

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

半導體量子點陣列中電性傳輸與電子結構
對尺寸之相關性



Size dependence in charge transport and
electronic structure of semiconductor
quantum-dot arrays

研究生：莊維倫

指導教授：簡紋濱 教授

中華民國九十九年七月

半導體量子點陣列中電性傳輸與電子結構

對尺寸之相關性

Size dependence in charge transport and electronic
structure of semiconductor quantum-dot arrays

研究生：莊維倫

Student : Wei-Lun Chaung

指導教授：簡紋濱 教授

Advisor : Wen-Bin Jian



Submitted to Department of Electrophysics
College of Science
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master
in
Electrophysics

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

半導體量子點陣列中電性傳輸與電子結構

對尺寸之相關性

學生：莊維倫

指導教授：簡紋濱 教授

國立交通大學電子物理學系碩士班

摘要

近年來科學家藉由化學溶膠法可製作出尺寸為十幾到幾奈米的單顆半導體量子點並且自組裝成量子點陣列。此量子點及其陣列可用來研究量子侷限效應、庫倫阻滯與類似原子的電子能態等相關研究。硒化鉛的激子波耳半徑相較於其他二六族或三五族材料來得大，使得硒化鉛製成量子點時其量子侷限效應更顯著。此外，硒化鉛具有較大的介電常數，因此電荷屏蔽效果明顯並且電容耦合效應較強。從過去的研究可知量子點陣列中的電性是複雜且無法使用簡單理論解釋的，而且對於量子點陣列中電子結構對尺寸的相關性仍缺乏有系統地研究。

在本實驗中，我們將硒化鉛量子點在 Au(111)平面上自組裝成大小不同的二維陣列，接著分別在室溫、液態氮與液態氦的溫度下使用掃描穿隧顯微鏡來量測陣列的掃描穿隧能譜，得到不同大小陣列的 I-V 曲線。首先我們使用雙穿隧界面模型來分析室溫與液氮溫度下陣列的電性傳輸行為，發現樣品與基板間的等效電容無法隨著陣列顆粒數增加而等倍數增加。此結果顯示陣列不能被視為單一導電島嶼，電子在量子點陣列中並非像在導體中一樣自由運動；因此我們進一步使用集體傳輸理論來解釋量子點之間電容耦合與量子點陣列尺寸的關係。我們發現電子從針尖傳輸到量子點之後，有可能先傳輸到相鄰的量子點再傳輸到基板上，因此電子的導通路徑隨著陣列的尺寸變大而增加。最後我們將液氮溫度量測的 I-V 曲線經微分處理得到電導能譜，使用多峰高斯擬合得到電子與電洞的能階；經由統計發現隨著陣列顆粒數增加，能階的半高寬會變寬且能階間距會變小，顯示陣列中量子點的耦合效應使電子與電洞去侷域化，能態由分裂逐漸趨向於連續。

Size dependence in charge transport and electronic structure of semiconductor quantum-dot arrays

Student : Wei-Lun Chaung

Advisor : Prof. Wen-Bin Jian

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

Various diameters (5-20 nm) of PbSe semiconductor quantum dots were synthesized through a colloidal synthesis technique and used for the investigation of quantum confinement, Coulomb blockade, and atomic-like electronic states. In this work, the size dependence of charge transport and electronic structure of PbSe QD arrays were studied. Various sizes of QD self-assembled, two-dimensional islands (clusters or arrays) were deposited on flat gold surface for the scanning tunneling spectroscopy measurement at room temperature, liquid-nitrogen, or liquid-helium temperatures.

For data taken at room and liquid-nitrogen temperatures, the double tunneling junction model was used to analyze the current-voltage (I - V) curves of the QD arrays to derive the tip-to-array and the array-to-substrate capacitances. It is found that the array-to-substrate capacitances are not linearly proportional to the size of the QD arrays, so the array cannot be taken as a simple island. We therefore used another analysis method, applying the collective Coulomb blockade theory to exploration of these I - V curves.

For data taken at 5 K (liquid-helium temperature), the differential conductance (dI/dV versus V) spectra of the QD arrays reveal atomic-like electronic states. The data were fitted by using the Gaussian function to find multiple quantized electron and hole states. It is observed that the quantized states become broadened and energy gap narrowed down as the number of QD is increased. This result implies that there must be interdot, electrical coupling between the PbSe QDs, resulting in delocalization of quantized electrons and holes in the QD arrays.

致 謝

時序入夏，踏入這個校園兩年的時光看似不短，而在夏天的風吹起時，才驚覺倒數別離的日子近了，即將離開我人生求學中難忘的一站—交大電物所。碩士求學之旅一路走來，沿途有許多人相助與鼓勵，正因為有他們，我才能順利地完成這趟充實且記憶深刻的旅程。因此，在這以簡短的文字表達心中對他們的謝意。

首先，我要感謝指導教授簡紋濱老師，他總是帶著笑容和藹地提攜以及叮嚀，讓我學習到做實驗應有的態度與精神。再來要感謝歐逸青與林彥甫兩位博班學長，無論是實驗上、學術上甚至生活上遇到的問題都能向你們請教；其中特別感謝歐逸青學長，兩年來從做實驗的初學者到最後撰寫論文，有你的經驗傳承與建議讓我獲益良多。接著要感謝實驗室上屆的學長姐：淞芳、一哥、彥羽、文澤、怡然、育偉與家弘，在我初進入這個實驗室時有你們親切地教導如何操作儀器與分享修課的經驗，讓我很快融入在交大學習的步調。求學的過程中我並不孤單，因為有另外五位同伴一起奮鬥：熱血的女排球手，人正皮膚又白皙的麵包；口琴桌球樣樣行，身兼實驗室康樂股長的老宋；養魚與釣蝦達人，讓實驗室充滿笑聲的文佳；笑容親切人又好，常在籃球場奔馳的子昌；提早晉級為學長，資深又斯文的紹謙。有你們相伴，為這段時光增添不少笑聲與光彩，真是令我難以忘卻呀！另外，實驗室新進的學弟妹們：明洵、光華、戊靖、聖聰、昶廷、加欣與雅琪，有你們的加入讓實驗室生生不息，也總是熱熱鬧鬧地。有這樣和諧團結的氣氛，讓我在研究學習當中感到相當充實，真得非常開心加入這個實驗室。同樣地，感謝朋友們：聖元、丞志、建璋等人，有時遇到一些迷網或挫折時，與你們談談就可以轉換心情而有動力繼續前進。

最重要地，感謝我的家人：媽媽、爸爸、外婆、阿姨與妹妹，你們全力的支持、鼓勵與關心，是讓我專心順利完成碩士學位的最大助力。我將畢業這份殊榮獻給家人，爾後的日子我會繼續往自己的目標邁進。

目錄

第一章 緒論.....	1
參考文獻.....	3
第二章 理論與文獻回顧.....	4
2-1 掃描穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling Microscope, STM).....	4
2-1-1 STM 發展簡介.....	4
2-1-2 穿隧效應原理.....	5
2-1-3 掃描穿隧能譜(scanning tunneling spectroscopy, STS).....	6
2-1-4 電流影像穿隧能譜(current-imaging-tunneling spectroscopy, CITS).....	9
2-2 雙穿隧接面模型(double tunnel junction model).....	9
2-2-1 理論發展史.....	9
2-2-2 理論敘述.....	10
2-3 MW(Middleton 和 Wigreen)理論.....	15
2-3-1 理論敘述.....	15
2-3-2 一維與二維量子點陣列中電荷傳輸行為.....	16
2-4 有效質量近似(Effective Mass Approximation, EMA)理論計算小尺寸半導體微晶的能隙.....	19
2-5 相關文獻回顧.....	23
2-5-1 使用 STM 觀測量子點之電性.....	23
2-5-2 單顆半導體量子點的類原子電子能譜.....	26
2-5-3 半導體量子點陣列的類原子電子能譜.....	29
參考文獻.....	32
第三章 實驗.....	34
3-1 樣品製備.....	34
3-1-1 溶液.....	34
3-1-2 樣品載台.....	35
3-1-3 基板.....	36
3-2 探針製備.....	37
3-3 低溫掃描穿隧顯微鏡(LT-STM).....	39
3-3-1 LT-STM 簡介.....	39
3-3-2 LT-STM 掃描模式.....	41
3-3-3 LT-STM 之校正.....	42
3-3-4 LT-STM 降低溫的步驟.....	43
3-4 實驗步驟.....	45
參考文獻.....	46
第四章 結果與討論.....	47

4-1 觀察硒化鉛(PbSe)量子點陣列	47
4-2 量子點陣列電性傳輸行為分析	50
4-2-1 雙穿隧界面模型討論	50
4-2-2 MW 模型討論	53
4-3 量子點陣列電子能譜分析	56
4-3-1 單顆量子點尺寸與能隙之相關性	56
4-3-2 量子點陣列尺寸與電子能譜討論	58
參考文獻	62
第五章 結論	63



圖表目錄

圖 2-1	實際 STM 系統示意圖。.....	5
圖 2-2	穿隧效應的位能示意圖。[1].....	6
圖 2-3	Bardeen 對 STM 穿隧位能模型(a)，用(b)和(c)兩個子系統做近似。[1] ..	7
圖 2-4	左圖為 STM 掃描量子島的示意圖，右圖是雙穿隧接面對應的等效 RC 電路。[6][7]	10
圖 2-5	曲線 A 是使用低溫 STM 觀測鈿奈米顆粒的 I-V 曲線，曲線 B 是對 A 的數據擬合結果。[6].....	14
圖 2-6	MW 模型示意圖 (a)一維量子點陣列，(b)二維量子點陣列。[9]	15
圖 2-7	(a)右邊量子點能階狀態比左邊高，使得電荷無法穿隧到下一個量子點。 (b)和(c)依次增加偏壓，當到達臨界電壓電荷可自左端電極穿隧到右端。 [10].....	17
圖 2-8	(a)一維鋁量子點陣列的 I-V 曲線圖(b)二維鋁量子點陣列的 I-V 圖。[11]	19
圖 2-9	Brus 的理論模型。.....	20
圖 2-10	各材料最低激發態能量隨著直徑變化的關係圖：曲線是計算出來的結果，水平的短實線是各材料的塊材能隙值。[13].....	23
圖 2-11	相同量子點探針與樣品不同間距取得的 I-V 曲線擬合結果。[17]	24
圖 2-12	五個尺寸不同金量子點的 I-V 曲線圖。[18].....	25
圖 2-13	間隙寬度與金量子點的尺寸關係圖：虛線是平行板電容模型計算結果；實線是假設量子點垂直方向呈現非金屬性，水平方向呈金屬性的計算結果。[18].....	25
圖 2-14	硒化鉛量子點陣列在溫度 77 K、300 K 與 373 K 電壓從負到正再由正到負測量到的 I-V 曲線。左上角是把三條曲線代入 $I \sim (V/V_0 - 1)^5$ 所得到的關係圖，右下角式溫度與臨界電壓的關係圖。[19].....	26

圖 2-15	塊材與量子點的能態密度示意圖。[22]	27
圖 2-16	(a)使用 STM 在 4.2 K 測量直徑 3.2 nm 砷化銦的 I-V 圖。(b)為 I-V 曲線的 dI/dV 對 V 作圖。[24]	27
圖 2-17	使用 STM 測量不同尺寸大小砷化銦量子點的 dI/dV 對 V 作圖。[24]	27
圖 2-18	(a)不同量子點半徑對能隙 E_g 作圖。(b)不同能隙分別對 $\Delta_{VB}(1_{VB}-2_{VB})$ 及 $\Delta_{CB}(1P_e-2P_e)$ 作圖，其中實心點是 STM 分析，空心點為 PLE 分析。[24]	28
圖 2-19	(a)不同尺寸大小的硒化鎘量子點在溫度 4.2 K 的 I-V 曲線圖。(b)相對於 (a)中 I-V 曲線圖的 dI/dV 對 V 作圖。[25]	29
圖 2-20	(a)直徑 5.3 nm 的硒化鉛量子點陣列。(b)陣列中相鄰三顆量子點 dI/dV 對 V 的關係圖。(c)單顆硒化鉛量子點 dI/dV 對 V 的關係圖。[26]	30
圖 2-21	不同尺寸硒化鉛量子點陣列的能態密度，array1:直徑 7.3 nm、array2:直徑 5.3 nm、array3:直徑 5.3 nm 但陣列與金平面中間鋪有一層自組裝烷基硫醇(hexanedithiol)分子層。(a)最常見的能態密度現象，最上方是直徑 5.3 nm 獨立單顆硒化鉛量子點的能態密度，紅線為高斯曲線擬合。(b)較少見到的能態密度現象。[26]	31
圖 2-22	(a)用最密堆積的七顆量子點沿著中心的位能障剖面圖。(b)量子點之間電子波函數耦合而產生的能階分裂現象(c)七顆量子點的電子波函數模擬圖。(d)量子點形狀與大小對分裂能階差的關係圖。[26]	31
圖 3-1	硒化鉛甲苯溶液。	35
圖 3-2	STM 專用樣品載台。	35
圖 3-3	(a)經過噴槍燒製而成的金球，其正上方有一個小平面(虛線框起來處)。(b)用光學顯微鏡觀察的金平面(右邊是 AFM 的探針懸臂)。(c)金球(111)平面的 AFM 影像。(d)使用銀膠固定在樣品載台上的金球。	36
圖 3-4	針尖不同尖銳程度掃出的地貌狀況，虛線為探針掃出的地貌。由圖可看出，當針尖較尖銳時，可得到較佳的解析度。	37

圖 3-5	(a)鎢針製備裝置圖。(b)陽極的液面下，鎢線因為電化學反應產生鎢酸根離子，讓液面周圍的鎢線越來越細，最後會斷裂產生曲率半徑極小的針尖。[2].....	38
圖 3-6	理想的 STM 探針(SEM 影像)。	39
圖 3-7	Omicron 低溫掃描穿隧顯微鏡。	40
圖 3-8	(a)STM 定電流模式。(b)STM 定高度模式。	42
圖 3-9	石墨表面電子機率波影像。(a)石墨單層台階圖，右上為石墨單層台階之剖面圖，正確高度為 0.335 nm；左下為掃描參數。(b)石墨原子影像圖，呈現正三角形排列，其晶格常數為 0.246 nm，此圖在液態氮溫度下取得，掃描偏壓為 0.5 V，穿隧電流為 0.8 nA。	43
圖 3-10	(a)液態氮灌入低溫致冷器外層。(b)液態氮灌入低溫致冷器內層。[3]	44
圖 4-1	(a)PbSe 量子點陣列的 HR-TEM 影像。(b)單一 PbSe 量子點的 HR-TEM 晶格影像。[1].....	47
圖 4-2	基板加熱到 100°C，PbSe 量子點陣列分佈的 SEM 影像。	48
圖 4-3	經過真空加熱處理過後的量子點 STM 影像 (a)密度較高有較大尺寸的陣列分佈。(b)密度較低，多為個位數顆陣列或單顆量子點。	49
圖 4-4	不同顆粒數的量子點陣列：(a)單顆。(b)2 顆。(c)3 顆。(d)4 顆。(e)6 顆。(f)15 顆。	49
圖 4-5	(a)量子點陣列的 STM 影像。(b)經 SPIP 處理，為(a)圖中 AB 白線的剖面圖，紅藍兩點之間距離為 11.56 nm。	50
圖 4-6	左圖為量子點陣列的雙穿隧界面示意圖，右圖為溫度 300 K 的量子點陣列 I-V 曲線，並用 orthodox 理論擬合。	51
圖 4-7	在溫度 300 K 與 77 K，不同量子點顆粒數擬合出來之 R_1 、 R_2 關係圖。	51
圖 4-8	平行板電容系統近似示意圖。	52
圖 4-9	在溫度 300 K 與 77 K 下，不同量子點顆粒數擬合出來之 C_1 、 C_2 關係圖。	

.....	53
圖 4-10 (a)MW 模型的陣列系統示意圖。(b)STM 的陣列系統示意圖。.....	53
圖 4-11 (a)在室溫測量 4 顆量子點陣列的 I-V 曲線。(b)用 $I = I_0(V - V_{th})^\zeta$ 對曲線的正偏壓部分擬合的結果，空心圓為實驗數據，實線為擬合結果。...	54
圖 4-12 不同顆粒數的陣列對 V_{th} 之關係圖，左圖為溫度 300 K，右圖為溫度 77 K，實線為趨勢線。.....	54
圖 4-13 不同顆粒數的陣列對 ζ 之關係圖，左圖為溫度 300 K，右圖為溫度 77 K，實線為趨勢線。.....	55
圖 4-14 (a)為單顆量子點地貌圖與 AB 白線剖面圖，可知高度為 5.43 nm。(b)為單顆量子點 dI/dV 對 V 之關係圖。.....	57
圖 4-15 單顆量子點半徑與能隙的關係圖，實線為擬合的趨勢線。.....	58
圖 4-16 量子點陣列顆粒數與能隙之關係圖。.....	58
圖 4-18 對各種尺寸大小的量子點陣列進行高斯擬合 (a)單顆量子點。(b)16 顆量子點陣列。.....	59
圖 4-19 陣列顆粒數與第一個峰值半高寬(FWHM)之關係圖 (a)電洞 h_1 。(b)電子 e_1 。.....	60
圖 4-20 陣列顆粒數與能階間隙之關係圖 (a)價電帶： $E_{h2} - E_{h1}$ 。(b)傳導帶： $E_{c2} - E_{c1}$ 。.....	60
圖 4-21 量子點陣列顆粒數與能隙之關係圖。.....	61
表 1-1 一些典型半導體的激子波耳半徑 a_B 。[2].....	2
表 2-1 在圖 2-19 中各尺寸硒化鎘量子點的特徵能量。[25].....	29

第一章 緒論

奈米科技的觀念源自於 20 世紀 60 年代，物理學家費曼在 1959 年的演講中首度提到有關奈米的概念。他認為當物體被縮小到原子尺度時有別於一般尺度的材料會有新的現象產生，但需要新的微型化儀器設備才能夠操縱與測量這些微小的奈米結構。1963 年，日本物理學家久保亮武(R. Kubo)提出了超微粒量子限制理論[1]：細微的金屬顆粒，在費米面附近電子能態密度分布會出現不連續的現象，且各個不連續能級的間距會隨著顆粒大小不同而改變，其物理特性(電、磁、光、熱以及超導電性等)不同於金屬塊材。1980 年代，符合費曼概念的儀器：掃描穿隧電流顯微鏡(scanning tunneling microscope, STM)，原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)相繼問世，讓奈米科技的發展往前跨一大步。

現今 21 世紀高科技發展之中，因符合社會對於微小化材料產品高密度、低功率與低成本的需求，使得奈米材料的發展日益重要。一般對於奈米材料的定義：三個維度之中，至少有一個維度的長度是奈米等級(介於 1~100 nm 之間)，即稱為奈米材料。半導體奈米顆粒，亦稱為半導體量子點，當半導體量子點的粒徑變小時，其電子能譜會出現分裂的能階，不再是呈現塊材中的連續能帶。其導電帶與價電帶之間能隙越來越大，使它具有特殊的光學、電學以及光電轉換特性。

若將溶液中的奈米顆粒當作是構成單元(building block)，經由控制其成長環境，可以堆疊成各種不同的結構，這些結構稱為量子點固體。因為可調變形狀跟大小，展現出許多不同於單顆量子點或塊材的光、電和磁的特性。此成長方法稱為由下而上(bottom up)的自組裝行為，此方法可獲得新材料並且有別於傳統由上而下(top down)的製作方法，突破了在加工尺寸和微影製程上的限制，提供我們容易而且便宜的方式去製作奈米材料。

相較許多的 II-VI 族、III-V 族半導體量子點，IV-VI 族中硒化鉛量子點的激子波耳半徑(exciton Bohr radius, a_B)為 46 nm，是很大的值。例如：與硒化鎘相比，硒化鉛約為硒化鎘的八倍大。當 $R/a_B \ll 1$ ，有較大的波耳半徑會使量子侷限效

應更為顯著[2]。硒化鉛的介電常數 ϵ 為 23，比一般 II-VI 族半導體材料來得大，因此有較大的電容。從前述幾項特徵可知道硒化鉛量子點具有傳統半導體材料所沒有的性質，顯示由硒化鉛量子點所組成的量子點固體系統是很值得研究的。雖然自組裝硒化鉛量子點陣列系統已應用在熱電材料[3]、太陽能電池[4]等許多方面，但對於量子點集體效應仍有許多性質尚未有系統地了解，本實驗是利用低溫掃描穿隧顯微術來觀察並分析不同尺寸硒化鉛量子點陣列在溫度 300 K 與 77 K 的電性傳輸行為以及在溫度 5 K 的電子能譜特性。

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

表 1-1 一些典型半導體的激子波耳半徑 a_B 。[2]

參考文獻

- [1] Ryogo Kubo, *J. Phys. So. Japan* **17**, 975 (1962).
- [2] Frank W. Wise, *Acc. Chem. Res.* **33**, 773 (2000).
- [3] M. Fardy, A. I. Hochbaum, J. Goldberger, M. M. Zhang, P. Yang, *Adv. Mater.* **19**, 3047 (2007).
- [4] S. J. Kim, W. J. Kim, Y. Sahoo, A. N. Cartwright, P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 031107 (2008).
- [5] 張立德, 牟季美, 奈米材料和奈米結構, 滄海書局,(2002)



第二章 理論與文獻回顧

本章將介紹各項理論，從掃描穿隧顯微鏡的穿隧效應開始，接著了解有關量子點電性傳輸行為的雙穿隧接面模型與 Middleton-Wigreen 模型，以及使用有效質量近似理論去計算半導體量子點在小尺寸時的能隙，最後則是回顧相關研究將理論與實驗結果結合。

2-1 掃描穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling Microscope, STM)

本節將介紹 STM 的發展歷史，並解釋穿隧效應(tunneling effect)以及 STM 量測樣品表面掃描穿隧能譜(Scanning Tunneling Spectroscopy, STS)和電流影像穿隧能譜(Current-Imaging-Tunneling Spectroscopy, CITS)的方法與原理。

2-1-1 STM 發展簡介

1982 年兩位在 IBM 實驗室的研究員 G. Binnig 與 H. Rohrer 發明了掃描穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling Microscope, STM)，因 STM 具有原子尺度的解析能力，使人類能更進一步的觀測原子等級的樣貌，至今成為表面科學與材料科學等領域中相當重要的儀器。

STM 的運作原理是利用一根極細的金屬探針(tip)，其末端僅有幾個原子大小，在樣品與探針之間外加偏壓(bias)，當針尖距離樣品表面 1~10 nm 時，穿隧效應使得電子能夠從針尖穿隧到樣品，形成穿隧電流(tunneling current)。利用穿隧電流作為測量訊號，經由電腦的處理即可得到樣品表面的樣貌。STM 可用於量測樣品地貌、表面電性，適用於導體、半導體薄膜與表面平整的樣品，但不適用於絕緣體為其最大缺點。

2-1-2 穿隧效應原理

在古典物理的觀點，當一個運動粒子的總能小於位能障礙能量時，粒子是無法通過此位能障。但在量子力學中，會有穿隧效應產生，使得上述情況的粒子有機會穿過位能障礙，STM 即是利用此原理而運作，位能障礙指的是針尖與樣品間的大氣或真空部分。

1923 年德布羅依(de Broglie)提出了物質波(matter waver)假說，假設一個具能量 E ，動量 P 的運動粒子，伴隨著一波長 λ 、頻率 ν 的波動，稱為物質波。波與粒的關係式

$$P = \frac{h}{\lambda} \quad , \quad (2-1)$$

$$E = \frac{P^2}{2m} \quad , \quad (2-2)$$

其中 h 為浦朗克常數(Planck's constant)， $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J·S， m 為粒子質量。

