

# 國立交通大學

電子工程學系 電子研究所碩士班

## 碩士論文

三五族半導體微米捲管及  
其光電與熱電效應研究

III-V Semiconductor Rolled-up Micro-tubes and  
Their Photovoltaic and Thermoelectric Effects

研究生：張雅屏

指導教授：李建平 教授

中華民國九十九年六月

# 三五族半導體微米捲管及其光電與熱電效應研究

## III-V Semiconductor Rolled-up Micro-tubes and Their Photovoltaic and Thermoelectric Effects

研 究 生：張雅屏

Student : Ya-Ping Chang

指導教授：李建平 博士

Advisor : Dr. Chien-Ping Lee

國 立 交 通 大 學

電子工程學系 電子研究所碩士班

碩 士 論 文

A Thesis

Submitted to Department of Electronics Engineering and Institute of  
Electronics

College of Electrical and Computer Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

For Degree of Master

in

Electronics Engineering

June 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年六月

# 三五族半導體微米捲管及其光電與熱電效應研究

學生：張雅屏

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

本實驗樣品以分子束磊晶技術成長，能精確控制樣品結構的品質、厚度和材料，我們幾近完美地控制三五族半導體微米捲管的製作，其形成始於將二種不同晶格常數的材料薄膜接續成長於同一基板上，若將雙層薄膜與基板分離，那麼應變鬆弛而形成 3D 半導體微米捲管。

先討論應變薄膜厚度對微米捲管曲率的影響，並由拉曼光譜的聲子位移量與量子井的發光特性，計算出捲管內的殘留應變量，與理論值模擬捲管內殘留應變的分佈甚吻合，我們更發現捲管能增強數倍的量子井發光強度，且能避免樣品氧化，也能當作一種簡易製作 TEM 樣品的方法。

我們成功製作出有效的傳導性微米捲管元件，於雙層應變薄膜參雜高濃度的雜質時，提升了至少五倍以上的導電率。使用聚焦的雷射光，於微米捲管元件一端局部照光，發現了類似太陽能電池的光伏特效應，將光能轉換成電能，最高的光電轉換效率為  $1.1E-4\%$ ，仍具有很大的改善空間。

此外，微米捲管具有極差的導熱性，將是一種極具潛力的熱電材料，我們利用加熱探針對元件作局部加熱，使捲管兩端有溫度差而產生熱電效應，大略保守估計懸空捲管的熱電效率，最好的 ZT 值為 0.41，實際上應該遠超過這個值。我們相信不久的將來一定能有效提升微米捲管的熱電轉換效率，以實際應用半導體 3D 微米捲管於微區域的致冷器。

# III-V Semiconductor Rolled-up Micro-tubes and Their Photovoltaic and Thermoelectric Effects

Student: Ya-Ping Chang

Advisors: Dr. Chien-Ping Lee

Department of Electronics Engineering & Institute of Electronics Engineering  
National Chiao Tung University

## Abstract

The samples in our research are grown by Molecular Beam Epitaxy (MBE), which can accurately control the property, thickness, and composition of the samples. The group III-V semiconductor rolled-up micro-tubes are formed by epitaxial growth of the two material layers with different lattice constants on a GaAs substrate. When the strained planar bilayers are released from the substrate by selective etching, they will roll up into a 3D micro-tube. We can almost perfectly fabricate the rolled-up micro-tubes.

The diameter of rolled-up micro-tubes depends on the thickness of the strained bilayers and on the built-in strain. We can detect the residual strain of the micro-tubes through the peak-shift of LO phonon frequencies in Micro-Raman spectra as well as the peak-shift of quantum well (QW) in PL spectra in comparison with the tubes and the unreleased areas. The experimental results coincide with a simple elastic model. Moreover, the rolled-up micro-tubes can enhance the luminous intensity of QW and prevent the samples from oxidizing.

We had successfully fabricated the devices of conducting InGaAs/GaAs rolled-up micro-tubes. The electrical conductivity of the devices can be increased by at least five times when the strain bilayers are doped with high impurity concentrations. The micro-tubes devices are locally illuminated by a focused laser beam, and can convert the energy of light directly into electricity by the photovoltaic effect just like solar cells. The best energy conversion efficiency is 1.1E-4%, and the devices still have some rooms for improvement.

Last but not least, the rolled-up micro-tubes would be a great potential for thermoelectric materials because of their poor thermal conductivity. The micro-tubes devices are locally heated by a hot probe station, and can convert the temperature difference to the electric voltage by the thermoelectric effect. The best thermoelectric figure of merit (ZT) is 0.41 under a conservative estimation, and actually it is much higher than this value. We believe the microtubes devices will show higher thermoelectric conversion efficiency in the near future.

## 致 謝

長達 21 年的求學日子裡，感謝來自四面八方的貴人們提攜，使得傻傻的我擁有了異常順遂的求學之路。回想起那年的 11 月，當我仍埋首苦幹地準備期中考試時，卻陸續受到許多人的恭喜，金榜題名似乎我是最後一個知道的……

我念理工科，但我很相信命運，於瀏覽交大電子所師資網頁後，最後憑感覺決定了李建平作為我的第一首選，也非常感謝老師只看了書面，即收下未曾相識的我，二年來更是對我循循教誨、啟迪有方，剷除路上的絆腳石、樹立警語標示，使我順利於二年期間完成捲捲研究，並讓我見識到一位好老師的人格特質。

感謝林聖迪老師與林國瑞老師，給予半導體製程和儀器量測的協助，與研究想法上的提點和建議。感謝建宏頭頭與陳柏智學長，一同譜出捲捲研究的第一樂章，接下來高潮迭起的續曲得以承續，捲捲樣品的成長都歸功於建宏頭頭，此外，每當我碰到瓶頸而求助於學長時，學長總是能讓我靜下心去思考問題所在，所有難題立即迎刃而解。感謝侯穎博士和李定騏博士提供製程上的關鍵技巧，使我得以事半功倍。感謝巫朝陽學長，總是能自實驗室的某個神祕地帶，找到我需要的藥品和小東西，並提供熱電量測中加熱探針的想法。感謝戴文長學長和展豬先生專程幫忙鍍了好多次的薄金屬，謝謝你們的不辭辛勞。感謝小金門的熱電相關知識協助，為我的研究內容補進最後的關鍵一腳。

非常感謝孫建文老師實驗室的大家，特別是廷育帥學長和劉昱麟學長，提供許多實驗的設備、資源與想法。當迷糊的我儀失攪拌子時，感謝彰師大學生幫我翻箱倒櫃搜尋，還有關鍵時刻的幽默感補充；當摔破量筒、燒杯和弄丟攪拌子時，感謝林岳民學長偷偷地購買填補回去，也謝謝學長的人生觀分享；感謝清大電子的大家總是乖乖站著聽我訓話，為我的無塵室生活增添一番趣味和生氣，還有小花的洗光罩功力真不是蓋的。

實驗室中，依珊姊姊的中懇建議、小鈞鈞的歡笑、小傅的神來一筆、死魚的冷靜、旭傑學長的嚴肅、任偉學長的認真、小豪的隨和、林建宏學長的灑脫，還有那可愛的小不點總是這麼聽話，我會懷念那最舒適的靠墊。欣賞大家作學問的態度，對於研究內容不遺餘力的那份心，非常值得我學習，我相信大家一定能順利利完成更多創舉，因為我們實驗室真的是一片肥沃的大草原。

此外，感謝沂風女生合唱團的寶鈺老師、學姊和學妹們，每週六早上的歡唱和歡笑，讓我短暫逃離了一成不變，為理性的生活平衡一些感性元素，也學習到許多待人處事與說話的藝術，這些音樂時刻對我的研究日子注入強心劑。

謝謝可欣、豬豬、沁沁、佳雯、胖虎、雅馨和小天后，總是願意傾聽我的苦與樂，讓我知道我不是一個人。感謝教育學程的同學們，那是我研究所最開心、期待的課程。還要謝謝一個人的陪伴，謝謝你許多關鍵的期刊論文和莫名的鼓舞。

最後，謝謝爸爸、媽媽、阿姨、舅舅和表弟們的支持，您們是我永遠的支柱和最值得信任的人，內心深處最感謝的還是您們。

# 目錄

中文摘要	.....	i
英文摘要	.....	ii
誌謝	.....	iii
目錄	.....	iv
圖表目錄	.....	vi
一、	緒論	1
二、	研究內容與原理	3
2.1	半導體捲管形成原理	3
2.2	半導體捲管直徑理論推估	5
2.3	半導體捲管殘留應變推估	7
2.4	光電效應	12
2.5	熱電效應(Thermoelectric Effect)	13
三、	研究方法與設備	16
3.1	分子束磊晶系統	16
3.2	拉曼光譜量測系統	17
3.3	光電與熱電量測系統	19
四、	微米捲管及其元件製作	21
4.1	樣品結構	21
4.2	微米捲管製程過程	23
4.2.1	傳統微米捲管製程	23

	4.2.2 方向性微米捲管製程 .....	28
4.3	元件設計 .....	30
4.4	元件製程 .....	32
五、	量測結果討論與分析 .....	35
5.1	微米捲管管徑調變 .....	35
5.2	微米捲管殘留應變討論與估算 .....	39
	5.2.1 不同外觀與圈數微米捲管之 $\mu$ -Raman 分析 .....	39
	5.2.2 量子井微米捲管之 $\mu$ -Raman 分析 .....	45
	5.2.3 微米捲管熱效應— $\mu$ -Raman 變功率分析 .....	48
5.3	多層量子井微米捲管發光特性 .....	50
	5.3.1 利用發光(Luminescence)量測應變 .....	50
	5.3.2 低溫微型光致發光( $\mu$ -PL)分析 .....	54
5.4	微米捲管元件之光電效應量測結果 .....	62
5.5	熱電優值(ZT 值)之分析結果 .....	73
5.6	微米捲管應用於簡易 TEM 超薄樣品之製作 .....	79
六、	結論與建議 .....	83
參考文獻	.....	84
簡歷	.....	85

# 圖表目錄

圖 2.1.1	三五族半導體的晶格常數與能隙圖 .....	3
圖 2.1.2	微米管形成之示意圖 [1] .....	4
圖 2.2.1	(a)圓柱狀卷形薄膜的示意圖，徑向 $r$ 、切線方向 $t$ 與沿圓柱軸向 $y$ 。 (b)薄膜內的徑向座標 $r$ 的座標關係圖。[11] .....	6
圖 2.3.1	多層薄膜結構之座標系統定義 [12] .....	7
圖 2.3.2	微米捲管截面示意圖與座標系統 .....	10
圖 2.4.1	光電荷載子擴散運動 [13] .....	13
圖 3.1.1	分子束磊晶系統(MBE) .....	16
圖 3.1.2	RHEED .....	17
圖 3.2.1	高解析共焦拉曼顯微鏡光譜儀系統 .....	18
圖 3.3.1	光伏特效應量測裝置 .....	19
圖 3.3.2	加熱用探針座 .....	20
圖 4.1.1	樣品 Lm4848/ Lm4892 磊晶結構圖 .....	22
圖 4.1.2	樣品 Lm4915 量子井磊晶結構圖 .....	22
圖 4.1.3	樣品 Lm4951 磊晶結構圖 .....	22
圖 4.1.4	樣品 Rn813 磊晶結構圖 .....	22
圖 4.2.1.1	表面活性去泡劑的化學結構式 .....	24
圖 4.2.1.2	平行四邊形 mesa 製作微米捲管【樣品 Lm4848】 .....	25
圖 4.2.1.3	雙內凹圓弧長直 mesa 製作微米捲管【樣品 Lm4848】 .....	25
圖 4.2.1.4	垂直相鄰 mesa 製作十字形微米捲管組【樣品 Lm4848】 .....	26
圖 4.2.1.5	外力作用而形變的微米捲管【樣品 Lm4848】 .....	27
圖 4.2.1.6	特殊 mesa 圖案形成之微米捲管【樣品 Lm4892】 .....	27
圖 4.2.2.1	方向性微米捲管製程流程圖 .....	29
圖 4.2.2.2	方向性微米捲管成品欣賞【樣品 Lm4892】 .....	30
圖 4.3.1	懸空微米捲管圖，未涉及鍍金屬製程【樣品 Lm4951】 .....	31
圖 4.4.1	傳導微米捲管元件製程流程圖 .....	33
圖 4.4.2	傳導微米捲管元件 SEM 影像【樣品 Rn813】 .....	34
圖 5.1.1	各樣品之最佳微米捲管 SEM 影像 .....	35
表 5.1.1	GaAs、InAs、AlAs、In <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> As、Al <sub>0.4</sub> Ga <sub>0.6</sub> As 的材料參數 [22] ..	37
表 5.1.2	樣品參數：薄膜厚度、捲管直徑理論推估與實驗結果比較 .....	37
圖 5.1.2	微米管徑與薄膜總厚度的關係圖 .....	38
圖 5.2.1.1	蛋捲形微米捲管之 $\mu$ -Raman 量測頻譜【樣品 Lm4892】 .....	41
表 5.2.1.1	蛋捲形微米捲管之拉曼光譜與應變分析結果 .....	41
表 5.2.1.2	GaAs、In <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> As、Al <sub>0.4</sub> Ga <sub>0.6</sub> As 材料參數(室溫) [23] .....	42
圖 5.2.1.2	中空可頌形微米捲管之 $\mu$ -Raman 頻譜【樣品 Lm4892】 .....	43



表 5.2.1.3	中空可頌形微米捲管之拉曼光譜與應變分析結果 .....	43
圖 5.2.1.3	蛋捲形(■) 與中空可頌形(●) 微米捲管【樣品 Lm4892】 .....	44
圖 5.2.2.1	量子井多層微米捲管之 $\mu$ -Raman 量測頻譜【樣品 Lm4915】 ....	46
表 5.2.2.1	量子井微米捲管之拉曼光譜與應變分析結果 .....	46
圖 5.2.2.2	量子井多層微米捲管【樣品 Lm4915】 .....	47
圖 5.2.3.1	微米捲管之不同功率 $\mu$ -Raman 量測頻譜【樣品 Lm4848】 .....	48
圖 5.3.1.1	晶格結構與磊晶層能帶結構的示意圖 [23] .....	51
表 5.3.1.1	GaAs 材料參數 [25] .....	51
圖 5.3.1.2	量子井多層微米捲管內各應變分量 .....	53
圖 5.3.2.1	量子井微米捲管低溫 $\mu$ -PL 量測【樣品 Lm4951】 .....	55
表 5.3.2.1	量子井微米捲管 PL 頻譜(圖 5.3.2.1) 之數據分析 .....	55
圖 5.3.2.2	懸空量子井微米捲管低溫 $\mu$ -PL 量測【樣品 Lm4951】 .....	57
表 5.3.2.2	懸空量子井微米捲管 PL 頻譜(圖 5.3.2.2)之數據分析 .....	57
圖 5.3.2.3	14 圈量子井微米捲管低溫 $\mu$ -PL 量測 .....	59
圖 5.3.2.4	4 圈量子井微米捲管之不同時間量測的 PL 頻譜 .....	60
圖 5.4.1	傳導微米捲管元件的尺寸圖【樣品 Lm4951】(單位: $\mu\text{m}$ ) .....	62
圖 5.4.2	不同尺寸傳導微米捲管元件的 IV 圖與 RV 圖【樣品 Lm4951】 ...	64
表 5.4.1	不同尺寸傳導微米捲管元件 IV 圖分析 .....	64
圖 5.4.3	傳導微米捲管元件之效果與光電流效應【樣品 Rn813】 .....	66
表 5.4.2	傳導微米捲管元件之效果與光電流效應【樣品 Rn813】 .....	66
圖 5.4.4	光電效應量測示意圖及雷射光點相對於捲管的大小 .....	68
圖 5.4.5	傳導微米捲管元件之光電效應量測《1》【樣品 Rn813】 .....	69
表 5.4.3	傳導微米捲管元件之光電效應量測《1》【樣品 Rn813】 .....	69
圖 5.4.6	傳導微米捲管元件之光電效應量測《2》【樣品 Rn813】 .....	71
表 5.4.4	傳導微米捲管元件之光電效應量測《2》【樣品 Rn813】 .....	71
圖 5.4.7	傳導微米捲管元件之光電效應量測《無捲管通道》【樣品 Rn813】..	72
圖 5.5.1	(a)模擬系統示意圖	
	(b)GaAs/AlAs 超晶格的厚度與曲率對熱傳導率的關係[27] .....	74
圖 5.5.2	傳導微米捲管元件探針加熱之熱電效應【樣品 Rn813】 .....	75
表 5.5.1	傳導微米捲管元件探針加熱之熱電效應【樣品 Rn813】 .....	75
圖 5.5.3	傳導微米捲管元件探針加熱之熱電效應 II【樣品 Rn813】 .....	77
表 5.5.2	傳導微米捲管元件探針加熱之熱電效應 II【樣品 Rn813】 .....	77
圖 5.5.4	(a)奈米碳管 ZT 值對溫度的關係 [31]	
	(b)奈米矽線 ZT 值對溫度的關係 [32] .....	78
圖 5.6.1	微米捲管穿透式電子顯微鏡(TEM)圖 【樣品 Lm4848】 .....	80
圖 5.6.2	微米捲管雙層應變薄膜之翻轉過程圖 【樣品 Lm4951】 .....	82

# 第一章 緒論

半導體 3D 微米、奈米捲管近年受到許多研究學者注目，預想它成為眾多奈米結構中一顆璀璨的東方明珠，儘管半導體捲管目前仍在起步階段，2000 年由俄國 Prinz [1] 第一個製作出半導體捲管結構，陸續發表的眾多文獻研究它的形成原理、結構、電性量測、光性量測與元件展望等。

半導體 3D 捲管的基本結構為一層犧牲層與一組晶格不匹配(Lattice mismatch)層，分別成長於基板(Substrate)上，只需將犧牲層移除，應變(Strain)因而鬆弛(Relaxation)，半導體捲管即刻形成，其基本結構雖簡單，不過從磊晶、製程到成品的每一步驟都需精確控制，而且其組成的材料多元、尺寸的範圍廣，能詳細定位(Well-position)更是半導體捲管的一大優勢。

製作捲管的材料可單為 Si-Ge 系統、III-V 族與 II-VI 族的半導體，也能結合金屬、絕緣體和聚合物等材料 [2]。成長的薄膜厚度從幾個原子層(mono-layer, ML) 到數十奈米(nm)，形成半導體捲管的直徑從幾個奈米到數十微米( $\mu\text{m}$ ) [1]。利用微影製程，能適當定位每一根半導體捲管的位置，也能隨需求定位成捲管陣列組，應用於微加熱器和微感測元件 [3]。

由以上的敘述和文獻，我們看見半導體捲管的無限發展與廣泛應用，有微機電系統(Micro-electrical and mechanical systems、SEMSs)、微注射器(Micro-injections)、應用流體(Fluidics) [4]、生物醫學 [5][6]、半導體雷射 [7] 等，因而吸引全球更多學者投入半導體 3D 捲管的理論和實驗研究，仍有許多未知的挑戰等著我們去面臨。

本實驗樣品以分子束磊晶(Molecular Beam Epitaxy, MBE) 技術成長，成長過程中，結合 RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) 的監控，精確控制樣品層層結構的品質、厚度和材料。

我們能幾近完美地控制半導體微米捲管的製作，先討論應變薄膜厚度對微米捲管曲率的影響，並計算其殘留應變的深度分佈，與拉曼光譜量測相對應，接著探討多層量子井微米捲管的發光特性，我們更發現捲管將會是一種新興的簡易製作 TEM 樣品的方法。

半導體 3D 微米捲管對目前最急迫的環境保護議題貢獻一分心力，首先，我們於微米捲管上觀察光伏特效應(Photovoltaic effect)，也就是太陽能電池的發電原理，能有效地將光能轉換成電能；此外，我們前所未有地發現微米捲管是一種非常好的熱電材料，其熱電效率遠大於奈米碳管(Carbon nanotube)，且與矽(Si)奈米線相比有過知而無不及。我們相信不久的將來一定能有效提升微米捲管的轉換效率，實際應用半導體 3D 微米捲管於光能發電與熱能發電。

## 第二章 研究內容與原理

### 2.1 半導體捲管形成原理 [8]

3D 微米捲管的形成，始於將二種不同晶格常數(Lattice constant)的材料薄膜接續成長於同一基板(Substrate) 上，若能將雙層薄膜由基板完整移除，以物歸本性的原則，3D 微米捲管即刻形成。

本研究主要以 GaAs 與 InGaAs 材料薄膜為主，本質上而言，GaAs 和  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  材料的晶格常數有些微不同，如圖 2.2.1 可知，GaAs 的晶格常數約為  $5.653\text{\AA}$ ，當  $x=0.2$  時的  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  的晶格常數約為  $5.734\text{\AA}$ ，晶格不匹配量(Lattice-mismatch)約為  $\Delta a/a=1.43\%$  (如圖 2.2.2(a))。

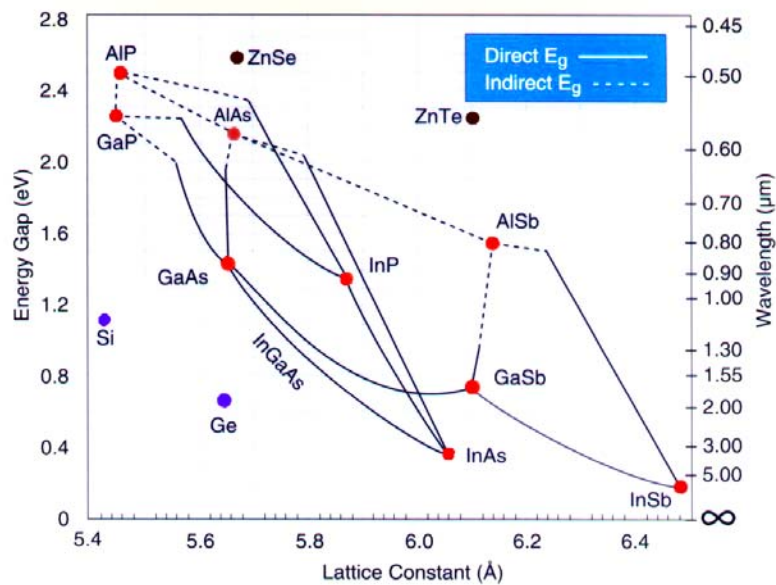


圖 2.1.1 三五族半導體的晶格常數與能隙圖

若將二層薄膜材料磊晶成長於 GaAs 基板上(圖 2.2.2(b) )，將導致二軸向應變的雙層薄膜，即 InGaAs 薄膜受到壓縮，使其晶格匹配(Lattice-match)於 GaAs 基板，其上的 GaAs 薄膜則受到拉張應力。此外，於雙層薄膜與基板之間，預先成長一層 AlAs 薄膜犧牲層(晶格常數約為  $5.661\text{\AA}$ )，利用氫氟酸(Hydrofluoric acid, HF)高選擇性( $>10^9$ )蝕刻的特性，能將蝕刻 AlAs 犧牲層，卻不蝕刻 GaAs/InGaAs 薄膜。

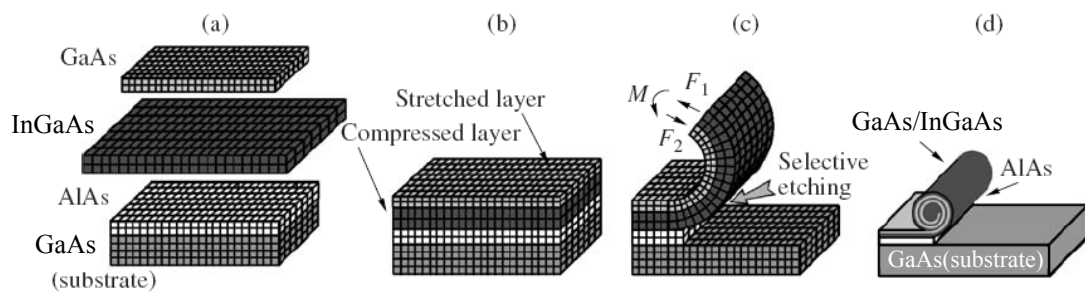


圖 2.1.2 微米管形成之示意圖[8]

圖 2.1.2(c)，當 GaAs/InGaAs 薄膜將與 GaAs 基板分離時，雙層應變薄膜被鬆弛，原本受到壓縮的 InGaAs 層內部的原子力量( $F_1$ )傾向於增加原子間的距離，此外，受到拉張的 GaAs 層內部的原子力量( $F_2$ )傾向於減少原子間的距離， $F_1$  和  $F_2$  為相反方向的二個力，而造成了一個作用在 GaAs/InGaAs 薄膜的力矩  $M$ ，因此最初平面的雙層薄膜捲起形成了捲管(tube-scroll) (圖 2.1.2(d) )，因為此形態的彈性能(Elastic energy)為最小。

## 2.2 半導體捲管直徑推估

由物理直覺可知，對於雙層應變薄膜所形成的半導體捲管而言，其直徑與薄膜厚度、內建應變量(Built-in strain)與雙層應變薄膜的厚度比例有關，藉由巨觀的連續彈性理論(Continuum elasticity theory) [9][10]能將半導體捲管的直徑表示為：

$$R = \frac{d \left[ 3(1+m)^2 + (1+m \cdot n) \cdot \left[ m^2 + (m \cdot n)^{-1} \right] \right]}{6\varepsilon(1+m)^2} \quad (2.1)$$

式中，假設雙層薄膜的總厚度為  $d=d_1+d_2$ ；下標 1 代表 GaAs 層，2 代表 InGaAs 層；由雙層薄膜的晶格不匹配(Lattice mismatch) 所造成平面雙軸向的應變量為  $\varepsilon = \frac{a_2 - a_1}{a_1}$ ；二層薄膜楊氏模數(Young modulus)的比率為  $n=Y_1/Y_2$ ；厚度比為  $m=d_1/d_2$ 。

我們不僅能利用連續彈性理論(Continuum elasticity theory)來模擬由平面多層薄膜形成捲管的應變鬆弛(Strain relaxation)，更能用來解釋捲管偏好沿<100>方向捲起的原因，來自於捲管的應變能與晶格的結構、對稱和方向有關 [11]。

假設一個圓柱狀卷形結構(如圖 2.2.1)，徑向(r)的應力被鬆弛而等於零，且由之後的推導可知，沿著圓柱軸向(y)的應力不論被鬆弛與否，皆不會對曲率半徑造成影響。

首先，切線方向和徑向的晶格常數  $a_t$  和  $a_r$  與薄膜內的徑向座標  $r$  有關，假使薄膜厚度為  $d$ ，則  $r=0$  為該薄層的內表面， $r=d$  為該薄膜的外表面。若內表面的曲率半徑為  $R$ ，則  $a_t(r) = a_i \left( 1 + \frac{r}{R} \right)$ 。其中  $a_i$  和  $R$  (和  $a_y$ ) 將由應變鬆弛條件決定， $\varepsilon_r$  (和  $a_r$ ) 則與雙軸的鬆弛有關，也就是徑向的應力  $\sigma_r=0$ 。

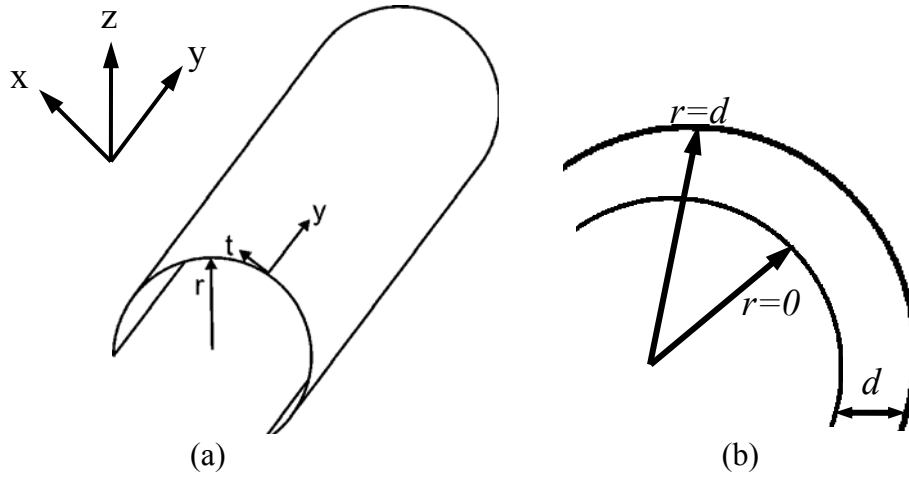


圖 2.2.1 (a)圓柱狀卷形薄膜的示意圖，徑向  $r$ 、切線方向  $t$  與沿圓柱軸向  $y$ 。

(b)薄膜內的徑向座標  $r$  的座標關係圖。[11]

就等向性的材料而言，徑向的應變為  $\varepsilon_r = \frac{\nu}{(\nu-1)}(\varepsilon_t + \varepsilon_y)$ ，且薄膜的應變能 (Strain energy) 為：

$$E = \frac{Y}{2(\nu^2 - 1)} (\varepsilon_t^2 + \varepsilon_y^2 + 2\nu\varepsilon_t\varepsilon_y)$$

此外，對於鑽石(Diamond)和閃鋅(Zinc blende)結構的半導體材料而言，必須考慮到立方晶格的對稱，對於<100>方向的薄膜，其徑向的應變量為  $\varepsilon_r = \varepsilon_{zz}$ ，又  $\varepsilon_{zz} = -\frac{C_{12}}{C_{11}}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})$ 。

更甚者，若薄膜沿<100>方向捲起，則  $\varepsilon_t = \varepsilon_{xx}$  和  $\varepsilon_y = \varepsilon_{yy}$ 。整理之後的應變能為：

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

當(001)方向的薄膜沿著(hk0)方向捲起，與[100]方向夾角  $\phi$  時，應變能就變為：

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

若沿<110>方向捲時， $\phi=45^\circ$ ，其中 $C_0 = 2C_{44} - C_{11} - C_{12}$ ，又 $C_0 > 0$ ，所以沿著<100>方向捲時，有最小應變能，因此捲管偏好沿<100>方向捲起。

## 2.3 半導體捲管殘留應變推估

前一節利用巨觀的連續彈性理論(Continuum elasticity theory)來推估二層薄膜組成的半導體捲管的直徑；本節引用日本 Nikishkov [12]教授多層應變薄膜的曲率推估，捨棄試驗錯誤法(Trials and errors)，而是推導出封閉形式的解。

考慮一彈性多層薄膜結構，如圖 2.3.1，共  $n$  層薄膜，每層厚度  $t_i$ ， $i=1、2、3、\dots、n$ ；每層材料的(Young modulus)為  $E_i$ ，泊松比(Poisson ratio)為  $\nu_i$ ；且每層薄膜各自受到晶格不匹配造成的初始應變(Initial strain) $\varepsilon_i^0$ 的影響。此外，本研究中形成捲管的檯面(mesa)圖案是有寬度( $>100\mu m$ )的矩形 mesa，足夠大寬度因而限制了捲管只於某一特定方向捲起，此稱為平面應變(Plane strain)的限制。

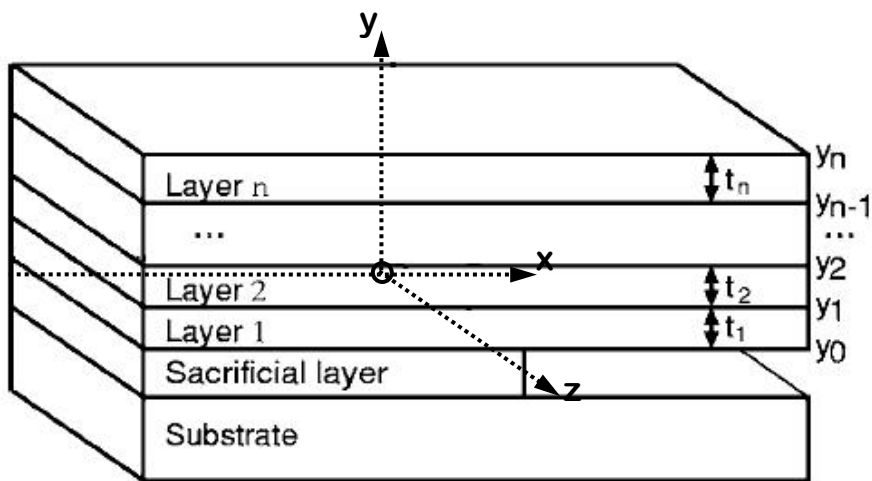


圖 2.3.1 多層薄膜結構之座標系統定義[12]



