

國立交通大學

電子工程學系電子研究所碩士班

碩 士 論 文

自發捲曲微米管之製作與光學性質研究

Fabrication and Photoluminescence of Self-rolled up microtubes

研 究 生：陳柏智

指 導 教 授：李建平 教授

中華民國九十七年六月

自發捲曲微米管之製作與光學性質研究

學生:陳柏智

指導教授:李建平 博士

國立交通大學

電子工程學系 電子研究所碩士班

摘要

我們利用分子束磊晶技術來成長精確厚度的 GaAs/InGaAs bilayer。同時在 bilayer 的下方成長一層 AlAs 犧牲層，當 AlAs 犧牲層被 HF 蝕刻去除的同時，bilayer 會因為晶格常數不匹配而產生內部 strain release 的效果，而製作出自發捲曲的微米管。我們以磊晶及製程減薄改變 bilayer 中 GaAs 層的厚度的方式成功的調變了微米管的直徑大小。我們發現越厚的 GaAs 層會產生越大直徑的微米管，且只要調變數個 nm 的 GaAs 層厚度便可產生數個 um 的微米管直徑的改變。由實驗和理論預測的結果比較，我們發現使用製程或是磊晶調變厚度的結果都與理論預測相當符合。

我們架設一套低溫微光激發螢光系統對微米管做低溫 PL 的量測。結果發現無論是量子點微米管或是量子井微米管皆會產生訊號 Peak 紅移的現象，且不同直徑的微米管有著不同的紅移程度。紅移的現象來自於在捲曲之後 GaAs 層受到了 tensile strain 而同時 GaAs 中 InGaAs QW 的 compressive strain release。此外我們利用一維的 model 計算得到 GaAs 厚度越厚的微米管其晶格常數的改變量較小，因而 strain release 的程度也較小。由微米管的 PL 以及晶格常數估算的結果我們發現直徑的改變來自於 strain release 的不同。最後我們發現對微米管的 PL 做量測時，當改變不同聚焦景深會得到不同的訊號。藉由本實驗使用之微螢光激發系統可以精確控制聚焦深度的特性，我們可以利用本系統得到微米管中任何位置的訊號。因此期望未來可將微米管應用於生醫方面的量測。

Fabrication and Photoluminescence of Self-rolled up microtubes

Student: Po-Chih Chen

Advisor: Dr. Chien-Ping Lee

**Department of Electronics Engineering and Institute of Electronics National
Chiao Tung University**

Abstract

We use MBE technology to grow precise thickness of GaAs/InGaAs bilayer as well as a AlAs sacrifice layer under of it. As the sacrifice layer was obviated by HF solution, the bilayer will roll up spontaneously by strain release caused by lattice constant mismatch. Through this principle, we can fabricate self-rolled up microtubes. We control the thickness of GaAs layer to modulate the diameter of microtubes either by epi or process method and fit nicely with theory prediction. We can produce larger diameter microtubes by using thicker GaAs layer. It's worth to notice that we can modulate the diameter on micrometer scale by tuning only few nanometers on thickness of GaAs layer!

For understanding photoluminescence of microtubes, we set up a low temperature micro PL system. Measurement result indicates that whether QD microtubes or QW microtubes have red shift phenomenon. Furthermore, we find that different diameter microtubes have different red shift extent. The red shift phenomenon comes from QW compressive strain release as GaAs layer under tensile strain after rolling up. In addition, we estimate the variation of the average lattice constant after bilayer rolling up. We find thicker GaAs layer cause fewer variation of lattice constant that means lesser strain release.

Last, we find that PL signal of micotubes would vary from different focus depth. Therefore we can collect PL signal of each location of microtubes by precisely control the focus depth of our u-PL system. Through this result, it's very promising to apply microtubes to biomedical measurement in the future.

誌謝

碩士班兩年的研究時光很快就過去了，這一路上有太多人的幫助，要感謝的人也很多。首先我要感謝我的指導教授，李建平老師，老師的豐富學問令我欽佩，老師敏銳的思維往往能直接點出我研究的問題，使我的問題得以解決。而老師提供的豐富資源使我們在研究上沒有後顧之憂，老師自由的學風也讓我培養了自我督促的積極態度。研究能順利的完成，在此由衷的感謝老師。

感謝林國瑞老師對於我儀器架設的指導，老師認真努力且溫和的處事待人的個性讓我學習到很多，也讓我想和老師看齊。感謝林聖迪老師，在李老師出國的時間帶領著我們，給我的研究許多非常寶貴的建議。相信我們的實驗室在老師們的帶領之下會越來越成長茁壯。

感謝凌鴻緒學長對於我 PL 的教導，若沒有你我無法順利完成我的儀器架設。感謝羅明成，林大鈞，鄭旭傑學長對於我的實驗的許多的建議以及幫助。感謝光電所的盧贊文學長對我架設儀器的幫助。感謝建宏，給了我若大的幫助，從實驗的樣品提供到實驗的方法的建議，你總是給我很多珍貴的意見及想法。我在你身上看到做一個做研究的人該必備的熱忱及縝密的思維，這是我必須向你學習的。感謝晟宇，每次辛苦的陪我照 SEM，真的很謝謝你，希望你盡早日順利畢業。感謝聖凱，建中，巫俠，岳民，小傅有你們的陪伴，一同歡笑，互相幫忙，提攜。讓我這兩年的在交大的碩士班時光過的非常的愉快，謝謝你們！

還有碩一的學弟妹們，我覺得你們是很可愛的一群，我相信在實驗室那麼多好的老師及精良的儀器設備，以及你們認真的態度及聰明的思維下，一定可以做出非常多令人激賞的研究的，加油！！

感謝我的家人，你們一路上支持著我，讓我無後顧之憂的從小學一直求學到研究所，我真的認為我很幸運成為你們的家人。

感謝任何在我背後默默支持我的人，我愛你們！

最後，我要感謝愛我的天父，感謝祂的一路平安帶領。

目錄

第一章 緒論	1
第二章 微米管發展簡介	3
第三章 微米管基本原理	
3-1 微米管形成原理	7
3-2 微米管直徑理論估計	9
第四章 微米管之製作	
4-1 分子束磊晶	12
4-2 微米管製程過程	13
4-3 調變管徑微米管製程過程	17
第五章 低溫微螢光激發系統之架設	
5-1 低溫致冷系統	22
5-2 幫浦系統	26
5-3 微光激發螢光系統	27

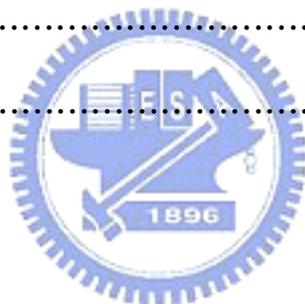


第六章 量測結果討論及分析

6-1 量子點微米管發光特性	31
6-2 製程調變管徑量子井微米管發光特性	34
6-3 磊晶調變管徑量子井微米管發光特性	40
6-4 調變管徑微米管光學特性討論與晶格常數估算	43
6-5 調變聚焦景深量測結果	50
6-6 微米管熱效應	54

第七章 結論	55
--------------	----

參考文獻	56
------------	----



第一章 緒論

奈米技術發展至今，已經有很多不同奈米電子或光電元件被發展出來。奈米技術的目的就是為了製作出新穎的奈米元件以及以新的材料作出不同的奈米結構元件。

在奈米技術中，有許多的問題正等待被解決，並且期望有更多的新的元件可以應用在科學技術上。近年來，含有量子點以及量子井的光電主動元件已經受到科學界以及工程界的注意。如量子井，量子點半導體共振腔。無論是對於這些元件內部光學相互作用的研究或是應用於低臨限電流的雷射元件方面都已經有許多非常傑出的研究成果。例如一些 micro-disks[1]，micro-pillars[2]，以及光子晶體微共振腔[3]。在這些結構中我們已經觀察到低臨限電流雷射以及一些共振腔量子電動力學 CQED(cavity quantum electrodynamic effect)的現象例如:Purcell effect[4][5]。



先前所提到的半導體共振腔都是以從上到下的製程方式所做出來的，有別於這樣的製程方式，我們在本實驗中介紹一種新的製程方式，可以做出三維的光學元件。我們利用應力釋放後的 bilayer 會自發捲曲的機制，我們可以使一個平面的二維磊晶層發展成三維的環型管狀結構，在這裡我們叫它微米管 (microtubes)[6]。微米管是最近很新的一種結構，除了大家已熟知的奈米碳管外，這種以自發組織以及自發形成的過程形成的微米管最近也受到奈米科學界的廣泛注意。因為微米管形成的方式容易，並且可以利用技術加以控制，因此目前有許多不同的結構被研發出來。微米管的應用非常多，其中最受到矚目的就是在生醫方面的研究。我們熟知最前端的生物細胞研究都著重於 DNA 的研究。DNA 的直徑只有 2nm 但是其長度可達數公尺，製作出可取出 DNA 並且將 DNA 保留的容器是目前很熱門的研究課題。微米管在這方面的應用具有相當的優勢。除此之外，微米管類似於光纖的結構也讓科學家們研究此種新穎的元件是否能取代光纖的

功能，並且探討其特殊結構造成之光共振腔之效應[7][8]。因此要如何製作出精確的微米管，並且將這些微米管加以控制，甚至製作接近原子尺寸的微米管，便是現在科學界的新挑戰。

本實驗的目的在於以一個可以操控的方式成長並且製作出不同管徑的微米管。並以 u-PL 去了解其結構之發光特性，以期將來微米管能與其他光電元件結合，在新的光電元件的研究中貢獻一份心力。



第二章 微米管發展簡介

微米管是以 strain 的方式來達成自我捲曲的效果而形成的。其管徑的範圍可小至數十個奈米但同時可達到數百個微米[9]。微米管的材料主要以 GaAs/InGaAs 以及 SiGe/Si 兩種材料系統為主，且都是以晶格常數的不匹配形成 strain 來達到自發捲曲之效果。利用 TEM 及 HRTEM 等顯微技術可以來觀察自發捲曲之後對原子層產生缺陷的影響[10]。Prinz 利用相同的自發捲曲的原理，並且使用兩階段的蝕刻方式達成精準控制微米管方向的技術。使得微米管不只可以製作成管狀，更可以製做成許多不同的幾何形狀。如圖 2-1[11]。此外 Prinz 更以二次選擇性磊晶的方式將微米管的長度控制在很小的 scale 之間（150nm 到 400nm）。他先將 GaAs 夾在兩層 AlGaAs 中，在將其切下並且將其表面氧化，因為 AlGaAs 較易受氧化影響，因此再次磊晶的區域便會被侷限在先前 GaAs 所磊的厚度。所以可以藉由這樣的方法來將微米管的長度控制到數百個 nm，如圖 2-2 [12]。

在應用方面，C. Giordano 及其 co-workers 使用特定 CdSe/ZnS nanocrystal 溶液置入微米管，證實了微米管可作為 nano-pipelines 以及 nano-needles 之用。也看到了微米管在奈米生物應用上的前景。Giordano 首先在將樣品做選擇性蝕刻之前先將其用氧氣的電漿破壞表面平整度，增加其液體附著性。CdSe/ZnS nanocrystal 溶液可以用虹吸作用引入微米管中。由於 CdSe/ZnS 具有螢光的特性，因此 Giordano 便利用此發光特性以螢光激發的方式去證實即使微米管兩端皆無密封，該液體的確會停留在微米管中而不會外流，如圖 2-3[13]。

DNA 已經證實可以流動於 5nm 的噬菌體管狀器官中。如何製作足夠小，甚至到原子等級直徑之微米管，可以用來裝填 DNA 溶液或細胞組織液等是最近很熱門的研究課題。A. V. Prinz 及 V. Y. Prinz 發表了可以利用微米管來取得 DNA 溶液的技術[14]。他們成功的證實微米管具有以下特點適合當作 micro needle 使用：

1. 雖然只有 30nm 左右的厚度，但是微米管的強度卻足以多次穿過洋蔥細胞的表面。
2. 微米管的厚度很薄，使得穿過細胞時不會受到過大阻力。
3. 製程方法很簡單而可以大量製作且可以和其他電子或光電元件整合作在一塊晶片上。

圖 2-3(a)看出利用一個直徑 300nm 的微米管插入一個洋蔥細胞，而將其中的 DNA 溶液取出，如圖 2-3(b)可看出 DNA 溶液置於微米管內部。



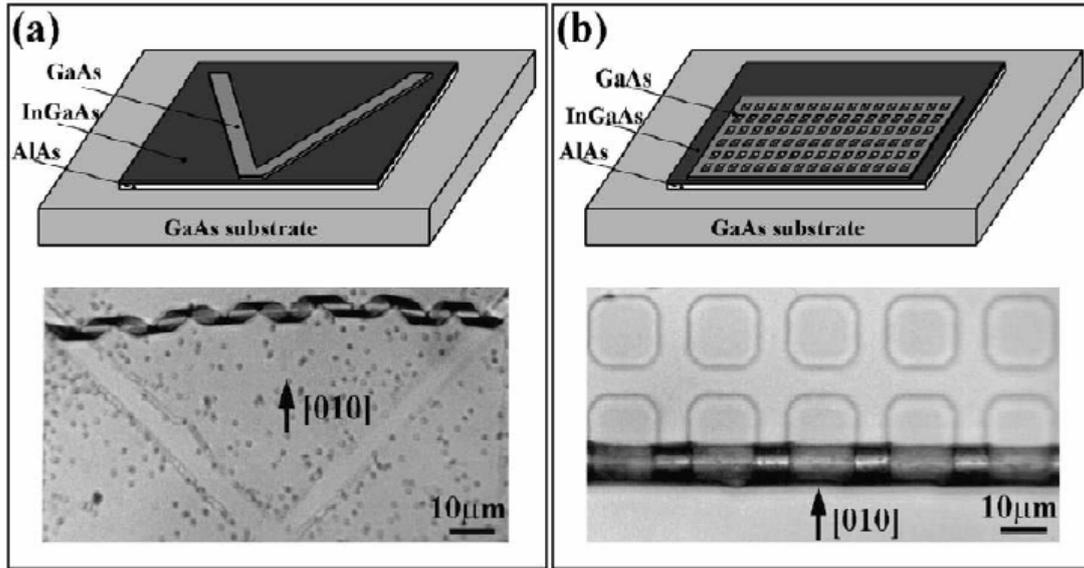


圖 2-1 bilayer 自發捲曲特殊結構(a)[11]

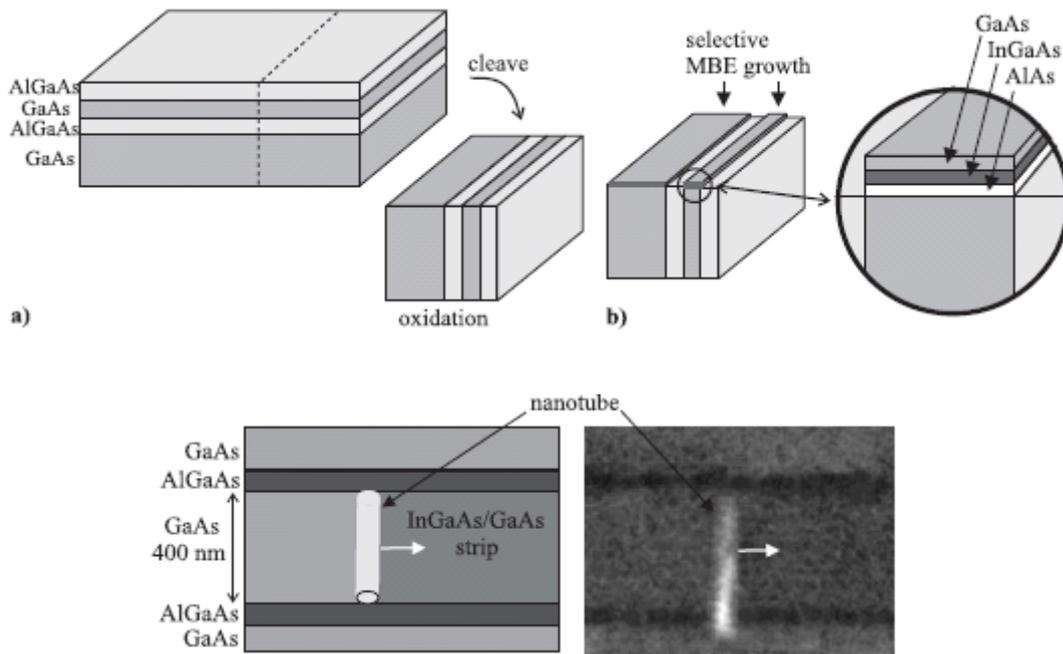


圖 2-2 精準控制微米管尺度方法示意圖[12]

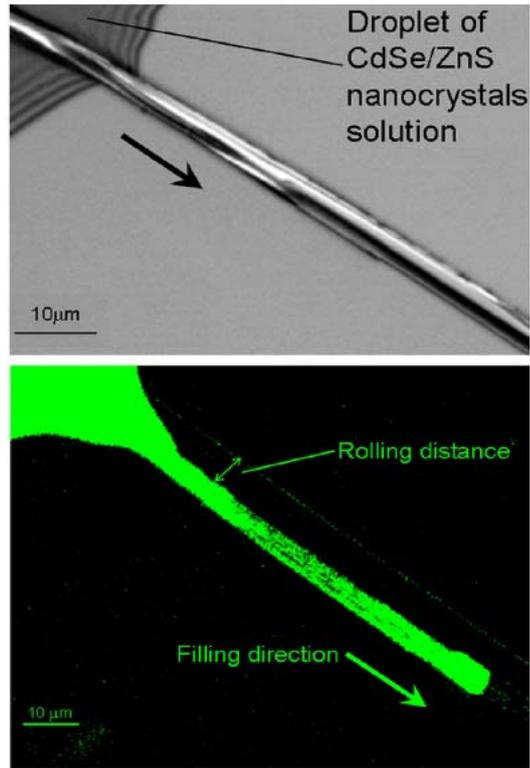


圖 2-3 CdSe/ZnS nanocrystal 溶液置於微米管中[13]

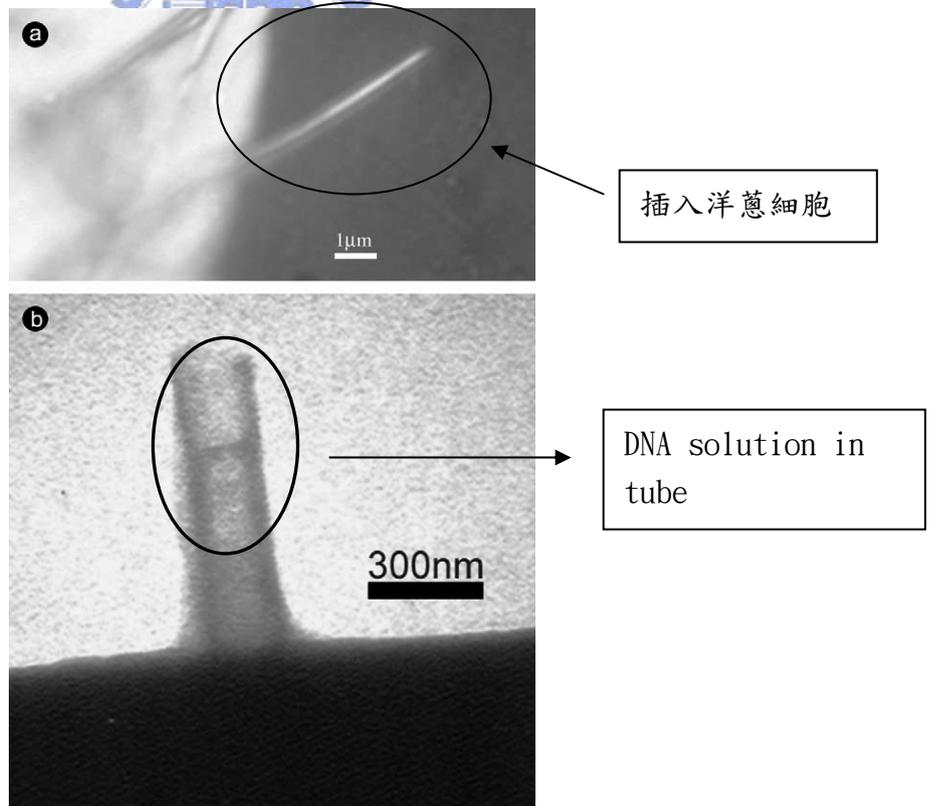


圖 2-4 微米管作為 Micro needle[14]

第三章 微米管基本原理

3-1 微米管形成原理[6]

