

## 中文摘要：

本計畫主要目的為探討一維與零維度之電子系統，為了探討低維度電子系統，本計畫提出使用奈米電子元件與掃描電子能譜兩項技術來偵測低維度電子系統之電性。金電極與奈米線之間形成準一維的量子接觸點，其尺寸大小約為1奈米 × 1奈米 × 1微米，此接觸點面積約為1奈米 × 1微米。由於製做電極過程中，可能得到金屬性質非常好的量子接觸點，達到歐姆接觸，也可能得到部分絕緣體(氧化物)與粒狀金屬構成之介面結構，或者上下兩層超薄絕緣層中夾著一層超薄金屬層，造成無序金屬介面或者是電子跳躍式傳輸行為，因此提出利用此準一維系統，來探索一維無序電子系統，並尋找一維 Luttinger Liquid 電子系統。另一方面，利用掃描電子能譜技術，在5 K下探索人造原子電子態；此電子態受到奈米顆粒的尺寸、奈米顆粒與基板間之絕緣層、磁性原子參雜奈米顆粒等參數影響，而改變人造原子內之電子結構。在高溫環境下，奈米顆粒表現出量子電容特性，而奈米顆粒組成之陣列，由於顆粒間有穿隧電流及電容耦合，形成無序的準零維電子系統，此系統之電性可能以 collective transport 或 localization 等理論來分析。

## 關鍵字：

一維電子系統、量子點、量子接觸點、奈米電子元件、單電子穿隧、掃描電子能譜

## Abstract:

We propose to explore one- and zero-dimensional electron system. By using the techniques of nano electronic devices and scanning tunneling spectroscopy, we can probe the two low-dimensional electron systems. For a nanowire based nano electronic device, the contact between the nanowire and source/drain electrodes will form quantum nanocontact. The nanocontact has a width of ~1 nm, a height of ~1 nm, and a length of ~1 μm and the contact area is about 1 nm by 1 μm. The small contact area results in the dominating electrical properties to the whole nanowire device. During the electrode fabrication and thin film deposition processes, we could make perfect nanocontact, granular, disordering nanocontact, or contacts consisting of two ultrathin insulating layers with a metal thin film inserted in between. The physical modulation of the quantum nanocontacts may create a special system for probing one-dimensional Fermi liquid, Luttinger liquid, disordered, or electron hopping systems. On the other hand, we will adopt scanning tunneling spectroscopy to explore artificial atom states in colloidal quantum dots at 5 K. The artificial atom states will change with the sizes of the dots, insulating layers between the dots, and the addition of magnetic atoms inside the dots. In addition, the colloidal quantum dot exhibits a quantum capacitance (Coulomb blockade or single electron tunneling) effect at high temperatures. The quantum dots could be self-assembled into islands or ordering arrays so as to have electron tunneling and capacitive coupling between neighboring dots. The quantum dot array could create a special collective transport or localization system for us to study new physics.

## Keywords:

one-dimensional electron system, quantum dot, quantum nanocontact, nanoelectronics, single electron tunneling, scanning tunneling spectroscopy

## 前言

三維與二為電子系統，在理論上與實驗上已經建立許多可信任的結果，反觀一維與零維度電子系統，由於過去實驗上十分困難，直到目前為止，理論的預測與計算非常多，然而實驗的結果卻很少。在零維電子系統的實驗結果方面，由於半導體實驗技術精進，且電子費米波長較長，有相當多零維度量點(quantum dot)的實驗成果，但使用另外一種金屬有機法的化學製程，生產之凝膠狀奈米顆粒的量子點，則較少有電性成果。在一維電子系統的實驗結果方面，由於早期使用鍍膜與蝕刻方式，製做出來的奈米線，其結構上未必為晶格結構，且用這種光微影蝕刻得到的一維電子系統，量子局域限制之尺寸上無法達到十奈米以下(由於薄膜成長的不均勻性與材料結構粗糙度大等問題)，使得實驗上可用來探討一維電子系統的材料，只有碳奈米管相關的實驗及二維電子氣之 edge states 的成果。

高維度電子系統，譬如二維或三維電子系統，靠近費米能附近電子態的數目，並不會因為電子與電子間的庫倫作用力，而造成很大的變化。一維電子系統，卻可以因為電子與電子間庫倫作用力，使得接近費米能電子態的數目產生大幅度波動。考慮此電子與電子相關連作用之一維電子系統，稱為 Luttinger Liquid，其主要特徵為：靠近費米能之電子態數目降低為零，且電子態能譜並無明顯類似半導體或絕緣體的能隙。這種靠近費米能電子態被抑制減少現象，造成零偏壓下穿隧進入此 Luttinger Liquid 系統的電流降低，且電導與微分電導(differential conductance)呈現與溫度的幾次方相關，此外電流也會跟電壓的幾次方相關。這種一維電子系統所展現的特殊次方關係，很容易受到雜質或無序等因素而破壞，因此很少有實驗系統觀察到。雖然在理論預測上，自 1963 年以來有上千篇理論計算，但實驗上僅在半導體奈米線與奈米碳管材料上觀察到此次方關係。