在平面應變條件的假設，z 方向應變  $\varepsilon_z = 0$ ，且考慮 y 方向應力  $\sigma_y = 0$ 。利用虎克定律(Hooke's law) 得到： $\varepsilon_z = \frac{1}{E}(\sigma_z - \nu\sigma_x) + \varepsilon^0 = 0$ ，整理後得到 z 方向應力為：

$$\sigma_z = \nu\sigma_x - E\varepsilon^0 \quad (2.3)$$

上式 z 方向應力不為零，但這不影響多層薄膜的曲率半徑。

再次利用虎克定律，得到 x 方向應變為：

$$\sigma_x = \frac{E}{1-\nu^2}[\varepsilon_x - (1+\nu)\varepsilon^0] \quad (2.4)$$

通常假設  $E' = \frac{E}{1-\nu^2}$  與  $\eta = 1 + \nu$ 。

又對於多層薄膜的結構，x 方向應變與 y 座標應為線性關係：

$$\varepsilon_x = c + \frac{y - y_b}{R} \quad (2.5)$$

式中， $R$  為此結構的曲率半徑； $c$  為均勻應變分量(Uniform strain component)； $y_b$  為彎曲應變分量(Bending strain component)是 0 的位置。

將式(2.5) 代入式(2.4)，最後得到 x 方向應變為：

$$\sigma_x = E' \left( c + \frac{y - y_b}{R} - \eta\varepsilon^0 \right) \quad (2.6)$$

接著，利用以下三條等式，來決定三個未知參數  $c$ 、 $y_b$  和  $R$ ：

(1) x 方向應力( $\sigma_x$ ) 得均勻分量( $c - \eta\varepsilon_i^0$ )的合力為 0：

$$\sum_{i=1}^n [E'_i (c - \eta_i \varepsilon_i^0)] t_i = 0 \quad (2.7)$$

(2) x 方向應力( $\sigma_x$ ) 的彎曲分量 $\left(\frac{y-y_b}{R}\right)$ 的合力為 0 :

$$\sum_{i=1}^n \int_{y_{i-1}}^{y_i} \left[ E'_i \left( \frac{y-y_b}{R} \right) \right] dy = 0 \quad (2.8)$$

(3) x 方向應力( $\sigma_x$ ) 對於彎曲軸( $y$ )，所造成的彎曲合力矩為 0 :

$$\sum_{i=1}^n \int_{y_{i-1}}^{y_i} \left[ E'_i \left( c - \eta_i \varepsilon_i^0 + \frac{y-y_b}{R} \right) \right] (y-y_b) dy = 0 \quad (2.9)$$

以上三式定義  $y_0 = 0$ ;  $y_i = y_{i-1} + t_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ ，又我們的樣品結構大部分為雙層薄膜結構，所以只考慮  $y_0=0$ 、 $y_1=t_1$  和  $y_2=t_1+t_2$ ，且初始應變為  $\varepsilon^0$ ，聯立解得：

$$c = \frac{E'_1 t_1 \eta_1 \varepsilon^0}{E'_1 t_1 + E'_2 t_2} \quad (2.10a)$$

$$y_b = \frac{E'_1 t_1 (y_1 + y_0) + E'_2 t_2 (y_2 + y_1)}{2(E'_1 t_1 + E'_2 t_2)} \quad (2.10b)$$

$$R = -\frac{(E'_1)^2 t_1^4 + (E'_2)^2 t_2^4 + 2E'_1 E'_2 t_1 t_2 (2t_1^2 + 2t_2^2 + 3t_1 t_2)}{6E'_1 E'_2 t_1 t_2 (t_1 + t_2) (\eta_1 \varepsilon^0)} \quad (2.10c)$$

其中，對於平面應變(Plane strain)而言， $E'_i = \frac{E_i}{1-\nu_i^2}$ ，且  $\eta_i = 1 + \nu_i$ 。

最後，將參數  $c$ 、 $y_b$  和  $R$  代入下列各應變分量中，並重新定義座標系統，如圖 2.3.2，將能得到半導體捲管的殘留應變理論分佈。[29]

$$\begin{cases} \varepsilon_{\theta\theta} = c + \frac{y-y_b}{R} \\ \varepsilon_{rr} = \frac{\nu}{\nu-1} (\varepsilon_{\theta\theta} + \varepsilon_{zz} - 2\varepsilon^0) + \varepsilon^0 \\ \varepsilon_{zz} = 0 \end{cases} \quad (2.11)$$

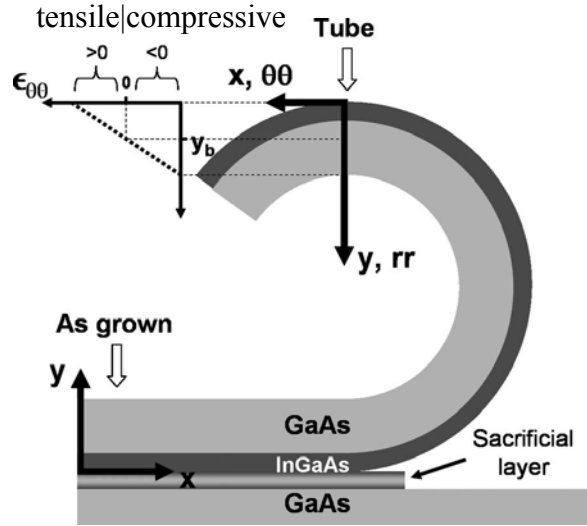


圖 2.3.2 微米捲管截面示意圖與座標系統[29]

再者，我們能利用微型拉曼光譜( $\mu$ -Raman spectroscopy)，對照捲前和捲後應變誘發的聲子位移(Stain-induced phonon shifts)情形，來推估微米捲管內的應變分佈，將理論與實驗結果分析比較。

應變的聲子模式頻率，可由微擾(Perturbative)方法獲得，藉由對角化因形變的動態矩陣的貢獻，當閃鋅(Zinc blende)結構的材料捲成管狀時，則布里淵區(Brillouin-zone)中心的光學聲子(Optical phonons)的三層簡併被提升。

若捲管的半徑遠大於其管壁厚度，則 LO-聲子模式(Longitudinal optical phonon modes)的三個頻率可由以下的特徵方程式獲得：

$$\begin{vmatrix} K_{11}\varepsilon_{\theta\theta} + K_{12}(\varepsilon_{rr} + \varepsilon_{zz}) - \lambda & 2K_{44}\varepsilon_{\theta r} & 2K_{44}\varepsilon_{\theta z} \\ 2K_{44}\varepsilon_{\theta r} & K_{11}\varepsilon_{rr} + K_{12}(\varepsilon_{\theta\theta} + \varepsilon_{zz}) - \lambda & 2K_{44}\varepsilon_{rz} \\ 2K_{44}\varepsilon_{\theta z} & 2K_{44}\varepsilon_{rz} & K_{11}\varepsilon_{zz} + K_{12}(\varepsilon_{\theta\theta} + \varepsilon_{rr}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (2.12)$$

得  $\lambda = \omega^2 - \omega_0^2 \approx \frac{2\Delta\omega}{\omega_0}$ ，其中  $\omega_0$  為非應變的聲子頻率。

本研究中，半導體捲管軸向( $\hat{z}$ )皆沿著[001]方向，由於後向散射的選擇率(Selection rules for backscattering)，對於去極化拉曼光譜而言，在(010)面只有原子沿徑向( $\hat{r}$ )位移的 LO 聲子是有效的，所以徑向( $\hat{r}$ ) LO 聲子的本徵值為：

$$\lambda = K_{11}\varepsilon_{rr} + K_{12}(\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{\Theta\Theta}) \quad (2.13)$$

定義歸一化無單位的形變勢(Deformation potentials)： $\tilde{K}_{ij} = \frac{K_{ij}}{\omega^2}$ ，整理以上式子並將各應變分量(式(2.11))代入後，得到徑向應變分量：

$$\varepsilon_{rr} = \frac{2}{\left[ \left( \frac{\nu-1}{\nu} \right) \tilde{K}_{12} + \tilde{K}_{11} \right]} \frac{\Delta\omega_{LO}}{\omega_0} \quad (2.14)$$

靜水應變(Hydrostatic strain) 分量則為：

$$\varepsilon_{hydro} = \varepsilon_{\Theta\Theta} + \varepsilon_{rr} + \varepsilon_{zz} \quad (2.15)$$

以上二式是應變分量的估計值，對應於實驗數據則是平均值，與雷射光的穿透深度(Penetration depth) 有關，因為可見光進入半導體內會被強烈地吸收，依使用的雷射光不同而不同，所以拉曼光譜的訊號主要來自於最外面幾層，內層的貢獻將使拉曼峰(Raman peaks)變寬與不對稱。

## 2.4 光電效應 [13]

光伏特效應(Photovoltaic effect) 大體而言能將光能直接轉換為電能，最重要的光電流元件為太陽能電池(Solar cell)。1830 年由法國實驗物理學家 Becquerel 於 19 歲時發現，光伏特效應(Photovoltaic effect) 屬於光電效應(Photoelectric effect) 其中一類。

廣泛的光電效應(Photoelectric effect)分為光發射效應(Photoemission effect)、光電導效應(Photoconductive effect) 和光伏特效應(Photovoltaic effect)。第一種現象發生於物體表面，又稱(外)光電效應，指當材料暴露在高於某一特定頻率的電磁輻射下，物體內部的電子吸收能量而逃出表面的現象。後兩種現象發生於物體內部，稱為內光電效應，即材料被光激發產生的電子仍在物體內部運動，使其電導率變化或產生光電壓的現象。

Photoconductive effect 是指當半導體表面受到能量夠大的光照射，電子吸收入射光而躍遷，產生電子電洞對(Electron-hole pairs)，使其導電率增加。

Photovoltaic effect 則是當一定波長的光照射在非均勻半導體(例如：p-n 接面)，電子吸收能量( $h\nu > E_g$ ，band-gap，能帶隙)，使價帶(Valance band)中的電子躍遷到傳導帶(Conduction band)，產生電子電洞對，在內部電場的作用下，半導體內部產生光電位差。

除此之外，當半導體光電元件受到不均勻照光時，照光區將產生電子電洞對(Electron-hole pairs)，載子濃度因而大於未照光區，濃度梯度引起載子擴散。若為 n 型重度參雜材料，n 型半導體內的多數載子為電子，照光產生的過量載子(電子和電洞) 濃度應該遠小於熱平衡時的電子濃度，當過量載子注入未照光端時，多數載子電子的總濃度幾乎不變，但少數載子電洞的濃度也許能改變好幾個數量

級，因此過量的載子以少數載子(電洞)的特性來擴散，所以產生照光區與未照光區之間的光伏特效應。

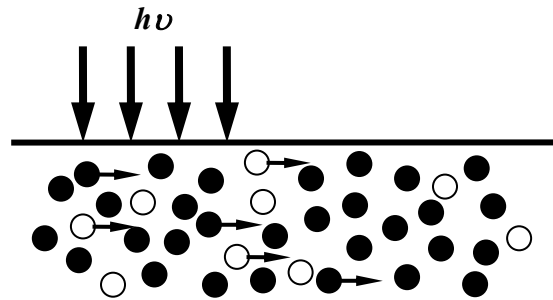


圖 2.4.1 光電荷載子擴散運動[13]

## 2.5 熱電效應 (Thermoelectric Effect) [15]

當一受熱的細長物體，其二端有溫度差時，那麼熱電流的流向與溫度梯度方向相反，愈熱的一端擁有愈多的能量來產生熱電子，此時存在的場稱為熱電場 (Thermoelectric field)，此現象為熱電效應 [14]，有時以 Seebeck 效應(Seebeck effect)稱之。

1821 年德國物理學家 Seebeck 發現，由二種不同金屬組成的封閉迴路中，若二接觸點間有溫差存在，那會產生一電位差，即所謂「Seebeck 效應」，這也就是熱偶器(Thermal couple) 和熱電產生器(Thermoelectric generator) 的工作原理。

1834 年法國實驗科學家 Peltier 則發現它的逆效應，若通直流電於二種不同金屬所組成的封閉迴路中，二接點間將產生溫差，就是所謂的「Peltier 效應」，例如熱電致冷器(Thermoelectric cooler) 即利用此原理。

1856年愛爾蘭物理學家 Thomson 連結了 Seebeck 係數與 Peltier 係數的關係，並預測了第三個熱電效應的存在，即當電流通過一個溫度不均勻的導體時，此導體會吸收或放出一定的熱量，反之，導體二端有溫度差時，那便會產生電位差，這是「Thomson 效應」

近年來我們投入大量心力於環境保護、節約資源與再生能源等研究課題，眾多研究學者們於熱電材料上看見一道曙光，熱電材料(Thermoelectric materials)能將熱能與電能互相轉變，達到資源再利用的功效，若能大幅提高熱電材料的效率，那將能廣泛實際運用於產生電能、測量溫度，冷卻或加熱物體等。

熱電材料必須同時具備高導電性與低傳熱性的雙重特質，高導電性以避免電阻過大引起電功率大量損失；低傳熱性也就是熱電材料擁有低熱傳導係數，使得物體二端的溫差不至於因為熱傳導而改變。我們利用熱電優值(Thermoelectric figure of merit,  $ZT$ ) 來評估材料的熱電效率，其定義為：

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad \text{【無單位】} \quad (2.15)$$

其中  $S$  為熱電勢或稱 Seebeck 係數(Thermoelectric power or Seebeck coefficient) 【 $\mu V / K$ 】， $\sigma$  為電導率(Electrical conductivity) 【 $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ 】， $T$  為兩端的平均溫度【絕對溫度 K】， $\kappa$  為熱傳導係數(Thermal conductivity) 【 $W / mK$ 】。此外，通常會再假設一功率因數  $P$  (Power factor)，定義為：

$$P = S^2 \sigma \quad \text{【} W / mK^2 \text{】} \quad (2.16)$$

因此  $ZT$  值寫成  $ZT = \frac{PT}{\kappa}$ 。提升熱電材料  $ZT$  值的方式一般有二項，其一為提高功率材料的功率因數( $P$ )，其二為降低材料的熱傳導係數( $\kappa$ )。

影響功率因數的物理機制包括散射參數(Scattering parameter)、狀態密度(Density of states)、載子遷移率(Carrier mobility) 與費米能階(Fermi level)等四項。前三項與材料的本質有關，利用成長高品質、高純度的樣品來改善，至於費米能階則是利用改變摻雜濃度(Doping concentration) 來調整，以理想化功率因數。

固態材料的熱傳導係數即  $\kappa = \kappa_L + \kappa_e$ ，其中  $\kappa_L$  為晶格熱傳導係數， $\kappa_e$  為電子熱傳導係數，又半導體熱電材料由晶格熱傳導係數主導，晶格熱傳導係數正比於定容比熱(Specific heat,  $C_v$ )，聲子速度(Phonon velocity)及平均自由程徑(Mean free path)等三個物理量。前二個物理量與材料本質相關，而平均自由徑則與材料中的雜質(Impurities) 和晶界(Grain boundaries) 相關，於是近年來奈米結構投入熱電材料的研究最為大宗。

相較於塊材(Bulk)，奈米結構的材料具有更多的界面(Interfaces) 與量子侷限效應(Quantum confinement effect)，將對熱電材料有相當大的衝擊，例如 2D 超晶格(Superlattice)薄膜結構的量子井(Quantum well) 效應，與 1D 奈米線結構更強的量子侷限效應，都能顯著提升熱傳導係數，不過在熱導係數測量與實際應用上還需更多的努力。



### 第三章 研究方法與設備

本章簡介分子束磊晶系統，與使用此系統成長所需樣品的原因，並對於研究中的量測系統給予簡單介紹，有能兼具量測微米捲管的光學性質與殘留應變量的拉曼光譜量測系統，更多功能的是，於系統上外加二組探針台(Probe station) 與電性量測系統，即可量測微米捲管特殊的光電效應(Photovoltaic Effect)，此外，還有關於自我架設之簡易熱電量測系統的介紹。

#### 3.1 分子束磊晶系統

本研究中所有的樣品是利用分子束磊晶系統(Molecular Beam Epitaxy, MBE)，成長於半絕緣砷化鎵(SI GaAs)基板上，主要乃分子束磊晶系統能夠成長複雜的異質結構(Hetero-junction)，且精確地控制每層不同材料的成份和厚度。

MBE 系統操作於超高真空 (Ultra-High Vacuum, UHV,  $10^{-11}$  Torr) 的環境下，構造如圖 3.1.1。成長過程中，RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction, 反射式高能電子束繞射，如圖 3.1.2) 裝置用來監控晶格層的成長，以精確控制每層薄膜的成份和厚度，準確度可達到單原子層。

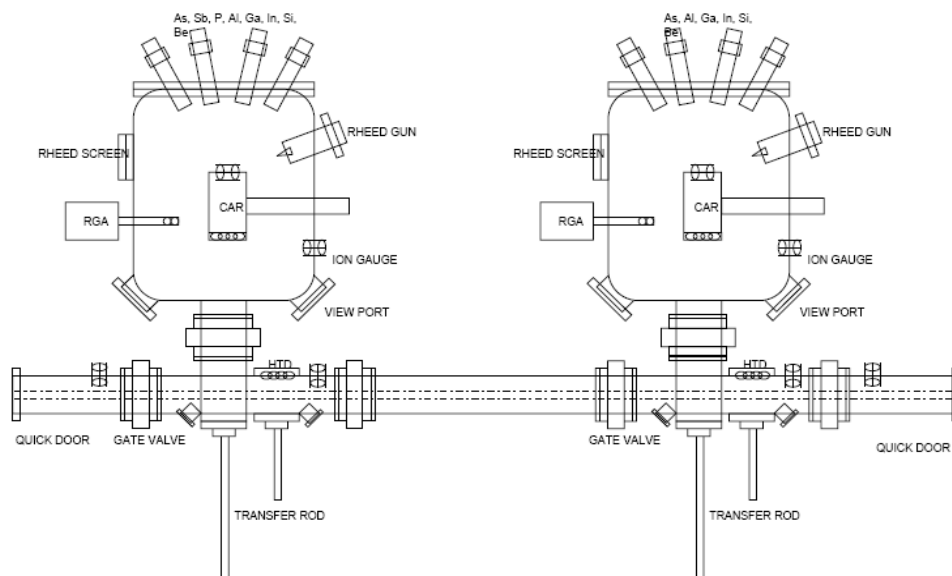


圖 3.1.1 分子束磊晶系統(MBE)

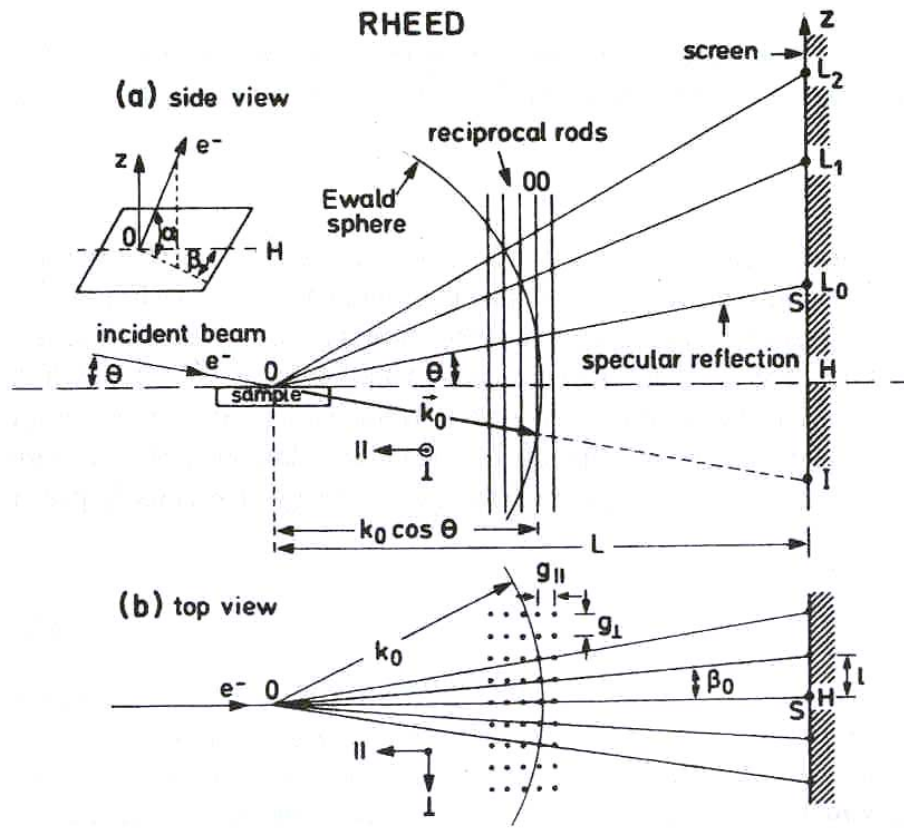


圖 3.1.2 RHEED

## 3.2 拉曼光譜量測系統

高解析共焦拉曼顯微鏡光譜儀 (High Resolution Confocal Raman Microscope, 法國 HORIBA, Lab RAM HR800 型號), 這是一個整合的拉曼系統, 顯微鏡與 800mm 焦距的光譜儀共焦耦合, 功用除了拉曼光譜量測外, 也能用於光子激發光譜 (Photoluminescence, PL) 的量測。

圖 3.2.1 是共焦拉曼光譜儀的主要結構圖, 激發光源為 20 mW 氦氖雷射 (He-Ne laser, 波長 632.817 nm), 能利用快門 (Shutters) 衰減雷射光的功率。雷射光進入顯微系統前, 先通過陷波濾波器 (Notch filter), 將雷射光全反射到樣品上, 雷射光經由顯微鏡 (物鏡 10 X NA0.25、50X NA0.7、100X NA0.9) 距焦於樣品表

面，最小光點約為  $2\mu\text{m}$ ，能利用光纖(Fiber) 將影像傳到 CCD (Charge-coupled device，電荷耦合元件) 攝影照相機即時觀看，且此光譜儀配有 2 種可切換的光柵(Grating， $1800\text{ g/mm}$  &  $600\text{ g/mm}$ )。

而拉曼散射(Raman scattering) 能完全穿透陷波濾波器，經共焦孔(Confocal hole，決定收光範圍  $0\sim 1000\mu\text{m}$ )，到光譜儀的入口狹縫，再藉由光纖將光譜訊號送到 CCD (Charge-coupled device，電荷耦合元件， $1024\times 256\text{ pixels of }26\mu\text{m}$ ) 偵測器，CCD 利用液態氮冷卻。

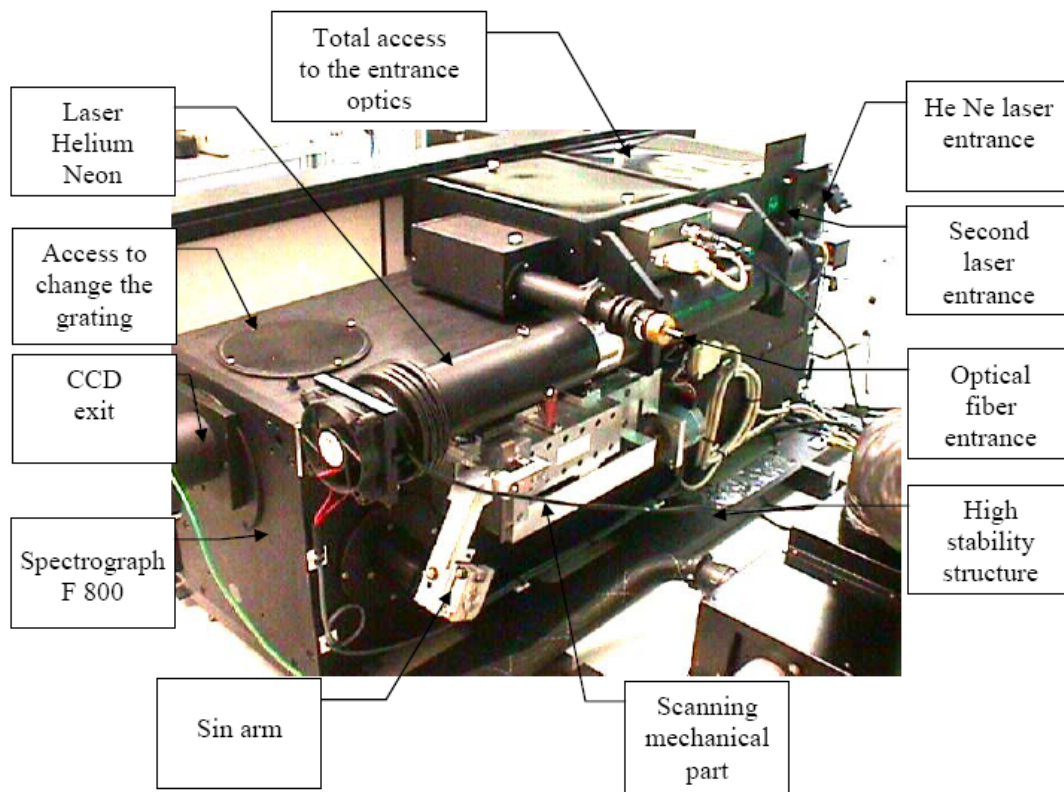


圖 3.2.1 高解析共焦拉曼顯微鏡光譜儀系統

### 3.3 光電與熱電量測系統

於拉曼光譜儀系統上外加二組探針座(Probe station) 與電性量測儀器，圖 3.3.1，即可利用聚焦的雷射光局部光照或加熱捲管的一端，使捲管兩端產生的光強差或溫度差，並利用型號 6430 之電流電壓源供應與量測儀器，量測並記錄捲管的電流電壓曲線(I-V curve)、開路電壓值(Open circuit voltage)和閉路電流值(Close circuit current)，目的為發現微米捲管特有的光伏特效應(Photovoltaic effect)與熱電效應(Thermoelectric effect)。

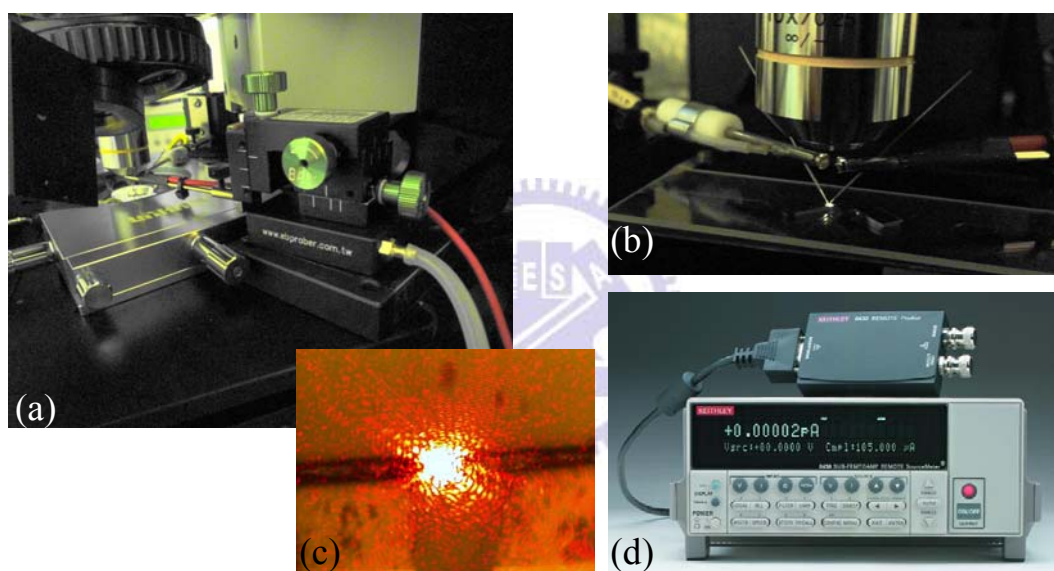


圖 3.3.1 光伏特效應量測裝置

(a)拉曼量測系統下架設二組探針座 (b)實際量測影像圖

(c)100倍物鏡的雷射光點 (d)型號6430之電源供應與量測儀器

型號 Keithley 6430 之電源與量測儀器，為一台多功能電壓與電流的供應器，也能快速地量測電壓、電流和電阻值，它提供了一個非常敏感的雙向放大器，還有高層次的訊號前置放大器以減少電纜的雜訊。內部記憶體能達到每秒 2000 讀數，量測電流值的極限可達 fA 等級。



圖 3.3.2 加熱用探針座

礙於使用雷射光局部加熱來量測電性，難以區別光電和熱電效應，因而多增加一組探針座，下探針以加熱某端的金屬墊，造成局部加熱的效果，如圖 3.3.2，利用加熱棒將溫度傳導到探針上端，於探針下端外接一個熱電偶(Thermal couple)，以量測最接近探針尖端的溫度。



## 第四章 微米捲管及其元件製作

我們希望能製作出高成功率、一致性且品質的微米捲管，首要條件是擁有高品質薄膜的樣品，毫不考慮地，選擇了能成長複雜異質結構的分子束磊晶(MBE)技術，且其能精確地控制每層薄膜的材料和厚度，分子束磊晶成長能完美地達到我們的需求。

### 4.1 樣品結構

此樣品使用分子束磊晶的系統成長於半絕緣砷化鎵(Semi-Insulating GaAs, SI GaAs) 基板上，先成長 100nm GaAs 緩衝層，緊接之後成長 10nm AlAs 犧牲層，為了使上方的應變雙層薄膜(Strained bi-layer)能順利與基板分離；接著成長應變雙層薄膜，以  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  為應變基底層，其上可以單純為 GaAs 薄膜層，參照樣品 Lm4848 和 Lm4892，如圖 4.1.1；也能於 InGaAs 層上成長含量子井(Quantum well) 結構於內，用來研究更多的應變鬆弛和光學性質，如圖 4.1.2。

為了使實驗擁有較高的完整性，於是成長更薄的雙層薄膜結構，雙層薄膜的厚度比維持固定 1:2，如圖 4.1.3，樣品 Lm4951 的結構為 7nm  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  和 14nm GaAs，AlAs 犧牲層的厚度仍是 10nm。至於，樣品 Rn813(圖 4.1.4) 的結構同 Lm4951，不同處是上方雙層薄膜結構摻雜高濃度( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )的 n 型雜質，用以改善微米捲管的導電率，此外，製作微米捲管元件時，於樣品上蒸鍍 15~20nm 薄金屬電極，也能順利捲起。

