

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

矽化鈷奈米線之合成與特性分析

Synthesis of Cobalt Silicide Nanowires and Their Properties

研究生：梁育馨

指導教授：吳文偉 博士

中華民國九十九年七月

矽化鈷奈米線之合成與特性分析

研究生：梁育馨

指導教授：吳文偉 博士

國立交通大學

材料科學與工程學系

摘要

隨著電子元件日益微小化，具奈米尺度的結構及材料受到廣泛的重視，奈米材料的生長方式與其特性成了當前重要的課題，因此相關的研究也日新月異。鈷矽化物因為具有良好的電子特性，早在奈米線發展前，就常被利用在微電子元件上，做為歐姆接觸、內連線和閘極材料。本研究藉由熱蒸鍍方式，以氯化鈷為製備之前驅物，藉由控制爐管內矽和鈷元素的濃度，成功地合成出鈷矽化物奈米線。此實驗以鈷矽化物中之矽化鈷(CoSi)奈米線為主要研究材料，由結果得知，控制不同的反應溫度、壓力與時間，可以得到不同長寬比和密度的 CoSi 奈米線。此外，比較不同反應時間所生長之 CoSi 奈米線的形態，可推斷出本實驗中 CoSi 奈米線的生長為氣-固法(Vapor-Solid, VS)的成長機制。

對 CoSi 奈米線而言，由於線直徑在奈米尺度下，有助其尖端放

電，因此具有良好的場發性質，場發的增強因子和起始電壓大小則與奈米線的密度有很大的關連。在電性量測中，我們發現 CoSi 奈米線的電阻率會隨著直徑的增加而變大。除此之外，CoSi 原為一反磁性材料，當合成為奈米線結構時，表面未成對的 Co 原子會誘發 CoSi 奈米線具有鐵磁性，在低溫下，由於較不受熱擾動影響，而具有較大的飽和磁化率。對不同直徑的 CoSi 奈米線來說，直徑越小的奈米線，磁化率越大且矯頑磁場越小，但總體而言，CoSi 奈米線為一室溫鐵磁材料。



Synthesis of Cobalt Silicide Nanowires and Their Properties

Student: Yu-Hsin, Liang

Advisor: Dr. Wen-Wei, Wu

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

With the miniaturization of electron devices, the minuscule structures are important to state-of-the-art science and technology. Therefore, the growth methods and properties of nanomaterials have been extensively studied recently. Because of the excellent electronic properties, cobalt silicide has been used as the materials of ohmic contact, interconnect and gate of microelectronic devices. In this study, cobalt silicide nanowires were synthesized by chemical vapor transport process with cobalt chloride as the precursor under the appropriate concentration of silicon and cobalt. The fabrication process is economical as well as safe, and CoSi is the only thermodynamically stable phase that can be obtained on silicon wafer by solid phase reactions. By changing the reaction temperature and pressure, cobalt silicide nanowires with different size and density can be obtained. The CoSi nanowires were grown via a Vapor-Solid mechanism which can be inferred from different morphologies of CoSi nanowires with different reaction time,

respectively.

The as-prepared CoSi nanowires, owing to their sharp tips, display good field emission property. The field enhancement factor and the threshold voltage are highly related to the density of nanowires. Moreover, the electronic properties were studied. The resistivity is proportional to the diameter of the CoSi nanowires.

The magnetic properties were also demonstrated in this work. The bulk CoSi is a diamagnetic semimetal. However, the CoSi nanowire ensemble exhibits magnetic property which induced by the reduced coordination of the surface Co atoms. At low temperature, the nanowires have relatively high saturated magnetization (M_s) due to less effect of thermal vibration. The CoSi nanowires with different diameters have diverse M_s and coercive force (H_c). In brief, the CoSi nanowires are room-temperature ferromagnetic materials.

致謝

兩年的時間一下子就過了，在實驗室的這段期間，受到了很多人的幫忙與協助，首先最要感謝的就屬吳文偉老師，感謝他在我一開始甚麼都不懂時，指引我方向，在實驗遇到瓶頸的時候也會給我很多寶貴的意見，讓我能夠順利完成碩士論文。也謝謝淡江的葉炳宏老師分享這麼好的儀器資源，讓我的碩士論文更加充實。同時也感謝實驗室裡超厲害的俊文學長和阿原學長，謝謝你們總是不吝於幫助我，不論是實驗上還是知識上，我從你們身上學到好多東西。也要謝謝實驗室裡籃球最厲害的小毛，謝謝你總是那麼細心且有耐心的幫我修改論文和研討會的文章，還有實驗的好夥伴鈺潔，在實驗做到心浮氣躁的時候，跟你聊聊天總是能讓心情平靜許多，如今可以一起順利畢業，真的很開心！也要感謝在台北的爸媽與姊妹們，多虧你們在背後默默一直支持我，讓我可以無後顧之憂的在新竹讀書學習，最後也謝謝601室的學弟妹們，總是讓實驗室充滿歡樂的氣氛，做起實驗來也特別的輕鬆開心。如今，快要脫離學生身份準備踏入職場，多少有點不捨，希望實驗室的大家未來一切都很順遂，也期許自己在未來能夠學以致用，奉獻給社會。

目錄

摘要	I
Abstrate	III
致謝	V
目錄	VI
圖目錄	IX
表目錄	XII
List of Acronyms and Abbreviations	XIII
第一章 前言	1
第二章 文獻回顧	6
2-1 奈米線的合成方法	6
2-1-1 雷射消融法	6
2-1-2 水熱法	7
2-1-3 碳還原法	7
2-1-4 熱蒸鍍法	8
2-2 矽化物奈米線的簡介	8
2-2-1 金屬矽化物奈米線	8
2-2-2 矽化鈷奈米線	10

第三章 實驗方法與步驟	17
3-1 實驗步驟.....	17
3-2 儀器分析.....	18
3-2-1 掃描式電子顯微鏡.....	18
3-2-2 穿透式電子顯微鏡.....	18
3-2-3 X-光繞射儀.....	19
3-2-4 能量散失光譜儀.....	19
3-2-5 場發量測.....	20
3-2-6 電性量測.....	20
3-2-7 磁性量測.....	20
第四章 結果與討論	25
4-1 不同成長參數對矽化鈷奈米線型態的影響.....	25
4-1-1 成長溫度.....	25
4-1-2 成長壓力.....	27
4-1-3 成長時間.....	29
4-2 矽化鈷奈米線的生長機制.....	30
4-3 場發特性.....	32
4-4 電性量測.....	33
4-5 磁性量測.....	34

第五章 結論與未來展望.....	52
5-1 結論.....	52
5-2 未來展望.....	53
參考文獻.....	54



圖目錄

圖 1-1 矽化物/矽/矽化物異質結構	5
圖 1-2 矽化物奈米線做為生醫感測器之示意圖.....	5
圖 2-1 雷射消融法示意圖.....	13
圖 2-2 利用雷射消融法生長奈米線的機制	13
圖 2-3 以碳還原法合成 ZnO 奈米線.....	13
圖 2-4 Co-Si 二元相圖.....	15
圖 3-1 實驗流程圖.....	22
圖 3-2 X 光對晶體繞射示意圖.....	23
圖 3-3 EDS 基本構造圖	23
圖 3-4 (a)真空電性量測系統， (b)真空電性量測腔體.....	24
圖 3-5 超導量子干涉儀示意圖	24
圖 4-1 800 °C 下生成的奈米顆粒之 SEM 圖.....	36
圖 4-2 850 °C 下生成的奈米線(a)SEM 圖， (b)TEM 影像， (c)高分辨 TEM 影像	36
圖 4-3 900 °C 下生成的奈米線和塊狀結構之 SEM 圖	37
圖 4-4 不同反應溫度(a) 800 °C， (b) 850 °C， (c) 900 °C 下，所得之 X 光繞射圖.....	37
圖 4-5 不同成長壓力下所得之奈米線 SEM 圖 (a) 1.5 torr ， (b) 2	

torr , (c) 2.5 torr , (d) 3 torr , (e) 3.5 torr , (f) 4 torr	38
圖 4-6 不同反應壓力(a) 1.5 torr , (b) 2 torr , (c) 2.5 torr 下的 X 光繞射圖.....	39
圖 4-7 不同反應壓力(a) 3 torr , (b) 3.5 torr , (c) 4 torr 下的 X 光繞射圖.....	40
圖 4-8 壓力在 3 torr 下所得之奈米線 TEM 圖(a)原子影像, (b)選區繞射圖形, (c)低倍明視野像	41
圖 4-9 壓力在 3.5 torr 下所得之奈米線 TEM 圖(a)原子影像, (b)選區繞射圖形, (c)低倍明視野像.....	42
圖 4-10 前驅物對奈米線的生長影響示意圖	42
圖 4-11 不同成長時間下所得之 SEM 圖(a)持溫時間 1.5 hr (右上插圖為基板上奈米顆粒放大倍率圖, 左下插圖為 CoSi 奈米線由奈米顆粒中生長), (b)持溫時間 2 hr , (c)持溫時間 3 hr	43
圖 4-12 持溫時間 1.5 hr 奈米線 TEM 圖(a)原子影像, (b)選區晶格繞射圖形, (c)低倍明視野像	44
圖 4-13 持溫時間 1.5 hr 下, 薄膜與奈米顆粒的 X 光繞射圖.....	44
圖 4-14 持溫時間 1.5 hr (a)SEM 圖, (b)點 A 的 EDS 成分分析, (c)點 B 的 EDS 成分分析	45
圖 4-15 不同持溫時間 (a) 2 hr , (b) 2.5 hr 下的 X 光繞射圖	46

圖 4-16 矽化鈷奈米線生長示意圖	46
圖 4-17 場發量測 J-E 曲線，左上為 F-N 圖	47
圖 4-18 場發量測 J-E 曲線，藍色為奈米線密度較高的試片，綠色曲 線為奈米線密度較低的試片.....	47
圖 4-19 電流-電壓曲線	48
圖 4-20 電阻率-直徑圖	48
圖 4-21 散射與彈射示意圖	49
圖 4-22 不同直徑奈米線在 2 K 下所得之遲滯曲線	50
圖 4-23 不同直徑奈米線在室溫 300 K 下所得之遲滯曲線	50



表目錄

表 1-1 過渡金屬矽化物奈米線.....	3
表 1-2 不同矽化物奈米線的合成方法.....	4
表 2-1 Ti、Co、Ni 矽化物的物理性質.....	14
表 2-2 不同矽化物的特性.....	16
表 4-1 飽和磁化率和矯頑磁場數值大小.....	51



List of Acronyms and Abbreviations

CVD	Chemical Vapor Deposition (化學氣相沉積法)
CVT.....	Chemistry Vapor Transport (化學氣相傳遞法)
EDS	Energy Dispersive Spectrometer (能量散失光譜儀)
FIB	Focused Ion Beam (聚焦式離子束)
Hc.....	Coercivity field (矯頑磁場)
MIG.....	Metal- induced growth (金屬誘發成長)
Ms.....	Saturation magnetization (飽和磁化率)
SCCM	Standard Cubic Centimeter per Minute (每分鐘標準的氣體流量)
SEM	Scanning Electron Microscope (掃描式電子顯微鏡)
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device (超導量子干涉儀)
TEM	Transmission Electron Microscope (穿透式電子顯微鏡)
VLS	Vapor-Liquid-Solid (氣-液-固生長機制)
VS.....	Vapor-Solid (氣-固生長機制)
XRD	X-Ray Diffractometry (X-光繞射儀)

第一章 前言

隨著科技及資訊化時代的演進，微型化材料為現今社會中重要的研發趨勢，從以往微米尺寸(10^{-6} m, micrometer)，逐漸發展至奈米尺寸(10^{-9} m, nanometer)。而奈米材料界定於1-100 nm範圍內，由於尺寸不斷的縮小，以往所知的古典理論已經不適合套用在奈米級的材料上面，性質上也與塊材有很大的不同，像是量子效應(quantum effect)、表面效應(surface area effect)和尺寸效應(size effect)，故其生長方式與特性被廣泛的研究與探討。以一維的奈米材料來說，早在1964年，R. S. Wagner和W. C. Ellis利用氣-液-固生長機制(Vapor-Liquid-Solid, VLS)^[1]成功的合成了矽的一維結構^[1]，隨後許多學者積極投入，開發了一系列合成奈米線的方法，對過渡金屬矽化物奈米線而言，因為具有好的物理特性，如高熔點、化學穩定性佳、與矽製成相容、低電阻率，且部分金屬矽化物奈米線具有良好的鐵磁性與場發特性，故發展至今，多種過渡金屬矽化物奈米線已被成功合成(如表1-1所示)，而相關的合成方式如表1-2所示，其中，以單一金屬鹵化物做為提供金屬蒸氣的來源，可以有效控制鹵化物的蒸氣量，決定奈米線的生長型態，為有效且安全的合成方式。而奈米線為奈米材料中被廣泛注意的材料，因為型態與比表面積的改變，所具有的特性將有別於塊材。又金屬矽

化物(如:鈷矽化物、鈦矽化物和鎳矽化物...等) 在奈米線發展之前，即因為其特殊的電子特性，常被利用在微電子元件上，做為歐姆接觸、內連線和閘極材料^[3]。因應元件尺寸的縮減，金屬矽化物奈米線為未來奈米裝置中不可或缺的材料之一。以往以矽奈米線為主的電晶體，利用微影的方式去定義金屬接觸的區域，但對於小尺寸區域無法精準定義，且矽奈米線與金屬接觸處，會產生相對較高的蕭基能障^[4]，若是摻雜其他元素於矽奈米線中，摻雜物的散射會降低載子的驅動力，無法解決問題。生成矽化物/矽/矽化物異質結構的奈米線，可以藉由調控擴散時間，決定通道的長度，而反應形成矽化物奈米線的區域，可以做為源極、汲極與金屬接觸區域(如圖1-1所示)，能夠解決利用微影方式產生的問題。此外，矽化物奈米線藉由表面改質，能夠捕捉DNA分子，做為生醫感測器(如圖1-2所示)。故矽化物奈米線對廣泛奈米科學的應用有很大的研究價值，值得加以探討其生長機制與性質。

矽化鈷奈米線隨尺寸縮小，產生有別於塊狀材料的特性，本實驗用氯化鈷作為前驅物，藉由化學氣相傳遞法(Chemistry Vapor Transport, CVT)，生成矽化鈷奈米線，探討在不同的變動參數下，對奈米線型態的影響，並改變生長時間，加以推斷其生長機制，最後再對不同長寬比的矽化鈷奈米線做不同性質上的分析與探討。

表 1-1 過渡金屬矽化物奈米線^[2]

III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII	VIII	VIII	I B	II B
Sc ₅ Si ₃ ScSi Sc ₂ Si ₃ Sc ₃ Si ₅	Ti ₃ Si Ti₅Si₃ Ti ₅ Si ₄ TiSi TiSi₂	V ₃ Si V ₂ Si V ₅ Si ₃ <i>VSi₂</i>	Cr ₃ Si Cr ₅ Si ₃ CrSi CrSi₂	Mn ₄ Si Mn ₃ Si Mn ₅ Si ₂ MnSi MnSi_{2-x}	Fe ₃ Si (Fe₅Si₃) FeSi FeSi₂	(Co₃Si) Co₂Si CoSi Co ₂ Si ₃ CoSi ₂	Ni₃Si Ni₂Si Ni₃₁Si₁₂ Ni₃Si₂ NiSi NiSi₂	Cu ₃ Si Cu ₁₅ Si ₄ Cu ₅ Si	
Y ₅ Si ₃ Y ₅ Si ₄ YSi Y ₃ Si ₅ Y ₂ Si ₃ YSi ₂	Zr ₃ Si Zr ₂ Si Zr ₅ Si ₃ Zr ₃ Si ₂ Zr ₆ Si ₃ ZrSi ZrSi ₂	Nb ₄ Si Nb ₃ Si Nb ₅ Si <i>NbSi₂</i>	Mo ₃ Si Mo ₅ Si ₃ Mo ₃ Si ₂ <i>MoSi₂</i>	Tc ₄ Si Tc ₃ Si Tc ₅ Si ₃ TcSi Tc ₄ Si ₇	Ru ₂ Si Ru ₅ Si ₃ Ru ₄ Si ₃ RuSi Ru ₂ Si ₃	Rh ₂ Si Rh ₅ Si ₃ Rh ₃ Si ₂ RhSi Rh ₄ Si ₅ Rh ₃ Si ₄	Pd ₅ Si Pd ₄ Si Pd ₃ Si <i>Pd₂Si</i> PdSi		
La ₅ Si ₃ La ₃ Si ₂ La ₅ Si ₄ LaSi LaSi ₂	Hf ₂ Si Hf ₅ Si ₃ Hf ₃ Si ₂ Hf ₅ Si ₄ <i>HfSi</i> HfSi ₂	Ta ₃ Si Ta ₂ Si Ta ₅ Si ₃ TaSi₂	W ₃ Si W ₅ Si ₃ <i>WSi₂</i>	Re ₃ Si Re ₅ Si ₃ ReSi <i>ReSi_{1.75}</i>	OsSi OsSi ₂ OsSi ₃	Ir ₃ Si Ir ₂ Si Ir ₃ Si ₂ IrSi IrSi ₃	Pt ₃ Si Pt ₁₂ Si ₅ <i>Pt₂Si</i> Pt ₆ Si ₅ PtSi		

粗體為已成功合成的奈米線，斜體為預計最初生成相，括弧為介穩相

表 1-2 不同矽化物奈米線的合成方法^[2]

