

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

碲化鉛量子點陣列的穿隧能譜
對尺寸之相關性



Size dependence in tunneling spectra of
PbSe quantum-dot arrays

研究生：鄭淞芳

指導教授：簡紋濱 教授

中華民國九十八年七月

碲化鉛量子點陣列的穿隧能譜
對尺寸之相關性

Size dependence in tunneling spectra of
PbSe quantum-dot arrays

研究生：鄭淞芳

Student : Sung-Fang Cheng

指導教授：簡紋濱 教授

Advisor : Wen-Bin Jian



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 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

硒化鉛量子點陣列的穿隧能譜

對尺寸之相關性

學生：鄭淞芳

指導教授：簡紋濱 教授

國立交通大學電子物理學系碩士班

摘要

由於硒化鉛的激子波耳半徑，比其他二六族或三五族的材料還大($a_B = 46$ nm)，造成溶膠法所製備之硒化鉛量子點的量子局限效應更為顯著，且表現出其他材料量子點所沒有的特殊量子效應。不僅如此，硒化鉛較大的介電常數($\epsilon_m = 23$)，彰顯電荷的屏蔽效果，並增強電容耦合效應。在過去的許多研究報告中，已指出量子陣列系統的電性是複雜，且不容易由簡單理論來解釋。直到目前為止，文獻上對於由單顆量子點所組裝而成的二維量子陣列之尺寸效應，及量子點間的電容耦合也尚未有完整的報導。

在本實驗中，我們控制量子陣列的成長條件，使膠體硒化鉛量子點在 Au(111) 表面上，自組裝成不同尺寸大小的量子點陣列，並且分別在室溫及液態氮溫度，利用掃描穿隧電流顯微鏡來觀測此量子點陣列的掃描穿隧能譜。在數據分析上，我們先用雙穿隧接面模型，分析不同尺寸陣列的 $I-V$ 曲線，進而得到樣品與基板的等效電容與陣列尺寸關係。從電容的緩慢遞增和飽和現象中，發現量子陣列是不能被視為單一導電島嶼，亦不能完全忽略量子點與量子點間耦合的效應。為了解是此量子點陣列的電容耦合與尺寸關係，我們將使用集體傳輸理論，試圖了解電荷經過此陣列的傳輸行為。

Size dependence in tunneling spectra of PbSe quantum-dot arrays

Student : Sung-Fang Cheng

Advisor : Prof. Wen-Bin Jian

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

Interdot Coulomb interactions and collective Coulomb blockade were theoretically argued to be a newly important topic and experimentally identified in semiconductor quantum dots, formed in the gate confined two-dimensional electron gas system. The developments of the cluster science and colloidal synthesis accelerated the studies of electron transport in colloidal nanocrystal or quantum-dot solids. To study the interdot coupling, various sizes of two-dimensional arrays of colloidal PbSe quantum dots are self-assembled on flat gold surfaces for scanning tunneling microscopy and scanning tunneling spectroscopy measurements at both room and liquid-nitrogen temperatures. The tip-to-array, array-to-substrate, and interdot capacitances are evaluated and the tunneling spectra of quantum-dot arrays are analyzed by the theory of collective Coulomb blockade. The current-voltage of PbSe quantum-dot arrays conforms properly to a scaling power law function. In this study, a dependence of tunneling spectra on sizes (numbers of quantum dots) of arrays is reported and the capacitive coupling between quantum dots in the arrays is explored.

致 謝

在交大兩年的研究所求學過程，說長不長，說短不短，但我相信日後絕對是令人值得回味的一段時光。這段時間裡遇到了許許多多的人事物，有歡樂，有沮喪，都是驅使我不斷向前的動力，不僅擴展了視野，也增進了我的學識，真的很慶幸可以到交大來求學，並且順利取得了學位，這過程中要感謝人事物實在太多了，不勝枚舉，且讓我一一試列。首先我必須要感謝簡紋濱老師，他提供了充裕的資源及絕佳的學習環境，使我們可以無後顧之憂地專注在自己的研究，從他身上讓我了解對於實驗所必須擁有的嚴謹態度。再來我要感謝歐爺及彥甫，實驗室的兩位長青博班學長，不管在實驗上或是學術上遇到的任何奇怪問題，他們總是不厭其煩地提供各種寶貴實用的建議，而且完全沒有學長的架子，不管什麼話題都可以聊的很開，再怎麼蠢的問題都可以問，真的是超好相處的啦，其中要特別感謝歐爺常常跟我分享你的愛台精神，讓我獲益良多，並且也給予我的論文最大幫助，能夠在你的麾下學習是件愉快的事。接下來要感謝上屆的學長，Acer、強哥、Q毛、洪祥、建翔、帥哥、侯朝及傅聖凱，因為有你們的帶領及經驗傳承，讓我擁有了許多難忘的回憶。接著要大力感謝陪伴我度過兩年時光的伙伴們，擁有迷死人不償命的笑容，本實驗室的大正妹育偉；忠實的兄弟象球迷，刻苦耐勞但也常常跟我一起遊手好閒的一哥；為老師打片天下，卻不眷戀江山的澤澤；能文能武，從不吝嗇提供獨特見解的心靈導師怡然；魔獸世界的霸主，絕世好男人家弘；越挫越勇，精神一直與我們同在的彥彥；還有實驗室的資深成員，未來扛壩子邱博，我不會忘記與你們一起同甘共苦的美好時光，最初及最後，這點點滴滴多充實啊。當然啦，還有一群各有特色的學弟妹們，宋耶、麵包、維倫、阿嘎和昌仔，因為有你們的熱血加入，使這個大家庭更加成長茁壯，實驗室的團結歡樂氣份能夠延續。感謝有你們大家一路的相伴相挺，這些點點滴滴的回憶，使我在交大的身影得以完整拼湊出來，當大家埋頭自身研究之餘仍有說有笑，新的笑點層出不窮，彼此分享喜悅，分享煩惱，分享抱怨，縱使在不長的時間裡，依舊培養了深厚的情誼，我想這也是實驗室最珍貴的資源吧。同樣地，我要感謝長久以來一直陪伴在我身邊的眾好友們，這段日子裡也創造了許多歡樂的回憶。最後呢，我要將畢業的這份榮耀獻給我最重要的家人，感謝有你們一直在背後支持我，激勵我，關心我，讓我無後顧之憂地專心求學，往後人生我將繼續努力下去。

目錄

第一章 緒論	1
1.1 簡介.....	1
1.2 奈米材料特性.....	2
1.3 自組裝成長(self-assembly).....	3
1.4 相關研究.....	3
1.4.1 利用 STM 觀測量子點電性.....	3
1.4.2 半導體量子點的電子能譜.....	4
1.4.3 自組裝量子陣列電性傳輸.....	6
1.5 研究動機.....	10
參考文獻.....	11
第二章 實驗原理	12
2.1 掃描穿隧顯鏡(STM)原理與運作模式.....	12
2.1.1 STM 發展歷史及穿隧效應原理.....	12
2.1.2 STM 運作模式.....	14
2.1.3 掃描穿隧能譜(Scanning Tunneling Spectroscopy, STS)和區域能態 密度(Local Density of States, LDOS).....	15
2.2 雙穿隧接面模型(double tunnel junction model).....	18
2.2.1 理論描述.....	19
2.3 MW (Middleton 和 Wiggreen)理論.....	23
2.3.1 基本假設.....	24
2.3.2 在一維、二維量子點陣列電荷傳輸情形.....	25
參考文獻.....	28
第三章 實驗介紹	29
3.1 實驗儀器.....	29
3.1.1 儀器元件介紹.....	29
3.2 實驗方法.....	34
3.2.1 樣品.....	35
3.2.2 基板製備.....	36
3.2.4 實驗步驟.....	39
3.2.5 STM 下低溫步驟.....	39
參考文獻.....	41
第四章 結果與討論	42
4.1 觀察 PbSe 量子點陣列群.....	42
4.2 雙穿隧接面模型的電性討論.....	45
4.2.1 單顆 PbSe 量子點的結果分析.....	46
4.2.2 等效電阻與陣列顆粒數的關係.....	46
4.2.3 等效電容與陣列顆粒數的關係.....	47

4.3 MW 模型的電性結果與分析.....	49
4.3.1 分析量子陣列的 MW 理論擬合	49
4.3.2 臨界電壓 V_{th} 與電流導通路徑數目的擬合結果	50
4.3.3 電容耦合效應的探討	51
4.3.4 分析臨界電壓 V_{th} 與電流導通路徑數目的行為	53
4.3.5 臨界電壓 V_{th} 的偏差值特性	53
參考文獻	55
第五章 結論	56



圖表目錄

圖 1.1 不同面積顆粒之 I-V 曲線的擬合結果。[7].....	4
圖 1.2 塊材與量子點的電子態密度示意圖。[3].....	5
圖 1.3 STM 下量測得到不同尺寸砷化銦量子點的 dI/dV 對 V 作圖。[9].....	6
圖 1.4 (a) 不同顆粒半徑對能隙 E_g 作圖。(b) 不同能隙分別對 $\Delta_{VB}(1V_B-2V_B)$ 及 .. $\Delta_{CB}(1P_e-2P_e)$ 作圖，實心點為 STM 分析，空心點為 PLE 分析。[9].....	6
圖 1.6 (a) 直徑 5.3 nm 的自組裝硒化鉛量子點陣列。(b) 陣列中鄰近三顆量子點 dI/dV 對 V 的關係圖。(c) 單顆硒化鉛量子點 dI/dV 對 V 的關係圖。[13]..	8
圖 1.5 三組不同溫度下，I-V 特性曲線，箭頭表示施加偏壓的方向，左上圖是將三組曲線帶入 $I \sim (V/V_{th} - 1)^c$ 所得到的關係圖，右下圖是 V_{th} 與 T 的關係圖。[12].....	8
圖 1.7 不同尺寸硒化鉛陣列態密度，分別為直徑 7.3 nm (array1)、5.3 nm (array2) 及 5.3 nm 但鋪有一層自組裝烷基硫醇(hexanedithiol)分子層在陣列與金平面基板之間的硒化鉛量子陣(array3)。(a)為最常見到的態密度反應，並且用高斯曲線擬合，最上面的是直徑 5.3 nm 的獨立單顆硒化鉛量子點之態密度。(b)為較少見到的態密度反應。[13].....	10
圖 1.8 (a) 以七顆量子點最密堆積中心周圍所示的位能障剖面圖。(b) 量子點間電子波函數偶合所產生的能階分裂現象。(c) 七顆量子點的電子波函數的模擬圖。(d) 量子點形狀跟大小對分裂能階差值的關係。[13].....	10
圖 1.9 一些典型半導體的激子波耳半徑 a_B 。[3].....	11
圖 2.1 左圖為實際環境示意圖，右圖為穿隧效應的位能圖。.....	14
圖 2.2 (a) 定高度模式。(b) 定電流模式。.....	16
圖 2.4 (a) 兩電極都是金屬正常態。(b) 一電極具有能隙。(c) 兩電極都具有能隙。[1].....	19
圖 2.1 左圖為 STM 掃描量子島示意圖，右圖為雙穿隧接面對應的等效 RC 電	

路。 r_i 為電荷從右邊穿隧過第 i 接合面的穿隧率， l_i 為電荷從左邊穿隧過第 i 接合面的穿隧率。[5][6].....	20
圖 2.9 以低溫 STM 觀測銻奈米顆粒 I-V 曲線。[5].....	24
圖 2.10 二維的量子點陣列示意圖。[8].....	25
圖 2.11 (a) 右邊量子點的能階態比左邊量子點來的高，電荷將無法穿隧至下一個量子點。(b)、(c) 依次增加偏壓直達到臨界電壓，使電子能從左端到右端電極而導通。[9].....	27
圖 2.12 二維的鋁量子陣列之 I-V 曲線。[10].....	28
圖 3.1 Omicron 公司所製造的 UHV LT-STM。.....	30
圖 3.2 STM 基本架構。.....	31
圖 3.3 掃描器及步進系統。.....	32
圖 3.4 (a) 探針座。(b) 探針交換座。.....	33
圖 3.5 樣品台及低溫致冷器內外層構造。.....	33
圖 3.6 左為滑動式步進器前進一步的電壓模式，右為退後一步的電壓模式。[1].....	34
圖 3.7 渦電流組致系統。.....	35
圖 3.8 硒化鉛甲苯溶液。.....	37
圖 3.9 (a) 為光學顯微鏡下的金平面(右邊為探針懸臂)。(b) AFM 下的 Au(111) 平面。.....	37
圖 3.10 鎢針的製備。.....	39
圖 3.11 理想的 STM 探針形狀。.....	39
圖 4.1 (a) PbSe 量子點陣列的 HR-TEM 影像。(b) 單一 PbSe 量子點的 HR-TEM 晶格影像。.....	43
圖 4.2 PbSe 顆粒大小的統計圖。.....	43
圖 4.3 100 °C 的 PbSe 顆粒分布。(a) 陣列島嶼的 SEM 影像。(b) 陣列島嶼的 AFM 影像。(c) 為(b)圖中 AB 白線剖面高度圖。.....	44

圖 4.4 真空加熱處理後的 STM 影像，左圖為小尺寸的陣列分布，右圖為大尺寸 的陣列分布。.....	45
圖 4.5 不同顆粒數目的陣列。(a) 單顆。(b) 58 顆。(c) 120 顆。(d) 229 顆。 ..	46
圖 4.6 左圖為 PbSe 陣列，右圖中為傅立葉轉換的 K 平面圖像，並計算出顆粒週 期排列的平均距離。.....	46
圖 4.7 左圖為單一顆粒的雙穿隧接面示意圖，右圖為 300 K 的單一顆粒之 I-V 曲 線，並以 orthodox 理論擬合。.....	47
圖 4.9 平行板電容近似的示意圖。.....	48
圖 4.8 在 300 K 與 77 K 溫度下，對不同顆粒數擬合出的 R_1R_2 之關係圖。.....	48
圖 4.10 在 300 K 與 77 K 溫度下，對不同顆粒數擬合出的 C_1C_2 之關係圖。 ...	49
圖 4.11 (a) 為 MW 模型的陣列系統，(b) 為 STM 的陣列系統。.....	50
圖 4.12 (a) 為在室溫用 STM 量測 40 顆量子陣列的 I-V 曲線，(b) 為用 $I = I_0(V - V_{th})^\zeta$ 對其正偏壓曲線部分的擬合結果，空心圓為實際數據，實線 為擬合結果。.....	51
圖 4.13 不同顆粒數的陣列對 V_{th} 之關係圖，左圖為 300 K，右圖為 77 K，實線 為趨勢線。.....	52
圖 4.14 不同顆粒數的陣列對 ζ 之關係圖，左圖為 300 K，右圖為 77 K，實線為 趨勢線。.....	52
圖 4.15 電荷在量子陣列中的集體傳輸行為之示意圖。.....	53
圖 4.16 為 $(N \times M)$ 的二維量子陣列[5]。.....	55
圖 4.17 不同顆粒數陣列對 V_{th} 的偏差值之關係圖，右圖為 300 K，左圖為 77 K， 實線為擬合結果。.....	55
表 3.1 掃描頭在不同溫度下的掃描範圍及靈敏度。[1].....	32

第一章 緒論

1.1 簡介

由於現代社會對微小化材料的迫切需求，為了達到高密度、低功率以及低成本的产品需求，已由原來的微米 (10^{-6} m) 範圍進入了奈米 (10^{-9} m) 範圍的時代，在 21 世紀高科技發展的競爭中，奈米材料的發展已是未來高科技發展中不可或缺的一環。奈米材料一般定義是三個維度之中，至少一個維度的長度是奈米級 (介於 1 ~ 100 nm 之間)，就稱之為奈米材料。由於奈米結構材料仍有很多的化學性質及物理性質尚未明朗，像材料強度、延展性，磨耗性質、磁性、表面催化性以及腐蝕行為等會隨著粒徑大小不同而發生變化，而這些有趣及潛在上有應用價值的特性，使奈米材料的各種特殊性質被人所重視，至今乃發展成重要的產業。

奈米材料依種類大致可分為奈米顆粒、奈米纖維、奈米薄膜、奈米塊體等四類，而奈米顆粒開發時間最長、技術最為成熟，是生產其他三類的基礎。其中半導體奈米顆粒，又稱為半導體量子點。當半導體量子點粒徑縮小時，其能隙特性使電子結構的能量分布出現逐漸分散的能階態，而非群聚式的能帶，價帶與導帶之間的能隙越變越大，使它有特殊的光學、光電轉換及電學特性，在近代微電子科技中占有極重要角色。不過隨著電子元件的微小化，傳統的理论知識變得無法適應，表面效應和量子尺寸效應等現象相繼出現，需要透過各種實驗測試探究其原理性質，所以對奈米測量技術有著更高要求。奈米量測與操控儀器使人類得以窺探並控制奈米結構，掃描探針技術是奈米測量的核心技術，它的誕生促進了奈米科技的飛快發展，本實驗我們將主要透過掃描穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling Microscopy, STM)來研究材料特性，它能夠展現良好的三度空間解析度，直接提供我們對材料表面上相關的物理、化學、電子及地貌訊息，另方面因為是非破壞性觀察方式，提供材料穩定的環境，可廣泛運用在探究材料

特性上。

1.2 奈米材料特性

當物體尺寸縮小到奈米尺度下時，所表現出來的物理、化學、磁性、電性及光性都與巨觀尺度下的塊材性質有明顯不同。在奈米體系中，電子的波長與材料尺寸相當，這時電子不能被看成處在外場運動中的基本粒子，電子的波動性在傳輸過程中得到充分展現，由於奈米尺度下的維度限制，使固體中的電子態和交互作用的表現與巨觀維度下有著十分不同的性質，產生了一些新的效應如下：

(1) 量子尺寸效應(quantum size effect)

1962 年日本理論學家久保(R.Kubo)發表論文[1]指出，超微粒的金屬顆粒，其費米面附近的電子能態密度分布會出現不連續現象，其在半導體奈米顆粒，價電帶與導電帶能隙變寬，電子及電洞被侷限在小區域中，電子與自由電子一樣，電子能量不再是連續狀態而是呈現能階分布。

(2) 庫倫阻滯效應(coulomb blockade effect)[2]

當系統縮小到奈米尺寸時，電荷量子化，其充電和放電為不連續過程，充入的電子所需能量為 $E_C = e^2/C_\Sigma$ ， e 為單電子電荷， C_Σ 為系統總電容，我們把這個能量稱做為庫倫阻滯能又稱為充電能(charge energy)，庫倫阻滯能為前一個電子對下一個電子的庫倫排斥能，電子需大於此能量才可進行充電，造成充放電過程並非集體傳輸行為，而是單一電子傳輸(single electron transport)，使得在零偏壓附近系統 I-V 曲線兩側電流有被抑制的現象，電壓電流的上升不再成直線比例上升，而是階梯方式上升，此稱為庫倫阻滯效應。假若環境熱能 $k_B T$ 大於充電能 E_C 時，電子在能量足夠下，不需施加額外偏壓即可進行傳輸，所以觀察庫倫阻滯效應的重要條件為

$$\frac{e^2}{C_\Sigma} \gg k_B T,$$

所以當系統溫度越低，總電容 C_Σ 越小(尺寸越小)越容易觀察到庫倫阻滯效應。

(3)量子局限效應(quantum confinement effect)[3]

當奈米材料的尺寸小於材料本身的費米波長時，電子(電洞)的邊界條件不再是無限，而是有界限。電子(電洞)被迫在這局限的空間中自組成穩定態，電子與電子間的庫倫力也會產生新的集體效應。而出現新的能態或誘發自組裝並帶來新的性質，形成新的結構。因此出現量子局限效應的奈米材料會產生類似原子或分子一樣的不連續電子能階結構，而且材料的能隙 (energy gap) 也會隨著粒子大小不同而變化。

1.3 自組裝成長(self-assembly)

早期半導體材料的製備方式大都是用"由上而下" (top down) 的蝕刻來製作，但它有很大的限制，目前能達到的尺度大約只能到 100 nm，而且很難做三維的結構。現今則有"由下而上" (bottom up) 的方法，由分子逐步建構到奈米尺度的結構，提供我們更加快速且便利的奈米材料製作方式。製造均勻大小的半導體或金屬顆粒已不是問題，做二維長線的金屬也有很大的進步。利用分子自組裝的原理，使用界面活性劑，使導電分子與量子點可組出週期性排列的量子陣列。本實驗樣品乃採用化學溶膠法(chemical colloidal method)，將溶液中的奈米顆粒當作是構成單元，經由調變成長環境可以推積成各種不同結構，此外藉由改變膠體參數可控制顆粒的尺寸及形狀，增加材料的應用性。

