

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

錳參雜硒化鉛量子點陣列之  
電性研究



Electrical Transport Properties of  
PbMnSe Quantum-Dot Arrays

研究生：洪祥智

指導教授：簡紋濱 教授

中華民國九十七年七月

錳參雜硒化鉛量子點陣列之電性研究

Electrical Transport Properties of PbMnSe Quantum-Dot Arrays

研究生：洪祥智

Student : Hsiang-Chih Hung

指導教授：簡紋濱

Advisor : Wen-Bin Jian

國立交通大學

電子物理研究所



A Thesis

Submitted to Institute of Electrophysics  
College of Science  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master  
in  
Electrophysics

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

# 錳參雜硒化鉛量子點陣列之電性研究

## Electrical Transport Properties of PbMnSe Quantum-Dot Arrays

學生：洪祥智

指導教授：簡紋濱

國立交通大學電子物理研究所

### 摘要

利用介電泳 (dielectrophoresis) 法將錳參雜硒化鉛量子點陣列 (PbMnSe quantum-dot nanoarrays) 橫跨在間隔約為兩百奈米的兩個電極上，藉由隨溫度改變而變化的電流-電壓曲線來研究此 PbMnSe 奈米陣列元件的電性。在低偏壓高溫區域 (300 K–220 K)，此奈米陣列元件為熱活化傳輸 ( $R \equiv R_0 \exp(\frac{E_g}{2kT})$ )，熱活化能約為 0.2–0.4 eV；而在低偏壓低溫區域 (220 K–80 K)，傳輸機制為跳躍傳導 ( $R = R_0 \exp[(\frac{T_0}{T})^p]$ )，此外也發現到 PbMnSe 奈米陣列根數的多寡會改變跳躍傳導的維度因子 (p 值)；在高偏壓低溫區域 (100 K 以下，偏壓 > 閾值電壓)，此電流-電壓曲線可以用電荷集體傳輸 (collective charge transport) 理論來描述 ( $I \sim (\frac{V}{V_{th}} - 1)^\xi$ )，集體傳輸的維度因子 ( $\xi$  值) 與 PbMnSe 奈米陣列根數的多寡有相關。

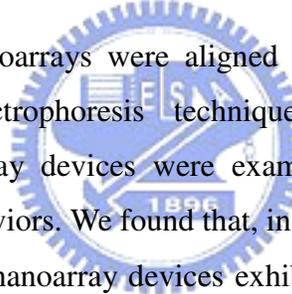
# Electrical Transport Properties of PbMnSe Quantum-Dot Arrays

Student : Hsiang-Chih Hung

Advisor : Prof. Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract



PbMnSe quantum-dot nanoarrays were aligned and deposited in a two-electrode nanogap by adopting dielectrophoresis technique. Electrical properties of the as-fabricated PbMnSe nanoarray devices were examined through taking temperature dependent current-voltage behaviors. We found that, in a temperature range of 220–300 K, the zero-bias resistance of the nanoarray devices exhibited thermally activated transport with an activation energy of about 0.2–0.4 eV. On the other hand, those devices revealed hopping conduction in low temperatures from 80 to 220 K. Moreover, we discovered that the number of aligned PbMnSe nanoarrays could change the dimensional factor of hopping conduction. In a bias voltage larger than a threshold voltage and at low temperature (below 100 K), the current-voltage curve agrees with the theory of collective charge transport which gives an another dimensional factor. We learned that the dimensional factors of collective transport in the nanoarray devices depend strongly on the number of aligned PbMnSe nanoarrays as well.

## 致 謝

很慶幸自己在碩士兩年的生涯裡，能夠在很好的環境學習和成長，能夠遇到各式各樣可以學習和歡樂的朋友。首先要感謝實驗室的領導者，我的指導教授：簡紋濱老師，提供優良的環境讓學生自我學習成長，並且不辭辛勞與學生互相討論。

謝謝實驗室兩位博班大學長：歐逸青學長和林彥甫學長，豐富的知識猶如兩座圖書館；以及一起打拼的碩二夥伴們：宏基、朝振、建翔、聖凱、俊吉和融學，從你們身上可以學習到各式各樣的知識，不論是放長假的一起出遊、學術上的討論激盪想法以及生活經驗的分享，都是一段美好的回憶；實驗室的壯大也要感謝碩一和大學部學弟妹們的犧牲奉獻：怡然、育偉、家弘、淞芳、文澤、祥一、彥羽和紹謙，每個學弟妹們都很有特色，不論是在學術上、生活上、運動和玩樂，少了你們都是不對味的，個個都是我值得學習的對象；在修課時期交到的好朋友：上瑜、喬育、兆祈、唐宇、仕豪、凱祥、啟慶，不論是在課業討論或心事分享，讓我碩班生活更充實；重要的羽球同好：奕丞、志遠、家宏、哲緯、裕彬、宜靜和湘慈，以及系隊學弟妹們，華安、捷亮、鄭濬、嘉顯、英庭、宇書、思銘、胤傑和弼元，能夠跟你們一起打球練球，是我最輕鬆且快樂的時光。

最後，要感謝我的爸媽，大姑姑，二姑姑，在生活上或學業上的關心問候，希望將碩士學位的榮耀與你們分享。

# 目錄

中文摘要 .....	i
英文摘要 .....	ii
致謝 .....	iii
目錄 .....	iv
圖目錄 .....	v
<b>第一章 序論 .....</b>	<b>1</b>
1-1. 奈米科技對現今的影響 .....	1
1-2. 錳參雜硒化鉛量子點簡介 .....	2
1-2-1. 自組裝量子點 .....	2
1-2-2. 量子點材料分析 .....	3
1-3. 準一維錳參雜硒化鉛奈米陣列簡介 .....	6
1-3-1. 自組裝奈米陣列 .....	6
1-3-2. 奈米陣列分類 .....	7
1-4. 現今低維度硒化鉛的發展 .....	9
<b>第二章 實驗流程與量測系統 .....</b>	<b>12</b>
2-1. 製作奈米陣列元件 .....	12
2-1-1. 電子束微影製程流程 .....	12
2-2. 介電泳 .....	15
2-2-1. 介電泳實驗方法介紹 .....	15
2-2-2. 介電泳法連接奈米陣列的好處 .....	17
2-3. 低溫電性量測系統介紹 .....	17
2-3-1. 自製奈米電子元件電性量測系統介紹 .....	17
2-3-2. 低溫致冷器系統介紹 .....	18
2-3-3. 低溫直流源汲極兩點量測 .....	19
<b>第三章 理論介紹 .....</b>	<b>20</b>
3-1. 變程跳躍 .....	20
3-1-1. Anderson 侷域化 .....	20
3-1-2. 變程跳躍模型 .....	22
3-2. Middleton 和 Wingreen 理論 .....	24
3-2-1. 庫倫阻斷效應 .....	24
3-2-2. MW 模型 .....	27
3-2-3. 一維和二維陣列的電荷集體傳輸 .....	28
<b>第四章 實驗數據分析與討論 .....</b>	<b>31</b>
4-1. 屏除接觸電阻效應的分析 .....	31
4-2. 活化能量的探討 .....	34
4-3. 變程跳躍電性傳導機制的探討 .....	35
4-4. MW 網絡電性傳導機制的探討 .....	36
<b>第五章 結論 .....</b>	<b>41</b>
參考文獻 .....	42

## 圖目錄

圖1-1. TEM的圖片， $\text{Pb}_{0.985}\text{Mn}_{0.015}\text{Se}$ 量子點的平均顆粒大小為10.5 nm，標準偏差 (standard deviation) $\delta \leq 8\%$ 。 [8] .....	3
圖1-2. 利用EDS(紅色▲)和ICP(藍色●)的分析結果與 $\text{Mn}^{2+}$ 的莫爾濃度作圖。有線性關係。 [8].....	4
圖1-3. 室溫下量測 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 量子點的XRD的掃角度圖。(a)純PbSe量子點(10 nm)；(b) $\text{Pb}_{0.992}\text{Mn}_{0.008}\text{Se}$ 量子點；(c) $\text{Pb}_{0.990}\text{Mn}_{0.010}\text{Se}$ 量子點；(d) $\text{Pb}_{0.962}\text{Mn}_{0.038}\text{Se}$ 量子點。 [8] .....	5
圖1-4. $\text{Mn}^{2+}$ 的莫爾百分比與晶格常數的作圖。 [8].....	5
圖1-5. 用SQUID量測 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 量子點的磁化率倒數與溫度的作圖，有線性關係。 [10].....	6
圖1-6. $\text{Pb}_{0.996}\text{Mn}_{0.004}\text{Se}$ 波浪狀奈米陣列的結構與外型圖片(持溫150 °C, 5分鐘的成長時間)。編號(a)(b)為SEM圖，可以看出量子點自組裝後會根據特定的堆積方向排列成奈米陣列。編號(c)(e)(f)為TEM圖，顯示出奈米陣列的堆積是有規律共用某一平面。編號(d)為TEM圖案電子繞射圖形，顯示出好的晶體結構。編號(g)為HRTEM圖。 [10].....	8
圖1-7. $\text{Pb}_{0.996}\text{Mn}_{0.004}\text{Se}$ 奈米陣列的結構模型的示意圖。編號(a)八面體(左)和截去六個頂點的八面體(右)，晶格面以及面方向的相對位置的示意圖。編號(b)可能成長的模型：m1、m2、m3和m4，模型m4只能由m1、m2和m3轉變過來。 [10].....	8
圖1-8. $\text{Pb}_{0.996}\text{Mn}_{0.004}\text{Se}$ 奈米陣列的結構與外型圖片(持溫250 °C, 20分鐘的成長時間)。編號(a)(b)(c)為SEM圖，顯示出統一的外型由四個陣列和第五個陣列在中間所組成的，直徑約為80 nm，長度約為1至2 $\mu\text{m}$ 。編號(d)為HRTEM圖，是一個[110]的側面剖面圖。編號(e)為電子繞射圖形，區域為編號(d)所示。 [10].....	8
圖1-9. $\text{Pb}_{0.996}\text{Mn}_{0.004}\text{Se}$ 奈米陣列自組裝(250 °C, 25分鐘)的粉末x射線繞射圖(powder x-ray diffraction trace)。 [10] .....	9
圖1-10. $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米陣列(x=0.002, 黑色曲線和x=0.005, 綠色曲線)的磁化率與溫度的作圖。 [10].....	9

圖2-1. 電子束微影製程過程的流程圖。 .....	12
圖2-2. 電子束微影製程流程的示意圖。 .....	12
圖2-3. PbMnSe奈米陣列烘烤前後的SEM圖，編號(a)、(c)、(e)和(g)為烘烤前的SEM圖，編號(b)、(d)、(f)和(h)為烘烤(30分鐘, $2 \times 10^{-5}$ torr.)不同溫度後的SEM圖。烘烤溫度分別為編號(b)500 °C、編號(d)400 °C、編號(f)350 °C和編號(h)300 °C。圖右下方的黑色長條比例尺皆代表100 nm。 .....	13
圖2-4. 介電泳法實驗過程的流程圖。 .....	15
圖2-5. 介電泳法實驗裝置的示意圖。 .....	16
圖2-6. 做完介電泳後拿去掃FE-SEM的圖片。 .....	16
圖2-7. 奈米電子元件電性量測系統的示意圖。編號A為電壓輸出源；編號B為電壓轉電流盒；編號C為電壓訊號放大器；編號D為壓減法器。 .....	18
圖2-8. 低溫致冷器(cryostat)的示意圖。(drawn by Yen-Fu Lin) .....	19
圖2-9. 奈米電子元件電性量測系統的電路簡圖。 .....	19
圖3-1. (a)對於一個晶體晶格，想像成週期性位能井，電子在這環境下，有一個較明確的平均能量，帶寬為B。(b)如果 $V_0/B$ 超過一個邊際值，電子會被侷限住了。 $V_0$ 代表位能無序的程度。[2].....	21
圖3-2. (a)週期性位能井，電子的波函數。(b)無序物添加，造成材料位能井的擾動，電子的波函數好像被侷域在某個空間中。[2].....	21
圖3-3. 電子態密度對能量的圖形。隨機位能會在帶尾巴(band tail)產生侷限態， $E_C$ 和 $E_C'$ 為遷移邊緣(mobility edge)。[2].....	21
圖3-4. 單一量子點元件的示意圖。電子會從一個電極(源極)，穿遂位障經過QD，最後再穿遂到另一個電極(汲極)。 .....	24
圖3-5. 單一量子點元件的等效電路圖。 $C_\Sigma = C_1 + C_2$ ， $C_1$ 、 $C_2$ 為接面電容； $R_{ii}$ 為穿遂電阻； $n_1$ 為電子數目，代表穿遂接面1進入到QD； $n_2$ 為電子數目，代表穿遂接面2離開到QD。 .....	25
圖3-6. 未加偏壓的時候，源極，QD，汲極，能階的位置的示意圖。 $E_C = \frac{e^2}{2C_\Sigma}$ 為	

充電能量； $E_{cg}$ 為庫倫能隙(Coulomb gap)。	25
圖3-7. 當源極加一偏壓 $V_a < \frac{-e}{2C_x}$ ，電子會從源極穿遂到QD。	26
圖3-8. 當電壓在 $-V_c$ 到 $+V_c$ 之間，沒有電流產生。超過這範圍，電子有能力可以穿遂到另一端電極，電流產生。在零偏壓附近會有一範圍電壓沒有電流，此稱為庫倫阻斷。	26
圖3-9. 二維QD陣列。[4].	27
圖4-1. 電阻值取對數與溫度倒數的作圖。在高溫區域(300 K-220 K)的虛線部份代表用熱活化傳輸機制( $R \equiv R_0 \exp(\frac{E_g}{2kT})$ )來擬合曲線，低溫區域(220 K-80 K)的實線部份代表用變程跳躍傳輸機制( $R = R_0 \exp[(\frac{T_0}{T})^p]$ )來擬合曲線，水藍色垂直虛線代表220 K的溫度分界線。	32
圖4-2. 縮減電阻取對數與溫度倒數的作圖。溫度從220 K-80 K。	33
圖4-3. PbMnSe奈米陣列的能隙示意圖。	34
圖4-4. 式(4-3)的p值與奈米陣列並聯根數的作圖。	36
圖4-5. 樣品S2的閘值電壓( $V_{th}$ )與溫度的作圖。	37
圖4-6. 樣品S2在不同溫度(20 K, 15 K, 10 K)的電流與 $V - V_{th}$ 的作圖。正偏壓( $+V$ )>閘值電壓( $V_{th}$ )處的曲線會重合。	38
圖4-7. 電流取對數與縮減電壓取對數的作圖。在大偏壓區域的斜率即為式(4)的 $\xi$ 值，三組樣品P1(黑色□)、S2(紅色○)和S3(綠色△)的斜率值依序為2.11、2.17和2.37。	39
圖4-8. 式(4-4)的 $\xi$ 值與奈米陣列並聯根數的作圖。三組樣品P1(黑色□)、S2(紅色○)和S3(綠色△)。	39

