

國立交通大學

電子物理系

碩士論文

氧化鈮奈米線的電性傳輸

Electronic Transport in Individual RuO₂ Nanowires



研究生：王兆圻

指導教授：林志忠 教授

中華民國九十七年七月

氧化鈮奈米線的電性傳輸
Electronic Transport in Individual RuO₂ Nanowires

研究生：王兆圻

Student : Chao-Chi Wang

指導教授：林志忠

Advisor : Juhn-Jong LIn

國立交通大學
電子物理系
碩士論文



A Thesis
Submitted to Department 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

氧化鈦奈米線的電性傳輸

學生：王兆圻

指導教授：林志忠

國立交通大學電子物理學系碩士班

摘 要

由於奈米科技能夠為我們的生活帶來許多的便利性，因此有許多人紛紛投入奈米方面的研究，像是現在半導體製程的技術已經到達了奈米的等級，而很多產品前面也會加上奈米兩個字。然而，要將奈米科技應用到各個領域，勢必要對奈米結構有更深一層的了解，研究其電性方面的傳輸就顯得相當地重要。

本篇論文是針對 RuO_2 奈米線進行一連串的實驗， RuO_2 是少數具有良好金屬導電性的氧化物，而且有良好的熱穩定性、化學穩定性以及表面活性。我們是利用電子束微影的技術，將奈米線從介觀的世界連接到巨觀的世界，並對其來做量測，使用四點量測，觀察 RuO_2 奈米線的本質特性，並利用液氮，得知其電阻率與溫度的關係。

關於 RuO_2 奈米線的電性傳輸特性，可發現其電阻率從室溫到液氮溫度的變化可以用 Boltzmann transport 理論來描述。再來我們利用理論來模擬其電阻率隨溫度的變化，得到其 Debye 溫度的大小，並發現 Debye 溫度會隨著奈米線半徑的縮小而降低。

對於這樣的結果，我們提出了一些可能會造成這樣現象的原因，並推論這主要是由於晶格點和晶格點之間的鍵結力隨著奈米線半徑的縮小而減小造成，並不是由其他的原因，像是表面聲子、無序程度、多晶以及點缺陷等因素所導致的。

Electronic Transport in RuO₂ Nanowires

student : Chao-Chi Wang

Advisors : Prof. Juhn-Jong Lin

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

ABSTRACT



Because nanotechnology can bring many conveniences for our life, therefore many people would invest a lot of time in researching on nanotechnology. However, if we would like to apply the nanotechnology to each area, it is very important to understand the nanostructure in depth. Studying its electronic transport is important.

In this work, we did a series of experiment of RuO₂ nanowires. RuO₂ is a conducting metallic oxide, and it has excellent thermal and chemical stability. We use the standard electron-beam lithographic technique to make the electrodes on the nanowires, and then use four-probe measurement to know the intrinsic electronic properties of RuO₂ nanowires. We use the ⁴He cryostat to observe the relativity between the resistivity of RuO₂ nanowires and the temperature.

For the intrinsic properties of RuO₂ nanowires, the measured temperature dependent resistivities can be well accounted for by an existing theoretical description based on the Boltzmann transport theory, and then we found that the Debye temperature in RuO₂ nanowires is reduced as the diameter of the nanowire decreases.

For this result, there are some possible mechanisms accounting for this observation have been discussed. Finally, we found that the chemical binding in the nanowires may be weakened as the diameter decreases.

誌 謝

首先，我要感謝林志忠老師帶領我進入低溫與介觀物理這個領域，並提供了完整的實驗設備，在這兩年之間讓我學到了許多知識。而在他嚴謹和細心的指導下，讓我能夠順利完成這份研究。

感謝林永翰學長、葉勝玄學長、邱劭斌學長和黃旭明學長讓我了解許多理論方面的知識，在我實驗有問題時能提供解決的方法。特別感謝林永翰學長每次在我遇到問題時，都能夠給予我解答，並且適時地提供建議。感謝洪舜治學長和江品頁學姐教導我儀器的操作方法。

感謝孫羽澄、王詩雯和林伯聰，感謝你們三個好伙伴在我煩悶的時候，能幫我打氣，讓我在缺乏動力時，能夠重新得到繼續向前衝的力量。我永遠忘不了我們一起運動、玩樂的時光，有你們的陪伴，讓我在這兩年得到許多美好的回憶。

感謝陳奕甫、王大衛、連安劭和黃詠隆為實驗室帶來許多快樂，並且分擔了許多的雜事，讓我能夠專心在研究上。

感謝我大學時的好朋友小毛、駝鳥、YY、邱入垂和小日本總是能幫我放鬆心情，消解我的壓力，並且帶給我歡樂。感謝大娘帶我進入這間實驗室，因為妳，讓我認識到這許多的好朋友，也重新認識妳。在大學時跟妳不是很熟，真的覺得很可惜，祝妳早日拿到博士學位。謝謝你們，希望你們以後都會有不錯的發展，並且能夠做自己想做的事。

最後感謝爸爸、媽媽和哥哥的支持，有你們的支持，讓我有所依靠，並且完成這份學業。

目 錄

中文提要	i
英文提要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	v
圖目錄	vi
一、	緒論.....	1
二、	基本理論.....	7
2-1	單原子基底的晶體振盪.....	7
2-2	群速.....	9
2-3	長波長極限.....	10
2-4	兩個原子的基本基底.....	10
2-5	Debye model 的能態密度.....	14
2-6	Einstein model 的能態密度.....	16
2-7	RuO ₂ 奈米線的電性傳輸.....	16
三、	實驗方法與原理.....	20
3-1	樣品製作.....	20
3-1-1	樣品的製作流程.....	20
3-1-2	光阻劑.....	24
3-1-3	旋轉塗佈機.....	25
3-1-4	掃描式電子顯微鏡.....	27
3-1-5	熱蒸鍍機.....	32
3-2	實驗量測.....	34
3-2-1	四點量測.....	35
3-2-2	⁴ He 低溫系統(CRYO).....	35
3-2-3	原子力顯微鏡(AFM).....	38
四、	實驗結果與分析.....	40
五、	結論.....	64
參考文獻	65

表 目 錄

表 4-1	所有樣品的物理參數，這裡的半徑為四方形的其中一個邊長 (因為奈米線的剖面為四方形).....	44
表 4-2	分析所得到的參數.....	58



圖 目 錄

圖 1-1	晶體的原子示意圖.....	2
圖 1-2	Young's modulus(E)對 $M\Theta_D^2/a$ 的關係	4
圖 1-3	熔點(T_m)對 $M\Theta_D^2a^2$ 的關係.....	4
圖 1-4	金顆粒的尺寸對其熔點的關係.....	5
圖 1-5	銀奈米線的 Young's Modulus 對其半徑的關係	6
圖 1-6	ZnO 奈米線的 Young's Modulus 對其半徑的關係	6
圖 2-1	虛線為平面上原子的平衡位置，實線為其偏振的位移，上圖為縱向偏振，下圖為橫向偏振.....	8
圖 2-2	由質量為 M_1 和 M_2 所組成的雙原子晶體結構.....	12
圖 2-3	雙原子晶格的色散關係.....	13
圖 2-4	橫向聲頻和橫向光頻支線的質點之位移情形.....	14
圖 3-1	製作電極的流程圖.....	21
圖 3-2	光微影電極圖案.....	22
圖 3-3	定位圖形.....	23
圖 3-4	正光阻與負光阻的差異.....	26
圖 3-5	旋轉塗佈機.....	27
圖 3-6	掃描式電子顯微鏡結構.....	29
圖 3-7	電子撞擊樣品所產生的訊號示意圖.....	30
圖 3-8	熱蒸鍍機結構.....	33
圖 3-9	四點量測與兩點量測的差異.....	36
圖 3-10	CRYO 的結構.....	37
圖 4-1	RuO_2 的晶格結構	41
圖 4-2	RuO_2 奈米線的剖面圖	42
圖 4-3	樣品 a4L-ab,cd、a4L-bc,de 和 a4L-ab,de 的 SEM 照片，其中 a 段為 a4L-ab,cd，b 段為 a4L-bc,de，ab 段為 a4L-ab,de.....	43
圖 4-4	RuO_2 奈米線的 $R-T$ 圖(低溫只剩下殘餘電阻率)(樣品 b5).....	45
圖 4-5	RuO_2 奈米線的 $R-T$ 圖(低溫時電阻會隨溫度的下降而上升)(樣品 Ru-04)	46
圖 4-6	RuO_2 奈米線的半徑對室溫電阻率的關係圖	47
圖 4-7(a)	分析 RuO_2 奈米線(低溫只剩下殘餘電阻率)的結果(樣品 b5)	49
圖 4-7(b)	分析 RuO_2 奈米線(低溫只剩下殘餘電阻率)之理論和實驗值的差(樣品 b5).....	50
圖 4-7(c)	分析 RuO_2 奈米線(低溫只剩下殘餘電阻率)之 Θ_D 對 Θ_E 的等高線圖(樣品 b5).....	50

圖 4-8(a)	分析 RuO ₂ 奈米線(低溫時電阻會隨溫度的下降而上升)的結果.....	51
圖 4-8(b)	在低溫時分析 RuO ₂ 奈米線(低溫時電阻會隨溫度的下降而上升)的結果(樣品 Ru-04).....	52
圖 4-8(c)	分析 RuO ₂ 奈米線(低溫時電阻會隨溫度的下降而上升)之理論和實驗值的差(樣品 Ru-04)	52
圖 4-8(d)	分析 RuO ₂ 奈米線(低溫時電阻會隨溫度的下降而上升)之 Θ_D 對 Θ_E 的等高線圖(樣品 Ru-04).....	53
圖 4-9	RuO ₂ 奈米線的半徑和 Debye 溫度的關係，圖中的虛線為手繪上的曲線，而由虛線圈起來的點為低溫只剩下殘餘電阻率的樣品所分析得到的結果.....	55
圖 4-10	RuO ₂ 奈米線的半徑和 Einstein 溫度的關係，圖中虛線圈起來的點為低溫只剩下殘餘電阻率的樣品所分析得到的結果.....	56
圖 4-11	ρ_0 和 β_{BG} 的關係，其中圓點為低溫只剩下殘餘電阻率的樣品所分析得到的結果，三角形的點為低溫時電阻會隨溫度的下降而上升的樣品所分析得到的結果.....	57
圖 4-12	晶體表面的示意圖.....	59
圖 4-13	晶體內有雜質的示意圖.....	60
圖 4-14	多晶的示意圖.....	61
圖 4-15	點缺陷的示意圖.....	62
圖 4-16	RuO ₂ 的奈米柱、RuO ₂ 的薄膜以及 RuO ₂ 單晶的塊材之 Raman 散射光譜.....	63

第一章、緒論

在最近的這些年中，由於奈米結構在新穎的工業應用上有著很大的潛力，而且在基礎的研究上也提供了有關維度以及受限制的空間等獨特的系統。而在眾多的奈米結構中，又以自組裝的準一維之金屬奈米線受到特別的關注，這主要是因為自組裝的準一維之金屬奈米線有希望應用在奈米的電路上，像是當作基本的裝置等的用途。舉例來說，像是奈米分子碳管能夠承受很大的電流密度這樣的特性。而至今，不只有奈米分子碳管被廣泛的研究，也有很多是有關準一維之半導體方面的研究。

當然，為了實現各種奈米方面的應用，我們必須先了解準一維之金屬奈米線的電性傳輸。然而，雖然現今有許多的金屬奈米線已經成功地被合成出來，但關於這些金屬奈米線方面的研究卻相對地少很多。會有這樣的結果主要是因為無法控制樣品表面的氧化，這使得在做奈米線的電性量測時，無法取得可靠的數據，所以目前大部分都是利用兩點量測的方式，直接一次測量長在多孔細的絕緣基板上的奈米線。然而，利用這種方法，接點電阻的影響就無法忽略，而且也無法得知單一奈米線的特性。

而本實驗主要是在量測 RuO_2 奈米線的特性。 RuO_2 是少數具有良好金屬導電性的氧化物，且對熱的穩定性相當的好，又還有良好的化學穩定性和表面活性。總和以上的這些特性， RuO_2 可以應用在許多的領域上，像是在低溫學上可以用來當作電阻式溫度計；在電子學上可以用來當作傳導的材料或者是接點的材料；在電解時可以用來當作電極，以防止電極被腐蝕；在工業上則可以用來當作電化學電容器；甚至可以利用在超大型積體電路上，用來當作擴散障蔽層，以阻隔金屬的擴散，避免金屬原子擴散到矽元件中，造成元件的特性有所退化…等用途，另外 RuO_2 奈米線甚至還有機會拿來當作奈米元件中的導線。不過在將 RuO_2 奈米線拿來應用為導線之前，必須要先了解 RuO_2 奈米線中的電子傳輸特性。

近來，有許多方法可以用來合成出 RuO_2 奈米線，然而，不論是利用何種方法合成出來， RuO_2 奈米線都擁有很好的導電性，且還有良好的熱穩定性以及化學穩定性，

但目前 RuO₂ 奈米線對溫度相關的電性傳輸特性卻還沒徹底的了解。

本實驗主要分成兩個部份，第一個部份是樣品的製作，先將 RuO₂ 奈米線灑在已做好光微影電極的矽基板上，再利用場發射掃描式電子束顯微鏡來對 RuO₂ 奈米線做定位，之後，則是用電子束微影的製程將厚度分別為 10nm 的鉻和 120nm 的金之電極壓在 RuO₂ 奈米線上，且壓在 RuO₂ 奈米線上的電極至少要有四個以上。

第二部份則是 RuO₂ 奈米線的電性量測，首先我們是利用四點量測的方式量測出 RuO₂ 奈米線本身的電阻值，而這也是為什麼壓在 RuO₂ 奈米線上的電極至少要有四個以上，接著再利用 ⁴He 低溫系統來量測 RuO₂ 奈米線的電阻對溫度的關係，進而分析 RuO₂ 奈米線的特性。

首先先從晶體的震盪開始考慮，簡單的來說，先考慮一線性系統，如圖 1-1 所示，其中假設每個原子的質量為 m ，而每個原子間的距離為 a ，再假設 C 為每個原子之間的作用力常數，且每個原子只會受到最鄰近原子的作用力。即可推得 s 這個原子所受到的力，再由此得知 s 這個原子的運動方程式，最後即可求出色散的關係。

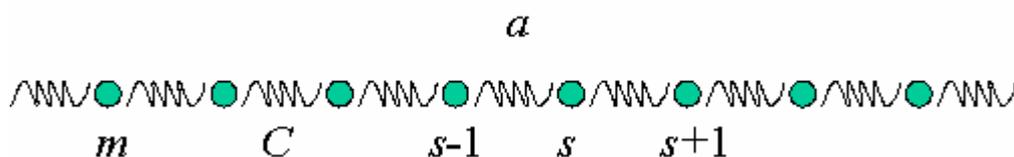


圖 1-1 晶體的原子示意圖

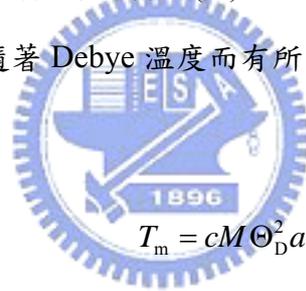
之後，再利用 Debye model，在 Debye model 的近似下，得知群速會為一常數。另外，並將聲子擁有最大能量相對應的溫度定義為 Debye 溫度，最後，再推得 Debye 溫

度會近似於群速。

由於許多的物理量都會和 Debye 溫度有所關係，像是熔點、彈性等都會隨著 Debye 溫度的改變而有所不同。另外，在奈米結構下有些物理量也會因為尺寸效應而發生改變，即不同於塊材之物理量的大小。舉例來說，從 Ref.[1, 2, 3, 4]我們可以得知一些現象，像在 Ref.[1]中，我們也可得知許多材料的 Young's Modulus(E)和熔點(T_m)對其原子質量(M)、Debye 溫度(Θ_D)以及各個原子體積的立方根(a)之關係。先考慮 Young's Modulus，對於等向性的材料而言，可以發現會有以下的關係

$$E = \frac{cM\Theta_D^2}{a} \quad (1.1)$$

其中 c 為一常數，且其值會根據不同的材料而有不同的值，其關係即如圖 1-2。這時再考慮某一特定的材料，則其原子質量(M)和 c 皆會是一定值，再假設 a 不變的話，則發現 Young's Modulus 會隨著 Debye 溫度而有所改變。再來考慮熔點，則會發現另一個關係



$$T_m = cM\Theta_D^2 a^2 \quad (1.2)$$

這個關係是由 Lindemann 在 1910 年提出的，即如圖 1-3。同樣再考慮有一特定的材料，也會發現熔點會隨 Debye 溫度而改變。Ref.[2]為金顆粒的尺寸大小和熔點之關係，隨著金顆粒的尺寸變小，其熔點也會跟著減小，如圖 1-4。Ref.[3]則發現銀的奈米線之 Young's Modulus 會隨著奈米線的半徑變小而增大，如圖 1-5。再來，從 Ref.[4]也發現 ZnO 奈米線的 Young's Modulus 一樣會隨著奈米線的半徑減小而增加，如圖 1-6。

我們的實驗則是利用 Bloch-Grüneisen model 來得出 RuO₂ 奈米線的 Debye 溫度，再利用原子力顯微鏡確認 RuO₂ 奈米線的尺寸大小，得知 RuO₂ 奈米線的尺寸大小和其 Debye 溫度的關係。