1925 年薛丁格(Schrödinger)運用德布羅依之物質波假說，提出薛丁格波動方程式，用以描述粒子之波動行為，薛丁格波動方程式為

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 \Psi(\vec{r}, t) + U(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad . \quad (2-3)$$

有一金屬探針與可導電的樣品，針尖靠近樣品距離只有幾奈米(nm)，如圖 2-1 所示。我們在兩端外加偏壓 V ，假設探針和樣品的功函數皆為 Φ ，且 $eV \ll \Phi$ ，如此一來樣品上的費米能量(Fermi energy, E_F)會比探針高出 eV ，整個系統的位能狀態如圖 2-2 所示。

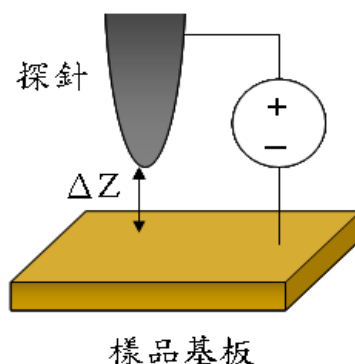


圖 2-1 實際 STM 系統示意圖。

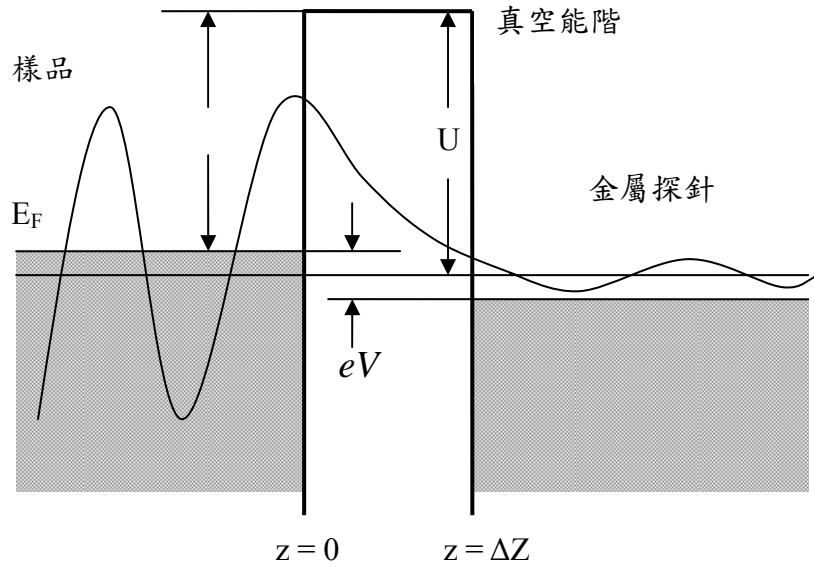


圖 2-2 穿隧效應的位能示意圖。[1]

當質量為 m 、能量為 E 的電子要穿隧一個寬度為 ΔZ 、位能為 $U(z)$ ($U > E$) 的位能障，我們考慮一維情況，而且位能不隨時變，則一維不隨時變的薛丁格波動方程式為

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \varphi(z) + U(z)\varphi(z) = E\varphi(z), \quad (2-4)$$

其中 $\varphi(z)$ 為電子的波函數。解出電子在位能障中的波函數為 $\varphi(z) = \varphi(0)e^{-Kz}$ ，其中 K 是位能障中的波向量， $K = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}$ 。電子可穿隧位能障形成電流，稱為穿隧電流(tunneling current)，而穿隧電流大小

$$I \propto |\varphi(z)|^2 \propto e^{-2K\Delta Z}, \quad (2-5)$$

由此式子(2-5)可知，穿隧電流會隨著穿隧距離，也就是隨著針尖與樣品間的距離而指數地衰減，因此 STM 在 Z 方向的解析度很高，可達到 0.1 \AA ；然而 X 、 Y 方向的解析度受到針尖大小的限制，只可到 $1\sim 2 \text{ \AA}$ 。

2-1-3 掃描穿隧能譜(scanning tunneling spectroscopy, STS)

在 2-1-2 中用最簡易的方型位能障模型來敘述 STM 的原理，但與實際狀況

相比又過於簡化。在學術領域中常用 J. Bardeen 在 1960 年提出的理論[1]，對穿隧能障問題進行適度地近似簡化。他把穿隧系統分為兩個子系統，如圖 2-3 (a) 分成(b)和(c)兩個子系統。這兩個子系統可由不隨時變薛丁格方程式求得電子態 (electronic state)，運用微擾理論(perturbation theory)求出電子從電極穿隧到另一端電極的速率。

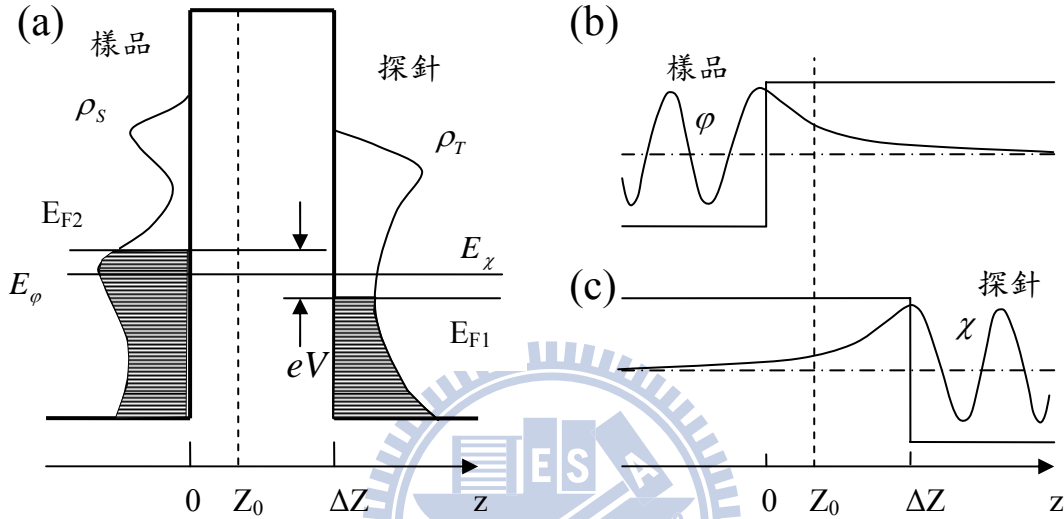


圖 2-3 Bardeen 對 STM 穿隧位能模型(a)，用(b)和(c)兩個子系統做近似。[1]

他指出樣品的電子波函數與針尖的電子波函數重疊而產生穿隧電流，並且從兩個子系統在分離表面上的表面波函數的重疊確定電子轉移的幅度，也就是用 M 來表示的穿隧矩陣。 M 是藉由在兩個電極之間的分隔面座標 $z=Z_0$ 處，經面積分處理而求得，如下式所示

$$M = \frac{\hbar}{2m} \int_{z=Z_0} \left(\chi^* \frac{\partial \phi}{\partial z} - \phi \frac{\partial \chi^*}{\partial z} \right) dS, \quad (2-6)$$

其中 χ 和 ϕ 個別為兩個電極上的波函數。而電子傳輸的速率是由費米黃金定則 (Fermi golden rule) 來決定。電子從狀態 ϕ 能量 E_ϕ ，經由穿隧到達狀態 χ 能量 E_χ 的機率

$$W = \frac{2m}{\hbar} |M|^2 \delta(E_\phi - E_\chi), \quad (2-7)$$

δ 函數表示只有在 $E_\phi = E_\chi$ 時，電子才有機率在兩極之間穿隧。

穿隧電流由全部有貢獻的態做積分可求得

$$I = \frac{4\pi e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E_{F2} - eV + \varepsilon) - f(E_{F1} + \varepsilon)] \times \rho_S(E_{F2} - eV + \varepsilon) \rho_T(E_{F1} + \varepsilon) |M|^2 d\varepsilon, \quad (2-8)$$

其中 $f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]}$ 為費米分佈函數(Fermi distribution function)， E_F 為費米能量，在探針上的費米能量是 E_{F1} ，而在樣品上的費米能量是 E_{F2} ，若施加偏壓 V 在探針上時 $E_{F2} = E_{F1} + eV$ ，不施加偏壓時 $E_{F2} = E_{F1}$ ， $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ Joul/KJ 為波茲曼常數(Boltzman constant)， ρ_S 和 ρ_T 為樣品和針尖上的態密度(density of states, DOS)。若 $k_B T$ 遠小於測量時所需的能量分辨率，則費米分佈函數可近似為一階梯函數(step function)。此時穿隧電流為

$$I = \frac{4\pi e}{h} \int_0^{eV} \rho_S(E_{F2} - eV + \varepsilon) \rho_T(E_{F1} + \varepsilon) |M|^2 d\varepsilon, \quad (2-9)$$

假設穿隧矩陣 M 在此範圍中沒有明顯變化可以視為常數，則穿隧電流

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_S(E_{F2} - eV + \varepsilon) \rho_T(E_{F1} + \varepsilon) d\varepsilon, \quad (2-10)$$

從(2-10)式知，穿隧電流是由針尖與樣品表面在費米能階附近的 DOS 來決定，兩個電極的 DOS 都有相同的貢獻。

掃描穿隧能譜(scanning tunneling spectroscopy, STS)為STM所延伸出來的實驗技術，它可以獲得樣品表面的態密度(DOS)和能隙(energy gap)等訊息。由上述的推導可知，穿隧電流正比於針尖和樣品的DOS，為了獲得樣品的DOS，我們需要具有恆定DOS的針尖，或是具有自由電子的金屬針尖。假設 ρ_T 為定值，則穿隧電流

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_S(E_{F2} - eV + \varepsilon) d\varepsilon \propto \int_0^{eV} \rho_S(E_{F1} + \varepsilon) d\varepsilon, \quad (2-11)$$

由上式可推得

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_S(E_{F1} + \varepsilon), \quad (2-12)$$

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

的 DOS。

2-1-4 電流影像穿隧能譜(current-imaging-tunneling spectroscopy, CITS)

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

2-2 雙穿隧接面模型(double tunnel junction model)

2-2-1 理論發展史

在 1968 年 H. Zeller 與 I. Giaever 研究團隊，他們在研究粒狀薄膜(granular film)的特性時，發現在極小偏壓下流過薄膜兩側的電流有被抑制的現象，預測庫侖阻滯(Coulomb blockade)效應的存在[2]。1987 年，T. Fulton 與 G. Dolan 研究小穿隧接面的單電子傳輸行為證實了庫侖阻滯效應[3]。而 P. van Bentum 等人使用低溫 STM 觀察鋁金屬微粒，更發現到庫侖階梯現象(Coulomb staircase)[4]。

爾後庫侖阻滯效應常被用來解釋 STM 的觀察結果，現今最常使用 D. Averin 和 K. Likharev 所推算出來的 orthodox 理論[5]來計算單電子穿隧率，根據此定理可詳細地解釋單電子傳輸中的庫侖阻滯現象。以下用 orthodox 理論為基礎，解釋雙穿隧接面(double tunnel junctions)的半古典模型理論，更詳細的內容可參考文獻[6][7]。

2-2-2 理論敘述

以下對雙穿隧接面進行分析的模型，係由 Averin 與 Korotkov 所提出來的 [8]。如下圖 2-4 所示，此系統由兩個介觀穿隧接面所組合而成，該模型套用在掃描穿隧顯微技術系統上非常適合，對於 STM 所量取到的 I-V 曲線可進行精確地分析。

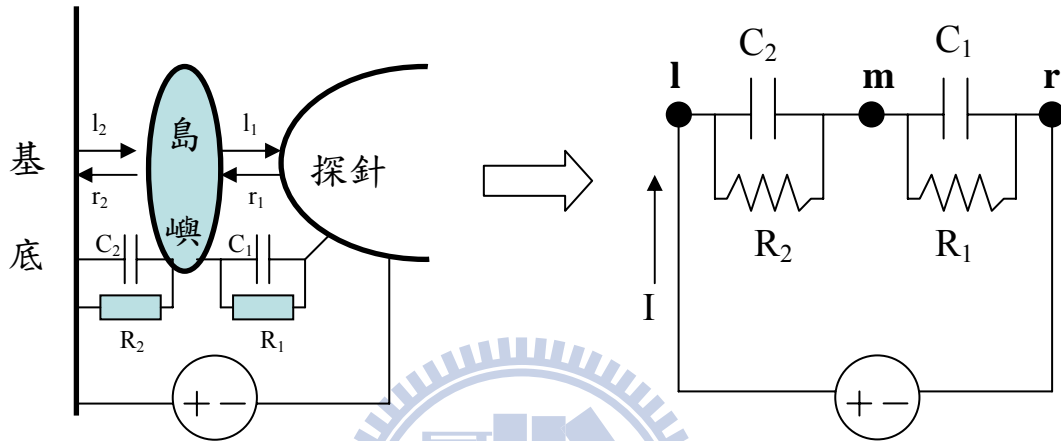


圖 2-4 左圖為 STM 掃描量子島的示意圖，右圖是雙穿隧接面相對應的等效 RC 電路。[6][7]

在符合下列基本假設情況，才可使用 orthodox 理論來計算穿隧接面在單位時間內的電子穿隧率：

1. 穿隧接面系統中至少包含一個非常小的導電元件，其電容值為 C ，而且該充電能量 E_C (charging energy) 要比熱能來得大： $E_C = \frac{e^2}{2C} > k_B T$ ，因此可知當溫度越低越容易達到此限制。
2. 在電子島嶼內能量量子化現象將被忽略，我們假設量子島嶼內的能階分佈是連續的，或是能階差遠小於熱能 ($k_B T$) 或充電能量 ($e^2/2C$)。
3. 假設電子穿隧過接面的時間是可忽略的，即為瞬間穿隧。
4. 在量子力學理論中對於粒子的位置是用機率表示，由海森堡測不準原理：

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

其中： $\Delta E \cong \frac{e^2}{C_x}$ 是電子轉變狀態前後之能量差， $\Delta t \cong R_T C_x$ 是電子轉變狀態的

時間常數， C_x 是量子島的電容值。將這些代入可得： $(\frac{e^2}{C_x})(R_T C_x) > h$ ，所以穿隧電阻 R_T 須滿足 $R_T > \frac{h}{e^2} = 25.813k\Omega$ ，而 $\frac{h}{e^2}$ 稱為量子阻抗 (quantum resistance)。

當系統滿足上述假設條件後，我們把 STM 的探針與可導電的樣品基板視為兩個電極，也把中間的量子島當作一個電極。介於探針與量子島間、量子島與基板間的穿隧界面可視為一個電容與一個電阻並聯的狀況，將雙穿隧界面等效為一 RC 電路。當外加一個電壓 V 在雙穿隧界面系統的兩端，在界面 1 和界面 2 各有一電壓降 V_1 和 V_2 ，由中間量子島電極的電荷守恆與整個迴路的克希荷夫電壓定律，而且界面電壓可用中間電極的額外電子數 N 表示，可個別求得：

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{C_2}{C_1 + C_2} V - \frac{Ne - Q_0}{C_1 + C_2}, \\ V_2 &= \frac{C_1}{C_1 + C_2} V + \frac{Ne - Q_0}{C_1 + C_2} \end{aligned} \quad (2-13)$$

其中探針與量子島間界面 1 的電阻值為 R_1 、電容值為 C_1 ；量子島與樣品基板間界面 2 的電阻為 R_2 、電容為 C_2 。 N 是外加電壓讓中間電極產生的額外電荷數。當外加電壓 V 與 N 為零的時候，因為中間量子島和兩端電極的費米能量值不一樣，使得中間電極產生額外的電荷稱為殘餘電荷(residual charge) Q_0 ，有別於 N 其代表意義不同。為何在兩者間的費米能量有所差異？係因為彼此的功函數不同或是氧化層的束縛電荷所影響的結果。在這雙穿隧界面中量子島內的殘餘電荷

$$Q_0 = \frac{(C_1 \delta\phi_1 + C_2 \delta\phi_2)}{e} \quad (2-14)$$

由上式可知 Q_0 值需介於 $\pm \frac{e}{2}$ 才有物理意義，不在其範圍的部分會合併到 N 值中。

定義 $p(N, V, t)$ 為外加偏壓 V 在時間 t 有 N 個額外電子在中間量子島的整體平均機率，假設系統處於穩定狀態，也就是進入和離開量子島的電子數相同，達到動態平衡，可推得

$$\frac{\delta p(N, V, t)}{\delta t} = [I_1(N-1, V) + I_2(N-1, V)]p(N-1, V, t)$$

$$+[l_1(N+1, V) + r_2(N+1, V)]p(N+1, V, t) \quad (2-15)$$

$$-[r_1(N, V) + l_1(N, V) + r_2(N, V) + l_2(N, V)]p(N, V, t) = 0$$

我們只討論 DC 電路狀況，其中 r_1 是電荷從右邊穿隧到第 i 接面的穿隧率； l_1 是電荷從左邊穿隧到第 i 接面的機率，因此可知

$$x(N, V)p(N, V) - y(N+1, V)p(N+1, V) = 0 \quad (2-16)$$

其中 $x(N, V) \equiv r_1(N, V) + l_2(N, V)$ 、 $y(N, V) \equiv l_1(N, V) + r_2(N, V)$ 。由 $p(N, V)$ 的歸一

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

$$p(N, V) = \frac{\left[\prod_{i=-\infty}^{N-1} v(i, V) \right] \left[\prod_{i=N+1}^{+\infty} y(i, V) \right]}{\sum_{i=-\infty}^{+\infty} \left[\prod_{i=-\infty}^{j-1} x(i, V) \right] \left[\prod_{i=j+1}^{+\infty} y(i, V) \right]} \quad (2-17)$$

平均電流表示如下

$$\begin{aligned} I &= \sum_{N=-\infty}^{+\infty} e[r_2(N, V) - l_2(N, V)]p(N, V) \\ &= \sum_{N=-\infty}^{+\infty} e[r_1(N, V) - l_1(N, V)]p(N, V), \end{aligned} \quad (2-18)$$

由式子(2-18)可知只要算出穿隧率 $p(N, V)$ 就可以得知 I-V 曲線的特性。

如何計算電子的穿隧率？我們可用費米黃金定則(Fermi's golden-rule)計算求出。當能量等於 E 的初始態與最終態所耦合得到的穿隧矩陣之平方 $|T(E)|^2$ ，乘上初佔有態的數量與最終未佔有態的數量，對所有能量積分求出 $r_1(N, V)$ ：

$$r_1(N, V) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2\pi}{\hbar} |T(E)|^2 D_r(E - E_r) f(E - E_r) D_m(E - E_r) [1 - f(E - E_m)] dE \quad (2-19)$$

其中 $f(E)$ 是費米分佈函數(Fermi distribution function)， $D_r(E)$ 是右邊電極的態密度， $D_m(E)$ 是中間電極(量子島)的態密度。 E_r 是穿隧前針尖的費米能量； E_m 是穿隧後的量子島費米能量。假設 $D_r(E)$ 、 $D_m(E)$ 和 $|T(E)|^2$ 與能量不相關，則 $D_r(E) = D_{r0}$ ， $D_m(E) = D_{m0}$ 而 $|T(E)|^2 = |T_0|^2$ ，式子(2-32)可簡化積分得到

$$r_1(N, V) = \frac{1}{e^2 R_1} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E - E_r)(1 - f(E - E_m)) dE = \frac{1}{e^2 R_1} \frac{E_r - E_m}{1 - e^{-(E_r - E_m)/k_B T}} \quad (2-20)$$

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

$$E_r - E_m = eV_1 - \frac{e^2}{2(C_1 + C_2)}, \quad (2-21)$$

其中第一項是外加電壓所供應的能量，第二項是接面靜電充電能量(electrostatic charging energy)。把式子(2-13)代入式子(2-21)中，可得

$$E_r - E_m = \frac{eC_2}{C_1 + C_2} \left\{ V - [(N + \frac{1}{2})e - Q_0] / C_2 \right\}, \quad (2-22)$$

由式子(2-22)可知在低溫環境時，當外加電壓 V 超過臨界電壓值(threshold value) = $[(N + \frac{1}{2})e - Q_0] / C_2$ ，穿隧率 r_1 開始為正值進而產生穿隧電流。而 $l_1(N+1, V)$ 的初始、最終狀態與 $r_1(N, V)$ 是相反的，其反向的穿隧率為

$$l_1(N+1, V) = \frac{1}{e^2 R_1} \frac{E_r - E_m}{e^{(E_r - E_m)/k_B T} - 1} \quad (2-23)$$

同樣的有一臨界電壓 $[(N + \frac{1}{2})e - Q_0] / C_2$ 。使用相同方法可求出第二個穿隧接面的穿隧率，其臨界電壓值為 $[(N - \frac{1}{2})e - Q_0] / C_1$ 。

當一個電荷要穿隧進入中間的量子島時，存在一個特徵電壓值(critical bias) $\frac{e}{2(C_1 + C_2)}$ ，擁有靜電充電能量 $\frac{e^2}{2(C_1 + C_2)}$ ，滿足此條件則可讓該接面傳輸電荷。當電壓小於特徵電壓值時，電荷的流動受到抑制，此現象即為庫侖阻滯。系統需要外壓電壓增加到讓 V_1 或 V_2 超過特徵電壓值時，才會開始傳輸電荷。若是要讓整個系統導通，則外加電壓需超過真正臨界電壓 $(\frac{1}{2}e - Q_0) / C_>$ ，其中 $C_>$ 是取 C_1 、 C_2 中較大值者。若是外加負偏壓時，其臨界電壓為 $-(\frac{1}{2}e + Q_0) / C_>$ 。觀察 I-V 曲線圖可看到一區電流為零的區域，其間隙寬度 $(\frac{1}{2}e - Q_0) / C_> + (\frac{1}{2}e + Q_0) / C_> = \frac{e}{C_>}$ ，如圖 2-7 所示。然而這個無電流區並不是兩端對稱的，相對於零偏壓有一偏移量

$$-\left(\frac{1}{2}e+Q_0\right)/C_{>} + \left(\frac{1}{2}e-Q_0\right)/C_{>} = -\frac{Q_0}{C_{>}}$$

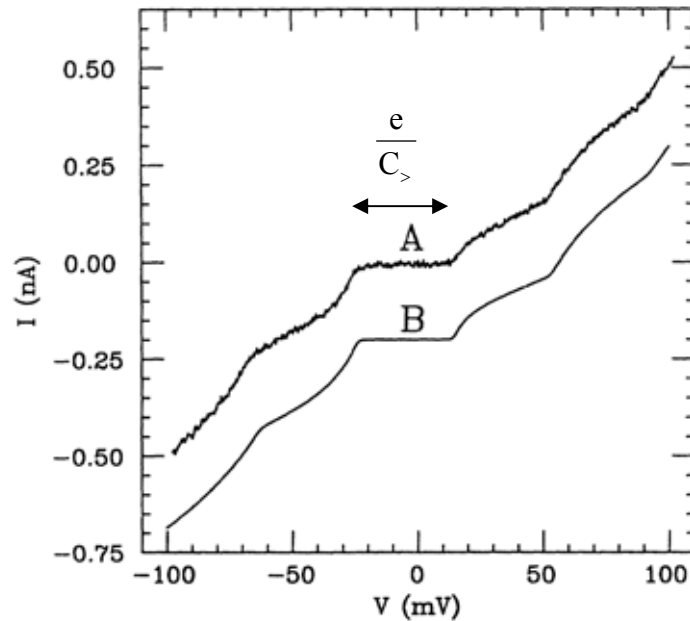


圖 2-5 曲線 A 是使用低溫 STM 觀測銅奈米顆粒的 I-V 曲線，曲線 B 是對 A 的數據擬合結果。

[6]

