

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

單根氧化釩奈米線的電性及光學性質研究

Electrical and optical properties study of single vanadium
oxide V_2O_x nanowire



研究生：沈文駿

指導教授：孫建文 博士

中華民國九十九年八月

單根氧化鈮奈米線的電性及光學性質研究
Electrical and optical properties study of single
vanadium oxide V₂O_x nanowire

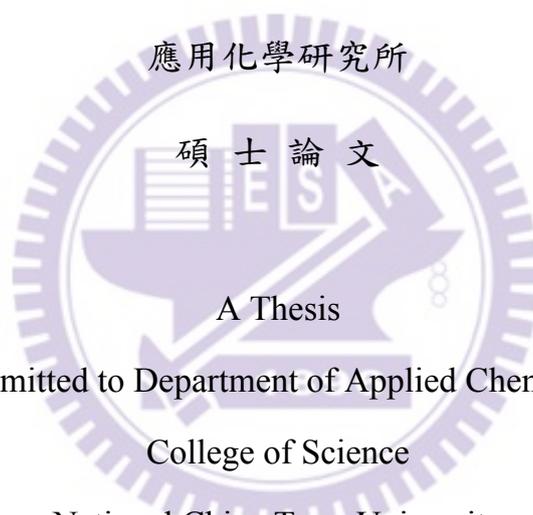
研究生：沈文駿

Student：Wen-Jiun Shen

指導教授：孫建文 博士

Adviser：Dr. Kien-wen Sun

國立交通大學



Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the degree of

Master of Science

In

Applied Chemistry

August 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年八月

單根氧化釩奈米線之電性及光學性質研究

學生：沈文駿

指導教授：孫建文 教授

國立交通大學

應用化學研究所碩士班

摘要

在本篇論文中，我利用「介電泳動法」成功的將單根的五氧化二釩奈米線跨接在各種不同的電極上，並且結合電子束微影技術及聚焦離子束顯微鏡技術製作出單根的電性量測元件，接著針對單根 V_2O_5 奈米線的電性量測結果進行分析和討論。

首先是兩點式的電性量測結果，我發現不同的金屬電極材料以及不同的懸浮溶劑種類都會造成不同的電性量測結果，並探討造成影響的原因。接下來，在為了更精確地量測出單根 V_2O_5 奈米線的電阻率，儘可能避除掉接觸電阻的影響，於是製作出四點式的電性量測元件，利用三種不同的電性量測方式計算出單根 V_2O_5 奈米線的電阻率，並且討論、比較量測的結果和差異。接著，為了想要知道溫度對單根 V_2O_5 奈米線電性的影響而進行了變溫的電性量測，藉由分析活化能以及電阻隨溫度的變化情形，發現在升溫

通電流的情形下，奈米線的本質發生了改變。我們認為是因為加偏壓造成電流注入奈米線，使得 V_2O_5 奈米線提前在 200°C 左右就發生相轉變，而部份還原成為了 V_2O_3 ，導致電阻的下降。最後，我們利用在氮氣下的升溫電性量測結果以及升溫後的高解析微拉曼光譜分析比對，證實了我們的推論。



關鍵字：介電泳動法、五氧化二釩奈米線電性、相轉變。

Electrical and optical properties study of single vanadium oxide V_2O_x nanowire

Student : Wen-jiun Shen

Advisor : Dr. Kien-wen Sun

Institute of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

Abstract

In this thesis, by using e-beam lithography, dielectrophoresis and focused ion beam techniques, we demonstrate methods to manipulate, align and make electrical contacts with a single V_2O_5 nanowire(NW) on metal pads with different design shapes. Systematic investigations on optical and electrical properties of these vanadium pentoxide single nanowires were carried out.

First, we present results of two-point-contact resistance measurements to discuss the effects of different electrode materials and different types of suspension solvent on the NW electrical properties. Then, in order to eliminate the influence of contact resistance and to accurately determine the resistivity of a single V_2O_5 NW, we devised a four-point-probe contact on a single V_2O_5 NW device. Finally, we analyzed results from three different electrical measuring methods and compared them with earlier reports on V_2O_5 NW resistance measurements. The activation energy of a single V_2O_5 NW was also determined by measuring the temperature dependence of NW resistance from RT to above

600 K. The variations of activation energy and dramatic reduction in resistance with increasing temperature indicated that there was a phase transition took place in the NW at about 500K. Similar results were observed when samples were placed in a N₂ purged environment. From results of HR-Micro Raman spectrum analysis, we concluded that the phase of the single V₂O₅ NW was partially reduced to V₂O₃ during the heating processes and the phase transition took place at a temperature as low as 500 K due to the electrical injection of electrons into the NW while the sample was heated.



Key Word : dielectrophoresis 、 electrical properties of single V₂O₅ NW 、
phase transition

目 錄

中文摘要	I
英文摘要	III
目錄	V
圖目錄	VIII
表目錄	XI
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 一維奈米結構特性、應用及製備方法	3
1-3 金屬氧化物介紹	6
1-4 一維奈米線之電性量測技術	9
1-5 一維奈米線之電性特性	12
1-6 V_2O_5 的結構與特性	14
1-7 研究動機	16
第二章 研究設備與原理	17
2-1 半導體微影技術	17
2-2 電子束微影系統(E-Beam Lithography System)	23
2-2-1 電子束微影系統	23
2-2-2 電子束微影流程和圖案成形原理	25

第三章 研究方法與樣品製備-----	31
3-1 樣品 V_2O_5 奈米線的製備-----	31
3-2 V_2O_5 奈米線電性量測元件製作-----	36
3-2-1 V_2O_5 奈米線溶液的配製-----	36
3-2-2 電極設計-----	37
3-2-3 基板的準備與清洗-----	38
3-2-4 電子阻劑的塗佈-----	39
3-2-5 電子束微影及顯影-----	40
3-2-7 金屬電極的蒸鍍-----	40
3-3 介電泳動(Dielectrophoresis)-奈米操控術-----	48
3-3-1 介電泳動術(Dielectrophoresis) -----	48
3-3-2 介電泳動法在奈米操控上的應用-----	52
3-3-3 V_2O_5 奈米線的分散-----	52
3-3-4 利用介電泳動術來排列 V_2O_5 奈米線-----	53
3-4 尋找電極上單根 V_2O_5 奈米線與電性量測-----	58
3-4-1 電子顯微鏡下尋找單根 V_2O_5 奈米線-----	58
3-4-2 聚焦離子束顯微鏡(FIB)用於量測單根 V_2O_5 -----	58
3-4-3 電性量測之前的試片清潔-----	59
3-4-4 變溫系統與兩點及四點探針電性量測系統-----	60

第四章 實驗結果與討論	67
4-1 實驗架構	67
4-2 兩點式電極之電性量測	68
4-2-1 金屬電極為鋁，懸浮液為乙醇之電性量測	68
4-2-2 乙醇對 V_2O_5 在電性量測上的影響	69
4-2-3 金屬電極為金，懸浮液為丙酮之電性量測	70
4-3 四點式電極之電性量測	75
4-3-1 兩點點探量測結果	75
4-3-2 四點點探量測結果	76
4-3-3 四點點探計算結果	77
4-3-4 電性量測結果討論	79
4-4 變溫電性及光性量測	86
4-4-1 第一次變溫電性量測	86
4-4-2 第二次變溫電性量測	88
4-4-3 通氮氣變溫電性量測	89
4-4-4 高解析微拉曼光譜分析	91
4-4-5 變溫量測結果討論	93
第五章 結論	105
參考文獻	107

圖 目 錄

[圖 1.1]	奈米碳管的結構與群集結構圖	5
[圖 1.2]	SFM 探針的主要結構	11
[圖 1.3]	電導率量子化離散值朗道常數 G	13
[圖 1.4]	電子在(a)diffusive(b)ballistic運動 狀況示意圖	13
[圖 1.5]	V ₂ O ₅ 的分子結構	15
[圖 2.1]	各微影技術的發展時間與設備成本關係圖	21
[圖 2.2]	各類曝光技術未來實際應用的可能性	21
[圖 2.3]	電子束投影微影系統圖	22
[圖 2.4]	ELS-7500 電子束微影系統圖	28
[圖 2.5]	電子光學柱內部構造	28
[圖 2.6]	電子束聚焦說明圖	29
[圖 2.7]	ZEP-520A 轉速厚度表	29
[圖 2.8]	微影製程圖	30
[圖 3.1]	利用熱蒸鍍法成長 V ₂ O ₅ NW 實驗示意圖	33
[圖 3.2]	利用熱蒸鍍法成長的 V ₂ O ₅ XRD 圖	33
[圖 3.3]	V ₂ O ₅ 奈米線的 SEM 圖	34
[圖 3.4]	V ₂ O ₅ 奈米線的 TEM 圖	34
[圖 3.5]	320°C 下成長的 V ₂ O ₅ 奈米線的 SEM 圖	35
[圖 3.6]	420°C 下成長的 V ₂ O ₅ 奈米線的 SEM 圖	35
[圖 3.7]	420°C 下成長在蓋玻片上的 V ₂ O ₅ 奈米線的樣品圖	35
[圖 3.8]	底層試液的奈米線分布情形	42
[圖 3.9]	中上層試液的奈米線分布情形	42
[圖 3.10]	間距為 10 μ m 的梳狀電極	43
[圖 3.11]	間距為 3 μ m 的梳狀電極	43

[圖 3.12]	數量減少的梳狀電極，間距為 $2\mu\text{m}$	44
[圖 3.13]	間距為 $2\mu\text{m}$ 的平板式電極	44
[圖 3.14]	間距為 $2\mu\text{m}$ 的四點式的電極	45
[圖 3.15]	外圍兩個電極較大，適合介電泳動法的四點式電極	45
[圖 3.16]	電子阻劑旋轉速度與塗佈厚度的關係	46
[圖 3.17]	電子槍蒸鍍機機台	46
[圖 3.18]	蒸鍍、舉離等電極製程	47
[圖 3.19]	應用介電泳動現象的簡單裝置	55
[圖 3.20]	(a)單一電偶於非均勻電場中(b)對稱球體於非均勻電場中	55
[圖 3.21]	Agilent 33220A Function/Arbitrary Waveform Generator	56
[圖 3.22]	V ₂ O ₅ 奈米線隨電場方向排列情形	56
[圖 3.23]	介電泳動(dielectrophoresis)技術排列 V ₂ O ₅ 奈米線	57
[圖 3.24]	交流偏壓過大或作用時間太長，造成奈米線燒毀的情形	57
[圖 3.25]	交大奈米中心聚焦式離子束顯微鏡	61
[圖 3.26]	單根V ₂ O ₅ 奈米線跨接在電極上	61
[圖 3.27]	利用FIB鍍上Pt後的兩點量測式的單根V ₂ O ₅ 奈米線	62
[圖 3.28]	利用FIB鍍上Pt後四點量測式的單根V ₂ O ₅ 奈米線	62
[圖 3.29]	利用超音波震盪清洗前情形	63
[圖 3.30]	利用超音波震盪清洗後情形	63
[圖 3.31]	inkam THMS600 Heating and Freezing Stage	64
[圖 3.32]	Linkam TP94 Temperature Programmer	64
[圖 3.33]	KEITHLEY 6430 Sub-Femtoamp Remote SourceMeter	64
[圖 3.34]	四點式點探電性量測情形	65
[圖 3.35]	四點式點探電性量測情形	65
[圖 3.36]	開放式變溫電性量測情形	66
[圖 3.37]	通氮氣變溫電性量測情形	66

[圖 4.1]	以鋁為電極，乙醇為懸浮液的單根 V ₂ O ₅ 奈米線元件	72
[圖 4.2]	以鋁為電極，乙醇為懸浮液的 V ₂ O ₅ 奈米線之電流-電壓特性曲線	72
[圖 4.3]	V ₂ O ₅ 感測乙醇示意圖	73
[圖 4.4]	V ₂ O ₅ 分子結構及可作為感測區域之位置示意圖	73
[圖 4.5]	以金為電極，丙酮為懸浮液的單根 V ₂ O ₅ 奈米線元件	74
[圖 4.6]	以金為電極，丙酮為懸浮液的單根 V ₂ O ₅ 奈米線之電流-電壓特性曲線	74
[圖 4.7]	跨接在四個電極上的單根 V ₂ O ₅ 奈米線四點式電性量測元件	81
[圖 4.8]	四點式單根 V ₂ O ₅ 奈米線電性量測元件，內側電極之間奈米線	81
[圖 4.9]	四點式電性量測元件，內側電極之間奈米線的電流電壓特性曲線	82
[圖 4.10]	單根 V ₂ O ₅ 奈米線之四點式點探電性量測示意圖	82
[圖 4.11]	單根 V ₂ O ₅ 奈米線四點式點探量測之電流-電壓特性曲線	83
[圖 4.12]	點探量測時的電壓與電阻情形	83
[圖 4.13]	利用四點式電極量測單根奈米線	83
[圖 4.14]	四點式單根 V ₂ O ₅ 奈米線量測元件之電極編號	84
[圖 4.15]	Jorg Muster 等人發表的四點式 V ₂ O ₅ 奈米量測情形	84
[圖 4.16]	電極上除了 FIB 固定的 V ₂ O ₅ 奈米線外，存在有其他的奈米線及顆粒	85
[圖 4.17]	開放式變溫電性量測情形	95
[圖 4.18]	第一次變溫電性量測之 V ₂ O ₅ 奈米線	95
[圖 4.19]	第一次變溫電性量測，不同溫度下的電流-電壓特性曲線	96
[圖 4.20]	第一次變溫電性量測之電阻對溫度作圖	96
[圖 4.21]	第一次變溫電性量測 $\ln(T/R)$ 對 $1000/T$ 作圖	97
[圖 4.22]	第二次變溫電性量測，不同溫度下的電流-電壓特性曲線	97
[圖 4.23]	第二次變溫電性量測之電阻對溫度作圖	98
[圖 4.24]	第二次變溫電性量測 $1000/T$ 對 $\ln(T/R)$ 作圖	98
[圖 4.25]	通氮氣變溫電性量測情形	99
[圖 4.26]	通氮氣變溫電性量測之單根 V ₂ O ₅ 奈米線	99

[圖 4.27]	通氮氣變溫電性量測之溫度對電阻作圖-----	100
[圖 4.28]	通氮氣變溫電性量測 $1000/T$ 對 $\ln(T/R)$ 作圖-----	100
[圖 4.29]	Jorg Muster 等人在抽真空下降溫量測 V_2O_5 奈米量之電阻對溫度作圖及 活化能計算-----	101
[圖 4.30]	氮氣下變溫電性量測之後，奈米線之拉曼光譜訊號-----	101
[圖 4.31]	變溫電性量測前， V_2O_5 奈米線之拉曼光譜訊號-----	102
[圖 4.32]	直接量測 V_2O_3 奈米線之拉曼光譜訊號-----	103
[圖 4.33]	VO_2 之拉曼光譜訊號-----	103
[圖 4.34]	直接量測金(Au)電極之拉曼光譜訊號-----	104
[圖 4.35]	直接量測溶劑丙酮之拉曼光譜訊號-----	104

表 目 錄

[表 2.1]	各微影技術比較-----	21
[表 4.1]	氮氣下變溫電性量測之後，奈米線之拉曼光譜訊號與對應的意義-----	102

第一章 緒論

1-1 前言

十八世紀中期，蒸氣機的出現造成了第一次工業革命，即產業的機械化；緊接著電的使用，造成產業的電氣化，也就是電力時代，生產速度及效率大大提升；再來是近代史上的第三次產業革命，亦即始於廿世紀中期的積體電路、電晶體時代，此一時期美國知名的物理學家也是諾貝爾物理獎的得主 理查·費曼 (Richard Feynman) 於 1959 年首先提到「...物理學的原理並沒有否決原子層次上製造東西的可能性，.....」。開啟了微小化科技的觀念，此後奈米科技逐漸萌芽。1990 年代美國舉辦了第一屆國際奈米科技會議，正式提出奈米材料學、奈米生物學、奈米電子學以及奈米機械學的概念。【1】

近代科技發展始自四百年前，如果說廿一世紀進入了奈米科技時代的話，那麼廿世紀結束前的微小化科技可說是「前奈米科技時代」。奈米 (nanometer, nm) 又稱毫微米，相當於十億分之一公尺，此一大小接近於分子結構或生物 DNA 的層次，在如此小的尺度下，古典物理學理論已不敷使用，而量子效應 (quantum effect) 儼然成為不可忽視的因素。加上表面積所佔的比例大增，物質將會呈現迥異於巨觀尺度下的物理、化學和生物性質。而這便是最讓近代科學家好奇的地方，因而引發

了一連串排山倒海針對奈米材料的研究，造就一波接一波奈米科技的研究熱潮。

當半導體工業進展到奈米尺度的範疇後，探討奈米尺度下的熱、電傳輸行為便顯得非常重要。許多研究團隊發現在奈米尺度下，熱、電傳輸行為與一般的塊材大不相同，可能是受到奈米線的結構與內在缺陷所造成。所以，一維奈米線熱電傳輸行為的研究成果，將對半導體工業奈米化的進展有著深遠的助益。

利用一維奈米線材為基礎做出來的光電元件，元件所表現出的性能和本身一維奈米線材本質特性密切相關，而量測單根一維奈米線在變溫下的電流-電壓(I-V)特性曲線圖，亦是其中一種探討一維奈米線本質特性很好的方法和途徑。

1-2 一維奈米結構特性、應用及製備方法

人類文明對於產品微小化的需求，科技已從微米時代逐步進入所謂的奈米時代。過去對於不管是原子分子科學抑或是微結構至塊狀材料的科學發展已趨成熟；但相較之下，用以描述尺寸介於 1-100 奈米大小奈米級的物質科學、奈米材料的製造與特性研究才剛剛起步。

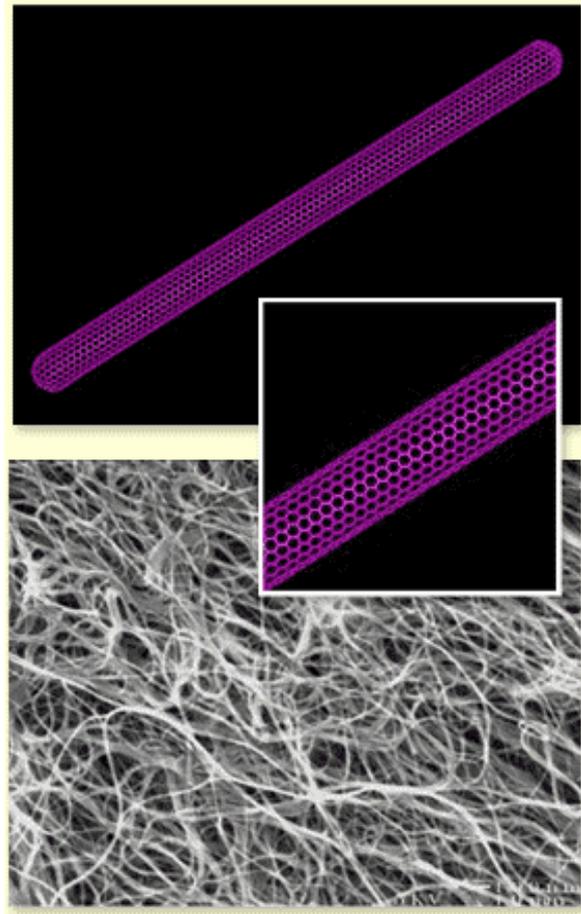
零維奈米結構是在空間中的三個方向均受到奈米尺度的限制，100 奈米(nm)以下，所形成的這種奈米結構包括有奈米粒子(nano particle)和量子點(quantum dot)。若同時在兩個維度上受到限制，此種奈米材料的型態即為線形的型態，稱之為一維奈米結構，這樣結構的應用領域包括微型半導體元件製作，如單電子電晶體，場效電晶體等。二維奈米結構則是屬於薄膜的型態，亦即在水平的方向(X 與Y 軸)並未受到奈米尺度的限制，而在Z 軸的方向上有著奈米尺度的表現，此等型態的奈米結構在積體電路的應用領域之中，被廣泛的使用在電容元件、超薄閘極氧化層、絕緣層方面，並且都有突破性的表現與發展。【2】

如果要提到知名度最高的奈米線型材料，必然就是在1991年由飯島臣男 (Sumio Iijima) 博士所發現的奈米碳管[圖1.1]【3】，此後奈米碳管的研究與應用也就是許多科學界的頂尖研究團隊紛紛投注心力研究的領域，奈米碳管不但具備有質輕與高強度的特點，經過適度的改變碳原子的順序，還可擁有導體或半導體的特性。

一維奈米結構的線型材料可以概略的分為純金屬與金屬氧化物兩大類別，純金屬型態的奈米線型材料如金(Au)、銀(Ag)、鉑(Pt)等，在金屬氧化物的奈米線型結構之中，以幾個寬能帶(wide band gap)的材料，如氧化銦(In_2O_3)、氧化鋅(ZnO)、氧化鈦(TiO_2)、氧化鎂(MgO)、氧化錫(SnO_2)等最具代表性。

一維奈米線材比起一般的塊材或是外延層(epilayers)材料，一維奈米線材擁有較高的表面積體積比(surface-to-volume ratio)和量子侷限效應(quantum confinement)，成就了它不論在電性上或是光學上的獨特性質。

至於奈米線製程的部分，可以分成兩大類，第一類為由上而下(Top down)方式，這類製程方法屬於較新式的製程，如掃描式探針微影技術(scanning probe lithography SPL)；第二類為由下而上(Bottom up)方式，這類製程發展時間較早，如氣相液相固相(Vapor-Liquid-Solid)成長法、模板(Template)輔助成長法、氧化物輔助成長法、奈米晶粒輔助成長法。



[圖 1.1] 奈米碳管的結構與群集結構圖。

1-3 金屬氧化物介紹

氧化物具有兩大特性：一是具多重價數的離子，其次是陰離子的缺陷。其中任何一項的變動都會造成電子、電洞的數量比例產生變化，進而影響了氧化物的許多性質，如光、電、磁等特性，我們可藉由製程參數的調整，製造出各種元件所需的材料，正因如此，氧化物已經是日前公認所謂的智慧材料或功能性材料。其中金屬氧化物的特性變化很大而且運用涵蓋了材料、物理與化學等不同的領域，其研究的方向可以規劃出以下幾點：

(1) 電化學部分：

因為金屬氧化物其結構相當的多樣化，在這些結構中最重要的一點就是必須有開放性的視窗。當一個結構具有開放性通道，便可以運用在嵌入(insertion)、離子交換(ion-exchange)等不同的反應上，而且當離子嵌入或移出時，金屬氧化物可以藉由其中心金屬本身的氧化數的改變，達到電荷的平衡而且依然能夠保持著結構的完整性。

(2) 導電性與磁性方面：

就過渡金屬氧化物的電性和磁性而言，所呈現出來的性質可能會有金屬的特性，例如： RuO_2 ；甚至也會有絕緣體的特徵，例如： BaTiO_3 等，都表現出相當多樣化的結果。而且這些物質都可能因溫度、壓力和組成的不同而變化出不同的性質。而金屬氧化物的磁性，因為其結構的改變與組成分子不同，從順磁性、逆磁性、鐵磁性、反鐵磁性及鐵氧磁性等，都可能

在金屬氧化物中見到。如果能夠利用金屬氧化物架構出奈米級結構，由於其粒徑小更可以增強其磁性。如此一來，便可以廣泛的運用在化學反應的起迄(switch)、資料的記憶(memory)和儲存(storage)。【4】

(3) 感測器：

在化學反應中，如果能夠對某些特定物質具有高度的選擇性，並控制其反應的進行，使其產生我們所想要的物種，這是科學界極力追求的目標。由於金屬氧化物表面的氧原子所具有的氧化能力會和某些特定的子產生作用，如此一來便可以將這個性質運用在特殊的分子偵測上。例如：ZnO 可偵測乙醇、Fe₂O₃ 可偵測一氧化碳、V₂O₅ 可以當成碳氫化合物的感測器以及SnO₂ 對於某些低濃度的可燃性氣體具有相當高的靈敏度。【5】

(4) 觸媒工業：

在現代工業中，觸媒一直是令人相當看好的領域，其中尤其以異相催化(heterogeneous catalysis)最吸引人們目光。就非過渡金屬氧化物來說，它是一個良好的酸鹼催化劑(acid-base catalyst)，而過渡金屬氧化物由於中心金屬本身具有氧化數可變化的優勢，使其不僅能當酸鹼催化劑，也能有氧化還原(redox)的功用。例如：五價釩可利用價數的改變，使的飽和碳氫鍵進行硫氧化反應(sulfoxidation)。【6】

(5) 光學性質：

在金屬氧化物中，有一種物種，例如：ZnO、TiO₂、In₂O₃ 及Al₂O₃等，

因為具有相當特殊的性質，現在已經廣泛的運用在光學材料上。其中摻雜 (doping) 錫的 In_2O_3 薄膜，因為具有良好的電子束傳導性與高度的透光性，所以是一個相當理想的平面顯示器材質。此外，由於 ZnO 的價格便宜且容易蝕刻，因此在製作平面顯示器的過程中，它是一個相當好的中間物。【6】



1-4 一維奈米線之電性量測技術

由於尺寸的效應，近年來研究單根一維奈米線傳導特性變得很熱門。其中電流-電壓曲線圖(I-V)，提供了非常重要的參數，分析其中的參數可以讓我們了解材料電性傳輸的行為。針對量測一維奈米線材，有別於傳統量測塊狀材料，量測技術難度大大提升。如何去操控、定位單根一維奈米線材並製作出良好的奈米接觸(contact)成了關鍵。

大致而言，單一奈米線材電性量測技術分為兩種：一種是電極式電性量測系統；另一種是掃描探針顯微術(Scanning Probe Microscopy, SPM)。

(一)電極式電性量測系統

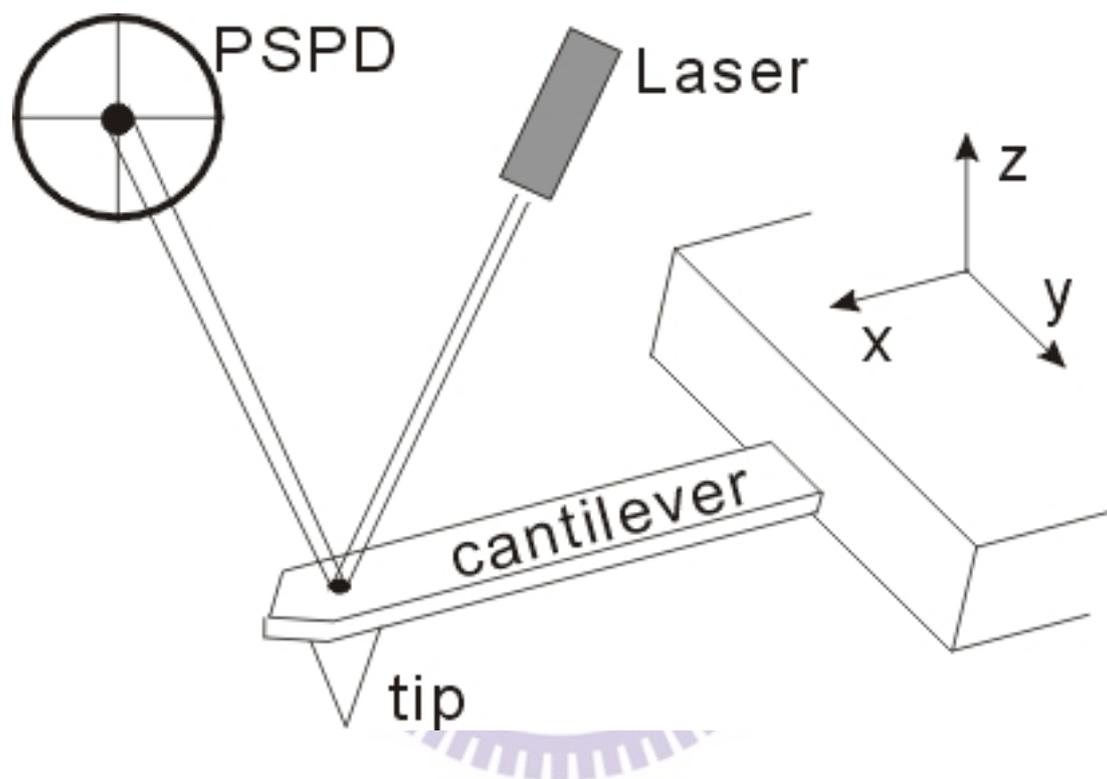
此種方法是將奈米電極直接鍍在奈米線上，或是先將奈米電極製作好，再將奈米線撒在上面。本篇論文的製作上是結合了上面兩種，先用電子束微影製程作出下層電極，接著撒上 V_2O_5 奈米線，利用介電泳動法將單根 V_2O_5 定位在電極上後，最後再使用聚焦離子束顯微鏡(FIB)鍍上一層金屬鉑(Pt)，緊密的把單根 V_2O_5 奈米線包覆住。利用電極式電性量測法可以避免探針直接接觸奈米線，因為如果探針直接接觸奈米線不但可能造成壓力不均，更嚴重的是會破壞到奈米線結構影響電性量測。而電極的製作方法可以用聚焦離子束(FIB)、電子束微影、光學微影等。

(二)掃描探針顯微術(Scanning Probe Microscopy, SPM)

掃描探針顯微術(SPM)的量測範圍可從原子等級到數百微米，可量測的

物理量包羅萬象，並且擁有操控與改變表面狀態的能力，因此成為諸多工具中，發展最快且應用廣泛的方法之一。SPM的種類繁多，一般常見的是掃描穿隧顯微術 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) 與掃描力顯微術 (Scanning Force Microscopy, SFM)[圖1.2] 兩大類。此外還有延伸型工具，例如掃描式近場光學顯微鏡(Scanning Near-field Optical Microscope, SNOM) 與掃描電容顯微鏡(Scanning Capacitance Microscope) 等等也甚為常見。

SPM 中最早發明的STM是藉由導電探針與樣品間的穿隧電流來偵測表面特性，其優點是具有極佳的空間解析度，能夠清楚量測到表面單一原子以及其電子能態，因此對表面科學研究相當重要。由於STM 對樣品與操作環境的要求較為嚴苛，僅能測量具有相當導電性的表面，且一般得在超高真空下操作以保持樣品表面的潔淨，因此在應用上較受限制。相對的，SFM 是利用探針與表面間的作用力來量測表面特性，因此樣品可不導電，對操作環境的要求也較少，可在一般大氣環境下甚至在液體中操作。此外，藉由使用適當的探針或方法，即可量測出各種不同的作用力形式，並獲得表面諸多特性。這些優點使得 SFM 在發展上比 STM 更為容易且應用範圍甚廣，但另一方面，由於 SFM 的作用力範圍常遠大於原子尺度，因此在空間解析度上比STM差。

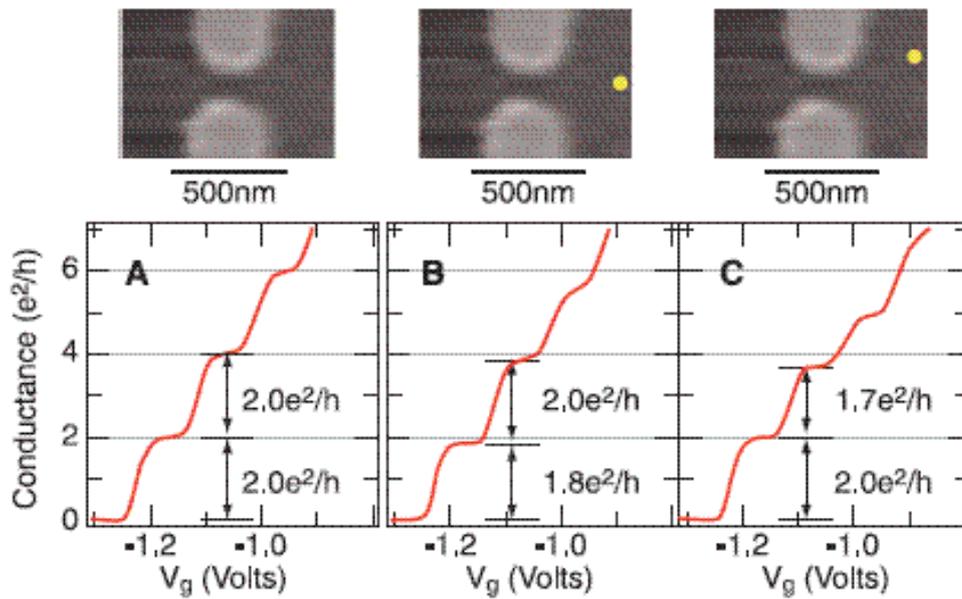


[圖1.2] SFM 探針的主要結構可分為懸臂(cantilever)與尖端(tip)兩部分。當探針尖端與表面產生作用力時，懸臂會生些微的彎曲，使打在懸臂背面的雷射光束反射到光偵測器上的位置改變。一般所使用的位置靈敏偵測器(Position Sensitive Photo Detector, PSPD)具有四個象限，可量測雷射光點的橫向與高低位置變化，並分別對應針尖在側向與 z 方向的受力。

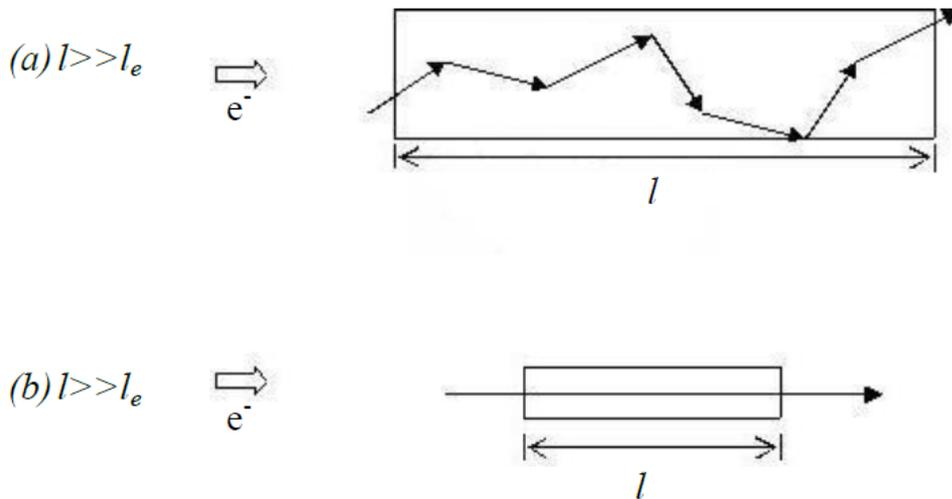
1-5 一維奈米線之電性特性

為了追求高效率、高速電子元件，必須不斷的把線寬越做越小，當線寬降至奈米級尺寸接近電子的費米波長時，必須考慮到電子波動性所造成的電性改變。以一維奈米結構而言，當兩個維度的尺寸皆小於費米波長時，會形成理想的量子線(quantum wire)，一維量子線的電導可表示為 $G=(2e^2/h)N$ ，量子化的單位為 $2e^2/h$ ，如[圖 1.3]，而在這尺度下的奈米結構，其電性會呈現非連續狀態。

然而在導線的線寬與電子平均自由路徑之間存在著特殊的關係，這將會影響到電子在行進中是遵守何種運動。當線寬大於電子平均自由路徑，電子在行進間會碰到晶格缺陷或雜質，因而傳輸上屬於散射性的(diffusive transport)，如[圖 1.4](a)所示；相反的當線寬小於電子平均自由路徑，電子在行進時將不會碰到散射因子，直線通過導線，因而傳輸上屬於彈道的(ballistic transport)，如[圖 1.4](b)所示。但當電子平均自由路徑大於線寬時，電子在行走過程可能會碰到表面而散射，此時表面造成的導線電阻上升，產生所謂的表面效應。