Scheme	TM source	Si source	Temp. range	Rxn time	Pressure	Length	Phase
Si NW silicidation	TM evaporation	Si NWs	550-700°C	3-4 h	760 Torr	10-20 μm	CoSi, CoSi ₂ , NiSi, PtSi, FeSi, FeSi ₂
Si delivery to metal	TM films or foils	SiH ₄	400-650°C	10-60 min	10-160 Torr	2-20 μm	Ni ₂ Si, Ni ₃₁ Si ₁₂ , Ni ₃ Si ₂ , NiSi, NiSi ₂
TM vapor delivery	TM vapor	Si substrate	850-950°C	4-16 h	1 × 10 ⁶ Torr	1-10 μm	TaSi ₂ , TiSi ₂
TM halide delivery	TM halides	Si substrate	900-1000°C	0.5-2 h	500-760 Torr	1-20 μm	FeSi, Fe ₅ Si ₃ , Co ₃ Si, Co ₂ Si, CoSi, Ti ₅ Si ₃ , CrSi ₂ , Fe _{1-x} Co _x Si, Mn ₄ Si ₇
CVT	TM silicides	SiH ₄	900-1000°C	2-3 h	760 Torr	10 μm to 5 mm	CrSi ₂ , Ni ₂ Si, Ni ₃ Si
2-source CVD	TM halides	SiH ₄	650-730°C	15 min	5-760 Torr	2-5 μm	TiSi, TiSi ₂
SSP CVD	M(CO) _x (SiCl ₃) _y	SiH ₄	650-750°C	30 min	100-200 Torr	10-40 μm	FeSi, CoSi, Fe _{1-x} Co _x Si, Mn ₁₉ Si ₃₃

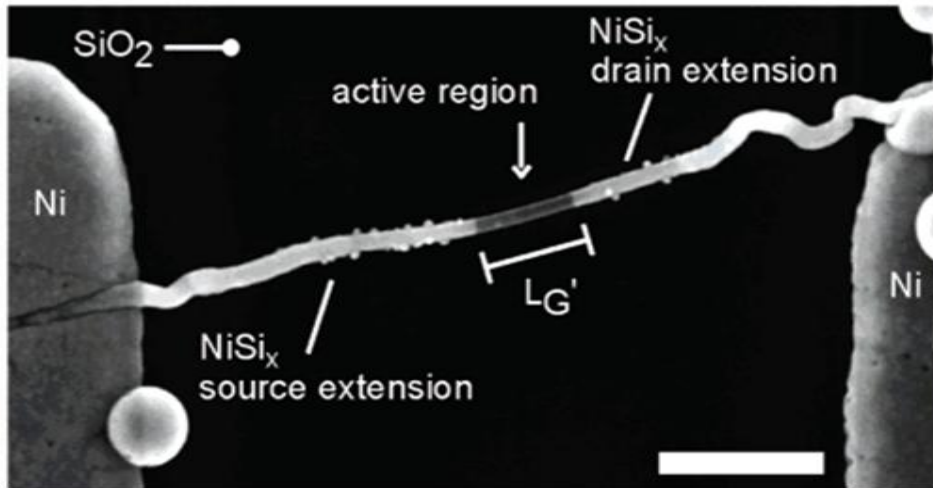


圖 1-1 矽化物/矽/矽化物異質結構^[5]

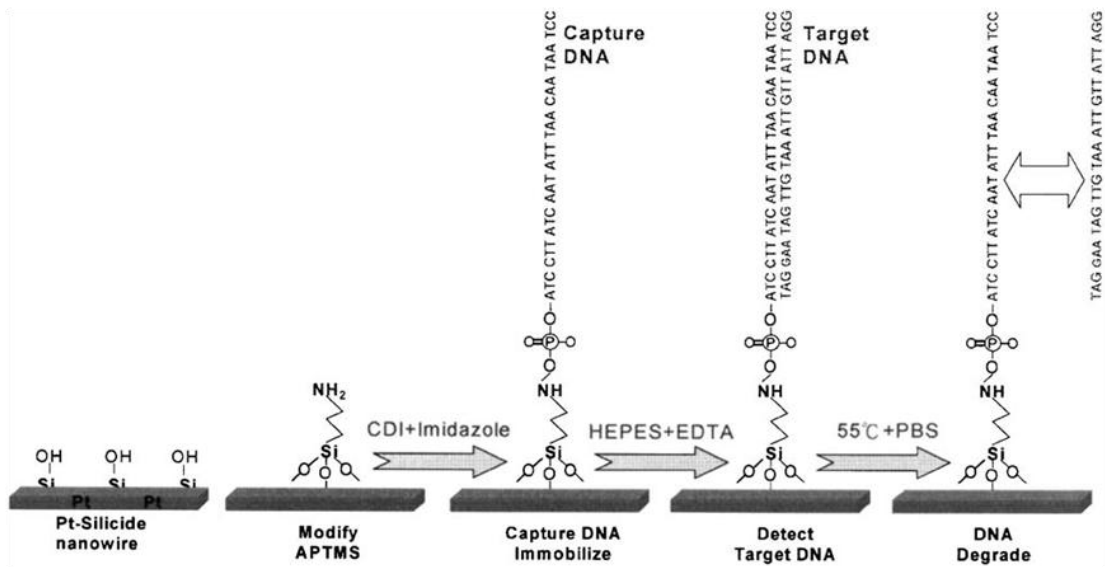


圖 1-2 以矽化物奈米線做為生醫感測器之示意圖^[6]

第二章 文獻回顧

2-1 奈米線的合成方法

一維奈米材料，如奈米碳管(nanotube)、奈米柱(nanorod)或是奈米帶(nanobelt)，因為被廣泛研究發現具有特殊的物理特性，故其合成方式也陸續被提出，利用異向性晶體成長具高長寬比(aspect ratio)的一維奈米材料，成長過程包含了兩個步驟：①成核(nucleation)②成長(growth)，因為成核區能量較低，藉由此區域過飽和析出，即能生長出奈米線結構。以下介紹四種常見的奈米線合成方法。分別為(1)雷射消融法、(2)水熱法、(3)碳還原法、(4)熱蒸鍍法。

2-1-1 雷射消融法(Laser Ablation Method)

雷射消融法是利用高能量的脈衝雷射，轟擊放置於石英爐管內的塊狀靶材表面(如圖 2-1)，產生反應物蒸氣，隨即被通入的惰性氣體(如：Ar 或 He)帶至爐管後端冷卻，反應物團聚(cluster)形成奈米粒子，再利用 VLS 方式合成出奈米線(如圖 2-2)。雷射消融法除了可以用來合成半導體奈米線外(如：矽、鍺)^[7,8]，因為雷射的能量高，所以能用此方法，產生熔點較高的反應物蒸氣，生成高熔點的奈米線，如：碳化矽奈米線^[9]。

2-1-2 水熱法(Hydrothermal Method)

水熱法為一種簡易製備奈米線的方式；將基板放置於適當濃度的溶液中，經烘箱加熱，即可得一維奈米線或奈米柱結構。以氧化鋅奈米線為例，將基板放置於混合硝酸鋅 ($\text{Zn}(\text{NH}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和六亞甲基四胺(HMT, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)溶液中，在 90°C 下，即可生長出 ZnO 奈米線^[10]。比起其他方法，水熱法所需的生長溫度相對較低、奈米線的生長面積大，而且多數的材料在適當的溶劑中，都可以藉由改變壓力和溫度使其溶解。水熱法目前除了被廣泛應用在生長氧化物奈米線外^[10-13]，也可以用來生長金屬奈米線^[14,15]。

2-1-3 碳還原法(Carbothermal Reduction)

碳還原法是利用碳將氧化物還原形成金屬元素或是次氧化物(suboxide)，再與通入的氣體反應生成奈米線。目前氧化物、氮化物或是 SiC 奈米線都能夠使用碳還原法合成。以氧化鋅為例，其生長裝置與熱蒸鍍法相同，都是利用高溫爐管做合成（如圖 2-3），只是在反應源多加入碳做為還原劑。

Wu 等人利用此種方法能夠同時合成出 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-SiC}$ 兩種相的一維奈米結構^[17]。先利用碳還原二氧化矽，得到其次氧化物一氧化矽(SiO)，一氧化矽分別再和碳與通入的氮氣反應形成 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-SiC}$ 兩種不同相之奈米柱。此方法為一操作較簡易的合成方式。

2-1-4 熱蒸鍍法(Thermal Evaporation)

熱蒸鍍法通常是利用高溫爐管加熱製造出溫度梯度，高溫分解反應物後，再藉由化學氣相沉積(Cheical Vapor Deposition, CVD)或是化學氣相傳遞(Cheical Vapor Transport, CVT)方式，使反應物蒸氣與腔體氣體或是基板反應，合成出一維奈米結構。熱蒸鍍法有別於其他種方式，除了可以得到結晶性佳的奈米線外，也可以生成奈米帶(nanobelt)、奈米樹枝狀(nanodendrites)等其他具多元性的一維奈米結構^[18]。

一般金屬矽化物奈米線大都是利用此種方式所獲得，可以利用矽基板或是通入 SiH_4 氣體當作矽蒸氣的來源。目前，很多研究利用金屬鹵化物做為前驅物，再利用熱蒸鍍法在矽基板上生長矽化物奈米線^[19-21]；此方法比起其他方式成本較低、安全性高，且利用單一鹵化物可以有效控制前驅物和矽蒸氣在腔體內的濃度，獲得高結晶性的奈米線。

2-2 矽化物奈米線的簡介

2-2-1 金屬矽化物奈米線

金屬矽化物因為其特殊的電子特性，常被用來做為歐姆接觸(ohmic contacts)、蕭基能障接觸(Schottky barrier contacts)、閘極電極(gate electrodes)或是內連線(interconnects)等微電子元件上的應用^[22,23]，

隨著元件日益微小化，金屬矽化物也發展至奈米尺寸，故金屬矽化物奈米線的生長方式和特性也被廣泛的研究，此外，金屬矽化物奈米線除了有很好的電子特性外，部分具有良好的場發或是鐵磁性，為一維奈米結構所具有的特殊性質。

金屬矽化物奈米線生長方式主要分為“由上而下”(top down)和“由下而上”(bottom up)兩種，根據不同材料的特性，可以控制原子堆疊，得到不同長寬比的奈米線。從文獻探討中可以得知，不同的金屬矽化物所具有的特性也都不同。利用鈦(Ti)金屬粉末藉由簡單的氣相沉積法，可以在矽基板上合成出 TiSi_2 奈米線^[24]，或是在爐管內放置 TiCl_4 做為前驅物，則可得 Ti_5Si_3 不同相之奈米線^[25]，但是兩種不同相的矽化鈦奈米線皆有很好的場發特性：起始電壓低，分別為 $8 \text{ V}/\mu\text{m}$ 和 $5.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ ；也有很大的增強因子(enhancement factor)，大約為 500 ^[24]和 800 ^[25]。 TaSi_2 和矽化鎳奈米線一樣具有良好的場發特性^[26-28]，特別的是，兩者也皆有很好的電子特性； TaSi_2 奈米線利用四點探針量測，能夠得到很低的電阻($2.4 \text{ k}\Omega$)，且可承受很大的電流密度($3 \times 10^{-8} \text{ Acm}^{-2}$)，在高電壓下能讓電流通過，而不致使奈米線斷裂^[26]；對矽化鎳奈米線而言，目前大多是利用熱蒸鍍法合成，在爐管內放置不同的前驅物、基板，或是通入不同的氣體，都會改變矽化鎳的成分比，Lee 等人利用 Si 粉末作為反應物，和爐管後端鎳薄片(Ni

foil)反應能夠生成 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 的奈米線^[28]；若在鎳薄片前端，放置 NiCl_2 做為前驅物，則能改變生成的相，得到 NiSi_2 奈米線^[27]。以 Ni_2Si 粉末作為反應物，碘做為傳遞劑(transport reagent)，能在矽基板上生成 Ni_2Si 奈米線^[29]。而 NiSi 相的奈米線可以利用 MIG(Metal- induced growth)的方式合成^[30]，此外，亦可利用固相反應(solid reaction)方式生成，將矽奈米線和鎳奈米線利用退火，使鎳原子擴散進入矽奈米線中，生成 NiSi 奈米線^[31]。對不同相的矽化鎳奈米線而言， NiSi 相因為有低的電阻率，且具有適當的功函數，成為最受到矚目的相。利用氯化物或單一前驅物 $\text{Fe}(\text{SiCl}_3)_2(\text{CO})_4$ 生成的矽化鐵奈米線^[32,33]，除了帶有鐵磁性外，也是目前唯一被發現的過渡金屬 Kondo 絕緣體，其電阻率會隨溫度增加而下降^[20]，可藉由於 1964 年提出的”Kondo 理論”來解釋其現象；而利用 $\text{Fe}(\text{SiCl}_3)_2(\text{CO})_4$ 和 $\text{Fe}(\text{SiCl}_3)(\text{CO})_4$ 的混合物來生成，會得到 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 奈米線^[33]，所得之奈米線不具有 CoSi 的反鐵磁性與半導體 FeSi 的順磁性， $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 奈米線屬於鐵磁材料，也具有巨磁阻效應，可望成為未來自旋電子元件的新興材料。

2-2-2 矽化鈷奈米線

鈷矽化物為一高熔點材料，且化學穩定性佳，具有四種不同相，分別為 Co_3Si 、 Co_2Si 、 CoSi 和 CoSi_2 ，從表 2-1 可以得知它們的晶體結構，為 Hexagonal、Orthorhombic 和 Cubic 結構，觀察 Co-Si 二元相圖(圖

2-5)得知， Co_3Si 為一介穩相，不易獲得。在一般薄膜製程^[35]， $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下，鈷薄膜和矽基板會先反應生成 Co_2Si 相，將生成溫度提高或是連續退火時間拉長， Co_2Si 轉變為 CoSi ，而將溫度提高至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 左右，會得到矽化溫度最高之 CoSi_2 ，其矽化溫度可參照表2-2。鈷矽化物亦屬於低電阻率的過渡金屬矽化物，故常被應用在極大型積體電路和超大型積體電路CMOS中，做為歐姆接觸、內連線和閘極電極。 CoSi 為鈷矽化物所有相中熔點最高的材料(見表2-1)，且 CoSi 可以做為p型MOSFETs的歐姆接觸，並由於能夠抑制 B^+ 離子的穿透和矽化鈷的團聚(agglomeration)，故可以降低接觸電阻^[37]。根據摩爾定律(Moore's law)，元件尺寸將隨時間呈現倍數的減少，當矽化鈷縮小至奈米尺度時，其特性將不同於塊狀材料。以一維的矽化鈷奈米結構為例，可以利用 $\text{Co}(\text{SiCl}_3)(\text{CO})_4$ ^[38]或 CoCl_2 ^[39,40]作為單一前驅物，皆可以在矽基板上得到 CoSi 奈米線，對矽基板與前驅物生成反應式中， CoSi 為反應熱力學中最穩定相(thermodynamically stable phase)^[39]，若在矽基板上放sapphire作為基板，控制鈷蒸氣濃度，除了 CoSi 奈米線外，還可以得到不同相之 Co_2Si 和 Co_3Si 奈米線。矽化鈷奈米線與矽化鐵奈米線有相同的晶體結構，由電性量測的I-V曲線得知， CoSi 奈米線其電阻率會隨溫度增加而漸漸提高，屬於類金屬(metallic)性的奈米線^[38]。此外， CoSi 奈米線還具有很好的場發特性^[40]，起始電壓低(約為 $1.42\text{ V}/\mu\text{m}$)，

容易克服功函數，發生穿隧效應，而增強因子可以用來判斷材料場發優劣的依據，對CoSi奈米線而言， β 值可高達1000左右，所以為一很好的場發材料，且具化學穩定性佳的優點，因此未來有機會可以應用在場發射平面顯示器(FED)，作為場發射電子源。除此之外，CoSi奈米線不同於塊狀材料時的反鐵磁性^[41]，表面未成對的鈷原子會使CoSi奈米線具有鐵磁性，且具有一負的磁阻變化率^[41]，此種塊狀與奈米材料上的變化，也由Seo等人所探討。因此，矽化鈷奈米線具有多元的特性，值得被廣泛研究討論。



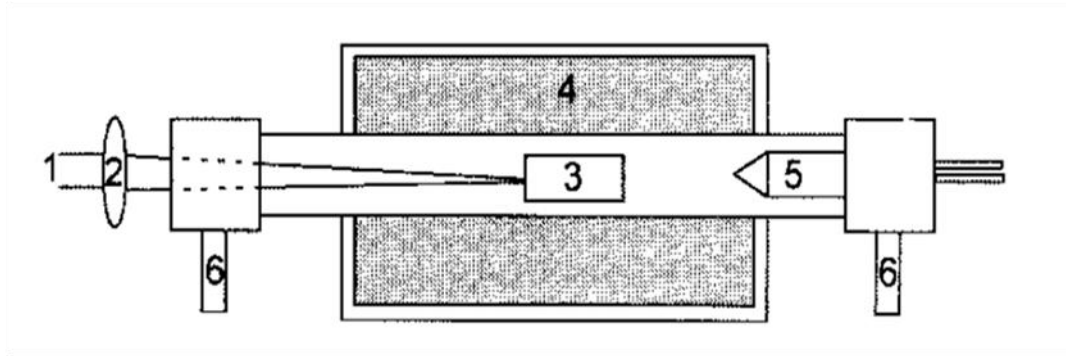


圖 2-1 雷射消融法示意圖^[7]

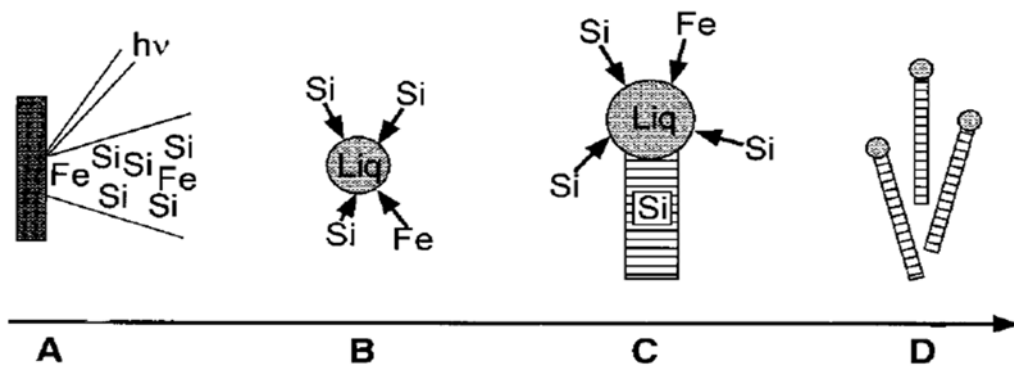


圖 2-2 利用雷射消融法生長奈米線的機制^[7]

