

# 國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

磷化銦奈米線場效電晶體之光電特性

The optoelectronic characteristics on the InP  
nanowire field-effect transistors

研究生：張家弘

指導教授：簡紋濱 教授

中華民國九十八年七月

磷化銦奈米線場效電晶體之光電特性

The optoelectronic characteristics on the InP nanowire field  
effect transistors

研 究 生：張家弘

Student : Chia-Hung Chang

指 導 教 授：簡紋濱 教授

Advisor : Wen-Bin Jian



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

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

# 磷化銦奈米線場效電晶體之光電特性

學生：張家弘

指導教授：簡紋濱 教授

國立交通大學電子物理研究所碩士班

## 摘要

本實驗使用溶液-液相-固相成長機制製備，平均直徑 20 奈米的磷化銦奈米線，並利用電子束微影技術，製作多組兩點量測之奈米線元件。我們將元件放置於低溫致冷器內，在變溫環境下(300°C 到 120°C)量測元件的電流電壓特性。此奈米線元件之電阻隨著溫度降低而升高，呈現半導體的特性，且不論電阻高低，在室溫時電流電壓曲線皆為線性關係。為分辨元件電性是來自半導體奈米線或金屬與奈米線間接觸點，我們以熱活化傳輸理論擬合元件的電阻對溫度曲線，觀察到室溫電阻愈小的元件，較符合熱活化傳輸理論。我們推測低電阻元件的電性主要來自於磷化銦奈米線，而是高電阻愈高的元件，其電性主要來自於金屬電極與奈米線間接觸點的貢獻。此外我們使用基板為閘極電極，在室溫測量到磷化銦奈米線場效電晶體元件的電性，結果顯示此磷化銦奈米線為自然  $n$  型半導體。更進一步，我們使用綠光雷射照射在磷化銦奈米線元件探討光電性質，發現以接觸點電阻為主的奈米線元件，其光電流比暗電流增加率達百分之百，比較以奈米線為主要貢獻為的元件還要高，雖然奈米線為主的元件照光時能產生較大的光電流。

# The Photoelectronic Characteristics of InP Nanowire

## Field-Effect Transistors

Student : Chia-hung Chang

Advisor : Prof. Wen-Bin Jian

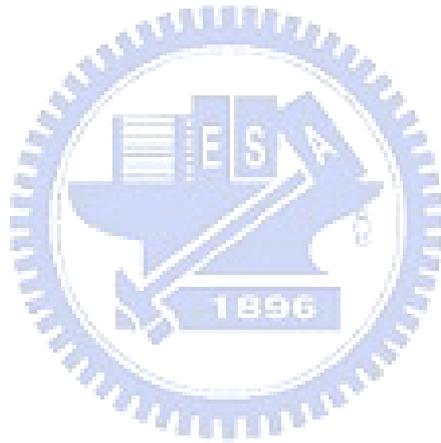
Institute of Electrophysics  
National Chiao Tung University

### Abstract

Indium phosphide (InP) nanowires with an average diameter of 20 nm were grown for the fabrication of two-probe devices by using the standard electron-beam lithography technique. Current-voltage ( $I$ - $V$ ) behaviors of the nanowire devices were measured at temperatures from 300°C down to 120°C. The resistance of the nanowire devices increases with decreasing temperatures, implying the semiconducting behavior in the nanowires. The electron transport as well as the temperature dependent resistance  $R(T)$  was calculated. We found that, for the devices having low room-temperature resistance, the  $R(T)$  agrees well with the thermal activated transport theory. The low resistance devices might give the intrinsic electrical properties of the InP nanowires. On the other hand, the high resistance devices could be used to study the electrical properties from the nanocontact. Additionally, the back gate technique was adopted to check the field-effect properties. Electrical characterization on the InP nanowire field-effect transistors indicates that the InP nanowires are natively  $n$ -type semiconductors. Moreover, the optoelectronic properties of the two-probe nanowire devices were explored under the exposure of the green light laser (532 nm). We found that the photocurrent, in comparison with the dark current, enhances with a ratio up to 100% for the contact dominated devices while the excited photocurrent is still smaller than that in the nanowire dominated devices.

# 致謝

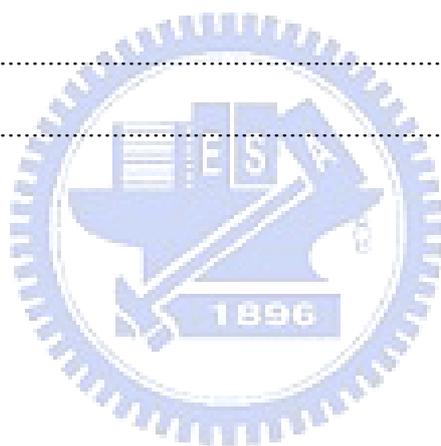
這兩年的碩士生涯學習到了許多寶貴的經驗，一路上也獲得許多貴人的幫助，首先感謝簡紋濱教授細心的指導並提供我一個優良的學習環境，也謝謝實驗室裡林彥甫學長與歐逸青學長，帶著我學習儀器的使用，當我遇到問題時和我一起討論並指引我方向，還要感謝實驗室同學育偉、怡然、紹謙、祥一、淞芳、文澤、彥羽，這兩年來互相幫助學習及成長，感謝學弟妹竹芸、姿涵、文佳、子昌、維倫對我實驗上的幫忙與帶給實驗室歡樂的氣氛，此外還要感謝已經畢業的趙宏基、郭融學、侯朝正和邱奕正學長，在當兵忙碌之餘，還會撥空來實驗室分享其經驗，最後要感謝我的父母和女友，一路給我鼓勵和支持，謝謝。



# 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	III
目錄.....	V
圖目錄.....	VI
第一章 緒論.....	1
參考文獻.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 磷化銦奈米線的基本特性.....	3
2.2 磷化銦奈米線的應用.....	9
參考文獻.....	14
第三章 實驗原理.....	15
3.1 熱活化傳輸(thermally activated transport)理論.....	15
3.2 場效電晶體(field effect transistor)理論.....	18
3.3 光感測器之響應率(responsivity).....	21
參考文獻.....	23
第四章 實驗.....	23
4.1 實驗儀器及技術.....	23
4.1.1 高溫加熱爐.....	23
4.1.2 掃描式電子顯微鏡.....	24
4.1.3 熱蒸鍍機.....	26
4.1.5 電子束微影技術.....	28
4.2 實驗步驟.....	29
4.2.1 磷化銦奈米線的製備.....	29
4.2.2 磷化銦奈米線元件製作及量測.....	30

4.2.3 背部閘極製作.....	34
參考文獻.....	35
第五章 結果與討論.....	36
5.1 磷化銦奈米線結構與磷化銦奈米線元件之觀察.....	36
5.2 磷化銦奈米線電性傳輸特性.....	38
5.2.1 不同溫度下電流-電壓曲線圖.....	38
5.2.2 熱活化傳輸理論之擬合.....	41
5.2.3 奈米線傳輸特性.....	42
5.3 閘極電壓對磷化銦奈米線的影響.....	44
5.4 磷化銦奈米線對光的反應.....	48
參考文獻.....	52
第六章 結論.....	53



# 圖目錄

圖 2.1 磷化銦結構示意圖.....	3
圖 2.2 與閘極相依的電流電壓關係圖(a)摻雜銻的磷化銦奈米線，其線寬為 47 nm (b)摻雜鋅的磷化銦奈米線，線寬為 45 nm，比例尺為 1 $\mu$ m [5].....	4
圖 2.3 不同型態之奈米線元件和電性(a)由場發射式電子掃描顯微鏡觀察製作交叉奈米線元件的結構，比例尺為 2 $\mu$ m(b)~(d)分別是 n-n 接面、p-p 接面和 p-n 接面的電流電壓關係圖[5].....	5
圖 2.4 (a)施加 2.5 V 順向偏壓至 pn 接面時的電致發光影像，而小圖為發光的影像 (b)電場強度與順向偏壓關係圖，小圖為量測 p-n 接面的元件和電壓電流圖[5]...7	
圖 2.5 (a)原子力顯微鏡下單根獨立的奈米線 (b)(c)照射平行和垂直偏振光時光致發光的影像圖[7].....	8
圖 2.6 (a) 將奈米線製成簡易光感測器示意圖，小圖為電子掃描顯微鏡的截圖，奈米線寬約 20 nm (b)電導和單位能量密度的關係圖 (c) 電導隨著偏振角度的變化示意圖[6].....	10
圖 2.7 摻雜磷化銦奈米線和聚合物的混合元件[9].....	11
圖 2.8 量測元件有無摻雜奈米線的電流電壓圖[9].....	12
圖 2.9 (a)由磷化銦和砷化銦組成的奈米線原子力顯微鏡影像和示意圖 (b)(c)掃描電子顯微鏡下的奈米線記憶體裝置圖像和簡圖[10].....	12
圖 2.9 偵測器電流對 VMTJ 關係圖[10].....	13
圖 2.10 滯後現象在不同溫度的關係圖[12].....	14
圖 3.1 基本的 MOS 電容器結構.....	19
圖 3.2 對(a) 正閘極偏壓、及(b) 負閘極偏壓的一個 n 型基板的 MOS 電容...20	
圖 3.3 對 (a) 正閘極偏壓、(b)負閘極偏壓的一個具有 n 型基板的 MOS 電容器的能帶圖.....	21
圖 4-1 高溫加熱爐示意圖.....	24

圖 4-2 JSM-6380 示意圖 [1].....	26
圖 4-3 熱蒸鍍機示意圖.....	27
圖 4-4 低溫致冷器示意圖.....	28
圖 4-5 Solution-Liquid-Solid 成長示意圖及反應方程式[4].....	30
圖 4-6 散佈磷化銮奈米線至矽基板.....	31
圖 4-7 (a)塗佈 PMMA (b) 電子束微影.....	31
圖 4-8 (a) 顯影 (b) 熱蒸鍍.....	32
圖 4-9 完成的磷化銮奈米線元件.....	33
圖 4-10 刮去角落製作背部閘極 .....	34
圖 4-11 將背部氧化層去除在黏至陶瓷墊片.....	34
圖 5.1 (a)製備好的磷化銮奈米線保存在甲苯中，由 HRTEM 影像可以看出奈米線 互相糾結(b)統計磷化銮奈米線直徑的分佈圖.....	36
圖 5.2(a)(b)以穿透式電子顯微鏡觀察單根磷化銮奈米線的電顯圖[1].....	37
圖 5.3 (a)場發射式電子顯微鏡觀察製作完成的磷化銮奈米線電子元件 (b)單根磷 化銮奈米線元件放大圖.....	37
圖 5.4(a) 單根磷化銮奈米線電子元件(S1)在變溫環境中電流電壓關係圖，此元件 室溫電阻值~24 MΩ.....	38
圖 5.4(b) 單根磷化銮奈米線電子元件(S2)在變溫環境中電流電壓關係圖，此元件 室溫電阻值~65 MΩ.....	39
圖 5.4(c) 單根磷化銮奈米線電子元件(S3)在變溫環境中電流電壓關係圖，此元件 室溫電阻值~87 MΩ.....	39
圖 5.4(d) 單根磷化銮奈米線電子元件(S4)在變溫環境中電流電壓關係圖，此元件 室溫電阻值~312 MΩ.....	39
圖 5.4(e) 單根磷化銮奈米線電子元件(S5)在變溫環境中電流電壓關係圖，此元件 室溫電阻值~650 MΩ.....	40

圖 5.4(f) 單根磷化銦奈米線電子元件(S6)在變溫環境中電流電壓關係圖，此元件室溫電阻值~4.6 GΩ.....	40
圖 5.5 磷化銦奈米線元件之電阻對數值對溫度倒數關係圖並且擬合熱活化傳輸理論.....	41
圖 5.6(a) 閘極偏壓對磷化銦奈米線元件(S1)之電流電壓曲線的影響.....	44
圖 5.6(b) 閘極偏壓對磷化銦奈米線元件(S3)之電流電壓曲線的影響.....	44
圖 5.6(c) 閘極偏壓對磷化銦奈米線元件(S4)之電流電壓曲線的影響.....	45
圖 5.6(d) 閘極偏壓對磷化銦奈米線元件(S6)之電流電壓曲線的影響.....	45
圖 5.7 閘極偏壓對氧化鋅奈米線元件電流電壓曲線的影響.....	46
圖 5.8 通過固定電流，奈米線元件電壓與照光時間關係圖.....	48
圖 5.9 本質奈米線主導電性之奈米線元件(S3)與接點電阻主導電性之奈米線元件(S6)照光時電流電壓曲線關係圖.....	49
圖 5.10 不同電阻照光時在電壓 1 伏時的變化率.....	50



# 第一章 緒論

近年來半導體科技日新月異的發展，各種電子元件的尺度也不斷地縮小，隨著製程技術由次微米跨進了奈米的領域，各式各樣奈米結構應用在工業上有許多新穎的發展，這種發展也促使半導體奈米線元件越來越受人注目，其製成的電子和光電元件相較於傳統元件具有較快的元件運算速度和低功率消耗的優點，更讓半導體奈米線元件成為熱門的研究主題。

半導體材料中三-五族半導體因為大部分為直接能隙(direct bandgap)半導體[1]，在兩個能帶之間的躍遷不需要改變晶格動量即可發生，經常被用來當作光電元件的材料。而在三-五族半導體中，磷化銦(InP)具備了較小的電子游離係數，相對於其他半導體還擁有較高的電子遷移率，電子在通過磷化銦半導體材料速度快，這意味著磷化銦奈米線可以更有效率的運送電子，在製作奈米等級的光電元件相當具有潛力。是一項值得被注意的半導體材料。

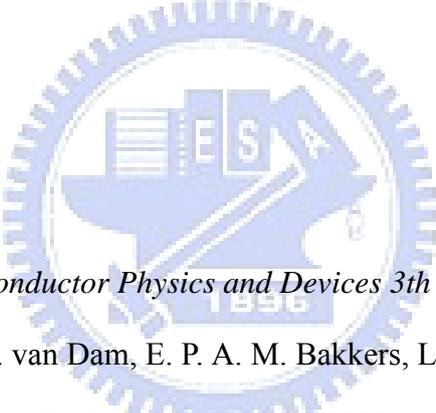
高結晶的磷化銦半導體奈米線可以成功的經由氣液固成長(vapor-liquid-solid growth)[2]、雷射輔助觸媒成長(laser-assisted catalytic growth)[3]和溶液-液相-固相成長(solution-liquid-solid growth)[4]等方法合成，再透過電子束微影技術製成電子元件。如同其他半導體材料，磷化銦奈米線也可以藉由摻雜(doping)而改變為 n 型或是 p 型半導體，利用閘極偏壓對其電性行為的影響，即可分辨奈米線的型態，此外應用這些被摻雜的奈米線除了可以呈現奈米尺度的場效電晶體 [5]效果，也能形成微小的 p-n 接面，展現整流和發光的特性。

除了在電性方面的發展，磷化銦奈米線也有光致發光(photoluminescence)的特性，從偏振光的量測中顯露出磷化銦奈米線對於垂直或是平行偏振相當靈敏[6]。這些本質的各向異性可被用來創造成奈米尺度的光感測器，對於整合光電流、光開關和高解析度偵測器相當有用，此外將磷化銦奈米線埋入一般太陽電池聚合物層中，也可以大大增加太陽電池的效率。

由於磷化銦奈米線元件相當微小，半導體與電極間的接觸面積也隨之縮小，這會造成接點電阻對元件的影響逐漸增加，根據實驗室學長的研究[7]，奈米線元件可以依金屬與半導體接觸的好壞，分為本質奈米線主導電性行為及接點電阻主導電性行為，其電性傳輸機制可是大不相同，但不論何種為主的奈米線元件都有其功用存在，值得我們去分析討論。

本次實驗就是針對磷化銦的電性與對光的反應加以研究探討，考慮在變溫環境下量測磷化銦奈米線的電流電壓曲線，討論其電性傳輸機制與接觸電阻影響的程度，並且加入閘極電壓使其展現場效電晶體的效果，最後對磷化銦奈米線元件照射雷射光，觀察光線在接點好壞不同的元件上，對其電流電壓曲線的影響，並討論其照光之響應率。

## 參考文獻

- 
- [1] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices 3th ed.*
- [2] S. De Franceschi, J. A. van Dam, E. P. A. M. Bakkers, L. F. Feiner, L. Gurevich and L. P. Kouwenhoven, *Appl. Phys. Lett.* 83, 344 (2003)
- [3] A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science* 279, 188 (1998)
- [4] Zahoping Liu, Kia Sun, Wen-Bin Jian, Dan Xu, Yen-Fu Lin, and Jiye Fang, *Chem.-Eur. J.* 15, 4546 (2009)
- [5] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C. M. Lieber, *Nature* 409, 66 (2001)
- [6] J Wang, Mark S. Gudilsen, X. Duan, Y. Cui, C. M. Lieber, *Science* 293, 1455 (2001)
- [7] 邱奕正, “氧化鋅奈米線電子元件之奈米接點電性研究” 國立交通大學電子物理研究所碩士論文 (2008)

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 磷化銦奈米線的基本特性

#### (a) 磷化銦(InP)基本特性

磷化銦屬於 III-V 族閃鋅結構(Zincblende)的半導體材料如下圖 2.1 所示，晶格常數為 0.588 nm[1]，在室溫時呈現黑色立方晶體，密度為  $4.81 \text{ g/cm}^{-3}$ ，介電常數為 12.9，熔點約 1335 K 而熱傳導係數為  $0.68 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [2]。

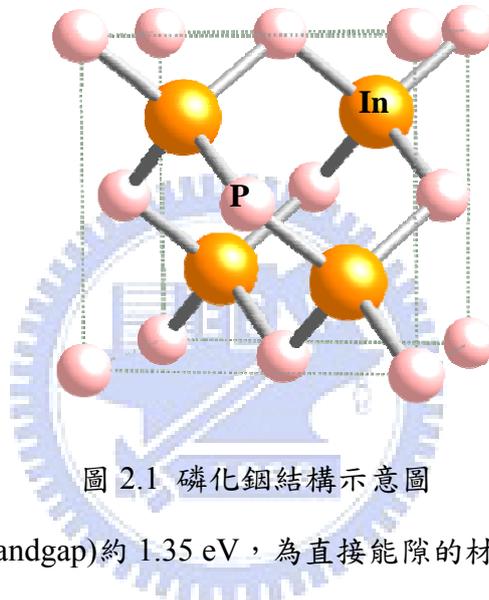


圖 2.1 磷化銦結構示意圖

磷化銦的能帶隙(bandgap)約 1.35 eV，為直接能隙的材料，在加上其較高的電子遷移率( $5400 \text{ cm}^2/\text{V} - \text{s}$ )[3]，使磷化銦被廣泛運用在場效電晶體、高電子遷移率電晶體(High Electron Mobility Transistor, HEMT)、微波元件、雷射二極體(laser diode)、發光二極體(light emitting diode)和太陽電池等光電元件，是重要的光電半導體材料，其製作單晶基板的技術更是目前少數可信賴的光電基板之一。

