

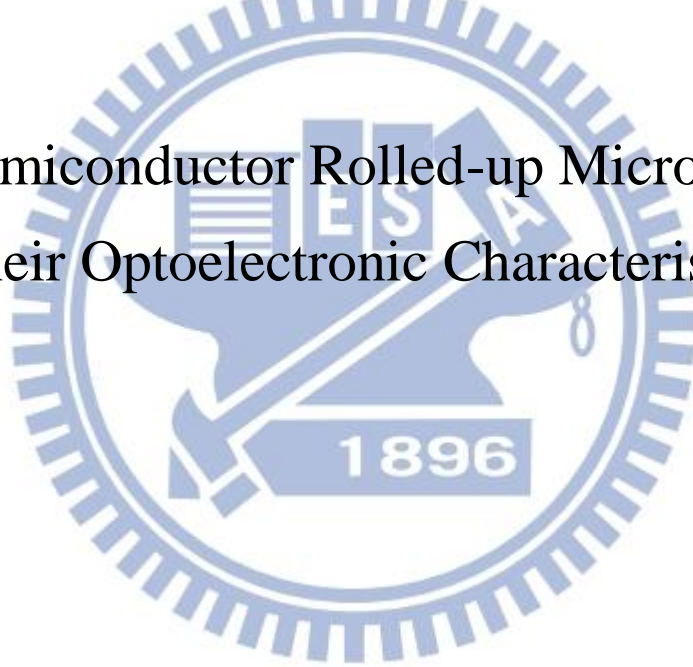
# 國立交通大學

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特性研究

III-V Semiconductor Rolled-up Microtubes and  
Their Optoelectronic Characteristics



研究生：孫耘

指導教授：李建平教授

中華民國一零二年三月

三五族半導體微米捲管及其光電特性研究

III-V Semiconductor Rolled-up Microtubes and Their  
Optoelectronic Characteristics

研究生：孫耘

Student: Yun Sun

指導教授：李建平 博士 Advisor: Dr. Chien-Ping Lee



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 the Degree of  
Master of Science  
in  
Electronics Engineering  
March 2013  
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一零二年三月

# 三五族半導體微米捲管及其光電特性研究

學生：孫耘

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

本論文致力於研究由分子束磊晶系統成長的磊晶薄膜所形成的半導體微米捲管。將含有內建應力的雙層薄膜結構成長於晶格不匹配的基板上，我們可以利用選擇性蝕刻使應變雙層薄膜從基板上釋放而形成微米等級的捲管，並且發展出可以精確控制微米捲管直徑以及形狀、尺寸、位置等條件的製程技術。在本實驗中，我們成功的製作出內嵌有砷化銦量子點的砷化鎵/砷化銦鎵微米捲管。利用特別設計的光激發量測系統，我們可激發微米捲管上的特定位置來量測其發光特性。捲曲的管狀自然形成一環型共振腔，其光學共振模態可被清晰的測得，且模態間距與理論預測相符合。同時我們也量測到次級的縱向模態。儘管沒有測得明顯的雷射閾值，但是不含背景發光訊號的清晰共振模態，顯示此發光訊號極可能就是雷射所致，而雷射閾值極低的原因可歸因於共振腔的體積極小。

此外，我們也製作出利用鋅原子擴散而具有橫向 PN 接面特性的捲管，以藉此發展電激發的微米捲管雷射。電性量測顯示捲管確實具有 PN 接面的特性。然而，可能由於不良的歐姆接觸而造成的高串聯電阻，使我們仍無法測得其雷射特性。但只要再進一步地改善製程技術，我們相信在不久的將來電激發捲管雷射是可被達成的。

# III-V Semiconductor Rolled-up Microtubes and Their Optoelectronic Characteristics

Student: Yun Sun

Advisor: Dr. Chien-Ping Lee

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

## Abstract

In this thesis semiconductor microtubes formed by thin epilayers grown by Molecular Beam Epitaxy is studied. Using the built-in strain in a bi-layer structure grown on lattice mismatched substrate, we are able to form micron sized rolled-up tubes by lifting off the strained layers using selective etching. We have developed techniques to precisely control the diameter, shape, size, and position of the microtubes. In this work, GaAs/InGaAs microtubes with embedded InAs quantum dots were fabricated. The light emission properties were studied using a specially designed optical pumping system, which was able to excite the tubes at desired locations. The rolled-up shape forms a natural ring cavity for the emitted light. Resonant modes of the ring cavity were clearly observed with the mode spacing agreeing with the theoretical predictions. Secondary longitudinal modes along the tube were also observed. Although no clear threshold was observed, the clear resonant modes without background emission, indicated very likely that the light emission was actually due to lasing action. The reason that the threshold is low can be attributed to the small cavity volume.

We have also fabricated microtubes with a lateral P-N junction using Zn diffusion in an attempt to achieve electrically pumped microtube laser. Electrical measurement indicated the existence of the P-N junction. However, the high series resistance, probably due to poor ohmic contact, prevented us to see any lasing action. Further refinement of the processing techniques should allow us to achieve the electrically driven microtube laser in the near future.

## 致 謝

兩年的碩士班生涯一轉眼就過了，這段時間我過得非常得充實快樂，也順利地完成學業以及研究，我想這需要感謝很多人對我的幫助以及陪伴。首先，我要感謝我的指導老師李建平老師，想到當初自己傻傻地沒有趕緊找碩班指導老師，最後還能夠順利的被老師收為學生，真的是非常的幸運！在李老師的指導之下，我覺得真的學到了很多，在研究上老師總能給我很多啟發，讓我更容易找到解決問題的方法，或是用自己從沒想到得觀點來從新探討問題，而同時老師也是值得我們學習的模範。也很感謝老師提供我們如此完善的實驗室設備，讓我的研究進行起來格外地順利。此外，我也要感謝林聖迪老師熱心的對我的研究提供建議。

我的研究能夠很早就開始順利進行，首先要感謝雅屏學姐將她的實驗製程及量測等經驗都很完整的教導給我，並且在畢業之後還不時關心我的進度，對我的研究幫助很大。而在碩班的期間最感謝的是小金門學長的指導，幫我長晶片讓我能夠順利進行實驗，並且在我的製程以及量測上都提供了很多的想法以及幫助，因此讓我的研究能夠很快的步上軌道。而在作微光激發螢光量測的部分，則是要大大的感謝最專業的 Queena 學姊，在學姊的細心指導以及幫忙下讓我實驗量測的部分得以順利進行，此外在碩班生活中學姊也幫了我們很多忙，而一起聊天的時光也總是最開心的。另外，我還要感謝建宏學長解答我關於捲管的一些疑問，感謝小豪學長在我作電激發元件的 PN 接面時給予我的指導及幫忙，還有要感謝陳俞謙學長幫忙我的樣品鍍 ZnO。除此之外，也要感謝許多其他的學長以及同學在實驗上的總總幫忙及指教，沒有你們的幫助我的實驗就無法順利進行了。

在 MBE 實驗室的日子真的很開心，要感謝大家共同營造出如此氣氛良好的環境，讓我不論在研究或是學習上都能順利開心。尤其要感謝一起打羽球的大家，讓我在碩班開始養成運動的好習慣，每周打羽球的時刻總是歡笑不斷，也是個讓大家有更多交流的好機會。

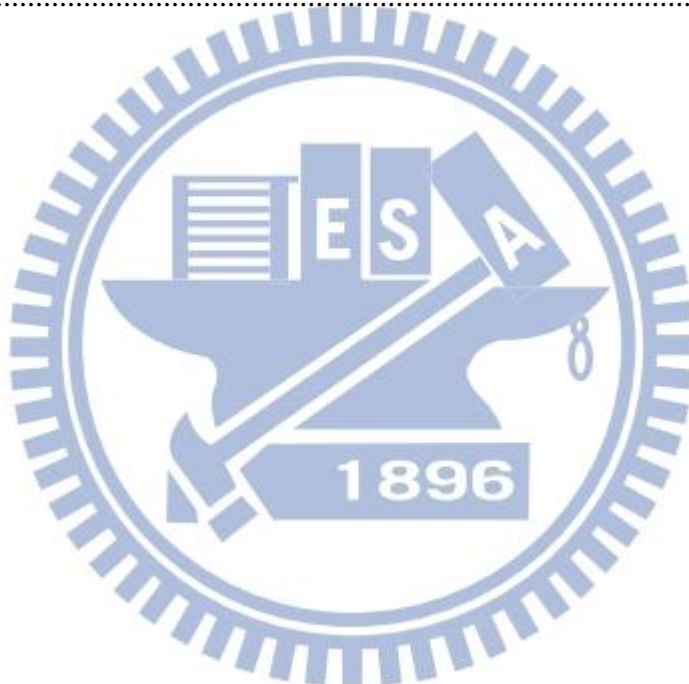
此外，一定要感謝碩班一起同甘共苦的好夥伴依珊，不論是討論課業實驗，或著是一起閒聊分享等等，都讓我的碩班生活更加的多采多姿，很高興可以和妳一起順利畢業！還有要感謝所有實驗室的好姊妹們，Queen 姊姊、酥餅姊姊，還有可愛的學妹明慧、小芊和小羽，最喜歡和妳們一起聊天的時光還有互相鼓勵的時候了！

最後，要感謝爸爸、媽媽、妹妹，還有可愛的狗寶貝，總是期待可以回家去看到你們，分享生活中所有的開心或難過的事，然後再次信心滿滿的重新出發！

# 目 錄

摘 要 .....	i
Abstract.....	ii
致 謝 .....	iii
目 錄 .....	iv
圖目錄 .....	vi
表目錄 .....	viii
第一章 緒論 .....	1
第二章 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值推估以及偏好捲曲之晶格方向 .....	5
2.3 半導體微米捲管環形共振腔之光學共振模態 .....	7
第三章 微米捲管及其元件製程 .....	9
3.1 樣品磊晶結構 .....	9
3.2 光激發微米捲管元件 .....	11
3.3 電激發微米捲管元件 .....	15
第四章 實驗結果及討論與分析 .....	18
4.1 微米捲管直徑調控 .....	18
4.2 樣品光激發螢光光譜分析 .....	21
4.3 低溫微光激發螢光量測光譜及其光學特性分析 .....	23
4.3.1 懸空微米捲管發光特性 .....	26
4.3.2 轉移基板之微米捲管發光特性 .....	29

4.3.3 蝕刻基板之微米捲管發光特性 .....	37
4.4 室溫微光激發微米捲管量測光譜及其光學特性分析 .....	42
4.5 電激發微米管元件量測結果及分析 .....	52
4.5.1 PN 接面(p-n junction)特性 .....	53
4.5.2 光激發量測電激發元件 .....	56
第五章 結論與展望 .....	58
參考文獻 .....	59
簡 歷 .....	61



## 圖目錄

圖 2.1.1 半導體的晶格常數及能隙圖 .....	3
圖 2.1.2 半導體微米捲管形成機制示意圖.....	4
圖 2.2.1 圓柱狀捲曲結構示意圖.....	6
圖 2.3.1 光波在微米捲管管壁中全反射的示意圖.....	7
圖 2.3.2 等效二維平面波導模型示意圖.....	8
圖 3.1.1 樣品磊晶結構示意圖.....	10
圖 3.2.1 光激發微米捲管製程示意圖.....	13
圖 3.2.2 光激發微米捲管光罩圖樣以及樣品光學顯微影像【樣品 Lm5136】.....	14
圖 3.3.1 電激發微米捲管光罩圖樣以及樣品光學顯微影像【樣品 Lm5161】.....	17
圖 4.1.1 捲管的 SEM 側視影像.....	18
圖 4.1.2 捲管直徑理論值以及實際值對應變雙層薄膜厚度比關係圖.....	20
圖 4.1.3 捲管的 SEM 影像，捲管有變形的現象產生【樣品 Lm5136】.....	20
圖 4.2.1 樣品 Rn947 之光激發螢光光譜.....	22
圖 4.2.2 樣品 Lm5136 之光激發螢光光譜.....	22
圖 4.2.3 樣品 Lm5161 之光激發螢光光譜.....	22
圖 4.3.1 微光激發螢光量測系統示意圖.....	25
圖 4.3.2 微光激發螢光量測系統中雷射激發捲管的光學顯微影像.....	25
圖 4.3.1.1 懸空微米捲管影像【樣品 Rn947】.....	26
圖 4.3.1.2 在低溫 77K，Ar 雷射激發下的微光激發螢光量測光譜【樣品 Rn947】.....	28
圖 4.3.1.3 應力對於能帶結構的影響示意圖.....	28
圖 4.3.2.1 將捲管從原本樣品基板轉移至異質基板上的過程示意圖.....	29
圖 4.3.2.2 微米捲管轉移至玻璃基板影像【樣品 Rn947】.....	30
圖 4.3.2.3 三軸探針座調動微米捲管位置的示意圖.....	30



圖 4.3.2.4 微米捲管轉移至已蝕刻好溝槽的 GaAs 基板影像【樣品 Rn947】	31
圖 4.3.2.5 在低溫 77K 下，He-Ne 雷射激發轉移至不同基板上的微米捲管之微光激發螢光變功率量測光譜【樣品 Rn947】	32
圖 4.3.2.6 捲管轉移至玻璃基板的微光激發螢光量測光譜分析【樣品 Rn947】	33
圖 4.3.2.7 捲管轉移至不同基板上，微光激發螢光量測光譜的光學共振模態分析【樣品 Rn947】	36
圖 4.3.3.1 在深度 2 $\mu$ m 蝕刻基板溝槽上的懸空微米捲管影像【樣品 Lm5136】	37
圖 4.3.3.2 在低溫 77K，Ar 雷射激發下的微光激發螢光變功率量測光譜【樣品 Lm5136】	39
圖 4.3.3.3 捲管在不同基板蝕刻深度溝槽上，微光激發螢光量測光譜的光學共振模態分析【樣品 Lm5136】	41
圖 4.4.1 蝕刻基板的懸空微米捲管光學顯微影像【樣品 Lm5161】	43
圖 4.4.2 在室溫，He-Ne 雷射激發下的微光激發螢光變功率量測光譜【樣品 Lm5161】	44
圖 4.4.3 室溫微光激發螢光變功率量測光譜(狹縫大小 1mm，解析度 1nm)分析【樣品 Lm5161】	46
圖 4.4.4 室溫微光激發螢光變功率量測光譜(狹縫大小 0.3mm，解析度 0.5nm)分析【樣品 Lm5161】	47
圖 4.4.5 在低溫 77K，He-Ne 雷射激光源發下的微光激發螢光量測光譜【樣品 Lm5161】	48
圖 4.4.6 低溫 77K 微光激發螢光變功率量測光譜(狹縫大小 1mm，解析度 1nm)分析【樣品 Lm5161】	49
圖 4.4.7 低溫 77K 微光激發螢光量測光譜(狹縫大小 0.1mm，解析度 0.1nm)及其分析【樣品 Lm5161】	51
圖 4.5.1.1 鍍電極的 PN 界面樣品	54
圖 4.5.1.2 電激發捲管元件【樣品 Lm5136】	55
圖 4.5.1.3 選擇性蝕刻後完成的電激發捲管元件【樣品 Lm5161】	55
圖 4.5.2.1 電激發元件在 He-Ne 雷射光源激發下的微光激發螢光量測光譜	56

## 表目錄

表 4.1.1 半導體材料參數.....	19
表 4.1.2 樣品參數：薄膜厚度、捲管直徑理論值以及實驗值.....	20
表 4.3.2.1 勞倫茲分布函數擬合各個共振模態的參數以及相對應的 Q 值.....	34
表 4.3.2.2 捲管在不同基板上的等效折射率分析【樣品 Rn947】.....	35
表 4.3.3.1 捲管在不同基板蝕刻深度溝槽上的等效折射率分析【樣品 Lm5136】.....	40
表 4.4.1 捲管在不同量測條件下測得光譜的等效折射率分析【樣品 Lm5161】.....	45
表 4.5.2.1 光激發量測不同樣品的電機發微米捲管元件等效折射率分析.....	57



# 第一章 緒論

半導體捲管的結構是在 2000 年時首先由俄國 Prinz [1] 等人所作出，此後便陸續有許多關於半導體微米/奈米捲管的相關文獻，致力於研究其形成原理、光電特性、元件發展等等。

半導體捲管的基本結構為成長一層犧牲層，以及具晶格不匹配(lattice mismatch)特性的雙層應變薄膜於基板(substrate)上，利用選擇性蝕刻去除犧牲層後，雙層應變薄膜釋放應力(strain)而形成三維捲管的結構。半導體捲管所使用的材料可為 Si-Ge、III-V 族半導體、II-VI 族半導體等，也可結合金屬、聚合物等材料作應用[2]。半導體捲管的優點，在於可以利用磊晶技術及黃光製程的結合，精準的控制其結構與位置。磊晶技術可以調變薄膜層中不同的材料組成以及薄膜厚度，並藉此控制半導體捲管的直徑。薄膜厚度可從幾個原子層(monolayer, ML)至數十奈米(nm)，而捲管直徑的範圍則可從數奈米至數十微米( $\mu\text{m}$ ) [1]。而藉由黃光微影製程，則是可以精確的控制捲管的長度、位置與形狀。

半導體微米捲管在實際應用上十分具有發展的潛力，例如可以應用在微機電系統(Microelectromechanical Systems, MEMS)、應用流體(fluidics) [3]、生物醫學[4]、半導體雷射[5]等領域。

由於近年來半導體微米腔體(microcavities)的研究發展十分迅速，所以相關的半導體雷射研究與應用也受到相當的重視。因此，有不少的研究都致力於將微米盤(microdisks) [6]、微米柱(micropillars)[7]以及光子晶體(photonic-crystal)[8]等半導體微米腔體作為半導體雷射的應用，並且已有了相當的成果。然而，目前這些半導體雷射的元件大多都需要在低溫下或著是脈衝雷射(pulse laser)下操作。因此，近來有不少的研究致力於將半導體微米捲管作為半導體雷射，是因為其具有以下多項優勢：(1)半導體微米捲管由二維平面捲曲為三維結構後，由於釋放了主動區的應力因而增強了發光效率[9]；(2)相較於其他主動區經蝕刻的半導體微米腔體，微米捲管的磊晶表面十分平滑，因此能夠有效地降低非輻射複合以及光波散射損失的情形；(3)由於光波會被局限在微米捲管包含有量子點

(或量子井)的管壁薄膜中，所以光場強度最強的區域與主動區能夠達到近乎完美的重合。因此半導體微米捲管具有相當的潛力，能夠發展出低閾值(threshold)或是近於零閾值(near-zero threshold)的半導體雷射，並且能夠達到更高的發光功率[5][10]。

近來Zetian Mi等人利用含有InGaAs量子點的微米捲管，使用氦氖雷射(He-Ne laser)作光激發量測達到了可在室溫下雷射的結果，在大約僅4 $\mu$ W的低功率雷射激發下即達到了雷射閾值[5]。Zetian Mi等人接著又開始發展電激發微米捲管元件，儘管已經可以作出具有PN接面特性的元件，也能夠在光激發量測下測得光學共振模態，但是要成功的作出電激發微米捲管元件，則還需要再進一步的研究與發展[11]。

本實驗利用分子束磊晶系統(Molecular beam epitaxy, MBE)來成長樣品，此系統能夠準確的控制磊晶薄膜的組成成份以及厚度。磊晶樣品結合黃光微影以及蝕刻等製程步驟，可以製作出符合實驗所需的形狀、尺寸以及位置的微米捲管元件。在本實驗中我們利用光激發量測微米捲管在低溫以及室溫下的光學特性，並分析其光學共振模態。此外我們也著手設計發展不同的電激發微米捲管元件，並對其進行相關的量測與分析。我們發現微米捲管確實能夠作為良好的光學共振腔體，量測光激發捲管元件也得到了與先前文獻[5]中類似的結果；而我們設計的電激發微米捲管元件儘管尚未測得電激發下的光學共振模態，但是也得到了與文獻[11]中相似的成果。因此，我們相信半導體微米捲管作為半導體雷射的相關研究與應用仍然十分具有潛力，電激發元件的研究也有可望能夠在短期內就有長足的進步，並且能夠進一步的往實際應用來發展。

## 第二章 原理

### 2.1 半導體捲管形成原理 [12]

三維微米捲管的形成，基本上有兩個重要的組成成分，第一個是成長於同一基板 (substrate) 上的應變雙層薄膜 (strained bilayers)，第二個是成長於基板和應變雙層薄膜之間的犧牲層。應變雙層薄膜是由兩種晶格常數 (lattice constant) 不同的材料所組成，再利用具有高度選擇性的蝕刻溶液蝕刻掉其底部的犧牲層後，即會釋放應力而產生自發性的捲曲，形成半導體捲管。

本研究中的應變雙層薄膜以三五族半導體 GaAs 以及 InGaAs 兩種材料為主，此兩種材料的晶格常數可由圖 2.1.1 得知。GaAs 的晶格常數為  $5.65325\text{\AA}$ ， $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  在  $x=0.2$  時晶格常數為  $5.73426\text{\AA}$ ，因此可知應變雙層薄膜的晶格不匹配量 (lattice mismatch) 約為  $\Delta a/a=1.43\%$ 。而犧牲層則是使用 AlAs，其晶格常數為  $5.6611\text{\AA}$ 。

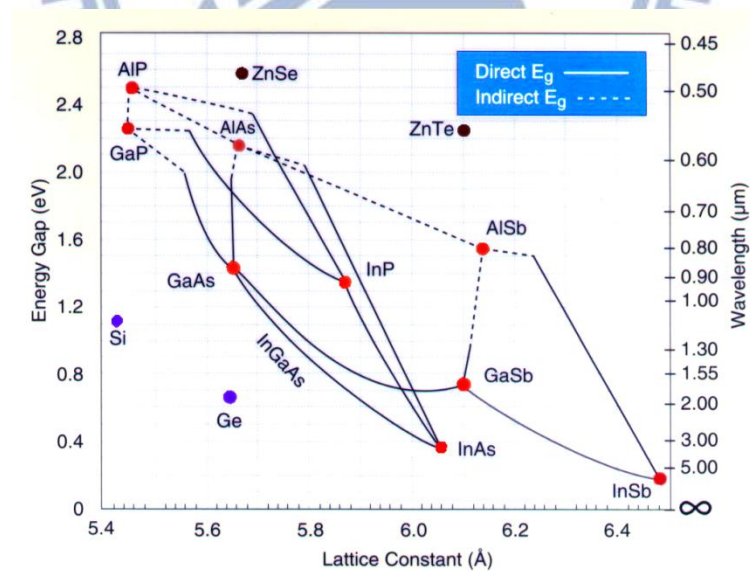


圖 2.1.1 半導體的晶格常數及能隙圖

半導體微米捲管的形成機制如圖 2.1.2 所示，首先於 GaAs 基板上成長晶格常數互相匹配的 AlAs 犧牲層，再成長由 GaAs 以及 InGaAs 這兩種晶格常數不同的材料所組成的應變雙層薄膜於其上。為了要使晶格常數較大的 InGaAs 能夠晶格匹配(Lattice-match)的磊晶於晶格常數較小的 GaAs 基板上，因此 InGaAs 薄膜會受到壓縮(compressive)的應力，而應變雙層薄膜中的 GaAs 薄膜則會受到一伸張(tensile)的應力。接著使用具有高度選擇性的氫氟酸(hydrofluoric acid, HF)溶液蝕刻掉 AlAs 犧牲層，而不會蝕刻 GaAs/InGaAs 薄膜，則受到應力的雙層薄膜會被釋放離開基板。此時原本受壓縮應力的 InGaAs 層會產生向外延展的力量  $F_1$ ，同時原本受到伸張應力的 GaAs 層則會產生向內收縮的力量  $F_2$ ，如此便會產生一作用在 GaAs/InGaAs 雙層薄膜上的力矩  $M$ ，促使雙層薄膜捲曲而形成微米捲管，以平衡應變雙層薄膜間所受的應力。

