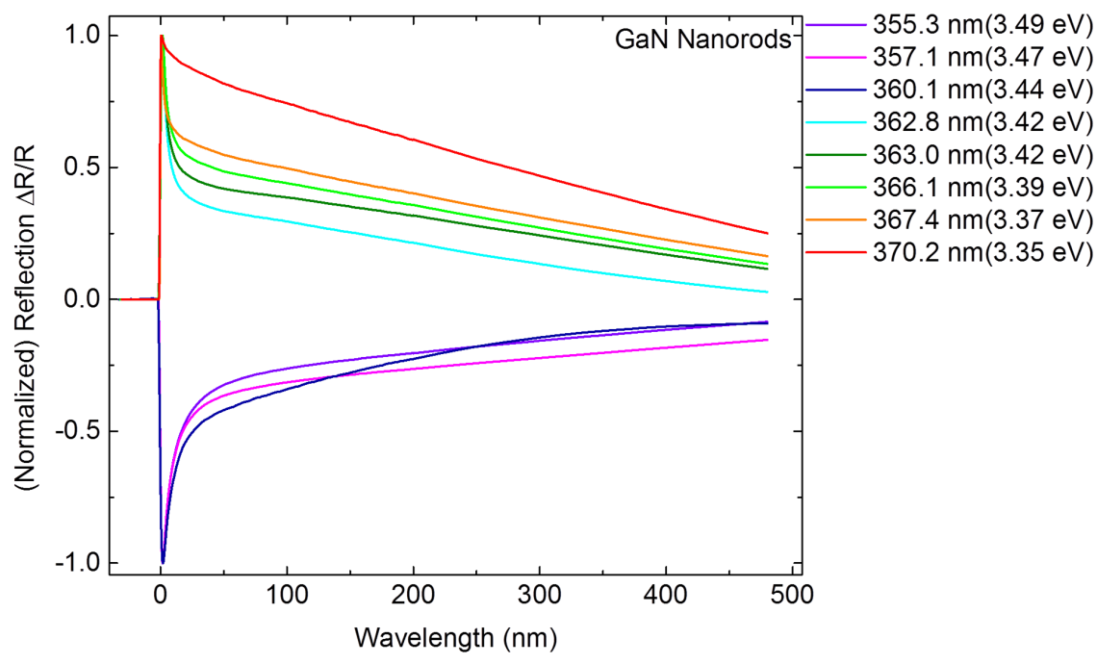


圖 4-7 氮化鎵奈米柱激發-探測光譜(normalized)。

首先，可以觀察到在薄膜與奈米柱的數據中，均有反射率變號(正負號顛倒，正號為激發光造成反射率增加，負號則為減少)的現象。奈米柱樣品發生一次變號在 360.1 nm 與 362.8 nm 之間；薄膜則發生兩次變號，一次在 363.0 nm 與 366.1 nm 之間，另一次發生在 367.4 nm 與 370.2 nm 之間。文獻[24]指出，材料中介電常數(dielectric constant)表示成 $\epsilon_1+i\epsilon_2$ ， ϵ_2 則對應到材料之吸收。若入射光子的能量落在吸收峰值的兩側時，反射率就會出現正負號變號的現象。在此需注意，光致螢光的峰值雖然會接近吸收峰值，但並不會等於吸收峰值，通常會比吸收峰值能量還要低一些。奈米柱樣品變號顯示吸收峰值在 360.1 nm 與 362.8 nm，比螢光峰值還要高一些。而氮化鎵薄膜樣品，變號的區間與螢光的峰值則是吻合的，顯示吸收峰值沒有跟螢光峰值差太多。367.4 nm 與 370.2 nm 之間的變化，也確定螢光中 3.36 eV (369 nm)的峰值，有吸收峰。再者，透過反射率隨時間變化分析載子鬆弛機制。我們使用指數衰減函數擬合反射率隨時間之變化曲線。我們發現，在氮化鎵薄膜與奈米柱兩樣品中，擬合均需要三個分量(component)的指數衰減函數，三者擁有不同的衰減常數(decay time constant)。

$$y(x) = A_1 \exp\left(\frac{x}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{x}{t_2}\right) + A_3 \exp\left(\frac{x}{t_3}\right) + y_0 \quad (4-3)$$

最快分量(t_1)的時間尺度約為數五皮秒內，而慢分量(t_3)則為數百皮秒以上，另一分量(t_2)的衰減常數則介於兩者之間，約在 10~30 ps。圖 4-8 355.3 nm 激發-探測光譜擬合示意圖。藍色曲線為反射率之變化，紅線為擬合函數中之各分量。

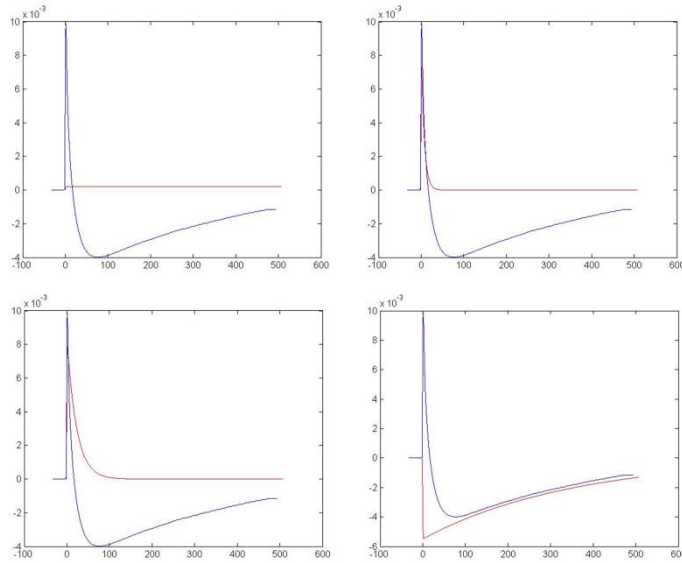


圖 4-8 355.3 nm 激發-探測光譜擬合示意圖。

在薄膜及奈米柱的擬合結果中，5 ps 以下的快分量(t_1)可以歸因於電子-電子散射及電子-聲子散射。在非熱載子時期，載子的能量分布趨向費米-狄拉克分布。此階段，載子之間交互作用頻繁，高能載子可以藉由電子-電子散射將能量傳給低能量之載子。電子-聲子散射則是當入射光將能量傳遞給載子後，導帶 (conduction band)內充滿熱載子(hot carrier)，此時電子除了透過前述之電子-電子散射外，同時也與聲子散射在晶格中傳遞熱能。以氮化鎵為例，主要為光聲子參與電子-聲子之散射。但在高載子濃度時會因為屏蔽效應而限制光聲子參與能量釋放的機制[25]。在 366.1 nm 的擬合結果中，快分量(t_1)消失，可能因為 366.1 nm 與 363.0 nm 間出現反射率變號，這裡需要注意，我們所用的光源是寬頻光，366.1nm 指的是中點頻率，而半高寬約為 4nm。當光頻涵蓋吸收峰值左右，即正反應與負反應同時相加時，信號會相互抵消，使得擬合不需要利用快分量。

在薄膜樣品中，最慢的分量衰減常數(t_3)約為數百皮秒，為電子-電洞複合機制。當熱載子將能量釋放後，整個系統之溫度趨於一致，進入等溫時期。這個時期的電子落入導帶帶底，而電洞位於價帶(valence band)頂端，進行電子電洞複合機制。電子電洞複合方式可分為兩種：(1)兩者結合並放出光子的輻射(radiative)過程。(2)兩者結合但不會放光之非輻射(non-radiative)過程。載子被缺陷捕獲及奧杰(Auger)複合效應均屬於後者。

