

# 國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

利用單根三碲化二銻奈米線製作而成的奈米溫度計

A Nano Thermometer based on a Single  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Nanowire.



研究生：范庭源

指導教授：孫建文 教授

中華民國九十八年七月

# 利用單根三硒化二銻奈米線製作而成的奈米溫度計

A Nano Thermometer based on a Single Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Nanowire.

研究生：范庭源

Student : Ting-Yuan Fan

指導教授：孫建文

Advisor : Dr. Kien-Wen Sun

國立交通大學  
應用化學研究所  
碩士論文



A Thesis

Submitted to Department of Applied Chemistry  
College of Science

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of  
Master of Science

In

Applied Chemistry

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

# 利用單根三硒化二銻奈米線製作而成的奈米溫度計

A Nano Thermometer based on a Single  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Nanowire.

學生：范庭源

指導教授：孫建文 教授

國立交通大學應用化學研究所碩士班

## 摘要

一維奈米結構  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線為層狀結構的 V-VI 族化合物，在晶格構造屬於斜方晶晶體。半導體  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  屬於直接能隙，能帶範圍約為 1.2eV，其特殊狹窄能帶提供了良好的熱電性質，近年來引起了大家廣泛的研究。我利用介電泳動奈米操控術結合電子束微影和聚焦離子顯微鏡技術，在矽基板上製作出適合量測單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線電性的電極。

在電性傳輸量測上，溫度從室溫加熱至 523K。在所有溫度範圍內，所量測出電流-電壓特性曲線圖呈現線性和對稱，推測  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線和電極之間是形成歐姆接觸。隨著溫度的上升從 300K 至 398K， $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線電阻隨之下降，符合 thermally activated transport model。然而，當溫度高於 420K 時，活化能( $\Delta E_A$ )增加至約為 1.0eV。從變溫

拉曼圖譜和變溫 XRD 量測結果顯示，我們傾向排除高溫發生相變化的可能性；同時由拉曼圖譜顯示，在高溫約 300K，看到  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線被氧化的訊號。在高溫時， $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線導電性遽增，我們推測和晶界能障機制有關。



關鍵字： $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線電性、電子束微影技術、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  拉曼光譜

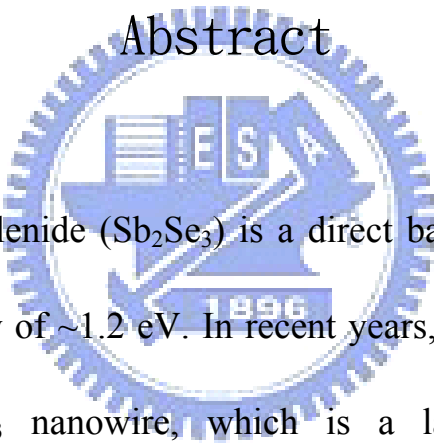
# A Nano Thermometer based on a Single $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ Nanowire

Student : Ting-Yuan Fan

Advisor : Kien-Wen Sun

Institute of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University

## Abstract



Antimony triselenide ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) is a direct band gap semiconductor with band gap energy of  $\sim 1.2$  eV. In recent years, one-dimensional (1D) nanostructure  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  nanowire, which is a layer-structured of an orthorhombic crystal structure, has received a great deal of attention due to its excellent thermoelectric properties. In the thesis, suitable electrodes were fabricated to make electrical contact with a single  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  nanowire on Si substrates by using the combination of dielectrophoresis, electron beam lithography and Focus ion Beam techniques.

The electrical transport measurements were carried out from room temperature up to 523K. The current-voltage (I-V) characteristics showed

linear and symmetric behavior in the entire temperature range, which indicated that the contacts between the  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  nanowire and electrodes were ohmic. The resistance of the  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  nanowires decreases with increasing temperature from 300 K to 398 K, which fits well the thermally activated transport model. However, a larger thermal activation energy of  $\sim 1.0$  eV was found at temperature above 420 K. Results from temperature dependent Raman and XRD measurements have ruled out the possibility of phase transition due to oxidation of the nanowires at temperature below 500 K. We speculate that the reduction of resistance at high temperature is due to the breakdown of grain boundary barrier.



Key Word :  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Nanowire Electrical properties 、 E-beam Lithography 、  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

Raman spectrum

## 致謝

時光匆匆，一個階段的結束，意味著另一個階段的開始。每個階段都必須全力以赴，當然也很感謝一路幫助我的人。

交大土地公，有您的保佑，讓我能夠順利畢業，去實現更多美好的事，真的很感謝您！

感謝我的指導教授-孫建文博士悉心指導，我才得已順利完成論文。謝謝您提供一個良好的研究環境，培養我獨立思考、解決問題的能力，並適時指導我正確的方向去研究。謝謝老師！

感謝實驗室昱麟、昭凱、廷育學長，在我剛進入實驗室時，教導我實驗上儀器方面的操作和研究上的幫助，往後的研究路上，也祝你們順利！感謝我的同學，政元、柏帆、晟嘉，大家彼此互相幫助，有了你們使得我研究路上不孤單，畢業後祝你們一帆風順！學弟妹們，文駿、志昇、宇涵、靜宜，感謝你們在我口試當天幫忙佈置，實驗室因為有你們更增添歡笑、活力，也祝你們未來實驗順利！

我的女友，雅婷，謝謝妳的支持、陪伴和包容！我愛妳…

最後，最大的感謝給我的父母及家人，謝謝你們在我求學路上給予的支持和關心，你們是支持我最大的一股力量，讓我順利完成學業，謹以此論文獻給我最摯愛的家人們，我愛你們！

# 目 錄

頁次

中文摘要	I
英文摘要	III
致謝	V
目錄	VI
圖目錄	IX
表目錄	XIV
<b>第一章 緒論</b>	<b>1</b>
1-1 前言	1
1-2 一維奈米結構特性、應用及其製備方法	4
1-3 $Sb_2Se_3$ 相關特性與奈米線結構	12
1-4 半導體和金屬間的接觸行為(Contact)	15
1-5 一維奈米線之電性量測技術	17
1-6 一維奈米線之電性特性	21
1-7 研究動機	24
<b>第二章 研究設備與原理</b>	<b>25</b>
2-1 半導體微影技術	25
2-2 電子束微影系統(E-Beam Lithography System)	33



2-2-1	電子束微影系統 .....	33
2-2-2	電子束微影流程和圖案成形原理.....	36
2-2-3	電子束微影所遭遇到的難題.....	38
<b>第三章 研究方法與樣品備製 .....</b>		<b>50</b>
3-1	樣品 $Sb_2Se_3$ 的備製.....	50
3-2	$Sb_2Se_3$ 奈米線電性量測樣品製作.....	56
3-2-1	電極圖形設計.....	56
3-2-2	基板準備與清洗.....	57
3-2-3	電子阻劑的旋轉塗佈.....	58
3-2-4	電子束微影.....	59
3-2-5	顯影.....	59
3-2-6	金屬電極的蒸鍍 (E-Gun Evaporator) .....	59
3-2-7	活性離子蝕刻系統 (Reactive ion etching system).....	60
3-3	介電泳動(Dielectrophoresis)-奈米操控術.....	66
3-3-1	介電泳動(Dielectrophoresis) .....	66
3-3-2	「介電泳動」於奈米操控的應用.....	70
3-3-3	$Sb_2Se_3$ 奈米線的分散 .....	70
3-3-4	利用「介電泳動」技術排列 $Sb_2Se_3$ 奈米線 .....	71
3-4	電極上尋找單根 $Sb_2Se_3$ 奈米線與電性量測.....	75

3-4-1	電子顯微鏡下尋找單根 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線	75
3-4-2	聚焦離子顯微鏡(FIB)用於量測單根 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	76
3-4-3	變溫系統搭配四點探針電性量測系統(HP-4145)	77
<b>第四章</b>	<b>實驗結果與討論</b>	<b>83</b>
4-1	實驗數據分析簡介	83
4-2	單根懸吊(Free-standing) $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線變溫電性分析	85
4-2-1	單根懸吊 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線變溫電性量測結果	85
4-2-2	單根懸吊 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線電性結果分析	87
4-3	單根碰觸 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線變溫電性分析	100
4-3-1	單根碰觸 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線變溫電性量測結果	100
4-3-2	單根碰觸 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線電性結果分析	102
4-4	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線的光譜分析	114
4-4-1	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線的 Temperature-dependent XRD 分析	114
4-4-2	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線的熱分析儀(DSC)分析	115
4-4-3	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線團簇 Temperature-dependent Raman spectrum 分析	116
4-5	綜合分析討論	123
<b>第五章</b>	<b>結論</b>	<b>126</b>
	參考文獻	128

# 圖 目 錄

圖 1.1	奈米碳管的結構與群集結構圖	9
圖 1.2	掃描式探針微影圖	10
圖 1.3	電場促成電化學氧化作用示意圖	10
圖 1.4	VLS 一維奈米線成長法	11
圖 1.5	模板輔助成長一維奈米材料示意圖	11
圖 1.6	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 鏈狀構造圖 (a)在(0 1 0)面和(b)在(0 0 1)面	13
圖 1.7	一維奈米結構 Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> nanowire	14
圖 1.8	(a)歐姆接觸(Ohmic contact)能帶圖；(b)蕭基接觸 (Schottky contact)能帶圖	16
圖 1.9	SFM 探針的主要結構	20
圖 1.10	電導率量子化離散值朗道常數 $G$	22
圖 1.11	電子在(a)diffusive transport (b)ballistic transport 運動狀況示意圖	23
圖 2.1	各微影技術的發展時間與設備成本關係圖	29
圖 2.2	光學微影製程驅式與線寬	30
圖 2.3	各類曝光技術未來實際應用的可能性	31
圖 2.4	電子束投影微影系統圖	32
圖 2.5	ELS-7500 電子束微影系統圖	42

圖 2.6	電子光學柱內部構造	43
圖 2.7	電子束聚焦說明圖	44
圖 2.8	高分子受電子束照射和顯影的反應式	45
圖 2.9	ZEP-520A 轉速厚度表	46
圖 2.10	Wecas 繪圖程式	47
圖 2.11	微影製程圖	48
圖 2.12	電子束之散射效應示意圖	49
圖 2.13	引用導電性材料前後的比較	49
圖 3.1	$Sb[Se_2P(OR)_2]_3$ 的結構	53
圖 3.2	熱裂解合成出 $Sb_2Se_3$ 示意圖	53
圖 3.3	$Sb_2Se_3$ 奈米柱的 FE-SEM 圖	54
圖 3.4	$Sb_2Se_3$ 奈米線粉末的 X 光繞射圖	54
圖 3.5	$Sb_2Se_3$ 奈米線的 EDS 元素分析	55
圖 3.6	$Sb_2Se_3$ 奈米線的 HR-TEM 圖(a)(b)和 SAED 圖(c)	55
圖 3.7	電極 1 SEM 圖	61
圖 3.8	電極 2 SEM 圖	61
圖 3.9	電極 3 SEM 圖	62
圖 3.10	電子阻劑旋轉速度與塗佈厚度的關係	63
圖 3.11	電子槍蒸鍍機機台	63

圖 3.12	蒸鍍、舉離製做電極 .....	64
圖 3.13	高密度活性離子蝕刻系統 HDP-RIE .....	65
圖 3.14	應用「介電泳動」現象的一個簡單裝置 .....	72
圖 3.15	(a)單一電偶於非均勻電場中；(b)介電常數為 $\epsilon_p$ 的對稱球 體於非均勻電場中 .....	72
圖 3.16	喜愛交錯的 $Sb_2Se_3$ 團簇 .....	73
圖 3.17	在兩電極之間施加交流偏壓後 $Sb_2Se_3$ 奈米線排列情形 ...	73
圖 3.18	介電泳動(dielectrophoresis)技術排列 $Sb_2Se_3$ 奈米線...	74
圖 3.19	單根 $Sb_2Se_3$ 奈米線跨接的電極 .....	78
圖 3.20	交大奈米中心聚焦式離子束顯微鏡 .....	78
圖 3.21	單根懸掛(free-standing) $Sb_2Se_3$ 奈米線 .....	79
圖 3.22	單根碰觸 $Sb_2Se_3$ 奈米線 .....	80
圖 3.23	Linkam THMS600 Heating and Freezing Stage .....	81
圖 3.24	Linkam TP94 Temperature Programmer .....	81
圖 3.25	HP-4145 點探情形 .....	82
圖 4.1	單根 $Sb_2Se_3$ 奈米線元件示意圖 .....	84
圖 4.2	單根懸吊 $Sb_2Se_3$ 奈米線 cross-section SEM .....	89
圖 4.3	單根懸吊 $Sb_2Se_3$ 奈米線 top view SEM .....	90
圖 4.4	第一次單根懸吊(free-standing) $Sb_2Se_3$ 奈米線 I-V-T .....	91

圖 4.5	第二次單根懸吊(free-standing) $Sb_2Se_3$ 奈米線 I-V	91
圖 4.6	第三次單根懸吊(free-standing) $Sb_2Se_3$ 奈米線 I-V-T	92
圖 4.7	第四次單根懸吊(free-standing) $Sb_2Se_3$ 奈米線 I-V-T	93
圖 4.8	第一次單根懸吊(free-standing) $Sb_2Se_3$ 奈米線 T vs R	94
圖 4.9	第三、四次單根懸吊(free-standing) $Sb_2Se_3$ 奈米線 T vs R	94
圖 4.10	第一次單根懸吊(free-standing) $Sb_2Se_3$ 奈米線 T vs Resistivity	95
圖 4.11	第三、四次單根懸吊(free-standing) $Sb_2Se_3$ 奈米線 T vs Resistivity	96
圖 4.12	第一次單根懸吊(free-standing) $Sb_2Se_3$ 奈米線 T vs Conductivity	97
圖 4.13	第三、四次單根懸吊(free-standing) $Sb_2Se_3$ 奈米線 T vs Conductivity	98
圖 4.14	第一次單根懸吊(free-standing) $Sb_2Se_3$ 奈米線 $\ln R$ vs $1000/T$	99
圖 4.15	第三、四次單根懸吊(free-standing) $Sb_2Se_3$ 奈米線 $\ln R$ vs $1000/T$	99
圖 4.16	單根 $Sb_2Se_3$ 奈米線 top view SEM	104
圖 4.17	第一次單根 $Sb_2Se_3$ 奈米線 I-V	105

圖 4.18	第二次單根 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線 I-V-T.....	107
圖 4.19	第三次單根 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線 I-V-T.....	109
圖 4.20	第二、三次單根 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線 T vs R.....	110
圖 4.21	第二、三次單根 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線 T vs Resistivity.....	111
圖 4.22	第二、三次單根 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線 T vs Conductivity .....	112
圖 4.23	第二、三次單根 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線 $\ln R$ vs $1000/T$ .....	113
圖 4.24	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線 powder Temperature-dependent XRD.....	117
圖 4.25	$\text{Sb}_2\text{Se}_3(280^\circ\text{C})$ 、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{standard})$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{standard})$ XRD 對照圖.....	117
圖 4.26	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線熱分析 (Differential Scanning Calorimeter, DSC).....	119
圖 4.27	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線團簇拉曼光譜圖(a)50°C (b)100°C (c)200°C (d)300°C.....	121
圖 4.28	Junwei Wang 等人所製作的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱拉曼光譜圖...	122
圖 4.29	G. Mestl 等人所量測 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 拉曼光譜圖.....	122

# 表 目 錄

表 2.1	各微影技術比較	30
表 4.1	實驗分析流程圖	84
表 4.2	JCPDS 15-0861( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ )	118
表 4.3	JCPDS 75-1565( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )	118





# 第一章 緒論

## 1-1 前言

十八世紀產業革命，是為蒸氣機時代，即產業的機械化；緊接著是產業的電氣化，也就是電力時代；再者是近代史上的第三次產業革命，亦即始於廿世紀中期的電子計算機時代，此一時期美國知名的物理學家理查·費曼（Richard Feynman）首先提到微小化科技的觀念，此後奈米科技逐漸萌芽。西元 1990 年代美國舉辦了第一屆國際奈米科技會議，正式提出奈米材料學、奈米生物學、奈米電子學以及奈米機械學的概念。奈米生物技術自此受到重視。<sup>[1]</sup>



近代科技發展始自四百年前，如果說廿一世紀進入了奈米科技時代的話，那麼廿世紀結束前的微小化科技可說是「前奈米科技時代」。奈米（nanometer, nm）又稱毫微米，相當於十億分之一公尺，此一大小接近於分子結構或生物 DNA 的層次，在如此小的尺度下，古典理論已不敷使用，量子效應（quantum effect）已成為不可忽視的因素。

奈米科技便是運用我們對奈米系統的了解，將原子或分子設計組合成新的奈米結構，並以其為基本「建築磚塊」（building

block)，加以製作、組裝成新的材料、元件或系統。因此，在製程的觀念上，奈米科技屬於「由小作大」(bottom up)，與半導體產業透過光罩、微影、蝕刻等「由大縮小」(top down)的製程相當不同。

當半導體工業進展到奈米尺度的範疇後，探討奈米尺度下的熱、電傳輸行為便顯得非常重要。許多研究團隊發現在奈米尺度下，熱、電傳輸行為與一般的塊材大為不同，受到奈米線的結構與內在缺陷所影響。一維奈米線熱電傳輸行為的研究成果，對半導體工業奈米化的進展有著深遠的助益。

本篇論文探討的材料，碲化銻( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ )奈米線擁有出色的光致電壓(photovoltaic)、熱電勢(thermoelectric)<sup>[2] [3] [4]</sup>和開關效應(switching effects)<sup>[5]</sup>，在應用上可以用來製作太陽能電池、裝飾塗料以及光電和熱電的致冷元件<sup>[6]</sup>。

以一維奈米線材為基礎做出來的光電元件，元件所表現出來的性能大大的和本身一維奈米線材本質特性有關，而量測單根一維奈米線在變溫下的電流-電壓(I-V)特性曲線圖，亦是其中一種探討一維奈米線本質特性很好的方法和途徑。

然而量測一維奈米線是件相當具挑戰性的工作，本篇論文成功的將單根碲化銻( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ )奈米線懸吊在一掏空的矽基板上，其圖

像以掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope)清楚的  
呈現，並將其變溫(Temperature-dependent)下的電流-電壓(I-V)  
特性曲線圖成功的量測出。



## 1-2 一維奈米結構特性、應用及其製備方法

人類文明對於產品微小化的需求，科技已從微米時代逐步進入所謂的奈米時代。過去對於不管是原子分子科學抑或是微結構至塊狀材料的科學發展已趨成熟；但相較之下，用以描述尺寸介於 1-100 奈米大小奈米級的物質科學、奈米材料的製造與特性研究才剛剛起步。

零維奈米結構是在空間中的三個方向均受到奈米尺度的限制，100 奈米(nm)以下，所形成的一種奈米結構包括有奈米粒子(Nanoparticle)和量子點(Quantum Dot)。若同時在兩個維度上受到限制，此種奈米材料的型態即為線形的型態，這樣結構的應用領域包括微型半導體元件製作，如單電子電晶體，場效電晶體等。二維奈米結構，屬於薄膜的型態，亦即在水平的方向(X 與Y 軸)並未受到奈米尺度的限制，而在Z 軸的方向上有著奈米尺度的表現，此等型態的奈米結構在積體電路的應用領域之中，被廣泛的大量使用在電容元件，超薄閘極氧化層，絕緣層方面，均有相當突破性的表現與發展。<sup>[7]</sup>

較為人所知的奈米線型材料，是在1991 年飯島臣男博士所發現的奈米碳管[圖1.1]<sup>[8]</sup>，此後奈米碳管的研究與應用也就是許多科學界的頂尖研究團隊紛紛投注很大心力研究的領域，奈米碳管不但具備有質輕與高強度的特點，經過適度的改變碳原子的順序，還可擁有導

體或半導體的特性。

一維奈米結構的線型材料可以概略的分為純金屬與金屬氧化物兩大類別，純金屬型態的奈米線型材料如金(Au)、銀(Ag)、鉑(Pt)等，在金屬氧化物的奈米線型結構之中，以幾個寬頻帶(wide band gap)的材料，如氧化銦( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、氧化鋅( $\text{ZnO}$ )、氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )、氧化鎂( $\text{MgO}$ )、氧化錫( $\text{SnO}_2$ )等最具代表性。

半導體線材在最近這幾年來被廣泛的研究，其潛在的特性被應用在光電、電子包含紫外雷射(UV lasers)、發光二極管(light-emitting diodes)、氣體感測器(gas sensors)、場效電晶體(field-effect transistors)、紫外光探測器(UV photodetectors)，等領域。

一維奈米線材比起一般的塊材或是外延層(epilayers)材料，一維奈米線材擁有較高的表面積體積比(surface-to-volume ratio)和量子侷限效應(quantum confinement)，成就了它不論在電性上或是光學上的獨特性質。

至於奈米線製程的部分，可以分成兩大類，第一類為由上而下(Top down)方式，這類製程方法屬於較新式的製程，如掃描式探針微影技術(scanning probe lithography SPL)；第二類為由下而上(Bottom up)方式，這類製程發展時間較早，如氣相液相固相

(Vapor-Liquid-Solid)成長法、模板(Template)輔助成長法、氧化物輔助成長法、奈米晶粒輔助成長法。接下來我們將介紹上述幾種製作奈米線的方式：

(一)由上而下(Top down)

●掃描式探針微影技術(scanning probe lithography SPL)

掃描式探針微影技術主要是利用具有探針的掃描探針顯微鏡(Scanning Probe Microscope)，如原子力顯微鏡(Atomic force microscope)以其尖銳探針針尖直接在樣品表面刻劃我們所需的奈米線。其工作機制是利用掃描式探針顯微鏡進行電磁場的氧化反應，當探針針尖和試片表面接近時會吸附一層水膜[圖 1.2]<sup>[9]</sup>，此現象為毛細現象形成。此外在尖銳的針尖和試片表面施加一偏壓，會使得在針尖產生電場，電場越大使得探針和吸附的水膜產生電化學反應生成OH<sup>-</sup>並和Si反應生成SiO<sub>2</sub>[圖 1.3]<sup>[9]</sup>。另外可藉由調控偏壓大小、探針針尖和試片表面接觸力去操控氧化物的線寬。

(二)由下而上(Bottom up)

●氣液固法(VLS, vapor-liquid-solid)法：

VLS機制可分成三階段：成核、析出、結晶。在成核階段，金屬粒子被散佈在基材上，這些金屬粒子可以利用化學氧化還原法或雷射熱退火金屬薄膜而形成。然後引進反應氣體如SiH<sub>4</sub>或SiCl<sub>4</sub>，當系統

溫度高於金屬，高溫使得金矽粒子融為液相。此時氣體會金屬表面解離，矽粒子擴散進入金屬粒子，介面形成合金相，當此合金相達到適當成分比之下，於相對較低之共晶溫度下液化。當共晶的合金相達飽和，矽會從合金相吸出而固化。此時如果氣體持續供應，奈米線的成长會持續進行[圖1.4]。利用此機制成長奈米線之優點為，可藉由觸媒顆粒之大小來控制奈米線之直徑分布<sup>[10]</sup>。

### ● 模板(Template)輔助成長法：

模板(template)輔助成長法可分成三種，以AAM (anodic alumina membranes) 輔助成長法為例，它是以陽極氧化法形成具有奈米尺度孔洞之多孔性氧化鋁為模板(template)，分別利用各種化學方法，如CVD、溶液化學法、凝膠(sol-gel)法、電鍍法等於奈米尺度孔洞中沉積奈米線結構之材料[圖1.5]。<sup>[11]</sup>

### ● 氧化物輔助成長法：

曾經有研究團隊發現利用 SiO<sub>2</sub> 與 Si 固態混和物當作靶材，以雷射將混和物氣化，不需觸媒的成長條件下，可在適當溫度下成長 Si 奈米線。另一種如果用相同方法，換作是以 GeO<sub>2</sub> 與 Ge 混和物靶材，可成長 Ge 奈米線。

### ● 奈米晶粒輔助成長法：

此法是在無觸媒之成長條件下，先於基板上成長一奈米晶粒薄膜

作為緩衝層，而後於其上成長相同成分的一維奈米結構材料。研究團隊利用此方法已成功成長 SiCN 奈米柱<sup>[12]</sup>、GaN 奈米線<sup>[13]</sup>。





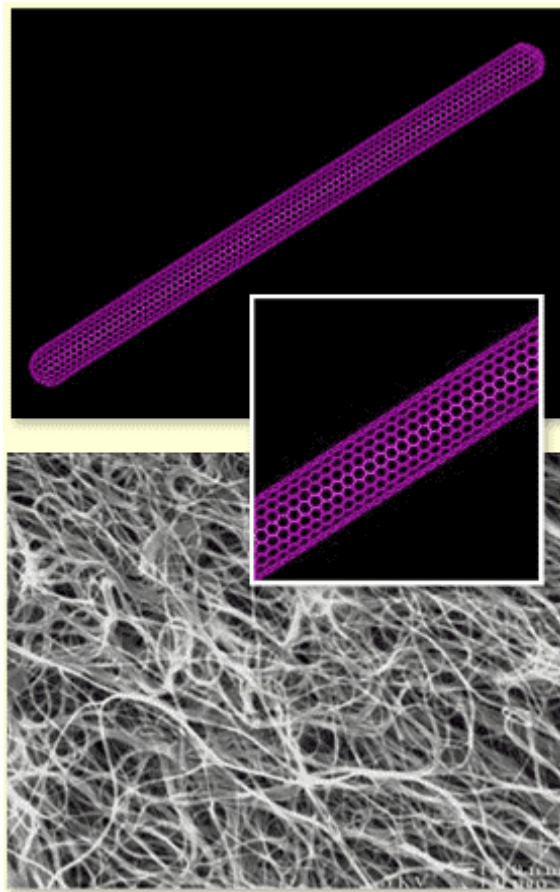


圖 1.1 奈米碳管的結構與群集結構圖。



# Dip-Pen Nanolithography (DPN)

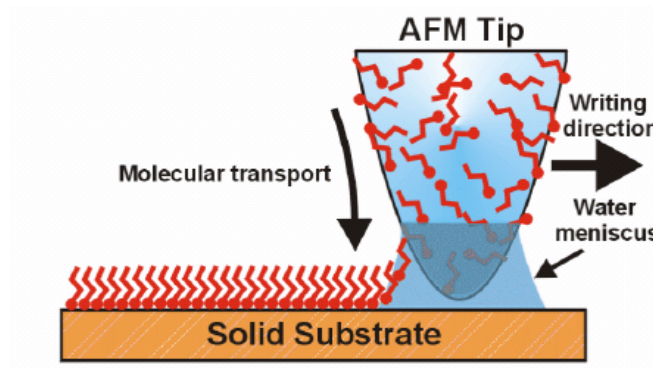


圖 1.2 掃描式探針微影圖<sup>[9]</sup>



# Electric Field Enhanced Oxidation

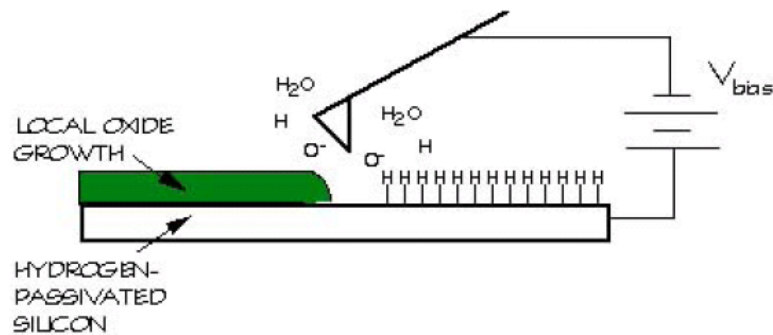


圖 1.3 電場促成電化學氧化作用示意圖<sup>[9]</sup>

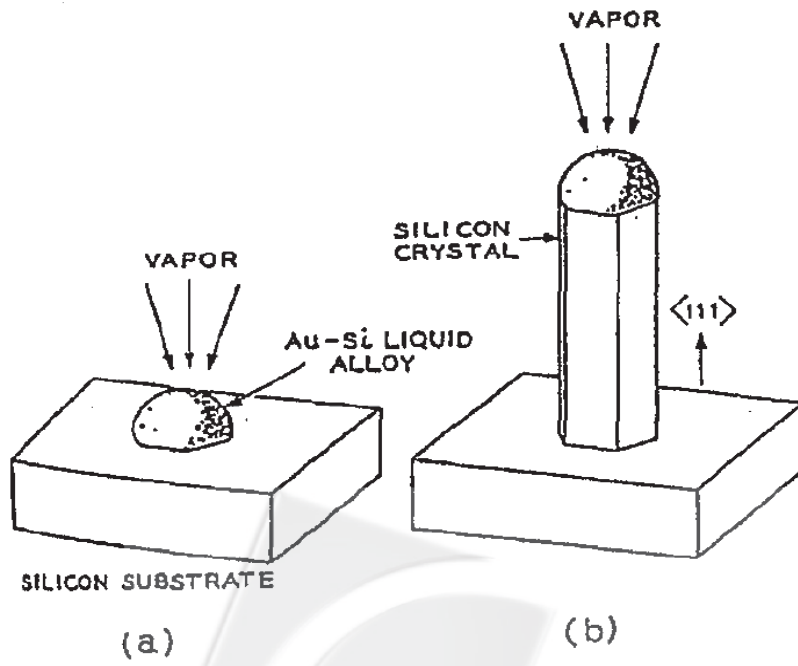


圖 1.4 VLS 一維奈米線成長法

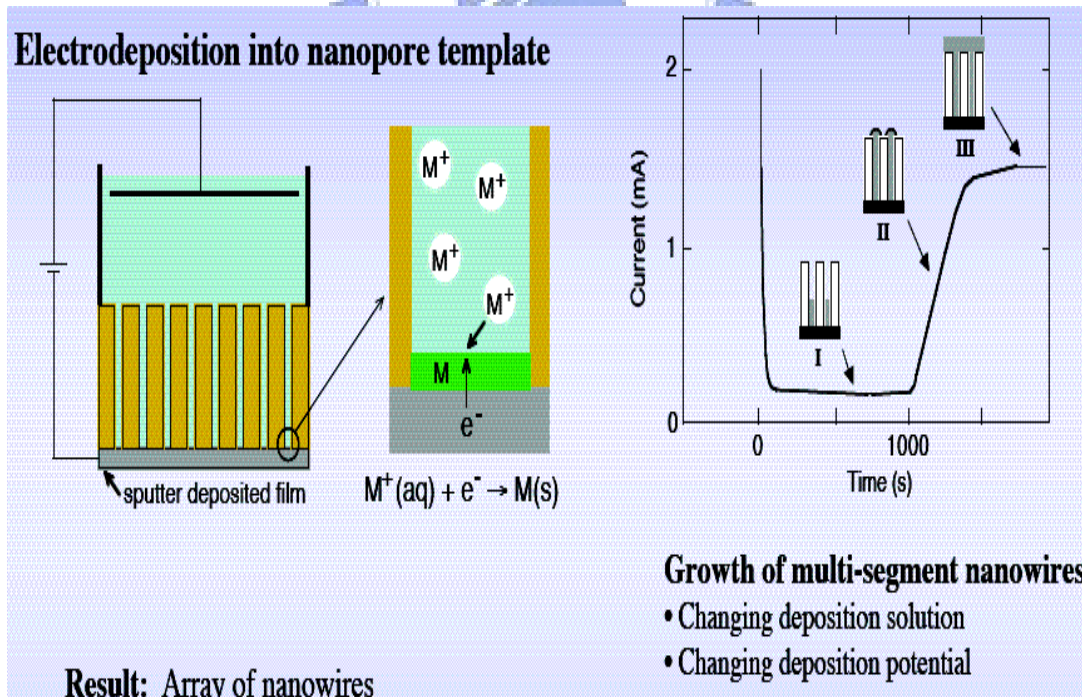
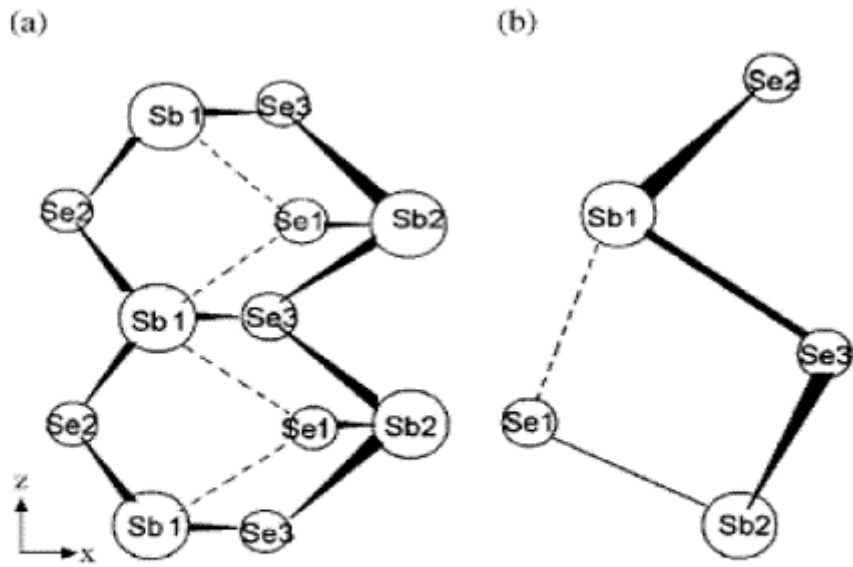


圖 1.5 模板輔助成長一維奈米材料示意圖

### 1-3 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 相關特性與奈米線結構

結構上， $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 同為異質同構(isostructural)，同屬層狀結構(layer-structure)的化合物，但在晶格(lattice)上卻不太相同。 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 的晶格構造是屬於斜方晶晶體，並且在每單位晶胞(cell)裡有四個分子所組成。所以不難想像 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 的構造，有可能為皺摺的片狀(puckered sheet)或者是平面，連續平行於c軸(c-axis)成長，並且接近於 $[0\ 1\ 0]$ 方向。<sup>[14]</sup>此外， $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 片與片之間鍵結的作用力遠遠不如 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 它本身每片內部的鍵結作用力，而Sb-Se間鍵結作用力又非常的強，導致這些片狀將無限的沿著c軸方向成長而形成鏈狀的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ，如[圖1.6]所示。因此，倘若我們劈開 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ，它將會在 $(0\ 1\ 0)$ 面上破裂，並且，它的成長方向會優先往 $[0\ 0\ 1]$ 方向成長，而這也是為什麼 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 能夠成長為奈米線和奈米柱的機制。而[圖1.7]，為電子顯微鏡下的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱資訊。



Debao Wang, Dabin Yu, Maosong Mo, Xianming Liu, Yitai Qian,

Journal of Crystal Growth 253 (2003) 445.