討論過臨界電壓後，再來觀察外加偏壓高於臨界電壓之後的情況。已知 RC 的值可代表一時間常數，可以把它當作是電荷穿過穿隧接面所需的時間。當 $\frac{R_{>}C_{>}}{R_{<}C_{<}} \sim 1$ 時，表示電荷穿隧過兩接面的時間相當，其中 $R_{>}$ 、 $C_{>}$ 為兩接面中較大的電阻值與電容值； $R_{<}$ 、 $C_{<}$ 則為較小者。也就是說，電荷並不會累積在中間的島嶼內，當電壓到達臨界電壓後，電荷便能順利地導通，其 I-V 曲線會呈一線性關係，表現出庫侖阻滯的行為。當 $\frac{R_{>}C_{>}}{R_{<}C_{<}}$ 比值很大時，表示電荷穿隧過兩接面的時間相差很多。也就是說，電荷會累積在中間的島嶼內，使得島嶼對於下一個電荷產生一個位能障，其 I-V 曲線會呈現階梯狀的關係，此現象稱之為庫侖階梯 (Coulomb staircase)，如圖 2-5 所示。

2-3 MW(Middleton 和 Wigreen)理論

2-3-1 理論敘述

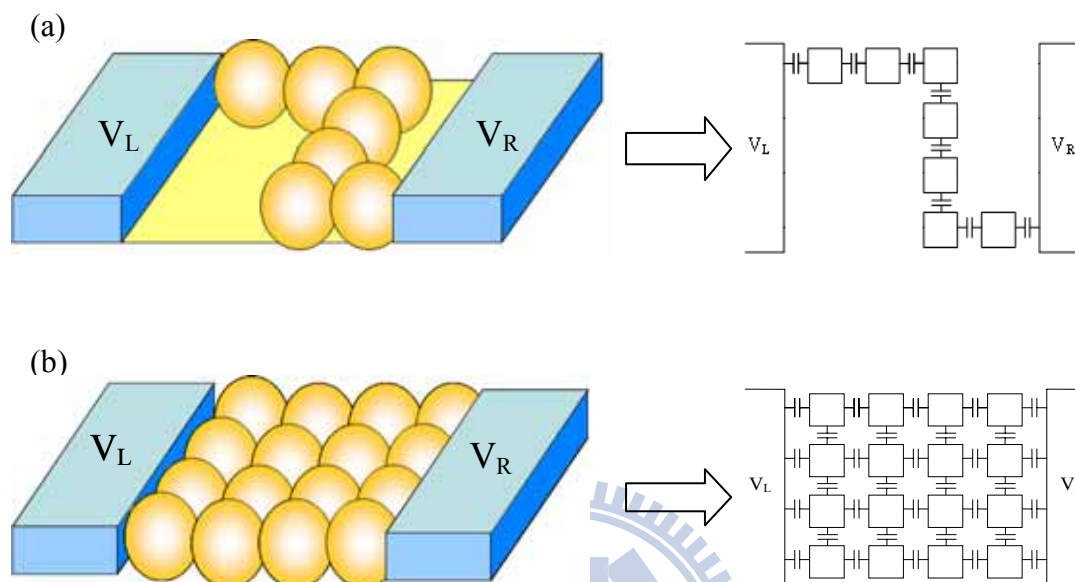


圖 2-6 MW 模型示意圖 (a)一維量子點陣列，(b)二維量子點陣列。[9]

1993 年 Middleton 和 Wigreen 所提出的理論，是用來解釋具小電容的金屬量子點組成的陣列系統，在低溫下有非線性的電荷傳輸行為。此理論中所用到的陣列模型如圖 2-6 所示。理論的概念其實就是一連串的庫倫阻滯效應，所以有著相同的假設條件：1. $E_C \gg k_B T$ 、2. $R_T \gg \frac{h}{e^2}$ 。以下定義一些參數，用來描述此理論系統：基板與量子點之間的接面電容 C_g 、鄰近量子點之間的電容 C_1 、 C_g 與量子點對穿隧接面的自身電容 C (self-capacitance)的函數 C_Σ ，可視為單一量子點的總電容；穿隧電阻 R_T 。

從 C_1 和 C_Σ 的相對值可以決定量子點之間的耦合關係是否能忽略，若 $C_\Sigma \gg C_1$ ，則量子點之間的耦合效應可以忽略；若 C_Σ 小於或是很接近 C_1 ，則量子點之間的耦合效應就不能忽視。此外，定義一個屏蔽長度 λ (screening length) 表示一量子點上的電荷可以使鄰近量子點產生極化的距離(用量子點為單位)，故

極化程度會隨著 λ 減少而降低，又 λ 值隨著比值 C_1/C_Σ 減少而減少。當 $C_\Sigma \gg C_1$ 時 $\lambda \approx (C_1/C_\Sigma)^{\frac{1}{2}}$ ，此時屏蔽長度可看成比量子點間隔距離還小，讓量子點之間的耦合電容可以忽略不考慮。

接下來敘述從單一量子點系統到量子點陣列系統的電子穿隧機率。首先，對於單一量子點系統，依據 orthodox 理論，滿足電子發生穿隧的條件：

1. $E_C \gg k_B T$ 、2. $R_T \gg \frac{h}{e^2}$ ，此時電子的穿隧機率為

$$\Gamma = \frac{\Delta E}{e^2 R_T} \frac{1}{\left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \right]} \quad (2-24)$$

其中 ΔE 是電子穿隧前後的能量差， R_T 是穿隧電阻， T 是絕對溫度， k_B 是波茲曼常數(Boltzmann constant)。再來考慮量子點陣列系統，用矩陣($i \times j$)模式來表示，系統的靜電能為

$$E = V_L Q_L + V_R Q_R + \frac{1}{2} \sum_{ij} (Q_i + q_i) C_{ij}^{-1} (Q_j + q_j) + \sum_{\text{dots}_i} V_i^{\text{ext}} Q_i \quad (2-25)$$

其中 V_L 、 Q_L 是左邊電極上的電壓、電荷， V_R 、 Q_R 是右邊電極上的電壓、電荷。 q_i 與 q_j 是雜質造成的額外電荷， C_{ij}^{-1} 是量子點電容矩陣 C_{ij} 的反矩陣， V_i^{ext} 是任意量子點的電位， $V_i^{\text{ext}} = \sum_x C_x \sum_j C_{ij}^{-1} V_x$ 其中 $x=L, R, g$ 。考慮當屏蔽長度非常小時，任意一個量子點上的電壓 $V_i = (Q_i + q_i)/C_\Sigma$ ，在溫度極低時，可把式子(2-25)改寫為

$$\Gamma \sim \frac{\Delta E}{e^2 R_T} \quad (2-26)$$

若電荷要從任一量子點穿隧到相鄰的量子點，則須滿足 $V_i > V_j + \frac{e}{C_\Sigma}$ 。

2-3-2 一維與二維量子點陣列中電荷傳輸行為

考慮一維系統在極低溫的情況下，外加一個偏壓 $V_i > V_j + \frac{e}{C_\Sigma}$ ，讓電荷從左端的電極往右邊的量子點移動，若最左邊的量子點上因雜質引起的漂移電荷 q

比下一個量子點上的漂移電荷 q_i 還小，導致右邊量子點的能階狀態比最左邊的量子點還高，電荷無法穿隧道下一個量子點，如圖 2-7(a)所示。則依次增加偏壓電位，每次增加量為一個量子點電位的整數倍，一旦達到臨界電壓值，使得電子能夠克服能障，順利穿隧到達右端電極如圖 2-7(b)、(c)所示。

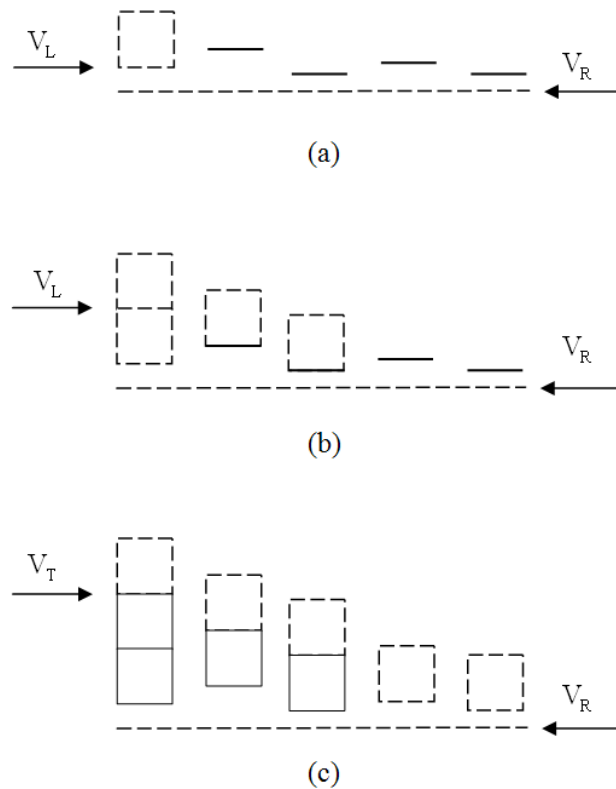


圖 2-7 (a)右邊量子點能階狀態比左邊高，使得電荷無法穿隧到下一個量子點。(b)和(c)依次增加偏壓，當到達臨界電壓電荷可自左端電極穿隧到右端。[10]

當偏壓大於臨界電壓時才有電流導通，對於具有 L 個量子點的一維陣列，電子若要從左端電極到達右端電極需克服 $L/2$ 的能階態，自此可得平均臨界電壓為

$$\overline{V_{th}} = \frac{L}{2} \left(\frac{e}{C_{\Sigma}} \right), \quad (2-27)$$

定義 $v \equiv (V_L - V_{th}) / V_{th}$ ，當 $v \ll 1$ 時不連續電荷與漂移電荷對於電流佔有重要地位。此時相鄰兩量子點的穿隧率決定電流，在兩個量子點之間的平均電位降為

$\frac{V_L - V_{th}}{L} \sim \frac{\Delta E}{e}$ ，代入式子(2-26)可得到電子穿隧機率 $\bar{\Gamma} = \frac{V_L - V_{th}}{eRL}$ 。由(2-27)可知

L 代回得到 $\bar{\Gamma} = \frac{V_L - V_{th}}{2RC_\Sigma V_{th}}$ ，所以電子穿隧到電極的電流關係式： $I = e\bar{\Gamma} = \left(\frac{e}{2RC_\Sigma}\right)v$ 。

接下來考慮二維量子點陣列系統，當偏壓大於臨界電壓時，隨著偏壓增加電荷在陣列傳輸中會有許多的電流通道產生，而通道與通道間的距離為 $\xi_\perp \sim v^{\frac{2}{3}}$ ，假設二維量子點陣列系統寬度是 N 個量子點的大小，則在此陣列中共有 N/ξ_\perp 的電流通道。從前段已知一維系統中單一通道的電流 $I = \left(\frac{e}{2RC_\Sigma}\right)v$ ，可推得二維量子點陣列總電流為

$$I \sim \left(\frac{e}{2RC_\Sigma}\right)vN/\xi_\perp \sim \left(\frac{e}{2RC_\Sigma}\right)Nv^{\frac{5}{3}}, \quad (2-28)$$

$$\Rightarrow I \sim (V/V_{th} - 1)^\zeta, \quad (2-29)$$

對於上述一維和二維系統其電荷的傳輸，是假設在屏蔽長度 λ 很小 ($C_\Sigma \gg C_1$) 且在低溫的環境下，會呈現非線性電荷傳輸特性，其電流會呈現出一種指數增加的行為，即式子(2-42)，其中 $\zeta = 1$ (一維), $5/3$ (二維)。 ζ 的意義是指在 1 維與 2 維系統下，所具有電流路徑數目的多寡，數值越高表示電流路徑數目越多。

在低溫下的量子陣列系統，一開始在低偏壓 $V < V_{th}$ ，因為電子沒有足夠能量克服能障無法導通，此時電流為零是庫侖阻滯區，亦可視為絕緣區。當偏壓漸漸增加到臨界電壓，電流會指數地增加： $I \sim (V/V_{th} - 1)^\zeta$ ，成為非線性的電荷傳輸行為，這時候陣列並非完全導通，電荷僅在某些通道傳輸。一旦偏壓達到補償電壓 V_{off} (offset voltage)，陣列中所有通道都導通了，可以視為許多一維載子通道集合而成的電荷集體傳輸行為，因為形成單一通道可當作導體，電流會隨著電壓上升而線性增加 $I \sim (V - V_{off})$ 。整個量子點陣列系統的 I-V 曲線可分成三個區域：1. $V < V_{th}$ ：庫侖阻滯區或絕緣區，2. $V_{th} < V < V_{off}$ ：相轉變區，3. $V_{off} < V$ ：歐姆區；其中相轉變區是 MW 模型理論中最主要討論的區域，如圖 2-8(b) 所示。

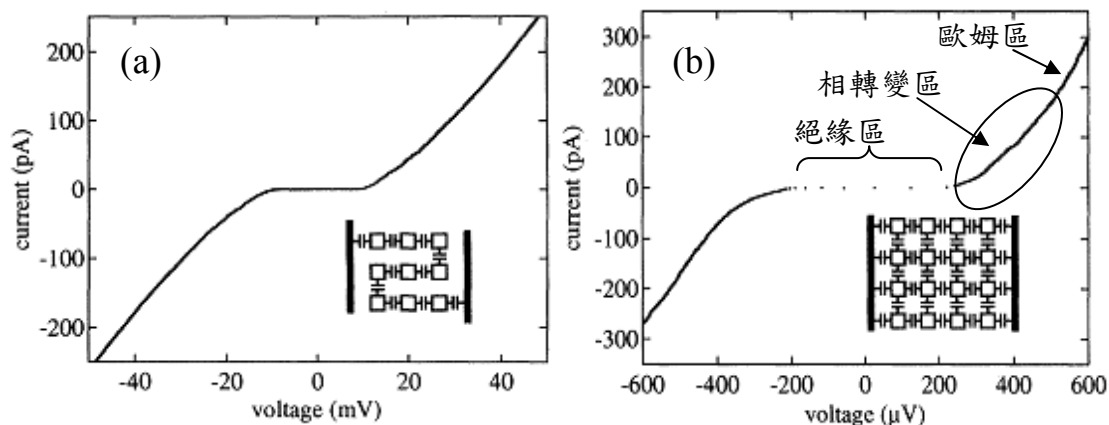


圖 2-8 (a)一維鋁量子點陣列的 I-V 曲線圖(b)二維鋁量子點陣列的 I-V 圖。[11]

2-4 有效質量近似(Effective Mass Approximation, EMA)理論計算小尺寸半導體微晶的能隙

半導體的能隙定義：產生一個電子和電洞所需的能量，兩者相對於晶格為靜止，且距離夠遠使得庫倫吸引力可忽略。若一載子靠近另一個，它們會形成一束縛態(Wannier 激子)，可使用氫原子 Hamiltonian 近似描述：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{\epsilon |r_e - r_h|} \quad (2-30)$$

其中 m_h 、 m_e 是電洞和電子的有效質量， ϵ 是半導體的介電常數。這兩電荷的有效質量通常是自由電子質量的幾十分之一，質量小即表示電子和電洞的區域能量很大。無機半導體的介電常數範圍在 5~12，表示庫倫吸引力將會完全被屏蔽掉。質量小與弱吸引力的組合使得激子波函數擴展到一大區域，例如：硫化鎘(CdS)最低的 1S 激子在質量坐標系統中心佔據的直徑約 6 nm。

1984 年 Brus 建立一個新的基本模型[12]，用來確認在這些微晶之中會發生的電子現象原則，他利用塊材微晶材料的實驗數據來預測當微晶直徑縮小到 4~5 nm 時會發生什麼變化。計算的方式類似微擾計算沒有可調整的參數，並忽略可能出現的複雜狀況，例如：與尺寸相關的晶格結構重組。該模型是塊材狀態在小尺寸極限下的情形，不考慮可能的表面態，同樣使用分析塊材束縛激發態會用到

的 Wannier Hamiltonian(式子 2-30)近似方式來進行計算。

考慮古典靜電學，可對薛丁格方程式建立一位能，該位能在微晶的表面會涉及極化電荷。一半徑為 R 的球體其介電常數為 ϵ_2 在一個周遭介電常數為 ϵ_1 的介質中，主要兩個帶電量為 e 的電荷存在球中的位置 \bar{S}_1 和 \bar{S}_2 ，如圖 2-9 所示。

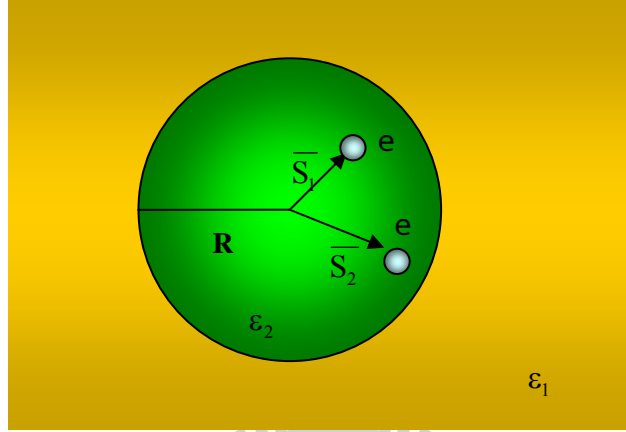


圖 2-9 Brus 的理論模型。

古典上要建立這樣電荷分佈所需作的功：

$$V(\bar{S}_1, \bar{S}_2) = \mp \frac{e^2}{\epsilon_2 |\bar{S}_1 - \bar{S}_2|} + P(\bar{S}_1) + P(\bar{S}_2) \mp P_M(\bar{S}_1, \bar{S}_2). \quad (2-31)$$

定義 P 為

$$P(\bar{S}) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \left[\frac{S}{R} \right]^{2n} \frac{e^2}{2R} \quad (2-32)$$

其中

$$\alpha_n = \frac{(\epsilon - 1)(n + 1)}{[\epsilon_2(\epsilon n + n + 1)]}, \quad \text{且 } \epsilon = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (2-33)$$

而式子(2-31)中的 P_M 為

$$P_M(\bar{S}_1, \bar{S}_2) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \frac{e^2 S_1^n S_2^n}{R^{2n+1}} P_n(\cos \theta), \quad (2-34)$$

其中 θ 是 \bar{S}_1 和 \bar{S}_2 的夾角， P_n 為 Legendre 多項式。若兩電荷電性相反則式子(2-31)

取負號；若兩電荷電性相同則式子(2-31)取正號。

當 $R \gg \bar{S}_1$ 和 \bar{S}_2 時，作功 $V \rightarrow \frac{e^2}{\epsilon_2 |\bar{S}_1 - \bar{S}_2|}$ ，即為式子(2-30)的結果。若 $\epsilon_2 > \epsilon_1$ ，

R 減少時 $P(\bar{S})$ 其值會增加，表示當高介電常數 ϵ_2 的材料體積變小時，介電溶劑能量會損耗。 $P(\bar{S})$ 描述一個相對微弱的輻射狀電場 \bar{F} ，拉著電荷到 $S=0$ 處，該處具有最高的介電穩定性。 $P_M(\bar{S}_1, \bar{S}_2)$ 是一個共有的極化項，可視為一電荷與另一電荷所產生的表面極化電荷之交互作用。而 P_M 與 \bar{S}_1 和 \bar{S}_2 的絕對位置有關，也就是相對距離 $|\bar{S}_1 - \bar{S}_2|$ 。

考慮電子和電洞在 S 波函數，簡化這三個極化能量項。Hamiltonian 矩陣要素中所有 P_M 項在 $n \geq 1$ 時為零，而 $n=0$ 時 $P_M = \frac{(\epsilon-1)e^2}{\epsilon_2 R}$ 且與 S 波函數無關。若兩電荷電性相反，如：電子與電洞，則 P_M 中 $n=0$ 項會與 $P(\bar{S}_1)$ 和 $P(\bar{S}_2)$ 中 $n=0$ 這兩項相消，式子(2-31)的位能變成：

$$V_0(\bar{S}_1, \bar{S}_2) = \frac{-e^2}{\epsilon_2 |\bar{S}_1 - \bar{S}_2|} + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \frac{(S_1^{2n} + S_2^{2n}) e^2}{R^{2n+1}} \frac{e^2}{2}, \quad (2-35)$$

其中下標的 0 表示球的淨電荷為零， V_0 為適合微晶激發電子態模型的位能。若兩電荷有相同電性，則適合的位能 V_2 為：

$$V_2 = + \frac{e^2}{\epsilon_2 |\bar{S}_1 - \bar{S}_2|} + \frac{2(\epsilon-1)e^2}{\epsilon_2 R} + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \frac{(S_1^{2n} + S_2^{2n}) e^2}{R^{2n+1}} \frac{e^2}{2}. \quad (2-36)$$

式子(2-36)是小的微晶中，傳導帶有兩個電子或是價電帶有兩個電洞的位能狀態。

在基本模型的侷限下，微晶激發態的薛丁格方程式：

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 + V_0(\bar{S}_e, \bar{S}_h) \right] \Phi(\bar{S}_e, \bar{S}_h) = E \Phi(\bar{S}_e, \bar{S}_h). \quad (2-37)$$

在 R 夠大的極限下式子(2-37)的 Hamiltonian 會變成式子(2-30)：塊材的 Wannier Hamiltonian，從式子(2-37)算出來的能量 E 與塊材能隙有關。

在 R 很大的時候，波函數 Φ 將會在氫原子形狀的中間，而且會受到球內載子侷限所影響，能量 E 與塊材的 Wannier 束縛能同數量級(10^{-2} eV)。在 R 較小時，波函數 Φ 會被載子侷限主導而能量 E 會增加。尋找在該限制尺寸範圍中 Φ 的近似解，已知一粒子在球內 S 波函數的自然基底：

$$\Psi_n(r) = \frac{C_n}{r} \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \quad (2-38)$$

其能量 E 為

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mR^2}, \quad (2-39)$$

其中 m 為有效質量。

找出簡單非相關解：

$$\Phi_0 = \Psi_1(\bar{S}_e) \Psi_1(\bar{S}_h), \quad (2-40)$$

這是在範圍 R 中的合理近似解，求出波函數 Φ_0 最低激發態能量：

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon_2 R} + \text{smaller terms}, \quad (2-41)$$

其中第一項 E_g 是塊材的能隙，第三項為庫侖作用力，因為高介電係數使得作用力並不強烈，而由第二項電子與電洞的侷限能量所主導。庫侖項隨著 R^{-1} 增加使得能量 E 變小；而量子區域動能項(第二項)隨著 R^{-2} 增加使得能量 E 變大，說明了當微晶尺寸縮小到一定程度，能隙會非線性地增加。圖 2-10 是對不同材料的半導體計算出能隙隨著尺寸變化的關係圖，能隙大者如 ZnO 與 CdS 在直徑約 6 nm 時即達到塊材能隙；但是能隙小者如 GaAs 與 InSb 則要到直徑 20 nm 甚至 30 nm 以上才達到塊材的能隙。

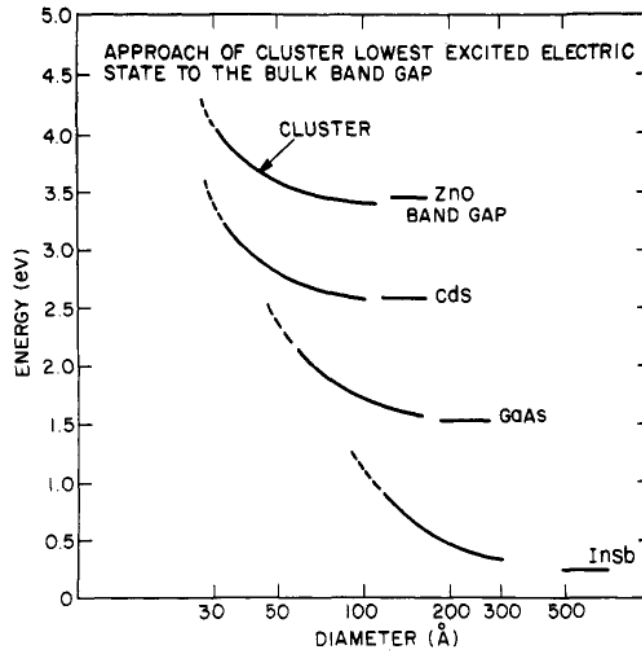


圖 2-10 各材料最低激發態能量隨著直徑變化的關係圖：曲線是計算出來的結果，水平的短實線是各材料的塊材能隙值。[13]