圖 3-9，奈米柱樣品中，慢分量(t_3)的衰減常數隨著入射光波長而改變。高於能隙時為 200-300 ps，而低於能隙時可達一千皮秒以上，我們推論此現象與氮化鎵之吸收係數有關。根據文獻[26]，當波長為 370 nm 及 355 nm，吸收係數分別是 $2.45 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 及 $83 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 。根據穿透深度為吸收係數之倒數，在 370 nm 時穿透深度約為 4 μm ，355 nm 只有 120 nm。因此，370 nm 可以相對均勻地在材料中產生光激載子，而 355 nm 產生的光激載子則侷限在材料表面，形成表面載子密度分布相當高。載子密度分布(梯度)決定載子擴散速率[19]，在我們的實驗中，越短波長的載子分布梯度越大(侷限表面)，擴散速率也會較快，也就造成慢分量(t_3)數值越小。在薄膜樣品中，我們並沒有觀察到慢分量(t_3)與入射光波長有類似的關係，我們推測可能與結構有關。在薄膜中，載子可以選擇往四面八方擴散，奈米柱在空間中限制載子擴散路徑，擴散速率的差異也就變得顯著。

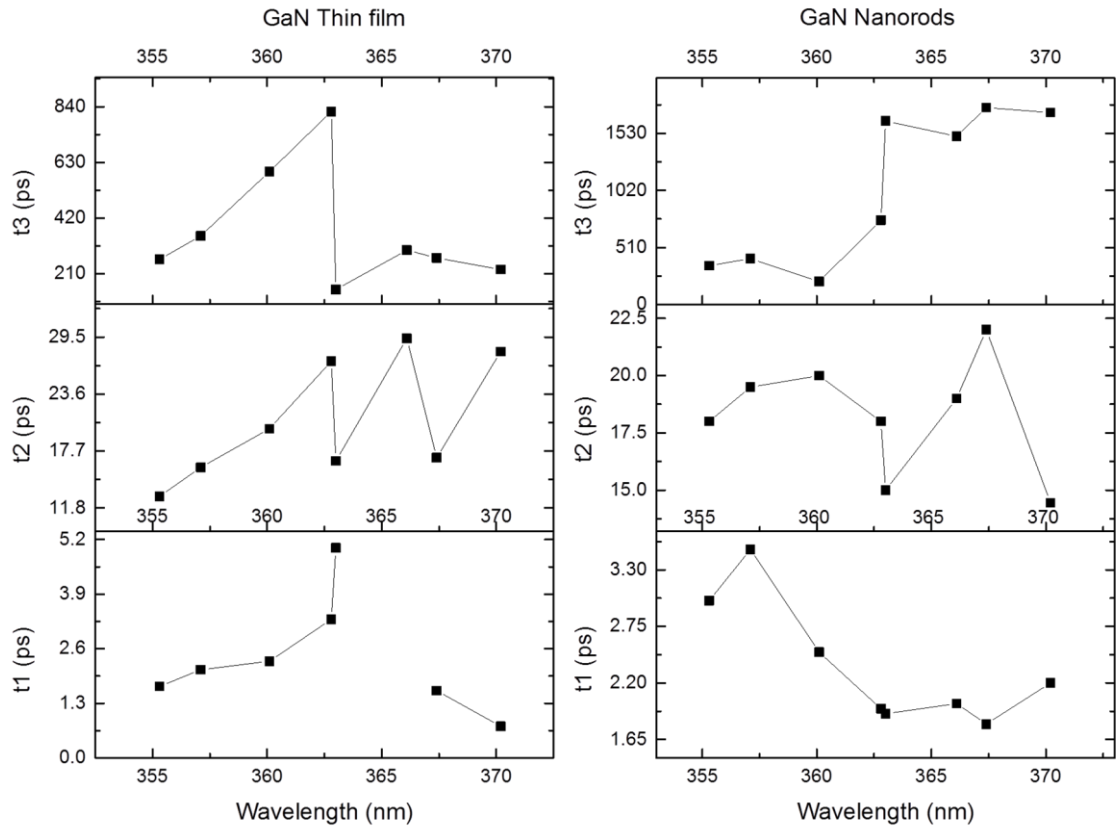


圖 4-9 氮化鎵指數衰減函數擬合統計圖

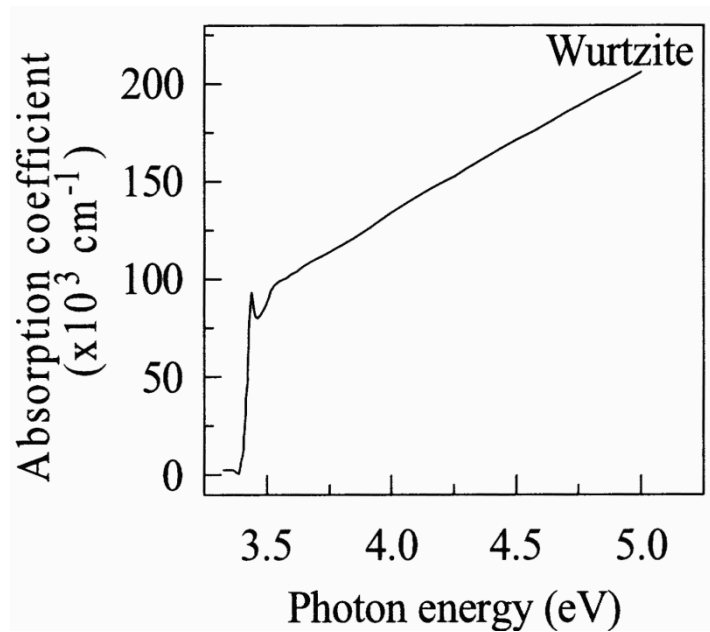


圖 4-10 氮化鎵吸收係數[26]

我們推測氮化鎵奈米柱 t_2 分量為載子被捕獲到表面態的時間。氮化鎵有內建表面電場(built-in surface electric field)的特性。在薄膜的樣品中，表面電場影響所及只有數十奈米[27]，對於整個樣品影響比例甚少；但奈米柱比薄膜擁有更大的表面積對體積的比例，我們預期表面電場對光激載子在奈米結構中有顯著的影響。奈米柱樣品中，當光激載子產生後，電子會往表面移動，而電洞則往核心區域前進[28]，一旦電子被表面態捕獲後，與電洞結合放光的機會下降，並改由非輻射方式複合；因此我們決定進行奈米柱螢光生命期之量測。圖 4-11 為利用時間關聯單光子計數技術 (time-correlated single photon counting) 的量測結果，266 nm 脈衝光為激發光源，其脈衝時間約為 300 fs，266 nm 之訊號 FWHM(Full width at half maximum)約為 50 ps，顯示出儀器的時間解析度。從圖中可發現氮化鎵奈米柱的螢光生命週期與雷射脈衝的響應一樣，顯示螢光生命週期已經比儀器的解析能力還短，小於 50 ps。這實驗結果是另一個證據與我們的時間解析激發探測實驗吻合，載子被表面態補獲的時間約為 20 ps 左右。