[圖1.3] 電導率量子化離散值朗道常數 G

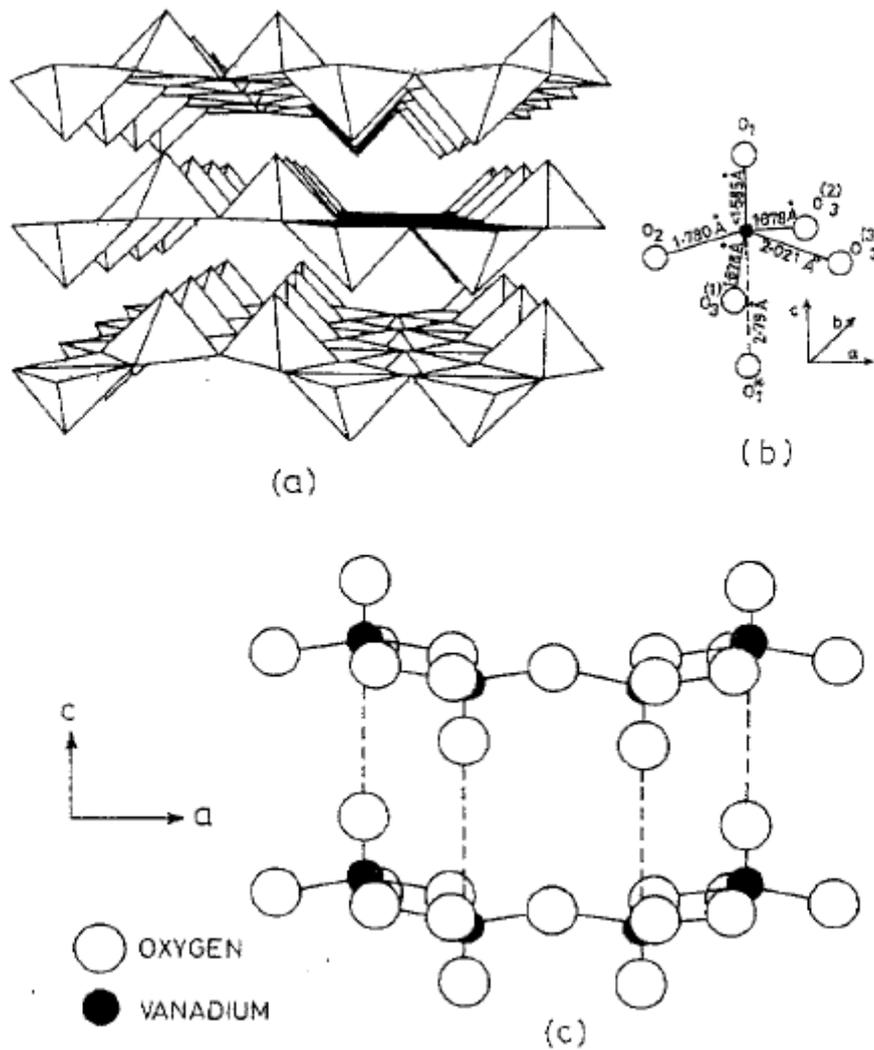


[圖1.4] 電子在(a)diffusive transport (b)ballistic transport 運動狀況示意圖。

1-6 V₂O₅ 的結構與特性

釩原子有多個氧化數，其氧化數的變化可以從二到五，文獻中提到，其離子的真正價數是小於我們預期的氧化數，而正確的數值則是要靠實驗或理論計算才可得知。由於釩原子容易因為氧化或還原而改變電子組態，造就有多重氧化態的性質。

從文獻上得知，五氧化二釩是屬於 N 型寬能帶 ($E_g=2.4\text{eV}$) 的半導體，在常溫常壓下，幾乎是氧化釩家族中最穩定的氧化態。其晶格結構為斜方晶型 (orthorhombic)，晶格常數為 $a=11.513 \text{ \AA}$ ， $b=3.567 \text{ \AA}$ ， $c=4.466 \text{ \AA}$ 。就分子結構而言【7】，V₂O₅ 可以視為是由一個釩原子周圍鍵結了五個氧原子，而構成的 VO₅ 金字塔 [圖 1.5](b)，又與旁邊上下顛倒的 VO₅ 金字塔共用一個邊，延伸出去而形成的層狀結構如 [圖 1.5](a)。而層與層之間的吸引力卻只是由一層一層間的釩氧原子層共用氧原子所造成的微弱鍵結而已，如[圖 1.5](c)，故提供了一個空間(space)，也就是一個足以讓離子或小分子嵌入的通道(channel)，而正是這樣特殊的層狀結構引起了科學家的研究興趣，進而衍生出多方面的功能及應用性。



[圖 1.5] (a) V_2O_5 的層狀結構 (b) 由一個鈮原子和五個氧原子組成的 VO_5 金字塔單元 (c) VO_5 金字塔與相鄰上下顛倒的 VO_5 共用一個邊(兩個氧)而延伸成層狀結構。

1-7 研究動機

氧化鈮材料被發現至今已經有數十年，而其中五氧化二鈮是過渡金屬鈮最穩定的氧化態之一，其特殊的層狀結構，層與層之間的空間足以讓化學分子、氣體分子、甚至金屬離子進入。所以除了當作傳統硫酸工業中二氧化硫轉化為三氧化硫一步的催化劑使用外，也被應用在製作鋰電池電極【8】、氣體偵測器【9】上，另外在電致變色元件【10】、場效電晶體方面也所應用。

氧化鈮的一維奈米結構近年大家也開始相繼投入研究，不論是在電學性質【11】【12】，發光性質【13】，磁性【14】等都陸續有深入的探討研究。其中五氧化二鈮奈米線的電學性質方面，文獻上只有找到室溫及低溫方面的電性量測【15】，所以除了室溫下單根 V_2O_5 奈米線的兩點及四點探針電性量測之外，我還想針對升溫電性做一個探討，想知道在高溫下，單根的五氧化二鈮奈米線的電性會有怎樣的表現。並同時配合高解析度微拉曼光譜(HR-Micro-Raman Spectroscopy)做光學上的分析以了解奈米線的狀態和變化。

第二章 研究設備與原理

2-1 半導體微影技術

一般在半導體元件的製程上，包含了幾種主要的單元製程，分別是氧化(Oxidation)、微影(Lithography)、蝕刻(Etching)、擴散(Diffusion)、沉積(Deposition)，其中微影製程 (Lithography) 更是在積體電路製程中扮演著舉足輕重的角色，倘若微影技術無法符合新一代電路設計的規範，則整個積體電路工業將面臨裹足不前的窘境。由於現今積體電路設計規範是往尺寸逐年縮小的方向邁進，因此主宰著圖案定義成效的微影技術，必須配合此需求而對曝光設備的開發、製程的建立、光罩的製作及其他相關技術的運用等，投入大規模的人力、物力、財力及時間。據統計在一晶圓廠中，微影相關製程所需的設備[圖2.1]、材料及研發等經費，超過全部預算的百分之三十，為所有製程模組中最高者，其重要性可見一斑。【16】

一般來說，IC的密度越高，操作速度越快、平均成本也越低，因此半導體廠商無不絞盡腦汁要將半導體的線寬縮小，以便在有限的晶圓大小上塞入更多電晶體，以提高元件的密度，進而提高產能產值。然而，光微影術所能製作的最小線寬與光源的波長成正比，因此要得到更小的線寬，半導體製程不得不改採波長更短的光源。

根據雷利準則(Rayleigh criterion)，光學系統所能夠分辨出的最小寬度

(相當於解析度)，與光的波長(λ)成正比，而與數值孔徑(NA)成反比，亦即

$$R(\text{解析度}) \propto \frac{\lambda}{(\text{NA})} \dots\dots\dots(1)$$

這就是所謂的「繞射極限」(diffraction limit)。根據這個關係式，若使用較短波長的曝光源，或是數值孔徑(NA)較大的透鏡，理論上可以提高解析能力，換言之可以獲得較小的線寬。

然而，還有其他因素也必須納入考量。根據雷利準則的另一關係式，

$$\text{DOF}(\text{聚焦深度}) \propto \frac{\lambda}{(\text{NA})^2} \dots\dots\dots(2)$$

我們發現不論使用波長較短的光源，或數值孔徑較大的透鏡，都會使得聚焦深度(depth of focus, DOF)變小。不幸的是，通常聚焦深度越大，越適合量產，所以如何妥善搭配光源與透鏡，既使線寬縮小，又能維持產量，向來是半導體業者最大的挑戰。

一般來說，半導體業者會先嘗試調整NA來改善解析度，待聚焦深度無法符合量產條件時，才會想要轉換波長更短的光源。這是因為每換一種曝光源，相關的設備如曝光機台、光阻劑等都必須要做相應的調整，會牽涉到大量的人力、物力及時間，困難度很高，所耗費的資金亦是可想而知。有鑑於此，在進入更小線寬的微影技術領域前，如何善用目前的微影技術(含設備及材料)，又能進入奈米尺度，成為一個相當重要的議題。

現今所使用的微影系統中，以光學微影設備為主流，主要是由於其產

能大、良率高，因而成本較低。從早期曝光源的G-line(436nm)、I-line(365nm)到氟化氬(KrF)準分子雷射(248nm)、氟化氬(ArF)雷射(193nm/DUV)到氟(F2)雷射(157nm/VUV)，發展至氬(Ar2)(126nm)，以目前大量使用的深紫外光(deep ultra violet, DUV)光源而言，所提供之解析度(resolution)與光源的波長有關，因此有其極限存在。例如，以氟雷射為光源(波長為157奈米)，預估可適用至70奈米，對尺寸更微小的圖案製作，則必須尋求其他曝光源。不過ArF的光源搭配上台積電於2004年底啟用的「浸潤式微影」機台，在製程設備不需要大幅更動下，此技術的突破使得線寬解析度到達65奈米世代，甚至進入45奈米的世代。但是由於使用光源的波長限制，使得傳統光學微影技術即將到達極限，所以必須開發新的微影技術來接替傳統光學微影技術，事實上，一些適用於更小尺寸的曝光技術發展正如火如荼地展開，如電子束(electron beam)、X光、極紫外光(extreme ultra violet, EUV)、離子束(ion beam)、奈米壓印(nanoimprint)等技術。[表2.2]，其中電子束與X光是最早被開發的曝光能源。

在F2雷射之後，為了製作尺寸更小的圖案，許多技術正被評估中，包括、電子束直寫、限孔徑散射型投影式電子束、X光及投影式離子束微影技術(ion-beam projection lithography, IPL)等，[圖2.2]顯示這些技術在未來應用的可能性，須注意圖中這些技術的適用性已經過排序，在眾多候選技術中以極紫外光及限孔徑散射型投影式電子束[圖2.3]最被看好。

由於光學微影系統是由光學顯微鏡演化而來，這種概念，當然也可應用在掃描電子顯微鏡上，這也促使了電子束微影系統的誕生。

根據德布洛伊(de Broglie)物質波公式，

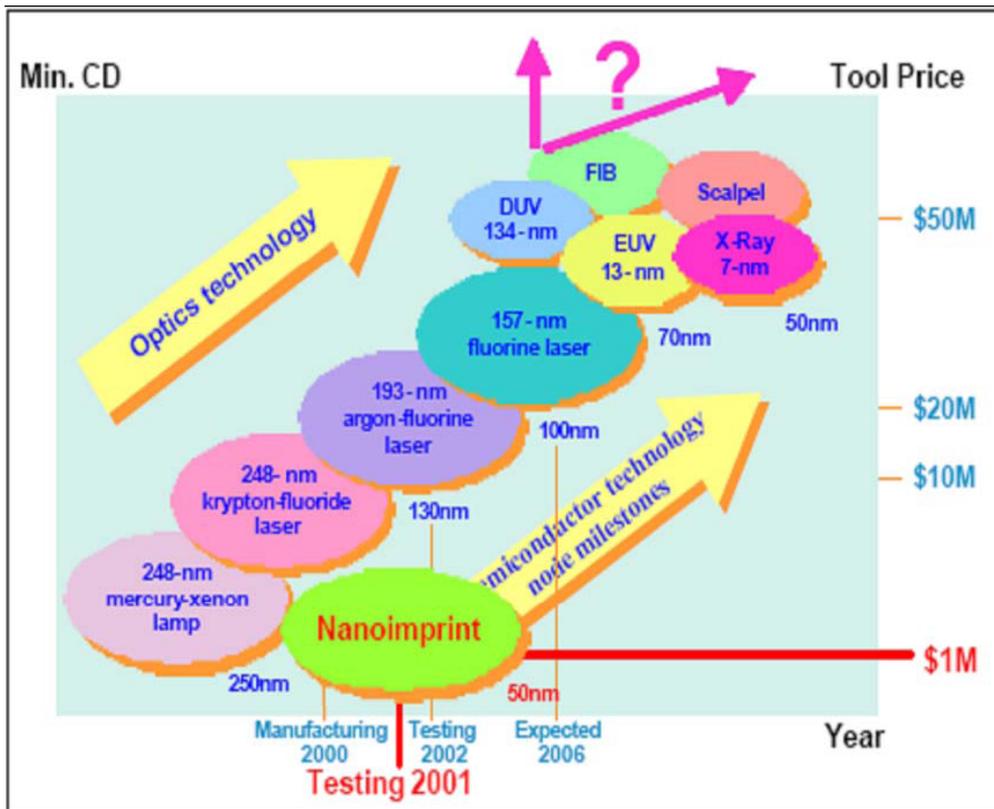
$$\lambda = h / P = h / (2mE_k)^{1/2} = h / (2mqV)^{1/2}$$

$$= 6.626E-34 \text{ J} \cdot \text{s} / (2 \times 9.11E-31 \text{ kg} \times 1.6022E-19 \text{ C} \times \underline{X} \text{ eV})^{1/2}$$

$$= 1.23 \text{ nm} / (\underline{X})^{1/2}$$

，其中 λ 為電子束的波長， h 為浦朗克常數， P 為動量， q 為

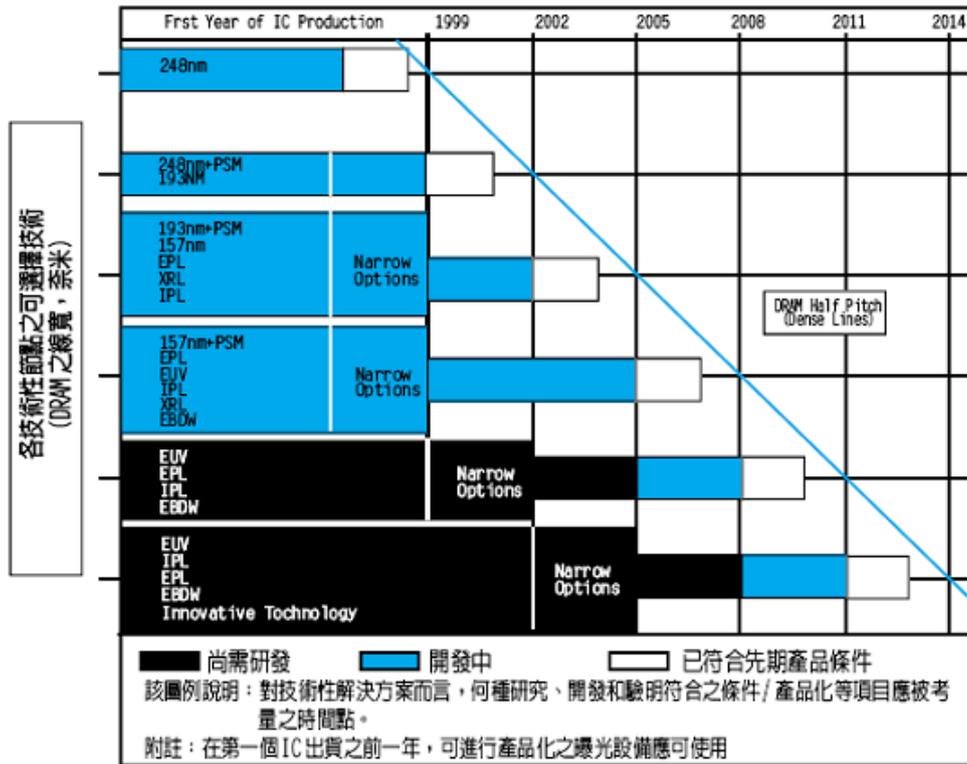
電子電荷， m 為電子質量， V 為加速電壓。倘若我們用給予一個10KV的加速電壓，則電子束波長約為0.012奈米遠遠小於可見光的波長，所以它可以克服光學繞射的限制。雖然電子束微影技術的產能相較於光學微影技術而言低了許多，但隨著新機型，例如胞元投影式(cell projection)的問世，已經將這個缺點大大的改善。因此，電子束微影技術未來在半導體工業上將扮演著非常重要的角色。



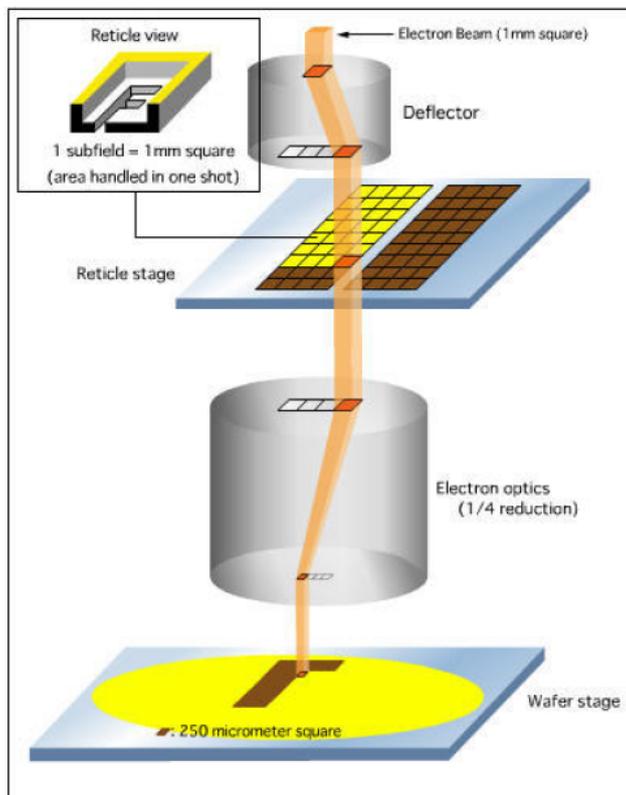
[圖2.1] 各微影技術的發展時間與設備成本關係圖

	技術	圖案產生	曝光模式	曝光範圍	光阻材料	特徵尺寸	產量 (晶圓/時)
傳統	熱壓	模板	熱與壓力	晶圓	熱塑性	微米級	6
	接合	—	熱與壓力	晶圓	熱塑性/ 光敏性	—	6
寫入	微影	光罩	紫外線 深紫外線 極紫外線	晶圓/10 mm	光敏性	250 nm 180 nm 100 nm	10~50
	全相術	週期性	深紫外線	晶圓掃描	光敏性	150 nm	45~60
	聚焦離子束	直寫	離子	0.1~10 mm	薄膜	10 nm	0.1
	X光	光罩	X光	晶圓	光敏性	50 nm	10~40
	電子束	直寫	電子束	0.1~10 mm	光敏性	2 nm	0.1
轉印	奈米壓印微影	模板	熱與壓力	晶圓	熱塑性	10 nm	12~60
	紫外線基奈米 壓印微影	模板	紫外線	3.5×3.5 mm	光敏性	10 nm	60
	軟微影	PDMS	墨水	晶圓	自組裝	60 nm	10~20

[表2.1] 各微影技術比較



[圖2.2] 各類曝光技術未來實際應用的可能性



[圖2.3] 電子束投影微影系統圖

2-2 電子束微影系統(E-Beam Lithography System)

2-2-1 電子束微影系統

電子束微影系統，主要的架構為四部分：電子光學柱 (electron optical column)、腔體 (chamber)、操作系統及控制系統，[圖2.4]。接下來會對各部份做簡單的說明：

(一) 電子光學柱(Electron Optical Column)

電子光學柱為高真空狀態[圖2.5]，主要功能為產生均勻分布的電子束，經由適當的成像系統控制電子束大小及定位後，投射至底部的照射位置。結構上大致上包含電子槍(Electron Gun)、電子束偏導裝置(Blanking)、聚焦透鏡(Condense Lens)、像差校正器(Stigmator)、物鏡(Objective Lens)、偏折器(Deflector)、電子偵測器(Electron Detector)及移動平台(Stage Driver)。

電子槍(Electron Gun)產生電子束的模式主要有兩種類型：熱電子(thermionic)及場發射(field emission)，前者的典型材料為六硼化鏷(LaB6)，將該材料置於陰極並且直接加熱，而所產生的電子束經由電場加速後獲得能量；後者如鎢(W)，由於使用形狀尖銳的材料，並置於高電場環境下，所以非常適合產生直徑極小的電子束，且明亮度(brightness)較高，但

製作上較為困難。

由電子槍發射出來的電子束可由開關決定是否通過電子光學柱，隨後經由電磁線圈所組成的聚焦透鏡來將電子束的聚焦，其聚焦原理可由 Lorentz Force Equation 來解釋，見[圖2.6]。電子束藉著繞中心軸旋轉並收斂於中心軸來聚焦，再由像差校正器校正像差，接著由電磁線圈所組成的物鏡來收集電子束並更進一步聚焦，最後由偏折器控制電子束而入射到欲曝光的位置。

位於電子光學柱下方的偏折儀(Deflector)，控制電子束在曝光時的定位，主要分成兩個部分：一部分是利用電磁(electromagnetic)方式控制主偏折器，其偏折的範圍較大；另一為利用靜電(electrostatic)方式控制電子束偏折，可進行快速定位，其偏折的範圍較小，然而偏折器控制電子束偏折範圍有限，若要針對較大面積的曝光，則需要再配合平台的移動。

電子光學柱裡還有另一重要元件控制電子束定位，即聚光鏡(Condenser Lens)，控制電子束的偏折角，使其通過成形孔隙之適當孔洞位置。上述控制器和移動平台的精確性，會關係到圖案製作的準確度。電子束微影系統本從掃描式電子顯微鏡系統改裝而來，因此當電子束微影系統加裝了電子偵測器(Electron Detector)，就可以作為電子顯微鏡使用。

(二) 腔體(Chamber)

位於電子光學柱下方的腔體主要放置基板(substrate)，基板可以是光學

微影系統所使用玻璃類光罩或晶圓，電子束微影系統可用於製作光罩和提供晶圓直寫功能，由電子束作為曝光源在基板上進行圖案製作。腔體內的工作平台可放置不同尺寸的基板托架，透過水平及垂直兩組傳動器動作，可將基板托架作移動或旋轉，達到基板上不同位置的曝光。

(三) 操作系統與控制系統

操作系統主要是透過滑鼠與鍵盤在Windows視窗下的圖形使用者介面（Graphic User Interface，GUI）下操作，包含功能的選擇及參數的設定，並藉由操作系統來將行程檔傳送到控制系統。控制系統主要是整合和控制曝光系統的機械設備，以及轉換圖形資料到電子束偏折系統，並且管理電子光學柱的繪製速率（Modulation Rate）。

2-2-2 電子束微影流程和圖案成形原理

我們運用了電子束微影直寫的功能，也就是少了光學微影所使用的光罩(Mask)，用電子束做為曝光源將圖案直接「寫」在預先塗好電子阻劑(Electron Resist)的晶圓上。而整個電子束微影製作流程大致分為三個階段，以下我會做個簡要的說明：

(一) 旋塗與軟烤 (Spin coating & Baking)

電子阻劑(Electron Resist)，分為正、負阻劑，皆為高分子聚合物溶解於

有機溶劑的高分子溶液。正阻劑在曝光後分子鍵被打斷，在顯影時會被溶去；負光阻在曝光後分子鍵被交鏈，在顯影時未曝光部份會被溶去。我實驗上所使用的電子阻劑(Electron Resist)為ZEP-520A，性質屬於正阻劑。另一方面我們可以調控不同的轉速來控制阻劑的厚度，以ZEP-520A來說，在轉速約5000r.p.m.時，阻劑的厚度大約是300 nm [圖2.7]。

在旋轉塗佈完電子阻劑後，必須放到加熱板上軟烤。軟烤的目的方面是將電子阻劑內多餘的溶劑烤乾，另一方面軟烤可進一步將阻劑的表面平坦化。

(二) 繪製圖案與曝光 (Pattern design & Exposing)

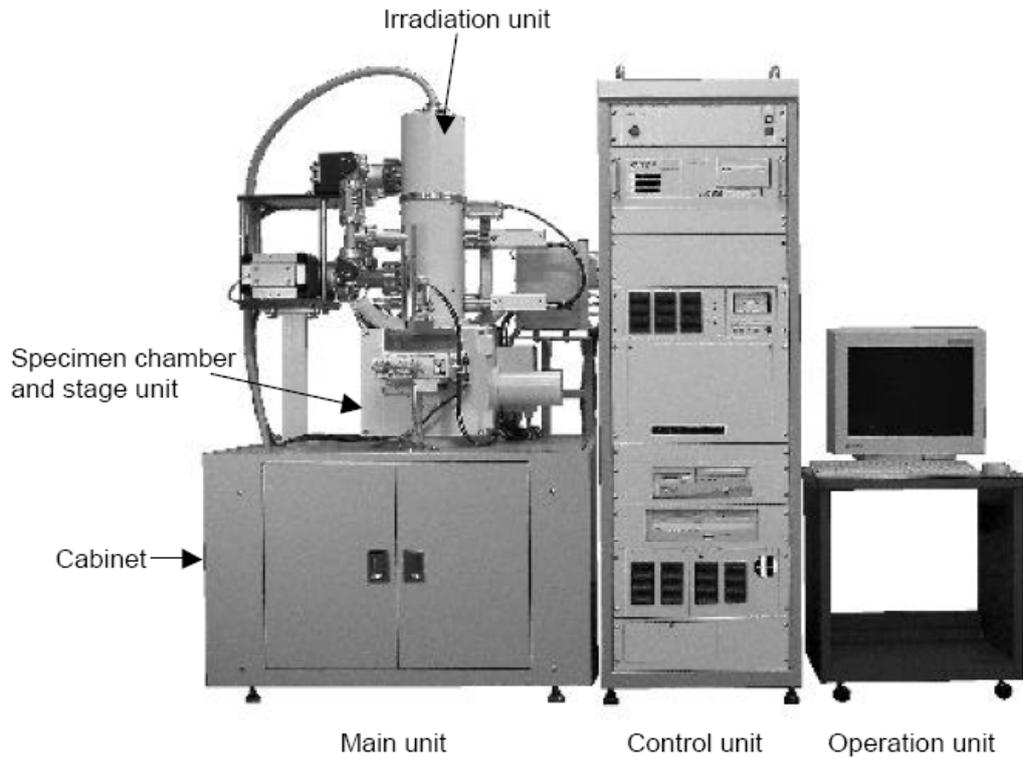
利用ELS-7500EX機台提供的Wecas繪圖程式，繪製自己想要的圖形，再藉由控制系統將設計好的圖形傳送至電子束曝光系統。在曝光前必須調控好適當的參數，包括電子的加速電壓、曝光時間、圖形座標...等，而所需的曝光劑量(電荷量/面積)則是由電子阻劑的敏感度(Sensitivity)決定。

(三) 顯影 (Development)

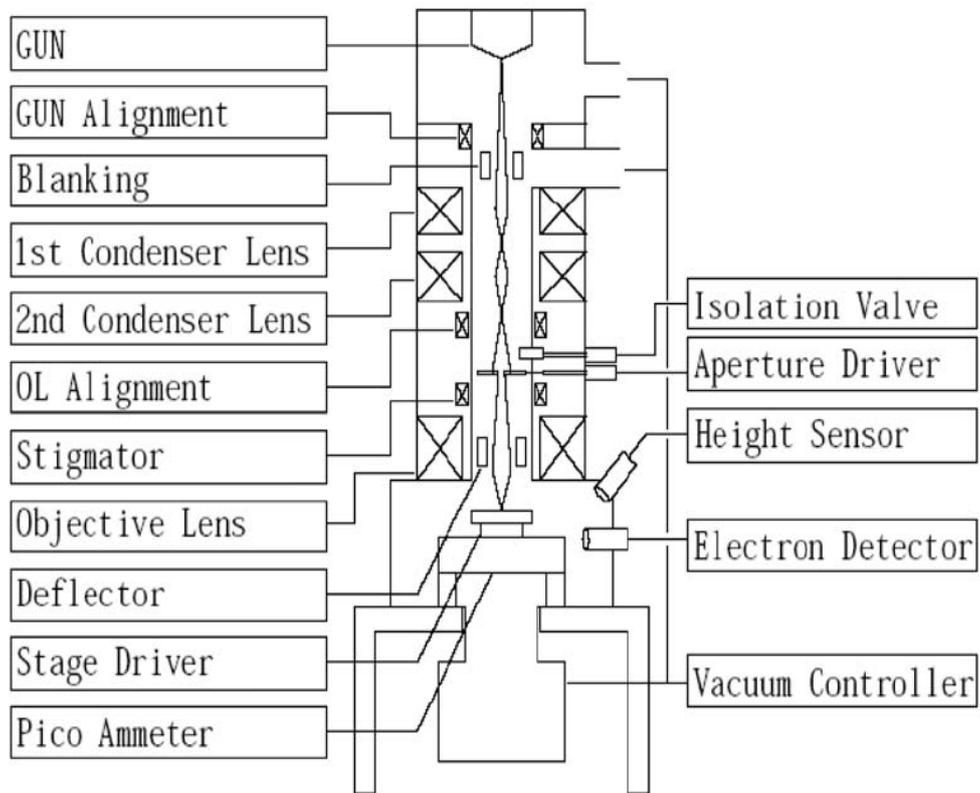
顯影液的選擇為相較於高分子內組成物質具有更強極性的有機溶劑。而ZEP-520A對應的顯影劑為ZEP-N50。在顯影之後，再用氮氣槍將基板表面吹乾，基本上就完成了初步的圖案轉移。接著，可以視需求進行蝕刻製程(Etching)或是鍍完全屬之後的舉離製程(Lift-off)，[圖2.8]。

在本篇論文的研究過程中使用的是國立交通大學奈米科技中心的電子束微影系統(Electron Beam Lithography System)，型號為 ELS-7500EX，如 [圖 2.4]，是由日本 ELIONIX Inc.製造，搭載的電子槍為氧化鋯/鎢(ZrO/W)蕭特基場發射源，加速電壓可達 50kV，最小線寬可達 10nm。



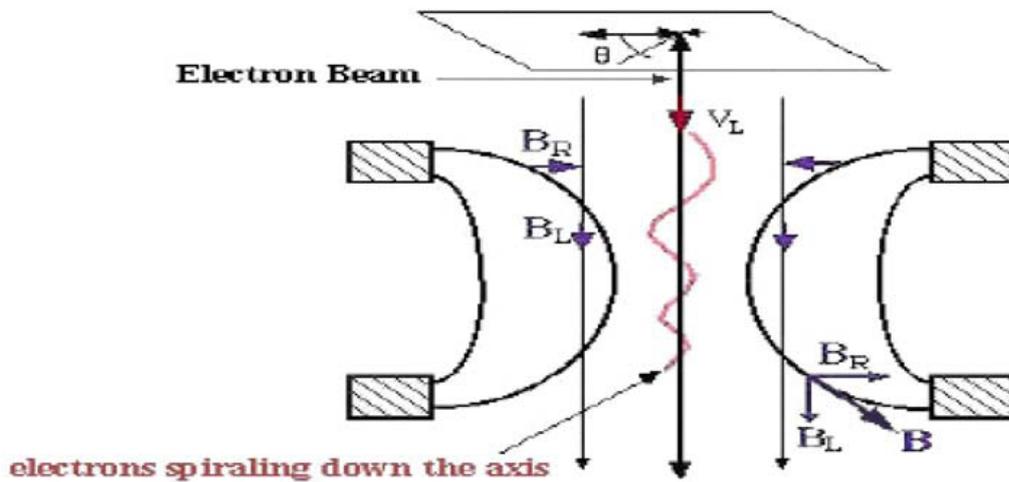


[圖 2.4] ELS-7500 電子束微影系統圖



[圖 2.5] 電子光學柱內部構造

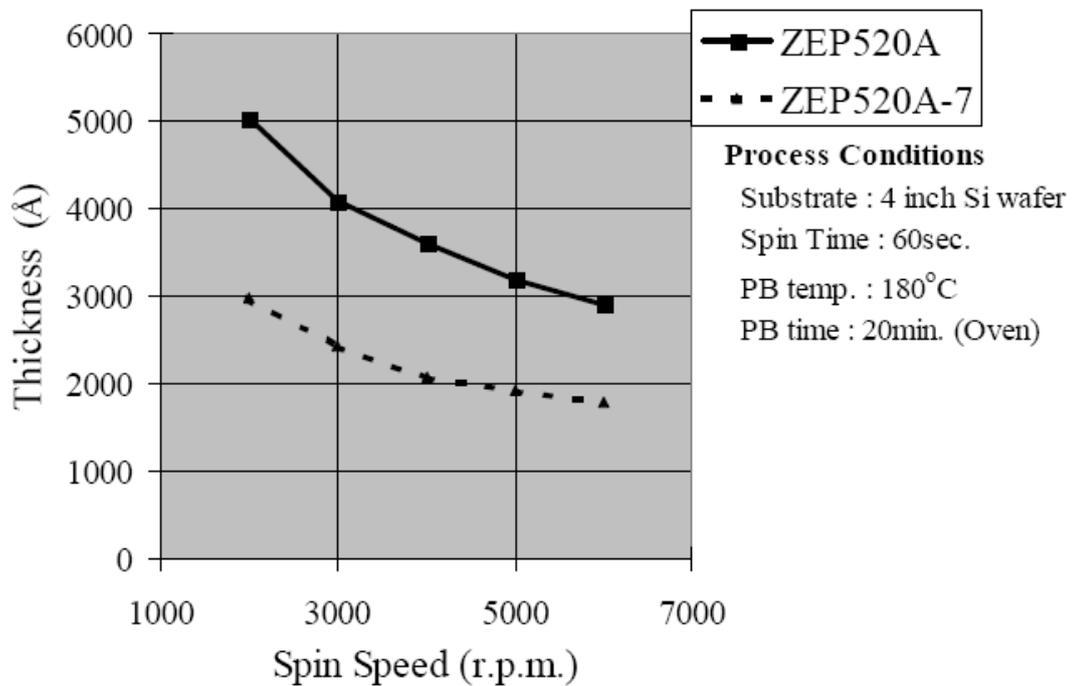
Lorentz force equation: $F = q_0 v \times B$