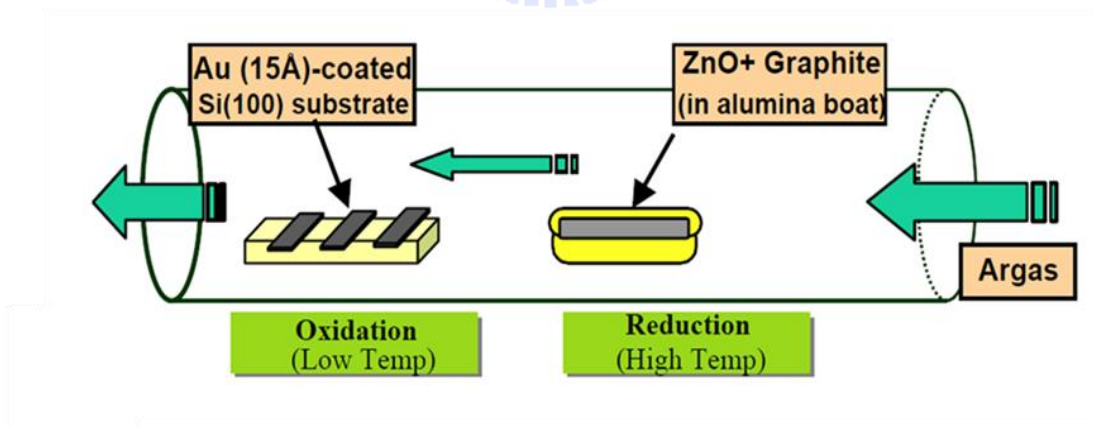


圖 2-3 以碳還原法合成 ZnO 奈米線^[16]

表 2-1 Ti、Co、Ni矽化物的物理性質^[34]

Metal	Silicide phase	Crystal structure	Tm (K)	Lattice constant (Å)		
				A	b	c
Ti	Ti ₃ Si	Tetragonal	1440	10.196	-	5.097
	Ti ₅ Si ₃	Hexagonal	2400	7.429	-	5.139
	Ti ₅ Si ₄	Tetragonal	2190	6.702	-	12.174
	TiSi	Orthorhombic	1840	3.618	6.492	4.973
	C49 TiSi ₂	Base-centered Orthorhombic	?	3.562	13.531	3.550
	C54 TiSi ₂	Face-centered Orthorhombic	1750	8.2687	8.5534	4.7983
Co	Co ₃ Si	Hexagonal	1480	4.976	-	4.069
	Co ₂ Si	Orthorhombic	1600	4.918	3.738	7.109
	CoSi	Cubic	1700	4.4443	-	-
	CoSi ₂	Cubic	1600	5.365	-	-
Ni	Ni ₃ Si	Cubic	1440	3.504	-	-
	Ni ₂ Si	Orthorhombic	1580	5.00	3.73	7.04
	NiSi	Cubic	?	4.446	-	-
	NiSi	Orthorhombic	1265	5.18	3.34	5.62
	NiSi ₂	Cubic	1298	5.406	-	-
Si	Si	Cubic	1683	5.4306	-	-

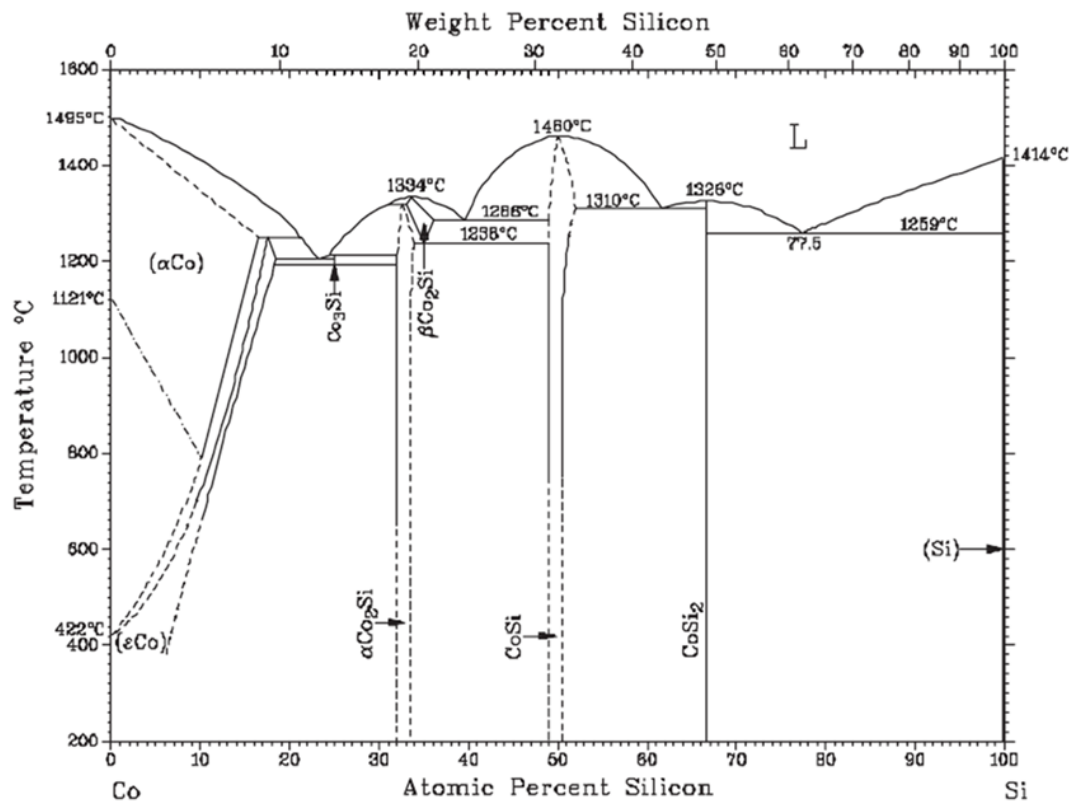


圖 2-4 Co-Si二元相圖^[34]

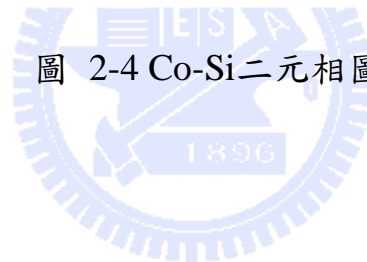
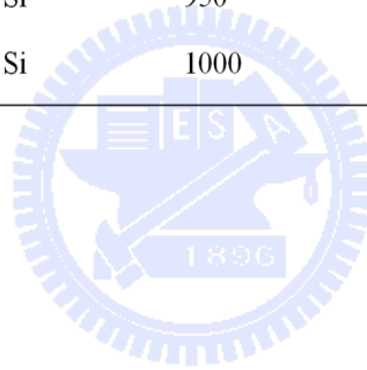


表 2-2 不同矽化物的特性^[36]

Silicide	Resistivity ($\mu\Omega$ cm)	Moving species	Silicidation temperature($^{\circ}$ C)	Film stress (dyne/cm)	Si consumption
TiSi ₂	10-15	Si	750-900	1.5×10^{10}	0.904
CoSi ₂	18	Co	550-900	1.2×10^{10}	1.03
CoSi	>180	Si	400-600	-	-
Co ₂ Si	>180	Co	400	-	-
NiSi	20	Ni	350-750	6×10^9	0.82
PtSi	28-35	Pt	800	1×10^{10}	-
Pd ₂ Si	30-35	Pd, Si	800	1.3×10^{10}	-
WSi ₂	70	Si	950	-	-
MoSi ₂	100	Si	1000	-	-



第三章 實驗方法與步驟

3-1 實驗步驟

實驗所用的基板為 Silicon(100)晶圓，將矽晶圓切成 1×0.5 (cm²) 大小的試片，放進裝入丙酮的燒杯內，經超音波震盪，去除矽基板表面的有機物質，再利用稀釋之 BOE 除掉表面氧化物，經過一連串試片的清洗，即得到實驗所需之潔淨矽基板。

利用水平三區加熱爐管，將清洗乾淨之矽基板放置於爐管後端，取 0.2 g 的氯化鈷(CoCl_2)當實驗所需之前驅物，放置於爐管前端。固定前端溫度為 600 °C，基板加熱溫度範圍從 700 °C-900 °C。爐管升溫時，通入 Ar 氣體，做為載流氣體，將氯化之氯化鈷蒸氣帶至爐管後端與矽基板反應。本實驗分別探討在不同反應溫度、不同反應壓力與不同反應時間下對奈米線生長的影响，利用 SEM、TEM 和 X-ray 做型態與成分結構的分析，並將奈米線做場發特性量測，最後再對不同直徑的奈米線做電性與磁性分析，實驗流程如圖 3-1 所示。

3-2 儀器分析

3-2-1 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)^[42]

掃描式電子顯微鏡用來觀察試片表面型貌，景深長，解析度約為十奈米，而且能夠快速取得試片表面影像；其工作原理是利用電子槍發射電子束，藉由電壓加速，經過聚束鏡(condenser lens)縮小發射之電子束，孔徑(aperture)則限制進入物鏡的電子束，再由物鏡(objective lens)聚焦在試片表面；利用電子束照射到試片表面產生二次電子與反射電子，二次電子為入射電子激發試片表層內部電子，屬於一低能量電子，對表面起伏敏感，故能表現微觀表面型貌，產生的電子最後由訊號接受器偵測並成像。本實驗中，矽化鈷奈米線之 SEM 影像皆用 JEOL-6700 在操作電壓 15 kV、工作距離(working distance) 8 mm 下觀察所得。

3-2-2 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)^[42]

穿透式電子顯微鏡是利用電子束為光源，透過磁場的改變來折射匯聚電子束，藉此改變焦距。打至試片表面之電子束，會與材料內部產生交互作用，產生穿透電子、散射電子與激發電子，擷取產生之電子並加以成像。高解析度穿透式電子顯微鏡(High Resolution TEM)利用高能量發射出波長較短的電子波，入射至試片表面，所以可以觀

察到更細微的原子影像(lattice image)，解析度可以小至 2 埃(Å)，由原子影像可以判別奈米線的結構、結晶性、生成方向與內部缺陷。本實驗是利用 JEOL JSM-2100F 場發射穿透式電子顯微鏡，在操作電壓 200kV 下，做影像與繞射圖形的觀察。

3-2-3 X-光繞射儀 (X-Ray Diffractometry, XRD)^[42]

X-光繞射儀是利用高電壓、低電流的燈絲產生高能量的電子去撞擊靶材，激發靶材內層電子，使外層電子有機會掉入內層軌域，產生 X-光。當 X-光照射在晶體表面時，會符合布拉格(Bragg's law)繞射原理： $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$ ，如圖 3-2 所示，其中 d_{hkl} 為晶格常數、 θ_{hkl} 為入射 X-光與平面之夾角、 n 為一整數、 λ 為 X-光波長。不同材料會產生不同的繞射峰值，我們可以藉由比對較強的繞射峰，得知材料之成分與結構。本實驗是用 Siemens D-5000，選擇低掠角($\leq 1^\circ$)，利用薄膜(thin film)偵測器，可以偵測試片表面與超薄薄膜材料。

3-2-4 能量散失光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)^[43]

能量散失光譜儀是利用 X 光繞射原理，測量 X 光的能量，由於不同元素會放出不同的 X 光，故統計每種 X 光光子的數量，即能分析出材料中的成分比。圖 3-3 中，I 代表接受器，II 代表分析儀，III 為數據處理系統，為描述整體 X 光光譜分析的示意圖。

3-2-5 場發量測(Field Emission measurement)

量測系統整合 Keithley-237 與真空設備，並配合 Labview 量測軟體，儀器照片如圖 3-4。利用載玻片將鍍有 ITO 之玻璃與生長矽化鈦奈米線的試片分開，間距為 180 μm ，再放入量測系統腔體內，將陽極端接在鍍有 ITO 之玻璃上，陰極端則接至試片表面；當真空抽至約 5×10^{-6} torr，外加電壓 +1000 V，並量測所偵測到的電流值，此即為場發性質，經由換算可以得到矽化鈦奈米線的場發射增強因子。

3-2-6 電性量測(Electrical measurement)

本實驗電性量測是利用超音波震盪器將奈米線置於鍍有 Ti 和 Au 電極的試片上，利用聚焦式離子束顯微鏡(Focused Ion Beam, FIB)，將散落在鍍有金屬電極試片上之奈米線與電極連接 Pt 導線。聚焦式離子束顯微鏡是用高能量的離子束，分解腔體中有機金屬蒸氣，使金屬可以沉積在局部特定的區域，將連接上 Pt 導線的試片，在室溫下，分別在兩端電極一端施以電壓，一端量測電流，即可得到奈米線之電阻， $R = \rho L/A$ 之公式，推導出電阻率的大小，並加以比較奈米線直徑大小與電阻率之關係。

3-2-7 磁性量測(Magnetic measurement)

本實驗的磁性量測是利用超導量子干涉儀(Superconducting

Quantum Interference Device, SQUID), 型號為 MPMS-XL, 示意圖如圖 3-5 所示, 最大外加磁場為 ± 7 Tesla, 其解析度可達 10^{-8} emu, 為具有高度靈敏特性的超導量子元件, 可以用來量測微小磁化率的變化。目前主要應用範圍為化學、物理材料磁性材料的量測。將所要量測之試片放於包含約瑟夫森接面(Josephson junction)的超導線圈內, 施加一磁場, 使試片往復進出線圈, 若試片對外加磁場有所感應, 影響週遭的磁場, 使超導線圈電流改變, 由電流變化進而得知樣品的磁特性。



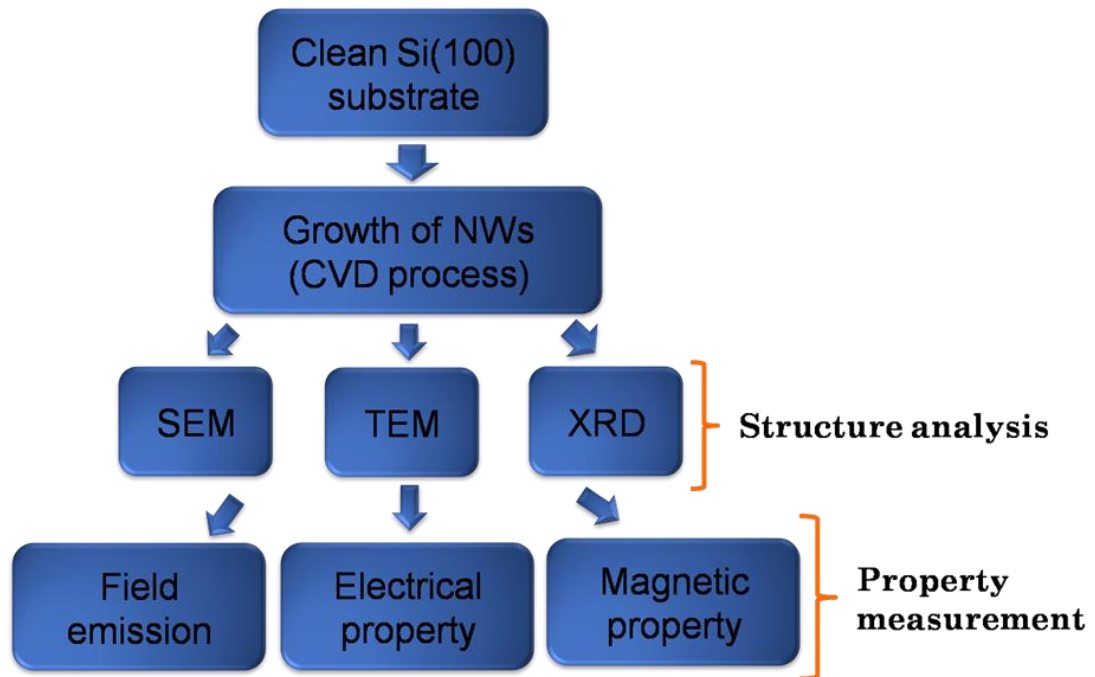


圖 3-1 實驗流程圖



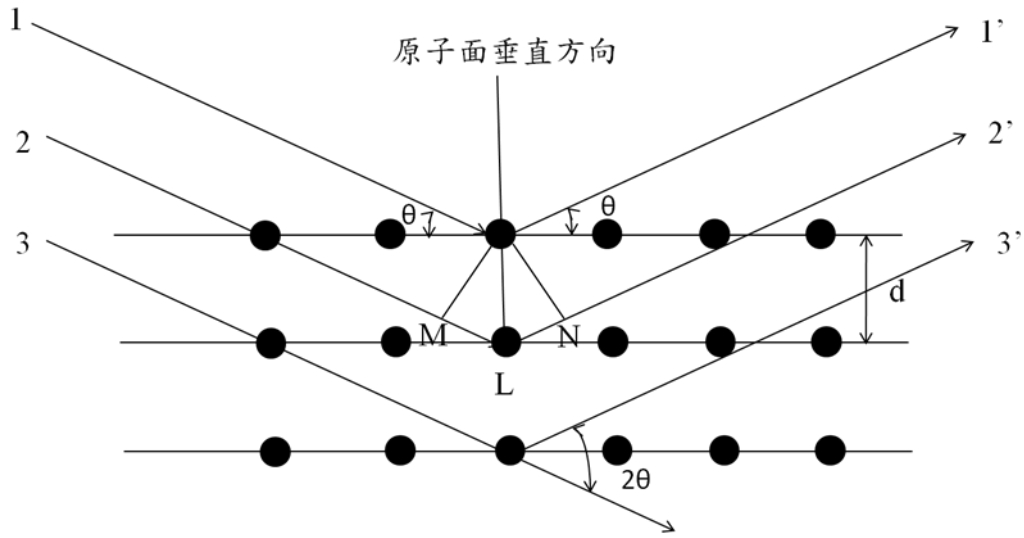


圖 3-2 X 光對晶體繞射示意圖^[42]