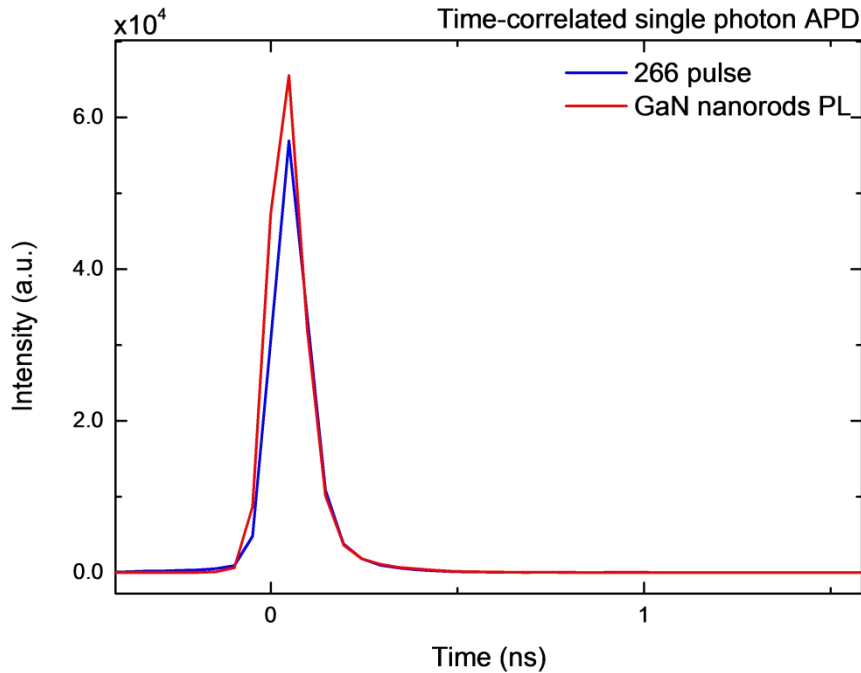


圖 4-11 時間關聯單光子計數量測結果。

4-1-4 結論

本論文中，利用光致螢光系統及激發探測光反射系統比較氮化鎵薄膜及奈米柱的激發光譜、聲子動力學與載子的超快現象上的差異。我們發現薄膜的激發光譜，除了能隙躍遷外同時也觀察到光聲子參與放光機制；相對奈米柱的光譜只有觀察到能隙躍遷的波長。在薄膜的樣品中，我們觀察到布里淵散射，分析結果顯示文獻中的折射率值在我們氮化鎵樣品能隙變化附近不適用。若以文獻中的聲速當作擬合參數，可得到 367nm 及 370nm 的折射率分別為 2.95 及 2.70。我們在奈米柱樣品並沒有觀察到反射率震盪的訊號。在參考文獻[29, 30]指出氮化鎵奈米柱同樣存在由音聲子所造成的反射率變化，震盪頻率與奈米柱的長度或直徑相關。考量我們的樣品長度及直徑的分布範圍，每一根奈米柱的振動頻率不盡相同，巨觀來看也就互相抵消而無法測量。載子鬆弛率的結果顯示，薄膜與奈米柱都可以

觀察到電子-聲子散射與電子-電子散射，衰退常數(t_1)分布也相當接近。薄膜與奈米柱的慢分量(t_3)則由不同機制主導，薄膜由電子-電動復合所貢獻而奈米柱則顯示出載子擴散速率與波長之關係。而(t_2)分量，我們認為是載子被表面態所補捉的時間尺度，約為 20ps 左右。

4-2 實驗結果(II) STO/SRO 異質結構

4-2-1 簡併激發-探測光譜

從簡併激發探測光譜中，可以很明顯地觀察到反射率週期性震盪的訊號，且持續時間長達數百皮秒之久。我們透過兩個自然指數衰減函數及一個正弦函數其強度隨時間指數衰減擬合反射率曲線。

$$y(x) = A_1 \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{x}{t_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{x}{t_3}\right) \sin(2\pi fx - x_c) + y_0 \quad (4-4)$$

圖 4-15 為頻率與波長關係圖。可以看出，隨著入射光波長漸短，布里淵散射頻率漸增，結果與文獻[31]相近，但其樣品與我們所用略有不同。在文獻[31]中，採用 STO(100)並在表面覆蓋鋁膜，作用是產生聲子。在我們的樣品中，SRO 的作用相同，利用激發光讓 SRO 受熱，體積瞬間膨脹產生聲子，往 STO 傳遞。震盪訊號產生原因來自聲子在 STO 中行進所造成的布里淵散射，即表面固定的反射光束與來自材料內部因為張力脈衝的反射光束兩者干涉的結果。因此計算時材料參數以 STO 為依據。利用公式 4-1 並根據文獻[32]的折射率，計算聲子速率約 7.7 nm/ps 與文獻[33]結果 7.87 nm/ps 相近。