形成微米管的主要方法是藉由不同晶格常數的材料(在本實驗中我們使用 GaAs 與 $\text{In}_{0.2}\text{GaAs}$)磊晶在一起形成 bilayer，並且在 GaAs/InGaAs bilayer 下方再成長一層犧牲層，讓我們使用 selective etching 的方式來將其蝕刻掉。在蝕刻的同時因為應力釋放的关系，該 bilayer 便會捲曲起來，成為微米管。由圖 3-1-1 我們可以知道 GaAs 的晶格常數較小，而 InGaAs 晶格常數較大，且其晶格常數的大小隨 In 含量越高而越大。

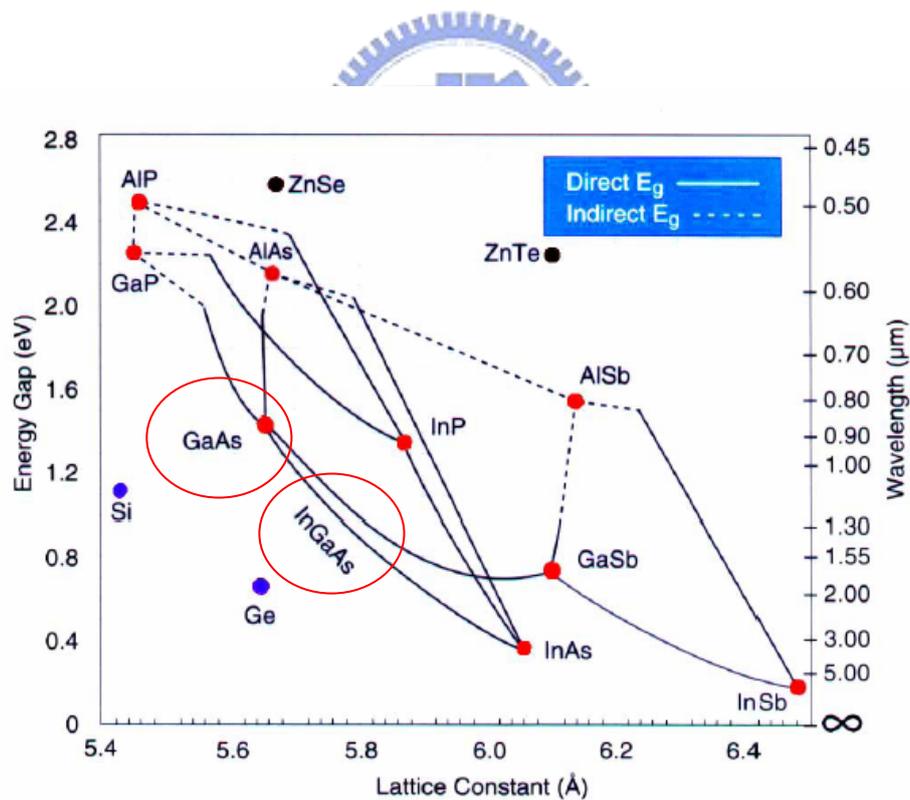


圖 3-1-1 三五族半導體晶格長數及能隙圖

我們可以將上述的方法分成三個步驟解釋，以 GaAs/InAs bilayer 為例(可參考圖 3-1):

【a 階段】

在 GaAs(5.65 Å)基板上成長一層 AlAs(此層為犧牲層)。我們利用 Al 的化合物會被 HF 相關的溶液蝕刻非常快的特性。接著在犧牲層上再成長 In_{0.2}Ga_{0.8}As (5.732 Å)與 GaAs(5.65Å)的 bilayer。這裡成長的厚度都在數十個 nm 之內。

【b 階段】

因為 GaAs 的晶格常數為 5.65Å，而 In_{0.2}GaAs 的晶格常數為 5.732 Å，因此將兩個材料成長在一起會使得上面的 GaAs 會感受到 tensile strain，反之，下方的 In_{0.2}GaAs 因為成長在 AlAs 上面，因此會感受到的是 compressive strain。

【c 階段】

將樣品置入 HF 蝕刻溶液中，因為 AlAs 被 HF 溶液選擇性蝕刻去除，因此在下方 In_{0.2}GaAs 層所感受到的 compressive stress 被 release 掉了，因此在 In_{0.2}GaAs 的晶格結構會受到一個張力，反之上方的 GaAs 層由於作用力與反作用力的結果，會造成向內部的收縮力，這兩個力的相互作用之下，就會得到 bilayer 捲曲的效果，而得到微米管。在製作微米管最重要的步驟就是蝕刻去除選擇性蝕刻層。這一層的蝕刻的速率以及品質是微米管形成與否的關鍵。

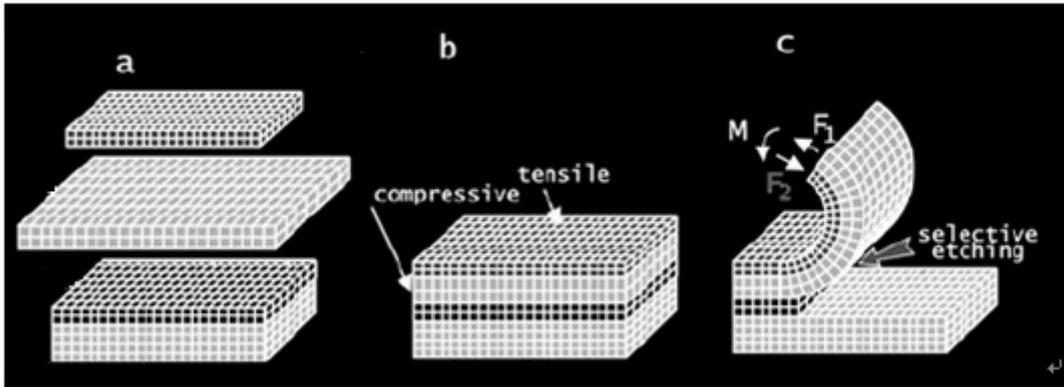


圖 3-1-2 微米管形成步驟圖[6]

3-2 微米管直徑理論估計[15]

微米管的直徑可以以理論估計。且與磊晶結構，厚度及磊晶材料有密切關係。方程式 3.1 為微米管之 strain energy。t 方向為微米管捲曲之方向，y 方向為磊晶平面上與 t 垂直之方向，如圖 3-2-1。Y 為楊式係數，而 v 為 poisson 係數。在 r 方向上的 strain 我們可以藉由 poisson 係數以比例方式以 t 方向及 y 方向的 strain 表示。

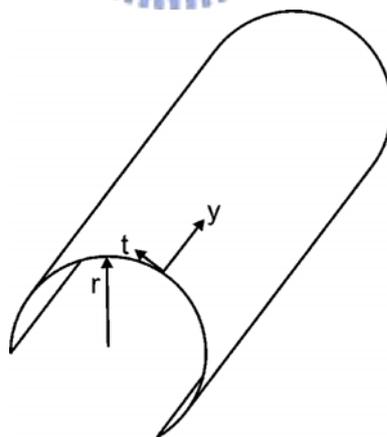


圖 3-2-1 微米管模型方向示意圖[15]

$$E = \frac{Y}{2(\nu^2 - 1)} (\epsilon_t^2 + \epsilon_y^2 + 2\nu\epsilon_t\epsilon_y) \quad (3.1)$$

若捲曲的方向於[100]，則 $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_t$ ， $\varepsilon_{yy} = \varepsilon_y$ ，因此 strain energy 為

$$E_{100}(\varepsilon_t, \varepsilon_y) = \frac{C_{11} - C_{12}}{2C_{11}} [C_{11}(\varepsilon_t + \varepsilon_y)^2 + C_{12}(\varepsilon_t^2 + \varepsilon_y^2)] \quad (3.2)$$

微米管捲曲於不同於[100]之方向時，strain energy 會因著不同的方向而有所不同， ϕ 為該方向與[100]方向所夾之角度。例如 strain energy 於[110]時， $\phi = 45^\circ$ 。方程式 3.3 代表各個方向上的 strain energy。我們可以由 3.3 式中發現，當 $C_0 > 0$ 時， $\phi = 90$ 度及 0 度會有 E 的最小值。因為 C_0 為不同方向上的楊氏係數的線性組合，而經過計算後發現在 InAs/GaAs 系統中永遠大於 0，因此在[100]及[010]方向上會有最小的 strain energy。

$$E_\phi(\varepsilon_t, \varepsilon_y) = E_{100}(\varepsilon_t, \varepsilon_y) + C_0 \left(\frac{\varepsilon_t - \varepsilon_y}{2} \right)^2 \sin^2(2\phi) \quad (3.3)$$

我們假設晶格常數與微米管的關係為直徑線性的關係，因此由比例關係

$\frac{a_t}{R+r} = \frac{a_i}{R}$ 可以得到 a_t 。 a_t 為任意 r 位置所對應之晶格常數， a_i 為內表面之晶格常數。R 為微米管之半徑，r 為微米管與內部表面之距離，如 $r=d$ 代表該層之外表面的位置， $r=0$ 為該層之內表面的位置。因為 $\varepsilon_t = \frac{a_t - a_0}{a_0}$ ，所以我們得知 E_{tot} 為 a_i 及 R 之函數。

將 bilayer 兩層的 strain energy 分別加起來形成 E_{tot} 。再將 E_{tot} 分別對 a_i 及 R 做微分找其最小的 strain energy 所對應之微米管晶格常數及半徑。

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial a_i} = 0 \quad (3.4a)$$

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial R} = 0 \quad (3.4b)$$

如此便可得到 R_c ，也就是微米管之半徑。

$$R_c = \frac{d_1^4 + 4\chi d_1^3 d_2 + 6\chi d_1^2 d_2^2 + 4\chi d_1 d_2^3 + d_2^4 \chi^2}{6\varepsilon\chi(1+\nu)d_1 d_2 (d_1 + d_2)} \quad (3.5)$$

其中 $\chi = \frac{Y_1}{Y_2}$ ， $\varepsilon = \frac{a_2 - a_1}{a_1}$ ， d_1 與 d_2 分別為 bilayer 每一層的厚度。經過整理後可以得到微米管之直徑 D

$$D = \frac{d[3(1+m)^2 + (1+m \cdot n) \cdot [m^2 + (m \cdot n)^{-1}]]}{3\varepsilon(1+m)^2} \quad (3.6)$$

其中

$$d = d_1 + d_2$$

$$n = Y_1 / Y_2$$

$$m = d_1 / d_2$$

因為在本實驗中使用的材料系統 Y_1 約等於 Y_2 ，所以我們可以將上面的式子改寫成更簡單的型式，如下

$$D = \frac{1}{3} \frac{1}{\Delta a / a} \frac{(d_1 + d_2)^3}{d_1 d_2} \quad (3.7)$$

其中 d_1 及 d_2 代表 bilayer 中兩層分別的厚度。而 $\Delta a / a$ 則是晶格常數的不匹配。經過實驗的證實在 d 大於 $4ML$ 的情形下這樣的式子能成立。既然我們可以精確的控制原子的結構成長到 ML 的層級，我們便可以利用長晶的方式來控制微米管的直徑。

第四章 微米管之製作

我們希望能製作出非常高的解析度的微米管，因此我們需要能精確的控制磊晶原子的結構。而現今的固態奈米科技中，只有 MBE 可以達到如此高精確度的要求。因為我們需要使用 strain layer 的 strain release 來達到捲曲的效果，因此成長晶格的精準度控制便非常的重要。因此在介紹微米管的製作之前，我們必須先了解 MBE 的原理。

4-1 分子束磊晶簡介

MBE(分子束磊晶)是以真空蒸鍍的方式進行磊晶，蒸發的分子以極高的熱速率，直線前進到磊晶基板之上，以快門阻隔的方式，控制蒸發分子束，獲得超陡的介面。MBE的成長過程有反射高能量電子繞射振盪現象，使其具有在磊晶成長時監控磊晶層成長厚度的能力，其控制精確度，可以達到單原子層，因此可以輕易地成長超結晶格子結構。成長過程中，配合RHEED（反射式高能電子束繞射）的裝置可以成長厚度極薄的薄膜，同時也可以掌控極為精確的組成變化。MBE系統對真空度的要求極高，通常背景真空維持在小於 10^{-11} torr，俗稱超高真空（UHV, Ultra-High Vacuum）。圖 4-1-1 為MBE的構造圖，以及圖 4-1-2 為MBE所成長的晶體結構圖(TEM)。

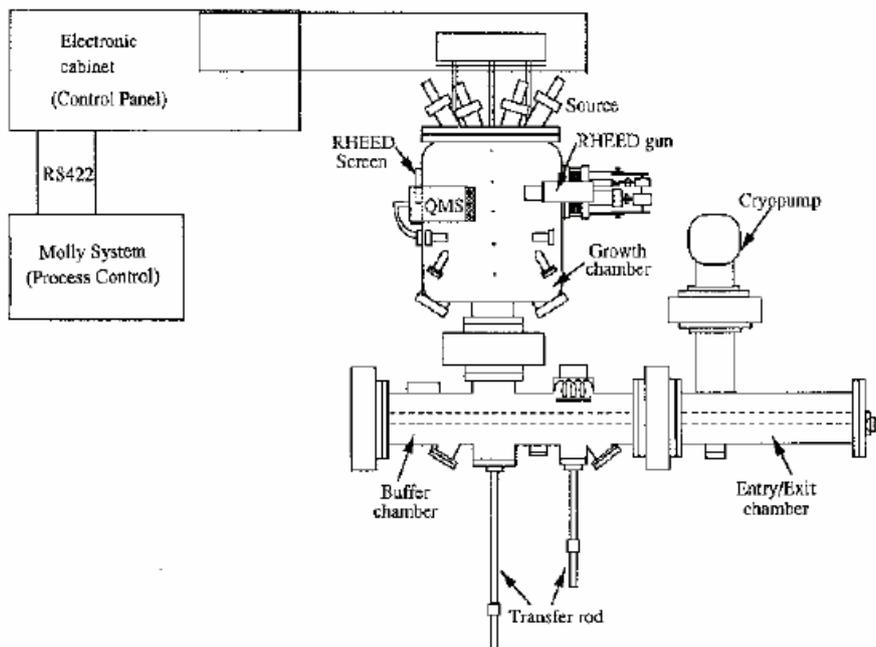


圖 4-1-1 分子束磊晶腔體示意圖

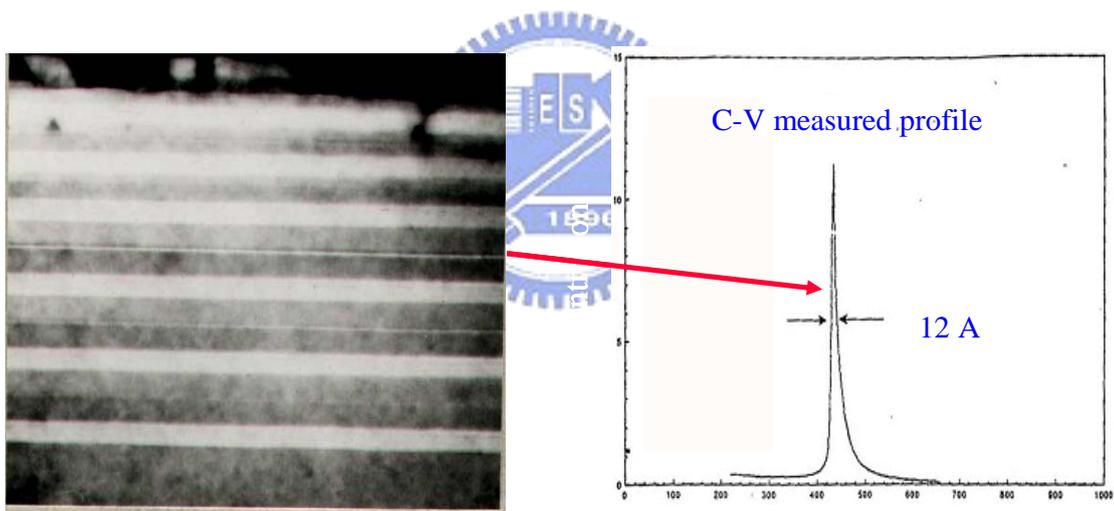


圖 4-1-2 MBE 成長精確厚度晶體圖。

4-2 微米管製程過程

微米管的製作必須先使用 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:8:80$ 的蝕刻液來做出 mesa，接著將其泡入含氟離子的溶液中以選擇性蝕刻去除掉 AlAs 來達到自發捲曲的效果。這裡我們所使用的 bilayer 的組成為 30nm GaAs layer 與 10nm InGaAs strain

layer。我們發現微米管主要是在 $[100]$ 以及 $[010]$ 的方向上捲曲。這個實驗結果與第三章的理論預測符合。

由於微米管為自發捲曲而產生，因此要準確的控制其捲曲的圈數以及方向將是一大挑戰。而影響捲曲的效果最大的步驟便是在蝕刻犧牲層這一步驟。我們需要使用含有 F 離子的液體來達到選擇性蝕刻的效果，但是因為 BOE 對於 AlAs 的蝕刻速率太慢，因此 bilayer 將 strain release 掉的速率不足以造成捲曲的效果，因此便無法看到捲起的狀態。圖 4-2-2 中的皺褶便是來自於 bilayer 的 strain release。

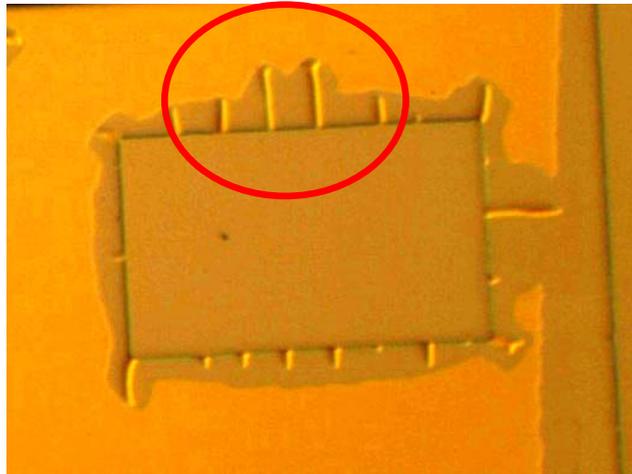
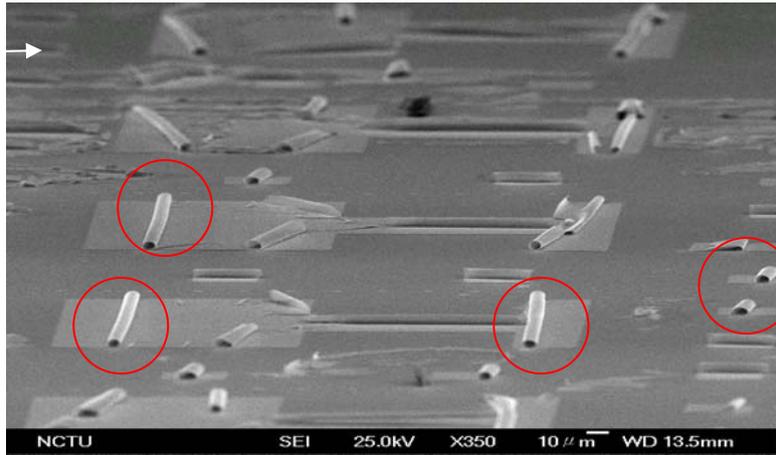
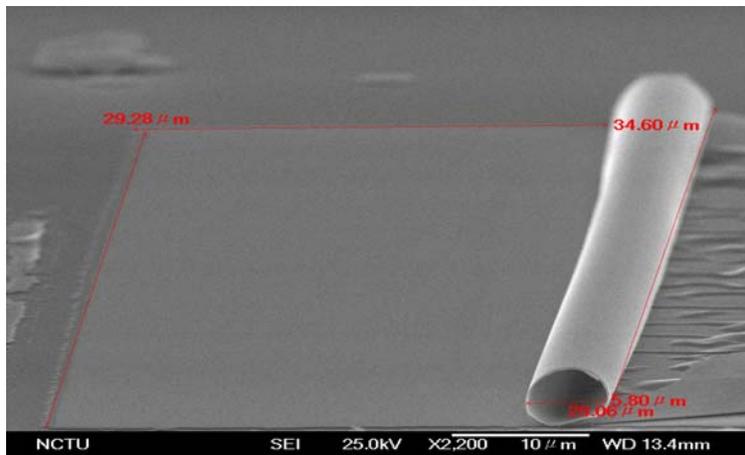


