

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

磷化銦奈米元件對光與氣體增益研究

The logo of National Central University (NCU) is a circular emblem with a gear-like border. Inside the circle, there is a stylized figure of a person holding a torch, and the year '1896' is inscribed at the bottom. The logo is positioned behind the English title text.

Enhanced Photoresponse and Gas Sensing of InP
Nanowire Device

研究生：洪子昌

指導教授：簡紋濱 教授

中華民國九十九年七月

磷化銦奈米元件對光與氣體增益研究

學生：洪子昌

指導教授：簡紋濱 教授

國立交通大學電子物理研究所碩士班

摘要

近年來，由於電子元件尺度從微米數量級縮小至奈米數量級，因此在這兩種元件尺度的接點面積將會有 2~3 個數量級的差距，這也可能導致奈米元件的接點電阻比傳統元件的接點電阻大 100~1000 倍，並且接點電阻也可能會對整個元件的電阻值有所貢獻。本實驗中，磷化銦奈米線是藉由溶液-液相-固相成長法製備而成，並且將平均直徑與長度分別約為 20 nm 及 2-5 μm 的磷化銦奈米線存放於甲苯溶劑中儲存，再藉由標準電子束微影技術製作兩點量測的磷化銦奈米元件。為了改善接點電阻及縮小元件的室溫電阻值，我們會在進行觀察元件的電流-電壓行為之前，先將所有製備好的奈米元件在高真空下進行熱退火，其中溫度與時間條件為 400 $^{\circ}\text{C}$ 持續 1 分鐘。我們觀察到雖然元件裡的磷化銦奈米線是從相同溶液中撷取出，而且奈米元件的幾何結構也是固定不變地，但其室溫電阻值變化卻相當地大。我們推測室溫電阻值的差異是來自於接點電阻貢獻所致。藉由電阻對數-溫度倒數圖，奈米線主導電性元件及接點電阻主導電性元件可清楚地被分辨出來。熱活化傳輸理論可以用來解釋高溫處傳輸行為，在低溫處實驗數據則可用變程跳躍傳輸理論來加以說明。此外，我們也發現當元件室溫電阻越大時，熱活化傳輸理論所擬合的範圍會越小，這意味著接點電阻隨著室溫電阻的上升將逐漸地主導整個元件的電阻。另一方面，在照光與曝氣的實驗中，我們發現無論是奈米線或接點電阻所主導的奈米元件皆會有電阻的變化。令人訝異的是接點主導

電性元件在照光或曝氧後的電阻變化率會比磷化銦奈米線主導電性元件大的許多。



Enhanced Photoresponse and Gas Sensing of InP

Nanowire Device

Student :Tsu-Chang Hung

Advisor : Prof. Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

The dimension of electronic devices are reduced further and further from micrometer to nanometer scale and the electrical contact area is squeezed in size by 2-3 orders of magnitude. As a consequence, the contact resistance of nanoscale devices could be hundred or thousand times larger than that of conventional devices and dominant to the total resistance of devices. Indium phosphide (InP) nanowires were synthesized by using a self-seeded, solution-liquid-solid growth method and were stored in a toluene solvent. InP nanowires are ~ 20 nm in diameter and 2-5 μm in length. By using a standard electron-beam lithography technique, two-probe InP nanodevices were fabricated. In order to improve the electrical contact and to diminish the total resistance, all of InP nanowire devices were annealed at 400 °C in a high vacuum for 1 min before measurements of current-voltage curves. The room-temperature resistance of these devices varied considerably although the InP nanowires were picked up from the same source and the dimensions of the nanowires and devices were kept the same. It was conjectured that the difference of room-temperature resistance comes from the contribution of contact resistance. According to the temperature behaviors, the nanowire devices can be categorized into nanowire- and contact-dominated ones. The temperature dependent resistance follow the thermally activated and variable range hopping transport at high and low temperatures, respectively. Moreover, as for high room-temperature resistance devices, the temperature range of resistance following the thermally activated transport shrinks, implying that the contact is deteriorated and dominant to the total resistance. On the other hand, both nanowire- and contact-dominated devices were exposed to light and oxygen gas to see any different responses. Surprisingly, in comparison with the nanowire-dominated devices, the contact-dominated devices always exhibit a much higher ratio of resistance changes in response to either light or oxygen gas exposures.

致謝

這篇碩士論文的完成要感謝的人實在很多。首先，我要感謝簡紋濱老師這兩年來細心的教誨及照顧，才能使我在實驗及想法上有更深入的瞭解，再來非常非常非常感謝彥甫學長在數據處理及專業知識上能夠很有耐心的教導我，使我對半導體材料有初步的認識，接著感謝逸青學長教我 solidwork 及工具操作，才能使我完成論文裡的實驗儀器圖，還有感謝學長姐怡然、文澤、家弘、育偉、阿一、淞芳、彥羽的教導，以及每天一起上下學兼亦師亦友的文佳、跟我一樣都為高師人的好同學竹芸、姿涵、維倫、一起打球的紹謙、光華、戊靖、昶廷、聖聰，還有一起聊天的明洵、加欣，及雅琪，最後是感謝家人的支持與女友的陪伴，因為有你們大家，才会有這篇論文的誕生，真的很謝謝你們，謝謝。



目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
致謝.....	IV
目錄.....	V
圖目錄.....	VII
第一章緒論.....	1
參考文獻.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1磷化銦奈米線的基本特性.....	3
2.2光感測文獻回顧.....	4
2.3氣體感測文獻回顧.....	7
2.3.1.氣體感測薄膜元件.....	7
2.3.2氣體感測奈米元件.....	9
2.3.2.1.銦化物奈米元件.....	9
2.3.2.2其他無機奈米元件.....	10
2.4 接點電阻對奈米線元件的影響.....	12
2.4.1確定接點電阻的存在.....	12
2.4.2接點電阻對奈米線元件的影響.....	14
2.4.3改善接點電阻對奈米線元件的影響.....	17
參考文獻.....	21
第三章 實驗原理.....	23
3.1熱活化傳輸理論(thermally activated transport theory).....	23
3.2變程跳躍傳輸理論(Variable Range Hopping theory,VRH).....	27

3.2.1 安德森定域的概念.....	27
3.2.2 變程跳躍傳輸理論.....	29
3.3 光感測與氣體感測理論.....	31
3.3.1 氣體感測理論.....	31
3.3.2 光感測理論及響應率.....	32
參考文獻.....	34
第四章 實驗.....	35
4.1 實驗儀器與技術.....	35
4.1.1 氣體感測裝置.....	35
4.1.2 高溫加熱爐.....	36
4.1.3 熱蒸鍍機(thermal evaporator)	37
4.1.4 低溫致冷器(cryostat)	38
4.1.5 掃描式電子顯微鏡(scanning electrons microscope, SEM)	39
4.1.6 電子束微影技術(electron-beam lithography, EBL)	41
4.2 實驗步驟.....	42
4.2.1 磷化銦奈米線製備.....	42
4.2.2 單根磷化銦奈米線元件之製備及量測.....	43
參考文獻.....	48
第五章 結果與討論.....	49
5.1 磷化銦奈米線結構及其元件之觀察.....	49
5.2 磷化銦奈米線之電性傳輸特性.....	51
5.3 磷化銦奈米線之光感測特性.....	57
5.4 磷化銦奈米線之氣體感測特性.....	61
參考文獻.....	66
第六章 結論.....	67

圖目錄

圖2-1 磷化銦結構的示意圖 [1]	3
圖2-2 交叉奈米線元件(n-n接面)的場發式電子顯微鏡圖 [3]	4
圖2-3 (a)在2.5 V的順偏壓下，磷化銦奈米線p-n接面的電致發光圖，插圖為光致發光圖，比例尺為5 μm 。(b)電致發光強度與電壓的關係圖，插圖為電流與電壓特性圖及p-n接面的電子顯微鏡圖，比例尺為5 μm [3]	5
圖2-4 (a)在不照光情況與在白光照射下的電流與電壓關係圖，插圖為電流與電壓的對數曲線圖。(b) 在不照光情況、白光與630 nm的氬氬雷射照射下的電流與電壓關係圖 [4]	6
圖2-5 (a)將波長為630 nm的氬氬雷射照射後的電流與電壓關係圖。(b)在波長為630 nm的氬氬雷射照射後，光電流衰減與偏壓大小的關係圖 [4]	7
圖2-6 薄膜厚度為(a)0.3 μm ；(b)4 μm 對NO ₂ 的反應圖。(c)在溫度20 $^{\circ}\text{C}$ ；(d)在溫度100 $^{\circ}\text{C}$ 環境下，薄膜對NO ₂ 的反應圖。(e)在溫度150 $^{\circ}\text{C}$ 環境下，薄膜對NH ₃ 的反應圖 [5]	8
圖2-7 (a)電流與電壓關係圖。(b)電導變化率與氣體濃度關係圖 [6]	9
圖2-8 多根並聯氧化銦奈米線元件(a)在不同濃度二氧化氮下的反應圖；(b)在氨氣及二氧化氮下的反應圖 [6]	10
圖2-9 (a)曝於氧氣及一氧化碳的電流與時間關係圖。(b)在oxidizing氣體及reducing氣體的環境下的原理示意圖。(c)在氨氣與10%氧氣環境下，再曝於一氧化碳環境的電導與時間關係圖。(d)在280 $^{\circ}\text{C}$ 、250 $^{\circ}\text{C}$ ，與200 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度下，曝於不同一氧化碳濃度與電導變化關係圖 [7]	11
圖2-10 (a)不同半徑的氧化鋅奈米線元件與電導變化率之關係圖。(b)氧化鋅奈米線在不同濃度下的電流與電壓關係圖，插圖為閘極電壓與靈敏度的關係圖 [8]	12
圖2-11 類比於傳輸線的金屬-半導體界面模型 [9]	13
圖2-12 (a)及(b)皆為在進行快速熱退火之後，兩點與四點量測對溫度的關係圖	

[10].....	14
圖2-13 (a)不同鈦厚度的電流與電壓關係圖。(b)奈米元件電阻與鈦厚度的關係圖	
[11]	14
圖2-14 (a)室溫電阻與擬合參數p的關係圖。(b)在(a)中所對應區域的鈦與氧化鋅奈米線接面結構圖 [12]	16
圖2-15灰色部分為曝光區域，而曝光區域有(a)整個金電極結構；(b)和(c)電極與奈米碳管之間的接點；(d)奈米碳管的中心 [13]	17
圖2-16兩點量測電阻與曝光劑量的關係圖，曝光區域為整個金電極結構 [13] ...	18
圖2-17三個不同奈米碳管元件的溫度與電阻關係圖 [10]	19
圖2-18 (a)量測方式圖解。(b)電流(從1區流向2區)與電壓關係圖。(c) 電流(從汲極流向源極)與電壓關係圖。(d)電流(從3區流向4區)與電壓關係圖。(e) 電流(從汲極流向源極)與電壓關係圖 [14]	19
圖2-19電流經過電極與奈米碳管接面(a)之前；(b)之後的電子顯微鏡圖 [14]	20
圖3-1 (a)有週期排列的材料之位能與狀態密度關係圖。(b)無序體的位能與狀態密度關係圖 [5]	28
圖3-2定域化長度為 a 的定域態波函數 [5]	29
圖3-3一定域態可能經由不同的穿隧路徑至另一個不同位置及能量的定域態 [5]	29
圖3-4 (a)氧(鈍化氣體)；(b)氨(減少氣體)吸附n型材料之示意圖 [6, 7]	32
圖4-1氣體感測器之示意圖.....	36
圖4-2高溫加熱爐之示意圖.....	37
圖4-3熱蒸鍍機之示意圖.....	38
圖4-4低溫致冷器之示意圖 [3]	39
圖4-5掃描電子顯微鏡(Jeol SM-6380)之示意圖 [3]	40
圖4-6顯影液成分比例與解析度的關係表 [3]	41

圖4-7 Solution-Liquid-Solid成長示意圖及反應方程式 [1]	42
圖4-8磷化銦奈米線元件製作流程示意圖(a)散佈磷化銦奈米線(b)塗佈電子阻劑(c)進行電子束微影(d)完成微影圖型(e)蒸鍍鈦金電極(f)舉離(g)抽真空加熱 (h)製作導線(i)進行量測 [2]	43
圖5-1 (a)浸泡於甲苯溶劑中的磷化銦奈米線溶液圖。(b)在溶液中的低放大倍率；(c)高放大倍率之穿隧式電子顯微鏡圖 [1]	49
圖5-2磷化銦奈米線數量與直徑大小的關係圖及高斯分佈函數擬合的結果 [2]。	50
圖5-3 (a)與(b)為磷化銦奈米線的高解析度穿隧式電子顯微鏡影像圖 [2]	50
圖5-4 (a)製作完成的磷化銦奈米線元件之電子顯微鏡圖。(b)鈦金電極接上磷化銦奈米線兩端之電子顯微鏡圖.....	51
圖5-5 (a)三組磷化銦奈米元件(室溫電阻值分別約為 $2.9 \times 10^7 \Omega$ (S1)、 $2.1 \times 10^8 \Omega$ (S2)及 $1.5 \times 10^9 \Omega$ (S3)的電流-電壓關係圖.....	52
圖5-6 磷化銦奈米元件S1(電阻值約為 $2.9 \times 10^7 \Omega$)在變溫環境中的電流-電壓關係圖.....	53
圖5-7 磷化銦奈米元件S4(電阻值約為 $3.4 \times 10^8 \Omega$)在變溫環境中的電流-電壓關係圖.....	53
圖5-8磷化銦奈米元件S5(電阻值約為 $1.4 \times 10^9 \Omega$)在變溫環境中的電流-電壓關係圖.....	54
圖5-9 磷化銦奈米元件S6、S7及S8的電阻對數-溫度倒數關係圖，並且用熱活化傳輸理論(擬合曲線為實線)與變程跳躍傳輸理論(擬合曲線為虛線)擬合.....	55
圖5-10磷化銦奈米元件S9的電阻-溫度導數關係圖，並且用熱活化傳輸理論(擬合曲線為實線)與變程跳躍傳輸理論(擬合曲線為虛線)擬合.....	56
圖5-11 本質奈米線(實線表示)與接點電阻(虛線表示)主導電性的元件分別在照光前後之電阻率-時間關係圖.....	57
圖5-12 元件在照光前後的電阻變化-樣品室溫電阻關係圖.....	60

圖5-13 (a)金屬電極與磷化銦奈米線照光前後之內部電子流動示意圖與其能帶關係圖(此為本質奈米線主導電性的元件)。(b)金屬電極與磷化銦奈米線照光前後之內部電子流動示意圖與其能帶關係圖(此為接點電阻主導電性的元件)60

圖5-14本質奈米線(無error bar)與接點電阻(含有error bar)主導電性的元件分別在氮氣與氧氣環境下量測電阻變化率-時間的關係.....61

圖5-15 磷化銦奈米元件的室溫電阻變化率-室溫電阻關係圖.....62

圖5-16 (a)金屬電極與磷化銦奈米線曝氧前後之內部電子流動示意圖(此為本質奈米線主導電性的元件)。(b)金屬電極與磷化銦奈米線曝氧前後之內部電子流動示意圖(此為接點電阻主導電性的元件)65



第一章緒論

在過去二十年來半導體材料的尺寸越做越小，從塊材、薄膜，甚至是奈米線，其中，奈米線的發展潛力已經獲得許多學術研究及業界注意，主要原因是由於低製作成本、體積小、量子效應較明顯，及擁有較大表面積與體積比 (surface-to-volume ratio) 的幾何獨特性等 [1]，因此在奈米尺度上的電子與光子元件正蓬勃的發展。

在半導體材料中的 III-V 族半導體由於多數為直接能隙(direct bandgap)半導體，而且在兩個能帶之間的躍遷不需要改變晶格動量便可發生，故經常被用來當作光電元件的材料。在 III-V 族半導體中，磷化銦(InP)擁有比其他半導體較高的電子遷移率，電子在通過磷化銦半導體材料速度快，這表示磷化銦奈米線可以更效率的運送電子，因此在製作奈米等級的光電元件相當具有潛力。

磷化銦奈米線具有光致發光(photoluminescence)的特性，從偏振光的量測中顯露出磷化銦奈米線對於垂直或是平行偏振相當靈敏。這些本質的各向異性可被用來製作成奈米尺度的光感測器，對於積體光子電路(integrated photonic circuits)、光轉換器(optical switches)、近場影像(near-field imaging)、高解析度的偵測器(high-resolution detectors)相當有用，而若將磷化銦奈米線埋入太陽電池聚合物層中，也可以大大增加太陽電池的轉換效率 [2, 3]。

除了光感測方面，由於空氣汙染日趨惡化及工業上的需求，高效能氣體感測器的發展倍受重視 [4]，以磷化銦奈米線製作的氣體感測器，由於元件製作容易、製作成本低廉，以及與微處理器結合成氣體感測器或攜帶型監測器 [5]，因此未來可能將廣泛地應用在家庭及工業中以偵測有毒氣體。在過去研究的氣體感測器反應機制主要是利用材料對氣體產生吸附作用而改變電阻值，若能提升與材料接觸的反應表面積，則靈敏度及響應速率隨尺寸的減少而明顯的增加。

本實驗是利用磷化銦奈米線去觀察照光的反應實驗、曝於氧氣與氮氣的響應曲線，以及變溫中量測電流與電壓的關係，並且研究探討其原理機制。

參考文獻:

- [1] Clint J. Novotny, Edward T. Yu, and Paul K. L. Yu. *Nano Lett* **2008**, 8, 775.
- [2] Jianfang Wang, Mark S. Gudiksen, Xiangfeng Duan, Yi Cui, Charles M. Lieber, *Science* **293**, 1455 (2001).
- [3] 張家弘, “磷化銦奈米線場效電晶體之光電特性”國立交通大學電子物理研究所碩士論文(2009)
- [4] Ganhua Lu, Leonidas E. Ocola, and Junhong Chen, *Adv. Mater.* **2009**, 21,2487.
- [5] E. Comini, G. Faglia, and G. Sberveglieri, Zhengwei Pan, and Zhong L. Wang. *Appl. Phys. Lett.* 81, 1869 (2002).



第二章 文獻回顧

以下四小節是介紹磷化銦奈米線的基本特性、光與氣體感測文獻、接點電阻文獻，分別為 2.1 節磷化銦奈米線的基本特性，2.2 節光感測文獻回顧，2.3 節氣體感測文獻回顧，2.4 節探討接點電阻與奈米線元件的影響。

2.1 磷化銦奈米線的基本特性

磷化銦是屬於 III-V 族閃鋅結構(Zincblende)的半導體材料，結構如圖 2-1 所示，其晶格常數為 0.588 nm，電子遷移率約為 $5400 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，崩潰電場為 $5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ ，密度為 4.81 g/cm^3 ，介電常數為 12.9，熔點約 1335 K，熱傳導係數為 $0.68 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$ ，在室溫時呈現黑色立方晶體。

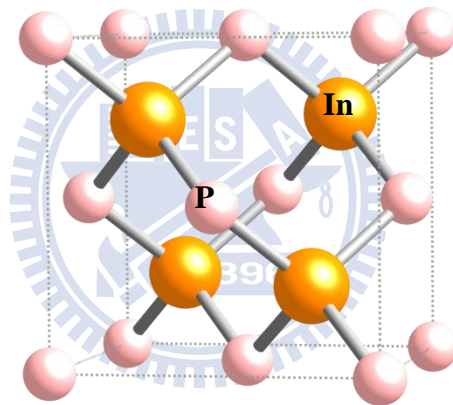


圖 2-1 磷化銦結構的示意圖 [1]。

磷化銦的能帶隙(bandgap)約為 1.35 eV，為直接能隙的材料，再加上其有較高的電子遷移率，使磷化銦在光電元件上被廣泛的應用，應用方面如場效電晶體(Field-effect transistors)、單電子電晶體(single-electron transistors)、光偵測器(photodetectors)、高電子遷移動率電晶體(High Electron Mobility Transistor, HEMT)、微波元件(RF devices)、雷射二極體(laser diode)、發光二極體(light emitting diode)和太陽能電池(solar cell)等光電元件，故磷化銦是重要的光電半導體材料。此外，製作磷化銦單晶基板的技術更是目前少數可信賴的光電基板之一。

目前奈米線生長技術愈來愈成熟，高結晶的 III-V 族奈米線可以藉由氣相-液相-固相成長(vapor-liquid-solid growth, VLS)、雷射輔助觸媒成長(laser-assisted catalytic growth, LCG)、氧化物輔助成長(oxide-assisted growth)及熱蒸發成長(thermal evaporation growth)合成，但以上成長機制所需溫度較高，而形成的奈米線直徑較大，故有時無法觀察到量子侷限效應，也因為如此，使用一種以溶液為基底的溶液-液相-固相成長法(self-seeded, solution-liquid-solid growth)製備之，此方法需求的成長溫度較低(約 200 °C)，容易成長出直徑較小的奈米線，若使用低熔點的鈾當催化劑，可以成長出高純度及少缺陷的磷化鈾奈米線，因此本實驗將採用溶液-液相-固相成長法(self-seeded, solution-liquid-solid growth)製備 [1, 2]。

2.2 光感測文獻回顧

在 2001 年 Xiangfeng Duan 等人為了瞭解磷化鈾奈米線的光感測特性，他們先利用四點量測方式確定磷化鈾奈米線與金屬接點為歐姆接觸，其目的證實是由本質奈米線產生光致發光現象，再使用閘極電壓來分辨元件的 n 型與 p 型(前者是奈米線摻雜銻，後者是奈米線摻雜鋅)，接著製作含有 $p-n$ 接面的奈米線元件，此元件結構如圖 2-2 所示。

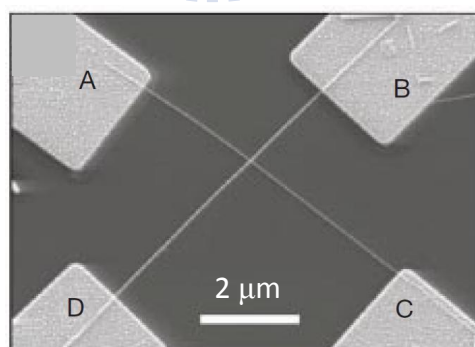


圖 2-2 交叉奈米線元件($n-n$ 接面)的場發式電子顯微鏡圖 [3]。

在圖 2-2 中，AC 端及 BD 端皆為 n 型，故他們將其中一端改為摻雜鋅的奈米線，使其成為含有 $p-n$ 接面的奈米元件。將元件照光後， $p-n$ 接面會吸收光子進躍遷至較高能態的激發態後返回低能態，同時放光子的過程，則此過程稱為光

致發光(photoluminescence, PL)，若放光子過程是由外加電場所致，則稱為電致發光(electroluminescence, EL)，如圖 2-3 所示。