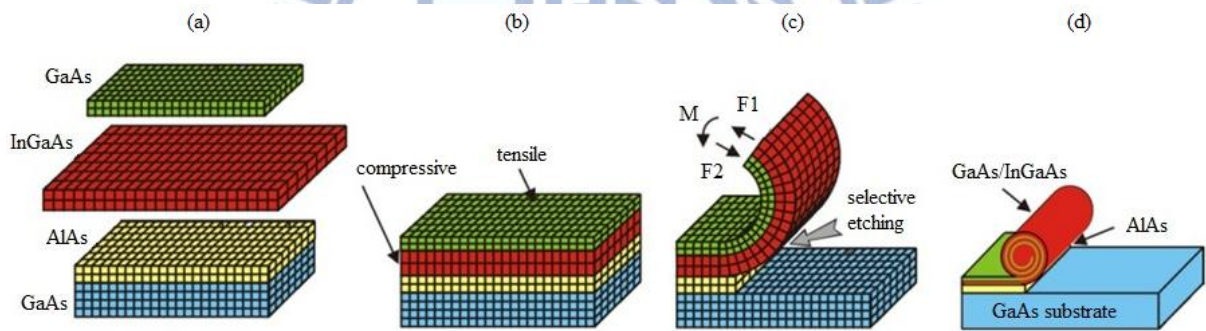


圖 2.1.2 半導體微米捲管形成機制示意圖 [12]

(a)磊晶前各薄膜層的晶格常數，其中 GaAs 層與 InGaAs 層不互相匹配

(b)經分子束磊晶後 GaAs/InGaAs 間受到應力而互相匹配的樣品

(c)選擇性蝕刻犧牲層後釋放應力而捲曲的應變雙層薄膜

(d)應變雙層薄膜捲曲完後形成捲管

## 2.2 半導體捲管直徑理論值推估以及偏好捲曲之晶格方向

半導體捲管的直徑是由雙層應變薄膜的內建應變量(built-in strain)，雙層應變薄膜的總厚度及其厚度比例所決定，而基於巨觀的連續力學模型(continuous mechanical model)，可得到下列計算半導體捲管直徑的公式[13][14]：

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

式中的各項參數分別為： $d = d_1 + d_2$  是雙層薄膜總厚度， $m = d_1/d_2$  是雙層薄膜的厚度比， $n = Y_1/Y_2$  為雙層薄膜的楊氏係數(Young's modulus)比，以及由於雙層薄膜之間的晶格不匹配(lattice mismatch)所產生的平面雙軸向應變量(in-plane biaxial strain)  $\varepsilon = \frac{a_2 - a_1}{a_1}$ 。

若假設  $Y_1 \sim Y_2$ ，則上式可簡化如下：

$$D = \frac{11}{3\varepsilon} \frac{(d_1 + d_2)^3}{d_1 \cdot d_2} \quad (2.2)$$

利用連續彈性理論(continuous elasticity theory)，我們不僅可以模擬由平面多層薄膜形成捲管的應變鬆弛(strain relaxation)，同時也能推測捲管在不同晶格結構、方向及對稱性等因素下所相對應的應變能(strain energy)，並藉此解釋捲管偏好沿  $\langle 100 \rangle$  方向捲曲的原因[15]。

假設捲管為一圓柱狀捲曲結構如圖 2.2.1 所示，徑向的應力鬆弛且為零，而由後續推導可得知，無論捲管軸向(y 軸)應力鬆弛與否，皆不會影響捲管的曲率半徑。首先以  $a_t$ 、 $a_y$  分別表示在平面切線方向、軸向的晶格常數，以及以  $a_r$  表示徑向的晶格常數，而  $\varepsilon_t$ 、 $\varepsilon_y$  及  $\varepsilon_r$  則為相對應的應變量。其中  $a_t$  和  $a_r$  與徑向座標  $r$  有關，假若薄膜厚度為  $d$ ，則在薄膜的內、外表面分別為  $r=0$  和  $r=d$ 。若薄膜內表面的曲率半徑及晶格常數分別為  $R$  和  $a_i$ ，則  $a_t(r) = a_i(1 + r/R)$ 。 $a_i$  和  $R$ (和  $a_y$ ) 由應變鬆弛的情況所決定，而  $\varepsilon_t$ (和  $a_r$ ) 則和雙軸鬆弛有關，即徑向應力  $\sigma_r=0$ 。

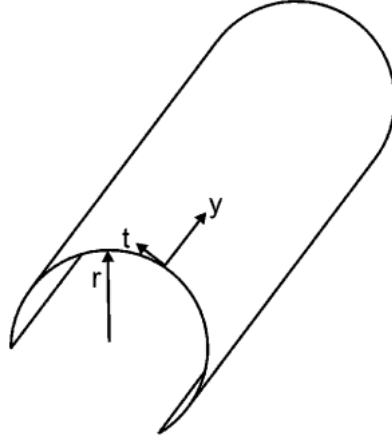


圖 2.2.1 圓柱狀捲曲結構示意圖，其中  $t$ 、 $y$ 、 $r$  分別為捲管的切線方向、軸向以及徑向 [15]

對於等向性(isotropic)材料而言，徑向應變量  $\varepsilon_r = \frac{\nu}{\nu-1}(\varepsilon_t + \varepsilon_y)$ ，而薄膜的應變能為  $E = \frac{Y}{2(\nu^2-1)}(\varepsilon_t^2 + \varepsilon_y^2 + 2\nu\varepsilon_t\varepsilon_y)$ 。其中  $Y$ 、 $\nu$  分別為楊氏係數以及泊松比。而對於鑽石(diamond)以及閃鋅(zinc blende)結構材料而言，還必須要考慮其立方對稱性。對於(001)方向的薄膜，徑向應變量  $\varepsilon_r = \varepsilon_{zz}$ ，且  $\varepsilon_{zz} = -\frac{C_{12}}{C_{11}}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})$ 。

假如薄膜沿著  $\langle 100 \rangle$  方向捲曲，則  $\varepsilon_t = \varepsilon_{xx}$  且  $\varepsilon_y = \varepsilon_{yy}$ 。因此應變能為：

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

當(001)方向的薄膜沿著  $(hk0)$  方向捲曲時，其中  $(hk0)$  方向與  $[100]$  方向夾一角度  $\varphi$ ，則應變能將變為：

$$E_{\varphi}(\varepsilon_t, \varepsilon_r) = E_{100}(\varepsilon_t, \varepsilon_r) + C_0 \left( \frac{\varepsilon_t - \varepsilon_r}{2} \right)^2 \sin^2(2\varphi)$$

假如薄膜沿著  $\langle 110 \rangle$  方向捲曲， $\varphi=45^\circ$ ，其中  $C_0 = 2C_{44} - C_{11} + C_{12}$ ，且  $C_0 > 0$ ，則  $E_{110} > E_{100}$ 。因此我們可知，當薄膜沿著  $\langle 100 \rangle$  方向捲曲時，其應變能為最小值，所以捲管會偏好沿著  $\langle 100 \rangle$  方向捲曲。



## 2.3 半導體微米捲管環形共振腔之光學共振模態

半導體微米捲管的管壁是由應變雙層薄膜所組成的，若是我們在應變雙層薄膜當中成長量子點(或是量子井)的結構，則量子點(或量子井)就會在捲管管壁中形成一個具有光學活性的區域(optically active region)。此外，由於量子點(或量子井)周圍的半導體材料以及空氣其等效折射率  $n_{\text{eff}}$  較低，因此便形成了一個有效的波導結構，而樣品薄膜由原先的二維平面捲起後形成的三維捲管更是加強了此波導結構的特性。

在光激發量測捲管的光學特性時，當雷射光源打在捲管上便會在雷射光的焦點附近產生(generation)電子與電洞，接著電子與電洞會迅速在光學活性區形成激子(exciton)，並產生輻射複合(radiative recombination)而放出光子。當產生的光波能夠滿足在管壁以及空氣介面之間形成全反射的條件時，則光波便會在垂直於捲管軸向( $z$  方向)的圓周方向上形成建設性干涉，並且在環繞圓周一圈後維持相同的相位，圖 2.3.1 即為光波在捲管中全反射的示意圖。因此，我們在量測捲管的光學特性時，被局限在捲管圓周方向上的光波便會在相對寬廣的量子點(或量子井)發光波段上產生一系列尖銳且等距的訊號波峰，即為半導體微米捲管環形共振腔的光學共振模態(Optical Resonance Modes, ORMs)。

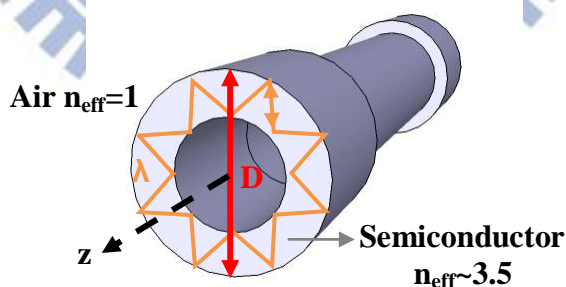


圖 2.3.1 光波在微米捲管管壁中全反射的示意圖

根據文獻[16]的研究結果可得知，局限於捲管中的光波其電場主要是平行分布於捲管管壁的，因此我們可以利用等效的二維平面波導模型(planar dielectric waveguide model)來分析捲管的光學共振模態[17]。圖 2.3.2 即為等效二維平面波導模型的示意圖，模型中的  $z$  及  $l$  方向分別為捲管的軸向以及沿著捲管圓周的方向。

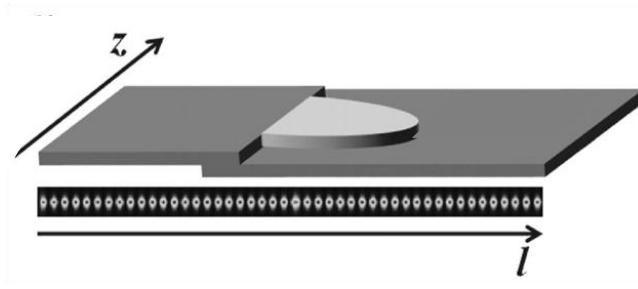


圖 2.3.2 等效二維平面波導模型示意圖 [18]

由純量的亥姆霍茲方程式(scalar Helmholtz equation)可得到下式：

$$-\frac{1}{n_{\text{eff}}(z)^2} \left[ \frac{\partial^2 E(l,z)}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 E(l,z)}{\partial l^2} \right] = k^2 E(l,z) \quad (2.3)$$

其中  $E(l,z)$  為電場分布， $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  為真空波向量(vacuum wave vector)。

由於捲管軸向的電場變化極小，因此可將電場拆成軸向及圓周方向兩個分項， $\varphi(z)$  是沿著  $z$  方向的橫向電場分布，而  $\beta$  則為沿著  $l$  方向的傳播常數(propagation constant)，即將電場分布近似為  $E(l,z) = \varphi(z)e^{i\beta l}$ ，將其代入上式可得到公式(2.4)。由於公式(2.4)的形式類似於薛丁格方程式，因此稱為 photonic quasi-Schrödinger equation，利用此公式並配合數值解可以求得捲管的光學共振軸向模態(axial modes)。

$$-\frac{\partial^2 \varphi(z)}{\partial z^2} - n_{\text{eff}}(z)^2 k^2 \varphi(z) = -\beta^2 \varphi(z) \quad (2.4)$$

而再將邊界條件代入，則可得到方位角的共振條件(azimuthal resonance condition)，即為環繞捲管圓周方向的主要共振模態條件，如公式(2.5)及公式(2.6)所示：

$$n_{\text{eff}}(z) \cdot \pi D = m\lambda \quad (2.5)$$

$$\Delta\lambda = \lambda^2 / \pi D \cdot n_{\text{eff}} \quad (2.6)$$

在達到共振的情況下，捲管中的光波會滿足上面兩個式子，其中  $n_{\text{eff}}$  為半導體捲管材料的等效折射率(effective index of refraction)， $D$  為捲管直徑(也就是共振腔長度=捲管圓周長= $\pi D$ )， $m$  為方位角模數(azimuthal mode number)， $\lambda$  為在捲管中的光波波長。

## 第三章 微米捲管及其元件製程

### 3.1 樣品磊晶結構

在本實驗當中，所有樣品皆是利用分子束磊晶系統(Molecular beam epitaxy, MBE)來成長，於半絕緣砷化鎵(Semi-Insulating GaAs, SI GaAs)基板上成長應變雙層薄膜(strained bilayers)。使用分子束磊晶系統來成長樣品的好處，是因為其具有能夠成長複雜異質結構(hetero-structure)的特性，而且能精確地控制材料的成分與磊晶厚度。在本實驗中，所有樣品的組成結構都是在 SI GaAs 基板上先成長 100nm 的 GaAs 緩衝層，接著成長 50nm AlAs 的犧牲層，其上方的應變雙層薄膜則是由受到壓縮應力的  $\text{In}_{0.2}\text{GaAs}$  層，以及受到伸張應力的 GaAs 層所組成。而在應變雙層薄膜中的 GaAs 層當中，我們又成長了 2.6 ML (monolayer) 的 InAs 量子點，以作為樣品中的主動發光材料。

圖 3.1.1 為本實驗中所有樣品的磊晶結構示意圖。首先，樣品 Rn947 如前段所述，是在基板上成長犧牲層以及包含有 InAs 量子點的變雙層薄膜所組成，我們利用此樣品來製作捲管，並利用雷射光激發研究其光學特性。而樣品 Lm5136 的磊晶結構大致上與樣品 Rn947 相似，但是最主要的差別是為了進一步研究捲管的電激發光學特性，我們在成長樣品時參雜了 Si 於應變雙層薄膜中，使其具有 n 型半導體的特性。而在樣品 Lm5161 的應變雙層薄膜層當中，除了同樣有參雜 Si 使其成為 n 型半導體以外，我們又在量子點的上下方各成長了 10nm 的  $\text{Al}_{0.25}\text{GaAs}$  以作為阻擋層(barrier layer)，如此可更加有效的將載子局限於量子點附近的 GaAs 層中，進而得到更佳的發光特性。

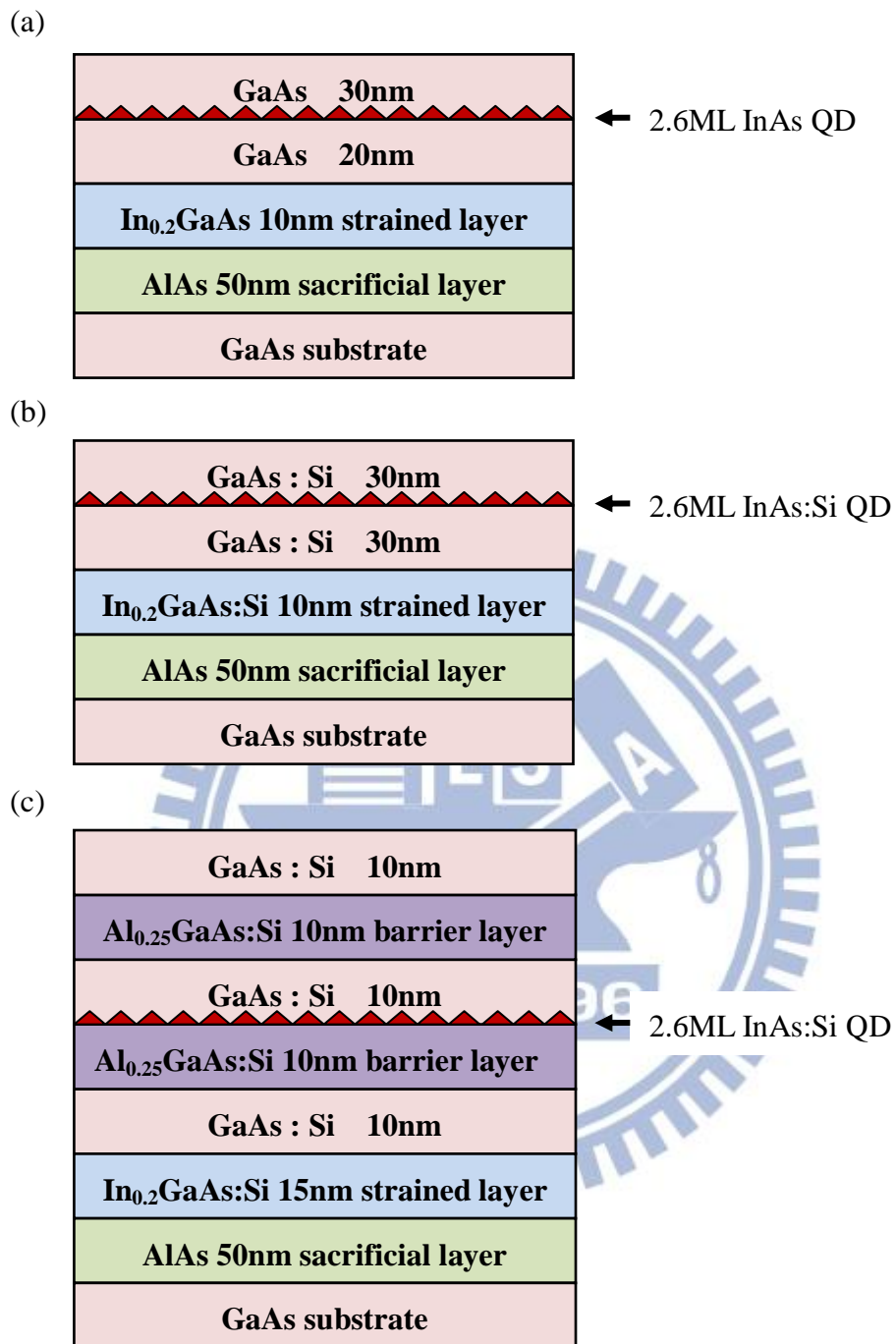


圖 3.1.1 樣品磊晶結構示意圖

(a)樣品 Rn947 (b)樣品 Lm5136 (c)樣品 Lm5161

## 3.2 光激發微米捲管元件

當樣品磊晶成長完之後，我們會使用光學微影(optical lithography)的製程，來定義出想要的捲管尺寸以及位置等條件。如同 2.2 小節所述，我們知道捲管會傾向沿著〈100〉方向捲曲，因為在此情況下會有最小的應變能。由於我們的樣品為(100) GaAs 基板，也就是基板平邊會與〈100〉方向夾 45 度角，因此我們光學微影遮罩上的圖樣皆是設計成 45 度角，如此可使蝕刻後釋放應力捲曲的樣品薄膜能形成多層且均勻的捲管。

最初的微米捲管製程只有利用一道黃光微影製程，在樣品上蝕刻出矩形檯面(mesa)，經選擇性蝕刻後形成捲管，然而我們若是想要對捲管特性作進一步的研究，就需要增加更多的製程步驟來作出較複雜且可控制的三維捲管結構。根據文獻[19]的研究，仍然是以矩形檯面(mesa)為主，但是只讓矩形其中一邊的犧牲層 AlAs 露出，再破壞其餘三邊的應變雙層薄膜，這兩道微影蝕刻的製程分別稱為深層蝕刻(deep mesa etching)以及淺層蝕刻(shallow mesa etching)。如此便能夠控制捲管捲曲的起始方向，以及捲管的軸向長度和捲曲長度。而根據文獻[10]的研究，為了改善在光激發量測時，捲管會漏光至基板的情況，所以設計出懸空的微米捲管製程，將淺層蝕刻 mesa 又進一步設計成 U 型。其後我們為了再進一步改善捲管會漏光至基板的情況，而增加了一道基板蝕刻的步驟，之後便以此作為固定的光激發微米捲管製程。圖 3.2.1 為光激發微米捲管的製程步驟示意圖，而圖 3.2.2 則為 mesa 設計圖以及捲管影像，詳細的製程步驟敘述如下：

### 1. 淺層蝕刻：

淺層蝕刻溶液： $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:250$ ，室溫下  $\text{pH} \approx 7.3$ ，此溶液可以選擇性蝕刻 GaAs 材料，而較不易蝕刻 InGaAs 以及 AlGaAs 等材料。配置淺層蝕刻溶液的實驗器皿需保持完全乾燥，並且在蝕刻時使用磁石攪拌子持續攪拌，使整杯溶液的蝕刻速率保持均勻且固定。此步驟利用將應變雙層薄膜上方的 GaAs 去除，破壞應變雙層薄膜的應力作用，以定義出捲管的軸向長度，捲曲長度以及捲管中央懸空的區域大小。淺層蝕刻的矩形檯面(mesa)設計成 U 形的圖樣，如此可使樣品薄膜捲曲後 U 型中央的部分形成懸空的捲管，U 型的兩個邊則作為支撐中央懸空捲管的橋梁部分。

## 2. 基板蝕刻：

基板蝕刻溶液： $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 8 : 80$ ，此溶液配方可以約  $0.5\mu\text{m}/\text{min}$  的速率蝕刻樣品中所有材料，因此在捲管懸空區域的中央，我們利用此溶液快速蝕刻矩形 mesa 至約  $2\mu\text{m}$  的深度，使捲管在捲曲完成後可懸空在此矩形區塊上方，以避免在量測捲管的發光特性時，光會與基板耦合而無法被測得。我們設計的基板蝕刻矩形 mesa 寬度為  $20\mu\text{m}$ ，但是由於此蝕刻溶液樣品時會有側蝕的現象，因此蝕刻完後在樣品表面的矩形 mesa 寬度會變為約  $30\mu\text{m}$ ，但是仍遠小於淺層蝕刻 U 形 mesa 中央捲管懸空的尺寸 ( $60\mu\text{m}$ )，因此並不至於影響後續捲管的製程與量測。

## 3. 深層蝕刻：

深層蝕刻溶液： $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 3 : 1$ ，此溶液用於開啟蝕刻起始窗口 (starting window)，蝕刻至 AlAs 犧牲層使其露出並定義捲管捲曲的起始位置，如此在作選擇性蝕刻時便會由此處開始蝕刻犧牲層並捲曲形成捲管。

## 4. 選擇性蝕刻：

選擇性蝕刻溶液：10% 氫氟酸 (hydrofluoric acid, HF) 溶液 100ml，再加上 1ml 的表面活性去泡劑 Benzalkonium chloride，簡稱 BKC，其中文名稱為氯化苯二甲煙胺，簡稱四級胺。根據參考文獻 [20][21]，我們在以氫氟酸為主的選擇性蝕刻溶液中又添加了表面活性去泡劑 (surfactant and antifoaming agent)，是因為此添加劑會隨著氫氟酸被帶到 AlAs 層，並且能夠將蝕刻後所產生的氫氣等生成物帶走，藉此使蝕刻能更加順利並延後到達蝕刻終點。此溶液將會選擇性蝕刻 AlAs 犧牲層，而不會蝕刻樣品中的其他材料如 GaAs 等等，使犧牲層上方的應變雙層薄膜能釋放應力而捲曲形成捲管狀。

在進行選擇性蝕刻前的三道蝕刻步驟可依所需調換其先後順序，但最後再進行深層蝕刻效果會較佳，因為深層蝕刻是決定捲管捲曲起始位置的重要步驟，因此在進行完深層蝕刻後就接著作選擇性蝕刻，可以避免其他蝕刻步驟影響到捲管捲曲的起始窗口。