2-5 相關文獻回顧

2-5-1 使用 STM 觀測量子點之電性

STM 發展以來，被用在觀察奈米材料的特殊量子現象：一開始在低溫環境下觀察到金屬微粒的庫侖阻滯與庫侖階梯現象[14][15]，後來在室溫中也一樣被觀測到[16]。1995 年，L. Wang 等人使用低溫 STM 量測石墨基板上金量子點的電性[17]，除了在 4.2 K 下觀察到庫侖阻滯與庫侖階梯現象，他們嘗試著改變探針與樣品間距離對著同一個量子點測量，把取得的 I-V 曲線使用雙穿隧接面模型 (double tunnel junction model) 來擬合分析。如圖 2-11 所示，他們發現探針與樣品間的等效電容 C_1 會隨著探針與樣品間的距離縮小而上升；而量子點與基板之間的等效電容 C_2 卻變化不大，此結果符合實際模型的假設。此外，庫侖阻滯產生之間隙寬度 (gap width) 也會隨著探針與樣品間距而有線性之改變：因為間隙寬度 $= \frac{e}{C_1}$ ，探針與樣品間距減少使得 C_1 增加，且 C_1 恆大於 C_2 所以 $\frac{e}{C_1} = \frac{e}{C_2} - \frac{e}{C_1}$ ，間隙

寬度(gap width)會因 C_1 增加而變小。

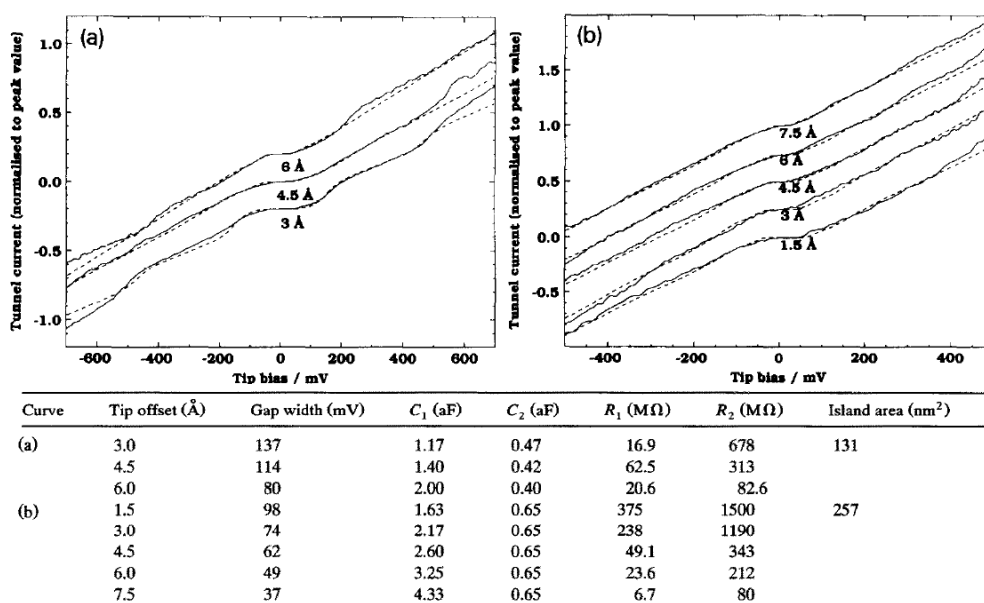


圖 2-11 相同量子點探針與樣品不同間距取得的 I-V 曲線擬合結果。[17]

因為充電能量與電容值有關，而電容值又與量子點大小有直接關係。2000 年，B. Wang 等人在金(111)平面上覆蓋單層自組裝分子薄膜，再利用熱蒸鍍機在金平面上製造金量子點[18]。使用 STM 去量測不同尺寸金量子點在 5 K 的 I-V 圖，每條皆看到庫侖阻滯與庫侖階梯現象。如圖 2-12 可發現到，量子點因庫侖阻滯產生的間隙寬度(gap width)的大小，會隨著量子點尺寸變大而有減小的趨勢。

他們希望用 orthodox 理論來解釋這些數據，分別用了幾個模型來分析，得到的結果如圖 2-13 所示。其中，平行板電容模型分析的結果最不理想，因為它忽略了邊際效應，當量子點尺寸越小時該效應更為明顯。而與實驗結果最符合的模型，是假設二維金屬量子點在水平方向呈現金屬性，在垂直方向為非金屬性計算而得的結果。

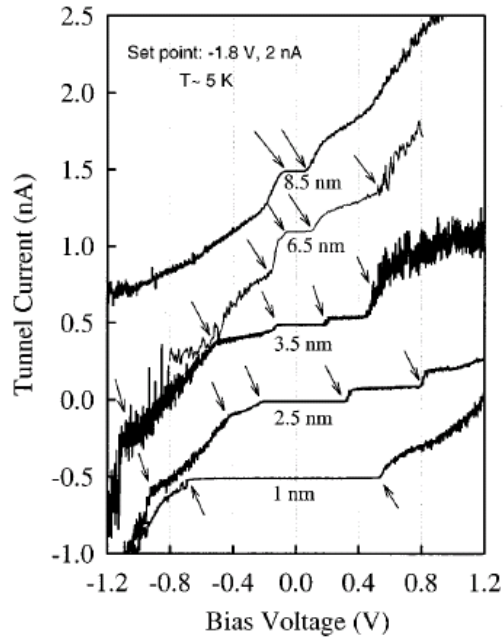


圖 2-12 五個尺寸不同金量子點的 I-V 曲線圖。[18]

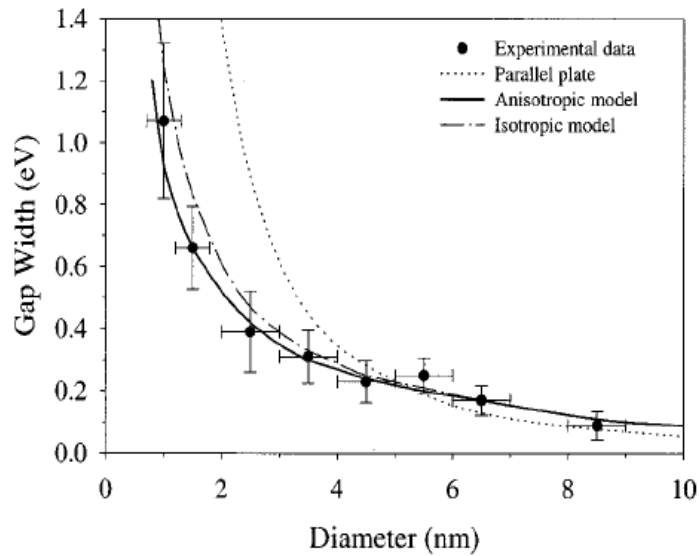


圖 2-13 間隙寬度與金量子點的尺寸關係圖：虛線是平行板電容模型計算結果；實線是假設量子點垂直方向呈現非金屬性，水平方向呈金屬性的計算結果。[18]

2005 年 H. E. Romero 等人將直徑約為 5.5 nm 之硒化鉛膠體量子點溶液滴在氧化矽基板上，在兩個 Ti/Au 電極間長成一到三層之陣列(二到三維陣列)。他們在真空下(10^{-6} torr)量測樣品在溫度 77 K、300 K 和 373 K 之三條 I-V 曲線。如圖 2-14 所示，此三條曲線呈現非線性且且有輕微不對稱性，更重要的是，他們將電壓由負到正，再由正到負，發現到電磁滯現象。圖中也發現了明顯的庫侖阻滯區，

其臨界電壓由 77 K 的 14.4 V 到 300 K 的 3 V，隨著溫度的上升而明顯地變小。將此三條曲線代入 $I \sim (V/V_{th} - 1)^\zeta$ 關係式，發現 ζ 值都在 2.4 左右，因此得出電流路徑數目只跟系統的亂度(disorder)有關，不隨溫度而變化。

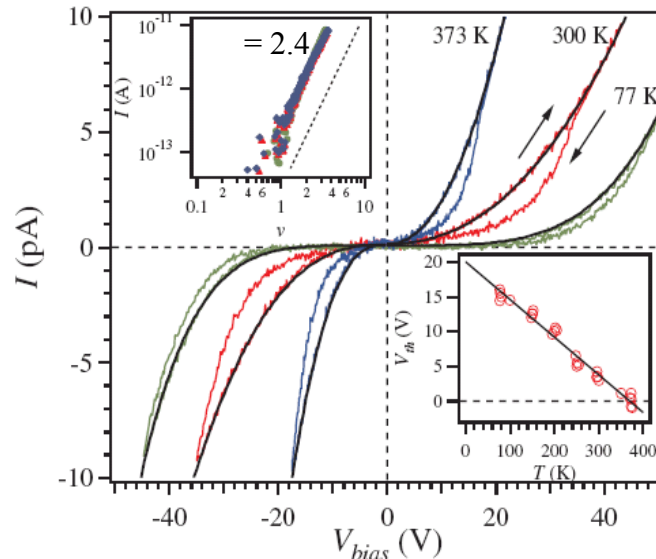


圖 2-14 碲化鉛量子點陣列在溫度 77 K、300 K 與 373 K 電壓從負到正再由正到負測量到的 I-V 曲線。左上角是把三條曲線代入 $I \sim (V/V_{th} - 1)^\zeta$ 所得到的關係圖，右下角式溫度與臨界電壓的關係圖。[19]

2-5-2 單顆半導體量子點的類原子電子能譜

近來 STM 被廣泛地運用在研究半導體量子點的庫倫效應與電子能譜[20][21]。當奈米材料三維尺寸都縮小到接近自身塊材費米波長時，使得電子在邊界形成駐波，如圖 2-14 所示，電子的能態密度有別於一般塊材，其能態密度介於原子與塊材之間，形成類似原子的不連續的電子能階結構[22]，而且能階分裂的間隙大小與材料費米能量附近的電子數成反比關係，即電子數變少則能階間隙變大[23]。

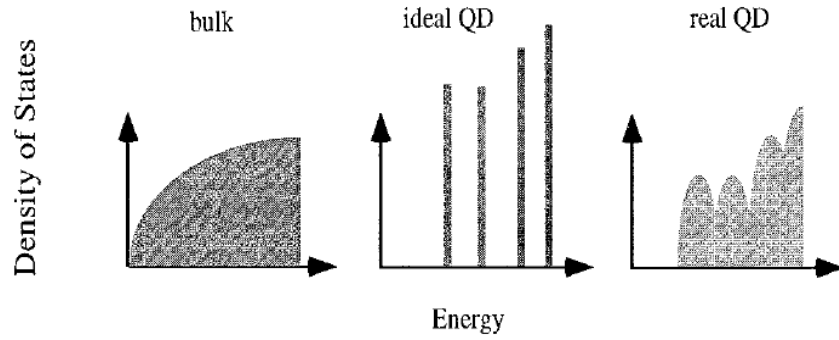


圖 2-15 塊材與量子點的能態密度示意圖。[22]

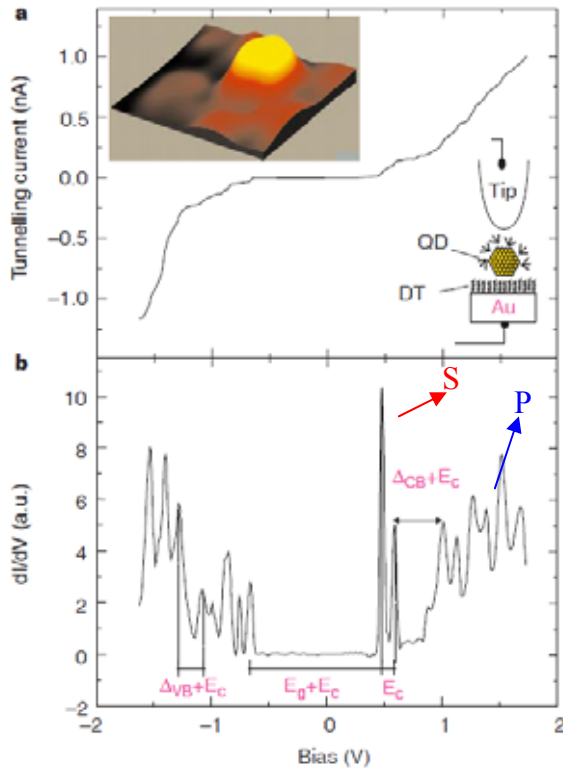


圖 2-16 (a)使用 STM 在 4.2 K 測量直徑 3.2 nm 砷化銦的 I-V 圖。(b)為 I-V 曲線的 dI/dV 對 V 作圖。[24]

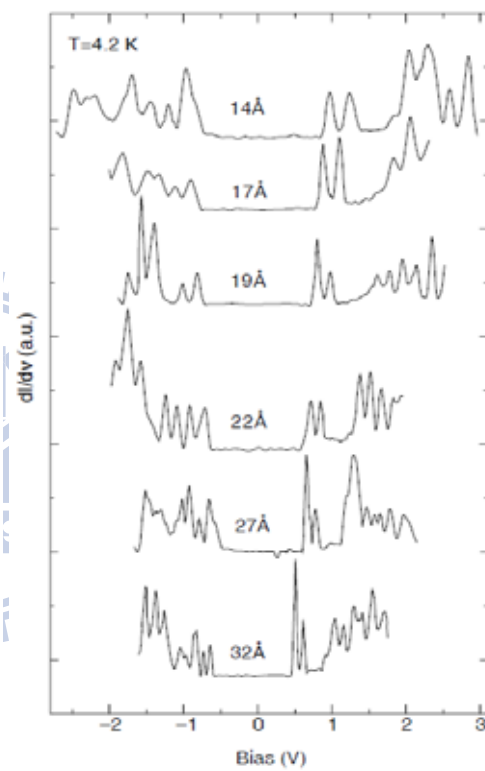


圖 2-17 使用 STM 測量不同尺寸大小砷化銦量子點的 dI/dV 對 V 作圖。[24]

1999 年，U. Banin 等人使用 STM 觀測單顆砷化銦(InAs)量子點在不同尺寸下的能態現象[24]。他們用鋪上一層烷基硫醇(hexanedithiol)分子層的金平面，再把尺寸介於 1~4 nm 之間的砷化銦量子點鋪在上面，在溫度 4.2 K 的環境中使用 STM 去量測砷化銦量子點的電子能譜。如圖 2-16 所示，他們發現量子點的電子能譜表現出類似原子中 s 軌域與 p 軌域的對稱性。又測量不同尺寸量子點的電子

能譜，比較後發現隨著量子點尺寸變小，導電帶第一個峰值與價電帶第一個峰值之間的能隙差 E_g 變大。他們也發現在導電帶或價電帶中，兩兩峰值之間的能隙差也隨著量子點尺寸的變小而增大，如圖 2-17 所示，這現象反應出奈米晶體能階與充電能量兩者的量子尺寸效應。此外，他們對不同尺寸的量子點做光激螢光激發光譜(photoluminescence excitation spectroscopy, PLE)分析，結果與 STM 能譜分析結果一致，更加證實這項結論，如圖 2-18 所示。

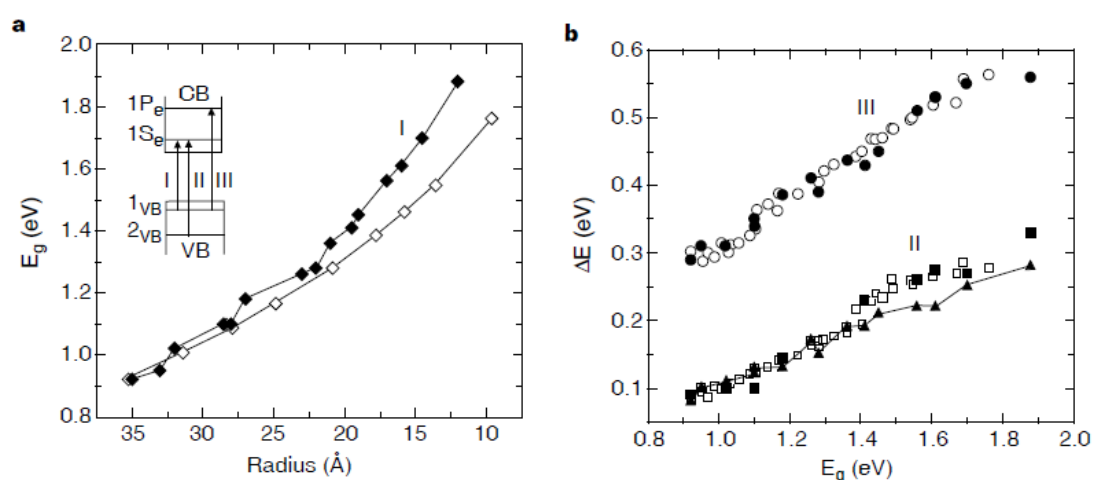


圖 2-18 (a)不同量子點半徑對能隙 E_g 作圖。(b)不同能隙分別對 $\Delta_{VB}(1V_B-2V_B)$ 及 $\Delta_{CB}(1P_e-2P_e)$ 作圖，其中實心點是 STM 分析，空心點為 PLE 分析。[24]

在同一年，B. Alperson 等人則是用硒化鎘(CdSe)量子點，在溫度 4.2K 用 STM 進行量測，他們發現 I-V 曲線圖中零電流區會隨著量子點尺寸變小而增加，他們認為這與量子尺寸效應與充電效應兩者有關。當硒化鎘量子點尺寸從 4.5 nm、3 nm 減少到 2 nm，相對應能隙從 2.44 eV、2.88 eV 增加到 3.13 eV。而且導電帶中兩兩峰值 $1P_e-1S_e$ 的能階間隙也隨著尺寸變小而增加，如圖 2-19、表 2-1 所示。

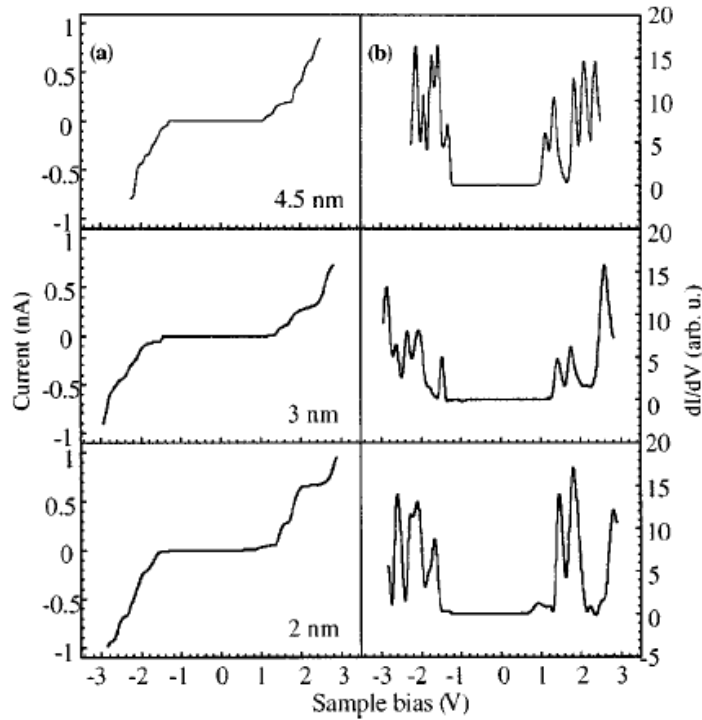


圖 2-19 (a)不同尺寸大小的硒化鎘量子點在溫度 4.2 K 的 I-V 曲線圖。(b)相對於(a)中 I-V 曲線圖的 dI/dV 對 V 作圖。[25]

Dot diameter (nm)	Zero current gap (eV)	Intradoublet spacing, E_c (eV)	Measured E_g (eV)	E_g from Ref. 15 ^a (eV)	Intermultiplet spacing (eV)	Measured $1P_e - 1S_e$ transition (eV)	$1S_e - 1P_e$ transition (eV) inferred from Ref. 15
4.5	2.44	0.22	2.22	2.23	0.5	0.28	0.32
3.0	2.88	0.33	2.55	2.55	0.85	0.52	0.53
2.0	3.13	0.34	2.79	2.7-2.8	1.0	0.66	0.6

表 2-1 在圖 2-19 中各尺寸硒化鎘量子點的特徵能量。[25]

2-5-3 半導體量子點陣列的類原子電子能譜

2006 年，P. Liljeroth 等人在金平面上鋪上單層的硒化鉛膠體量子點，在溫度 5K 下用 STM 研究單顆硒化鉛量子點與陣列中硒化鉛量子點的電子組態[26]。他們測量單一顆量子點與量子點陣列中相鄰三顆量子點的 I-V 的資料，經處理後作 dI/dV 對 V 的關係圖，比較彼此間的差異，如圖 2-20 所示。發現在圖 2-20(c)中可明顯看到單顆硒化鉛量子的能隙與能階分佈；在圖 2-20(b)中量子點陣列中相鄰三個量子點的曲線是幾乎看不到能階分佈，而且零電導區域有變小以及向正偏

壓擴展的趨勢。

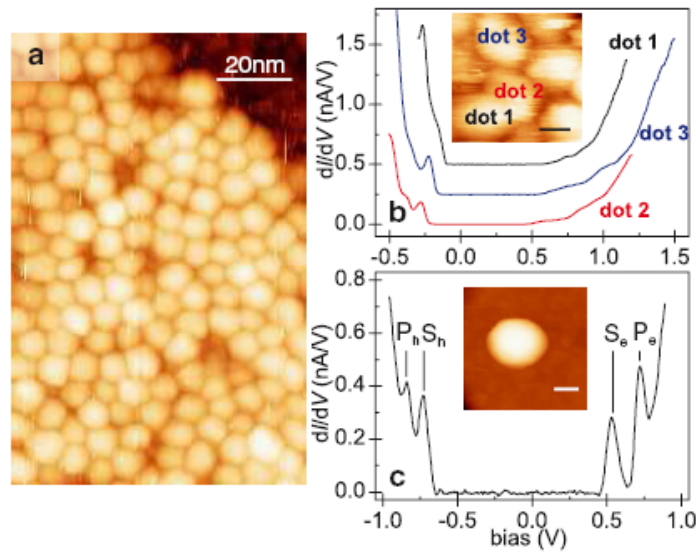


圖 2-20 (a)直徑 5.3 nm 的硒化鉛量子點陣列。(b)陣列中相鄰三顆量子點 dI/dV 對 V 的關係圖。(c)單顆硒化鉛量子點 dI/dV 對 V 的關係圖。[26]

他們也觀察分析不同尺寸大小的硒化鉛量子點陣列中區域能態密度，如圖 2-21 所示有兩種不同的能態密度現象。在 2-21(a)中表現出陣列有選擇性能帶耦合(band-selective coupling)，在傳導帶區域有明顯的耦合，但在價電帶中是沒有耦合或僅有弱耦合而已。因為在硒化鉛中電子與電洞的有效質量很小又很接近，在這發現選擇性能帶耦合是相當驚人的。最合理的解釋是電子與電洞會受到不同額外位勢變化，研究發現構成位能障的最低未佔據分子軌域 LUMO(最高佔據分子軌域 HOMO)軌域會對電子(電洞)穿隧的有效位能障高度有顯著的影響[27]，因此他們推論量子點油酸絕緣層的 LUMO 軌域會增加電子對鄰近量子點的穿隧效應。在 2-21(b)則發現電子電洞軌域都產生耦合而且能態密度呈現出階梯狀，係因為電子與電洞波函數延展到鄰近顆粒而去侷域化，使得侷限能量明顯的減少，與獨立的單顆硒化鉛量子點相較之下其能隙寬度明顯變窄。