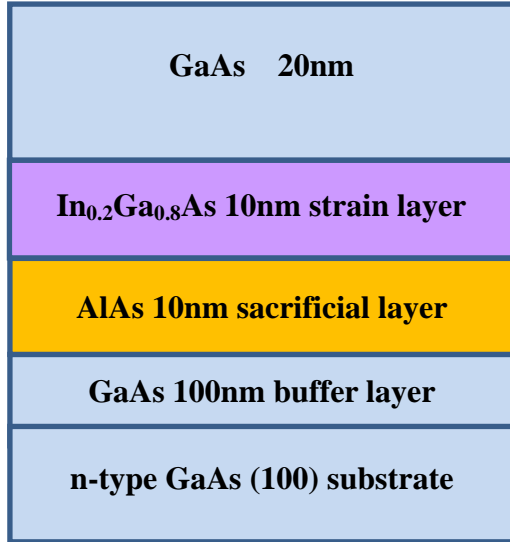


圖 4.1.1 樣品 Lm4848/Lm4892

磊晶結構圖

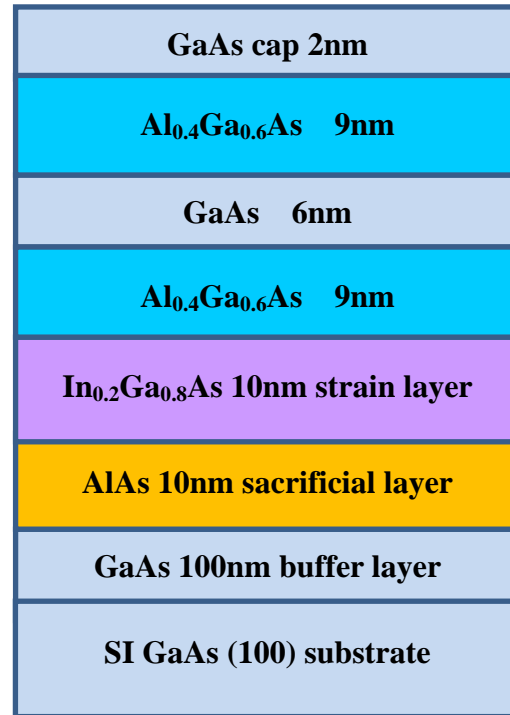


圖 4.1.2 樣品 Lm4915

量子井磊晶結構圖

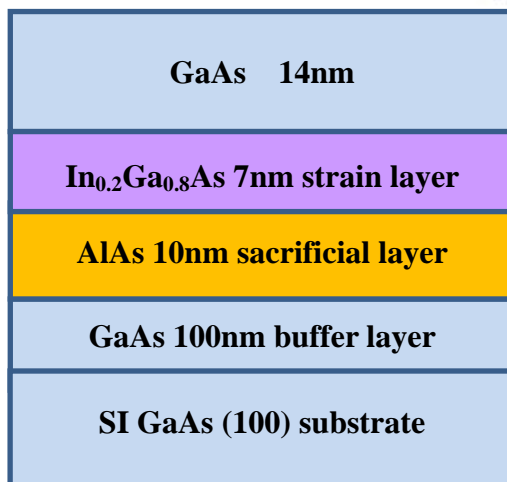


圖 4.1.3 樣品 Lm4951 磊晶結構圖

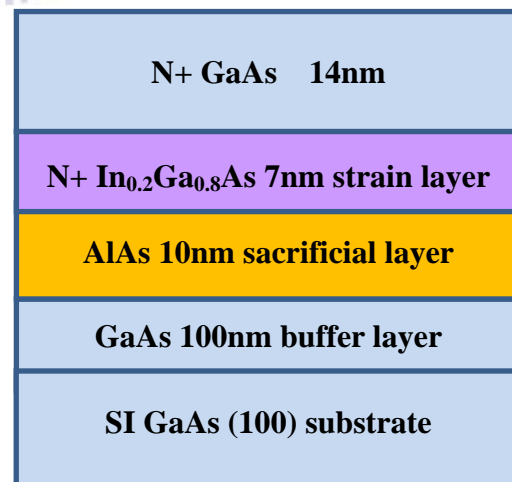


圖 4.1.4 樣品 Rn813 磊晶結構圖

## 4.2 微米捲管製程過程

樣品由分子束磊晶技術成長後，須保存於氮氣櫃中，以免 AlAs 犧牲層氧化，影響到微米捲管的製程。

### 4.2.1 傳統微米捲管製程

傳統微米捲管製程以光學微影(Optical lithography) 定義矩形檯面(mesa)圖案，並以硫酸：雙氧水：水 = 1：8：80 溶液來蝕刻，使得下方 AlAs 犧牲層露出，接著浸泡入氫氟酸(Hydrofluoric acid, HF) 溶液中，發生選擇性蝕刻以達到自發捲曲的效果。

實驗結果符合理論[11] 預測，不論矩形 mesa 定義的方向為何，微米捲管都是沿<100> 方向捲起，不過為了之後的研究，必須得到如蛋捲般均勻又多圈微米捲管，所以選擇將矩形 mesa 沿著<100> 方向蝕刻，也就是與 GaAs (100) 基板的平邊相夾 45 度角，之後的實驗皆為如此。我們更發現沿著<100> 方向的矩形 mesa，長寬比愈大，越傾向自二個長邊捲起，反之，對於沿著<100> 方向的正方形 mesa 而言，微米捲管陷入兩難情況，成功率極低。

關於選擇性蝕刻，測試了許多不同濃度的 HF 溶液，自 50%到 5% 等不同濃度的 HF 溶液，由實驗結果發現使用 10% HF 溶液，捲管形成的成功率最高，溶液濃度太濃或太稀都不利於成功率的增進，再參考一些文獻[16] 後，選擇 10% HF 溶液作為此研究的不變變因。此外，文獻中建議於 HF 溶液選擇性蝕刻 AlAs 犧牲層時，添加表面活性去泡劑( Surfactant and antifoaming agent) [17][18] 於 HF 溶液中，能讓蝕刻的過程更順利進行，使蝕刻終點較晚達到。因為添加劑會連同 HF 溶液抵達 AlAs 層，能將蝕刻後的生成物帶走，特別是會阻礙蝕刻劑流入和蝕刻生成物移除的氫氣。



研究中使用的表面活性去泡劑為 Benzalkonium chloride，簡稱 BKC；其中文名稱為氯化苯二甲烴銨，簡稱四級銨，化學結構式如圖 4.2.2.1。於 HF 水溶液中加入少量 BKC 後，使得蝕刻速率大幅降低，緩和的蝕刻將有助於多圈的捲管形成。此外，AIAs 選擇性蝕刻速率與時間並非線性關係，影響蝕刻速率的因素相當複雜且多元，推測與起始短邊寬度、雙層應變薄膜厚度、內建初始應力和薄膜品質等因素有關。

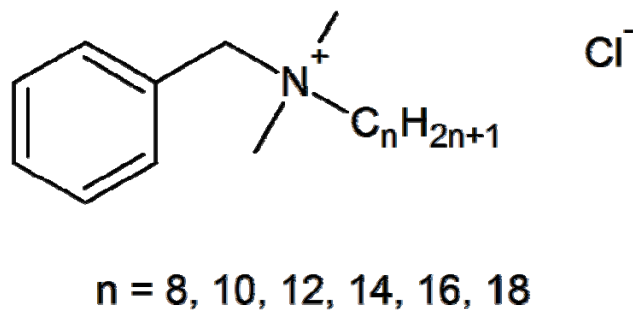


圖 4.2.1.1 表面活性去泡劑的化學結構式



為改善微米捲管形成的成功率，於是著手設計不同的光罩圖案，首先，如圖 4.2.1.2，為夾角 45 度的平行四邊形 mesa 製作微米捲管，平行四邊形的長邊沿著  $\langle 100 \rangle$  方向，短斜邊沿著  $\langle 110 \rangle$  方向，實驗結果發現沿著  $\langle 110 \rangle$  方向的斜邊完全不會捲起，並得到成功率極高的微米捲管。

接著，為使用雙內凹圓弧長直 mesa 來製作微米捲管，圖 4.2.1.3，得到高成功率又表面平滑、均勻的微米捲管，此外，位於雙內凹圓弧二端的捲管層層分明，而且被中間部分撐起，與 GaAs 基板沒有接觸，此結構能應用於光性量測與分析研究每一捲層的物理特性。

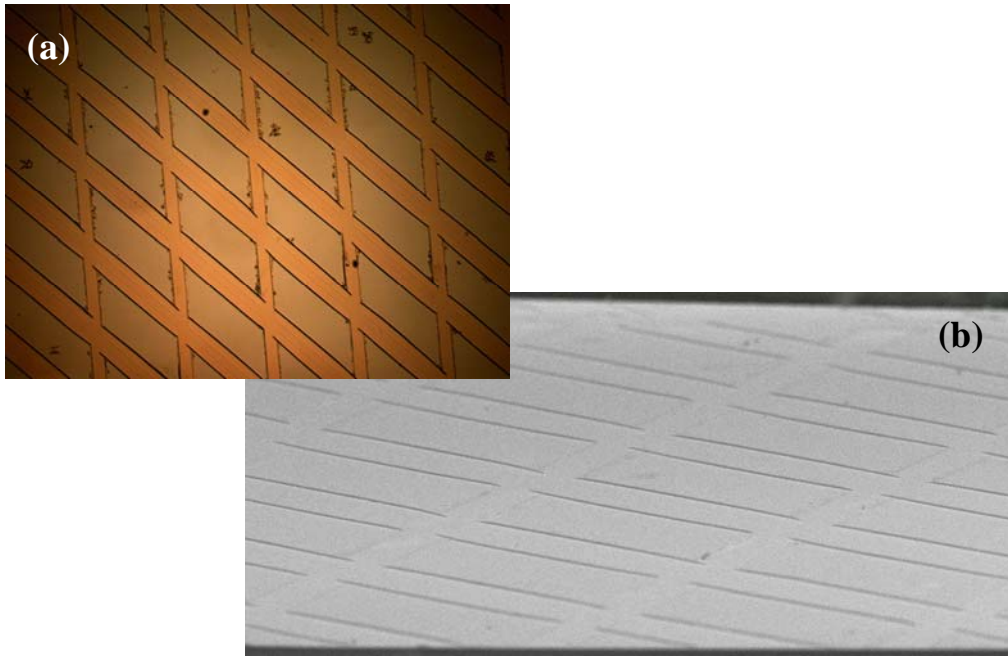


圖 4.2.1.2 平行四邊形 mesa 製作微米捲管【樣品 Lm4848】

(a)光學顯微鏡圖 (b) SEM 圖

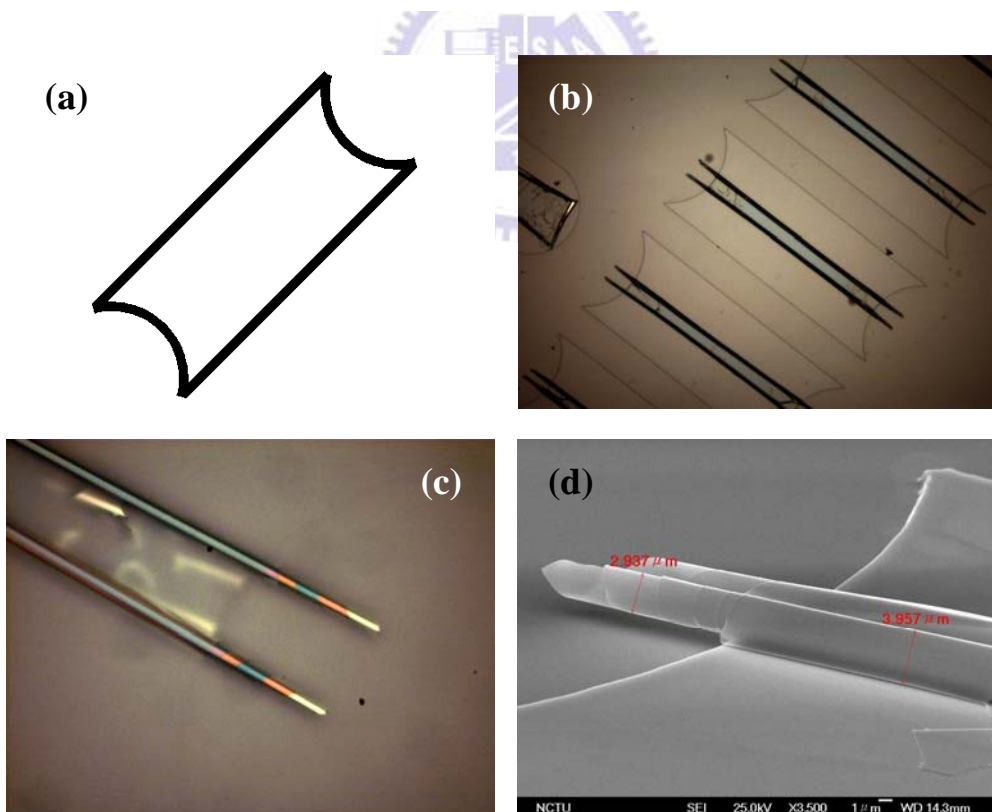


圖 4.2.1.3 雙內凹圓弧長直 mesa 製作微米捲管【樣品 Lm4848】

(a)光罩圖案 (b)和(c) 不同倍率下光學顯微鏡圖 (d)SEM 圖

最後，垂直相鄰的二個 mesa 同時自邊緣捲起，利用 mesa 設計的小巧思產生了捲起過程中些微時間差，使得其中一根微米捲管重疊於另一根微米捲管上，形成特殊的十字交叉結構，如圖 4.2.1.4，我們更發現，即使二根微米捲管已互相重疊，捲的過程卻仍持續進行，絲毫不受彼此的限制，且不損傷自身結構。可想而知，上下二根微米捲管的軸向各處，都受到不同程度的壓縮和形變，能加以分析研究應變量和光學性質，甚至令人好奇的是，一根微米捲管到底能承受多大的壓力而不損壞。

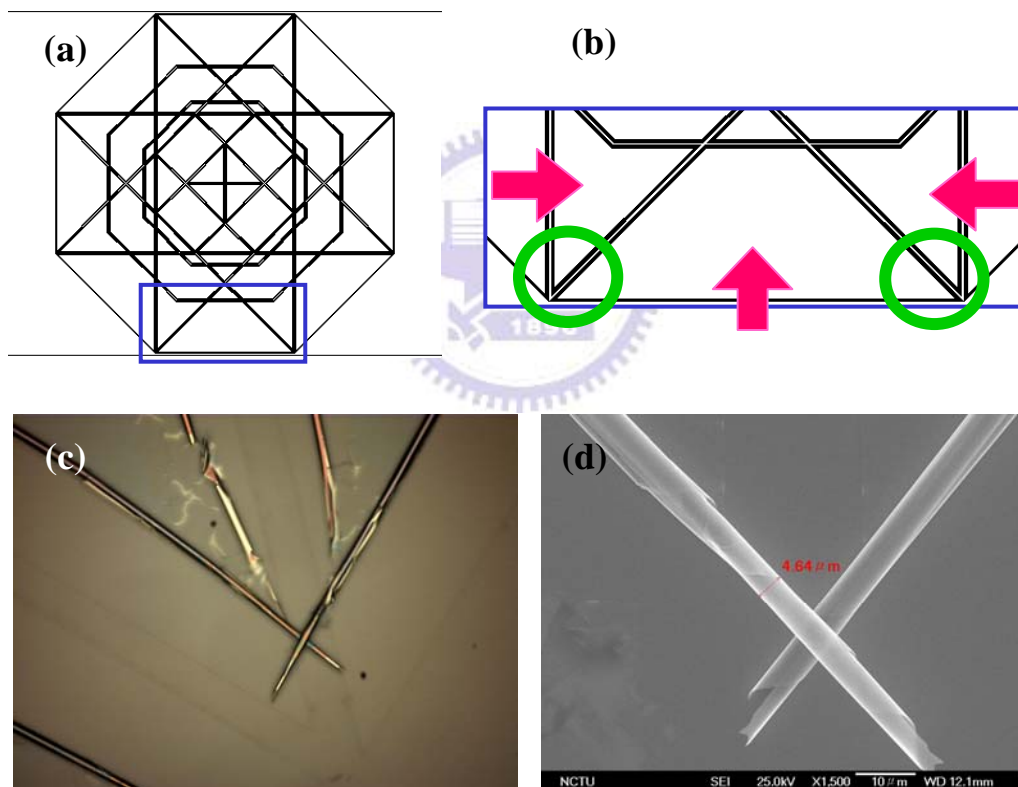


圖 4.2.1.4 垂直相鄰 mesa 製作十字形微米捲管組【樣品 Lm4848】

(a)和(b)光罩圖案，箭號為捲起方向，圓圈部分為微米捲管抬起微米捲管的發生處 (c)為光學顯微鏡圖 (d)為 SEM 圖

此外，微米捲管形成之後，若受到適當的外力作用，將使得微米捲管彎曲變形，如圖 4.2.1.5，但微米捲管的整體卻不斷裂，可看出微米捲管本體具有非常出色承受外力的能耐。圖 4.2.1.6 為特殊設計的 mesa 圖案形成的微米捲管，圖 4.2.1.6 (a)為四葉幸運草形圖案，圖(b)為扁舟形圖案，其中扁舟形 mesa 圖案產生了圓弧狀微米捲管，而且並無斷裂的情況，再次驗證了微米捲管超強可塑性的優勢。若將以上特殊形態的微米捲管組加以發展，將大有可為，其可能用途為微量溶液的容器、承載微生物的載具或是曲道的微流量管等。

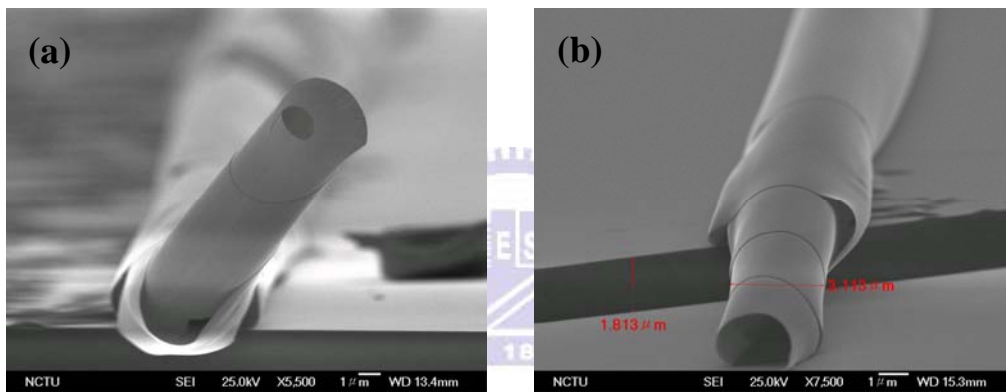


圖 4.2.1.5 外力作用而形變的微米捲管【樣品 Lm4848】 (a)翹起(b)傾倒

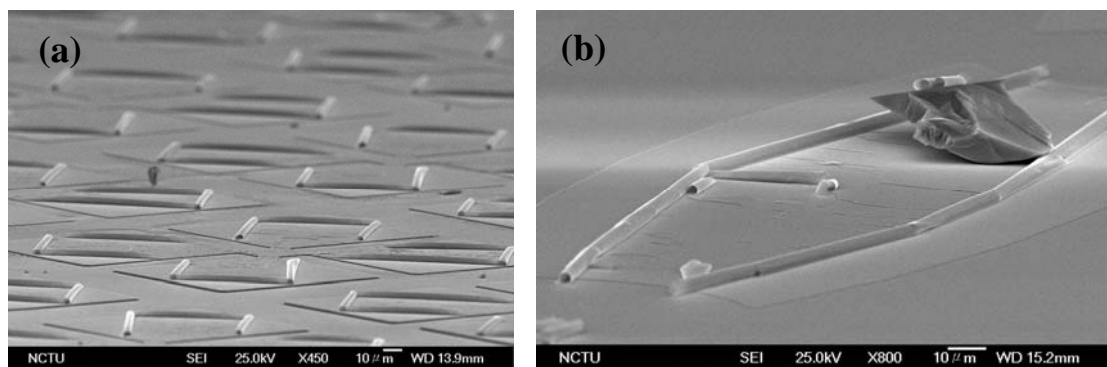


圖 4.2.1.6 特殊 mesa 圖案形成之微米捲管【樣品 Lm4892】

(a)幸運草形 (b)扁舟形

## 4.2.2 方向性微米捲管製程

傳統微米捲管的製程只使用一道光學微影定義 mesa，雖然我們成功地設計出特殊的 mesa 圖案，大幅提高其整體的成功率，不過仍限制了未來微米捲管的應用元件發展，因而著手去研究並製程出更複雜的微米捲管結構，除了大大增加空間解析度外，也排除了微米捲管喜好由長邊捲起的限制。

基於 Vorob'ev[19] 等人的研究，仍以矩形 mesa 為主體，不同之處在於，經由一些巧妙的製程手法，只讓矩形 mesa 其中一邊的 AlAs 犧牲層露出，並破壞其餘三邊外圍的應變雙層結構，也就是蝕刻去除上層的 GaAs 薄膜，此製程步驟需要非常精確控制，才能随心所欲地控制捲起的方向與捲管的圈數和軸長。較詳細的方向性微米捲管製程步驟，請參照圖 4.2.2.1。

經過多種不同濕式蝕刻溶液的測試，最後使用磷酸與氨水溶液配方分別作為深層蝕刻(deep mesa etching)與淺層蝕刻(shallow mesa etching)的蝕刻劑，詳細溶液配方如下：

1. 深層蝕刻溶液： $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3 : 1$  [20]，對於樣品中所有薄膜的材料皆能蝕刻，使用 AZ6112 光阻(Photo-resist, PR)作為遮罩(mask)，之後使用丙酮(Acetone)剝去，因為蝕刻配方含有機溶劑的甲醇(Methanol)，有機溶劑會攻擊光阻，因而當外界溫度約  $20^\circ\text{C}$  時，蝕刻時間控制在 12~15sec 之間。此步驟目的是打開起始窗口(starting window)，使 AlAs 犧牲層露出，與選擇性蝕刻溶液 HF 能產生蝕刻反應，於是完整的雙層薄膜被基板釋放而形成微米捲管。

2. 淺層蝕刻溶液： $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 250$  [20]，室溫下  $\text{pH} \approx 7.3$ ，能選擇性蝕刻 GaAs 材料而不蝕刻 InGaAs 材料，選擇率大於 50，同樣使用 AZ6112 光阻(Photo-resist, PR)作為遮罩(mask)。切記所有實驗器皿需完全乾燥，且蝕刻的同時需運用攪拌子，以確保整杯蝕刻溶液一致濃度，如此才能得到重複性

的實驗結果，此外，當時外界溫度與 GaAs 薄膜厚度是影響蝕刻時間的關鍵點。

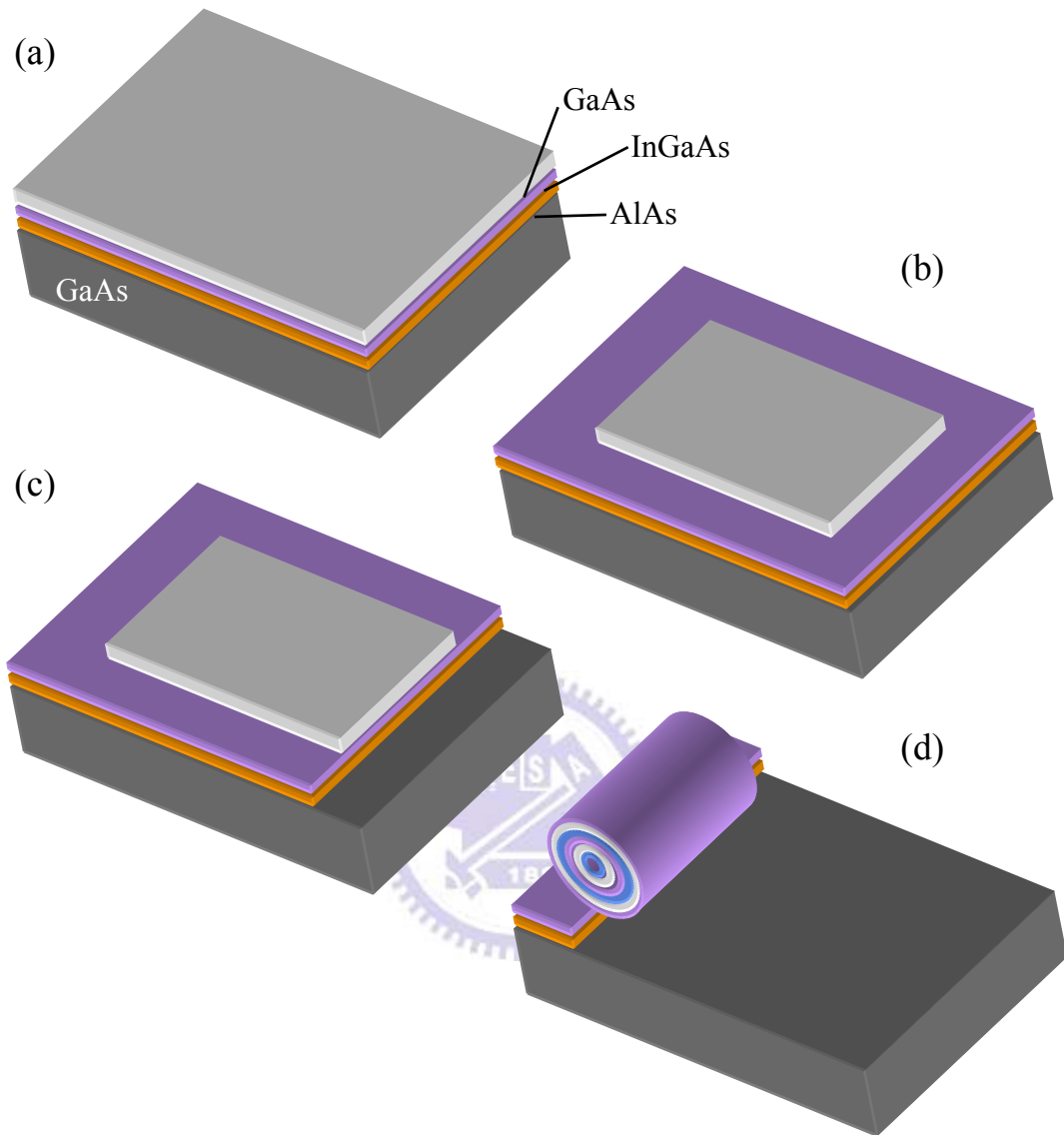


圖 4.2.2.1 方向性微米捲管製程流程圖

(a)分子束磊晶成長樣品結構 (b)矩形淺層蝕刻 (c)深層蝕刻出起始窗口 (d)選擇性蝕刻 AlAs 犧牲層，微米捲管形成。

以上二道蝕刻步驟順序能依需要置換，但累積多次實驗結果後，除非是新成長的樣品，需要事先測試淺層蝕刻的時間外，我們建議先進行淺層蝕刻而後深層蝕刻，因為深層蝕刻打開起始窗口(starting window)的側向蝕刻面，其平整度應該是微米捲管成功率的重重大關鍵，以避免其他蝕刻溶液破壞起始窗口的平整度，因此除非有其他額外考量，否則強烈建議將深層蝕刻步驟置於最後。

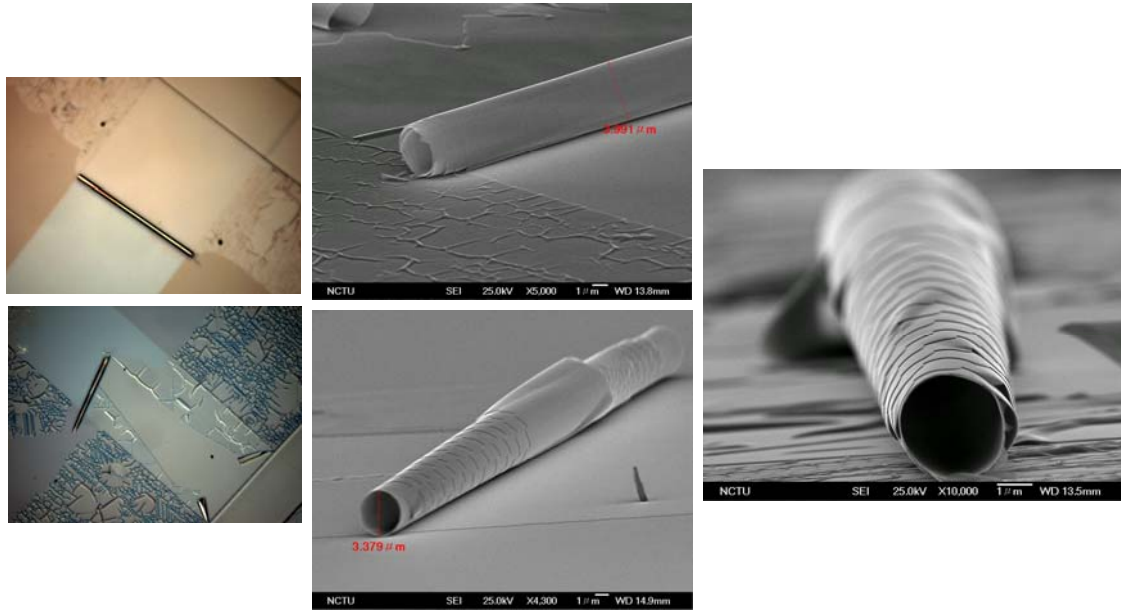


圖 4.2.2.2 方向性微米捲管成品欣賞【樣品 Lm4892】

### 4.3 元件設計

由拉曼光譜量測與光性量測實驗，明顯發現三維的微米捲管有別於基板上二維的薄膜，而具有極差的熱傳導特性，量測時只能入射低功率的雷射光作激發，且持續量測的時間不能過久，否則將使 3D 微米捲管燒破洞而改變薄膜的材料組成，因此我們推測 3D 微米捲管將是一個非常值得投入心力研究的熱電半導體材料與結構，並且具有非常深遠的發展潛能。

首先，我們必須侷限熱傳導的唯一路徑只有微米捲管，避免熱由基板傳導而散失，因而設計一個懸空的微米捲管結構是首要課題，藉用其他學者[21] 觀察微米捲管光學共振的結構為基礎，延伸設計一個 O 形 mesa 圖案(圖 4.3.1(a))，利用淺層蝕刻 mesa 中間部分的 GaAs 薄膜，破壞其完美雙層應變結構，而限制微米捲管中間部分捲起的圈數，兩旁仍是捲起完整的雙層應變薄膜，作為支撐懸空部分的支柱，其中懸空的尺寸不宜過長以免坍塌。如此，將讓大幅降低 GaAs 基板對微米捲管的影響，增加量測應用的廣度與數據的可性度，並減少量測誤差。

以此懸空的微米捲管結構為設計基礎，加以改良後即可得到「傳導微米捲管

元件」，以滿足我們的特殊需求，量測單純的 3D 微米捲管熱與電的特性，詳細製程流程請閱讀下一節。

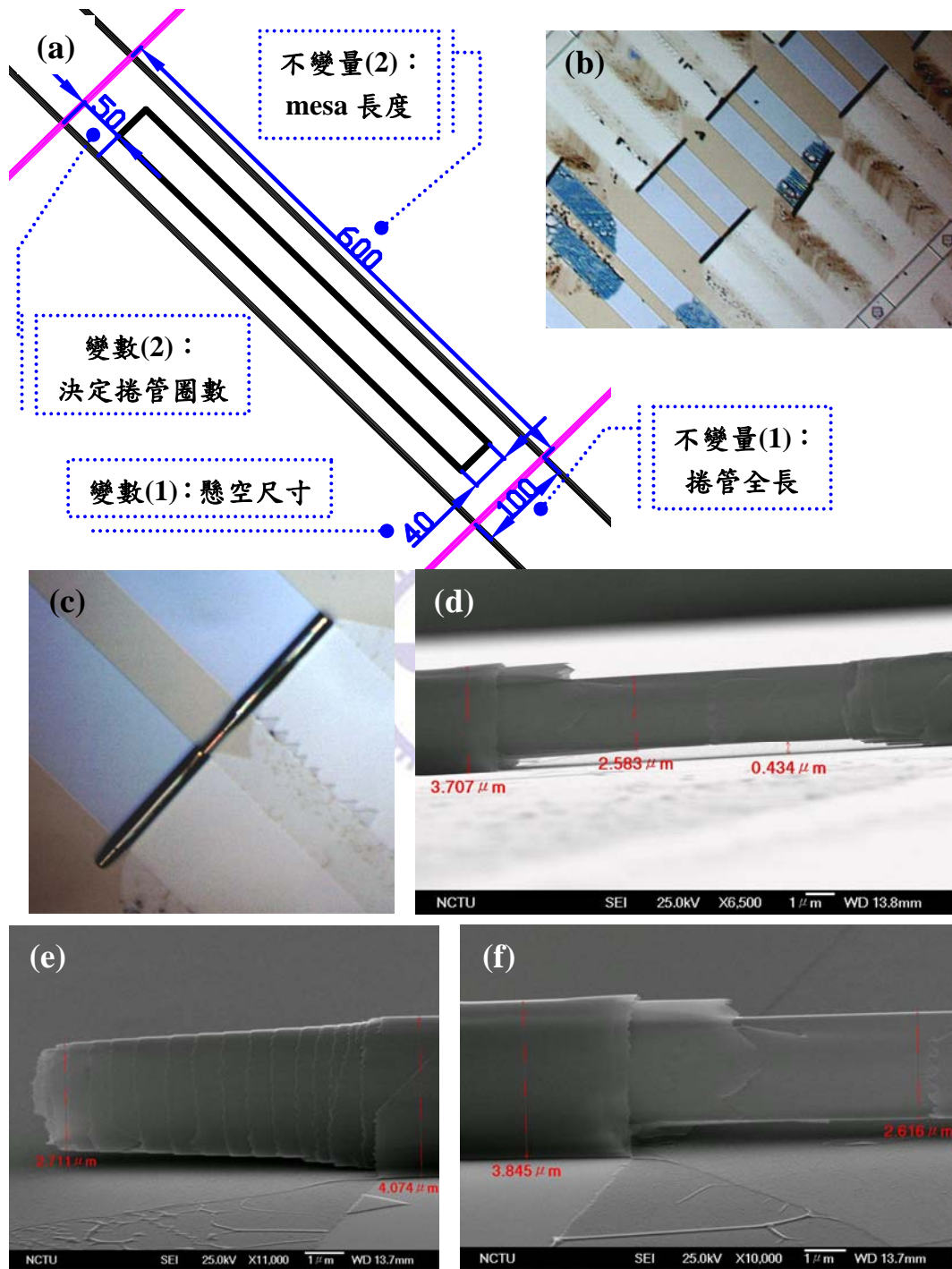


圖 4.3.1 懸空微米捲管圖，未涉及鍍金屬製程【樣品 Lm4951】

(a) mesa 設計圖 (b)&(c)實際成品 OM 圖 (d)、(e)&(f) 懸空微米捲管 SEM 圖  
(d)為全貌 (e)由捲管緣看約 19 圈 (f)懸空部分放大圖



