

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

接點電阻與不同退火條件下氧化鋅奈米元
件電性研究



Electrical properties of an interfacial electron
system and influence of annealing on intrinsic ZnO
nanowires

研究生：陳姿涵

指導教授：簡紋濱 教授

中華民國九十九年七月

接點電阻與不同退火條件下氧化鋅奈米元件電性研究

學生：陳姿涵

指導教授：簡紋濱 教授

國立交通大學電子物理研究所

摘要

元件尺寸的縮小，接觸面積逐漸減少，介面系統所造成的接點電阻逐漸影響元件的電性。在本實驗中，我們選擇直徑約 50 nm 的氧化鋅奈米線，利用電子束微影與熱蒸鍍的技術製成二點與四點的奈米元件，進一步使用採用熱退火處理後的氧化鋅奈米線製成元件，熱退火的環境為高真空，約 10^{-6} Torr，溫度為 500 °C，時間為 6 或 24 小時，則可研究接點電阻與本質氧化鋅奈米線的電性傳輸。

鈦氧化物的生成，使得電極系統內的無序程度增加，導致接點電阻變大，採用變程式跳躍傳輸理論，描述電子經過此系統時的傳輸行為。我們推論隨著接點電阻率增加，電極內部鈦氧化物增多，系統無序程度增大，電子將由低維度拓展至高維度傳輸。

另一方面，在氧化鋅奈米線的電性研究，在高溫下，電子的行為將由熱活化傳輸所主導，隨著溫度下降，較多的電子將轉成三維之變程式跳躍理論來傳輸。並且發現隨著熱退火時間的增加，氧化鋅奈米線的電子濃度增加，活化能 E_a 逐漸變小，我們推論氧化鋅內的氧空缺會隨著熱退火時間的增加而增多，造成淺層的雜質能階增多，導致活化能 E_a 逐漸變小，而熱活化傳輸主導的溫度範圍越廣，電子的傳輸會在越低溫處轉變成三維之變程式跳躍傳輸所主導。

Electrical properties of an interfacial electron system and influence of annealing on intrinsic ZnO nanowires

Student : Tzu-Han Chen

Advisor : Prof. Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

The interface problems in nanowire-based electronics play important roles due to the reason that the reduced contact area in nanoelectronics multiplies enormously the contribution of electrical contact properties. In this study, zinc oxide (ZnO) nanowires were employed in fabricating two-probe and four-probe nanowire devices for electrical studies of nanowire-electrode contact and intrinsic nanowire properties. The ZnO nanowires with a circular cross-section and a diameter of ~ 50 nm were synthesized on quartz substrates by a thermal evaporation and were dispersed on silicon substrates, which were capped with a 150-nm thick SiO₂ layer and were photolithographically patterned with Ti/Au ($\sim 10/60$ nm in thickness) micron electrodes. Prior to the electron beam lithography process, some of the dispersed ZnO nanowires were annealed in a high vacuum ($\sim 10^{-6}$ torr) at 500 °C for 6 or 24 h to increase native oxygen defects as well as the nanowire conductivity. The electron beam lithography technique was then used to generate nanometer leads and to connect the nanowires and micron electrodes. In either two- or four-probe nanowire devices, the separation distance between two nearest-neighbor nanometer leads was kept constant to be ~ 1 μm or 500 nm. Through a study of temperature dependent electrical properties in two- and four-probe nanowire devices, the electrical contact properties and intrinsic transport of ZnO nanowires can be determined. Electron transport in the nanocontact system follows Mott variable range hopping theory of the form $R \propto \exp\left(\left(T_0/T\right)^{1/p}\right)$.

The exponential parameter, p , rises from 2 to 4 with an increase of specific contact resistivity, implying a change from one to three dimensional hopping. On the other hand, the intrinsic electrical properties of ZnO nanowires exhibit thermally activated transport and three-dimensional Mott variable range hopping at high and low temperatures, respectively. In addition, it was observed that, after annealing in a high vacuum for 24 h, the resistance (resistivity) of ZnO nanowires is reduced to be hundred times smaller in comparison with those without annealing.

致謝

交大碩士班短短時間一下子就過去了，回想起來，準備考碩班的日子才過沒多久，而現在我卻已結束碩班生活，這二年內學到許多事情也認識了許多的人，因為有這些人及事物，才能讓我在生活及學業上都順利及快樂。

首先，感謝我的指導教授簡紋濱老師，提供許多實驗上的資源，並且對於我們研究方向以及生活都給予幫忙。感謝帶著我們電性組的彥甫學長，實驗上或是一些疑難雜症都能給予討論以及協助，就像媽媽一樣守護著實驗室，另外也謝謝逸青學長的幫忙及照顧，此外畢業學長姐育偉、家弘、怡然、文澤、淞芳、一哥、彥羽對於實驗儀器、操作與分析上的教導，以及生活上的幫忙都非常的感謝。再來就是同窗的好同學，總是少一根筋的竹芸，無論是出去玩還是當個阿宅總是會情義相挺的好朋友，同組的文佳與子昌像是唱雙簧一樣的好哥們，無聊時總是帶來歡樂，實驗上能相互討論及幫忙，出去玩及吃飯都非常好揪的夥伴，總是在隔壁實驗室默默掃圖的維倫，跳躍晉級成為實驗室下一個支柱的紹謙，謝謝有你們的陪伴，與你們在實驗室聊天、做實驗、寫論文和出去玩樂的回憶我都會好好珍惜。還有下一屆的學弟妹們，謝謝你們為實驗室帶來了歡笑；曉薇和電物女排的學姊妹很開心能在課業之餘的休閒活動中與你們一起打球，讓我體驗到排球熱血青年的活力。

最後，我要感謝爸、媽、弟弟與其他家人一直以來的支持與鼓勵，讓我能在外頭累了也能回到溫暖的避風港中，也要謝謝各個求學階段朋友願意當我的垃圾桶，並且替我加油打氣。心裡眾多的感謝，由於我的文筆不佳，只能簡單的表達出來，而我由衷的希望每個人都能快樂並且順利。在最後的最後，幫助我的人、一起努力的夥伴或是默默支持的家人，因為有你們才有我，也才有這一本論文的誕生，再一次的對你們說『謝謝』！

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
第一章 緒論.....	1
參考文獻.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 氧化鋅的基本特性與應用.....	3
(a) 氧化鋅的結構與基本性質.....	3
(b) 光電材料的應用.....	4
(c) 感測器的應用.....	5
2-2 氧化鋅的電性傳輸.....	6
(a) 熱活化傳輸理論.....	6
(b) 變程式跳躍傳輸理論.....	9
(c) 熱退火對氧化鋅奈米線的影響.....	11
2-3 接點電阻對奈米線元件電性影響.....	13
(a) 接點電阻造成的電性影響.....	13
(b) 量測方法的討論.....	16
參考文獻.....	19
第三章原理.....	21
3-1 熱活化傳輸 (thermally activated transport).....	21
3-2 變程式跳躍傳輸 (Variable Range Hopping).....	24
3-3 四點測量 (Four-Point Probe).....	28
參考文獻.....	32

第四章 實驗	33
4-1 儀器與技術	33
(a) 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electrons Microscope, SEM).....	33
(b) 高溫加熱爐.....	35
(c) 電子束微影技術.....	36
(d) 熱蒸鍍機 (thermal evaporator)	38
(e) 低溫致冷器 (cryostat)	39
4-2 實驗步驟	40
(a) 圓柱型氧化鋅奈米線之製備.....	40
(b) 氧化鋅奈米線元件之製程.....	42
(c) 氧化鋅奈米線元件之測量.....	45
參考文獻.....	46
第五章 結果與討論	47
5-1 氧化鋅奈米元件之觀察	47
5-2 接點電阻的數據分析與討論	49
(a) 二點測量與四點測量之數據比較.....	50
(b) 接點電阻的電性分析.....	52
5-3 氧化鋅奈米線於不同退火時間下的電性分析	57
(a) 未經熱退火處理的氧化鋅奈米線之數據分析.....	58
(b) 熱退火 6 小時的氧化鋅奈米線之數據分析.....	60
(c) 熱退火 24 小時的氧化鋅奈米線之數據分析.....	62
(d) 氧化鋅奈米線之電性傳輸分析.....	63
(e) 氧化鋅奈米線電導疊加模型之電性傳輸分析.....	69
參考文獻.....	72
第六章 結論	74

圖目錄

圖 2.1 氧化鋅晶格結構.....	3
圖 2.2 氧化鋅奈米元件二端提供一伏特的電壓，照光看電流的反應圖 (a) 不同的時間使用綠光雷射 (523 nm) 與紫外光 (365 nm) 照射的電流反應圖；(b) 不同時間下開關紫外光 (365 nm) 照射的電流改變情形	5
圖 2.3 (a) 氧化鋅奈米元件 SEM 圖；(b) 溫度倒數與對數電阻值的關係圖....	7
圖 2.4 (a) 歐姆接觸奈米元件的電流與電壓圖形；(b) 溫度倒數與對數電阻值採用熱活化傳輸理論擬合圖形.....	8
圖 2.5 (a) 在不同溫度下所對應到的電導率之圖；(b) 溫度導數與電子濃度的圖形，電子濃度與溫度倒數成指數關係.....	9
圖 2.6 (a) 利用 FIB 製作奈米元件的 SEM 圖；(b) 溫度與電導率的圖形；(c) 熱活化傳輸理論擬合圖形；(d) 變程式跳躍傳輸理論擬合圖形，而其中 $p=2$	10
圖 2.7 (a) 不同溫度下的電流與電壓圖；(b) 採用變程式跳躍傳輸理論擬合圖形而其中 $p=2$	11
圖 2.8 使用 SQUID 測量 (a) 奈米線在退火前 (正方形)、通氫氣退火 (圓形) 與高真空 (三角形) 環境退火分別的磁化強度圖；(b) 退火環境處於高真空而後再經過氧氣環境下分別的磁化強度圖.....	12
圖 2.9 (a)、(b)、(c) 與 (d) 為奈米碳管與金電極的位置圖，根據不同的實驗設計使用電子束曝寫在不同的位置，而灰色區域為 SEM 曝寫的區域；(e) 曝寫劑量與電阻變化的關係圖.....	13
圖 2.10 (a) 鈦膜厚度與電阻的關係圖；(b) 接點導電率與奈米線濃度的關係圖.....	14

圖 2.11 (a) 歐姆接觸的電性曲線圖組；(b) 雙邊蕭特基接觸的電性曲線圖組	15
圖 2.12(a)單邊蕭特基接觸的電性曲線圖組；(b)室溫電阻與 p 值的關係圖；(c) 奈米線與鈦膜介面處生成氧化鈦的示意圖.....	16
圖 2.13 (a) 金屬與奈米線的介面電路示意圖；(b) 四點測量示意圖.....	17
圖 2.14 (a) 四點測量之示意圖；(b) 測量的電流與電壓圖.....	18
圖 3.1 半導體價帶位置與能階分佈圖 (a) 摻雜磷雜質為 n 型半導體；(b) 摻雜 硼雜質為 p 型半導體.....	22
圖 3.2 安德森侷域的單電子束縛圖.....	25
圖 3.3 (a) 平均自由程 l 的擴展態波函數；(b) 侷域化長度 ξ 的侷域態波函數	25
圖 3.4 定域態間跳躍過程示意.....	26
圖 3.2 (a) 二點測量之電路示意圖；(b) 綜合接點電阻之圖示，其中 R_p 是探針 電阻， R_c 是接點電阻及 R_{sp} 擴散電阻.....	28
圖 3.3 四點測量的電路示意圖.....	29
圖 3.4 一點、二點與四點測量的探針位置圖.....	30
圖 4.1 掃描式電子顯微鏡結構圖.....	34
圖 4.2 熱游離 (a) 與場發射；(b) 的電子槍結構圖.....	35
圖 4.3 高溫加熱爐的結構圖.....	36
圖 4.4 甲基異丁基酮與異丙醇不同比例下解析度的情況.....	37
圖 4.5 熱蒸鍍機腔體結構.....	38

圖 4.6 低溫致冷器結構圖.....	40
圖 4.7 氧化鋅粉末及石英基板在高溫爐內之相對位置.....	41
圖 4.8 高溫爐升溫之時間與溫度設定關係圖.....	41
圖 4.9 樣品製成流程圖.....	42
圖 4.10 量測位置圖 (a) 四點測量；(b) 二點測量.....	46
圖 5.1 (a) 氧化鋅奈米線元件之電子顯微鏡圖；(b) 電極與氧化鋅奈米線之電子顯微鏡放大圖；(c) 顯影不完全之電極放大圖.....	48
圖 5.2 (a) 材料與功函數的對應表；(b) 電極介面功函數的不匹配，產生位能障礙示意圖.....	50
圖 5.3 (a) 二點量測之變溫環境下電流與電壓之關係圖；(b) 四點量測之變溫環境下電流與電壓之關係圖.....	51
圖 5.4 (a) 二點測量與四點測量的溫度與電阻之關係圖；(b) 接點電阻之溫度與電阻關係圖.....	52
圖 5.5 變程式跳躍傳輸理論 p 值對應於傳輸維度以及 T_0	53
圖 5.6 接點電阻的溫度倒數與取對數之電阻關係圖，其中實線為採用變程式跳躍傳輸擬合的結果曲線.....	54
圖 5.7 接點電阻率與 p 值關係圖，實線為上升之趨勢線，鑲嵌圖為 T_0 與 p 值之關係.....	55
圖 5.8 (a) 接點電阻模型尺寸大小；(b) 尺寸對應於侷域長度和 T_0 之示意圖.....	56
圖 5.9 未經熱退火處理的氧化鋅奈米線之數據圖組 (a) 不同溫度下的電流電壓圖；(b) 為變溫下電阻變化關係圖.....	58

圖 5.10 未經熱退火處理的氧化鋅奈米線之數據圖組 (a) 變溫下電阻變化之關係圖，實線為採用熱活化傳輸理論擬合之結果曲線；(b) 代表性曲線之溫度倒數與電阻關係圖.....	59
圖 5.11 熱退火環境為 500 °C 停留時間 6 小時的氧化鋅奈米元件電性圖組 (a) 不同溫度下的電流電壓圖；(b) 變溫環境下電阻變化之關係圖.....	60
圖 5.12 熱退火環境為 500 °C 停留時間 6 小時的氧化鋅奈米元件電性圖組 (a) 變溫下電阻變化之關係圖，實線為採用熱活化傳輸理論擬合的結果，用 $p=1$ 表示；虛線為使用變程式跳躍傳輸理論擬合的曲線，以 $p=4$ 標明；二曲線之交點由 T_c 標示；(b) 代表性曲線的溫度倒數與電阻關係圖.....	61
圖 5.13 熱退火環境為 500 °C 停留 24 小時的氧化鋅奈米元件電性圖組 (a) 不同溫度下的電流電壓關係圖；(b) 變溫環境下電阻變化之關係圖.....	62
圖 5.14 熱退火環境為 500 °C 停留 24 小時的氧化鋅奈米元件電性圖組 (a) 變溫下電阻變化之關係圖，實線為熱活化傳輸理論擬合之結果，以 $p=1$ 標示；(b) 代表性曲線的溫度倒數與電阻關係圖.....	63
圖 5.15 不同退火條件之變溫電阻綜合比較圖.....	64
圖 5.16 退火時間與平均電子濃度 n 及活化能 E_a 之綜合關係圖，圓形點為時間與平均電子濃度之數據，正方形點為時間與擬合 E_a 值之數據點.....	65
圖 5.17 熱退火時間與氧化鋅材料中摻雜能階位置的相對關係圖.....	66
圖 5.18 室溫電阻值 R_{300K} 與擬合結果之 T_0 之關係圖.....	66
圖 5.19 室溫電阻 R_{300K} 與轉折溫度 T_c 之關係圖.....	67

圖 5.20 溫度範圍 300 K 至 100 K，熱退火環境為 500 °C 停留 24 小時的氧化鋅奈米元件變溫下電阻變化圖， $p=1$ 之紅色線條為採用熱活化傳輸理論擬合之結果， $p=4$ 之虛線為採用變程式跳躍傳輸理論擬合之結果.....68

圖 5.21 電導疊加模型擬合之溫度電阻關係圖 (a) 未經熱處理樣品之關係圖，(b) 熱退火 6 小時 500 °C 樣品之關係圖，(c) 熱退火 24 小時 500 °C 樣品之關係圖，其中的實線為擬合之曲線.....70

圖 5.22 (a) 不同退火條件樣品擬合之 E_a 值的分佈圖 (b) 不同退火條件樣品擬合之 T_0 值的分佈圖71

圖 5.23 室溫電阻 R_{300K} 與轉折溫度 T_c 之關係圖72



第一章 緒論

隨著科技的進步，電子化產品不斷出現在我們生活中，提高了我們生活的品質及便利性。而電子化技術中最重要的部份為半導體，半導體為電導率介於金屬與絕緣體之間，電導率的分佈非常廣泛，受到溫度、摻雜元素、光照或環境條件…等不同影響下，具有不同的電導特性，因此半導體被製作成各種電子元件，廣泛的運用在電腦、面板…等科技產品中[1]。

半導體的材料眾多，如元素半導體矽 Si、III-V 族的砷化鎵 GaAs、氮化鎵 GaN 與 II-VI 族的硫化鎘 CdS、銻化鎘 CdTe 等，根據材料本質的不同，將會有不同的運用，其中氧化鋅為近年來許多團隊研究及發展的材料[1]。氧化鋅為少數的直接能隙半導體，擁有較高的激子束縛能(exciton binding energy)約為 60 meV，在室溫下可激發出紫外光，且具有良好的光性、電性，以及可見光區的穿透性高，因此被運用在雷射二極體(laser diode)、薄膜電晶體(thin-film transistor, TFT)，再加上取得容易、價格便宜無污染，成長環境溫度相較之下較低，可進行量產[2-3]。

氧化鋅本質上的缺陷較多，自然形成 n 型半導體，而目前常以摻雜第 III 族元素，如鋁或鎵，增加電子的濃度。製作成奈米元件時，氧氣吸附在氧化鋅奈米線表面，造成元件電性上的改變，此特性被運用在紫外光感測器與相關氣體感測之元件[4]。電性的傳輸上，各個團隊製作元件，設計不同的實驗變因或改變樣品環境，如熱退火的處理（增加氧化鋅本質上的缺陷）[5]，量測在不同溫度下電阻變化的情況，並且提出許多理論來說明電子的傳輸行為，如熱活化傳輸理論、熱離子放射、變程式跳躍傳輸…等[6-8]。

元件尺寸逐漸縮小，接觸面積下降，1998 年 A. Bachtold 等人製作奈米碳管元件，利用電子束長時間曝寫元件的接觸介面，發現曝寫前後的電阻值約下降四個數量級，表示元件電性包含了接電電阻的貢獻[9]。近年來有許多團隊投入接點電阻的研究，猜測組成成因與分析電性的傳輸，如 2008 年的 Y. F. Lin 團隊，

利用室溫下電壓與電流圖辨別接點電阻分別為歐姆接觸或是蕭特基接觸，且介紹分別的電性[10]。另一方面許多團隊設計不同的量測方式，進而探討本質奈米線的電性傳輸。

由上述可知，氧化鋅奈米線本質上的傳輸理論說法眾多，而且接點電阻會影響元件的電性表現，並且佔有一定的比重。因此我們採用四點與二點的量測方式，進行實驗上的測量，整理二種方式的電性曲線，進而探討接點電阻電性的傳輸，並且將氧化鋅奈米線處於不同熱退火條件下，討論氧化鋅奈米線電性的變化以及傳輸機制。

參考文獻：

- [1] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics & Devices*
- [2] C. Jagadish, S. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*
- [3] 黃榮俊，許華書，*物理雙月刊*（廿六卷四期）2004年8月
- [4] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, P. Yang, *Adv. Mater.* **14**, 158 (2002)
- [5] A. Tiwari, C. Jin, J. Narayan, M. Park, *J. Appl. Phys.* **96**, 3827 (2004)
- [6] Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, B. S. Kang, F. Ren, B. P. Gila, S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2002 (2004)
- [7] Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, S. J. Pearton, B. S. Kang, F. Ren, J. R. LaRoche, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3107 (2004)
- [8] Y. J. Ma, Z. Zhang, F. Zhou, L. Lu, A. Jin, C. Gu, *Nanotechnology* **16**, 746 (2005)
- [9] A. Bachtold, M. Henny, C. Terrier, C. Strunk, C. Schönenberger, J. P. Salvetat, J. M. Bonard, L. Forró, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 274 (1998)
- [10] Y. F. Lin, W. B. Jian, *Nano Lett.* **8**, 3146 (2008)

第二章 文獻回顧

2-1 氧化鋅的基本特性與應用

氧化鋅為半導體材料，本小節先介紹材料特性，再概述科技方面的運用。

(a) 氧化鋅的結構與基本性質

氧化鋅為六方晶系黃銅礦結構 (Hexagonal wurtzite structure)，鋅與氧以六方最密堆積的方式交錯組成整個晶體，晶格常數 a 軸為 3.25 \AA 而 c 軸為 5.12 \AA ，如下圖 2.1 所示。氧化鋅在高溫下呈現黃色，冷卻後變成白色，熔點為 $1975 \text{ }^\circ\text{C}$ ，密度為 5.605 gcm^{-3} ，溶於酸、氫氧化鈉、氯化銨等溶液中，但卻不溶於水或乙醇裡。

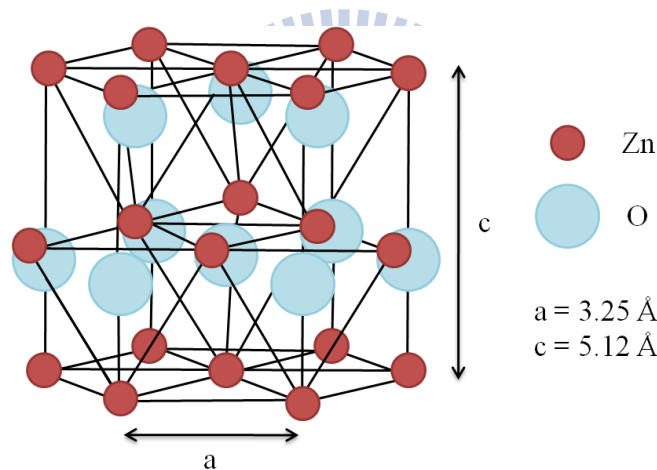


圖 2.1 氧化鋅晶格結構[1]。

氧化鋅為直接能隙半導體，能隙值為 3.4 eV ，室溫下的霍爾移動率 (Hall mobility) 為 $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，而激子束縛能 (exciton binding energy) 約為 60 meV ，與其他半導體材料相較，如氮化鎵的 25 meV 、硒化鋅的 22 meV 及硫化鋅的 40 meV ，氧化鋅擁有較高的激子束縛能，且在室溫下可激發出紫外光，再加上擁有良好的光性、電性與壓電性質，因此被廣泛運用在光電元件上[1-2]。

氧化鋅生成時，常伴隨著鋅晶隙 (zinc interstitials) 與氧空缺 (oxygen vacancies)，此二種本質缺陷造成電子濃度的增加，類似摻雜行為，使得氧化鋅

自然狀態下呈現為 n 型半導體，而普遍認為二種缺陷所造成的能階有所不同，如鋅晶隙為淺層施體 (shallow donor) [4]，氧空缺為深層施體 (deep donor) [5]。

若想提高氧化鋅半導體的電子濃度，需摻雜入週期表第 III 族元素，如鋁、鎵或銦，第 III 族元素有三個價電子，將鋅原子取代後，形成高導電度及穩定度的 n 型半導體；而若是將五價電子的氮取代六價電子的氧，便能產生出一空缺形成 p 型半導體，但因氮在氧化鋅中溶度很低，而提高摻雜難度，目前尚有許多團隊在研究如何提高氧化鋅 p 型半導體的摻雜效率[2]。

(b) 光電材料的應用

氧化鋅的激子束縛能為 60 meV，大約為氮化鎵的三倍，且為直接能隙半導體，表示電子在跳躍過程中並不需要聲子的幫忙，直接在室溫下激發出紫外光。可製作成發光二極體，運用在白光 LED，取代傳統燈管，製作成雷射二極體，運用在讀寫頭，增加記憶體容量，也可製作其他紫外光光源的元件。而製成過程中，氮化鎵是採用有機金屬化學氣相沉積儀 (MOCVD) 來量產，其成長溫度高達 10000 °C 以上，因此基板受到溫度的限制，反觀氧化鋅的成長溫度大約在 6000 °C 左右，使得基板的選擇變多，如塑膠基板、玻璃基板等，降低製成成本，也開啟可撓性元件發展的可能性[2-3]。

另一方面透明導電薄膜是近來光電產業運用最多的材料，透明導電薄膜是指在可見光波長範圍內具有高透光率、低電阻率之薄膜材料，可運用在液晶顯示器 (LCD)、電漿顯示器 (PDP)、光偵測器、太陽能電池...等。而大部分的金屬氧化物是不具導電性，但某些具半導體性質的金屬氧化物經摻雜後，可得到良好的導電效果，如銦錫氧化物 (ITO)，ITO 是目前在業界中最廣為運用。但因 ITO 中的銦元素為稀有金屬，價格昂貴且具有毒性，而必須尋找替代的材料。在眾多材料中，氧化鋅與 ITO 的光電性質相似，又具備便宜、原料取得容易無污染，因此最有可能取代 ITO 材料。由上述可知，氧化鋅為非常優良的光電材料，日後將被廣泛的運用以及發展新的光電產品。

(c) 感測器的應用

在 2002 年 P. D. Yang 等人研究氧化鋅奈米元件與紫外光的反應，此團隊取直徑約 50 nm 至 300 nm 的氧化鋅奈米線製作四點測量的元件，而在元件二端提供一伏特的電壓，隨不同的時間照射不同波長的光源，且探測其電流的反應。他們發現在相同的樣品下，照射綠光雷射 (532 nm) 與紫外光 (365 nm) 時探測到的電流相差 4 個數量級，如圖 2.2 (a)，而照射紫外光 (365 nm) 隨著時間開關光源，ON 與 OFF 之間的電流差跟綠光與紫外光之間相差不遠。此表示只有在紫外光光源照射後的氧化鋅奈米線其電阻值有明顯的下降，因此可將此材料特性運用在紫外光感測器上[6]。

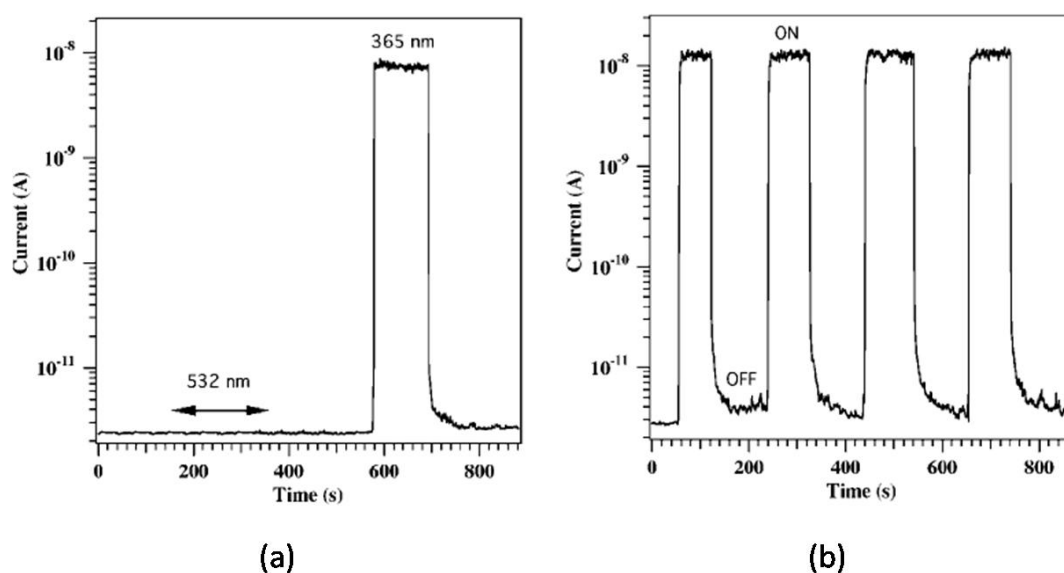


圖 2.2 氧化鋅奈米元件二端提供一伏特的電壓，照光看電流的反應圖 (a) 不同的時間使用綠光雷射 (523 nm) 與紫外光 (365 nm) 照射的電流反應圖；(b) 不同時間下開關紫外光 (365 nm) 照射的電流改變情形[6]。