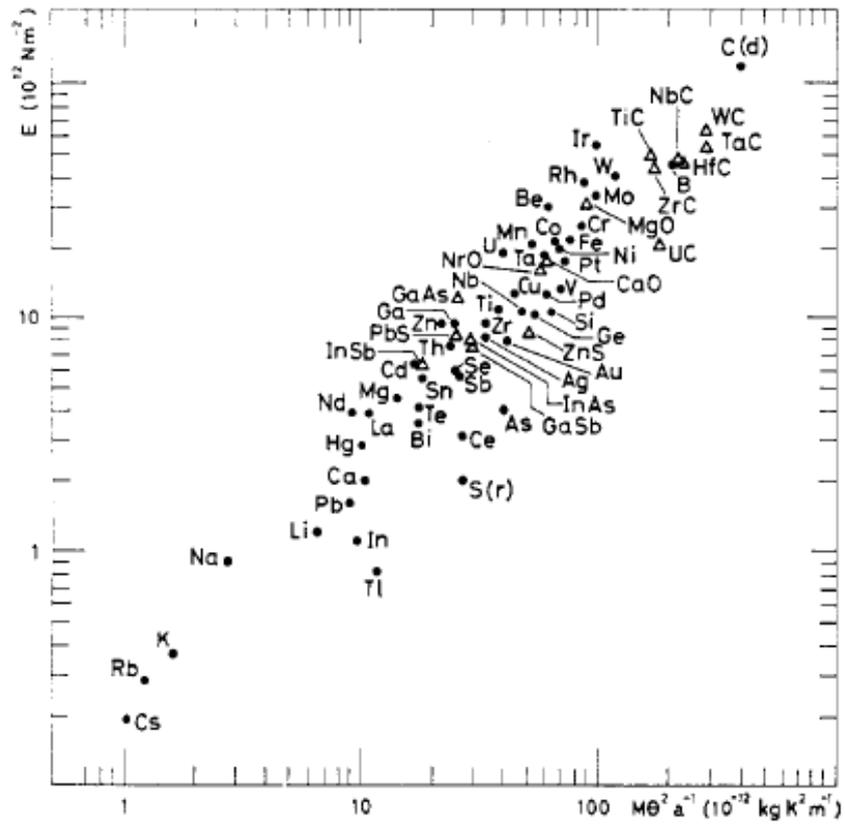


圖 1-2 Young's modulus(E)對 $M\Theta_D^2 / a$ 的關係

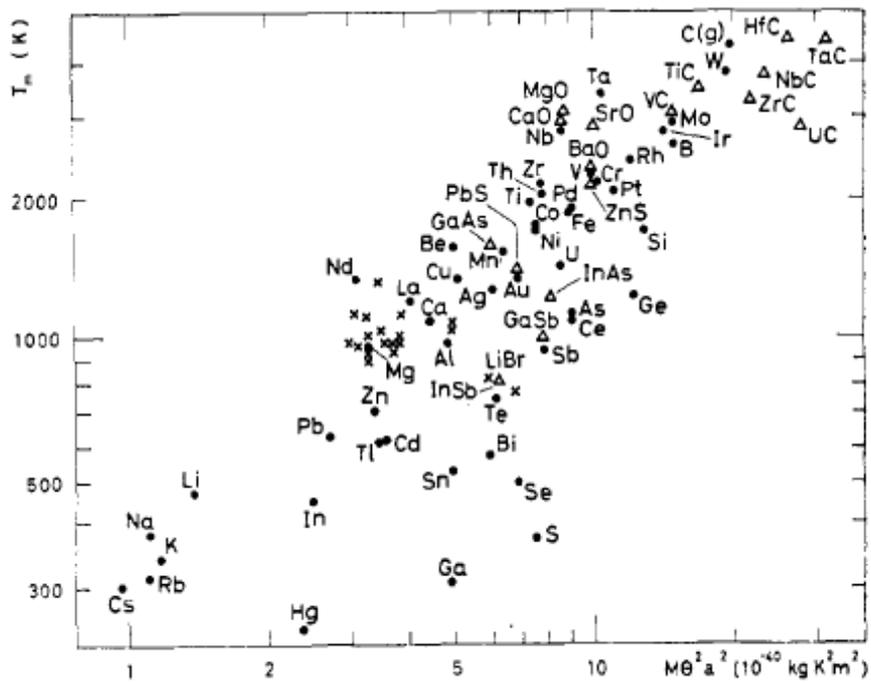


圖 1-3 熔點(T_m)對 $M\Theta_D^2 a^2$ 的關係

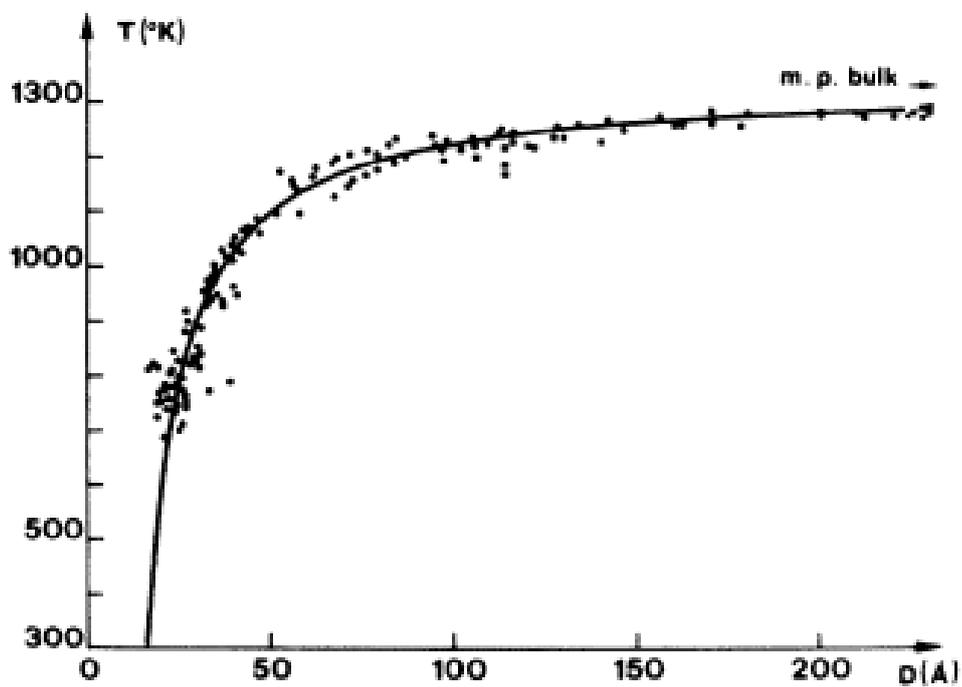


圖 1-4 金顆粒的尺寸對其熔點的關係

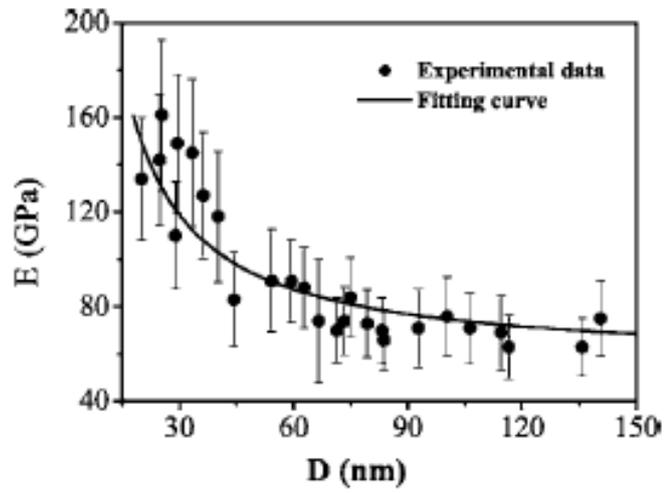


圖 1-5 銀奈米線的 Young's Modulus 對其半徑的關係

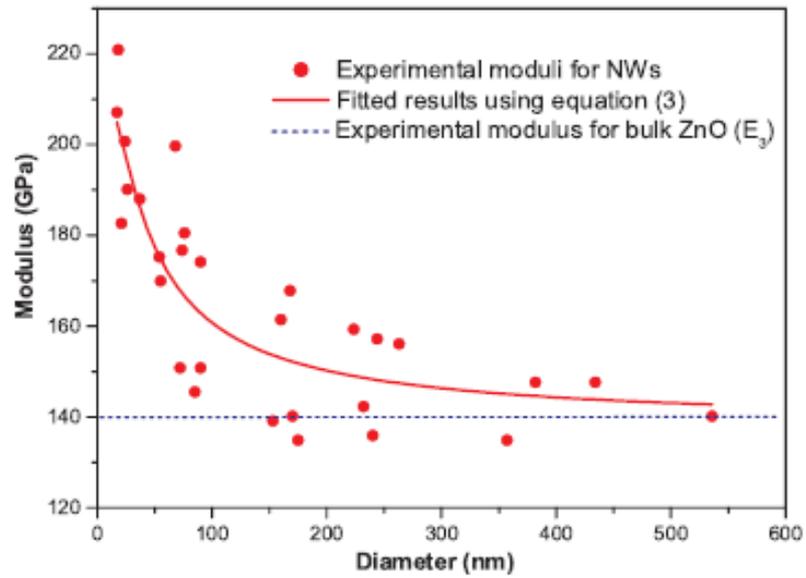


圖 1-6 ZnO 奈米線的 Young's Modulus 對其半徑的關係

第二章、基本理論

2-1 單原子基底的晶體振盪

考慮 primitive cell 內為單原子的晶體彈性震盪，而得知彈性波的頻率可經由波動的波向量和彈性常數。

當一個波沿著立方體的邊、面對角線以及體對角線這些方向傳播時，不論其位移方向為何，其晶體內整個原子平面都會是以同相位移動。我們先考慮一維的情況，並利用座標 u_s 來代表平面 s 離開平衡點的位移，每一個波向量都有三個模式，其中一個是縱向偏振，而另外兩個則是橫向偏振，如圖 2-1。

首先，假設晶體的彈性反應與力的關係是線性的，也就是假設晶體內彈性能量是兩個點的相對位移之平方關係，能量的一次方項在平衡點時為零，而在三次項或高次項在小彈性變形下則可忽略。

當平面 $s+p$ 有一個位移時，平面 s 受到一個作用力，假設僅有最鄰近平面有作用力，即 $p = \pm 1$ ，且這個作用力又和二平面的位移差 $u_{s+p} - u_s$ 成正比，故平面 s 會受到來自平面 $s \pm 1$ 的作用力，其大小為

$$F_s = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s) \quad (2.1)$$

而這個式子與位移呈線性關係，即符合虎克定律。

常數 C 為相鄰平面的作用力常數，且 C 的值會因縱波和橫波而有所不同，為了方便，故將 C 定義為平面上一個原子的作用力，也就是 F_s 為在平面 s 上的一個原子之作用力。

平面 s 的運動方程式為

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad (2.2)$$

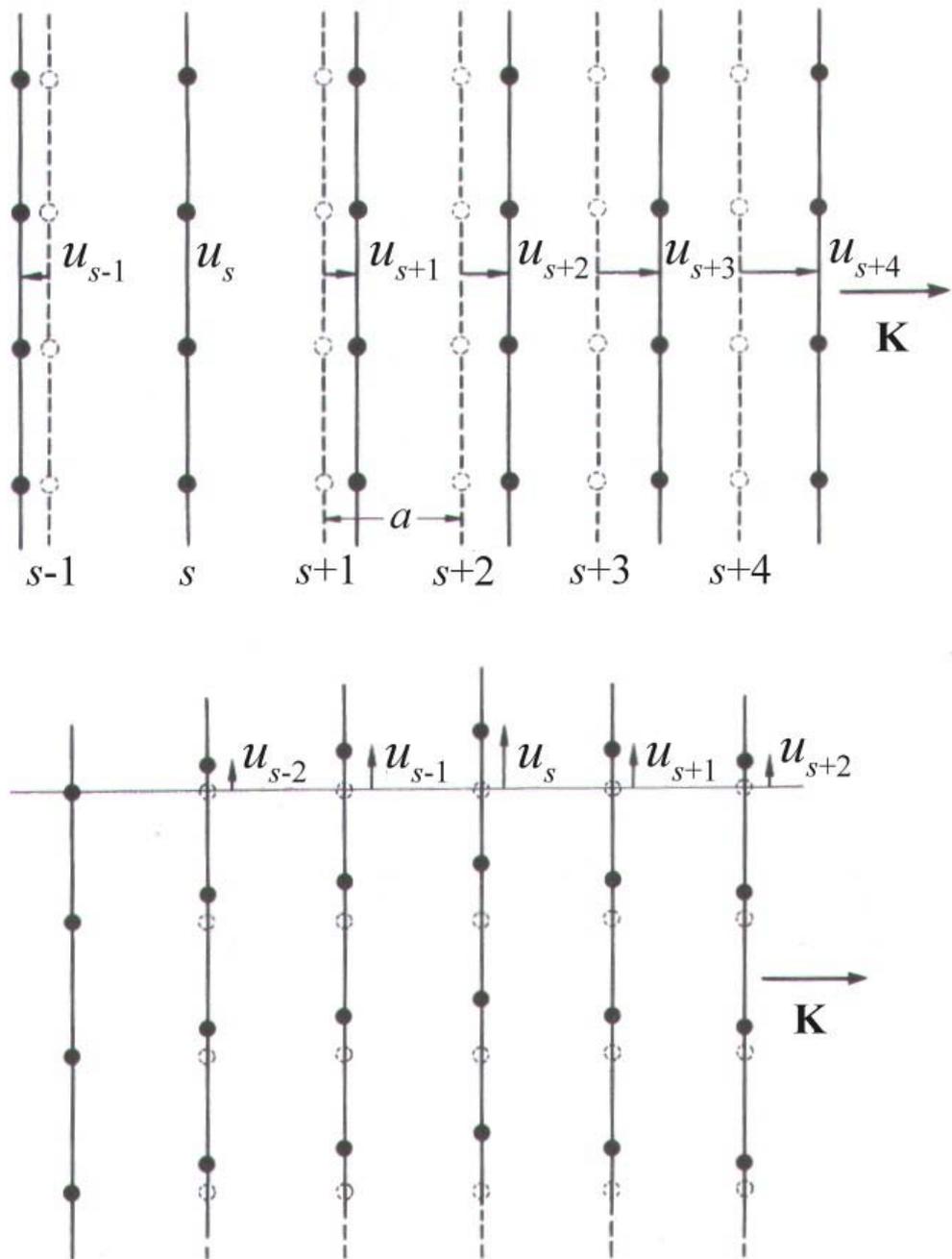


圖 2-1 虛線為平面上原子的平衡位置，實線為其偏振的位移，上圖為縱向偏振，下圖為橫向偏振

其中 M 為一個原子的質量，為了求這式子的解，故令位移有一個與時間有關的項 $\exp(-i\omega t)$ ，所以 $d^2u_s/dt^2 = -\omega^2u_s$ ，而 Eq.(2.2) 也變成

$$-M\omega^2u_s = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad (2.3)$$

此為一個位移 u 的微分方程式，而方程式的解為一行進波的形式

$$u_{s\pm 1} = u \exp(isKa) \exp(\pm iKa) \quad (2.4)$$

其中 a 為平面間的距離， K 為波向量，而所使用 a 值與 K 的方向有關，再利用 Eq.(2.4)，則 Eq.(2.3) 就變成

$$-\omega^2Mu \exp(isKa) = Cu \{ \exp[i(s+1)Ka] + \exp[i(s-1)Ka] - 2 \exp(isKa) \} \quad (2.5)$$

再將 Eq.(2.5) 的兩邊消去 $u \exp(isKa)$ 項可得到

$$\omega^2M = -C[\exp(iKa) + \exp(-iKa) - 2] \quad (2.6)$$

之後，利用恆等式 $2\cos Ka = \exp(iKa) + \exp(-iKa)$ ，即可得到 ω 和 K 的關係，這就是所謂的色散關係

$$\omega^2 = \left(\frac{2C}{M}\right)(1 - \cos Ka) \quad (2.7)$$

由三角恆等式，則 Eq.(2.7) 可表示成

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \left(\frac{4C}{M}\right) \sin^2\left(\frac{1}{2}Ka\right) \\ \omega &= \left(\frac{4C}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}Ka\right) \right| \end{aligned} \quad (2.8)$$

2-2 群速

群速為一個波包的傳送速度

$$v_g = \frac{d\omega}{dK} \quad (2.9)$$

$$\mathbf{v}_g = \text{grad}_{\mathbf{K}} \omega(\mathbf{K}) \quad (2.10)$$

即為頻率對 \mathbf{K} 的梯度，而其中群速所代表的涵義為能量在介質中傳遞的速度。

這時再從 Eq.(2.8) 可以得知群速為

$$v_g = \left(\frac{Ca^2}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\left(\frac{1}{2}Ka\right) \quad (2.11)$$

而在 Brillouin zone 的邊界 $K = \pi/a$ ，由 Eq.(2.9) 可得知群速為零，即為駐波的形式，能量傳遞的速度為零。

2-3 長波長極限

當 $Ka \ll 1$ 時，則 $\cos Ka$ 可近似成 $1 - (1/2)(Ka)^2$ ，故 Eq.(2.7) 可改寫成

$$\omega^2 = \left(\frac{C}{M}\right) K^2 a^2 \quad (2.12)$$

當在長波長極限的情況下，可以想成就和彈性連續波理論一樣，其中，頻率會和波向量呈正比的關係，而且在這種情況下，頻率則會和波速沒有關係，因此可以寫成 $v = \omega / K$ 。

2-4 兩個原子的基本基底

接著考慮 primitive cell 內有兩個或兩個以上的原子時，其聲子的色散關係會表現出新的特性，就像假如考慮 primitive cell 內有兩個原子，其在某一個傳播方向上的偏振模式下， ω 對 K 的色散關係都會發展出兩條支線，分別就是聲頻支以及光頻支。所以也就有所謂的縱向聲頻和橫向聲頻模式，以及縱向光頻和橫向光頻模式。

假如 primitive cell 內有 p 個原子時，則色散關係總共會有 $3p$ 個支線，其中有 3 個聲頻支以及 $3p - 3$ 個光頻支。舉例來說，如果每個 primitive cell 內有兩個原子，就會有六個支線，分別是一條縱向聲頻、一條縱向光頻、兩條橫向聲頻以及兩條橫向光頻

支線。

分支的數目是由原子自由度數目所造成的，假如 primitive cell 內有 p 個原子，若有 N 個 primitive cell，則一共會有 pN 個自由度，又因為每個原子有三個自由度(x 、 y 、 z 三個方向)，所以整個晶體總共有 $3pN$ 個自由度。而在 Brillouin zone 內，單一支所許可的 K 值數目恰好有 N 個，所以一條縱向聲頻和兩條橫向聲頻分支總共有 $3N$ 個模式，因此可以解釋為總自由度有 $3N$ 個，剩下的 $(3p - 3)N$ 個自由度則是由光學分支所引起的。

若考慮一個立方晶體，質量 M_1 的原子位於一組平面上，而質量為 M_2 的原子則位於另外一組平面上，並且與第一組平面相互間隔排列，其中， M_1 與 M_2 的質量也不一定要一樣，又如果這兩組原子分別在不對等的位置上，則其力常數以及質量就會有所不同。假設 a 為相異晶格平面之間的垂直距離，且只考慮一個對稱方向傳播的波，即為僅包含單一類型離子的平面方向。這時再假設每一個平面只和最鄰近的平面有所作用，而且每一個鄰近的平面之作用力常數都一樣，則可寫出其運動方程式為

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(v_s + v_{s-1} + 2u_s)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_s - 2v_s) \quad (2.13)$$

在相鄰平面上，振幅 u 、 v 不同的行進波形式之解為

$$u_s = u \exp(isKa) \exp(-i\omega t)$$

$$v_s = v \exp(isKa) \exp(-i\omega t) \quad (2.14)$$

其中 a 為最近的相同原子等平面之距離，並不是最近平面之距離，如圖 2-2。再利用 Eq.(2.14)，代入 Eq.(2.13)則可得到

$$-\omega^2 M_1 u = Cv[1 + \exp(-iKa)] - 2Cu$$

$$-\omega^2 M_2 v = Cu[\exp(iKa) + 1] - 2Cv \quad (2.15)$$

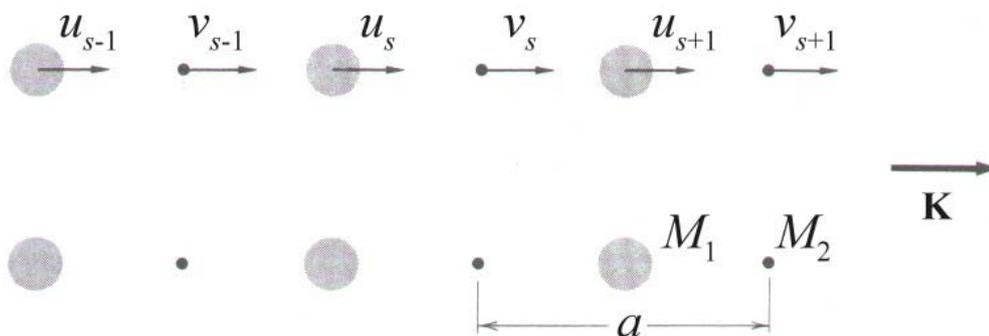


圖 2-2 由質量為 M_1 和 M_2 所組成的雙原子晶體結構

由於 Eq.(2.15) 為齊次線性方程式組，故 u 、 v 的係數行列式必須為零，才能讓 u 、 v 有非零解，因此可得到

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos Ka) = 0 \quad (2.16)$$

再由極限的形式 $Ka \ll 1$ 以及邊界 $Ka = \pm \pi$ 這兩個地方來觀察，即可以解出 ω^2

$$\omega^2 \approx 2C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \quad \text{光頻支} \quad (2.17)$$

$$\omega^2 \approx \frac{\frac{1}{2}C}{M_1 + M_2} K^2 a^2 \quad \text{聲頻支} \quad (2.18)$$

又因為第一 Brillouin zone 的範圍是在 $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$ ，而 a 為晶格間之距離，在 $K_{max} = \pm \pi/a$ 時，其解為

$$\omega^2 = \frac{2C}{M_1}$$

$$\omega^2 = \frac{2C}{M_2} \quad (2.19)$$

在當 $M_1 > M_2$ 時， ω 對 K 的關係則如圖 2-3

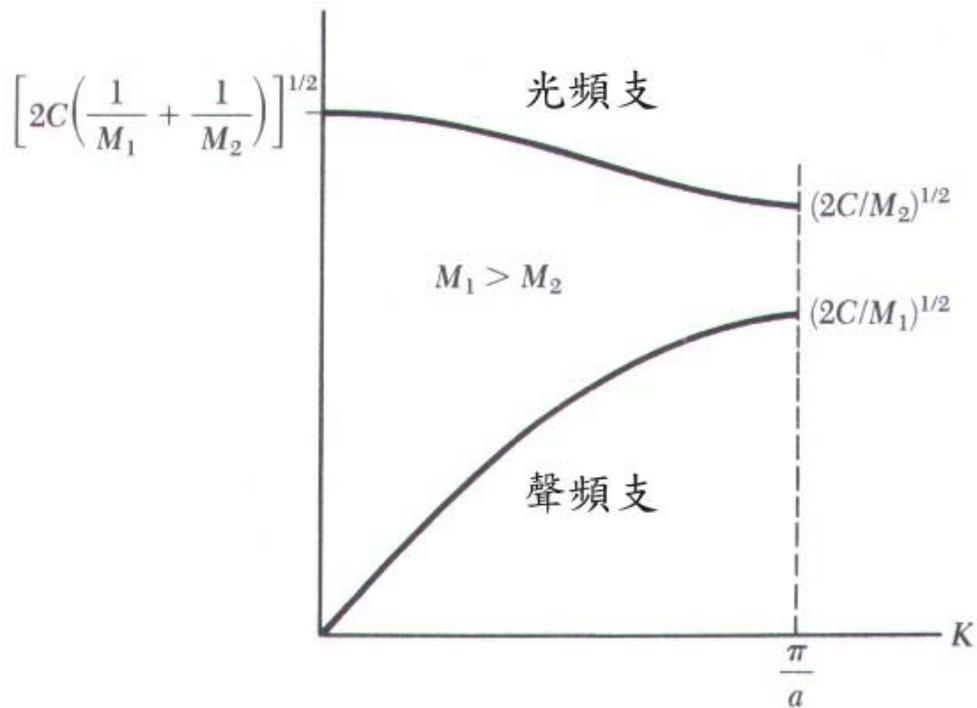


圖 2-3 雙原子晶格的色散關係

圖 2-4 則為橫向聲頻和橫向光頻支線的質點之位移情形，當 $K=0$ 時，光頻支可由 Eq.(2.17)代入 Eq.(2.15)可得

$$\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1} \quad (2.20)$$

當兩個原子相對振盪，而質心卻固定不動。這時兩個原子所帶的電荷又剛好相反(如圖 2-4)，則可用一光波的電場來激發這種模式的運動，故稱這為光頻支。另外，當兩個原子(和其質心)一起振動，就像是長波長的聲音振盪，則稱此為聲頻支。

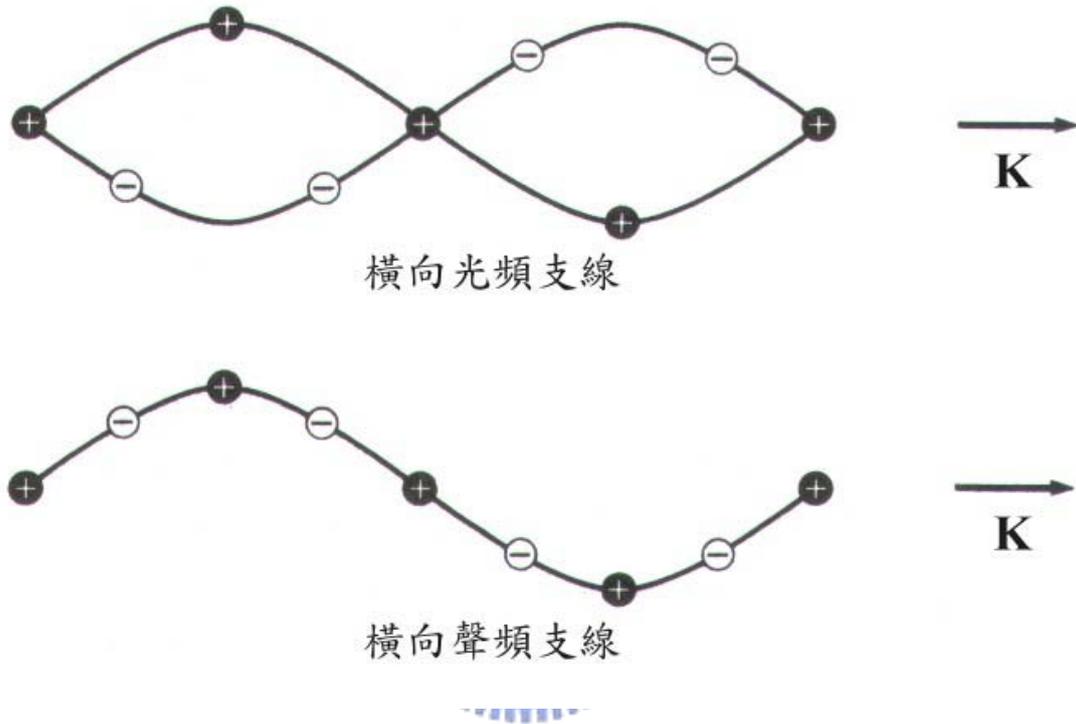


圖 2-4 橫向聲頻和橫向光頻支線的質點之位移情形

2-5 Debye model 的能態密度

在 Debye model 的近似下，不論是那一種的偏振類型其聲速皆為常數，就像是古典中的彈性連續波一樣，故其色散關係可表示成

$$\omega = vK \quad (2.21)$$

其中 v 為聲速，且為一常數，而其能態密度則可表示成

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3} \quad (2.22)$$

假如樣品中有 N 個 primitive cell，則聲頻聲子的總模式數目為 N ，截止頻率 ω_D 可利用下式來決定

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \left(\frac{4\pi K^3}{3}\right) \quad (2.23)$$