如將一個電子至入金屬小島內，此電子將產生一電場，阻止其它個電子進入此金屬小島，這樣的行為稱為庫倫阻滯現象。如果把此金屬小島的尺寸縮到微米以下甚至奈米尺度，它的電容將隨尺寸縮小，而電容充電能量，即庫倫阻滯能量將增大，使得在溫度較高的環境下，也能觀察到此現象。除了金屬小島外，也可用半導體小島來觀察此量子電容之庫倫阻滯現象。另一方面，因為金屬或半導體小島的尺寸縮小到奈米尺度，整個小島可以被視為一個人造原子，在人造原子內，會有類似在原子內之軌道運動的電子，稱為人造原子電子態，此電子態會有量子化的能階，也就是準一維電子系統。一般而言半導體小島，因為電子費米波長較長，約 100 奈米尺度以下，就可以在非常低溫下觀察到人造原子電子態，而凝膠狀半導體奈米顆粒，約 10 奈米上下，即可在 10 K 左右觀察到此量子化能階，金屬小島則要到兩奈米或一奈米以下，才能觀察到。由於半導體製程技術的進步，利用晶格磊晶支應力應變自組裝方式，可實現零維度半導體量子點材料，並可提供光學測量，此外，利用半導體製程技術，可以製作出量子點之場效電晶體，並測量單個量子點的電性。在凝膠狀半導體奈米晶體方面，由於掃描電子能譜技術精進，與清潔此凝膠狀量子點樣品累積之經驗，已有兩個研究群利用液氮溫度下的掃描電子能譜術，取得此準零維電子系統的人造原子電子態。大部分成果僅止於探索單個零維系統之電子態，當這些零維電子系統之半導體量子點，再組裝形成量子點陣列，由於量子點與量子點之間可以有穿隧電流或電容耦合，且可控制分隔量子點之絕緣層來調整耦合強弱，使得這些準零維系統形成另一個二維電子系統，且可能因為這些量子點內有閏極電極誘發之微小且無序的電荷，將可能產生局域化電子系統。

## 研究目的

本計畫主要目的為探討一維與零維度之電子系統，為了探討低維度電子系統，本計畫提出使用奈米線電子元件與掃描電子能譜兩項技術來偵測低維度電子系統之電性。根據申請人最近成果指出：奈米線元件之電極與奈米線間之接觸點，因為接觸面積比傳統的場效電晶體要小 100 到 1000 倍，使得接觸電阻(與接觸面積成反比)放大而貢獻整個元件的電阻。申請人由一開始要利用半導體奈米線製做場效電晶體，在處理與認識接觸電阻問題，做好奈米線元件過程中，發現接點差的元件反而可以用來測量此特殊的接觸點之電性。重新檢視接點問題，由申請人實驗室製做之元件，電極的寬度約 1-2 微米，電極由鈦 10-40 奈米與金 100 奈米厚度所形成，而奈米線的直徑小於 40 奈米，如較厚的金電極(金薄膜)與

奈米線之間有介面結構與電性好壞的問題，如此介面導電性差，將使得整個元件的電性，表現出此接點電性行為。申請人提出金電極與奈米線之間形成準一維的量子接觸點，其尺寸大小約為 10 奈米 10 奈米 1 微米，此接觸點面積約為 10 奈米 1 微米。由於製做電極過程中，可能得到金屬性質非常好的量子接觸點，達到歐姆接觸，也可能得到部分絕緣體(氧化物)與粒狀金屬構成之介面結構，造成無序金屬介面或者是電子跳躍式傳輸行為，因此申請人提出利用此準一維系統，來探索一維無序電子系統，並尋找 Luttinger Liquid 系統。

本計畫另一目的，為使用掃描電子能譜技術探討低維度電子系統，根據申請人最近在使用低溫掃描穿隧電流顯微鏡，探索單一奈米顆粒之電子結構，發現此直徑小於 15 奈米之奈米顆粒，在高溫時候，展現出量子電容現象，也就是呈現單電子穿隧效應(或說是庫倫阻滯效應)，並可使用半古典理論之 orthodox theory 分析，得到探針與奈米顆粒間之電容與電阻值，與奈米顆粒與基板間之電容與電阻值。另一方面，申請人在過去研究奈米顆粒之成長與自我組裝之經驗顯示，控制奈米顆粒溶於甲苯溶劑之溶液濃度、基板溫度等參數，可以使奈米顆粒自我組裝成單層或多層薄膜，且當覆蓋率小於單層膜時候，奈米顆粒會形成圓形島嶼狀，或狹長線形狀等，類似陣列之排列。在研究成長過程中，申請人也學習到奈米顆粒外層保護基(可能是 oleic acid 或 TOP 等有機層)，可利用成長過程與後製過程之清洗與加熱等步驟減少，因此提出用成長方式組成不同大小、尺寸與形狀之島嶼陣列，用來探索零維度電子系統。此零維度系統，在低溫時候(5 K 下)展現出人造原子之電子態，此電子態受到奈米顆粒的尺寸、奈米顆粒與基板間之絕緣層(影響電阻與 transmission probability)、磁性原子參雜奈米顆粒等參數影響，改變此人造原子電子結構。除此之外，此奈米顆粒在室溫表現出量子電容特性，而奈米顆粒組成之陣列，由於奈米顆粒間有穿隧電流及電容耦合，形成無序的準零維電子系統，此系統之電性可能可以用 collective transport 或 localization 等理論來分析。