因為獨立單顆量子點的能態密度與陣列中單顆量子點有明顯的差異，他們認為這是量子點間有電性耦合的結果，更進一步的解釋：圖 2-22 假設有七個量子點用最密堆積組合在一起，這七顆量子點彼此的電子波函數會互相疊加讓能階產生分裂，又能階分裂的情況與量子點的大小與形狀有關，用此來解釋獨立單顆量

子點與陣列中單顆量子點的電性差異。如果把量子點拓展到很大的量子點陣列，可以得到一個較小的能隙。

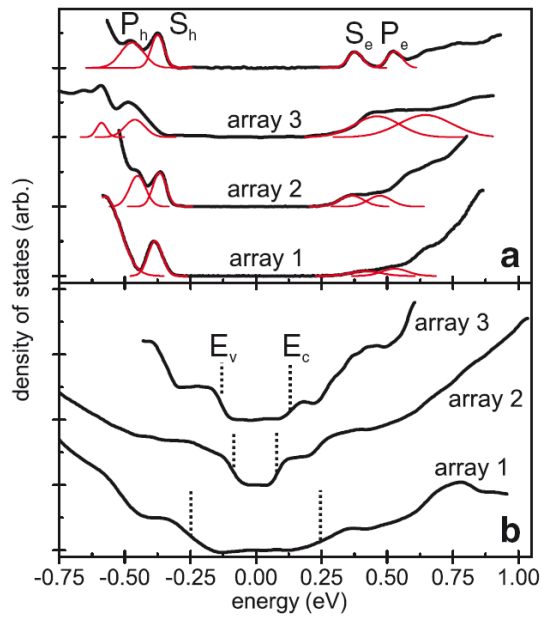


圖 2-21 不同尺寸硒化鉛量子點陣列的態密度，array1:直徑 7.3 nm、array2:直徑 5.3 nm、array3:直徑 5.3 nm 但陣列與金平面中間鋪有一層自組裝烷基硫醇(hexanedithiol)分子層。(a)最常見的態密度現象，最上方是直徑 5.3 nm 獨立單顆硒化鉛量子點的態密度，紅線為高斯曲線擬合。(b)較少見到的態密度現象。[26]

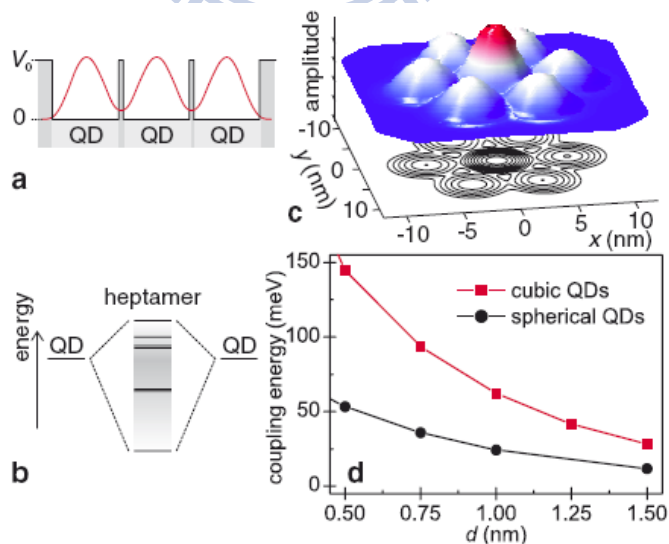


圖 2-22 (a)用最密堆積的七顆量子點沿著中心的位能障剖面圖。(b)量子點之間電子波函數耦合而產生的能階分裂現象(c)七顆量子點的電子波函數模擬圖。(d)量子點形狀與大小對分裂能階差的關係圖。[26]

參考文獻

- [1] C. Julian Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, *Oxford* (1993).
- [2] H.Zeller, I. Giaever, *Phys. Rev.* **181**, 789 (1969).
- [3] T.a Fulton, G.J. Dolan, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 109 (1987).
- [4] P. J. M. van Bentum, R. T. M. Smoker, H.van Kempen, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2543 (1987).
- [5] D. V. Averin, K. K. Likharev, *J. Low Temp. Phys.* **62**, 345 (1986).
- [6] M. Amman, R. Wilkins, E. Ben-Jacob, P.D. Maker, R.C. Jaklevic, *Phys. Rev. B.* **43**, 1146 (1991).
- [7] L. Wang, M.E. Taylor, M.E. Welland, *Surface Science.* **322**, 325 (1995).
- [8] A.V.Averin, A.N.Korotkov, *J. Low Temp. Phys.* **80**,173 (1990).
- [9] A. A. Middleton, N. S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3198 (1993).
- [10] Shantenu Jha, A. Alan Middleton, arXiv:cond-mat/0511094.
- [11] A. J. Rimberg, Marija Drndic, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4714 (1995).
- [12] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4003 (1984).
- [13] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **90**, 2555 (1986).
- [14] P.J.M.van Bentum, R.T.M.Smoker, H.van Kempen, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2543 (1987).
- [15] R. Wikins, E. Ben-Jacob, R. C. Jaklevic, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 801 (1989).
- [16] R. P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, W. Mahoney, R. G. Osifchin, R. Reifenberger, *Science.* **272**, 1323 (1996).
- [17] L. Wang, M. E. Taylor, M. E. Welland, *Surface.* **322**, 325 (1995).
- [18] B. Wang, X. Xiao, X. Huang, P. Sheng, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1179 (2000).
- [19] H. E. Romero, M. Drndic, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 156801 (2005).
- [20] U. Banin, Y. Cao, D. Katz, O. Millo, *Nature.* **400**, 542 (1999).

- [21] P. Liljeroth, P. Emmichoven, S. G. Hickey, H. Weller, B. Grandidier, G. Allan, D. Vanmaekelbergh, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 086801 (2005).
- [22] Frank W. Wise, *Acc. Chem. Res.* **33**, 773 (2000).
- [23] Ryogo Kubo, *J. Phys. So. Japan.* **17**, 975 (1962).
- [24] U. Banin, Y. Cao, D. Katz, O. Millo, *Nature.* **400**, 542 (1999).
- [25] B. Alpers, I. Rubinstein, G. Hodes, D. Porath, O. Millo, *Appl. Phys Lett.* **75**, 1751 (1999).
- [26] P. Liljeroth, K. Overgaag, A. Urbieto, B. Grandidier, S. G. Hickey, D. Vanmaekelbergh, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 096803 (2006).
- [27] W. Wang, T. Lee, M. A. Reed, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 523 (2005).



第三章 實驗

本實驗使用掃描穿隧顯微鏡(STM)觀察量子點的掃描穿隧能譜(STS)，進而分析量子點陣列的電性傳輸行為與電子能譜等物理現象。本章將介紹實驗方法：首先介紹樣品與掃描探針之製備，接著了解低溫掃描穿隧顯微鏡(LT-STM)操作模式，最後列出整個實驗流程。

3-1 樣品製備

3-1-1 溶液

一般所說的量子點指的是三個維度尺寸都小於 100 奈米，由少數原子所組成的準零維奈米材料。但是嚴格定義量子點，須自量子力學的觀點來看，關鍵在於電子在材料內部的費米波長。當材料三個維度的尺寸都縮小到一個費米波長 $\lambda_F = 2\pi / k_F$ (k_F 為費米波數)以下時，內部的電子在任何方向上物質波都受到限制。因為量子侷限效應(quantum confinement effect)而出現類似原子的不連續電子能階結構，因此量子點又可稱為人造原子(artificial atom)。

近年來多用化學溶膠法(chemical colloidal method)來製備奈米顆粒與奈米粒子薄膜，該方法為 60 年代發展起來一種製備玻璃、陶瓷等無機材料的技術[1]。化學溶膠法的基本原理是把金屬醇鹽或無機鹽經水解直接形成溶膠，再使用溶質聚合凝膠化，然後把凝膠乾燥、烘烤去除有機成分，最終得到無機材料。

本次實驗所用的樣品為硒化鉛量子點，以化學溶膠法製作而成。顆粒外有一層三烷基磷(trioctylphosphine, TOP)和油酸(oleic acid)所組成的有機包覆層，可以均勻的溶在甲苯當中，當濃度越高時溶液的顏色會越深呈現深褐色，如圖 3-1 所示。



圖 3-1 硒化鉛甲苯溶液。

3-1-2 樣品載台

為了配合 Omicron LT-STM 儀器內機械手臂的操作，用來承載樣品的樣品載台有一定的規格，如圖 3-2 所示，上方的圓孔處是讓機械手臂夾取載台之處。

有時樣品須要在準備腔進行加熱處理，加熱的溫度會高達 1000°C ，通常用來製做樣品載台的金屬如：不銹鋼、鋁...等，在這高溫的情況下其飽和蒸汽壓可能會高於真空系統內的壓力，容易使金屬氧化，導致樣品或是真空腔體被汙染。因此製做樣品載台的金屬需要具備低蒸氣壓的性質，本實驗室的樣品載台使用鈿 (Ta) 或鉬 (Mo) 加工而成。加工完成的樣品載台在使用前，須先經過超音波震盪器的震洗。步驟為：將樣品載台浸泡在丙酮中震洗 5 分鐘，接下來再用甲醇(或乙醇)、去離子水一樣浸泡震洗 5 分鐘，為清潔的三步驟。



圖 3-2 STM 專用樣品載台。

3-1-3 基板

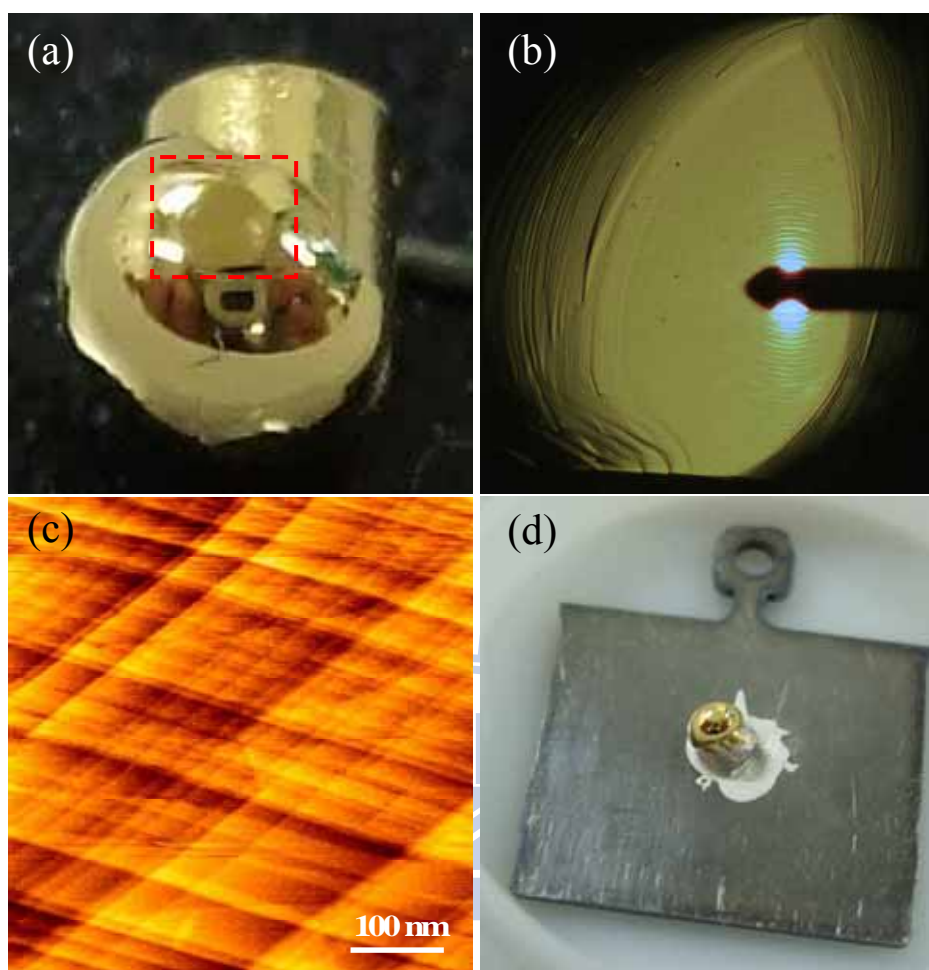


圖 3-3 (a)經過噴槍燒製而成的金球，其正上方有一個小平面(虛線框起來處)。(b)用光學顯微鏡觀察的金平面(右邊是 AFM 的探針懸臂)。(c)金球(111)平面的 AFM 影像。(d)使用銀膠固定在樣品載台上的金球。

實驗中所用的樣品基板是金球上的(111)平面，是利用直徑 1 mm 且純度為 99.99%的金線燒製而成。首先，將金線浸泡在丙酮裡，用超音波震盪器震洗約 10 分鐘，取出後用氮氣槍吹乾。接著使用瓦斯噴槍讓金線加熱到熔點(1063°C)，金線的末端會漸漸融化成球狀，待其融化至適當的大小(直徑 2~3 mm)把火焰移開，讓金球冷卻。先用肉眼觀察金球上有無平面產生，如圖 3-3(a)所示；再用光學顯微鏡來進一步觀察平面的大小和形狀，如圖 3-3(b)所示；最後用原子力顯微鏡來確認平面的平整度，如圖 3-3(c)所示，若狀況不佳則重覆前述步驟，直到發

現良好的平面為止。之後把有平面的金球剪下來，要讓平面鉛直向上以利之後在掃描穿隧顯微鏡下觀察，小心地用銀膠把金球黏到有挖洞的 STM 專用樣品台，就完成我們實驗中所用的金平面基板，如圖 3-3(d)。

3-2 探針製備

探針品質的良好與否直接影響 STM 掃描成像的結果，針尖產生穿隧電流的地方，並不是簡單的一點，而是有一特定面積，其面積越小，圖形的解析度會越好，如圖 3-4 所示。當探針狀況不佳，在掃描的過程需花費很多時間在修針(額外加點微小偏壓，目的是希望針尖的原子結構重組來達到良好的成像)上，故如何製作適當的探針是實驗中非常重要的一環。一般常見的製作方法有：電化學蝕刻(etch)、物裡拉剪、機械研磨、場蒸發、離子轟擊...等，本實驗使用電化學方法來製作鎢針。

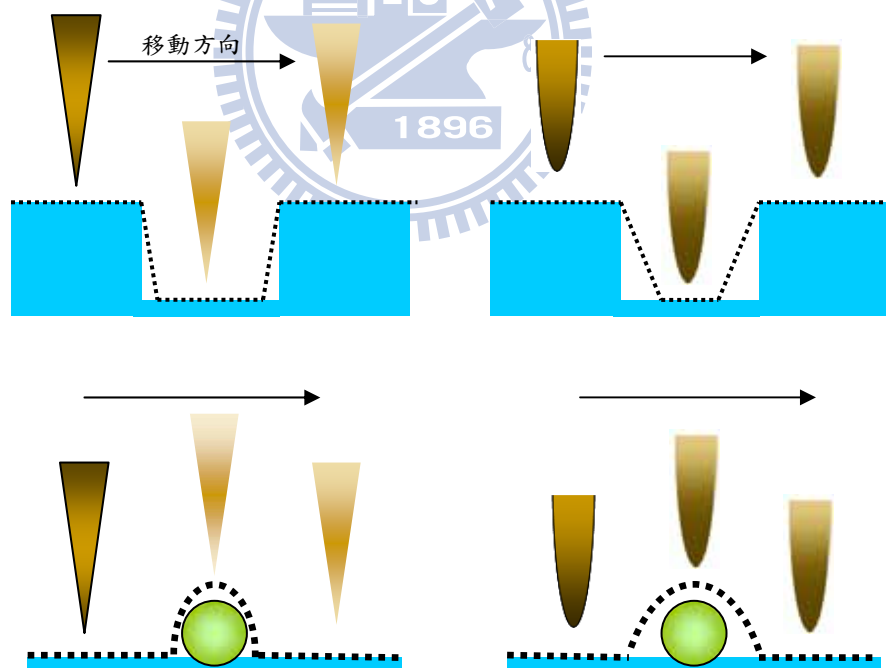


圖 3-4 針尖不同尖銳程度掃出的地貌狀況，虛線為探針掃出的地貌。由圖可看出，當針尖較尖銳時，可得到較佳的解析度。

電化學蝕刻方法製作鎢針，是使用氫氧化鉀(KOH)或氫氧化鈉(NaOH) [2]加

上適當的直流電壓對鎢線蝕刻而成，實驗裝置如圖 3-5(a)。

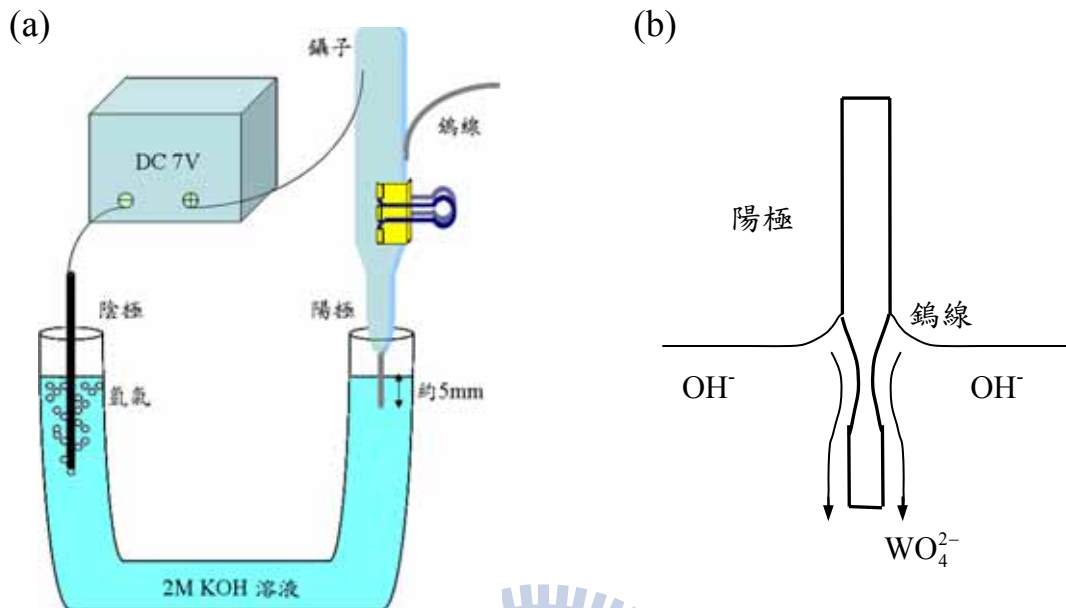
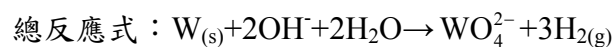
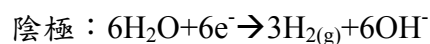
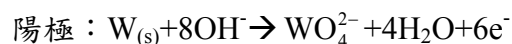


圖 3-5 (a)鎢針製備裝置圖。(b)陽極的液面下，鎢線因為電化學反應產生鎢酸根離子，讓液面周圍的鎢線越來越細，最後會斷裂產生曲率半徑極小的針尖。[2]

探針製備詳細步驟為：

- (1)將氫氧化鉀與去離子水(deionized water)配製成 2M 的溶液，倒入乾淨的 U 型玻璃管。
- (2)使用鑷子夾取一段直徑 0.3 mm 的鎢線，將鎢線浸入 U 型管一端氫氧化鉀溶液中，深度約 2~5 mm，盡量讓鎢線與液面保持垂直。
- (3)外加直流電壓源，選用的電壓在 4~12 伏特，我們用 7 伏特把正端接在鎢線上，而負端接在 U 型管的另一端，陰極可使用金線、不銹鋼或是石墨[2]。
- (4)開啟電源之後，陰陽兩極即產生化學反應：



陰極不斷地冒出氫氣氣泡，陽極的鎢線因為受到蝕刻產生鎢酸根陰離子 WO_4^{2-} ，

如圖 3-5(b)所示，液面下的鎢線越來越細，特別是在液面附近的蝕刻速度最快，通電約 10 多分鐘後，液面下端的鎢線因重力拉斷，在鎢線斷落的瞬間把直流電源關閉，即可獲得探針。使用光學顯微鏡觀察探針針尖大致形狀，更詳細的樣貌則使用 SEM 來觀察，如圖 3-6 所示。

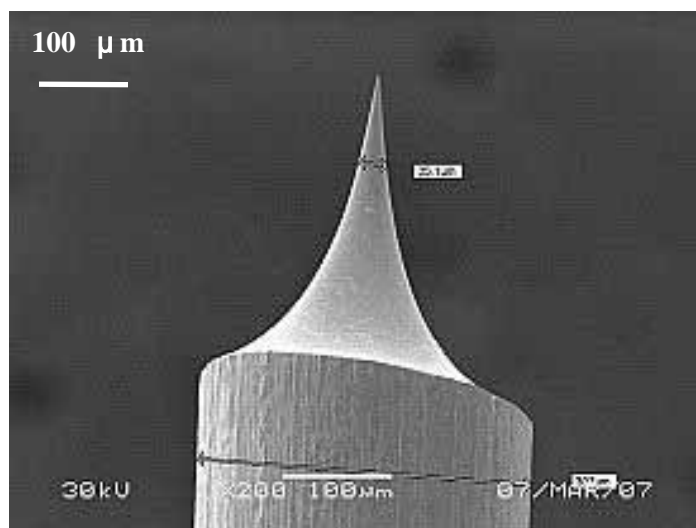


圖 3-6 理想的 STM 探針(SEM 影像)。

3-3 低溫掃描穿隧顯微鏡(LT-STM)

本節先簡介實驗中使用的低溫掃描穿隧顯微鏡(LT-STM)，接著了解儀器的掃描模式、儀器校正方法與降溫的方法。

3-3-1 LT-STM 簡介

STM 雖然可以在常溫常壓下運作，但是在一大氣壓下，空氣中的水或氧氣等分子極易吸附到樣品的表面，甚至會引起化學反應而破壞表面原本平坦、規則排列的原子結構，因此在超高真空的環境下較能掃描出清楚的原子影像。而在低溫環境下操作的 STM 可以有效地減少熱擾動的影響使掃描過程更穩定。有些材料的特殊物理性質在室溫下很難顯現出來，只有在低溫狀態才可觀測，例如：超導物質、磁性材料與奈米材料的低溫物理性質、材料自身晶體結構、電子傳輸特性、磁阻、磁性等等。

本實驗所使用的儀器是由德國 Omicron 公司所製造的超高真空低溫掃描穿隧顯微鏡 (ultra-high vacuum low-temperature STM)，可在超高真空下 (10^{-9} torr~ 10^{-12} torr) 進行室溫、液態氮、液態氦三種不同溫度環境下的測量。有了超高真空與低溫環境，可以取得原子等級解析度的地貌(例如：石墨的原子影像)以及電子能譜。

此儀器主要組成的組件有：掃描器、步進器、探針、前置放大器、避震系統、電子回饋與控制系統、真空幫浦系統…等。如圖 3-1 所示，LT-STM 主要分兩個腔體：主腔體和準備腔體。兩腔體皆在超高真空環境下，一般測量掃描都在主腔體內。而準備腔體中，可以進行加熱樣品之外，裝有電子槍(electron gun)能蒸鍍樣品。

