

# 國立交通大學

## 電子物理研究所

### 碩士論文

錳摻雜硒化鉛奈米陣列交互鏈間不同耦合  
強度電荷傳輸研究

Charge transport and tunneling in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  nanoarray  
with weak and strong inter-chain coupling

研究生：謝文佳

指導教授：簡紋濱 教授

中華民國九十九年七月

# 錳摻雜硒化鉛奈米陣列交互鏈間不同耦合強度電荷傳輸研究

學生：謝文佳

指導教授：簡紋濱

國立交通大學電子物理研究所碩士班

## 摘要

利用奈米晶粒做為組裝單元合成各種不同型態的奈米材料技術已經相當純熟。其中硒化鉛因其高熱電轉換效能等特性而被大幅研究，但是錳摻雜硒化鉛奈米陣列被合成至今，其電荷傳輸特性卻仍尚未被有系統地探討。所以此篇論文將針對錳摻雜硒化鉛奈米陣列交互鏈間不同耦合強度下，探究其電荷傳輸行為。

首先，我們利用標準的電子束微影技術於二氧化矽基板上製作兩個鈦金電極，接著利用介電泳動法（Dielectrophoresis），藉由調控不同參數，可將奈米陣列跨接於電極兩端而得到不同並聯根數之奈米陣列元件。奈米元件在進行電性量測前，必須藉由熱處理與化學處理方式去除陣列外之有機包覆層，以得到其本質特性；奈米陣列元件之電流與電壓關係曲線皆為線性關係，證明我們的處理方式，有效去除接點電阻影響。單根奈米陣列之變溫量測結果呈現一穿隧行為，亦即電阻值不隨溫度變化而改變；另一方面，在並聯根數較多的奈米陣列元件中，我們可以利用熱擾動導致穿隧傳輸理論（Fluctuation-induced tunneling）定性地成功解釋量測結果，並且發現隨著並聯根數的增加、耦合強度增強，穿隧機率隨之上升。最後，藉由量測磁電阻（Magnetoresistance）的效應，發現磁電阻變化率與並聯根數成一正相關，證明在糾結嚴重的奈米陣列中，受到耦合效應之影響，電荷於陣列與陣列間的傳輸是有可能發生的，自洽地與我們的假設符合。

# Charge transport and tunneling in $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ nanoarray with weak and strong inter-chain coupling

Student: Wen-Jia Hsieh

Advisor: Prof. Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics National Chiao Tung University

## Abstract

Synthesizing various nanoscale materials and taking them as building blocks to realize the bottom-up technique have attracted considerable attention in the past decades. Owing to its particular semiconducting and thermoelectric properties, researches on PbSe dots have been reported extensively. Although the one-step preparation of 1D  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  corrugated nanoarrays (NAs) has been demonstrated, the intrinsic electrical transport property of this 1D NAs has not been systematically explored yet. This work focuses on charge transport in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  NAs, and discusses weak and strong inter-chain coupling.

The standard e-beam lithography technique was used to fabricate two Ti/Au electrodes, with a gap of 200-350 nm in width, on Si substrate, which were capped with a 150-nm thick  $\text{SiO}_2$  layer to prevent from any possible leakage currents through the substrate and were photolithographically pre-patterned with micrometer-scale electrodes. A dielectrophoresis technique with a sinusoidal wave (a frequency of 500 kHz and a voltage of 2-4 V) was implemented to move and position  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  NAs into the pre-patterned nanogap. Before electrical property measurements, all as-fabricated devices were treated both by thermal annealing and chemical methods to

remove some excess capping ligands.

Since current-voltage curves in all NA devices show a linear behavior, it is conjectured that the contact resistances are small enough to be neglected. The resistance of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  NA as a function of temperature was measured from 300 K to 100 K to exhibit the electron transport manner. We observed that the electron transport of single  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  NA (for devices with few NAs in gap) exhibits a temperature independent tunneling behavior. On the other hand, the electron transport of entangled  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  NAs (for devices with hundred of overlapped NAs in gap) quantitatively follows the theory of fluctuation-induced tunneling. Moreover, by measuring the magnetoresistance (MR) in entangled NA devices, we found that the MR resistance increases with increasing magnetic field, indicating a transport path acrossing other NAs. This result corroborates that the electron transport between NAs is feasible and it is consistent with our hypothesis that the inter-NA coupling might affect the electron transport behavior.





## 致謝

又到了鳳凰花開、驪歌初唱的夏日。窗外的蟬鳴，彷彿是在為我們的道別演唱一首別離的哀歌。回憶兩年前懵懵懂懂地進入實驗室，如同剛學會振翅飛翔的鳥兒，對未來與新環境抱持著憧憬與希望，也像隻跟屁蟲般箭步不離學長姐的身邊，期許能夠學習到前輩身上的知識與經驗。

走筆至此，感觸良多；兩年時光，來去匆匆。首先感謝實驗室大家長簡紋濱老師，感謝他提供給我們自主學習探索的管道與儀器設備，並且能夠適時地給予意見與協助。還有已經畢業的師兄師姐們，感謝他們在學時的指導與畢業後三不五時的關心與開導；再來就是我的帶頭老大甫哥，在我連換三個題目當中，給我許多幫助與建議，在我換題目的低潮中，他就像是個燈塔，「誘導」著在換題目海中的我，也很感謝他與我在實驗室中、健身房中共築了許多美好的回憶，此外也由於學長的加入，讓他榮登垃圾話冠軍的角色，還有我們一起建立的 data base 更不能夠忘記。再來就是小遊戲達人、撞球小子歐歐了，雖然是另一組的帶頭大哥，但是跟他的感情也像他愛吃的巧克力一樣，濃得化不開，雖然歐歐外表跟冰山型男一樣，但是內心其實也是很澎湃愛玩的，澆花、世足噴錢、游泳的回憶，會長存在我們心中。右手邊的楓之谷一哥、籃球小子番薯子昌，每天一起上下學的情感；左手邊親愛的少根筋海綿老宋，虧你是怕你以後沒人會這樣跟你玩囉；左後方的適合當老婆日劇通麵包，讓我們有吃不完的麵包，你其實沒有那麼胖；正後方的唉唷沒有啦冷倫，鄉民的力量是強大的；我們都是共同攜手奮戰的戰友！還有實驗室早已判逃的未來新星少謙與新秀學弟妹們，謝謝你們帶來的歡笑與加入。

該謝的人太多，那就繼續謝下去。

最最最感謝的是，求學路上一路情義相挺的家人們，還有所有關心支持我的朋友與眾路神明。

## 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	IV
目錄.....	V
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XIV
第一章 緒論.....	1
1.1 奈米材料簡介.....	1
1.2 奈米材料的製備方式.....	2
1.3 奈米材料的應用.....	3
1.3.1 太陽能電池 (solar cell).....	3
1.3.2 熱電元件.....	5
1.4 奈米線電性研究價值.....	7
參考文獻.....	8
第二章 文獻回顧.....	10
2.1 硒化鉛塊材 (bulk) 基本特性.....	10
2.2 硒化鉛奈米材料合成之文獻回顧.....	11
2.2.1 錳摻雜硒化鉛奈米晶體.....	11
2.2.2 錳摻雜硒化鉛奈米陣列.....	16
2.3 硒化鉛奈米材料電性研究之文獻回顧.....	21
2.3.1 硒化鉛奈米材料室溫電性研究.....	21
2.3.2 硒化鉛奈米結構之耦合效應.....	27
2.3.3 熱擾動引發穿隧效應與外加磁場對電性之影響.....	33
參考文獻.....	37

第三章 原理.....	39
3.1 熱擾動所導致之界面壓差.....	40
3.2 單一穿隧界面 (Single-junction) 之特性.....	42
3.2.1 與電場相依之穿隧電流.....	44
3.2.2 擾動導致的穿隧導電率.....	49
3.2.3 穿隧位障近似為拋物線.....	52
參考文獻.....	54
第四章 實驗.....	56
4.1 錳摻雜硒化鉛奈米陣列的製備.....	56
4.2 製程儀器與技術.....	58
4.2.1 掃描式電子顯微鏡.....	58
4.2.2 電子束微影技術.....	63
4.2.3 介電泳動法 (dielectrophoresis) .....	64
4.2.3 熱蒸鍍系統.....	68
4.2.4 變溫電性量測系統.....	68
4.2.3.1 閉路式循環變溫制冷系統 (closed cycle variable temperature refrigerator cryostat) .....	68
4.2.3.2 磁場系統.....	70
4.2.3.3 電性量測系統.....	70
4.4 奈米元件製備方法.....	72
4.4.1 電極圖樣設計.....	72
4.4.2 電子束微影製程流程 (如圖 4.14) .....	73
4.4.3 介電泳動奈米陣列.....	78
4.4.4 熱處理 (thermal treatment) .....	79
4.4.6 化學處理 (chemical treatment) .....	80

4.4.7 元件量測.....	80
參考文獻.....	82
第五章 結果與討論.....	83
5.1 錳摻雜硒化鉛奈米陣列形貌.....	83
5.2 錳摻雜硒化鉛奈米陣列元件.....	84
5.2.1 背景訊號量測.....	84
5.3 改善接觸電阻.....	86
5.3.1 熱處理 (thermal treatment) .....	86
5.3.2 化學處理 (chemical treatment) .....	88
5.3.3 上述兩方法之比較.....	90
5.4 錳摻雜硒化鉛奈米陣列電性量測.....	90
5.5 錳摻雜硒化鉛奈米陣列電荷傳輸行為.....	92
5.5.1 奈米陣列間耦合效應.....	93
5.5.1.1 弱耦合效應.....	94
5.5.1.2 強耦合效應.....	96
5.5.2 外加磁場對錳摻雜硒化鉛奈米陣列之影響.....	102
參考文獻.....	106
第六章 結論.....	107

## 圖目錄

圖 1.1 (a) 金屬與半導體中，能態密度與能量關係圖；(b) 不同奈米材料維度間，能態密度與能量關係圖 [10]。.....	2
圖 1.2 太陽能電池光電轉換效率演進圖表 [11]。.....	4
圖 1.3 材料量子產率 (Quantum yield) 對光子能量與能帶比之關係圖 [16]。...	5
圖 1.4 熱電材料優質係數與發展時間關係圖 [21]。.....	6
圖 2.1 硒化鉛 (PbSe) 結構示意圖 [2]。.....	10
圖 2.2 運用不同前驅物合成之硒化鎘摻雜錳奈米晶粒於溫度 5 K 下量測之 EPR 光譜圖樣 [5]。.....	12
圖 2.3 $\text{Pb}_{0.985}\text{Mn}_{0.015}\text{Se}$ 奈米晶粒之穿隧電子顯微鏡圖像，平均大小為 10.5 nm，標準差小於 8 % [9]。.....	13
圖 2.5 (a) 為純硒化鉛奈米晶粒磁化強度與溫度關係圖，呈現反磁特性；(b) 為不同摻雜錳離子濃度之硒化鉛奈米晶粒於 10000 Gauss 下所得磁化率倒數與溫度關係圖，其線段斜率隨錳摻雜濃度而改變 [9]。.....	15
圖 2.6 扣除電子間自旋交互作用前 (a) 後 (b)，錳摻雜硒化鉛奈米晶粒之 EPR 圖譜，可得知訊號強度隨著錳摻雜濃度的增加而降低 [9]。.....	16
圖 2.7 硒化鉛奈米晶粒於 150 °C 隨成長時間：(a) 10 min (b) 25 min (c) 40 min 不同之晶粒大小；(d) 成長時間與晶粒大小關係圖 [10]。.....	17
圖 2.8 成長時間為 90 min 並自組裝為硒化鉛奈米線之 SEM 影像，並且由選區電子繞射圖樣驗證其為單晶結構 (插圖) [10]。.....	17
圖 2.9 沿不同晶軸成長之硒化鉛 (a) 奈米線與 (b) 奈米環 SEM 影像 [11]。.....	18
圖 2.10 (a) 硒化鉛奈米線與 (b) 奈米環成長反應時間與溫度示意圖 [11]。.....	18
圖 2.11 (a) 奈米晶粒排列接合示意圖；(b) 奈米線接合成長前期 TEM 影像；(c-h) 不同形貌之硒化鉛奈米線，比例尺長度為 10 nm [12]。.....	19

圖 2.12 (a) 硒化鉛奈米陣列 SEM 影像；(b)(c) 不同組成形貌之錳摻雜硒化鉛奈米陣列 [13]。.....	20
圖 2.13 (a) 為奈米陣列之八面體組裝單元；(b) 為不同形貌奈米陣列模型示意圖 [13]。.....	20
圖 2.14 (a) 硒化鉛奈米線元件電子束顯微影像；(b) 三種不同尺寸之硒化鉛奈米線元件之電流與電壓關係圖 [10]。.....	21
圖 2.15 隨著閘極電壓不同，電流與電壓關係圖：(a) 電洞摻雜；(b) 電子摻雜之硒化鉛奈米線元件；源極 (source) 與汲極 (drain) 間電極寬度為 2 $\mu$ m (插圖) [11]。.....	22
圖 2.16 (a) 硒化鉛奈米顆粒元件示意圖與 SEM 影像；(b) p-type 與 (c) n-type 電晶體，隨著閘極電壓不同，電流與電壓關係圖 [11]。.....	23
圖 2.17 (a-c) 奈米線延外加電場方向成長 SEM 影像；(d) p-type 與 (e) n-type 電晶體特性 [12]。.....	24
圖 2.18 (a) 硒化鉛奈米線穿隧式電子顯微術影像。剛成長完成之硒化鉛；(b) 應用 ALD 於硒化鉛奈米線外製備一層氧化鋁保護絕緣層 (比例尺於圖 a、b、a 插圖、b 插圖各為 100、20、4、3 nm) [15]。.....	25
圖 2.19 (a) 硒化鉛奈米線熱電轉換元件 (比例尺為 50 $\mu$ m)；(b) 成長氧化鋁保護絕緣層前，呈現 p-type 電晶體特性；(c) 於奈米線外成長氧化鋁保護絕緣層後，呈現 n-type 電晶體特性；(d) 西貝克係數與熱電優質係數相對於不同電導率之關係圖 [15]。.....	26
圖 2.20 (a) 剛製備完成之奈米晶粒薄膜元件 TEM 影像；(b) 經由浸泡化學藥劑後之薄膜元件 SEM 影像，可清楚看出晶粒間距縮小；(c) 化學處理前 (下) 後 (上) 之 GISAXS 散射圖譜；(d) 化學浸泡時間與電導率關係圖 [14]。.....	27
圖 2.19 (a) 隨熱處理時間不同，奈米晶粒表面形貌之 SEM 影像；(b) 不同熱處理條件處理後，奈米元件之電流與電壓關係圖形 [16]。.....	28

圖 2.20 (a) 經不同化學藥劑浸泡，奈米晶粒表面形貌之 SEM 影像；(b) 不同化學條件處理後，奈米元件之 X 光散射圖譜 [16]。.....	29
圖 2.21 退火溫度為 373 K 時，奈米元件於不同溫度下量測之電流電壓關係圖[17]。.....	30
圖 2.22 退火溫度為 (a) 473 K、(b) 523 K 時，奈米元件於不同溫度下量測之電流電壓關係圖；圖中亦附註不同退火處理後 TEM 影像（插圖） [17]。.....	31
圖 2.23 (a) 利用 STM 測得之電流與電壓關係圖；(b) 不同數量奈米晶粒組成之島嶼電流與電壓關係圖，由上至下耦合顆數分別為 40、15、1 顆 [19, 20]。.....	31
圖 2.24 (a) 不同數量奈米晶粒組成之島嶼，截止電壓與耦合顆粒數目關係圖，呈現一線性關係；(b) 電子於奈米晶粒中，受到耦合影響，傳輸模型示意圖 [19, 20]。.....	32
圖 2.25 (a) 碳摻雜濃度 9.09 % 高分子複合物之 SEM 影像；(b) 不同碳濃度摻雜之複合物，電阻率與溫度關係圖，實線為 FIT 模型擬合結果；(c) 大小不同磁場下，電導變化率與磁場關係圖；(d) 外加反向磁場，磁電導與磁場呈現對稱關係 [21, 22]。.....	34
圖 2.26 (a) 奈米碳管纖維 SEM 影像（插圖）及電阻與溫度關係圖；(b) 電阻與溫度關係圖，於溫度 80-300 K（80 K 以下，插圖）間，以 FIT（VRH）模型擬合 [24]。.....	35
圖 2.27 磁阻變化率與外加磁場關係圖；其中插圖分別為大的外加磁場（上）與小場下（下），以磁場平方與 1/3 次方作擬合之結果示意圖 [24]。.....	36
圖 3.1 (a) 兩導電區塊與其最易發生穿隧效應區域（粗體黑線處）示意圖；(b) 穿隧接面電路近似示意圖。.....	40
圖 3.2 穿隧接面之等效電路示意圖。.....	41
圖 3.3 (a) 無電場作用下與 (b) 受到電場影響之位能障示意圖；其中虛線..	44



表示未受到假想力之位障，實線為式 (3-9) 且 $\lambda = 0.05$ 之計算結果。.....	44
圖 3.4 $\varepsilon_0$ 與 $\lambda$ 之關係圖 [9].....	45
圖 3.5 函數 $-T_1\phi(\alpha_T)/T_0$ 與 $-T_1\alpha_T^2/T$ 在給定參數後作圖結果。.....	51
圖 3.6 歸一化後擾動導致穿隧電阻值 $\ln(\rho/\rho_0)$ 在固定 $T_0$ 與 $T_1$ 及不同形狀位能障 下，對 $1/T$ 關係圖；由上至下分別為 $\lambda = 0.2$ 、 $\lambda = 0.1$ 、拋物線位障與 $\lambda = 0.05$ [9]。 .....	52
圖 4.1 錳摻雜硒化鉛奈米陣列製備流程圖。.....	57
圖 4.2 掃描式電子顯微鏡 JSM-6380 結構示意圖 [5]。.....	58
圖 4.3 電子槍與威氏罩示意圖 [6]。.....	60
圖 4.4 電子束與試片作用原理示意圖 [8]。.....	61
圖 4.5 電子偵測器示意圖 (B:背向散射電子、SE:二次電子、F:法拉第籠、S:閃爍 計數器、LG:光導管、PM:光放大器) [8]。.....	62
圖 4.6 掃描式電子顯微鏡放大倍率示意圖 [8]。.....	63
圖 4.7 以蒙地卡羅法 (Monte Carlo) 模擬能量為 10kV 與 20kV 的電子束中 100 個電子在 PMMA 中的軌跡 [11]。.....	64
圖 4.8 介電泳動之基本簡單裝置。.....	65
圖 4.9 (a) 單一電偶位於非均勻電場中；(b) 介電常數為 $\varepsilon_2$ 的對稱球體位於非 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。.....	65
圖 4.10 閉路式循環變溫制冷系統示意圖。.....	69
圖 4.11 樣品載台示意圖。.....	70
圖 4.12 量測系統示意圖。.....	71
圖 4.13 電極示意圖 (未依比例繪製)。.....	72
圖 4.14 微影流程圖。.....	73
圖 4.15 熱蒸鍍機示意圖。.....	77
圖 4.16 介電泳動奈米陣列示意圖。.....	79



圖 4.17 高溫加熱爐示意圖。.....	79
圖 4.18 連續電流與脈衝電流比較圖。.....	80
圖 4.19 電磁鐵與樣品電荷傳輸示意圖。.....	81
圖 5.1 錳摻雜硒化鉛奈米陣列 SEM 影像，右下插圖為樣品保存方式與存放情況。 .....	83
圖 5.2(a) 奈米陣列糾結成團示意圖；(b) 樣品原溶液經過超音波震盪器震盪後， 奈米陣列均勻散佈情況。.....	84
圖 5.3 未進行介電泳動之空電極，漏電流測試之電流與電壓關係圖。.....	85
圖 5.4 利用調變不同介電泳動參數，所製備出來之錳摻雜硒化鉛奈米陣列元件： (a) 單根奈米陣列元件；(b) 雙層以上奈米陣列元件。.....	85
圖 5.5 奈米陣列熱處理前後對照圖：(a-c) 為熱處理前奈米陣列之掃描式電子顯 微鏡影像；(d-f) 為熱處理溫度為 500 °C、400 °C、300 °C 後影像，比例尺皆為 500 nm [4]。.....	87
圖 5.6 空電極經熱處理前後，電流與電壓關係圖。.....	87
圖 5.7 進行熱處理後之空電極與奈米陣列，電流與電壓特性比較圖；插圖顯示熱 處理後奈米陣列形貌依舊完整。.....	88
圖 5.8 空電極與奈米陣列元件，浸泡於聯氨溶液後，電流與電壓關係圖；插圖為 SEM 影像，顯示出浸泡後奈米結構保持完整。.....	89
圖 5.9 錳摻雜硒化鉛奈米陣列元件，電流與電壓關係圖：(a) 並聯根數較多與 (b) 並聯根數較寡；其結果皆為線性關係。.....	91
圖 5.10 錳摻雜硒化鉛奈米陣列：(a) 並聯根數較寡，電阻值不隨溫度變化而有 明顯改變；(b) 交疊情形嚴重之奈米元件，其電阻值隨著溫度下降而明顯上升 (插 圖為 SEM 影像)。.....	92
圖 5.11 掃描式電子顯微鏡影像：(a) 耦合強度較弱 (樣品 W1) 與 (b) 耦合強 度較強 (樣品 S5)。.....	93

圖 5.12 錳摻雜硒化鉛奈米陣列元件：(a) 耦合程度較弱與 (b) 耦合程度較強之 電阻與溫度關係圖。.....	94
圖 5.13 (a) 弱耦合效應情形下，錳摻雜硒化鉛奈米陣列電荷傳輸示意圖；(b) 奈米陣列以電阻並聯電路簡化圖。.....	95
圖 5.14 (a) 強耦合效應情形下，錳摻雜硒化鉛奈米陣列電荷傳輸示意圖；(b) 奈米陣列間由於耦合效應，因此彼此之間存在有交互作用，導致其他電阻產生。 .....	96
圖 5.15 利用蒙地卡羅法 (Monte Carlo) 擬合後，電阻與溫度關係圖。.....	97
圖 5.16 $T_1/T_0$ 與錳摻雜硒化鉛奈米陣列掃描式電子顯微鏡影像關係圖。.....	100
圖 5.17 奈米陣列覆蓋率與 $T_1/T_0$ 關係圖。.....	101
圖 5.18 錳摻雜硒化鉛奈米陣列於定電流下，量測溫度為 50 K，電性隨外加 (a) 正向磁場與 (b) 反向磁場之變化關係圖 (實線為趨勢線)。.....	103
圖 5.19 不同強耦合奈米陣列元件，磁電阻變化率與外加磁場關係圖 (實線為趨 勢線)。.....	103
圖 5.20 錳摻雜硒化鉛奈米陣列於外加磁場下，電荷運動示意圖。.....	105

## 表目錄

表 2.1 硒化鉛基本特性。.....	11
表 4.1 顯影液成分分析 [17]。.....	76
表 4.2 介電泳動參數。.....	78
表 5.1 弱耦合強度之錳摻雜硒化鉛奈米陣列，並聯根數與電阻關係表。.....	96
表 5.2 利用 FIT 模型擬合之實驗參數。.....	99
表 5.3 錳摻雜硒化鉛奈米陣列元件，利用 FIT 擬合後所得之物理參數。.....	102



# 第一章 緒論

## 1.1 奈米材料簡介

近年來，全世界的「奈米科技」學術研究盛行，希望藉此發展出一個新世代的產業革命，不論是在奈米材料的製作或是理論的探討，都有明顯的進展。

所謂的奈米，顧名思義就是材料尺寸縮小到奈米級 ( $\text{nanometer} = 10^{-9} \text{ m}$ )，且奈米材料必須至少有一個空間維度的大小在一奈米至百奈米之間；然而，當材料降低尺寸到奈米時，由於各原子中電子波函數間的交互作用減弱，導致分裂能階的分散，形成不連續帶，進而使能隙變寬或變窄，使得導電帶與價電帶的狀態密度函數及光、電等物理性質發生巨大的改變，這種現象稱之為量子尺寸效應 (Quantum size effect) [1]。

當材料在奈米尺度之下，電子的費米波長可能比上述的量子尺寸還大，且塊材在某一個方向降低尺寸到幾奈米時，量子侷限效應 (Quantum confinement effect) [2] 會出現在這個方向，電子 (電洞) 的界面條件，不再是無限的，而是具有界限。電子 (電洞) 被迫在這侷限的空間中自組成穩定態，電子與電子間的庫倫力也會產生新的集體效應，因而出現新的能態，或誘發自組裝 (self-assembly) [3] 並帶來新的性質，形成新的結構；發生量子侷限效應的奈米材料會產生類似原子或分子一樣的不連續電子能階結構，而且材料的能隙 (energy gap) 也會隨著粒子大小不同而變化。

奈米材料依照其幾何形態的不同，可分為電子可在兩個維度上自由運動的二維奈米材料 [4, 5] (如量子井、奈米薄膜及奈米多層薄膜等)、電子僅能在一個維度上自由運動的一維奈米材料 [6-8] (如奈米管、奈米線及奈米柱等)、電子三個維度都受限的零維奈米材料 [9] (如奈米點及奈米晶粒等)。

上述的維度不同，亦影響著電子的能態密度 [10] (如圖 1.1)，而能態密度

又與大多數材料的特性息息相關，所以奈米材料展現出有別於巨觀尺度下塊材 (bulk) 不同的特性，呈現出多樣且新的物理、化學或生物特性。因此，所有要應用於奈米材料上的理論必須重新建立，也期許能夠利用其新穎的性質，帶來新的科學觀念、新的製造技術與應用，也對受限於現有的傳統塊材元件，做出重大突破，發展出具新穎且機能的新技術與開發。

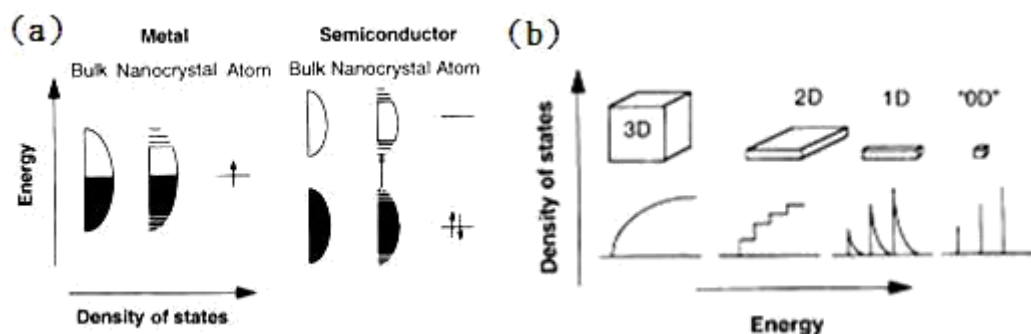


圖 1.1 (a) 金屬與半導體中，能態密度與能量關係圖；(b) 不同奈米材料維度間，能態密度與能量關係圖 [10]。

## 1.2 奈米材料的製備方式

奈米材料製備方法相當繁多，若以合成法在基板上成長零維奈米材料與二維奈米材料時，反應物的形態來做分類，可分為氣相法與液相法兩大類；其中氣相合成法又依照氣相化學反應之發生與否，可畫分為化學氣相沉積法 (chemical vapor deposition, CVD) 及物理氣相沉積法 (physical vapor deposition, PVD) 兩種。就化學氣相沉積法而言，依照加熱方式之不同可進一步分為熱裂解化學氣相沉積 (Thermal CVD)、光輔助化學氣相沉積 (Photo-assisted CVD) 及電漿輔助化學氣相沉積 (Plasma-assisted CVD) 等。而物理氣相沉積法中依照產生氣相物種方式的不同，可分為真空蒸鍍法 (evaporation)、濺鍍法 (sputtering) 及離子蒸鍍法 (ion plating) 等；此外，相較於其他真空蒸鍍法，分子束磊晶成長法 (molecular

beam epitaxy, MBE)是一種為了成長 III-V 族半導體磊晶薄膜所發展出來的東西，其為一更精緻的物理氣相沉積法。

就液相法而言，也可分為物理法中的濕式珠磨法等與化學法中的沉澱法 (precipitation)、溶凝膠法 (sol-gel)、雷射剝蝕法 (laser ablation)、化學還原法 (chemical reduction) 等兩大類；至於一維奈米材料製程方面，則主要有 VLS 法 (vapor-liquid-solid) 與模板 (template) 輔助成長法兩大方式為主流；由於製備方式選擇性廣，製備出來的材料的型態、結構與性質也有可能具有極大差異，因此選用何種方式製備奈米材料，端看材料應用對象及技術等優缺點而決定。

## 1.3 奈米材料的應用

由於奈米材料製備方式五花八門，所製備出來的產物型態眾多，其顯示出來的特性亦兼具有多樣性，因此可應用之層面相當廣泛，無論是應用在生活方面或生物醫療等領域，皆有極大的突破與貢獻，以下提出兩大應用奈米材料所做出效能上的突破：

### 1.3.1 太陽能電池 (solar cell)

在面對因全球高度工業化而引起溫室效應與石油供需失調等環境和能源危機時，追求潔淨的新能源時代已經成為明日的必須，因應而生的是回頭去探討研究生生不息的太陽光應用。經過長期的努力，太陽能產業不斷往前邁進，但是在發展過程當中，光電轉換效率似乎遭遇瓶頸（如圖 1.2），無法有效突破。然而藉由奈米材料特性的研究與了解，科學家提出了許多新的想法與創新，試圖提高光電轉換效率。

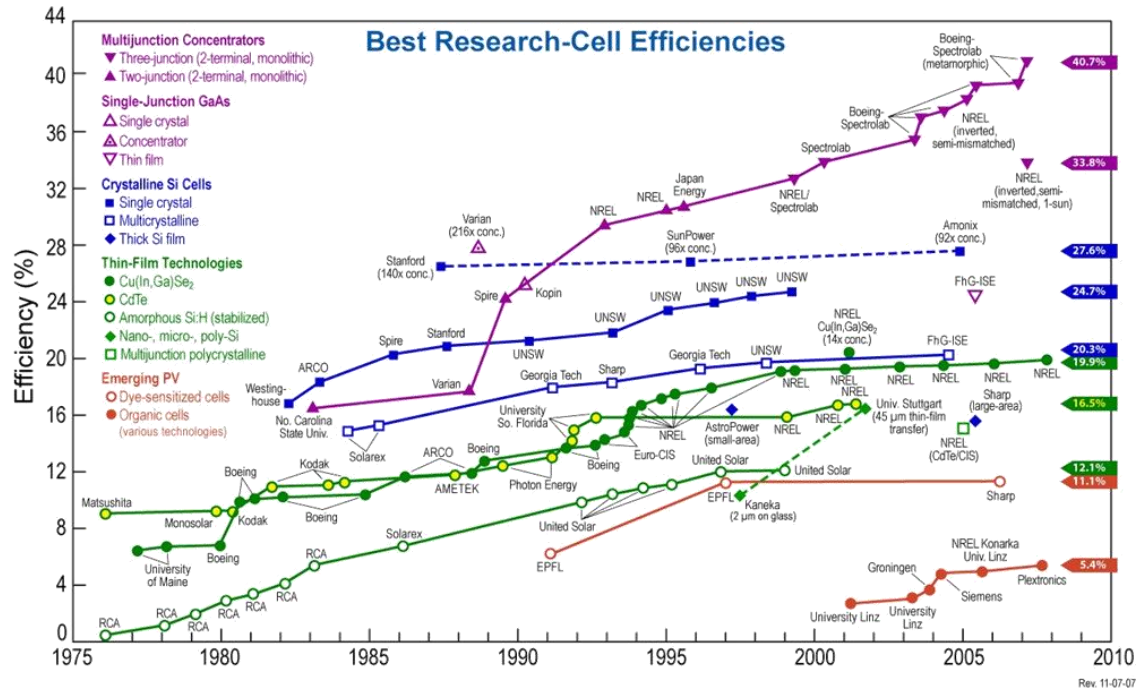


圖 1.2 太陽能電池光電轉換效率演進圖表 [11]。

西元 1994 年 Jürgen H. Werner 等人 [12]，提出一個新穎的物理圖像：奈米材料多重激子產生（Multiple Exciton Generation, MEG）的可能性。MEG 主要是指當光子被吸收後，可以生成一個以上的電子電洞對，因此過去以熱形式散逸的能量可以被有效應用。由於理論的推陳出新，因此實驗的腳步也快速發展，其中由於量子點的合成技術漸趨成熟且量子效應新穎，有助於生產高轉換效率（如圖 1.3）且低成本的太陽能電池，研究成就與效能不斷突破以往，目前最受熱烈探討的材料硒化鉛 [13]、碲化鎘 [14]、硫化鉛 [15]、碲化鉛 [16]等量子點，都是備受注目的太陽能材料未來新星。



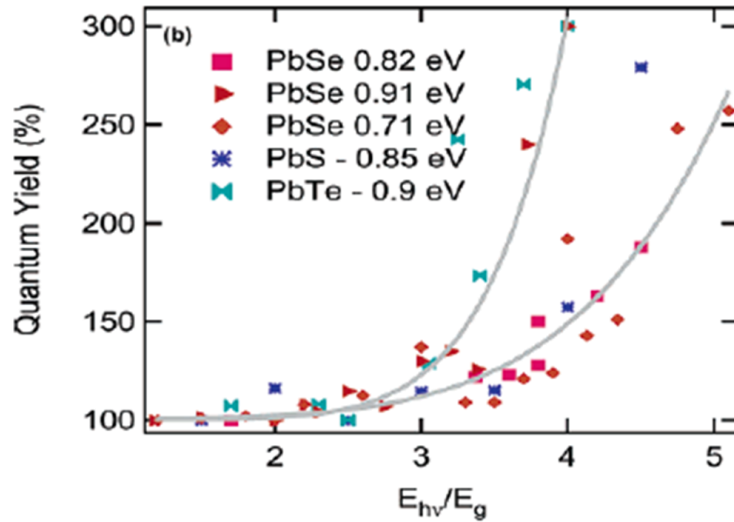


圖 1.3 材料量子產率 (Quantum yield) 對光子能量與能帶比之關係圖 [16]。

### 1.3.2 熱電元件

由於近代工業與人類經濟活動的發展，大量地消耗地球的石化燃料資源，同時伴隨排放的大量二氧化碳也形成溫室效應，是造成整體氣候異常的主要原因之一。除此之外，在運用這些資源的同時，由於能量無法百分之百完全轉換，處處可見如工廠、汽車引擎及家電使用排放的廢熱，因此將廢熱回收重新利用，也開始受到相當大的重視。

熱電材料是一種能將電能與熱能相互轉換的材料，此種材料能夠在足夠的溫差下產生電動勢，達到以熱生電的現象。在另一方面也能夠在供給一電流下產生吸熱或放熱的效應，進而達到以電生熱或製冷的現象。其中熱電材料的熱電優質係數 (Figure of Merit,  $ZT$ ) 主要決定了元件熱電轉換之效率，效率定義為  $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_e + \kappa_L)$ ，其中  $S$  為熱電動勢 (thermopower) 或稱西貝克係數 (Seebeck coefficient)、 $\sigma$  為電導率、 $T$  為絕對溫度、 $\kappa_e$  與  $\kappa_L$  分別為電子與聲子的熱傳導率。由此可知，高效率的熱電材料需要具備高的導電率之外，還需要具有低的熱傳導率。

目前商業化的熱電材料主要以碲化鉍系列 (Bi-Sb-Te-Se) 為主，其  $ZT$  值通



常落在 0.8~1 之間，換算成熱電元件轉換效率大約在 2~5%，然而如此的轉換效率仍不盡理想。西元 1993 年 L. D. Hicks 等人 [17] 提出二維奈米結構之量子效應有助於 ZT 值的提升，並且發現當三碲化二鉍的侷限維度為 1 奈米時，其 ZT 值將是塊材的三倍。此外研究發現，有些熱電材料製成奈米結構或超晶格之後，由於量子效應的產生，因此具備較高之熱電動勢  $S$  與優質係數 ZT [18-20]，如  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  超晶格之 ZT 值可達 2.5；這些發表使得熱電材料之實用性嶄露了一絲曙光（如圖 1.4），也帶動了全球應用量子結構在熱電材料上研究之熱潮。

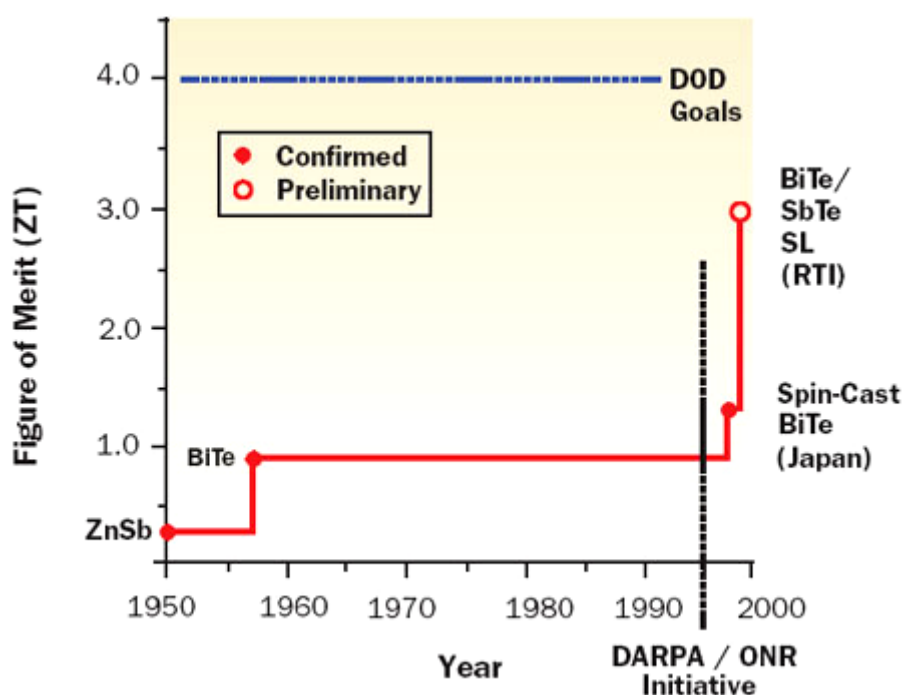


圖 1.4 熱電材料優質係數與發展時間關係圖 [21]。

## 1.4 奈米線電性研究價值

由以上各小節所述，我們可知當材料由塊材縮小至奈米尺寸以下，彼此呈現的特性截然不同，例如 P. C. Chang 等人研究指出，氧化鋅奈米線隨著合成出來的粗細不同時 [22]，其受到尺寸效應（size effect）的影響，顯示出的物理表徵亦有所差別；此外也有報導指出，隨著奈米材料結構組成的不同，呈現的電荷傳輸理論亦隨之改變 [23]。因此，奈米材料的多樣性與其獨特的性質，促使我們對於揭開其神秘面紗，有推波助瀾的效果，也希望藉由大家對其特性的研究，找出奈米材料對人們最大的助益。