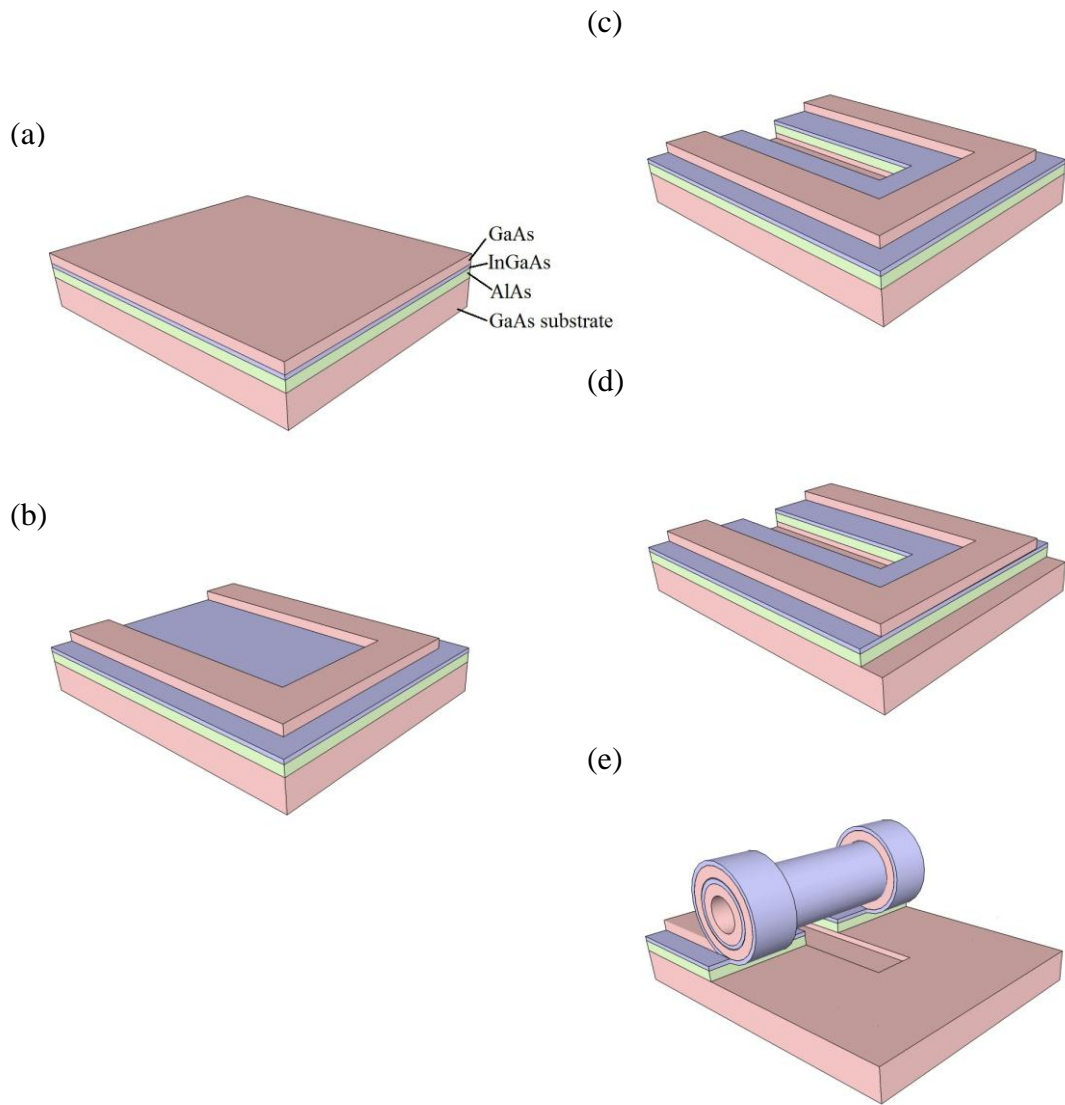


圖 3.2.1 光激發微米捲管製程示意圖

- (a)分子束磊晶系統成長的樣品結構 (b)U形淺層蝕刻 (c)矩形基板蝕刻  
 (d)深層蝕刻定義起始窗口 (e)選擇性蝕刻犧牲層，樣品薄膜捲曲形成捲管

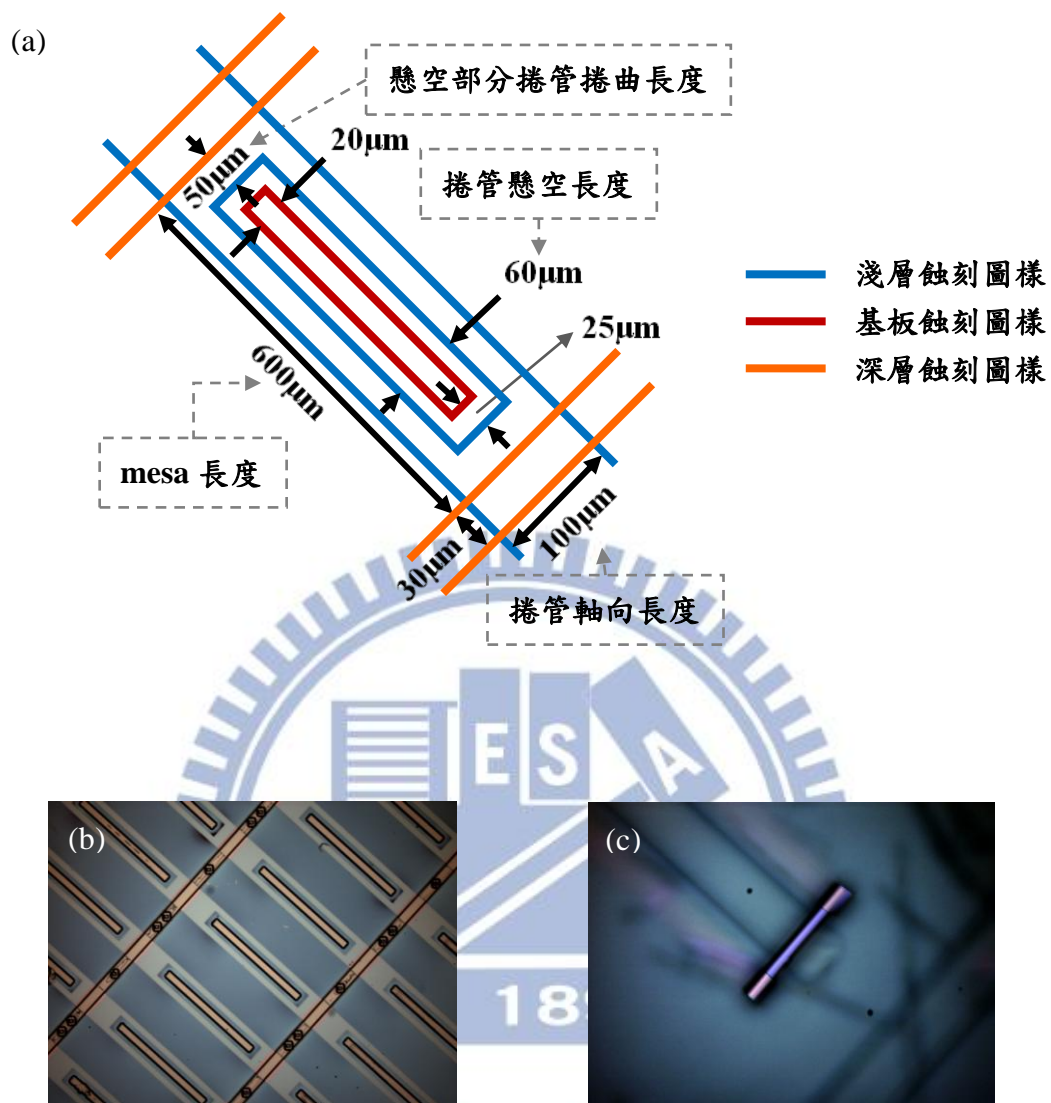


圖 3.2.2 光激發微米捲管光罩圖樣以及樣品光學顯微影像【樣品 Lm5136】

(a)光罩 mesa 設計圖樣 (b)進行選擇性蝕刻前，光學微影及蝕刻完成的樣品

(c)選擇性蝕刻完後，形成的捲管懸空於基板蝕刻 mesa 上面



### 3.3 電激發微米捲管元件

在光激發微米捲管元件有了相當的研究成果之後，我們希望能進一步的研究更具有實用價值的電激發微米捲管元件。電激發元件最主要不同於光激發元件的地方，就是其必須具有 PN 接面以及相對應的 p 型以及 n 型電極，才能對捲管元件施加電壓使其電子電洞複合發光。本節內容即為我們實驗中所設計的橫向 PN 接面電激發捲管元件，以及相關的製程步驟。

圖 3.3.1 為電激發捲管元件的製程步驟，其中圖 3.3.1(a)為光罩上的 mesa 設計圖樣，其大致與光激發微米捲管的光罩 mesa 相同，只是又再增加了 p 型以及 n 型金屬電極，兩個電極的尺寸大小相同，且相對於捲管的位置是對稱的，詳細製程步驟敘述如下：

#### 1. 蝕刻定位記號 (extra align key)：

為了在 PN 接面完成後，後續製程能夠對準完成的 p 型以及 n 型半導體區域，因此在樣品磊晶完成後第一道步驟是先蝕刻出定位記號，使用的蝕刻溶液同深層蝕刻溶液，蝕刻深度僅需數十奈米即可。

#### 2. 定義 p 型半導體區域：

首先在 300°C 的條件下，利用電漿輔助化學氣相沉積系統(Plasma Enhanc Chemical Vapor Deposition System, PECVD)在樣品上鍍厚度為 300nm 的 SiO<sub>2</sub>，用黃光微影定義出要鍍 p 型材料 ZnO 的區域，再利用二氧化矽蝕刻液(Buffer Oxide Etch, BOE)蝕刻去除 SiO<sub>2</sub>，去除 SiO<sub>2</sub> 的部分即為之後會鍍上 ZnO 的 p 型半導體區域。

#### 3. 鍍 p 型半導體材料：

在室溫條件下，鍍 ZnO 50nm，接著在 300°C 的條件下，利用 PECVD 再鍍 300nm 的 SiO<sub>2</sub> 於其上，以作為後續高溫製程時避免 Zn 原子往外擴散的保護層。

#### 4. 高溫參雜製程：

使用高溫爐管(furnace)或是快速熱退火(Rapid thermal anneal, RTA)的方式，將 Zn 原子擴散進入樣品的應變雙層薄膜結構中，使部分原先為 n 型半導體的樣品在參雜了 Zn 原子後成為 p 型半導體。此時樣品上的應變雙層薄膜在原先的 n 型半導體區域以及成為

p 型半導體的區域之間，便具有了 PN 接面的特性。在 PN 接面完成後，使用 BOE 蝕刻去除樣品上的 SiO<sub>2</sub> 以及 ZnO。完成 PN 接面的樣品，可以藉由光學顯微影像看出樣品上 p 型以及 n 型半導體區域的差異，如圖 3.3.1(b)所示。關於使用高溫爐管以及快速熱退火來作 p 型半導體參雜的相關製程條件測試，之後會於 4.5.1 小節中詳述。

5. 淺層蝕刻：如同 3.2 小節所述。
6. 基板蝕刻：如同 3.2 小節所述。
7. 深層蝕刻：如同 3.2 小節所述。
8. 鍍 p 型以及 n 型金屬電極：

利用電子槍真空蒸鍍系統(E-Gun Evaporator)，分別蒸鍍 p 型及 n 型金屬電極於樣品上相對應的 p 型以及 n 型半導體區域。其中 p 型電極為 Ti / Au = 200 / 3000 (Å)，或是 Pd / Ti / Pd / Au = 100 / 300 / 300 / 2000 (Å)；n 型電極：Ni / Ge / Au = 300 / 500 / 2000 (Å)。關於兩種不同的 p 型金屬電極對於樣品製程的影響，之後也會於 4.5.1 小節中詳述。

9. 快速熱退火：

在鍍完 p 型以及 n 型金屬電極之後，利用快速熱退火機台快速加溫，並在 420°C 下維持 35 秒。此步驟的目的為利用熱能將樣品表面的晶格缺陷消除並重組排列原子，並使先前高溫蒸鍍於樣品表面的金屬能滲進樣品中相結合，則金屬電極與樣品之間會形成歐姆接觸(Omi contact)使電阻因而降低。在進行最後一道選擇性蝕刻之前，樣品的光學顯微影像如圖 3.3.1(c)所示。

10. 選擇性蝕刻：

如同 3.2 小節所述，經選擇性蝕刻後應變雙層薄膜釋放應力而形成捲管，唯須注意的是我們要找尋最佳的蝕刻時間，使捲管捲曲完後可恰好停在金屬電極上，如此在後續的電激發量測時才可更直接地由電極加電壓入捲管中，而不需先經過仍未捲曲的樣品薄膜，如此才能獲得最佳的激發與量測效果。在選擇性蝕刻完後，完成的電激發捲管元件光學顯微影像如圖 3.3.1(d)所示。

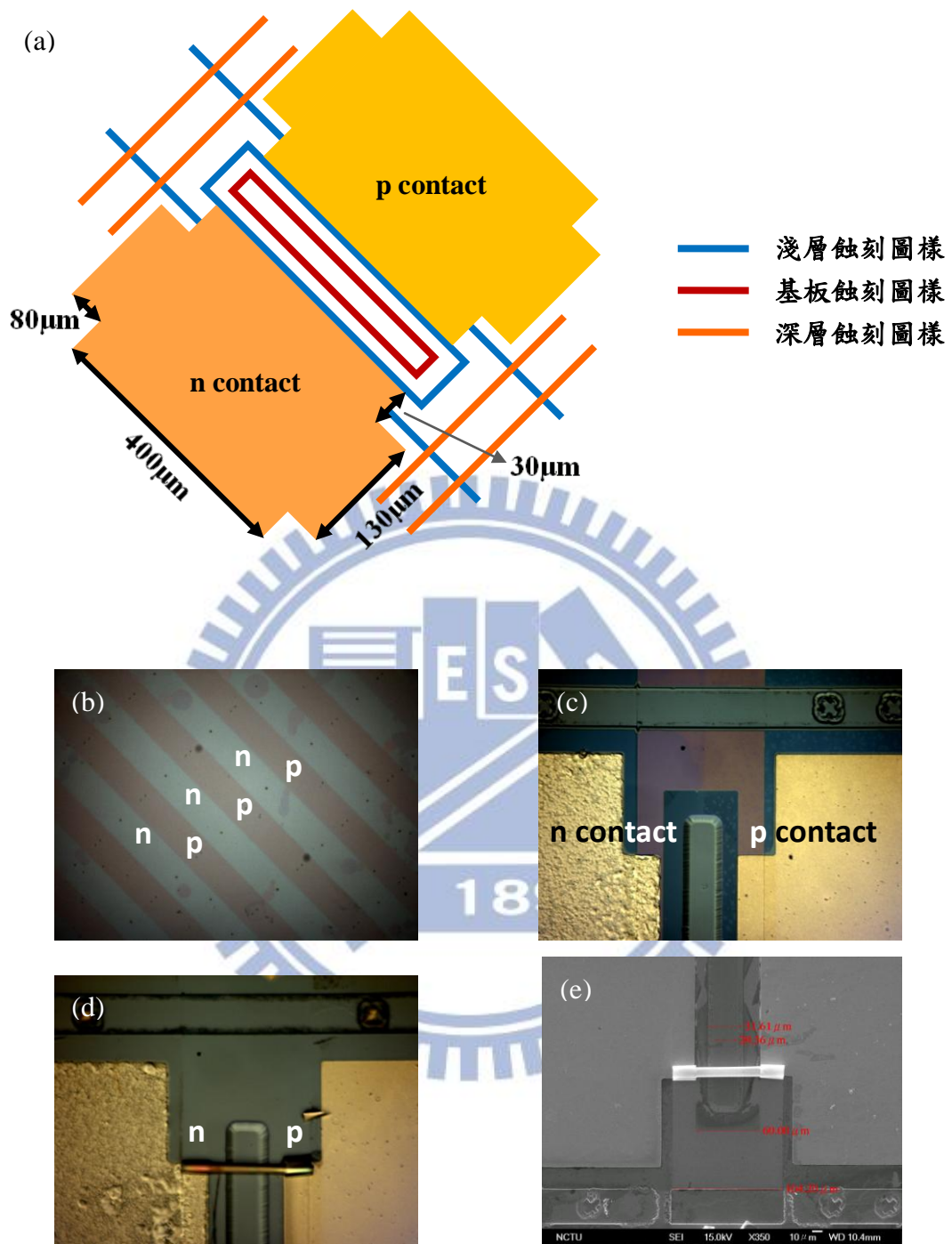


圖 3.3.1 電激發微米捲管光罩圖樣以及樣品光學顯微影像【樣品 Lm5161】

(a)光罩 mesa 設計圖樣 (b)含 PN 接面的樣品 (c)選擇性蝕刻前的樣品

(d)選擇性蝕刻後完成的電激發捲管元件 (e)SEM 影像

## 第四章 實驗結果及討論與分析

### 4.1 微米捲管直徑調控

經由磊晶成長應變雙層薄膜時，控制雙層薄膜的材料以及總厚度、厚度比例，即可調控微米捲管的直徑，再配合黃光微影製程和蝕刻製程，我們便可以精確製作符合所需的捲管。而在捲管製作完成後，可以利用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)影像來對捲管作進一步的檢測，例如 SEM 側視圖可以檢視捲管的直徑及管壁厚度、捲曲的圈數，而 SEM 上視圖則可以確定捲管的形狀、尺寸等是否合乎要求。

根據第二章所述，基於巨觀的連續力學模型，可得到計算半導體捲管直徑的公式 (2.1)，因此使用數學模擬軟體並代入相關參數，即可得到捲管直徑的理論值。捲管直徑實驗值則可由 SEM 影像得知，圖 4.1.1 即為三個樣品的捲管 SEM 側視圖。

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

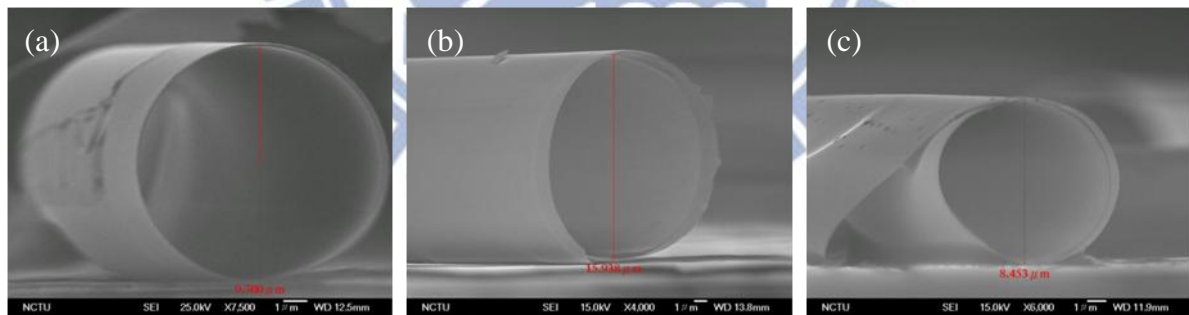


圖 4.1.1 捲管的 SEM 側視影像

(a)樣品 Rn947 (b)樣品 Lm5136 (c)樣品 Lm5161

模擬捲管直徑理論值所用到的半導體材料參數如表 4.1.1 所示，其中  $a$  為晶格常數， $Y$  為楊氏係數(Young's modulus)。而依據 Vegard 定律，三元化合物參數與其組成元素的參數可以近似成線性關係，例如  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  的晶格常數，可由  $\text{InAs}$  及  $\text{GaAs}$  的晶格常數線性組合而得到，即為  $a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}} = xa_{\text{InAs}} + (1-x)a_{\text{GaAs}}$ 。

表 4.1.1 半導體材料參數

半導體材料	晶格常數 $a$ (Å)	楊氏係數 $Y$ (GPa)
GaAs	5.65325	85.9
InAs	6.0583	51.4
In <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> As	5.73426	79.0

表 4.1.2 為實際磊晶成長的樣品參數、根據公式(2.1)所計算出來的捲管直徑理論值，以及藉由 SEM 影像得到的捲管直徑實驗值。圖 4.1.2 則為捲管直徑理論值以及實驗值對應變雙層薄膜厚度比  $m$  的關係圖。由於所有樣品的應變雙層薄膜皆是由 GaAs 層以及 In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As 層所組成，故所有樣品的平面雙軸向應變量  $\epsilon$  以及楊氏係數比  $n$  都是一樣的。因此，根據公式(2.1)可得知，樣品之間會影響捲管直徑的參數就是應變雙層薄膜的厚度比例以及總厚度。由圖 4.1.2 我們可發現，捲管直徑的理論值以及實驗值大致是相符合的，尤其以樣品 Lm5161 的捲管直徑實驗值與理論值最為符合。我們推測這是由於應變雙層薄膜的厚度比例較為接近時，利用選擇性蝕刻來釋放應變雙層薄膜的應力時，應變雙層薄膜之間的力矩作用力會較為平衡，因此可以形成較為符合理論直徑值的捲管。而當應變雙層薄膜的厚度比例差距越大時，所形成的捲管直徑也會越大，應變雙層薄膜之間的力矩作用力會較不平均，捲曲較大直徑的捲管時也很容易產生變形且不均勻的捲管。我們由 SEM 影像也發現，應變雙層薄膜的厚度比例差距最大的樣品 Lm5136 所形成的捲管管徑最大，然而其變形與管徑大小不均勻的情況也最為嚴重，如圖 4.1.3 所示。

求取捲管的直徑大小對於本實驗來說相當重要，因為當捲管作為一個光學共振腔體時，在捲管管壁中形成共振的光波必須滿足週期性邊界條件(periodic boundary condition)，也就是滿足公式  $n_{\text{eff}}(z) \cdot l = m\lambda$ ，其中圓周長為  $l = \pi D$ ， $D$  即為捲管直徑。因此捲管直徑的準確與否，會影響我們在後續的實驗中計算光學共振模態是否合理的重要因素。

表 4.1.2 樣品參數：薄膜厚度、捲管直徑理論值以及實驗值

樣品	$d_1$ (GaAs) (nm)	$d_2$ ( $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ ) (nm)	$m=d_1/d_2$	直徑理論值 ( $\mu\text{m}$ )	直徑實驗值 ( $\mu\text{m}$ )
Rn947	50	10	5	10.4716	$9.5715 \pm 0.49589$
Lm5136	60	10	6	13.9243	$14.17625 \pm 2.12994$
Lm5161	50	15	3.33	8.77613	$8.745 \pm 0.4523$

$$\varepsilon = \frac{a_2 - a_1}{a_1} = 0.0143298 \text{ 以及 } n = \frac{Y_1}{Y_2} = 1.08734 \text{ 為所有樣品的固定參數}$$

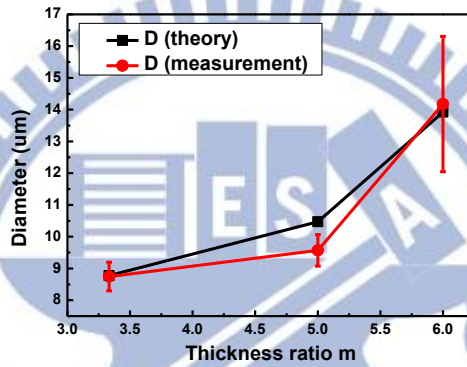


圖 4.1.2 捲管直徑理論值以及實際值對應變雙層薄膜厚度比關係圖

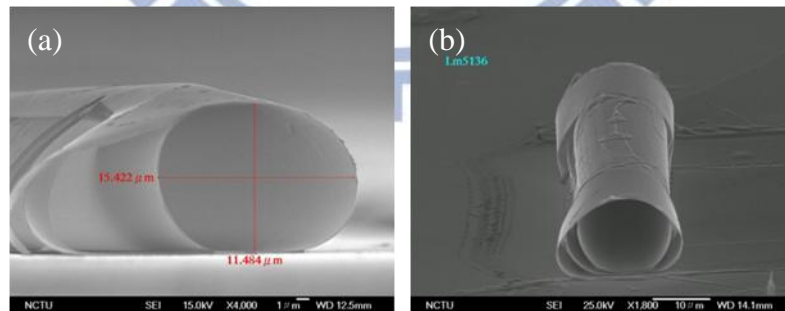


圖 4.1.3 捲管的 SEM 影像，捲管有變形的現象產生 【樣品 Lm5136】

## 4.2 樣品光激發螢光光譜分析

樣品在磊晶成長完後，我們可先對樣品作光激發螢光(Photoluminescence, PL)的量測，藉由分析在低溫以及室溫下量測到的光譜，我們可得知樣品主動區(量子點或是量子井)的發光波段以及發光強度。在捲管製作完成後，我們可藉此選擇微光激發螢光系統所需使用的光偵測器，使得樣品的主動區發光波段與該光偵測器量子效應較強的波段相符合，以提高捲管進行量測時所獲得的訊號強度。同時事先得知主動區發光波段，也有利於在進行微光激發螢光量測時，可直接針對該發光波段作解析度較高的量測。