# 第一章 序論

## 1-1. 奈米科技對現今的影響

電子元件和光電元件對於現今社會造成了很大的影響，例如家庭用的裝置、多媒體系統、通訊系統和醫療設備裝置.....等，這些裝置內的積體電路所製造的尺寸持續縮小，發展奈米尺度的元件越來越受到重視，若是人們有能力可以控制奈米材料的成長與組裝，則可以開發成具有實用性的奈米尺度電子和光電元件。奈米線(nanowires)可視為製作元件的基本單元(building blocks)[1]，小至奈米邏輯元件，大至積體電路，皆突顯了未來奈米線的重要性。

半導體奈米材料硒化鉛(PbSe)有兩種可應用的優異特色，即熱電元件(thermoelectric devices)[2]和太陽能電池(solar cell)[3]，此兩種應用元件將會是未來奈米能源應用技術之發展主軸之一，21世紀人類必須面對的兩大問題為能源與環境問題，藉由奈米科技的應用，提高能源的利用效率並同時降低對環境的污染和破壞，是人類追求永續經營的目的，有節能與環保的奈米電子元件和光電元件將會在未來被人類廣泛的使用。以下針對此兩種元件作簡介。

熱電材料具有無噪音、體積小、質量輕、無需壓縮氣體或冷媒、環保和不需經常維修等優點，因此是未來能源材料之最佳選擇。熱電材料在過去 40 年的發展中始終無法提升其熱電轉換效率，從過去熱電三維材料的發展，例如：PbSe、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、BiSb、PbTe、PbS、ZnSb、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>和 SiGe 等研究，其熱電效率指數(ZT)只達到 1 左右(efficiency 約 10%)。而近 20 年二維超晶格(superlattice)研究蓬勃發展，如 PbSe/PbS、PbTe/PbSe、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>和 SiGe 等研究，使得 ZT 值可以達到 2 左右(efficiency 約 15%)，不過傳統發電機與冷凍機 ZT 值約為 4(efficiency 約 22%)，導致熱電材料發展至今仍未能有效地使用。在 1993 年，美國麻省理工學院(Massachusetts Institute of Technology)的 Dresselhaus 等研究群，經由理論推導出當鈹奈米線的直徑縮小至 10 nm，其 ZT 值可高達 6 以上(efficiency 約 30%)[4]。以一維熱電材料的高熱電轉換效率之潛力發展為熱電發電元件與熱電冷凍元件，將會有實際的應用價值。

太陽能電池的困難也是在於提升光電轉換效率，近幾年的研究發現四六族半導體低維度材料，可以吸收單光子並製造出多數個激子(multiple exciton generation, MEG)，產生複數個電子電洞對(multiple electron-hole pairs)[3]，有潛力作為太陽能電池用以提高轉換效率，PbSe、PbS、PbTe、CdS、CdSe 和 InAs 的低維度材料，迄今仍是用來作為太陽能元件的薄膜。

奈米線、奈米晶體(nanocrystals)和奈米碳管(carbon nanotubes)，提供了由下至上(bottom-up)奈米尺度元件的自組裝和組成陣列，當化學成分、結構、大小、外型 and 參雜這些參數可以被精密確定並製造，且能夠人為的將奈米線放置在所想要的位置，便可以研究奈米線真正的性質並且製作成應用元件，以上這些問題將會是未來必須要去克服的。

## 1-2. 錳參雜硒化鉛量子點簡介

稀磁半導體(diluted magnetic semiconductor, DMS)在近幾年受到重視與廣泛研究，因為此材料結合了半導體與鐵磁性特徵於一身，具有長程交換作用的載子(電子或電洞)，因此除電荷之外，尚有自旋(up or down)的信號可茲利用。稀磁半導體有潛力可以應用在磁光元件(magneto-optics)[5]、自旋電子元件(spintronic)[6]和雷射[7]，我們期許稀磁性半導體奈米材料-錳參雜硒化鉛( $Pb_{1-x}Mn_xSe$ )奈米晶體會表現出與純硒化鉛(PbSe)奈米晶體不同且獨特的物理特性，以下針對  $Pb_{1-x}Mn_xSe$  量子點作介紹。

### 1-2-1. 自組裝量子點

New Orleans 大學的研究團隊 Ji 等人首次成功的製造出  $Pb_{1-x}Mn_xSe$  量子點[8]，製作的困難在於，在高溫下若是使用醋酸鹽前驅物(acetate precursors)， $Mn^{2+}$  離子易附著至 PbSe 量子點表面，他們改用一個特別的 prebonded Se-Mn complex 幫助  $Mn^{2+}$  進入到 PbSe 量子點裡面。Ji 等人使用少量的前驅物  $Mn_2(\mu-SeMe)_2(CO)_8$  (被 Mikulec 等人[9]所選擇並成功的製造出 Mn 參雜 CdSe 量子點)當做  $Mn^{2+}$  的來源，在高溫下可以使 Mn 加強參雜的程度，實驗過程如下：事前先準備好“有機金屬前驅

物”(organometallic precursors, OM)，其組成成分為 2 mg 的  $\text{Mn}_2(\mu\text{-SeMe})_2(\text{CO})_8$ 、0.7 mL Se-TOP (1 M for Se)和 0.5 mL、1 M 的異辛酸鉛(lead(II)2-ethylhexanoate, Pb · EH, Alfa Aesar)溶解在三辛基磷(trioctylphosphine, TOP, Aldrich, 90%)。將”有機金屬前驅物”與 3 mL 的 TOP 混合在一起，注射入到 20 g 的三辛基磷氧化物(trioctylphosphine oxide, TOPO, Aldrich, 90%)和 0.5 mL 的油酸(oleic acid, Aldrich, 90%)中，在氬(argon)大氣下加熱到 260 °C，將此熱的混合液持溫 1 至 10 分鐘，則會產生不同平均大小的晶體，而冷卻到室溫會讓晶體停止成長。把成長好的量子點泡在甲醇(methanol)和甲苯(toluene)溶液，用離心機(centrifugation)分離不同的顆粒大小，為了去除吸附在奈米晶體表面的 Mn 離子，將它們浸泡在吡啶(Pyridine)中三天並用超音波震盪器。

### 1-2-2. 量子點材料分析

藉由從穿遂電子顯微鏡(transmission electron microscopic, TEM)的影像，可以統計出平均顆粒大小。如圖 1-1 所示， $\text{Pb}_{0.985}\text{Mn}_{0.015}\text{Se}$  量子點的平均顆粒大小為 10.5 nm，標準偏差(standard deviation) $\delta \leq 8\%$ 。

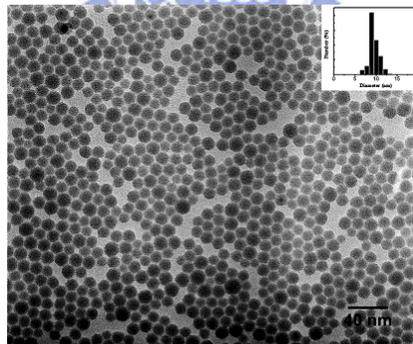


圖 1-1. TEM 的圖片， $\text{Pb}_{0.985}\text{Mn}_{0.015}\text{Se}$  量子點的平均顆粒大小為 10.5 nm，標準偏差(standard deviation) $\delta \leq 8\%$ 。[8]

為了要知道在 10.5 nm 量子點 Mn 的成份比例，Ji 等人用了兩種分析儀：能量散佈分析儀(energy dispersive spectroscopy, EDS)和感應耦合電漿質譜分析儀(inductively coupled plasma, ICP)，在 EDS(或 ICP)的分析結果與放入的 Mn 莫爾濃度作圖會有線性關係(圖 1-2)。

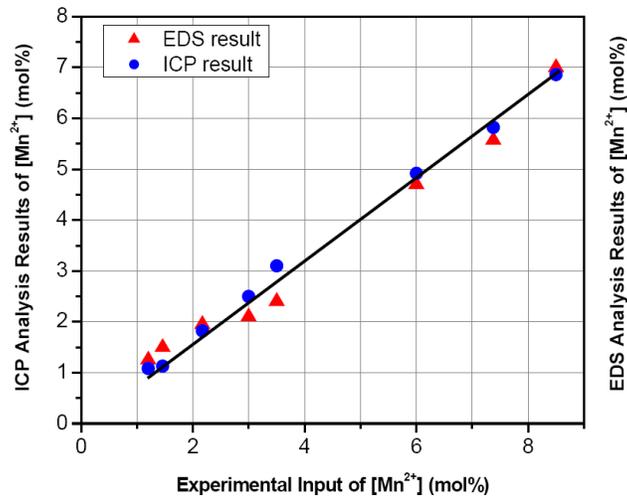


圖 1-2. 利用 EDS(紅色▲)和 ICP(藍色●)的分析結果與  $Mn^{2+}$  的莫爾濃度作圖。有線性關係。[8]

為了要辨別出所參雜的 Mn 離子是在 PbSe 量子點外表面或者是裡面, Ji 等人利用 X 光繞射儀(X-ray Diffraction)來測量晶格常數(lattice constant), 圖 1-3 可看出, 所有被偵測到的峰值幾乎與標準樣品純 PbSe 量子點(10 nm)在相同的位置上, 他們利用 Cohen's method, 從三個主要的 XRD 峰值(111)、(200)和(220)來計算出個別的平均晶格常數, 從圖 1-4 可看出晶格常數與  $Mn^{2+}$  的莫爾比例(molar percentage)有線性關係, 代表 Mn 離子是在 PbSe 量子點裡面, 而 Mn 參雜的多寡造成了不同的晶格常數改變。藉由 XRD、EDS 和 ICP, 我們相信 Mn 離子是在量子點裡面,  $Mn^{2+}$  取代了  $Pb^{2+}$  產生了一些壓力(stress)或張力(strain)效應造成晶格結構的改變。

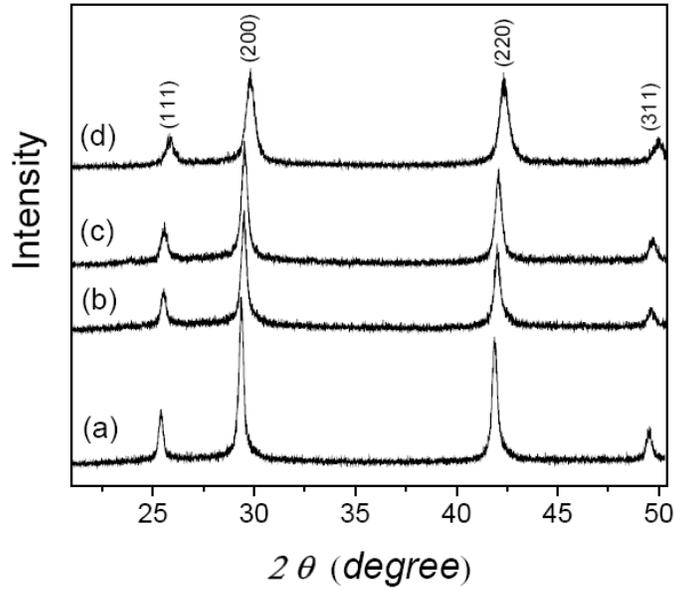


圖1-3. 室溫下量測 $Pb_{1-x}Mn_xSe$ 量子點的XRD的掃角度圖。(a)純PbSe量子點(10 nm)；(b) $Pb_{0.992}Mn_{0.008}Se$ 量子點；(c) $Pb_{0.990}Mn_{0.010}Se$ 量子點；(d) $Pb_{0.962}Mn_{0.038}Se$ 量子點。[8]

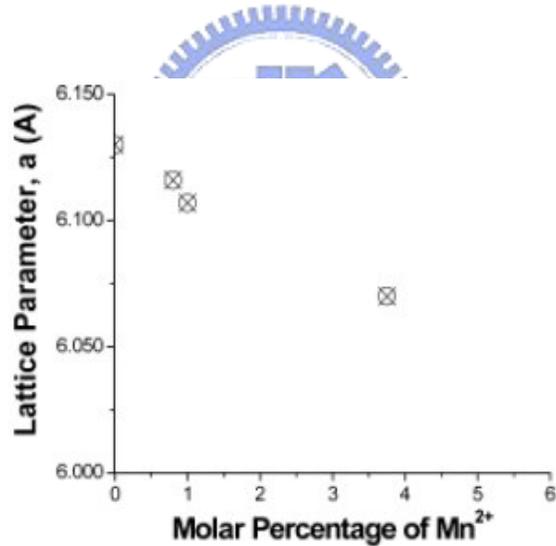


圖 1-4.  $Mn^{2+}$ 的莫爾百分比與晶格常數的作圖。[8]

Ji 等人也利用了超導量子干涉儀(superconducting quantum interference device, SQUID)，純 PbSe 量子點(10 nm)是反磁性(diamagnetic)物質，但是當 PbSe 量子點參雜了 Mn 之後，卻轉變成順磁性(paramagnetic)，從圖 1-5 得知，隨著 Mn 濃度的增加而斜率變小。

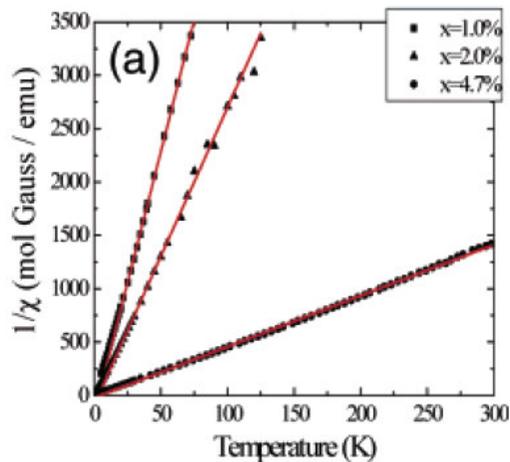


圖 1-5. 用 SQUID 量測  $Pb_{1-x}Mn_xSe$  量子點的磁化率倒數與溫度的作圖，有線性關係。[10]

### 1-3. 準一維錳參雜硒化鉛奈米陣列簡介

New Orleans 大學的研究團隊 Lu 等人，第一個成功的製造出準一維錳參雜硒化鉛奈米陣列 ( $Pb_{1-x}Mn_xSe$  nanoarrays,  $0.002 \leq x \leq 0.008$ ) [10]，藉由小心的調整自組裝溫度和成長時間，可以控制奈米陣列的平均半徑從 10 nm 至 80 nm。他們也發現到可以分成四種成長模型，有些組成類型是藉由共享 {111} 平面，有些組成類型是藉由正共享 <110> 邊緣。奈米陣列自組裝牽涉到許多不同種類的力，例如：氫鍵 (hydrogen bonding)、偶極力 (dipolar forces)、凡德瓦爾力 (van der Waals forces)、親水交互作用 (hydrophilic interactions)、疏水交互作用 (hydrophobic interactions)、化學吸附 (chemisorption) 和表面張力 (surface tension)..... 等。在高溫下持溫一段時間， $Pb_{1-x}Mn_xSe$  奈米陣列之間會吸引且聚合在特定的奈米晶體平面，Lu 等人可以不使用到聚合物 (polymer) 和離子性介面活化劑 (ionic surfactant) 的幫助去自組裝 (self-assembly) 高度方位有序 (perfect orientation) 的波浪狀奈米陣列。