## 4.4 元件製程

傳導微米捲管元件的製程步驟如下，配合圖 4.4.1：

(a) 利用分子束磊晶成長異質結構於 SI GaAs 基板，結構為 AlAs 犧牲層 10nm 厚、 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  壓縮層 7nm 厚、GaAs 拉伸層 14nm 厚。

(b) 光學微影定義起始窗口(starting window)，使用濕式蝕刻方式。

濕式蝕刻配方為  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3 : 1$ ，當外界溫度約  $20^\circ\text{C}$  時，蝕刻時間可為 12~15sec。

目的除了有利於之後製程步驟的圖案對準外，最重要的是，使 AlAs 犧牲層露出，使最終選擇性蝕刻能順利進行，上層薄膜被基板釋放而捲起。

(c) 二道負光阻之光學微影，分別定義薄 n 型金屬電極(n-type metal contact) 與厚金屬墊(metal pad)。

金屬使用電子束蒸鍍(E-gun evaporation) 方式沉積，而後剝離光阻和光阻上金屬。薄 N 型金屬電極的組成為：Ni/ Ge/ Au 厚度為 5nm/ 5nm/ 10nm；厚金屬墊的組成為：Ti/ Au 厚度為 30nm/ 250nm。

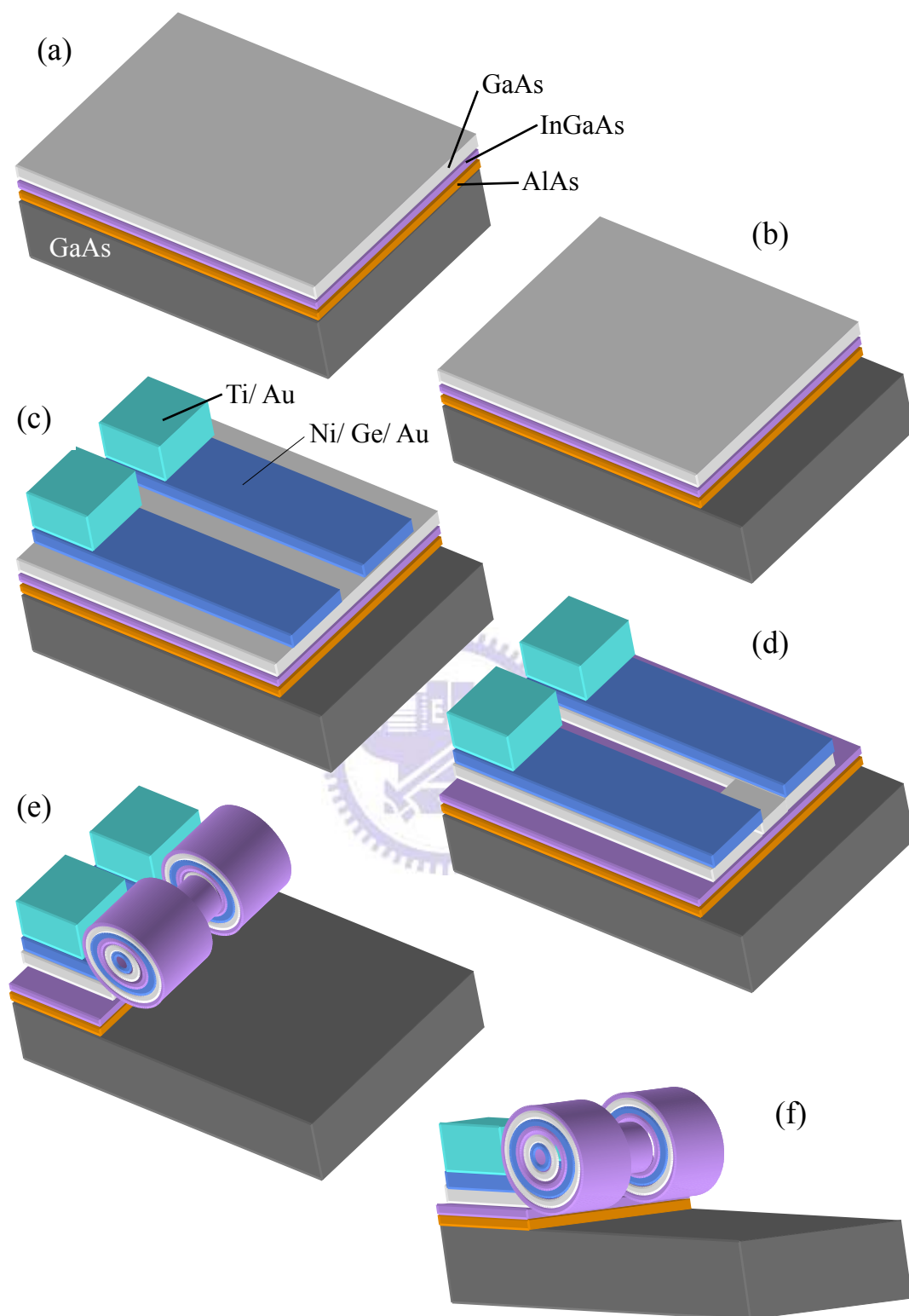


圖 4.4.1 傳導微米捲管元件製程流程圖

(d) 光學微影定義淺層蝕刻(shallow mesa etching)圖案，使用濕式蝕刻方式。

濕式蝕刻配方為  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 250$ ，所有實驗器皿需完全乾燥，當外界溫度約  $20^\circ\text{C}$  時，蝕刻時間約為 15sec。

目的為製作方向性微米捲管，且其中間部分懸空，與 GaAs 基板無接觸。

(e) 使用 10% 氫氟酸(HF)溶液，選擇性蝕刻 AlAs 犧牲層，並外加 1ml 表面活性劑，且蝕刻過程在黑暗環境中進行，如此，使捲起過程更加順暢，浸泡時間約 30~35min 分鐘。

(f) 傳導微米捲管元件完成品之側視圖，完成元件製作後，必須接受快速加熱退火(Rapid thermal annealing, RTA)步驟，溫度  $400^\circ\text{C}$  持續一分鐘，於充滿 3%  $\text{H}_2$  和 97%  $\text{N}_2$  的混合氣體環境下進行，用以形成歐姆接觸電極(Ohmic contact)，並修復晶格結構的損害。

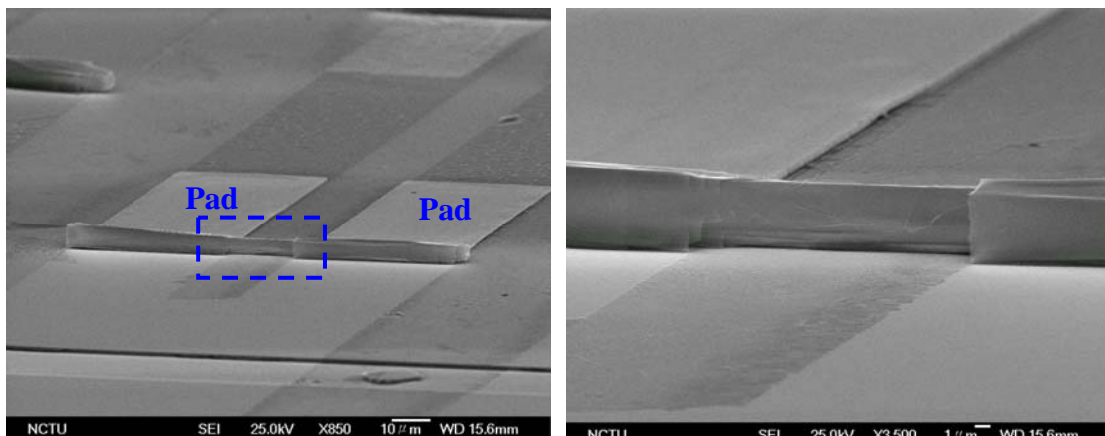


圖 4.4.2 傳導微米捲管元件 SEM 影像【樣品 Rn813】

## 第五章 量測結果討論與分析

### 5.1 微米捲管管徑調變

我們已經擁有純熟的方向性微米捲管製程技術，針對各個樣品，皆能製作出高一致性、高品質及高成功率的多圈微米捲管，以掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM) 影像對捲管外觀作初步判定，如圖 5.1.1，發現捲管的表面平滑、口徑呈圓形，每層管壁緊貼程度良好。

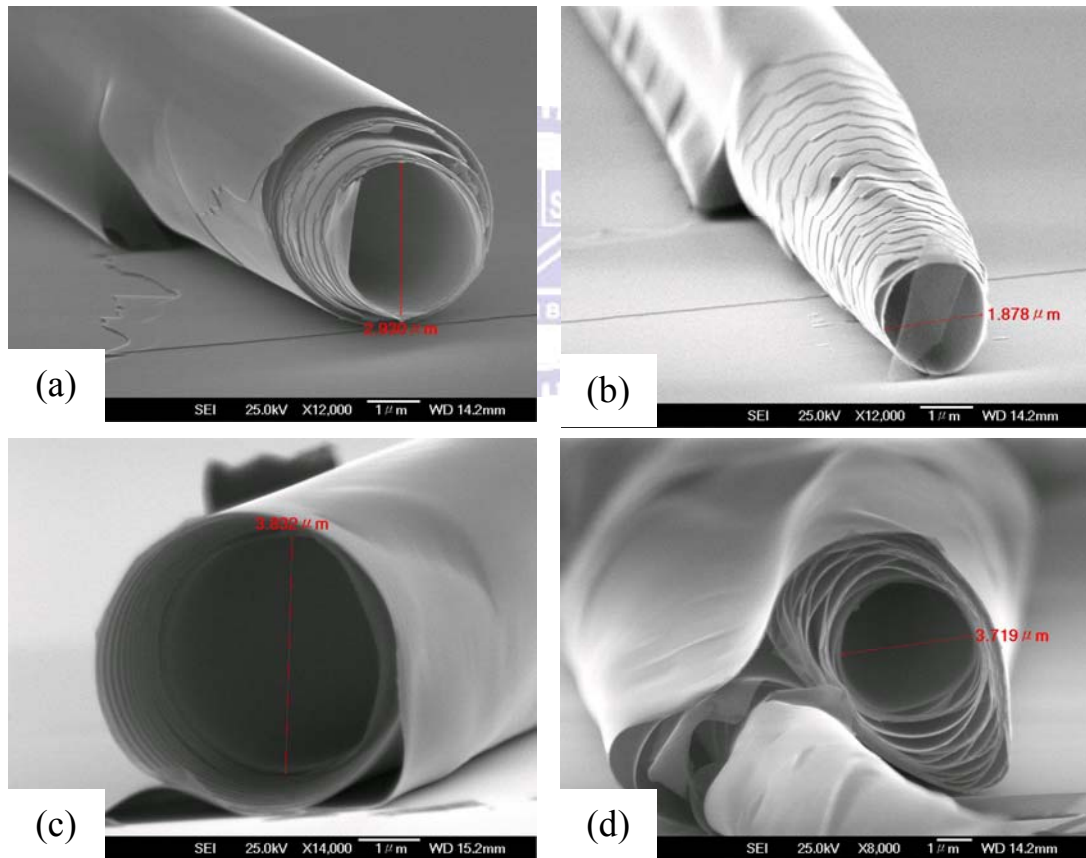


圖 5.1.1 各樣品之最佳微米捲管 SEM 影像

- (a) 為樣品 Lm4892，直徑約  $2.93\mu\text{m}$ ，約 14 圈。
- (b) 為樣品 Lm4951，直徑約  $1.8\mu\text{m}$ ，約 20 圈。
- (c)和(d) 為樣品 Lm4915(QW)，直徑約  $3.82\mu\text{m}$ ，各約 14 與 20 圈。

圖 5.1.1(a)為樣品 Lm4892，雙層應變薄膜為 10nm In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As/ 20nm GaAs 所組成，形成微米捲管的直徑約 2.93μm，由 SEM 影像計算出大約是 14 圈，不過若延長樣品浸泡 HF 溶液的時，圈數將能再增加。

圖(b)為樣品 Lm4951，雙層應變薄膜為 7nm In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As/ 14nm GaAs 所組成，與樣品 Lm4892 相較，厚度的比例仍維持 1：2，形成微米捲管的直徑約 1.8μm，大約共 20 圈。

圖 (c) 和 (d) 為樣品 Lm4915，於 10nm In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As 薄膜上方，成長 Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As/GaAs/Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As 量子井(QW) 發光層於其中，詳細結構參照圖 4.1.2，形成微米捲管的直徑約 3.82μm，各約 14 和 20 圈，表示各自擁有 14 和 20 層量子井相疊，其發光效率想必將成倍數增加。

第二章曾詳細說明微米捲管的直徑與其應變薄膜的厚度密切相關，並能利用理論與假設去模擬和估算捲管直徑。其一，由巨觀的連續彈性理論(Continuum elasticity theory)，則雙層應變薄膜形成的半導體捲管的半徑表示為：

$$R = \frac{d \left[ 3(1+m)^2 + (1+m \cdot n) \cdot \left[ m^2 + (m \cdot n)^{-1} \right] \right]}{6\varepsilon(1+m)^2} \quad (2.1)$$

其二，日本 Nikishkov 教授推導出封閉形式的解，推估多層應變薄膜形成的半導體捲管的半徑為：

$$R = - \frac{(E'_1)^2 t_1^4 + (E'_2)^2 t_2^4 + 2E'_1 E'_2 t_1 t_2 (2t_1^2 + 2t_2^2 + 3t_1 t_2)}{6E'_1 E'_2 t_1 t_2 (t_1 + t_2) (\eta_1 \varepsilon^0)} \quad (2.10c)$$

於此，針對研究中所使用到的所有樣品，加以分析其薄膜厚度與捲管直徑的關係，與直徑推估的二個理論作比較，其中捲管直徑的實驗值以 SEM 影像得知，理論值則由數學軟體來模擬得到，結果請參照表 5.1.2 和圖 5.1.2。

模擬捲管直徑所使用材料的參數如表 5.1.1，三元化合物的材料參數依 Vegard 定律，能由其構成之二元化合物的參數決定，約近似成線性關係，例如： $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  晶格常數為  $a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}} = xa_{\text{InAs}} + (1-x)a_{\text{GaAs}}$ 。材料的泊松比  $\nu$  和楊氏模數  $Y$ ，根據以下公式，由材料的彈性常數算出： $\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}$ ， $Y = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}}$ 。

表 5.1.1 GaAs、InAs、AlAs、 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 、 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  的材料參數[22]

$a$  為晶格常數， $C_{ij}$  為彈性常數， $\nu$  為泊松比， $Y$  為楊氏模數

	$a$ (nm)	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$\nu$	$Y$ (GPa)
GaAs	0.56533	119.0	53.4	59.6	0.31	85.92
InAs	0.60583	83.9	45.3	39.6	0.35	52.13
AlAs	0.56614	120.2	57.0	58.9	0.32	83.53
$\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$	0.57343	111.9	51.8	51.6	0.316	79.09
$\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$	0.58153	119.5	54.8	59.3	0.315	84.98

表 5.1.2 樣品參數：薄膜厚度、捲管直徑理論推估與實驗結果比較

樣品	$t_{\text{InGaAs}}$ (nm)	$t_{\text{total}}$ (nm)	$D_{\text{calc}}(\text{eq}_2.1)$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{\text{calc}}(\text{eq}_2.10c)$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{\text{exp}}$ ( $\mu\text{m}$ )
Lm4848/ Lm4892	10	30	3.19	2.42	2.89±0.22
Lm4915(QW)	10	36	4.27	3.24	3.79±0.08
Lm4951/ Rn813	7	21	2.23	1.69	1.95±0.11

由圖 5.1.2 為樣品總厚度對捲管直徑的關係圖，直徑的理論值和實驗值皆能使用二次方程式，完美地擬合(fitting) 數據，不過發現二種理論對直徑推估值相差頗大，約有 1 $\mu\text{m}$  的差距，應該是由不同觀點出發來推導所致，一個由應變能平衡狀態的觀點，另一個則由合力和合力矩為零的觀點。

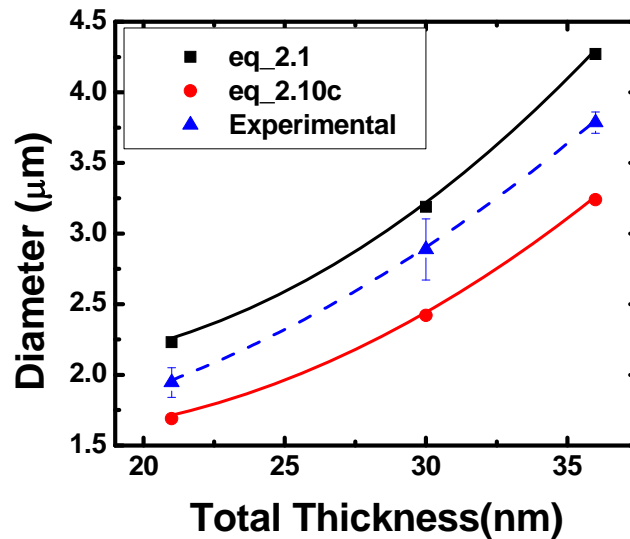


圖 5.1.2 微米管徑與薄膜總厚度的關係圖

由眾多的實驗數據擬合，得到捲管直徑與應變薄膜總厚度的關係為：

$$D = 0.003t_{total}^2 - 0.048t_{total} + 1.651$$

實驗結果的曲線趨勢演進與理論值相當，當應變薄膜總厚度愈厚，捲管直徑也愈大，能近似為二次關係，而且實驗值恰介於二種理論值之間，畢竟，理論推導存在許多近似和假設，無法將全部的影響因子考慮於其中，因為應變鬆弛後的捲管直徑，不僅與薄膜厚度、內建應變量與雙層應變薄膜的厚度比例有關，也應該與起始短邊寬度、mesa 圖案、薄膜品質、蝕刻速率和蝕刻劑配方等因素有關。

影響應變鬆弛的因素極為複雜，但只要精確控制每次製程的條件，相同樣品所得到捲管的直徑都相當，不同樣品其薄膜厚度對捲管直徑的趨勢都符合由我們自己的實驗結果得到的關係式。

## 5.2 微米捲管殘留應變討論與估算

分子束磊晶技術成長晶格不匹配(如：InGaAs 和 GaAs)的材料薄膜於基板上，薄膜會受到些微的壓縮或拉張的應變量，我們利用微型拉曼光譜( $\mu$ -Raman spectroscopy)系統，量測不同材料應變鬆弛前後的聲子位移(Stain-induced phonon shifts)情形，而換算出微米捲管內的應變分佈，並與理論模擬的結果分析比較。

分析半導體捲管內晶格結構與應變分佈有許多種方法，例如：穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)、光子激發光(Photoluminescence, PL)、X 光繞射儀(X-ray micro-diffraction)等，但  $\mu$ -Raman 光譜儀量測的優勢在於快速、靈敏和無破壞性，也就是當微米捲管成形後，不需要做任何額外的處理，即可立即量測，因此選擇它。

### 5.2.1 不同外觀與圈數微米捲管之室溫 $\mu$ -Raman 分析

使用樣品 Lm4892，雙層應變薄膜為 10nm  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  和 20nm GaAs，製作方式為二道光學微影的方向性微米捲管製程，起使窗口的寬度為 100 $\mu\text{m}$ ，詳細的製程流程請參考第四章。

於此製程條件下，同一試片上，我們得到了二種不同外觀的微米捲管，推測原因可能為  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  薄膜本身的磊晶成長特性，就難以確保各處皆是均勻的，導致選擇性淺層蝕刻(蝕刻液為  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) 時，各處的蝕刻 mesa 邊界不一致，影響了捲管的形成模式。

一是邊緣沿著微影圖案而撕開捲起的捲管，捲管的邊緣切齊，表面光滑平整，整根外觀類似於傳統的蛋捲，別稱為「蛋捲形微米捲管」，此類捲管的圈數大約 10 圈，如圖 5.2.1.1(c)和(d)的光學顯微鏡和 SEM 影像；二是邊緣不沿著微影圖案，卻斜向鋸齒狀撕開薄膜而捲起的捲管，捲管邊緣呈現週期性鋸齒狀撕開的痕跡，整根外觀類似於中空的法國可頌，稱為「中空可頌形微米捲管」，此類



捲管的圈數能達到大約 20 圈，如圖 5.2.1.2(c)和(d)的光學顯微鏡和 SEM 影像。

首先該釐清的是，使用拉曼光譜儀推算捲管內應變的深度分佈情形，與使用何種波長的雷射的光穿透深度密切相關，本研究皆使用  $632.8\text{nm}$  氦氖雷射，對於波長為  $632.8\text{nm}$  的雷射光，其拉曼探測深度也就是光穿透深度的一半，對於 GaAs 材料約為  $130\text{nm}$ ；對於 InGaAs 材料約為  $80\text{nm}$ ，至於樣品的應變薄膜約為  $30\text{nm}$ ，而且雷射光進入材料後，強度呈指數衰減，因此拉曼光譜主要的訊號來源為最外面管壁。若捲管的半徑不同，理當其應變鬆弛的程度也會不同，所以分別對二種不同外觀的微米捲管作  $\mu$ -Raman 光譜儀量測，並分析其不同的應變鬆弛程度，因為捲的圈數相異，最外層的管徑也相異。

圖 5.2.1.1 為蛋捲形微米捲管之拉曼光譜，發現應變鬆弛前與捲管形成後的拉曼光譜有顯著的差別，因[001]方向後向散射選擇率的緣故，圖中主要的峰值為 GaAs-like LO-phonon modes。對於未應變鬆弛區，主峰值為  $290\text{cm}^{-1}$  來自於上層的 GaAs 薄膜，至於  $240\sim 270\text{cm}^{-1}$  間的寬峰為 DATO (Disorder-activated transverse optical modes)- InGaAs 訊號，來自於化學與結構的不均勻，若峰值愈強表示均勻度愈差，另外 AlAs 犧牲層的訊號，可能因為太薄而未被探測到。

形成後的微米捲管，其最外層  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  薄膜，當雷射光聚焦於管壁時，主峰值紅移至  $286.5\text{nm}$ ，此峰值的來源應該有二，其一為  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  層貢獻較強大的訊號，二為 GaAs 層也應當有訊號的貢獻，曲線擬合出二個峰值結果為  $285.4\text{nm}$  和  $288.3\text{nm}$ ，分別為  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  層和 GaAs 層的訊號。

由圖 5.2.1.1(b)歸一化後的拉曼光譜，能更清楚地判別應變鬆弛前後主峰值的紅移，此結果是我們所預期的，藉由式(2.15)和(2.16)能算出徑向和靜水應變分量，使用到的材料參數參考表 5.2.1.2。由蛋捲形微米捲管的拉曼光譜量測結果，計算得到徑向和靜水應變分量的結果，如表 5.2.1.1。

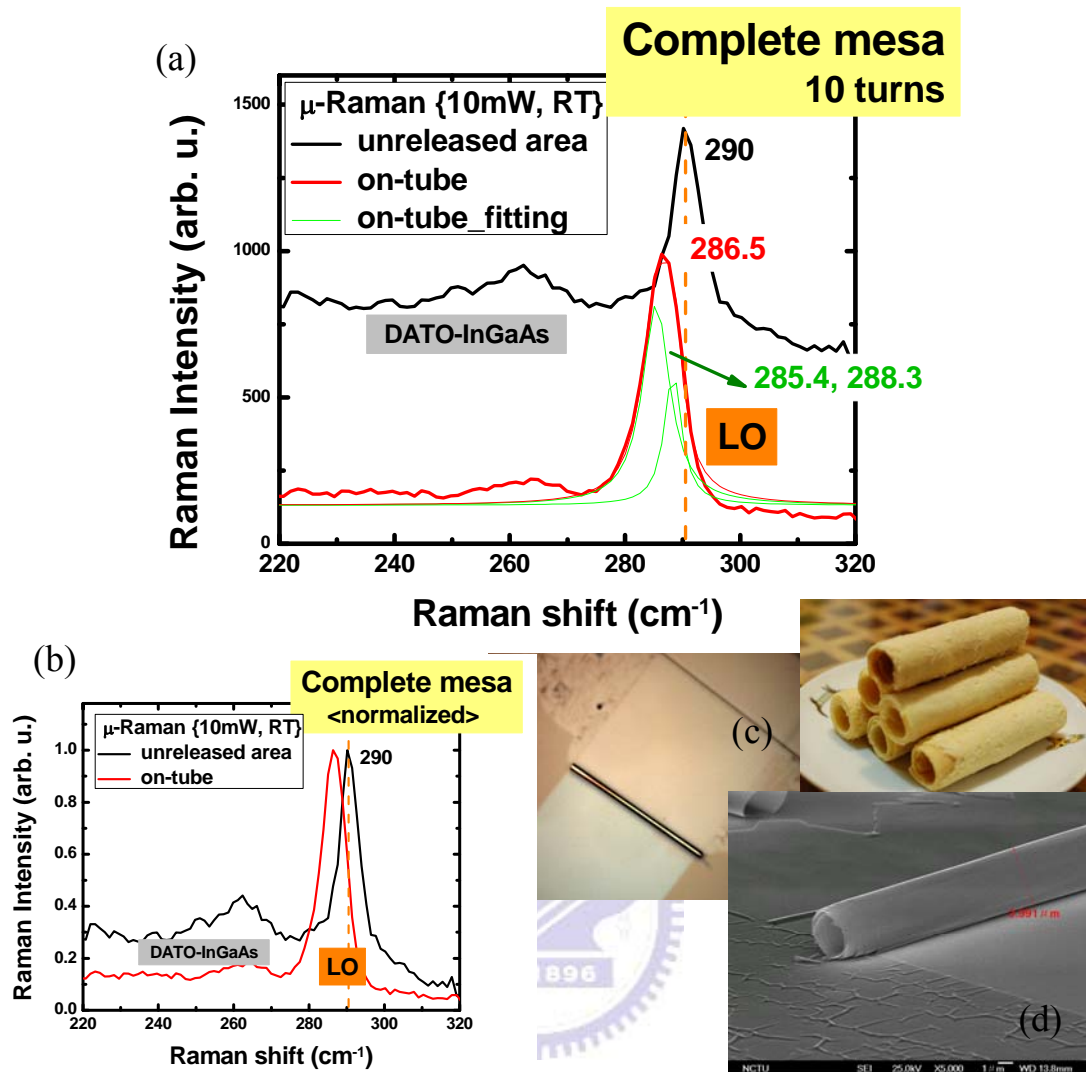


圖 5.2.1.1 蛋捲形微米捲管之  $\mu$ -Raman 量測頻譜【樣品 Lm4892】

(a)應變鬆弛前後的拉曼頻譜比較 (b)歸一化後的拉曼頻譜 (c)和(d)為蛋捲形微米捲管的示意影像圖，約 10 圈。[30]

表 5.2.1.1 蛋捲形微米捲管之拉曼光譜與應變分析結果

	Strained $LO(\omega_0)$ (unreleased) ( $cm^{-1}$ )	On-tube( $\omega_0$ ) (released) ( $cm^{-1}$ )	$\Delta\omega$ ( $cm^{-1}$ )	$\epsilon_r$ (%)	$\epsilon_{hydro}$ (%)
GaAs	290	288.3	-1.7	-0.32	+0.39
$In_{0.2}Ga_{0.8}As$	282.2	285.4	+3.2	+1.85	+3.81

表 5.2.1.2 GaAs、In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As、Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As 材料參數(室溫) [23]

$LO(\omega_0)$  為 LO 聲子頻率、 $\tilde{K}_{11}$  和  $\tilde{K}_{12}$  為半導體的聲子形變勢(Phonon deformation potential)

	$LO(\omega_0)$ ( $cm^{-1}$ )	$\tilde{K}_{11}$	$\tilde{K}_{12}$
GaAs	292	-1.7	-2.4
In <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> As	282.2	-1.54	-2.48
Al <sub>0.4</sub> Ga <sub>0.6</sub> As	---	-1.7	-2.4

圖 5.2.1.2 為中空可頌形微米捲管之拉曼光譜，同樣發現應變鬆弛前後的拉曼光譜有所的差別。對於未應變鬆弛區的拉曼頻譜，與圖 5.2.1.1 幾乎是重疊的，因為這是同一試片上的不同根捲管，GaAs 薄膜所貢獻的訊號同樣為  $290\text{ cm}^{-1}$ ，於  $240\sim 270\text{ cm}^{-1}$  間仍存在 DATO-InGaAs 訊號。

中空可頌形微米捲管形成後的拉曼光譜，主峰值位移至  $287.5\text{ nm}$ ，與蛋捲形微米捲管( $286.5\text{ nm}$ ) 相較下位移量減少，因為中空可頌形捲管總圈數約 20 圈，蛋捲形捲管共約捲了 10 圈，一根捲管中，愈外圈的管徑愈大，又拉曼量測主要訊號來自於最外圈。我們知道不同的管徑，其雙層應變薄膜的鬆弛程度不一，導致拉曼頻譜中不同的聲子頻率位移，當捲管直徑愈大，聲子的紅移量就愈大。

主峰  $287.5\text{ nm}$  曲線擬合後的二個峰值為  $285.5\text{ nm}$  和  $288.7\text{ nm}$ ，分別為 In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As 層和 GaAs 層的訊號。同理，由實驗結果能計算出徑向和靜水應變分量，如表 5.2.1.3。