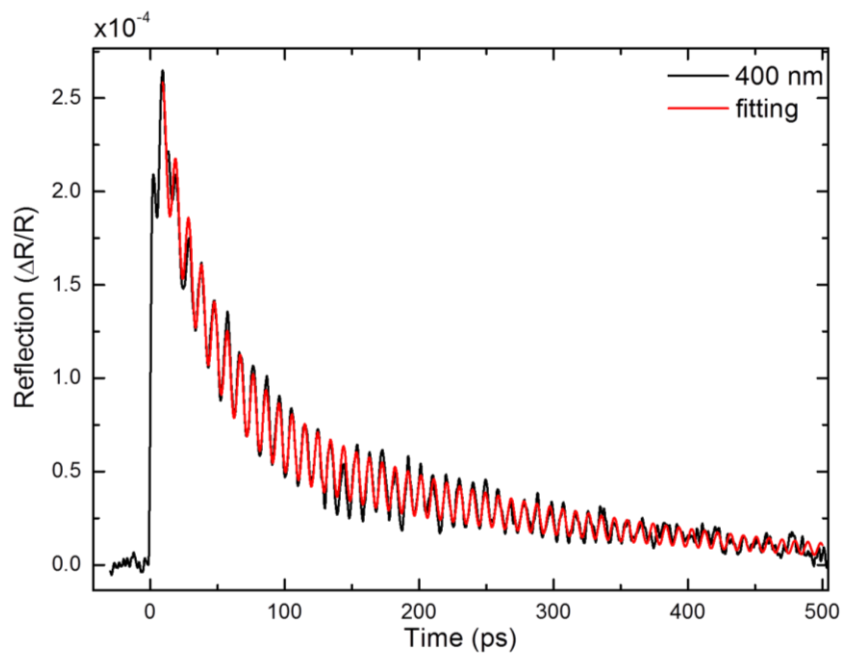


圖 4-12 400 nm 簡併激發探測光譜。

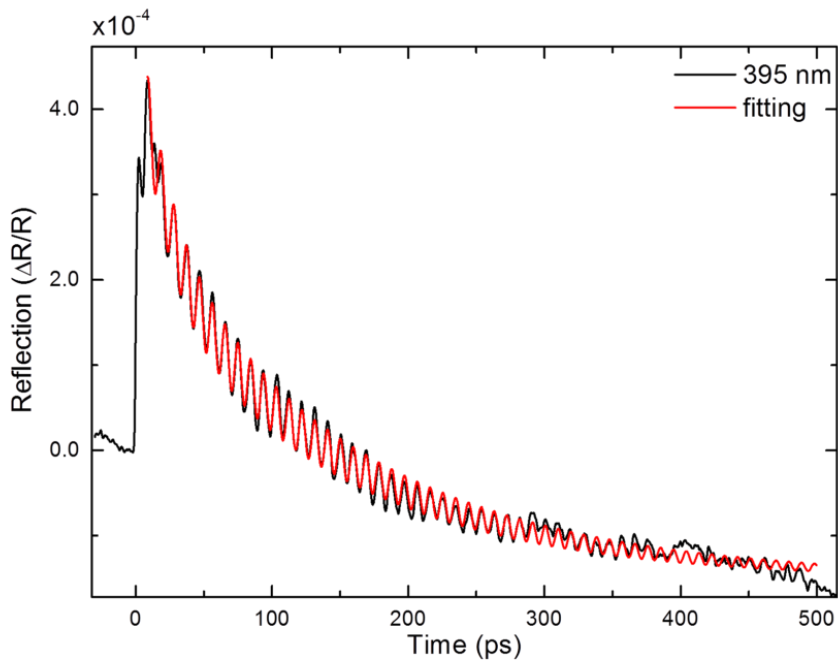


圖 4-13 395 nm 簡併激發探測光譜。

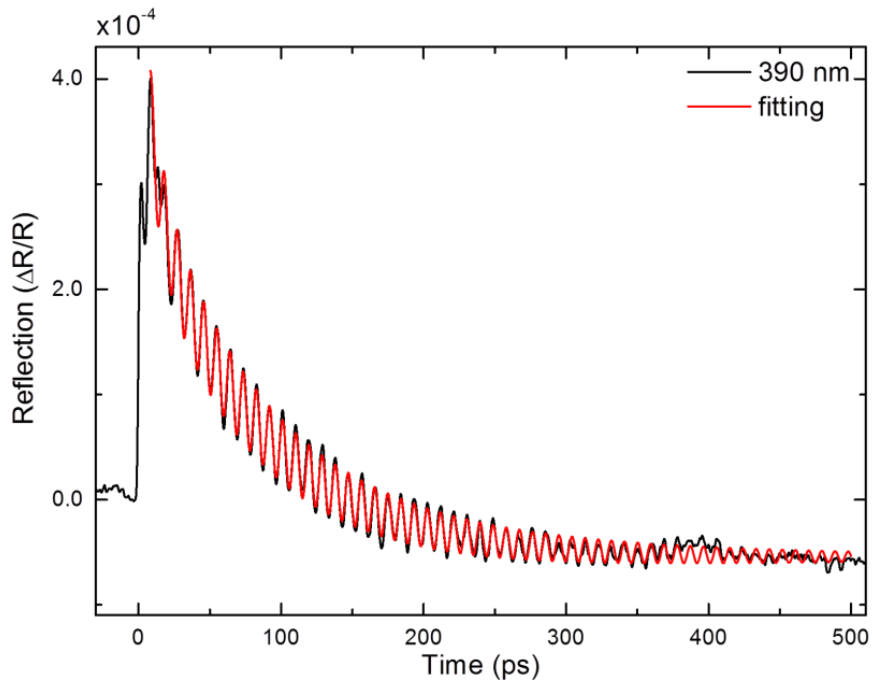


圖 4-14 390 nm 簡併激發探測光譜。

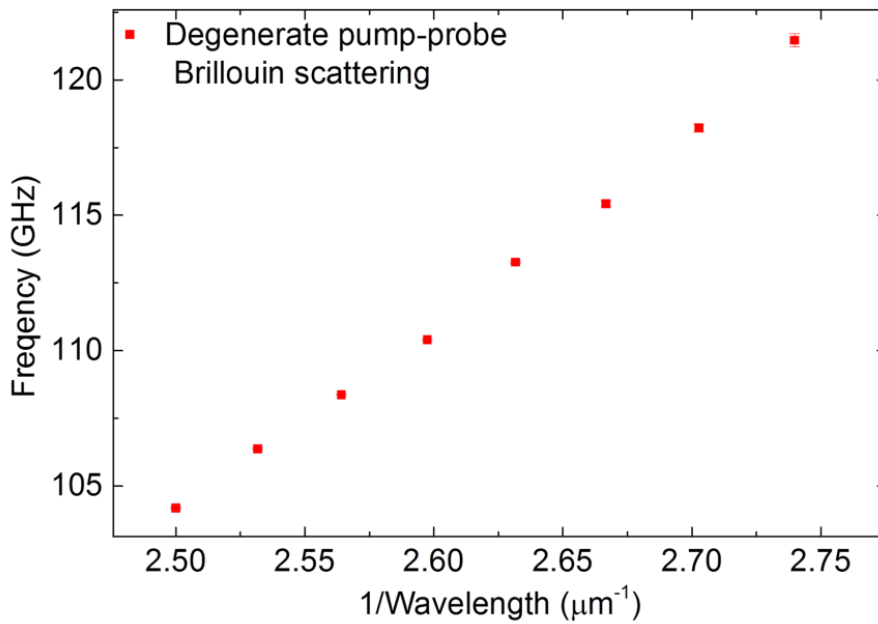


圖 4-15 布里淵散射頻率與波長關係圖。

4-2-2 400 nm/800 nm 激發-探測光譜

在 400 nm/800 nm 激發-探測光譜上從低溫(80 K)到室溫(300 K)的數據中均可以看到由布里淵散射造成反射率震盪的訊號。我們用了三個指數衰減函數及兩個正弦函數擬合反射率曲線。

$$y(x) = A_1 \exp\left(\frac{x}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{x}{t_2}\right) + A_3 \exp\left(\frac{x}{t_3}\right) + A_4 \exp\left(\frac{x}{t_4}\right) \sin(2\pi f_1 x - x_{c1}) + A_5 \exp\left(\frac{x}{t_5}\right) \sin(2\pi f_2 x - x_{c2}) + y_0 \quad (4-5)$$

其中三個正弦函數為了解析出載子鬆弛機制的時間，而使用兩個正弦函數是因為，除了明顯的布里淵散射造成的震盪訊號外，我們可以觀察到在 80K-90K 附近的數據存在另一組低頻震盪的訊號。目前我們仍舊無法解釋低頻訊號的來源。以下分成兩個部分討論：(1)STO 中布里淵散射對溫度的變化及(2)溫度對載子鬆弛機制的影響。