圖 4.2.1、圖 4.2.2 及圖 4.2.3 為分別在低溫以及室溫下，使用 Ar 雷射作為激發光源，對樣品 Rn947、Lm5136 以及 Lm5161 作光激發螢光量測所得到的光譜。首先，在低溫量測的情況下，我們可以看到所有的樣品在波長 940nm 的地方，皆有量測到 InGaAs 量子井的訊號。這是由於在樣品磊晶完時，應變雙層薄膜中的 InGaAs 層會被夾在 GaAs 層以及下方的 AlAs 犧牲層之間而形成量子井。當捲管製程完成後，由於犧牲層被去除，而使 InGaAs 層得以釋放應力，所以再去對捲管進行量測時即會發現 InGaAs 量子井的訊號消失了。接著是我們所關切的主動區發光波段，在低溫情況下，三個樣品的 InAs 量子點訊號分別在 1018nm、988nm 以及 1074nm 的位置。

而在室溫下對樣品作光激發螢光量測，三個樣品的 InAs 量子點訊號分別在 1260nm、1094nm 以及 1155nm 的位置。然而我們發現樣品 Rn947 以及 Lm5136 的 InAs 量子點發光訊號都很衰弱，但是樣品 Lm5161 的量子點訊號在同樣功率(10mW)的激發光源下卻較其他樣品高達十幾倍之多，我們推測這主要是由於樣品 Lm5161 的磊晶結構改變所造成的。我們在樣品 Lm5161 的量子點所在的 GaAs 層上方及下方，又分別成長了一層 AlGaAs 層，而由於 AlGaAs 的能隙大於 GaAs 的能隙，所以能夠使載子(Carrier)被更加有效的局限於 GaAs 層中，因而能提高量子點的發光效率。詳細的磊晶結構可參考 3.1 小節所述。

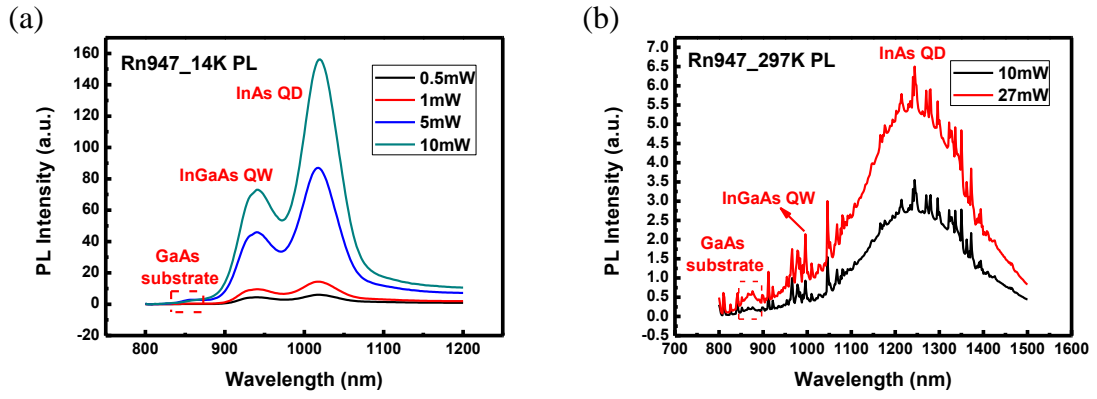


圖 4.2.1 樣品 Rn947 之光激發螢光光譜

(a)在低溫 15K 的條件下 (b)在室溫 297K 的條件下

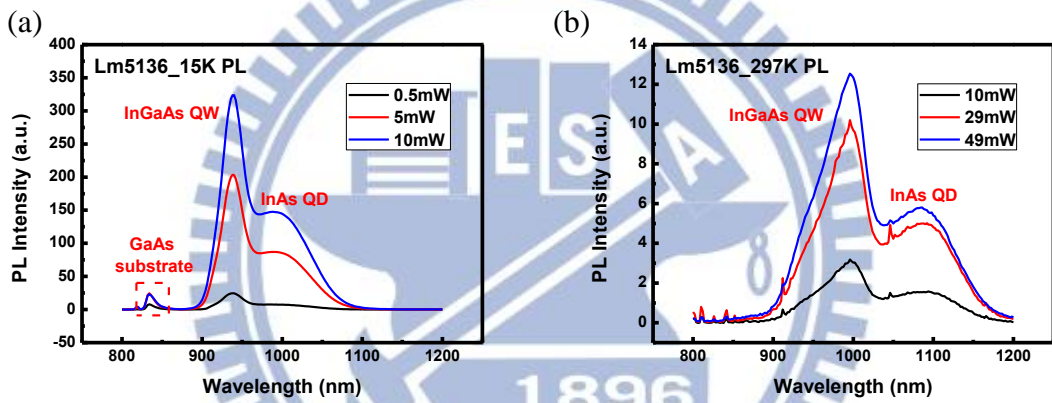


圖 4.2.2 樣品 Lm5136 之光激發螢光光譜

(a)在低溫 15K 的條件下 (b)在室溫 297K 的條件下

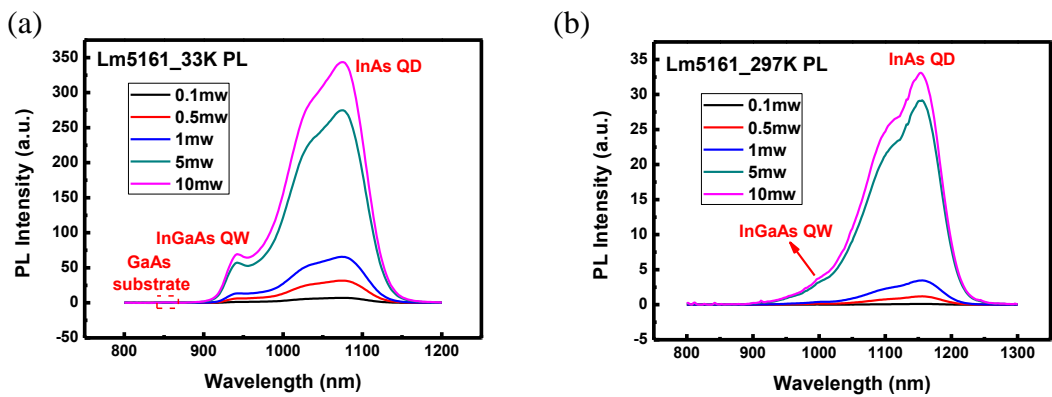


圖 4.2.3 樣品 Lm5161 之光激發螢光光譜

(a)在低溫 33K 的條件下 (b)在室溫 297K 的條件下



### 4.3 低溫微光激發螢光量測光譜及其光學特性分析

微光激發螢光(micro-photoluminescence)量測系統常被用於量測半導體捲管等含有主動發光結構的樣品，例如成長於捲管管壁中的量子點或量子井。利用雷射光照射樣品的主動區，再量測樣品受激發之後的光譜並分析其光學特性。量測時我們通常會將樣品置於抽至真空度達  $2 \times 10^{-5}$  Torr 的低溫致冷器(cryostat)當中，使得腔體不致因降低溫度而凝結水器，在此真空度下即可維持低溫量測約 6 至 8 小時。量測中為避免樣品震動，因此在量測過程中不會再抽真空，並將持續流動(Continuous-flow)的液態氮通入低溫致冷器中，即可使樣品可以在穩定的 77K 低溫下作微光激發螢光的量測。在低溫下量測的好處是可以避免熱擾動對於量測訊號的影響，尤其是當樣品的共振發光訊號相對較為微弱時，在低溫下量測才能夠得到清晰的訊號。同時，由於捲管管壁為僅數十奈米厚的薄膜，因此當捲管在高功率的雷射光照射下，捲管薄膜很容易就會累積熱能，故影響了量子點發光波段以及共振模態的位置，或甚至因此導致捲管薄膜有燒焦損壞的情形而無法再次量測。

圖 4.3.1 即為微光激發螢光量測系統的示意圖。實驗中使用為連續波雷射(continuous wave laser, CW laser)的 Ar 氣體雷射( $\lambda=488\text{nm}$ )以及 He-Ne 雷射( $\lambda=632.8\text{nm}$ )作為光激發微米捲管的光源。雷射光源經由 100X 長焦距物鏡聚焦在捲管上，而經雷射光激發後捲管所發出的光再經由同一物鏡收光後進入單光儀(Monochromator)，最後經由光偵測器接收訊號並將數據傳至電腦。根據樣品發光波段的的不同，我們可選用不同的光偵測器：Si-CCD (Charge-coupled device，電荷耦合元件)可偵測的波段約為 400~1100nm (但是針對 1050nm 左右的波長其量子效率(quantum efficiency)僅剩 10%)，而 InGaAs 光偵測器可偵測的波段為 900~1300nm。由於在低溫下量子點發光波段波長較短，因此使用液態氮降溫的 Si-CCD 進行偵測。

實驗樣品放置於低溫致冷器中，而低溫致冷器則固定裝置在三軸馬達平台(3-axis motorized stage)上以便穩定且精確的調控捲管的位置，使雷射光的光點可精準的對焦在捲管的中心位置。實驗中我們僅使用三軸馬達平台中的兩個軸向調控樣品平面方向的位

置，垂直方向則用手動微調 100X 物鏡以調整雷射光的聚焦位置。量測系統中有一組可移動式的白光分光鏡(white light beam splitter)以及反射鏡，可將白光光源導入 100X 物鏡中，並將實驗樣品的影像回傳至影像擷取器中，因此我們可先利用影像軟體配合三軸馬達平台調來控捲管位置，調整 100X 物鏡使雷射光聚焦在捲管上，再移開白光分光鏡及反射鏡，使捲管放射光源可進入單光儀並加以量測分析。

圖 4.3.2 即為在作微光激發螢光量測時的光學顯微影像，由圖中可看到雷射光點經調整後恰好照射在捲管中央的情形，在此情況下可測得清晰的捲管光學共振模態。值得注意的是此時雷射光點是略為呈現橢圓形的，表示雷射光源實際對焦的位置是略低於捲管表面的，這是由於當雷射光是對焦在管壁中的主動區附近時，可以更加有效的激發電子電洞對在主動區複合發光，進而量測到最佳的光學特性。由於捲管的發光訊號對於雷射光激發的位置十分敏感，因此在移開白光系統後開始進行量測時，我們還是要微調 100X 物鏡焦距以及三軸馬達平台的位置，找尋能測得最佳共振訊號的情形。

雷射光源可經由衰減片(Attenuator)調整其實際激發捲管的光強度，並經由系統中的雷射分光鏡(laser beam splitter)將雷射光源分光至雷射功率計(Power meter)以量測雷射激發光源的強度。唯獨雷射功率計所測得的雷射光強度並非捲管實際所受到的激發光源強度，必需考慮實際雷射光源再經過反射鏡、100X 物鏡以及低溫致冷器的光窗後所衰減的比率，才是捲管實際所收到的激發光源強度。

在本實驗中，當樣品經過適當製程形成捲管後，我們通常會利用低溫微光激發螢光系統來量測捲管，並藉由量測到的光譜來分析其發光特性。當捲管的特性良好且沒有嚴重的漏光等情形發生時，我們可以量測到光波在捲管管壁內形成的光學共振模態，並進一步的分析此模態是否與理論計算相符合。

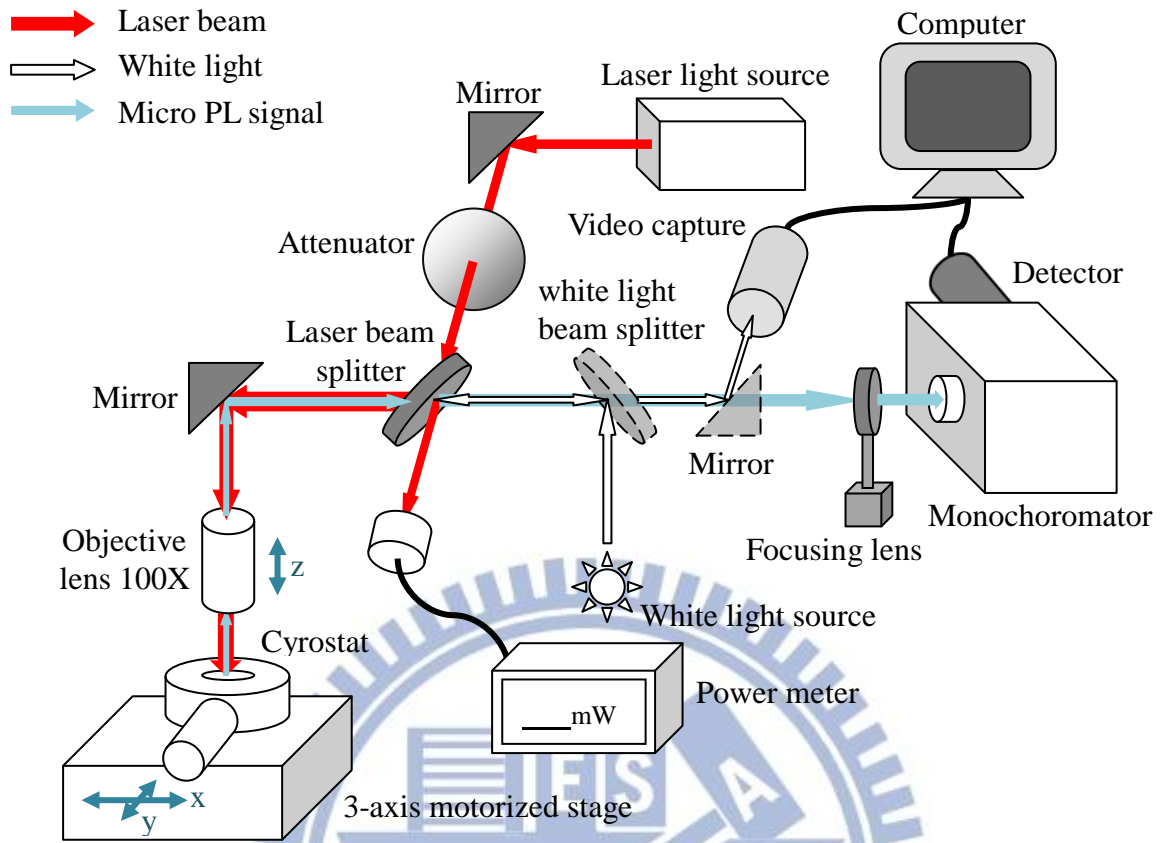


圖 4.3.1 微光激發螢光量測系統示意圖

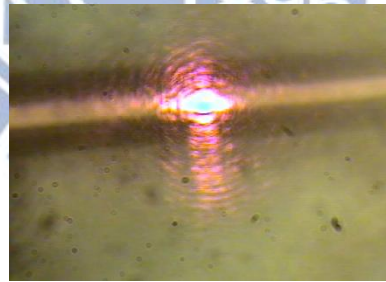


圖 4.3.2 微光激發螢光量測系統中雷射激發捲管的光學顯微影像

### 4.3.1 懸空微米捲管發光特性

藉由 U 形的淺層蝕刻圖樣(U-shape shallow etched pattern)，我們可以製作出懸空的捲管(Free-standing tube)，捲管的光學顯微影像及 SEM 影像如圖 4.3.1.1 所示。

關於捲管的懸空部分距基板的距離，我們可以藉由捲管的光學顯微影像以及 SEM 影像等結果來推估得知。由 4.1 小節我們得知樣品 Rn947 的捲管直徑實驗值約為  $9.5715\mu\text{m}$ ，而由圖 4.3.1.1(a)可得知捲管 U 形圖樣的兩側捲曲長度約為  $75\mu\text{m}$ ，捲管捲曲長度除以圓周長( $\pi D=30.0698$ )可推知捲曲圈數約為 2.49 圈，捲曲圈數乘上應變雙層薄膜的厚度  $60\text{nm}$  之後，即為  $149.65\text{nm}$ 。由圖 4.3.1.1(c)也可發現捲管的管壁厚度  $121.9\text{nm}$ ，即捲曲圈數約為 2 圈左右。然而再扣除 U 形圖樣中央的懸空部分捲曲長度  $50\mu\text{m}$ ，即捲曲圈數約為 1.66 圈且高度為  $99.77\text{nm}$ ，所以捲管實際懸空的高度約為  $49.88\text{nm}$ 。

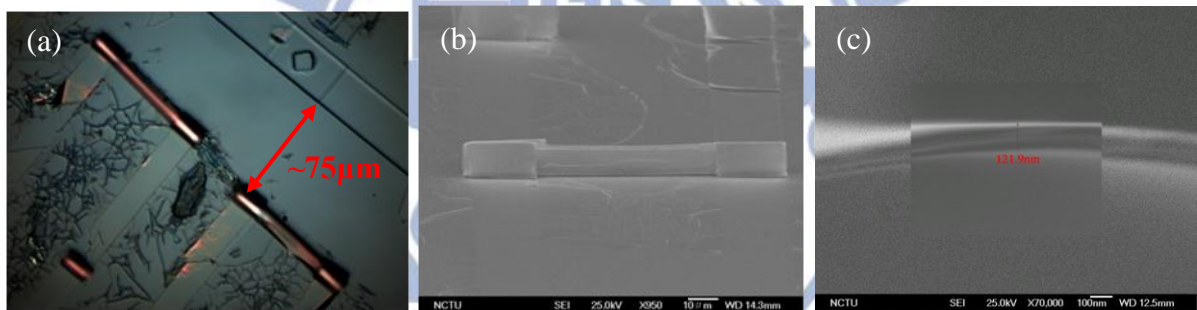


圖 4.3.1.1 懸空微米捲管影像【樣品 Rn947】

(a)光學顯微影像 (b) SEM 影像 (c) SEM 捲管管壁側視放大影像

在低溫  $77\text{K}$  的條件下，使用 Ar 雷射作為激發光源，對樣品的不同區域以及針對懸空捲管作雷射光變功率微光激發螢光量測的結果，如圖 4.3.1.2 所示。

首先，我們比較在圖 4.3.1.2 (a)中，雷射光源激發樣品本身(黑色訊號)以及淺層蝕刻的區域(紅色訊號)，其光譜結果的不同之處。樣品本身即是指未作製程的區域，因此仍包含完整的應變雙層薄膜以及下方的犧牲層；而淺層蝕刻的區域，則是已蝕刻去除含有主動區量子點的 GaAs 層的區域。比較後可發現其光譜在  $990\text{nm}$  左右的地方有很明顯的差異，因此我們推測 InAs 量子點的訊號即在此波段。其次，再比較樣品本身以及去除

犧牲層後捲曲形成捲管的區域(藍色訊號),發現捲管中的量子點訊號會產生紅移的現象。我們認為這是由於捲管捲曲後釋放了應變雙層薄膜中的應力,可由圖 4.3.1.3 來解釋。在樣品磊晶成長完時, GaAs 層會受到伸張的應力;而當犧牲層被蝕刻掉而釋放了應變雙層薄膜中的應力時, InGaAs 層受到伸張的應力, GaAs 層則會受到壓縮的應力。此時 GaAs 層中的 InAs 量子點因為應變雙層薄膜平衡力量作用的影響,所以會受到伸張的應力。由圖 4.3.1.3 中可知,當能帶受到伸張應力影響時,能隙會縮小,因而發光波長就會產生紅移的現象。

根據先前多篇文獻的研究顯示,由樣品薄膜捲曲成捲管之後,由於應變雙層薄膜的應力被釋放,因此其發光效率會大幅提升。雖然在圖 4.3.1.2 (a)的量測結果中,捲管的光波訊號並沒有較樣品的訊號強,但是由於雷射光激發樣品的範圍相較於激發捲管的範圍大,且雷射激發捲管的焦距也會對訊號強度造成很大的影響。同時,我們可以發現若僅觀察捲管的量測光譜,其量子點的發光訊號確實是較背景訊號強的,且捲管訊號的紅移現象也與先前文獻的結果相似。

針對懸空捲管的微光激發螢光量測,我們使用了不同功率的雷射光源來激發捲管,如圖 4.3.1.2 (b)所示。但是即使在高功率雷射的激發下,仍僅能測到量子點的訊號,而無法量測到清晰的光學共振模態(optical resonance modes)。

我們推測可能的原因是捲管的懸空部分距離基板仍然太近(根據前面的結果推測出僅有 49.88nm 而已),造成捲管內的共振光波與基板耦合,因而會漏光至基板,所以無法產生夠強的共振模態訊號。僅管可以藉由增加淺層蝕刻 U 型圖樣側邊的捲曲圈數,以增加捲管懸空於基板的距離,但是長時間蝕刻容易損傷捲管,甚至使捲管被掀起而流失於蝕刻溶液中,所以我們需要尋找更有效的方式來避免漏光至基板的情形。

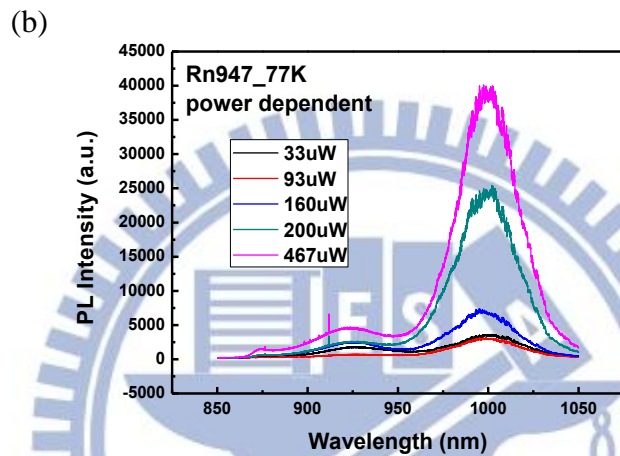
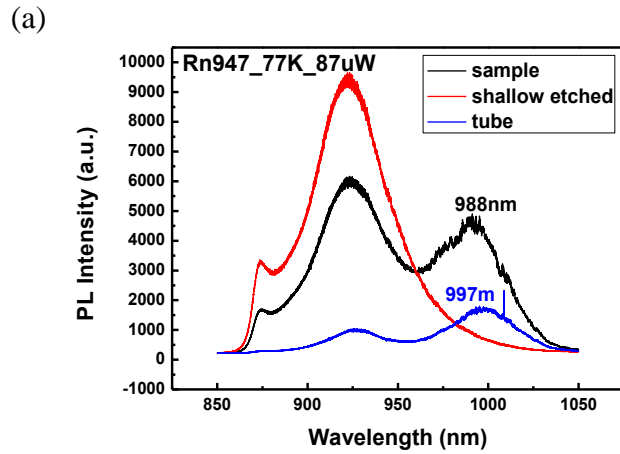