圖 4-2-1 bilayer 應力釋放產生之皺褶示意圖

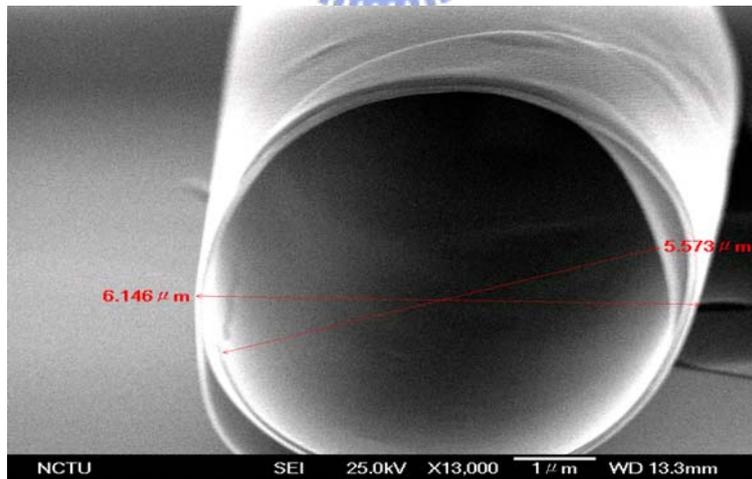
因為純的 HF 的氟離子含量是 BOE 的六倍，所以在使用 HF 溶液作犧牲層的掏空可以得到 bilayer 很好的捲曲的效果。但是由於速度太快，以致於在暴露在蝕刻液中的 AlAs 層都被快速掏空，以致於無法控制方向。有鑑於此，我們必須找到一種蝕刻溶液的蝕刻速率介於兩者之間。我們使用 BOE:HF=1:1 的溶液來做蝕刻，蝕刻時間為 5 秒。結果發現捲曲的狀況十分良好，方向性選擇也比單用 HF 更佳。我們從圖 4-2-2(a)可以看到在 100 的方向有非常多捲曲的微米管。從圖 4-2-2(b)(c)的 SEM 圖可以看到捲曲的效果良好，而且表面十分平滑。捲曲的圈數大概為兩圈左右。而直徑的大小大約 $6\mu\text{m}$ 左右。



(a)



(b)



(c)

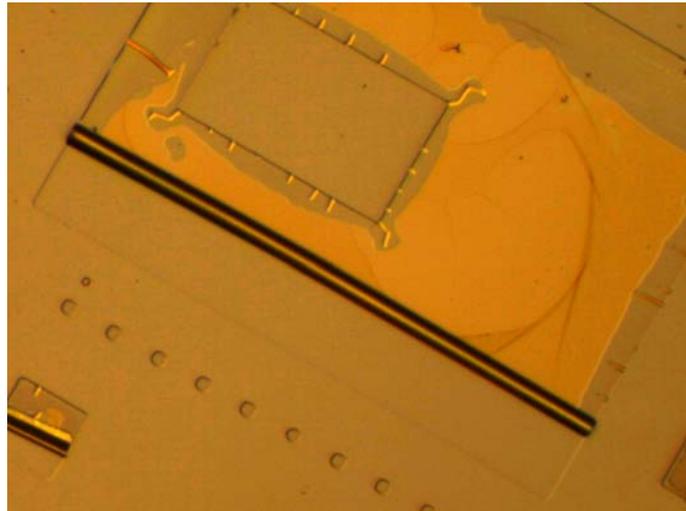
圖 4-2-2 微米管 SEM 圖

(a) 微米管主要於[100]方向

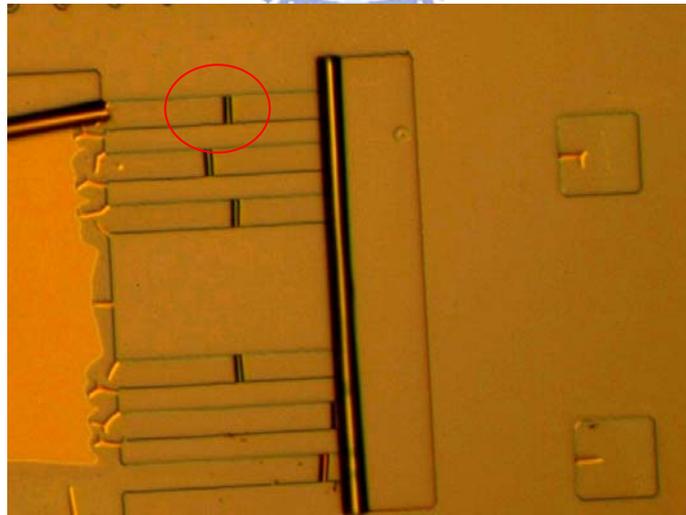
(b) 直徑 6um 微米管 SEM

(c) 直徑 6um 微米管 SEM(高倍率)

我們發現若是將第一步驟的 mesa 使用 ICP 操作可以得到更好的捲曲效果。如圖 4-2-3(a)。這可能是因為 ICP 能提供更佳的 mesa 蝕刻效果，在表面更加平滑，導致 HF 溶液在接觸到 AlAs 可以較均勻的掏空。值得注意的是我們看到圖 4-2-3(b)中的小的微米管大概長度只有 10um 左右，因此微米管的長度範圍非常大，可以從 170um 到數個 um。



(a)



(b)

圖 4-2-3 ICP 製程之微米管影像

4-3 調變管徑微米管製程過程

直徑的大小對於微米管的應用上非常重要。不同的大小的微米管可以適用於不同的應用領域。舉例來說，利用微米管取樣 DNA 溶液時就需要 300nm 左右的直徑。因此如何控制微米管的直徑大小便是一個重要的課題。前面一章有提到我們可以利用改變 GaAs 的厚度來調變我們的直徑。因此我們成長了三種結構。分別為 $d_1=80\text{nm}$ ， $d_1=60\text{nm}$ ， $d_1=40\text{nm}$ ，其中 d_1 ， d_2 分別表示 GaAs 及 InGaAs 的厚度，如圖 4-3-1。我們希望能以長晶的方式來加以調變微米管的直徑。我們得到的結果如圖 4-3-2。由該圖中可以看出在不同的 d_1 厚度之下我們得到不同直徑的微米管。其對應樣品 $d_1=80\text{nm}$ ， $d_1=60\text{nm}$ ， $d_1=40\text{nm}$ 的直徑分別為 $21\mu\text{m}$ ， $11.5\mu\text{m}$ 及 $7.5\mu\text{m}$ 。至此我們成功的利用磊晶的方式來控制微米管的直徑。此外為了研究微米管捲曲前後之發光特性，我們在三個樣品的 D1 中間皆埋入一層 InGaAs QW。希望能藉著其發光特性來了解微米管直徑大小差異之原因。

由於磊晶的成本過高，因此我們想要更進一步以製程的方式來加以控制直徑的大小。首先我們將 d_1 長厚至 80nm。再利用蝕刻速率較慢的溶液來減薄樣品的厚度。我們將 $d_1=80\text{nm}$ 的樣品浸泡在蝕刻液中，並且控制蝕刻時間來達到不同厚度之選擇，在此使用的蝕刻液為 $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:50$ 。此蝕刻液的蝕刻速率大概是每秒鐘 10Å。我們將樣品蝕刻的時間分為 0s，10s，20s。再將樣品分別至入 $\text{HF}:\text{BOE}=2:1$ 的溶液中，蝕刻五秒。製程之流程圖如圖 4-3-3。

利用三種不同的時間(0s, 10s, 20s)來改變 d_1 之厚度，得到的結果如圖 4-3-4。

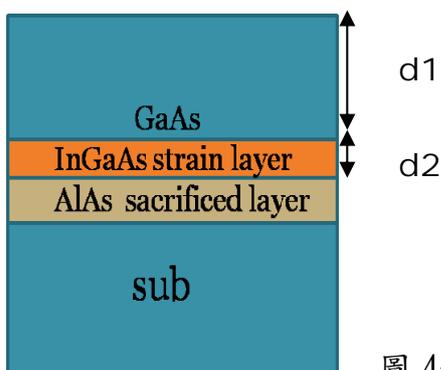


圖 4-3-1 d_1 為 GaAs 厚度， d_2 為 InGaAs 厚度

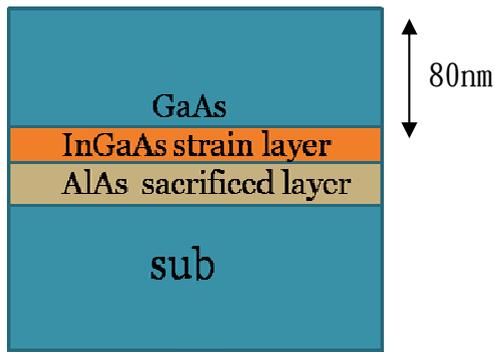


圖 4-3-2 磊晶調變管徑之微米管影像及 SEM

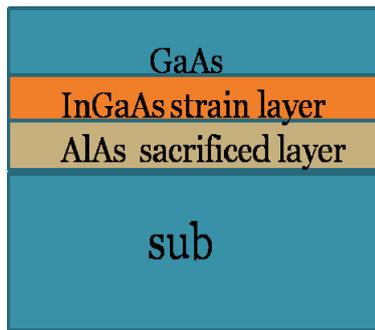
(a) $d_1=80\text{nm}$

(b) $d_1=60\text{nm}$

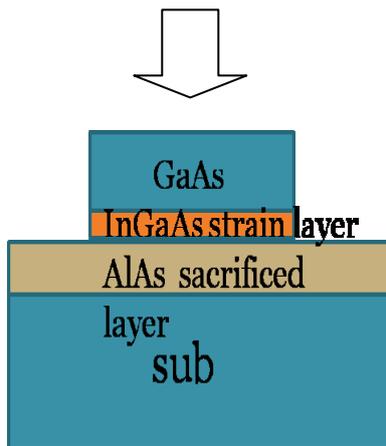
(c) $d_1=40\text{nm}$



(a) 以磊晶將 d1 的厚度加厚

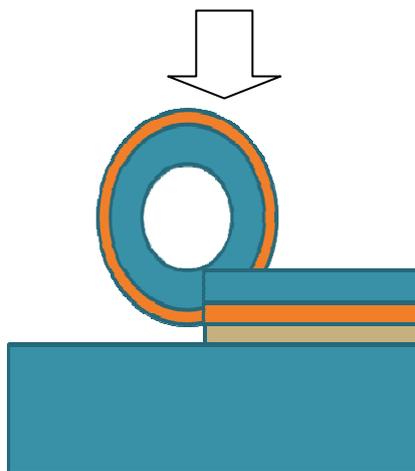


(b) 以蝕刻液 $H_3PO_4:H_2O_2:H_2O=3:1:50$ 分別浸泡 0s, 10s, 20s 將樣品減薄。



(c) 以蝕刻液 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O=1:8:80$

浸泡 20s, 將 mesa 開出。



(d) 以 $HF:BOE=2:1$ 浸泡 5 秒。

4-3-3 製程調變管徑製程流程圖。

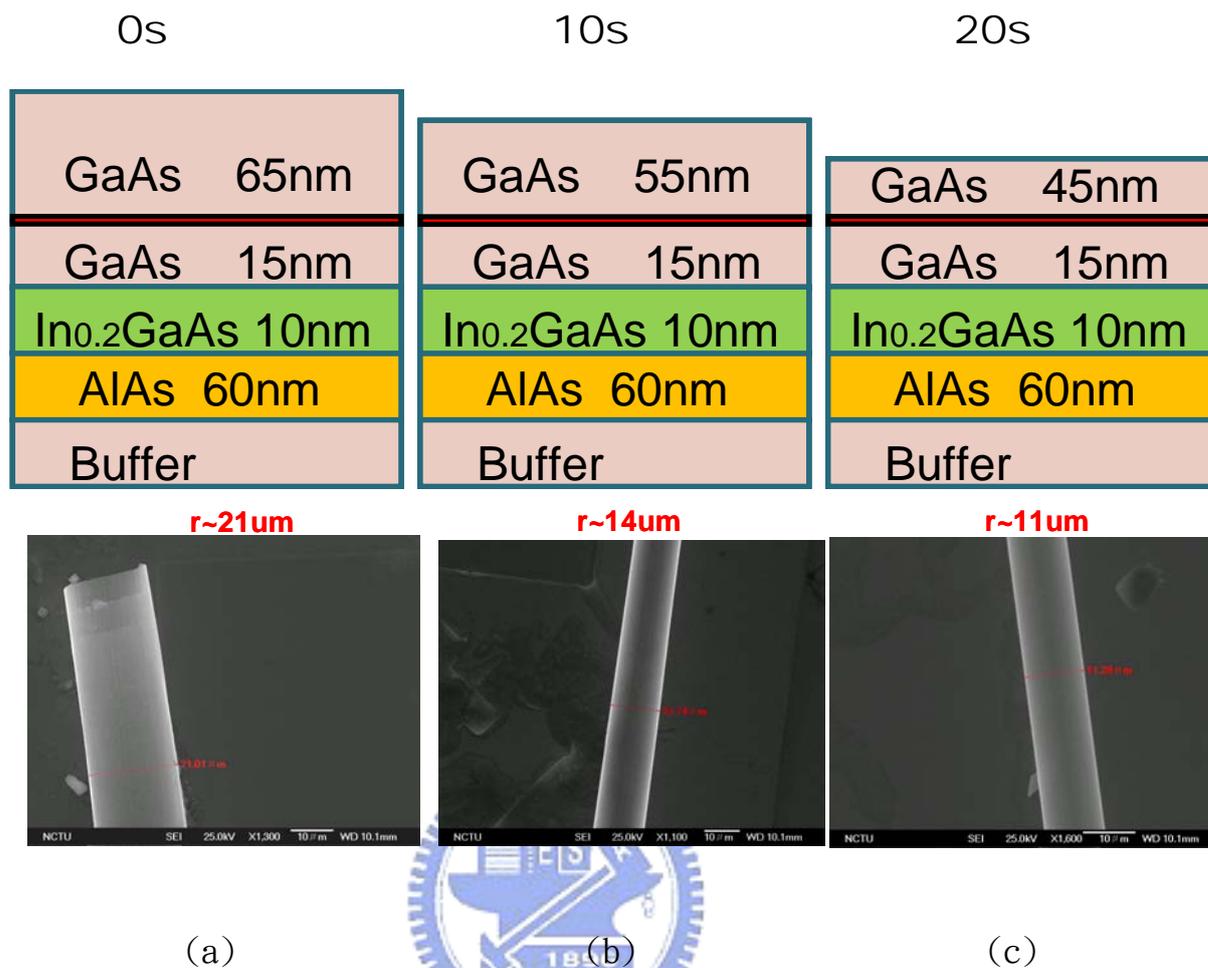


圖 4-3-4 製程調變微米管 SEM

- (a) 製程減薄 0s
- (b) 製程減薄 10s
- (c) 製程減薄 20s

從圖 4-3-4 中我們可以發現直徑的確隨著時間的增加而減小。也就是說 d_1 越薄，得到的直徑也就越小，這與磊晶的結果是符合的。為了更進一步了解直徑和厚度的數量關係，我們必須了解精確的直徑大小，因此我們分別將 0s, 10s 及 20s 的樣品以 SEM 去觀察直徑的大小。我們得到在經過 0s, 10s, 20s 的減薄後，我們分別得到 21um, 14um 以及 11um 的直徑大小。

我們進一步將我們的實驗結果與我們第三章中理論計算的 d_1 對直徑的關係比較。我們將直徑的大小分別對應到 d_1 的厚度。圖 4-3-5 中黑線為理論計算的結

果，而三角形及圓點分別為利用長晶以及減薄製程得到的結果。我們發現實驗的趨勢與計算的趨勢非常的吻合。

我們成功的利用磊晶以及簡單的製程方法控制了微米管的直徑大小。然而，其間有些差異可能來自於濕式蝕刻速率的不穩定以及理論計算的 model 是以 d_1 全為同一種材料來做計算，而我們的實驗則是 GaAs 在當中埋入一層 InGaAs QW 而造成 strain 產生些許不同的影響。

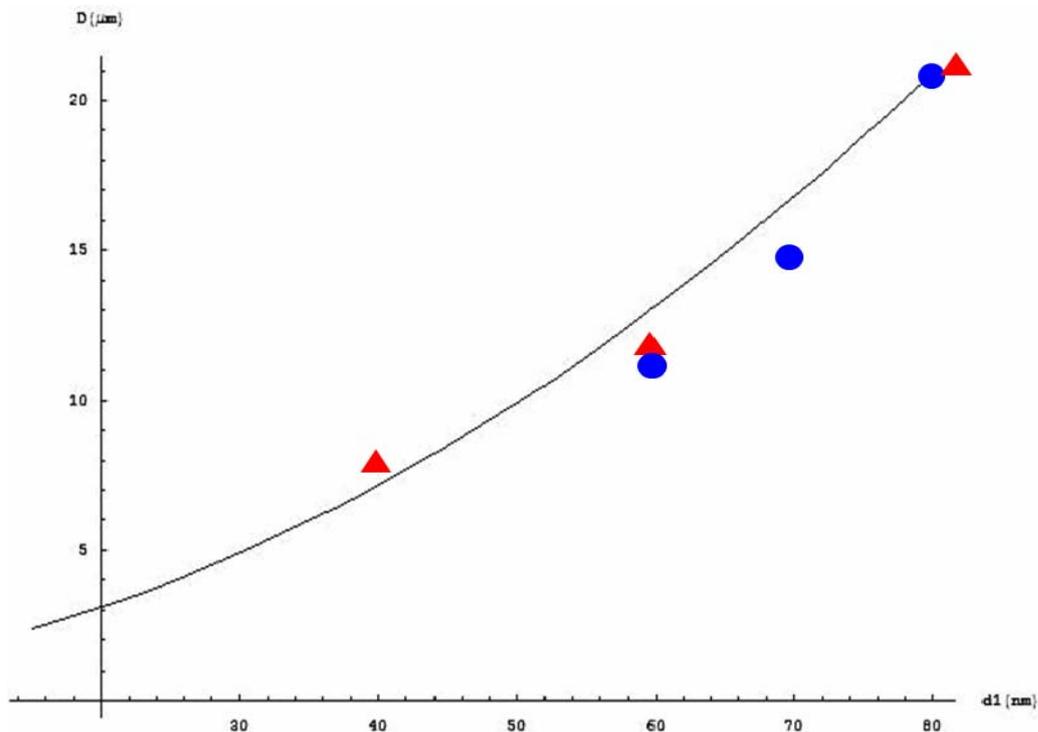


圖 4-3-5 微米管徑與 d_1 厚度之關係圖

線段:理論計算

圓形:製程調變微米管管徑

三角形:磊晶調變微米管管徑

第五章 低溫微螢光激發系統之架設

為了了解微米管的光學特性，我們在 GaAs 層中埋入單層的量子點與量子井等發光主動層，並且利用微光螢光激發系統以高解析度的精準定位方式量測微米管的發光特性。

本實驗所使用之量測系統主要可分為三部分。

以下分別介紹：

	包含元件	主要功能
低溫致冷器	低溫致冷器，液態氮氣/氮氣傳輸管。抽氣馬達，氣體流量計，溫度計	將樣品端溫度降低至 72K(液態氮)，或 4K(液態氮)
幫浦系統	Scroll 幫浦，turbo 幫浦，壓力偵測器	抽真空至可降低溫範圍。
微光激發螢光系統	三軸步進馬達，分光鏡，CCD，CCD 偵測器，紅外線長焦距顯微鏡 100X，Ar CW 雷射，單光儀。	激發及收取樣品發光，分析頻譜

5-1 低溫致冷器

本實驗的量測樣品為一個微米管，其在形成微米管後的厚度會隨著捲曲的圈數不同而有所改變。但是一般來說都再數十個 nm 左右。在這樣的厚度之下，當我們想要加以量測微米管的光學特性時，我們必須使用低溫的 PL 來達成這個目標。因為若是在室溫操作，我們發現微米管會很快的過熱。如果再加強激發雷射的能量，微米管甚至會燒毀且導致的發光效率變的非常差。除此之外，微米管在室溫下的 PL 訊號並不明顯，因此我們在本實驗採用低溫來將因過熱而造成元件損壞或是訊號過差的因素去除，讓我們能真正的瞭解微米管的發光特性。低溫致冷器