故截止頻率 ω_D 為

$$\omega_D^3 = \frac{6\pi^2v^3N}{V} \quad (2.24)$$

相對於此截止頻率 ω_D 的截止波向量 K_D 為

$$K_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(\frac{6\pi^2N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.25)$$

由於 Debye model 不允許波向量大於 K_D 的模式，因此在單原子的晶格中， $K \leq K_D$ 之模式的數目將會佔盡了全部自由度的數目。

而對每一個偏振方向的热能為

$$U = \int d\omega D(\omega) \langle n(\omega) \rangle \hbar\omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3}\right) \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}\right) \quad (2.26)$$

再來假設聲子的速度與偏振的方向沒有關係，所以 Eq.(2.26) 要乘上 3 之後可以得到總能為

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} = \frac{3Vk_B^4T^4}{2\pi^2v^3\hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (2.27)$$

再令

$$x \equiv \frac{\hbar\omega}{\tau} \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (2.28)$$

$$x_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\Theta_D}{T} \quad (2.29)$$

由 Eq.(2.24)所定義的截止頻率 ω_D 來定義 Debye 溫度 Θ_D ，故 Θ_D 可以表示成

$$\Theta_D = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.30)$$

所以聲子的總能量可寫成

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (2.31)$$

其中 N 為樣品的原子數，而 $x_D = \Theta_D / T$ 。

2-6 Einstein model 的能態密度

Einstein model 主要是考慮在一維的空間中，每個振子都是以相同的頻率在振盪。若振子的數目有 N 個，則 Einstein model 的能態密度為 $D(\omega) = N\delta(\omega - \omega_0)$ ，其中 δ 為脈衝函數，並且是以 ω_0 為中心。而系統的熱能為

$$U = N \langle n \rangle \hbar \omega = \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (2.32)$$

2-7 RuO₂ 奈米線的電性傳輸

總和以上的理論後，接著再考慮 RuO₂ 奈米線的電性傳輸。

有關 RuO₂ 的基本特性不論是在理論上[5, 6, 7, 8, 9, 10]或是實驗上 [11, 12, 13, 14, 15]都已經研究了相當長的一段時間，像是其光學特性、電子結構或 Boltzmann transport 特性等，特別是關於單晶[5, 6]和無序薄膜[16, 17, 18]的 RuO₂ 之電阻率在 0.3 K 到 1000 K 的溫度區間有相當完整的了解。其中，單晶的 RuO₂ 不論其晶格方向為何，電阻率都會和溫度相關[5]，寶石結構的 RuO₂ 之電導特性也可從 first-principles electronic-structure 計算來確定，並且符合 Boltzmann transport equation[13]，這在實驗上也可以得到很好了論證。

寶石結構的 RuO₂ 之電阻率和溫度的關係可以利用 two-band model[19]來做解釋

[5]。其中，two-band model 是用來描述在過度金屬的 s 軌域和 d 軌域中電子-聲子的散射，這個模型電子是藉由聲頻聲子從高流動性且高帶質量的 Fermi sheet 散射到低流動性且低帶質量的 Fermi sheet。然而，根據 first-principles electronic-structure 計算，Glassford 和 Chelikowsky[13]指出 RuO₂ 的 Fermi sheets 之間有高度的轉換，相反的，他們將 RuO₂ 的電阻率對溫度的關係做了描述，包括了帶有光頻支線聲子的散射電子的額外貢獻。而這也已經有實驗可以符合地很好[6, 13]。

理論上，電阻率可以被表示成

$$\rho = \frac{4\pi}{\Omega_p^2 \tau} \quad (2.33)$$

其中 Ω_p 是電漿的頻率， $1/\tau$ 則是電子的散射速率。 Ω_p 可以藉由材料電子結構之理論上的計算或是光學及傳輸上的量測來得知，所以只要考慮電子-聲子散射，電子的散射速率 $1/\tau$ 就可以表示成

$$\frac{1}{\tau} \propto \int_0^\infty \left(\frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \left[\frac{\hbar\omega/2k_B T}{\sinh(\hbar\omega/2k_B T)} \right]^2 \right) \quad (2.34)$$

其中， ω 為聲子的頻率， α^2 是電子-聲子耦合之有效頻率的參數，而 $F(\omega)$ 則是聲子的態密度，這可由中子的散射數據來得知。然而， $\alpha^2 F(\omega)$ 不論是從理論上或是實驗上卻很難單獨得知，通常都是作為一個整體來考慮的。

對於部分金屬而言都會遵守 Bloch-Grüneisen model，其中，這個模型可以用帶有聲頻支線聲子的散射電子來解釋。這個模型可以利用 Debye 近似中的方程式取代 $\alpha^2 F(\omega)$ 來獲得，其中 $F(\omega)$ 會正比於 ω^2

$$\alpha^2 F(\omega) \propto \lambda_{BG} \left(\frac{\omega}{\omega_D} \right)^4 \theta(\omega_D - \omega) \quad (2.35)$$

其中 θ 為階梯函數， ω_D 為 Debye 頻率(即為聲子的最大頻率)，而 λ_{BG} 為 Bloch-Grüneisen model 中的傳輸電子-聲子耦合參數。再將 Eq.(2.35) 代入 Eq.(2.34)，並設 $x = \hbar\omega / k_B T$ ，則從 Eq.(2.33) 可得

$$\rho_{\text{BG}}(T) = \beta_{\text{BG}} T \left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}}\right)^4 \int_0^{\Theta_{\text{D}}/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (2.36)$$

其中 β_{BG} 為跟材料有關的參數，且 β_{BG} 會跟 λ_{BG} 和 Ω_{p} 有關， Θ_{D} 為 Debye 溫度，而 Debye 溫度相當於聲子在用 Debye 近似的聲子譜中的最大能量。在較高溫時，由 Eq.(2.36) 可以得知 ρ_{BG} 會正比於 T ，而在低溫時， ρ_{BG} 則會跟 T^5 成正比。

對過度金屬的氧化物而言，其包含了多種原子的基底，這可產生額外的晶格震盪支線，而這主要是由帶有光頻支線聲子的散射電子造成的，事實上， RuO_2 一共有 15 個光頻支線。由於這個散射過程的貢獻可以藉由用 Einstein 近似中的方程式取代 $\alpha^2 F(\omega)$ 來獲得 ($F(\omega)$ 為脈衝函數，且其中心為 Einstein 頻率 ω_{E})

$$\alpha^2 F(\omega) \propto \lambda_{\text{E}} \omega_{\text{E}} \delta(\omega - \omega_{\text{E}}) \quad (2.37)$$

其中 δ 為脈衝函數， λ_{E} 為 Einstein model 中的傳輸電子-聲子耦合參數。將 Eq.(2.37) 代入 Eq.(2.34)，由 Eq.(2.33) 可得

$$\rho_{\text{E}}(T) = \beta_{\text{E}} T \left[\frac{\Theta_{\text{E}} / 2T}{\sinh(\Theta_{\text{E}} / 2T)} \right]^2 \quad (2.38)$$

其中 β_{E} 為跟材料有關的參數，且 β_{E} 會跟 λ_{E} 和 Ω_{p} 有關， Θ_{E} 為 Einstein 溫度，其代表單一聲子在用 Einstein 近似的聲子譜中的能量。

除了電子-聲子散射外，還有額外的項會對溫度與電阻率的關係造成貢獻，這通常都是由電子-電子散射提供，並使電阻率和 T^2 成正比，故可將其表示成

$$\rho_{\text{ee}}(T) = A_{\text{ee}} T^2 \quad (2.39)$$

再根據 Matthiessen's 規則，Eq.(2.36)、Eq.(2.38) 以及 Eq.(2.39) 是互相獨立的，而且可以將這三項加在一起，故總電阻率應為這三項在加上殘餘電阻率

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{\text{BG}}(T) + \rho_{\text{E}}(T) + \rho_{\text{ee}}(T) \quad (2.40)$$

而量測到的電阻率可以利用 Eq.(2.40) 來做 fitting，其中這總共有 ρ_0 、 Θ_{D} 、 β_{BG} 、 Θ_{E} 、

β_E 以及 A_{ee} 這些參數。

然而，若要一次對這麼多參數做 fitting 的話，有可能會得到含糊的結果。不過，在溫度區間不是很高的地方(溫度在 300 K 以下)，可以忽略由電子-電子散射所造成的電阻率，這是因為實際上在過度金屬中 A_{ee} 的大小差不多只有 $10^{-5} \text{ K}^{-2} \mu\Omega \text{ cm}$ [19]，這也就是說[6]在 fitting 單晶 RuO_2 的實驗數據時，可以不用考慮 $A_{ee} T^2$ 這一項，只要考慮其餘三項，故剩下 ρ_0 、 Θ_D 、 β_{BG} 、 Θ_E 和 β_E 這些參數需要做 fitting。這個結果也可用在其他的過度金屬上[20]。

另一方面，從之前的研究[6, 13]可以得知 β_{BG} / β_E 的值大約為 2，這能讓我們在分析中進一步地減少需要改變的參數，並且獲得較可靠的結果。

總和以上的結果，我們會用以下的方程式來 fitting 我們量測到 RuO_2 奈米線的電阻率

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{BG}(T) + \rho_E(T) \quad (2.41)$$

其中只有 ρ_0 、 Θ_D 、 β_{BG} 和 Θ_E 這些參數需要調整。

第三章、實驗方法與原理

我們的實驗是在做 RuO₂ 奈米線的電性量測，主要分成樣品製作和實驗量測這兩個步驟來完成。

3-1 樣品製作

我們樣品的製作大致上分成三個步驟：1.在空白的矽基板上利用光微影製作電極。2.將 RuO₂ 奈米線灑在矽基板上，並利用場發射掃描式電子顯微鏡來做定位。3.利用電子束微影製作電極，將 RuO₂ 奈米線連接到光微影的電極上。步驟的流程圖則如圖 3-1。

3-1-1 樣品的製作流程

1.先用 RCA 清洗法將空白的矽基板清洗乾淨，將空白的矽基板長上一層 400nm 的氧化層，再利用旋轉塗佈機將光阻劑塗佈至矽基板後，放到 hotplate 上做軟烤的動作，這個步驟可以使光阻平坦化，並能夠增加光阻對矽基板的附著力。在做曝光時，則是使用已設計好的光罩來做曝光。接著用顯影劑將圖案顯影出來，之後再將矽基板放至 hotplate 上硬烤，這個目的是在移除剩餘的溶劑以及水氣，除了能使光阻中未溶解的感光劑和樹脂結合的更緊密之外，還能增加光阻對矽基板的附著力與使光阻的邊緣比較平滑，減少缺陷。用蒸鍍機先蒸鍍 10 nm 的鈦，這主要是用來當作金和二氧化矽的黏著層，再蒸鍍 60 nm 的金。最後再浸泡到丙酮中去除掉光阻，這樣電極即製作完成。我們設計的電極即為圖 3-2。

2.將已經做好光微影電極的矽基板依序放入丙酮和酒精溶液中，再將其置入超音波震盪器清洗約 5 分鐘左右，以去除矽基板表面的油污或者是其他的金屬雜質。之後用氮氣將矽基板的表面吹乾，避免讓酒精自然乾後，留下類似水漬的痕跡。

將 RuO₂ 的奈米線灑在已經做好光微影電極的矽基板上，奈米線灑在基板的方法



做好光微影電極的矽基板



將奈米線灑在矽基板上



將PMMA塗佈在矽基板上



電子束曝光



用顯影劑顯影



蒸鍍10nm的鉻120nm的金



用丙酮舉離



圖 3-1 製作電極的流程圖

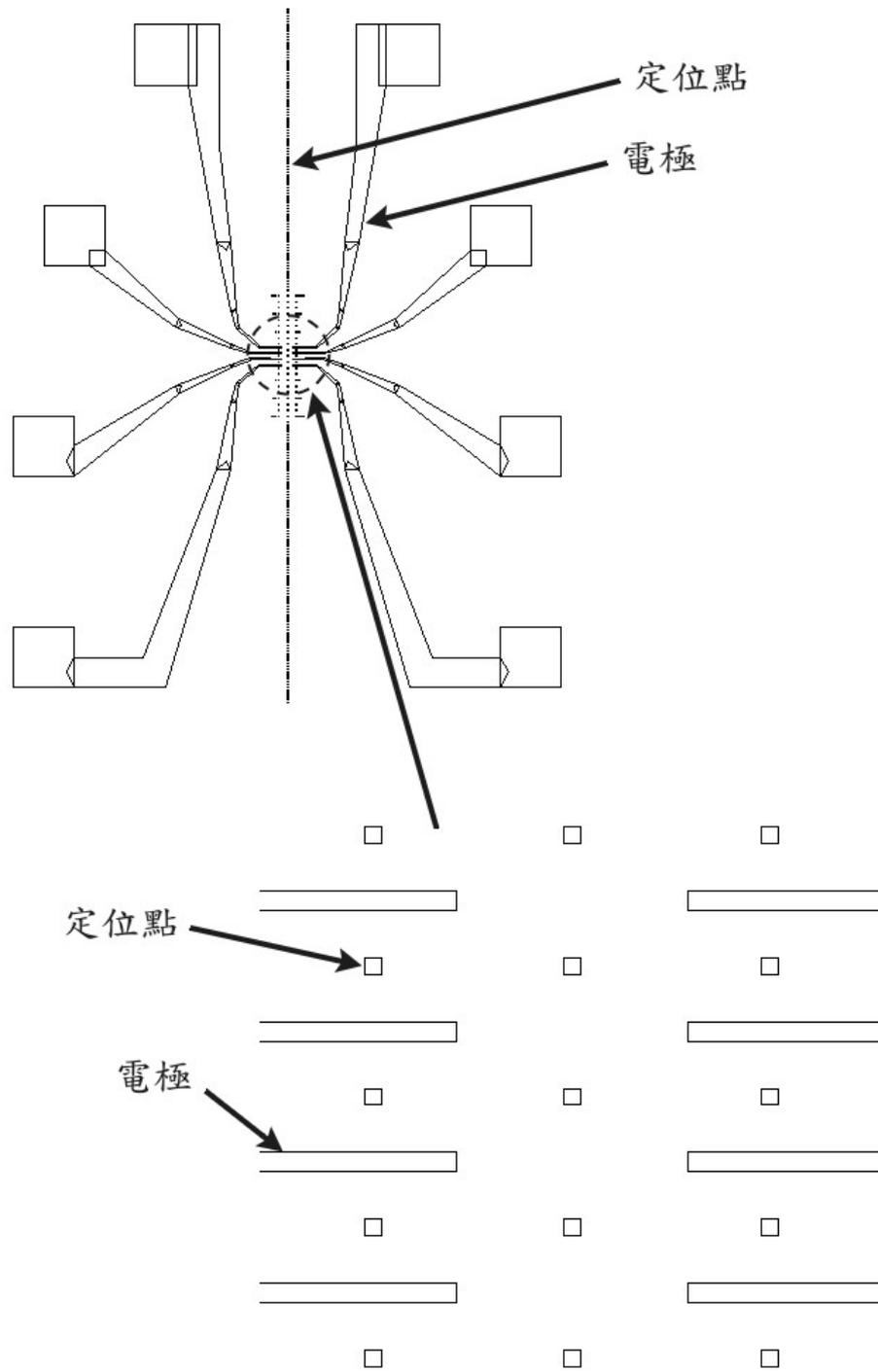


圖 3-2 光微影電極圖案

有兩種。一種是將長好奈米線的基板放在酒精溶液中，再用超音波震盪器將長在基板上的奈米線震下來，使奈米線懸浮在酒精溶液中，之後用滴管滴幾滴此溶液到已做好光微影電極的矽基板上，再放在 hotplate 上烤乾後即可；另一種方法則是將長好奈米線的基板在已做好光微影電極的矽基板上輕壓數次即可。而我們主要是利用第二種方法來灑奈米線。

之後，我們會用場發射掃描式電子顯微鏡 JSM-7000F 來定位。定位主要是利用已做好光微影電極的矽基板上面的定位點來定位，如圖 3-3，在圖上的四個定位點都上畫面內的情況下，盡量將放大倍率加大再照相，再來則是利用 AutoCAD 來設計電子束微影的電極圖形。

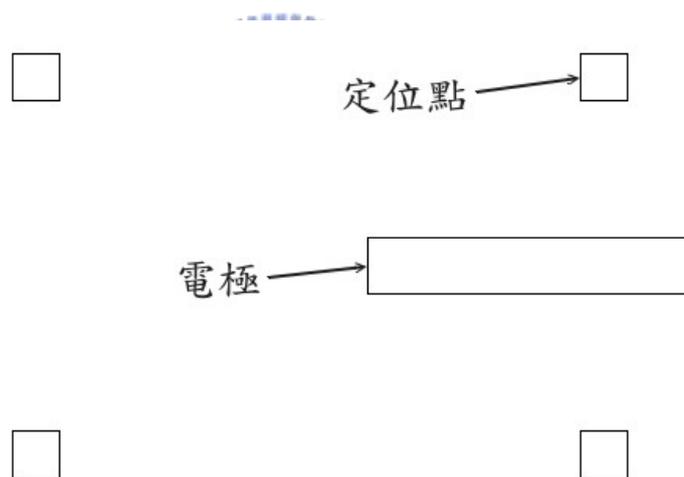


圖 3-3 定位圖形

3.我們主要是利用熱燈絲掃描式電子顯微鏡 JSM-6380 來做電子束微影。首先，我們是選正光阻劑，即為聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA A5)，而這種光阻劑只會對電子有所

感應，再利用旋轉塗佈機將光阻劑塗佈在已做好光微影電極的矽基板上，之後再放在 hotplate 上用 180°C 烤一分鐘，即可利用熱燈絲掃描式電子顯微鏡 JSM-6380 來做曝光的動作。曝完光，我們會利用 MIBK 和 IPA 的混合液顯影一分鐘，而其中，MIBK 和 IPA 的比例為 1:3，之後再用 IPA 沖洗矽基板的表面，將矽基板表面的顯影劑沖掉後，即可拿氮氣槍將矽基板的表面吹乾。因為我們是使用正光阻劑的關係，所以在顯影完後，曝過光的地方，會被顯影劑給沖洗掉，讓這些已經曝過光的區域不被電子阻劑覆蓋住。

接著，將矽基板放入蒸鍍機，然後分別蒸鍍 10nm 的鉻和 120nm 的金。其中，不直接蒸鍍金的原因，是因為金和二氧化矽的附著力很差。直接鍍金的話，金容易從二氧化矽的表面上脫落。然而鉻對金和二氧化矽的附著力都不錯，所以可以拿來當作金和二氧化矽間的黏著層。故需要先鍍一層薄薄的鉻之後，再鍍金，這樣才能避免電極從二氧化矽的表面上脫落。

最後，將已經蒸鍍好的樣品放到丙酮中浸泡約半天，當樣品表面上金的薄膜產生皺摺時，再利用丙酮來沖樣品表面。這樣就可以將樣品表面尚未曝光的電子阻劑以及不需要的金屬薄膜給清除掉，而得到之前用 AutoCAD 所設計的電極圖形。再用場發射掃描式電子顯微鏡 JSM-7000F 觀看電極是否有跨接在 RuO₂ 奈米線上，即完成樣品的製作。

3-1-2 光阻劑

光阻劑主要是由感光劑、樹脂以及溶劑這三種成分所混合而成的。其中，感光劑是一種會因為吸收到光源能量而產生反應的化學物質，這種化學反應會增加正光阻在顯影劑中的溶解度或者是減少負光阻在顯影劑中的溶解度；樹脂是一種黏著劑，會使感光劑能順利附著在矽基板的表面，並能夠讓矽基板避免受到酸、鹼或者是電漿的侵蝕；溶劑則是做為感光劑和樹脂溶解的稀釋液體，使光阻能以液態形式存在，好方便使用。

一般來說，光阻劑有分成兩種，一種是只對紫外光波段或更小的波長(小於 400nm)有感應，所以這種光阻都要在黃光室才能使用，也就是在光微影的製程中會被使用到；另一種則是只對電子才有所感應，即被使用在電子束微影的製程中。而這些光阻劑又分成了兩種類型，分別是正光阻和負光阻。

其中，正光阻主要是曝到光的區域會變軟，並且能夠溶於顯影劑，沒有曝到光的區域不會溶於顯影劑，所以顯影劑能夠將曝過光的地方移除，並保留沒有曝過光的地方；負光阻則是剛好相反，曝到光的區域會變硬，而且不會溶於顯影劑，沒有曝到光的區域會溶於顯影劑，所以顯影劑會將沒有曝過光的地方移除，保留曝過光的地方。如圖 3-4。

另外，光微影的製程主要是透過光罩，來設計想要的圖形；電子束微影的話，則是透過 E-beam blanking plates，這個主要是能夠加一個偏壓，讓電子束偏移，再利用電腦控制，電腦則會依據所設計的圖形，來決定何時要加偏壓，何時不用，來寫出所設計的圖形。

我們使用正光阻的原因有兩個。第一是因為正光阻在顯影的時候，影像並不會受到顯影劑的影響，然而負光阻在顯影的時候，卻會出現泡脹的現象。第二則是因為正光阻的解析度比負光阻還要來的好。這就是為什麼我們在使用電子束微影時，會選擇用正光阻的原因。

