

錳摻雜硒化鉛奈米陣列間不同耦合強度對其元件電性 之影響

學生：張育偉

指導教授：簡紋濱

國立交通大學電子物理系碩士班

摘要

利用奈米晶體(Nanocrystals)製作的元件，其電性會因為晶體間的耦合強度不同而改變，文獻中已有球狀硒化鉛奈米晶體自組裝薄膜，與奈米晶體陣列元件之報導。但在奈米晶體組裝之準一維線狀結構，卻較少有電性方面的報導。本篇論文為探討此準一維線狀陣列系統之電性，並觀察線狀陣列間耦合強度對其元件電性的影響。實驗所用之材料為摻雜錳之硒化鉛奈米線狀陣列，其直徑為 80 nm，長度在 500 nm-1 μm 間。利用標準的電子束微影製程，可製造出彼此間距為 250-350 nm 的兩個鈦金電極，再藉由介電泳力(dielectrophoresis force)將奈米陣列跨接於兩鈦金電極間，並可藉由調變介電泳參數，來控制奈米線狀陣列的並聯根數，與排列緊密程度，量測其對元件電性之影響。論文中分析的元件，皆經過物理或化學方法降低其室溫電阻，即減小接觸電阻問題，之後再以變溫方式量測元件之電流對電壓在不同溫度下(範圍從 300 K 至 100 K)之特性。所有元件之電流對電壓行為，皆為線性關係，然而其電阻對溫度的行為卻不同，我們依據掃描式電子顯微鏡圖像(Scanning Electron Microscope Image)，把元件區分成兩類。第一類之特性為在降溫過程中，電阻變化有一轉折點，轉折溫度以下的電阻維持定值；另一類元件則沒有轉折點，維持負溫度係數之關係($dR/dT < 0$)，我們用 fluctuation-induced tunneling 模型來解釋實驗數據。

Effect of Interchain Coupling on Electrical Properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ Nanoarray Devices

Student: Yu-Wei Chang

Advisor: Prof. Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics National Chiao Tung University

Abstract

There are several studies on electrical coupling between colloidal PbSe nanocrystals. The ability to tune electrical properties of devices has received large attention. Here we present a study of the electrical coupling between quasi one-dimensional $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ nanoarrays. These nanoarrays are 80 nm in width and 500 nm-1 μm in length. We use standard electron-beam lithography to fabricate two Ti/Au electrodes with a gap of 250-350 nm. The ac electric fields, inducing movement of polarizable nanoarrays, are applied to deposit the nanoarrays into the nanoscale gap. We have prepared devices with various different parallel 1D nanoarrays for electrical characterizations. All the devices are thermally treated or chemically treated (with hydrazine) to reduce the contact resistances. The temperature dependent resistances have been obtained at temperatures from 300 K to 100 K. We found that our devices could be categorized into two types, according to their resistance-temperature behaviors. The first type of devices exhibits a transition temperature below which the resistance is independent of temperature. The second type of devices maintains negative temperature dependence in the whole temperature range. Comparing the different electrical properties of the two types, we concluded that the interchain coupling between quasi 1D nanoarrays results in a variation of resistance-temperature behavior. Moreover, the data can be analyzed in line with the fluctuation-induced tunneling model.

致謝

終於寫到了這一頁，有很多回憶和感激湧上心頭。首先要感謝的是我的指導教授，簡紋濱老師。由於他鼓勵我們獨立思考，與不斷嘗試，才有今天這篇論文的誕生。而在實驗技術與數據分析上給我許多實質幫助的林彥甫學長，也是這篇論文很重要的推手。再來是我上一兩屆的學長們：泰慶、奕正、建翔、祥智、俊吉、朝振、融學、聖凱、宏基，由於他們的鼓勵，與正向的感染力，使我有勇氣面對實驗的困難。還有我的實驗室夥伴們：怡然、紹謙、家弘、淞芳、一哥(祥一)、文澤、彥羽。其中怡然的音樂與國學知識豐富了我的碩士生涯，而在學業上也常幫我解惑。另外同組的紹謙也在研究上給了我很多幫助。此外博班學長歐爺(逸青)，也教導我許多實驗上的知識，而他冷面笑匠的本色，也讓實驗室充滿歡樂。而下一屆學弟妹們的加入，更讓實驗室活潑不少。文佳、子昌、維倫，謝謝他們帶來的活力。兩個貼心的學妹：麵包(姿涵)、竹芸，若沒有他們在最後一個月的幫忙，還有關心，我的寫作會辛苦些。

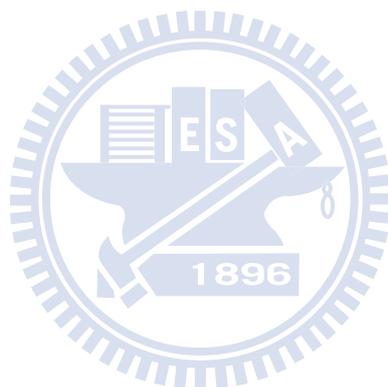
還有很多在我生活中很重要的人，林松山老師、陳永富老師，謝謝他們的幫助與鼓勵，爸爸、媽媽，謝謝他們的栽培。我的好友宇卿、欣怡，謝謝他們給我勇氣。我的男朋友明煌，謝謝他的陪伴，還有我系排同學，學妹們，謝謝他們帶給我的信心與快樂。

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
致謝	III
目錄	IV
圖目錄	VII
表目錄	IV
第一章 緒論	1
1.1 奈米材料	1
1.2 利用奈米材料突破效能上的限制	1
1.2.1 太陽能電池	1
1.2.2 熱電元件	2
1.2.3 電子元件	3
1.3 奈米線電性研究的價值	4
參考文獻	5
第二章 文獻回顧	6
2.1 稀磁性半導體奈米晶體(Diluted Magnetic Semiconductor Nanocrystals, DMS NCs)	6
2.2 奈米顆粒定向連結法(Oriented Attachment of Nanoparticles)組成之奈米線	9
2.3 組成單元間的耦合效應	13
參考文獻	18
第三章 理論介紹	20
3.1 熱擾動生成之界面壓差	21
3.2 單一穿隧界面(Single-junction)之特性	22
3.2.1 熱擾動貢獻之電導率	23
3.2.2 應用-當穿隧位障近似拋物線時	26

參考文獻.....	27
第四章 實驗.....	28
4.1 錳摻雜硒化鉛奈米陣列的製備.....	28
4.2 製程儀器與技術.....	29
4.2.1 電子束微影技術.....	29
4.2.2 電子束曝光系統.....	29
4.2.3 掃描式電子顯微鏡.....	29
4.2.4 真空鍍膜系統.....	31
4.3 電性量測系統.....	31
4.4 變溫系統.....	32
4.5 實驗步驟.....	33
4.5.1 電極圖樣的設計.....	33
4.5.2 微影流程.....	34
4.5.3 背景訊號量測.....	36
4.5.4 放置待測材料.....	36
4.5.5 烘烤(Baking).....	36
4.5.6 浸泡聯氨溶液.....	36
4.5.7 量測元件.....	36
參考文獻.....	38
第五章 結果與討論.....	39
5.1 錳摻雜硒化鉛奈米陣列之觀察.....	39
5.2 錳摻雜硒化鉛奈米陣列元件.....	39
5.3 改善接觸電阻.....	40
5.3.1 烘烤.....	40
5.3.2 浸泡聯氨.....	42
5.3.3 上述兩方法之比較.....	43

5.4 錳摻雜硒化鉛奈米陣列電性量測.....	44
5.5 電荷傳輸行為.....	46
5.5.1 奈米陣列間的耦合效應.....	46
5.5.2 強耦合效應.....	48
參考文獻.....	52
第六章 結論.....	53



圖目錄

圖 1.1 塊材與零、一、二維結構之電子態密度與能量的關係[1]。.....	1
圖 1.2 材料之量子效率(Quantum Efficiency)對光子能量與能帶比之作圖[3, 4, 6]。.....	2
圖 1.3 熱電材料的發展[8]。.....	3
圖 2.1 5 K 下之 EPR 圖譜。(a)、(b)為用 $Mn(CO)_5Me$ 作前趨物之 CdSe QDs 訊號。(c)、(d)為用 $Mn_2(\mu-SeMn)_2(Co)_8$ 作前趨物之 CdSe QDs 訊號。未清洗前圖譜上皆呈現出六個峰值的錳訊號，(a)與(c)。清洗後用 $Mn(CO)_5Me$ 為前趨物的量子點其錳的訊號消失了，顯示錳未摻雜入晶體中，見(b)，而用 $Mn_2(\mu-SeMn)_2(Co)_8$ 作前驅物樣品其錳訊號依然存在，見(d)[8]。.....	6
圖 2.2 左圖是室溫下之 x 光繞射圖譜，(a)未摻雜之硒化鉛奈米晶體，(b)錳摻雜比例為 0.8%，(c)錳摻雜比例為 1%，(d)錳摻雜比例為 3.8%。右圖為利用圖譜換算出的晶格常數對摻雜比例作圖[11]。.....	7
圖 2.3 左圖為未摻雜錳的硒化鉛奈米晶體，其磁場強度對溫度作圖，呈現反磁性。右圖為摻雜錳離子之奈米晶體，在一千高斯下利用 SQUID 量測之磁化率倒數對溫度作圖，磁化率倒數與溫度呈線性關係且斜率隨錳摻雜濃度而變[11]。.....	8
圖 2.4 左圖為 EPR 圖譜，主要的曲線形狀由電子自旋交互作用所造成 ($1/2 \rightarrow -1/2$)。右圖為左圖扣除電子自旋作用後的結果，訊號強度隨著摻雜程度增加而降低[11]。.....	9
圖 2.5 (a)為球狀之奈米晶體。(b)為線狀奈米晶體之高解析穿透式電子顯微鏡影像，箭頭指出影像中顏色較深的區域，其為奈米晶體較靠近晶帶軸(Zone Axis)的部分，且旋轉奈米線時，發現深色區域沿著奈米線分布，顯示奈米線中有類似螺旋狀之結構[17]。.....	10
圖 2.6 (a)以奈米晶體為組裝單位連接成線的圖示。(b)在合成反應早期時硒化鉛的高解析穿透式電子顯微鏡影像圖。(c)-(h)合成各種形態之線狀結構，比	

例尺 10 nm[18]。.....	11
圖 2.7 製成場效應電晶體之奈米線電性測試結果。左圖汲極(Drain)電流對汲極-源極(Source)電壓作圖，奈米線以電洞為載子傳輸。右圖經過聯氨摻雜後的奈米線電性，以電子為載子傳輸[18]。.....	11
圖 2.8 左圖八面體組裝單位，右圖奈米陣列示意圖[19]。.....	12
圖 2.9 不同間距之硒化鎘薄膜吸收光譜。1-4 皆為硒化鎘與聚乙二醇之合成物，聚乙二醇所佔的體積比為 37%、18%、3%、1%。編號 5 的曲線則純粹由硒化鎘奈米顆粒所滴定成之薄膜。右下角插入圖為薄膜之吸收光譜 1、5 分別對應曲線 1、5 之薄膜[20]。.....	13
圖 2.10 硒化鉛奈米晶體薄膜元件示意圖。.....	14
圖 2.11 電導率對浸泡時間作圖[21]。.....	14
圖 2.12 弱耦合效應下的電流電壓特性曲線，烘烤溫度為 373 K。左上插圖為電流對標準化後之電壓作圖。右下為溫度對截止電壓之作圖，顯示為線性關係[22]。.....	15
圖 2.13 不同烘烤溫度下電流電壓特性圖。(a)烘烤至 473 K。(b)烘烤至 573 K[22]。.....	15
圖 2.14 左圖為多顆量子點與單顆量子點之 dI/dV 比較，右圖為多顆陣列形成電性耦合之示意圖，比例尺 5 nm[26]。.....	16
圖 2.15 (a)穿過中心量子點之波函數圖。(b)由於量子點間的耦合造成之能階分裂。(c)此最密堆積下之電子波函數，顯示了電子不侷限在單一量子點周圍，而是形成一分子般的電子軌域。(d)耦合能對量子點間距作圖，而量子點的形狀也是影響耦合能的因素，此圖為立方體對球體的比較[26]。.....	17
圖 3.1 兩導體區塊與其最可能發生穿隧之區域。.....	21
圖 3.2 無外加電場下的位能障，虛線為理想之方形位障，實線為修正後之結果。.....	23
圖 3.3 V_m 由大於零到小於零的變化， λ 為 0.07。.....	24

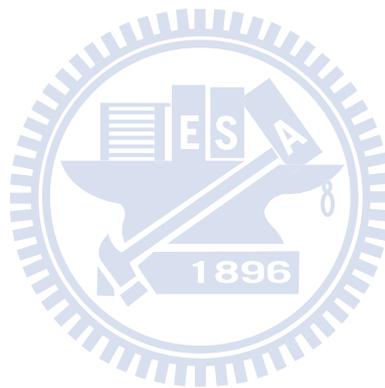
圖 3.4 $-T_1 \epsilon_T^2 / T$ 與 $-T_1 \phi(\epsilon_T) / T_0$ 給定參數後作圖[6]。	25
圖 4.1 錳摻雜稀化鉛奈米陣列的製備。	28
圖 4.2 電子束成像系統示意圖[4]。	30
圖 4.3 熱蒸鍍腔示意圖。	31
圖 4.4 電性量測系統架構。	31
圖 4.5 致冷器外層。	32
圖 4.6 致冷器內層(底部)。	33
圖 4.7 電極示意圖，未依比例繪製。	33
圖 4.8 微影流程。	34
圖 5.1 錳摻雜稀化鉛奈米陣列之掃描電子顯微鏡圖像，右下插圖為其保存之情況，比例尺為 500 nm。	39
圖 5.2 錳摻雜硒化鉛奈米陣列排列情形，隨著介電泳參數的調變可控制並聯根數的多寡，比例尺 5 μm 。	40
圖 5.3 奈米陣列烘烤前後之對照圖。圖(a)、(c)、(e)為烘烤前，對照組分別為(b)500 $^{\circ}\text{C}$ 、(d)400 $^{\circ}\text{C}$ 、(f)300 $^{\circ}\text{C}$ ，比例尺皆為 500 nm[5]。	41
圖 5.4 烘烤後之空電極，與放上奈米陣列後之電流電壓特性比較，電阻值差一個數量級。右下插圖為元件之 SEM 圖，烘烤後陣列的結構仍完整，比例尺為 500 nm。	41
圖 5.5 空電極與放置奈米陣列後浸泡聯氨比較圖，空電極電阻值為 10 G Ω ，浸泡聯氨溶液之奈米陣列電阻值為 1.3 M Ω ，右下插圖為其 SEM 影像，可看出陣列結構仍完整，比例尺為 1 μm 。	42
圖 5.6 含有特殊溫度點之電阻對溫度圖。	44
圖 5.9 不含特殊溫度點元件(樣品 14)之電壓對電流特性。左上插圖為電阻對溫度圖。	46
圖 5.10 奈米陣列間強弱耦合效應之電阻對溫度曲線之比較。上下 SEM 圖各為數據所對應之元件影像，比例尺 5 μm 。	47

圖 5.11 單根奈米陣列傳輸示意圖。.....	48
圖 5.12 理論模型圖。.....	49
圖 5.13 利用 FIT 擬合之電阻對電壓圖。.....	50
圖 5.14 元件之 SEM 圖與 T_1 除以 T_0 之對照，比例尺 $5\ \mu\text{m}$ 。.....	51



表目錄

表 4.1 成像系統功能描述。.....	30
表 4.2 介電泳參數。.....	36
表 5.1 改善接觸電阻後之結果。.....	43
表 5.2 利用 FIT 擬合之 R_0 、 T_1 、 T_0	50
表 5.3 藉由 T_1 、 T_0 推得之井寬與位障高。.....	51



第一章 緒論

1.1 奈米材料

奈米材料主要是指三個維度中，有一維在 100 nm 以下的材料。在這尺度下的材料，電子的費米波長可能比這尺度還大(尤其是半導體)，若此，電子在這維度上的運動會受到限制。定義電子可在兩個維度上自由運動的材料結構為量子井(Quantum Well)，又稱二維結構；可在一個維度上自由運動的稱為量子線(Quantum Wire)，又稱一維結構；三個維度都受限的稱為量子點(Quantum Dot)，又稱零維結構。上述的結構影響著電子的能態密度(見圖 1.1)，而能態密度跟材料的物性有關，所以奈米材料展現出與塊材(Bulk)不同的物理性質，這即是奈米科技受莫大重視的原因，我們期待利用其新穎的性質突破傳統塊材元件的極限。

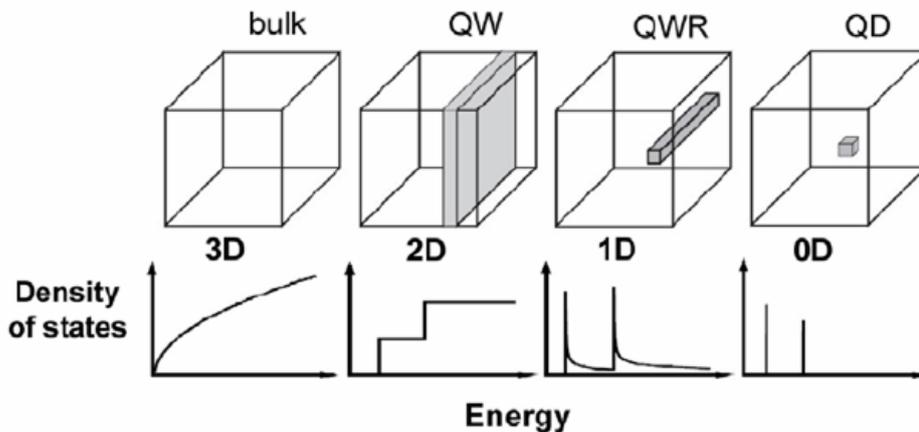


圖 1.1 塊材與零、一、二維結構之電子能態密度與能量的關係[1]。

1.2 利用奈米材料突破效能上的限制

1.2.1 太陽能電池

光電轉換效率低、高成本一直是阻礙太陽能產業發展的原因。然而隨著奈米材料的物理被研究，科學家們提出一種新的概念，以提升光電轉換效率。Jürgen H. Werner[2]等人提出奈米材料高效生成多重激子(Multiple Exciton Generation,

MEG)的可行性。MEG 是指當光子被吸收後可生成一個以上的電子電洞對(見圖 1.2)，有效率地使用原本以熱形式散逸的能量。此後，利用量子點做光電轉換的研究不斷發表，且量子點的合成技術趨於成熟，大小、形狀一致的量子點可被大量製造，有助於生產高效能且低成本的太陽能電池，這將加速太陽能產業的發展。目前硒化鉛[3]、硒化硫[3]、碲化鉛[4]、硒化鎘量子點[5]，皆是被期待的太陽能電池材料。