圖 4.3.1.2 在低溫 77K，Ar 雷射激發下的微光激發螢光量測光譜 【樣品 Rn947】

(a) 樣品不同區域的量測 (b) 在不同功率的激發光源下，對微米捲管的量測

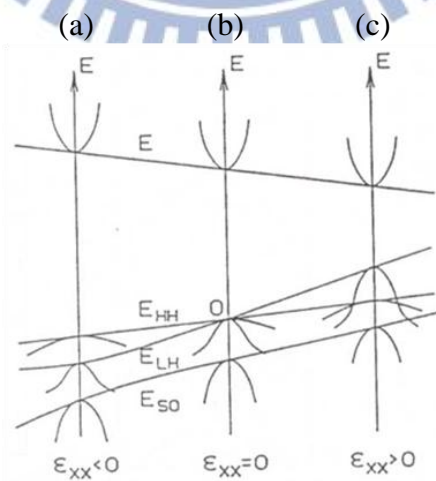


圖 4.3.1.3 應力對於能帶結構的影響示意圖

(a) 在壓縮應力作用下 (b) 在沒有應力作用下 (c) 在伸張應力作用下

### 4.3.2 轉移基板之微米捲管發光特性

由於利用 U 形淺層蝕刻圖樣所製作出的懸空捲管無法量測到明顯的光學共振模態，因此我們希望可以找出有效避免捲管受到基板影響的製程方式。在製作捲管的過程中，我們發現在進行最後一道步驟選擇性蝕刻時，蝕刻用的氫氟酸溶液以及去除蝕刻液時所使用的去離子水(DI Water)，都有可能造成捲管脫離基板的情形，所以推測可利用此種特性來使捲管轉移到其他的異質基板(foreign substrate)上，以避免原樣品基板對於捲管的影響。而根據文獻[22][23]也發現可使用適當的溶劑作為媒介，將製作完捲管的樣品基板倒放置於另一異質基板上，當樣品基板被從異質基板上移除時，由於溶劑在空心捲管的內部以及周圍所產生的重力影響，使得捲管會掉落在異質基板上，而在溶劑自然乾燥後，由於表面張力的作用，則使捲管可藉凡德瓦力停留在異質基板上。將捲管由原樣品基板轉移至異質基板的過程示意圖，如圖 4.3.2.1 所示。

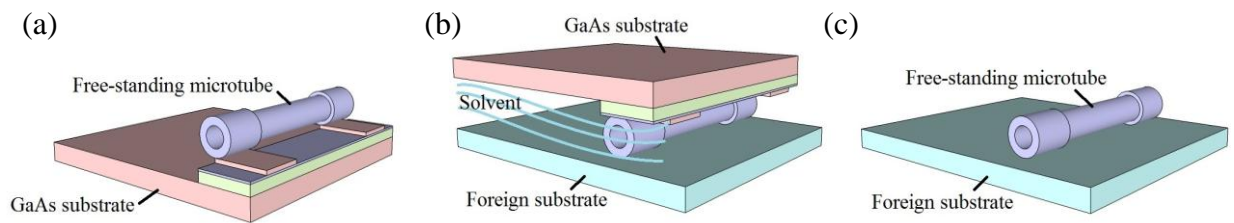


圖 4.3.2.1 將捲管從原本樣品基板轉移至異質基板上的過程示意圖

(a)在原本樣品基板上完成的懸空捲管 (b)將樣品基板藉由適當溶劑作媒介，倒放至另一異質基板上 (c)移除樣品基板，待溶劑自然風乾，捲管停留於異質基板上

在本實驗中我們採用酒精( $\text{CH}_2\text{OH}$ )作為轉移的媒介溶劑，因為此溶劑不會對捲管的品質產生影響，且具有快速自然風乾的特性。圖 4.3.2.2 即為將捲管轉移至玻璃基板上的影像。將捲管轉移至異質基板上，好處是異質基板(例如玻璃)的折射率  $n$  與捲管的折射率不同，因此會降低漏光比例而能夠測得光學共振模態，如圖 4.3.2.5 (a)所示。

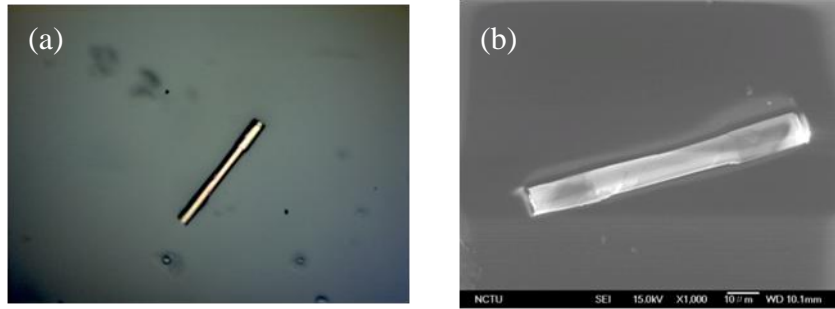


圖 4.3.2.2 微米捲管轉移至玻璃基板影像【樣品 Rn947】

(a)光學顯微影像 (b) SEM 影像

除了將捲管轉移至玻璃基板上以外，我們也嘗試將捲管轉移至事先蝕刻出溝槽的 GaAs 基板上，同樣是採用酒精作為轉移的媒介溶劑，並參考文獻[24]再利用探針將捲管推至適當位置，使捲管能懸空遠離基板。圖 4.3.2.3 為將捲管轉移到有溝槽的 GaAs 基板上後，使用光學顯微鏡配合三軸探針座調整捲管位置的示意圖。圖 4.3.2.4 (a) (b) (c) 即為捲管轉移至已蝕刻好溝槽的 GaAs 基板上的影像，而圖 4.3.2.4 (d) (e) 則是 GaAs 基板的蝕刻溝槽影像以及其相關尺寸示意圖(蝕刻液配方為  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 8 : 80$ )。對轉移至溝槽上的捲管作微光激發螢光量測，發現也同樣可改善漏光情形並量測到光學共振模態，如圖 4.3.2.5 (b) 所示。



圖 4.3.2.3 三軸探針座調動微米捲管位置的示意圖

示意圖左方為光學顯微鏡，中央為一由三軸平台控制的玻璃探針座，右方則為光學顯微即時影像，其中可以看到探針影像以及已經被探針推到溝槽上適當位置的捲管影像



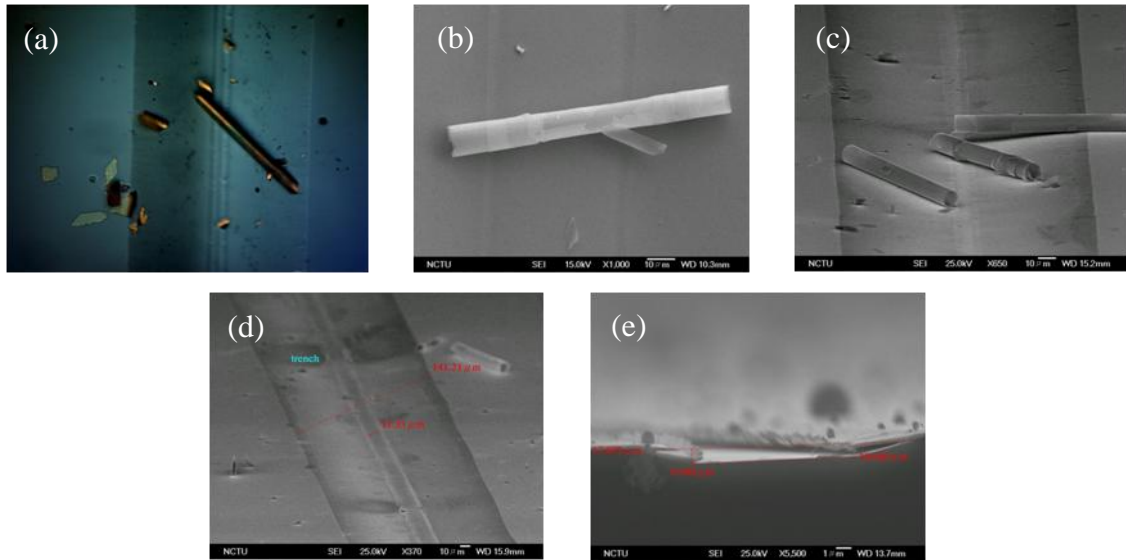


圖 4.3.2.4 微米捲管轉移至已蝕刻好溝槽的 GaAs 基板影像【樣品 Rn947】

(a)光學顯微影像 (b)(c)溝槽上的捲管 SEM 影像上視圖以及測視圖  
(d)(e) GaAs 基板上溝槽的 SEM 影像測視圖

圖 4.3.2.5 為將捲管分別轉移到玻璃基板以及事先蝕刻出溝槽的 GaAs 基板上之後，在低溫 77K 的條件下，使用 He-Ne 雷射作激發光源，對微米捲管作變功率的微光激發螢光量測結果。由實驗結果可發現，捲管轉移至不同基板上，的確可以改善漏光情形，因此可量測到光學共振模態，且模態的計算結果也大致符合理論值，詳細計算過程將會在後面段落再作敘述。藉由改變激發雷射的功率所作的量測結果，我們發現玻璃基板上的捲管只需要在雷射功率  $13\mu\text{W}$  的激發下即可量測到共振模態，而溝槽上的捲管更只需要  $5.3\mu\text{W}$  的激發功率即可量測到共振模態，顯示將捲管轉移至異質基板上對於改善漏光確實是有效的方式，且轉移至溝槽上的效果會更佳。在雷射激發功率增加的情況下，共振模態的峰值位置並不會因此而變動，而峰值強度則與激發功率呈等比率的增加，因此表示我們確實是量測到穩定的光學共振模態。我們更發現到在圖 4.3.2.5(b)中，共振模態的峰值半高寬隨著雷射激發功率增加而有逐漸縮小的趨勢，例如波長為  $1000\text{nm}$  的共振模態，半高寬從雷射功率  $5.3\mu\text{W}$  時為  $1.21\text{nm}$ ，遞減到雷射功率  $133\mu\text{W}$  時為  $1.09\text{nm}$ 。

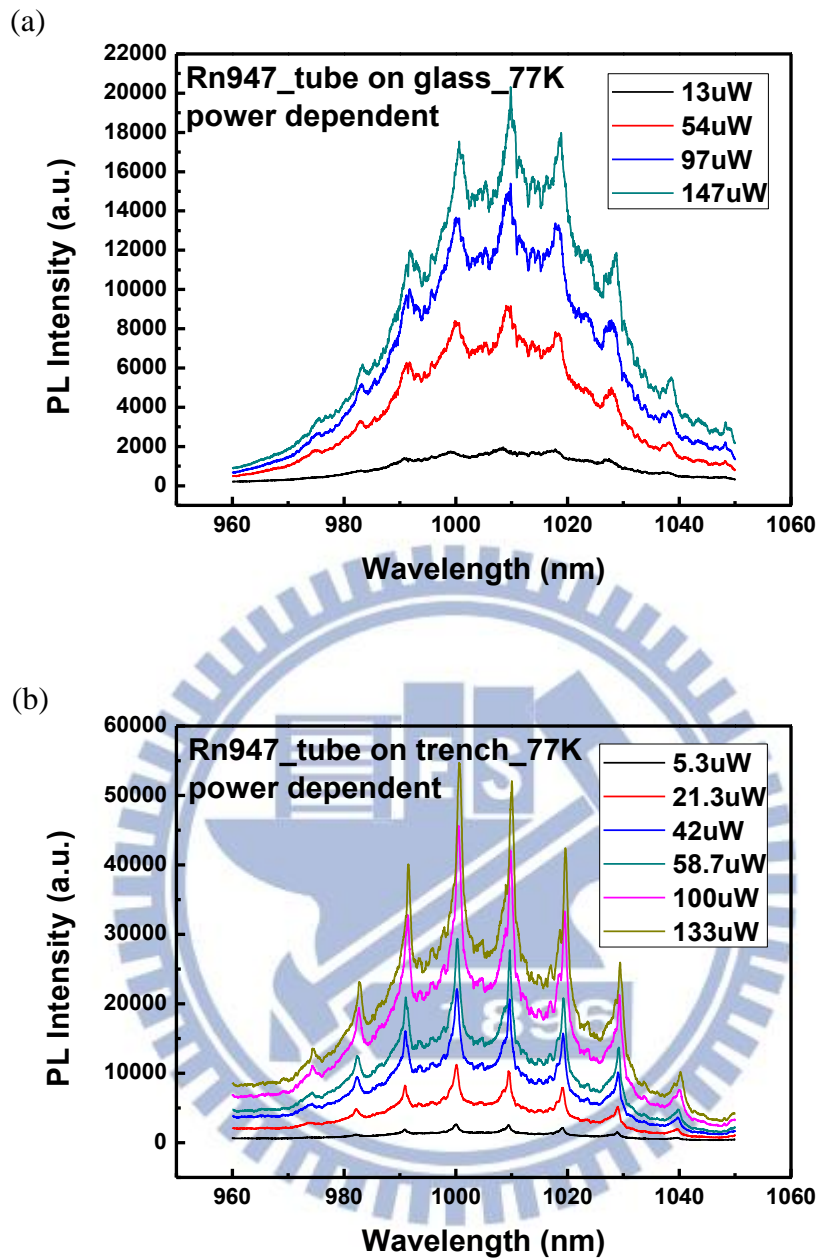


圖 4.3.2.5 在低溫 77K 下，He-Ne 雷射激發轉移至不同基板上的微米捲管之微光激發螢光變功率量測光譜【樣品 Rn947】

(a)玻璃基板 (b)已蝕刻溝槽的 GaAs 基板

在分析微光激發螢光量測光譜時，我們首先會利用高斯(Gauss)分布函數來擬合(fitting)量子點的發光光譜，以作為後續分析光學共振模態的依據，如圖 4.3.2.6(a)所示。在擬合量子點的發光光譜後，找出其中心波長位置為 1009nm。而圖 4.3.2.6(b)則是利用

勞倫茲(Lorentz)分布函數來擬合各個共振模態，藉此我們可求得每一個模態的半高寬以及共振光波的峰值位置，並可由此計算出 Q 值(quality factor)。對於數值較高的 Q 值，在數學上可以用下列公式(4.1)求得，其中  $\lambda_r$  為共振波長，而  $\Delta\lambda_r$  則為模態半高寬。

$$Q = \frac{\lambda_r}{\Delta\lambda_r} \quad (4.1)$$

表 4.3.2.1 即是由圖 4.3.2.5(b)所擬合求得的各個模態半高寬和峰值位置數據，以及經過計算求得的每個模態相對應的 Q 值。因此我們可得知，若將捲管轉移到玻璃基板上，對其作微光激發螢光量測，最高可測得 Q 值約 488 左右。而利用同樣的方式，對轉移至蝕刻溝槽 GaAs 基板上的捲管量測光譜作分析，我們可求得更高的 Q 值，其最高的 Q 值為 1023。

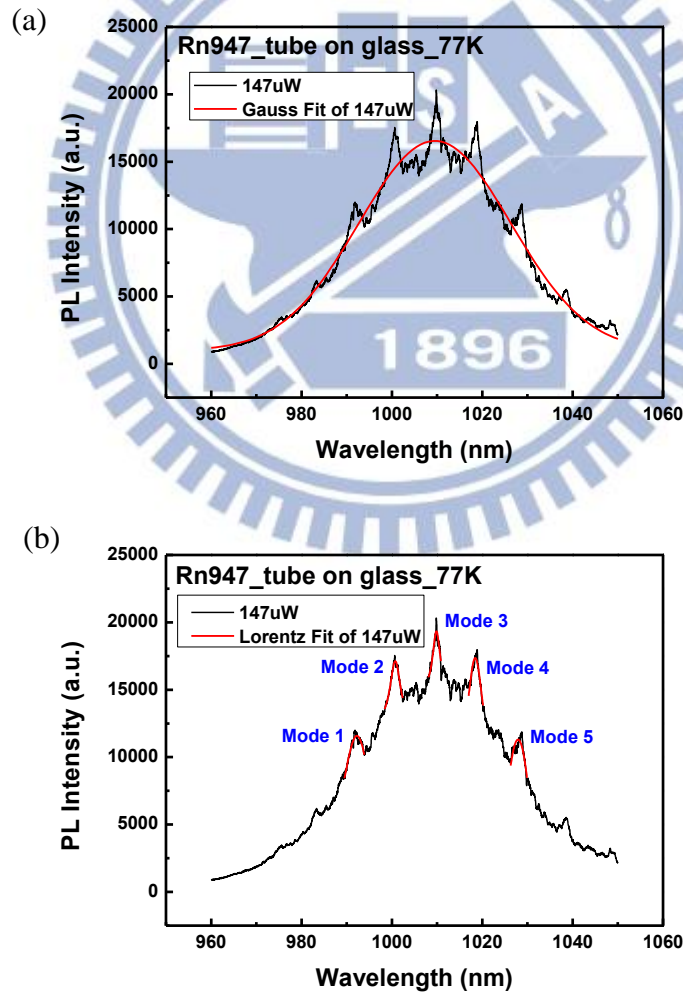


圖 4.3.2.6 捲管轉移至玻璃基板的微光激發螢光量測光譜分析【樣品 Rn947】

(a)擬合量子點發光波段 (b)擬合光學共振模態

表 4.3.2.1 勞倫茲分布函數擬合各個共振模態的參數以及相對應的 Q 值

	Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4	Mode 5
半高寬 $\Delta\lambda_r$ (nm)	8.80934	2.9191	2.06937	4.63885	25.99303
峰值位置 $\lambda_r$ (nm)	992.24155	1000.74292	1009.85203	1018.43991	1027.91816
Q 值	112.6	342.8	488.0	219.5	39.5

量測轉移到玻璃基板上的捲管，其光學共振模態的 Q 值較低，我們推測可能是由於玻璃(載玻片)的等效折射率( $n_{\text{eff}} \sim 1.52$ )雖然相較於半導體捲管的等效折射率( $n_{\text{eff}} \sim 3.5$ )為低，可使光波在捲管管壁裡進行全反射而不易漏光至玻璃，然而其效果還是不如等效折射率( $n_{\text{eff}} \sim 1$ )更低的空氣。此外，若只是單純的將捲管轉移至玻璃上，捲管距玻璃基板的距離仍然只有 50nm 左右，故避免漏光的效果也會不如放置於蝕刻 1 $\mu\text{m}$  深的溝槽上。因此使捲管距離下方基板一有效的距離，使得捲管內外都近似於在空氣中，就能使光波在捲管管壁中進行有效的全反射，進而能量測到具有較高 Q 值的光學共振模態。

對於一個理想的捲管共振腔體，其光學共振模態的理論 Q 值可以高達數千至一萬多，因此我們可以利用計算實際量測到的模態 Q 值與理論 Q 值互相比較，來判斷捲管共振腔體的品質好壞。若捲管共振模態的 Q 值較理論值為低，可能的原因有捲管表面不夠平滑，捲管的管壁之間沒有緊密貼合，或是由於光波被半導體材質所吸收、在捲管的邊緣區域產生散射、與基板耦合等等造成漏光的情形。所以在分析微光激發螢光量測光譜時，我們都會去計算共振模態的 Q 值，藉此判斷樣品是否為良好的共振腔體。

其次，我們會在捲管的微光激發螢光量測光譜中，去找出光學共振模態各個峰值的分布位置，再將捲管直徑實驗值以及量子點發光波段的中心波長位置代入公式(2.6)中，即可求得半導體捲管材料的等效折射率  $n_{\text{eff}}$ ，並藉此判斷是否合乎半導體捲管的等效折射率理論值( $n_{\text{eff}} \sim 3.5$ )。

$$\Delta\lambda = \lambda^2 / \pi D \cdot n_{\text{eff}} \quad (2.6)$$

根據圖 4.3.2.6 中量測到的各個共振模態的峰值位置，我們可以求得模態之間的峰值位置差值  $\Delta\lambda$  的平均值為 9.19nm。由於  $\Delta\lambda$  在不同的波長範圍會有所差距，故只取量子點

發光中心波長附近的模態作計算。圖 4.3.2.6(a)中擬合出的量子點發光波長為 1009nm，而根據 4.1 小節中的結果，樣品 Rn947 的直徑實驗值約為 9.5715 $\mu\text{m}$ ，代入公式(2.6)中即可求得半導體捲管材料的等效折射率  $n_{\text{eff}}$  約為 3.69。表 4.3.2.2 即為分析捲管在不同基板上的等效折射率時所代入公式(2.6)中的參數以及求得的半導體捲管材料等效折射率。

表 4.3.2.2 捲管在不同基板上的等效折射率分析【樣品 Rn947】

樣品條件	玻璃基板上	有溝槽的 GaAs 基板上
量子點發光波長 $\lambda$ (nm)	1009	1009
捲管直徑實驗值 $D$ ( $\mu\text{m}$ )	9.5715	9.5715
模態間峰值位置差值 $\Delta\lambda$ (nm)	9.1875	9.3837
半導體捲管的等效折射率 $n_{\text{eff}}$	3.69	3.57

接著，我們將表 4.3.2.2 中求得的半導體捲管材料的等效折射率以及直徑實驗值 9.5715 $\mu\text{m}$  代入公式(2.5)中，便能夠藉此求得與每一個共振模態相對應的方位角模數 (azimuthal mode)。由於我們所製作的捲管並沒有設計在捲管軸向(z方向)上的圖樣變化，因此等效折射率在軸向上應該不會有變化，故可以將  $n_{\text{eff}}(z)$  當作一個定值。

$$n_{\text{eff}}(z) \cdot \pi D = m\lambda \quad (2.5)$$

圖 4.3.2.7 為捲管轉移至不同基板的微光激發螢光量測光譜，以及經計算後得到的 azimuthal 模數。比較圖 4.3.2.7 (a)與(b)，我們可以發現在玻璃基板上的捲管，其 azimuthal 模數的計算結果與實驗量測到的共振模態誤差約為 1 到 3nm，而在蝕刻溝槽 GaAs 基板上的捲管其誤差約為 0.1 到 2nm。由此結果也顯示捲管在溝槽上比在玻璃上降低漏光的效果更佳，如同前面其他的分析結果所示。

儘管計算出的 azimuthal 模數位置與實際量測光譜中的光學共振模態有些誤差，但是 azimuthal 模數之間 $\Delta\lambda$  的值與實際測量的 $\Delta\lambda$  仍大致相符合。而造成模態的計算結果與實驗有所誤差的原因，是因為捲管直徑以及半導體捲管材料等效折射率的微小誤差，會對計算光學共振模態的 azimuthal 模數影響很大。例如捲管直徑如果有 50nm 的改變，則

在同一個 azimuthal 模數下的波長將會有達 5nm 之大的偏移，而同樣半導體捲管材料的等效折射率若有改變對模態位置影響也很大。由於我們在實際量測時只有光學顯微影像可供粗略估計直徑大小，再利用 SEM 影像來求取捲管直徑實驗值的平均值，而半導體的等效折射率也會因光波能量不同而有所改變，因此誤差的存在是難以避免的。雖然理論計算的模態與實際量測結果會容易有所偏移，但是模態間的差值 $\Delta\lambda$ 不會變動太多，所以我們仍然可以藉此判斷量測的數據是否大致合乎理論計算結果。