圖1.6  $Sb_2Se_3$ 鏈狀構造圖 (a) 在(0 1, 0)面 和 (b) 在(0 0 1)面



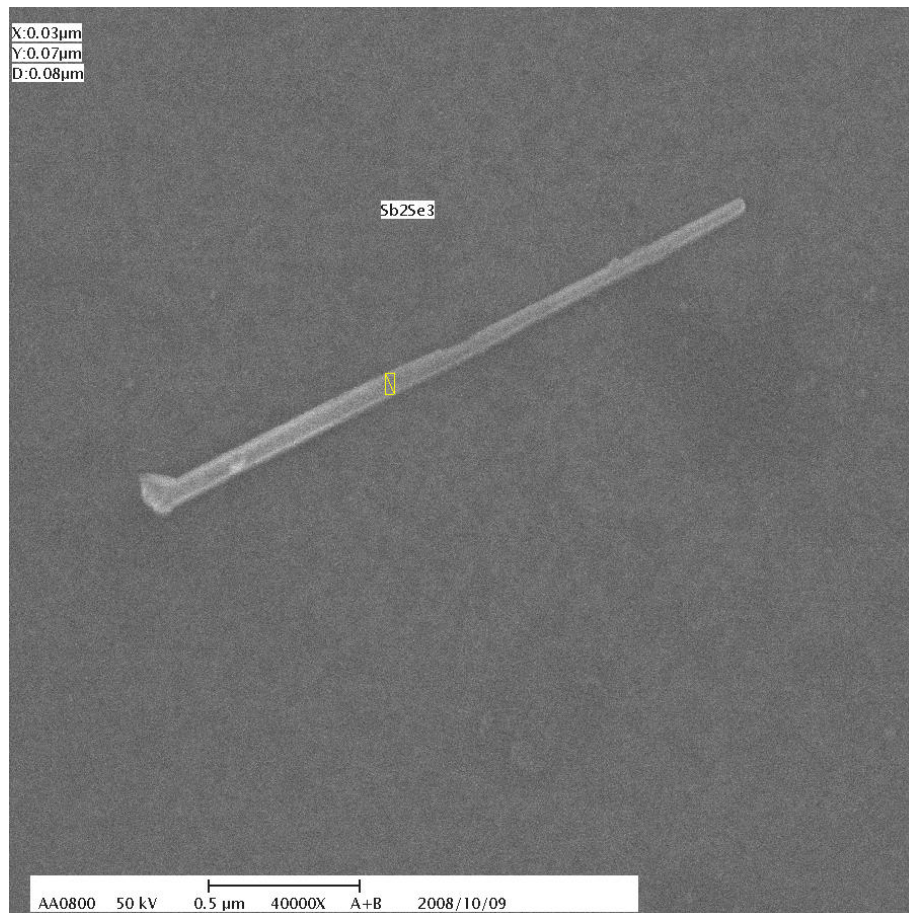


圖1.7 一維奈米結構 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanowire



## 1-4 半導體和金屬間的接觸行為(Contact)

研究半導體奈米柱電性特性，半導體奈米柱和金屬電極間的接觸(contact)扮演一個非常重要的角色。為了瞭解半導體奈米柱一些本質的特性(intrinsic properties)，如電性，那麼歐姆接觸(ohmic contact)會是較好的接觸(contact)。一般來說半導體奈米柱和金屬電極間形成的接觸(contact)分為兩種:<1>蕭基接觸(Schottky contact) <2>歐姆接觸(ohmic contact)；如何區分是哪一種接觸(contact)，決定於多數載子的種類(電子或電洞)，和金屬電極、半導體奈米柱之間功函數 work-function ( $\phi$ ) 的差異。以一個 p 型半導體來說，其功函數(work-function) ( $\phi_p$ )，假設比金屬電極其功函數(work-function) ( $\phi_M$ ) 大，即  $(\phi_p) > (\phi_M)$ ，那麼所形成的接觸(contact)便稱做蕭基接觸(Schottky contact)；反之，如果  $(\phi_p) < (\phi_M)$ ，所形成的接觸(contact)稱為歐姆接觸(ohmic contact)。[圖 1.8] 為說明蕭基能障(Schottky barrier)和歐姆接觸(ohmic contact)。

(a)

(b)

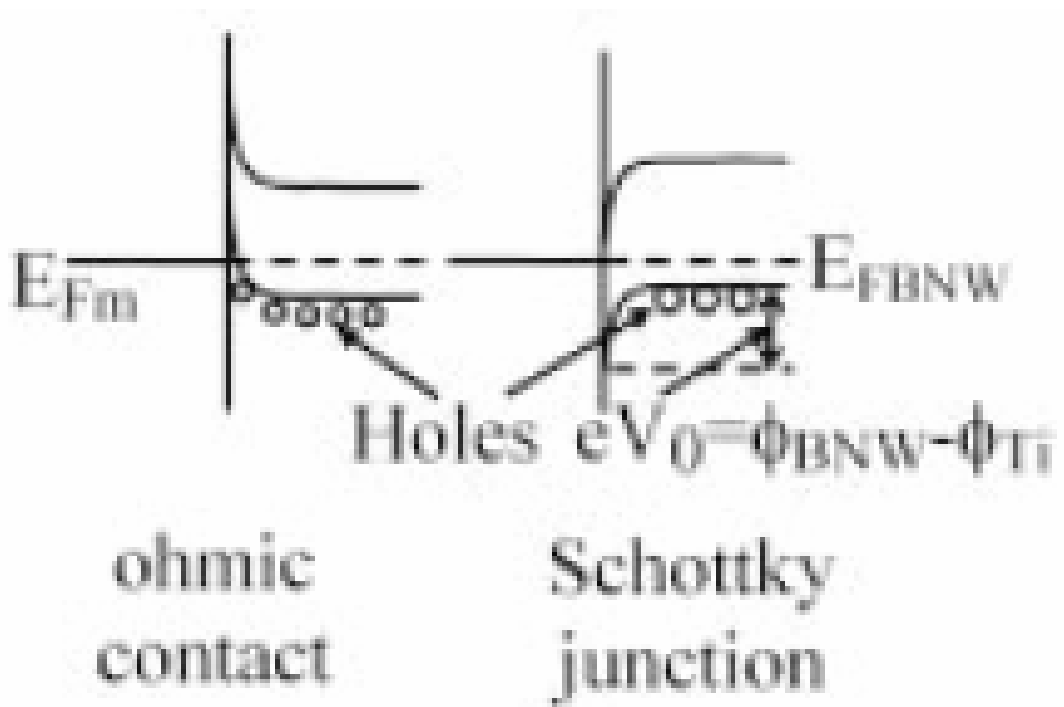


圖 1.8(a)歐姆接觸(Ohmic contact)能帶圖；(b)蕭基接觸(Schottky contact)能帶圖





## 1-5 一維奈米線之電性量測技術

由於尺寸的效應，近年來研究單根一維奈米線傳導特性變得很熱門。其中電流-電壓曲線圖(I-V)，提供了非常重要的參數，分析其中的參數可以讓我們了解材料電性傳輸的行為。針對量測一維奈米線材，有別於傳統量測塊狀材料，量測技術難度大大提升。如何去操控、定位單根一維奈米線材和製作出良好的奈米接觸(contact)成了關鍵。

大致而言，單一奈米線材電性量測技術分為兩種：一種是電極式電性量測系統；另一種是掃描探針顯微術(Scanning Probe Microscopy, SPM)



### (一) 電極式電性量測系統

此種方法是將奈米電極直接鍍在奈米線上，或是先將奈米電極製作好，再將奈米線撒在上面。我在本篇論文的製作上是結合了上面兩種，先用電子束微影製程作出下層電極，接著撒上  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱，最後再使用聚焦離子束顯微鏡(FIB)鍍上一層金屬鉑(Pt)，緊密的把單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱包覆住。利用電極式電性量測法可以避免探針直接接觸奈米線時造成壓力不均的問題，而破壞到奈米線結構影響電性量測。而電極的製作方法可以用聚焦離子束(Focused ion beam)、電子

束微影、光學微影等。

## (二) 掃描探針顯微術(Scanning Probe Microscopy , SPM)

掃描探針顯微術(SPM)的量測範圍可從原子等級到數百微米，可量測的物理量包羅萬象，並且擁有操控與改變表面狀態的能力，因此成為諸多工具中，發展最快且應用廣泛的方法之一。SPM的種類繁多，一般常見的是掃描穿隧顯微術 (Scanning Tunneling Microscopy , STM) 與掃描力顯微術(Scanning Force Microscopy , SFM)[圖1.9] 兩大類。此外還有延伸型工具，例如掃描式近場光學顯微鏡(Scanning Near-field Optical Microscope , SNOM)與掃描電容顯微鏡(Scanning Capacitance Microscope , SCM) 等等也甚為常見。

SPM 中最早發明的STM是藉由導電探針與樣品間的穿隧電流來偵測表面特性，其優點是具有極佳的空間解析度，能夠清楚量測到表面單一原子以及其電子態，因此對表面科學研究相當重要。由於STM對樣品與操作環境的要求較為嚴苛，僅能測量具有相當導電性的表面，且一般得在超高真空下操作以保持樣品表面的潔淨，因此在應用上較受限制。相對的，SFM 是利用探針與表面間的作用力來量測表面特性，因此樣品可不導電，對操作環境的要求也較少，可在一般大氣環境下甚至在液體中操作。此外，藉由使用適當的探針或方法，即可量測出各種不同的作用力形式，並獲得表面諸多特性。這些優點使得

SFM 在發展上比 STM 更為容易且應用範圍甚廣，但另一方面，由於 SFM 的作用力範圍常遠大於原子尺度，因此在空間解析度上比 STM 差。



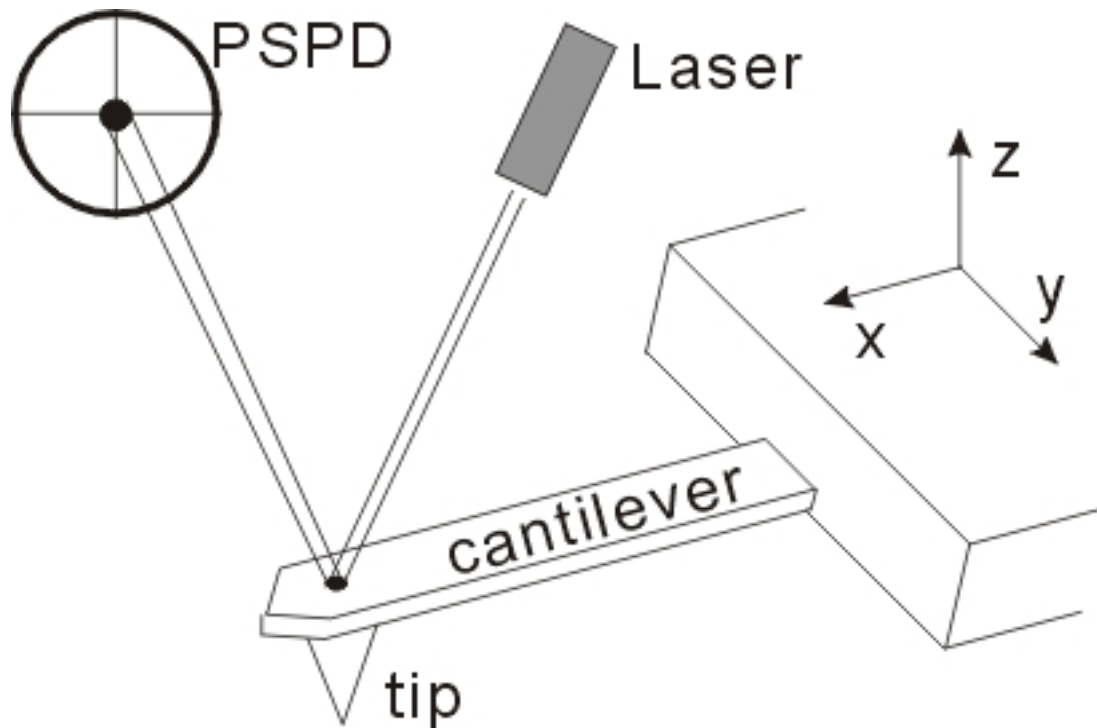


圖1.9 SFM 探針的主要結構可分為懸臂(cantilever)與尖端(tip)兩部分。當探針尖端與表面產生作用力時，懸臂會生些微的彎曲，使打在懸臂背面的雷射光束反射到光偵測器上的位置改變。一般所使用的位置靈敏偵測器(Position Sensitive Photo Detector, PSPD)具有四個象限，可量測雷射光點的橫向與高低位置變化，並分別對應針尖在側向與z 方向的受力。

## 1-6 一維奈米線之電性特性

為了追求高效率、高速電子元件，必須不斷的把線寬越做越小，當線寬降至奈米級尺寸接近電子的費米波長時，必須考慮到電子波動性所造成的電性改變。以一維奈米結構而言，當兩個維度的尺寸皆小於費米波長時，會形成理想的量子線(quantum wire)，一維量子線的電導可表示為

$$G=(2e^2/h)N \quad , \quad \text{量子化的單位為 } 2e^2/h, \text{ 如[圖 1.10]}$$

而在這尺度下的奈米結構，其電性會呈現非連續狀態。

然而在導線的線寬與電子平均自由路徑之間存在著特殊的關係，這將會影響到電子在行進中是遵守何種運動。當線寬大於電子平均自由路徑，電子在行進間會碰到晶格缺陷或雜質，因而傳輸上屬於散射性的(diffusive transport)，如[圖 1.11](a)所示；相反的當線寬小於電子平均自由路徑，電子在行進時將不會碰到散射因子，直線通過導線，因而傳輸上屬於彈道的(ballistic transport)，如[圖 1.11](b)所示。但當電子平均自由路徑大於線寬時，電子在行走過程可能會碰到表面而散射，此時表面造成的導線電阻上升，產生所謂的表面效應。

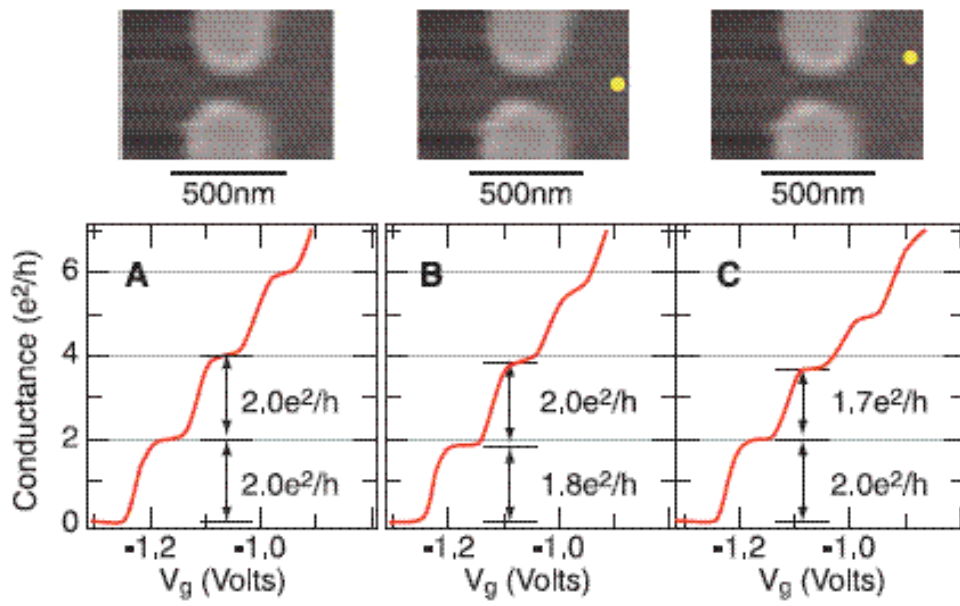
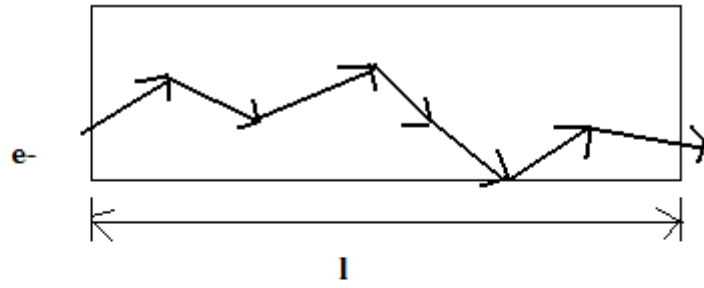


圖1.10 電導率量子化離散值朗道常數 $G$



(a)  
 $l \gg l_e$



(b)  
 $l \ll l_e$

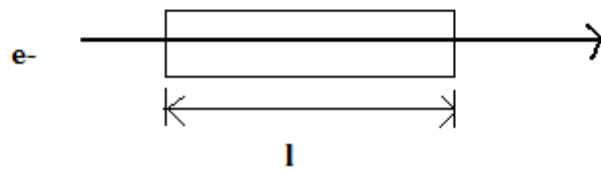


圖1.11 電子在(a)diffusive transport (b)ballistic transport 運動狀況示意圖。



## 1-7 研究動機

屬於 V、VI 族一維奈米結構  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  至今尚無人研究過單根奈米柱其變溫(Temperature-dependent) 下的電流-電壓(I-V)特性曲線圖，當務之急，燃起我強烈研究興趣。要探討單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線本質特性(intrinsic properties)，變溫電流-電壓特性曲線圖是很好的方法之一。

然而要量測單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線是件相當具挑戰性的工作，如何去定位、排列單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線和做出適合量測單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線電性的奈米電極，這些都是必須去克服的問題。近年來許多研究團隊，成功運用介電泳動(dielectrophoresis) 奈米操縱術來進行排列、定位一維奈米結構，如奈米碳管、GaN。這對於我研究上是一大利器，於是我想嘗試運用介電泳動(dielectrophoresis) 奈米操縱術去排列、定位單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線。

運用介電泳動(dielectrophoresis)的方法，進一步將單根硒化銻( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ )奈米線懸吊(free-standing)在一掏空的矽基板上，量測變溫下電流-電壓特性曲線圖，並和單根硒化銻( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ )奈米線是平躺在矽基板上，兩者間去做電性比較和物理上的分析。



## 第二章 研究設備與原理

### 2-1 半導體微影技術

微影技術 (lithography) 在積體電路製程中扮演著舉足輕重的角色，倘若微影技術無法符合新一代電路設計的規範，則整個積體電路工業將面臨裹足不前的窘境。由於現今積體電路設計規範是往尺寸逐年縮小的方向邁進，因此主宰著圖案定義成效的微影技術，必須配合此需求而對曝光設備的開發、製程的建立、光罩的製作及其他相關技術的運用等，投入大規模的人力、物力、財力及時間。據統計在一晶圓廠中，微影相關製程所需的設備[圖2.1]、材料及研發等經費，超過全部預算的百分之三十，為所有製程模組中最高者，其重要性可見一斑。<sup>[15]</sup>



一般來說，IC的密度越高，操作速度越快、平均成本也越低，因此半導體廠商無不絞盡腦汁要將半導體的線寬縮小，以便在晶圓上塞入更多電晶體。然而，光微影術所能製作的最小線寬與光源的波長成正比，因此要得到更小的線寬，半導體製程不得不改採波長更短的光源。

根據雷利準則(Rayleigh criterion)，光學系統所能夠分辨出的最小寬度(相當於解析度)，與光的波長( $\lambda$ )成正比，而與數值孔徑(NA)成反比，亦即

$$R(\text{解析度}) \propto \frac{\lambda}{(\text{NA})} \dots\dots\dots(1)$$

這就是所謂的「繞射極限」(diffraction limit)。根據這個關係式，若使用較短波長的曝光源，或是數值孔徑(NA)較大的透鏡，理論上可以提高解析能力，換言之可以獲得較小的線寬。

然而，還有其他因素也必須納入考量。根據雷利準則的另一關係式，

$$\text{DOF}(\text{聚焦深度}) \propto \frac{\lambda}{(\text{NA})^2} \dots\dots\dots(2)$$

我們發現不論使用波長較短的光源，或數值孔徑較大的透鏡，都會使得聚焦深度(Depth of Focus, DOF)變小。不幸的是，通常聚焦深度越大，越適合量產，所以如何妥善搭配光源與透鏡，既使線寬縮小，又能維持產量，向來是半導體業者最大的挑戰。

一般來說，半導體業者會先嘗試調整NA來改善解析度，待聚焦深度無法符合量產條件時，才會想要轉換波長更短的光源。這是因為每換一種曝光源，相關的設備如曝光機台、光阻劑等皆需做相應的調整，會牽涉到大量的人力、物力及時間，困難度很高。有鑑於此，在進入更小線寬的微影技術領域前，如何善用目前的微影技術(含設備及材料)，又能進入奈米尺度，成為一個相當重要的議題。

當今所使用的微影系統中，以光學微影設備為主流，主要是由於

其產能大、良率高，因而成本較低。[圖2.2]從早期曝光源的G-line (436nm)、I-line (365nm) 到氟化氬(KrF) 準分子雷射 (248nm)、氟化氬(ArF)雷射 (193nm/DUV) 到氟(F2)雷射 (157nm/VUV) (波長為157 奈米)，以目前大量使用的深紫外光 (deep ultra violet, DUV) 光源而言，所提供之解析度 (resolution) 與光源的波長有關，因此有其極限存在。例如，以氟雷射為光源 (波長為157 奈米)，預估可適用至0.07 微米，對尺寸更微小的圖案製作，則必須尋求其他曝光源。事實上，一些適用於更小尺寸的曝光技術發展正如火如荼地展開，如電子束 (electron beam)、X光、極紫外光 (extreme ultra violet, EUV)、離子束 (ion beam)等[表2.2]，其中電子束與X 光是最早被開發的曝光能源。

在F2 雷射之後，為了製作尺寸更小的圖案，許多技術正被評估中，包括、電子束直寫、限孔徑散射型投影式電子束、X光及投影式離子束微影技術 (ion-beam projection lithography, IPL) 等，[圖2.3]顯示這些技術在未來應用的可能性，須注意圖中這些技術的適用性已經過排序，在眾多候選技術中以極紫外光及限孔徑散射型投影式電子束[圖2.4]最被看好。

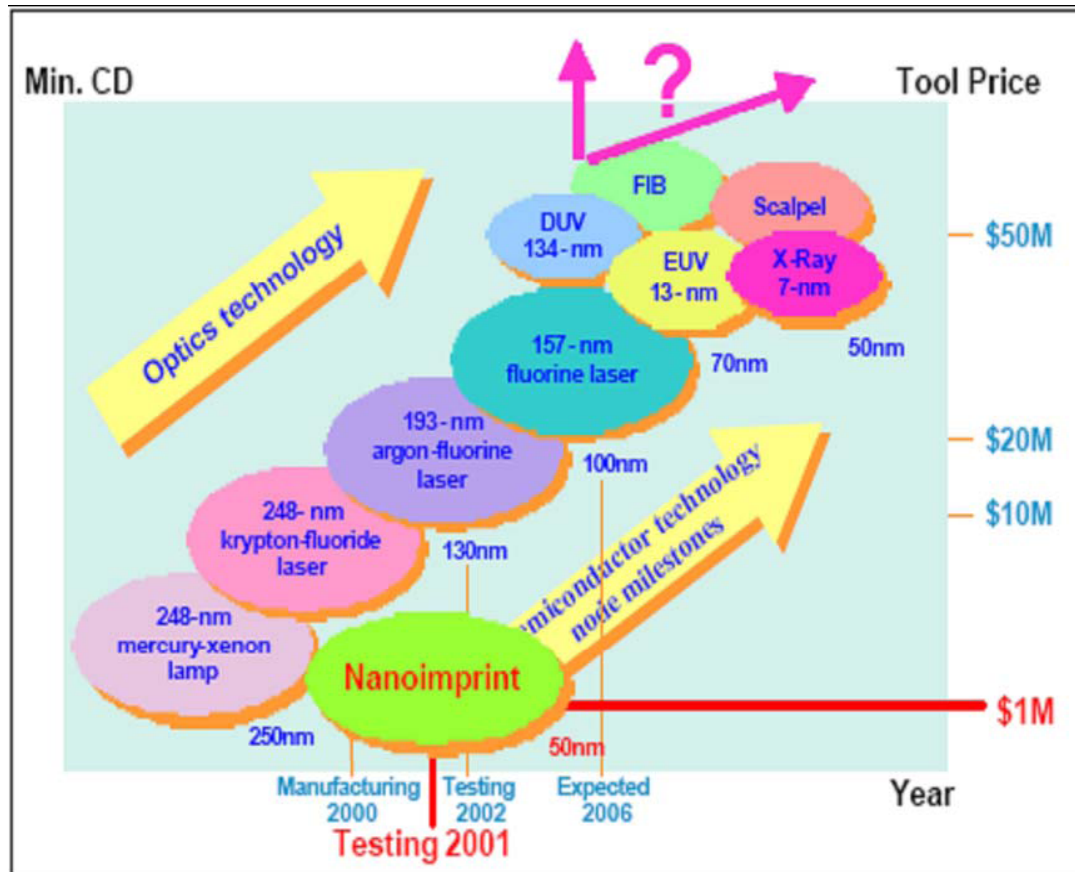
由於光學微影系統是由光學顯微鏡演化而來，這種概念，當然也可應用在掃描電子顯微鏡上，這也促使了電子束微影系統的誕生。

根據de Broglie公式中論述

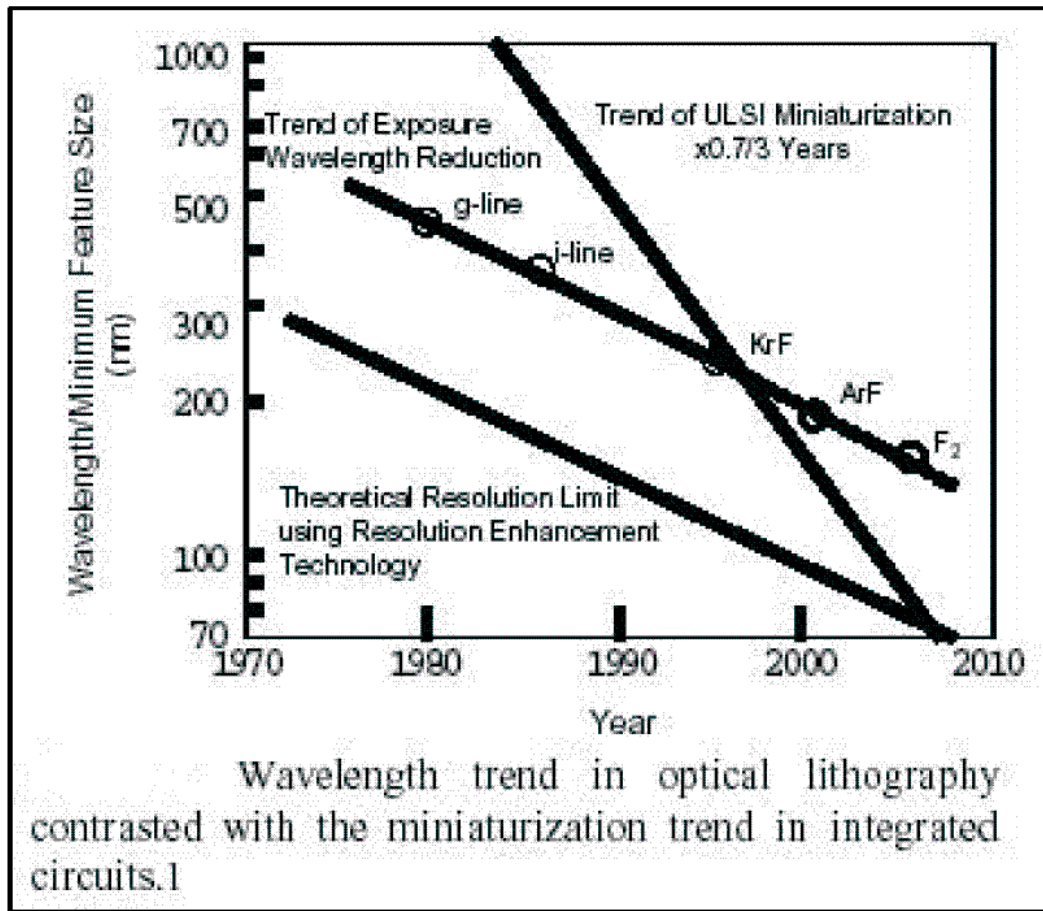
$$\lambda_e = h / P = h / (2qmV)^{1/2} = 1.22 / (V)^{1/2} \text{ (nm)}$$

其中  $\lambda_e$  為電子束的波長， $h$  為常數， $P$  為動量， $q$  為電子電荷， $m$  為電子質量， $V$  為加速電壓。倘若我們用給予一個10KV的加速電壓，則電子束波長約為0.012奈米遠遠小於可見光的波長，所以它可以克服光學繞射的限制。雖然電子束微影技術的產能相較於光學微影技術而言低了許多，但隨著新機型(例如胞元投影式(Cell Projection))的問世，已經將這個缺點大大的改善。因此，電子束微影技術未來在半導體工業上將扮演著非常重要的角色。





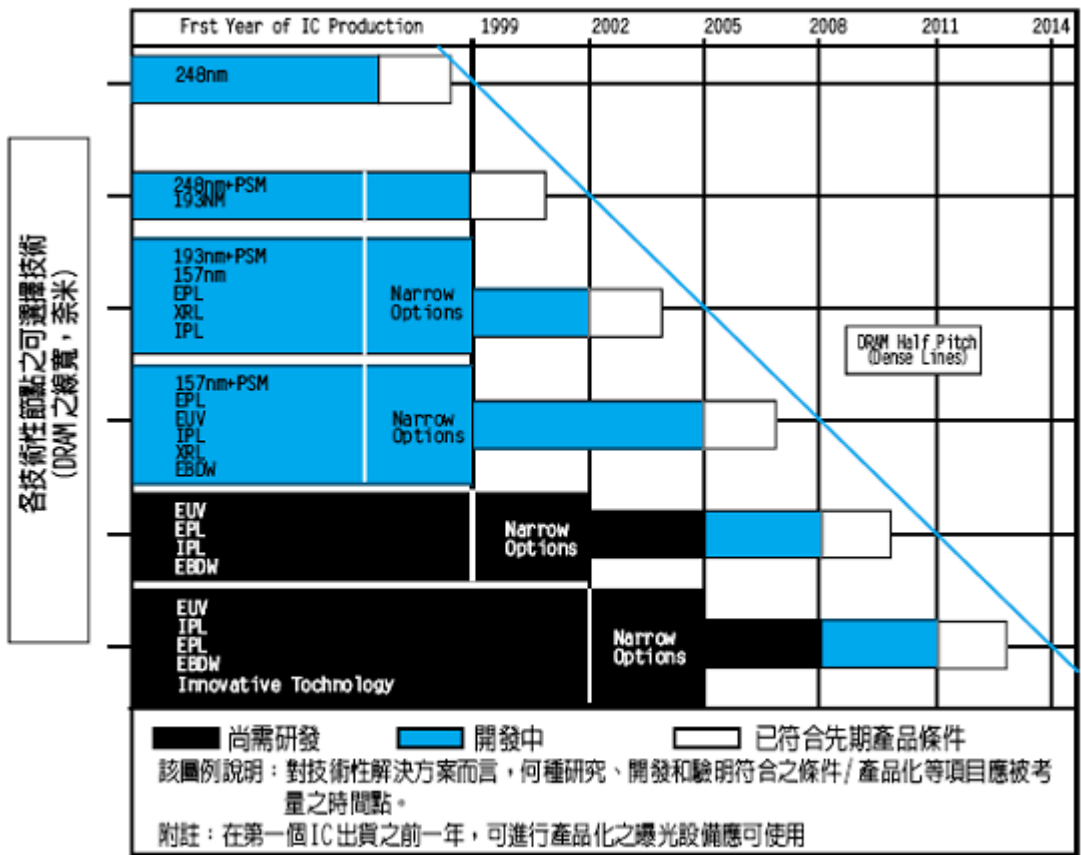
[圖2.1] 各微影技術的發展時間與設備成本關係圖



[圖2.2] 光學微影製程驅式與線寬

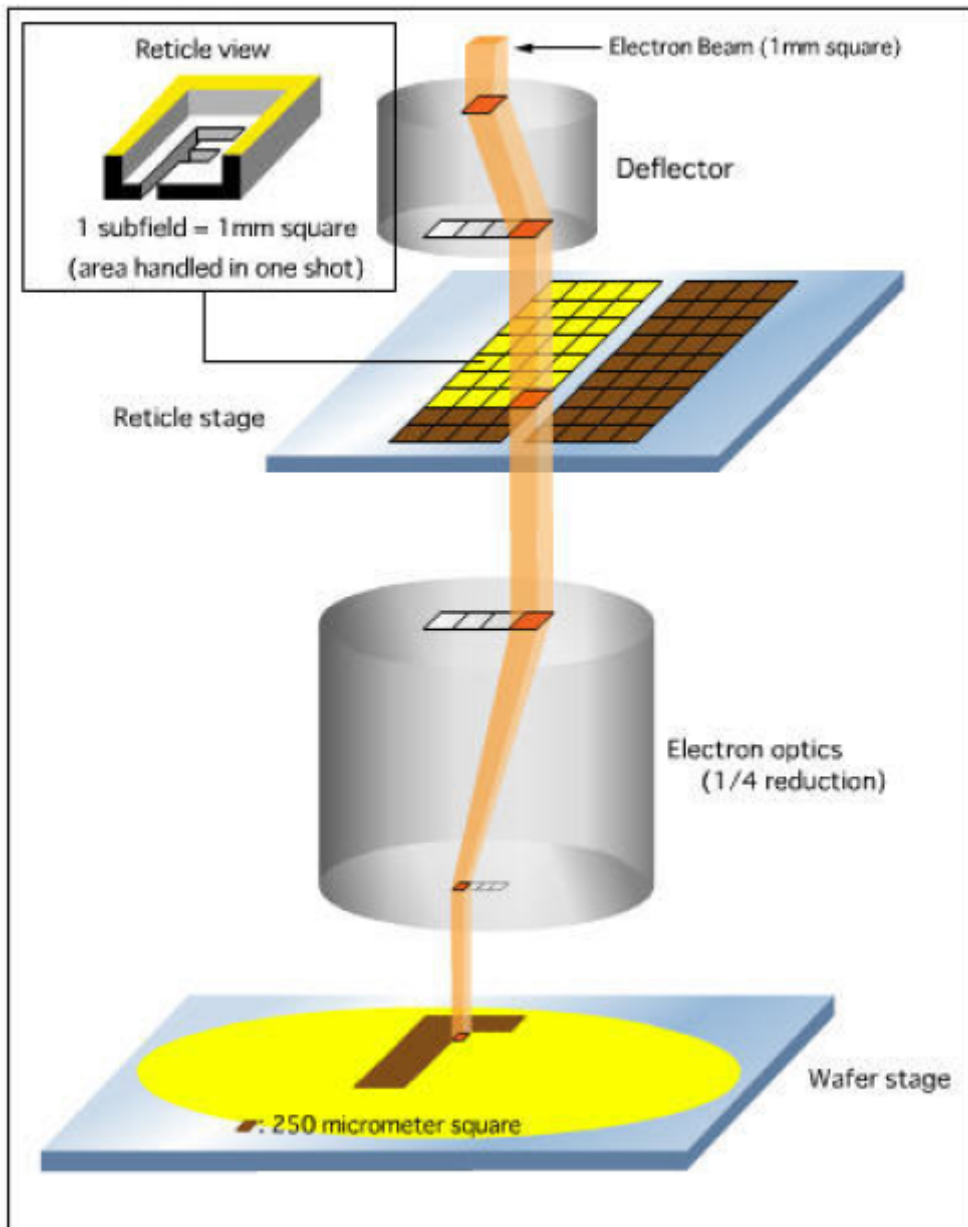
[表2.1] 各微影技術比較

	技術	圖案產生	曝光模式	曝光範圍	光阻材料	特徵尺寸	產量 (晶圓/時)
傳統	熱壓	模板	熱與壓力	晶圓	熱塑性	微米級	6
	接合	—	熱與壓力	晶圓	熱塑性/ 光敏性	—	6
寫入	微影	光罩	紫外線 深紫外線 極紫外線	晶圓/10 mm	光敏性	250 nm 180 nm 100 nm	10~50
	全相術	週期性	深紫外線	晶圓掃描	光敏性	150 nm	45~60
	聚焦離子束	直寫	離子	0.1~10 mm	薄膜	10 nm	0.1
	X光	光罩	X光	晶圓	光敏性	50 nm	10~40
	電子束	直寫	電子束	0.1~10 mm	光敏性	2 nm	0.1
轉印	奈米壓印微影	模板	熱與壓力	晶圓	熱塑性	10 nm	12~60
	紫外線基奈米 壓印微影	模板	紫外線	3.5×3.5 mm	光敏性	10 nm	60
	軟微影	PDMS	墨水	晶圓	自組裝	60 nm	10~20



[圖2.3] 各類曝光技術未來實際應用的可能性





[圖2.4] 電子束投影微影系統圖



## 2-2 電子束微影系統(E-Beam Lithography Sysyem)

### 2-2-1 電子束微影系統

電子束微影系統，主要的架構為四部分：電子光學柱 (electron optical column)、腔體 (chamber)、操作系統及控制系統，[圖2.5]。

接下來會對各部份做簡約的說明

#### (一)電子光學柱(Electron Optical Column)

電子光學柱為高真空狀態[圖2.6]，主要功能為產生均勻分布的電子束，經由適當的成像系統控制電子束大小及定位後，投射至底部的照射位置。大致上包含電子槍 (Electron Gun)、電子束偏導裝置 (Blanking)、聚焦透鏡 (Condense Lens)、像差校正器 (Stigmator)、物鏡 (Objective Lens)、偏折器 (Deflector)、電子偵測器 (Electron Detector) 及移動平台 (Stage Driver)。

電子槍 (Electron Gun) 產生電子束主要有兩種類型：熱電子 (thermionic) 及場發射 (field emission)，前者的典型材料為六硼化鏷 (LaB6)，將該材料置於陰極並且直接加熱，而所產生的電子束經由電場加速後獲得能量；後者如鎢 (W)，由於使用形狀尖銳的材料，並置於高電場環境下，所以非常適合產生直徑極小的電子束，且明亮度 (brightness) 較高，但製作上較為困難。

由電子槍發射出來的電子束可由開關決定是否通過電子光學柱，隨後經由電磁線圈所組成的聚焦透鏡來將電子束的聚焦，其聚焦原理可由Lorentz Force Equation來解釋，見[圖2.7]。電子束藉著繞中心軸旋轉並收斂於中心軸來聚焦，再由像差校正器校正像差，接著由電磁線圈所組成的物鏡來收集電子束並更進一步聚焦，最後由偏折器控制電子束而入射到欲曝光的位置。

位於電子光學柱下方的偏折儀(Deflector)，控制電子束在曝光時的定位，主要分成兩個部分：一部分是利用電磁(electromagnetic)方式控制主偏折器，其偏折的範圍較大；另一為利用靜電(electrostatic)方式控制電子束偏折，可進行快速定位，其偏折的範圍較小，然而偏折器控制電子束偏折範圍有限，若要針對較大面積的曝光，則需要再配合平台的移動。電子光學柱裡還有另一重要元件控制電子束定位，即聚光鏡(Condenser Lens)，控制電子束的偏折角，使其通過成形孔隙之適當孔洞位置。上述控制器和移動平台的精確性，會關係到圖案製作的準確度。電子束微影系統本從掃描式電子顯微鏡系統改裝而來，因此當電子束微影系統加裝了電子偵測器(Electron Detector)，就可當電子顯微鏡使用。

## (二)腔體(Chamber)

位於電子光學柱下方的腔體主要放置基板(substrate)，基板可

為光學微影系統所使用玻璃類光罩與晶圓，電子束微影系統可製作光罩和提供晶圓直寫功能，由電子束作為曝光源在基板上進行圖案製作。腔體內的工作平台可放置不同尺寸的基板托架，透過水平及垂直兩組傳動器動作，可將基板托架作移動或旋轉，達到基板上不同位置的曝光。

### (三)操作系統與控制系統

操作系統主要是透過滑鼠與鍵盤在Windows視窗下的圖形使用者介面 (Graphic User Interface, GUI) 下操作，包含功能的選擇及參數的設定，並藉由操作系統來將行程檔傳送到控制系統。控制系統主要是整合和控制曝光系統的機械設備，以及轉換圖形資料到電子束偏折系統，並且管理電子光學柱的繪製速率 (Modulation Rate)。



## 2-2-2 電子束微影流程和圖案成形原理

我們運用了電子束微影直寫的功能，也就是少了光學微影所使用的光罩(Mask)，用電子束做為曝光源將圖案直接「寫」在預先塗好電子阻劑(Electron Resist)的晶圓上。而整個電子束微影製作流程大致分為三個階段，以下我會做個簡要的說明：

### (一) 旋塗(Spin Coating)與軟烤(Baking)

電子阻劑(Electron Resist)，分為正、負阻劑，皆為高分子聚合物溶解於有機溶劑的高分子溶液。高分子電子阻劑受電子束照射和顯影的反應式見[圖2.8]。正阻劑在曝光後分子鍵被打斷，在顯影時會被溶去；負光阻在曝光後分子鍵被交鏈，在顯影時未曝光部份會被溶去。我實驗上所使用的電子阻劑(Electron Resist)為ZEP-520A，性質屬於正阻劑。另一方面我們可以調控不同的轉速來控制阻劑的厚度，以ZEP-520A來說，在轉速約5000r. p. m. 時，阻劑的厚度大約是300nm，[圖2.9]是ZEP-520A轉速厚度表。

在旋轉塗佈完電子阻劑後，必須放到加熱板上軟烤，軟烤的目的是將電子阻劑內多餘的溶劑烤乾，另一方面軟烤可進一步將阻劑的表面平坦化。

### (二) 繪製圖案與曝光

利用ELS-7500EX機台提供的Wecas繪圖程式[圖2.10]，繪製自己想要的圖形，再藉由控制系統將設計好的圖形傳送至電子束曝光系統。

在曝光前必須調控好適當的參數，包括電子的加速電壓、曝光時間、圖形座標，等…，而所需的曝光劑量(電荷量/面積)由電子阻劑的敏感度(Sensitivity)決定。

### (三)顯影(Developing)

顯影液的選擇為相對於高分子內組成物質具有較強極性的有機溶劑。而ZEP-520A對應的顯影劑為ZEP-N50。在顯影之後，再用氮氣槍將基板表面吹乾，基本上就完成了初步的圖案轉移。接著有蝕刻製程(Etching Process)或是舉離製程(Lift-off Process)，見[圖2.11]。

## 2-2-3 電子束微影所遭遇到的難題

### (一) 電子束散射效應

電子束擁有非常小的等效波長，大約為準分子雷射的數千分之一，所以其先天的解析度遠優於光源，而且它無左右光學系統圖案定義能力的繞射效應，再加上擁有極大的聚焦深度 (depth of focus, DOF)，所以應為非常理想的微影技術。但電子束微影系統擁有散射 (scattering) 的問題須克服：當帶能量的電子束射入阻劑時，將在阻劑、基材及阻劑／基材介面與材料的組成粒子產生彈性及非彈性碰撞 [圖2.12]，除了對材料有些許破壞之外，彈性碰撞將使得電子的行進軌道改變，而非彈性碰撞將使得能量流失，並以熱能的方式表現出來，造成溫度升高而影響圖案的真確性。在電子束進入阻劑層時所產生的散射稱為前散射 (forward scattering)，其散射的範圍較小；而在介面及基材所引起的散射稱為背散射 (back scattering)，所散射的範圍較廣。利用電子在電子阻劑中分布為一高斯函數，可視為將前後散射所導致的高斯函數疊加

$$G(r) \propto G_f(r) + \eta G_b(r)$$

其中  $\eta$  為背散射和前散射之間的比重係數，與阻劑和基板的原子量以及電子槍的加速電壓有關， $G_f(r)$ 和 $G_b(r)$ 則分別表示前散射和背散射

的高斯分布函數。一般而言，加速電壓越大則背散射發生的機率增加，其值可經由計算模擬得知。

$$G_f(r) = \frac{1}{\pi\sigma_f^2} \exp\left(-\frac{r^2}{\sigma_f^2}\right) \quad , \quad G_b(r) = \frac{1}{\pi\sigma_b^2} \exp\left(-\frac{r^2}{\sigma_b^2}\right)$$

$\sigma_f$ 和 $\sigma_b$ 為決定兩函數特性的關鍵係數，經由理論計算可以得到以下關係式

$$\sigma_f^2 = \sigma_{f_0}^2 + R_{rms}^2$$

$$\sigma_{f_0} = \sqrt{2} \times 1.05 \times 10^6 (\rho_{resist} / A)^{0.5} (Z / V_a) t^{1.5}$$

$$\sigma_b^2 = \sigma_{b_0}^2 + R_{rms}^2$$

$$\sigma_{b_0} = 2.8(V_a / 1000)^{1.54} / \rho / 100$$

其中， $R_{rms}$ 為原先電子束半徑的方均根值（Root Mean Square）與加速電壓、電流以及電子束校正有關， $\rho$ 表示密度， $A$ 為原子重， $Z$ 為原子量， $t$ 為阻劑層厚度， $V_a$ 為加速電壓。所以從上面可得背散射所造成電子的分布雖廣，但其影響性不如前散射來的嚴重。因此減少電子束散射可以藉由降低阻劑的密度和厚度，以及提高加速電壓，來減小電子束的散射，並提高圖案的精確度。改善電子束散射效應方法有：提高電子束加速電壓、塗佈電子阻劑時提升轉速來降低阻劑的密度和厚度。