此團隊推論在一般的情況時，氧氣吸附在奈米線的表面，並且捕捉氧化鋅中的自由電子，而在奈米線表面產生空乏區，使奈米線的電阻值上升；反觀照射紫外光的情況，紫外線提高了電子電洞復合的情況，將氧氣排除在外，而奈米線的

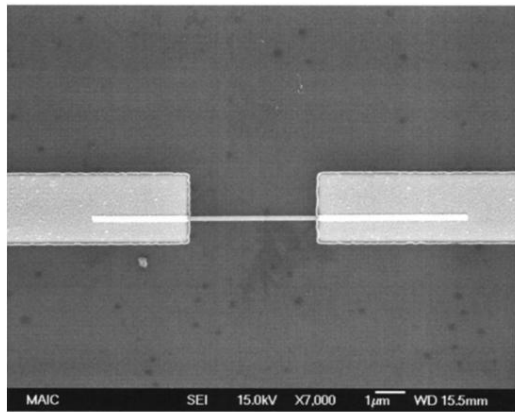
電阻值下降。由於氧氣吸附使得電阻性質改變，此特性也將運用於一氧化碳感測器、酒精感測器、真空感測器...等相關氣體感測之元件上。

2-2 氧化鋅的電性傳輸

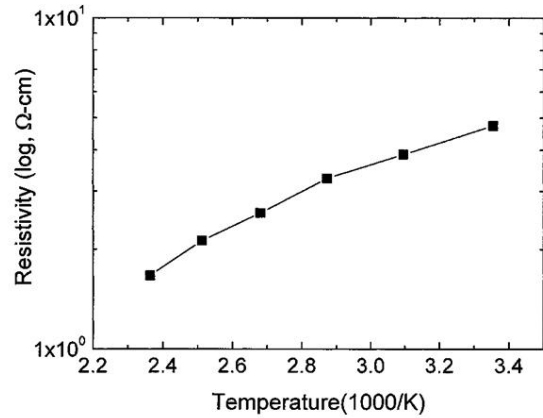
近年來，由於氧化鋅在半導體中具有發展的潛能，許多團隊投入了大量的人力及時間來研究此材料，而描述電子在氧化鋅中的傳輸有許多理論，而此小節中，介紹較多人採用的熱活化傳輸理論與變程式跳躍傳輸理論為主。

(a) 熱活化傳輸理論

在摻雜過本質半導體中，電子的傳輸經常使用熱活化傳輸理論來分析說明，而以下我們將簡略說明各個研究團隊使用此傳輸機制的實驗與結果分析。在 2004 年 Y. W. Heo 等人將成長於藍寶石 (Al_2O_3) 上的氧化鋅奈米線，利用微影技術再鍍上鉑膜與金膜製作出歐姆接觸的奈米元件，而氧化鋅奈米線的直徑大約為 130 nm，並測量不同溫度下的電阻變化情況。此團隊發現溫度 423 K 至 298 K 範圍時，溫度的倒數與取對數的電阻值成正比關係，如下圖 2.3 所示，外加電壓 0.5 V 時，探測的電流 I 會遵循 $I = I_0 \exp(-E_a/k_B T)$ 的關係式，此方程式描述的理论為熱活化傳輸理論，其中 I_0 為常數， E_a 代表活化能 (activation energy)， k_B 為波茲曼常數 (Boltzmann's constant)。根據實驗數據擬合 E_a 值的結果約為 89 meV，由於元件量測此實驗前，有參與紫外線照射反應的實驗，因此他們推論此活化能擬合的結果源自於紫外線曝照所引發， E_a 值並非是奈米圓柱上的缺陷造成活化能[7]。



(a)



(b)

圖 2.3 (a) 氧化鋅奈米元件 SEM 圖；(b) 溫度倒數與對數電阻值的關係圖[7]。

2007 年 Y. F. Lin 等人採用直徑約 40 nm 的氧化鋅奈米線，相同的採用微影技術鍍上鈦膜與金膜，製作成二點測量的奈米元件，量測時使用輸送電流探測電壓的測量方式，測量元件處於不同溫度時電阻變化的情況。此團隊發現可藉由室溫下電流與電壓的圖形，判斷奈米線與電極接觸分別為歐姆接觸或是蕭特機接觸。測量室溫電阻時，若電流與電壓圖形為線性直線，代表歐姆接觸；若圖行為非線性曲線，則表示為蕭特機接觸。在歐姆接觸的情況下，表示接點電阻遵守歐姆定律，因此可除去接點電阻的貢獻，進而探討本質奈米線的傳輸機制。在實驗的結果上，發現溫度 300 K 到 160 K 的範圍內，溫度的倒數與對數的電阻值成正比，採用熱活化傳出理論擬合，溫度與電阻值遵循（式 2.1）

$$R = R_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (\text{式 2.1})$$

其中 R_0 為電阻常數， E_a 代表活化能（activation energy）， k_B 為波茲曼常數（Boltzmann's constant）。由圖 2.4 (b) 中發現，實驗數據與理論曲線的擬合結果非常吻合，而活化能 E_a 值的擬合結果約為 100 meV [8]。

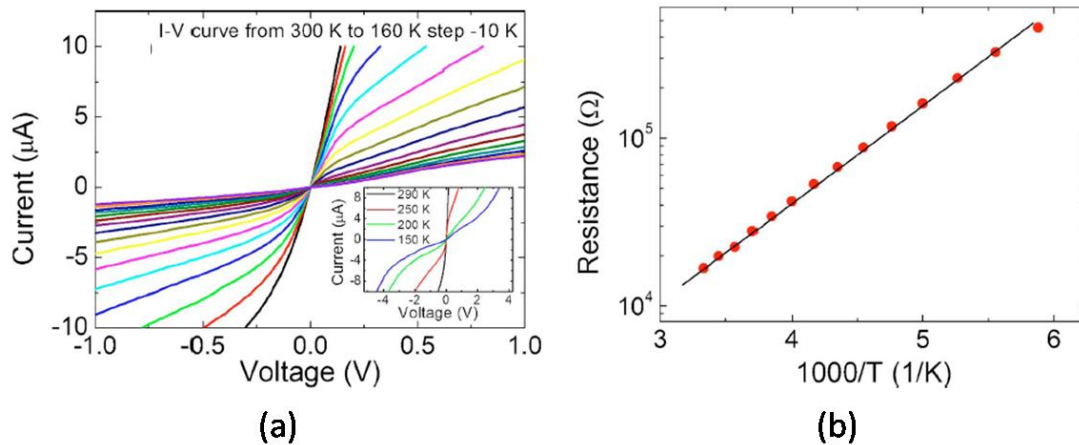


圖 2.4 (a) 歐姆接觸奈米元件的電流與電壓圖形；(b) 溫度倒數與對數電阻值採用熱活化傳輸理論擬合圖形[8]。

而在 2008 年 P. C. Chang 等人也將氧化鋅奈米線製作成奈米元件，直徑採用低於 50 nm 的線徑，測量方式為在元件二端加變電壓並探測電流大小，進而改變溫度，則可得到不同溫度下電阻的變化，並且製作閘極電壓，在元件二端施加固定電壓，量測處於不同閘極電壓之下，元件二端電流的變化情況，更進一步改變元件的溫度，量測不同閘極電壓下的電流變化，則根據閘極電壓的實驗數據，可計算出氧化鋅奈米線的電子濃度。根據此團隊的結果如圖 2.5 (a) 所示，他們判斷電子在高溫區與低溫區的傳輸機制不大相同，當溫度落在 350 K 到 60 K 的範圍時，電阻率與溫度倒數成指數相關，因此認為電子是由熱活化傳輸機制所主導，採用 (式 2.1) 擬合實驗數據，且計算的電子濃度與溫度倒數成指數相關，如圖 2.5 (b)，經擬合後的活化能 E_a 值約為 57.8 meV，而他們推論溫度範圍在 350 K 到 60 K 時，電子傳輸行為由淺層的雜質能階跳至傳導帶所主導[9]。在同年的幾個月後，S. P. Chiu 等人發表一篇文章也是關於氧化鋅奈米線電性的傳輸。其團隊採用直徑在 90 nm 至 200 nm 範圍的氧化鋅奈米線，將奈米線摻雜形成電子濃度較高的半導體材料，相同的使用微影技術製作出奈米元件，但採用四點測量的方式，將奈米線與四個電極接觸，在外側的二電極輸送電流，內側的二電極探測奈米線的電壓值，而改變不同的溫度環境下量測，則可得到不同溫度下對應的電

阻值，而四點測量的原理在第三章章節中會有更詳細的說明。此團隊發現溫度在 300 K 至 100 K 時，電導率與溫度倒數成指數相關，採用熱活化傳輸理論來說明此溫度範圍內電子的傳輸行為[10]。

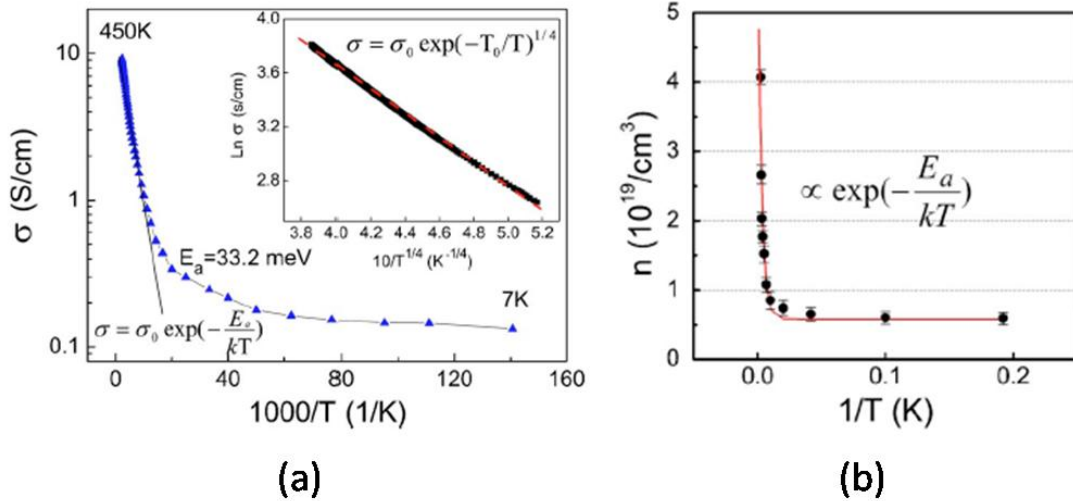


圖 2.5 (a) 在不同溫度下所對應到的電導率之圖；(b) 溫度導數與電子濃度的圖形，電子濃度與溫度倒數成指數關係[9]。

(b) 變程式跳躍傳輸理論

2005 年 Y. J. Ma 等人利用化學氣相沈積法(chemical vapour depositions, CVD) 成長出直徑約 150 nm 的氧化鋅奈米線，並且摻入雜質錳原子 (Mn)，利用聚焦離子束 (focused ion beam, FIB) 鍍上鉑 (Pt) 製造出奈米元件，如圖 2.6 (a) 所示，量測在不同溫度下電阻變化的情況，測量溫度範圍在 300 K 至 6 K。此團隊的實驗結果如圖 2.6 所示，他們先使用熱活化傳輸理論探討數據，如圖 2.6(c)。他們發現溫度在 100 K 到 6 K 時，溫度倒數與 $\ln \rho$ 並沒有成正比關係，而是呈現有弧度的曲線，因此改採用由 Efros 與 Shklovskii 所提出的變程式跳躍傳輸理論 (ES-VRH)，電子與電子之間的相互影響，電阻率與溫度遵循下列方程式

$$\rho(T) = \rho_0 e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^p} \quad (\text{式 2.2})$$

其中 ρ_0 、 p 與 T_0 為物質常數，不隨溫度變化而改變。

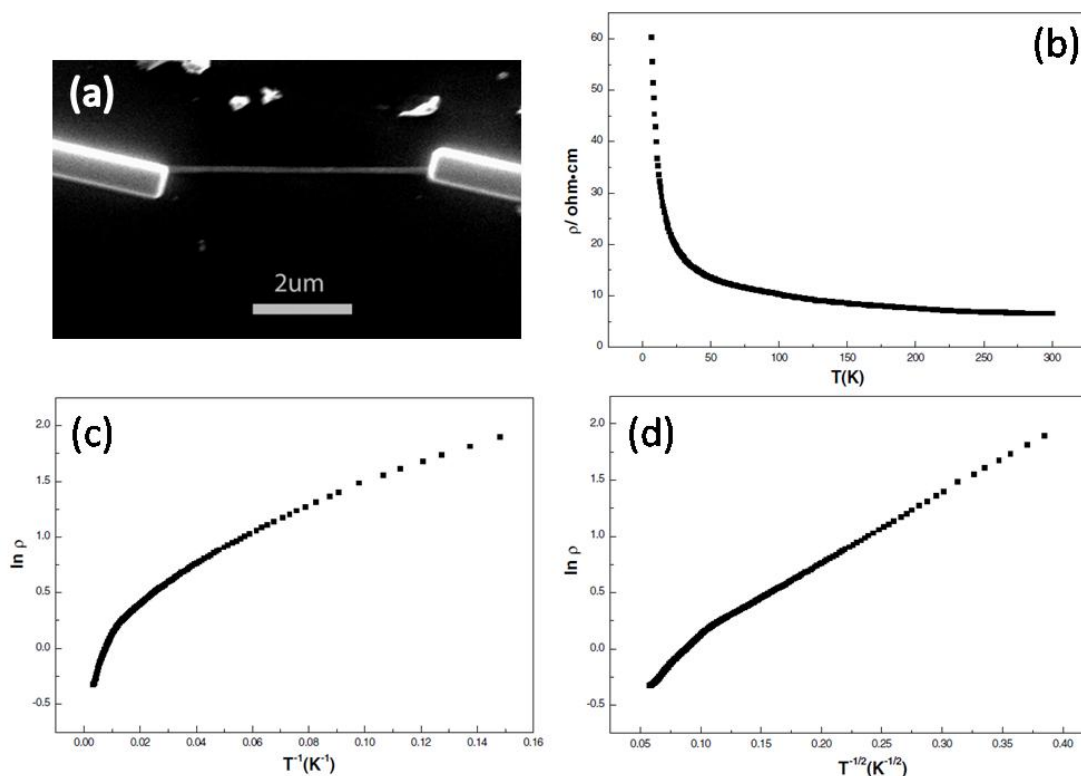


圖 2.6 (a) 利用 FIB 製作奈米元件的 SEM 圖；(b) 溫度與電導率的圖形；(c) 熱活化傳輸理論擬合圖形；(d) 變程式跳躍傳輸理論擬合圖形，而其中 $p=2$ [11]。

此團隊將 $p=2$ 帶入(式 2.2)中，並且整理溫度開根號之倒數與 $\ln \rho$ 的圖形，他們發現相同溫度範圍下 (100 K 至 6 K)，在此圖形中呈現正比關係，如圖 2.6 (d)，則他們認為此溫度範圍內，變程式跳躍傳輸相較於熱活化傳輸更適合描述電子之間的傳輸[11]。

在熱活化傳輸理論文獻回顧的小節敘述中，Y. F. Lin 等人與 P. C. Chang 等人在相同的文章中也有採用變程式跳躍傳輸理論擬合實驗數據的部份。Y. F. Lin 等人指出由蕭特基接點電阻所主導的奈米元件，圖 2.7 (a) 中，隨著溫度的下降，電流與電壓曲線由線性漸漸轉為非線性，而讀取不同溫度下在零電壓附近的電阻值，恰可發現電阻值與溫度平方的倒數有正比關係，進而採用 (式 2.2)，但認為是由 Mott 所考慮的變程式跳躍傳輸模型，其中 p 代表系統中的電子以何種維度下傳導，如 $p=2$ 代表一維系統、 $p=3$ 代表二維系統而 $p=4$ 則表示電子處於三

維系統中傳導。他們利用 $p=2$ 的一維系統擬合實驗數據，發現可得到不錯得擬合結果，如圖 2.7 (b) [8]。P. C. Chang 等人則是在溫度於 350 K 至 50 K 使用熱活化傳輸理論擬合，但溫度處於 60 K 至 6 K 無法使用相同的理論擬合，經分析後發現 $T^{-1/4}$ 與 $\ln \sigma$ 成正比，於是採用變程式跳躍傳輸，採用 $p=4$ 帶入，而電子的傳輸維度在三維系統下，則可得到不錯實驗數據的擬合，如圖 2.5(a)所示[9]。

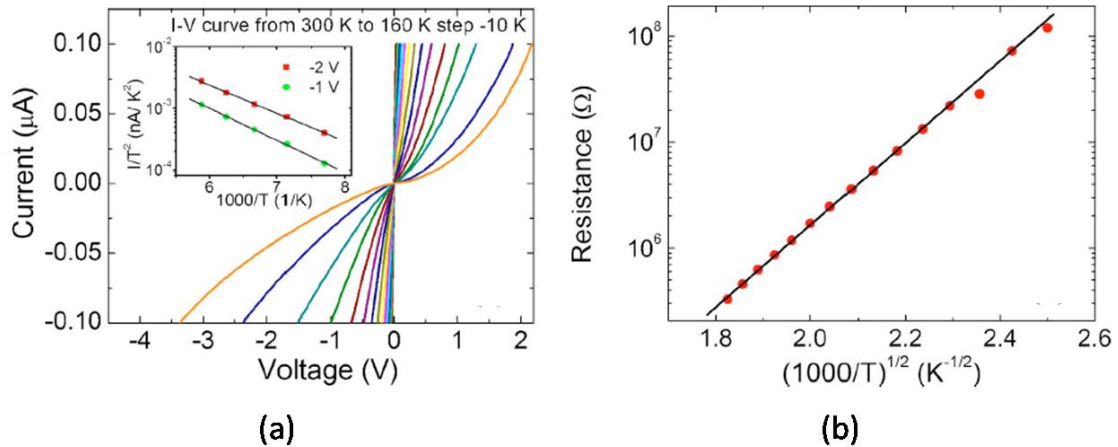


圖 2.7 (a) 不同溫度下的電流與電壓圖；(b) 採用變程式跳躍傳輸理論擬合圖形而其中 $p=2$ [8]。

(c) 熱退火對氧化鋅奈米線的影響

2004 年 Ashutosh Tiwari 等人利用脈衝雷射蒸鍍系統(Pulsed Laser Deposition)在不同氧氣壓力下成長出氧化鋅薄膜，壓力範圍由 10^2 Torr 至 10^{-5} Torr。由於成長環境氧氣的供給量不同，使得氧化鋅薄膜的氧空位也會隨著壓力減少而增多，而後測量薄膜的電性傳輸。他們發現隨著成長壓力的增加，薄膜在室溫下的電阻值也隨著增大，表示材料的電子濃度隨著氧空位的增加而增強，在變溫下量測的結果，發現氧空位越多的薄膜其電子為變程式跳躍傳輸主導，氧空位較少的薄膜其電子則為熱活化傳輸為主[12]。而 2010 年 Y. L. Huang 等人採用濺鍍系統鍍出氧化鋅薄膜，鍍膜時通入不同的氧氣流量，流量範圍由 0 SCCM 改變至 0.8 SCCM，流量大的氧氣環境下，提供足夠的氧氣而使氧化鋅薄膜成長完全使得氧空位較少，

則流量小的薄膜氧空缺陷較多，而後測量薄膜電性。他們發現隨著氧氣的流量增強，室溫電阻以及電子濃度都有明顯的下降，所以半導體氧化鋅薄膜的電子濃度隨著氧空缺陷的增加而增強[13]。

而在 2006 年 W. B. Jian 等人報導氧化鋅奈米線於不同熱退火下氧空缺陷的影響，他們成長出直徑約 40 nm 氧化鋅奈米線，而後用離子佈植打入鈷離子 (Co)，使用超導量子干涉磁化儀 (Superconducting Quantum Interference Device, SQUID) 測量在不同退火環境下的磁化強度。退火的溫度為 600 °C 停留 12 小時，並在真空環境 (5×10^{-5} Torr) 與充滿氫氣 (1 atm) 的環境中。測量的結果如圖 2.8 (a) 中所示，退火前與氫氣環境的磁滯曲線差不多，但與真空環境下的曲線寬度就變胖許多。根據此結果，此團隊再將高真空熱退火後的奈米線分別放入氫氣與氧氣的環境中進行熱退火，氣體壓力都為一大氣壓，他們發現氫氣環境中的曲線必沒有太大的改變，而氧氣的環境下曲線明顯的變小許多，他們認為真空環境下的熱退火會使奈米線增加氧空缺陷，氧氣環境下時氧氣回填至奈米線中減少氧空缺陷，而氫氣中不會有任何的改變，因此推論氧空缺陷得多寡會影響氧化鋅奈米線的磁化程度。圖 2.8 (b) 為高真空退火而後於氧氣環境退火的磁化強度，可明顯的發現氧氣環境的磁化強度明顯變小[14]。

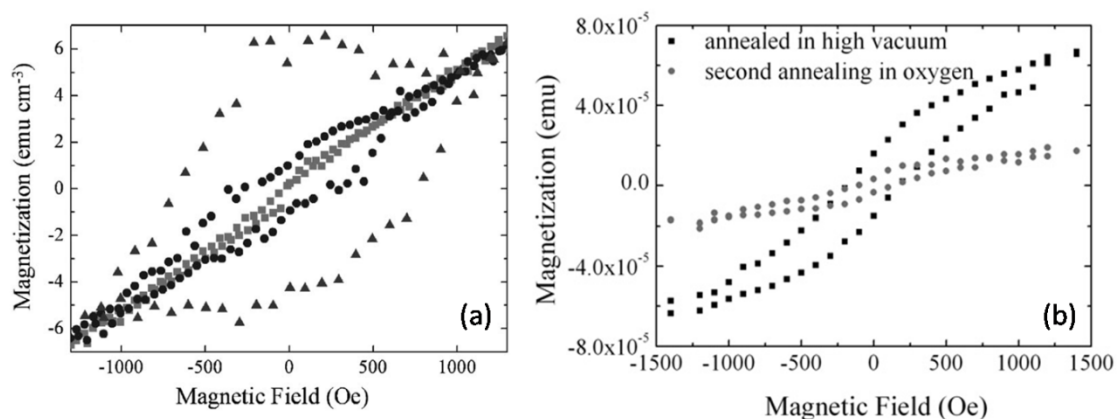


圖 2.8 使用 SQUID 測量 (a) 奈米線在退火前 (正方形)、通氫氣退火 (圓形) 與高真空 (三角形) 環境退火分別的磁化強度圖[14]；(b) 退火環境處於高真空而後再經過氧氣環境下分別的磁化強度圖[15]。

2-3 接點電阻對奈米線元件電性影響

科技的日新月異，半導體元件的體積尺寸逐漸縮小，接觸面積的下降，造成接點電阻慢慢增大，進而影響到元件電性上的結果。此小節中我們分為二部份，先說明接點對元件的影響，再探量測的計算方法。

(a) 接點電阻造成的電性影響

在 1998 年 A. Bachtold 等人利用奈米碳管鍍上金電極製作元件，碳管的外徑約為 5 nm 至 50 nm，而內徑約為 1 nm 至 7 nm，碳管與電極的位置圖如下圖 2.9 所示。使用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 根據實驗設計曝寫在不同的位置上，圖 2.9 (a) 所示，設定電子束的大小為 1 C/cm^2 ，而增加曝寫時間就等同於曝寫的劑量加強，並測量元件電阻改變的情況。他們發現隨著曝寫劑量增強，電阻有明顯的下降趨勢，如圖 2.9 (e)，因此他們推論電阻下降的原因是金膜與奈米碳管的接觸變好，或是碳管內電子的遷移變小...等所造成。為了確定電阻下降原因，因此改變曝寫的區域，(b) 和 (c) 圖是針對接觸點的曝寫，(d) 則是針對奈米碳管的曝寫。

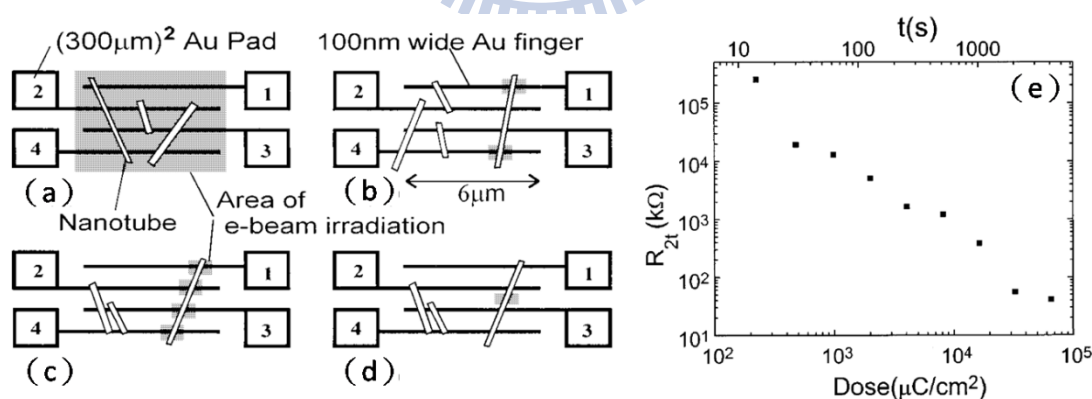


圖 2.9 (a)、(b)、(c) 與 (d) 為奈米碳管與金電極的位置圖，根據不同的實驗設計使用電子束曝寫在不同的位置，而灰色區域為 SEM 曝寫的區域；(e) 曝寫劑量與電阻變化的關係圖[16]。

曝寫在接觸點上的電子束調整成 $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，曝寫時間需大於一個小時，他們發現在未曝寫前，測量元件的電阻值都大於 $1 \text{ M}\Omega$ ，而曝寫後的電阻值約為 $25 \text{ k}\Omega$ ，電阻約下降了 4 個數量級。在另外一方面，電子束增強至 $4 \text{ C}/\text{cm}^2$ 曝寫在碳管中，曝寫的位置如圖 2.9(d) 所示，他們發現是電阻值由 $1.32 \text{ k}\Omega$ 變成 $1.23 \text{ k}\Omega$ ，並沒有很明顯的變化，由上述實驗結果，可知道接點電阻對於奈米元件電性特性上，佔有一定比例[16]。

近年來有許多團隊致力於研究接電電阻的特性上，如 2004 年 J. S. Hwang 等人用直徑約 30 nm 至 50 nm 的氮化鎵奈米線製作成元件，電極使用鈦與金膜，量測不同膜厚之比率下，電阻改變的情況。他們發現隨著鈦膜從 0 nm 變化至 20 nm ，電阻下降約五至六個數量級，而厚度 20 nm 至 30 nm 時，電阻下降達到飽和，如圖 2.10 (a)。他們推論鈦與奈米線之間會形成氧化鈦，此氧化鈦形成有效通路，導致接點電阻下降，而鈦膜越厚所形成的氧化鈦越多，元件電阻值下降越多[17]。2006 年 E. Stern 等人採用氮化鎵奈米元件，使用二點與四點測量的結果，計算求出接點電阻，他們認為金屬電極與高簡併之半導體接觸時，接點電阻的導電率 ρ_c 可近似成 $\rho_c \sim \exp(B\Phi_B/N^{-1/2})$ ，其中 B 為材料常數、 Φ_B 為金-半介面形成的蕭特基位障，而 N 為奈米線內部載子濃度，他們將實驗結果整理成圖 2.10 (b) 的關係圖，發現 $\ln \rho_c$ 值與開根號載子濃度的倒數有線性關係，因此他們推論當奈米線內部的載子濃度越大時，元件之接點電阻率會越小[18]。