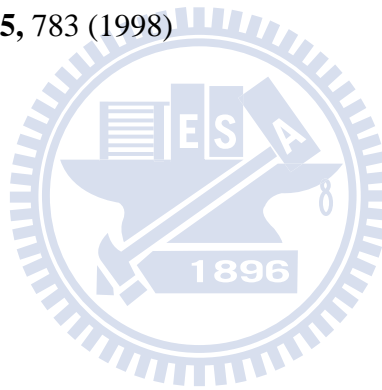
在許多文獻研究當中，球狀的硒化鉛奈米晶粒，由於其熱電特性備受矚目，因此被大幅地探討；然而，準一維的錳摻雜硒化鉛奈米陣列在被製備出來一段時間中，卻鮮少有人對其特性進行研究。因此在此論文當中，我們將針對此結構特殊之奈米材料，進行一系列有序的觀察與探究。



## 參考文獻

- [1]. A. I. Ekimov, Al. L. Efros, A. A. Onushchenko, *Solid State Commun.* **56**, 921 (1985)
- [2]. T. Takagahara, K. Takeda, *Phys. Rev. B* **46**, 578 (1992)
- [3]. G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **295**, 2418 (2002)
- [4]. J. Lee, D. Lee, D. Lim, K. Yang, *Thin Solid Films* **515**, 6094 (2007)
- [5]. Y. S. Jung, J. Y. Seo, D. W. Lee, D. Y. Jeon, *Thin Solid Films* **445**, 63 (2003)
- [6]. C. J. Lee, T. J. Lee, S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. J. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3648 (2002)
- [7]. J. Goldberger, R. He, Y. Zhang, S. Lee, H. Yan, H. J. Choi, P. Yang, *Nature* **422**, 599 (2003)
- [8]. Z. Zhong, F. Qian, D. Wang, C. M. Lieber, *Nano Lett.* **3**, 343 (2003)
- [9]. J. Zhu, W. T. Leach, S. K. Stanley, J. G. Ekerdt, X. Yan, *J. Appl. Phys.* **92**, 4695 (2002)
- [10]. A. P. Alivisatos, *Science* **271**, 933 (1996)
- [11]. [http://www.selasenergy.gr/fv\\_systems.php](http://www.selasenergy.gr/fv_systems.php)
- [12]. J. H. Werner, S. Kolodinski, H. J. Queisser, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3851 (1994)
- [13]. I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2385 (2006)
- [14]. R. D. Schaller, V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 186601 (2004)
- [15]. R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, A. L. Efros, *Nano Lett.* **5**, 865 (2005)
- [16]. J. E. Murphy, M. C. Beard, A. G. Norman, S. P. Ahrenkiel, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3241 (2006)
- [17]. L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 727 (1993)

- [18].J. P. Heremans, C. M. Thrush, D. T. Morelli, Ming Cheng Wu, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 216801 (2002)
- [19].R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature* **413**, 597 (2001)
- [20].T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, *Science* **297**, 2229 (2002)
- [21].P. E. Phelan, V. A. Chiriac, T. Y. T. Lee, *IEEE* **25**, 356 (2002)
- [22].P. C. Chang, C. J. Chien, D. Stichtenoth, C. Ronning, J. G. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 113101 (2007)
- [23].A. I. Yanson, G. R. Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agrait, J. M. van Ruitenbeek, *Nature* **395**, 783 (1998)



## 第二章 文獻回顧

### 2.1 硒化鉛塊材 (bulk) 基本特性

硒化鉛為 IV-VI 族半導體材料，晶格結構與氯化鈉相同，屬於岩鹽結構(Rock salt) [1]，如下圖 2.1 所示 [2]。硒化鉛塊材在室溫時呈現灰色立方晶體，熔點為 1351 K、晶格常數 0.612 nm [3]、密度  $8100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ；硒化鉛激子波爾半徑(Exciton Bohr radius,  $a_b$ ) 為 46 nm，比起其他 II-VI 族、III-V 族半導體材料都來的大，倘若與硒化鎘 (CdSe) 作比較，其值約為硒化鎘的八倍大，因此硒化鉛隨著尺寸半徑  $R$  的縮小，當  $R/a_b \ll 1$  時，能顯著地表現出量子侷限效應 [4]。

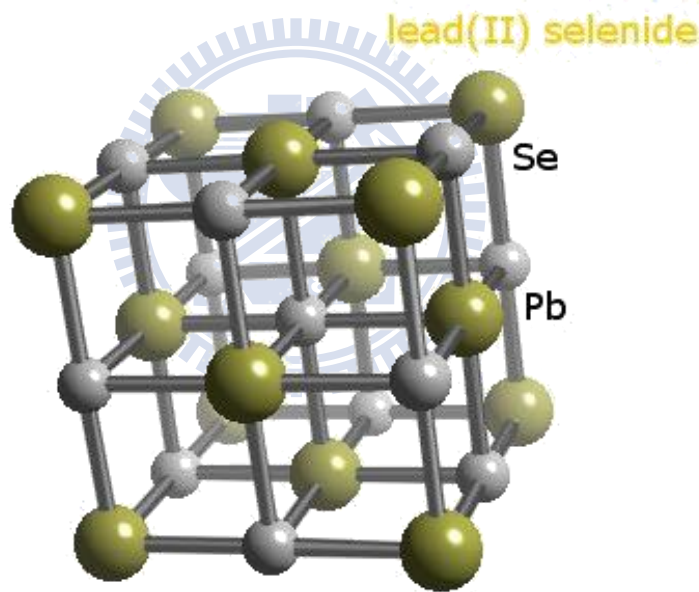


圖 2.1 硒化鉛 (PbSe) 結構示意圖 [2]。

硒化鉛屬於窄能隙半導體，在室溫下 (300 K) 其能隙值為 0.28 eV，乃一直接能隙 (direct band gap) 材料，適合應用於長波長及紅外光波段的光電元件。其介電常數值高達 (dielectric constant) 23，能夠有效地彰顯出電荷的屏蔽效應，並增強電容的耦合效應。下表 2.1 為硒化鉛基本特性整理。

Property	Value
Color (Bulk)	Gary
Structure	Rock salt
Melting point	1351 K
Density	8100 Kg/m <sup>3</sup>
Lattice constant	0.612 nm
Bohr radius	46 nm
Band gap (300 K)	0.28 eV
Dielectric constant	23

表 2.1 硒化鉛基本特性。

## 2.2 硒化鉛奈米材料合成之文獻回顧

由於奈米材料科學發展迄今，受到各領域的科學家致力研究與探討，使得我們對於奈米材料的製備、合成、應用與改進，皆有許多創新的概念與想法。因此在此小節當中，我們將針對此次實驗所應用的材料做簡介。第一部分探討過去文獻當中，如何有效地合成出錳摻雜硒化鉛奈米晶體；第二部分則針對如何應用錳摻雜硒化鉛奈米晶體為組裝單元（building block），成功地製備出不同型態之奈米材料作回顧。最後則介紹熱擾動導致穿隧理論（thermal fluctuation induced tunneling）的應用，並檢視過去外加磁場對於磁電阻（magnetoresistance）的影響研究作回顧。

### 2.2.1 錳摻雜硒化鉛奈米晶體

西元 2000 年 F. V. Mikulec 等人 [5]，對於硒化鎘（CdSe）奈米晶粒摻雜錳的合成進行研究，有鑒於以往一般合成時所利用的前驅物（precursor）[6-8]，錳會分離至晶體表面，其團隊應用  $Mn_2(\mu-SeMe)_2(CO)_8$  作為前驅物，提供  $Mn^{2+}$  作

為取代  $Cd^{2+}$  的來源，期許提升錳進入硒化鎘進行取代的成功率，並且輔以電子順磁共振光譜儀 (Electron paramagnetic resonance, EPR)，檢視錳是否成功地摻雜進入奈米晶粒內。

下圖 2.2 為硒化鎘以一般常用的  $Mn(CO)_5Me$  與 Frederic V. Mikulec 團隊應用  $Mn_2(\mu-SeMe)_2(CO)_8$  作為前驅物時，其 EPR 光譜之比較結果。由圖 2.2 中可知，無論應用何種前驅物製備，其 EPR 皆顯示出錳訊號的六個峰值圖樣，如圖 (2.2 (a))、圖 (2.2 (c))；然而運用吡啶 (Pyridine) 對合成之奈米晶粒進行清洗後，以一般前驅物製備之奈米晶粒原本擁有的錳訊號消失 (圖 2.2 (b))，由此可知，在摻雜過程中，錳並未進入奈米晶粒中，而是散佈在晶粒表面；然而使用  $Mn_2(\mu-SeMe)_2(CO)_8$  作為前驅物的奈米晶粒，清洗後錳訊號後依然存在，並未受到清洗前後所影響，如圖 2.2 (d)。由此證明其合成方法能有效地將錳摻雜進入硒化鎘奈米晶粒中。

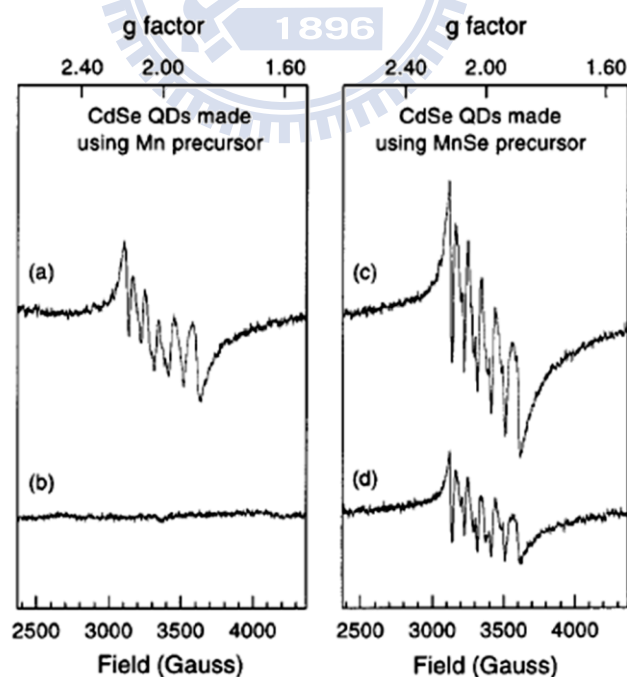


圖 2.2 運用不同前驅物合成之硒化鎘摻雜錳奈米晶粒於溫度 5 K 下量測之 EPR 光譜圖樣 [5]。



西元 2003 年 T. Ji 等人 [9] 依據 F. V. Mikulec 團隊對錳摻雜至硒化鉛晶粒的研究成果，承襲其運用  $Mn_2(\mu-SeMe)_2(CO)_8$  作為前驅物之經驗，首度合成出錳摻雜硒化鉛奈米晶粒 ( $Pb_{1-x}Mn_xSe$ )，晶粒大小約 10.5 nm，標準差 (standard deviation) 小於 8%，其穿隧電子顯微鏡 (Transmission electron microscopy, TEM) 影像，如下圖 2.3 所示。

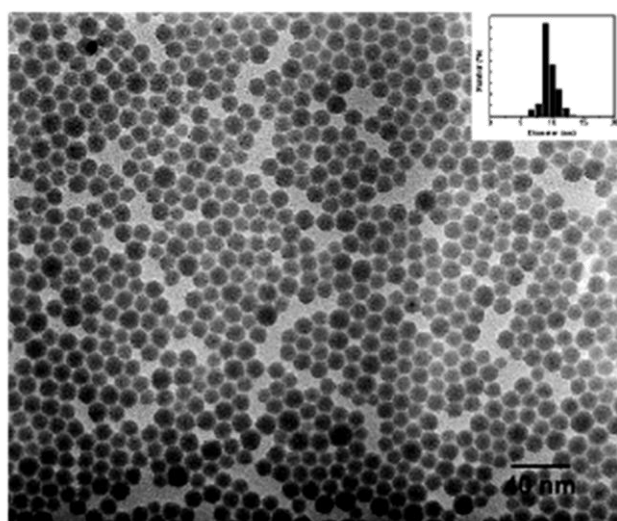


圖 2.3  $Pb_{0.985}Mn_{0.015}Se$  奈米晶粒之穿隧電子顯微鏡圖像，平均大小為 10.5 nm，標準差小於 8% [9]。

然而，在合成研究過程當中，檢視欲摻雜物是否成功進入晶體內部，一直是個重要的驗證步驟；T. Ji 等人提出了一系列的分析結果，用以佐證錳確實摻雜進入硒化鉛奈米晶粒內部。首先，其團隊應用 X 光繞射儀 (X-ray diffraction, XRD) 所得的繞射圖樣 (如圖 2.4 (a))，取出其三個主要峰值 (111)、(200)、(220)，利用 Cohen's method 計算摻雜前後的晶格常數，由圖 2.4 (b) 可觀察到錳離子摻雜的莫爾比例 (Molar percentage) 與晶格常數呈現線性關係，推斷原因主要是由於錳離子置換了在晶體內部的鉛離子，產生了與原本晶格結構不同的應力 (stress) 與張力 (strain)，造成晶格常數改變，因此相信錳離子確實進入了硒化鉛奈米晶粒內部。



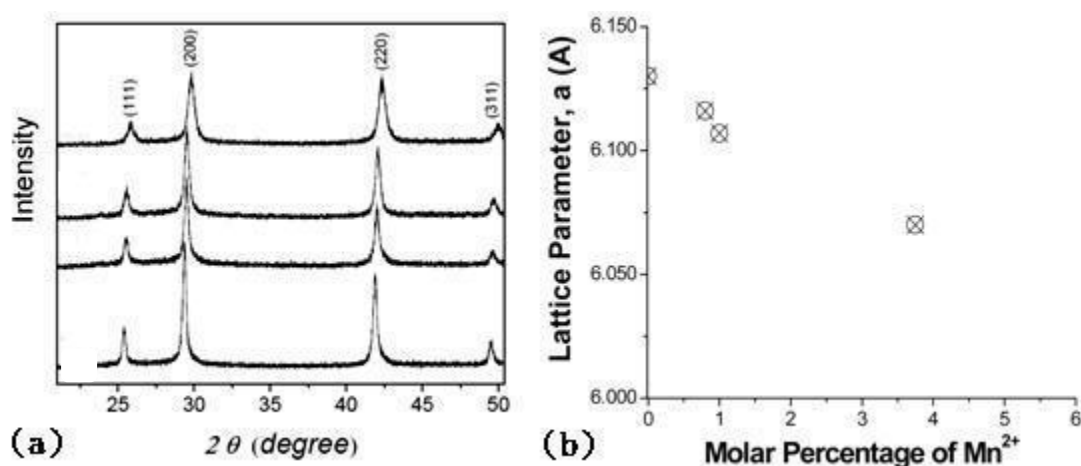


圖 2.4 (a) 為室溫下不同錳摻雜比例之硒化鉛奈米晶粒 X 光繞射圖樣，由下至上分別為：未摻雜、錳摻雜比例為 0.8%、錳摻雜比例為 1%、錳摻雜比例為 3.8% 之硒化鉛奈米晶粒；(b) 為運用繞射圖樣計算之晶格常數與錳摻雜濃度關係圖 [9]。

接著 T. Ji 等人利用超導量子干涉儀 (Superconductor quantum interference device, SQUID)，觀察摻雜前後奈米晶粒的磁性變化，發現晶體由摻雜前的硒化鉛反磁特性 (diamagnetic) 轉變為具備錳的順磁特性 (paramagnetic)，亦即由負的磁化強度 (negative magnetization) (圖 2.5 (a)) 轉變為正磁化強度 (positive magnetization) (圖 2.5 (b))；由溫度與磁化率 (Susceptibility) 倒數關係圖中可知 (圖 2.5 (b))，隨著錳摻雜濃度的不同，其線段斜率亦隨之改變，證明奈米晶粒順磁特性受到不同錳濃度影響著，間接說明錳確實進入硒化鉛奈米晶粒中。

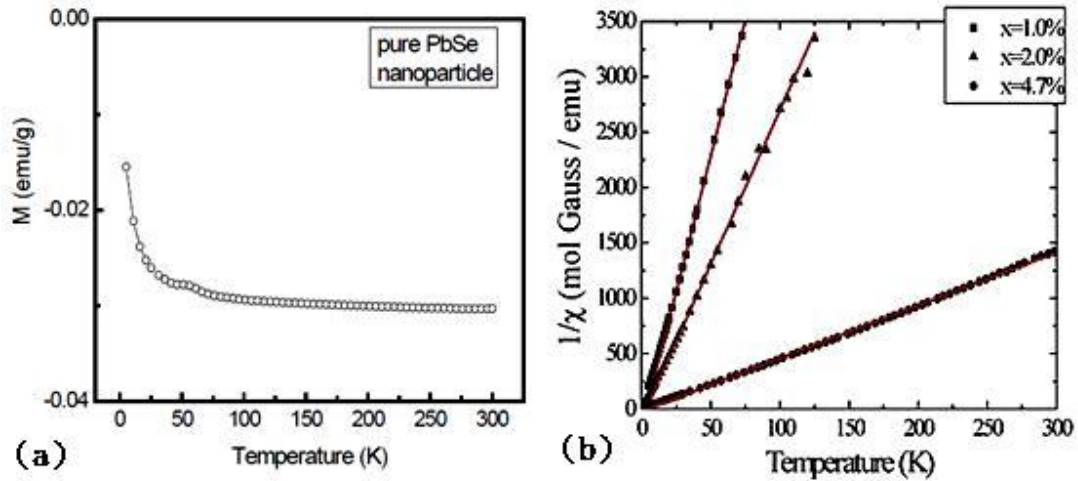


圖 2.5 (a) 為純硒化鉛奈米晶粒磁化強度與溫度關係圖，呈現反磁特性；(b) 為不同摻雜錳離子濃度之硒化鉛奈米晶粒於 10000 Gauss 下所得磁化率倒數與溫度關係圖，其線段斜率隨錳摻雜濃度而改變 [9]。

最後，T. Ji 團隊利用電子順磁共振光譜儀 (Electron paramagnetic resonance, EPR)，觀察不同錳摻雜濃度下，其錳共振訊號，可在圖 2.6 發現皆具有六個超精細分裂 (Hyperfine splitting)，圖中平滑訊號代表錳離子電子彼此自旋的交互作用所造成 ( $1/2 \rightarrow 1/2$ )，而峰值部分則是由於錳離子電子與原子核自旋 (Nuclear spin of Mn =  $5/2$ ) 交互作用所產生；圖 2.6 (b) 為扣除了電子彼此自旋交互作用後的結果，由於隨著錳離子摻雜濃度的增加，導致錳離子彼此之間交互作用的增強，降低錳離子自身電子自旋與原子核自旋間的交互作用，此結果更加驗證了 T. Ji 團隊成功地將錳離子摻雜進入硒化鉛奈米晶粒內部。

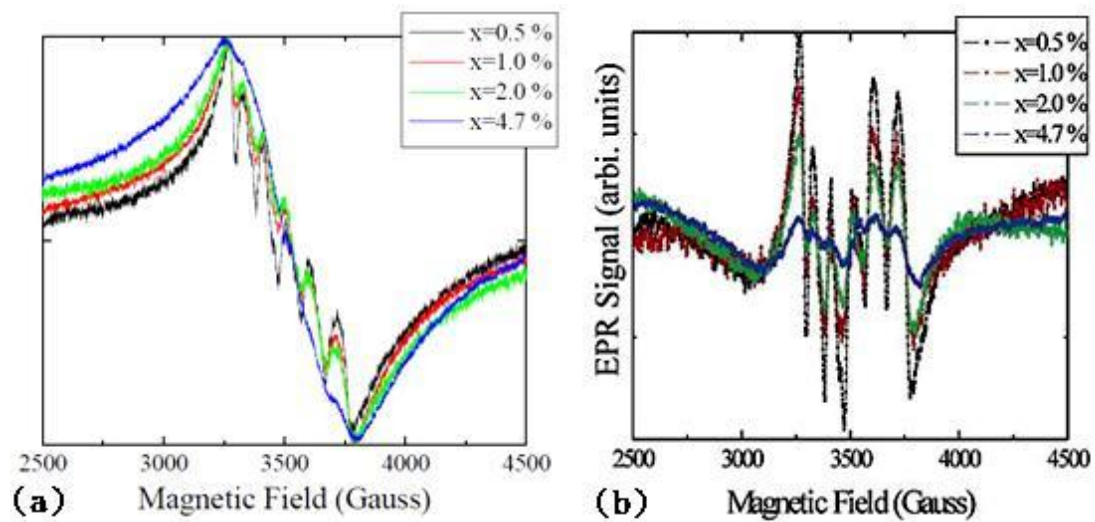


圖 2.6 扣除電子間自旋交互作用前 (a) 後 (b)，錳摻雜硒化鉛奈米晶粒之 EPR 圖譜，可得知訊號強度隨著錳摻雜濃度的增加而降低 [9]。

### 2.2.2 錳摻雜硒化鉛奈米陣列

西元 2003 年 A. Sashchiuk 等人 [10] 研究硒化鉛奈米晶粒自組裝的現象，並且探究其結構、光學與電性。其團隊發現在合成的過程當中，利用增加前驅物  $Mn_2(\mu-SeMe)_2(CO)_8$  的濃度，伴隨著溫度提升至  $150^\circ C$ ，此時硒化鉛奈米晶粒會產生自組裝現象 (self-assembly)，當反應時間於十至六十分鐘之間，可組裝成為不同尺寸之球狀多晶結構 (polycrystalline)，其平均大小為 60-150 nm，如圖 2.7 所示。

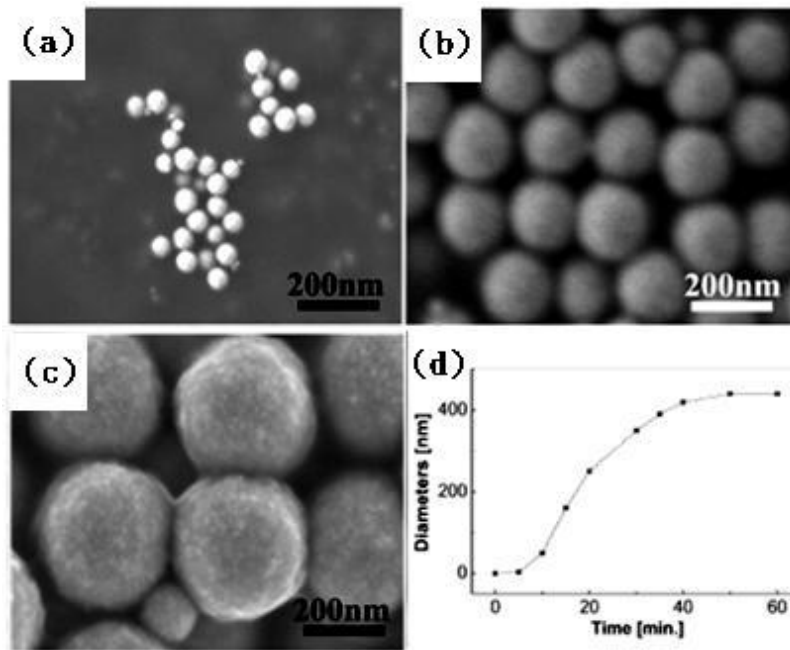


圖 2.7 硒化鉛奈米晶粒於 150 °C 隨成長時間：(a) 10 min (b) 25 min (c) 40 min 不同之晶粒大小；(d) 成長時間與晶粒大小關係圖 [10]。

當反應時間長於六十分鐘以上，硒化鉛傾向自組裝成為有序的線狀結構，其寬度約為 60-150 nm，長度為 1-5  $\mu\text{m}$ ；經過選區電子繞射 (Selected area electron diffraction, SAED) 分析 (圖 2.8)，可得其繞射圖樣晶軸 (zone axis) [100] 方向呈現單晶的岩鹽 (rock salt) 晶體結構，其晶格常數為 6.1 埃，證明其自組裝呈現有序晶體排列。

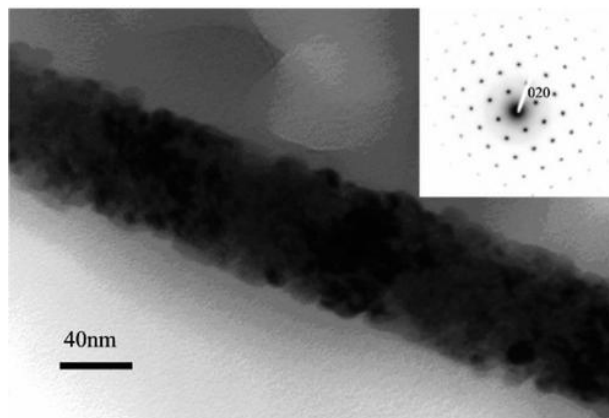


圖 2.8 成長時間為 90 min 並自組裝為硒化鉛奈米線之 SEM 影像，並且由選區電子繞射圖樣驗證其為單晶結構 (插圖) [10]。

西元 2005 年 K. S. Cho 等人 [11] 利用硒化鉛奈米晶粒為組裝單元，合成出不同型態之奈米線 (nanowire) 與奈米環 (nanoring) (圖 2.9)。其團隊表示，藉由控制反應溫度介於 190-250 °C 下，退火 (annealing) 動作能有效地降低奈米晶粒中所具有的晶格缺陷 (crystalline defects)。輔以不同的表面活化劑與反應物濃度，得到的硒化鉛奈米型態亦隨之改變。

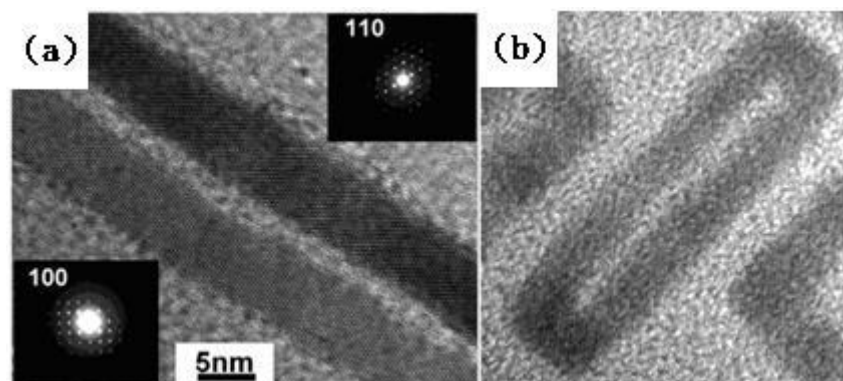


圖 2.9 沿不同晶軸成長之硒化鉛 (a) 奈米線與 (b) 奈米環 SEM 影像 [11]。

奈米晶粒由於反應溶液中不同表面活化劑的影響，導致自組裝過程當中，組裝單元分享 {100}、{110}、{111} 平面的不同，加上調控成長時間，排列出來的組裝形貌亦大不相同 (圖 2.10)。雖然硒化鉛奈米晶粒擁有中心對稱的岩鹽結構，然而由於 Pb-與 Se-於 {111} 晶面的有序排列終結，導致缺乏中心對稱的效果，加上偶極矩的作用，因此奈米晶粒傾向於形成奈米線結構。

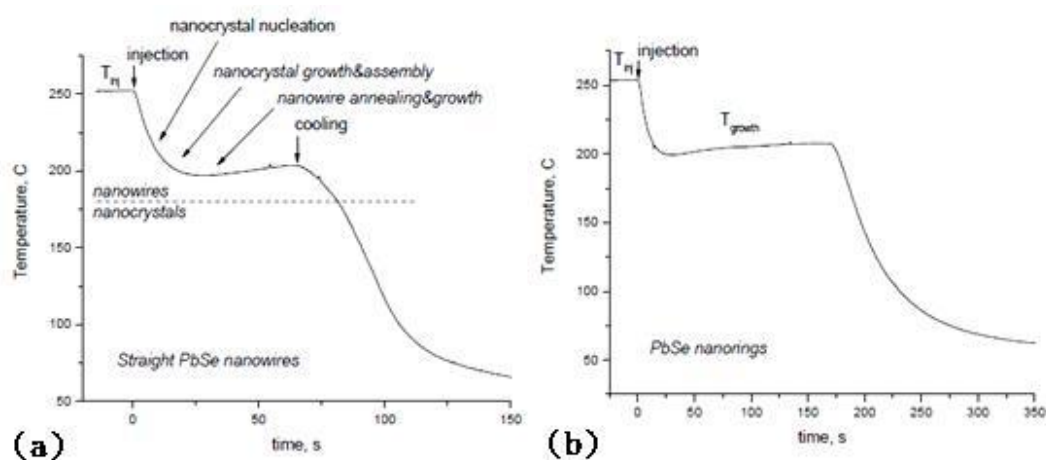


圖 2.10 (a) 硒化鉛奈米線與 (b) 奈米環成長反應時間與溫度示意圖 [11]。



西元 2007 年 D. V. Talapin 等人 [12] 對 K. S. Cho 團隊上述之成果作進一步研究，其焦點著重於奈米晶粒成長為各種型態之奈米線。研究中指出，由於硒化鉛奈米晶粒偶極矩間的交互作用，使得奈米晶粒傾向於成長為奈米鏈(chain)(圖 2.11 (a, b))。在 250 °C 的反應溫度之下，個別的奈米晶粒開始融化並且受到退火的效應形成奈米線；然而隨著附加的表面活化劑的不同，奈米線成長時，組裝的晶面亦隨之不同，導致有不同型態的奈米線結果(圖 2.11 (c-h))，此研究成果與 K. S. Cho 團隊相符。

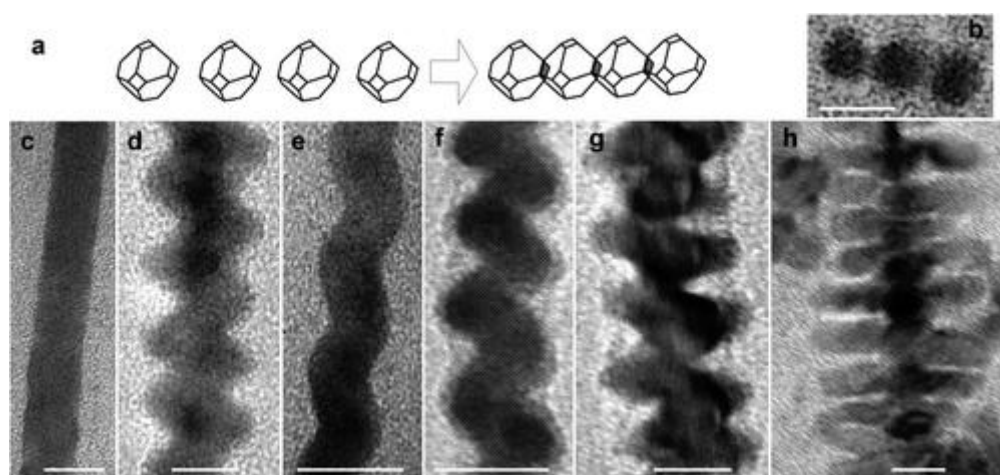


圖 2.11(a)奈米晶粒排列接合示意圖；(b)奈米線接合成長前期 TEM 影像；(c-h)不同形貌之硒化鉛奈米線，比例尺長度為 10 nm [12]。

西元 2004 年 W. Lu 等人 [13]成功地利用自組裝法，製備出錳摻雜硒化鉛奈米陣列(圖 2.12 (a))，其合成方式與上述兩團隊之方法類似。W. Lu 等人運用不同錳摻雜濃度( $0.002 \leq x \leq 0.008$ )藉由調控成長時間與成長溫度得到不同組成形貌與摻雜濃度之奈米陣列(圖 2.12 (b, c))，並且歸納出其合成結構的機制與模型。

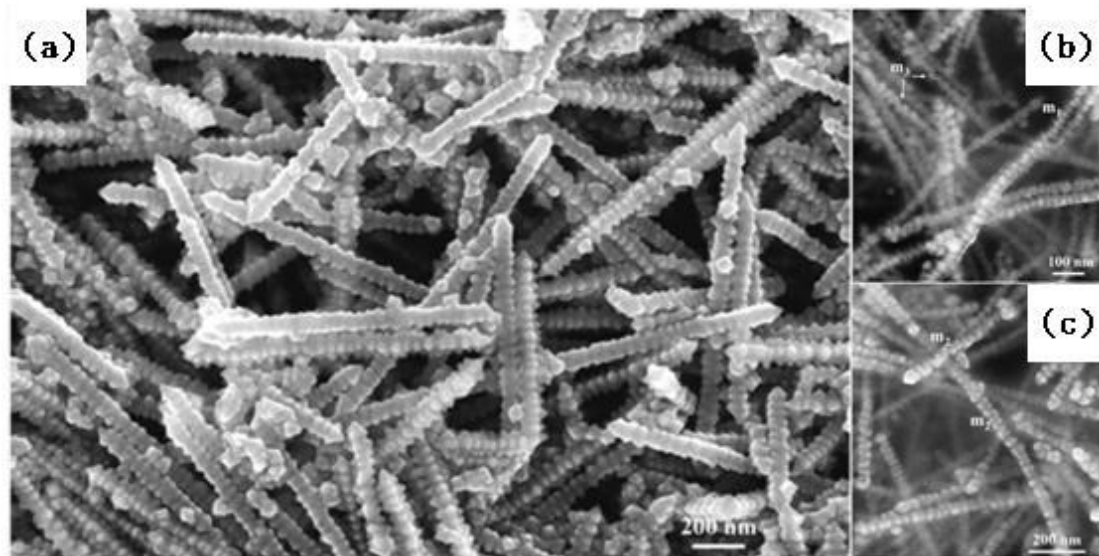


圖 2.12 (a) 硒化鉛奈米陣列 SEM 影像；(b) (c) 不同組成形貌之錳摻雜硒化鉛奈米陣列 [13]。

本實驗中所使用的錳摻雜硒化鉛奈米陣列，即由 W. Lu 團隊所取得，樣品之奈米陣列主要是以八面體為組裝單元 (building block)，其成長時間較長，為 20 分鐘，主要是由圖 2.13 中，由  $m_1$ 、 $m_2$  或  $m_3$  演變而成的  $m_4$  奈米陣列，其尺寸約為 80 nm，長度約 0.5-2  $\mu\text{m}$ 。

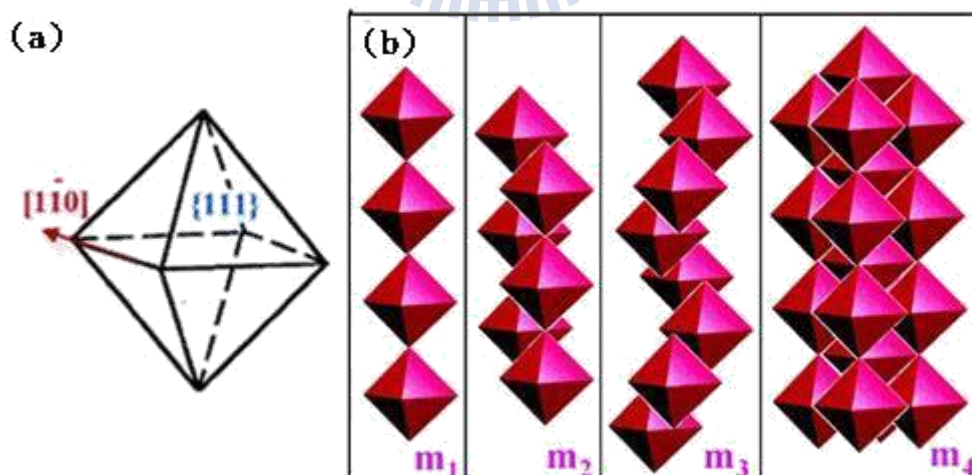


圖 2.13 (a) 為奈米陣列之八面體組裝單元；(b) 為不同形貌奈米陣列模型示意圖 [13]。

## 2.3 碲化鉛奈米材料電性研究之文獻回顧

由於奈米材料的物理特性會隨著尺寸與組合型式的不同顯著改變，並且藉由在材料摻雜其他原子，能夠有效地將傳統半導體特性進行調變，使得半導體的應用更加廣泛。因此，以下第一部分將就與此次研究相關之材料，進行室溫電性應用之回顧；第二部分探討當材料彼此之間有交互作用時，所呈現出來的物理特性。最後，則介紹熱擾動導致穿隧理論的應用，並檢視過去外加磁場對於電性影響的研究。

### 2.3.1 碲化鉛奈米材料室溫電性研究

西元 2003 年 A. Sashchiuk 等人 [10] 運用自組裝法合成碲化鉛奈米線，並嘗試探究其室溫電性。此團隊首先將組裝後之碲化鉛奈米線放置於清洗處理過之二氧化矽基板上，接著應用電子束微影技術製備鈦金 (Ti/Au) 電極，壓印於碲化鉛奈米線上 (圖 2.14 (a))，藉由提供電壓的方式量測對應電流，並且對三組不同尺寸大小之奈米線做觀察，由電流與電壓關係圖發現 (圖 2.14 (b))，碲化鉛奈米線之電阻值皆約為  $7.0 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，此結果與碲化鉛量子結構之電阻值相似，顯示出所得結果為奈米線本質特性。

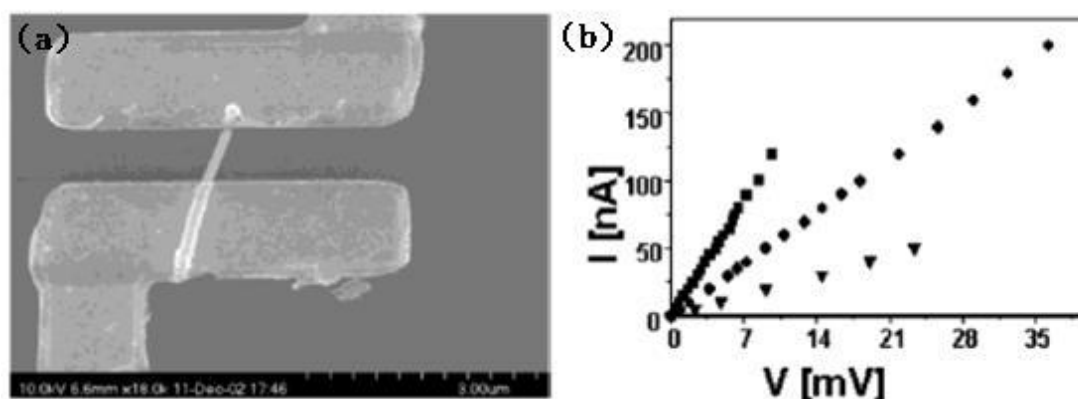


圖 2.14 (a) 碲化鉛奈米線元件電子束顯微影像；(b) 三種不同尺寸之碲化鉛奈米線元件之電流與電壓關係圖 [10]。



西元 2005 年 K. S. Cho 等人 [11] 對其藉由調控不同成長溫度，輔以不同表面活化劑與反應物濃度，所製備出來的自組裝硒化鉛奈米線進行電性研究。其團隊首先對硒化鉛奈米線進行不同程度之摻雜 (doping)，發現此類奈米線之電導主要是受到摻雜程度所影響。隨著摻雜過程的不同，硒化鉛奈米線可呈現 p-type 或 n-type 之場效電晶體 (Field effect transistor, FET) 特性。由圖 2.15 (a) 可知，隨著閘極電壓由正轉至負時，其電阻值越變越小，可知其為一 p-type 之場效電晶體，反之則為 n-type 場效電晶體效應 (圖 2.15 (b))。