#### 1-3-1. 自組裝奈米陣列

將三水合醋酸鉛 ( $Pb(ac)_2 \cdot 3H_2O$ , lead acetate trihydrate, LA) 2.85 mmol、苯基醚 (phenyl ether,  $Ph_2O$ ) 15 mL 和油酸 (oleic acid, OA) 3.0 mL 三者混合在一起，在氬 (argon) 大氣下將混合液加熱到 150 °C 持溫 30 分鐘，之後冷卻至 40 °C，並與 2.4 mL 的

$\text{Mn}_2(\mu\text{-SeMe})_2(\text{CO})_8$  和 4.0 mL 的 Se-TOP 溶液(1 M 的 Se)混合在一起。取出此常溫混合液 10 mL 並快速注射入到 250 °C 的苯基醚(phenyl ether,  $\text{Ph}_2\text{O}$ )15 mL 中，並且晃動之，把此燒瓶內的熱反應混合液取出 3 mL，並將之前的常溫混合液取出等體積快速注射入到熱反應混合液中，如此同樣的取出加入步驟每 5 分鐘循環一次。而每一次所取出的產生物加入等體積的乙醇當做極性溶劑(polar solvent)，並且用離心機分離取出下層新的部份，為了要去除新產物奈米陣列表面的 Mn，將它們浸泡在吡啶(pyridine)中三天，之後取出並泡在甲苯中保存。Lu 等人對於奈米陣列中 Mn 的比例佔多少，也是使用的如 1-2-2. 材料分析的方法來確定。

### 1-3-2. 奈米陣列分類

小心調整自組裝溫度和成長時間則可以控制此奈米陣列的平均直徑從 10 nm 至 80 nm，他們也發現到可以分成四種成長模型，有些組成類型是共享{111}平面，有些是共享<110>邊緣。

藉由掃描電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)和 TEM，如圖 1-6 所示，當成長時間較短(5 分鐘)且溫度不超過 200 °C，則組成類型可以有 m1、m2 和 m3 三種組成類型(圖 1-7)且共享{111}平面。

如圖 1-8 所示，當成長時間較長(20 分鐘)溫度 250 °C，則組成類型大多為 m4(圖 1-7)，這些奈米陣列有一致的外形和大小(直徑約 80 nm，長度約 1 至 2  $\mu\text{m}$ )，中間有一個 m1 且周圍環繞四個 m1，如此構成了 m4。此奈米陣列的中心軸是[001]，而四個邊緣面(side-surfaces)是<110>。從圖 1-9 的 XRD 圖可看出 PbMnSe 的結構是食鹽結構(與 PbSe 塊材相同)，而藉由 SQUID 的量測結果(圖 1-10)得知奈米陣列不同比例的 Mn，其磁化率與溫度的作圖也會不同，可知 Mn 比例越多則順磁性程度越高。

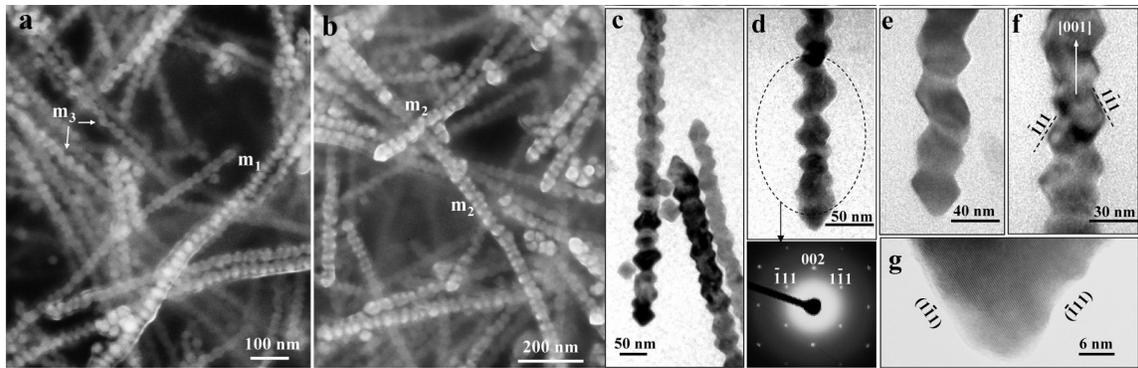


圖 1-6.  $\text{Pb}_{0.996}\text{Mn}_{0.004}\text{Se}$  波浪狀奈米陣列的結構與外型圖片(持溫  $150^\circ\text{C}$ , 5 分鐘的成長時間)。編號(a)(b)為 SEM 圖，可以看出量子點自組裝後會根據特定的堆積方向排列成奈米陣列。編號(c)(e)(f)為 TEM 圖，顯示出奈米陣列的堆積是有規律共用某一平面。編號(d)為 TEM 圖案電子繞射圖形，顯示出好的晶體結構。編號(g)為 HRTEM 圖。[10]

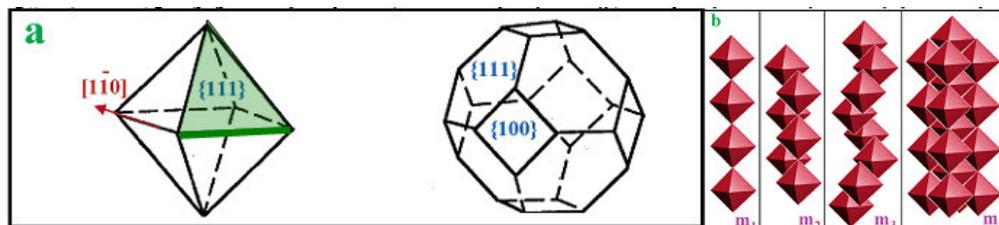


圖 1-7.  $\text{Pb}_{0.996}\text{Mn}_{0.004}\text{Se}$  奈米陣列的結構模型的示意圖。編號(a)八面體(左)和截去六個頂點的八面體(右)，晶格面以及面方向的相對位置的示意圖。編號(b)可能成長的模型： $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$  和  $m_4$ ，模型  $m_4$  只能由  $m_1$ 、 $m_2$  和  $m_3$  轉變過來。[10]

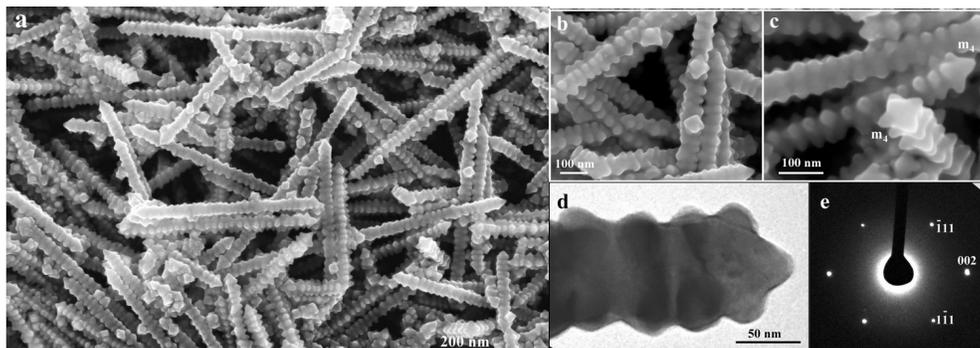


圖 1-8.  $\text{Pb}_{0.996}\text{Mn}_{0.004}\text{Se}$  奈米陣列的結構與外型圖片(持溫  $250^\circ\text{C}$ , 20 分鐘的成長時間)。編號(a)(b)(c)為 SEM 圖，顯示出統一的外型由四個陣列和第五個陣列在中間所組成的，直徑約為  $80\text{ nm}$ ，長度約為  $1$  至  $2\ \mu\text{m}$ 。編號(d)為 HRTEM 圖，是一個  $[110]$  的側面剖面圖。編號(e)為電子繞射圖形，區域為編號(d)所示。[10]

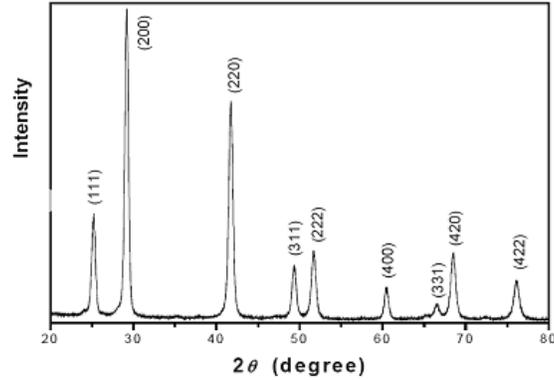


圖 1-9.  $\text{Pb}_{0.996}\text{Mn}_{0.004}\text{Se}$  奈米陣列自組裝(250 °C, 25 分鐘)的粉末 x 射線繞射圖(powder x-ray diffraction trace)。 [10]

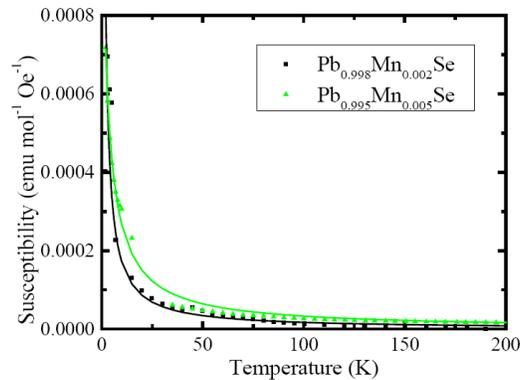


圖 1-10.  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  奈米陣列( $x=0.002$ , 黑色曲線和  $x=0.005$ , 綠色曲線)的磁化率與溫度的作圖。 [10]

#### 1-4. 現今低維度硒化鉛的發展

在 1960 年代，Bell Labs 的 Wagner 和 Ellis 首次發現 Vapor-Liquid-Solid(VLS) Method 成長微米等級的鬚晶(whisker)方法，特色為利用觸媒金屬珠(Au)大小來控制奈米線粗細，為現今製備一維奈米結構最常使用也是最成熟的技術。另外一個常用的方法為 Solution-Liquid-Solid(SLS)Method，不同之處在於反應物並非來自氣相而是由溶液中的有機金屬前趨物(precursor)所提供，較 VLS 優異之處在於可以選用適當的溶劑可大幅降低反應溫度。

近幾年來，研究溶液相組成(solution-phase syntheses)中奈米顆粒或者是奈米線引人注目。第一，因為其成長溫度較低，可以有效的長出好的晶體材料；第二，藉由控制表面活性劑、金屬前驅物和成長溫度就可以控制材料的大小和幾何形狀。對

於 PbSe 和其他二六族的半導體材料，科學家已有能力可以長出有分支(branched)的幾何，例如：tripod、v-shape、y-hape、t-shape[11]、zigzag、helical、star-shape 和 ring-shape[12]，以上這些不同幾何的 PbSe 材料已經有一些團隊對它做了電性上的研究[12][13]，D. V. Talapin 等人利用電場來拉直並接上 PbSe 奈米線[13]，他們的研究指出奈米線元件浸泡 1 M hydrazine( $N_2H_4$ , 聯氨)和 acetonitrile( $CH_3CN$ , 甲基氰)的溶液 0.5 至 1 分鐘，可以改變電性行為從 p 型變成 n 型並且大幅提高了電導率高達三個數量級，他們也發現到藉由退火( $120\text{ }^\circ\text{C}$ , 120 分鐘)也可以提高場效電晶體元件的電性。

本論文將針對新穎材料 PbMnSe 奈米陣列進行低溫電性探討，不同於一般團隊對於奈米線的電性研究方式，我們採用了介電泳方式來研究低溫電性，此方法能夠有效率的製作奈米元件以及降低接觸電阻以達到良好的歐姆接觸，所以材料的本質特性可以被量測出來。



## References

### Chapter One

- [1] Y. Li, et al., *Materials Today* **9**, 18 (2006).
- [2] M. Fardy, et al., *Adv. Mater.* **19**, 3047 (2007).
- [3] S. J. Kim, et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 031107 (2008).
- [4] L. D. Hicks, et al., *Phys. Rev. B* **47**, 16631 (1993).
- [5] M. Gorska, et al., *J. R. Phys. Rev. B.* **38**, 9120 (1988).
- [6] S. Wolf, et al., *Science* **294**, 1488 (2001);  
R. Fiederling, et al., *Nature (London)* **402**, 787 (1999);  
H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998).
- [7] R. N. Bhargava, *J. Lumin.* **70**, 85 (1996).
- [8] T. Ji, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8448 (2003).
- [9] F. V. Mikulec, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2532 (2000).
- [10] W. Lu, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14816 (2004).
- [11] M. Kuno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 620 (2008).
- [12] K. S. Cho, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7140 (2005).
- [13] D. V. Talapin, et al., *J. Phys. Chem. C*, **111**, 13244 (2007).