至今奈米線生長技術愈來愈成熟，高結晶的 III-V 族奈米線可以藉由氣-液-固成長、雷射輔助觸媒成長(laser-assisted catalytic growth, LCG)[4]、氧化物輔助成長(oxide-assisted growth)和熱蒸發成長(thermal evaporation growth)法合成，但以上成長機制所需溫度較高，而且形成的奈米線直徑較大，有時無法觀察到量子侷限效應，因此一種以溶液為基底，新的成長機制被發展出來，溶液-液相-固相成長(solution-liquid-solid growth, SLS)法所需的成長溫度較低(約  $200^\circ\text{C}$ )，容易成

長出直徑較小的奈米線，而且直接使用較低熔點的金屬如銻或鍺當催化劑，可以成長出更純更少缺陷的奈米線，隨著目前各種元件尺度逐漸縮小的趨勢，有許多的研究團隊投入對磷化銻奈米線的研究。

### (b) 磷化銻奈米線初期研究

首先在 2000 年 Charles M. Lieber 等人[4]使用雷射輔助觸媒成長方式製成磷化銻奈米線，線寬大約數十奈米，接著 2001 年他們使用相同的方法，並在成長過程中摻雜了六族元素銻(Te)和二族元素鋅(Zn)使磷化銻奈米線成為 n 型和 p 型半導體，接著他們將磷化銻奈米線散佈在 600 nm 厚的氧化層上，以熱蒸鍍法鍍上銻/銻/金的金屬電極，先對奈米線做四點量測確保磷化銻奈米線和金屬電極界面為歐姆接觸，再進行兩點量測同時施加閘極電壓，使其展現場效電晶體的效果，觀察磷化銻奈米線電流電壓曲線的變化，如下圖所示

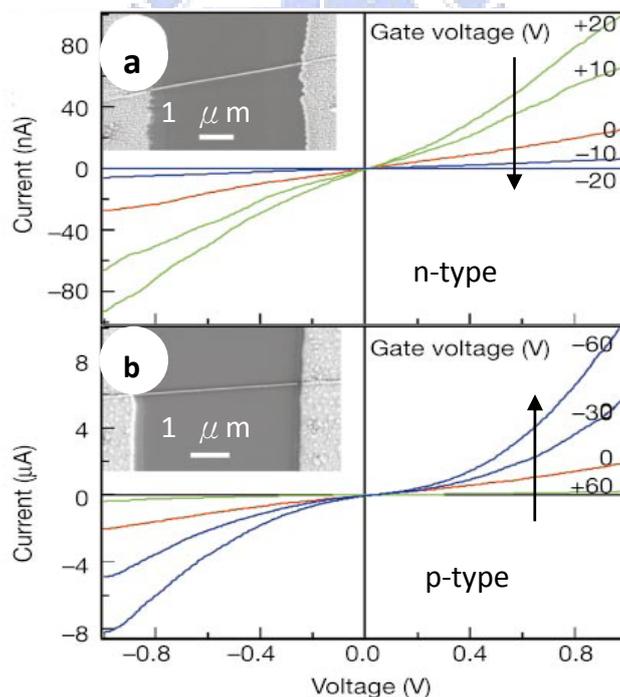


圖 2.2 與閘極相依的電流電壓關係圖(a)摻雜銻的磷化銻奈米線，其線寬為 47 nm (b)摻雜鋅的磷化銻奈米線，線寬為 45 nm，比例尺為 1 μm [5]

由於奈米線的電導(conductance)對於 n 型或是 p 型半導體在施加閘極電壓時會有完全不同的反應，若  $V_g > 0$  對於 n 型半導體會幫助累積電子增加其電導，反

之對於 p 型半導體會耗盡電洞而減少電導。因此，由圖 2.1 我們可以發現摻雜銻的奈米線，其電導隨著  $V_g$  減小而減小；而摻雜鋅的奈米線，其電導卻隨著  $V_g$  減小而增加，利用這兩種不同的反應，即可以很明確的指出摻雜銻的磷化銻奈米線為 n 型半導體，而摻雜鋅的磷化銻奈米線則為 p 型半導體。再進一步的討論，當  $V_g < 0$  作用在摻雜銻的磷化銻奈米線時，電子會逐漸耗盡而使電導愈來愈小，甚至當  $V_g \leq -20$  V，奈米線的電導趨近於零，就好像是從導通(開)的狀態進入絕緣(關)的狀態，施加不同的閘極電壓竟然造成電導改變 4-5 個數量級左右，他們表示這種電導與閘極電壓相依的行為就像金屬氧化物半導體場效電晶體 (MOSFET)。

之後他們利用電場，將上述已知 n 型或是 p 型的磷化銻奈米線交叉排列形成 n-n、p-p 或是 p-n 接面，在鍍上鎳/銻/金的金屬電極，即可量測基本電壓電流特性，如下圖

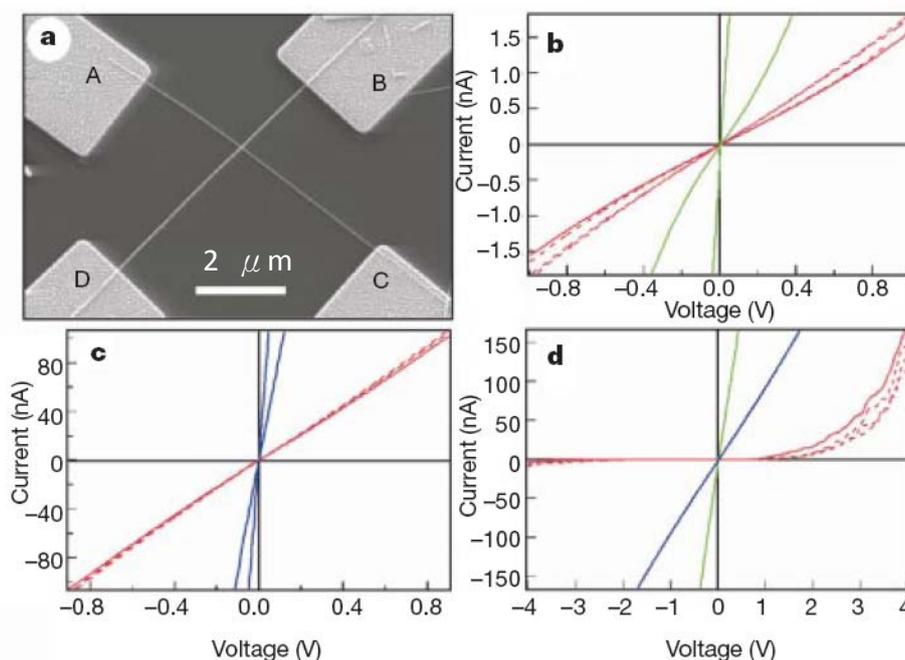


圖 2.3 不同型態之奈米線元件和電性(a)由場發射式電子掃描顯微鏡觀察製作交叉奈米線元件的結構，比例尺為  $2 \mu\text{m}$ (b)~(d)分別是 n-n 接面、p-p 接面和 p-n 接面的電流電壓關係圖[5]

圖 2.2(a)為使用電場將兩條奈米線交叉並鍍上電極製程元件的示意圖，若想

得到 n-n 接面則 AC 端和 BD 端皆使用摻雜銻的 n 型奈米線，同樣若要 p-p 接面則使用摻雜鋅之 p 型奈米線，而在這次的實驗中所使用的奈米線直徑分佈大約是 20~75 nm 之間，圖(b)和(c)分別是量測兩條 n 型奈米線和 p 型奈米線交叉所形成的 n-n 和 p-p 接面，其中綠色和藍色的曲線表示量測此奈米線元件 AC 端和 BD 端，由圖可以發現電壓電流的變化為直線或是趨近於直線，這表示奈米線和金屬電極接點為歐姆或是近似歐姆接觸，接點電阻不會影響對電流電壓的量測，同時也暗示這兩條奈米線之間存在的氧化層，並不會產生有影響性的穿隧障壁，若氧化層有影響的話，會因為有一個較大的位能障壁，使得電壓電流曲線變化為非線性。此外，量測相鄰兩端點(AB、AD、CB 和 CD)的電流電壓曲線以紅色曲線表示，會發現這些曲線皆有類似的電性行為，而且電阻比起量測單根奈米線都來的大，由這些結果可以推論，儘管兩條奈米線交叉的接觸面積很微小 ( $10^{-12} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2$ )，但接面確實主導了相鄰兩端點的電性行為。

在確定接面會影響奈米線電性行為後，以同樣的方法交叉兩條不同型態的磷化銦奈米線形成 p-n 接面，圖 2.2(d)即量測 p-n 接面的電壓電流曲線圖，單獨量測此元件 AC 端和 BD 端就如同量測純 n 型或是 p 型的奈米線，其線性的行為可以暗示奈米線與金屬的接點為歐姆接觸，而其餘相鄰電極兩兩量測則會如同一般 p-n 接面半導體展現出整流的特性[3]，在反向偏壓只存在少許的電流，而在順向偏壓超過某個電壓時會允許大量電流流過。以一個標準的 p-n 接面來說，整流的效果是由於 p 型和 n 型半導體之間的位能障壁所引起，而對於交叉兩種型態奈米線元件也能產生如此的行為，Charles M. Lieber 以兩條奈米線接面存在微小的氧化層來解釋，因為奈米線和金屬的接點為歐姆接觸，所以整流效應就不考慮是由金半接面蕭特基二極體(Schottky diodes)所引起的，而且由圖 2.2(b)、(c)可知量測相鄰電極時，兩條奈米線的接面確實會影響其電性行為，因此當不同型態的接面為順向偏壓時，這氧化層的障壁會減小而相對較多的電流會流過接面；另一方面，當接面為反向偏壓時這層障壁會變得更大而使得只有少部分的電流能通過。

除了整流的效果外，當 p-n 接面吸收光子會造成電子-電洞對的產生，最終過量的電子-電洞對會復合，而在直接能隙的半導體材料中，復合過程會導致光子被放射出來，這種現象稱為光致發光(photoluminescence, PL)；同理若過量的電子-電洞對是由於外加電場所造成，則稱為電致發光(electroluminescence, EL) [6]。磷化銦屬於直接能隙半導體材料，其 p-n 接面的結構為許多光電元件如發光二極體及雷射等等的基礎，為了更進一步了解奈米線 p-n 接面，他們在磷化銦奈米線交叉形成的 p-n 接面元件加上順向偏壓，再由自製的儀器觀察其電致發光和光致發光的效應，如下圖

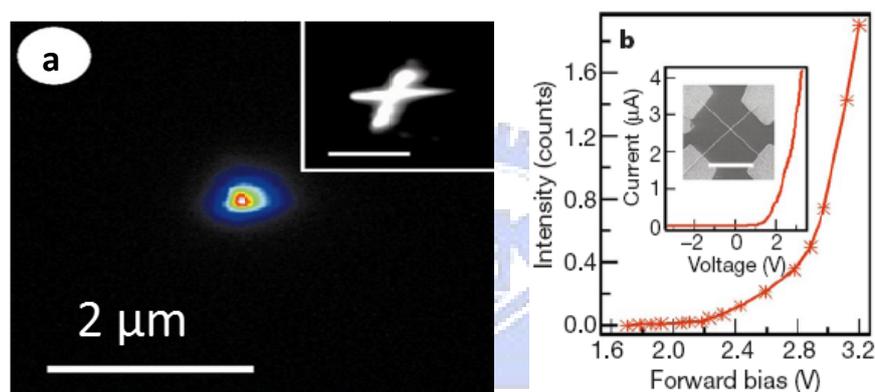


圖 2.4 (a)施加 2.5 V 順向偏壓至 pn 接面時的電致發光影像，而小圖為發光的影像 (b)電場強度與順向偏壓關係圖，小圖為量測 p-n 接面的元件和電壓電流圖[5]

圖 2.4 為施加順向偏壓  $V=2.5$  (V) 時由 p-n 接面觀察出來電致發光與光致發光的影像，其中光致發光的影像就像是交叉的奈米線結構，比較電致發光和光致發光的影像顯示，電致發光最強的位置符合光致發光交叉點的位置，再比較其電致發光的強度和 p-n 接面電壓電流的關係圖，可發現當電壓在 1.7 伏時，由偵測器會觀察到發光強度明顯的增加，而其奈米線元件也差不多在 1.5 伏時開始有大量電流通過，這顯示發光強度和順向偏壓有一致的行為，綜合以上兩點，他們推斷光線確實是由奈米線的 p-n 接面產生。

有了磷化銦奈米線光致發光特性的基礎後，同樣在 2001 年 Charles M. Lieber 等人[7]將磷化銦奈米線散佈於石英基板上，奈米線的線寬約是 10~50 nm 不等，

由原子力顯微鏡觀察確定每根奈米線都是獨立分開的，接著在室溫對奈米線照射波長 514 nm 的光線(強度約 $1.0 \text{ kW/cm}^2$ )，並且利用二分之一波長的偏振板，改變入射光的偏振方向，觀察光致發光的效應，可以發現磷化銦奈米線對於垂直偏振和平行偏振有明顯不一樣的反應，其實驗結果如下

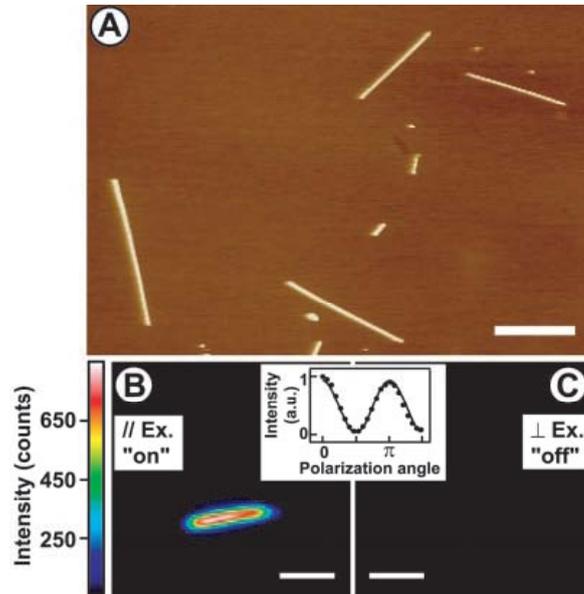


圖 2.5 (a)原子力顯微鏡下單根獨立的奈米線 (b)(c)照射平行和垂直偏振光時光致發光的影像圖[7]

圖 2.5(b)、(c)是入射偏振光照射在一根直徑 20 nm 的磷化銦奈米線上，可以看出光致發光的影像隨著偏振角度由平行變成垂直而由亮變為暗，而且這種現象在其他數十根奈米線上也可以發現到，統計其平行和垂直偏振下產生的光強度大小比例  $\rho = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}) \approx 0.91 \pm 0.07$ ，其中  $I_{\parallel}$  和  $I_{\perp}$  為平行和垂直偏振時產生的光強度，大多數的奈米線偏振比例為 0.96，可以說明這偏振比例與奈米線的直徑無關，縱使他們所使用的奈米線直徑 10~50 nm 都有。

為了解釋這種現象，考慮到入射光的波長比奈米線直徑大的多，他們將奈米線視為無限長的介電圓柱，當入射平行偏振光通過這圓柱時，其強度將不會減少；但是當垂直偏振光通過圓柱時，根據馬克斯方程式[8]

$$E_i = \frac{2\varepsilon_0}{\varepsilon + \varepsilon_0} E_e \quad (2.1 \text{ 式})$$

其中  $E_i$  是圓柱內的電場強度， $E_e$  是圓柱外激發的電場強度， $\varepsilon$  和  $\varepsilon_0$  分別是圓柱和

真空的介電常數，而磷化銦奈米線圓柱的介電常數可以用 12.9 代入，根據 2.1 式可以算出振幅在圓柱內會大量衰減，所以我們會觀察到如此明顯的各向異性。

## 2.2 磷化銦奈米線的應用

奈米線半導體材料在過去數十年逐漸獲得重視，已經被開發做為許多光電元件[9]、生化感測器[10]和其他應用上，現在針對磷化銦奈米線舉幾個實際應用的例子。

### (a) 光感測器

由圖 2.5 可知磷化銦奈米線對於偏振方向其光致發光特性有很大的不同，這種極度的各向異性很適合做為光感測器。因此 Charles M. Lieber 等人將同樣雷射輔助觸媒成長的磷化銦奈米線散佈在矽基板上，尋找單根的奈米線並在兩端鍍上金屬電極，完成了簡易的磷化銦奈米線光感測器，接著對這光感測器照射波長 514.5 nm 的綠光，改變入射光線偏振的角度，觀察奈米線的電導隨著偏振角度而有周期性的變化，如下圖

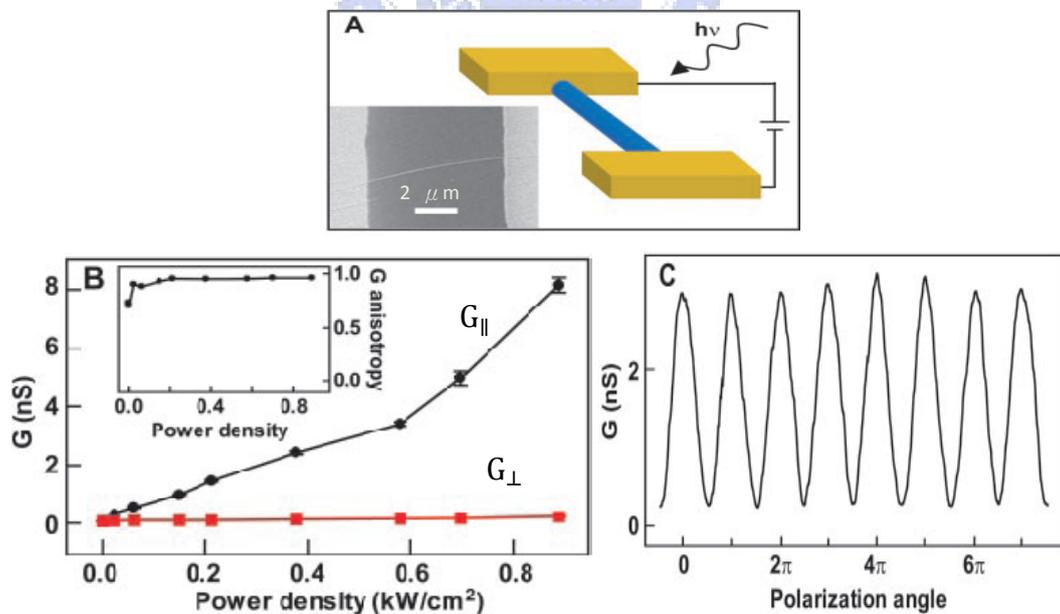


圖 2.6 (a) 將奈米線製成簡易光感測器示意圖，小圖為電子掃描顯微鏡的截圖，奈米線寬約 20 nm (b)電導和單位能量密度的關係圖 (c) 電導隨著偏振角度的變化示意圖[6]