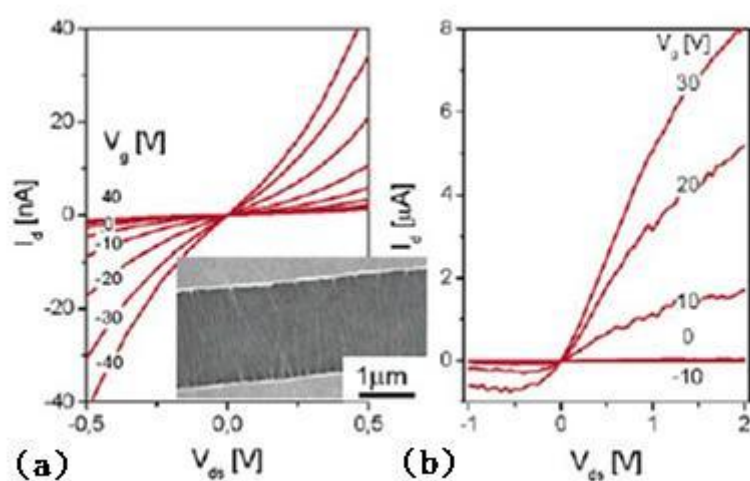


圖 2.15 隨著閘極電壓不同，電流與電壓關係圖：(a) 電洞摻雜；(b) 電子摻雜之硒化鉛奈米線元件；源極 (source) 與汲極 (drain) 間電極寬度為  $2\mu\text{m}$  (插圖) [11]。

西元 2005 年 D. V. Talapin 等人 [14]，將硒化鉛奈米晶粒，利用滴落塗佈法 (drop cast) 平鋪於設計好之奈米電極間，並以化學處理方式，有效地去除硒化鉛奈米晶粒外的有機包覆層，並且拉近奈米晶粒間彼此距離，提高硒化鉛奈米晶粒的導電性；其團隊亦發現，藉由化學與物理處理方式，可將奈米晶粒之電性傳導於 p-type、n-type 電晶體間作來回轉換 (圖 2.16)。

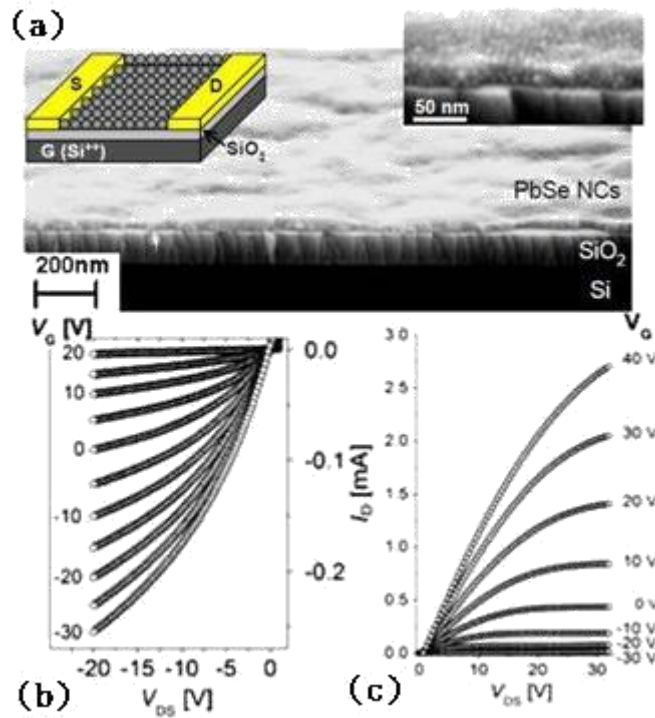


圖 2.16 (a) 硒化鉛奈米顆粒元件示意圖與 SEM 影像；(b) p-type 與 (c) n-type 電晶體，隨著著閘極電壓不同，電流與電壓關係圖 [11]。

西元 2007 年 D. V. Talapin 等人 [12]將上述的研究繼續往前延伸，以硒化鉛奈米晶粒作為組裝單元，利用自組裝法，不同於以往的實驗步驟，於電極兩端通以一直流外加電場，可使奈米晶粒於組裝過程中，沿著電場方向成長，組裝完成後的硒化鉛奈米線即可跨接於電極兩端。接著此團隊對製備完成之奈米線進行電性量測，並對化學處理前後的奈米線進行比較，發現奈米線呈現之效應與奈米晶粒一致 [14]，可於 p-type、n-type 電晶體間作來回轉換。

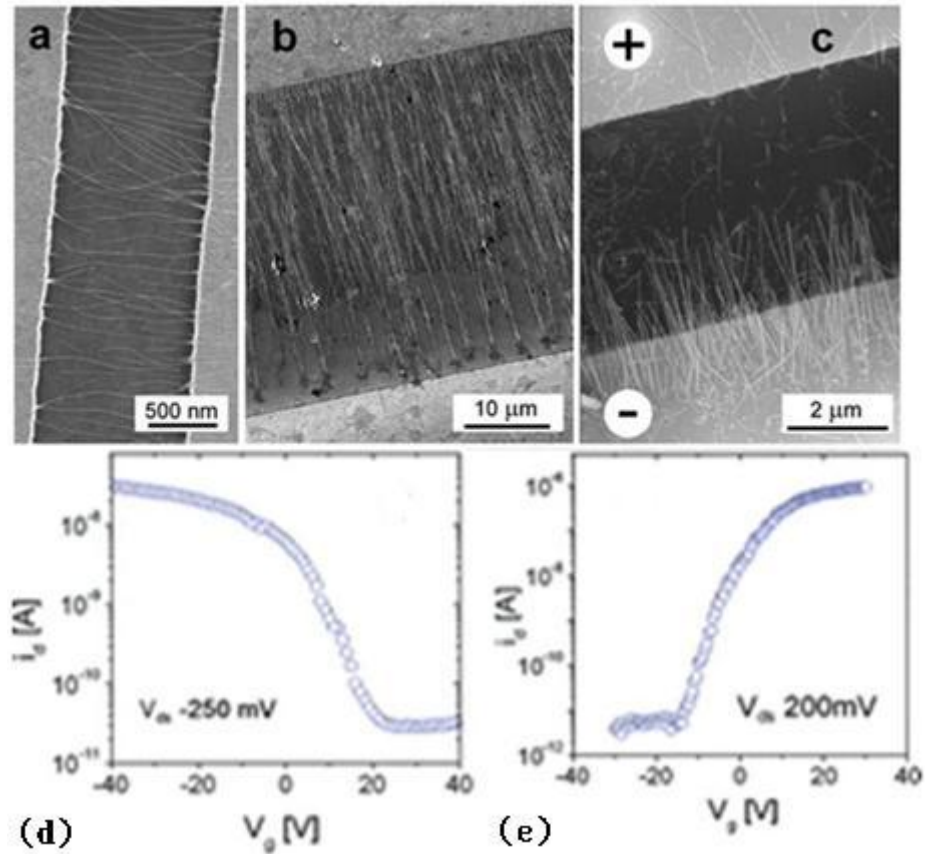


圖 2.17 (a-c) 奈米線延外加電場方向成長 SEM 影像；(d) p-type 與 (e) n-type 電晶體特性 [12]。

西元 2009 年 W. J. Liang 等人 [15] 參考 K. S. Cho 團隊技術 [11]，合成組裝出硒化鉛奈米線（圖 2.18 (a)）。由於硒化鉛奈米線對氣體的敏感度與化學反應性極高 [11]，因此 W. J. Liang 等人於硒化鉛奈米線外，以原子層磊晶法（atomic layer deposition, ALD）成長一層氧化鋁做為保護絕緣層（圖 2.18 (b)）；搭配標準電子束微影技術，輔以電子束蒸鍍法製備奈米電極，其團隊製備出硒化鉛熱電轉換元件並對其進行電性研究。

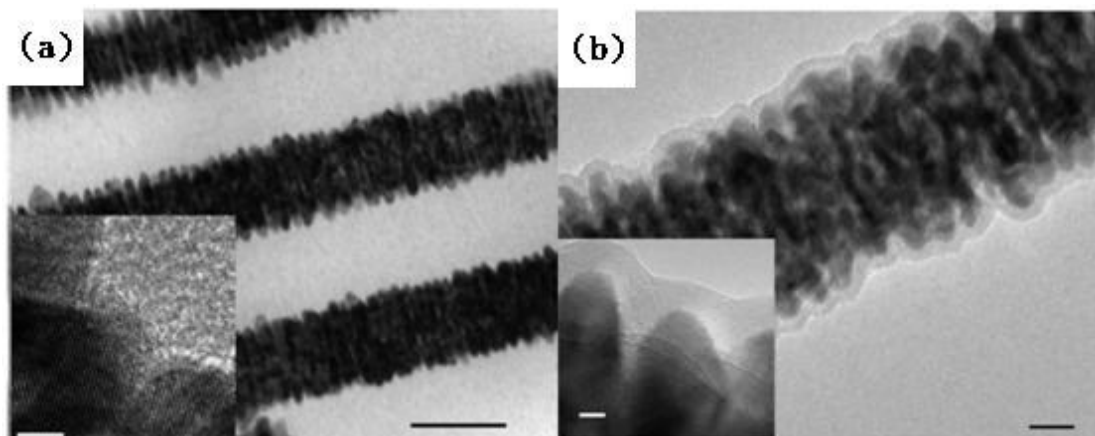


圖 2.18 (a) 碲化鉛奈米線穿隧式電子顯微術影像。剛成長完成之碲化鉛；(b) 應用 ALD 於碲化鉛奈米線外製備一層氧化鋁保護絕緣層 (比例尺於圖 a、b、a 插圖、b 插圖各為 100、20、4、3 nm) [15]。

藉由碲化鉛熱電轉換元件 (圖 2.19 (a))，首先此團隊對成長氧化鋁前後之碲化鉛奈米線進行電性量測，其電流與電壓關係圖皆為線性圖形，表示奈米線與奈米電極圍歐姆式接觸，並無接點電阻之影響。此外，碲化鉛元件其電流相對電壓曲線，隨著閘極電壓的增加，在成長氧化鋁前顯現出 p-type 電晶體特性 (圖 2.19 (b))；然而在成長保護絕緣層後，其特性呈現 n-type 電晶體之相反效應 (圖 2.19 (c))；造成此轉變主要歸因於成長過程當中，氧化鋁於奈米線表面產生一層正電荷累積，因此於碲化鉛奈米材料中引發 (induce) 出大量電子 (相較於成長前奈米線中電洞數量)，造成電晶體極性轉換。

最後，此團隊對此熱電元件，利用調變閘極偏壓造成的電導改變，量測其西貝克係數 (Seebeck coefficient) 與熱電優質係數 (Figure of Merit; ZT)。發現當電導值為  $16 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  時，能夠獲得一最大之熱電優質係數，且應用調變閘極偏壓，可將西貝克係數由 64 提升至  $193 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  (圖 2.19 (d))，大幅提高熱電轉換效能。

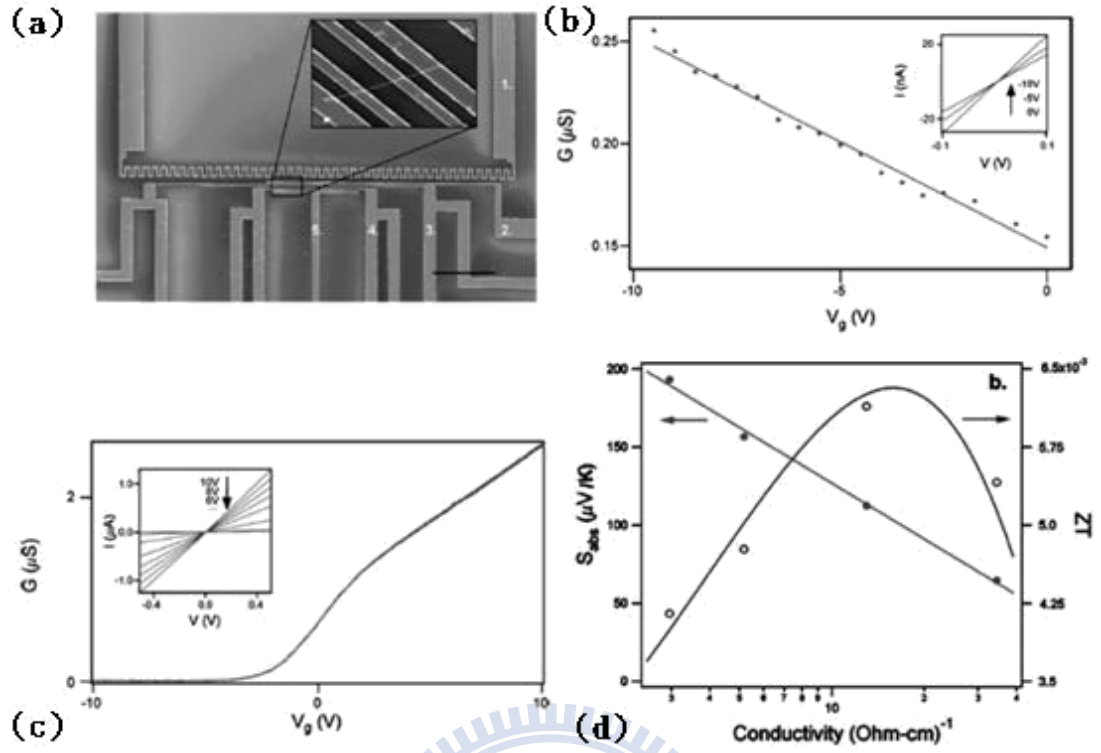


圖 2.19 (a) 碲化鉛奈米線熱電轉換元件 (比例尺為  $50\ \mu\text{m}$ ) ; (b) 成長氧化鋁保護絕緣層前, 呈現 p-type 電晶體特性; (c) 於奈米線外成長氧化鋁保護絕緣層後, 呈現 n-type 電晶體特性; (d) 西貝克係數與熱電優質係數相對於不同電導率之關係圖 [15]。

### 2.3.2 硒化鉛奈米結構之耦合效應

西元 2005 年 D. V. Talapin 等人 [14] 將滴落塗佈法(drop cast)製備出的 8 nm 硒化鉛奈米晶粒薄膜元件，利用浸泡聯氨溶液 (Hydrazine,  $N_2H_4$ ) 的方式與奈米晶粒外的有機包覆層進行化學反應與置換，藉此調變奈米晶粒間耦合強度，並量測其室溫電導率變化。

此團隊先以穿隧式電子顯微鏡觀察製備好之奈米元件，記錄晶粒與晶粒間距為 1.5 nm，此時電導率小於  $10^{-11} S \cdot cm^{-1}$ ；接著將奈米元件以聯氨處理後，藉由低掠角小角度 X 光散射儀 (small angle X-ray scattering at grazing incident, GISAXS) 觀測其散射角度，發現浸泡聯氨後之奈米元件，其散射角度增加，亦即奈米晶粒彼此間距縮短，可由圖 2.20 中推得縮短長度高達 0.8 nm；接著對不同浸泡聯氨溶液時間長度之奈米晶粒進行電性量測，發現隨著浸泡時間越久，奈米晶粒排列越趨緊密，造成耦合強度增強，電導率隨之增大。

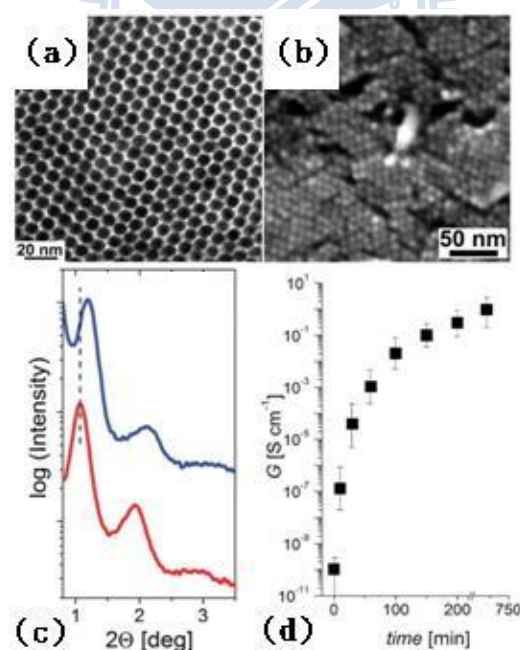


圖 2.20 (a) 剛製備完成之奈米晶粒薄膜元件 TEM 影像；(b) 經由浸泡化學藥劑後之薄膜元件 SEM 影像，可清楚看出晶粒間距縮小；(c) 化學處理前（下）後（上）之 GISAXS 散射圖譜；(d) 化學浸泡時間與電導率關係圖 [14]。



西元 2008 年 M. Law 等人 [16] 將含有硒化鉛奈米晶粒之溶液，運用旋轉塗佈方式 (spin cast)，均勻地將硒化鉛奈米晶粒沉積於奈米電極內，藉由熱處理與浸泡各種胺類 (Amine) 方式，來觀察其電性差異。

首先，此團隊將製備完成之奈米晶粒元件於 200、250、350 °C 下進行熱處理動作，在充滿氮氣氛圍下，持續時間為一小時。發現伴隨著熱處理的動作，硒化鉛奈米晶粒元件之導電度可提升一個數量級以上；隨著熱處理溫度提升至 350 °C，奈米晶粒外的絕緣包覆層會受到熱解而揮發殆盡，但無法避免的是造成奈米晶粒的二次成長與晶粒成分的分離，使得晶粒表面型態發生改變。

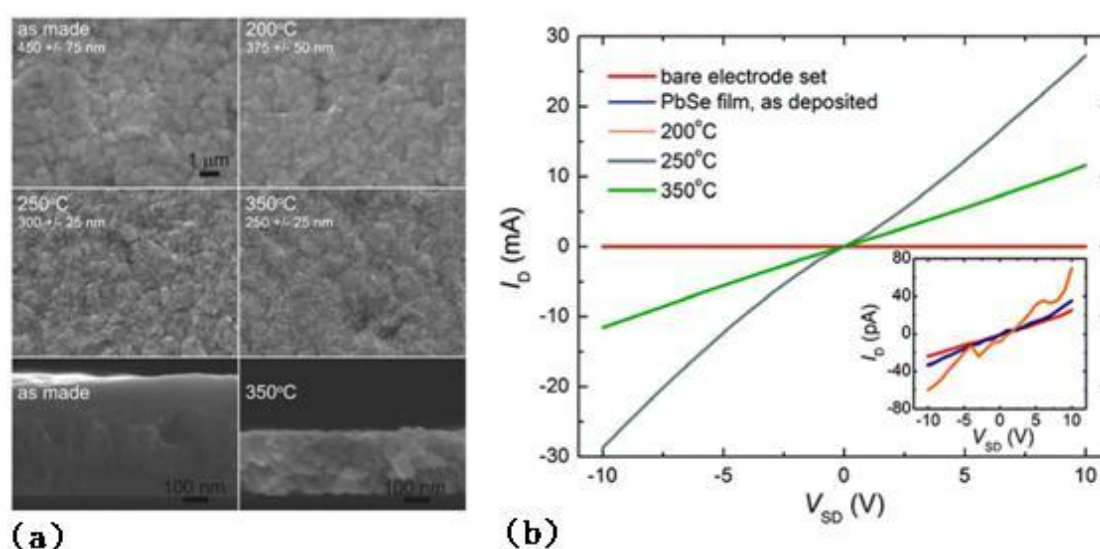


圖 2.19 (a) 隨熱處理時間不同，奈米晶粒表面形貌之 SEM 影像；(b) 不同熱處理條件處理後，奈米元件之電流與電壓關係圖形 [16]。

接著，此團隊運用不同的胺類對硒化鉛奈米晶粒薄膜進行反應，發現藉由化學處理後，由 X 光散射圖譜中可知，硒化鉛奈米晶粒彼此間距隨之改變，元件顯現出的特性亦大不相同。值得一提的是，經由浸泡聯氨，雖然僅去除硒化鉛上約 2-7 % 的有機包覆層，但是卻可形成一導電率極高之 n-type 電晶體；浸泡於乙醇 (Ethanol) 內，可除去 20 % 之包覆層，且可形成以電洞傳輸為主之 p-type 電晶體。



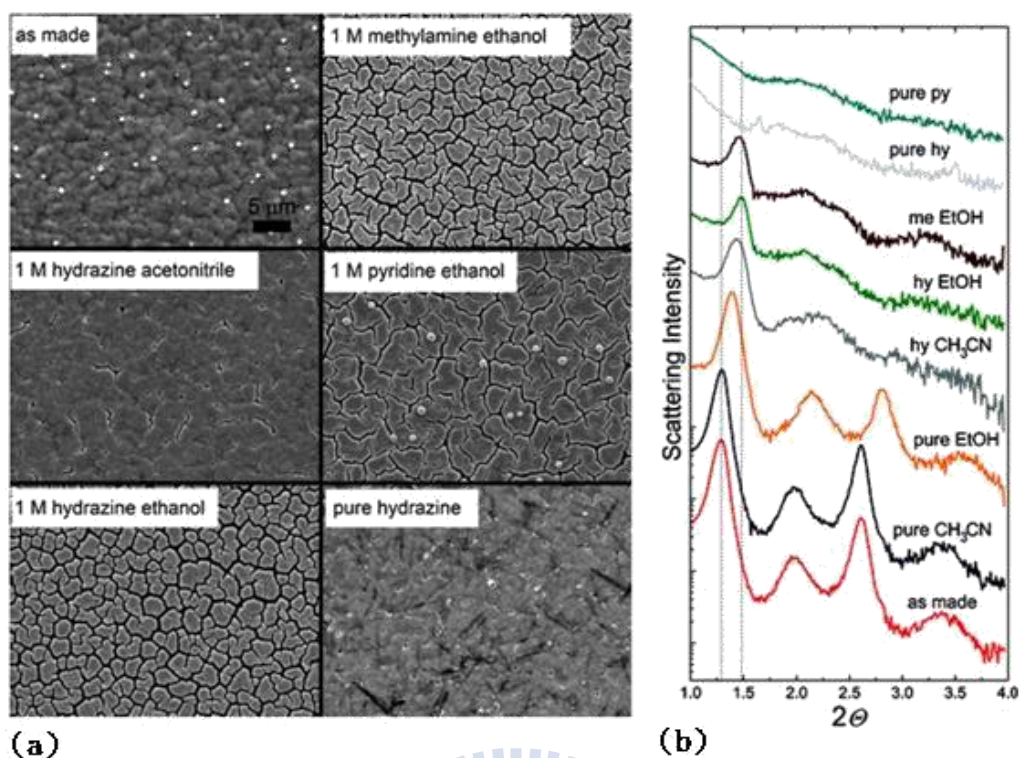


圖 2.20 (a) 經不同化學藥劑浸泡，奈米晶粒表面形貌之 SEM 影像；(b) 不同化學條件處理後，奈米元件之 X 光散射圖譜 [16]。

西元 2005 年 H. E. Romero 等人 [17] 將硒化鉛奈米晶粒以滴落塗佈法，製備硒化鉛奈米薄膜元件。其團隊對此元件進行電性量測研究，並探討晶粒間耦合強度與電子傳輸特性關係。H. E. Romero 等人於真空下對奈米元件進行熱退火的動作，使得奈米晶粒外的有機包覆層受到熱解蒸發；此團隊發現，隨著有機包覆層去除程度越高，晶粒間的耦合效應越高，可使元件之導電特性由絕緣體轉變為半導體特性。

H. E. Romero 等人對硒化鉛奈米元件做進一步之傳輸特性研究，當熱處理溫度較低 (373 K)，亦即耦合強度較弱時，電流電壓關係呈現非線性圖形，並且有一臨界電壓值 (threshold voltage) 存在，其原因主要是受到庫倫阻滯效應影響 (Coulomb blockade)。在變溫量測過程當中，對不同溫度下所得之臨界電壓值作圖，發現臨界電壓與溫度為線性關係，上述之電流與電壓關係圖形、臨界電壓與溫度關係圖，可由 Middleton 與 Wingreen 提出之集體電荷傳輸理論 (collective

charge transport) 合理解釋，亦即電荷的傳輸於硒化鉛奈米晶粒薄膜中，是彼此影響的，證明耦合效應確實存在於系統中。

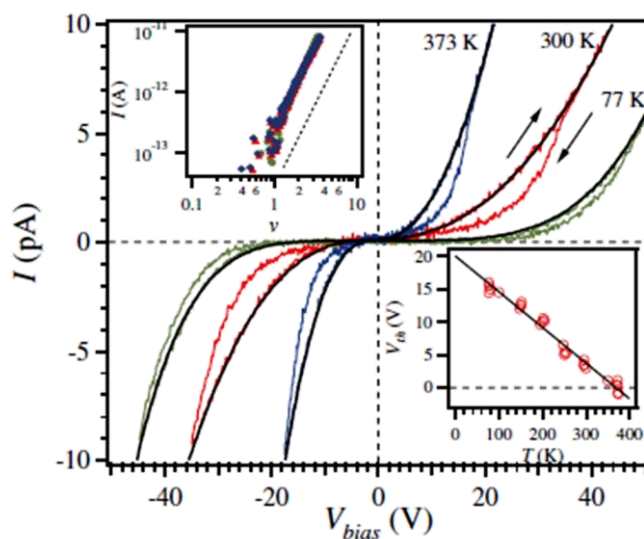


圖 2.21 熱處理溫度為 373 K 時，奈米元件於不同溫度下量測之電流電壓關係圖 [17]。

當熱處理溫度提升至 473 K 時，此時耦合效應更加強烈，電流與電壓關係圖形呈現線性關係，庫倫阻滯效應消失，電荷傳輸特性可以一般無序半導體理論合理解釋 [18]。最後此團隊將熱處理溫度提升至 523 K，此時硒化鉛奈米晶粒薄膜導電率極佳。由穿隧式電子顯微術影像亦可觀測到，藉由熱處理可改善奈米晶粒間距，提升彼此之耦合效應，增強電荷傳輸能力。

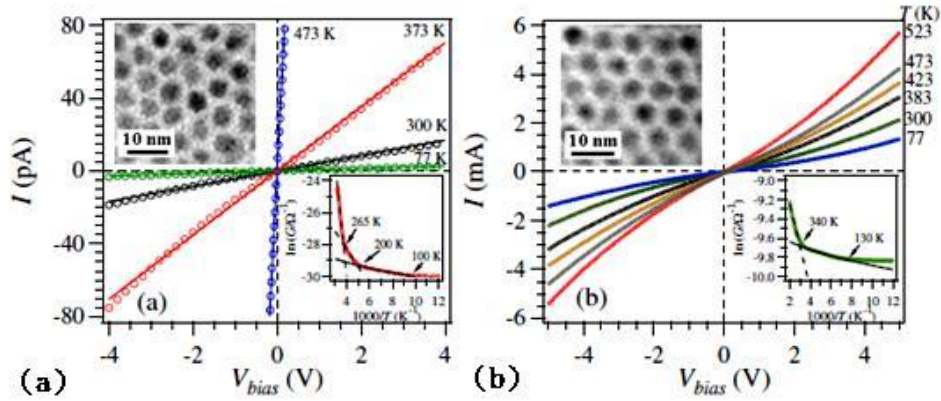


圖 2.22 熱處理溫度為 (a) 473 K、(b) 523 K 時，奈米元件於不同溫度下量測之電流電壓關係圖；圖中亦附註不同退火處理後 TEM 影像（插圖）[17]。

西元 2009 年 Y. C. Ou 等人 [19, 20] 將具備硒化鉛奈米晶粒的甲苯溶液，滴於金平面 (111) 上，利用調控不同濃度之溶劑與基板溫度，自組裝出顆粒數不同之奈米島嶼 (island)。藉由掃描穿隧式顯微術 (scanning tunneling microscopy, STM)，輔以量測前於超高真空環境下，對奈米晶粒進行 150 °C、持續 10 小時的熱處理動作（去除晶粒外有機包覆層），探究島嶼組成晶粒數對電流與電壓特性之影響。從圖 2.23 可知，電流電壓關係為一非線性圖形，存在有一截止電壓值 (threshold voltage)，隨著組成晶粒數目的不同，電壓與電流曲線也隨之偏移，可得不同截止電壓值。

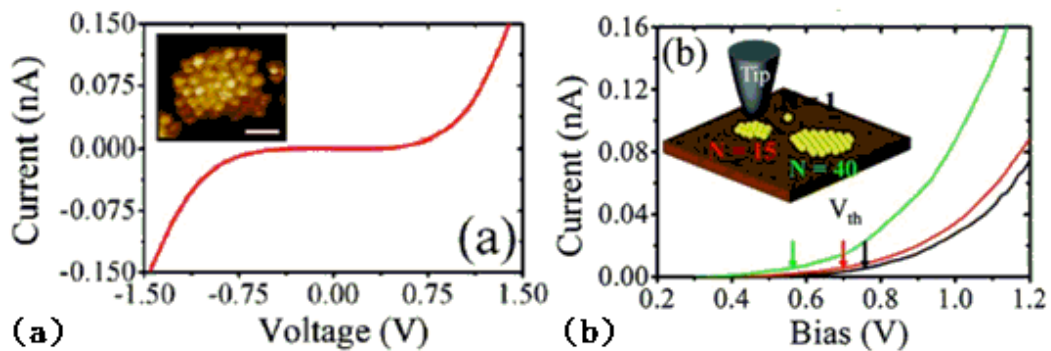


圖 2.23 (a) 利用 STM 測得之電流與電壓關係圖；(b) 不同數量奈米晶粒組成之島嶼電流與電壓關係圖，由上至下耦合顆數分別為 40、15、1 顆 [19, 20]。

接著此團隊分析不同組成晶粒數目量得之電壓電流曲線，對取得之截止電壓與組成晶粒數目作圖，發現隨著晶粒數目的增加，截止電壓隨之變小（如圖 2.24 (a)），此結果可以 Middleton 與 Wingreen 提出之集體電荷傳輸理論（collective charge transport）合理解釋，認為隨著晶粒的數目增加，開啟更多電子可傳輸的通道（如圖 2.24 (b)）

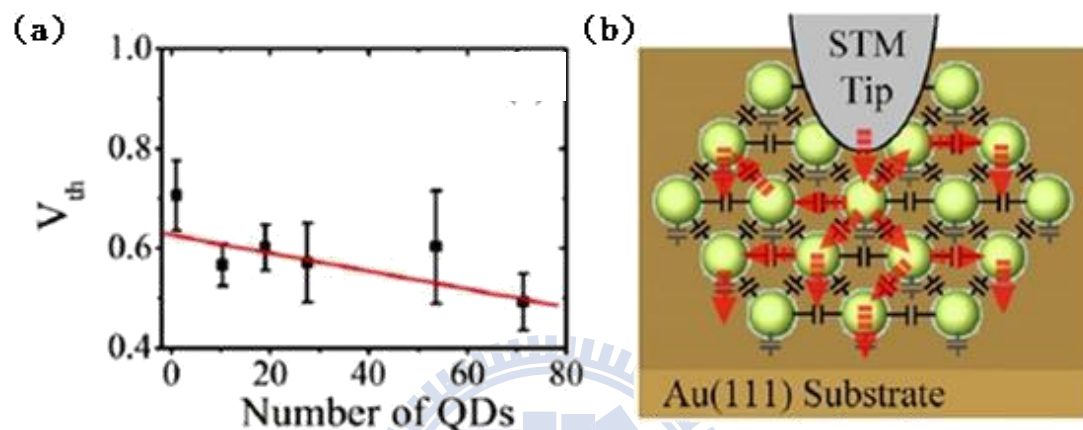


圖 2.24(a)不同數量奈米晶粒組成之島嶼，截止電壓與耦合顆粒數目關係圖；(b) 電子於奈米晶粒中，受到耦合影響，傳輸模型示意圖 [19, 20]。

### 2.3.3 熱擾動引發穿隧效應與外加磁場對電性之影響

西元 2006 年 S. Shekhar 等人 [21] 將非晶相的碳薄膜研磨成粉末狀 (Amorphous carbon, a-C)，與高分子材料 PVC (Polyvinyl chloride) 混合，接著倒入於 THF (Tetrahydrofuran) 溶劑中進行攪拌，使其均勻散佈。接著，將此碳高分子複合物製成厚度約  $100\ \mu\text{m}$ ，邊長為 10 mm 的正方形薄膜(如圖 2.25(a))，進行電荷傳輸研究。

在不同碳濃度摻雜情況下之複合物，其電阻隨著摻雜濃度的增加而降低(如圖 2.25 (b))；在變溫的過程當中，電荷的傳輸特性於溫度 50-60 K 下，可以熱擾動導致穿隧運動(Fluctuation induce tunneling, FIT)解釋(西元 1978 年 P. Sheng 團隊所提出) [23]。S. Shekhar 等人對此材料外加一磁場，探究其特性行為，發現當樣品由大磁場轉換為小磁場之後，其電導與磁場關係特性，亦由平方關係轉變為  $1/2$  次方相依 ( $B^2 \rightarrow B^{1/2}$ )，此現象主要是由於電子及電子間的交互作用，加上局部磁場不均勻，導致電荷載子旋進頻率不一樣所致 (Dephase) (如圖 2.25 (c))；當外加磁場反向時，所得結果為對稱圖形 (如圖 2.25 (d))。



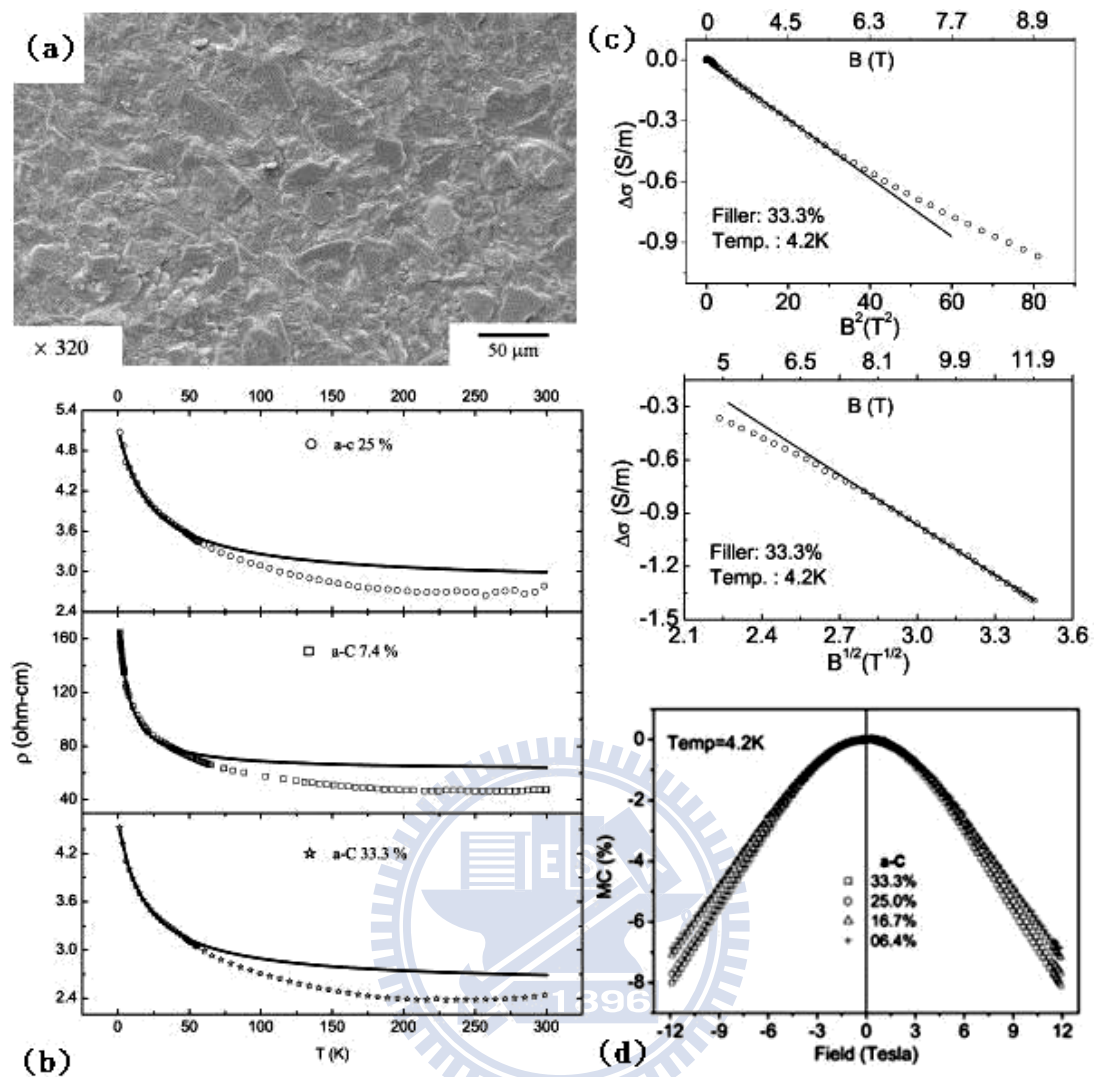


圖 2.25 (a) 碳摻雜濃度 9.09 % 高分子複合物之 SEM 影像；(b) 不同碳濃度摻雜之複合物，電阻率與溫度關係圖，實線為 FIT 模型擬合結果；(c) 大小不同磁場下，電導變化率與磁場關係圖；(d) 外加反向磁場，磁電導與磁場呈現對稱關係 [21, 22]。

西元 2008 年 V. K. Ksenevich 等人 [24] 對單一奈米碳管纖維進行電性傳輸研究，發現材料隨著溫度的下降電阻率呈現指數上升；溫度範圍落在 80-300 K 之間時，電荷傳輸可以熱擾動導致穿隧運動成功擬合，而當溫度下降至 80 K 以下，運用 Mott 所提出的變程跳躍傳輸理論 (Variable range hopping, VRH)，將傳輸行為以三維傳輸解釋，亦與實驗結果吻合（如圖 2.26）。