1.4 相關研究

1.4.1 利用 STM 觀測量子點電性

在 STM 被發明之後，不久即被運用來研究奈米材料的特殊量子現象，之後不僅在低溫下觀察到金屬微粒的庫倫阻滯與庫倫階梯(Coulomb staircase)現象 [4][5]，同樣也在室溫中觀測到[6]。在 1995 年 L.Wang 等人利用低溫 STM 量測石墨基板上金奈米顆粒的電性[7]，他們不只在 4.2 K 下觀察到庫倫阻滯與庫倫階梯，並且嘗試改變探針與樣品之間的距離對同一顆粒重複量測，利用雙穿隧接面模型(double tunnel junction model) 將得到的 I-V 曲線作擬合。如圖 1.1 所示，他

們發現探針與顆粒之間的等效電容 C_1 會隨著探針與顆粒間距縮小而上升，而顆粒與基板之間的等效電容 C_2 則是變化不大，符合環境條件預測；此外庫倫阻滯的間隙寬度則會隨著探針與顆粒間距縮小而減小。由於充電能量跟電容值有關，而電容值與顆粒大小有著直接的關係，因此 2000 年 B. Wang 等人在 5 K 下利用 STM 觀察在覆蓋有單層自組裝分子薄膜的金平面(111)上之不同尺寸金顆粒[8]，發現隨著金顆粒尺寸的變大，庫倫阻滯產生的間隙寬度(gap width)會有減小的趨勢。

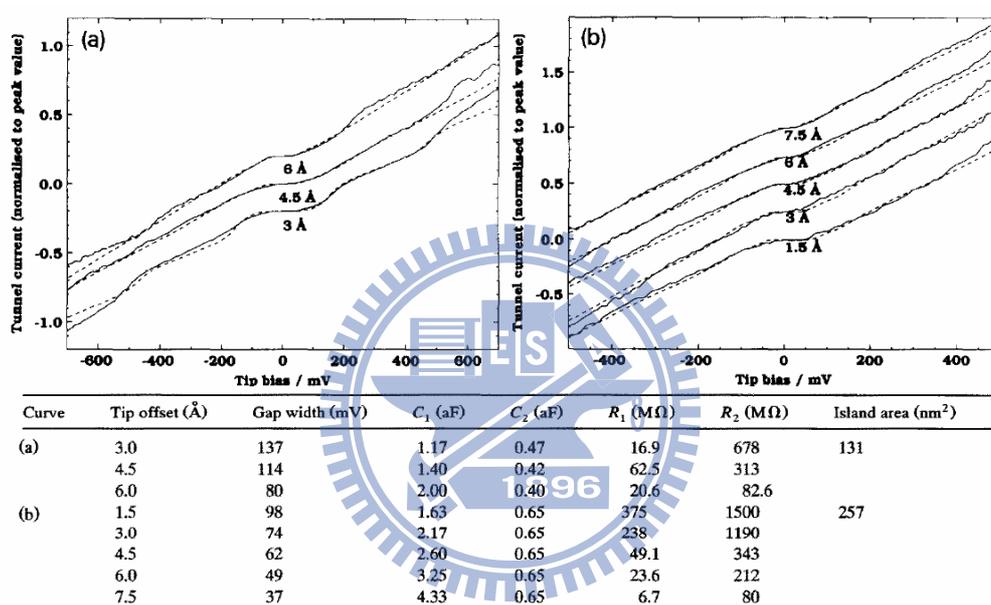


圖 1.1 不同面積顆粒之 I-V 曲線的擬合結果。[7]

1.4.2 半導體量子點的電子能譜

近年來，STM 被廣泛用來研究膠體和半導體量子點的庫倫效應及電子能譜[9][10]。由於當奈米材料三維尺寸縮小到接近本身塊材費米波長時，導致電子在邊界形成駐波，如圖 1.2 所示，電子能態密度將不同於一般塊材，其能態密度介於原子與塊材之間，造成類似原子的不連續電子能階結構[3]，且彼此能階分裂大小會隨著材料費米能量附近電子數減少而增加[1]，而半導體量子點由於電子數少，所造成的能階分裂較大，可比相同尺寸的金屬量子點大到數十倍以上。藉由增加電子能階分裂，加大了半導體本身的能隙，因此可以經由調變半導體奈

米顆粒尺寸大小控制能隙，若當作光電元件，尺寸縮小使電子與電洞被局限在微小範圍，其結合機率變大，發光效率變高；尺寸變小後，能隙將會變大，發光波長變短，換言之，只要能控制尺寸，就能控制發光波長，大大增加應用性。

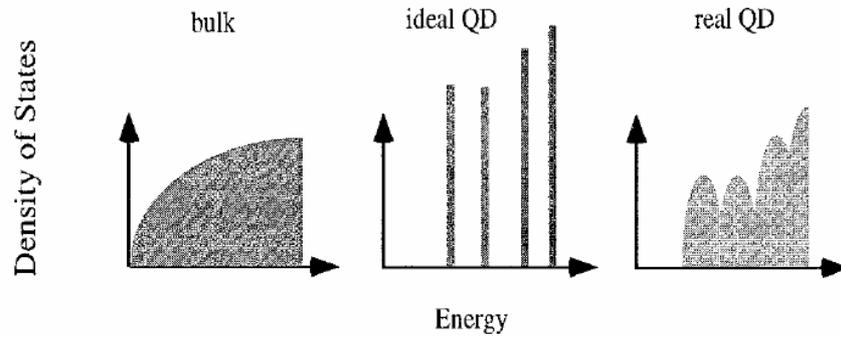


圖 1.2 塊材與量子點的電子態密度示意圖。[3]

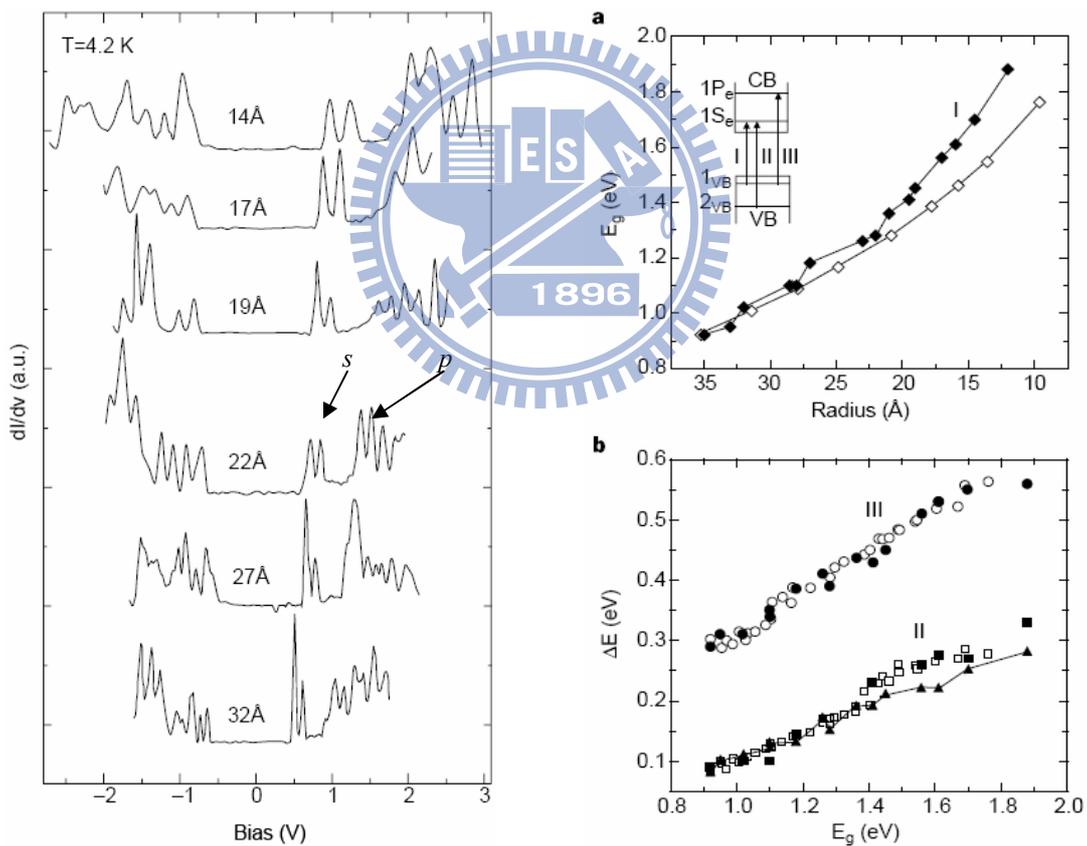


圖 1.3 STM 下量測得到不同尺寸碲化鋅量子點的 dI/dV 對 V 作圖。[9]

圖 1.4 (a) 不同顆粒半徑對能隙 E_g 作圖。(b) 不同能隙分別對 $\Delta_{VB}(1V_B-2V_B)$ 及 $\Delta_{CB}(1P_c-2P_c)$ 作圖，實心點為 STM 分析，空心點為 PLE 分析。[9]

在 1999 年 U.Banin 團隊利用低溫 STM 觀測不同尺寸的二化銻(InAs)奈米顆粒對能態的影響[9]。他們先在金平面上鋪上一層烷基硫醇(hexanedithiol)分子層，再將的 InAs 奈米顆粒鋪在上面，其尺寸介於 1 ~ 4 nm 之間，在 4.2 K 下利用 STM 量測單顆二化銻奈米顆粒之電子組態。如圖 1.3 所示，他們發現奈米顆粒的電子組態表現出類似原子的 s 軌域和 p 軌域的對稱性。對於不同尺寸顆粒的電子組態，導電帶第一個峰值和價電帶第一個峰值之間的能隙差 E_g 會隨著顆粒尺寸的變小而變大。他們也發現在導電帶(或價電帶)內兩兩峰值之間的能隙差也會隨著顆粒尺寸的變小而變大。他們也對不同尺寸的顆粒作光激發光激發光譜(photoluminescence excitation spectroscopy, PLE)分析，得到結果與 STM 能譜分析一致，更加證實這項結論，如圖 1.4 所示。

1.4.3 自組裝量子陣列電性傳輸

我們知道量子點會有類原子的不連續電子能階結構特性，然而當量子點間距夠近，進而形成週期性陣列結構時，彼此電子將不再受到侷限，而是會相互影響，使能階分裂現象變得更為複雜，造成特殊的電子傳輸行為。藉由改變有機絕緣分子層可以調變鄰近量子點電子耦合距離[11]，因此影響量子點能態的因素不再只有量子點的幾何尺寸，還要考慮與周圍量子點的相鄰狀態。

在 2005 年由 Hugo E.Romero 等人對於自組裝 PbSe 量子點陣列所作的電性傳輸研究[12]，他們所使用的硒化鉛量子點平均直徑約為 5.5 nm，標準偏差小於 5%，其量子點外包覆 1 nm 厚的油酸絕緣層，將溶液滴在具有 300 nm 厚的二氧化矽的矽基板上，在 1.5 ~ 2 μm 電極間隙之間形成一到三層的單分子厚度的硒化鉛超晶格(superlattice)。最初樣品在 300 K 測量到的電阻值大於 20 P Ω ，由於位能障礙太高，很難被導通，所以他們將樣品真空退火，以去除油酸包覆層，縮短量子點之間的距離，使電阻值明顯下降，導電性增加(例：423 K 真空退火，電阻值可降至約 200 k Ω)，其真空退火溫度只到 523 K，防止量子點融化燒結。圖 1.5 為將樣品以 373 K 真空退火之後分別在 77 K、300 K 和 373 K 所測量到的 I-V 曲

線，這三條曲線呈現非線性且些微不對稱，從圖形中可清楚顯示臨界電壓 (threshold voltage) 及庫倫阻滯的傳輸特性，而且他們將電壓由負到正，再由正到負，更發現到電磁滯現象。藉由 Middleton 和 Wigreen 所提出的理論 $I \sim (V/V_{th} - 1)^\zeta$ ，去解釋在量子點陣列集體電荷傳輸的行為，將三組曲線代入均得到 $\zeta = 2.4 \pm 0.1$ ，由此可知電流傳輸路徑數目只跟系統的亂度(disorder)有關，而不隨溫度變化；另外也觀察到臨界電壓會隨著溫度升高呈線性下降。

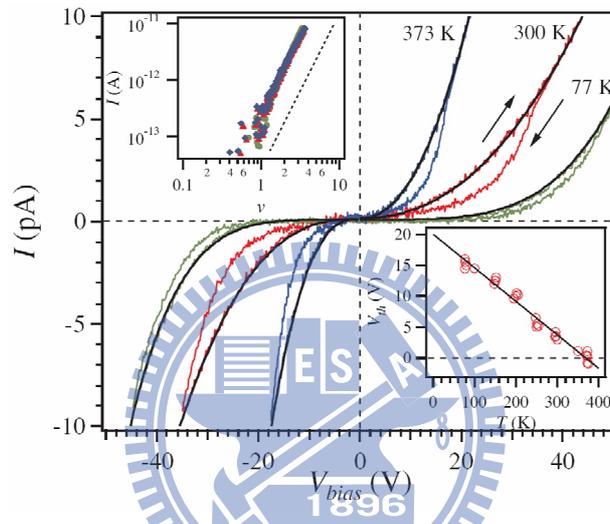


圖 1.5 三組不同溫度下，I-V 特性曲線，箭頭表示施加偏壓的方向，左上圖是將三組曲線帶入 $I \sim (V/V_{th} - 1)^\zeta$ 所得到的關係圖，右下圖是 V_{th} 與 T 的關係圖。[12]

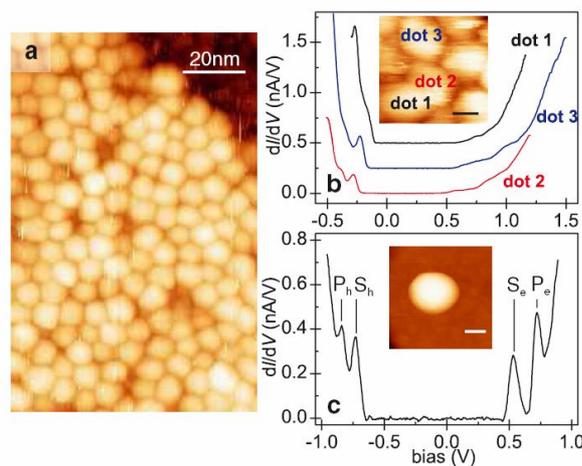


圖 1.6 (a) 直徑 5.3 nm 的自組裝硒化鉛量子點陣列。(b) 陣列中鄰近三顆量子點 dI/dV 對 V 的關係圖。(c) 單顆硒化鉛量子點 dI/dV 對 V 的關係圖。[13]

此外 2006 年 P.Liljeroth 團隊在 5 K 溫度下利用 STM 量測單顆和陣列中顆粒的電子組態[13]。如圖 1.6 所示，他們量測單一碲化鉛顆粒和 PbSe 量子點陣列中鄰近三顆 PbSe 顆粒之 I-V 關係後，對其 dI/dV 和 V 作圖，比較它們之間的差異性。在單一碲化鉛顆粒的 dI/dV 對 V 的圖 1.5 (c) 中，明顯地發現能隙(E_g)和能階分佈。而在圖 1.6 (b) 量子點陣列中的鄰近三個顆粒則是幾乎看不到能階分佈，且曲線有著相似的變化只有定量上的不同，但零電導區域有變小且向正偏壓拓展的趨勢。

他們還觀察不同顆粒大小的 PbSe 量子陣列並分析其區域能態密度，如圖 1.7 所示，顯示兩種不同的能態密度反應，在圖 1.7 (a) 中顯現出陣列有選擇性能帶 (band-selective) 耦合，在導電帶區域會有明顯的耦合，而在價電帶則是沒有或輕微耦合。因為 PbSe 的電子及電洞的有效質量非常相近，所以觀察到選擇性能帶耦合是令人感到訝異的，其中最合理的解釋是電子電洞會受到不同的額外位勢變化，研究指出對於造成位能障礙物質的 LUMO(HOMO) 軌域會對電子(電洞)穿隧的有效能障有很大的影響[14]，因此他們推論量子點的油酸絕緣層之 LUMO 軌域會增強電子對鄰近量子點的穿隧效應。而在圖 1.7 (b) 則觀察到電子電洞軌域均產生耦合且能態密度出現階梯反應，表示量子陣列中的電子和電洞波函數不再受到局限，其量子局限能量大幅降低，使能隙寬度明顯變窄。

由於孤立單顆粒的能態密度與陣列中之單顆粒有著實質上的差異，他們認為這是顆粒之間產生電性耦合的結果，對此提出進一步解釋：如圖 1.8 所示，假設有七個顆粒所組成最密堆積，這七個顆粒彼此的電子波函數會相互疊加，使得能階產生分裂，且其能階分裂的差跟顆粒的形狀和大小有關，此可解釋孤立單顆粒和陣列中之單顆粒之電性差異。若將顆粒拓展成很大的量子陣列，則可得到一個較小的能隙差。

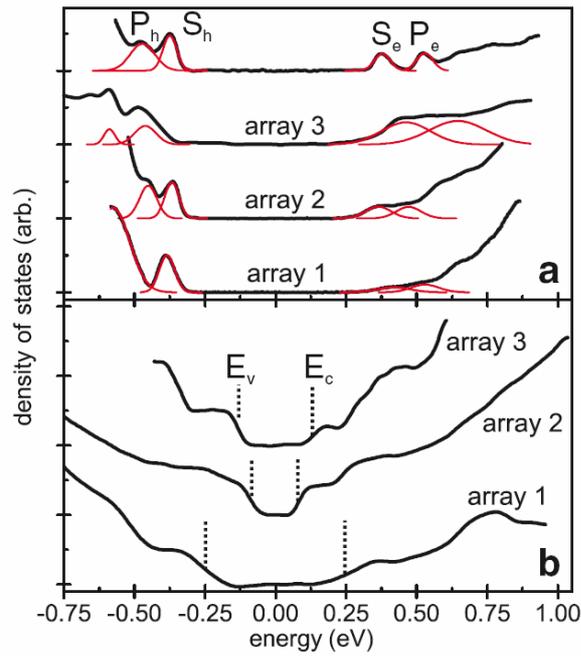


圖 1.7 不同尺寸硒化鉛陣列能態密度，分別為直徑 7.3 nm (array1)、5.3 nm (array2) 及 5.3 nm 但鋪有一層自組裝烷基硫醇(hexanedithiol)分子層在陣列與金平面基板之間的硒化鉛量子陣(array3)。(a) 為最常見到的能態密度反應，並且用高斯曲線擬合，最上面的是直徑 5.3 nm 的獨立單顆硒化鉛量子點之能態密度。(b) 為較少見到的能態密度反應。[13]

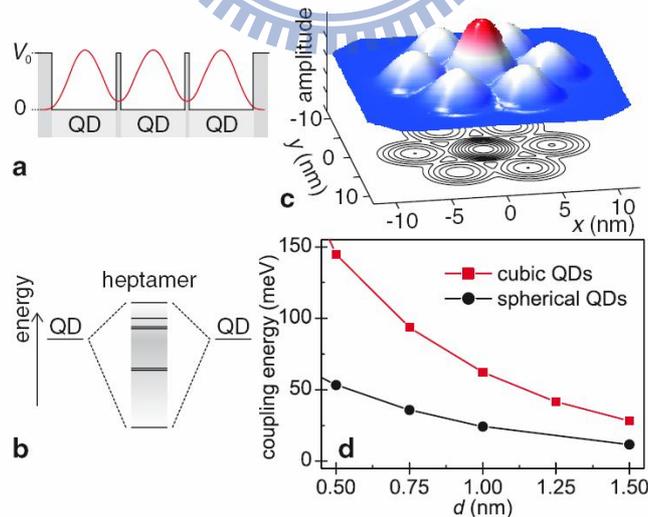


圖 1.8 (a) 以七顆量子點最密堆積中心周圍所示的位能障剖面圖。(b) 量子點間電子波函數耦合所產生的能階分裂現象。(c) 七顆量子點的電子波函數的模擬圖。(d) 量子點形狀跟大小對分裂能階差值的關係。[13]

1.5 研究動機

四六族的硒化鉛材料激子波耳半徑 a_B (exciton Bohr radius)為 46 nm，比起一般的二六族、三五族的半導體材料來的大，若與硒化鎘(CdSe)比較的話約為八倍大，因此隨著尺寸半徑 R 縮小，當 $R/a_B \ll 1$ ，有較大的波耳半徑會使量子局限效應更為顯著[3]，而且硒化鉛的介電常數 ϵ_m 為 23，比很多二六族半導體材料來的大，因此有較大的電容值，所以可以知道硒化鉛量子點具有傳統半導體材料所沒有的特殊性質，自組裝硒化鉛量子點陣列這樣的系統已應用在很多方面，例如熱電材料[15]、太陽能電池[16]等，但對於量子點集體效應仍有許多性質尚未明朗，本實驗將利用低溫掃描穿隧顯微鏡在不同溫度下量測不同大小的硒化鉛量子點陣列島嶼，過去其他研究從未有類似的探討，我們將首次結合雙穿隧接面模型及 MW 模型兩種系統來分析討論量子點陣列的電性傳輸特性，試圖解釋其傳輸機制。



material	exciton Bohr radius (nm)
CuCl	1
CdSe	6
PbS	20
InAs	34
PbSe	46
InSb	54

圖 1.9 一些典型半導體的激子波耳半徑 a_B 。[3]

參考文獻

- [1] Ryogo Kubo, *J. Phys. So . Japan* **17**, 975 (1962).
- [2] 張立德, 牟季美, 奈米材料和奈米結構, 滄海書局, (2002).
- [3] Frank W. Wise, *Acc .Chem.Res.* **33**, 773 (2000).
- [4] P.J.M.van Bentum,R.T.M.Smoker and H.van Kempen, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2543 (1987).
- [5] R. Wikins, E. Ben-Jacob, R. C. Jaklevic, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 801 (1989).
- [6] P. R. Andres, et al., *Science* **272**, 1323 (1996).
- [7] L. Wang, M. E. Taylor, M. E. Welland, *Surface* **322**, 325 (1995).
- [8] B. Wang, X. Xiao, X. Huang, P. Sheng, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1179 (2000).
- [9] U. Banin, Y. Cao, D. Katz, O. Millo, *Nature* **400**, 542 (1999).
- [10] P. Liljeroth, et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 086801 (2005).
- [11] A. P. Alivisatos, *Science* **271**, 933 (1996).
- [12] H. E. Romero, M. Drnic, *Phys. Rev. Lett.* **95**,156801 (2005).
- [13] P. Liljeroth, et al., *Phys .Rev. Lett.* **97**, 096803 (2006).
- [14] W. Wang, TLee, M. A. Reed, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 523 (2005).
- [15] M. Fardy, et al., *Adv. Mater.* **19**, 3047 (2007).
- [16] S. J. Kim, et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 031107 (2008).