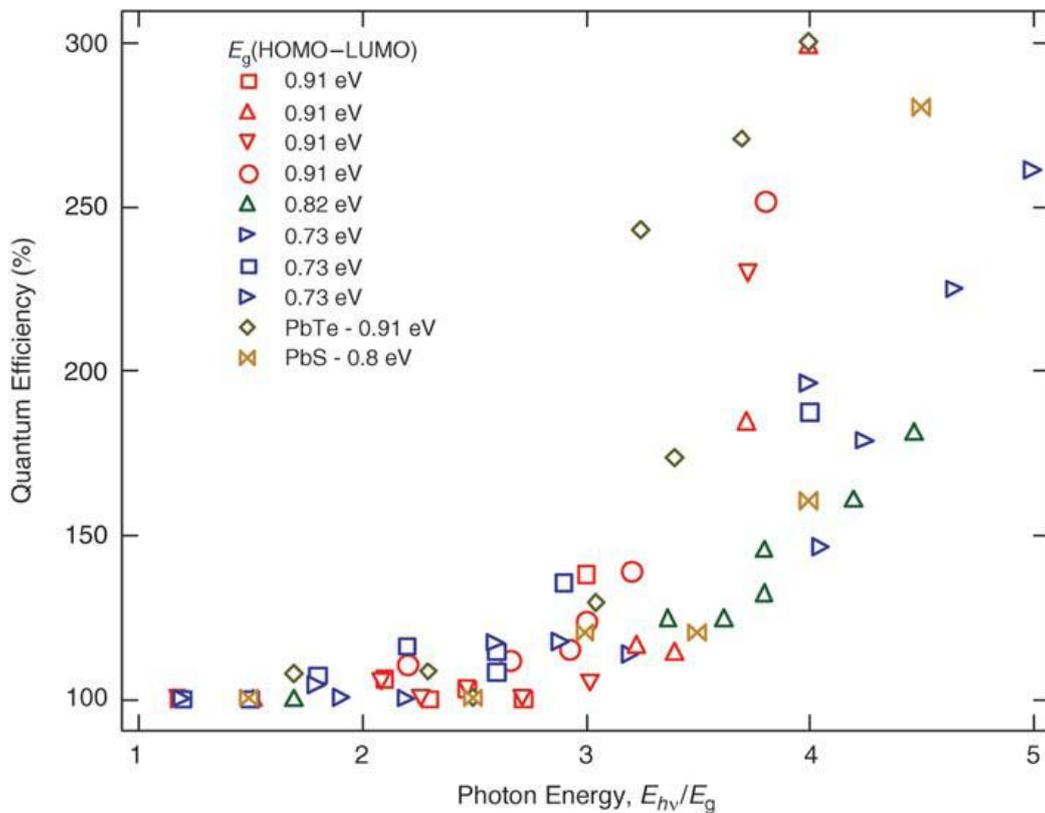


圖 1.2 材料之量子效率(Quantum Efficiency)對光子能量與能帶比之作圖[3, 4, 6]。

1.2.2 熱電元件

不同形式的能量轉換往往伴隨著大量的廢熱產生，如工廠機械運作、汽車引擎運轉、家電使用。然而在石化燃料日益枯竭的今日，如何有效使用能源變成重要的議題。日前廢熱處理範圍主要是因應龐大系統，且高溫的熱源。如此，有很大比例的廢熱無適當的回收方式。而可將廢熱直接轉換成電能的熱電元件是解決

此問題的選擇。熱電元件的轉換效能與其使用的材料有關，評估材料好壞的參數為優質係數(Figure of Merit, ZT)，目前商業化的熱電材料為摻雜銻(Sb)或硒(Se)之三碲化二鉍(Bi_2Te_3)系列半導體，其 ZT 值約為一。但這樣的性能仍不算理想，研究人員試圖找出提升 ZT 值的方法，此瓶頸約持續了數十年之久(見圖 1.3)。在奈米材料理論發展後，提升 ZT 的方法有了突破。1993 年 L. D. Hicks 等人[7]提出了二維結構(即量子井)的量子效應有助於 ZT 值的提升。他們以三碲化二鉍的參數計算，發現當侷限維度之長為 10 \AA 時，其 ZT 值會是塊材的三倍。此想法帶動了量子井結構在熱電元件上的應用。

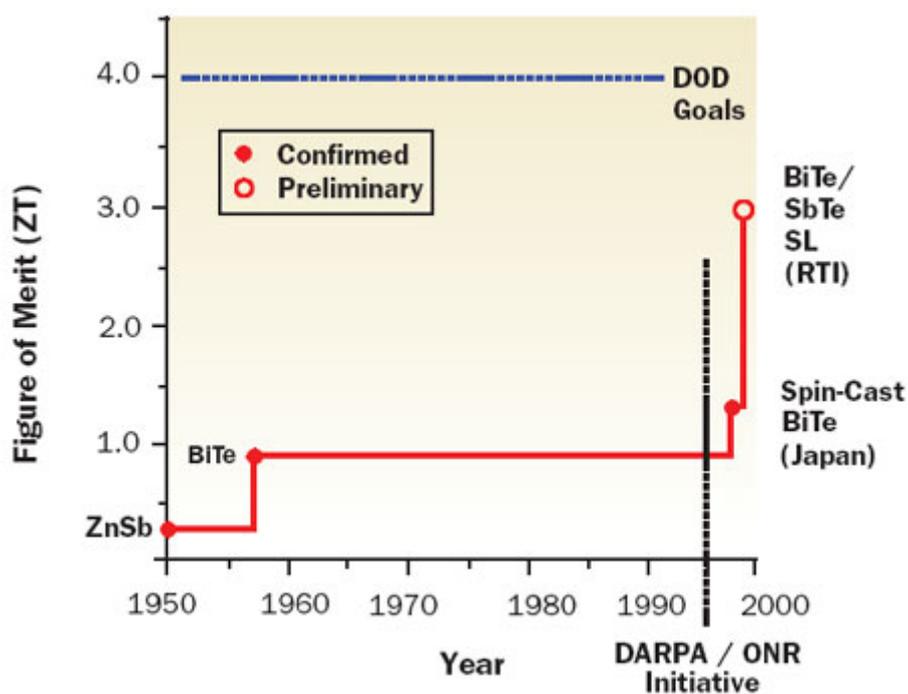


圖 1.3 熱電材料的發展[8]。

1.2.3 電子元件

摩爾定律邁入 45 年之際，半導體產業也隨著積體電路集成度越高，達到了物理上的限制。解決的方法大致分兩個方向：一、由上至下(Top-down Approach)，提升微影技術(Photolithography)將現有的基體電路再往微型化延伸；二、由下至上(Bottom-up Approach)，以奈米材料建構電子元件。然而現今提出的製程改進方法，是否符合產業界低成本、高效率的要求仍有待觀察。另外微電子技術中，

元件電子行為的限制與過高的消耗功率，亦促使人們想探討奈米材料的性質，企圖建構新型的電子元件，例如目前被廣泛研究的單電子電晶體(Single Electron Transistor, SET)[9]。而有些奈米元件則能成功地沿用微電子元件的概念運作，其中 2001 年由 Y. Huang[10]等人發表的文章最引人注目，他們成功製造了以奈米線為基礎的邏輯閘，甚至展示出邏輯閘的運算能力。

1.3 奈米線電性研究的價值

除了上述的應用價值外，隨著尺度縮小，奈米線亦有可能展現出與塊材截然不同的性質，例如 Z. Zhang 等人[11]發現鉍(Bi)奈米線在直徑 52 nm 時會從金屬性轉為半導體特性。而有些性質甚至只跟結構有關，例如奈米線只有幾個原子長時呈現的彈道傳輸(Ballistic Transport)[12]。另外，在製作元件上出現的接點問題[13]，也是實踐奈米電子元件所需面對的挑戰。



參考文獻

- [1] M. Sugawara, *Self-assembled InGaAs/GaAs quantum dots*, (Academic Press, San Diego, 1999), pp. 5.
- [2] Jürgen H. Werner, Sabine Kolodinski, Hans J. Queisser, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3851 (1994)
- [3] R.J. Ellingson, Matthew C. Beard, Justin C. Johnson, Pingrong Yu, Olga I. Micic, Arthur J. Nozik, Andrew Shabaev, Alexander L. Efros, *Nano Lett.* **5**, 865 (2005)
- [4] James E. Murphy, Matthew C. Beard, Andrew G. Norman, S. Phillip Ahrenkiel, Justin C. Johnson, Pingrong Yu, Olga I. Micic, Randy J. Ellingson, Arthur J. Nozik, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3241 (2006)
- [5] Alberto Franceschetti, Yong Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136805 (2008)
- [6] Antonio Luque, Antonio Marti, Arthur J. Nozik, *Adv. Mater.* **32**, 236 (2007)
- [7] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 12 727 (1993)
- [8] Dubois, L. H., *An Introduction to the DARPA Program in Advanced Thermoelectric Materials and Devices*, (Proceedings of 18th International Conference on Thermoelectrics, 1999)
- [9] David L. Klein, Richard Roth, Andrew K. L. Lim, A. Paul Alivisatos, Paul L. McEuen, *Nature* **389**, 699 (1997)
- [10] Y. Huang, Xiangfeng Duan, Yi Cui, Lincoln J. Lauhon, Kyoung-Ha Kim, Charles M. Lieber, *Science* **294**, 1313 (2001)
- [11] Z. Zhang, Xiangzhong Sun, M. S. Dresselhaus, Jackie Y. Ying, J. Heremans, *Phys. Rev. B* **61**, 4850 (2000)
- [12] A. I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. E. van de Brom, N. Agrait, J. M. van Ruitenbeek, *Nature* **395**, 783 (1998)
- [13] Yen-Fu Lin, Wen-Bin Jian, *Nano Lett.* **8**, 3146 (2008)

第二章 文獻回顧

2.1 稀磁性半導體奈米晶體 (Diluted Magnetic Semiconductor Nanocrystals, DMS NCs)

過渡金屬摻雜之半導體在磁光學[1]、自旋電子學[2-4]、顯示與雷射上有極大的應用[5]；另外一方面隨著奈米材料合成技術的成熟，多種單分散 (Monodisperse) 奈米晶體成功地被合成與研究[6,7]，開始有研究嘗試把這兩個領域結合起來。然而在此遇到不少挑戰：如何提高摻雜的效率、如何檢視過渡金屬的確摻雜至晶體當中。在 Mikulec, F. V. 等人[8]於 2000 年發表的文章中提到，對硒化鎘奈米晶體摻雜錳的實驗中，利用一般合成所用的前趨物 (Precursor) $Mn(CO)_5Me$ ，錳會分離至晶體表面(見圖 2.1)。

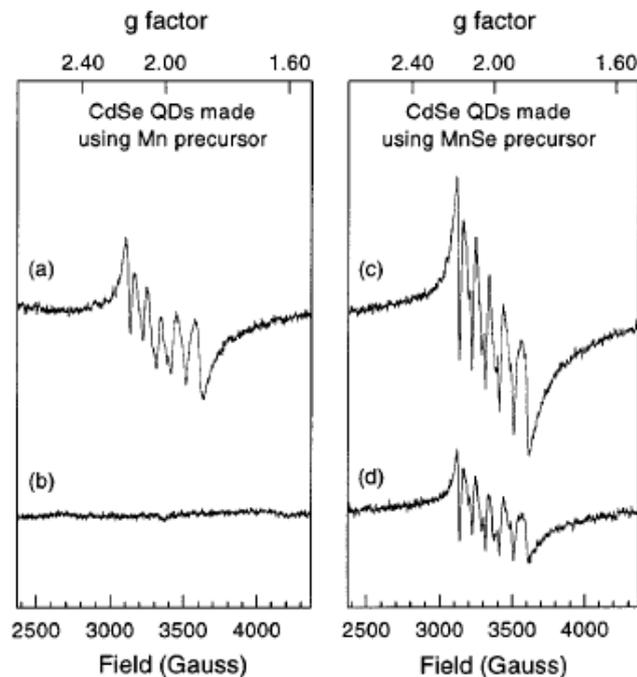


圖 2.1 5 K 下之 EPR 圖譜。(a)、(b)為用 $Mn(CO)_5Me$ 作前趨物之 CdSe QDs 訊號。(c)、(d)為用 $Mn_2(\mu-SeMn)_2(Co)_8$ 作前趨物之 CdSe QDs 訊號。未清洗前圖譜上皆呈現出六個峰值的錳訊號，(a)與(c)。清洗後用 $Mn(CO)_5Me$ 為前趨物的量子點其錳的訊號消失了，顯示錳未摻雜入晶體中，見(b)，而用 $Mn_2(\mu-SeMn)_2(Co)_8$ 作前驅物樣品其錳訊號依然存在，見(d)[8]。

由於硒化鉛之激子波爾半徑(Exciton Bohr Radius)為 46 nm，較二六族或三五族半導體更易觀察到量子侷限效應(Quantum Confinement Effect)。在鈷摻雜之硒化鎘($Cd_{(1-x)}Co_xSe$)[9]、錳摻雜之硒化鋅($Zn_{(1-x)}Mn_xSe$)[10]、錳摻雜之硒化鎘($Cd_{(1-x)}Mn_xSe$)等過渡金屬摻雜之奈米晶體被合成後[8]，研究觸角也延伸到硒化鉛奈米晶體上。由 Tianhao Ji 等人[11]首先合成出錳摻雜之硒化鉛奈米晶體，平均的晶體大小為 10.5 nm，標準差小於 8%。根據 Mikulec, F. V.等人[8]對錳摻雜至硒化鎘晶體的研究，運用 $Mn_2(\mu-SeMn)_2(Co)_8$ 作為前趨物(Precursor)，可提升摻雜的成功率。此實驗亦採用同種前趨物，希望藉由硒與錳的鍵結把二價的錳離子摻雜至硒化鉛中。

檢視錳是否成功摻雜於晶體中一直是此合成研究關心的課題，因此文章中作者提出一系列的材料分析，以證明錳的確摻雜至晶體中。他們利用 x 光繞射圖樣(X-ray Diffraction, XRD)計算晶格常數，觀察不同摻雜程度硒化鉛晶格常數之變化，發現摻雜錳離子的晶格會出現收縮的情況，由於錳離子取代鉛離子後晶格內部應力的影響，預期會造成晶格收縮，此可視為錳成功摻雜的一證據(見圖 2.2)。

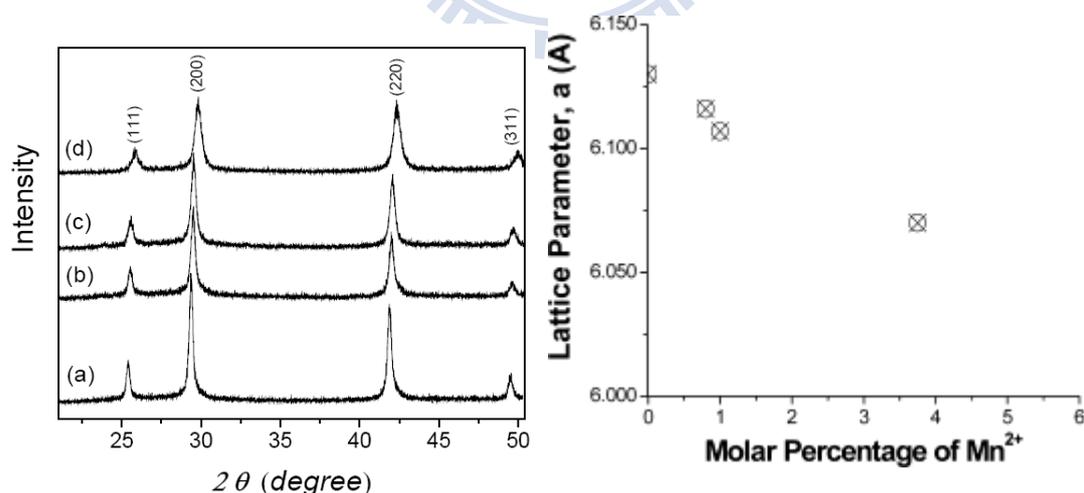


圖 2.2 左圖是室溫下之 x 光繞射圖譜，(a)未摻雜之硒化鉛奈米晶體，(b)錳摻雜比例為 0.8%，(c)錳摻雜比例為 1%，(d)錳摻雜比例為 3.8%。右圖為利用圖譜換算出的晶格常數對摻雜比例作圖[11]。

此外利用超導量子干涉儀(Super-conducting Quantum Interference Device, SQUID)，觀察摻雜後奈米晶體的磁性，發現晶體由原本的反磁性轉變為順磁性，且在磁化率倒數與溫度的關係圖中可看到這些線段的斜率是隨著錳離子摻雜的濃度而改變的(見圖 2.3)。

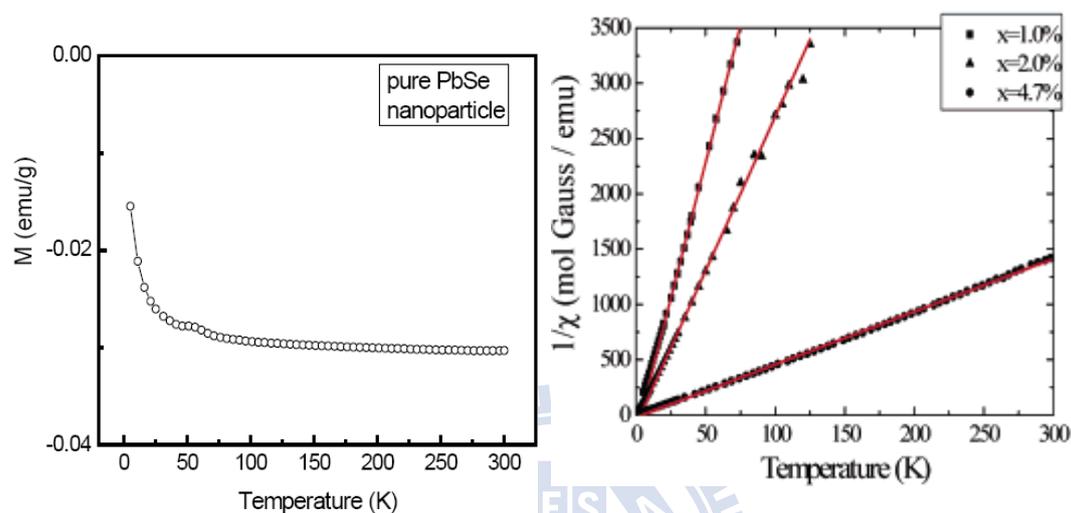


圖 2.3 左圖為未摻雜錳的硒化鉛奈米晶體，其磁場強度對溫度作圖，呈現反磁性。右圖為摻雜錳離子之奈米晶體，在一千高斯下利用 SQUID 量測之磁化率倒數對溫度作圖，磁化率倒數與溫度呈線性關係且斜率隨錳摻雜濃度而變[11]。

另外利用電子順磁共振儀(Electron Paramagnetic Resonance, EPR)觀察不同摻雜濃度下之共振強度，可發現有六個超精細分裂(Hyperfine Splitting)，這可對應到錳二價的原子核自旋量子數 $5/2$ ，且隨著摻雜濃度升高，錳離子間的交互作用會削弱單一個錳離子之電子自旋與原子核自旋間的作用，因此超精細分裂的訊號會變弱。在電子順磁共振圖譜上的確可以看到這現象(見圖 2.4)。

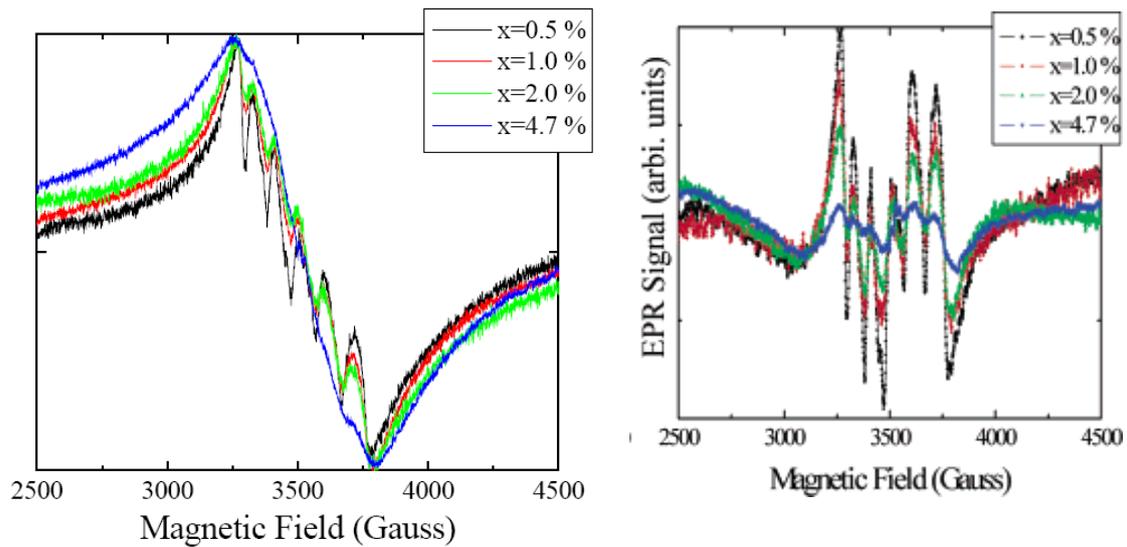


圖 2.4 左圖為 EPR 圖譜，主要的曲線形狀由電子自旋交互作用所造成 ($1/2 \rightarrow -1/2$)。右圖為左圖扣除電子自旋作用後的結果，訊號強度隨著摻雜程度增加而降低[11]。