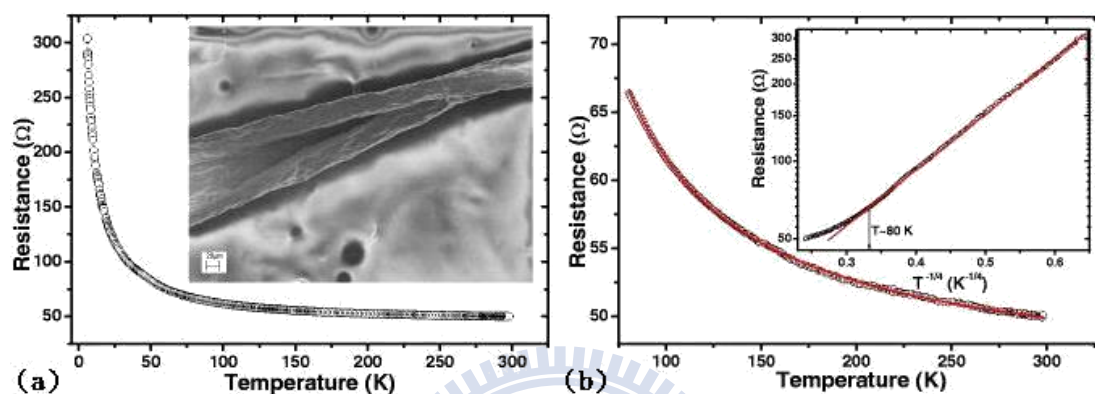


圖 2.26 (a) 奈米碳管纖維 SEM 影像（插圖）及電阻與溫度關係圖；(b) 電阻與溫度關係圖，於溫度 80-300 K（80 K 以下，插圖）間，以 FIT (VRH) 模型擬合 [24]。

此研究團隊對奈米碳管外加一可變磁場，發現當外加磁場較小時，呈現負磁阻關係，電阻值隨外加磁場以平方次方關係遞減；當磁場大於約 8 Tesla 時，電阻值與磁場關係，不再是維持平方次方遞減形式，而是以  $1/3$  次方項緩增，呈現一正磁阻行為（如圖 2.27）。對這兩個相反磁阻現象，V. K. Ksenevich 等人認為，以 Sivan 團隊所提出的理論：負磁阻行為是由於在小的外加磁場下，磁場改變了磁通量所包圍的電子傳輸跳躍路徑；在大的外加磁場之下，由於電子軌道受到磁場的影響而縮減 (shrinkage)，產生正磁阻效應的發生。



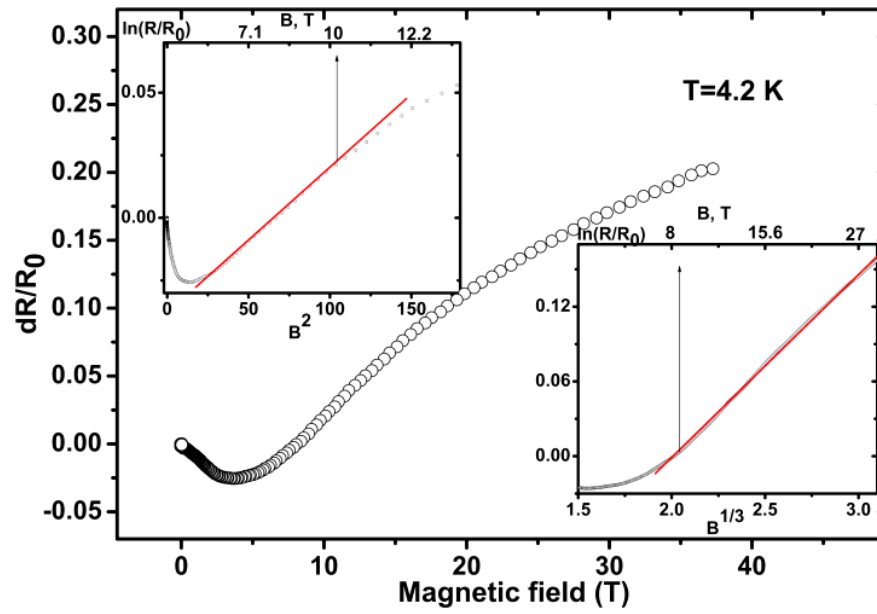


圖 2.27 磁阻變化率與外加磁場關係圖；其中插圖分別為大的外加磁場（上）與小場下（下），以磁場平方與 1/3 次方作擬合之結果示意圖 [24]。

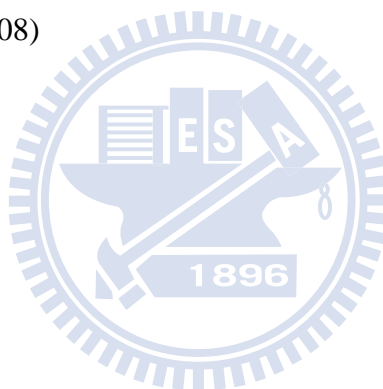


## 參考文獻

- [1]. A. Sashchiuk, L. Amirav, M. Bashouti, M. Krueger, U. Sivan, E. Lifshitz, *Nano Lett.* **4**, 159 (2004)
- [2]. [http://www.webelements.com/compounds/lead/lead\\_selenide.html](http://www.webelements.com/compounds/lead/lead_selenide.html)
- [3]. J. Ma, Y. Jia, Y. Song, E. Liang, L. Wu, F. Wang, X. Wang, X. Hu, *Surf. Sci.* **551**, 91 (2004)
- [4]. F. W. WISE, *Acc. Chem. Res.* **33**, 773 (2000)
- [5]. F. V. Mikulec, M. Kuno, M. Bennati, D. A. Hall, R. G. Griffin, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2532 (2000)
- [6]. R. D. Closson, J. Kozikowski, T. H. Coffield, *J. Org. Chem.* **22**, 598 (1957)
- [7]. M. I. Bruce, M. J. Liddell, G. N. Pain, *Inorg. Synth.* **26**, 171 (1989)
- [8]. M. L. Steigerwald, C. E. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4228 (1988)
- [9]. T. Ji, W. B. Jian, J. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8448 (2003)
- [10]. A. Sashchiuk, L. Amirav, M. Bashouti, M. Krueger, U. Sivan, E. Lifshitz, *Nano Lett.* **4**, 159 (2004)
- [11]. K. S. Cho, D. V. Talapin, W. Gaschler, C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7140 (2005)
- [12]. D. V. Talapin, C. T. Black, C. R. Kagan, E. V. Shevchenko, A. Afzali, C. B. Murray, *J. Phys. Chem. C* **111**, 13244 (2007)
- [13]. W. Lu, P. Gao, W. B. Jian, Z. L. Wang, J. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14816 (2004)
- [14]. D. V. Talapin, C. B. Murray, *Science* **310**, 86 (2005)
- [15]. W. Liang, A. I. Hochbaum, M. Fardy, O. Rabin, M. Zhang, P. Yang, *Nano Lett.* **9**, 1689 (2009)
- [16]. M. Law, J. M. Luther, Q. Song, B. K. Hughes, C. L. Perkins, A. J. Nozik, *J. Am.*

*Chem. Soc.* **130**, 5974 (2008)

- [17]. H. E. Romero, M. Drndic, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 156801 (2005)
- [18]. A. A. Middleton, N. S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3198 (1993)
- [19]. Y. C. Ou, J. J. Wu, J. Fang, W. B. Jian, *J. Phys. Chem. C* **113**, 7887 (2009)
- [20]. Y. C. Ou, S. F. Cheng, W. B. Jian, *Nanotechnology* **20**, 285401 (2009)
- [21]. S. Shekhar, V. Prasad, S.V. Subramanyam, *Phys. Lett. A* **361**, 500 (2007)
- [22]. S. Shekhar, V. Prasad, S.V. Subramanyam, *Carbon* **44**, 334 (2006)
- [23]. P. Sheng, E. K. Sichel, J. I. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1197 (1978)
- [24]. V. K. Ksenevich, V. B. Odzaev, Z. Martunas, D. Seliuta, G. Valusis, J. Galibert, A. A. Melnikov, A. D. Wieck, D. Novitski, M. E. Kozlov, V. A. Samuilov, *J. Appl. Phys.* **104**, 073724 (2008)



### 第三章 原理

近幾年來，在無序奈米材料的傳導機制裡，跳躍傳輸理論(Hopping transport)扮演著極為重要的角色，其最大特色為導電率與溫度相依之數學特徵項是以  $\exp[-(const/T)^\alpha]$  作為表示 [1]，例如：在非晶質(Amorphous)的半導體( $\alpha=1/4$ ) [2]、濺鍍之粒狀金屬薄膜( $\alpha=1/2$ ) [3] 等，其 $\alpha$ 值皆有所不同。然而，有許多無序的材料，例如導體與絕緣體之複合物(Conductor-insulator composite) [4]、無序半導體(Disordered semiconductor) [5]或摻雜之有機半導體(Doped organic semiconductors) [6, 7]等...，其傳導電子非但沒有受到侷限，反而自由移動的距離，甚至大於原子尺寸。

西元 1978 年 P. Sheng 團隊對碳與聚氯乙烯(Carbon-Polyvinylchloride, Carbon-PVC)複合物進行傳導機制研究，其團隊認為電子在這些材料中的運動行為，可視為在兩個彼此分離的導電區塊中進行傳輸；由於電子較易於在兩導電區塊最鄰近處進行穿隧，且此穿隧接面在尺寸上通常具備較小面積，因此在此接面上的電子傳輸運動，易遭受熱擾動所導致的穿隧接面壓差(Voltage fluctuation across the junction)所影響而使此壓差變得不可忽略，此穿隧機制稱為擾動致發之穿隧效應(Fluctuation-Induced Tunneling, FIT)，成功地以實驗結果驗證理論之應用性，並在西元 1980 年將此理論成功地推廣至無序的材料(Disordered materials)中 [9]。

接下來，我們將在 3.1 節中，先針對為何在小的穿隧接面下，不可忽視熱擾動所造成的壓差並根據其發生的機率進行說明；3.2 節探討對於單一穿隧接面時，熱擾動所造成壓差的特色與其對接面之影響，並說明電阻值對溫度關係所呈現的物理意義。

### 3.1 熱擾動所導致之接面壓差

首先考慮兩個受到絕緣體分開的導電區塊，彼此相當靠近（如圖 3.1 (a)）[9]，由於電子的穿隧機率與絕緣體的能障成指數負相關，因此穿隧效應最易發生於導電區塊表面積最小且彼此最鄰近的地方（如圖 3.1 (a) 粗體黑線處）[9]。將此穿隧接面近似為表面積為  $A$ 、彼此相距  $W$  之平行電容板，其電容值  $C = A/4\pi W$ （如圖 3.1 (b)），其中  $R/2$  用來表示由導電區塊連結至接面電容之電阻值大小。事實上， $C$  相較於兩大導電區塊間的整體電容值  $C_0$ ，其值是小到可以忽略的。然而，此結果間接地引出，由於  $C_0$  值較大，因此將一個具有電荷  $e$  的電子由電中性的導電區塊傳導至其臨近區域所需的充電能量值（charging energy） $e^2/2C_0$  幾乎是不需要的。

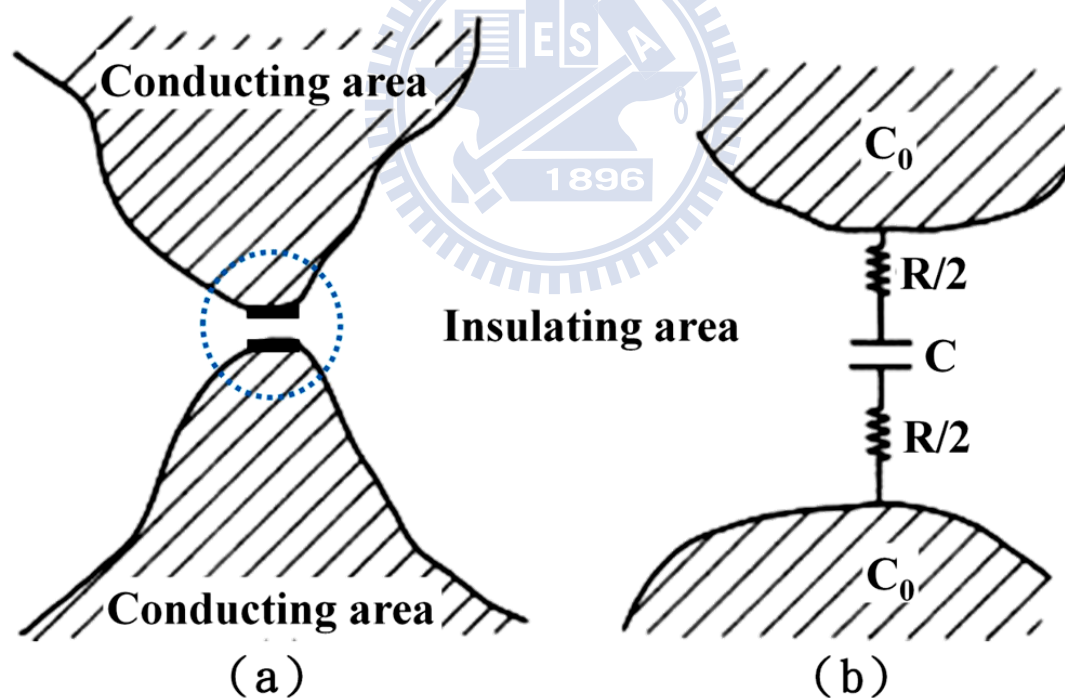


圖 3.1 (a) 兩導電區塊與其最易發生穿隧效應區域（粗體黑線處）示意圖；(b) 穿隧接面電路近似示意圖。

由於受到熱能的影響，電子在導電區塊的穿隧接面上，會有隨機的熱擾動造成不為電中性的機率發生，使得穿隧接面瞬間有過多或過少的電荷分佈，產生擾動所導致的穿隧接面壓差。為了計算上述壓差的大小，我們運用等效電路圖將圖 3.1 (b) 轉換為圖 3.2 的形式 [9]；利用強生擾動理論 (Johnson noise voltage generator) [8]，定義  $\langle V_f^2 \rangle = 4kTRdf$ ，其中  $V_f$  是電阻在小頻率區間  $df$  中的擾動壓差、 $\langle \rangle$  為熱平均的表示符號、 $k$  為波茲曼常數。我們可得穿隧接面熱擾動壓差的方均根值 [9]：

$$\langle V_f^2 \rangle = \int_0^\infty \frac{4kTRdf}{(2\pi fCR)^2 + \left(1 + C/C_0\right)^2} \quad (3-1a)$$

由於  $C \ll C_0$ ，因此  $C/C_0$  的項可以忽略，則由上式可得：

$$\langle V_f^2 \rangle = kT/C \quad (3-1b)$$

由式 (3-1 (b)) 可知，熱擾動所造成的壓差與接面電容值成反比，然而在無序的材料中，穿隧接面面積通常極小，因此所受到的擾動壓差變得不可忽略，並且扮演著影響穿隧機率的重要角色。

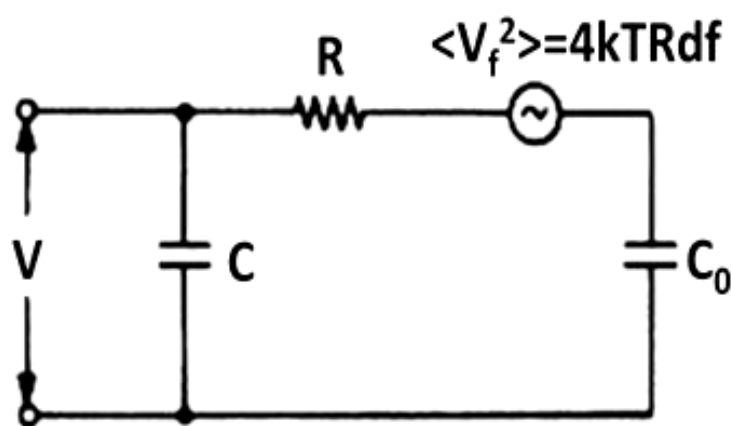


圖 3.2 穿隧接面之等效電路示意圖。

另一方面，假設上述系統僅存在有一維的自由度，根據能量均分定理 [10]，



式 (3-1b) 可改寫為：

$$\frac{1}{2}C\langle V_T^2 \rangle = \frac{1}{2}kT \quad (3-2)$$

由於能量均分定理是由波茲曼分布 (Boltzmann distribution) 推導衍生所得，因此式 (3-2) 之熱擾動機率密度必定與  $\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$  成正比，其中  $\Delta E$  為讓系統離開平衡狀態所需的能量。考慮一般情況，倘若對此電容施以一外加電位  $V_A$ ，並使系統對  $V_A$  有  $\pm V_T$  之偏差，則所需的能量為：

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

上式 (3-3) 前兩項為電容靜電能的改變，末項為外加位能所做的功，則上式展開後結果為  $\Delta E = \frac{1}{2}CV_T^2$ ，因此可得熱擾動機率函數為 [11]：

$$P(V_T) = \left(2C/\pi kT\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}CV_T^2/kT\right) \quad (3-3b)$$

式 (3-3b) 指數項前的修正項 (pre-exponential factor)，是為了使  $P(V_T)$  由零至無限大的積分值為一，應用歸一化 (normalize) 結果所得。有了熱擾動機率函數後，我們可進一步對熱擾動的方均根值進行計算，可得：

$$\langle V_T^2 \rangle = \int_0^\infty V_T^2 P(V_T) dV_T = kT/C \quad (3-4)$$

其結果與式 (3-1b) 所推導完全吻合。

## 3.2 單一穿隧接面 (Single-junction) 之特性

由上述的討論可知，穿隧接面的電場來源有兩種可能，一是熱擾動電場 (thermal fluctuating field)  $\varepsilon_T$ ，一是外加電場 (Applied field)  $\varepsilon_A$ 。然而，必須注意的是，由於排除了導電區塊上電場與穿隧接面上電荷濃度差造成的壓降，此處的  $\varepsilon_A$  不同於巨觀下的平均外加電場，而是比外加偏壓所產生的電場大  $M$  倍。而  $M$  為導電區塊之平均尺寸大小比上穿隧接面的平均寬度。此外， $\varepsilon_A$  的方向與

傳導電荷穿隧之方向平行（亦即與熱擾動電場  $\varepsilon_T$  平行）；由於外加偏壓的方向不一定與穿隧方向相同，因此可知  $\varepsilon_A$  與外加偏壓所生成之電場方向亦有所區分。

由於熱擾動所造成的電場  $\varepsilon_T$  與  $\varepsilon_A$  平行或反平行的機率相同，因此穿隧界面所感受到的總電場會有兩種可能： $\varepsilon_A + \varepsilon_T$  或  $\varepsilon_A - \varepsilon_T$ 。倘若  $\varepsilon_A \ll |\varepsilon_T|$ ，則電場所產生的穿隧電流密度為各  $\frac{1}{2}j(\varepsilon_A + \varepsilon_T)$  與  $\frac{1}{2}j(\varepsilon_A - \varepsilon_T)$ ，且彼此方向相反（由於  $\varepsilon_T$  與  $\varepsilon_A$  同向或反向機率相同，因此兩方向之穿隧電流密度各乘以 1/2），使得沿著外加電場方向之淨穿隧電流密度為：

$$\Delta j = \frac{1}{2} [j(\varepsilon_T + \varepsilon_A) - j(\varepsilon_T - \varepsilon_A)] \quad (3-5)$$

當式（3-5）外加偏壓趨近於零時，可得部分電導率：

$$\sum(\varepsilon_T) = \lim_{\varepsilon_A \rightarrow 0} \frac{\Delta j}{\varepsilon_A} = \frac{dj(\varepsilon_T)}{d\varepsilon_T} \quad (3-6)$$

藉由上式（3-6）可得熱擾動穿隧電導率：

$$\sigma = \int_0^\infty P(\varepsilon_T) \sum(\varepsilon_T) d\varepsilon_T = \int_0^\infty P(\varepsilon_T) \frac{dj(\varepsilon_T)}{d\varepsilon_T} d\varepsilon_T \quad (3-7)$$

然而考慮大的外加電場下，穿隧界面的電導可被預期是呈現非歐姆式（non-ohmic）的。藉由忽略與外加電場反方向的微小電子流和熱平均的順向電流，我們可得到在大的外加電場下，電流密度的行為。由於沿著外加電場方向的電流是由  $\frac{1}{2}j(\varepsilon_A - \varepsilon_T)$  與  $\frac{1}{2}j(\varepsilon_A + \varepsilon_T)$  所構成，因此在大的外加電場下，電流密度可表示為：

$$j_H = \frac{1}{2} \left[ \int_0^\infty j(\varepsilon_A + \varepsilon_T) P(\varepsilon_T) d\varepsilon_T + \int_0^{\varepsilon_A} j(\varepsilon_A - \varepsilon_T) \times P(\varepsilon_T) d\varepsilon_T \right] \quad (3-8)$$

此外，藉由修正穿隧機率密度，擾動造成的壓差同時會對熱活化平行傳導機制的位障造成影響。然而，熱活化的效應在低溫下可以忽略，且其行為在高溫下與熱擾動引發穿隧效應相同，因此，僅考慮熱擾動穿隧效應足以說明解釋穿隧界面的電荷傳導特性。

### 3.2.1 與電場相依之穿隧電流

在計算穿隧電流之前，我們觀察方型位能井，由於影像電荷累積，產生假想力（image-force）校正方型位能障 [12-15]，使得能障呈現平滑改變，如圖 3.3 所示 [9]。

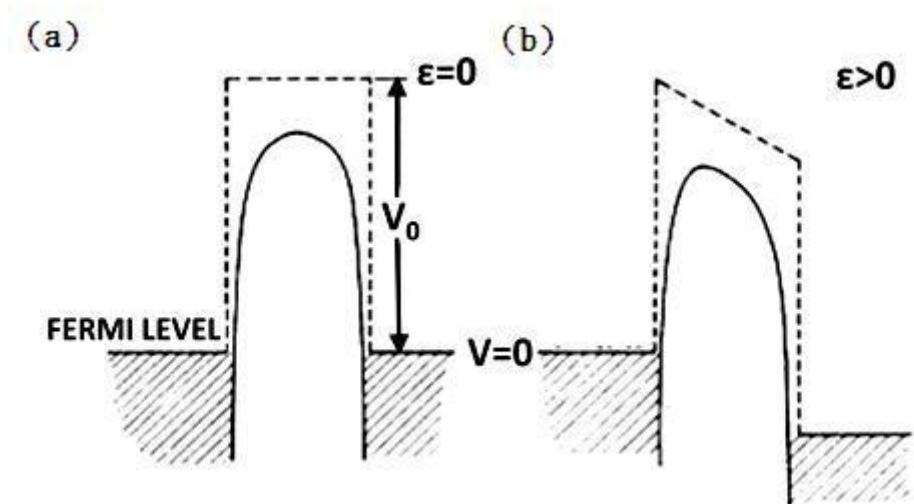


圖 3.3 (a) 無電場作用下與 (b) 受到電場影響之位能障示意圖；其中虛線表示未受到假想力之位障，實線為式 (3-9) 且  $\lambda = 0.05$  之計算結果。

當存在有外加電場之下，穿隧位障可以下式表示 [16]：

$$V(u, \bar{\varepsilon}) = V_0 [1 - \lambda/u(1-u) - \bar{\varepsilon}u] \quad (3-9)$$

其中  $u = x/w$  為空間變數、 $x$  為與左邊接面的距離、 $V_0$  是在沒有假想力修正下，方型位能障高度， $\bar{\varepsilon} = \varepsilon ew/V_0$  是以  $\varepsilon_v = V_0/ew$  為單位的電場表示法。

$$\lambda = 0.795 e^2 / 4wKV_0 \quad (3-10)$$

上式所導入的無單位參數  $\lambda$  值，可用以調變位障之形狀，從近乎理想之方型位障至拋物線位障、 $e$  為電子電荷量、 $K$  為在絕緣體位障中介電常數值。式 (3-9)

中，當  $V = 0$  時，定義為在導電區塊中費米能階的大小。 $V(u, \bar{\varepsilon})$  是一個以  $u$  為變數的峰值函數（peaked function）。其最大值以  $V_m = V(u^*, \bar{\varepsilon})$  表示，為一以  $\bar{\varepsilon}$  為變數的遞減函數，其中  $u^*$  滿足  $(\partial V / \partial u)_u = 0$ 。給定一個  $\lambda$  值時，在  $V_m = 0$  處可得  $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_0$ 。

圖 3.4 為  $\bar{\varepsilon}_0$  與  $\lambda$  之關係圖 [9]，由圖中可知，當  $\lambda = \frac{1}{4}$ 、 $V_m = 0$  時， $\bar{\varepsilon} = 0$ 。即使在沒有外加電場的情況下，當  $V_m \leq 0$ ，穿隧能障的物理意義將被打破，因此可得  $\frac{1}{4}$  為  $\lambda$  之最大允許值。

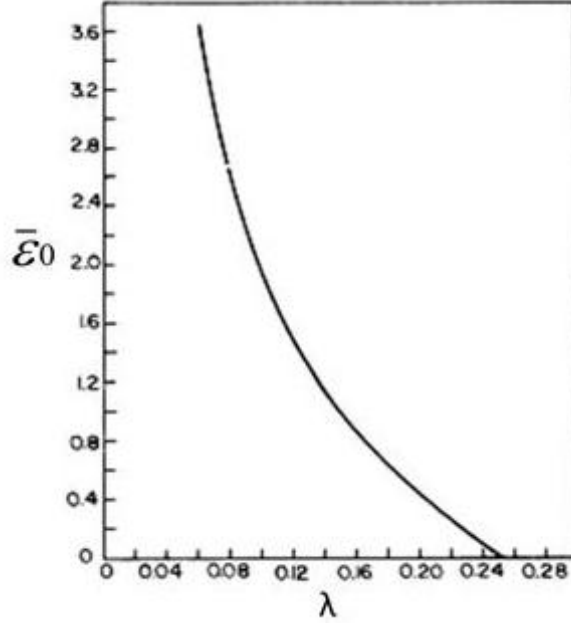


圖 3.4  $\bar{\varepsilon}_0$  與  $\lambda$  之關係圖 [9]

在此處引入一個新的參數為  $\alpha = \bar{\varepsilon}/\bar{\varepsilon}_0$ ，其好處可用於描繪場的特徵。當  $\alpha = 1$  可作為低於  $V_m \geq 0$  或高於  $V_m \leq 0$  的標記點。接下來我們將說明，穿隧特性於  $\alpha \leq 1$  與  $\alpha \geq 1$  處時，有何極為顯著的不同。

在接面處的穿隧電流密度  $j(\varepsilon)$  可以下式 (3-11) 表示為 [17]：

$$j(\varepsilon) = \frac{4\pi e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E, \alpha) \int \frac{d^2 k_{\parallel}}{(2\pi)^2} [f(E + E_{\parallel}) - f(E + E_{\parallel} + e\alpha \varepsilon_0 w)] \quad (3-11)$$

式中  $h$  為普朗克常數 (Planck's constant)、 $E$  為電子於穿隧方向的能量 ( $x$  方向)、 $k_{\parallel}$  為電子平行於穿隧表面的波向量、 $E_{\parallel} = \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m$  ( $m$  為電子的有效質量)、

$\varepsilon_0 = \bar{\varepsilon}_0 \varepsilon_v$ 、 $f(E) = 1/[1 + \exp(E/kT)]$  為費米分佈函數。應用 WKB 近似，能障傳輸因子可以表示為 [18-20]：

$$D(E, \alpha) = \{1 + \exp[F(E, \alpha)]\}^{-1}, \quad E \leq V_m \quad (3-12)$$

其中

$$F(E, \alpha) = 2\chi w \int_{u_1}^{u_2} \left( \frac{V(u, \alpha) - E}{V_0} \right)^{1/2} du \quad (3-13)$$

$\chi = (2mV_0/\hbar^2)^{1/2}$  為穿隧常數、 $u_1$  與  $u_2$  ( $\geq u_1$ ) 為被積函數邊界。當  $E \geq V_m$ ，WKB 近似法亦提出了一個傳輸因子 [18-20] 用以平順地連結式 (3-12)，當  $E$  值極大時， $D(E, \alpha)$  趨近於 1。然而， $D(E, \alpha)$  也可以改寫為下列形式 [21]：

$$D(E, \alpha) = \begin{cases} \exp[-F(E, \alpha)] & , \quad E \leq V_m \\ 1 & , \quad E \geq V_m \end{cases} \quad (3-14)$$

上式與 WKB 近似法的表示方式相較之下，簡潔方便計算許多，並且與 WKB 法之誤差值極小，因此採用此簡化法於接下來的計算過程當中。

對式 (3-11) 的  $k_{\parallel}$  做積分，可得下式：

$$j(\alpha) = \frac{me}{8\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E, \alpha) \left[ kT \ln \left( \frac{1 + \exp(-E/kT)}{1 + \exp[-(E + e\alpha \varepsilon_0 w)/kT]} \right) \right] \quad (3-15)$$

由於  $D(E, \alpha)$  為一以  $E$  為變數，指數型漸增的函數。當電子藉由熱能活化由  $E < 0$  傳輸至  $E > 0$  的過程中，穿隧機率將大幅地被增強。然而，隨著穿隧機率的增加，衍生而來的卻是在  $E > 0$  處電子占據機率的減少。在低溫下，當費米能階呈現出類似尖銳狀態 (Sharp Fermi level) 時，其可近似為 [22]：

$$kT \ln[1 + \exp(-E/kT)] \cong \begin{cases} 0 & , \quad E > 0 \\ -E & , \quad E < 0 \end{cases} \quad (3-16)$$

則式 (3-15) 可表示為：

$$j(\alpha) = \frac{me}{8\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E, \alpha) \Theta(E) \quad (3-17a)$$

$$\Theta(E) = \begin{cases} 0 & E > 0 \\ -E & , \quad -e\alpha \varepsilon_0 w < E < 0 \\ e\alpha \varepsilon_0 w & E < -e\alpha \varepsilon_0 w \end{cases} \quad (3-17b)$$

對  $V_m > 0 (\alpha < 1)$  來說，其能障穿隧機率迅速地降低於  $E = 0$ 。因此，大多數的穿隧現象發生於鄰近  $E = 0$  處，並且我們可以對  $F(E, \alpha)$  在  $E = 0$  處做冪級數展開，對其前兩項作近似處理：

$$F(E, \alpha) \cong 2\chi^w \xi(\alpha) - \frac{2\chi^w}{V_0} \eta_0(\alpha) E \quad (3-18a)$$

$$\xi(\alpha) = \int_{u_3}^{u_4} \left( 1 - \frac{\lambda}{u(1-u)} - \alpha \bar{\varepsilon}_0 u \right)^{1/2} du \quad (3-18b)$$

$$\eta_0(\alpha) = \frac{1}{2} \int_{u_3}^{u_4} \frac{du}{\left( 1 - \frac{\lambda}{u(1-u)} - \alpha \bar{\varepsilon}_0 u \right)^{1/2}} \quad (3-18c)$$

其中  $u_3$  與  $u_4 (> u_3)$  為  $V(u, \alpha)$  的積分邊界， $\eta_0(\alpha)$  則是藉由  $\partial F(E, \alpha) / \partial E|_{E=0}$  所求得。

將式 (3-18) 與式 (3-14) 帶入式 (3-17) 可得：

$$j(\alpha) = \frac{me}{8\pi^2 \hbar^3} \exp[-2\chi^w \xi(\alpha)] \times \int_{-\infty}^0 dE \Theta(E) \exp\left[\frac{2\chi^w}{V_0} \eta_0(\alpha) E\right], \quad \varepsilon < 1 \quad (3-19)$$

式 (3-19) 中，由於存在有  $\exp[2\chi^w \eta_0(\alpha) E / V_0]$  的項次，使得積分值對  $\Theta(E)$  在  $E \cong 0$  處時變化迅速。因此，我們令在  $-\infty < E < 0$  區間時， $\Theta(E) \cong -E$ ，將可以避免發生任何錯誤。則式 (3-19) 的積分結果為：

$$j(\alpha) = \frac{me}{8\pi^2 \hbar^3} \left( \frac{V_0}{2\chi^w \eta_0(\alpha)} \right)^2 \exp[-2\chi^w \xi(\alpha)], \quad \alpha < 1 \quad (3-20)$$

當  $V_m < 0 (\alpha > 1)$  時，式 (3-17) 可以下式表達：

$$j(\alpha) = \frac{me}{8\pi^2 \hbar^3} \left[ \int_{-\infty}^{V_m} dE \exp[-F(E, \alpha)] \Theta(E) + \int_{V_m}^0 dE \Theta(E) \right] \quad (3-21)$$

將上式中  $F(E, \alpha)$  對  $V_m$  以冪級數展開，可得：

$$F(E, \alpha) \cong -\frac{2\chi^w}{V_0} \eta_1(\alpha) (E - V_m) \quad (3-22a)$$

其中



$$\eta_1(\alpha) = -\frac{V_0}{2\chi w} \frac{\partial F(E, \alpha)}{\partial E} \Big|_{E=V_m} = \frac{\pi}{2(\alpha \bar{\varepsilon}_0)^{1/2}} \left( \frac{u^*(1-u^*)(1-2u^*)}{1-3u^*(1-u^*)} \right)^{1/2} \quad (3-22b)$$

$u^*$  為當值於  $V_m$  處時所求得，其滿足：

$$0 = \frac{\partial V(u, \alpha)}{\partial u} \Big|_{u=u^*} = \frac{1-2u^*}{(u^*)^2(1-u^*)^2} - \frac{\alpha \bar{\varepsilon}_0}{\lambda} \quad (3-23)$$

由於  $|V_m| < e\alpha\bar{\varepsilon}_0 w$  在  $V_m < 0$  時恆成立，因此我們以  $\Theta(E)$  在  $-e\alpha\bar{\varepsilon}_0 w < E < 0$  區間中的值將其本身取代掉，由式 (3-21) 可得：

$$\begin{aligned} j(\alpha) &= \frac{me}{8\pi^2 \hbar^3} \left[ \frac{V_m^2}{2} + \int_{-\infty}^{V_m} dE \exp\left(\frac{2\chi w}{V_0} \eta_1(\alpha)(E - V_m)\right)(-E) \right] \\ &= \frac{me}{8\pi^2 \hbar^3} \left[ \frac{V_m^2}{2} + \left( \frac{V_0}{2\chi w \eta_1(\alpha)} \right)^2 \left( 1 - \frac{2\chi w}{V_0} \eta_1(\alpha) V_m \right) \right], \quad \alpha > 1 \quad (3-24) \end{aligned}$$

藉由數值分析結果，在  $V_m < 0$  時， $V_m$  可近似為：

$$V_m \cong 2.2\lambda V_0 \bar{\varepsilon}_0 (1-\alpha) \quad (3-25)$$

將式 (3-25) 代入式 (3-24) 中，並且結合在  $\alpha > 1$  與  $\alpha < 1$  時， $j(\alpha)$  的結果，可得：

$$j(\alpha) = \begin{cases} j_0(\alpha) \exp[-2\chi w \xi(\alpha)] & \alpha \leq 1 \\ j_1(\alpha) & \alpha > 1 \end{cases} \quad (3-26a)$$

$$j_0(\alpha) = \frac{j_{00}}{\eta_0^2(\alpha)}, \quad \alpha \leq 1 \quad (3-26b)$$

$$j_1(\alpha) = j_{00} \left( \frac{1}{\eta_1^2(\alpha)} + 9.68(\lambda \chi w \bar{\varepsilon}_0)^2 (1-\varepsilon)^2 - 4.4(\lambda \chi w \bar{\varepsilon}_0) \frac{1-\varepsilon}{\eta_1(\varepsilon)} \right), \quad \alpha > 1 \quad (3-26c)$$

$$j_{00} = \frac{\pi m e V_0^2}{4 \chi^2 w^2 \hbar^2} \quad (3-26d)$$

上式  $h=2\pi\hbar$ ；由於  $\eta_0$  與  $\eta_1$  的定義，加上  $\eta_0(1)=\eta_1(1)$  的關係， $j(\alpha)$  在  $\alpha=1$  處時，

必定為連續函數。由  $j(\alpha)$  我們也可得到  $\sum(\alpha)$  的表示方法：

$$\sum(\alpha) = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{dj(\alpha)}{d\alpha} = \begin{cases} \sum_0(\alpha) \exp[-2\chi w \xi(\alpha)] & \alpha \leq 1 \\ \sum_1(\alpha) & \alpha > 1 \end{cases} \quad (3-27a)$$

$$\sum_0(\alpha) = -\sum_{00} \frac{1}{\eta_0^2(\alpha)} \left[ \frac{1}{\eta_0(\alpha)} \frac{d\eta_0(\alpha)}{d\alpha} + \chi w \frac{d\xi(\alpha)}{d\alpha} \right], \quad \alpha \leq 1 \quad (3-27b)$$

$$\sum_1(\alpha) = \sum_{00} \left[ \frac{2.2\lambda\chi w \bar{\varepsilon}_0}{\eta_1(\alpha)} - \frac{1}{\eta_1^3(\alpha)} \frac{d\eta_1(\alpha)}{d\alpha} + \left( \frac{2.2\lambda\chi w \bar{\varepsilon}_0}{\eta_1^2(\alpha)} - 9.68(\lambda\chi w \bar{\varepsilon}_0)^2(1-\varepsilon) \right) \right], \quad \alpha > 1 \quad (3-27c)$$

$$\sum_{00} 2j_{00}/\varepsilon_0 \quad (3-27d)$$

$\sum_0(\alpha)$  和  $\sum_1(\alpha)$  是以  $\alpha$  為變數的函數，其變化程度相當緩慢。因此，式 (3-27a) 指出，當接面電導率在  $\alpha \leq 1$  時，是以指數函數遞增，只有當  $\alpha > 1$  時，其變化率才會緩慢增加。

### 3.2.2 擾動導致的穿隧導電率

考慮包含已經對式子 (3-7)  $\sum(\alpha)$  作熱平均後的結果，則接面電導率可表示成：

$$\sigma = \left( \frac{4T_1}{\pi T} \right)^{1/2} \left[ \int_0^1 d\alpha_T \sum_0(\alpha_T) \exp\left( -\frac{T_1}{T} \alpha_T^2 - \frac{T_1}{T_0} \varphi(\alpha_T) \right) + \int_1^\infty d\alpha_T \sum_1(\alpha_T) \exp\left( -\frac{T_1}{T} \alpha_T^2 \right) \right] \quad (3-28a)$$

$$T_1 = a\varepsilon_0^2/k \quad (3-28b)$$

$$T_0 = T_1/2\chi w \xi(0) \quad (3-28c)$$

$$\varphi(\alpha) = \xi(\alpha)/\xi(0) \quad (3-28d)$$

其中， $\varphi(0)=1$ 、 $\varphi(1)=0$ 、 $\alpha_T = \varepsilon_T / \varepsilon_0$ 。函數 $-T_1\varphi(\alpha_T)/T_0$ 與 $-T_1\alpha_T^2/T$ 繪製於圖