第二章 實驗原理

2.1 掃描穿隧顯鏡(STM)原理與運作模式

本章節將簡單介紹 STM 的發展過程，並詳細解釋穿隧效應原理(tunneling effect)，接著介紹掃描地貌之運作模式，最後說明用 STM 量測樣品表面掃描穿隧能譜(Scanning Tunneling Spectroscopy, STS)和區域態密度(Local Density of States, LDOS)的方法及原理。

2.1.1 STM 發展歷史及穿隧效應原理

1982 年時在 IBM 任職的 G. Binnig 和 H. Rohrer 在瑞士實驗室發明了可觀測原子尺度的掃描穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling Microscope, STM)，此項發明使人類的觀察視野更進一步能到達原子等級的物質，至今已成為表面科學及材料學等領域極為重要的儀器，因此在 1986 年與發明掃描電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)的 E. Ruska 共同獲得該年的諾貝爾物理獎，掃描穿隧顯微鏡被喻為二十世紀最偉大的發明之一。掃描穿隧顯微鏡主要是利用金屬針尖在樣品之表面上進行掃描，根據量子穿隧效應產生穿隧電流，由於產生之穿隧電流主要發生於針尖上最突出的一顆原子上，因此 STM 具有原子級的橫向解析力，利用穿隧電流作為測量訊號，即可獲得樣品表面之圖像，藉此可以利用它言就原子在表面的排列結構、動態行為、原子尺度的，因此探針與樣品必須能導電，同時樣品表面必須平整。

古典力學的觀點而言，當一個處於位能較低的粒子是不可能躍過能量障礙而到達另一邊，除非粒子擁有的動能超過能量障礙。但就量子力學的觀點來說，卻有可能發生。所謂的穿隧效應就是指粒子可穿過比本身總能高的能量障礙。而穿隧的機率與距離有關；若是距離越靠近，則穿隧的機率愈大。並且穿隧的機率與兩極的間距呈現指數反比的關係在。

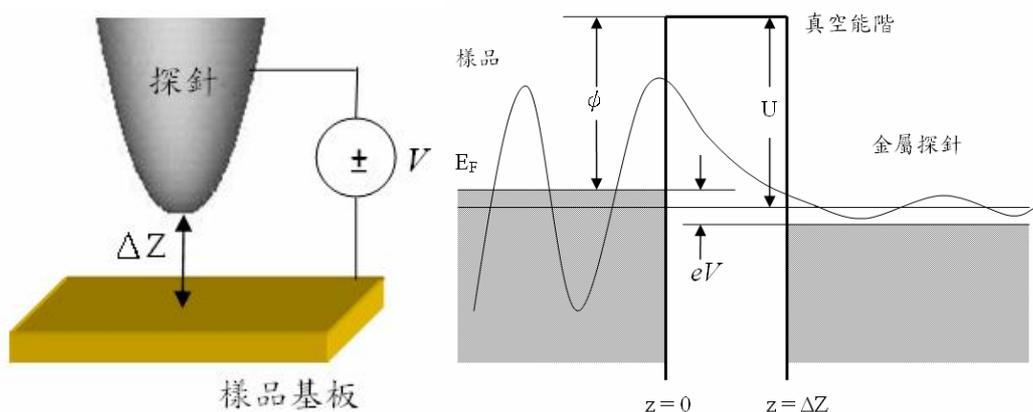


圖 2.1 左圖為實際環境示意圖，右圖為穿隧效應的位能圖。

如圖 2.1， ψ 為金屬功函數，因為 $eV \ll \phi$ ，為方便計算我們假設樣品與探針功函數相同且 $U \approx \phi$ ，當探針與樣品之間相距幾個原子高度 ΔZ 時，將兩端施加偏壓 V 提供能量 E 的電子，當我們考慮一維情況，且位能不隨時間變化狀況下，可知一維不隨時變之薛丁格波動方程式為

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(z) + U(z)\varphi(z) = E\varphi(z), \quad (2.1)$$

其中 $\varphi(z)$ 為粒子之波函數(wave function)， $U(z)$ 為位能。圖 2.1 中之位能區域可分為樣品、能障(barrier)與探針三個區域，分別帶入一維不隨時變薛丁格波動方程式，由邊界條件(boundary condition)，可分別求出三個區域內之波函數分別為

$$\varphi_{\text{sample}}(z) = Ae^{ikz} + Be^{-ikz}, \quad (2.2)$$

$$\varphi_{\text{barrier}}(z) = Ce^{Kz} + De^{-Kz}, \quad (2.3)$$

$$\varphi_{\text{tip}}(z) = Fe^{ikz}, \quad (2.4)$$

其電子穿隧機率為

$$T = \frac{F^*F}{A^*A} \cong \left[\frac{16}{4 + (K/k)^2} \right] e^{-2K\Delta Z} \propto e^{-2K\Delta Z}, \quad (2.5)$$

其中入射與透射波波向量 $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ ，位能障區波向量 $K = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}$ ， ΔZ 為

能障寬度。由(2.5)式可知，即使電子能量 E 小於能障 U ，電子仍舊有穿隧之機率，而產生之電流則稱為穿隧電流(tunneling current)，其穿隧電流大小

$$I \propto e^{-2K\Delta Z}, \quad (2.6)$$

由此可知，穿隧電流會隨著針尖與樣品間的距離而指數地衰減，因此穿隧電流對針尖和樣品間的距離是非常敏感的。實際上，間距減少 1 \AA ，穿隧電流約變成 10 倍，故 STM 在 Z 方向具有驚人之解析力，可達 0.1 \AA ，而 X 、 Y 方向的解析度，由於受到針尖大小的限制，一般為 $1 \sim 2 \text{ \AA}$ ，配合掃描器帶動探針做反覆地掃描，就可以得到樣品三維之影像圖。

2.1.2 STM 運作模式

STM 在運作時，有三種模式可用，分別為：(1)定電流模式(constant current mode)，(2)定高度模式(constant height mode)，(3)穿隧電流能譜模式(Current-Imaging-Tunneling Spectroscopy mode, CITS)。

(1) 定電流模式

此模式是在針尖和樣品表面間設定固定的穿隧電流和偏壓，使針尖與樣品表面的距離成一定值。由穿隧效應所推導出之穿隧電流與間距關係式(2.6)可知道穿隧電流對針尖和樣品表面的距離非常敏感，當高度產生變化時，會伴隨著極大的電流變化，因此利用電路的回饋(feedback)機制，將電流調整為一定值，使 Z 軸間距為維持電流定值而隨著樣品改變高度，如此探針與樣品的距離為固定，並以探針的高度變化來呈像，這樣就能反映出樣品表面的形貌。此法的好處是可以容忍較大的高度變化，但也因回饋的機制，使得掃描速度較慢，且會有低頻雜訊產生，此模式之示意圖如圖 2.2 (a)所示。

(2) 定高度模式

選擇定高度模式時，回饋電路將被關閉，掃描器在 Z 方向不再有伸縮，只單純控制探針固定於同一高度做反覆掃描。探針在 X 、 Y 方向掃描時，電壓與高度均為固定，由於樣品表面本身之高低變化，使得各個點的穿隧電流大小不同，

藉此電流的變化來呈像，如圖 2.2 (b)所示。由於此模式不必使用到回饋電路，適合做快速掃描，常被用以觀測樣品表面化學反應之動態變化。但是若樣品表面起伏過大，容易損毀探針與樣品，故此掃描模式適合小範圍與較平整樣品(如石墨原子影像)之掃描。

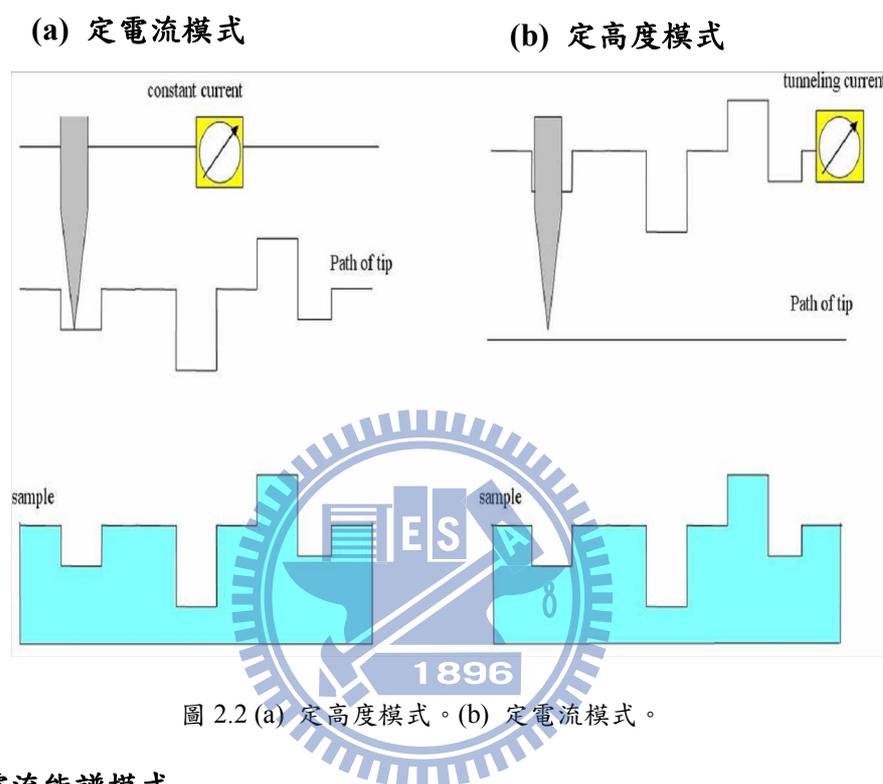


圖 2.2 (a) 定高度模式。(b) 定電流模式。

(3) 穿隧電流能譜模式

此掃描模式是結合了定高度及定電流模式，得到全區域的掃描穿隧能譜圖。作法是先以定電流模式，讓探針在回饋系統的控制下，使掃描過程中保持一定的探針和樣品間距，然後在每一點，瞬時切斷回饋作用，並利用這段期間將偏壓操作在預定的範圍內調變，同時記錄不同偏壓所產生之穿隧電流。將某一偏壓在掃描範圍內各點的電流組合起來，即構成一幅二維電流密度分布圖。以此方法取像，因回饋系統必須不斷地開關，使得操作極為費時。

2.1.3 掃描穿隧能譜(Scanning Tunneling Spectroscopy, STS)和區域態密度(Local Density of States, LDOS)

由於先前章節只是利用簡單的方型位壘模型來描述 STM 的運作原理，但相

較於實際狀態是過於簡化的。一般在學術界廣泛採用的方法是根據 J. Bardeen 的理論[1]，他對穿隧能障問題做了適度的近似簡化，他將穿隧系統分為兩個子系統，如圖 2-3(a)被分為(b)與(c)兩個子系統。兩個系統可分別由不隨時變薛丁格方程式求得電子態(electronic state)，並運用時間相依微擾理論(perturbation theory) 求出電子由電極穿隧到另一端電極之速率。

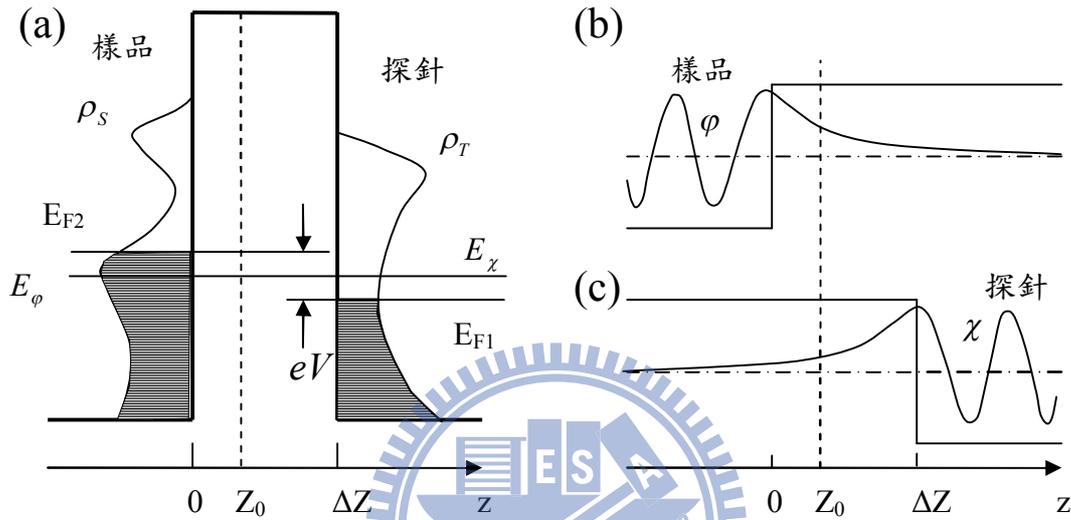


圖 2.3 Bardeen 對 STM 穿隧位能模型(a)以兩個子系統(b)與(c)做近似。[1]

他指出穿隧電流是由樣品的電子波函數和針尖電子波函數的重疊所產生，並且透過兩個子系統在分離表面上的表面波函數的交疊確定電子轉移的幅度，也就是穿隧矩陣 M 。 M 是藉由在兩電極之間的分隔面座標為 $Z = Z_0$ 處，做面積分而求得，如下式所示

$$M = \frac{\hbar}{2m} \int_{z=Z_0} (\chi^* \frac{\partial \phi}{\partial z} - \phi \frac{\partial \chi^*}{\partial z}) dS, \quad (2.7)$$

其中 ϕ 與 χ 分別代表了兩個電極上之波函數。而電子傳輸的速率是由費米黃金定則(Fermi golden rule)決定。電子在狀態 ϕ 能量 E_ϕ 時，經由穿隧到達狀態 χ 能量 E_χ 之機率

$$W = \frac{2m}{\hbar} |M|^2 \delta(E_\phi - E_\chi), \quad (2.8)$$

δ 函數表示唯有當 $E_\phi = E_\chi$ 時，電子才有機率在於兩電極間相互穿隧。當偏壓為

V 時，對全部有關的狀態求和可估算出總穿隧電流

$$I = \frac{4\pi e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E_{F_2} - eV + \varepsilon) - f(E_{F_1} + \varepsilon)] \times \rho_S(E_{F_2} - eV + \varepsilon) \rho_T(E_{F_1} + \varepsilon) |M|^2 d\varepsilon, \quad (2.9)$$

其中 $f(E) = \{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]\}^{-1}$ 為費米分布函數 (Fermi distribution function), E_F 為費米能量, 於探針上為 E_{F_1} , 於樣品上為 E_{F_2} , 所以當施加一偏壓 V 於探針上時 $E_{F_2} = E_{F_1} + eV$, 而沒有施加偏壓時 $E_{F_2} = E_{F_1}$, $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ Joul/K 為波茲曼常數 (Boltzman constant), ρ_S 與 ρ_T 是兩個電極的態密度。若 $k_B T$ 遠小於測量時所需的能量分辨率時, 費米分布函數可被近似為一階梯函數 (step function), 此時穿隧電流為

$$I = \frac{4\pi e}{h} \int_0^{eV} \rho_S(E_{F_2} - eV + \varepsilon) \rho_T(E_{F_1} + \varepsilon) |M|^2 d\varepsilon, \quad (2.10)$$

若假設 M 在此範圍內沒有明顯變化可視為常數, 則

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_S(E_{F_2} - eV + \varepsilon) \rho_T(E_{F_1} + \varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.11)$$

由式(2.11)可知, 穿隧電流是由針尖和樣品表面在費米能階附近的LDOS所決定, 兩電極的DOS都有相同的貢獻。如圖2.4所示, 如果兩個金屬電極在的正常態, 則I-V曲線為直線。如果一個金屬為超導性(即有一能隙而DOS有一尖峰), 則I-V圖顯示一個臨界電壓(threshold)值。如果兩者都是超導性(即兩者的DOS皆有能隙), 則存有兩個臨界電壓值。

在掃描穿隧能譜(scanning tunneling spectroscopy, STS)實驗中, 如果目的是獲得樣品表面的 LDOS, 我們就需要具有恆定 DOS 的針尖, 或者是具有自由電子的金屬針尖。故若假設 ρ_T 為定值時, 穿隧電流

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_S(E_{F_2} - eV + \varepsilon) d\varepsilon \propto \int_0^{eV} \rho_S(E_{F_1} + \varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.12)$$

由上式可推得

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_S(E_{F_1} + \varepsilon), \quad (2.13)$$

由此, 用具有自由電子的金屬針尖, 動態穿隧電導會正比於樣品的 LDOS, 它可取得樣品表面特定區域的地貌和其穿隧能譜的資訊, 進而得到特定區域的 DOS。

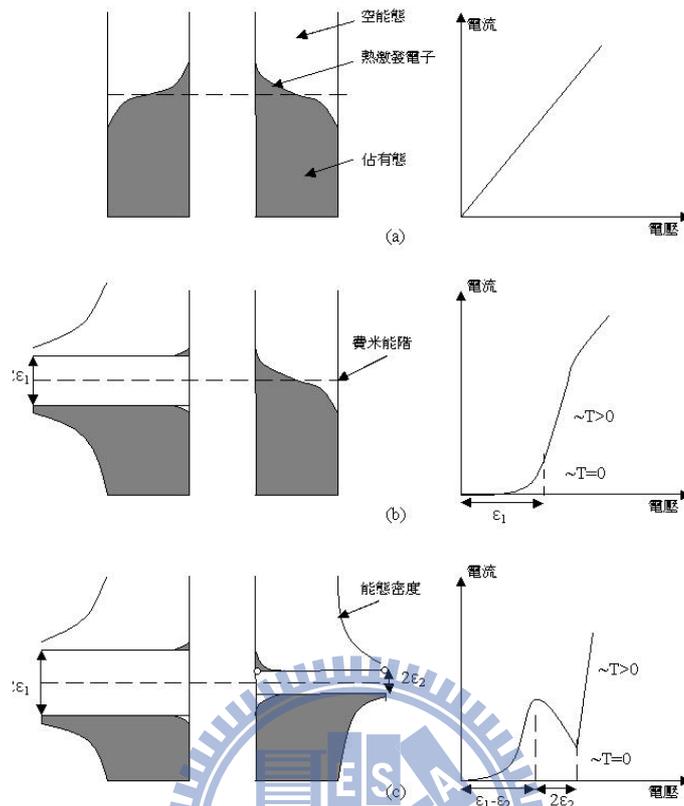


圖 2.4 (a) 兩電極都是金屬正常態。(b) 一電極具有能隙。(c) 兩電極都具有能隙。[1]

2.2 雙穿隧接面模型(double tunnel junction model)