## (二) 電子束鄰近效應

電子束的散射除了影響正在曝光圖案的能量吸收之外，也會使得鄰近的圖案獲得額外的能量吸收。對於圖案密度較高的區域而言，各個圖案會經由鄰近圖案所貢獻的能量之疊加效應，而造成能量吸收過高，也就是曝光過度，此現象稱為電子束鄰近效應。電子束的鄰近效應將使得所定義圖案的真確性降低，包括尺寸的擴大及形狀的失真。實際上，該效應可藉由能量或形狀補償的概念加以修正，稱為鄰近效應修正(Proximity Effect Correction)技術，其做法是將吸收能量過高的圖案部分，藉由減小圖案的曝光能量，以及修改圖案尺寸和形狀的方式加以修正。

## (三) 充電效應

掃描式電子顯微鏡在量測非導電性材料時，常產生影像模糊的情形，此乃因電子束堆積造成充電現象。在電子束微影系統內也有類似的情狀，當對基材為非導電性材料進行圖案定義時，由於電子的充電效應，使得圖案難以掌握，如[圖2.13] (a)顯示充電效應所造成的圖案扭曲，使其形狀及位置產生變化。當充電效應發生時，解決的方法是在非導電性材料或阻劑上再加一層厚度較薄的導電性材料，使得累積的電子藉由該導電性材料而被驅離，可降低電荷堆積的充電效應，[圖2.13] (b)顯示經使用導電性材料後的曝光結果，圖案得以較精確

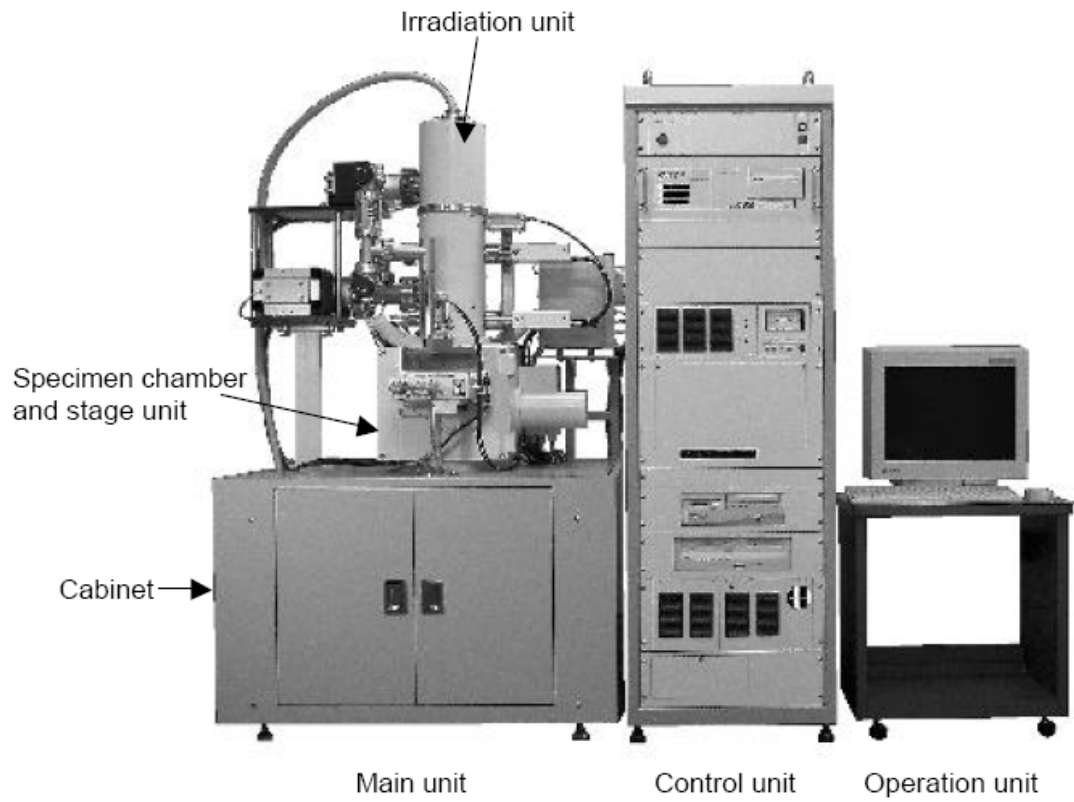




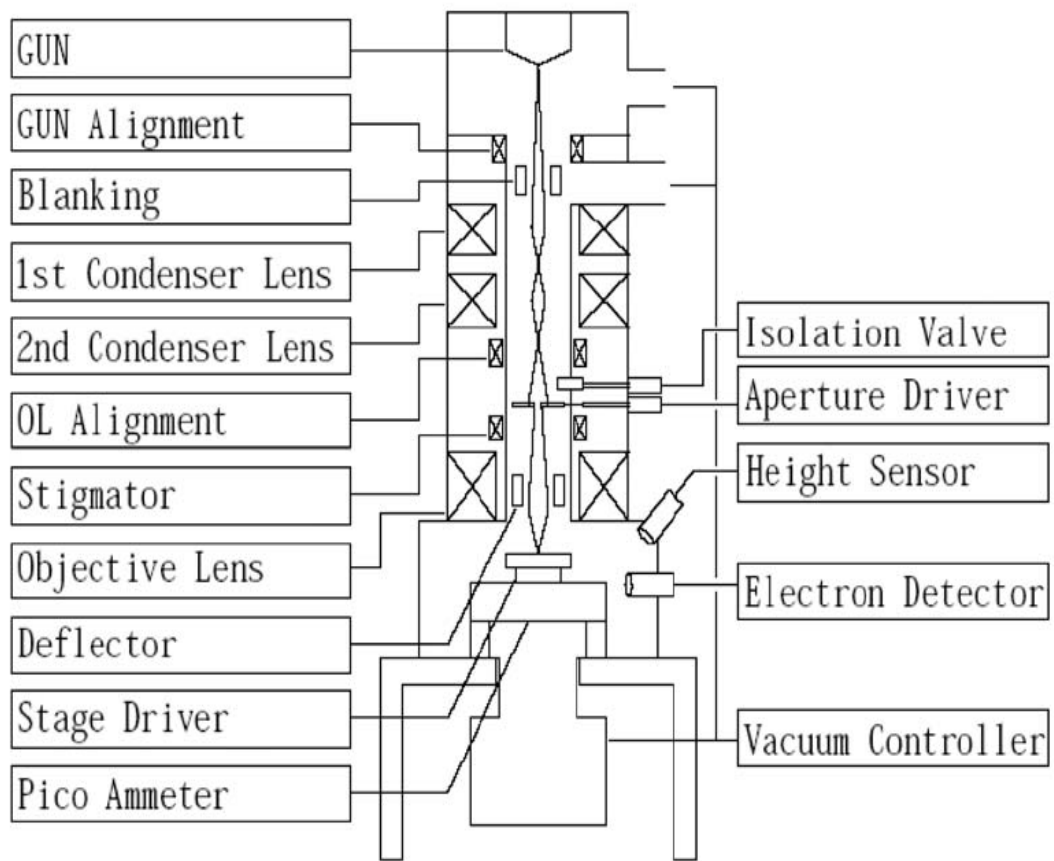
地控制。

可使用的導電性材料分為二大類：其一為無機的導電性材料，利用沈積的方式疊於基材上，缺點為須額外的蝕刻手續移除該導電層，增加製程複雜性；再者為導電性高分子的應用，它的優點在於與阻劑製程相容，可利用顯影液加以去除，因此不需額外的製程步驟，是一種極為合適的材料。



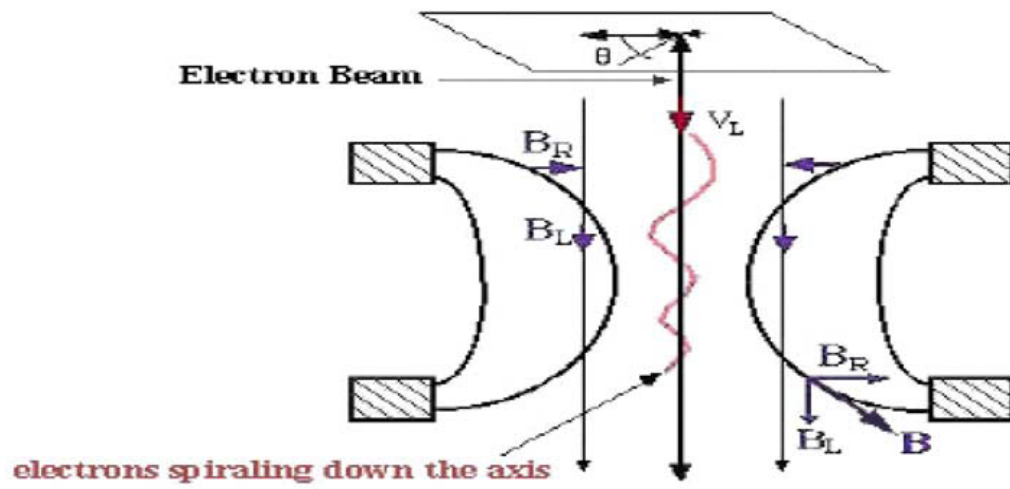


[圖 2.5] ELS-7500 電子束微影系統圖



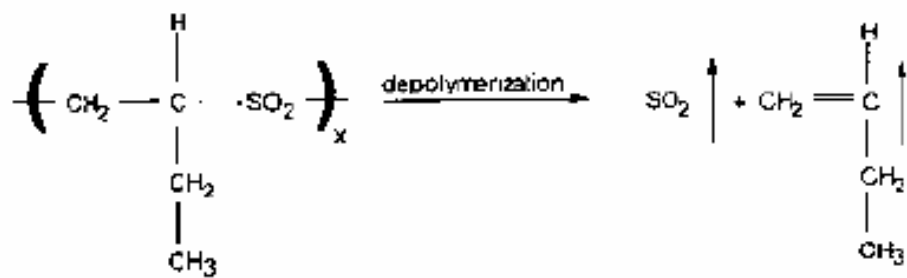
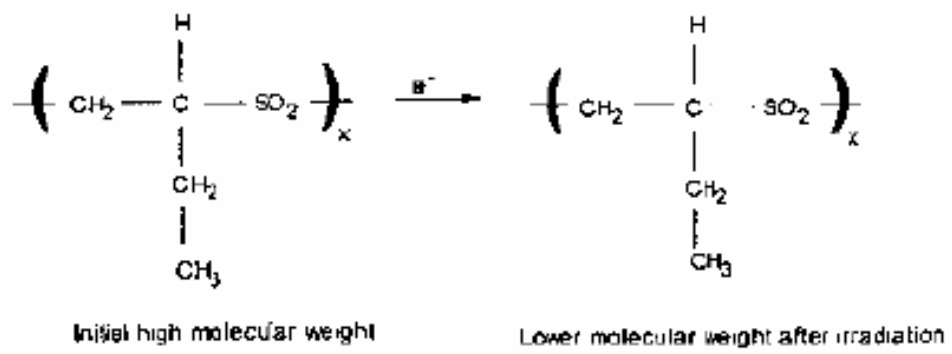
[圖 2.6] 電子光學柱內部構造

Lorentz force equation:  $F = q_0 v \times B$



[圖 2.7] 電子束聚焦說明圖

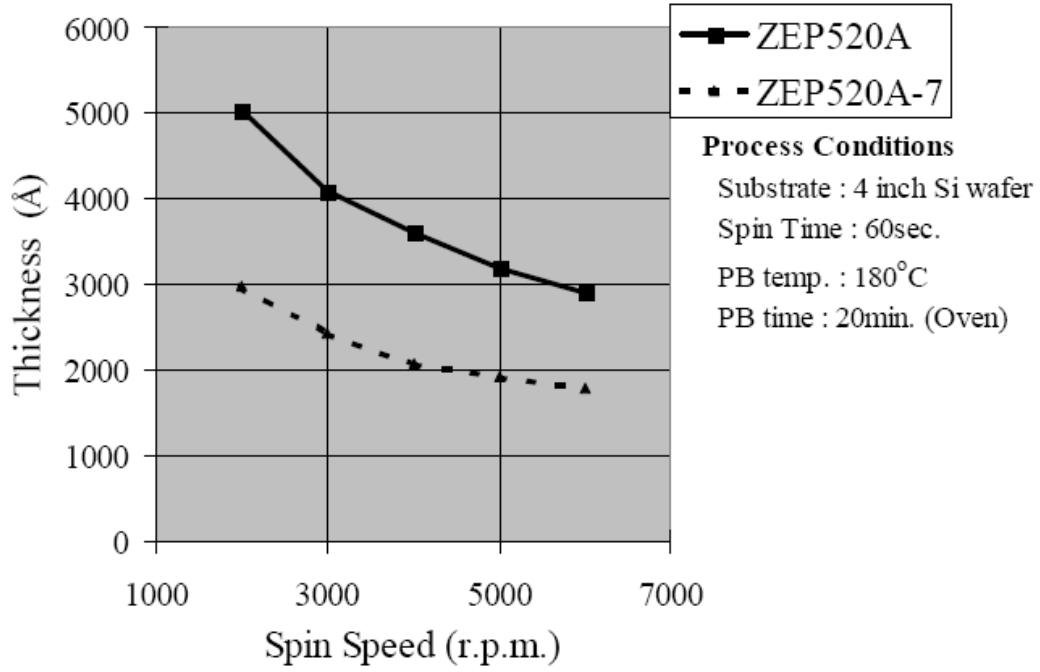




[圖 2.8] 高分子受電子束照射和顯影的反應式

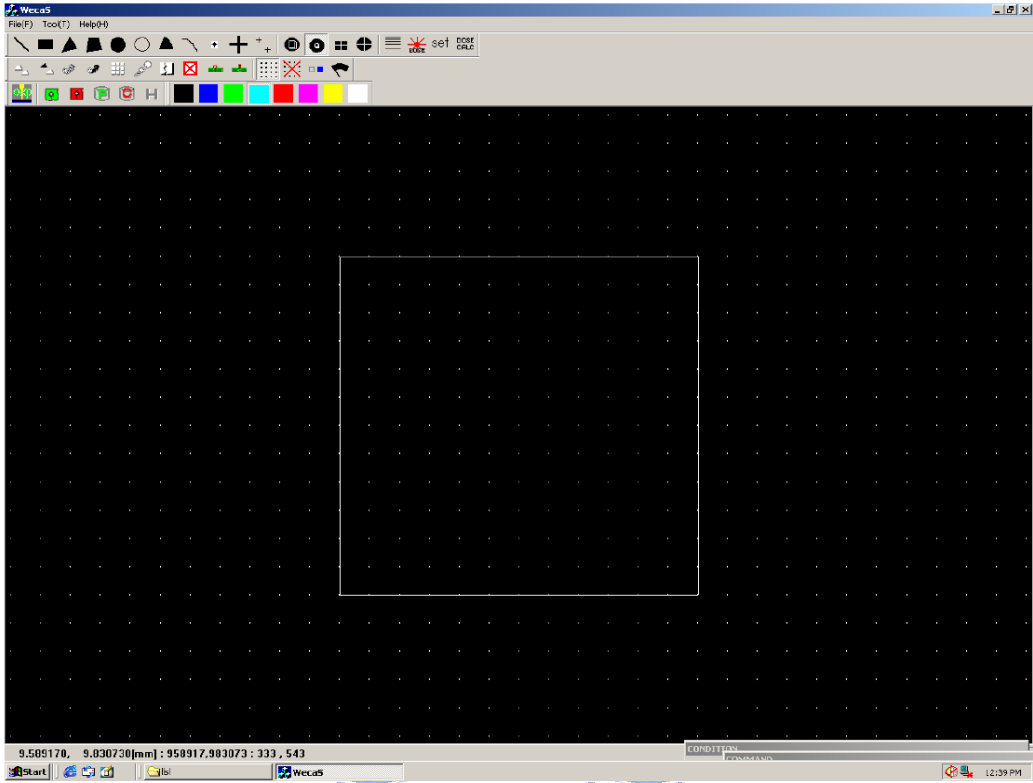


### ZEP520A Spin Curve



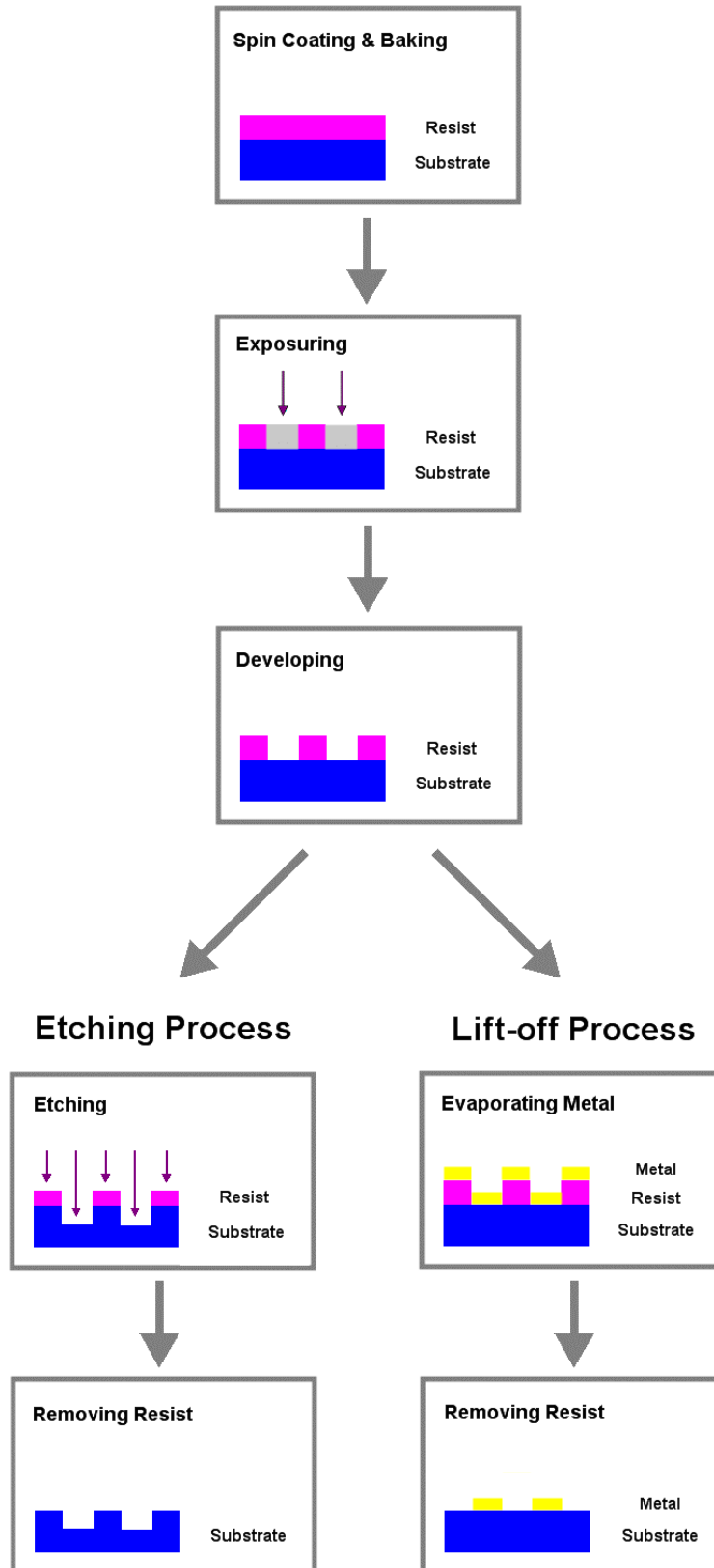
[圖 2.9] ZEP-520A 轉速厚度表





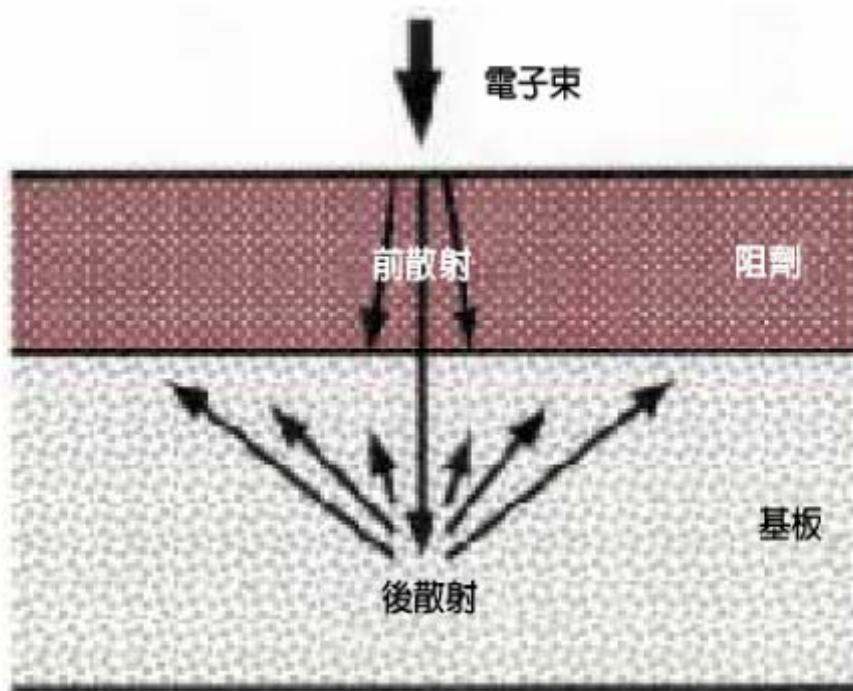
[圖 2.10] Wecas 繪圖程式

# Lithography Process



[圖 2.11] 微影製程圖

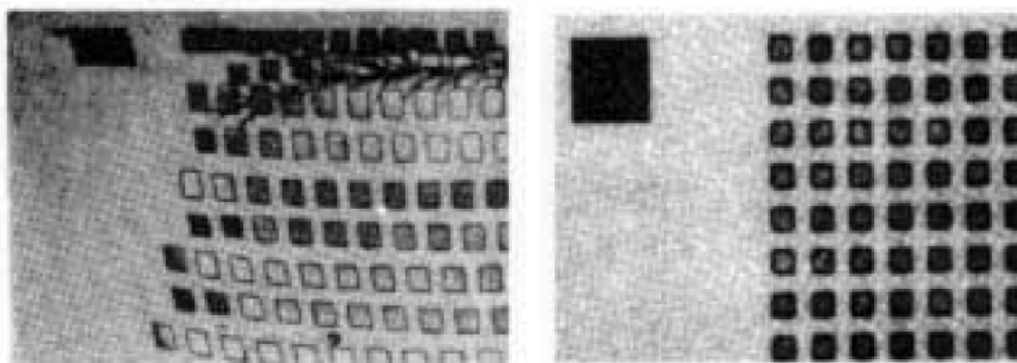




[圖 2.12] 電子束之散射效應示意圖

(a) 未使用導電性材料

(b) 使用導電性材料



[圖 2.13] 引用導電性材料前後的比較

## 第三章 研究方法與樣品備製

### 3-1 樣品 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 的備製

樣品  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線，是由國立東華大學化學所劉鎮維教授實驗室的張浩洧學長所製作提供。以下為一維  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米結構製備上的介紹。

早在1968年，Zingaro等人利用製作二硫磷酸配位基的概念，將五硒化二磷( $\text{P}_2\text{Se}_5$ )和醇類反應，得到二硒磷酸配位基，並且成功和鉍金屬形成錯合物。同理，學長仿效相似方法，將醋酸銻 ( $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ) 及二硒磷酸銨鹽( $\text{NH}_4[\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2]$ ),  $\text{R}=\text{Pr}, \text{iPr}, \text{Et}$ )在室溫下反應，得到銻的二硒磷酸錯合物<sup>[16]</sup>，其反應式如下：



$\text{Sb}[\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2]_3$ 的結構為三個二硒磷酸配位基

( $O, O'$ -dialkyldiselenophosphato, dsep)螯合住一個中心銻原子，成為扭曲的八面體結構，如[圖3.1]。而銻的二硒磷酸錯合物在固態下，兩兩分子間皆含有微弱的Se-Se作用力，因此可藉由斷裂dsep配位基上的P-Se鍵而形成硒化物奈米結構的前驅物，如[圖3.2]所示。

整個製作的流程，首先是 $\text{NH}_4[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]$ 的合成製備，製作方法為秤取出 $\text{P}_2\text{Se}_5$ ，和異丙醇一起加熱迴流反應，反應4小時直到溶液顏色由透明無色變為微黃色，用氮氣過濾後冰浴，再通入氮氣( $\text{NH}_3$ )，溶液由微黃色轉為接近透明的灰白色，在氮氣下抽乾可得粉末狀產物，加入乙醚純化，抽乾，可得白色的 $\text{NH}_4[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]$ 粉末。接著秤取些許 $\text{NH}_4[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]$ ，置於單頸反應瓶中，加入 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ，在氮氣下攪拌4小時，可明顯看到溶液呈現黃色，溶液經過過濾、抽乾，以n-hexane純化後，可得到黃色的 $\text{Sb}[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_3$ 粉末。

最後取800 mg  $\text{Sb}[\text{Se}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2]_3$  置於含15mL 鐵氟龍杯的不鏽鋼高壓釜內，加入10mL甲醇，密封後在 $100^\circ\text{C}$ 下鍛燒12小時，反應完成後取出產物，過濾並以甲醇洗滌之，以 $70^\circ\text{C}$ 烘乾可得黑色的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 粉末。用此種方法，在 $100^\circ\text{C}$ 下所鍛燒出來的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線，其直徑範圍為30~50nm，長度範圍約為2~3  $\mu\text{m}$ 。在 $150^\circ\text{C}$ 下所鍛燒出來的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線，其直徑範圍為70~90nm，長度範圍約為3~5  $\mu\text{m}$ ，如[圖3.3]所示。

在X-ray繞射圖中，見[圖3.4]，我們可看到 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線的所有繞射峰(diffraction peak)都符合資料文獻JCPDS 15-0861的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ，屬於orthorhombic的晶系， $a = 11.63$ ， $b = 11.78$ ， $c = 3.99 \text{ \AA}$ ，空間群為Pbnm，且由繞射圖中我們看不到含有其它物質。

而其元素分析(EDS)[圖3.5]指出，奈米線是由Sb和Se兩元素

組成(Cu 訊號來自銅網，C 訊號來自銅網上的碳膜)，且 Sb 和 Se 比例為 42:57。由 HR-TEM[圖 3.6]，可以計算出  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線(120)繞射面的層間距(d-spacing)為 5.249 Å 與資料庫(JCPDS database)上的值相當接近( $d_{(120)}=5.250$  Å)，並且可以發現奈米線是沿著[001]方向成長。<sup>[16]</sup>

在材料上， $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  屬  $\text{V}_2\text{VI}_3$  系列的半導體，能帶範圍為 1.4~1.5eV，其特殊狹窄能帶會提供了良好的熱電性質(thermo -electric properties)，適合作為熱電材料。



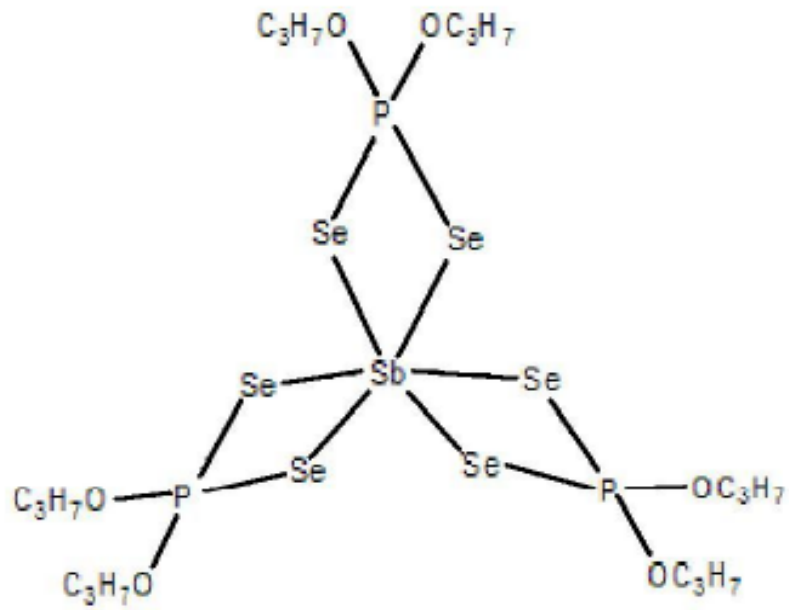


圖3.1  $\text{Sb}[\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2]_3$  的結構

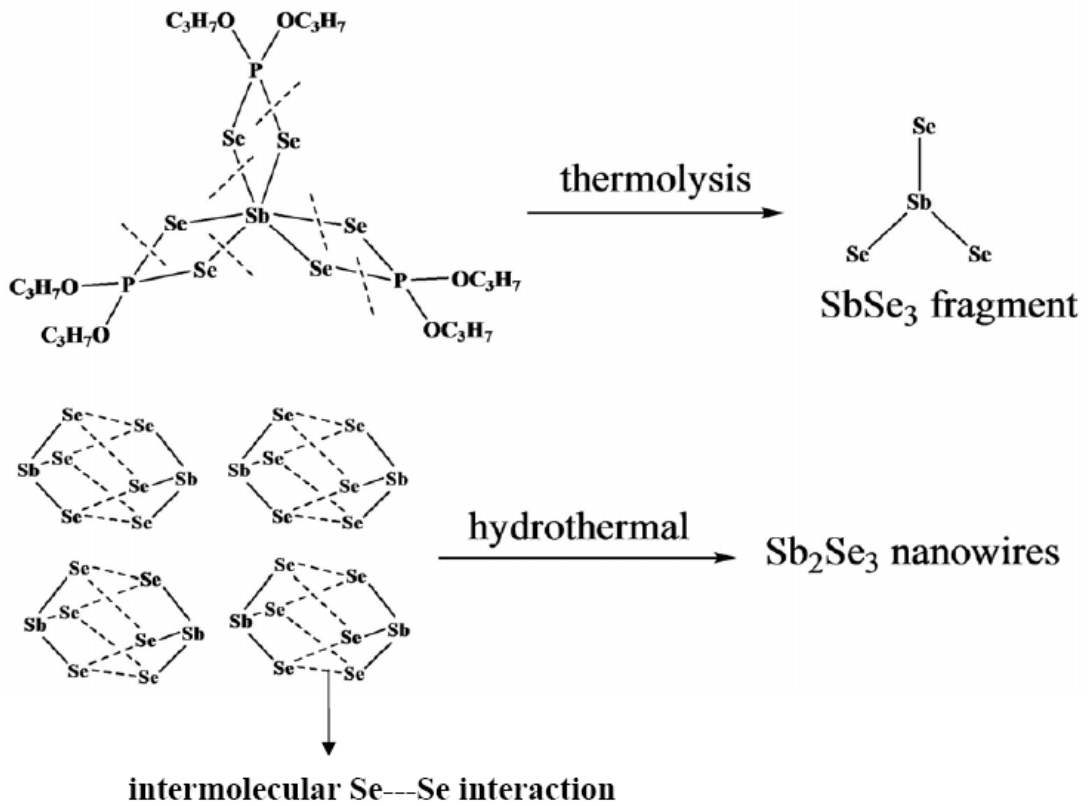


圖3.2 熱裂解合成出 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 示意圖

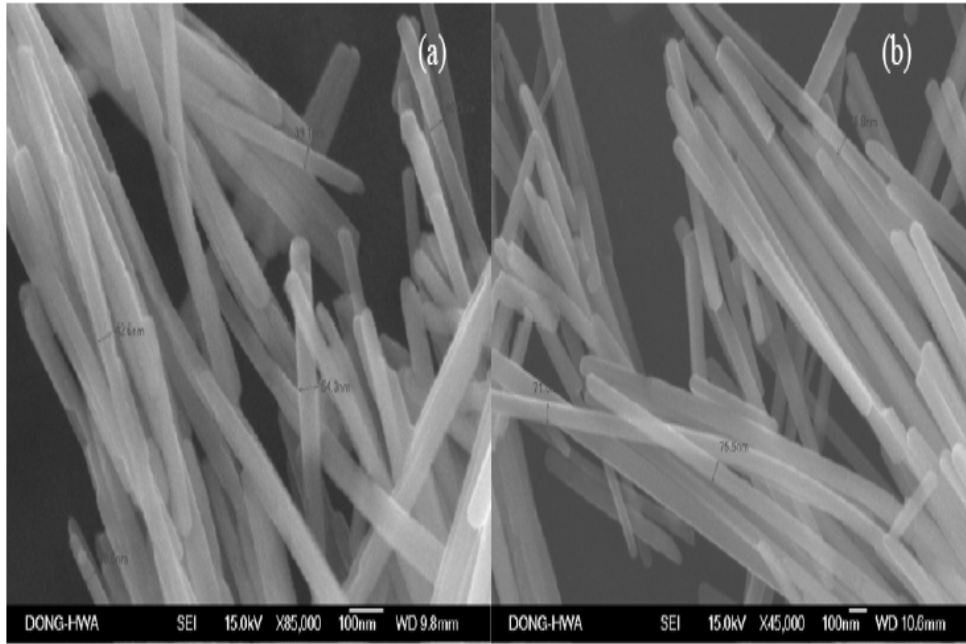


圖3.3  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱的FE-SEM 圖 (a)在 $100^\circ\text{C}$ 鍛燒下所得的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線，直徑範圍為 $30\sim 50\text{ nm}$ ，長度範圍為 $2\sim 3\ \mu\text{m}$  (b)在 $150^\circ\text{C}$ 鍛燒下所得的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱，直徑範圍為 $70\sim 80\text{ nm}$ ，長度範圍為 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 。

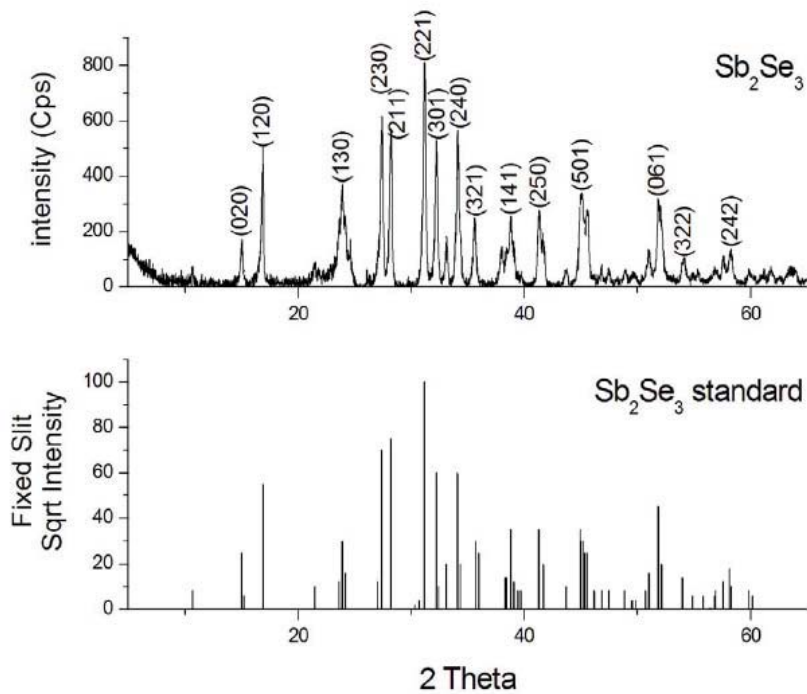


圖3.4  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線粉末的X光繞射圖

( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  standard: JCPDS 15-0861)

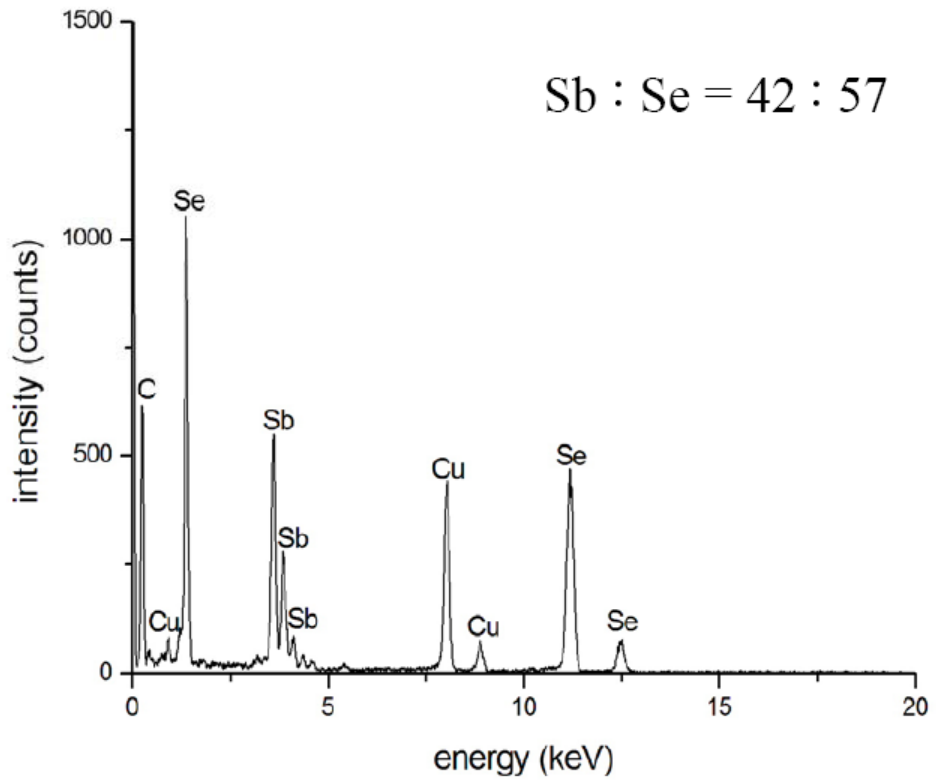


圖3.5  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線的EDS元素分析

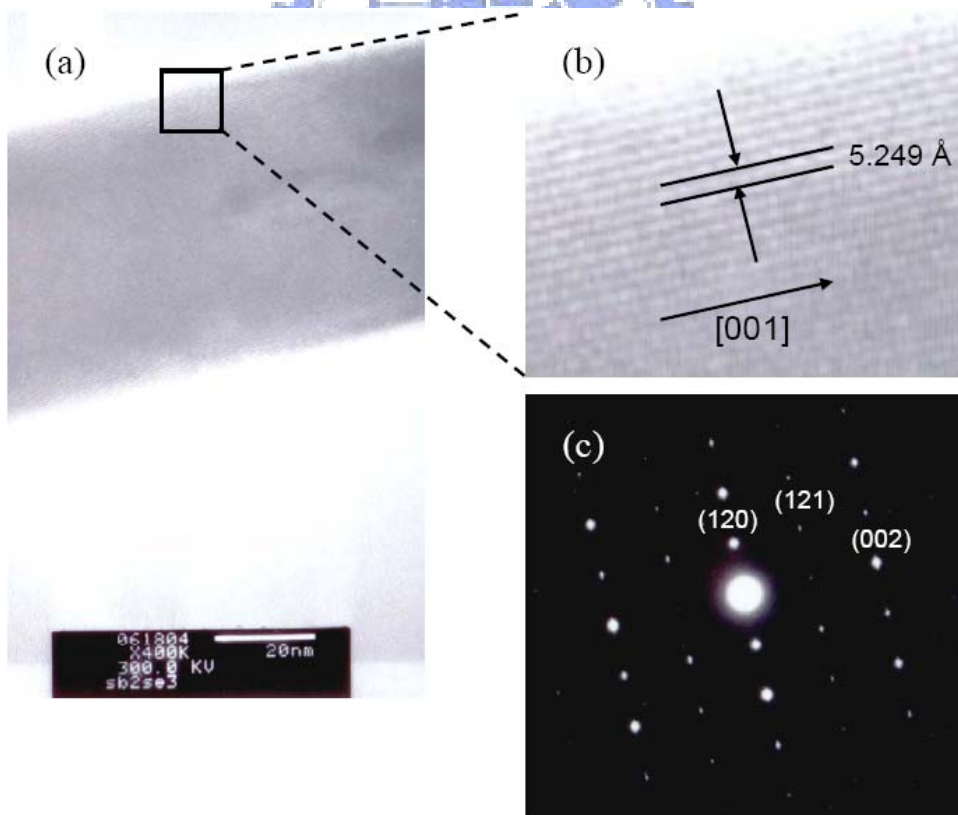


圖3.6  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線的HR-TEM圖(a)(b)和SAED圖(c)