3.5 中 [9]。由圖 3.5 可知，當 $\alpha_T$ 值較小時，穿隧機率隨著場的增大迅速增加，

不同於擾動機率隨著場的增大而降低。當 $\alpha_T$ 值較大時，情況則與上述相反。圖

中虛線部分則為上述兩個影響因子疊加後的效果，由圖清楚可見，當在 $\alpha_T = \alpha^*$ 時

會有最大值出現。由於在指數函數中存在有最大值，暗喻式 (3-28a) 中的第一

個積分項會有峰值產生，因此可預料與溫度相依的 $\sigma$ 將受到 $\alpha^*$ 所支配，因此

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ -\frac{T_1}{T} (\alpha^*)^2 - \frac{T_1}{T_0} \varphi(\alpha^*) \right] \quad (3-29)$$

$$\begin{aligned} \sigma_0 = & \exp \left[ +\frac{T_1}{T} (\alpha^*)^2 + \frac{T_1}{T_0} \varphi(\alpha^*) \right] \left( \frac{4T_1}{\pi T} \right)^{1/2 T_1 \alpha_T^2} \\ & \times \left[ \int_0^1 d\alpha_T \sum_0(\alpha_T) \exp \left( -\frac{T_1}{T} \alpha_T^2 - \frac{T_1}{T_0} \varphi(\alpha_T) \right) + \int_0^\infty d\alpha_T \sum_1(\alpha_T) \exp \left( -\frac{T_1}{T} \alpha_T^2 \right) \right] \end{aligned} \quad (3-30)$$

$\alpha^*$ 為在 $0 \leq \alpha \leq 1$ 區間中， $-\left[ (T_1/T) \alpha^2 + (T_1/T_0) \varphi(\alpha) \right]$ 為最大值時所在的位置。 $\sigma_0$

為一以 $T$ 為變數，相較於指數函數變化相當緩慢的函數，因此，我們將其視為一常數。

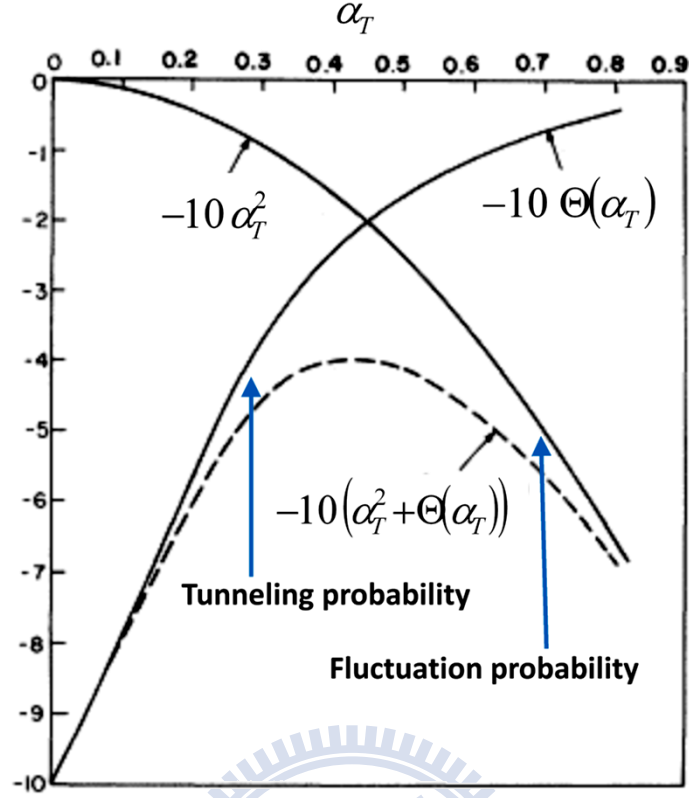


圖 3.5 函數  $-T_1\phi(\alpha_T)/T_0$  與  $-T_1\alpha_T^2/T$  在給定參數後作圖結果。

在高溫與低溫情況下， $\sigma$  的行為可由式 (3-29) 推論得知。由於  $\alpha^*$  隨著溫度降低而減少，在低溫下  $\alpha^*$  的值極小，因此可得  $-\phi(\alpha) \cong S_\alpha$ ，其中  $S$  為  $\phi(\alpha)$  在  $\alpha=0$  處的斜率。當  $T$  趨近於 0 時， $\alpha^* = (S/2T_0)T$  且  $-(T_1/T)(\alpha^*)^2 \rightarrow 0$ 。結論可得，在相當低溫的情況下， $\sigma$  與溫度並無關聯性，且可簡化為  $\sigma_0 \exp[-2\chi w \xi(0)]$ ，並呈現簡單彈性穿隧行為；隨著溫度提升， $\alpha^*$  亦隨之增加，直到其值為 1。然而由於  $\alpha^*$  定義位於 0 到 1 的區間中，因此當溫度繼續上升，其值將飽和於 1 處。因此在高溫的情況下，其受到熱激活效應，呈現  $\sigma_0 \exp[-T_1/T]$ 。下圖 3.6 為  $\ln(\rho/\rho_0)$  與  $1/T$  關係圖 [9]，其中  $\rho=1/\sigma$ 、 $T_1=50$  K、 $T_0=5$  K。由圖中可知，隨著  $\lambda$  值的改變，我們可以調變能障的形狀，因此可以在高溫熱活化傳輸與低溫不隨溫度改變的穿隧情況中，產生大量不同變化的結果。一般來說，能障在形狀上較接近

方型者（ $\lambda$  值較小）其  $\ln(\rho/\rho_0)$  值隨著溫度的降低趨近於漸進線相較於圓滑位障者（ $\lambda$  值較大），速度較慢。

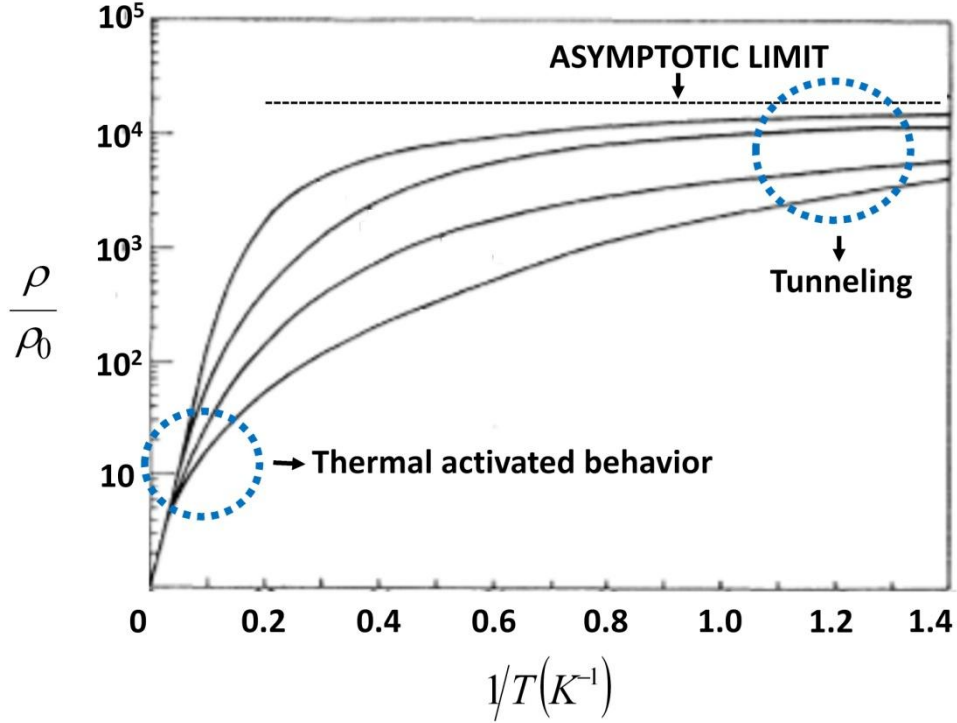


圖 3.6 歸一化後擾動導致穿隧電阻值  $\ln(\rho/\rho_0)$  在固定  $T_0$  與  $T_1$  及不同形狀位能障下，對  $1/T$  關係圖；由上至下分別為  $\lambda = 0.2$ 、 $\lambda = 0.1$ 、拋物線位障與  $\lambda = 0.05$  [9]。

### 3.2.3 穿隧位障近似為拋物線

拋物線位障方程式定義為：

$$V_p(u, \alpha) = V_0 [u(1-u) - \alpha \bar{\epsilon}_0 u] \quad (3-31)$$

上式為式（3-9）的近似結果[13, 23]，此近似結果於  $\lambda \cong 0.07$  時，與原式誤差值最小，其精準度最高。

對於拋物線位障，我們可得：

$$\phi(\alpha) = \frac{\int_0^{1-\alpha} [u(1-u) - \alpha u]^{1/2} du}{\int_0^1 [u(1-u)]^{1/2} du} = (1-\alpha)^2 \quad (3-32)$$

在求得上式時，我們運用了  $\bar{\varepsilon}_0 = 1$  與積分函數在 0 與  $1-\varepsilon$  區間中，求得的結果。  
因此可得：

$$\alpha^* = T/(T + T_0) \quad (3-33a)$$

$$\alpha^* = (1 - \alpha_A)T/(T + T_0) \quad (3-33b)$$

將式 (3-32) 與式 (3-33) 代入式 (3-29)：

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_1}{T + T_0}\right) \quad (3-34)$$

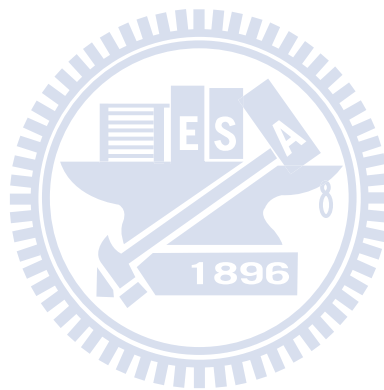
藉由上式的表達， $T_0$  的物理意義與壓差擾動對穿隧接面效應關係更加明確。  
由於  $T_0$  對於  $T$  的關係猶如附加的常數，其可視為溫度的標的，當  $T \ll T_0$  或  $T_0 \rightarrow \infty$  時，式 (3-34) 中的  $T$  將被忽略，電導率將近似為不隨溫度變化的方程式  $\sigma = \sigma_0 \exp(-\pi\chi w/4)$ ，此時電導率只與穿隧位障的結構有關，即僅存穿隧效應影響。由以上推論可知，簡單彈性穿隧為擾動引起穿隧效應中的一特例。當溫度由  $T \ll T_0$  漸增為  $T \cong T_0$  時， $\sigma$  中指數項的絕對值，相較於其在  $T = 0$  的限制值隨之降低，可視為電子的穿隧位障有效地受到擾動壓差的影響而拉低；此外，由指數項亦可知，當  $T$  與  $T_0$  的數量級相同時，其有效位障的改變將為最迅速。



## 參考文獻

- [1]. N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials 2<sup>nd</sup>*, (Clarendon, New York, 1979)
- [2]. N. F. Mott, *Philos. Mag.* **19**, 835 (1969)
- [3]. P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44 (1973)
- [4]. P. Sheng, E. K. Sichel, J. I. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1197 (1978)
- [5]. D. Redfield, *Adv. Phys.* **24**, 463 (1975)
- [6]. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977)
- [7]. K. Seeger, W. D. Gill, T. C. Clarke, G. B. Street, *Solid State Commun.* **28**, 873 (1978)
- [8]. P. Sheng, *Phys. Rev. B* **21**, 2180 (1980)
- [9]. P. Sheng, E. K. Sichel, J. I. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1197 (1978)
- [10]. R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. L. Sands, *Feynman Lectures on Physics*, **I**, Chap. 41. (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1963)
- [11]. N. G. van Kampen, *Physica (Utrecht)*, **26**, 585 (1960)
- [12]. W. Schottky, *Z. Phys.* **14**, 63 (1923)
- [13]. A. Sommerfeld, H. Bethe, *Handbuch der Physik*, (Springer, Berlin, 1933)
- [14]. R. H. Fowler, L. W. Nordheim, *Proc. R. Soc. Sect. A* **119**, 173 (1928)
- [15]. W. R. Smythe, *Static and Dynamic Electricity*, Chap. IV. (McGraw-Hill, New York, 1950)
- [16]. J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963)
- [17]. C. B. Duke, *Tunneling in Solids*, Chap. IV. (Academic, New York, 1969)
- [18]. E. C. Kemble, *Fundamental Principles of Quantum Mechanics*, Chap. III. (McGraw-Hill, New York, 1937)

- [19].L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics Non-Relativistic Theory*, Sec. 50. (Addison-Wesley, Reading, Mass, 1958)
- [20].S. C. Miller, Jr., R. H. Good, Jr., *Phys. Rev.* **91**, 174 (1953)
- [21].E. L. Murphy, R. H. Good, Jr., *Phys. Rev.* **102**, 1464 (1956)
- [22].R. H. Good, Jr., E. W. Muller, *Handbuch der Physik*, **21**, 176 (Springer, Berlin, 1956)
- [23].R. Holm, B. Kirschstein, *Z. Tech. Phys.* **16**, 488 (1935)



## 第四章 實驗

本實驗主要是對錳摻雜硒化鉛奈米陣列 ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  Nanoarray) 元件之電性與外加磁場下進行探討與研究。然而為了瞭解此材料之特性，實驗當中引進許多儀器與奈米元件製備之技術，因此本章節將先針對製作元件所需的儀器與技術做簡介，最後對於實驗步驟與量測系統進行闡述。

### 4.1 錳摻雜硒化鉛奈米陣列的製備

此次實驗中所運用的錳摻雜硒化鉛奈米陣列材料，是向美國紐約州立大學 Jiye Fang 博士實驗室所取得，其研究團隊於西元 2004 年，將研究成果發表於期刊論文上 [1]，並且指出當奈米晶體於高溫之下，晶粒彼此之間會沿著特定結晶面作連結，因此提出了一種新穎、大尺度、可調控形狀且在原位自組裝 (in-situ self-assembly) 的一維奈米陣列的合成方式。此外，就錳摻雜方面，其研究團隊根據 F. V. Mikulec's 等人的研究成果 [2]，並且加上 Jiye Fang 博士實驗室自身經驗 [3]，運用  $\text{Mn}_2(\mu\text{-SeMn})_2(\text{CO}_8)$  作為前驅物 (precursor)，成功地將錳摻雜進入硒化鉛奈米陣列中，並且藉由調控成長時間與溶液溫度，可以成長不同線徑的奈米陣列。以下輔以流程圖 (如圖 4.1) 簡介奈米陣列的合成方式：

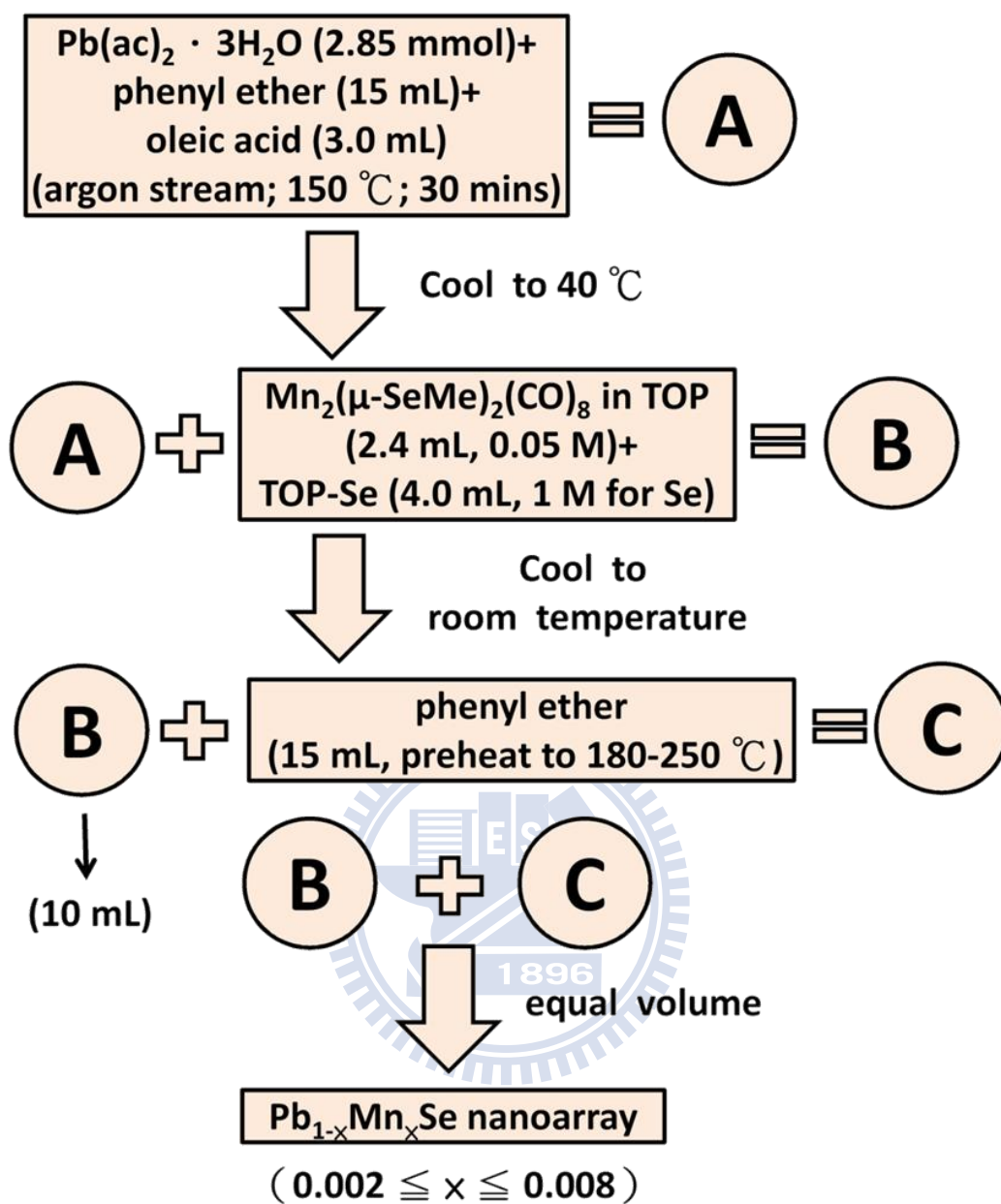


圖 4.1 錳摻雜硒化鉛奈米陣列製備流程圖。

## 4.2 製程儀器與技術

製作一組完整的錳摻雜硒化鉛奈米陣列元件，主要製程技術包含有：掃描式電子顯微鏡、電子束微影技術(Electron-beam lithography, EBL)、電子束曝光系統、熱蒸鍍系統(thermal evaporation)、介電泳動法(Dielectrophoresis, DEP)。

### 4.2.1 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡（如圖 4.2）主體是由電子鏡柱（包含有電子槍（electron gun）、電磁透鏡（electromagnetic lens））、樣品室（specimen chamber）、電子成像與控制系統及真空幫浦系統所組成。

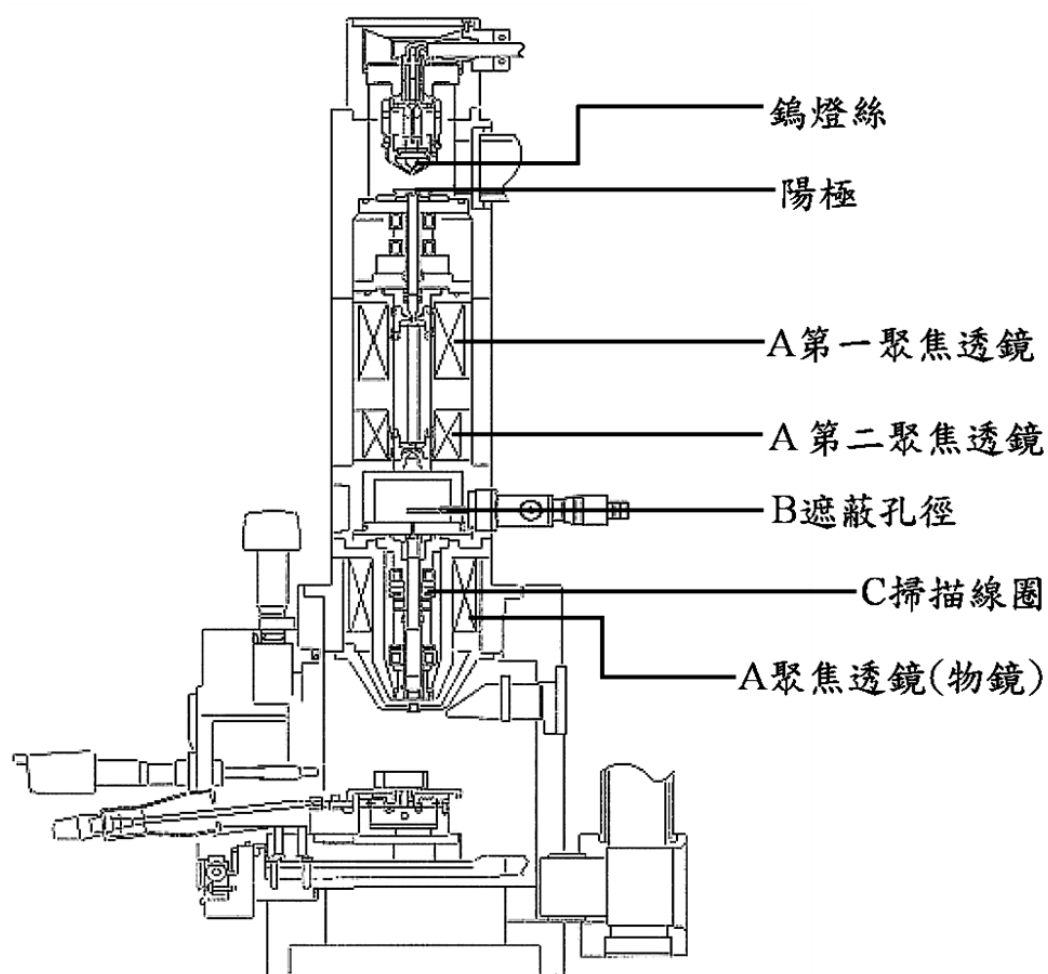


圖 4.2 掃描式電子顯微鏡 JSM-6380 結構示意圖 [5]。

電子源依照放射方式可分為以下兩種 [4]：

A. 熱游離發射 (Thermionic Emission)

利用電流直接加熱電子槍材料產生高溫，使電子獲得高動能，克服電子槍材料的功函數 (work function)，超越表面電位之能障而游離，較常見之電子槍燈絲 (filament) 材料有以下四種：

1. 鎢絲 (W, Tungsten) 電子槍：

鎢的功函數約為 4.30-5.25 eV，是其晶體結構而定，常見的多晶鎢為 4.5 eV。真空度要求較低( $10^{-5}$ - $10^{-6}$  torr)，但是電流亮度低，約  $10^5$  A/(cm<sup>2</sup>str)，加熱至 2700 K 即有大量電子克服功函數而釋出。其優點為熔點高、蒸氣壓低；缺點為功函數過高、加熱至 2000 K 以上即生成晶粒 (grain)，晶粒邊界沿鎢絲成長，使材質變脆，強度降低；本實驗室之 JSM-6380 即為此種類型(如圖 4.2) [5]。

2. 鈦化處理鎢絲 (Thoriated Tungsten)：

鈦化即是在鎢絲表面濺鍍單層鈦 (Th)，鈦的功函數為 3.4 eV，鈦化後 (W+Th) 為 2.6 eV，且於高溫下生成氧化鈦 (ThO<sub>2</sub>)，可抑制鎢晶粒成長，改善純鎢絲的缺點。

3. 六硼化釷 (LaB<sub>6</sub>) 電子槍：

以單晶或複晶之 LaB<sub>6</sub> 為電子源。單晶功函數約 2.0 eV，複晶約 2.4 eV，加熱溫度約 1800 K。其電流量較鎢高約 10 倍；真空度要求較高，壽命較長，故目前廣為使用。LaB<sub>6</sub> 晶體常焊接於鎢絲，從鎢絲獲得熱能，可得較穩定之電子流。

4. 金屬鈹 (Ta)：

直徑約 1 公分之單晶鈹薄片。單晶功函數 4.0~4.25 eV。



## B. 場發射 (Field emission)

場發射電子槍主要是以極強電場強度 ( $\sim 10^8$  V/cm)，降低針狀金屬或合金的功函數，表面原子的電子因為穿隧效應，脫離表面發射出來，不需要加熱。場發射較熱游離之電流亮度高，真空度要求亦較高 ( $10^{-9}$ - $10^{-10}$  torr)，壽命亦長。並利用電場拘束電子束的截面積。場發射較常見之種類有：

### 1. 冷 (Cold)：

電子槍材料為鎢絲，功函數 4.5 eV，極強電場下室溫作用，電流亮度  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  A/ (cm<sup>2</sup>str)。

### 2. 熱 (Thermal)：

電子槍材料與功函數同冷場，於高溫 1800 K 下操作，電流亮度為  $10^{-8}$  A/ (cm<sup>2</sup>str)；本實驗室之 JSM-7000F 即為此種類型。

此外，本實驗室之 JSM-6380 燈絲外圍，通常具有一威氏罩或柵極 (Wehnelt or grid cap)，當大量電子自燈絲尖端釋出時，同時提供燈絲約 -60 kV 至 -100 kV 之加速電壓加速電子，並使威氏罩相較燈絲偏壓更負 100-500 V，以便讓電子能形成一電子束交叉 (gun crossover)，並從威氏罩上之小孔穿過陽極進入聚光鏡 (如圖 4.3) [6]。

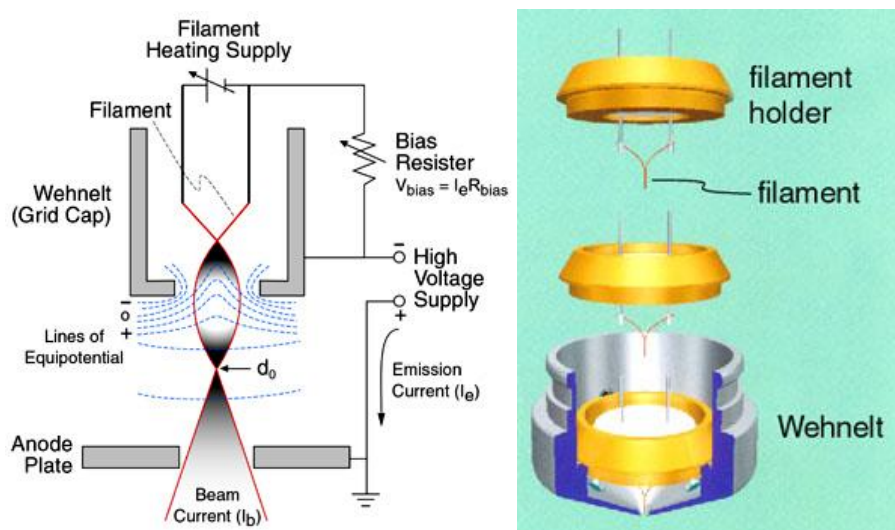


圖 4.3 電子槍與威氏罩示意圖 [6]。

電子顯微鏡上之電磁透鏡，通常採用多重聚光鏡裝置，可隨意調整電子束聚集後之光點大小（spot size），以便達到適當範圍的照明區域，減少對樣品破壞的程度。聚光鏡上並有一可選擇不同孔徑大小之可變孔徑（movable aperture）以及用來校正聚光鏡磁場對稱性的像散校正器（stigmator）。

成像原理主要是當電子經過電磁透鏡聚焦形成一極小電子探束（electron probe）投射於樣品上 [7]，樣品通常放置於一可前後左右移動並可作水平旋轉與高角度傾斜的樣品座（specimen stage）上，利用探束在樣品上做來回掃描。由於探束具備高能量因此會深入樣品表面形成一作用體積（interaction volume），並在不同層面上釋出歐傑電子（Auger electron）、二次電子、背向散射電子及 X 射線（如圖 4.4）[8]。歐傑電子能量最弱，僅能於樣品表面偵測得到，二次電子次之，產生的量也最大，背向散射電子具有較高能量，故可自較深層中產生。電子束撞擊樣品後所產生之訊號藉由偵測器（detector）接收，並經過轉換放大後顯示於螢光幕（CRT）上，可觀察樣品表面立體結構，X 射線則可作為分析樣品中成分元素之種類與定量之依據。

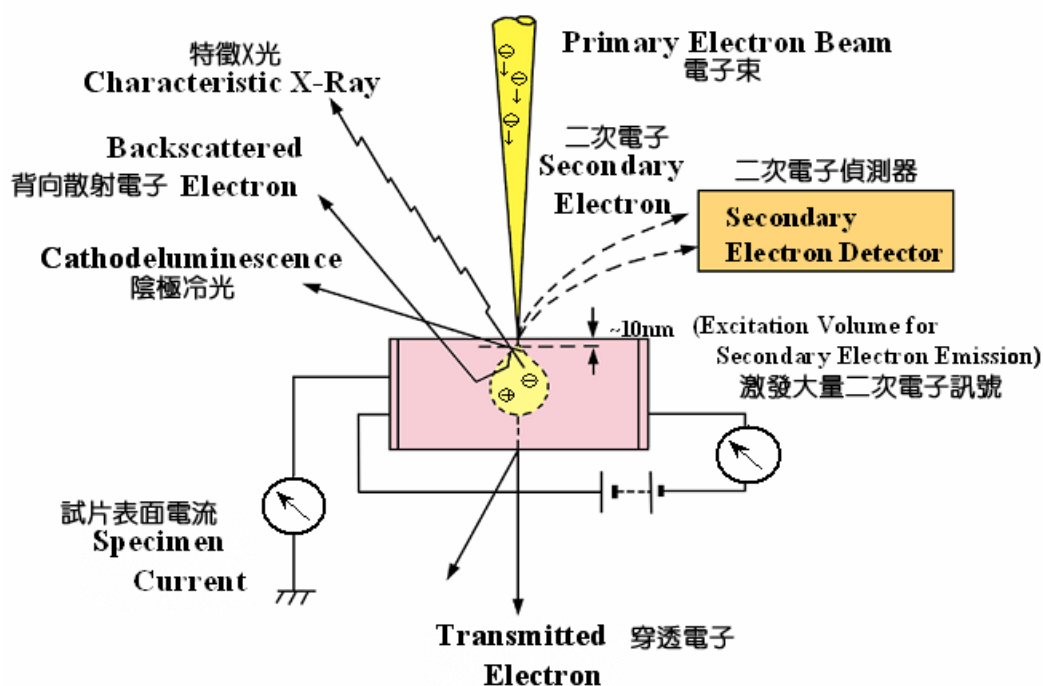


圖 4.4 電子束與試片作用原理示意圖 [8]。

此偵測器主要構造為一閃爍器 (scintillator)，可將撞擊其上的電子所產生的光子經由光導管 (light pipe) 傳至光放大器 (photomultiplier) 加以放大增強，為了能夠接收更多的二次電子訊號或選擇接收背向散射電子，通常在閃爍器外圍另有一金屬罩，稱為法拉弟籠，可提供-50 V 至+300 V 左右的電壓。由於二次電子所具有的能量較低，因此在金屬罩為正電壓時會被吸引進入偵測器，若將金屬罩改為負電壓時，則二次電子會被排斥而僅有能量較大的特定角度背向散射電子有機會進入偵測器。由於樣品上產生的訊號以二次電子為最多，故通常掃描電子顯微鏡多以二次電子影像 (Secondary Electron Image, SEI) 來觀察樣品 (如圖 4.5) [8]，當然亦可選擇只接收背向散射電子而來呈現背向散射電子影像 (Backscattered electron image, BEI)。

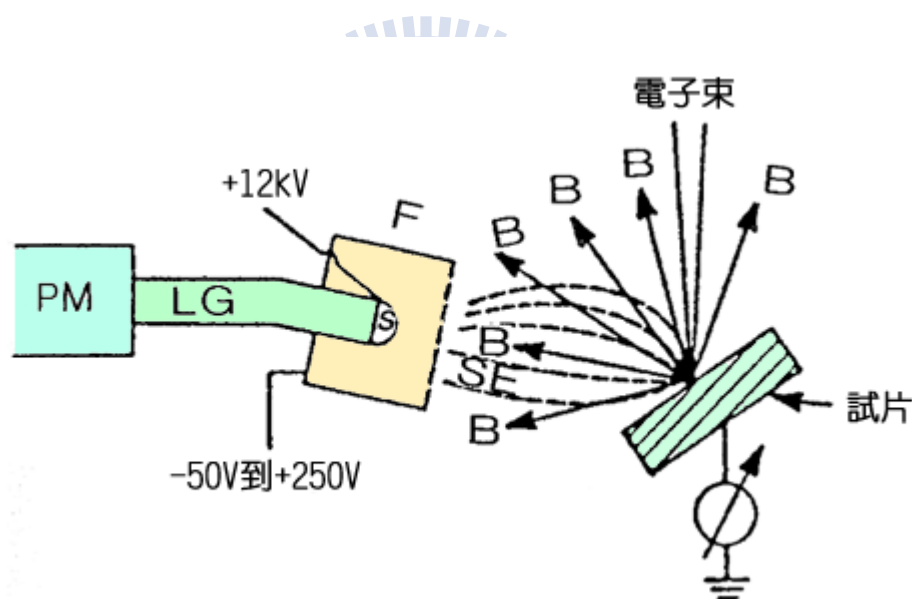


圖 4.5 電子偵測器示意圖 (B:背向散射電子、SE:二次電子、F:法拉第籠、S:閃爍計數器、LG:光導管、PM:光放大器) [8]。

由於背向散射電子於樣品中較深層部位中釋出，且僅有特定角度方可進入偵測器，因此其影像相較二次電子影像更具有明顯之立體感。然而影像之放大倍率決定於電子束於樣品上掃描之範圍與螢光幕的比值，掃描範圍越小，所觀察到的影像放大倍率越大 (如圖 4.6) [8]。而影像解析度則視所聚成的電子束直徑大小

決定，通常探束直徑越小，解析度越高；至於真空系統則是負責維持鏡柱中的高度真空，避免燈絲高溫下氧化燒毀。

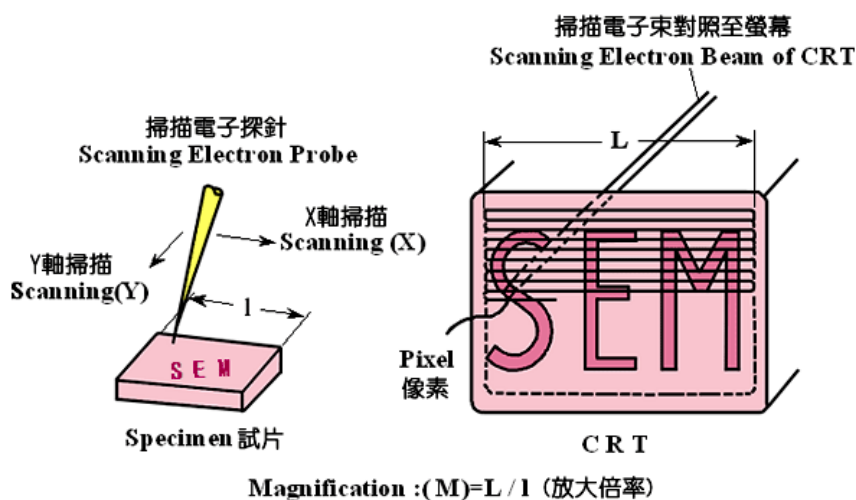


圖 4.6 掃描式電子顯微鏡放大倍率示意圖 [8]。

## 4.2.2 電子束微影技術

微影技術可說是整個半導體工業的主要關鍵技術 [9]，此種技術的原理與拍照、沖洗底片及印刷成相片的方式相當類似；微影（lithography）是利用光罩（photo-mask）上的幾何形狀，將圖案轉換於覆蓋在半導體晶圓上的感光薄膜材質（稱為光阻， photoresist）的一種步驟 [10]。

在光學微影中，解析度的極限是由光的繞射來決定。然而在電子束微影中，由於電子束是藉由高電壓激發出來，本身具有數個 keV 或是更高能量的電子（對應的波長比 0.1 nm 更短），加上極佳的聚焦深度（depth of focus, DOF）因此具有極佳的解析度，再者電子束微影不需要經過光罩即可對於設計好的圖樣進行曝寫，因此其為一理想之微影技術。但缺點為曝光時間過長，不適合應用於大面積圖樣，且當電子穿透光阻與下層基板時，這些電子將經歷碰撞造成能量的損失與路徑的改變，造成散射效應（Scattering effect）（如圖 4.7） [11]，倘若欲寫入之圖形設計線寬過小，亦會由於干涉影響，產生鄰近效應（proximity effect），導致曝光區

域範圍擴大，甚至交互影響使圖案失真，解析度下降。

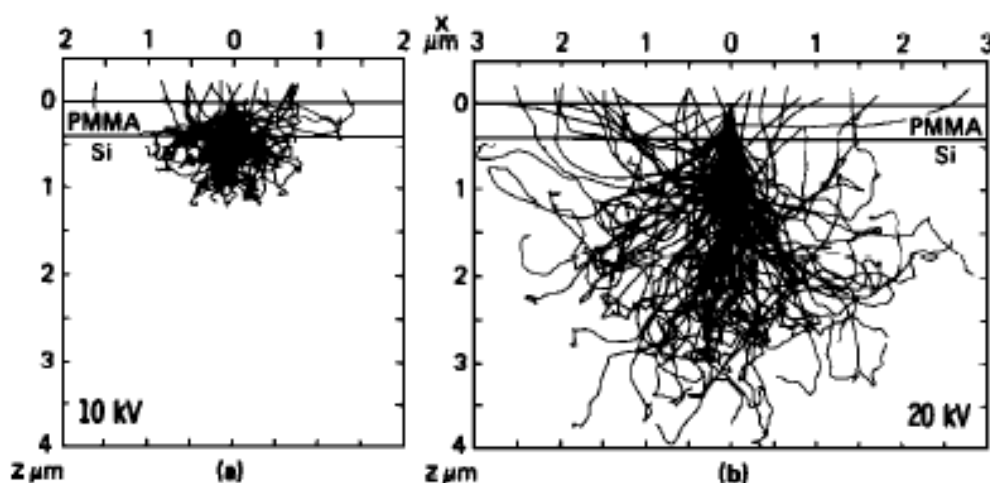


圖 4.7 以蒙地卡羅法 (Monte Carlo) 模擬能量為 10kV 與 20kV 的電子束中 100 個電子在 PMMA 中的軌跡 [11]。

電子束微影的程序，主要是將先設計好之圖樣，利用電子束聚焦與控制，和欲曝光的區域之電子阻劑交互作用，使電子束在光阻上進行掃描動作，寫入圖樣；待掃描曝寫之後，由於電子阻劑化學鍵結改變，其對顯影液的溶解度有增加（正阻劑效應）或減小（負阻劑效應）兩種情況，造成曝光區域移除或留下，接著對顯影後的樣品進行鍍膜動作，最後以丙酮除去殘於之光阻，可得設計之圖樣。

### 4.2.3 介電泳動法 (Dielectrophoresis)

介電泳動法近年來被廣泛應用之原因，主要憑藉的是任何物質微粒，其必定具備有一定的介電特性，換句話說即物質在一外加電場之下，它們將受到不同程度的極化，傾向於順著外加電場的方向排列。倘若外加電場為一非均勻場，則這些被極化後的微粒將受到一份淨力（Dielectrophoretic force，介電泳動力），產生漂移運動，此種現象就稱為介電泳動（如圖 4.8）。