2.2 奈米顆粒定向連結法 (Oriented Attachment of Nanoparticles) 組成之奈米線

為了實現「由下至上」(Bottom-up Approach)的元件製作，各種可成為組成單元(Building Blocks)的奈米材料不斷地被合成出來，其中線狀奈米材料已被報導可製成電子元件[12]、生物感測器[13]、雷射等[14]。因此製造奈米線的方法被廣泛討論，如：氣-液-固相法(Vapor-Liquid-Solid Method, VLS)[15]、溶液-液-固相法(Solution-Liquid-Solid Method, SLS)[16]、模板法(Templated Growth Inside Nanopores)、台階沉積法(Deposition Along Steps in Surface)、奈米顆粒定向連接法(Oriented Attachment of Nanoparticle)。目前材料合成的挑戰為：如何能製造出有晶體結構、維持固定直徑的線材，此外若要因應運用的需求，尋找低成本、大量生產的方法亦是研究的目標。

其中具方向性地組裝膠體奈米晶體(Colloidal Nanocrystals)，被認為是可調變奈米結構光學與電性的方法[17]。合成材料有可能保持個別晶體之物性，或顯現

出集體的行為。由 A. Sashchiuk 等人[17]提出的研究即是在討論硒化鉛奈米晶體的組裝，以及合成的奈米晶體在光學、電性的差異。利用增加前趨物濃度並升溫至 150 °C 可產生組裝行為，且不同的反應時間可得到不同的形狀，在十到六十分鐘之間可生成球狀之多晶結構(Polycrystalline)，在大於六十分鐘後則生成有序的線狀結構(見圖 2.5)。此外作者亦對線結構做電性量測，並嘗試製作場效應電晶體(Field Effect Transistor, FET)。

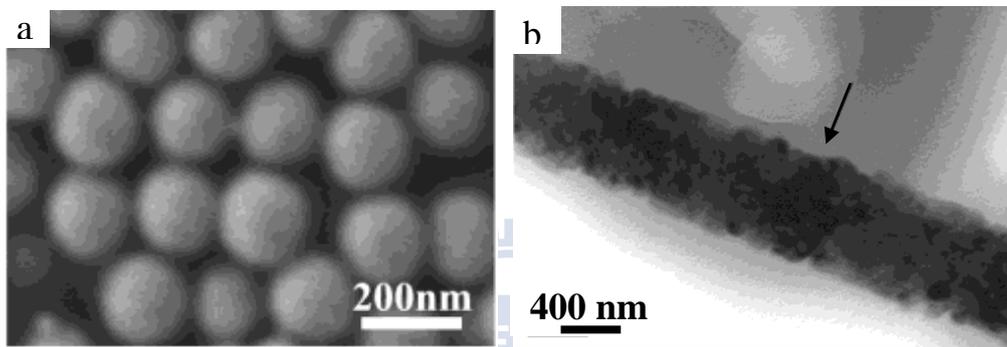


圖 2.5 (a)為球狀之奈米晶體。(b)為線狀奈米晶體之高解析穿透式電子顯微鏡影像，箭頭指出影像中顏色較深的區域，其為奈米晶體較靠近晶帶軸(Zone Axis)的部分，且旋轉奈米線時，發現深色區域沿著奈米線分布，顯示奈米線中有類似螺旋狀之結構[17]。

Dmitri V. Talapin 等人[18]則利用奈米晶體為組裝單位，連接出各種型態之線狀結構。此團隊認為形成線狀結構的機制為：奈米晶體產生了特定方向的偶極矩使晶體在{100}、{110}、{111}方向上彼此連結(見圖 2.6)。除了合成多種型態的奈米線外，此研究團隊利用外加電場使奈米線有一致的排列方向，並對其做電性方面的測量。此團隊成功的利用這些奈米線製作出場效應電晶體，並得到這些奈米線為 p 型半導體。另外利用聯氨(Hydrazine)摻雜的方式可改變奈米線的電性，使其由 p 型轉為 n 型(見圖 2.7)。

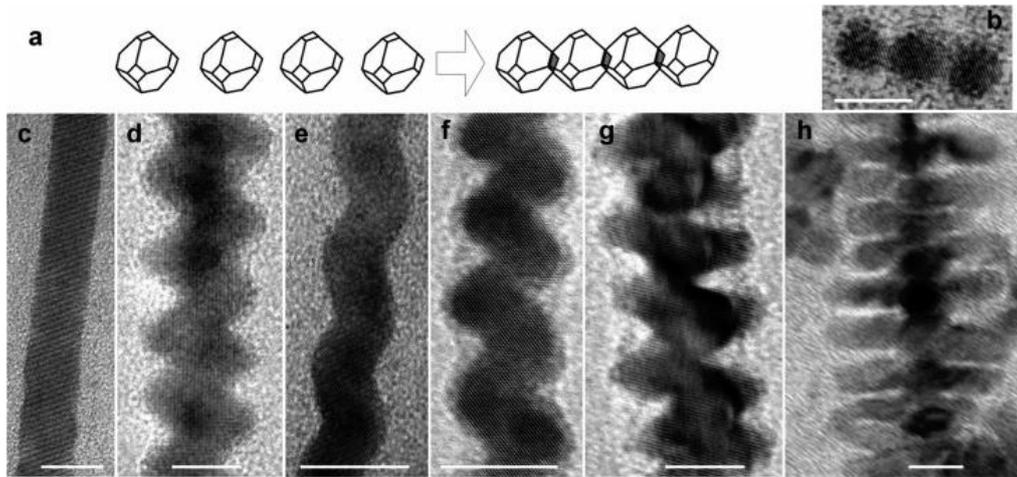


圖 2.6 (a)以奈米晶體為組裝單位連接成線的圖示。(b)在合成反應早期時硒化鉛的高解析穿透式電子顯微鏡影像圖。(c)-(h)合成各種形態之線狀結構，比例尺 10 nm[18]。

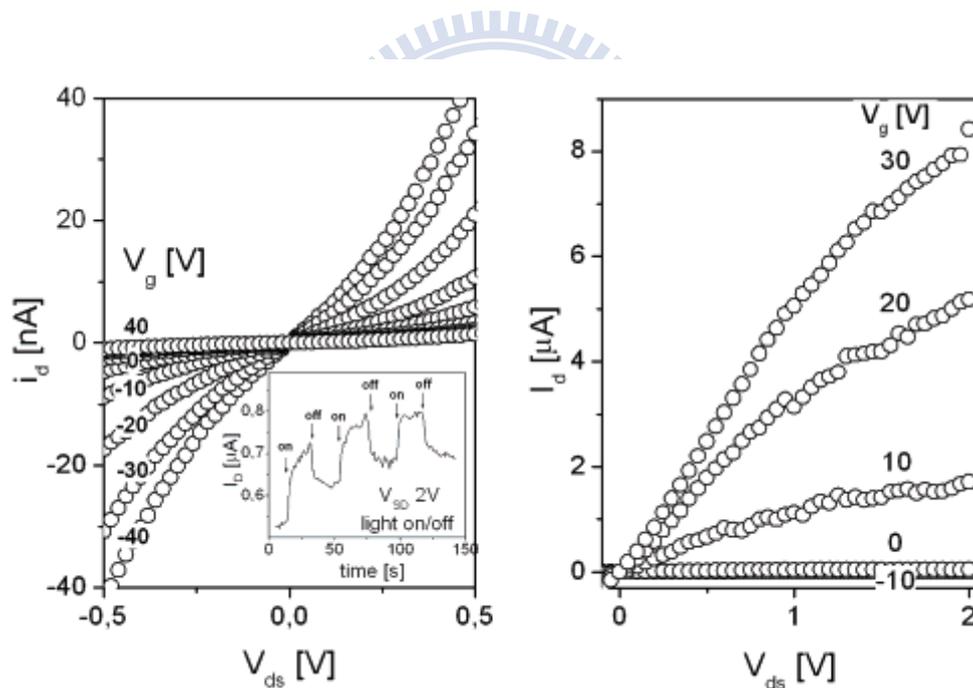


圖 2.7 製成場效應電晶體之奈米線電性測試結果。左圖汲極(Drain)電流對汲極-源極(Source)電壓作圖，奈米線以電洞為載子傳輸。右圖經過聯氨摻雜後的奈米線電性，以電子為載子傳輸[18]。

Weigang Lu 等人[19]在 2004 年提出了摻雜錳的硒化鉛奈米陣列，其合成方法與上述的類似，他們經由掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope,

SEM)歸納出合成的結構(見圖 2.8)。此奈米陣列是以八面體為組裝單位(Building Block)，錳取代鉛的比例在千分之二到千分之八間。藉由控制成長時間與溫度而有不同的組成形態。本實驗所使用的奈米陣列(圖 2.8，m4)即是從此實驗團隊取得，是屬於成長時間較長的結果(20 分鐘)，是由 m1 或 m2 或 m3 演變而來[1]。

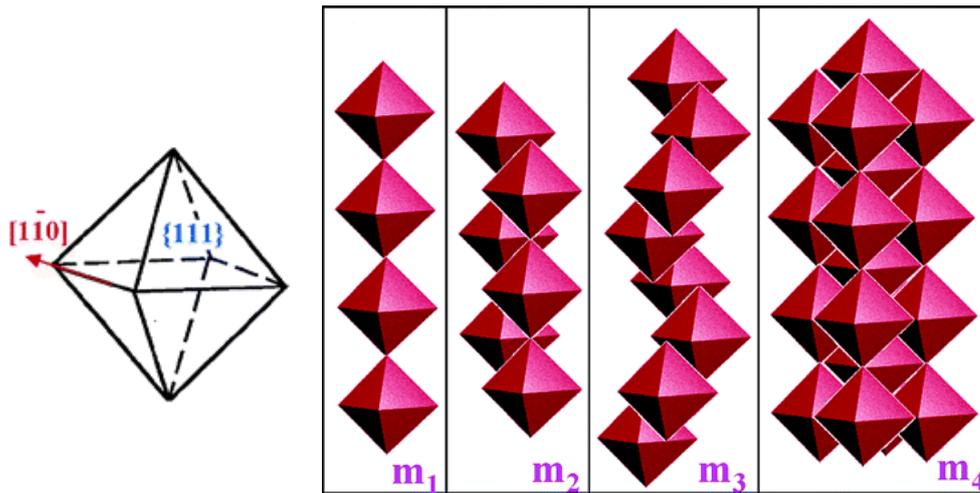


圖 2.8 左圖八面體組裝單位，右圖奈米陣列示意圖[19]。

2.3 組成單元間的耦合效應

M. V. Artemyev 等人[20]利用聚乙二醇(Polyethylene Glycol)改變硒化鎘(CdSe)膠體的濃度，以不同濃度的溶液直接滴定在石英基板上，如此，可製造出不同間距的硒化鎘薄膜。(此間距是指兩鄰近顆粒間的距離)他們觀察不同間距之薄膜在室溫下的吸收光譜，藉此了解這些薄膜的電子組態是否改變。

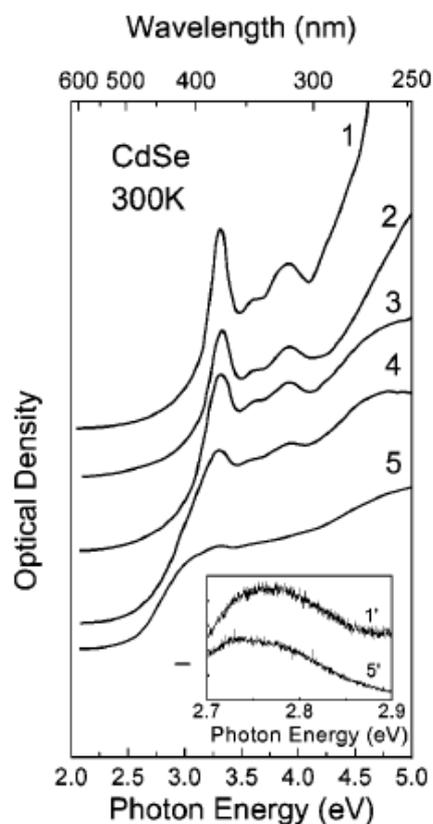


圖 2.9 不同間距之硒化鎘薄膜吸收光譜。1-4 皆為硒化鎘與聚乙二醇之合成物，聚乙二醇所佔的體積比為 37%、18%、3%、1%。編號 5 的曲線則純粹由硒化鎘奈米顆粒所滴定成之薄膜。右下角插入圖為薄膜之吸收光譜 1'、5' 分別對應曲線 1、5 之薄膜[20]。

圖 2.9 中可看到吸收光譜的峰值隨著硒化鎘顆粒之間距縮小而減弱，當薄膜完全由硒化鎘顆粒所組成，已無法觀察到吸收光譜的峰值了。由於聚乙二醇不會影響硒化鎘奈米顆粒的結構與光學性質，因此此現象純粹是由改變硒化鎘奈米顆粒之間距所造成。

在電性研究方面，Dmitri V. Talapin 等人[21]藉由調變奈米晶體間的耦合強度，來觀察室溫電導率的變化。他們用直接滴定(Drop Cast)的方式將 8 nm 的硒化鉛奈米晶體鋪排在電極間(見圖 2.10)，並運用聯氨溶液與奈米晶體外的有機包覆層反應，藉此控制奈米晶體間的耦合強度。當浸泡時間越久，晶體之間排列得越緊密，耦合強度就越強，電導率則越大(見圖 2.11)。

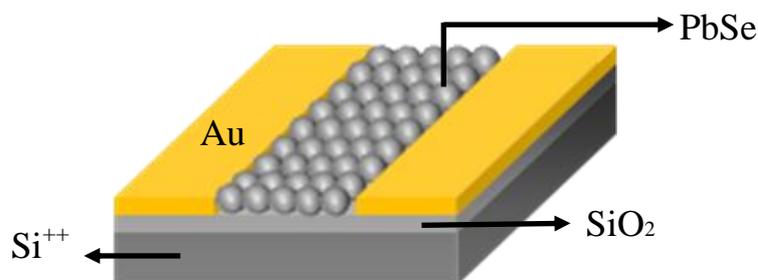


圖 2.10 硒化鉛奈米晶體薄膜元件示意圖。

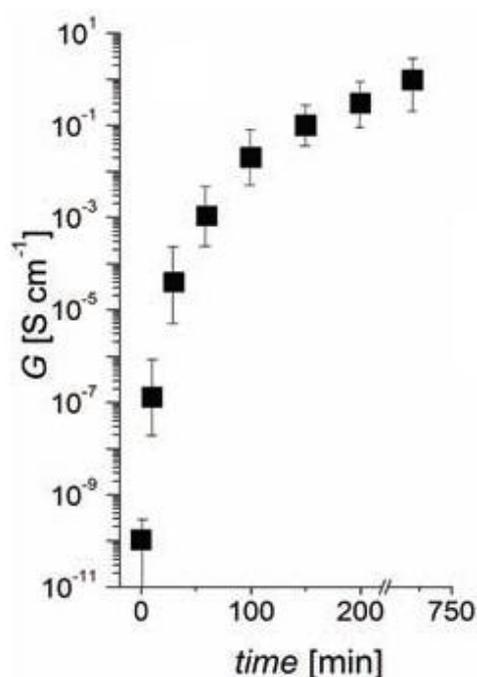


圖 2.11 電導率對浸泡時間作圖[21]。

另外 Hugo E. Romero 等人[22]則提供了更深入的電性分析，他們觀察到耦合強弱與電子傳輸方式的關係。利用烘烤的方式調變硒化鉛量子點間的包覆層厚度，他們發現隨著包覆層變薄，量子點之間的耦合效應就越強，使得電性從絕緣體特性變成半導體性質。他們更進一步對不同的傳輸特性做分析，在烘烤溫度較低(373 K)，也就是耦合效應較弱時，量測到的電阻值在樣品有明顯的庫倫阻滯

效應(Coulomb Blockade)。且電流電壓特性可由 Middleton 與 Wingreen[23]提出之集體電荷傳輸行為(Collective Charge Transport)所描述(見圖 2.12)。

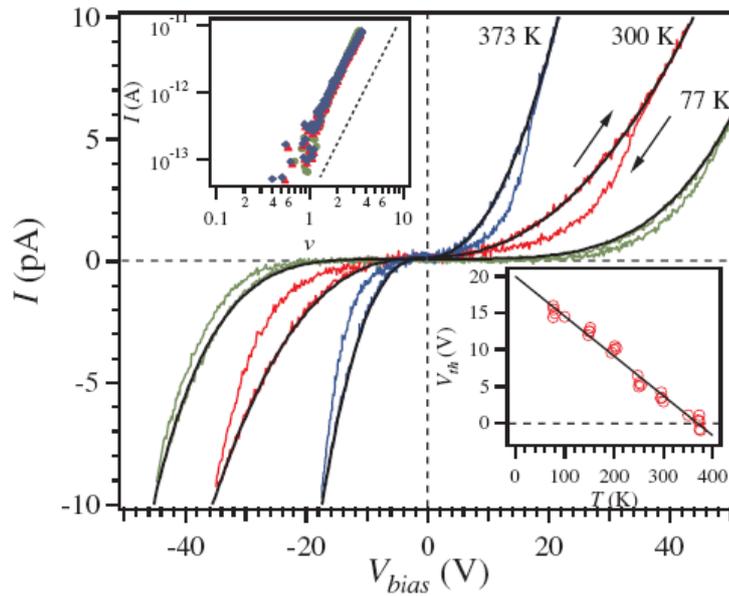


圖 2.12 弱耦合效應下的電流電壓特性曲線，烘烤溫度為 373 K。左上插圖為電流對標準化後之電壓作圖。右下為溫度對截止電壓之作圖，顯示為線性關係[22]。

當烘烤溫度提高到 473 K 時，量子點間的耦合效應更為強烈，此時電流電壓特性曲線已無庫倫阻滯現象。傳輸特性可由無序半導體之傳輸所描述[24]。當烘烤溫度提升至 573 K 時量子點薄膜已呈現出很好的導電性了，其電導率比經過 n 型摻雜且烘烤過的碲化鎘量子點陣列還高出三個數量級(見圖 2.13) [25]。

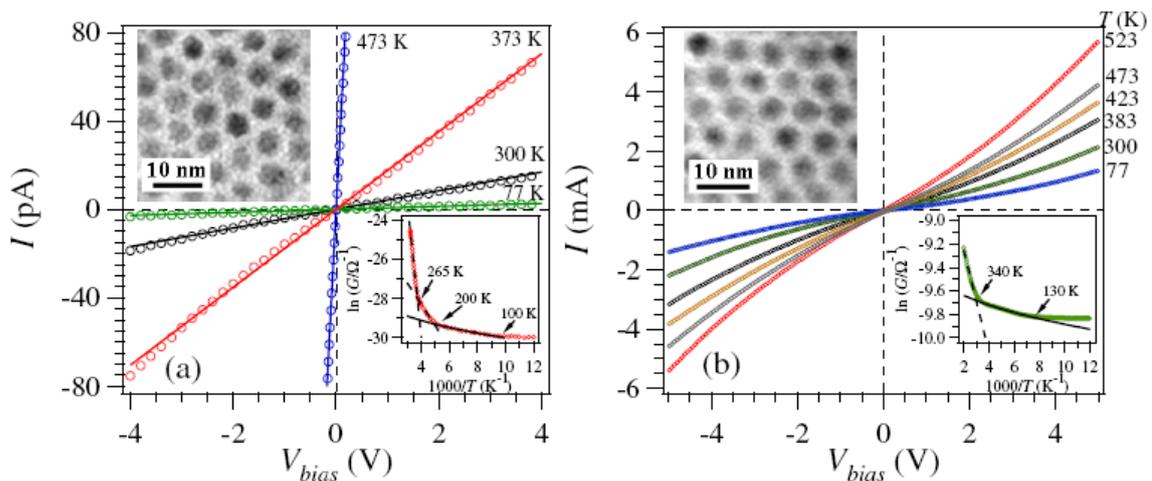


圖 2.13 不同烘烤溫度下電流電壓特性圖。(a)烘烤至 473 K。(b)烘烤至 573 K[22]。

Peter Liljeroth 等人[26]則觀察到更小尺度下的量子點耦合效應。利用掃描穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling Microscopy, STM)探測單顆量子點與量子點陣列中單一顆粒之狀態密度，發現在單顆量子點呈現明顯之價帶與導電帶能階[27]，在量子點陣列中的單一顆粒卻無法觀察到此能帶分佈(見圖 2.14)。為了確認此現象的來源，他們嘗試改變量子點與基板間的距離。發現並不會使單顆 dI/dV 圖上的峰值消失，因此推論此效應為量子點間電性耦合的結果。