3-1-3 旋轉塗佈機

我們主要是利用旋轉塗佈機將光阻均勻分布在矽基板上。一般來說，在使用旋轉塗佈機的時候，都會分成兩個步驟。第一步驟主要是用來將光阻分布在矽基板的各處，並且將過多的光阻劑從矽基板上甩掉，所以時間會比較短，轉速也比較慢；第二步驟則是塗佈出想要的厚度，而這個步驟通常時間會相對較長，轉速也會相對較快，如圖 3-5。

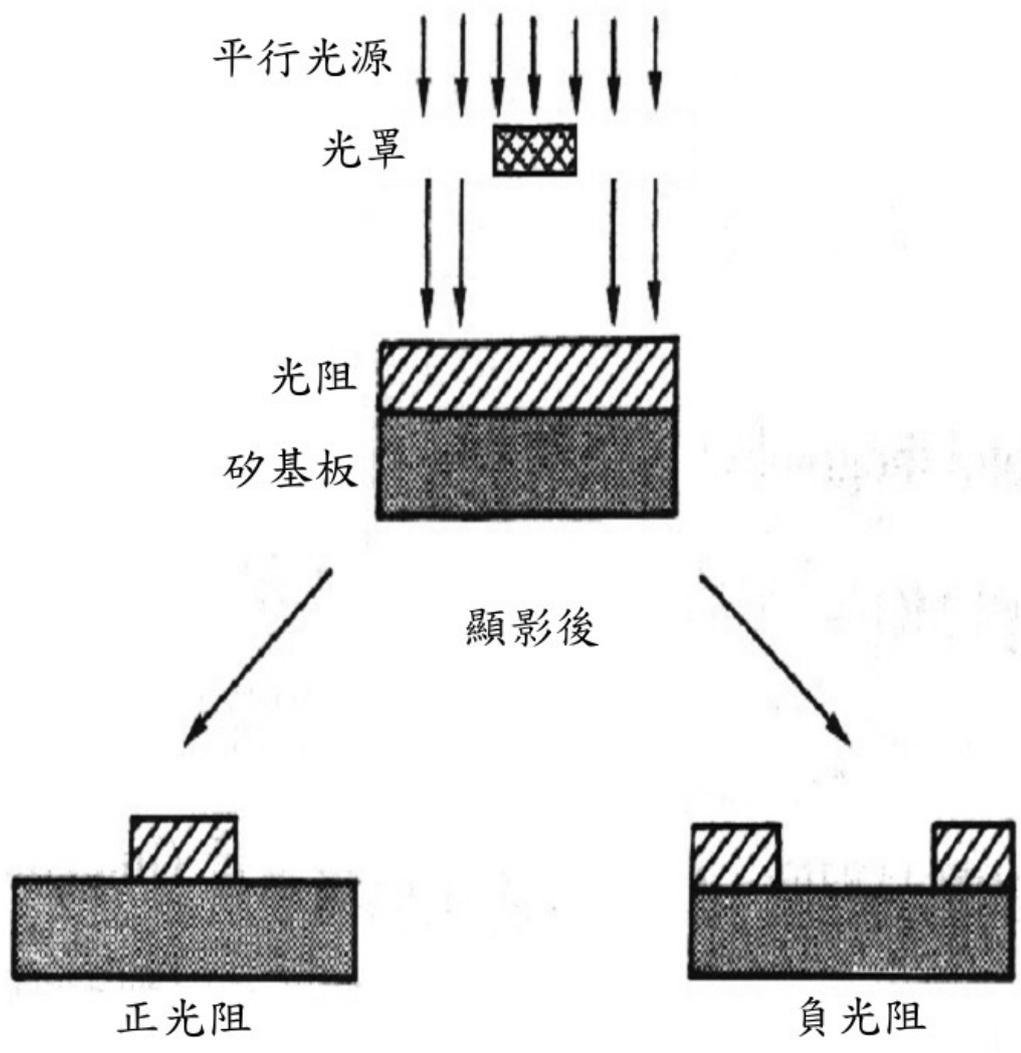
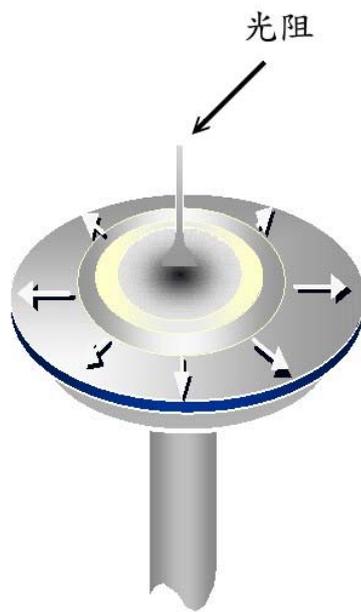
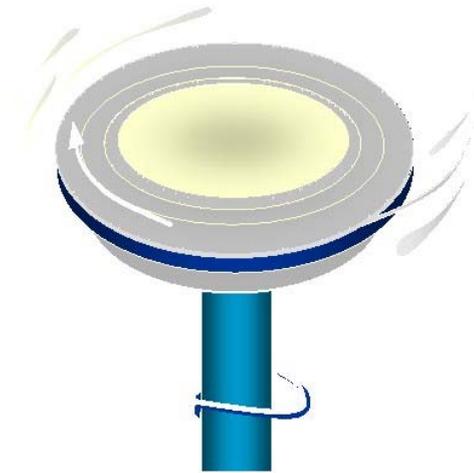


圖 3-4 正光阻與負光阻的差異



將光阻分布在矽基板的表面上



塗佈出想要的光阻厚度



圖 3-5 旋轉塗佈機

光阻塗佈在矽基板上的厚度主要是由光阻的黏性和旋轉塗佈機的轉速來控制的。在相同轉速下，光阻的黏性越大，矽基板上的光阻就會越厚；而旋轉塗佈機的轉速越快，矽基板上的光阻就會越薄。其中，在塗佈光阻的時候，如果矽基板的表面不是很乾淨的話，也會造成光阻分布不均勻的現象。所以塗佈前的矽基板也要保持乾淨，避免光阻塗佈失敗。

3-1-4 掃描式電子顯微鏡(SEM)

掃描式電子顯微鏡簡單的來說是由電子槍、電磁透鏡、掃描線圈以及電子偵測器

所組成的，如圖 3-6。先利用電子槍產生電子束，這時再由大約 0.5 ~ 30 kV 的電壓加速。再經過一電子光學系統，通常這個電子光學系統是由三個電磁透鏡所組成的。電子光學系統將電子束聚焦成一個微小的電子束後，再照射到樣品的表面。再利用掃描線圈讓電子束產生偏折，使電子束能夠在樣品表面上做二度空間的掃描，其中，掃描的動作會與陰極射線管(CRT)上的掃描動作同步。電子束照射到樣品並與樣品交互作用後，會激發出的二次電子與反射電子，當這些電子被電子偵測器偵測到，再經過訊號處理放大後送至陰極射線管上，而電子偵測器所偵測到的電子訊號強度會改變陰極射線管上的亮度和對比。掃描式電子顯微鏡就是利用這種方式將樣品表面的形貌、特徵…等表現出來。

電子束撞擊樣品會產生各式各樣的電子，如圖 3-7，而掃描式電子顯微鏡主要是偵測其中的二次電子和反射電子。

二次電子為當樣品的原子受到入射電子的撞擊，所釋放出來的弱鍵結電子。其能量低於 50 eV，且其能量會隨入射電子能量增加而增加，但當入射電子能量達到某一個大小後會再度遞減，這是因為隨入射電子能量增加，電子穿透深度增大，所以二次電子溢出表面的路徑增長，不易到達樣品表面，所以二次電子的量會遞減。故只有在距離樣品表面大約 50 ~ 500 埃的深度範圍內所產生的二次電子，才有機會能從樣品表面脫離，並且被偵測到。也因為這個原因，二次電子所產生的數量會受限於樣品表面的高低起伏而與原子序較無關係，所以二次電子可以用來觀察樣品表面的形貌特徵。這種影像被稱為二次電子影像(SEI)。

反射電子則是由入射電子和樣品原子彈性碰撞後，從樣品表面逃離的高能量電子，且反射電子的動能等於或者是略小於入射電子的能量。入射電子產生的數量則會因為樣品元素種類的不同而有所差異，樣品中原子序越高的地方，就越多反射電子被撞擊出來。故可用反射電子來觀察樣品在微小區塊化學組成的差異。這種影像即為反射電子影像(BEI)。

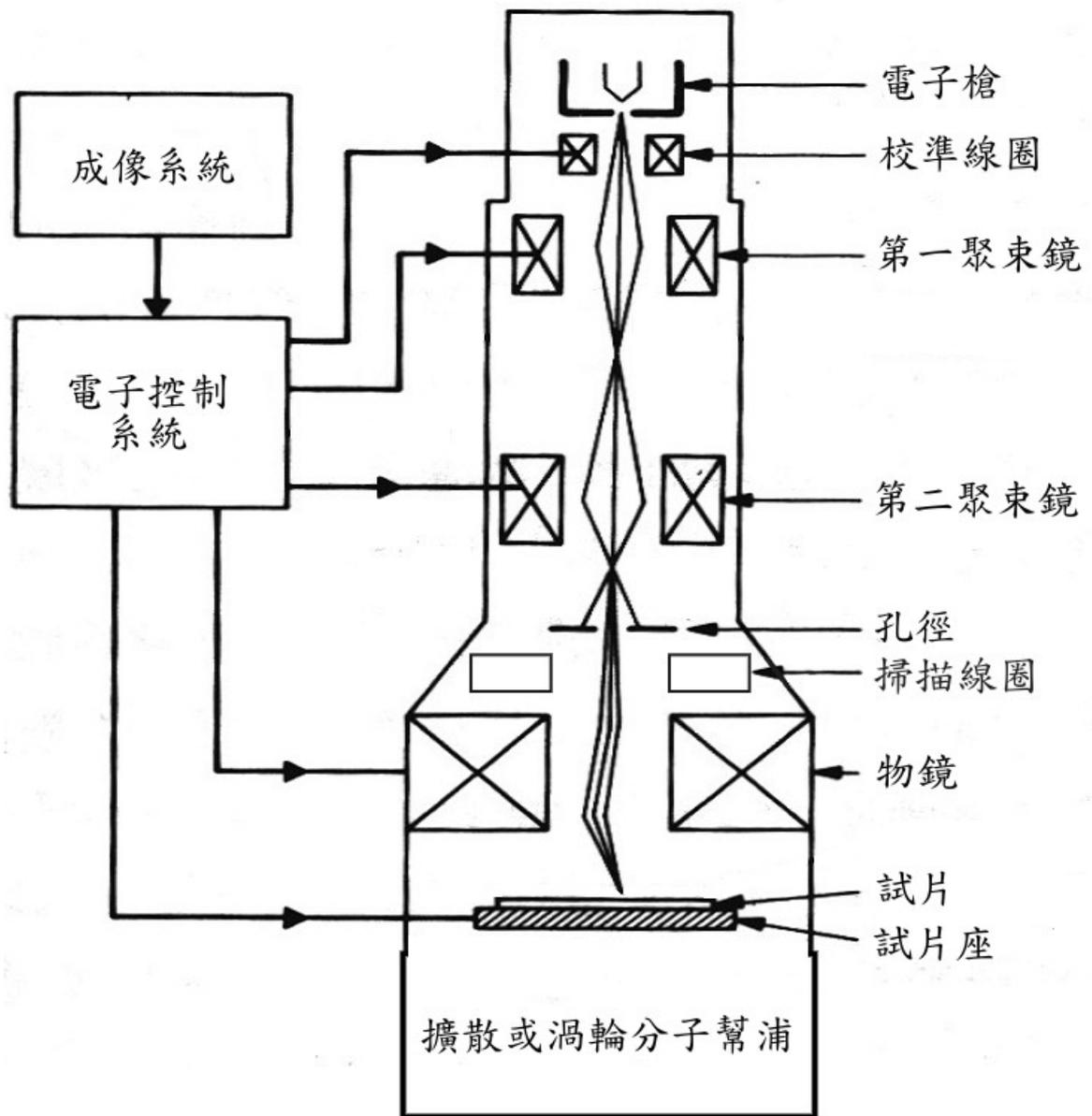


圖 3-6 掃描式電子顯微鏡結構

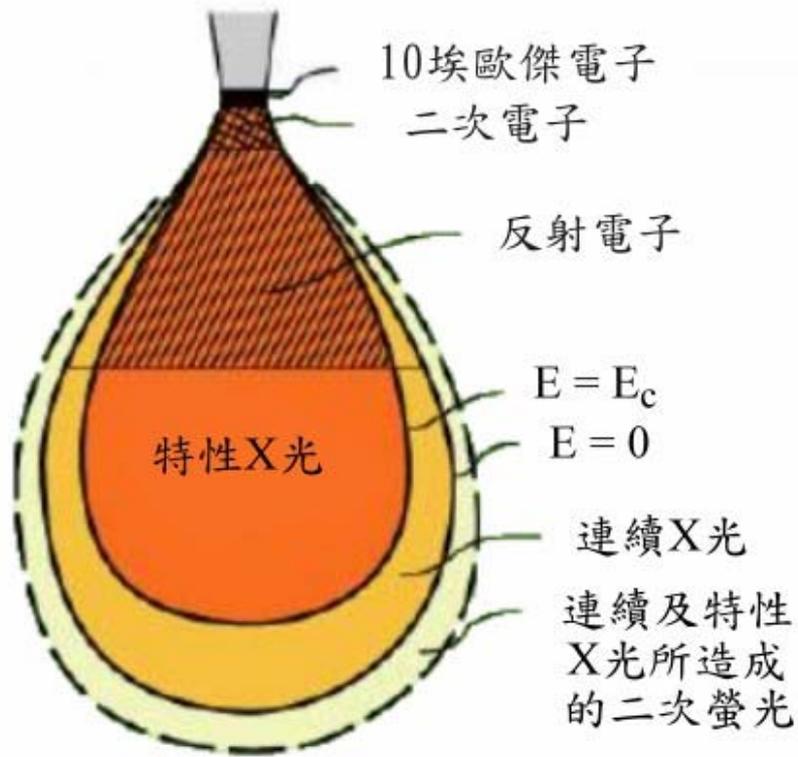


圖 3-7 電子撞擊樣品所產生的訊號示意圖

電磁透鏡主要是用電流通過纏繞鐵心的線圈會產生磁場的原理，利用這種磁場來使電子束產生偏折。所以電磁透鏡的功能就類似玻璃透鏡的功能，能將穿過電磁透鏡的電子束產生聚焦或者是放大的效果。一般來說，掃描式電子顯微鏡通常會有兩個聚束鏡，先將電子束縮小後，再透過孔徑(aperture)限制進入物鏡的電子束，讓發散角太大的電子束無法通過，最後電子束才會穿過物鏡，更進一步把電子束縮小並且聚焦在樣品的表面上。

掃描線圈通常會有兩組，在上方的線圈是用來使電子束產生某一方向偏折，使電子束偏離光軸，在下方的另一組線圈則是使電子束產生相反方向的兩倍偏折，而讓電子束在物鏡高度時折回光軸，這樣才能夠使電子束以物鏡的中心點為樞紐來進行掃描的動作。

電子偵測器有兩種，一種是通常是用來偵測二次電子，被稱為閃爍計數器偵測器；另一種則是用來偵測反射電子，這被稱為固態偵測器。

閃爍計數器偵測器主要是由閃爍器、光導管、光電倍增器以及法拉第籠所構成的。閃爍器是由 CaF_2 或者是玻璃上塗一層鎔元素所組成的，再加上 10 ~ 12 kV 的正電壓來加速電子，所以當二次電子或反射電子受到正極的吸引，且電子撞擊到閃爍器時，就會產生光子，這些光子經過光導管，到光電倍增器轉換成電子脈衝放大訊號後，再送到顯示器上。其中，閃爍計數器會以法拉第籠包起來，這是為了避免閃爍器上的正偏壓使入射電子束偏移或是造成散光像差。法拉第籠的前端為金屬網，可以讓電子進入。而為了加強電子的收集，可以在金屬網上加 250V 的正電壓，又如果是加上負電壓的話，則可以阻止二次電子進入偵測器，藉著這種方法可以將反射電子和二次電子分開來。通常閃爍計數器偵測器會在樣品的左上方。

固態偵測器是以矽晶為偵測器，由於電子打到矽半導體會產生電子-電洞對，所以利用這種原理，當因電子打到矽半導體產生的電子和電洞受到偏壓後，會形成電流訊號送到顯示器。由於反射電子的能量比較高，所以固態偵測器對反射電子比較敏感。固態偵測器的位置通常會是在樣品的正上方。

我們實驗室的掃描式電子顯微鏡有兩台，一台是熱燈絲掃描式電子顯微鏡 JSM-6380，另一台則是場發射掃描式電子顯微鏡 JSM-7000F。這兩台主要的差別是在電子槍的地方。

JSM-6380 這台的電子槍是鎢絲熱游離型。這是利用高溫使電子有足夠的能量去克服電子槍材料的功函數能障後而逃離。因為電子槍通常希望能在最低溫度下操作，以

減少燈絲的揮發。所以在操作溫度固定的情況下，就會選擇用低功函數材料來提高發射電流密度。因為這個原因，選用低功函數的鎢絲，而且鎢絲能在遠低於其熔點的溫度下產生高的電流密度。

JSM-7000F 這台的電子槍則是用熱場發射式。場發射為當金屬表面的電子在真空中受到一高電場(約 10^8 V/cm 大小的加速電場)時，會有大量的電子發射出來。場發射電子是從很尖銳的陰極尖端發射出來，可以得到極細又有高電流密度的電子束，因此陰極要選用能承受高電場所加諸在其尖端的鎢。場發射槍通常以上下一組陽極來產生吸取電子、聚焦以及加速電子等功能，上面一組陽極主要是用來改變場發射的吸取電壓，以控制針尖場發射的電流強度，下面一組陽極則是控制加速電壓，將電子加速到所需要的能量。其中，要從極細的鎢之針尖場發射電子，金屬的表面必需要保持乾淨，因為外來的粒子在其表面會降低電子的場發射，故場發射電子槍必需要在超高真空度內使用。熱場發射式電子槍是在 1800 K 溫度下操作，所以能避免大部份的氣體分子吸附在鎢針尖的表面。



3-1-5 熱蒸鍍機

熱蒸鍍機是讓材料在高真空的環境中加熱，使材料蒸發或是昇華並以球狀分佈散發到基板上，其構造如圖 3-8。需要在高真空的環境下運作是為了和空氣中的髒東西隔離開來，避免蒸鍍的材料在蒸發或是昇華時會和氣體分子碰撞或反應，這樣蒸鍍出來的膜才能夠均勻和乾淨。

我們的真空系統是由渦輪分子幫浦搭配機械幫浦所組成的。渦輪分子幫浦是藉著高轉速的葉片將氣體分子壓縮，其轉速最高可到 56 K 轉，再將氣體分子帶出腔體外，最終壓力約為 3×10^{-6} torr。

我們會先將蒸鍍的材料放到鎢舟上，將基板放到上方，中間則是用檔板隔開。這時先用機械幫浦將腔體抽至低真空(5×10^{-2} torr 以下)，再用機械幫浦抽渦輪分子幫

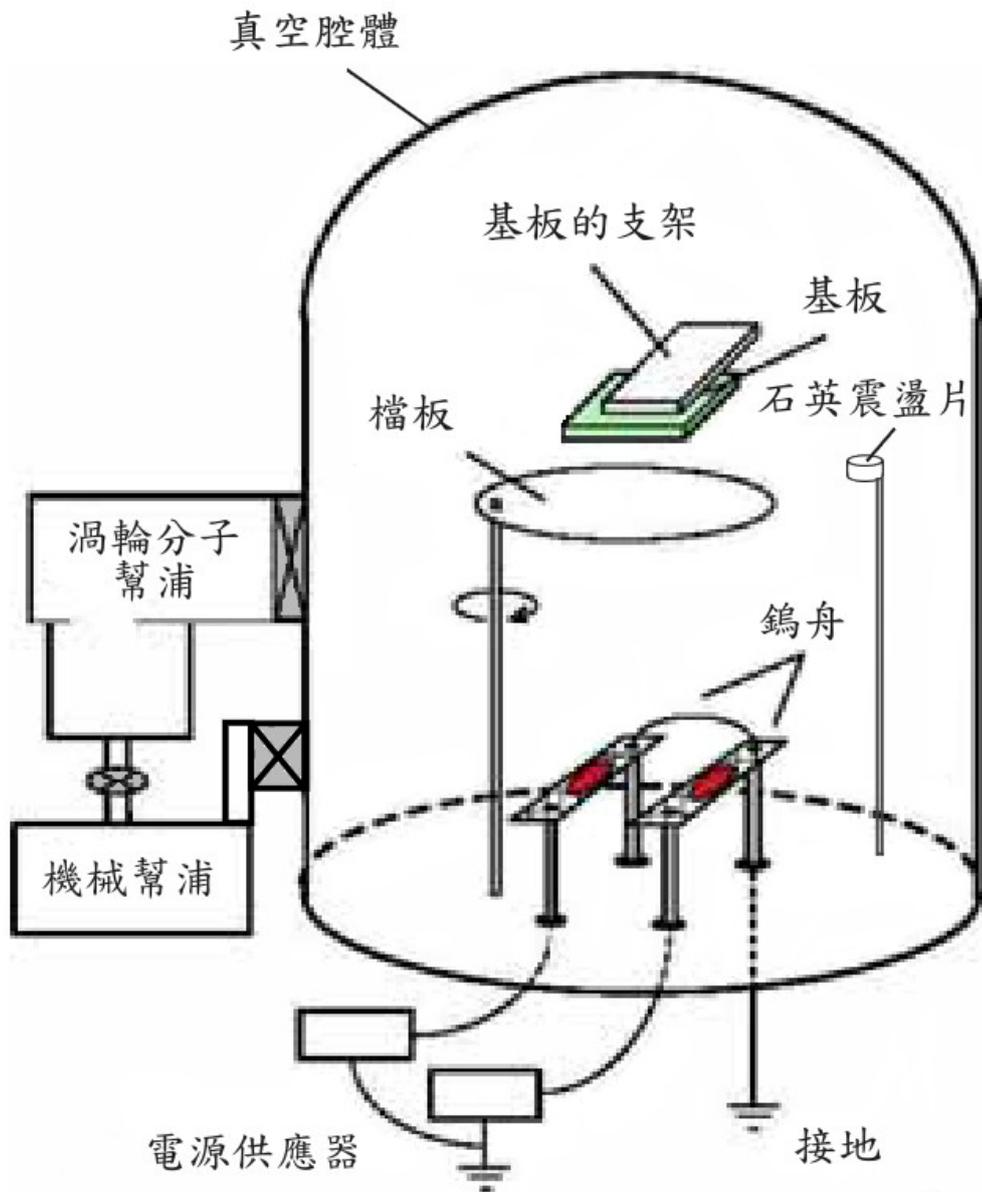


圖 3-8 熱蒸鍍機結構

浦，一樣是抽到 5×10^{-2} torr 以下後，再開渦輪分子幫浦(即腔體與抽渦輪分子幫浦的壓力都為 5×10^{-2} torr 以下，才能將渦輪分子幫浦打開)，等壓力到達 3×10^{-6} torr 後，即可開始蒸鍍。