## 文獻探討

1963 年 J. M. Luttinger[1]提出可解的一維多體費米子系統理論模型，提出是否在費米能量附近，存在一個明確的費米面；1974 年 D. C. Mattis[2]提出當此系統內之粒子與粒子間有排斥力，在溫度降到 0 K 時候，它將會變成絕緣體。1992 年 Kane 等人[3]提出在一維電子系統，即使粒子間排斥作用很小，也會使它在 0 K 時轉變為絕緣體，且電導跟隨溫度及電流跟隨電壓有冪次法則上升的現象；相反地，如粒子間是吸引力，則 0 K 時為完美的電傳輸管。實驗上一維系統多半出現 localization 效應，而看不到 Luttinger liquid，1996 年 Chang 等人[4]在半導體二為電子氣之量子霍爾效應的邊界電子態，找到類似 chiral Luttinger liquid 現象，Bockrath 等人[5]在兩點量測單根碳奈米管電性時候，觀察到電流-電壓與電阻-溫度的冪次法則關係，後續還有在兩條碳奈米管形成交叉結的時候[6]，還有在 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 兩點量測奈米線電性之報導有發現到 Luttinger liquid 系統[7]，很少實驗之結果。

很早就有論文報導接點會影響奈米元件電性[8]，例如 Bachtold 等人[9]在 1998 年提出：使用電子束輻照接觸點的方式，可以讓奈米碳管與金屬電極間之接觸電阻下降三個數量極，達到歐姆接觸。Stern 等人[10]觀察到特性接觸電阻率受到奈米線本質電阻率之影響而改變。我們在 2007 年的研究成果[11]中指出可以用室溫電阻的大小，來判斷此奈米線元件是否可用來估計奈米線之本質電阻，且在 2008 年成果中[12]，我們由一系列的奈米線元件中，從室溫電阻可判斷元件表現出奈米線本質電性，或是接觸點電性，並由判讀分析電阻-溫度與電壓-電流曲線圖，來了解奈米接觸點內可能發生的薄膜與介面結構，並探討電子在接觸點內變程跳躍傳輸之行為。

如將幾個電子儲存在小金屬粒子或半導體量子點內，這些電子將在粒子外空間建立一電容充電能，阻止額外電子穿隧進入此粒子，這現象稱為庫倫阻滯。由於粒子尺度很小，產生一個很大的庫倫阻滯能量，會改變粒子周圍電流路徑而降低電導[13,14]。這單電子充電效應，已經應用在單電子電晶體，及用奈米顆粒製做的室溫可操作之記憶體元件。在使用掃描穿隧電流顯微鏡觀察單電子效應方面，早期用掃描電子能譜在低溫下，可看到金屬微粒或叢集表現出庫倫阻滯與台階的行為[15,16]。最近，用掃描電子能譜觀察凝膠狀半導體奈米顆粒，不僅能觀察庫倫阻滯現象，在 5 K 下還可以看到人造原子電

子態[17,18]，且可更進一步探討電子延伸態之電流-電壓趨勢。

- [1] J. M. Luttinger, *J. Math. Phys.* 4, 1154 (1963).
- [2] D. C. Mattis, *J. Math. Phys.* 15, 609 (1974).
- [3] C. L. Kane and M. P. A. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* 68, 1220 (1992); *Phys. Rev. B* 46, 15233 (1992).
- [4] A. M. Chang, L. N. Pfeiffer, and K. W. West, *Phys. Rev. Lett.* 77, 2538 (1996).
- [5] M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Lu, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, L. Balents, and P. L. McEuen, *Nature* 397, 598 (1999).
- [6] B. Gao, A. Komnik, R. Egger, D. C. Glattli, and A. Bachtold, *Phys. Rev. Lett.* 92, 216804 (2004).
- [7] F. Liu, M. Bao, K. L. Wang, C. Li, B. Lei, and C. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 86, 213101 (2005).
- [8] F. Leonard and A. A. Talin, *Phys. Rev. Lett.* 97, 026804 (2006).
- [9] A. Bachtold, M. Henny, C. Terrier, C. Strunk, C. Schonenberger, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, and L. Forro, *Appl. Phys. Lett.* 73, 274 (1998).
- [10] E. Stern, G. Cheng, M. P. Young, and M. A. Reed, *Appl. Phys. Lett.* 88, 053106 (2006).
- [11] Y. F. Lin, W. B. Jian, C. P. Wang, Y. W. Suen, Z. Y. Wu, F. R. Chen, J. J. Kai, and J. J. Lin, *Appl. Phys. Lett.* 90, 223117 (2007).
- [12] Y. F. Lin and W. B. Jian, *Nano Lett.* 8, 3146 (2008).
- [13] K. K. Likharev, *Proc. IEEE* 87, 606 (1999).
- [14] R. B. Laibowitz and P. J. Stiles, *Appl. Phys. Lett.* 18, 267 (1971).
- [15] R. Wilkins, E. Ben-Jacob, and R. C. Jaklevic, *Phys. Rev. Lett.* 63, 801 (1989).
- [16] R. P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, W. Mahoney, R. G. Osifchin, and R. Reifenberger, *Science* 272, 1323 (1996).
- [17] U. Banin, Y. Cao, D. Katz, and O. Millo, *Nature* 400, 542 (1999).
- [18] P. Liljeroth, P. A. Z. van Emmichoven, S. G. Hickey, H. Weller, B. Grandidier, G. Allan, and D. Vanmaekelbergh, *Phys. Rev. Lett.* 95, 086801 (2005).