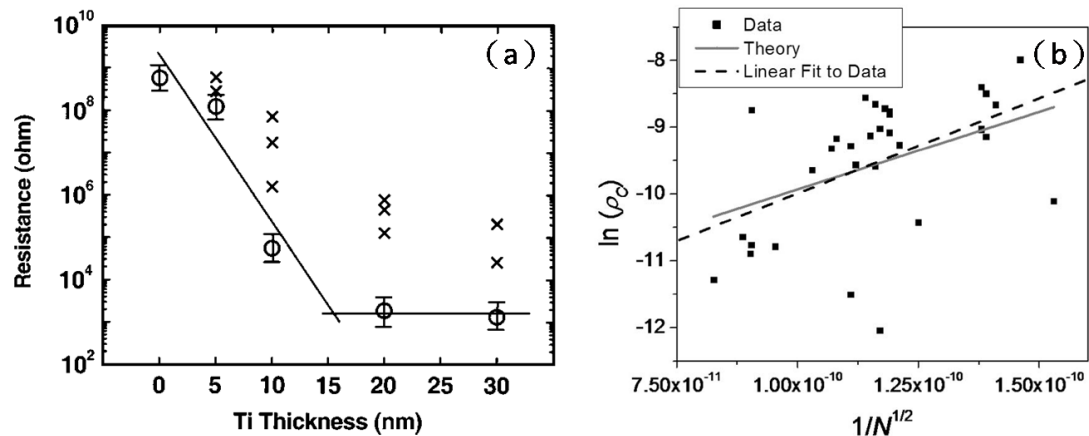


圖 2.10 (a) 鈦膜厚度與電阻的關係圖[17]；(b) 接點導電率與奈米線濃度的關

係圖[18]。

而 2008 年，Y. F. Lin 等人，成長出直徑約 40 nm 的氧化鋅奈米線，使用微影技術鍍上鈦與金膜製作出奈米元件，測量在不同溫度下的電阻變化。根據實驗結果，他們發現可以歸納成三種接點的類型，並且利用室溫下電流與電壓的圖形，可簡單的判別接點是何種接觸。第一種類型為歐姆接觸，電流與電壓的圖行為線性的直線，電子的傳輸行為以熱活化傳輸為主，將數據整理後 I/T^2 與溫度倒數的圖形不為直線，典型的電流曲線如圖 2.11 (a) 圖組中所示。第二種類型為二邊的接點皆為蕭特基界面，電子傳輸在此界面時，會遇到位能障礙，則會有整流的情況發生，而電流與溫度遵守下列方程式

$$I = AA^{**} T^2 e^{\frac{-q\Phi_{BE}}{k_B T}} \quad (\text{式 2.3})$$

其中 A 為接觸面積， A^{**} 為 Richardson 常數， Φ_{BE} 為位能障礙差。在室溫測量下的電阻圖形為非線性的曲線，且隨著溫度的下降，曲線的特性更為明顯，實驗數據採用 (式 2.3) 整理後，在不同電壓下， I/T^2 與溫度倒數的關係都為線性的情況，其電性的曲線圖組由圖 2.11 (b) 所示。

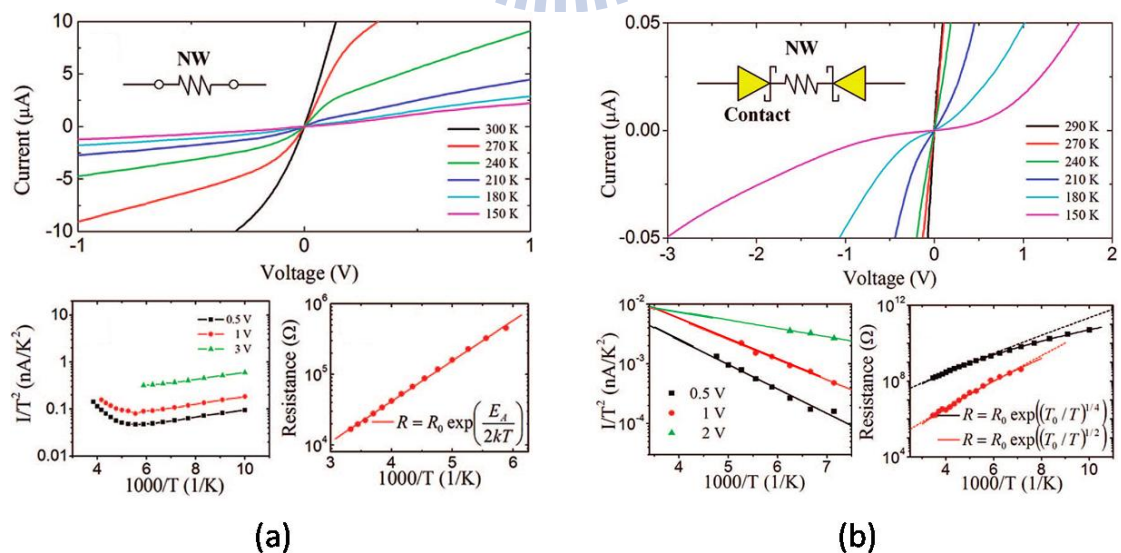


圖 2.11(a) 歐姆接觸的電性曲線圖組；(b) 雙邊蕭特基接觸的電性曲線圖組[19]。

第三種類型為單邊蕭特基接觸，也就是元件的一端為歐姆接觸另一端為蕭特基接觸，此種類型剛好介於第一種與第二種，在室溫下電壓與電流的圖形，以零電壓作為區隔，一邊為線性直線，而另半邊為曲線，隨著溫度的下降，曲線的弧度也逐漸增強，因此電性上則二種類型的綜合體，將蕭特基接觸處的實驗數據經整理後， I/T^2 與溫度倒數的圖形都為線性的情況，與第二種類型相同，電性的圖組由圖 2.12 (a) 所示。他們推論造成蕭特基接觸的原因為鈦膜與奈米線的接觸面上，此介面會形成氧化鈦，形成位能差，造成電子在傳輸時需經過位能障礙，因此無法順利的傳輸，而形成較大的接點電阻。若採用變成跳躍傳輸理論去擬合溫度與電阻的實驗數據，理論中的 p 值會隨著室溫電阻值越大而增加，如同圖 2.12 中室溫電阻與 p 的關係圖，此圖形中可發現三塊區域，可對應到三種不同類型中，表示除了室溫電阻的圖形判別，也可採用室溫電阻值的大小簡易的判別接觸面的接點電阻類型[19]。

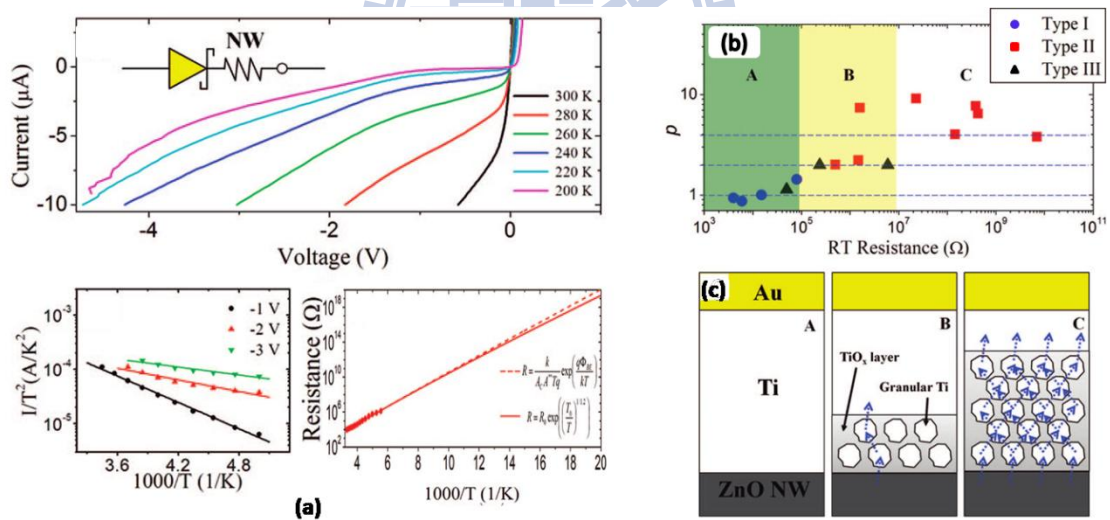


圖 2.12(a) 單邊蕭特基接觸的電性曲線圖組；(b) 室溫電阻與 p 值的關係圖；(c) 奈米線與鈦膜介面處生成氧化鈦的示意圖[19]。

(b) 量測方法的討論

根據上章節可知道接點電阻對元件電性上的影響，因此有多組團隊提出不同

的電阻測量方式，以測量本質奈米線以及接點電阻的變溫電性。在 2005 年 S. E. Mohney 等人假設接點電阻的大小與接觸面積成反比， $R_c = \rho_c / A_c$ ，其中 R_c 為接點電阻、 ρ_c 為接點的電阻率、 A_c 為接觸的面積大小。在金屬與奈米線的介面提出如圖 2.13 (a) 的電路模型，並且假設電流 I 是均勻的流通於此電路中， L 是奈米線的接觸長度、 v_0 是奈米線 L 與金屬介面的電位差、 V 為 x 處的電位、 ρ_s 為奈米線的電阻率而 r 為奈米線的半徑。根據歐姆定律與金屬奈米線之間的電阻關係式，可整理得到電流 I 的微分方程式，而解微分方程式可得到電流對應於位置的關係，利用邊界條件求出 v_0 值，在根據歐姆定律可求得接點電阻值

$$R_c = \frac{v_0}{i_0} = \frac{\rho_s L_T}{\pi r^2} \coth\left(\frac{L}{L_T}\right), \quad L_T = \sqrt{\frac{r \rho_c}{2 \rho_s}} \quad (\text{式 2.4})$$

其中的 L_T 為轉換長度， i_0 為 $x=L$ 處的總電流值。在 $L > 3L_T$ 的情況下，接點電阻近似表示為

$$R_c = \frac{\rho_s L_T}{\pi r^2} = \frac{\rho_c}{2 \pi r L_T} \quad (\text{式 2.5})$$

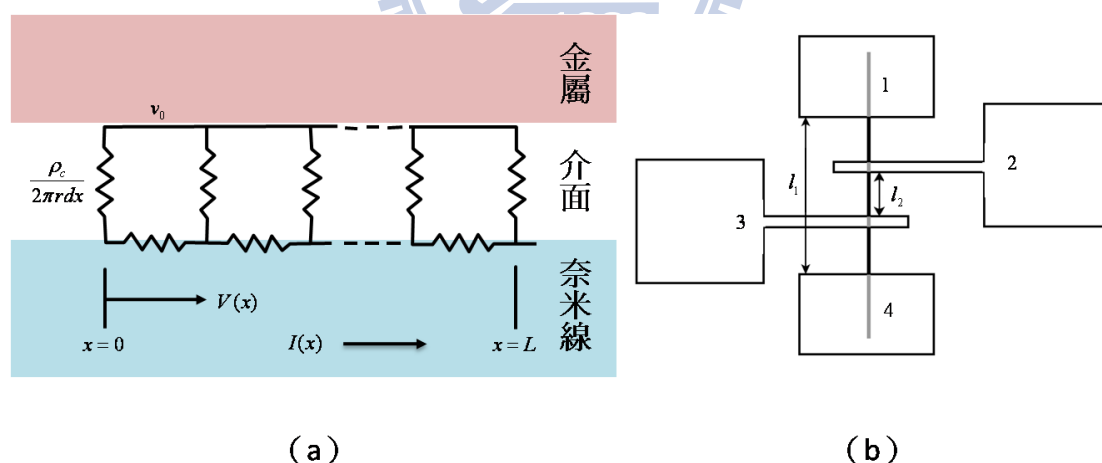


圖 2.13 (a) 金屬與奈米線的介面電路示意圖；(b) 四點測量示意圖[20]。

由上面理論推導，可測量出確實的接點電阻值，但使用 (式 2.5) 計算接點電阻時，還必須先有一些參考值，例如 r 或是 ρ_s 。因此他們利用四點測量計算出 ρ_s 值，如圖 2.13 (b)，電極 1、4 輸入電流 I_{14} ，而電極 2、3 探測電壓 V_{23} ，而 ρ_s

與電流電壓有以下關係

$$\rho_s = \frac{V_{23}}{I_{14}} \frac{\pi r^2}{l_2} \quad (\text{式 2.6})$$

此測量方法可避免接點電阻的貢獻，探測到本質奈米線的導電率。而接點電阻也可使用二點測量的測量方式，量測電極 1、4 之間的總電阻再扣除奈米線電阻的貢獻計算求得。此團隊採用摻雜後的矽奈米線鍍上鈦與金膜製作成元件，印證實驗模型。實驗結果發現某組樣品計算之電阻值沒有符合 $L > 3L_T$ 的假設條件，進一步觀察元件，發現奈米線並沒有被薄膜電極完全包覆，因此他們推論接點接觸面積的不同，A 的表示方式將有所改變，使得 L_T 將會有不同的表示方式[20]。

相較於 S. E. Mohny 等人提出測量本質奈米線的方法，在 2006 年 Wenhua Gu 等人也提出另一種方式去量測。他們使用化學氣相沈積 (CVD) 成長的銅線製成奈米元件，量測奈米銅線的本質電阻，元件內部的電極設計如圖 2.14 (a)，他們定義出 ΔR 與 ΔL ，利用歐姆電阻計算，避免接點電阻的貢獻，以下為他們提出的電阻率公式

$$\rho = S \frac{\Delta R}{\Delta L} = \frac{S [(R_{14} - R_{12}) + (R_{23} - R_{34})]}{2L_{23}} \quad (\text{式 2.9})$$

其中 S 為奈米線的截面積， R_{xy} 分別為電極 x、y 之間的電阻值。經實驗的測量，計算得到奈米銅線的電阻率為 $4.41 \times 10^{-7} \Omega\text{cm}$ ，而不同電極之間因為接觸介面的不同，造成接點電阻大小不同，測量電阻值會有些微的變化，如圖 2.14(b)[21]。

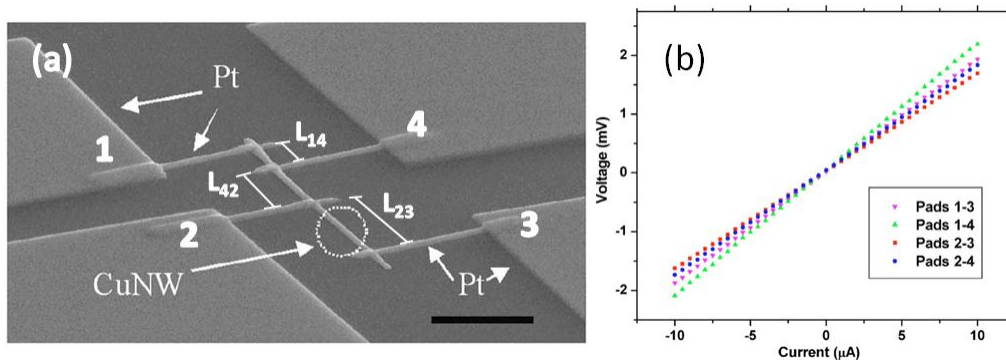


圖 2.14 (a) 四點測量之示意圖；(b) 測量的電流與電壓圖[21]。

參考文獻：

- [1] C. Jagadish, S. Pearton, Zinc Oxide Bulk、Thin Films and Nanostructures
- [2] 黃榮俊, 許華書, 物理雙月刊 (廿六卷四期) 2004 年 8 月
- [3] 張守進, 楊勝州, 成大研發快訊 (第一卷第八期) 2007 年十月
- [4] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. **87**, 122102 (2005)
- [5] D. C. Look, Materials Science and Engineering **80**, 383 (2001)
- [6] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, P. Yang, Adv. Mater. **14**, 158 (2002)
- [7] Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, B. S. Kang, F. Ren, B. P. Gila, S. J. Pearton, Appl. Phys. Lett. **85**, 2002 (2004)
- [8] Y. F. Lin, W. B. Jian, C. P. Wang, Y. W. Suen, Z. Y. Wu, F. R. Chen, J. J. Kai, J. J. Lin, Appl. Phys. Lett. **90**, 223117 (2007)
- [9] P. C. Chang, J. G. Lu, Appl. Phys. Lett. **92**, 212113 (2008)
- [10] S. P. Chiu, Y. H. Lin, J. J. Lin, Nanotechnology **20**, 015203 (2009)
- [11] Y. J. Ma, Z. Zhang, F. Zhou, L. Lu, A. Jin, C. Gu, Nanotechnology **16**, 746 (2005)
- [12] A. Tiwari, C. Jin, J. Narayan, M. Park, J. Appl. Phys. **96**, 3827 (2004)
- [13] Y. L. Huang, S. P. Chiu, Z. X. Zhu, Z. Q. Li, J. J. Lin, J. Appl. Phys. **107**, 063715 (2010)
- [14] W. B. Jian, Z. Y. Wu, R. T. Huang, F. R. Chen, J. J. Kai, C. Y. Wu, S. J. Chiang, M. D. Lan, J. J. Lin, Physical Review B **73**, 233308 (2006)
- [15] Z. Y. Wu, F. R. Chen, J. J. Kai, W. B. Jian, J. J. Lin, Nanotechnology **17**, 5511 (2006)
- [16] A. Bachtold, M. Henny, C. Terrier, C. Strunk, C. Schönenberger, J. P. Salvetat, J. M. Bonard, L. Forró, Appl. Phys. Lett. **73**, 274 (1998)

- [17] J. S. Hwang, D. Ahn, S. H. Hong, H. K. Kim, S. W. Hwang, B. H. Jeon,
J. H. Choi, Appl. Phys. Lett. **85**, 1636 (2004)
- [18] E. Stern, G. Cheng, M. P. Young, M. A. Reed, Appl. Phys. Lett. **88**, 053106
(2006)
- [19] Y. F. Lin, W. B. Jian, Nano Lett. **8**, 3146 (2008)
- [20] S. E. Mohny, Y. Wang, M. A. Cabassi, K. K. Lew, S. Dey, J. M. Redwing,
T. S. Mayer, Solid-State Electronics **49**, 227 (2005)
- [21] W. Gu, H. Choi, K. Kim, Appl. Phys. Lett. **89**, 253102 (2006)



第三章原理

本章節可分為二大部份，分別為傳輸理論與測量原理。由於電子在不同的溫度下將會有不同的傳輸行為，在之後的數據分析中，我們採用在高溫區以熱活化傳輸理論分析，低溫區以變程式跳躍傳輸理論探討。而一般測量時，接點電阻貢獻於元件電性曲線上有一定的比重，因此在第三小節中，將說明四點測量的設計，可免除接點電阻貢獻在測量電阻值，進而測量到本質電阻的變化。

3-1 熱活化傳輸 (thermally activated transport)

半導體是一種導電率介於金屬與絕緣體之間的材料。半導體大致可分為二類，第一類為週期表第IV族所構成的元素半導體，另一類為第III族及第V族元素組成的化合物半導體，另外第II族及第VI族的合成和某些三種元素的合成都可以形成半導體。以本質半導體矽來說，矽為地球上含量最豐富的物質，因此取得方便又便宜，是目前積體電路最常採用的半導體材料。一般的情況下矽為絕緣體，而摻雜入不同的雜質，可得到不同的特性。摻入的雜質大致上可分為第III族元素和第V族元素。摻入第V族元素如磷，磷會取代材料中原有的矽原子，而磷擁有五個價電子且其中四個會與其他矽原子形成共價鍵，剩下的價電子被磷原子束縛著，若提供微小能量就能使價電子跳至傳導帶。摻雜類似磷的第V族原子被稱為施體雜質原子，此種會增加電子濃度在傳導帶之中的摻雜半導體稱之為n型半導體。反之如摻入第III族元素如硼，硼的三個價電子會與矽原子形成共價鍵，如圖3.1所示，晶體內部一個共價鍵的位置是空位，價電子獲得微量的熱能在晶格中移動，附屬於硼原子的空位因被佔據使其他價電子位置騰空，而這些騰空的價電子位置定義為半導體材料的電洞。摻雜類似硼的第III族原子被稱為受體雜質原子，此種會增加電洞濃度在價帶之中的摻雜半導體稱之為p型半導體。

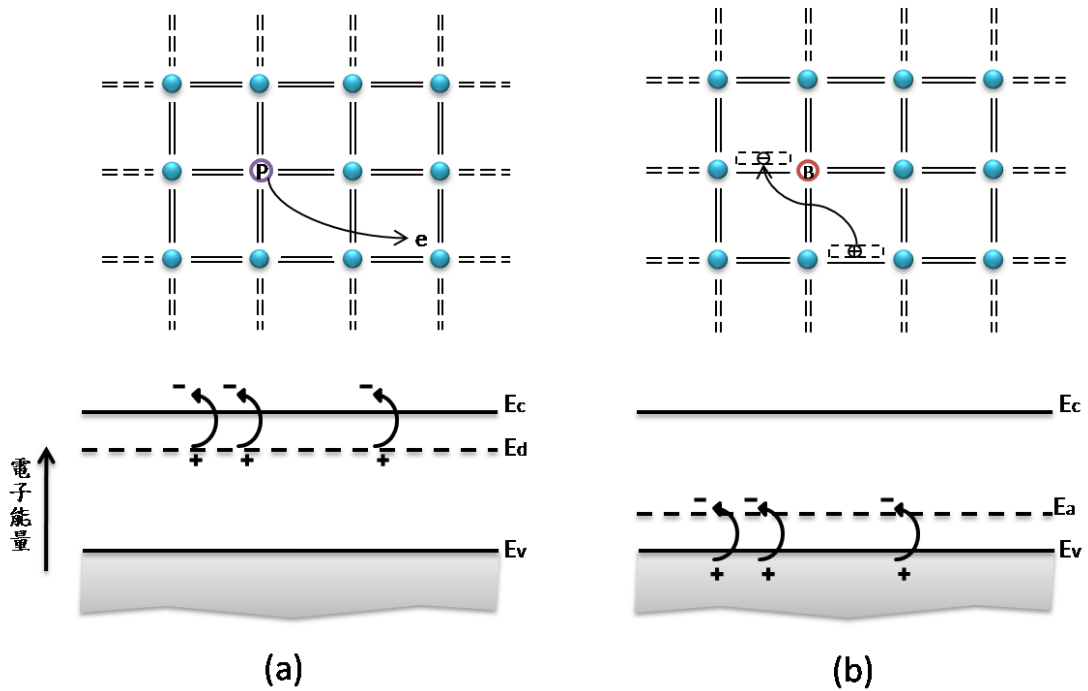


圖 3.1 半導體價帶位置與能階分佈圖 (a) 摻雜磷雜質為 n 型半導體；(b) 摻雜硼雜質為 p 型半導體[1]。

半導體之中摻雜入施體或受體雜質原子將會改變材料之中電子與電洞的分佈。由於費米能階與分佈函數之間是相關連的，因此摻入雜質原子時，費米能階也將改變。以 n 型半導體為例，傳導帶之中電子的能量分佈可藉由以下方程式來表示

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

$g_c(E)$ 為允許的量子狀態密度， $f_F(E)$ 則是狀態被電子所佔據的機率，由費米-德芮克機率函數表示。

在波茲曼近似下 ($E_c - E_F \gg kT$)， $f_F(E)$ 可被近似如下

$$f_F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}} \cong e^{-\frac{E - E_F}{kT}} \quad (\text{式 3.2})$$

在傳導帶中的電子濃度將由電子能量分佈積分得到，

$$n = \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) f_F(E) dE = \int_{E_c}^{\infty} \frac{4\pi(2m_n^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{E - E_c} e^{-\frac{(E-E_c)}{kT}} dE \quad (\text{式 3.3})$$

此時利用變數變換令 $\eta = \frac{E-E_c}{kT}$ 簡化，再加上伽瑪函數 (gamma function)

$$\int_0^{\infty} \eta^{\frac{1}{2}} e^{-\eta} d\eta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (\text{式 3.4})$$

可將式子 (式 3.3) 整理為

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{(E_c-E_F)}{kT}} = N_c e^{-\frac{(E_c-E_F)}{kT}} \quad (\text{式 3.5})$$

其中 N_c 為傳導帶等效狀態密度函數。

假設摻雜的施體濃度為 N_d ，因吸收熱能而解離成正離子的濃度為 N_d^+ ，二濃度的關係如下式子

$$N_d^+ = \frac{N_d}{1 + g_D e^{\frac{E_F - E_d}{kT}}} \quad (\text{式 3.6})$$

g_D 稱為施體的基態簡併數 (ground-state degeneracy)。在 n 形半導體下，對電子而言，每一個施體能階可接受二個不同的自旋方向，則有兩種不同的量子狀態，因此在這 g_D 用二帶入。

由半導體為電中性，則 $n + N_a^- = p + N_d^+$ ，在 n 型半導體的假設下，摻雜的受體濃度 N_a 為零，而 N_a^- 也為零

$$n = p + N_d^+ \cong N_d^+ \quad (\text{式 3.7})$$

綜合 (式 3.5)、(式 3.6) 和上述方程式則可得到

$$n = N_c e^{-\frac{(E_c-E_F)}{kT}} \cong \frac{N_d}{1 + 2e^{-\frac{(E_d-E_F)}{kT}}} \quad (\text{式 3.8})$$

當在 $N_d > N_a \gg \frac{1}{2} N_c e^{-\frac{(E_c-E_d)}{kT}}$ 時，自由電子的濃度可近似於

$$n \cong \left(\frac{N_d - N_a}{2N_a} \right) N_c e^{-\frac{(E_c-E_d)}{kT}} = \left(\frac{N_d - N_a}{2N_a} \right) N_c e^{-\frac{(E_A)}{kT}} \quad (\text{式 3.9})$$

其中 $E_A = E_c - E_d$ ， E_A 稱為活化能。

半導體外加電場下，電荷因電場而產生漂移電流 (drift current)，

$$J_{drift} = e(\mu_n n + \mu_p p)E \quad (\text{式 3.10})$$

因為是 n 型半導體，因此上式可簡化如下

$$J_{drift} = e\mu_n nE = \sigma E = \frac{E}{\rho} \quad (\text{式 3.11})$$

其中 e 是電子的電荷量， E 是電場， ρ 與 σ 分別代表電阻率及導電率，而 μ_n 稱為電子遷移率，在此推導下我們假設 μ_n 為一個定值。

依據歐姆定義 $R = \rho \frac{L}{A}$ 與方程式 (式 3.9) 和 (式 3.11) 可整理出電阻與溫度的關係式

$$R = \frac{L}{Ae\mu_n N_c} \left(\frac{2N_a}{N_d - N_a} \right) e^{\frac{E_A}{kT}} = R_0 e^{\frac{E_A}{kT}} \quad (\text{式 3.12})$$

其中 R_0 為物質的電阻常數。上述方程式表示施體電子因吸收熱能活化而解離，電子跳躍至傳導帶，使得半導體的電阻將與溫度的倒數成指數關係[1-3]。

3-2 變程式跳躍傳輸 (Variable Range Hopping)

理想的晶體之中，原子為長程有序的週期排列，電子將以平面波的形式在晶格中展開傳輸。若是晶體內部含有部份的雜質缺陷或是晶格振動...等，導致原子偏離週期性的排列，而需以微擾處理，此種原子排列稱之為無序。

假設有一週期位能如圖 3.2 (a) 所示，每個原子以位能井表示並附有一個價電子，原子佔據在束縛能階 ϵ 上，以位能井的水平短線表示。電子波函數的重疊使得能階拓展成寬度 B 的能帶。而無序可以由兩種形式引入，一種是晶格點相對於平衡位置有著無規偏移變化，另一種是原子位置保持在晶格點上，但擁有不同位能井的深度，因此束縛能階 ϵ_i 產生無規變化，能帶的寬度拓展為 W ，而此無序為安德森侷域的假設模型。

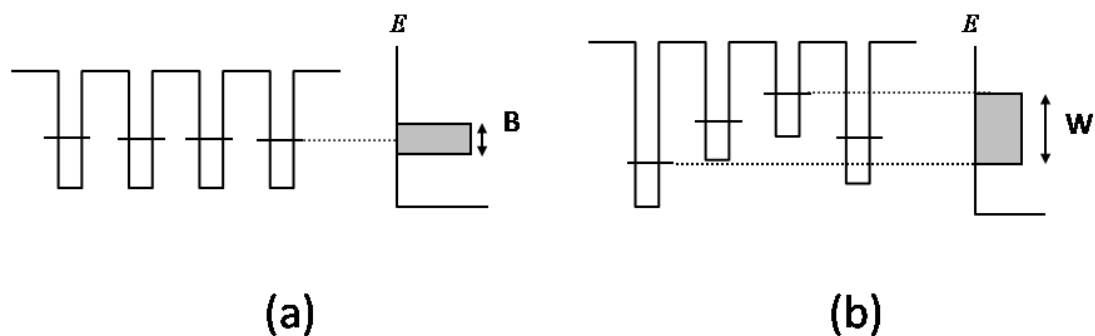


圖 3.2 安德森侷域的單電子束縛圖[4]。

1958 年安德森提出上述無規模型，在無序晶體內部少量雜質的存在使得電子受到散射，產生在能量相同本徵態之間的電子跳躍，使得平均自由程 l 及相位有無規的改變，此時電子的本徵波函數擴展範圍僅受到樣品邊界的限制，因此還是以平面波的方式傳遞。