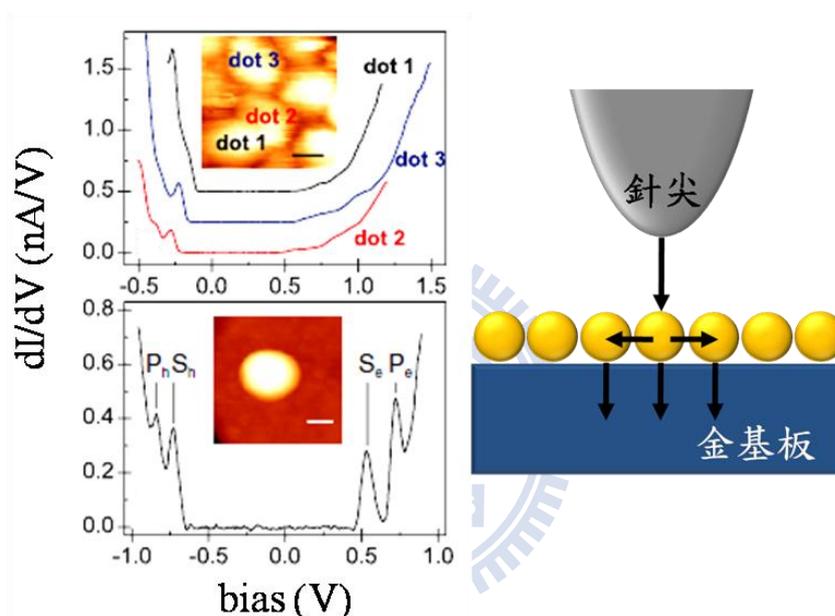


圖 2.14 左圖為多顆量子點與單顆量子點之 dI/dV 比較，右圖為多顆陣列形成電性耦合之示意圖，比例尺 5 nm[26]。

為說明孤立量子點與陣列中的單一顆粒之電性差異，他們建立了一個簡化的量子點陣列：七顆量子點組成之最密堆積，量子點間由位障所隔開(見圖 2.15)。藉此模擬量子點陣列的耦合情況。由於量子點的電子波函數彼此會產生疊加，形成如分子般的電子軌域(Molecular Orbital)[28,29]，原本的特徵態(Eigenstate)分裂成多個能態，若將此系統拓展至更大的量子點陣列，分裂出的能帶彼此的能量差更小，所以造成了峰值消失的現象。

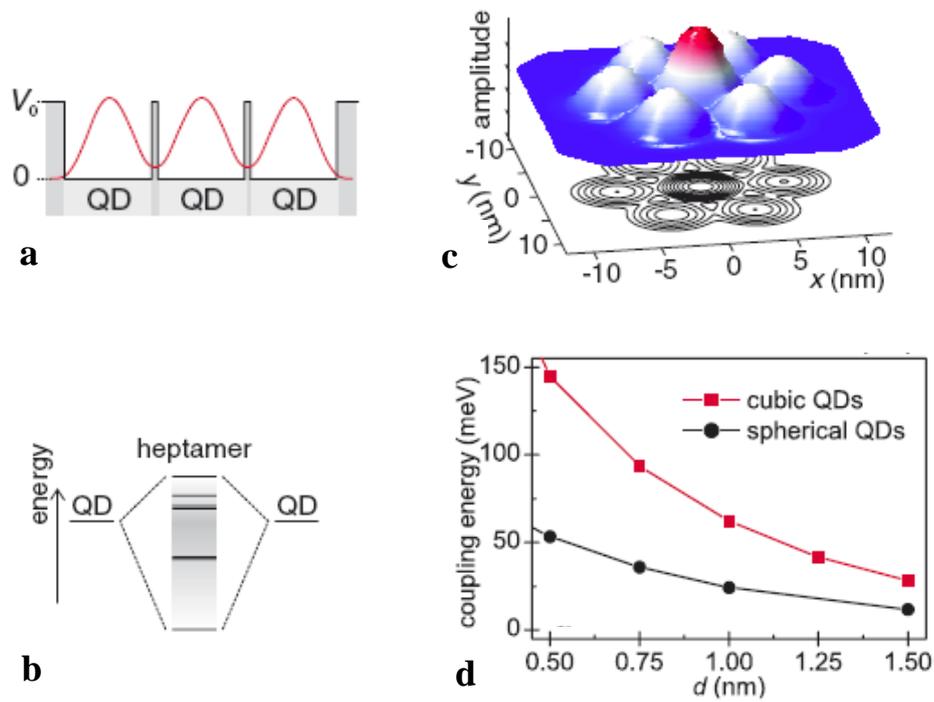


圖 2.15 (a)穿過中心量子點之波函數圖。(b)由於量子點間的耦合造成之能階分裂。(c)此最密堆積下之電子波函數，顯示了電子不侷限在單一量子點周圍，而是形成一分子般的電子軌域。(d)耦合能對量子點間距作圖，而量子點的形狀也是影響耦合能的因素，此圖為立方體對球體的比較[26]。

參考文獻

- [1] Gorska, M., J. R. Anderson, *Phys. Rev. B* **38**, 9120 (1998)
- [2] Ohno H. *Science* **281**, 951 (1998)
- [3] Fiederling R. M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L. W. Molenkamp, *Nature* **402**, 787 (1999)
- [4] Wolf, S. A. D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001)
- [5] Bhargava R. N. *J. Lumin* **70**, 85 (1996)
- [6] Murray, C. B., D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993)
- [7] Murray, C. B., Shouheng Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, C. R. Kagan, *J. Res. Dev.* **45**, 47 (2001)
- [8] Mikulec, F. V., Masaru Kuno, Marina Bennati, Dennis A. Hall, Robert G. Griffin, Mounji G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2532 (2000)
- [9] Hanif, K. M. Robert W. Meulenberg, Geoffrey F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11495 (2002)
- [10] Norris, D. J., Nan Yao, F. T. Charnock, T. A. Kennedy, *Nano Lett.* **1**, 3 (2001)
- [11] Tianhao Ji, Wen-Ben Jian, Jiye Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8448 (2003)
- [12] Yi Cui, Charles M. Lieber, *Science* **291**, 815 (2001)
- [13] Patolsky, F., Gengfeng Zheng, Oliver Hayden, Melike Lakadamyali, Xiaowei Zhuang, Charles M. Lieber, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **101**, 14017 (2004)
- [14] Michael H. Huang, Samuel Mao, Henning Feick, Haoquan Yan, Yiying Wu, Hannes Kind, Eicke Weber, Richard Russo, Peidong Yang, *Science* **292**, 1897 (2001)
- [15] Kenji Hiruma, Masamitsu Yazawa, Keiichi Haraguchi, Kensuke Ogawa, Toshio Katsuyama, Masanari Koguchi, Hiroshi Kakibayashi, *J. Appl. Phys.* **74**, 3163 (1993)

- [16] Timothy J. Trentler, Kathleen M. Hickman, Subhash C. Goel, Ann M. Viano, Patrick C. gibbons, William E. Buhro, *Science* **270**, 1791 (1995)
- [17] A. Sashchiuk, L. Amirav, M. Bashouti, M. Krueger, U. Sivan, E. Lifshitz, *Nano Lett.* **4**, 159 (2004)
- [18] Dmitri V. Talapin, Charles T. Black, Cherie R. Kagan, Elena V. Shevchenko, Ali Afzali, Christopher B. Murray, *J. Phys. Chem. C* **111**, 13244 (2007)
- [19] Weigang Lu, Puxian Gao, Wen Bin jian, Zhong Lin Wang, Jily Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14816 (2004)
- [20] M. V. Artemyev, A. I. Bibik, L. I. Gurinovch S. V. Gaponenko U. Woggon, *Phys. Rev. B* **60**, 1504 (1999)
- [21] Dmitri V. Talapin, Christopher B. Murray, *Science* **310**, 86 (2005)
- [22] Hugo E. Romero, Marija Drndic, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 156801 (2005)
- [23] A. A. Middleton, Ned S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3198 (1993)
- [24] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon, New York, 1979)
- [25] D. Yu, Congjun Wang, Brian L. Wehrenberg, Philippe Guyot-Sionnest, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 216802 (2004)
- [26] P. Liljeroth, Karin Overgaag, Ana Urbieto, Bruno Grandidier, Stephen G. Hickey, Daniël Vanmaekelbergh, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 096803 (2006)
- [27] P. Liljeroth, Pedro A. Zeijlmans van Emmichoven, Stephen G. Hickey, Horst Weller, Bruno Grandidier, Guy Allan Daniël Vanmaekelberg, *Phys Rev. Lett.* **95**, 086801 (2005)
- [28] M. Bayer, P. Hawrylak, K. Hinzer, S. Fafard, M. Korkusinski, Z. R. Wasilewski, O. Stern, A. Forchel, *Science* **291**, 451 (2001)
- [29] G. Bester, J. Shumway, Alex Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 047401 (2004)

第三章 理論介紹

在金屬與絕緣體之複合物[1]、無序之半導體(Disorder Semiconductor)[2]、或摻雜之有機半導體(Doped Organic Semiconductor)中[3,4]，電子是不被侷限的，其可自由地在一段大於原子尺度下(約十分之一奈米)之距離傳輸，此時電子在這些材料中的傳輸行為可看成電子在夾著絕緣體之導體區塊間傳導。在兩個傳導區塊間電子以穿隧的方式通過絕緣體，由於電子傾向在兩傳導區塊最近的地方進行穿隧，這些穿隧接面非常的小，因此熱擾動所造成之穿隧接面壓差(Voltage Fluctuations Across the Junction)變得不可忽視，此一穿隧機制稱為擾動引發之穿隧效應(Fluctuation-induced Tunneling, FIT)在 1978 年由沈平等[5]提出，他們以研究碳與聚氯乙烯之複合物(Carbon-Polyvinylchloride Composite, Carbon-PVC Composite)闡述此傳導機制[5]，接著在 1980 年又把結果推廣至無序材料中(Disorder Materials)。在本章中先說明在小穿隧接面下，為何不可忽視熱擾動所造成的壓差，再討論此壓差對單一穿隧接面之影響，並以存在解析解的拋物線形位障為例子，討論電阻對溫度關係所呈現的物理意義。

3.1 熱擾動生成之界面壓差

考慮被絕緣體分開之兩導體區塊，根據穿隧理論，絕緣體厚度之倒數與穿隧機率成指數正相關，所以穿隧易發生在兩導體區塊相距最近的地方。由於電子在兩導體區塊的熱運動，穿隧面上會有瞬間不為電中性，使穿隧界面間產生了電位差，現在考慮此界面大小與生成之電位差間的關係。若把電子發生穿隧之區域以一平行板電容近似，電容值為 C (見圖 3.1)。

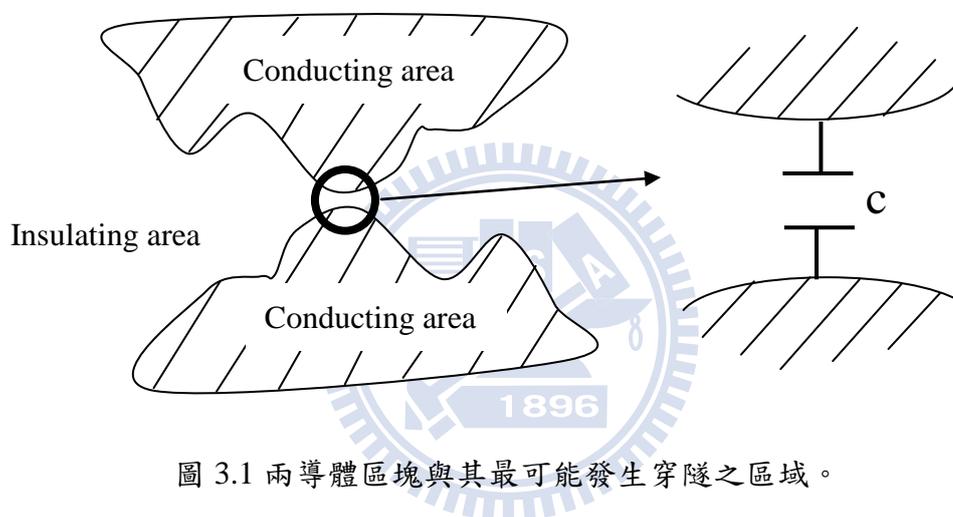


圖 3.1 兩導體區塊與其最可能發生穿隧之區域。

假設此系統只有一維的自由度，根據能量均分定理(Equipartition Theorem)[6]，熱擾動生成電位差之方均根值 $\langle V_T^2 \rangle$ 與電容有下列關係式：

$$\frac{1}{2} C \langle V_T^2 \rangle = \frac{1}{2} kT \quad (1)$$

k 為波茲曼常數。或著可以由另一個方向來推得 $\langle V_T^2 \rangle$ 。由於能量均分定理為波茲曼分佈的結果，所以熱擾動之機率分佈函數(Fluctuation Probability Function)， $P(V_T)$ 可表示成

$$P(V_T) \propto \exp(-\Delta E/kT) \quad (2)$$

ΔE 為讓系統離開平衡狀態所需要的能量。考慮一般情況，此電容有一外加之位

能 V_A ，則系統要對 V_A 有 $\pm V_T$ 之偏差所需的能量為

$$\Delta E = \frac{1}{2}C(V_A \pm V_T)^2 - \frac{1}{2}CV_A^2 \mp CV_TV_A \quad (3)$$

前兩項是靜電能之差，後一項為外加位能所做的功。由此可得 $\Delta E = \frac{1}{2}CV_T^2$ 。則熱擾動之機率分佈函數為

$$P(V_T) = (2C/\pi kT)^{1/2} \exp(-\frac{1}{2}CV_T^2/kT) \quad (4)$$

其中常數項為標準化常數(Normalize Factor)，是為了使 $P(V_T)$ 從零至無限大的積分值為一。有了熱擾動之機率分佈函數後，即使不知道熱擾動之變化方程式亦可推得其方均根值。

$$\langle V_T^2 \rangle = \int_0^\infty V_T^2 P(V_T) dV_T = kT/C \quad (5)$$

從以上的結果得知熱擾動所造成的壓差反比於電容之大小，然而在電子發生穿隧之區域，其穿隧接面很小，必須考慮熱擾動對穿隧機率之影響。

3.2 單一穿隧接面(Single-junction)之特性

由上述的討論可知一穿隧接面間的電場來源有兩種可能，一是熱擾動電場(Thermal Fluctuating Field)， ε_T ，一是外加電場(Applied Field)， ε_A 。在此要說明 ε_A 不等於外加偏壓所產生之電場， ε_A 應比外加偏壓所產生之電場大 M 倍，而 M 為導體區塊的長度比上穿隧接面的厚度。此外 ε_A 的方向與穿隧的方向平行(亦即與 ε_T 平行)，由此也可看出定義之 ε_A 與外加偏壓所生成之電場不同，因為外加偏壓的方向不一定與穿隧方向一致。由於 ε_T 與 ε_A 同向或反向之機率相同，所以穿隧接面間感受到總電場有兩種： $\varepsilon_A - \varepsilon_T$ 或 $\varepsilon_A + \varepsilon_T$ 。如果 $\varepsilon_A < |\varepsilon_T|$ ，則電場產生之穿隧電流密度彼此方向相反，若兩方向之穿隧電流密度各為 $\frac{1}{2}j(\varepsilon_A + \varepsilon_T)$ 與 $\frac{1}{2}j(\varepsilon_A - \varepsilon_T)$ (因 ε_T 與 ε_A 同向或反向之機率相同，所以兩方向之穿隧電流各乘二分之一)，則在 ε_A 方向上之淨電流密度為：

$$\Delta j = \frac{1}{2} [j(\varepsilon_A + \varepsilon_T) - j(-\varepsilon_A + \varepsilon_T)] \quad (6)$$

則熱擾動所影響之電導率可定義成：

$$\sum(\varepsilon_T) \equiv \lim_{\varepsilon_A \rightarrow 0} \frac{\Delta j}{\varepsilon_A} = \frac{dj(\varepsilon_T)}{d\varepsilon_T} \quad (7)$$

把上式之電導率做熱擾動之平均：

$$\sigma = \int_0^\infty P(\varepsilon_T) \sum \varepsilon_T d\varepsilon_T \quad (8)$$

$$= \int_0^\infty P(\varepsilon_T) \frac{dj(\varepsilon_T)}{d\varepsilon_T} d\varepsilon_T \quad (9)$$

在此得到了電導率的表示式，但此式子還不夠明確，以下將討論穿隧位障間的電場如何影響穿隧電流，有了明確的電流密度表示式後再由此探討電導率與溫度的關係。

3.2.1 熱擾動貢獻之電導率

穿隧位障的形式可表示成下式，見圖 3.2[7]：

$$V(u, \bar{\varepsilon}) = V_0 [1 - \lambda/u(1-u) - \bar{\varepsilon}u] \quad (10)$$

由上式可知決定位障的參數有 $u, \bar{\varepsilon}, \lambda$ 。 u 為空間變數，描述位障在空間中的變化，在無外加電場下位障左右對稱，隨著 u 變化有一最大值 V_m 。 $\bar{\varepsilon}$ 則表示外加電場對位障之影響。此外特別導入的參數 λ 則可調變位障之形狀，從近乎理想之方形位障至拋物線位障。

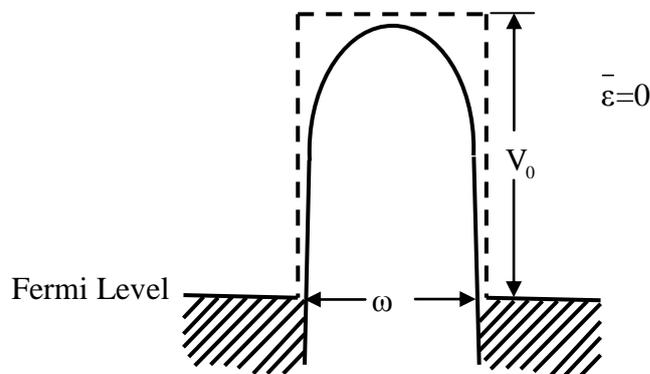


圖 3.2 無外加電場下的位能障，虛線為理想之方形位障，實線為修正後之結果。

外加電場對位障的影響可分成兩部分，一是外加電場後 V_m 大於零；一是加了電場後 V_m 小於零(見圖 3.3)。這兩狀態下對應不同的電流密度方程式：

$$j(\varepsilon) = \begin{cases} j_0(\varepsilon) \exp[-2\chi\omega\xi(\varepsilon)] & \varepsilon \leq 1 \\ j_1(\varepsilon) & \varepsilon > 1 \end{cases} \quad (11)$$

其中新定義的參數 ε 其物理意義為外加電場，此寫法的好處是有一明顯的標的，當 ε 大於一時是屬於 V_m 小於零的情況； ε 小於一時是屬於 V_m 大於或等於零的情況。 $\chi = (2mV_0/\hbar^2)^{1/2}$ ， m 為等效電子質量， ω 為穿隧位障之厚度。 $\xi(\varepsilon)$ 可視為位障之穿透係數。由上式可推得電導率為：

$$\Sigma(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{dj(\varepsilon)}{d\varepsilon} \quad (12)$$

$$= \begin{cases} \Sigma_0(\varepsilon) \exp[-2\chi\omega\xi(\varepsilon)], & \varepsilon \leq 1 \\ \Sigma_1(\varepsilon), & \varepsilon > 1 \end{cases} \quad (13)$$