由圖 2.6 (b)可觀察出照射平行偏振光產生的光電導和垂直偏振光產生的光導電率，隨著入射光強度的增加有越來越顯著的差異，同樣計算這兩個方向產生光導電率的比例 $\sigma = (G_{\parallel} - G_{\perp}) / (G_{\parallel} + G_{\perp}) \sim 0.96$ ， $G_{\parallel}$ 和 $G_{\perp}$ 分別代表平行偏振和垂直偏振的光導電率，由其的比例可發現這光感測器對於不同方向的偏振光反應相當明顯，可以很迅速的區分入射光為何種偏振，若在與其他光電元件組成電路裡是更有效率的光開關。此外他們對於這個磷化銦奈米線感測器的響應率並不滿意，若能更好的改善奈米線和金屬的接點，或是混合其他元素如鍺(Ge)當作陷阱，都會大大的提升元件的響應率，而且這種極小的奈米線元件對製作高速的感測器有非常好的潛力。

## (b) 太陽電池

奈米粒子和奈米碳管經常被應用在太陽電池上，因為可以有效的增加載子遷移和收集。然而對許多元件而言，載子傳輸效率不良依舊是存在的一大問題，主要是因為奈米粒子和奈米碳管混合聚合物的元件，載子傳輸主要是經由一個狀態跳躍(hop)至另一個狀態，這種隨機的傳輸途徑有很大的機會造成載子再復合而減少其光轉換的效率，為了克服這問題，K. L. Yu 等人選擇了將磷化銦奈米線直接生長在銦錫氧化物(indium tin oxide, ITO)基板上[9]，其裝置圖如下。



圖 2.7 摻雜磷化銦奈米線和聚合物的混合元件[9]

他們首先使用濺鍍法在玻璃基板四周成長 250~300 nm 的銦錫氧化物，接著以有機金屬化學氣相沉積法(Metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)在壓力 100 torr、溫度 450°C 的環境下成長 n 型磷化銦奈米線至銦錫氧化物表面，

三甲基銦(trimethylindium, TMIIn)和磷化氫(phosphine)為成長這三五族半導體的原料，奈米線會由散佈在銦錫氧化物表面的銦顆粒集結生長，並且在成長過程中摻雜乙矽烷(disilane)當作施體使奈米線為 n 型半導體。成長完的磷化銦奈米線直徑約 40~80 nm、長度約 1~3  $\mu\text{m}$ ，接著再以高分子聚合物 poly(3-hexylthiophene) 包覆住整個奈米線，樣品以 120°C 熱退火 1.5 小時，最後鍍上 200 nm 的金電極，即完成混合的太陽電池。

表層埋入磷化銦奈米線和聚合物混合的太陽電池元件，當光照射在有機材料時，能夠有效增加從低階軌域激發至高階軌域而形成的電子-電洞對激發態順利傳輸到各自的電極，相較於傳統太陽電池通常只有接近表面處的電子-電洞對才能傳輸到達電極，而且由奈米線產生的載子有直接傳輸到電極的途徑，不必依賴跳躍傳輸，這是因為半導體材料的遷移率比聚合物高出好幾個數量級，對於載子的傳輸能夠更有效率。

量測有包含磷化銦奈米線和傳統太陽電池的電流電壓曲線，可以很清楚的觀察到其分別，如圖 2.8

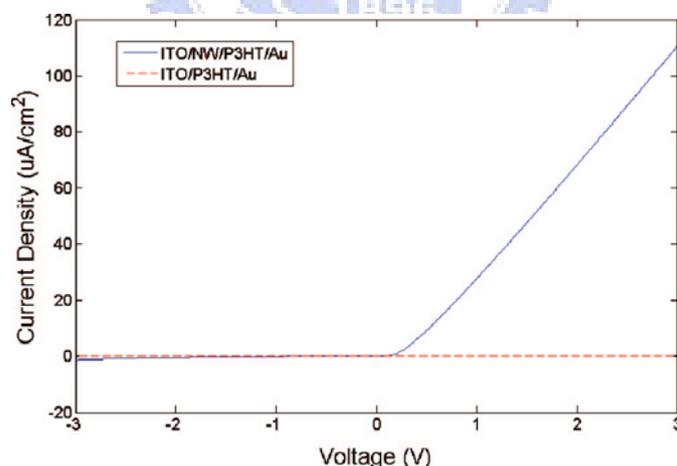


圖 2.8 量測元件有無摻雜奈米線的電流電壓圖[9]

傳統的太陽電池只有很微小的電流(約幾個 pA)通過位於金電極和 ITO 之間的聚合物層，相反摻有奈米線的太陽電池其電流則隨著電壓逐漸增大，在 3V 時電流密度約為 110 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，而且當施加反向偏壓時只有非常低的電流，順向偏壓時

產生的電流可比傳統沒有成長磷化銻奈米線的太陽電池大上 6~7 個數量級。因此，他們推論是因為磷化銻的載子遷移率比起聚合物大許多，所以摻有磷化銻奈米線的元件會提供載子一個更有效率途徑，使電極能夠收集到更多的載子，而產生較大的電流，對於改善目前太陽電池的效率相當有前途。

### (c) 量子點記憶體

2005 年 Henrik A. Nilsson 等人[10]由金顆粒磊晶成長出磷化銻和砷化銻組合的奈米線，這種奈米線是由磷化銻當作障壁，砷化銻提供量子點組成的多重隧道接面(multiple tunnel junctions, MTJs)記憶體[11]，而金屬微粒作用就好像是儲存的節點(node)。再放置第二根奈米線靠近這金屬微粒，施加電壓就有可能偵測到電子由多重隧道接面穿隧出來，觀察其電壓電流曲線可以很明確表現出記憶體的效果。裝置圖如下

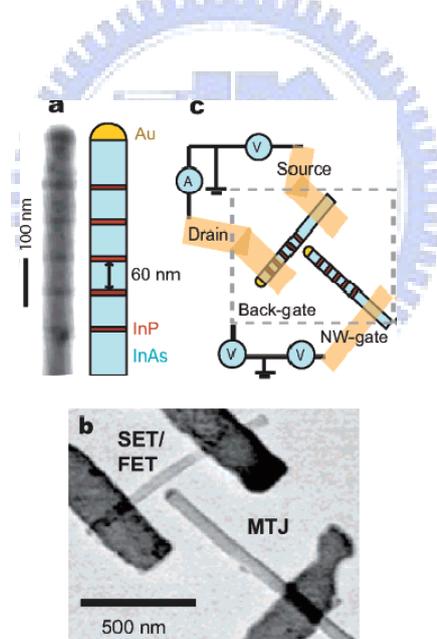


圖 2.9 (a)由磷化銻和砷化銻組成的奈米線原子力顯微鏡影像和示意圖 (b)(c)掃描電子顯微鏡下的奈米線記憶體裝置圖像和簡圖[10]

磷化銻和砷化銻組成的奈米線直徑約 50-60 nm，由金顆粒磊晶成長，故其末端會帶有金顆粒，磷化銻生長的厚度大約是 4 nm 而砷化銻的厚度為 60 nm，利用原子力顯微鏡先將兩條奈米線排成“T”字形，不過須注意其中一條奈米線的金顆粒要對準另外一條奈米線的中間，兩條奈米線之間距離為 30 nm，再用電子束微

影製作並鍍上鎳/金當作電極，金屬電極與奈米線接點必須為歐姆接觸，接著在溫度 4.2K 進行實驗。

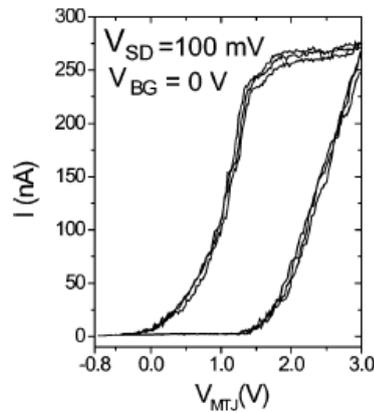


圖 2.9 偵測器電流對 $V_{MTJ}$ 關係圖[10]

從圖 2.10 發現對 $V_{MTJ}$ 充放電時，由另一根奈米線上可以觀察到電流滯後現象，充電放電時電流會走不同的路徑，這種現象可以視為數位訊號的 0 和 1，就如同儲存訊號的記憶體。不過比較可惜的是這種現象只能在低溫時被觀察發現，較高的溫度會促進載子傳輸，跨過位能障壁而減少滯後現象發生，由 Henrik A. Nilsson 等人在 2006 年同樣利用這種磷化銻和砷化銻合成的奈米線所做的實驗可發現[12]。

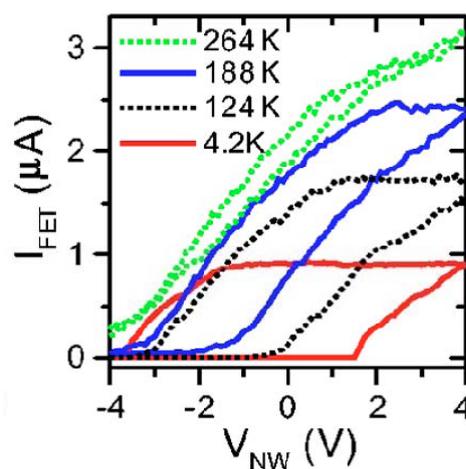


圖 2.10 滯後現象在不同溫度的關係圖[12]

## 參考文獻:

- [1] D. Patel, C.S. Menonl, and I. L. Spain, *J. Appl. Phys.* 66,1658 (1989)
- [2] Lide, David R., *Handbook of Chemistry and Physics 84th ed.* (2003)
- [3] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Device, 3th ed.*
- [4] A. M. Morales and C. M. Lieber, *Science* 279,208 (1998)
- [5] X. Duan, Y Cui, J Wang, C. M. Lieber, *Nature* 409,66 (2001)
- [6] D.A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices, 3th ed.*
- [7] J Wang, Mark S. Gudilsen, X. Duan, Y. Cui, C. M. Lieber, *Science* 293, 1455 (2001)
- [8] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii, *Electrodynamics of Continuous Media*
- [9] Clint J. Novotny, Edward T. Yu, and Paul K. L. Yu, *Nano Lett.* 8 775 (2008)
- [10] C. Thelander, H. A. Nilsson, L. E. Jensen, and L. Samuelson *Nano Lett.* 5, 635 (2005)
- [11] N. J. Stone, and H. Ahmed, *Appl. Phys. Lett.* 73, 2134 (1998)
- [12] H. A. Nilsson, C. Thelander, and L. E. Froberg, *Appl. Phys. Lett.* 89, 163101 (2006)

## 第三章 實驗原理

本章節主要是說明實驗上運用到的各種理論，3.1 節是介紹熱活化傳輸理論，3.2 節是介紹場效電晶體的概念，3.3 節則是介紹量子效應理論。

### 3.1 熱活化傳輸(thermally activated transport)理論

對半導體而言，一個很重要的特性就是可以藉由摻雜不同類型或是濃度的雜質，而大幅改變半導體的電性。例如在矽半導體加進磷等第五族元素作為替代雜質，第五族元素有五個價電子，其中四個會與矽原子形成共價鍵，剩下第五個電子則是被磷原子鬆散的束縛住，這種價電子稱為施體電子。若有小量的能量(如熱能)提供予施體電子，則施體電子可以被提升至傳導帶之中，而留下帶正電的磷離子，傳導帶之中的電子在晶體之中移動產生電流，這種型式的雜質原子會施捨一個電子至傳導帶，因此被稱為施體雜質原子(donor impurity atom)，而這種材料稱為 n 型半導體。同理，摻雜硼等第三族元素，有三個價電子會被共價鍵使用，而空出一個共價鍵的位置，只需要小量的能量，價帶的電子就可以進入共價鍵這空位，其他價電子位置則會空出，這些空出的價電子位置可以認為是半導體材料中的電洞(hole)，電洞在晶體之中移動並產生電流，而帶負電的硼原子則是固定在晶體之中，第三族原子由價帶接收一個電子，因此被稱為受體雜質原子(acceptor impurity atom)，此種材料為 p 型半導體[1-2]。

不論是 n 型或是 p 型的半導體，這些施體或受體雜質在半導體中是否可以因熱擾動的影響而游離成離子狀態，將是影響半導體之自由電子及電洞數量的一大關鍵，也是熱活化傳輸的重要概念。

我們以 n 型半導體說明，在傳導帶中電子的能量分佈可以由允許的量子狀態密度乘以狀態被電子所佔據的機率而得到，如下的關係式

$$n(E) = g_c(E)f_F(E) \quad (3.1 \text{ 式})$$

其中  $f_F(E)$  是費米-德芮克機率函數(Fermi-Dirac probability function)，而  $g_c(E)$  則是

傳導帶中量子的狀態密度。對整個傳導帶能量積分，可得到熱平衡時電子濃度的方程式

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) f_F(E) dE \quad (3.2 \text{ 式})$$

我們假設費米能量是位於禁止能帶隙內，對傳導帶的電子而言，能量  $E > E_c$ 。如果  $(E_c - E_F) \gg kT$ ，則  $(E - E_F) \gg kT$ ，因此費米機率函數可以被簡化為波茲曼近似，即

$$f_F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \cong \exp\left[\frac{-(E - E_F)}{kT}\right] \quad (3.3 \text{ 式})$$

將波茲曼近似帶入方程式(3.2)，則熱平衡時傳導帶之中電子密度如下式

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} \frac{4\pi(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_c} \exp\left[\frac{-(E - E_F)}{kT}\right] dE \quad (3.4 \text{ 式})$$

使用變換變數法，令  $\eta = \frac{E - E_c}{kT}$  代入式(3.4)

則方程式會變為

$$n_0 = \frac{4\pi(2m_n^*kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] \int_0^{\infty} \eta^{1/2} \exp(-\eta) d\eta \quad (3.5 \text{ 式})$$

此積分為伽瑪函數(gamma function)，其值為

$$\int_0^{\infty} \eta^{1/2} \exp(-\eta) d\eta = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \quad (3.6 \text{ 式})$$

因此方程式(3.5)會成為

$$n_0 = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] \quad (3.7 \text{ 式})$$

定義一個參數為

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (3.8 \text{ 式})$$

則熱平衡時傳導帶中電子的濃度表示為

$$n_0 = N_c \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] \quad (3.9 \text{ 式})$$

參數  $N_c$  被稱為是傳導帶等效狀態密度函數(effective density of states function in the conduction band)。

現在假設參雜的施體濃度為 $N_d$ ，其解離成正離子的濃度為 $N_d^+$ ，與施體能階 $E_d$ 及費米能階 $E_F$ 還有溫度 $T$ 有關，關係式如下

$$N_d^+ = \frac{N_d}{1 + g_D \exp\left[\frac{E_F - E_d}{kT}\right]} \quad (3.10 \text{ 式})$$

其中 $g_D$ 為施體的基態簡併數(ground-state degeneracy)，因為施體能階可以接受兩種不能的自旋角動量，故其值為2。

整個半導體呈電中性，即所帶總負電荷(電子和游離的受體)等於正電荷(電洞和游離的施體)，關係為

$$n + N_a^- = p + N_d^+ \quad (3.11 \text{ 式})$$

其中 $N_a^-$ 為半導體參雜受體雜質時的受體離子濃度，若只參雜施體離子則 $N_a = N_a^- = 0$ ，電子濃度 $n = p + N_d^+ \approx N_d^+$ ，代回 3.10 式可得

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \approx \frac{N_d}{1 + 2\exp[(E_F - E_D)/kT]} \quad (3.12 \text{ 式})$$

$N_c$ 為傳導帶等效狀態密度函數，由 3.12 式可知一旦費米能量確定則自由電子濃度 $n$ 即可求得，又當 $N_d \gg \frac{1}{2}N_c \exp[-(E_c - E_d)/kT] \gg N_a$ 時，自由電子濃度可以近似為[1]

$$n \approx \sqrt{\frac{N_d N_c}{2}} \exp\left[-\frac{(E_c - E_d)}{2kT}\right] = \sqrt{\frac{N_d N_c}{2}} \exp\left[-\frac{E_A}{2kT}\right] \quad (3.13 \text{ 式})$$

其中 $E_A = E_c - E_d$ ，稱為活化能(activation energy)。

當一個電場加諸於半導體時將會對電子與電洞產生作用力，假設在傳導帶及價帶之中具有可供停留的能量狀態，則載子將會受到淨加速與移動，由於電場導致電荷的移動稱為漂移，電荷的淨漂移則會產生漂移電流(drift current)。其值為 $J_{\text{drift}} = e(\mu_n n + \mu_p p)E = \sigma E = (1/\rho)E$ ，其中 $\sigma$ 和 $\rho$ 為電導率及電阻率，而 $\mu_n$ 和 $\mu_p$ 分別為電子及電洞的遷移率(mobility)，當半導體為n型半導體，代表電子濃度遠大於電洞濃度 $n \gg p$ ，故漂移電流可改寫

$$J_{\text{drift}} \cong e\mu_n nE = (1/\rho)E \quad (3.14 \text{ 式})$$

我們假設當 $\mu_n$ 在小的溫度範圍內為一個常數，電阻率及電子濃度之關係為 $\rho \propto n^{-1}$ ，而電阻 $R = \rho(L/A)$ ， $L$ 為電流方向半導體的長度， $A$ 為截面積，綜合以上可推得電阻 $R$ 為

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_A}{2kT}\right) \quad (3.15 \text{ 式})$$

其中 $k$ 為波茲曼常數(Boltzmann constant)， $R_0$ 為物質的電阻常數；3.15式表達了當 $n$ 型半導體其施體雜質原子受熱活化而解離，進而影響半導體之電阻，其電阻行為將與溫度倒數成指數相關。

## 3.2 場效電晶體(field effect transistor)理論

電晶體的基本作用乃是藉由跨降在元件兩個端點的外加電壓來控制另一個端點的電流，若連同其他電路元件，則能夠得到電流增益、電壓增益及訊號-功率增益的效果，雙極性電晶體、金屬-氧化物-半導體場效電晶體及接面場效電晶體是三種最基本的電晶體，而本次實驗與金屬-氧化物-半導體場效電晶體原理相同。

金屬-氧化物-半導體場效電晶體(Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor, MOSFET)的主體如圖3.1之中所顯示的金屬-氧化物-半導體電容器，當在電容上外加一個電壓時，在半導體之中接近氧化物-半導體界面的能帶將會彎曲。在氧化物-半導體界面處，傳導帶及價帶相對於費米能階的位置是MOS電容器電壓的一個函數，因此我們能夠藉由外加適當電壓而將半導體的表面特性由 $p$ 型反轉成 $n$ 型，或者由 $n$ 型反轉為 $p$ 型，MOSFET的操作及特性乃由半導體表面處的這種反轉，以及所產生的反轉電荷密度所決定。