[圖 2.6] 電子束聚焦說明圖

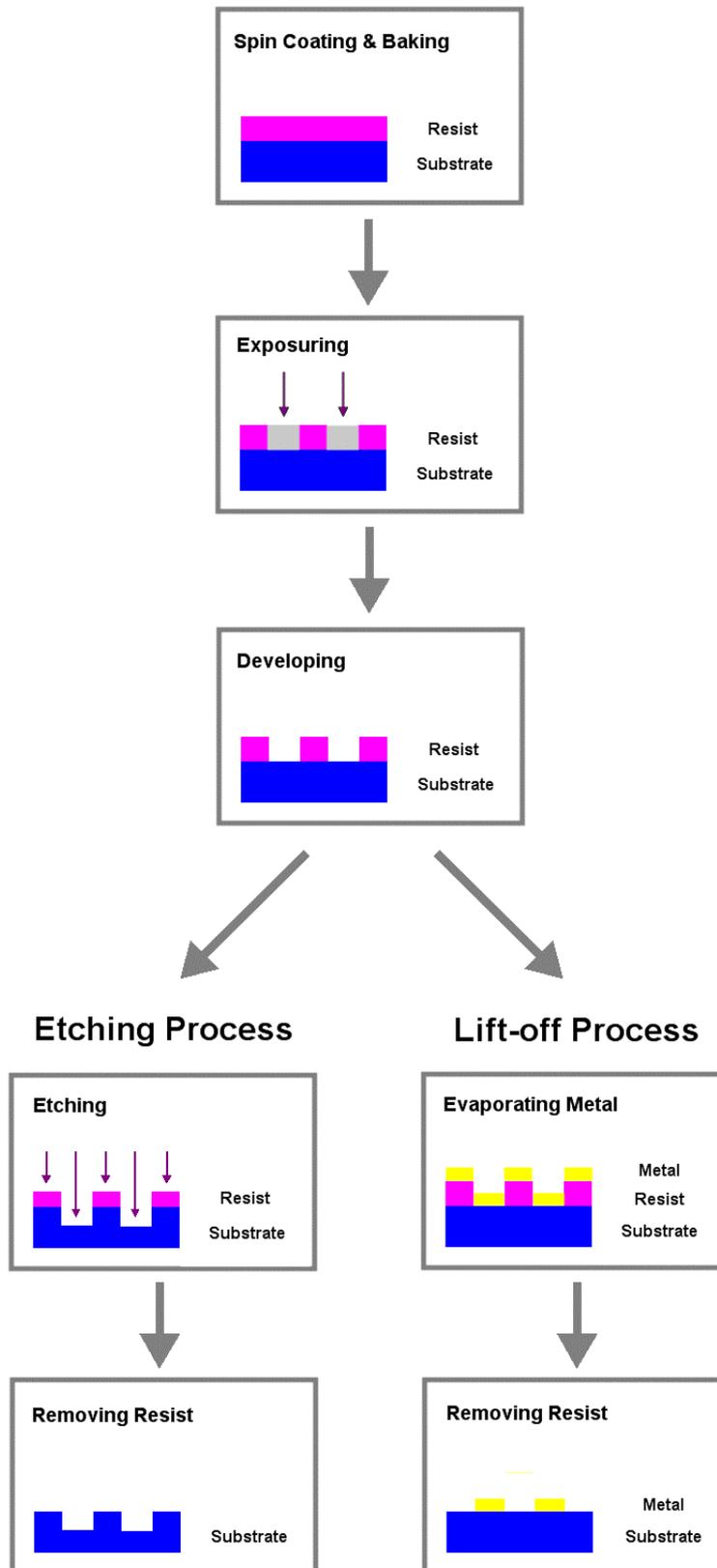


ZEP520A Spin Curve



[圖 2.7] ZEP-520A 轉速厚度表

Lithography Process



[圖 2.8] 微影製程圖

第三章 研究方法與樣品製備

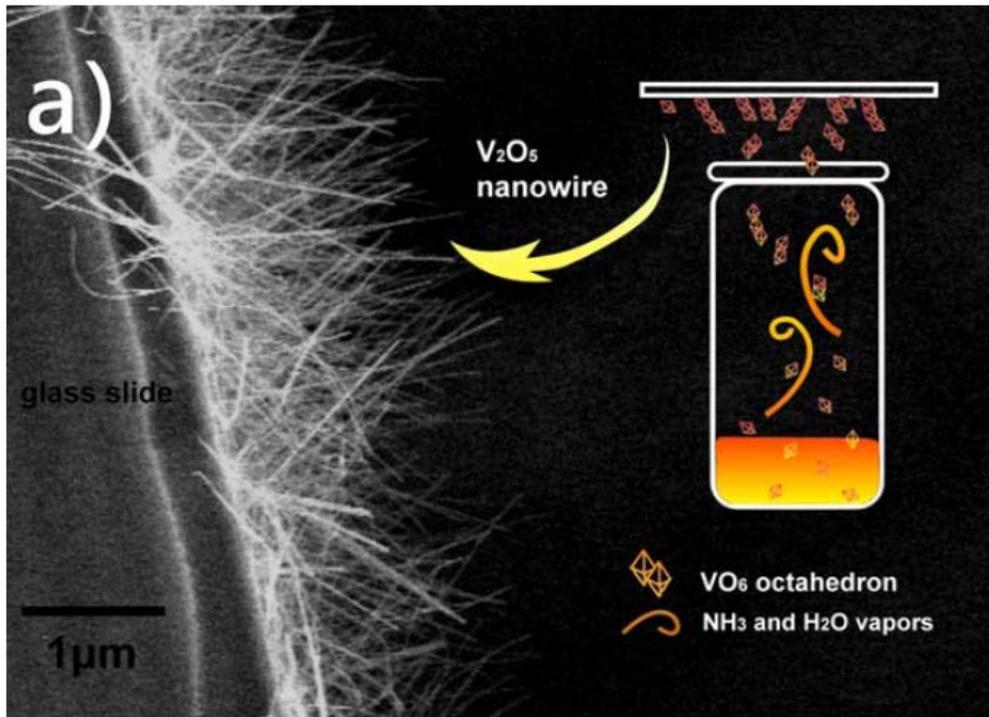
3-1 樣品 V_2O_5 奈米線的製備

本實驗所使用的 V_2O_5 奈米線，是由國立交通大學應化系李積琛教授實驗室的吳明誠學長所合成提供【17】。其合成方式屬於熱蒸鍍式的奈米線成長法。合成方式簡易說明如下；將0.4克的五氧化二釩(V_2O_5)粉末、0.4克的鹽酸肼($NH_2OH \cdot HCl$)以及0.4克的氯化銨(NH_4Cl)置入一個玻璃燒瓶中，加入去離子水泡成1毫升的混合溶液，在室溫下攪拌均勻。接著將蓋玻片蓋在玻璃燒瓶的瓶口，並放入 $320-420^\circ C$ 的高溫爐管中0.5-2小時來成長 V_2O_5 奈米線，在高溫之下 carrier gas 會把前驅物 VO_6 (Polyvanadate)往上帶到蓋玻片並在蓋玻片上沉積成長出 V_2O_5 奈米線，如[圖3.1]，接下來在爐管中自然冷卻到室溫後即可得到成長在蓋玻片上的大量的 V_2O_5 奈米線[圖3.2]。另外，使用這樣的合成法也可以將 V_2O_5 奈米線成功的成長在導電玻璃ITO，甚至金屬鈦(Titanium)上。如此成長出的 V_2O_5 奈米線放置在常溫常壓下數個月依舊維持相當穩定的狀態。

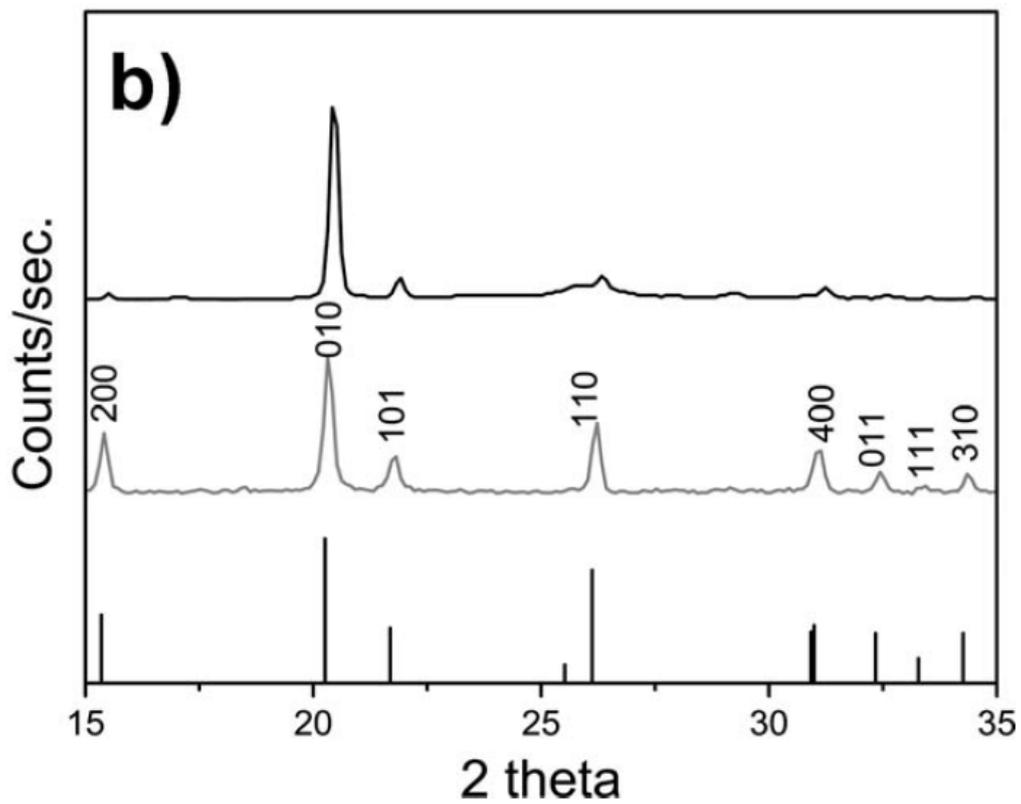
利用這樣的熱蒸鍍法成長出來的 V_2O_5 奈米線，其晶格結構及晶相方面：由 X-ray 繞射圖[圖 3.1]可得知 V_2O_5 的晶格結構是屬於斜方晶系(orthorhombic)， $a = 11.513 \text{ \AA}$ ， $b = 3.567 \text{ \AA}$ ， $c = 4.466 \text{ \AA}$ ， $V = 180.71 \text{ \AA}^3$ 空間群為 Pmmn，且由繞射圖中看不出有其他不純物質的訊號。由高解析穿

透式電子顯微鏡(HR-TEM)以及 SAED pattern[圖 3.4]，我們發現 V_2O_5 奈米線是沿著 [001]方向成長的單晶，而且斜方晶相的層間距約為 1.109 奈米。

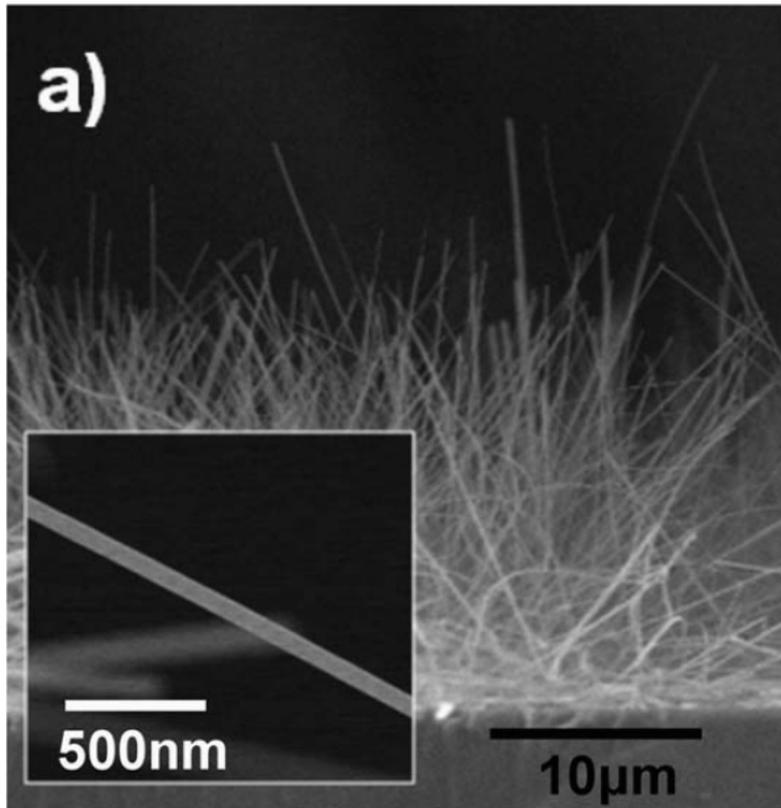
V_2O_5 奈米線的表面形貌可由 SEM 圖[圖 3.3]看出，合成出來的 V_2O_5 奈米線幾乎是都是垂直於基板表面，並且都是以一維的棒狀為主，並沒有看到不規則的形狀出現。只是，在不同溫度下成長的 V_2O_5 奈米線長度不盡相同，由俯視圖可發現 420°C 下成長的奈米線比較長，約為 $100\mu\text{m}$ [圖 3.5]；而 320°C 的大約只有 $10\mu\text{m}$ [圖 3.6]。另外，由側視圖還可以發現 420°C 下成長的 V_2O_5 奈米線密集度比較高。奈米線的長度越長、數量越多越有利我們讓它橫跨在電極上，所以我們主要使用的是 420°C 下生成的 V_2O_5 奈米線樣品。[圖 3.7] 是 420°C 下成長在蓋玻片上的 V_2O_5 奈米線實品照片，由外觀上看起來是黃褐色的而且分佈非常密集。



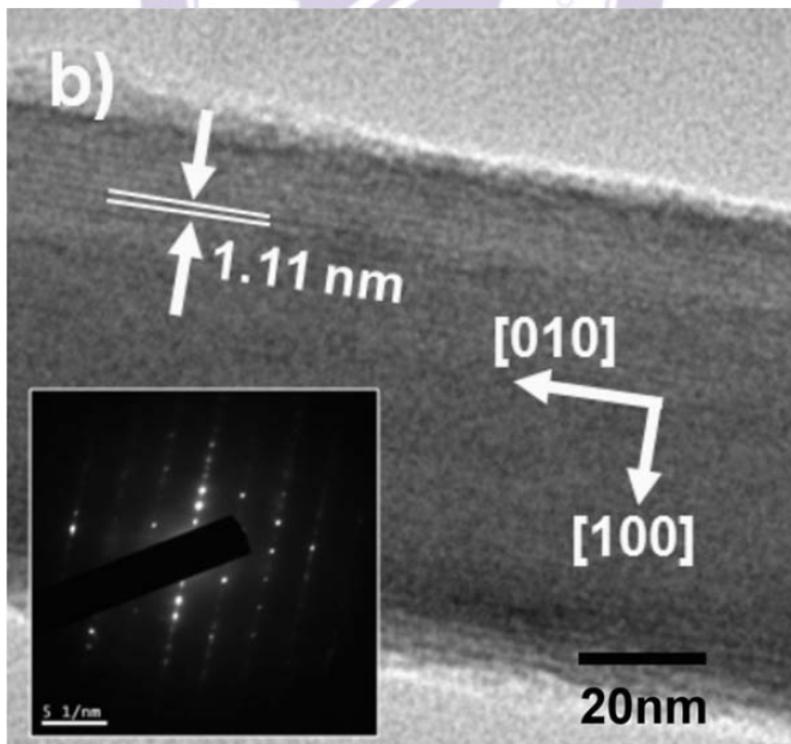
[圖 3.1] 利用熱蒸鍍法成長 V_2O_5 NW 實驗示意圖



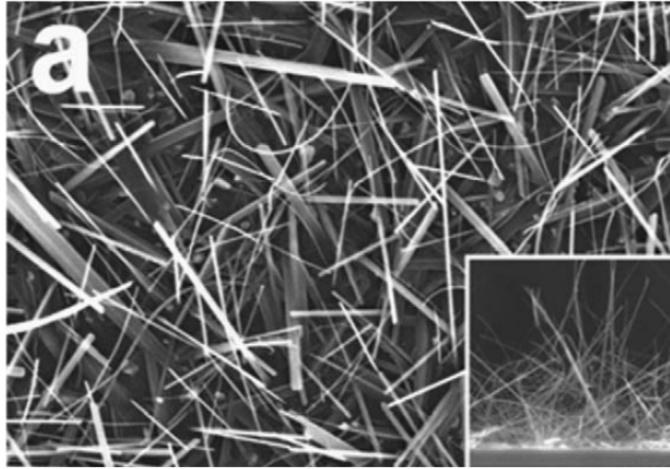
[圖 3.2] 利用熱蒸鍍法成長的 V_2O_5 XRD 圖



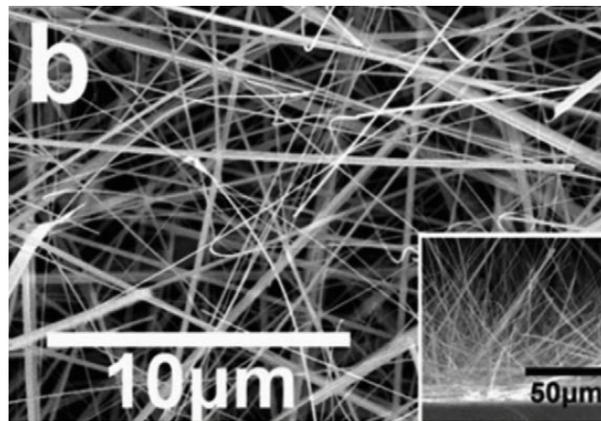
[圖 3.3] V₂O₅ 奈米線的 SEM 圖



[圖 3.4] V₂O₅ 奈米線的 TEM 圖



[圖 3.5] 320°C下成長的 V₂O₅ 奈米線的 SEM 圖



[圖 3.6] 420°C下成長的 V₂O₅ 奈米線的 SEM 圖



[圖 3.7] 420°C下成長在蓋玻片上的 V₂O₅ 奈米線的樣品圖

3-2 V₂O₅ 奈米線電性量測元件製作

為了量測單根 V₂O₅ 奈米線的電性，我必須要想辦法把奈米線從基板上取下來，必須要想辦法製作出合適的電極，必須要想辦法只讓單一根的奈米線橫跨在電極上，必須想辦法讓電極的金屬和半導體 V₂O₅ 之間有良好的接觸(contact)...等，這些難題都要再接下來的實驗過程中一一克服。

3-2-1 V₂O₅ 奈米線溶液的配製

想要量測單根的 V₂O₅，第一步當然要先把奈米線從基板上取下來。最直覺的想法就是直接利用刮勺之類的工具把 V₂O₅ 刮下來，但是試著去做時才發現會遇到一些問題：因為蓋玻片很薄，刮奈米線的力道稍稍過大，蓋玻片便應聲碎裂，除了會浪費掉部分的 V₂O₅ 外，玻璃的碎片及蓋玻片背面的灰塵也會摻入刮下的 V₂O₅ 中造成污染。

於是在與合成本實驗材料的吳明誠學長討論後，決定直接把長滿 V₂O₅ 的蓋玻片放入玻璃樣品瓶中，倒入適量溶劑後放到超音波震盪器中震盪一段時間，如此一來便成功的將 V₂O₅ 奈米線與基板分離並且散佈在溶液中。為了瞭解奈米線在溶液中分佈的情形，我將溶液震盪均勻後，依照深度大致區分出上層、中層、底層，並各取出一些式樣滴在清洗過的矽基板上，用光學顯微鏡去觀察發現底層比較容易出現聚集、塊狀、或震斷的碎塊，

且粗細、長短落差較大，[圖 3.8]；而越往中上層越有完整乾淨的棒狀結構，而且幾乎都是單根而非聚集的 V_2O_5 ，[圖 3.9]。於是我用滴管取中上層的試液作為母液，依照需要稀釋調配到適合的濃度後就可以利用「介電泳動法」將單根奈米線跨接在電極上。

3-2-2 電極設計

因為是在實驗測試階段，在製造出最適合的電極圖形之前想必是要經過不斷的改良。所以在電極圖形的設計上，為了得到最大的操控改變自由度，我選擇了電子束微影系統(E-beam lithography system)來定義、設計我的電極圖形。

在參考相關文獻及學長的建議之後，我首先設計的是梳狀電極。梳狀電極的目的是為了增加奈米線落在電極上的機率，根據長度動輒 10-20 μm 的 V_2O_5 奈米線，我一開始設計出的梳狀電極間距是 10 μm [圖 3.10]。然而，每次使用奈米線懸浮液之前都必須使用超音波震盪器來讓 V_2O_5 均勻散佈在溶液中，每次的震盪對奈米線而言都是傷害，於是在奈米線越震越短的情形下，10 μm 的間距逐漸不敷使用；所以後來我也陸續製作了電極間距為 6 μm 、3 μm 、2 μm 的梳狀電極[圖 3.11]。

提高了跨接的成功率之後，下一步就是要設法跨接單根。所以除了降低溶液的濃度之外，我同時也減少了梳狀電極的數量[圖 3.12]，甚至捨棄梳

狀電極而設計單純的平板式電極[圖 3.13]，也都成功跨接上單根的 V_2O_5 奈米線，並製作出兩點式的電性量測元件。

因為兩點式電性量測出來的電阻，受到接觸電阻(contact resistance)的影響非常大，所以如果想要量出較準確的電阻，文獻上大多使用四點式電極來做量測。於是在兩點式電性量測元件的製作技術逐漸熟練之後，我便試著設計四點式的電極[圖 3.14]。

我所設計的四點式電極，四個電極的大小並不一致[圖 3.15]，外圍的兩個電極較大是為了之後在使用介電泳動法來操控奈米線跨接在電極上時，由外圍的兩個電極來主導、形成電場，讓奈米線可以順利橫跨在外圍的兩個電極上，一但奈米線橫跨外圍的兩個電極，其實同時也就橫跨了四個電極。每個電極的間距都是 $2\mu\text{m}$ ，兩個大電極之間的距離是 $10\mu\text{m}$ ，所以只要長度大於 $10\mu\text{m}$ 的奈米線都有機會可以同時橫跨四個電極。

3-2-3 基板的準備與清洗

我使用做為基板(substrate)的材料是p型(摻雜硼B)的四吋矽晶圓(Silicon wafer)，電阻率的範圍是 $0.001\sim 0.005\Omega\text{-cm}$ ，晶格方向為 $(001)\pm 0.5\text{deg}$ ，厚度為 $525\pm 25\mu\text{m}$ 。為了避免日後電性量測上有漏電流(Leakage Current)問題，造成電性量測上的嚴重誤差。我利用化學氣相層積(PECVD)成長了 2000Å 厚度的氧化層(Silicon oxide)，作為金屬電極下方的絕緣層。再用鑽石刀將其切

為1×1cm及2×2cm不等的破片方便日後的實驗測試使用，因此接下來的製程都是在破片的狀態下進行。

在塗佈電子阻劑前，必須先清洗破片，把破片表面附著的微粒子和破片時產生的碎屑等汙染去除，才能避免電子阻劑塗佈時出現不平整的情形。清洗基板分為三個步驟：第一個步驟為將基板浸入裝有丙酮(acetone)的燒杯中，用超音波震盪器震盪5分鐘，目的是清洗表面的有機物質及微小粒子。第二步驟為將基板放入裝有異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)的燒杯中，用超音波震盪器震盪5分鐘，目的在於帶走表面殘留的丙酮，並藉由這動作帶走被丙酮包覆的微小顆粒，將其清除。第三步驟為浸入裝有去離子水(deionized water, DI water)的燒杯中，再用超音波震盪器震盪五分鐘，目的在於將殘留的異丙醇帶走。最後只需用氮氣槍將基板上的去離子吹乾，即完成清洗基板的工作。

3-2-4 電子阻劑的塗佈

在完成清洗基板的工作後，接下來就是電子阻劑的塗佈。這裡我們使用的電子阻劑為正光阻 ZEP-520A，在旋轉塗佈機的參數設定上，轉速設定分為兩階段，先慢轉再快轉，慢轉轉速為 500rpm 持續 10sec，目的是為了先讓阻劑佈滿破片表面；快轉轉速為 4000rpm 持續 90sec，目的是藉由控制轉速來調控電子阻劑的厚度。使用上述參數塗佈出電子阻劑的厚度大約是

360nm，如[圖 3.16]。之後再用加熱板(hot plate)在 180°C 下軟烤 2 分鐘。

3-2-5 電子束微影及顯影

利用電子束來定義圖形時，設定的電子加速電壓為 50kV，電流大小為 600pA，每個點的照射時間(dose time)為 0.2 μ s。曝光時間隨定義的圖形大小及圖形複雜度會有所不同。

電子束照射完成後，將基板浸入專用的顯影劑ZEP-N50顯影劑中2分鐘，再用IPA 及DI Water 清洗，最後用氮氣槍吹乾，即完成電子束微影的製程。

3-2-7 金屬電極的蒸鍍

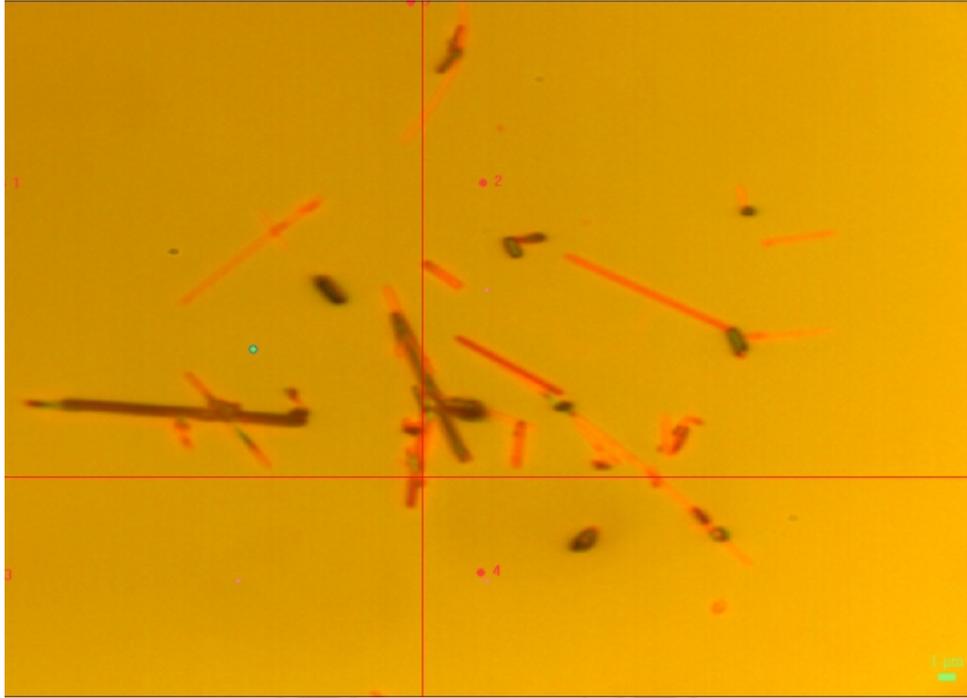
使用電子束微影將我們所設計的電極圖案轉移到基板上後，下一步即是金屬電極的蒸鍍、舉離(Lift-off)的製程。我使用來製作金屬電極的是國立交通大學奈米科技中心的電子槍蒸鍍系統(E-Gun Evaporator)，廠牌及型號：(ULVAC)，(EBX-8C)，如[圖 3.17]。可蒸鍍金屬源：金(Au)，鎳(Ni)，鋁(Al)，鍺(Ge)，鈦(Ti)，鉑(Pt)。在蒸鍍金屬種類上我選用鈦(Ti)/金(Au)。

在進入蒸鍍機之前，必須先把試片貼在平整的檔片上，貼妥後再用氮氣槍噴除試片表面的灰塵顆粒，以鍍出較好較均勻的金屬電極。因為 Silicon Oxide 和金(Au)並不是一個很穩固的接面，所以我先在試片上(Silicon Oxide

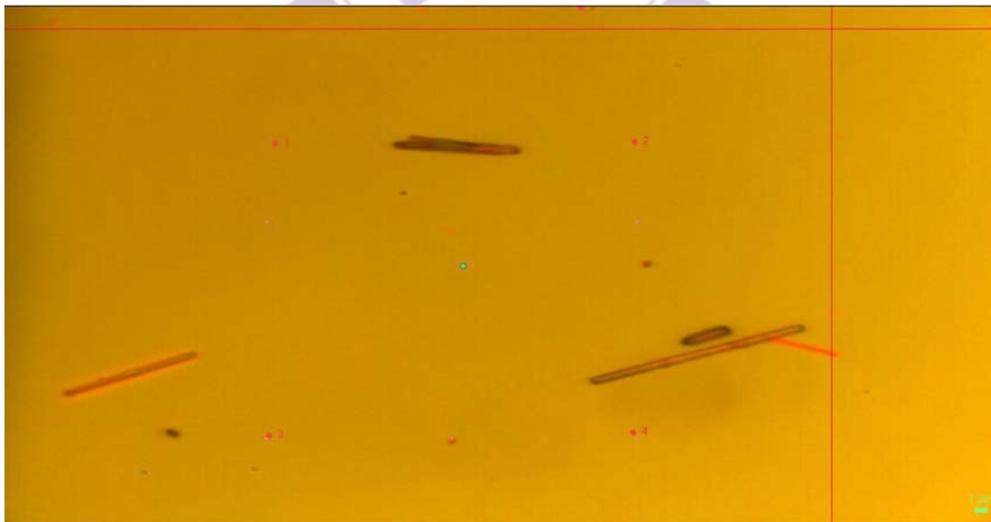
上)鍍一層厚度 20nm 的鈦(Ti)，接著才鍍上 200nm 的金(Au)。

完成金屬的蒸鍍後，接著把試片放入正光阻(ZEP-520)的去光阻劑(ZDMAC)中 3 小時進行金屬的舉離(Lift-off)程序，之後取出試片用異丙醇(IPA)、去離子水(DI Water)來清洗，最後再藉由氮氣(N₂)槍來吹乾試片，即完成金屬電極的製作。[圖 3.18]。