## 3-2 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線電性量測樣品製作

本篇論文所要探討的一維奈米結構  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ，其直徑平均在 70nm 上下，長度大略是  $0.8\ \mu\text{m}\sim 1.4\ \mu\text{m}$ ，比起一般動輒長度  $5\ \mu\text{m}$  以上的一維奈米線，可以說是長度不長的奈米線。因此如何製作出適合電性量測的電極，和設法將單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線跨接在電極兩端， $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線和金屬電極之間有了良好的接觸(contact)，在製程上可以說是相當困難，接下來我會針對  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線電性量測樣品製作，製程上作介紹

### 3-2-1 電極圖形設計

在電極圖形設計上，我設計了三種圖形。這三種圖形的設計上都必須使用到電子束微影製作出奈米級線寬。起初設計出的電極 1，如 [圖 3.7] 有著  $46\ \mu\text{m}$  平方的點探電極，而兩  $46\ \mu\text{m}$  正方電極間隔有著 20 隻長電導線，長導線的長度為  $1.28\ \mu\text{m}$ ，兩長導線之間的距離為 390nm，兩對長導線之間距離為  $4.3\ \mu\text{m}$ 。因為電極兩兩長導線在數量的密度上太低，因此在金屬電極製作完成後，滴上含有  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線的水溶液，發現乾附上電極兩兩長導線之間的機率較低，不利於使用介電泳動方法來將  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線排成直線。

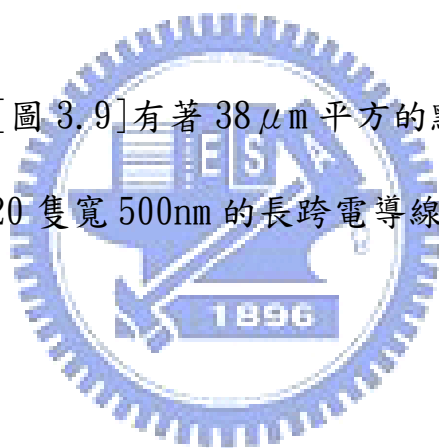




為了提升電極兩兩長導線之間的數量密度，在滴上含有  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線水溶液， $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線能掉在兩長導線之間機率增加，利於使用介電泳動方法來將  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線排成直線，甚至將單一  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線跨接在兩長導線之上，我設計了兩種類似梳狀交叉的電極圖案，稱之為電極 2、電極 3。

電極 2 裡，如[圖 3.8]有著  $38\ \mu\text{m}$  平方的點探電極，而兩  $38\ \mu\text{m}$  正方電極間隔有著 10 隻寬  $500\text{nm}$  的長跨電導線，兩兩電導線間距  $1\ \mu\text{m}$ 。

電極 3 裡，如[圖 3.9]有著  $38\ \mu\text{m}$  平方的點探電極，而兩  $38\ \mu\text{m}$  正方電極間隔有著 20 隻寬  $500\text{nm}$  的長跨電導線，兩兩電導線間距  $1\ \mu\text{m}$ 。



### 3-2-2 基板準備與清洗

基板使用上，選擇n型的四吋矽晶圓(摻雜As)，電阻率範圍為 $0.001\sim 0.005\text{ohm-cm}$ ，晶格方向為 $(001)\pm 0.5\text{deg}$ ，厚度為 $525\pm 25\ \mu\text{m}$ 。為了避免之後電性量測上有漏電流(Leakage Current)問題，造成無法量測，我使用化學氣相層積(PECVD)成長了 $2000\ \text{\AA}$ 厚度的氧化層(Silicon oxide)，作為金屬電極下方的絕緣層。再利用鑽石刀，將其切為 $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ 的破片，因此接下來的製程都是在破片的

狀態下進行。

在塗佈電子阻劑前，必須把破片清洗一番，把破片表面附著的微粒子和汙染源去除，如此一來才能避免電子阻劑塗佈的不平整。清洗基板分為三個步驟。第一個步驟為將基板浸入裝有丙酮(acetone)的燒杯中，用超音波震盪器震盪5分鐘，目的在於清洗表面的有機物質及微小粒子。第二步驟為將基板放入裝有異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)的燒杯中，用超音波震盪器震盪5分鐘，目的在於帶走表面殘留的丙酮。第三步驟為浸入裝有去離子水(deionized water, DI water)的燒杯中，再用超音波震盪器震盪五分鐘，目的在於將殘留的異丙醇帶走。最後只需用氮氣槍將基板上的去離子吹乾，即完成清洗基板的工作。



### 3-2-3 電子阻劑的旋轉塗佈

在完成基板的清洗後，接下來就是電子阻劑的塗佈。在這裡我們使用的電子阻劑為 ZEP-520A，在旋轉塗佈機的參數設定上，轉速設定分為兩階段，先慢轉再快轉，慢轉轉速為 500rpm 持續 10sec，快轉轉速為 5000rpm 持續 90sec。以上參數塗佈出電子阻劑的厚度大約是 300nm，如[圖 3.10]。之後再用加熱板(hot plate)軟烤，設定 180℃、2 分鐘。


### 3-2-4 電子束微影

電子束照射時，設定電子加速電壓為 50kV，電流大小為 600pA，照射時間(dose time)為 0.18  $\mu$ s。

### 3-2-5 顯影

電子束照射完後，將基板浸入ZEP-N50顯影劑中2分鐘，再用IPA及DI Water 清洗，最後用氮氣槍吹乾，即完成電子束微影的製程。

### 3-2-6 金屬電極的蒸鍍 (E-Gun Evaporator)



使用電子束微影完成曝光後，接著將試片放入正光阻(ZEP-520)專用的顯影劑(ZEP-N50)，即完成將我們所設計的電極圖案轉移到基板上。下一步即是金屬電極的蒸鍍、舉離(Lift-off)的製程。在蒸鍍機上我們使用國立交通大學奈米科技中心的電子槍蒸鍍系統(E-Gun Evaporator)，廠牌及型號：(ULVAC)，(EBX-8C)，如[圖 3.11]，可蒸鍍元件電極金屬：金(Au)，鎳(Ni)，鋁(Al)，鍺(Ge)，鈦(Ti)，鉑(Pt)。再蒸鍍金屬種類我選用鋁(Al)，而不選用鈦(Ti)/金(Au)，因為考量到後段乾式蝕刻製程的機台有限制金屬種類，而鋁(Al)可以被允許在蝕刻製程拿來做為遮蔽層(Mask)；但金(Au)卻是被禁止進入乾式蝕刻機台，原因是因為在蝕刻的過程中金(Au)會對機台的腔體

(Chamber)造成嚴重汙染。

在金屬鋁(Al)的蒸鍍上，厚度為 80 nm。在完成金屬的蒸鍍後，接著把試片放入正光阻(ZEP-520)的去光阻劑(ZDMAC)中 3 小時進行舉離(Lift-off)，之後取出試片用異丙醇(IPA)、去離子水(DI Water)來清洗試片，最後再藉由氮氣(N<sub>2</sub>)槍來吹乾試片，即完成金屬電極的製作，如[圖 3.12]。

### 3-2-7 活性離子蝕刻系統 (Reactive ion etching system)

為了使 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 奈米線所跨接電極的兩端之間深度能夠增加，我們使用活性離子蝕刻系統(R. I. E.)來蝕刻二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)，機台是使用國立交通大學奈米中心高密度活性離子蝕刻系統(HDP-RIE)，如[圖 3.13]。蝕刻製程是以鋁(Al)當作阻擋層(Mask)將二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)向下蝕刻深度為 200 nm。

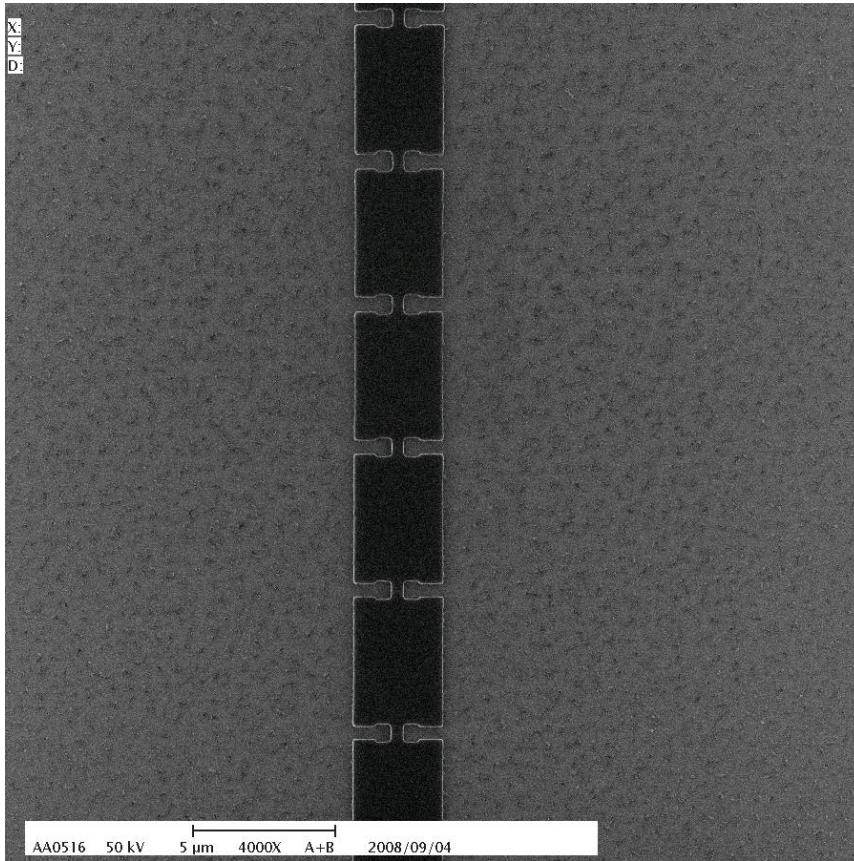


圖 3.7 電極 1 SEM 圖

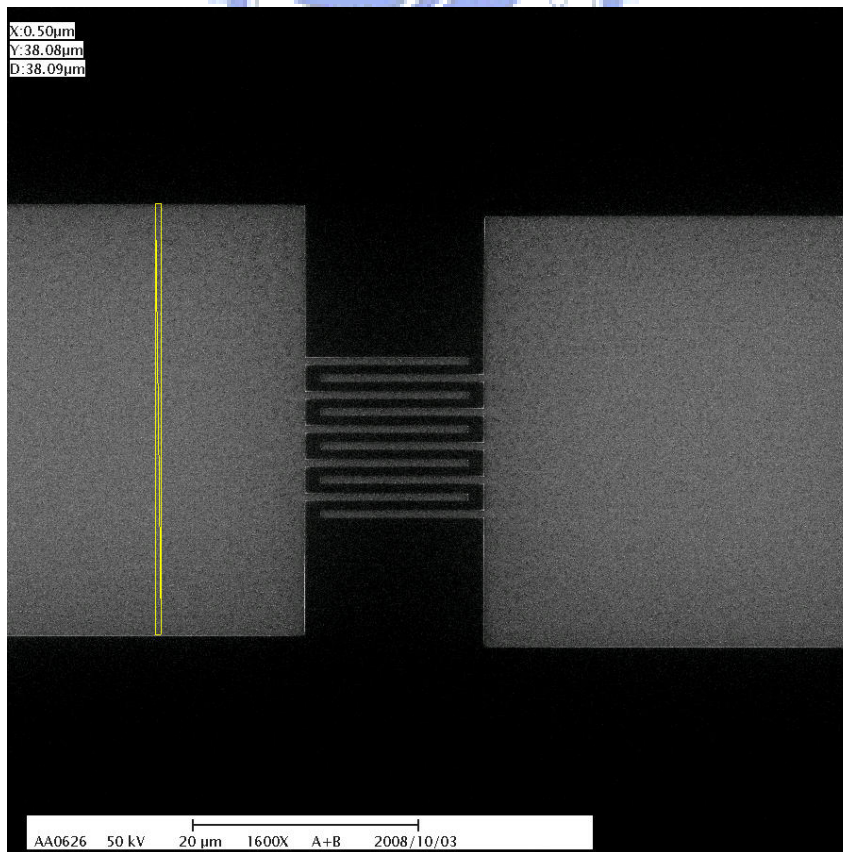


圖 3.8 電極 2 SEM 圖

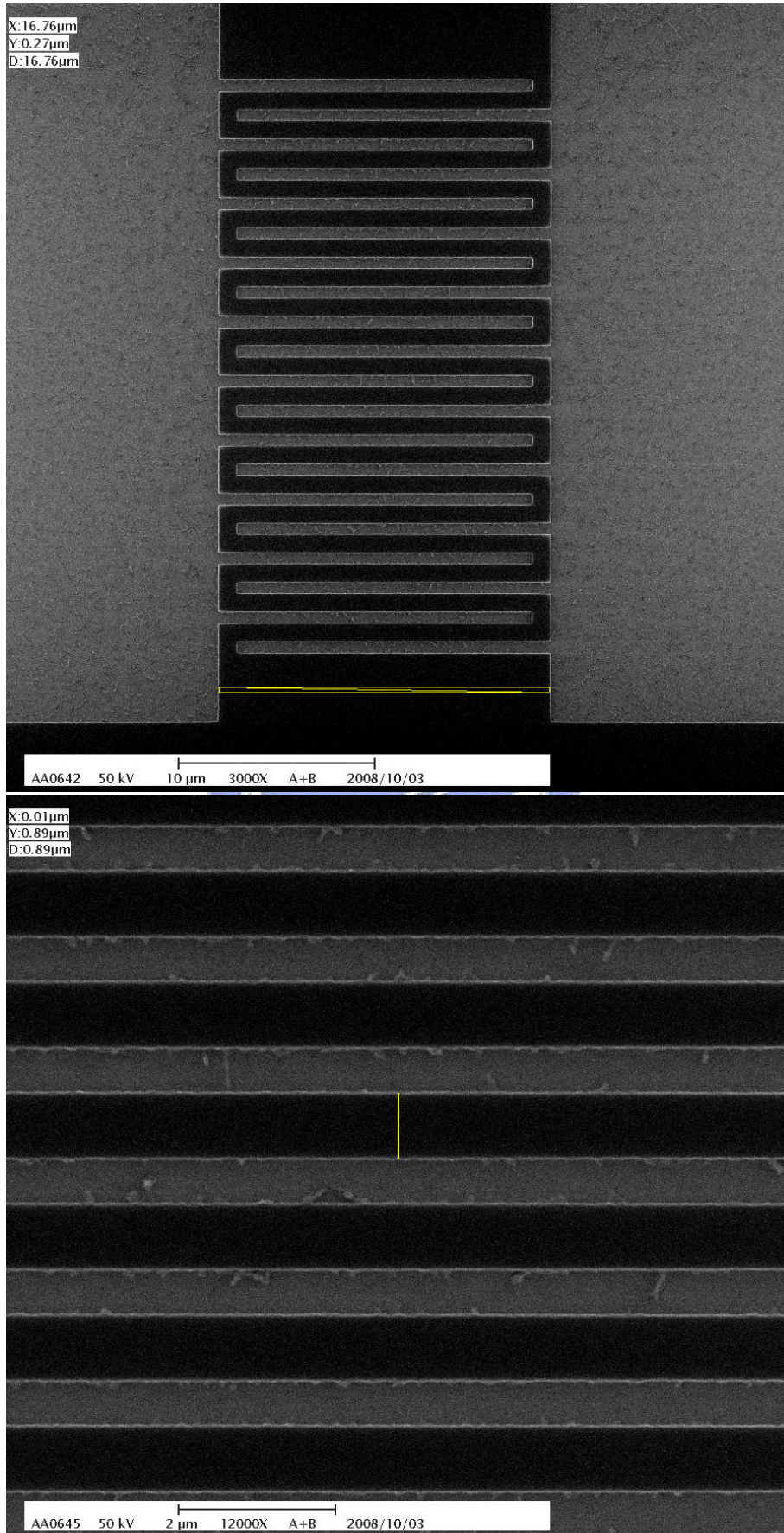


圖 3.9 電極 3 SEM 圖

DATA SET	N (N)	Wafer No.	Speed (rpm)	RESIST THICKNESS							STD. DEV. (angstroms)	Delta %	Comments
				TOP (angstroms)	CENTER (angstroms)	LOCATION BOTTOM (angstroms)	LEFT (angstroms)	RIGHT (angstroms)	MEAN (angstroms)	%			
DATA SET 1	1	05232005_6	1000	7154	7230	7128	7165	7185	7172.80	34.21	0.48	n = 1.56 n = 1.64	
	2	05232005_6	1000	7365	7399	7311	7344	7340	7361.80	29.21	0.40		
	3	05232005_7	1000	7385	7343	7291	7367	7369	7361.20	33.07	0.45		
	4	05232005_8	2000	5138	5145	5152	5158	5137	5146.00	8.07	0.16		
	5	05232005_9	2000	5104	5136	5093	5096	5096	5101.00	19.02	0.37		
	6	05232005_10	3000	4174	4190	4173	4191	4155	4175.50	13.22	0.32		
	7	05232005_11	3000	4152	4169	4144	4150	4150	4153.00	5.44	0.20		
	8	05232005_12	4000	3662	3697	3679	3607	3683	3605.50	29.92	0.83		
	9	05232005_13	4000	3613	3621	3593	3612	3595	3604.80	13.51	0.37		
	10	05232005_14	5000	3228	3269	3219	3230	3262	3241.50	15.99	0.52		
DATA SET 2	11	05232005_15	5000	3270	3257	3209	3214	3220	3234.00	24.59	0.76		
	12	05242005_1	5000	3285	3291	3252	3252	3264	3262.50	14.77	0.45		
	13	05242005_2	5000	4573	4494	4727	2631	2666	3789.20	982.63	25.87	REJECT - D	
	14	05242005_3	6000	3035	3079	2973	2997	3001	3011.00	35.78	1.19		
	15	05242005_4	6000	3088	2989	3078	3039	3029	3044.50	35.58	1.17		
	16	05242005_5	7000	2792	2822	2774	2798	2790	2793.20	16.71	0.50		
	17	05242005_6	7000	2778	2794	2754	2765	2777	2775.50	10.70	0.35		
	18	05242005_7	8000	2629	2635	2633	2621	2636	2630.50	5.46	0.21		
	19	05242005_8	8000	2644	2656	2647	2638	2643	2645.50	5.95	0.23		
	20	LLN_6	8000	2693	2744	2733	2707	2701	2715.50	19.53	0.72	SI <110>	
DATA SET 3	21	LLN_7	8000	2643	2711	2718	2744	2675	2698.20	35.32	1.31	SI <100>	
	22	LLN_8	8000	2653	2688	2682	2681	2714	2683.50	15.44	0.72	SI <100>	
	23	LLN_9	8000	2691	2693	2687	2678	2674	2680.20	10.11	0.36	SI <100>	
	24	06282005_1	8000	2525	2522	2555	2555	2604	2554.40	29.96	1.17		
	25	06282005_5	8000	2567	2571	2563	2575	2562	2565.50	7.63	0.30		
	26	06282005_4	8000	2573	2593	2582	2575	2576	2579.80	7.25	0.28		
	27	06282005_3	8000	2546	2566	2541	2523	2564	2549.00	15.96	0.52		
	28	05242005_15	8000	2659	2664	2658	2651	2659	2658.20	4.17	0.16		
	29	05242005_16	8000	2648	2652	2650	2655	2645	2650.50	2.65	0.10		

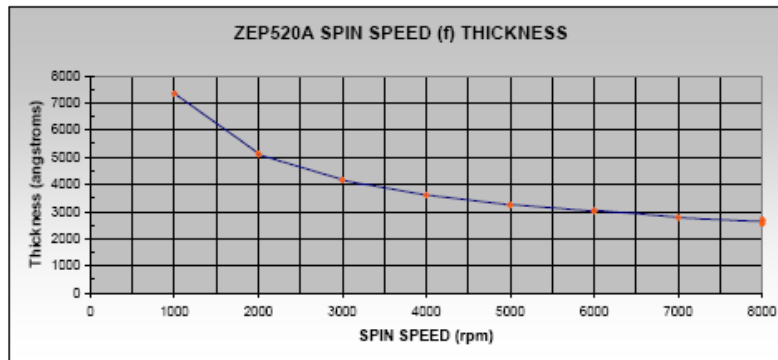


圖 3.10 電子阻劑旋轉速度與塗佈厚度的關係



圖 3.11 電子槍蒸鍍機機台

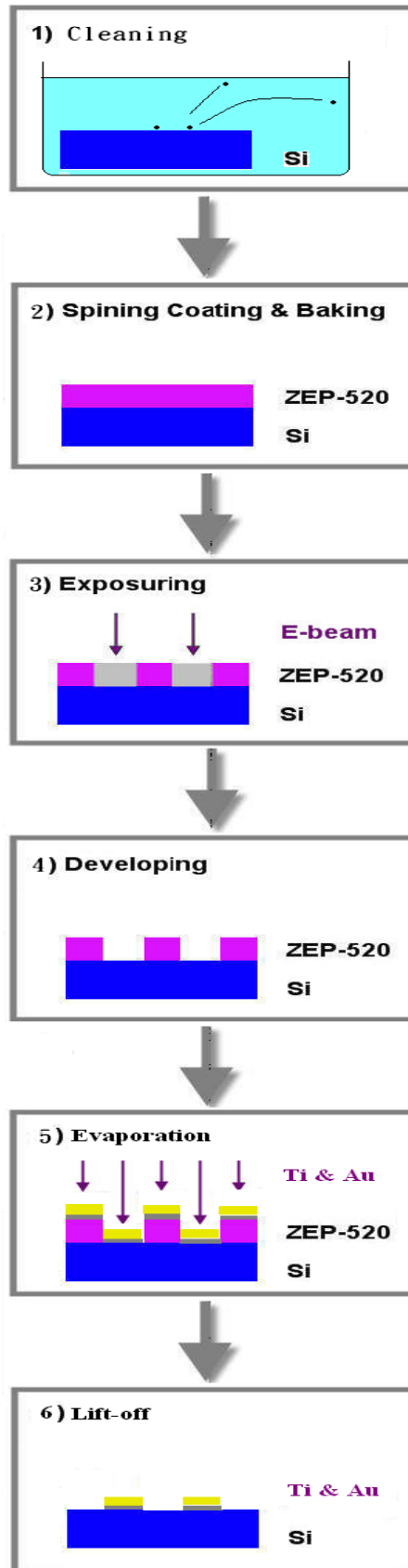


圖 3.12 蒸鍍、舉離製做電極





圖 3.13 高密度活性離子蝕刻系統 HDP-RIE

### 3-3 介電泳動(Dielectrophoresis)-奈米操控術

如何去控制一維  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線之位置與排列方向，成了本篇研究單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線之關鍵。在控制一維奈米線之位置與排列方向，許多研究團隊已經成功的報導使用多種電性上或是機械上的技巧，在本篇論文我要介紹、運用介電泳動(Dielectrophoresis)技術，而該技術有兩個主要的優點：(1)它可以在一個很短的時間內把奈米線排列成特定方向(2)此種方法可能延伸應用到不同種類的一維奈米結構。

#### 3-3-1 介電泳動(Dielectrophoresis)



介電泳動(dielectrophoresis)技術的前身，當然就是眾所周知的「電泳」現象，亦即：帶電荷的微粒在電場的作用之下，於靜止的液體中所進行的運動。如果我們進一步調配液體的種類或濃度，或添加一些摻雜其間的纖維等物，或甚至改變液體的形態而以凝膠取而代之，我們就得以操控游動其中的帶電微粒和這些「間質 (matrix)」之間的交互作用，使得不同的帶電粒子依照某些特性（譬如：長度、分子量等）而在游動過程中分離開來。所以電泳現象基本前提是：懸浮微粒必須帶電，然而對於許多無法有效帶電的材質，該如何面對？

我們知道任何材質都會有一定的介電特性，也就是在外加電場之下，它們會受到不同程度的（電偶）極化，並因此傾向於順著外加電場的方向來排列。進一步而言，如果外加電場的空間分佈是不均勻的，那麼這些被（電偶）極化了的微粒就會受到一份淨力（以下稱之為「介電泳動力（dielectrophoretic force）」），進而造成不同程度的漂移運動。相對於電泳現象所討論的場合，這種可極化(polarizable)的微粒在不均勻(non-uniform)的外加電場中所發生的運動，便稱為「介電泳動」。<sup>[17]</sup>

應用「介電泳動」這項新技術時，我們除了必須提供不均勻(non-uniform)的外加電場[圖 3.14]，通常也都會利用交流的偏壓來形成交流電場，頻率則多在射頻(Radio frequency, RF)或微波(microwave)的範圍。如此一來，我們又多了調控頻率的自由度，同時也免除了直流版本中所可能導致的不良效應（譬如：淨電荷聚積於某一電極，或發生某些電解反應等副作用）。<sup>[17]</sup>

接著，我們將對於「介電泳動」的定量理論，略做一番探討。在此將以對稱球體為例，來說明在外加非均勻電場中，對稱球體極化後受力的運動方式。<sup>[17]</sup>

首先考慮單一電偶，如[圖3.15(a)]所示。電偶位於一非均勻電場及均質介電常數(permittivity)為  $\epsilon_1$  的介質中，非均勻電場強度為

$\vec{E}_0(\vec{r})$ 。由電磁學求出空間中某位置上的電位：

$$\Phi = \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_1 r^3} \quad (1)$$

其中  $\vec{r}$  是相對於電偶中心的位置向量，因此其大小即為離電偶中心的距離  $r = |\vec{r}|$ 。若電偶兩極距離  $d$  遠小於外加非均勻電場兩端電極間的

距離，則電偶在電場中所受到的力及力矩可以表示為：

$$\vec{F} = (\vec{p} \cdot \nabla) \vec{E}_0 \quad (2a)$$

$$\vec{T} = \vec{p} \times \vec{E}_0 \quad (2b)$$

現在將電偶極換成一個半徑為  $R$  的球體，本身介電常數為  $\epsilon_2$ ，如[圖3.15(b)]所示。考慮球體受外加電場的作用後偶極化，再求空間中某點的電位可得<sup>[18]</sup>：

$$\Phi_{\text{sphere}} \approx \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)R^3 \vec{E}_0 \cdot \vec{r}}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)r^3} \quad (3)$$

且  $|\vec{r}| > R$ 。因此，經比較(1)與(3)式，可以得到球體的有效電偶極矩：

$$\vec{p}_{\text{eff}} \equiv 4\pi\epsilon_1 K R^3 \vec{E}_0 \quad (4)$$

其中  $K \equiv (\epsilon_2 - \epsilon_1)/(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)$  稱為 Clausius-Mossotti factor。將(4)帶入(2a)中，可以得到球體在介電物質  $\epsilon_1$  中，被極化後受到外加電場  $\vec{E}_0$  所施的力為<sup>[19]</sup>：

$$\vec{F} \equiv 2\pi R^3 \epsilon_1 K \nabla E_0^2 \quad (5)$$

依據(5)式，當  $K > 0$  ( $\epsilon_2 > \epsilon_1$ ) 或  $K < 0$  ( $\epsilon_2 < \epsilon_1$ ) 時，球體會分別向電場強度較高的區域靠近或遠離，此即所謂正(positive) 或負(negative)的「介

電泳動」。

現在，我們再進一步考慮交流的情形，將隨時間做變化的外加電場帶入，並假設外加非均勻電場作正弦函數變化：

$$\vec{E}_0(\vec{r}, t) = \text{Re}[\underline{E}_0(\vec{r})\exp(j\omega t)] \quad (6)$$

其中  $\underline{E}_0(\vec{r})$  是與位置相關的有效值電場大小， $j = \sqrt{-1}$ ， $\omega$  為角頻率， $t$  為時間。考慮交流電場對介質與球體的介電常數所產生的影響，必須將兩者介電常數做以下更改<sup>[19]</sup>：

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &\rightarrow \underline{\varepsilon}_1 = \varepsilon_1 + \sigma_1 / j\omega \\ \varepsilon_2 &\rightarrow \underline{\varepsilon}_2 = \varepsilon_2 + \sigma_2 / j\omega \end{aligned} \quad (7)$$

其中  $\sigma_1$  與  $\sigma_2$  分別為介質與球體的導電率 (conductivity)。經整理後，可以得到球體在時間平均 (time-averaged) 後所受到的力為：

$$\langle \vec{F} \rangle = 2\pi\varepsilon_1 R^3 \{ \text{Re}[\underline{K}] \nabla E_0^2 \} \quad (8)$$

$$\underline{K} \equiv \frac{(\underline{\varepsilon}_2 - \underline{\varepsilon}_1)}{(\underline{\varepsilon}_2 + 2\underline{\varepsilon}_1)} = K_\infty + \frac{K_0 - K_\infty}{j\omega\tau_{MW} + 1} \quad (9)$$

上式中

$$K_\infty \equiv (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) \quad (10a)$$

$$K_0 \equiv (\sigma_2 - \sigma_1) / (\sigma_2 + 2\sigma_1) \quad (10b)$$

$$\tau_{MW} \equiv (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) / (\sigma_2 + 2\sigma_1) \quad (10c)$$

由(8)式可知，當  $\text{Re}[\underline{K}] > 0$  或  $\text{Re}[\underline{K}] < 0$  時，分別會使球體被電場強度較高的區域所吸引或排斥，此即所謂正 (positive) 或負 (negative) 的「介電泳動」。

### 3-3-2 「介電泳動」於奈米操控的應用

由前節討論可以看出，有兩個因素使得「介電泳動」可應用於奈米尺度的物體操控。第一是奈米應用的電極，多半是微小的尺寸，因此加上偏壓後會在電極之間產生可觀的電場梯度(或:不均匀度)，使得該區內的懸浮物體受到相當的「介電泳動力」。第二是奈米懸浮物質量特別小，因此容易受力而移動。當中，一維奈米結構物體(如:DNA、奈米碳管、線性高分子等)，又特別易於沿著長軸方向受到電極偶化，因而更適合利用介電泳動來進行搬運、排列、定位、分離和篩選等操縱。



### 3-3-3 $Sb_2Se_3$ 奈米線的分散

在待測物品  $Sb_2Se_3$  奈米線，我們選用 DI Water 作為分散奈米線之懸浮液。將含有  $Sb_2Se_3$  奈米線之 DI Water 滴在我們所製備好的電極上，在電子顯微鏡底下可發現  $Sb_2Se_3$  奈米線容易交錯聚集在一起 [圖 3.16]，不利於我們研究單根  $Sb_2Se_3$  奈米線電性上的分析，初步改善的方法為:將含有  $Sb_2Se_3$  奈米線之 DI Water 溶液密度配置的極為稀疏，再將含有  $Sb_2Se_3$  奈米線之 DI Water 溶液放置在超音波震盪機下震盪，使得溶液中  $Sb_2Se_3$  奈米線能夠均勻的分散在 DI Water。此外超

音波震盪的時間和強度也必須調控的得宜，震盪強度如果太強或是震盪時間過久都會使得  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線斷裂，太短的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線不利於跨接於奈米電極的兩端，因而提升了之後電性量測上的困難。

### 3-3-4 利用「介電泳動」技術排列 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線

我上節選用了去離子水做為  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線之懸浮液，再將溶液放置超音波震盪，使得  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線能均勻的分散在去離子水中。接著利用微量吸管吸取  $2\sim 3\mu\text{l}$  含有  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線之去離子水，滴在梳狀電極之間，之後在電極之間施加一交流的偏壓 (13MHz, 10V peak to peak, 1 min) 來形成交流電場，使得該區域內形成電場梯度。原本不帶電的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線因為外加電場影響下，受到(電偶)極化，並因此傾向於順著外加電場的方向來排列，實驗排列結果如 [圖3.17]。如果外加電場的空間分佈是不均勻的，那麼這些被(電偶)極化了的奈米線就會受到一份淨力 [圖3.18]，稱之為「介電泳動力 (dielectrophoretic force)」，進而造成不同程度的漂移運動。

為了使電極之間剛好跨接單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線，有兩個重要的參數必須去調控，首先我們必須把含有  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線之去離子水溶液配得極為稀疏，其次再去調控交流偏壓的作用時間。

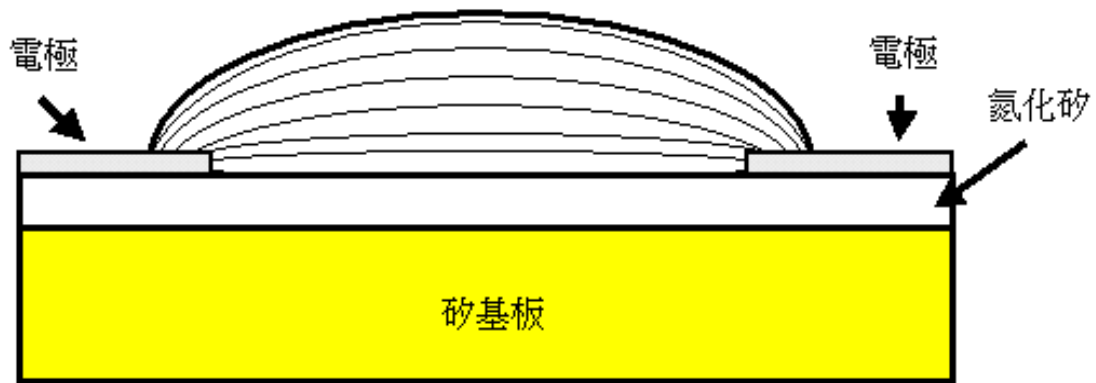


圖 3.14 應用「介電泳動」現象的一個簡單裝置。在此側視圖中，一旦外加偏壓跨接於兩電極上，不均勻的電場就會形成，如同圖中代表電力線的曲線組所示。於是，基板表面上的液滴(未畫於圖內)裡面，就會發生各個懸浮微粒的介電泳動。

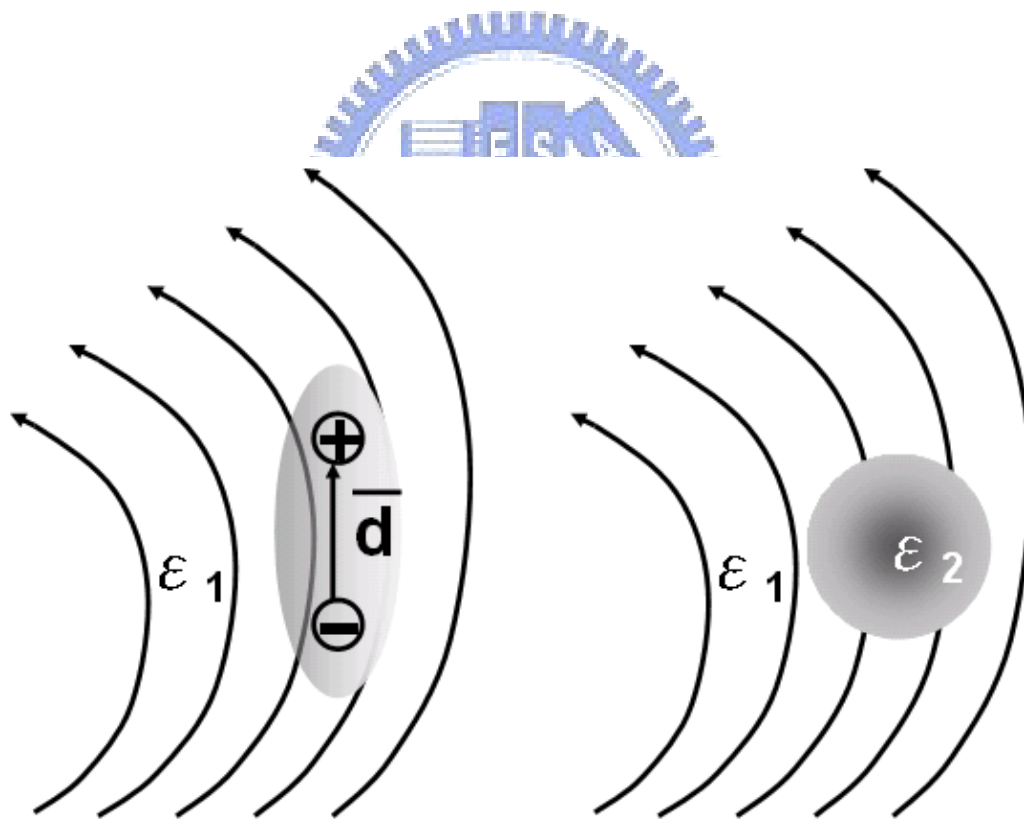


圖3.15：(a)單一電偶於非均勻電場中；(b)介電常數為  $\epsilon_2$  的對稱球體於非均勻電場中。其中假設外加非均勻電場的尺度遠大於球體半徑。



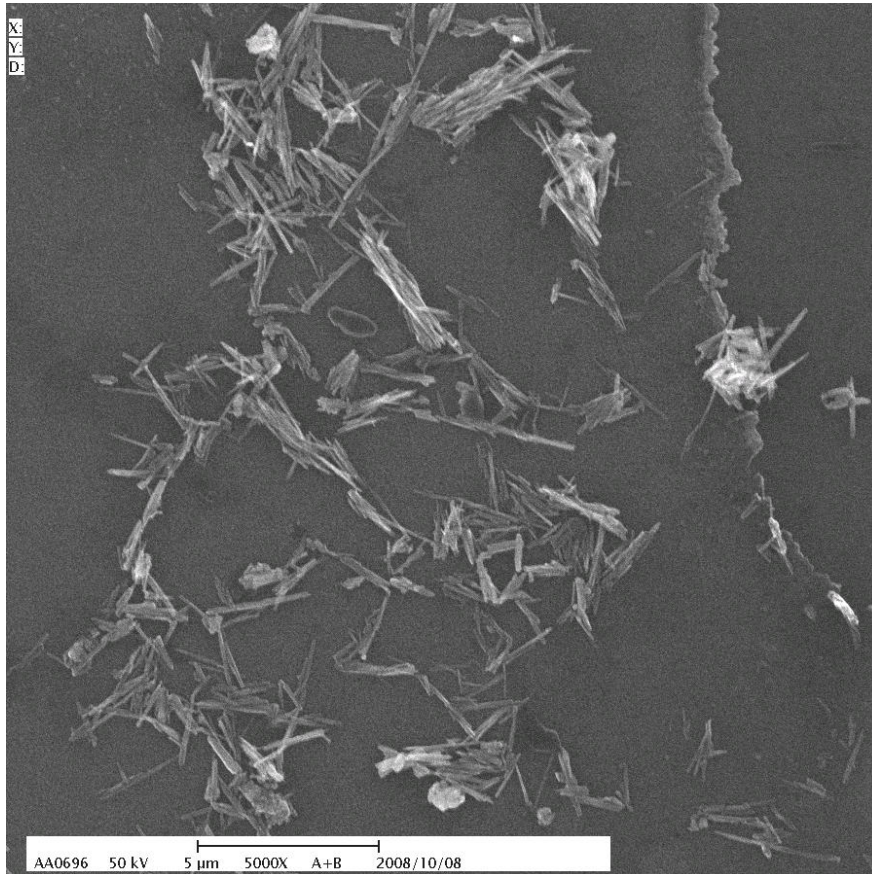


圖 3.16 喜愛交錯的 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 團簇

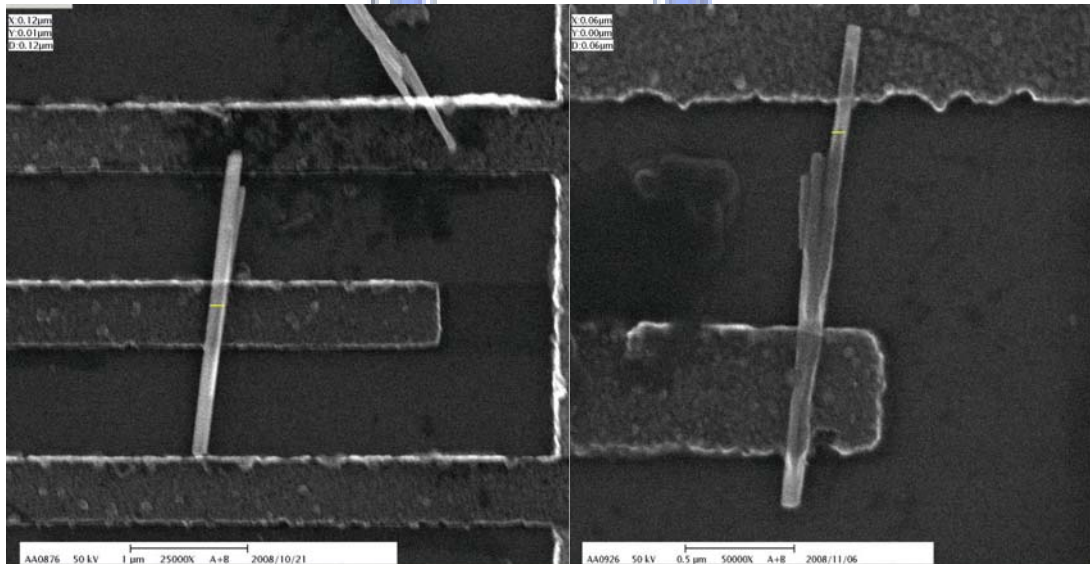


圖 3.17 在兩電極之間施加交流偏壓後 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 奈米線排列情形