## 第二章 實驗流程與量測系統

### 2-1. 製作奈米陣列元件

由於我們要量測的錳參雜硒化鉛奈米陣列屬於奈米尺度(約  $80 \times 80 \times 1000 \text{ nm}^3$ )，以下會介紹研究奈米材料所用到的製程技術。

#### 2-1-1. 電子束微影製程流程

樣品製作的過程如圖 2-1 所示，步驟可以分為(1)清潔和灑上奈米線，(2)定位，(3)預先烘烤，(4)塗佈光阻和軟烤，(5)電子束微影，(6)顯影，(7)熱蒸鍍，(8)舉離，(9)打金線，步驟示意圖如圖 2-2：

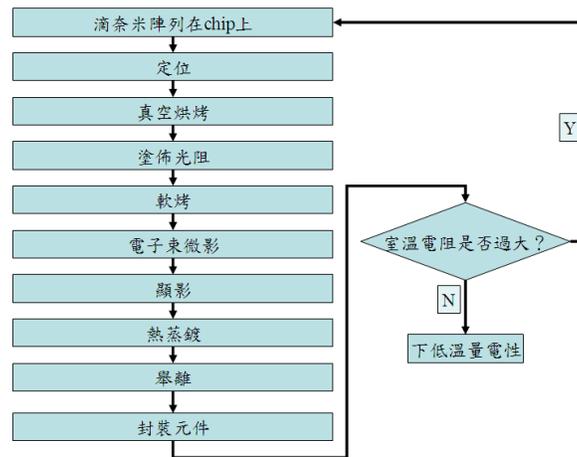


圖2-1. 電子束微影製程過程的流程圖。

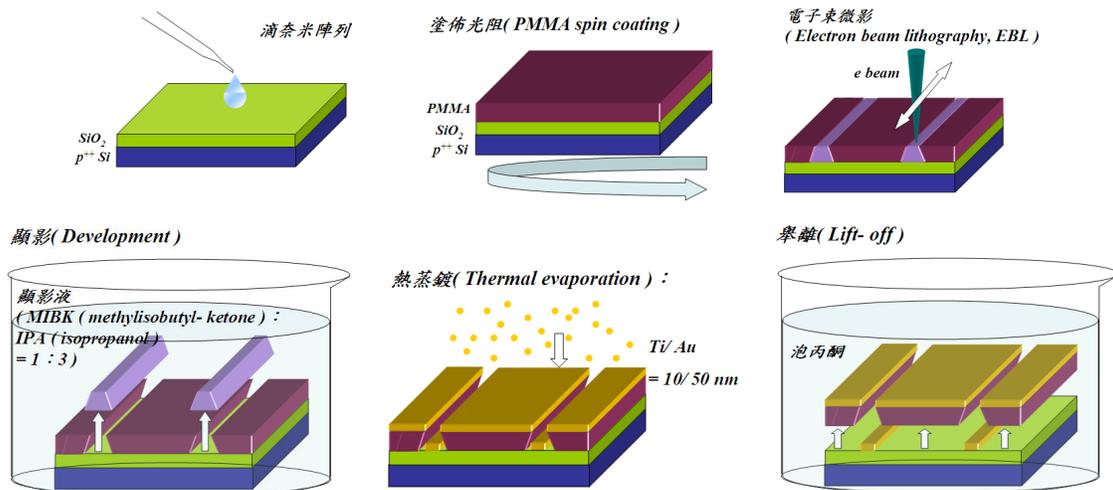


圖2-2. 電子束微影製程流程的示意圖。

### (1) 清潔以及灑上奈米線：

一開始先將已經設計好的金電極圖案的  $0.7 \times 0.7 \text{ cm}^2$  的晶片(chip)取出，去黃光室進行清洗步驟，依序使用丙酮(actone)、乙醇(ethanol)和去離子水(DI water)，放在超音波震盪器中清洗乾淨，每次震 10 分鐘。清洗完後取出並用氮氣槍吹乾，用滴管取適量已調配過的 PbMnSe 奈米陣列(nanoarrays)溶液，滴一滴在晶片表面上，等溶劑揮發之後用甲苯清洗晶片表面，用氮氣槍吹乾，之後拿去掃場發射掃描式電子顯微鏡(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)。

### (2) 畫素定位法(Pixels locating)：

用 FE-SEM 所照下來的奈米陣列相對位置圖檔，將圖片檔案(.jpeg)載入到自己所設計的圖像處理程式中處理，便可以得到奈米陣列以及標誌方電極(mark)的相對位置距離，再利用 AutoCAD 將要接的奈米陣列畫出想要曝光的電極位置與幾何。

### (3) 烘烤(Bake)：

從圖 2-3 可以看出  $300^\circ\text{C}$  以上的烘烤溫度會讓奈米陣列的外型改變，所以往後的烘烤溫度都不超過  $250^\circ\text{C}$ ，以確保不破壞樣品原始的原貌。將已經灑上奈米陣列的 chip 置於加熱爐真空烘烤(加熱  $250^\circ\text{C}$ , 6 小時,  $2 \times 10^{-5} \text{ torr}$ )，烘烤的目的是為了讓奈米陣列的表面包覆層揮發。

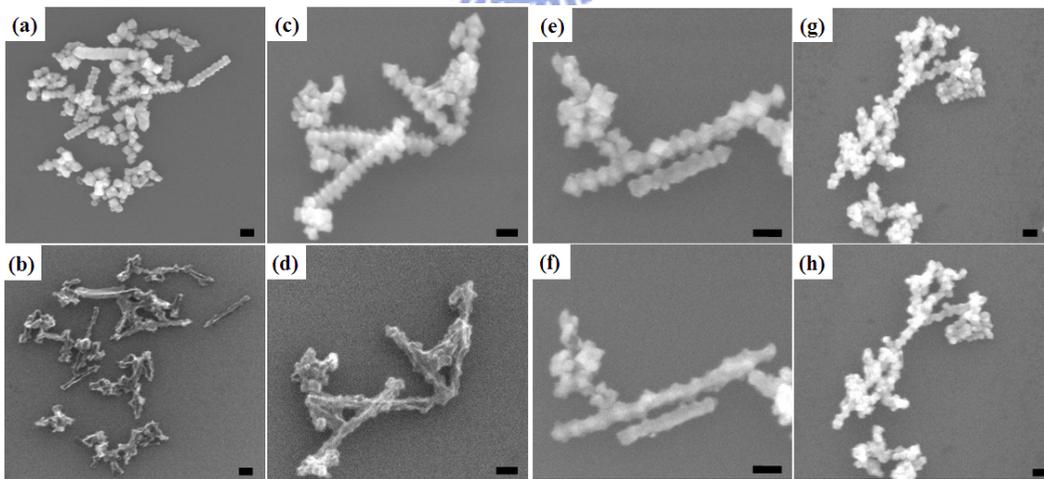


圖2-3. PbMnSe奈米陣列烘烤前後的SEM圖，編號(a)、(c)、(e)和(g)為烘烤前的SEM圖，編號(b)、(d)、(f)和(h)為烘烤(30分鐘,  $2 \times 10^{-5} \text{ torr}$ )不同溫度後的SEM圖。烘烤溫度分別為編號(b) $500^\circ\text{C}$ 、編號(d) $400^\circ\text{C}$ 、編號(f) $350^\circ\text{C}$ 和編號(h) $300^\circ\text{C}$ 。圖右下方的黑色長條比例尺皆代表100 nm。

#### **(4)塗佈光阻(PMMA spin coating)和軟烤(soft baking)：**

烘烤完的 chip 取出並置於旋轉塗佈機(spin-coater)上，以第一段轉速 1500 rpm 旋轉 15 秒，第二段轉速 5500 rpm 旋轉 35 秒塗佈光阻(polymethyl methacrylate, PMMA)。將塗佈好 chip 拿去軟烤(180 °C, 90 秒)，目的是為了固化溶劑和改善光阻的黏著程度。

#### **(5)電子束微影(Electron beam lithography, EBL)：**

把 chip 放入 SEM，利用法拉第杯(Faraday cup)確定電子束打到載台上的電流大小，用以定義所需之曝光劑量(dose,  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )，經由一連串的方形標誌電極校正(mark-aligning process)，便可在想曝光區域進行電子束書寫。

#### **(6)顯影(Development)：**

將曝光好的 chip 浸泡顯影液 (methylisobutyl-ketone(MIBK) : isopropanol(IPA)=1 : 3)約 60 秒，之後用 DI water 清洗乾淨並用 N<sub>2</sub> 槍吹乾。

#### **(7)熱蒸鍍(Thermal evaporation)：**

依序使用熱蒸鍍機裝備的機械幫浦(mechanic pump)和渦輪幫浦(turbo pump)，可抽真空至  $3 \times 10^{-6}$  torr。開始蒸鍍前先蒸鍍鈦(Ti)清潔腔體，此舉可使真空度變好 ( $1 \times 10^{-6}$  torr.)，之後依序蒸鍍鈦(Ti)和金(Au)，藉由控制流經錫舟(W-boot)的電流大小來控制蒸鍍速率(決定厚度)，藉由檔板的開關來控制蒸鍍是否開始。

#### **(8)舉離(Lift-off)：**

將蒸鍍好的 chip 取出泡在丙酮中，丙酮會把光阻洗去，這時下層有光阻的金屬會剝落，之後再用大量的 DI water 清洗後並用 N<sub>2</sub> 槍吹乾，殘留下來的就是用 EBL 所寫的電極圖形。

#### **(9)打金線(Wire bonding)：**

舉離後的 chip 用 DI water 清洗乾淨並用 N<sub>2</sub> 槍吹乾，藉由 g-vanish 把 chip 黏在上面有金電極的陶瓷片上，將 chip 上的金電極與陶瓷片上的金電極藉由打線機連接起來，使用打線機的時候要注意到避免烙鐵頭刮傷 chip，會觸碰到 chip 的東西都要先行接地再使用，以免樣品燒毀或靜電損毀。陶瓷片上的金電極用焊錫槍與銅線接起來，以方便連接到低溫致冷器的訊號接腳上。

## 2-2. 介電泳

現今有一些技術可以用來組裝奈米尺度的元件，例如：利用電子束微影(EBL)將電極覆蓋在待測材料上面；利用聚焦離子束製程技術(focused ion beam fabrication, FIB)，對特定圖案進行加工；原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)、掃描穿隧顯微術(scanning tunneling microscope, STM)，利用直接接觸材料或穿隧電流來作量測；化學自組裝(chemical assembly)方法，大量成長製造；介電泳(Dielectrophoresis, DEP)法，藉由電場來驅動材料。但是以上這些方法哪一個是比較好？哪一個是不會傷害樣品並且可以保持樣品最原始的原貌和狀態，以便於量測到最真實的數據呢？以下將針對 DEP 做介紹。

### 2-2-1. 介電泳實驗方法介紹

介電泳法實驗流程如圖 2-4，用電子束微影製程在  $0.7 \times 0.7 \text{ cm}^2$  的 chip 上製作出間隔距離為 200 nm 的平行金電極，將 chip 用 g-vanish 黏在一片上面有金電極的陶瓷片上，chip 上的金電極與陶瓷片上的金電極藉由打線機連接起來，陶瓷片上的金電極再用焊錫槍與銅線接起來，以方便與波型產生器連接起來。

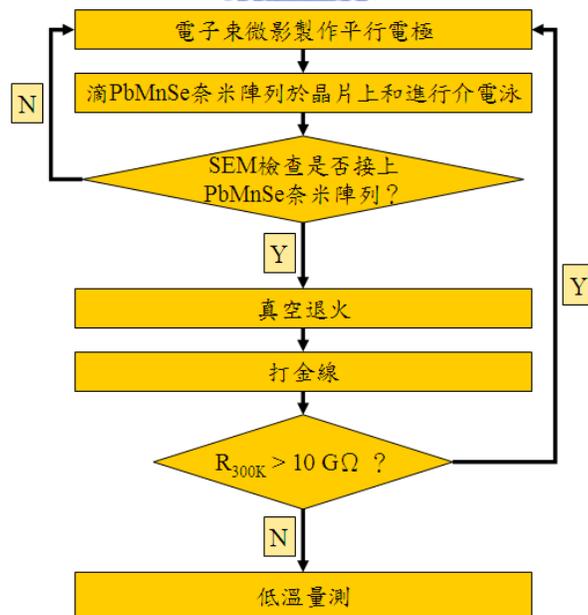


圖2-4. 介電泳法實驗過程的流程圖。

實驗裝置如圖 2-5 所示，迴路要接上一電容  $10 \mu\text{F}$  避免樣品燒毀，使用 AC 訊號(頻率為  $2 \text{ MHz}$ ,  $V_{pp} = 5 \text{ V}$ , 時間 5 分鐘)來拉動奈米陣列。將 DEP 完後的元件拿去掃 SEM(圖 2-6)，當確定有奈米陣列橫跨在兩金電極上後，再將元件置於加熱爐抽真空烘烤(加熱  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , 6 小時,  $2 \times 10^{-5} \text{ torr.}$ )，目的是為了要去除奈米陣列的包覆層，烘烤完後拿去測試室溫電流-電壓，若是室溫電阻值  $< 10 \text{ G}\Omega$ ，便可拿去下低溫進行每個不同溫度的電流-電壓量測。

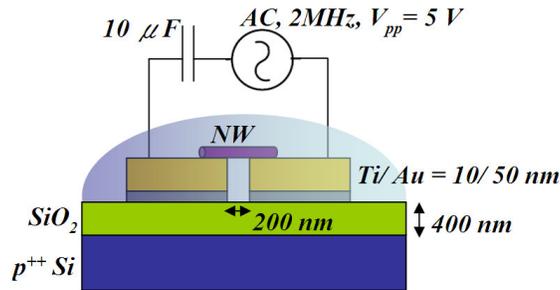


圖2-5. 介電泳法實驗裝置的示意圖。

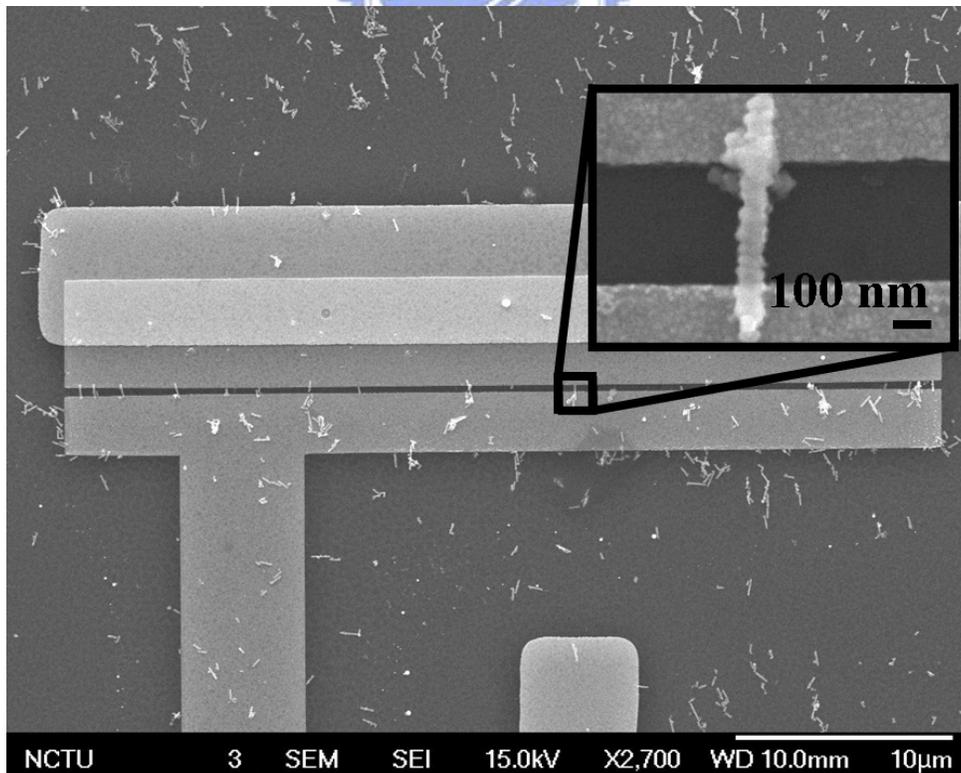


圖2-6. 做完介電泳後拿去掃FE-SEM的圖片。

## 2-2-2. 介電泳法連接奈米陣列的好處

利用電子束微影製程所製作的元件，因為奈米陣列在製程的過程中歷經了許多到步驟，一些溶液會接觸到奈米陣列本身，例如：丙酮，乙醇和 PMMA.....等，或許會間接傷害到樣品本身並將原始的原貌和狀態改變，以及熱蒸鍍這步驟的鈦(Ti)與奈米陣列本身也會有接觸問題，也是造成奈米元件可否量測的重要問題之一。現今用電極壓奈米陣列的方法很多問題都歸咎於接觸(contact)問題，也很少有人去深入討論，基於以上因素，我們利用介電泳法的交流電場來移動奈米陣列，此過程不易傷害和破壞樣品。奈米陣列是橫跨在金電極，金電極不易氧化且乾淨，所以金(Au)與奈米陣列的接觸會優於鈦(Ti)與奈米陣列的接觸。從量測的結果也發現到，DEP 所製作出來的多根或單根奈米陣列元件室溫電阻值大多小於 1 GΩ 且多為電流-電壓曲線為線性，即歐姆接觸；而 EBL 所製作出來的單根奈米陣列元件室溫電阻值大多大於 10 GΩ 且多為蕭基特接觸，第四章的低溫電性數據都是用 DEP 所做出來的奈米元件。