若無序的情況增強，電子因彈性散射產生相位的改變，且平均自由程變短，使得波函數被侷域化，波函數的包落面隨著距離增加而指數衰減，如圖 3.3 (b)

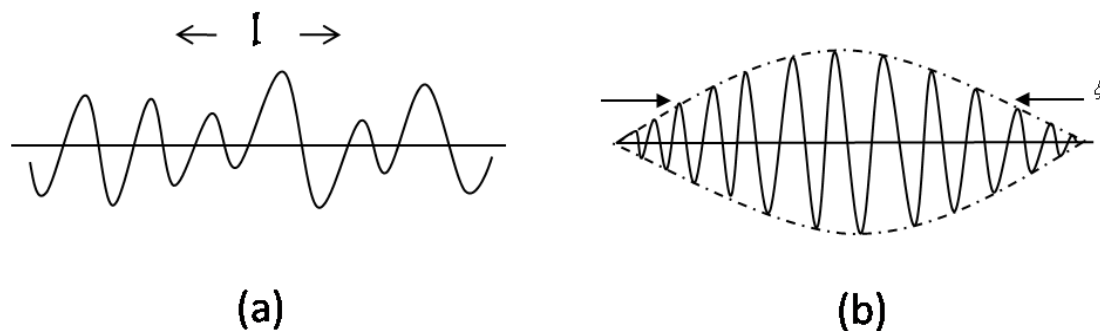


圖 3.3 (a) 平均自由程 l 的擴展態波函數；(b) 侷域化長度 ξ 的侷域態波函數[4]。

波函數可表示成

$$|\phi(\vec{r})| \propto e^{-\frac{|\vec{r}-\vec{r}_0|}{\xi}} \quad (\text{式 3.13})$$

其中 ξ 為侷域化長度 (localization length)，而在 $\frac{W}{B}$ 足夠大時，全部的電子態都為侷

域的。

當系統尺寸 L 遠大於侷域化長度 ξ ($L \gg \xi$)，電子均為侷域態，能量分佈範圍較寬，因此在鄰近侷域態的能量差也大不相同。當溫度 $T \rightarrow 0$ 時，系統的電導率 $\sigma = 0$ ，此時絕緣體。而溫度升高，電子吸收熱能，從某侷域位置跳至另外的侷域位置，而產生跳躍電導 (hopping conduction)。

考慮二侷域態分別位於 \overline{R}_i 與 \overline{R}_j ，而能量分別為 ε_i 與 ε_j ，二侷域態距離 R ， $R = |\overline{R}_j - \overline{R}_i|$ ，電子由原本侷域態穿隧到另一個的機率取決於二波函數的重疊範圍。根據 (式 3.13)，假設二侷域態的侷域化長度 ξ 相同，因此穿隧機率比例為

$$e^{\frac{-R}{\xi}} \times e^{\frac{-R}{\xi}} = e^{\frac{-2R}{\xi}} \quad (\text{式 3.14})$$

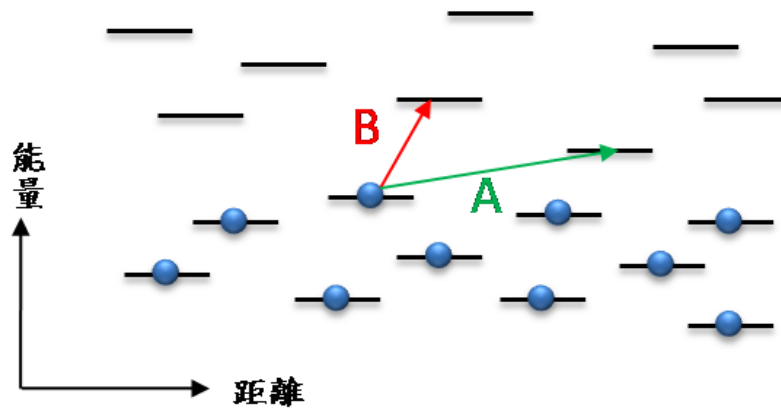


圖 3.4 定域態間跳躍過程示意[4]。

而二侷域態的能量不同，能量差 $\Delta\varepsilon = \varepsilon_j - \varepsilon_i$ ，根據能量守恆定律，在跳躍過程中，必需要有聲子吸收或放出能量，才能使電子在侷域態之間跳躍。因此跳躍實際上是指電子從某侷域態到另一個藉由聲子幫助進行量子力學穿隧的過程。在實際跳躍過程中，能量升高的跳躍必然會發生， $\Delta\varepsilon > 0$ ，發生機率取決於熱平衡下能量 $\Delta\varepsilon$ 的聲子數。當 $k_B T \ll \Delta\varepsilon$ 時，能量 $\Delta\varepsilon$ 的聲子數由波茲曼因子決定。因此跳躍遷機率 P 正比於上述穿隧機率與波茲曼因子的乘積。

$$P \propto e^{\left(\frac{-2R}{\xi} + \frac{-\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)} \quad (\text{式 3.15})$$

事實上， R 和 $\Delta\varepsilon$ 都不是固定值，而在導電過程中，電子從一端傳輸到另一端需經過很多不同的跳躍。在溫度 T ，平均跳躍距離為 R ，維度為 d ，系統的單位體積的態密度為 $g(\varepsilon)$ ， $g(\varepsilon)$ 表示單位體積中單位能量間隔內許可的電子態數，而 $\frac{1}{g(\varepsilon)}$ 是能量值相鄰的兩許可態間的能量間隔大小，因此 $\Delta\varepsilon$ 的平均值可估計為

$$\Delta\varepsilon \sim \frac{1}{g(\varepsilon)R^d} \quad (\text{式 3.16})$$

由（式 3.15）和（式 3.16）可得知在跳躍過程中，特徵參數會隨著溫度變化而有所變動。溫度稍高時，聲子提供足夠的能量，跳躍距離 R 較短， $\Delta\varepsilon$ 較大，圖 3.4 B 路徑的發生機率較高；溫度降低至某一程度，跳躍距離 R 較長， $\Delta\varepsilon$ 較小，則 A 路徑將會有較高的機率發生。雖然在溫度降低時，波函數的穿隧機率因子 $e^{-\frac{2R}{\xi}}$ 下降，但從聲子數波茲曼因子 $e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}}$ 得到更多的補償，表示電子需在更大的範圍內選擇能量相近的態跳躍，以提高跳躍機率，因此跳躍機率的最高值可由（式 3.15）中的自然指數項微分得到，上式整理後為

$$\frac{d}{dR} \left(\frac{2R}{\xi} + \frac{1}{g(\varepsilon)R^d k_B T} \right) = 0 \quad (\text{式 3.17})$$

可得到最大的跳躍距離

$$R_0 \sim \left[\frac{\xi}{g(\varepsilon)k_B T} \right]^{\frac{1}{d+1}} \quad (\text{式 3.18})$$

上式省略了數量級為 1 的常數，由此式可知跳躍長度與溫度的變化關係，而此種導電過程稱為變程式跳躍（variable range hopping）。

假設變程式跳躍傳輸主導了整個傳輸系統，從（式 3.15）及（式 3.18）可得到

$$\sigma \propto e^{-c \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{d+1}}} \quad (\text{式 3.19})$$

其中 c 為常數， T_0 為一參考值，而溫度 $T \ll T_0$ ， T_0 可表示成下式

$$T_0 \sim \frac{1}{k_B g(\varepsilon) \xi^d} \quad (\text{式 3.20})$$

考慮三維系統時，將 $d=3$ 帶入（式 3.19），而方程式改寫成

$$\sigma \propto e^{-c\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}} \quad (\text{式 3.21})$$

此時的 T_0 也稍作修改

$$T_0 \sim \frac{1}{k_B g(\varepsilon) \xi^3} \quad (\text{式 3.22})$$

上述為 1984 年 Mott 所考慮的系統，其電導率與溫度的四分之一次方成正比，因此（式 3.21）又被稱作為 Mott's $T^{\frac{1}{4}}$ law。改考慮一維或二維系統時，將 d 用 1 或 2 代入（式 3.20），可到不同維度下的電導率，而 T_0 常數也隨著維度修改[4]。

3-3 四點測量 (Four-Point Probe)

一般塊材測量時，將待測樣品的二端接上電極探針，在此二電極上輸送電流探測樣品的電壓差，或是加電壓探測流經樣品上的電流，此電極設計一般稱為二點測量，如下圖 3.2 (a) 所示，所探測的值在經由歐姆定律的計算後，可得到計算電阻值 R_T

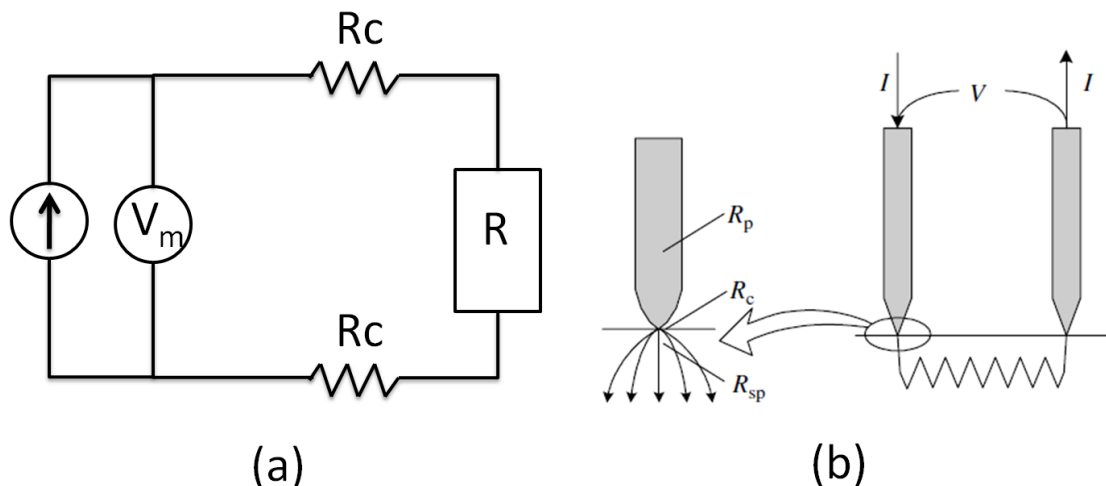


圖 3.2 (a) 二點測量之電路示意圖；(b) 綜合接點電阻之圖示，其中 R_p 是探針電阻， R_c 是接點電阻及 R_{sp} 擴散電阻[5]。

由電路圖可看出二點測量計算出電阻 R_T 值除了本質材料電阻 R 的貢獻外，也包含了接點電阻 R_c

$$R_T = \frac{V_m}{I} = 2R_c + R \quad (\text{式 3.23})$$

事實上還有許多電阻貢獻在 R_T 內，但為了計算方便，因此把其他考慮的因素一併包含在 R_c 中，如探針電阻 R_p 、擴散電阻 R_{sp} 。二點測量下必須要考慮接點電阻所造成的影響，根據第二章節的文獻回顧中，我們知道接點電阻可簡單分為歐姆接觸與蕭特基接觸，二種接觸的電性特質大不相同，且製作過程不易控制，而增加本質電阻分析的困難性，因此為了更直接瞭解材料本質的電性探討，改採用四點測量電極的設計方式，以避免接點電阻所造成的電性貢獻。

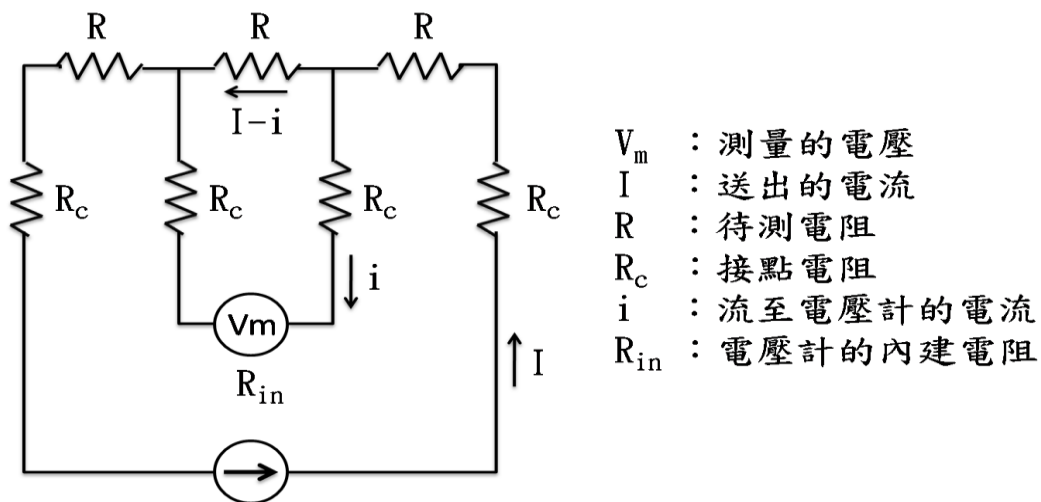


圖 3.3 四點測量的電路示意圖。

四點測量的裝置如圖 3.3 所示，以電路圖來分析， I 為輸送的電流， V_m 為測量到的電壓， R 為待測電阻， R_c 為接點電阻， i 流經電壓計內的電流， R_{in} 為電壓計的內建電阻，而計算的電阻值為 R_m

$$R_m = \frac{V_m}{I} = \frac{iR_{in}}{I} \quad (\text{式 3.24})$$

根據克希荷夫定律可列舉下述式子

$$(I-i)R = i2R_c + iR_{in} \Rightarrow i = \frac{IR}{2R_c + R + R_{in}} \quad (\text{式 3.25})$$

將 (式 3.25) 帶入 R_m 則可整理成以下方程式

$$R_m = \frac{IR}{2R_c + R + R_{in}} \times \frac{R_{in}}{I} = \frac{R_{in}}{2R_c + R + R_{in}} R \quad (\text{式 3.26})$$

一般測量時電壓計的內建電阻 R_{in} 會遠大於待測物品，這樣才能使大部分的電流量通過物品，減少電流上的誤差。根據上述條件，表示 R_{in} 要遠大於接點電阻 R_c 和本質材料 R ，而 (式 3.26) 將可近似如下

$$R_m \approx \frac{R_{in}}{R_{in}} R = R \quad (\text{式 3.27})$$

在 (式 3.27) 中並無接點電阻 R_c 的貢獻，而且計算的電阻值約等於本質材料的電阻，表示採用四點測量能免除接點電阻直接測量到本質材料的電阻值。

以另一個觀點來解釋四點測量的量測原理，電場 E 為電流密度 J 與電阻率 ρ 的乘積，而電場 E 也可由電位 V 對距離的微分得到，關係式如下

$$E = J\rho = -\frac{dV}{dr} \quad J = \frac{I}{2\pi r^2} \quad (\text{式 3.28})$$

一個探針對應於 P 點距離為 r 時，如圖 3.4 (a)，根據 (式 3.28) 可得到 dV ，再從探針到 P 點進行積分就可得到此二點之間的電壓差

$$\int_0^V dV = \int_0^r -\frac{I\rho}{2\pi r^2} dr = -\frac{I\rho}{2\pi} \int_0^r \frac{dr}{r^2} \Rightarrow V = \frac{I\rho}{2\pi r} \quad (\text{式 3.29})$$

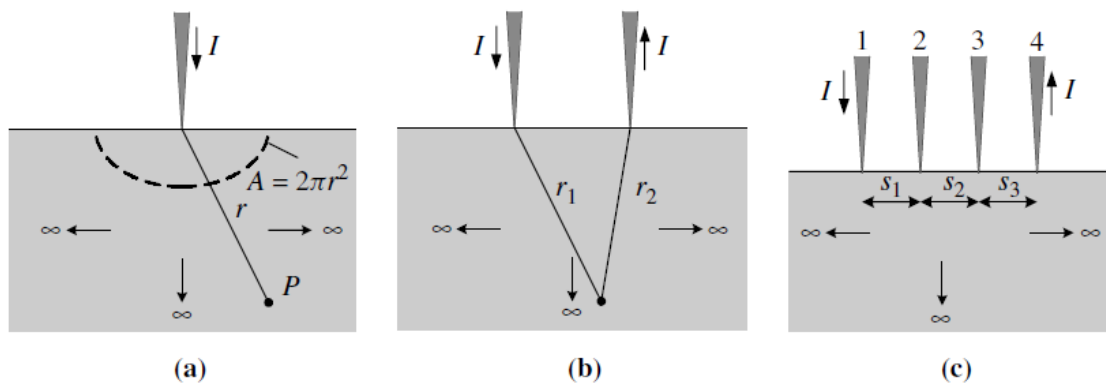


圖 3.4 一點、二點與四點測量的探針位置圖[5]。

以圖 3.4 (b)，探討二探針在 P 點上電壓的總貢獻，將 (式 3.29) 的結果套用到 P 點與二探針端，由於此二探針的電流方向不同，因此電壓差會有負號的差別，而此二電壓相加則可求得二探針貢獻在 P 點上的總電壓值

$$V = \frac{I\rho}{2\pi r_1} - \frac{I\rho}{2\pi r_2} = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{式 3.30})$$

在四點測量的情況下如圖 3.4 (c)，電流源連接編號一、四探針，探針一號輸入電流而探針四號輸出電流，二探針形成電流迴路，再將電壓計與編號二、三探針連接，測量探針二、三號之間的電壓值。探針一、四號貢獻在探針二號上的電壓值可利用 (式 3.30) 表示成 V_2

$$V_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) \quad (\text{式 3.31})$$

其中 s_1 為探針 1、2 號的距離， s_2 為探針 2、3 號的距離， s_3 為探針 3、4 號的距離，而探針 3 號的電壓 V_3 為

$$V_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (\text{式 3.32})$$

因此測量到的電壓 V 可由 V_2 與 V_3 相減得到

$$V = V_{23} = V_2 - V_3 \quad (\text{式 3.33})$$

再將 V_2 與 V_3 的值帶入 (式 3.33) 中，可整理得到

$$V = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3} \right) \quad (\text{式 3.34})$$

在探針間距都相同的情況下，即 $s = s_1 = s_2 = s_3$ ，則上述 (式 3.34) 可改寫成

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad (\text{式 3.35})$$

根據 (式 3.35) 即可計算出電阻值[5]。

以上描敘都以塊材的系統下去探討四點測量的原理，而奈米元件的接觸面積比塊材更小，因此形成的接點電阻也相對的比塊材來的大，使得接點電阻更容易

貢獻在測量的系統上，因此研發出許多測量機制，四點測量為其中之一，在第二章文獻回顧中，某些研究團隊將四點測量運用至奈米元件的測量，並利用此方法研究奈米線本質電阻與接點電阻的電性曲線。

參考文獻：

- [1] D. A. Neamen, Semiconductor Physics & Devices
- [2] S. M. Sze, K. K. NG, Physics of semiconductor Devices 3rd ed. New York :
Wiley
- [3] R. A. Smith, Semiconductors 2nd ed. Cambridge University Press, London(1979)
- [4] 閻守勝 編著，倪澤恩 校訂，五南出版社”固態物理概論”
- [5] D. K. Schroder, Semiconductor Material And Device Characterization



第四章 實驗

實驗的章節中，分成二大單元分別為儀器介紹以及實驗步驟。首先在儀器介紹中，將實驗使用到儀器的原理及操作方式概略說明，而在實驗步驟中，從奈米線的生成、元件製造過程以及量測步驟逐一的介紹。

4-1 儀器與技術

(a) 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electrons Microscope, SEM)

光學顯微鏡之放大倍率受到光源波長的限制，反觀電子顯微鏡，電子的波長僅與加速電壓有關，且具有較大的景深，因此可大幅提高放大倍率以及解析度，而更方便觀察奈米刻度下的微觀世界。

掃描式電子顯微鏡是由電子槍 (Electron Gun) 發射電子束，經加速電壓透過多個電磁透鏡 (Condenser Lens) 的聚焦，利用遮蔽孔徑 (condenser Aperture) 選擇適當的電子束尺寸 (Beam Size)，透過控制電子束的掃描線圈經過物鏡聚焦後打至樣品上，電子束打至樣品時產生大量的二次電子、背向散射電子、歐傑電子...等，接收器接收二次電子，再經由放大器和精密電子儀器計算出樣品的表面形貌，而大致上掃描式電子顯微鏡的結構如圖 4.1 所示。

其中電磁透鏡是由線圈繞著鐵心產生強磁場，因此具有將通過的電子束聚焦，如同一般玻璃透鏡將光線聚焦的功能。當電子束打至樣品上，產生能量分佈廣的電子，而二次電子為電子束與樣品作用後，將傳導帶的電子擊出，其能量約小於 50 eV，屬於低能量電子，並且二次電子的數量會受到樣品表面起伏的狀況所影響，因此收集並且計算二次電子的數量可得知樣品的形貌，所以掃描式電子顯微鏡採用此種電子來觀察樣品表面的形貌。

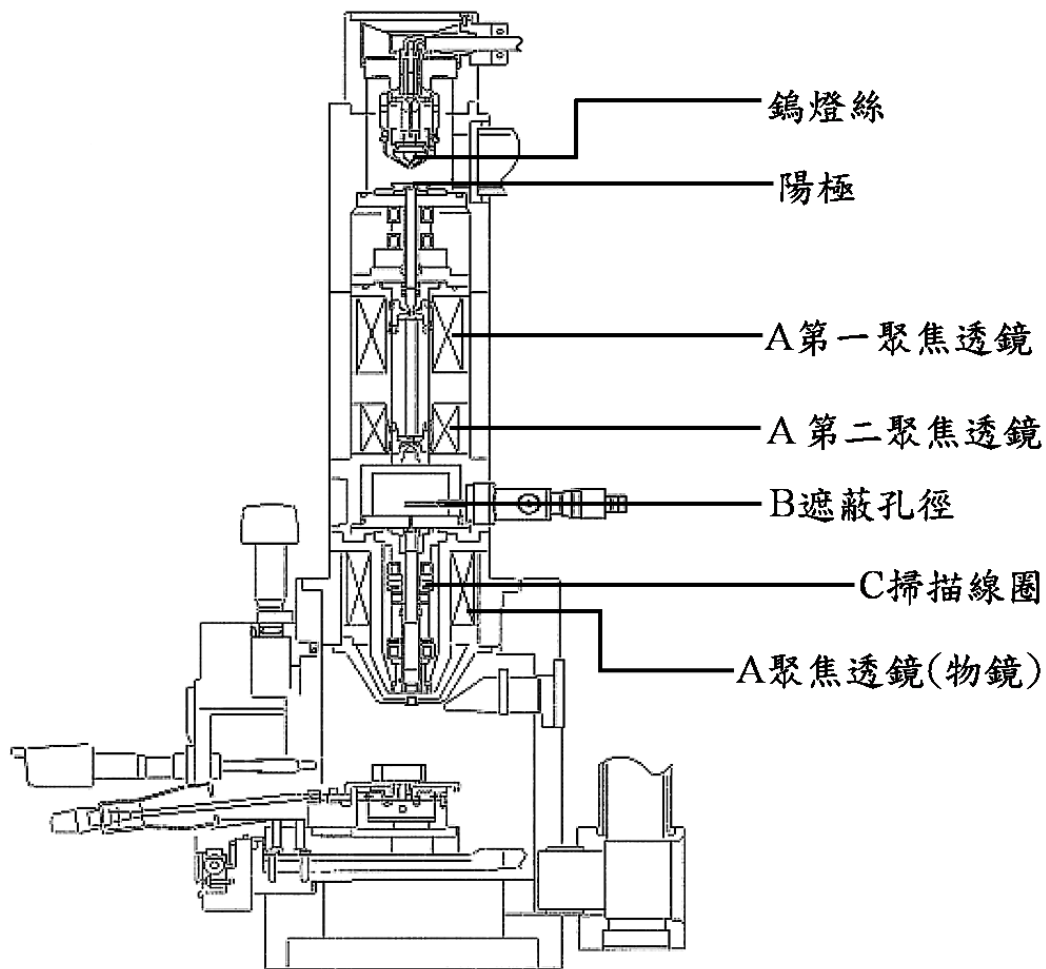


圖 4.1 掃描式電子顯微鏡結構圖[1]。

根據電子槍發射出電子束原理的不同可分為二大類，分別為熱游離及場發射。熱游離的發射原理是利用加熱燈絲，在高溫下使得電子擁有足夠的能量克服材料功函數（work function）能障，而釋放出熱電子。燈絲外圍為陽極的金屬帽所蓋住，因此產生的熱電子皆為陽極所吸引，在加速電壓的影響下，加速的熱電子會由陽極底端的開孔射出形成電子束。在操作電子槍時希望能以最低溫度來使用，以減少材料的發揮，因此燈絲材料選擇就採用低功函數的材料來提高發射電流密度。目前有鎢燈絲（W）及六硼化鏷（LaB₆）二種熱游離式電子槍，其中又以鎢燈絲價錢較為便宜而使用普遍。

場發射電子槍的發射原理為金屬置於高電場中，電場使得電子的能障寬度變窄，高度變低，因此電子可直接穿隧通過此能障離開金屬表面，形成自由電子，

再經過加速電壓形成電子束。電子是由很尖銳的陰極尖端所發射出來，所以可得到極細且電流密度高的電子束，而亮度為熱游離式的百倍甚至千倍。金屬材料的選擇上，需要承受高電場加諸在陰極尖端的高機械應力，因此鎢金屬就成為較佳的選擇。要從極細的鎢針尖場發射電子，表示金屬表面必須完全乾淨，因此場發射電子槍必需維持超高真空度，來保持鎢針表面的潔淨。

本實驗室有二台掃描式電子顯微鏡，分別為 JSM-6380(熱游離式)和 JSM-7000F(場發射式)。實驗的過程中，因為二台機器的解析度及操作方式有所不同，因此分別運用在不同的實驗步驟上；JSM-7000F 為場發射式其解析度較高，用在辨別奈米線在基板上的位置、奈米線線徑的粗略觀察以及奈米元件表面的觀察；JSM-6380 則是運用在電子束微影技術，作為曝寫電子阻劑的電子束來源。

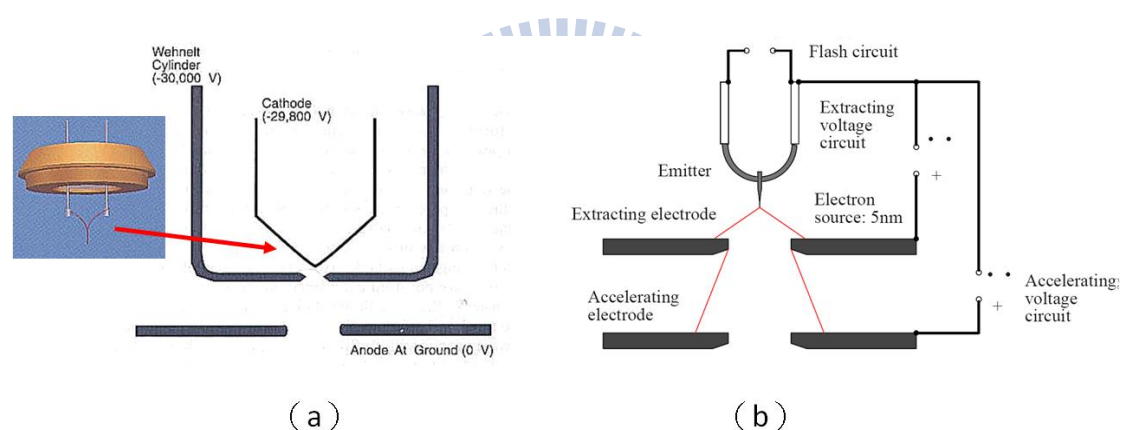


圖 4.2 熱游離 (a) 與場發射；(b) 的電子槍結構圖。

(b) 高溫加熱爐

為了研究氧化鋅奈米線於不同退火條件下的電性與減少奈米元件因接點所造成的接點電阻，利用高溫加熱爐和真空系統構成一個退火環境。高溫加熱爐的結構如下圖 4.3 所示，石棉中有熱線圈，通電流至線圈而使熱線圈加熱，線圈中間有溫度感測器，可藉由控制電流量來調控加熱溫度及速率，而石棉有使溫度均勻的功能，因此能使加熱環境的溫度差減少。將樣品放置在石英管中，石英管連接真空系統，其中的真空系統是由機械幫浦與渦輪幫浦所組成，利用機械幫浦粗