熱蒸鍍是利用通電流使鎢舟加熱讓材料蒸發或昇華，所以我們一開始都會先慢慢加大電流，等電流加大到使材料剛開始蒸發或是昇華時，會先空鍍一些，把材料和鎢舟上的雜質蒸發掉，才不會影響鍍膜，這時也要再加大一些電流，讓蒸鍍的速率達到我們想要的。之後再將檔板打開，等蒸鍍到預計的厚度時，再將檔板關閉，並且慢慢減小電流。我們的電極是先鍍 10 nm 的鉻再鍍 120 nm 的金，且鉻的蒸鍍速率約為每秒 1 埃，金的蒸鍍速率則為每秒 5 埃。

另外，我們會利用石英震盪片來得知蒸鍍的速率以及膜厚。主要是因為當蒸鍍時，石英震盪片的膜厚增加，會導致其震盪的頻率變小，藉著偵測震盪頻率的改變大小來確認蒸鍍的速率和膜厚。



3-2 實驗量測

本實驗主要量測 RuO_2 奈米線的電阻和溫度的關係。由於 RuO_2 奈米線容易因為靜電而燒斷，所以在量測的全程都需帶上防靜電手環，先將身上的靜電導走後，才能接觸樣品。

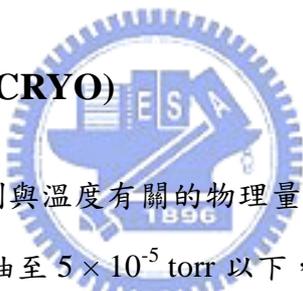
我們先用銀膠把銅線接在樣品上，再等 12 個小時後，銀膠才會乾，這時才能開始量測。使用 Keithley 6430 電流/電壓源與量測儀器來測試樣品是否成功。樣品用導熱良好的 N grease 固定在 ^4He 低溫系統(CRYO)的基座上，並將銅線綁在針腳上，在室溫測試樣品是否還良好後，即可接上 LR-700 交流(16Hz)電阻橋式量測系統。因為 LR-700 在開關時，會產生大電流而使奈米線燒斷，為了避免這種情況發生，我們會先將 LR-700 短路並將其打開，再接上奈米線。之後 CRYO 即可放進液氮中量測，溫度降至 100 K 以下後，則將 CRYO 放入液氮桶中，控制針閥和 CRYO 的高度讓樣品以每秒 0.05 K 的速度往下降，量測到 1.5 K 即量測結束。最後，將 CRYO 拉高回溫到 20 K 之上，就

能將 CRYO 從液氮桶中拿出移回固定架上即可。最後，我們利用場發射掃描式電子顯微鏡確認 RuO₂ 奈米線是否有燒斷，再用原子力顯微鏡來觀察 RuO₂ 奈米線的寬度，就完成整個實驗的流程。

3-2-1 四點量測

我們在做量測時主要是利用四點量測的方式，而不用兩點量測。因為四點量測可以避免量測到接點電阻，如圖 3-9，在使用四點量測時，電流由外側的一對導線送入，再由內側的一對導線來量測待測電阻兩端的壓降，由於電壓計的內電阻很大，所以電壓計導線上的電流相對待測電阻的電流大小可以忽略，反觀兩點量測，量測到的電阻值會因為導線的長度而增加，而且也會受到接點電阻的影響，所以只能粗略的量測待測的電阻。

3-2-2 ⁴He 低溫系統(CRYO)

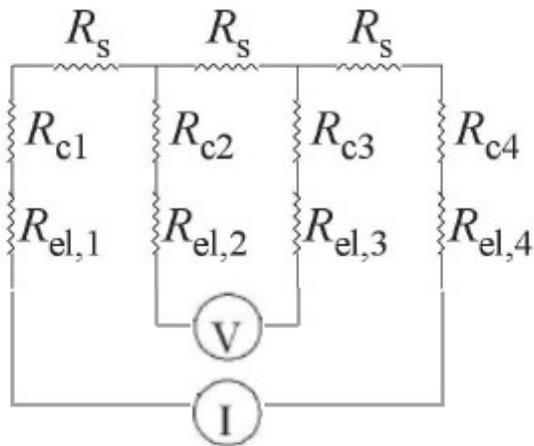


⁴He 低溫系統是用來量測與溫度有關的物理量，其構造如圖 3-10。在使用前需先利用擴散幫浦將外真空夾層抽至 5×10^{-5} torr 以下，可降低內層與外界的熱能傳遞，讓控溫更加穩定。在下低溫之前也要先利用大閥將內真空夾層的空气抽至低真空，再灌入氦氣進去，使內真空夾層中充滿氦氣，以避免針閥在低溫時因為水汽或其他氣體而凍住。

在降溫時，主要分成三個步驟來完成：1. 300 K ~ 77 K。2. 77 K ~ 4.2 K。3. 4.2 K ~ 1.5 K。

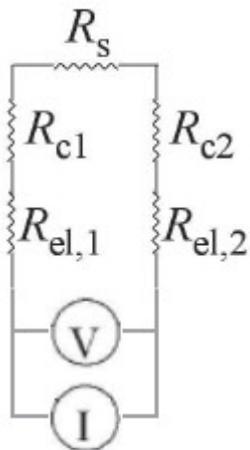
1. 300 K ~ 77 K：這個溫度區段我們是利用液氮經由熱的傳導及對流的方式來降溫。因為液氮容易取得，成本不高，而且也有很強的冷卻能力。如果是用液氮來降溫，會因為消耗大量的液氮而使實驗成本大幅提高。

2. 77 K ~ 4.2 K：因為液氮在一大氣壓下的沸點為 77 K，所以這時就需換成液氦來做降溫，利用機械幫浦將冷的氦氣從針閥抽進內真空夾層，再從大閥抽出，所以一樣



$$R = \frac{V}{I} = R_s$$

四點量測



$$R = \frac{V}{I}$$

$$= R_s + 2R_c + 2R_{el}$$

$$R_{c1} \approx R_{c2} \equiv R_c$$

$$R_{el,1} \approx R_{el,2} \equiv R_{el}$$

兩點量測

圖 3-9 四點量測與兩點量測的差異

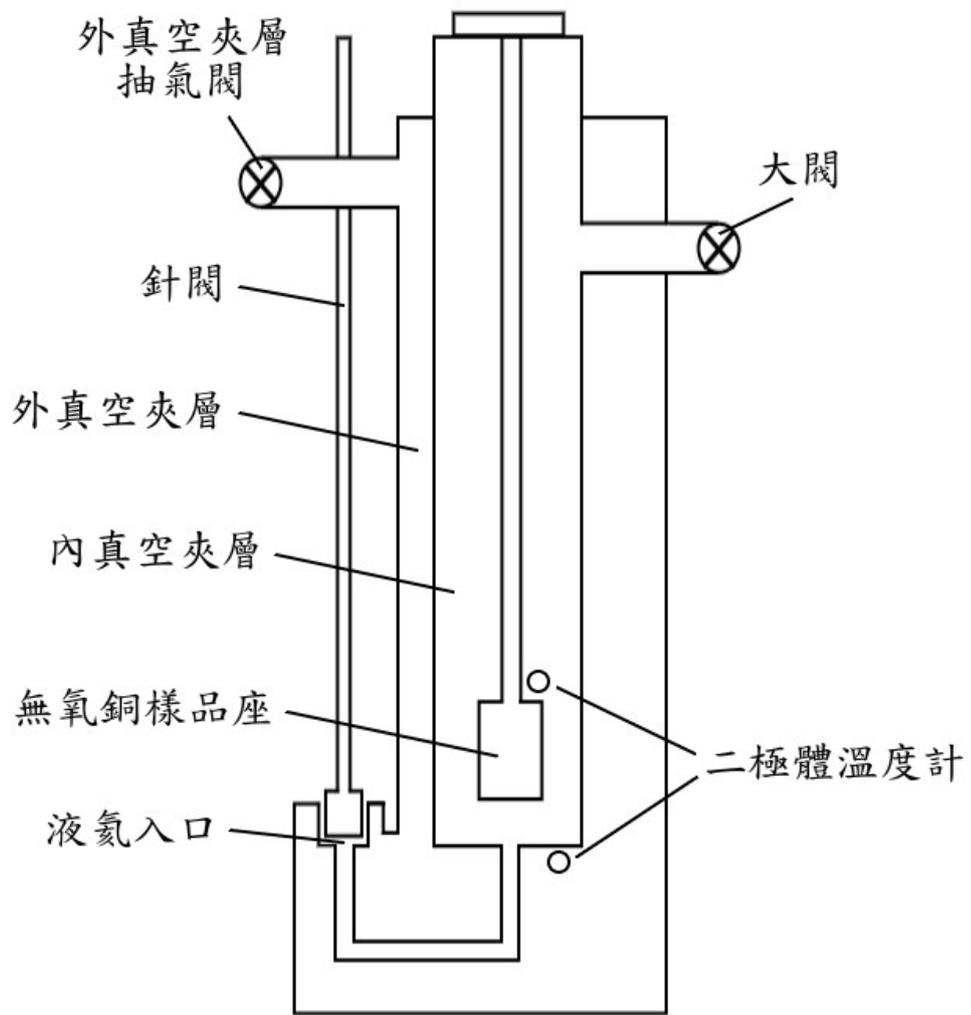


圖 3-10 CRYO 的結構

也是利用熱的傳導與對流的方式使溫度降至 4.2 K。因為液氦桶中的氦氣溫度會成梯度的變化，越接近液氦面會越冷，所以這時的降溫速度主要就是由針閥的開口大小和 CRYO 在液氦桶中的高度來決定。

3. 4.2 K ~ 1.5 K：由於液氦在一大氣壓下的沸點為 4.2 K，所以要降溫到 1.5 K 需要利用額外的方法才能達成。我們是利用減壓降溫的方式使溫度達到 1.5 K，利用機械幫浦持續地對內真空夾層，不斷地將上方的氣體分子移除，使腔體內的氣壓降低，而液體為了要維持飽和蒸氣壓，所以會一直蒸發，來保持平衡。在這過程中，熱量會不斷地被帶走，這樣溫度便可降到 1.5 K。其中，溫度無法持續降至 1.5 K 以下是因為液氦的飽和蒸氣壓會隨著溫度的下降而減低，故當液氦不需蒸發即可維持其蒸氣壓時，參與揮發的液氦會越來越少，所以帶走的熱量也會跟著減少，也因此降溫會有一個極限的溫度。

另外，我們在 CRYO 中使用了兩個二極體溫度計，一個是在樣品座的上端，用來偵測樣品的環境溫度；另一個則是在樣品空間底部，靠近液氦進入的地方，這則是做為參考的用途。為了要確認樣品座的溫度和溫度計上的溫度是一樣的，所以我們使用導熱良好的無氧銅當作樣品座。溫度計附近都有一個電阻式的加熱器，這加熱器是利用電流流過電阻產生熱，再透過調整流經電阻的電流大小，改變加熱器上所提供的熱功率，來控制溫度。

3-2-3 原子力顯微鏡(AFM)

原子力顯微鏡是利用一微小探針和樣品表面原子間的微弱作用力來做為回饋，好讓探針的針尖能夠和樣品表面保持著固定的高度來掃描，進而得知樣品表面的高低起伏。其中針尖原子與樣品表面原子的作用力為凡得瓦力，這是一種存在於中性分子或原子之間的弱電性吸引力。

原子力顯微鏡的微小探針通常是黏附在懸臂式的彈簧片上，當探針尖端與樣品的表面接近時，因力場而產生凡得瓦力，造成懸臂簧片的微小偏折，此簧片的彈性變形

量可以利用電容感應法或者是光學偵測法來感測。在掃描過程中，簧片的偏移訊號可以轉換成電流，輸入回饋迴路，為了讓凡得瓦力的訊號保持一定，所以需控制探針在Z方向的位置。

其中，針尖原子與樣品表面原子的凡得瓦力會使探針在垂直方向移動，而此微調的距離，若以二維函數儲存起來，便是樣品的表面圖形。又因探針與樣品表面的作用力可以控制在非常微小的量，約在 $10^{-6} \sim 10^{-10}$ 牛頓的範圍，因此原子力顯微鏡的解析度可達原子尺寸。



第四章、實驗結果與分析

我們的 RuO₂ 奈米線是由清華大學工程與系統科學所的陳福榮教授與開執中教授的實驗室所提供的。其結構為寶石結構，如圖 4-1，而其剖面圖則是近似於四方形，如圖 4-2。

為了研究單晶 RuO₂ 奈米線的電性傳輸特性，我們利用四點量測，觀察電阻率隨溫度(從 300 K 到 1.5 K)的變化，我們分別量測了十六根 RuO₂ 奈米線，樣品 b5、b6、b7、Ru-03、Ru-04 和 b8 這六根奈米線是由我量測的，而其餘的十個樣品則是由林永翰學長量測的，其中，樣品 a4L-ab,cd 和樣品 a4L-bc,de 為分別量測同一條奈米線上之不同的區段，而樣品 a4L-ab,de 則是量測這兩個區段的總和，如圖 4-3，而這些樣品的物理參數列在表 4-1，其中，奈米線的半徑是利用原子力顯微鏡來得知的。長度則是利用場發式電子顯微鏡來做估計，又因為我們在量測時，無法確認電壓是從電極的何處流入以及流出至奈米線，所以做估計長度時，一律假設電壓由電極的中間流入奈米線，再從電極的中間流出奈米線，而長度的誤差則為一半的電極寬度。

由於 RuO₂ 奈米線的電阻特性為金屬性，故其電阻會隨著溫度降低而減少，當電阻率到達最小值($\equiv \rho_{\min}$)時，稱此時的溫度為 T_{\min} 。當溫度到達 T_{\min} 以下之後，大部分 RuO₂ 奈米線的電阻都會維持在最小值，即只剩下殘餘電阻率，如圖 4-4，不過，有些奈米線則會隨著溫度降低而上升，如圖 4-5，這有可能是因為 weak-localization、electron-electron interaction effects[21]或是 two-level system[22]這些效應所造成的。

比較 RuO₂ 奈米線的電阻率，其值與半徑的關係則如圖 4-6，又為了獲得較準確的電阻率，我們考慮長度較長的奈米線來做計算，以避免電阻率因奈米線太短，在估計奈米線長度時，無法得到較精準的值而造成誤差，其值約為 100 ~ 450 $\mu\Omega$ cm，另外，單晶 RuO₂ 塊材的電阻率則約為 $85 \pm 35 \mu\Omega$ cm[5, 6]，即 RuO₂ 奈米線的電阻率略大於 RuO₂ 塊材的電阻率。

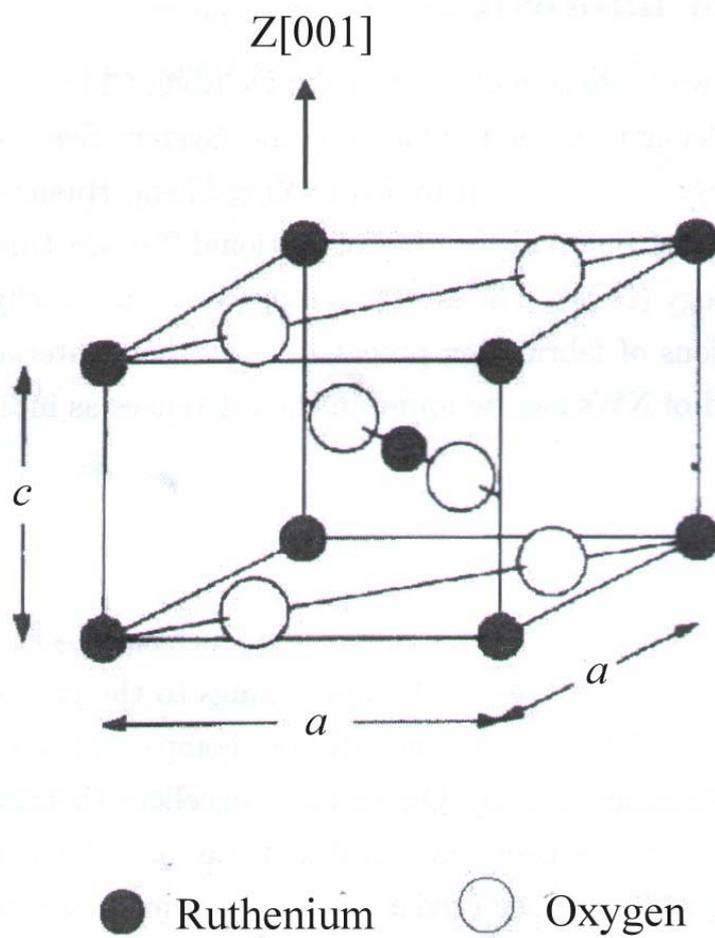


圖 4-1 RuO₂ 的晶格結構

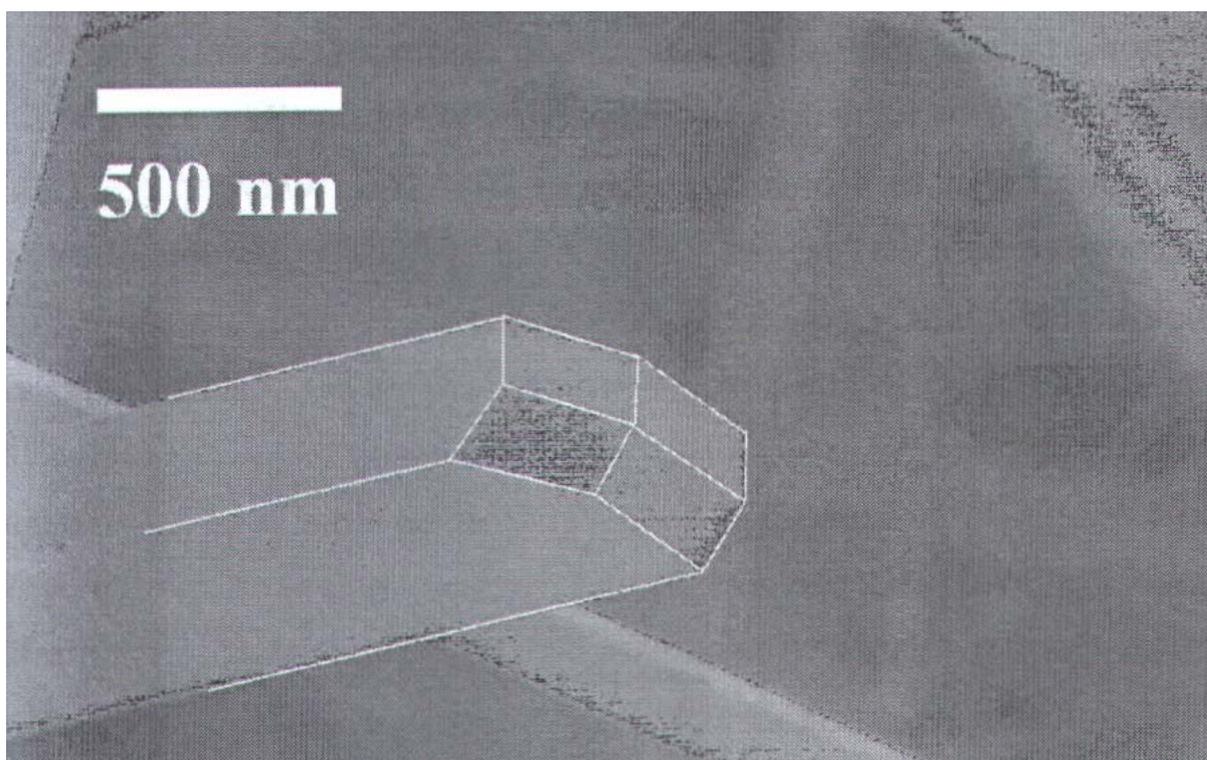


圖 4-2 RuO₂ 奈米線的剖面圖

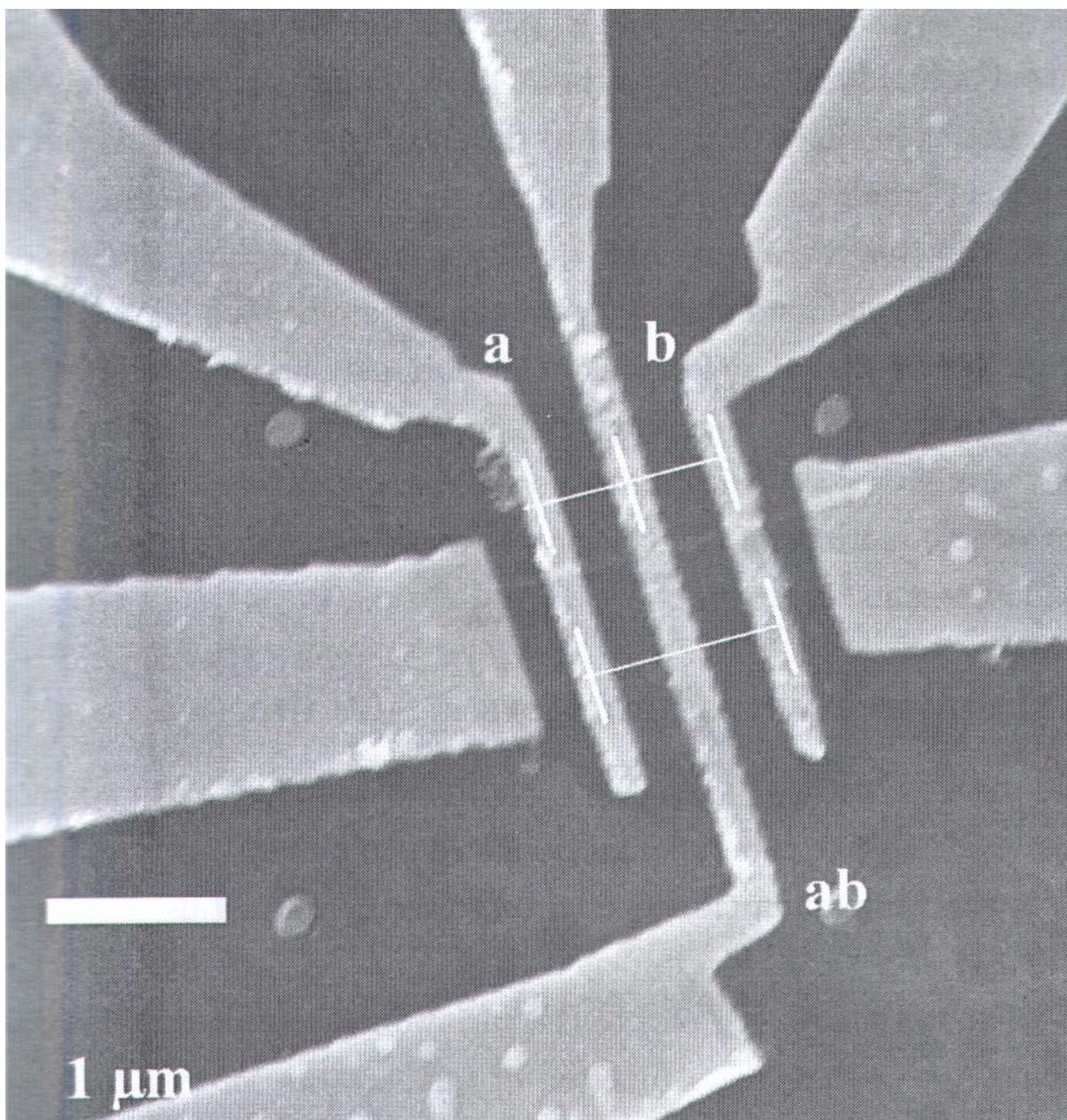


圖 4-3 樣品 a4L-ab,cd、a4L-bc,de 和 a4L-ab,de 的 SEM 照片，其中 a 段為 a4L-ab,cd，
b 段為 a4L-bc,de，ab 段為 a4L-ab,de