在 1968 年時 Giaever 和 Zeller[2]為了解釋小金屬顆粒在穿隧接面(tunnel junction)中所發生的不規則現象，預測庫倫阻滯效應(Coulomb blockade)的存在，之後由 Futon 和 Dolan 證實了庫倫阻滯效應存在，而 van Benthum 等人[3]使用低溫 STM 觀察鋁金屬微粒更發現到庫倫階梯現象(Coulomb staircase)。而後庫倫阻滯效應常被運用在解釋 STM 的觀察結果，現今最常使用由 Averin 和 Likharev[4]所推算出來的 orthodox 理論來計算單電子穿隧機率，此項理論可以詳細解釋庫倫阻滯效應中的單電子傳輸現象。本章節將以的 orthodox 理論為基礎，解釋雙穿隧接面(double tunnel junctions)的半古典模型理論，詳細內容可參閱文獻[5][6]。

2.2.1 理論描述

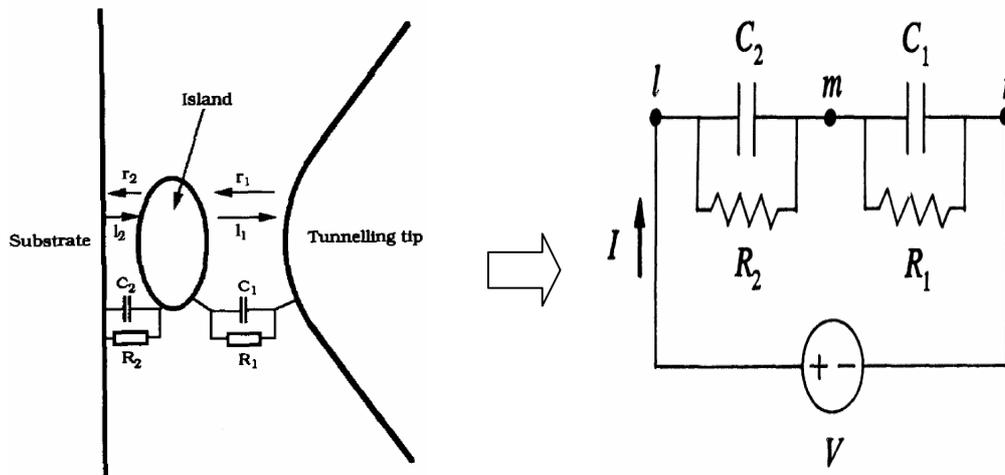


圖 2.1 左圖為 STM 掃描量子島示意圖，右圖為雙穿隧界面相對應的等效 RC 電路。 Γ_i 為電荷從右邊穿隧過第 i 接合面的穿隧率， I_i 為電荷從左邊穿隧過第 i 接合面的穿隧率。[5][6]

對於雙穿隧界面的分析模型，是由 Averin 和 Korotkov[7] 所發展出來，此系統中是由兩個介觀穿隧界面所組合成的模型，如圖 2.8 所示，此模型很適合套用在掃描穿隧顯微術系統上，對於 STM 所量測得到的 I-V 曲線可做精確的分析。依 orthodox 理論雖然可以計算出穿隧界面在單位時間內的電子穿隧機率，但必須符合一些基本假設：

1. 穿隧界面系統至少包含一個非常小的導電物件，其電容值為 C ，且其充電能量 E_C (charging energy) 須比熱能還大

$$E_C = e^2/2C > k_B T,$$

由此可知越低溫狀態越容易達到此限制。

2. 在電子島內的能量量化現象需要被忽略。我們必須假設在量子島內的能階分佈是連續的，或者能階差遠小於熱能($k_B T$) 或者充電能量($e^2/2C$)。
3. 假設電子穿隧過界面的時間可以忽略，也就是瞬間穿越。
4. 在量子理論中對粒子的位置是以機率表示。由海森堡測不準原理：

$$\Delta E \Delta t > h,$$

其中 $\Delta E \cong e^2 / C_X$ 為電子轉變狀態後之能量差值， $\Delta t \cong R_T C_X$ 為電子轉變狀態的時間常數， C_X 為量子島的電容值，我們可得到

$$(e^2 / C_X)(R_T C_X) > h ,$$

因此穿隧電阻 R_T 必須滿足 $R_T > h/e^2 = 25.813k\Omega$ ，此電阻稱之為量子阻抗 (quantum resistance)。

當系統滿足上述假設之後，我們將 STM 探針與可導電之基板可看做兩個電極，中間的量子島(island)也當成一電極，將穿隧接面看成一個電阻並聯一電容後，可把雙穿隧接面問題簡化為等效 RC 電路。當外加一個電壓源 V 於雙穿隧接面的兩端時，使得在接面 1 和接面 2 各有一電壓降 V_1 和 V_2 ，且利用中間量子島電極的電荷守恆和迴路的克希荷夫電壓定律，其接面電壓可以由中間電極的額外電子數 N 來表示，可分別得出

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{C_2}{C_1 + C_2} V - \frac{Ne - Q_0}{C_1 + C_2} , \\ V_2 &= \frac{C_1}{C_1 + C_2} V + \frac{Ne - Q_0}{C_1 + C_2} \end{aligned} \quad (2.14)$$

其中 C_1 為探針與量子島間(接面 1)的等效電容值。 C_2 為量子島與樣品基板間(接面 2)的等效電容值。 R_1 為探針與量子島(接面 1)的等效電阻值。 R_2 為量子島與樣品基板間(接面 2)的等效電阻值。 N 為外加電壓使中間電極產生的額外電荷數。 Q_0 為當 N 和外加電壓 V 為零時，因為中央量子島與兩端電極之費米能量值的不同，使中間電極產生額外電荷稱為殘餘電荷(residual charge)，與 N 代表的意義不同。而造成兩者費米能量差異的原因是功函數($\delta \phi_1$ 、 $\delta \phi_2$)的不同或是氧化層的束縛電荷所影響。在此雙穿隧接面問題中，產生在量子島內的殘餘電荷

$$Q_0 = \frac{(C_1 \delta \phi_1 + C_2 \delta \phi_2)}{e} , \quad (2.15)$$

從式(2.14)可清楚知道 Q_0 值必須介於 $\pm e/2$ 之間才有物理意義，任何不在這範圍的部分會被合併到 N 值裡面。

對於外加偏壓 V 時間 t 下，有 N 個額外電子在中央量子島的整體平均機率

為 $p(N, V, t)$ ，假設系統在處於穩定態，既進入與離開量子島之電子數目相同，達到平衡，可推出

$$\begin{aligned} \frac{\delta p(N, V, t)}{\delta t} = & [r_1(N-1, V) + l_2(N-1, V)]p(N-1, V, t) \\ & + [l_1(N+1, V) + r_2(N+1, V)]p(N+1, V, t) \\ & - [r_1(N, V) + l_1(N, V) + r_2(N, V) + l_2(N, V)]p(N, V, t) = 0 \end{aligned} \quad (2.16)$$

只討論 DC 電路情況，其中 r_i 為電荷從右邊穿隧過第 i 接合面的穿隧率， l_i 為電荷從左邊穿隧過第 i 接合面的穿隧率，可以得知

$$x(N, V)p(N, V) - y(N+1, V)p(N+1, V) = 0 \quad (2.17)$$

其中 $x(N, V) \equiv r_1(N, V) + l_2(N, V)$ 、 $y(N+1, V) \equiv l_1(N+1, V) + r_2(N+1, V)$ 。由 $p(N, V)$

的歸一化條件 $\sum_{N=-\infty}^{+\infty} p(N, V) = 1$ ，可解出

$$p(N, V) = \frac{\left[\prod_{i=-\infty}^{N-1} x(i, V) \right] \left[\prod_{i=N+1}^{+\infty} y(i, V) \right]}{\sum_{j=-\infty}^{+\infty} \left[\prod_{i=-\infty}^{j-1} x(i, V) \right] \left[\prod_{i=j+1}^{+\infty} y(i, V) \right]}, \quad (2.18)$$

而平均電流可表示成

$$\begin{aligned} I = & \sum_{N=-\infty}^{+\infty} e[r_2(N, V) - l_2(N, V)]p(N, V) \\ = & \sum_{N=-\infty}^{+\infty} e[r_1(N, V) - l_1(N, V)]p(N, V) \end{aligned} \quad (2.19)$$

由式(2.19)可知只要計算出穿隧率函數 (N, V) 就可以得知 I-V 曲線的特性。電子的穿隧率可由費米黃金定則(Fermi's golden-rule)計算出來，如 $r_1(N, V)$ 為當能量等於 E 時的初始態和最終態所耦合得到的穿隧矩陣的平方 $|T(E)|^2$ ，乘上初始佔有態的數量和最終未佔有態的數量，對所有能量的積分來求出：

$$r_1(N, V) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2\pi}{\hbar} |T(E)|^2 D_r(E - E_r) f(E - E_r) D_m(E - E_r) [1 - f(E - E_m)] dE, \quad (2.20)$$

其中 $f(E)$ 為費米分佈函數(Fermi distribution function)， $D_r(E)$ 為右邊電極的態密度， $D_m(E)$ 為中間電極的態密度， E_r 為穿隧前的針尖費米能量， E_m 為穿隧後的量子島費米能量。為了簡化式子，假設 $D_r(E)$ 、 $D_m(E)$ 和 $|T(E)|^2$ 跟能量不相關，所

以 $D_r(E) = D_{r0}$, $D_m(E) = D_{m0}$ 且 $|T(E)|^2 = |T_0|^2$, 將(2.20)簡化積分得出

$$r_1(N, V) = \frac{1}{e^2 R_1} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E - E_r)(1 - f(E - E_m)) dE = \frac{1}{e^2 R_1} \frac{E_r - E_m}{1 - e^{-(E_r - E_m)/k_B T}} \quad , \quad (2.21)$$

其中 $R_1 \equiv \hbar / (2\pi^2 D_{r0} D_{m0} |T_0|^2)$ 是第一個穿隧接面的正常態電阻, $(E_r - E_m)$ 是電子在穿隧後所獲得的能量, 假設電荷的鬆弛時間(relaxation time)比穿隧時間短

$$E_r - E_m = eV_1 - \frac{e^2}{2(C_1 + C_2)} \quad , \quad (2.22)$$

式(2.22)的第一項是外加電壓源所供給之能量, 第二項是接面的靜電充電能量(electrostatic charging energy)。將(2-14)式代入(2-22)式中, 可得到

$$E_r - E_m = \frac{eC_2}{C_1 + C_2} \left\{ V - [(N + \frac{1}{2})e - Q_0] / C_2 \right\} \quad , \quad (2.23)$$

由式(2.23)可清楚知道在低溫時, 當外加電壓 V 超過臨界電壓(threshold value) $[(N + \frac{1}{2})e - Q_0] / C_2$ 後, 穿隧率 r_1 始為正值, 而產生穿隧電流。因為 $I_1(N+1, V)$ 的起始和最終狀態與 $r_1(N, V)$ 是相反的, 所以反向穿隧速率為

$$I_1(N+1, V) = \frac{1}{e^2 R_1} \frac{E_r - E_m}{\exp[(E_r - E_m)/kT] - 1} \quad , \quad (2.24)$$

同樣存在一臨界電壓 $[(N + \frac{1}{2})e - Q_0] / C_2$ 。由同樣的方法可以求出第二個穿隧接面的穿隧率, 其臨界電壓值為 $[(N - \frac{1}{2})e - Q_0] / C_1$ 。

當有一電荷要穿隧進入中間的量子島時, 必須擁有靜電充電能量 $e^2/2(C_1 + C_2)$, 也就是存在一特徵電壓值(critical bias) $e/2(C_1 + C_2)$, 是使個別界面能夠傳輸電荷的條件。若電壓小於這個值, 電荷流動將會受到抑制, 此即為庫侖阻滯。當外加電壓增加使 V_1 或 V_2 超過特徵電壓值 $e/2(C_1 + C_2)$ 時, 系統才會開始傳送電荷。而系統要導通時, 必須要兩界面都導通才行, 所以對於外加電壓 V 真正臨界電壓必須超過 $(\frac{1}{2}e - Q_0) / C_{>}$, $C_{>}$ 是取 C_1 和 C_2 中較大的值。當負外加偏壓時, 臨界電壓則變成 $-(\frac{1}{2}e + Q_0) / C_{>}$, 因此 $I-V$ 曲線表現出一無電流的區域, 其寬度為 $e/C_{>}$, 但此無電流區域並非兩端對稱, 而是對零偏壓有一個偏移,

其偏移量為 $-Q_0/C_>$ 。

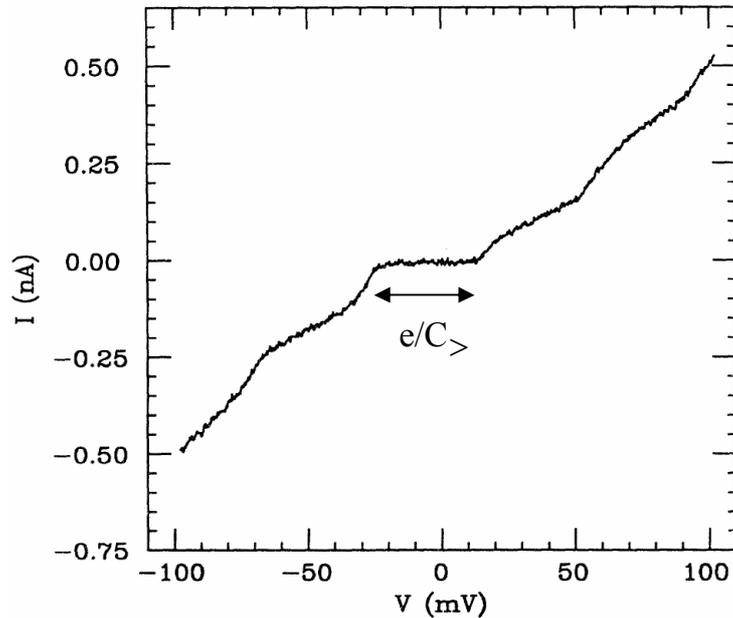


圖 2.9 以低溫 STM 觀測銀奈米顆粒 I-V 曲線。[5]

接面的各項環境參數對於高偏壓區行為有較大影響，尤其是兩穿隧接面的充電時間比值 $R_>C_>/R_<C_<$ ，其中 $R_>$ 與 $C_>$ 分別代表兩界面中較大之電阻值與電容值，而 $R_<$ 與 $C_<$ 則較小值。如果 $R_>C_>/R_<C_< \sim 1$ 代表當電壓超過臨界電壓 (critical voltage)，界面導通後，電荷穿隧兩界面時間相當，電荷不會累積在中間量子島，I-V 曲線呈線性關係。若 $R_>C_>/R_<C_<$ 比值很大時，表示電荷穿隧過兩界面的時間相差很多，電荷會累積在中間的島嶼內，對下個電荷產生位能障，此時量子島內電子狀態由穿隧速率較慢界面所決定，其 I-V 曲線會呈現階梯狀的關係，此現象稱之為庫倫階梯，如圖 2.9 所示。一般來說，庫倫階梯現象需要再較高偏壓且在低溫環境及特定界面參數才觀察得到，其中殘餘電荷 Q_0 也會影響庫倫階梯的階梯高度。

2.3 MW (Middleton 和 Wigreen)模型

由於在一維及二維金屬量子點陣列中，彼此間存有位能障，Middleton 和 Wigreen 為了解釋量子點陣列中集體電荷的傳輸行為，提出相關理論描述低溫下陣列系統中的非線性電荷傳輸，而詳細的理論模型可參考文獻[8][9]。

2.3.1 基本假設

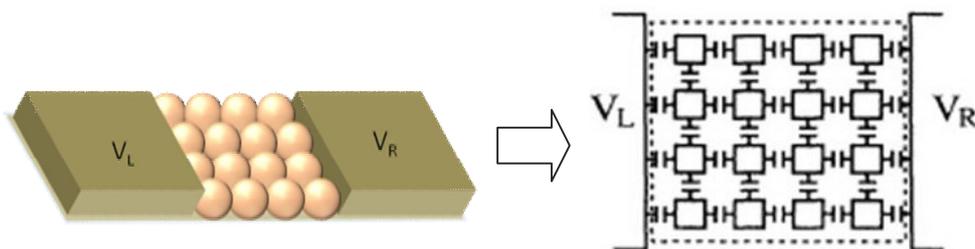


圖 2.10 二維的量子點陣列示意圖。[8]

圖 2.10 為二維金屬量子點陣列的 MW 模型示意圖，在穿隧接面之間基板鋪有一層絕緣層，量子陣列規律排列於基板上，由 Middleton 和 Wigreen 提出的理論是為了解釋具有小電容的金屬量子點所組成的陣列系統，在低溫下的非線性電荷傳輸性質，與庫倫阻滯效有著相同假設($E_C \gg k_B T$ 和 $R_T > h/e^2$)。為了描述此系統，我們定義一些參數， C_g 為基板與量子點之間的接面電容、 C_1 為鄰近量子點間電容， C_Σ 是 C_g 與量子點對穿隧接面的自電容 C (self-capacitance) 的函數，可視為單一量子點總電容， R_T 為穿隧電阻。

假設單一量子點總電容值相同，由 C_Σ 和 C_1 的相對值可決定量子點之間彼此電容耦合效應是否可以忽略，如果 $C_\Sigma \gg C_1$ ，則耦合效應可以忽略，但若 C_Σ 與 C_1 相當或略小於 C_1 ，則須考慮耦合。定義屏蔽長度 λ (screening length) 是指在某一量子點上的電荷可以使鄰近量子點產生極化的距離(以量子點為單位)，所以極化程度會隨著 λ 的減少而減少，又 λ 正比於 C_1/C_Σ ，當 $C_\Sigma \gg C_1$ ， λ 可看成是比量子點間隔距離還小，所以可以忽略量子點間的耦合作用，此陣列系統中，在滿足 $E_C \gg k_B T$ 和 $R_T > h/e^2$ 條件下，仍會有庫倫阻斷效應產生。而當 $C_\Sigma \gg C_1$ ，則 $\lambda \approx (C_1/C_\Sigma)^{1/2}$ 。

以下將描述從單量子點系統到量子點陣列系統的電子穿隧機率，對於只有一個量子點的系統。我們根據 orthodox 理論，滿足電子發生穿隧的條件($E_C \gg k_B T$ 和 $R_T > h/e^2$)，此時電子的穿隧機率

$$\Gamma = \frac{\Delta E}{e^2 R_T} \frac{1}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \right]}, \quad (2.25)$$

其中 ΔE 為電子在穿隧前後的能量差， R_T 為穿隧電阻， T 為絕對溫度， k_B 為波茲曼常數 (Boltzmann constant)。現在我們考慮量子點陣列系統，以矩陣 ($i \times j$) 表現，如圖 2.10。其靜電能

$$E = V_L Q_L + V_R Q_R + \frac{1}{2} \sum_{ij} (Q_i + q_i) C_{ij}^{-1} (Q_j + q_j) + \sum_{\text{dots}_i} V_i^{\text{ext}} Q_i, \quad (2.26)$$

其中 V_L 、 V_R 為左、右電極上的電壓， Q_L 、 Q_R 為左、右電極上的電荷， q_i 、 q_j 為雜質造成的額外電荷， C_{ij}^{-1} 為 C_{ij} (量子點矩陣電容) 反矩陣， V_i^{ext} 為任意量子點的電位， $V_i^{\text{ext}} = \sum_x C_x \sum_j^x C_{ij}^{-1} V_x$ ($x=L,R,g$)，考慮 λ 為極小值時，任一量子點上的電壓 $V_i = (Q_i + q_i)/C_\Sigma$ 。在極低溫時，可將式(2.25)改寫成

$$\Gamma \sim \frac{\Delta E}{e^2 R_T}, \quad (2.27)$$

並且電荷要從任一量子點穿隧到相鄰的量子點，須滿足 $V_i > V_j + e/C_\Sigma$ 。

2.3.2 在一維、二維量子點陣列電荷傳輸情形

我們考慮一維的情形，極低溫時，外加一偏壓即 $V_i > V_j + e/C_\Sigma$ ，電荷會從左端電極往量子點流動，如果最左邊的量子點上由雜質引起的漂移電荷 (q) 比下一個量子點上的漂移電荷 (q_i) 來得小，使得右邊量子的能階態比最左邊量子點來的高，電荷將無法穿隧至下一個量子點，如圖 2.11(a) 所示。外加偏壓依次增加一個整數倍的量子點電位，達到臨界電壓值，使得電子能克服位能障，電子能到達右端電極，如圖 2.11(b)、(c) 所示。

當偏壓大於臨界電壓時電流才導通，對於一維的陣列，有 L 個量子點，電子要從左端到達右端的電極要克服 $L/2$ 的能階態，我們得到平均臨界電壓

$$\overline{V_{\text{th}}} = \frac{L}{2} \left(\frac{e}{C_\Sigma} \right), \quad (2.28)$$