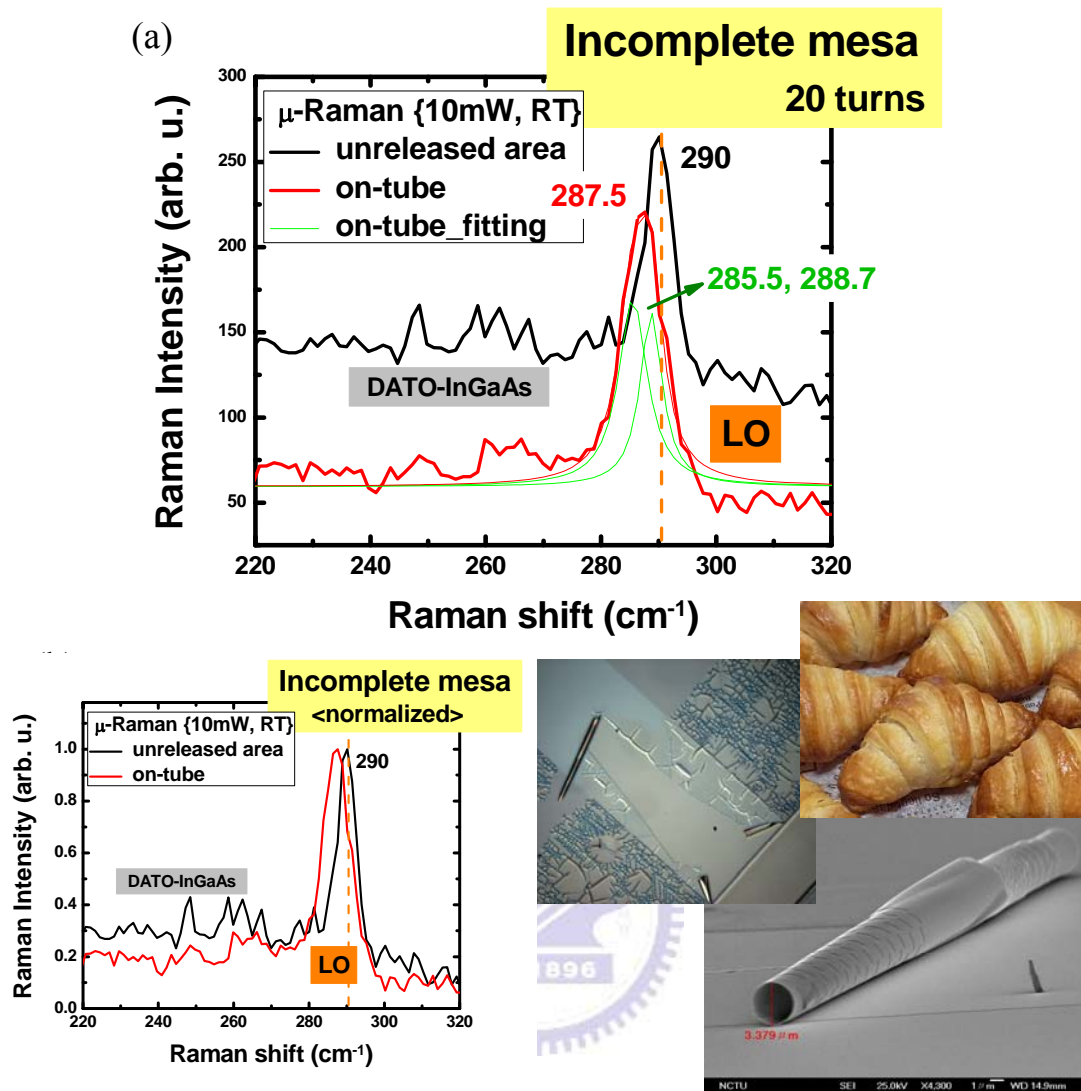


圖 5.2.1.2 中空可頌形微米捲管之  $\mu$ -Raman 頻譜【樣品 Lm4892】

(a)應變鬆弛前後的拉曼頻譜比較 (b)歸一化後的拉曼頻譜 (c)和(d)為中空可頌形微米捲管的示意影像圖，約 20 圈。[31]

表 5.2.1.3 中空可頌形微米捲管之拉曼光譜與應變分析結果

	Strained $LO(\omega_0)$ (unreleased) ( $cm^{-1}$ )	On-tube( $\omega_0$ ) (released) ( $cm^{-1}$ )	$\Delta\omega$ ( $cm^{-1}$ )	$\epsilon_r$ (%)	$\epsilon_{hydro}$ (%)
GaAs	290	288.7	-1.3	-0.25	+0.30
$In_{0.2}Ga_{0.8}As$	282.2	285.5	+3.3	+1.87	+3.79

圖 5.2.1.3 為分別就表 5.2.1.1 和表 5.2.1.3 的數據分析結果，與第二章理論模擬結果(式(2.10)和式(2.11)) 作比較，下方為樣品的應變薄膜結構。線段是理論模擬的各應變分量對深度分佈關係，粉紅色為軸向分量；藍色為切線方向分量；紅色為徑向分量，綠色靜水應變分量。方形實點為蛋捲形微米捲管的拉曼量測結果，圓形實點為中空可頌形微米捲管的拉曼量測結果。實驗量測和理論模擬的結果挺符合的，只存在些微的差距，應該是實驗數據是多層管壁的平均應變量，而且每圈曲率又有些微差距，理論計算則是一圈捲管的應變量，而造成彼此無法完全地吻合。

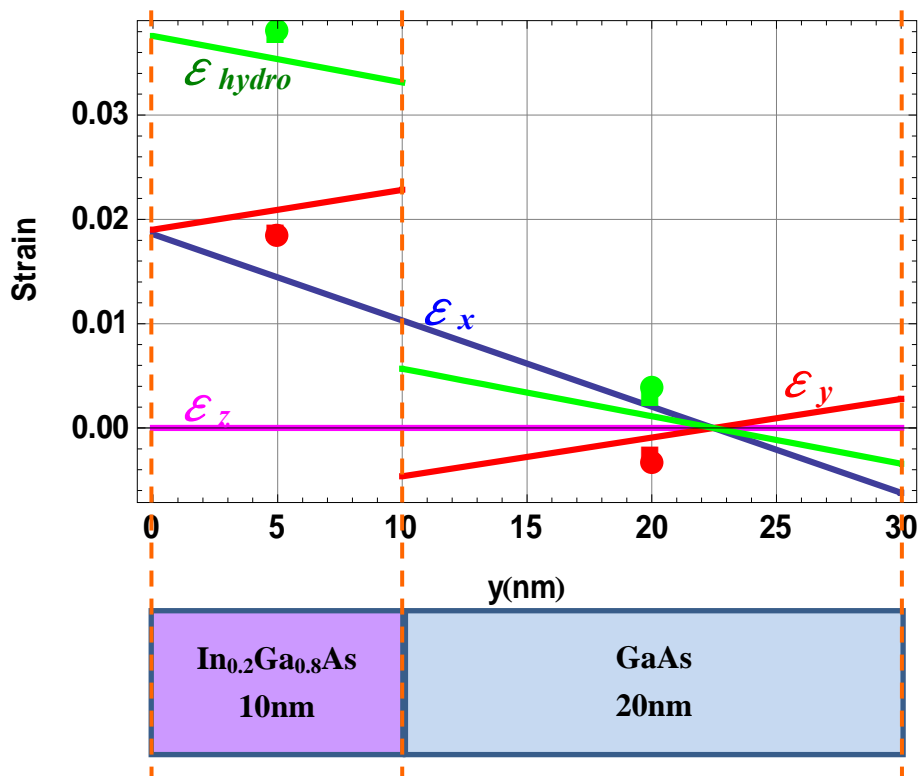


圖 5.2.1.3 蛋捲形(■) 與中空可頌形(●) 微米捲管【樣品 Lm4892】

各應變分量對深度的分佈模擬關係(線段)、量測值(點)

## 5.2.2 量子井微米捲管之室溫 $\mu$ -Raman 分析

使用樣品 Lm4951，應變薄膜為 10nm  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  與量子井  $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ ，上層總厚度為 26nm，製作方式為方向性微米捲管製程，起使窗口的寬度為  $100\mu\text{m}$ ，詳細的製程流程請參考第四章。

量測同一試片上不同根微米捲管的拉曼光譜，分別是捲 2 圈、12 圈和 20 圈的微米捲管，量測結果參照圖 5.2.2.1，未應變鬆弛區的主峰值為 GaAs-like LO-phonon  $290\text{ cm}^{-1}$ ，訊號來自 GaAs 材料；寬峰  $260\text{ cm}^{-1}$ 、 $270\text{ cm}^{-1}$  與  $380\text{ cm}^{-1}$  為  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  材料的訊號，因為材料本身的不均勻造成寬胖峰，其中峰值  $380\text{ cm}^{-1}$  於 AlAs-like LO-phonon 範圍。

量子井微米捲管拉曼光譜的峰值呈現紅移， $287.5\text{ cm}^{-1}$  為  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  和 GaAs LOmodes 的疊加，利用曲線擬合找出二個峰值為  $287.1\text{ cm}^{-1}$  和  $290.5\text{ cm}^{-1}$ ，而得到二種材料應變鬆弛前後的聲子位移量分別為  $+4.9\text{ cm}^{-1}$  和  $-0.5\text{ cm}^{-1}$ 。 $273.5\text{ cm}^{-1}$  與  $377.5\text{ cm}^{-1}$  源於  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  材料，由峰值  $377.5\text{ cm}^{-1}$  與未應變鬆弛前的  $380\text{ cm}^{-1}$  比較，得到聲子紅移了  $-2.5\text{ cm}^{-1}$ 。分別將各材料的聲子位移量代入式(2.15)和(2.16)，算出個別的徑向和靜水應變分量，拉曼光譜的分析結果於表 5.2.2.1，使用的材料參數如表 5.2.1.2。

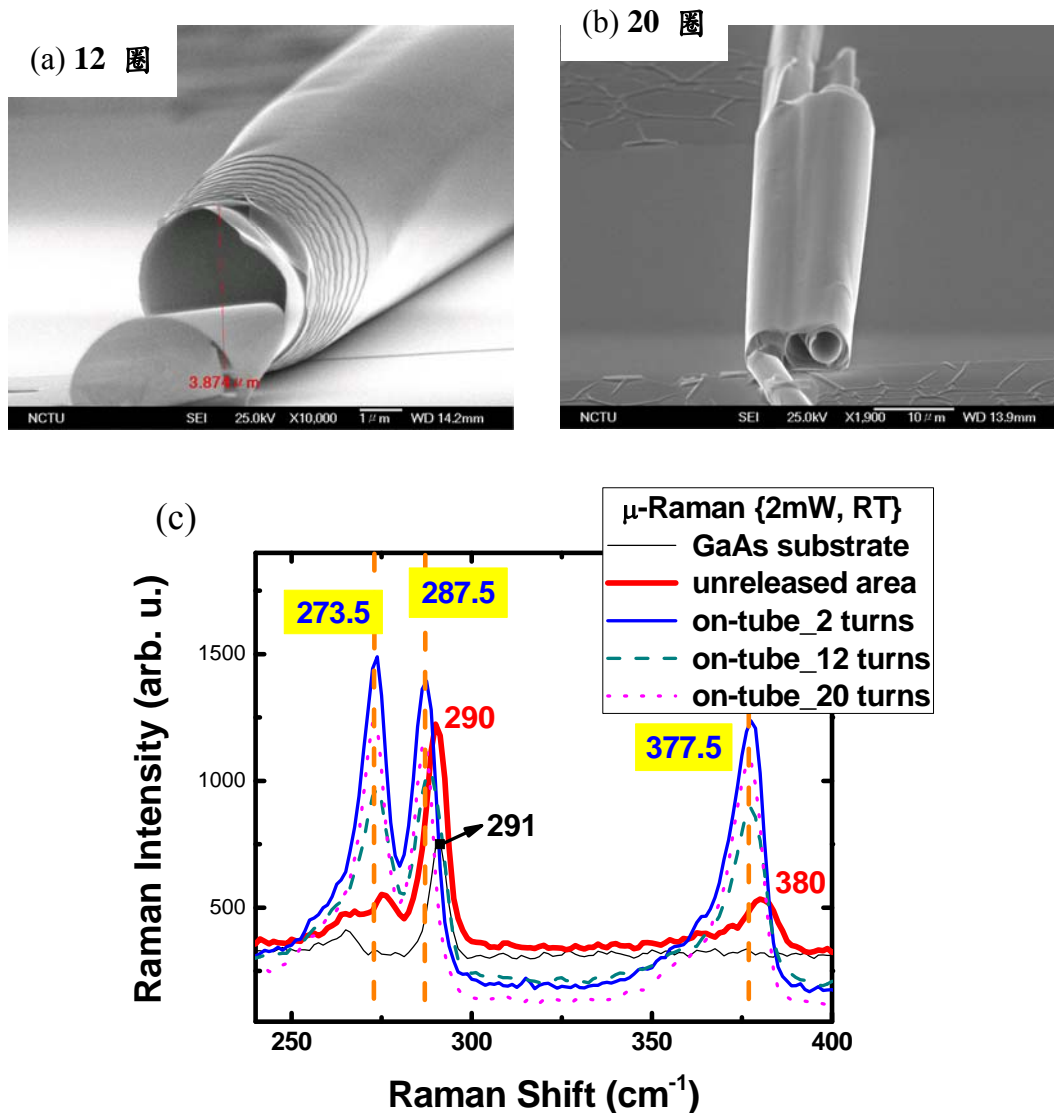


圖 5.2.2.1 量子井多層微米捲管之  $\mu$ -Raman 量測頻譜【樣品 Lm4915】

(a)和(b)為微米捲管的 SEM 影像圖 (c)為量測的拉曼光譜結果

表 5.2.2.1 量子井微米捲管之拉曼光譜與應變分析結果

	Strained $LO(\omega_0)$ (unreleased) ( $cm^{-1}$ )	On-tube( $\omega_0$ ) (released) ( $cm^{-1}$ )	$\Delta\omega$ ( $cm^{-1}$ )	$\epsilon_r$ (%)	$\epsilon_{hydro}$ (%)
GaAs	291	290.5	-0.5	-0.47	+0.58
$In_{0.2}Ga_{0.8}As$	282.2	287.1	+4.9	+2.20	+3.36
$Al_{0.4}Ga_{0.6}As$	380	377.5	-2.5	-0.36	+0.44

結合表 5.2.2.1 與第二章各應變分量分佈的理論模擬(式(2.10)和式(2.11))得到圖 5.2.2.2，圖下方為量子井樣品的結構。線段是理論模擬的各應變分量對深度分佈關係，圓點為量子井微米捲管的拉曼量測計算結果。實驗和理論結果非常符合的，理論計算的是一圈捲管的應變量，實驗數據則是各材料平均的應變量，推測是因為此樣品的應變薄膜厚度較厚，最主要拉曼訊號的貢獻只於最外層管壁，所以得到理論值和實驗值非常吻合的好結果。

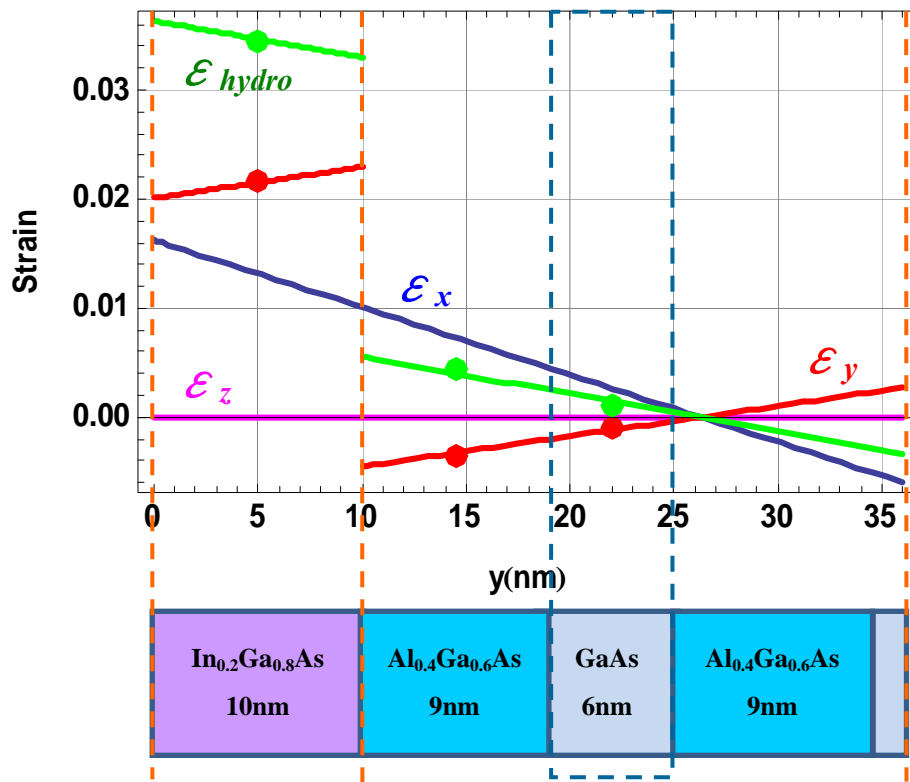


圖 5.2.2.2 量子井多層微米捲管【樣品 Lm4915】內，各應變分量對深度的分佈模擬關係(線段)、量測值(圓點●)



### 5.2.3 微米捲管熱效應—室溫微型拉曼( $\mu$ -Raman)變功率分析

室溫  $\mu$ -Raman 量測是將雷射光經顯微鏡聚焦於試片表面，光穿透深度決定其訊號來源，不過聚焦的雷射光會造成表面局部加熱的效應，由於熱膨脹使得聲子峰值也會位移，LO 聲子頻率的位移量與溫度的關係約為  $\Delta\omega_{LO} \sim -1.75 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \times K^{-1}$  [24]，前面的量測條件皆於同功率的雷射光下測量，又萃取的實驗數據是位移量，所以可忽略熱膨脹造成的影響。

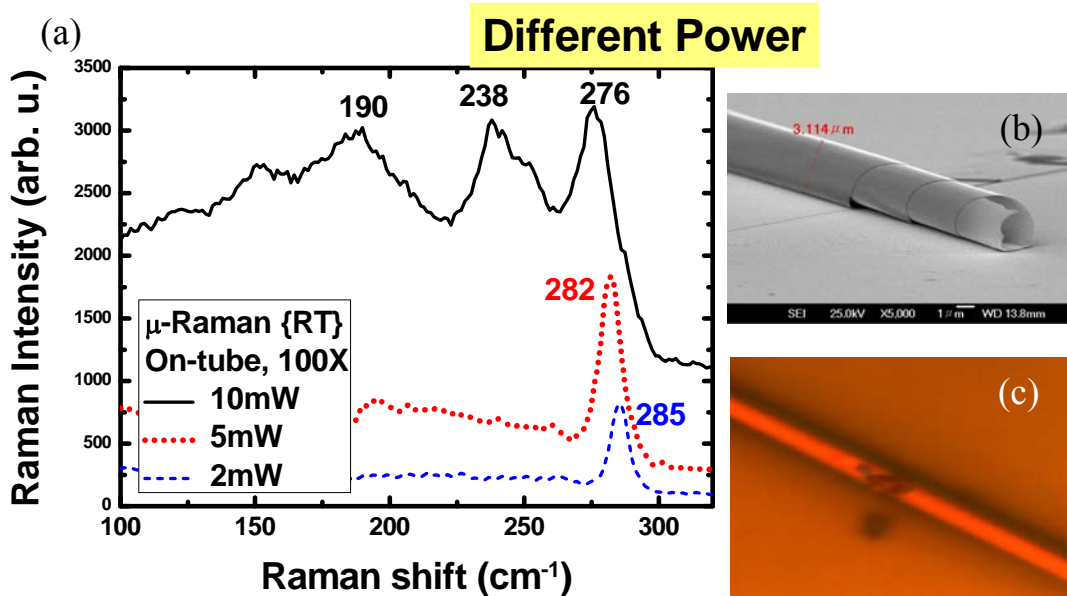


圖 5.2.3.1 微米捲管之不同功率  $\mu$ -Raman 量測頻譜【樣品 Lm4848】

半導體微米捲管為中空圓柱狀，依製程條件能調整其管壁總厚度以圖 5.2.3.1(b) 4 圈的微米捲管來說，總厚度約為 120nm 的奈米等級，其熱導率應該很差，導致雷射光局部加熱的效應想必也非常明顯。我們使用不同功率的雷射光量測拉曼頻譜，如圖 5.2.3.1(a)，確實量測到同峰值的聲子頻率有位移情形，進而能推算出不同功率雷射光對試片表面造成的溫度差。

以 2mW 雷射光(藍虛線) 量測微米捲管上的拉曼頻譜，得到 GaAs-like LO phonon 峰值為  $285\text{ cm}^{-1}$ ，換以 5mW 雷射光(紅點線) 量測同一微米捲管，則主峰值位移至  $282\text{ cm}^{-1}$ ，不同功率雷射造成的位移量為  $-3\text{ cm}^{-1}$ ，推算得到溫度差約 171K。若再次提高雷射光功率至 10mW，拉曼光譜上出現三根峰值，其中峰值  $276\text{ cm}^{-1}$  應該是 GaAs-like LO phonon 頻率，隨雷射功率增大，峰值愈寬，與 2mW 雷射功率作比較，峰值位移量為  $9\text{ cm}^{-1}$ ，推算溫度差為 514K。峰值  $238\text{ cm}^{-1}$  應該是 DATO 訊號，推測來自於結構的極度不均勻，因為此時於 CCD 即時照相機影像看見捲管已經燒破一個洞，如圖 5.2.3.1(c)，表示捲管量測區域已被氧化，其結構和材料組成已改變，其中  $140\text{ cm}^{-1}$  至  $200\text{ cm}^{-1}$  間有許多寬胖峰推測就是 GaAs 氧化物的訊號。

雷射光於微米捲管上局部加熱的效應顯著，間接確認了微米捲管極差的導熱率，不過這也是半導體微米捲管優於其他材料和結構的一樣特點，我們善用此特性來量測其光電和熱電效應，皆有非常意想不到的的成果，於之後立即見曉。



## 5.3 多層量子井微米捲管發光特性

III-VI族半導體是很重要的光電半導體材料，其中大部份屬於直接能隙(Direct band-gap)材料，能用來發光。發光波長由半導體材料的能隙決定，III-VI族半導體的能隙能利用控制各種元素間的比例加以調整，可以使用分子束磊晶技術達成。

微米捲管是部分應變鬆弛下的產物，能簡單地達到多層量子井於一體的結構，我們熱切期望微米捲管將是一個新穎的光電元件。

### 5.3.1 利用發光(Luminescence)量測應變

對於 III-VI 族半導體，常常利用其發光特性，不論光致發光(Photoluminescence, PL)或陰極螢光(Cathodoluminescence, CL)皆常常被用來測量能帶應變量大小的技術。圖 5.3.1.1 為晶格應變與能帶結構的關係示意圖 [23]。

對於應變量不大時，我們能計算出軌道應變 Hamiltonian (Orbital strain Hamiltonian)的本徵值，因應變而使能隙(Band-gap,  $E_g$ )改變的量可寫為：

$$\begin{cases} \Delta E_0(CB \rightarrow hh) = A_1 \varepsilon & A_1 = -2a \frac{C_{11}-C_{12}}{C_{11}} + b \frac{C_{11}+2C_{12}}{C_{11}} \\ \Delta E_0(CB \rightarrow lh) = A_2 \varepsilon & A_2 = -2a \frac{C_{11}-C_{12}}{C_{11}} - b \frac{C_{11}+2C_{12}}{C_{11}} \end{cases} \quad (5.1)$$

式中， $\Delta E_0(CB \rightarrow hh)$ 為傳導帶到重電洞(Heavy hole)價帶的躍遷能量改變量； $\Delta E_0(CB \rightarrow lh)$ 為傳導帶到輕電洞(Light hole)價帶的躍遷能量改變量； $A_1$ 和 $A_2$ 為材料參數，與靜壓變形勢(Hydrostatic deformation potential)  $a$ 、剪切變形勢(Shear deformation potential)  $b$ 和彈性常數  $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 有關。

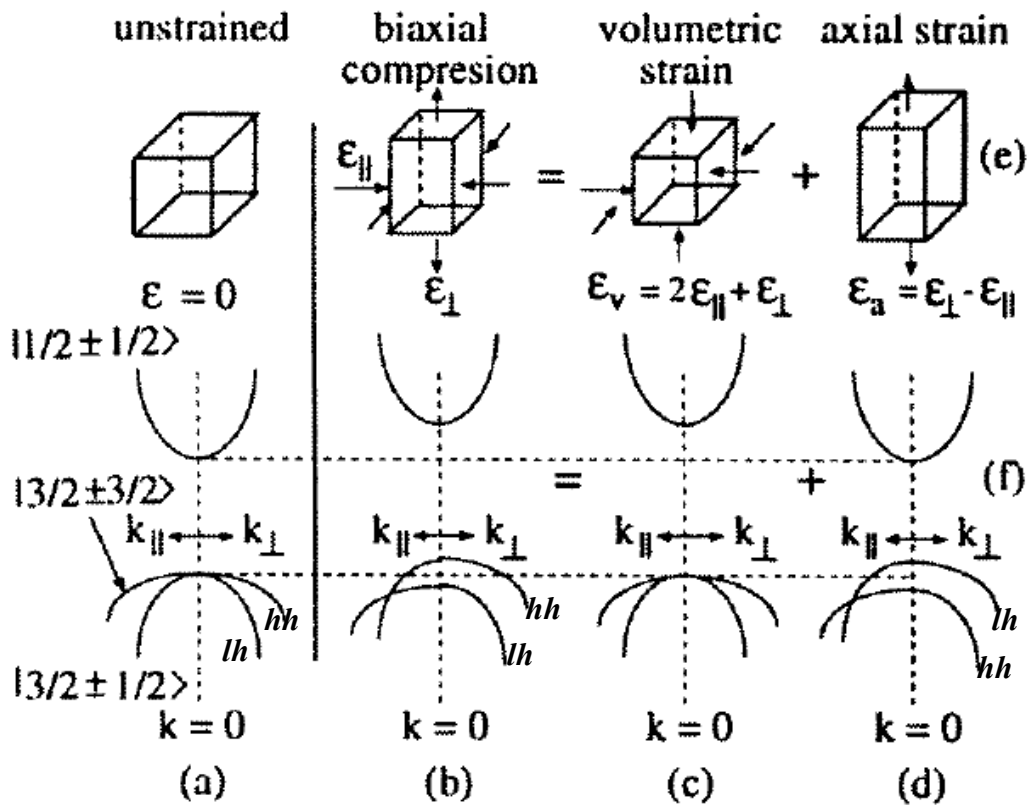


圖 5.3.1.1 晶格結構與磊晶層能帶結構的示意圖 [23]

(a)未受應變；(b)雙軸壓縮應變；(c)體積應變；(d)單軸應變。各情況的能帶結構，垂直虛線以左為  $k_{||}$ ，以右為  $k_{\perp}$ 。

表 5.3.1.1 GaAs 材料參數 [25]

$C_{ij}$  為彈性常數， $a$  為靜壓變形勢， $b$  為剪切變形勢

	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$a$ (eV)	$b$ (eV)
GaAs	119.0	53.4	-8.9	-1.7

將表 5.3.1.1 中的 GaAs 材料參數代入式(5.1)，計算得到：

$$\begin{cases} \Delta E_{hh} = -6.5867\varepsilon \\ \Delta E_{lh} = -13.0382\varepsilon \end{cases} \quad (5.2)$$

若晶格受到壓縮應變(Compressive strain,  $\varepsilon < 0$ )，則能隙  $E_g$  會增加，決定於  $hh$  帶頂端到傳導帶底端的能差，因為  $hh$  帶會接近傳導帶， $lh$  帶遠離傳導帶；若晶格受到拉張應變(Tensile strain,  $\varepsilon > 0$ )，則能隙  $E_g$  會減小，決定於  $lh$  帶頂端到傳導帶底端的能差，因  $lh$  帶接近了傳導帶。

本節所使用的樣品為 Lm1951，雙層應變薄膜的下層為 10nm  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ ，上層由  $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  量子井組成，總厚度為 26nm，詳細結構請參考圖 4.1.2，因為  $\text{GaAs}$  和  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  材料的彈性參數差不多，為模擬計算的方便，我們假設兩種材料的彈性參數皆相同。

分子束磊晶成長予許薄膜承受微量的應變量， $\text{InGaAs}$  層受到壓縮，上層受到拉張，當雙層應變薄膜與基板分離，使應變部分鬆弛，第二章我們模擬過微米捲管的殘留應變量分佈，根據式(2.11)模擬得到樣品 Lm1951 的殘留應變各分量對厚度的關係圖如下：

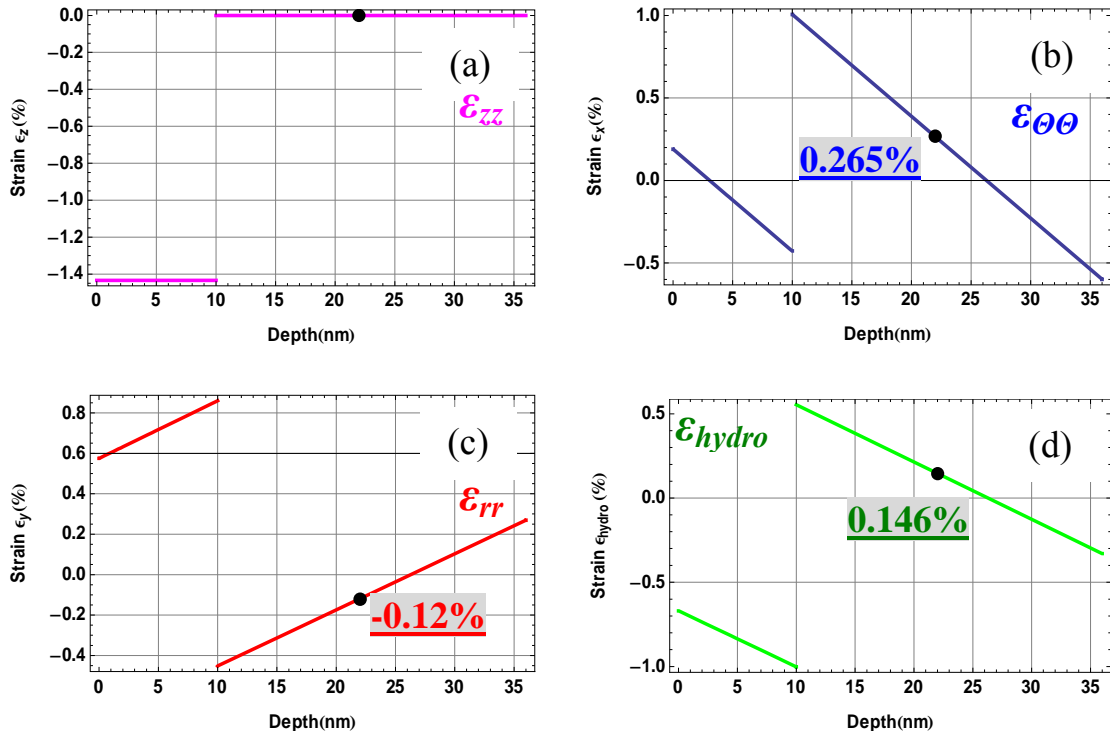


圖 5.3.1.2 量子井多層微米捲管內各應變分量

(a)為軸向 (b)為切線方向 (c)為徑向 (d)靜水的應變分量

(標示圓點(●)為量子井所在位置)



由圖 5.3.1.2(d)微米捲管的靜水殘留應變分量中，量子井所在位置(●)：  
 $\epsilon_{hydro} = 0.146\% > 0$ ，表示薄膜受到拉張應變，即  $lh$  帶較接近傳導帶，能隙  $E_g$  決定於  $lh$  帶頂端到傳導帶底端的能差：

$$\Delta E_{lh} = -13.0382\epsilon \quad (5.3)$$

當薄膜受到拉張應變時，能隙  $E_g$  會減小。

### 5.3.2 低溫微型光致發光( $\mu$ -PL)分析

利用低溫  $\mu$ -PL 系統量測含量子井層的微米捲管，以分析應變鬆弛程度對量子井發光特性的影響。激發光源為 632.8nm 氬氖雷射光，使用液態氮降溫，結合溫度控制器來維持腔體的恆溫為絕對溫度 123K。因為雷射光強度會隨著進入材料的深度而指數衰減，所以主要偵測到外層管壁的訊號，又對於多層的微米捲管而言，愈內層的直徑愈小，應變薄膜的鬆弛程度愈大，所以鬆弛前後的 GaAs 量子井訊號的位移量應該愈大。

首先，我們量測了大約 7 圈的量子井微米捲管，其影像與 PL 頻譜如圖 5.3.2.1，雷射光分別激發未應變鬆弛區域與其他三根不同位置的微米捲管，用以判別同一試片下不同根捲管的均勻性。對於未應變鬆弛區域的 PL 頻譜(黑線)，GaAs 量子井訊號出現於 783nm，訊號很強又細窄的峰值；峰值於 830nm 的胖矮峰為 GaAs 基板的訊號，峰中的凹陷推測是水氣吸收造成的，因為量測的腔體未抽真空；峰值 959nm 是  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  量子井訊號，來自於成長結構的 GaAs/ $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ /AlAs 量子井層，因  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  侷限電子的效果很好，所以訊號很強。

圖 5.3.2.1(c)和(d)微米捲管光學顯微鏡影像的差別在於，圖 5.3.2.1(c) 微米捲管下方薄膜已皺起，表示 AlAs 犧牲層已被掏空，所以量測捲管上的 PL 頻譜，將看不到未鬆弛前 GaAs 量子井與 InGaAs 量子井的訊號，對應圖 5.3.2.1(a)的捲管 2。