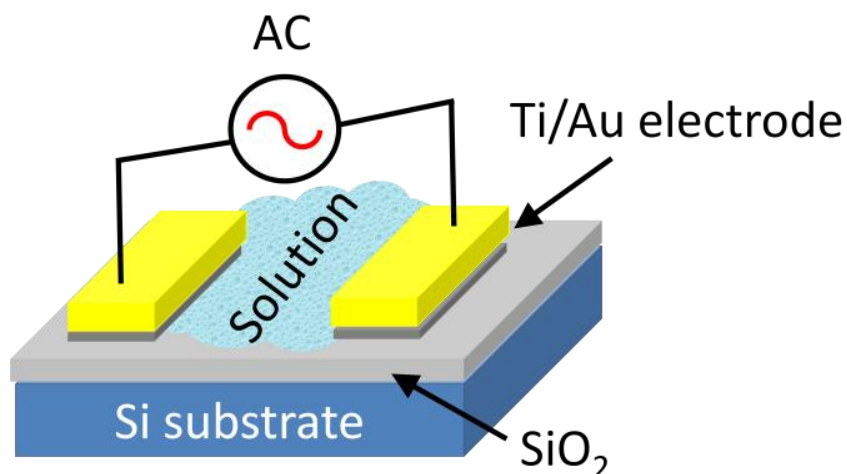


圖 4.8 介電泳動之基本簡單裝置。

介電泳動此項技術，我們除了必須提供不均勻（non-uniform）的外加電場之外，通常也會利用交流的偏壓來形成交流電場，如此一來，我們又多了一項調控交流電場頻率的自由度，同時也免除了直流電源中靜電荷聚積於某一電極，或是發生某些電解反應等可能導致的不良效應 [12]。

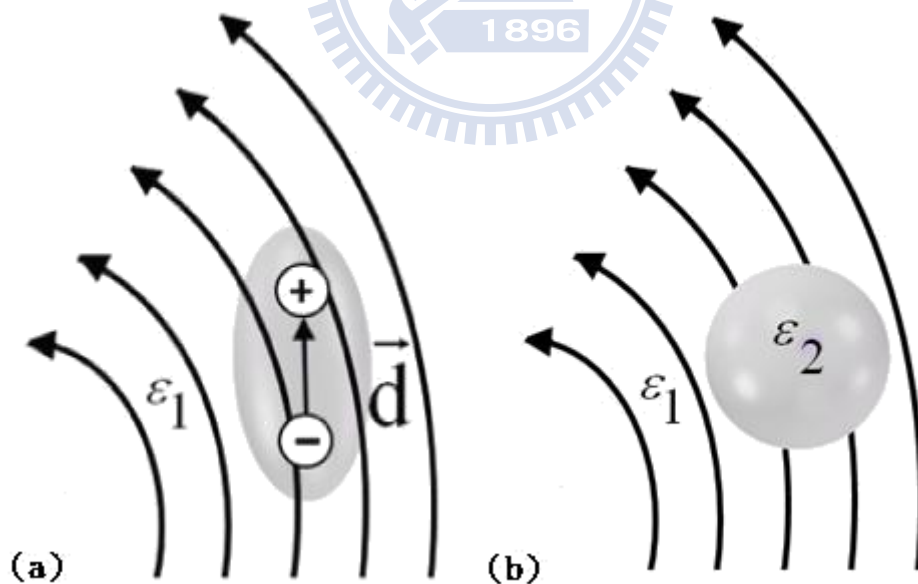


圖 4.9 (a) 單一電偶位於非均勻電場中；(b) 介電常數為  $\epsilon_2$  的對稱球體位於非均勻電場中。其中假設外加非均勻電場的尺度遠大於球體半徑。



接著我們考慮單一電偶，如圖 4.9 (a) 所示 [12]。電偶位於一個非均勻電場強度為  $\vec{E}_0(\vec{r})$  及均質介電常數 (permittivity) 為  $\epsilon_1$  的介質中，我們可知空間中某位置上的電位為

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

其中  $\vec{r}$  是相對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與力矩可表示為：

$$\vec{F} = (\vec{p} \cdot \nabla) \vec{E}_0 \quad (4-2a)$$

$$\vec{T} = \vec{p} \times \vec{E}_0 \quad (4-2b)$$

倘若將電偶極轉換為一個半徑為  $R$  的球體，球體的介電常數為  $\epsilon_2$ ，如圖 4.9 (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 [13]：

$$\Phi_{sphere} \approx \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1) R^3 \vec{E}_0 \cdot \vec{r}}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_1) r^3} \quad (4-3)$$

且  $|\vec{r}| > R$ 。因此，經過 (4-1) 與 (4-3) 式，可得到球體的有效電偶極矩：

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

其中  $K \equiv (\epsilon_2 - \epsilon_1) / (\epsilon_2 + 2\epsilon_1)$  稱為 Clausius-Mossotti factor。將 (4-4) 帶入 (4-2a) 中，可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 [14]：

$$\vec{F} \equiv 2\pi R^3 \epsilon_1 K \nabla E_0^2 \quad (4-5)$$

根據 (4-5) 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，我們更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做正弦函數變化：

$$\vec{E}_0(\vec{r}, t) = \text{Re} \left[ \vec{E}_0(\vec{r}) \exp(j\omega t) \right] \quad (4-6)$$

其中  $\vec{E}_0(\vec{r})$  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的更改 [14]：

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &\rightarrow \underline{\varepsilon}_1 = \varepsilon_1 + \sigma_1 / j\omega \\ \varepsilon_2 &\rightarrow \underline{\varepsilon}_2 = \varepsilon_2 + \sigma_2 / j\omega \end{aligned} \quad (4-7)$$

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：

$$\langle \vec{F} \rangle = 2\pi \varepsilon_1 R^3 \{ \text{Re}[\underline{K}] \nabla E_0^2 \} \quad (4-8)$$

$$\underline{K} \equiv \frac{(\underline{\varepsilon}_2 - \underline{\varepsilon}_1)}{(\underline{\varepsilon}_2 + 2\underline{\varepsilon}_1)} = K_\infty + \frac{K_0 - K_\infty}{j\omega\tau_{MW} + 1} \quad (4-9)$$

上式中

$$K_\infty \equiv (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / \varepsilon_2 + 2\varepsilon_1 \quad (4-10a)$$

$$K_0 \equiv (\sigma_2 - \sigma_1) / \sigma_2 + 2\sigma_1 \quad (4-10b)$$

$$\tau_{MW} \equiv (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) / \sigma_2 + 2\sigma_1 \quad (4-10c)$$

由 (4-8) 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」。

### 4.2.3 熱蒸鍍系統

如緒論中所介紹，倘若氣相合成法中若於氣相中不產生化學反應者，即將其歸類為物理氣相沉積法。在此類合成法中，氣相物種會經由蒸鍍法、濺鍍及離子蒸鍍等方法分別產生後，在氣相中發生碰撞及解離等程序，到達基板後凝結成核，進一步成長形成奈米結構材料。

在蒸鍍法中，採用的材料原來皆為固體，藉由不同的加熱方式如電阻式、電子束及雷射加熱法等將之氣化，氣化後的原子於真空腔體中經過碰撞後，即會於冷卻的基板上冷凝形成薄膜。蒸鍍沉積法必須於真空系統中進行，真空環境可使反應系統中的氣象汙染降低，因此獲得高純度的奈米結構材料，且可使氣化後的原子有較長的平均自由徑（mean free path），可使其有較大的機率直接以直線路徑由蒸發源移動至基板上。

### 4.2.4 變溫電性量測系統

#### 4.2.3.1 閉路式循環變溫制冷系統（closed cycle variable temperature refrigerator cryostat）

閉路式循環變溫制冷系統主要是利用壓縮機物理機制，改變冷媒體積與壓力，達到降低溫度效果；此外在系統本身附加加熱器（heater），給予設定加熱功率，因此可調控溫度，達到變溫效果。

系統主體元件可分為壓縮機（compressor）、冷凝頭（cold head）與樣品載台（sample holder）三大部分（如圖 4.10），冷媒材料為高純度氦氣（99.999%），操作基本原理為：當高純度氦氣受到壓縮機壓縮後，經由外部冷凍管傳送至冷凝頭裡的膨脹室（expander），此時壓縮氦氣體積膨脹吸收熱能，造成腔室溫度下降，隨後將膨脹後帶有熱量之氦氣經由冷凍管排入壓縮機內進行壓縮冷卻，在這

壓縮過程產生的壓縮熱先經潤滑油冷卻，再利用圍繞在壓縮機外的冷卻水路帶走。這些經由壓縮冷卻之高壓低溫氦氣，再度傳輸至膨脹室內進行下個吸熱膨脹過程，此即完整的氦氣冷卻循環體系 [15]。

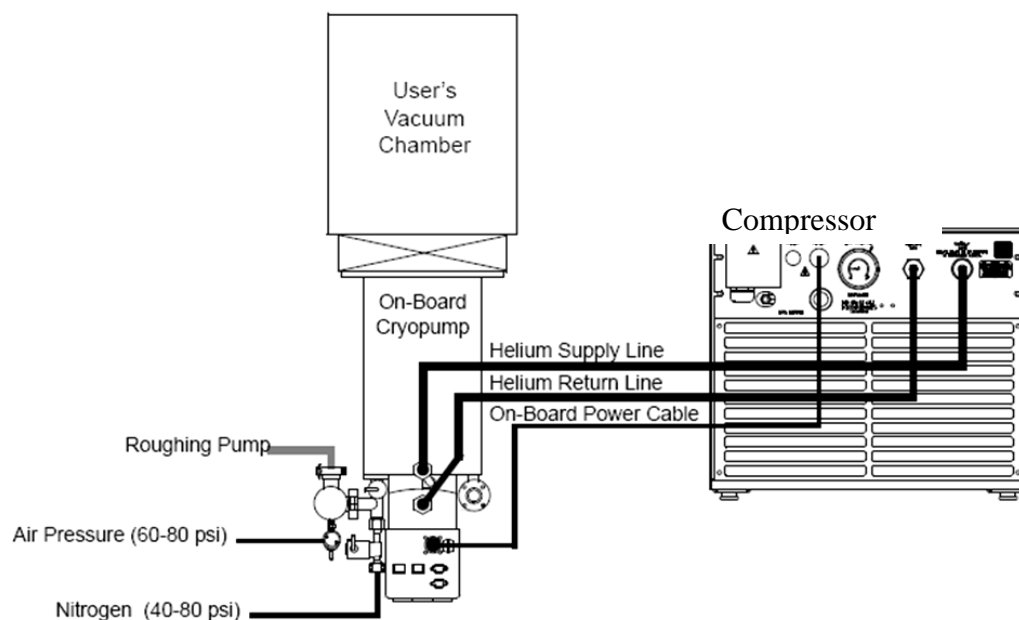


圖 4.10 閉路式循環變溫制冷系統示意圖。

此外，裝載在冷凝頭上的樣品載台連接裝置（sample mount），其底部掛載有一功率 50 W 之加熱器，藉由程式控制輸出功率，將熱能由樣品載台連接裝置上的銅柱，傳導至裝置上端之樣品載台（sample holder，如圖 4.11）；同時，在樣品載台下端亦加裝了一功率 50 W 之片狀式電阻，藉以細微調控固定預達溫度；而控溫系統主要是以 LakeShore 340 controller 所控制，藉由調控 PID 值來自動控制加熱器功率高低與變化敏感程度。

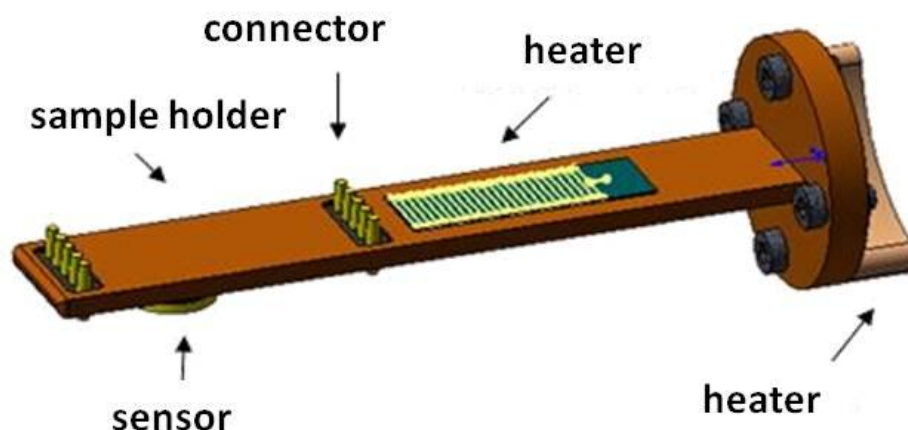


圖 4.11 樣品載台示意圖。

綜合以上說明，閉路式循環變溫制冷系統控溫方式，即應用高壓低溫之冷媒，傳輸至膨脹室改變冷媒壓力與體積，藉此吸收腔室熱量，達到低溫效果，此低溫亦藉由冷凝頭上之銅柱，傳導至樣品載台，並藉由樣品載台連接裝置上之高功率加熱器與樣品載台下之片狀電阻提供熱能，與致冷功率（cooling power）相互匹敵，達到實驗溫度；吸收熱量後的冷媒，再經由冷凍管傳輸至壓縮機上進行壓縮與釋放熱能，釋放後之熱能隨即由冷卻水帶走。

#### 4.2.3.2 磁場系統

本實驗室所使用的電磁鐵電阻約為  $3\ \Omega$ ，磁場主要是應用型號為 F.W. BELL 5170 的高斯計來做測定與校正，搭配電源供應器 GW GPR-7030 HD，於電磁鐵承受範圍之下，可以提供 11 A 電流，產生最大約 5000 Oe 的磁場。

#### 4.2.3.3 電性量測系統

將製備好的元件，利用真空膠（grease）固定於冷凝頭上的樣品載台（sample holder），將元件之源極（source）與汲極（drain）分別連接至載台上電源訊號線的兩端，此訊號線經由冷凝頭上的 feedthrough 連接至量測系統上的電流源與電壓訊號偵測器上。量測系統之電流源型號為 Keithley 6221，量測電壓訊號之電錶

為 Keithley 2000，其阻抗值為  $10^{10} \Omega$ 。此外，我們在 Keithley 2000 上外加一自製的高阻抗訊號放大器（ $10^{16} \Omega$ ），可將讀值分別放大 10、100 倍，並且屏除樣品阻抗過大，造成量測誤差之可能性。電流源的發送指令主要是以 LabVIEW 程式控制，藉由發送電流並同時截取電壓的方式進行量測。量測系統說明圖可參閱圖 4.12。

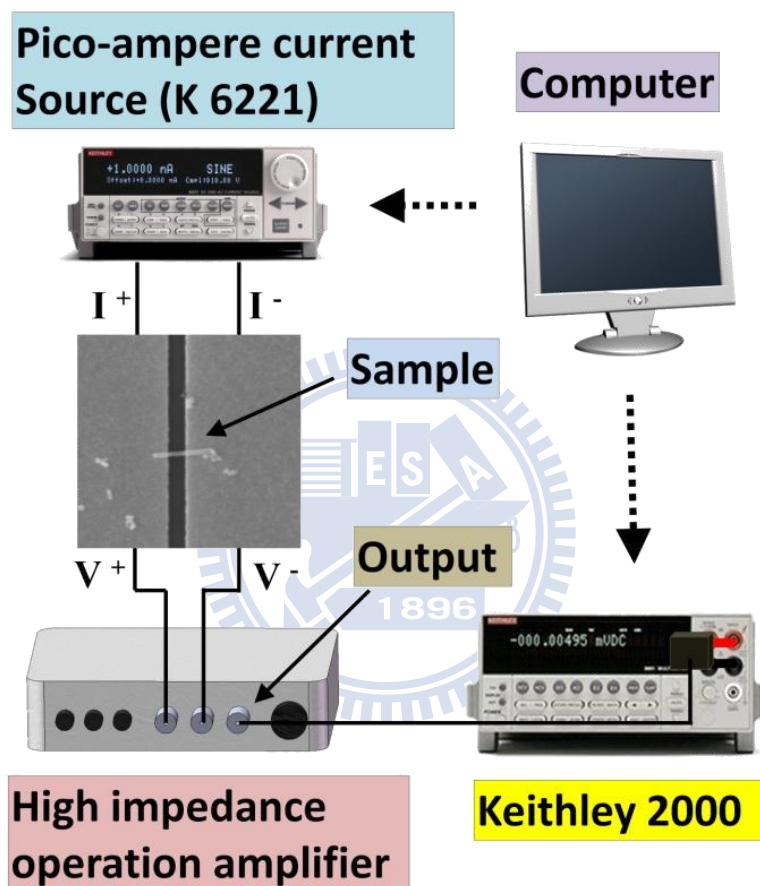


圖 4.12 量測系統示意圖。



## 4.4 奈米元件製備方法

### 4.4.1 電極圖樣設計

此次實驗當中，我們所利用的錳摻雜硒化鉛奈米陣列，其線徑約 80 nm、長度約 1-2 $\mu\text{m}$ ；由於長度過短，利用傳統之電子束微影技術，較難成功地奈米電極壓印於奈米陣列上，因此，我們採用介電泳動法取代電子束微影技術。為了使陣列有效地跨接於兩電極之間，因此在利用 AutoCAD 程式設計源極與汲極時，電極間の間隙設計為 250-350 nm；此外，在研究當中，為了探討單根與並聯多根且數層的奈米陣列間現象之差異，因此兩電極的長度設計為 25  $\mu\text{m}$ ，此長度是為了並聯多根奈米陣列所預留之空間（如圖 4.13）。

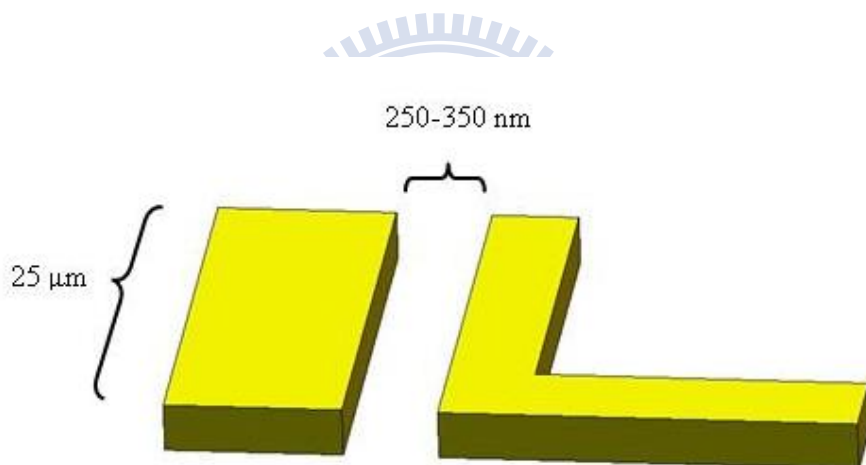


圖 4.13 電極示意圖（未依比例繪製）。

#### 4.4.2 電子束微影製程流程（如圖 4.14）

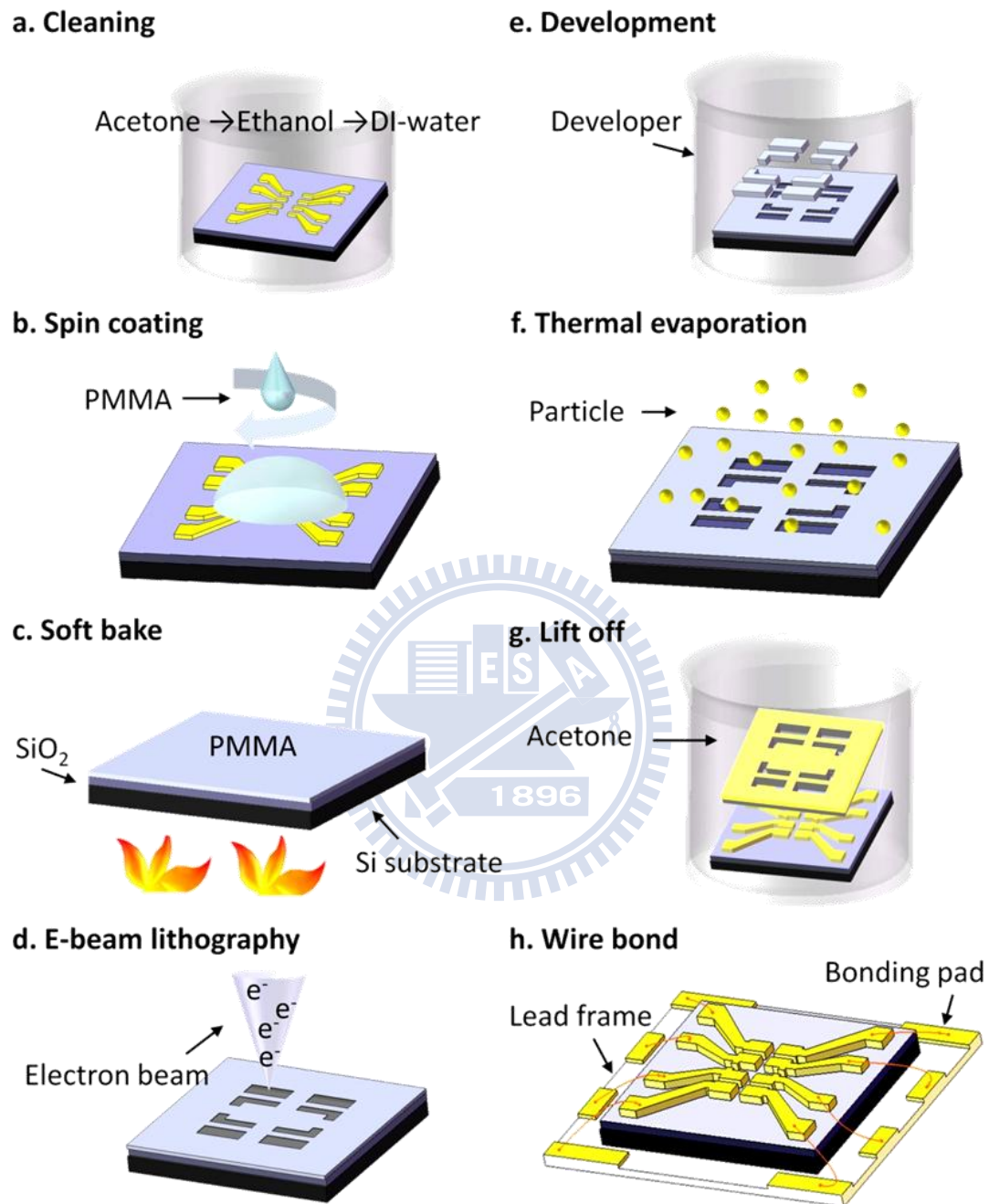


圖 4.14 微影流程圖。

##### (a) 矽基板清潔 (Cleaning)

首先，將已經利用黃光微影設計好的金電極矽基板（chip，二氧化矽氧化層 150 nm、重摻雜棚、0.7×0.7 cm<sup>2</sup>，如圖 4.3）取出置於燒杯中，依序以丙

酮 (Acetone, ACE)、酒精 (Ethanol)、去離子水 (De-ionized water, DIW) 在超音波震洗機中，各震盪十分鐘，其化學原理主要為低極性溶劑溶解有機汙染物、高極性溶劑溶解無機汙染物，待洗淨完畢後，從去離子水中夾取出來，再以去離子水沖洗，最後以高壓氮氣吹乾基板。

#### (b) 電子阻劑旋轉塗佈 (Spin coating)

將清洗乾淨後的矽基板，放置於旋轉塗佈機 (spin-coater) 上，先設定好時間與轉速：第一階段為低轉速、短時間 (1500 rpm，持續 15 秒)，目的是將阻劑均勻散開佈滿整個基板；第二階段為高轉速、長時間 (5500 rpm，持續 35 秒)，目的在控制阻劑於基板上的厚度。之後以微量滴管吸取電子阻劑 (Polymethyl methacrylate, PMMA，此次實驗光阻型號為 950A5，為一正光阻劑) 滴於矽基板上，並且避免電子阻劑滴落在矽基板時產生氣泡 (易造成塗佈不均)；滴好電子阻劑後，蓋上塗佈機外蓋並啟動塗佈機，當旋轉器帶動基板旋轉之後，在基板表面的光阻將因為離心力 (centrifugal force) 而往基板外圍移動，最後形成一層厚度極均勻的光阻層 (layer)；在此條件之下，其塗佈之阻劑厚度約為 350 nm。

#### (c) 軟烤 (Soft bake)

先將加熱板溫度設定為 180 °C，待溫度穩定之後，將塗佈完成後的矽基板置於熱墊板 (hot plate) 上，藉由熱傳導 (conduction) 方式，進行軟烤動作，持續時間為 90 秒，其目的在於藉由加溫蒸發去除電子阻劑中的溶劑，並增加阻劑對基板的附著力，並且降低阻劑層內部應力，防止阻劑層的龜裂；此程序亦可稱為預烤 (pre-bake)。

#### (d) 電子束微影 (Electron-beam lithography, EBL)

此次實驗我們所利用的掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM，型號 JSM-6380 熱游離燈絲式)；將軟烤後的矽基板放入掃描式電子顯微鏡的腔室 (chamber) 後，進行抽真空的動作，之後將電子束移到樣品

載台上的法拉第杯(Faraday cup)，利用與其連結之 Keithely 6485 電流計測量電子束電流大小，伴隨著選定之曝光劑量(dose,  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )、電子束曝光每一點之步進距離(increasement)...等，可決定出曝光停留時間(Dwell time)。接下來應用 XENOS 公司之微影軟體 Expose Control Program (ECP) 讀取設計好之電極圖樣，並將其轉為曝光動作控制檔案 (.ctl)、曝光圖樣檔案 (.bpd)；動作控制檔案中，可藉由程式指令指定曝光原點(expose origin)、曝光區域(field size)，用以決定動作起始點與曝光區域大小。搭配著電子束擋板、DEBEN 公司所製造之 PCD Bean Blanker 2.04，掃描矽基板上一連串黃光微影之方形標記點(Mark-aligning process)，當電子束在不須曝光的區域時，電子束擋板會施加一個偏壓讓電子束產生偏折，因此不會有微影動作，藉由像素點(pixel)的差異，可在欲曝寫的區域，進行準確地微影動作。

#### (e) 顯影 (Development)

顯影主要的目的在於將阻劑經曝光後之圖案，定義顯現在矽基板上。當電子阻劑與電子束作用之後，依照光阻不同，曝光過後呈現的結果也大不相同：對正光阻(positive resist)而言，當阻劑曝光過後，其感光化合物吸收能量，打斷本身化學鍵結，因此可溶於顯影液中，此種電子阻劑，即為我們所應用之光阻；負光阻劑(negative resist)曝光之後，感光化合物吸收能量並將其轉換成化學能，引起聚合物連結(Polymer linking)反應，使得聚合物分子交互連結(cross-link)，導致聚合物分子具有較大的分子量，因此難溶於顯影液中 [16]。

將曝光後的矽基板由腔室取出，藉由表 4.1 所示 [17]，我們可以得知當浸泡於顯影液比例為(developer, Methyl isobutyl ketone (MIBK, 甲基異丁基酮): Isopropyl alcohol (IPA, 異丙醇) = 1:3)，將會使顯影之圖樣解析度最高。浸泡作用時間約 60 秒，待作用時間結束後，由顯影液中取出，以

異丙醇將殘餘的顯影液沖洗乾淨，最後以高壓氮氣將矽基板吹乾。

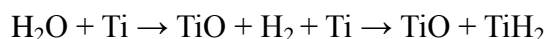
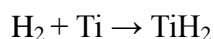
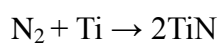
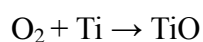
PRODUCT	COMPOSITION	RESOLUTION	SENSITIVITY / THROUGHOUT
M/I 1:1	1:1 MIBK to IPA	High	High
M/I 1:2	1:2 MIBK to IPA	Higher	Medium
M/I 1:3	1:3 MIBK to IPA	Very high	Low
MIBK	MIBK	Low	High

表 4.1 顯影液成分分析 [17]。

#### (f) 熱蒸鍍 (thermal evaporation)

首先取適量靶材（鈦線、金錠），將其與鎢舟（W-boat）、鋁片（黏附矽基板用）分別以丙酮、酒精、去離子水在超音波震盪器中，各別震洗 10 分鐘後，以高壓氮氣吹乾。隨後，將靶材、鎢舟設置在蒸鍍腔室中欲通電流的銅柱上、顯影後的矽基板樣品（以雙面銅膠黏附鋁片上）則放置在樣品載台（sample holder）上，保持著欲鍍面朝下（蒸鍍源在樣品下方），並將擋板轉至載台正下方，遮蔽樣品（如圖 4.15）。

為了達到高平整的蒸鍍效果，首先使用機械幫浦（mechanical pump）做為前級幫浦，粗抽至  $2 \times 10^{-2}$  torr，再以渦輪幫浦（turbo pump）抽至  $10^{-6}$  torr；由於 Ti 為活性強的化合物，極易與其他氣體分子化合成低蒸氣壓的固體 [18]，如：



因此在正式鍍膜之前，先空鍍一次 Ti，待其與腔室中殘留氣體分子反應形成固體後，即可藉由幫浦的運轉抽氣，提高腔體內的真空度。



當腔體內壓力穩定之後，開啟電源供應器調變流經鎢舟的電流，隨著電流大小的不同，反應在鎢舟的受熱功率，藉此控制熱蒸鍍揮發速率；第一階段，蒸鍍 Ti 膜：當裝載有 Ti 線的鎢舟通電流受熱之後，Ti 會逐漸融化蒸發，此時開啟膜厚計偵測蒸鍍速率，控制鍍膜速率約在 0.2-0.5 nm/s（可獲得平整度較高之薄膜），待其蒸發達 5 nm（由於一開始蒸鍍氣體中含較多雜質，此步驟亦可使腔室中充滿欲蒸鍍之材料氣體）厚度之後，旋開擋板，使 Ti 蒸氣可直接到達矽基板上，直到膜厚計顯示其達到預鍍之厚度，關閉擋板，將電流源緩降歸零。蒸鍍鈦膜主要是由於 Ti 與基板上之二氧化矽鍵結能力優良，且與金膜能形成緊密接合，因此用來做為金與二氧化矽間橋接角色；第二階段，蒸鍍金膜：同鍍 Ti 膜程序，但需先待其揮發達 10 nm，且控制蒸鍍速率在 0.4-0.8 nm/s，此次實驗中 Ti 與 Au 電極厚度各為 10 nm 與 150 nm。

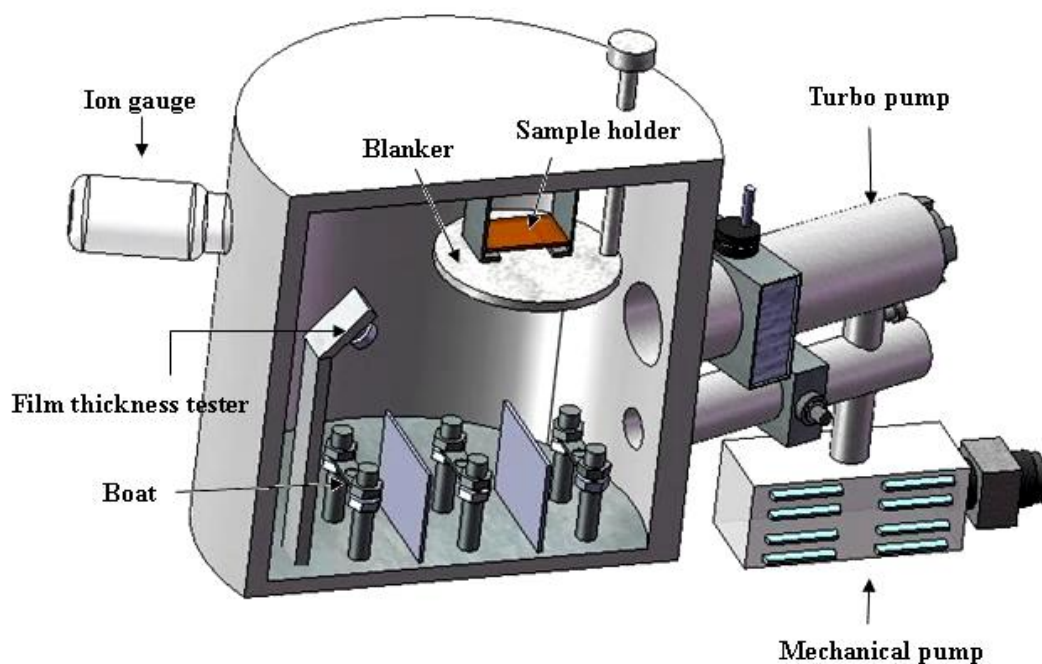


圖 4.15 熱蒸鍍機示意圖。



#### (g) 舉離 (Lift off)

將蒸鍍好的矽基板由蒸鍍腔體中取出，浸泡在丙酮中兩個小時，由於丙酮會將電子阻劑除去，伴隨著光阻溶解，Ti/Au 薄膜也會隨之剝落，此時再以丙酮大量沖洗，用以完整地除去矽基板上的 Ti/Au 薄膜與電子阻劑，最後再以高壓氮氣吹乾，留下的即為電子術微影所設計之電極圖樣。

#### (h) 焊線 (Wire bond)

接著利用清洗乾淨之導線架，將蒸鍍有設計好電極之矽基板，以雙面銅膠黏貼其上，並以打線機將金線連結於矽基板上電極 (Au pad) 與導線架之間，其主要原因為介電泳動時，樣品溶劑甲苯會與銀膠反應，造成銀膠溶解於樣品當中，使得同時泳動銀膠與硒化鉛奈米陣列，因此採用焊線技術，避免此情況發生。

### 4.4.3 介電泳動奈米陣列

在介電泳動之前，為了使錳摻雜硒化鉛奈米陣列均勻散佈且減少其糾結狀況，因此先將溶液放置於超音波震盪器內，震盪時間約 30 分鐘。取出已經量測好背景訊號之矽基板，利用高壓氮氣除去表面落塵或汙染物，以滴管吸取適量且均勻散佈之奈米陣列溶液，滴於矽基板電極之上，並在電極兩端通以交流電流，藉由調變交流電流之端點電壓與作用時間，跨接之奈米陣列數目之多寡亦隨之不同；利用介電泳動方法可有效地將奈米陣列吸引至電極之間，且讓其排列方向一致（如圖 4.16）。下表 4.2 為實驗中，介電泳動之調變參數：

Parameter	Voltage ( $V_{p-p}$ )	Operation time	Frequency
( range )	2-4 V	30-120 s	500 kHz

表 4.2 介電泳動參數。

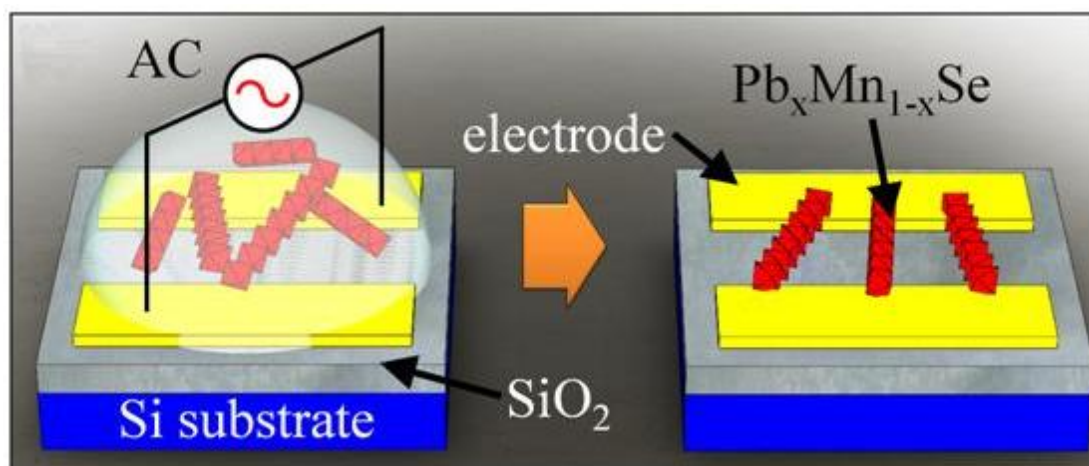


圖 4.16 介電泳動奈米陣列示意圖。

#### 4.4.4 熱處理 (Thermal treatment)

將介電泳動後的樣品放置於石英棒之石英舟上，小心推入石英管柱內，接著將管柱平放在 Lindberg 管形爐上（如圖 4.17），並使石英舟對準管形爐上溫度感測器，接著連結幫浦與石英管柱，先以機械幫浦粗抽至  $2 \times 10^{-2}$  torr 後，運轉渦輪幫浦，待管柱內之真空度達  $2 \times 10^{-5}$  torr，啟動高溫加熱爐提供穩定熱源，設定退火溫度  $250^\circ\text{C}$ 、作用時間 6 小時。

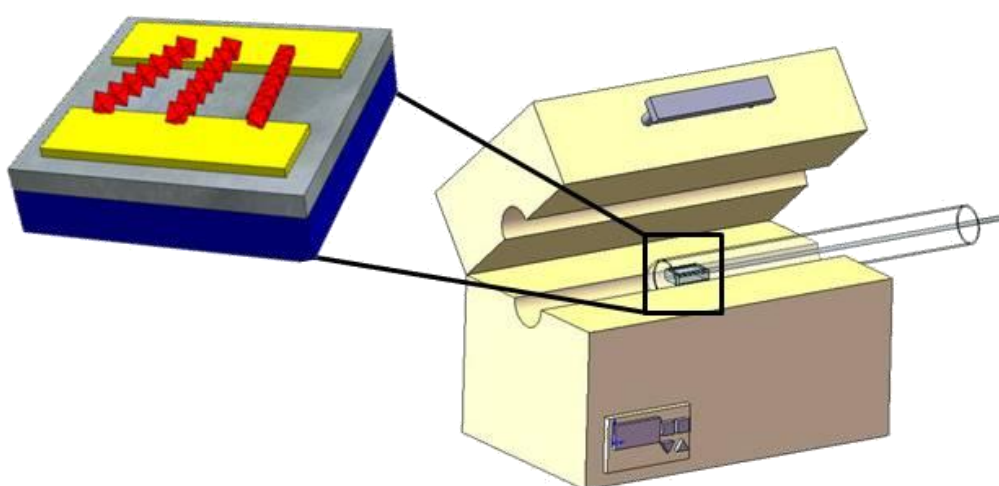


圖 4.17 高溫加熱爐示意圖。

#### 4.4.6 化學處理 (Chemical treatment)

將經過熱退火處理後的樣品，浸泡在以甲基氰 (Acetonitrile) 為溶劑，體積莫耳濃度 1 M 之聯氨溶液中，作用時間為 20 分鐘；浸泡聯氨溶液後，再以丙酮溶液浸泡兩小時，最後以高壓氮氣吹乾樣品。