且從理論模擬可得出

$$\sigma(V_{th}) \sim L^{1/2} \quad (2.29)$$

我們定義 $v \equiv (V_L - V_{th})/V_{th}$ ，當 $v \ll 1$ ，分散(discreteness)的電荷與漂移電荷(offset charge)對於電流佔重要地位，此時電流決定於兩鄰近量子點之穿隧率，在兩個量子點間平均電位降為 $\frac{V_L - V_{th}}{L} \sim \frac{\Delta E}{e}$ ，代入式(2.27)可得電子穿隧機率 $\bar{\Gamma} = \frac{V_L - V_{th}}{eRL}$ ，由式(2.28)得 $\bar{\Gamma} = \frac{(V_L - V_{th})}{2RC_\Sigma V_{th}}$ ，因此當電子穿隧至電極的電流關係為

$$I = e\bar{\Gamma} = \left(\frac{e}{2RC_\Sigma}\right)v \quad (2.30)$$

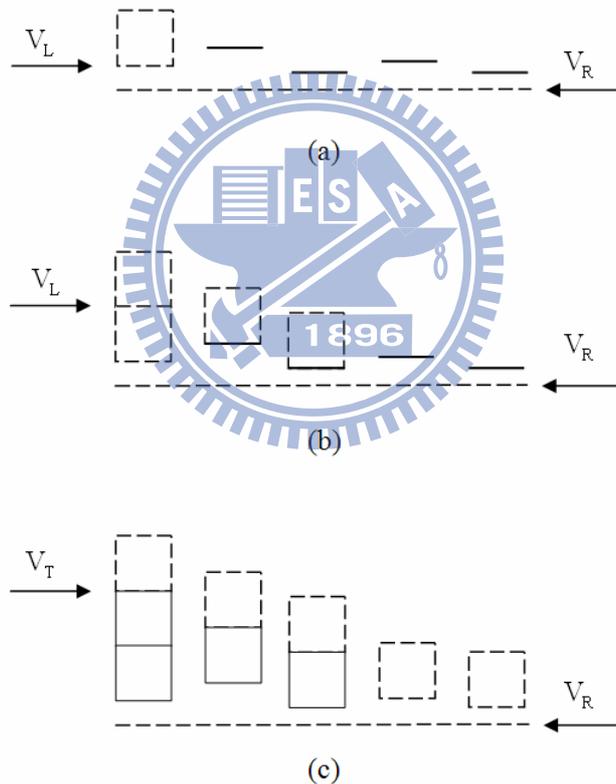


圖 2.11 (a) 右邊量子點的能階態比左邊量子點來的高，電荷將無法穿隧至下一個量子點。(b)、(c) 依次增加偏壓直達到臨界電壓，使電子能從左端到右端電極而導通。[9]

再來考慮二維量子點陣列系統，偏壓大於臨界電壓時，隨著偏壓增加電荷在陣列傳輸中會有許多的電流通道產生，而通道彼此之間有一段間距 $\xi_{\perp} \sim v^{-2/3}$ ，我

們二維量子點陣列其寬度為 N 個粒子的大小，所以在此陣列中總共有 N/ξ_{\perp} 的電流通道，且由一維的系統知單一電流通道的電流為 $I = (\frac{e}{2RC_{\Sigma}})v$ ，故在二維量子點陣列系統其總電流可推得為

$$I \sim (\frac{e}{2RC_{\Sigma}})v N/\xi_{\perp} \sim (\frac{e}{2RC_{\Sigma}})Nv^{5/3}, \quad (2.30)$$

$$\Rightarrow I \sim (V/V_{th} - 1)^{\zeta}, \quad (2.31)$$

由式(2.31)可知電荷對於不同維度陣列系統的傳輸，滿足 $\zeta = 1, 5/3$ ， ζ 的意義是指在 1 維與 2 維系統下，所具有電流路徑數目的多寡，數值越高表示電流路徑越多。低溫陣列系統中，在低偏壓 $V < V_{th}$ 時，由於電子未有足夠能量克服能障，此時電流為零，為庫倫阻滯區域，可將視為絕緣區。隨著增加偏壓達到 V_{th} ，電流會成指數增加的行為 $I \sim (V/V_{th} - 1)^{\zeta}$ ，呈現非線性電荷傳輸的行為，此時陣列尚未完全導通，電流僅在部分通道傳輸。但當偏壓夠大，達到補償電壓 V_{off} (offset voltage) 時，這時陣列的通道幾乎都被打通，可以想像成許多一維載子通道組成的電荷集體傳輸行為，形成單一路徑的通道，傳輸行為可視為導體，電流會隨著電壓上升而線性增加 $I \sim (V - V_{off})$ ，故 $V_{off} < V$ 區域稱為歐姆區，而在 $V_{th} < V < V_{off}$ 區域則是絕緣體轉變成導體的相轉變區，這也是 MW 模型理論最主要探討的區域。

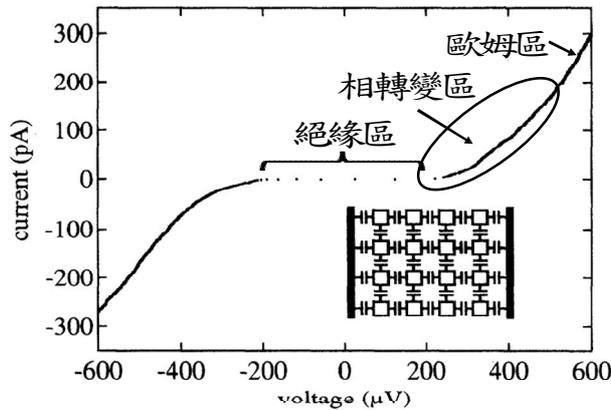


圖 2.12 二維的鋁量子陣列之 I-V 曲線。[10]

參考文獻

- [1] C. Julian Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, *Oxford* (1993).
- [2] T.a Fulton and G.J. Dolan, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 109 (1987).
- [3] P. J. M. van Bentum, R. T. M. Smoker and H.van Kempen, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2543 (1987).
- [4] D. V. Averin, K. K. Likharev, *J. Low Temp. Phys.* **62**, 345 (1986).
- [5] M. Amman, R. Wilkins, E. Ben-Jacob, P.D. Maker, R.C. Jaklevic, *Phys. Rev. B* **43**, 1146 (1991).
- [6] L. Wang, M.E. Taylor, M.E. Welland, *Surface Science* **322**, 325 (1995).
- [7] A.V.Averin and A.N.Korotkov, *J. Low Temp. Phys.* **80**,173 (1990).
- [8] A. A. Middleton and N. S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3198 (1993).
- [9] Shantenu Jha, A. Alan Middleton, arXiv:cond-mat/0511094.
- [10] A. J. Rumberg, Marija Drndic, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4714 (1995).



第三章 實驗介紹

3.1 實驗儀器

本實驗所使用的主要儀器為德國 Omicron 公司所製造的超高真空低溫掃描穿隧電流顯微鏡(Ultra-High Vacuum Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy, UHV LT-STM)，如圖 3.1 所示。此 STM 系統可以在低溫(液氮、液氦溫區)及超高真空($10^{-9} \sim 10^{-12}$ torr)下環境操作。本章節將詳細介紹實驗過程中所使用到的 UHV LT-STM 及其注意事項。



圖 3.1 Omicron 公司所製造的 UHV LT-STM。

3.1.1 儀器元件介紹

一般來說 STM 雖然可以在常溫常壓下操作，不過在常壓情況下極容易使樣品表面附著空氣中的氧及水分子等污染物，甚至會引起其他不必要的化學反應進而破壞表面平整、規律有序的原子結構，所以在超高真空環境中較容易得到清楚的表面影像。而在低溫下操作 STM，則可以減少熱擾動的影響，有效增加掃描的穩定性。有些材料特殊的物理特性在室溫下是很難表現出來，只有在低溫狀態

中才得以觀察，像超導物質、磁性材料及奈米新材料的低溫物理性質或材料本身的晶體結構、電子傳輸特性、磁阻、磁性、熱性等。以下將對 UHV LT-STM 幾個重要部分進行介紹：

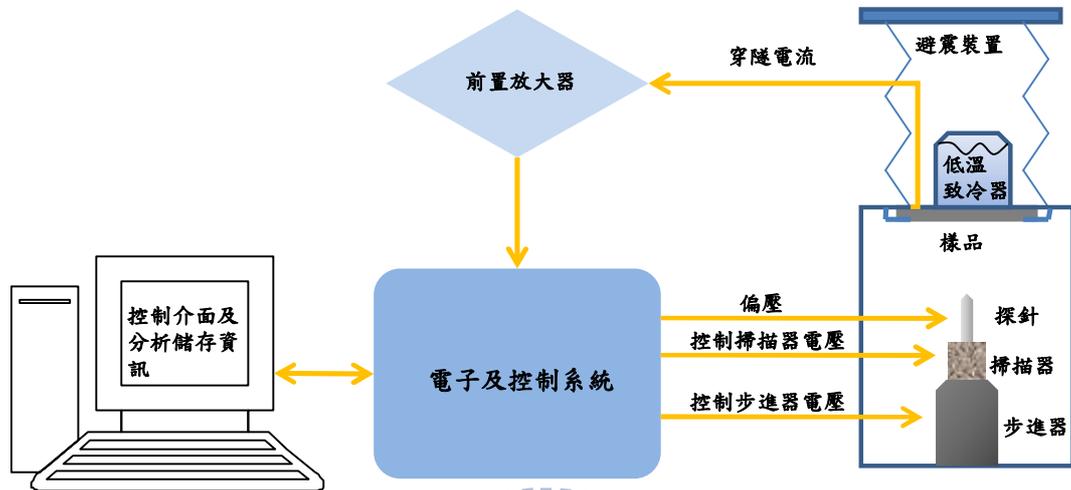


圖 3.2 STM 基本架構。

(1) 壓電管掃描器(Piezoelectric Tube Scanner)

在 STM 的設計中，壓電管掃描器是最關鍵性的元件之一。當我們於壓電材料外部兩側加上偏壓，使材料內部承受一電場，壓電材料便會順應產生微小的形變，可藉由加不同的電壓來控制此材料之形變量，此效應稱為逆壓電效應。由於本身壓電材料結構堅硬可隨著外加電壓而伸長或收縮的特性，每伏特改變量為幾奈米至幾十奈米之間，視溫度而變，用普通的電壓源即可以提供小於 0.1 nm 的精準度，幾乎所有掃描頭均以此材料製成，如圖 3.2 所示。目前最普遍的掃描器為管狀式壓電管設計，本儀器亦然，是將金屬鍍在壓電陶瓷管上，然後將外壁分割成四個電極且皆平行於管軸，當在一對相反的外電極加上不同極性的電壓，則一邊會伸長，一邊會縮短，壓電管會向縮短電極方向彎曲，如此便可進行 X、Y 方向的掃描。至於 Z 方向調變，則是改變內壁電極相對於外壁四極的電壓，即可以沿軸方向位移。而壓電管末端含有磁鐵，用來固定探針座。

溫度	300 K	77 K	5 K
最大掃描範圍	$(10 \times 10) \mu\text{m}^2$	$(4.4 \times 4.4) \mu\text{m}^2$	$(1.8 \times 1.8) \mu\text{m}^2$
X 與 Y 方向的靈敏度	20 nm/Volt	6 nm/Volt	3.6 nm/Volt
Z 方向的靈敏度	6.7 nm/Volt	2 nm/Volt	1.2 nm/Volt

表 3.1 掃描頭在不同溫度下的掃描範圍及靈敏度。[1]

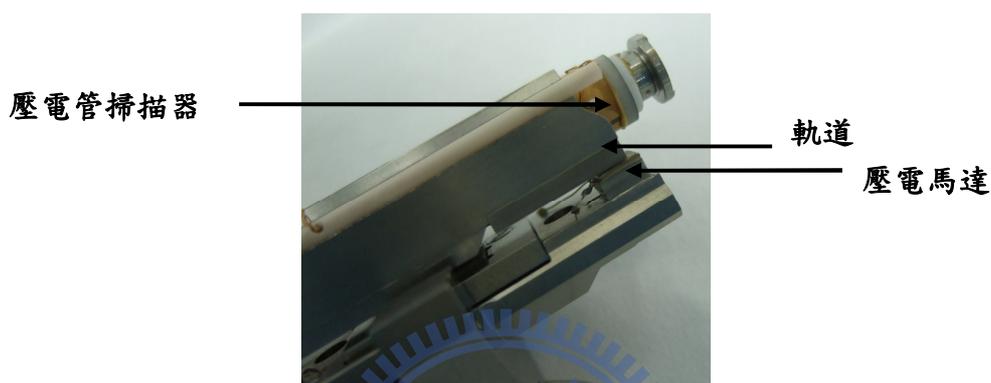


圖 3.3 掃描器及步進系統。

(2) 探針(Tip)

一般來說探針由可導電材質製作而成，針尖是直接與樣品產生穿隧電流的部分，故針尖品質的好壞直接影響到掃描圖形的解析度，而常用的材質有鎢(W)、金(Au)、鈦鉑合金(PtIr)，並以電化學或機械方法製作而成，通常我們可以透過光學顯微鏡粗略觀察針尖形狀判斷品質好壞。本實驗所使用的探針為鎢線(直徑 0.3 mm)以電化學方法製作。將製作好的探針用銀膠黏在專屬的探針座，如圖 3.4 (a) 所示，並固定在探針交換座，如圖 3.4 (b) 所示，如此便能使用機械手臂在超高真空下更換探針。此外將探針黏至探針座時，裸露在外的探針不宜過長，可減少自然震動，更不可超過 2mm，以免在更換探針座時觸碰探針，破壞針尖。

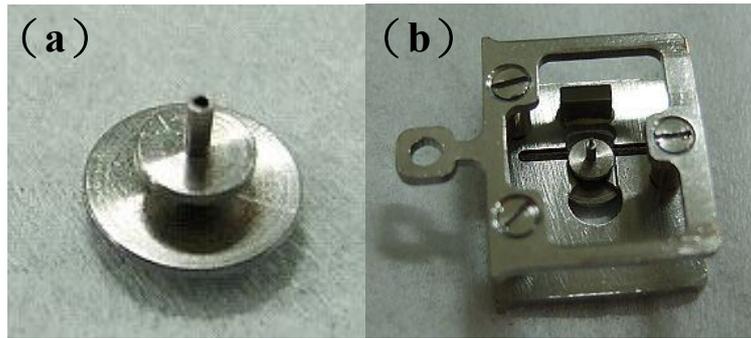


圖 3.4 (a) 探針座。(b) 探針交換座。

(3) 樣品台(sample stage)

由於需經常更換樣品，因此樣品台的設計務必考慮牢靠性、方便性及對樣品的包容性。如圖 3.4 所示，樣品台上方為低溫致冷器(cryostat)分成內外層，可以填充液態氮、液態氦，內層可以直接與樣品台接觸降溫，而外層的功用為提供內層保溫效果，減少周圍熱輻射的照射。內外兩層之間為超高真空夾層，可有效隔絕熱傳導。



圖 3.5 樣品台及低溫致冷器內外層構造。

(4) 步進器(stepper)

由於穿隧電流必須要在原子尺度的間距下才會產生，而掃描器的壓電材料在 Z 軸方向的伸縮量最多只有 1 微米左右，不足以將探針接近樣品至適當距離，因此需要能產生較大幅度位移(1000 Å)的步進器與前述掃描器配合，才能一步步將探針帶至穿隧距離，且步進頻率需調節到 1 kHz 以上，以免進針過於耗時。步進器依驅動方式可分為齒輪式(stepper motor)、尺蠖式(inchworm)、慣性式(inertial)及滑動式(slides)等。此儀器是屬於滑動式步進器。如圖 3.2 所示，掃描頭座落在

三個線性壓電馬達內，其之間有軌道相接並以磁力接合，當對壓電馬達突然加一大電壓，會使壓電材料瞬間伸長產生形變克服壓電馬達與掃描器軌道之間的最大靜摩擦力，進而使壓電馬達在軌道上滑動，此時在緩慢降低電壓使壓電馬達回到原點，因為壓電馬達與軌道間存有靜摩擦力而帶動掃描器往上移動，如此便能前進一步。反之若要退後一步則壓電馬達所加電壓與前進相反。其電壓變化模式如圖 3.5 所示。

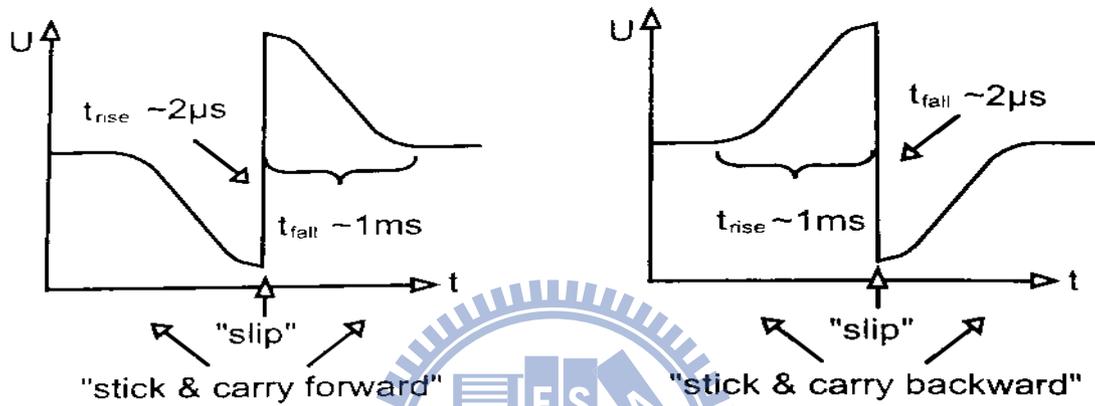


圖 3.6 左為滑動式步進器前進一步的電壓模式，右為退後一步的電壓模式。[1]

(5) 避震裝置(vibration isolation)

為了保持穩定的電子穿隧間距，各種頻率的震動都必須盡量屏蔽。一般的避震材料為金屬彈簧或橡皮墊(viton)，此儀器另包含了渦電流阻滯系統(eddy current damping)，如圖 3.6 所示。彈簧能有效隔絕 10 HZ 左右以上的震動，再配合渦電流阻滯系統可屏蔽大部份的環境震動干擾將共振頻率降至 2~3 HZ，至於極低頻的震動，唯有靠探針及樣品間堅固的結構克服。

此渦電流阻滯系統是將 STM 系統利用彈簧懸吊著，STM 系統周圍有著一片片等距可導電的金屬片，而外圍同樣裝置一個個等距的磁鐵，當 STM 系統下降至穿隧位置(tunneling position)時，金屬片剛好會跟磁鐵相互交錯，當導電金屬片在磁場中移動，金屬片上會產生渦電流來減緩金屬移動速度，可產生有效之阻尼效果。正常掃描時，金屬片不能與磁鐵碰觸，否則將失去避震效果。

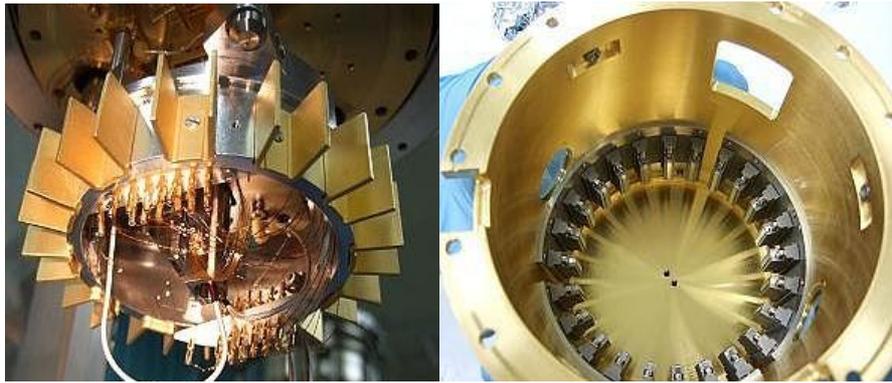


圖 3.7 渦電流組致系統。

(6) 真空裝置(pumping instrument)

此儀器的真空裝置配備有一台機械幫浦及渦輪分子幫浦、兩台離子幫浦及鈦昇華幫浦。一般透過正確的抽真空步驟及烘烤過程可以將系統長時間維持在超高真空的環境下($10^{-9} \sim 10^{-12}$ mbar)。

(7) 前置放大器(pre-amplifier)

因為要做為回饋訊號的穿隧電流，大約只有 pA ~ nA 的範圍，所以必須將穿隧電流訊號經由前置放大器加以放大，才能送進電子電路進行處理。通常一個簡單的低雜訊操作型放大器(operational amplifier)加上精準電阻便能負責這項工作，此放大倍率一般設計在 10^8 倍左右。此外對雜訊屏蔽的要求很高，須盡量接近訊號源，縮短訊號線，並以正確的接地保護。

(8) 電子及控制系統(electronics and controller)