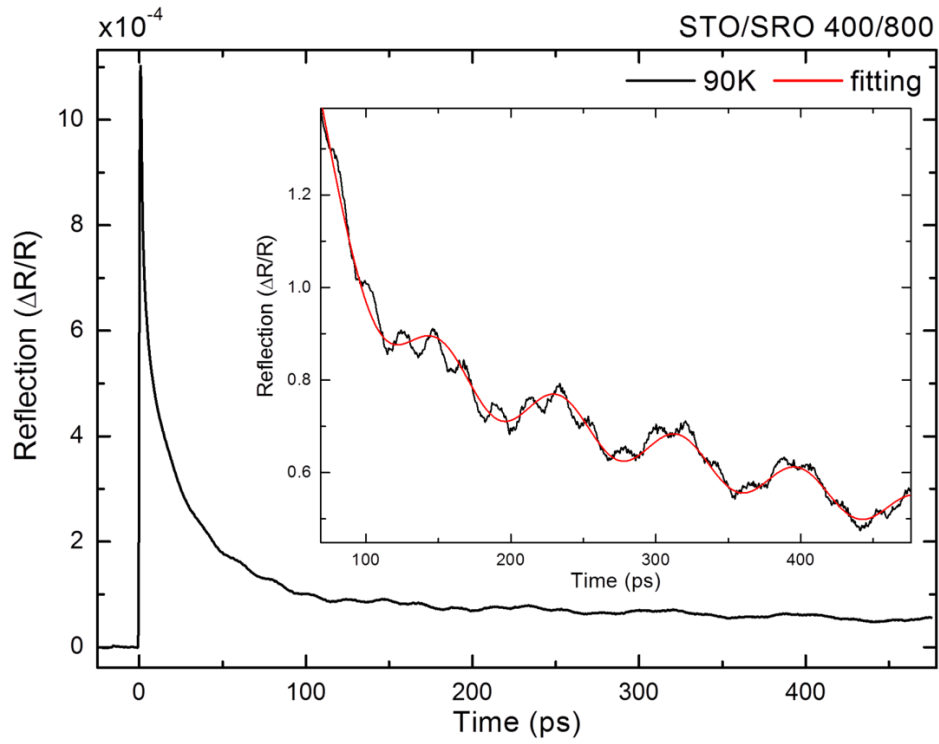


圖 4-16 90 K 400 nm/800 nm 激發-探測光譜。插圖為擬合局部放大圖。

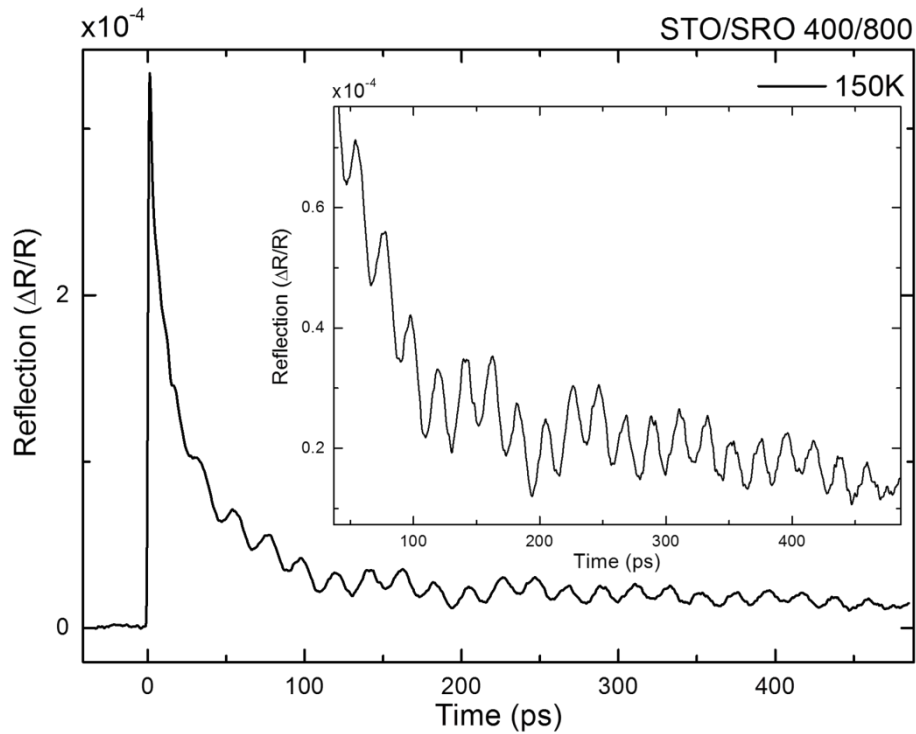


圖 4-17 150 K 400 nm/800 nm 激發-探測光譜。插圖為局部放大圖。

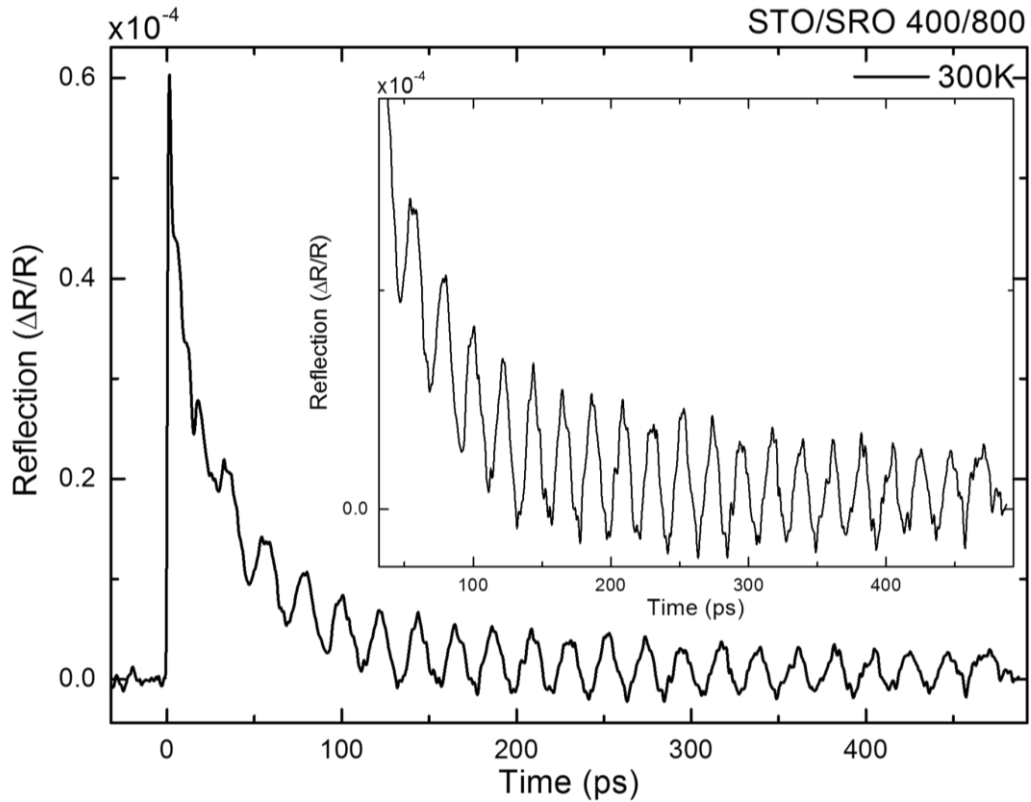


圖 4-18 300 K 400 nm/800 nm 激發-探測光譜。插圖為局部放大圖。

布里淵散射

從統計圖 4-19 可以清楚看到，在 100K 附近布里淵散射頻率從約 45 GHz 升至 47 GHz。文獻[34, 35]指出，STO 存在結構相變溫度約在 105K。當在室溫時，STO 為立方結構，但降溫至 105K 時則變成簡單四方結構(tetragonal)，從 X-ray 繞射實驗得知 $a/c \approx 1.003$ 。雖然晶格常數變化不多，但剛性在降溫的過程中，明顯的觀察到在臨界溫度 $T_c \approx 105K$ 附近時大幅度降低[33]。聲子行進速率根據公式 4-2，當剛性係數降低時，速率也會跟著下降，兩者為 $V \propto c^{1/2}$ 之關係。此外，文

獻[33]圖 4-20 指出，從室溫降溫時，剛性略為上升至臨界溫度後大幅下降；與圖 4-19 布里淵散射頻率隨溫度變化的趨勢類似。並且當溫度略低於 $T_c(80\text{ K}-100\text{ K})$ 時，布里淵散射頻則會稍微上升。

利用公式 4-1 及文獻[32]提供 800 nm 之折射率，我們計算出聲子速率 7.89 nm/ps。透過擬合函數，我們發現聲子生命期會因溫度而有所變化。從圖 4-19 可以看到聲子生命期在兩個溫度範圍有明顯的變化。第一個溫度點約在 100 K 附近，聲子的訊號快速減弱；第二個溫度點則是在約 150 K 時，聲子生命期同樣有減弱的跡象。在 100K 附近聲子快速減弱，顯示出 STO 在結構相變的過程可能影響到聲子的傳遞。在臨界溫度附近，STO 的剛性係數變化幅度大，若是在剛性係數分布不均勻的材料中，聲子行進時確實會明顯感受到阻力，導致生命期下降。一旦遠離臨界溫度時，聲子生命期均上升的現象，也符合剛性係數隨溫度變化的趨勢。第二個溫度範圍發生在 150K 附近，對應到 SRO 順磁相與鐵磁相的相變溫度。文獻[36]指出，X 光繞射結果，發現 SRO 在低於居禮溫度(160 K)時，單位晶格(unit cell)的體積不再因為降溫而縮小，如圖 4-21。因為當 SRO 為鐵磁相時，存在方向一致的磁矩抵抗體積變小的趨勢。晶格間的剛性係數也可能因此而些微改變，造成聲子生命期短暫減弱的現象。