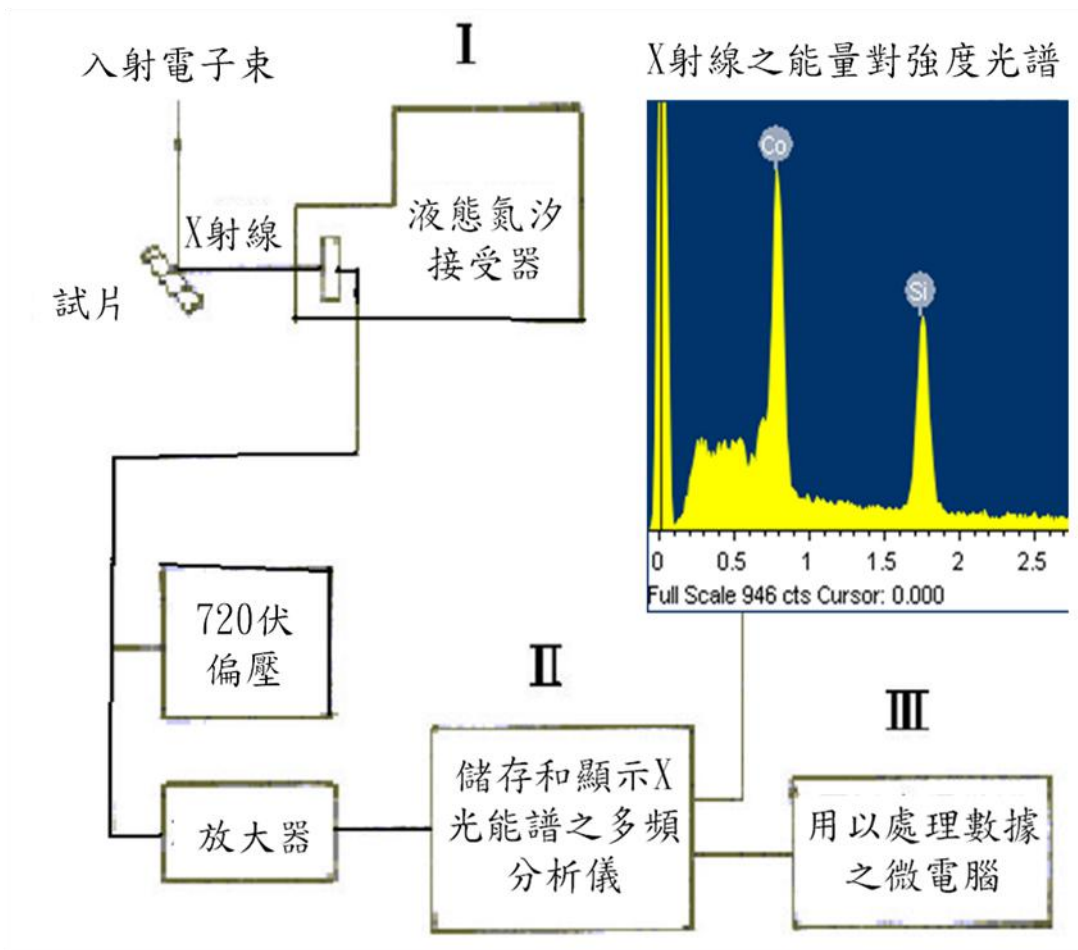


圖 3-3 EDS 基本構造圖^[43]

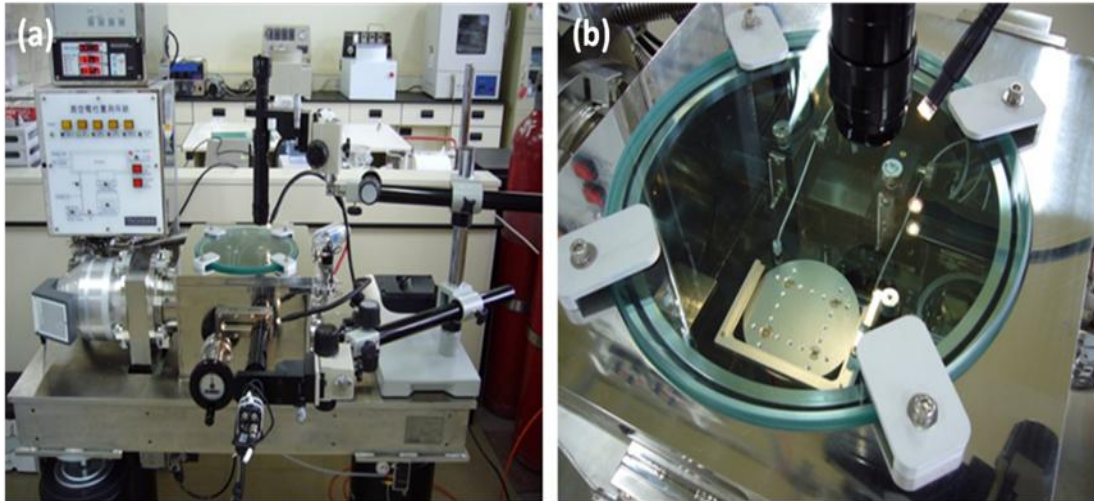


圖 3-4 (a) 真空電性量測系統 (b) 真空電性量測腔體^[44]

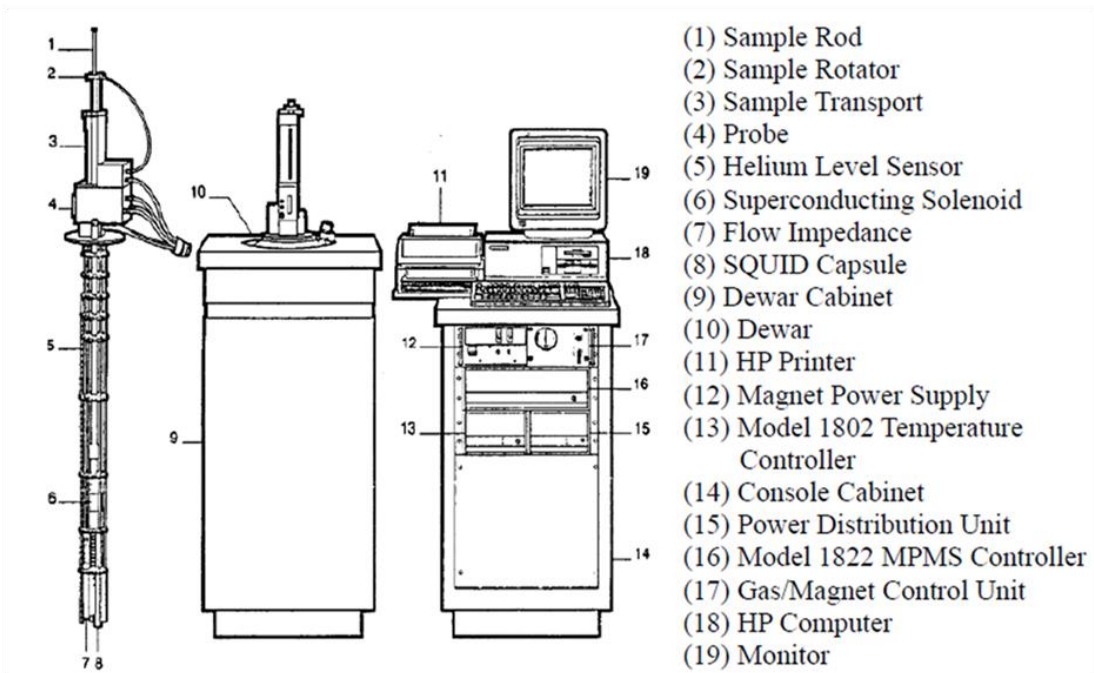


圖 3-5 超導量子干涉儀示意圖^[45]

第四章 結果與討論

4-1 不同成長參數對矽化鈷奈米線型態的影響

本實驗將氯化鈷粉末和清洗乾淨之矽基板各別放置於高溫爐管內的前後端，固定前端氯化鈷的加熱溫度為 600 °C，並通入 Ar 作為載流氣體，利用熱蒸鍍法合成單晶矽化鈷奈米線，並分別探討在不同實驗參數下對奈米線生長的影響；變動的參數主要分成：(一)成長溫度、(二)成長壓力和(三)成長時間，分別改變單一參數，再利用 SEM、XRD 和 TEM 觀察奈米線的型態和結構，找出生成矽化鈷奈米線的最佳參數和其影響的原因。

4-1-1 成長溫度

本節主要探討成長溫度對奈米線型態的影響，故設計了三個不同的成長溫度 800 °C、850 °C 和 900 °C，其它固定的實驗參數分別為：Ar 氣體通量 = 150 SCCM (Standard Cubic Centimeter per Minute)、成長壓力 = 2.5 torr、持溫時間 = 2 hr。

從 SEM 圖中可以得知在 800 °C 下 (圖 4-1)，並無奈米線生成，矽基板上只觀察的到奈米顆粒的結構，經由 X 光繞射分析 (圖 4-4(a))，得知在此溫度下，雖無奈米線的生成，但氯化鈷和矽基板已有反應，形成 Co_2Si 相。當成長溫度提高至 850 °C，由 SEM 影像 (圖 4-2(a))

得知，在此溫度下已有高密度的奈米線生成，直徑和長度約為 70 nm 和 3-4 μm ，利用 XRD 比對繞射峰值(圖 4-4(b))，可以得知在 850 $^{\circ}\text{C}$ 下，結構轉變為 CoSi 相，進一步分析 TEM 下所得之原子影像(圖 4-2(b))，符合 JCPDS 標準卡(#721328)，得知奈米線屬於立方結構 (cubic)，為矽基板和氯化物反應中反應熱力學最穩定的相 CoSi，且具有良好的結晶性質，奈米線沿 [111] 方向作生長。再將溫度提高 50 $^{\circ}\text{C}$ 至 900 $^{\circ}\text{C}$ 時(圖 4-3)，生成之奈米線之長度及密度都下降，且在試片上大多為塊狀結構，將試片做 X 光繞射分析(圖 4-4(c))，由繞射峰較強的峰值去比對 JCPDS 標準卡，同樣符合立方晶系的 CoSi 相 (#721328)。

從此上述現象得知，生長溫度除影響奈米線的生長型態外，在不同的成長溫度下，所得之矽化鈷也有不同的結構。實驗溫度為 800 $^{\circ}\text{C}$ 時，一開始會先形成 Co_2Si ，但反應溫度太低，只有奈米點的生成，隨溫度提高至 850 $^{\circ}\text{C}$ ，開始有 CoSi 相的奈米線生成，升溫至 900 $^{\circ}\text{C}$ 時，反應溫度太高，奈米線生長稀疏，傾向於塊狀成長^[20,46]，其原因是由於溫度高時，會降低表面能，因此傾向團聚，但仍為 CoSi 相。一般文獻中 Co 和 Si 的矽化反應，在較低溫時，會先傾向反應形成 Co_2Si ，隨著退火時間的增加或是反應溫度提高，才開始反應形成 CoSi^[35,36]，和矽化鈷奈米線的生成符合。此外，在實驗中還能得知，

當 CoCl_2 與矽基板間的固態反應，只有反應熱力學最穩定相 CoSi 能以奈米線的形式生長，其他相的矽化鈷(Co_2Si 、 CoSi_2 和 Co_2Si_3)奈米線結構皆無發現^[39]。

4-1-2 成長壓力

本實驗中影響奈米線生長的另一大因素是成長壓力，藉由調控真空幫浦來調節爐管內的壓力值。本實驗之成長壓力由 1.5 torr 至 4 torr，取每 0.5 torr 為一間隔，並加以比較奈米線的生長型態。其它固定的實驗參數分別為：Ar 氣體通量 = 150 SCCM、成長溫度 = 850 °C、持溫時間 = 2 hr。

在成長壓力為 1.5 torr 時，從 SEM 圖中(圖 4-5(a))可以觀察得到已有棒狀的形貌從基板上生長出來，但長寬比並不大，隨著壓力增加至 2 torr 時(圖 4-5(b))，在此壓力值下，可以發現一維奈米線的結構，密度並不高，線的長度只有 1-2 μm ，但可以得知在此壓力下，已達可生長奈米線的起始壓力，若繼續增加爐內壓力值，由 2.5 torr 逐步加至 4 torr(圖 4-5(c)-(f))，可以發現當控制壓力值在 2.5 torr 和 3 torr 時，可呈現高密度的奈米線。但當壓力持續增加，奈米線密度反而逐漸下降，甚至消失形成塊狀結構。除了密度改變外，從 SEM 圖中也能發現，在 2-3.5 torr 奈米線能夠生長的壓力範圍內，奈米線的長寬比隨壓力增加而逐漸變大。利用 XRD 比對這些奈米線的結構，在壓

力為 1.5 torr 到 4 torr 時，由 XRD 分析比對（圖 4-6 和圖 4-7），符合 JCPDS 標準卡(#721328)，皆屬於立方晶系的 CoSi 相。將生長壓力為 2.5 torr-3.5 torr 的奈米線利用 TEM 做結構分析(圖 4-2(b)(c)、圖 4-8、圖 4-9)，從原子影像可以得知奈米線皆為單晶 CoSi 相，並觀察得知奈米線為一均勻結構，在頂端無催化劑的出現，由此得知生長機制並非藉由 VLS，其生長機制將在後面章節加以探討。從明視野低倍影像更能明顯看出，隨成長壓力增加，奈米線的直徑從 70 nm 縮小至 30 nm，且長度也逐漸增加。

壓力造成矽化鈷奈米線密度和長寬比改變的因素，可以藉由化學反應式探討，氯化鈷與矽的反應式如下所示^[19]：



前驅物的反應溫度在本實驗中，固定為 600°C，故氯化鈷受熱氯化所得之 CoCl₂ 氣體濃度在爐管內為一定值，爐管內壓力越大，代表真空幫浦抽氣速率越低，氯化鈷和矽基板反應生成的 SiCl₄ 氣體，待在爐管內的時間越長，故爐管內 Si 濃度增加，奈米線的成核密度增加^[39]，因此所生成之 CoSi 奈米線密度上升。但壓力過大時，成核數量大增，成核點間會團聚形成塊狀結構。而前驅物對奈米線的生長，通常會被吸附至基板和奈米線側邊(如圖 4-10 所示)，藉由擴散做奈米線軸向和

橫向的生長^[47]，故直徑大小主要和爐管內Co/Si濃度比成正比^[39]。由反應式(1)，在固定溫度、單位時間內，由前趨物提供之反應物CoCl₂濃度不變，此時若降低爐管抽氣速率，將使生成物SiCl₄濃度增加，導致壓力升高，相對Co/Si濃度比下降，生成直徑較小的奈米線。而SiCl₄氣體主要會貢獻在奈米線軸向的生長，隨壓力增加，會得到較長之奈米線，故奈米線長寬比減小。

4-1-3 成長時間

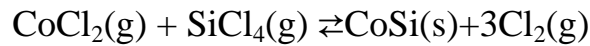
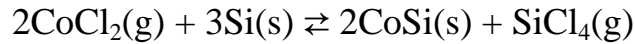
本實驗另外設計了一組實驗參數，藉由改變成長時間來推斷奈米線的生長機制。成長時間分別設定為 1.5 小時、2 小時和 2.5 小時，其他固定不變的參數分別為：Ar 氣體通量=150 SCCM、成長溫度=850 °C、成長壓力=2.5 torr。

從 SEM 圖得知，在成長時間為 1.5 小時(圖 4-11(a))，已經可以明顯觀察出有較短的奈米線從基板上生成，但生長範圍不大，只佔基板上的某一區域。值得注意的是，在基板上，除了奈米線外，還可以觀察到奈米顆粒的結構，若放大 SEM 倍率(圖 4-11(a))，可以觀察的到，奈米線是從奈米顆粒中生長出來的。利用 TEM 觀察奈米線的結構(圖 4-12)，雖然持溫時間不長，但從原子影像能夠得知奈米線的結構為矽化鈷 CoSi 相(符合 JCPDS 標準卡(#721328))，且為單晶，無缺陷生成。再利用 XRD 去分析其餘分佈在基板上薄膜與奈米顆粒結構

(圖 4-13), 從較強的峰值分佈在 $2\theta = 45^\circ$ 可以得知, 屬於 Co_2Si 相。但奈米顆粒體積小, 無法利用 XRD 精確分析奈米顆粒的結構, 故用 EDS 個別分析薄膜與奈米顆粒 Co/Si 的成分比例(圖 4-14), 由 EDS 元素比可以得知, 一開始鈷蒸氣和矽基板反應形成薄膜, Co 的成分比高, 當形成奈米顆粒時, Co:Si 成分比接近 1:1, 而基板上奈米顆粒大小不一, 對奈米線而言, 利用顆粒較小的地方做生長, 所需過飽和析出的濃度相對較低, 故在奈米顆粒大小約為 100 nm 處, 生長出直徑與顆粒大小相當的奈米線。當持溫時間為 2 hr, 所得之奈米線密度最高(圖 4-11(b)), 隨持溫時間增加至 2.5 hr 時, 所得之奈米結構傾向於塊狀結構(圖 4-11(c)), 且奈米線密度大幅減少。由 XRD 分析得知(圖 4-15(a)(b)), 對持溫時間為 2 hr 和 2.5 hr 時, 所得到之繞射峰值皆相同, 為 CoSi 相。由不同的持溫時間, 可以推斷矽化鈷奈米線的生長機制, 於下一節加以討論。

4-2 矽化鈷奈米線的生長機制

以氯化鈷(CoCl_2)作為實驗所需之前驅物, 加熱氯化後, 由惰性氣體 Ar 帶至爐管後端, 和矽基板反應生成矽化鈷奈米線, 氯化鈷和矽基板反應只會生成反應熱力學中最穩定相 CoSi , 其化學反應式如下 [39] :