抽至低真空（約 1×10^{-2} mbar），再開啟渦輪幫浦抽至高真空（約 1×10^{-5} mbar），經由電子介面版設定升降溫速率、溫度和時間，則可組成退火系統。本實驗所用的高溫加熱爐最高可加至 1200°C ，依據不同實驗用途而設定不同的溫度及時間，例如增加氧化鋅奈米線中的氧空缺，其條件設定是將溫度加熱至 500°C 後停留 6 小時或 24 小時，若使金屬薄膜與奈米線的接觸變好以減少接點電阻，而條件為溫度加熱到 400°C 時間停留 10 分鐘。

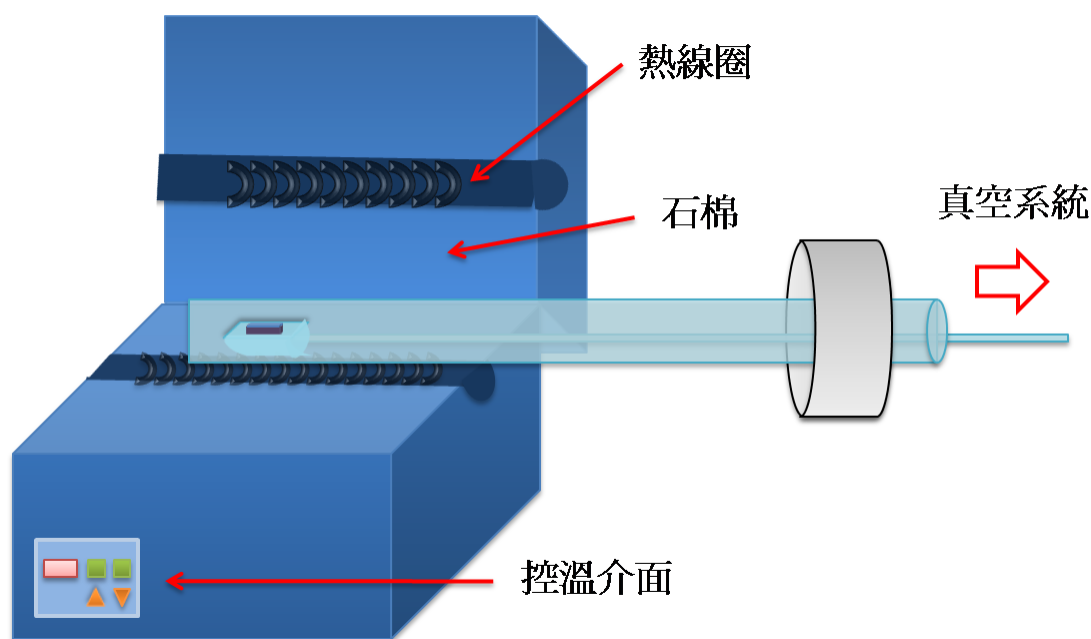


圖 4.3 高溫加熱爐的結構圖。

(c) 電子束微影技術

半導體製成過程中，微影技術為重要的一環，微影技術是一種將 A 之圖案複印至 B 上的技術，實際運作時使用光源照射在光罩，光罩上面已有設計的電路圖形，而光線透過光罩將圖案轉印在光阻上，經過顯影、鍍膜等製成步驟，可得到所設計的積體電路版。在一般半導體廠中所用的製成大多為光微影，其優點為大量製造，但因自然界中的雷利準則的限制

$$R(\text{解析度}) \propto \frac{\lambda}{(NA)^2} \quad (\text{式 4.1})$$

得知解析度與光波波長有正比關係，因此圖案的解析度會受到微影光源波長的限制，若要得到高解析度的圖案可改選擇電子束當成曝光光源。電子的波長僅與加速電壓有關，調整不同的加速電壓可得到不同波長的電子，因此可大大提高解析度，而本實驗採用掃描式電子顯微鏡 JSM-6380 提供電子束，在配合微影軟體 (XENOS 公司出版 expose control program, ECP) 以及電子束開關平板(Beam Blanker)控制電子曝光在光阻上的區域，利用這些儀器來完成微影，加上製成的一些標準程序，如章節 4-2(b) 氧化鋅奈米線元件之製成，則可完成樣品的製作。

在曝寫圖案時，曝寫的時間、劑量與電子束電流大小、光阻劑和顯影時間息息相關，而這些實驗的劑量需找到互相配合的參數，才能得到品質較好的曝寫圖案。一般光阻可分為正光阻劑與負光阻劑，以正光阻劑來說，曝光時電子束打至光阻上，使其光阻劑分子鍵結斷裂，而曝光過的光阻劑可溶於顯影液中，可轉印設計的圖案於光阻劑上；而負光阻劑則是光阻劑分子變更堅固，而顯影劑將沒曝光的部份溶出。本實驗室用的光阻劑為電子阻劑 950 PMMA A5 成分為聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)，擁有高解析度(20 nm)、為正電子阻劑、對白光反應差並且可在室溫存放很久。跟據上述的電子阻劑會找尋到搭配的顯影液(developer)，其顯影液成分為甲基異丁基酮(methyl isobutyl ketone, MIBK)與異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)依照一定的比例調整成的混合液。不同甲基異丁基酮和異丙醇比例會得到不同的解析度，如下圖 4.3 所示，則可得知 MIBK : IPA = 1 : 3 的比例將會有最高解析度，因此本實驗採用此種比例的顯影劑，來得到較高解析度的曝寫圖案[2]。

Composition MIBK : IPA	Resolution	Sensitivity/ throughput
1:1	High	high
1:2	Higher	Medium
1:3	Very high	Low
MIBK	low	high

圖 4.4 甲基異丁基酮與異丙醇不同比例下解析度的情況[2]。

(d) 熱蒸鍍機 (thermal evaporator)

鍍膜技術上有很多種類，例如熱蒸發蒸鍍、電漿濺鍍、離子濺鍍、化學氣相沈積...等，而本實驗室所採用的鍍膜方法為熱蒸發蒸鍍之中的電阻加熱式。把預鍍膜的靶材放置在鎢舟上，通電流至鎢舟，就如同通電流至電阻的情況相同，而電阻產生熱能而溫度升高，靶材吸收熱能融化，再經過些許時間蒸發成氣態，形成小顆粒的氣態分子往上飄，至樣品表面時凝結且形成薄膜。熱蒸鍍機的結構如下圖 4.5 所示，而真空系統由機械幫浦與渦輪幫浦所構成，主要目的為提高腔體的潔淨度，使鍍膜純度與品質提高。此實驗主要為鍍金膜，而金與二氧化矽的附著力較差，因此在中間鍍上一層鈦膜，其作用類似黏著劑的角色，以提高金膜在樣品上的附著力。而在鍍鈦膜和金膜前，先會鍍鈦，但此時基板用擋板蓋住，避免鍍膜在基板上，此步驟的目的為鈦的活性大可吸附腔體內的雜質，使腔體更為潔淨。

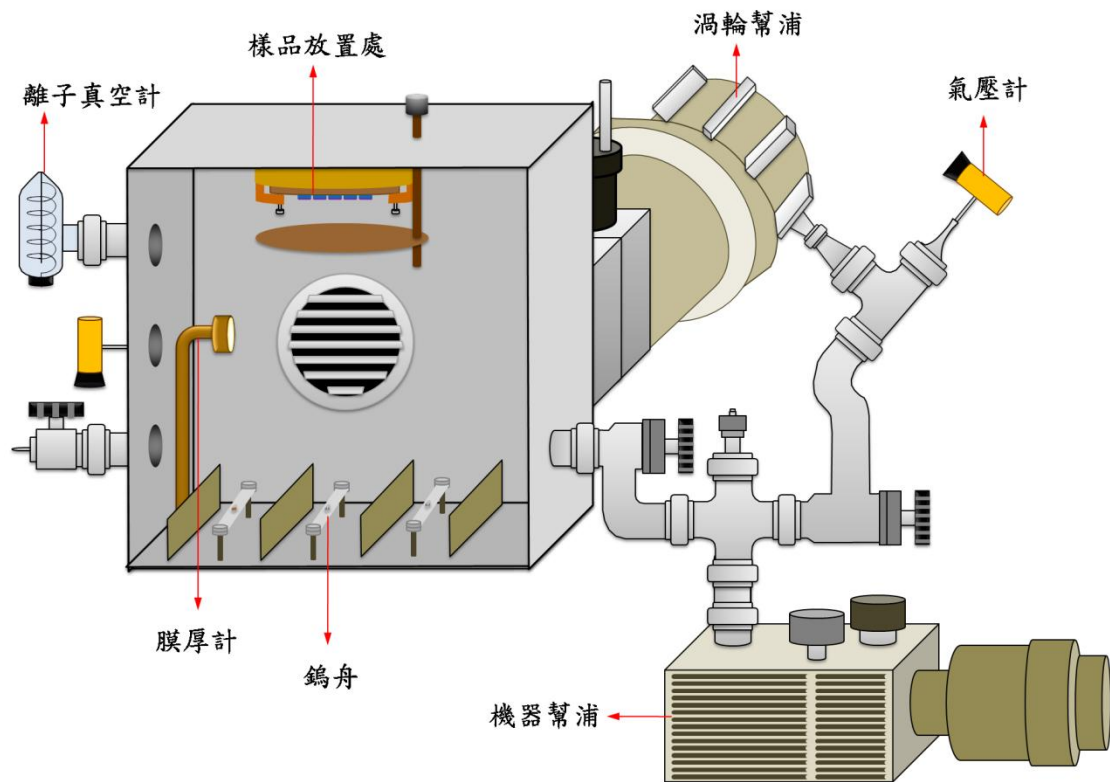


圖 4.5 熱蒸鍍機腔體結構。

(e) 低溫致冷器 (cryostat)

本實驗所使用的低溫致冷器如下圖 4.6 所示，主要的功能是讓樣品降至低溫測量其電性的儀器。量測時會搭配杜瓦瓶和溫度控制器（本實驗採用 LakeShore430），而杜瓦瓶的內部裝滿液態氮，液態氮的溫度約為 77 K；外殼夾層利用機器幫浦和擴散幫浦抽至高真空（約為 1×10^{-5} mbar），載台內層充滿氦氣。低溫致冷器樣品載台部份浸泡至液態氮中，如同將樣品放置在冷庫中，利用外部冷庫的熱輻射和載台內部加熱器的熱傳導達到能量的熱平衡，藉由控制加熱器的輸出功率，達到不同溫度下的熱平衡，因而控制在不同溫度下測量樣品的電性。若量測至更低的溫度，把杜瓦瓶內部的液態氮替換成液態氦，液態氦的溫度約為 4.2 K，懸掛氣球的部份更換成機械幫浦，將機械幫浦與針閥打開，使載台內部通入液態氦，並且控制液氦流量，讓低溫的液氦與內部加熱器的熱能達成動態平衡，進而控制溫度。

外殼夾層抽真空的目的為減少熱傳導與熱對流，以免外部冷庫輻射熱能太快，以致內層樣品溫度急速下降，無法與加熱器輸出的能量達到熱平衡，使得溫度控制不住；樣品載台為無氧銅材料所製，在載台上包覆一層捲菸紙並塗上 Ge-vanish，讓載台為良好的導熱體但卻不導電。

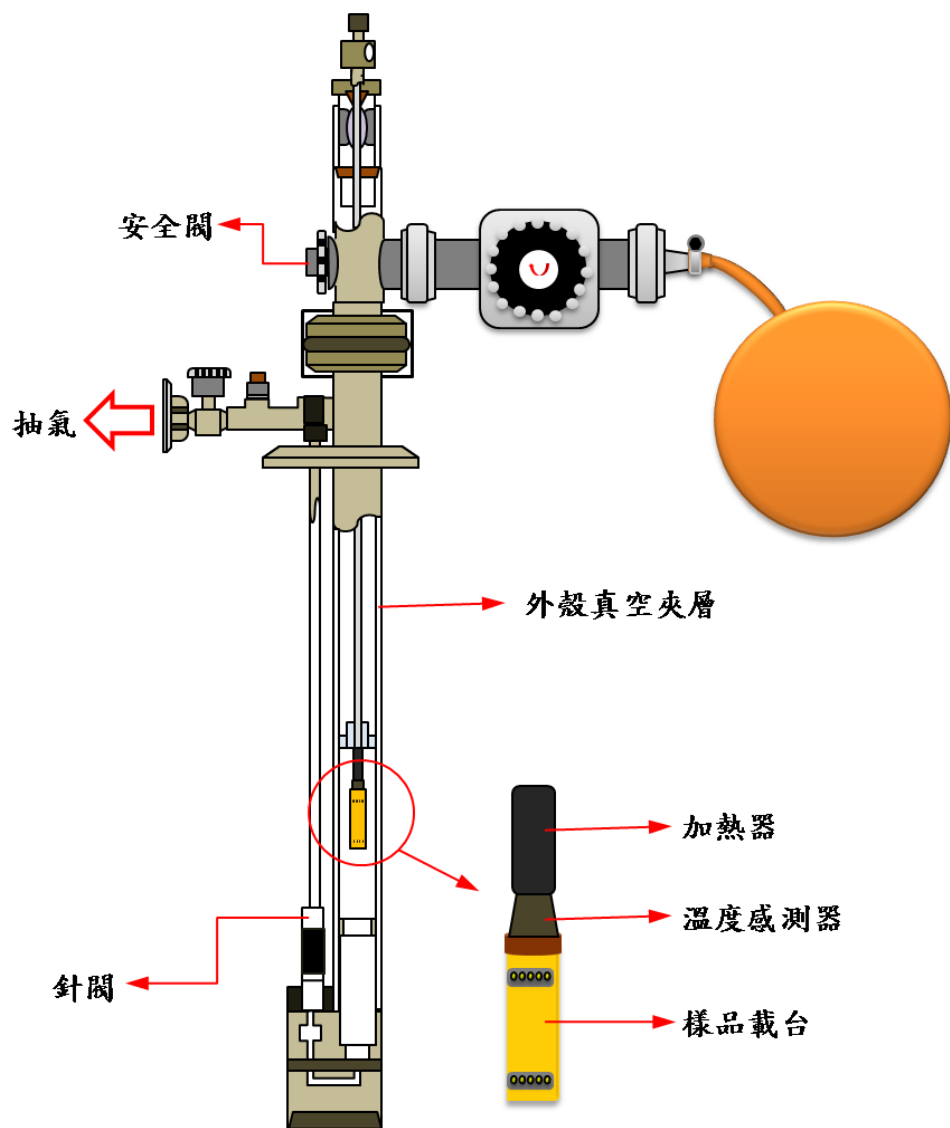


圖 4.6 低溫致冷器結構圖[3]。

4-2 實驗步驟

(a) 圓柱型氧化鋅奈米線之製備

本實驗的氧化鋅奈米線是由清大工科吳忠益學長和交大物理所曾祥一學長製造成長得到，在此非常感謝他們的熱心提供。物理氣相傳輸法是在高溫環境下，金屬催化劑與成長氣體形成合金液體，就以本實驗來說，氣態的氧化鋅與金顆粒形成合金液體，當氧化鋅在合金液體中的濃度逐漸升高，進而達致飽和，此時氧化鋅在液體表面慢慢析出，形成氧化鋅晶體，因此可採用此原理成長生成奈米線。

在實際的實驗製作方法是採用氣液固態機制 VLS (Vapor-Liquid-Solid Mechanism) 成長直徑均勻的奈米線，裝置如下圖 4.7 所示。

先取石英基板滴上金顆粒溶液並以低溫烘烤，基板明顯的水漬痕跡代表金顆粒已佈滿在基板上，再將石英基板與裝有氧化鋅粉末的坩鍋放入石英管中而後密封並開啟抽氣系統，位置如裝置圖 4.7 所示。壓力抽至 20 Pa 達到穩定時，設定加熱條件並且開始，加熱條件如下圖 4.8 所示。以每分鐘 25 °C 升溫速率升至 500 °C 維持十分鐘，而後通入氬氣保持在 200 Pa，再以每分鐘 20 °C 之升溫速率至 950 °C 並維持 12 小時，此過程中需保持氬氣氣流的穩定。等待 12 小時的成長時間，再以每分鐘 100 °C 降溫速率降回室溫，並取出石英基板，此時石英基板上會覆蓋一白色物質，而此物質即為氧化鋅奈米線。

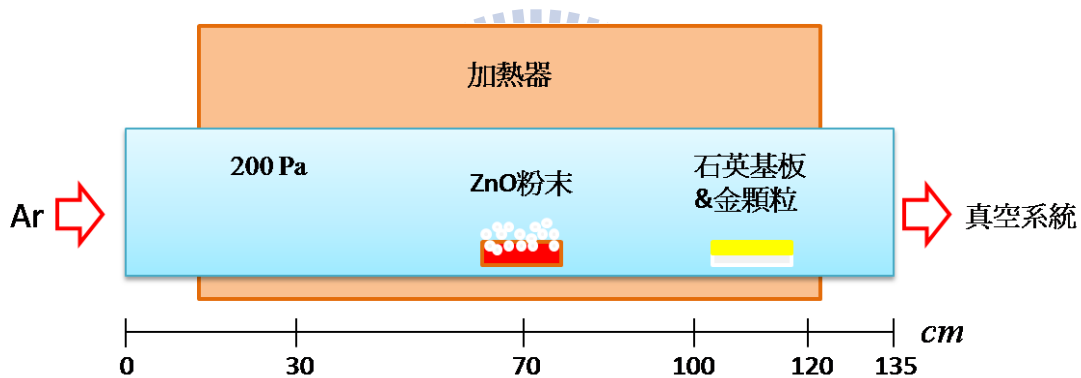


圖 4.7 氧化鋅粉末及石英基板在高溫爐內之相對位置[4]。

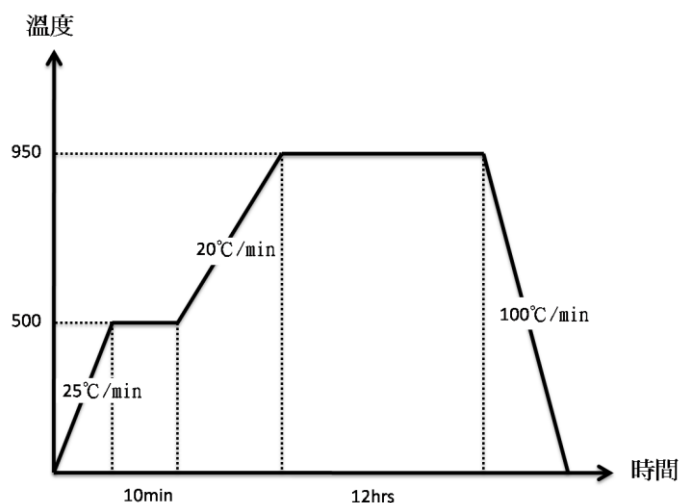
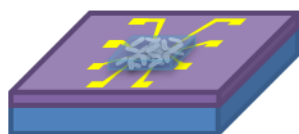
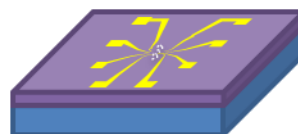


圖 4.8 高溫爐升溫之時間與溫度設定關係圖[4]。

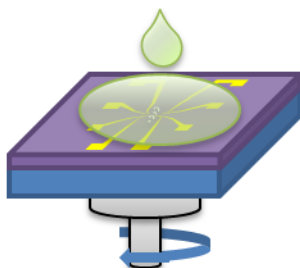
(b) 氧化鋅奈米線元件之製程



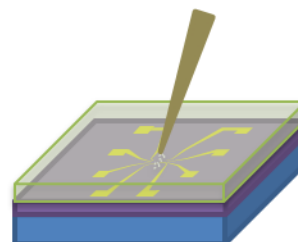
(1) 氧化鋅奈米線的轉印及定位



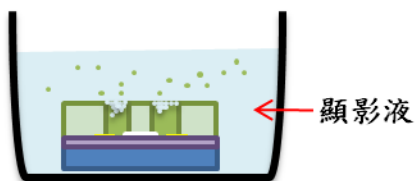
(2) 熱退火



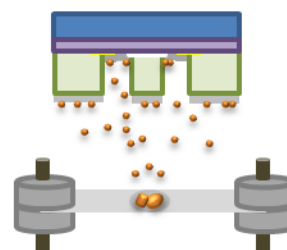
(3) 塗佈電子阻劑



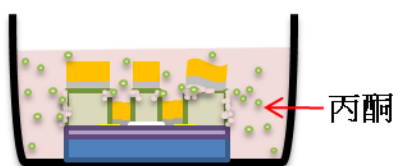
(4) 電子束微影



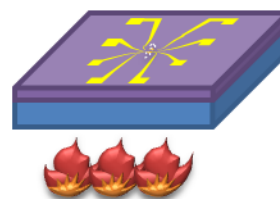
(5) 顯影



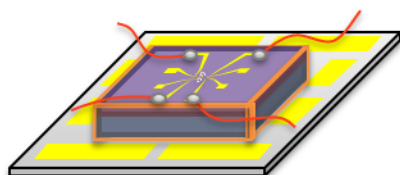
(6) 熱蒸鍍鍍膜



(7) 舉離



(8) 快速退火 400°C 10分鐘



(9) 點銀膠

圖 4.9 樣品製成流程圖。

(1) 氧化鋅奈米線的轉印及定位

將矽基板先後浸泡在丙酮、酒精和去離子水置於超音波振盪器五分鐘，用氮氣槍吹乾，即可得到乾淨的矽基板。長在石英基板上的氧化鋅奈米線倒置且輕放置在矽基板上，再用尖嘴夾子輕壓在石英基板的中央，依每塊石英基板上奈米線的濃度分佈而使用不同的力道，使用尖嘴夾子時需小心，避免刮傷矽基板上的金電極，而後取回石英基板，此時氧化鋅奈米線已附著在矽基板上。

壓印好奈米線的矽基板放入場發射掃描式電子顯微鏡中，拍攝奈米線在矽基板的位置，利用友立公司出版的 photoimpact 和 autodesk 公司出版的 autocad 完成奈米線的定位以及電極的設計。將圖檔放置在 photoimpact 程式中，讀取圖檔上奈米線的像素點，依比例尺的概念將奈米線縮放畫在 autocad 檔案中，並且設計跨接在奈米線上的電極，即完成奈米線的定位步驟。

(2) 熱退火

為了提高氧化鋅的氧空缺，因此利用高溫加熱爐和真空系統所組成的退火系統來構成此環境。將石英管先後倒入丙酮、酒精和去離子水置於超音波振盪器十分鐘，用氮氣槍吹乾，倒入的液體以淹沒半圓筒型的石英棒即可。將樣品放入退火系統中，打開機械幫浦粗抽壓力，等壓力抽至 5×10^{-2} mbar 再開起渦輪幫浦抽至高真空約 1×10^{-5} mbar，將升降溫速率、溫度和時間設定好即可開始運作，而熱退火的條件為加熱溫度至 500 °C 停留 6 小時或 24 小時。

(3) 塗佈電子阻劑

退火完後取出樣品，將樣品放置在旋轉塗佈機 (spin coating machine)，用滴管吸取電子阻劑 (PMMA A5) 滴在樣品上，設定旋轉塗佈機的轉速，初轉速為 1500 rpm 維持 15 秒，末轉速 5500 rpm 維持 35 秒，塗佈後電子阻劑厚度約 350 nm \pm 50 nm，而後放置在加熱器 (hotplate) 進行軟烤，溫度設定在 180 °C 維持一分鐘，而軟烤主要是將有機溶劑快速蒸發，使電子阻劑硬化。

(4) 電子束微影

將步驟 (1) 設計電極的 autocad 檔案利用微影軟體轉成可利用的控制檔及圖檔。塗佈光阻的基板黏在載台上，將載台放入掃描式電子顯微鏡 JSM-6380 中，測量電子顯微鏡電子束的電流大小，根據電流大小設定所需的 dose 量，再將電子束移至基板頂端，找尋目標點進行對焦及調整像差的動作，而後移動電子束至設定的原點，開啟電子束開關平板變可開始執行曝寫的程序。

(5) 顯影

拿乾淨燒杯倒入顯影劑，而顯影劑的比例與解析度有關，因此要注意燒杯是否乾燥，以免影響顯影劑的比例。將曝寫後矽基板浸泡在顯影劑中等待一分鐘，取出後以異丙酮 (IPA) 沖洗除去殘留的顯影劑，再用氮氣槍吹乾，拿樣品至光學顯微鏡下觀察曝寫圖案是否完全，若沒有表示有些許的電子阻劑還殘留在曝寫的位置上，此時需重複上述步驟，浸泡顯影劑改變不同的等待時間，直至殘留的電子阻劑完全去除。

(6) 熱蒸鍍鍍膜

蒸鍍腔體擦拭乾淨，並且取適當的鈦錠 (Ti)、金錠 (Au) 和鎢舟先後浸泡在丙酮、酒精和去離子水置於超音波振盪器十分鐘清洗乾淨。裝置鎢舟並將金錠與鈦錠放在鎢舟上，基板黏在載台且倒裝蒸鍍腔體內部的頂端，檢查石英震盪片可否正常運作而後根據鍍膜材料設定參數。開啟機械幫浦，等壓力至 5×10^{-2} Torr 再開啟渦輪幫浦抽至高真空約 5×10^{-6} Torr 即可開始蒸鍍。

蒸鍍前設定石英震盪片的參數，而後空鍍鈦，慢慢將通過鎢舟上的電流加大，電流加到鍍率出現時，就可控制電流將鍍率保持約在 $0.2 \text{ \AA} / \text{SEC}$ ，此時擋住基板的擋板勿移開，達到一定厚度後將電流慢慢減小。靜置 30 分鐘，使壓力下降換鍍鈦膜，鎢舟上的電流慢慢增大，待鍍率穩定後移開擋板，約厚度至 15 nm 時移回擋板再將電流慢慢減小，接著換鍍金膜，此時需將石英震盪片的設定更換成金的參數，鍍膜方式與鈦膜相同，鍍膜厚約為 150 nm。

(7) 舉離

鍍上鈦膜與金膜的基板浸泡在丙酮內，靜置 2~3 小時，由於電子阻劑可溶於丙酮中，因此可使附著在電子阻劑上的金膜剝落，取出時用丙酮沖洗再以氮氣吹乾即可。

(8) 快速退火

舉離後的基板如同步驟(2)，但退火設定為溫度加熱至 400 °C 停留 10 分鐘，此步驟目的讓薄膜與奈米線的接觸更好，以減少接點電阻的產生。

(9) 點銀膠

退火後的基板黏置陶瓷墊片上，在基板側邊塗上薄薄一層 Ge-vanish，而後用純度 99.99% 的銅線沾點銀膠，放置在待測電極上，等待銀膠自然陰乾，銀膠乾燥後就可對奈米線進行量測。若需要製作背部閘極時，基板用銀膠黏在陶瓷墊片中夾黏銅線即可。

(c) 氧化鋅奈米線元件之測量

樣品焊接在低溫致冷器的載台上，外殼夾層利用機器幫浦粗抽使壓力至 1×10^{-2} mbar，再開啟擴散幫浦使壓力約 1×10^{-5} mbar，而後將外殼夾層密封。樣品載台內層使用機器幫浦抽真空，等待約五分，改掛成充滿氦氣的氣球並且將針閥開 1/4 圈等待 5 分鐘，重複上述步驟 2 次，使得載台內部通滿氦氣，採用氦氣的主要為增加載台內部的熱對流且在低溫時能維持氣態，因為氦氣的沸點為 4.2 K，相較於液態氮 77 K 的溫度遠低出許多，因此氦氣在此測量環境中都保持氣體狀態。

低溫致冷器裝置在杜瓦瓶內，使樣品載台部份浸泡在液態氮中，將電流源、電壓計與溫控器開起，而後再取訊號線與控溫線連接量測機台與低溫致冷器，若是四點測量時，外側二端的電極為輸送電流連接電流源，而內側二電極為探測電壓連接電壓計，如圖 4.10 (a)；二點測量時，內側二電極連接電流源與電壓計，

是二機器並聯。本實驗中所採用的電流源為 KEITHLEY 6221、電壓計為 KEITHLEY 2000 而溫控器為 LakeShore430，並連接電腦使用 LabVIEW 程式控制儀器，根據不同樣品設定合適的參數，啟動程式則可在不同溫度下量測到樣品的電性曲線。測量範圍從 300 K 至 100 K，測量間隔約 5 K 測量電阻值。若需測量至更低溫，替換鍍瓦瓶，其瓶內裝有液態氦，使得載台由液態氮中轉變為液態氦的環境下，將懸掛氣球的部份更換成機械幫浦，把機械幫浦與針閥打開，使載台內部通入液態氦，並且控制液氦流量，等溫度達致平衡就可開始測量，溫度最低可至 5.5 K，測量間隔因溫度越低間隔約小。量測完畢後，取出低溫致冷器，等待樣品溫度上升恢復至室溫，再取出樣品。