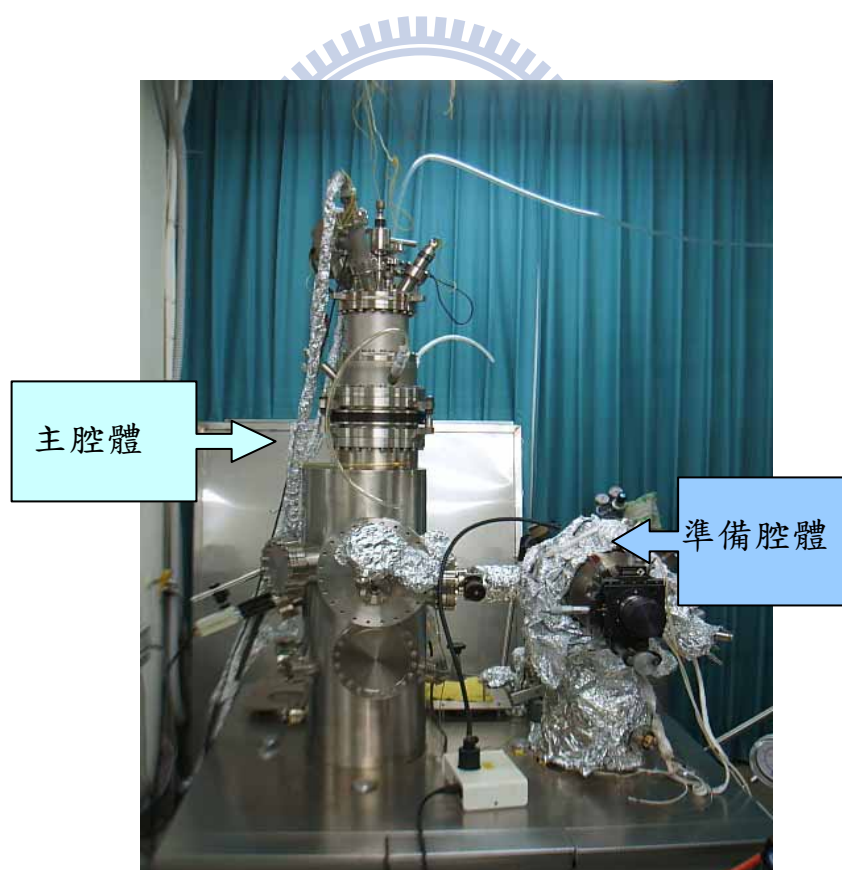


圖 3-7 Omicron 低溫掃描穿隧顯微鏡。

3-3-2 LT-STM 掃描模式

下列將介紹 LT-STM 兩種不同掃描模式，因應不同的樣品需求而選擇適合的掃描模式以達成最佳的影像效果。

(1) 定電流模式

在本模式中針尖與樣品表面之間的穿隧電流和偏壓設為一定值，則針尖和樣品表面的距離固定。因為穿隧電流對針尖和樣品表面間的距離相當敏感，一旦有高度變化產生，將會伴隨極大的電流變化。所以使用電路回饋(feedback)機制，把電流設定為一定值，使得 Z 軸上的針尖與樣品間距為維持電流定值而隨樣品表面改變高度。因此，探針和樣品間距離固定，且用探針的高度變化來繪圖成像，以反映出樣品表面的形貌，如圖 3-8(a)所示。本模式的優點：可以容忍較大的高度變化。缺點：因為回饋機制，讓掃描的速度變慢，而且有低頻的雜訊產生。

(2) 定高度模式

使用定高度模式，回饋電路將會關閉，掃描器在 Z 方向就不會伸縮，僅單純控制探針在固定的高度做反覆的掃描。探針在掃描時，電壓與高度已固定，而樣品表面的高低起伏，會讓各個探測點的穿隧電流大小不同，藉著電流變化來繪圖成像，如圖 3-8(b)。本模式的優點：不須使用回饋電路，可以做快速掃描；常用來觀測樣品表面化學反應的動態變化。缺點：遇到表面起伏變化過大的樣品，容易發生探針和樣品相撞而毀損的情況，故本模式適合用在小範圍與平整樣品(如石墨原子影像)掃描。

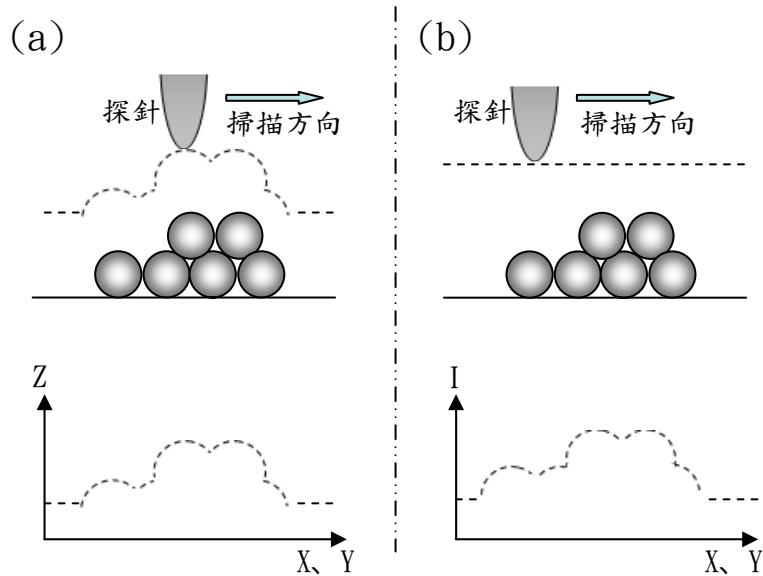


圖 3-8 (a)STM 定電流模式。(b)STM 定高度模式。

3-3-3 LT-STM 之校正

此儀器的壓電掃描器，在不同溫度下壓電材料隨外加電壓每伏特的伸長量不同。當溫度越低伸長量會越少，於是當儀器改變操作環境的溫度時，壓電材料的特性也變了，須對儀器做校正。或在壓電管製造過程中的人為、機器的誤差，使得每根壓電管的伸縮量有些許差異(因壓電陶瓷的厚度不同、極化電場大小不同...等)，前述的狀況都可能使掃描器實際伸長量不準。在實際操作上，每更換一個新的掃描器或改變操作溫度時都要進行校正。

校正的方法是利用乾淨平整的石墨樣品，去掃描表面的原子影像，由原子週期來進行 X、Y 方向的校正，而 Z 方向的校正由單層石墨台階來處理。如圖 3-9(a) 所示，為面積 $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ 的單層石墨的 STM 影像，可看到台階上下兩層的電子機率波影像，單層台階的高度為 0.335 nm [4]。圖 3-9(b) 是石墨表面原子的電子機率波影像，面積為 $2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$ ，可看出原子影像有週期性的排列，下方為白線的剖面圖，顯示峰與峰之間的間距就是晶格常數(lattices constant)，正確值為 0.246 nm [2]。掃描石墨表面取得校正所需的數據，與實際值比較之後，調整軟體內對每伏特壓電材料對應的伸縮長度到與實際值相同，即完成掃描器的校正。

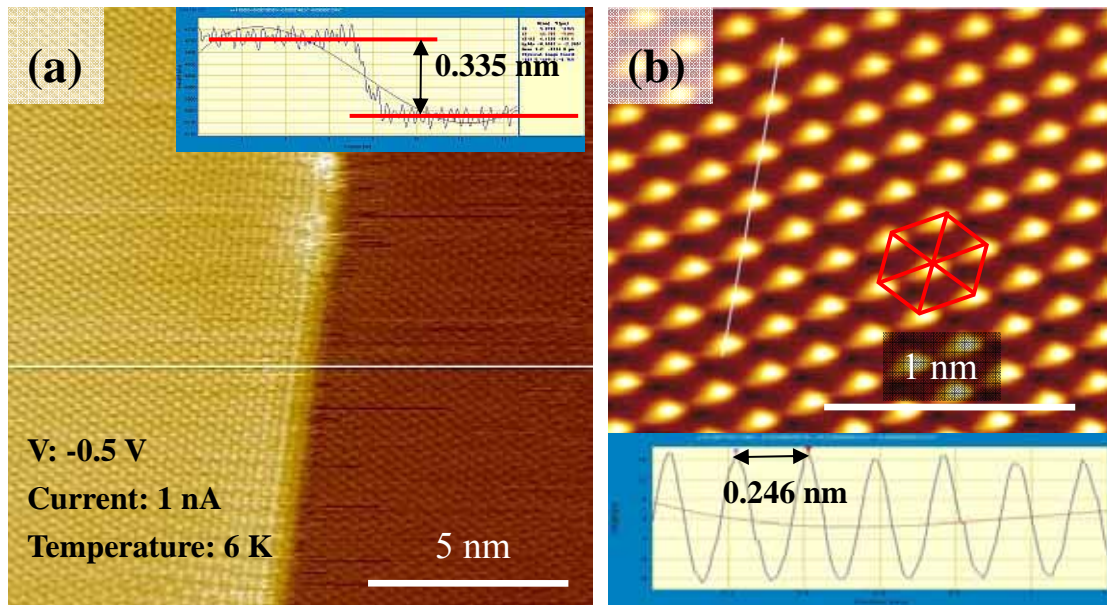


圖 3-9 石墨表面電子機率波影像。(a)石墨單層台階圖，右上為石墨單層台階之剖面圖，正確高度為 0.335 nm；左下為掃描參數。(b)石墨原子影像圖，呈現正三角形排列，其晶格常數為 0.246 nm，此圖在液態氮溫度下取得，掃描偏壓為 0.5 V，穿隧電流為 0.8 nA。

3-3-4 LT-STM 降低溫的步驟

(1) 降至液態氮溫度(77K)

把樣品台轉到降溫位置(cool-down position)，外接高壓氮氣把杜耳瓶內的液態氮壓到低溫致冷器裡。而低溫致冷器分為內外兩層，灌液氮的順序是先外後內(如圖 3-10)。注意過程當中外加高壓氮氣的壓力不可用太大，避免過大的壓力傷害低溫致冷器；或是讓傳輸用的塑膠軟管破裂。以及在降溫的過程中，不要放樣品到樣品台，以避免有腔體內的雜質吸附到樣品表面；此外不時移動步進器，可防止雜質吸附到軌道裡，影響後續操作。

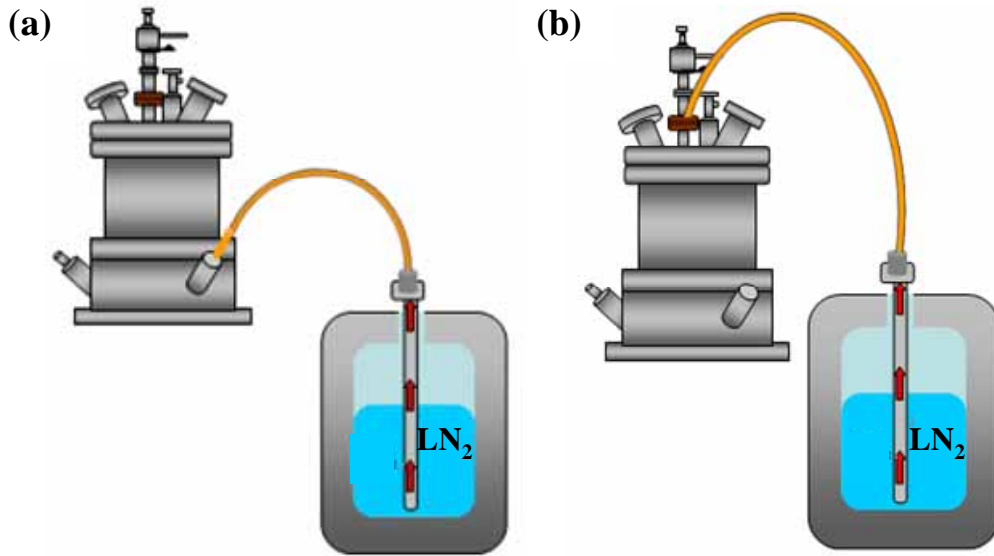


圖 3-10 (a)液態氮灌入低溫致冷器外層。(b)液態氮灌入低溫致冷器內層。[3]

(2)降至液態氦溫度(5K)

基於經濟上考量，會讓系統先用液態氮降溫至 77 K 後，再用高壓氦氣把低溫致冷器內層的液態氮趕出來。因為接下來內層要灌入液態氦，其 5 K 的溫度低於液態氮的熔點，若內層殘留液態氮則會凝固，導致液態氦降溫效果不確實。在氦氣灌入內層驅除完液態氮後，繼續灌入氦氣直到溫度上升為 79 K~80 K，此溫度已高於液態氮溫度，可以確定無液態氮存在。

灌入液態氦之前，先裝置液態氦高度指示計(Helium Depth Indicator)，接著在低溫致冷器內層的出口處裝上氦氣回收管。使用液態氦專用的傳輸管，其內部有真空夾層。一開始傳輸管的閥門要鎖起來，將兩端分別插入低溫致冷器內層和液態氦桶裡。低溫致冷器內層那端的傳輸管可以直接插入底部，而液態氦桶的傳輸管須要緩緩插入，發現液態氦桶的壓力計明顯上升時則停止。此時的傳輸管很靠近液面，液態氦揮發有大量氣體產生，稍微打開傳輸管的閥門，利用這些氣體來冷卻傳輸管和低溫致冷器內層。當發現壓力不足時，適當地再把傳輸管插深一點，當整個傳輸路徑充分冷卻，液態氦即可從桶內傳輸到低溫致冷器內層。在傳輸的過程中需不時的注意壓力還有溫度。壓力不可過大，以免傷害低溫致冷器；壓力不夠時，將傳輸管再插深一點或是外加高壓氦氣。當溫度低於 50 K 時，就

可以打開液氮高度指示計，觀察內層液氮的高度。達到實驗所需的高度後，關上傳輸管的閥門，並把液氮桶內的壓力排除，抽出傳輸管，並將低溫致冷器內層的入口封住即可。

3-4 實驗步驟

1. 把硒化鉛量子點以甲苯稀釋到適當的濃度，接著使用超音波震盪器震盪一段時間，使得顆粒能均勻分散在溶液之中。
2. 將有 Au(111)平面的基板放在加熱台上加熱，當加熱到穩定溫度，用玻璃滴管取出適量的硒化鉛量子點甲苯溶液，滴在金平面上，等甲苯揮發完即可。藉由溫度的高低可大約控制顆粒在基板上自組裝量子點陣列島嶼的狀況。通常溫度越高，島嶼會越分散且面積越小。
3. 把滴完的樣品拿到 SEM 下觀察顆粒自組裝成長的狀況。若成長分佈狀況不如預期，則重新準備一顆金球，改變溶液濃度或是加熱溫度重覆步驟 1~2，直到成長出理想的島嶼。
4. 將做好的樣品放入 LT-STM 中，在準備腔的超高真空下用 100°C 加熱樣品 12 小時以上，以趕走樣品表面上的雜質與有機層。
5. 把樣品放到主腔體中，在金平面處進針，調整掃描參數：電壓 1.5 V，電流 0.15 nA，試著掃出清楚的顆粒影像。若無法掃出地貌，再把樣品放到準備腔體中繼續加熱或是更換探針，直到掃出清楚的影像為止。
6. 確定掃到清楚的地貌後，找尋各種大小面積的陣列(單顆、數顆到數十顆以上)，取其 CITS(Current-Imaging-Tunneling Spectroscopy mode)資訊，掃描參數：固定電壓 1.5 V，電流 0.15 nA，I-V 曲線電壓範圍在-1.5~1.5 V。使用影像處理程式 SPIP(Scanning Probe Image Processor)對陣列內上百條 CITS 的 I-V 曲線取平均，即為陣列的 I-V 特性，再進行數據處理與分析討論。
7. 把 STM 降低溫到液態氮或液態氬的溫度，重覆步驟 6。

參考文獻

- [1] 張立德, 牟季美, 奈米材料和奈米結構, 滄海書局, (2002).
- [2] C. Julian Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, *Oxford* (1993).
- [3] Omicron Low Temperature STM 操作手冊.
- [4] H.-J. Güntherodt R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy I*, Springer-Verlag, (1994).



第四章 結果與討論

本章一開始先觀察硒化鉛量子點陣列的顆粒大小、分佈狀況，接著使用雙穿隧接面模型與 MW 模型來分析不同顆粒數陣列中的電性傳輸行為，最後觀察在溫度 5 K 時量子點陣列的電子能譜，了解從單顆量子點到組成陣列過程中電子結構的變化。

4-1 觀察硒化鉛(PbSe)量子點陣列

藉由高解析穿隧電子顯微鏡(High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HR-TEM)來確定 PbSe 量子點的尺寸大小與晶格結構，如圖 4-1 所示。圖 4-1 (a)顯示由 PbSe 量子點排列而成的單層二維陣列，可發現這些量子點的形狀不全然一致，有的呈現正方形而有的呈現圓形的樣貌，彼此之間包覆三酸基磷與油酸所組成的有機層；由圖 4-1 (b)可看出 PbSe 量子點的單晶結構。利用 TEM 的圖去計算量子點的直徑分佈，再由高斯分佈擬合求得平均顆粒的直徑約為 10.5 nm，標準偏差值為 7.1%[1]。

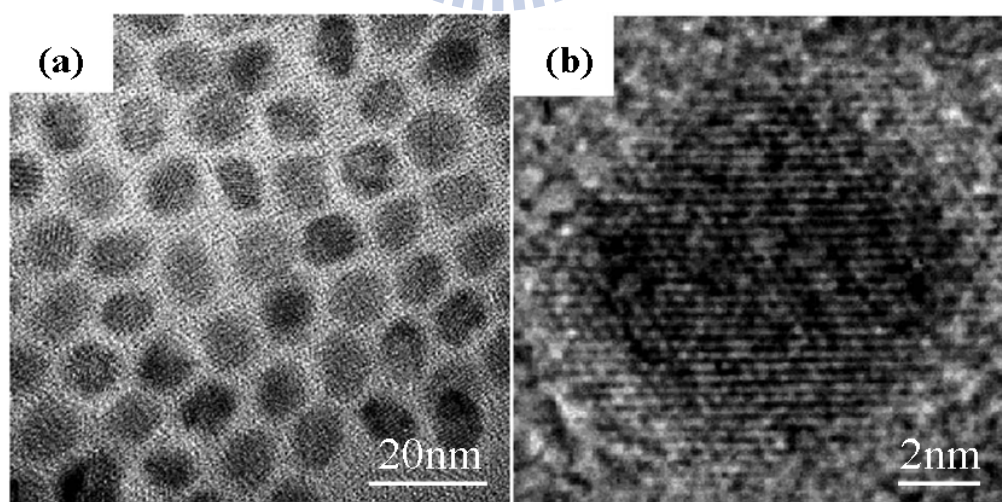


圖 4-1 (a)PbSe 量子點陣列的 HR-TEM 影像。(b)單一 PbSe 量子點的 HR-TEM 晶格影像。[1]

由本實驗室先前對於 PbSe 量子點自組裝成長的研究[2]，可知道樣品基板的溫度對於量子點陣列的二維成長行為有相當重要影響。研究的結論指出在相同的

覆蓋率下，當溫度越高時量子點的自組裝成長出的二維陣列趨向於分散、面積較小；而溫度低時陣列的成長趨向於聚集、面積較大。根據前述原則，我們把溶有 PbSe 量子點的甲苯溶液先調配到適合的濃度，接著把金平面基板加熱到 100°C，最後將溶液以滴管滴到金平面上，就可以成長出面積大小不同的量子陣列群，如圖 4-2 所示。

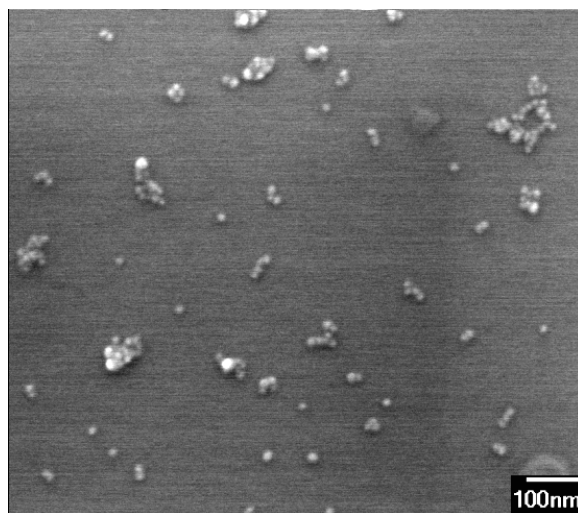


圖 4-2 基板加熱到 100°C，PbSe 量子點陣列分佈的 SEM 影像。

此時的量子點包覆著相當厚度的絕緣包覆層，直接用 STM 掃描出來圖像會品質不佳，甚至是無法掃描出陣列島嶼的地貌。為了避免前述的情況發生，文獻中指出有包覆層的膠體量子點在加熱後會有包覆層脫離的情況[3][4]，我們將樣品先置入 LT-STM 準備腔的加熱台上，在 10^{-9} torr 超高真空環境中，用溫度 100°C 加熱 12 個小時以上，可有效地讓絕緣包覆層脫離，再將樣品放入 LT-STM 主腔體中進行掃描。圖 4-3 為真空加熱過後的 STM 影像，從圖中可看到量子點陣列排列的地貌，有些影像清楚但有些模糊，是因為成像解析度受到掃描範圍大小、掃描參數設定以及探針針尖狀況的影響，其中以探針針尖狀況影響最大，若探針狀況不穩定則掃描出來的圖像會時好時壞，品質參差不齊。

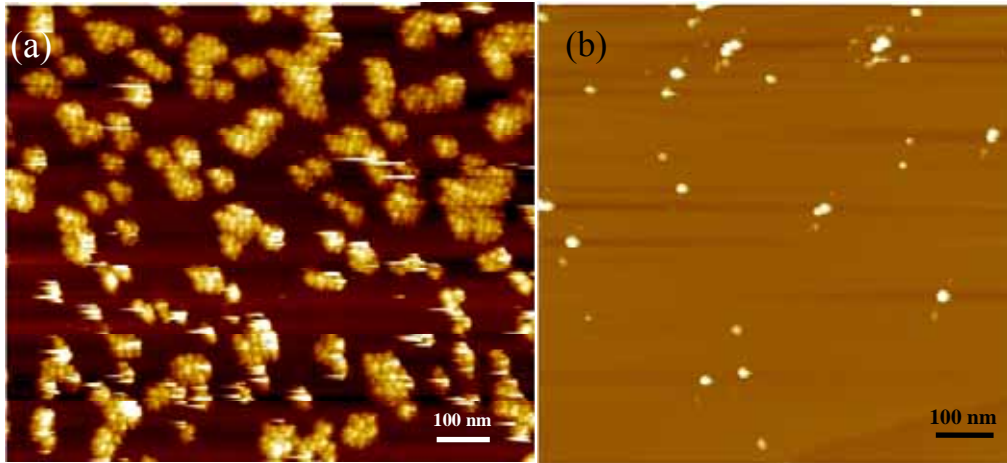


圖 4-3 經過真空加熱處理過後的量子點 STM 影像 (a)密度較高有較大尺寸的陣列分佈。(b)密度較低，多為個位數顆陣列或單顆量子點。

我們尋找各種尺寸大小不同的陣列，測量其掃描穿隧能譜與穿隧電流能譜以了解陣列的電性特徵；圖 4-4 即為各種顆粒數的量子點陣列的 STM 影像。將 STM 取得的地貌圖經由影像處理程式(Scanning Probe Image Processor, SPIP)處理，如圖 4-5 所示，可約略取得相鄰兩量子點彼此中心點之間的距離，取得多組數據平均後可得到距離為 11.64 nm，而先前 TEM 求得 PbSe 量子點平均直徑為 10.5 nm，推算出相鄰顆粒之間的距離為 1.14 nm，可把這個距離當作是兩層絕緣包覆層的厚度，在後續的分析將會用到這個參數。