半導體量子點之電子結構，最早是在二維電子氣侷限之量子點結構下，利用測量電性與外加磁場之變化的方式，配合理論來探索物理。從 1999 年開始，由以色列 Oded Millo [1] 領導之研究群，成功的準備出 InAs 膠體量子點(colloidal quantum dot)或奈米顆粒灑在金表面上，並用掃描電子能譜測量到此單顆量子點內之電子結構，包括半導體能隙隨此量子點之直徑變小而能隙變大與量子化之電子態(1Se, 1Pe)與量子化電洞態(1Sp, 1Pp)等。從此之後，掃描電子顯微鏡變成為觀察此骯髒表面奈米材料電子結構之利器，且是可以完全掌握量子點之幾何形狀大小後，可準確用實驗測量與理論計算解決之量子點物理問題。

在 2000 年開始，全世界第二個研究群，由荷蘭 Daniel Vanmaekelbergh [2] 領導之研究群，成功的將 CdSe 膠體量子點置放在金(111)表面上，並觀察到單顆粒之能隙與量子化電子與電洞態。在後續幾年中，仍然只有以色列與荷蘭這兩個研究群，能用掃描電子能譜觀察到此半導體量子點之量子化能階。此一技術，除提供單一顆粒之電子結構外，在這兩年內，也漸漸被用來探索奈米顆粒組裝之薄膜之電子結構，並可觀察組裝後顆粒與顆粒間之電子耦合行為，甚至看到 polaron states 等固態物理有趣的議題。

本研究群於 2005 年底完成架設 Omicron LTSTM 設備，於 2007 年開始有數據，在 2008 年開始成為全世界第三個研究群並投稿文章(該文章被選為封面，因而延後兩三個月，到 2009 年 5 月出刊)。本研究群準備出 PbSe 奈米顆粒放置金(111)表面上之樣品，並研究高溫下之 collective Coulomb blockade 行為，且文章已發表在 *Nanotechnology* 與 *J. Phys. Chem. C* 等期刊上[3]。

由別於以色列與荷蘭兩大研究群，專注在單一顆粒或是顆粒組裝成之薄膜與固體問題，我們要探討的是介觀物理範圍下奈米顆粒陣列之電子結構。本研究群在過去三年內，發展出控制奈米顆粒組裝之技術，可以在金表面、石墨表面、石英或氧化矽表面等基板上，利用溫度與濃度，讓奈米顆粒組裝成樹枝狀、或島嶼狀，且可控制島嶼大小與密度。利用此技術，可提供由顆粒組裝之不同大小的島嶼陣列，不同形狀之一維、二維陣列，更進一步還可控制顆粒與顆粒間距，調控電子在顆粒中所形成之庫倫力所影響周圍顆粒之距離。另一方面，本研究群可將此介觀尺度之半導體量子點陣列，置放在電子束微

影所製作之兩個電極中間，測量電子傳輸行為，結合掃描電子能譜與電子傳輸行為，我們可探討電子在顆粒中，當他與其它顆粒中電子，藉由庫倫作用力形成長程相干(long range correlation)時候，其電子傳輸表現出 Efros-Shklovskii 變程跳躍行為、collective Coulomb blockade 或是 thermally activated transport。由調控奈米顆粒間距，我們可控制此介觀尺度之陣列中，庫倫作用所造成之 correlation 的距離。許多實驗與報導都強調奈米顆粒組裝之固體，可提供不同之物性、電性與功能性，且有不同之電性解釋，本研究群借助兩大技術：電子束微影與掃描穿隧能譜技術，除解決此爭議性問題外，亦探討量子點固體與介觀範圍之量子點陣列的電性，並提供製做功能性電性材料之參考。

- [1] Nature 400, 542 (1999); Appl. Phys. Lett. 75, 1751 (1999); Phys. Rev. B 61, 16773 (2000); Phys. Rev. Lett. 86, 5751 (2001); Appl. Phys. Lett. 79, 117 (2001); Physica A 302, 328 (2001); Phys. Rev. Lett. 89, 086801; Nano Lett. 6, 2201 (2006); Nanotechnology 19, 065201 (2008); Nano Lett. 8, 2954 (2008).
- [2] Nano Lett. 1, 551 (2001); Phys. Rev. Lett. 95, 086801 (2005); Phys. Rev. B 73, 115305 (2006); Phys. Chem. Chem. Phys. 8, 3845 (2006); Phys. Rev. Lett. 97, 096803 (2006); ACS Nano 2, 600 (2008); Nano Lett. 8, 4014 (2008); Phys. Rev. Lett. 102, 196401 (2009).
- [3] J. Phys. Chem. C 113, 7887 (2009); Nanotechnology 20, 285401 (2009).

## 研究方法

採用奈米線電子元件研究量子接觸點形成之電子系統的電性，因申請人在探討如何製作歐姆接觸的實驗中，發現在半導體奈米線有較高載子濃度時，奈米線本質電阻小，此時接觸電阻很容易貢獻整個奈米線電性，因此反過來使用奈米線元件研究接觸電阻電性。架設磁控電漿濺鍍系統，提供操控量子接觸點電性使用。

採用掃描電子能譜研究單顆奈米顆粒之庫倫阻滯，並利用凝膠狀粒子成長機制，製做奈米顆粒陣列，並研究奈米顆粒陣列之電流-電壓曲線。

因奈米線與電極之間所形成之量子接觸點，其維度上可視為準一維系統，而用來研究一維費米與 Luttinger liquid 電子系統。更進一步，可改變量子接觸點之電子電子作用，即利用磁控電漿濺鍍系統及超導材料，製做粒子間吸引的量子接觸點。