氯化鈷蒸氣一開始和矽基板反應，生成 SiCl_4 氣體，鈷蒸氣進而沉積在基板上，反應生成 Co_2Si 薄膜，隨持溫時間增加，基板上團聚生成奈米顆粒，且奈米顆粒的 $\text{Co}:\text{Si}$ 成分比接近1:1，再利用奈米顆粒自我催化，即生成 CoSi 奈米線，當奈米顆粒尺寸較大，所需過飽和析出的濃度高，奈米線較難從此處催化析出，選擇基板上奈米顆粒尺寸小的地方優先生長出奈米線。對鈷矽化物所形成的所有相中，矽化鈷 CoSi 相為熔點最高且和矽基板反應生成能最低的相，所以易於成核形成 CoSi 相，再由成核點成長為奈米線結構。對其他以氯化物做為實驗之前驅物，成長於矽基板上的金屬矽化物奈米線，一樣具有反應熱力學中最穩定的相，易於成核和成長奈米線，以鈦矽化物、鐵矽化物和鉻矽化物奈米線而言，分別為 Ti_5Si_3 ^[25]、 FeSi ^[20]和 CrSi_2 ^[48]。若持溫時間過長，矽基板持溫時間增加，爐管內矽濃度提高，成核點數量過多時，會團聚在一起做塊狀生長，與前一節中，太高的反應壓力會造成塊狀生長的原因相呼應。生長機制示意圖如圖4-16所示。觀察生成的奈米線，頂端並無催化劑的產生，且 CoCl_2 前驅物的濃度對奈米線的生成有很重要的影響，由以上兩點可以判斷 CoSi 奈米線是藉由VS生長機制(Vapor-Solid growth mechanism)成長^[18,20]。

4-3 場發特性

將矽化鈷 CoSi 奈米線放置於真空約 5×10^{-6} 的真空腔體中，奈米線與陽極間距為 $180 \mu\text{m}$ ，所得之電流密度-電場(J-E)曲線如圖 4-17 所示。起始電壓(turn-on field) 定義為產生 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 時所需的電壓，量測之奈米線，所得到的起始電壓為 $5.02 \text{ V}/\mu\text{m}$ ；將電流密度除以電場平方取自然對數後($\ln(J/E^2)$)做為縱軸，電場取倒數($1/E$)做橫軸，可以得到一線性的 Fowler-Nordheim (F-N) 圖形(圖 4-17 左上)，由 F-N 圖所得之斜率可換算得場發射增強因子 β ， β 是場發材料尖端半徑及曲率的函數，故所得之 β 值越高，代表材料的場發特性越好，利用 F-N 方程式：

$$J=(A \beta^2 E^2 / \phi) \exp(-B \phi^{3/2} / \beta E)$$

其中 A、B 為常數，分別為 $1.56 \times 10^{-10} (\text{AV}^{-2}\text{eV})$ 和 $6.83 \times 10^3 (\text{eV}^{-3/2}\mu\text{m}^{-1})$ ，CoSi 的功函數 $\phi=4.7 (\text{eV})$ ，將上列數值代入式子中，可以運算得到 $\beta=1265$ ，由此得知，CoSi 奈米線具有低的起始電壓和大的增強因子，屬於很好的場發材料。若將生長密度較低的奈米線做場發量測，所得之 J-E 曲線(如圖 4-18 綠色曲線)和密度較高的試片(圖 4-18 中藍色曲線)做比較，可以得知奈米線的密度會大幅影響場發射的特性，當奈米線密度下降，做為場發射源的奈米線減少，故無法從 J-E 圖中獲得起始電壓數值，場發性質也明顯變差^[40]。

4-4 電性量測

利用聚焦式離子束顯微鏡(FIB)將 CoSi 奈米線和金屬電極做連接，所量測得到之電流-電壓(I-V)曲線，如圖 4-19 所示，當外加一正負電壓時，所得到的 I-V 曲線為一正向斜率的直線，故矽化鈷奈米線和金屬電極間為很好的歐姆接觸；又由 I-V 曲線的斜率可以計算得知奈米線的電阻(R)大小，再利用 $R=\rho L/A$ 推算可得單根 CoSi 奈米線的電阻率(ρ)為 $429.1(\mu\Omega \cdot \text{cm})$ ，比起文獻中單晶 CoSi 的電阻率($\sim 180\mu\Omega \cdot \text{cm}$)^[36]要來的高，這是因為奈米線的尺寸小，使得奈米線和電極的接觸面積變小，故利用兩點探針去做電性量測時，接觸電阻將因此變大^[49, 50]，可以利用四點探針量測去改善，獲得更精準之奈米線電阻大小。本實驗亦探討奈米線直徑和電阻率間的關係，在不同直徑奈米線的電阻率量測下，可以得知，當奈米線直徑越小時，所得到的電阻率越小，如圖 4-20 所示。從文獻中得知，當導線的直徑縮小至奈米尺寸或接近費米波長(Fermi wave length)時，電子的傳遞方式由散射(diffusive transport)轉變成彈射(ballistic transport)(如圖 4-21 所示)。藉由彈射的傳遞方式，電子由通道一端移動至另一端時，不會受到晶體缺陷或是雜質影響，而在導線內作不規則的散射，電子只會與導線表面做反射。對奈米線而言，電子傳遞方式為彈射，電阻率與奈米線比表面積相關。此外，對比表面積越小的奈米線而言，電子除了經由導

線通道做傳遞外，也會藉由奈米線表面傳遞，而直徑小於 50 nm 的奈米線，電阻率接近於 $1000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，由圖 4-20 得知，CoSi 奈米線的直徑與電阻率成正比，當奈米線直徑小，比表面積大，電子藉由奈米線表面傳遞的比例增加，故減少電子經由通道和奈米線表面碰撞的機率，故電阻率下降^[40,52]。

4-5 磁性量測

為了瞭解 CoSi 奈米線的磁特性，利用超導量子干涉儀(SQUID)將不同平均直徑的奈米線在 2 K 和室溫 300 K 下做磁性量測，分別為圖 4-22 和圖 4-23。

在 2 K 下所量到的磁化率-外加磁場曲線(M-H curve)，如圖 4-22 所示，對不同直徑大小的奈米線，所得之 M-H 曲線皆有明顯的遲滯現象，代表 CoSi 奈米線具有鐵磁性，和塊材的 CoSi 所具有的反磁性完全不同，這是因為表面未成對的鈷原子會誘發導致 CoSi 奈米線具有鐵磁性^[19]，若在低溫 2 K 下，一樣可以獲得遲滯曲線，且在低溫時，磁矩較不受熱擾動影響，不論是直徑 70 nm 和 30 nm 的奈米線都可以獲得較大的飽和磁化率。

除了溫度的影響外，奈米線直徑的大小也會影響磁特性，從表 4-1 可以得知不同直徑奈米線在不同溫度下的飽和磁化率(M_s)和矯頑磁場(H_c)大小。比較室溫下，當奈米線平均直徑從 70 nm 縮小至 30 nm

時， M_s 會由 0.0171 增加至 0.0186 memu，這是因為 CoSi 奈米線的磁化率是由表面未成對的鈷原子所誘發，所以奈米線直徑越小、長寬比越高時，比表面積越大，故磁化率越大。對 H_c 而言，其物理意義為：當移除外加磁場時，仍會有一殘餘磁化量(M_r)，需要外加一磁場才能使磁矩規則排列，消除殘餘磁化量；所以當奈米線直徑增加時，奈米線內磁區的數量隨線之直徑變大而增加，此磁區增加之現象，將造成奈米線內各原子磁矩之排列方向較不一致，使其較易受外加磁場之影響而翻轉方向，亦即 H_c 較小^[53]。



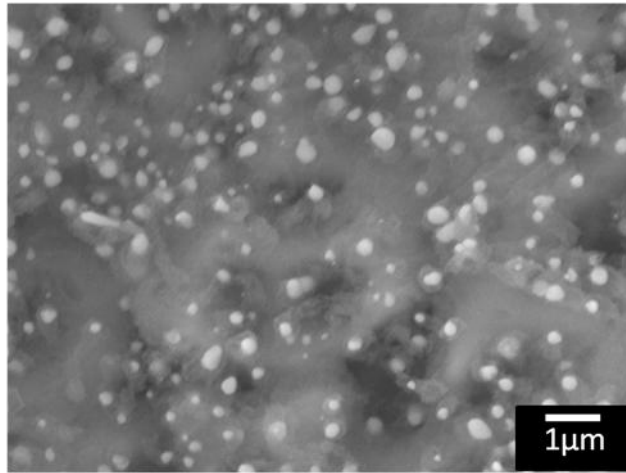


圖 4-1 800 °C 下生成的奈米顆粒之 SEM 圖

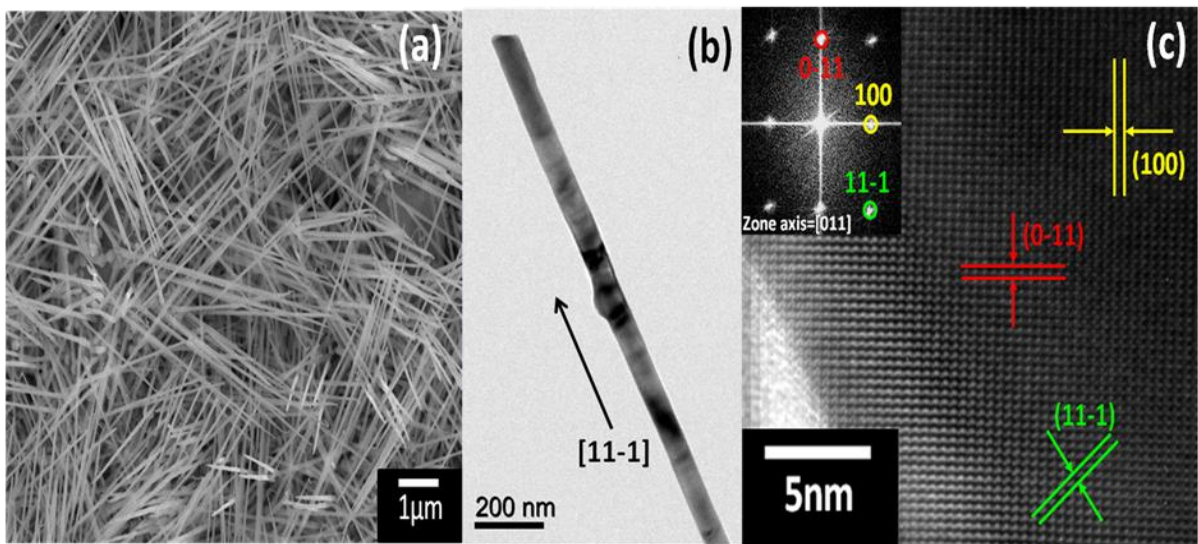


圖 4-2 850 °C 下生成的奈米線(a)SEM 圖， (b)TEM 影像，
(c)高分辨 TEM 影像

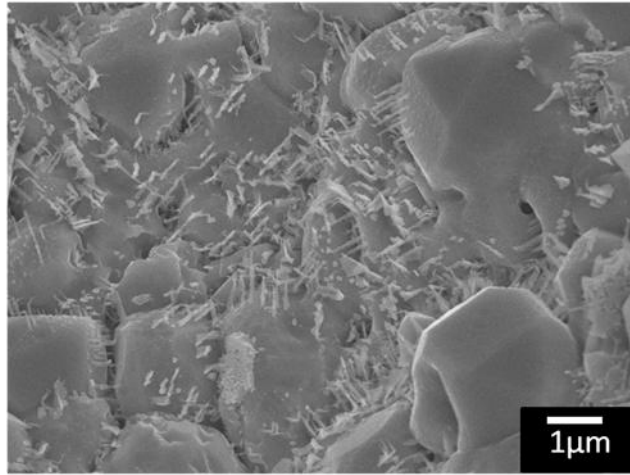


圖 4-3 900 °C 下生成的奈米線和塊狀結構之 SEM 圖

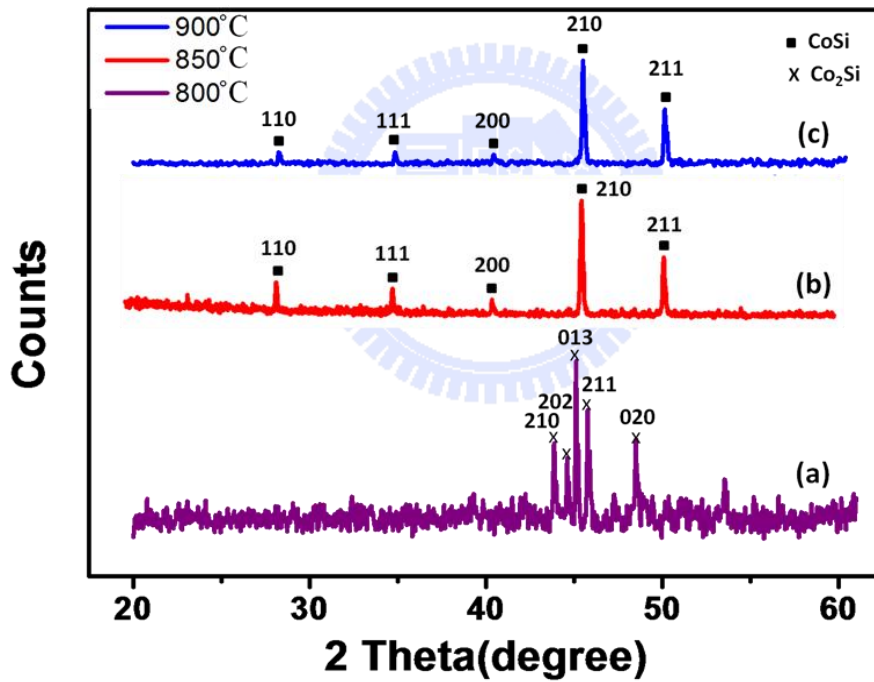


圖 4-4 不同反應溫度 (a) 800 °C，(b) 850 °C，(c) 900 °C 下，所得之 X 光繞射圖

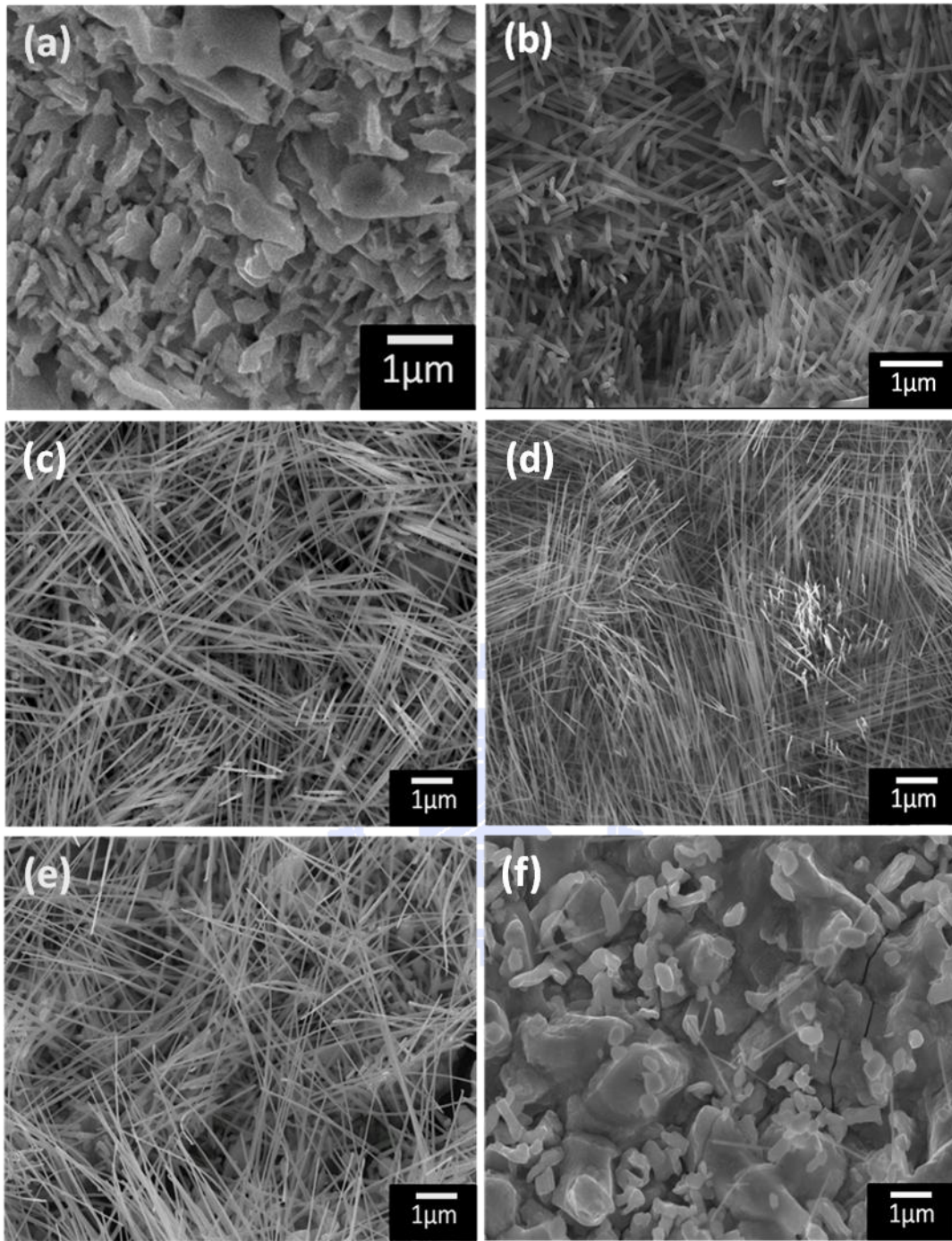


圖 4-5 不同成長壓力下所得之奈米線 SEM 圖 (a) 1.5 torr ,
(b) 2 torr , (c) 2.5 torr , (d) 3 torr , (e) 3.5 torr , (f) 4 torr