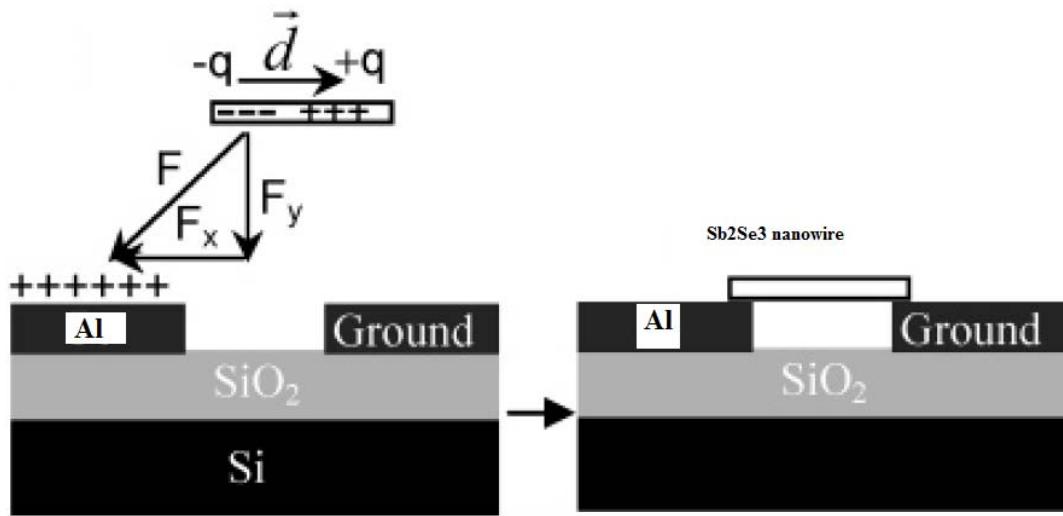


圖 3.18 介電泳動(dielectrophoresis)技術排列  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線



### 3-4 電極上尋找單根 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線與電性量測

#### 3-4-1 電子顯微鏡下尋找單根 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線

在之前電極製作完成後，將  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線散佈在電極上，並運用介電泳動法(dielectrophoresis)奈米操縱術來排列  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線，接下來便是尋找有無單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線跨接於電極兩端。

由於單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線平均長度只有  $0.8\sim 1.2\ \mu\text{m}$ ，直徑大約只有  $70\ \text{nm}$ ，在光學顯微鏡下無法觀測到單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線，我使用之前定義電極圖案的(ELS-7500)電子束微影系統裡的掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope)功能，來觀測、尋找有單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線跨接的電極，並記錄下相對座標與跨接狀況圖，如[圖3.19]。

### 3-4-2 聚焦離子顯微鏡(FIB)用於量測單根 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

聚焦式離子束顯微鏡，如[圖 3.20]，是一種利用電磁透鏡達到離子束 (Gallium, Ga) 聚焦的工具，因為鎩元素具有低熔點、低蒸氣壓、及良好的抗氧化力，常用於奈米層次結構的切割。就儀器特色功能，可概分為四種：1. 定點切割 (Precisional Cutting) - 利用粒子的物理碰撞來達到切割之目的；2. 選擇性的材料蒸鍍 (Selective Deposition) - 以離子束的能量分解有機金屬蒸氣或氣相絕緣材料，在局部區域作導體或非導體的沉積，常見的金屬沉積有鉑 (Platinum, Pt) 和鎢 (Tungstun, W) 二種；3. 強化性蝕刻或選擇性蝕刻 (Enhanced Etching - Iodine/ Selective Etching -  $\text{XeF}_2$ ) - 輔以腐蝕性氣體，加速切割的效率或作選擇性的材料去除；4. 蝕刻終點偵測 (End Point Detection) - 偵測二次離子的訊號，藉以了解切割或蝕刻的進行狀況。

在這裡我所使用到聚焦式離子束顯微鏡其中一項功能-材料蒸鍍。用電子顯微鏡尋找有單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線跨接的電極，再利用聚焦式離子束顯微鏡鍍上白金金屬 (Pt) 於  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線兩端；也就是說  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線下層是鋁 (Al) 上層是白金 (Pt)，兩種金屬  $360^\circ$  包覆著  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線，如[圖 3.21][圖 3.22]。

### 3-4-3 變溫系統搭配四點探針電性量測系統(HP-4145)

由於我欲量測變溫(Temperature-dependent)下單根 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線電性特性，在變溫系統上是使用Linkam THMS600 Heating and Freezing Stage[圖3.23]和Linkam TP94 Temperature Programmer[圖3.24]。藉由這套儀器來加熱試片，進而間接加熱 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線，因為是間接加熱，所以當升溫到某一欲量測溫度時，都會停留一段時間，讓基板和 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線達熱平衡，再進行電性量測。實驗溫度為 $25^\circ\text{C}$ ~ $250^\circ\text{C}$ ，以 $25^\circ\text{C}$ 為一個間隔。

量測製程元件的電流-電壓值，將透過交通大學李建平教授實驗室的HP-4145參數分析系統來進行，使用兩點的探針(Probe)去點探電極，如[圖3.25]。其最小電流敏感度可到pA，量取後最後再藉由Origin-Pro軟體來繪製I-V曲線，滙整所有數據。

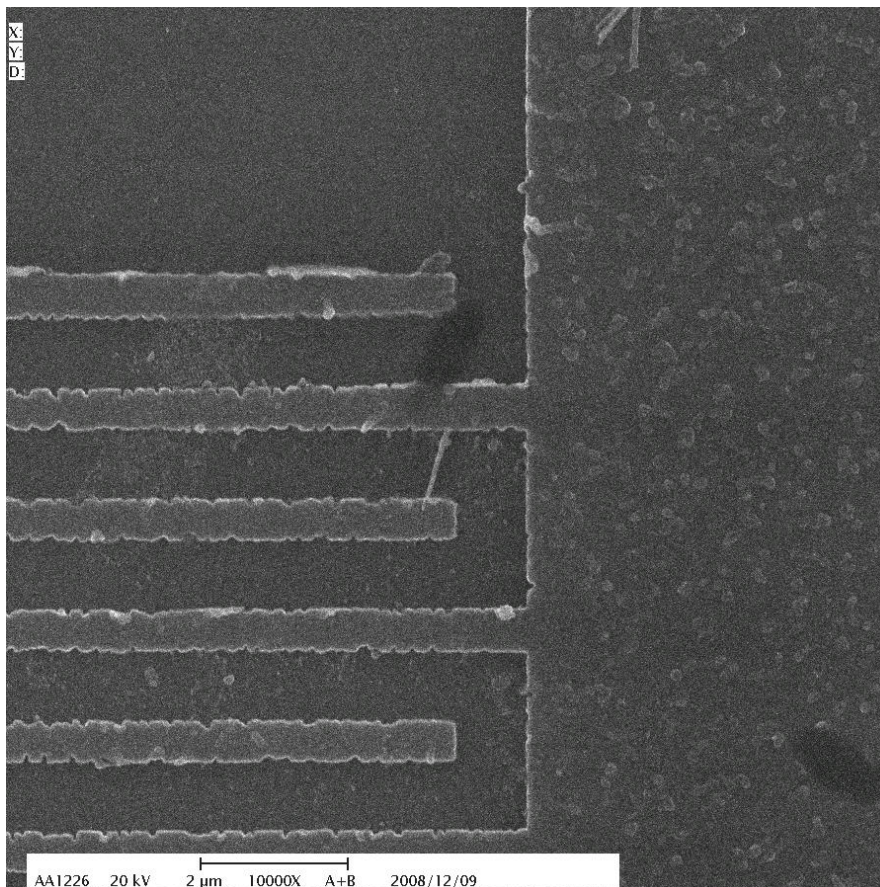
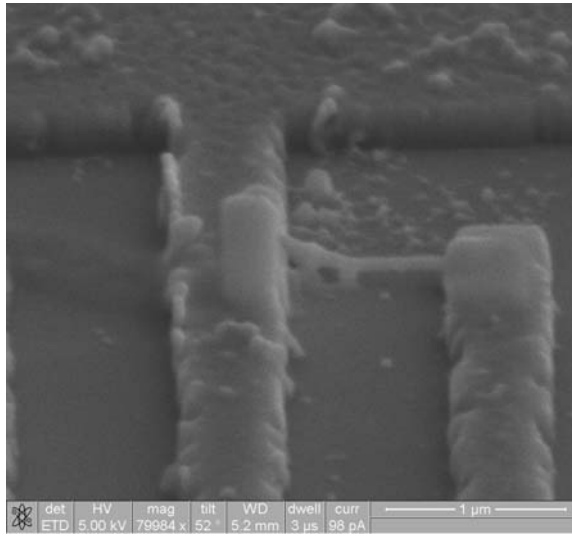


圖 3.19 單根Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>奈米線跨接的電極

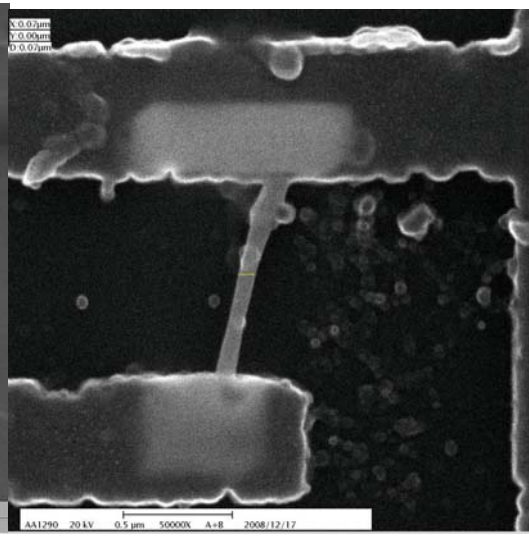


圖 3.20 交大奈米中心聚焦式離子束顯微鏡

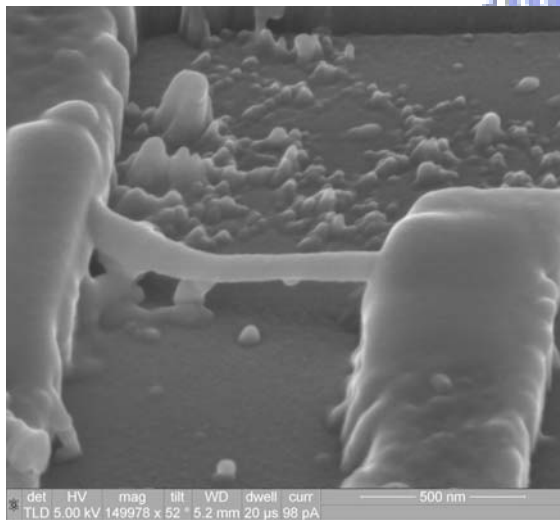
(a)



(b)



(c)



(d)

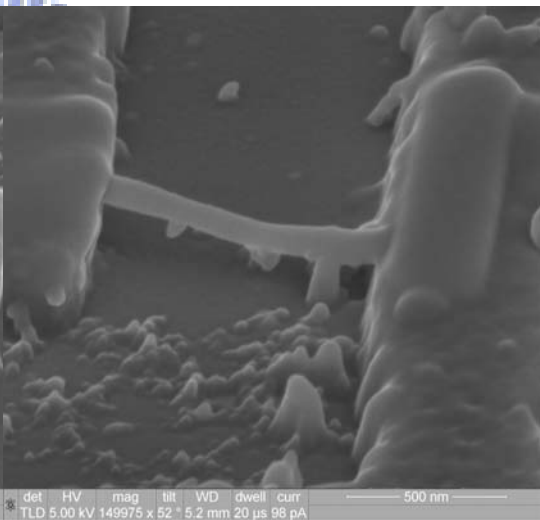


圖3.21 單根懸掛(free-standing) $Sb_2Se_3$ 奈米線 (a)(b)(c)(d)為不同角度SEM

$Sb_2Se_3$ 奈米線下層為鋁(Al)，上層為白金(Pt)

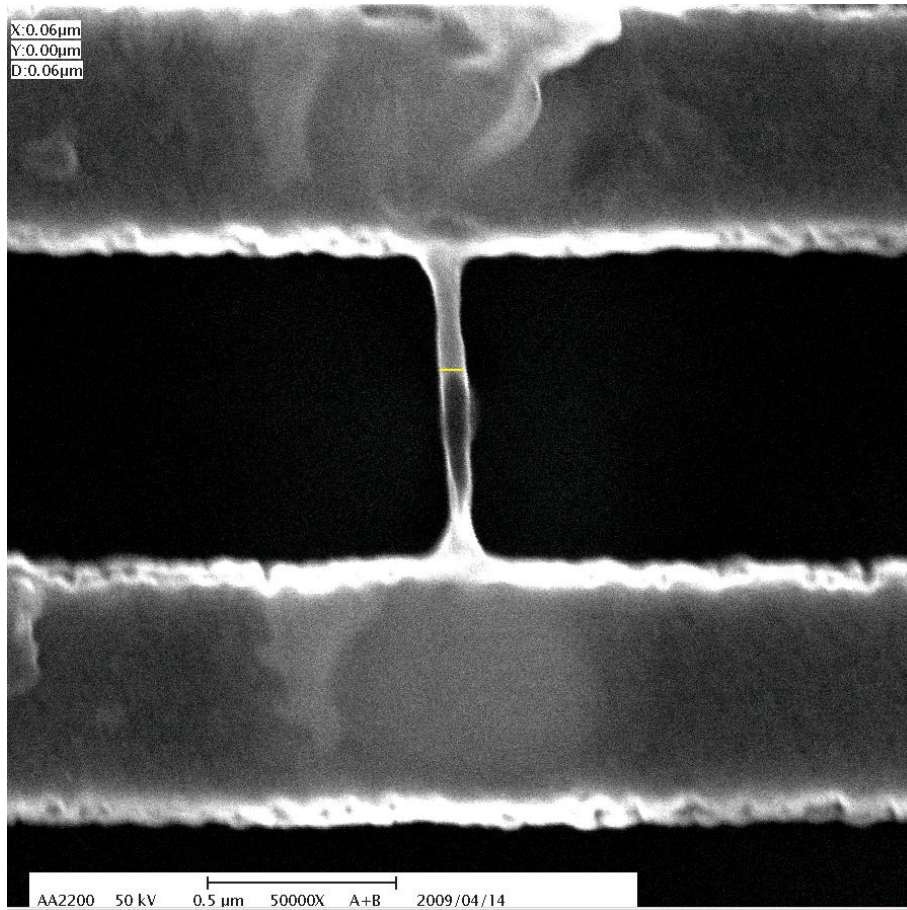


圖 3.22 單根碰觸 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線

$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線下層為鋁(Al)，上層為白金(Pt)



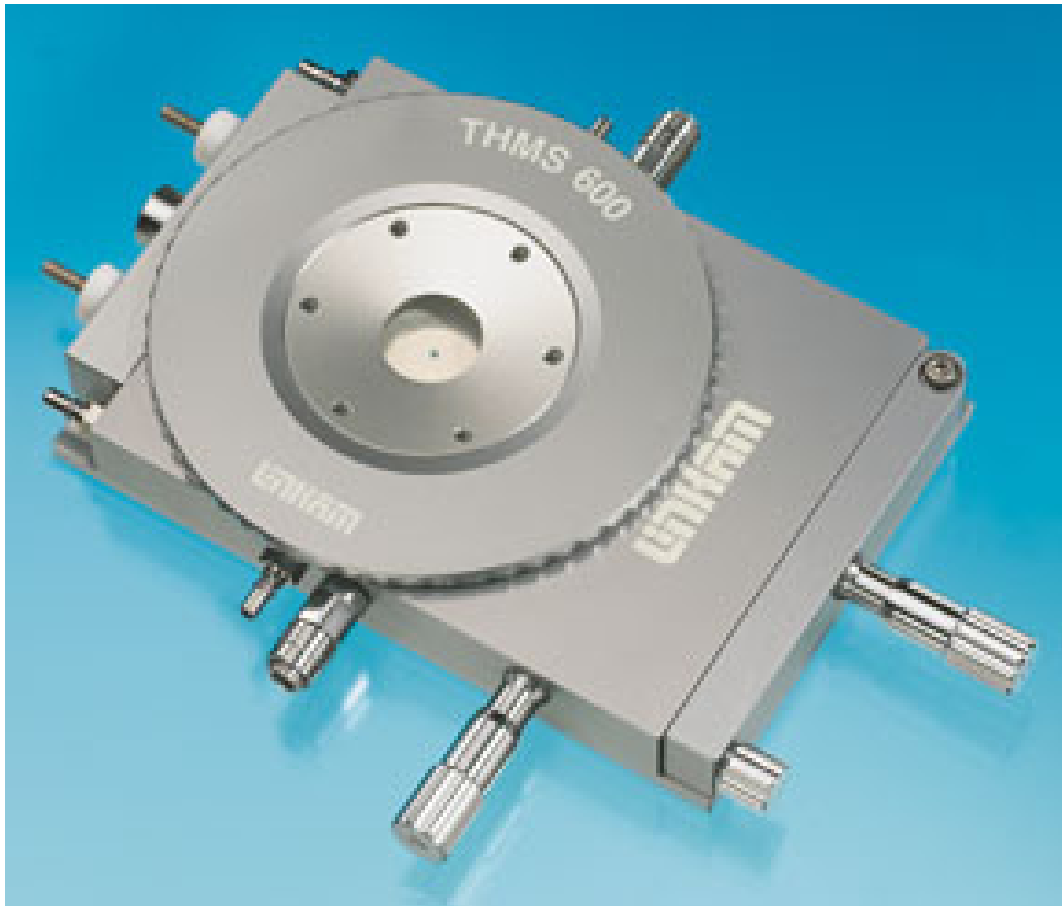


圖3.23 Linkam THMS600 Heating and Freezing Stage



圖3.24 Linkam TP94 Temperature Programmer

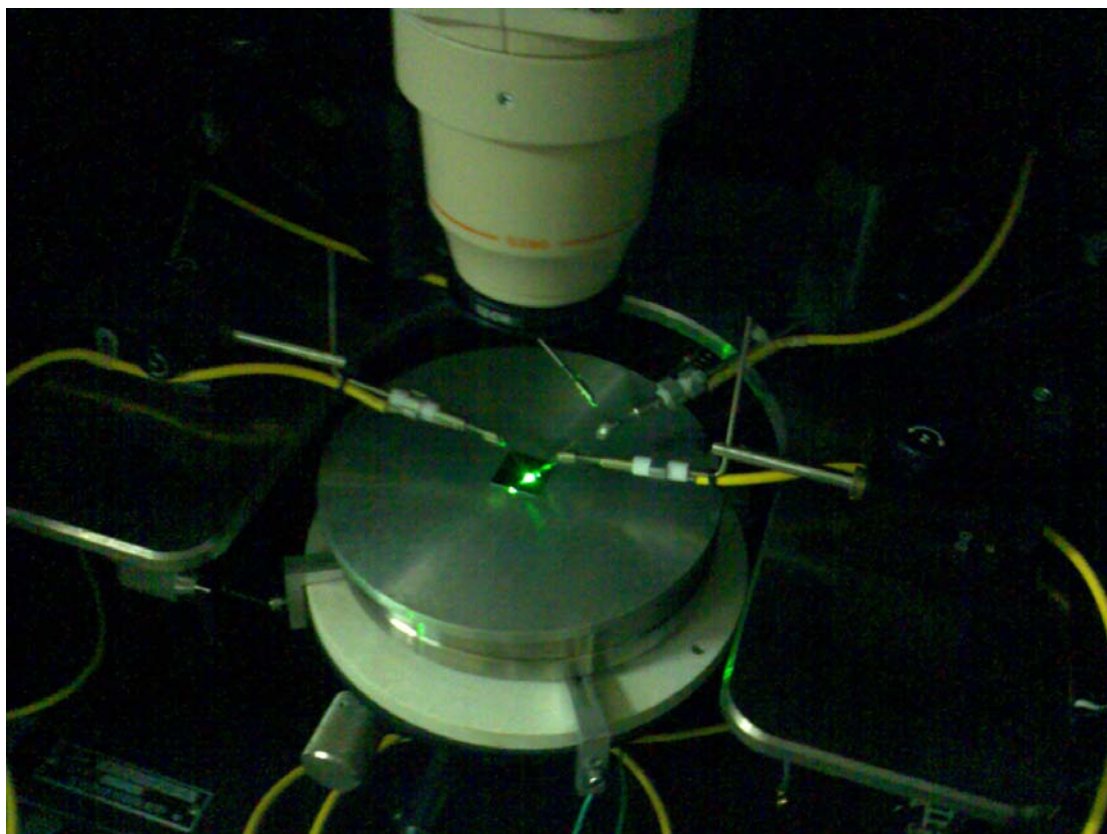


圖3.25 HP-4145點探情形

## 第四章 實驗結果與討論

### 4-1 實驗數據分析簡介

在前面章節介紹了如何使用電子束微影製程，設計並製作出適含量測單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線電性的電極。再利用介電泳動 (Dielectrophoresis) 技術篩選出單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線跨接於鋁 (Al) 電極兩端，最後透過聚焦離子顯微鏡 (FIB) 蒸鍍一層白金 (Pt) 於單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線兩端，增加奈米線和金屬之間的接觸面積，如 [圖 4.1]，把接觸電阻 (Contact resistance) 降至最低。

在本章節要針對單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線電性量測結果，作分析與討論，如 [表 4.1]，實驗最後共有兩組單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線，首先分成兩類，第一類：單根懸吊 (Free-standing)，也就是單根碲化銻 ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) 奈米線懸吊在一掏空的二氧化矽基板上；第二類：單根碰觸 (No free-standing)，也就是單根碲化銻 ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) 奈米線和二氧化矽基板是有碰觸的。上面兩組單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線分別去量測變溫電流-電壓 (Temperature-dependent I-V) 曲線圖，最後去分析並歸納出兩組皆是形成歐姆接觸 (Ohmic contact)。我們並發現單根碲化銻 ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) 奈米線，當溫度逐漸上升時，其電流值有顯著的提升，可應用於奈米溫度計 (nano thermometer)。

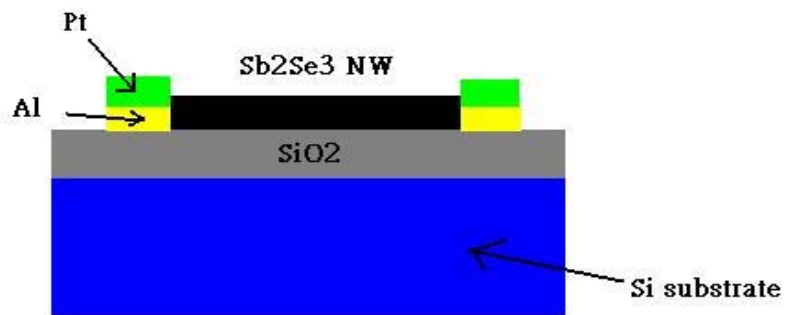


圖 4.1 單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線元件示意圖

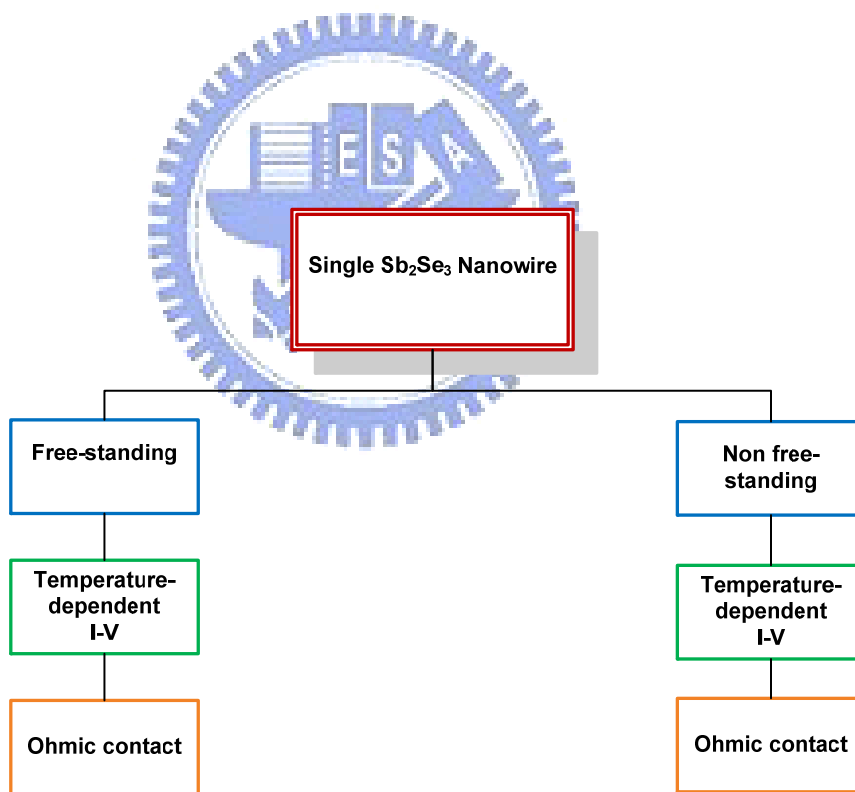


表 4.1 實驗分析流程圖

## 4-2 單根懸吊(Free-standing) $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線變溫電性分析

### 4-2-1 單根懸吊 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線變溫電性量測結果

第一組單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線是懸吊在一掏空的二氧化矽基板上，如[圖 4.2]，其直徑為 70 nm，長度為 920 nm，如[圖 4.3]。為了避免電性量測上有漏電流(Leakage Current)的現象，我在矽基板上沉積了一層二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )，厚度為 200 nm。

電性數據上，經電性量測系統 HP-4145，我所採用的是兩點式點探(Two-point Prob)，I-V-T 資料在不同的時間點，分別做了四次的量測，量測方式共同點皆是給予電壓，範圍-0.5V~+0.5V，每一步掃描最小電壓(Step)為 0.001V，去量測電流。

第一次電性量測數據，如[圖 4.4]，從室溫開始加熱到 373 K，每 25°C 為一個量測點。我們可以發現隨著溫度逐漸升高，電流值亦逐漸上升，符合典型半導體電流-電壓特性，電流最大值都落在 E-7。當溫度上升從 300 K 到 373 K，因熱產生的自由載子(free carriers)數量逐漸變多，導致  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線的導電率(conductivity)增加。

第二次電性量測數據，如[圖 4.5]，有別於之前，這次所測量的是室溫(300 K)電流-電壓曲線圖。此次實驗想要探討電壓正掃(Trace):-0.5V~0.5V 和逆掃(Retrace):0.5V~-0.5V，兩種掃描方向

相反的電壓，最後對量測出電流，會不會造成影響。由[圖 4.5]可知，電壓正掃和逆掃出來的結果，圖形幾乎是重疊一致的，電流最大值都落在 E-7。

第三次電性量測數據，如[圖 4.6]，從室溫開始加熱到 473 K，每 25°C 為一個量測點。我們可以發現當溫度從 300 K 逐漸上升到 398 K，電流值亦逐漸上升，電流最大值都落在 E-7；但當溫度一旦大於 398 K 時，在 423 K~473 K 時，電流最大值落在 E-6，增加了十倍。

第四次電性量測數據，如[圖 4.7]，是來自第二次電性量測在每一個量測溫度點做第二次的量測。基本上趨勢跟第二次電性量測數據可以說相當一致。



## 4-2-2 單根懸吊 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線電性結果分析

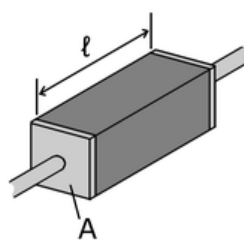
由上節不同時間點，分別對同一單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線，作變溫電性量測，所繪出的電流-電壓(I-V)特性曲線圖，可發現其圖形是線性的(Linear)且對稱的(Symmetric)，推測  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線和金屬電極之間是形成歐姆接觸(Ohmic contact)。

由變溫電流-電壓(I-V)特性曲線圖，個別對每個溫度去 fitting 圖上之斜率，可求出該溫度電阻(Resistance)值，如[圖 4.8]和[圖 4.9]，綜合四次量測結果，常溫(300 K)阻值大約是  $E6(\text{M}\Omega)$  這個數量級，隨著溫度升高，電阻值逐漸減小。

此外從電阻(Resistance)值，可以換算出電阻率(resistivity)、導電率(conductivity)，關係式：

$$\rho = R \frac{A}{\ell}$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$



Where

A piece of resistive material with electrical contacts on both ends

$\rho$  is the static resistivity ( $\Omega \text{ m}$ );

$R$  is the electrical resistance of a uniform specimen of the material ( $\Omega$ );

$\ell$  is the length of the piece of material (m);

$A$  is the cross-sectional area of the specimen ( $\text{m}^2$ ).

$\sigma$  is the Electrical Conductivity ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ )

因此我們可以繪出電阻率 vs 溫度[圖 4.10] [圖 4.11]、導電率 vs 溫度[圖 4.12] [圖 4.13]。

我們進一步探討溫度和電阻之間的關係(Temperature dependent Resistance)，由經驗式(Arrhenius relation)可算出因熱而產生電子-電洞對(electron-hole pairs)所需活化能(activation energy)大小。由[圖4.14]、[圖4.15]可知， $\ln R$  versus  $1/T$  呈現線性，符合thermally activated transport mechanism<sup>[20][21]</sup>

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{2kT}\right)$$

其中 $R_0$  是 $T=\infty$ 時的電阻(resistance)， $E_a$ 是(thermal activation energy for conduction)， $k$ 是波爾茲曼常數(Boltzmann's constant)， $T$ 為絕對溫度，因此可由圖上之斜率算出 $E_a$ 。

由[圖4.14]，在300K~373K， $\Delta E_a$ 約為0.120eV；然而在[圖4.15]，可以看出明顯有兩段不同斜率的直線，在300K~398K，斜率較為平緩， $\Delta E_a$ 約為0.203eV，另一段高溫圖形斜率遽增，在423K~473K， $\Delta E_a$ 遽增至0.978eV，關於這部分的物理解釋，在後面4-5章節會做詳細解說。



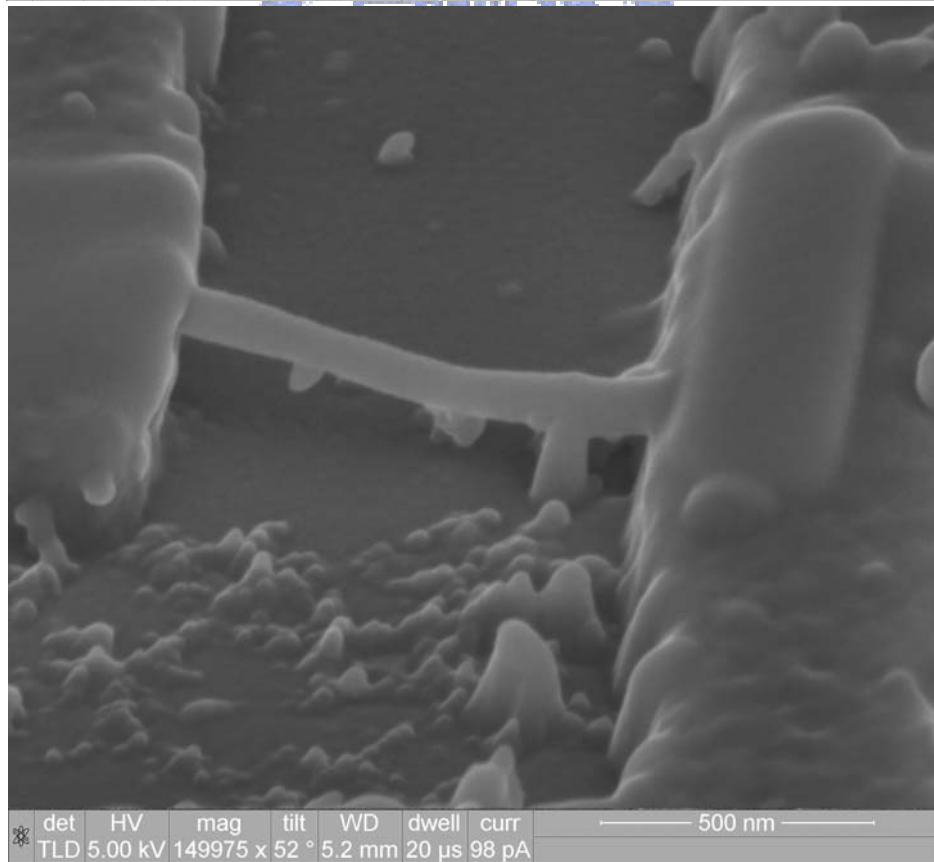
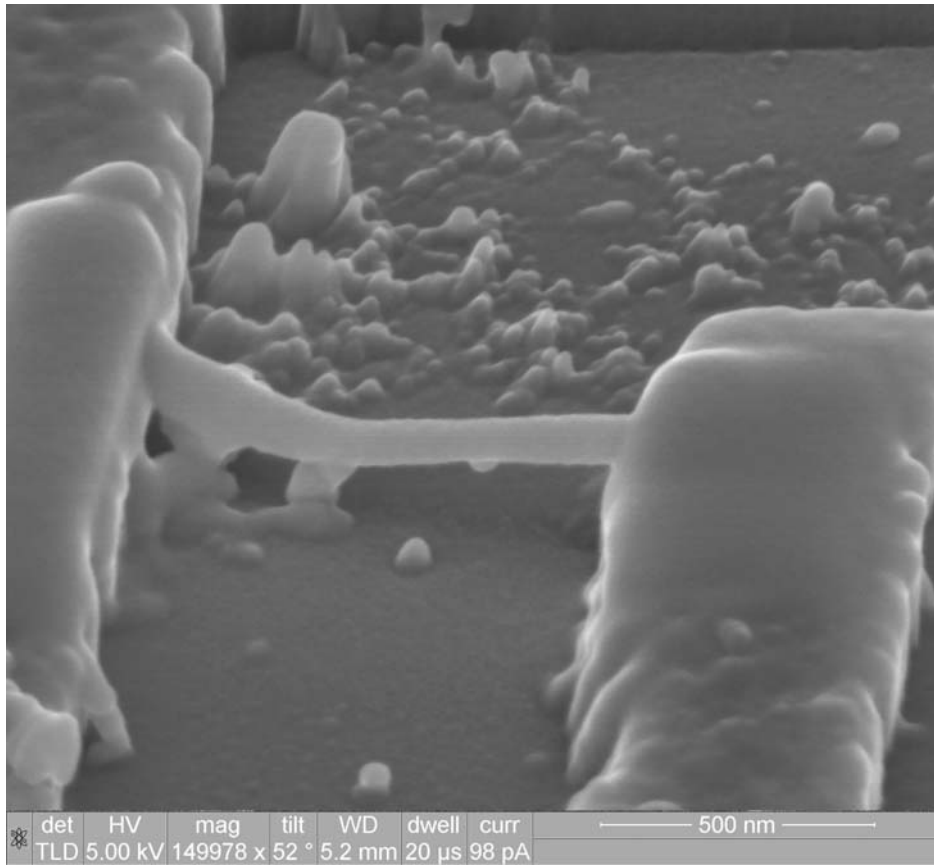


圖 4.2 單根懸吊 (free-standing)  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線 cross-section SEM

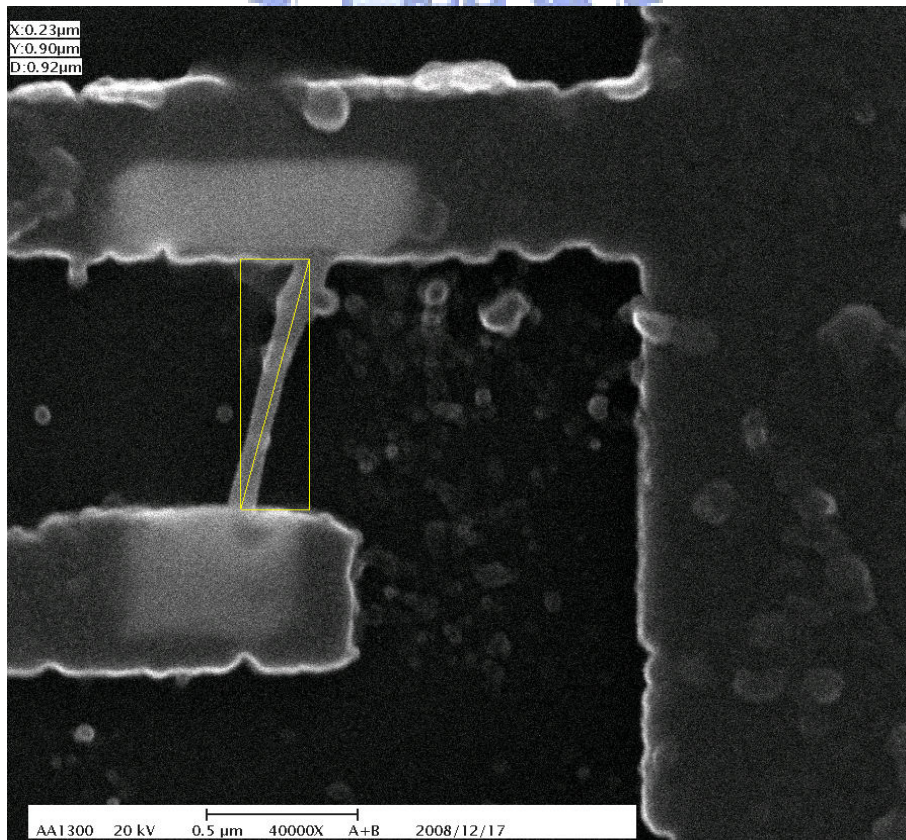
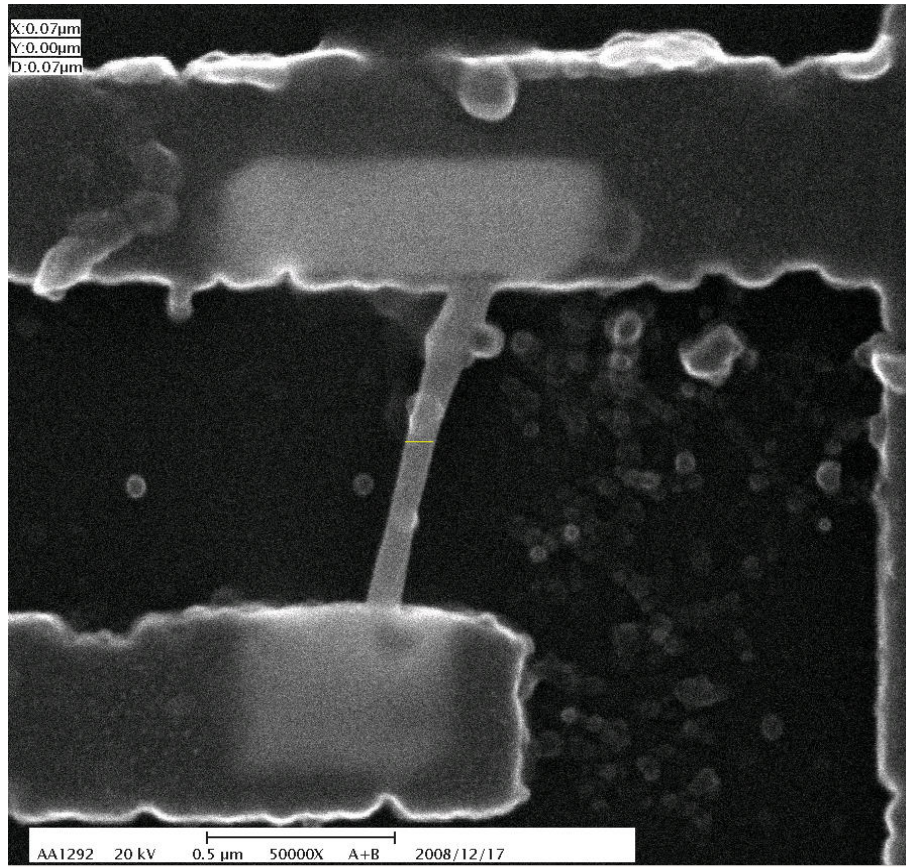