#### 4.4.7 元件量測

在此次的研究當中，我們主要對元件進行了三種類型的量測。

##### A. 電流電壓特性量測：

為了避免長時間對樣品施加電流，造成樣品受熱燒毀，因此我們在不同溫度之下，利用 LabVIEW 程式控制施加電流的時間與兩次施加電流的時距 (如圖 4.18)，對元件施加一電流脈衝，取代連續漸變之電流，並記錄其對應之電壓。

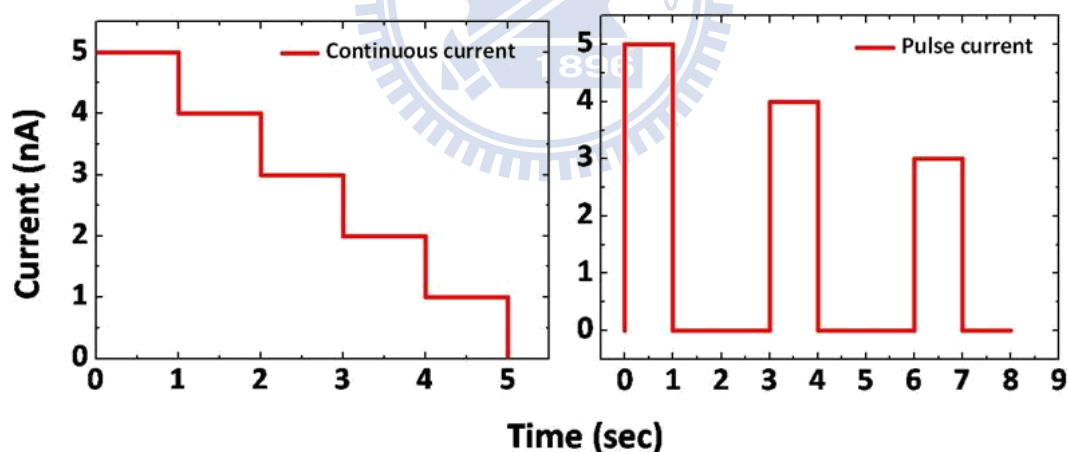


圖 4.18 連續電流與脈衝電流比較圖。

##### B. 變溫電性量測：

溫度量測範圍由室溫 300 K 至 80 K，量測各元件隨溫度下降之電阻變化特性，並記錄其關係，在量測過程當中，必須以機械幫浦持續對樣品腔室進行抽真空動作，避免水氣凝結於樣品上。

C. 磁電阻 (Magnetoresistance, MR) 量測：

當量測溫度到達 50 K 時，於零磁場下測量元件之電流電壓特性；量測完畢後，開啟電磁鐵系統，使磁場垂直於樣品電荷傳輸方向（如圖 4.19）；改變磁場大小並且記錄磁場改變下電流電壓特性，求隨磁場變化下所得之電阻值大小。

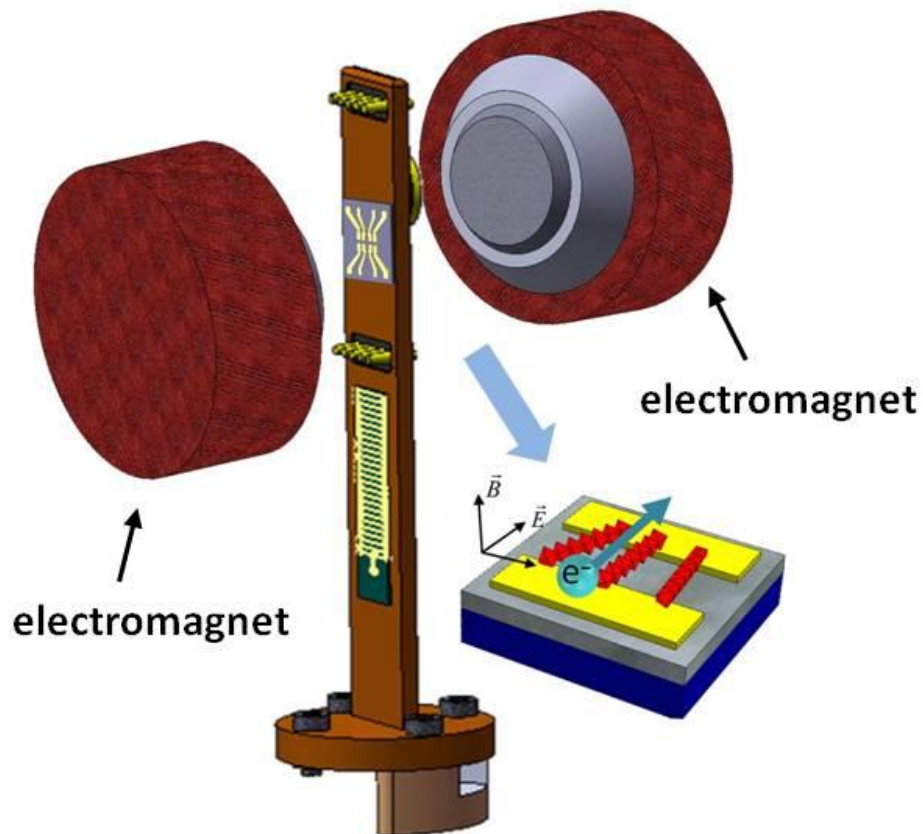


圖 4.19 電磁鐵與樣品電荷傳輸示意圖。

## 參考文獻

- [1]. W. Lu, P. Gao, W. B. Jian, Z. L. Wang, J. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14816 (2004)
- [2]. F. V. Mikulec, M. Kuno, M. Bennati, D. A. Hall, R. G. Griffin, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2532 (2000)
- [3]. T. Ji, W. B. Jian, J. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8448 (2003)
- [4]. 龍文安，半導體微影技術，(五南圖書出版股份有限公司，2004) pp.411
- [5]. JSM-6380 操作說明書，(JEOL 公司)
- [6]. <http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe-SEM/Instrumentation.html>
- [7]. 陳家全，李家維，楊瑞森，生物電子顯微鏡學，(行政院國家科學委員會精密儀器發展中心，2002) pp.111
- [8]. [http://www.me.tnu.edu.tw/~me010/Precision\\_Equipment\\_Lab/SEM\\_web/TNIT\\_1ab\\_SEMintroduction\\_down.htm](http://www.me.tnu.edu.tw/~me010/Precision_Equipment_Lab/SEM_web/TNIT_1ab_SEMintroduction_down.htm)
- [9]. 陳啟東，物理雙月刊二十一卷四期，(中華民國物理學會，1999)
- [10]. 施敏，半導體元件物理與製作技術，(國立交通大學出版社，2002) pp.607
- [11]. D. F. Kyser, N. S. Viswanathan, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 1305 (1975)
- [12]. 粘正勳，邱聞鋒，物理雙月刊廿三卷六期，(中華民國物理學會，2004)
- [13]. T. B. Jones, *IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine* 33 (2003)
- [14]. T.B. Jones, *Electromechanics of Particles*, (Cambridge University, New York, 1995)
- [15]. 真空技術與應用，(行政院國家科學委員會精密儀器發展中心，2001) pp.167
- [16]. 施敏，半導體元件物理與製作技術，(國立交通大學出版社，2002) pp.619
- [17]. MICROCHEN 公司資料
- [18]. 施敏，半導體元件物理與製作技術，(國立交通大學出版社，2002) pp.157

## 第五章 結果與討論

### 5.1 錳摻雜硒化鉛奈米陣列形貌

本實驗中所使用的錳摻雜硒化鉛奈米陣列，是由美國紐約州立大學 Jiye Fang 博士實驗室所取得 [1]，奈米陣列直徑約 80 nm，長度在 500 nm 至 2 $\mu$ m 之間。由於化學製備過程的影響，錳摻雜硒化鉛奈米陣列外，存在有一層由三辛基磷化氫（Trioctylphosphine, TOP）與油酸（Oleic acid, OA）組成的有機包覆層。樣品保存主要是以重量百分濃度為 99.5% 之甲苯（Toluene）作為溶劑，將錳摻雜硒化鉛奈米陣列溶於其中，以玻璃瓶裝，保存於室溫防潮箱中。隨著保存時間增長，甲苯會由於揮發性而逐漸減少，可觀察到奈米陣列附著於瓶壁上，亦或受到重力影響，沉澱於瓶底，呈現黑色粉末狀（如圖 5.1）。

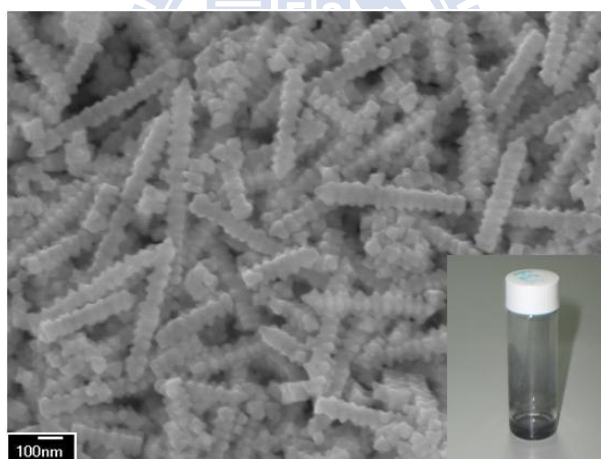


圖 5.1 錳摻雜硒化鉛奈米陣列 SEM 影像，右下插圖為樣品保存方式與存放情況。

利用玻璃滴管將錳摻雜硒化鉛奈米陣列於甲苯溶液中吸取出來，滴於矽基板（chip）上，以掃描式電子顯微鏡觀察，當於低倍率的圖形下可發現，有許多非線型且糾結成團的顆粒狀產物，將這些顆粒狀產物放大觀察（zoom in），可發現這些產物是由於奈米陣列糾結（aggregate）成團的結果（如圖 5.2（a））。為了避



免此種情形發生，以得到均勻分布的線狀奈米陣列，可將溶液先置於超音波震盪器內震盪 10 分鐘以上。藉由震盪的效果，糾結的情況可獲得改善，並得到均勻分布於甲苯中的奈米陣列（如圖 5.2 (b)）。

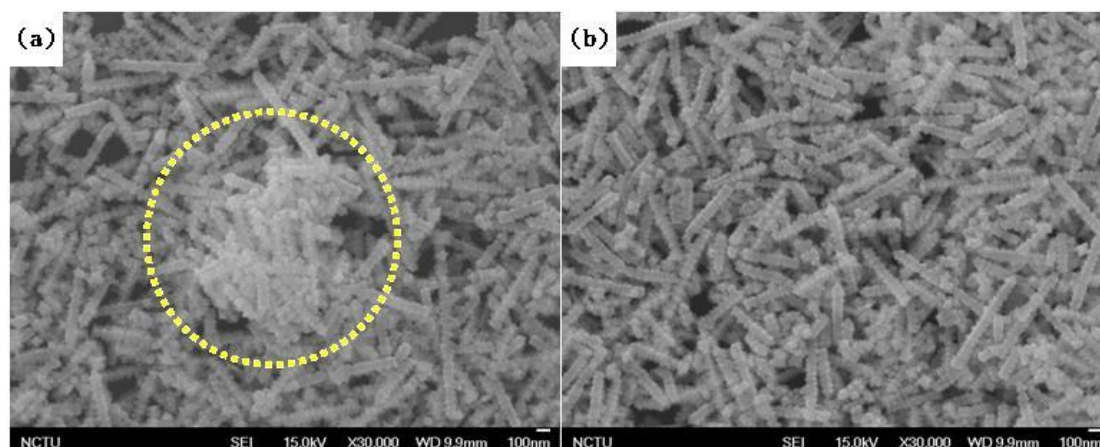


圖 5.2(a) 奈米陣列糾結成團示意圖；(b) 樣品原溶液經過超音波震盪器震盪後，奈米陣列均勻散佈情況。

## 5.2 錳摻雜硒化鉛奈米陣列元件

### 5.2.1 背景訊號量測

為了摒除電性量測時，非材料本質（Intrinsic）所產生的訊號，亦或是熱蒸鍍電極之間漏電流（Leakage current）的影響，因此我們利用銀膠將銅線連接至導線架上，利用 Keithley 6517 做為電壓電流源，量測  $\pm 10\text{ V}$  時相對應之電流，選用電阻值遠大於待測元件之電極（如圖 5.3），用以確保電極將較於材料訊號彼此之間為完全斷路。

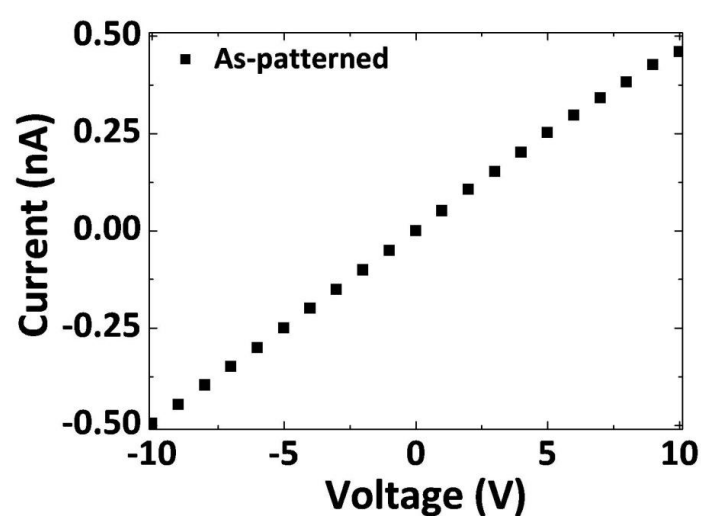


圖 5.3 未進行介電泳動之空電極，漏電流測試之電流與電壓關係圖。

接著，我們利用介電泳動法，將硒化鉛奈米陣列跨接至兩電極之間，即完成奈米元件製作。藉由調控介電泳參數，可得到不同根數並聯之元件，排列變化可從單根奈米陣列至雙層以上（如圖 5.4）。

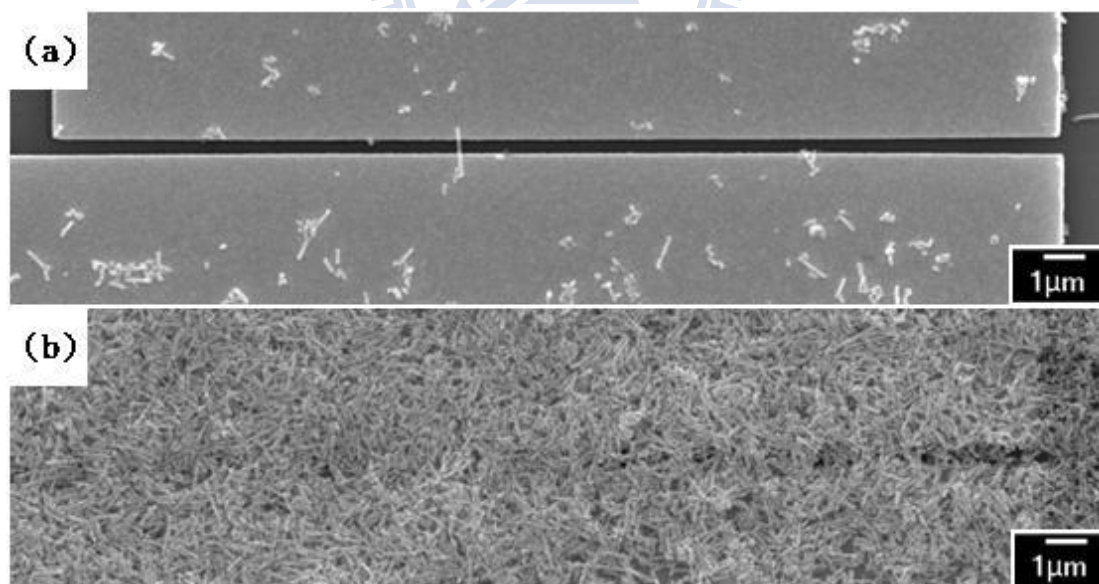


圖 5.4 利用調變不同介電泳動參數，所製備出來之錳摻雜硒化鉛奈米陣列元件：

(a) 單根奈米陣列元件；(b) 雙層以上奈米陣列元件。

## 5.3 改善接觸電阻

將製備完成之硒化鉛奈米陣列元件，直接進行電流與電壓特性量測。當我們對樣品提供一極小電流時（0.1 nA），無論是並聯根數多寡之元件，其樣品上之壓降極大，換算為元件之電阻值時，皆大於 10 G $\Omega$ ，毫無差異性可言；加上相較於文獻中硒化鉛電阻值 [2]，我們量測所得之電阻值偏大，此時無法判定顯現出來之物理特性，究竟是奈米陣列本質特性，亦或是陣列未成功跨接於電極上，呈現一斷路現象。

檢視可能造成此大電阻的因素，藉由掃描式電子顯微術影像，首先排除硒化鉛奈米陣列未成功跨接於電極之間；接著考慮存在於材料本身之特性，發現材料外部存在之有機包覆層，可能是造成大電阻之主因。因此，接下來我們以除去陣列中有機包覆層為目標，進行下列增進電性之改善方式

### 5.3.1 熱處理（Thermal treatment）

西元 2006 年 P. Liljeroth 等人提出 [3]，藉由熱處理的過程，可將硒化鉛晶粒外部之有機包覆層揮發，使晶粒間排列更加緊密。熱處理主要是將材料暴露在高溫一段長時間中，在此次實驗過程參數測試中，熱處理的溫度與奈米陣列間關係，是由本實驗室洪祥智學長所作測試，其熱處理程序主要於固定溫度下，作用持續 30 分鐘：當熱處理溫度高於 300 °C 以上，樣品結構會發生熱融情形而被破壞(如圖 5.5)，因此熱處理之溫度必須低於 300 °C，此結果與西元 2008 年 M. Law 等人之研究結果一致 [5]。

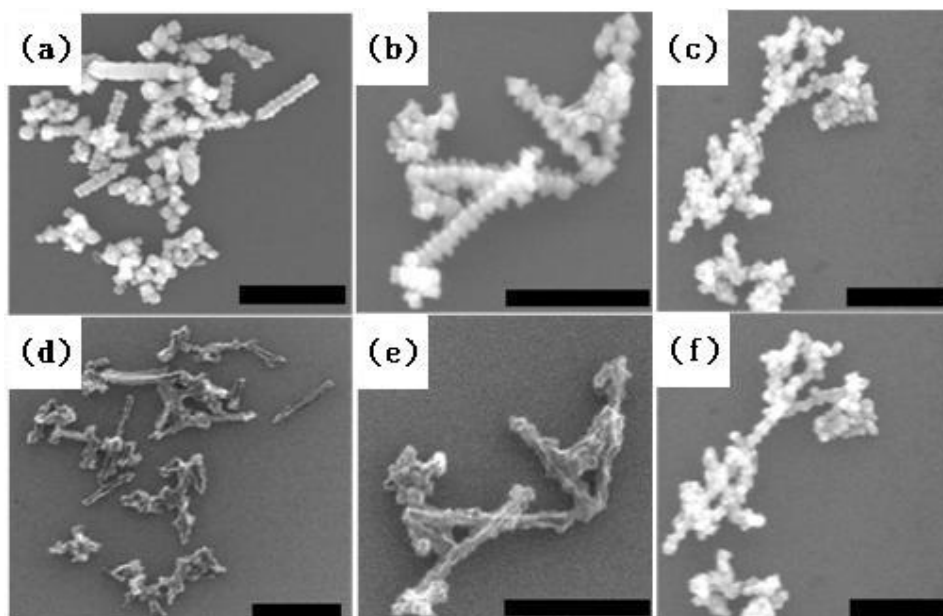


圖 5.5 奈米陣列熱處理前後對照圖：(a-c) 為熱處理前奈米陣列之掃描式電子顯微鏡影像；(d-f) 為熱處理溫度為 500 °C、400 °C、300 °C 後影像，比例尺皆為 500 nm [4]。

為了證明藉由熱處理能降低錳摻雜硒化鉛奈米陣列之電阻值，而非是由於鈦金電極特性改變，使得電阻值降低，因此，我們將熱處理前後之空電極進行電性量測。由電流與電壓關係圖形當中可發現（如圖 5.6），熱處理前後，電極之電阻值皆遠大於材料量測訊號，於數量級上並無任何顯著之差異。

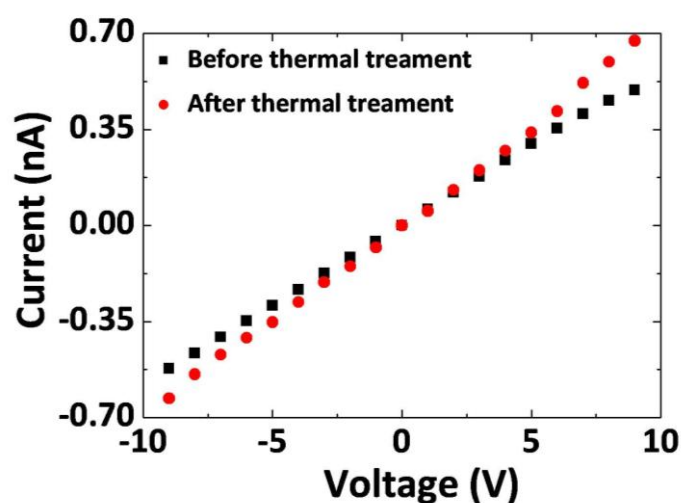


圖 5.6 空電極經熱處理前後，電流與電壓關係圖。

最後，我們將硒化鉛奈米陣列元件，折衷進行 150 °C 持續時間 6 小時之熱處理，以避免溫度過高造成奈米陣列形貌改變，發現藉由熱處理過後的奈米元件，相較於經由熱處理過後之空電極，其電阻值至少降低一個數量級；因此可知，熱處理對於去除錳摻雜硒化鉛奈米陣列外之有機包覆層，確實有所助益，並可增進元件導電性（圖 5.7）。

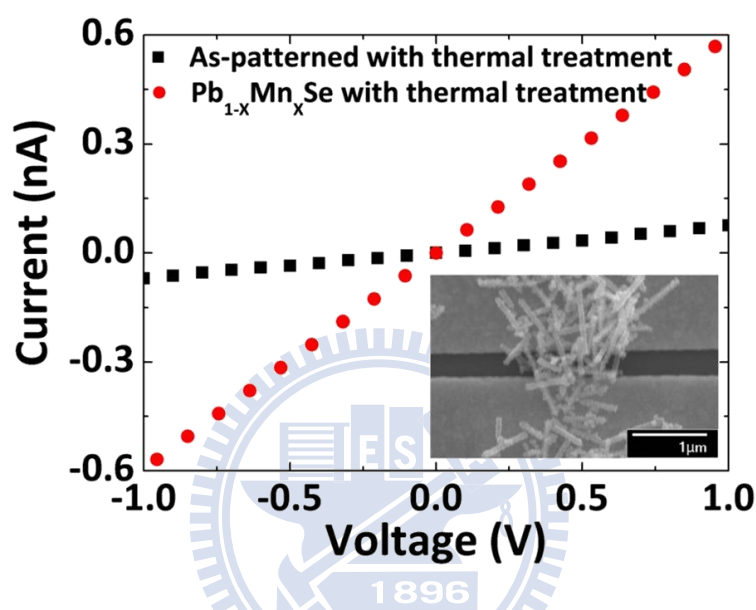


圖 5.7 進行熱處理後之空電極與奈米陣列，電流與電壓特性比較圖；插圖顯示熱處理後奈米陣列形貌依舊完整。

### 5.3.2 化學處理 (Chemical treatment)

西元 2005 年 Dmitri V. Talapin 等人提出 [6]，藉由將硒化鉛薄膜浸泡於聯氨溶液中，由於化學作用，聯氨能夠與奈米晶粒表面之油酸包覆配體進行反應，產生配位體交換 (Ligand exchange)，有效地去除有機包覆層；且其具有孤立電子對 (lone pairs)，能夠與奈米晶粒表面之懸鍵 (dangling bond) 反應中和；此外，聯氨為一還原配體 (reducing agent)，能夠避免奈米晶粒氧化，也可修復已經氧化之晶粒表面，增加導電度。隨著浸泡時間的增加，硒化鉛晶粒導電性越強，其變化率可高達 10 個數量級。



因此，我們依照觀察熱處理前後電性是否有改變之驗證步驟，將進行漏電流量測過後之空電極，浸泡於體積莫耳濃度 1M，以聯氨（Hydrazine）為溶質之乙腈（Acetonitrile）溶液當中，作用時間為 20 分鐘，期間適時輔以手動搖晃，使溶液均勻作用於元件上，待作用時間結束，由溶液中取出，浸泡於丙酮溶液中，持續時間兩小時，去除聯氨之油漬狀況，最後以氮氣槍吹乾，進行電性量測。由電流與電壓關係圖形可發現，經過化學處理前後之空電極，其電阻值在浸泡聯氨前後並無顯著之電性改變。由此可知，化學處理對於鈦金電極而言，並無任何影響。

接著，我們將以製備好之硒化鉛奈米陣列元件進行電性量測，量測過後，將其浸泡於聯氨溶液當中，方式與步驟如同以上所述；最後將化學處理過後之元件，再次進行電性量測，發現電阻值明顯降低，然而降低之效應不一，少則降低三至四個數量級，最多可高達六個數量級，此次樣品與聯氨溶液反應後，電阻值為 1.3 MΩ；由此證明，藉由化學處理方式，可有效提高奈米元件導電性（如圖 5.8）。

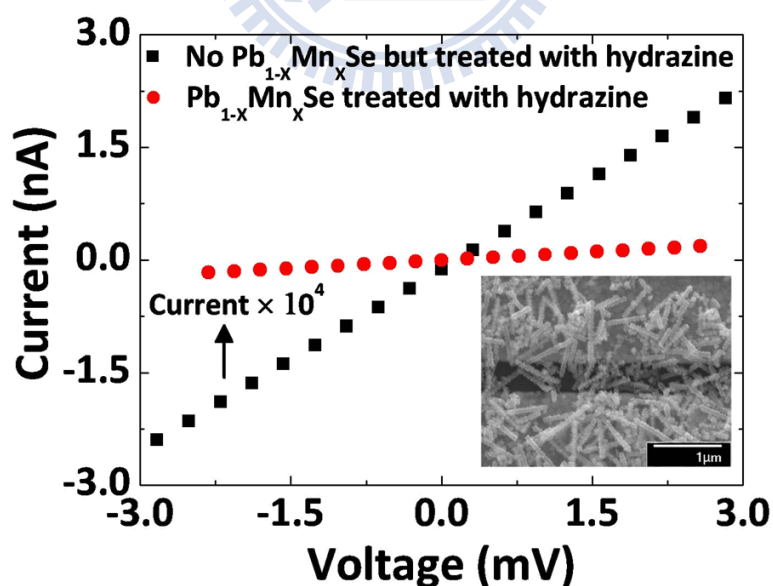


圖 5.8 空電極與奈米陣列元件，浸泡於聯氨溶液後，電流與電壓關係圖；插圖為 SEM 影像，顯示出浸泡後，奈米結構保持完整。



### 5.3.3 上述兩方法之比較

在上述兩種處理過程當中，清楚可見，當利用熱處理過後，奈米元件之電導率，上升幅度僅達一個數量級；相較於利用聯氨進行化學處理時，其變化可高達五至六個數量級。在此研究過程當中，我們會利用變溫系統來進行其電荷傳輸探討，倘若元件為半導體特性，當量測至低溫時，其電阻值相較於室溫電阻通常可大上數個數量級，此時利用熱處理過後之元件，電阻值將過大，造成我們判定奈米材料本質特性上的困難。

因此，在以下研究當中，所有元件皆是先以熱處理過後，再進行化學處理為主，以期有效降低錳摻雜硒化鉛奈米陣列之接點電阻，最後再進行電流與電壓特性等量測。

## 5.4 錳摻雜硒化鉛奈米陣列電性量測

在進行電性傳輸特性探討之前，首先我們針對兩個極端錳摻雜硒化鉛奈米陣列元件作比較：(1) 並聯根數較少，陣列間相距較大之奈米元件；(2) 並聯根數較多，陣列間彼此交疊之奈米元件。

在此兩種極端分佈的奈米陣列元件當中，此兩種奈米陣列元件之電流與電壓關係圖形，無論在任何溫度之下，於外加較小電場的情況下，皆呈現線性關係，表示經由熱處理與化學處理過程之後，接點電阻之影響效應已經有效去除；值得注意的是，在並聯根數較少的元件當中，其電流與電壓關係圖形，隨著溫度的降低呈現無序的跳動。(如圖 5.9)。

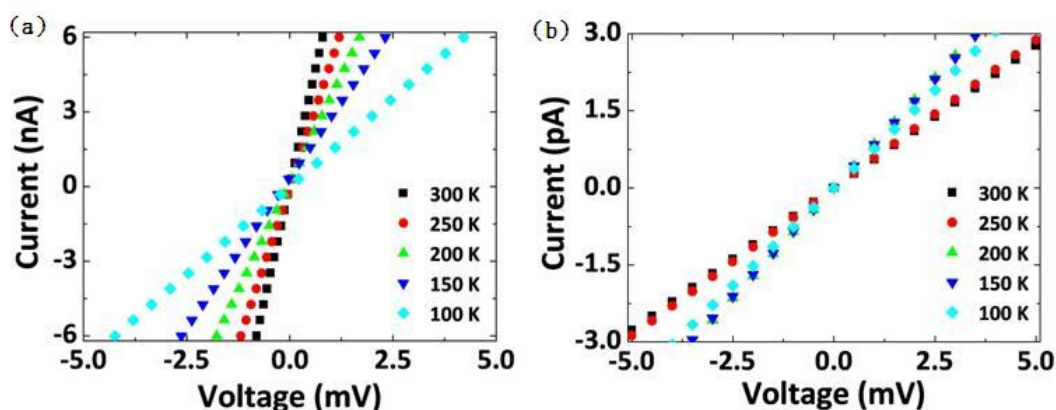


圖 5.9 錳摻雜硒化鉛奈米陣列元件，電流與電壓關係圖：(a)並聯根數較多與(b)並聯根數較寡；其結果皆為線性關係。

接著，我們利用不同溫度下所測得之電流與電壓曲線圖，於零偏壓下計算其電阻值，觀察到兩種不同特性：(1) 在並聯根數較少的元件當中，隨著溫度的降低，其電阻值與溫度關係為獨立變數，亦即其電阻值不隨溫度的改變而有明顯的變化，如圖 5.10 (a) 所示，元件之室溫電阻值約為  $1.81 \times 10^9 \Omega$ ；(2) 在彼此交疊情況嚴重的奈米元件當中，發現其電阻值隨著溫度的下降而增加，且到一定低溫的情況之下，元件之電阻值呈現一飽和行為，如圖 5.10 (b)，此元件之室溫電阻值為  $1.48 \times 10^5 \Omega$ 。

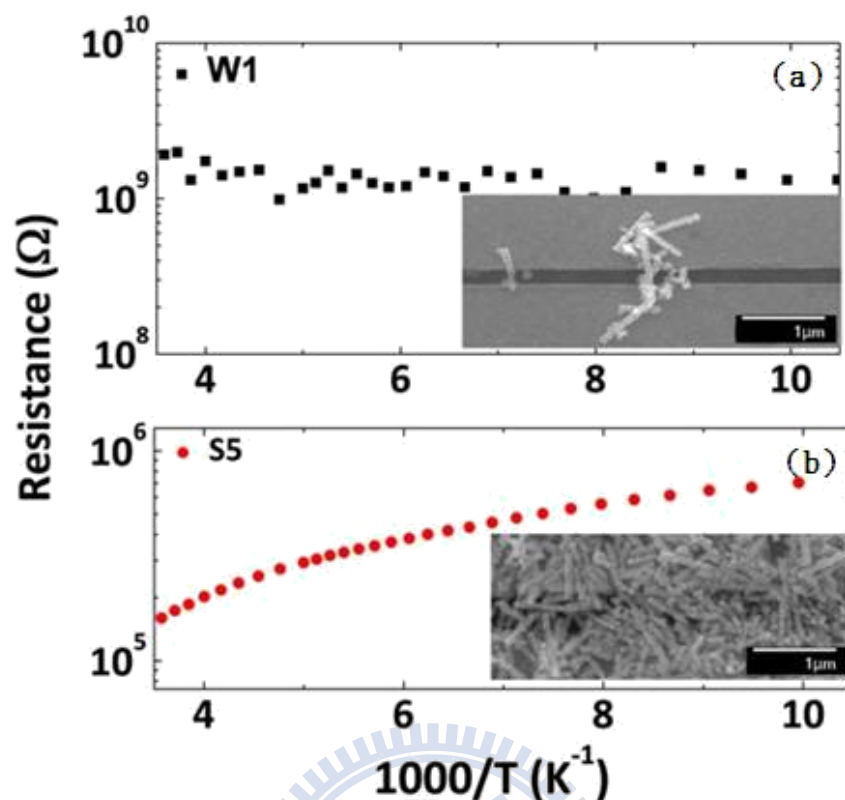


圖 5.10 錳摻雜硒化鉛奈米陣列：(a) 並聯根數較寡，電阻值不隨溫度變化而有明顯改變；(b) 交疊情形嚴重之奈米元件，其電阻值隨著溫度下降而明顯上升(插圖為 SEM 影像)。

## 5.5 錳摻雜硒化鉛奈米陣列電荷傳輸行為

由上小節圖 5.10 中，我們可觀測到錳摻雜硒化鉛奈米陣列元件，在變溫量測過程當中，電阻值隨溫度變化主要可區分為兩種型態：一是電阻值不隨溫度變化；一是電阻值隨溫度的下降而上升。

以下我們將以此實驗結果作出發，先由電阻值與溫度關係圖與掃描式電子顯微鏡影像做連結，探究此現象是否與奈米陣列排列方式有關；接著對此兩種現象輔以理論模型做解釋，進一步解釋錳摻雜硒化鉛奈米陣列元件之電荷傳輸行為；最後，於電荷傳輸路徑，施以一外加磁場，觀測其磁電阻(Magnetoresistance, MR)電荷傳輸特性之變化，並做一定性與定量的分析探討。

### 5.5.1 奈米陣列間耦合效應

由圖 5.11 (a) 中，我們可清楚觀察到，電阻值不隨溫度變化之元件，其掃描式電子顯微鏡影像，錳摻雜硒化鉛奈米陣列分布情形於電極間皆呈現：陣列間距離較遠、並聯根數較少、離散程度大（圖 5.12 (a)）；反之，在圖 5.11 (b) 中，電阻隨溫度下降而上升的樣品，電子顯微鏡影像皆呈現：陣列數目較多、排列複雜、糾結程度大（圖 5.12 (b)）。

因此，我們初步推論，造成電荷傳輸產生此兩種趨勢的原因，主要是與奈米陣列間交互作用強弱有關。在根數較少、排列離散的奈米元件當中，由於彼此距離較遠，陣列間交互作用較弱，耦合程度較弱，電子傾向於在單一奈米陣列上傳輸；然而，在糾結程度大、交疊排列較複雜的元件中，陣列間交互作用較大、耦合程度較強，電子將不再侷限於自身奈米陣列上，而是能在不同陣列間作傳輸。

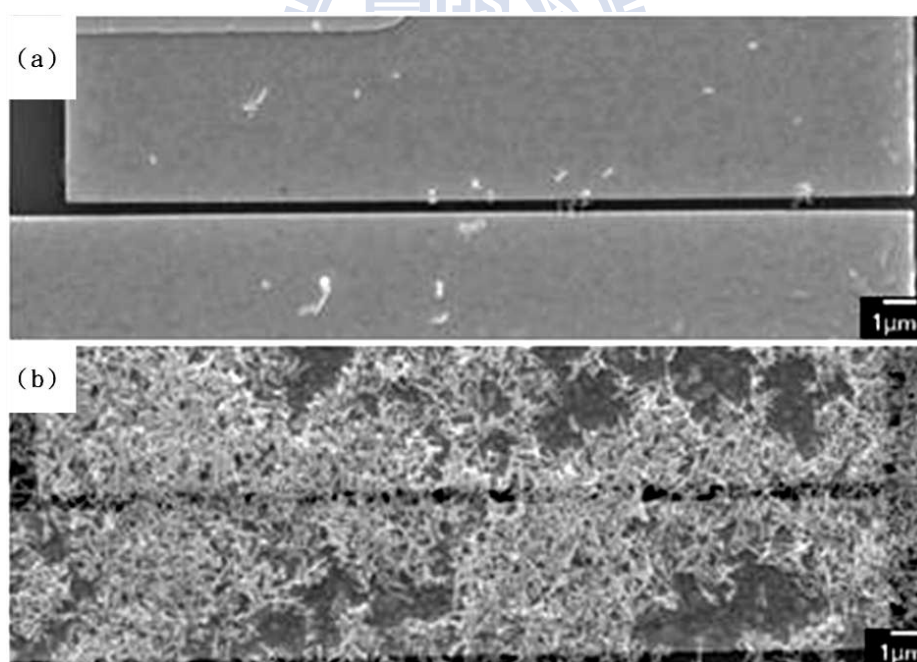


圖 5.11 掃描式電子顯微鏡影像：(a) 耦合強度較弱（樣品 W1）與 (b) 耦合強度較強（樣品 S5）。

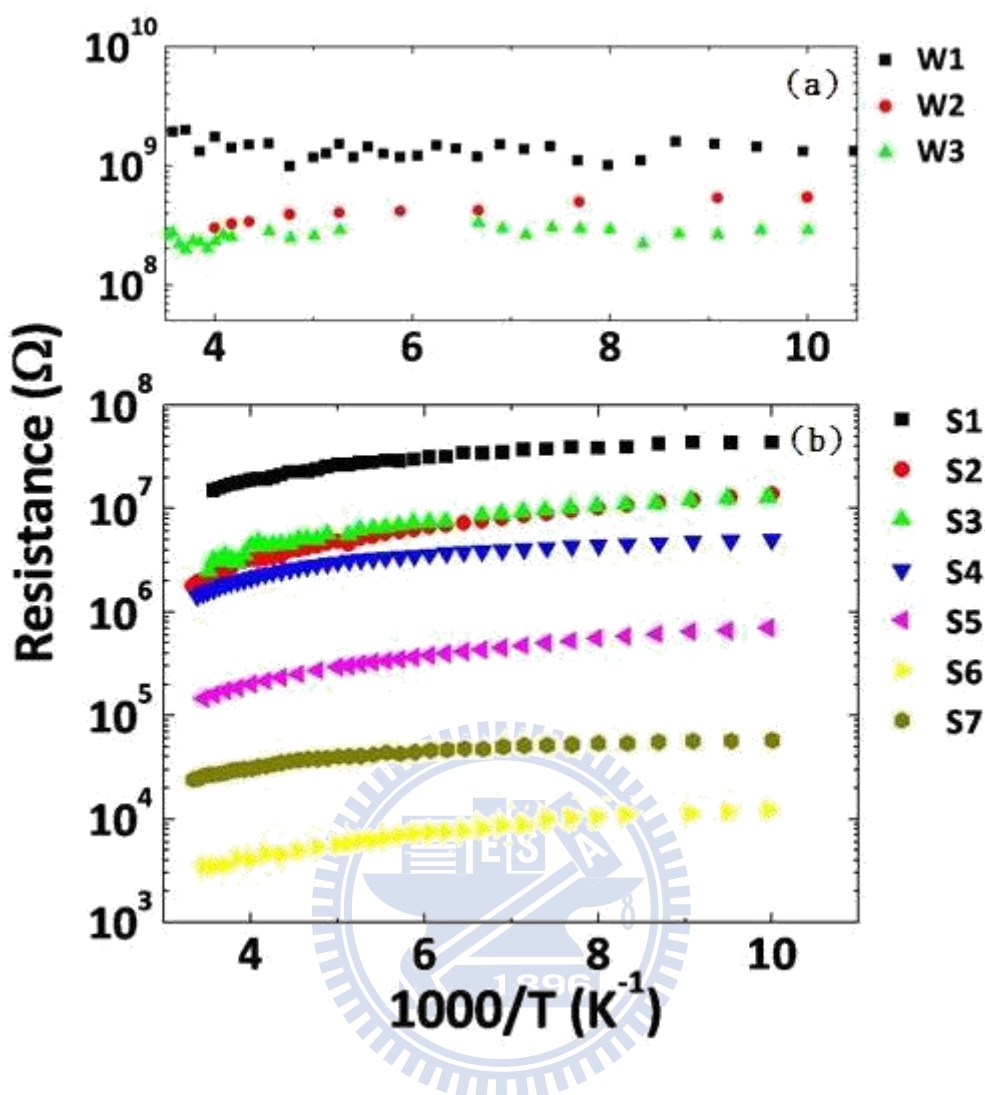


圖 5.12 錳摻雜硒化鉛奈米陣列元件：(a) 耦合程度較弱與 (b) 耦合程度較強之電阻與溫度關係圖。

### 5.5.1.1 弱耦合效應

當錳摻雜硒化鉛奈米陣列排列離散時，由於彼此距離較遠，使得電子傾向於在自身單根奈米陣列間作傳輸。由於此論文研究當中，所使用的奈米陣列，是由單一奈米晶粒間，共用晶體平面，堆疊成一奈米陣列，藉由自組裝合成方式所製備出來，加上存在於材料本身外之有機包覆層影響，因此電荷在弱耦合效應的傳輸過程當中，主要路徑為：電極→有機包覆層→奈米晶粒與奈米晶粒間→有機包覆層→電極。