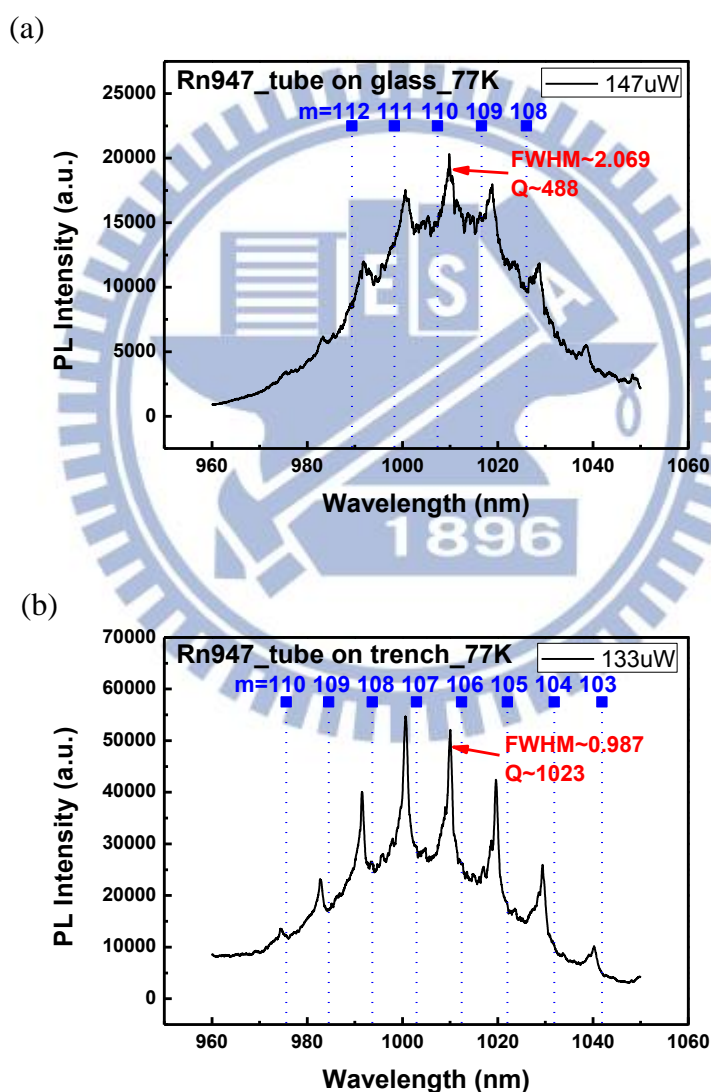


圖 4.3.2.7 捲管轉移至不同基板上，微光激發螢光量測光譜的光學共振模態分析

【樣品 Rn947】

(a)玻璃基板 (b)已蝕刻溝槽的 GaAs 基板

### 4.3.3 蝕刻基板之微米捲管發光特性

根據前面 4.3.2 小節的實驗結果，只要能使捲管距離 GaAs 基板有適當的距離，即可解決漏光問題，得到較精準的量測結果。然而利用溶劑來轉移捲管的方法有幾個缺點：容易會有很多蝕刻完所產生的薄膜碎屑等雜質也同時被轉移到異質基板上，且無法準確的控制轉移的捲管數量及位置，雖然可以用探針推捲管到適當位置，但是也增加了困難度以及損傷捲管的機會。因此，我們改良製程步驟，在製作捲管時多加上一道蝕刻基板的步驟，使得捲管捲完後會恰好停在溝槽上，而不會在量測時漏光至基板，詳細的製程步驟如 3.1 小節所述。

在本實驗中我們測試了不同的基板蝕刻深度對於微光激發螢光量測結果的影響，由於在 4.3.2 小節中，在捲管轉移的 GaAs 基板上已蝕刻溝槽的深度約為  $1\mu\text{m}$  左右，因此我們推測捲管距離基板  $1\mu\text{m}$  的距離，即可有效的減低漏光情形。所以在本小節中測試蝕刻基板深度的條件，我們取  $0.5\mu\text{m}$  以及  $2\mu\text{m}$  這兩個深度來作比較。圖 4.3.3.1 為蝕刻基板深度  $2\mu\text{m}$  的懸空微米捲管影像。由於蝕刻基板的溶液會產生側蝕的現象，因此溝槽的底部寬度為  $20\mu\text{m}$ ，而溝槽在基板表面上的寬度約為  $30\mu\text{m}$ 。

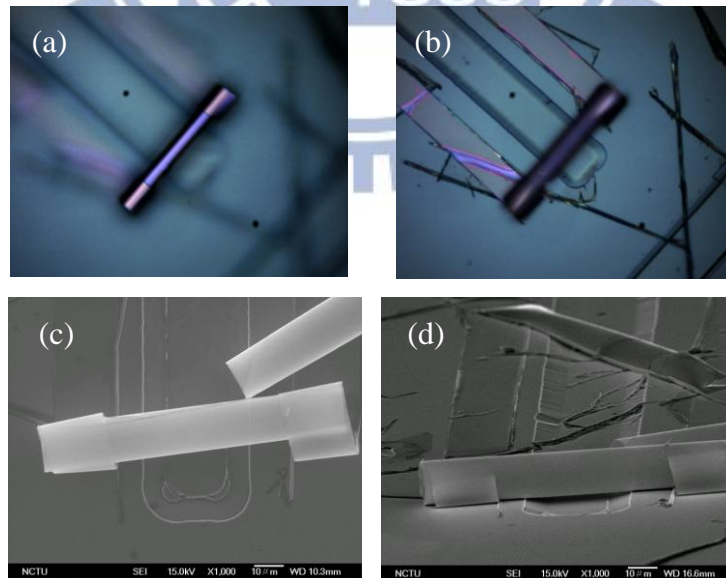


圖 4.3.3.1 在深度  $2\mu\text{m}$  蝕刻基板溝槽上的懸空微米捲管影像【樣品 Lm5136】

光學顯微影像 (a)對焦於捲管上 (b)對焦於基板上

SEM 影像 (c)上視圖 (d)側視圖

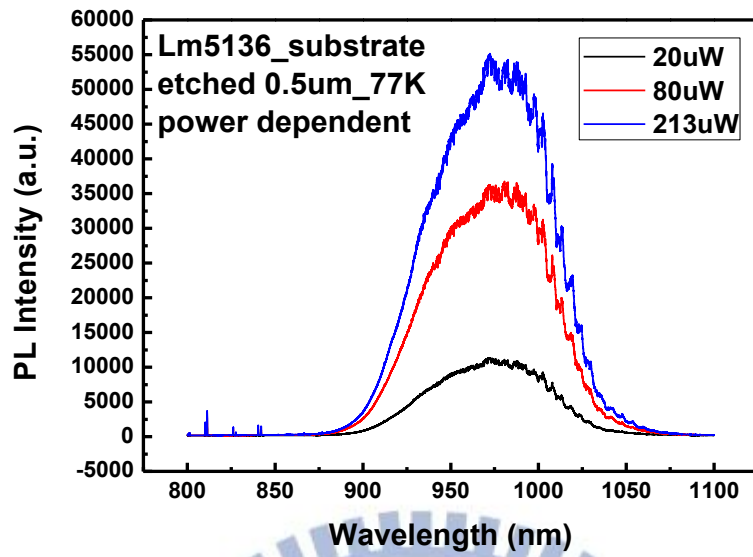
圖 4.3.3.2 為在低溫 77K 的條件下，利用 Ar 雷射作為激發光源，對於不同基板蝕刻深度的捲管作變功率微光激發螢光量測的結果。由實驗結果我們發現在基板蝕刻深度 0.5 $\mu\text{m}$  以及 2 $\mu\text{m}$  的條件下，都能測得捲管的光學共振模態，因此可見直接在製作捲管的同一樣品基板上蝕刻足夠深度的溝槽，即可改善漏光至基板的情形，而並不需要使用到轉移捲管的方式。

由圖 4.3.3.2(a) 中的量測結果，我們發現雖然是有量測到光學共振模態，但是模態的訊號大小與量子點的發光訊號大小相比並不明顯，尤其在波長小於 1000nm 的部分共振模態訊號幾乎與其背景的量子點訊號相混合而無法清楚辨識。而由圖 4.3.3.2(b) 的量測結果可發現模態的訊號相對於背景的量子點發光訊號就明顯的多，且在波長 950nm 到 1000nm 的範圍仍有可清晰辨識的共振模態訊號。因此，我們推測在蝕刻基板深度 0.5 $\mu\text{m}$  的條件下，可能仍然會有部分光波從捲管耦合至基板上，所以無法測得足夠清晰明顯的共振模態。而在蝕刻基板深度 2 $\mu\text{m}$  的條件下，捲管的光已經可有效地避免與基板耦合，因此可以測得清晰明顯的共振模態訊號。

表 4.3.3.1 則為針對在不同基板蝕刻深度溝槽上的捲管，分析其半導體材料等效折射率的相關參數以及結果。我們發現蝕刻基板深度 0.5 $\mu\text{m}$  的樣品，計算得到的反射率與理論值相差較大，推測可能是因為捲管距離基板不夠遠，依然會受到基板的影響。而基板蝕刻深度 2 $\mu\text{m}$  的捲管，半導體的反射率就較為合乎理論值。綜合以上的量測以及分析結果，蝕刻深度為 2 $\mu\text{m}$  的溝槽可以有效避免捲管的光與基板耦合而漏光的情形，因此之後的實驗就以此作為固定的基板蝕刻深度條件。



(a)



(b)

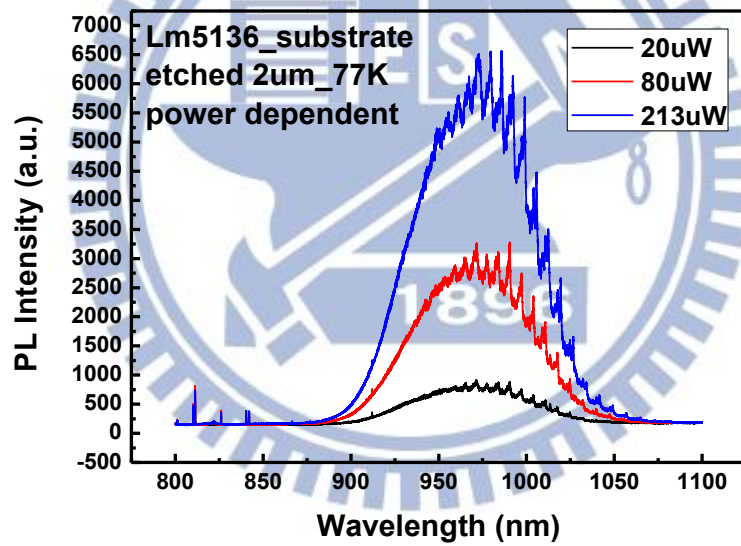


圖 4.3.3.2 在低溫 77K, Ar 雷射激發下的微光激發螢光變功率量測光譜【樣品 Lm5136】

(a)基板蝕刻深度為 0.5 $\mu$ m (b)基板蝕刻深度為 2 $\mu$ m

表 4.3.3.1 捲管在不同基板蝕刻深度溝槽上的等效折射率分析【樣品 Lm5136】

樣品條件	基板蝕刻深度 0.5 $\mu\text{m}$	基板蝕刻深度 2 $\mu\text{m}$
量子點發光波長 $\lambda$ (nm)	970	970
捲管直徑實驗值 D ( $\mu\text{m}$ )	14.17625	14.17625
模態間峰值位置差值 $\Delta\lambda$ (nm)	5.1145	6.1923
半導體捲管的等效折射率 $n_{\text{eff}}$	4.13	3.41

圖 4.3.3.3 為針對在不同基板蝕刻深度溝槽上的捲管，對其微光激發螢光量測光譜所作的光學共振模態分析。比較不同的基板蝕刻深度對於共振模態的影響，發現蝕刻基板深度 0.5 $\mu\text{m}$  的樣品量測到的光學共振模態，其 Q 值較低，最高約在 600 左右。而基板蝕刻深度 2 $\mu\text{m}$  的捲管，其共振模態的 Q 值明顯的提高，可高達到 1800 左右。基板蝕刻深度達 2 $\mu\text{m}$  的捲管，其 Q 值可以明顯提高的原因，除了共振訊號較背景強而且清晰以外，還有因為產生了與主要模態清晰分離的軸向模態(axial mode)所致。如同圖 4.3.3.3(b)中的插圖所示，在同一個 azimuthal 模數下的一組模態中又包含了主要模態以及軸向的模態，因此在利用勞倫茲函數擬合模態時會擬合到主要的模態，故半高寬較小而 Q 值因此提高。量測時會有軸向模態的產生，我們推測是當光波在捲管管壁中行進時，除了會在圓周方向環繞而產生共振以外，在捲管的軸向其實也可能會有共振的現象產生，因為捲管軸向的邊緣也是折射率相差很大的空氣。假如我們另外在捲管的軸向上作光學局限的話，或許就可以調控軸向模態使其避免與主要模態相混合而降低 Q 值，並且使光波能夠主要在圓周方向上而非軸向上共振，以藉此提高光學共振模態中主要模態的訊號強度。

而在計算微光激發螢光量測光譜中的 azimuthal 模數時，我們可以發現在圖 4.3.3.3(a)中計算出來的模態位置與實驗量測到的模態位置沒有相符合，不過 $\Delta\lambda$  的值仍然是大致相符的。而在圖 4.3.3.3(b)中，計算出來的模態位置與實驗結果就相對的吻合許多，誤差都不超過 1nm。此結果同樣顯示了在蝕刻基板深度 2 $\mu\text{m}$  的條件下，量測捲管光學共振模態的準確度會較蝕刻基板深度為 0.5 $\mu\text{m}$  的準確度高。

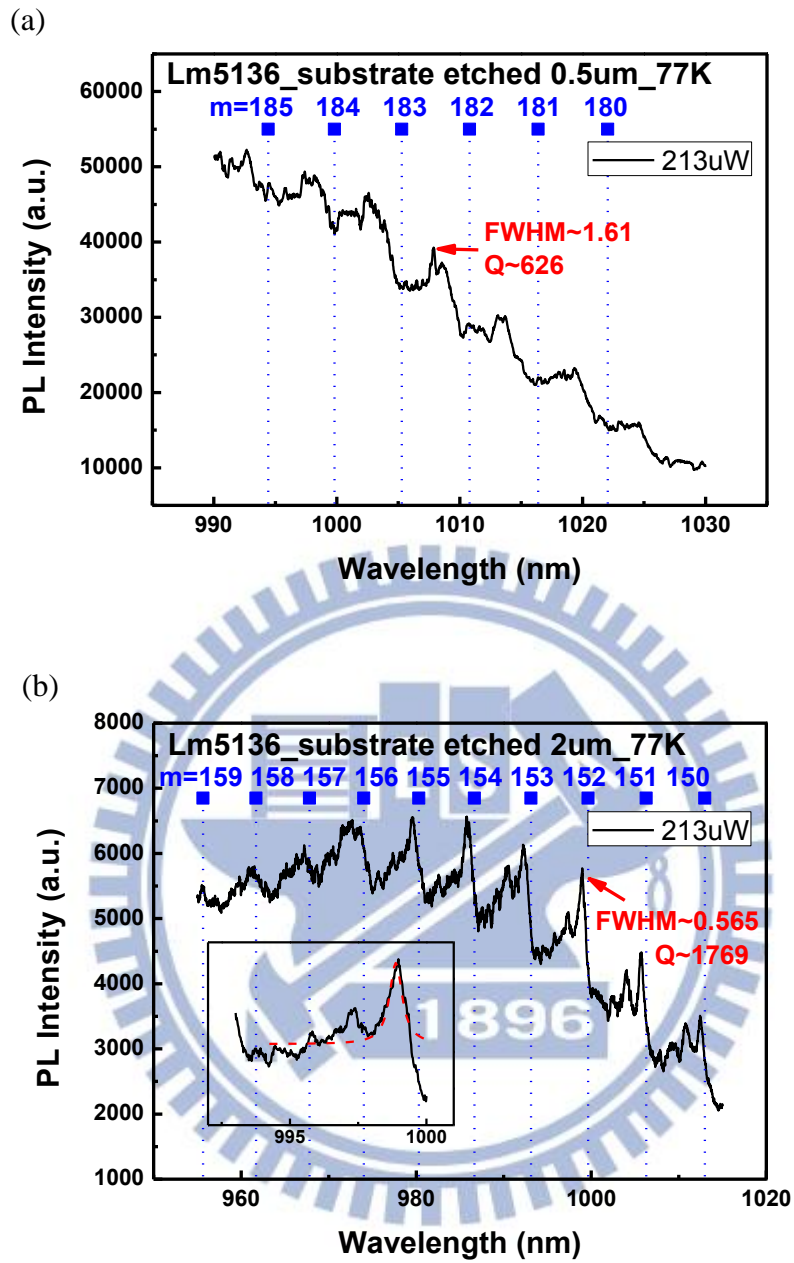


圖 4.3.3.3 捲管在不同基板蝕刻深度溝槽上，微光激發螢光量測光譜的光學共振模態分析

【樣品 Lm5136】

(a)基板蝕刻深度為 0.5 $\mu$ m (b)基板蝕刻深度為 2 $\mu$ m，插圖為 azimuthal 模數

m=152 的放大圖，其中包含了主要模態以及軸向模態

#### 4.4 室溫微光激發微米捲管量測光譜及其光學特性分析

雖然在低溫下量測可避免熱擾動等因素影響捲管發光特性，但是要發展可實際應用的半導體雷射，必須在室溫條件下也能量測到捲管元件的清晰共振模態。之前只能在低溫下量測，是因為量子點在室溫下的發光強度都太弱，而且發光波段發光波段約在  $1.2\mu\text{m}$ ，超過了 Si CCD 光偵測器的偵測波段(小於 1050nm)，而偵測範圍大於 1050nm 的 InGaAs 光偵測器其量子效率又更低，因此也無法量測到訊號。若要在室溫下量測，樣品必須在室溫之下發光波段小於 1050nm，或是要有足夠強的發光強度，再搭配鎖相放大器 (Lock-in amplifier) 的使用，才能夠使用 InGaAs 光偵測器量測到訊號。因此我們改良樣品 Lm5161 的磊晶結構，在量子點所在的 GaAs 層上下方又多成長了 AlGaAs 層來局限載子(Carrier)，以提高量子點的發光效率。對樣品 Lm5161 作光激發螢光量測，可發現室溫下的量子點發光效率的確明顯提高，實驗結果已詳述於 4.2 小節。

根據 4.3.3 小節的實驗結果，我們發現直接在樣品基板上蝕刻足夠深度的溝槽，就可以明顯改善漏光置基板的問題。然而在捲管製程中增加了基板蝕刻的步驟，就等同在蝕刻出來的基板溝槽處又另外開了一道蝕刻起始窗口，使得我們在進行選擇性蝕刻時，蝕刻溶液會更加容易由基板溝槽處滲入並蝕刻 U 型淺層蝕刻圖樣下的犧牲層，造成捲管可能會由 U 型的側邊捲起，甚或是將捲管整個掀起並流失於蝕刻液當中，而大幅地降低了捲管製作的成功率。為了避免此情形，參考文獻[11]中有使用鍍 SiN 於基板蝕刻溝槽邊緣來阻擋選擇性蝕刻液的方式，而在本實驗中我們則是嘗試將金屬鍍於 U 型淺層蝕刻圖樣的兩邊，以減低應變雙層薄膜被蝕刻掀起的情形。我們發現此種方式同樣能有效的提升捲管製作成功率，利用樣品 Lm5161 所製作出的捲管影像如圖 4.4.1 所示。

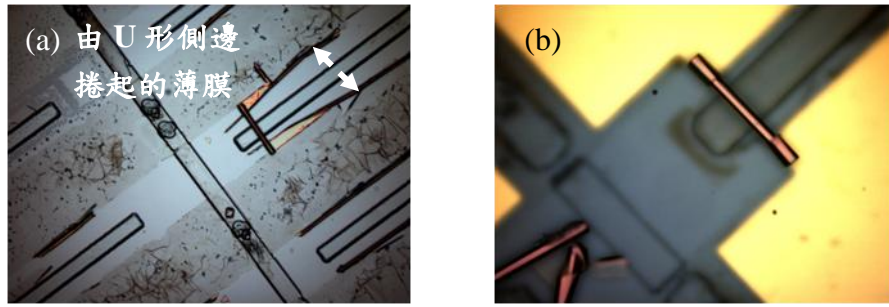


圖 4.4.1 蝕刻基板的懸空微米捲管光學顯微影像【樣品 Lm5161】

(a)蝕刻基板的樣品 (b)溝槽旁加鍍金屬的樣品

圖 4.4.2 即為在室溫條件下使用 He-Ne 雷射作激發光源，並利用微光激發螢光量測系統來量測同一樣品上的同一根捲管，在不同單光儀狹縫大小以及不同解析度下得到的量測結果。我們發現在室溫下對捲管作微光激發螢光量測，捲管的量子點訊號可以明顯測得，而且可以量測到捲管的光學共振模態，再次驗證了改善磊晶結構的樣品確實可適用於室溫量測。

由圖 4.4.2 可發現光學共振模態的訊號強度相較於背景值大了很多，因此可以測得清晰明顯的共振訊號。同時，根據擬合結果可發現共振模態的半高寬僅約 1nm，而由於量測光譜的解析度僅有 1nm 與 0.5nm，實際模態的半高寬很可能會更小。而共振模態的 Q 值約為 1000 左右。因此我們認為利用樣品 Lm5161 所製作出的捲管其光學特性十分良好，有機會達到雷射的條件。因此對於同一根捲管的量測，我們慢慢改變 He-Ne 雷射的激發功率來作變功率的光譜量測，經數據處理即可得到其 L-L 曲線圖。

如圖 4.4.2(a)所示，當我們在作微光激發螢光量測時，狹縫開較大時訊號會較強，但是解析度也較差，對於要作 L-L 曲線圖較不準確，因此我們再嘗試關小狹縫使解析度提高，以得到較為準確的共振模態半高寬，其量測結果如圖 4.4.2(b)所示。但是當狹縫關小時，因為訊號減弱很多，在低功率的雷射光源激發下量測不到光學共振模態，因此 L-L 曲線圖仍然無法準確得到以證明捲管達到雷射的條件。

在表 4.4.1 中，我們比較了在不同條件下，對同一根捲管所作的兩次微光激發螢光量測光譜的結果。我們發現即使是量測在同一片樣品上的同一根捲管，其光學特性仍會

因不同次的量測而有所差異，顯示捲管發光特性可能會因為量測時的微小變動而受影響，例如雷射光照射捲管的位置變動，或是收光物鏡的焦距有作微調等等。但是儘管捲管的光學特性有所變動，例如主要發光模態的位置會有偏移的現象，但是最後經計算得到的半導體捲管等效折射率仍然具有高度的一致性。

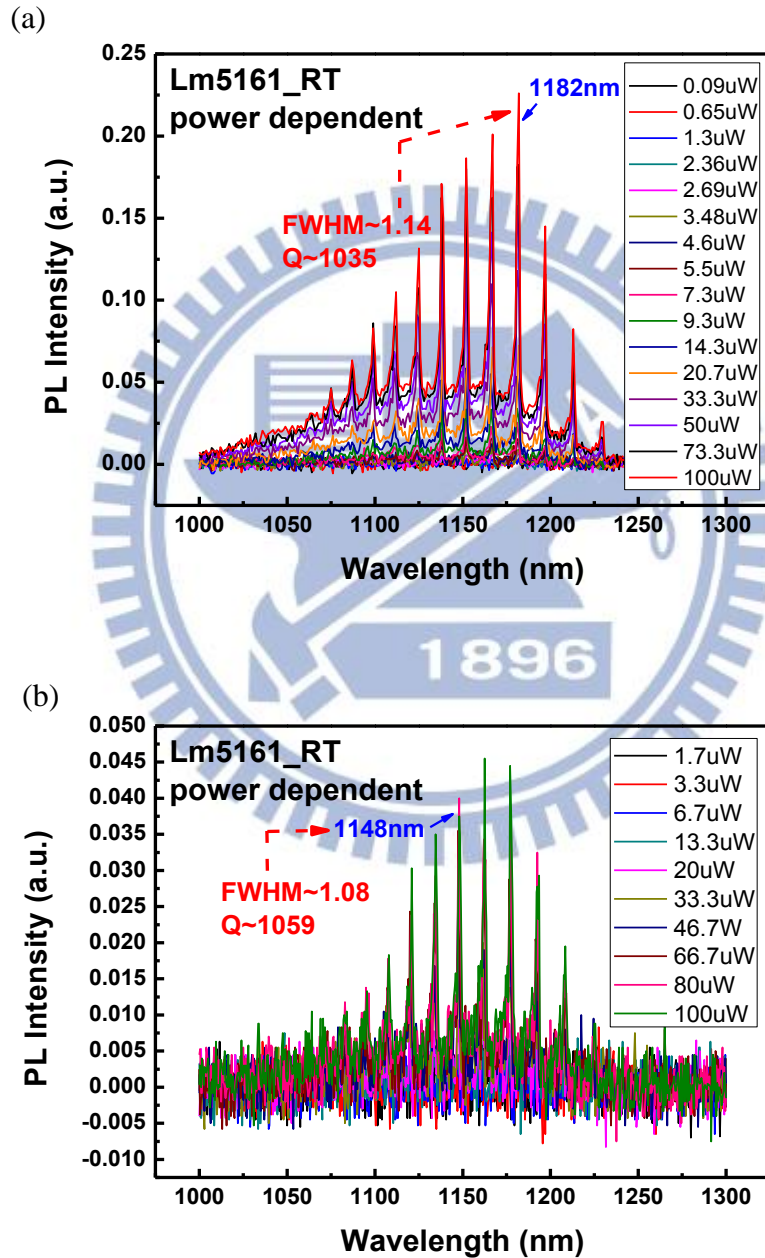


圖 4.4.2 在室溫， He-Ne 雷射激發下的微光激發螢光變功率量測光譜【樣品 Lm5161】

(a)狹縫大小 1mm，解析度 1nm (b)狹縫大小 0.3mm，解析度 0.5nm

表 4.4.1 捲管在不同量測條件下測得光譜的等效折射率分析【樣品 Lm5161】

量測條件	狹縫大小 1mm 解析度 1nm	狹縫大小 0.3mm 解析度 0.5nm
量子點發光波長 $\lambda$ (nm)	1040	1050
捲管直徑實驗值 D ( $\mu\text{m}$ )	8.745	8.745
模態間峰值位置差值 $\Delta\lambda$ (nm)	13.57	13.8
半導體捲管的等效折射率 $n_{\text{eff}}$	3.486	3.488