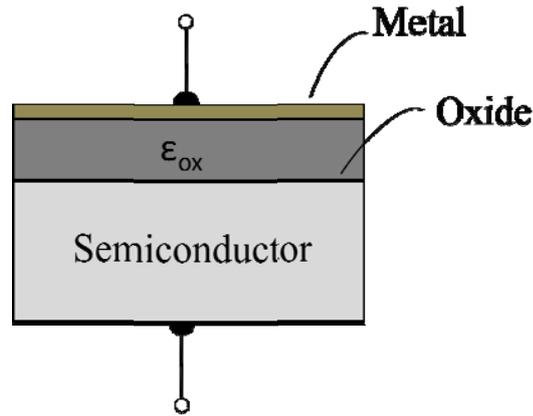


圖 3.1 基本的 MOS 電容器結構

我們先以平行板電容來輔助，可以簡單的說明 MOS 結構的原理；一個平行板電容器，頂端平板相對於底部平板是正電壓，這兩塊平板是以絕緣體加以分隔，因此在上方的平板會有正電荷累積，而下方的平板會有負電荷累積，在這兩塊平板之間會產生如圖中所顯示的電場，這種幾何結構的單位面積電容為

$$C' = \frac{\epsilon}{d} \quad (3.16 \text{ 式})$$

其中 $\epsilon$ 為絕緣體的電容率，而 $d$ 為兩塊金屬板之間的距離，此時在任一塊金屬板上的單位面積電荷量是

$$Q' = C' \times V \quad (3.17 \text{ 式})$$

其中撇號表示每單位面積的電荷或是電容。這個電場的大小是

$$E = \frac{V}{d} \quad (3.18 \text{ 式})$$

圖 3.2(a)顯示一個有 n 型半導體的 MOS 電容器，上方的金屬閘極相對於半導體是一個正電壓，由平行板電容器的概念，我們可以看到在上方的金屬板會有正電荷累積，並衍生一個具有圖中所顯示方向向下的電場，如果這電場貫穿半導體，則多數載子電子會感受到一個指向氧化物層-半導體界面的力量，因此在氧化物層-半導體的介面衍生一層電子堆積層(accumulation layer)。

當外加電壓極性反轉時，上方平板出現負電荷累積，而下方平板出現正電荷，並且產生一個往上方向的電場，當電場貫穿半導體，則多數載子電子會感受到一個遠離氧化物層-半導體界面的力量，由於被解離的施體原子是固定不定的，因

此當電子被從介面推離施體原子時，正的空間電荷區域將會建立起來，圖 3.2 顯示正負閘極偏壓時 MOS 電容器中的平衡電荷分佈。

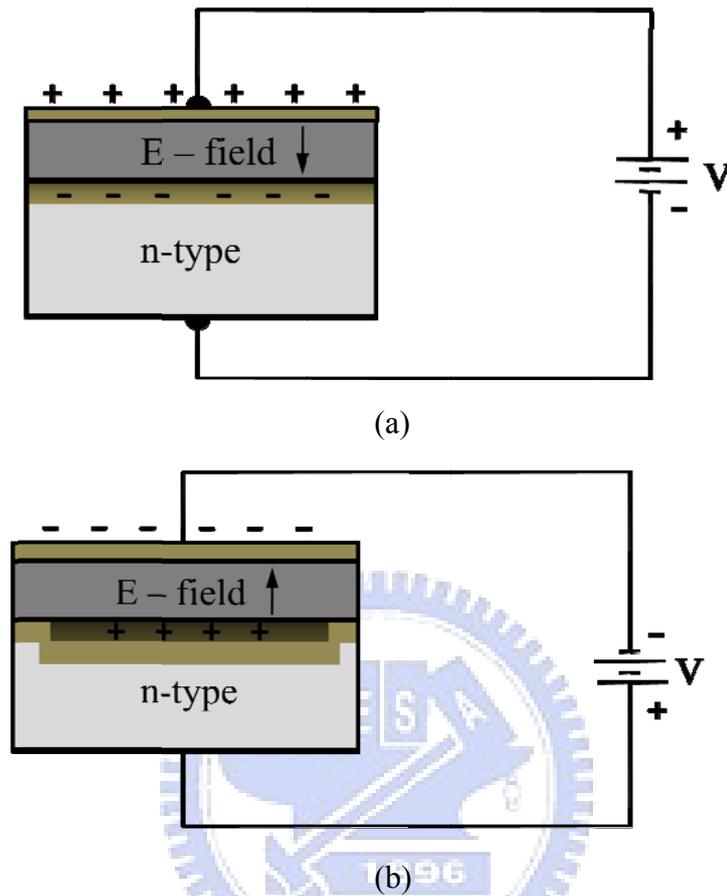


圖 3.2 對(a) 正閘極偏壓、及(b) 負閘極偏壓的一個 n 型基板的 MOS 電容器

當上方金屬板被外加一個正電壓時，一個 n 型的 MOS 電容器能帶圖如下圖 3.3(a)，在氧化物層-半導體界面處的傳導帶會比本體材料更接近費米能階，這暗示著半導體表面會有電子堆積，半導體表面會比本體更為 n 型，由於 MOS 系統在一個熱平衡的狀況，而且沒有電流通過氧化物層，因此半導體中的費米能階是一個固定的常數。

當一個負電壓被加在閘極時如圖 3.3(b)，在半導體表面的能帶會彎曲，價帶與本徵費米能階會移動的更靠近費米能階，當負電壓足夠大時，在表面處的本徵費米能階會高於費米能階，因此價帶比傳導帶更接近費米能階，這暗示著半導體表面從一個 n 型反轉為 p 型的半導體，在氧化物-半導體的介面出產生了一層電

洞的反轉層。

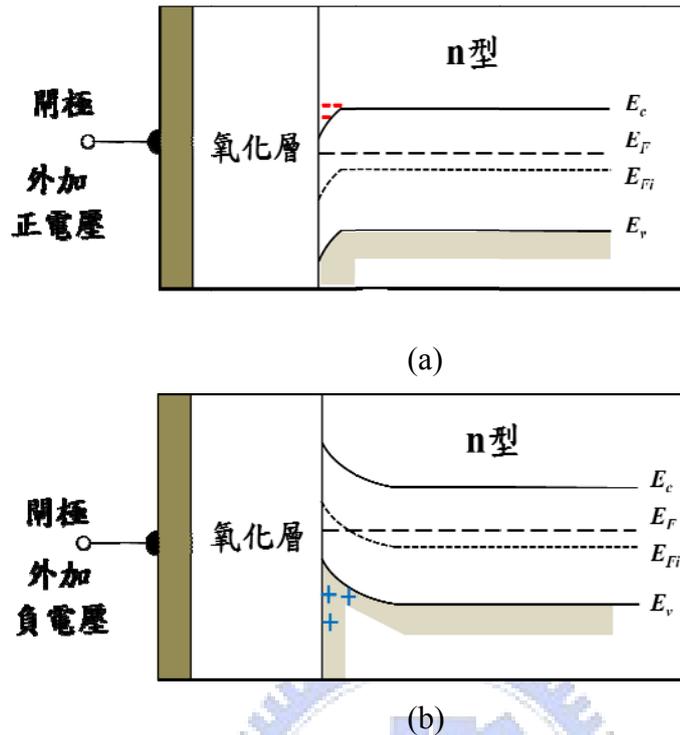


圖 3.3 對(a) 正閘極偏壓、(b)負閘極偏壓的一個具有 n 型基板的 MOS 電容器的能帶圖

### 3.3 光感測器之響應率(responsivity)

在直接能隙的半導體，比如 III-V 族半導體(如 GaAs, InAs, InP, GaSb)和許多它們的合金(如 InGaAs, GaAsSb)，它們光吸收的過程是直接的，也就是不需要晶格振動的輔助。當一個能量高於能帶隙 $E_g$ 的光子被吸收後，將電子從價帶激發到傳導帶，產生一個自由電子電洞對，而外加的電場會使此電子電洞對分離，電子往正極漂移，電洞往負極漂移，這種電子、電洞的漂移就產生了光電流(photocurrent)[3]。

但不是所有入射的光子會被吸收而產生自由的電子電洞對，進而被收集產生光電流，吸收光子轉變成自由電子電洞對的效率以量子效率(quantum efficiency；QE) $\eta$ 來表示

$$\eta = \frac{\text{產生和被收集的自由電子電洞對數目}}{\text{入射光子數目}} \quad (3.19 \text{ 式})$$

在外部電路量到的光電流 $I_{ph}$ 是每秒鐘到達電極兩端的電子流動，則每秒鐘被收集的電子數目為 $I_{ph}/e$ 。假設 $P_0$ 是入射光功率，那麼每秒鐘的光子數目為 $P_0/h\nu$ ，則量子效率 $\eta$ 可以被定義成

$$\eta = \frac{I_{ph}/e}{P_0/h\nu} \quad (3.20 \text{ 式})$$

但並不是所有被吸收的光子都能產生自由電子電洞對而被收集，一些電子電洞對可能藉由復合而消失，對光電流並沒有貢獻，因此元件的量子效率總是小於1。此外，量子效率與半導體的吸收係數和元件有關，降低半導體表面的反射，增加捕捉電子電洞對的效率和避免電子電洞再被收集前就復合，都可以增加量子效率。

對光的響應率(responsivity) $R$ ，定義為在某特定波長，每入射光功率( $P_0$ )產生的光電流( $I_{ph}$ )

$$R = \frac{\text{光電流(A)}}{\text{入射光功率(W)}} = \frac{I_{ph}}{P_0} \quad (3.21 \text{ 式})$$

從量子效率的定義得到

$$R = \eta \frac{e}{h\nu} = \eta \frac{e\lambda}{hc} \quad (3.22 \text{ 式})$$

由方程式 3.22 可知 $\eta$ 與波長有關，因此響應率與波長有關，此外  $R$  又可稱為光譜響應率(spectral responsivity)或是輻射靈敏度(radiant sensitivity)。

### 參考文獻：

- [1] S. M. Sze, *Semiconductor Devices Physics and Technology 2nd ed.*
- [2] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices 3th ed.*
- [3] S.O. Kasap, *Optoelectronics and Photonics-principle and practices*

## 第四章 實驗

為了瞭解磷化銦奈米線電子元件的特性，我們必須使用許多儀器輔助和學習製作奈米元件的技術，因此本章節主要分為兩部份，第一部分主要介紹實驗時所需要的儀器及其操作技術，第二部分介紹此次實驗的操作步驟。

### 4.1 實驗儀器及技術

製作完成一組磷化銦奈米線元件會使用到高溫加熱爐、掃描式電子顯微鏡、熱蒸鍍機和低溫致冷器，本小節會依序介紹這些儀器結構與原理，最後在簡單描述電子束微影技術。

#### 4.1.1 高溫加熱爐

本實驗使用的高溫加熱爐為 Lindberg 出產之 1200 度單區管形爐，如下圖 4-1 所示

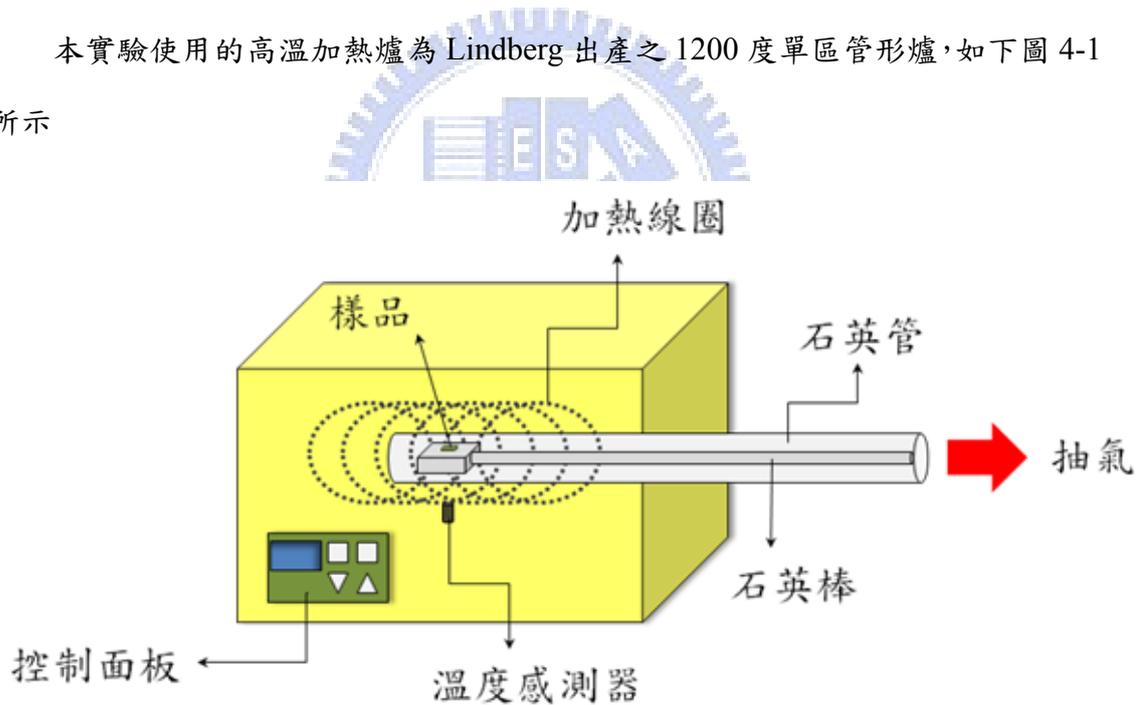


圖 4-1 高溫加熱爐示意圖

操作面板可供我們調整升溫速度、維持時間以及降溫速度，依樣品需求自動控制，此加熱爐的機制為利用包覆在石棉之加熱線圈通電流加熱，且石棉可將溫度均勻分佈，最高溫可達 1200°C。其構造簡單，用途十分廣泛是它的主要特色，可應用於退火、淬火、回火、滲碳及滲碳氮化等。

本實驗主要應用在熱退火處理，搭配石英棒及石英管，使用機械幫浦和擴散

幫浦可做真空熱退火，亦可配合實驗所需通入氣體加以退火。

#### 4.1.2 掃描式電子顯微鏡

電子顯微鏡主要是利用高加速電壓的電子束打擊樣品後，產生的二次訊號來分析各種特性，而本次實驗所使用的掃描式電子顯微鏡為日本 JEOL 公司出產，依電子槍曝光源又可分為熱游離式(JSM-6380)和場發射式(JSM-7000F)，前者是加熱鎢燈絲至足夠高的溫度下，部分電子的能量足夠克服功函數而脫離金屬表面，後者是利用陰極鎢絲尖端與陽極產生強大電場使電位障變小，電子可經隧道效應而不必加熱即離開陰極，但是尖端鎢絲易氧化和被其他分子吸附而影響功函數，所以需處在超高真空環境(壓力約在  $10^{-8}$  torr)下操作，因其燈絲壽命較熱燈游離式長且解析度較好，適合觀察較細部結構時使用。

圖 4-2 為 JSM-6380 的示意圖，其原理為加熱鎢燈絲使電子克服功函數脫離金屬表面，燈絲溫度可達 2700K，隨運作時間增長，燈絲直徑會蒸發而減小，使用壽命約為 40-80 小時就會斷裂而需要重新更換，脫離金屬表面的電子再經加速電壓形成電子束，其能量約 5~30 keV，先經由第一、第二電磁透鏡之聚焦，再受電腦控制之掃瞄線圈、物鏡調整聚焦位置，使電子束打在樣品上產生二次電子(secondary electrons)、背向散射電子(backscattered electrons)、歐傑電子(Auger electrons)、特徵 X 光、陰極發光(cathodoluminescence)...等，又因為二次電子屬低能量電子且對樣品表面較敏感，故使用二次電子接受器接受二次電子訊號，並放大傳回電腦處理而呈現影像。

JSM-7000F 之運作原理亦是如此，只是差別在電子束之形成方式及環境真空度上，另外此機台不但可以偵測二次電子訊號，亦可偵測背向散射電子訊號，而背向散射電子為入射之電子受到試片內原子核之散射作用，產生大角度之散射最後逸出表面，因為其受原子核之影響較甚，故其訊號強度隨著樣品原子序的增加而增加，因此可偵測其訊號得知樣品成分元素之分佈，但其受樣品表面之影響

較二次電子差，故若只觀察樣品表面時還是以二次電子訊號為主。

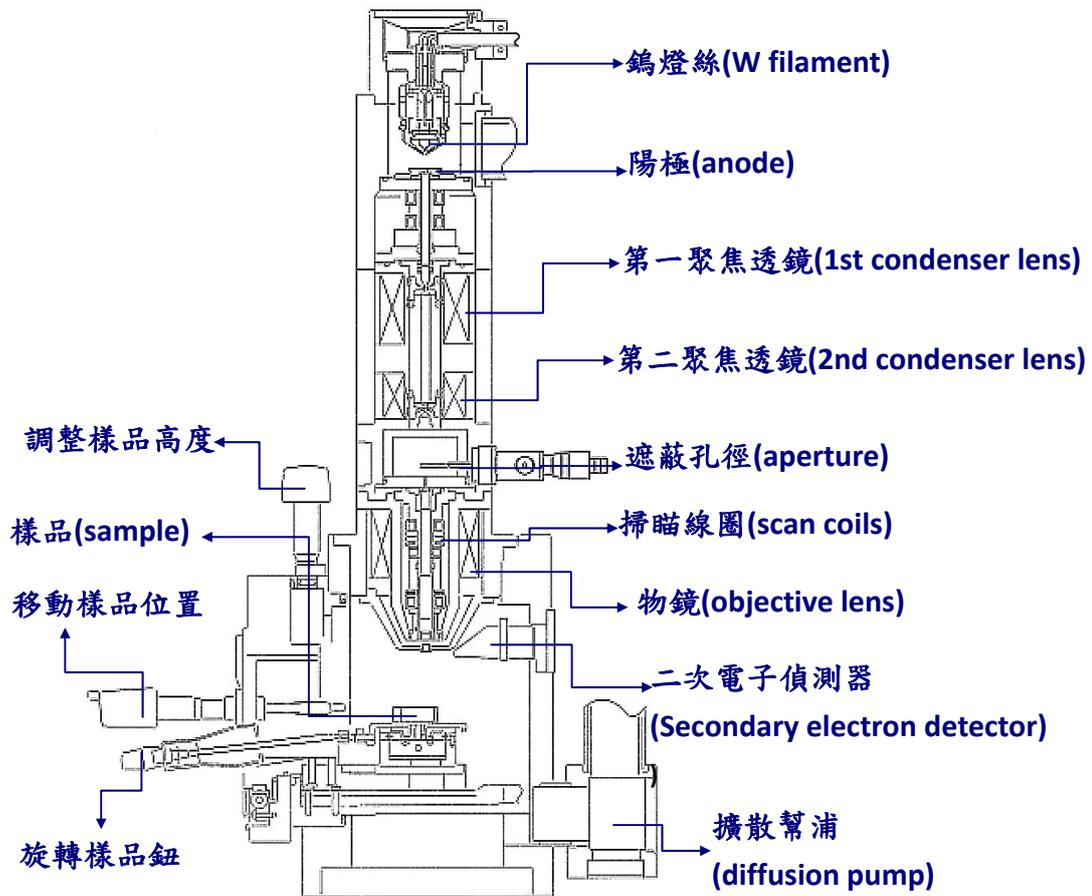


圖 4-2 JSM-6380 示意圖 [1]

### 4.1.3 熱蒸鍍機

鍍膜技術可分為液相成膜法與氣相成膜法，而氣相成膜法又可分為利用化學反應的方式在反應腔體內將氣體反應物生成固態的生成物，並沉積在樣品表面，稱為化學氣相沉積法(chemical vapor deposition, CVD)，若沒有經過化學反應，固態反應物融化蒸發後直接沉積在樣品上則稱為物理氣相沉積法(physical vapor deposition, PVD)，其中物理氣相沉積法又可因物理作用不同可分為熱蒸發蒸鍍法、電漿濺鍍法、離子束濺鍍法三種，又熱蒸發蒸鍍法依不同的加熱方式可分成電阻加熱式，電子槍加熱式及雷射加熱式；本次實驗使用熱蒸發蒸鍍法進行鍍膜。蒸鍍機示意圖如圖 4-3 所示，主要由真空系統及蒸鍍系統組成，在蒸鍍前必