這部分包括回饋電路及電腦介面。回饋電路的主要目的是以差分放大器(differential amplifier)來驅動掃描器上的 Z 軸電壓源，透過比較程式內的穿隧電流與實際穿隧電流來控制掃描器在 Z 軸方向的伸縮。電腦控制介面主要是以多個數位/類比(D/A)及類比/數位(A/D)轉換器，可將設定的掃描參數輸入控制器進行運作，其後續運用電腦執行控制、協調、分析運算及即時影像的儲存處理。

3.2 實驗方法

首先我們將以金線燒製的金平面加熱到適合的溫度，之後滴上硒化鉛(PbSe)奈米顆粒的甲苯溶液，奈米顆粒會在平面上產生自組裝行為，然後我們以原子力

顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)及掃描電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)初步觀察顆粒的成長狀況，確定得到我們想要的顆粒島嶼面積大小及分布密度之後，再放入 UHV LT-STM，並分別在室溫、液氮溫度及液氮溫度下掃描分析之。本章節我們將會對樣品、實驗的準備工作及實驗步驟分別作詳細說明。

3.2.1 樣品

粗略來說所謂的量子點(quantum dot)一般是指三個維度的尺寸都在 100 奈米以下，由少量原子組成的準零維奈米材料。但若要嚴格定義量子點，就必須從量子力學的概念出發，真正的關鍵尺寸是由電子在材料內的費米波長來決定，當材料三個維度的尺寸都縮小到一個費米波長 $\lambda_F = 2\pi / k_F$ (k_F 為費米波數)以下時，內部電子在各方向上的運動都受到侷限，由於量子侷限效應(quantum confinement effect)會導致類似原子的不連續電子能階結構，所以量子點又被稱為人造原子(artificial atom)。

化學溶膠法(chemical colloidal method)是 60 年代發展起來的一種製備玻璃、陶瓷等無機材料的技術[3]，近年來許多人運用此方法來製備奈米顆粒及奈米粒子薄膜等。其基本原理是將金屬醇鹽或無機鹽精水解直接形成溶膠，然後使溶質聚合凝膠化，再使凝膠乾燥、烘烤去除有機成分，最後得到無機材料。

本實驗所使用的樣品是硒化鉛量子點，它是一種屬於四六族的半導體材料，其窄能隙的特性應用在雷射及太陽能電池等光電元件具有極大的潛力。本實驗的硒化鉛顆粒直徑約為 14 nm，以化學溶膠法製作而成，顆粒由一層三辛基膦(trioctylphosphine, TOP)和油酸(oleic acid)所構成的有機層包覆著，可均勻的溶於甲苯當中，濃度越高，溶液顏色越深。



圖 3.8 硒化鉛甲苯溶液。

3.2.2 基板製備

本實驗主要基板是利用金線燒製而成的金球上(111)平面，首先我們將直徑 1 mm 或 0.8 mm，純度為 99.99% 的金線浸泡在丙酮內，以超音波震盪器震盪 10 分鐘左右，再以氮氣槍吹乾。清潔完畢之後用瓦斯槍將金線加熱至熔點 (1063°C)，金線會慢慢熔化聚集成金球，熔化至適當大小時，將火焰慢慢遠離金球冷卻，之後可以用肉眼粗略判斷是否有平面產生，再拿到光學顯微鏡下細部觀察平面大小及形狀，接著可以利用 AFM 掃描平面確認平坦度，若品質不佳，重覆上述動作，直到找到平面為止。將有平面的金球剪下，金平面垂直朝上，小心的用銀膠黏在有挖洞的 STM 專用樣品台上，此即為我們所使用的金平面基板。

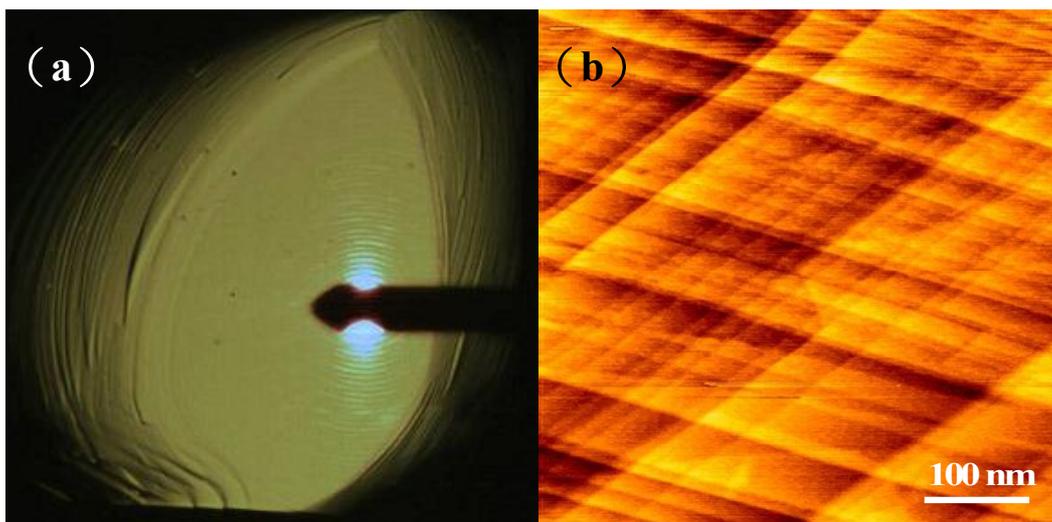
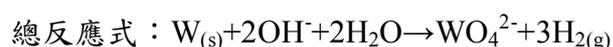
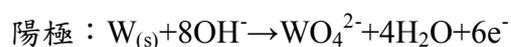
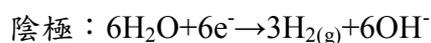


圖 3.9 (a) 為光學顯微鏡下的金平面(右邊為探針懸臂)。(b) AFM 下的 Au(111)平面。

3.2.3 STM 探針製備

探針品質的好壞是決定 STM 影像解析度的最關鍵因素，往往一個不佳的探針就必需要光花大量的時間在修針上，甚至使整個掃描過程沒有任何結果，所以如何能製作出合適的探針對於實驗過程是相當重要的。

一般來說製作方式有電化學蝕刻、物理性拉剪、機械研磨、場蒸發、離子轟擊等。基於器材考量、製作的方便性及探針的可靠度，本實驗主要是採用電化學蝕刻方式製作鎢針。至於使用電化學蝕刻製作探針需注意幾項參數[2]：第一，電解液的電極電壓。基本上合適電壓介於 4~12 V 之間，電壓太低會使腐蝕速率大為降低。第二，鎢線與液面的接觸。由於液體毛細現象會影響到腐蝕針尖的外型形狀，是故鎢線需盡量與液面保持垂直，且防止反應產生的氫氣泡擾動鎢線周圍液面。第三，電解液的濃度。濃度越低，腐蝕過程越慢。第四，液面下線的長度。它會影響針尖尖端的曲率半徑，由於斷落是發生在蝕刻的頸部細至無法支撐鎢線末段重量之時，所以在液下較長的線較容易產生尖銳的針尖。依循以上各點，首先，我們選擇調配 2 M 的氫氧化鉀(KOH)溶液並裝入乾淨的 U 型玻璃管，將直徑 3 mm 的鎢線垂直浸入液面下約 2~5 mm，通入 7 V 的直流電，鎢絲端接陽極，陰極端可選擇任何導電金屬，裝置如圖 3.10 所示。其反應式為：



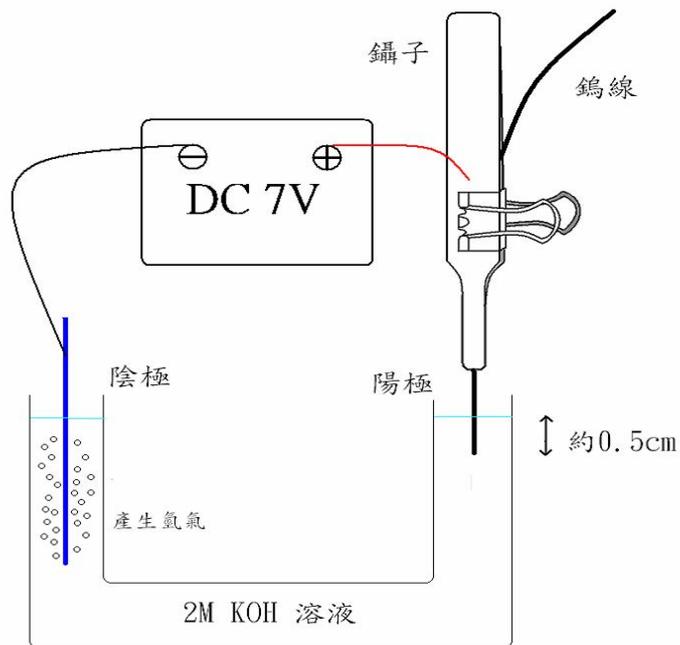


圖 3.10 鎢針的製備。

在蝕刻過程中，液下的鎢線會越來越細，直到頸部無法承受其重量而斷落，並在斷落的瞬間切掉電源，若沒及時切斷電源，蝕刻反應會持續進行，而將針尖腐蝕殆盡。將未斷落的部分浸泡加熱的去離子水，再用氮氣槍吹乾，以去除針尖表面上的化學殘留物。可先用光學顯微鏡初步觀察針尖外型，若品質不佳，繼續重複以上動作，圖 3.11 為理想的 STM 探針形狀。

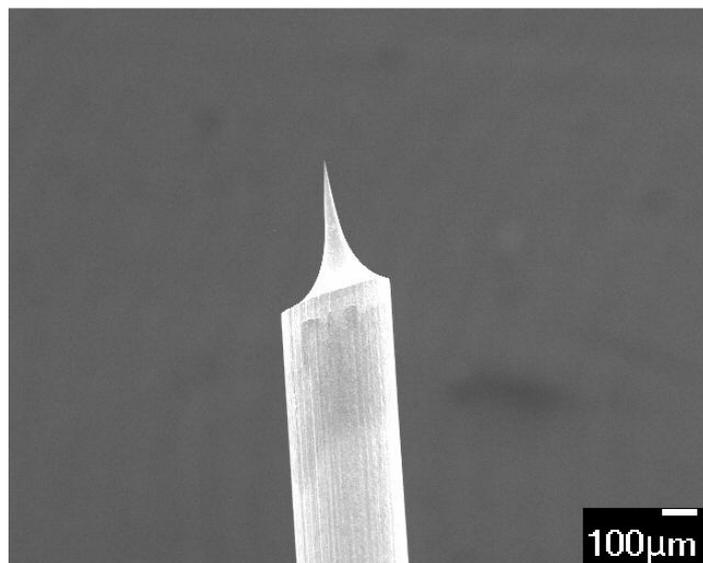


圖 3.11 理想的 STM 探針形狀。

3.2.4 實驗步驟

1. 先將硒化鉛奈米顆粒以甲苯稀釋調配至適當濃度，然後以超音波震盪器震盪許久，使顆粒均勻分散至溶液。
2. 把準備好的 Au(111)基板放在加熱台上加熱，藉由溫度的高低，可以大略控制硒化鉛顆粒在基板上自組裝量子陣列島嶼的分佈，基本上，溫度越高，島嶼越分散，面積越小。當到達設定溫度且穩定不變時，將準備好的硒化鉛顆粒甲苯溶液以玻璃滴管吸出，滴在金平面基板上，然後等待乾掉。
3. 利用 AFM 及 SEM，觀察顆粒成長狀況，若成長分佈不如預期，則重製另一顆金球，並重覆上述步驟。

將做好的樣品放入 UHV LT-STM 中，並在準備腔超高環境中，至少以 150°C 加熱樣品 12 小時以上，趕走表面上的雜質。

4. 將樣品放至主腔體，在金平面地方進針，調整掃描參數，試著掃出清楚顆粒影像，若無法掃描出清楚地貌影像，則再放到準備腔繼續加熱或更換探針，直至掃描到清楚影像為止。
5. 得到清楚地貌影像後，尋找不同面積大小的硒化鉛陣列，固定電壓為 1.5 V，電流為 0.15 nA，I-V 曲線電壓範圍設定為 1.5 ~ -1.5 V，取其 CITS (Current-Imaging-Tunneling Spectroscopy mode) 的資訊，並以影像處理程式 SPIP (Scanning Probe Image Processor) 對陣列內的上百條 CITS 之 I-V 曲線數據取平均，此即代表陣列島嶼的 I-V 特性反應，之後再運用雙穿隧接面模型與 MW 模型作擬合分析。
6. 將 STM 下低溫至液氮溫度，之後分別進行第 5 步驟。

3.2.5 STM 下低溫步驟

(1) 液態氮溫度(77 K)

先將樣品台切換到降溫位置(cool-down position)，然後使用氮氣將杜耳瓶內的液態氮壓出至低溫致冷器中，由於低溫致冷器有分內外兩層，必須先灌外層再

灌內層。注意避免氣體壓力過大，以免對低溫致冷器造成傷害，或使傳輸塑膠管破裂。降溫過程中，樣品勿放至於樣品台上，避免腔體雜質吸附在樣品上，且隨時移動步進器，同樣防止雜質附著在軌道上，造成移動困難。

(2) 液態氦溫度(5 K)

由於液態氦價格比液態氮昂貴許多，為了減少液態氦的消耗，我們先用液態氮將整個系統溫度下降至 77 K，之後用氦氣加壓低溫致冷器的內層，將殘餘在內層的液態氮揮發怠盡，否則若有殘餘液態氮在內，加入液態氦時會形成固態氮(溫度低於液態氮熔點)。當溫度升至約 79 K 左右時，此時可以確認內層已無任何液態氮殘留。灌入液態氦前，先加裝液氦高度指示計(Helium Depth Indicator)，並在低溫致冷器內層出口接上氦氣回收管，之後使用液態氦專用傳輸管連接低溫致冷器內層及液態氦桶，並配合氦氣加壓液態氦桶，過程中壓力切記不宜過大，避免浪費液氦及損壞系統，外層依舊使用液態氮來保持低溫。



參考文獻

- [1] Omicron Low Temperature STM 操作手冊.
- [2] C. Julian Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, *Oxford* (1993).
- [3] 張立德, 牟季美, 奈米材料和奈米結構, 滄海書局, (2002).



第四章 結果與討論

4.1 觀察 PbSe 量子點陣列

首先，我們利用高解析穿隧電子顯微鏡(High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HR-TEM)確定 PbSe 奈米顆粒的顆粒大小及晶格結構，如圖 4.1 所示。圖 4.1 (a)清楚顯示一個二維排列的 PbSe 單層量子陣列，這些量子點的形狀並不一致，有正方形及圓形的形貌，且彼此之間包覆著 TOP 及油酸所組成的有機層，圖 4.1 (b)可以看出 PbSe 量子點的單晶結構，其晶格常數為 3.05 \AA 。之後我們以 TEM 圖像去計算量子點的直徑分布，用高斯分佈擬合求得平均顆粒直徑約為 14.6 nm ，標準偏差值 17% 。

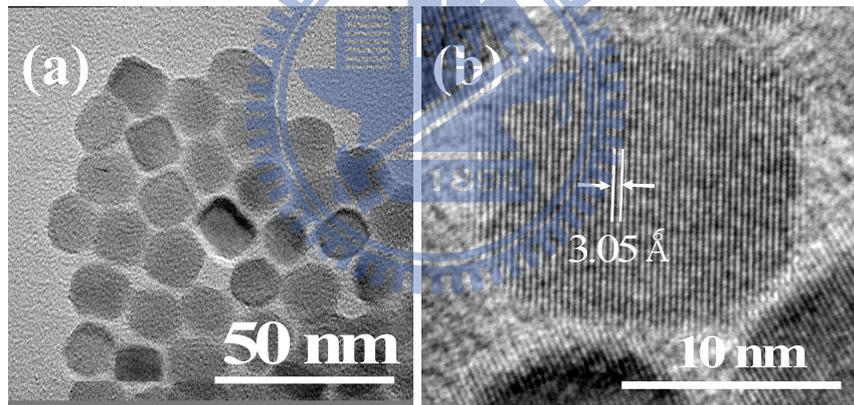


圖 4.1 (a) PbSe 量子點陣列的 HR-TEM 影像。(b) 單一 PbSe 量子點的 HR-TEM 晶格影像。

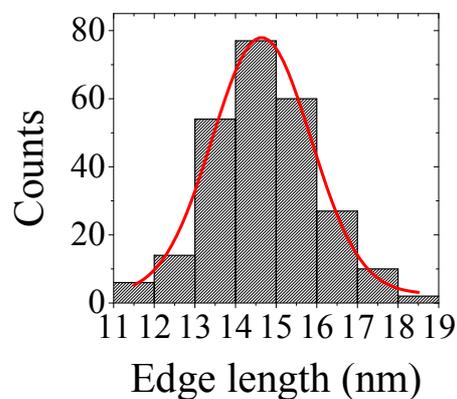


圖 4.2 PbSe 顆粒大小的統計圖。

由先前本實驗室對 PbSe 奈米顆粒作的成長研究[1]，可以知道基板溫度對於量子點陣列的二維成長有重大影響。研究結論指出在相同的覆蓋率下，當溫度高，量子點成長出的二維陣列群趨向於分散；溫度低，則陣列群趨向於聚集，而陣列群的數量密度會隨著覆蓋度增加而減少。因此依據以上原則，我們先將溶有 PbSe 奈米顆粒的甲苯溶液調配至適當濃度，然後把金平面基板加熱至 100 °C，再將溶液滴至金平面上，即可成長出不同面積的理想陣列群，如圖 4.3 所示。圖 4.3 (c) 為利用 AFM 掃描陣列群的高度剖面圖，顯示陣列高度均約為 17 nm，且與先前利用 TEM 圖像計算的 PbSe 顆粒直徑相近，因此可以確定為 PbSe 量子點進行二維成長後所形成的陣列群。

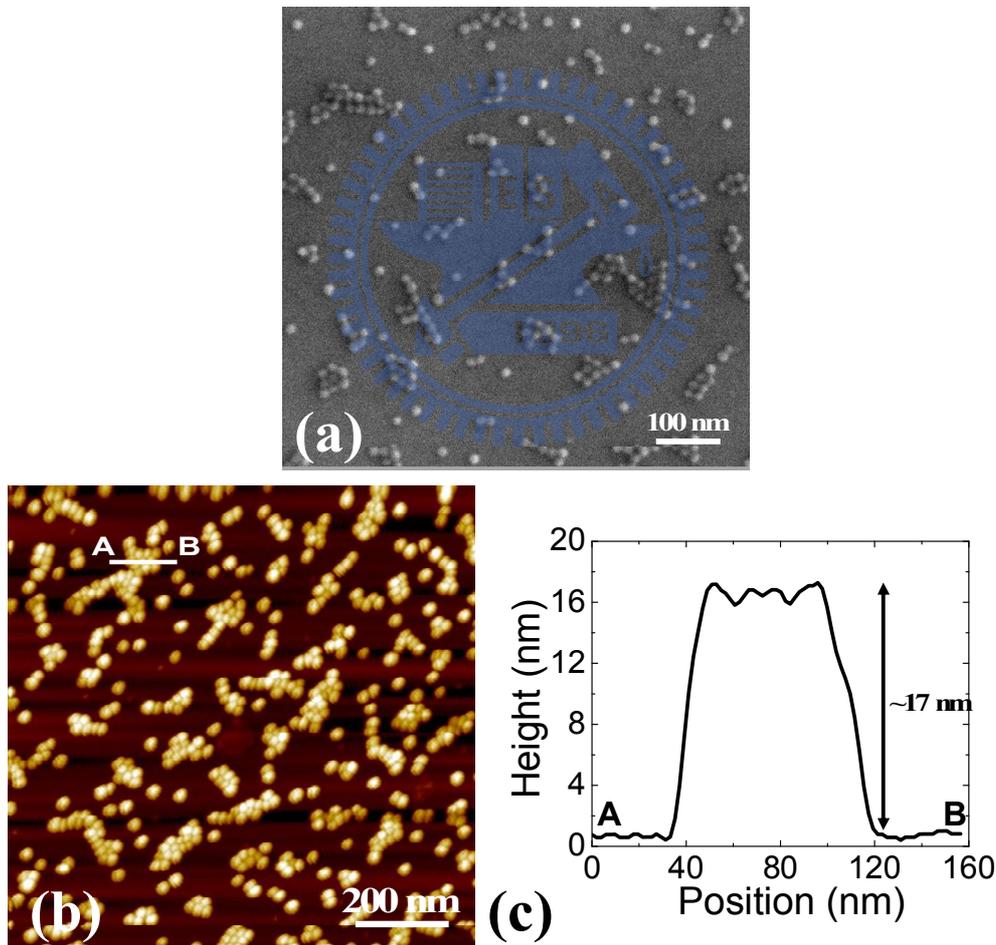


圖 4.3 100 °C 的 PbSe 顆粒分布。(a) 陣列島嶼的 SEM 影像。(b) 陣列島嶼的 AFM 影像。(c) 為(b)圖中 AB 白線剖面高度圖。