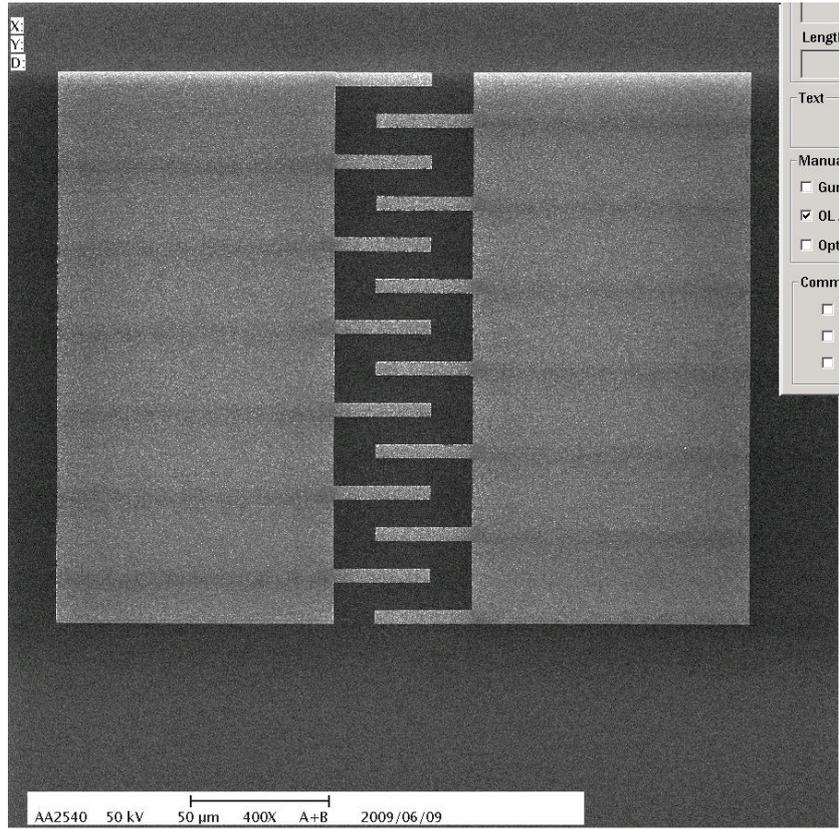




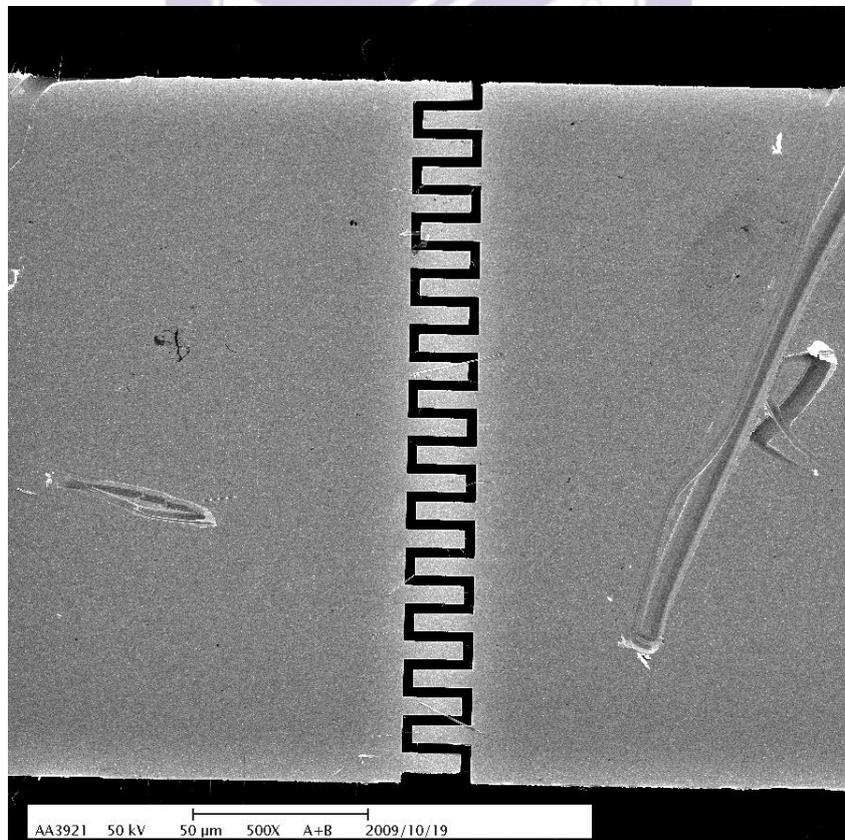
[圖 3.8] 底層試液的奈米線分布情形



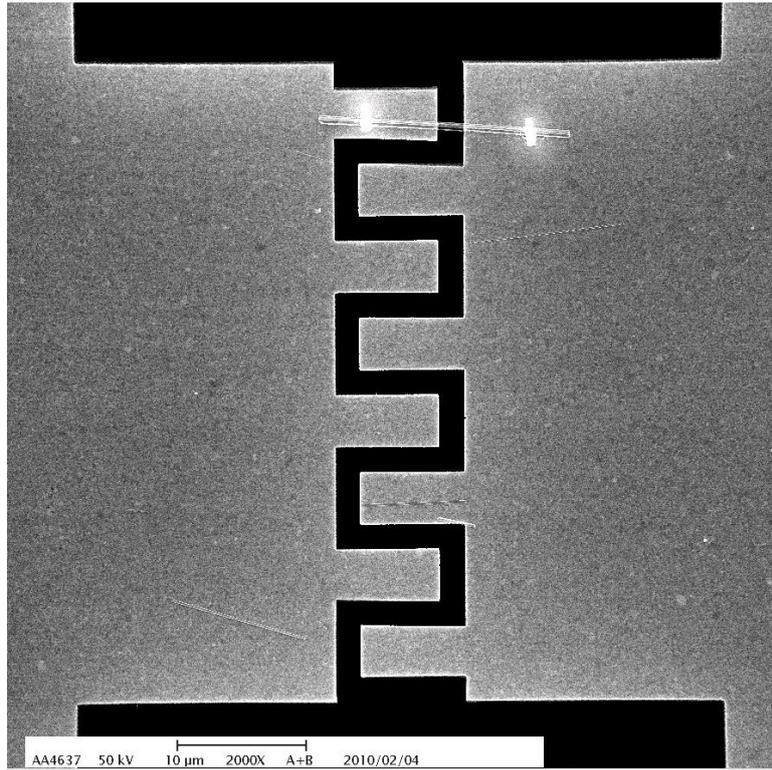
[圖 3.9] 中上層試液的奈米線分布情形



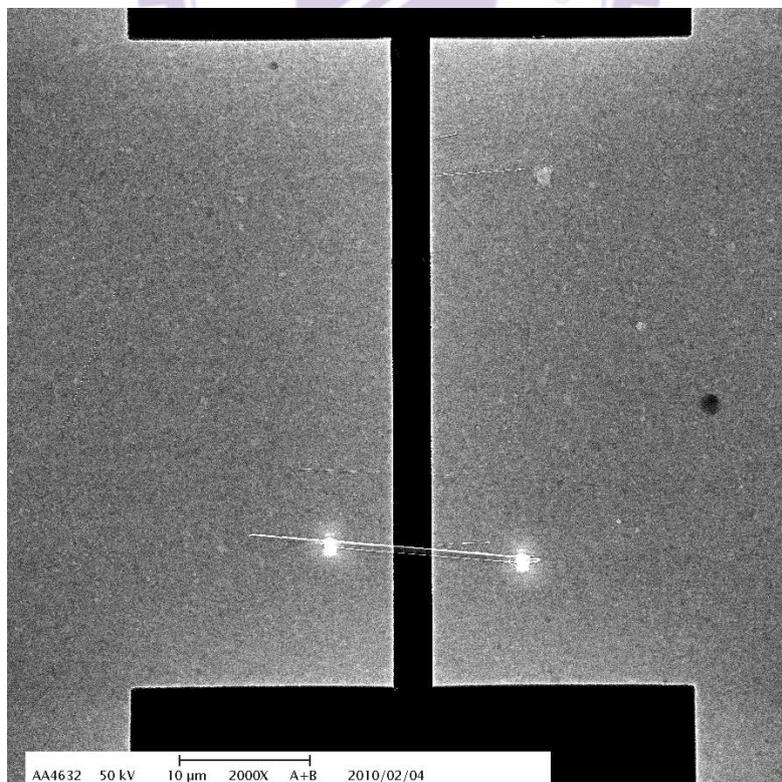
[圖3.10] 間距為10 μ m的梳狀電極



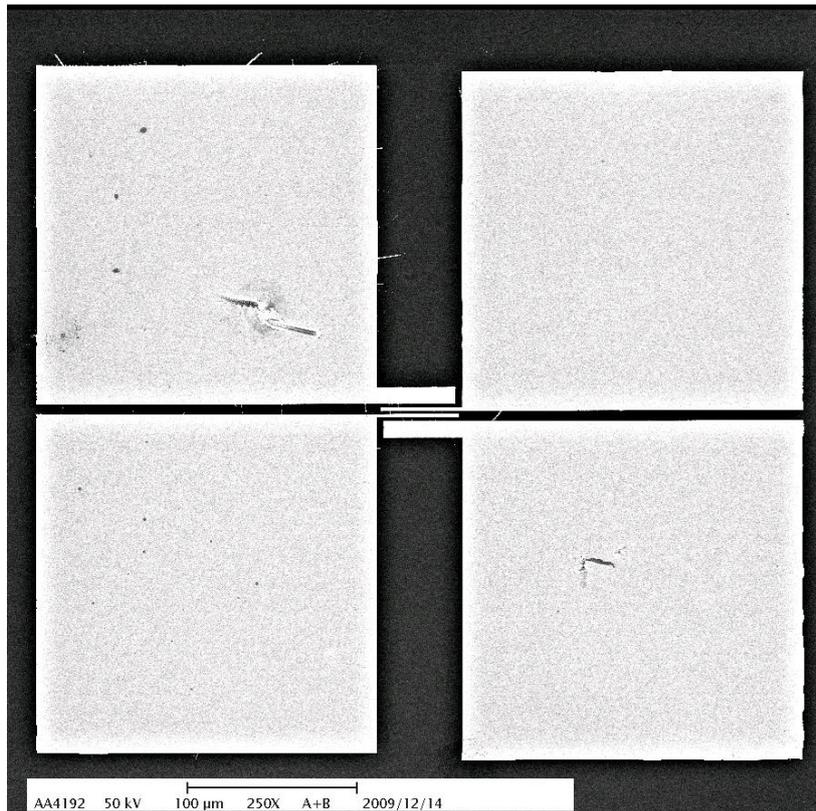
[圖3.11] 間距為3 μ m的梳狀電極



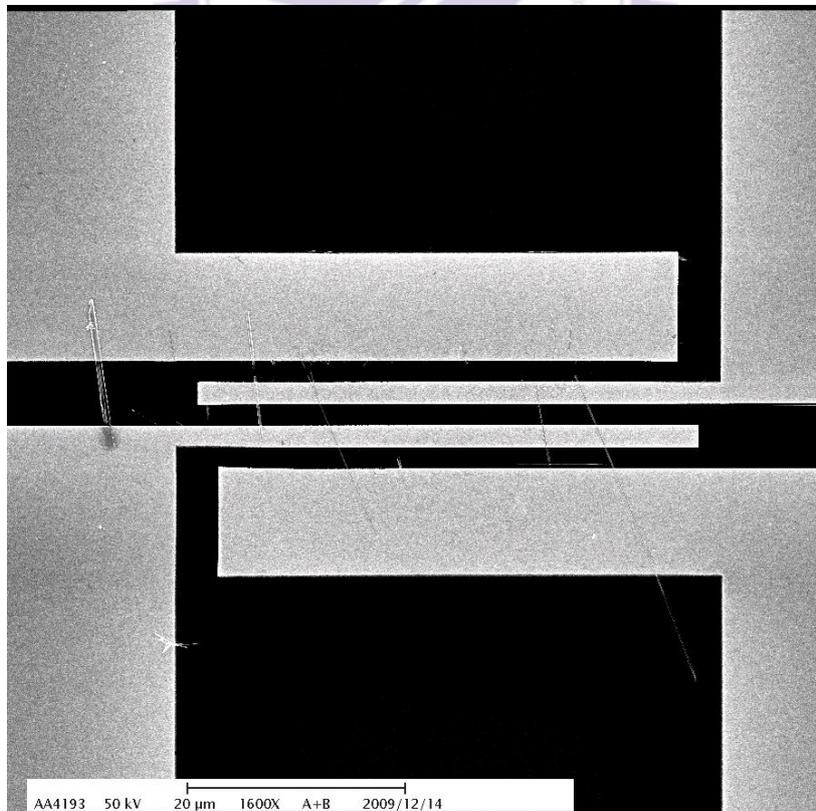
[圖 3.12] 數量減少的梳狀電極，間距為 2 μ m



[圖 3.13] 間距為 2 μ m 的平板式電極

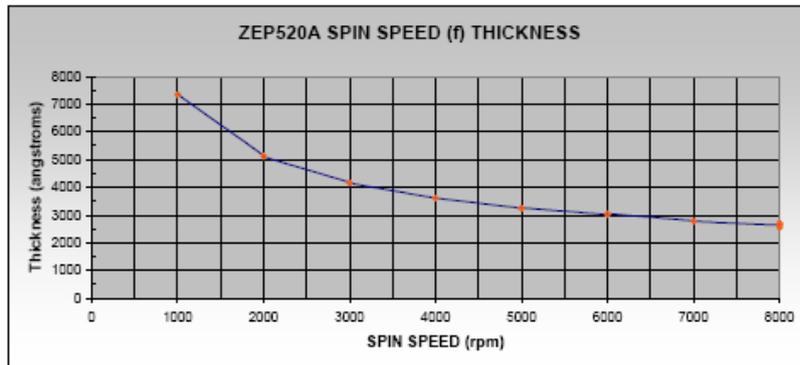


[圖 3.14] 間距為 $2\mu\text{m}$ 的四點式的電極



[圖 3.15] 外圍兩個電極較大，適合介電泳動法的四點式電極

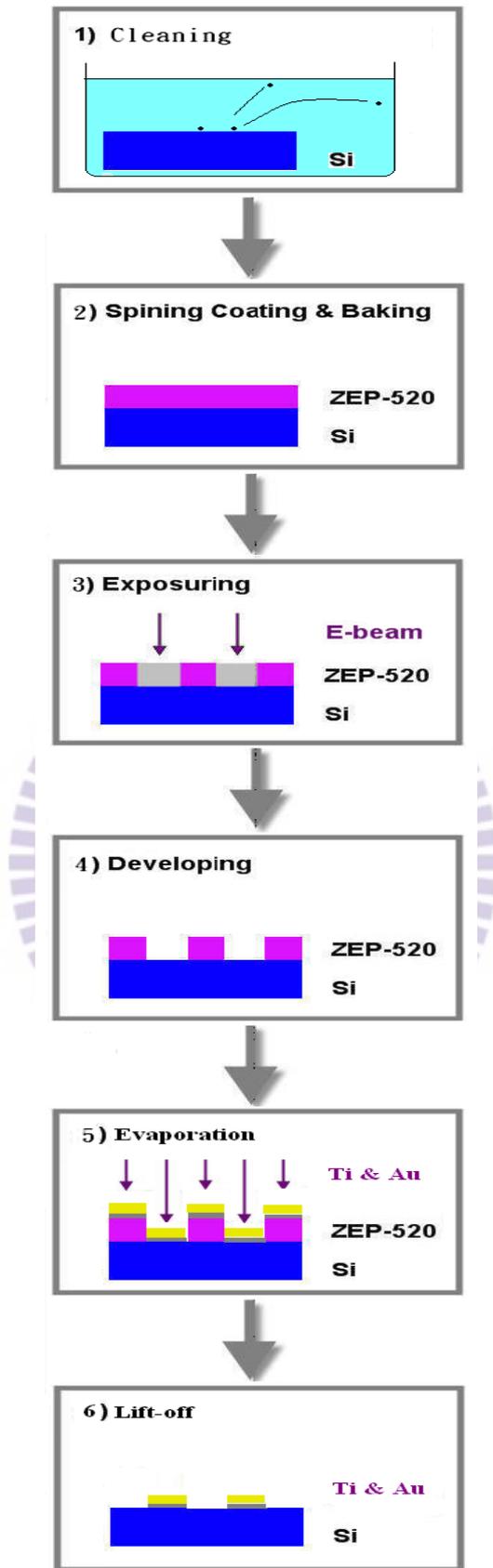
DATA SET	N	Wafer No.	Speed (rpm)	RESIST THICKNESS LOCATION					MEAN (angstroms)	STD. DEV. (angstroms)	Delta %	Comments
				TOP (angstroms)	CENTER (angstroms)	BOTTOM (angstroms)	LEFT (angstroms)	RIGHT (angstroms)				
DATA SET 1	1	05232005_5	1000	7154	7230	7128	7165	7186	7172.80	34.21	0.48	n = 1.56 n = 1.64
	2	05232005_6	1000	7365	7399	7311	7344	7340	7351.80	29.21	0.40	
	3	05232005_7	1000	7386	7343	7291	7367	7369	7351.20	33.07	0.45	
	4	05232005_8	2000	5138	5145	5162	5158	5137	5145.00	8.07	0.16	
	5	05232005_9	2000	5104	5136	5083	5096	5086	5101.00	19.02	0.37	
	6	05232005_10	3000	4174	4190	4173	4191	4155	4175.60	13.22	0.32	
	7	05232005_11	3000	4152	4169	4144	4150	4150	4153.00	8.44	0.20	
	8	05232005_12	4000	3662	3697	3679	3607	3663	3605.60	29.92	0.83	
	9	05232005_13	4000	3613	3621	3693	3612	3686	3604.80	13.51	0.37	
	10	05232005_14	5000	3228	3269	3219	3230	3262	3241.60	19.99	0.62	
	11	05232005_15	5000	3270	3257	3209	3214	3220	3234.00	24.68	0.76	
DATA SET 2	12	05242005_1	5000	3255	3291	3252	3252	3264	3262.80	14.77	0.45	
	13	05242005_2	5000	4873	4494	4727	2631	2566	3799.20	982.63	25.87	REJECT - D
	14	05242005_3	6000	3005	3079	2973	2997	3001	3011.00	35.78	1.19	
	15	05242005_4	6000	3088	2969	3078	3029	3029	3044.60	35.66	1.17	
	16	05242005_5	7000	2792	2822	2774	2788	2780	2783.20	16.71	0.60	
	17	05242005_6	7000	2778	2794	2764	2766	2777	2775.80	10.70	0.36	
	18	05242005_7	8000	2629	2635	2633	2621	2636	2630.80	5.46	0.21	
	19	05242005_8	8000	2644	2656	2647	2638	2643	2645.60	5.95	0.23	
	20	LLN_5	8000	2693	2744	2733	2707	2701	2715.60	15.53	0.72	SI <10>
	21	LLN_7	8000	2643	2711	2718	2744	2675	2659.20	35.32	1.31	SI <10>
DATA SET 3	22	LLN_8	8000	2653	2688	2682	2681	2714	2683.60	15.44	0.72	SI <10>
	23	LLN_9	8000	2691	2693	2667	2676	2674	2680.20	10.11	0.38	SI <10>
	24	06282005_1	8000	2525	2522	2565	2566	2604	2554.40	29.96	1.17	
	25	06282005_5	8000	2567	2571	2553	2575	2562	2565.60	7.63	0.30	
DATA SET 4	26	06282005_4	8000	2573	2593	2582	2575	2576	2579.80	7.25	0.28	
	27	06282005_3	8000	2546	2566	2541	2523	2564	2548.00	15.66	0.62	
DATA SET 4	28	05242005_15	8000	2659	2654	2658	2651	2659	2659.20	4.17	0.16	
	29	05242005_16	8000	2648	2652	2650	2655	2648	2650.60	2.65	0.10	



[圖 3.16] 電子阻劑旋轉速度與塗佈厚度的關係



[圖 3.17] 電子槍蒸鍍機機台



[圖 3.18] 蒸鍍、舉離等電極製程

3-3 介電泳動法(Dielectrophoresis)-奈米操控術

微影製程、電極的製作、甚至後續的光學電性量測，其實都是有固定的模式、流程可以參考。然而，面對一個新的材料，如何讓這個材料順利移動到電極附近，並且最終落在特定的電極上，成為本篇研究單根 V₂O₅ 奈米線之關鍵技術。

在控制一維奈米線之位置與排列方向上，許多研究團隊已經成功的使用多種電性、磁性上或是機械上的技巧達到操控奈米尺度物質的目的。在本篇論文我運用的是介電泳動技術(Dielectrophoresis)，而該技術有兩個主要的優點：(1)它可以在一個很短的時間內把奈米線排列成特定方向(2)此種方法可能延伸應用到不同種類的一維奈米結構。

3-3-1 介電泳動法(Dielectrophoresis)

介電泳動法(dielectrophoresis)的前身，當然就是眾所周知的「電泳」現象，亦即：帶電荷的微粒在電場的作用之下，於靜止的液體中所進行的運動。如果我們進一步調配液體的種類或濃度，或添加一些摻雜其間的纖維等物，或甚至改變液體的形態而以凝膠取代之，我們就得以操控游動其中的帶電微粒和這些「介質 (matrix)」之間的交互作用，使得不同的帶電粒子依照某些特性（譬如：長度、分子量等）而在游動過程中分離開來。所以

電泳現象基本前提是：懸浮微粒必須帶電！然而對於許多無法有效帶電的材質，難道就束手無策了？我們知道任何材質都會有一定的介電特性，也就是在外加電場之下，它們會受到不同程度的（電偶）極化，並因此傾向於順著外加電場的方向來排列。進一步而言，如果外加電場的空間分佈是不均勻的，那麼這些被極化了的微粒就會受到一份淨力（即「介電泳動力 (dielectrophoretic force)」），進而造成不同程度的漂移運動。相對於電泳現象所討論的場合，這種可極化(polarizable)的微粒在不均勻(non-uniform)的外加電場中所發生的運動，便稱為「介電泳動」。**【18】**

應用「介電泳動」這項新技術時，我們除了必須提供不均勻(non-uniform)的外加電場[圖 3.19]，通常也都會利用交流的偏壓來形成交流電場，頻率則多在射頻 (Radio frequency, RF)或微波 (microwave) 的範圍。如此一來，我們又多了調控頻率的自由度，同時也避除了直流版本中所可能導致的不良效應（譬如；淨電荷聚積於某一電極，或發生某些電解反應等副作用）。

【18】

接著，我們針對「介電泳動」的定量理論，略做探討。在此將以對稱球體為例，來說明在外加非均勻電場中，對稱球體極化後受力的運動方式。

首先考慮單一電偶，如[圖3.20(a)]所示。電偶位於一非均勻電場及均質介電常數(permittivity)為 ϵ_1 的介質中，非均勻電場強度為 $\vec{E}_0(\vec{r})$ 。由電磁學求出空間中某位置上的電位：

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

其中 \vec{r} 是相對於電偶中心的位置向量，因此其大小即為離電偶中心的距離 $r = |\vec{r}|$ 。若電偶兩極距離 d 遠小於外加非均勻電場兩端電極間的距離，則電偶在電場中所受到的力及力矩可以表示為：

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

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

現在將電偶極換成一個半徑為 R 的球體，本身介電常數為 ϵ_2 ，如[圖 3.20(b)]所示。考慮球體受外加電場的作用後偶極化，再求空間中某點的電位可得【19】：

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

且 $|\vec{r}| > R$ 。因此，經比較(1)與(3)式，可以得到球體的有效電偶極矩：

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

其中 $K \equiv (\epsilon_2 - \epsilon_1)/(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)$ 稱為 Clausius-Mossotti factor。

將(4)帶入(2a)中，可以得到球體在介電物質 ϵ_1 中，被極化後受到外加電場 \vec{E}_0 所施的力為【20】：

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

依據(5)式，當 $K > 0$ ($\epsilon_2 > \epsilon_1$) 或 $K < 0$ ($\epsilon_2 < \epsilon_1$) 時，球體會分別向電場強度較高的區域靠近或遠離，此即所謂正(positive)或負(negative)的「介電泳動」。

現在，我們再進一步考慮交流的情形，將隨時間做變化的外加電場帶入，並假設外加非均勻電場作正弦函數變化：

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

其中 $\underline{\vec{E}}_0(\vec{r})$ 是與位置相關的有效值電場大小， $j = \sqrt{-1}$ ， ω 為角頻率， t 為時間。

考慮交流電場對介質與球體的介電常數所產生的影響，必須將兩者介電常數做以下更改【20】：

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

其中 σ_1 與 σ_2 分別為介質與球體的導電率(conductivity)。經整理後，可以得到球體在時間平均(time-averaged)後所受到的力為：

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

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

上式中

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

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

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

由(8)式可知，當 $\text{Re}[\underline{K}] > 0$ 或 $\text{Re}[\underline{K}] < 0$ 時，分別會使球體被電場強度較高的區域所吸引或排斥，此即交流電場版的正(positive)或負(negative)的「介電泳動」。

3-3-2 介電泳動法在奈米操控上的應用

由前節討論可以得知，有兩個因素使得「介電泳動」可應用於奈米尺度的物體操控。第一是奈米應用的電極多半是微小的尺寸，因此加上偏壓後會在電極之間產生可觀的電場梯度(或：不均勻度)，使得該區內的懸浮物體受到相當的「介電泳動力」，第二是奈米懸浮物質量特別小，因此容易受力而移動。當中，一維奈米結構物體(如：DNA、奈米碳管、線性高分子等)，又特別易於沿著長軸方向受到電極偶化，因而更適合利用介電泳動來進行搬運、排列、定位、分離和篩選等操縱。

3-3-3 V_2O_5 奈米線的分散

在用來分散待測物 V_2O_5 奈米線的溶液方面，我一開始是選用乙醇(ethanol)作為奈米線之懸浮液。選擇乙醇一方面是因為乙醇取得容易；另一方面是因為乙醇揮發快，滴在基板上時可以很快的乾掉，可以提升實驗的效率。但隨後讀到有相關的論文報導 V_2O_5 可以用來當作乙醇等有氫鍵物質的感測器之後【21】，就改用同是揮發性溶劑但不具氫鍵的丙酮作為分散 V_2O_5 奈米線的溶劑。以免因為乙醇的存在而改變了 V_2O_5 的電性，使我們量不到 V_2O_5 的真實電阻。

經過幾次的實驗經驗以及用電子顯微鏡觀察發現， V_2O_5 奈米線並不像其他奈米材料容易聚集在一起，所以除了一開始把 V_2O_5 從玻璃基版上震下

來需要放到超音波震盪器中震盪外，其他時候不需要特別把樣品液放入震盪器中震盪，否則每次的震盪對奈米線都是傷害，不但長度會逐漸減少，結構也會變的脆弱，造成原件製作上的困擾。

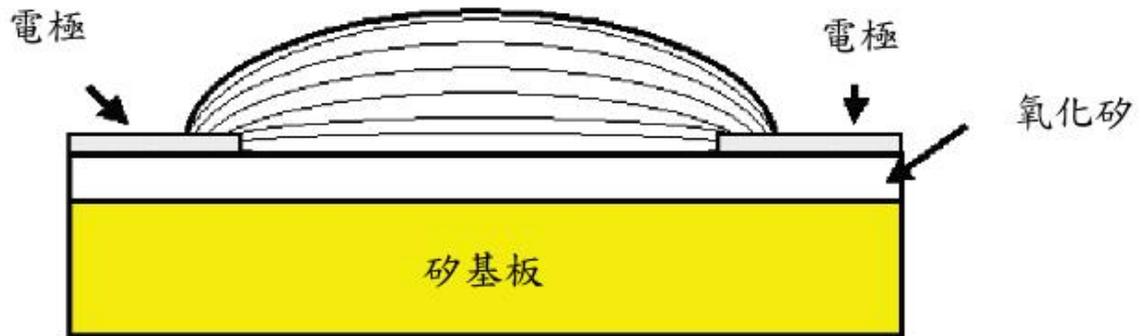
3-3-4 利用介電泳動術來排列V₂O₅奈米線

在滴線之前，要將稀釋過的奈米線溶液用手搖勻，接著利用微量滴管吸取1.5到2 μ l含有V₂O₅奈米線溶液，滴在梳狀電極之間，之後利用Agilent 33220A Function/Arbitrary Waveform Generator [圖3.21] 在電極之間施加一交流的偏壓(10-15 MHz，5-10V peak to peak)來製造交流電場，使得該區域內形成一個電場梯度。原本不帶電的V₂O₅奈米線因為外加電場影響下，受到(電偶)極化並因此傾向於「順著」外加電場的方向來排列，實驗排列結果如[圖3.22]。如果外加電場的空間分佈是不均勻的，那麼這些被(電偶)極化了的V₂O₅奈米線就會受到一份稱之為「介電泳動力(dielectrophoretic force)」的淨力，進而造成不同程度的漂移運動。而當一根奈米線正好飄移到梳狀電極上方且跟電極的距離夠近時，假設這個瞬間我們給金屬電極的是正電荷，靠近偏壓的那一端就會被極化生成帶負電，會跟電極互相吸引；一端被極化生成帶正電，另一端就會跟著生成負電，進而極化接地端電極表面生成帶正電，又是互相吸引，造成奈米線跨接在電極兩端的情形。

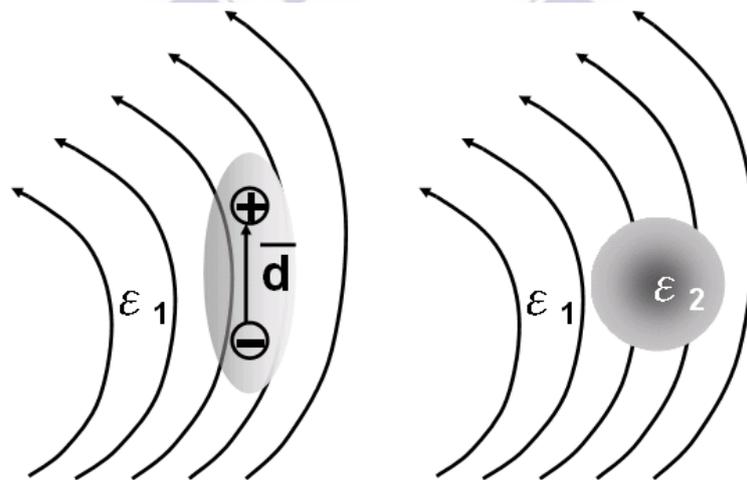
[圖3.23]

想要在電極之間成功的架上單根V₂O₅奈米線，有兩個關鍵因素要調控，第一是奈米線溶液的濃度；第二則是交流偏壓的頻率、大小及作用時間。濃度當然是以極稀釋（dilute）為原則，但若太過稀釋成功率會很低，而濃度太高則會有一大堆奈米線同時橫跨電極。所以最適濃度要try-and-error，根據每次滴線的情形去做調整，調配到最適稀薄程度。

交流偏壓的大小、頻率、作用時間這些因素，更是關鍵中的關鍵。不同的材料有其最適合的交流頻率，但即使是相同的材料，不同的形狀、大小也會有其相對應適合的不同頻率，甚至懸浮溶劑的種類也會有所影響，所以頻率會是個比較複雜的因素。根據實驗的經驗看來，我的V₂O₅奈米線適合的頻率大約落在10-13MHz之間。而偏壓的大小及作用時間則是會影響跨接上的奈米線是否會因流過電流太大而燒斷。太大的電壓會造成過大電流，太小的電壓則無法形成足夠的電場效果，我實驗出來的最佳電壓大約是6-7V_{pp}；交流偏壓的作用時間則是要藉由觀察光學顯微鏡來判斷：太早關掉偏壓會造成已經成功跨接的奈米線在乾的一瞬間又被溶液帶走；而太慢關則會造成過大的電流密度把奈米線燒斷[圖3.24]。經過實驗下來發現，當滴上去的溶液乾掉的那一瞬間關掉偏壓，會得到較高的成功率。



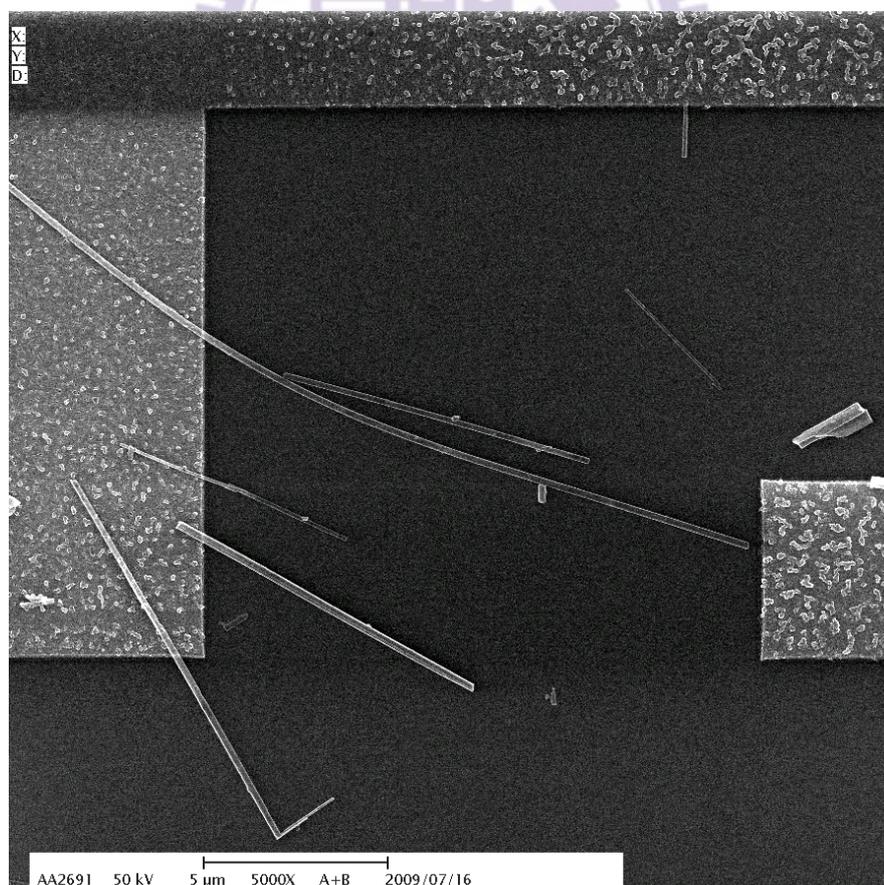
[圖 3.19] 應用「介電泳動」現象的一個簡單裝置。在此側視圖中，一旦外加偏壓跨接於兩電極上，不均勻的電場就會形成，如同圖中代表電力線的曲線組所示。於是基板表面上的液滴(未畫於圖內)裡面，就會發生各個懸浮微粒的介電泳動。



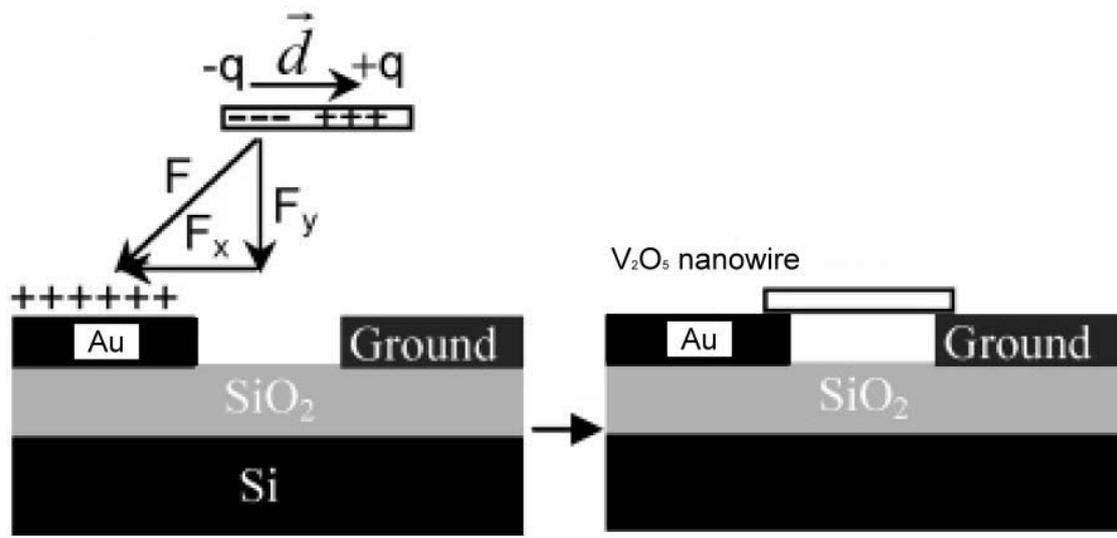
[圖3.20] (a)單一電偶於非均勻電場中；(b)介電常數為 ϵ_2 的對稱球體於非均勻電場中。其中假設外加非均勻電場的尺度遠大於球體半徑。



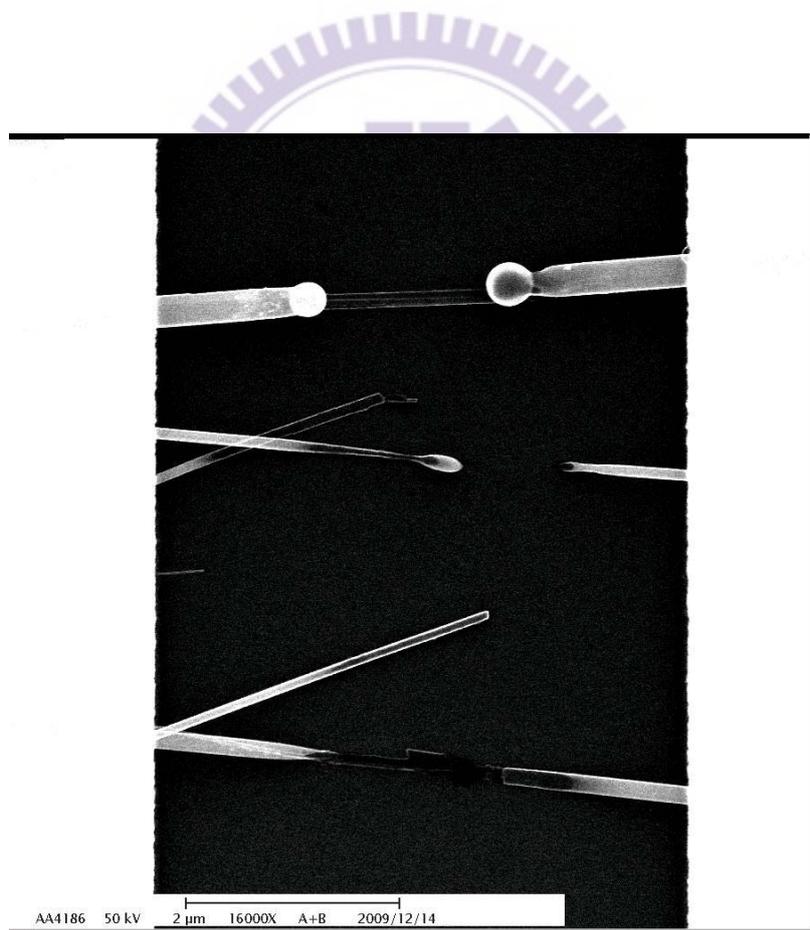
[圖 3.21] Agilent 33220A Function/Arbitrary Waveform Generator



[圖 3.22] V₂O₅ 奈米線隨電場方向排列情形



[圖 3.23] 介電泳動(dielectrophoresis)技術排列 V_2O_5 奈米線



[圖 3.24] 交流偏壓過大或作用時間太長，造成奈米線燒毀的情形

3-4 尋找電極上單根 V_2O_5 奈米線與電性量測

3-4-1 電子顯微鏡下尋找單根 V_2O_5 奈米線

在之前電極製作完成後，將 V_2O_5 奈米線散佈在電極上，並運用介電泳動法(dielectrophoresis)奈米操縱術來排列 V_2O_5 奈米線，接下來便是尋找有無單根 V_2O_5 奈米線跨接於電極兩端。

我使用之前定義電極圖形的(ELS-7500)電子束微影系統裡的掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope)功能，來觀察尋找是否有跨接單根 V_2O_5 奈米線的電極，記錄下相對座標位置及跨接情形圖[圖3.25]，以便進入 FIB後可以快速找到目標電極與奈米線。

3-4-2 聚焦離子束顯微鏡(FIB)用於量測單根 V_2O_5

聚焦離子束顯微鏡，如[圖 3.26]，是一種利用電磁透鏡達到離子束(Gallium, Ga)聚焦的工具。因為鎳元素具有低熔點、低蒸氣壓、及良好的抗氧化力，常用於奈米層級結構的切割。就儀器功能而言，可概分為四種：

1. 定點切割(Precisional Cutting)-利用粒子的物理碰撞來達到切割之目的；
2. 選擇性的材料蒸鍍(Selective Deposition)-以離子束的能量分解有機金屬蒸氣或氣相絕緣材料，在局部區域作導體或非導體的沉積，常見的金屬沉積有鉑(Platinum, Pt)和鎢(Tungstun, W)二種；
3. 強化性蝕刻或選擇性蝕

刻(Enhanced Etching-Iodine/Selective Etching-XeF₂)-輔以腐蝕性氣體，加速切割的效率或作選擇性的材料去除；4. 蝕刻終點偵測(End Point Detection)-偵測二次離子的訊號，藉以了解切割或蝕刻的進行狀況。

在這裡我所使用到聚焦式離子束顯微鏡是交通大學奈米中心的 Dual beam (focused ion beam & electron beam) System (FIB/SEM)，廠牌及型號為 FEI Nova 200，我主要利用的是它「材料蒸鍍」的功能。用電子顯微鏡尋找有單根 V₂O₅ 奈米線跨接的電極，再利用聚焦式離子束顯微鏡鍍上白金金屬 (Pt)於 V₂O₅ 奈米線兩端；也就是說 V₂O₅ 奈米線下層是金(Au)上層是白金 (Pt)，兩種金屬 360° 包覆著 V₂O₅ 奈米線，如[圖 3.27][圖 3.28]，相信這樣會得到比較好的物理接觸。