示意圖為圖 5-1-1。而實際架構圖為圖 5-1-3。

本研究中的微米管的管徑大概介於 5 μm 到 20 μm 之間，基於微米管的尺度是在微米等級。因此這裡所採用的低溫致冷器必須要達到以下幾個目標。

1. 低震動

為了避免低溫致冷器在降溫的過程中會因為結水氣或是一些微粒子破壞了真空度以致於無法降到實驗需求的溫度。在降溫的過程中我們會將低溫致冷器抽真空。在一般的 PL 實驗中，我們可以同時降溫及抽真空，因為抽真空造成的震動振幅小於 PL 的直徑(大約 200 μm)。

但是在本實驗中，若是在抽真空的過程造成震動，會使得在高解析度下的螢光激發所產生的光因為震動而造成雜訊，因此本實驗所需的系統在量測的過程中並不同時抽真空，以保證沒有任何震動。

本實驗所使用的致冷器所使用的致冷氣體(可使用液態氮或液態氬)是以連續抽氣式的方式冷卻，以抽氣幫浦從傳輸管後端吸取前端液態氮揮發後的氣態氮。因而造成液態氮因為低壓而被吸入腔體中。而前端的液態氮並不直接接觸到腔體，而是以夾層隔開。以連續抽氣式來取代壓縮式，來降低壓縮氣體所造成的震動。致冷器的內部設計使該液態氣體不直接接觸腔體的方式，因此可以確保實驗可以在幾乎無震動下進行。其降溫流程圖如圖 5-1-2。

2. 高解析度

微米管的直徑都在數個 micro 的範圍附近。因此為了量測微米管的發光特性，我們必須具有高解析度的 micro PL 系統，而將我們的雷射光聚焦直接打在微米管上，來確保收到的訊息是來自此微米管。因此在這裡的低溫致冷器也必須提供高解析度。高解析度來自於低震動以及將樣品與光窗的距離縮小至 2mm 因此可以確保樣品會落在高倍數顯微鏡的焦距內而達到高解析度的需求。



圖 5-1-1 低溫致冷器

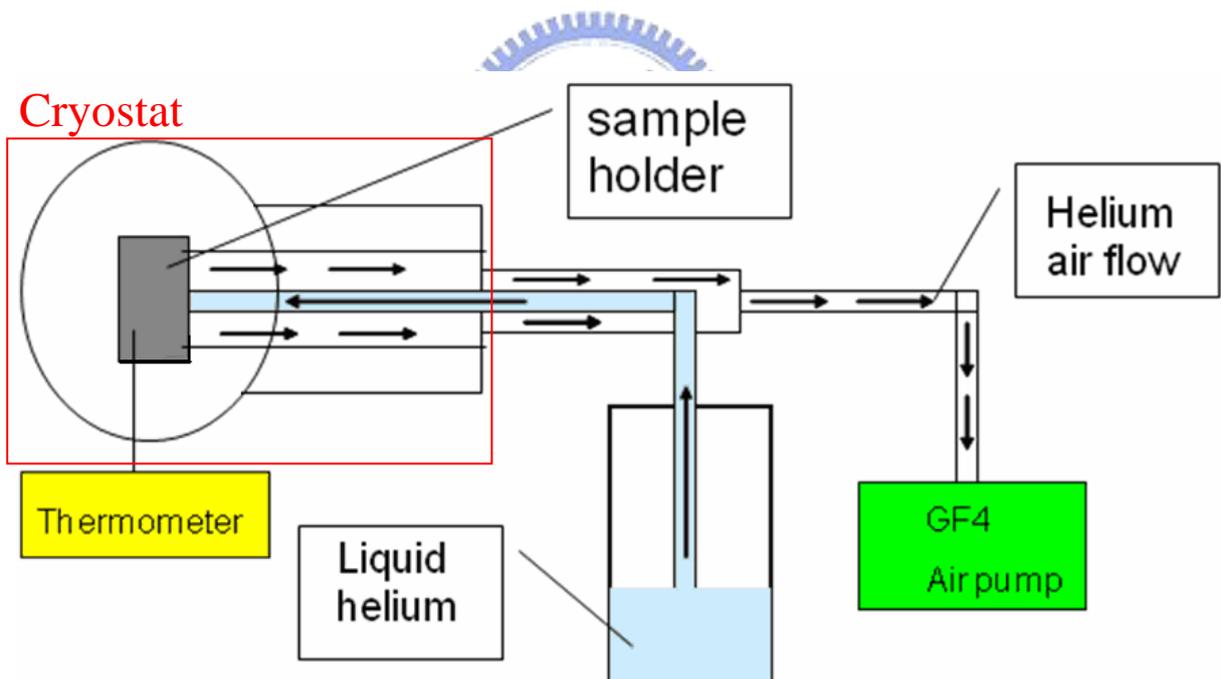
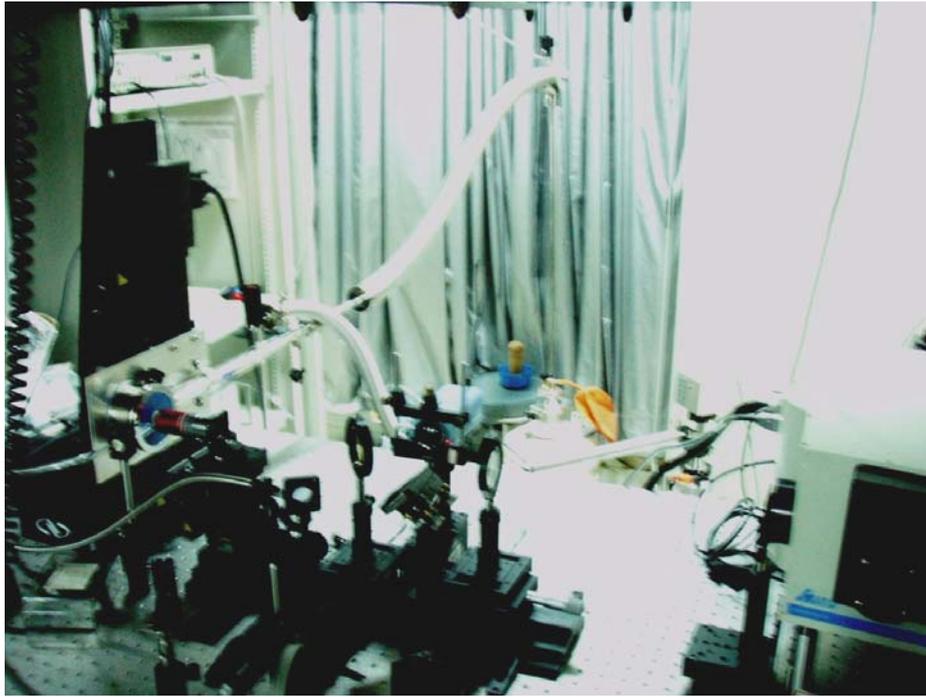
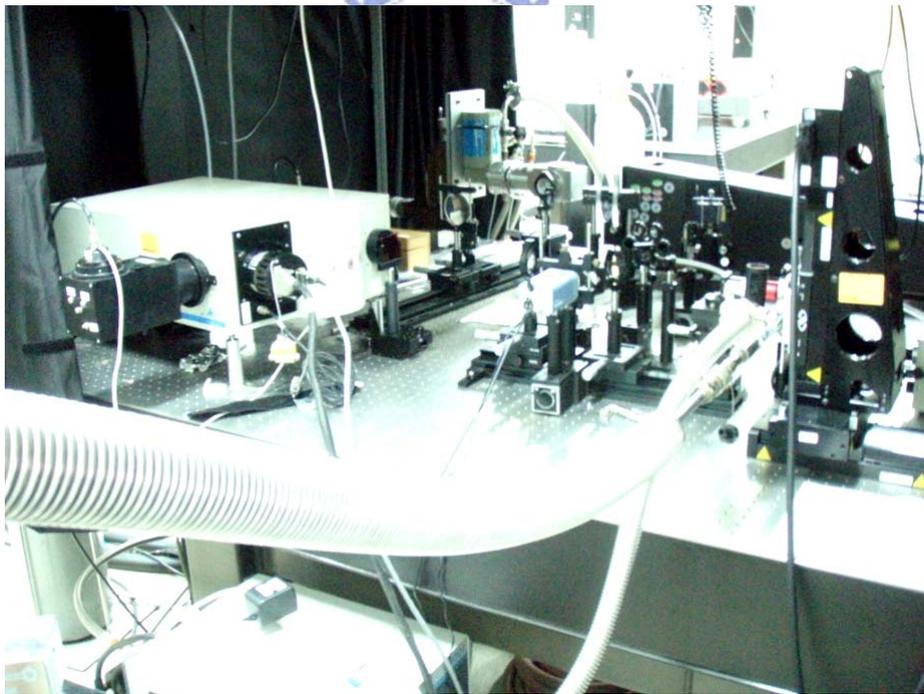


圖 5-1-2 低溫致冷器操作流程圖



(a)



(b)

圖 5-1-3 低溫制冷器架設實景圖

(a) 正視圖

(b) 側視圖

5-2 幫浦系統

由於量測在低溫操作，為了確保內部不會有水氣導致無法降溫或降溫太慢，必須將腔體內抽真空。在本系統中，因為所採取的連續抽氣式不能在做實驗的同時抽真空，因此我們需要更高的真空度來達到降溫的效果。本系統需要的壓力於 $10e-4$ torr 以下，所以我們的幫浦系統除了乾式 scroll 幫浦之外還包含一 turbo 幫浦。scroll 幫浦主要用於將 chamber 粗抽至 $10e-3$ torr。而搭配 turbo 幫浦可以在 90 分鐘內將本系統抽至 $2e-5$ torr。在低溫下可達 $1.6e-6$ torr。



圖 5-2 Scroll 幫浦 及 turbo 幫浦系統

5-3 微光激發螢光系統

圖 5-3-1 為本實驗所使用的微螢光激發系統。

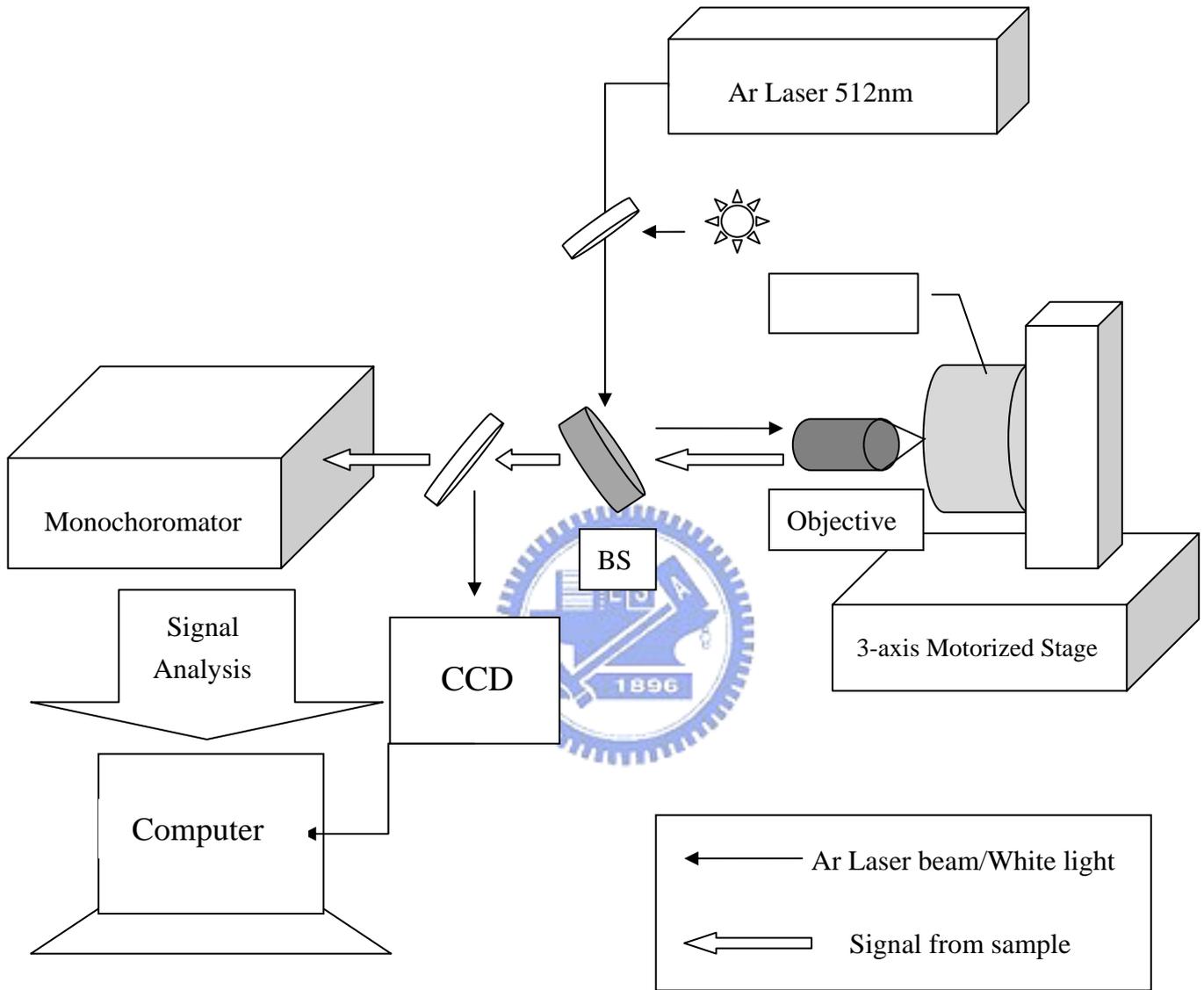


圖 5-3-1 微光螢光激發系統示意圖

在本系統中，我們的光源用的是 Ar 的固態雷射，此雷射為 continuous-wave 雷射，放光波長在 512nm。激發雷射光束在經過分光鏡後反射後進入 100X 的長焦距近紅外光的物鏡，此物鏡的焦距為 1.2 公分。這裡我們所使用的分光鏡在可見光波段為 60/40 的穿透/反射以及紅外光波段為 80/20 的穿透/反射。因為本實驗所放出的波長大約在 1 μ m 的近紅外光左右，選擇這樣的分光鏡較為理

想。雷射光束進入物鏡後便由物鏡聚焦，本系統有兩個物鏡，分別為 100X 及 20X 之物鏡。雷射光束在 100X 物鏡聚焦下可提供 2 μm 左右的直徑的解析度。此解析度可由 CCD 中得到確認，如圖 5-3-2。在經過雷射光激發後，樣品所發出的光使用相同的物鏡收光。圖 5-3-3 為微光激發螢光系統圖。

樣品置於低溫致冷器之中。而低溫致冷器裝置在一個電動的三軸馬達平台，如圖 5-3-4。此平台可提供高準確性以及穩定性。此步進馬達平台的解析度為 0.5 μm ，由三軸控制器 ESP300 所控制。在使用雷射光激發樣品之前，必須使用可見光查看樣品，本實驗所使用之 CCD 為 Si-CCD，可見光範圍在 1 μm 以下，用於查看樣品以及找尋欲量測的微米管位置。

樣品所發出的光被相同的物鏡收光之後，由 free space 直接進入單光儀而不經由光纖耦合，這樣可大幅提升接收光之效率。本實驗使用之單光儀為 TRIAX 550，所使用之光柵其響應範圍從到 900nm~1200nm。我們隨著不同的樣品發光波長使用不同的光偵測器。因為量子點發光在 1.2 μm 附近，我們使用的是 InGaAs 光偵測器，其響應波段於 950nm~1650nm。而量子井發光我們則是以 Si-CCD 光二微陣列偵測器，可偵測之範圍從 190nm~1050nm。單光儀及光偵測器之系統如圖 5-3-5。