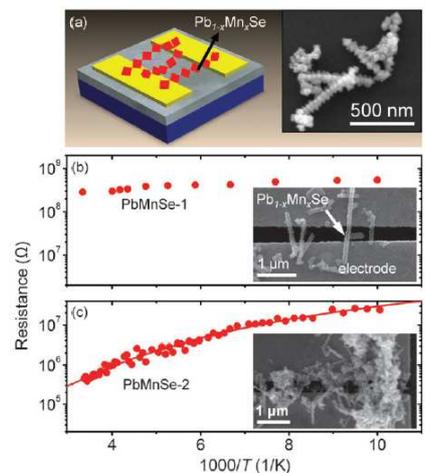
在 5 K 下觀察人造原子電子態，控奈米顆粒與顆粒間之絕緣層厚度，電子可由侷限在單顆奈米顆粒，而延伸到鄰近奈米顆粒上，可探索 localization 效應。

## 結果與討論

### 1. 高電阻半導體奈米線電性

在了解接觸電阻的重要性後，我們進一步想探索用兩電極法測量奈米材料的本質電性時候，接觸電阻(量子接觸點)所扮演的角色為何。我們與美國紐約大學化學系 Jiye Fang 合作，取得磷化銻、磷化鎵、錳參雜硒化鉛等奈米線材料，除了使用電子束微影在奈米線接上兩金屬電極外，也使用介電泳(dielectrophoresis)法，在預先製作好有奈米間隙的兩電極間，外加交流電壓來吸引溶液中的奈米材料，放置在兩電極上，並使用熱處理法增強電極與奈米材料間的接觸。

在一系列的測量下，發現與氧化鋅奈米線元件相同，在同一奈米線材料條件下，元件室溫電阻較小能測量到奈米線的本質電性。此外，我們發現到這些半導體奈米線(包括氧化鋅、磷化銻與磷化鎵材料)，在高溫顯現出熱激發傳輸，而在 150 K 低溫下開始轉變為無序現象的變程跳躍式傳輸，並且都遵守三維 Mott's VRH 理論。另一方面，我們發現當奈米材料本身電阻越大，越能忽略



接觸電阻問題，直接測量到奈米材料的本質電性。

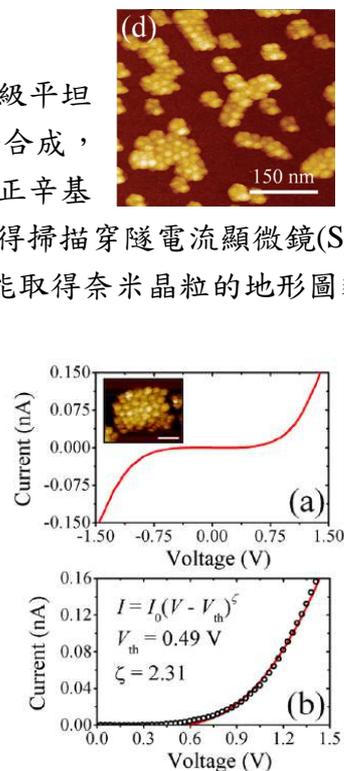
右圖為錳參雜硒化鉛之一維奈米陣列，因奈米材料太短(短於 500 奈米)，只能使用介電泳法(如圖(a)所示)，圖(b)展示出少根的奈米材料展現出穿隧電阻不隨溫度變化的結果，圖(c)為多根奈米線材料重疊與耦合，顯現出另一種 fluctuation induced tunneling 的電子傳輸現象(參考本實驗室 2010 Phys. Chem. Chem. Phys. 文章)。

## 2. 硒化鉛奈米晶粒陣列的集體庫倫阻滯

硒化鉛奈米晶粒是與 Jiye Fang 合作取得，我們將奈米晶粒灑在原子級平坦的表面，如金平面或石墨基板上。因這些奈米晶粒由金屬有機化學反應法合成，每一奈米晶粒表面上有覆蓋一層有機分子保護層，如油酸(oleic acid)或三正辛基氧磷(trioctylphosphine oxide, TOPO)，厚度約 1.8 奈米，這樣的電絕緣層，使得掃描穿隧電流顯微鏡(STM)無法觀察到奈米晶粒，因此必須清潔表面移除部分的有機分子，STM 才能取得奈米晶粒的地形圖貌。右圖為平均直徑 15 奈米的硒化鉛晶粒，灑在金平面上，用 STM 取得的地貌圖。

在得到 STM 地貌圖後，我們用掃描穿隧能譜技術，測量單顆奈米晶粒的電子能譜，發現到室溫下與液態氮溫度下，其能譜所展現的電流-電壓趨勢，是庫倫阻滯現象。相反地，在液態氮低溫下，其能譜顯現出奈米晶粒之人造原子電子態。我們進一步，測量單顆與多顆奈米晶粒聚集的二維島嶼，發現到穿隧能譜隨著奈米晶粒聚集顆數增加而有系統變化，並找到集體庫倫阻滯理論，來擬合實驗數據。

右圖(a)為 STM 在室溫下所觀察到一座奈米晶粒組裝的二維島嶼，及此島嶼的穿隧電子能譜，圖(b)為使用集體庫倫阻滯理論分析數據，取得閾值電壓  $V_{th}$  與次方項  $\zeta$  兩參數。我們發現，隨著奈米晶粒聚集數目的增加，閾值電壓下降，而次方項  $\zeta$  上升，這代表從 STM 探針到達金基板間的導電通路增加(參考本實驗室 2009 J. Phys. Chem. C 與 Nanotechnology 文章)。