3-4-3 電性量測之前的試片清潔

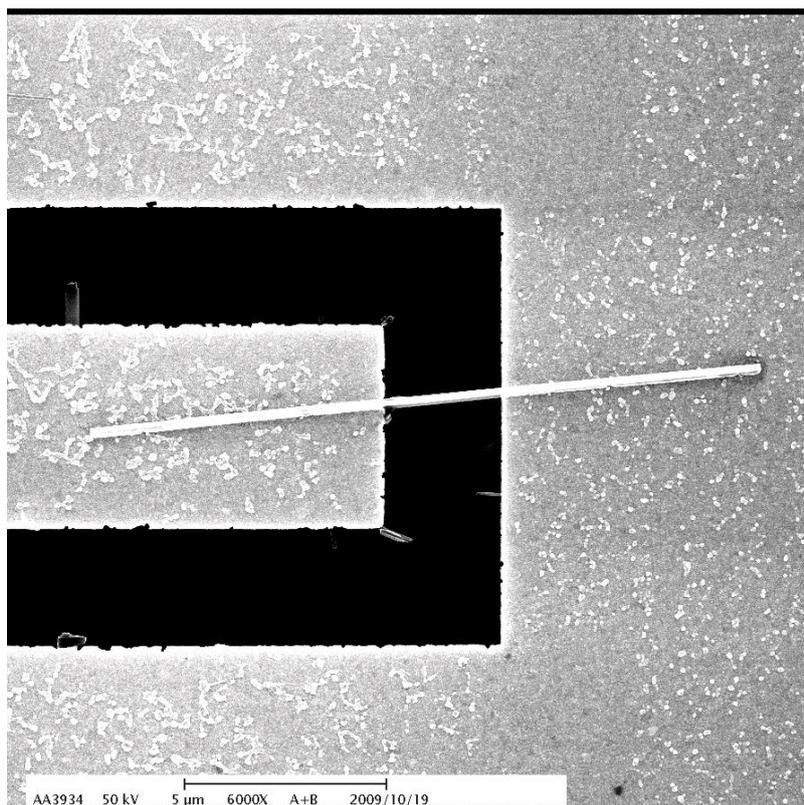
在進行量測之前，為了要確保我們量測到的是單根 V₂O₅ 的電性，而不會被電極上的其他殘存的奈米線或雜質顆粒影響，我會將 FIB 後的試片放到丙酮溶液中，並利用超音波震盪來做量測前最後的清潔(sample surface clean)的動作。因為 FIB 後，被鍍上 Pt 金屬的奈米線相對的比較牢固，所以利用吸附力的差別，可以去除掉我們不要的奈米線和雜質，確保我們只會量到單根 V₂O₅ 的性質。要注意的是震盪的強度要最弱而且時間不能太長，寧願慢慢清洗慢慢去除，否則漫長製程好不容易製作出來的單根 V₂O₅ 元件

會就這麼付諸流水。震盪清洗前後如[圖 3.29][圖 3.30]。

3-4-4 變溫系統與兩點及四點探針電性量測系統

由於我想量測變溫(Temperature-dependent)下單根V₂O₅奈米線電性特性，在變溫系統上是使用Linkam THMS600 Heating and Freezing Stage和Linkam TP94 Temperature Programmer[圖3.31]、[圖3.32]。藉由這套儀器的加熱載台來加熱試片，進而間接加熱V₂O₅奈米線；因為是間接加熱，所以當升溫達到欲量測溫度時，必須停留等待一段時間，待基板和V₂O₅奈米線達熱平衡，再進行電性量測。

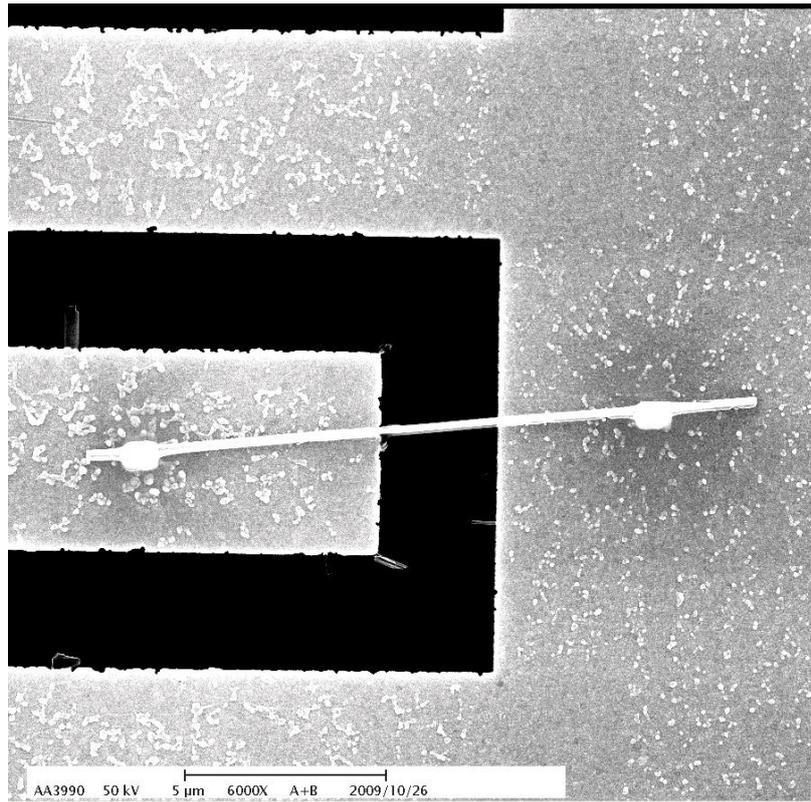
量測製程元件的電性曲線（電流-電壓值），是透過本實驗室的KEITHLEY 6430 Sub-Femtoamp Remote Source Meter來進行量測[圖3.32]，使用兩點及四點的探針(Probe)去點探電極，如[圖3.34] [圖3.35]，也可配合變溫系統進行量測，如[圖 3.36] [圖 3.37]。其最小電流敏感度可到sub-femtoamp，量取後再藉由Origin-Pro軟體來滙整所有數據，並繪製電流電壓特性曲線(I-V curve)。



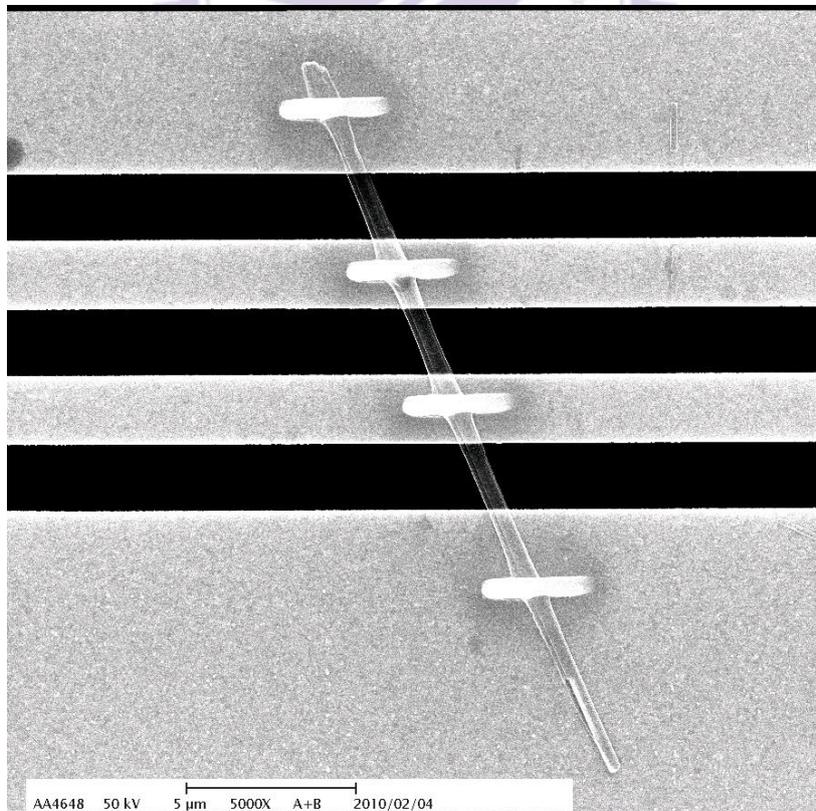
[圖3.25] 單根V₂O₅奈米線跨接在電極上



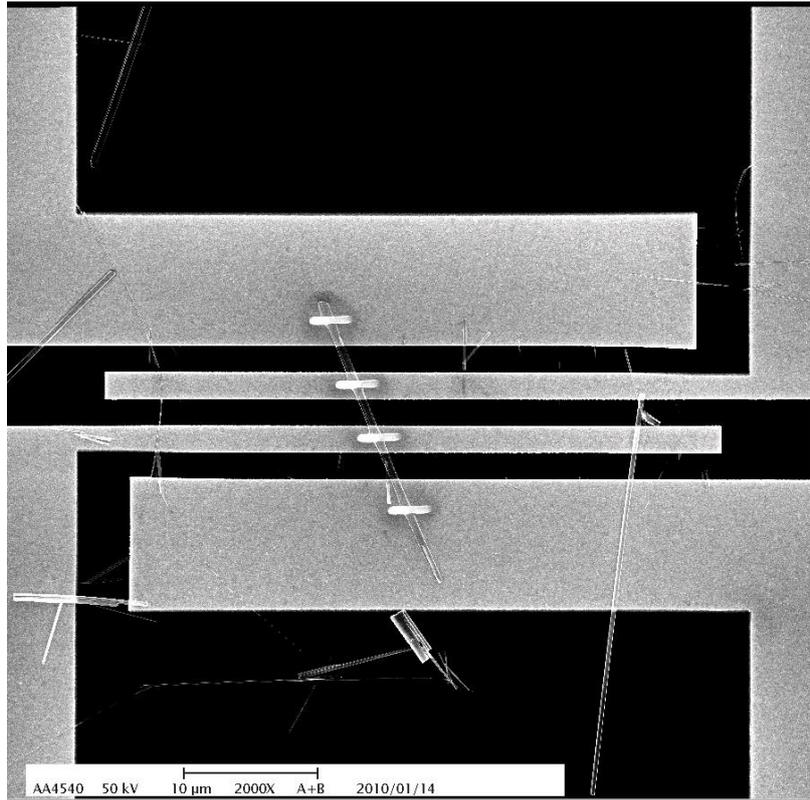
[圖 3.26] 交大奈米中心聚焦式離子束顯微鏡



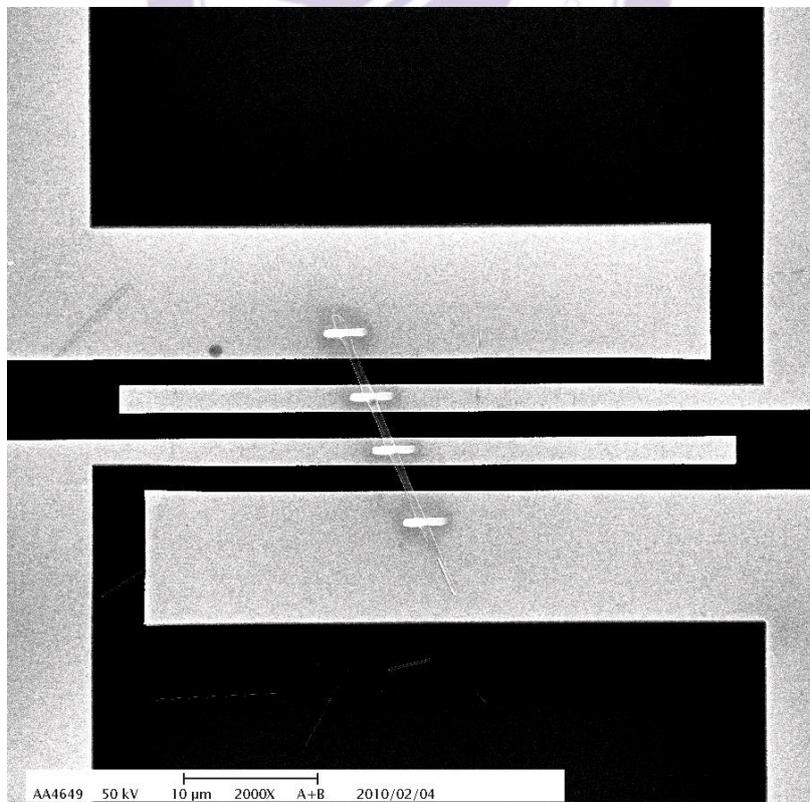
[圖3.27] 利用FIB鍍上Pt後的兩點量測式的單根V₂O₅奈米線



[圖3.28] 利用FIB鍍上Pt後的四點量測式的單根V₂O₅奈米線



[圖3.29] 利用超音波震盪清洗前的情形



[圖3.30] 利用超音波震盪清洗後的情形



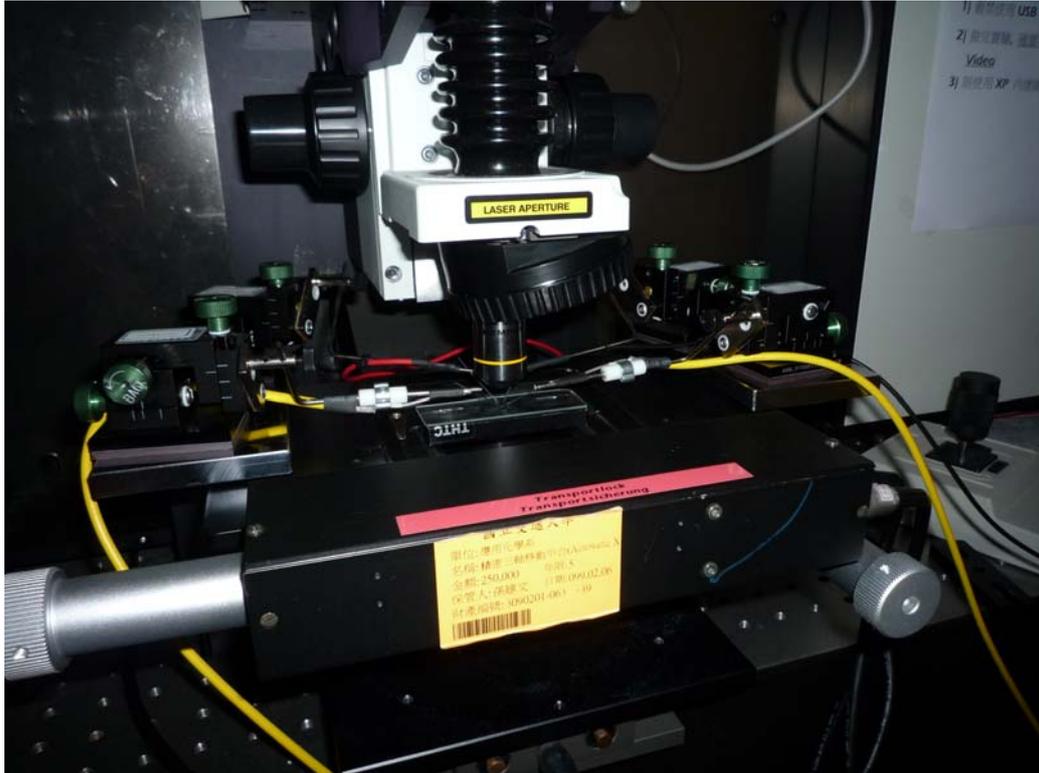
[圖3.31] Linkam THMS600 Heating and Freezing Stage



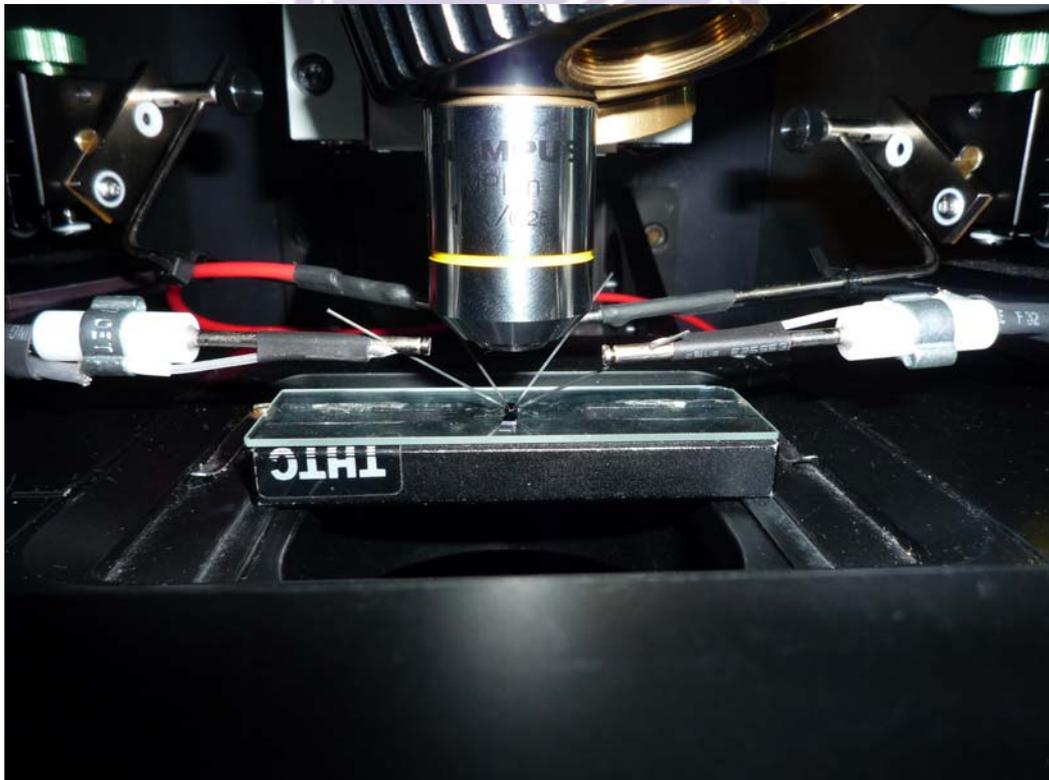
[圖3.32] Linkam TP94 Temperature Programmer



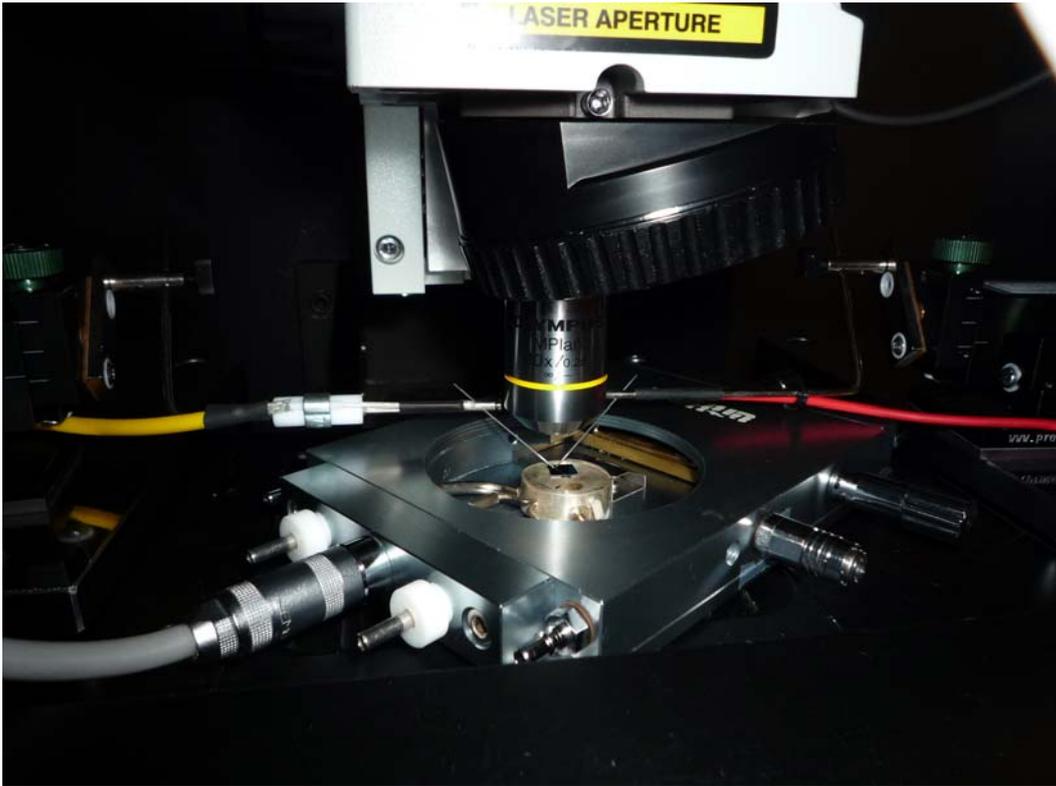
[圖3.33] KEITHLEY 6430 Sub-Femtoamp Remote Source Meter



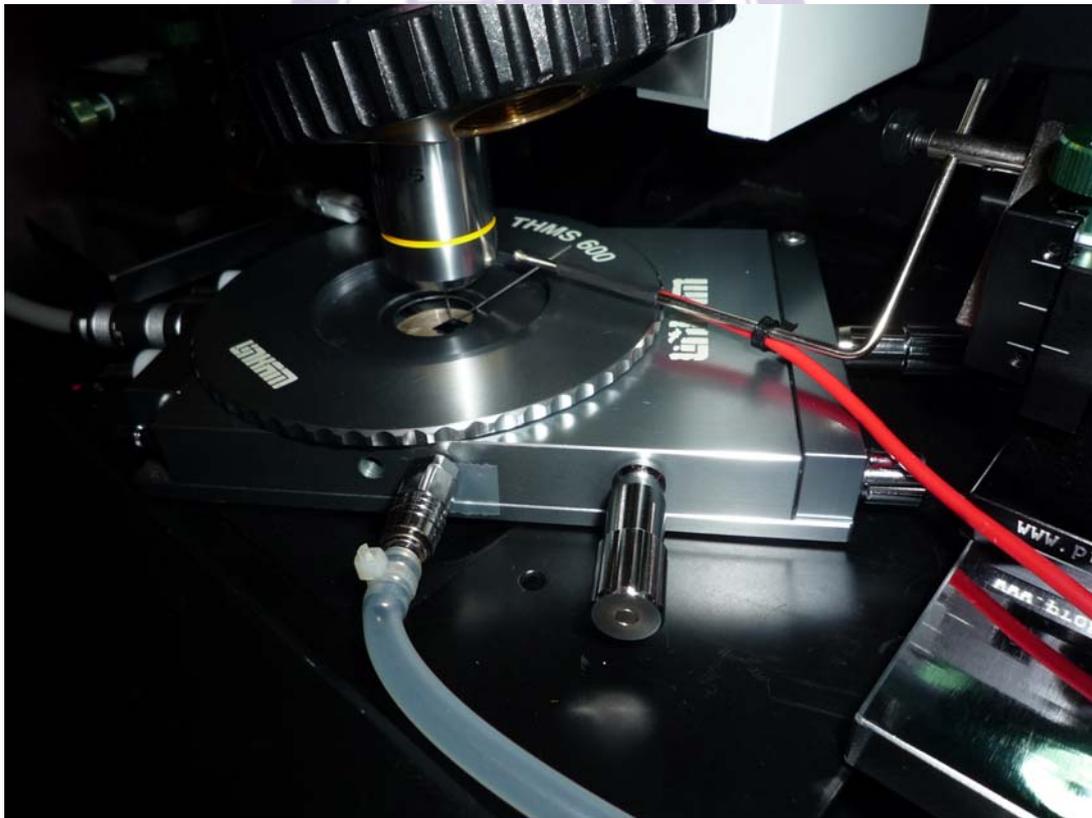
[圖3.34] 四點式點探電性量測情形



[圖3.35] 四點式點探電性量測情形



[圖3.36] 開放式變溫電性量測情形



[圖3.37] 通氣氣變溫電性量測情形

第四章 實驗結果與討論

4-1 實驗架構

經過上一個章節介紹的一連串單根 V_2O_5 電性量測元件製作流程之後，接下來就要針對單根 V_2O_5 奈米線的電性量測結果進行分析和討論。首先是兩點式的電性量測結果，我會針對不同的金屬電極材料以及不同的懸浮溶劑對電性量測上的影響作一個討論。接下來在為了得到更精確真實的單根 V_2O_5 奈米線電阻值，儘可能避除掉接觸電阻的影響，我製作出四點式的電性量測元件，並利用三種不同的電阻計算方式來討論分析。最後為了得知溫度對單根 V_2O_5 奈米線電性的影響，進行了升溫的電性量測以及量測結果的分析討論。

4-2 兩點式電極之電性量測

4-2-1 金屬電極為鋁，懸浮液為乙醇之電性量測

我一開始製作的電極是以鋁作為電極材料。在矽基板上沉積厚度 200 奈米的二氧化矽作為絕緣層以防止漏電流，接著鍍上厚度 80 奈米的鋁作為金屬電極，並以乙醇作為分散懸浮 V_2O_5 奈米線的溶劑。製作完成的單根 V_2O_5 元件如[圖 4.1]，這根 V_2O_5 的長度為 $8.9\ \mu\text{m}$ ，直徑約為 $550\ \text{nm}$ ，為了降低接觸電阻，在兩端都鍍上了鉑 (Pt)。

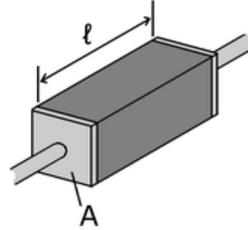
完成單根 V_2O_5 元件的製作之後，我利用交大電子所李建平教授實驗室的 HP-4145 參數分析系統來進行元件的電流-電壓值量測。量測方式是使用兩點探針(probe)去點探電極，給予電壓並量測電流值，也就是 SWEEP VOLTAGE 的方式，得到電壓-電流數據。設定電壓從 -0.5V 掃到 0.5V ，掃描的步階(step)為 0.001V ，所以會得到 1001 個數據點。以電壓為橫軸、電流位縱軸做圖：可繪出如[圖 4.2]的電流-電壓曲線圖。

從 I-V curve 可以發現其圖形並不是線性的(Non-Linear)，推測是金屬與半導體之間的接觸介面做的不好，造成電流要流過介面必須要克服很大的接觸電阻，所以 V_2O_5 奈米線和金屬電極之間形成蕭基接觸(Schottky contact)。為了求出電阻，我避開 I-V curve 中間電壓很小不足以克服接觸電阻的那一段，而將前後兩段的斜率平均後算出電阻 $389\ \text{k}\Omega$ ，約為 $0.39\ \text{M}\Omega$ 。

此外從電阻值，可以換算出電阻率(resistivity)、導電率(conductivity)，關係式：

$$\rho = R \frac{A}{\ell}$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$



ρ is the static resistivity ($\Omega\cdot\text{cm}$);

R is the electrical resistance of a uniform specimen material (Ω);

ℓ is the length of the piece of material (cm);

A is the cross-sectional area of the specimen (cm^2).

σ is the Electrical Conductivity ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)

這根 V_2O_5 的長度為 $8.9 \mu\text{m}$ ，直徑約為 550 nm ，電阻值為 $389 \text{ k}\Omega$ ，計算出來的電阻率約為 $1.04 \Omega\cdot\text{cm}$ ，而導電度為其倒數 $0.96 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

4-2-2 乙醇對 V_2O_5 在電性量測上的影響

在搜尋 V_2O_5 的相關報導及應用時，發現 V_2O_5 有被應用在作為乙醇的感測器【21】。因為文獻上指出 V_2O_5 是一 N 型的金屬氧化物半導體，加上特殊的分子結構[圖 4.3]造成層與層之間會有很多與釩原子鍵結很弱的氧原子，而這些氧原子會因為 N 型半導體以及本身陰電性較大的關係，會把

電子拉到氧原子的表面，導致氧原子表面上常常是帶負電的；因為電子被表面上的氧原子拉走，所以造成半導體內部產生了電子空乏區，不利於電流傳導，如[圖 4.4]。當環境中出現向乙醇這類可以與帶負電的氧形成氫鍵的物質時，帶負電的氧原子就有機會利用形成氫鍵抓住乙醇，並把電子還給空乏層，使得導電性上升。

因為一維奈米結構具有很大的表面積-體積比，再加上 V_2O_5 的特殊層狀結構可以製造出更多有效的感測反應空間，所以 V_2O_5 會是很好的乙醇的感測器。 V_2O_5 感測到乙醇時，導性會上升，電阻會變小，所以 V_2O_5 的真實電阻值和電阻率應該比我量到的還要更高，所以除了改善金屬與半導體的蕭基接觸(Schottky contact)之外，用來分散懸浮 V_2O_5 的溶劑也必須換掉。

4-2-3 金屬電極為金，懸浮液為丙酮之電性量測

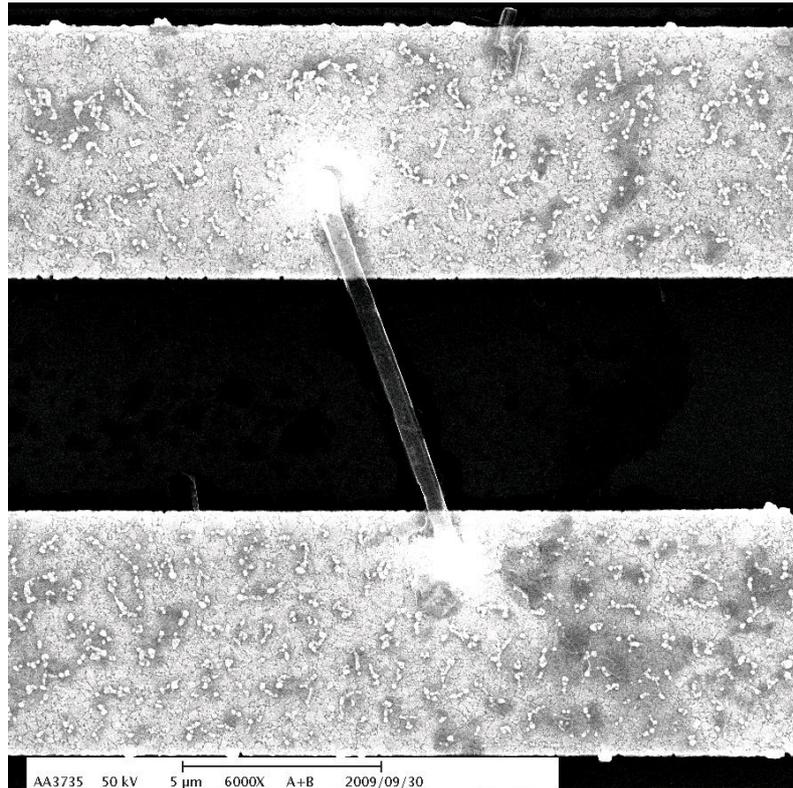
取代乙醇的溶劑的選擇上，考量到取得的難易、揮發的速度，我選擇的是沒有氫鍵、揮發又快的丙酮。另外為了製作出品質更好、表面更平整的金屬電極以降低接觸電阻，我把電極材料換成金(Au)。在蒸鍍上金之前要先鍍上厚度 20 奈米的鈦(Ti)，接著才鍍上 200 奈米的金。換了電極和溶劑後，製作完成的電性量測元件如[圖 4.5]，這根 V_2O_5 的長度是 15 μm ，直徑為 240 nm。

電性量測方面，一樣是利用交大電子所李建平教授實驗室的 HP-4145

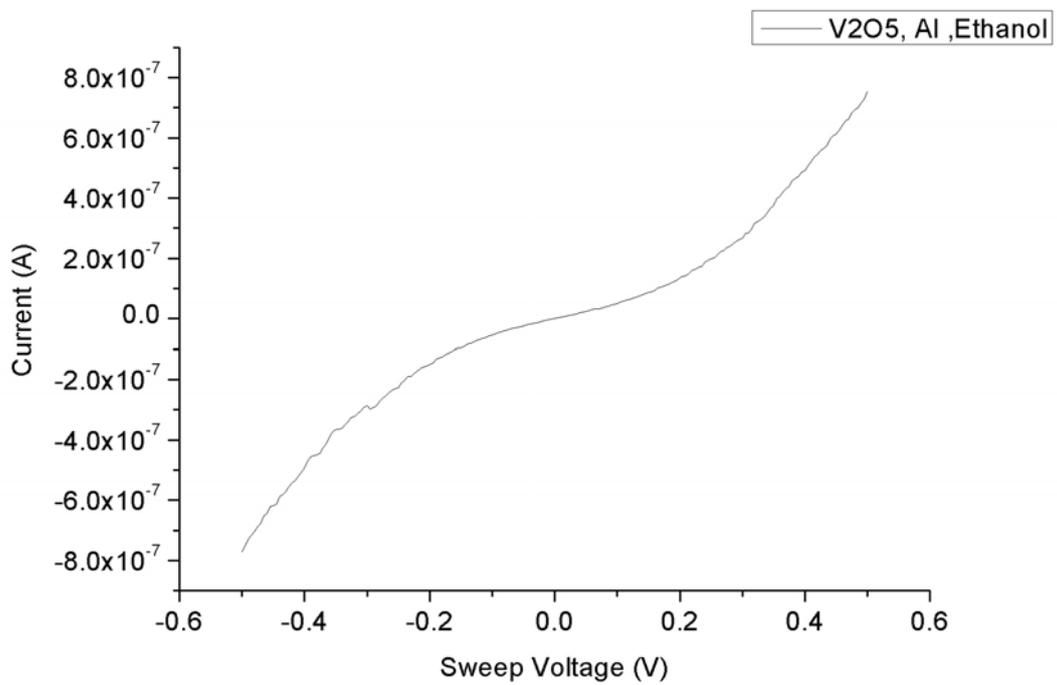
參數分析系統來進行電流-電壓值量測。量測方式是使用兩點探針(probe)去點探電極並以 SWEEP VOLTAGE 的方式，給予電壓並量測電流值，取得電壓-電流數據。設定電壓從-0.5V 掃到 0.5V，掃描的步階(step)為 0.001V，所以會得到 1001 個數據點。以電壓為橫軸、電流位縱軸做圖：繪出如[圖 4.6]的電流-電壓曲線圖。

從電流-電壓(I-V)特性曲線圖，發現換了電極材料之後，我們成功讓圖形變成線性(Linear)且對稱的(Symmetric)，也就是讓 V_2O_5 奈米線和金屬電極之間形成了歐姆接觸(Ohmic contact)。而且經過幾次的量測計算出來的電阻都是 $6.46 \text{ M}\Omega$ ，換算出的電阻率為 $2.65 \text{ }\Omega\text{-cm}$ ，比之前用乙醇當溶劑時的電阻率 $1.04 \text{ }\Omega\text{-cm}$ 更大，也合乎我們的預期。