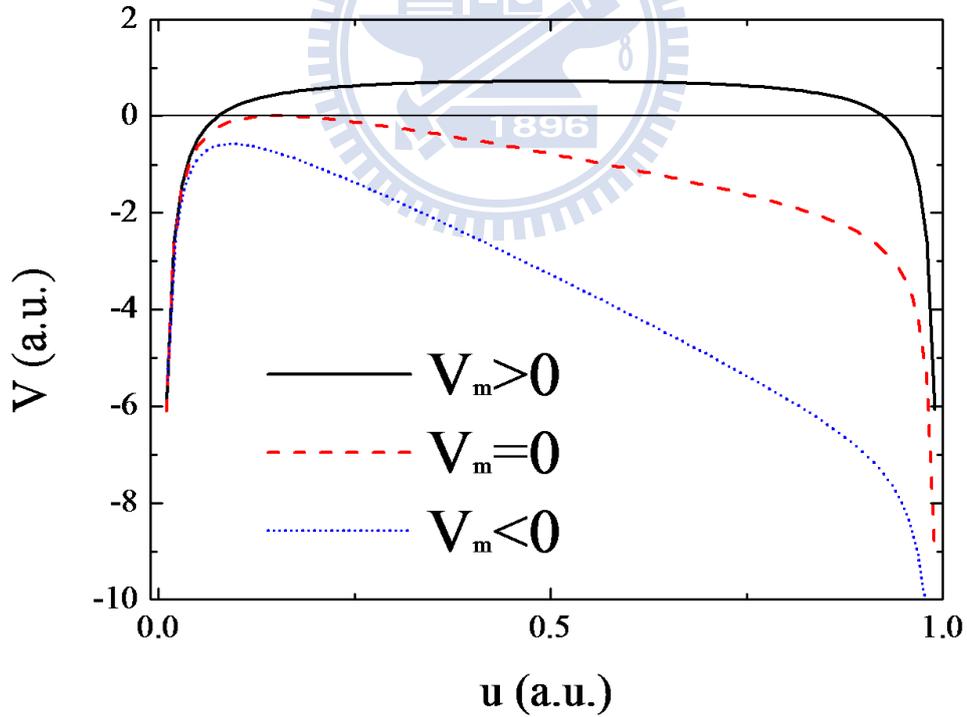


圖 3.3 V_m 由大於零到小於零的變化， λ 為 0.07。

有了外加電場影響下之電導率，可根據(9)式把電導率做熱擾動之平均：

$$\sigma = \left(\frac{4T_1}{\pi T}\right)^{1/2} \left[\int_0^1 d\varepsilon_T \sum_0(\varepsilon_T) \exp\left(-\frac{T_1}{T}\varepsilon_T^2 - \frac{T_1}{T_0}\varphi(\varepsilon_T)\right) + \int_1^\infty d\varepsilon_T \sum_1(\varepsilon_T) \exp\left(-\frac{T_1}{T}\varepsilon_T^2\right) \right] \quad (14)$$

在此定義兩參數 T_1 與 T_0 。 $T_1 = a\varepsilon_0^2/k$ ， $T_0 = T_1/2\chi\omega\xi(0)$ ， $\varphi(\varepsilon) = \xi(\varepsilon)/\xi(0)$

圖 3.4 為 $-T_1\varepsilon_T^2/T$ 與 $-T_1\varphi(\varepsilon_T)/T_0$ 給定參數後作圖。虛線為兩方程式疊加之結果。此疊加結果存在一 ε_T ，當 $\varepsilon_T = \varepsilon^*$ 時有最大值，因此(14)式中的第一個積分項會由不同的 ε^* 之貢獻所主導。

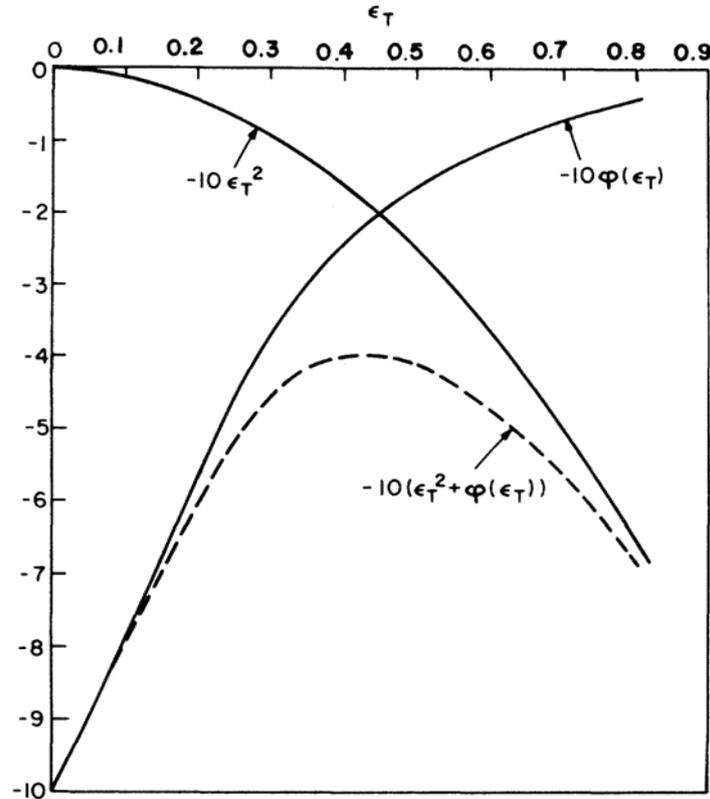


圖 3.4- $T_1\varepsilon_T^2/T$ 與 $-T_1\varphi(\varepsilon_T)/T_0$ 給定參數後作圖[6]。

(14)式可把隨溫度有劇烈變化的項提出，剩下的項為 σ_0 ：

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{T_1}{T}(\varepsilon^*)^2 - \frac{T_1}{T_0}\varphi(\varepsilon^*)\right] \quad (15)$$

其中

$$\begin{aligned} \sigma_0 = & \exp\left[+\frac{T_1}{T}(\varepsilon^*)^2 + \frac{T_1}{T_0}\varphi(\varepsilon^*)\right] \times \left(\frac{4T_1}{\pi T}\right)^{1/2} \left[\int_0^1 d\varepsilon_T \sum_0(\varepsilon_T) \exp\left(-\frac{T_1}{T}\varepsilon_T^2 - \frac{T_1}{T_0}\varphi(\varepsilon_T)\right)\right. \\ & \left. + \int_1^\infty d\varepsilon_T \sum_1(\varepsilon_T) \exp\left(-\frac{T_1}{T}\varepsilon_T^2\right)\right] \quad (16) \end{aligned}$$

3.2.2 應用-當穿隧位障近似拋物線時

此位障方程式為：

$$V_p(u, \varepsilon) = V_0[u(1-u) - \varepsilon \varepsilon_0 u] \quad (17)$$

此為(10)式的近似，當 $\lambda=0.07$ 時可以上式取代之。利用此方程式的好處是電導率有一形式簡單的解析解：

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_1}{T+T_0}\right) \quad (18)$$

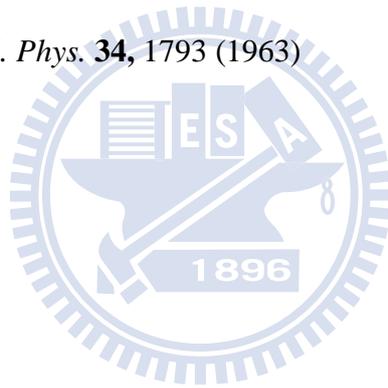
在(18)式中 T_1 、 T_0 對電導率的關係更明確。與變數 T 以加號連結的 T_0 可以視為溫度的標的，當 $T \ll T_0$ 時 T 可忽略，電導率近似成不隨溫度變化之項，式子(18)寫成：

$$\sigma \cong \sigma_0 \exp(-\pi\chi\omega/4) \quad (19)$$

此時決定電導率的參數只與穿隧位障的結構有關，這即是單純的穿隧效應，因此在溫度遠小於 T_0 時，電阻對溫度之變化呈現弱相關，是此傳輸行為的特徵。

參考文獻

- [1] E. K. Sichel, J. I. Gittleman, Ping Sheng, *Phys. Rev. B* **18**, 5712 (1978)
- [2] D. Redfield *Adv. Phys.* **24**, 463 (1975)
- [3] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr. Y. W. Park, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977)
- [4] K. Seeger, W. D. Gill, T. C. Clarke, G. B. Street, *Solid State Commun.* **28**, 873 (1978)
- [5] P. Sheng, E. K. Sichel, J. I. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1197 (1978)
- [6] 費因曼等，*費因曼物理學*，(台北徐氏基金會出版部，台北，1970年)，第四十一章，七百四十九頁。
- [7] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963)



第四章 實驗

本實驗在探討錳摻雜硒化鉛奈米陣列(PbMnSe Nanoarray)元件之電性。首先針對製作元件所需的儀器與技術做簡介。再介紹量測上所需的系統：電性量測系統與變溫系統，最後說明實驗流程。

4.1 錳摻雜硒化鉛奈米陣列的製備

錳摻雜稀化鉛奈米陣列是向 Jiye Fang 博士實驗室取得，Jily Fang 等人[1]於 2004 年將他們的合成結果發表至期刊上。他們了解到奈米晶體在高溫時會彼此以特定的面做連結，因此提出了一個在原位(In-situ)自組裝(Self Assemble)成一維奈米陣列的方法。另外在錳參雜方面，此團隊根據 F. V. Mikulec[2]與自己的經驗[3]，利用 $Mn_2(\mu-SeMe)_2(CO)_8$ 作為前驅物(Precursor)，成功的將錳離子摻雜至硒化鉛中。以下以流程圖的方式介紹製備過程：

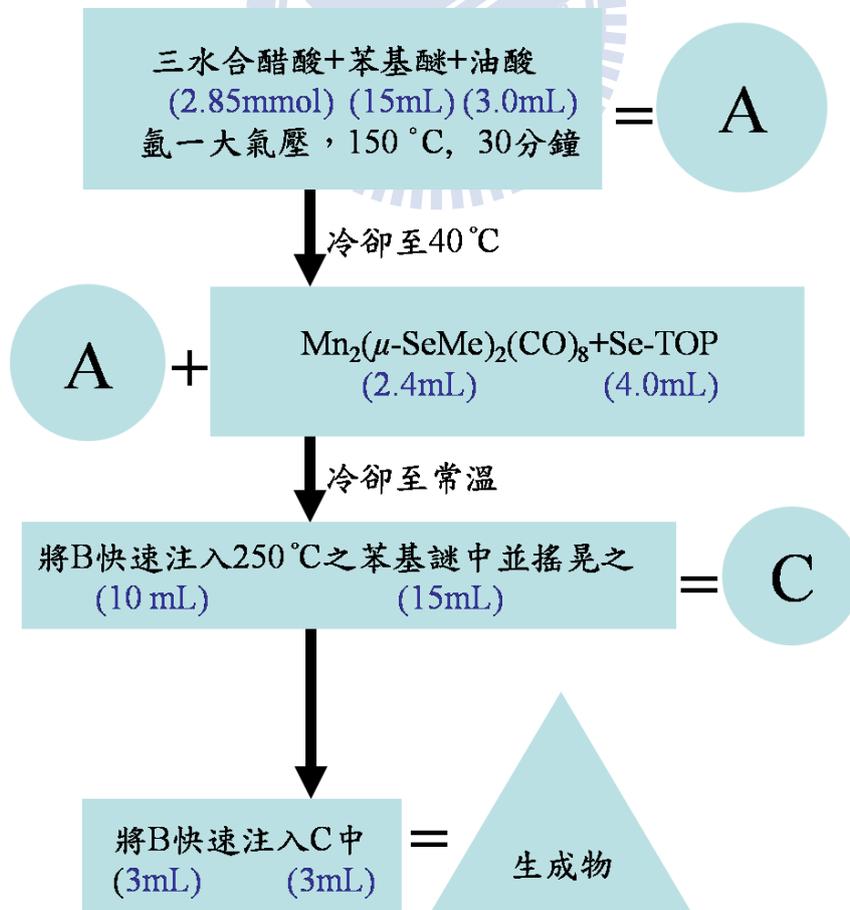


圖 4.1 錳摻雜稀化鉛奈米陣列的製備。

4.2 製程儀器與技術

本實驗利用標準的電子束微影製程(Electron-beam lithography, EBL)製作電極。以下介紹此製程所使用的儀器與技術，其中包含電子束微影技術、電子束曝光系統、掃描式電子顯微鏡、真空鍍膜系統。

4.2.1 電子束微影技術

微影技術是將圖案複印的一種技術。就拿想複印一的金屬長方形來說，必須先在想複印的基板上塗上一層電子阻劑。正阻劑在接受電子束照射後，可以被顯影液沖洗掉。若塗佈上正阻劑，則可在基板上直接曝寫想要的圖形，經過顯影液沖洗後，基板上會有一塊長方形圖案是未被阻劑覆蓋的。接下來以垂直蒸鍍源鍍上一層金屬。最後以丙酮浸泡基板，溶解還在基板上的阻劑。此時蒸鍍在阻劑上的金屬也一併除去，留下金屬長方形。

本實驗使用之顯影液成分為聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl Methacrylate, PMMA) (MicroChem 公司製造之 950PMMA A5)。使用之電子阻劑為正阻劑，成分為甲基異丁基酮(Methyl Isobutyl Ketone, MIBK)與異丙醇(Isopropyl Alcohol, IPA)(比例 1:3)。

4.2.2 電子束曝光系統

電子束曝光系統分成三部分：掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)、電子束開關平板(Beam Blanker)及其控制盒、控制 SEM 之電腦。整個曝光的流程為：利用製圖軟體(例如：AutoCAD)設計好圖案。將繪好的圖檔轉成 GDS 檔，之後轉成能控制 Beam Blanker 與 SEM 之應用程式所能讀取的 CTL 檔，最後藉由控制電腦來控制電子束，完成圖形的繪製。

4.2.3 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡(SEM)是整個曝光系統的核心。本實驗所使用之機台型號為 JSM 6380。屬於熱離子放射式(Thermionic Emission)顯微鏡。其產生電子束的原理為加熱燈絲使電子有足夠的能量克服功函數而射出物質表面。電子在射出表

面後會經過一系列的成像系統，此成像系統的概念與光學顯微鏡相同，目的是為了產生均勻的電子束(見圖 4.2 與表 4.1)。

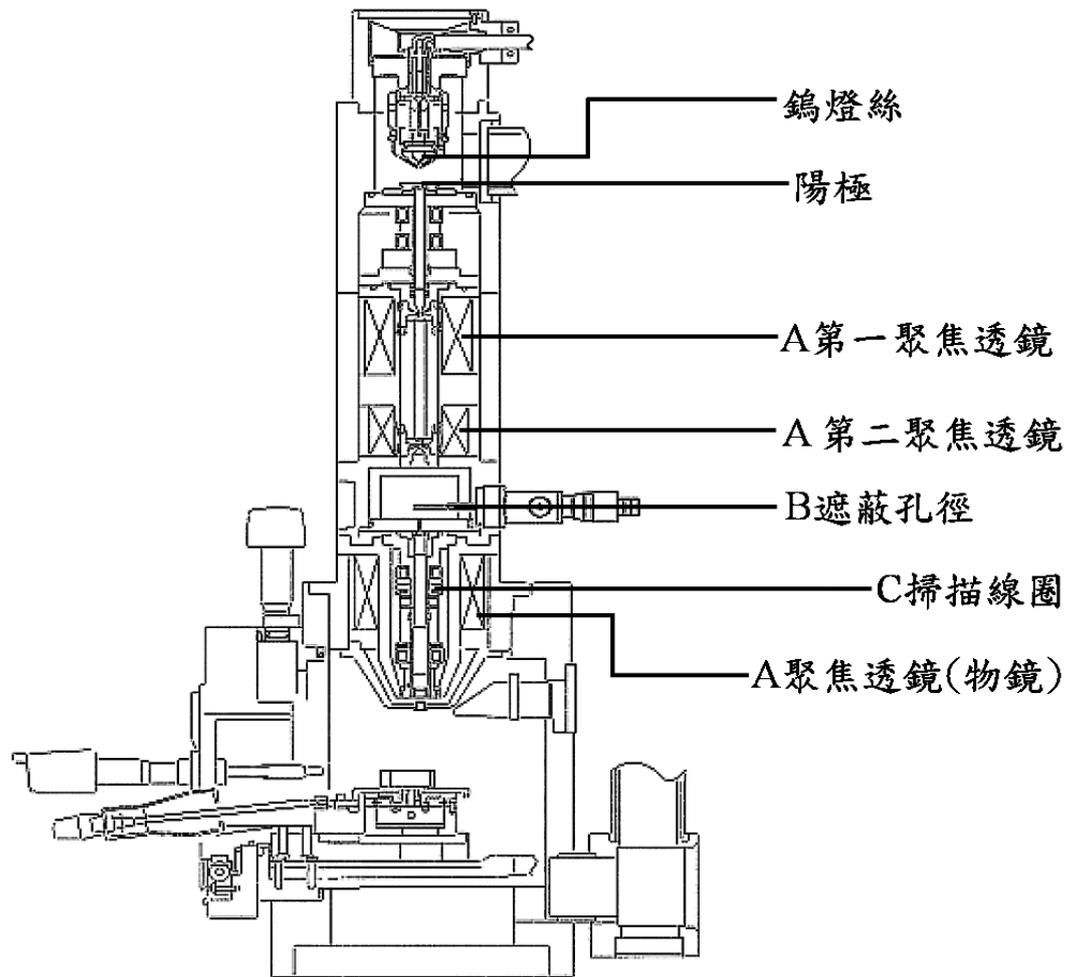


圖 4.2 電子束成像系統示意圖[4]。

代號	名稱	功能
A	聚焦透鏡	使電子束聚焦
B	遮蔽孔徑	限制不需要的電子從中心通過
C	掃描線圈	使電子束垂直掃描面，避免掃描偏離中心時造成的偏差

表 4.1 成像系統功能描述。

4.2.4 真空鍍膜系統

本實驗使用之鍍膜系統為熱電阻式，原理為在鎢舟上通過高直流電流，使鎢舟上的材料蒸發成氣相，最後附著至樣品表面。為了減少金屬蒸氣沉積前與其它氣體分子的碰撞機率，要求蒸鍍時的環境真空度在 1×10^{-5} torr 以下。為了達到高真空，蒸鍍腔外接渦輪幫浦與機械幫浦。圖 4.3 為蒸鍍腔內部示意圖，在電子儀表板輸入待鍍材料之參數後，可藉由蒸鍍時石英震盪器之震盪頻率計算出膜厚。

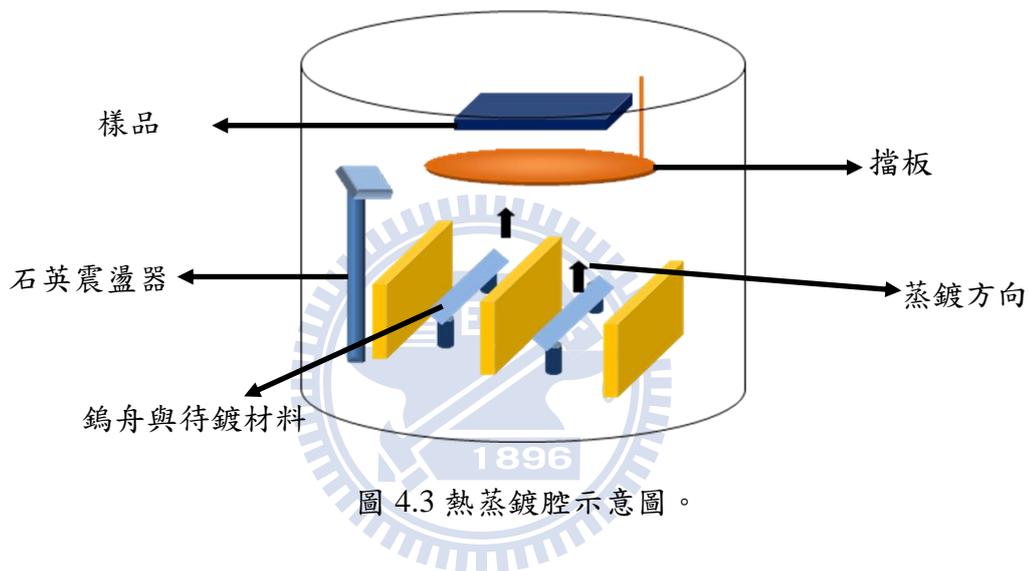


圖 4.3 熱蒸鍍腔示意圖。

4.3 電性量測系統

量測系統之電流源為 Keithley6221，量測電壓訊號的儀器為 Keithley2000。Keithley2000 上外加一自製的訊號放大器，可將讀值分別放大 10、100 倍。電源發送的指令與電壓訊號的紀錄則利用 Labview 程式控制(見圖 4.5)。