圖 5.3.2.1(d) 微米捲管下方薄膜未皺起，表示 AlAs 犧牲層仍存在，所以量測捲管的 PL 頻譜中，未鬆弛前 GaAs 和 InGaAs 量子井的訊號仍存在，對應圖 5.3.2.1(a)的捲管 1 和 2。

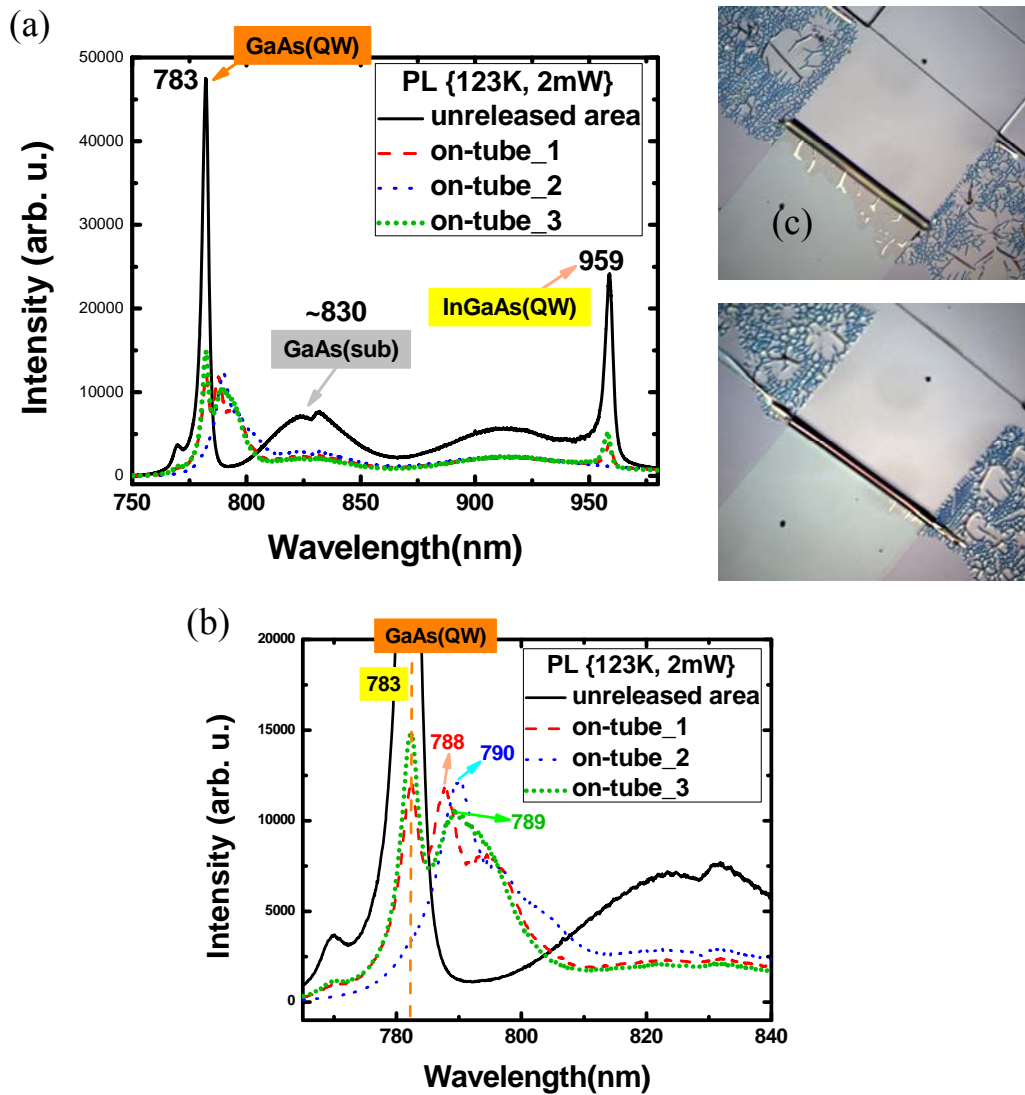


圖 5.3.2.1 量子井微米捲管低溫  $\mu$ -PL 量測【樣品 Lm4951】

- (a)量子井微米捲管 PL 光譜 (b)PL 光譜 GaAs 量子井訊號放大圖  
(c)下方掏空之微米捲管影像 (d)下方未掏空之微米捲管影像，約 7 圈

表 5.3.2.1 量子井微米捲管 PL 頻譜(圖 5.3.2.1) 之數據分析

	原峰值 (nm)	增加的峰值 (nm)	$\Delta E_{lh}$ (eV)	$\epsilon$ (%)
Unreleased area	783	---		
On-tube_1	783	788	-0.010	+0.077
On-tube_2	---	790	-0.014	+0.107
On-tube_3	783	789	-0.012	+0.092
理論殘留的靜水應變量：				<b>+0.146</b>



圖 5.3.2.1(d)為圖 5.3.2.1(a) GaAs 量子井鄰近光譜的放大圖，著重於量子井微米捲管上的光訊號，除了捲管 1 和 2 仍存在未應變鬆弛前的 GaAs 量子井峰值 783nm 外，每個捲管的 PL 光譜都至少多了一個峰值，見表 5.3.2.1，不同根捲管，其增加的峰值是差不多的，表示同一試片上各處的捲管一致性還不錯。將應變鬆弛前後的峰值位移量轉換成能量差，利用式(5.3)即可計算出對應的殘留應變量，峰值紅移表示晶格受到拉張應變，同見表 5.3.2.1。與理論值相較下，實驗所得到的殘留應變量較小，這是因為理論和實驗的捲管直徑本身就不甚符合，實驗得到的捲管直徑較小，所以殘留的應變量也應當較小，這是合理的。

關於增加的峰值都比較寬胖，這是因使用的激發光源為大功率的雷射光 (2mW)，偵測深度較大，導致許多光訊號互相疊加和干涉而成的，為了得到較單純的量子井微米捲管訊號，於之後的量測降低雷射功率至 0.2mW，確實消滅了光訊號互相干涉的效應。

圖 5.3.2.2 為量測懸空式量子井微米捲管的 PL 頻譜，激發的雷射光功率為 0.2mW，激發未應變鬆弛區域、兩端連接基板的捲管與中段懸空的捲管，支柱捲管大約 4 圈，懸空捲管約 2.5 圈，圖 5.3.2.2(c)和(d)為懸空微米捲管影像。對於未應變鬆弛區域，GaAs 量子井訊號出現於 782nm，同樣是很強又細窄的訊號；GaAs 基板訊號的寬峰值約在 830nm； $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  量子井訊號則在峰值 963nm。

形成後的微米捲管不論懸空與否，GaAs 量子井訊號紅移皆至 793nm，如圖 5.3.2.2(d)，換算成能量差為-0.022eV，表示量子井的晶格受到拉張應變，所以能隙  $E_g$  會減小，同理計算得到殘留的拉張應變量為+0.169%，較理論值+0.146% 大，表示拉張應變的程度較理論模擬的數值為大。

懸空捲管的訊號非常強，超過於未應變鬆弛區域的量子井訊號，此外，懸空捲管比未懸空捲管的峰值較窄，因為懸空捲管與基板分離，產生的光訊號比較不會被基板所吸收，而是被侷限於微米捲管內，具有增強光訊號的效果。

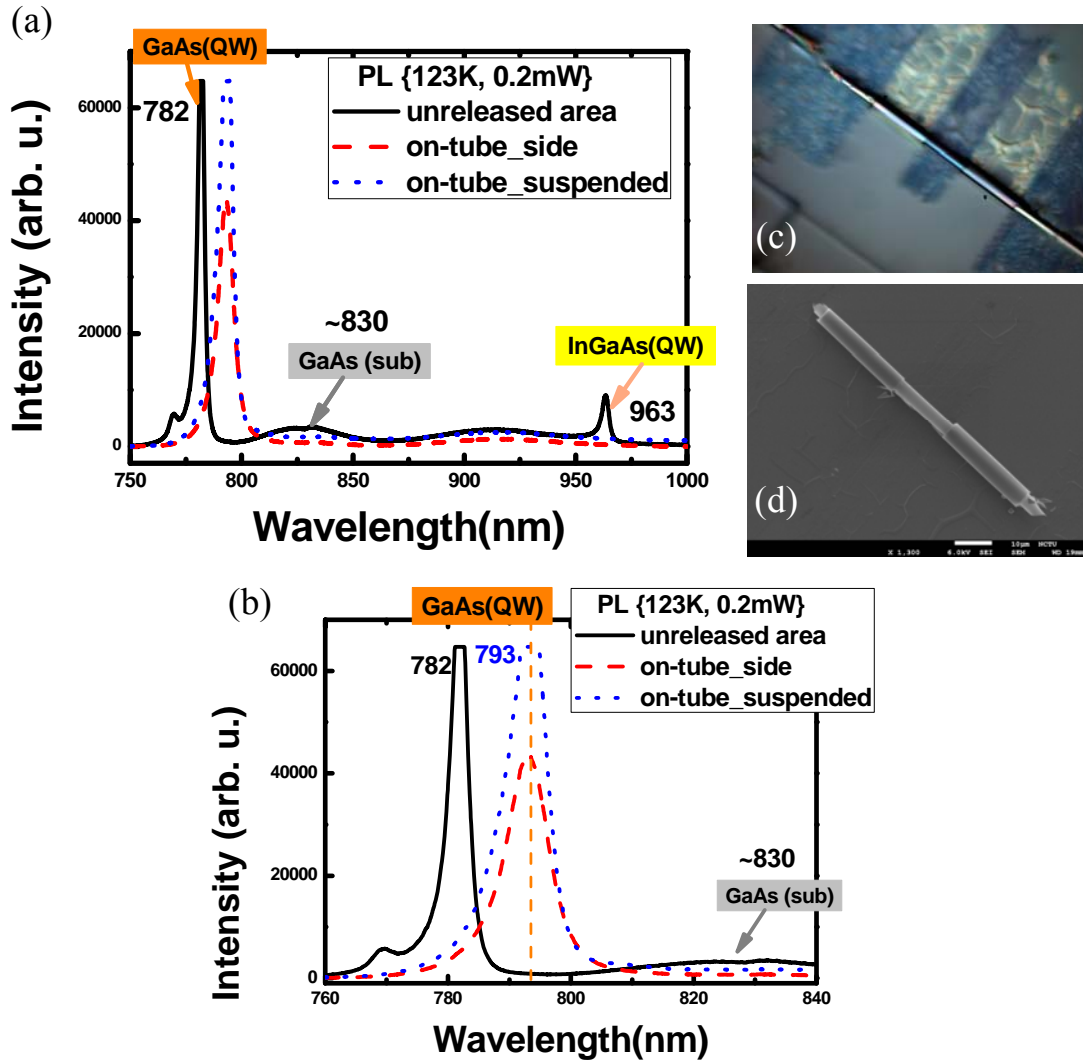


圖 5.3.2.2 懸空量子井微米捲管低溫  $\mu$ -PL 量測【樣品 Lm4951】

(a)微米捲管 PL 光譜 (b)PL 光譜 GaAs 量子井訊號放大圖

(c)和(d)懸空微米捲管影像，懸空部份約 2.5 圈，兩端支柱約 4 圈

表 5.3.2.2 懸空量子井微米捲管 PL 頻譜(圖 5.3.2.2)之數據分析

	原峰值 (nm)	增加的峰值 (nm)	$\Delta E_{lh}$ (eV)	$\epsilon$ (%)
Unreleased area	782	---		
On-tube	---	793	-0.022	+0.169
理論殘留的靜水應變量：				<b>+0.146</b>

樣品 Lm4915 是磊晶成長於 2009 年 9 月 18 日，於  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  量子井結構之上有覆蓋 2nm GaAs 層，做為保護  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  氧化之功用，因含有 Al 元素的材料極易氧化，所以成長後的樣品皆置於氮氣櫃中，防止樣品氧化變質。

在一段時間的努力改良製程條件下，於 2010 年 1 月 21 日，再次使用樣品 Lm4915 製作高達 14 圈 (圖 5.3.2.3(b))，甚至 20 圈層(圖 5.1.1(d))且層層緊密貼合的量子井微米捲管，若與成長的樣品(只有一層量子井) 比較，多層量子井捲管的發光特性應該是成倍數加強，於是著手去量測 14 圈量子井微米捲管的低溫 PL 光譜，如圖 5.3.2.3。

於 123K 環境下量測，雷射功率為 0.2mW，由圖 5.3.2.3(a) 發現，於未鬆弛應變區域 (黑細線)，皆未出現 GaAs 量子井的訊號，不過於多層量子井微米捲管 (紅粗線)上，於 793nm 處還是有 GaAs 量子井的訊號，於圖(a-2) 對 GaAs 基板訊號歸一化的 PL 頻譜中，更能清楚發現微米捲管上確實有很強的量子井訊號，就如同我們所預期的，PL 頻譜上同時接收到 14 層量子井的訊號，的確加強了樣品本身的發光特性。

不過令我們疑惑的是，為何於未鬆弛應變區域未收集到量子井訊號，推測原因是成長後的樣品，雖然於這半年期間長保存於氮氣櫃中，仍無法避免半導體的自然氧化。結構最上層的 GaAs 覆蓋層會自然地氧化，厚度約為 1.5nm [26]，當樣品放置的時間愈久，被氧化的厚度將愈大，使  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  層露出，又含有 Al 元素的材料更是容易氧化，所以量子井結構被破壞。於捲管形成的選擇性蝕刻(氫氟酸) 步驟，雖然  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  的 Al 比例不多，不過經長時間(30 分鐘)的蝕刻後，仍會蝕刻部分的厚度，使未鬆弛區的量子井結構更是體無完膚。

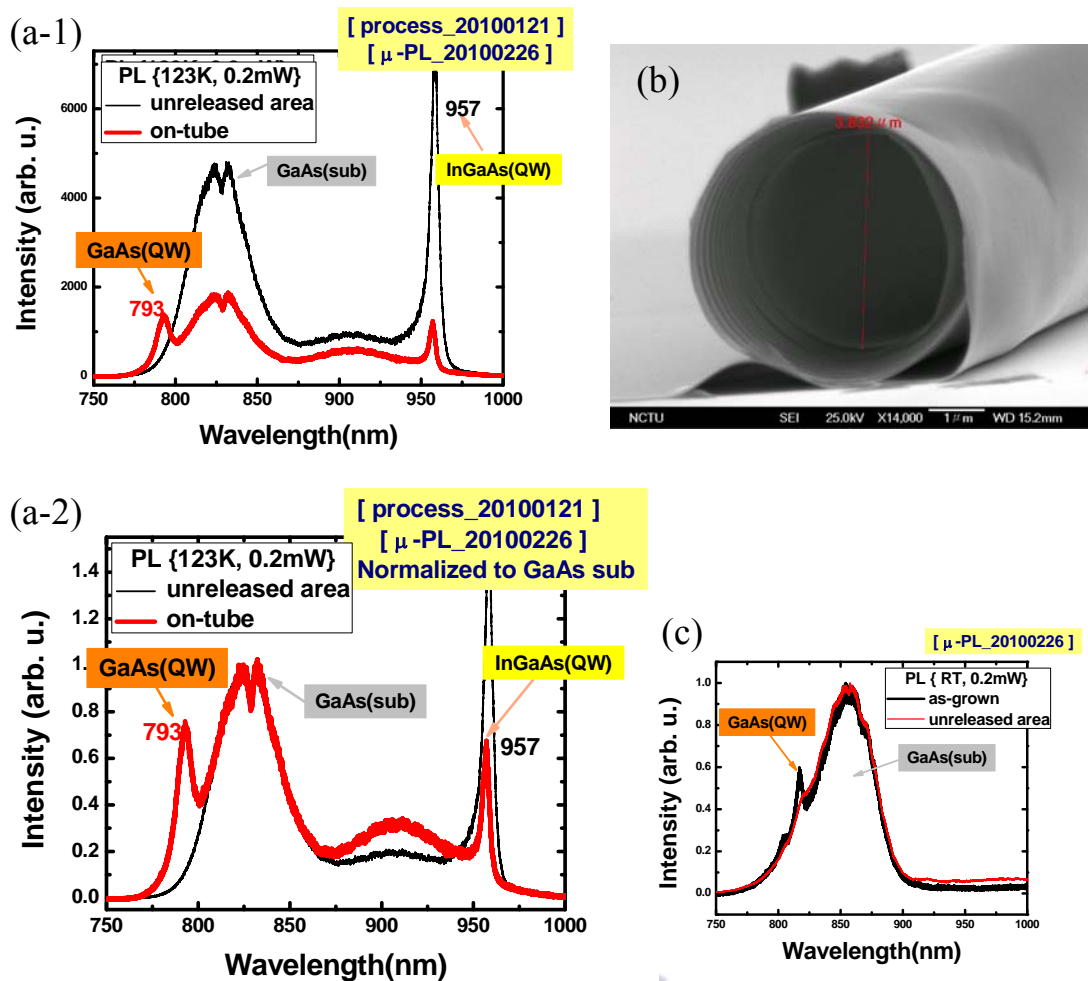


圖 5.3.2.3 14 圈量子井微米捲管低溫  $\mu$ -PL 量測

【樣品 Lm4915】【製程日期 2010/1/21】

(a-1) 14 圈微米捲管 PL 光譜 (a-2) 歸一化基板訊號後的 PL 光譜 (b) 微米捲管 SEM 影像 (c) 成長樣品與經製程後位應變鬆弛區的 PL 光譜

為驗證此推論的正當性，室溫量測完全未經過製程步驟的成長樣品 (As-grown) 與經過一連串捲管製程步驟的未應變鬆弛區域的 PL 頻譜，如圖 5.3.2.3(d)，放置半年後的成長樣品(黑線)，其量子井訊號與剛成長樣品的訊號(未展示)比較確實削減許多，經製程後的量子井訊號(紅線)更小到無法看見，所以我們的推論確實有一定的正當性。

同一時間，量測了 2009 年 9 月 28 日製作的 4 圈微米捲管，如圖 5.3.2.4(b-1)，並查閱當時所量測的 PL 頻譜(圖 5.3.2.4(a-1))，，不論薄膜應變鬆弛與否，皆能收集到很強的 GaAs 量子井訊號，清楚地看見此峰值的紅移情形，圖 5.3.2.4(a-2)對 GaAs 基板訊號歸一化後的 PL 頻譜中，捲管上量子井峰值的強度較未鬆弛區的量子井訊號至少強上二倍，因為捲管為 3D 結構，與平面結構比較下，受到雷射激發的面積較小，所以見不到四倍增強的量子井訊號，不過訊號確實為倍數增強。

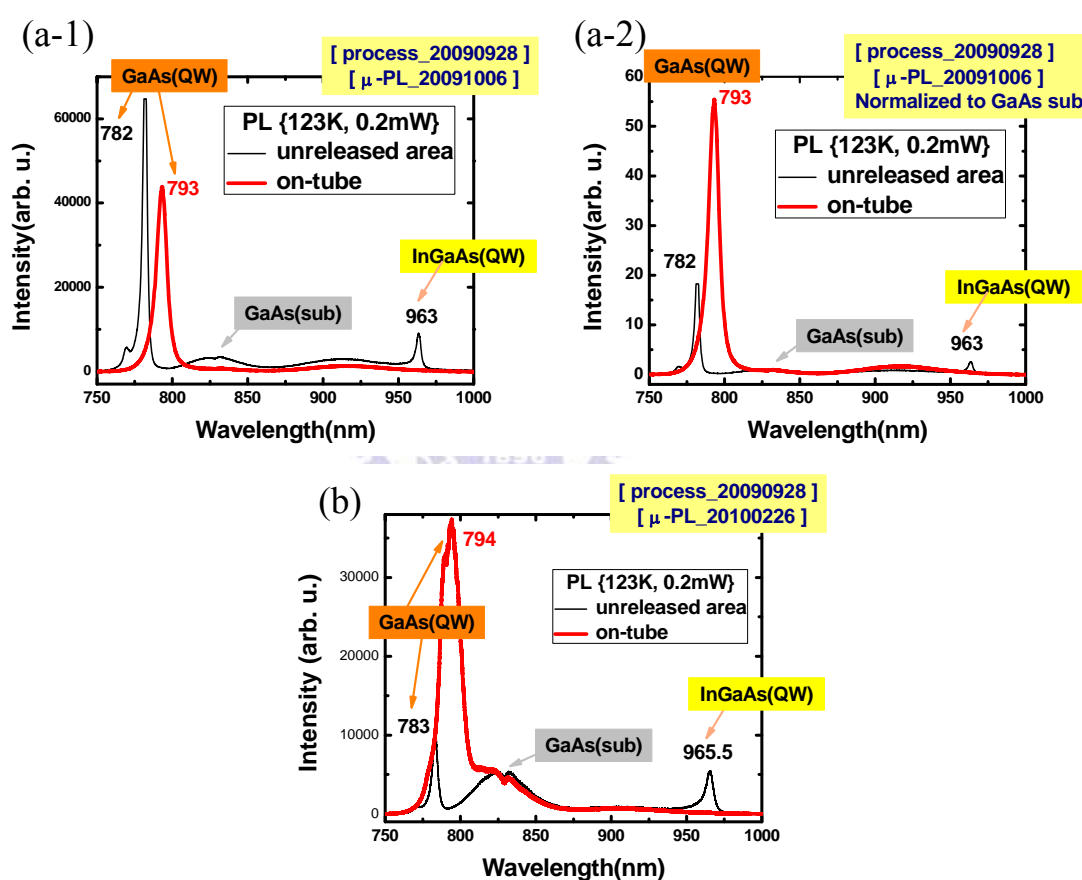


圖 5.3.2.4 4 圈量子井微米捲管之不同時間量測的 PL 頻譜

【樣品 Lm4915】【製程日期 2009/09/28】

(a-1)量測時間 2009/10/06 PL 光譜 (a-2)歸一化基板訊號後的 PL 光譜

(b)量測時間 2010/02/26 PL 光譜

相較之下，圖 5.3.2.4(b)半年後再量測同一根捲管，此捲管試片僅放置於大氣中。與 GaAs 基板的峰值相比，於未應變鬆弛區域的量子井訊號已大幅漸弱，不過捲管上的量子井訊號仍然很強大。因此，我們下一個小結論，樣品雖置於氮氣櫃中，卻仍敵不過自然氧化的命運，一旦暴露於選擇性蝕刻溶液，氧化層立即被移除，破壞了量子井原本的結構，導致量測到極差的光性。不過，當樣品製成層層緊貼的多層微米捲管後，雖長時間置於大氣中，其發光特性未有顯著的衰減傾向，如此，表示捲管結構大幅減少了樣品氧化的可能，完善地保護內層的重要結構。

整體來說，不管何時製作捲管或何時量測，由實驗數據，皆能發現多層微米捲管擁有增強量子井的效能，所以我們將能免去成長多層量子井磊晶所需的昂貴成本，轉而求之於微米捲管的製程，即能得到多層量子井結構，而且還能維持初成長樣品時的良好特性。



## 5.4 微米捲管元件之光電效應量測結果

本節使用樣品為 Lm4951 和 Rn813，雙層應變薄膜皆為 7nm  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ /14nm GaAs，成長於 SI-GaAs 基板，詳細磊晶結構圖參照圖 4.1.3 和 4.1.4，差別在於 Lm4951 成長薄膜時未參雜任何雜質，而 Rn813 於雙層應變薄膜參雜高濃度 n 型  $10^{19} \text{cm}^{-1}$  雜質，以增加微米捲管的導電性。

傳導微米捲管元件的尺寸設計如圖 5.4.1 的傳導微米捲管元件寬度皆為  $100\mu\text{m}$ ，懸空捲管的長度 L 有  $20\mu\text{m}$  和  $40\mu\text{m}$  二種長度，懸空捲管總周長 w 有  $25\mu\text{m}$  和  $50\mu\text{m}$  二種尺寸，也就是懸空捲管共捲了多少的長度，以決定懸空捲管的圈數，此樣品製成捲管捲管最內圈的直徑約為  $1.95\pm 0.11\mu\text{m}$ ，所以 w 為  $25\mu\text{m}$  大約 3 圈，w 為  $50\mu\text{m}$  則約 6 圈。不同尺寸的元件，其電阻率應該會有所不同，圖 5.4.1 捲管的長度 L 為  $20\mu\text{m}$  的光學顯微鏡影像，方框框起來處，為傳導懸空捲管元件的有效傳導作用面積。

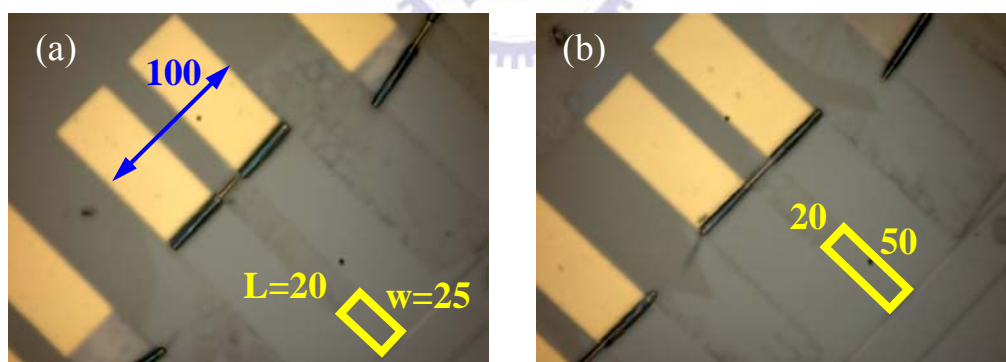


圖 5.4.1 傳導微米捲管元件的尺寸圖【樣品 Lm4951】（單位： $\mu\text{m}$ ）

傳導微米捲管元件寬皆為  $100\mu\text{m}$ ；L 為懸空捲管長度；w 為懸空捲管總周長

(a)有效傳導面積為  $L=20\mu\text{m}\times w=25\mu\text{m}$  (b)有效傳導面積為  $L=20\mu\text{m}\times w=50\mu\text{m}$

樣品 Lm4951 製作傳導半導體微米捲管元件的電性量測如圖 5.4.2 所示，圖 (a) 為長度  $L$  為  $20\mu\text{m}$  懸空捲管的 IV 圖與 RV 圖，不同圈數各量測二個元件，量測電壓範圍由  $0\text{V}$  到  $+10\text{V}$ ，圖(c)則為  $40\mu\text{m}$  懸空捲管的 IV 圖與 RV 圖。由 IV 圖能發現懸空捲管的圈數愈多，在相同電壓值下，電流值會愈大，這是因為圈數愈多，電流通過的截面積就愈大，所以電流愈易通過，電阻值會愈小。

最特別的是，IV 曲線並非線性關係，於第 5.2.3 節曾探討過，微米捲管為中空圓柱狀結構，此樣品一層管壁約  $21\text{nm}$  厚，存在許多界面狀態，而由 TEM 影像發現捲管層與層之間還存在一些氧化物，這些都導致微米捲管擁有極差的熱傳導性，我們利用不同雷射功率來量測拉曼光譜，局部加熱效應造成晶格熱膨脹程度不同，導致同一個峰值有明顯位移的情形。於此，我們推測也是熱造成非線性的 IV 曲線，當電壓愈增愈大時，加熱效應愈劇烈，增加元件本身的溫度，產生了大量的電子電洞對，這些被產生的熱電子的能量遠大於熱平衡值，造成元件的電流值大幅度被提升。

非線性的 IV 曲線無法直接得到元件的電阻，需先擬合 IV 曲線的方程式，對此方程式作微分，取倒數後作圖，即為電阻對電壓關係圖，圖(a)與(c)中的二條虛線對應不同圈數的捲管元件，發現電阻值隨電壓增加而減小。此外，我們嘗試利用線性方程式個別擬合小電壓( $0\text{V}\sim+1\text{V}$ ) 和大電壓( $+8\text{V}\sim+10\text{V}$ )範圍的電阻值，圖(a)和(c)所標示之電阻值為大電壓範圍的電阻值，圖(b)為圖(a)小電壓範圍的 IV 圖和電阻值標式，而圖(c)小範圍電壓的 IV 圖未展示出來。將不同尺寸的元件擬合所得的電阻值整理於表 5.4.1，並由下式計算得到對應的電阻率：

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{wt} \Rightarrow \rho = \frac{wt}{L} R$$

式中， $A$  為電流通過懸空捲管的截面積，成長的雙層薄膜總厚度  $t$  約為  $21\text{nm}$ ， $\rho$  為電阻率(Resistivity)，單位為  $\text{m}\cdot\Omega$ 。



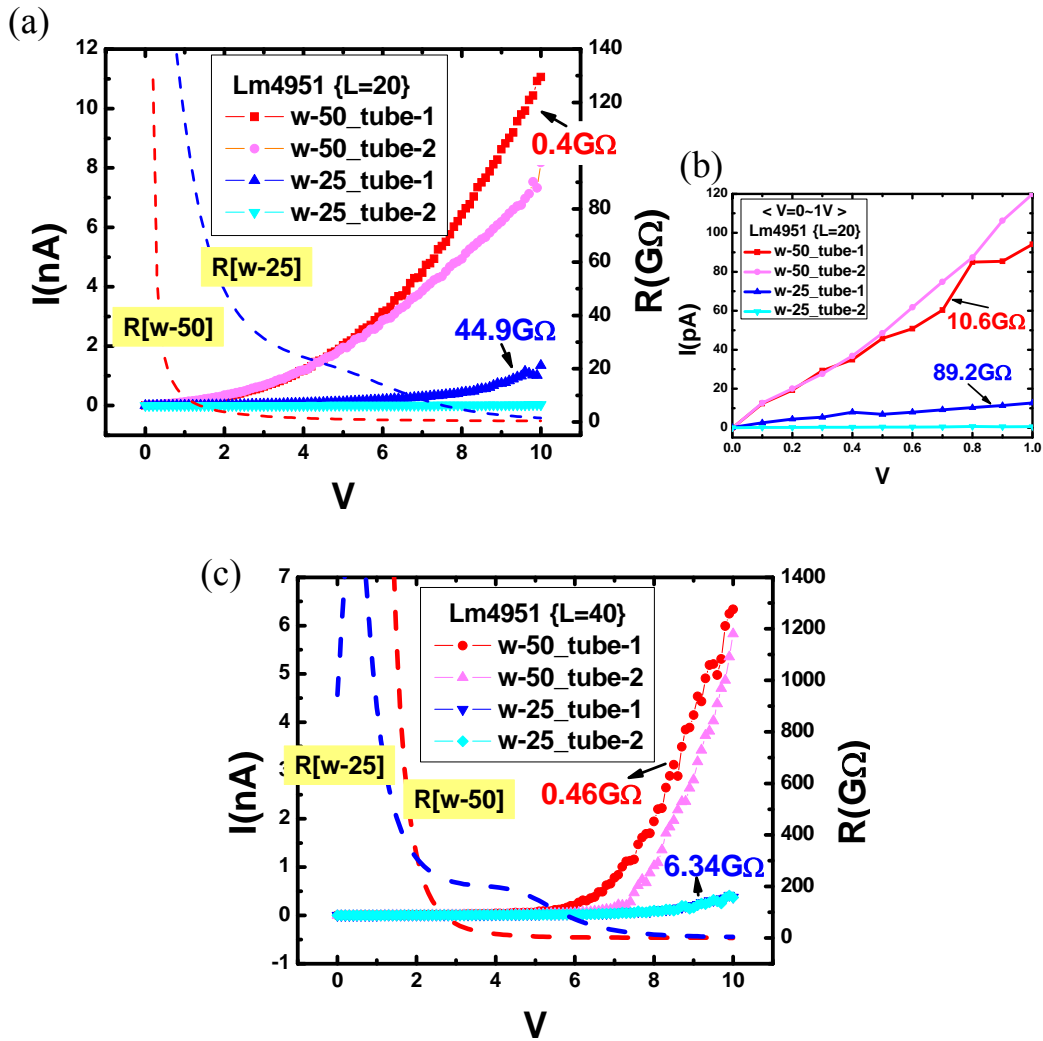


圖 5.4.2 不同尺寸傳導微米捲管元件的 IV 圖與 RV 圖【樣品 Lm4951】

- (a) 長度  $L$  為  $20\mu\text{m}$  的不同圈數懸空捲管 (b) 為(a) 0 到 1V 的 IV 曲線和電阻值  
(c) 長度  $L$  為  $40\mu\text{m}$  的不同圈數懸空捲管