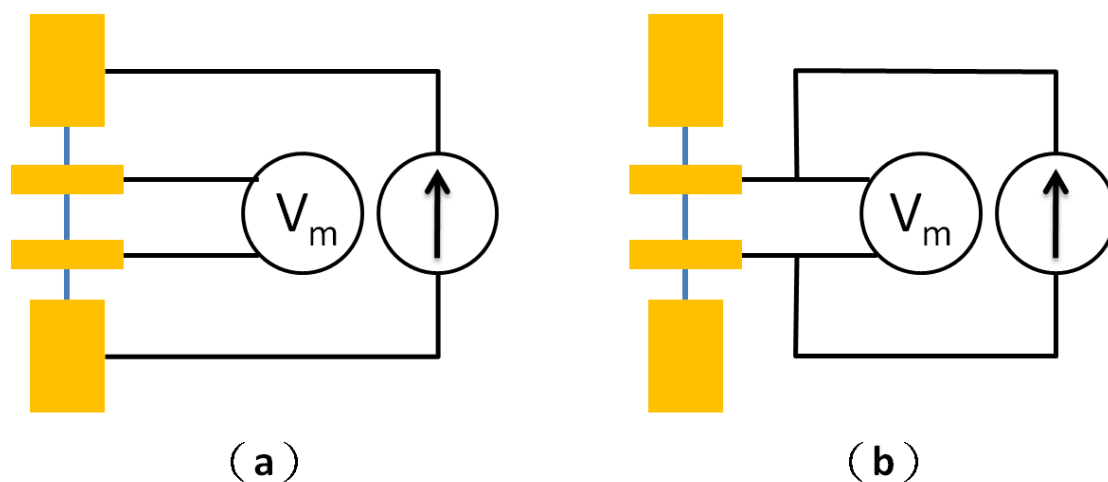


圖 4.10 量測位置圖 (a) 四點測量；(b) 二點測量。

參考文獻：

- [1] JEOL 公司 JSM-6380 操作說明書
- [2] MICROCHEM 公司資料
- [3] CRYO Industries of America, Inc. 使用手冊
- [4] 曾祥一, “不同退火環境對氧化鋅摻鈷奈米線的鐵影響”國立交通大學物理研究所碩士論文 (2009)

第五章 結果與討論

承接實驗室學長先前對氧化鋅奈米元件的研究，瞭解接點電阻對於奈米元件的影響與種類，為了更加深入的探討，因此採用四點與二點的量測方式，討論接點電阻與本質奈米線的電性傳輸。而此章節分成三個部份，首先概略描述氧化鋅奈米元件的尺寸、外觀及熱退火條件...等，再分析元件接點電阻與本質氧化鋅奈米線的電性傳輸行為。

5-1 氧化鋅奈米元件之觀察

本實驗採用氣-液-固態機制 VLS 成長的氧化鋅奈米線，線徑大約為 50 nm 左右，長度約 5 μm 至 25 μm 不等。實驗上採用高摻雜濃度的 p 型矽基板，其面積大小為 7 mm \times 7 mm，基板表面生成 150 nm 的二氧化矽，此功用為絕緣層，乃避免待測材料與矽基板相通，造成漏電流的產生，影響測量上電阻值的誤差。利用黃光微影技術曝寫光阻，以及電子槍蒸鍍技術鍍上鈦、金膜，製作出基本的電極與標誌點 (mark)，其中標誌點的功用為判別奈米線在矽基板上的位置，及電子束微影曝寫移動時位置的確認，鈦、金膜的厚度分別為 10 nm 以及 70 nm。依據第四章節中的步驟，挑選適當長度與粗細的氧化鋅奈米線，並設計適合的電極，利用電子束微影技術曝寫電子阻劑，以及熱蒸鍍技術鍍出鈦、金膜，其厚度分別約為 15 nm 與 150 nm。

電極的設計如圖 5.1 (a) 所示，乃採用四點測量的設計，四個電極之間的寬度都約為 0.7 μm ，外側二端電極的設計以將氧化鋅奈米線完全包覆為主，圖 5.1 (b) 為放大後電極與奈米線的配置圖。量測方式為樣品放置在低溫致冷器內，並搭配電腦、溫控器 LakeShore430、杜瓦瓶及...等裝置，而樣品電極與測量儀器的連接方式如第四章實驗中圖 4.10 中所示，輸送電流探測電壓，量測在變溫下電阻變化的情況，溫度變化的範圍是 300 K 到 100 K，進而分析樣品之電性傳輸機制。圖 5.1 (c) 為製成過程中，顯影不完全，導致部份電子阻劑的殘留，造成

圖中偏白色不規則形狀的顆粒，此種類型的奈米元件，其電極與奈米線之間的接觸非常的不好，形成非常大的接點電阻，基本上電阻值都大於 $10^{11} \Omega$ ，甚至與測量儀器中內建電阻之數量級差不多，類似於斷路元件，我們推論可能在氧化鋅奈米線與電極之間夾雜一層電子阻劑，如同氧化鋅奈米線包覆一層絕緣層，導致元件內部無法導通，形成斷路系統。

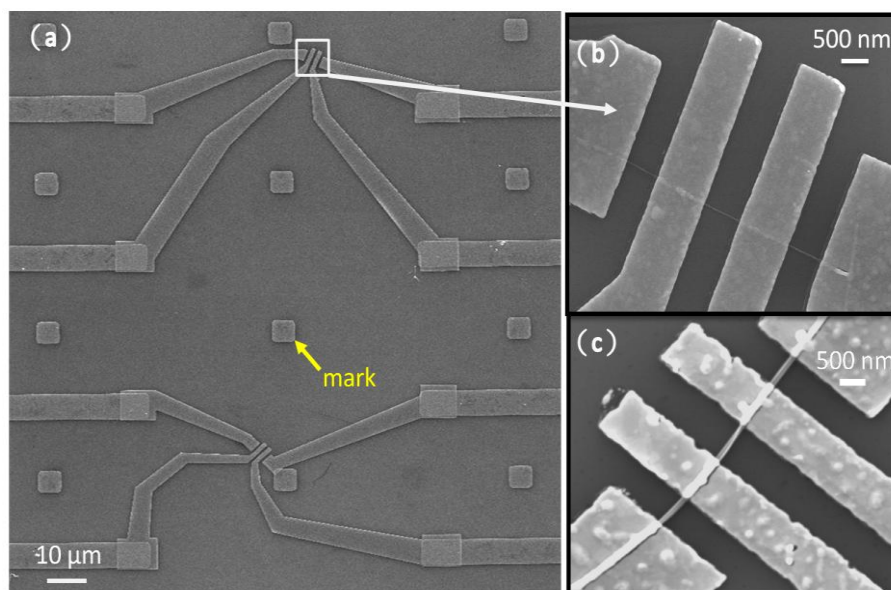


圖 5.1 (a) 氧化鋅奈米線元件之電子顯微鏡圖；(b) 電極與氧化鋅奈米線之電子顯微鏡放大圖；(c) 顯影不完全之電極放大圖。

5-2 接點電阻的數據分析與討論

製造奈米元件時，我們選用金作為電極的材料，由於金的導電率小，活性低又穩定，因此是較佳的電極材料。金與氧化鋅的功函數分別為 5.3 eV 與 4.3 eV[1]，材料相關的功函數如下圖 5.2 (a) 所示。當上述二材料直接接觸時，因為材料功函數不匹配，會產生金-半介面，形成位能障礙，實驗上使用的矽基板，表面有成長 150 nm 的二氧化矽，但金與二氧化矽之間的附著度不好，若直接將金膜鍍在基板上，電極會因無法固定，而導致難以量測。為了讓介面產生歐姆接觸，以及增強金膜與基板間的附著力，因此找尋中間的媒介是必要的解決方法。鈦金屬的功函數為 4.3 eV[1]，恰好和氧化鋅的功函數相同，並且與金同為金屬，理論上鈦可以分別與金或氧化鋅材料形成歐姆接觸，避免位能障礙的產生。在另一方面，鈦金屬能穩定的附著至二氧化矽上，綜合以上理由，我們採用鈦金屬作為中間的媒介。

使用熱蒸鍍技術鍍膜時，可能因為環境因素如腔體壓力、溫度…等，使得電極中生成些許化合物，如鈦膜間有鈦氧化物 (TiO_x) 的生成，並且散佈在鈦電極內，當鈦氧化物增加時，鈦膜系統內的無序程度也隨之增強。

鈦氧化物為半導體材料，化學性質穩定，廣泛運用在光觸媒方面，此材料的功函數為 4.3 eV [1]，恰巧與鈦金屬相同，則二材料的接觸介面，理論上能形成歐姆接觸，但鈦氧化物與金的功函數並不匹配，因此鈦氧化物會與金膜形成金-半介面，造成蕭特基接觸，進而產生位能障礙，如圖 5.2 (b) 所示。此位能障礙會阻擋電子的傳輸，則可將此介面視為接點電阻，其中位能障礙會因內部無序的強弱而有寬度上的改變，若無序越強對應的位障會越寬，電子傳輸不容易，導致接點電阻值越大；相反的無序程度越弱，對應的位障會越窄，產生的接點電阻值較小。

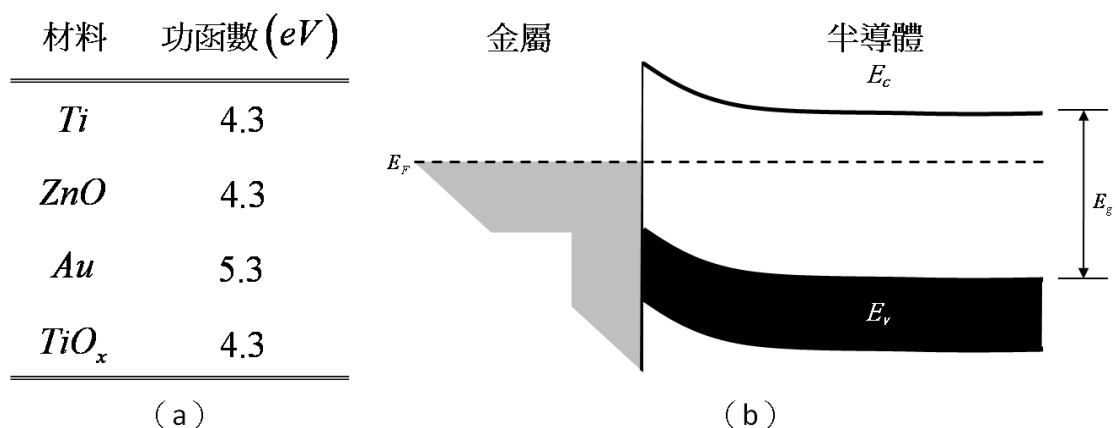


圖 5.2 (a) 材料與功函數的對應表；(b) 電極介面功函數的不匹配，產生位能障礙示意圖[1]。

依據以上的假設，我們延續本實驗室先前對於接點電阻做的研究，並採用不同的測量方式，對接點電阻做更深入的探討與分析。以下實驗中，我們使用二點與四點的量測方式，對奈米元件進行測量，由第三章原理章節中可知，二點量測的數據為本質奈米線與接點電阻的綜合表現，而四點量測為本質奈米線的傳輸行為，因此利用這二種量測方法，二點部份扣除四點的數據值，計算出元件接點電阻的貢獻，再將上述計算之接點電阻與先前研究數據作綜合比較，並且分析與探討接點電阻的傳輸行為。

(a) 二點測量與四點測量之數據比較

二點量測與四點測量的實驗中，儀器與樣品連接線路如第四章節圖 4.10 中所示，利用輸送電流探測電壓，測量二方法在變溫環境下的電阻變化情況。多組數據當中，我們先取代表性的樣品分析討論，其中圖 5.3 為相同元件下典型的二點量測與四點測量之數據圖。在二點測量不同溫度下的電流與電壓圖形中，隨著溫度下降直線的斜率逐漸減小，而溫度降至 180 K 時，線性直線漸漸轉變成非線性的曲線，如圖 5.3 (a) 所示；而四點測量的部份中，不同溫度下，其電流與電壓圖形由圖 5.3 (b) 所示，直線的斜率會隨著溫度的下降而變小，且線性的數據

直到溫度降至 100 K 時，才逐漸轉成平緩的非線性曲線。

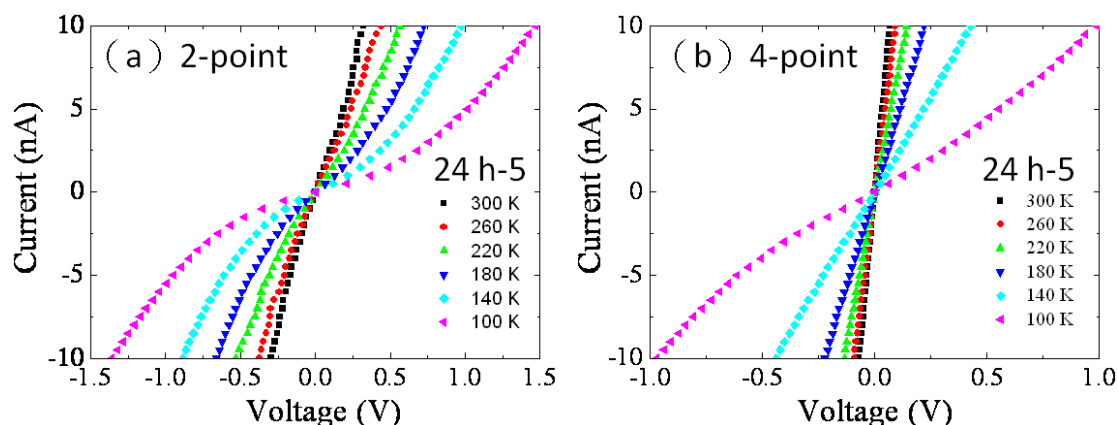


圖 5.3 (a) 二點量測之變溫環境下電流與電壓之關係圖；(b) 四點量測之變溫環境下電流與電壓之關係圖。

由於電流與電壓的關係，隨著溫度的下降，線性數據會逐漸轉為非線性的曲線，因此我們計算變溫情況下的電阻值，統一採用零偏壓附近之電流電壓的數據斜率計算得來。經由數據的整理，二點量測與四點量測在變溫環境下電阻變化之關係，如圖 5.4 (a) 表示，其中正方形代表二點量測、圓形代表四點量測。觀察二點量測的數據曲線，隨溫度下降元件電阻值不斷的增加，溫度越低電阻值上升越快，在 300 K 的電阻值為 $3.78 \times 10^7 \Omega$ ，溫度降至 100 K，元件電阻值則增加至 $4.14 \times 10^8 \Omega$ ；而四點測量的部份，在 300 K 的電阻值為 $6.90 \times 10^6 \Omega$ ，隨著溫度降到 100 K，樣品電阻值上升至 $1.32 \times 10^8 \Omega$ ，與二點量測有相同趨勢的電阻變化情形。觀察二點測量與四點測量隨不同溫度時電阻上升的情況，由圖 5.4(a) 中，可明顯發現二點測量的電阻上升幅度明顯比四點測量增大許多，因此我們推測這二種方式量測的數據差值，乃由接點電阻所造成的差異，使得二曲線在相同關係圖中，有明顯的區別。

經由數據的整理，將二點測量的數據扣除四點測量的部份，代表總電阻值扣除本質奈米線的部份，則可得到不同溫度下元件接點電阻的變化情況，如圖 5.4 (b) 表示。當溫度 300 K 時，計算的接電電阻值為 $2.93 \times 10^7 \Omega$ ，隨著溫度下降

至 100 K，接點電阻上升到 $2.81 \times 10^8 \Omega$ ，並且有溫度越低電阻值上升越快的趨勢。

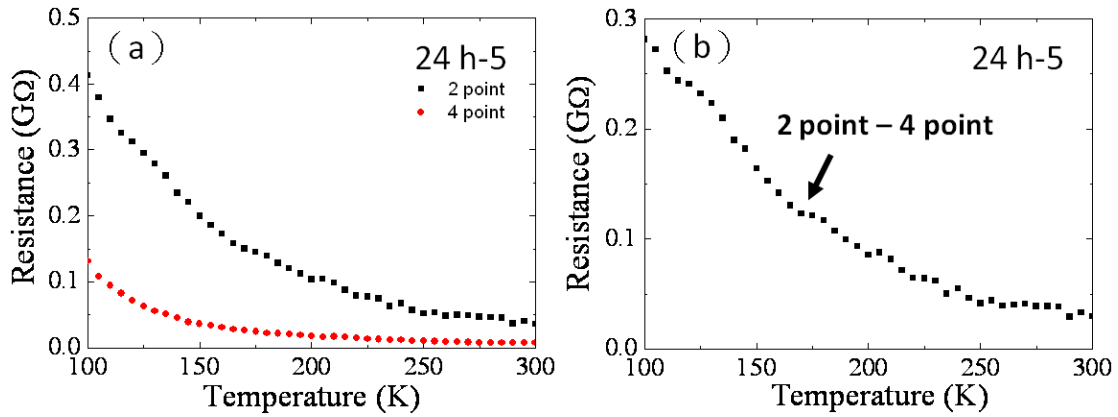


圖 5.4 (a) 二點測量與四點測量的溫度與電阻之關係圖；(b) 接點電阻之溫度與電阻關係圖。

(b) 接點電阻的電性分析

本小節的討論是延續先前實驗室對於氧化鋅元件之奈米接點的電性研究，之前元件採用的奈米線與本實驗的樣品乃為不同時間下成長之氧化鋅奈米線，因此造成二實驗樣品之電子濃度有明顯的差異，之前採用的氧化鋅奈米線其本質電子濃度偏高，而本實驗中採用的樣品，相較之下電子濃度較低，(本質氧化鋅奈米線的電子濃度，將由後續 5-3 節中詳細說明)。先前元件的電極設計為二點測量，量測出的總電阻值為元件接點與本質氧化鋅奈米線的綜合表現，當量測總電阻值偏大時，採用的氧化鋅奈米線之電子濃度高，對應的奈米線之電阻值會較低，因此對總元件之電性貢獻比例較小，表示元件電性是由接點電阻所主導，則可探討接點電阻之傳輸行為。本實驗中，樣品的電子濃度相對小很多，導致本質奈米線的電阻值增大，接點電阻與奈米線電阻互相抗衡，而無法區別元件電性是由何種電阻所主導，則必須利用二點測量與四點量測的方法，將總電阻值扣除氧化鋅奈米線電阻的部份，才能得到接點電阻的電性曲線，並且與實驗室先前之研究數據比較，進而討論接點電阻的電性分析。

根據實驗室先前對於接點電阻的研究與分析，若採用變程式跳躍傳輸理論（VRH）擬合數據，擬合的結果能與實驗數據相符合，因此本實驗接點電阻的電性分析將採用與之前相同的理論擬合，並且綜合分析。我們推論接點電阻產生原因為鈦膜內鈦氧化物的生成，鈦氧化物使鈦膜內的無序增強，第三章原理中 Mott 所考慮的變程式跳躍傳輸理論，乃用來描述無序系統內的電子傳輸行為，變程式跳躍傳輸的公式可以由（式 5.1）表示

$$R = R_0 \exp\left(\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/p}\right) \quad (\text{式 5.1})$$

其中 R_0 為電阻常數， p 與 T_0 是參考值。不同 p 值其物理意義表示電子處於不同的維度進行傳輸行為，且 T_0 會隨著 p 值不同有不同的表示方式， p 值所對應的維度與 T_0 由下圖 5.5 表格中顯示，當中的 ξ 為電子局域長度、 k_B 為波茲曼常數，而 $g(E_F)$ 是位於費米能階處的態密度[2]。

Model	p	T_0
Mott 3D	4	$\frac{24}{\pi \xi^3 g_{3D}(E_F) k_B}$
Mott 2D	3	$\frac{6}{\pi \xi^2 g_{2D}(E_F) k_B}$
Mott 1D	2	$\frac{4}{\xi g_{1D}(E_F) k_B}$

圖 5.5 變程式跳躍傳輸理論 p 值對應於傳輸維度以及 T_0 [2]。

整理學長先前的實驗數據，並與本實驗測量接點電阻作綜合比較，我們將多組數據利用（式 5.1）擬合，採用蒙地卡羅擬合法（Monte Carlo Simulation）撰寫成 LabVIEW 程式，首先給予 R_0 與 T_0 適當的範圍，從範圍內隨機取值帶入方程式中並且擬合數據，大量重複的抽樣，直到擬合過程至最小方均根值（least square fitting），則可得到最佳擬合參數 R_0 、 T_0 與 p 的值。

將圖 5.4 中的樣品經數據整理，使用上述的擬合方式，可得到圖 5.6 的擬合結果，溫度倒數與取對數之電阻有上升趨勢的關係，圖中實線為擬合結果，擬合曲線與實驗數據大致符合，擬合的 p 值為 3.81，並且將其他組數據使用相同的方式分析。

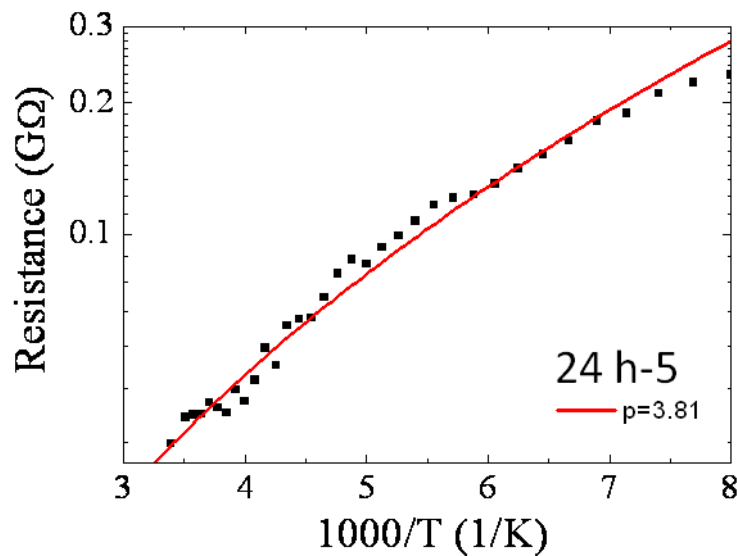


圖 5.6 接點電阻的溫度倒數與取對數之電阻關係圖，其中實線為採用變程式跳躍傳輸擬合的結果曲線。

另一方面，我們已知接點電阻 R_c 與接觸面積 A_c 成反比，且與接點電阻率 ρ_c 成正比，關係式可表示成 $R_c = \rho_c / A_c$ 。根據上述假設，我們固定電極與奈米線的接觸面積，並且利用接點電阻可計算出接點電阻率 ρ_c 。整理先前對於接點研究的實驗數據，經由蒙地卡羅法擬合得到結果，做出接點電阻率 ρ_c 與擬合之 p 值的關係圖，我們發現若接點電阻率增大，對應之 p 值將有逐漸增大的情形，進而觀察 $\ln \rho_c$ 與 p 值之關係如圖 5.7 表示，其中數據點以正方形標明。觀察圖形，隨著 $\ln \rho_c$ 變大， p 值將會有上升的趨勢，此趨勢利用圖 5.7 中的實線標明。

將本實驗量測數據之擬合結果放入圖 5.7，並與先前數據作綜合比較，其中數據以圓形點標明。我們發現本實驗接點電阻擬合的結果，恰好也符合圖 5.7 中的上升趨勢並且位於趨勢線的範圍內，吻合此趨勢走向。整理擬合的結果，發現

T_0 值的增加，對應的 p 值將逐漸上升，進而整理 $\ln T_0$ 與 p 之關係如圖 5.7 內的鑲嵌圖所示，觀察隨著 $\ln T_0$ 的增加， p 值也將會有上升的趨勢。

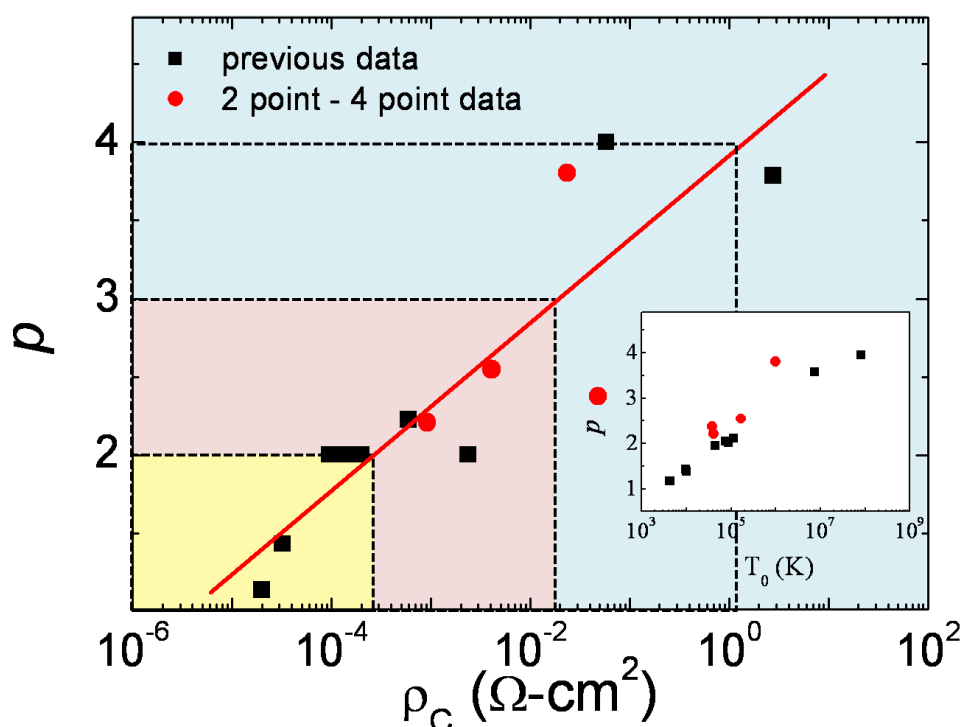


圖 5.7 接點電阻率與 p 值關係圖，實線為上升之趨勢線，鑲嵌圖為 T_0 與 p 值之關係。

根據上述觀察， $\ln \rho_c$ 、 $\ln T_0$ 都與 p 值有上升的關係趨勢，我們可發現電阻率 ρ_c 與 T_0 有正比關係，並且由變程式跳躍傳輸理論公式中，我們瞭解 T_0 與侷域長度之維度次方有反比關係，如圖 5.5 所示，綜合上述關係，我們推論隨著接點電阻率的增加，擬合之 T_0 變大，對應的侷域長度將逐漸縮小，表示系統無序強度逐漸增大，而擬合結果的 p 值也逐漸增大，表示電子的行為將由低維度拓展至高維度傳輸。

由上述推論的結果，我們與實際元件的尺寸具體說明。氧化鋅奈米線與薄膜接觸介面的尺寸模型如圖 5.8 (a) 所示，其中奈米線的線徑約 50 nm、接觸長度約 1 μm ，而鈦膜厚度為 20 nm，進而可將此介面系統簡化成長方體的模型。當電子在傳輸時，若侷域長度大，表示在此模型中每個電子波包佔有較大的空間，

使得傳輸的維度逐漸變小，對應的 p 值會偏小；若侷域長度小，電子波包相對於接點模型變成小球甚至是小顆粒，電子將擴展成高維度的傳輸，則對應的 p 值就逐漸變大，與我們的實驗數據相比較，發現此推論與結果相謀合，而侷域長度尺寸對應的維度示意圖由圖 5.7 (b) 所示。