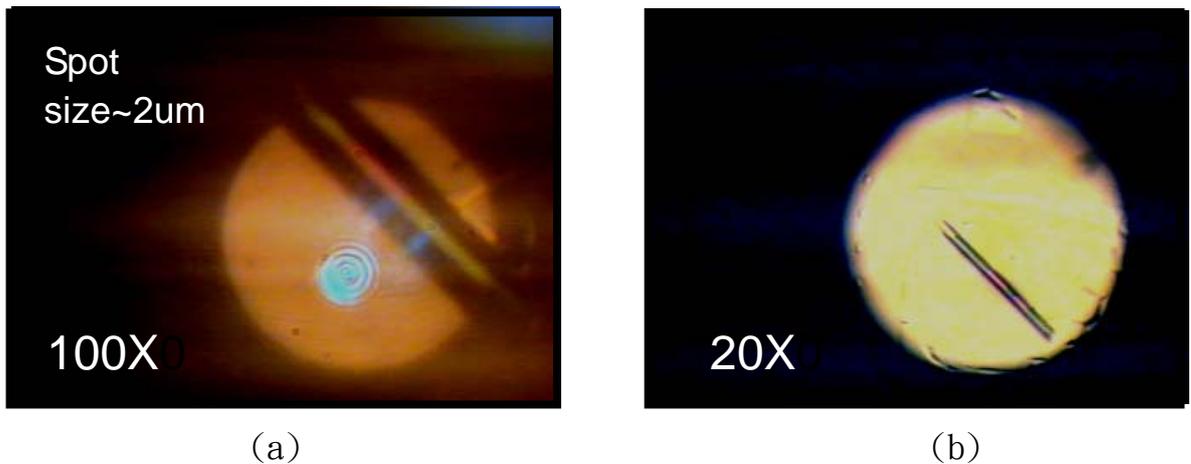


圖 5-3-2 (a) 100X 長焦距顯微鏡之 CCD 影像
(b) 20X 顯微鏡之 CCD 影像

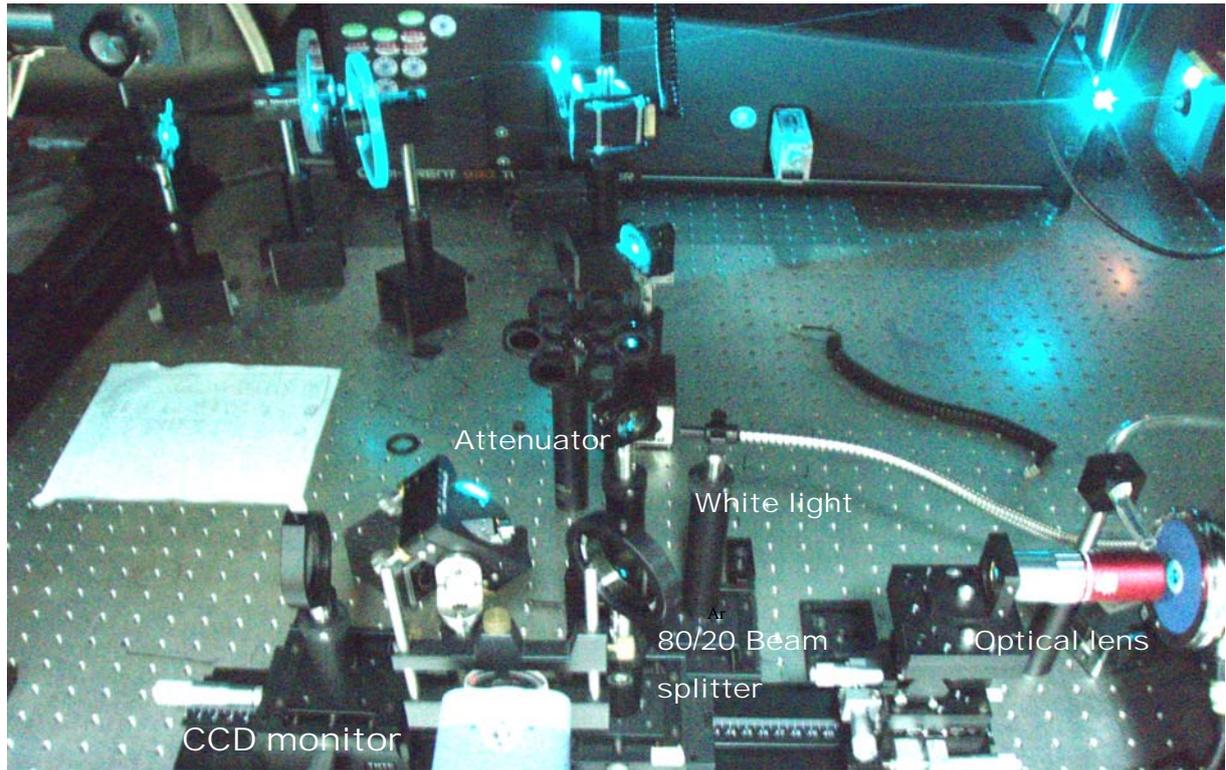


圖 5-3-3 微光激發螢光系統實景圖

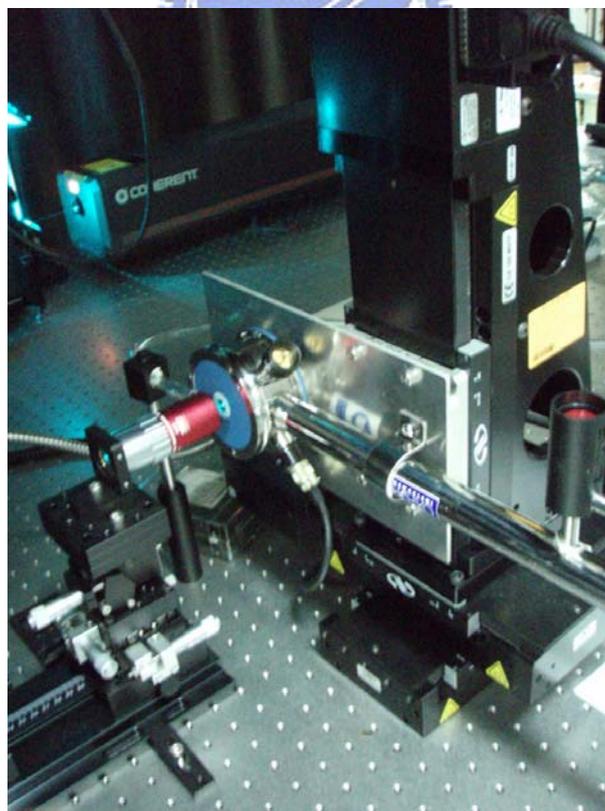


圖 5-3-4 低溫致冷器架於高穩定三軸電動馬達

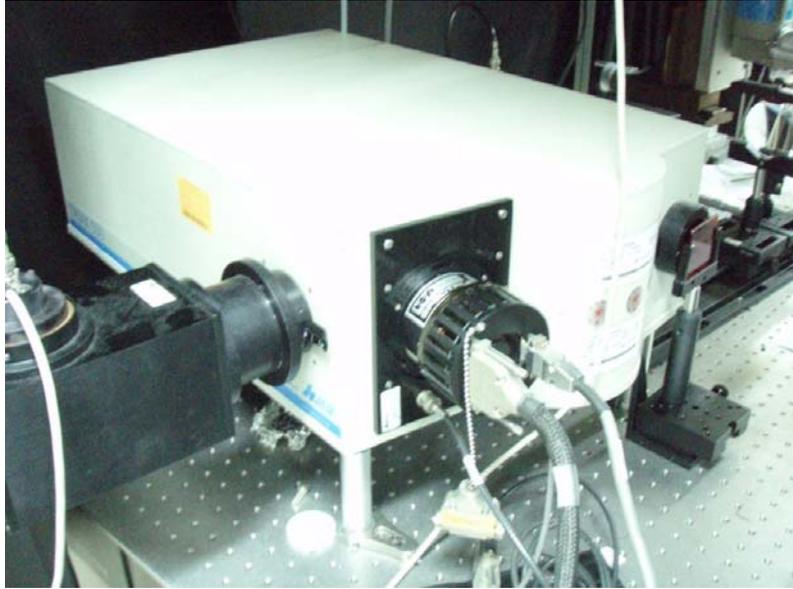


圖 5-3-5 Triax 550 單光儀，CCD 偵測器及 InGaAs 光偵測器系統



第六章 量測結果討論及分析

微米管做為一個新穎的光學元件，我們為了研究其光學的特性，在其中我們加入一層主動發光層。並且以低溫的微光激發螢光系統量測此主動層在微米管形成前後的光激發頻譜是否有所不同。本章所有之量測皆於絕對溫度 75K 下量測。

6-1 量子點微米管發光特性

首先我們將比較 QD 微米管在捲曲前後對其 PL 的影響。我們有以下兩個樣品 A，B。樣品 A 與樣品 B 的差別在於犧牲層。我們了解到犧牲層的蝕刻速率會影響到捲曲的品質及圈數，因此為了了解不同的 Al 含量如何影響捲曲的結果，我們成長了含 Al 不同量的樣品，分別為 AlAs 與 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 於 sample A 與 sample B。我們發現在相同的 HF 濃度下，樣品 A 的蝕刻速率遠大於樣品 B，也造成樣品 B 必須以純的 HF 才能產生自發捲曲的效應而得到微米管。

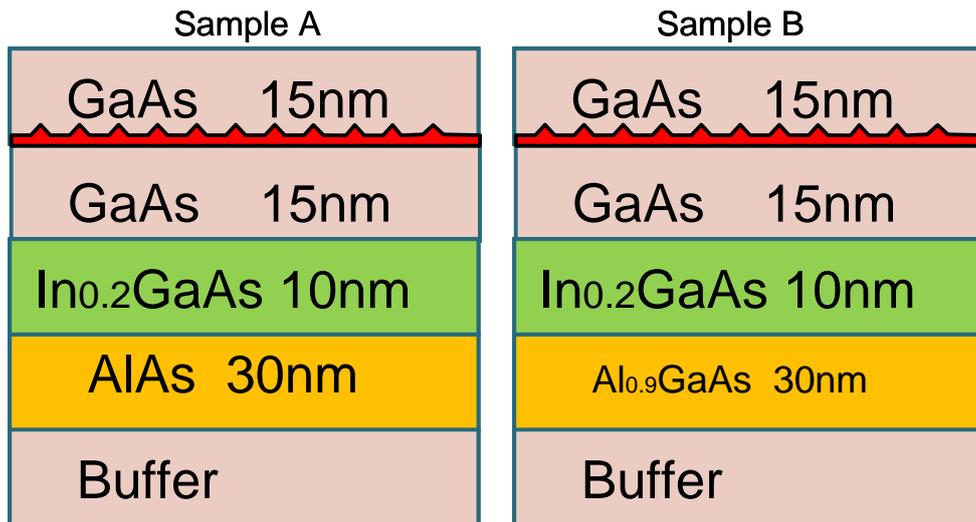
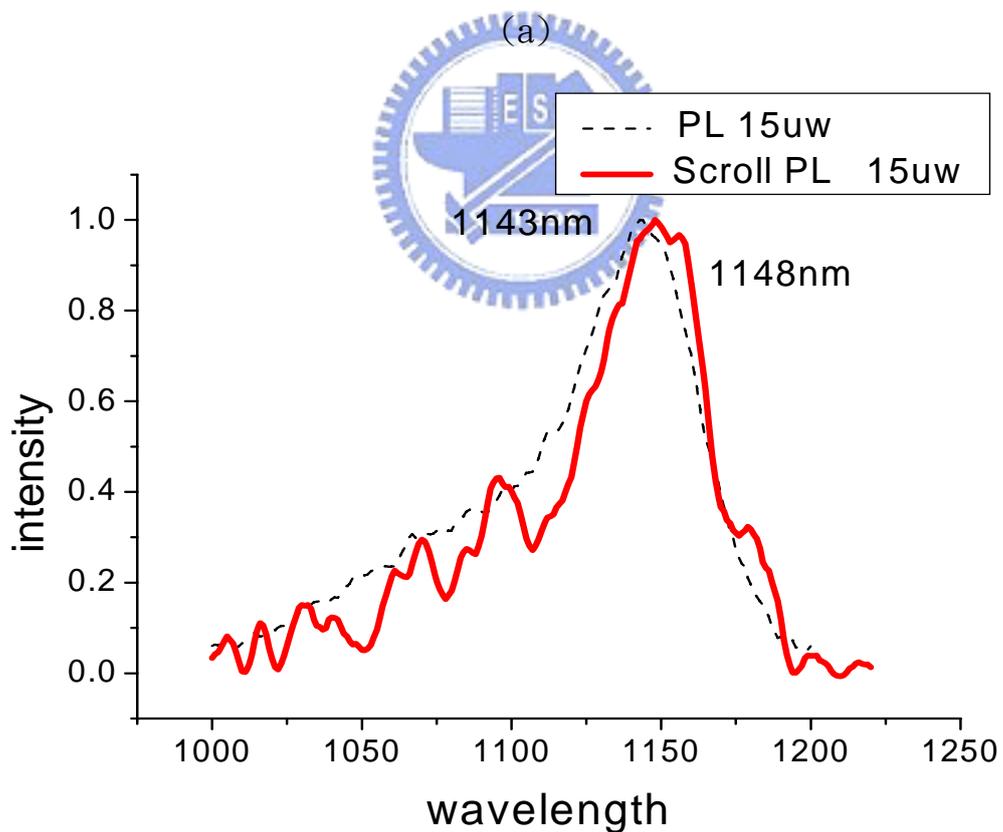
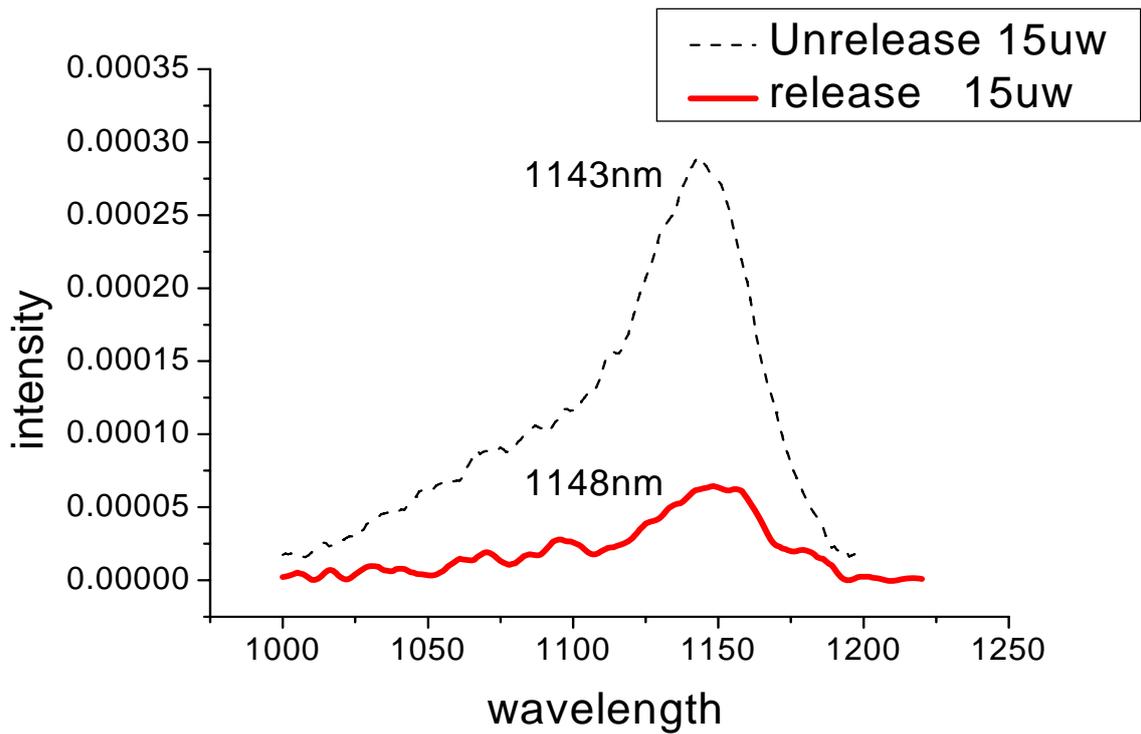


圖 6-1-1 量子點微米管之磊晶結構圖

我們對 B 樣品上之微米管量測 PL 來檢視在微米管中之量子點的發光特性。並且同時量測附近未捲曲之部分，並且比較其間之差異。在 B 樣品中，我們發現在 15uw 的 PL 功率下打在微米管上的 PL 與打在沒有微米管上的地方得到的 PL 是不同的結果。我們發現微米管的 PL 訊號的 peak 紅移了 5nm。我們認為這是來自於微米管的效應而可以排除這是熱所產生的效應。因為我們在 15uw 的附近又以 30uw，40uw 等雷射 power 去激發微米管，都可以得到相同的結果。且許多研究微米管的光學性質的相關研究顯示 30uw 附近並不會產生熱的效應。

我們認為 B 樣品中的紅移現象是來自於微米管產生時的 GaAs 受到 tensile strain 而造成內部 InAs 量子點的 compressive strain 的 partial release。在 6-4 節中會做更詳細的探討。





(b)

圖 6-1-2 量子點微米管之 PL 與尚未捲曲之區域比較(15uw)

(a)not normalized (b)normalized

6-2 製程調變管徑量子井微米管發光特性

在成功的調變微米管的直徑之後。我們想要了解微米管直徑不同的主要影響因素為何，因此我們利用 u-PL 以非破壞性的檢測方式來了解微米管內部的發光機制。

我們在此選用兩個樣品，分別為樣品 C 以及樣品 D。樣品 C 為未做過製程減薄，因此 $d_1=80\text{nm}$ 。而樣品 D 以製程減薄 20s，因此 $d_1\sim 60\text{nm}$ 。圖 6-2-1 是樣品 C 在捲曲之前的 PL。我們可以看到有兩個訊號，其 peak 分別為 903nm 以及 912nm。基於量子井的厚度越大能量越低的原因，我們認為 903nm 及 912nm 這兩個訊號分別為 8nm InGaAs 量子井以及 10nm 的 InGaAs strain layer 的訊號。相同地，圖 6-2-2 是樣品 D 在捲曲之前的 PL 以及樣品晶結構。同樣的，我們認為 898nm 以及 906nm 分別為 8nm InGaAs 量子井以及 10nm 的 InGaAs strain layer 訊號。

接著我們對樣品 C 上有捲曲形成微米管的部分量測其 PL。在這裡我們選擇兩個微米管 1, 2 並且分別對其量測。在量測的同時以 CCD 紀錄微米管 1 以及微米管 2 的影像。從圖 6-2-3 中可看到微米管 1 及微米管 2 的 PL peak 分別為 908.35nm 以及 908.36nm。且由 CCD 影像中顯示在樣品 C 上的微米管直徑差異不大。