表 5.4.1 不同尺寸傳導微米捲管元件 IV 圖分析

$L(\mu\text{m})$	$w(\mu\text{m})$	$t(\text{nm})$	R[小電壓] ( $\text{G}\Omega$ )	$\rho$ ( $\text{m-}\Omega$ )	R[大電壓] ( $\text{G}\Omega$ )	$\rho$ ( $\text{m-}\Omega$ )
20	25	21	89.2	2341.5	44.9	1178.6
20	50	21	10.6	556.5	0.4	21
40	25	21	282.4	10166.63	0.46	83.2
40	50	21	387.3	3706.5	6.34	12.1

表 5.4.1，當懸空捲管的截面積只增加 1 倍時，電阻率會減小很多，小電壓電阻率約減少了 4 倍，大電壓範圍的電阻更能減少了約 56 倍，推測這是由於懸空捲管極差的熱傳導性，而產生劇烈的熱電子效應之故。小範圍的電壓值，隨懸空捲管的長度  $L$  倍增，電阻率約倍增 3 倍，符合一般電阻的概念；不同的是，大範圍的電壓值，當懸空捲管的長度  $L$  倍增時，電阻率卻也隨之減少，這應該也是熱電子造成的效應。加大電壓時，當懸空捲管的長度愈長，愈多的長度能用來貢獻熱電子的產生，所以熱電子的效應越嚴重。

傳導微米捲管元件的材料為三五族半導體，三五族半導體大部分為直接能隙的材料，會吸收光能而產生光電流，圖 5.4.3(a)中，黑■為不照光量測的 IV 曲線；灰●為照光(顯微鏡燈光)量測的 IV 曲線，由圖可知，照光對半導體微米捲管元件會產生明顯的光電流效應，使電導率約提升了二倍。不過，捲管元件的兩個金屬墊之間是磊晶成長的 GaAs 緩衝層，成長過程無法避免腔體內部雜質少量的參雜，此外金屬墊間的 GaAs 也會吸收光能，貢獻部分的光電流，也就是不流經捲管元件通道的漏電流，漏電流能由製程方法作適當絕緣來排除，不過這將會增加元件製程的複雜度，所以我們嘗試去量測漏電流的大小，與流過懸空捲管元件的電流值作比較，若兩者的值相差大時，我們即可暫時忽略漏電流的存在。

我們量測的方法是，先量測完整元件分別在照光和不照光的 IV 曲線，然後利用第三組探針破壞中間懸空的捲管，打斷元件電流流經的通道，再次量測照光和不照光的 IV 曲線，此時量測的即為金屬墊之間的漏電流，重複使用此方法量測了多顆捲管元件皆有一致性的結果，圖 5.4.3(a)為其中一顆元件的量測數據。

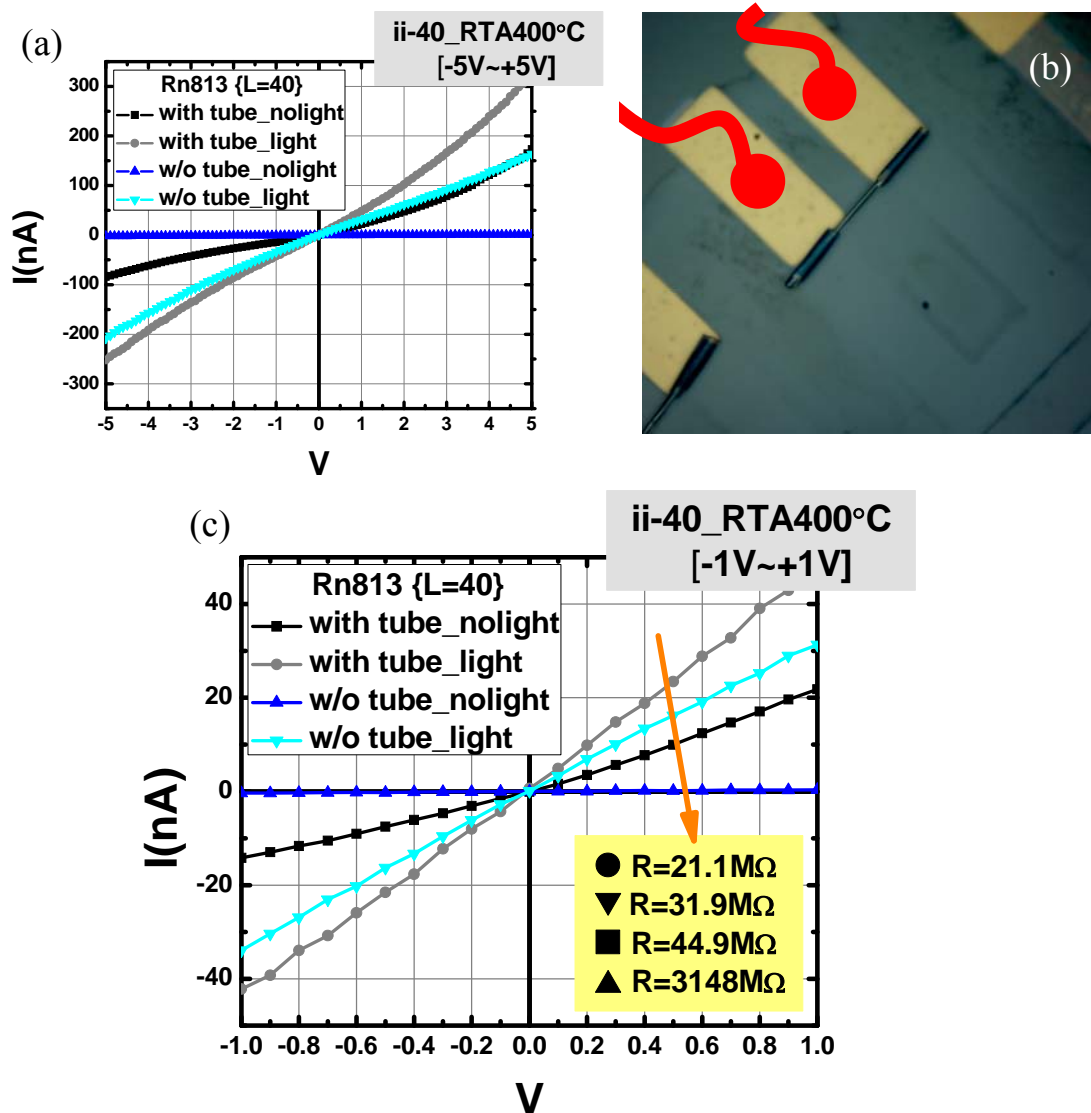


圖 5.4.3 傳導微米捲管元件之效果與光電流效應【樣品 Rn813】

(a)不照光、照光及懸空捲管存在與否之 IV 圖 (b)元件影像與量測示意圖

(c)電壓-1V~+1V 間的 IV 圖，及擬合得到的電阻值。(懸空長度 40 $\mu$ m)

表 5.4.2 傳導微米捲管元件之效果與光電流效應【樣品 Rn813】

有效傳導尺寸為  $L=40(\mu\text{m})$ ， $w=25(\mu\text{m})$ ， $t=21(\text{nm})$

符號	照光	懸空捲管	R (M $\Omega$ )	$\rho$ (m- $\Omega$ )
黑 ■	否	有	44.9	0.59
灰 ●	是	有	21.2	0.28
藍 ▲	否	無	3148	41.3
淺藍 ▼	是	無	31.9	0.42

首先，圖 5.4.3(a)為樣品 Rn813 的 IV 圖量測結果，此樣品的雙層薄膜參雜了高濃度 n 型  $10^{19} \text{ cm}^{-1}$  雜質，與圖 5.4.2(c)相較，確實有效地增加了微米捲管的導電性，比較表 5.4.1 和表 5.4.2 的電阻率能更清楚知道，於相同條件下量測有效傳導尺寸相同的元件，Lm4951 製作元件的電阻率為 10166.63 (m-Ω)，Rn813 製作元件的電阻率則為 0.59(m-Ω)，電阻率有效減小了五個數量級，因此重度參雜能大大幫助電子的傳導。

由圖 5.4.3(c)，當元件照光時，不論通道捲管存在與否，光電流皆會產生，將二個數據相減，即得到通道捲管流經的光電流。不過，因為顯微鏡的燈光同時照射數十個元件，所有照到光的 GaAs 緩衝層皆會產生光電流，導致照光時的漏電流很大，無法真正得到兩個金屬墊間漏電流的大小。當元件在不照光之下量測時，通道捲管存在的電流值於電壓+1V 時約為 20nA，電阻值約為 44.9MΩ，相較之下，破壞通道捲管後的電流值幾乎為零，電阻值高達 3148MΩ。所以，在不照光的情形下，我們大可忽略金屬墊間的漏電流大小。表 5.4.2 為系統化整理圖 5.4.3 中各情況下所擬合的電阻值和電阻率。

接續捲管元件對光的高敏感度，我們利用聚焦的雷射光照射在元件的不同位置，研究光能如何轉換成電能。使用拉曼光譜量測系統的聚焦雷射光，雷射功率為 2mW，100 倍顯微物鏡，此情況下雷射光點的直徑大約是 5μm，能夠局部對元件的任一處照光，將可量測到元件的電性隨照光位置不同而變化。需注意的是，雷射光不僅對元件本身局部照光，也應該有局部加熱的效應，所以量測到的 IV 曲線應該是包括了光電流與熱電流的效應，因而我們嘗試將雷射光打在捲管上、近捲管端與遠捲管端的金屬墊上，量測不同位置的電性，但是雷射光的局部加熱效果應該遠小於光電流的貢獻，所以暫時忽略熱造成的效應，著重於捲管元件的光電效應。

量測方式為使用二組探針 (圖 5.4.4)，下探針於金屬墊的中間部分(紅色大實圓●)，左端探針連接到電性量測儀器(6430)的正端，右邊則為接地端。將聚焦的

雷射光分別照光於左端捲管(■)、右端捲管(■)、左邊金屬墊上端(▲)和下端(★)與右邊金屬墊上端(▲)和下端(★)，左端量測的數據以黑色符號和連線表示，右端則以綠色表示，沒有照光以藍色符號(●)與連線，以下的圖表是方法皆是如此。半導體傳導微米捲管元件的光電效應的量測結果能歸納為二類，分別表示於圖 5.4.5 和圖 5.4.6 中。

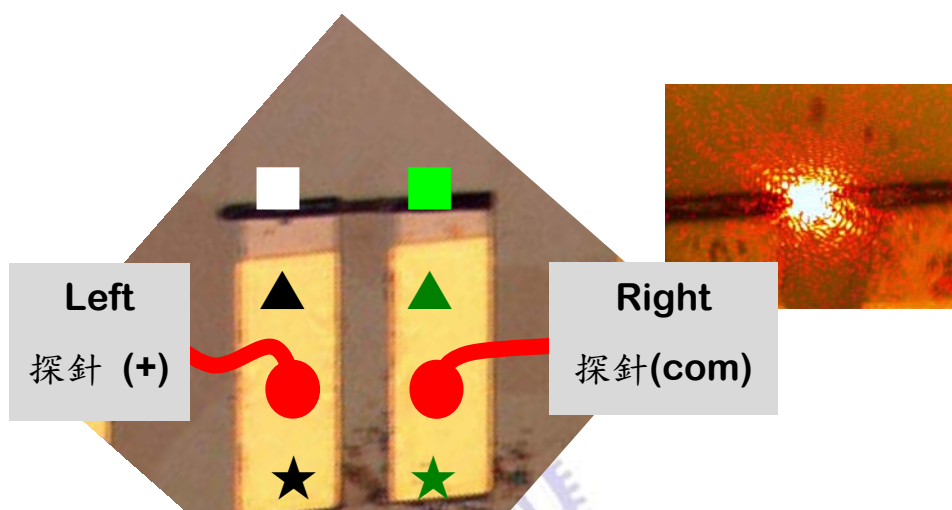


圖 5.4.4 光電效應量測示意圖及雷射光點相對於捲管的大小

有效傳導尺寸為  $L=20(\mu\text{m})$ ， $w=25(\mu\text{m})$ ， $t=21(\text{nm})$

圖 5.4.5 為使用雷射照射微米捲管元件所量測光電效應的結果之一，表 5.4.3 為其數據整理與分析，當不加雷射光(藍色線)時，IV 曲線左右對稱且通過原點，此時的開路電壓和閉路電流都趨於零。當雷射光照射於元件左邊(黑色線)時，不論於捲管或金屬墊上，量測的 IV 曲線往上移、偏離原點，其斜率和截距皆差不多，此時的開路電壓為負的，約負 100 多毫伏特，閉路電流為正的，值約正 10 奈安培附近。這是因為當元件的左端照光時，照光端產生許多過量的電子電洞對，相較於未照光端具有較多的載子，所以過量的載子會朝向未照光端擴散。又捲管材料參雜了高濃度( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ )的 n 型雜質，照光產生的過量載子(電子和電洞)濃度應該遠小於熱平衡時的電子濃度，注入未照光端的多數載子(電子)總濃度幾乎不變，但少數載子(電洞)的濃度也許能改變好幾個數量級，因此過量的載子以少數載子(電洞)的特性來擴散，所以量測到負的開路電壓值與正的閉路電流值。

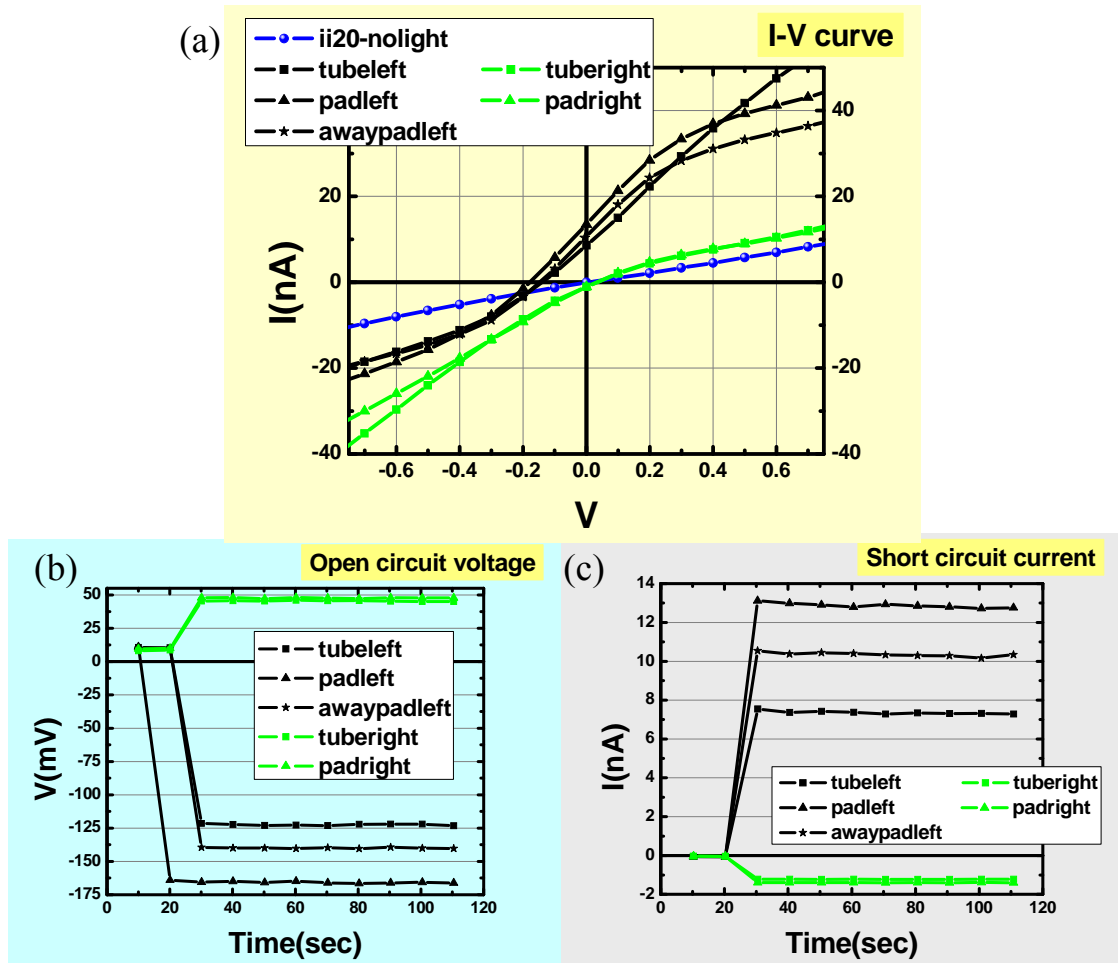


圖 5.4.5 傳導微米捲管元件之光電效應量測《1》【樣品 Rn813】

(a) IV 圖 (b)開路電壓 (c)閉路電流 (符號參照圖 5.5.1)

表 5.4.3 傳導微米捲管元件之光電效應量測《1》【樣品 Rn813】

雷射功率為 2mW，金屬墊接收的雷射功率為 2mW；捲管端點實際接收的雷射功率約為 1.2mW

	左端			右端		
	開路電壓 (mV)	閉路電流 (nA)	效率(%)	開路電壓 (mV)	閉路電流 (nA)	效率(%)
捲管	-122	7.3	7.4E-5	+46	-1.2	4.6E-6
金屬墊 上端	-166	12.8	1.1E-4	+48	-1.4	3.4E-6
金屬墊 下端	-140	10	7E-5	---	---	---

與完全不照光的 IV 曲線比較，當照光於元件右邊(綠色線)時，量測到的 IV 曲線往下偏移、不通過原點，不論照光於捲管或金屬墊上，其斜率和截距幾乎重疊，此時的開路電壓為正的，約為+50 毫伏特，閉路電流為負的，約為-1 奈安培。同樣是光伏特效應造成的，當元件右端照剛時，右端將產生過量的電子電洞對，載子的移動方向為往電性量測的正端，所以量測到的開路電壓為正值與閉路電流為負值。

於表 5.4.3 分別計算了照光於每個位置的光電轉換效率表現，雷射功率為 2mW，雷射光點直徑約 5 $\mu\text{m}$ ，金屬墊接收了全部的雷射功率為 2mW；而微米捲管端點的直徑大約是 3 $\mu\text{m}$ ，必須計算捲管端點實際接收的雷射功率，大約為 1.2mW，必須以此雷射功率來計算效率。發現照光於元件左端的效率高於右端一個數量級，這是因為捲管元件本身的不對稱所造成的，畢竟影響雙層薄膜應變鬆弛的因素極度複雜，難以全盤皆完善的控制，推測這也是造成微米捲管第二類光電效應的原因，如圖 5.4.6。

圖 5.4.6 為捲管元件的光電效應量測結果之二，表 5.4.4 為圖 5.4.6 的數據整理與分析，當不用雷射光照光(藍色線)時，IV 曲線與圖 5.4.5 一樣是左右對稱且通過原點，此時的開路電壓和閉路電流都趨於零。當雷射光照射於元件左邊或右邊時，IV 曲線皆往下偏移，開路電壓皆為正的，閉路電流皆為負的，不過，照光於左邊和右邊的 IV 曲線還是各自擁有類似的趨勢，能從圖中清楚看見，雷射局部照光於同一邊的 IV 曲線幾乎能互相重合。

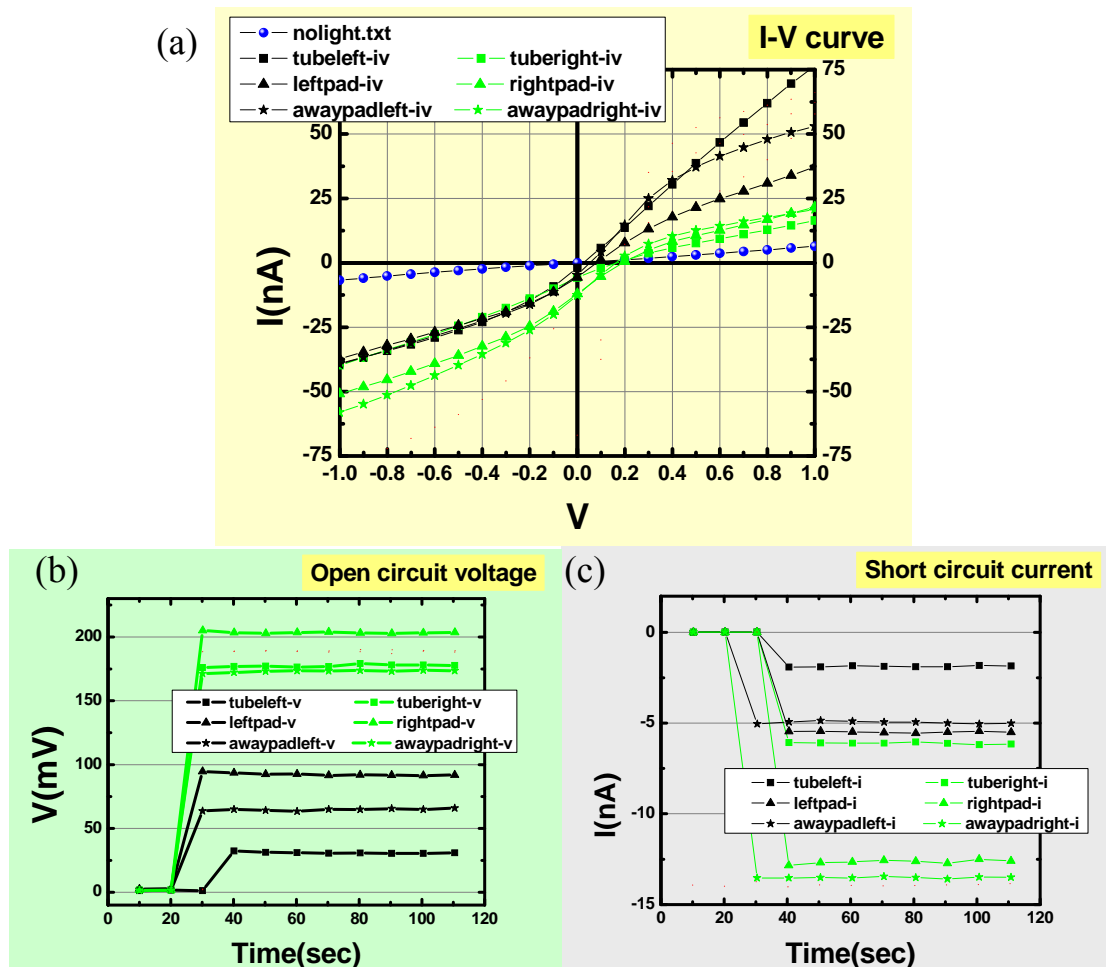


圖 5.4.6 傳導微米捲管元件之光電效應量測《2》【樣品 Rn813】

(a) IV 圖 (b)開路電壓 (c)閉路電流 (符號參照圖 5.4.4)

表 5.4.4 傳導微米捲管元件之光電效應量測《2》【樣品 Rn813】

雷射功率為 2mW，金屬墊接收的雷射功率為 2mW；捲管端點實際接收的雷射功率約為 1.2mW

	左端			右端		
	開路電壓 (mV)	閉路電流 (nA)	效率(%)	開路電壓 (mV)	閉路電流 (nA)	效率(%)
捲管	+31	-1.9	4.9E-6	+178	-6.1	9E-5
金屬墊 上端	+92	-5.5	2.5E-5	+203	-12.6	1.3E-4
金屬墊 下端	+65	-5	1.6E-5	+173	-13.5	1.2E-4



由表 5.4.4 所截取的數據能更明顯地看到局部照光於左端右端的差別，以開路電壓值來說，照光於元件左端明顯小於照光於右端，閉路電流的絕對值也是左端小於右端，這類元件因為結構本身的不對稱或是其他因素，所以量測光電效應時產生了原生的電壓或電流，抵銷了因局部照光所實際貢獻的光電流。

圖 5.4.7 為破壞捲管通道後元件的電性量測，同樣將雷射光照射於元件左邊和右邊上，當通道捲管不存在時，照光於特定一側時，其 IV 曲線的偏移和趨勢就沒有了一致性，再次確認了微米捲管確實是造成光電效應現象的主角。

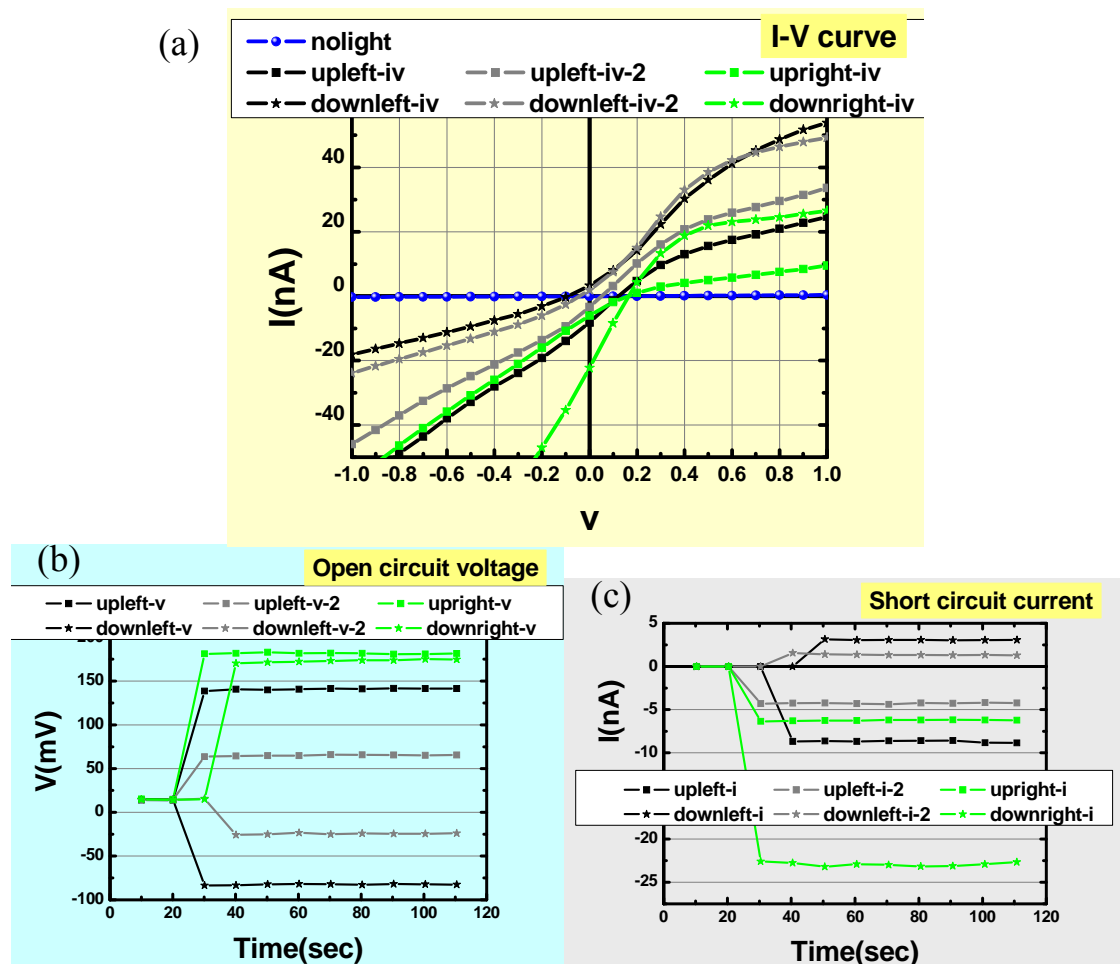


圖 5.4.7 傳導微米捲管元件之光電效應量測《無捲管通道》【樣品 Rn813】

(a) IV 圖 (b)開路電壓 (c)閉路電流 (符號參照圖 5.4.4)

## 5.5 熱電優值(ZT 值)之分析結果

我們持續更深入研究微米捲管元件的特殊效應，善用捲管的重大特色---低熱傳導性，因為中空的捲管薄膜厚度只有 21nm，奈米結構的材料具有許多的界面狀態，而且層層管壁間，於應變鬆弛的蝕刻步驟時，捲進了一些氧化物，這些都能顯著地降低熱傳導係數，因此微米捲管元件將是一個非常好的熱電材料，我們著手去量測微米捲管的熱電效應。

我們曾嘗試利用聚焦的雷射光，對微米捲管元件作局部加熱，不過礙於雷射光加熱捲管兩端的溫度差難以量測，又無法有效排除光電流的貢獻，所以轉而利用第三組探針對某一端的金屬墊加熱，並於探針上外接熱偶器來量測加熱端的溫度(75°C)，因為儀器的限制，所以假設另一金屬墊端的溫度為室溫 25°C，不過實際上的溫度應該是大於室溫，我們只採用最保守的估計。

量測方式為使用三組探針，其中的二組是量測電性之用，另一組是局部加熱探針，電性量測置於左端金屬墊的探針連接到電性量測儀器(6430)的正端，右邊則為接地端。將 75°C 加熱探針分別接觸左右二邊的金屬墊上，利用金屬將熱傳導到懸空捲管的一端，在不外加電流源的情況下，量測的開路電壓即為因捲管兩端溫度差造成的電壓，與不加熱的開路電壓值的相差即為 Seebeck 電壓，除以捲管兩端的溫度差即得到 Seebeck coefficient，習慣使用的單位是( $\mu V / K$ )。

若要進一步計算出捲管元件的 ZT 值，必須要知道捲管的熱導率  $\kappa$  ( $W / mK$ )，不過，關於微米捲管的熱導率，需要更多費時費力的製程，恰好搜尋到文獻中有與微米捲管相似的結構，其利用聲子輻射熱傳模式分析 GaAs/AlAs 超晶格薄膜的熱傳導行為[27]，模擬系統的示意圖如圖 5.5.1(a)，為一個雙層的同心圓結構，此結構非常類似一層微米捲管的結構，所以藉用此模擬的結果，圖 5.5.1(b)為模擬的結果，GaAs/AlAs 超晶格薄膜的厚度與曲率對熱傳導率的關係，當薄膜的厚度愈薄，熱導率  $\kappa$  愈小，對於厚壁管而言，其曲率半徑愈大，熱導率

愈大；對超薄管而言，其曲率半徑變的較不重要，熱導率主要與管壁厚度有關。我們的微米捲管管壁薄膜厚度約為 21nm，由圖中能找到此薄膜厚度(箭號標示處)，其對應的熱導率為 3W/mK，雖然組成的材料略有不同，不過對於奈米結構的材料，尺寸應該才是關鍵因素，於是我們大膽地藉用此文獻作為捲管元件的熱導率，來計算 ZT 值。

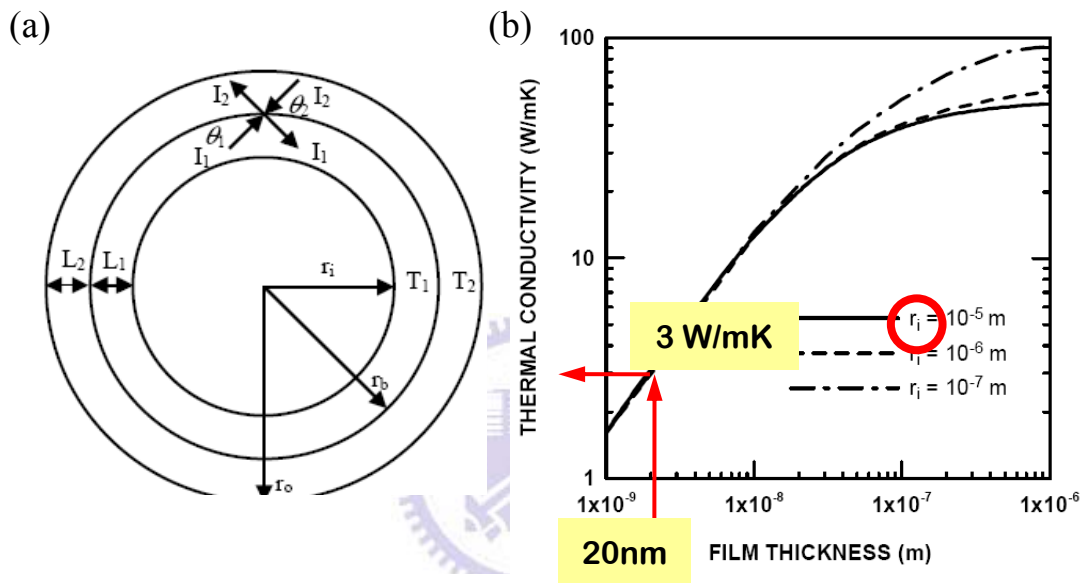


圖 5.5.1 (a)模擬系統示意圖

(b)GaAs/AlAs 超晶格的厚度與曲率對熱傳導率的關係[27]