然而此時顆粒彼此之間仍包覆著相當厚度的絕緣包覆層，會嚴重影響 STM 掃描圖像的品質，甚至無法掃描出陣列島嶼，因此我們先將樣品放置在 LT-STM 準備腔的加熱台，在 10^{-9} torr 超高真空環境中，至少以 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加熱 12 個小時以上之後，可有效使大部分的絕緣包覆層脫離。圖 4.4 為真空加熱後的 STM 影像，由圖中看出有些陣列可清楚看見顆粒排列形貌，有些則是較為模糊，因為圖像品質解析度會受掃描範圍、參數及針尖狀況影響，尤其若針尖狀況不穩定，則會造成圖像品質則時好時壞。此外，雖然陣列由相同顆粒溶液濃度在同一金平面上進行成長，陣列覆蓋率就算相同，但仍會有不同尺寸的陣列分佈，如圖 4.5 所示，因此我們可以找尋到的各種不同尺寸大小的陣列，測量其電性反應。從圖 4.6 左圖內的傅立葉圖像清楚顯示 6 個峰值，表示顆粒為規律的六方晶格之最密堆積排列，不僅如此，我們利用傅立葉轉換對週期排列的陣列計算出相鄰顆粒中心點間距約為 16.3 nm ，由先前計算 PbSe 顆粒的平均直徑為 14.6 nm ，推估出彼此顆粒的間距約為 1.7 nm ，可將此距離視為兩層絕緣包覆層的厚度。

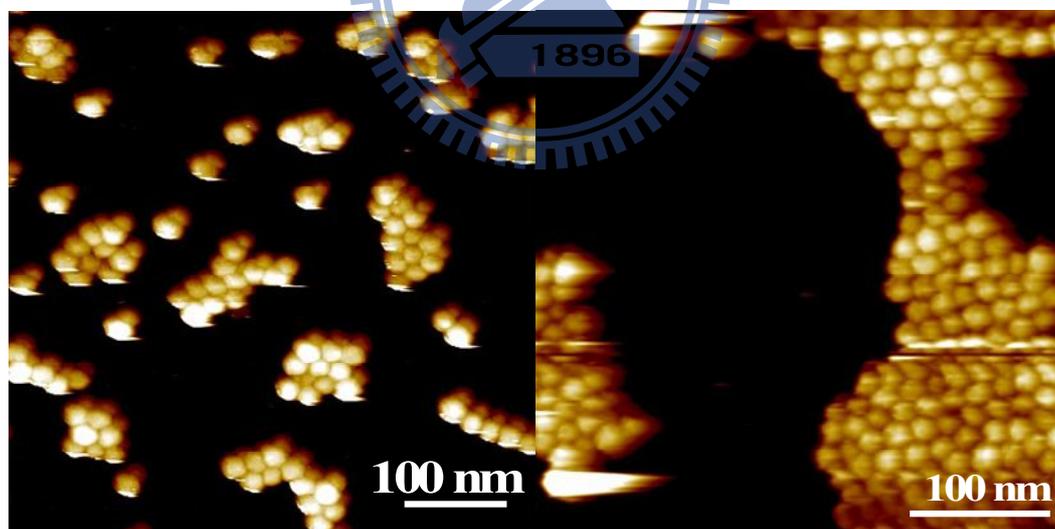


圖 4.4 真空加熱處理後的 STM 影像，左圖為小尺寸的陣列分布，右圖為大尺寸的陣列分布。

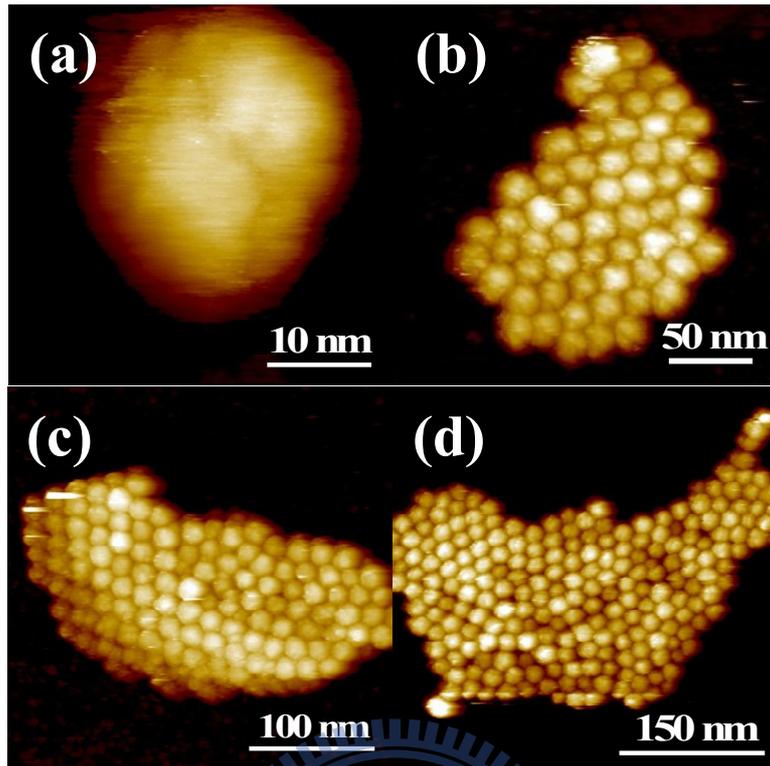


圖 4.5 不同顆粒數目的陣列。(a) 單顆。(b) 58 顆。(c) 120 顆。(d) 229 顆。

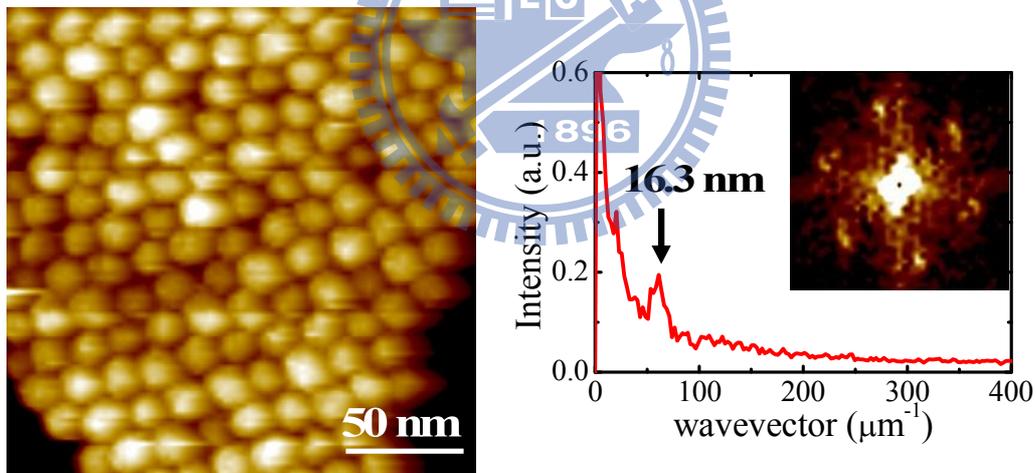


圖 4.6 左圖為 PbSe 陣列，右圖中為傅立葉轉換的 K 平面圖像，並計算出顆粒週期排列的平均距離。

4.2 雙穿隧接面模型的電性討論

對我們的陣列系統來說，若將整個陣列視為單一島嶼，是很接近雙穿隧接面模型的，所以我們將利用此模型來分析 PbSe 的量子陣列。首先，我們以最接近模型環境的單一顆粒情況進行擬合，確定是否符合其模型假設，之後再對 300 K 及 77 K 溫度下的不同尺寸量子陣列進行擬合，並討論等效電容及等效電阻與量

子陣列尺寸的關係。

4.2.1 單顆 PbSe 量子點的結果分析

在討論 PbSe 量子陣列的電性行為前，我們先量測單一顆粒量子點，並利用 orthodox 理論分析之。圖 4.7 為在室溫下所量取的單一顆粒之曲線，且以 orthodox 理論擬合，得到雙穿隧接面模型中的等效電容值 C_1 ：0.047 aF 和 C_2 ：0.079 aF、等效電阻值 R_1 ：2.04 G Ω 和 R_2 ：0.02 G Ω 及殘餘電荷值 Q_0 ：0.0156 e (e：電子電荷)。由第二章所提到 $V_{th} = (\frac{1}{2}e - Q_0)/C_s$ ，所以臨界電壓值 V_{th} 為 0.98 V，與實際 I-V 曲線目測大至相近，而等效電阻值 R_1 、 R_2 均大於量子阻抗 ($h/e^2 = 25.813$ k Ω)，所以我們知道即使經過真空加熱後，顆粒與基板之間仍未完全去除絕緣包覆層，確定電荷傳輸是經由穿隧機制。由 C_1 和 C_2 可以決定顆粒的充電能量約為 635 meV，大於室溫熱能 $k_B T \sim 25$ meV，因此可以輕易觀測到明顯的庫倫阻滯效應，同樣地，我們在相同系統 77 K 溫度環境下亦可清楚觀測庫倫阻滯效應。

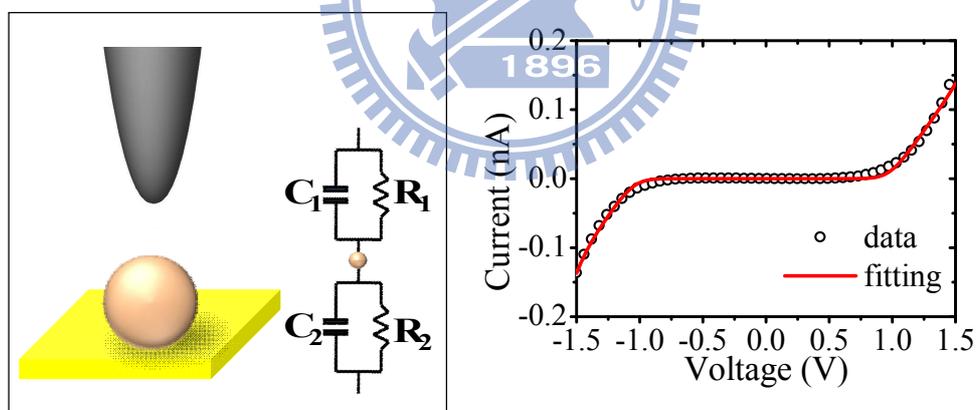


圖 4.7 左圖為單一顆粒的雙穿隧接面示意圖，右圖為 300 K 的單一顆粒之 I-V 曲線，並以 orthodox 理論擬合。

4.2.2 等效電阻與陣列顆粒數的關係

經由分析單一顆粒能譜之後，我們可以確定本實驗系統不管是在室溫及液氮溫區均符合 orthodox 理論，因此下一步我們將對量子陣列能譜進行分析。為了套用雙穿隧接面模型，我們必須將各陣列視為單一島嶼情況，然後對不同顆粒數的陣列島嶼之 I-V 曲線擬合。

圖 4.8 為在 300 K 與 77 K 下擬合出的 R_1 、 R_2 與不同顆粒數之關係圖，由於 R_1 是由真空層及包覆層所造成的穿隧電阻，相對於 R_2 則是只由包覆層所形成的穿隧電阻，所以可以在圖中明顯發現 R_1 大於 R_2 。而在趨勢變化方面，對 R_1 而言，針尖面積極小，STM 是固定掃描參數，故針尖與樣品的間距是固定的，因此顆粒增加對於 R_1 不會有什麼影響，所以不管在 300 K 或 77 K 溫度都沒有明顯的趨勢變化。反之，對於 R_2 隨著顆粒增加，造成樣品與基板面積增加，在 300 K 溫度下會有遞減的趨勢，似乎可以看出顆粒與基板電阻相互並聯的影響，而在 77 K 發現到 R_2 明顯整體變小，相對於 R_1 已看不出任何趨勢，但仍高於量子阻抗 $25.813\text{k}\Omega$ ，這可能與絕緣包覆層的特性有關。

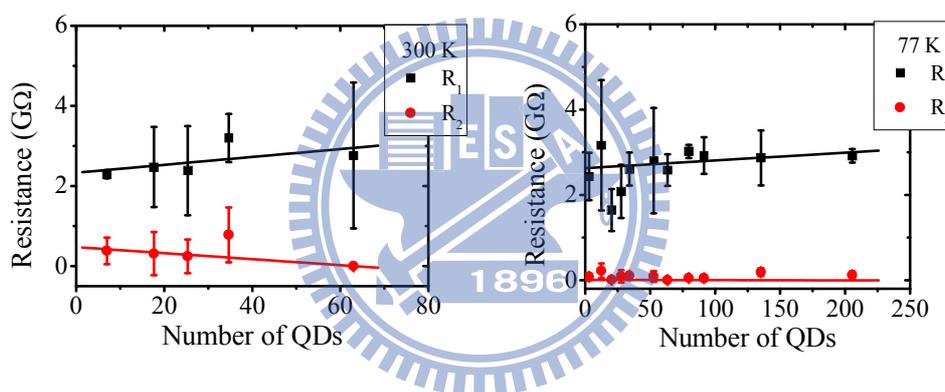


圖 4.8 在 300 K 與 77 K 溫度下，對不同顆粒數擬合出的 R_1 、 R_2 之關係圖。

4.2.3 等效電容與陣列顆粒數的關係

接下來我們討論顆粒數對等效電容的影響，我們可將系統近似成平行板電容環境，如圖 4.9 所示，所以 $C \approx A\epsilon_0\epsilon_r/d$ 。由圖 4.10 可以明顯看出不同陣列島嶼的 C_1 恆小於 C_2 ，是因為相對於陣列島嶼與基板的面積， C_1 的針尖面積極小，且針尖與樣品間距 $d_1 = d_{\text{真空}} + d_{\text{包覆層}}$ 比樣品與基板間距 $d_2 = d_{\text{包覆層}}$ 大得多，因此可以很直觀的了解此現象；而且隨著顆粒增加， C_1 與 R_1 情形一樣，針尖面積和針尖與樣品間距不會改變，故 C_1 並沒有明顯的變化趨勢。但對於 C_2 而言，隨著顆粒增加，則會有明顯的增加趨勢，這是因為顆粒增加會使樣品與基板間的面積變

大，不過圖 4.8 中 300 K 的關係圖，顆粒已增加到 80 顆，照理說 C_2 也會有相同的倍數增長，但 C_2 卻只從 0.06 aF 遞增至 0.1 aF，甚至在 77 K 溫度，顆粒增至約為 80 顆時，出現電容飽和的現象，由此我們得知一項重要訊息，不能將陣列單純地視為單一島嶼，平行板電容系統並無法完整描述其陣列系統。雖然陣列不能視為單一島嶼，不過增加陣列面積的確會增強樣品與基板的電容，說明電荷傳輸仍與陣列面積相關，只是陣列上的電荷不是像在金屬板上可以自由移動，不受局限，有可能的解釋是電荷在顆粒間傳輸雖然不是像導體一樣直接導通，但確會經由穿隧或極化電荷達到傳輸行為，所以彼此顆粒的穿隧效應及電容耦合將很有可能導致陣列的集體傳輸現象，因此為了進一步分析顆粒間的集體傳輸行為，下一章節我們將會使用 MW 模型分析之。

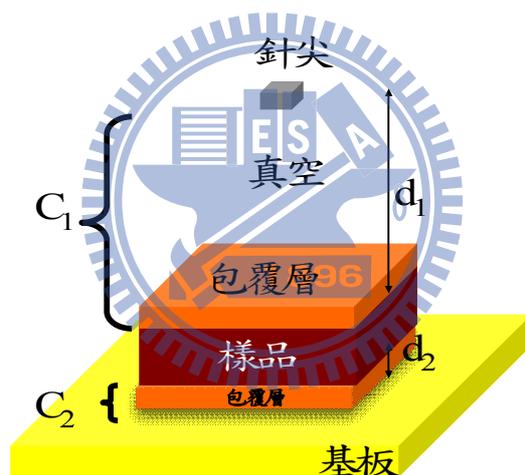


圖 4.9 平行板電容近似的示意圖。

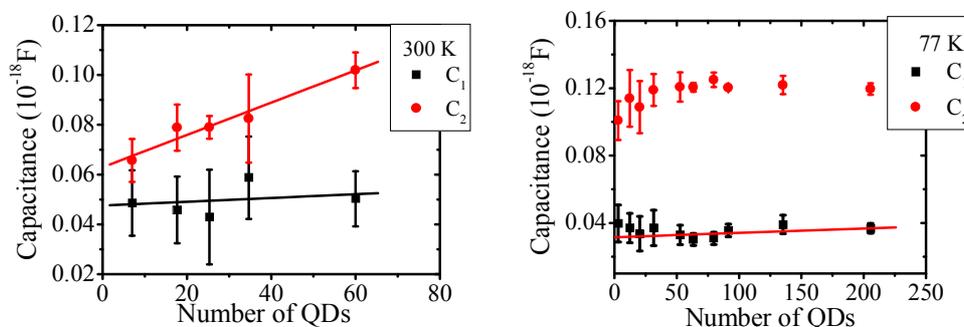


圖 4.10 在 300 K 與 77 K 溫度下，對不同顆粒數擬合出的 C_1C_2 之關係圖。

4.3 MW 模型的電性結果與分析

在上節使用雙穿隧接面模型分析陣列電性行為後，我們知道若將量子點陣列視為單一島嶼情形，並無法完整描述其陣列之電性傳輸行為，因此我們將單一島嶼情況回歸到由顆粒所聚集而成的陣列，考慮顆粒所造成的集體效應。在使用 MW 模型分析之前，必須要知道它與本實驗 STM 系統的差異，如圖 4.11 所示，在 MW 模型的二維陣列系統之電流傳輸方向是與陣列平行；但 STM 環境則是電流垂直於二維陣列，是三維的傳輸系統，明顯複雜許多。雖然系統有所差異，不過我們將 MW 模型套用在我們的系統，同樣是為了分析電荷在陣列的傳輸行為，因此我們試圖透過 MW 模型的討論，來解釋量子陣列的電性，以下將詳述其分析過程。

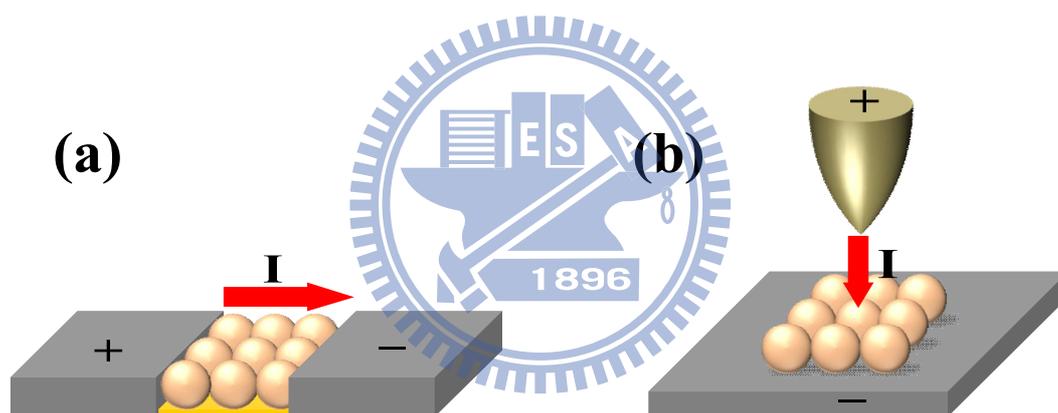


圖 4.11 (a)為 MW 模型的陣列系統，(b)為 STM 的陣列系統。

4.3.1 分析量子陣列的 MW 理論擬合

圖 4.12 (a)為一顆粒數為 40 顆的量子陣列之 I-V 曲線，可以清楚看見在零偏壓附近的庫倫阻滯區域且曲線對稱，由於曲線是對稱的，所以我們根據 MW 模型中的 $I \propto (V - V_{th})^{\zeta}$ 關係式僅對曲線正偏壓的非線性部份做擬合，擬合後可得知 V_{th} 等於 0.49 V， ζ 等於 2.3，從圖 4.12 (b)的擬合結果顯示我們的曲線在非線性區域可以滿足 MW 模型的關係式，擬合出來的 V_{th} 與實際曲線目測的 V_{th} 位置相近。