## 2-3. 低溫電性量測系統介紹

在低溫的環境下熱效應將會減少，使得一些低維度材料的電性傳輸現象會更真實，本實驗室有 N<sub>2</sub> 和 He-4 低溫系統分別可以將溫度下降至 77 K 和 4 K 以下，隨後會作介紹。

### 2-3-1. 自製奈米電子元件電性量測系統介紹

低維度奈米材料的通道寬度通常為數十奈米寬，所以預期這類元件的電阻值都會偏高，受限於通道的截面積，奈米元件的工作電流大約只有幾十微微安培(Pico Amp.)，若通過樣品的電流過高，容易造成樣品燒毀，所以我們實驗室測量的方式是藉由送特定電流給樣品，量取電壓，此奈米電子元件電性量測系統(圖 2-7)可操作的一些範圍和規格為：(1)電腦控制電壓輸出範圍：+10 至 -10 V，(2)電阻盒波段選擇：10 K、100 K、1 M、10 M、100 M、1 GΩ、10 GΩ 和 100 GΩ，(3)最小電流輸出：0.1 nA，(4)最大電流輸出：1mA，(5)電壓訊號放大倍率選擇：X1、X10 和 X100，此套電性量測系統可以用來量測變溫電流-電壓，也可做四點量測(four-point probe)以及外加閘極(gate)量測。

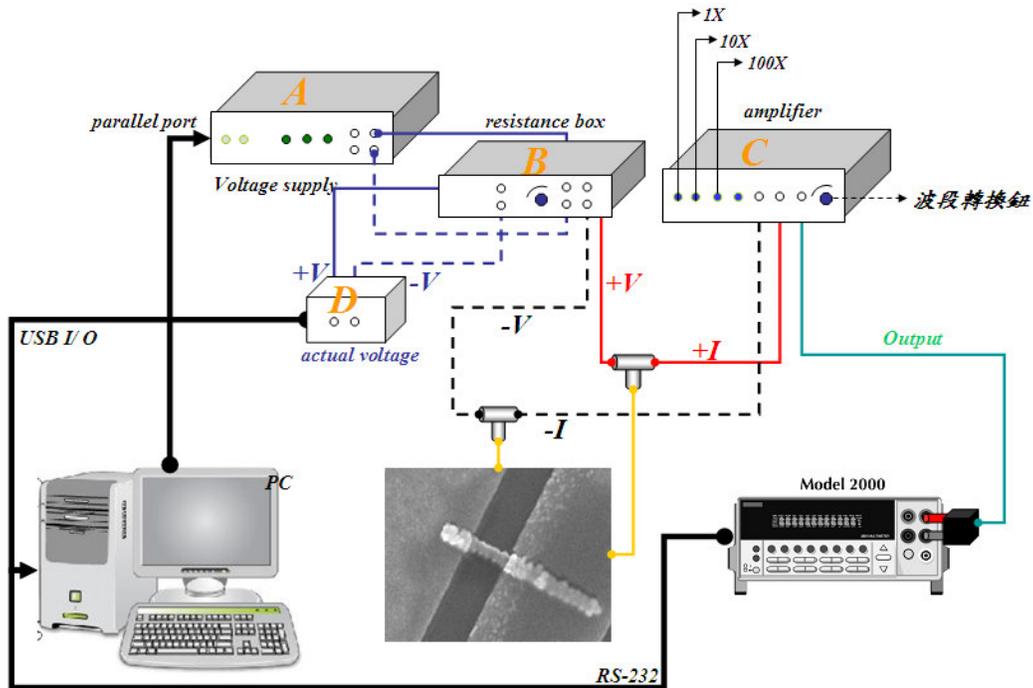


圖2-7. 奈米電子元件電性量測系統的示意圖。編號A為電壓輸出源；編號B為電壓轉電流盒；編號C為電壓訊號放大器；編號D為壓減法器。

### 2-3-2. 低溫致冷器系統介紹

為了要在低溫的環境下探討低維度材料的電性傳輸現象，我們利用低溫致冷器 (He-4 cryostat)(圖 2-8)來操作可變溫度的真空電性量測。我們將製作好元件的源極 (source)端和汲極(drain)端焊接在 cryostat pin 上，把 sample storage 抽真空( $10^{-2}$  torr.)，分別接上 feedthrough 訊號線和溫度感測的 cable。而控溫系統由 lakeshore 340 controller 所控制，調整 PID 值來自動控制 cryostats 的 sample storage 內的加熱器的功率多寡與變化敏感程度，讓加熱器所提供的加熱源與外在液態  $N_2$  所提供的冷卻源達到我們所需要的溫度之後再進行量測。

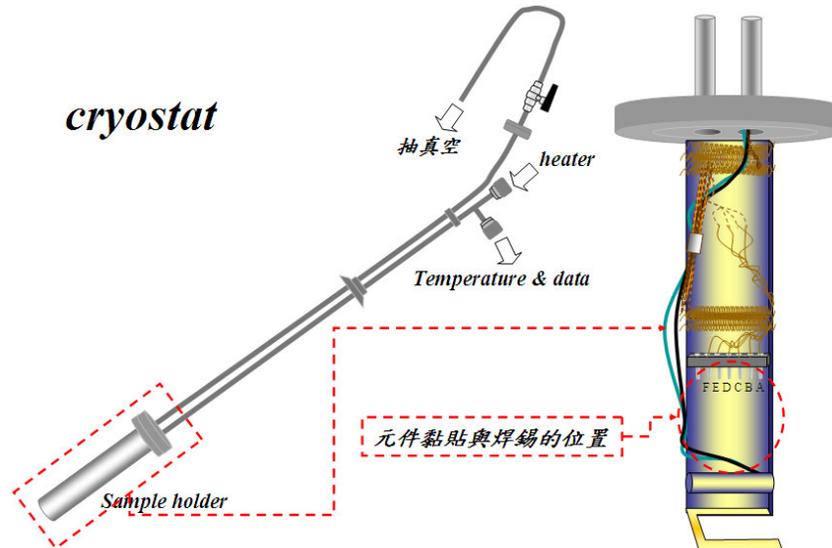


圖2-8. 低溫致冷器(cryostat)的示意圖。(drawn by Yen-Fu Lin)

### 2-3-3. 低溫直流源汲極兩點量測

當溫度穩定後，我們便開始進行電性量測。送出奈米安培(nA)的電流通過樣品並且偵測樣品兩端的電位差，將每組數據藉由不同的傳輸線(USB 和 RS-232)送至電腦然後整合成一組串列(圖 2-9)。

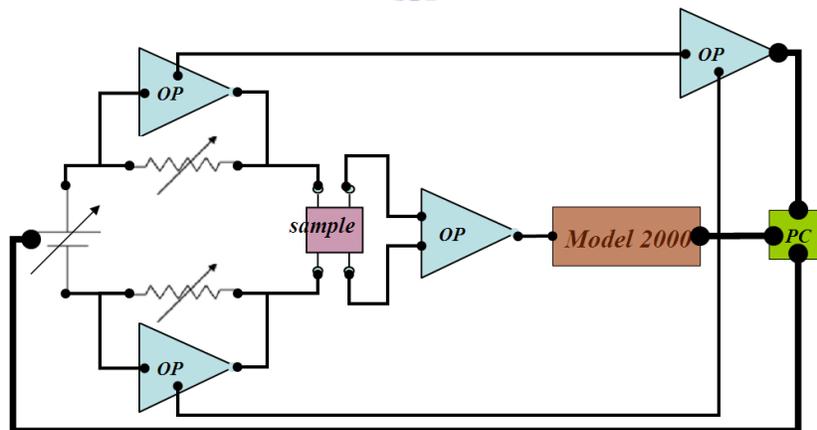


圖2-9. 奈米電子元件電性量測系統的電路簡圖。

## 第三章 理論介紹

### 3-1. 變程跳躍

#### 3-1-1. Anderson 侷域化

1958 年 Anderson 率先提出材料是無序(disorder)，例如：添加雜質的半導體材料、非晶質網絡(amorphous network)和外加隨機位能(external random potential).....等，電子在這些材料中不再是自由移動，而是會被侷域(localized)[1][2][3]。如圖 3-1 所示，若為完美週期性晶格，則電子波函數為 Bloch 形式(式(3-1))；假設有添加雜質且其位能井(potential well)週期是與材料的位能井相同(圖 3-1(b))，只是深度不同，材料添加雜質後，位能井受到擾動，當  $V_0/B$  的比值超過某個臨界值時，電子波函數(wave function)的形式會改變成從式(3-1)多乘上一個參數  $e^{-|r-r_0|/\xi}$ ：

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (3-1)$$

$$u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T}), \vec{T} \text{ 為晶格平移矢量。}$$

$$\psi = e^{-|r-r_0|/\xi} \cdot \psi_k(\vec{r}) \quad (3-2)$$

$\xi$  為侷域長度(localization length)。

如圖 3-2 所示，參數  $e^{-|r-r_0|/\xi}$  的物理意義為在無序材料的位能井是隨機擾動，當超過某個臨界值後，電子的波函數因此被侷域(localized)在某個空間中，此電子的狀態稱為侷域態(localized state)。反之，稱為非侷域態(non-localized state)或是延展態(extended state)，如圖 3-3 所示。

事實上，任何形式的隨機位能都會在帶尾(band tail)產生侷限態，在某個臨界能量  $E_C$  時，剛好是侷域態與延展態的分界，稱  $E_C$  為遷移邊緣(mobility edge)，遷移邊緣的概念最早是被 Mott(1966)所提出來的。



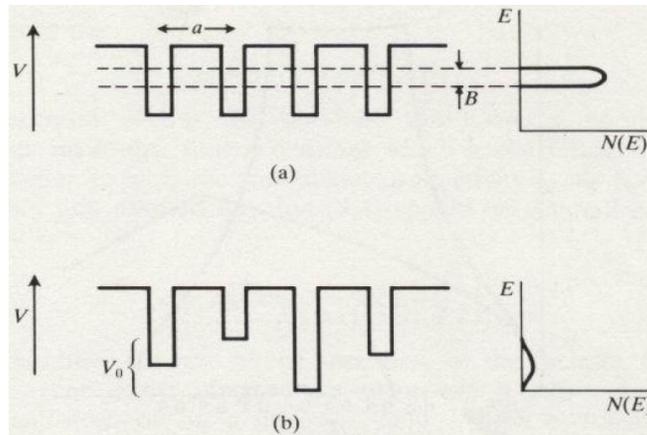


圖 3-1. (a)對於一個晶體晶格，想像成週期性位能井，電子在這環境下，有一個較明確的平均能量，帶寬為  $B$ 。(b)如果  $V_0/B$  超過一個邊際值，電子會被侷限住了。 $V_0$  代表位能無序的程度。[2]

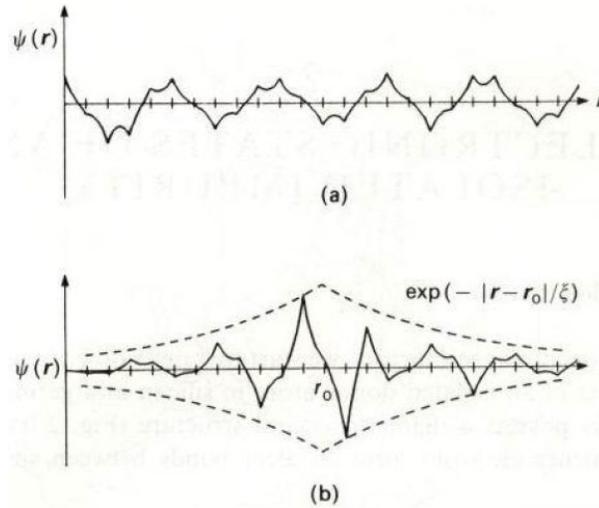


圖 3-2. (a)週期性位能井，電子的波函數。(b)無序物添加，造成材料位能井的擾動，電子的波函數好像被侷域在某個空間中。[2]

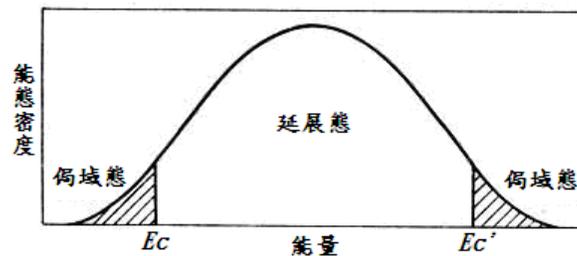


圖3-3. 電子態密度對能量的圖形。隨機位能會在帶尾巴(band tail)產生侷限態， $E_c$  和  $E_c'$  為遷移邊緣(mobility edge)。[2]

### 3-1-2. 變程跳躍模型

變程跳躍(variable range hopping, VRH)的傳導理論最早由 Mott(1968)所提出，用以解釋摻雜不同元素的半導體或無序系統中載子的傳輸，當雜質態在費米能階(Fermi level)附近被侷域時，有兩種可能的導電機制會發生：

(a)激發載子到遷移邊緣：在不考慮與聲子的交互作用力下，導電率可表示為

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) \quad (3-3)$$

(b)變程跳躍：在低溫下，當電子的波函數都被侷域時，是靠著熱活化跳躍(thermally activated hopping)來傳導，電子從一個侷域態跳躍到另一個侷域態，而且電子跳躍所需的能量由吸收或是放出聲子來提供，跳躍不再是最短距離，而是取決於侷域態之間的波函數是否重疊，以及電子與聲子交換的能量是否可以提供電子做跳躍，所以跳躍至另一個態的機率  $P$  為：

$$P = v_{ph} \exp\left(-\frac{2R_h}{\xi} - \frac{W \pm eRF}{k_B T}\right) \quad (3-4)$$