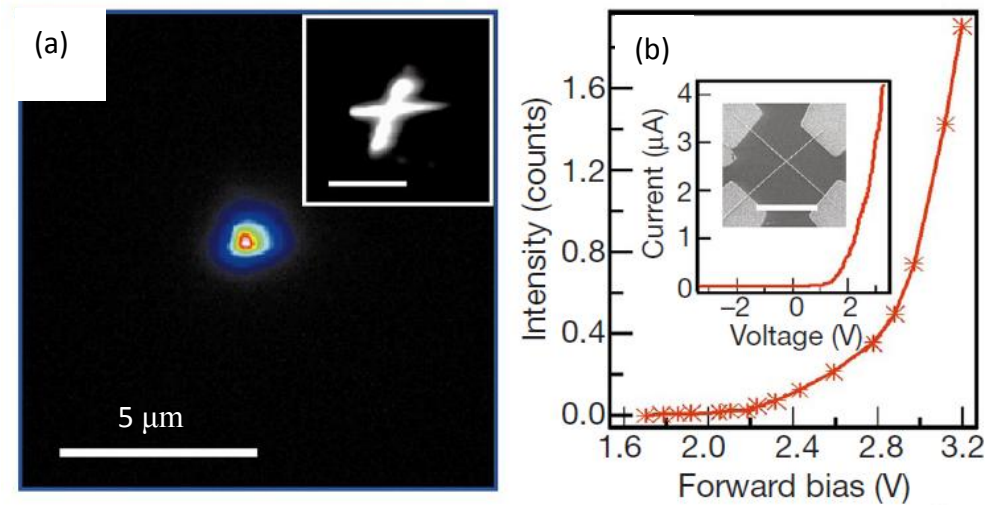


圖 2-3 (a)在 2.5 V 的順偏壓下，磷化銦奈米線 p-n 接面的電致發光圖，插圖為光致發光圖，比例尺為 5 μm 。(b)電致發光強度與電壓的關係圖，插圖為電流與電壓特性圖及 p-n 接面的電子顯微鏡圖，比例尺為 5 μm [3]。

圖 2-3 (a)是在施加 2.5 V 偏壓下的電致發光影像，插圖為光致發光的影像，由光致發光影像觀察出奈米線元件確實是兩個交錯線的結構，再將電致發光與光致發光影像比較之下，電致發光最亮影像位置是和光致發光的交叉點位置互相符合。另一方面，在圖 2-3 (b)中，他們觀察到電壓在 1.7 V 時，電致發光強度開始被偵測到，電壓在 1.5 V 為導通電壓，大於此電壓後的電流會明顯地增幅，而插圖中可以觀察元件有整流的性質，因此他們由以上的觀察證實發光源是來自於奈米線的 p-n 接面 [3]。

在 2007 年 Ataur Sarkar 將磷化銦奈米線元件放置在黑暗、白光及波長為 630 nm 氬氫雷射照射中的三種情況下量測電流-電壓關係圖，如圖 2-4 所示。在圖 2-4 (a)中，由於有照射光的元件會產生電子-電洞對，透過外加偏壓下產生光電流，電阻值會減小，因此在電流-電壓關係圖中的斜率會大於在黑暗中量測的斜率；然而，由於雷射光的波長比磷化銦的能帶隙小，所以有較強的能量能夠使奈米線

產生較多的電子-電洞對，斜率則比在黑暗及白光中更加明顯地增大，如圖 2-4 (b) 所示。又由於非晶矽電極為一重摻雜的 n 型電極，其近似於金屬電極，在電極照光後產生的光激子不可能增加載子濃度，因此證實光電流起源是磷化銦橋奈米線。另一方面，他們將元件用波長為 630 nm 的氦氖雷射照射後，每隔一段時間量測其電流與電壓關係，如圖 2-5 (a) 所示，他們觀察照射過後所產生的光電流會隨著時間而漸慢地衰減，其中在 10 小時的衰減時間後，電流約降至 15 nA，這表示在關掉雷射照射後，奈米線有殘餘性的光導電率。然而，在曝光後的元件會生成較大的光電流，主要是由於當時是有電子-電洞對的產生，隨著時間的消逝，元件會因為電子-電洞的復合率增加進而發生衰減的情形。

最後他們為了瞭解偏壓是否會影響載子電流的衰減，故記錄與電壓相依的光電流曲線，如圖 2-5 (b) 所示。他們所施加偏壓範圍是 -8 V 至 2 V 之間，而載子密度是相同地，圖 2-5 (b) 顯示出光電流曲線類似指數衰減圖形，在高偏壓情況下的衰減速度較快且 10 分鐘後的光電流與偏壓不相關，主要是由於雷射光照射後所產生的電子電洞對會存在於兩電極之間，若使用大偏壓下會將其給掃除掉，因此光電流會比其他偏壓還快降低，隨著時間的增加，剩餘的載子會因為雙異質接面的內建電位、奈米線的缺陷、空間電荷效應等原因而造成趨向於穩定的光電流 [4]。

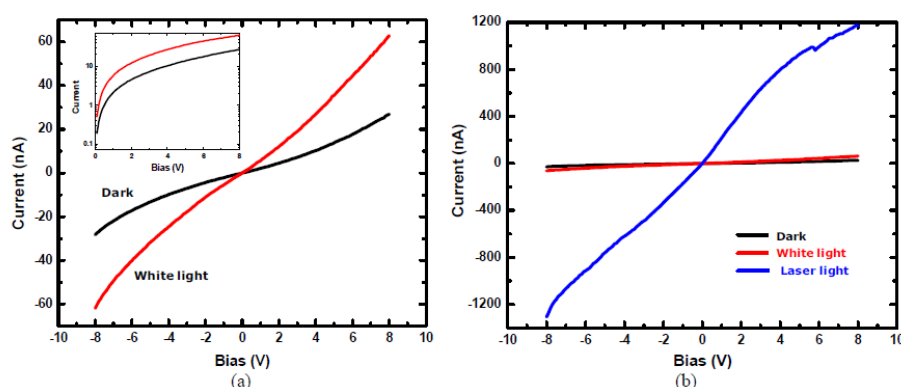


圖 2-4 (a) 在不照光情況與在白光照射下的電流與電壓關係圖，插圖為電流與電壓的對數曲線圖。(b) 在不照光情況、白光與 630 nm 的氦氖雷射照射下的電流與電壓關係圖 [4]。

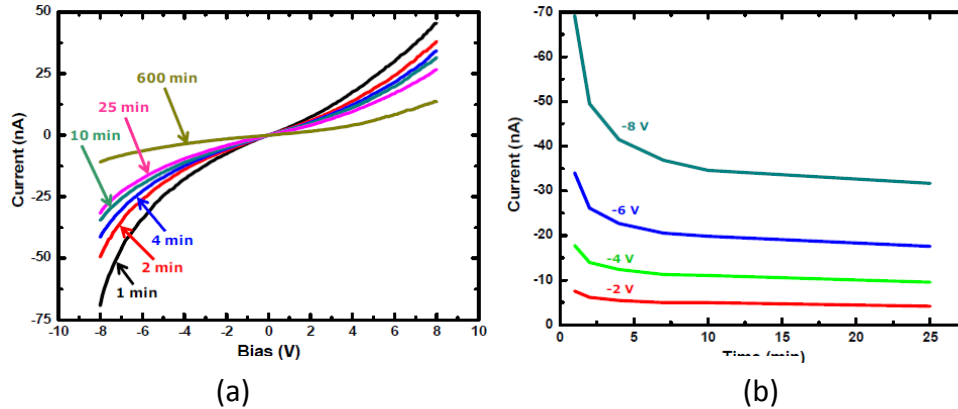


圖 2-5 (a)將波長為 630 nm 的氬氬雷射照射後的電流與電壓關係圖。(b)在波長為 630 nm 的氬氬雷射照射後，光電流衰減與偏壓大小的關係圖 [4]。

2.3 氣體感測文獻回顧

2.3.1. 氣體感測薄膜元件

在 1997 年 V.Battut 等人利用氣相磊晶(vapor-phase epitaxy method)之方法，在摻有鐵的半絕緣體磷化銦的基板上成長出 n 型磷化銦(InP)薄膜，並將厚度為 $0.3 \mu\text{m}$ 及 $4 \mu\text{m}$ 的磷化銦薄膜元件曝於氧氣、二氧化氮及氨進行量測，他們觀察磷化銦薄膜曝於氧氣及二氧化氮時，電阻值會增加；若曝於氨氣時，電阻值會降低，其主要原理是因為材料表面上 oxidizing 或是 reducing 氣體量所致。進一步解釋，當磷化銦薄膜曝於 oxidizing 氣體(如 NO_2 或 O_2 ，此為 electron acceptor)，氣體原子藉由化學機制吸附在材料表面上而形成負離子(如 NO_2^- 或 O_2^-)，這些離子會和 n 型磷化銦薄膜的大量載子產生排斥電場，故薄膜表面下會形成空乏區(depletion region)，在此環境條件下，兩端接點之間的材料有效橫截面電流值會減小及其電阻值會增大。另一方面，若曝於 reducing 氣體(如 NH_3 ，此為 electron donor)時，反機制就會發生，一些正離子會在材料表面出現並且吸引大量載子，該載子將會在表面下形成增強區域(enhance zone)，使得磷化銦薄膜的電阻值降低。然而，電阻值變化大小是會隨磷化銦薄膜的厚度、氣體的濃度及環境溫度而改

變，他們也有做實驗來加以驗證，其實驗關係圖如圖 2-6 (a)~(e)所示。

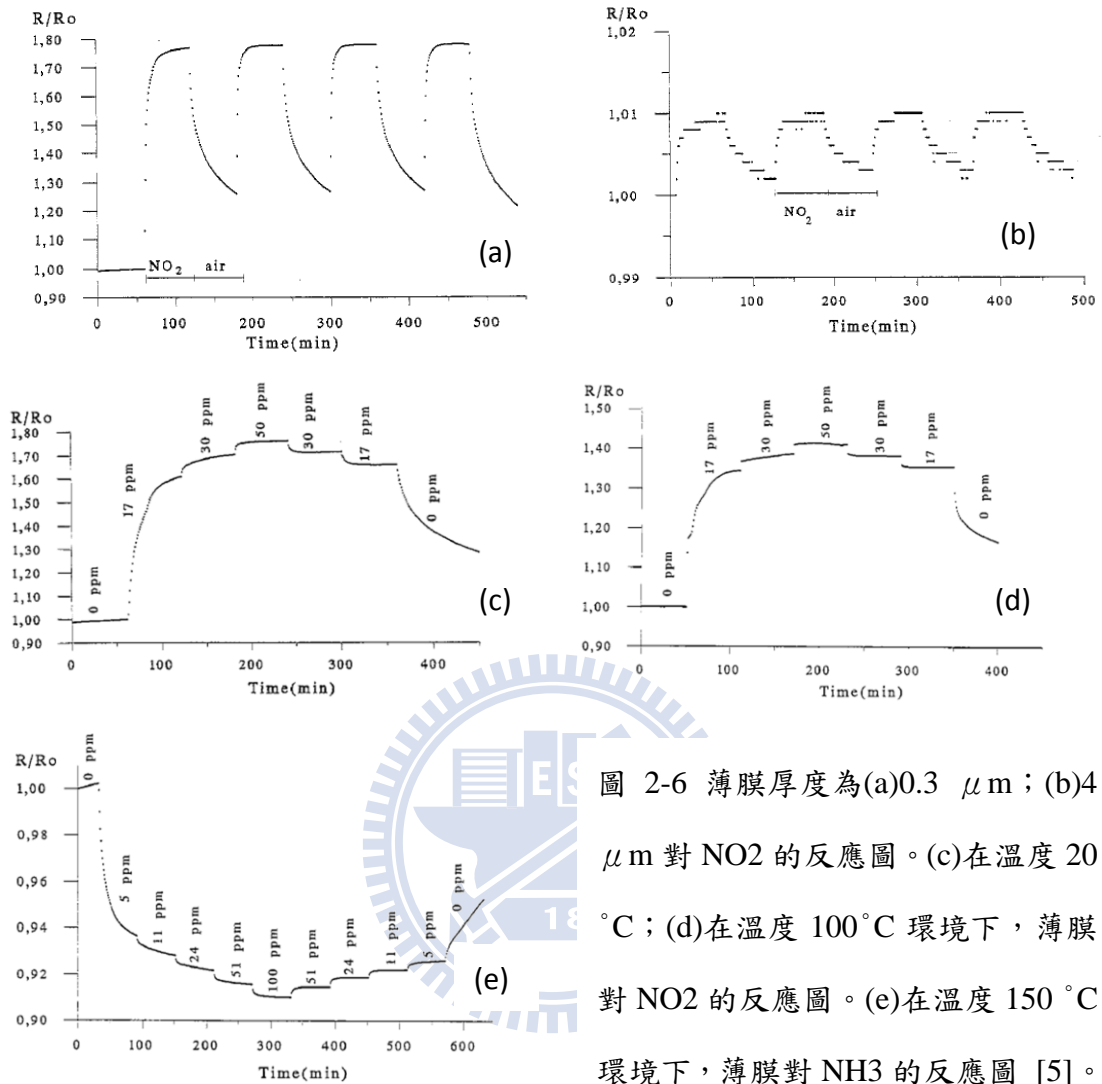


圖 2-6 薄膜厚度為(a)0.3 μm ；(b)4 μm 對 NO_2 的反應圖。(c)在溫度 20 $^{\circ}\text{C}$ ；(d)在溫度 100 $^{\circ}\text{C}$ 環境下，薄膜對 NO_2 的反應圖。(e)在溫度 150 $^{\circ}\text{C}$ 環境下，薄膜對 NH_3 的反應圖 [5]。

在圖 2-6 (a)與(b)中，磷化銦薄膜的厚度越薄，則電阻變化越大，主要是由於厚度薄的元件在曝於二氧化氮時，影響材料內部大量載子較為劇烈。在圖 2-6 (c)、(d)及(e)中，他們發現溫度環境越高的元件，電阻變化率越小，故擬合一等式，此等式為 $\Delta R/R = K \times C^{\alpha}$ ，計算出在高溫元件的係數值 α 較大。另一方面，元件曝於氣體濃度越高，電阻變化率就越大，主要是由於在氣體濃度高的環境下，材料表面發生分子排斥或吸收載子作用越明顯，故電阻變化為增益或是降低 [5]。

2.3.2 氣體感測奈米元件

由於文獻上沒有以磷化銦奈米線為材料作氣體感測裝置，所以在 2.3.2.1 章節中藉由銦化物奈米元件去了解其現象及物理機制，而且我們也在 2.3.2.2 章節中介紹其他無機半導體奈米元件的氣體感測特性。

2.3.2.1. 銦化物奈米元件

在 2004 年 Daihua Zhang 等人將單根氧化銦奈米線元件及並聯多根氧化銦奈米線元件在不同二氧化氮濃度下進行量測。就觀察單根氧化銦奈米線而言，在圖 2-7 (a) 中，曝於氣體濃度大的元件，其在電流-電壓圖的斜率越小，電阻則越大。在圖 2-7 (b) 中，電導變化率會隨著氣體濃度的增加而達到飽和，主要原理是由於氧化銦奈米線有拉電子的能力，當奈米線曝於二氧化氮氣體時，會將二氧化氮原子吸附於表面，此時載子濃度減少、電阻增加，電導變化率也隨之降低，其中當氣體吸附於表面越多時，由於表面接觸面積有限，電導變化率便會有飽和的現象發生。

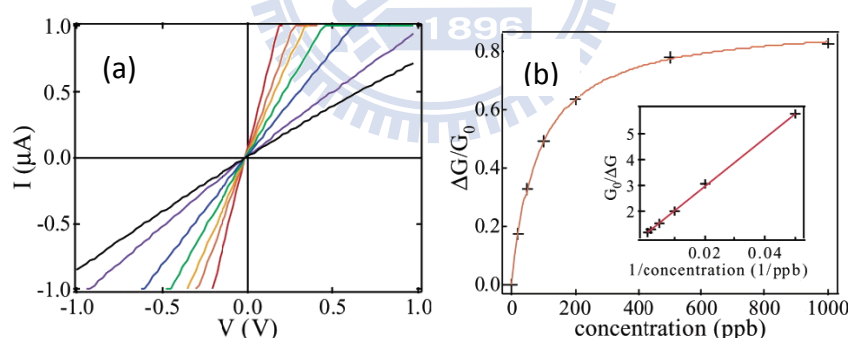


圖 2-7 (a) 電流與電壓關係圖。(b) 電導變化率與氣體濃度關係圖 [6]。

另一方面，他們觀察多根並聯的奈米線元件曝於二氧化氮時，其隨著曝於氣體濃度的增加，電導變化率則縮小，與單根奈米線有相同的反應機制，如圖 2-8 (a) 所示，單根偵測的最低極限濃度為 20 ppb，而多根偵測的最低極限濃度為 5 ppb，原因是由於曝於較低濃度氣體時，多根接觸面積較多，故反應較靈敏；若多根曝於氨氣及二氧化氮時，電導變化率皆降低，在兩者比較之下，曝於氨氣的電導變

化率較小，如圖 2-8 (b)所示 [6]。

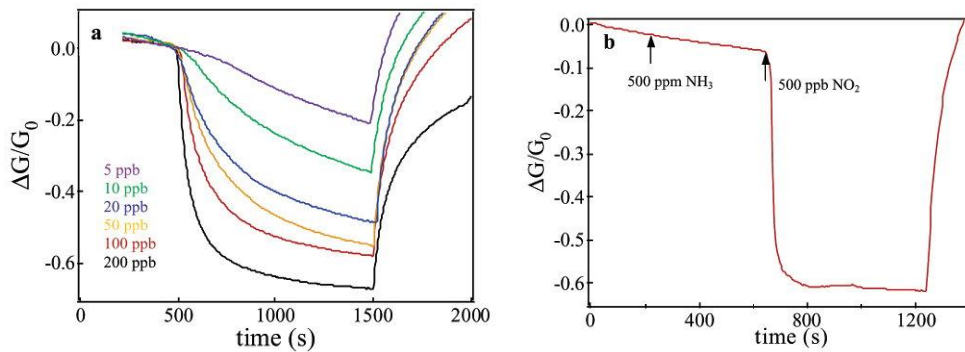


圖 2-8 多根並聯氧化銦奈米線元件(a)在不同濃度二氧化氮下的反應圖；(b)在氨氣及二氧化氮下的反應圖 [6]。

2.3.2.2 其他無機奈米元件

在 2003 年 Andrei Kolmakov 等人將二氧化錫元件曝於氧氣環境，接著再曝於一氧化碳環境，反覆多次，實驗結果如圖 2-9 (a)所示，他們觀察在曝於氧氣情況的電流值會下降，電阻值會上升，在曝於一氧化碳則反之，其原理是由於氧氣 (oxidizing gas) 會先吸附於奈米線的表面，因此產生氧離子 O^- 及 O^{2-} ，此時奈米線內部為空閥區 (depletion region)，電阻值則增加，接著曝於一氧化碳環境，一氧化碳會跟氧離子結合成二氧化碳及電子，故奈米線內部充滿了電子，使其導電性增加，電阻值縮小，元件內部原理機制如圖 2-9 (b)所示。接著他們先將元件曝於混合氣體(氮氣與 10 % 氧氣)中，再曝於濃度 0.6 % 的一氧化碳環境，發現奈米線會隨著曝氣的時間增加而其導電性增大，原理也是由於一氧化碳提供電子的影響，實驗結果如圖 2-9 (c)所示。最後他們將元件曝於不同的一氧化碳濃度，濃度範圍約為 0 % 至 11 %，觀察出奈米線隨濃度增加，電導變化率則上升，並且也將元件在 280 °C、250 °C 及 200 °C 的環境下進行實驗，發現到溫度較高的元件，電導變化率較多，實驗結果如圖 2-9 (d)所示，其原理是由於元件內部電子增加，電導變化率增大，溫度高的元件氣體反應也較多 [7]。

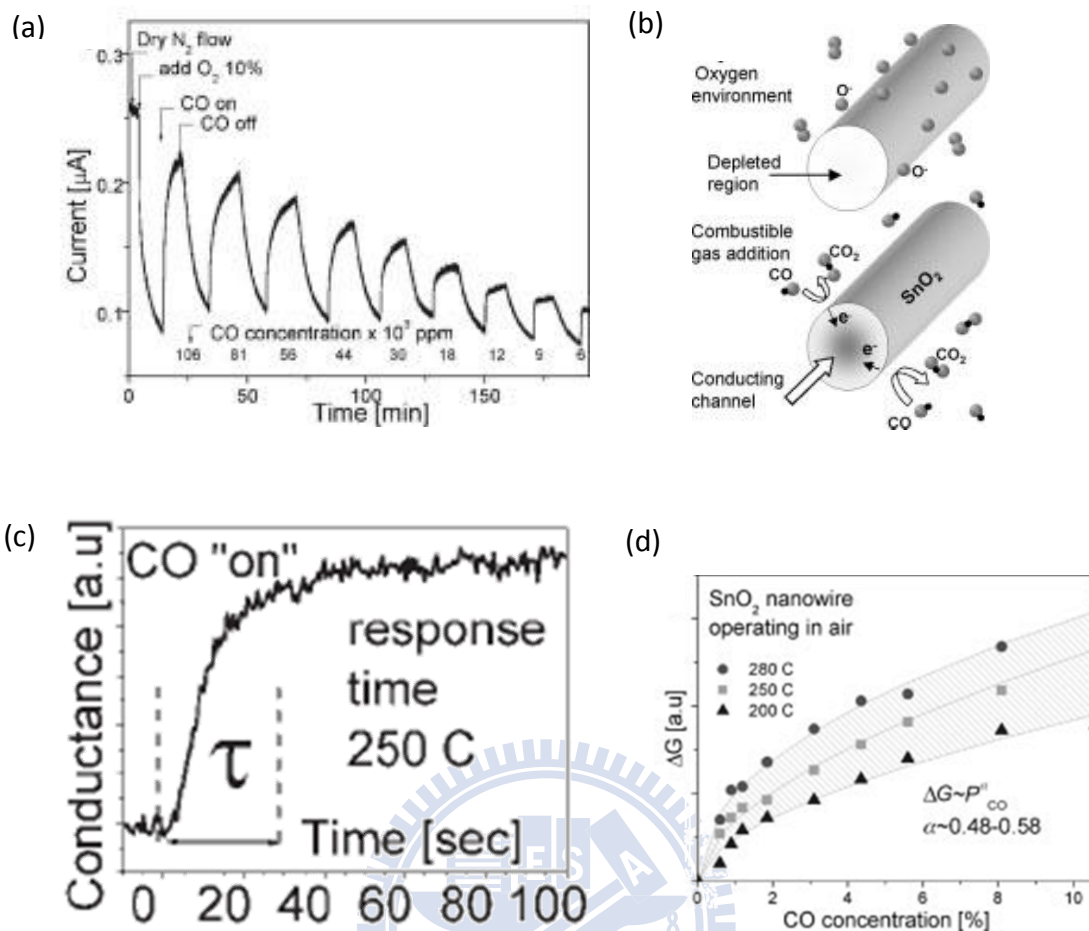


圖 2-9 (a)曝於氧氣及一氧化碳的電流與時間關係圖。(b)在 oxidizing 氣體及 reducing 氣體的環境下的原理示意圖。(c)在氮氣與 10 % 氧氣環境下，再曝於一氧化碳環境的電導與時間關係圖。(d)在 280 °C、250 °C，與 200 °C 的溫度下，曝於不同一氧化碳濃度與與電導變化關係圖 [7]。

在 2004 年 Zhiyong Fan 等人將不同半徑的氧化鋅奈米線元件曝於氧氣進行量測，他們觀察電導變化率會隨半徑增大而降低，如圖 2-10 (a)所示，原理是因為奈米線相較於塊材(bulk material)而言，其 surface-to-volume ratio 較大，在奈米線導電方面的表面效應(surface effect)便顯得相當重要，故當半徑越大，接觸氧原子的表面越大，形成的空閎區(depletion region)增大，則電導變化率減小。另一方面，他們將元件曝於不同氧氣濃度下進行量測，實驗結果如圖 2-10 (b)所示。在圖 2-10 (b)中，曝於氣體濃度越大，電阻值則越大，主要原理是由於氧化鋅(ZnO)奈米線表面外有氧缺陷(oxygen vacancies)，將其曝露於氧中，氧會吸附於表面且

占據氧缺陷(oxygen vacancies)的位置，進而形成 O_2^- ，此時視缺陷位置為 electron acceptors，它會導致通道導電性降低，電阻值增大 [8]。