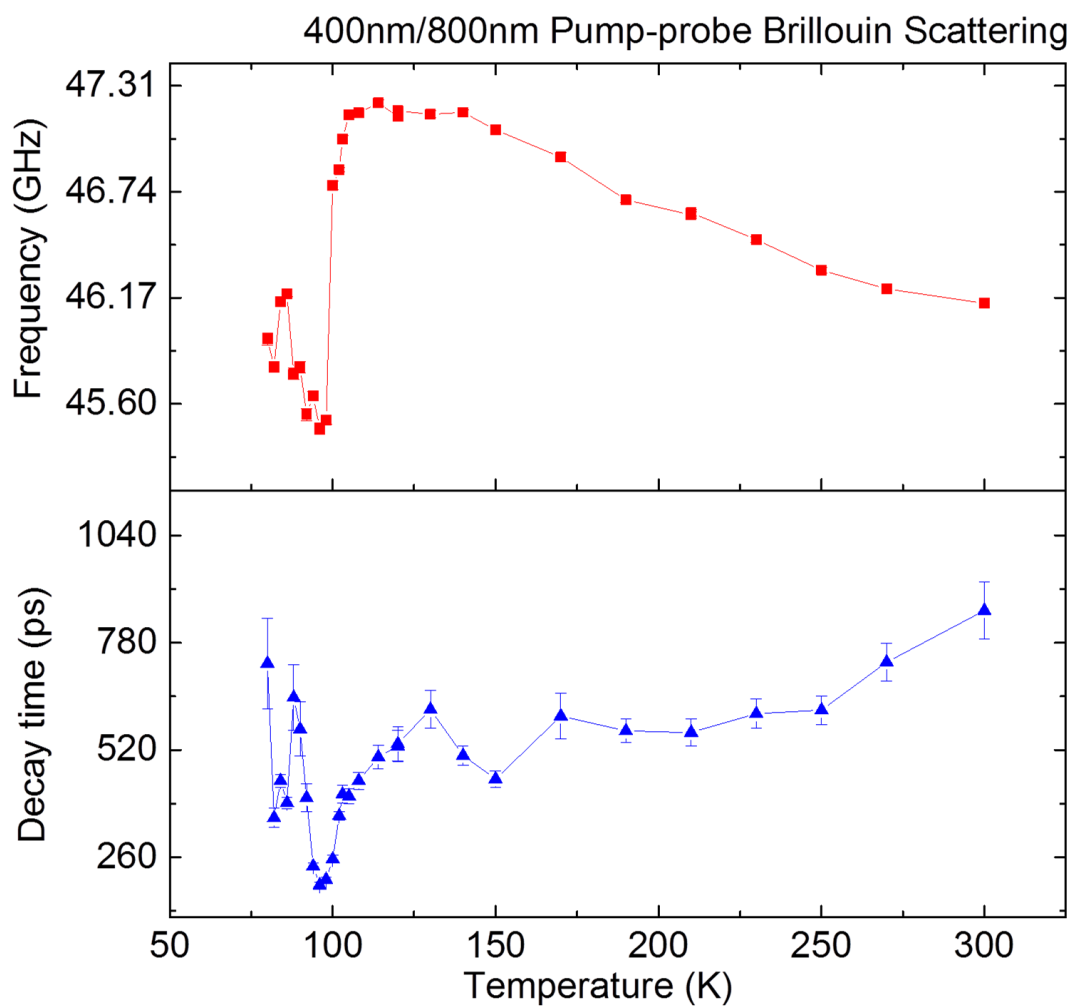


圖 4-19 400 nm/800 nm 布里淵散射頻率與聲子生命期隨溫度變化圖。

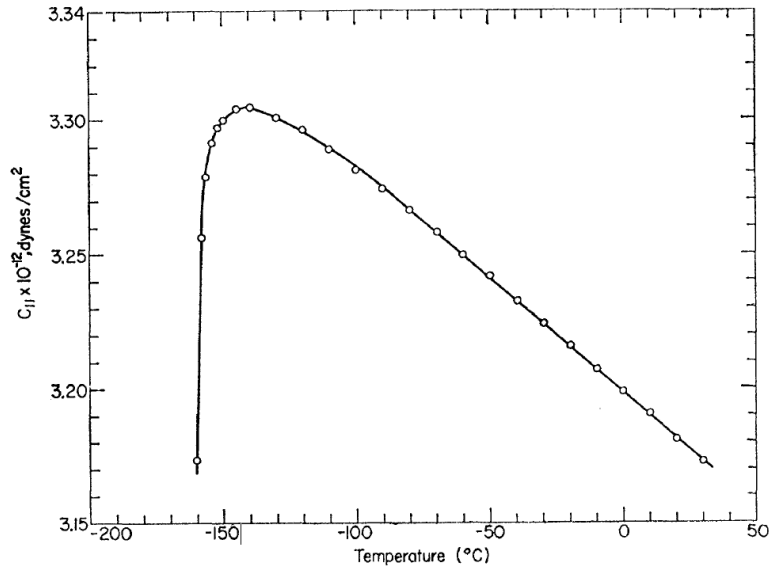


圖 4-20 STO 剛性係數隨溫度變化圖[33]。

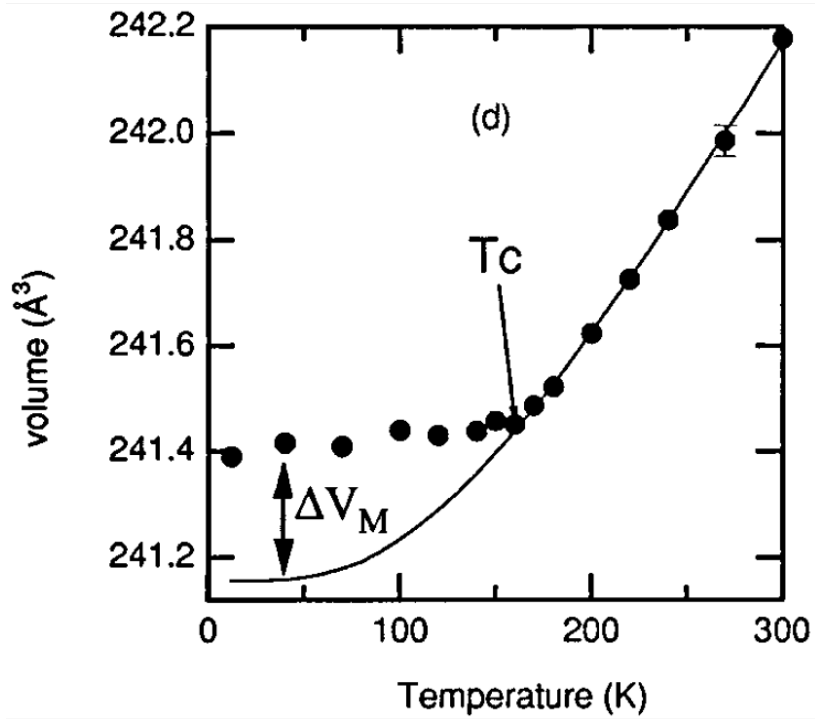


圖 4-21 SRO 單位晶格體積對溫度變化圖[36]。

當我們搜尋 STO 折射率文獻時，發現 *Handbook of Optical Constants of Solids*[32]之數據主要為多組實驗成果彙整而成。其中在 400 nm 附近之數據由 Cardona et al.[37]及 Baeuerle et al.[38]所組成，兩者皆以量測反射光譜並透過 Kramers-Kronig 分析計算光學常數，但結果有些微差距且文獻[38]折射率在 380 nm-360 nm 間有大幅度地變化。我們利用鈦藍寶石雷射可調波長之特點，計算 365 nm-370 nm 的折射率。首先，我們根據架構二 400 nm 激發-800 nm 探測系統在室溫 300 k 的結果，以文獻[37]提供 800 nm 之折射率計算聲子速率約為 7.89 nm/ps，我們假設聲子速率為此一定值。根據公式 4-1 計算所得折射率整理如圖 4-22。