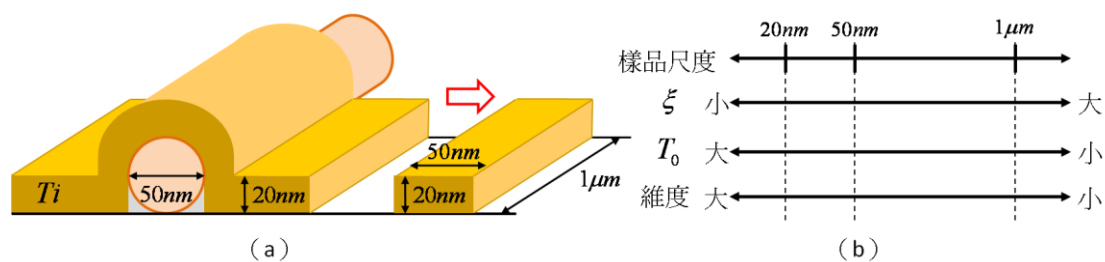


圖 5.8 (a) 接點電阻模型尺寸大小；(b) 尺寸對應於侷域長度和 T_0 之示意圖。

根據以上的實驗數據結果，我們推論由於鈦氧化物的生成與金材料功函數不匹配，形成位能障礙產生接點電阻，而鈦氧化物的增加，使鈦膜系統的無序增強，位能障礙的寬度增大，阻擋電子的傳輸，使得接點電阻在室溫下的電阻值越大，且電子的傳輸由變程式跳躍傳輸所主導。採用蒙地卡羅擬合實驗數據，可得知隨著接點電阻率越大，擬合結果之 T_0 增大，表示侷域長度因為無序的增強而逐漸變小，則電子將由低維度拓展至高維度傳輸。

5-3 氧化鋅奈米線於不同退火時間下的電性分析

由於氧化鋅奈米線在成長時會因環境影響形成自然的缺陷，如鋅晶隙與氧空缺，一般普遍認為此二種本質缺陷會造成電子濃度的增加，讓氧化鋅材料自然呈現 n 型半導體，如 Ashutosh Tiwari 等人與 Y. L. Huang 等人在成長氧化鋅材料時，控制氧氣的流量，製成不同氧空缺比例的氧化鋅薄膜，量測結果發現氧化鋅薄膜的電子濃度隨著氧空缺的增加而增強[3-4]。再根據 W. B. Jian 等人研究的結果，氧化鋅奈米線在真空環境下進行熱退火，他們認為氧空缺會產生磁力訊號，量測發現樣品的磁化強度增強，因此推論奈米線中的氧空缺增多，表示在真空環境下進行熱退火會增加氧化鋅材料的氧空缺[5]。

總結以上團隊的研究，我們瞭解到熱退火使得氧化鋅中的氧空缺增加，電子濃度也增大，但氧空缺對於氧化鋅材料電性上的影響都為薄膜或塊材，並沒有人探討在奈米線尺度上的影響。讓我們不經好奇在奈米線的尺度下，氧化鋅奈米線是否會因氧空缺的多寡，而有電性上的影響，因此我們改變不同熱退火的變因，探討熱退火環境在相同溫度但停留不同時間其氧化鋅材料本質的電性表現。熱退火的溫度約 500 °C，停留時間分別為六小時與 24 小時，先個別描述及分析未熱退火、六小時與 24 小時的本質氧化鋅奈米線之電性數據，再將不同熱退火條件的樣品數據作為綜合比較，進而探討本質奈米線電性的傳輸行為。

在測量時，我們待測樣品的電阻值必須要遠遠小於電壓計的內建電阻，原因為不影響樣品的電壓，減少實驗誤差的產生。本實驗中測量系統的內建電阻值約為 $1 \times 10^{16} \Omega$ ，當待測樣品若接近或等於內建電阻值時，內建電阻與樣品並聯形成電路系統，量測出之電壓值是並聯後的電壓差，並不代表樣品二端的電壓值。若樣品電阻值增大到某程度時，上述的影響就會顯現，量測精確度會減少，誤差會增加。而在實際量測時，發現當元件電阻大於 $1 \times 10^{11} \Omega$ 就難以進行量測，一方面為電阻越大，其充放電的時間很長，以至於輸送電流經過長時間的等待，都無法使元件電壓趨於穩定的狀態，難以測量。另一方面測量大電阻時，量測儀器的連

接線，往往必須採第三軸的傳輸線 (triaxial)，以避免在傳輸線的漏電流產生。依據上述量測情況，我們推測在本實驗架構下，待測電阻有量測上的限制，約大於 $1 \times 10^{11} \Omega$ 就無法進行正確數據的分析。

(a) 未經熱退火處理的氧化鋅奈米線

未經過熱退火處理的氧化鋅奈米線，因為有本質缺陷，而形成 n 型半導體，在多組數據中，我們挑選代表性的樣品，概略的描述其電性曲線，下圖 5.9 為相同元件測量的數據圖組。此樣品在室溫下的電阻值為 $2.20 \times 10^8 \Omega$ ，300 K 時電流與電壓呈線性的直線，隨著溫度下降，直線的斜率漸漸變小，溫度降至 210 K 時，線性的直線慢慢轉變成非線性的曲線，如圖 5.9 (a) 中顯示。而整理成溫度與電阻之關係如圖 5.9 (b)，我們可發現隨著溫度下降，奈米線電阻值增加，且溫度越低，電阻上升的幅度越大，而當電阻增加至 $1 \times 10^{11} \Omega$ 時，電阻充放電的效應逐漸明顯，而導致難以測量。

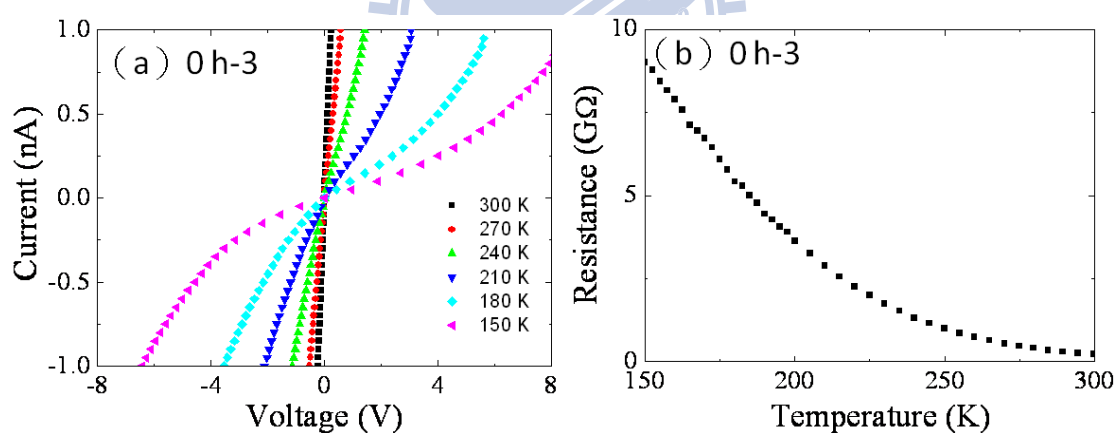


圖 5.9 未經熱退火處理的氧化鋅奈米線之數據圖組 (a) 不同溫度下的電流電壓圖；(b) 為變溫下電阻變化關係圖。

整理上圖 5.9 樣品的實驗數據，在溫度倒數與取對數的電阻關係圖中，我們發現溫度範圍在 300 K 至 230 K 時， $1/T$ 與 $\ln R$ 有逐漸上升的趨勢，依據 Y. W. Heo 等人與 Y. F. Lin 等人的研究成果中，他們採用熱活化傳輸理論分析氧化鋅奈米線的電性傳輸[6-7]，而我們使用蒙地卡羅法，採用上述理論擬合實驗數據，經電腦

大量採樣之擬合結果，發現此溫度區域擬合之曲線與實驗數據大致符合，如圖 5.10 (a) 表示，擬合曲線由圖中實線標明。其中熱活化傳輸理論以下列方程式表示[1,8]

$$R = R_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (\text{式 5.2})$$

其中 R_0 為物質的電阻常數， E_a 為活化能，與變程式跳躍傳輸理論 (式 5.1) 相比較，將 p 值以 1 帶入，上式將可改寫成

$$R = R_0 e^{\frac{T_0}{T}} \quad , \quad \text{其中 } T_0 = \frac{E_a}{k_B} \quad (\text{式 5.3})$$

因此變程式跳躍傳輸理論 p 值為 1 時，將表示成熱活化傳輸理論，而之後擬合數據時，若採用熱活化傳輸理論擬合曲線，將由 $p=1$ 標示。

下圖 5.10 (d) 為未經熱退火之典型多組數據，我們發現此條件下的室溫電阻值落在 $1 \times 10^8 \Omega$ 至 $1 \times 10^9 \Omega$ 中，發現溫度範圍在 300 K 至 230 K 時，隨著 $1/T$ 增加， $\ln R$ 都有逐漸上升的趨勢，因此採用與圖 5.10 (a) 之樣品相同分析方式，以熱活化傳輸理論擬合，其擬合結果與實驗數據大致符合，因此我們推論此溫度範圍內，電子以熱活化傳輸理論為主導。當電阻值越大，其充放電的效應會越明顯，而難以測量，增加了低溫量測的困難，使得低溫區內電性數據不足，進而無法分析低溫範圍內的電子傳輸行為。

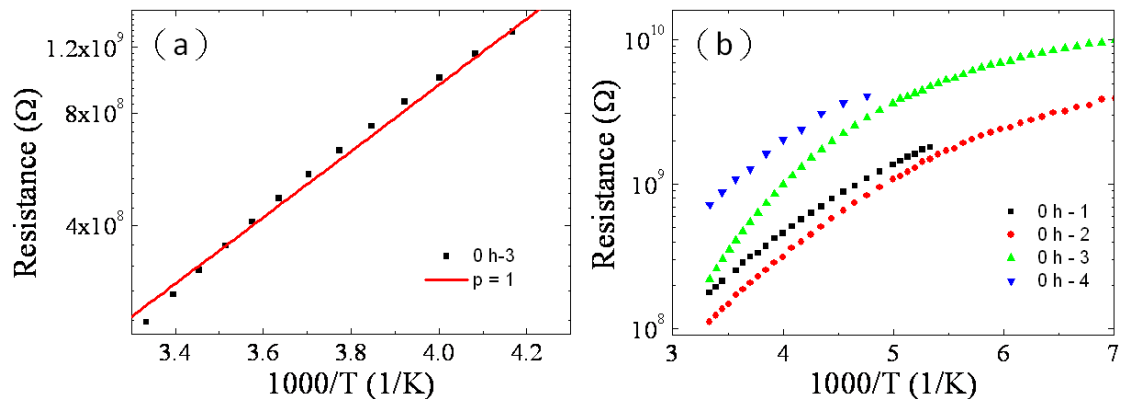


圖 5.10 未經熱退火處理的氧化鋅奈米線之數據圖組 (a) 變溫下電阻變化之關係圖，實線為採用熱活化傳輸理論擬合之結果曲線；(b) 代表性曲線之溫度倒數與

電阻關係圖。

(b) 熱退火 6 小時的氧化鋅奈米線

製作元件前，將氧化鋅奈米線經過熱退火處理，條件為 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 停留 6 小時，下圖 5.11 為代表性樣品的電性圖組，此樣品的室溫電阻值為 $5.25 \times 10^7\ \Omega$ ，觀察電流與電壓的關係圖，當溫度為 300 K 時，數據為線性的直線，隨著溫度降低，其直線的斜率減小，溫度降至 180 K 後，線性的直線漸漸轉為非線性的曲線，而零偏壓附近的數據斜率依然不斷減小，如圖 5.11 (a)。將數據整理成溫度與電阻之關係圖，發現電阻值會隨著溫度下降而逐漸增加，並且當溫度越低，電阻上升的幅度會越大，如圖 5.11 (b) 所示。

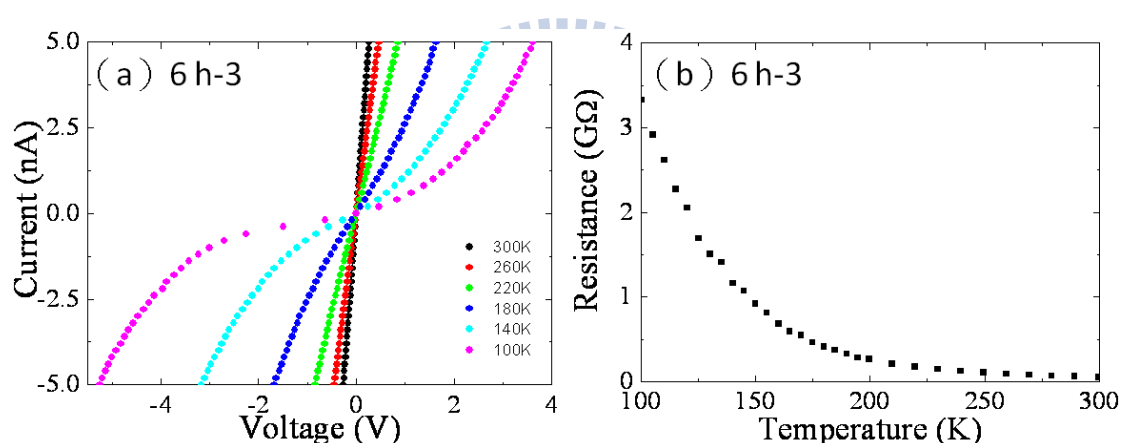


圖 5.11 熱退火環境為 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 停留時間 6 小時的氧化鋅奈米元件電性圖組 (a) 不同溫度下的電流電壓圖；(b) 變溫環境下電阻變化之關係圖。

將上述圖 5.11 的代表樣品，進行數據整理與分析，在 $\ln R$ 與溫度倒數之關係圖中，我們發現隨著 $1/T$ 的增加， $\ln R$ 逐漸變大，此關係圖有往上升的趨勢，如圖 5.12 (a) 所示。依據上小節的數據分析經驗，我們先採用熱活化傳輸理論擬合此實驗數據，當溫度範圍在 300 K 至 180 K 時，擬合的結果與實驗數據相符合，如圖 5.12(a)，其中擬合的結果由實線 $p = 1$ 標明。而擬合的溫度範圍逐漸擴大，但擬合的曲線卻漸漸與實驗數據偏離，並且最小方均根值也逐漸的增加，因此我

們推論電子在低溫處時，其傳輸行為是由另一種傳輸機制所主導。

由 Y. J. Ma 等人的研究結果，他們採用 Mott 考慮的變程式跳躍傳輸理論分析本質摻錳之氧化鋅奈米線數據，描述電子在低溫中的電性傳輸[9]。上述理論的方程式由 (式 5.1) 描述，使用此理論分析實驗數據，我們發現當溫度在 170 K 至 100 K 之間， p 為 4 之變程式跳躍傳輸理論擬合數據時，可得到最佳的最小方均根植，如圖 5.12 (a)，其中虛線代表 $p=4$ 的擬合曲線，因此採用三維之變程式跳躍傳輸理論來說明低溫處電子的傳輸行為。我們推論在 300 K 至 100 K 的範圍內，電子的傳輸由熱活化傳輸轉為三維之變程式跳躍傳輸理論。在圖 5.12(a) 中，實線與虛線會相交於一點，此交點所對應之溫度，我們定義為 T_c ，乃用來描述二傳輸機制轉換的溫度。

在熱退火條件 500 °C 停留 6 小時之多組數據，經整理後可由圖 5.12 (b) 表示，我們發現此條件下的室溫電阻範圍約從 $1 \times 10^7 \Omega$ 至 $1 \times 10^8 \Omega$ ，而分析數據時，採用與圖 5.11 之樣品相同的分析方式，將溫度分為二範圍，並採取對應的理論擬合，而熱活化傳輸理論的溫度範圍約是 300 K 至 200 K，變程式跳躍傳輸理論約由 150 K 附近至 100 K 中，。

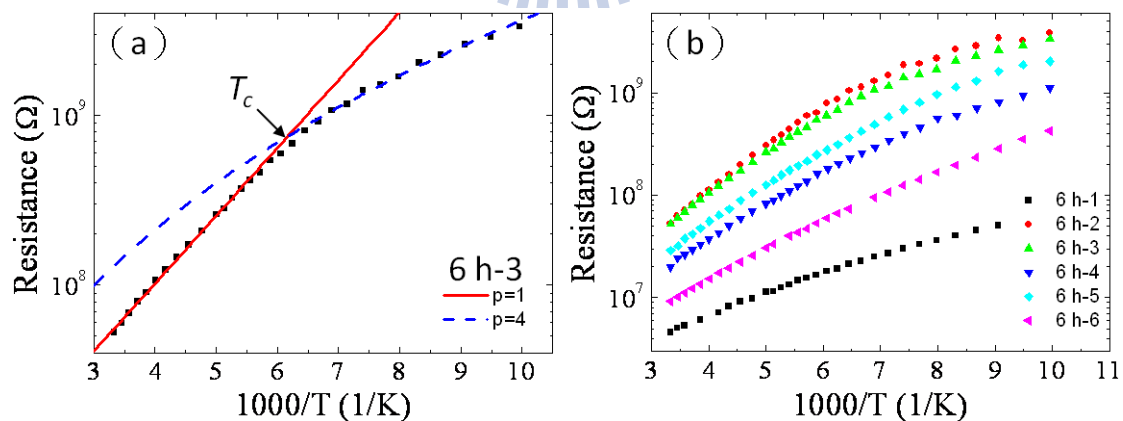


圖 5.12 熱退火環境為 500 °C 停留時間 6 小時的氧化鋅奈米元件電性圖組 (a) 變溫下電阻變化之關係圖，實線為採用熱活化傳輸理論擬合的結果，用 $p=1$ 表示；虛線為使用變程式跳躍傳輸理論擬合的曲線，以 $p=4$ 標明；二曲線之交點由 T_c 標示；(b) 代表性曲線的溫度倒數與電阻關係圖。

(c) 熱退火 24 小時的氧化鋅奈米線

熱退火的條件為溫度上升至 500 °C 停留 24 小時，氧化鋅奈米線先經過此步驟處理後，再製成奈米元件。我們挑選出代表性的樣品，圖 5.13 為此樣品的電性圖組，其室溫電阻值為 $5.03 \times 10^6 \Omega$ ，當溫度為 300 K 時，電流與電壓之關係為線性直線，隨著溫度下降，直線斜率慢慢減少，而溫度降至 100 K 時，線性直線才逐漸轉為非線性曲線，如圖 5.10 (a) 所示。整理數據成變溫環境下電阻之關係圖，我們發現隨著溫度的減少，電阻值不斷的增大，並且當溫度越低，電阻上升的幅度越大，如圖 5.13 (b) 所示。

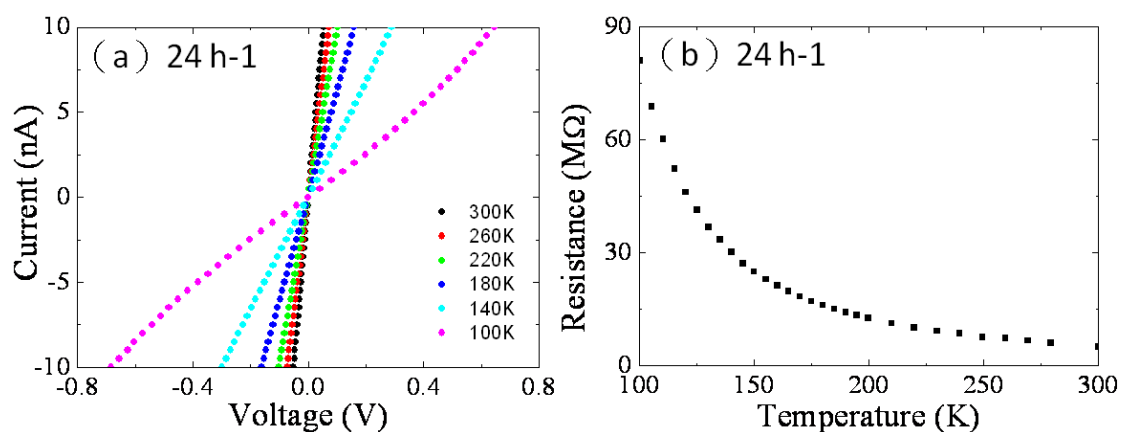


圖 5.13 熱退火環境為 500 °C 停留 24 小時的氧化鋅奈米元件電性圖組 (a) 不同溫度下的電流電壓關係圖；(b) 變溫環境下電阻變化之關係圖。

整理圖 5.13 樣品的實驗數據，在 $\ln R$ 與溫度倒數之關係圖中，隨著 $1/T$ 增加， $\ln R$ 也增大，我們發現 $1/T$ 與 $\ln R$ 之關係圖有往上升趨勢，如圖 5.14 (a) 所示。根據前述經驗，我們採用熱活化傳輸理論擬合此熱退火條件之數據，而溫度在 300 K 至 100 K 的範圍內，擬合曲線與實驗數據符合，因此我們推測此溫度範圍內電子的傳輸行為以熱活化理論為主，如圖 5.14 (a)，其中擬合結果為圖中實線，以 $p=1$ 標示。

經過數據處理，我們可將此熱退火條件下的多組數據整理為 $1/T$ 與 $\ln R$ 之關係圖，如圖 5.14 (b)。我們觀察樣品的室溫電阻值，大約位於 $1 \times 10^6 \Omega$ 至 $1 \times 10^7 \Omega$

的範圍內，隨著 $1/T$ 的增加， $\ln R$ 也有往上升的趨勢，並且採用與圖 5.13 之樣品相同的分析方式，採用熱活化傳輸理論擬合數據，擬合的結果與實驗數據大致符合，且有較小的最小方均根值，表示此條件下的熱退火樣品，在本實驗的變溫範圍中，電子的行為以熱活化傳輸理論所主導。

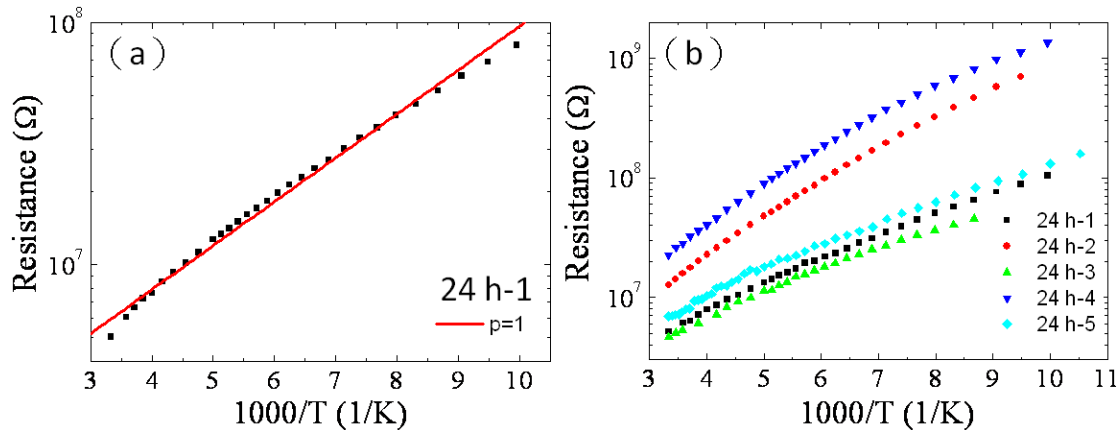


圖 5.14 熱退火環境為 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 停留 24 小時的氧化鋅奈米元件電性圖組 (a) 變溫下電阻變化之關係圖，實線為熱活化傳輸理論擬合之結果，以 $p=1$ 標示；(b) 代表性曲線的溫度倒數與電阻關係圖。

(d) 氧化鋅奈米線之電性傳輸分析

將三種不同熱退火條件的實驗數據作綜合比較，整理成 $1/T$ 與 $\ln R$ 之關係圖，如圖 5.15 所示，其中正方形代表氧化鋅奈米線未經熱退火處理之數據，圓形為樣品經溫度 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 停留 6 小時之熱退火處理的數據，而三角形則是熱退火 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 停留 24 小時的實驗數據。觀察圖 5.15，可明顯發現數據線條有上升的趨勢，並且有序的排列，而相同條件之數據會相鄰的排列，形成區塊，因此發現數據有三大區塊的趨勢。

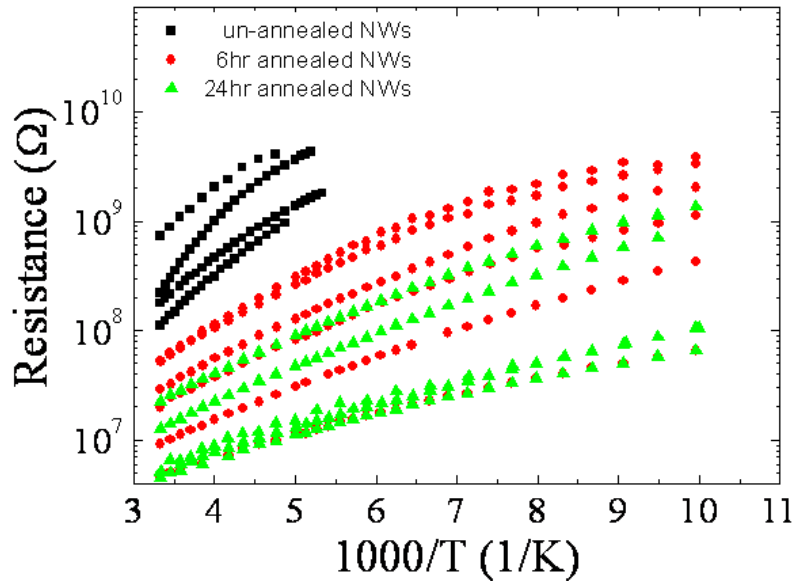


圖 5.15 不同退火條件之變溫電阻綜合比較圖。

根據半導體元件物理中，我們知道電阻 R 與電子濃度 n 有下列關係式

$$n = \frac{L}{e\mu AR} \quad (\text{式 5.4})$$

其中 L 為電阻長度， A 為電阻截面積大小， μ 為電子遷移率，而 e 是電子的電荷量。在氧化鋅奈米元件中，我們知道此材料中的 μ 值為 $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ， L 與 A 分別為元件的電極間距以及奈米線的截面積。將不同退火環境下的室溫電阻值利用 (式 5.4) 並且帶入已知常數，進而計算出電子濃度 n 。將三種條件下的電阻濃度值分別取平均值，未經熱退火樣品平均電子濃度為 $8.11 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ，熱退火 6 小時平均值為 $6.65 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，而熱退火 24 小時則是 $2.54 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，如圖 5.16 中，數據以圓形點標示。我們發現本實驗採用的氧化鋅奈米線的電子濃度較低，並且隨著熱退火時間的增加，氧化鋅奈米線的電子濃度也逐漸增加，並且分別有數量級的差別。由於氧化鋅材料的電子濃度與奈米線中氧空缺的多寡成正比，依據上述在本實驗觀察的結果，我們推論氧化鋅奈米線中的氧空缺會隨著退火時間的增長而增加。

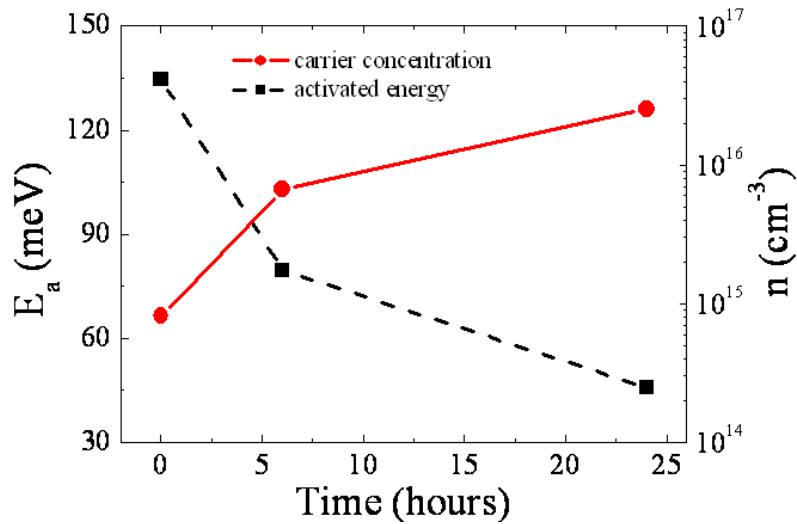


圖 5.16 退火時間與平均電子濃度 n 及活化能 E_a 之綜合關係圖，圓形點為時間與平均電子濃度之數據，正方形點為時間與擬合 E_a 值之數據點。

在不同的樣品上，其取對數之電阻值與溫度倒數關係圖中，高溫區內 $\ln R$ 與 $1/T$ 皆有往上升的趨勢，我們均採用熱活化傳輸理論擬合，但隨著室溫電阻的增加，理論擬合之溫度範圍將會逐漸縮小，依據擬合結果經由計算後，可得到不同室溫電阻對應的活化能 E_a 值，將三種條件下的活化能 E_a 分別取平均值，並整理熱退火時間與活化能 E_a 之關係圖，發現隨熱退火時間的增加， E_a 值會逐漸的下降，由 135 meV 逐漸減少至 46 meV，如圖 5.16 所示。我們推論熱退火時間的增加，氧化鋅奈米線較淺層能階的氧空缺會增加，導致淺層的電子濃度增大，電子跳躍能階的重心漸漸由深層能階轉至淺層，使得活化能 E_a 會隨熱退火時間的增長而減少，而其擬合之 E_a 值與高摻雜氧空缺之氧化鋅的激子束縛能(60 meV) 相比較，有逐漸接近的趨勢。其中下圖 5.17 為時間與氧化鋅材料中摻雜能階位置的相對關係圖，我們推論主要跳躍的摻雜能階會因熱退火時間增長，其能量位置將逐漸往傳導帶移動。