須先用機械幫浦將腔體粗抽至  $10^{-2}$  torr，再開啟渦輪幫浦抽至高真空  $10^{-6}$  torr，在真空環境中不僅可減少蒸發出的氣體與其他氣體碰撞的機會，使其能牢固且均勻的吸附在樣品表現，亦可增加薄膜的純度避免發生氧化；而蒸鍍部分則是先在鎢舟上放置欲鍍之材料，設定膜厚計的參數(膜厚計為石英震盪片，當氯化物質附著在上時會改變其震盪頻率，由頻率的改變量對應厚度的變化量)，再通高電流經過鎢舟加熱欲鍍材料，使其從固體熔成液體再蒸發為氣體、待腔體真空鍍佳，蒸鍍速率穩定，才開始擋板開始蒸鍍。

因為本次實驗的矽晶片表面是二氧化矽層，與鈦的附著力比金更好，故在蒸鍍時會先鍍一層鈦再鍍金之薄膜，使金電極可以更加牢固，且鈦氣體可以吸附殘留的空氣分子，具有清潔腔體及提高真空度的功用。

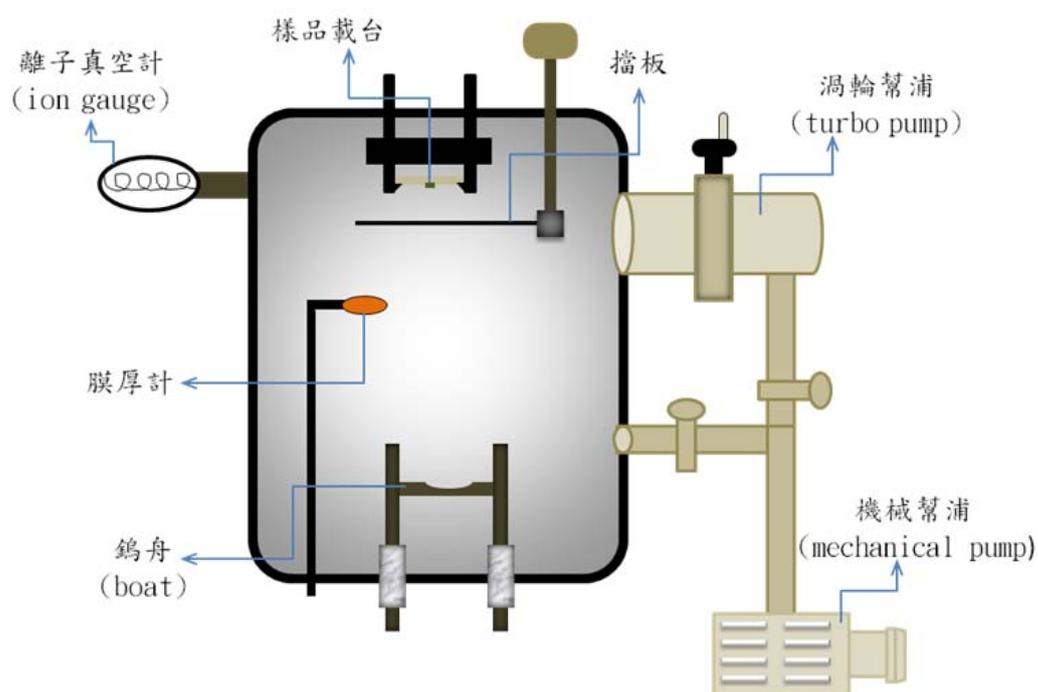


圖 4-3 熱蒸鍍機示意圖

#### 4.1.4 低溫致冷器 (cryostat)

低溫致冷器為主要控制樣品溫度致低溫及量取電性的儀器，其結構如下圖 4-4，原理為外在低溫環境與儀器內部加熱器所在的真空環境以輻射方式達成熱

平衡，再藉由內部接至外面的訊號線收集數據。

樣品載台為無氧銅所製，並包覆一層捲菸紙再塗上 Ge-vanish，使其具有導熱不導電的特性，樣品外還有一層真空夾層，藉由機械幫浦和擴散幫浦抽至高真空，減少熱傳導與熱對流，防止樣品層在低溫環境中會急速降溫而不容易控制；載台上方有溫度感測器及加熱器，將低溫致冷器放入液態氮( $\sim 77\text{K}$ )環境中配合溫度控制器 (本實驗採用 LakeShore 430)，就可以控制樣品在實驗所需要的溫度下進行量測[3]。

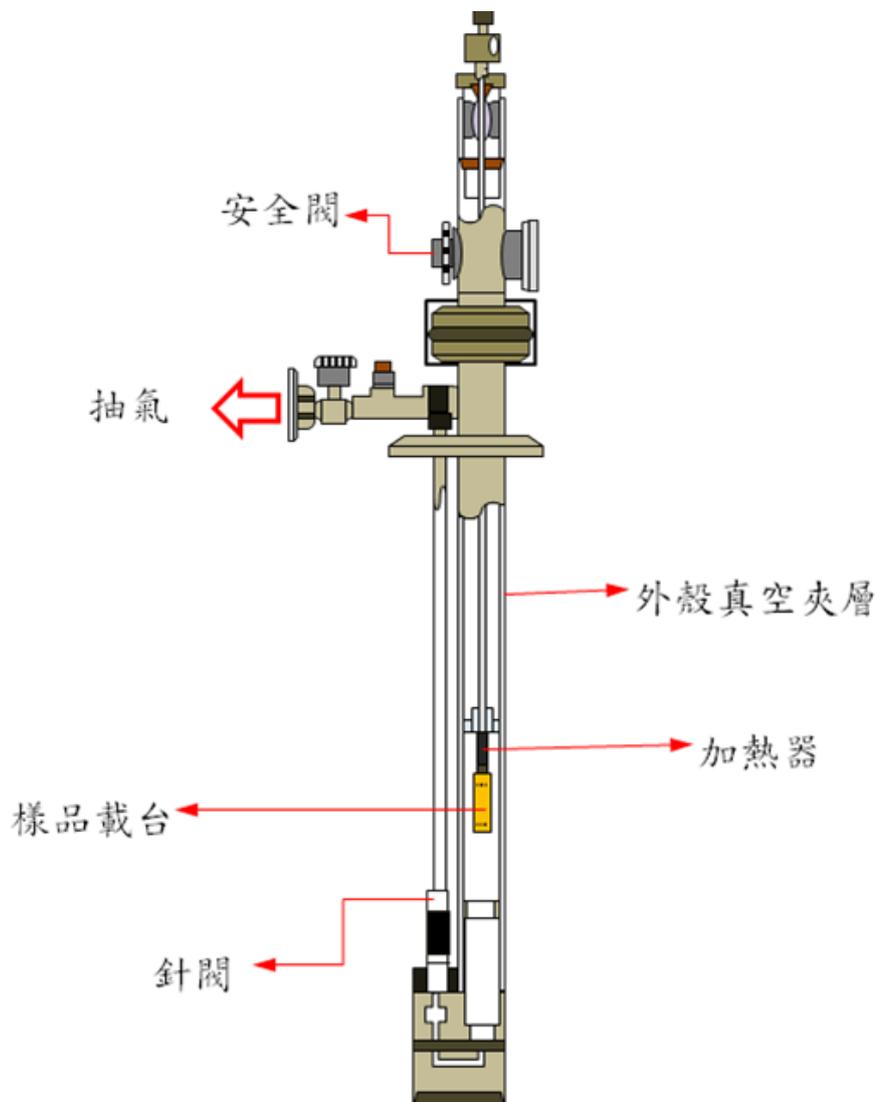


圖 4-4 低溫致冷器示意圖

#### 4.1.5 電子束微影技術

一般常見的光微影是將設計好的電路圖形製成光罩，透過曝光機將圖形精確

的複製到上好光阻的晶圓上，再經由顯影、蝕刻等等得到想要的電路，但根據雷利準則， $R(\text{解析度}) \propto \lambda/NA$ ，其中 NA 為數值孔徑可知解析度受限於光的波長，半導體製程不得不採取更短波長的光源，或是調整數值孔徑來改善解析度。相對於光微影，電子束微影的曝光源則是經過加速的電子，其物質波波長比一般光微影使用的光源都還要小，因此具有更好的解析度，對數百奈米甚至數十奈米的線寬，電子束微影都可輕易辦到，而且不須經過光罩，設計好圖形即可直接曝寫，但缺點是曝光速度較慢、入射電子在電子阻劑內會有散射效應(scattering effect)、電極設計過密時會有鄰近效應(proximity effect)，不過其所得之高解析度對於我們製作奈米元件及定位上有莫大的助益。

電子束微影最後顯現出來的圖形會與曝光條件、電子阻劑成分、顯影液成分及顯影時間有關，本次實驗用的電子阻劑其成分為聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)，其特性在於高解析度(20 nm)、正電子阻劑、對白光反應差以及可在室溫存放很久，很適合用來製作次微米電極。而顯影液成分為甲基異丁基酮(methyl isobutyl ketone, MIBK)：異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)= 1：3，再觀測表 4-1 所列，我們可以得知此種 MIBK：IPA = 1：3 之比例，將會使顯影出來之圖形解析度達最高，且為了使顯影圖形不至於過顯，通常會控好顯影時間以及顯影後立即用 IPA 沖掉顯影液，最後用氮氣吹乾即可達到高解析度。

PRODUCT	COMPOSITION	RESOLUTION	SENSITIVITY / THROUGHPUT
M/I 1:1	1:1 MIBK to IPA	high	high
M/I 1:2	1:2 MIBK to IPA	higher	medium
M/I 1:3	1:3 MIBK to IPA	very high	low
MIBK	MIBK	low	high

表 4-1 顯影液成分分析 [2]

## 4.2 實驗步驟

### 4.2.1 磷化銦奈米線的製備

本次實驗用的磷化銦奈米線是由紐約州立大學賓漢頓分校化學系教授 Jiye Fang 所提供，是以 Solution-Liquid-Solid (溶液-液相-固相)成長機制製作而成[4]。SLS 成長模式與氣液固(vapor-liquid-solid, VLS)成長模式相同都是利用催化劑來當作吸收反應物與與奈米線的成核點，不同的是 VLS 成長模式中金屬反應物 vapor 的部分，SLS 成長模式中利用了溶液中摻入有機金屬的反應物，就像是圖中  $MR_3 + R'COOH$  一樣，再藉由溶液加熱到適當的溫度下有機金屬反應物的分解，然後催化劑在吸收有機金屬分解後的反應物，從催化劑液滴裡長出奈米線來，而 SLS 成長奈米線過程中反應溫度較低，這是 SLS 比 VLS 還要占優勢的地方，此外正因為有機金屬的分解溫度較低，在反應時不用太高的溫度(大約  $100\sim 300^\circ\text{C}$ )就可合成出奈米線，在選擇催化劑方面，通常會選擇用低熔點如 In、Sn、Bi 等金屬來當催化劑，對於製作 InP 的奈米線，選擇 In 當催化劑可以做出更純的奈米線。

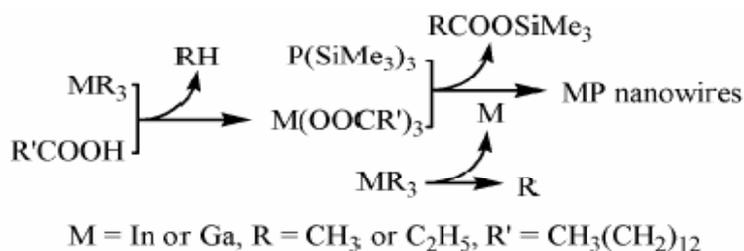
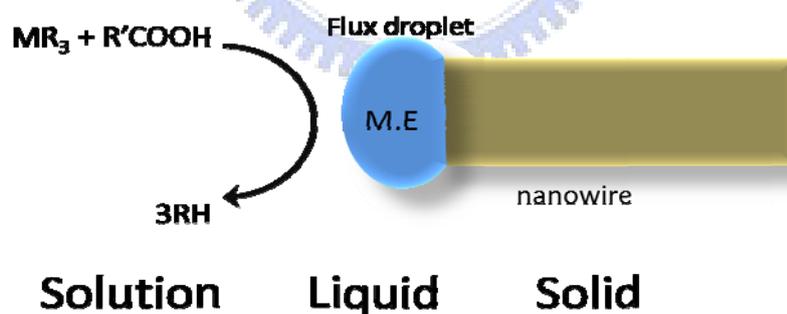


圖 4-5 Solution-Liquid-Solid 成長示意圖及反應方程式[4]

## 4.2.2 磷化銦奈米線元件製作及量測

由於實驗室已經研究製作奈米線元件一段時間，本節即簡單描述製作過程，詳細製作奈米線的流程可以參考學長論文[5]。

### a. 稀釋磷化銦奈米線溶液

剛製備好的磷化銦奈米線保存在甲苯溶液裡，此時磷化銦奈米線相當稠密且互相糾結在一起，溶液顏色為不透明的淡紅色，所以我們必須先從製備好的溶液裡用滴管取出三滴左右的份量到清洗乾淨的溶液瓶裡，再一直加入甲苯直到溶液顏色為透明。

### b. 散佈磷化銦奈米線至矽基板和定位

我們使用的為高參雜的矽基板，表面鍍有 400nm 的氧化層，使用前先將矽基板依序泡入丙酮、酒精及去離子水在超音波震盪器各震 10 分鐘後再用高壓氮氣槍吹乾完成清潔程序，然後將矽基板放在溫度 180°C 的加熱盤上，可讓甲苯快速揮發不至於在基板上留下水漬，同時將稀釋過的溶液放入超音波震盪器震盪約 20 分鐘，使溶液中奈米線分布均勻，亦使奈米線盡量分離不纏繞在一起，以滴管吸取上層溶液，滴一滴在矽基板上待溶液揮發完，就算完成將奈米線散佈到矽基板上。

將散佈好奈米線的矽基板放入場發射式掃描電子顯微鏡中，掃描矽基板上奈米線的位置並存成圖檔，利用友立公司出版的 photoimpact 和 autodesk 公司出版的 autocad 軟體，把奈米線的位置標示出來並描繪所需要的電極，電極間距維持 1 $\mu$ m，最後在存成微影軟體(ECP)接受之檔案，便完成奈米線的定位。

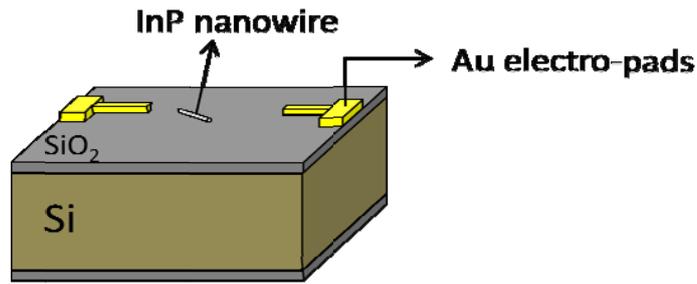


圖 4-6 散佈磷化銦奈米線至矽基板

### c. 塗佈電子阻劑

將散佈好奈米線的矽基板放在旋轉塗佈機(spin coating machine)上，以滴管吸取電子阻劑 PMMA 均勻滴在矽基板上，注意避免有氣泡產生，不然會使塗佈不完全，接著設定轉速，初轉速為 1500 rpm 維持 15 秒，末轉速為 5500 rpm 持續 35 秒，此參數塗佈厚度大約 350 nm。

旋轉塗佈完的矽基板再拿去加熱板上軟烤(soft bake)，軟烤溫度為 180°C 持續 1 分鐘，此目的在使電子阻劑加速硬化，在微影時不會流動。

### d. 電子束微影

把軟烤後的矽基板放入熱游離式電子顯微鏡(JSM-6380)，待抽真空後，使用微影控制程式轉檔編寫我們定位設計好的圖檔，量測電子束的電流量，並設定好曝光量(dose)，找到標記點對焦清楚後即可開始曝光。

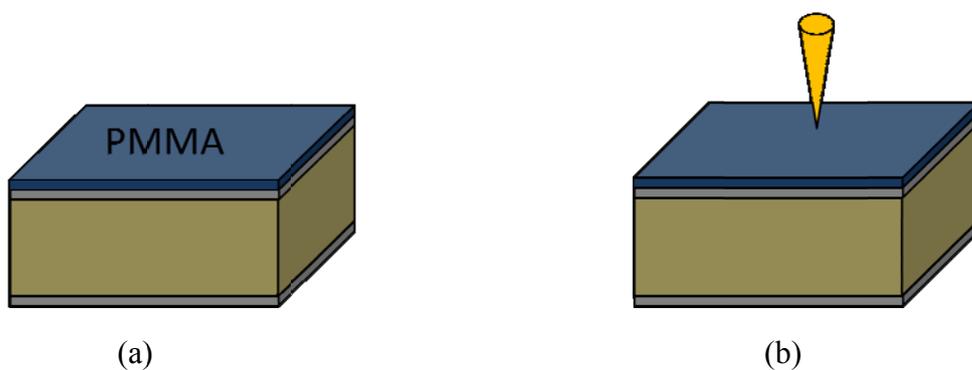


圖 4-7 (a) 塗佈 PMMA (b) 電子束微影

### e. 顯影(develop)

將曝光完成的矽基板放到顯影液中九十秒，再用異丙醇(IPA)沖洗約十秒，最後用高壓氮氣槍吹乾拿去光學顯微鏡下觀察，若發現顯影不足，則重複放入顯影液中浸泡，直到設計好的圖案尚無明顯光阻劑殘留。

### f. 熱蒸鍍

蒸鍍前先將鎢舟及金錠(Au)、鈦線(Ti)放入裝有丙酮燒杯中，放入超音波震盪器中震盪約十分鐘，依序再換到酒精及去離子水的燒杯中同樣震盪十分鐘，最後用高壓氮氣吹乾後放入蒸鍍機腔體；顯影好的樣品用銅膠黏致樣品台，確認石英震盪片的健康度在八十以上，若不足則要準備更換新的石英震盪片。

樣品跟蒸鍍物準備好後，就可以關上腔門打開機械幫浦將腔體粗抽至  $10^{-2}$  torr，此時再打開渦輪幫浦抽至  $10^{-6}$  torr，等待腔體氣壓穩定，慢慢加電流流過裝有鈦線的鎢舟直到石英震盪片偵測到讀值，一開始蒸鍍的氣體含有較多雜質，所以約浪費 5nm 的厚度才轉開擋板開始鍍鈦，此時控制鈦的鍍率不超過 0.5 nm/sec 且壓力保持在  $9 \times 10^{-6}$  torr 以下，直到鈦的厚度達到 20 nm 時關閉擋板，慢慢降低電流。將電流切換至放金錠的鎢舟上，轉換石英震盪片的參數，在開始加電流，等到有讀值時也是先等待 5nm 的厚度在開擋板，鍍率差不多控制在 0.2~0.5 nm/sec，直到金的厚度達到 150 nm 才關閉擋板，調整電流至零，即完成蒸鍍程序。