其中  $v_{ph}$  為聲子的頻譜， $R_h$  為初侷域態與末侷域態的跳躍距離， $\xi$  為侷域長度， $W$  為跳躍前後兩者態之間的能量差， $F$  為外加電場。

另外，考慮能量在費米能量附近範圍  $k_B T$  的電子與電導率有關，其數目為  $2N(E_F)k_B T$ ，其中  $N(E_F)$  為在費米能階附近單位能量中的電子狀態數目，則電流  $j$  可表示成：

$$j = 2eR_h k T N(E_F) v_{ph} \exp\left(-\frac{2R_h}{\xi} - \frac{W \pm eR_h F}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{eR_h F}{k_B T}\right) \quad (3-5)$$

在弱的外加電場下， $eR_h F \ll k_B T$ ，電導率可以表示成：

$$\sigma = j / F = 2e^2 R_h^2 N(E_F) v_{ph} \exp\left(-\frac{2R_h}{\xi} - \frac{W \pm eR_h F}{k_B T}\right) \quad (3-6)$$

如果  $R_0 / \xi \ll 1$ ，則會發生最鄰近跳躍(nearest-neighbor hopping)， $R_0$  代表最鄰近鄰居的平均距離；當  $R_0 / \xi \approx 1$  和在足夠低溫的時候，變程跳躍的現象會發生。Mott(1968)指出，電子跳躍的距離  $R_h$  會隨溫度改變，在低溫下的三維系統，跳躍距

離  $R_h$  內，具有  $\frac{4\pi}{3}\left(\frac{R_h}{a}\right)^3$  個可跳躍位置，對於跳躍至最近位置而言，需要能量：

$$W = \frac{3}{4\pi R_h^3 N(E_F)} \quad (3-7)$$

考慮平均跳躍距離：

$$\overline{R_h} = \frac{\int_0^{R_h} r^3 dr}{\int_0^{R_h} r^2 dr} = \frac{3R_h}{4} \quad (3-8)$$

因此，單位時間內跳躍的機率為：

$$P = v_{ph} \exp\left(-2\frac{\overline{R_h}}{\xi} - \frac{W}{k_B T}\right) \quad (3-9)$$

將式(3-7)和(3-8)代入式(3-9)，且要求最大極值發生時，也就是  $\frac{dP}{dR_h} = 0$ ，可得

最理想的距離  $R_h$  值為：

$$R_h = \frac{3^{1/4}}{\left[2\pi \xi^{-1} N(E_F) k_B T\right]^{1/4}} \quad (3-10)$$

將式(3-10)和(3-7)代入(3-9)可得到跳躍機率為：

$$P = v_{ph} \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right), \text{ 其中 } B = \left[\frac{3 \xi^{-3}}{32\pi N(E_F) k_B}\right]^{1/4}$$

則電導率可寫成：

$$\sigma = 2e^2 N(E_F) \overline{R_h}^2 v_{ph} \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right) \quad (3-11)$$

以此類推，在二維的系統而言，計算可得：

$$\sigma \sim \exp\left(-\frac{B}{T^{1/3}}\right), \text{ 這裡的 } B = \frac{3 \xi^{-2}}{N(E_F) k_B}。$$

所以可得到變程跳躍通式：

$$\sigma \sim \exp\left(-\frac{B}{T^{1/p}}\right) \quad (3-12)$$

式(3-12)即為變程跳躍公式。

### 3-2. Middleton 和 Wingreen 理論

在一維和二維小的金屬量子點陣列，彼此間有位障，研究此類似系統電荷集體傳輸(collective charge transport)機制是一個重要的課題，閾值電壓將會和陣列的大小有正相關的趨勢，超過閾值偏壓的電流，其傳輸機制可以被分析。Middleton 和 Wingreen 所提出的模型[4]，探討在低溫二維陣列中的非線性電荷傳輸，當偏壓遠大於閾值電壓( $V_{th}$ )，他們得到一個定性公式：

$$I \sim \left(\frac{V}{V_{th}} - 1\right)^\xi \quad (3-13)$$

以下將針對 MW 理論由淺入深進行介紹。

#### 3-2-1. 庫倫阻斷效應

我們先考慮圖 3-4 的模型[5]。一個金屬島嶼(metal island, 以下稱為量子點, QD)，位於兩個電極，源極(source)和汲極(drain)中間，在 island 和電極間有一穿隧位障，此一穿隧界面可以等效看成界面電容與穿隧電阻並聯(圖 3-5)。



圖3-4. 單一量子點元件的示意圖。電子會從一個電極(源極)，穿隧位障經過QD，最後再穿隧到另一個電極(汲極)。

金屬量子點系統中，有高的電子濃度密度，大的電子等效質量，和短的相位相干長度，所以我們總是可以忽略量子化效應。在小的金屬量子點系統中，靜電位能改變會大於熱能量， $k_B T$ ，如此大的靜電位能改變是由於單一電荷的傳送，其效應類似於會有“能隙”，此現象叫做“庫倫阻斷”(Coulomb blockade)。電子的穿隧被抑制了，直到外加偏壓可以克服此充電能量。

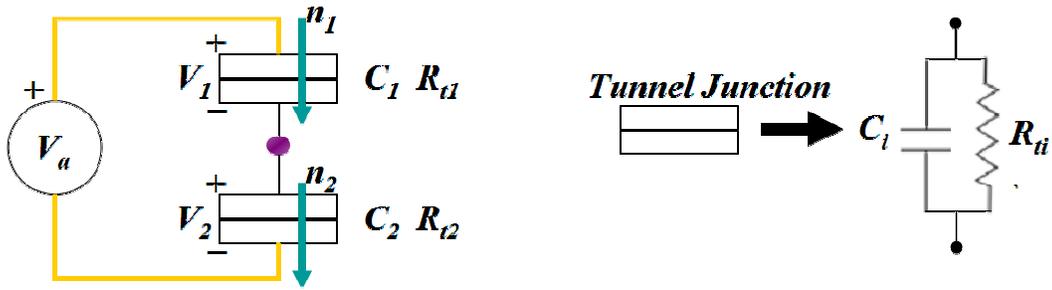


圖3-5. 單一量子點元件的等效電路圖。 $C_{\Sigma} = C_1 + C_2$ ， $C_1$ 、 $C_2$ 為界面電容； $R_{ti}$ 為穿隧電阻； $n_1$ 為電子數目，代表穿隧界面1進入到QD； $n_2$ 為電子數目，代表穿隧界面2離開到QD。

如圖 3-6 所示，一開始費米能階是對齊的，電子無法從源極跑到 QD。如圖 3-7 所示，當外加偏壓  $V_a < \frac{-e}{2C_{\Sigma}}$  的時候，金電極的費米能階可高於 QD 的庫倫能隙上緣能態，電子可以穿隧到 QD。(當有一個電子進入到 QD, QD 的整體電位會提高  $\frac{e^2}{C_{\Sigma}}$ ) 所以整個元件有電流通過。如圖 3-8 所示，所以當外加偏壓超過一個範圍， $V > \left| V_a = \pm \frac{e}{2C_{\Sigma}} \right|$ ，會有電流產生。

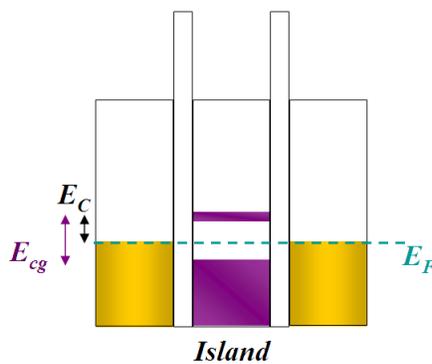


圖3-6. 未加偏壓的時候，源極，QD，汲極，能階的位置的示意圖。 $E_C = \frac{e^2}{2C_{\Sigma}}$ 為充電能量； $E_{cg}$ 為庫倫能隙(Coulomb gap)。

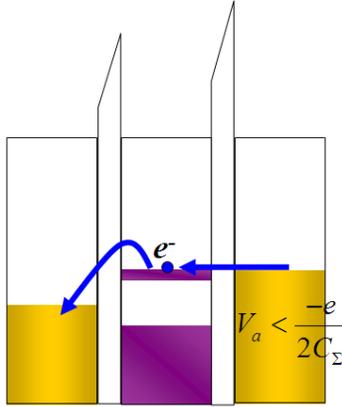


圖3-7. 當源極加一偏壓  $V_a < \frac{-e}{2C_\Sigma}$ ，電子會從源極穿遂到QD。

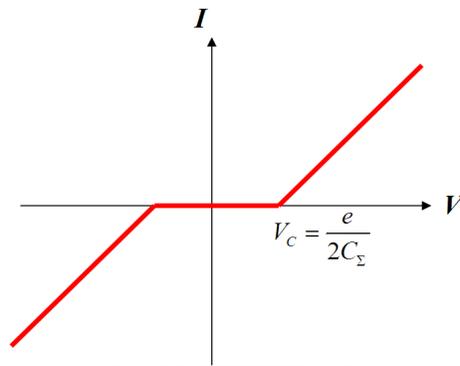


圖3-8. 當電壓在  $-V_c$  到  $+V_c$  之間，沒有電流產生。超過這範圍，電子有能力可以穿遂到另一端電極，電流產生。在零偏壓附近會有一範圍電壓沒有電流，此稱為庫倫阻斷。

要形成庫倫阻斷效應，必須滿足兩個條件：

(a)  $R_T \gg R_Q$  :

$R_T$  為穿遂電阻， $R_Q$  為量子電阻 ( $R_Q = \frac{h}{e^2} \sim 25.8 \text{ K}\Omega$ )。我們希望電子被限制在

QD 內，根據海森堡測不準原理：

$$\Delta E \Delta t \geq h \Rightarrow \left(\frac{e^2}{C_\Sigma}\right)(R_T C_\Sigma) \geq h \Rightarrow R_T > \frac{h}{e^2} \sim 25.8 \text{ K}\Omega$$

(b)  $E_C \gg k_B T$  :

溫度要夠低，避免熱擾動讓電子有能力穿遂位障。若要在室溫看到庫倫阻斷效應，理論上 QD 電容  $C_\Sigma \sim 10^{-18} \text{ F}$ ，也就是說 QD 的尺寸要小於  $10 \text{ nm}$ 。

### 3-2-2. MW 模型

Middleton 和 Wingreen 所提出的模型[4]，在二維小的金屬量子點陣列，彼此間有位障，探討在低溫的非線性電荷傳輸，如圖 3-9 所示，對任一個 QD 而言：

$$C_{\Sigma} = C_g + 4C_l。$$

$C_l$ ：相鄰兩個 QD 的界面電容，也為電極和量子點的界面電容。

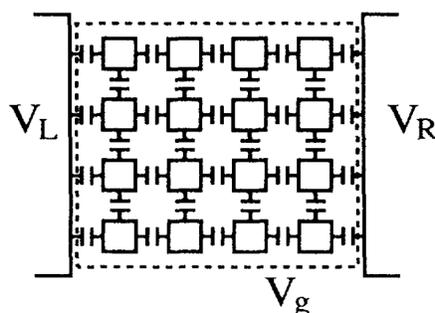


圖 3-9. 二維 QD 陣列。[4]

根據 orthodox theory[5]，以及庫倫阻斷成立的假設( $R_T \gg R_Q$ ， $E_C \gg k_B T$ )下，在一個穿隧界面，穿隧速率(tunneling rates)可以表示成：

$$\Gamma = \frac{\Delta E}{e^2 R_T} \frac{1}{[1 - \exp(-\frac{\Delta E}{k_B T})]} \quad (3-14)$$

$\Delta E$ ：電子自由能在穿隧前後的能量差。

在一個 QD 陣列( $i \times j$ )，如圖 3-12 所示，靜電能量為：

$$E = V_L Q_L + V_R Q_R + \frac{1}{2} \sum_{\text{dots } i, j} (Q_i + q_i) C_{ij}^{-1} (Q_j + q_j) \quad (3-15)$$

$V_L$ ， $V_R$ ：左、右邊電極上的電壓。

$Q_L$ ， $Q_R$ ：左、右邊電極上的電荷。

$q_i$ ， $q_j$ ：雜質造成的額外電荷。

$C_{ij}^{-1}$ ：QD 矩陣電容  $C_{ij}$  的反矩陣。

在極低溫下，式(3-14)可以改寫成：

$$\Gamma \sim \frac{\Delta E}{e^2 R_T} \quad (3-16)$$

而若電荷要從兩個 QD 穿遂，要滿足：

$$V_i > V_j + \frac{e}{C_\Sigma}$$

### 3-2-3. 一維和二維陣列的電荷集體傳輸

首先考慮一維的系統，假設在極低溫，且所有的 QD 的  $C_\Sigma$  是一樣的。當偏壓大於閾值電壓( $V_{th}$ )的時候，電流才會開始導通。對於一維的陣列，有  $L$  個 QDs，當電子從源極電極到達汲極電極，要克服  $\frac{L}{2}$  個能階態，所以平均閾值電壓為：

$$\bar{V}_{th} = \left(\frac{L}{2}\right)\left(\frac{e}{C_\Sigma}\right) \quad (3-17)$$

而在任意兩個量子點間的平均最小壓降為：

$$\frac{V - V_{th}}{L} \sim \frac{\Delta E}{e} \quad (3-18)$$

根據式(3-16)和(3-18)，可以改寫成：

$$\Gamma \sim \frac{\Delta E}{e^2 R_T} = \frac{\Delta E}{e} \frac{1}{e R_T} = \frac{V - V_{th}}{L} \frac{1}{e R_T} \quad (3-19)$$

將式(3-17)帶入式(3-19)可以得到：

$$\bar{\Gamma} = \frac{V - V_{th}}{2RC_\Sigma V_{th}}$$

所以電子穿遂一維系統兩端的電流關係式為：

$$I = e\bar{\Gamma} = \left(\frac{e}{2RC_\Sigma}\right) \frac{V - V_{th}}{V_{th}} = \left(\frac{e}{2RC_\Sigma}\right) v \quad (3-20)$$

再來考慮二維的系統。當偏壓大於閾值電壓( $V_{th}$ )且持續加大，導通的電流路徑會增多，且路徑會有橫向的耦合[6]，而相鄰通道的間距：

$$\xi_\perp \sim v^{-3}$$

對於寬度為  $W$  的陣列，電流通道數目為：

$$N_{ch} \sim \frac{W}{\xi_{\perp}} \quad (3-21)$$

而一維系統兩端的電流關係式為式(3-20)：

$$I = \left(\frac{e}{2RC_{\Sigma}}\right)v \equiv I_{ch}$$

所以在這個二維陣列，電流的集體效應為式(3-20)和(3-21)相乘：

$$I \sim N_{ch} \times I_{ch} \sim v^{\frac{5}{3}} \quad (3-22)$$

$$\Rightarrow I \sim \left(\frac{V}{V_{th}} - 1\right)^{\xi} \quad (3-23)$$

以上的推導都是在極低溫下，且假設所有的 QD 的  $C_{\Sigma}$  是一樣的。MW 推出尺度指數  $\xi$  的理論值是  $5/3$ ，數值模擬在二維的尺度指數  $\xi$  是 2。當偏壓很大的時候，載子所通過這材料的通道幾乎都被打通，可以想成很多個的一維通道的組合所造成的電荷集體傳輸(collective charge transport)機制。



## References

### Chapter Three

- [1] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 2006).
- [2] N. F. Mott, *Conduction in Non-Crystalline materials* (Oxford Science publications, 1987).
- [3] U. Mizutani, *Introduction to the Electron Theory of Metals* (Cambridge University press, 2001).
- [4] A. A. Middleton and N. S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3198 (1993).
- [5] D. V. Averin and K. K. Likharev, *Mesoscopic Phenomena in Solids* (Elsevier Publications, 1991).
- D. K. Ferry and S. M. Goodnick, *Transport in nanostructures* (Cambridge University Press, 1997).
- [6] M. Kardar, et al., *Phys. Rev. Lett.* **56**, 889 (1986).
- D. A. Huse, et al., *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2708 (1985).
- S. Roux, et al., *J. Phys. A* **24**, L295 (1991).
- L. H. Tang, et al., *Phys. Rev. B* **45**, 7162 (1992).