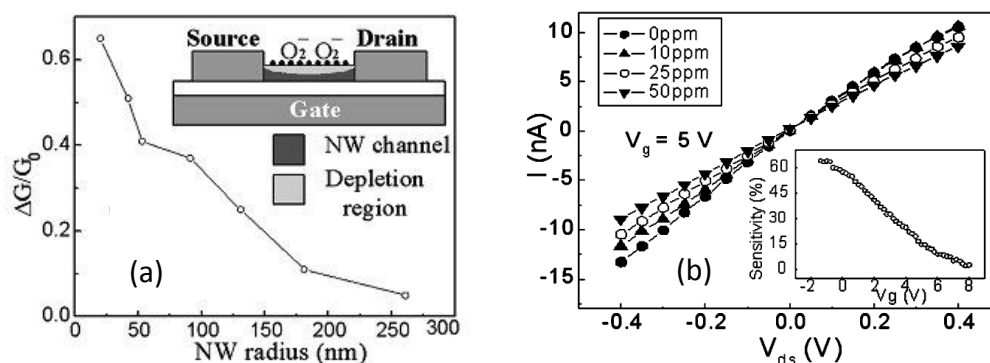


圖 2-10 (a)不同半徑的氧化鋅奈米線元件與電導變化率之關係圖。(b)氧化鋅奈米線在不同濃度下的電流與電壓關係圖，插圖為閘極電壓與靈敏度的關係圖 [8]。

2.4 接點電阻對奈米線元件的影響

本實驗除了光與氣體感測外，也有將磷化銦奈米線在變溫環境下進行量測，目的是證實電性行為是由本質奈米線主導還是由接點電阻主導 [1]，因此在本章節中我們主要探討接點電阻對奈米線元件的影響，其內容分為三個部份，2.4.1 節是確定接點電阻是否存在，2.4.2 節是探討接點電阻對奈米線元件的影響，2.4.3 節是改善接點電阻對奈米線元件的影響。

2.4.1 確定接點電阻的存在

在 2005 年 S. E. Mohney 等人利用熱蒸鍍法及電子束微影技術將 p 型矽奈米線製作鈦金電極(Ti/Au electrodes)，其直徑約為 78 nm，為了要證實接點電阻的存在及其量值，他們將元件裡的金屬-半導體接面視為傳輸線(transmission line)模型，因此發展出類比於傳輸線的等式，而他們先設定一些材料的參數： R_c 為金屬-半導體接面的接點電阻、 ρ_c 為接點的電阻率、 ρ_s 為矽奈米線的電阻率、 r 為矽奈米線的半徑、 L 為矽奈米線的長度、 $I(x)$ 及 $V(x)$ 分別為隨不同位置 x 的電流與電壓

函數， v_0 與 i_0 分別在 $x=L$ 時的電壓值與總輸出電流，而傳輸線模型如圖 2-11。

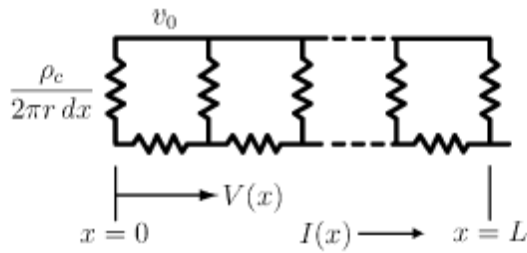


圖 2-11 類比於傳輸線的金屬-半導體界面模型 [9]。

在金屬-半導體界面處的微分電阻為 $\rho_c dx / (\pi r^2)$ ，此 dx 是沿著奈米線長度的微小距離，而半導體電阻為 $\rho_s dx / (\pi r^2)$ ，在這些條件下，他們推導出確實有接點電阻的存在，更可以算出接點電阻的量值 [9]。

在 2000 年 Jeong-O Lee 等人利用電弧放電法(arc discharge)成長出直徑約為 30 nm 的奈米碳管(carbon nanotube)，並且將其存放於三氯甲烷，接著用超音波震盪器震半小時後，再把奈米碳管散佈於表面附有 500 nm 厚的氧化層矽基板上，接著使用電子束微影流程製作兩點及四點量測的奈米碳管元件，其中，電極為鈦金製作而成(Ti/Au 為 20/50 nm)，他們將製作完成的元件進行變溫電性量測，如圖 2-12 所示。在圖 2-12 中，兩點量測與四點量測的電阻值約有兩倍差距，由於四點量測可以得到本質奈米線的電阻值，所以他們推測此差距有可能是接點電阻所致，故也證實元件有接點電阻的存在 [10]。

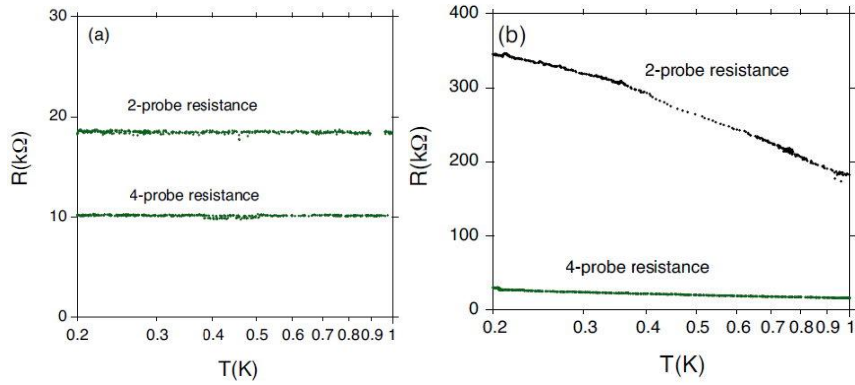


圖 2-12 (a)及(b)皆為在進行快速熱退火之後，兩點與四點量測對溫度的關係圖 [10]。

由以上研究可以觀察出接點電阻確實是存在地。然而，接下來我們要介紹過去接點電阻對實驗上的影響。

2.4.2 接點電阻對奈米線元件的影響

在 2004 年 J. S. Hwang 等人利用雷射輔助觸媒法(laser-assisted catalytic method)成長直徑約為 30~50 nm 及長度為數百微米的氮化鎵奈米線，存放在丙酮中的奈米線經由超音波震盪器使其震均勻，接著佈灑於表面附有 200 nm 厚的氧化層矽基板上，再藉由電子束微影及舉離技術製作兩電極寬(gap)為 1 μm ，他們分別做出不同電極厚度的元件，鈦/金分別為 0/50, 5/45, 10/40, 20/30, 30/20 nm/nm，其中為了消除總電極厚度的相依電阻變因，故將每個元件的電極總厚度製作為 50 nm。

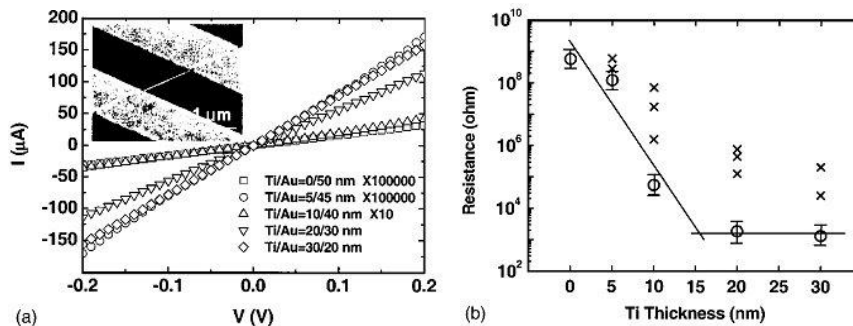


圖 2-13 (a)不同鈦厚度的電流與電壓關係圖。(b)奈米元件電阻與鈦厚度的關係圖 [11]。

他們把五個元件在室溫及空氣環境條件下量測電流與電壓的關係圖，如圖 2-13 (a)所示。由圖 2-13 (a)觀察出電阻值隨著鈦厚度增加而減小(電阻依序分別為 0.57 G Ω ，0.12 G Ω ，55 k Ω ，1.9 k Ω ，1.3 k Ω ，鈦厚度由 0 到 30 nm)，接著他們再製作 20 個元件量測電流與電壓關係圖，如圖 2-19 (b)所示，發現當鈦厚度為 0 nm 時的電阻值已達到 G Ω 的數量級，在鈦厚度為 5 與 10 nm 時的電阻值急速下降，並且在鈦厚度為 20 與 30 nm 的電阻值已到達了飽和狀態。整體而言，鈦厚度從 0 nm 到 20 nm 的電阻值差了六個數量級，其主要原因可以藉由兩個方式來作解釋。

由於鈦(Ti)的功函數(4.33 eV)與氮化鎵(GaN)的功函數(4.1 eV)相近，而且在奈米線與鈦接面會產生氮化鈦(TiN)導電子(conductor)，故有鈦電極加入會使元件的電阻值下降，而隨著鈦厚度增加，氮化鈦生成越多，量測到的導電性就會明顯上升，但是因為氮原子有數量限制，故圖 2-13 (b)會產生飽和的趨勢。另一個解釋是在製作鈦電極之後，鈦和氧化層的氧反應，此接面會生成氧化鈦類(TiO_x)的導電子(conductor)，造成導電性增加，電阻值下降，但是氧化層所提供的氧有一定的數量，故飽和趨勢會顯現出來 [11]。

在 2008 年 Yen-Fu Lin 等人將氧化鋅奈米線從室溫至液態氮的變溫環境下進行量測，並且利用閘極電壓觀察其電性行為，他們推測接點電阻對奈米線元件的影響可以歸類為三種類型。第一種類型的氧化鋅奈米元件擁有較低的電阻值，在整體的電流-電壓關係為對稱型，而且電子傳輸行為可用熱活化傳輸(thermally activated transport)來擬合，因此由低電阻及擬合結果可以指出元件的兩端為歐姆接觸。第二種類型的電流與電壓圖形為非對稱圖形，在不同偏壓下的溫度與電流關係圖可被熱游離理論來分析，他們觀察在 $\ln \frac{I}{T^2}$ 與 $\frac{1}{T^2}$ 之間關係為線性且有一個固定斜率，這代表此接點為蕭特基接點，而隨著偏壓增加所量測到的圖形斜率會趨近於零，這代表了蕭特基接點的消失，因此推測元件一端為蕭特基接點，另一端為歐姆接點。第三種類型的電流與電壓關係圖為對稱型且有向上彎曲的趨勢，

在負偏壓下可用熱游離傳輸理論來擬合，並且在不同偏壓下的 $\ln \frac{I}{T^2}$ 與 $\frac{1}{T^2}$ 線性關係清楚地支持蕭特基接點的想法，故此類型為兩端皆為蕭特基接點的元件。

為了討論在氧化鋅奈米元件上的電子傳輸行為及擬合數據，他們採用變程跳躍傳輸理論(指數參數 p 等於 2, 3, 4)和熱活化傳輸理論(指數參數 p 等於 1)，理論部分請參閱第三章。將指數參數與室溫電阻繪製圖 2-14 (a)，從圖中很清楚觀察到隨著電阻增加，指數參數也會跟著呈現上升的趨勢，接點電阻影響就越來越明顯，故無法精確量測到本質奈米線的電性。他們推測在圖 2-14 (b)的 A 區中，由於氧化鋅奈米線與鈦的接面為直接接觸，故元件兩端為歐姆接觸。在 B 區的元件中，兩者之間存在有薄氧化層且被視為一維變程跳躍傳輸。最後落在 C 區的元件中，兩者之間存有較厚的氧化層且被視為二維或三維變程跳躍傳輸，主要原因是由於在製作電極過程中有較差的真空度，而使得二氧化鈦及鈦顆粒的形成，故接點電阻確實會影響奈米線的電性 [12]。

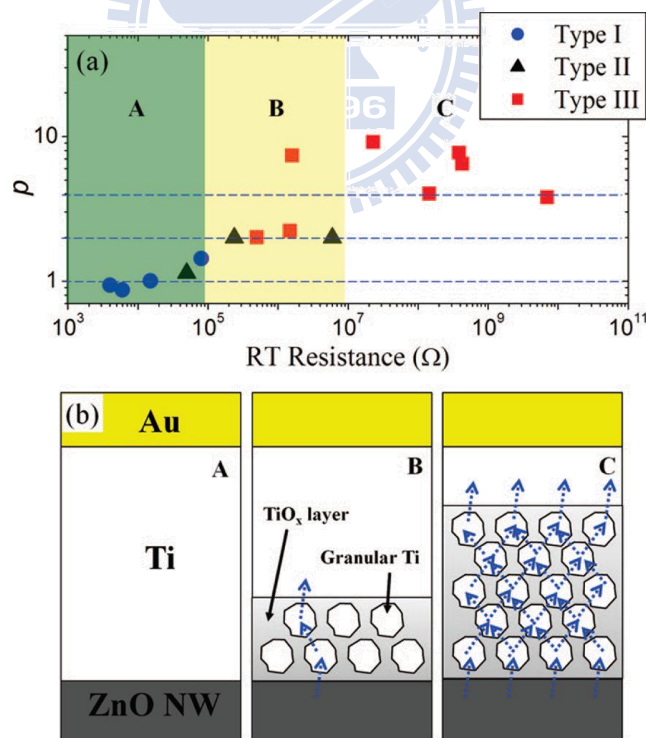


圖 2-14 (a)室溫電阻與擬合參數 p 的關係圖。(b)在(a)中所對應區域的鈦與氧化鋅奈米線接面結構圖 [12]。

2.4.3 改善接點電阻對奈米線元件的影響

在 1998 年 A. Bachtold 等人將 20 keV 電子束曝於奈米碳管元件上的不同位置，如圖 2-15 所示。從圖 2-15 (a) 的曝光過程中，量測到兩點的電阻值與曝光劑量的關係圖，如圖 2-16 所示。在圖 2-16 中，他們發現量測到奈米碳管的電阻值隨曝光劑量增加而下降，其中從大於 100 M Ω 到 30 k Ω ，整體而言下降四個數量級，因此量測的電阻值趨向於本質奈米碳管。在圖 2-15 (b) 中，曝光後以接點 1 與接點 4 進行兩點量測，電阻值從 1 M Ω ~1 G Ω 降至 25 k Ω ，但是接點 2 與接點 3 的電阻值改變不大，表示曝光後電阻值確實會下降。在圖 2-15 (c) 中，接點 2 與接點 3 的電阻值有降低的趨勢，主要目的是觀察曝光後四點量測的本質電阻變化。在圖 2-15 (d) 中，四點量測的電阻值從 1.32 k Ω 降至 1.23 k Ω ，變化相當的微小。因此他們觀察出利用電子束曝光能夠使接點電阻對奈米元件的影響變小 [13]。

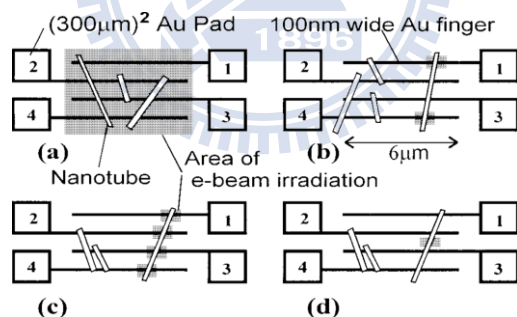


圖 2-15 灰色部分為曝光區域，而曝光區域有(a)整個金電極結構；(b)和(c)電極與奈米碳管之間的接點；(d)奈米碳管的中心 [13]。

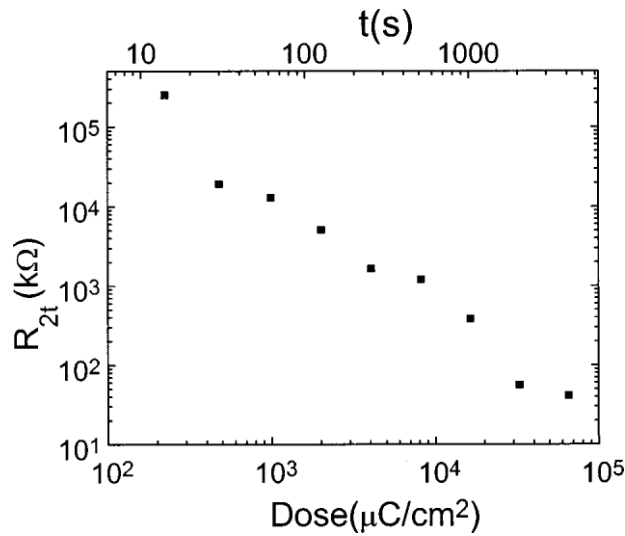


圖 2-16 兩點量測電阻與曝光劑量的關係圖，曝光區域為整個金電極結構 [13]。

在 2000 年 Jeong-O Lee 等人將三個不同的奈米碳管元件在不同溫度下進行熱退火(annealing)實驗，如圖 2-17 所示。從圖 2-17 中可以觀察接點電阻是溫度的函數，在 600-650 °C 時，電阻值會下降 3-5 個數量級，接著再加熱更高的溫度時，電阻值會些微地增加，不過以平均觀點來看，電阻值是有下降的趨勢。另一方面，在熱退火前的元件先靜置三個月後，重新量測會發現電阻值提升，若將元件先進行熱退火再靜置三個月，他們發現在室溫下的電阻值是相當地穩定，這些現象主要原理是在熱退火後，鈦金電極與奈米碳管的接面會產生鈦合金 (Ti-carbides layer)，此雙異質(hetero-structures)結構的形成是由於金屬原子擴散至金屬與奈米碳管的接面，此機制是非常緩慢地，故鈦合金原子將有機會轉移到奈米碳管內部，使得量測到的元件電阻值下降。另外，這個雙異質結構很穩定，所以元件放置三個月的電阻值改變不大 [10]。

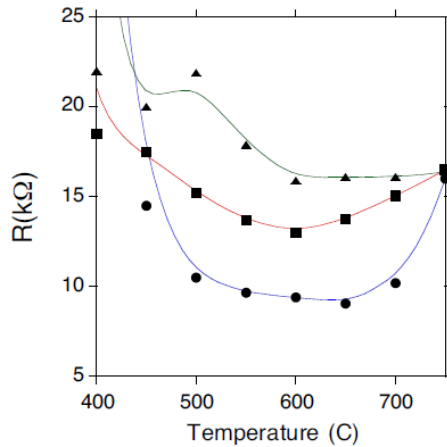


圖 2-17 三個不同奈米碳管元件的溫度與電阻關係圖 [10]。

在 2004 年 Hideyuki MAKI 等人將奈米碳管元件處於在室溫與真空環境條件下量測，測量方式如圖 2-18 (a)所示，此實驗是先在源極(source electrode)端施加電壓，並且量測通過源極的電流值(I_{1-2})，電流-電壓關係如圖 2-18 (b)所示，同時，源極往汲極(drain electrode)的電流(I_{ds})會被產生出來，如圖 2-18 (c)所示。然而，他們將電壓改跨接至汲極，並且量測通過汲極的電流(I_{3-4})與汲源極之間的電流值(I_{ds})，電流-電壓關係如圖 2-18 (d)與(e)所示。

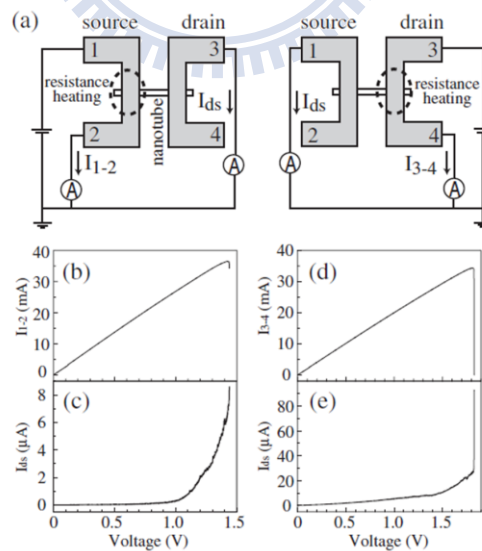


圖 2-18 (a)量測方式圖解。(b)電流(從 1 區流向 2 區)與電壓關係圖。(c) 電流(從汲極流向源極)與電壓關係圖。(d)電流(從 3 區流向 4 區)與電壓關係圖。(e) 電流(從汲極流向源極)與電壓關係圖 [14]。

整體而言，他們觀察出電流經過電極與奈米碳管的接面時，此接面會產生出碳化鈦(titanium carbide, TiC)導電子(conductor)，此導電子會使導電性增加，故奈米碳管上的接點電阻就會降低，其電流值便會上升。在圖 2-18 (b)與(c)中，電流(1 區流向 2 區)隨著電壓上升而增大，但在 1.4 V 附近時，電流有些微的向下彎曲，主要原因是由於在接點處的鈦金電極被打破且熔化，如圖 2-19 所示。

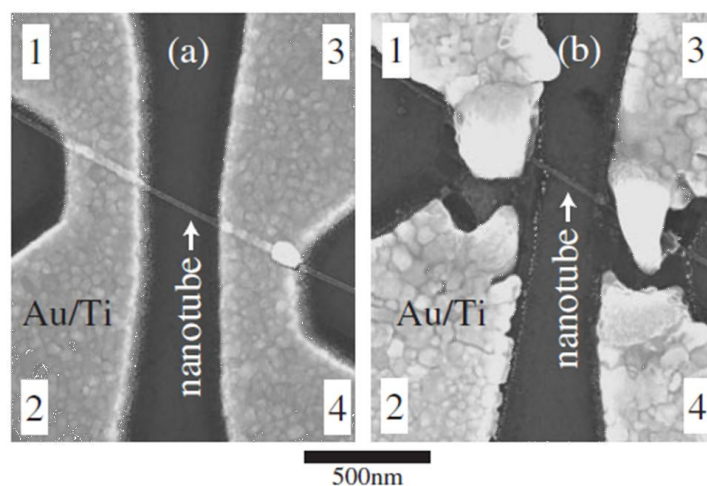


圖 2-19 電流經過電極與奈米碳管接面(a)之前；(b)之後的电子顯微鏡圖 [14]。

此將造成電阻值上升，電流值下降，而電流(汲極流向源極)在 1 V 之前幾乎維持常數，若再加大電壓，電流值會急遽增大。在圖 2-18 (d)與(e)中，類似的結果再次發生。然而，電流(汲極流向源極)比圖 2-18 (c)多一個數量級，原因是由於源極與奈米碳管的接點電阻已經被降低，所以在汲極加入偏壓所產生的電流值(汲極流向源極)會增加 [14]。

參考文獻:

- [1] 張家弘, “磷化銦奈米線場效電晶體之光電特性”國立交通大學電子物理研究所碩士論文(2009)
- [2] M Dionizio Moreira, P Venezuela and T M Schmidt 2008 *Nanotechnology* **19** 065203.
- [3] Xiangfeng Duan, Yu Huang, Yi Cui, Jianfang Wang, and Charles M. Lieber. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. *Nature* **409**, 66-69 (2001).
- [4] Aatur Sarkar, Logeeswaran VJ, Nobuhiko P. Kobayashi, Joseph Straznicky, Shih-Yuan Wang, R. Stanley Williams, and M. Saif Islam. Proc. of SPIE Vol. 6768, 67680P, (2007)
- [5] V. Battut, J.P. Blanc, C. Maleysson, *Sensor and Actuators B* 44(1997) 503-506.
- [6] Daihua Zhang, Zuqin Liu, Chao Li, Tao Tang, Xiaolei Liu, Song Han, Bo Lei, and Chongwu Zhou. *Nano Lett.* 2004, 4, 1919.
- [7] Andrei Kolmakov, Youxiang Zhang, Guosheng Cheng, and Martin Moskovits, *Adv. Mater.* 2003, 15, 997.
- [8] Zhiyong Fan, Dawei Wang, Pai-Chun Chang, Wei-Yu Tseng, and Jia G. Lu, *Appl. Phys. Lett.* 85, 24 (2004).
- [9] S.E. Mohny, Y. Wang, M.A. Cabassi, K.K. Lew, S. Dey, J.M. Redwing, T.S. Mayer. *Solid. State Electron* 2005;49:227-232.
- [10] Jeong-O Lee, C Park, Ju-Jin Kim, Jinhee Kim, Jong Wan Park, and Kyung-Hwa Yoo *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 1953
- [11] J. S. Hwang, D. Ahn, S.H. Hong, H.K. Kim, and S.W. Hwang, B.-H. Jeon, and J.-H. Choi. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1636 (2004).
- [12] Yen-Fu Lin and Wen-Bin Jian *Nano Lett.* **2008**, 8, 3146.