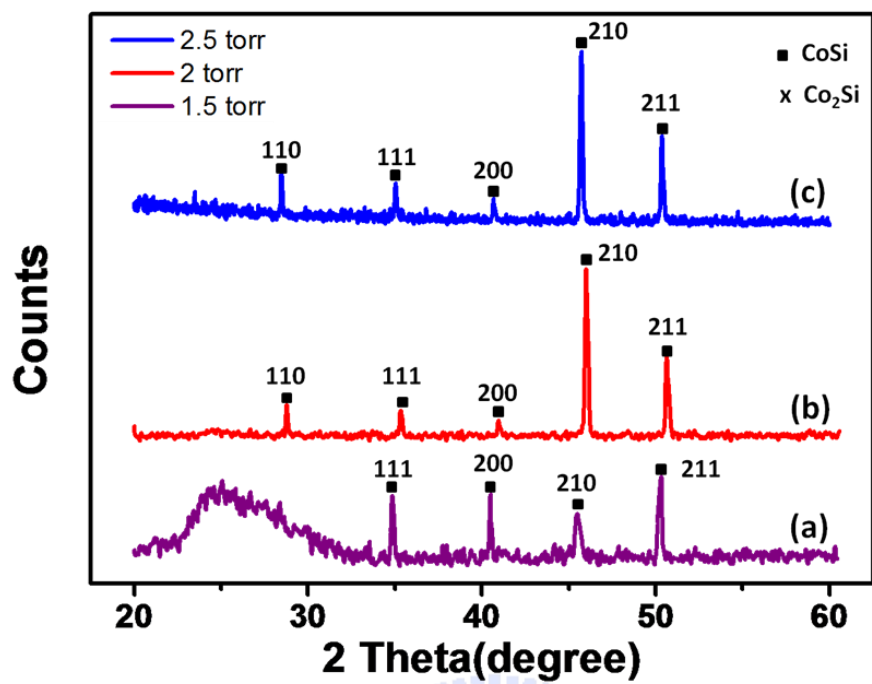


圖 4-6 不同反應壓力 (a) 1.5 torr，(b) 2 torr，(c) 2.5 torr 下的

X 光繞射圖

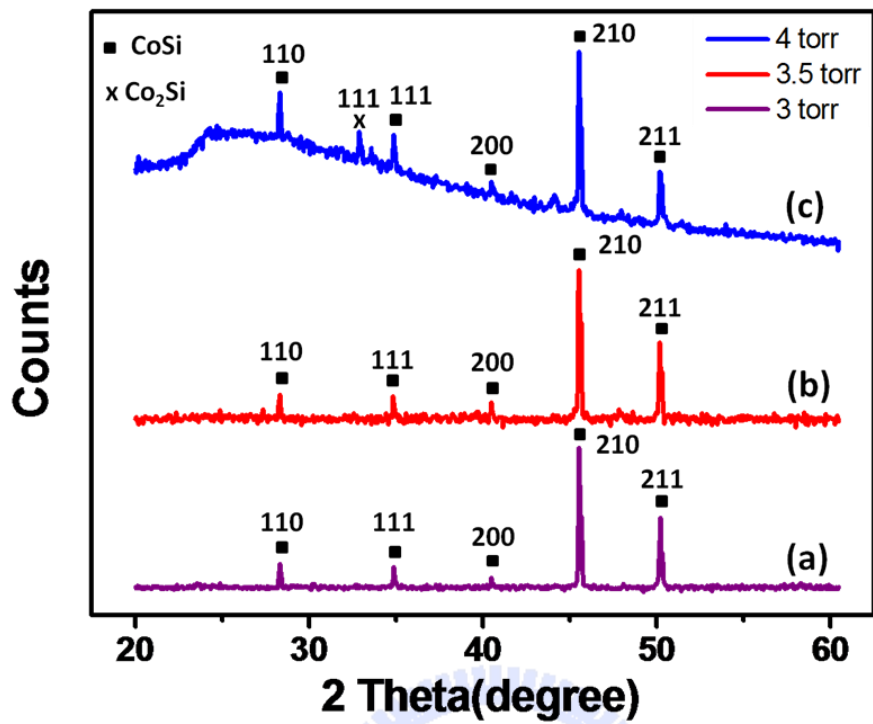


圖 4-7 不同反應壓力 (a) 3 torr，(b) 3.5 torr，(c) 4 torr 下的

X 光繞射圖

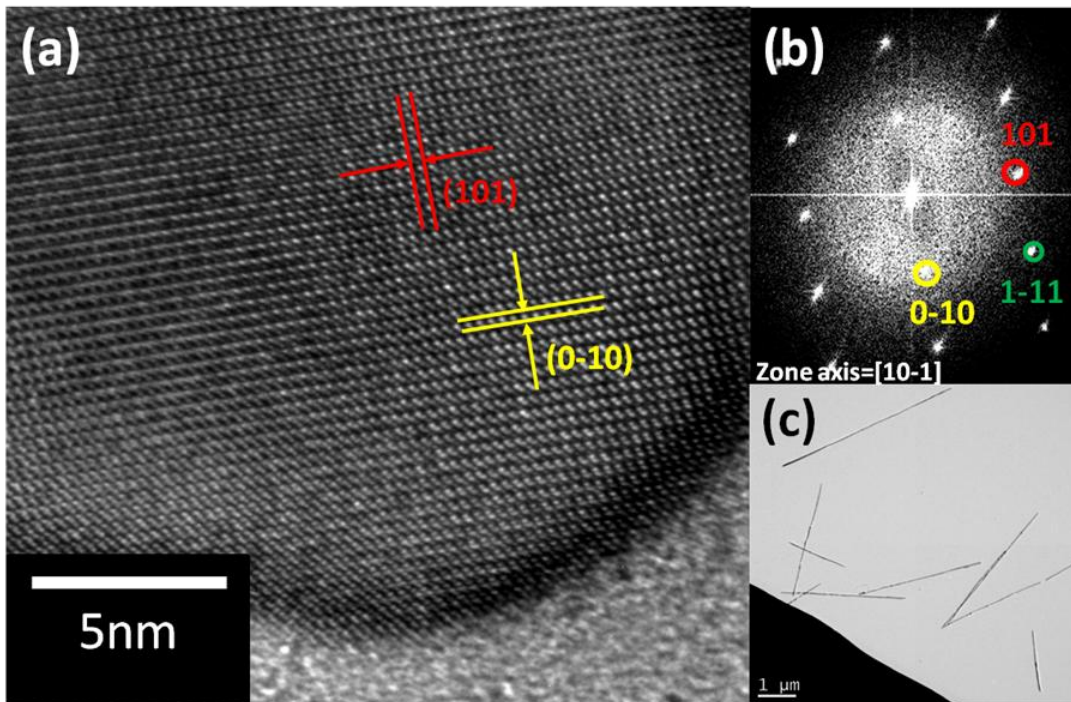


圖 4-8 壓力在 3 torr 下所得之奈米線 TEM 圖(a)原子影像，(b)選區繞射圖形，(c)低倍明視野像

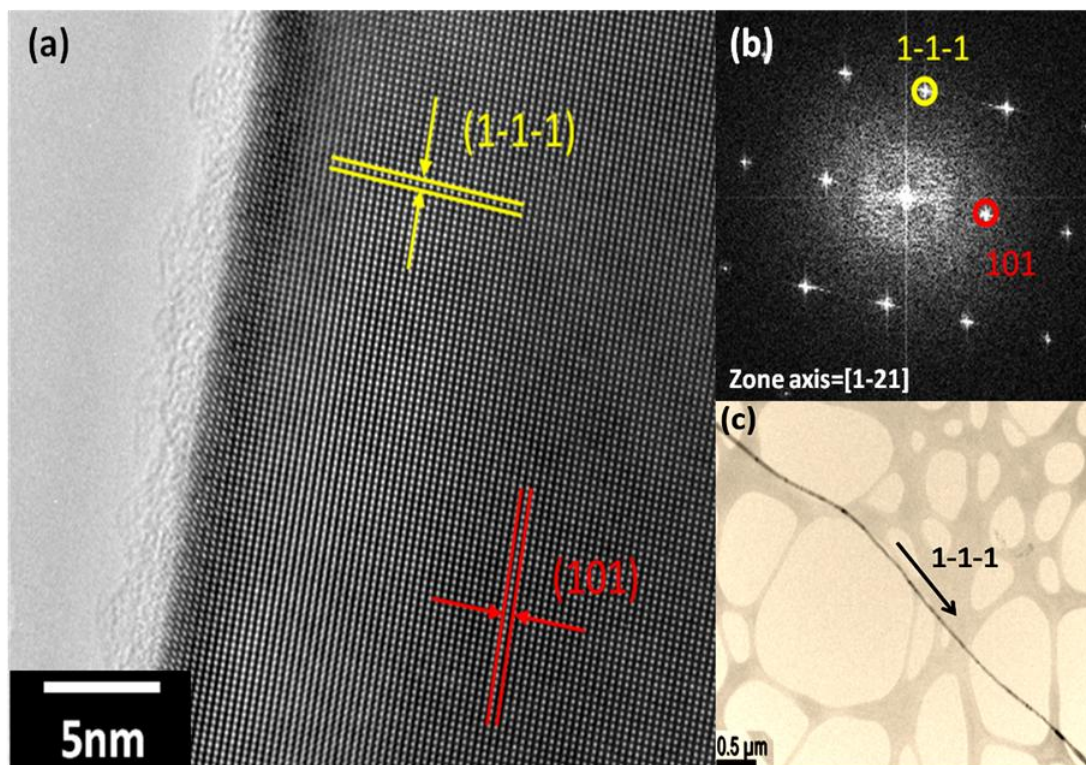


圖 4-9 壓力在 3.5 torr 下所得之奈米線 TEM 圖(a)原子影像，(b)選區繞射圖形，(c)低倍明視野像

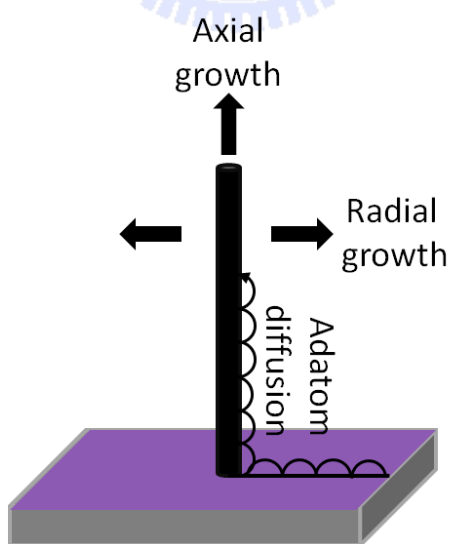


圖 4-10 前驅物對奈米線的生長影響示意圖

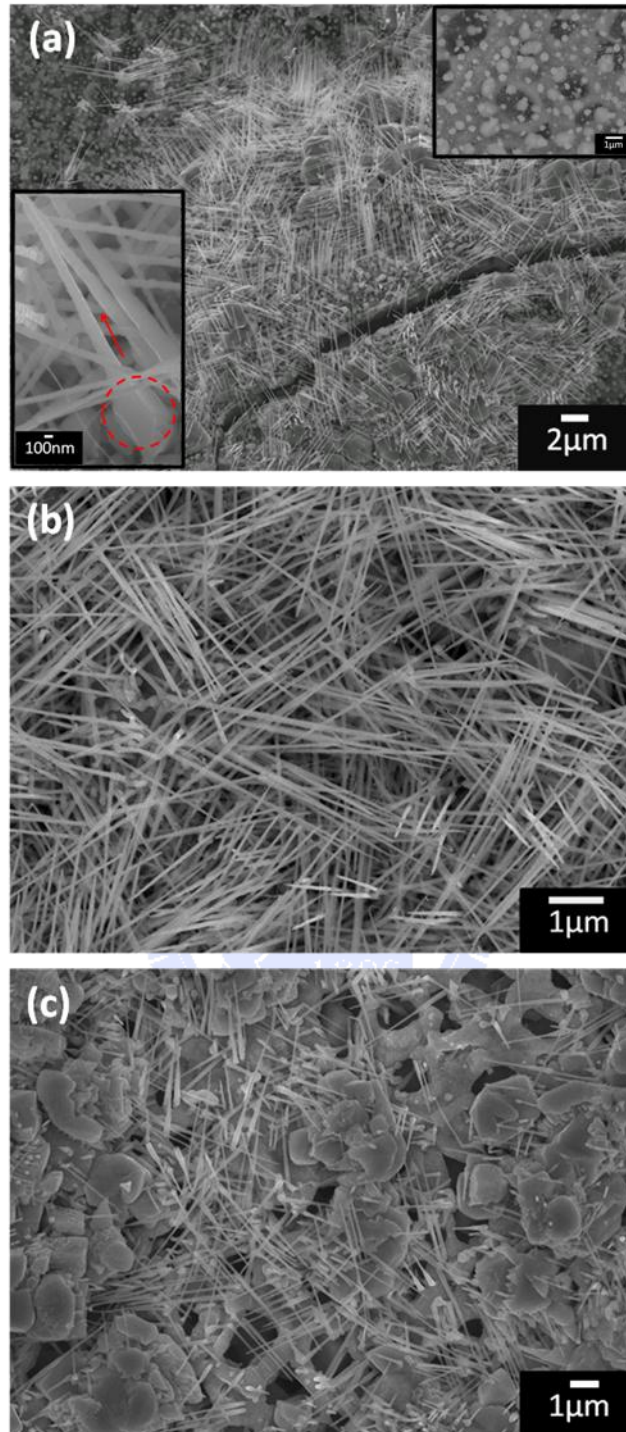


圖 4-11 不同成長時間下所得之 SEM 圖(a)持溫時間 1.5 hr (右上插圖為基板上奈米顆粒放大倍率圖, 左下插圖為 CoSi 奈米線由奈米顆粒中生長), (b)持溫時間 2 hr, (c)持溫時間 3 hr

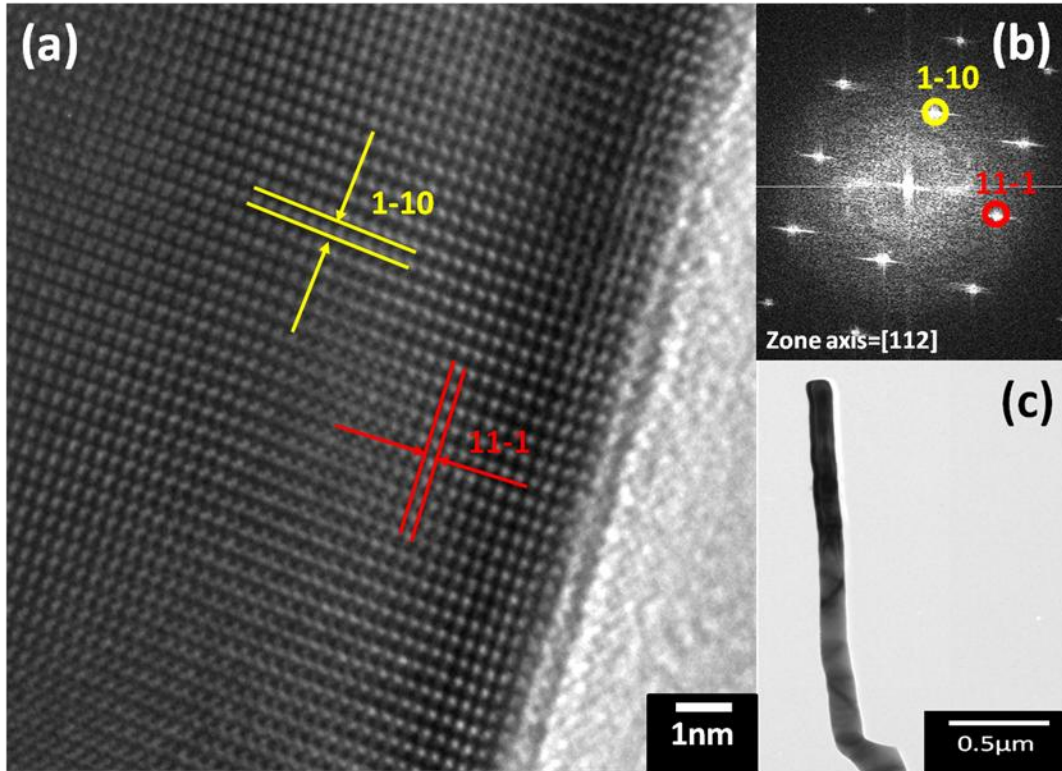


圖 4-12 持溫時間 1.5 hr 奈米線 TEM 影像(a)原子影像， (b)選區晶格繞射圖形， (c)低倍明視野像

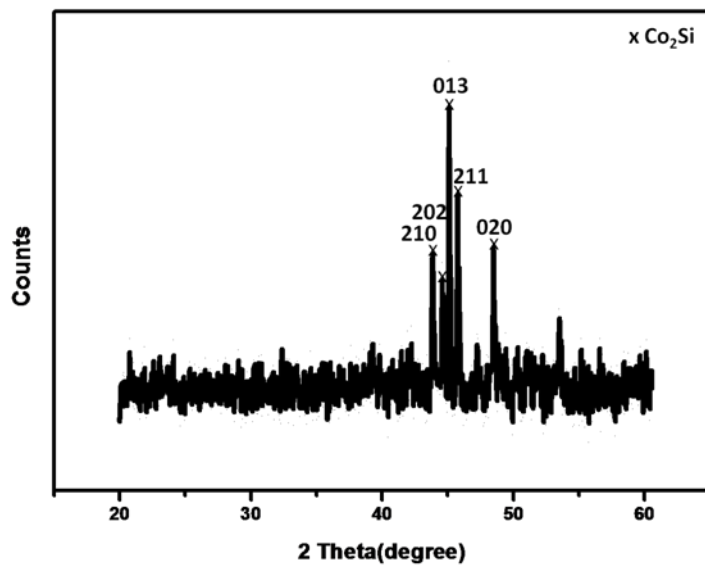
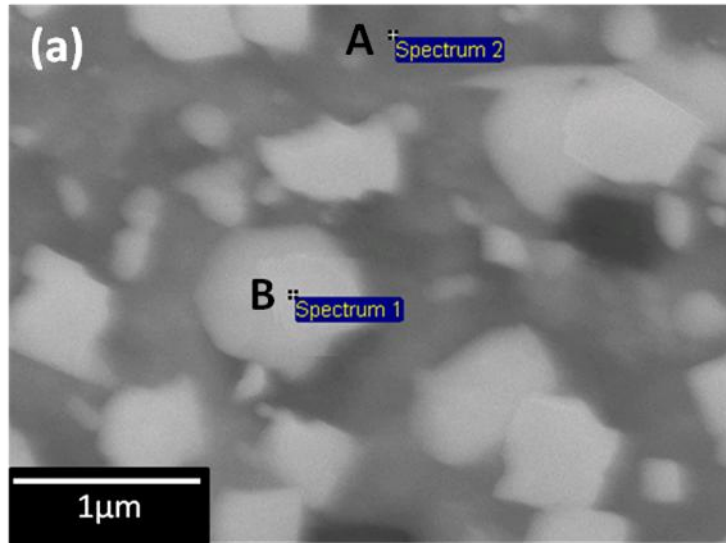