	Diameter (nm)	Length (μm)	ρ_{300} ($\mu\Omega \text{ cm}$)	T_{min} (K)	$\rho_{300} / \rho_{\text{min}}$	低溫下的關係
a4L-ab,cd	37 ± 2	0.52 ± 0.23	183 ± 95	< 4	1.54	剩殘餘電阻率
a4L-bc,de	37 ± 2	0.52 ± 0.23	158 ± 82	< 4	1.60	剩殘餘電阻率
a4L-ab,de	37 ± 2	1.03 ± 0.23	141 ± 45	< 4	1.55	剩殘餘電阻率
a8	55 ± 5	0.67 ± 0.44	483 ± 362	27	1.61	$\ln(T)$
a9	155 ± 5	4.30 ± 0.98	149 ± 43	45	1.59	\sqrt{T}
b1	97 ± 13	9.16 ± 0.70	184 ± 61	43.5	1.56	$\ln(T)$
b2-ab,cd	76 ± 7	1.59 ± 0.86	825 ± 543	53	1.44	$\ln(T)$
b2-ef,hi	104 ± 12	3.25 ± 0.79	281 ± 125	42	1.68	$\ln(T)$
b3	135 ± 20	1.61 ± 0.88	724 ± 523	21	1.72	$\ln(T)$
b4	110 ± 4	1.30 ± 0.84	339 ± 234	32	1.74	\sqrt{T}
b5	81 ± 6	3.56 ± 1.11	109 ± 48	< 8	1.75	剩殘餘電阻率
b6	49 ± 7	0.65 ± 0.35	144 ± 103	60	1.27	$\ln(T)$
b7	54 ± 8	0.57 ± 0.24	435 ± 293	< 6	1.34	剩殘餘電阻率
Ru-03	40 ± 11	0.78 ± 0.28	349 ± 259	< 2	1.50	剩殘餘電阻率
Ru-04	25 ± 4	0.52 ± 0.34	322 ± 255	53	1.27	\sqrt{T}
b8	43 ± 7	1.53 ± 0.28	129 ± 61	< 2	2.08	剩殘餘電阻率

表 4-1 所有樣品的物理參數，這裡的半徑為四方的其中一個邊長(因為奈米線的剖面為四方形)

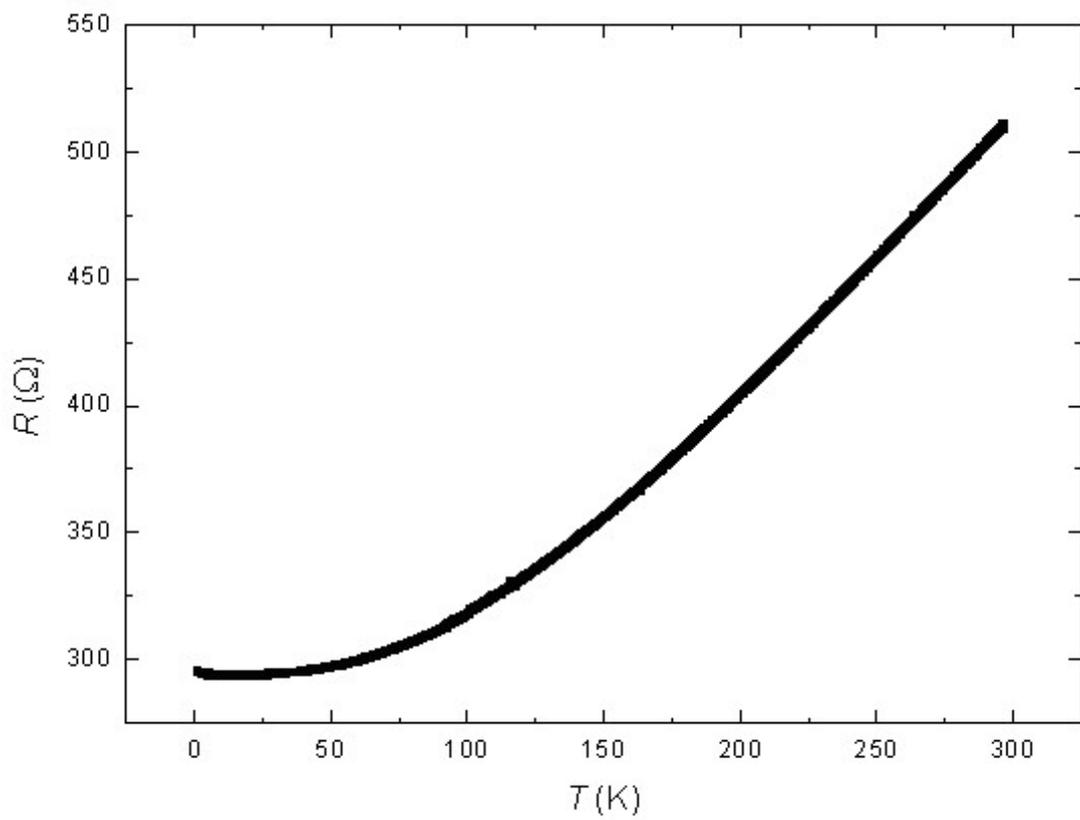


圖 4-4 RuO₂ 奈米線的 R - T 圖(低溫只剩下殘餘電阻率)(樣品 b5)

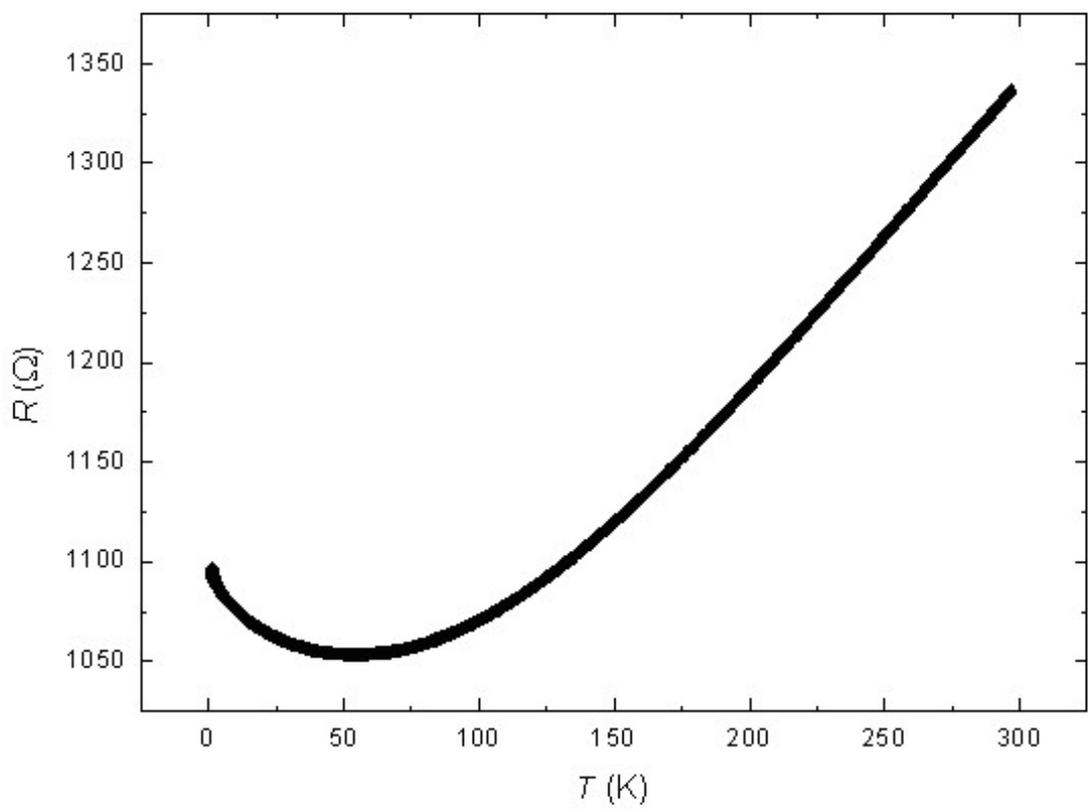


圖 4-5 RuO_2 奈米線的 R - T 圖(低溫時電阻會隨溫度的下降而上升)(樣品 Ru-04)

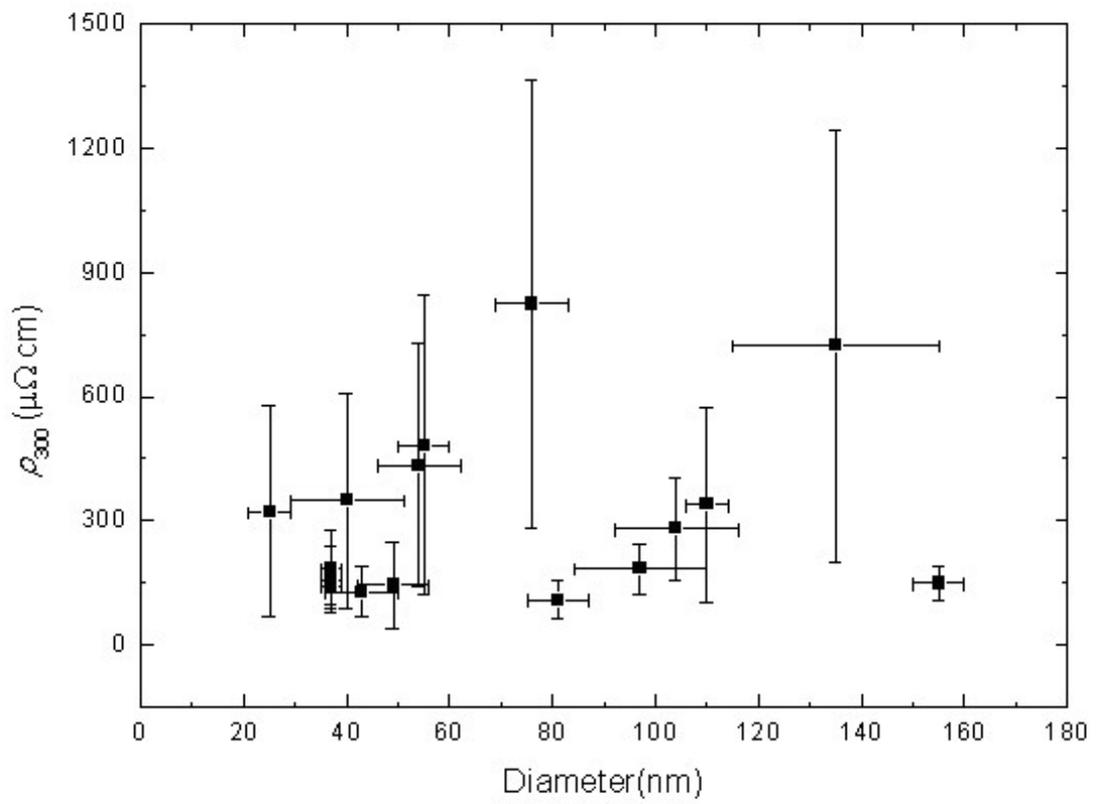


圖 4-6 RuO₂ 奈米線的半徑對室溫電阻率的關係圖

接著考慮 RuO₂ 奈米線的殘餘電阻率比(RRR) $\rho_{300} / \rho_0 \equiv \rho_{300} / \rho_{min} \approx 1.2 \sim 2$ ，而 RuO₂ 塊材的殘餘電阻率比則會因為其結晶的好壞而有所影響，其值約在 100 ~ 1000 左右[5, 6]，即利用 RRR 可以得知樣品結晶是否完美，結晶越差的樣品，其 RRR 的值就越低，而很顯然的，RuO₂ 奈米線的殘餘電阻率比遠小於 RuO₂ 塊材的殘餘電阻率比，故推論 RuO₂ 奈米線有很大的點缺陷。

我們藉由 Eq.(2.36)和 Eq.(2.38)來分析量測到的 $\rho(T)$ 數據，由於我們量測到的 $R-T$ 圖(即電阻和溫度的關係圖)有兩種情況，第一種即如圖 4-4，第二種則是如圖 4-5。

先考慮第一種情況，首先我們會先固定 ρ_0 ，將實驗數據代入 Eq.(2.36)、Eq.(2.38) 以及 Eq.(2.41)，找出其最小平方差的值，即可得到 ρ_0 、 Θ_D 、 β_{BG} 和 Θ_E 這四個參數的值，如圖 4-7(a)、圖 4-7(b)和圖 4-7(c)。而此時的誤差是從改變 ρ_0 的大小，使其值為最低溫的實驗數據之最大和最小值，分析出的結果即為誤差大小。

再來考慮第二種情形，在這種情況下，如果直接使用第一種方法來分析的話，在低溫區理論值並沒有辦法能夠符合實驗值，因此我們會先觀察在低溫時， $R-T$ 圖會跟 $T^{1/2}$ 還是跟 $\ln(T)$ 有關，若是跟 $T^{1/2}$ 有關的話，我們會利用 T_{min} 將實驗數據分成兩個部份，先利用 Eq.(2.36)、Eq.(2.38)以及 Eq.(2.41)來分析 T_{min} 以上的實驗數據，找出其最小平方差的值，並設其值為 x_1 ，這時在將 T_{min} 以下的實驗數據減掉從 Eq.(2.36)、Eq.(2.38) 以及 Eq.(2.41)所得到的理論值，設這些值為 y_1 ，再將 y_1 利用以下的方程式 Eq.(4.1)來分析，並從最低溫一直分析到當 $y_1 = 0$ 。而分析的方法則是先將取根號 T ，使得其值為線性的關係，並找出其斜率 A 後，再調整 y 軸的截距 ΔR ，找出最小平方差的值，設其值為 x_2 ，當 $x_1 + x_2$ 為最小值時，即為我們所要的 ρ_0 、 Θ_D 、 β_{BG} 和 Θ_E 這四個參數之值，如圖 4-8(a)、圖 4-8(b)、圖 4-8(c)和圖 4-8(d)。而其誤差範圍的大小我們則是從微調斜率 A ，利用肉眼來觀察，當斜率 A 有明顯的偏差時，則令此時的值為我們分析的誤差大小。

$$\Delta R - A\sqrt{T} \quad (4.1)$$

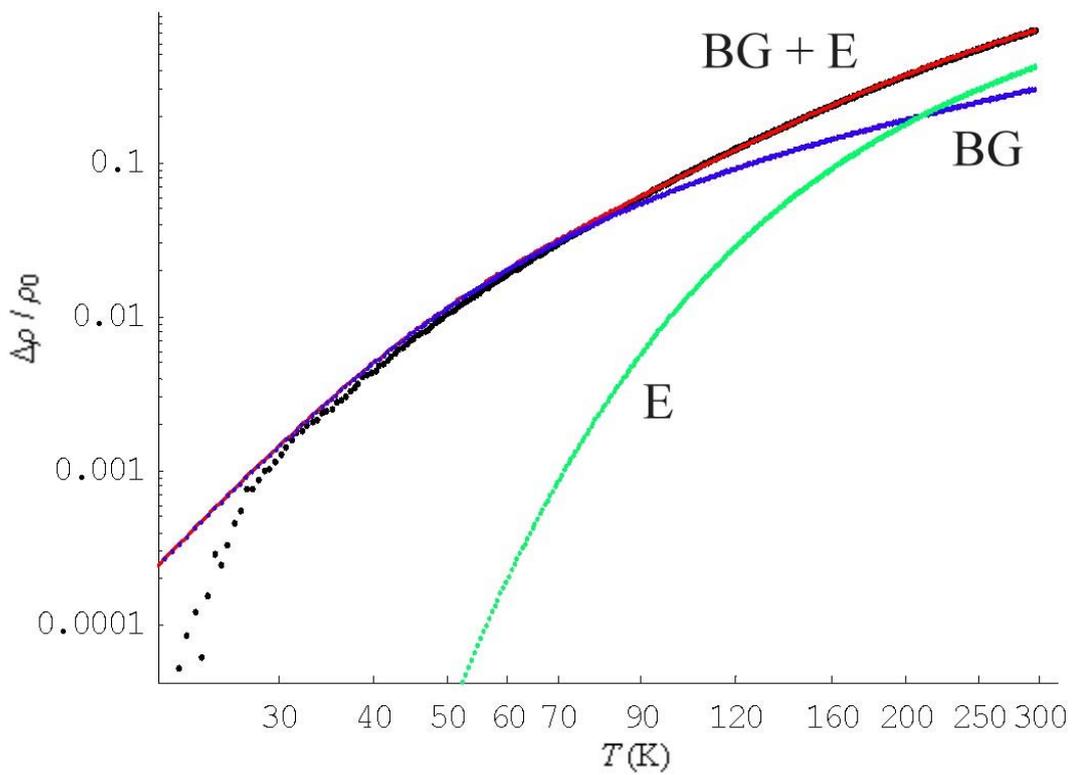
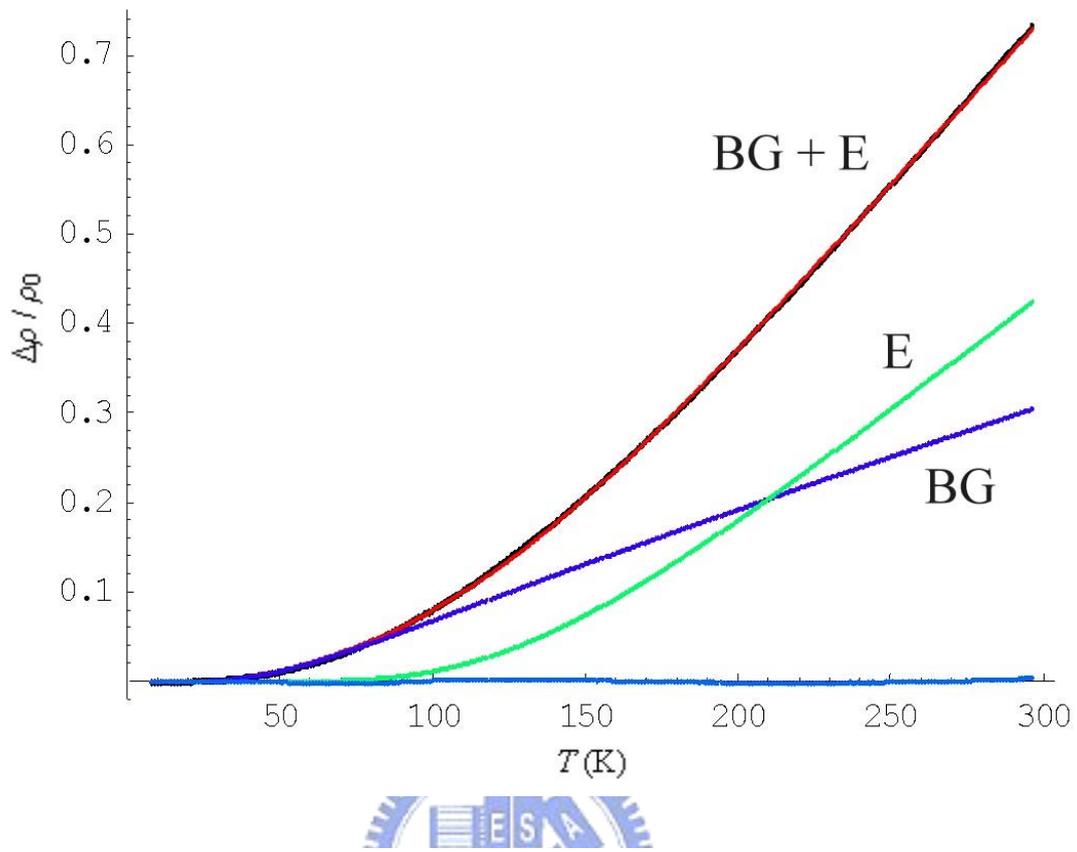


圖 4-7(a) 分析 RuO₂ 奈米線(低溫只剩下殘餘電阻率)的結果(樣品 b5)