在實驗過程當中，我們利用熱處理與化學處理，去除材料外的有機包覆層，並且藉由元件之電流與電壓關係圖呈現線性關係（圖 5.10），判定我們在處理過程當中，有效地排除接點電阻效應；因此，電子在奈米晶粒與晶粒之間的傳輸行為，即被明顯地反應出來。然而，藉由電阻值與溫度關係圖形推斷，由於電阻值不隨溫度降低而有所變化，唯一較可能之傳輸方式，可以穿隧方式解釋（穿隧效應中，電阻值不隨溫度變化而發生改變）。

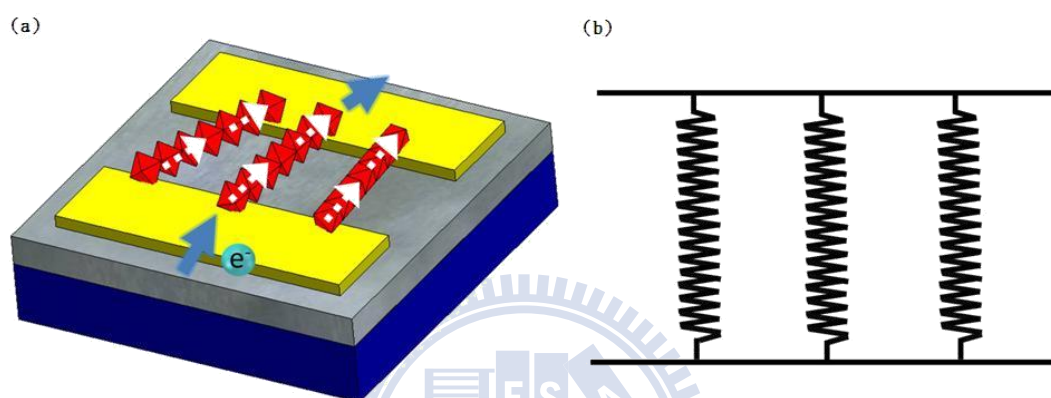


圖 5.13 (a) 弱耦合效應情形下，錳摻雜硒化鉛奈米陣列電荷傳輸示意圖；(b) 奈米陣列以電阻並聯電路簡化圖。

我們針對並聯根數較少、彼此離散程度較大的不同奈米元件進行分析（如圖 5.13 (a)），發現弱耦合情況下，元件之電阻值隨著並聯根數的增加而減少；倘若單純以電阻並聯電路解釋（如圖 5.13 (b)），發現不同元件下所推得之單根電阻值數量級皆落在  $10\text{ G}\Omega$  左右，具有一致性；倘若將單根奈米陣列以長型方塊模型計算其電阻率（長度為電極寬度、寬與高為奈米晶粒組裝單元（ $80\text{ nm}$ ）），電阻率約為  $1.6 \times 10^4\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ （如下表 5.1）。



樣品	平均電阻 ( $\Omega$ )	並聯數目 (根)	單根電阻值 ( $\Omega$ )	電阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
W1	$1.40 \times 10^9$	5	$7.00 \times 10^9$	$1.19 \times 10^4$
W2	$3.96 \times 10^8$	26	$1.03 \times 10^{10}$	$1.75 \times 10^4$
W3	$2.54 \times 10^8$	45	$1.14 \times 10^{10}$	$1.87 \times 10^4$

表 5.1 弱耦合強度之錳摻雜硒化鉛奈米陣列，並聯根數與電阻關係表。

### 5.5.1.2 強耦合效應

當錳摻雜硒化鉛奈米陣列並聯根數較多、彼此交疊情況嚴重時，此時奈米陣列間的耦合強度增強，電荷的傳輸將不再只是於單一陣列中做傳輸，取而代之的是受到耦合效應的影響，運動於陣列與陣列之間（如圖 5.14 (a)），無法以單純的電阻並聯電路解釋（如圖 5.14 (b)）。我們可在電阻值與溫度關係圖上發現：在高溫變化到低溫的過程當中，隨著溫度的下降，電阻值變化率逐漸減緩，到了低溫的情況之下，其顯現出來的結果，與並聯根數較少的趨勢一致，亦即不太隨溫度的變化而改變。

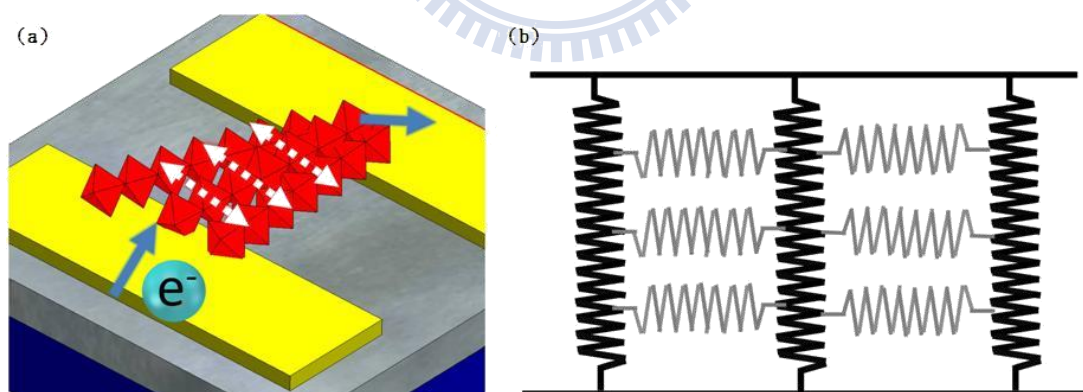


圖 5.14 (a) 強耦合效應情形下，錳摻雜硒化鉛奈米陣列電荷傳輸示意圖；(b) 奈米陣列間由於耦合效應，因此彼此之間存在有交互作用，導致其他電阻產生。

由實驗結果可以推斷，在溫度較高的情況之下，必定有溫度的因素，影響著電子電荷的傳輸行為，而且這項因素在到達一定低溫時，將不再顯著地操控傳輸

現象，而是轉變為單純的穿隧效應。此種電荷傳輸特性，可由沈平等人所提出之熱擾動引發穿隧效應（Fluctuation-induced Tunneling, FIT）理論，定性地成功解釋 [7, 8]，下圖 5.15 為實驗數據與 FIT 擬合曲線情況。

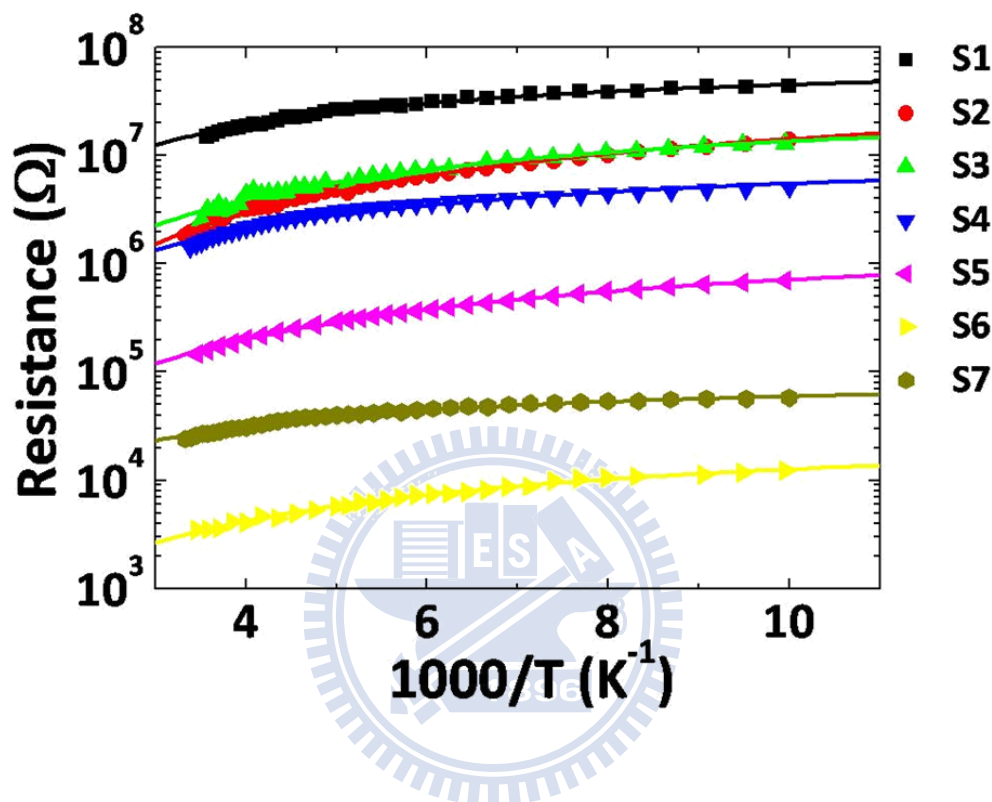


圖 5.15 利用蒙地卡羅法（Monte Carlo）擬合後，電阻與溫度關係圖。

在 FIT 理論模型當中，除了外加偏壓之外，由於熱擾動所造成的壓差，亦為一不可忽略的重要因素：當兩個受到絕緣體分開的導電區塊彼此相當靠近時，會形成一類似平行板電容結構，由於接面面積極小（與電容值成正比），因此，熱擾動所造成的壓差（ $V_{th} \approx \sqrt{K_B T / C}$ ）極大而不可被忽略。此時，熱擾動所造成的壓差與外加偏壓將同時影響著接面處電荷傳輸行為。

當錳摻雜硒化鉛奈米陣列彼此交疊耦合時，由於不同奈米陣列組裝單元相互靠近，因此在電荷傳輸過程當中，會包含有數個穿隧接面；然而，根據 Kirkpatrick 與 Bernasconi 所提出的等效介質理論（Effective-medium theory）[9, 10]，在無序

材料組成的熱擾動穿隧接面網路（network）中，整體的電荷傳輸行為特徵，依舊可以單一接面的方式表示，差別僅在於一修正比例常數。由於電荷傳輸機制相同，我們可將並聯根數較多、彼此交疊嚴重的錳摻雜硒化鉛奈米陣列，先探究兩根交疊在一起的奈米陣列，由於耦合強度較高，電子能於奈米陣列間進行傳輸。我們可將構成奈米陣列的錳摻雜硒化鉛組合單元視為導電區塊，絕緣區域則為陣列與陣列之間錯位，定量地對實驗數據進行以下分析。

根據沈平等人的理論 [7, 8]，考慮在組裝單元間的單一穿隧接面上，電阻與溫度的關係式可表示為：

$$R(T) = R_{\infty} \exp\left(\frac{T_1}{T_0 + T}\right) \quad (5-1)$$

其中  $R_{\infty}$  為一與溫度弱相關的參數。 $T_1$  與  $T_0$  則是特徵溫度，定義為：

$$T_1 = \frac{8\varepsilon_0}{e^2 k_B} \left( \frac{AV_0^2}{\omega} \right) \quad (5-2)$$

$$T_0 = \frac{16\varepsilon_0 \hbar}{\pi(2m)^{1/2} e^2 k_B} \left( \frac{AV_0^{3/2}}{\omega^2} \right) \quad (5-3)$$

式（5-2）與式（5-3）中， $A$  為穿隧接面面積（Junction area），其最大值將不大於錳摻雜硒化鉛奈米陣列組裝單元所共用的結晶平面面積； $\varepsilon_0$  為真空中介電常數； $V_0$  為穿隧位障高度； $\omega$  為穿隧位障寬度； $2\pi\hbar$  為普朗克常數、 $m$  為硒化鉛的電子有效質量、 $e$  為電子電量。

式 5-1 中，指數項內  $T_1$  可視為電子跨越能障所需要的能量；而指數項內  $T_0$  可視為一溫度標的：當溫度低於  $T_0$  時，熱擾動所導致的穿隧行為可被忽略。根據式（5-1）、式（5-2），我們可推得  $\omega$  與  $V_0$  的值。此外，藉由式（5-1）與式（5-2）可知， $T_1/T_0$  正比於  $\omega V_0^{1/2}$ ；而藉由 FIT 的理論模型， $T_1/T_0$  亦可重新定義為正比於  $\omega/\xi$ ，其中  $\xi = \hbar/\sqrt{2mV_0}$  是穿隧電子的波函數於能障中的衰減長度（decay

length)。因此，隨著  $T_1/T_0$  的值越小時，暗喻著穿隧行為發生機率的增加，下表 5.2 是對強耦合效應樣品之實驗數據，輔以式 (5-1) 作擬合所得到的參數；

樣品	$R_{\infty} (\Omega)$	$T_1 (K)$	$T_0 (K)$	$T_1 / T_0$	並聯數目 (根)
S1	$8.35 \times 10^1$	$2.87 \times 10^4$	$2.07 \times 10^3$	13.84	57
S2	$2.39 \times 10^3$	$5.91 \times 10^3$	$5.79 \times 10^2$	10.19	86
S3	$2.24 \times 10^3$	$7.87 \times 10^3$	$8.04 \times 10^2$	9.79	260
S4	$8.22 \times 10^2$	$1.07 \times 10^4$	$1.12 \times 10^3$	9.60	303
S5	$8.16 \times 10^2$	$4.42 \times 10^3$	$5.53 \times 10^2$	7.99	506
S6	$1.50 \times 10^1$	$5.19 \times 10^3$	$6.71 \times 10^2$	7.74	512
S7	$5.19 \times 10^1$	$1.07 \times 10^4$	$1.42 \times 10^3$	7.54	586

表 5.2 利用 FIT 模型擬合之實驗參數。

由表 5.2 中可清楚發現，藉由定量地對並聯根數與  $T_1/T_0$  關係進行分析，發現隨著並聯根數的增加， $T_1/T_0$  的值隨之變小，表示穿隧機率隨著奈米陣列的增加而變大，此結果與我們原先推測相符。接著，藉由掃描式電子顯微鏡影像，我們對錳摻雜硒化鉛奈米陣列元件定性地作探討，由下圖 5.16 中可觀察到，穿隧機率正比於 SEM 影像中，陣列排列的複雜度與並聯數目的多寡，表示隨著跨接的陣列數目越多，開啟更多有效的電荷穿隧通道。

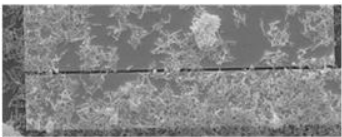
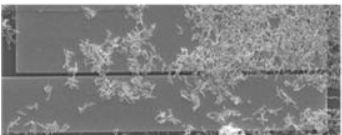
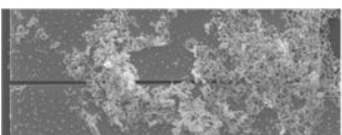
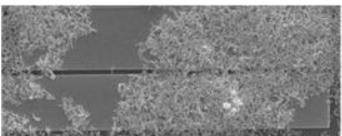
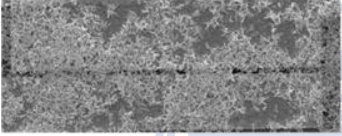
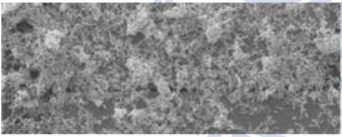
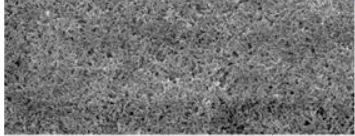
樣品	SEM Image	$T_1/T_0$	並聯根數
S1		13.84	57
S2		10.19	86
S3		9.79	260
S4		9.60	303
S5		7.99	506
S6		7.74	512
S7		7.54	586

圖 5.16  $T_1/T_0$  與錳摻雜硒化鉛奈米陣列掃描式電子顯微鏡影像關係圖。

由上述的結果與推論，我們進一步分析單位面積上，覆蓋有錳摻雜硒化鉛奈米陣列數目的多寡，對於穿隧機率的影響。當覆蓋率越高時，表示電極之間單位面積中，涵蓋有較多奈米陣列，亦即可傳導之路徑較多；反之，若覆蓋程度越低，代表電極單位面積內，擁有較少的傳導通道。由下圖 5.17 中可發現，隨著電極間覆蓋奈米陣列數目的增加，其  $T_1/T_0$  的值隨之降低，穿隧機率增大，此結果同

時佐證了隨著奈米陣列覆蓋面積的增加，使得耦合效應增強，電荷的傳輸能有更多通道的選擇，降低元件電阻率。

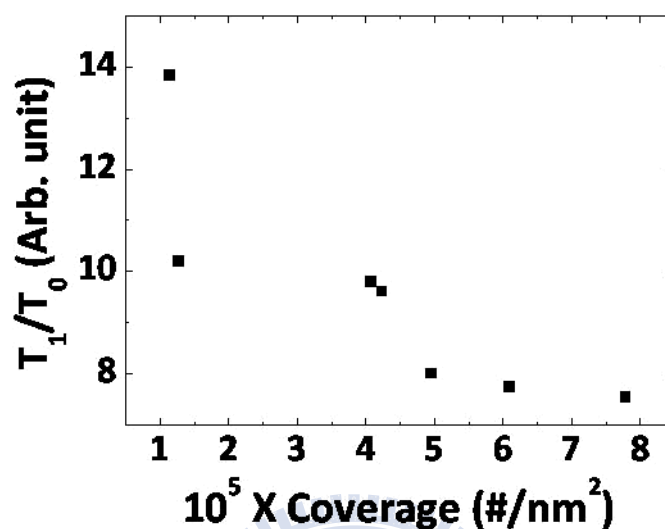


圖 5.17 奈米陣列覆蓋率與  $T_1/T_0$  關係圖。

接著，如下表 5.3 所示，我們將耦合強度大的奈米元件，利用 FIT 擬合，將代表有物理意義之參數列出，發現穿隧位障的值  $\omega$  皆小於 10 nm 以下，表示電荷在奈米陣列中的穿隧，如同我們所假設，是可能存在的；利用波函數的觀點來看，穿隧長度  $\xi$  於我們實驗數據當中，其值約為  $1 \text{ nm}^{-1}$  上下，表示當電子以波的型式進入穿隧位障時，波能順利穿過位障，經過衰減後，繼續由位障傳輸出來，完成穿隧行為。此外，我們將電阻值利用擬合結果推廣至 0 K 情況下，即扣除掉熱擾動所造成之影響，反推其單根奈米陣列電阻，發現數量級與並聯根數較少之奈米陣列一致；然而，在 S6 與 S7 中，我們所得之單根奈米陣列電阻值，相較於其他樣品來的小，推測主要是由於陣列交疊複雜，無法單純以我們先前並聯電阻電路簡化之，但其電阻值略小的結果，依舊來自於耦合強度極大，陣列間의 交互作用增強，使得電荷傳輸通道增加所導致，此結果是可預見的。



Sample	$T_1 / T_0$	$V_0$ (eV)	$\omega$ (nm)	$\xi$ (nm)	$\omega / \xi$	單根電阻值( $\Omega$ )
<b>S1</b>	13.84	1.07	8.13	0.92	8.81	$4.87 \times 10^9$
<b>S2</b>	10.19	0.50	8.73	1.35	6.49	$5.48 \times 10^9$
<b>S3</b>	9.79	0.55	7.98	1.28	6.23	$1.04 \times 10^{10}$
<b>S4</b>	9.60	0.62	7.39	1.21	6.11	$3.67 \times 10^9$
<b>S5</b>	7.99	0.41	7.62	1.50	5.09	$1.22 \times 10^9$
<b>S6</b>	7.74	0.43	7.19	1.46	4.93	$1.76 \times 10^7$
<b>S7</b>	7.54	0.56	6.09	1.27	4.80	$5.72 \times 10^7$

表 5.3 錳摻雜硒化鉛奈米陣列元件，利用 FIT 擬合後所得之物理參數。

## 5.5.2 外加磁場對錳摻雜硒化鉛奈米陣列之影響

由於錳摻雜硒化鉛奈米陣列在根數多寡、分布情況不同之下，其陣列間耦合強度亦隨之改變，因此我們應用外加磁場，企圖改變電子於奈米陣列間運動路徑，藉此證明糾結程度與耦合強弱，對於錳摻雜硒化鉛奈米陣列之電荷傳輸影響與特性。

首先，我們針對一糾結情形較大，亦即耦合程度較強之奈米陣列，作一初步的探討。將此奈米元件置於變溫電性量測系統下，量測於 50 K 下進行，避免熱擾動的影響，對此奈米元件施以一外加磁場，磁場垂直元件電荷傳輸方向（如圖 4.20）。

此時，我們對元件施以一定電流（5 nA），並藉由量測其電壓值，換算電阻值並記錄之。發現當施以一外加磁場（5000 Oe）時，錳摻雜硒化鉛奈米陣列之電阻值隨著外加磁場的開啟而上升，變化率高達 3.9 %，當關閉磁場後，電阻值回復為原本奈米陣列之初始值（如圖 5.18 (a)），；反之，當我們將外加磁場反向時，所得結果，變化率為 3.7 %，如同外加正磁場之效果（如圖 5.18 (b)）

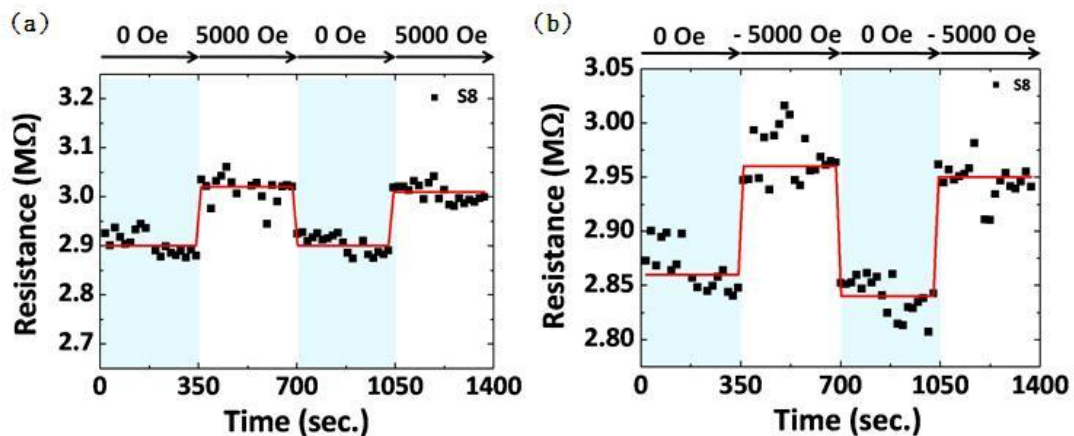


圖 5.18 錳摻雜硒化鉛奈米陣列於定電流下，量測溫度為 50 K，電性隨外加 (a) 正向磁場與 (b) 反向磁場之變化關係圖（實線為趨勢線）。

由此可知，藉由外加磁場的參與，對於錳摻雜硒化鉛奈米陣列，確實存在有一效應作用於元件上，接著我們將磁場細分為更小間距，對此特性進行進一步研究，針對不同糾結程度之錳摻雜硒化鉛奈米陣列進行研究，量測磁場範圍為-5000 Oe 至 5000 Oe，以 1000 Oe 為單位，實驗結果如圖 5.19。

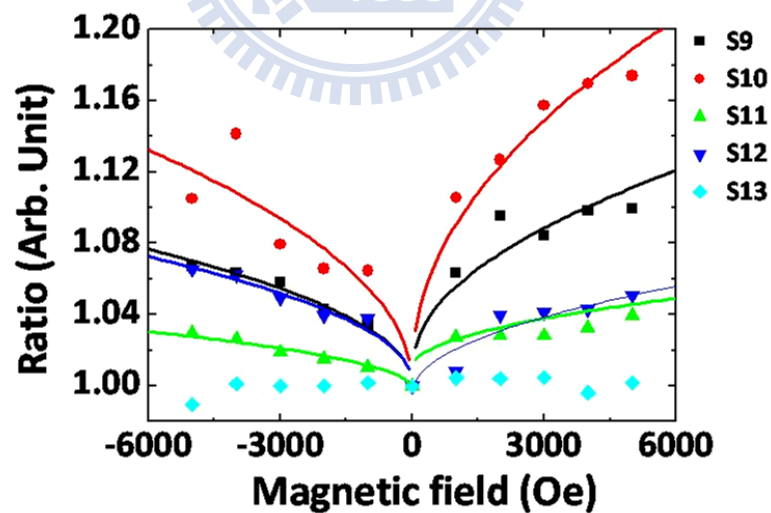


圖 5.19 不同強耦合奈米陣列元件，磁電阻變化率與外加磁場關係圖（實線為趨勢線）。

由上圖 5.19 中實線（趨勢線）可觀察到，隨著奈米陣列糾結程度增加，其

電阻值受到外加磁場之影響越趨明顯，使得變化率隨之增大。由此，我們推測，電荷於碲化鉛奈米陣列中，由於外加磁場之影響，使得電子在傳輸過程當中，受到一 Lorentz's force ( $q\vec{v} \times \vec{B}$ ) 影響，電子傳輸之路徑將拓展至彼此耦合之不同奈米陣列上。隨著外加磁場增強，所受到的 Lorentz's force 越大，電子傳輸路徑增長，導致碰撞機會增加，使得電阻值變大。

倘若我們以普通物理觀點來探究此現象，由一電荷受到外加磁場的影響做為出發，考慮一電子帶有電荷  $q$  於鈦金電極上出發，受到外加電壓的影響而產生一運動速度  $\vec{v}$ ，由於有外加磁場的影響，使得電子在運動過程中，受到磁力  $q \cdot \vec{v} \times \vec{B}$ ，由於在實驗當中，電子電荷  $\vec{v}$  的路徑與磁場方向  $\vec{B}$  保持垂直，因此電荷在傳輸過程當中，呈現一圓形路徑。

由牛頓第二運動定律出發  $\vec{F} = m\vec{a}$  做出發，運用至圓形路徑：

$$\vec{F} = m \frac{v^2}{r} \quad (5-4)$$

經由磁力的代換結果，上式可改寫為：

$$q v B = m \frac{v^2}{r} \quad (5-5)$$

將上式 (5-5) 作整理，可得電荷在外加磁場下，其旋轉半徑為

$$r = \frac{mv}{qB} \quad (5-6)$$

接著，我們考慮電子電荷於外加電場  $V$  下，由一電極出發，運動至另一電極之力學能守恒，亦即出發前後：

$$\Delta K + \Delta U = 0 \quad (5-7)$$

上式 (5-7) 中， $\Delta K$  為動能變化量、 $\Delta U$  為位能變化量。藉由上式，我們可得

$$\frac{1}{2}mv^2 - qV = 0 \quad (5-8)$$

則

$$v = \sqrt{\frac{2qV}{m}} \quad (5-9)$$

將上式 (5-9) 代入 (5-6) 可得

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mV}{q}} \quad (5-10)$$

藉由上式的推論，我們計算外加最大場 5000 Oe (0.5 Tesla)，與外加電流對應所得最大偏壓 1 mV 下，電荷於奈米陣列中，其對應之可旋轉最大半徑為 43.73 nm。由此可知，當電子受到磁場影響時，其旋轉半徑遠小於電極寬度，加上實驗結果之佐證，證明電荷在奈米陣列間，受到強耦合之影響，在陣列與陣列間的傳輸是有可能發生的，下圖 5.20 為電荷於外加磁場下之運動模型示意圖。

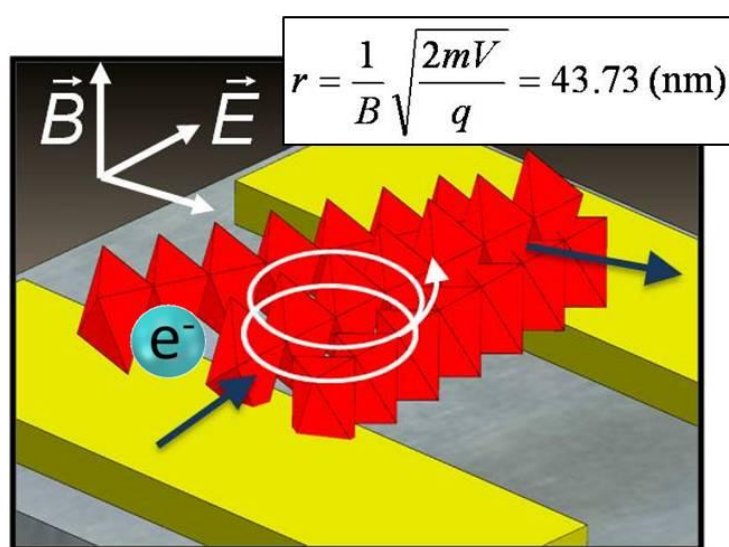


圖 5.20 錳摻雜硒化鉛奈米陣列於外加磁場下，電荷運動示意圖。

然而，在外加正負磁場情況下，電阻值增大的變化率不同，可歸因於隨著外加磁場的反向，奈米陣列中電子傳輸路徑並非與反向前一致，因此變化率在正負磁場下，並非呈現完整的對稱。在圖 5.19 中亦可觀察到，隨著磁場的增加，磁電阻 (MR) 與外加磁場 ( $H$ ) 成正相關，且在大場下有一明顯飽和情況，主要是由於受到外加磁場的影響，電荷於奈米陣列中傳輸路徑增長情形，並非無限制地延伸，而是受到存在於電極之間，奈米陣列糾結數目的多寡所影響，電荷在傳輸過程最終必須傳輸至另一電極，因此電阻值不會隨著外加磁場無限增大。

## 參考文獻

- [1]. W. Lu, P. Gao, W. B. Jian, Z. L. Wang, J. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14816 (2004)
- [2]. A. Sashchiuk, L. Amirav, M. Bashouti, M. Krueger, U. Sivan, E. Lifshitz, *Nano Lett.* **4**, 159 (2004)
- [3]. P. Liljeroth, P. A. Zeijlmans van Emmichoven, S. G. Hickey, H. Weller, B. Grandidier, G. A. Daniel Vanmaekelberg, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 086801 (2005)
- [4]. 洪祥智, *Electrical Transport Property of PbMnSe Quantum-dot Array*, (國立交通大學, 碩士論文, 2008)
- [5]. M. Law, J. M. Luther, Q. Song, B. K. Hughes, C. L. Perkins, A. J. Nozik, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5974 (2008)
- [6]. D. V. Talapin, C. B. Murray, *Science* **310**, 86 (2005)
- [7]. P. Sheng, E. K. Sichel, J. I. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1197 (1978)
- [8]. P. Sheng, *Phys. Rev. B* **21**, 2180 (1980)
- [9]. S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574 (1973)
- [10]. J. Bernasconi, *Phys. Rev. B.* **1**, 2252 (1973)

## 第六章 結論

近年來，對於奈米材料的合成與物理特性研究，已經擁有許多豐碩的成果；然而，自組裝錳摻雜硒化鉛奈米陣列，雖然已經被成功地合成製備有一段時間，卻沒有文獻對其有進一步研究探討。

在此次實驗當中，我們首度成功地對此材料進行電性傳輸研究。利用電子束顯微技術，輔以熱蒸鍍系統，於二氧化矽基板上先製備出鈦金電極。接著，我們為了屏除製程當中，漏電流所導致的量測誤差，因此我們先對空電極進行電阻值量測；最後，選取電阻值遠大於待測元件的空電極，利用介電泳動法

（dielectrophoresis）將奈米陣列吸引排列至電極之間，藉由調控介電泳動頻率、電壓與作用時間，可得到不同並聯根數的奈米陣列。

由於錳摻雜硒化鉛奈米陣列於製備過程當中，外部有一層由三辛基磷化氫（Trioctylphosphine, TOP）與油酸（Oleic acid, OA）組成的有機包覆層，因此進行電性量測時，奈米元件無論並聯根數多寡，呈現之電阻值皆大於  $10\text{ G}\Omega$ ，無法區別出有任何差異；為了有效去除有機包覆層的影響，我們利用熱處理與化學處理的方式，去除接點電阻的存在：在熱處理方面，我們於真空度  $2\times 10^{-6}\text{ torr}$  下，進行 6 小時  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  的熱處理，目的在於使得包覆層受熱揮發。經由熱處理後，發現元件之電阻值可降低一個數量級左右；接著化學處理方面，我們將熱處理過後的奈米元件，浸泡於體積莫耳濃度  $1\text{ M}$ ，以聯氨（Hydrazine）為溶質之乙腈（Acetonitrile）溶液當中，作用時間為 20 分鐘，由於化學作用，聯氨能夠與奈米陣列表面之油酸包覆配體進行反應，產生配位體交換（ligand exchange），有效地去除有機包覆層，大幅降低元件室溫電阻值，且隨著浸泡時間的增長，電阻值下降越多。

在電性研究過程當中，我們對奈米元件施以送脈衝電流的方式量測電壓，避免連續電流對奈米陣列提供過多熱量，導致樣品燒毀。接著對於奈米元件進行電荷傳輸研究，量測溫度範圍為  $300\text{--}80\text{ K}$ ，發現奈米元件之電流對電壓作圖，皆呈



現線性關係，表示元件間不存在有接點電阻問題。然而，在電阻與溫度關係圖形當中，我們得到兩種不同的趨勢型態：一是電阻值不隨溫度變化而改變；另一者則為隨溫度下降電阻值上升。藉由掃描式電子顯微鏡影像觀察，我們發現電阻值不隨溫度變化而改變之奈米元件，其電極上奈米陣列並聯根數較少、彼此排列離散，表示其耦合強度較弱，陣列與陣列間交互作用較小；隨溫度下降電阻值上升之元件，其電極間陣列交疊排列、並聯根數較多，甚至多達兩層以上，陣列間相互靠近，使得交互作用大、耦合強度較強。

由於並聯根數較少的奈米元件，其電阻值不隨溫度變化，因此我們推斷其電荷傳輸，主要是藉由穿隧效應所引發，藉由計算不同元件並聯根數與電阻值關係，倘若單純以電阻並聯電路解釋，發現不同元件下所推得之單根奈米陣列平均電阻值約為  $9.56 \text{ G}\Omega$ ；在並聯根數較多、交疊嚴重的奈米元件當中，我們應用熱擾動導致穿隧運動 (Fluctuation-Induced Tunneling, FIT)，定量解釋實驗結果。由 FIT 理論模型當中，當  $T_1/T_0$  的值越小，代表穿隧機率增加，此一理論與實驗中奈米元件之掃描式電子顯微鏡影像一致；亦即由影像中，我們可以看出，隨並聯根數的增加、交疊情形嚴重時， $T_1/T_0$  的值越小，表示其耦合強度越強，開啟更多可穿隧的通道。另一方面，藉由計算穿隧位障的值，其值  $\omega$  皆小於  $10 \text{ nm}$  以下，表示電荷在奈米陣列中的穿隧，是可能存在的；利用波函數的觀點來看，穿隧長度  $\xi$  於我們實驗數據當中，其值約為  $1 \text{ nm}$  上下，表示當電子以波的型式進入穿隧位障時，波有機會順利穿過位障，經過衰減後，繼續由位障傳輸出來，完成穿隧行為。

此外，為了屏除高溫下熱擾動的影響，我們將並聯根數較多的奈米元件，利用 FIT 擬合推得於  $0 \text{ K}$  下的單根電阻值，其結果與並聯根數較少，且運用電阻並聯電路解釋之數量級相同；值得一提的是，在重疊情況相當嚴重、堆疊根數多層以上之元件中，於  $0 \text{ K}$  下的單根電阻值相較於其他元件所推得之結果來的小，主要是由於陣列間的交互作用複雜，無法單純以電阻並聯電路方式簡化解釋，然而

其電阻變小的趨勢是可預期的。

當電荷在傳輸過程時，外加一磁場垂直元件電荷傳輸方向(安培右手定則)，在強耦合的元件情況當中，由於外加磁場之影響，使得電子受到一 Lorentz's force ( $q\vec{v} \times \vec{B}$ ) 影響，電子傳輸之路徑將拓展至彼此耦合之不同奈米陣列上，由於電子傳輸路徑增長，導致碰撞機會增加，使得磁電阻值 (Magnetoresistance, MR) 變大。經由理論計算結果發現，碲化鉛材料於我們實驗條件下之電荷旋轉半徑為 43.73 nm，由此可知，當電子受到磁場影響時，其旋轉半徑遠小於電極寬度，在陣列與陣列間的傳輸是有可能發生的。然而，在外加正負磁場情況下，磁電阻值增大的變化率不同，主要是由於奈米陣列中電子傳輸路徑並非與反向前一致；此外，在大場下電阻飽和現象，主要是由於電荷於奈米陣列中傳輸路徑增長情形，並非無限制地延伸，而是受到存在於電極之間，奈米陣列數目的多寡所影響，且磁電阻值的變化率大小與並聯根數多寡成正比；因此，上述的現象，在並聯根數較少、排列離散的元件當中，磁電阻值並沒有明顯的變化。此結果同時驗證了存在於奈米陣列間的耦合效應，與耦合強度對於電荷傳輸機制的影響，自洽地與我們的假設吻合。