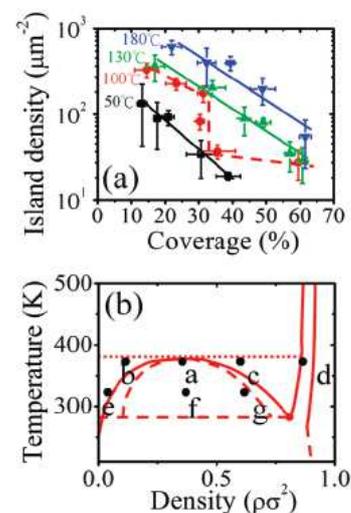


## 3. 硒化鉛奈米晶粒自組裝

奈米材料自組裝行為一直都是熱門問題，在應用上科學家們希望能用奈米晶粒組裝成塊材，合成出表現新物理化學特性的材料。此外，如何利用自組裝，由下而上大量製造奈米電子元件亦是一重要課題。

我們研究奈米晶粒聚集後穿隧能譜的變化，進一步希望能控制奈米晶粒的聚集，形成我們所要的二維或一維島嶼，更進一步能觀察耦合效應隨著奈米晶粒聚集形成島嶼的維度而變化。在實驗過程中，我們將奈米晶粒溶解在溶劑裡，把此奈米晶粒溶液滴在加熱的石墨基板上，觀察不同溫度與濃度(披覆程度 coverage)下，自組裝所形成的成長圖騰變化。有趣的是，在基板溫度高於溶劑沸點時，成長圖騰展現出碎形圖樣。

我們利用幾種統計物理分析成長圖騰，右圖(a)為不同成長溫度下，二維島嶼數目隨著披覆程度變化，越高的披覆形成少數大面積的二維島嶼，因此島嶼數目減少，基板溫度為 100°C 時，因為二維成長由氣相進入 spinodal decomposition 區域，再進入固相，形成最劇烈的島嶼數目變化。因此可以決定出晶粒與晶粒間的交互作用(結合)能，再進一步可以決



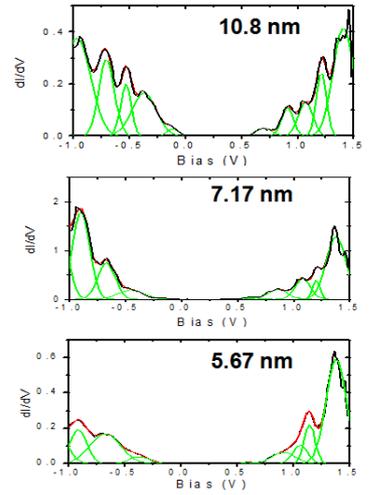
定出如圖(b)的相位圖。

我們也分析低披覆程度且不同基板溫度下，不同奈米晶粒數目聚集成小島嶼的出現次數，用來擬合出晶粒與晶粒間交互作用能，發現與前面的分析結果一致。此外在披覆程度達 50%時，我們觀察到 spinodal decomposition 與 diffusion limited aggregation(碎形現象)兩效應間互相呼應，使得成長圖騰在空間中的週期性有變化，更影響碎形的維度(fractal dimension)。奈米晶粒自組裝現象，是非常適合用來檢驗二維成長、統計與熱物理理論的特殊系統(參考本實驗室 2010J. Phys. Chem. C 文章)。

#### 4. 奈米晶粒陣列低溫下量子化電子態

在液態氦溫度下，用掃描電子穿隧能譜測量硒化鉛奈米晶粒，會觀察到量子化電子態。此部分研究成果尚未發表。

如右圖所示，我們在不同直徑大小(10.8, 7.2, 5.7 奈米)的單顆硒化鉛奈米晶粒上，取得穿隧能譜的電流-電壓曲線，微分後得到微分電導對電壓的關係。此微分電導，在不同電壓顯示出峰密的趨勢，我們用高斯分佈去擬合高峰的位置。首先觀察到當晶粒直徑縮小，中間零電導區域(此即半導體能隙區域)擴大，即是奈米晶粒尺寸改變導致光學性質顏色的變化。進一步，從擬合到的高峰位置與半高寬，我們與鄭舜仁教授理論結合，找到電子進到奈米晶粒後，人造原子量子態與電子間庫倫作用力之間各自扮演著何種重要的角色。



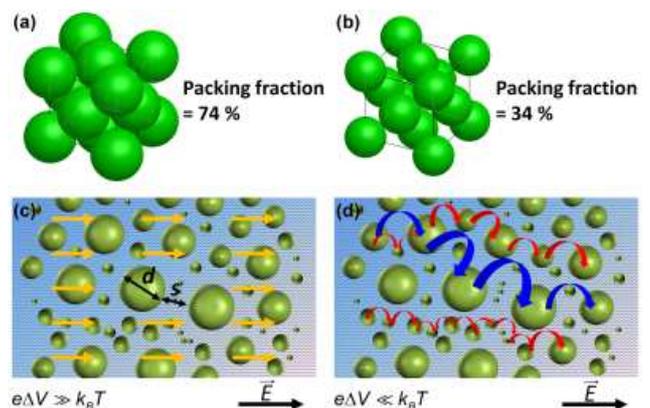
#### 5. 聚苯胺奈米纖維的電性

聚苯胺奈米纖維是與交大應化系許千樹教授合作取得，此部分結果已發表在 high impact 期刊(ACS Nano, impact factor = 9.855)上。