我們比較樣品 C 的 PL 訊號以及其微米管的 PL 訊號。從圖 6-2-4 我們發現微米管形成後的訊號較尚未捲曲的部份的 PL 訊號紅移了 6nm 左右

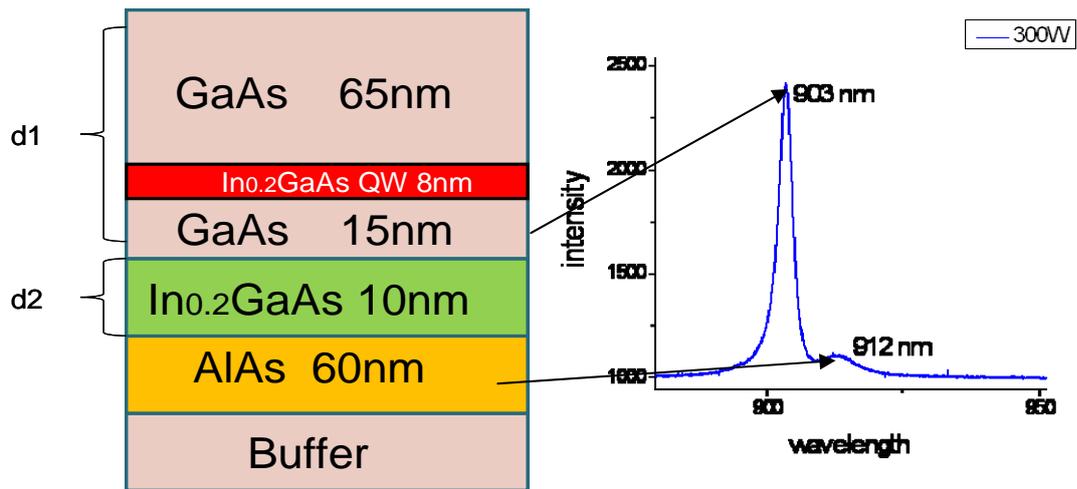


圖 6-2-1 樣品 C(製程減薄 0s)之未捲曲區域之 PL 及磊晶結構

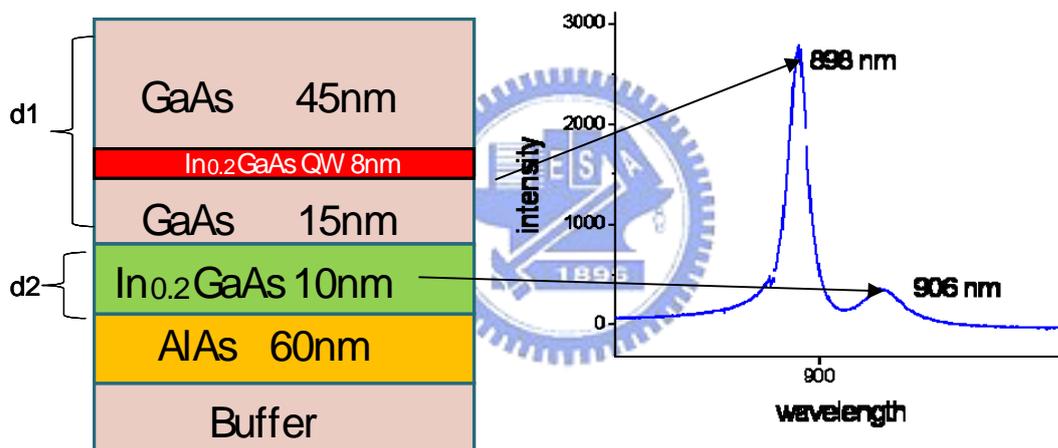


圖 6-2-2 樣品 D(製程減薄 20s)之未捲曲區域之 PL 及磊晶結構

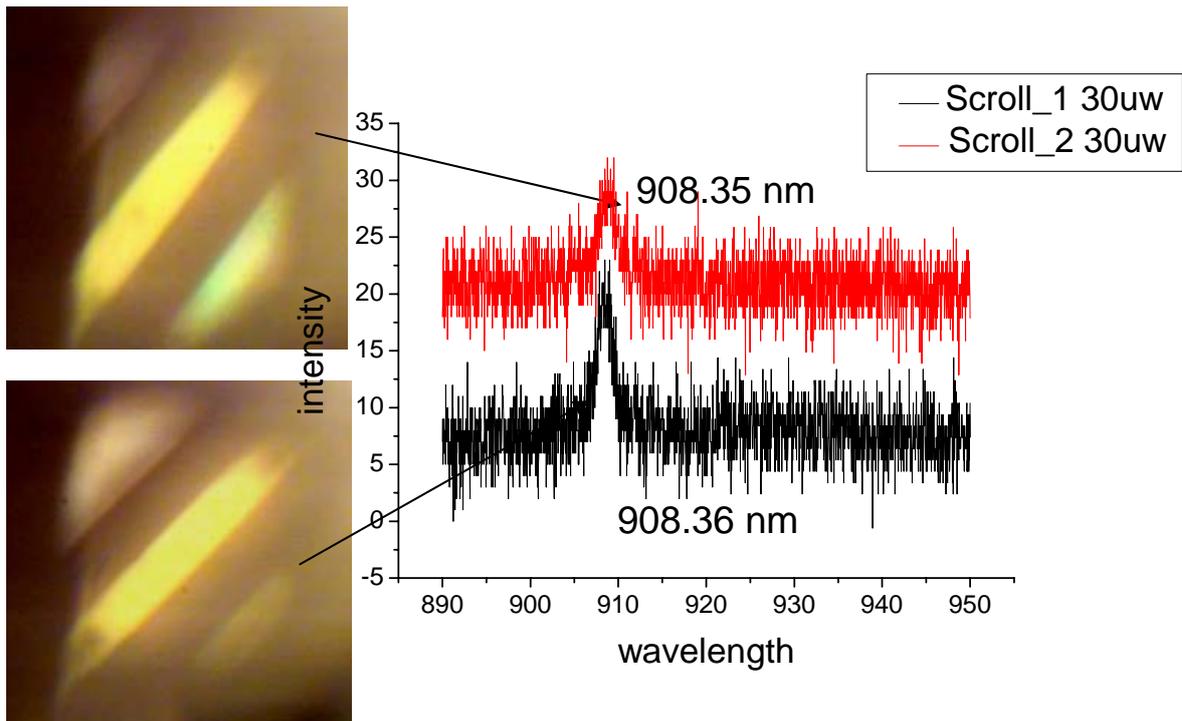


圖 6-2-3 樣品 C(製程減薄 0s)上之微米管之 PL 訊號以及其 CCD 影像

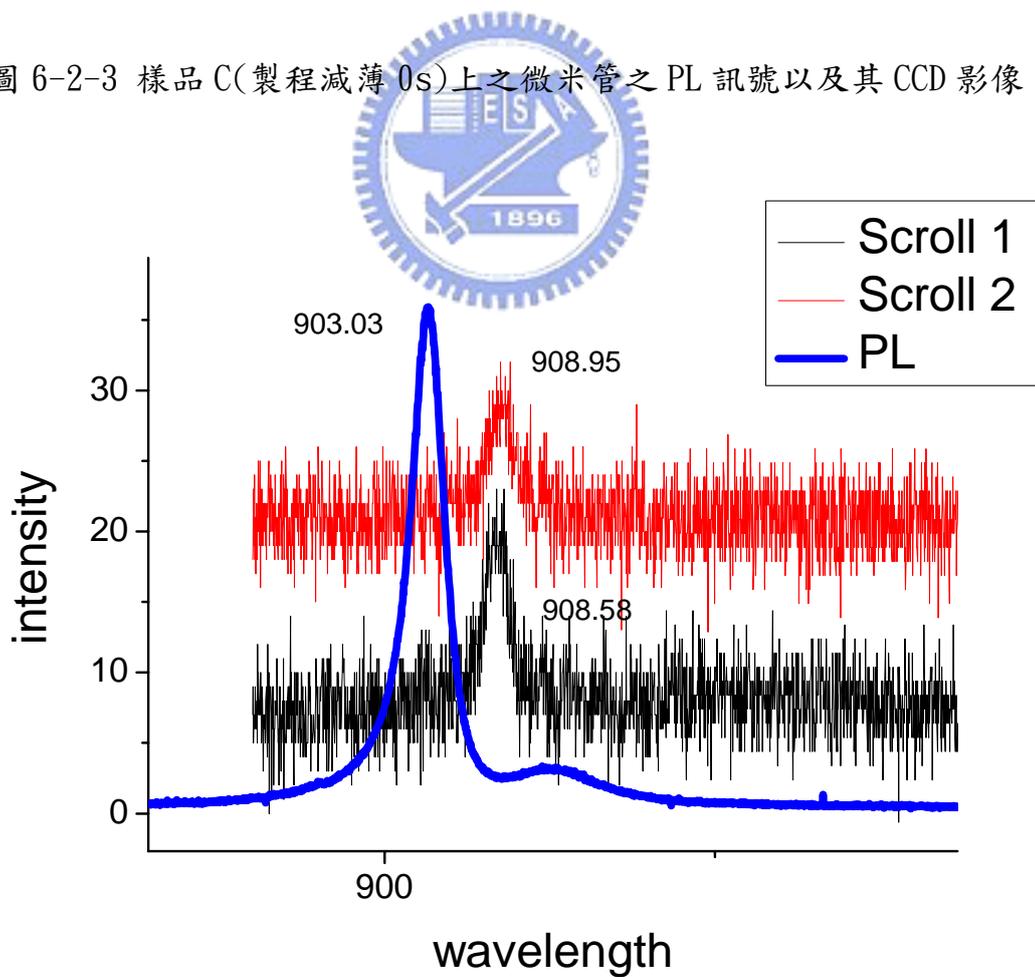


圖 6-2-4 樣品 C(製程減薄 0s)上微米管 PL 訊號與未捲曲區域之比較

接著我們對樣品 D 上有捲曲形成微米管的部分量測其 PL。在這裡我們選擇三個微米管 3、4 及 5 分別對其量測同時以 CCD 紀錄微米管 3、4 以及 5 的影像。從圖中可看到微米管 3、4 及 5 的 PL peak 分別為 907.003nm，907.618nm，907.301nm。而 CCD 影像顯示樣品 D 上的微米管直徑大小差異不大。且明顯小於樣品 C 上之微米管。如圖 6-2-5。

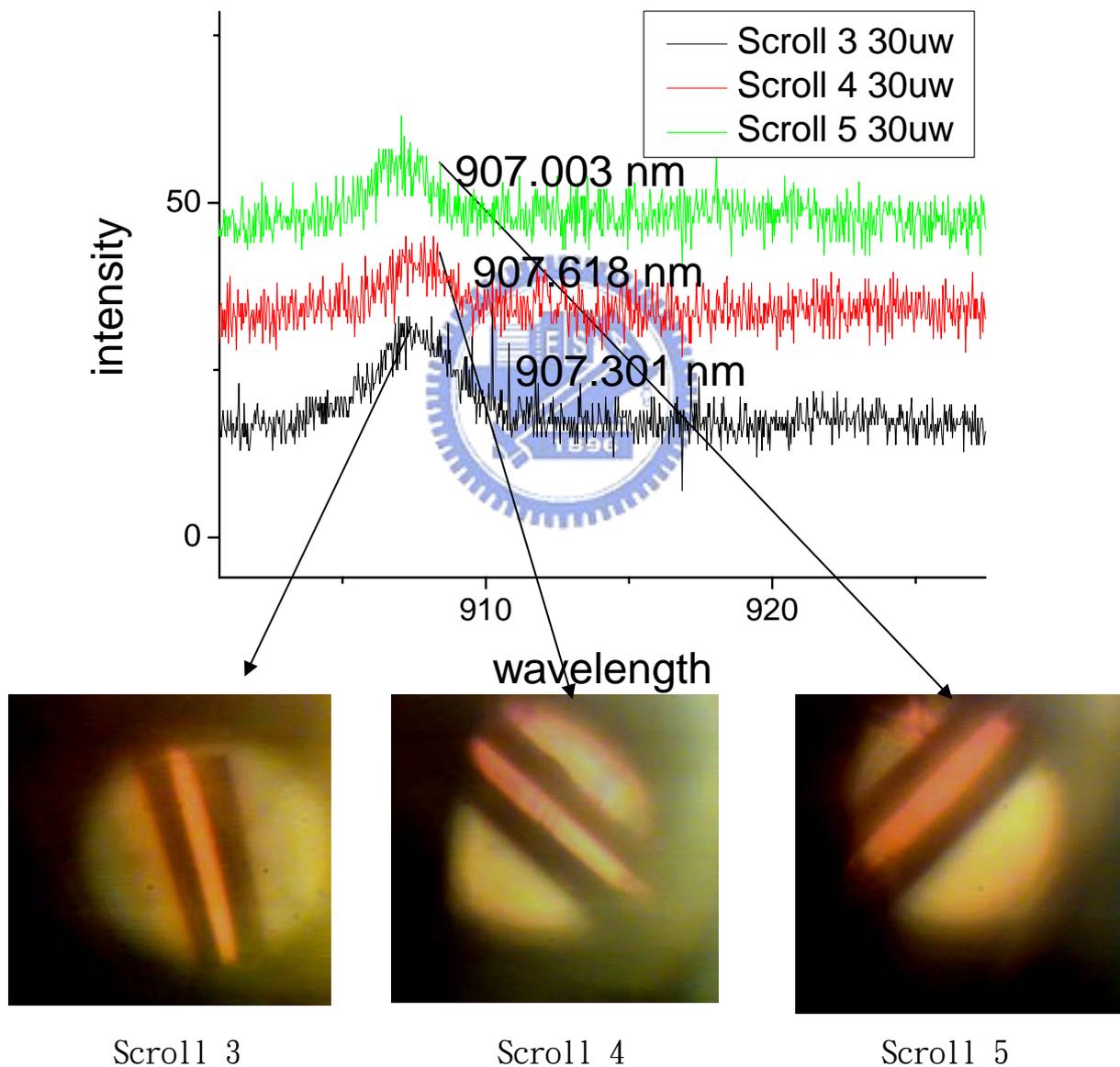


圖 6-2-5 樣品 D(製程磨減薄 20s)上之微米管之 PL 訊號以及其 CCD 影像

從圖 6-2-6 我們發現樣品 D($d_1 \sim 60\text{nm}$)上微米管的 PL 訊號紅移了 10nm 左右。我們將圖 6-2-4 以及圖 6-2-6 的橫軸分別以 eV 來表示，得到圖 6-2-7。我們發現樣品 C 上的微米管的紅移量大約 9meV。而樣品 D 上的微米管的紅移量大約 15meV。

在相同的 75K 量測下，我們發現 C 樣品上直徑較大的微米管的紅移量較 D 樣品上直徑較小的微米管的紅移量小。兩者差了大概 6meV 左右。我們在此排除了熱造成紅移的可能，因為在此使用的 30uw 的雷射功率被認為是合理的範圍。此外我們也對同一個樣品連續進行多次試驗，得到相同的 PL 結果。

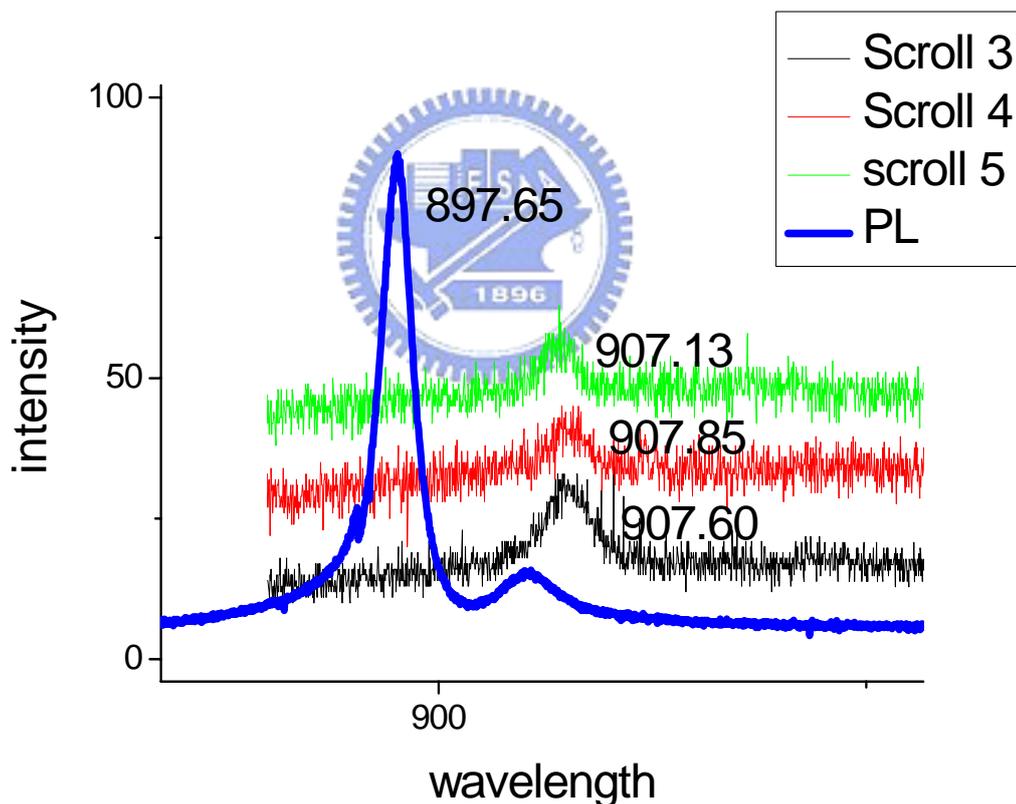
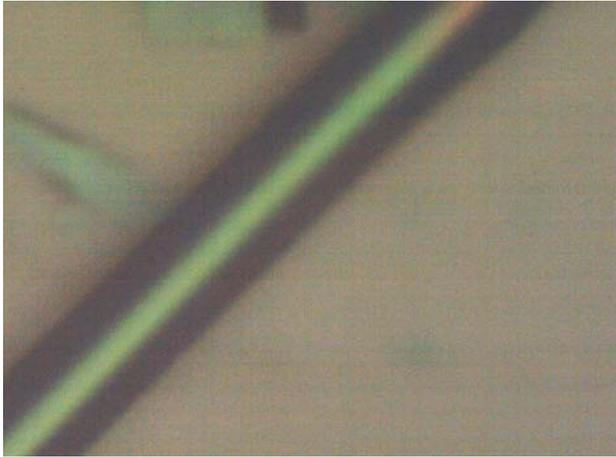
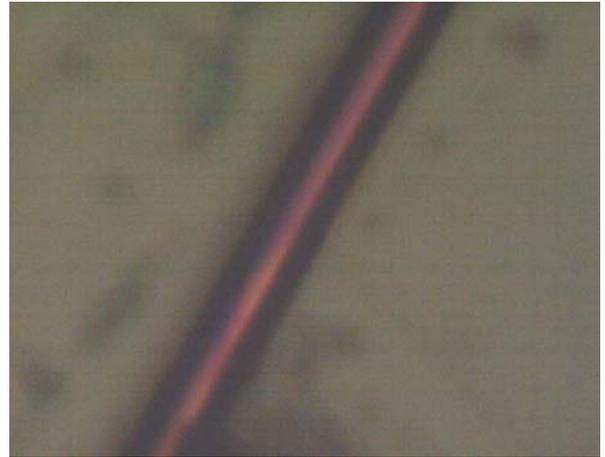


圖 6-2-6 樣品 D(製程減薄 20s)上微米管 PL 訊號與未捲曲區域之 PL 比較

製程減薄 0s
d1=80nm



製程減薄 20s
d1~60nm



Red shift~9meV

Red shift~15meV

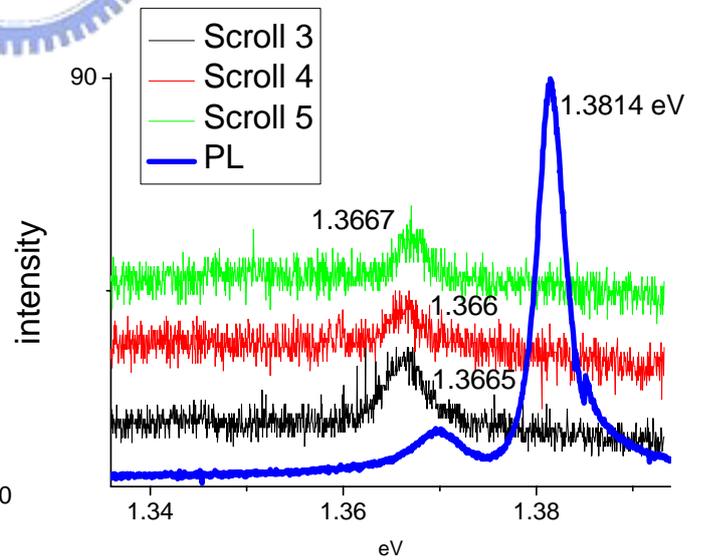
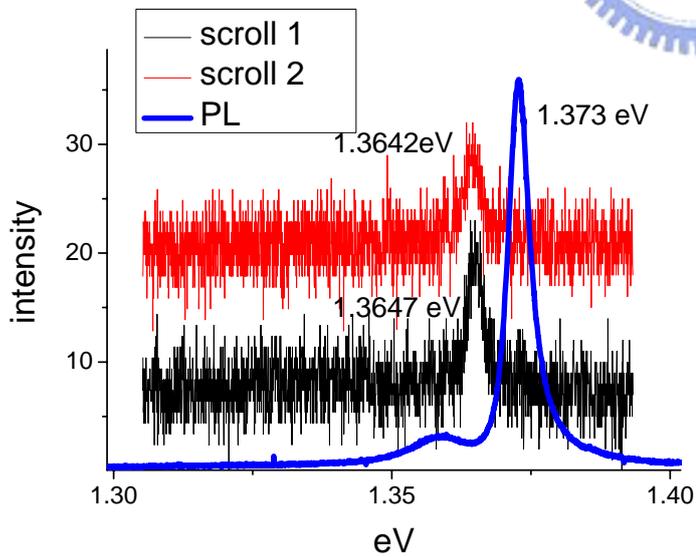
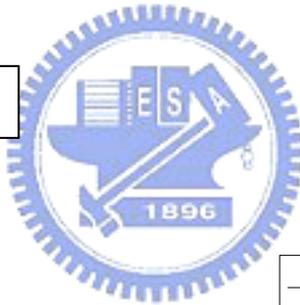
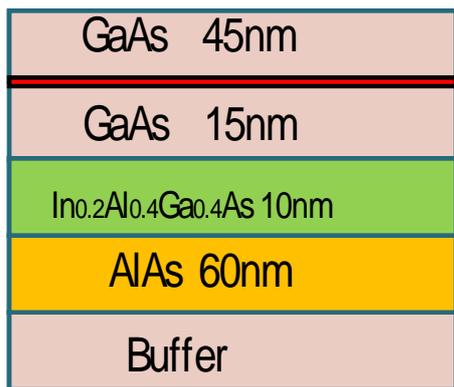


圖 6-2-7 樣品 C 與樣品 D 之微米管 PL 比較及 CCD 影像

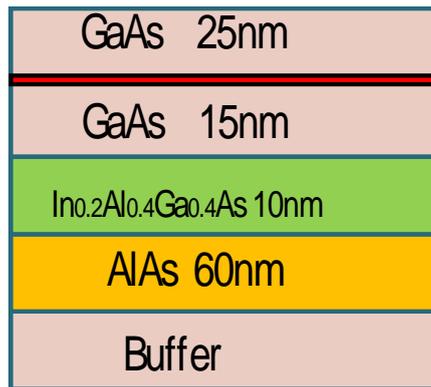
6-3 磊晶調變管徑量子井微米管發光特性

相較於製程調變管徑的方法，磊晶調變可以將 d_1 的厚度精確的控制。我們成長了 d_1 厚度分別為 60nm 及 40nm 的樣品 E 以及樣品 F，磊晶結構如圖 6-3-1。為了證實前述之訊號紅移並非來自 strain layer 之訊號，我們將 strain layer 的材料改成 $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$ 。使用此種材料的原因是因為此種材料晶格常數與 InGaAs 幾乎相等，但是 band gap 卻非常大，因此在尚未捲曲時 strain layer 不會產生 QW 的效果。如此一來便能達到 strain 捲曲的效果且能避免不必要的訊號之產生。

由圖 6-3-2 可以看到樣品 E 尚未捲曲的部分的 PL 波長在 921.9nm，而微米管的波長在 931nm。而樣品 F 尚未捲曲的部分的 PL 波長在 935.4nm，而微米管的波長在 947.4nm。樣品 E 上的微米管 PL 訊號在該波段紅移了大約 9nm，而樣品 F 上的微米管 PL 訊號在該波段紅移了大約 12nm。我們對數個微米管量測都得到相似的訊號，因此這裡我們便不再列出數個微米管的訊號而只分別以單一微米管做為代表。為了進一步了解微米管的 PL 和尚未捲曲的 PL 在能量上的差別我們將其橫軸波長轉換成以電子伏特 eV 來表示，如圖 6-3-3。我們發現樣品 E 上微米管訊號的紅移量約為 15meV。這個結果與之前的利用製程減薄的結果幾乎相同。因此我們可以推論此紅移量只與半徑有關而與製程方式無關。同樣的我們檢視樣品 F 得到樣品 F 上的微米管訊號的紅移量為 17meV。我們發現直徑越小的微米管，其 PL 訊號的 peak 的紅移量越大。這個結論與前一節是相同的。

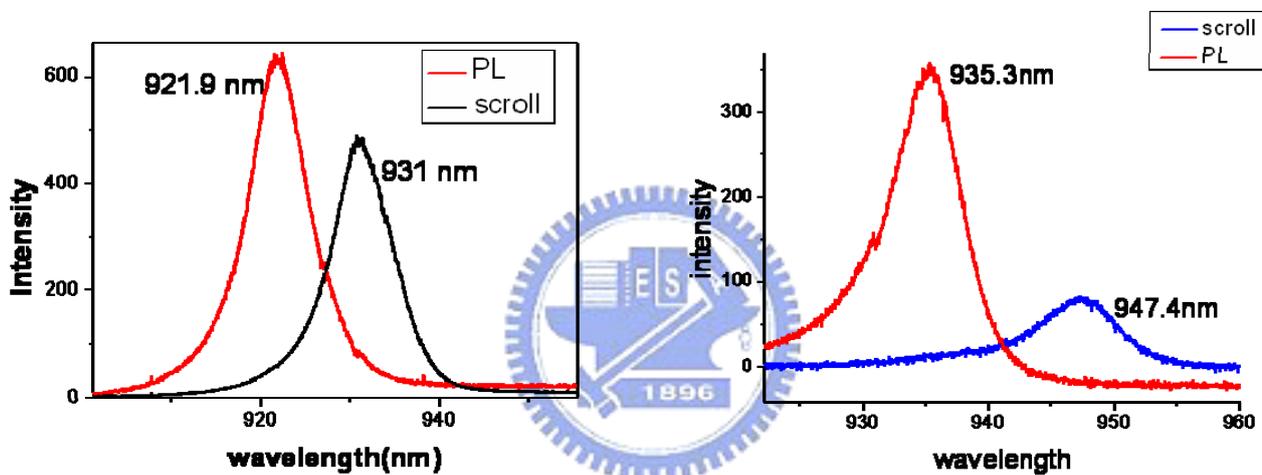


樣品 E



樣品 F

圖 6-3-1 樣品 E($d_1=60\text{nm}$)及樣品 F($d_1=40\text{nm}$)之磊晶結構

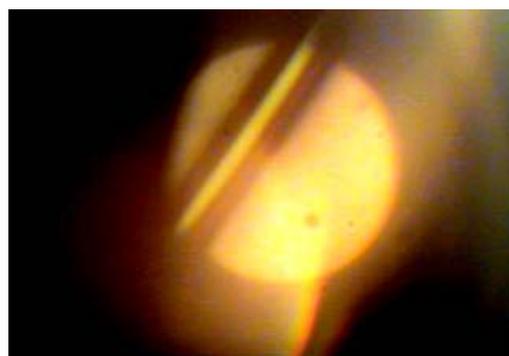


(a)