圖 5.5.2 和圖 5.5.3 的傳導微米捲管元件，利用探針局部加熱的方式，來量測熱電效應，圖中沒有加熱的量測數據以黑色、灰色符號(■)與線條表示，加熱於左端金屬墊以紅色、粉紅色符號(●)與線條表示，加熱於右端金屬墊以藍色、粉藍色符號(▲)與線條表示。

圖 5.5.2 中為傳導微米捲管元件使用探針加熱之開路電壓與 IV 曲線的量測結果，先看圖(b)，能發現 IV 曲線於正負偏壓並不對稱，於較大的正偏壓時，電流隨電壓增加而劇增，存在了二個不同的斜率，原因是元件的金屬接觸應該不是很好的歐姆接觸，所以導致低電壓時的電阻非常大，但元件實際的電阻值應該大過

於此，因此我們分別擬合小電壓和大電壓的電阻，以用於之後捲管功率因素的計算。

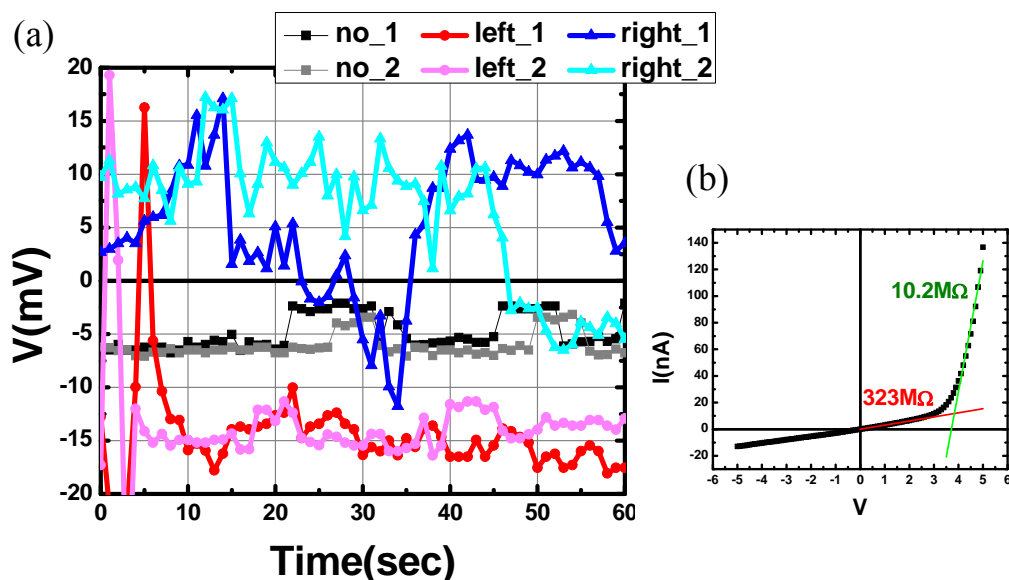


圖 5.5.2 傳導微米捲管元件探針加熱之熱電效應【樣品 Rn813】

(a)開路電壓 (b)IV 曲線，分別擬合小電壓與大電壓範圍的電阻值

表 5.5.1 傳導微米捲管元件探針加熱之熱電效應【樣品 Rn813】

左側表格為代入小電壓的電導率  $12(\text{cm}\cdot\Omega)^{-1}$  而計算數據，右側表格則是代入大電壓的電導率  $373(\text{cm}\cdot\Omega)^{-1}$ ；有效傳導尺寸為  $L=20(\mu\text{m})$ ， $w=25(\mu\text{m})$ ， $t=21(\text{nm})$

加熱端	電壓(mV)	Seebeck coefficient ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	功率因數 ( $10^{-4}\text{W}/\text{mK}^2$ )		ZT 值	
右金屬墊	+10	320	1.23	38.2	1.3E-2	0.41
無	-6					
左金屬墊	-15	180	0.39	12.1	4.2E-3	0.13

當元件沒有局部加熱時，開路電壓約為-6mV，當加熱於左端金屬墊時，開路電壓約為-15mV，當加熱於右端金屬墊時，開路電壓變成正值，約為+10mV，這是因為加熱端的熱電子比冷端的電子擁有較多的熱能，於是產生一個淨熱電流往冷端，所以會造成量測到開路電壓的改變。不過，當穩定狀態達到時，將沒有電子流動，所以開路電壓值將回到加熱之前的電壓值，我們於其他顆捲管元件有看見此現象。我們反復量測同一顆元件，可獲得一致性結果，顯現此數據的可信度，確實發現了微米捲管的熱電效應。

先量測微米捲管的 IV 曲線圖，分別針對小電壓與大電壓範圍，各自擬合電流電壓的趨勢，獲得小電壓範圍的電導率為  $12(\text{cm}\cdot\Omega)^{-1}$ ，而大電壓範圍的電導率  $373(\text{cm}\cdot\Omega)^{-1}$ ；接著，利用第三組探針加熱微米捲管元件的一端，由熱偶器的讀值保守估計捲管兩端的溫度差為 50 度，並量測和比較局部加熱與否的開路電壓差值，即能計算出 Seebeck 係數，結合 Seebeck 係數與電導率能計算出元件的功率因數；文獻中找出類似材料和結構的熱導率為 3W/mK，計算後得到微米捲管的 ZT 值，也就是用來判斷熱電效率的參數。此捲管元件同樣是左右不甚對稱，右端的熱電效率較左端高約三倍，最好的 ZT 值為 0.41，參照表 5.5.1。

圖 5.5.3 為更加詳細量測探針加熱的捲管元件之熱電效應，包含了未加熱與局部加熱的 IV 圖、開路電壓與閉路電流。使用探針加熱能單純量測捲管的熱電效應，發現加熱與否的 IV 圖幾乎重合(圖(b)和(c))，不同於使用雷射照光量測光電效應的 IV 圖有那麼大的變化，所以光電流應該是造成 IV 圖偏移原點的主要效應。圖(d)，局部加熱於金屬墊的開路電壓變化趨勢同前，當加熱於左端金屬墊時，開路電壓約為負值，當加熱於右端金屬墊時，開路電壓變成正值，數據整理於表 5.5.2。圖(e)為量測的閉路電流值，當加熱於左端金屬墊時，閉路電流約為正值，當加熱於右端金屬墊時，閉路電流為負值，這些量測數據皆與使用雷射加熱的數具有一致性的結果。此元件的相關熱電參數歸納於表 5.5.2，其中最好

的 ZT 值為 0.38。

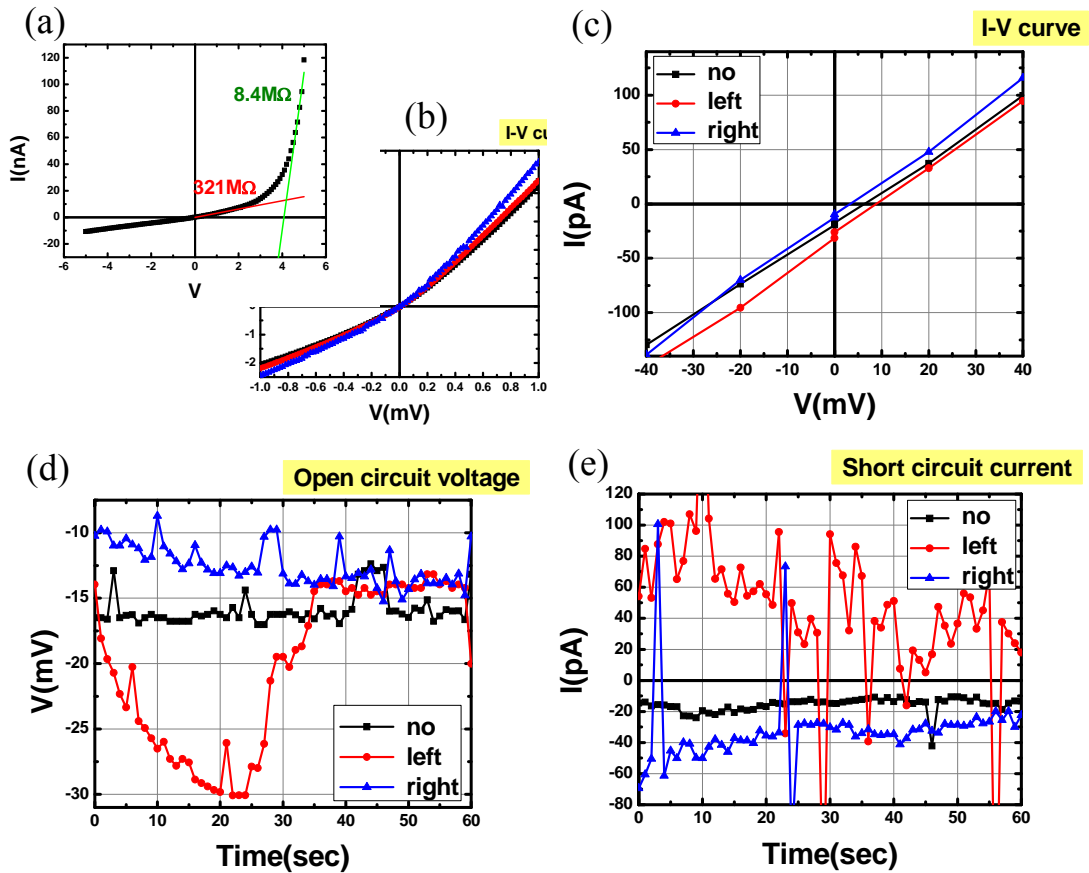


圖 5.5.3 傳導微米捲管元件探針加熱之熱電效應 II 【樣品 Rn813】

(a)、(b)和(c)為 IV 曲線 (d)開路電壓 (e)閉路電流

表 5.5.2 傳導微米捲管元件探針加熱之熱電效應 II 【樣品 Rn813】

左側表格為代入小電壓的電導率  $12(\text{cm} \cdot \Omega)^{-1}$  而計算數據，右側表格則是代入大電壓的電導率  $453(\text{cm} \cdot \Omega)^{-1}$ ；有效傳導尺寸為  $L=20(\mu\text{m})$ ， $w=25(\mu\text{m})$ ， $t=21(\text{nm})$

加熱端	電壓(mV)	Seebeck coefficient ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	功率因數 ( $10^{-4} \text{W}/\text{mK}^2$ )		ZT 值	
右金屬墊	-10	120	0.17	6.53	1.8E-3	0.07
無	-16	280	0.94	35.52	0.01	0.38
左金屬墊	-30					

室溫下，奈米碳管(直徑約為 10nm、長度約 4.2 $\mu$ m)的 ZT 值數量級約為  $10^{-4}$  (圖 5.5.4(a)) [31]，奈米矽線(直徑約為 52nm)的 ZT 值則約為 0.6 (圖 5.5.4(b)) [32]，至於微米捲管在粗略的量測與保守估計，得到的微米捲管 ZT 值已經可達 0.41，其熱電效率遠大於奈米碳管，與奈米矽線的熱電效率也不相上下，這都歸因於微米捲管的熱導率遠遠低於其它奈米材料的結構，足以稱為夢幻的熱電材料，這給予我們莫大的希望與鼓舞。

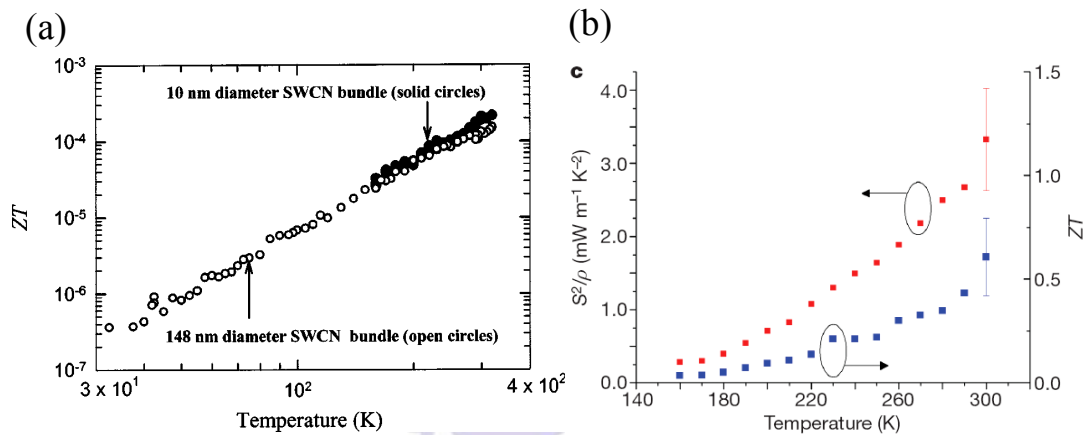


圖 5.5.4 (a)奈米碳管 ZT 值對溫度的關係 [31]

(b)奈米矽線 ZT 值對溫度的關係 [32]

## 5.6 微米捲管應用於簡易 TEM 超薄樣品之製作

穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM) 近年來被廣泛應用於材料科學、生物學和半導體等研究，其解析度為 0.1~0.2 nm，能非常清晰地看見半導體奈米晶體中的原子排列影像。

一束準直的電子束被高壓加速通過樣品，被聚焦在偵測板上，其最大解析度的極限由被加速電子的波長決定，不過 TEM 主要的限制在於電子束須穿透樣品，因此樣品的密度、厚度等都會影響到影像的品質，所以製備超薄樣品(通常為 50~100 nm)是極重要又困難的工作。幸運的，我們發現了二種新的簡易超薄樣品製作技術，也就是利用微米捲管的製程技術。

第一種是利用微米捲管形成後突出基板部分，如圖 5.6.1(a)，突出基板之捲管，其管壁厚度由樣品磊晶成長的雙層薄膜厚度決定，若使用分子束磊晶技術，能精確地控制成長一層原子層的薄膜，故我們能觀看到捲管突出基板，僅僅二層原子層薄膜的 TEM 影像，這是其他目前常用的 TEM 樣品剪薄方法所遠遠不能及的。

圖 5.6.1 即是利用突出基板的微米捲管，實際拍攝的 TEM 影像。使用樣品為 Lm4848，薄膜總厚度為 30nm，直徑約 2.35 $\mu$ m，捲圈數大約 2 圈，見圖 5.6.1(b)。圖 5.6.1(b)、(c)和(d)單一圈微米捲管的 TEM 影像，看見許多平行捲管軸的彎曲條紋，推測這是因為軸向晶格的不均勻應變鬆弛後所造成的，圖 5.6.1(d)為圖(c)上端方框部份的彎曲條紋放大圖。此外，於圖 5.6.1(c)的微米捲管底端(畫圈處)，透光度低且影像模糊，那是存在非結晶體的氧化物所造成的，氧化物的位置應該在 2 圈薄膜之間，形成的時機推測為 HF 選擇性蝕刻 AlAs 的過程，也就是微米捲管形成的時刻，非結晶體的氧化物應該是蝕刻產物。



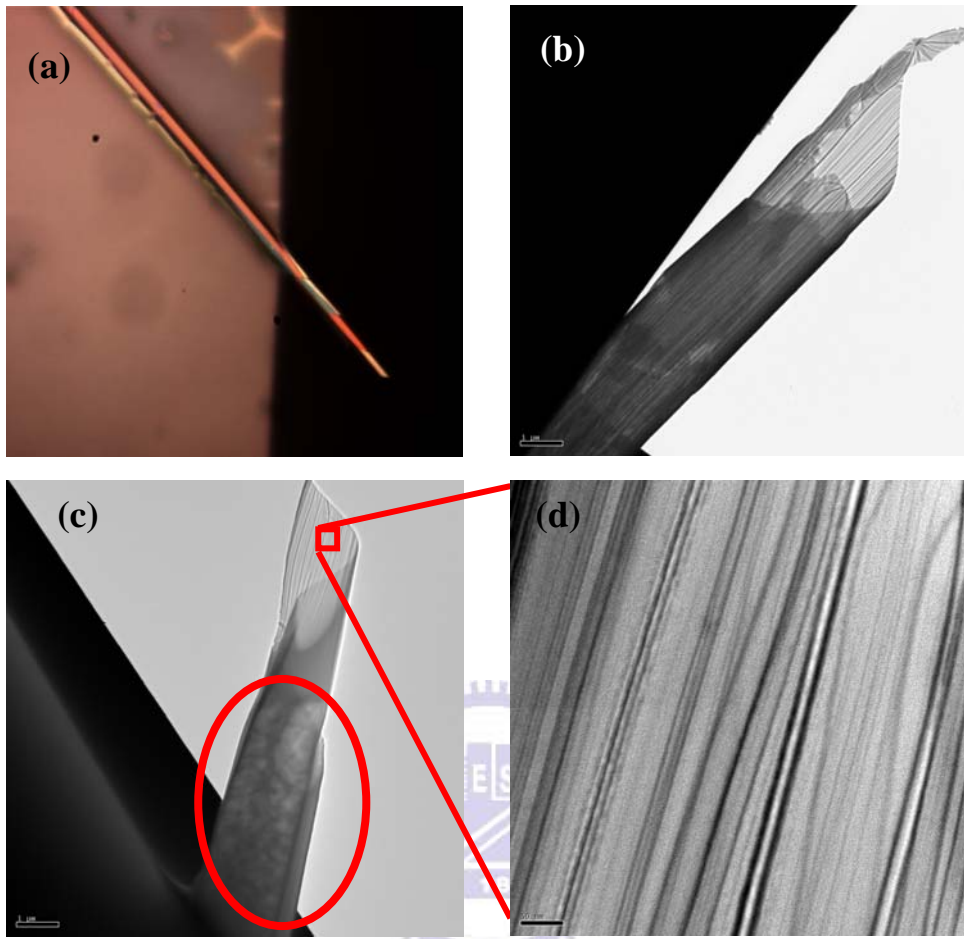


圖 5.6.1 微米捲管穿透式電子顯微鏡(TEM)圖 【樣品 Lm4848】

(a)是光學顯微鏡影像 (b)、(c)和(d)是 TEM 影像

第二種是利用微米捲管形成後，再次反向攤開，而得到與基板分離之完整的雙層應變薄膜，只需要將此雙層應變薄膜轉移至 TEM 銅環上，即可得到此材料最真實的 TEM 影像，微米捲管雙層應變薄膜之翻轉過程如圖 5.6.2，此過程應該是在選擇性蝕刻後使用去離子水沖洗之階段，由蝕刻時的表面活性劑添加量和 mesa 圖案的尺寸，決定微米捲管是否翻轉與再次攤開。推測成因是捲管之層層管壁並非緊密貼合，去離子水沖洗時，使殘留之表面活性劑形成許多微小氣泡，且沖洗造成管壁縫隙內外存在壓力差，使得氣泡大量湧入管壁縫隙內，累積於捲管中段部分，造成中段管壁薄膜破裂(如圖 5.6.2(c))，此外，氣泡仍不斷地湧入管壁，形成捲管反向攤開之推動力，圖 5.6.2(d)為部分反向攤開之微米捲管，圖 5.6.2(e)和(f)為薄膜完全轉置、攤開後的影像，使得原本成長於下方的 InGaAs 薄膜被反轉到最上面，原於上方的 GaAs 薄膜則被反轉到下方，雙層應變薄膜的結構被上下轉置，而且雙層應變薄膜由基板上完整移除，利於更多的量測用途。圖 5.6.2(a)和(b)是恰形成微米捲管之光學顯微鏡和 SEM 影像。

以上二種利用微米捲管的製程技術，所提出的簡易 TEM 超薄樣品製作方法，不僅助於學者研究更小尺度的單晶半導體微米捲管特性，更能延伸至其他材料的 TEM 超薄樣品之製作，例如：多晶系和非晶系半導體、有機物、氧化物等材料，因為捲管樣品結構中，最少只要有一層為單晶的薄膜，即可順利捲起。[28]

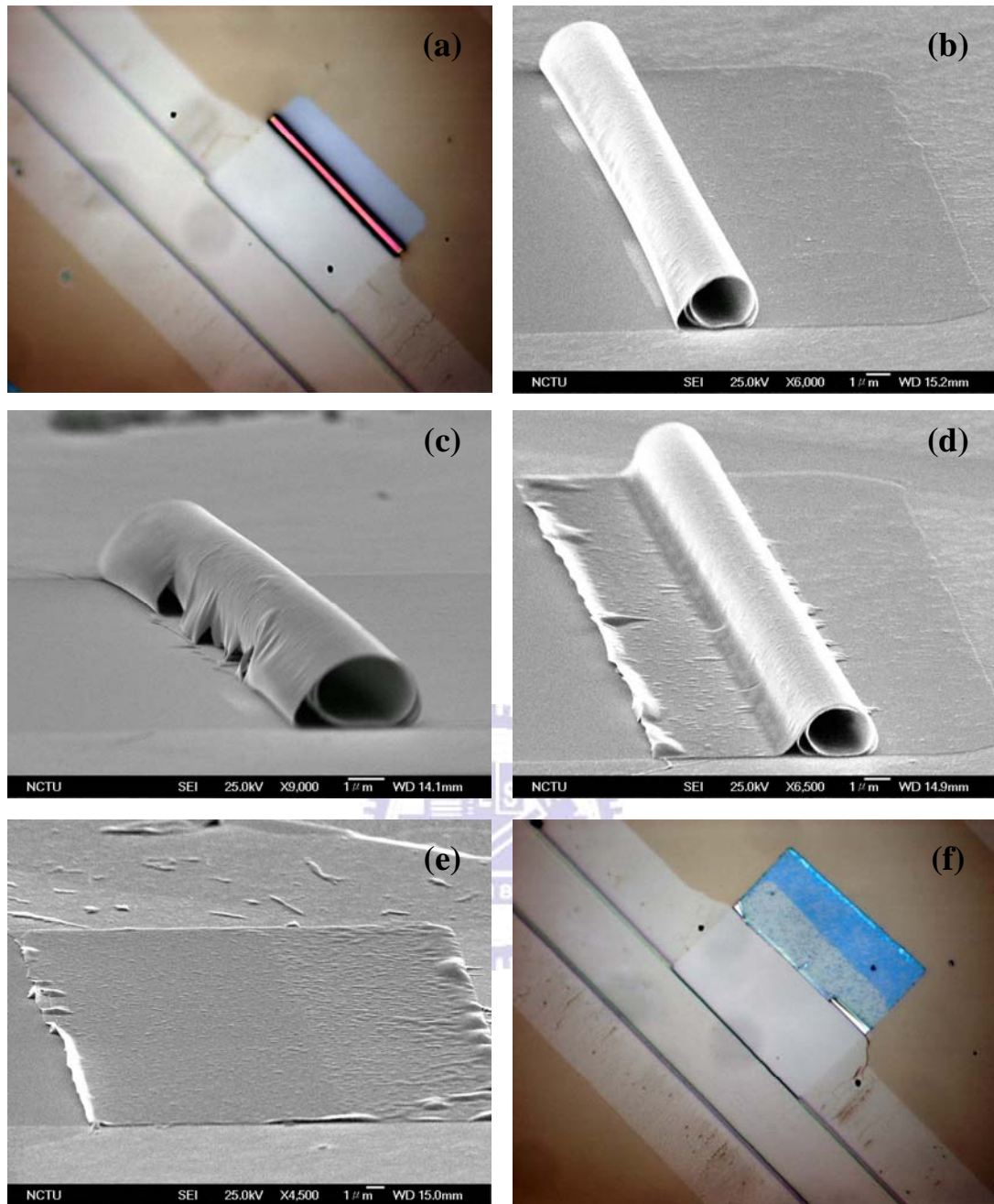


圖 5.6.2 微米捲管雙層應變薄膜之翻轉過程圖【樣品 Lm4951】

(a)和(f)為捲管薄膜翻轉前後之光學顯微鏡影像。

(b)、(c)、(d)和(e)為捲管薄膜翻轉流程分解之 SEM 影像。(此處為  $50\mu\text{m}^2$  正方形 mesa 圖案，影像來源非同一根捲管，為同一樣品之鄰近捲管)

## 第六章 結論與建議

我們能完善地控制半導體微米捲管的製程步驟，製作出層層緊貼、口徑渾圓和表面平整的多層微米捲管，由眾多實驗數據中，整理出應變薄膜厚度與微米捲管直徑的關係，適用於我們的成長樣品與製程條件。利用拉曼光譜分析應變鬆弛前後的聲子峰值位移，計算出捲管內殘留應變對深度分佈圖，與現有的理論預測一致，並能得知應變鬆弛後，捲管內量子井受到的是拉張應變，由 PL 頻譜的量子井位移量，推測是輕電洞決定鬆弛後量子井的發光波長，並發現多層量子井微米捲管能增強數倍的量子井發光特性，且能保護樣品結構，更發現捲管將會是一種新興的簡易製作 TEM 樣品的方法。

成功製作出有效的傳導性微米捲管元件，於雙層應變薄膜參雜高濃度的雜質時，提升了至少五倍以上的導電率，又微米捲管對於光非常敏感，只要有些許的光線存在，都會使光電流大大的提升。使用聚焦的雷射光，於微米捲管元件一端局部照光，發現了類似太陽能電池的光伏特效應，將光能轉換成電能，最高的光電轉換效率為  $1.1E-4\%$ ，仍具有很大的改善空間。

此外，微米捲管具有極差的導熱性，因而是一種極具潛力的熱電材料，我們利用加熱探針對元件作局部加熱，使捲管兩端有溫度差而產生熱電效應，在使用最低成本的量測系統下，粗略地、保守估計了懸空捲管的熱電效率，最好的 ZT 值為 0.41，實際上應該遠大於這個值。捲管元件的熱電效率遠大於奈米碳管 (Carbon nanotube)，甚至與已發展好幾年的矽 (Si) 奈米線相比有過之而無不及。

未來我們期望開發一套更精緻的元件製程與較簡易的量測方式，結合參雜適當雜質濃度的量子井結構，以增加捲管元件的導電率，甚至並聯多組 n 型與 p 型捲管，想必將可大幅提升微米捲管的熱電轉換效率，以實際應用於微區域的致冷器，對目前最急迫的環境保護議題貢獻一分心力。

## 參考文獻

- [1] V.Ya. Prinz et al., “Free-standing and overgrown InGaAs-GaAs nanotubes nanohelices and their arrays”, Physica E 6 828-831, 2000.
- [2] Xiuling Li, “Strain induced semiconductor nanotubes- from formation process to device applications”, J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 2008.
- [3] V. A. Seleznev et al., “Generation and registration of disturbances in a gas flow. 1. Formation of arrays of tubular microheaters and microsensors”, Journal of Applied Mechanics and Technical Physics, Vol. 50, No. 2, pp. 291–296, 2009.
- [4] C. Giordano et al., “Nanocrystals cylindrical microcavities exploiting thin-walled InGaAs GaAs microtubes”, Microelectronic Engineering 84 1408 – 1411, 2007.
- [5] Alexander V. Prinz, Victor Ya. Prinz, “Application of semiconductor micro- and nanotubes in biology”, Surface Science 532 – 535 911 – 915, 2003.
- [6] Gaoshan Huang et al., “Rolled-up transparent microtubes as two-dimensionally confined culture scaffolds of individual yeast cells”, The Royal Society of Chemistry Lab Chip, 9, 263–268, 2009.
- [7] Feng Li and Zetian Mi, “Optically pumped rolled-up InGaAs-GaAs quantum dot microtube lasers”, OPTICS EXPRESS Vol. 17, No. 22, 2009.
- [8] V. Ya. Prinz, “Quantum and Surface Properties of Free Films and Nanoshells of Molecular and Atomic Thicknesses”, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, Vol. 2 No. 1, 2008.
- [9] Pablo O. Vaccaro et al., “Strain-driven self-positioning of micromachined structures”, Applied physics letters volume 78, number 19 , 2001.
- [10] Ch Deneke et al., “Diameter scalability of rolled-up InGaAs-GaAs nanotubes”, Semicond. Sci. Technol. 17 1278–1281,2002.
- [11] Marius Grundmann, “Nanoscroll formation from strained layer heterostructures”, Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 12, 2003.
- [12] G. P. Nikishkov, “Curvature estimation for multilayer hinged structures with initial strains”, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 8, 2003.
- [13] <http://wenku.baidu.com/view/7804990ef12d2af90242e6ff.html>
- [14] Ashcroft, Neil W. and Mermin N. David, Solid state physics, BROOKS/COLE, 1976
- [15] 熱電材料應用簡介  
<http://china-heatpipe.net/heatpipe04/2008-3-4/834558905.htm>
- [16] Eli Yablonovitch et al. “Extreme selectivity in the lift-off of epitaxial GaAs films”, Appl. Phys. Lett. 51 (26),28, 1987.
- [17] Jun-ichi Maeda et al., “High-rate GaAs epitaxial lift-off technique for

- optoelectronic integrated circuits”, Jpn. J. Appl. Phys. pp. 1554-1557, 1997.
- [18] Kota S. R. KOTESWARA RAO et al., “Optimum Atomic Spacing for AlAs Etching in GaAs Epitaxial Lift-Off Technology”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39 pp. L 457–L 459, 2000.
- [19] A B Vorob’ev and V Ya Prinz, “Directional rolling of strained heterofilms”, Semicond. Sci. Technol. 17 614–616, 2002.
- [20] A.R. Clawson, “Guide to references on III±V semiconductor chemical etching”, Materials Science and Engineering 31 1-438, 2001.
- [21] R. Songmuang et al., “From rolled-up Si microtubes to SiOx/Si optical ring resonators”, Microelectronic Engineering 84 1427 – 1430, 2007.
- [22] H. Paetzelt et al., “Fabrication of III–V nano- and microtubes using MOVPE grown materials”, phys. stat. sol. (a) 203, No. 5, 817–824, 2006.
- [23] S C Jain et al., “Stresses and strains in epilayers, stripes and quantum structures of III - V compound semiconductors”, Semicond. Sci. Technol. 11 641–671, 1996.
- [24] J. P. Landesman et al., “Local stress measurements in laterally oxidized”, Appl. Phys. Lett. 71 (17), 1997.
- [25] K. Kubota et al., “Photoluminescence of GaAs AlGaAs micro-tubes containing uniaxially strained quantum wells”, Physica E 13 313 – 316, 2002.
- [26] O.G Schmidt et al., “Free-standing semiconductor micro- and nano-objects”, Materials Science and Engineering C 19.393–396, 2002.
- [27] 曲新生，國科會專題研究計畫成果報告，介電材料多層薄膜中微觀熱傳現象研究(2/2).
- [28] Deneke C et al., “The structure of hybrid radial superlattices”, J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 2009.
- [29] A. Bernardi et al., “Probing residual strain in InGaAs-GaAs micro-origami tubes by micro-Raman spectroscopy”, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 99, 063512, 2006.
- [30] <http://bart1.pixnet.net/blog/post/23809122>
- [31] <http://matchy0413.pixnet.net/blog/post/22051582>
- [32] Li Shi et al , “Measuring Thermal and Thermoelectric Properties of One-Dimensional Nanostructures Using a Microfabricated Device”, Journal of Heat Transfer, Vol. 125, 2003.
- [33] Allon I. Hochbaum et al, “2007Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires”, NATURE, Vol 451, 10 January 2007.

## 簡歷(Vita)

姓名：張雅屏 (Ya-Ping Chang)

性別：女

出生年月日：民國 74 年 11 月 4 日

籍貫：台灣省苗栗縣

學歷：

國立交通大學電子物理系學士 (93.9~97.6)

國立交通大學電子研究所碩士班 (97.9~99.6)

碩士論文題目：

三五族半導體微米捲管及其光電與熱電效應研究

**III-V Semiconductor Rolled-up Micro-tubes and**

**Their Photovoltaic and Thermoelectric Effects**