圖 4-13 持溫時間 1.5 hr 下，薄膜與奈米顆粒的 X 光繞射圖



(b)

Element	Weight %	Atomic %
Si K	13.53	24.72
Co K	86.47	75.28
Totals	100.00	100.00

(c)

Element	Weight %	Atomic %
Si K	24.92	41.05
Co K	75.08	58.95
Totals	100.00	100.00

圖 4-14 持溫時間 1.5 hr (a)SEM 圖， (b)點 A 的 EDS 成分分析，
(c)點 B 的 EDS 成分分析

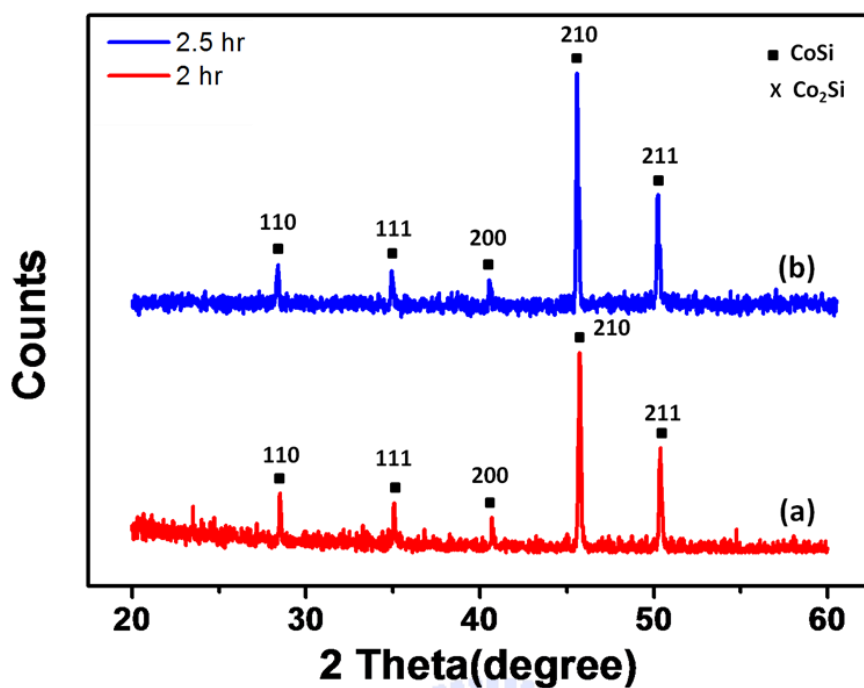


圖 4-15 不同持溫時間 (a) 2 hr， (b) 2.5 hr 下的 X 光繞射圖

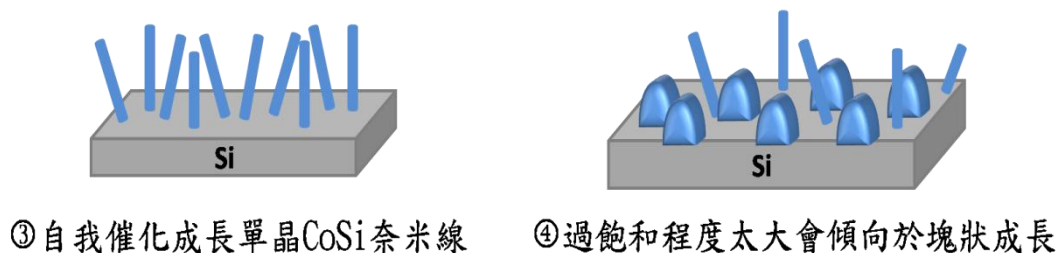
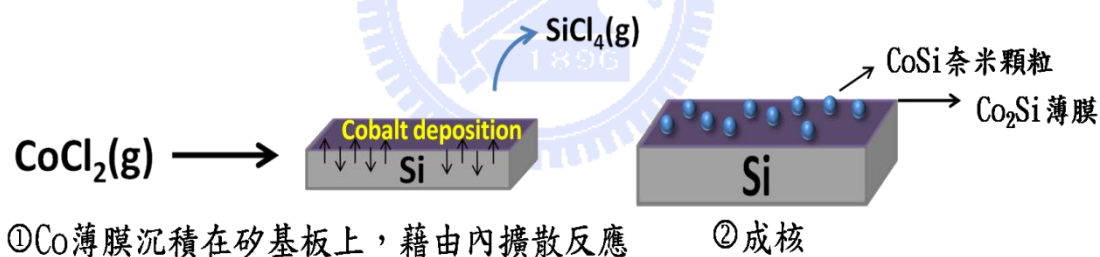


圖 4-16 矽化鈷奈米線生長示意圖

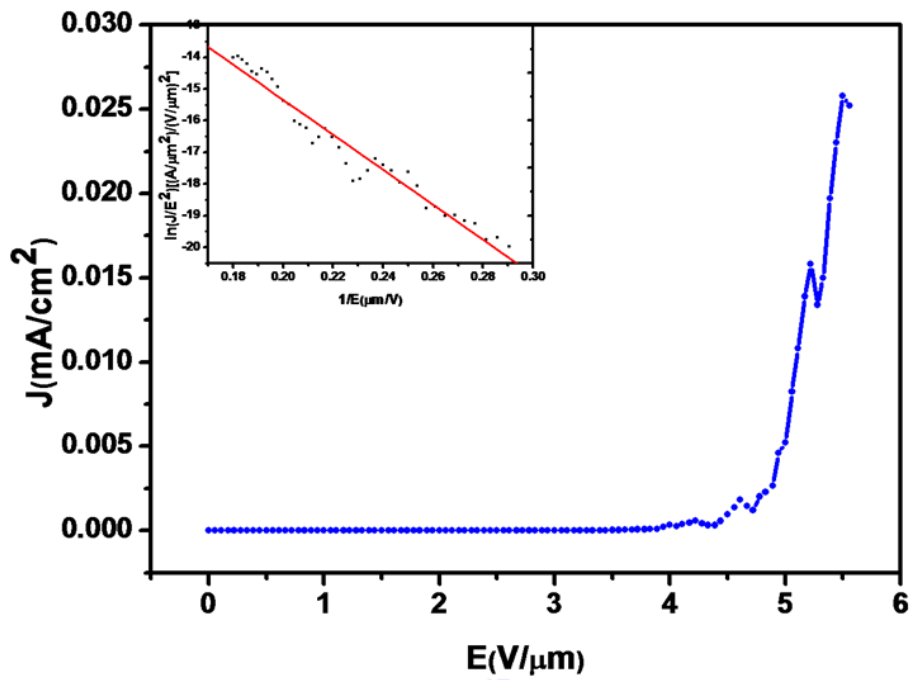


圖 4-17 場發量測 J-E 曲線，左上為 F-N 圖

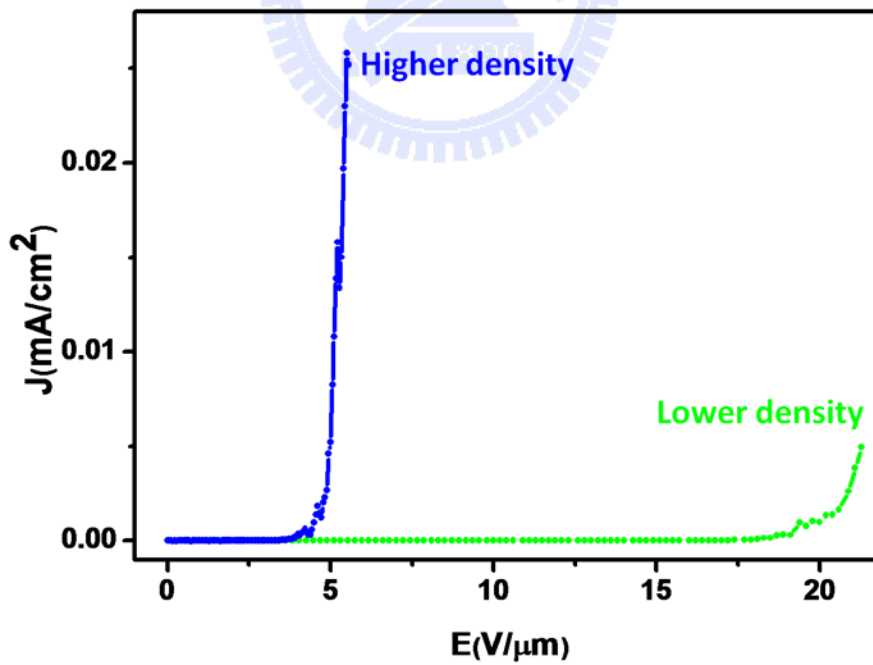


圖 4-18 場發量測 J-E 曲線，藍色為奈米線密度較高的試片，綠色曲線為奈米線密度較低的試片

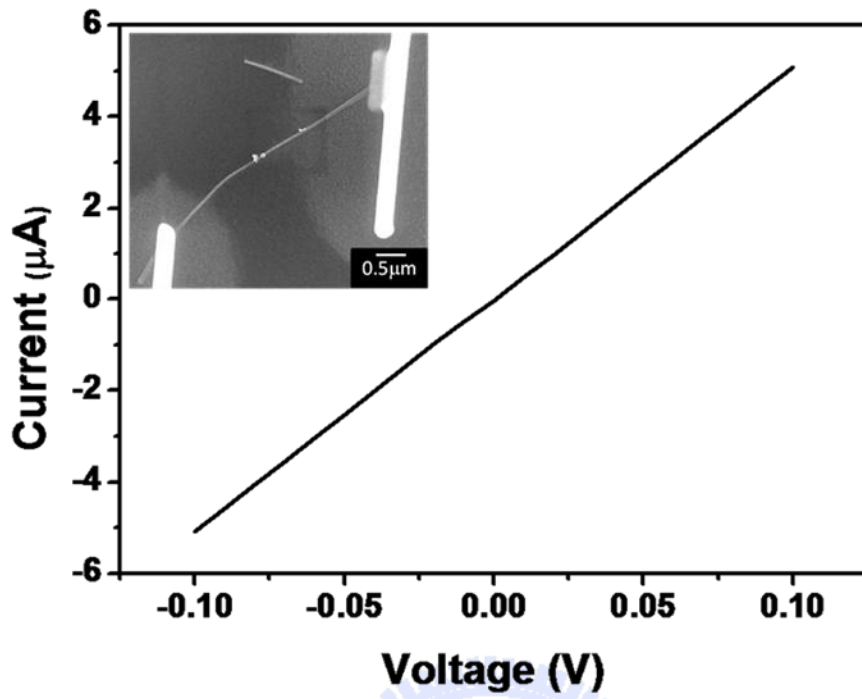


圖 4-19 單一 CoSi 奈米線之電流-電壓曲線

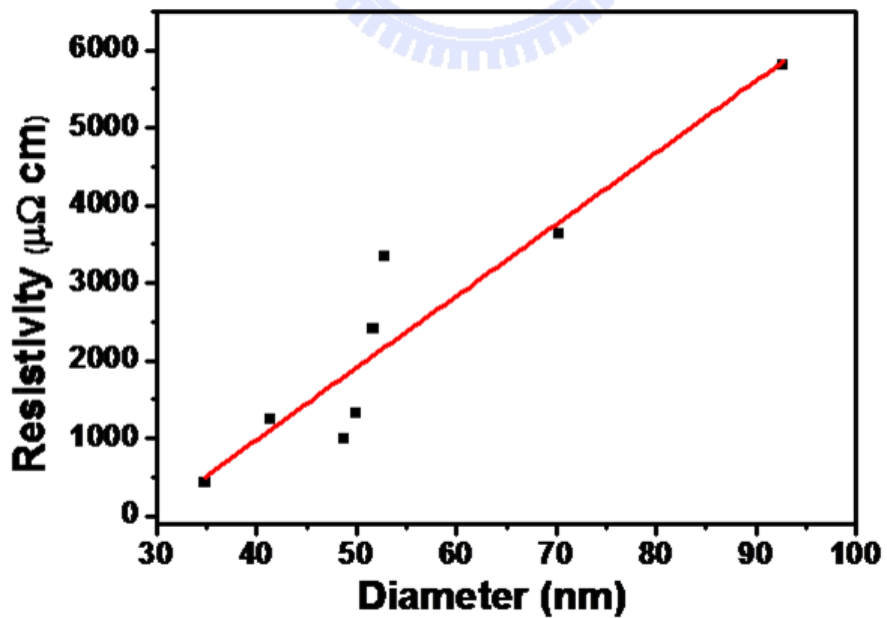


圖 4-20 單一 CoSi 奈米線之電阻率-直徑圖

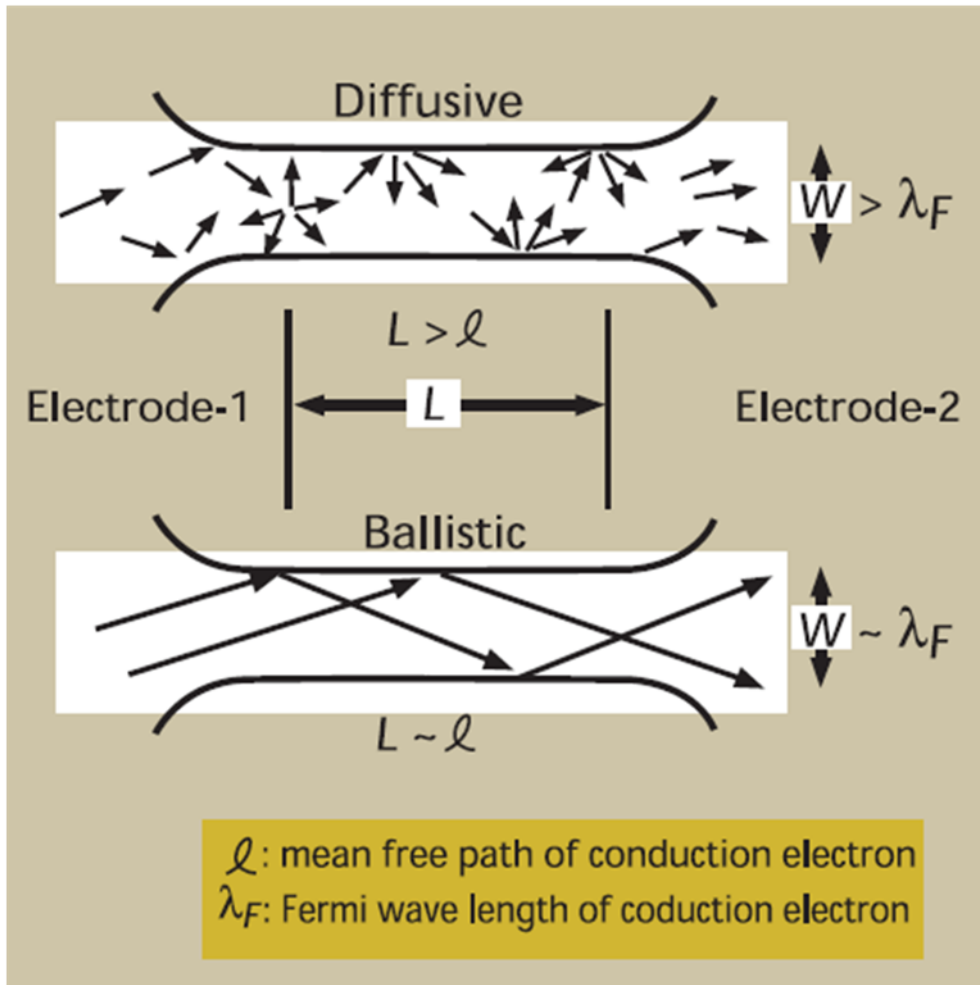


圖 4-21 散射與彈射示意圖^[51]