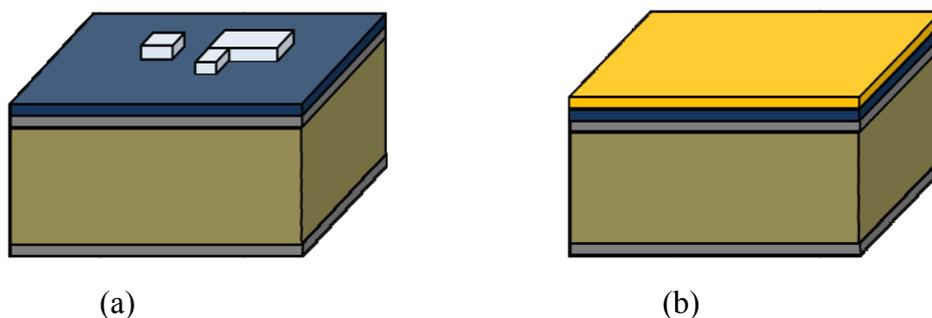


圖 4-8 (a) 顯影 (b) 熱蒸鍍

#### g. 舉離 (lift off)

從蒸鍍機裡取出蒸鍍好的矽基板泡至裝有丙酮的燒杯中，泡大概五、六小時至矽基板表面的金薄膜起皺，再用丙酮沖洗樣品表面，使未經曝光的光阻劑連同鈦、金薄膜一起脫落，再以高壓氮氣槍吹乾，即完成磷化銦奈米線元件。

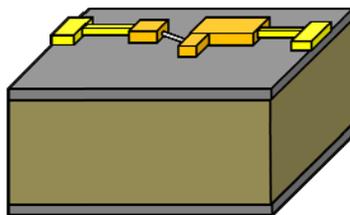


圖 4-9 完成的磷化銦奈米線元件

#### h. 真空熱退火

石英管及石英棒經過標準清洗程序清洗乾淨，矽基板放在石英棒上慢慢推入石英管中，保持樣品位置在溫度感測器上，同樣以機械幫浦先抽至  $10^{-2}$  torr，再開啟擴散幫浦抽至  $10^{-5}$  torr 就可以開始執行溫度控制程式，溫度  $400^{\circ}\text{C}$  維持 1 分鐘。

#### i. 點銀膠

用細銅線的一端輕碰銀膠，使其沾附少許的銀膠，在將銅線黏在矽基板金屬電極上，靜至一天等銀膠乾掉即可使用，這邊要注意沾取的銀膠不太要多，以免電極間銀膠黏合在一起造成電極短路。

#### j. 變溫電性量測

首先將樣品載台從低溫致冷器中抽出，在接到真空幫浦上，使用機械幫浦和擴散幫浦將低溫致冷器的外殼夾層抽至  $10^{-5}$  torr 後封閉外殼閥門，沾少許真空膠塗矽基板背後以便固定在載台上，再用低溫焊錫把銅線焊在樣品載台的訊號金屬柱上，插回樣品載台後用機械幫浦將低溫致冷器內部抽真空，接上裝滿氬氣的氣球並打開內殼閥門使內部充滿氬氣，這樣可以使樣品在液態氬下能可保持乾燥不會結冰，重複將內層抽氣、灌氬氣球這步驟三次後接好溫度訊號線，就可將低溫

致冷器放入液態氮桶中。

打開溫度控制器觀察內外殼的溫度變化，若外殼真空度良好的話，內殼溫度變化較緩慢，一旦發現內殼溫度快速降低則必須將低溫致冷器抽起重復第一個抽外殼真空的步驟，因為外殼真空度不夠會影響對內層樣品處做溫度控制。接上電流電壓的訊號線，設定量取的電流大小、限制的電壓範圍以及取點的時間和間隔，即可開始做變溫量測，本次的實驗皆是從 300K 每隔 10K 取一次電壓電流的訊號直到 90K。

### 4.2.3 背部開極製作

- a. 在舉離好的矽基板上找一個離電極較遠的地方，用鎢鋼筆將表面的氧化層刮除，在沾取銀膠黏上銅線即可。

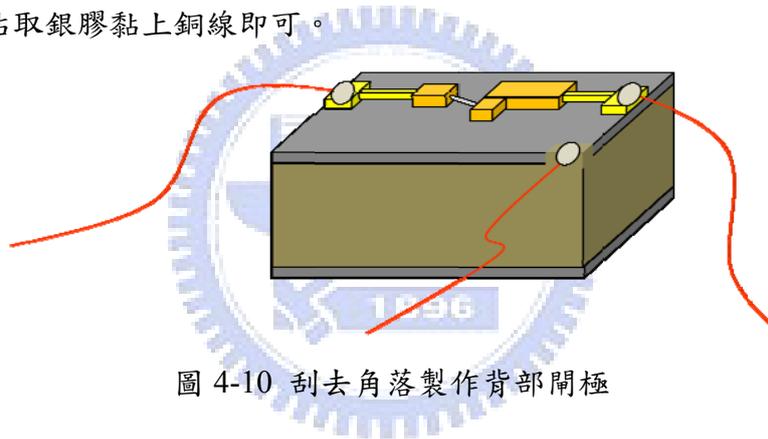


圖 4-10 刮去角落製作背部開極

- b. 另一種做法是將舉離好的矽基板用氫氟酸(HF)或使用較粗的砂紙將背部的氧化層去掉，因為我們使用高摻雜的矽基板，背部去掉氧化層後為良好的導體，再黏到塗滿銀膠的陶瓷墊片上，而陶瓷墊片上有延伸出來的金屬電極，將銅線黏在金屬電極上即可。

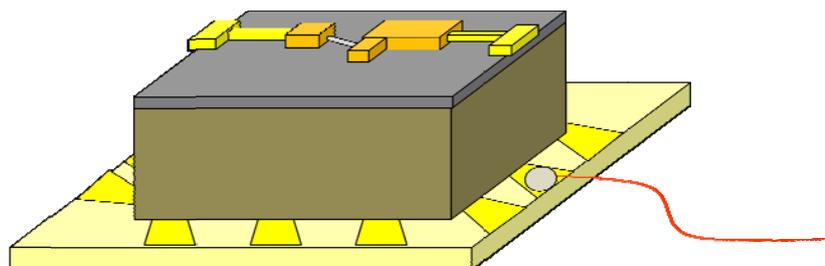
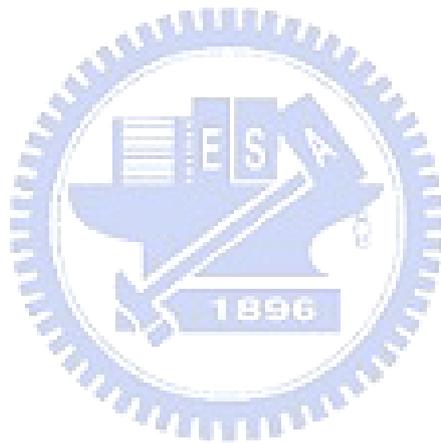


圖 4-11 將背部氧化層去除在黏至陶瓷墊片

## 參考文獻：

- [1] JEOL 公司 JSM-6380 操作說明書
- [2] MICROCHEM 公司資料
- [3] CRYO Industries of America, Inc. 使用手冊
- [4] Zahoping Liu, Kia Sun, Wen-Bin Jian, Dan Xu, Yen-Fu Lin, and Jiye Fang,  
*Chem.-Eur. J.* 15, 4546 (2009)
- [5] 邱奕正, “氧化鋅奈米線電子元件之奈米接點電性研究” 國立交通大學電子物理研究所碩士論文 (2008)



## 第五章 結果與討論

本章節分為三小節，5.1 節首先觀察實驗用到的磷化銦奈米線結構，以及製作完成的磷化銦奈米線元件，接著 5.2 節討論磷化銦奈米線的電性傳輸特性和施加閘極偏壓時對其影響，最後 5.3 節介紹磷化銦奈米線對光的反應。

### 5.1 磷化銦奈米線結構與磷化銦奈米線元件之觀察

本實驗所使用的磷化銦奈米線是以溶液-液相-固相(solution-liquid-solid, SLS) 成長法製作而成，製備好的磷化銦奈米線保存在甲苯溶液中，溶液呈現暗紅色，此時奈米線非常稠密且互相糾結在一起，如圖 5.1 所示。統計其直徑的大小分佈為 10~30 nm，以高斯分佈擬合統計結果其平均值為 21.42 nm，標準差為 $\pm 13.92$  nm。

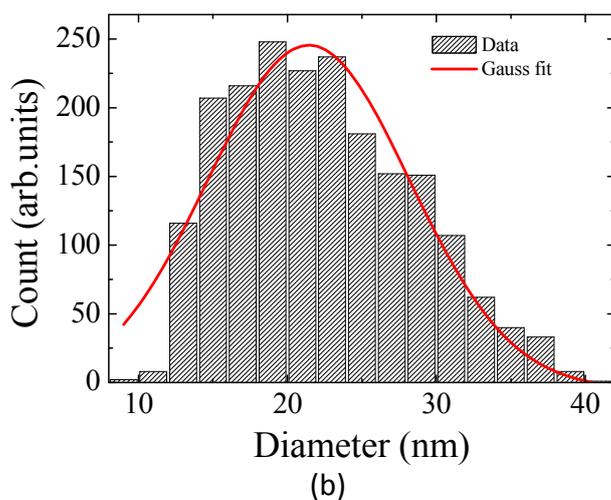
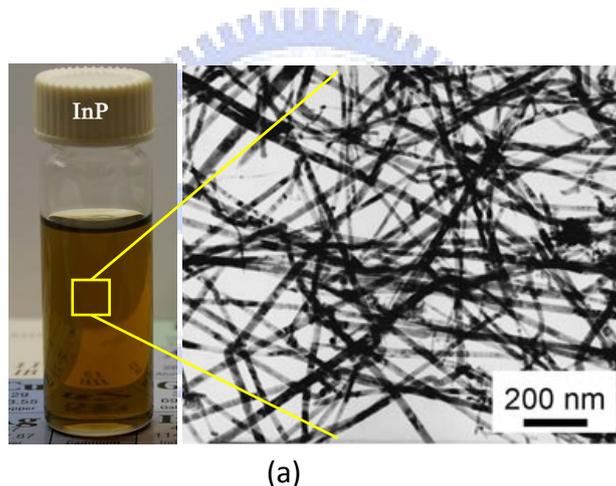


圖 5.1 (a)製備好的磷化銦奈米線保存在甲苯中，由高解析度穿透式電子顯微鏡影像可以看出奈米線互相糾結。(b)統計磷化銦奈米線直徑的分佈圖。

利用高解析度穿透式電子顯微鏡(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM)觀察，如下圖 5.2(a)、(b)可發現奈米線生長方向為 $\langle 111 \rangle$ ，並且和 $\langle -111 \rangle$ 之間夾角為  $70.5^\circ$ ，此與閃鋅結構一致，同時每一個晶格間距為 0.34 nm 也與閃鋅結構在 $\{111\}$ 平面的間距值相符[1]，此外由 HRTEM 的影像可以告訴我們所使用的磷化銦奈米線幾乎沒有自然缺陷(defect)的存在。

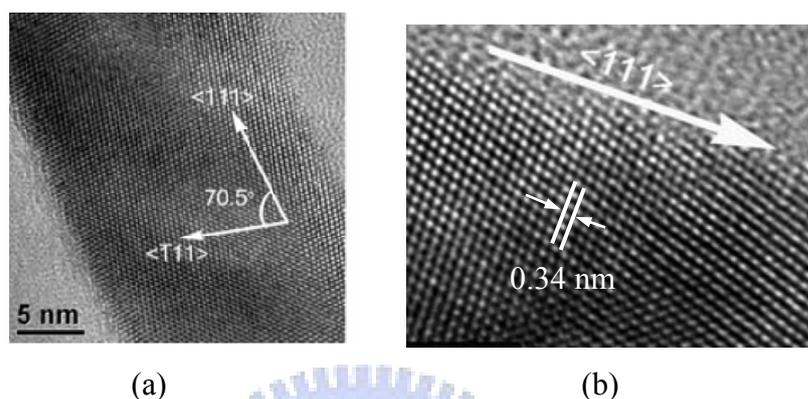


圖 5.2 (a)、(b)為以高解析穿透式電子顯微鏡觀察單根磷化銦奈米線的電顯圖[1]。

將上述磷化銦奈米線溶液先在超音波震盪器中震盪 30 分鐘以上，再散佈到擁有 400 nm 氧化層的矽基板上，矽基板上已有黃光微影製作的金電極和標記點，挑選單根的磷化銦奈米線，定位完成後，在利用電子束微影製作電極，將奈米線兩端壓住，即完成磷化銦奈米線元件，如圖 5.3 所示，本實驗所有元件電極間距均維持  $1 \mu\text{m}$ ，而組成電極之鈦/金厚度分別為 20/180 nm。

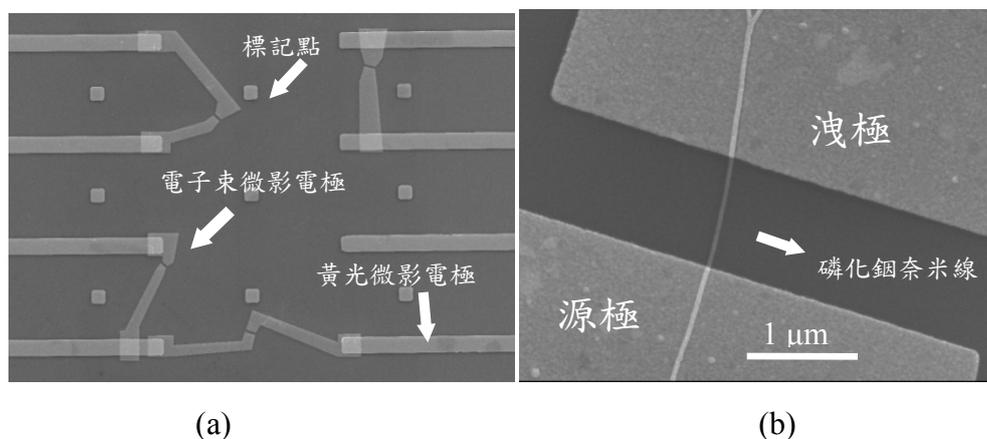


圖 5.3 (a)場發射式電子顯微鏡觀察製作完成的磷化銦奈米線電子元件。(b)單根磷化銦奈米線元件放大圖。

## 5.2 磷化銦奈米線電性傳輸特性

雖然本次實驗的磷化銦奈米線元件都具有相同電極間距和電極厚度，但是在其變溫電性量測時，卻有著不同的室溫電阻與電性表現。依據熱活化傳輸理論，可將奈米線元件分為兩類，一種為本質奈米線主導電子元件以及接點電阻影響其電性的電子元件。在 5.2.1 節我們提出六組磷化銦奈米線的實驗數據，顯示其在不同溫度下電流電壓曲線的變化。5.2.2 節再討論電阻對溫度的變化曲線擬合熱活化傳輸理論的結果。最後，5.2.3 節總結磷化銦奈米線元件的傳輸特性。

### 5.2.1 不同溫度下電流-電壓曲線圖

製作完成的奈米線電子元件置於低溫致冷器中，由室溫 300 K 開始，每隔 20 K 量取電流電壓曲線至 120 K。根據室溫(room temperature, RT)電阻的大小選取其中六組數據，再由小到大編號為 S1~S6，其電流電壓曲線圖如下所示