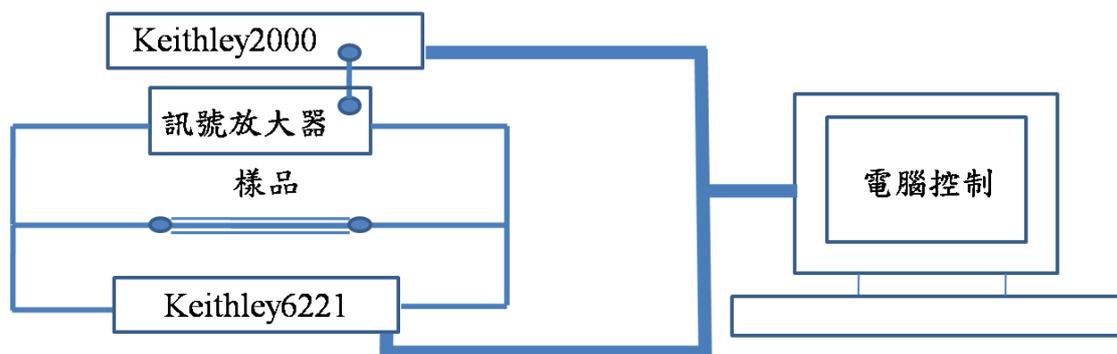


圖 4.4 電性量測系統架構。

4.4 變溫系統

在本實驗中除了量測室溫的電流對電壓特性外，亦嘗試對元件做變溫的電性量測。變溫的範圍從 300 K 至 100 K，以下介紹此變溫系統：此系統可分為兩部分，一為低溫致冷器(Cryostat)；一為控溫系統。低溫致冷器分為內外層(見圖 4.5 與圖 4.6)。外層有一放置樣品的腔體，腔體外有一夾層，夾層在量測前會抽真空，避免低溫時熱傳導效應造成樣品環境降溫太快，使加熱器負荷太大。底部有一溫度感測器(Temperature Sensor)和加熱器(Heater)此加熱器的功率可達 50 W，為粗調溫度用。

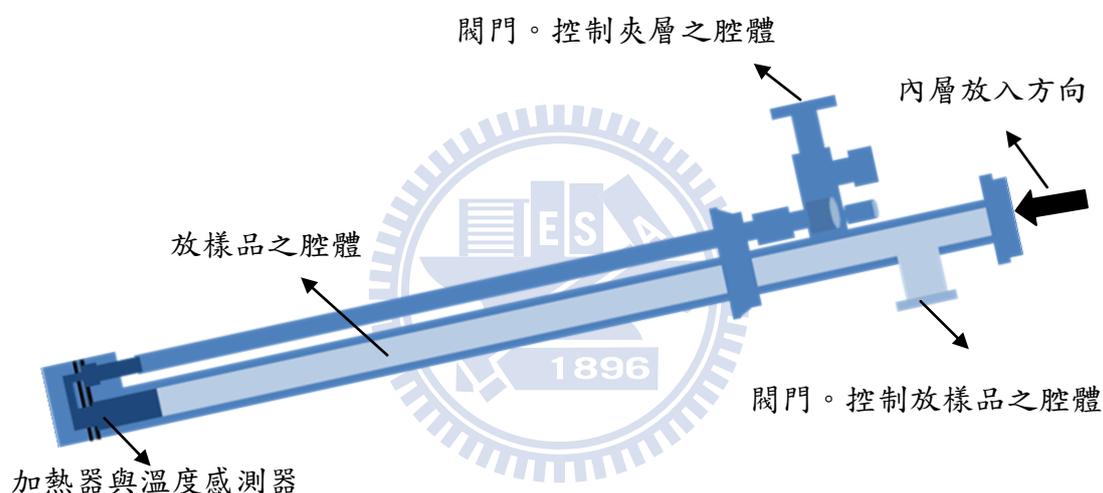


圖 4.5 致冷器外層。

內層有一載台(Sample Mount)，將元件至於此。元件的源極、汲極分別連接於載台上送電訊號的線路。載台上端有一溫度感測器與加熱器，此加熱器的功率較小，作為微調溫度用，而在熱平衡後，視載台上端感測到的溫度為樣品的溫度。控溫系統為 Lakeshore 340，其利用自動回饋控制，自動對元件的環境做加熱或停止加熱，以達到目標溫度。

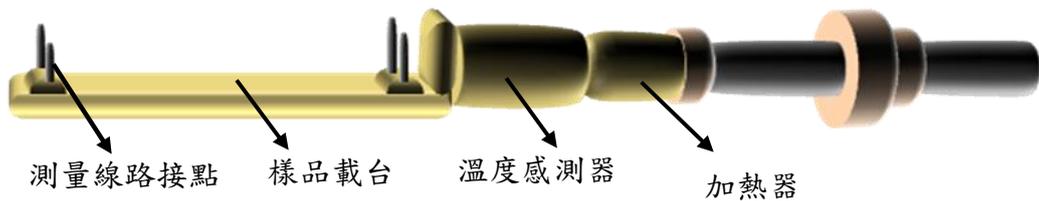


圖 4.6 致冷器內層(底部)。

4.5 實驗步驟

4.5.1 電極圖樣的設計

由於奈米陣列的長度在 500 nm-1 μm 間，為了有效讓地把陣列放於兩電極間，電極的間隙設計在 250 nm 至 350 nm 間，另外兩電極的長度為 25 μm ，這是為了並聯多根奈米陣列預留的空間(見圖 4.7)。

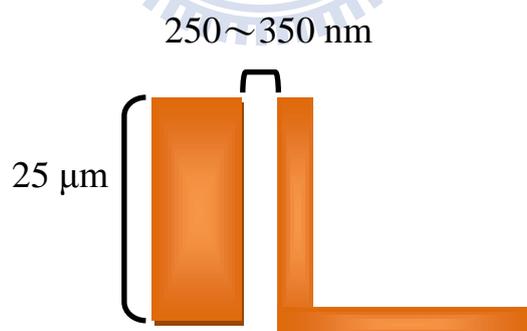
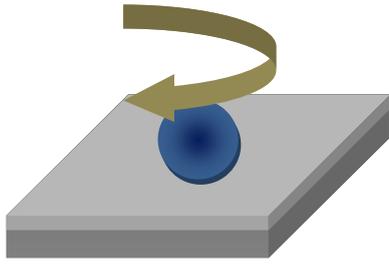
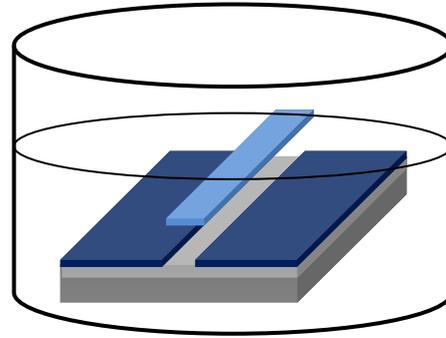


圖 4.7 電極示意圖，未依比例繪製。

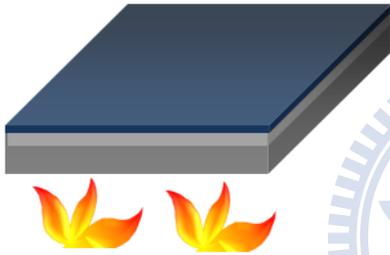
4.5.2 微影流程



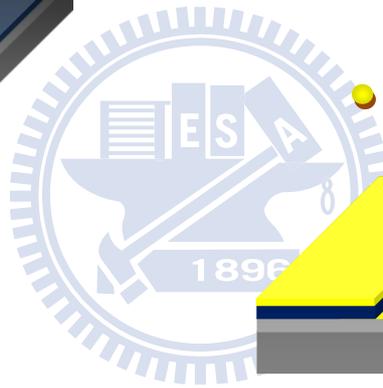
(a) 塗佈阻劑



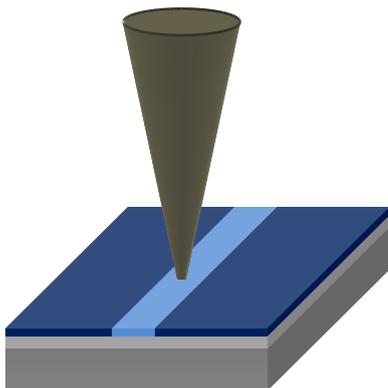
(d) 顯影



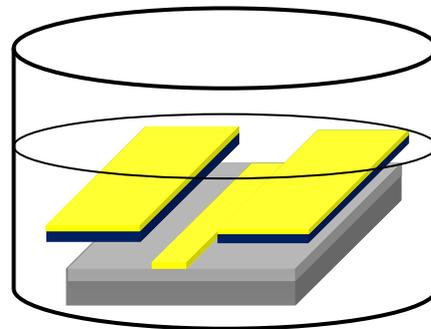
(b) 軟烤



(e) 熱蒸鍍



(c) 電子束微影



(f) 舉離

圖 4.8 微影流程。

(a)塗佈阻劑(PMMA Spin Coating)與(b)軟烤(Soft Baking)

將矽基板置於旋轉塗佈機(Spin-coater)上，轉速與時間設定為：第一階段 1500 rpm，15 秒；第二階段 5500 rpm，35 秒。在矽基板上滴上電子阻劑 (Polymethyl Methacrylate, PMMA)，塗佈後基板表面有一層 200 nm 的 PMMA 薄膜。將完成塗佈的基板置於加熱器(Hot Plate)上方，以 180 °C，60 秒進行軟烤，使 PMMA 薄膜內尚未揮發的溶劑去除，固化薄膜。

(b)電子束微影

利用掃描式電子顯微鏡 JSM6380 進行曝光。將基板置入腔體後以 Keithley6221 測量電流大小，再依照所選定的劑量(Dose)推算曝光時間(Dwell Time)。定義此圖形的原點位置後利用微影軟體，XENOS 公司之 Expose Control Program, ECP 與電子束擋板，DEBEN 公司製造之 PCD Beam Blanker 2.04 進行一連串標記點校正(Mark-aligning Process)，之後進行曝光。

(c)顯影(Development)

將完成曝光的 PMMA 薄膜放入顯影液(Developer)。所需的顯影時間為 60 秒，之後將基板以異丙醇(Isopropyl Alcohol, IPA)沖洗除去殘留的顯影液，再以氮氣將基板吹乾。

(d)熱蒸鍍(Thermal Evaporation)

將完成曝光的基板放入蒸鍍腔，操作機械幫浦(Mechanic Pump)使腔體壓力降至 5×10^{-2} torr，再利用渦輪幫浦(Turbo Pump)將壓力降至 1×10^{-5} torr 以下，即可開始蒸鍍。先蒸鍍鈦(Ti)至基板上，因鈦與二氧化矽的附着力較好，可避免直接鍍金(Au)導致附著不牢的情況。再者，鈦可吸附腔體中的氣體提升腔體的真空度。有利於第二道鍍金的手續。待鈦的厚度達 15 nm 之後鍍金 150 nm。

(f)舉離(Lift-off)

將蒸鍍後的基板以丙酮浸泡兩小時，丙酮可溶解 PMMA，使附著於 PMMA 上的金屬一併除去，留下先前設計的微影圖案。最後用氮氣吹乾基板，即完成電極製作。

4.5.3 背景訊號量測

在放上待測材料前必須確定電極間有多大的漏電流(Leakage Current)，由此步驟排除非材料產生的訊號。送 10 V 電壓，使用 Keithley6221 作為電流計。淘汰電阻小於 10 G Ω 之電極。

4.5.4 放置待測材料

擷取均勻溶液，滴定在預備好的電極上，在電極兩端通交流電，依照需跨接根數的多寡，調變通電時間或端點電壓。運用此方法可有效地吸引奈米陣列至電極上，利用參數的調變可從十根至雙層奈米陣列。此方法可讓材料排列方向一致。表 4.2 為實驗中用的參數：

參數	端點電壓(Vpp)	時間	頻率
範圍	2 ~4 V	30~120 s	500 kHz

表 4.2 介電泳參數。

4.5.5 烘烤(Baking)

將樣品放置玻璃長管中，長管開口端接擴散幫浦(Oil Diffusion Pump)與機械幫浦，加熱環境在 2×10^{-5} torr 以下，利用 Lindberge 管式爐提供穩定熱源。加熱 250 °C，6 小時。

4.5.6 浸泡聯氨溶液

將樣品浸泡以甲基氰(Acetonitrile)為溶劑的 1 M 聯氨溶液中。為時十分鐘，之後再泡至丙酮溶液中兩小時，最後以氮氣吹乾樣品。

4.5.7 量測元件

對元件做兩種類型的量測。一是變溫量測，從 300 K 至 100 K 量測元件電阻，紀錄電阻對溫度的關係。二為電流電壓特性量測。對元件送電流脈衝(Pulse)，量測相應的電壓，紀錄電流對電壓的關係。

變溫量測：先對致冷器之夾層抽真空至 1×10^{-5} torr，之後內層以垂直由上而下方式放入外層，以反覆抽真空、灌氦氣的方式將腔體中的空氣清洗(Purge)出來，灌氦氣的原因為當溫度降到液氮溫度 77 K 時氦氣依然會維持氣態(氦氣凝結溫度為 4.2 K)。當腔體內的環境都充滿氦氣後就可避免在 77 K 的環境下有物質在元件上凝結，影響量測。

電流電壓特性量測：為了避免連續送電流對樣品持續加熱，量測元件電流電壓特性以送脈衝方式進行。藉由 Labview 程式控制送電流的時間(如送一奈安培之電流持續一秒鐘)，與兩次送電流的時間距，本實驗之時間間距在 60 ~180 秒間。



參考文獻

- [1] Weigang Lu, Puxian Gao, Wen Bin jian, Zhong Lin Wang, Jily Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14816 (2004)
- [2] Mikulec, F. V., Masaru Kuno, Marina Bennati, Dennis A. Hall, Robert G. Griffin, Mounji G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2532 (2000)
- [3] Tianhao Ji, Wen-Ben Jian, Jiye Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8448 (2003)
- [4] JSM-6380 操作說明書，(JEOL 公司)。



第五章 結果與討論

5.1 錳摻雜硒化鉛奈米陣列之觀察

此陣列直徑約 80 nm，長度在 300 至 1 μm 間。因化學製備的過程，奈米線皆包覆一層由三辛基磷(Trioctylphosphine, TOP)與油酸(Oleic Acide, OA)組成的有機層。將錳摻雜硒化鉛奈米陣列溶於甲苯中以玻璃瓶存於室溫下。久置後發現其附著於瓶側與瓶底，此時吸取一些溶液滴於基板(Chip)上以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopic, SEM)觀察，會發現奈米陣列聚集(Aggregate)成團。若以超音波震盪器震盪後再取出溶液觀察，則聚集情況減少。震盪時間超過十分鐘後可得到均勻分布於甲苯中的奈米陣列(見圖 5.1)。

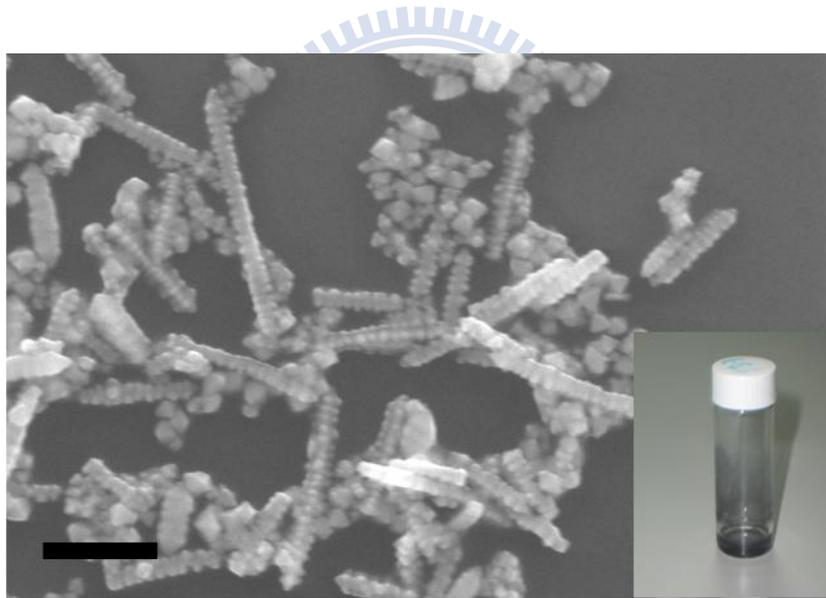


圖 5.1 錳摻雜稀化鉛奈米陣列之掃描電子顯微鏡圖像，右下插圖為其保存之情況，比例尺為 500 nm。

5.2 錳摻雜硒化鉛奈米陣列元件

在選擇電阻在 10 G Ω 以上之空電極後，利用介電泳放置陣列至兩電極間，即完成此奈米元件之製作。利用調變介電泳力之大小與通交流電的時間，得到不同根數並聯之元件，其排列變化從單根至雙層以上 (見圖 5.2)。

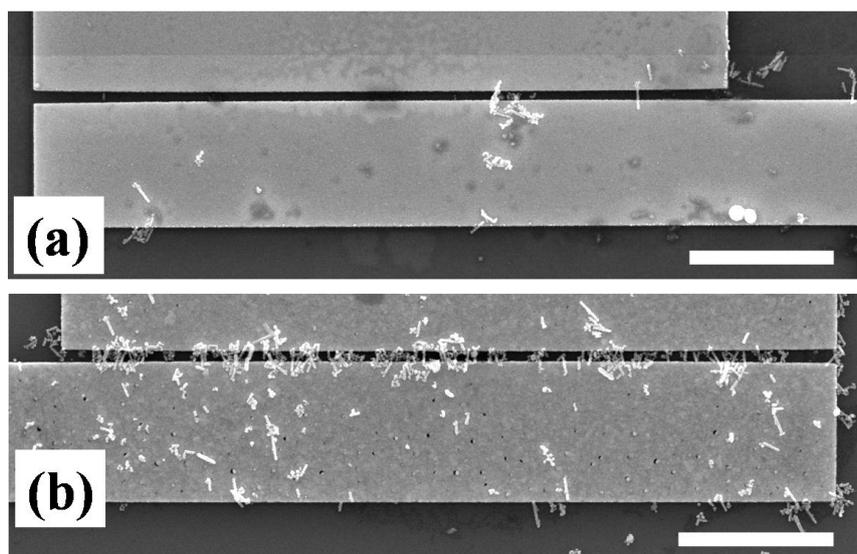


圖 5.2 錳摻雜硒化鉛奈米陣列排列情形，隨著介電泳參數的調變可控制並聯根數的多寡，比例尺 5 μm 。

5.3 改善接觸電阻

對介電泳後之元件直接進行電流電壓特性量測，發現對樣品通以低電流時就會產生極大的電壓，此時換算出的電阻值在 10 G Ω 以上。比較文獻中硒化鉛的電阻數值[1]，此量測所得到的結果偏大。故推測奈米陣列與電極間存在著極大的接觸電阻，影響了量測結果。改善接觸電阻的方法有：增加電極與陣列間的接觸面積、除去接觸點間的有機層。在陣列已跨接於電極間的情況下，以下的實驗以除去陣列中之有機層為目標。

5.3.1 烘烤

烘烤能使接觸面更緻密。在 Jeong-O Lee 等人[2]在 2003 年的文章中提到，對奈米碳管與電極加熱後使碳管與電極(Ti)反應，形成碳化鈦界面使電阻降低數個數量級。此外，亦有文獻提出烘烤有除去包覆層之效果[3]，Peter Liljeroth[4]在 2006 年的文章中提到加熱硒化鉛使包覆層減少進而使顆粒間排列得更緊密。本實驗烘烤溫度選擇是依據本實驗室洪祥智學長所測試的結果，在 300 $^{\circ}\text{C}$ 以下，樣品不會被破壞，參見圖 5.3。

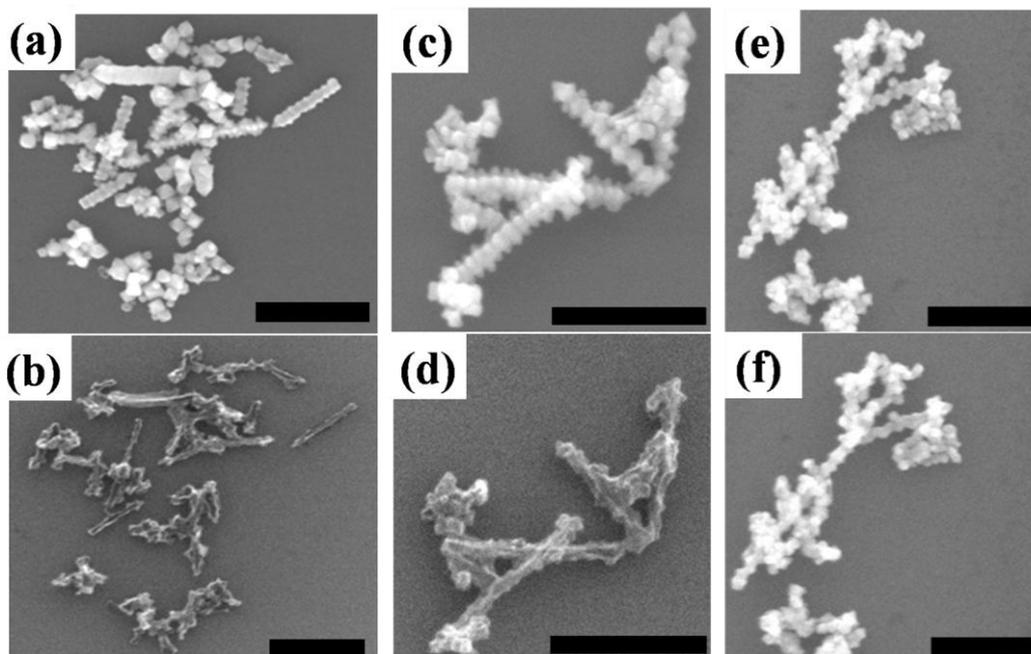


圖 5.3 奈米陣列烘烤前後之對照圖。圖(a)、(c)、(e)為烘烤前，對照組分別為 (b)500 °C、(d)400 °C、(f)300 °C，比例尺皆為 500 nm[5]。