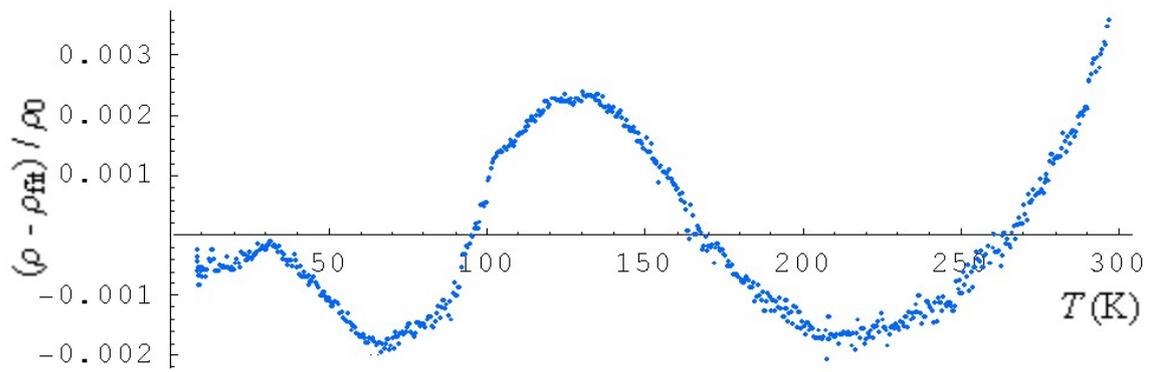


圖 4-7(b) 分析 RuO₂ 奈米線(低溫只剩下殘餘電阻率)之理論和實驗值的差(樣品 b5)

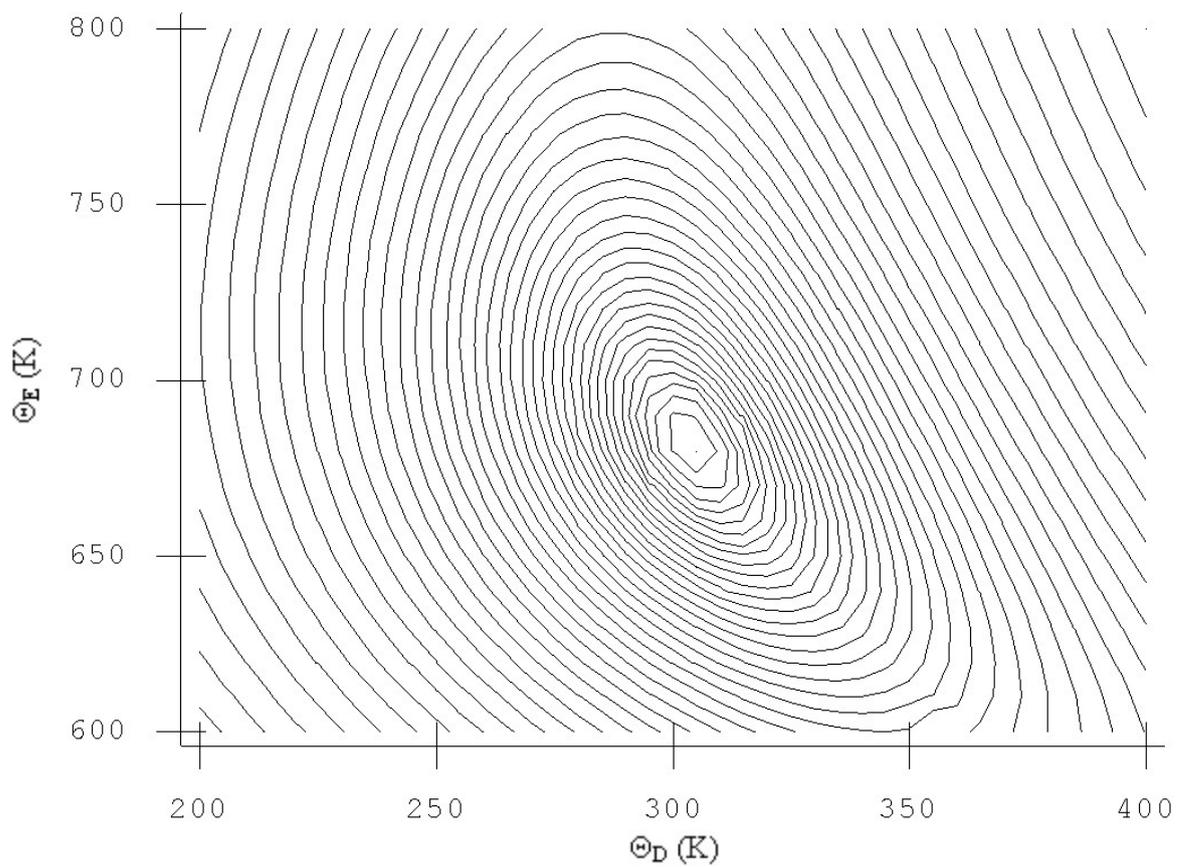


圖 4-7(c) 分析 RuO₂ 奈米線(低溫只剩下殘餘電阻率)之 Θ_D 對 Θ_E 的等高線圖(樣品 b5)

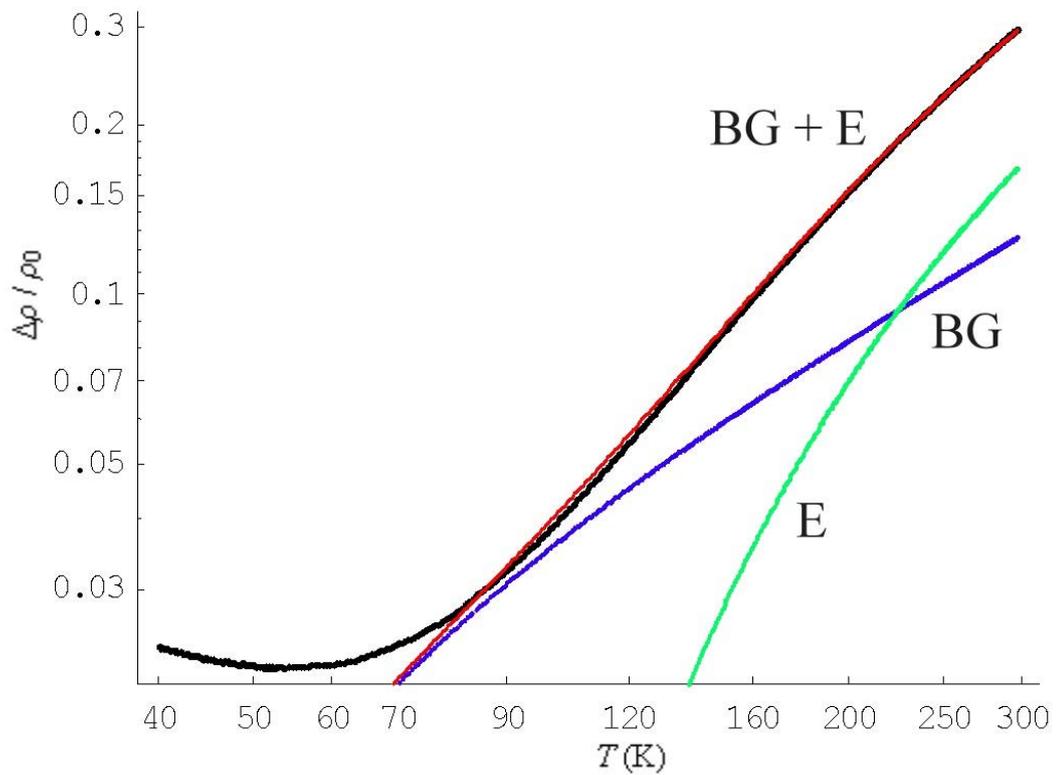
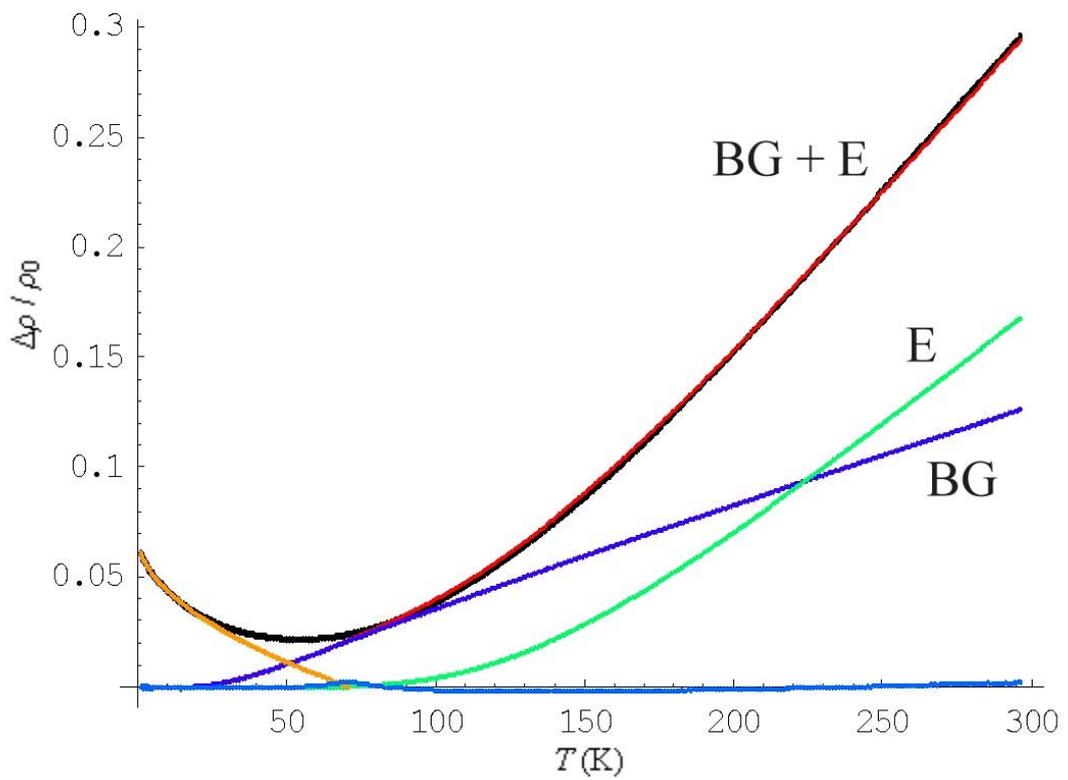


圖 4-8(a) 分析 RuO₂ 奈米線(低溫時電阻會隨溫度的下降而上升)的結果(樣品 Ru-04)

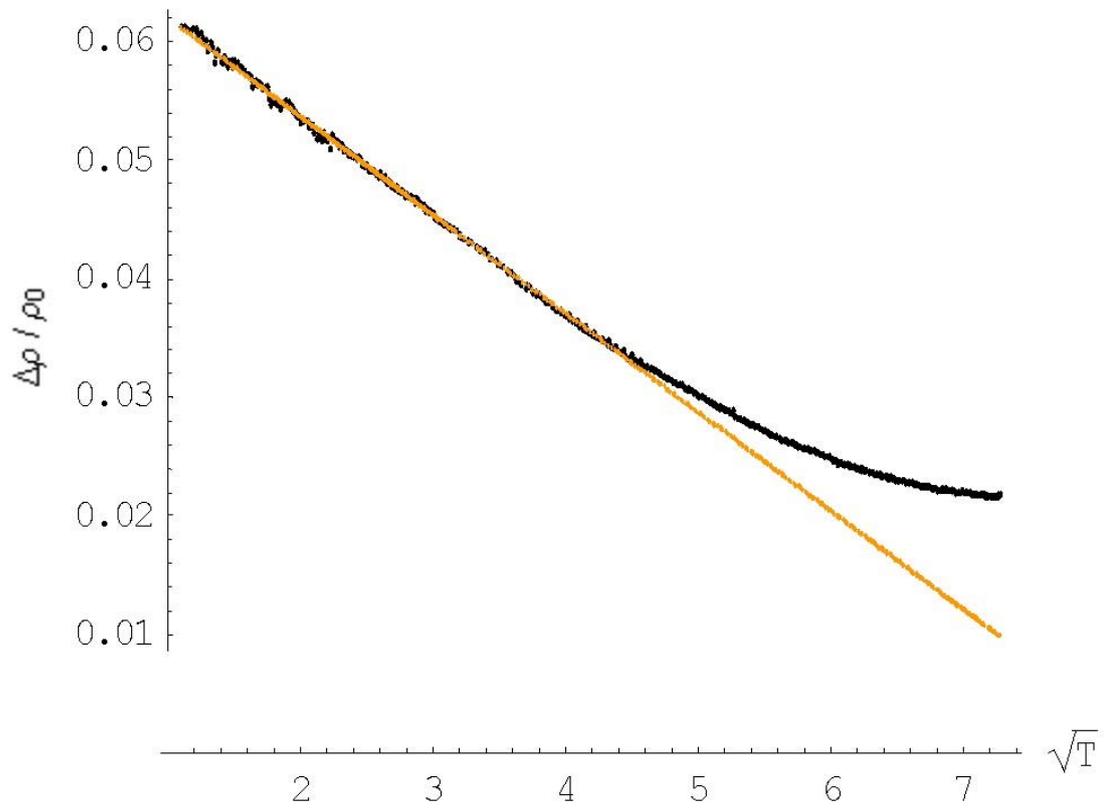


圖 4-8(b) 在低溫時分析 RuO₂ 奈米線(低溫時電阻會隨溫度的下降而上升)的結果(樣品 Ru-04)

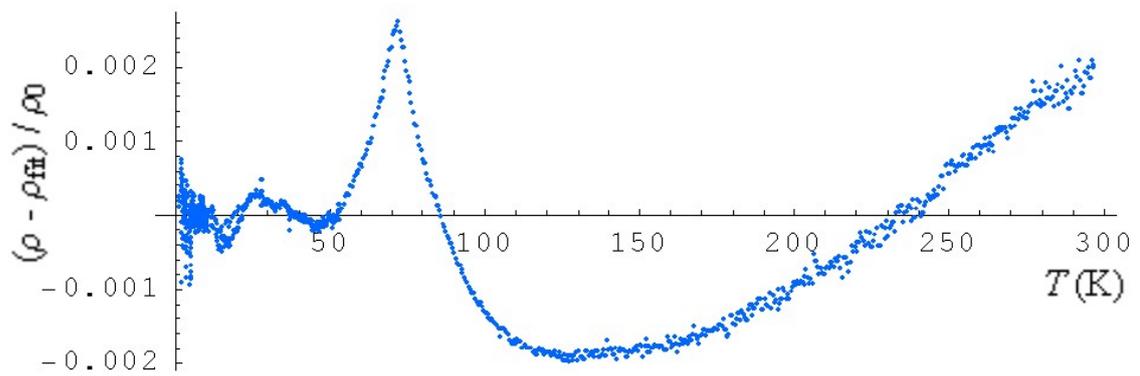


圖 4-8(c) 分析 RuO₂ 奈米線(低溫時電阻會隨溫度的下降而上升)之理論和實驗值的差 (樣品 Ru-04)

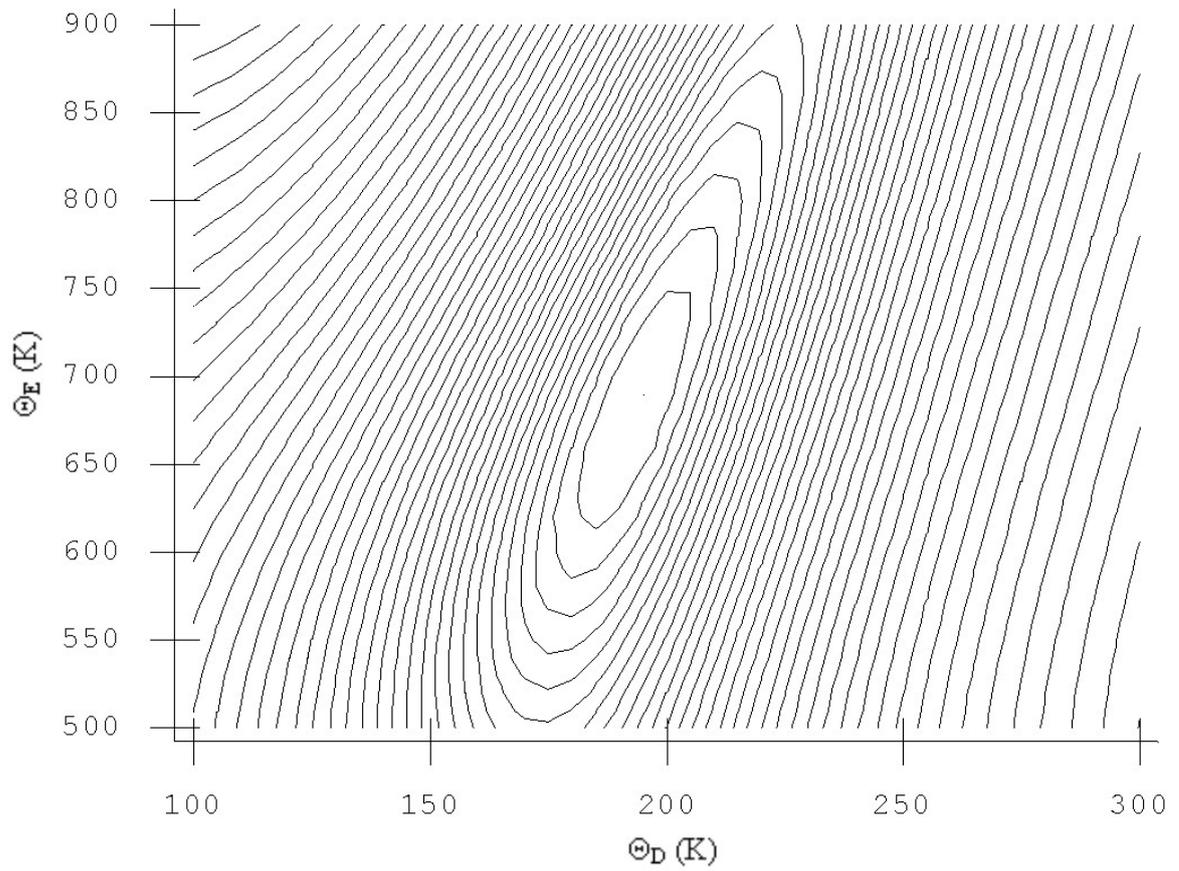


圖 4-7(d) 分析 RuO₂ 奈米線(低溫時電阻會隨溫度的下降而上升)之 Θ_D 對 Θ_E 的等高線圖(樣品 Ru-04)

若在低溫時是跟 $\ln(T)$ 有關的話，分析也是用相同的方法，只是分析的方程式改為以下的方程式 Eq.(4.2)

$$\Delta R - A \ln(T) \quad (4.2)$$

然而，這種低溫分析的方法，我們還不能確定為何種物理的機制，這可能會需要利用在低溫下加磁場來觀察樣品的特性，才有辦法來做確認。

我們分析的結果為圖 4-9、圖 4-10 和圖 4-11，並將分析得到的參數列在表 4-2，從圖 4-9 可以發現隨著奈米線的半徑減小 Θ_D 會跟著降低，甚至當半徑很小的時候，奈米線之 Θ_D 會約為塊材之 Θ_D 的一半，從圖 4-10 也發現 Θ_E 隨著奈米線的半徑減小會跟著降低，不過並不像 Θ_D 隨尺寸的變化那樣明顯。

造成 Debye 溫度會隨著奈米線的半徑減小而跟著降低的原因推測可能有幾種，首先，我們先從 Debye model 來做分析。根據之前第二章的理論，我們得到 Eq.(2.29) 和 Eq.(2.30)，並且可以得知當聲速下降時，Debye 溫度也會跟著下降，而總和這兩個方程式也可以得到以下的關係


$$v \propto \left(\frac{C}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

其中， v 為聲速， C 為每個原子之間的作用力常數， m 為每個原子的質量。而原子的質量並不會因為樣品尺寸的大小而有所改變。如果假設 Debye 溫度的下降是由聲速的降低而引起的，這也就意味著每個原子之間的作用力可能會因為尺寸減少而變弱。又其作用力的範圍實際上很大，甚至會大到好幾十個晶格平面的範圍以上[23]，故當尺寸降到奈米等級時，每個原子之間的作用力常數應會受到影響，而最近發展的 bond-order-length-strength correlation theory[24] 也表示當表面的原子鍵結被破壞時，可能會造成其他不協調的原子之間的鍵結更短且更強。利用這個理論來計算 Young's modulus[25]，可以發現 Debye 溫度會隨著尺寸的減小而改變，而是變大還是變小主要則是依據鍵結的種類和測試的溫度。