## 第四章 實驗數據分析與討論

第四章的內容組織如下：我們總共對八組樣品(S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, P1)所量測到的數據做分析。在 4-1 節，為了要驗證不是接觸電阻效應所主導，我們做了縮減電阻的分析，從縮減電阻與溫度倒數的作圖(圖 4-2)，發現到曲線分佈約在同一個數量級範圍內，所以電阻值與溫度倒數(圖 4-1)的曲線變化率是 PbMnSe 奈米陣列本質的數據；在 4-2 節，低偏壓高溫區域(300 K-220 K)，我們用熱活化(thermally activated)傳輸機制來討論；在 4-3 節，低偏壓低溫區域(220 K-80 K)，我們用電性傳輸機制用變程跳躍(variable-range hopping, VRH)來討論；在 4-4 節，高偏壓低溫區域(100 K 以下，偏壓(V)>閾值電壓( $V_{th}$ ))，電性傳輸機制我們用電荷集體傳輸(collective charge transport)效應來討論。

### 4-1. 屏除接觸電阻效應的分析

利用介電泳的方法，將溶於甲苯的錳參雜硒化鉛奈米陣列(PbMnSe nanoarrays)藉由交流電場使其排整齊且橫跨在先前已做好的鈦/金(Ti/Au, 10/50 nm)電極上。由於 PbMnSe 奈米陣列外圍的包覆層可能會造成接觸上的問題而導致室溫電阻值過大(量測單根長度約為 200 nm 的 PbMnSe 奈米陣列,其室溫電阻值>10 G $\Omega$ )，不利於下低溫後的量測，所以我們會先將介電泳完後的元件置於加熱爐抽真空烘烤(250 °C, 6 小時,  $2 \times 10^{-5}$  torr.)，再量測室溫電流-電壓。烘烤完後的零偏壓電阻值會下降兩個數量級或者更多。我們量測了八組隨溫度變化的電流-電壓關係的數據(S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, P1)。藉由計算零偏壓電阻值( $R \equiv \left( \frac{dI}{dV} \right)_{V \rightarrow 0}^{-1}$ )，從電阻值取對數與溫度倒數的作圖，如圖 4-1 所示，我們可以看出溫度下降而電阻值上升，所以 PbMnSe 奈米陣列為半導體特性。

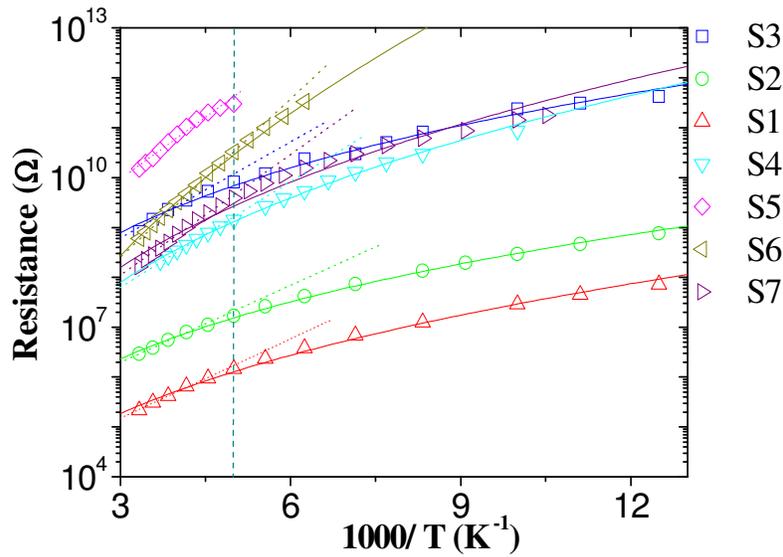


圖4-1. 電阻值取對數與溫度倒數的作圖。在高溫區域(300 K-220 K)的虛線部份代表用熱活化傳輸機制( $R \equiv R_0 \exp(\frac{E_g}{2kT})$ )來擬合曲線，低溫區域(220 K-80 K)的實線部份代表用變程跳躍傳輸機制( $R = R_0 \exp[(\frac{T_0}{T})^p]$ )來擬合曲線，水藍色垂直虛線代表 220 K 的溫度分界線。

現今討論奈米線的電性量測，對於高溫區域非線性的電流-電壓曲線，幾乎都是把原因歸咎於接觸電阻效應。本篇論文的實驗使用介電泳方法，我們期許所量到電阻值與溫度倒數(圖 4-1)的曲線變化率是 PbMnSe 奈米陣列本質的數據，也希望在低溫區域(220 K 以下)的曲線變化率是有規律性的，我們做了以下的分析：

定義  $R_r$  為縮減電阻(reduce resistance)，公式如下：

$$R_r = \frac{R_T - R_{220}}{R_{220}} \quad (4-1)$$

$R_{220}$  為 220 K 的電阻值； $R_T$  為某一低溫( $T < 220$  K)的電阻值；

藉由式(4-1)可以畫出縮減電阻( $R_r$ )取對數與溫度倒數的作圖，如圖 4-2 所示。

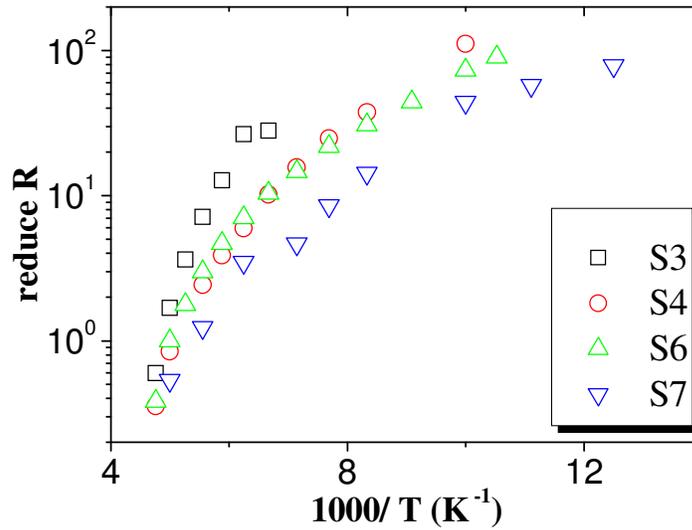


圖4-2. 縮減電阻取對數與溫度倒數的作圖。溫度從220 K-80 K。

從圖(4-2)可以看出，曲線顏色由上到下，即從黑色、紅色、綠色到藍色，所代表的 PbMnSe 奈米陣列並聯根數依序為 1、4、8、10，四組曲線在 220 K 至 80 K 的變化率是有規律的，所以我們相信在低溫區域的曲線變化率所呈現的是 PbMnSe 奈米陣列的本質數據，因此我們才可以對這些數據進行分析，本篇論文的低溫傳輸現象的分析探討皆是使用圖 4-1 的數據。

藉由縮減電阻(式 4-1)的分析方法，我們可以確信所量測到的數據 PbMnSe 奈米陣列的本質數據。在圖 4-1 的溫度範圍 300 K-80 K 之間的曲線，我們發現到有分成兩段區域，水藍色垂直虛線代表 220 K 的溫度分界線。以下我們將針對這兩段區域 (300 K-220 K 和 220 K-80 K) 分別在 4-2 節和 4-3 節做討論，而低溫高偏壓區域(100 K 以下，偏壓(V)>閘值電壓(V<sub>th</sub>))則在 4-4 節進行分析和討論。

## 4-2. 活化能量的探討

純質半導體(intrinsic semiconductor)在高溫區的電性傳導行為，是由於熱活化載子使之跨越傳導帶與價電帶之間的能隙，本質載子的濃度是溫度的指數函數，關係式如下：

$$n = p = \frac{(2\pi\sqrt{m_e m_h} kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right)$$

$m_e$  和  $m_h$  分別代表電子和電洞的等效質量， $E_g$  代表禁帶寬度，也就是能隙。

如圖 4-1 所示，在低偏壓高溫區域(300 K-220 K)電阻值取對數與溫度倒數有線性關係，是屬於熱活化過程(thermally activated process)，關係式如下：

$$R \equiv R_0 \exp\left(\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (4-2)$$

從電阻值取對數與溫度倒數的作圖的斜率，我們可得到  $E_g$  約為 0.2eV 至 0.4 eV(表 4-1) [1]。



<i>T= 300 K~220 K</i>	<i>E<sub>g</sub>(eV)</i>
<i>S1</i>	<b>0.210</b>
<i>S2</i>	<b>0.194</b>
<i>S3</i>	<b>0.258</b>
<i>S4</i>	<b>0.268</b>
<i>S5</i>	<b>0.382</b>
<i>S6</i>	<b>0.422</b>
<i>S7</i>	<b>0.352</b>

表 4-1. 統計七組樣品在高溫區域(300 K-220 K)能隙能量  $E_g$  的表格。

對於 PbSe 材料的能隙能量會從 0.3 eV 至 2 eV 之間變動，而 PbSe 量子點的能隙能量變化會更為敏感，直徑從 10 nm 變小到 3 nm 則能隙能量會從 0.5 eV 增大至 2 eV[2]。對於我們的 PbMnSe 奈米陣列(直徑大約 80 nm，長度約 1  $\mu$ m)，推測其能隙大小會與 PbSe 塊材相符( $E_g \sim 0.3$  eV)，整理如表 4-1 所示。

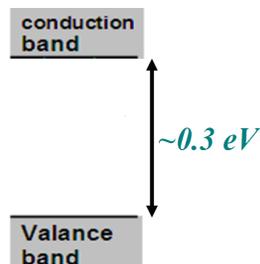


圖4-3. PbMnSe奈米陣列的能隙示意圖。

### 4-3. 變程跳躍電性傳導機制的探討

如圖 4-1 所示，在低偏壓低溫區域(220 K-80 K)，載子的電性傳輸機制漸漸偏離了熱活化過程行為(實線與虛線在低溫區域會越來越偏離)，對於電阻值隨溫度變化的電性傳輸機制描述，用以下關係式來描述更為貼切：

$$R = R_0 \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^p\right] \quad (4-3)$$

從 3-1-2. 變程跳躍模型 這章節可知，變程跳躍(variable range hopping, VRH)的傳導理論用以解釋摻雜不同元素的半導體或無序系統中載子的傳輸，且 p 值與費米能量( $E_F$ )附近態密度的函數形式有關，若是簡單地把三維的費米面看作完美球形來推導，可得三維的 p 值為 1/4；當為二維時，費米面看作完美圓形來推導，二維的 p 值為 1/3。簡言之，在無序系統中，p 值代表了材料的維度，為維度因子(dimensional factor)。

滿足式(4-3)的電性傳導機制就是變程跳躍(variable-range hopping, VRH)，由於成長 PbMnSe 奈米陣列過程所造成的因素，使得 PbMnSe 奈米陣列並非為完美晶體(圖 1-8(d))，有少量的缺陷和晶格變形可能造成散亂位能變動(random potential fluctuation)，所以 PbMnSe 奈米陣列本質上較接近無序系統。

利用式(4-3)計算 p 值，可以得到 p 值約略在 3 至 5 之間(表 4-2)。如圖 4-4 所示，發現到維度因子 p 值與奈米陣列並聯根數有正相關的趨勢。每一根 PbMnSe 奈米陣列寬度約為 80 nm，長度約為 1000 nm，就單一根奈米陣列而言，維度已經不是一維了，從樣品 S6 可以看出，根數為一根，p 值為 2.66，所以等效維度 1.66。而當並聯根數越多，系統的態密度形式會越接近三維的形式，p 值與費米能量( $E_F$ )附近態密度的函數形式有關，p 值可以推廣成材料維度的一種指標，因此圖 4-4 會呈現正相關的趨勢。

	並聯根數	M-VRH ( $1/p$ )	p
S1	2	0.27	3.72
S2	3	0.23	4.39
S3	10	0.18	5.43
S4	4	0.27	3.76
S6	1	0.38	2.66
S7	8	0.22	4.48

表 4-2. 統計六組樣品的奈米陣列並聯根數、p 值和 1/p 值關係的表格。

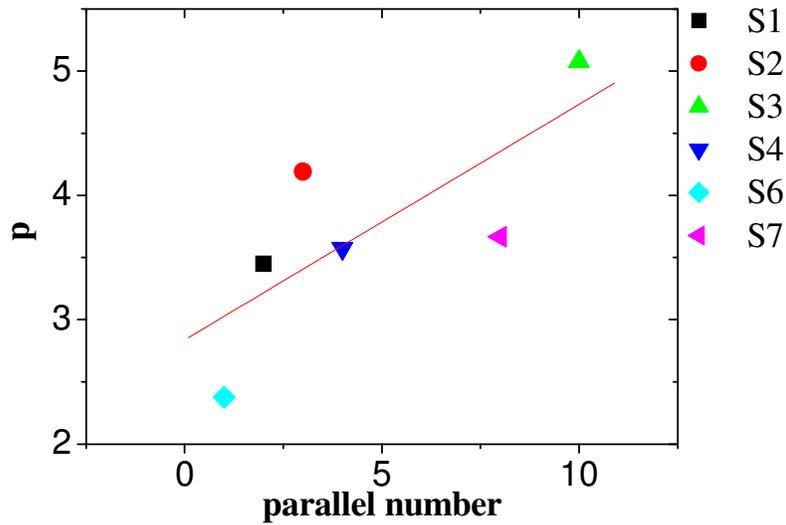


圖 4-4. 式(4-3)的 p 值與奈米陣列並聯根數的作圖。

4-2 和 4-3 兩節是在零偏壓附近討論電阻值與溫度倒數的關係，此分析是直接的探討了 PbMnSe 奈米陣列本質的傳輸機制，分別由兩種不同的電性傳輸機制所主導：高溫區域(300 K-220 K)滿足熱活化行為，低溫區域(220 K-80 K)滿足變程跳躍。