量測完成後，我們對微光激發螢光變功率量測光譜中訊號較強的主要模態去作積分，求得其輸出功率的強度，再對雷射入射功率作圖。圖 4.4.3(a) 即為針對圖 4.4.2(a) 中波長為 1182nm 的模態所作的 L-L 曲線圖，由圖中可發現在高功率的雷射激發下，捲管發光的功率強度呈現飽和的現象，我們推測是因為構成捲管的薄膜在高功率雷射照射下會累積熱能，而使發光功率受到熱效應的影響而減低。因此我們又另外針對在較低功率雷射激發下的量測光譜作 L-L 曲線圖，如圖 4.4.3(b) 所示。根據去除了受熱效應所影響的量測數據後所得到的 L-L 曲線圖，顯示出捲管發光功率與雷射入射光源功率仍然是呈線性的關係，而在入射光功率很小時便無法量測到清晰的共振模態，因此無法準確地找出 L-L 曲線圖中的閾值(threshold)。儘管由 L-L 曲線圖中無法找到準確的閾值，但是藉由分析在不同入射功率下所測得的模態的半高寬變化，我們仍然可以大約去推估閾值的位置。由於在入射光功率很小時，量測到的共振模態訊號與背景訊號大小很相近，因此在分析模態半高寬時會出現無法準確擬合模態訊號的情形，可能會擬合到背景訊號因此半高寬的數值會很大。擬合的半高寬對入射功率作圖如圖 4.4.3(c) 所示，擬合模態半高寬大約在 1.5nm~2nm 左右，而在入射功率僅有 1.33 $\mu\text{W}$  時因共振模態已難以清晰辨認，故擬合出的半高寬數值較大而不準確。然而如圖 4.4.3(d) 所示，在入射功率降低至僅有 2.36 $\mu\text{W}$  時，雖然已經無法準確擬合半高寬的值，但是我們仍然能夠量測到共振模態。圖 4.4.3(e) 則是在較高功率下量測的光譜，可以看到和低功率量測時同樣的共振模態訊號，且訊號十分清晰並遠高於背景值。因此，我們猜測在入射功率約為 2 $\mu\text{W}$  時，可能就是捲管的

光學特性達到雷射閾值的條件，只是受限於量測系統在低激發功率下對微小訊號的偵測能力，以及數學軟體擬合與背景值相近模態數據的極限，致使無法找到精確的雷射閾值，但是我們仍可推測捲管已經達到近似於雷射的條件。

儘管無法找到準確的雷射閾值，但是觀察捲管的量測光譜可發現光學共振模態訊號十分的清晰明顯，而光譜中的背景訊號極小，顯示捲管中大部分光波都達到了共振條件，因此壓制了往其餘方向放射發光的背景訊號。所以，我們可推測捲管中的輻射複合已非自發放射(spontaneous emission)而是受激放射(stimulated emission)，即捲管已經具有雷射的特性。而半導體微米捲管的雷射閾值極低的原因，是由於微米捲管共振腔體積極小，光波主要是在捲管的管壁薄膜中進行共振，所以光場分布與主動區可近乎完美重合。

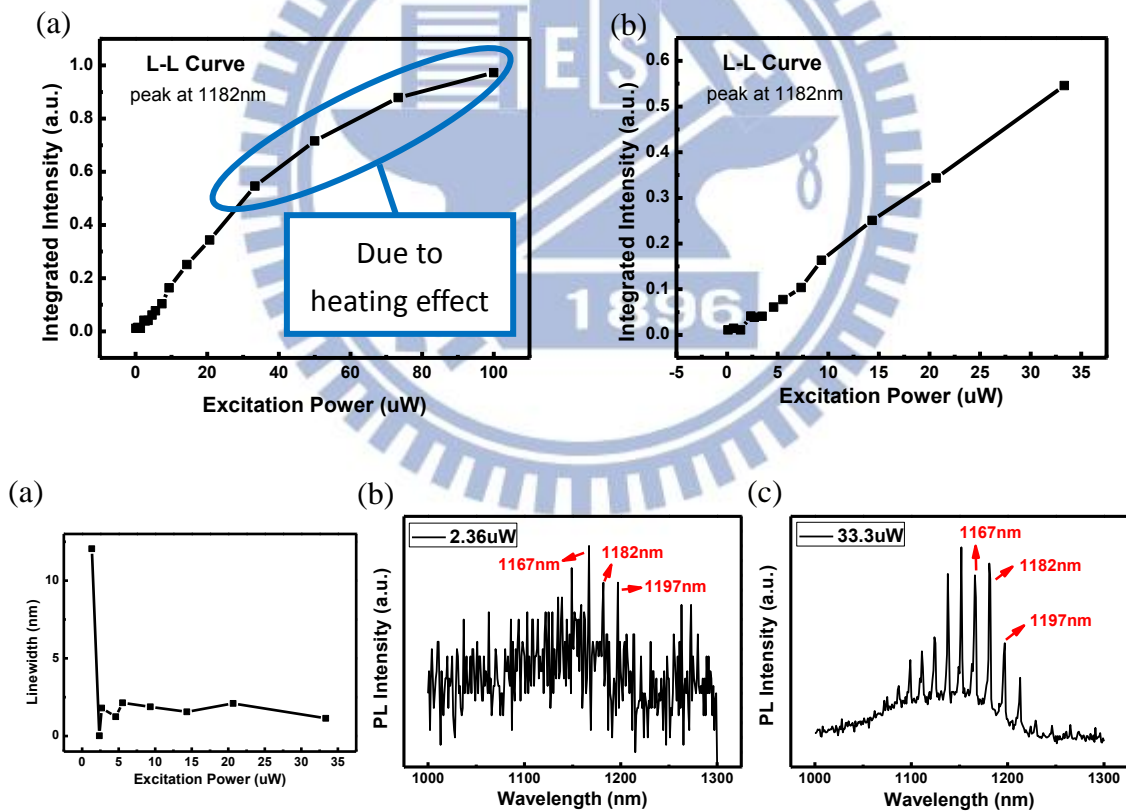


圖 4.4.3 室溫微光激發螢光變功率量測光譜(狹縫大小 1mm，解析度 1nm)分析

【樣品 Lm5161】

(a) L-L 曲線圖 (b) 去除受熱效應影響數據的 L-L 曲線圖 (c) 擬合模態半高寬對入射光功率作圖 (d) 低功率入射光量測光譜 (e) 高功率入射光量測光譜



圖 4.4.4(a)則為針對圖 4.4.2(b)中波長為 1148nm 的模態所作的 L-L 曲線圖，同樣也是大致呈現出一直線的趨勢，而且由於光譜儀狹縫的大小只有 0.3mm，因此低功率雷射激發的共振模態就更難以測得。圖 4.4.4(b)為半高寬變化對入射光功率變化作圖，擬合模態半高寬約為 1nm 左右，因為解析度為 0.5nm，因此擬合模態半高寬小於圖 4.4.3(c)中的結果且較為準確。同時，由圖中可發現在高功率的雷射激發下半高寬有變大的趨勢，推測也是因為受到熱效應的影響，且因為解析度較高所以量測時間較長，故熱效應更為明顯。圖 4.4.4(c)(d)則分別為在低功率以及高功率雷射激發下的量測光譜，由於光譜儀狹縫較小，因此可量測到模態的最低功率極限約為 20 $\mu$ W，所以也無法量測到我們推測閾值條件所在的 2 $\mu$ W 的共振模態光譜。

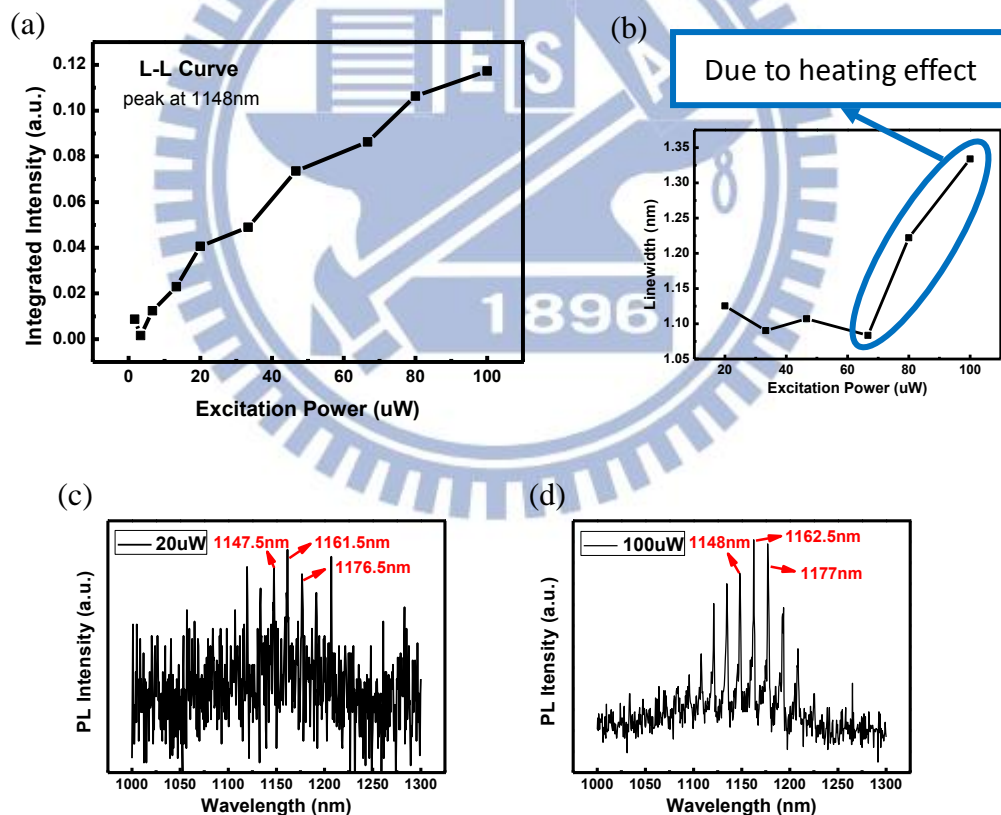


圖 4.4.4 室溫微光激發螢光變功率量測光譜(狹縫大小 0.3mm，解析度 0.5nm)分析

【樣品 Lm5161】

- (a) L-L 曲線圖 (b)擬合模態半高寬對入射光功率作圖  
(c)低功率入射光量測光譜 (d)高功率入射光量測光譜

我們也同樣有對圖 4.4.2 中所測量的同一根捲管作低溫 77K 的微光激發螢光量測，希望在低溫情況下量測，可以降低熱效應對捲管的影響，並使得捲管發光訊號較強而能夠量測到低激發功率下有共振模態的光譜來作較精確的 L-L 曲線圖，以用來判斷此樣品是否達到雷射的狀態。圖 4.4.5 即為在低溫 77K 下，用 He-Ne 雷射作激發光源，並使用 InGaAs 光偵測器量測的微光激發螢光變功率光譜(單光儀狹縫大小 1mm，解析度 1nm，在此僅擷取部分激發功率的量測結果來作圖)。由圖中同樣可看到清晰的光學共振模態，但是共振訊號相較於背景值的比例並沒有如先前在室溫下量測的好，推測有可能是針對同一根捲管作多次量測而造成捲管特性改變，或是由於在不同次的量測下量測系統條件改變所致使。

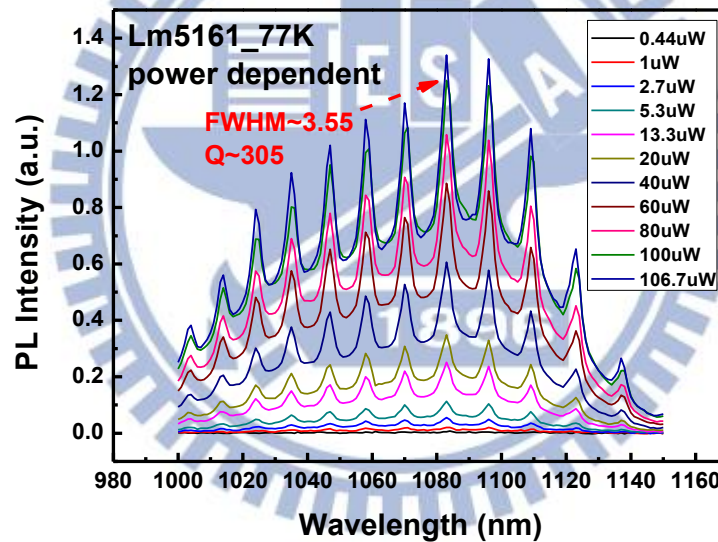


圖 4.4.5 在低溫 77K，He-Ne 雷射光源激發下的微光激發螢光量測光譜【樣品 Lm5161】

圖 4.4.6(a)為由量測結果所作的 L-L 曲線圖，可發現其仍然是呈一直線的關係。圖 4.4.6(a)則為擬合模態半高寬對入射光功率作圖，我們發現模態半高寬約在 3.5nm 左右，較先前室溫下量測的半高寬還要大，可能也是由於多次量測同一捲管所致。圖 4.4.6(c)(d)則分別為在低功率以及高功率雷射激發下的量測光譜，我們發現僅管共振模態的半高寬變大了，但是在僅 0.44 $\mu$ W 的低功率雷射激發下我們仍然能夠測得波長 1084nm 的光學共振模態。因此，我們推測捲管達到雷射條件的閾值極低，所以儘管在量測系統極限制下我們無法準確找到雷射閾值，但是捲管的光學特特性良好，而且也已經達到了近似雷射的條件。

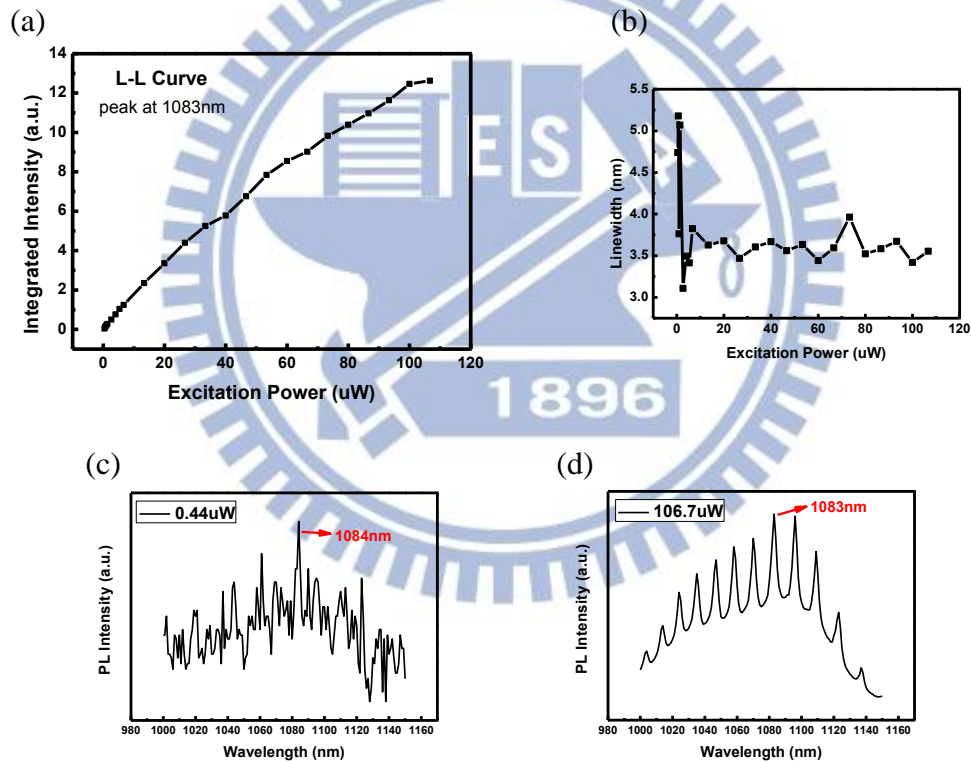


圖 4.4.6 低溫 77K 微光激發螢光變功率量測光譜(狹縫大小 1mm，解析度 1nm)分析

【樣品 Lm5161】

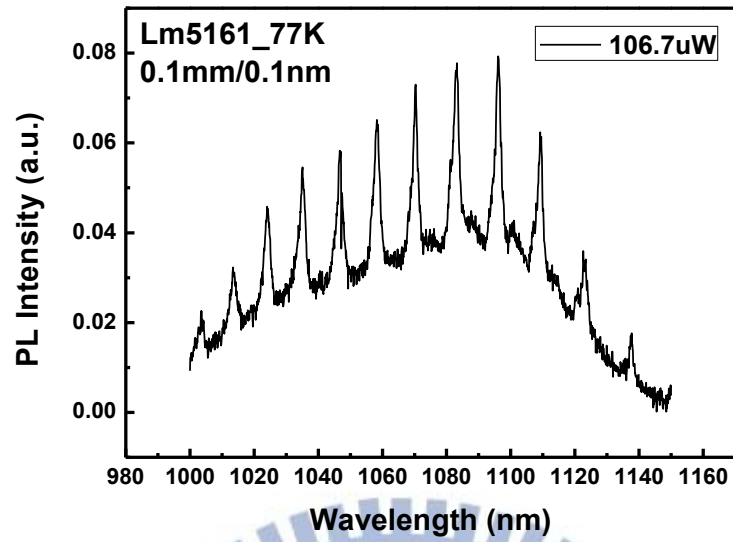
(a) L-L 曲線圖 (b)擬合模態半高寬對入射光功率作圖

(c)低功率入射光量測光譜 (d)高功率入射光量測光譜

在低溫 77K 下，我們也嘗試在光譜儀狹縫大小 0.1mm，解析度 0.1nm 的極限條件下量測，當雷射入射功率為 1.6mW 時，我們可以量測到清晰的光學模態，如圖 4.4.7(a) 所示。由於光譜儀狹縫大小僅有 0.1mm，因此只能在高功率雷射激發下測得捲管的共振訊號，無法在此條件下作完整的變功率光譜量測。然而，高解析度的量測結果仍然可以使我們得到較為準確的光學共振模態以作進一步的分析，圖 4.4.7(b) 即為擬合共振模態的結果。由於我們發現量測到的光學共振模態有呈現出不對稱的情況，因此嘗試用兩個勞倫茲函數來擬合同一個共振模態，而擬合結果確實比單一勞倫茲函數的擬核結果來的準確，我們猜測這是因為共振模態中不對稱的部分包含了不明顯的軸向模態，因此需要同時擬合軸向模態才能得到較為準確的結果。

根據以上的分析結果，我們發現次級的軸向模態也可能是影響光學共振模態的重要因素。此外，由於激發捲管的雷射光點大小僅有數微米而已，然而捲管的總長度高達 100 $\mu\text{m}$ ，懸空於基板的部分也有 20 $\mu\text{m}$ ，相較於雷射光激發的部分都大的多，可能因此造成光波在捲管軸向上產生漏光的情形。所以為了提升捲管光學共振模態的特性，如何在捲管的軸向上對光波作進一步的局限以及探討軸向模態的特性，是值得我們繼續研究的方向。

(a)



(b)

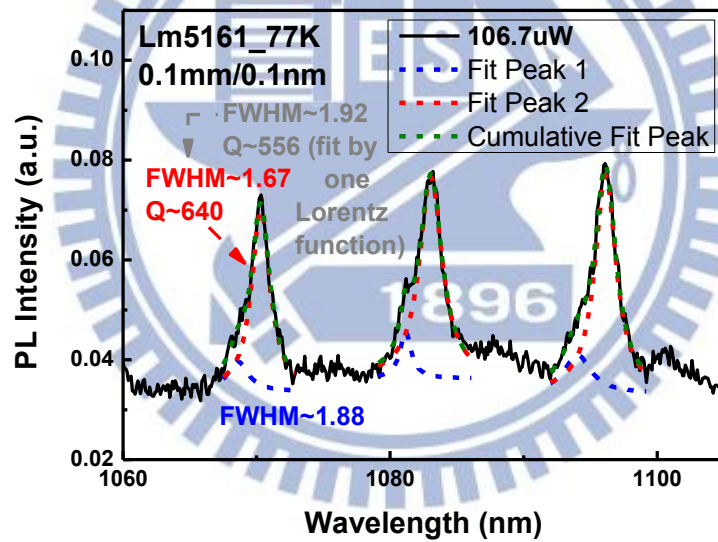


圖 4.4.7 低溫 77K 微光激發螢光量測光譜(狹縫大小 0.1mm，解析度 0.1nm)及其分析

【樣品 Lm5161】

(a)微光激發螢光量測光譜 (b)擬合共振模態半高寬

## 4.5 電激發微米管元件量測結果及分析

根據近年來的多篇文獻的研究，以及本實驗所作的關於光激發半導體微米捲管的光學特性相關探討，我們已知此捲管能夠作為一個良好的光學共振腔體，並且已經可以在室溫下達到雷射條件。然而若是要作實際上的應用，電激發元件的研究與發展仍然是必要的。根據文獻的研究內容，他們提出了一種縱向 PN 接面電激發捲管元件的設計與其相關研究。採取的方式是在磊晶時就在應變雙層薄膜中分別作 p 型與 n 型的參雜，先在 U 型淺層蝕刻圖樣的兩邊鍍上 n 型電極，製作成捲管後再利用 SU-8 光阻塗佈於捲管上並平坦化，最後再鍍 p 型電極於捲管上。此種電激發元件在製作完成後，可以成功量測到具有 PN 接面特性的 I-V 圖，並且可在室溫下作微光激發螢光的量測並得到光學共振模態。然而電激發的光學共振模態仍無法成功量測到，我們推測此種電激發元件可能有一些設計與製程上的缺陷，所以使得元件無法成功。例如此種元件的 p 型與 n 型電極並非對稱結構，可能導致電子與電洞復合的路徑較無法掌控，因而不能成功的發光。此外，在已完成的捲管上作 SU-8 光阻的塗佈與平坦化再鍍電極的步驟，除了有一定的製程複雜度以外，也提升了可能損害捲管品質的機率。而且捲管上方所鍍的 p 型電極，為增加與捲管的接觸面積而覆蓋了部分捲管表面，也可能導致收光的困難。關於縱向 PN 接面電激發捲管元件的設計與其相關量測結果可參考文獻[11]。

因此，我們嘗試去對其作改良，改為設計橫向 PN 接面的電激發元件。我們在磊晶時先成長 n 型參雜的樣品，再利用高溫製程在 n 型樣品上作出有 Zn 參雜的 p 型半導體區域，因而可在樣品上形成 PN 接面。接著分別在 p 型與 n 型半導體上鍍上相對應的 p 型與 n 型電極後，最後再蝕刻製作成捲管。這樣的元件設計可以使捲管上的 PN 接面與相對應的電極都呈對稱結構，使我們能夠更加清楚的去分析電子電洞復合發光的機制，同時也可輕易的利用微光激發螢光量測系統從元件上方收光。此種製程方式也較為容易，而且由於選擇性蝕刻形成捲管是最後的一道步驟，因此可以減少後續製程對於捲管品質的損害。詳細的電激發元件製程已詳述於 3.3 小節。