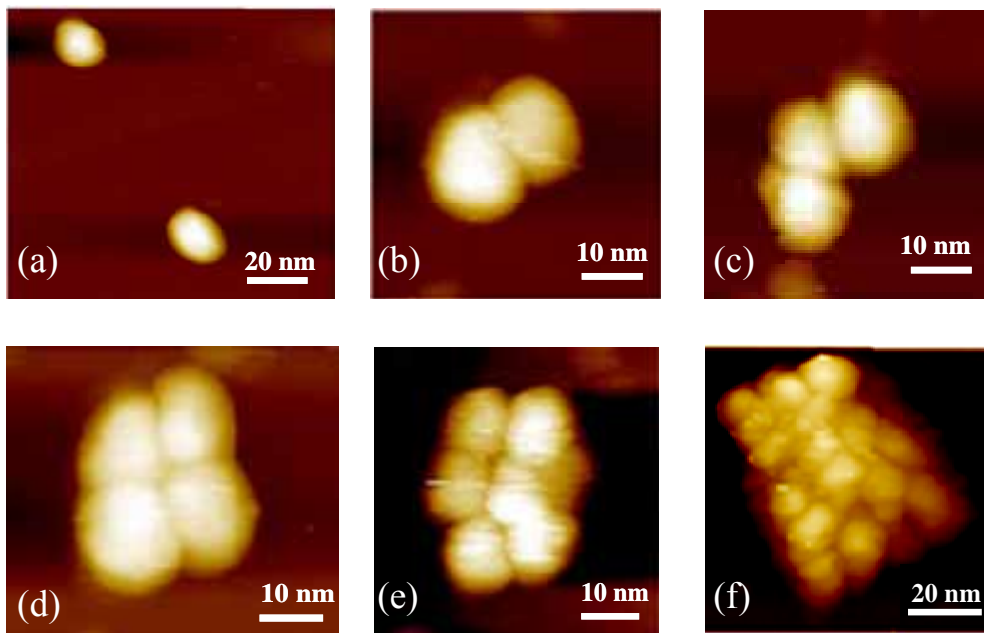


圖 4-4 不同顆粒數的量子點陣列：(a)單顆。(b)2 顆。(c)3 顆。(d)4 顆。(e)6 顆。(f)15 顆。

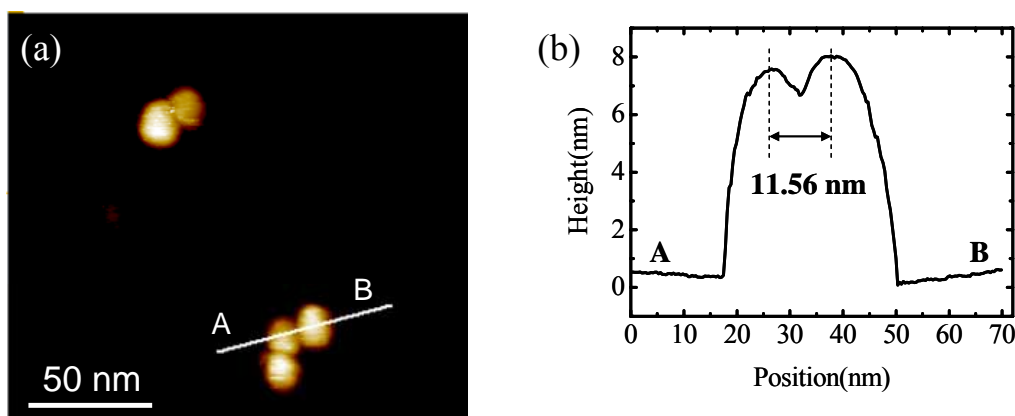


圖 4-5 (a)量子點陣列的 STM 影像。(b)經 SPIP 處理，為(a)圖中 AB 白線的剖面圖，紅藍兩點之間距離為 11.56 nm。

4-2 量子點陣列電性傳輸行為分析

使用 STM 找尋不同顆粒數的量子點陣列，取得各個量子點陣列的特徵 I-V 曲線，接著用第二章提到的雙穿隧接面模型與 MW 模型進行分析，以了解量子點陣列的電性傳輸行為。

4-2-1 雙穿隧接面模型討論

我們首先使用雙穿隧接面模型來對 PbSe 量子點陣列進行分析，為了符合模型的基本假設，我們將陣列視為單一個島嶼。圖 4-6 是在室溫下量測的四顆量子點陣列的 I-V 曲線，並使用 orthodox 理論進行擬合，可得知雙穿隧接面模型中等效電阻值 $R_1 = 2.14 \text{ G}\Omega$ 和 $R_2 = 6 \text{ M}\Omega$ ；等效電容值 $C_1 = 0.042 \text{ aF}$ 和 $C_2 = 0.084 \text{ aF}$ 以及殘餘電荷值 $Q_0 = 0.0236e$ (其中 e 為電子電荷)。等效電阻值 R_1 、 R_2 均大於量子阻抗 $h/e^2 = 25.813 \text{ k}\Omega$ ，可知即使經過真空加熱仍無法完全去除顆粒與基板之間的絕緣包覆層，並確定電荷經由穿隧機制進行傳輸。由 C_1 和 C_2 可決定充電能量 $E_C = \frac{e^2}{2(C_1 + C_2)}$ 約為 635 meV，大於室溫熱能 25 meV，因此可明顯觀測到庫侖阻滯效應而不會被室溫熱能掩蓋；同理我們相同的系統在溫度 77 K 的環境下

也可觀測到庫侖阻滯效應。此外，在第二章已知臨界電壓 $V_{th} = (\frac{1}{2}e - Q_0)/C_s$ ，將擬合得到的參數代入可得 $V_{th} = 0.90$ V，與實際的 I-V 曲線結果大致相近。

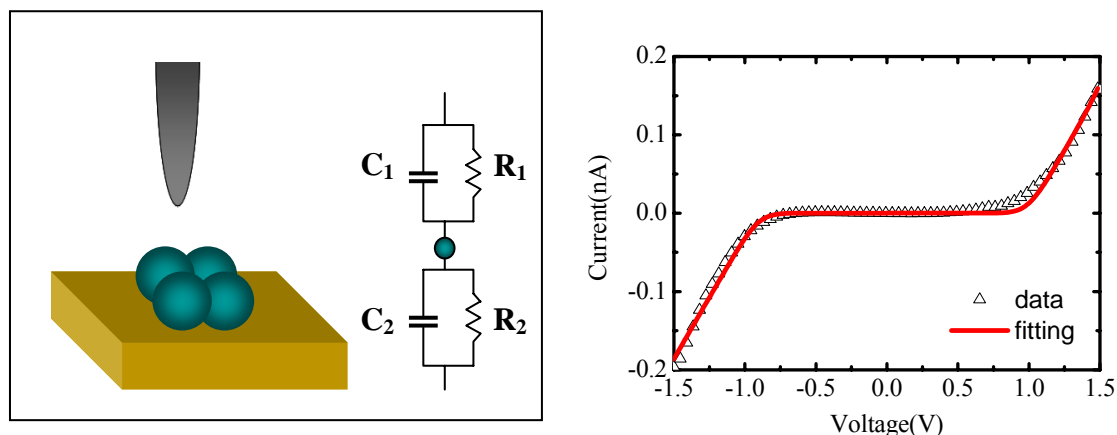


圖 4-6 左圖為量子點陣列的雙穿隧接面示意圖，右圖為溫度 300 K 的量子點陣列 I-V 曲線，並用 orthodox 理論擬合。

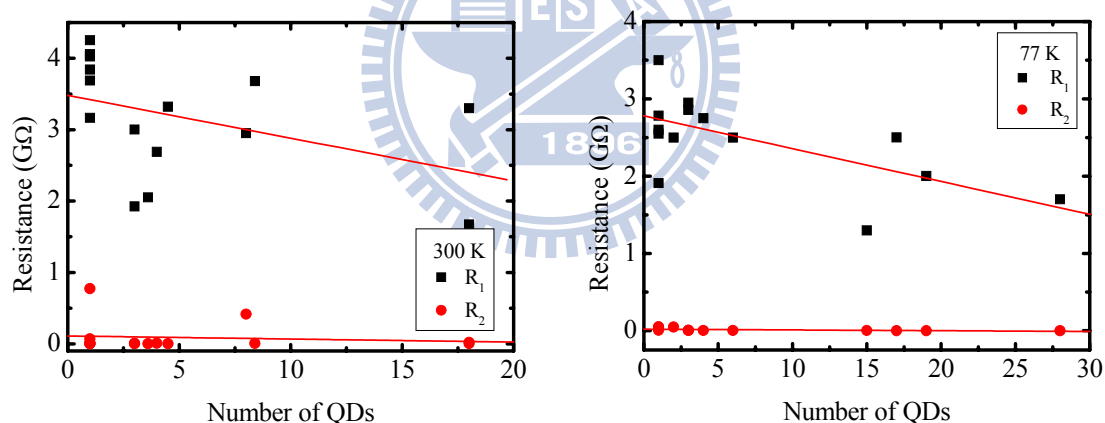


圖 4-7 在溫度 300 K 與 77 K，不同量子點顆粒數擬合出來之 R_1 、 R_2 關係圖。

經過上述分析後，我們可確定本實驗系統不論在室溫或是液態氮溫度區均符合 orthodox 理論。接下來將對各種尺寸的量子點陣列進行分析，為了套用雙穿隧接面模型，我們把各種陣列都視為單一島嶼，並對不同顆粒數的陣列島嶼進行擬合。圖 4-7 是在溫度 300 K、77 K 擬合出來的 R_1 、 R_2 與不同量子點顆粒數的關係圖，因為 R_1 是由真空區與絕緣包覆層所造成的穿隧電阻，相較於 R_2 只有包覆層形成的穿隧電阻，可從圖中明顯發現 R_1 大於 R_2 。理論上 R_1 因掃描參數固定

(set point : $I = 0.15 \text{ nA}$, $V = 1.5 \text{ V}$) 不會隨顆粒數增加而變化，但從圖中發現 R_1 值會震盪，我們認為是量子點外部絕緣層經加熱脫離的程度不均勻而造成的關係。

接著討論量子點顆粒數與等效電容的關係，我們把系統近似為平行板電容的狀態，如圖 4-8 所示，因此 $C \approx A\epsilon_0\epsilon_r / d$ 。從圖 4-9 可看出不同陣列島嶼的 C_1 恆小於 C_2 ，是因為 C_1 中針尖的面積相較於陣列島嶼和基板的面積來得小，而且針尖和樣品的距離大於樣品和基板的距離： $d_1 = d_{\text{真空區}} + d_{\text{包覆層}} > d_2 = d_{\text{包覆層}}$ ，即說明該現象。 C_1 因為掃描參數固定，針尖面積與針尖和樣品間的距離不變，所以 C_1 沒有明顯變化趨勢。對 C_2 而言，顆粒增加時有增加的趨勢，這是因為顆粒增加讓樣品與基板間面積變大，不過從圖 4-9 可發現當顆粒數增加到 20 顆，理論上會等倍數增加，但實際上卻不然。因此我們可發現不能將陣列單純的視為單一島嶼，平行板電容系統不能完整描述整個陣列系統。雖然陣列不能視為單一島嶼，但是增加陣列面積的確會讓樣品與基板間的電容增強，顯示出電荷傳輸仍與陣列面積有關；可能的解釋為電荷在量子點間會經由穿隧或是極化電荷達到傳輸行為，所以量子點彼此間的穿隧效應與電容耦合將有可能導致陣列的集體傳輸現象，在下一節我們使用 MW 模型進行分析探討。

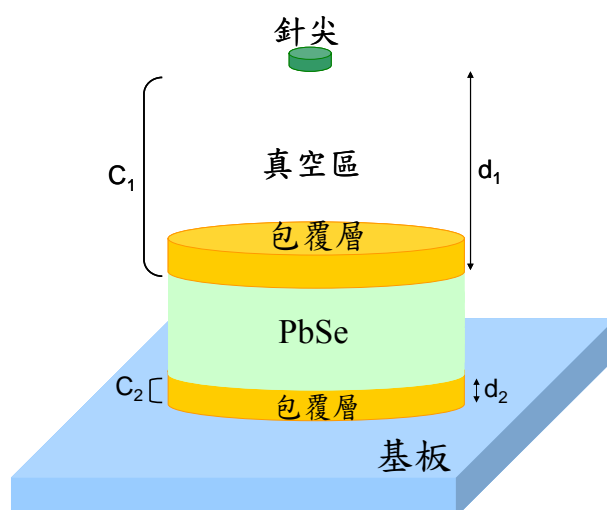


圖 4-8 平行板電容系統近似示意圖。

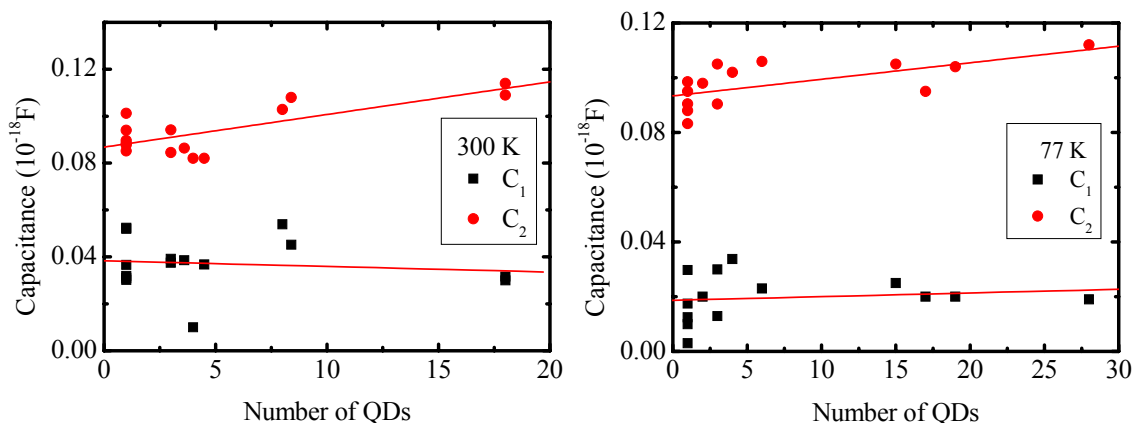


圖 4-9 在溫度 300 K 與 77 K 下，不同量子點顆粒數擬合出來之 C_1 、 C_2 關係圖。

4-2-2 MW 模型討論

本節考慮量子點所聚集而成的陣列與量子點造成的集體效應，在使用 MW 模型分析之前先了解它與本實驗的 STM 系統的差別，如圖 4-10 所示，MW 模型的二維陣列系統中電流傳輸方向是與陣列平行；但是 STM 系統的電流是垂直於二維陣列，呈現三維的傳輸系統，複雜性增加。即使系統上有差異，我們仍把 MW 模型套用在 STM 系統，一樣是用來分析電荷在陣列中的傳輸行為。

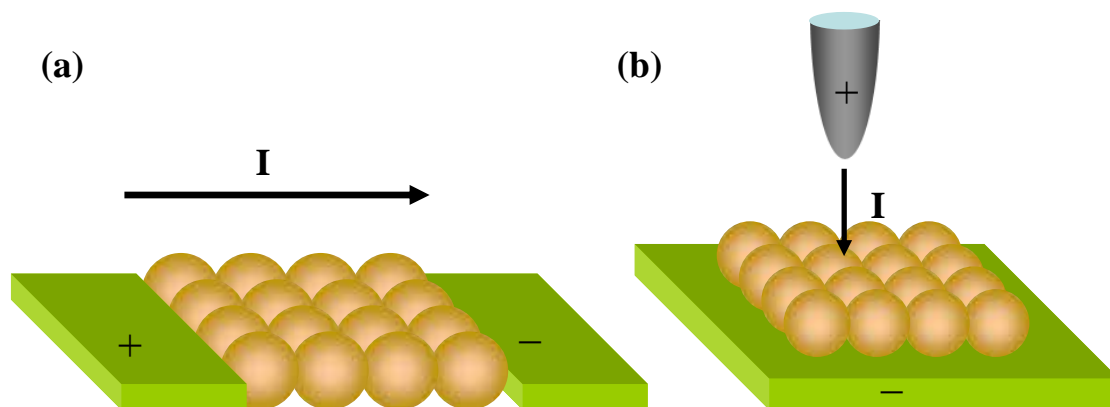


圖 4-10 (a)MW 模型的陣列系統示意圖。(b)STM 的陣列系統示意圖。

圖 4-11 是顆粒數為 4 顆的量子點陣列之 I-V 曲線，可看到在零偏壓附近的庫侖阻滯區而且曲線對稱，因此我們使用 MW 模型的關係式： $I \propto (V - V_{th})^\zeta$ ，僅對正偏壓的非線性區域進行擬合，擬合後得知 $V_{th} = 0.47 \text{ V}$ ， $\zeta = 2.4$ ，由圖 4-11(b)

的擬合結果顯示該曲線的非線性區域與 MW 模型的關係是相符，擬合出來的臨界電壓 V_{th} 與實際曲線目測的 V_{th} 位置相近。

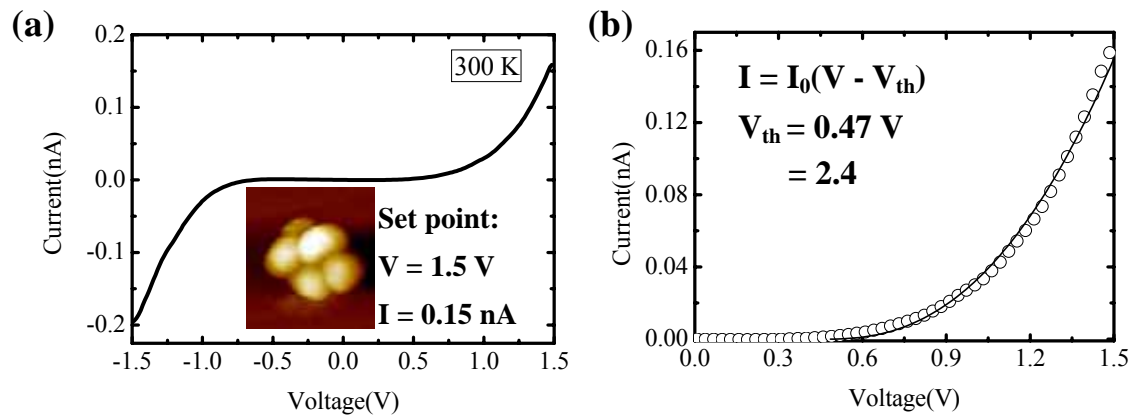


圖 4-11 (a)在室溫測量 4 顆量子點陣列的 I-V 曲線。(b)用 $I = I_0(V - V_{th})^\zeta$ 對曲線的正偏壓部分擬合的結果，空心圓為實驗數據，實線為擬合結果。

接著對不同顆粒數的量子點陣列進行 MW 模型擬合，圖 4-12 為溫度 300 K 和 77 K 的 V_{th} 擬合結果，圖 4-13 為溫度 300 K 和 77 K 的 ζ 擬合結果。從圖中可以發現 V_{th} 會隨著陣列顆粒數的增加而減少，對 ζ 值則是會隨著顆粒數的增加而增加，其值介於 2.0 與 2.9 之間。說明了電流導通路徑會隨著陣列面積變大而增加，使大面積的陣列較容易導通。

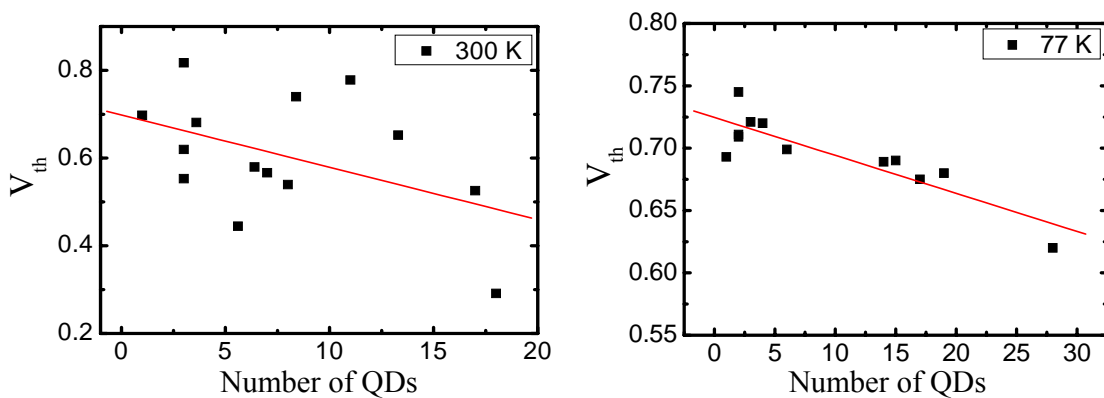


圖 4-12 不同顆粒數的陣列對 V_{th} 之關係圖，左圖為溫度 300 K，右圖為溫度 77 K，實線為趨勢線。

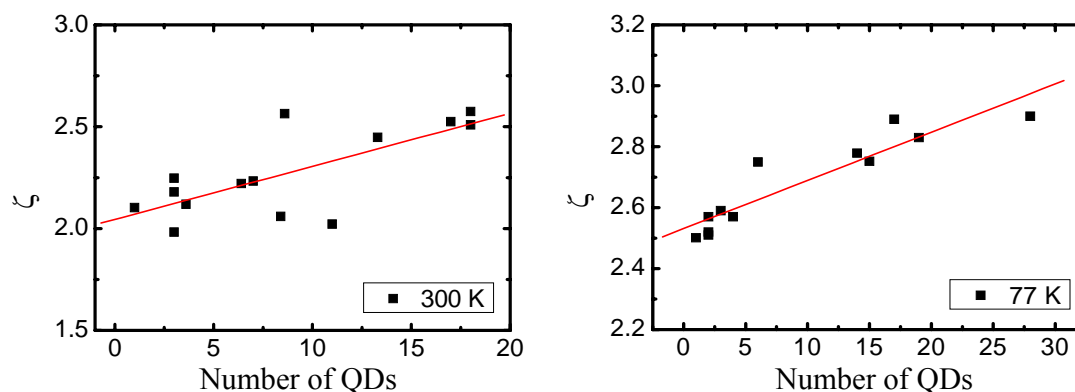


圖 4-13 不同顆粒數的陣列對 ζ 之關係圖，左圖為溫度 300 K，右圖為溫度 77 K，實線為趨勢線。

MW 模型是用來描述具有小電容的量子點所組成的陣列系統，我們將量子點近似成正方體以求出顆粒之間的電容值，已知邊長為 10.5 nm 所以顆粒之間的面積約為 110.25 nm^2 ，在本章第一節估算出顆粒之間間距約為 1.14 nm，且顆粒之間的絕緣包覆層之介電值 ϵ_r 為 2.1[5]，由平行板電容公式 $C = A\epsilon_0\epsilon_r/d$ （真空介電常數 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ），可以求得顆粒間的電容約為 1.80 aF，因此顆粒的充電能量約為 44 meV，大於室溫及液態氮溫度的熱能，符合庫倫阻滯的條件，並且確定穿隧行為。在第二章已知屏蔽長度 λ 為量子點上的電荷對鄰近量子點產生極化的距離，顯示屏蔽長度 λ 可以決定顆粒間的電容耦合程度，而 $\lambda \propto C_1/C_\Sigma \sim C_1/C_g$ (C_1 為顆粒之間的電容、 C_g 為顆粒與基板之間的電容)，而在雙穿隧接面模型中得到的 C_1 、 C_2 的值介於 0.02 ~ 0.12 aF，明顯小於顆粒間的電容 1.80 aF，由此可知顆粒彼此的電容耦合效應相對於顆粒與基板間電容耦合效應是很強的，顆粒容易對鄰近顆粒產生極化電荷，所以電荷的確可以透過電容耦合在陣列中傳輸，而不是直接傳輸到基板。因此當陣列的顆粒數增多，顆粒間的極化效果增強，電荷越容易導通使得 V_{th} 變小；當顆粒數變多則電流可導通路徑變多所以 ζ 值增加。我們得到的 ζ 範圍在 2.0~2.9，比 MW 模型中的理論值 5/3 還大，其他研究團隊使用與 MW 模型相同系統得到的值介於 2.2~2.7[6][7]，也是比理論值大。我們的實驗在根本的系統上有所差異之外，其他可能影響的因素有：1. 陣列的排列不像 MW 模型中整齊排列，即使顆粒數相同但排列的形狀不同，使