[13] A. Bachtold, M. Henny, C. Terrier, C. Strunk, C. Schönberger, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, and L. Forro: Appl. Phys. Lett. **73**(1998) 2.

[14] Hideyuki MAKI, Masaki SUZUKI, and Koji ISHIBASHI: Jpn.J. Appl. Phys. **43** (2004) 2027.



第三章 實驗原理

本章節主要是在說明實驗上所需要應用的原理，由以下三個小節來作解釋：第一節為熱活化傳輸理論、第二節為變程跳躍傳輸理論，接著再由兩個子小節介紹安德森定域的概念及變程跳躍傳輸理論的原理推導，最後第三節為光感測與氣體感測理論。

3.1 熱活化傳輸理論(thermally activated transport theory)

半導體一般可分為兩類，一為週期表中 IV 族的元素半導體，以及大多數組合為第 III 族第 V 族的化合物半導體，而半導體是電導度介於導體及半導體之間的一種材料。

半導體有個重要的特性，其可以藉由摻雜不同材料或是濃度的雜質，因而大幅增加半導體的電性。舉例來說，在矽半導體裡摻雜第 V 族磷原子，而第 V 族外有五個價電子，其中四個與矽原子形成共價鍵，剩餘一個價電子被磷原子給束縛住，此價電子為施體電子，若有足夠的能量提供施體電子會使其被提升至傳導帶中，而留下正電的磷離子，傳導帶的電子可在晶體中移動產生電流，這種雜質原子會捨一個電子稱為施體雜質原子(donor impurity atom)，此種材料為 n 型半導體。然而，若在矽半導體裡摻雜第 III 族硼原子，第 III 族有三個價電子與矽形成共價鍵，此時矽會缺少一個共價鍵達到穩定狀態，如果外加能量於其中，價帶的電子會和矽所空出的位置形成共價鍵，其他價電子會空出位置，這些空位置就是被認為半導體材料的電洞，電洞會在晶體中產生電流，而帶負電的硼原子保留在晶體之中，這種雜質原子從價帶接收一個電子稱為受體雜質原子，此種材料為 p 型半導體。

針對 n 型或是 p 型的半導體而言，其在受到熱擾動的影響價電子提升到傳導帶或是空出價帶的電子位置，使得摻有雜質的半導體材料電阻會降低，導電性增加，此會影響自由電子及電洞數量的主要因素之一，這也是熱活化傳輸理論的主要精神所在，以下我們以 n 型半導體來仔細說明熱活化傳輸理論 [1]。

在傳導帶當中，電子的能量分布是由可允許的量子狀態密度和被電子占據的分布機率乘積而得到，其關係式如式(3-1)，

$$n(E) = g_C(E) f_F(E) \quad (3-1)$$

其中 $f_F(E)$ 是費米-德芮克機率函數(Fermi-Dirac probability function)， $g_C(E)$ 是傳導帶中量子的狀態密度。在熱平衡狀態下，式(3-1)要將對整個傳導帶的能量積分，其關係式如式(3-2)，

$$n_0 = \int_{E_C}^{\infty} g_C(E) f_F(E) dE \quad (3-2)$$

積分下限為 E_C ，其為傳導帶中的最低能量(Energy at the bottom edge of the conduction band)，而積分上限應為傳導帶的頂端能量，但是我們可以發現費米-德芮克機率函數隨著能量增加機率驟降趨近於 0，因此我們可以將積分上限設為無窮大。

首先，我們先假設費米能量位於禁止能帶隙內，而傳導帶中的電子其能量大於 E_C ，若 $E_C - E_F \gg kT$ ，則 $E - E_F \gg kT$ ，因此費米-德芮克機率函數可以被簡化為波茲曼近似，其關係式如式(3-3)，

$$f_F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \cong \exp\left[-\frac{(E - E_F)}{kT}\right] \quad (3-3)$$

此時將波茲曼近似代回方程式(3-2)，則在熱平衡時傳導帶之中的電子濃度如式(3-4)，

$$n_0 = \int_{E_C}^{\infty} \frac{4\pi(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_C} \exp\left[-\frac{(E - E_F)}{kT}\right] dE \quad (3-4)$$

接著我們更改變數可以使式(3-4)的積分容易求解，因此我們令 $\eta = \frac{E - E_C}{kT}$ 代入式(3-4)，則方程式轉為下式：

$$n_0 = \frac{4\pi(2m_n^*kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left[-\frac{(E_C - E_F)}{kT}\right] \int_0^{\infty} \eta^{1/2} \exp(-\eta) d\eta \quad (3-5)$$

其中，式(3-5)中的積分式為伽瑪函數(gamma function)，其值為 $\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$ 。

因此方程式(3-5)會轉為式(3-6)，

$$n_0 = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left[\frac{-(E_C - E_F)}{kT} \right] \quad (3-6)$$

我們可以定義一個參數 N_C ，如式(3-7)所示，

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3-7)$$

使得在熱平衡時傳導帶中的電子濃度表示為式(3-8)，

$$n_0 = N_C \exp \left[\frac{-(E_C - E_F)}{kT} \right] \quad (3-8)$$

參數 N_C 被稱為在傳導帶中等效狀態密度函數(effective density of states function in the conduction band)，另一方面，若 $m_n^* = m_0$ ，則在 $T = 300 \text{ K}$ 時得等效狀態密度函數值為 $N_C = 2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，這是大多數半導體的數量級，而若電子的等效質量大於或是小於 m_0 ，則 N_C 會有相應的改變，但其值卻能有相同的數量級。

接著假設半導體摻雜的施體濃度為 N_d ，其解離成正離子為 N_d^+ ，而 N_d 及 N_d^+ 與施體能階 E_d 、溫度 T 有一定的關係，其關係式如式(3-9)。

$$N_d^+ = \frac{N_d}{1 + \left[g_D \exp \left(\frac{E_F - E_d}{kT} \right) \right]} \quad (3-9)$$

由於我們所考慮的材料為電中性，故正負電荷量相等，而在這裡正電代表電洞、施體離子濃度，負電代表電子與受體離子濃度的電荷量，其關係示如式(3-10)，

$$n + N_a^- = p + N_d^+ \quad (3-10)$$

其中 N_a^- 為半導體摻雜受體雜質時的受體離子濃度，但因為只考慮 n 型半導

體，則 $N_a = N_a^- = 0$ 及電子濃度 n 為 N_d^+ ，再將其代入式 3-9，如式(3-11)，

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \approx \frac{N_d}{1 + 2 \exp\left[\frac{(E_F - E_D)}{kT}\right]} \quad (3-11)$$

若能確定 3-11 式中的 E_C 、 N_C 、 T 、 E_D 與 N_d ，則費米能階即能確定其數值，更

加能夠確定自由電子濃度 n 的數值，此時假設 $E_F - E_D \gg kT$ ，而為了求得正根必

須再假設 $N_C \exp[-(E_C - E_d)/kT] \ll N_a$ ，由於 N_a 很小，故 $N_a \gg \frac{1}{2} N_C \exp[-(E_C - E_d)/kT]$ ，

則 n 可以近似為式(3-12)，

$$n \approx \sqrt{\frac{N_d N_C}{2}} \exp\left[-\frac{(E_C - E_d)}{kT}\right] = \sqrt{\frac{N_d N_C}{2}} \exp\left[-\frac{E_A}{kT}\right] \quad (3-12)$$

其中 $E_A = E_C - E_d$ ，稱為活化能(activation energy)。

緊接著介紹漂移電流的定義，若一半導體材料內受到電場的驅動之下，材料內部的自由電子與電洞會產生移動進而產生電流，此電流稱為漂移電流(drift current)，其關係式如式(3-13)，

$$J = e(\mu_n n + \mu_p p)E = \sigma E \quad (3-13)$$

其中 e 為電子電量、 σ 和 ρ 分別為電導率(conductivity)及電阻率(resistivity)、 μ_n 和

μ_p 分別為電子及電洞的遷移率(mobility)。然而，我們在此所討論的是 n 型半導

體，故 $n \gg p$ ，漂移電流即為式(3-14)。

$$J \cong e \mu_n n E = \left(\frac{1}{\rho}\right) E \quad (3-14)$$

我們假設 μ_n 在較小的溫度範圍內為常數，此時電阻率及電子濃度成反比關係，又電阻 $R = \rho(L/A)$ ，其中 L 為半導體塊材的長度， A 為其的截面積，接著

令 $\rho = \frac{K}{n}$ ，將 ρ 及 n 代入 R 中，則 R 轉為式(3-15)，

$$R = \frac{K}{n} \times \frac{L}{A} = \frac{KL}{A} \times \sqrt{\frac{2}{N_d N_c}} \times \exp\left[\frac{E_A}{kT}\right] = R_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right) \quad (3-15)$$

其中 k 為波茲曼常數(Boltzmann constant)， R_0 為物質的電阻常數；3-15 式清楚地表達 n 型半導體其施體雜質原子受熱活化而解離，進而影響半導體之電阻，其電阻行為將與溫度倒數成指數相關[1-3]，同理推得， p 型半導體也是具有一樣的相關性。

3.2 變程跳躍傳輸理論(Variable Range Hopping theory,VRH)

變程跳躍傳輸理論主要是在說明材料在不同溫度之下，其電阻值大小、能量獲得多寡、跳躍路徑會有因應的改變，然而，在了解此機制之前，我們必須先了解材料內部原子的週期排列及無序的概念，並且在本小節中，我們將為變程跳躍傳輸理論說明及探討。

材料內部原子的排列可分為週期排列及無序排列，而在理想週期系統中，材料內部是有確定的電子波函數在擴展傳遞，其中晶體內部的各原胞在相等點上有相同的機率振幅，此為理想週期排列的特性。另一方面，材料內若有雜質、缺陷、晶格震動的情況產生，晶體將會成為一無序(disorder)體，此時電子波函數還是呈現擴展的，但是範圍會被樣品邊界所侷限，而無序強度越弱，稱為弱定域化，反之則稱為強定域化。在強定域化的情況下，電子波函數的包絡距離增加呈現指數衰減，即為所謂電子被侷域化(localized)，一旦電子被侷域化，其電性傳輸是藉由變程跳躍傳輸理論來解釋的，以下分兩個小節來說明，一為安德森定域的概念，另一為變程跳躍傳輸理論。

3.2.1 安德森定域的概念

假設一材料有週期排列的性質，則其週期位能如圖 3-1 (a)所示，而每一個位能井代表材料內部的一個原子並且僅含有一個價電子，在各個獨立的原子極限下皆有束縛能 ε ，是由水平短線所代表。由於原子之前彼此靠近，其各自的電子波

函數因交疊而成帶寬B,使得狀態密度不再是存於某一能量上;若材料為無序體,各個原子所處於位能井的井深不同,相對應的能量也有所不同,因此產生各個束縛能 ϵ 從一個晶格點至另一個晶格點的無規變化,其中得到的帶寬為 W,而安德森就是採用這種無序概念,如圖 3-1 (b)。

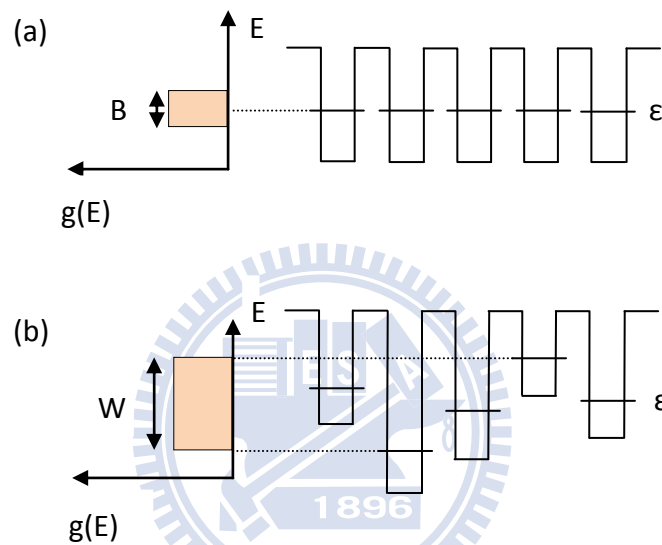


圖 3-1 (a)有週期排列的材料之位能與狀態密度關係圖。(b)無序體之位能與狀態密度關係圖 [5]。

接著安德森利用量子力學的微擾方式去求得其波函數型式,他發現當 $W > B$ 時,電子波函數不再是以延展方式呈現,而是形成一包絡型式並且振幅與能量隨距離增加而成指數衰減,其表示式如式(3-16),

$$\phi \propto \exp(-|R_j - R_i|/\xi) \quad (3-16)$$

其中 ξ 為侷域化長度(localization length)、 R_j 為跳躍後的位置向量, R_i 為跳躍前的位置向量,而波函數示意圖如圖 3-2:

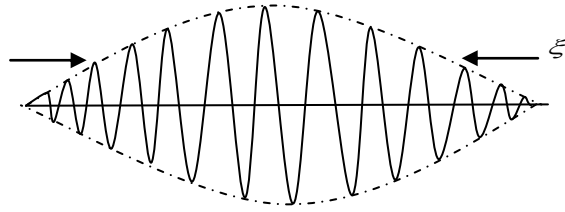


圖 3-2 定域化長度為 ξ 的定域態波函數 [5]。

從圖中我們可以發現到此波函數被侷域化(localization)，而在 1986 年 ShanjinHe 和 Maynard 又再次從實驗上更加確認安德森的理论[4, 5]。

3.2.2 變程跳躍傳輸理論

當一材料尺寸 L 大於定域化長度 ξ 時，則其所處於強定域態，而在材料內部的電子能量會有較寬的分布範圍，相鄰定域態的能量及位置截然不同，如圖 3-3 表示。溫度升高時 電子可以經由熱活化，從一定域態到另一個定域態並產生跳躍電導(hopping conduction)，其中伴隨著電阻值改變、獲得能量多寡，跳躍距離的情況產生，以下為其推導流程 [5]。

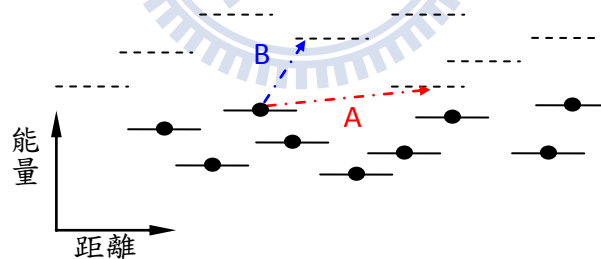


圖 3-3 一定域態可能經由不同的穿隧路徑至另一個不同位置及能量的定域態 [5]。

假設電子從一個位置向量為 \vec{R}_i 的定域態到另一個定域態 \vec{R}_j ，其相對應的能量分別為 ε_i 及 ε_j ，而電子經過距離 $|\vec{R}_j - \vec{R}_i|$ 穿隧到另一個定域態的機率是由兩個電子波函數相交疊，然而，對於定域態而言，波函數需要藉由安德森所提出的定域概念來表示，故穿隧機率如式(3-17)所示，

$$\exp(-R/\xi) \times \exp(-R/\xi) = \exp(-2R/\xi) \quad (3-17)$$

其中假設兩個定域態長度相近似為 ξ ， R 為 $|R_j - R_i|$ 。因為兩定域態能量不同，能量差為 $\Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_j - \varepsilon_i$ ，但是為了要符合能量守恆的需求，故在過程當中必會有聲子(phonon)的吸收 ($\Delta\varepsilon > 0$) 或是發射 ($\Delta\varepsilon < 0$)，此時在一定低溫的情況下 ($kT \ll \Delta\varepsilon$)，波茲曼因子 $\exp(-\Delta\varepsilon/kT)$ 必須在考慮在其內，穿隧機率再改為式(3-18)，

$$\exp(-2R/\xi) \times \exp(-\Delta\varepsilon/kT) = \exp\left(-\frac{2R}{\xi} - \frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right), \text{ for } \Delta\varepsilon > 0 \quad (3-18)$$

1986 年 Mott 提出在三維系統狀態下，能量差與狀態密度的關係，如式(3-19)，

$$\Delta\varepsilon \sim \frac{1}{(4\pi/3)R^3 g(\varepsilon)} \quad (3-19)$$

其中 $g(\varepsilon)$ 為狀態密度，接著將式 3-26 代入式 3-25 中，由於要找出最大的穿隧機率值發生，故將其對 R 微分一次為零， R 值如式(3-20)所示，

$$R = \left(\frac{9\xi}{8\pi k T g(\varepsilon)} \right)^{1/4} \quad (3-20)$$

把式(3.20)代回式(3-18)中，又因電導率正比於穿隧機率，可得式(3-21)，

$$\sigma \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right], \text{ 其中 } T_0 \propto \frac{1}{k\xi^3 g(\varepsilon)} \quad (3-21)$$

由於上述是描述三維系統，同理我們能夠推得一維、二維，最後綜合於下式(3-22)，

$$\sigma \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/d+1}\right] \quad (3-22)$$

其中 d 為維度且 T_0 值也隨維度而變化。因此我們可以將式(3-22)轉為

$$R = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/p} \quad (3-23)$$

其中 R_0 為物質常數， T_0 為溫度常數，參數 p 為維度加一。

在式(3-20)中可以發現到電子跳躍到另一個定域態的距離為非一定值，而是被溫度所影響。當溫度提升時，跳躍距離縮小，由式(3-19)得知 $\Delta\varepsilon$ 越大，則選擇 B 途徑跳躍，而若溫度降低時，跳躍距離增加，獲得能量減少，則選擇 A 途徑跳躍，這也就是變程跳躍傳輸理論的主軸概念 [4, 5]。

3.3 光感測與氣體感測理論

3.3.1 氣體感測理論

一般而言，氣體感測實驗是以金屬氧化物去做為感測材料，而其主要原理是由於材料表面上鈍化(oxidizing)或是減少(reducing)氣體量，而進一步以 n 型材料為例子解釋，當材料曝於鈍化氣體(如 NO_2 或 O_2 ，此為 electron acceptor)，氣體原子藉由化學機制吸附在材料表面上而形成負離子(如 NO_2^- 或 O_2^-)，化學式如式(3-23)及式(3-24)，



這些離子會和 n 型材料的大量載子產生排斥電場，故材料表面下會有空乏區生成，反應機制如圖 3-4 (a)，而在此環境條件下，兩端接點之間的材料有效橫截面電流值會減小及其電阻值會增大；另一方面，若曝於減少氣體(如 NH_3 ，此為 electron donor)，方程式如式(3-25)，



而此時反機制就會發生，一些正離子會在材料表面出現並且吸引大量載子，該載子將會在表面下形成增強區域(enhance zone)，進而使得材料的電阻值降低，反應機制如圖 3-4 (b)，

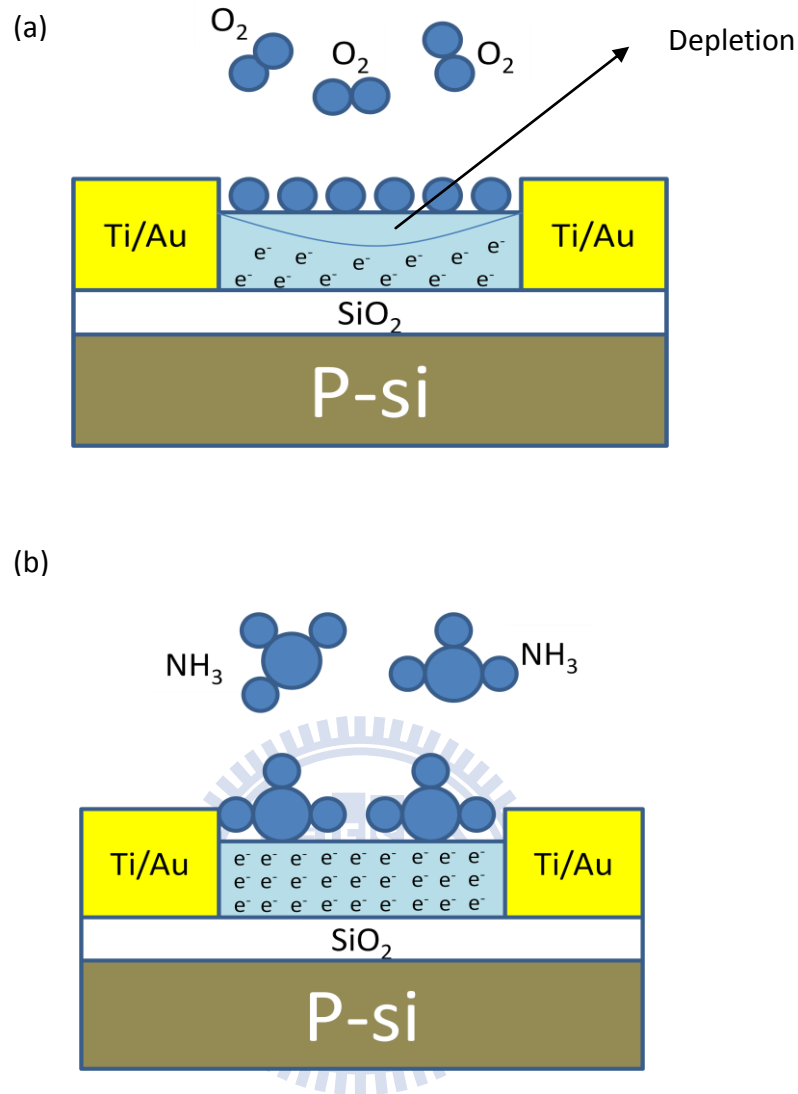


圖 3-4 (a)氧(鈍化氣體)；(b)氨(減少氣體)吸附 n 型材料之示意圖 [6, 7]。

同理，若以 p 型材料曝於鈍化或減少氣體，電阻值將會降低或增加 [6, 7]。

3.3.2 光感測理論及響應率

材料中 III-V 族半導體材料由於多數屬於直接能隙的半導體材料，它們不需要晶格振動的輔助而能產生光電流，故經常被用光電元件，其物理機制為當光打在 III-V 族半導體材料上時，而光束內會有能量高於能帶隙 E_g 的光子被奈米線所吸收，此時內部電子被激發從價帶躍遷至導電帶，產生一個自由電子電洞對，又受於外部電場的影響，使得電子電洞分離，自由電子往正極移動，電洞往負極移動，故造成所謂的光電流(photocurrent)。

然而，並非入射的全部光子會受到吸收而產生電子電洞對，因而產生光電流，故可將吸收光子轉為自由電子電洞對的效率由量子效率 η 來表示，如式(3-26)，

$$\eta = \frac{\text{產生和被收集的自由電子電洞對數目}}{\text{入射光子數量}} \quad (3-26)$$

我們由外部電路所量測到的光電流 I_{ph} 指的是每秒鐘抵達電極兩端的電子電量，則每秒鐘被收集的電子數目為 I_{ph}/e 。若假設 P_0 為入射光功率，則每秒鐘的光子數目為 $P_0/h\nu$ ，故量子效率 η 可改為式(3-27)，

$$\eta = \frac{I_{ph}/e}{P_0/h\nu} \quad (3-27)$$

其中，並非所有吸收的光子皆能產生電子電洞對被收集，一些電子電洞對可能就由復合而消失，故元件的量子效率總是小於1。另一方面，量子效率與半導體的吸收係數有關，若降低半導體表面的反射，則將會增加捕捉電子電洞對的效率和避免電子電洞再被收集前就復合，皆可以增加量子效率。

我們將對光的響應率(responsivity) R 定義在某特定波長，而每入射光功率(P_0)產生的光電流(I_{ph})表示式如式(3-28)，

$$R = \frac{\text{光電流(A)}}{\text{入射光功率(W)}} = \frac{I_{ph}}{P_0} \quad (3-28)$$

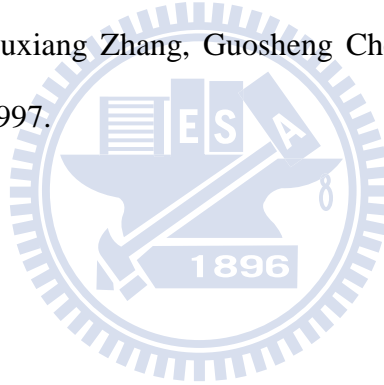
另外，從量子效率的定義得式(3-29)，

$$R = \eta \frac{e}{h\nu} = \eta \frac{e\lambda}{hc} \quad (3-29)$$

由上式可知 η 與波長有關，故響應率與波長有關，此外 R 又可稱為光譜響應率(spectral responsivity)或是輻射靈敏度(radiant sensitivity) [2]。

參考文獻:

- [1] D. A. Neamen, Semiconductor Physics & Devices
- [2] 張家弘, “磷化銦奈米線場效電晶體之光電特性”國立交通大學電子物理研究所碩士論文(2009)
- [3] R.A.SMITH, Semiconductor
- [4] 閻守勝 編著, 倪澤恩 效訂, 五南出版社 “固態物理概論”(2006)
- [5] 邱奕正, “氧化鋅奈米線電子元件之奈米接點電性研究”國立交通大學電子物理研究所碩士論文(2008)
- [6] V. Battut, J.P. Blanc, C. Maleysson, Sensor and Actuators B 44 (1997) 503.
- [7] Andrei Kolmakov, Youxiang Zhang, Guosheng Cheng, and Martin Moskovits, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 997.