早在 25 年前，Alan G. MacDiarmid 的研究群即開始聚苯胺薄膜的電性測量(電流-電壓與電阻-溫度曲線)，並試圖解釋此導電高分子的導電機制，在後續十年裡，從電性量測推論出的導電機制有：Ping Sheng's granular hopping、Mott's variable range hopping、Efros-Schkllovskii hopping、localization-interaction 等模型，因要確認導電機制要在極高電場下，測量電阻-電場曲線，此實驗只有 MacDiarmid 研究群用突波(pulse)電壓方式得到結果，因此到目前為止，聚苯胺導電高分子的導電機制始終還是一個謎。

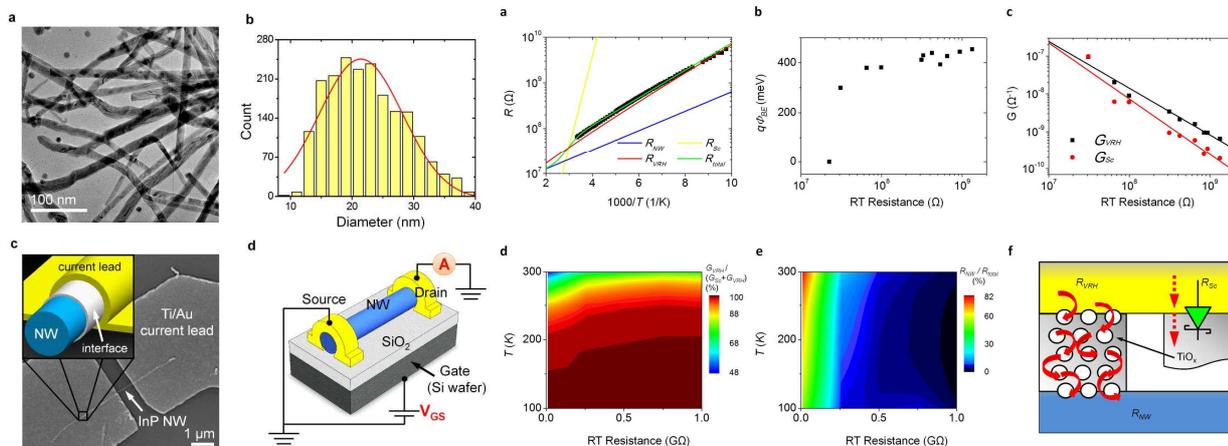
我們用電子束維影術製做兩電極間夾著一奈米間隙，並使用介電泳法將單根聚苯胺奈米纖維製放在此奈米間隙與電極上，經過電子束輻照降低接觸電阻後，測量電流-電壓與電阻-溫度曲線。測量擔跟纖維，可避免薄膜樣品所遭遇的纖維團聚影響巨觀電子傳輸現象，且兩電極間只有 200-500 奈米的距離，可在外加小電壓 10 伏特下，提供  $10^4$  V/cm 的強大電場，來驗證電子傳輸機制。我們發現電阻-溫度曲線可以完全用 Ping Sheng 的穀粒跳躍式傳輸(granular hopping)模型解釋，此外電阻-電場曲線亦完全與理論預測吻合。我們認為從實驗結果，已經確認出單根聚苯胺奈米纖維內真正的電子傳輸機制，完全符合穀粒跳躍式傳輸模型。

右圖為聚苯胺奈米纖維內導電區域與不導電區域的示意圖，導電顆粒用綠色球表示，是鹽酸(HCl)參雜聚苯胺後表現出金屬性的區域。圖(a)是用面心立方堆積這些導電顆粒，圖(b)是從實驗擬合得到的數據，即導電顆粒直徑約 4.9 奈米，而顆粒間距約 2.8 奈米，計算此時酸化程度約 34%，與用薄膜電阻估計之酸化程度 60% 不同。圖(c)為大電場



(壓)下的電子傳輸圖像，此時電子可以在任何不同直徑的導電顆粒間跳躍式傳輸。圖(d)為小電場下的電子傳輸，藍色曲線代表低溫下，電子選擇在大導電顆粒間跳躍，因庫倫阻滯力較小；紅色曲線代表高溫時，電子可以在不同大小導電顆粒間做跳躍式傳輸。

## 6. 利用奈米接觸點的無序結構構建能量相依電子過濾器，並提升奈米線的光與氣體偵測器靈敏度



The electrical property of nanocontact is always an important issue for either top-down lithography or bottom-up assembly techniques in order to fabricate nanoelectronics. A disordered effect in the contact has ever been discovered but quantitative determination of the disorder effect has not been made. Never has it been examined the effect of disorder on other physical properties. Here, we investigated both Schottky contact and variable-range-hopping resistances in the nanocontact between metal electrodes and nanowires. The hopping resistance of nanocontact dominates the total device resistance for high-resistance devices, especially at low temperatures. In addition, the nanocontact disorder was applied to modulation of physical properties, such as photo- and gas-sensitivities, in resemblance to an energy dispersive filter for conduction electrons. In contrast to the energy dissipation feature of a disordered system, the nanocontact disorder multiplies the device sensitivity in comparison with the intrinsic sensitivity of the nanowire.