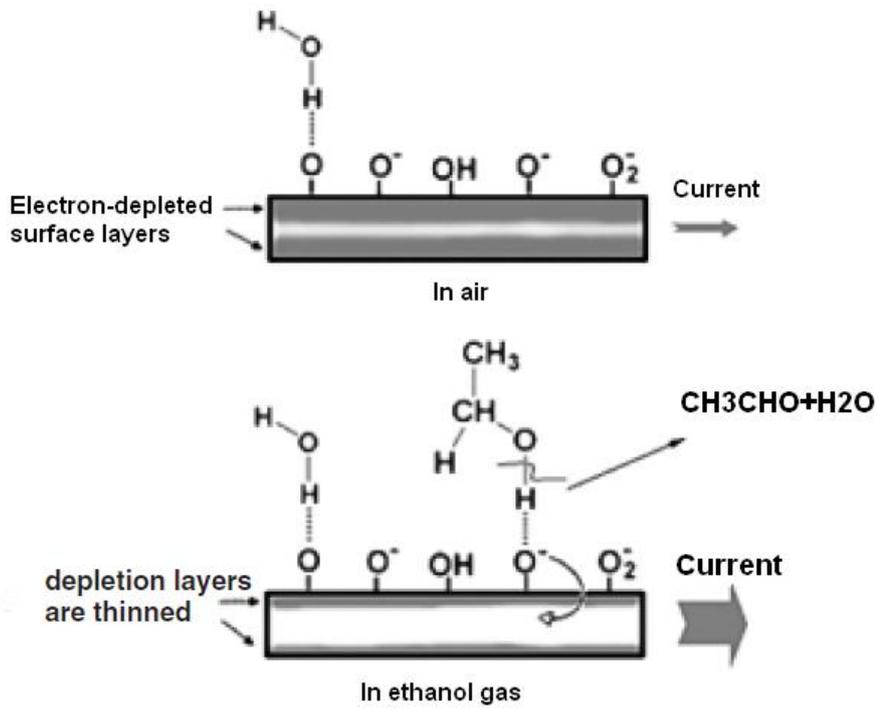




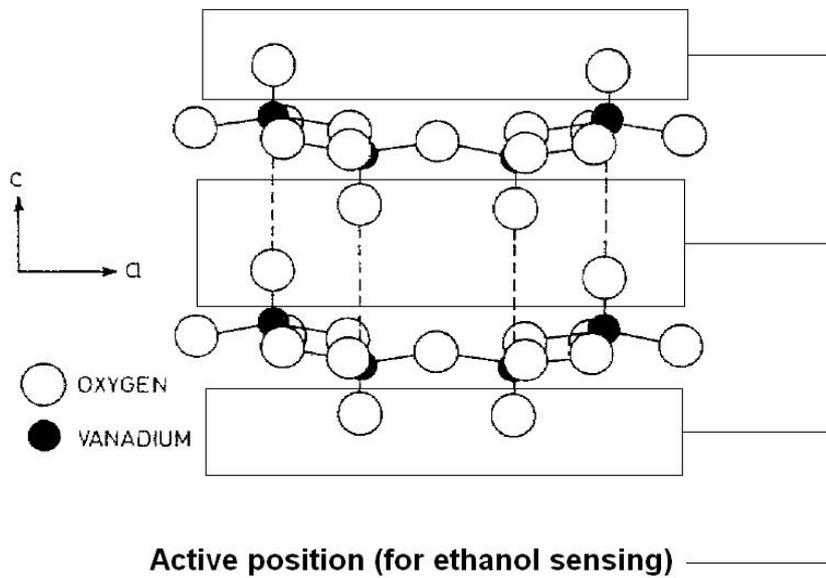
[圖 4.1] 以鋁為電極，乙醇為懸浮液的單根 V₂O₅ 奈米線元件



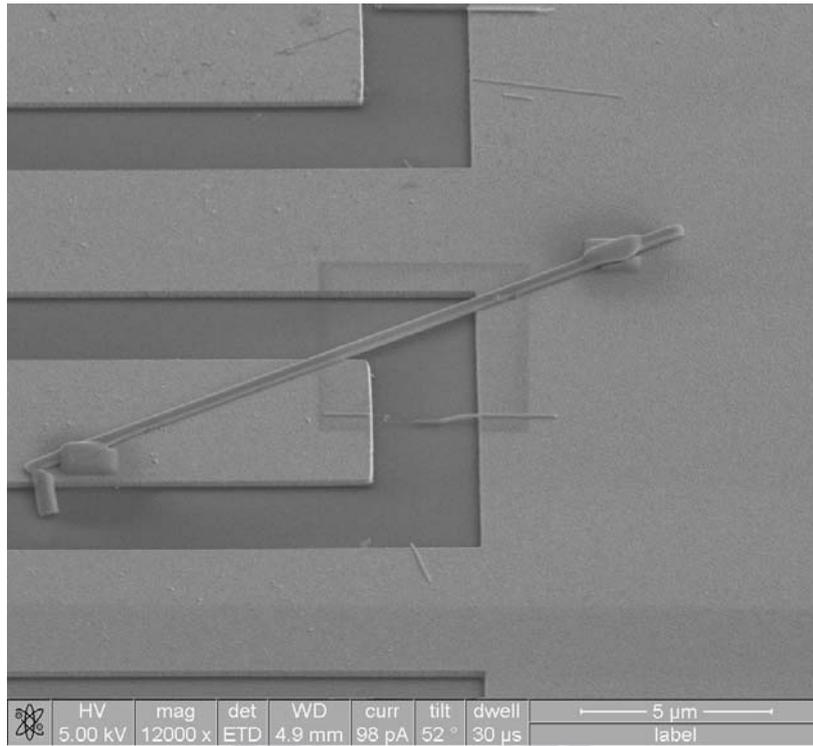
[圖 4.2] 以鋁為電極，乙醇為懸浮液的 V₂O₅ 奈米線之電流-電壓特性曲線



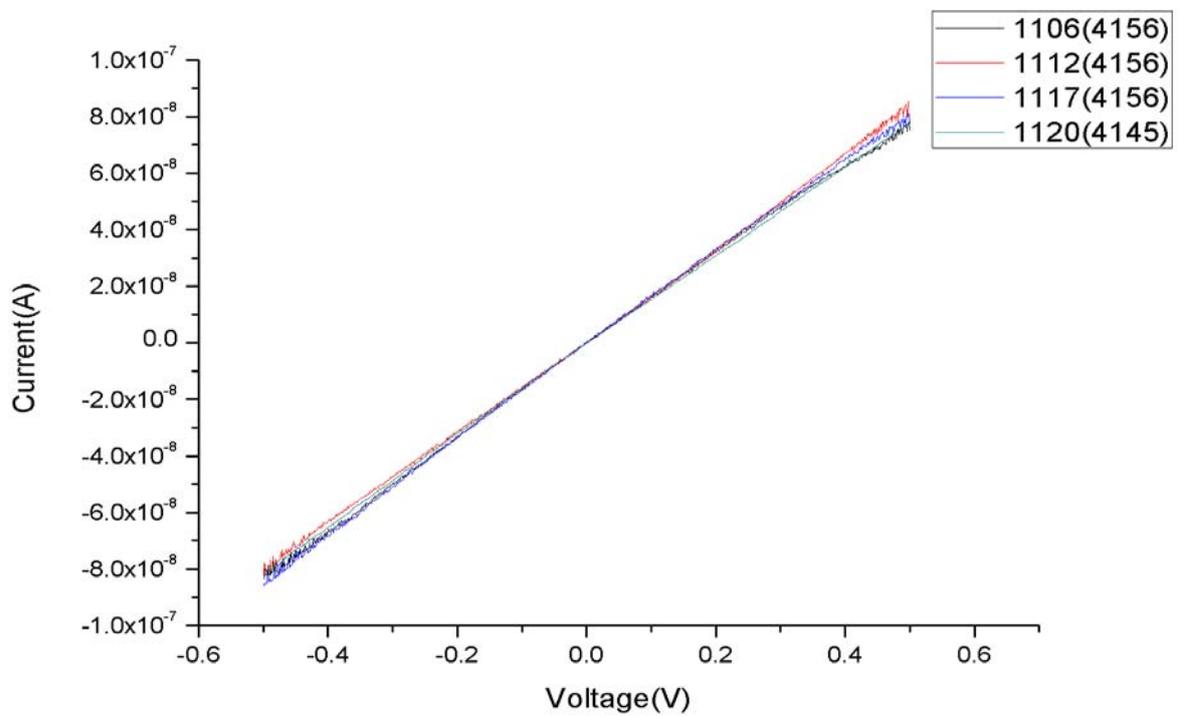
[圖 4.3] V_2O_5 感測乙醇示意圖



[圖 4.4] V_2O_5 分子結構及可作為感測區域之位置示意圖



[圖 4.5] 以金為電極，丙酮為懸浮液的單根 V₂O₅ 奈米線元件



[圖 4.6] 以金為電極，丙酮為懸浮液的單根 V₂O₅ 奈米線之電流-電壓特性曲線

4-3 四點式電極之電性量測

上一節雖然成功製作出歐姆接觸(Ohmic contact)的兩點式 V₂O₅ 電性量測元件，但是利用兩點探針(probe)去點探電極的量測方式，還是沒辦法避除掉接觸電阻的影響，所以如果想要得到更準確的電阻值，勢必是要製作出四點式的電性量測元件。所以我設計出介電泳動專用的四點式電極，並成功讓上單根 V₂O₅ 橫跨在四個電極上，也順利製作出單根 V₂O₅ 四點式的電性量測元件，[圖 4.7]。

接下來，在這個小節裡面我會利用這個單根 V₂O₅ 四點式電性量測元件，進行三種不同的電阻量測計算方法，並比較這三種方法量測出來的結果。

4-3-1 兩點點探量測結果

這根 V₂O₅ 的直徑是 625nm，總長度大約是 12 μ m，但我們實際量測的是四個電極最中間這一段，長度約為 2.059 μ m，差不多就是電極的間距的長度。我們之所以只量測這一段的電性是為了配合四點量測時，我們只會量到內側電極之間這一段的電阻值(下一小節會做說明)[圖 4.8]，兩種方法都針對同樣的目標，才方便之後的比較討論。

兩點式的量測方式就如前面描述的量測方式一樣，下針點探電極，Sweep Voltage Mode，給電壓量電流。不同的是這次用來量測的儀器是我們實驗室

自己的電性量測系統 KEITHLEY 6430，經過幾次量測下來的結果發現若電壓給 -0.5V 掃到 $+0.5\text{V}$ ，發現 Wire 會有燒斷的情形，可能是一開始就給極值，瞬間電壓不穩，造成電流過大燒斷。所以為了不讓經過長時間做出來的元件「瞬間」付之一炬，我把設定的電壓改小，從 0 掃到 $+0.1\text{V}$ ；量測電壓對電流值，繪出 I-V curve，[圖 4.9]。計算出來的電阻約為 $446,812\ \Omega$ ，電阻率為 $6.61\ \Omega\text{-cm}$ 。

4-3-2 四點點探量測結果

四點探針量測的量測原理與方法是：針對一根同時與四個不同電極接觸的奈米線，我們利用外圍的兩個電極給予電流，裡面的兩個電極量測電壓差，等於是 Sweep Current 的方式量測。

電流從 KEITHLEY 6430 流到電極 1，流過 V_2O_5 之後，再經由電極 4 流回 KEITHLEY 6430；過程中當電流流經電極 2 和電極 3 之間的奈米線時，此時 KEITHLEY 6430 可視為一個電阻無限大的電壓計，可以量取電極 2.3 之間的電壓差，又不會讓電流因為分流流過電壓計造成電流的損失[圖 4.10]。所以我們量到的是電極 2.3 之間這一段 V_2O_5 的電流-電壓特性曲線圖，如[圖 4.11]。

四點探針點探量測的結果，電阻值是 $396,507\ \Omega$ ，電阻率是 $5.87\ \Omega\text{-cm}$ ，都比兩點量測時的值要小，我們認為是去除了部分接觸電阻造成。跟兩點

式量測的電阻比較發現，去除掉了 50,305 Ω 的接觸電阻。

4-3-3 四點點探計算結果

一樣是利用四點式電極，還有另一種電阻量測方式，就是 2006 年由 Wenhua Gu 等人提出的：Universal approach to accurate resistivity measurement for a single nanowire 方法【22】，是一種利用計算的方式，完全去除掉接觸電阻，直接算出電阻率的方法。以[圖 4.12]為例，一般我們利用兩點探針量測 L13 這一段的電阻時，量到的不只是 L13 這一段待測物的電阻 R_{L13} ，而是包括待測物質與金屬電極間的接觸電阻 R_{c1} 、 R_{c3} 再加上 R_{L13} 。

$$\text{也就是：} R_{13} = (R_{L13} + R_{c1} + R_{c3}) \quad (1)$$

四點式電極也一樣，如[圖 4.13]。

$$\text{同理：} R_{14} = (R_{L14} + R_{c1} + R_{c4}) \quad (2)$$

$$R_{23} = (R_{L23} + R_{c2} + R_{c3}) \quad (3)$$

$$R_{24} = (R_{L24} + R_{c2} + R_{c4}) \quad (4)$$

(1) 式減 (2) 式，

$$R_{13} - R_{14} = (R_{c3} - R_{c4}) + (R_{L13} - R_{L14})，\text{消掉 } R_{c1} \quad (5)$$

(4) 式減 (3) 式，

$$R_{24} - R_{23} = (R_{c4} - R_{c3}) + (R_{L24} - R_{L23})，\text{消掉 } R_{c2} \quad (6)$$

若我們將 (5) (6) 兩式相加，

$$\begin{aligned}\Delta R &= (R_{13} - R_{14}) + (R_{24} - R_{23}), \text{ 同時消掉 } R_{C3} \text{ 及 } R_{C4} \\ &= (R_{L13} - R_{L14}) + (R_{L24} - R_{L23})\end{aligned}\quad (7)$$

則相對應 ΔR 的長度就是：

$$\Delta L = (L_{13} - L_{14}) + (L_{24} - L_{23}) = 2 L_{24}\quad (8)$$

這樣就可以避除掉所有接觸電阻，直接求出電阻率：

$$\begin{aligned}\rho &= S (\Delta R / \Delta L) \\ &= S [(R_{L13} - R_{L14}) + (R_{L24} - R_{L23})] / (2 L_{24})\end{aligned}\quad (9)$$

where S is the cross-section area of the wire

所以我們只要兩兩電極去點探量測，測量出四個電阻值 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{24} 、 R_{23} 還有一段長度 L_{24} ，帶入(9)式就可求出扣除掉接觸電阻的真實電阻率。

以我製作的這個 V_2O_5 元件為例[圖 4.14]：

我量到的 $R_{13} = 2,095,487 \Omega$ ， $R_{14} = 960,900 \Omega$ ，

$R_{23} = 818,186 \Omega$ ， $R_{24} = 446,812 \Omega$ ，

$L_{24} = 2.059 \mu\text{m} = 2.059 \times 10^{-4} \text{cm}$

直徑 D 為 623nm ，所以 $S = \pi D^2 / 4 = 3.05 \times 10^{-9} \text{cm}^2$

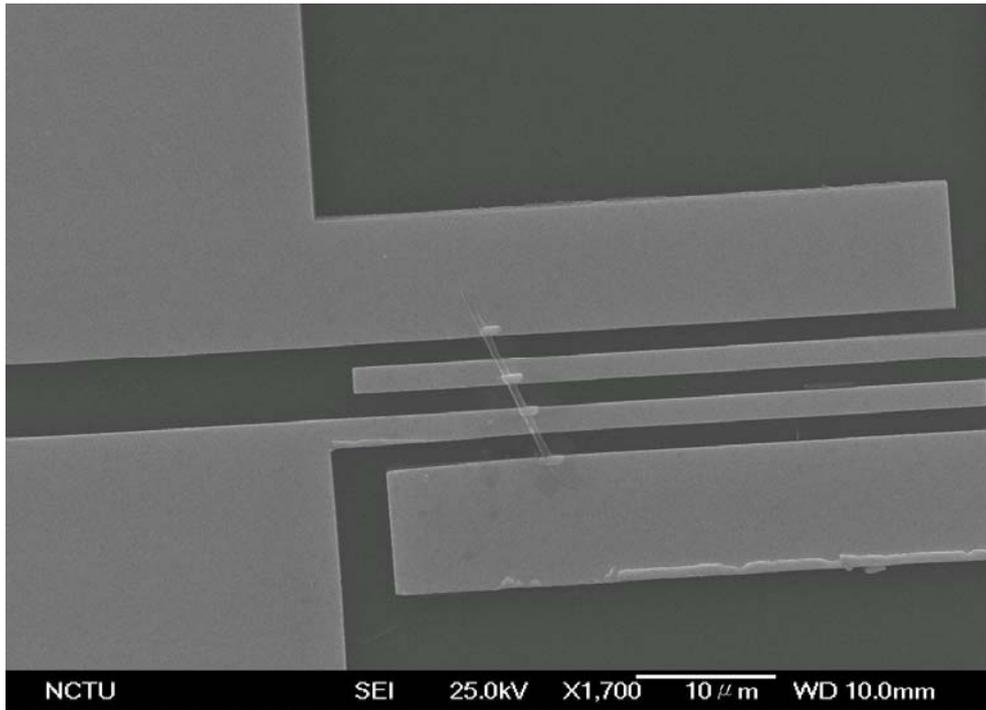
$$\begin{aligned}\rho &= S (\Delta R / \Delta L) \\ &= 3.05 \times 10^{-9} [(2,095,487 - 960,900) + (446,812 - 818,186)] / (2 * 2.059 \times 10^{-4}) \\ &= 5.65 \Omega\text{-cm}\end{aligned}$$

4-3-4 電性量測結果討論

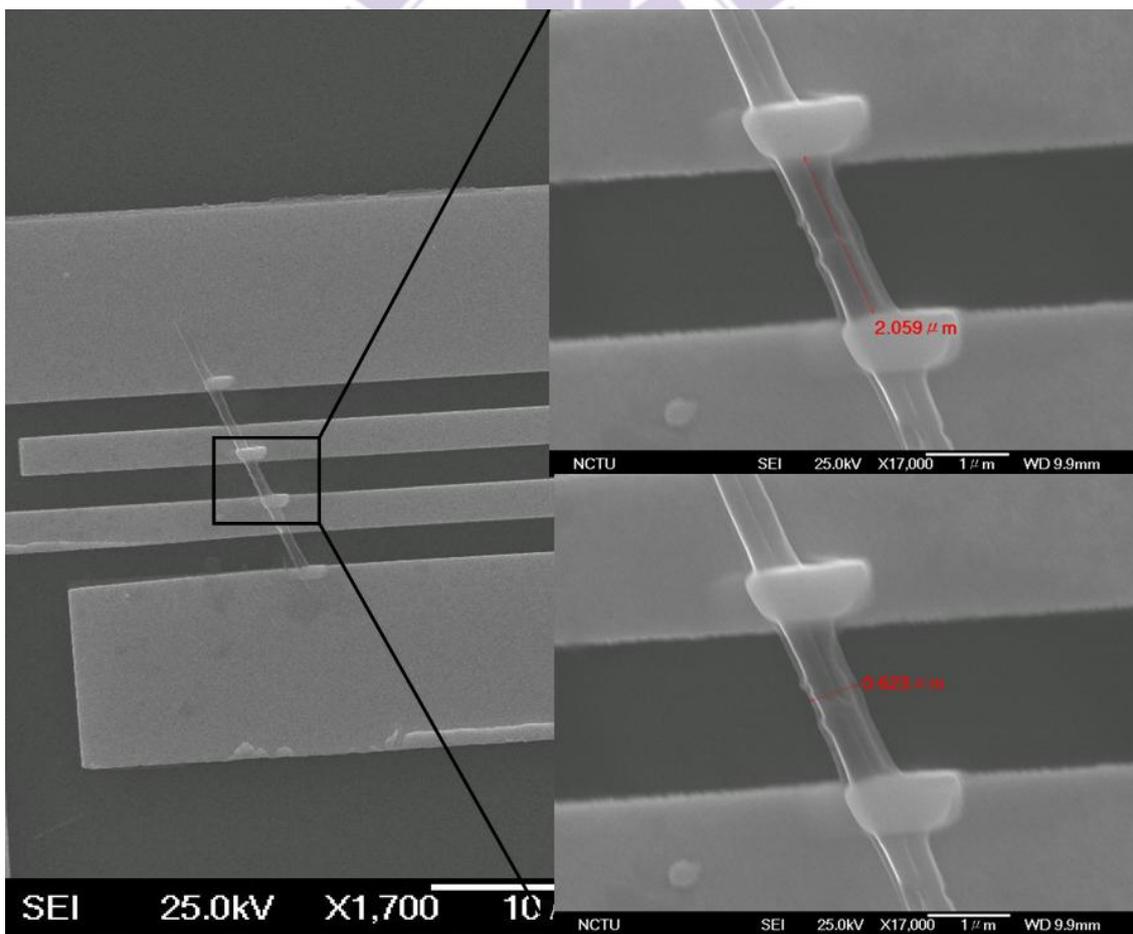
綜觀一系列的單根五氧化二釩電性量測的結果發現：

- (一) 初期製作的兩點式電極量測出來的電阻率較小，用乙醇當懸浮液時是 $1.04\Omega\text{-cm}$ ，用丙酮當懸浮液時是 $2.65\Omega\text{-cm}$ 。因為少了乙醇的氫鍵效應讓導電度變好，造成電阻率的上升。
- (二) 四點式電極我分別用三種方法去計算出電阻率，只用兩點點探時電阻率是 $6.61\Omega\text{-cm}$ ，四點點探的電阻率是 $5.87\Omega\text{-cm}$ ，電阻率的下降應該是因為四點式點探量測比起兩點式點探受到接觸電阻的影響更小，所以少掉的電阻率等於就是少掉了接觸電阻的效應。而四點式計算的方法算出的電阻率又更小，只有 $5.65\Omega\text{-cm}$ 。因為根據這樣的計算方法可以完全去除接觸電阻，只得到真實的五氧化二釩的電阻率。
- (三) 同樣是用丙酮作為懸浮液，但是一開始使用兩點式電極量到的電阻率卻只有 $2.65\Omega\text{-cm}$ 。經過後來利用 SEM 觀察發現，應該是因為初期製作的元件在 FIB 之後沒有經過清洗的步驟造成，因為 SEM 圖顯示金屬電極上除了我們利用 FIB 去固定的 V_2O_5 奈米線以外，還有其他的奈米線及顆粒[圖 4.16]，應該就是造成電流分流產生並連電阻的效應，以至於電阻率比實際根還小的原因。

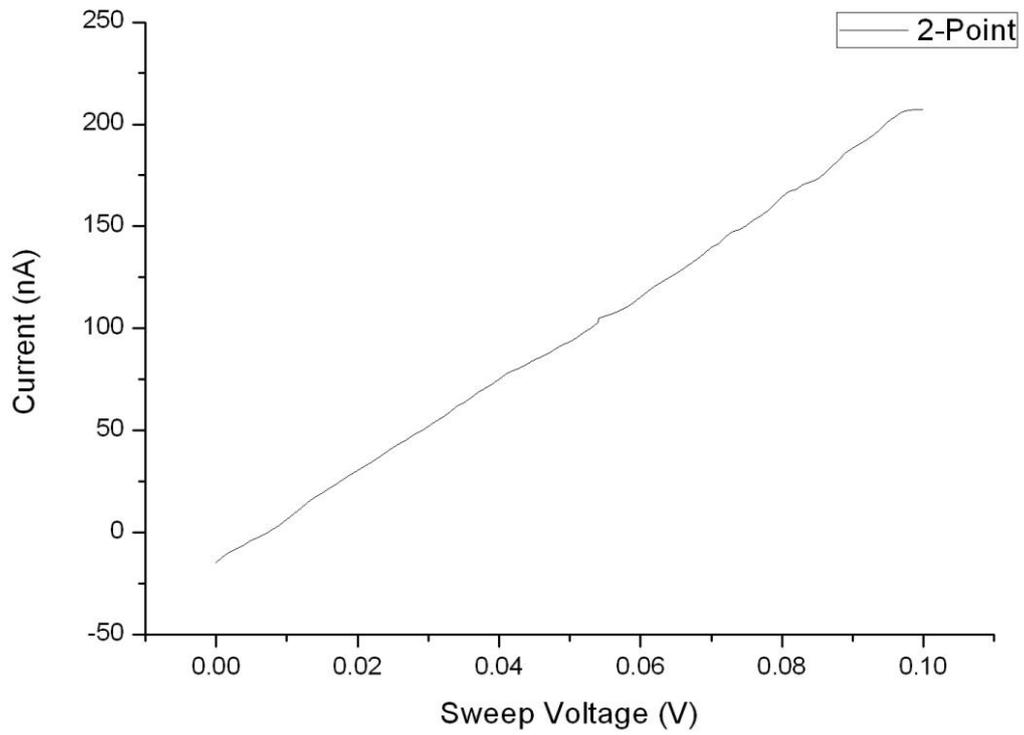
(四) 關於 V₂O₅ 奈米線電阻率的文獻並不多，其中有一篇 2000 年由 Jorg Muster 等人發表在 Advance Material 的研究論文【15】指出 V₂O₅ 奈米線電阻率約為 2 Ω-cm，雖然是在同樣的數量級上，但是還是比我量到的 5.65 Ω-cm 稍微小一點。我認為是因為他的量測並沒有真的針對單一根 V₂O₅ 奈米線，而是有五根奈米線並聯的情形 [圖 4.15]，而且他假設每根奈米線跟電極的接觸情形相同，所以將量測到的五根並連電阻值乘以五倍，並且將五根截面積相加，計算出電阻率後再除以五，才得到單根 V₂O₅ 奈米線的電阻率 2 Ω-cm。而且隨著不同的合成方式，奈米線的結構也會有些許的差別，也是造成電阻率差異的可能原因之一。



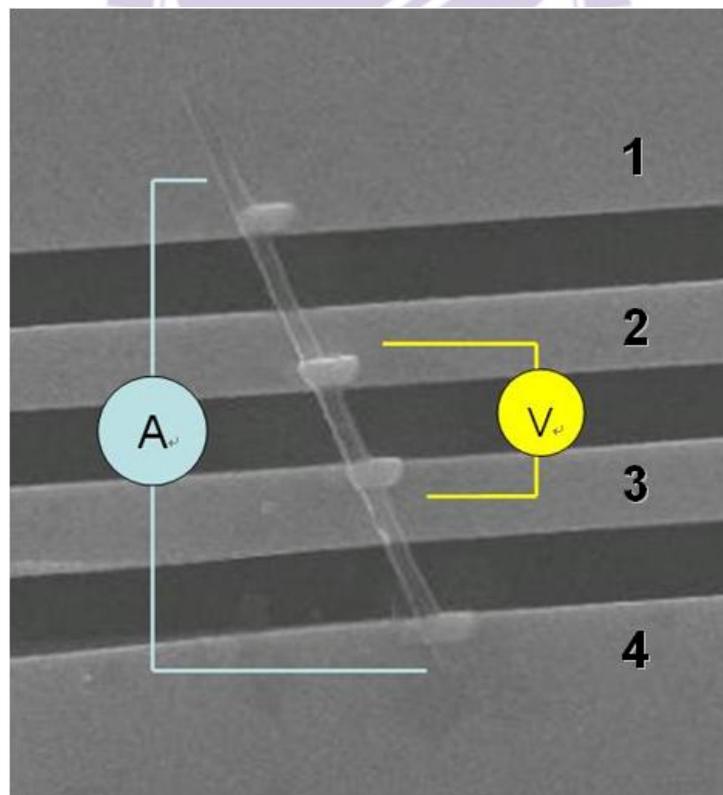
[圖 4.7] 跨接在四個電極上的單根 V₂O₅ 奈米線四點式電性量測元件



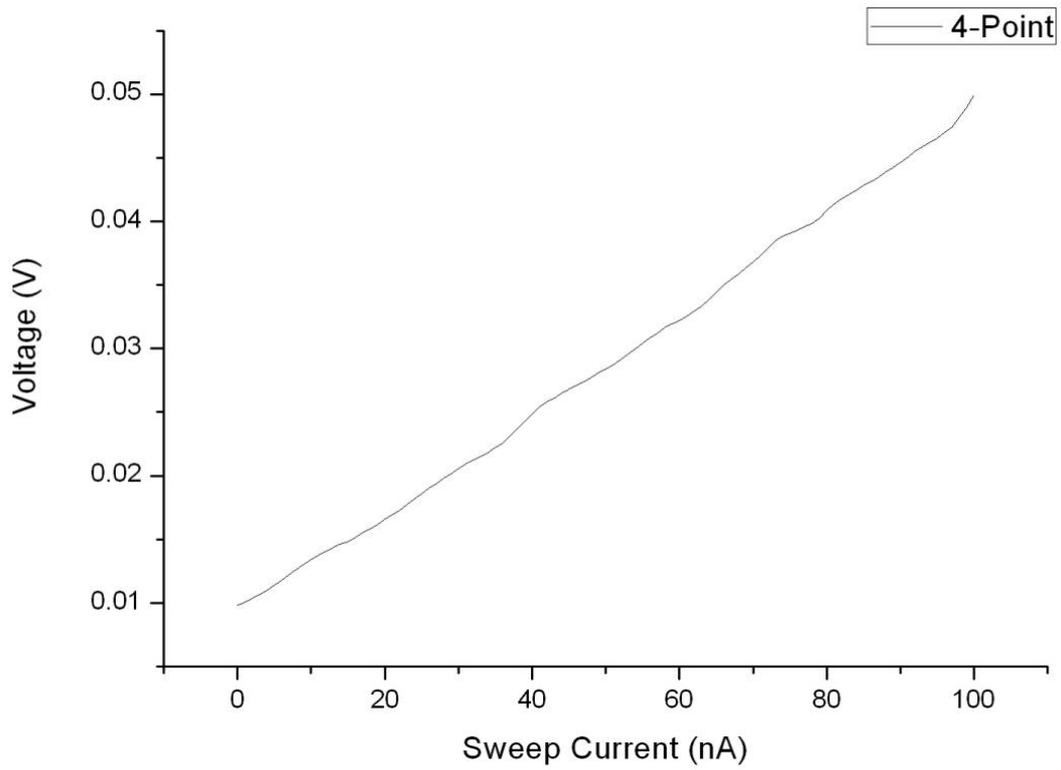
[圖 4.8] 四點式單根 V₂O₅ 奈米線電性量測元件，內側電極之間奈米線的長度與直徑



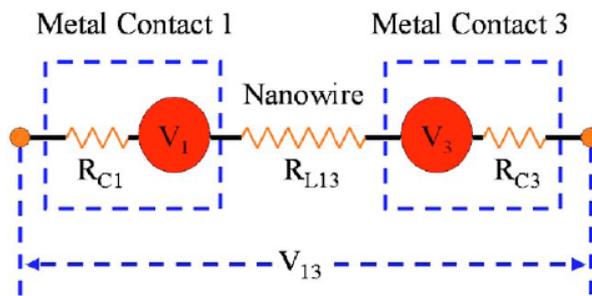
[圖 4.9] 四點式電性量測元件，內側電極之間奈米線的電流電壓特性曲線



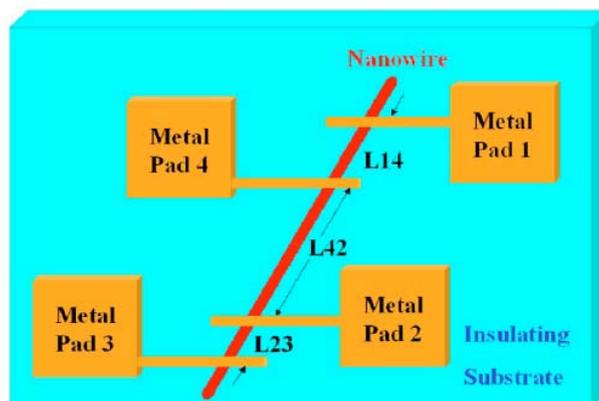
[圖 4.10] 單根 V_2O_5 奈米線之四點式點探電性量測示意圖



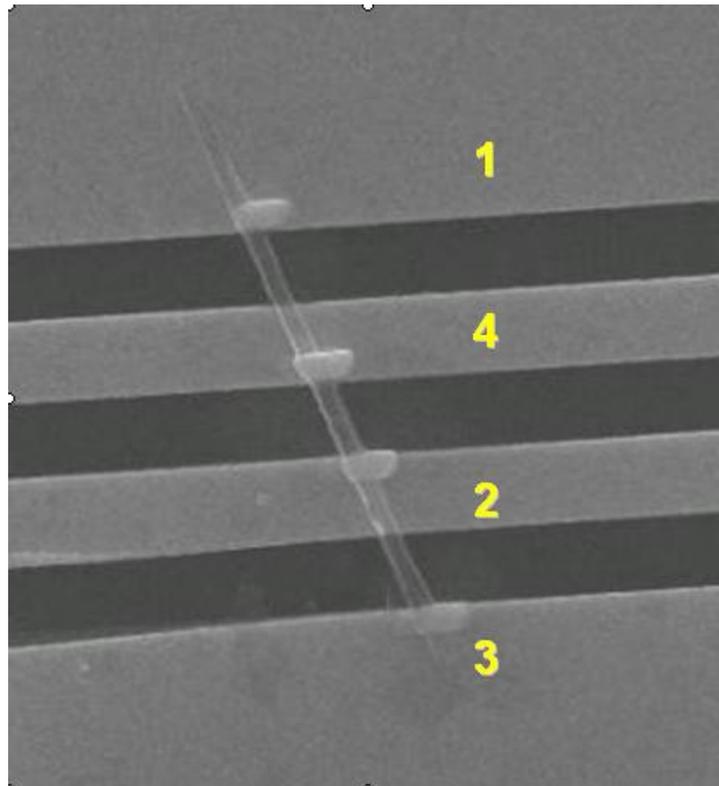
[圖 4.11] 單根 V₂O₅ 奈米線四點式點探量測之電流-電壓特性曲線



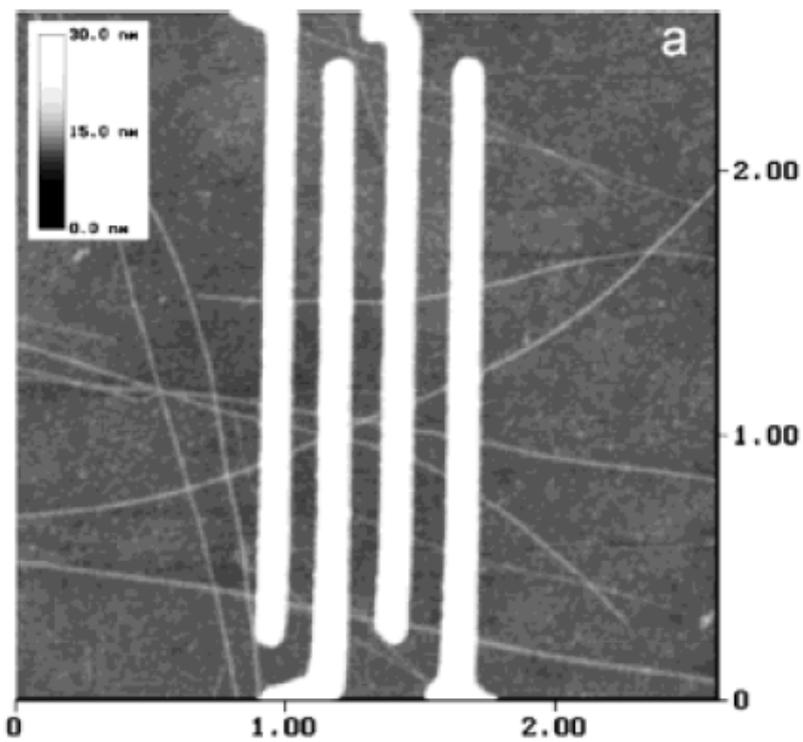
[圖 4.12] 點探量測時的電壓與電阻情形



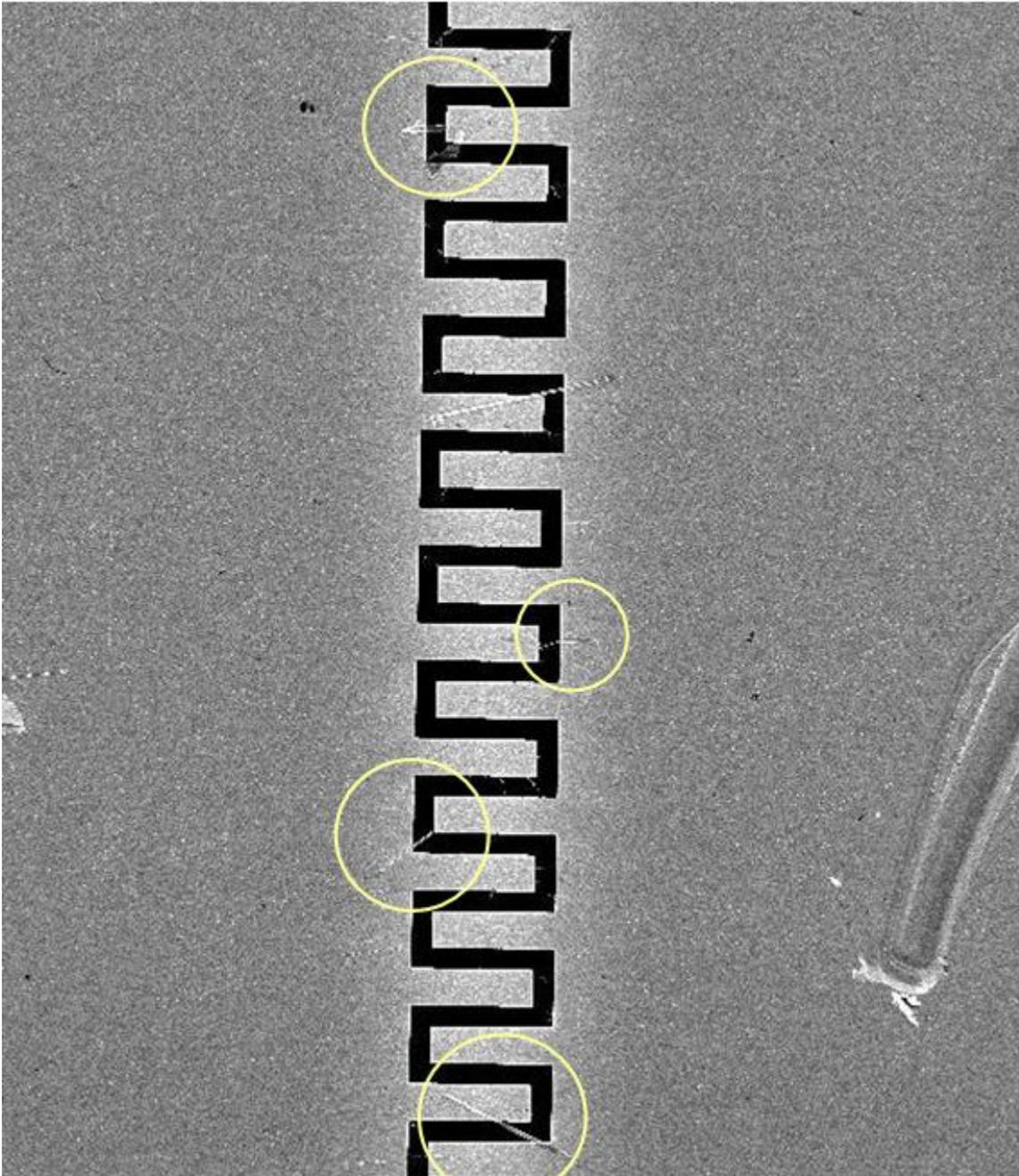
[圖 4.13] 利用四點式電極量測單根奈米線



[圖 4.14] 四點式單根 V₂O₅ 奈米線量測元件之電極編號



[圖 4.15] Jorg Muster 等人發表在 Adv. Mater. 的四點式 V₂O₅ 奈米量測情形



[圖 4.16] 電極上除了我們利用 FIB 局部鍍上 Pt 去固定的 V₂O₅ 奈米線以外，還存在有其他的奈米線及顆粒。

4-4 變溫電性及光性量測

因為鈮的氧化物系列具有特殊的 Metal-Insulator-Transition 現象，也就是到達某一個臨界溫度時，氧化鈮會的導電性會劇烈的轉變，例如從導體變成絕緣體的現象。所以我想要知道五氧化二鈮的導電性與溫度之間的關係，在搜尋過相關文獻對於五氧化二鈮變溫電性的量測資料後，發現只有人做過低溫（110-300K）的電性探討【15】，升溫（300K 以上）部分都沒有著墨，所以我決定針對單根五氧化二鈮奈米線的 300K 以上的變溫電性部分進行研究探討。