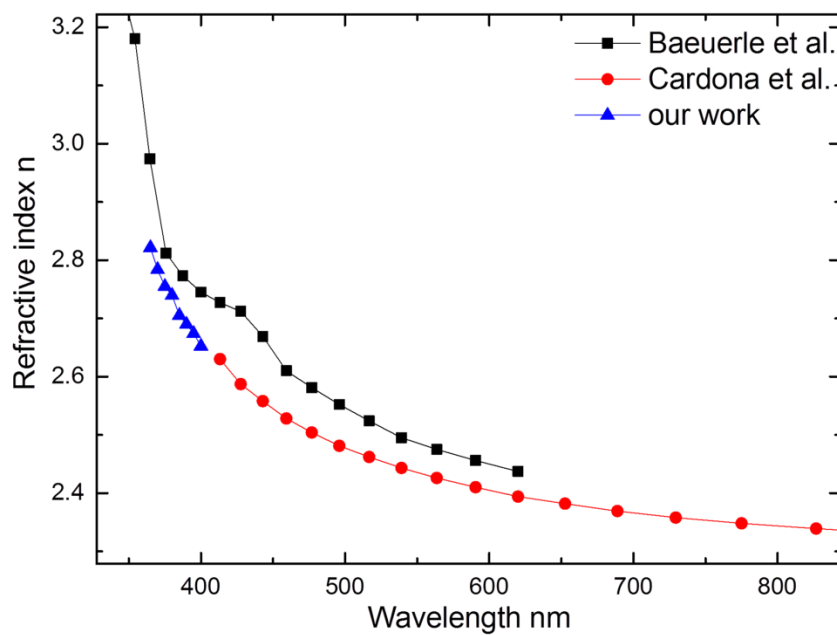


圖 4-22 STO 折射率與波長關係圖。

STO/SRO 載子鬆弛機制

利用激發-探測光反射系統研究 STO/SRO 異質結構，雖然明顯的布里淵散射是聲子在 STO 中行進的結果，載子超快現象則是來自 SRO 的反應機制。的我們利用三個指數衰減函數擬合反射率曲線，結果整理成圖 4-23。

首先，可以看到三個分量的強度(A1, A2, A3)在 STO 的相變溫度附近(~100 K)均有劇烈的起伏。我們推測 SRO 被夾在 STO 之間，在 STO 的相變過程中，也間接影響到 SRO 晶格，而晶格的扭曲可能產生新的頻帶造成反射率陡增的現象。三個分量中，最快的分量之衰減常數(t1)約在 2 ps 以下，主要可能是電子-電子散射與電子-聲子散射，其中前者又比後者發生得更快[39]。主要是因為激發光讓電子獲得大量熱能，首先，為了平衡電子的能量分布，高能量電子藉由與其他電子散射將能量擴散出去，發生時間小於 1 ps。接著透過電子-聲子散射試圖將電子能量傳遞給晶格達到平衡溫度的目的，持續時間約 1 ps。快分量(t1)與強度(A1)在 SRO 相變溫度附近兩者表現出相同趨勢的變化幅度，若考慮圖 4-19 之聲子衰減時間(decay time)，三者的變化可能都與 SRO 生成磁矩變成鐵磁性有關聯。但目前並沒有很好的模型可以解釋這現象。慢分量(t3)隨著溫度上升而增加，強度(A3)則減弱，在擬合的過程中，衰退時間很長的分量可以被公式 4-2 中的 y_0 項所取代，這是為何慢分量(t3)在高溫時消失。

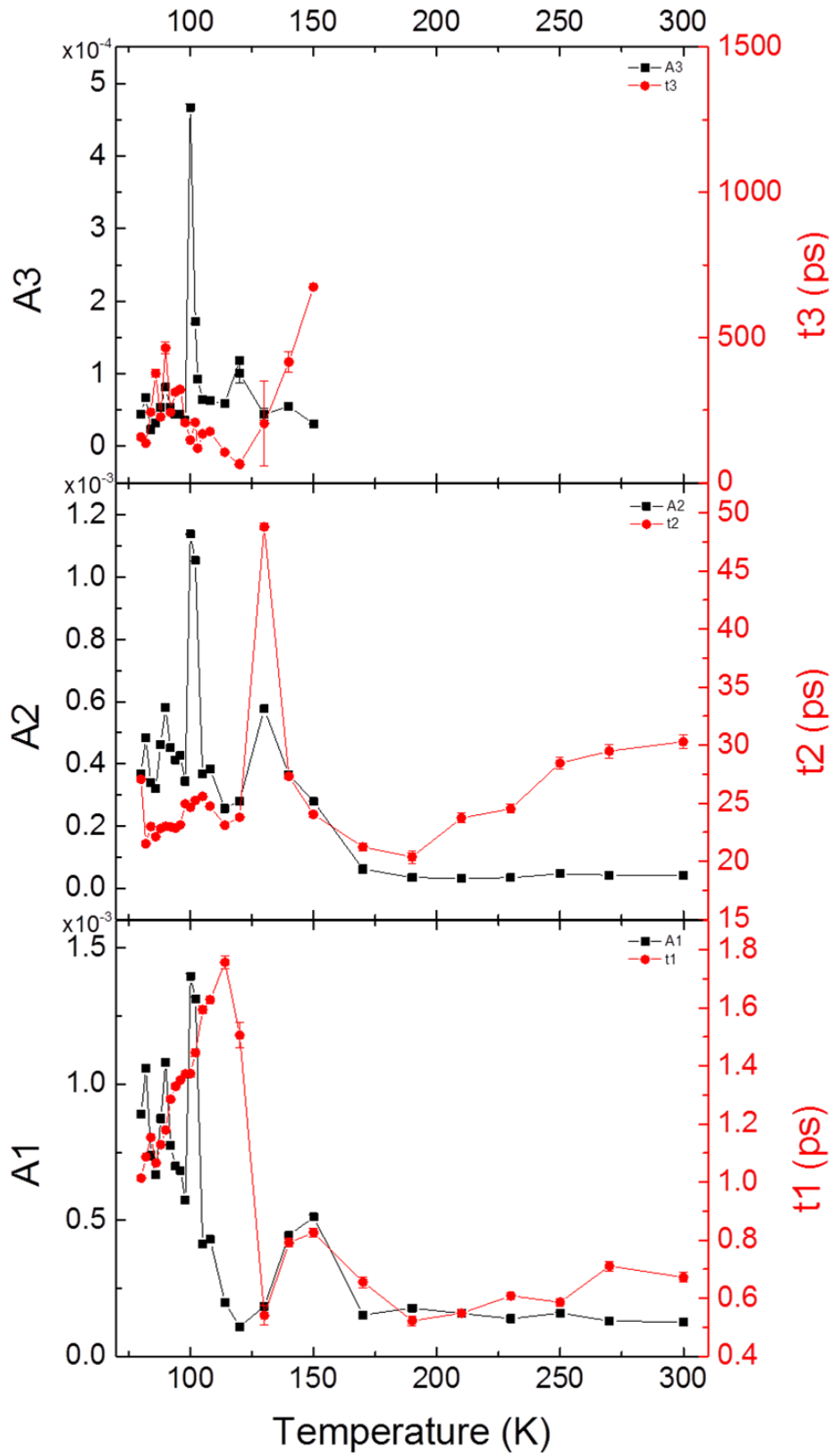


圖 4-23 STO/SRO 400 nm/800 nm 指數衰減函數擬合統計圖。

4-2-3 結論

我們透過簡併激發-探測系統及 400 nm 激發-800 nm 探測系統研究 STO/SRO 異質結構。我們分析兩項實驗數據得到 STO 400 nm 到 365 nm 折射率的變化。從變溫實驗中得知，即便 400 nm 激發-800 nm 探測系統所觀察到的載子行為來自於 SRO，但在 STO 結構相變溫度(100 K)或是 SRO 的居禮溫度(~160 K)都會間接影響載子的動力行為，在 100 K 時擬合中三個分量的強度(A1、A2 及 A3)均有顯著的增強，表示材料有更多的吸收。160 K 附近，快分量(t_1 、A1)受到 SRO 順磁與鐵磁的相變影響，讓 SRO 的吸收增加且載子的衰退時間也變慢。此外，聲子在兩相變溫度出現生命期簡短的現象。