圖 4.3 單根懸吊(free-standing) $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線 top view SEM

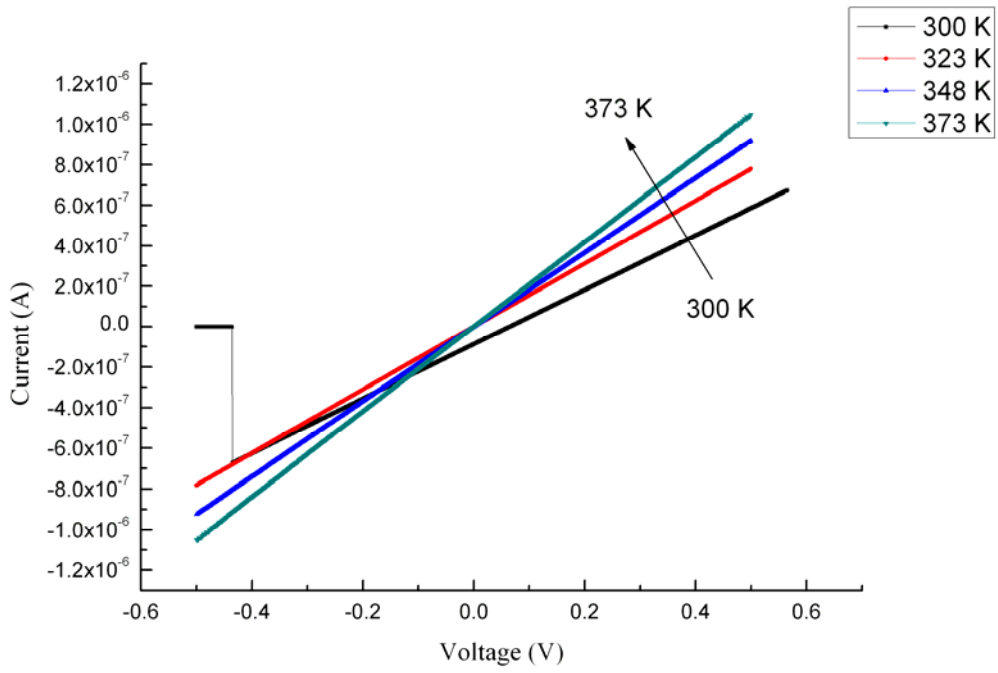


圖 4.4 第一次單根懸吊 (free-standing)  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線 I-V-T

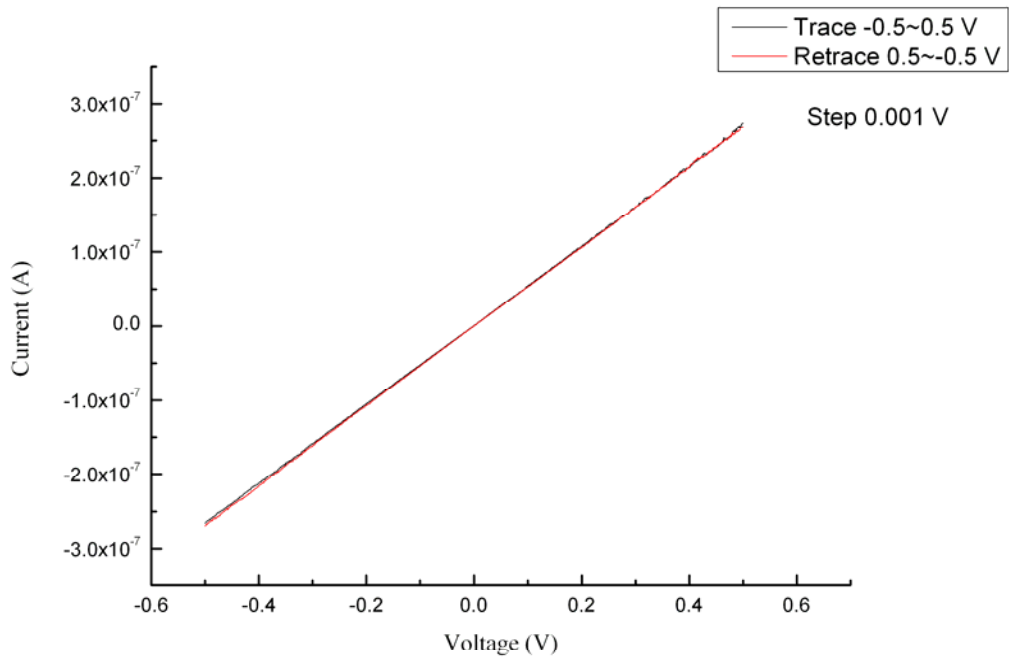


圖 4.5 第二次單根懸吊 (free-standing)  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線 I-V

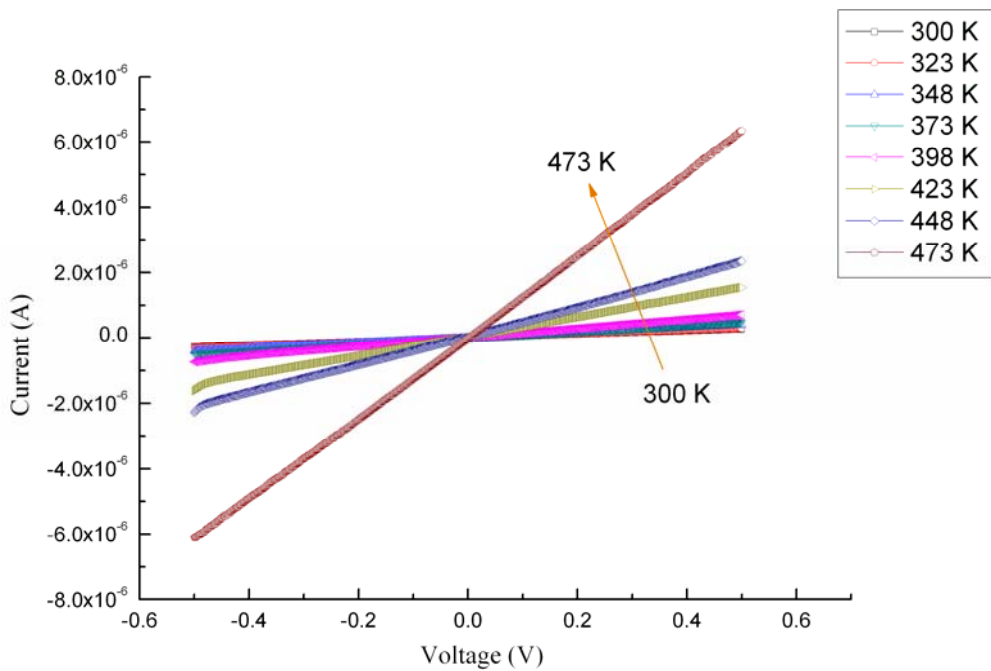
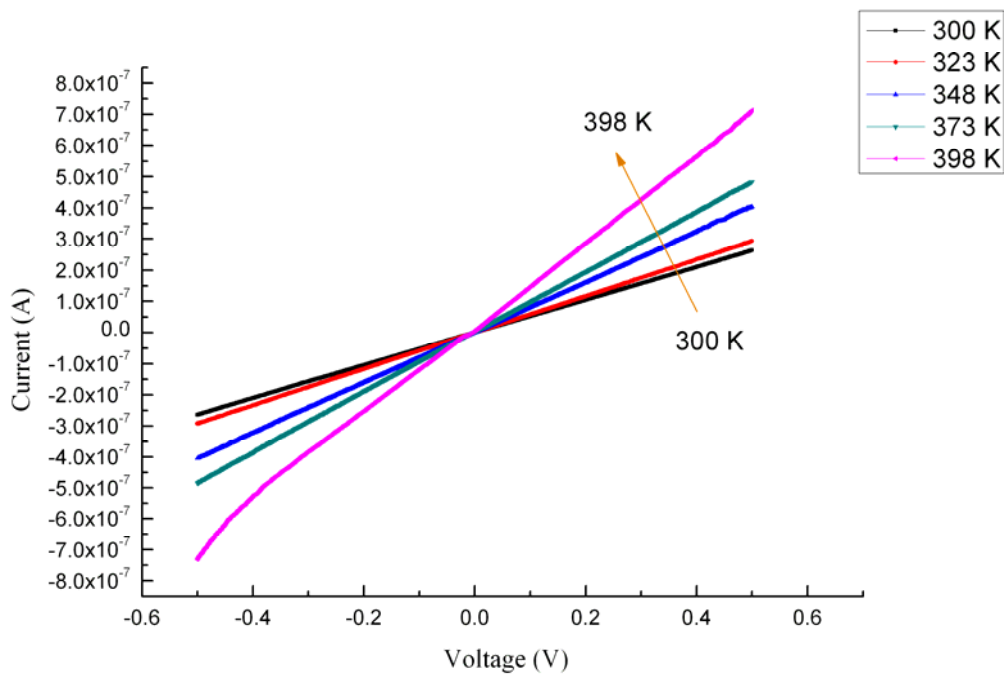


圖 4.6 第三次單根懸吊 (free-standing)  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線 I-V-T

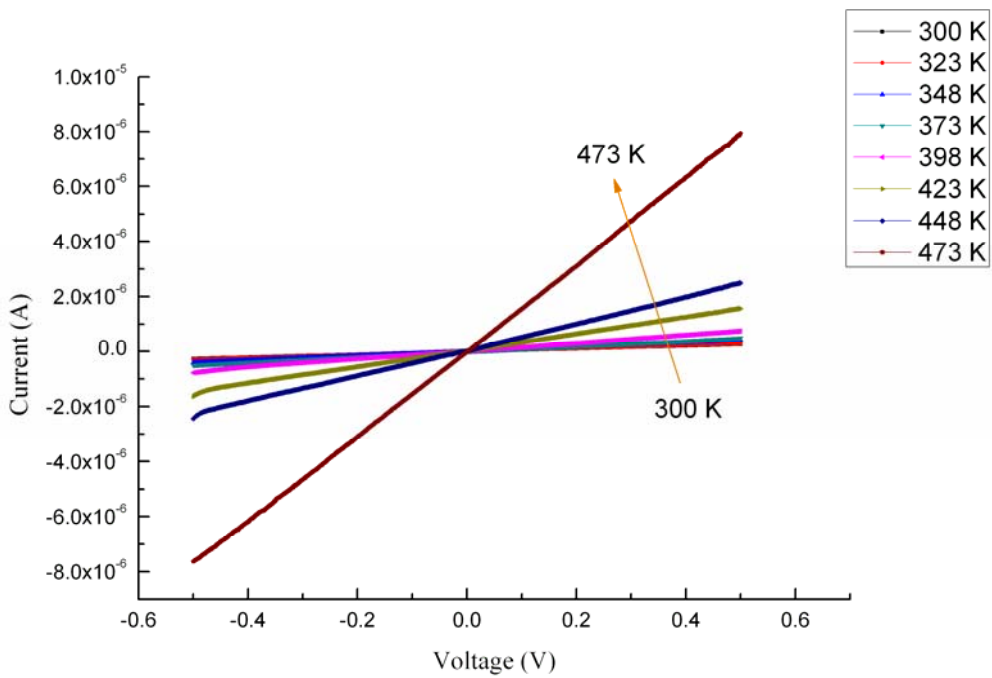
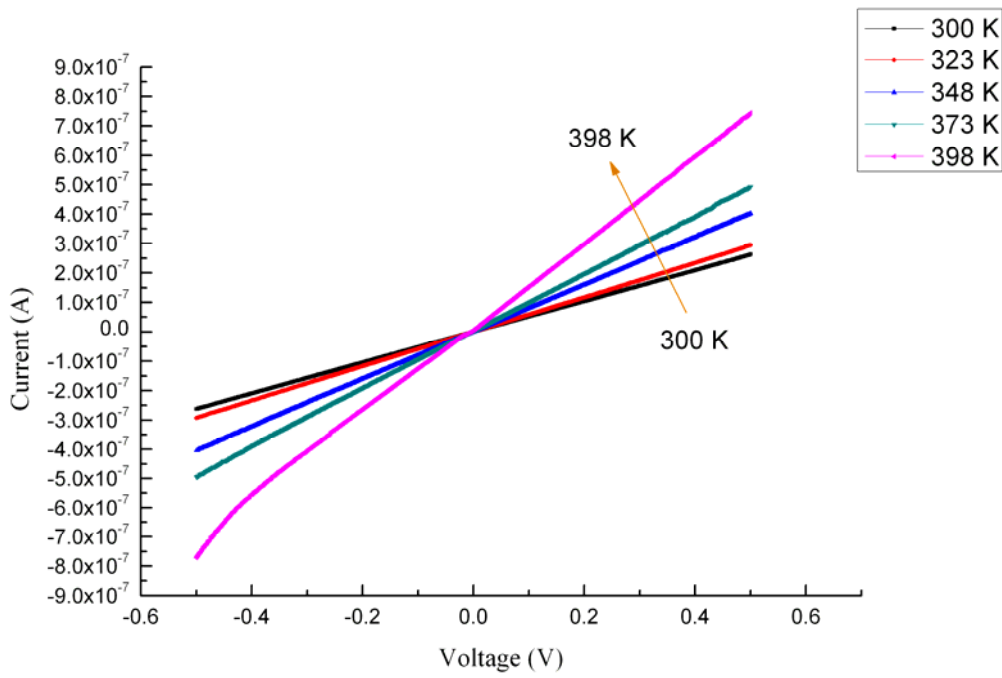


圖 4.7 第四次單根懸吊 (free-standing)  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線 I-V-T

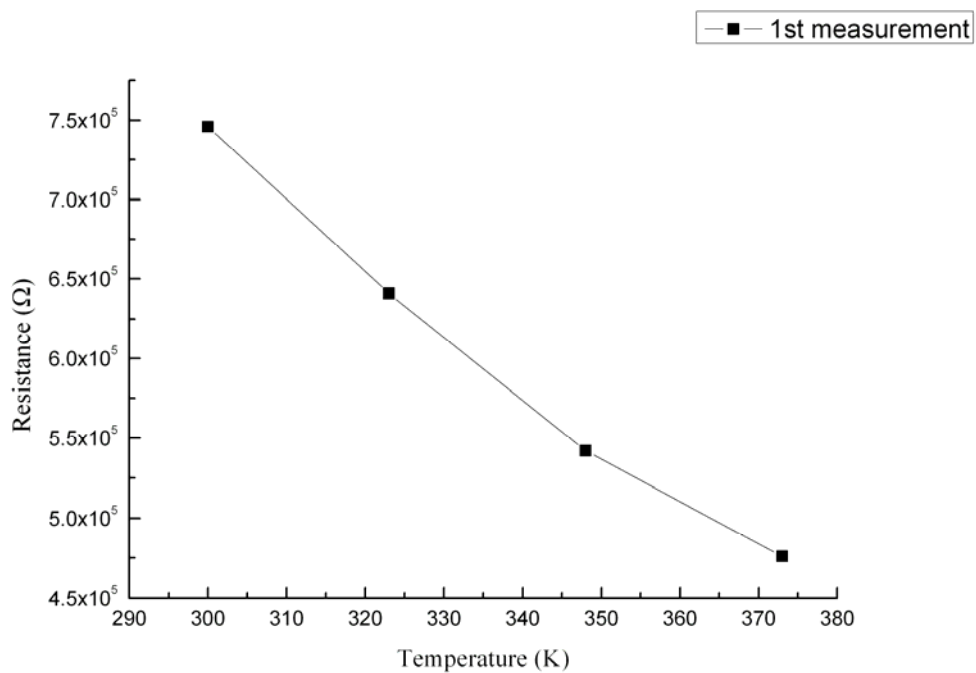


圖 4.8 第一次單根懸吊 (free-standing)  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線 T vs R

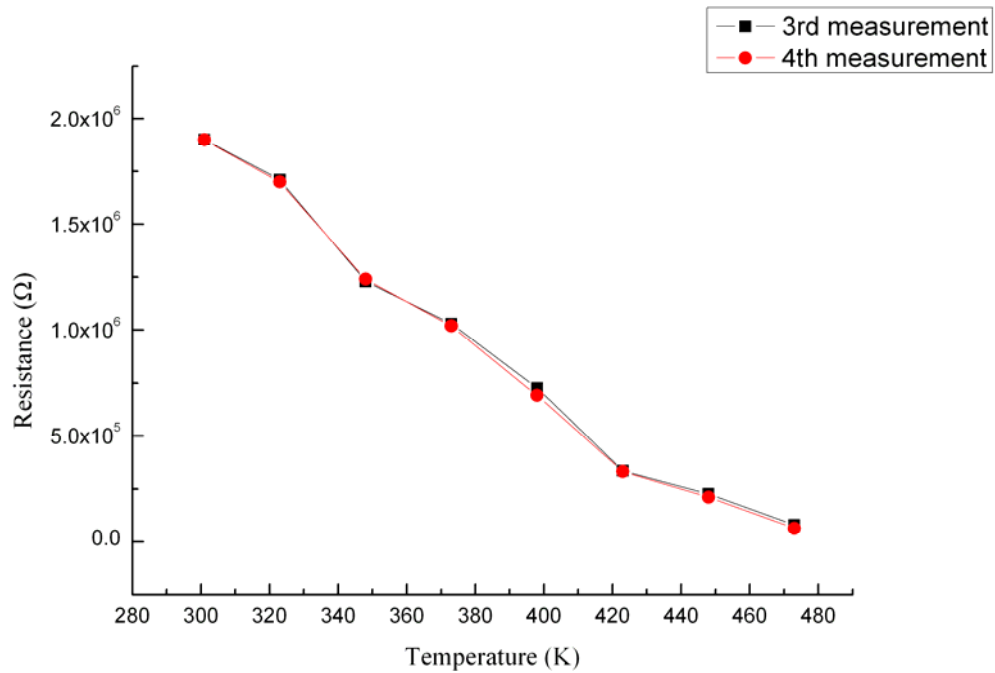


圖 4.9 第三、四次單根懸吊 (free-standing)  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線 T vs R

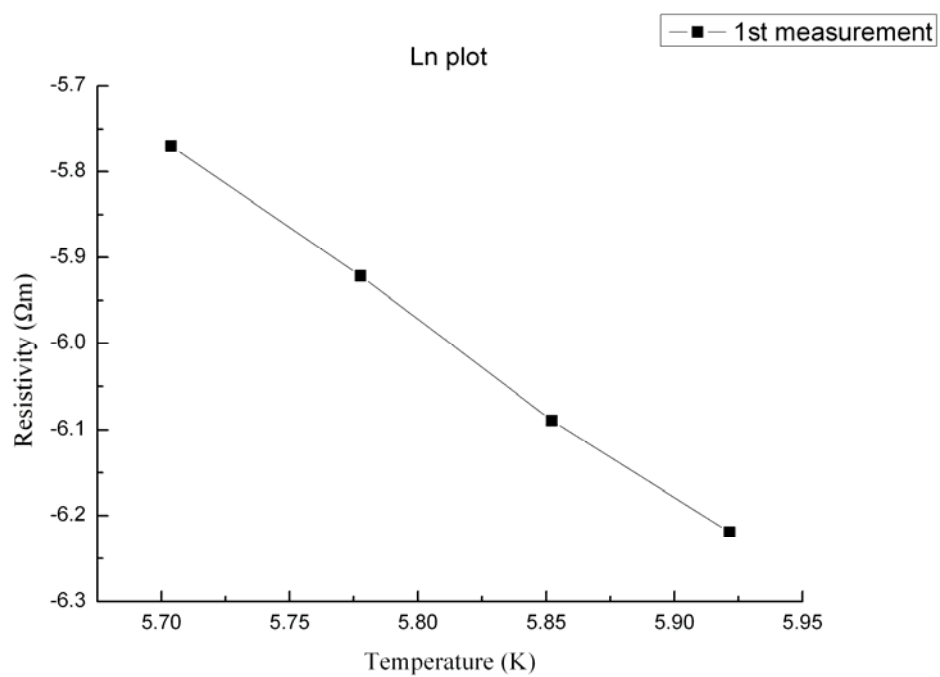
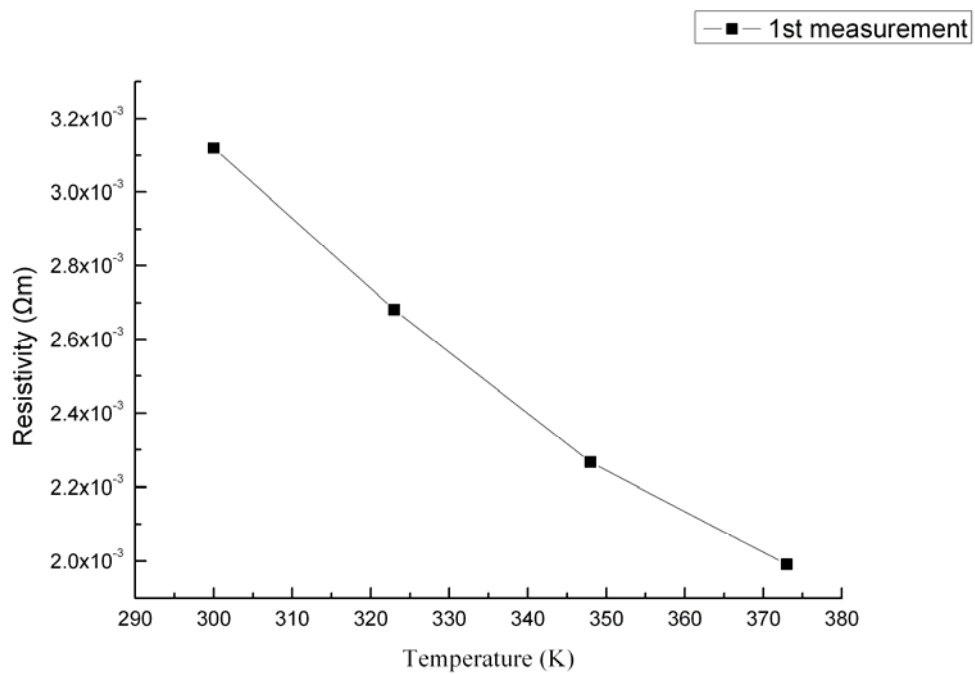


圖 4.10 第一次單根懸吊(free-standing) $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線 T vs Resistivity

上圖為 linear plot;下圖為 log plot

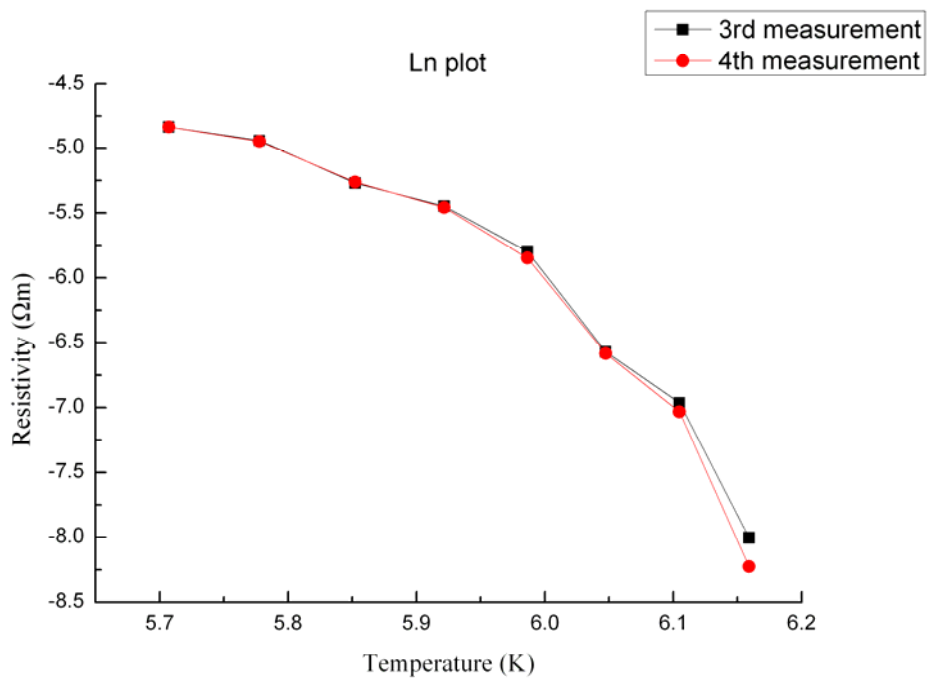
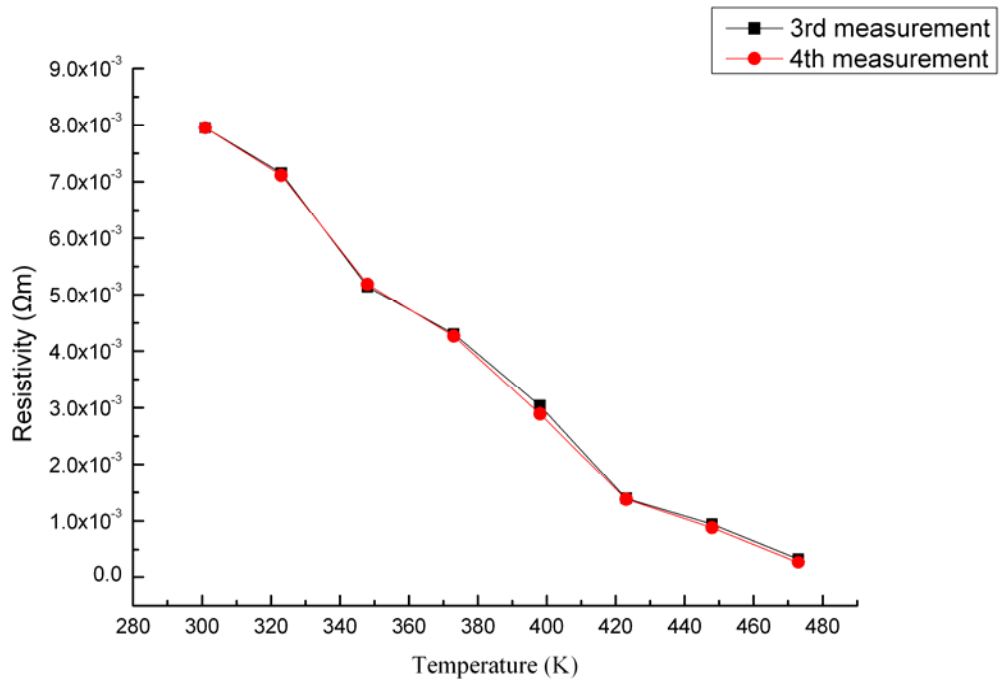


圖 4.11 第三、四次單根懸吊(free-standing) $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線 T vs Resistivity

上圖為 linear plot;下圖為 log plot



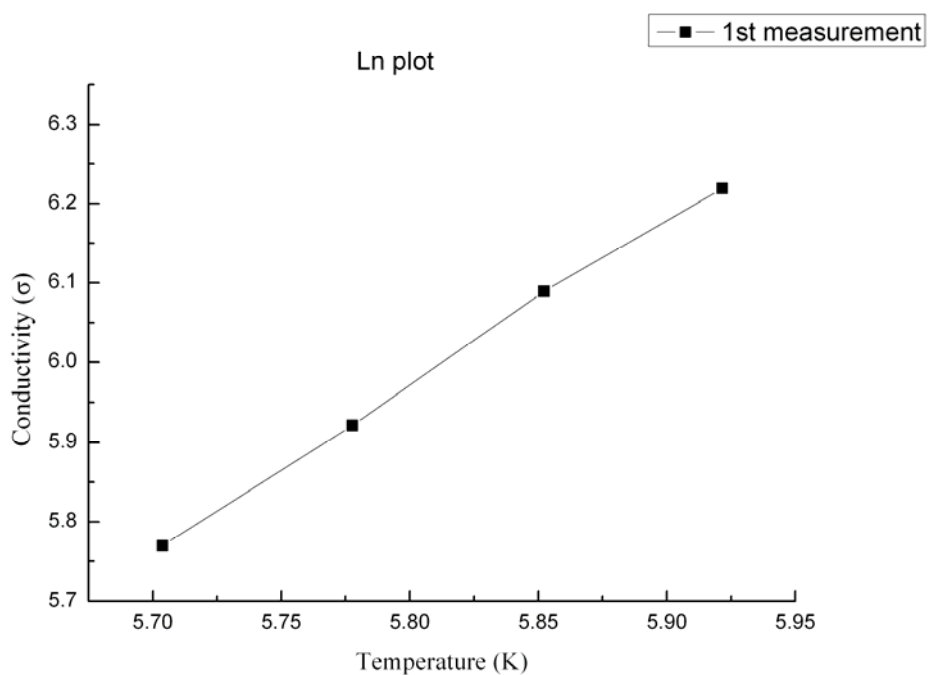
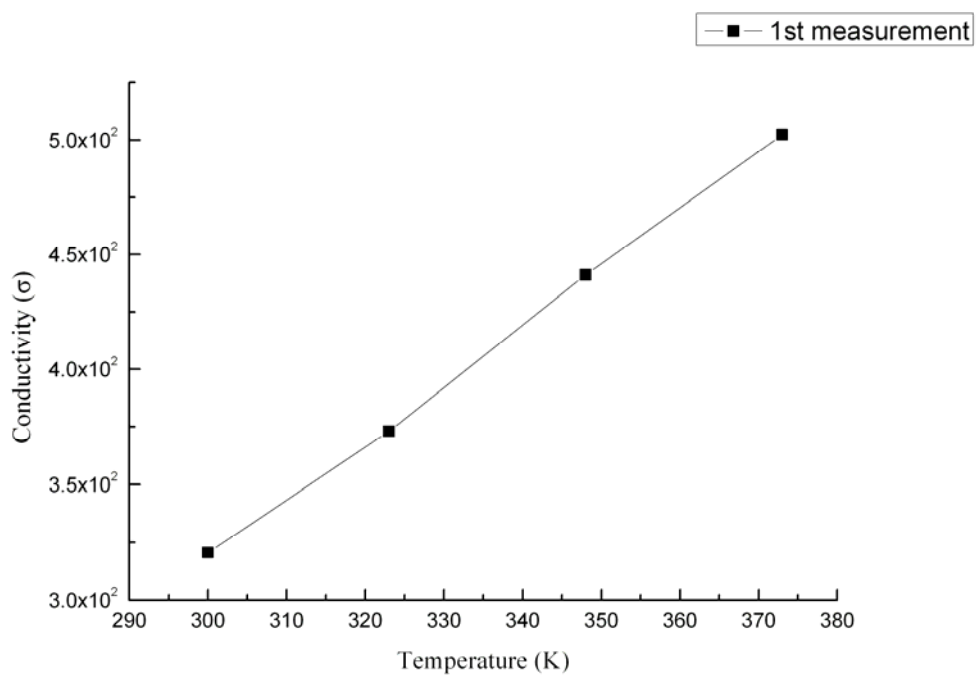


圖 4.12 第一次單根懸吊 (free-standing)  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線 T vs Conductivity

上圖為 linear plot; 下圖為 log plot

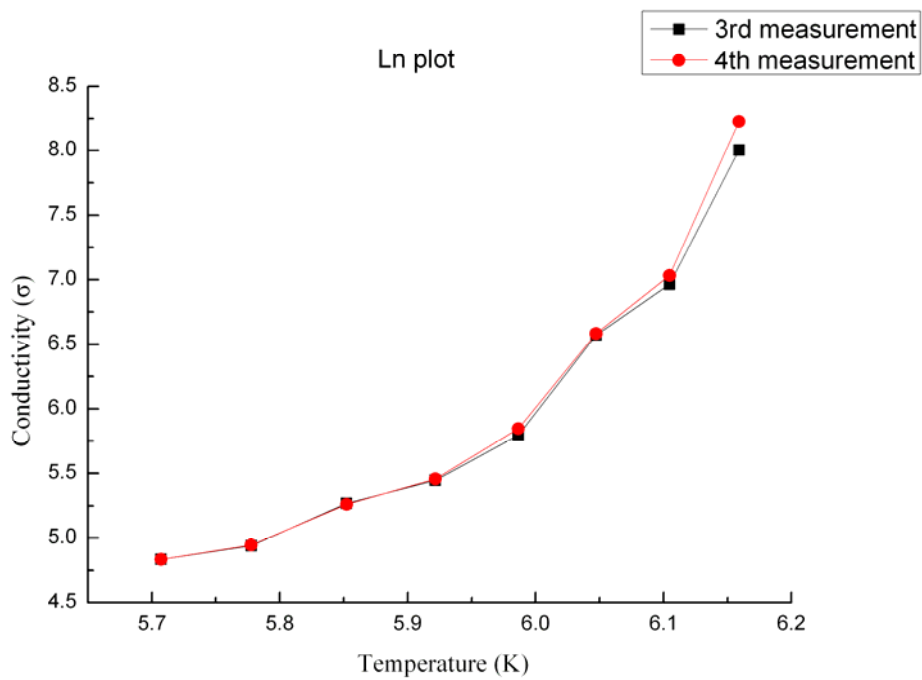
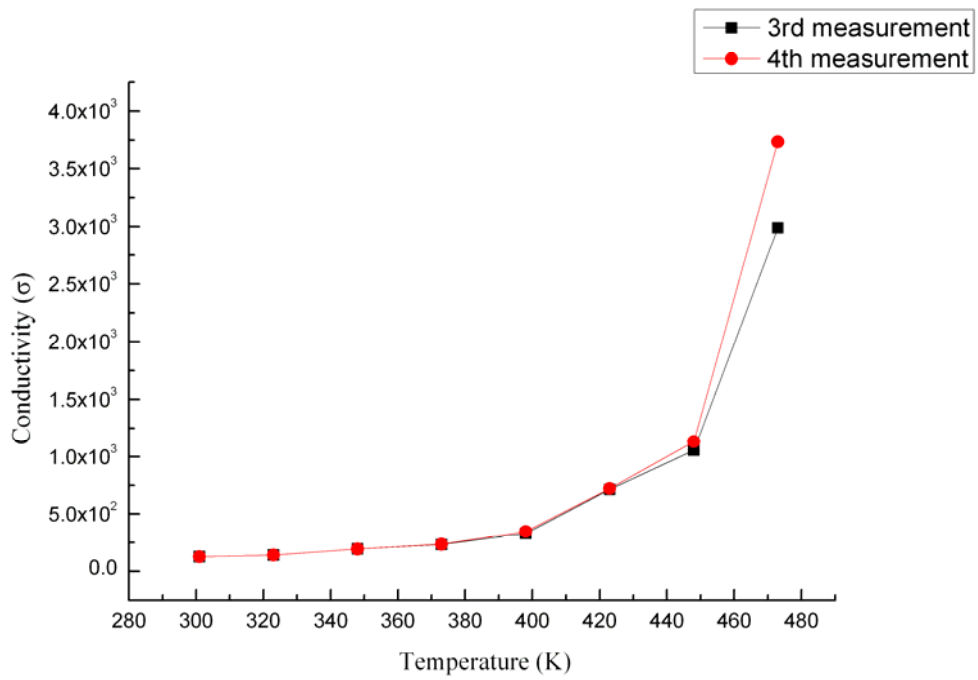


圖 4.13 第三、四次單根懸吊 (free-standing)  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線 T vs Conductivity

上圖為 linear plot; 下圖為 log plot

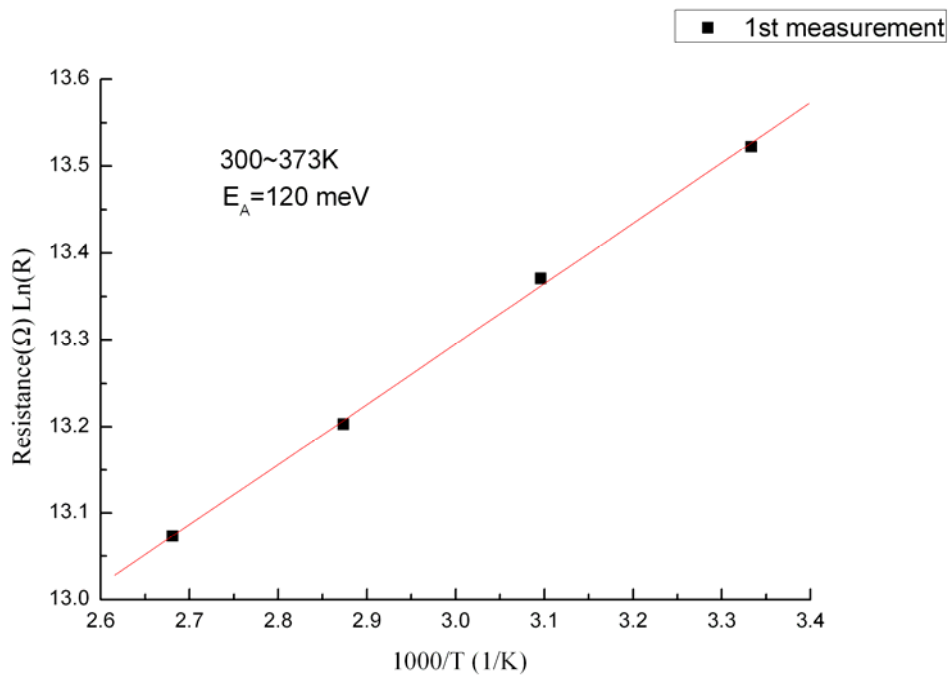


圖 4.14 第一次單根懸吊(free-standing) $Sb_2Se_3$ 奈米線  $\ln R$  vs  $1000/T$

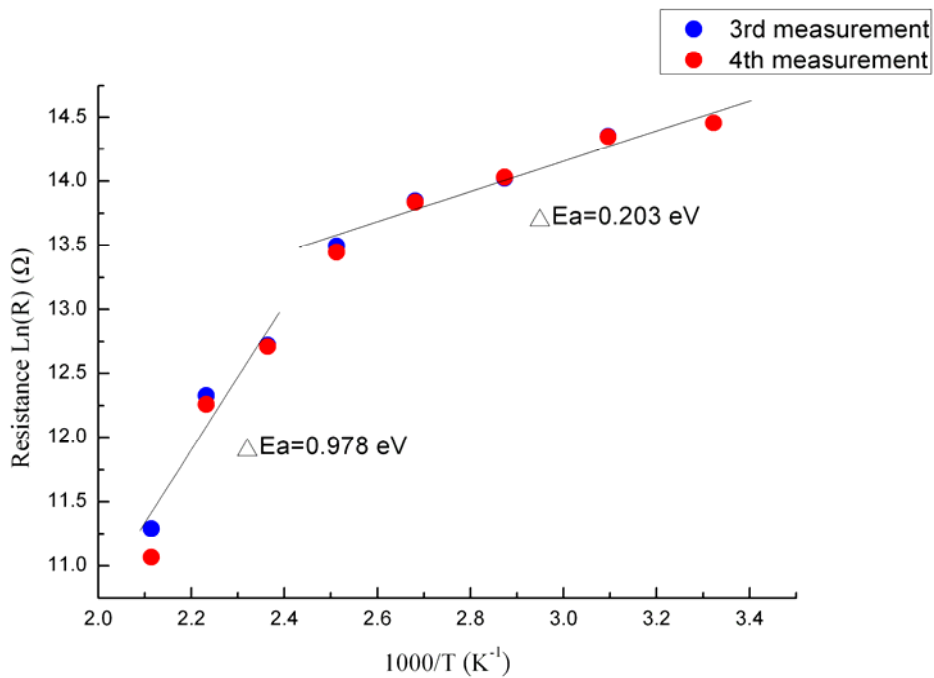


圖 4.15 第三、四次單根懸吊(free-standing) $Sb_2Se_3$ 奈米線  $\ln R$  vs  $1000/T$

## 4-3 單根碰觸(No free-standing) $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線變溫電性分析

### 4-3-1 單根碰觸 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線變溫電性量測結果

第二組單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線，在  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線中段部分是有碰觸到二氧化矽基板上，如[圖 4.16]，其直徑為 60 nm，長度為 870 nm。為了避免電性量測上有漏電流(Leakage Current)的現象，我在矽基板上沉積了一層二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )，厚度為 200 nm。