4-4-1 第一次變溫電性量測

變溫電性量測方式[圖 4.17]是將試片放在 Linkam THMS600 Heating and Freezing Stage 控溫載台上，藉由 Linkam TP94 Temperature Programmer 系統來控制溫度，再利用兩點式點探方式透過 HP4145 電性量測系統量測電流-電壓特性曲線。第一次變溫電性量測是針對這根長 15 μm ，直徑 240 nm 的 V_2O_5 奈米線[圖 4.17](同 4-2-3 的 sample)，從 27°C 開始加熱到 277°C，每升高 10°C 待熱平衡後進行量測。將不同溫度下的 I-V curve 匯整在一起後繪出[圖 4.18]。我們發現量測出來的 I-V curve 都是線性的，隨著溫度逐漸升高，電流值也逐漸上升，表示電阻越來越小。利用 I-V curve 計算出各個溫度下

的電阻後，將電阻對溫度作圖得到[圖 4.19]，我們發現當溫度上升到 277°C 時電阻值只有 0.036 MΩ，甚至不到 27°C 時 7.7 MΩ 的 1/200；另外我們也注意到電阻隨溫度的變化並不是線性的。

所以為了進一步探討溫度與電阻之間的關係，利用 Mott【23】提出的導電度(conductivity)與活化能(activation energy)關係式，可計算出因熱而使得極化子(polaron)在過渡金屬氧化物中以跳躍(hopping)方式移動，造成電流產生所需克服的活化能大小。

$$\sigma = (v_0 e^2 C(1-C)/kTr) \exp(-2\alpha r) \exp(-W/kT)$$

where σ is conductivity of transition metal oxide

v_0 is a phonon frequency

C is the concentration ratio $V^{4+}/(V^{4+} + V^{5+})$

r is the average hopping distance

W is the activation energy

α is the rate of wave function decay

k is the Boltzmann constant

經過移項之後取 nature log 得到， $\ln\{\sigma/[v_0 e^2 C(1-C)/kTr]\} = -2\alpha r - W/kT$

導電度 $\sigma=L/RA$ ，where L , R and A is the length, resistance and cross-section area of NW

帶入上式簡化後可得到， $\ln(T/R) = (-W/k)1/T + \dots$

所以只要將 $\ln(T/R)$ 對 $1/T$ 作圖，就可從斜率 $\text{slope} = (-W/k)$

計算出活化能 $W = E_a$, Activation Energy

將 $\ln(T/R)$ 對 $1/T$ 作圖，得到[圖 4.20]。我們發現數據點大致符合公式而呈現線性的狀態，但是斜率卻分為兩段，表示存在有兩個活化能：在低溫 27~207°C 時，活化能為 0.24 eV；在高溫 227~277°C 時，活化能則變為兩倍 0.50 eV。一般而言，每個材料都有其相對應的活化能，為什麼我們針對同一個材料卻量出兩個活化能？是量測上發生錯誤？還是我們的材料本身發生了變化？為了再一次確認我們的量測結果，於是進行了第二次的變溫電性量測。

4-4-2 第二次變溫電性量測

第二次的變溫電性量也是針對同一片試片進行量測，這次的量測是從 27°C 升溫到 337°C，每 20°C 作一次量測，不同的是這次還量了降溫過程中的電阻變化。不同溫度下的 I-V curve 如[圖 4.21]，呈現出的曲線依舊是線性的，電流也是隨著溫度的增加而逐漸上升。一開始 27°C 時電阻值是 900 k Ω ，最高溫 337°C 時是 4.8 k Ω ，降回低溫 67°C 時是 22.4 k Ω 。值得注意的是第一次量測時，室溫下的電阻是 7.7 M Ω ，第二次量測的室溫電阻卻是 900 k Ω ，相當於 0.9 M Ω ，比第一次量測小了一個數量級。這表示回到室溫後，奈米線並沒有回到第一次變溫量測前的狀態，也就是說：經過升溫的電性量測，奈米線的本質發生了變化。

從第二次變溫量測的電阻對溫度作圖[圖 4.22]，同樣發現電阻隨溫度的

變化並不是線性的，而且我們注意到在降回室溫的過程中，電阻值雖然有隨著溫度的降低稍微回升，但還是距離升溫前的電阻值有很大的差距。所以也再度證明，這樣的電阻隨溫度的變化情形是不可逆的，表示在升溫量測過程中，這根 V₂O₅ 奈米線發生了不可逆的轉變。

另外，我也同樣利用 $\ln(T/R)$ 對 $1/T$ 作圖[圖 4.23]，計算出活化能。這次量測出來的活化能甚至有三個之多，27°C~127 °C 時活化能為 0.12eV，147°C~267°C 時活化能為 0.28eV，287~337°C 時活化能為 1.02eV。活化能的變化也映證了我們第一次量測時的推論，V₂O₅ 奈米線在升溫通電的情形下發生了不可逆的相轉變（Phase Transition）。

4-4-3 通氮氣變溫電性量測

為了排除空氣及環境中其他可能的影響因素，我進行了在氮氣環境下的升溫電性量測[圖 4.24]。本次實驗的樣品是經過清洗過，確定是單根的 V₂O₅ 奈米線元件[圖 4.25]。量測溫度從 27°C 上升到 247°C 再降溫回 27°C，每 20°C 測量一次，從 I-V curve 換算出電阻後繪出[圖 4.26]。從電阻對溫度變化的情形看來，雖然整體變化趨勢跟先前的量測類似，但細節的部分還是可以看到明顯的差異：（一）從 27°C 到 107°C 之間電阻隨溫度的變化情形是線性的，但是到了 127°C~167°C 之間電阻隨著溫度升高而下降的趨勢突然變的平緩，過了 187°C 之後下降的趨勢才又恢復，但 227°C 之後似乎又出

現平緩的情形；這跟前幾次的量測，電阻隨溫度變化呈現類似指數函數 (exponential) 的曲線截然不同。(二) 室溫下的電阻是 1.7 MΩ，最高溫 247°C 時電阻只有 1725 Ω，相當於 0.0017 MΩ，相差一千倍，高達 3 個數量級之多。(三) 在最高溫 247°C 時電阻是 1725 Ω，再降溫的過程中電阻居然沒有上升，反而是幾乎維持不變。即使回到室溫時，電阻還是只有 1308 Ω，跟前幾次實驗從高溫降回低溫，電阻會緩緩上升有很大的不同。這表示在通氣的環境下，V₂O₅ 奈米線還是會發生相變，並且會維持在最高溫時的轉變狀態，而在這個狀態下，導電性對溫度變化並不敏感。

氮氣下變溫量測的活化能變化情形如[圖 4.27]，升溫過程也出現兩個活化能：在升溫到 187°C 之前，活化能是 0.11eV；在 207°C 之後活化能變為 3.34eV，活化能出現這樣急劇的變化，也是前幾次量測時沒有出現過的。另外我也計算了降溫時的活化能，發現活化能一直維持在 0.03eV，這跟電阻變化的情形吻合，表示降溫過程這跟奈米線沒有再發生相變化，而是維持在高溫時的轉變程度。其中，在升溫到 187°C 之前，也就是在發生相變之前我們算出的活化能 0.11eV，也跟 Jorg Muster【15】等人在抽真空下降溫量測出的活化能 0.11eV 吻合[圖 4.28]。

4-4-4 高解析微拉曼光譜分析

在和指導教授以及提供 V₂O₅ 奈米線材料的李積琛教授討論過後，我們認為這個相轉變可能是 V₂O₅ 發生了還原的現象：在高溫通電流的情形下，V₂O₅ 部份還原成了導電性更好的氧化態。為了瞭解相轉變之後奈米線的狀態，我利用國立交通大學奈米科技中心的共軛焦顯微鏡 LabRAM HR800，量測範圍從 100 cm⁻¹ 到 1100 cm⁻¹，雷射光源為 LabRAM HR800 內建的 633nm He-Ne 雷射，利用 100 倍物鏡，針對電流流過的相變區域進行局部 Micro Raman Spectrum 分析。

相變之後的奈米線拉曼光譜[圖 4.29]和相變之前 V₂O₅ 奈米線的拉曼光譜[圖 4.30]有很大的差異。相變後的奈米線除了 143 cm⁻¹ 是原本 V₂O₅ 的訊號外，出現了很多新的訊號：117、251、271、387、437、520、689、908、1008 cm⁻¹。在比對過 V₂O₅ 可能的還原態之拉曼光譜訊號位置後，將拉曼訊號與所對應的共振鍵結製作出圖表[表 4.1]。經過實驗測試和文獻資料比對之後，發現 251cm⁻¹ 是 V₂O₃ 的訊號[圖 4.31]，387cm⁻¹ 是 VO₂ 的訊號[圖 4.32]，689、1008 分別是 V₂O₃⁴⁺ 的 V-O-V bond 與 V=O bond 訊號【24】。其他的訊號在考慮基板、電極金屬、殘留溶劑後，發現 520cm⁻¹ 是基板 Si 的訊號；271 cm⁻¹ 是電極金 (Au) 的訊號[圖 4.32]；117、908 cm⁻¹ 是溶劑丙酮的訊號[圖 4.33]，437 cm⁻¹ 是乙醇的訊號【25】。所以，我們認為 V₂O₅ 奈米線在升溫通電的情形下，可能部份相轉變還原成為 V₂O₃。由於 V₂O₃

(vanadium trioxide) 在室溫下是導體的狀態，導電度大約是 $80 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，換算成電阻率大約只有 $0.0125 \Omega\text{-cm}$ ，這就可以解釋為什麼 V_2O_5 奈米線相變之後，電阻會變小了。

補充說明:因為 V_2O_3 並不是一個好的 Raman scatterer【26】，所以從文獻上找不到明顯完整的拉曼光譜，造成比對上的困難，所以我直接針對一樣由交通大學應化系李積琛實驗室合成的 V_2O_3 奈米線去做拉曼光譜分析[圖 4.31]，作為訊號比對的依據。另外，溶劑、電極、基板的訊號，除了將文獻上可以找到的資料拿來做比對之外，也透過實驗量得拉曼光譜來對照文獻上查不到的訊號。而且，從文獻上得知在 V_2O_5 和 V_2O_3 的相轉換之間還可能存在有其他的過渡氧化態，例如 V_6O_{13} 、 V_4O_9 、 V_5O_9 、 VO_2 ...等等，所以量測出來的光譜才會呈現出很複雜的情形。在這些氧化態的拉曼光譜中，我們也找到了 VO_2 的訊號，所以其他的未知的訊號推測可能是來自其他過渡的氧化態所造成。

4-4-5 變溫量測結果討論

綜觀三次變溫電性量測的結果，我們可以分為電阻變化部分與活化能變化部分進行討論：

(一) 電阻值變化：

三次升溫的過程中，奈米線的電阻都隨著溫度的上昇而降低，其變化情形都不是線性的，大致符合半導體的特性；但是降溫的過程中，電阻卻沒有循著原路徑回到一開始的電阻，我們認為這是奈米線的本質發生了轉變， V_2O_5 部分還原成電阻更小的 V_2O_3 ，造成整體電阻的降低。將通氮氣與開放式的變溫量測結果比較之後發現：部份還原成 V_2O_3 之後的奈米線，在有氧氣的環境下（開放式）會再部分氧化回 V_2O_5 ，造成電阻的上昇；而在通氮氣的環境下則沒有出現電阻回升的情形。

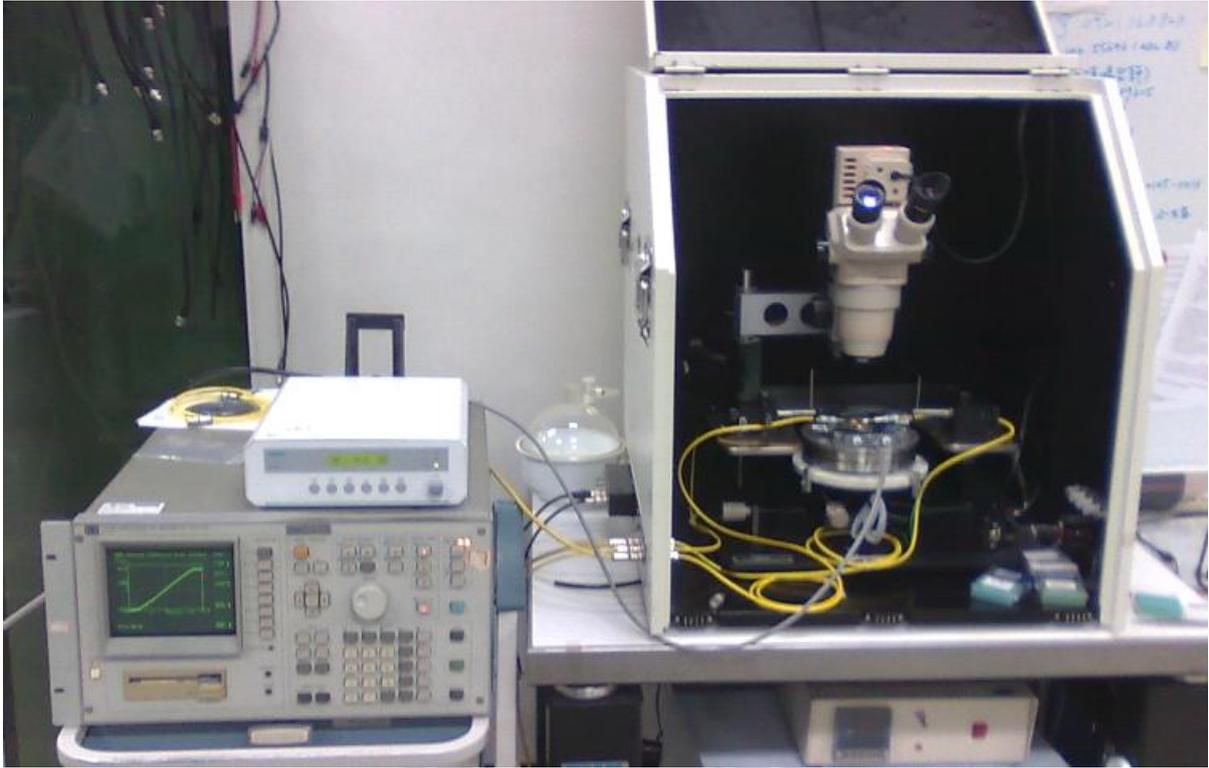
(二) 活化能變化：

第一次變溫量測，低溫部分的活化能是 0.24eV ，高溫部分電阻雖然變小，活化能卻升高到 0.5eV 。乍看之下似乎不太合理，有一說是認為這時相變已經發生，舊有公式已不適用，所以計算出來的值沒有意義；但是從活化能的定義來看，我認為這是因為在這個階段的熱能主要是被用來做為相轉換（Phase Transition）之用，所以如果要用來作為讓極化子(polaron)跳躍(hopping)而產生電流所需的能量就要更高了，所以對應的活化能也就更高。因此我推測高溫階段的活化能大小，可以反映當下相轉變的劇烈程度。

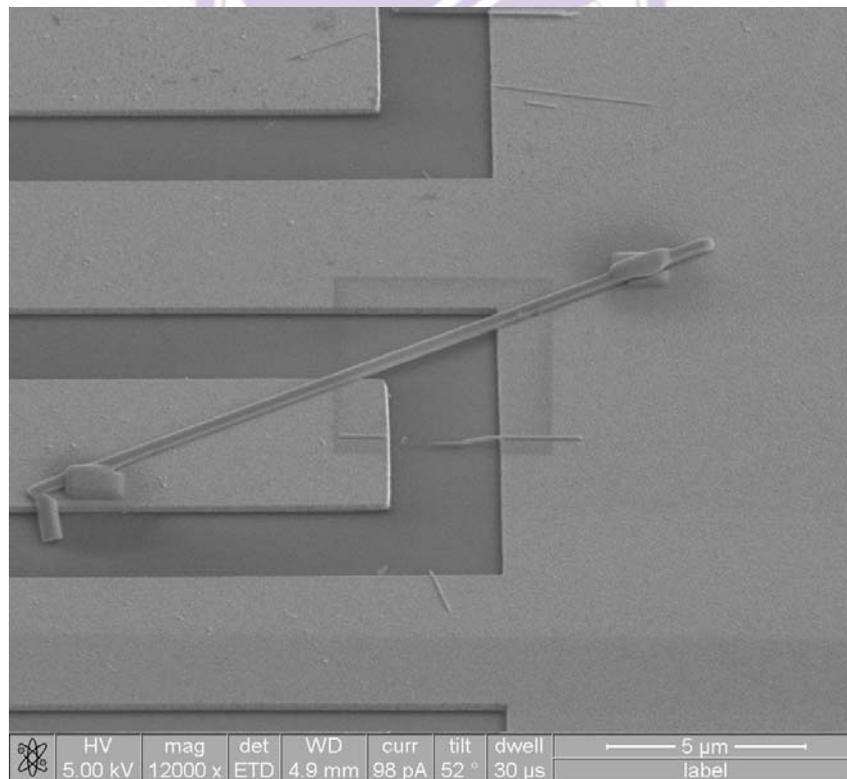
第二次變溫量測，在活化能開始變化（開始相變）之前的活化能是 0.12 eV，比第一次量測時的 0.24eV 還低，我認為是前一次相轉換形成的 V_2O_3 所造成的貢獻。

通氮氣下的變溫量測，一開始的活化能是 0.11eV，跟文獻中【15】量到的值相同；207°C 之後的活化能高達 3.34eV，表示相變相當劇烈，是前兩次量測沒有出現過的，也再度符合我們認為氮氣下較有利於相轉變的推論。最後在降溫時，活化能只有 0.03eV，也展現出 V_2O_3 優異的導電性。

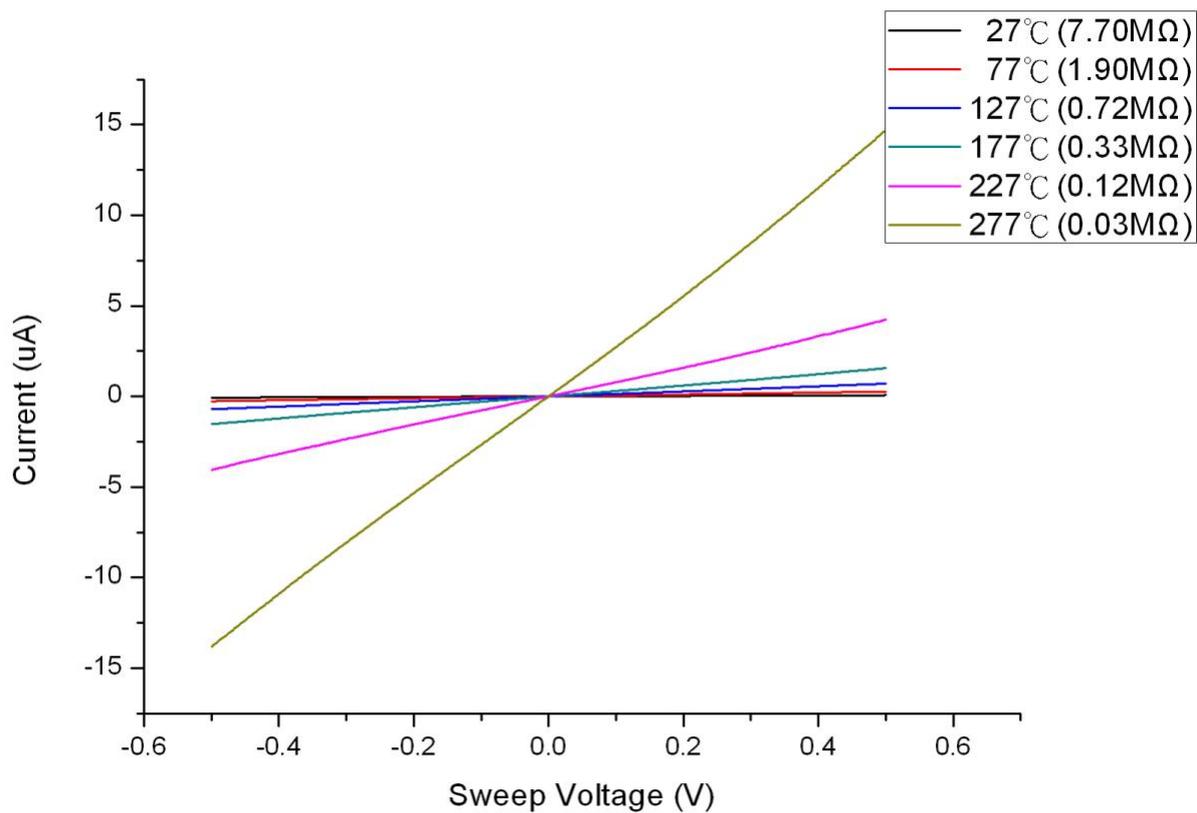




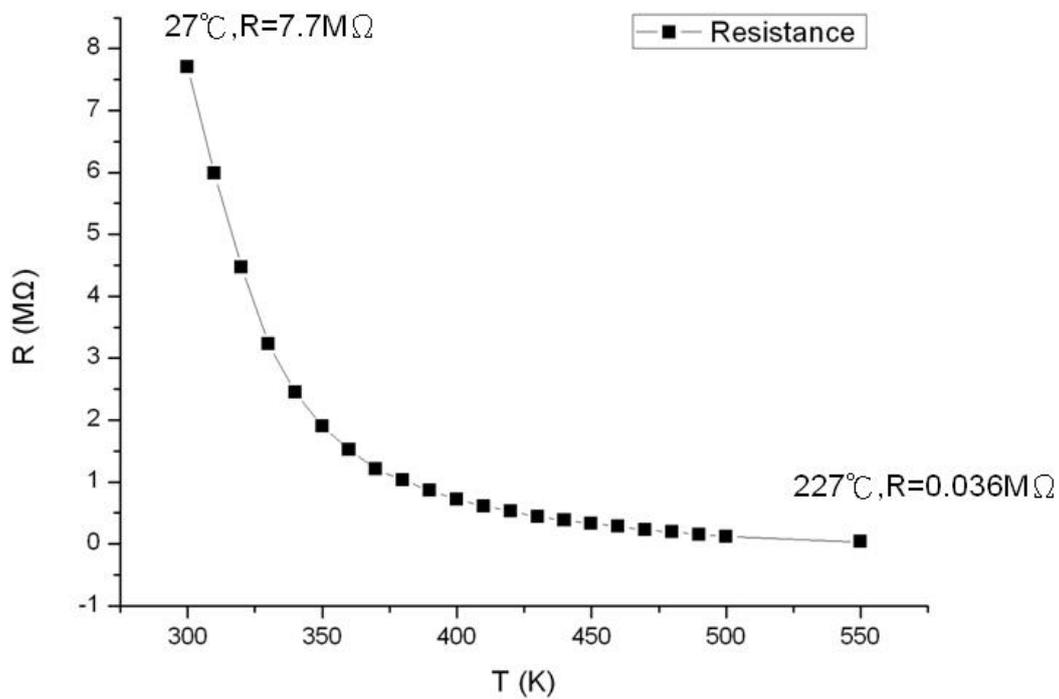
[圖 4.17] 開放式變溫電性量測情形



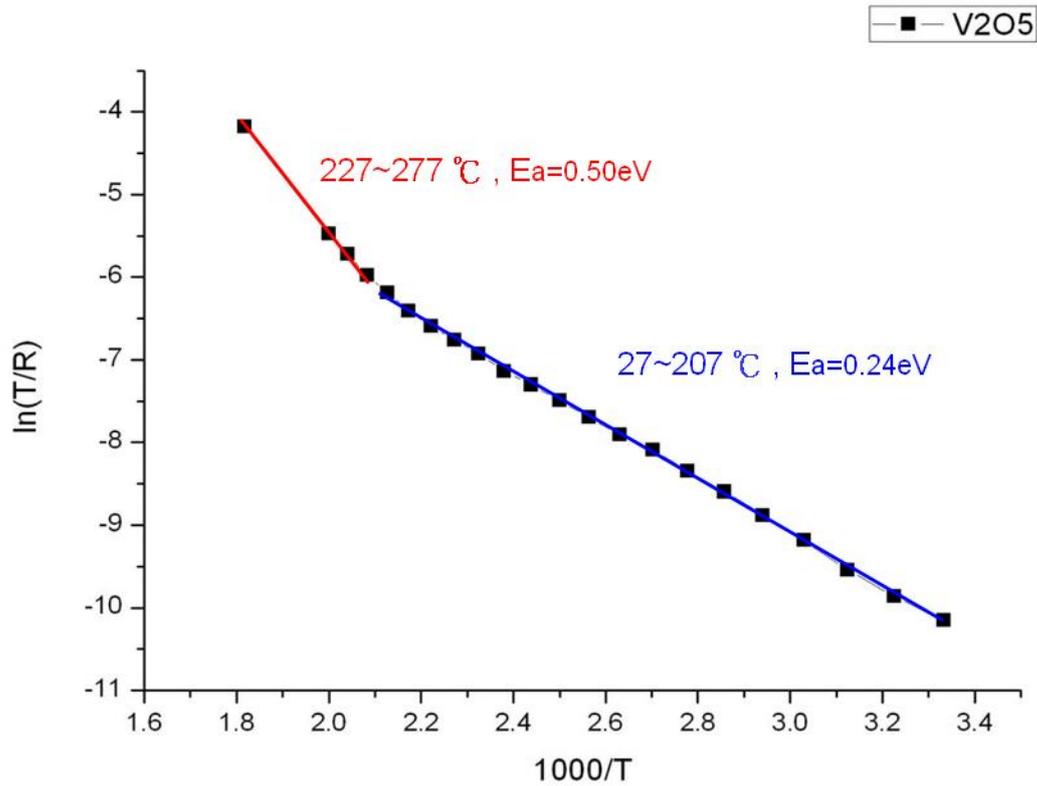
[圖 4.18] 第一次變溫電性量測之 V₂O₅ 奈米線



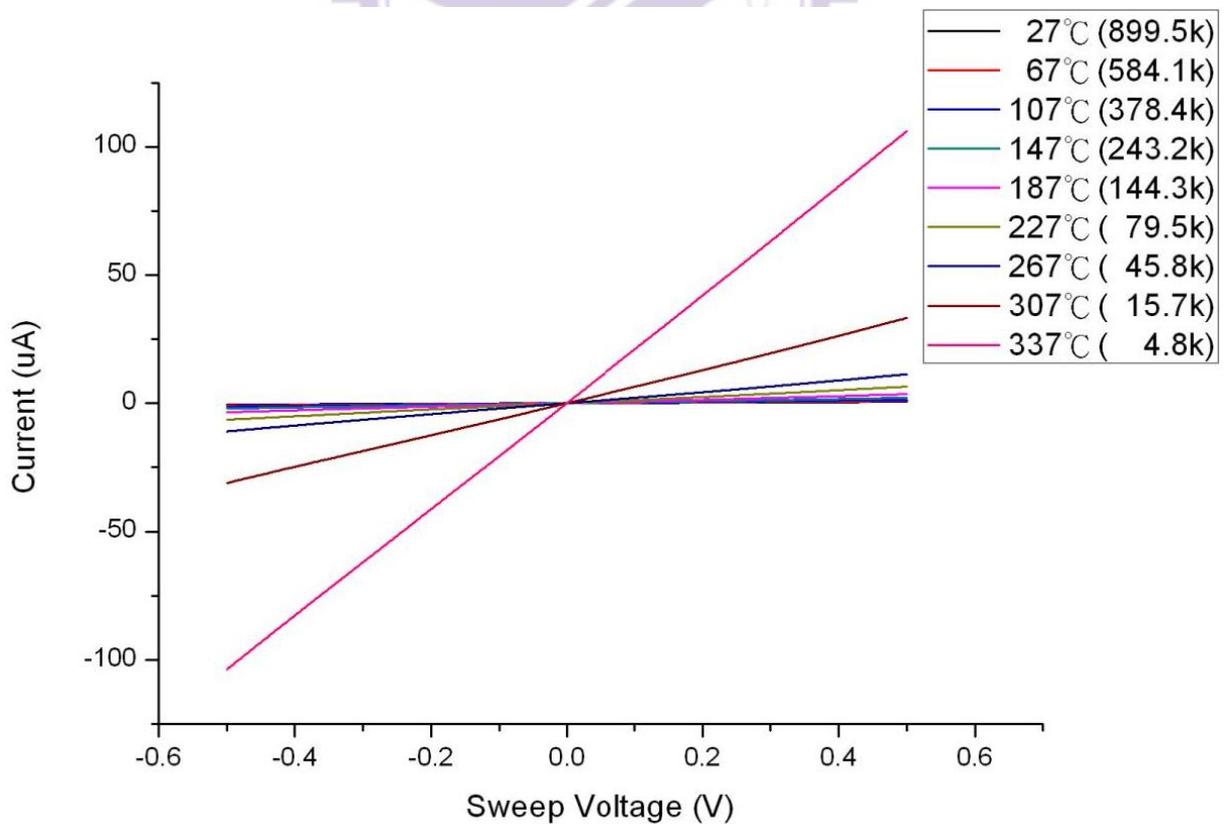
[圖 4.19] 第一次變溫電性量測，不同溫度下的電流-電壓特性曲線



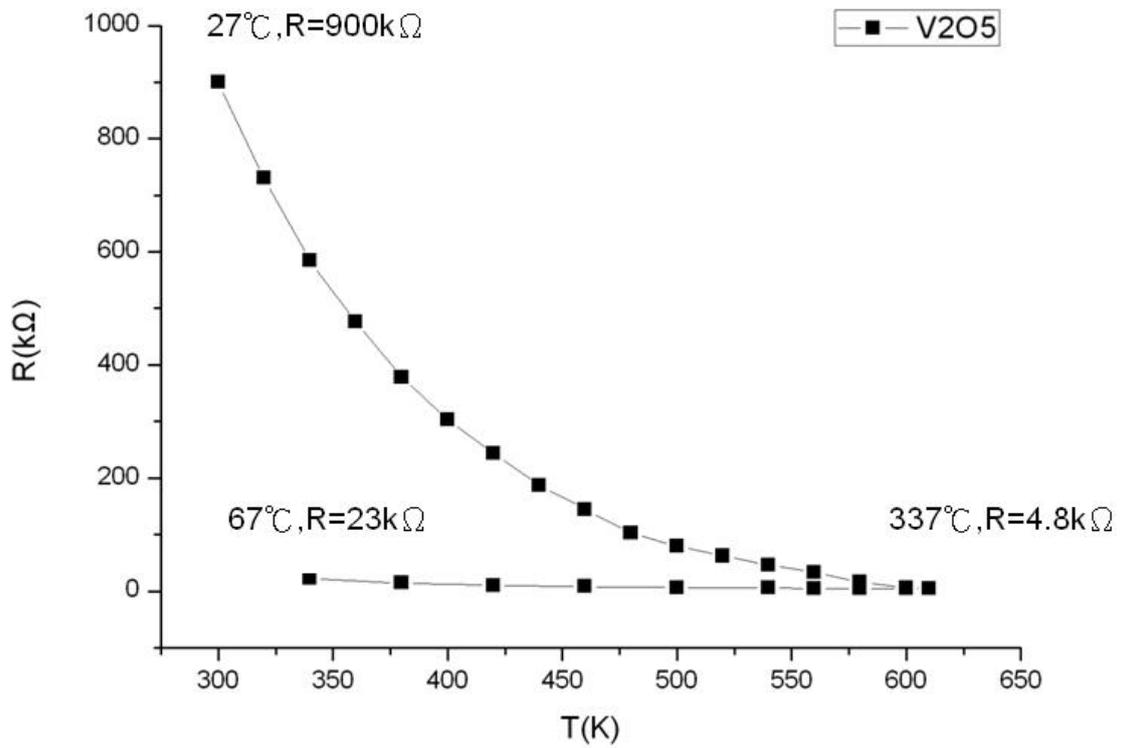
[圖 4.20] 第一次變溫電性量測之電阻對溫度作圖



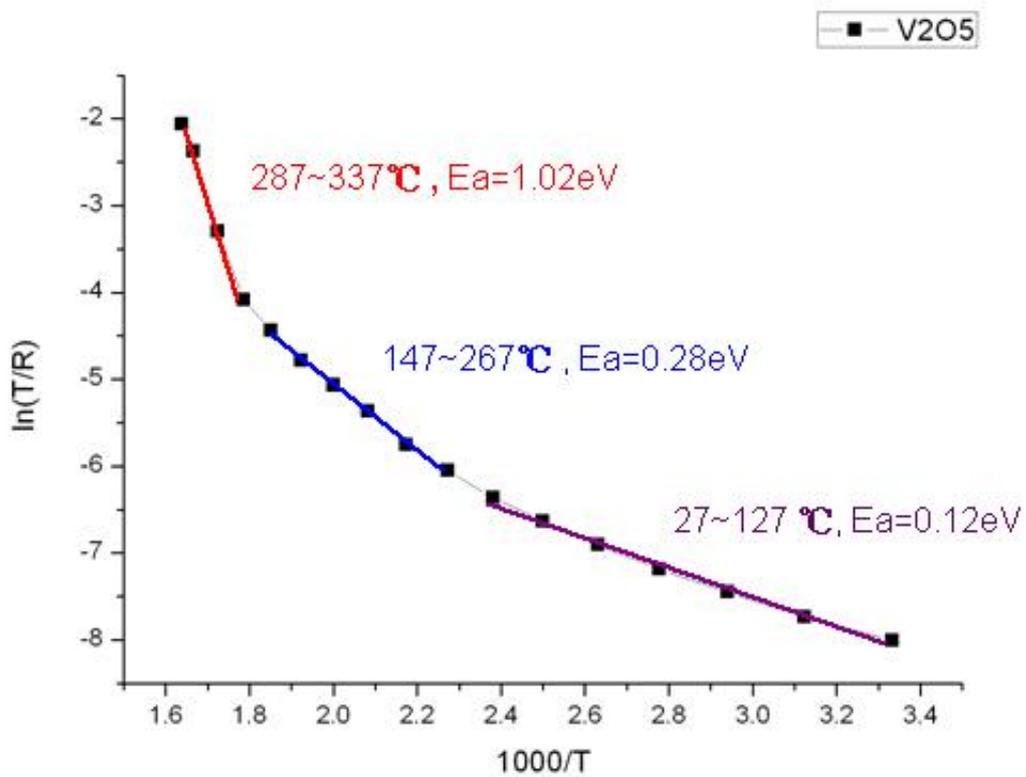
[圖 4.21] 第一次變溫電性量測 $\ln(T/R)$ 對 $1000/T$ 作圖