(b)

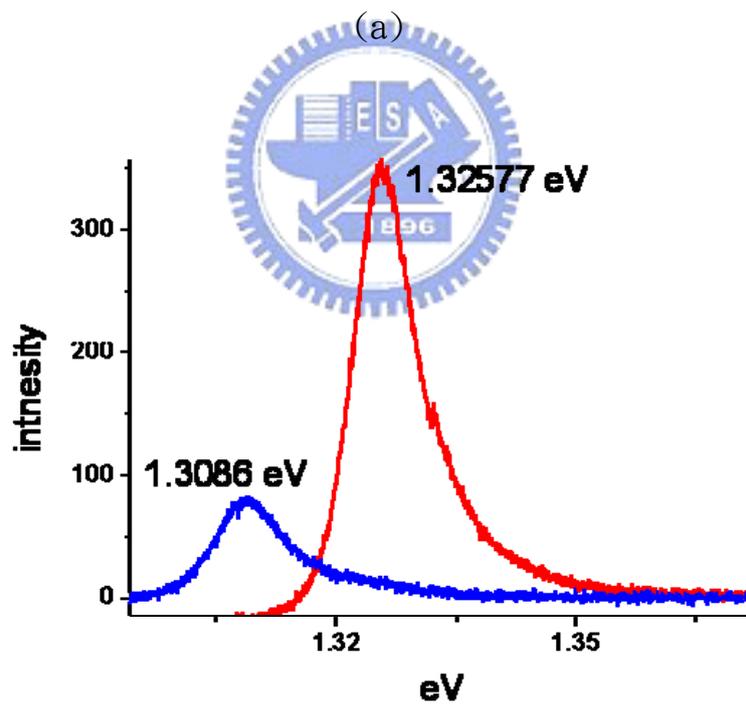
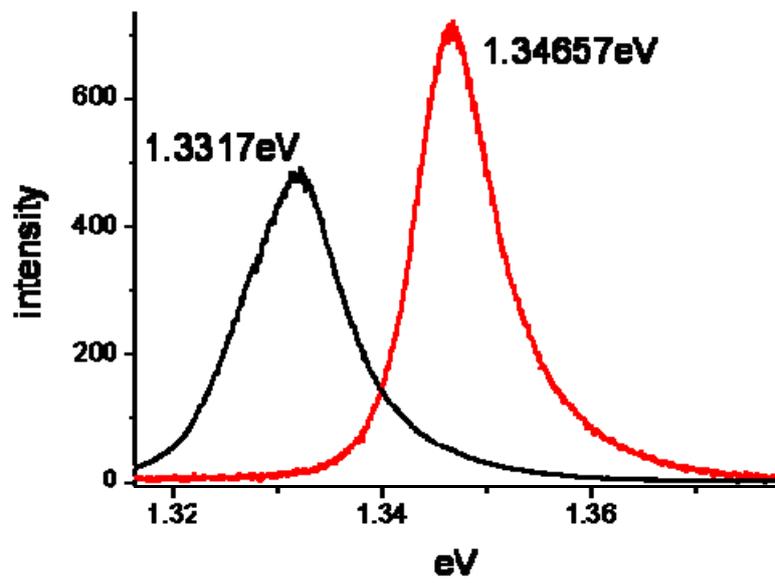


(c)



(d)

圖 6-3-2 上方:樣品 E(a)及樣品 F(b)之 PL 及微米管 PL
下方:樣品 E(a)及樣品 F(b)之微米管 CCD 影像



(b)

圖 6-3-3 (a) 樣品 E($d_1=60\text{nm}$)微米管 PL 訊號紅移 15meV
 (b) 樣品 F($d_1=40\text{nm}$)微米管 PL 訊號紅移 17meV

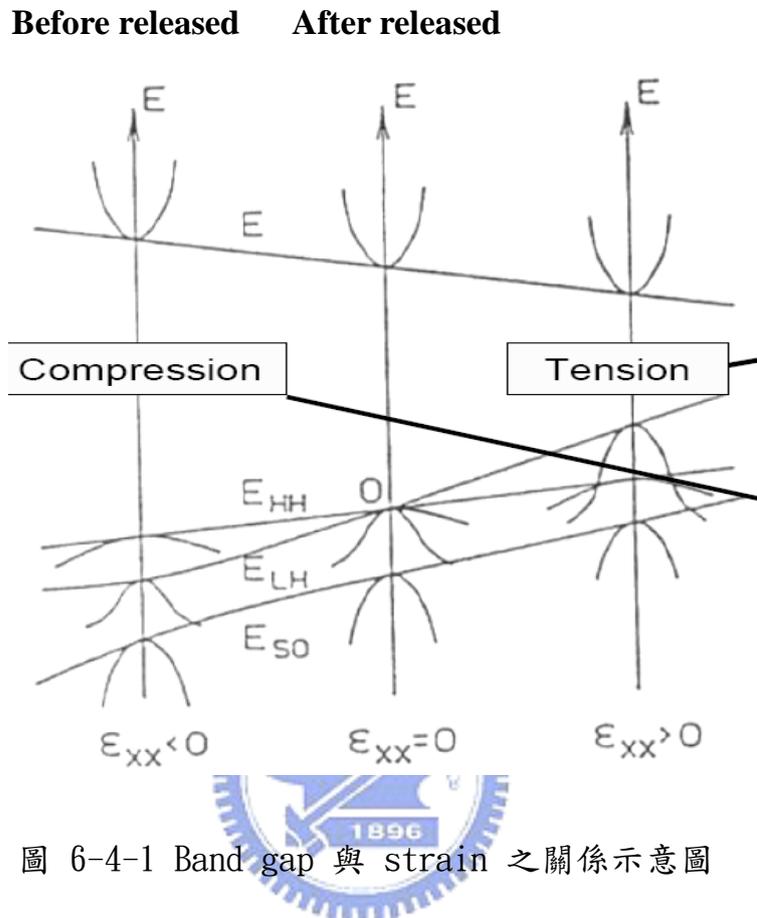
6-4 調變管徑微米管光學特性討論與晶格常數計算

從前面幾節我們得到的結果發現無論多少管徑之微米管的 PL 訊號皆會產生紅移的現象。我們從表 6-4 可以看出隨著直徑的大小不同，紅移的量也有所不同。就量子井微米管來說，當直徑越大時，紅移的量就越小。我們認為這個紅移的現象是來自於 strain 的 release 產生的效應。我們可以從圖 6-4-1 來解釋。當 QW 受到 compression strain 時，band gap 會變大，因此在尚未捲曲的區域我們量測到的 PL 是來自於受到 compression strain 的 QW 的訊號。而當我們將 AlAs 掏空時，GaAs 受到了 tensile strain，因而導致埋在 GaAs 中的 InGaAs QW 隨著 GaAs 而 strain release，將尚未捲曲時 QW 所受到的 compressive strain 部分 release 掉了。而造成 band gap 變小而發光波長紅移的效果。

此外，我們發現在同個 scale 的半徑之下(6 μm 及 7.5 μm)，量子點微米管的紅移量為 5meV 左右與量子井微米管的紅移量 17meV 來相比明顯小了許多，分析原因是因為 InAs 量子點在形成的過程中已經有部分的 strain release。因此微米管形成後對於主動層的 strain release 的影響便較小。

D1 thickness	30nm (QD)	40nm (QW)	60nm (QW)	80nm (QW)
Red shift	~5meV	~17meV	~15meV	~9meV
Diameter	6 μm	7.5 μm	11.5 μm	21 μm

表 6-4 不同 d1 厚度微米管之紅移量及微米管徑。



微米管的形成方式是以 bilayer 兩端的 strain 不同而捲曲而成，因此 strain release 的程度便與捲曲後直徑的大小有關。爲了更清楚的了解應變變化對於自發捲曲效應的影響，我們將利用簡單的 model 估算在應力釋放後微米管內晶格的變化，再將此變化與量測的結果加以比較分析。

如下圖 6-4-2，尚未以 HF 蝕刻前，InGaAs 受到的是 compressive strain，而使得原本是 5.73Å 的晶格常數被拉大變成 5.65Å。

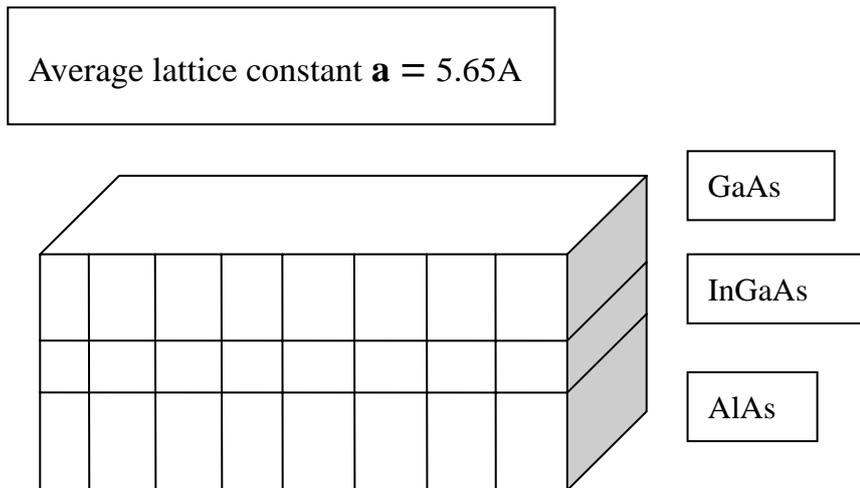


圖 6-4-2 bilayer 示意圖 (before undercut)

一旦 HF 將下方的 AlAs 去除之後，InGaAs 便不再受到下方的 strain 影響， a 將會改變到一個定值 a' 。這個 a' 的產生是因為上方依然受到 GaAs 的晶格影響而形成一個特定的 a' 。可以預期這個 a' 會介於 5.65\AA 與 5.73\AA 之間。

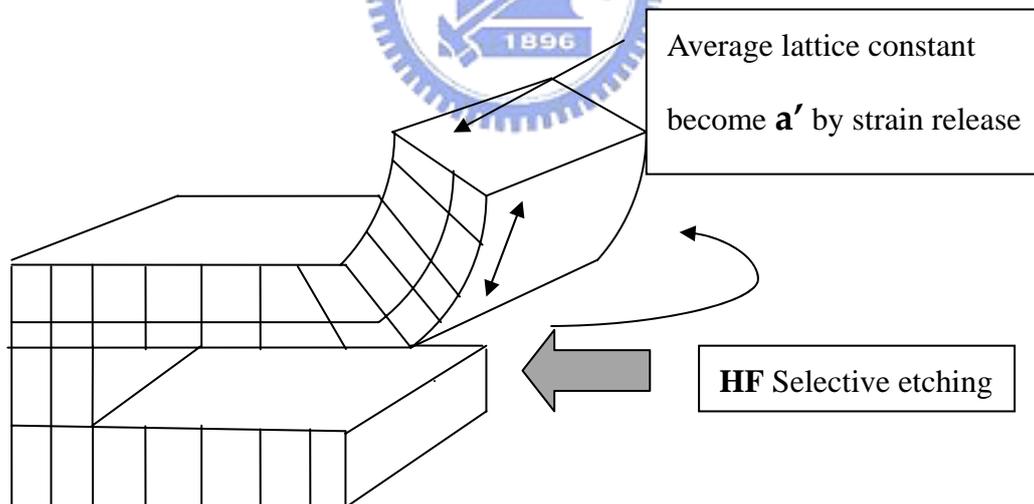


圖 6-4-3 bilayer 式意圖(after undercut)

a' 的計算與 strain 的能量有關。在開始介紹計算過程之前我們必須先了解楊氏係數。

楊氏係數(Young's Modulus)是一個應力和應變的比值。在彈性限度內，應力對

於應變之比，隨材料之種類而有一定之值，此比值稱為楊氏係數。也就是說以應力為縱軸，應變為橫軸，可畫出一應力/應變圖，在彈性應變區以內的斜率稱為楊氏係數 (Young' s modulus)。可以從下面的方程式加以解釋。

$$Y = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (6.1)$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (6.2)$$

$$\varepsilon = \frac{dl}{l} \quad (6.3)$$

Y:楊氏係數

F/A:應力(F:施力, A:施力接觸面積)

dl/l:延力方向的應變(dl:受力後的變化量, l:原長度)

計算此特定的 a' 我們必須知道 strain energy 的形式。因為微米管較容易捲曲於[100]的方向，因此再此 model 中我們將只考慮一維的也就是[100]方向的應變能。

$$E = \frac{d}{2} [\varepsilon_{100} \sigma_{100}]$$

其中 $\sigma = C\varepsilon$, C 為楊氏係數 (6.4)

應變的大小就是單位晶格常數的改變量，

$$\varepsilon = \frac{a' - a}{a} \quad (6.5)$$

總應變能為各個磊晶層的相加，在此 model 中我們考慮一個 bilayer 包含兩層 d1 以及 d2，其中 d1 為 GaAs，d2 為 InGaAs。再此我們假設在同一層中的應變皆相

同。因此應變能的形式為

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{1}{2} [\varepsilon_{GaAs} \sigma_{GaAs} d_{GaAs} + \varepsilon_{InGaAs} \sigma_{InGaAs} d_{InGaAs}] \\
 &= \frac{1}{2} [C_{GaAs} d_{GaAs} \varepsilon_{GaAs}^2 + C_{InGaAs} d_{InGaAs} \varepsilon_{InGaAs}^2]
 \end{aligned} \tag{6.6}$$

Material	Young's modulus	Lattice constant
GaAs (notation 1)	12.39E11 (dyn/cm ²)	0.56536nm
In _{0.2} Ga _{0.8} As (notation 2)	11.52E11 (dyn/cm ²)	0.57347nm

表 6-4-2 GaAs及InGaAs之楊氏係數及晶格常數

為了看起來較簡潔，我們將 GaAs 定義為 1。而 InGaAs 定為 2。例如 GaAs 的晶格常數便為 a_1 ，以此類推。



$$E = \frac{1}{2} C_1 d_1 \left(\frac{a' - a_1}{a_1} \right)^2 + \frac{1}{2} C_2 d_2 \left(\frac{a_2 - a'}{a_2} \right)^2 \tag{6.7}$$

$$\frac{\partial E}{\partial a'} = 0 \tag{6.8}$$

$$\begin{aligned}
 C_1 d_1 \left(\frac{a' - a_1}{a_1} \right) &= C_2 d_2 \left(\frac{a_2 - a'}{a_2} \right) \\
 a' &= \left(\frac{C_2 d_2 a_1 + C_1 d_1 a_1}{C_2 d_2 a_1 + C_1 d_1 a_2} \right) a_2
 \end{aligned} \tag{6.9}$$

在寫出 6.7 式之後，我們將其對 a' 做微分，以求得在最小能量，也就是 bilayer 在最低能穩定態時平均的晶格常數大小。經過計算可以得到 6.9 式。從 6.9 式代

入表 6-4-2 的數值我們可以得到 a' 在 $[100]$ 方向上與 d_l 的關係，如圖 6-4-4。這邊的 a' 可以視為平均的晶格常數。從圖 6-4-4 中我們可以看出在此 model 中 d_l 越小，其對應的平均晶格常數越大。這是容易理解的，因為如果 d_l 越厚，strain layer 可以改變 GaAs 層的晶格常數的程度就會越小。反之，若 d_l 厚度越薄，則 strain layer 便有較大的應力將 bilayer 的平均的晶格常數變大。

接著我們檢視晶格常數與紅移量的關係。微米管 PL 的紅移量是由 QW 的 strain release 所造成，而 QW 的 strain release 的程度是由 GaAs 所受到的 tensile strain 大小決定。因此 GaAs 層在捲曲之後的平均晶格常數越大代表著 QW strain release 的程度也較大。所以我們可以預期紅移量會變大。圖 6-4-5 中三角形符號代表不同晶格常數紅移量的大小。該圖顯示當晶格常數變大時，紅移量也越大，與我們的預測符合。同時從圖 6-4-5 中也可看出晶格常數與直徑的關係。在圖中黑色直線為理論計算之直徑，而藍色圓點為實驗結果得到的直徑大小。我們看到無論是理論或計算的直徑都隨著晶格常數增加。這是因為我們可以從 strain 的定義中得到 a 的改變量越大代表 GaAs 層在受到 strain layer 的 tensile strain 的程度及 stress 也越大，因此捲曲的程度較大造成直徑較小。同時 GaAs 所受到之 tensile strain 較大也等同於在當中的 QW 所受到的 compressive strain 被釋放的程度較多，導致 QW 在直徑小的微米管中 PL 訊號紅移程度的加大。

藉著以上晶格常數的估算以及微米管 u-PL 訊號的結果，我們可以得到一個結論，也就是當我們調變 d_l 的厚度時，我們也就改變了 strain release 的程度，而產生了不同的直徑的微米管。因此微米管直徑的改變便是來自於不同的 strain release。

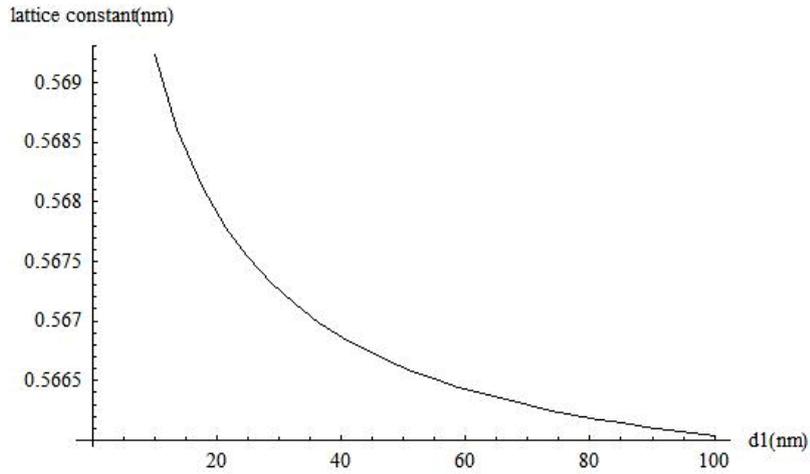


圖 6-4-4 d1 與平均晶格常數 a' 關係圖

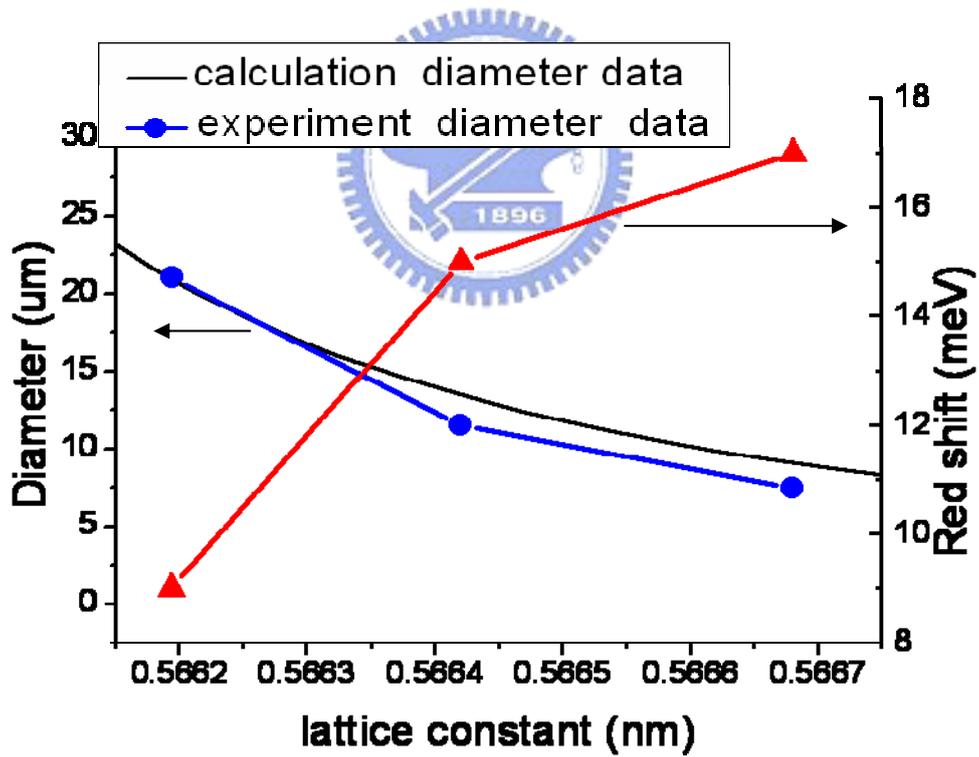


圖 6-4-5 右邊座標：晶格常數與微米管 PL 紅移量的關係
 左邊座標：晶格常數與微米管直徑關係
 黑色曲線：理論計算晶格常數與直徑關係
 藍色線：實驗結果晶格常數與直徑關係