電性數據上，經電性量測系統 HP-4145，我所採用的是兩點式點探(Two-point Prob)，I-V-T 資料在不同的時間點，分別做了三次的量測，量測方式共同點皆是給予電壓，範圍-0.5V~+0.5V，每一步掃描最小電壓(Step)為 0.001V，去量測電流。

第一次電性量測數據，如[圖 4.17]，有別於之前，這次所測量的是室溫(300 K)電流-電壓曲線圖。此次實驗想要探討電壓正掃(Trace):-0.5V~0.5V 和逆掃(Retrace):0.5V~-0.5V，兩種掃描方向相反的電壓，最後對量測出電流，會不會造成影響。由[圖 4.17]可知，電壓正掃和逆掃出來的結果，圖形幾乎是重疊一致的，電流最大值都落在 E-8。

第二次變溫電性量測數據，如[圖 4.18]，量測溫度為 298K~523K，從室溫開始加熱，每 25°C 為一個量測點。由於所量測到的電流在不同溫度變化甚大，電流最大和最小尺度相差了 10000 倍，所以無法把所有溫度量測之電流、電壓(I-V)畫在同一張圖，溫度 298K~523K 之(I-V)圖我把它分四個圖形去分析。首先，在溫度 298K~423K，隨著溫度逐漸升高，電流值亦逐漸上升，符合典型半導體電流-電壓特性，此時電流最大值都落在 E-8。當溫度增加到 448K 時，電流最大值增加了十倍，電流最大值落在 E-7。如果溫度再繼續上升到 473K 時，電流最大值落在 E-6。在 498K~523K 時，電流最大值落在 E-4，又增加了 100 倍。從 298K~523K，電流增加幅度可以說相當驚人。

第三次變溫電性量測數據，如[圖 4.19]，基本上結果跟第二次相當雷同，隨著溫度上升，電流增加幅度亦相當大。

#### 4-3-2 單根碰觸 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線電性結果分析

由上節不同時間點，分別對同一單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線，作變溫電性量測，所繪出的電流-電壓(I-V)特性曲線圖，可發現其圖形是線性的(Linear)且對稱的(Symmetric)，推測  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線和金屬電極之間是形成歐姆接觸(Ohmic contact)。

由變溫電流-電壓(I-V)特性曲線圖，個別對每個溫度去 fitting 圖上之斜率，可求出該溫度電阻(Resistance)值，我把第二次和第三次量測結果畫在同一張圖，如[圖 4.20]。在室溫 298K 時，電阻值(Resistance)約為  $33\text{M}\Omega$ ；在高溫 523K 時，電阻值(Resistance)約為  $3\text{k}\Omega$ 。

此外從電阻(Resistance)值，可以換算出電阻率(resistivity)、導電率(conductivity)，在 4-2-2 有說明。因此我們可以繪出電阻率 vs 溫度[圖 4.21]、導電率 vs 溫度[圖 4.22]。

我們進一步探討溫度和電阻之間的關係(Temperature dependent Resistance)，由經驗式(Arrhenius relation)可算出因熱而產生電子-電洞對(electron-hole pairs)所需活化能(activation energy)大小。由[圖 4.14]、[圖 4.15]可知， $\ln R$  versus  $1/T$  呈現線性，符合 thermally activated transport mechanism<sup>[20][21]</sup>

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{2kT}\right)$$

其中 $R_0$ 是 $T=\infty$ 時的電阻(resistance)， $E_a$ 是(thermal activation energy for conduction)， $k$ 是波爾茲曼常數(Boltzmann's constant)， $T$ 為絕對溫度，因此可由圖上之斜率算出 $E_a$ 。

由[圖4.23]，可以看出明顯有兩段不同斜率的直線，在298K~423K，斜率較為平緩， $\Delta E_a$ 約為0.235eV，另一段高溫圖形斜率遽增，在448K~523K， $\Delta E_a$ 遽增至4.198eV，關於這部分的物理解釋，在後面4-5章節會做詳細解說。



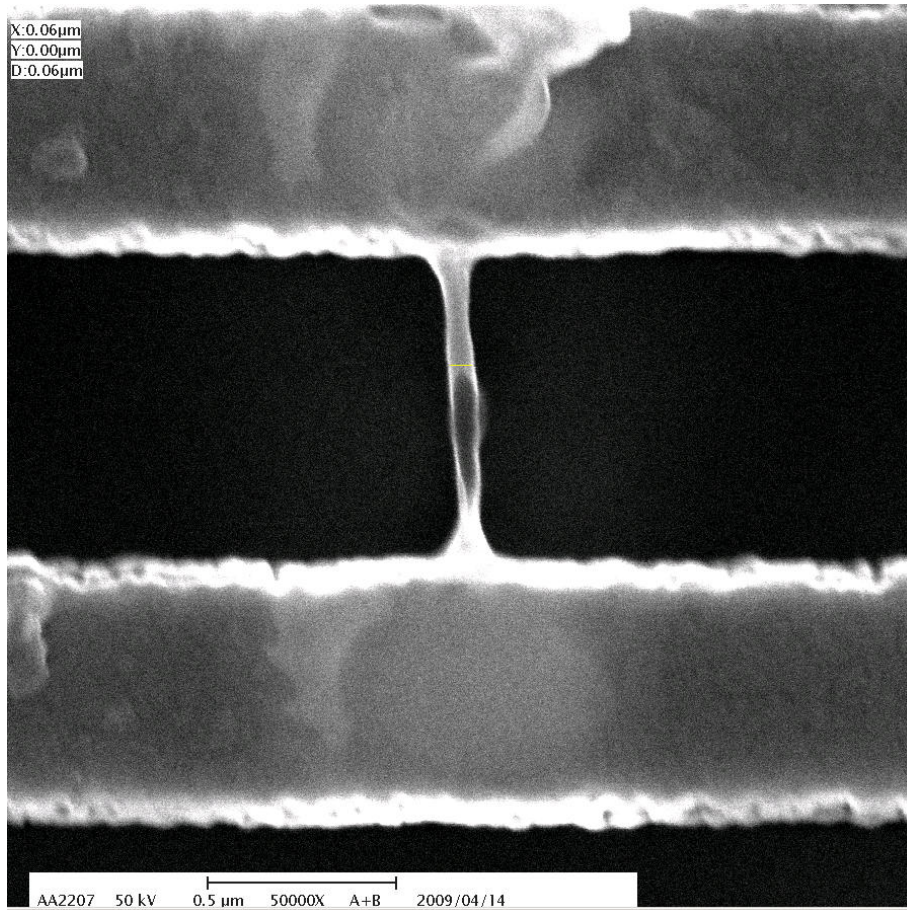


圖 4.16 單根 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 奈米線 top view SEM





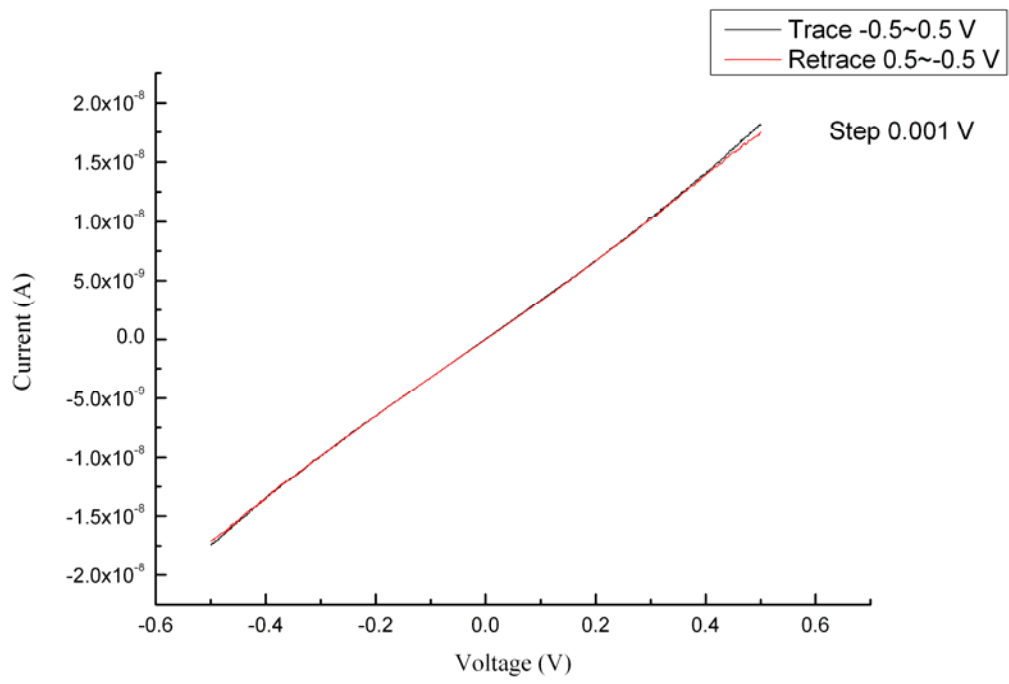
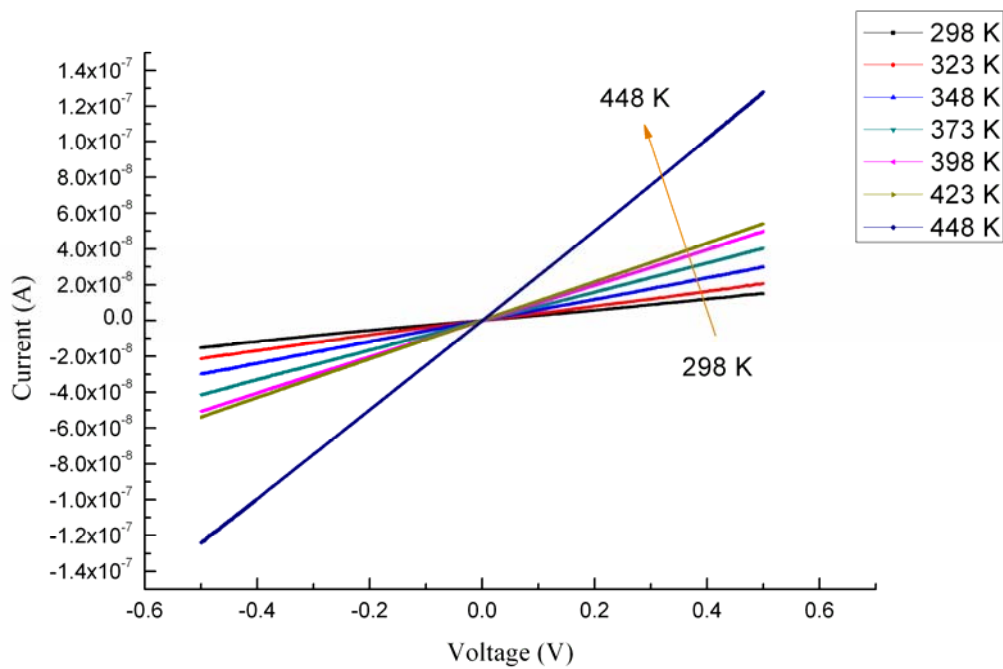
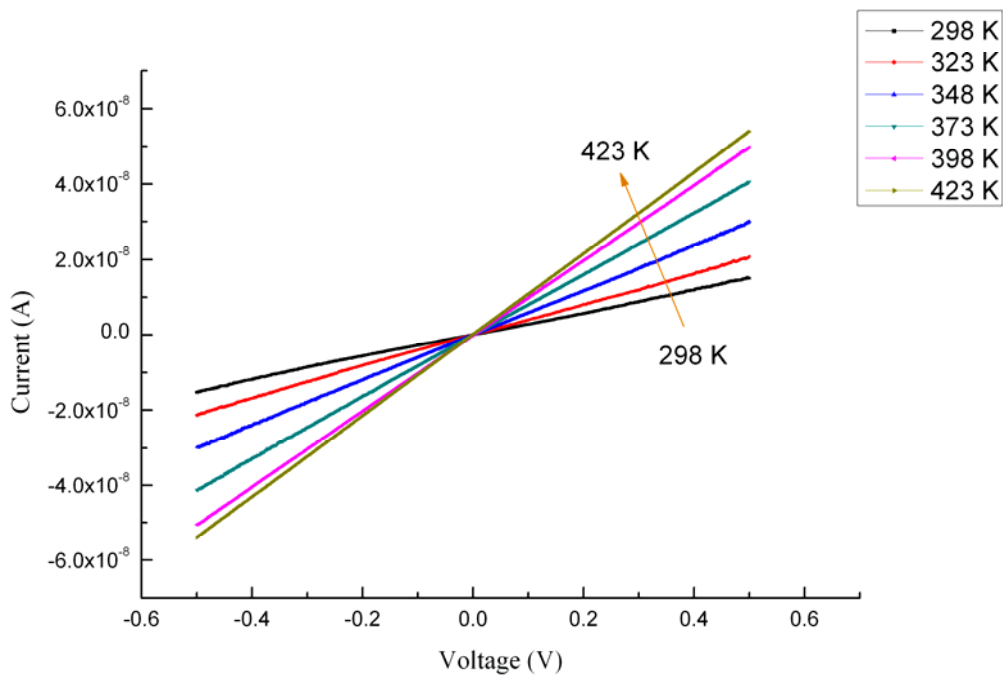


圖 4.17 第一次單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線 I-V





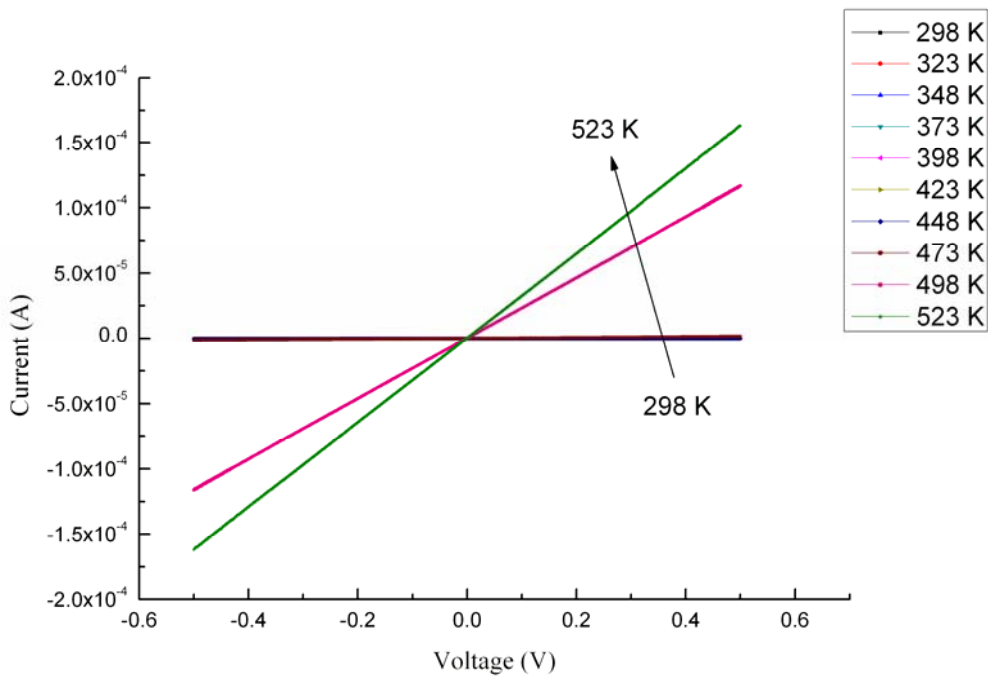
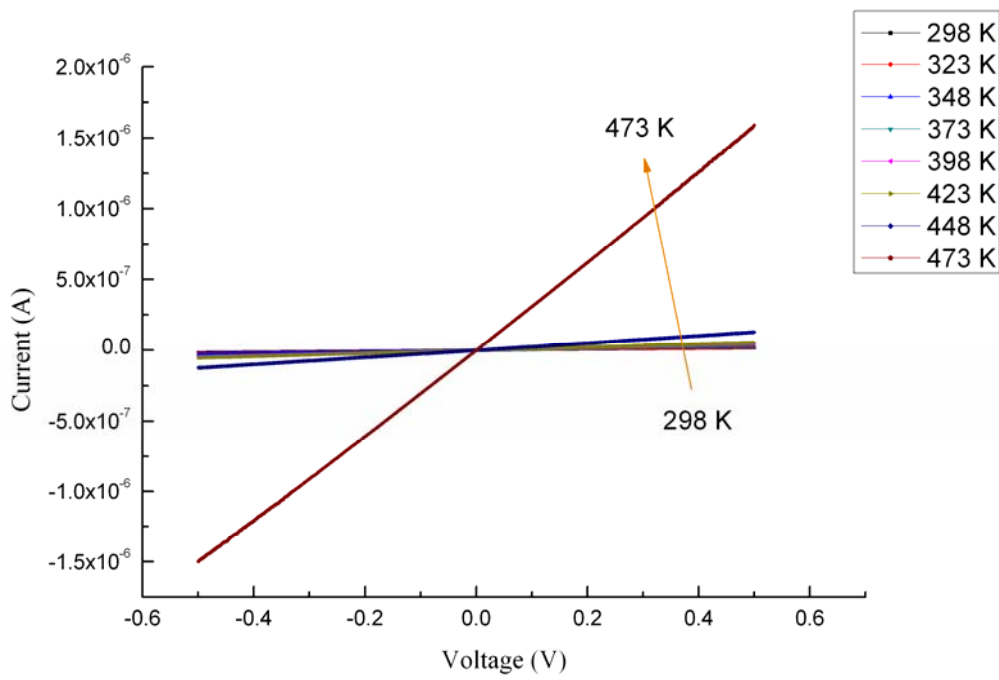
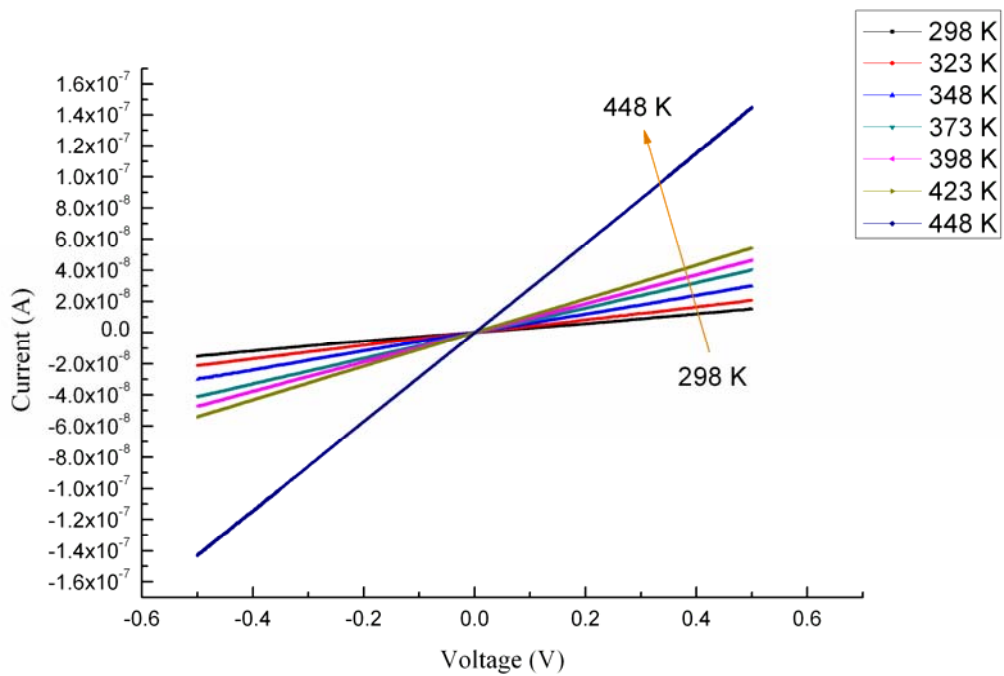
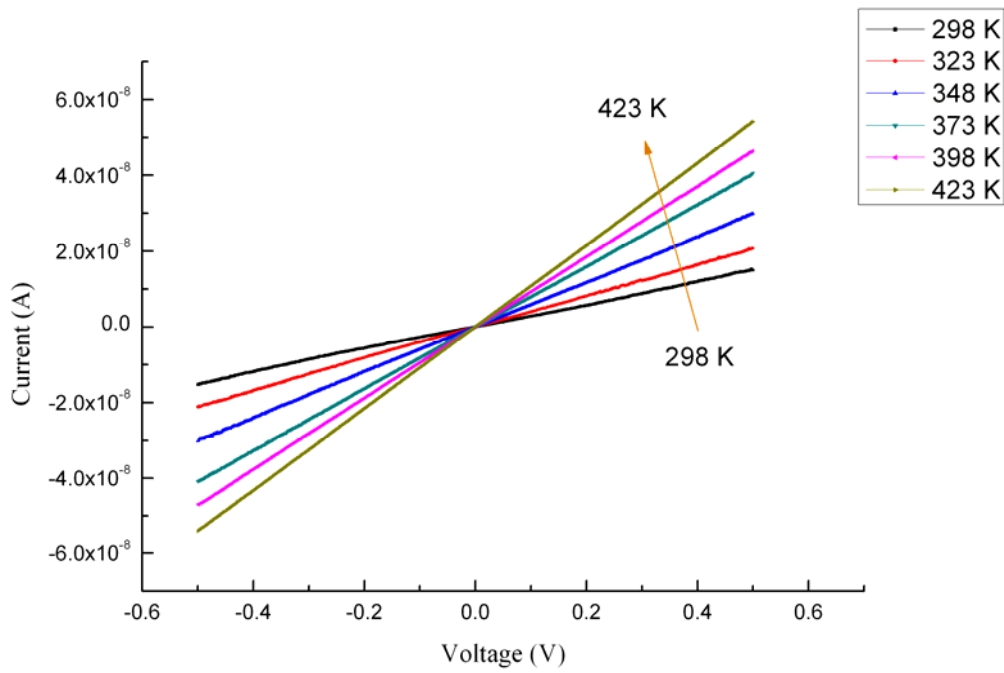


圖 4.18 第二次單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線 I-V-T



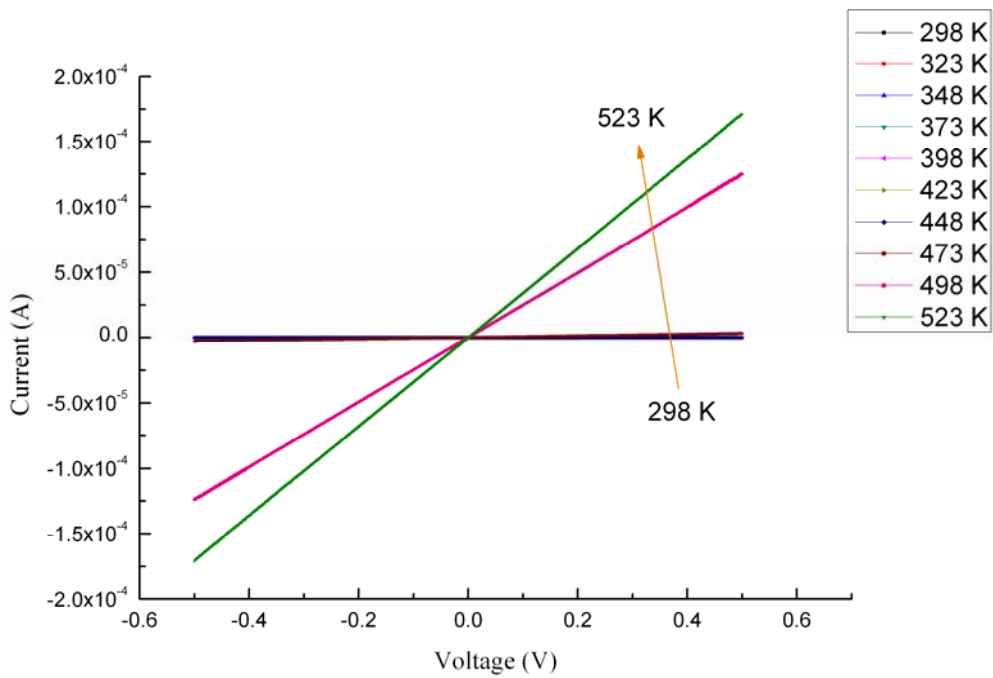
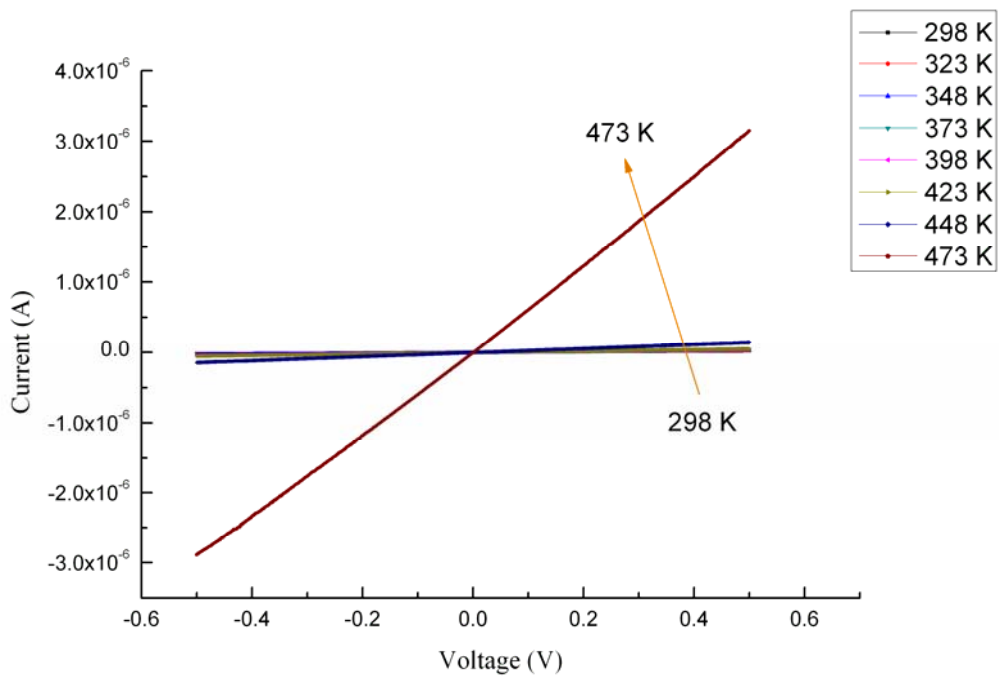


圖 4.19 第三次單根 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 奈米線 I-V-T

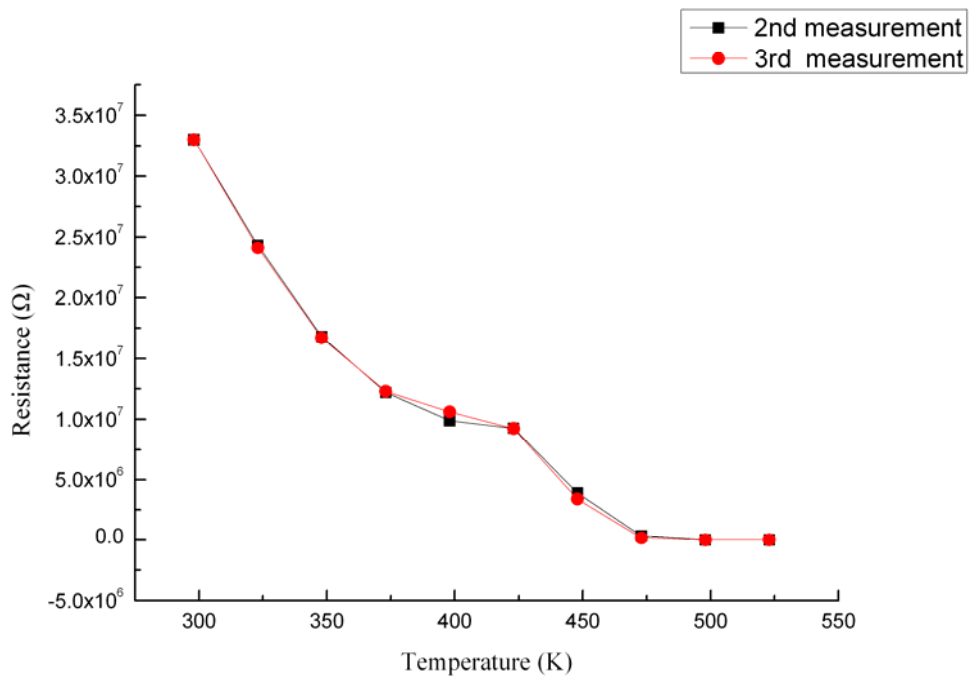


圖 4.20 第二、三次單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線 T vs R



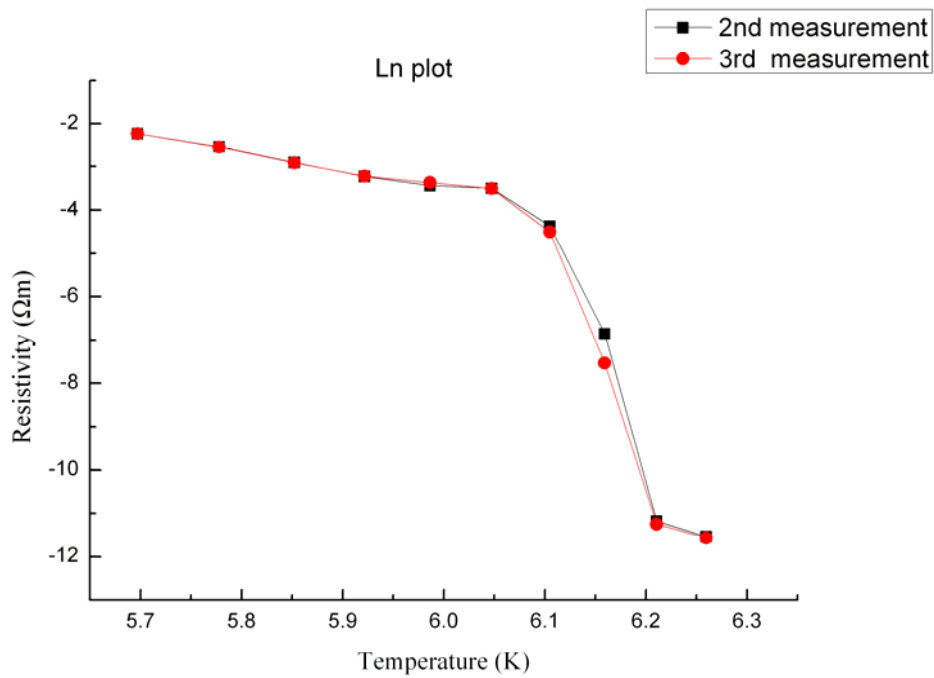
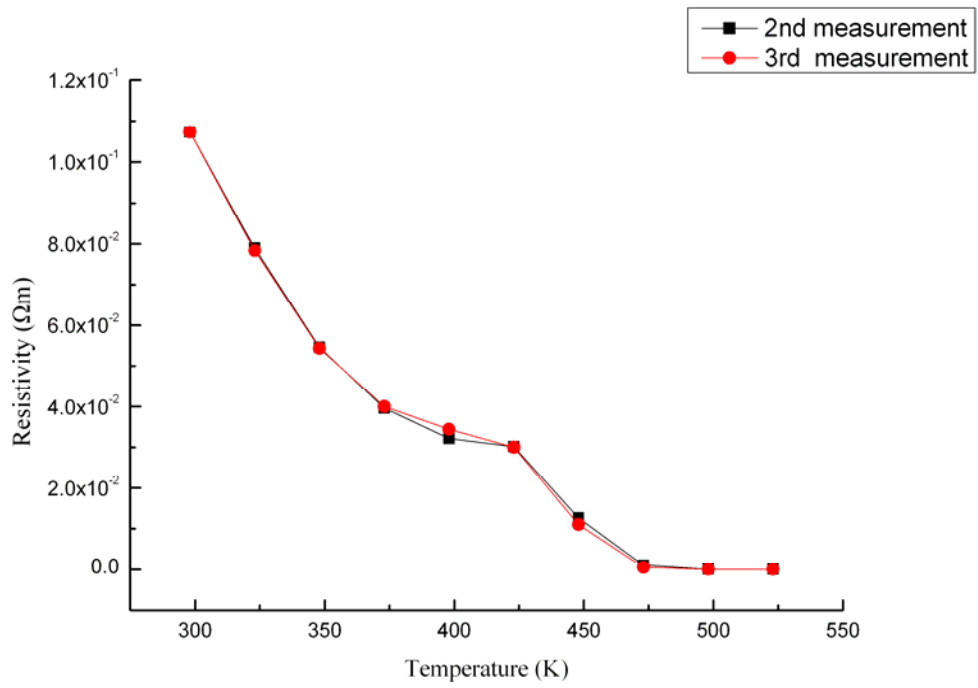


圖 4.21 第二、三次單根  $Sb_2Se_3$  奈米線 T vs Resistivity

上圖為 linear plot; 下圖為 log plot

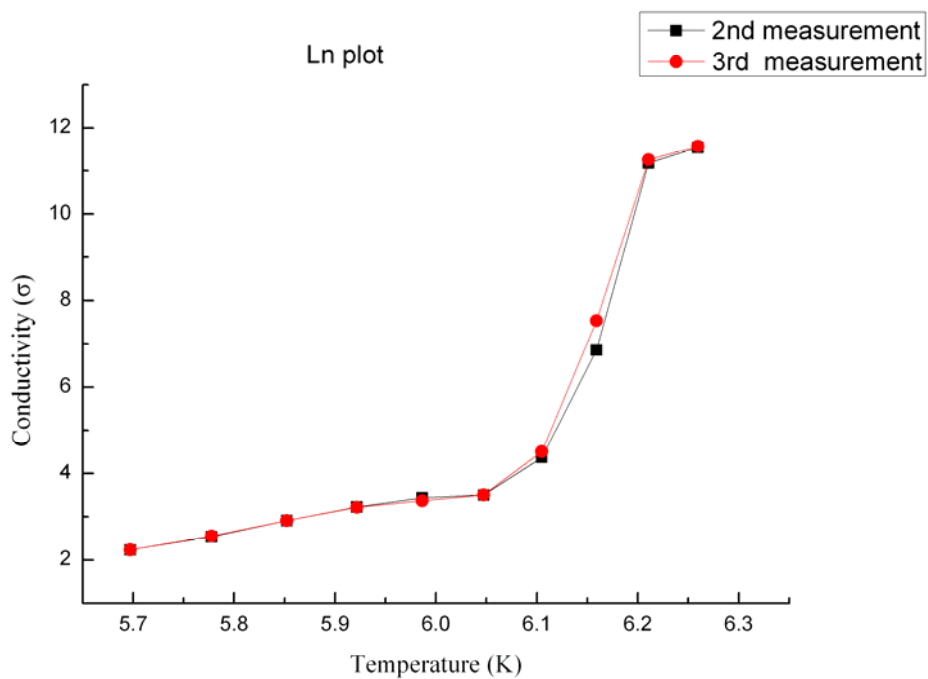
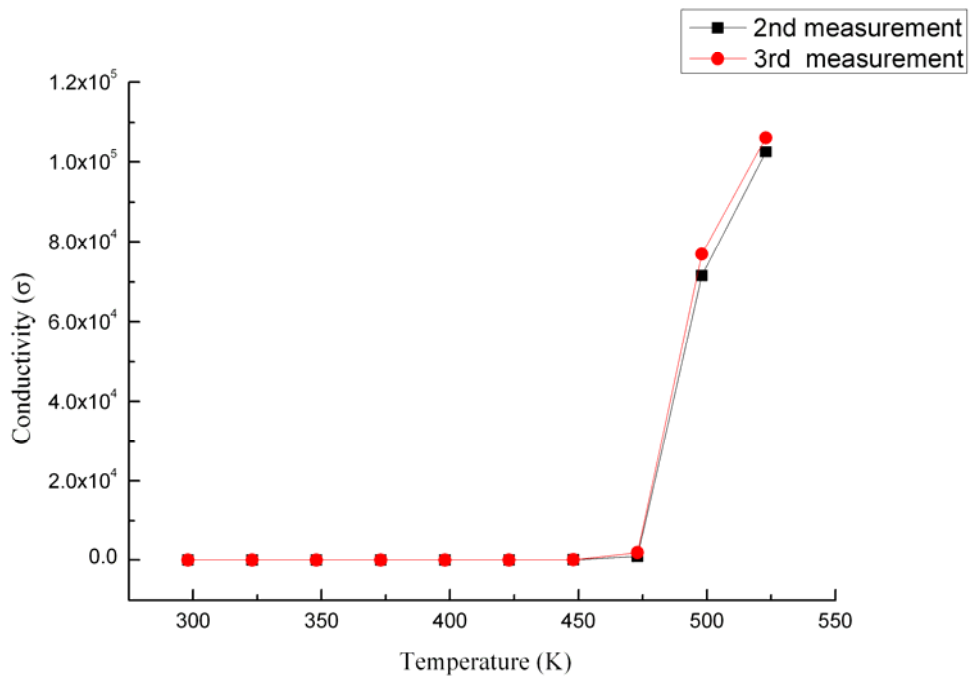


圖 4.22 第二、三次單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線 T vs Conductivity