第四章 實驗

我們在進行光感測、氣體感測，及電性傳輸的實驗中會使用到樣品來量測，而這些樣品需要一些儀器來輔助製作，才能使實驗能夠順利進行，而本章節主要分兩個部分，第一部分是儀器的操作技術與原理，第二部分是製作樣品的流程與量測。

4.1 實驗儀器與技術

這小節是介紹儀器的原理與操作，有氣體感測裝置、高溫加熱爐、熱蒸鍍機、低溫致冷器、掃描式電子顯微鏡、電子束微影技術，以下依序一一介紹：

4.1.1 氣體感測裝置

本氣體感測器是自製組裝而成，其內部有載台、絕緣紙、調節閥、訊號連接端、訊號線，如圖 4-1 所示，操作方式如下：首先，先利用焊錫將樣品焊至於表面附有絕緣紙的載台上且先進行量測元件是否穩定，確定無誤之後，接著利用機械幫浦將腔體內部壓力抽至 5×10^{-2} Torr，再通入氮氣，反覆這個動作會使腔體內有較純的一大氣壓氮氣環境，而元件在曝於氮氣 2 小時後，藉由從訊號線外接的量測系統測量之，然後再以同樣步驟使腔體充滿氧氣環境下進行量測，時間為 15 小時，如此反覆動作以完成氣體感測的實驗。

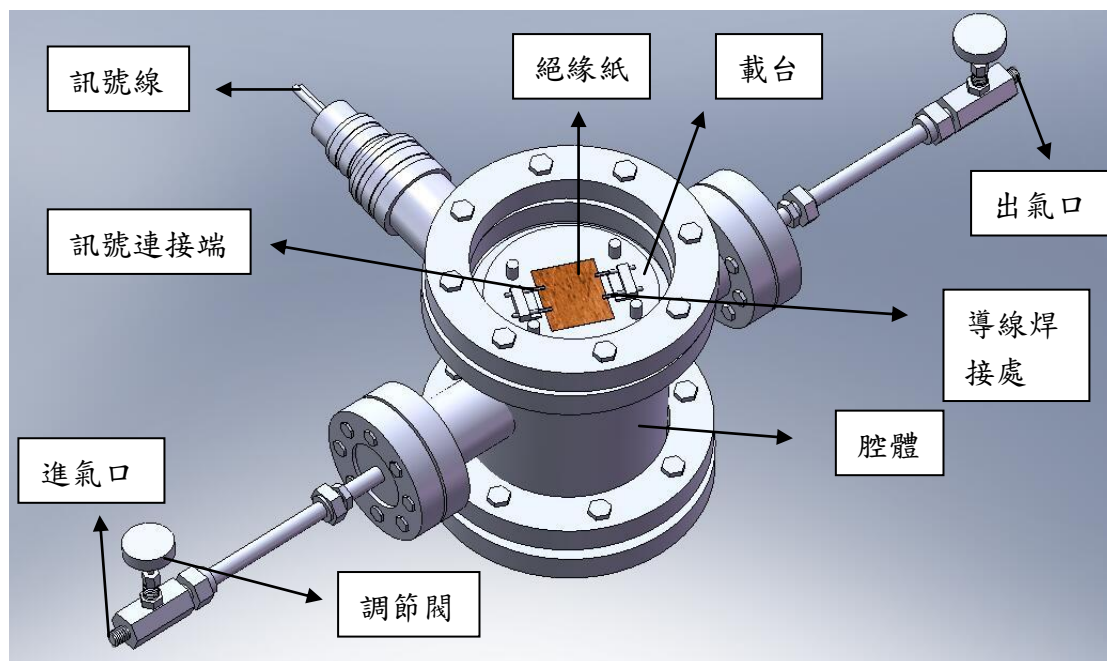


圖 4-1 氣體感測器之示意圖。

4.1.2 高溫加熱爐

實驗室使用的高溫加熱爐是 Lindberg 公司所出產的儀器，其內部是由電流源、加熱線圈、石棉、溫度感測器所組成，而原理是在加熱線圈上通入電流使儀器內部溫度提高，再加上石棉能使溫度均勻分布，此時利用溫度感測器監控溫度，而儀器加熱溫度最高可以到達 1200 °C。

我們將石英棒、石英管，與樣品架設好後，接著利用機械幫浦與渦輪分子幫浦進行抽氣動作，在抽氣的同時，可以先設定目標溫度、加熱速率，以及持續時間，等抽氣完成後，即可將儀器設定執行的狀態，而且石英管內不只在真空下進行熱退火，也可以根據實驗的需求進行通入氣體的動作，如圖 4-2 所示。

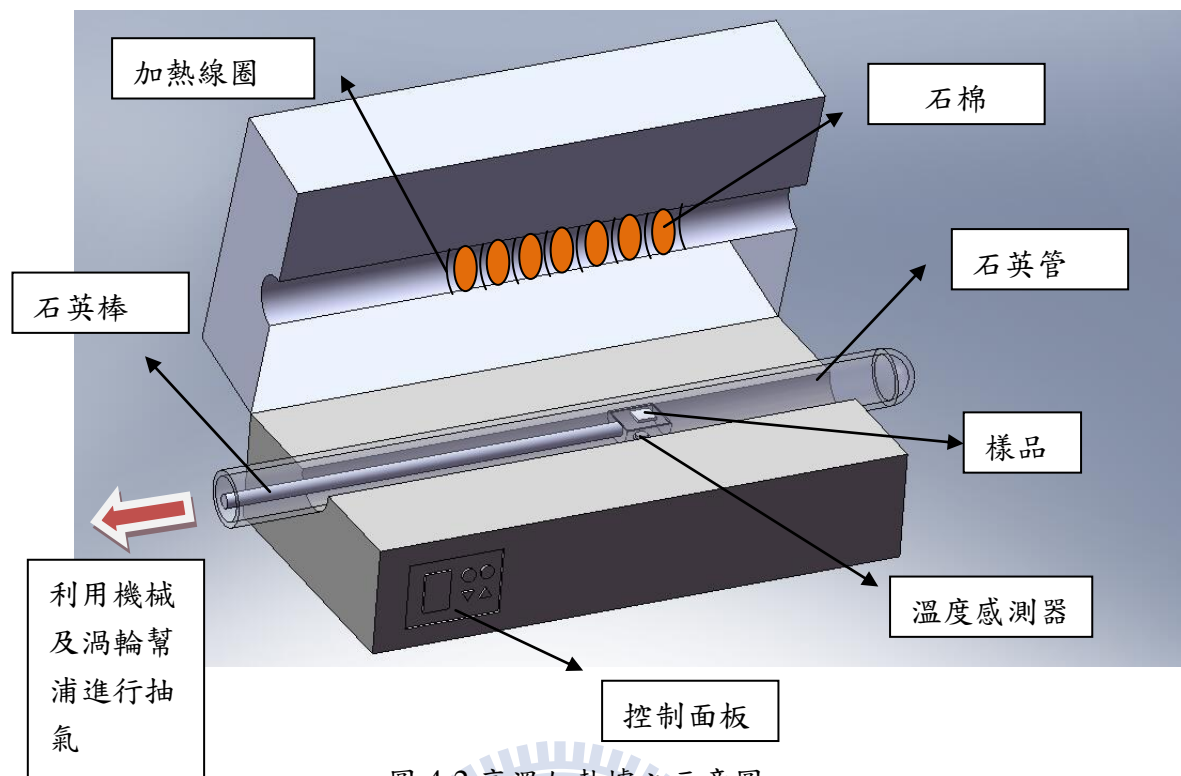


圖 4-2 高溫加熱爐之示意圖。

4.1.3 熱蒸鍍機(thermal evaporator)

薄膜製作方式分成物理製程及化學製程，其中化學製程又可分為化學氣相沉積法(Cheical Vapor Deposition,CVD)、電鍍法(Plating)，而物理製程物理氣相沉積法(Physical Vapor Deposition,PVD)、熱蒸鍍法(Evaporation)、塗佈法(Spin)。本實驗以熱蒸鍍法製作電極，熱蒸鍍法是將鎢舟通電流進行加熱，而使待鍍物熔化蒸發成氣體分子團，這些分子團就會在基板表面進行成長薄膜的動作，若是將液氮使基板保持低溫，氣體分子團遇冷變成奈米顆粒，其優點製作流程純淨、薄膜厚度可以控制。

要進行蒸鍍前，必須先利用機械幫浦及渦輪分子幫浦將腔內壓力抽至 3×10^{-6} Torr 以下，使蒸發的氣體分子團和原本腔內的氣體分子減少碰撞機會，再加上蒸鍍鈦去吸附腔內雜質氣體，即可得到較乾淨的蒸鍍環境，緊接著蒸鍍鈦及金，此時鈦金電極便可完成；基板表面鍍有二氧化矽，但是金不易附著於其上，需要藉由鈦去做為之間的媒介，故鈦具有清潔腔體功能及與二氧化矽基板有好的附著力

，熱蒸鍍機如圖 4-3 所示。

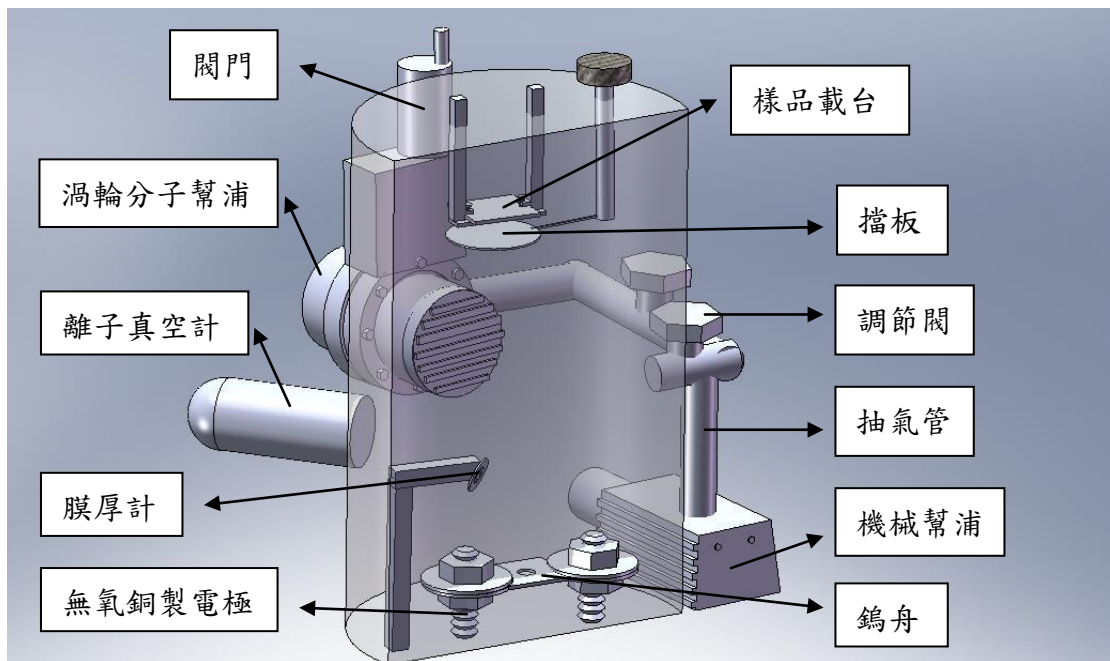


圖 4-3 熱蒸鍍機之示意圖。

4.1.4 低溫致冷器(cryostat)

低溫致冷器、液態氮(溫度約為 77 K)或液態氦(溫度約為 4 K)、量測系統(Keithley 2000、6221 與穩壓器)、溫度控制器(型號為 Lakeshore 430)組成低溫電性量測系統，低溫致冷器分為真空與訊號兩個部分，真空部分是用機械幫浦與擴散幫浦將其外層抽真空至 $1\sim 2\times 10^{-5}$ Torr，主要是為了預防低溫環境對 cryostat 內層的熱傳導與熱輻射，而是藉由熱對流的方式使得溫度能穩定控制，訊號部分是量測系統的訊號線及溫度控制器的溫控線，透過訊號線能得到電性資訊，而透過溫控線能使樣品所處在的溫度穩定平衡，另一方面，在低溫致冷器裡的載台是無氧銅製，其上有捲菸紙並且塗佈 Ge-varnish，使得載台不易導電易導熱，因此樣品可以在所控制溫度下進行量測，低溫致冷器如圖 4-4 所示。

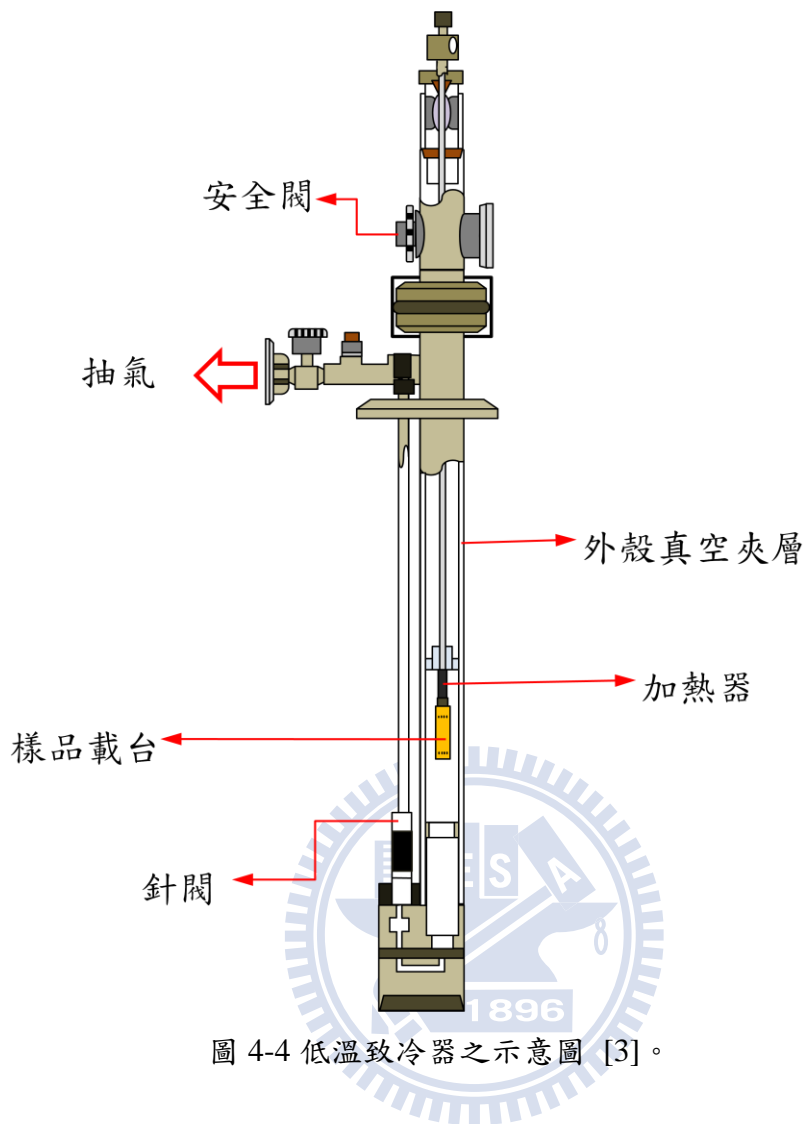


圖 4-4 低溫致冷器之示意圖 [3]。

4.1.5 掃描式電子顯微鏡(scanning electrons microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡由於電子槍曝光源不同分成為熱燈絲式及場發射式，熱燈絲式主要原理是因為加熱燈絲(溫度可達 2700 K)使得在燈絲表面的部分電子獲得能量，此能量能超過燈絲本身的功函數進而脫離表面，再經過外在的加速電壓產生電子束(能量約為 5~30 keV)，而燈絲運作時間越長，其直徑會越來越小，使用壽命約為 40~80 小時;另一方面，場發射式主要原理是因為陰極鎢燈絲尖端及陽極產生強大電場，使得電位障降低，此時電子藉由隧道效應產生電子束而不需要進行加熱的動作，不過尖端鎢絲容易被其他分子給吸附進而影響本身的功函數，故腔體內部壓力必須保持在 10^{-8} Torr 以下;兩種儀器比較之下，由於場發射式

的壽命比熱燈絲式還要長且清晰，因此深入觀察材料的細部結構都是利用場發射式。

雖然熱燈絲式及場發射式原理不同，但是其所產生的電子束會通過電磁透鏡、聚焦透鏡、物鏡、受限孔徑等元件後，接著與樣品進行碰撞，緊接著被訊號偵測器所擷取而經過電腦產生影像，其中，電子束與樣品碰撞後會產生二次電子 (Secondary Electrons)、背部散射電子 (Backscattered Electrons)、特徵 X 光、陰極發光 (Cathodoluminescence)、歐傑電子 (Auger Electrons)、電子束引致電流 (Electron-beam-induced Current, EBIC) 等，然而，儀器會擷取二次電子及背部散射電子作為影像來源，但是背部散射電子會依據樣品的原子核而決定影像清晰度，樣品的原子核越大，電子束打其上的機率越大，偵測器接收到的訊號越多越清楚，故接收二次電子來當作影像的來源為主要模式，而本實驗是以掃描電子顯微鏡 (Joel JSM-6380) 來作為電子束微影，如圖 4-5 所示。

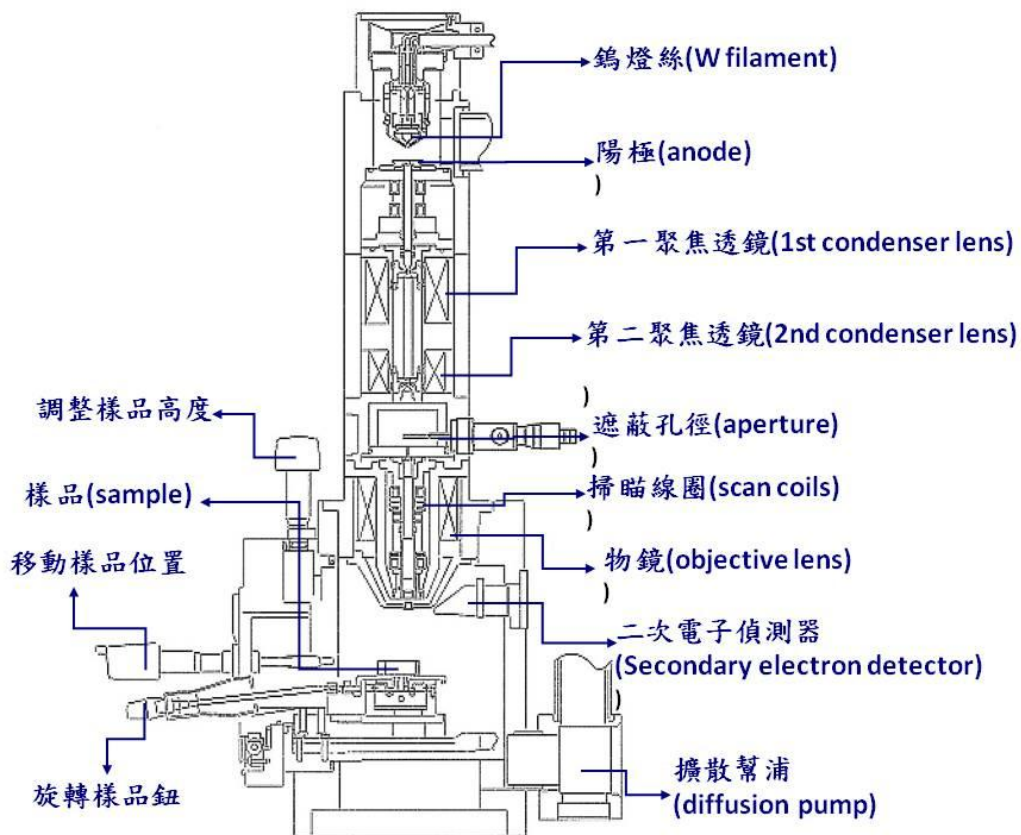


圖 4-5 掃描電子顯微鏡 (Joel SM-6380) 之示意圖 [3]。

4.1.6 電子束微影技術(electron-beam lithography, EBL)

本實驗所使用的基板上有黃光微影電極，而光微影技術是先將設計好的圖形製作成光罩，接著光通過光罩在塗佈光阻的基板上進行曝寫，緊接著顯影、蝕刻等且再繼續進行下一個製程動作，而這些機制和雷利準則(Rayleigh criterion)有密切關係，其關係式如下： $R(\text{解析度}) \propto \lambda/NA$ ， NA 為數值孔徑， λ 為波長，因此解析度與波長大小息息相關。

在蒸鍍鈦金電極前，必須先將設計圖形給曝寫完成，而圖形是使用熱游離式掃描電子顯微鏡(型號為 JEOL JSM 6380)去進行，其原理為經過加速的電子打在已塗佈電子阻劑的基板上進行曝寫，加速電子打斷正電子阻劑的鍵結，此時平均分子量減少的關係，可溶於顯影液(成分為甲基異丁基酮(methyl isobutyl ketone, MIBK)：異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)= 1：3)，而電子束的物質波長比光微影的光源波長還要小，故解析度較高，雖然曝寫時間較長，但是圖形線寬可以達到幾百奈米或是幾十奈米，這也是電子束微影比光微影優勢的地方。

當入射電子打至已塗佈正電子阻劑的基板上時，會產生散射效應(scattering effect)，電極設計過緊密時，會發生鄰近效應(proximity effect)，使曝寫圖形相連在一起，造成電極短路，然而，若要曝寫與設計圖形一致，此時與曝寫劑量、曝寫時間、正電子阻劑成分、顯影液比例與濃度有很大的關聯性，而顯影液與解析度的有一定的關係性，如圖 4-6 所示。