6-5 調變聚焦景深量測結果

在微米管的光學量測中，值得一提的是聚焦深度對於量測的結果影響非常大。我們可以從圖 6-5-1 來加以解釋。若是我們聚焦的位置在圖 6-5-1 中的點 A 點 B 或是點 C，得到的結果將都不相同。舉例來說，若聚焦在點 B 可以主要得到微米管的發光訊號，若聚焦在點 C 能獲得的微米管訊號將會變的很微弱，而聚焦在點 A 將會得到一部分尚未捲曲的 PL 訊號。因此我們改變聚焦的景深，對樣品 F 加以量測，得到的結果如圖 6-5-2。

圖 6-5-2 中有三個訊號，分別為不同的聚焦深度，每個聚焦深度的差為 5 μ m。在這裡我們能準確的控制景深的原因是我們的三軸電動馬達可以精確的控制每個步進為 0.5 μ m。當聚焦在 A 點時我們會得到兩個訊號分別在 946.6nm 以及 935nm。我們認為這分別是微米管的訊號以及 strain 尚未釋放的區域的訊號。由圖 6-5-1 的圖 A 可看出受到雷射光激發的區域主要在尚未捲曲的微米管下端同時在微米管的上端也有小部分的雷射光激發區域。再將焦距上升 5 μ m 之後，此時的聚焦在微米管上端附近，此時可以從圖 6-5-2 的圖 B 中看到雷射光主要打在 strain 釋放的區域，而 PL 也顯示 strain 尚未 release 的部分的訊號已經變小，而微米管上 strain 釋放的 QW 訊號加強。而當我們再升高焦距時，此時雷射光激發在兩個區域的光子數都已經減少，因此 PL 訊號便逐漸變小。

由以上的量測結果，我們得到一個重要的結論：微米管的厚度很薄，具有良好的透光性。因此即使從正上方打入雷射，我們依然可以利用焦距的調變來得到微米管在垂直方向上的任何一點的訊號。因此，若是我們將微米管內置入一液體，例如結合第二章中提到的：微米管置入 DNA，螢光有機溶液等技術。只要該液體具有螢光發光特性，搭配精準的控制聚焦深度，我們便可以使用這樣的特性對該液體取樣並且加以光學量測。

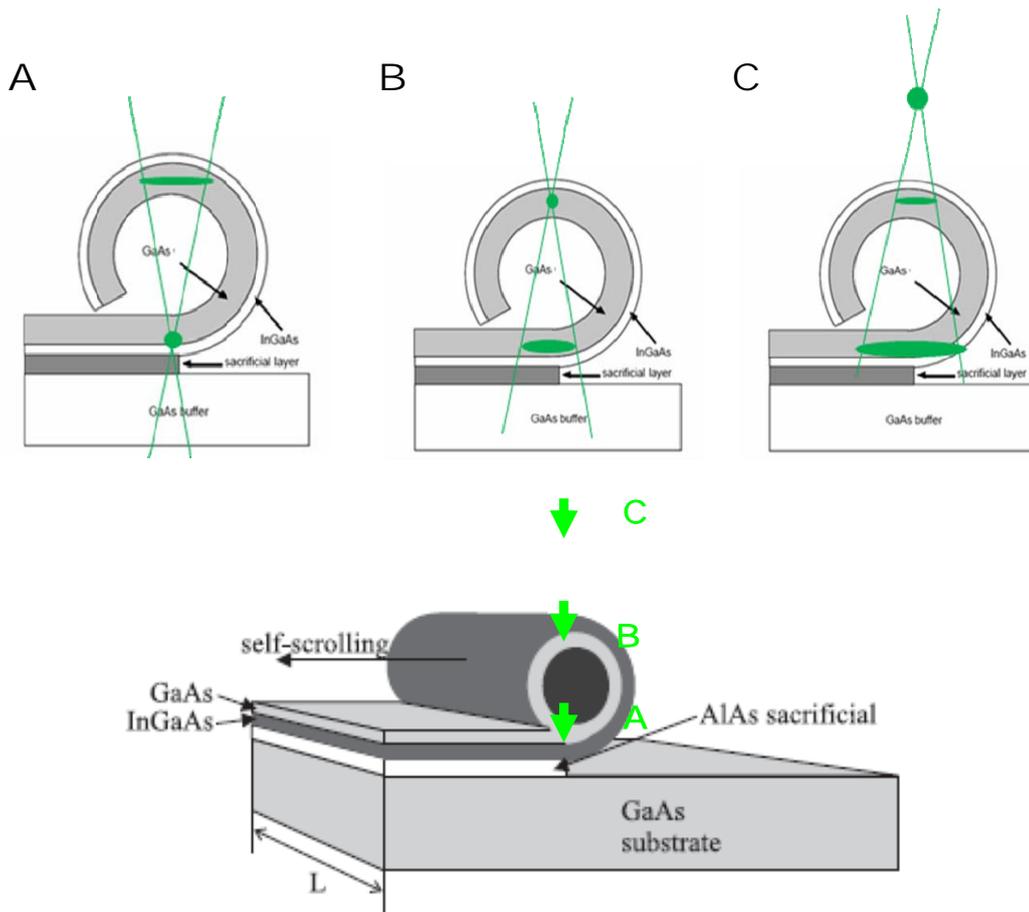


圖 6-5-1 不同景深之激發光源示意圖

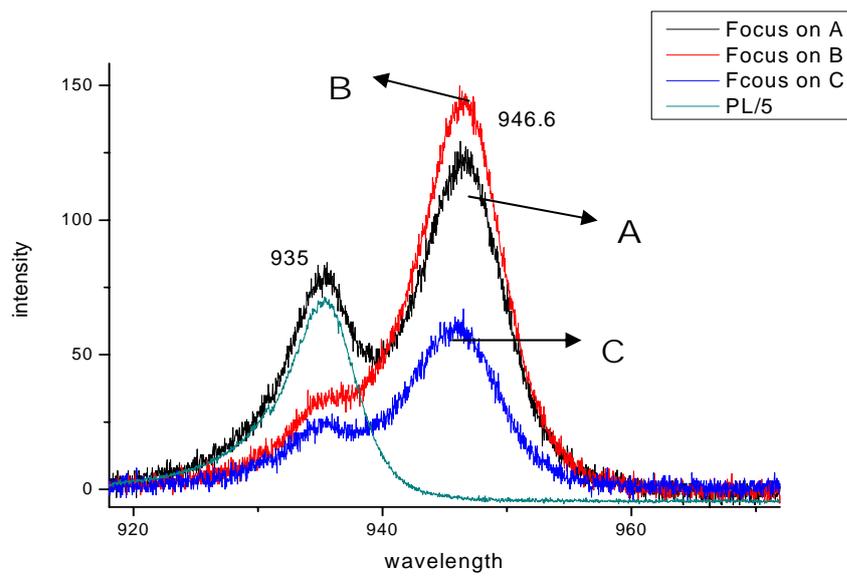
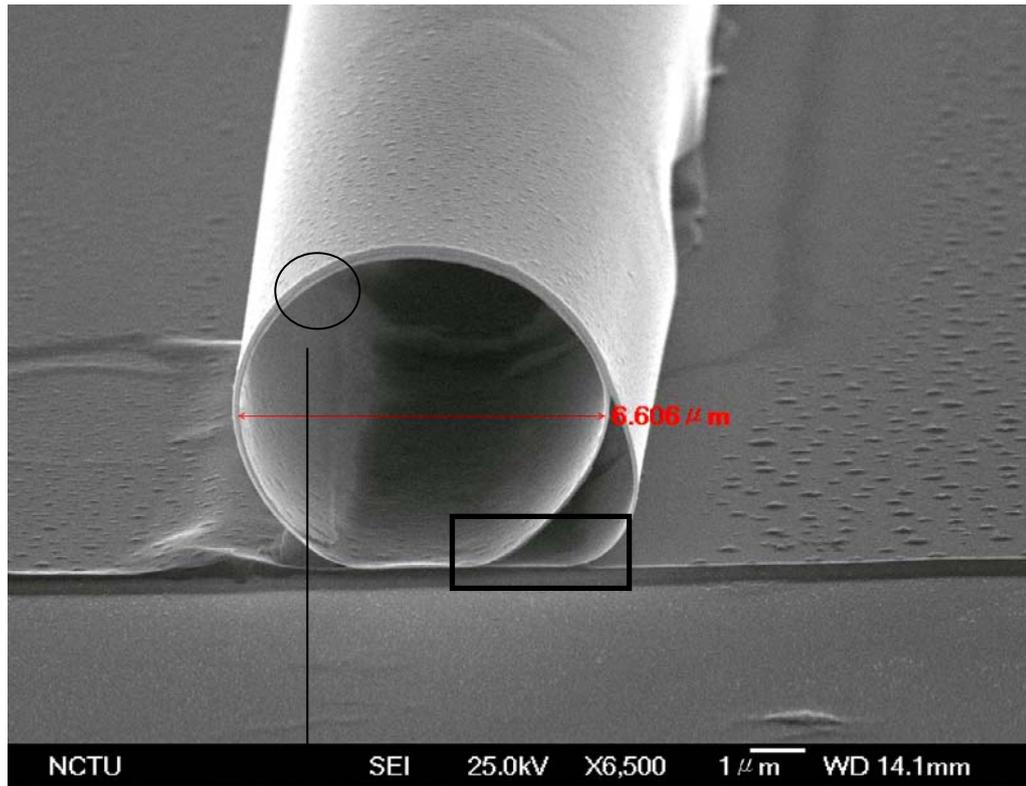


圖 6-5-2 不同聚焦景深之微米管 PL 訊號

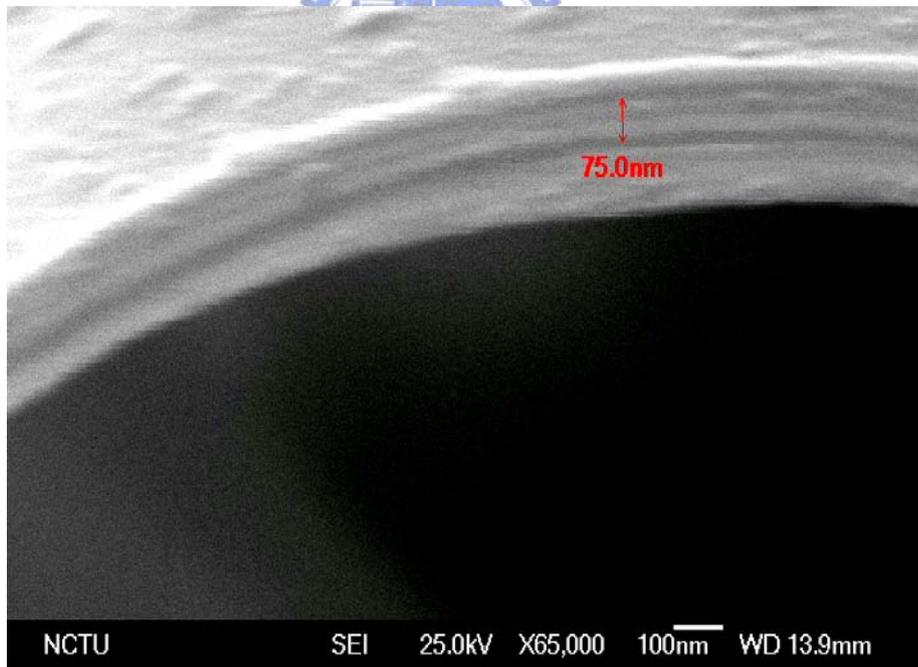
我們發現這種現象在直徑小的微米管較容易發生，這是因為直徑小的微米管在 strain release 以及 strain 尚未 release 的距離較近，使得此兩區域都在雷射焦距附近而能激發較多的光子。然而樣品 B 在差不多管徑的 QD 微米管卻沒有發現此種現象，我們認為是樣品 B 的 QD 發光強度比樣品 F 的 QW 小以及使用不同偵測器的響應的差異所造成(QD 微米管使用 InGaAs 光偵測器，QW 微米管使用 Si-CCD 光偵測器)。

最後我們檢視樣品 F 上之微米管的 SEM。我們發現在微米管下方的確有 strain 尚未釋放的部份(方形區域)。且微米管捲曲兩圈，從黑色圓圈中可看出微米管上端的兩層連接的非常緊密，形成完美的圓弧。使光在經過該區域不會在中間造成反射折射等消耗而能大部分通過。達到透光性高的效果。





(a)



(b)

圖 6-5-3 $d_1=40\text{nm}$ 微米管之 SEM

(a) 方形區域內含 strain 尚未 release 部分

(b) 捲曲兩層疊合緊密

6-6 微米管熱效應

最後為了了解熱效應對微米管發光特性的影響以及去除熱效應所產生之紅移的可能性，我們對樣品 F 做改變入射雷射功率的微米管 PL 量測，研究當改變雷射激發功率時波長的改變。我們將雷射光源功率從 15uw 升至 300uw。實驗結果如圖 6-5。從圖中可以發現當功率加高時的確會造成微米管發光訊號之紅移，表示熱的效應的確會造成影響。但是從 15uw 到 300uw 我們發現波長的改變量最大只有 2nm 左右。因此我們認為這不足以影響我們的實驗結果，尤其在我們使用的 30uw 附近只有 0.5nm 的改變，因此我們確認微米管紅移的訊號的確是來自於 strain 的改變而造成的結果。

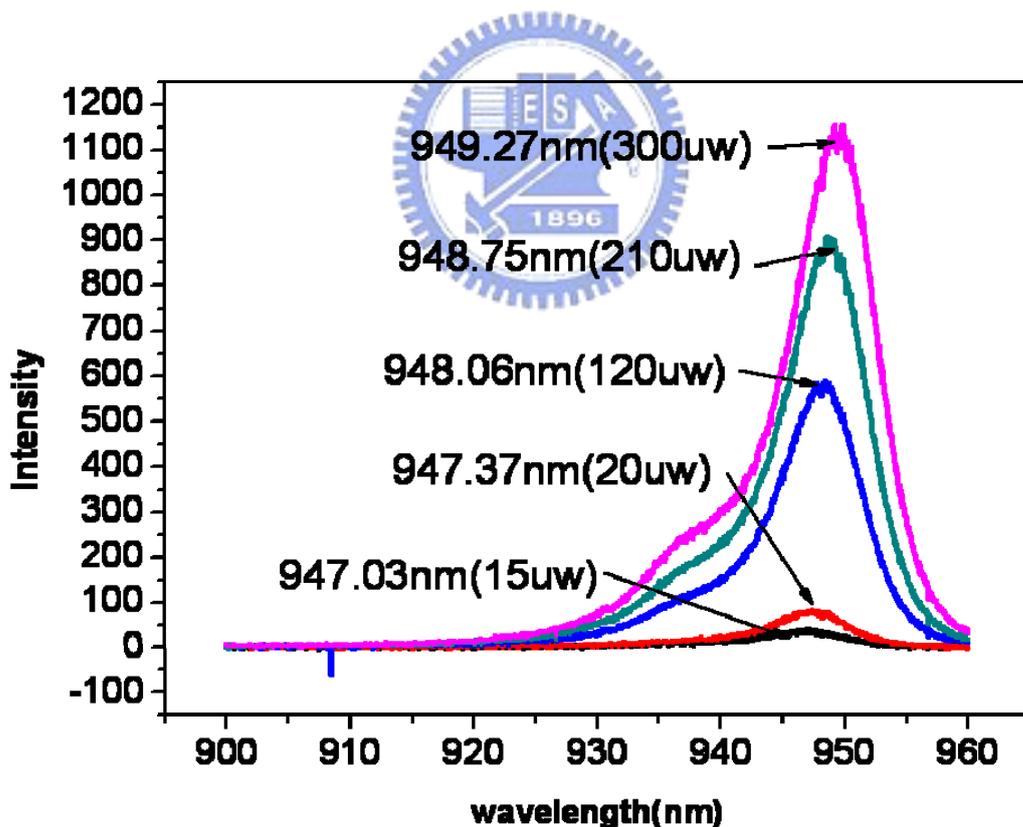


圖 6-6 不同功率的微米管發光波長

第七章 結論

我們成功的製作出自發捲曲微米管，並且分別以磊晶及簡單的減薄製程調變微米管捲曲直徑的大小。我們發現 d_1 越小會產生越小的直徑，且直徑大小只和 d_1 厚度有關，與製程方式無關。我們對量子點微米管及調變直徑之量子井微米管分別做低溫的 u-PL 量測。我們發現微米管的 PL 訊號有紅移的現象。對不同管徑之量子井微米管量測發現較大的直徑對應較小的紅移量，代表較大直徑有著較小的 strain release。以簡單的 model 計算證實了微米管直徑越大則晶格常數的改變量越小。因此微米管管徑之大小的改變主要來自於 d_1 控制的 strain release 的程度。最後利用本實驗所架設之精準控制聚焦景深的微光激發螢光系統，我們可以得到微米管中任何區域的訊號。



参考文献

- [1] S.L. McCall et al., App. Phy. Let. 60,289 (1992)
- [2] J.M. Gerard et al., App. Phy. Let. 69,449 (1996)
- [3] O. Painter et al., Science 284, 1819 (1999)
- [4] Jean-Michel, Gérard and Bruno Gayral, JOURNAL OF LIGHTWAVE TECHNOLOGY, vol. 17, NO. 11(1999)
- [5] D. G. Deppe and H. Huang, App. Phy. Let. vol. 75, NUMBER 22 29 (1999)
- [6] V.Ya. PRINZ “PRECISE SEMICONDUCTOR, METAL AND HYBRID NANOTUBES AND NANOFIBERS”
- [7] T. Kipp et al., PHY. REV. LET. 96, vol.07, 7403 (2006)
- [8] Ch. Strelow et al., PHY. REV. B 76, vol.04, 5303 (2007)
- [9] Ch Deneke1, C Müller1, N Y Jin-Phillipp and O G Schmidt, Semicond. Sci. Technol. 17 (2002)
- [10] N. Y. Jin Phillipp, a J. Thomas, and M. Kelsch Ch. Deneke, R. Songmuang, and O. G. Schmidt, App. Phy. Let. 88, (2006)
- [11] A B Vorob' ev and V Ya Prinz, Semicond. Sci. Technol. 17 (2002)
- [12] V Ya Prinz, A V Chekhovskiy, V V Preobrazhenskii, B R Semyagin and A K Gutakovsky, Nanotechnology 13 (2002)

- [13] C. Giordano *, M.T. Todaro, A. Salhi, L. Martiradonna, I. Viola, A. Passab', L. Carbone, G. Gigli, A. Passaseo, M. De Vittorio, *Microelectronic Engineering* 84 (2007)
- [14] Pablo O. Vaccaro, a) Kazuyoshi Kubota, and Tahito Aida , *App. Phy. Let.* Vol 78, 19 (2001)
- [15] Marius Grundmann, *App. Phy. Let.* 83, 12 (2003)



簡歷(Vita)

姓名： 陳柏智(Po-Chih Chen)

性別： 男

出生年月日： 1984 年 2 月 10 日

籍貫： 台灣台南縣

出生地： 台灣台北市

學歷： 國立台灣大學 主修 生物機電工程學系 (91.9~95.6)

輔修 物理學系 (92.9~95.6)

國立交通大學電子工程系碩士班 (95.9~97.6)



碩士論文題目：

自發捲曲微米管之製作與光學性質研究

Fabrication and Photoluminescence of self-rolled up microtubes