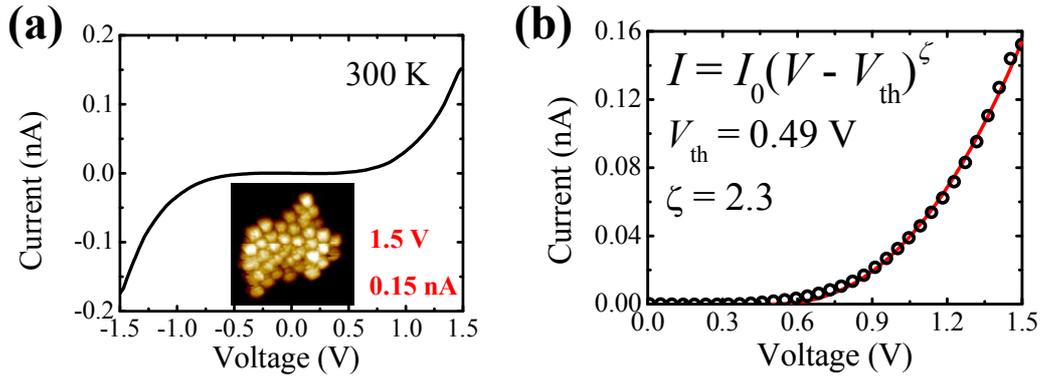


圖 4.12 (a) 為在室溫用 STM 量測 40 顆量子陣列的 I-V 曲線，(b) 為用 $I = I_0(V - V_{th})^\zeta$ 對其正偏壓曲線部分的擬合結果，空心圓為實際數據，實線為擬合結果。

4.3.2 臨界電壓 V_{th} 與電流導通路徑數目的擬合結果

接下來我們將對不同顆粒數的陣列作 MW 理論擬合，圖 4.13 為 300 K 及 77 K 溫度的 V_{th} 擬合結果，圖 4.14 為 300 K 及 77 K 溫度的 ζ 擬合結果。在圖中可以發現 V_{th} 會隨著陣列顆粒數的增加而下降，而在 77 K 溫度時，當顆粒數增至約 80 顆後， V_{th} 的下降趨勢將會趨緩，有趣的是我們在 ζ 的擬合結果也發現到類似的行為，對 ζ 值則是會隨著顆粒數的增加而上升，其值介於 1.9 與 2.2 之間，同樣在 77 K 溫度時，當顆粒數增至約 80 顆後， ζ 的增加趨勢會逐漸飽和。說明了電流導通路徑會隨著陣列面積變大而增加，使大面積的陣列較容易導通，不過隨著顆粒的增加，電流導通路徑的範圍仍是會有極限，故 V_{th} 並不會一直下降，而是會在當電流導通路徑飽和時，固定下來。我們相信顆粒之間的電容耦合效應將是影響電流導通路徑的主要原因；不僅如此，我們比較不同溫度下的 V_{th} 及 ζ 值，發現在 77 K 溫度的 V_{th} 普遍大於 300 K 溫度；77 K 溫度的 ζ 是均小於 300 K 溫度，這很有可能是熱擾動會增加電荷的動能，使電流導通路徑的數量變多，陣列較容易導通。

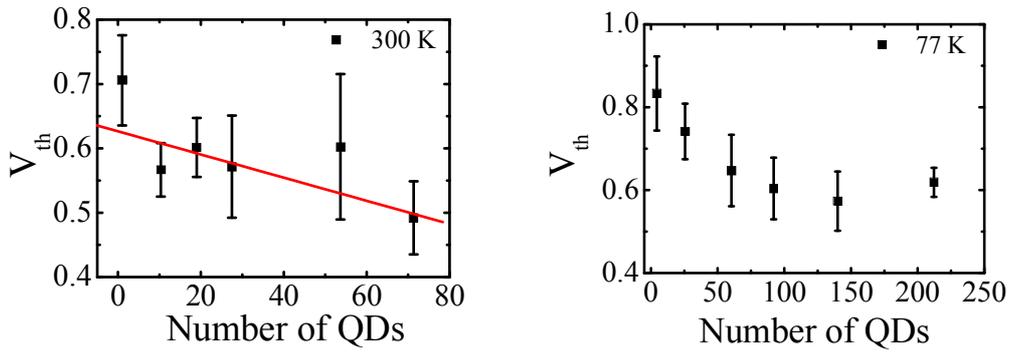


圖 4.13 不同顆粒數的陣列對 V_{th} 之關係圖，左圖為 300 K，右圖為 77 K，實線為趨勢線。

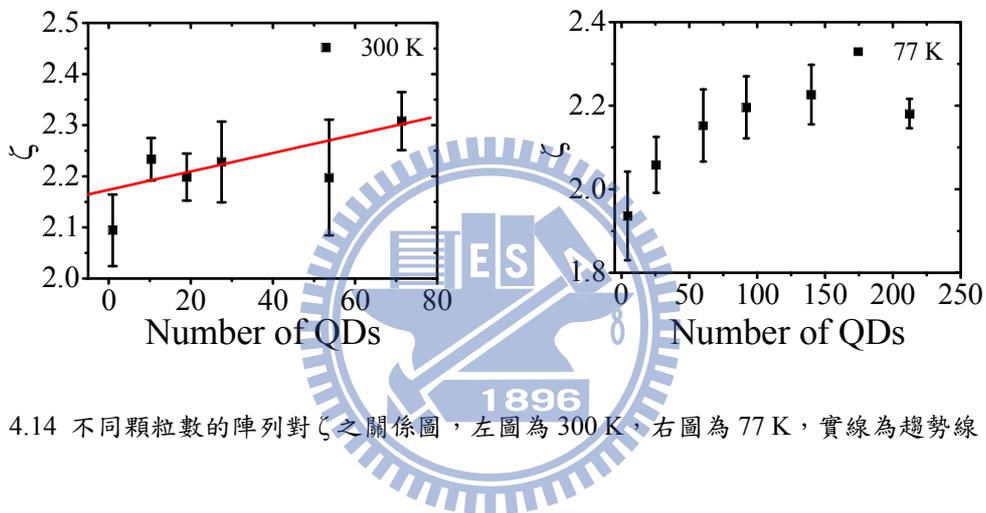


圖 4.14 不同顆粒數的陣列對 ζ 之關係圖，左圖為 300 K，右圖為 77 K，實線為趨勢線。

4.3.3 電容耦合效應的探討

由於 MW 模型是為了解釋具有小電容的量子點所組成的陣列系統，因此為了得出顆粒之間的電容值，我將顆粒近似成邊長 14.6 nm 的正方體，所以顆粒之間的面積約為 213 nm^2 ，在本章第一節推估出顆粒之間的間距約為 1.7 nm，且顆粒之間的絕緣包覆層之介電值 ϵ_r 為 2.1[2]，根據平行板電容公式 $C = A\epsilon_0\epsilon_r/d$ (真空介電常數 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$)，可以算出顆粒間的電容約為 2.22 aF，大於 C_1 、 C_2 (介於 0.03 ~ 0.13 aF)，故我們計算顆粒的充電能量能可將其忽略，因此顆粒的充電能量約為 36 meV，大於室溫及液態氮溫區的熱能，確定符合庫倫阻滯的條件。在第二章我們知道屏蔽長度 λ 為量子點上的電荷對鄰近量子點產生極化的離，換言之，屏蔽長度 λ 可以決定顆粒間的電容耦合程度，又 $\lambda \propto C_1/C_\Sigma \sim C_1/C_g$

(C_1 為顆粒間的電容、 C_g 為顆粒與樣品間的電容)，而在雙穿隧接面模型中得到的 C_1 、 C_2 的值介於 $0.03 \sim 0.13$ aF，遠小於顆粒間的電容 2.22 aF，由此可知彼此顆粒的電容耦合效應相對於顆粒與基板是很強的，顆粒容易對鄰近顆粒產生極化電荷，所以電荷的確可以透過電容耦合在陣列中傳輸，而不是直接傳輸到基板。而在陣列顆粒數增至約 80 後，觀測到 V_{th} 與 ζ 的飽和現象，由此可以推估顆粒的屏蔽長度 λ ，我們以屏蔽長度為半徑，將屏蔽長度所影響的範圍視為一個圓形，圓形範圍內有 80 顆，故屏蔽長度約為 5。圖 4.15 是將我們的陣列系統與 MW 模型作結合的示意圖，顆粒間存在電容，基板與顆粒也存在電容，電荷透過電容耦合在彼此顆粒之間傳輸，最後再傳輸到基板；而電荷的傳輸範圍受限於屏蔽長度，若顆粒在屏蔽長度範圍外，則極化電荷將大幅減少。

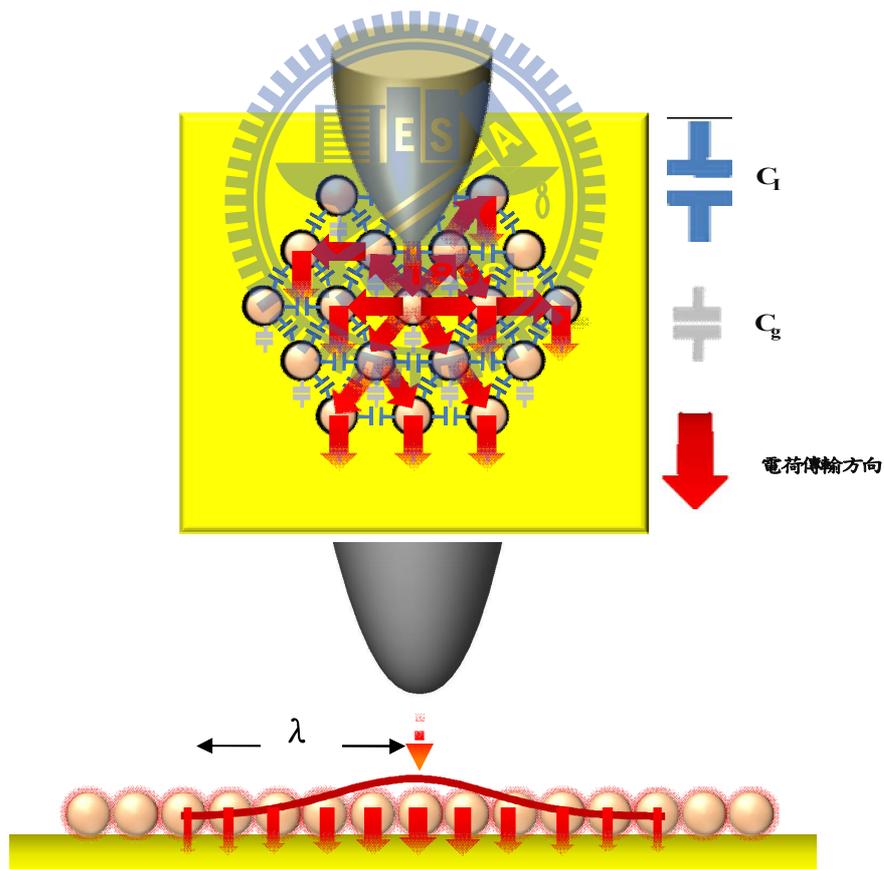


圖 4.15 電荷在量子陣列中的集體傳輸行為之示意圖。

4.3.4 分析臨界電壓 V_{th} 與電流導通路徑數目的行為

從上節的討論我們知道顆粒間有很強的耦合效應，雖然 STM 對量子陣列所施加的電場是垂直的，但仍是會有顆粒感受到其他分量電場的影響，所以電荷能夠在顆粒之間穿隧或極化。因為屏蔽長度 λ 很長，其極化範圍也是很廣，因此當陣列顆粒數越多，顆粒的極化強度也會越強，電荷越容易導通， V_{th} 也會越小，不過我們也發現當陣列越大， V_{th} 並不會一直變小，而是最後會固定在某個範圍值，我們認為這是因為當陣列尺寸大到超過屏蔽長度的影響範圍，顆粒的電容耦合的效應將會大大減弱，使 V_{th} 不會再有太大改變。

同樣對 ζ 值而言，當陣列顆粒數增加，電流可導通的路徑也會增加，不過一旦超過了屏蔽長度 λ ，電流導通的機率將會大幅降低，而使電流導通路徑達到飽和。我們所得到的 ζ 介於 1.9 與 2.2 之間，而二維陣列系統的 MW 模型的理論模擬 ζ 值是 $5/3$ ，明顯大於理論值，雖然 MW 模型與我們的系統是有所差異，不過就算與 MW 模型相同系統，其他研究團隊對二維量子陣列所得到的 ζ 值也是會大於理論值，其值是介於 2.2 至 2.7 之間[3][4]。 ζ 的意義是指在不同維度系統下，所具有電流路徑數目的多寡，對於陣列系統，在定性上依然是解釋電荷穿輸行為的重要參數，況且我們的二維陣列系統之 ζ 值也是介於 2.2 至 2.7 之間，因此仍具有重大的分析價值。而影響 ζ 的差異可能不僅只有包括系統上的不同，也可能與我們本身系統的無序(disorder)環境有關，其中包括有顆粒大小並非完全相同及絕緣包覆層脫離不均勻，這將會造成顆粒間的電容值不一致；還有陣列排列並非整齊排列，且相同顆粒數的陣列形狀不會一樣，這則是會影響電流導通路徑的數量。

4.3.5 臨界電壓 V_{th} 的偏差值特性

最後，我們還求出不同尺寸陣列的 V_{th} 偏差值，並對其趨勢做次方函數的擬合，在 300 K 及 77 K 溫度發現擬合出的次方值均約為 $1/4$ 。對 $(N \times M)$ 二維陣列系統的 MW 模型，如圖 4.16 所示，當陣列滿足 $MN^{-2/3} \ll 1$ ，其 V_{th} 偏差值與陣列

的縱向顆粒數 N 有 $\sigma(V_{th}) \sim N^{1/2}$ 的關係式[5]。對 MW 模型來說， N 值代表電流導通路徑的寬度，等位面的寬度，只有一個維度的變化，但對我們陣列系統而言，陣列的總顆粒數 N 才是代表電流導通路徑的寬度，有兩個維度的變化，而陣列為一層， M 為 1，相對於傳統 MW 模型是相當特殊的陣列系統。同樣地，我們試著求出陣列的 V_{th} 偏差值與陣列的總顆粒數 N 的關係，首次在 STM 的二維陣列系統套用 MW 理論得到 $\sigma(V_{th}) \sim N^{1/4}$ ，這是本實驗的一項特別發現。

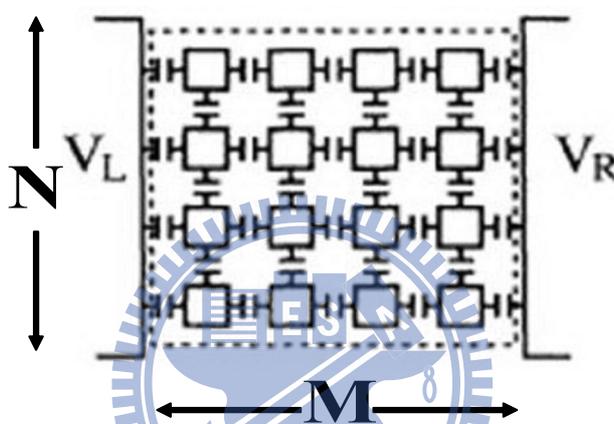


圖 4.16 為 $(N \times M)$ 的二維量子陣列。[5]

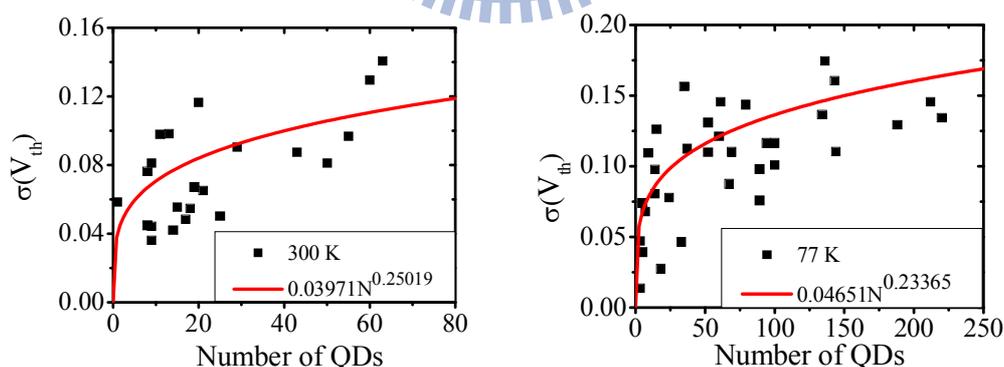
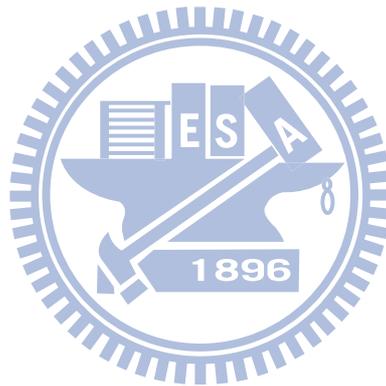


圖 4.17 不同顆粒數陣列對 V_{th} 的偏差值之關係圖，右圖為 300 K，左圖為 77 K，實線為擬合結果。

參考文獻

- [1] 歐逸青, 國立交通大學物理研究所碩士論文, “硒化鉛量子點在石墨基板上之二維成長行為和溫度之相關性” (2006)。
- [2] S. A. Blanton, R. L. Leheny, M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 865 (1997).
- [3] C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, S. Sun, *Science* **290** 1130 (2000).
- [4] R. Parthasarathy, X. M. Lin, H. M. Jaeger, *Phys. Rev. Lett.* **87** 186807 (2001).
- [5] A. A. Middleton and N. S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3198 (1993).



第五章 結論

本實驗將 PbSe 奈米顆粒以自組裝成長方式，在 Au(111)平面上形成不同尺寸的陣列群，並在超高真空(10^{-9} torr $\sim 10^{-12}$ torr)和溫度 300 K、77 K 的環境下，利用 STM 量測不同尺寸的陣列之穿隧能譜。首先，我們對單一顆粒的 I-V 曲線用 orthodox 理論擬合分析之，確定適用於 orthodox 理論，之後我們將不同尺寸陣列視為單一島嶼，再對其特徵 I-V 曲線做擬合。經由擬合結果分析，不同尺寸陣列島嶼的 C_1 (針尖與樣品間的等效電容)均小於 C_2 (樣品與基板間的等效電容)， R_1 (針尖與樣品間的等效電阻)則均大於 R_2 (樣品與基板間的等效電阻)，我們將陣列系統近似成平行板電容環境， C_1 的針尖面積極小，且針尖與樣品間距比樣品與基板間距大得多，故 C_1 會小於 C_2 ；而 R_1 是由真空層及包覆層所造成的穿隧電阻，相對於 R_2 是只由包覆層所形成的穿隧電阻，所以可以容易了解 R_1 大於 R_2 的現象。在變化趨勢方面， C_1 與 R_1 情形一樣，針尖面積及針尖與樣品間距不會改變，並沒有明顯的變化趨勢。而 R_2 似乎受到顆粒與基板電阻相互並聯的影響，會有遞減的趨勢，在 77 K 發現到 R_2 明顯整體變小，這可能與絕緣包覆層的特性有關。但對於 C_2 而言，隨著顆粒增加，則會有明顯的增加趨勢，這是因為顆粒增加會使樣品與基板間的面積變大，不過照理說 C_2 會隨著陣列島嶼面積增加有相同的倍數增長，但 C_2 卻只從 0.06 aF 遞增至 0.1 aF，甚至在 77 K 溫度，顆粒增至約為 80 顆時，出現電容飽和的現象，由此我們知道不能將陣列單純地視為單一島嶼。

因此，我們由單一島嶼情況回歸到由顆粒所聚集而成的陣列，並且將探討陣列集體傳輸現象的 MW 理論套入我們的系統，以 $I \propto (V - V_{th})^\zeta$ 關係式對不同尺寸陣列的 I-V 曲線做擬合。發現臨界電壓 V_{th} 會隨著陣列顆粒數的增加而下降，而 ζ 值則是會隨著顆粒數的增加而上升，同樣地，在 77 K 溫度下，當顆粒數增至約 80 顆後， V_{th} 與 ζ 值的變化趨勢會逐漸飽和，我們解釋這是因為顆粒間有很強

的耦合效應，可推估屏蔽長度 λ 約5，因此當陣列顆粒數增加，電流可導通的路徑也會增加，不過一旦超過了屏蔽長度 λ ，電流導通的機率將會大幅降低，而使電流導通路徑達到飽和；對 V_{th} 來說，陣列顆粒數越多，顆粒的極化強度也會越強，電荷越容易導通， V_{th} 也會越小，當陣列尺寸大到超過屏蔽長度的影響範圍，顆粒的電容耦合的效應將會大大減弱，使 V_{th} 不會再有太大改變。我們擬合出來的 ζ 值介於1.9與2.2之間，均大於二維陣列系統的MW模型理論值，而影響 ζ 的差異可能不僅只有包括系統上的不同，也可能與我們本身系統的無序(disorder)環境有關，其中包括有顆粒大小並非完全相同、絕緣包覆層脫離不均勻、陣列排列並非整齊排列、相同顆粒數的陣列形狀不一致。

最後，我們觀察臨界電壓 V_{th} 偏差值 $\sigma(V_{th})$ 的特性，在300 K及77 K溫度均得到 $\sigma(V_{th})$ 與陣列顆粒數 N 成 $1/4$ 次方函數的關係，首次在STM的二維陣列系統套用MW理論發現到的特殊行為。