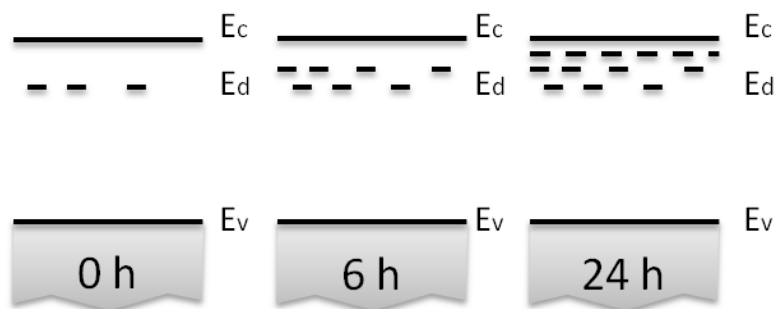


圖 5.17 熱退火時間與氧化鋅材料中摻雜能階位置的相對關係圖。

在熱退火環境為 500 °C 停留 6 小時的樣品中，由先前分析可知，低溫區的實驗數據，我們採用三維之變程式跳躍傳輸理論來描述電子的傳輸行為。經由數據的整理，我們發現當室溫電阻 R_{300K} 越大，其中擬合之 T_0 會快速遞減，而整理成 $\ln R_{300K}$ 與 $\ln T_0$ 之關係圖，可觀察隨著 $\ln R_{300K}$ 的增加， $\ln T_0$ 有下降的趨勢，如圖 5.18 所示。

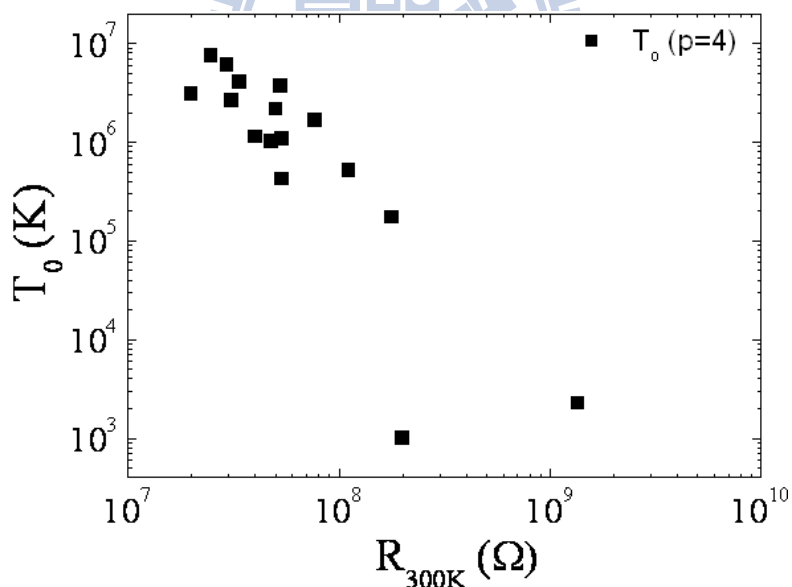


圖 5.18 室溫電阻值 R_{300K} 與擬合結果之 T_0 之關係圖。

在上述的實驗分析中，我們知道熱退火 6 小時的樣品中，電子的傳輸由熱活化傳輸漸漸轉為三維之變程式跳躍傳輸理論，其中定義的轉折溫度 T_c 經過數據整理，我們發現室溫電阻值 R_{300K} 增加，轉折溫度 T_c 會緩慢越增加，進而整理成

$\ln R_{300K}$ 與 T_c 之關係圖，隨著 $\ln R_{300K}$ 變大， T_c 有上升的趨勢，如圖 5.19 所示。因此我們推論電子從摻雜之氧空缺能階跳躍至傳導帶中，主要摻雜能階與傳導帶的能階差為活化能 E_a ，隨著溫度的下降，環境所供給電子的能量小於活化能 E_a ，導致電子無法跳躍至傳導帶中，變成在任意的氧空缺能階中跳躍，其中當電子的濃度越高，表示氧化鋅奈米線之氧空缺生成的淺層雜質能階較多，對應之活化能 E_a 較小，電子處於熱活化傳輸的溫度範圍就越廣，則轉折溫度 T_c 將會越低。

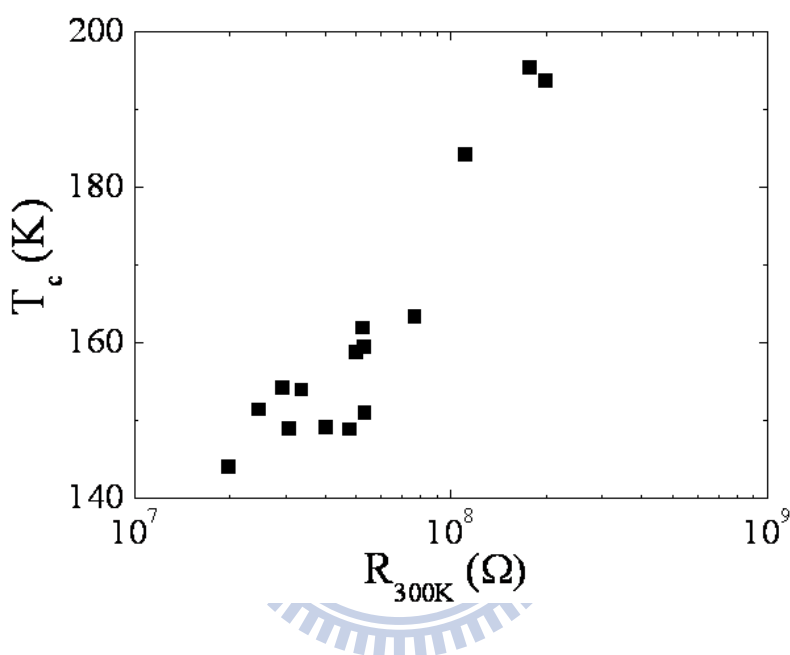


圖 5.19 室溫電阻 R_{300K} 與轉折溫度 T_c 之關係圖。

根據圖 5.19 的趨勢，我們推論若室溫電阻 R_{300K} 越小，其轉折溫度 T_c 也將逐漸減小，表示當氧化鋅奈米線之室溫電阻 R_{300K} 越低時，其電子的傳輸行為會在越低溫處，由熱活化傳輸逐漸轉成變程式跳躍傳輸理論。因此我們猜測在不同條件下的樣品中，其電子傳輸行為會符合上述趨勢。依據我們的猜測，若將熱退火 24 小時之樣品量測範圍至更低溫處，會觀察到與 6 小時退火條件有相同的傳輸轉變現象，在低溫區中轉變成三維之變程式跳躍傳輸。

為了證明上述假設，我們將量測杜瓦瓶內的液態氮更換成液態氦，溫度量測低溫由 100 K 下降至 6 K，並對熱退火 24 小時條件下擁有較低室溫電阻 R_{300K} 之

樣品使用相同的測量方式，送電流探測電壓，取得更大範圍的溫度與電阻之數據。

將量測數據進行處理，依據上述經驗，整理成 $1/T$ 與 $\ln R$ 之關係圖，我們明顯觀察數據曲線有大幅度的轉折，並且高溫區與低溫區內， $1/T$ 與 $\ln R$ 擁有不同程度往上增加的趨勢，而此二溫度範圍採用不同的傳輸理論擬合，高溫區中使用熱活化傳輸，低溫處則採用三維之變程式跳躍傳輸理論進行擬合，其中高溫區的擬合曲線與實驗數據大致符合，低溫區內的擬合結果也符合實驗數據，如下圖 5.20 所示，實線為熱活化傳輸理論擬合結果，由 $p=1$ 標明，虛線為變程式跳躍傳輸理論擬合的曲線，由 $p=4$ 標示。由上述結果，我們得到在熱退火 24 小時條件下的氧化鋅奈米線，將與熱退火 6 小時條件之樣品擁有相同的電性傳輸轉變之行為，並且與我們的猜測符合。

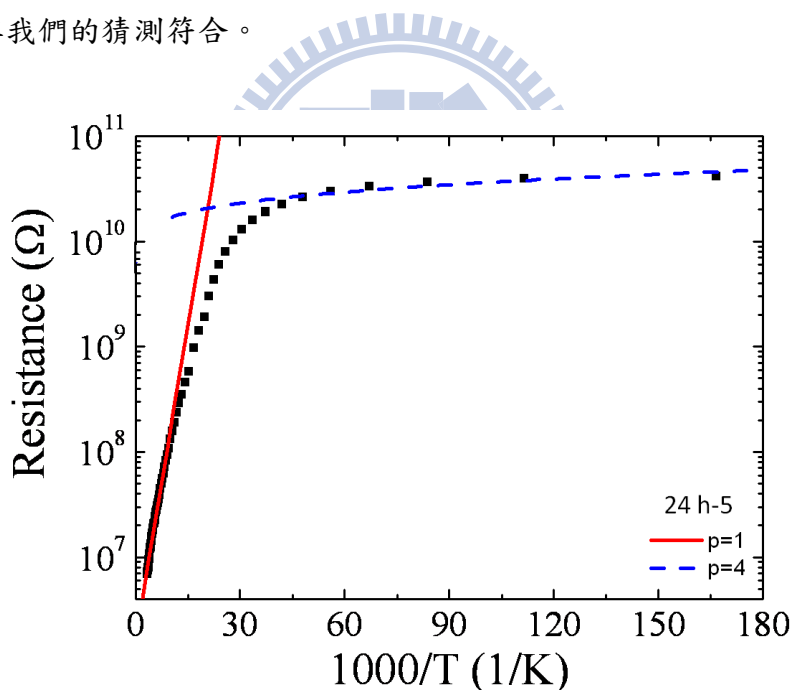


圖 5.20 溫度範圍 300 K 至 100 K，熱退火環境為 500 °C 停留 24 小時的氧化鋅奈米元件變溫下電阻變化圖， $p=1$ 之紅色線條為採用熱活化傳輸理論擬合之結果， $p=4$ 之虛線為採用變程式跳躍傳輸理論擬合之結果。

(e) 氧化鋅奈米線電導疊加模型之電性傳輸分析

第三章原理中，我們學習到傳輸機率會與電流的大小成正比相關，而在先前的分析中，我們簡化成特定溫度範圍內電子將以某種傳輸所主導，其他的傳輸行為影響過小因此忽略。此小節中，我們採用電導疊加的想法，對我們數據重新進行分析擬合。根據前小節的分析中，電子傳輸行為採用熱活化與變程式跳躍這二種機制，考慮上述電子行為在不同溫度時都有發生，以電導疊加的觀念，我們將此二傳輸的電導綜合相加，變成氧化鋅奈米線總電導輸出 G_{total} ，表示成下列方程式

$$G_{total} = G_{thermal} + G_{3D-VRH} \quad (\text{式 5.5})$$

其中 $G_{thermal}$ 為熱活化傳輸之電導， G_{3D-VRH} 為變程式跳躍傳輸之電導。將(式 5.5) 整理成電阻的輸出形式，如下

$$\frac{1}{R_{total}} = \frac{1}{R_{thermal}} + \frac{1}{R_{3D-VRH}} \quad (\text{式 5.6})$$

上式中 $R_{thermal}$ 、 R_{3D-VRH} 為分別為熱活化與變程式跳躍傳輸理論，分別將(式 5.1) 與(式 5.2) 帶入上述方程式，整理後再進一步對我們數據進行擬合。

相同的採用蒙地卡羅擬合法撰寫成 LabVIEW 程式，給予參數適當的範圍，從範圍內隨機取值帶入方程式中並且擬合數據，大量重複的抽樣，直到擬合過程至最小方均根值 (least square fitting)。圖 5.21 中為不同熱退火條件下典型樣品的電性擬合圖組，我們可以發現不同條件下的實驗數據與新擬合之曲線符合，因此推論電子在奈米線中的行為不能單只考慮一種傳輸機制，其他的傳輸機制也會造成些許的貢獻。

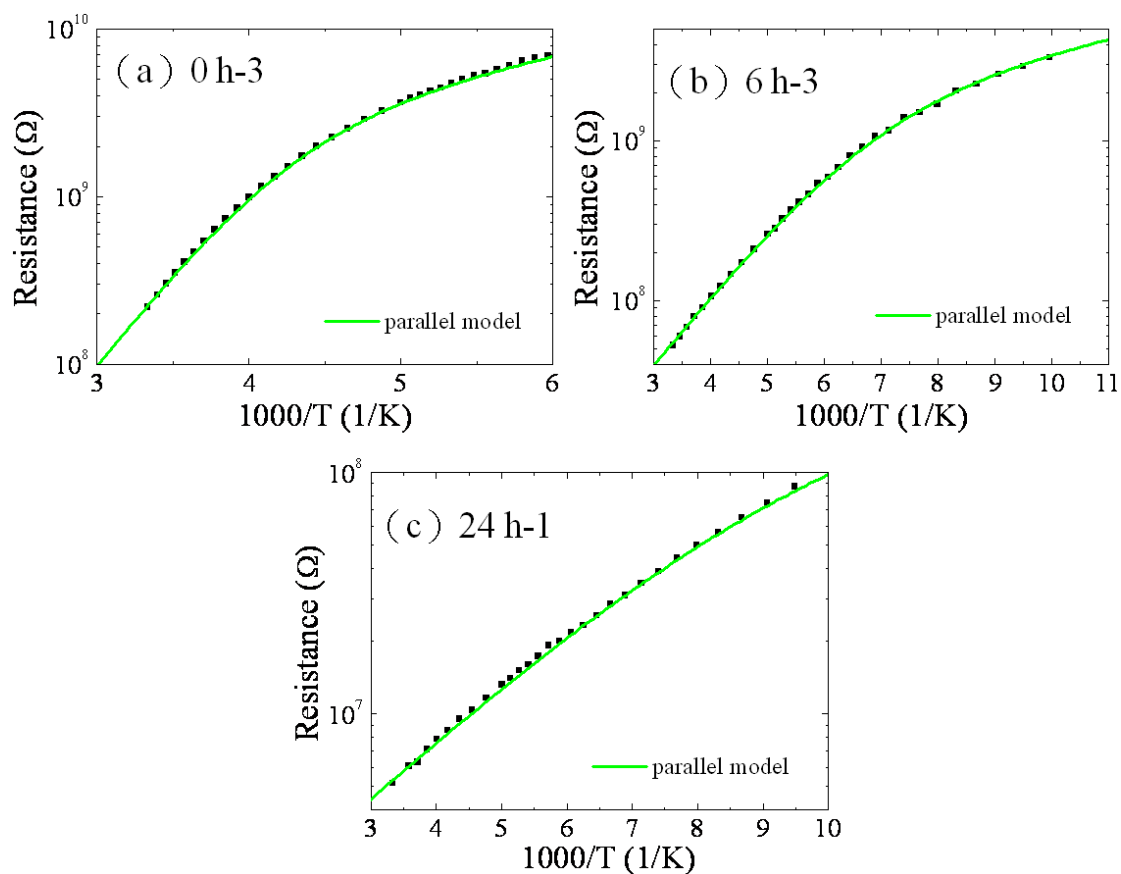


圖 5.21 電導疊加模型擬合之溫度電阻關係圖(a)未經熱處理樣品之關係圖，(b)熱退火 6 小時 500 °C 樣品之關係圖，(c)熱退火 24 小時 500 °C 樣品之關係圖，其中的實線為擬合之曲線。

由電導的觀念對擬合結果分析討論，若電導較大時，此傳輸行為較容易發生，表示較多電子採用此種機制傳輸，也就是說電子的傳輸以此種機制為主導。整理新擬合的結果，把二種傳輸機制作綜合比較，我們發現高溫區中以熱活化傳輸的電導較大，隨著溫度降低，變程式跳躍傳輸的電導值增強，而在低溫區中變程式跳躍傳輸之電導反而比熱活化傳輸的電導較大，此電子的傳輸行為與我們先前簡化模型的分析結果大致相同，因此我們可以推論電子在高溫區時，傳輸行為主要為熱活化機制，隨著溫度的降低，電子將逐漸轉變為變程式跳躍傳輸為主。

熱活化傳輸擬合出的 E_a 值與退火時間作關係圖，數據的分佈圖由圖 5.22(a) 所示，我們可以觀察到隨著退火時間增加，活化能有逐漸變小的趨勢，並且活化

能分佈的範圍也逐漸變小，進一步與先前簡化模型的結果相較，我們發現這二種模型在不同熱退火時間之活化能有相同趨勢的變化，因此我們推論熱退火時間增加，氧化鋅奈米線內部氧空缺生成並且增多，淺層的雜質能階產生，而主要傳導的雜質能階漸漸往傳導帶移動，因此擬合的 E_a 值漸漸變小。三維之變程式跳躍傳輸擬合出的參數 T_0 整理成與室溫電阻值的關係圖，如圖 5.22 (b) 所示，我們觀察 T_0 為散佈的值，數據並沒有規則性的走向，不同的室溫電阻所對應的 T_0 為隨機出現之值。

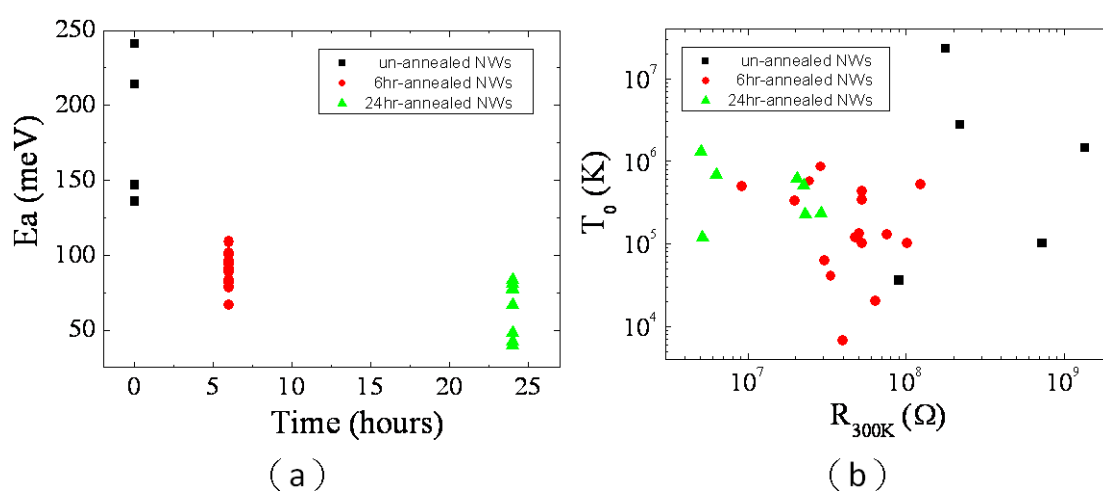


圖 5.22 (a) 不同退火條件樣品擬合之 E_a 值的分佈圖 (b) 不同退火條件樣品擬合之 T_0 值的分佈圖。

在先前的分析討論中，我們定義二傳輸機制轉變之溫度為 T_c 值，而此小節中，我們採用相同的分析方式，將此二傳輸機制之電導相同時所對應的溫度定義為 T_c ，其數據整理成圖 5.23 所示，發現隨著室溫電阻的減小， T_c 值也有逐漸下降的趨勢，與先前簡化模型之分析有相同的結果，我們推論隨溫度下降，電子所擁有的能量不足以跳至傳導帶，進而在雜質能階中隨意跳躍，將有較多的電子由熱活化轉成變程式跳躍傳輸，而室溫電阻值較小時，表示氧化鋅奈米線內部淺層氧空缺較多，其活化能較小，電子將在越低溫處有傳輸機制轉變得行為發生。

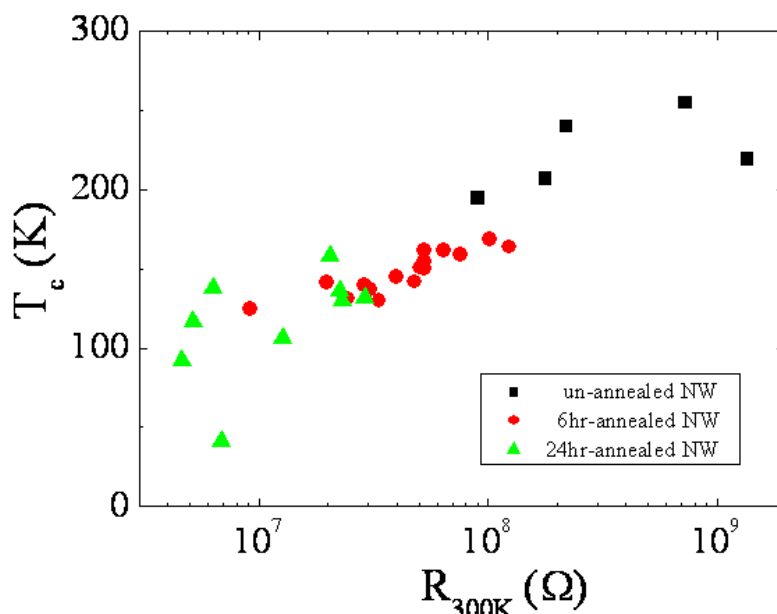


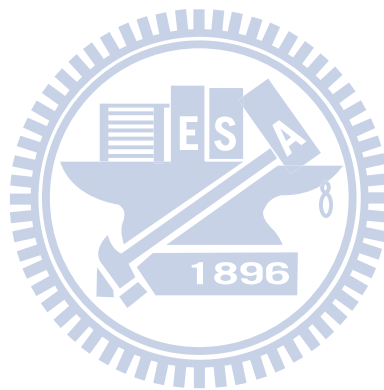
圖 5.23 室溫電阻 R_{300K} 與轉折溫度 T_c 之關係圖。

依據本節實驗的數據分析與探討，我們可以大致上推論出以下結果。首先為隨著熱退火時間的增加，氧化鋅奈米線的電子濃度會隨之增加，表示氧空缺會因退火時間的增長而增多。氧化鋅奈米線的電子傳輸行為，在高溫區為熱活化傳輸理論所主導，隨著溫度降低，較多的電子漸漸以變程式跳躍傳輸理論為主。室溫下電阻值越高，其內部的氧空缺雜質會越少，活化能 E_a 越高，傳輸行為的轉折溫度 T_c 也會越高。

參考文獻：

- [1] D. A. Neamen, Semiconductor Physics & Devices
- [2] 閻守勝 編著，倪澤恩 校訂，五南出版社”固態物理概論”
- [3] A. Tiwari, C. Jin, J. Narayan, M. Park, J. Appl. Phys. **96**, 3827 (2004)
- [4] Y. L. Huang, S. P. Chiu, Z. X. Zhu, Z. Q. Li, J. J. Lin, J. Appl. Phys. **107**, 063715 (2010)
- [5] W. B. Jian, Z. Y. Wu, R. T. Huang, F. R. Chen, J. J. Kai, C. Y. Wu, S. J. Chiang, M. D. Lan, J. J. Lin, Physical Review B **73**, 233308 (2006)

- [6] Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, B. S. Kang, F. Ren, B. P. Gila, S. J. Pearton, Appl. Phys. Lett. **85**, 2002 (2004)
- [7] Y. F. Lin, W. B. Jian, C. P. Wang, Y. W. Suen, Z. Y. Wu, F. R. Chen, J. J. Kai, J. J. Lin, Appl. Phys. Lett. **90**, 223117 (2007)
- [8] S. M. Sze, K. K. NG, Physics of semiconductor Devices 3rd ed. New York : Wiley
- [9] Y. J. Ma, Z. Zhang, F. Zhou, L. Lu, A. Jin, C. Gu, Nanotechnology **16**, 746 (2005)



第六章 結論

本實驗採用線徑大約為 50 nm 的氧化鋅奈米線，將氧化鋅壓印在矽基板，利用電子束微影曝寫電子阻劑，以及熱蒸鍍技術鍍上鈦、金膜，製成奈米元件。量測元件處於溫度 300 K 至 100 K 的環境下，電阻變化的情形。元件內部主要由接點電阻與本質氧化鋅奈米線構成，因此本實驗設計不同的實驗方法，量測二種電阻的電性曲線，進而討論電性的特性與傳輸。

由於元件尺寸逐漸縮小，內部的接觸面積也日漸減少，因此接點電阻對元件的影響逐漸增大。二點測量之電性曲線包含接點電阻與奈米線電阻的影響，四點測量則是本質奈米線電阻的貢獻，因此本實驗採用上述二種量測方式，再經過計算得到接點電阻在變溫環境中的電性數據。我們推論接點電阻造成的原因，乃電極材料中，鈦膜間有鈦氧化物的生成，導致材料間功函數不匹配，而形成金-半介面產生蕭特基接觸。鈦氧化物的增加，表示鈦膜系統中的無序程度增強，我們採用變程式跳躍傳輸理論，擬合實驗數據，其理論是在描述無序系統中電子的傳輸行為。取對數的接點電阻與擬合 p 值之關係圖，有往上升的趨勢，並且擬合的 T_0 與 p 值也有相同的關係。而隨著 T_0 的增加，對應的侷域長度會逐漸縮小，表示當系統內的無序增強，電子波包所佔的體積會逐漸減小，並且電子傳輸的維度也逐漸增加。

此外，有鑑於氧化鋅塊材中氧空缺多寡之電性研究，普遍認為氧空缺造成材料的電子濃度增加，但目前對於氧空缺在奈米線尺度下的電性研究，還很模糊，因此我們對於在此尺度下氧空缺造成的電性改變感到好奇。採用熱退火的方式，使氧化鋅奈米線產生氧空缺，並製作成奈米元件，進行電性上的測量。熱退火的條件為溫度上升至 500 °C，而停留時間有 6 小時與 24 小時的區別。未經熱退火處理的氧化鋅奈米線與退火後的元件樣品之電性數據，作綜合比較與分析討論。我們發現隨著退火時間的增加，室溫電阻值會有下降的趨勢，我們推論因奈米線中氧空缺增加，使得電子濃度變大，導致室溫電阻值下降。

在氧化鋅奈米線之電子傳輸分析中，高溫區皆採用熱活化傳輸理論擬合數據，且隨著室溫電阻的減少，擬合的溫度範圍會逐漸增大。當熱退火時間增加，擬合的活化能 E_a 有逐漸減少的趨勢，我們推論隨著時間的增長，氧化鋅奈米線淺層能階的氧空缺生成，主要的氧空缺雜質能階往傳導帶移動，使得活化能 E_a 逐漸變小。在熱退火 6 小時的樣品中，低溫處我們使用三維的變程式跳躍傳輸理論擬合，可得到較佳的最小方均根值。

同樣在熱退火 6 小時的樣品中，我們觀察隨著溫度減少，其電子的傳輸行為由熱活化傳輸理論逐漸轉成變程式跳躍傳輸理論。我們發現傳輸機制轉變的溫度，會隨著室溫電阻值增加而變大，並且取熱退火 24 小時的樣品，拓展至更低溫的量測，觀察到當溫度降低，電子的傳輸逐漸轉為變程式跳躍傳輸理論。進一步的採用電導疊加的模型進行擬合，其電子在氧化鋅奈米線中的傳輸行為與簡化模型所得到的結果相同。綜合上述電子的傳輸行為，我們可歸納出隨著溫度下降，電子的主要傳輸機制由熱活化傳輸理論逐漸轉成變程式跳躍傳輸理論。我們推論當電子的能量不足以跳躍至傳導帶，使得傳輸機制改變，隨著室溫電阻值增加，氧化鋅奈米線的電子濃度減少，代表淺層氧空缺的能階生成較少， E_a 較大，主要傳導的能階偏離傳導帶，需克服的能階差較大，因此電子會在越高溫時，由熱活化傳輸轉變成變程式跳躍傳輸。

透過本實驗之研究，探討接點電阻的生成原因與傳輸機制，幫助元件尺寸上的縮小。並且研究氧空缺對於氧化鋅奈米線在電性表現的影響，以及討論電子的傳輸行為，進一步瞭解氧化鋅奈米線的電性，幫助此材料拓展至各式各樣的電子產品與光電元件中。