此結果已經投稿到高標竿期刊。

## 計畫成果自評

此計畫執行兩年，計畫效益在過去兩年多來提升本實驗室研究能量，發表八篇文章，包括一篇 impact factor 約 10 的高衝擊期刊論文，且還有兩篇已投稿的文章。這樣的成果顯示國科會的經費支持，完全化為實際的研究成果，也代表本團隊的研究效能。

## 已發表論文

### Book Chapter

1. Yi-Ching Ou, Zhong-Yi Wu, Fu-Rong Chen, Ji-Jung Kai and **Wen-Bin Jian**, \* “Characterization of Room-Temperature Ferromagnetic  $Zn_{1-x}Co_xO$  Nanowires”, Nanowires, Paola Prete (Ed.), ISBN: 978-953-7619-79-4, INTECH, 2010, Available from:

<http://sciyo.com/articles/show/title/characterization-of-room-temperature-ferromagnetic-zn1-xcoxo-nanowires>

2011

10. Yen-Fu Lin, Chia-Hung Chang, Tsu-Chang Hung, Zhaoping Liu, Jiye Fang, and Wen-Bin Jian,\* “Nanocontact and Disorder Enhancement of Visible-Light and Oxygen-Gas Sensitivity in InP Nanowire Devices”, submitted.

(Times Cited: 0; Impact Factor:)

9. Yen-Fu Lin,\* Shao-Chien Chiu, Sheng-Tsung Wang, Sheng-Kai Fu, Chien-Hsiang Chen, Wen-Jia Xie, Sheng-Hsiung Yang, Chain-Shu Hsu, Jenn-Fang Chen, Zhaoping Liu, Jiye Fang and Wen-Bin Jian,\* “Dielectrophoretic Placement of Nanocrystals, Nanofibers, and Graphene into Nanogap for Electrical Characterizations”, submitted.

(Times Cited: 0; Impact Factor:)

8. Dmitry Yu. Protasov,\* **Wen-Bin Jian**, Kirill A. Svit, Tatyana A. Duda, Sergei A. Teys, Anton S. Kozhuhov, Larisa L. Sveshnikova, Konstantin S. Zhuravlev, “Formation of Arrays of Free Standing CdS Quantum Dots Using the Langmuir-Blodgett Technique”, *J. Phys. Chem. C* **115**, 20148-20152 (2011).

(Times Cited: 0; Impact Factor: 4.520)

7. Yen-Fu Lin, Chien-Hsiang Chen, Wen-Jia Xie, Sheng-Hsiung Yang, Chain-Shu Hsu, Minn-Tsong Lin, and **Wen-Bin Jian**,\* “Nano Approach Investigation of Conduction Mechanism in Polyaniline Nanofibers”, *ACS Nano* **5**, 1541-1548 (2011). <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn103525b>

(Times Cited: 0; Impact Factor: 9.855)

## 2010

6. Yi-Ching Ou, Konstantin S. Zhuravlev, Jiye Fang, and **Wen-Bin Jian**,\* “Interplay of Spinodal and Diffusion-Limited Aggregation in Formation of Nanocrystal Assembled Two-Dimensional Islands”, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 17416-17421 (2010).

(Times Cited: 1; Impact Factor: 4.520)

5. Yen-Fu Lin, Tzu-Han Chen, Chia-Hung Chang, Yu-Wei Chang, Yi-Cheng Chiu, Hsiang-Chih Hung, Ji-Jung Kai, Zhaoping Liu, Jiye Fang, and **Wen-Bin Jian**,\* “Electron Transport in High-Resistance Semiconductor Nanowires Through Two-Probe Measurements”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 10928-10932 (2010).

(Times Cited: 0; Impact Factor: 3.453)

## 2009

4. Yen-Fu Lin, Zhong-Yi Wu, Kuei-Chun Lin, Cheng-Chi Chen, **Wen-Bin Jian**,\* Fu-Rong Chen, and Ji-Jung Kai, “Nanocontact resistance and structural disorder induced resistivity variation in metallic metal-oxide nanowires”, *Nanotechnology* **20**, 455401 (2009).

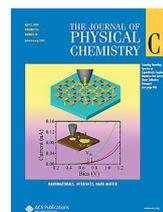
(Times Cited: 0; Impact Factor: 3.644)

3. Yi-Ching Ou, Song-Fun Cheng, and **Wen-Bin Jian**,\* “Size dependence in tunneling spectra of PbSe quantum-dot arrays”, *Nanotechnology* **20**, 285401 (2009).

(Times Cited: 1; Impact Factor: 3.644)

2. Yi-Ching Ou, Jiun-Ji Wu, Jiye Fang, and **Wen-Bin Jian**,\* “Probing Collective Transport in PbSe Quantum-Dot Arrays Using Scanning Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C* **113**, 7887 (2009).

**This paper is approved for Cover Art of Issue 18 of JPC C (May 7,**



**Capacitive Coupling and Tunneling**

**2009).**

(Times Cited: 3; Impact Factor: 4.520)

1. Zhaoping Liu, Kai Sun, Wen-Bin Jian, Dan Xu, Yen-Fu Lin, and **Jiye Fang**,\* “Soluble InP and GaP Nanowires: Self-Seeded, Solution-Liquid-Solid Synthesis and Electrical Properties”, *Chem.-Eur. J.* **15**, 4546 (2009).

(Times Cited: 4; Impact Factor: 5.476)