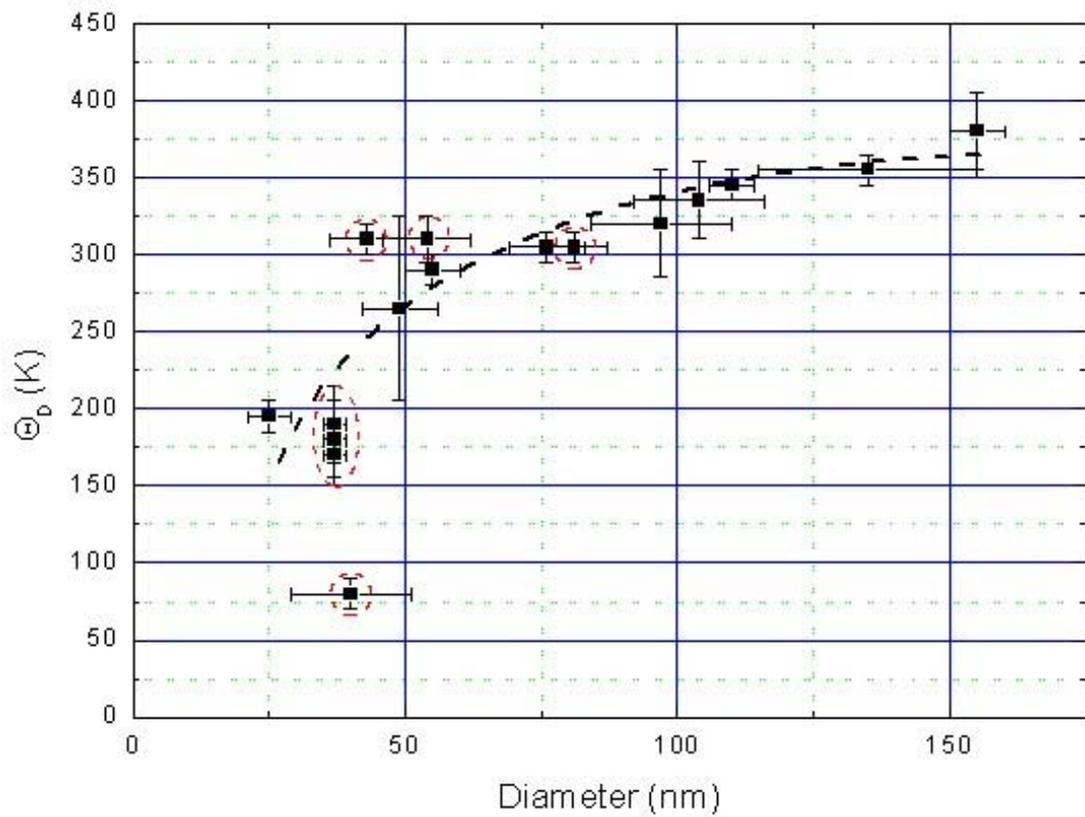


圖 4-9 RuO₂ 奈米線的半徑和 Debye 溫度的關係，圖中的虛線為手繪上的曲線，而由虛線圈起來的點為低溫只剩下殘餘電阻率的樣品所分析得到的結果

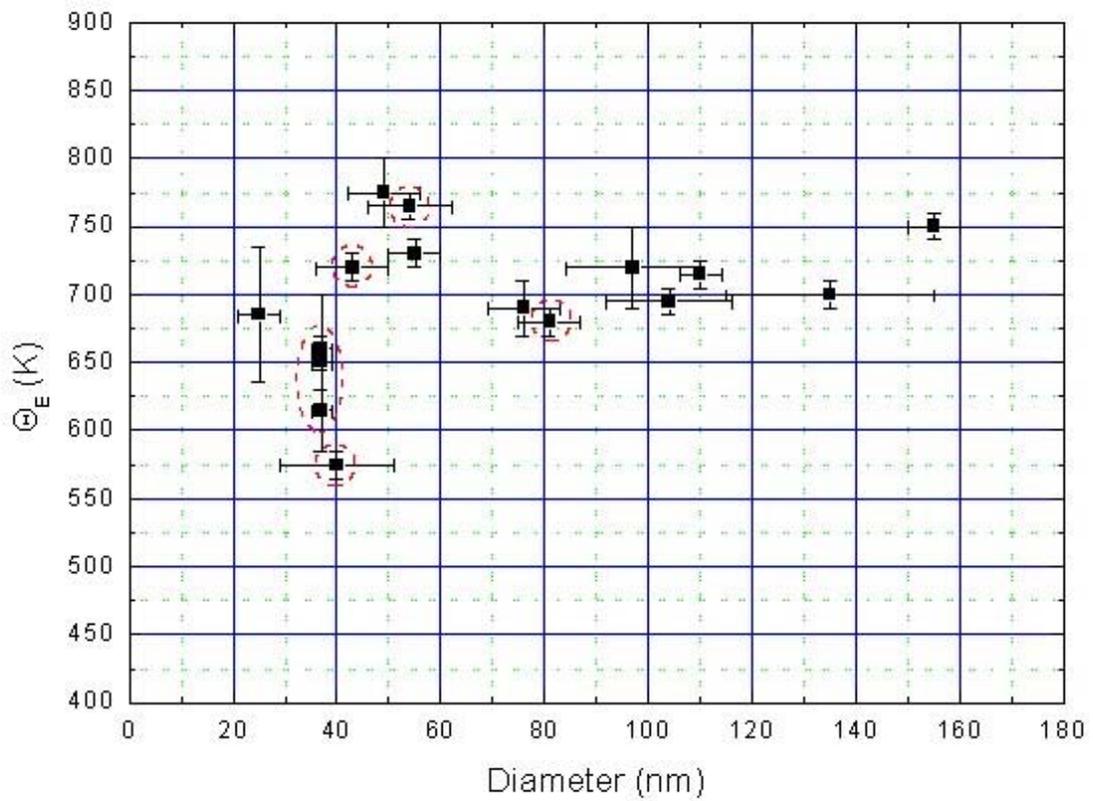


圖 4-10 RuO₂ 奈米線的半徑和 Einstein 溫度的關係，圖中虛線圈起來的點為低溫只剩下殘餘電阻率的樣品所分析得到的結果

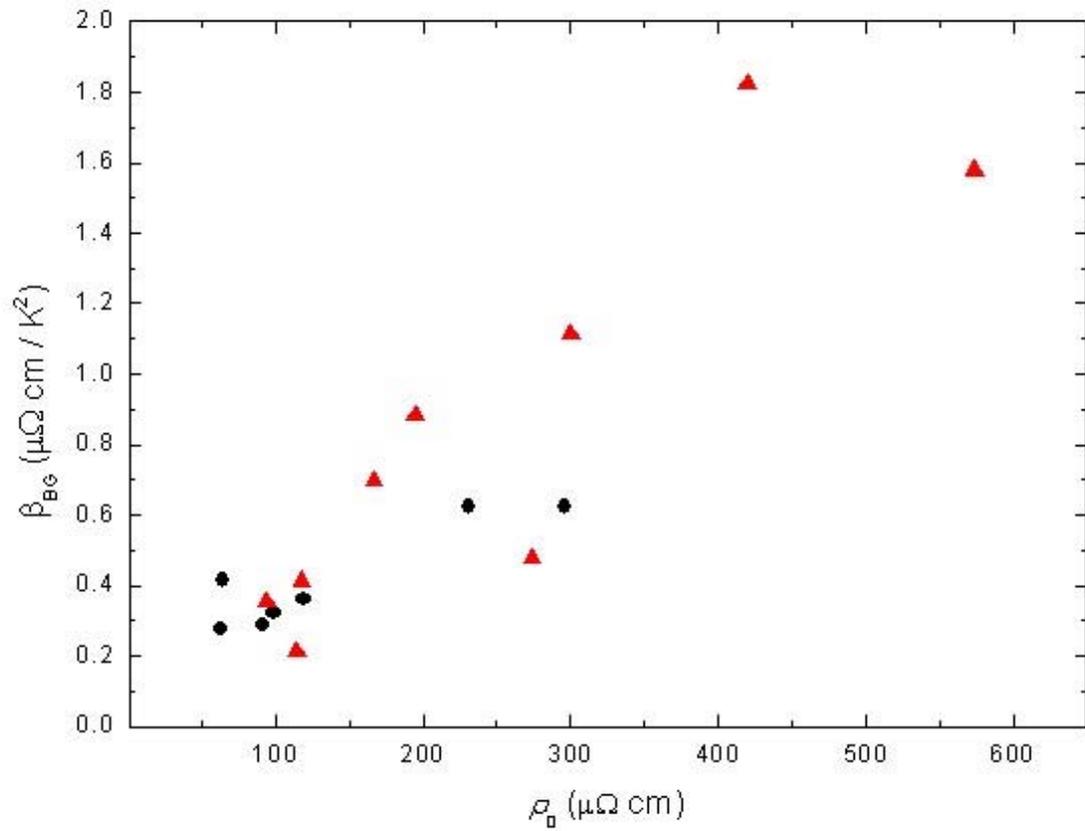


圖 4-11 ρ_0 和 β_{BG} 的關係，其中圓點為低溫只剩下殘餘電阻率的樣品所分析得到的結果，三角形的點為低溫時電阻會隨溫度的下降而上升的樣品所分析得到的結果

	Θ_D (K)	Θ_E (K)	ρ_0 ($\mu\Omega$ cm)	β_{BG} ($\mu\Omega$ cm / K ²)
a4L-ab,cd	190 ± 25	660 ± 40	118.95	0.36
a4L-bc,de	170 ± 20	615 ± 30	98.61	0.32
a4L-ab,de	180 ± 25	650 ± 20	90.98	0.29
a8	290 ± 10	730 ± 10	299.89	1.11
a9	380 ± 25	750 ± 10	93.79	0.36
b1	320 ± 35	720 ± 30	117.92	0.41
b2-ab,cd	305 ± 10	690 ± 20	574.02	1.58
b2-ef,hi	335 ± 25	695 ± 10	166.90	0.70
b3	355 ± 10	700 ± 10	419.93	1.82
b4	345 ± 10	715 ± 10	194.74	0.88
b5	305 ± 10	680 ± 10	63.10	0.28
b6	265 ± 60	775 ± 25	114.45	0.21
b7	310 ± 15	765 ± 10	295.88	0.62
Ru-03	80 ± 10	575 ± 10	231.50	0.62
Ru-04	195 ± 10	685 ± 50	273.99	0.48
b8	310 ± 10	720 ± 10	63.84	0.41

表 4-2 分析所得到的參數

再來考慮表面聲子對 Debye 溫度的影響，其示意圖如圖 4-12，其中， C 為每個原子之間的作用力常數， m 為每個原子的質量。這時先考慮塊材中的聲子，若假設 ω_B 為其截止頻率，而截止頻率對 Debye 溫度的關係可寫成

$$\omega_B \sim \sqrt{\frac{2C}{m}} \sim \Theta_B \quad (4.4)$$

其中， Θ_B 為塊材的 Debye 溫度，而如果是表面聲子的話，則可將截止頻率和 Debye 溫度寫成

$$\omega_s \sim \sqrt{\frac{C}{m}} \sim \Theta_s \sim \frac{1}{2} \Theta_B \quad (4.5)$$

其中， ω_s 為其截止頻率， Θ_s 為表面聲子所造成的 Debye 溫度。所以當帶有表面聲子的散射電子增加時，會造成 Debye 溫度的下降，即若表面效應越大，則 Debye 溫度就會越接近塊材 Debye 溫度的一半。這時考慮在溫度為 300 K 時， RuO_2 奈米線的電子平均自由路徑約為 8.4 埃，而電子平均自由時間則約為 3×10^{-15} 秒[13]，由於 RuO_2 奈米線的電子平均自由路徑遠小於其半徑的長度，故電子必須經過好幾次甚至是幾百次的碰撞之後，才會散射到奈米線的表面，這也表示說，在我們奈米線的電性傳輸特性主要並不是由表面效應所決定，而是由塊材的特性所影響。



圖 4-12 晶體表面的示意圖

接著考慮無序程度對 Debye 溫度的影響，當無序程度越大時，並不能夠直接得知

Debye 溫度會變大或是變小，必須要看雜質質量的大小來決定，如圖 4-13，其中， C 為每個原子之間的作用力常數， m 為每個原子的質量，而 M 則為雜質的質量。而 m 所對應的 Debye 溫度可表示成

$$\omega_m \sim \sqrt{\frac{2C}{m}} \sim \Theta_m \quad (4.6)$$

其中， ω_m 為其截止頻率， Θ_m 為其所對應的 Debye 溫度。而 M 所對應的 Debye 溫度則可表示成

$$\omega_M \sim \sqrt{\frac{2C}{M}} \sim \Theta_M \quad (4.7)$$

其中， ω_M 為其截止頻率， Θ_M 為其所對應的 Debye 溫度。故當 $M > m$ 時， $\Theta_M < \Theta_m$ ，即當雜質質量比原本的原子質量還要大時，會使 Debye 溫度下降，相反的，當 $M < m$ 時， $\Theta_M > \Theta_m$ ，即當雜質質量比原本的原子質量還要小時，則會造成 Debye 溫度的上升。因為從我們的結果看到 Debye 溫度會隨尺寸的變小而下降，所以可以推得雜質的質量會比原子的質量還要大，且隨著尺寸的變小，雜質應該會跟著增加。然而，從圖 4-6 我們可以得知雜質並不會隨著尺寸的大小而有著規律的改變，故無序程度也不是主要影響的因素。



圖 4-13 晶體內有雜質的示意圖

最後再考慮多晶和點缺陷對 Debye 溫度的影響。先考慮多晶的情況，如圖 4-14，

因為多晶的系統在不同晶格方面的界面上並不會有鍵結，所以電子散射至各個不同晶格方向的界面，所造成的影響就如同電子散射至奈米線的表面上，故當多晶的情況越明顯，Debye 溫度就會越低。而點缺陷對 Debye 溫度的影響也如同多晶的情形，如圖 4-15，因為這會使得原本的鍵結被破壞，所以點缺陷的情況越嚴重，Debye 溫度也會跟著越低。然而，從圖 4-6 並無法發現多晶或點缺陷會隨著尺寸的減小而增加，所以多晶和點缺陷也不是使 Debye 溫度下降的主要原因。

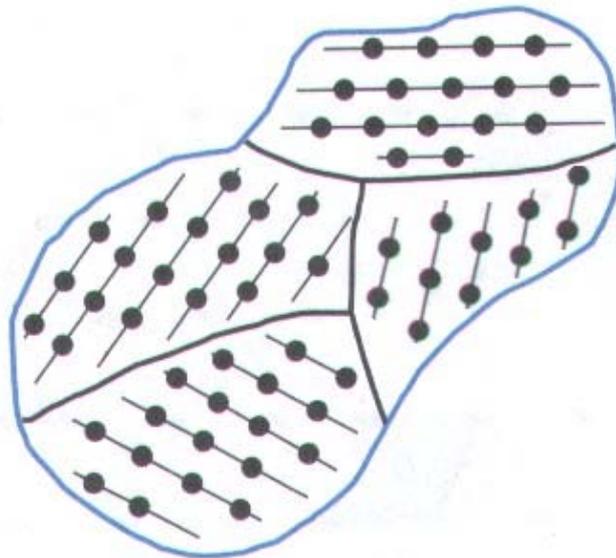


圖 4-14 多晶的示意圖

另外，Einstein 溫度會隨奈米線的半徑減小而降低的原因推測是由於尺寸的縮小，造成晶格的振盪頻率變低，其能量也會跟著變低，因此使得 Einstein 溫度降低。而這個推測也可以利用 Raman 散射來做確認[26, 27]，因為 Raman 散射為光在通過介質

時，由於入射光與分子運動相互作用而引起的頻率發生變化的散射，再根據 Ref.[26, 27] 的實驗結果可以得到圖 4-16，而圖 4-16 可得知有三個主要的 Raman 特性，分別是 E_g 、 A_{1g} 和 B_{2g} 這三種模式，又這三種模式則分別位在 528 、 644 以及 716 cm^{-1} ，其中 E_g 模式則是剛好相對於 Einstein 溫度，從圖 4-16 可以發現 E_g 在當 RuO_2 的尺寸變小(從塊材到薄膜再到奈米柱)時， E_g 會有變小的趨勢，故這也可以解釋為因為晶格的振盪頻率變低，而造成 Einstein 溫度降低。

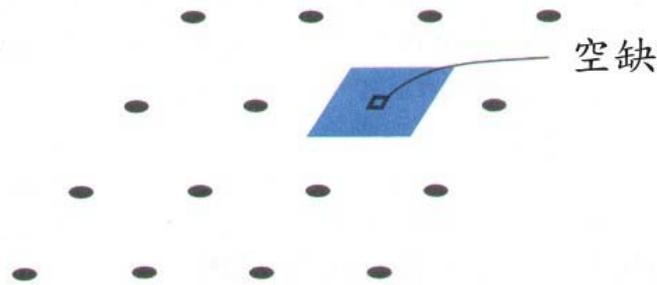


圖 4-15 點缺陷的示意圖

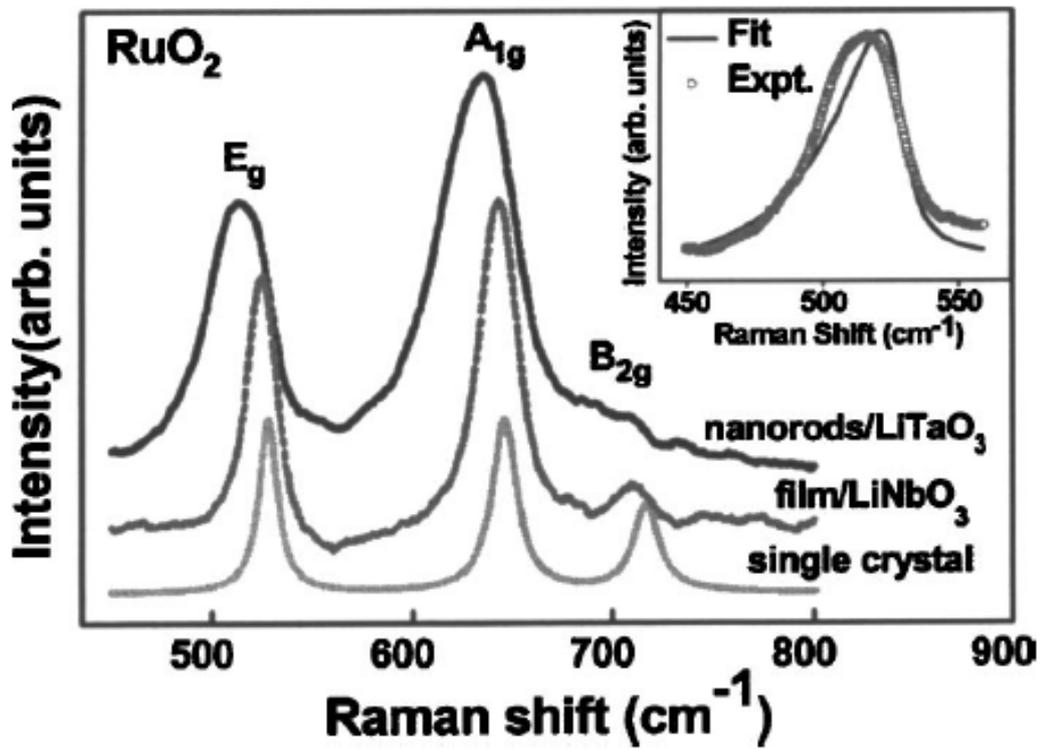


圖 4-16 RuO₂ 的奈米柱、RuO₂ 的薄膜以及 RuO₂ 單晶的塊材之 Raman 散射光譜

第五章、結論

我們利用四點量測來觀察 RuO₂ 奈米線的電性傳輸特性，並使用液氦讓我們的系統可以從室溫降至 1.5 K。

在實驗時，首先在樣品製作的過程中，我們應注意要一直保持使基板保持乾淨，盡可能的減少髒東西附著在樣品上，有時往往會因為一些髒東西使我們無法成功地製作電極。另外，在量測樣品時，則需注意在接觸樣品前，都應該先戴上防靜電手環，將身上的靜電導走後，才能夠接觸樣品。又為了避免在開關電表時，由電表產生的大電流造成樣品的燒壞，故都會盡可能的先將電表打開並且將訊號線先短路，再接上樣品。

從我們的實驗結果可以得知，對於 RuO₂ 奈米線的電性傳輸特性而言，可以利用 Boltzmann transport 理論來解釋所量測到電阻對溫度的關係。另外，我們也發現 RuO₂ 奈米線的 Debye 溫度會隨著其半徑的減小而跟著降低，根據我們從第四章的分析得知 Debye 溫度的降低並不是由表面聲子、無序程度、多晶以及點缺陷所造成的，會有這樣的現象主要是因為隨著奈米線半徑減小，其各個原子之間的化學鍵結能力也會跟著減弱而造成的。

最後，我們在低溫時，RuO₂ 奈米線的電阻會隨溫度的下降而增加之物理機制還無法明確的得知，這可能還需要進一步的實驗才有辦法確認。

參考文獻

- [1] G. Grimvall and S. Sjödin, *Physica Scripta*. **10**, 340 (1974).
- [2] Ph. Buffat and J-P. Borel, *Phys. Rev. A* **13**, 2287 (1976).
- [3] G. Y. Jing, H. L. Duan, X. M. Sun, Z. S. Zhang, J. Xu, Y. D. Li, J. X. Wang, and D. P. Yu, *Phys. Rev. B* **73**, 235409 (2006).
- [4] C. Q. Chen, Y. Shi, Y. S. Zhang, J. Zhu, and Y. J. Yan, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 075505 (2006).
- [5] W. D. Ryden, A. W. Lawson, and C. C. Sartain, *Phys. Rev. B* **1**, 1494 (1970).
- [6] J. J. Lin, S. M. Huang, Y. H. Lin, T. C. Lee, H. Liu, X. X. Zhang, R. S. Chen, and Y. S. Huang, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 8035 (2004).
- [7] J. E. Graebner, E. S. Greiner, and W. D. Ryden, *Phys. Rev. B* **13**, 2426 (1976).
- [8] G. K. Wertheim and H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. B* **22** 4680 (1980).
- [9] E. H. P. Cordfunke, R. J. M. Konings, E. F. Westrum, Jr., and R. Shaviv, *J. Phys. Chem. Solids* **50**, 429 (1989).
- [10] A. K. Goel, G. Skorinko, and F. H. Pollak, *Phys. Rev. B* **24**, 7342 (1981).
- [11] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **13**, 2433 (1976).
- [12] K. M. Glassford and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **47**, 1732 (1993).
- [13] K. M. Glassford and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **49**, 7107 (1994).
- [14] J. H. Xu, T. Jarlborg, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **40**, 7939 (1989).
- [15] J. S. de Almeida and R. Ahuja, *Phys. Rev. B* **73**, 165102 (2006).
- [16] C. Y. Wu, H. Y. Jian, S. M. Mar, Y. S. Huang, and J. J. Lin, *Chin. J. Phys.* **34**, 784 (1996).
- [17] J. J. Lin, W. Xu, Y. L. Zhong, J. H. Huang, and Y. S. Huang, *Phys. Rev. B* **59**, 344 (1999).
- [18] S. S. Yeh, J. J. Lin, X. N. Jing and D. L. Zhang, *Phys. Rev. B* **72**, 024204 (2005).
- [19] J. S. Dugdale, *The Electrical Properties of Metals and Alloys* (Edward Arnold, London, 1977).
- [20] D. B. Poker and C. E. Klabunde, *Phys. Rev. B* **26**, 7012 (1982).
- [21] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).

- [22] R. W. Cochrane, R. Harris, J. O. Ström-Olson, and M. J. Zuckermann, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 676 (1985).
- [23] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, 2005).
- [24] C. Q. Sun, L. K. Pan, C. M. Li, and S. Li, *Phys. Rev. B* **72**, 134301 (2005).
- [25] M. X. Gu, C. Q. Sun, Z. Chen, T. C. A. Yeung, S. Li, C. M. Tan, and V. Nosik, *Phys. Rev. B* **75**, 125403 (2007).
- [26] C. L. Cheng, Y. F. Chen, R. S. Chen and Y. S. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **86** 103104 (2005).
- [27] S.Y. Mar, C.S. Chen, Y.S. Huang, K.K. Tiong, *Appl. Surf. Sci.* **90**, 497 (1995).