PRODUCT	COMPOSITION	RESOLUTION	SENSITIVITY/ THROUGHPUT
M/I 1:1	1:1 MIBK to IPA	high	high
M/I 1:2	1:2 MIBK to IPA	higher	medium
M/I 1:3	1:3 MIBK to IPA	very high	low
MIBK	MIBK	low	high

圖 4-6 顯影液成分比例與解析度的關係表 [3]。

4.2 實驗步驟

4.2.1 磷化銦奈米線製備

首先，我們要先感謝紐約州立大學賓漢頓分校化學系教授 Jiye Fang 所提供的磷化銦奈米線，使本實驗能夠順利發展下去，而以下會介紹製備磷化銦奈米線的方法。

本實驗是溶液-液相-固相(self-seeded, solution-liquid-solid growth)的成長模式，主要利用溶液中含有機金屬的反應物，經過加熱到適當溫度後產生有機金屬的分解物，接著用催化劑去吸取分解物形成液相金屬，等液相金屬的反應物飽和之後，再從催化物液滴的液固介面中生成磷化銦奈米線，而其中為了讓生成的磷化銦奈米線純度更高，所以我們採用銦去做為本實驗的催化劑，另一方面，氣相-液相-固相(Vapor-Liquid-Solid)跟溶液-液相-固相(Solution-Liquid-Solid)都是利用催化物去吸收反應物而成長析出奈米線，但是溶液-液相-固相(self-seeded, solution-liquid-solid growth)的反應溫度較低，溫度約為 100~300 °C，這也是 SLS 比 VLS 還優勢的地方，而成長機制如圖 4-7 所示。

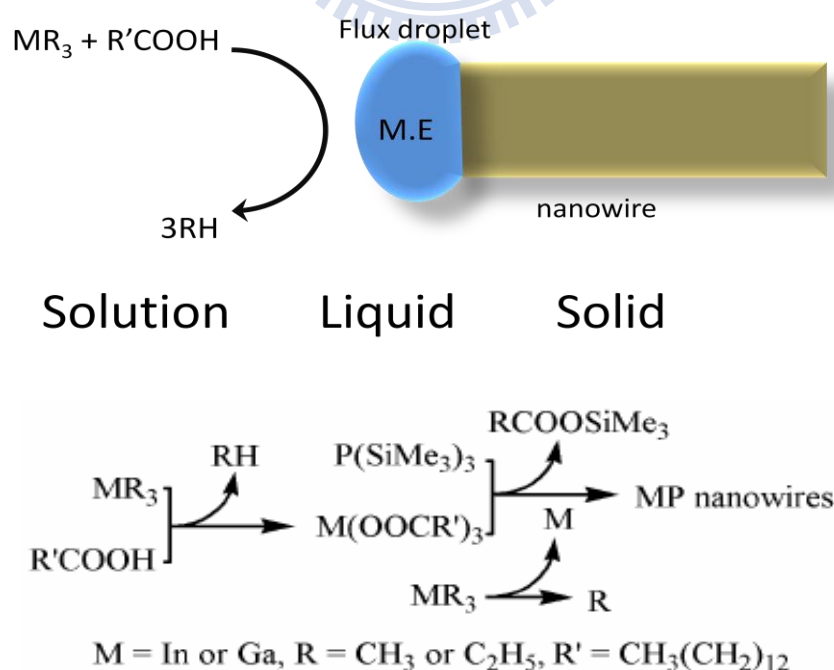


圖 4-7 Solution-Liquid-Solid 成長示意圖及反應方程式 [1]。

4.2.2 單根磷化銅奈米線元件之製備及量測

在本小節裡將依序介紹磷化銅奈米線元件製作流程與量測，而圖 4-8 為元件的製作流程之示意圖。

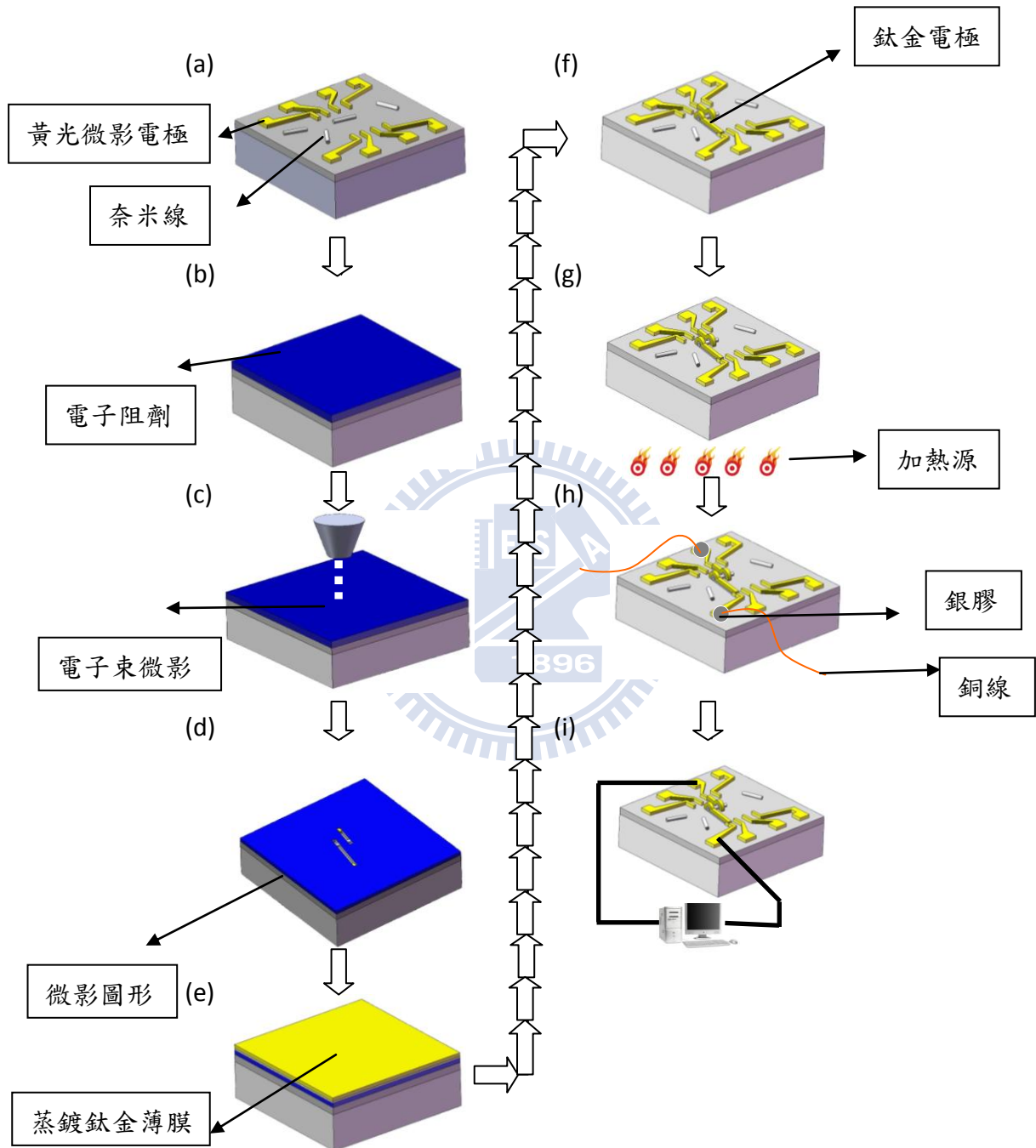


圖 4-8 磷化銅奈米線元件製作流程示意圖(a)散佈磷化銅奈米線(b)塗佈電子阻劑(c)進行電子束微影(d)完成微影圖型(e)蒸鍍鈦金電極(f)舉離(g)抽真空加熱 (h)製作導線(i)進行量測 [2]。

然而，我們由(1)~(11)步驟來依序解釋製作流程與量測方法。

(1)稀釋磷化銦原溶液

首先，我們將 Jiye Fang 教授所製備好的原溶液在超音波震盪器裡震到無懸浮物出現，接著用滴管吸取適當的量滴於新溶液瓶內，再把甲苯溶劑滴於其內使之變成透明色，此時溶液並未確定稀釋成我們所需要的濃度，因此我們可先滴在基板上，利用電子顯微鏡進行觀測奈米線的濃度分佈。

(2)散佈磷化銦奈米線於基板上

我們目前是使用表面附有氧化層 150 nm 高摻雜硼的矽基板，將它放入燒杯依序用丙酮、酒精、去離子水浸泡並在超音波震盪器裡各震 5~10 分鐘，使之潔淨即可，接著用氮氣槍將它的殘留溶液給清潔乾淨，先把基板放在已經加熱到 180 °C 的加熱盤上烘烤 5 秒，讓基板上的殘留液體能完全揮發，隨後再將滴管吸取磷化銦溶液滴置基板上，使基板上的有機溶劑甲苯能瞬間揮發，烘烤時間為 1 分鐘。

(3)高真空熱退火(annealing)

先將石英管跟石英棒清洗乾淨，再把基板放入石英棒上推入管內，並且推置於高溫加熱爐的加熱位置上，接著利用機械幫浦在管內抽氣到 5×10^{-2} Torr 以下，緊接著利用渦輪分子幫浦將壓力抽到 $1 \sim 2 \times 10^{-5}$ Torr 以下，此時在高溫加熱爐進行加熱動作，溫度 150 °C 持續 12 小時，目的是使散佈於表面的有機溶劑揮發及鈦金電極緊接密合，降低接觸電阻。

(4)奈米線的定位與製作電極

用場發射式電子顯微鏡(Field-emission scanning electron microscope,型號為 JEOL JSM 7000F)拍攝奈米線的位置進而得到圖檔(JPEG 檔)，將圖檔放入 Photoimpact 與 Autocad 軟體進行找到奈米線的確切位置，接著畫電極覆蓋在奈米線的兩端，電極寬度為 3 μm ，裸露奈米線間距為 0.7 μm ，並存取成微影軟體

ECP 可讀的 dxf 檔。

(5)塗佈電子阻劑與軟烤

開啟旋轉塗佈機先進行預轉，確定轉速及時間是否為我們所需要的參數，再將定位與電極皆完成的基板放置旋轉塗佈機裡(spin coating)的載台上，用幫浦抽氣固定住，再把正電子阻劑滴於基板上，直接進行塗佈的動作，參數設定為第一階段轉速 1500 rpm 持續 15 秒與第二階段 5500rpm 持續 35 秒，塗佈厚度約為 350 nm，而塗佈完之後將其放在已加熱到 180 °C 的加熱盤上進行軟烤，使電子阻劑裡的有機溶劑揮發，便可完成塗佈的動作。

(6)電子束微影與顯影(envelopment)

塗佈完成的基板放入熱游離式電子顯微鏡(Thermionic scanning electron microscope)的腔體作抽氣的動作，而我們將定位好的 dwg 檔使用 Autocad 軟體先轉成微影軟體 ECP 可讀取的 dxf 檔，接著利用 faraday cup 取得適當電子束的電流量與曝光劑量(dose)，清楚對焦原點座標後，再利用微影控制碼進行曝寫。曝寫完成的基板浸泡於顯影液(成分比例為 MIBK:IPA=1:3)一分鐘，接著用異丙醇(IPA)去沖洗基板表面，再利用氮氣槍吹乾，並且用光學顯微鏡(Optical Microscope)去觀察圖形是否為所設計的圖形，若有殘餘電子阻劑可以繼續浸泡顯影液，然而，顯影的圖形過度龜裂或是相連的話，可以在丙酮裡浸洗且重新塗佈電子阻劑、曝寫與顯影。

(7)熱蒸鍍製作電極

使用熱蒸鍍機之前，先將腔體用酒精給清潔乾淨，然後把鈦、金錠(source)、鎢舟(W boat)、及載台清洗並用氮氣槍吹乾後，擺入蒸鍍腔體內準備抽氣，設定熱蒸鍍機裡石英震盪片的正確參數，再利用機械幫浦與渦輪分子幫浦使壓力達到 $3\sim 4\times 10^{-6}$ Torr 以下，此時可以慢慢地加入電流通過裝有鈦的鎢舟，將 source 熔化為液體，我們可以從石英震盪片量測到鍍率及膜厚，剛開始蒸鍍會有雜質氣體，

而腔體也會有雜質，我們可以讓雜質與鈦結合於腔壁上，使腔體內部雜質減少，蒸鍍鈦的厚度約為 5~10 nm，鍍率不超過 0.5 Å/sec，等壓力維持在 10^{-6} Torr 以下，此時可以打開檔板，將鈦蒸鍍於基板上，厚度約為 10~20 nm，緊接著關閉檔板並將電流慢慢減少至零附近，然後關閉鍍鈦的電極並且打開鍍金的電極，隨後慢慢加大電流，鍍率為 0.1~2 Å/sec，厚度達到約 150~200 nm 再關閉檔板，將電流調降，即可完成熱蒸鍍的動作。

(8)舉離(lift-off)與二次熱退火(annealing)

蒸鍍完成的基板在丙酮裡浸泡 3~6 小時，使 PMMA 和鈦金相連的區域脫離基板表面，讓鈦金電極顯露出來，接下來將基板放入高溫加熱爐進行加熱，設定溫度 400 °C 持續 1 分鐘，此時完成舉離與熱退火的動作。

(9)製作樣品導線

使用場發射式電子顯微鏡觀察電極是否接到奈米線的兩端，確定電極接上的之後，利用銀膠(純度為 99.99 %)將樣品與固定基板相黏著，接著沾取絕緣膠(VARNISH)把樣品的四周塗佈，目的是防止量測到是矽基板的電阻值，焊錫沾取銀膠在基板表面的外側黃光微影電極上進行沾點，接著將直徑為 0.075 mm 且純度 99.9 % 的銅線和純度 99.99 % 的銀膠黏著接合，等銀膠內部有機物質揮發即可(時間約為四小時)，然而有時銅線未完全被銀膠給覆蓋住，因此我們必須把銀膠將其裸露的部分加以補滿，在做這些步驟當中，為了不讓身上的餘電使樣品電極燒壞，所以我們必須手帶靜電環。

(10)變溫電性量測

在做變溫電性量測前，我們會先把樣品在室溫之下進行量測，以送電流量電壓的方式得知電阻值，接著利用機械幫浦跟擴散幫浦將低溫致冷器的外層壓力達到 $1\sim 2\times 10^{-6}$ Torr 左右，在抽氣的同時，可以先把樣品的背後沾少許的真空膠黏著在量測載台上，接著身上與手上的尖夾皆接地，利用尖夾把銅線環繞在和訊號線

相連的金屬柱上，然後用焊槍沾取少許的低溫焊錫將銅線給覆蓋住，使焊錫、銅線、與金屬柱固定貼牢，待完成抽氣動作後，將載台置入低溫致冷器內並加以鎖緊，進行量測電阻值是否與事先量測相同，若電阻值誤差太大，立即再重複銅線纏繞金屬柱與焊錫包覆的動作。

將低溫致冷器的內層用機械幫浦抽氣，再把氮氣通入其內，重複二到三次，使樣品在低溫時不會有結冰的現象，再將低溫致冷器放入液態氮桶內，隨後開啟控制程式軟體及接上訊號線與內外層溫控線，便可進行變溫電性量測。

(11)光感測與氣體感測

將製作好的樣品放入自製的量測系統中，此時在樣品上打入波長(wavelength)為 532 nm、強度(Intensity)為 0.5 W/cm^2 、光點大小(Spot size)約為 0.75 mm，及光發散角(beam divergence)小於 0.001 rad 的綠光雷射一分鐘，接著停止雷射一分鐘，如此一個迴圈並且重複多次量測至 5 分鐘，而這當中我們是送固定電流量測即時電壓的方式，即可完成光感測的動作；另一方面，我們是將製作好的樣品放入自製的量測系統中，先量測樣品確定其電阻值穩定後，接著用機械幫浦將腔體抽氣五分鐘，再把氮氣注入五分鐘，緊接著再抽氣五分鐘，最後將氮氣注入其內，此時我們進行送固定電流量電壓的方式，時間約為兩小時，隨後我們將以一樣的方式進行換氧氣的動作，時間約為十五小時，如此重複兩次動作，即可以完成氣體感測的動作。

參考文獻:

[1]Zahoping Liu,Kia Sun,Wen-Bin Jian,Dan Xu,Yen-Fu Lin,and Jiye

Fang,Chem.-Eur.J.15,4546 (2009)

[2]邱奕正,“氧化鋅奈米線電子元件之奈米接點電性研究”國立交通大學電子物理研究所碩士論文(2008)

[3]張家弘,“磷化銦奈米線場效電晶體之光電特性”國立交通大學電子物理研究所碩士論文(2009)



第五章結果與討論

本章分為四小節，5.1 節是在瞭解我們實驗所使用的磷化銦奈米線結構，以及對製作完成的元件作細部觀察，5.2 節觀察及分析磷化銦奈米線之電性傳輸特圖，5.3 節探討磷化銦奈米線之光感測特性，5.4 介紹磷化銦奈米線之氣體感測特性。

5.1 磷化銦奈米線結構及其元件之觀察

本實驗所使用的磷化銦奈米線是由紐約州立大學賓漢頓分校化學系教授 Jiye Fang 提供，他們是利用溶液-液相-固相(self-seeded, solution-liquid-solid growth)的方法製備完成的，接著將製備完成的元件存放於甲苯溶劑中。此溶液呈現暗紅色，如圖 5-1 (a)所示。利用穿隧式電子顯微鏡的低放大倍率可以清楚觀察磷化銦奈米線是彼此交錯在一起，如圖 5-1 (b)所示。若以高放大倍率可觀察到磷化銦奈米線是根根分明，如圖 5-1 (c)所示。統計磷化銦奈米線直徑大小約分佈為 9 至 41 nm，其中直徑為 15 至 23 nm 的數量最多，而若是以高斯分佈函數去擬合其平均值為 21.42 nm，標準差為 ± 13.92 nm，如圖 5-2 所示。

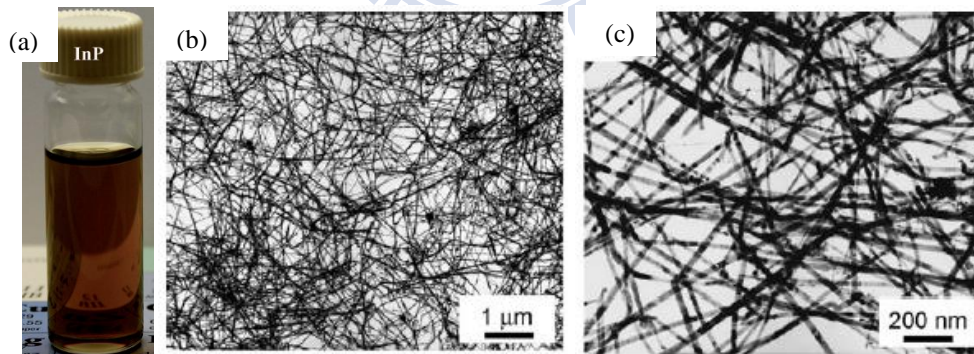


圖 5-1 (a)浸泡於甲苯溶劑中的磷化銦奈米線溶液圖。(b)在溶液中的低放大倍率；(c)高放大倍率之穿隧式電子顯微鏡圖 [1]。

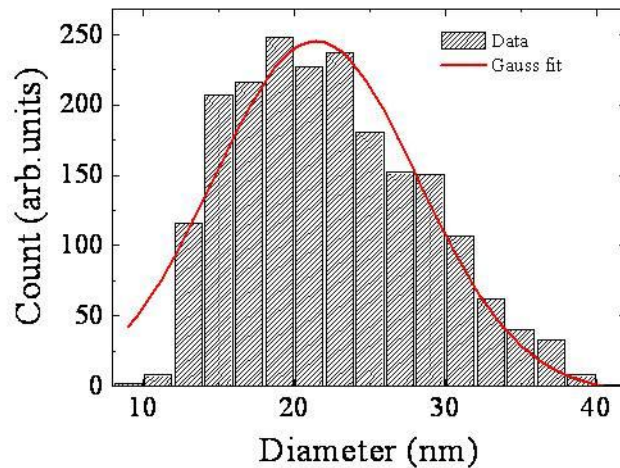


圖 5-2 磷化銦奈米線數量與直徑大小的關係圖及高斯分佈函數擬合的結果 [2]。

另一方面，使用高解析度穿隧式電子顯微鏡(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM)觀察單根奈米線的內部結構，結構如圖 5-3 (a)及(b)所示，從圖中可以發現奈米線成長方向為 $\langle 111 \rangle$ ，奈米線的寬度成長方向為 $\langle -111 \rangle$ ，而且兩方向夾角為 70.5° ，角度與閃鋅結構一樣，此時每一個晶格常數為 0.34 nm 與閃鋅結構在 $\{111\}$ 平面的間距一致；然而，由於圖中的晶格結構排序整齊，因此可以發現磷化銦奈米線沒有自然缺陷的存在 [2]。

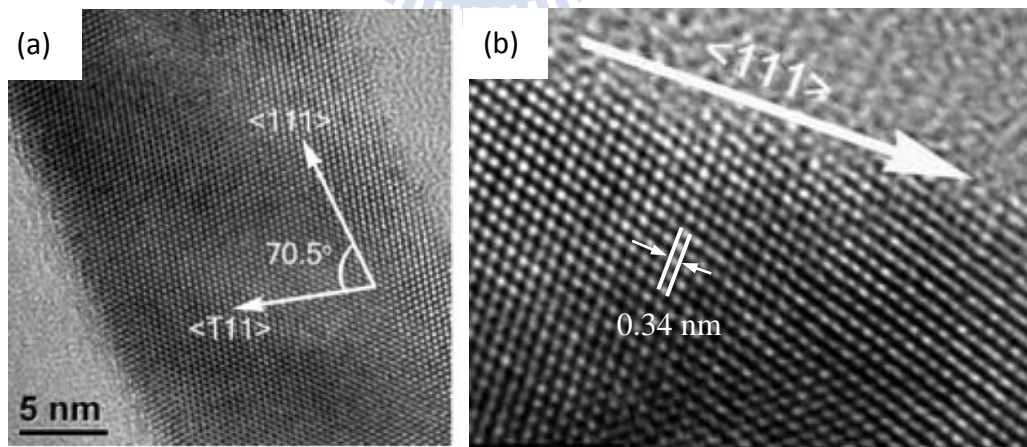


圖 5-3 (a)與(b)為磷化銦奈米線的高解析度穿隧式電子顯微鏡影像圖 [2]。

我們瞭解磷化銦奈米線的結構及特性後，接著我們將其製作成量測元件，製作方法如述，我們先利用超音波震盪器使磷化銦奈米線不糾結在一起，接著佈

灑於表面附有氧化層 150 nm 厚的矽基板上，此矽基板上具有黃光微影電極及標記點，目的是可以連接外部的訊號及定位準確的奈米線位置，如圖 5-4 (a)所示，接著再利用熱蒸鍍及電子束微影技術製作鈦/金電極，而鈦金電極厚度為 15 / 150 nm，間距寬度為 0.5~1 μm ，如圖 5-4 (b)所示。