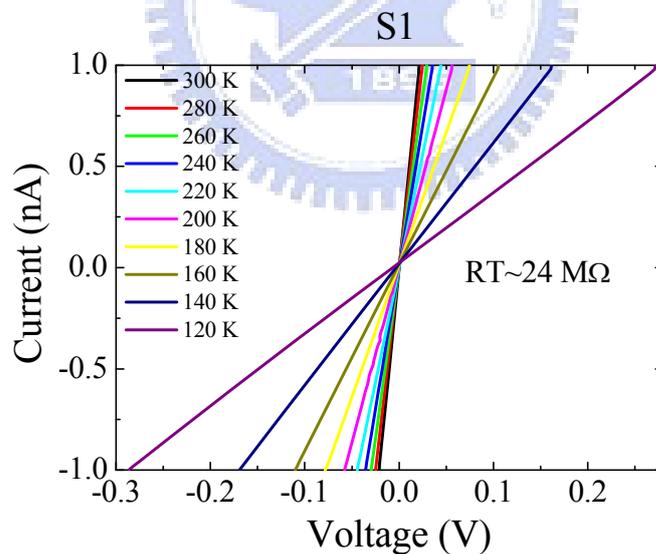


圖 5.4 (a)單根磷化銦奈米線電子元件(S1)在變溫環境中電流電壓關係圖，此元件室溫電阻值~24 MΩ。

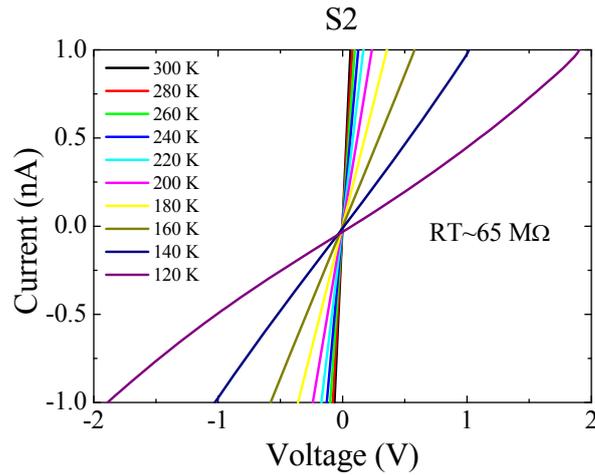


圖 5.4 (b)單根磷化銦奈米線電子元件(S2)在變溫環境中電流電壓關係圖，此元件室溫電阻值~65 MΩ。

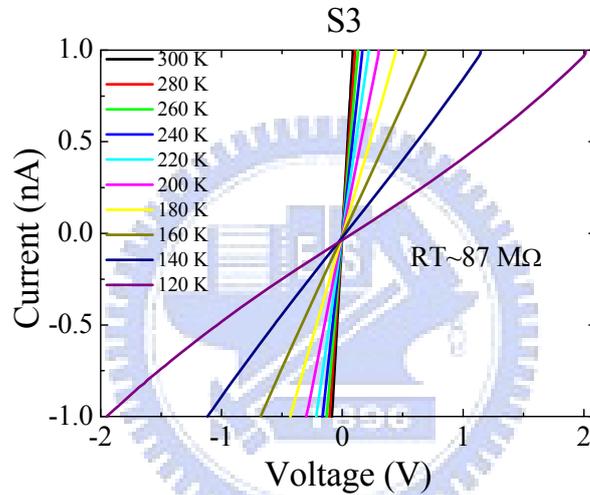


圖 5.4 (c)單根磷化銦奈米線電子元件(S3)在變溫環境中電流電壓關係圖，此元件室溫電阻值~87 MΩ。

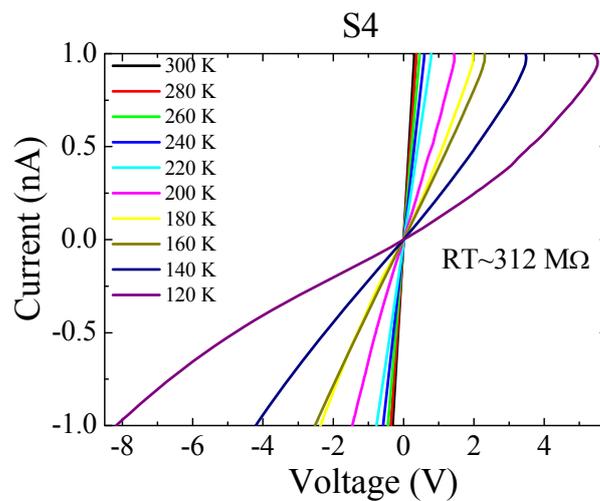


圖 5.4 (d)單根磷化銦奈米線電子元件(S4)在變溫環境中電流電壓關係圖，此元件室溫電阻值~312 MΩ。

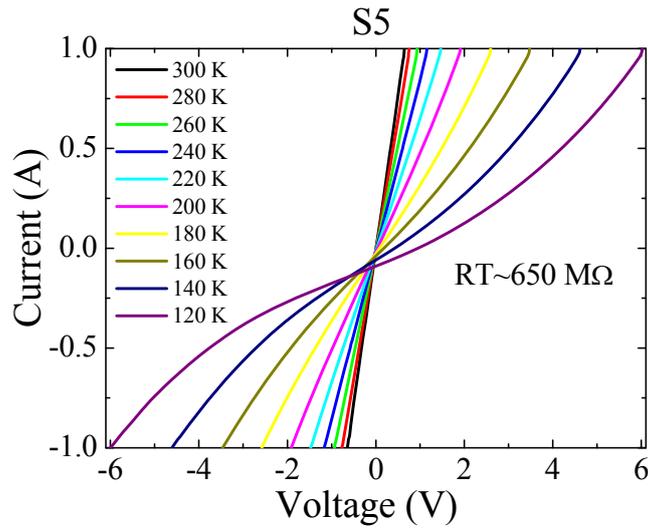


圖 5.4 (e)單根磷化銦奈米線電子元件(S5)在變溫環境中電流電壓關係圖，此元件室溫電阻值~650 MΩ。

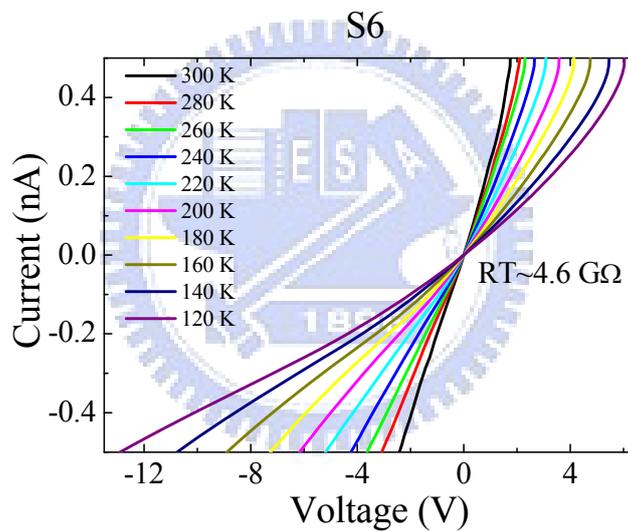


圖 5.4 (f)單根磷化銦奈米線電子元件(S6)在變溫環境中電流電壓關係圖，此元件室溫電阻值~4.6 GΩ。

由圖 5.4 可以發現這六組磷化銦奈米線元件，在高溫時電壓電流曲線皆為線性，但隨著溫度降低逐漸變成非線性的曲線，而其中不對稱的曲線表示兩邊金屬電極與半導體奈米線接面形成的位能障壁不一致。此外不論室溫電阻大小，所有元件電流電壓曲線在零偏壓附近的斜率隨著溫度降低愈來愈平坦，這暗示著元件的電阻隨著溫度降低而愈來愈大。由於半導體中電子數目和溫度高低密切相關，在溫度愈低的環境下，有足夠能量躍上傳導帶的電子愈少，因此能夠傳導的電流

變少造成電阻增加；反之若是金屬，在低溫時電子傳輸行為受到原子震動的阻礙變小，因此金屬的電阻會隨著溫度降低而減少，這與我們觀察的結果不符，所以我們可以確定量測到的電流電壓曲線確實是為半導體的表現。

### 5.2.2 熱活化傳輸理論之擬合

由於高溫時磷化銦奈米線元件皆是線性關係，無法光由室溫電阻判斷量測到的電阻值，究竟是本質奈米線所主宰還是深受其接點電阻的影響。因此，我們考慮第三章的熱活化傳輸理論，其電阻與溫度關係如下

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_A}{2kT}\right) \quad (\text{式 5.1})$$

$k$  為波茲曼常數(Boltzmann constant)， $R_0$  為物質的電阻常數， $E_A$  為活化能(activation energy)；現在我們對方程式 5.1 做一些變化，將等號兩邊取自然對數，則式 5.1 變為

$$\ln R = \ln R_0 + \frac{E_A}{2k} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{式 5.2})$$

從式 5.2 可發現半導體電阻  $R$  之對數值會和溫度  $T$  的倒數成正比，因此我們將樣品 S1~S6 的電阻對數值與溫度倒數做圖，並且根據式 5.1 擬合這六組樣品，其結果如下

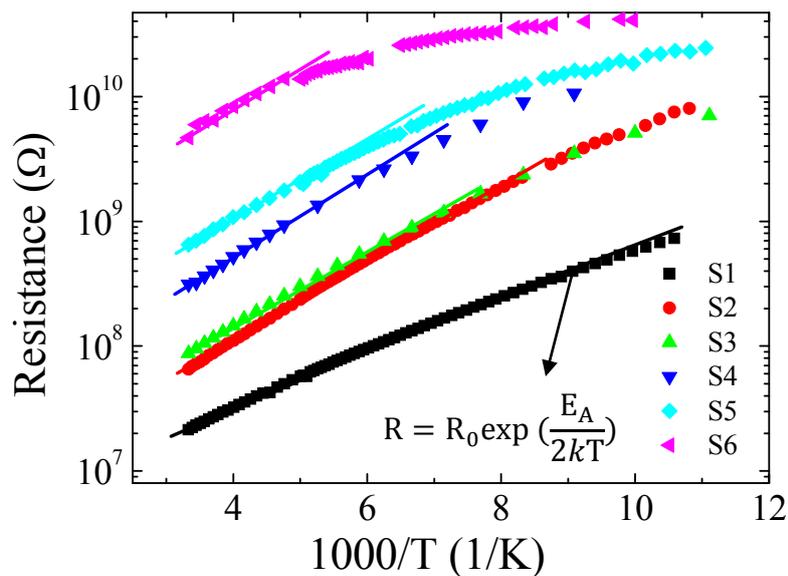


圖 5.5 氧化鋅奈米線元件之電阻對數值對溫度倒數關係圖並且擬合熱活化傳輸理論。

由圖 5.5 我們發現只有電阻較低的磷化銦奈米線元件，其電阻對數值與溫度倒數呈現線性關係，並可以與熱活化傳輸理論擬合，這結果也暗示著此種電阻較低之元件，電性行為是由本質奈米線所主宰，而且奈米線兩端與金屬電極的接點為歐姆接觸。此外，我們也注意到當電阻愈來愈大時，可以與熱活化傳輸理論擬合的部分愈少，這意味著其電性傳輸特性逐漸的由接點電阻主導。

由式 5.2 也可以發現，半導體電阻對數值與溫度倒數之斜率  $m = \frac{E_A}{2k}$ ，則活化能可以由奈米線元件與熱活化傳輸擬合之斜率求出，取圖 5.5 中前四組電阻較小並且能與熱活化傳輸理論擬合較佳之元件為例，由其圖 5.5 中與熱活化傳輸擬合之斜率，所求得活化能的值，整理如表 5.1

樣品	室溫電阻(MΩ)	電阻率(Ω-cm)	活化能(meV)
S1	22.4	3.0	97
S2	65	4.6	131
S3	87	11	122
S4	312	19.6	132

表 5.1 磷化銦奈米線電子元件室溫電阻、電阻率與活化能大小。

統計了一系列的元件，我們可以推估本次實驗使用的磷化銦奈米線其活化能大約是 120 meV，其值與文獻[2-3]相比略小，但具有相同數量級。

### 5.2.3 奈米線傳輸特性

利用表 5.1 可以更進一步估計磷化銦奈米線的載子濃度，由本質奈米線主導電性行為，且金半界面為歐姆接觸的樣品中(S1~S4)可推算其電阻率約為 10 Ω-cm，根據電阻的公式

$$R = \rho \frac{L}{A} = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{A} \quad (\text{式 5.3})$$

A 為截面積(=  $\pi r^2$ , r 為奈米線半徑)，L 為電阻長度， $\sigma$  為導電率(conductivity)，

若完全解離則，對 n 型半導體而言導電率可以簡化如下

$$\sigma \cong e\mu_n n \quad (\text{式 5.4})$$

其中  $\mu_n$  為電子漂移率， $n$  為電子濃度。現在我們假設在室溫中電子漂移率為  $1000 \text{ cm}^2/\text{V}$ ，帶回式 5.4 中，即可推算出電子濃度為  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，這可以呼應第一節由高解析度穿透式電子顯微鏡觀察的結果，我們使用 SLS 方法生長出的磷化銦奈米線確實是具較低載子濃度，自然缺陷少的半導體材料。

在製造磷化銦奈米線電子元件時，金屬與半導體的接點會有歐姆接觸和非歐姆接觸的差別。若只是靠室溫電阻和電壓電流的曲線，是無法區別出本質奈米線或接點電阻主導之電子元件。但透過與溫度相依之電阻變化行為，並且擬合熱活化傳輸理論，即可確切的分辨所量測的奈米線電子元件，電阻和其電性行為是由本質奈米線所主導，接點為歐姆接觸；抑或是接點為非歐姆接觸，接點電阻影響其電性行為兩種類型。

此外，我們可以由電阻對數值和溫度倒數的關係，推算出本次實驗磷化銦奈米線的熱活化能大約為  $120 \text{ meV}$ ，以及利用本質奈米線所表現出的電阻率推算載子濃度為  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，驗證出所使用磷化銦奈米線如同我們穿透式電子顯微鏡所觀察的一樣為缺陷較少半導體材料。

### 5.3 閘極電壓對磷化銦奈米線的影響

透過閘極電壓對電壓電流曲線的影響，我們可以更進一步了解樣品的遷移率及載子濃度，因此我們挑選幾組樣品以鎢鋼筆或是砂紙的方法刮去氧化層，採用背部閘極[4-5]的方法，對奈米線元件施加不同的閘極電壓，使其產生場效電晶體的效果，並觀察奈米線元件電性行為的變化。

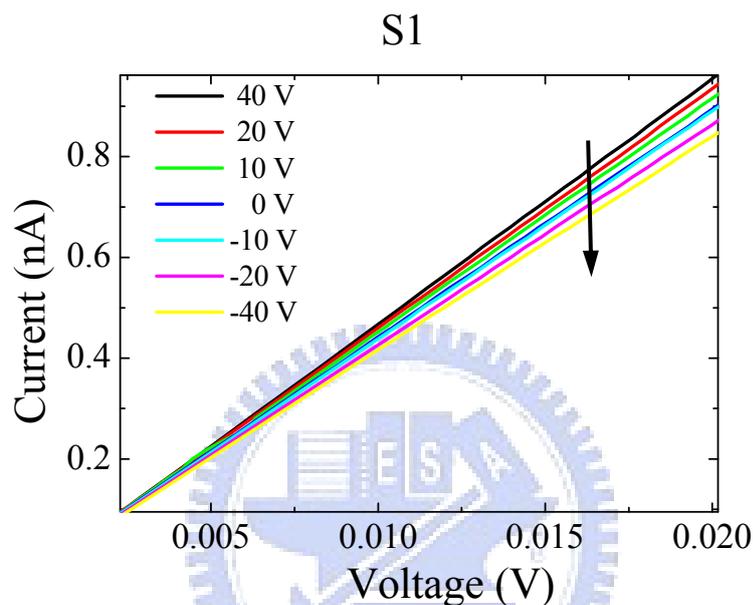


圖 5.6 (a) 閘極偏壓對磷化銦奈米線元件(S1)之電流電壓曲線的影響。

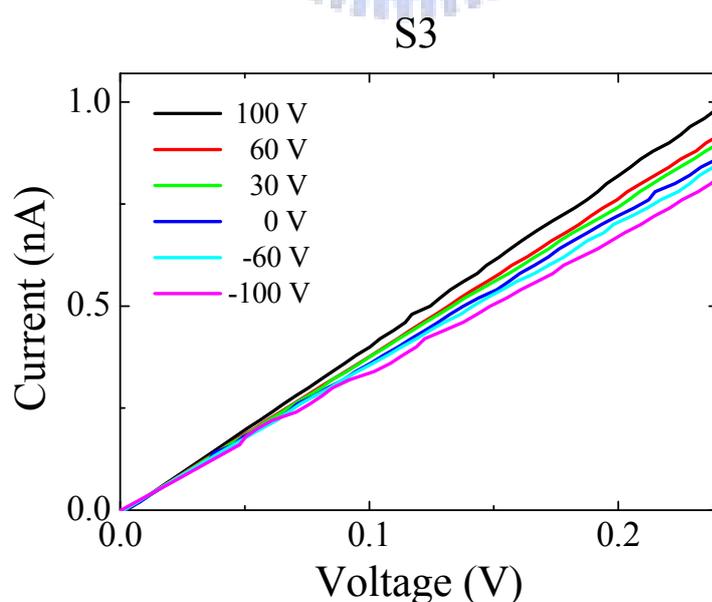


圖 5.6 (b) 閘極偏壓對磷化銦奈米線元件(S3)之電流電壓曲線的影響。

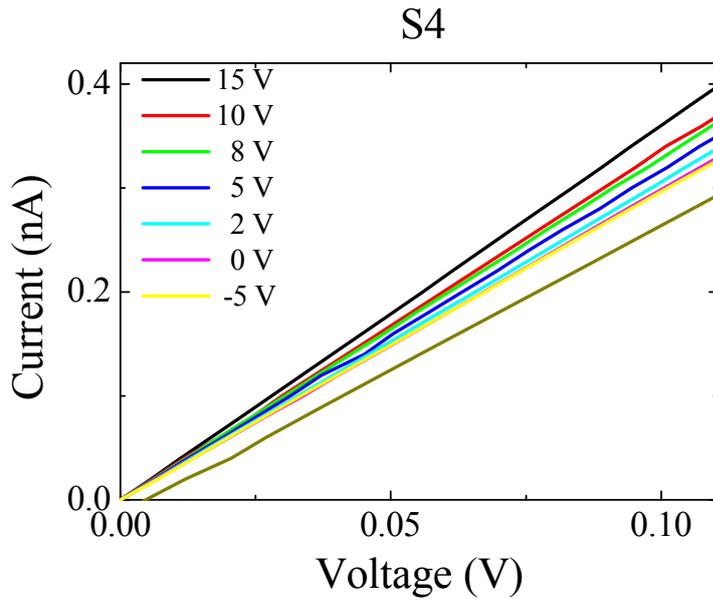


圖 5.6 (c) 閘極偏壓對磷化銦奈米線元件(S4)之電流電壓曲線的影響。

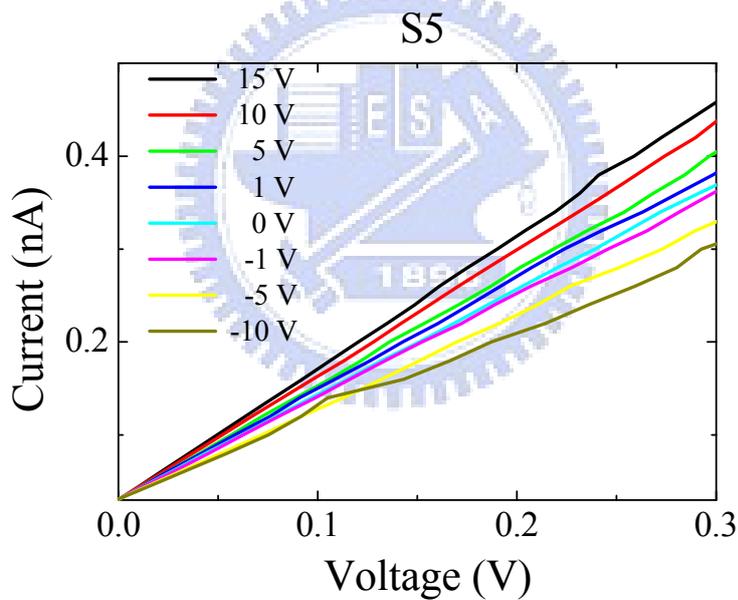


圖 5.6 (d) 閘極偏壓對磷化銦奈米線元件(S6)之電流電壓曲線的影響。

由圖 5.6(a)~(d)可以清楚觀察到一個明顯的趨勢，當我們閘極偏壓逐漸減少時，磷化銦奈米線電壓電流曲線的斜率會愈來愈平坦，意味著奈米線的電阻逐漸變大，即電導愈來愈小；反之，當閘極施加愈大的偏壓，電阻會跟著變小，也就是電導變大。根據這種現象配合第三章場效電晶體的理論，我們推論當閘極為負偏壓時，會在奈米線底下的氧化層下方累積負電荷，產生一個往下的電場，若奈

米線是 p 型半導體，則此電場會幫助累積多數載子電洞，使得電阻變小，這與我們觀察到的現象不合。因此，我們判斷所使用的磷化銦奈米線為 n 型半導體材料，此電場則會消耗多數載子電子，使得電阻變大，這現象也與 Charles M. Lieber 等人的實驗結果相符[6]。此外，我們觀察圖 5.6 可以發現，施加大的負閘極電壓時，電壓電流曲線雖然有變化，但是變化範圍不明顯，而且一直無法觀察到臨限電壓 (threshold voltage) 的現象，即達到電荷反轉點所需要外加的閘極電壓。

為了驗證我們實驗的正確性，我們使用清大吳忠益學長以 VLS(vapor liquid solid)成長機制製備而成的氧化鋅(ZnO)奈米線進行相同的實驗，由於氧化鋅奈米線其生長過程會造成鋅多氧少的情況，這種晶體中存在氧缺陷的材料，使得氧化鋅奈米線為一種 n 型半導體材料。我們將氧化鋅奈米線經由相同的製程步驟製成奈米元件，在施加背部閘極電壓，觀察其電流電壓曲線可得下圖