得電流導通狀況改變。2.實驗系統本身無序(disorder)環境的影響，例如量子點大小並非完全一致、絕緣層脫離不均勻而造成顆粒間電容值不同。

4-3 量子點陣列電子能譜分析

利用半導體量子點自組裝形成新穎材料是近年來被科學家們所關注的題目之一。就像自然界中原子組成物體一樣，量子點因而常被稱為人造原子(artificial atom)，而其所組成的材料被稱為是量子點固體(quantum dot solid)。特別是半導體量子點，原本在塊材中所具有的能隙在奈米尺度下會因為量子侷限效應而改變，甚至可以調變半導體量子點尺寸來控制能隙的寬度[8]。為了增加應用的可能性，了解量子點的電子結構乃是其不可或缺的研究。早期關於這方面的實驗多為光學方法[9]，然而此方法只能求得整體的平均，並且會受到量子力學中選擇規則(selection rule)的限制而無法得到完整的能譜。利用電子束微影術(e-beam lithograph)製作次微米尺寸的電極來進行量測亦是另一可行的方法，但是受到解析度的限制，要能對特定單一或少數的量子點進行量測仍有技術上的困難。綜觀以上，STM 能克服所述缺點，乃是適合此研究的工具。

為避免熱擾動的影響，因此欲觀察量子點本質的電子結構特性則必須在極低溫下進行實驗。我們利用液態氦使樣品和探針降至大約 5 K 的溫度，進而取得量子點的掃描穿隧能譜，以了解其尺寸和形成陣列時對電子結構的關係。

4-3-1 單顆量子點尺寸與能隙之相關性

由 TEM 觀察時發現量子點的直徑呈現高斯分佈，並非每顆量子點的直徑都一樣，於是我們從 STM 的地貌圖來量測每個單一顆量子點的高度，如圖 4-14(a)所示。接著測量每個單顆量子點的掃描穿隧能譜(I - V)，我們將量測到的掃描穿隧能譜經過數值微分而得到微分電導能譜(dI/dV - V)，如圖 4-14 (b)所示。為了統計量子點尺寸和能隙的關係，我們以掃描穿隧能譜中零電流區(電流小於 5.5

pA 之區域)所對應到微分電導能譜的區域為零電導區($dI/dV = 0$)，將此區視為能隙(energy gap, E_g)，其值為 1.19 eV；將多組單顆量子點的直徑與能隙的數據整理並進行分析。

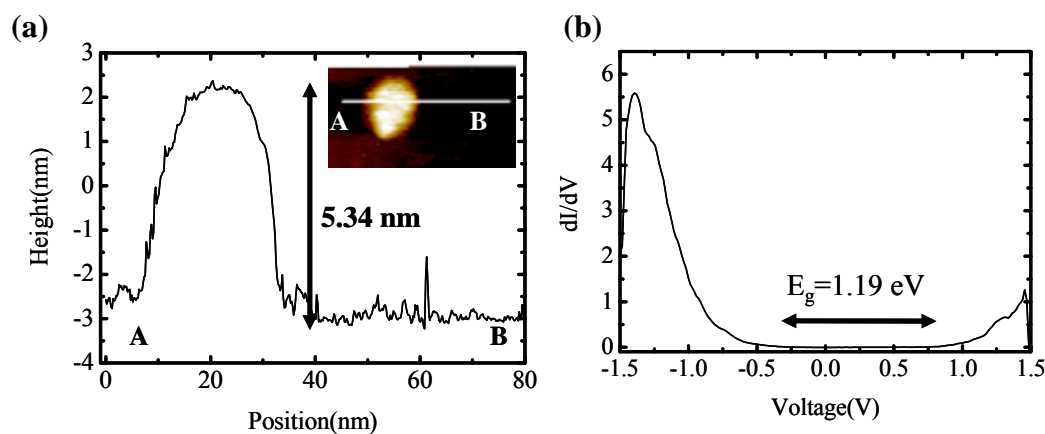


圖 4-14 (a)為單顆量子點地貌圖與 AB 白線剖面圖，可知高度為 5.43 nm。(b)為單顆量子點 dI/dV 對 V 之關係圖。

圖 4-15 為單顆量子點半徑與能隙的關係圖，可發現隨著量子點半徑變大而能隙卻變小，在半徑增加到約 5 nm 以後能隙減少的趨勢變緩，量子點的尺寸大小與能隙之間有著非線性的關係。從第二章 Brus 的理論，能隙與最低激發能量

E 有關，由式子(2-41)： $E \approx E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon_2 R}$ ，已知 PbSe 塊材能隙 E_g

值為 0.28 eV，PbSe 量子點介電常數 ϵ_2 為 227[10]，將實驗的數據進行擬合，得

到 $\frac{m_e m_h}{m_e + m_h} = 0.062 m_0$ (m_0 為自由電子的質量)，與先前以光學方法量測的實驗結

果[10]相比： $m_e = 0.07 m_0$ 、 $m_h = 0.06 m_0$ 則 $\frac{m_e m_h}{m_e + m_h} = 0.032 m_0$ ，我們觀察到的電

子與電洞的有效質量比較大。以相同的能隙定義方式，圖 4-16 為量子點陣列顆粒數與能隙的關係圖，分為直徑 10 nm 與 15 nm 兩個尺寸。我們發現顆粒數相同時，10 nm 陣列的能隙皆大於 15 nm 陣列，與上述單顆能隙隨尺寸變小而變大的趨勢符合；另外，不管哪個尺寸的陣列，能隙皆隨著陣列顆粒數增加而變小，顯示出量子點形成陣列時彼此間的耦合效應對能隙的影響。

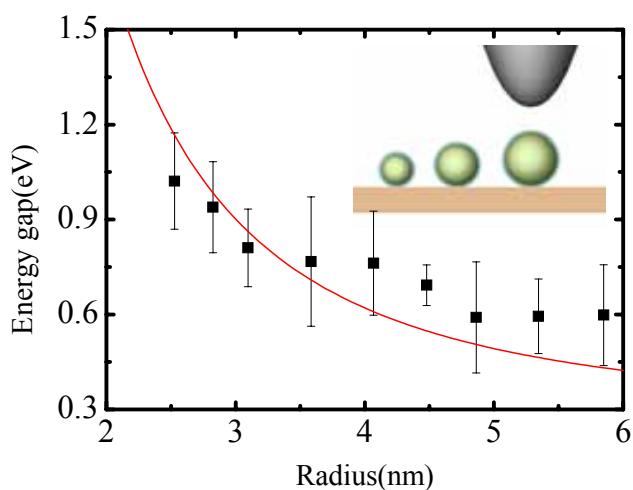


圖 4-15 單顆量子點半徑與能隙的關係圖，實線為擬合的趨勢線。

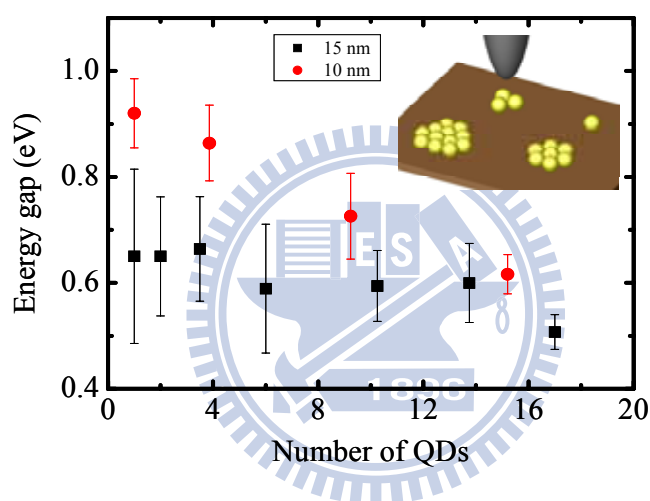


圖 4-16 量子點陣列顆粒數與能隙之關係圖。

4-3-2 量子點陣列尺寸與電子能譜討論

為了進一步觀察量子點形成陣列時對電子結構的影響，我們將不同顆粒數的量子點陣列的微分電導能譜進行多峰高斯擬合，如圖 4-18 所示，分別為單顆量子點與 16 顆量子點陣列的擬合結果，其中黑色粗線為原始數據，綠色細線為擬合的高斯函數，而紅色細線為全部綠色高斯函數的疊加結果，可看到疊加出來的曲線與原始數據相近。在正偏壓區(傳導帶)每一個峰值依序標記為 e_1 、 e_2 、 e_3 ...；而在負偏壓區(價電帶)每個峰值依序標記為 h_1 、 h_2 、 h_3 ...。由 s 軌域的對稱性， e_1 、 h_1 代表最低的電子、電洞能階，其他依此類推。我們可以觀察到單一量子點

的各個波峰形狀較為明顯突出，而陣列的能譜則會因為各個波峰的半高寬增加而使得整體的能譜曲線趨向平滑。若更仔細的觀察，我們會發現有些被擬合為單一的波峰其實是由兩個小波峰所組成，此現象尤其常出現在負偏壓或正偏壓較高的區域。我們推測這種波峰的劈裂是由於超過一顆電子累積在量子點上時所產生的庫倫排斥力所造成，也就是此量子點的 E_c 。在 4-2 小節中，我們計算出在量子點陣列所形成之雙穿隧接面系統中的 C_2 大於 C_1 而且 R_2 小於 R_1 ，表示電子從量子點穿隧到基板比從量子點穿隧道探針容易。當樣品是負偏壓時，電子是從基板穿隧到量子點再到探針，所以此時電子容易累積在量子點中。雖然在正偏壓時較不會有這種情形，但是在高偏壓時一次有多顆電子傳輸，因此仍有可能發生波峰劈裂的情形。

圖 4-19 為陣列顆粒數與第一個波峰半高寬(fullwidth at half-maximum, FWHM)之關係圖，發現 FWHM 值會隨著顆粒數增加而有變大的趨勢。這趨勢來自於 PbSe 量子點陣列之間顆粒與顆粒彼此耦合，產生去侷域化現象使得電子或電洞的波函數不會僅被侷限在單一的量子點中，因此我們觀察到 e_1 的 FWHM 變寬，同樣地也在 h_1 觀察到。接著由圖 4-20 我們可發現，不論在傳導帶或價電帶能階當中，最低能階與次低能階之間間隙： $E_{h_2} - E_{h_1}$ 與 $E_{e_2} - E_{e_1}$ ，會隨著陣列顆粒數增加而變小。以上的現象使得量子點陣列的能譜曲線變為平滑，表示能態由分裂趨向連續。

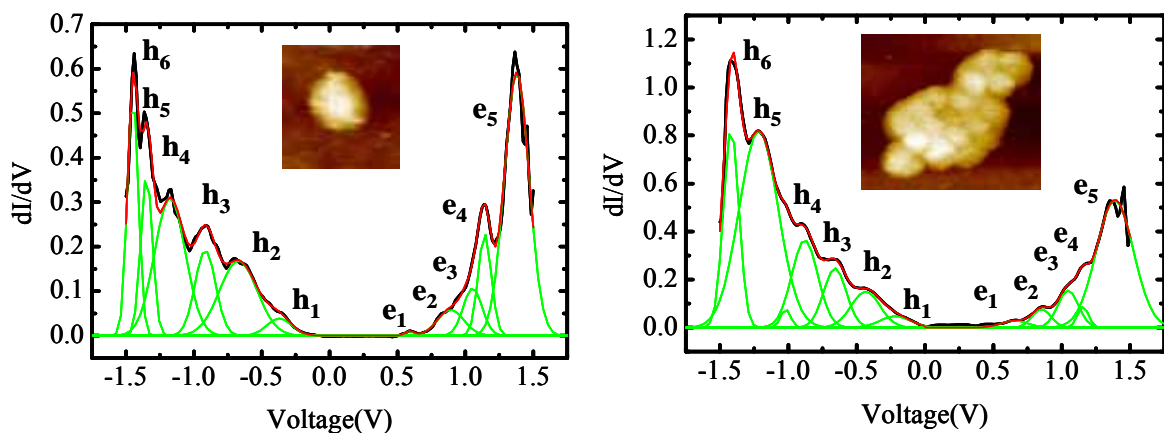


圖 4-18 對各種尺寸大小的量子點陣列進行高斯擬合 (a)單顆量子點。(b)16 顆量子點陣列。

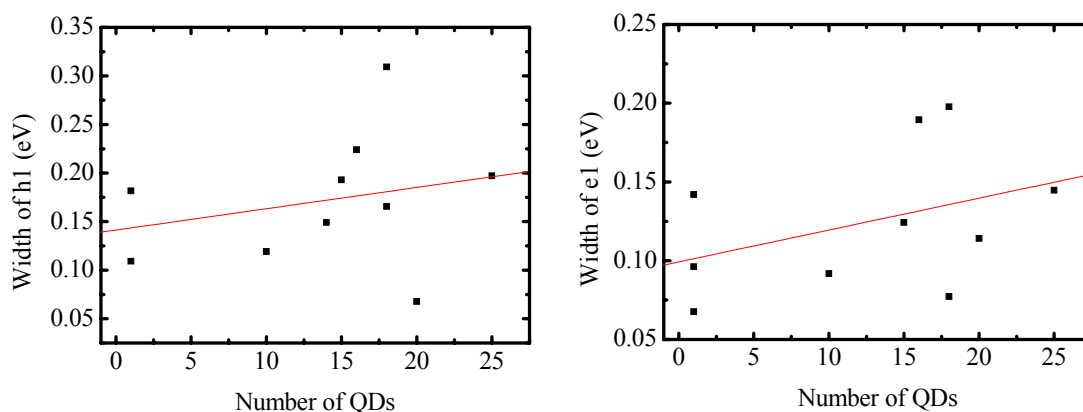


圖 4-19 陣列顆粒數與第一個峰值半高寬(FWHM)之關係圖 (a)電洞 h_1 。(b)電子 e_1 。

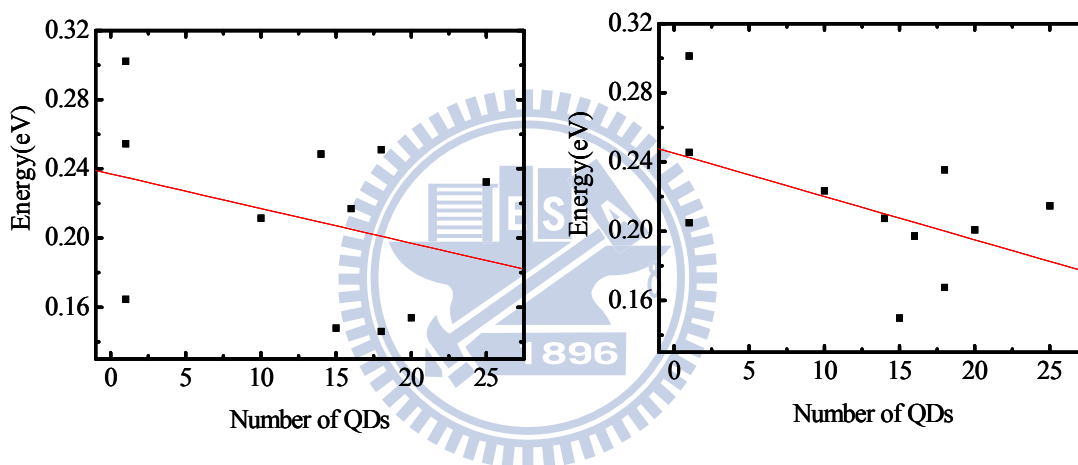


圖 4-20 陣列顆粒數與能階間隙之關係圖 (a)價電帶： $E_{h2} - E_{h1}$ 。(b)傳導帶： $E_{c2} - E_{c1}$ 。

前一節我們已由零電導區域觀察單顆量子點尺寸和陣列大小與能隙之間的關係。若我們以 e_1 和 h_1 之間的差距為能隙 $E_g = E_{c1} - E_{h1}$ ，即電子結構中價電帶和傳導帶最靠近費米面的能態差距。結果如圖 4-21 所示，亦可觀察到能隙隨著顆粒數的增加而變小。

由以上幾種統計結果，我們可以觀察到當量子點由單獨一顆到形成陣列時，其能態會由分裂的狀態逐漸趨向連續的狀態，就如同從原子形成塊材時，電子結構的變化。在量子點陣列中，彼此間的耦合所產生的去偏域化現象是造成這樣現象的主因。而耦合的強度和量子點間的距離有關，在本實驗室先前的研究中，可利用真空加熱法來調變量子點間的距離，因此若能進一步找出量子點間距

和能譜的關係，對於所謂量子點固體的能態結構必會更了解，也更增加應用的可能性。

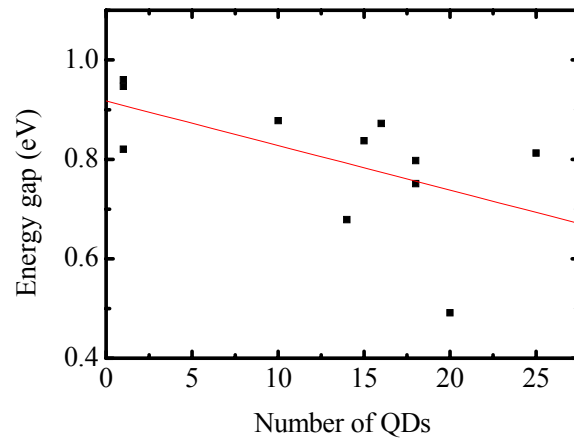


圖 4-21 量子點陣列顆粒數與能隙之關係圖。



參考文獻

- [1] W. B. Jian, W. Lu, J. Fang, S. J. Chiang, M. D. Lan, C. Y. Wu, Z. Y. Wu, F. R. Chen, J. J. Kai, *J. Chem. Phys.* **124**, 064711 (2006).
- [2] 歐逸青, 國立交通大學物理研究所碩士論文, “硒化鉛量子點在石墨基板上之二維成長行為和溫度之相關性”(2006)。
- [3] G. Ge, L. E. Brus, *Nano Lett.* **1**, 219 (2001).
- [4] H. E. Romero, M. Drndic, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 156801 (2005).
- [5] S. A. Blanton, R. LLeheny, M. A.Hines, P. Guyot-Sionnest, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 865 (1997).
- [6] C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, S. Sun, *Science.* **290**, 1130 (2000).
- [7] R. Parthasarathy, X. M. Lin, H. M. Jaeger, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 186807 (2001).
- [8] B. Alpers, I. Rubinstein, G. Hodes, D. Porath, O. Millo, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1751 (1999).
- [9] R. Koole, G. Allen, C. Delerue, A. Meijerink, D. Vanmakelbergh, A. J. Houtepen, *Small*, **4**, 127 (2008).
- [10] G. Pellegrini, G. Mattei, P. Mazzoldi, *J. Appl. Phys.* **97**, 073076 (2005).

第五章 結論

我們將 PbSe 量子點在金(111)平面上進行自組裝成長，組成各種尺寸大小的量子點陣列，在不同溫度狀態：300 K、77 K 與 5 K，使用 STM 量取不同尺寸大小量子點陣列的穿隧電流能譜。首先把量子點陣列考慮成單一島嶼，使用 orthodox 理論對不同大小量子點陣列進行擬合與分析，結果發現：由真空層與包覆層所組成的 R_1 (探針與樣品間的等效電阻)比僅由包覆層組成的 R_2 (樣品與基板間的等效電阻)大；使用平行板電容來近似實驗環境，因為針尖的面積小而且探針與樣品間距離比樣品與基板間距離大，所以 C_2 (樣品與基板間的等效電容)比 C_1 (探針與樣品間的等效電容)大。變化趨勢：因為掃描參數固定使得探針與樣品間距不變，則 C_1 、 R_1 不會隨顆粒數增加而變化，但實際上 R_1 值會有些震盪，推測是在真空加熱過程中包覆層脫離不均勻所致。 C_2 隨著顆粒數增加，因與基板接觸面積增加，其值會變大，但發現並不完全隨著顆粒數等倍數上升，故不能單純地把量子點陣列視為單一島嶼。

回歸陣列是由一顆顆量子點所組成，使用 MW 模型來分析電荷在顆粒間的集體傳輸行為。利用關係式 $I \propto (V - V_{th})^\zeta$ 對不同尺寸陣列的 I-V 曲線進行擬合，發現臨界電壓 V_{th} 隨著顆粒數增加而下降，而 ζ 值會隨著顆粒數增加而上升。利用平行板電容模型近似顆粒間的電容，其值明顯大於顆粒與基板間的電容，則屏蔽長度 λ 值大表示顆粒間耦合能力強。可合理地解釋當顆粒數變多時，顆粒間極化強度越強，電荷越容易導通使得 V_{th} 變小；且電流可導通路徑變多所以 ζ 值增加。我們得到的 ζ 值在 2.0~2.9 之間，比 MW 模型理論值 5/3 來得大，除了實驗系統維度不同之外，可能的原因還有：1.陣列的排列不像 MW 模型中整齊排列。2.實驗系統本身無序性(disorder)，例如量子點大小並非完全一致、絕緣層脫離不均勻而造成顆粒間電容值不同。

為了觀察量子點本質的電子結構特性，我們在溫度約 5 K 的環境量取量子點

陣列的掃描穿隧能譜(STS)，以了解其尺寸與形成陣列時對電子結構的關係。首先觀察單顆量子點，因為直徑大小不一致，將個別量測的 STS 經過數值微分而得到微分電導能譜($dI/dV - V$)，以 STS 中零電流區($I < 5.5 \text{ pA}$)所對應到微分電導能譜的區域為零電導區($dI/dV = 0$)並稱為能隙，統計量子點尺寸和能隙的關係：當量子點直徑縮小時能隙會非線性地增加，與 Brus 理論相符。以相同的能隙定義方式，比較 10 nm 與 15 nm 兩個尺寸量子點陣列顆粒數與能隙的關係圖，發現顆粒數相同時，10 nm 陣列的能隙皆大於 15 nm 陣列，與上述單顆能隙隨尺寸變小而變大的趨勢符合；而且不論哪個尺寸的陣列，能隙皆隨著陣列顆粒數增加而變小，顯示出量子點形成陣列時彼此間的耦合效應對能隙的影響。

再進一步觀察量子點形成陣列時對電子結構的影響，我們將不同顆粒數的量子點陣列的微分電導能譜進行多峰高斯擬合，在正偏壓區(傳導帶)每一個峰值依序為 e_1 、 e_2 、 e_3 ...，代表電子能階；而在負偏壓區(價電帶)每個峰值依序為 h_1 、 h_2 、 h_3 ...，代表電洞能階。可觀察到單一量子點的各個波峰形狀較為明顯突出，而陣列的能譜則會因為各個波峰的半高寬增加而使得整體的能譜曲線趨向平滑。其中有些被擬合為單一的波峰其實是由兩個小波峰所組成，我們推測這種波峰的劈裂來自超過一顆電子累積在量子點上時所產生的庫倫排斥力，即為此量子點的 E_c 。不論電子或電洞能階第一個波峰半高寬皆隨著顆粒數增加而有變大的趨勢，這趨勢來自於 PbSe 量子點陣列之間顆粒與顆粒彼此耦合，產生去侷域化現象使得電子或電洞的波函數不會被侷限在單一的量子點中。另外，在傳導帶或價電帶能階當中，最低能階與次低能階之間間隙($E_{h2} - E_{h1}$ 、 $E_{e2} - E_{e1}$)會隨著陣列顆粒數增加而變小。以上的現象使得量子點陣列的能譜曲線變為平滑，表示能態由分裂趨向連續。若以電子結構中價電帶和傳導帶最靠近費米面的能態差距($E_{e1} - E_{h1}$)作為能隙，亦可觀察到能隙隨著陣列顆粒數的增加而變小。

綜合以上結果，可觀察到當量子點由單獨一顆到形成陣列時，其能態會由分裂的狀態逐漸趨向連續的狀態，就如同從原子形成塊材時，電子結構的變化；在量子點陣列中，彼此間的耦合所產生的去侷域化現象是造成這樣現象的主因。