#### 4.5.1 PN 接面(p-n junction)特性

為了形成 PN 接面，我們利用高溫製程來將 Zn 參雜進原本為 n 型半導體的樣品，並藉以在黃光微影製程中定義的區域形成 p 型半導體區域。利用高溫製程形成 PN 接面，並分別鍍上相對應的 p 型(Ti/Au)與 n 型(Ni/Ge/Au)電極後，我們在蝕刻製作成捲管之前，先對樣品作電流電壓特性曲線(I-V Curve)的量測。圖 4.5.1.1 即為鍍完全金屬電極後的 PN 接面樣品，以及相對應的 I-V 圖量測結果，我們可以發現兩個樣品皆有測得 PN 接面的特性，因而可以判定橫向 PN 接面的製程方式是確實可行的。

首先針對樣品 Lm5136，根據參考文獻[25]，我們使用高溫爐管(在 650°C，15 分鐘的條件下)的方式來使 Zn 原子擴散進入(drive-in)樣品。樣品 Lm5136 的 PN 接面電阻值約為 5.53k $\Omega$ ，導通電壓(turn-on voltage)約為 0.8V。而在製作樣品 Lm5161 的 PN 接面時，我們除了使用高溫爐管的方式以外，也嘗試使用快速熱退火(Rapid thermal anneal, RTA)的方式來作擴散參雜。同時為了捲管後續製程以及量測的需求，對於樣品 Lm5161 我們設計了較大面積的金屬電極。圖 4.5.1.1(d) (e)即為在不同的高溫製程條件下所量測的 I-V 圖，高溫爐管同樣是使用 15 分鐘的條件，而快速熱退火在固定高溫停留的時間為 20 秒。由量測結果我們可發現，在同樣的溫度條件下，利用快速熱退火方式所形成的 PN 接面，其電阻值較高溫爐管的 PN 接面電阻值為低，而且製程時間也大為縮短。因此我們之後便採用快速熱退火的方式，作為製作 PN 接面的高溫擴散製程方式。然而，儘管較高温度的擴散製程能夠大幅降低 PN 接面的電阻值，但是過度高溫的擴散製程會對樣品薄膜的品質造成損傷，同時樣品表面所鍍的 SiO<sub>2</sub> 與樣品(未鍍 ZnO 的 n 型區域)之間的界面也會因為承受不了高溫所造成的膨脹程度差異而產生龜裂的現象，例如在高溫爐管 750°C 的條件下所測得的 I-V 圖其電阻值就大幅增加。而高溫所造成的樣品薄膜損傷，也使得在後續的蝕刻製程中，樣品的 p 型區域無法順利的捲曲形成捲管。因此，我們在降低 PN 接面電阻值以及在不損傷樣品薄膜的前提下，最後使用快速熱退火 600°C、20 秒的條件來作擴散製程，其 I-V 圖如圖 4.5.1.1(e)所示，PN 接面電阻值約為 877 $\Omega$ ，導通電壓約為 0.6V。

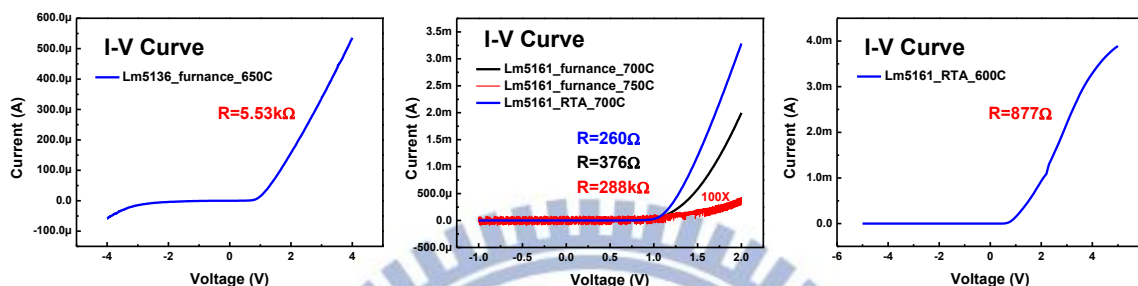
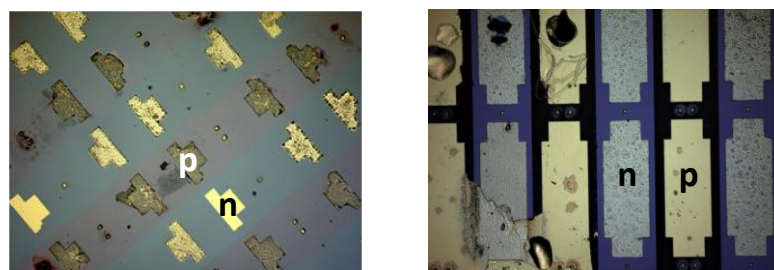


圖 4.5.1.1 鍍電極的PN 接面樣品

光學顯微影像 (a)樣品 Lm5136，高溫爐管 650°C (b)樣品 Lm5161，快速熱退火 700°C

I-V 圖 (c)樣品 Lm5136 (d) (e)樣品 Lm5161，不同的高溫擴散製程條件

在確定樣品 Lm5136 確實有 PN 接面特性後，我們接著就去作蝕刻的製程，並且在進行最後一個步驟選擇性蝕刻之前，以及選擇性蝕刻形成捲管之後，都有對樣品作 I-V 圖的量測，樣品的光學顯微影像以及相對應的 I-V 圖如圖 4.5.1.2 所示。

而樣品 Lm5161 在確定有 PN 接面特性後，為了改善 p 型電極會受到選擇性蝕刻溶液中的氫氟酸所蝕刻的問題，因此改以 Pd/Ti/Pd/Au 作為 p 型電極，但是完成電激發元件後卻，無法測得 PN 接面的特性，如圖 4.5.1.3 所示。我們推測可能的原因，或許是因為不同電極對於測量 PN 接面有所影響，快速熱退火所形成的 PN 接面深度不足，或是在製程上產生的問題所致，因此還有待進一步的確認與改善。

此外，電性量測的結果顯示樣品的 PN 接面具有高電阻值，可能是由於金屬電極與樣品薄膜間的歐姆接觸(ohmic contact)不良造成較高的串聯電阻值，而高電阻值則可能致使我們無法量測到電激發捲管的雷射特性。因此，如何改善金屬與樣品間的歐姆接觸以降低其變阻值，也是我們未來的電激發捲管製程可以研究探討的方向。



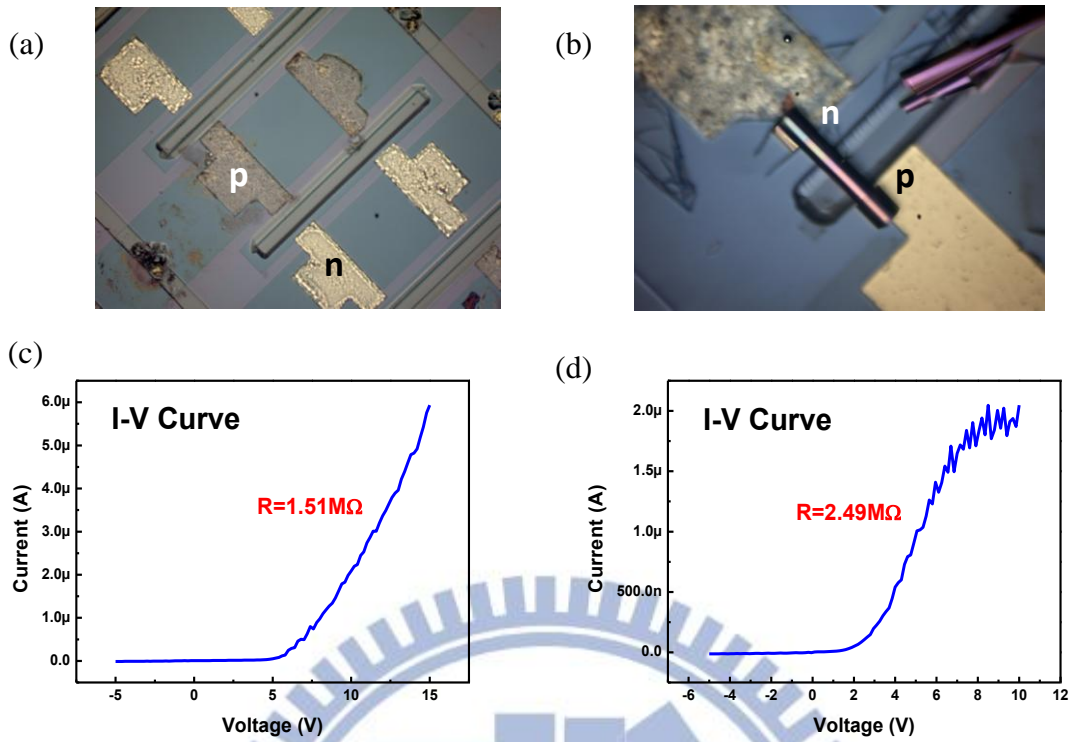


圖 4.5.1.2 電激發捲管元件【樣品 Lm5136】

光學顯微影像 (a)選擇性蝕刻之前 (b)選擇性蝕刻後完成的捲管

I-V 圖 (c)選擇性蝕刻之前 (d)選擇性蝕刻後完成的捲管

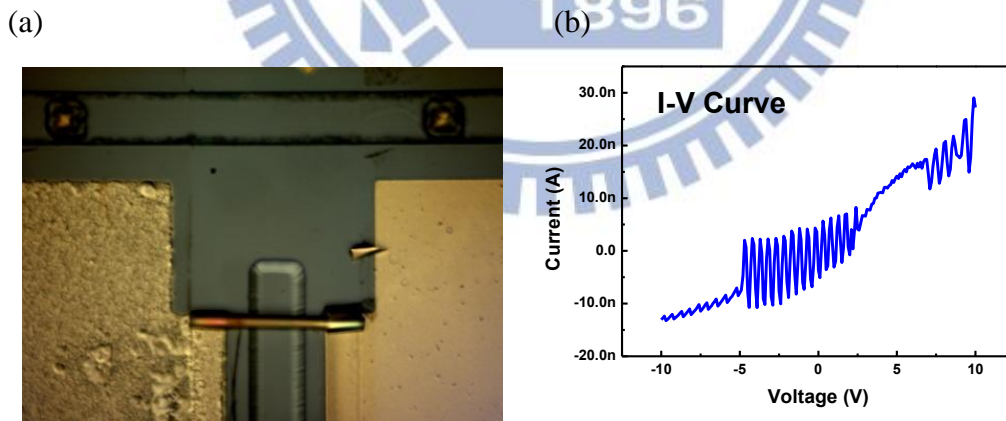


圖 4.5.1.3 選擇性蝕刻後完成的電激發捲管元件【樣品 Lm5161】

(a)光學顯微影像 (b) I-V 圖

#### 4.5.2 光激發量測電激發元件

在含有 PN 接面特性的捲管完成後，我們先對捲管作微光激發螢光的量測，其結果如圖 4.5.2.1 所示。我們發現含有 PN 接面特性的捲管在光激發下皆能測得光學共振模態，且模態的特性與光激發捲管元件的結果相似，因此可見捲管本身並未因作了 PN 接面而產生損壞，可以再進一步去對捲管作電激發光學特性的量測。

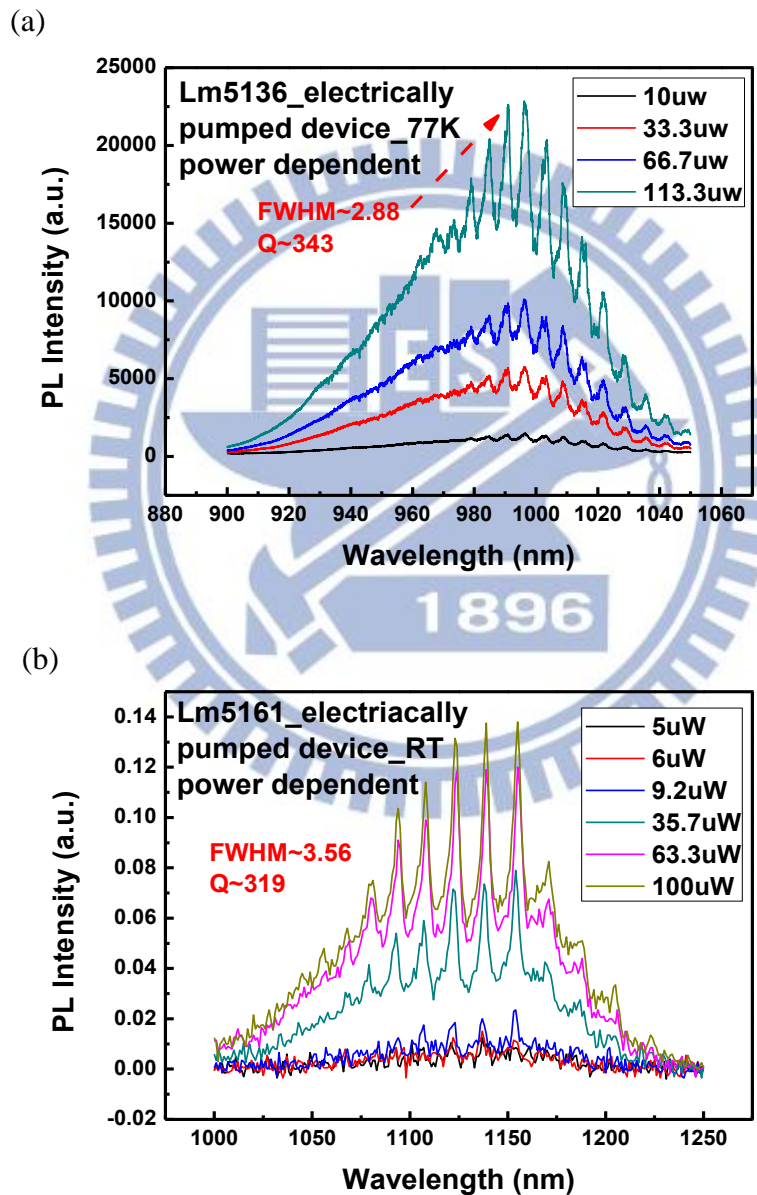


圖 4.5.2.1 電激發元件在 He-Ne 雷射光源激發下的微光激發螢光量測光譜

(a)樣品 Lm5136，在低溫 77K 下 (b)樣品 Lm5161，在室溫下

表 4.5.2.1 為針對兩個樣品所做的電機發微米捲管元件所做的微光機發量測結果來分析其等效折射率，我們也可發現求得的等效折射率也符合理論預測。

然而，儘管可以成功的作出有 PN 接面特性的電激發元件，且光激發量測也確認了捲管的光學特性不受影響，但是在電激發的量測上還是碰到了一些實際執行上的困難。原先的電激發設計，是直接在鍍好的金屬電極上焊接(bonding)金線，再利用原先的微光激發螢光量測系統加電壓作電激發量測。然而實際捲管製程發現雷射製程常用的 p 型電極(Ti/Au)中的 Ti 會受到選擇性蝕刻溶液中的氫氟酸所蝕刻，造成 p 型電極無法成功的焊接金線。由於樣品 Lm5136 的發光波段只能於低溫下用 Si CCD 來量測，因此若無法作金線焊接則無法於低溫致冷器中對電激發元件的電極加電壓作量測。因此，在製作樣品 Lm5161 的電激發元件時，我們改為嘗試用 Pd/Ti/Pd/Au 作為 p 型電極，確實成功的改善了電極會受到氫氟酸所蝕刻而無法焊接的問題。然而，如同 4.5.1 小節所述，樣品 Lm5161 所製成的電激發元件無法量測到 PN 接面特性，所以無法對其作電激發的量測。但是由於含有 PN 接面特性，且在光激發量測下光學特性良好的電激發元件確實已經可被製作出來，因此我們相信電激發元件的研究發展仍然是有希望達成的。

表 4.5.2.1 光激發量測不同樣品的電機發微米捲管元件等效折射率分析

樣品	樣品 Lm5136	樣品 Lm5161
量子點發光波長 $\lambda$ (nm)	985	1125
捲管直徑實驗值 D ( $\mu\text{m}$ )	14.17625	8.745
模態間峰值位置差值 $\Delta\lambda$ (nm)	6.15	14.67
半導體捲管的等效折射率 $n_{\text{eff}}$	3.54	3.14

## 第五章 結論與展望

我們利用分子束磊晶結合黃光微影以及蝕刻等製程，可以製作出能精確控制其形狀、尺寸以及位置的微米捲管元件。利用磊晶控制樣品應變雙層薄膜的材料以及厚度，我們可以預測並經實驗來驗證捲管的直徑大小。而利用光激發螢光系統來量測磊晶樣品，則我們可以得知樣品的發光特性。

首先針對光激發微米捲管元件，我們利用微光激發螢光系統來量測捲管光學特性，在低溫 77K 以及室溫條件下，都能夠量測到光波在捲管管壁間全反射所產生的光學共振模態。在本實驗中我們分別量測了懸空微米捲管，轉移至異質基板上的捲管，以及懸空在蝕刻溝槽上的捲管，並針對其微光激發螢光量測光譜、光學共振模態，以及計算得出的共振模態 Q 值與捲管半導體材料等效折射率等作分析，與理論預測作比較後發現微米捲管的光學特性皆大致符合預測結果。而在室溫的條件下量測，我們更發現捲管的光學特性已經達到了類似於雷射的條件，僅管受限於量測系統極限而無法準確求得雷射閾值，但是可推測閾值極低或近乎為零閾值。

接著是我們所設計的橫向 PN 接面電激發捲管元件，量測並分析在不同製程條件下樣品 PN 接面的 I-V 圖特性，找出最佳的製程條件。而在電激發捲管元件完成後，我們再對其作光激發量測並分析，確認其光學特性仍然完好且與光激發捲管元件的量測結果相似。

我們相信光激發捲管元件只要能夠再進一步對其作軸向的光學局限，並探討相關的軸向模態影響，就有潛力能夠再得到更好的光學特性並達到雷射條件。而儘管電激發捲管元件目前還無法作電激發量測，但是只要再適當改進元件的設計以及製程，我們相信未來就能在電激發下測得捲管的光學共振模態，並進一步地往實際應用來發展。

## 参考文献

- [1] V. Ya. Prinz, et al., “Free-standing and overgrown InGaAs/GaAs nanotubes, nanohelices and their arrays”, Physica E, Vol. 6, pp. 828, 2000.
- [2] X. Li, “Strain induced semiconductor nanotubes-from formation process to device applications”, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 41, pp. 193001, 2008.
- [3] D. J. Thurmer, et al., “Process integration of microtubes for fluidic applications”, Appl. Phys. Lett., Vol. 89, pp. 223507, 2006.
- [4] A. V. Prinz and V. Y. Prinz, “Application of semiconductor micro- and nanotubes in biology”, Surf. Sci., Vol. 532, pp. 911, 2003.
- [5] F. Li and Z. Mi, “Optically pumped rolled-up InGaAs/GaAs quantum dot microtube lasers”, OPTICS EXPRESS, Vol. 17, No. 22, pp.19933, 2009.
- [6] Q. Song, et al. , “Near-IR subwavelength microdisk lasers”, Appl. Phys. Lett., Vol. 94, No. 6, pp. 061109, 2009.
- [7] S. Ates, et al., “Coherence properties of high-beta elliptical semiconductor micropillar lasers”, Appl. Phys. Lett., Vol. 90, No. 16, pp. 161111, 2007.
- [8] S. Chakravarty, P. Bhattacharya, and Z. Mi, “Electrically injected quantum-dot photonic crystal microcavity light-emitting arrays with air-bridge contacts”, IEEE Photon. Technol. Lett., Vol. 18, No. 24, pp. 2665, 2006.
- [9] S. Mendach, et al., “Light emission and wave guiding of quantum dots in a tube”, Appl. Phys. Lett., Vol. 88, No. 11, pp. 111120, 2006.
- [10] T. Kipp, et al., “Optical Modes in Semiconductor Microtube Ring Resonators”, Phys. Rev. Lett., Vol. 96, pp. 077403, 2006.
- [11] F. Li and Z. Mi, “Multi-wavelength rolled-up InGaAs/GaAs quantum dot microtube lasers”, Proc. of SPIE, Vol. 7591, pp. 75910O, 2010.
- [12] V. Y. Prinz, “A new concept in fabricating building blocks for nanoelectronic and nanomechanic devices”, Microelectron. Eng., Vol. 69, No. 2-4, pp. 466, 2003.
- [13] P. O. Vaccaro, K. Kubota, and T. Aida, “Strain-driven self-positioning of micromachined structures”, Appl. Phys. Lett., Vol. 78, No. 19, pp. 2852, 2001.

- [14] C. Deneke, "Diameter scalability of rolled-up In(Ga)As/GaAs nanotubes", Semicond. Sci. Technol., Vol. 17, pp. 1278, 2002
- [15] M. Grundmann, "Nanoscroll formation from strained layer heterostructures", Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 12, pp. 2444, 2003.
- [16] M. Hosoda and T. Shigaki, "Degeneracy breaking of optical resonance modes in rolled-up spiral microtubes", Appl. Phys. Lett., Vol. 90, pp. 181107, 2007.
- [17] F. Li, Z. Mi, and S. Vicknesh, "Coherent emission from ultrathin-walled spiral InGaAs/GaAs quantum dot microtubes", OPTICS LETTERS, Vol. 34, No. 19, pp. 2915, 2009.
- [18] Z. Mi, et al., "Self-organized InAs quantum dot tube lasers and integrated optoelectronics on Si", Proc. of SPIE, Vol. 7943, pp. 79431C, 2011.
- [19] A. B. Vorob'ev and V. Y. Prinz, "Directional rolling of strained heterofilms", Semicond. Sci. Technol., Vol. 17, pp. 614, 2002.
- [20] K. S. R. Koteswara Rao, "Optimum Atomic Spacing for AlAs Etching in GaAs Epitaxial Lift-Off Technology", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39, pp. L457, 2000.
- [21] J. Maeda, et al., "High-Rate GaAs Epitaxial Lift-Off Technique for Optoelectronic Integrated Circuits", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 1554, 1997.
- [22] I. S. Chun and X. Li, "Controlled Assembly and Dispersion of Strain-Induced InGaAs/GaAs Nanotubes", IEEE Trans. Nanotech., Vol. 7, pp. 493, 2008.
- [23] S. Vicknesh, F. Li, and Z. Mi, "Optical microcavities on Si formed by self-assembled InGaAs/GaAs quantum dot microtubes", Appl. Phys. Lett., Vol. 94, pp. 081101, 2009.
- [24] Z. Tian, et al., "Controlled transfer of single rolled-up InGaAs-GaAs quantum-dot microtube ring resonators using optical fiber abrupt tapers", IEEE Photon. Technol. Lett., Vol. 22, No. 5, pp. 311, 2010.
- [25] C. S. Hong, et al., "Controlled Zn diffusion for low threshold narrow stripe GaAlAs/GaAs DH lasers", IEEE Elec. Dev. Lett., Vol. 2, No. 9, pp. 225, 1981.

## 簡歷

姓名：孫耘 (Sun, Yun)

性別：女

出生年月日：民國 77 年 2 月 23 日

籍貫：台灣省台北市

學歷：

國立交通大學電子物理系學士 (95.9~99.6)

國立交通大學電子所碩士班 (99.9~102.3)

碩士論文題目：

三五族半導體微米捲管及其光電特性研究

III-V Semiconductor Rolled-up Microtubes and Their Optoelectronic Characteristics