在確定使用烘烤之作法前，必須確定烘烤對於電極與基板之影響。先對未放上奈米陣列之空電極做烘烤，之後放置奈米陣列再烘烤，並量測此兩情況下之元件電流電壓特性，發現電阻比起未經烘烤之元件至少降低一個數量級(見圖 5.4)，由此可確定烘烤不會改變電極之電性。

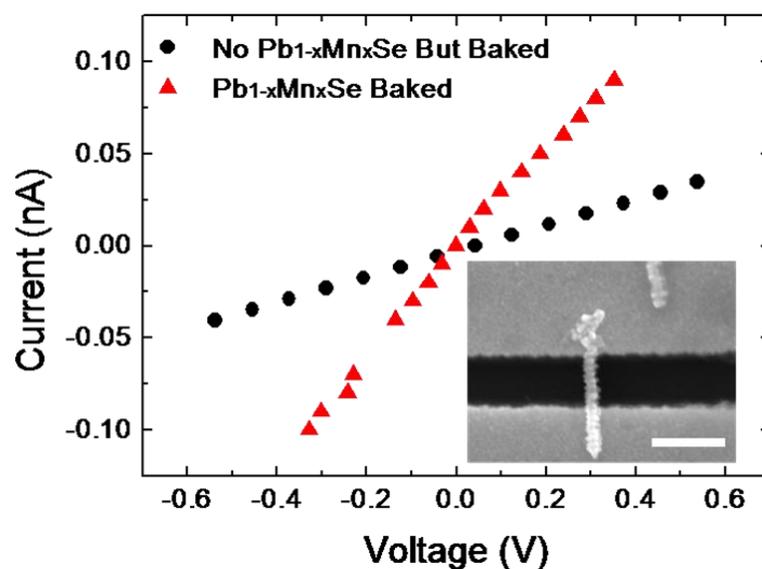


圖 5.4 烘烤後之空電極，與放上奈米陣列後之電流電壓特性比較，電阻值差一個數量級。右下插圖為元件之 SEM 圖，烘烤後陣列的結構仍完整，比例尺為 500 nm。

5.3.2 浸泡聯氨

在 Dmitri V. Talapin[6]的文章中，成功的利用化學方法降低硒化鉛薄膜之電阻。浸泡聯氨溶液的方式效果顯著，隨著浸泡時間的越長，電導率越大，電導率最大可提升十個數量級。聯氨溶液會與包覆層做配位體交換(Ligand Exchange)，除去包覆層，使電極與陣列接觸得更緻密。

在進行本實驗前，為了確定聯氨溶液對於基板與電極之影響，把做過漏電測試之空電極依照實驗參數進行浸泡。以下是浸泡聯氨後空電極電流電壓特性量測結果，其電阻值至少有 10 GΩ，符合空電極電阻之要求。接著以元件浸泡聯氨溶液，發現電阻降低的效應不一，少則降低四個數量級，最多達六個數量級(見圖 5.5)。

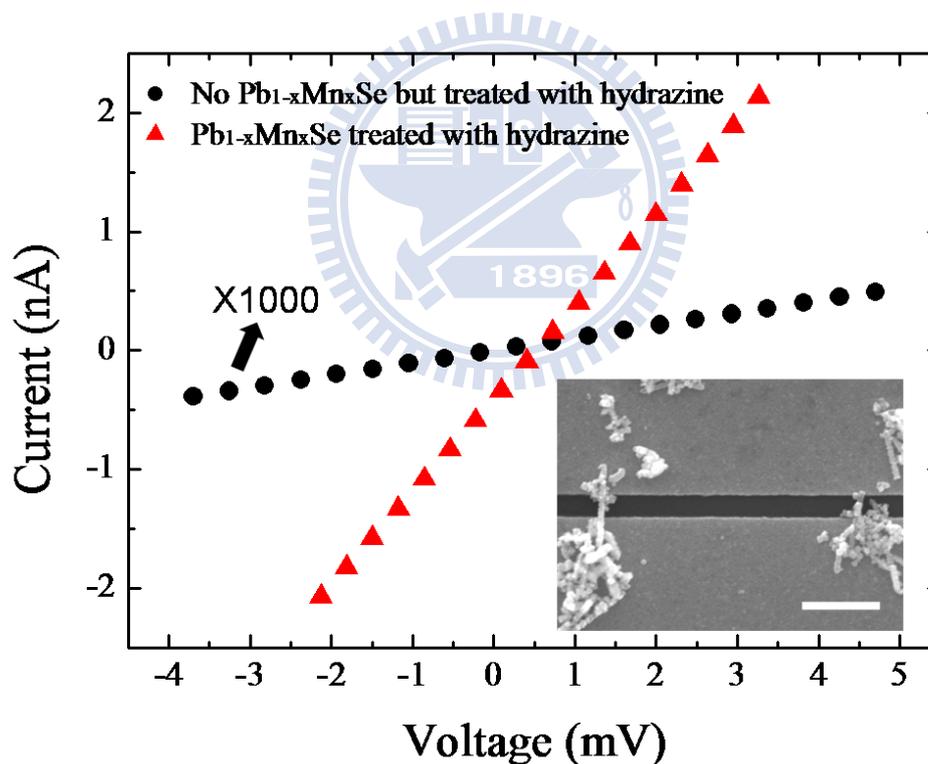


圖 5.5 空電極與放置奈米陣列後浸泡聯氨比較圖，空電極電阻值為 10 GΩ，浸泡聯氨溶液之奈米陣列電阻值為 1.3 MΩ，右下插圖為其 SEM 影像，可看出陣列結構仍完整，比例尺為 1 μm。

5.3.3 上述兩方法之比較

在上述兩方法中發現浸泡聯氨溶液的效果較顯著，以下列出所有元件之室溫電阻(見表 5.1)。表 5.1 中顯示出除非並聯情況達多層，不然烘烤之元件電阻值都在 1 GΩ 左右。但浸泡之元件在少根數下就可達到十的六次方歐姆之數量級。另外大部分經烘烤之元件在做變溫量測時電阻容易升高至漏電流測試之極限，此類元件不宜做分析討論。因此下節電流電壓特性量測之結果以聯氨浸泡之元件為主。

泡聯氨			
Sample	電極寬 (nm)	並聯根數	室溫電阻
#15	345	800	0.2 MΩ
#17	340	20	0.3 MΩ
#14	270	100	0.4 MΩ
#12	300	40	0.6 MΩ
#10	280	20	0.8 MΩ
#18	295	2	1.6 MΩ
#9	260	100	2.2 MΩ
#11	350	100	6.6 MΩ
#13	350	20	7.0 MΩ
#19	305	4	8.0 MΩ
烘烤			
Sample	電極寬 (nm)	並聯根數	最高溫電阻
#5	320	雙層以上	3.0 kΩ
#1	330	2	3.5 GΩ
#2	345	4	8.7 GΩ
#3	295	15	6.4 GΩ
#4	320	60	2.9 GΩ

表 5.1 改善接觸電阻後之結果。

5.4 錳摻雜硒化鉛奈米陣列電性量測

在電性量測的結果中，得到兩種形態的電阻對溫度圖(見圖 5.6、圖 5.7)。其中一類在 300 K 到 100 K 中存在一特殊的溫度點(Critical Temperature, T_c)。 T_c 以上的電阻值為溫度之函數，隨著溫度下降電阻上升； T_c 以下的電阻值則不隨溫度變化，如圖 5.6。另一類的電阻對溫度圖則不存在特殊溫度點，在整個量測的溫度範圍內電阻皆為溫度之函數，電阻隨溫度下降而上升，如圖 5.7。在變溫的電流對電壓圖中，上述兩類型則無分別，皆呈現線性行為(見圖 5.8、圖 5.9)。

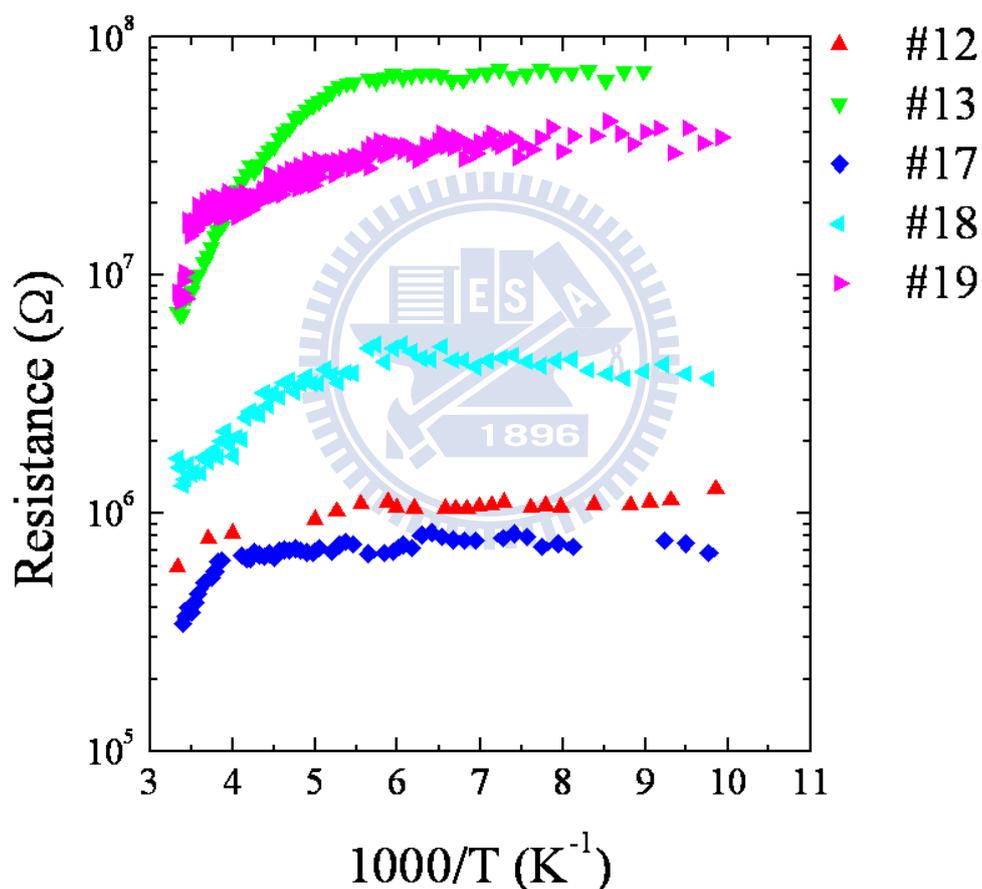


圖 5.6 含有特殊溫度點之電阻對溫度圖。

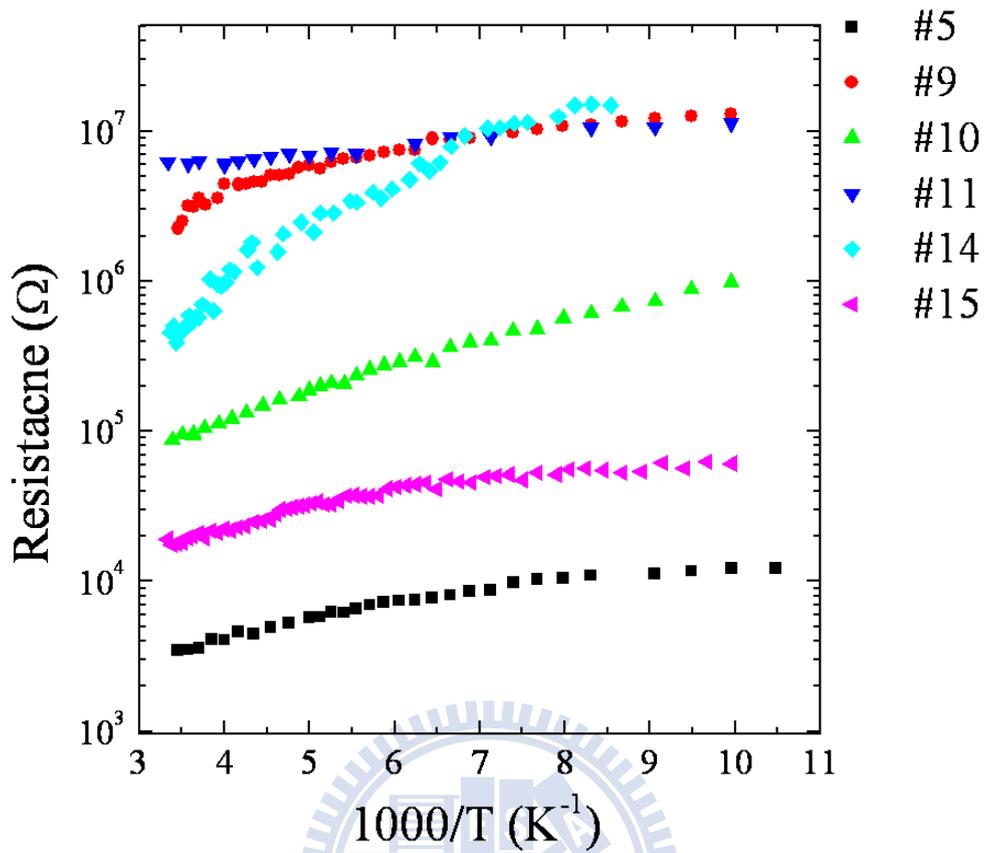


圖 5.7 不含特殊溫度點之電阻對溫度圖。

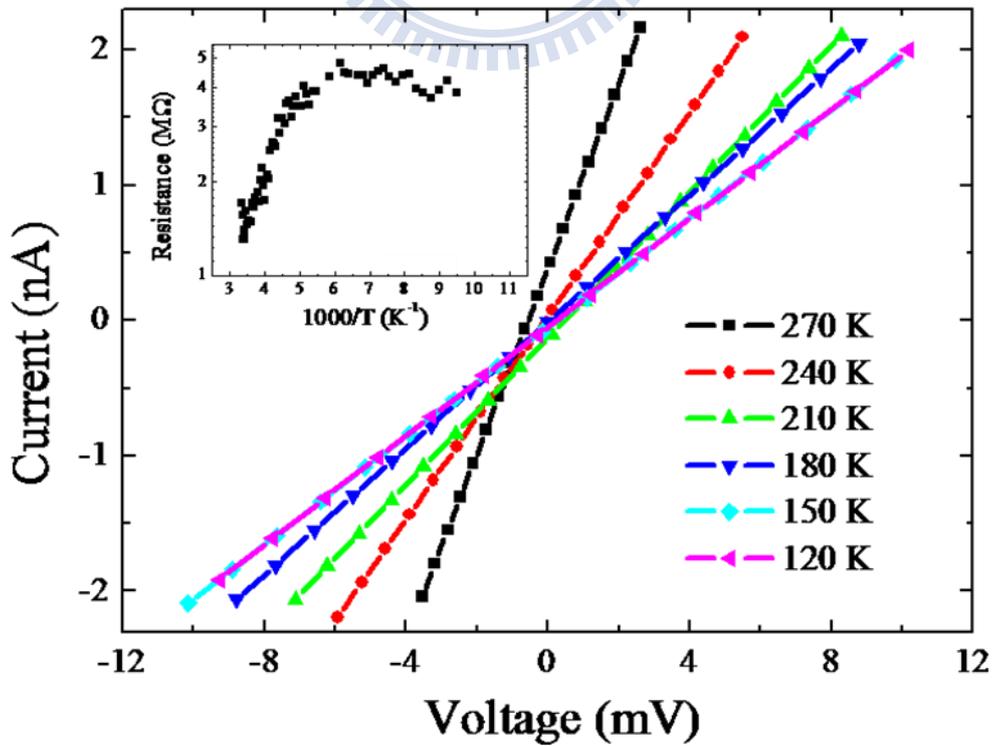


圖 5.8 含特殊溫度點元件(樣品 18)之電流電壓特性。左上插圖為電阻對溫度圖。

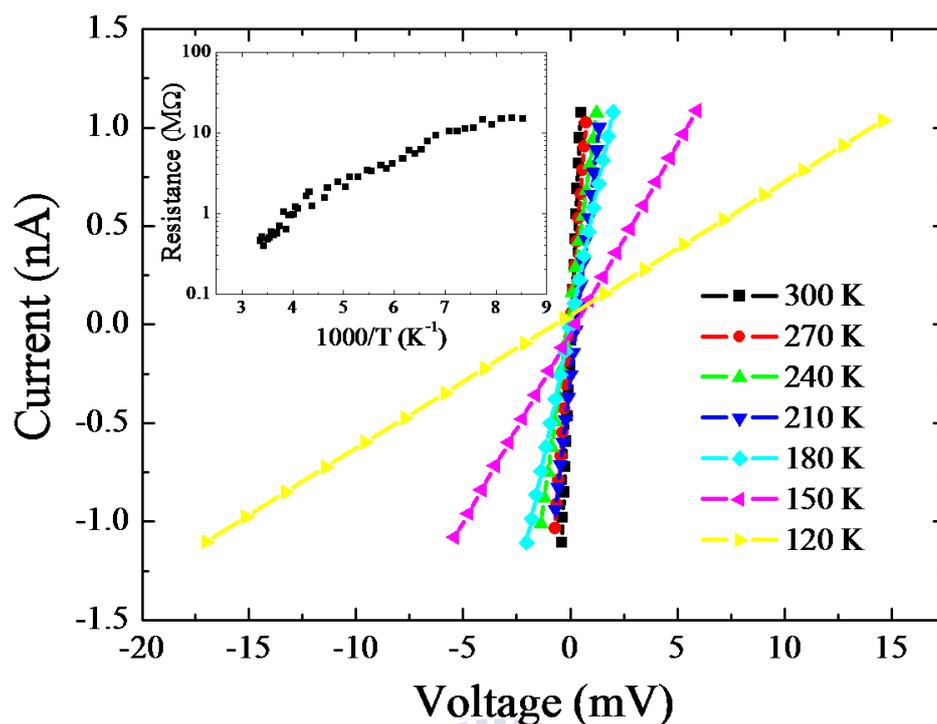


圖 5.9 不含特殊溫度點元件(樣品 14)之電壓對電流特性。左上插圖為電阻對溫度圖。

5.5 電荷傳輸行為

從電阻對溫度圖上，我們區分出兩種形態，一是含有特殊溫度點的；一是在量測的溫度範圍內皆呈現一致變化的。以下將討論為何有此分別，並進一步探討此兩種趨勢可能的電荷傳輸機制。

5.5.1 奈米陣列間的耦合效應

觀察了此兩類元件之 SEM 圖(見圖 5.10)，發現含有特殊溫度點的元件其上奈米陣列較少，且排列情形較離散。而不含特殊溫度點的元件其上之奈米陣列較多、排列較複雜，有些甚至達雙層或多層排列。因此推論會呈現出此兩種型態的原因與奈米陣列的交互作用有關。在根數較少、排列較離散的情況下，陣列間的耦合效應較弱，電子傾向在單根奈米陣列上傳輸；在排列根數較多、交疊點多的元件中，陣列間的耦合效應較強，電子易於在陣列間傳輸。