上圖為 linear plot; 下圖為 log plot



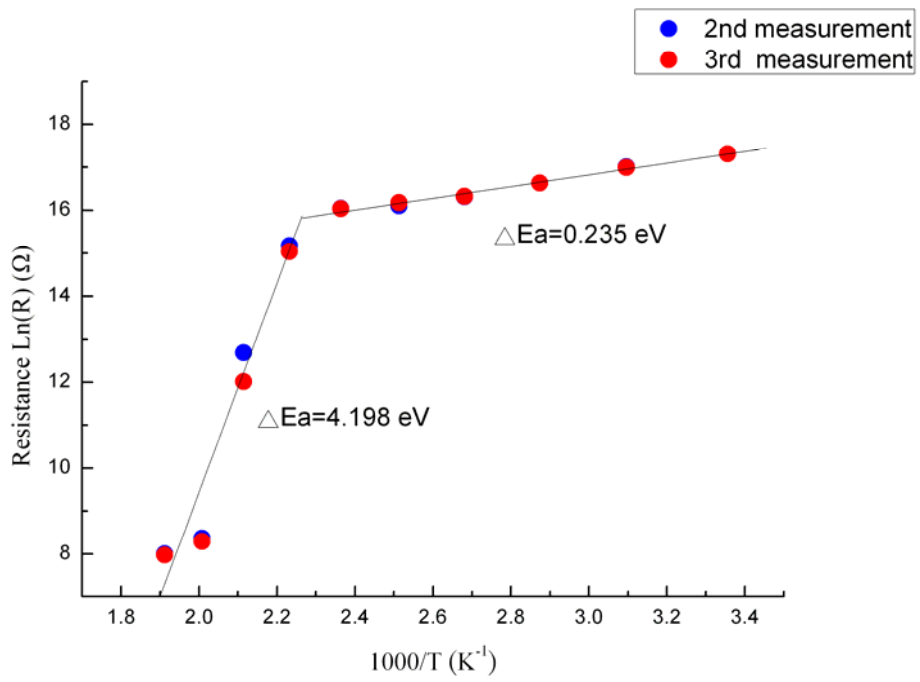


圖 4.23 第二、三次單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線  $\ln R$  vs  $1000/T$



## 4-4 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 奈米線的光譜分析

### 4-4-1 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 奈米線的 Temperature-dependent XRD 分析

為了探討高溫下 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 奈米線，是否有相轉變(Phase transition)的發生，使得內部晶格結構發生變化，導致和我們所觀察到高溫下 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 奈米線導電度遽增有關連。我們把 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 奈米線委託國家同步輻射中心-許火順博士，進行變溫 X 光粉末繞射實驗，溫度從室溫升到 340°C，結果如[圖 4.24]。可以看見在 280°C 疑似有相變化發生，至於是否有相變化發生，必須進一步用熱分析儀

(Differential Scanning Calorimeter，DSC) 去確認，這部分會在 4-4-2 節討論。

由於變溫 X 光粉末繞射實驗是在大氣壓下進行，推測在高溫 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 奈米線可能和空氣發生氧化作用，而產生 Sb 的氧化物。經過 XRD 圖比對後，如[圖 4.25]，發現 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> powder XRD 在 280°C 所看到 peak 的變化，如  $2\theta = 11.902、23.934、39.584、46.788$  處和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> standard(JCPDS 75-1565)最接近，推測在高溫(280°C 之後) Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 因高溫氧化作用，生成 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。在結構上，Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 屬於 Orthorhombic，而 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 屬於 Cubic。

#### 4-4-2 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線的熱分析儀 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 分析

熱分析儀 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 是一種可用以檢測高分子材料相轉換的有利工具，主要是利用比較樣品盤和空白盤之間熱的吸收量來進行分析。樣品盤和空白盤分別置於兩個獨立但相似的電加熱爐中，兩個爐子不論何時都必須保持相同的溫度。假如樣品產生變化，將會伴隨著吸收或放出熱量，因此兩邊的爐子溫度就不一樣，電腦就依照狀況增加或減少輸入的電熱功率 (Heat flow  $dq/dt$ ) 使兩邊維持等溫，再依照功率的差值對溫度作圖。

$\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線熱分析(DSC)，結果如[圖 4.26]，在  $40^\circ\text{C}$  左右有吸熱的現象，原因為 cell 未達熱平衡。一旦溫度大於  $50^\circ\text{C}$  至  $300^\circ\text{C}$  皆無明顯的吸、放熱現象，實驗結果證實溫度在高達  $300^\circ\text{C}$  皆無相變化 (Phase transition) 的發生。由於在熱分析(DSC)實驗過程中，環境充滿了氮氣( $\text{N}_2$ )，因此排除了  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線在高溫和空氣產生氧化的可能。

### 4-4-3 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線團簇 Temperature-dependent Raman spectrum 分析

利用本實驗室的共軛焦顯微鏡(Confocal microscope)，所量測的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線團簇拉曼光譜如[圖 4. 27]。量測範圍從  $150\text{cm}^{-1}$  到  $800\text{cm}^{-1}$ ，溫度分別是  $50^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$ 。從[圖 4. 27] 可以很明顯的觀測到峰值為  $187.0\text{cm}^{-1}$ 、 $251.4\text{cm}^{-1}$ 、 $371.1\text{cm}^{-1}$ 、 $450.5\text{cm}^{-1}$ 。

[圖4.28]為Junwei Wang 等人所製作的奈米柱<sup>[22]</sup>。線寬為 $30\sim 150\text{nm}$ ，線長為 $150\text{nm}\sim 8\mu\text{m}$ 不等。其量測到的峰值位置分別在  $188\text{cm}^{-1}$  及  $252\text{cm}^{-1}$ 。

從[圖 4. 27(a)(b)(c)]可以發現，在溫度  $50^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ ，拉曼訊號都是屬於  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線，但在溫度升到  $300^\circ\text{C}$  [圖 4. 27(d)]，拉曼訊號除了原本的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線，亦多出了  $355\text{cm}^{-1}$ 、 $712\text{cm}^{-1}$ ，對照[圖 4. 29]<sup>[23]</sup>， $\text{Sb}_2\text{O}_3$  拉曼光譜譜線，發現  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線在高溫  $300^\circ\text{C}$ ，似乎有  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的訊號在  $355\text{cm}^{-1}$ 、 $712\text{cm}^{-1}$  這兩個位置上。

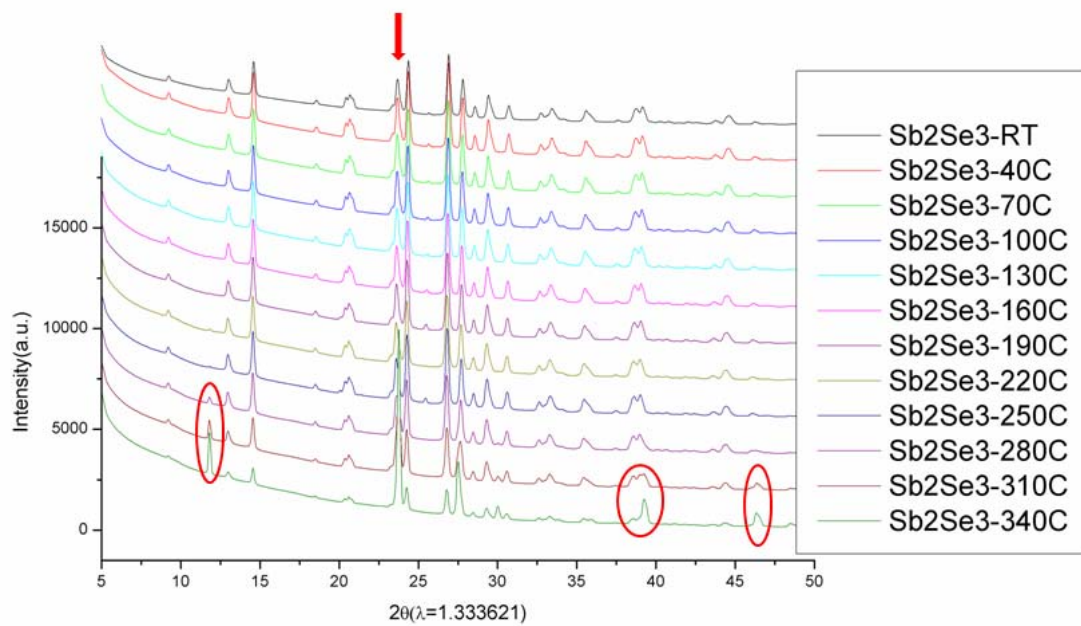


圖 4.24  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線 powder Temperature-dependent XRD

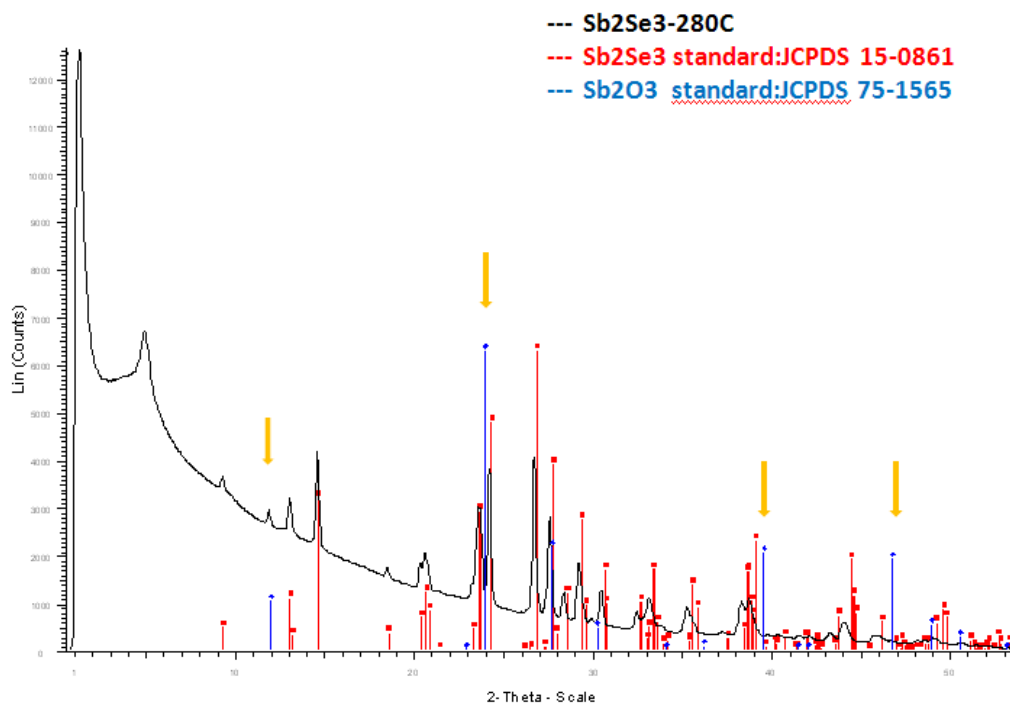


圖 4.25  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ (280°C)、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ (standard)、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (standard) XRD 對照圖

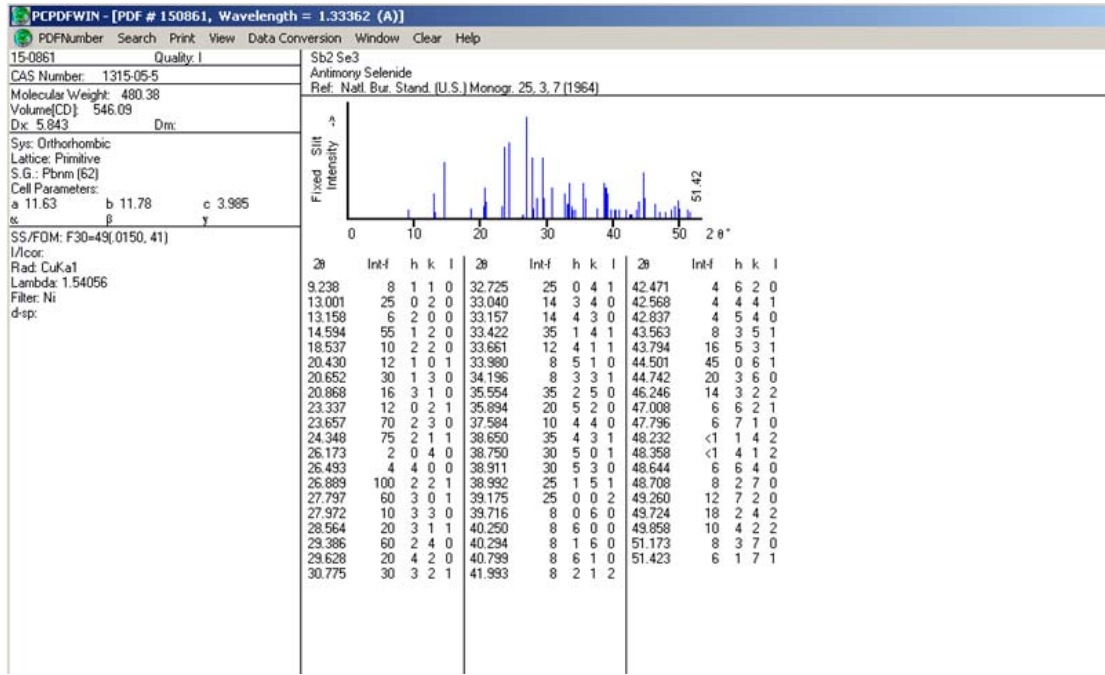


表 4.2 JCPDS 15-0861(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)

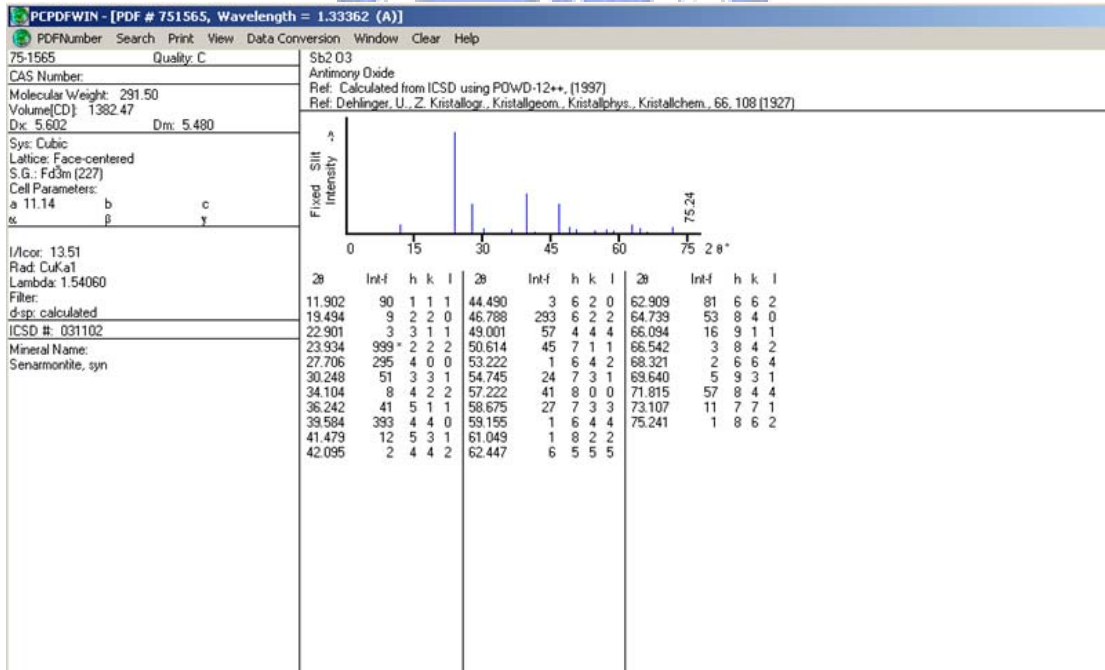


表 4.3 JCPDS 75-1565(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

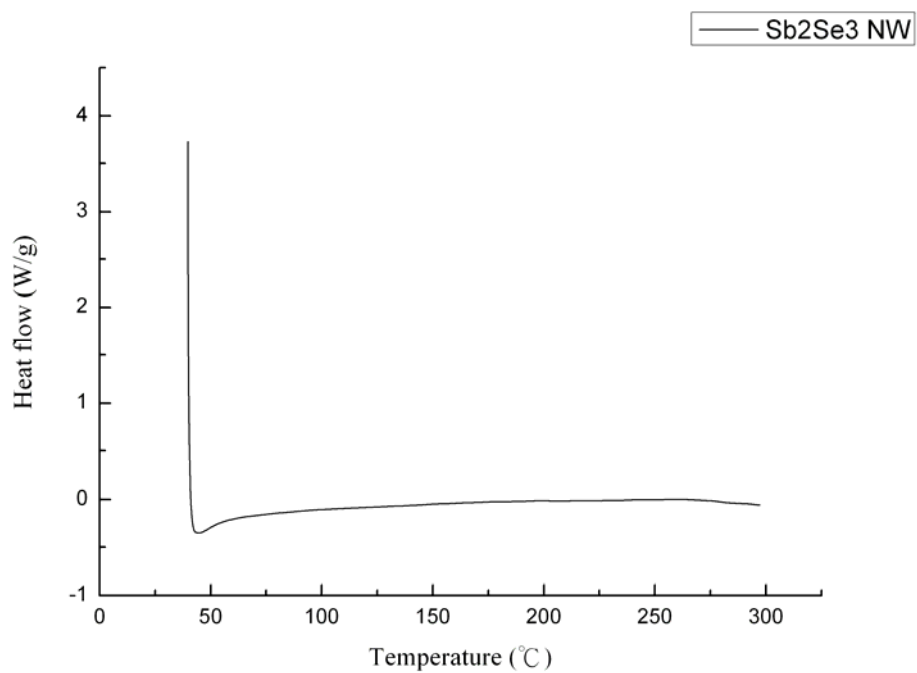
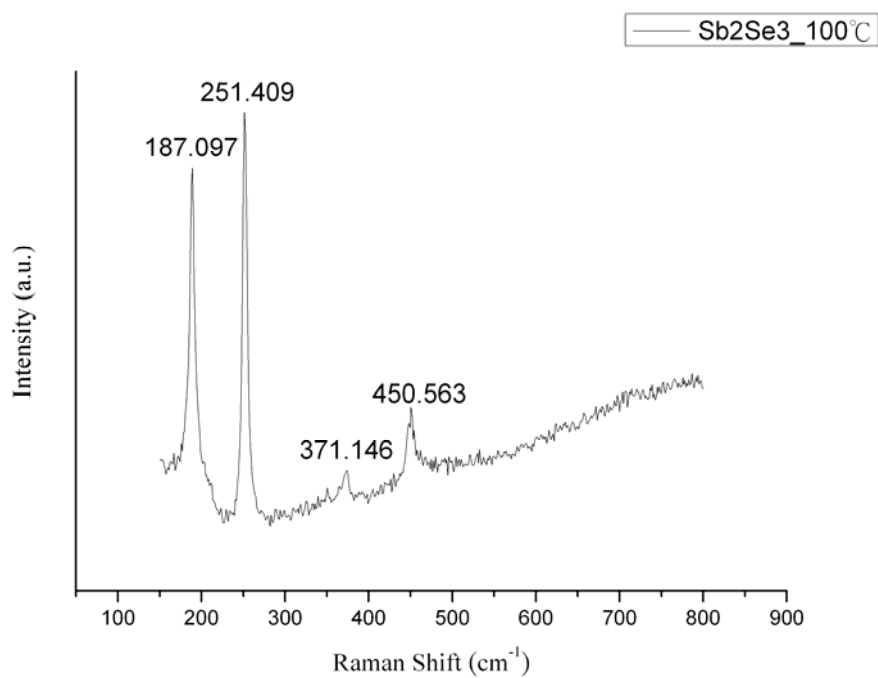
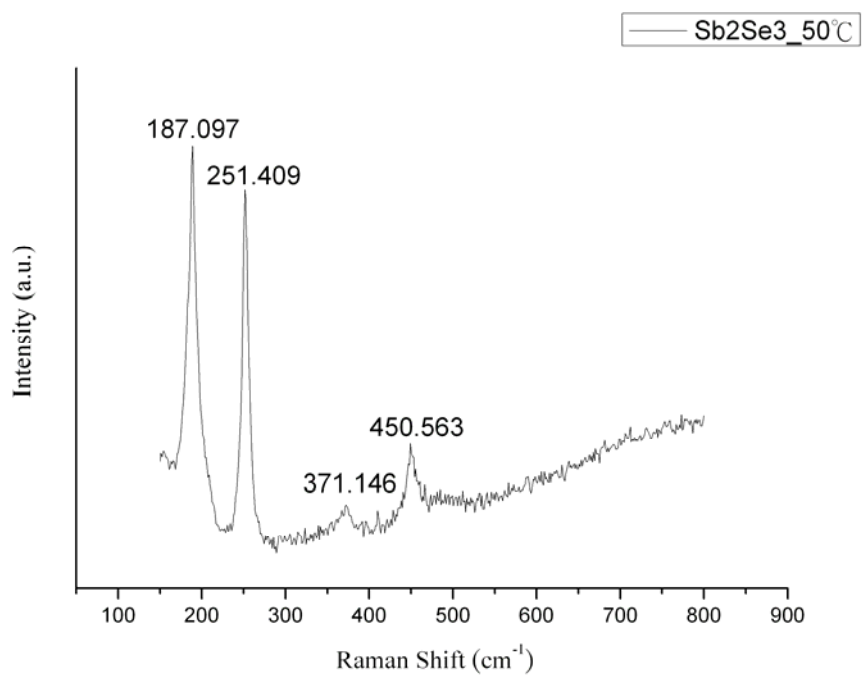


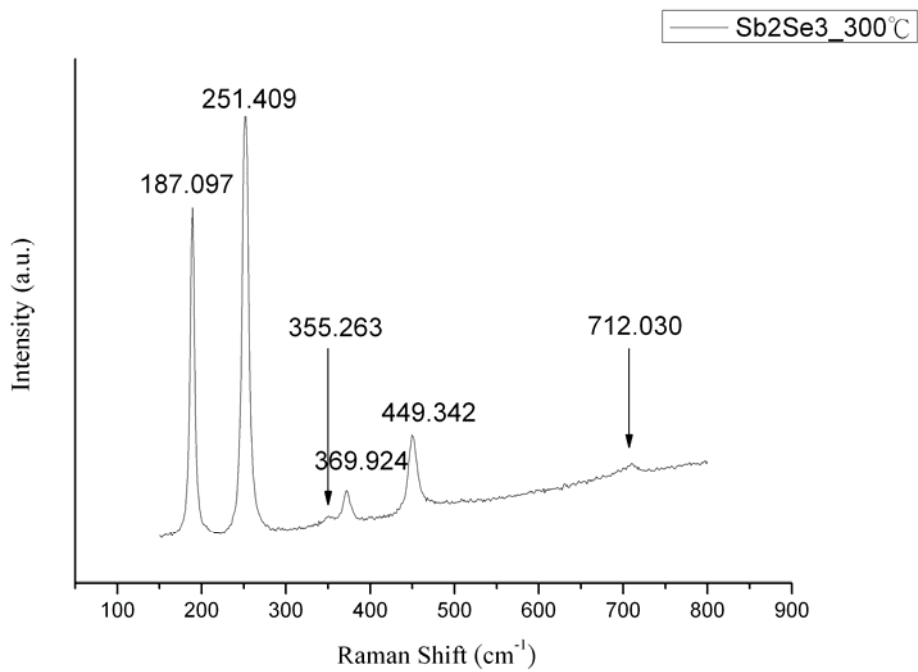
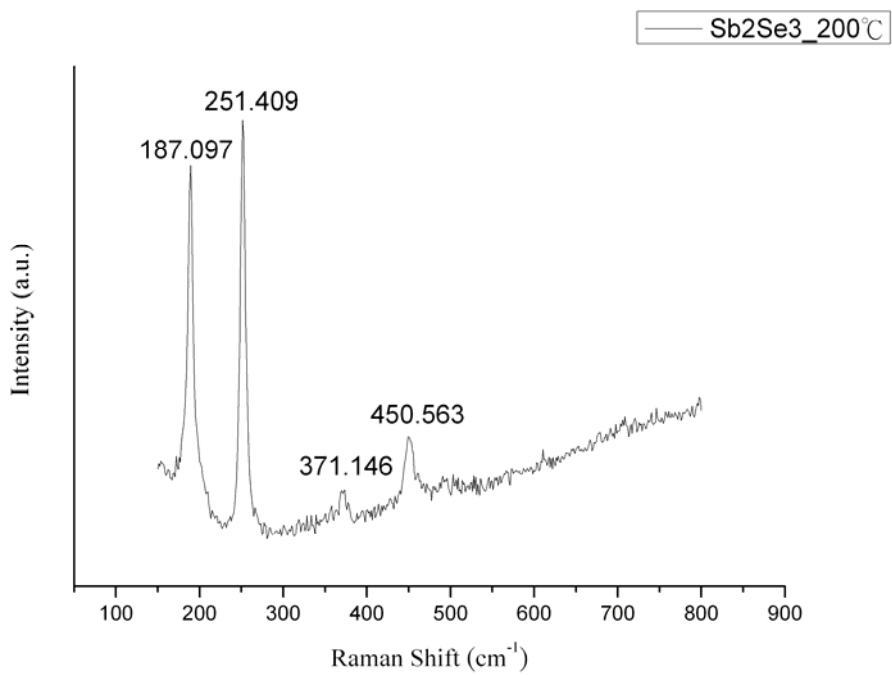
圖 4.26 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 奈米線熱分析 (Differential Scanning Calorimeter , DSC)





(b)





(d)

圖 4.27  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線團簇拉曼光譜圖(a)50°C(b)100°C(c)200°C(d)300°C

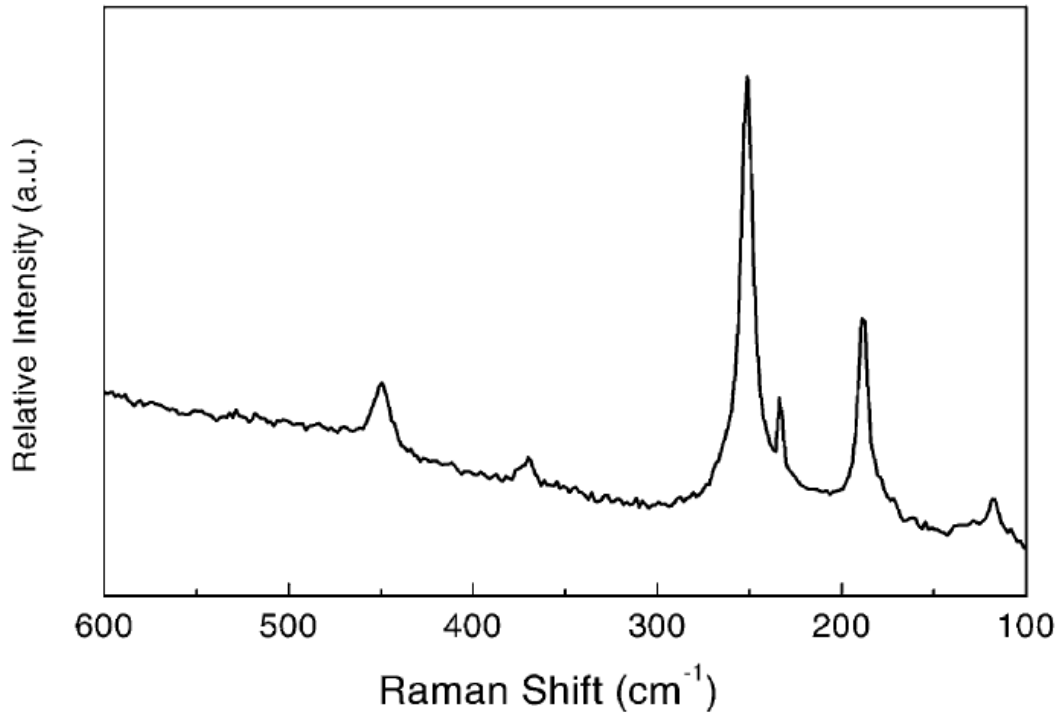


圖 4.28<sup>[22]</sup> Junwei Wang 等人所製作的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱拉曼光譜圖

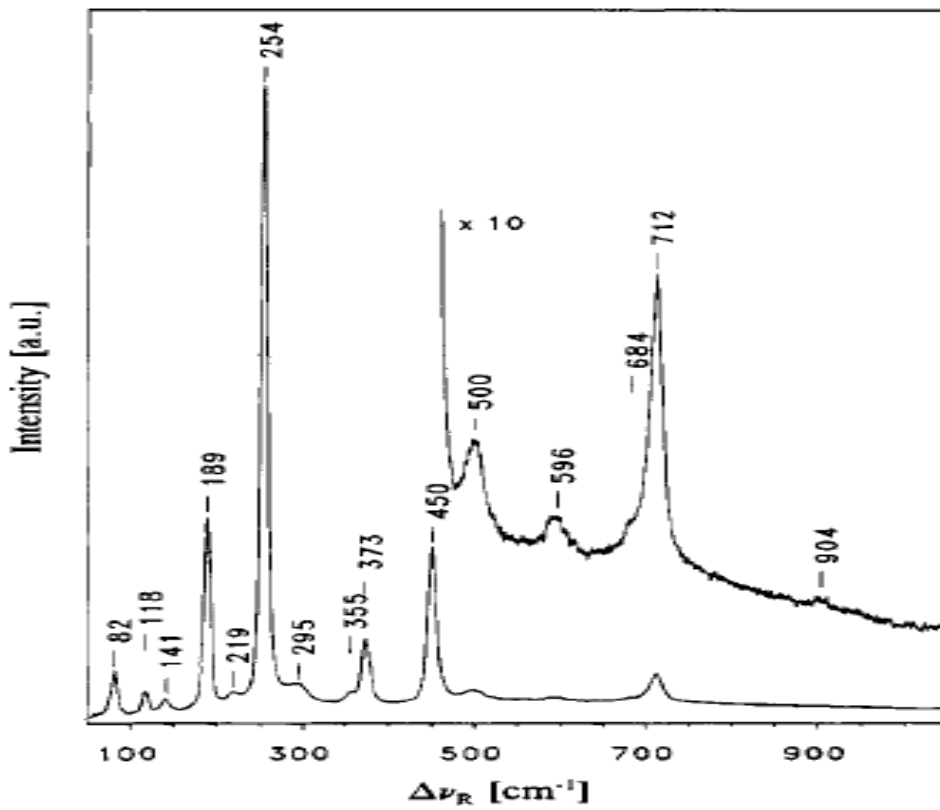


圖 4.29<sup>[23]</sup> G. Mestl 等人所量測  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  拉曼光譜圖

## 4-5 綜合分析討論

從 4-3 節，量測單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線變溫電性結果，I-V-T curve 顯示出，溫度對於  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線導電性之影響，可以說非常強烈。隨著溫度的增加，所量測到 I-V curve 直線斜率跟著增加，換句話說，溫度越高，導電性越好。擁有這種對於溫度非常敏感的特性， $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線可應用於製作奈米級溫度計(nano thermometer)。

分析單根懸吊(free-standing) $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線變溫電流-電壓 (I-V) 曲線圖，如果以 thermally activated transport model 去 fit，可以計算出 thermal activation energy， $\Delta E_a$  約為 0.203eV；一旦溫度大於 150°C (423K)， $\Delta E_a$  約為 0.978eV，在高溫電阻(resistance) 有如此大幅度的下降，我們推測可能原因為，在高溫時鄰近的晶界能障(grain boundary barrier)被破壞，因此載子在傳輸的過程中，所需克服的能障(barrier)大大降低，導致導電性提升。由於在升溫至 200°C 後，之後再降溫至室溫，反覆量測，在室溫下其電阻值 (resistance) 皆回覆至  $\text{M}\Omega$ ，所以升溫後再降溫其表現出電性是可逆的(reversible)。

另一方面，在單根碰觸  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線變溫電流-電壓(I-V) 曲線圖，相較於 free-standing NW，因奈米線和基板是有碰觸的，所以對熱的變化更為直接(實驗是由基板底部加熱傳到奈米線)，溫度一旦

上升，電阻下降非常鮮明，表現在 I-V-T curve 上。I-V-T curve 如果以 thermally activated transport model 去 fit， $\Delta E_a$  約為 0.235eV，和 free-standing NW ( $\Delta E_a$  約為 0.203eV) 是差不多的；然而在高溫約 175°C (448K)， $\Delta E_a$  約為 4.198eV，和能帶 (band gap) 1.2eV 相差甚大。由於在單根碰觸  $Sb_2Se_3$  奈米線變溫電性量測，溫度高達 250°C (523K)，在降溫至室溫後，反覆量測其 I-V，發現電流值無法恢復至升溫前，電性是不可逆的 (irreversible)。由 4-4-2 節，經由熱分析儀 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 實驗，發現升溫至 300°C 皆無明顯的相變化 (Phase transition) 發生。我更進一步去量測  $Sb_2Se_3$  奈米線團簇 Temperature-dependent Raman spectrum，在高溫約為 300°C 可以很明顯的看到  $Sb_2O_3$  的拉曼訊號在 355  $cm^{-1}$ 、712  $cm^{-1}$  這兩個位置上。由於我在量電性時，是在一大氣壓下進行量測，推測在高溫時  $Sb_2Se_3$  奈米線和空氣產生氧化，生成 Sb 的氧化物。

在過去有論文<sup>[24]</sup>探討過化合物摻雜  $Sb_2O_3$  對導電性的影響，論文<sup>[24]</sup>中探討  $SnO_2$  化合物具有表面擴散與高溫蒸發凝結的特性的特性導致其燒結緻密化困難，針對  $SnO_2$  化合物去做不同比例摻雜  $Sb_2O_3$  和  $CuO$ ，探討摻雜後  $SnO_2$  之導電性與燒結緻密化。意外發現  $Sb_2O_3$  的摻雜對  $SnO_2$  導電性質的提升有顯著的效果。在  $SnO_2$ :  $Sb_2O_3$  系列中，2mol%  $Sb_2O_3$  的摻雜可降低  $SnO_2$  室溫電阻率約 6 個數量級之多，然而卻會造成燒結

緻密化的更加惡化。

在 250°C (523K) 時，電流最大值落在 E-4，這對於直徑僅有 70nm 的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線來說，瞬間電流密度(Current Density)是非常大的。在高溫，因熱產生的自由載子(free carrier)，也是使得  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線導電度提升的原因之一。此外，在高溫  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線和空氣氧化的產物  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ，晶格結構從 Orthorhombic( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ )變化到 Cubic( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )，推測也是造成在高溫導電度遽增的原因。



## 第五章 結論

在本篇論文中，一共有兩組單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線，一組奈米線是懸吊 (free-standing) 在掏空的  $\text{SiO}_2$  基板上；另一組奈米線是和  $\text{SiO}_2$  基板有碰觸的。兩組同樣去量測單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線變溫電流、電壓 (I-V) 特性曲線圖，藉此探討  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線一些本質特性 (intrinsic properties)。我歸納了四點主要的結論：

1. 由變溫電流、電壓 (I-V) 特性曲線圖看出，隨著溫度的上升， $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線電阻 (Resistance) 隨之下降，符合典型半導體的特性。由圖形的線性 (linear) 和對稱性 (symmetric)，推測  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線和金屬電極之間是形成歐姆接觸 (Ohmic contact)。在所量測的溫度範圍內 (298K~523K) 電阻率 (electrical resistivity) 改變從  $10^{-1}(\Omega\text{m})$  至  $10^{-6}(\Omega\text{m})$  達 5 個數量級之多，可見  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線對於溫度變化的靈敏性。
2. 第一組單根懸吊 (free-standing)  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線，變溫電性量測溫度在  $200^\circ\text{C}$  以內， $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米線電性量測是具有再現性的，也就是升溫後再冷卻至室溫，反覆量測 I-V，室溫電阻值約為  $\text{M}\Omega$ 。實驗所量測 I-V-T curve 如果以 thermally activated transport model 去 fit，計算出  $\Delta E_a$  約為  $0.203\text{eV}$ ；然而在高溫 ( $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ )，計

算出  $\Delta E_a$  約為 0.978eV，在高溫電阻(resistance)有如此大幅度的下降，我們推測可能原因為，在高溫時鄰近的晶界能障(grain boundary barrier)被破壞，因此載子在傳輸的過程中，所需克服的能障(barrier)大大降低，導致導電性提升。

3. 第二組單根碰觸  $Sb_2Se_3$  奈米線，變溫電性量測溫度高達  $250^\circ C$ ，升溫後再冷卻至室溫，反覆量測其 I-V，發現電流值無法恢復至升溫前，電性是不可逆的(irreversible)。在高溫約( $175^\circ C \sim 250^\circ C$ )， $\Delta E_a$  約為 4.198eV，和能帶(band gap)1.5eV 相差甚大。透過熱分析儀 (Differential Scanning Calorimeter，DSC) 實驗，發現在高溫( $300^\circ C$ )皆無明顯的相變化(Phase transition)發生。我更進一步去量測  $Sb_2Se_3$  奈米線團簇 Temperature-dependent Raman spectrum，在高溫約為  $300^\circ C$  可以很明顯的看到  $Sb_2O_3$  的拉曼訊號在  $355\text{ cm}^{-1}$ 、 $712\text{ cm}^{-1}$  這兩個位置上。推測在高溫時  $Sb_2Se_3$  和空氣發生氧化作用，生成了 Sb 的氧化物  $Sb_2O_3$ ，而  $Sb_2O_3$  極大可能是造成在高溫時導電度遽增的原因。

4. 由單根  $Sb_2Se_3$  奈米線製作而成的奈米溫度計(nano thermometer)，適合應用於微米(micrometer)尺度環境下，對大範圍溫度變化的偵測。

## 參考文獻

- [1] 奈米生技/醫藥技術發展的現況與未來 江晃榮 科技年鑑奈米網
- [2] N. Platakis, H. Gatos, Phys. Status Solidi A 13 (1972) K1.
- [3] K. Rajapure, C. Lokhande, C. Bhosele, Thin Solid Films 311 (1997) 114.
- [4] I. Kim, Mater. Lett. 43, 221 (2000).
- [5] J. Black, E.M. Conwell, L. Sigle, C.W. Spencer, J. Phys. Chem. Solids 2 (1957) 240.
- [6] K.Y. Rajapure, C.D. Lokhande, C.H. Bhosele, Thin Solid Films 311(1997) 114.
- [7] 奈米材料的製程及其潛在的應用 李思毅、李佳穎、曾俊元 物理雙月刊 (廿六卷三期) 2004 年 6 月
- [8] 奈米材料的製程及其潛在的應用 李思毅、李佳穎、曾俊元 物理雙月刊 (廿六卷三期) 2004 年 6 月
- [9] Junior Research Seminar. Spring 2004. 13 April 2004
- [10] M. Gudiksen , Charles M. Lieber., J. Am. Chem. Soc., 122, 8801 (2000).
- [11] Y. Li , G. W. Meng, and L. D. Zhang, Appl. Phys. Lett., 76(15), 2011 (2000).
- [12] L. C. Chen , SW Chang, CS Chang, et al., J. Phys. Chem. Solids, 62, 1567 (2001).
- [13] M. He, I. Minus, P. Zhou, et al., Appl. Phys. Lett., 77(23), 3731 (2000).
- [14] “Using E-Beam Lithography design a substrate for measurement of optical properties of single  $Sb_2Se_3$  nanowire” 楊承翰 東華大學



- [15] 電子束微影技術 邱燦賓、施敏著 科學發展月刊 93年
- [16] 使用銻和鈹的二硒磷酸錯合物以 Solvothermal Method 製備奈米尺度的金屬硒化物和金屬磷酸物 張浩洧 (2006)
- [17] 介電泳動—承先啟後的奈米操縱術 粘正勳、邱聞鋒 物理雙月刊 (廿三卷六期) 2004年6月
- [18] T. B. Jones, IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine, Nov/Dec, 33-42 (2003)
- [19] T.B. Jones, Electromechanics of Particles, New York: Cambridge University Press (1995)
- [20] S. M. Sze, and K. K. NG, Physics of Semiconductor Devices, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley, New York, 2007, pp21-25.
- [21] R. Smith, Semiconductors, Cambridge Univ. Press, London, 1980. p18~19
- [22] Junwei Wang, Zhaoxiang Deng, Yadong Li, Materials Research Bulletin 37 (2002) 495-502.
- [23] G. Mestl,\* P. Ruiz, \* B. Delmon,\* and H. Knozinger\*, J. Phys. Chem. 1994, 98, 11276-11282
- [24] CuO 對銻摻雜氧化錫之燒結緻密化與導電性質影響 黃國璋 (2004)