#### 4-4. MW 網絡電性傳導機制的探討

除了零偏壓附近探討之外，我們也發現到在低溫高偏壓區域(100 K 以下, 偏壓  $(V) > \text{閾值電壓}(V_{th})$ )可以用式(4-4)來描述電性傳輸機制。在 3-2-3 節可知，偏壓  $(V) > \text{閾值電壓}(V_{th})$  區域電荷集體傳輸(collective charge transport)機制[3]可用以下關係式來表示：

$$I \sim \left(\frac{V}{V_{th}} - 1\right)^\xi \quad (4-4)$$

$\xi$  值為尺度指數(scaling exponent)。

若是在一維材料，當偏壓(V)略大於閘值電壓( $V_{th}$ )，只有一個電流路徑被打通，這表示大於閘值電壓( $V_{th}$ )的電流-電壓關係，為單純線性關係；而維度大於一維時，當偏壓(V)大於閘值電壓( $V_{th}$ )且持續加大，導通的路徑有可能增多，路徑有機率會有橫向的耦合發生，導通路徑變多，電流與縮減電壓會從線性關係轉變成高次幂關係，Middleton 和 Wingreen 推出二維材料的  $\xi$  值理論值是 5/3，數值模擬在二維  $\xi$  值是 2。簡言之，當偏壓很大的時候，載子所通過材料的通道幾乎都被打通，可以想成很多個的一維通道的組合(式(3-22))所造成的電荷集體傳輸(collective charge transport)機制。

以下所用的分析方式都是固定取電流值  $I|_{V=V_{th}} = 5 \times 10^{-2} \text{ nA}$  所代表的電壓定義為閘值電壓( $V_{th}$ )，從圖 4-5 可以發現到溫度越低則閘值電壓( $V_{th}$ )越大，表 4-3 為統計樣品 S2 的溫度和閘值電壓( $V_{th}$ )的表格。而不同溫度的  $V-V_{th}$  畫在一起時候(圖 4-6)，會發現到正偏壓( $+V$ )>閘值電壓( $V_{th}$ )區域的曲線會重合，此現象暗示了大偏壓區域的電性傳輸機制會遵循一種規律性，此可用 MW 理論來描述之。

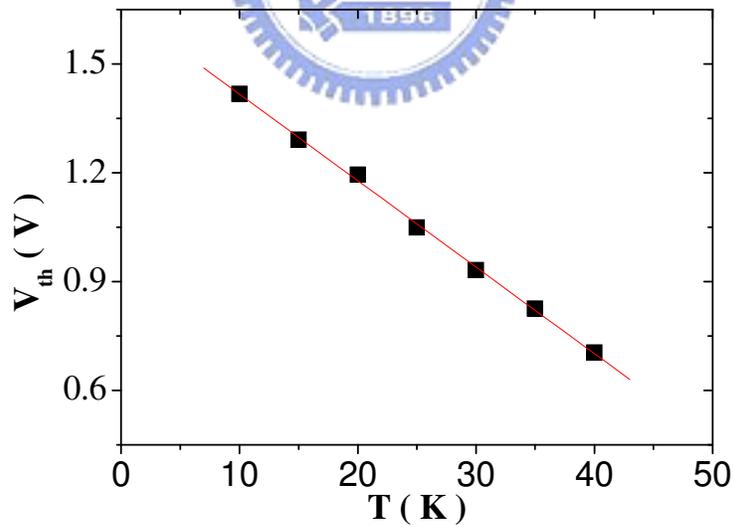


圖 4-5. 樣品 S2 的閘值電壓( $V_{th}$ )與溫度的作圖。

$T$ (K)	$V_{th}$ (T)
40	0.704
35	0.825
30	0.932
25	1.049
20	1.195
15	1.292
10	1.418

表4-3. 統計樣品S2的溫度和閾值電壓( $V_{th}$ )的表格。

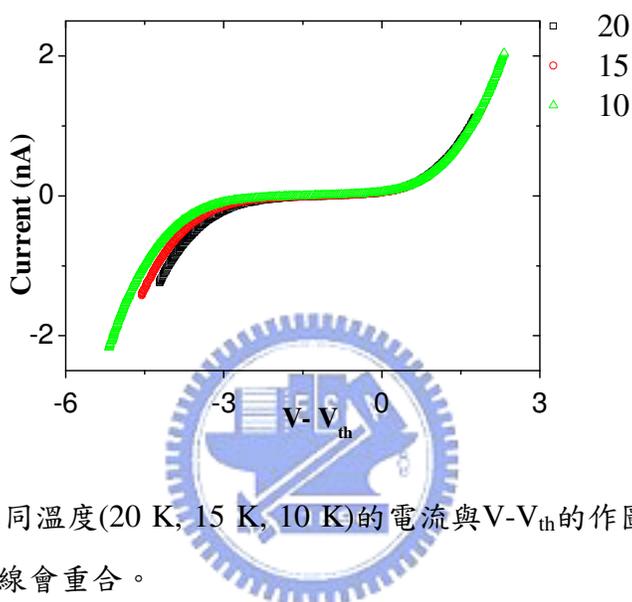


圖4-6. 樣品S2在不同溫度(20 K, 15 K, 10 K)的電流與 $V-V_{th}$ 的作圖。正偏壓( $+V$ )>閾值電壓( $V_{th}$ )處的曲線會重合。

我們根據式(4-4)，電流取對數與縮減電壓取對數的作圖(圖 4-7)，在大偏壓區域之斜率即為式(4-4)的 $\xi$ 值，計算三組樣品(P1, S2, S3)所得到 $\xi$ 值列於表 4-4， $\xi$ 值約為 $2.21 \pm 0.14$ [4]，發現到 $\xi$ 值與奈米陣列並聯根數作圖，有正相關的趨勢，如圖 4-8 所示。在量測電性過程中接觸電阻所造成的效應若是太大則會造成室溫電阻值過大，不過當偏壓( $V$ )>閾值電壓( $V_{th}$ )，開始有電流產生。當偏壓足夠大時，所量測到的電流-電壓是集體的傳輸效應，對於我們利用介電泳法所並聯的數根奈米陣列，其電性傳輸的集體效應可以看成各個奈米陣列的疊加總和，圖 4-8 證實了這一論點。

	並聯根數	$\xi$
P1	2	2.07
S2	3	2.20
S3	10	2.35

表 4-4. 統計三組樣品(P1, S2, S3)的奈米陣列並聯根數和 $\xi$ 的表格。

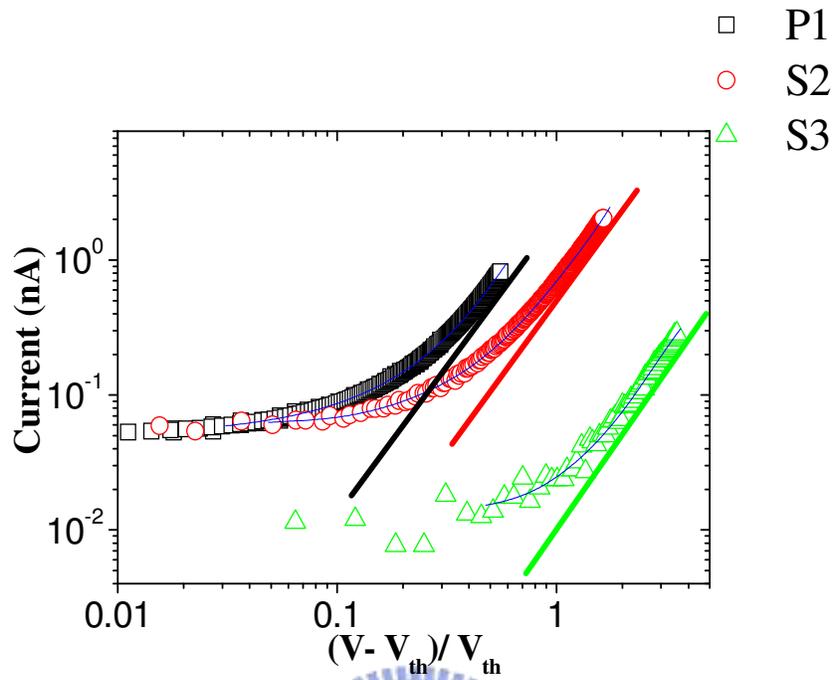


圖4-7. 電流取對數與縮減電壓取對數的作圖。在大偏壓區域的斜率即為式(4)的 $\xi$ 值，三組樣品P1(黑色□)、S2(紅色○)和S3(綠色△)的斜率值依序為2.11、2.17和2.37。

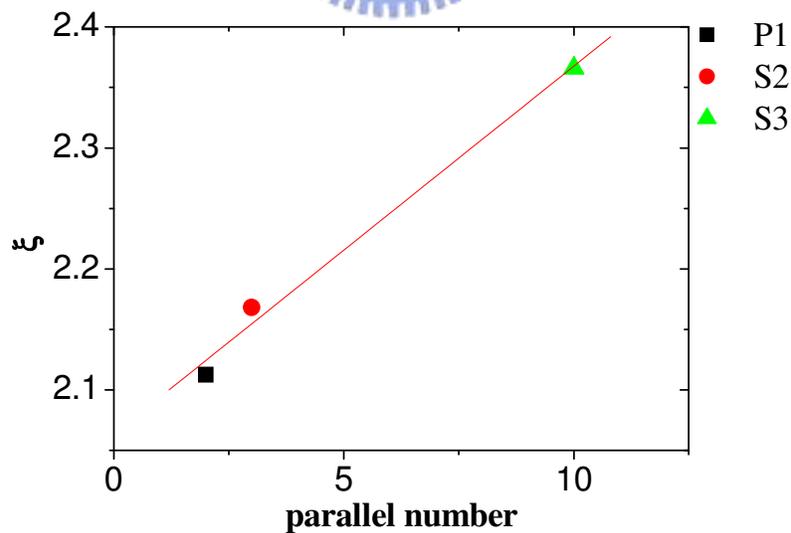


圖4-8. 式(4-4)的 $\xi$ 值與奈米陣列並聯根數的作圖。三組樣品P1(黑色□)、S2(紅色○)和S3(綠色△)。

## References

### Chapter Four

- [1] H. E. Romero, et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 156801 (2005).
- [2] A. L. Rogach, et al., small **3**, 536 (2007).
- [3] A. A. Middleton and N. S. Wingreen, Phys. Rev. Lett. **71**, 3198 (1993).
- [4] A. Bezryadin, Appl. Phys. Lett., **74**, 2699 (1999).
- K. Elteto, et al., Phys. Rev. B **71**, 205412 (2005).
- A. N. Aleshin, Phys. Rev. B **72**, 153202 (2005).



## 第五章 結論

利用介電泳法可製作良好歐姆接觸的錳參雜硒化鉛奈米陣列(PbMnSe nanoarrays)元件，且我們是第一個對於新穎材料 PbMnSe 奈米陣列做低溫電性的定性探討。介電泳可有效率的製作奈米元件以及降低接觸電阻以達到良好的歐姆接觸，所以 PbMnSe 奈米陣列的本質電性傳輸機制可以被量測出來。(1)在低偏壓高溫區域(300 K-220 K)，用熱活化(thermally activated)傳輸機制來討論，能隙能量  $E_g$  約為 0.2 eV 至 0.4 eV；(2)在低偏壓低溫區域(220 K-80 K)，電性傳輸機制用變程跳躍(variable-range hopping, VRH)來討論，VRH 的斜率倒數  $p$  值與奈米陣列並聯根數的作圖，有正相關的趨勢；(3)在高偏壓低溫區域(100 K 以下，偏壓(V)>閾值電壓( $V_{th}$ ))，電流取對數與縮減電壓取對數的作圖，尺度指數  $\xi$  值與奈米陣列並聯根數的作圖，有正相關的趨勢，此為電荷集體傳輸(collective charge transport)效應所主導。



## 參考文獻

### Chapter One

- [1] Y. Li, et al., *Materials Today* **9**, 18 (2006).
- [2] M. Fardy, et al., *Adv. Mater.* **19**, 3047 (2007).
- [3] S. J. Kim, et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 031107 (2008).
- [4] L. D. Hicks, et al., *Phys. Rev. B* **47**, 16631 (1993).
- [5] M. Gorska, et al., *J. R. Phys. Rev. B.* **38**, 9120 (1988).
- [6] S. Wolf, et al., *Science* **294**, 1488 (2001);  
R. Fiederling, et al., *Nature (London)* **402**, 787 (1999);  
H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998).
- [7] R. N. Bhargava, *J. Lumin.* **70**, 85 (1996).
- [8] T. Ji, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8448 (2003).
- [9] F. V. Mikulec, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2532 (2000).
- [10] W. Lu, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14816 (2004).
- [11] M. Kuno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 620 (2008).
- [12] K. S. Cho, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7140 (2005).
- [13] D. V. Talpin, et al., *J. Phys. Chem. C*, **111**, 13244 (2007).

### Chapter Three

- [1] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 2006).
- [2] N. F. Mott, *Conduction in Non-Crystalline materials* (Oxford Science publications, 1987).
- [3] U. Mizutani, *Introduction to the Electron Theory of Metals* (Cambridge University press, 2001).
- [4] A. A. Middleton and N. S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3198 (1993).
- [5] D. V. Averin and K. K. Likharev, *Mesoscopic Phenomena in Solids* (Elsevier Publications, 1991).
- D. K. Ferry and S. M. Goodnick, *Transport in nanostructures* (Cambridge University Press, 1997).

- [6] M. Kardar, et al., Phys. Rev. Lett. **56**, 889 (1986).  
D. A. Huse, et al., Phys. Rev. Lett. **54**, 2708 (1985).  
S. Roux, et al., J. Phys. A **24**, L295 (1991).  
L. H. Tang, et al., Phys. Rev. B **45**, 7162 (1992).

#### **Chapter Four**

- [1] H. E. Romero, et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 156801 (2005).  
[2] A. L. Rogach, et al., small **3**, 536 (2007).  
[3] A. A. Middleton and N. S. Wingreen, Phys. Rev. Lett. **71**, 3198 (1993).  
[4] A. Bezryadin, Appl. Phys. Lett., **74**, 2699 (1999).  
K. Elteto, et al., Phys. Rev. B **71**, 205412 (2005).  
A. N. Aleshin, Phys. Rev. B **72**, 153202 (2005).