參考文獻

- [1] K. Kawasaki, D. Yamazaki, A. Kinoshita, H. Hirayama, K. Tsutsui, and Y. Aoyagi, "GaN quantum-dot formation by self-assembling droplet epitaxy and application to single-electron transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 79, pp. 2243-2245, 2001.
- [2] Y. Arakawa, "Progress in GaN-based quantum dots for optoelectronics applications," *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 8, pp. 823-832, 2002.
- [3] H.-W. Lin, Y.-J. Lu, H.-Y. Chen, H.-M. Lee, and S. Gwo, "InGaN/GaN nanorod array white light-emitting diode," *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 073101, 2010.
- [4] Y. J. Lu, J. Kim, H. Y. Chen, C. Wu, N. Dabidian, C. E. Sanders, *et al.*, "Plasmonic nanolaser using epitaxially grown silver film," *Science*, vol. 337, pp. 450-3, Jul 27 2012.
- [5] P. K. Petrov, E. F. Carlsson, P. Larsson, M. Friesel, and Z. G. Ivanov, "Improved SrTiO₃ multilayers for microwave application: Growth and properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, pp. 3134-3140, 1998.
- [6] S. R. S. Kumar, A. Z. Barasheed, and H. N. Alshareef, "High Temperature Thermoelectric Properties of Strontium Titanate Thin Films with Oxygen Vacancy and Niobium Doping," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, pp. 7268-7273, 2013/08/14 2013.
- [7] C. S. Koonce, M. L. Cohen, J. F. Schooley, W. R. Hosler, and E. R. Pfeiffer, "Superconducting Transition Temperatures of Semiconducting SrTiO₃," *Physical Review*, vol. 163, pp. 380-390, 11/10/ 1967.
- [8] P. B. Allen, H. Berger, O. Chauvet, L. Forro, T. Jarlborg, A. Junod, *et al.*, "Transport properties, thermodynamic properties, and electronic structure of SrRuO₃," *Physical Review B*, vol. 53, pp. 4393-4398, 02/15/ 1996.
- [9] G. Koster, L. Klein, W. Siemons, G. Rijnders, J. S. Dodge, C.-B. Eom, *et al.*, "Structure, physical properties, and applications of SrRuO₃ thin films," *Reviews of Modern Physics*, vol. 84, pp. 253-298, 2012.
- [10] J. F. Scott, "Soft-mode spectroscopy: Experimental studies of structural phase transitions," *Reviews of Modern Physics*, vol. 46, pp. 83-128, 01/01/ 1974.
- [11] K. W. Blazey, "Optical Absorption Edge of SrTiO₃ Around the 105-K Phase Transition," *Physical Review Letters*, vol. 27, pp. 146-148, 07/19/ 1971.
- [12] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, "High- κ gate dielectrics:

- Current status and materials properties considerations," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, p. 5243, 2001.
- [13] C. E. Ekuma, M. Jarrell, J. Moreno, and D. Bagayoko, "First principle electronic, structural, elastic, and optical properties of strontium titanate," *AIP Advances*, vol. 2, pp. -, 2012.
- [14] M. Herzog, D. Schick, W. Leitenberger, R. Shayduk, R. M. v. d. Veen, C. J. Milne, *et al.*, "Tailoring interference and nonlinear manipulation of femtosecond x-rays," *New Journal of Physics*, vol. 14, p. 013004, 2012.
- [15] Y. Zhong, K. S. Wong, W. Zhang, and D. C. Look, "Radiative recombination and ultralong exciton photoluminescence lifetime in GaN freestanding film via two-photon excitation," *Applied Physics Letters*, vol. 89, pp. -, 2006.
- [16] 洪勝富、齊正中, "時間解析激發-探測技術," *物理雙月刊*, vol. 二十卷五期, 中華民國八十七年十月.
- [17] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, and M. S. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*: Wiley, 2001.
- [18] M. A. Reshchikov and H. Morkoç, "Luminescence properties of defects in GaN," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 061301, 2005.
- [19] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*: Wiley, 2005.
- [20] Y.-C. Wen, G.-W. Chern, K.-H. Lin, J. J. Yeh, and C.-K. Sun, "Femtosecond optical excitation of coherent acoustic phonons in a piezoelectric p-n junction," *Physical Review B*, vol. 84, p. 205315, 11/16/ 2011.
- [21] M. Bass, C. DeCusatis, J. Enoch, V. Lakshminarayanan, G. Li, C. MacDonald, *et al.*, *Handbook of Optics, Third Edition Volume IV: Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics (set): Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics (set)*: McGraw-Hill Education, 2009.
- [22] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, "Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses," *Physical Review B*, vol. 34, pp. 4129-4138, 1986.
- [23] R. Truell, C. Elbaum, B.B. Chick, "Ultrasonic Methods in Solid State Physics," 1969.
- [24] T. Shih, M. T. Winkler, T. Voss, and E. Mazur, "Dielectric function dynamics during femtosecond laser excitation of bulk ZnO," *Applied Physics A*, vol. 96, pp. 363-367, 2009.
- [25] M. Hase and M. Kitajima, "Interaction of coherent phonons with defects and elementary excitations," *J Phys Condens Matter*, vol. 22, p. 073201, Feb 24 2010.
- [26] J. F. Muth, J. H. Lee, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, H. C. Casey, B. P. Keller,

- et al.*, "Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements," *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 2572-2574, 1997.
- [27] B. S. Simpkins, M. A. Mastro, C. R. Eddy, and P. E. Pehrsson, "Surface depletion effects in semiconducting nanowires," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, pp. -, 2008.
- [28] W. S. Su, T. T. Chen, C. L. Cheng, S. P. Fu, Y. F. Chen, C. L. Hsiao, *et al.*, "Built-in surface electric field, piezoelectricity and photoelastic effect in GaN nanorods for nanophotonic devices," *Nanotechnology*, vol. 19, p. 235401, 2008.
- [29] H.-P. Chen, Y.-C. Wu, P. A. Mante, S.-J. Tu, J.-K. Sheu, and C.-K. Sun, "Femtosecond excitation of radial breathing mode in 2-D arrayed GaN nanorods," *Optics Express*, vol. 20, pp. 16611-16617, 2012/07/16 2012.
- [30] P.-A. Mante, C.-Y. Ho, L.-W. Tu, and C.-K. Sun, "Interferometric detection of extensional modes of GaN nanorods array," *Optics Express*, vol. 20, pp. 18717-18722, 2012/08/13 2012.
- [31] A. Devos, Y.-C. Wen, P.-A. Mante, and C.-K. Sun, "Comment on "Observation of anomalous acoustic phonon dispersion in SrTiO₃ by broadband stimulated Brillouin scattering" [Appl. Phys. Lett. 98, 211907 (2011)]," *Applied Physics Letters*, vol. 100, pp. -, 2012.
- [32] E. D. Palik, "Handbook of Optical Constants of Solids," 1985.
- [33] R. Bell and G. Rupprecht, "Elastic Constants of Strontium Titanate," *Physical Review*, vol. 129, pp. 90-94, 1963.
- [34] T. Kohmoto, K. Tada, T. Moriyasu, and Y. Fukuda, "Observation of coherent phonons in strontium titanate: Structural phase transition and ultrafast dynamics of the soft modes," *Physical Review B*, vol. 74, 2006.
- [35] S. Brivio, D. Polli, A. Crespi, R. Osellame, G. Cerullo, and R. Bertacco, "Observation of anomalous acoustic phonon dispersion in SrTiO₃ by broadband stimulated Brillouin scattering," *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 211907, 2011.
- [36] T. Kiyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, Y. Ikeda, and Y. Bando, "Invar effect of SrRuO₃ Itinerant electron magnetism of Ru4d electrons," *Physical Review B*, vol. 54, pp. R756-R759, 07/01/ 1996.
- [37] M. Cardona, "Optical Properties and Band Structure of SrTiO₃ and BaTiO₃," *Physical Review*, vol. 140, pp. A651-A655, 1965.
- [38] D. Bäuerle, W. Braun, V. Saile, G. Sprüssel, and E. E. Koch, "Vacuum ultraviolet reflectivity and band structure of SrTiO₃ and BaTiO₃," *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 29, pp. 179-184, 1978/09/01 1978.

- [39] C. K. Sun, F. Vallée, L. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto, "Femtosecond investigation of electron thermalization in gold," *Physical Review B*, vol. 48, pp. 12365-12368, 10/15/ 1993.