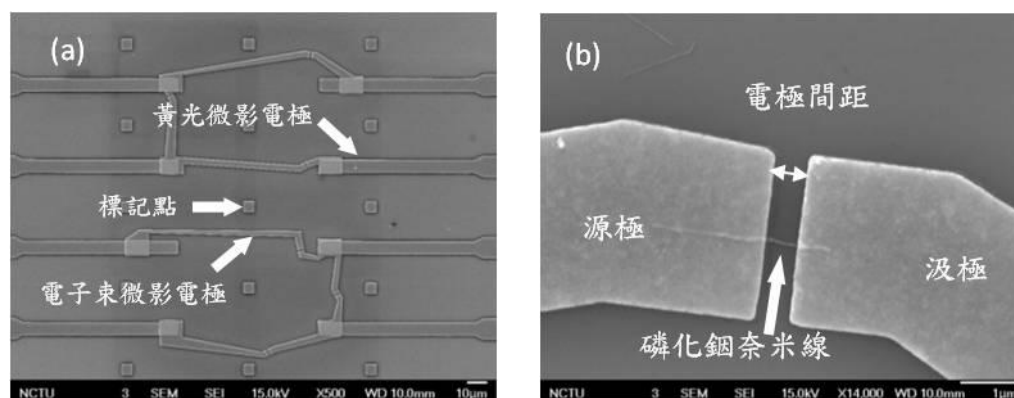


圖 5-4 (a)製作完成的磷化鈦奈米線元件之電子顯微鏡圖。(b)鈦金電極接上磷化鈦奈米線兩端之電子顯微鏡圖。

5.2 磷化鈦奈米線之電性傳輸特性

本實驗雖然製作相同參數(等電極間距、等電極厚度、相同高摻雜硼的矽基板)的磷化鈦奈米元件，而且奈米線是從同一種溶液取出來，但是室溫電阻值卻不相同，量測到的室溫電阻值落在 $10^7\sim 10^9 \Omega$ 範圍之間，我們從樣品中分別挑出 10^7 、 10^8 及 $10^9 \Omega$ 數量級的典型元件(依序為 S1、S2 及 S3)，並且繪製電流-電壓關係圖，如圖 5-5 所示。在圖 5-5 中，很明顯可以觀察在固定電流範圍(0.5 nA 至 -0.5 nA 之間)下，相同參數的元件，其室溫電阻值相異且在電流-電壓圖中皆呈線性行為，而且室溫電阻值分別為 $2.9\times 10^7 \Omega$ (S1)、 $2.1\times 10^8 \Omega$ (S2)及 $1.5\times 10^9 \Omega$ (S3)。因此我們無法單單藉由在室溫下所量測電流-電壓關係圖來了解電性不同的原因。

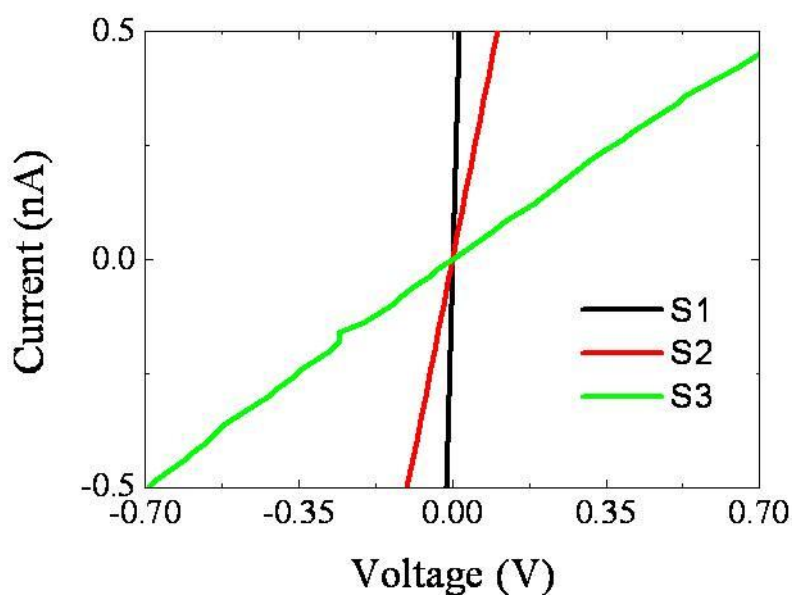


圖 5-5 (a)三組磷化銦奈米元件(室溫電阻值分別約為 $2.9 \times 10^7 \Omega$ (S1)、 $2.1 \times 10^8 \Omega$ (S2) 及 $1.5 \times 10^9 \Omega$ (S3)的電流-電壓關係圖。

然而，我們進一步地嘗試將三種元件(電阻值分別落於 10^7 、 10^8 及 $10^9 \Omega$ 的數量級)在變溫環境下量測，結果分別如圖 5-6、圖 5-7 及圖 5-8 所示。在圖 5-6 中，元件 S1 的室溫電阻值約為 $2.9 \times 10^7 \Omega$ ，而量測溫度範圍為在 300 K 至 20 K 之間，其中環境溫度在 100 K 時的電流-電壓圖開始呈非線性行為，但是全部的電流-電壓關係圖為對稱圖形。在圖 5-7 及圖 5-8 中，元件 S4 與 S5 的室溫電阻值分別為 $3.4 \times 10^8 \Omega$ 與 $1.4 \times 10^9 \Omega$ ，而電流-電壓關係圖與圖 5-6 皆為對稱圖形，其中環境溫度分別在 140 K 及 220 K 時，電流-電壓圖也開始呈非線性行為。因此我們發現隨著室溫電阻越大，發生非線性行為的溫度越高，但是依然無法由電流-電壓關係圖(在變溫環境下的量測)來了解電性不同的原因。

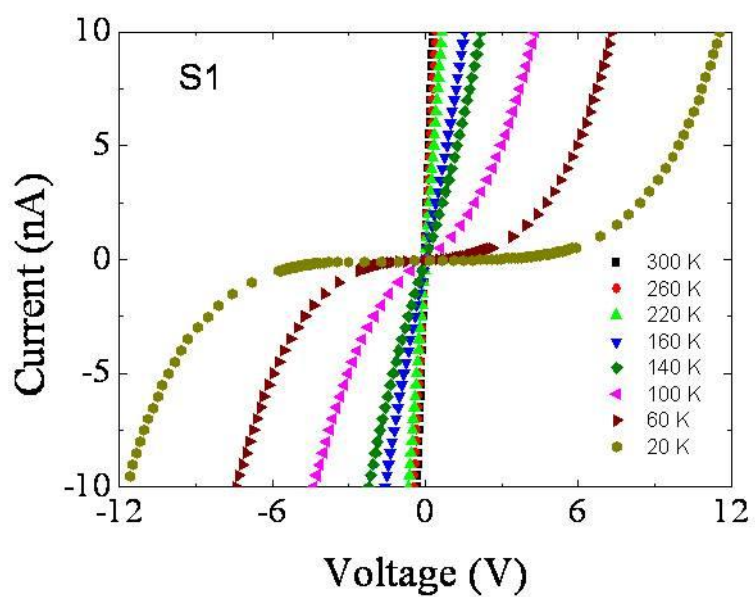


圖 5-6 磷化銦奈米元件 S1(電阻值約為 $2.9 \times 10^7 \Omega$)在變溫環境中的電流-電壓關係圖。

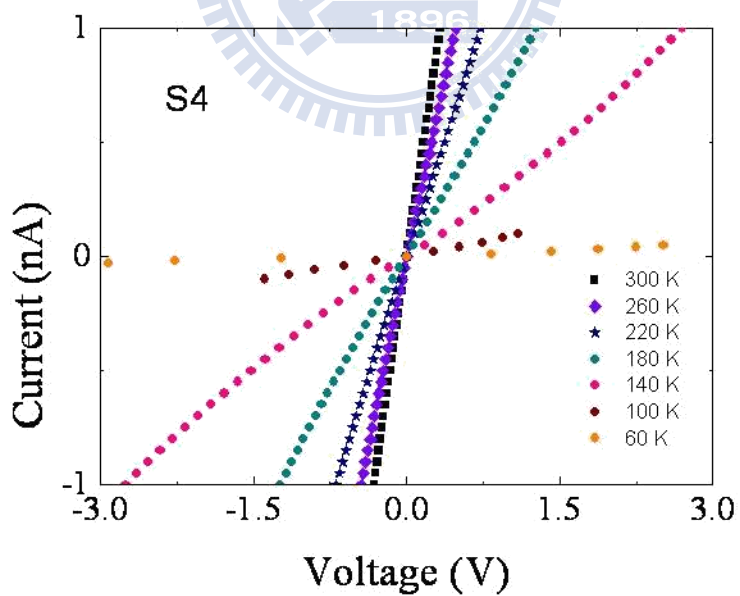


圖 5-7 磷化銦奈米元件 S4(電阻值約為 $3.4 \times 10^8 \Omega$)在變溫環境中的電流-電壓關係圖。

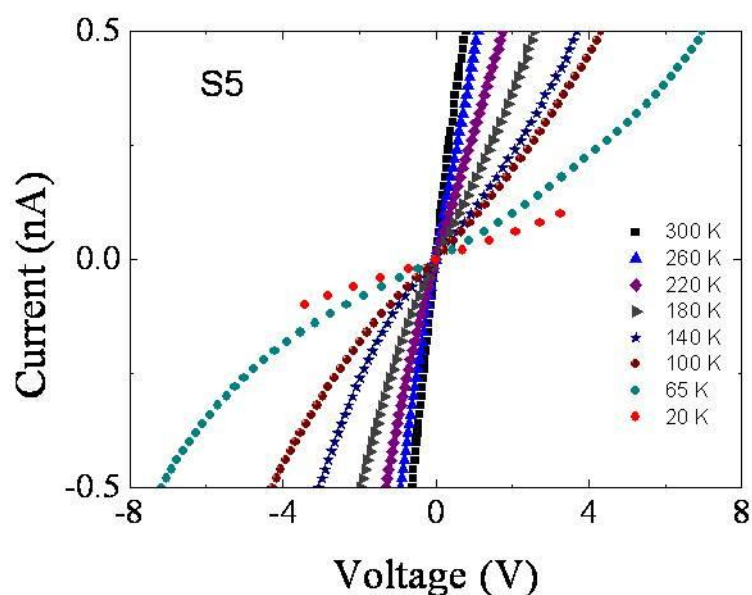


圖 5-8 磷化銦奈米元件 S5(電阻值約為 $1.4 \times 10^9 \Omega$)在變溫環境中的電流-電壓關係圖。

為了繼續探討其電性不同的原因，我們在變溫環境中量測數十個元件，從中找出三種典型元件(10^7 、 10^8 及 $10^9 \Omega$ 數量級)的電流-電壓關係圖，藉由電流-電壓關係圖中，我們可以計算出零偏壓下的電阻值，並且作電阻對數-溫度倒數圖，如圖 5-9 所示。在圖 5-9 中，元件 S6、S7 及 S8 的室溫電阻值分別為 $1.1 \times 10^9 \Omega$ 、 $4.2 \times 10^8 \Omega$ 及 $8.7 \times 10^7 \Omega$ ，其中量測溫度範圍約為 300 K 至 100 K，在電阻對數與溫度倒數中的高溫部分圖形為線性，隨著量測溫度越來越低，圖形中的斜率會有逐漸縮小趨勢，而且三個特性曲線的轉折點也會隨著電阻值增加而向高溫部分移動；然而，就我們目前所學的知識中 [2, 3]，在高溫部分(環境溫度約為 300 K~200 K)，我們推測電性行為是由本質奈米線主導，並且嘗試著使用熱活化傳輸理論 (thermally activated transport theory) 去擬合，擬合曲線(實線表示)與數據相互符合，其中在電阻對數-溫度倒數關係圖中，斜率是相同地，這也表示元件在高溫部分有相同的活化能(activation energy)；另一方面，我們推測在低溫部分的電性行為是由接點電阻主導，並且使用變程跳躍傳輸理論(variable hopping transport theory)

去擬合，擬合曲線(虛線表示)也相互符合，其中元件 S6、S7 及 S8 的擬合參數 p 分別為 4、2.4 與 4。由過去的文獻 [4] 了解到隨著元件電阻值的增加，無序程度也會增加，則變程跳躍傳輸理論的參數 p 也隨之增加，這代表元件的電性行為是由接點電阻所貢獻。

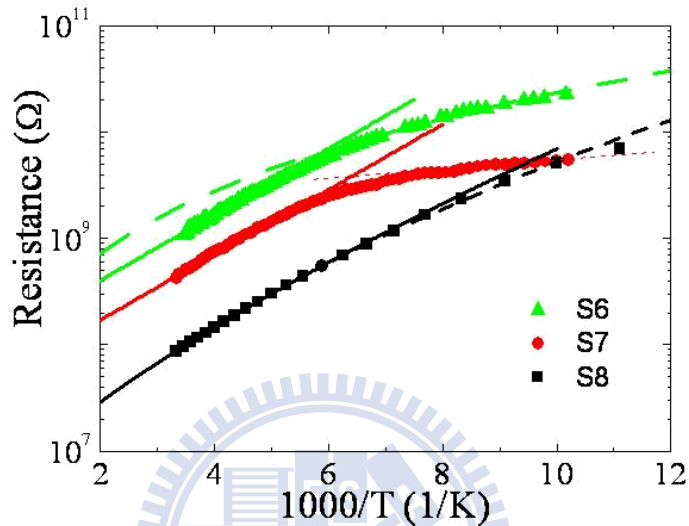


圖 5-9 磷化銻奈米元件 S6、S7 及 S8 的電阻對數-溫度倒數關係圖，並且用熱活化傳輸理論(擬合曲線為實線)與變程跳躍傳輸理論(擬合曲線為虛線)擬合。

如果只觀察元件 S6 與 S7 的參數 p ，接點電阻的貢獻性質就會顯露出來。然而，元件 S8 的參數 p 為 4，其沒有隨著電阻值增加而參數 p 增大的趨勢，因此我們嘗試將落在元件 S8 數量級的樣品(元件 S9)來單獨探討，並且量測溫度降至 20 K，實驗結果如圖 5-10 所示。在圖 5-10 中，在高溫部分，我們使用熱活化傳輸理論(thermally activated transport theory)擬合(擬合曲線為用實線表示)，低溫部分使用變程跳躍傳輸理論(variable hopping transport theory)擬合(擬合曲線為用實線表示)，其中擬合結果的參數 p 也是 4。由文獻中 [5] 我們可以瞭解本質奈米線主導電性的元件在高溫部分是用熱活化傳輸理論(thermally activated transport theory)去擬合，在低溫部分用變程跳躍傳輸理論(variable hopping transport theory)

擬合，主要是由於在高溫部分時，環境提供足夠能量給電子，使電子能夠從雜質能階(donor level)躍遷至傳導帶(conduction band)；在低溫部分，由於環境無法提供電子從雜質能階(donor level)躍遷至傳導帶(conduction band)的能量，則電子選擇跳躍至鄰近能階的位置來傳遞，除此之外，我們也觀察在一系列的元件中，元件 S8 與 S9 具有最低電阻數量級，因此我們推測 S8 及 S9($10^7 \Omega$ 數量級)在全溫度範圍是由本質奈米線主導電性。然而，由於在圖 5-10 中的高溫部分可以使用熱活化傳輸理論(thermally activated transport theory)去擬合，故我們可以計算元件 S9 的活化能(activation energy)，其值為 51 meV；另一方面，若假設電子漂移率為(mobility)為 $1000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，我們也可以利用本質奈米線電阻率公式求出元件 S9 的電阻率及載子濃度，其分別為 $1.49 \Omega\cdot\text{cm}$ 及 $4.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。因此藉由晶格結構排序整齊(由 5.1 章節得知)與電子濃度大小，我們推測磷化銦奈米線的缺陷少且具較低載子濃度。

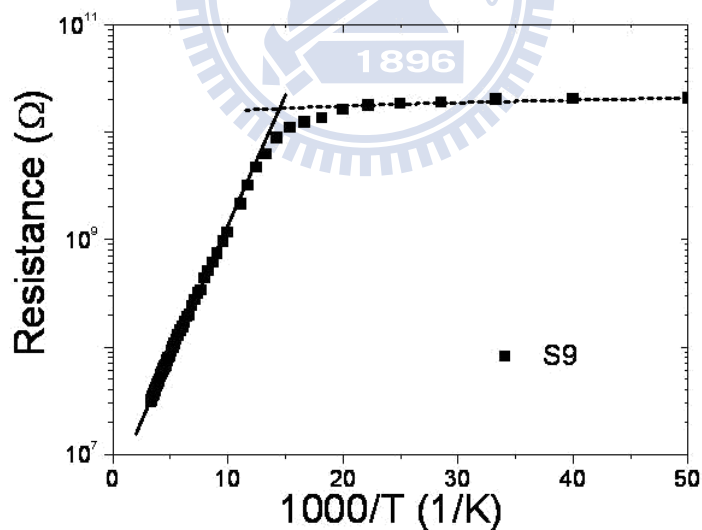


圖 5-10 磷化銦奈米元件 S9 的電阻-溫度導數關係圖，並且用熱活化傳輸理論(擬合曲線為實線)與變程跳躍傳輸理論(擬合曲線為虛線)擬合。

由以上探討及分析，我們可以推測具有兩點電極的磷化銦奈米元件，其電性

行為可能是由本質奈米線及接點電阻所共同影響，也就是說電性行為是兩者在彼此競爭，如果本質奈米線影響較多，則本質奈米線主導電性，電阻值較小，但如果是接點電阻影響較多，則接點電阻主導電性，電阻值較大，最後我們也推測本實驗使用的磷化銦奈米線缺陷少且具有低載子濃度。

5.3 磷化銦奈米線之光感測特性

磷化銦奈米元件在光感測方面有做許多實驗報導，但是過去都推測奈米元件感測是由本質奈米線所引發；然而，在 5.2 節中，我們已知磷化銦奈米元件的電性行為是由本質奈米線及接點電阻所共同影響，故我們嘗試著探討接點電阻在光感測方面是否有影響，實驗流程如下所述。首先，我們以波長為 532 nm 的綠雷射 ($\text{Intensity} = 0.5 \text{ W/cm}^2$) 照射磷化銦奈米元件照射一分鐘，接著停止照射一分鐘，反覆數次觀察照光前後電壓-時間的特性曲線圖，由於輸入固定電流值及其電流-電壓圖為線性，所以電壓變化即為電阻變化，接著我們繪製電阻變化與曝光時間圖，如圖 5-11 所示。

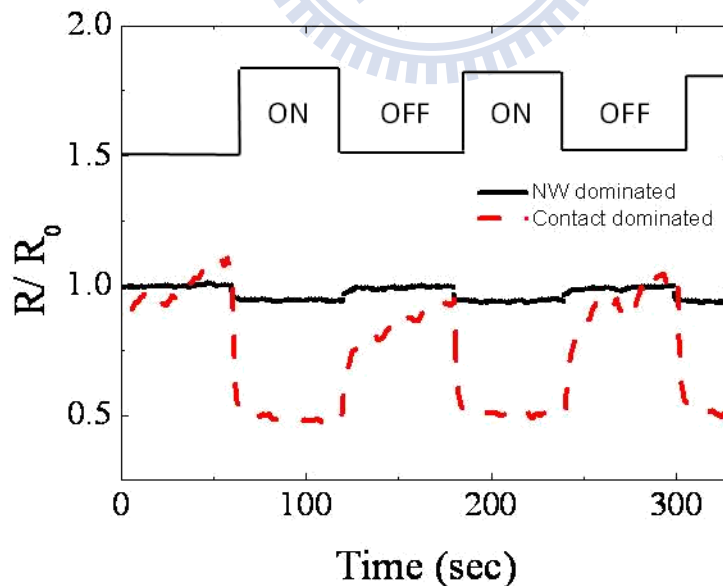


圖 5-11 本質奈米線(實線表示)與接點電阻(虛線表示)主導電性的元件分別在照光前後之電阻率-時間關係圖。

在圖 5-11 中， R/R_0 為在照光後/前的電阻變化率，其中本質奈米線(實線表示)與接點電阻(虛線表示)主導電性的元件的室溫電阻值分別為 $8.7 \times 10^7 \Omega$ 及 $5 \times 10^9 \Omega$ ，我們觀察兩種元件在照光前後皆會有電阻變化的趨勢，其中在照光後，電阻變化率會降低，不照光時，電阻變化會上升，並且觀察本質奈米線主導電性元件在照光後/前的電阻率(R/R_0)範圍落在 0.95 及 1，故變化約為 1.05 倍，而接點電阻主導電性元件在照光後/前的電阻率(R/R_0)範圍落在 0.5 及 1，故變化約為 2 倍。由以上結果推測照光後的元件內部電子比不照光時還要多，而且也暗示接點電阻主導電性元件在照光前後的電子數量變化率較大，電阻變化率才會較大；另一方面，在圖 5-11 中，由於我們發現響應曲線有開關(Switch)的特性，其反應時間短暫，而且都會恢復初始值附近，故我們排除熱會影響本光感測實驗。為了進一步地探討磷化銦奈米元件在照光前後的電阻變化行為，故我們做多組光感測實驗，並繪製電阻變化-樣品室溫電阻關係圖，如圖 5-12 所示。在圖 5-12 中， ΔR (此為 $|R-R_0|$)為在照光前後的電阻變化絕對差值，我們發現全部的元件皆有電阻變化的行為產生，而且隨著室溫電阻值的增加，電阻變化也隨之提升，其中本質奈米線主導元件($R \sim 10^7 \Omega$)在照光前後的電阻變化為 1.2 倍，但是接點電阻主導元件($R \sim 10^{10} \Omega$)在照光前後的電阻變化卻為 2 倍。因此，我們推測其原理機制如圖 5-13 (a)及(b)所示。在圖 5-13 (a)中，我們假設在照光前元件(本質奈米線主導電性的元件)裡的奈米線內部有 6 個電子，當磷化銦奈米元件(為本質奈米線主導電性元件)施加偏壓後，其會產生載子流(carrier flow)，由於金屬電極與奈米線之間為歐姆接觸(Ohmic contact)，故從奈米線流至金屬電極的電子也有 6 個電子，倘若在照光後，奈米線的內部電子增加至 8 個電子，此時從奈米線流至金屬電極的電子也有 8 個，因此在金屬電極將會比未照光時多增加 2 個電子；若從能帶圖來看，由於奈米線與金屬電極之間為歐姆接觸，所以此界面無位能障，電子也容易穿越。在照光前，電子 A 是存在於奈米線的導電帶(Conduction band)，其藉由外加偏壓而將流至金屬電極，但如果照光後，奈米線內部的電子 B 會吸收光能從價帶(Valence

band)躍遷到導電帶，因此從奈米線的導電帶流至金屬電極的電子增加，導致電阻也會下降。在圖 5-13 (b)中，我們也假設在照光前元件(接點電阻主導電性的元件)裡的奈米線內部具有 6 個電子，然而由於金屬電極與奈米線之間為蕭特基接觸(Schottky contact)，故從奈米線流至金屬電極的電子數目會下降，因此我們假設流至金屬電極僅有 2 個電子；然而在照光後，由於奈米線產生高能量的電子，此會造成界面縮小，其在文獻 [6-8]中有相關報導。因此奈米線的內部電子在照光後，我們假設電子會增加到 8 個，此時流經界面過程中，電子數目會減少，但不會像照光前通過界面過程中所減少的電子數目還要多，我們也假設導致流到金屬電極剩 6 個電子，則在圖 5-13 (b)的金屬電極將會增加 4 個的電子，若與圖 5-13 (a)的金屬電極內部電子相比，前者會有較大的電子數量變化率，故元件(接點電阻主導電性的元件)的電阻變化較大；若從能帶圖來看，由於奈米線與金屬電極之間為蕭特基接觸且有施加偏壓，所以此界面具有位能障及空乏區(depletion region)，電子不容易穿越。在照光前，金屬電極與奈米線間的界面會產生空乏區(Depletion region)，而且存在奈米線導電帶中的電子 C，其藉由外加偏壓而將流至金屬電極，但如果照光後，奈米線會產生過多的電子電洞對(electron-hole pairs)(如圖 5-13 中電子 D 所示，此處說明電子躍遷機制)，此時由於奈米線內部載子的增加，而且載子濃度與空乏區寬度(space charge width)成反比關係，因此造成界面間的位能障下降以及金屬電極與奈米線界面間的空乏區寬度減小，電子也較容易穿越位能障。除此之外，由於在 5.1 節的高解析度穿隧式電子顯微鏡圖及電子顯微鏡影像圖中，我們可以發現磷化銦奈米線是均勻地且平均直徑為 21.42 nm，因此我們推測電阻變化率與材料尺寸無關。