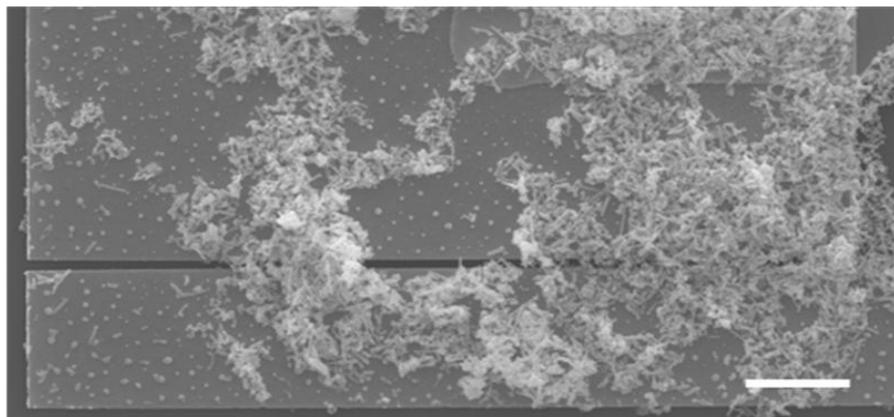
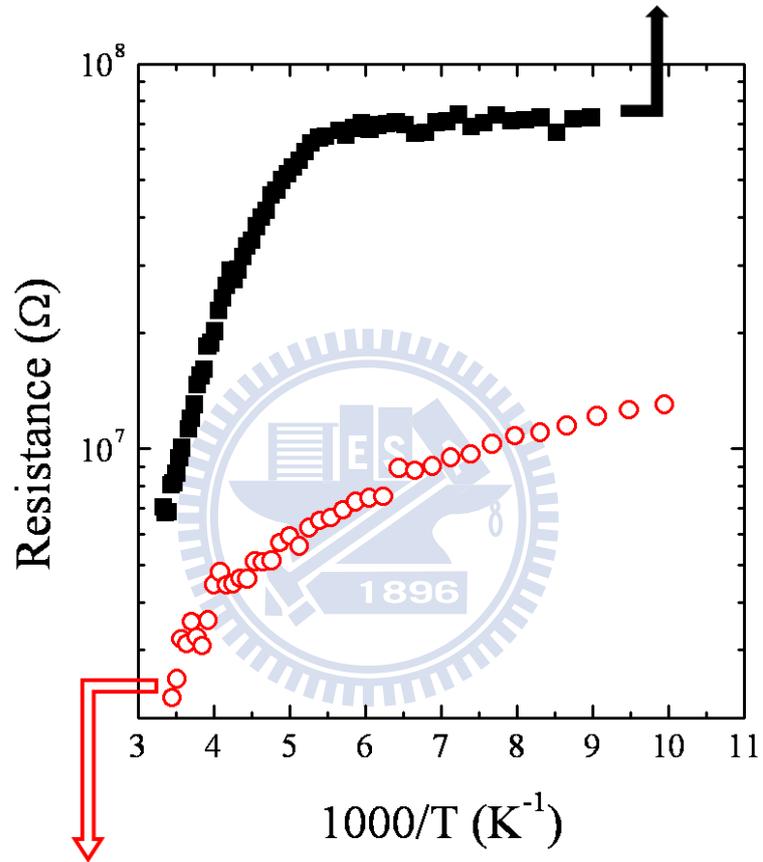
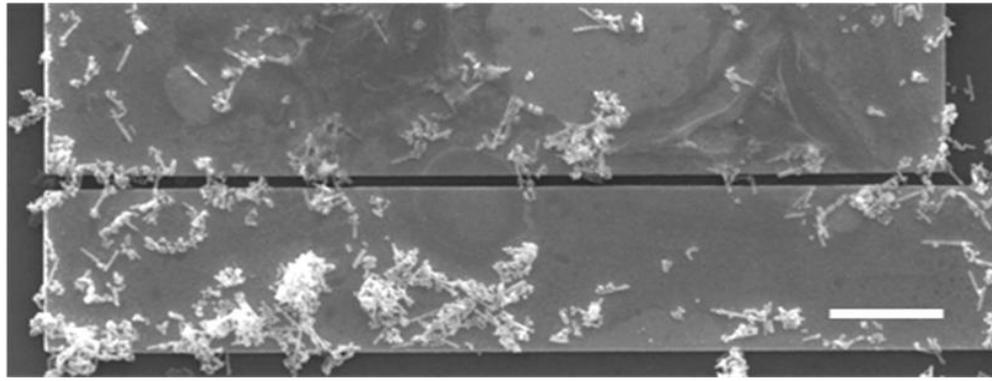


圖 5.10 奈米陣列間強弱耦合效應之電阻對溫度曲線之比較。上下 SEM 圖各為數據所對應之元件影像，比例尺 5 μm 。

耦合效應弱的元件裡，若電子只在單根陣列上傳輸，則電子所經過的路徑為：電極→包覆層→奈米陣列→包覆層→電極(見圖 5.11)。在此路徑中存在兩處接點，即陣列與電極接觸的兩端，電子在兩個接點是以穿隧的方式通過，故電阻不為溫度之函數。

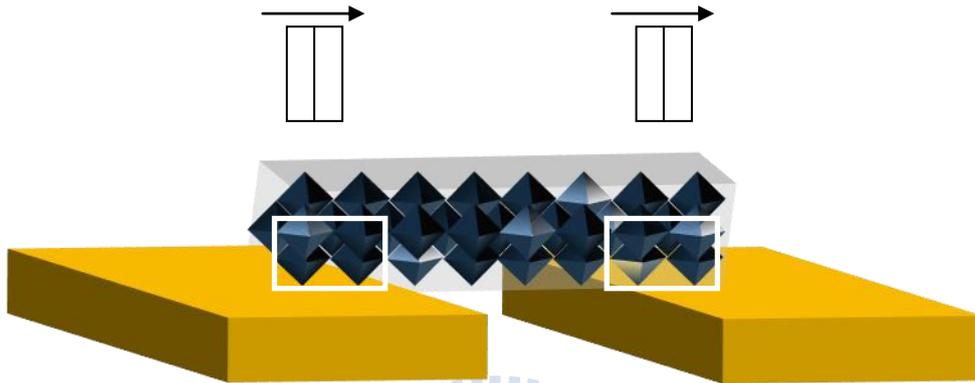


圖 5.11 單根奈米陣列傳輸示意圖。

5.5.2 強耦合效應

在排列根數多，且情況較複雜的元件中，認為陣列間的耦合作用較強，電子不再只由單根奈米線傳輸，而是經由陣列間傳輸。由電阻對溫度的變化情形來看，發現電阻變化率在高溫區時較大，且隨著溫度下降有變緩的趨勢，顯示電阻在溫度越低的情況下，與溫度的相依性越低，越顯示出穿隧效應之行為。(在穿隧效應中電阻不為溫度的函數)。因此由熱擾動引發之穿隧效應(Fluctuation-induced Tunneling)可以定性上解釋此電阻的變化行為[7, 8]。

接下來試以定量的分析來探討引用此理論之可行性。若只考慮兩根奈米陣列間傳輸的情形，當電子要從一陣列傳輸至另一陣列時，奈米陣列間的包覆層構成了位障。根據沈平等人的理論[7, 8]，在單一穿隧接面上，電阻隨溫度的變化率可由此式子表示：

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{T_1}{T_0 + T}\right) \quad (1)$$

其中 R_0 為一與溫度相依性極弱之參數。在以下分析中把此數值設定為常數來做

擬合。 T_1 與是 T_0 跟元件有關之參數，其表示法為：

$$T_1 = \frac{8\varepsilon_0}{e^2 k_B} \left(\frac{AV_0^2}{\omega} \right) \quad (2)$$

$$T_0 = \frac{16\varepsilon_0 \hbar}{\pi(2m)^{1/2} e^2 k_B} \left(\frac{AV_0^{3/2}}{\omega^2} \right) \quad (3)$$

其中 A 為穿隧接面面積(Junction Area)，當電子在兩根奈米陣列間傳輸時 A 應為電極長度乘上陣列半徑(數值見表 5.2 中標示 A 之欄位。模型圖見圖 5.12)。 V_0 是此位能障之高度； ω 為此位能障之寬度。此外 ε_0 為真空中之介電常數； e 為電子之電量； k_B 為波茲曼常數； $2\pi\hbar$ 為普朗克常數； m 為在稀化鉛之等效電子質量。

本實驗的元件有含多個穿隧接面，但根據等效介質理論(Effective-medium Theory)，在多個互相獨立的熱擾動穿隧接面形成之網路裡，整體的電阻依然可用單一接面的表示法表示之[8]。以下是利用蒙地卡羅法擬合之 R_0 、 T_1 與 T_0 ，此 T_1 、 T_0 代表了整個傳輸網路的特徵值(見表 5.2)，另外附上電阻對溫度圖之擬合情形(見圖 5.13)。

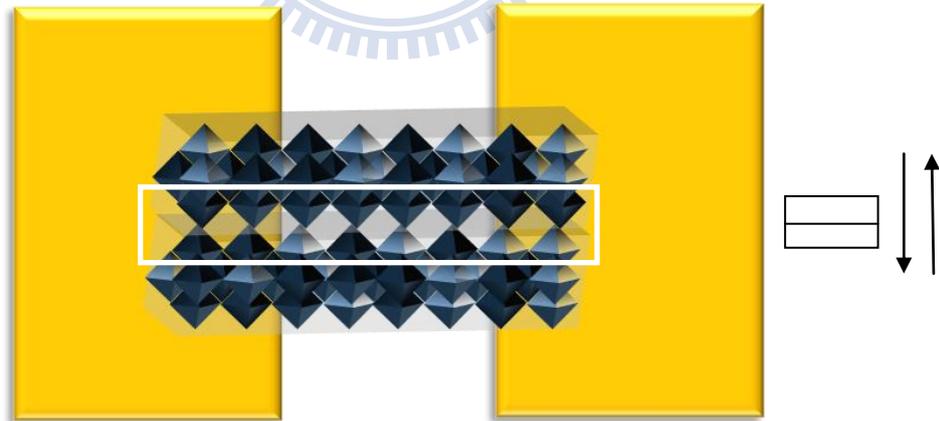


圖 5.12 理論模型圖。

Sample	R_0 (Ω)	A (nm^2) $\equiv gap \times dia.$	T_1 (K)	T_0 (K)
#5	1.46E+01	25600	5.23E+03	6.75E+02
#9	1.26E+03	20800	9.41E+03	9.17E+02
#10	9.80E+03	22400	8.22E+02	7.83E+01
#11	2.52E+06	28000	3.24E+02	1.12E+02
#14	2.79E+02	21600	4.06E+03	2.51E+02
#15	1.21E+01	27600	9.29E+03	9.80E+02

表 5.2 利用 FIT 擬合之 R_0 、 T_1 、 T_0

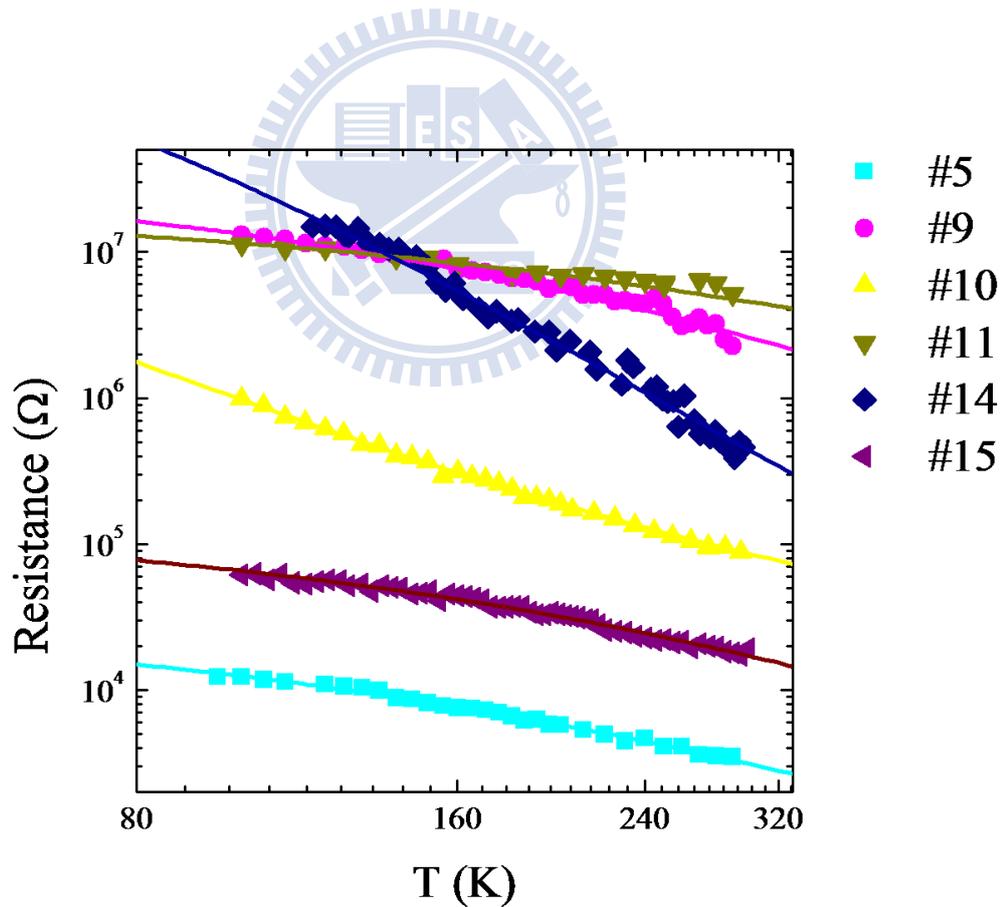


圖 5.13 利用 FIT 擬合之電阻對電壓圖。

在指數項的分式裡為分子的 T_1 可看做電子穿過位障所需之能量;在分母之 T_0 則被當成一溫度標的,可估計環境溫度下降至多低時,熱擾動的影響可被忽略。而根據(2)、(3)式, T_1/T_0 正比於 $\omega \times V_0^{1/2}$,亦正比於 ω/ξ , $\xi = \hbar/\sqrt{2mV_0}$ 即電子之波函數在位能井內的穿透深度(Decay Length),因此 T_1/T_0 反比於穿透機率。考慮陣列間的排列情況,預期交疊點多者,穿隧機率較大,比對陣列排列情況差異較大者之 SEM 圖發現的確有此趨勢(見圖 5.14)。

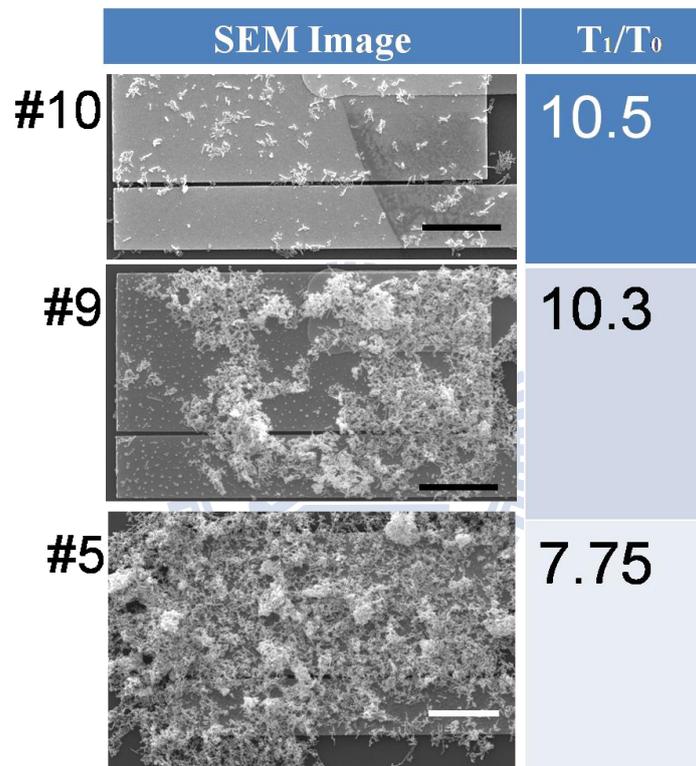


圖 5.14 元件之 SEM 圖與 T_1 除以 T_0 之對照, 比例尺 $5 \mu\text{m}$ 。

Sample	$V_0(\text{eV})$	ω (nm)	decay length (nm)
#5	1.14	2.8	9.4
#9	1.75	3	7.6
#10	0.65	5	12.4
#11	0.24	2.3	20.3
#14	1.48	5.1	8.2
#15	1.51	3	8.1

表 5.3 藉由 T_1 、 T_0 推得之井寬與位障高。

參考文獻

- [1] A. Sashchiuk, L. Amirav, M. Bashouti, M. Krueger, U. Sivan, E. Lifshitz, *Nano Lett.* **4**, 159 (2004)
- [2] Jeong-O Lee, C Park, Ju-Jin Kim, Jinhee Kim, Jong Wan Park, Kyung-Hwa Yoo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 1953 (2000)
- [3] Guanglu Ge, Louis E. Brus, *Nano Lett.* **1**, 4, 219 (2001)
- [4] P. Liljeroth, Pedro A. Zeijlmans van Emmichoven, Stephen G. Hickey, Horst Weller, Bruno Grandidier, Guy Allan Daniël Vanmaekelberg, *Phys Rev. Lett.* **95**, 086801 (2005)
- [5] 洪祥智, *Electrical Transport Property of PbMnSe Quantum-dot Array*, (國立交通大學, 碩士論文, 2008)
- [6] Dmitri V. Talapin, Christopher B. Murray, *Science* **310**, 86 (2005)
- [7] P. Sheng, E. K. Sichel, J. I. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1197 (1978)
- [8] P. Sheng, *Phys. Rev. B* **21**, 2180 (1980)

第六章 結論

本實驗利用標準的電子束微影製程製作電極，以介電泳方式控制錳摻雜硒化鉛奈陣列，使其跨接電極兩端，並利用化學與物理方法改善元件電性，之後變溫測量測元件之電流電壓特性，與電阻對溫度之特性，至此得到以下的結論：在未經任何化學或物理方法改善元件電性前，元件的室溫電阻值皆大於 $10\text{ G}\Omega$ ，不易量測其電性。我們以烘烤或浸泡聯氨的方式降低元件室溫電阻。在烘烤方面，在 $2\times 10^{-5}\text{ torr}$ 以下之環境，加熱 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，6 小時，有助於元件電性改善。烘烤過後元件電阻比原先的約降低一個數量級。浸泡聯氨方面，浸泡以甲基氰(Acetonitrile)為溶劑的 1 M 聯氨溶液，可大幅降低元件室溫電阻，元件電阻至少降低四個數量級，最多達六個數量級，在此可得浸泡聯氨為較有效率的方式。

在量測方法上，我們發現須用電脈衝方式對元件送電流，如此可避免材料過熱燒毀。而量測的結果有變溫下之電流對電壓特性、電阻對溫度特性(溫度範圍從 300 至 100 K)。在整個變溫範圍中，不論是利用化學，或物理方法，所得到的電流電壓特性皆呈線性，然而在電阻對溫度特性方面，卻呈現出兩種趨勢，我們根據元件的掃描式電子顯微鏡圖像(Scanning Electron Microscope Image)，把元件分成兩類。第一類元件其並聯根數較少，根數間彼此交疊情況較少，此類元件在整個變溫範圍中，存在一特殊溫度點(Critical Temperature, T_c)，在 T_c 以上電阻隨溫度下降而上升； T_c 以下電阻不隨溫度而改變，推測 T_c 以下傳輸機制為單純的穿隧效應。我們把此類元件稱為弱耦合效應之元件；第二類元件其並聯根數較多(根數大於二十根)，陣列間之交疊情況也較複雜，此類元件在整個變溫範圍中電阻皆隨溫度下降而上升，並無特殊溫度點。我們發現此類元件的電阻對溫度關係可用熱擾動引發之穿隧效應(Fluctuation-induced Tunneling, FIT)解釋，此類元件歸類為強耦合效應之元件。

在強耦合效應元件中，我們以 FIT 理論做了定量上的分析。從擬合的數值推得之電子穿透深度(Decay Length)大多在 10 nm 左右，與陣列直徑 80 nm 比較，可知電子在陣列間進行穿隧是可能的。此外根據 FIT 理論， T_1/T_0 對應穿透機率

之倒數，觀察 T_1/T_0 與元件 SEM 圖像之關係，發現擁有較低比值的元件(即穿隧機率較大)，並聯根數亦較多，可符合陣列中耦合效應的推論。

第二章的文獻回顧提到許多球狀硒化鉛奈米晶體的電性耦合研究，但準一維硒化鉛奈米陣列所組成之元件，其電性耦合現象是第一次提出。然而本實驗定量方面的分析仍不夠精確，主要的原因在於陣列排列情況太複雜，應當增進控制奈米陣列之技術，如改進介電泳技術，製造出排列更有序的系統，如此才能在定量分析方面做更仔細的討論。