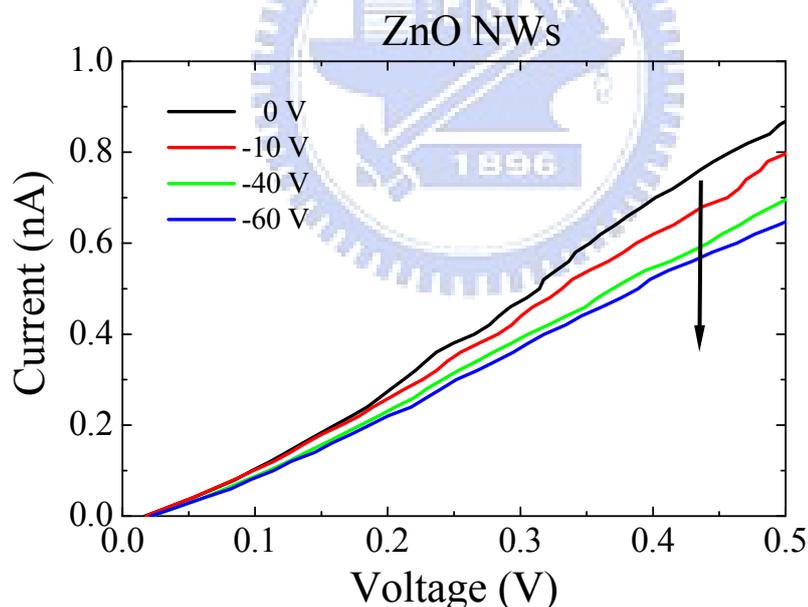


圖 5.7 閘極偏壓對氧化鋅奈米線元件電流電壓曲線的影響。

由上圖可以很清楚的發現，當我們施加負的閘極偏壓時，氧化鋅奈米線元件的電阻也會愈來愈大，證明氧化鋅奈米線是一種 n 型半導體材料，與我們預期的相符，不過很可惜還是無法觀察到臨限電壓的現象。

本次實驗利用背部閘極電壓對奈米線元件電流電壓曲線的影響，推斷所使用的奈米線為 n 型的半導體材料，不過只能定性的觀察出奈米線的型態而無法定量分析。我們討論了幾種可能造成此問題的因素，首先是我們使用的磷化銦奈米線載子濃度，由上一節估計約為  $10^{15}$  ( $\text{cm}^{-3}$ )，這值與一般摻雜的半導體材料相比都還來的小，根據金半接面空間電荷區寬度(W)的公式[7]，如下

$$W = \left[ \frac{2\epsilon_s (V_{bi} + V_R)}{eN_d} \right]^{1/2} \quad (\text{式 5.5})$$

其中  $\epsilon_s$  為半導體的介電值， $V_{bi}$  為內建位勢障礙， $V_R$  為外加逆向偏壓的大小，而  $N_d$  為載子濃度，其根號值會與空間電荷區寬度成反比，若考慮在零外加偏壓下且鈦的功函數約 4.3 (V)，而磷化銦功函數約 4.4 (V)[7]，因此令  $V_{bi} \approx 0.1$  (V) 代入式 5.5，可得

$$W = \left[ \frac{2\epsilon_s V_{bi}}{eN_d} \right]^{1/2} = \left[ \frac{2(12.9)(8.85 \times 10^{-14})(0.1)}{(1.6 \times 10^{-19})(10^{15})} \right]^{1/2} = 3.78 \times 10^{-5} \text{ (cm)} = 0.378 \times 10^{-6} \text{ (m)}$$

而我們元件的電極間距皆保持  $1 \mu\text{m}$ ，元件兩邊金半接面的空間電荷區將會占去奈米線大部分的空間，使奈米線幾乎是在空乏的狀態下，所以當我們施加閘極偏壓時奈米線反應並不明顯，因此我們無法觀察到臨限電壓的現象。再者，另一種原因推測是由於奈米線元件閘極氧化層太厚 (~400 nm)，以至於閘極電壓產生的電場僅有小部分作用在奈米線上，造成奈米線對於閘極電壓的變化不明顯。

為了改善這種情況，最直接的辦法就是使用載子濃度更高的樣品，能有效的縮短金半接面的空間電荷區寬度，若無法取得新的樣品，將磷化銦奈米線元件在照光的情況下施加閘極電壓進行量測，利用照光時產生的額外載子，也是提高載子濃度的一種辦法，此外我們重新設計所使用的矽基板，降低氧化層的厚度，期待日後有更進一步的突破。

## 5.4 磷化銦奈米線對光的反應

磷化銦為直接能隙半導體材料，經常被使用在光電元件上，為了更進一步了解所製備的磷化銦奈米線元件的光電特性，我們在室溫中將磷化銦奈米線電子元件照射波長 532 nm 的綠光雷射(Intensity = 0.5 W/cm<sup>2</sup>)，觀察其照光前、後的改變。首先，對我們的奈米線元件通過固定電流，接著打開雷射光源照射一分鐘後再關閉，靜至一分鐘後再打開光源，重複上述步驟五分鐘，觀察磷化銦奈米線元件電壓的變化

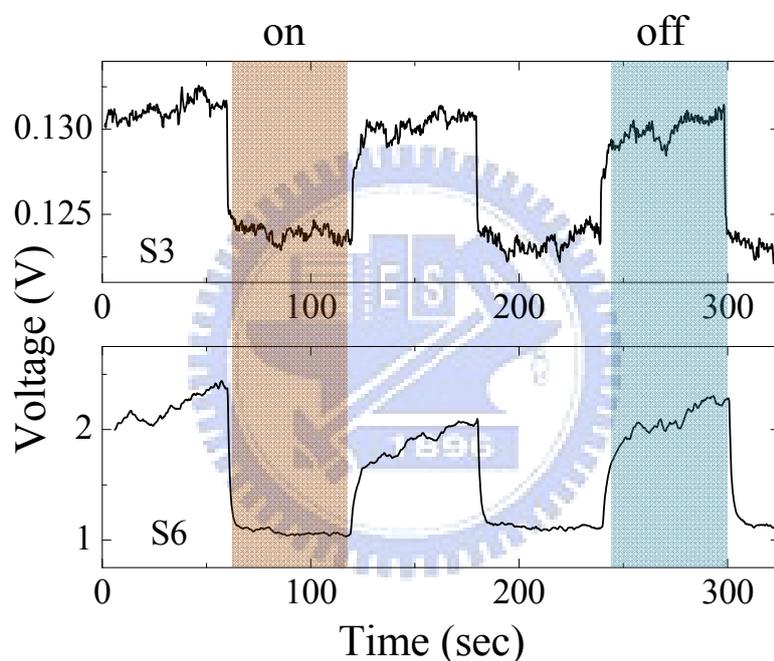


圖 5.8 通過固定電流，奈米線元件電壓與照光時間關係圖。

由圖 5.8 可以看出無論是本質奈米線主導或是接點電阻主導的奈米線元件，照射雷射光時電壓皆會比沒照光時小，這暗示我們在照光時量測，會產生更多的載子通過奈米線元件而導致電阻下降。同時，比較這兩種不同因素主導電阻的奈米線元件，在照光時期電流電壓曲線的關係圖，

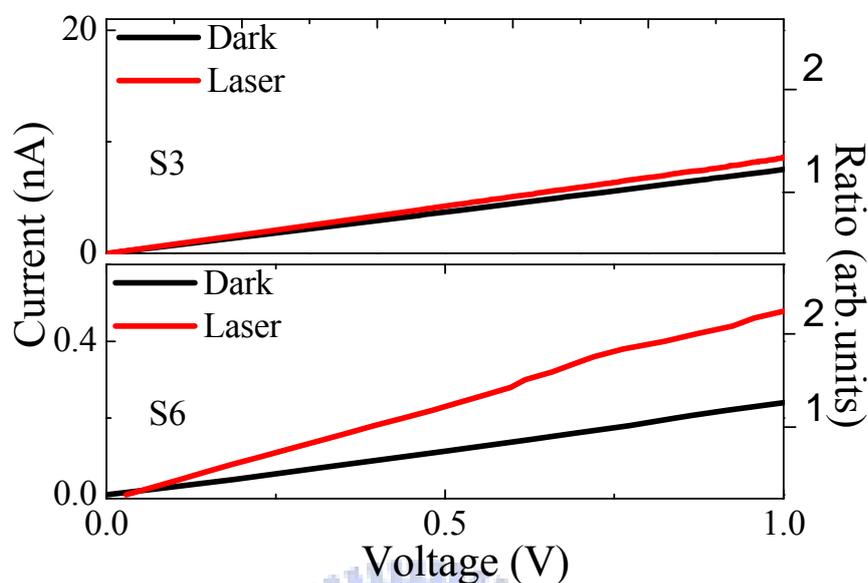


圖 5.9 本質奈米線主導電性之奈米線元件(S3)與接點電阻主導電性之奈米線元件(S6)照光時電流電壓曲線關係圖。

由上圖我們發現無論是何種主導電性的奈米線元件，照光前後電流電壓曲線仍然維持線性關係，而且照光時的電流電壓曲線皆比沒有照光時還要陡峭，這代表照光時電阻會比沒有照光時還要小。考慮是否因為照光使奈米線溫度上升，進而影響到奈米線電阻的表現，因此我們計算了照射雷射光照射奈米線五分鐘時所產生的焦耳熱為  $Joule = I_{irr} \cdot (2r \cdot L) \cdot times = 0.5 \times (2 \times 10^{-6} \times 10^{-4}) \times 300 = 3 \times 10^{-8} \text{ (J)}$ 。

考慮磷化銦塊材的參數比熱為  $45.4 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 、密度  $4.81 \text{ (g/cm}^3)$ ，莫耳質量為  $145.792 \text{ (g/mol)}$ ，對我們的磷化銦奈米線而言，總質量約為  $1.511 \times 10^{-7} \text{ (g)}$ ，莫耳質量為  $1.036 \times 10^{-9} \text{ (mol)}$  [8]，再根據比熱的公式推算奈米線溫度的變化

$$C \times \Delta T \times mol = Joule \quad (\text{式 } 5.6)$$

$$\Delta T = \frac{3 \times 10^{-8}}{45.4 \times (1.036 \times 10^{-9})} = 0.637 \text{ K} \quad (\text{式 } 5.7)$$

同時由高溫時奈米線元件電阻與熱活化傳輸理論擬合的關係圖，推算出元件電阻

與溫度的關係式，對電阻較小本質奈米線主導的元件 S3，溫度上升 0.637 K，其電阻的變化率約 0.55%，而對電阻較大接點電阻主導的元件 S6，電阻變化率約 0.48%。這結果與圖 5.9 我們觀察到的變化率相差許多，因此我們不去考慮照光時，產生的溫度變化進而影響奈米線電性行為的改變。此外，我們也注意到，在電壓 1 V 時，由本質奈米線主導的元件(如 S3)，照光前後變化率大約是 20%，但是接點電阻主導的元件(如 S6)，變化率卻高達 100%，能產生如此大的反應也顯示，接點電阻所主導的電子元件將比本質奈米線主導的電子元件更適合應用在光偵測器上。

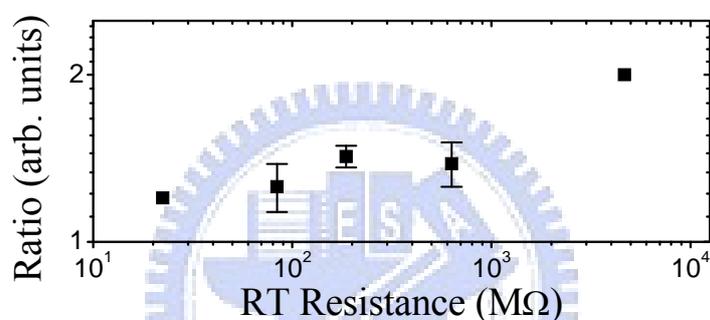


圖 5.10 不同電阻照光時在電壓 1 伏時的變化率。

我們統計了一系列電阻大小不同的樣品，皆可發現電阻較大的元件照光的變化率較明顯，這種現象是令我們所驚訝的，我們期待本質奈米線主導電性的元件，會因為照光而產生較多光電流，因此我們由第三章響應率理論來考慮產生光電流大小對入射光功率的比，即響應率 R(responsivity)。根據文獻[9]，光電流可以定義為  $I_{ph} = I_{light} - I_{dark}$ ，而入射光功率  $P_0 = I_{irr}A$ ， $I_{irr}$  為入射光的輻照度 (irradiance)，A 是有效的元件面積，響應率的公式可以改寫成

$$R = \frac{I_{ph}}{P_0} = \frac{I_{light} - I_{dark}}{I_{irr}A} \quad (\text{式 5.7})$$

由圖 5.9 觀察在  $V=1$  (V)時，以本質奈米線為主的元件 S3 其  $I_{ph} \approx 1 \times 10^{-9}$  (A)，而有效面積近似為奈米線表面積  $A = 2\pi rL = 6.28 \times 10^{-10}$  (cm<sup>2</sup>)，雷射光的輻照

度  $I_{\text{irr}} = 0.5 \text{ (W/cm}^2\text{)}$  代回式 5.7，可得響應率  $R = 3.18 \text{ (A/W)}$ 。同理計算以接點電阻主導的奈米線元件 S6，在  $V=1 \text{ (V)}$  時  $I_{\text{ph}} \approx 2 \times 10^{-10}$ ，入射光輻照度與有效截面積皆相同，可得響應率  $R = 0.32 \text{ (A/W)}$ ，比起本質奈米線主導的電子元件還小許多，這可說明照射相同光源時，本質奈米線主導的電子元件還是能產生較大的光電流。由這結果我們推測，本質奈米線主導的元件雖然能產生較大的光電流，但是通過歐姆接觸金半界面之載子並沒有明顯增加，而以接點電阻主導的奈米線元件照光同樣產生光電流，會因為載子濃度增加使得金半界面障壁縮小或變形，能通過界面的載子就增加了，這也使變化率會較明顯。

綜合以上可以推論，本質奈米線主導的電子元件確實能在照射雷射光時能產生較大的光電流，但與不照光時電流相比變化不明顯，做為感測器會較不靈敏。文獻中也由第二章 C. M. Lieber 等人對磷化銦奈米線照射偏振光觀察其光致發光的實驗裡[10]，推估其奈米線元件在低電壓時的響應率為  $R = 0.35 \text{ (mA/W)}$ ，與本次實驗的結果相比，不管是何種為主導的磷化銦奈米線電子元件，對光的反應都有較佳的響應率，而且愈是以接點電阻所主導電性行為的奈米線元件，照光時的變化率愈明顯。

## 參考文獻：

- [1] Zahoping Liu, Kia Sun, Wen-Bin Jian, Dan Xu, Yen-Fu Lin, and Jiye Fang, *Chem.-Eur. J.* 15, 4546 (2009)
- [2] G. Marrakchi, K. Cherkaoui, A. Karoui, G. Hirt and G. Müller, *J. Appl. Phys.* 79, 6947 (1996)
- [3] H. W. Dong, Y. W. Zhao, Y. H. Zhang, J. H. Jiao, J. Q. Zhao, and L. Y. Lin, *J. Appl. Phys.* 92, 1986 (2002)
- [4] Won Il Park, Jin Suk Kim, Gyu-Chul Yi, M. H. Bae and H. J. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004)
- [5] Josh Goldberger, Donald J. Sirbuly, Matt Law, and Peidong Yang, *J. Phys. Chem. B* 109, 1(2005)
- [6] X. Duan, Y Cui, J Wang, C. M. Lieber, *Nature* 409,66 (2001)
- [7] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices 3th ed.*
- [8] Lide, David R., *Handbook of Chemistry and Physics 84th ed.* (2003)
- [9] Garret A. O'Brien, Aidan J. Quinn, David A. Tanner, and Gareth Redmond, *Adv. Mater.* 18, 2379-2383 (2006)
- [10] J Wang, Mark S. Gudilsen, X. Duan, Y. Cui, C. M. Lieber, *Science* 293, 1455 (2001)

## 第六章 結論

奈米線電子元件隨著半導體科技進步，逐漸受到重視。本實驗使用三五族直接能隙材料的磷化銦奈米線，散佈在有 400 nm 氧化層的矽基板上，並且利用電子束微影的方式製成多組磷化銦奈米線元件，除了將其置於變溫環境中進行電性量測，也對磷化銦奈米線元件施加背部閘極偏壓及照射雷射光，觀察電流電壓特性的變化。

製成磷化銦奈米線元件時，半導體奈米線與金屬電極的接觸面積縮小，進而使非歐姆接觸的接點會影響其電性行為的表現。本實驗所製成的奈米線元件在室溫時電阻雖然有高低，但電壓電流曲線皆呈現線性，無法藉由電阻值判斷奈米線電子元件電性為何種因素主導。然而在變溫環境中，將其電阻對數值與溫度之倒數做圖，並擬合熱活化傳輸理論，即可以明確的區分出電阻愈低之奈米線元件，是由本質奈米線主導其電性行為，而電阻愈高之奈米線元件，其電性行為是由接點電阻所主導。接著由與熱活化傳輸理論擬合的斜率，估計出我們使用的磷化銦奈米線活化能為 120 meV。而且更進一步由本質奈米線主導之元件的電阻率，反推驗證所使用的磷化銦奈米線如同高解析度穿透式電子顯微鏡下觀察的一樣，為較低載子濃度、自然缺陷少的材料。

本實驗也對多組磷化銦奈米線元件施加背部閘極電壓，觀察電流電壓曲線的變化可發現，施加愈大的正偏壓，量測到的電阻會逐漸變小，反之施加負偏壓，電阻會逐漸變大，展現出奈米線場效電晶體的效果，並且由這特性可以判斷本次實驗所用的磷化銦奈米線為 n 型半導體材料。此外，由閘極偏壓對電流電壓的曲線的影響，我們一直無法觀察到臨限電壓的現象，因此為了驗證本次實驗的正確性，我們使用 n 型的氧化鋅奈米線，利用電子束微影製成奈米元件，以同樣的方式施加閘極偏壓，觀察其電流電壓曲線的變化，也清楚的指出氧化鋅奈米線為 n 型半導體，但可惜仍無法觀察到臨限電壓的現象。檢視整個實驗流程並推估可能的原因，應該是本次實驗所使用的奈米線載子濃度太低，空間電荷區占去奈米線

大部分長度，使得奈米線對閘極偏壓的反應不明顯；另一個原因也有可能是矽基板氧化層太厚，閘極偏壓產生的電場大部分無法作用奈米線元件上，因此無法做定量的分析，但定性的結果是可以令人相信的。

磷化銦經常被使用在光電材料上，而本實驗將其奈米線元件照射波長 532 nm 的綠光雷射，並通過固定電流，可以發現元件電阻會隨著照射雷射光而變小。分析其照光時溫度變化對電阻的影響，比起我們觀察到電流電壓曲線的變化率顯得相當不明顯。此外，我們也發現在電壓 1 伏內，接點電阻主導的奈米線元件變化率甚至可達 100 %，如此明顯的變化較適合做為光偵測器。同時本實驗也仔細去分析奈米線元件照光時的響應率，以本質奈米線主導的元件響應率比接點電阻主導的元件響應率還大上許多，這也說明雖然接點電阻主導之元件雖然對光反應比較明顯，但照光產生的光電流還是本質奈米線較多。而且與文獻中的響應率相互比較，本次實驗的磷化銦奈米線對光線的反應都比較顯著。

透過本次實驗，可以提供奈米線電子元件對於分辨微小接點之好壞，一種非破壞式的檢測方法，並且針對磷化銦奈米線的電性行為與照光反應，有更進一步的研究討論。如今奈米科技的蓬勃發展下，預期磷化銦奈米線在日後各式電子與光電元件中會扮演相當具有潛力的角色。