因此我們可以推測接點電阻在光感測方面會有影響，而且本質奈米線主導電性及奈米接點主導電性的元件在照光後皆會有電阻變化，其中後者的電阻變化會比前者還要來得大，若要在兩者之間選一個為光感測器，必然選定靈敏度較高的元件，此元件即為接點電阻主導的元件。

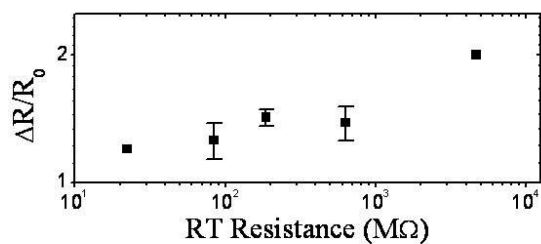


圖 5-12 元件在照光前後的電阻變化-樣品室溫電阻關係圖。

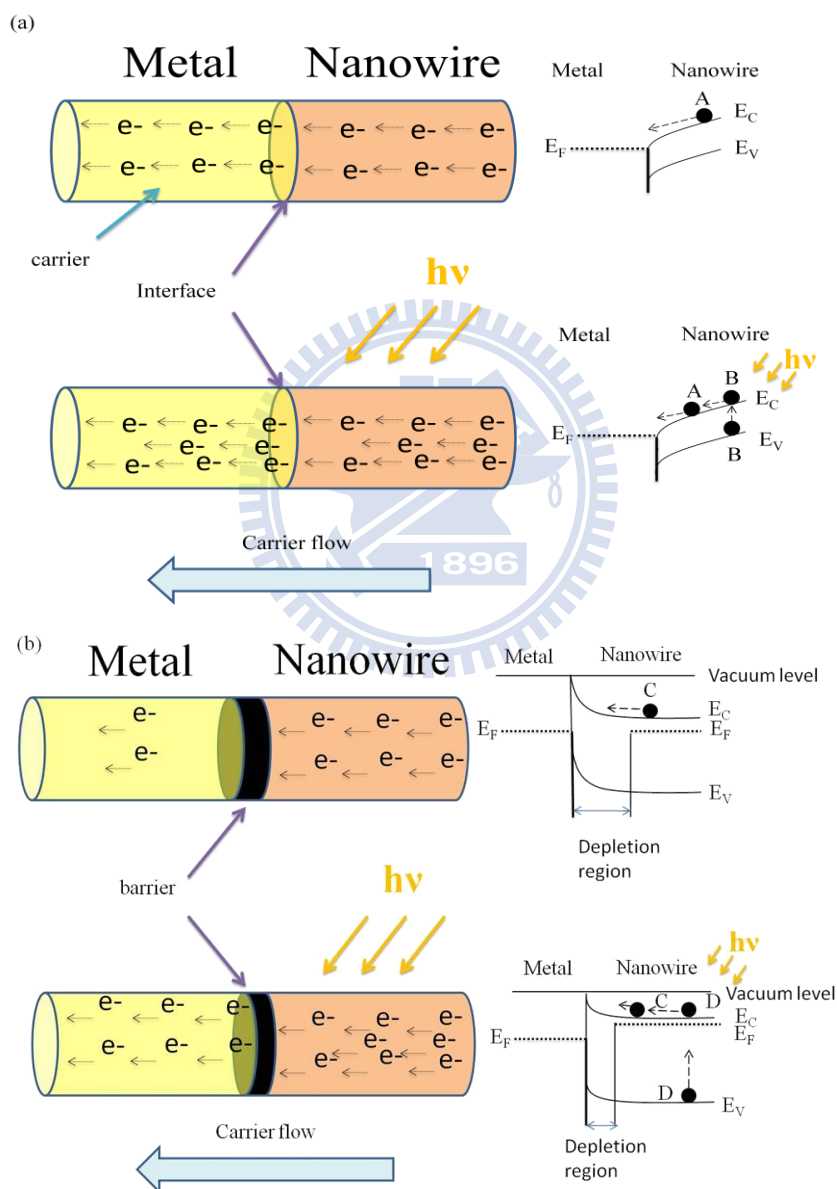


圖 5-13 (a)金屬電極與磷化銦奈米線照光前後之內部電子流動示意圖與其能帶關係圖(此為本質奈米線主導電性的元件)。(b)金屬電極與磷化銦奈米線照光前後之內部電子流動示意圖與其能帶關係圖(此為接點電阻主導電性的元件)。

5.4 磷化銦奈米線之氣體感測特性

在過去研究氣體感測裝置主要是利用金屬氧化物及半導體材料去作為感測材料，其原理機制被推測是由奈米線表面的化學吸附機制所致；然而，在 5.2 節中，我們已知磷化銦奈米元件的電性行為是由本質奈米線及接點電阻所影響，故我們嘗試著探討接點電阻在氣體感測方面是否有影響。實驗流程如下所述。首先，我們將兩組磷化銦奈米元件曝於氮氣，接著曝於氧氣，反覆數次觀察曝氮與曝氧後電壓-時間的特性曲線圖，由於輸入固定電流值及其電流-電壓圖為線性，所以電壓變化率即為電阻變化率，接著我們繪製電阻變化率與曝氣時間圖，如圖 5-14 所示。

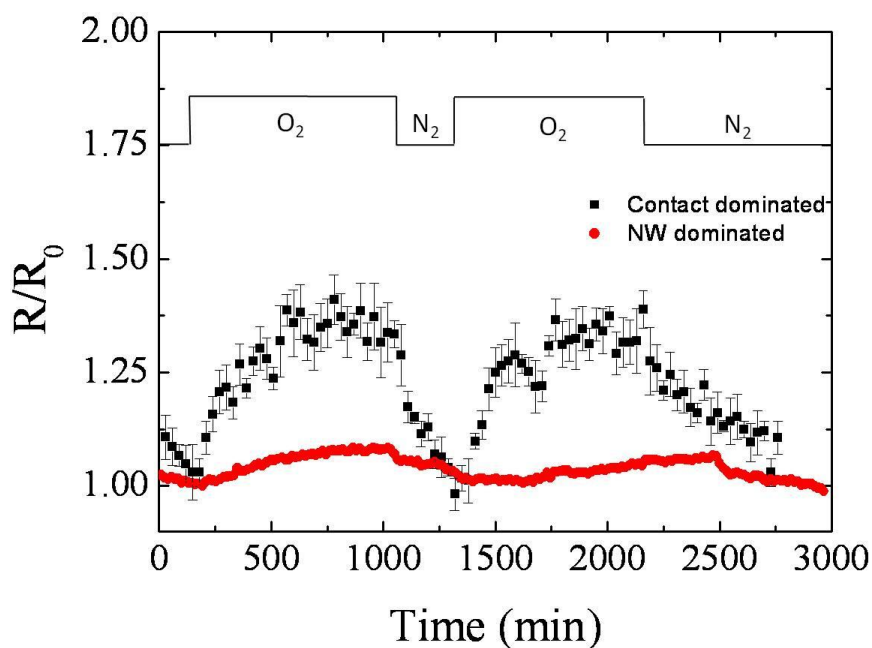


圖 5-14 本質奈米線(無 error bar)與接點電阻(含有 error bar)主導電性的元件分別在氮氣與氧氣環境下量測電阻變化率-時間的關係圖。

在圖 5-14 中， R/R_0 為在曝氧/曝氮的電阻變化率，其中本質奈米線(無 error bar)與接點電阻(含有 error bar)主導電性的元件的室溫電阻值分別為 $6.4 \times 10^7 \Omega$ 及

$6.9 \times 10^8 \Omega$ ，我們發現本質奈米線主導電性元件及接點電阻主導電性元件在曝氧氣環境會有電阻變化的趨勢。曝於氧氣後，電阻值皆會有明顯的增幅，觀察本質奈米線主導電性元件在曝氧後/前的電阻變化率(R/R_0)分別為 1.07 及 1，故增大 7 % 左右；反觀，而接點電阻主導電性元件在曝氧後/前的電阻率(R/R_0)分別為 1.3 及 1，故增大 30 % 左右。由以上結果暗示曝氧後的元件內部電子比未曝氧時還要少，而且也暗示接點電阻主導電性元件比本質奈米線主導電性元件在曝氧前後的電子數量變化率較多，故電阻變化才會較大。在圖 5-14 中，接點電阻主導電性元件比本質奈米線主導電性元件的電阻變化還高出 5 倍，此時我們思考隨著室溫電阻的增加，電阻變化率是否就越大。因此，我們做多組光感測實驗，並繪製室溫電阻變化率-室溫電阻關係圖，如圖 5-15 所示。

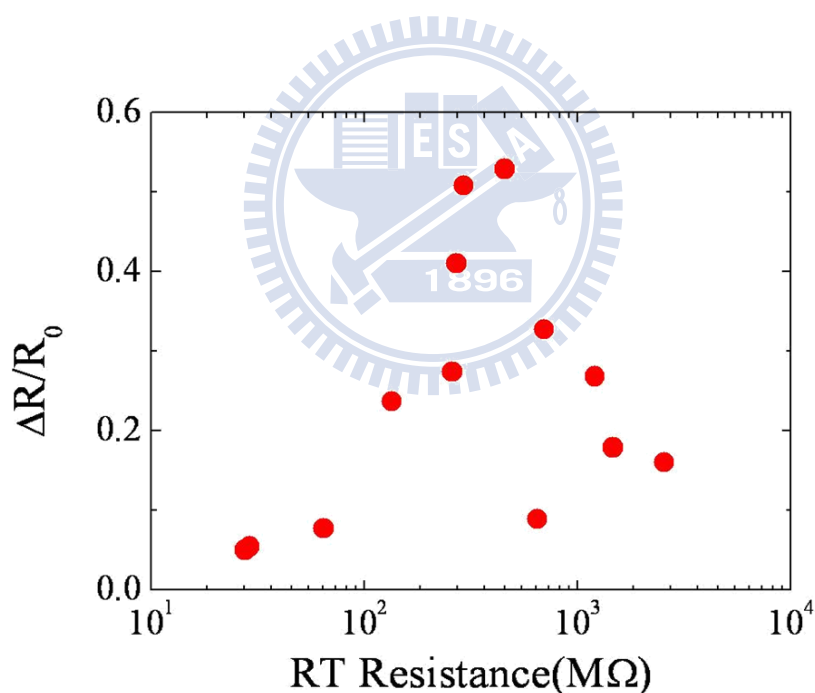


圖 5-15 磷化銦奈米元件的室溫電阻變化率-室溫電阻關係圖。

在圖 5-15 中， ΔR (此為 $|R-R_0|$)為在曝氧前後的電阻變化差值，我們發現圖中的元件皆有電阻變化的行為產生，而且隨著元件室溫電阻值的增加，電阻變化率也隨之提升，其中本質奈米線主導元件(即室溫電阻約為 $10^7 \Omega$)在曝氧前後的電

阻率增大約 5%，但是接點電阻主導元件(即室溫電阻約為 $10^9 \Omega$)在曝氧前後的電阻率卻增大 50%。因此，我們推測其原理機制如圖 5-16 (a)及(b)所示。在圖 5-16 (a)中，我們假設在曝氧前的磷化銦奈米線內部具有 6 個電子，當磷化銦奈米元件(為本質奈米線主導電性元件)施加偏壓後，其會產生載子流，由於金屬電極與奈米線界面為歐姆接觸，故電子通過此界面的數目並未減少，從奈米線流至金屬電極的電子還是有 6 個電子；在磷化銦奈米元件(為本質奈米線主導電性元件)曝氧後，氧原子會吸附奈米線表面的電子，假設導致奈米線內部電子只剩 4 個電子，此時電子從奈米線流至金屬電極的電子為 4 個，其電子數目比曝氧前少，故電阻提升。在圖 5-16 (b)中，我們也假設曝氧前的磷化銦奈米線內部有 6 個電子，當磷化銦奈米元件(為接點電阻主導電性元件)施加偏壓後，其也會產生載子流，由於金屬電極與奈米線界面為蕭特基接觸，故電子通過此位能障後的數目會減少，假設導致通過金屬電極與奈米線界面的電子數目剩 3 個。在磷化銦奈米元件(為接點電阻主導電性元件)曝氧後，氧原子會吸附奈米線表面的電子，假設導致奈米線內部電子只剩 4 個電子，此時電子會奈米線流至金屬電極，並且在金屬電極裡的電子降至 1 個電子，其電子數目比曝氧前少，則電阻會提升，若與圖 5-16 (a)的金屬電極內部電子數量變化率相比，前者會有較大的電子數量變化率，故元件(接點電阻主導電性的元件)的電阻變化率較大。因此，我們推測隨著室溫電阻增加，奈米線元件受接點電阻影響越嚴重時，應會有較高的氣體反應率，我們可以由圖 5-15 清楚地觀察到。此外，我們也發現接點電阻主導電性元件(數量級約為 $10^9 \Omega$)的室溫電阻變化率並非完全的上升，反而有下降的趨勢，可能是由於接點電阻主導電性元件的量測問題或取樣數不足所致，例如量測電阻值的反應時間很長，無法量測到精確的數值、接上電流源會存有較大的偏差(offset)及量測元件不夠多等原因，其可能造成電阻變化下降的因素。然而，藉由 5.1 節的高解析度穿隧式電子顯微鏡圖及電子顯微鏡影像圖，我們可以發現磷化銦奈米線是均勻地且平均直徑為 21.42 nm，因此電阻變化率與材料尺寸無關。

因此我們發現接點電阻在氣體感測會有影響，而且本質奈米線主導電性及奈米接點主導電性的元件在曝氧後皆會有電阻變化率，其中後者的電阻變化率會比後前者還要來得大，若要在兩者之間選一個為氣體感測器，必然選定靈敏度較高的元件(接點電阻主導的元件)，不過室溫電阻較高的元件，其電阻變化率會降低的原因必須在做更多的實驗來探討及驗證。



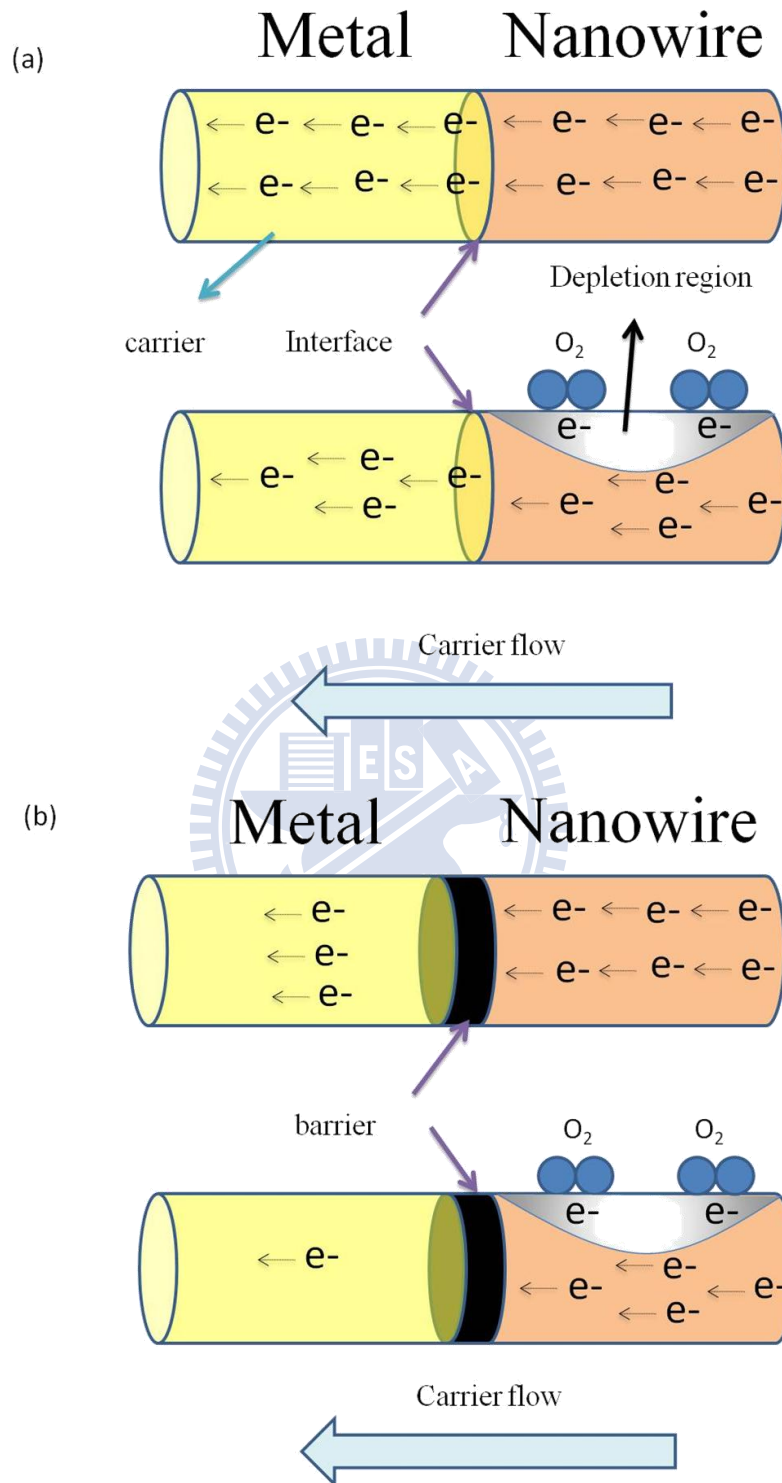
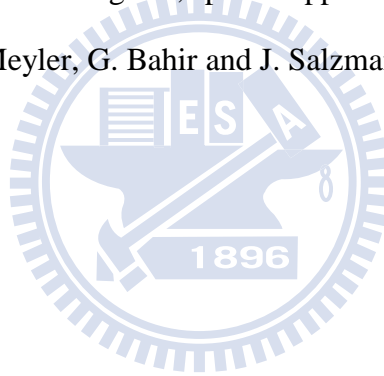


圖 5-16 (a)金屬電極與磷化銦奈米線曝氧前後之內部電子流動示意圖(此為本質奈米線主導電性的元件)。(b)金屬電極與磷化銦奈米線曝氧前後之內部電子流動示意圖(此為接點電阻主導電性的元件)。

參考文獻：

- [1]Zhaoping Liu, Kai Sun, Wen-Bin Jian, Dan Xu, Yen-Fu Lin, and Jiye Fang, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 4546-4552.
- [2]張家弘,“磷化銦奈米線場效電晶體之光電特性”國立交通大學電子物理研究所碩士論文(2009)
- [3]邱奕正,“氧化鋅奈米線電子元件之奈米接點電性研究”國立交通大學電子物理研究所碩士論文(2008)
- [4]Yen-Fu Lin and Wen-Bin Jian *Nano Lett.* **2008**, 8, 3146.
- [5]Pai-Chun Chang and Jia Grace Lu, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 212113, 2008.
- [6]R. R. Mehta and B. S. Sharma, *J. Appl. Phys.* 44, 325 (1973)
- [7]N. Matsuo, H. Ohno and H. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 23, L299 (1984)
- [8]O. Katz, V. Garber, B. Meyler, G. Bahir and J. Salzman, *Appl. Phys. Lett.* 79, 1417 (2001)



第六章結論

近二十年來，半導體元件的尺寸越做越小，元件中的半導體材料與電極之間的接觸面積也越來越小，導致接點電阻影響元件的電性行為更多，為了探討此現象及其原理機制，因此本實驗使用磷化銦奈米元件在變溫環境下進行量測；然而，磷化銦奈米元件在光感測方面有做許多實驗，但是過去都推測奈米線感測是由本質奈米線所引發，但是我們嘗試著探討接點電阻在光感測實驗是否有影響，故本實驗也利用磷化銦奈米線做光感測實驗。另一方面，在過去研究氣體感測裝置主要是利用金屬氧化物及半導體材料去作為感測材料，其原理機制被推測是由奈米線表面的化學機制所致，而我們也嘗試著探討接點電阻在氣體感測上是否有影響，故本實驗嘗試著將元件曝於氧氣與氮氣去觀察分析其氣體響應。本實驗是先將磷化銦奈米線曝灑於表面附有氧化層 150 nm 厚的矽基板上，再利用電子束微影技術與熱蒸鍍法去製作兩點量測電極，最後作變溫環境實驗、光感測實驗及氣體感測實驗。

由於半導體元件的尺寸越做越小，半導體材料與電極之間的接觸面積也越來越小，導致接點電阻影響元件的電性行為更多。在本實驗中，雖然我們使用相同參數(等電極間距、等電極厚度、相同高摻雜硼的矽基板及相同溶液)的磷化銦奈米元件，但是室溫電阻值卻不相同，為了探討其原因，我們嘗試著觀察在室溫環境量測及變溫環境量測下的電流-電性關係圖，仍然無法瞭解電性不同的原因；然而，我們可以藉由電流-電壓圖計算出電阻值，並且繪製電阻對數-溫度倒數圖，從圖中的高溫部分電性行為是使用熱活化傳輸理論(thermally activated transport theory)去擬合，低溫部分使用變程跳躍傳輸理論(variable hopping transport theory)擬合，綜合上述理論擬合結果及文獻，我們推測磷化銦奈米元件的電性行為可能是由本質奈米線及接點電阻共同影響。因此，若本質奈米線影響較多(室溫電阻值接近 $10^7 \Omega$)，則本質奈米線主導電性，室溫電阻值較小，但若是接點電阻影響較多(室溫電阻值接近 $10^9 \Omega$)，則接點電阻主導電性，室溫電阻值較大，最後

我們也利用本質奈米線電阻率及晶格結構排序整齊，推測本實驗使用的磷化銦奈米線缺陷少且具有低載子濃度。

在光感測方面，我們以波長為 532 nm 的綠光雷射照射在磷化銦奈米元件，觀察室溫電阻變化率-時間的關係，從中發現元件(本質奈米主導電性元件及接點電阻主導電性元件)在照射光時的電阻變化率皆會變小，其中接點電阻主導電性元件的電阻變化率較大。此外，我們發現接點電阻主導的奈米線元件變化可以達到 2 倍，並且我們也量測數組光感測實驗，發現隨著室溫電阻值的增加，電阻變化率也會提升，這代表接點電阻主導電性元件在照光前後的電阻變化比奈米線主導元件還要來得大，故我們推測接點電阻在光感測上會有所影響，若要在兩者之間選一個為光感測器，必然選定靈敏度較高的接點電阻主導電性元件。

在氣體感測方面，我們將本質奈米主導電性元件及接點電阻主導電性元件分別依序曝於氧氣與氧氣的環境進行量測，反覆量測多次，並觀察電阻變化-時間關係，從中發現元件(本質奈米主導電性元件及接點電阻主導電性元件)在曝氧時的電阻變化率皆會增加，其中接點電阻主導電性元件的電阻變化率較大，並且我們也量測多組實驗，發現隨著室溫電阻值的增加，電阻變化率也隨之增大，這代表接點電阻主導電性元件在曝氧前後的電阻變化率比奈米線主導元件還要來得大，故我們推測接點電阻在氣體感測上也會有所影響，若要在兩者之間選一個為氣體感測器，必然選定靈敏度較高的接點電阻主導電性元件。

透過本次實驗，我們瞭解具有兩點電極的磷化銦奈米元件，其內部的接點電阻是存在的，也瞭解其在光及氣體感測上會有所影響，並且也發現接點電阻主導電性元件的電阻變化率較大，可以將其應用於光與氣體感測。在目前奈米科技的日益成長中，預期磷化銦奈米線在往後在電子與感測元件中會扮演相當具有發展潛力的材料。