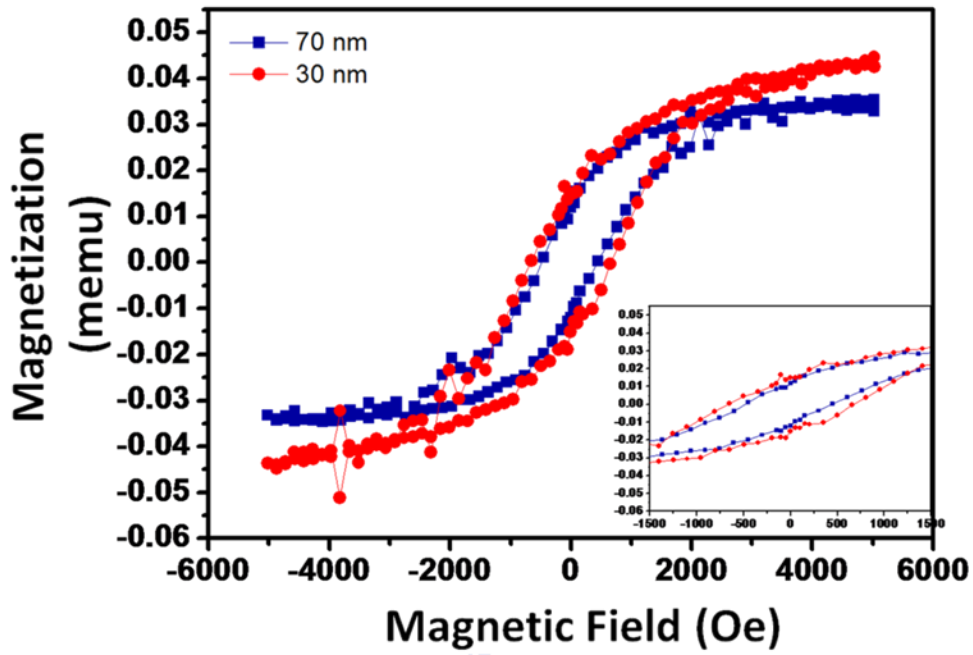


圖 4-22 不同直徑 CoSi 奈米線在 2 K 下所得之遲滯曲線

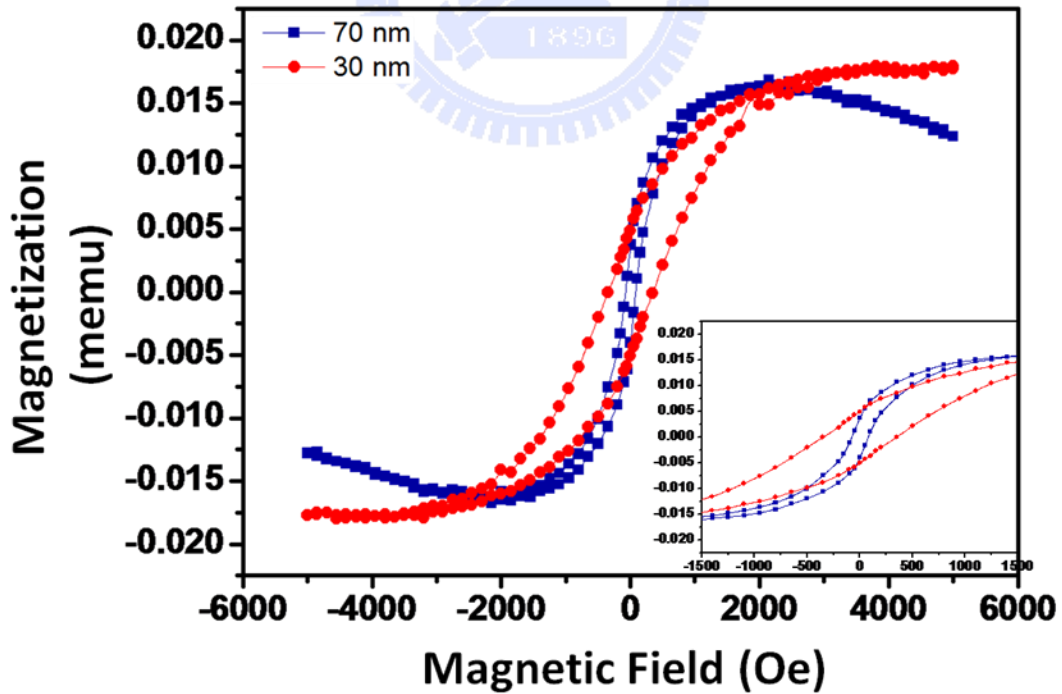


圖 4-23 不同直徑 CoSi 奈米線在室溫 300 K 下所得之遲滯曲線

表 4-1 CoSi 奈米線之飽和磁化率和矯頑磁場數值

磁性質 \ 奈米線直徑 (量測溫度)	70 nm (300 K)	70 nm(2 K)	30 nm(300 K)	30 nm(2 K)
Ms(飽和磁化率)(memu)	0.0171	0.033	0.0186	0.042
Hc(矯頑磁場)(Oe)	-70.8	-475	-347.3	-627.5



第五章 結論與未來展望

5-1 結論

利用氯化鈷粉末做為成長矽化鈷奈米線的前驅物，能夠得到結晶性佳的 CoSi 奈米線，藉由 VS 成長機制，先在矽基板上生成 Co-rich 相的薄膜，再團聚形成 CoSi 奈米顆粒，藉由奈米顆粒自我催化形成 CoSi 奈米線；當成長溫度過高或成長時間太長，造成過大的過飽和濃度，會傾向於做塊狀成長，在適當的過飽和濃度範圍下，成長壓力越大，所得到的奈米線長寬比越大；此外，CoSi 奈米線具有很好的場發特性，起始電壓為 $5.02 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，場發射增強因子 β 場發射增強，且有低的電阻率特性，而電阻率大小會隨奈米線直徑大小成正比。對 CoSi 而言，當尺寸縮小至奈米一維結構時，表面未成對的 Co 原子會誘發使其具有鐵磁性，所以奈米線長寬比越高時，比表面積越大，磁化率越大；除此之外，當奈米線直徑增加，奈米線內磁區的數量隨線之直徑變大而增加，此磁區增加之現象，將造成奈米線內各原子磁矩之排列方向較不一致，使其較易受外加磁場之影響而翻轉方向，亦即 H_c 較低。

5-2 未來展望

本實驗在矽基板上獲得熱力學最穩定之 CoSi 相奈米線，可以改變基板或是改變前驅物，以獲得不同相之矽化鈷奈米線，如 Co_2Si 、 CoSi_2 或是 Co_2Si_3 ，並探討不同相的矽化鈷奈米線，其電阻率和磁性會不會因為生成相的不同而改變，找出矽化鈷奈米線不同特性下所屬的最佳相。

亦可利用其他矽氯化物做為前驅物，合成其他種類的矽化物奈米線，以錳矽化物與鐵矽化物奈米線而言，為具鐵磁性的奈米線，若利用兩種前驅物做 CVD 生長，改變組成成分比，藉以改變特性，並可以加以探討改變因素。此外，矽化鎳奈米線具有良好的電子特性，利用氯化鎳或是和矽粉做為實驗之前驅物，能夠得到不同相之鎳矽化物奈米線，還可利用鎳奈米線與矽奈米線做接觸擴散，反應形成金屬/半導體/金屬異質結構的奈米線，加以研究電性的改變。

參考文獻

- [1] Wagner, R. S. and Ellis, W. C. "Vapor- liquid- solid mechanism of single crystal growth." *Applied physics letters* **1964**, 4(5): 89-90.
- [2] Schmitt, A. L.; Higgins, J. M.; Szczech, J. R. and Jin, S. "Synthesis and applications of metal silicide nanowires." *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20(2): 223-235.
- [3] Chen, L. J. "Metal silicides: An integral part of microelectronics." *Jom* **2005**, 57(9): 24-30.
- [4] Lin, Y. C.; Lu, K. C.; Wu, W. W.; Bai, J. W.; Chen, L. J.; Tu, K. N. and Huang, Y. "Single crystalline PtSi nanowires, PtSi/Si/PtSi nanowire heterostructures, and nanodevices." *Nano Letters* **2008**, 8(3): 913-918.
- [5] Weber, W. M.; Geelhaar, L.; Graham, A. P.; Unger, E.; Duesberg, G. S.; Liebau, M.; Pamler, W.; Cheze, C.; Riechert, H.; Lugli, P. and Kreupl, F. "Silicon-nanowire transistors with intruded nickel-silicide contacts." *Nano Letters* **2006**, 6(12): 2660-2666.
- [6] Ko, F. H.; Yeh, Z. H.; Chen, C. C. and Liu, T. F. "Self-aligned platinum-silicide nanowires for biomolecule sensing." *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2005**, 23(6): 3000-3005.
- [7] Morales, A. M. and Lieber, C. M. "A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires." *Science* **1998**, 279(5348): 208-211.
- [8] Zhang, Y. F.; Tang, Y. H.; Wang, N.; Yu, D. P.; Lee, C. S.; Bello, I. and Lee, S. T. "Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature." *Applied physics letters* **1998**, 72(15): 1835-1837.
- [9] Shi, W. S.; Zheng, Y. F.; Peng, H. Y.; Wang, N.; Lee, C. S. and Lee,

- S. T. "Laser ablation synthesis and optical characterization of silicon carbide nanowires." *Journal of the American Ceramic Society* **2000**, 83(12): 3228-3230.
- [10] Sun, Y.; Ndifor-Angwafor, N. G.; Riley, D. J. and Ashfold, M. N. R. "Synthesis and photoluminescence of ultra-thin ZnO nanowire/nanotube arrays formed by hydrothermal growth." *Chemical Physics Letters* **2006**, 431(4-6): 352-357
- [11] Zhao, J.; Jin, Z. G.; Liu, X. X. and Liu, Z. F. "Growth and morphology of ZnO nanorods prepared from Zn(NO₃)₂/NaOH solutions." *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, 26(16): 3745-3752.
- [12] Wang, X. and Li, Y. D. "Selected-control hydrothermal synthesis of alpha- and beta-MnO₂ single crystal nanowires." *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124(12): 2880-2881.
- [13] Zhang, Y. X.; Li, G. H.; Jin, Y. X.; Zhang, Y.; Zhang, J. and Zhang, L. D. "Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires." *Chemical Physics Letters* **2002**, 365(3-4): 300-304.
- [14] Liu, Z. P.; Yang, Y.; Liang, J. B.; Hu, Z. K.; Li, S.; Peng, S. and Qian, Y. T. "Synthesis of copper nanowires via a complex-surfactant-assisted hydrothermal reduction process." *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107(46): 12658-12661.
- [15] Wang, Z. H.; Liu, J. W.; Chen, X. Y.; Wan, J. X. and Qian, Y. T. "A simple hydrothermal route to large-scale synthesis of uniform silver nanowires." *Chemistry-a European Journal* **2005**, 11(1): 160-163.
- [16] Park, J. H.; Choi, Y. J. and Park, J. G. "Synthesis of ZnO nanowires and nanosheets by an O₂-assisted carbothermal reduction process."

Journal of Crystal Growth **2005**, 280(1-2): 161-167.

[17] Wu, X. C.; Song, W. H.; Huang, W. D.; Pu, M. H.; Zhao, B.; Sun, Y. P. and Du, J. J. "Simultaneous growth of alpha-Si₃N₄ and beta-SiC nanorods." *Materials Research Bulletin* **2001**, 36(5-6): 847-852.

[18] Zu Rong, D.; Zheng Wei, P. and Wang, Z. L. "Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation." *Advanced Functional Materials* **2003**, 13(1): 9-24.

[19] Seo, K.; Varadwaj, K. S. K.; Mohanty, P.; Lee, S.; Jo, Y.; Jung, M. H.; Kim, J. and Kim, B. "Magnetic properties of single-crystalline CoSi nanowires." *Nano Letters* **2007**, 7(5): 1240-1245.

[20] Lian, O. Y.; Thrall, E. S.; Deshmukh, M. M. and Park, H. "Vapor-phase synthesis and characterization of epsilon-FeSi nanowires." *Advanced Materials* **2006**, 18(11): 1437-1440.

[21] Ham, M. H.; Lee, J. W.; Moon, K. J.; Choi, J. H. and Myoung, J. M. "Single-Crystalline Ferromagnetic Mn₄Si₇ Nanowires." *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113(19): 8143-8146.

[22] Murarka, S. P. "Refractory silicides for integrated-circuits." *Journal of Vacuum Science & Technology* **1980**, 17(4): 775-792.

[23] Gambino, J. P. and Colgan, E. G. "Silicides and ohmic contacts." *Materials Chemistry and Physics* **1998**, 52(2): 99-146.

[24] Xiang, B.; Wang, Q. X.; Wang, Z.; Zhang, X. Z.; Liu, L. Q.; Xu, J. and Yu, D. P. "Synthesis and field emission properties of TiSi₂ nanowires." *Applied physics letters* **2005**, 86(24):243103-1-3.

[25] Lin, H. K.; Tzeng, Y. F.; Wang, C. H.; Tai, N. H.; Lin, I. N.; Lee, C. Y. and Chiu, H. T. "Ti₅Si₃ nanowire and its field emission property."

Chemistry of Materials **2008**, 20(7): 2429-2431.

[26] Chueh, Y. L.; Ko, M. T.; Chou, L. J.; Chen, L. J.; Wu, C. S. and Chen, C. D. "TaSi₂ nanowires: A potential field emitter and interconnect." *Nano Letters* **2006**, 6(8): 1637-1644.

[27] Lee, C. Y.; Lu, M. P.; Liao, K. F.; Lee, W. F.; Huang, C. T.; Chen, S. Y. and Chen, L. J. "Free-standing single-crystal NiSi₂ nanowires with excellent electrical transport and field emission properties." *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113(6): 2286-2289.

[28] Lee, C. Y.; Lu, M. P.; Liao, K. F.; Wu, W. W. and Chen, L. J. "Vertically well-aligned epitaxial Ni₃₁Si₁₂ nanowire arrays with excellent field emission properties." *Applied physics letters* **2008**, 93(11): 113109-1-3.

[29] Song, Y. P.; Schmitt, A. L. and Jin, S. "Ultralong single-crystal metallic Ni₂Si nanowires with low resistivity." *Nano Letters* **2007**, 7(4): 965-969.

[30] Kang, K.; Kim, S. K.; Kim, C. J. and Jo, M. H. "The role of NiO_x overlayers on spontaneous growth of NiSi_x nanowires from Ni seed layers." *Nano Letters* **2008**, 8(2): 431-436.

[31] Lu, K. C.; Wu, W. W.; Wu, H. W.; Tanner, C. M.; Chang, J. P.; Chen, L. J. and Tu, K. N. "In situ control of atomic-scale Si layer with huge strain in the nanoheterostructure NiSi/Si/NiSi through point contact reaction." *Nano Letters* **2007**, 7(8): 2389-2394.

[32] Schmitt, A. L.; Bierman, M. J.; Schmeisser, D.; Himpsel, F. J. and Jin, S. "Synthesis and properties of single-crystal FeSi nanowires." *Nano Letters* **2006**, 6(8): 1617-1621.

- [33] Schmitt, A. L.; Higgins, J. M. and Jin, S. "Chemical synthesis and magnetotransport of magnetic semiconducting $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ alloy nanowires." *Nano Letters* **2008**, 8(3): 810-815.
- [34] Zhang, S. L. and Ostling, M. "Metal silicides in CMOS technology: Past, present, and future trends." *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2003**, 28(1): 1-129.
- [35] Appelbaum, A.; Knoell, R. V. and Murarka, S. P. "Study of cobalt-disilicide formation from cobalt monosilicide." *Journal of Applied Physics* **1985**, 57(6): 1880-1886.
- [36] Iwai, H.; Ohguro, T. and Ohmi, S. "NiSi silicide technology for scaled CMOS." *Microelectronic Engineering* **2002**, 60(1-2): 157-169.
- [37] Kamal, A. H. M.; Obeidat, A. T. and Budri, T. "Suppressing baron penetration and cobalt silicide agglomeration in deep submicron p-channel metal-oxide-semiconductor devices." *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2002**, 20(1): 173-179.
- [38] Schmitt, A. L.; Zhu, L.; Schmeisser, D.; Himpsel, F. J. and Jin, S. "Metallic single-crystal CoSi nanowires via chemical vapor deposition of single-source precursor." *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110(37): 18142-18146.
- [39] Seo, K.; Lee, S.; Yoon, H.; In, J.; Varadwaj, K. S. K.; Jo, Y.; Jung, M. H.; Kim, J. and Kim, B. "Composition-tuned Co_nSi nanowires: location-selective simultaneous growth along temperature gradient." *Acs Nano* **2009**, 3(5): 1145-1150.
- [40] Tsai, C. I.; Yeh, P. H.; Wang, C. Y.; Wu, H. W.; Chen, U. S.; Lu, M. Y.; Wu, W. W.; Chen, L. J. and Wang, Z. L. "Cobalt silicide

- nanostructures: synthesis, electron transport, and field emission properties." *Crystal Growth & Design* **2009**, 9(10): 4514-4518.
- [41] H. J. Williams; J. H. Wernick; R. C. Sherwood and Wertheim, G. K. "Magnetic properties of the monosilicides of some 3d transition elements." *Journal of Applied Physics* **1966**, 37(3): 1256.
- [42] 汪建民 “材料分析” 中國材料科學學會
- [43] 許樹恩、吳泰伯 “X光繞射原理與材料結構分析” 中國材料科學學會
- [44] <http://fmpanlab.twbbs.org>
- [45] 楊鴻昌” 超導量子干涉磁量儀” 科儀新知 第 62 期 (第 12 卷第 6 期), 72 - 79 頁, 1991
- [46] Kim, C. J.; Kang, K.; Woo, Y. S.; Ryu, K. G.; Moon, H.; Kim, J. M.; Zang, D. S. and Jo, M. H. "Spontaneous chemical vapor growth of NiSi nanowires and their metallic properties." *Advanced Materials* **2007**, 19(21): 3637-3642.
- [47] Joyce, H. J.; Gao, Q.; Tan, H. H.; Jagadish, C.; Kim, Y.; Zhang, X.; Guo, Y. N. and Zou, J. "Twin-free uniform epitaxial GaAs nanowires grown by a two-temperature process." *Nano Letters* **2007**, 7(4): 921-926.
- [48] Seo, K.; Varadwaj, K. S. K.; Cha, D.; In, J.; Kim, J.; Park, J. and Kim, B. "Synthesis and electrical properties of single crystalline CrSi₂ nanowires." *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111(26): 9072-9076.
- [49] Okino, H.; Matsuda, I.; Hobarra, R.; Hosomura, Y.; Hasegawa, S. and Bennett, P. A. "In situ resistance measurements of epitaxial cobalt silicide nanowires on Si(110)." *Applied physics letters* **2005**, 86(23):

233108-1-3.

[50] Lin, Y. F. and Jian, W. B. "The Impact of nanocontact on nanowire based nanoelectronics." *Nano Letters* **2008**, 8(10): 3146-3150.

[51] Takayanagi, K.; Kondo, Y. and Ohnishi, H. "Suspended Gold Nanowires Ballistic Transport of Electrons." *JSAP International* **2001**, 3, 3-8.

[52] Lim, D. K.; Kubo, O.; Shingaya, Y.; Nakayama, T.; Kim, Y. H.; Lee, J. Y.; Aono, M.; Lee, H.; Lee, D. and Kim, S. "Low resistivity of Pt silicide nanowires measured using double-scanning-probe tunneling microscope." *Applied physics letters* **2008**, 92(20): 203114-1-3.

[53] Nielsch, K.; Wehrspohn, R. B.; Barthel, J.; Kirschner, J.; Gosele, U.; Fischer, S. F. and Kronmuller, H. "Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays." *Applied physics letters* **2001**, 79(9): 1360-1362.