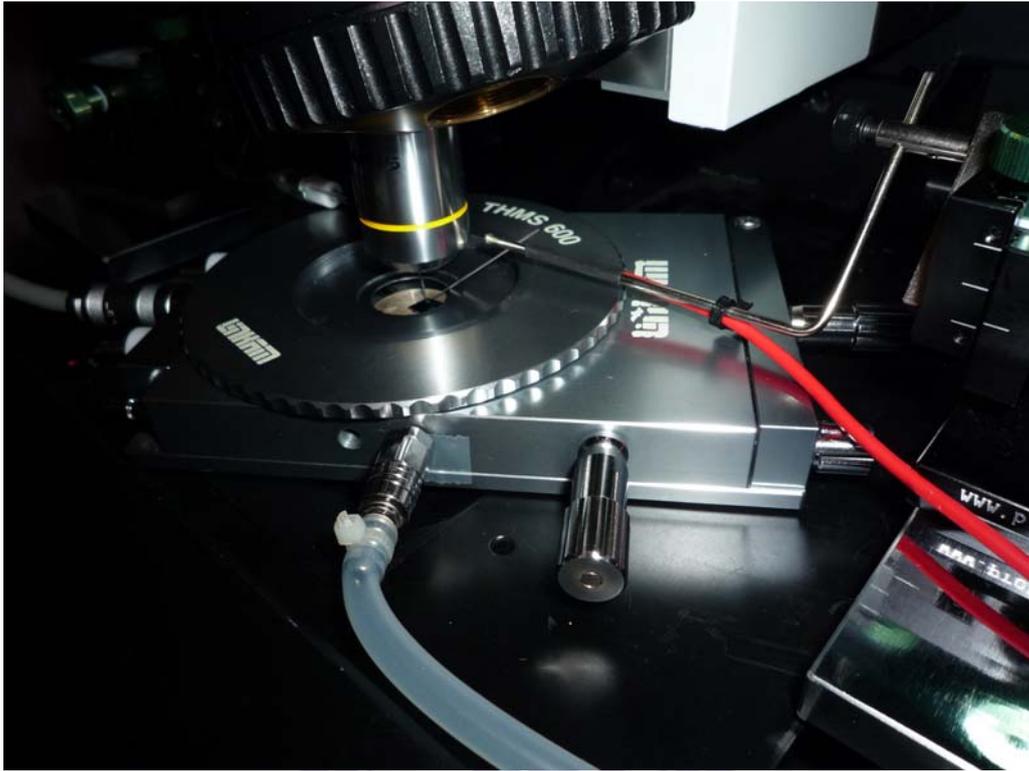
[圖 4.22] 第二次變溫電性量測，不同溫度下的電流-電壓特性曲線



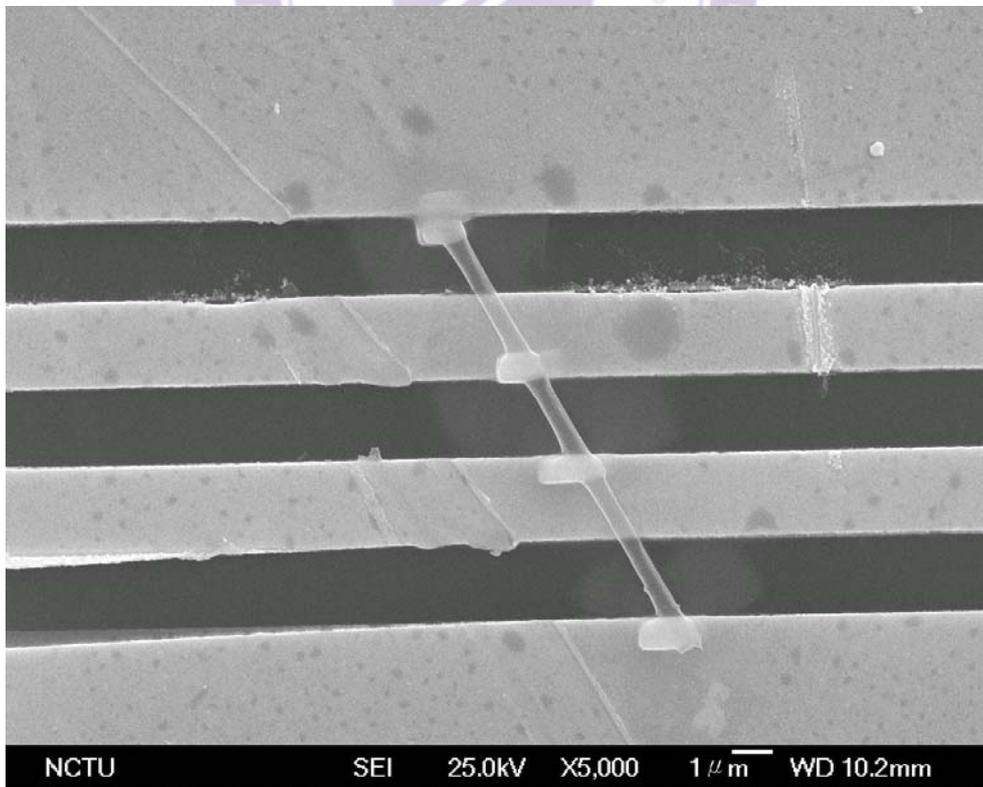
[圖 4.23] 第二次變溫電性量測之電阻對溫度作圖



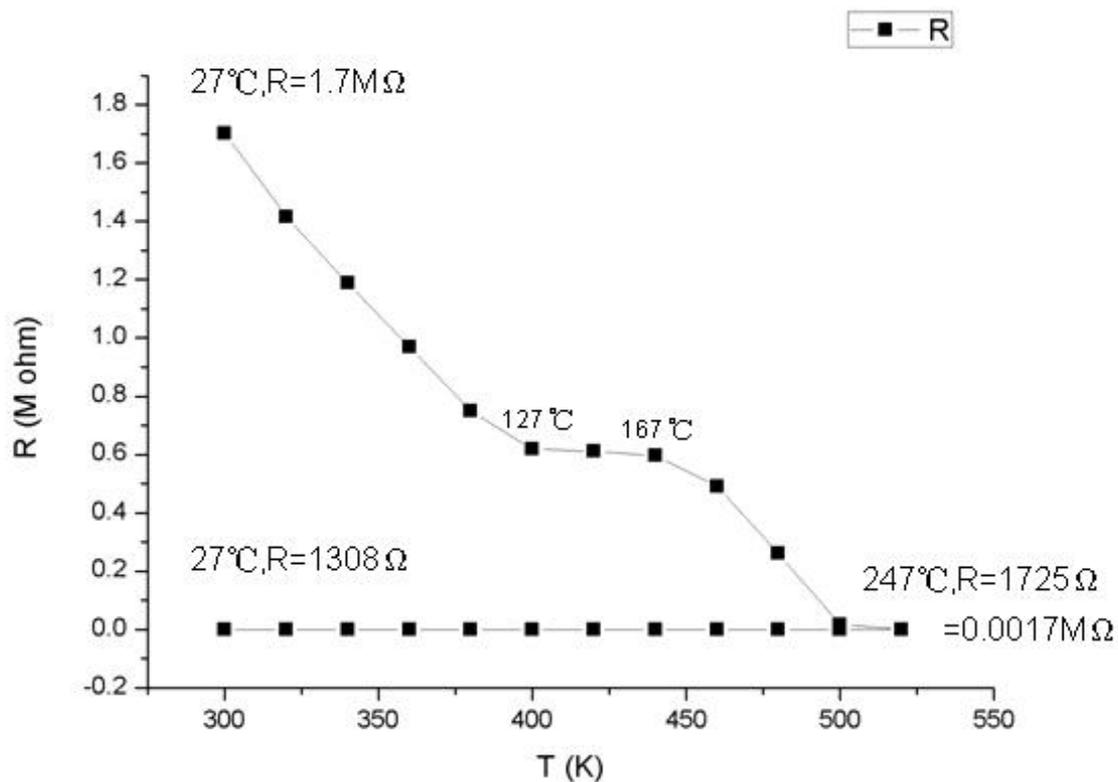
[圖 4.24] 第二次變溫電性量測 $1000/T$ 對 $\ln(T/R)$ 作圖



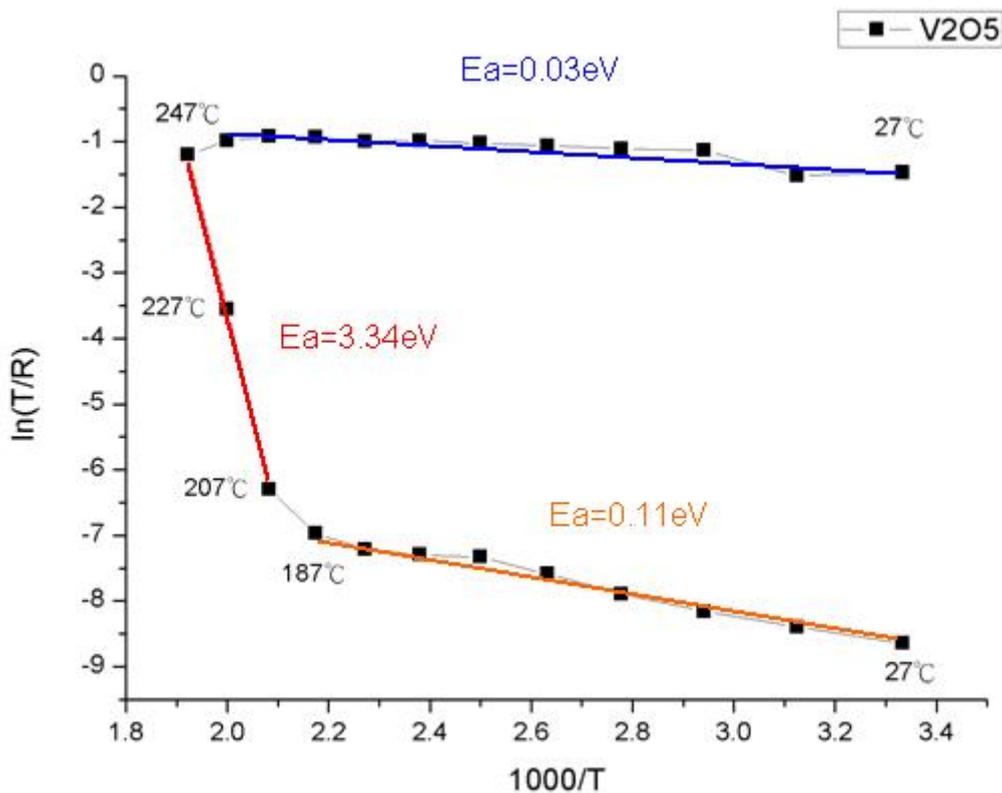
[圖 4.25] 通氮氣變溫電性量測情形



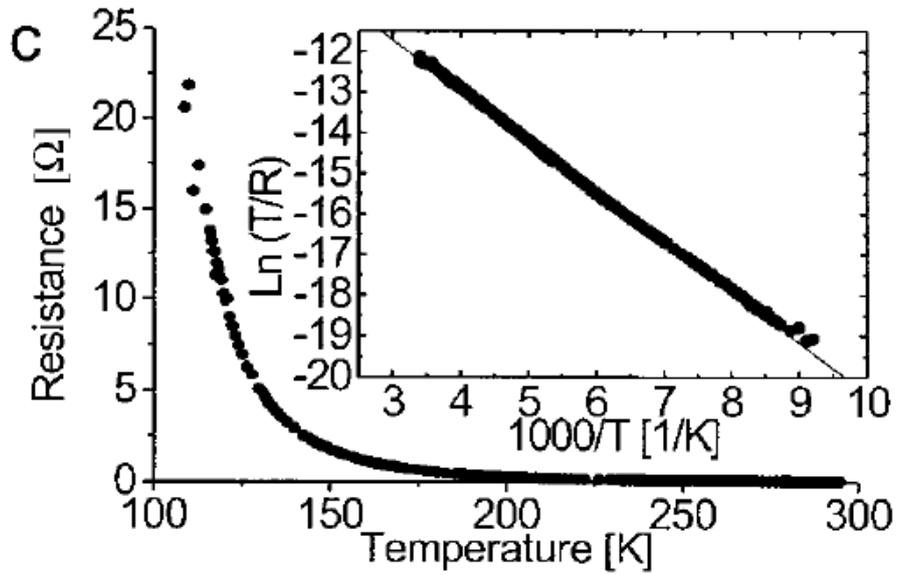
[圖 4.26] 通氮氣變溫電性量測之單根 V₂O₅ 奈米線



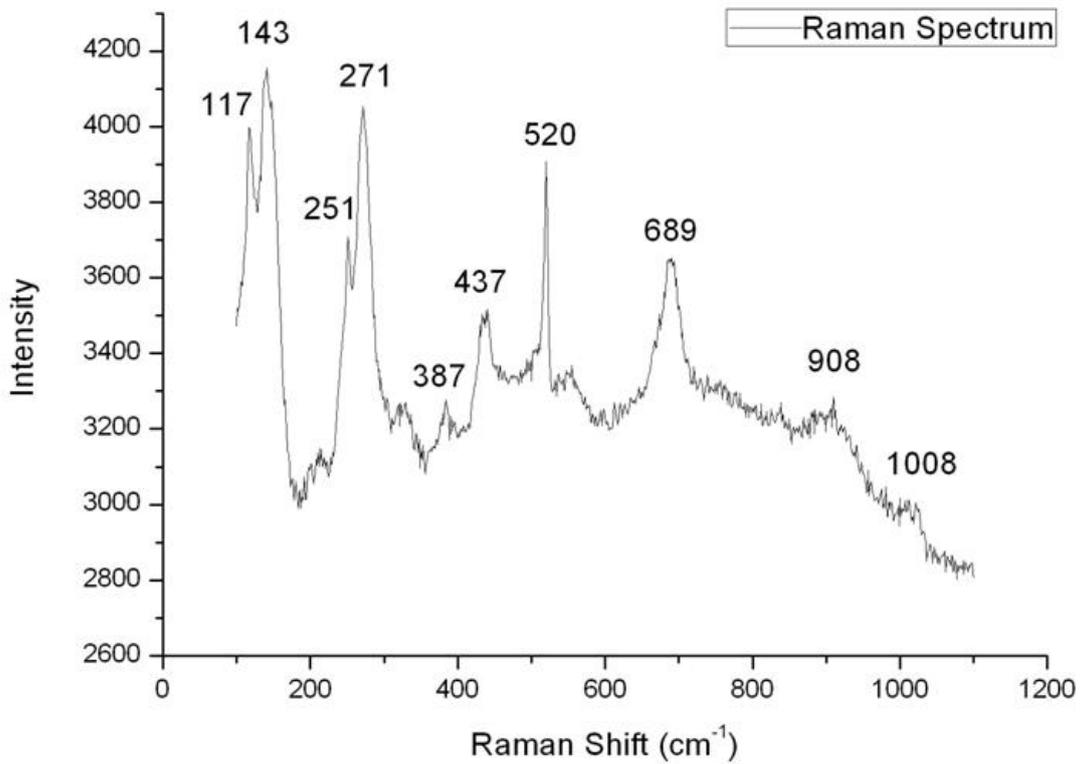
[圖 4.27] 通氮氣變溫電性量測之溫度對電阻作圖



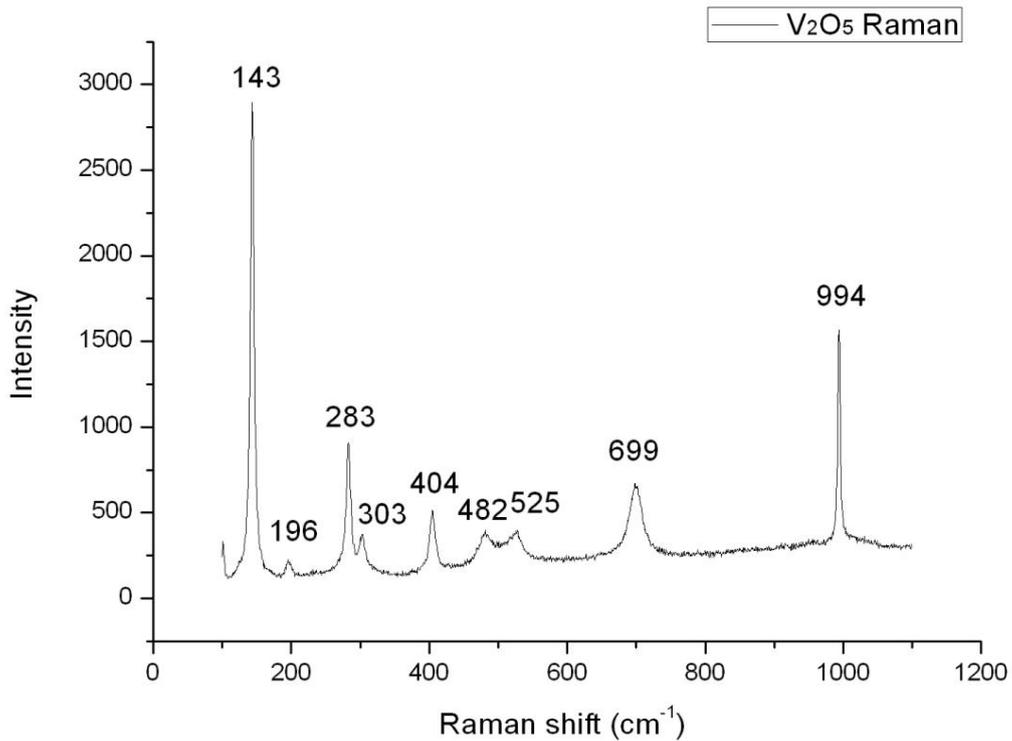
[圖 4.28] 通氮氣變溫電性量測 1000/T 對 ln(T/R)作圖



[圖 4.29] Jorg Muster 等人在抽真空下降溫量測 V₂O₅ 奈米量之電阻對溫度作圖及活化能計算



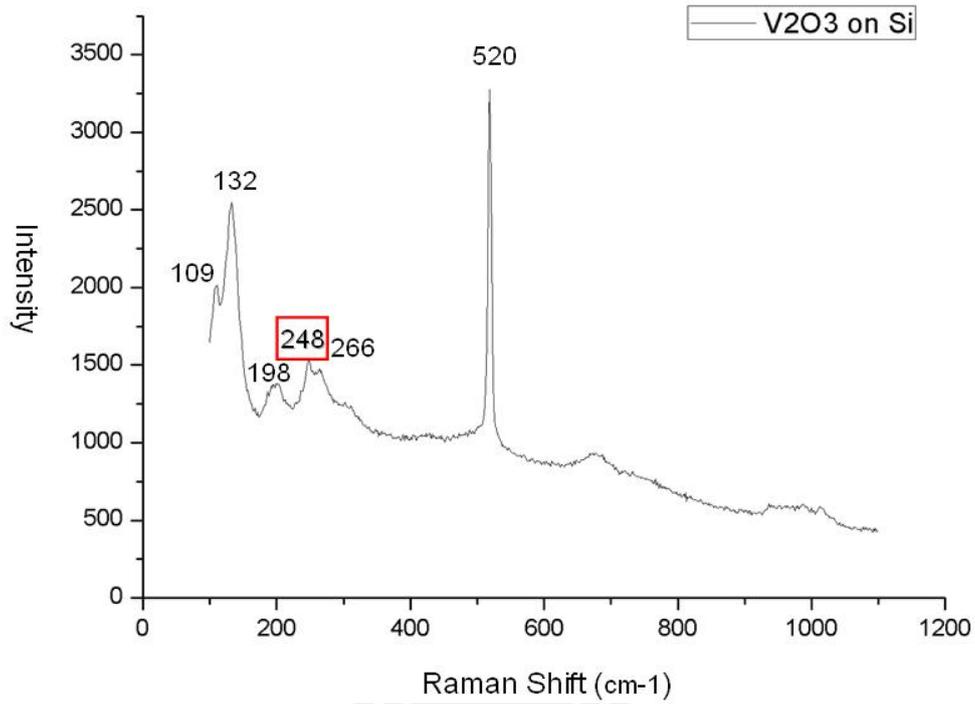
[圖 4.30] 氮氣下變溫電性量測之後，奈米線之拉曼光譜訊號



[圖 4.31] 變溫電性量測前，V₂O₅ 奈米線之拉曼光譜訊號

Raman peak (cm ⁻¹)	Assignment
117	Acetone (by experiment)
143	V ₂ O ₅ (V-O-V sym-related stretch)
251	V ₂ O ₃ (by experiment)
271	Gold electrode (Au ,by experiment)
387	VO ₂ (Ag mode)
437	Ethanol (C-C-O in-plane bend)
520	Si substrate (Si)
689	V ₂ O ₃ ⁴⁺ (V-O-V)
908	ACE (C-C stretch)
1008	V ₂ O ₃ ⁴⁺ (V=O)

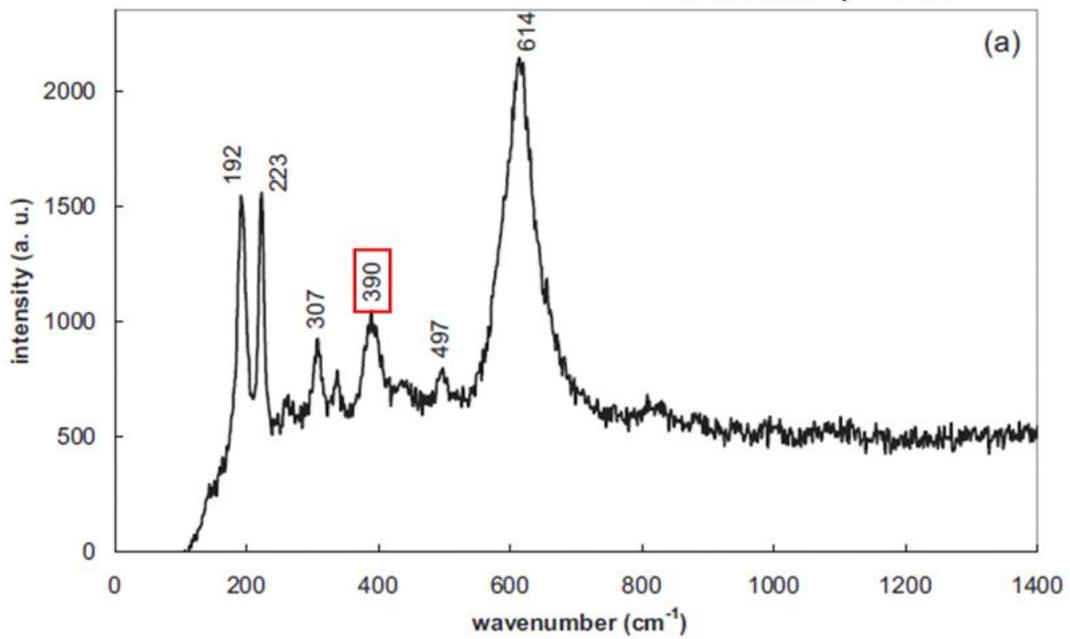
[表 4.1] 氮氣下變溫電性量測之後，奈米線之拉曼光譜訊號與對應的意義



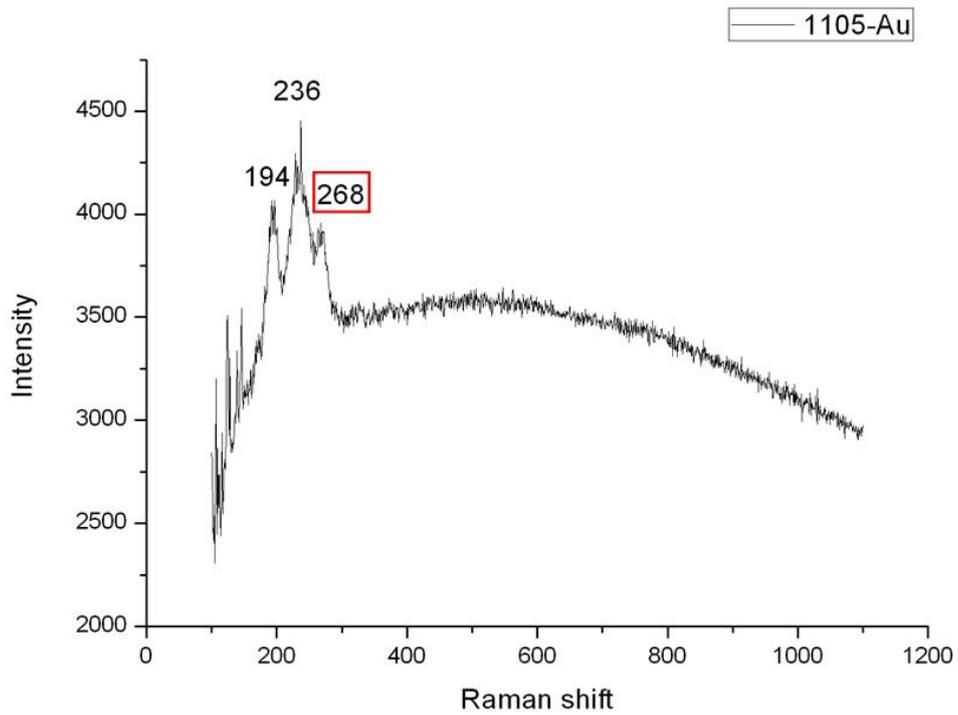
[圖 4.32] 直接量測 V₂O₃ 奈米線之拉曼光譜訊號



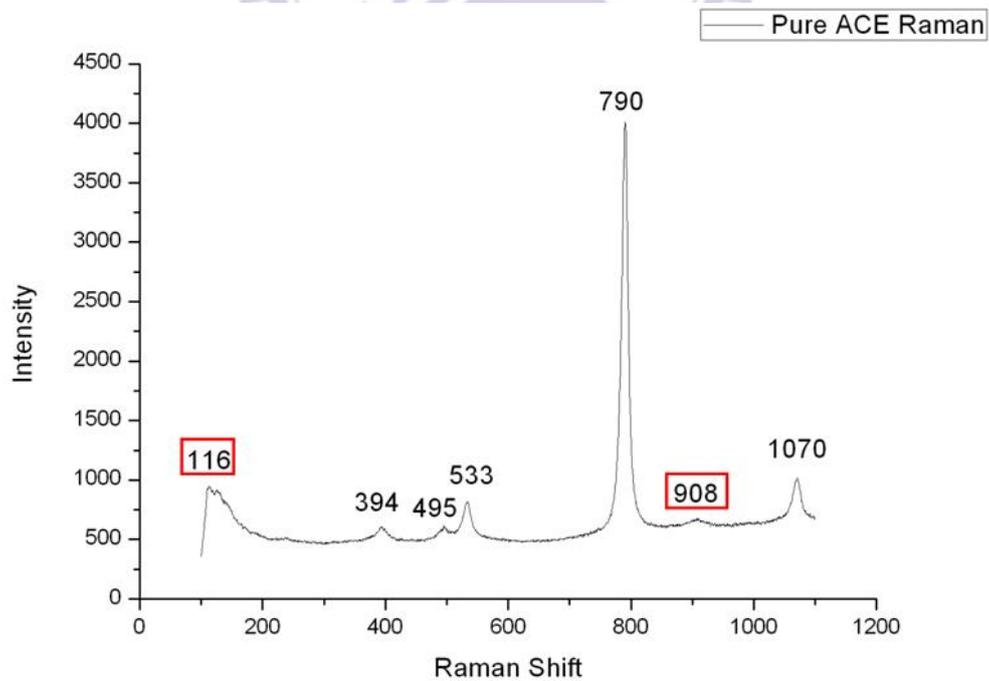
VO₂ Raman spectrum



[圖 4.33] VO₂ 之拉曼光譜訊號



[圖 4.34] 直接量測金(Au)電極之拉曼光譜訊號



[圖 4.35] 直接量測溶劑丙酮之拉曼光譜訊號

第五章 結論

1. 我利用兩點式電極點探量測單根五氧化二釩奈米線的電性，並比較不同電極材料以及懸浮溶劑對五氧化二釩奈米線電性的影響，發現：
 - (a) 相較於鋁，以金作為蒸鍍源所鍍出的電極表面較為平整，有效降低了奈米線與電極之間的接觸電阻而形成歐姆接觸。
 - (b) 相較於丙酮，使用具有氫鍵的乙醇作為懸浮溶劑的 V_2O_5 奈米線，導電度明顯提升，讓電阻率從原本的 $5.65 \Omega\text{-cm}$ 下降到只有 $1.04 \Omega\text{-cm}$ 。
2. 我利用四點式電極點探量測，避除掉接觸電阻的影響，計算出單根 V_2O_5 奈米線的真實電阻，四點點探量測出的電阻率是 $5.87\Omega\text{-cm}$ ，四點計算法算出的電阻率是 $5.65\Omega\text{-cm}$ 。
3. 針對單根的 V_2O_5 奈米線，分別進行開放式及氮氣下的變溫電性量測以及微拉曼光譜分析，發現：
 - (a) 不論是開放式或是氮氣下，經過升溫電性量測之後的奈米線電阻都發生不可逆的下降，下降的幅度：開放式量測是一到兩個數量級、氮氣下達到三個數量級之多。

- (b) 除了電阻的不可逆變化，我們也從活化能的改變發現奈米線可能發生了相變，並且推論出活化能的大小反映了當時相變的劇烈程度。
- (c) 在升溫通電的情形下， V_2O_5 奈米線在 200°C 左右就發生了相變 (phase transition) 而部份還原(reduction)成 V_2O_3 。我們認為可能是因為在升溫的過程讓釩原子得到能量，又因為偏壓造成大量電流流過奈米線，讓釩原子得到大量電子而加速了還原反應，使得原本應該要在 $500\sim 800^\circ\text{C}$ ，通氫氣(H_2)環境下才會發生的還原反應提前到 200°C 就發生。
- (d) 因為 V_2O_5 部分還原成為 V_2O_3 ，室溫下是導體狀態的 V_2O_3 讓奈米線的電阻下降了三個數量級。但三氧化二釩 (V_2O_3) 並不是一個很穩定的氧化態，所以在有氧的環境下， V_2O_3 會再氧化回 V_2O_5 ，造成電阻的回升。

參考文獻

- 【1】 江晃榮，「奈米生技/醫藥技術發展的現況與未來」，科技年鑑奈米網。
- 【2】 李思毅、李佳穎、曾俊元，「奈米材料的製程及其潛在的應用」，物理雙月刊，廿六卷，三期，2004年6月。
- 【3】 S.Iijima, “*Helical microtubules of graphitic carbon*”, Nature, Vol. 354, 56, 1991.
- 【4】 Z.R.Tian, W.Tong, J.Y.Wang, et al.”*Manganese oxide mesoporous structures: Mixed-valent semiconducting catalysts*”, Science, 276, 926-930, 1997.
- 【5】 Z.W.Pan, Z.R.Dai, Z.R.Dai, et al.”*Nanobelts of semiconducting oxides*”, Science, 291, 1947-1949, 2001.
- 【6】 Y.Ishii, K.Matsunake, S.Sakaguchi, “*The First Catalytic Sulfoxidation of Saturated Hydrocarbons with SO₂/O₂ by a Vanadium Species*”, J.Am.Chem.Soc., 122, 7390-7391, 2000.
- 【7】 C.V.Ramana, O.M.Hussain, B.Srinivasulu Naidu, et al.”*Spectroscopic characterization of electron-beam evaporated V₂O₅ thin films*”, Thin Solid Films, 305, 219-226, 1997.
- 【8】 Samuel T.Lutta, Arthur Doble, Katana Ngala, et al.”*Vanadium Oxide Nanotubes: Characterization and Electrochemical Behavior*” Mater. Res. Soc.Symp., 703, V8.3, 2002.
- 【9】 J.Liu, X.Wang, Q.Peng, et al.”*Vanadium Pentoxide Nanobelts: Highly Selective and Stable Ethanol Sensor Materials*”, Adv. Mater., 17, No.6, 2005.
- 【10】 C.M.Lampert,”*Smart Switchable Glazing for Solar energy and Daylight Control*”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 52, 207-221, 1998.

- 【11】 M.R. Min, J.H. Kim, E.K. Kim, et al. "Electrical Properties of V_2O_5 (Vanadium Pentoxide) Nanowires", Journal of the Korean Physical Society, Vol.49, No.3, September 2006.
- 【12】 J. Muster, G.T.Kim, V.Krstic, et al. "Electrical Transport Through Individual Vanadium Pentoxide Nanowires", Adv. Mater., 12, No.6, 2000.
- 【13】 C. Díaz-Guerra, J. Piqueras, "Structural and cathodoluminescence assessment of V_2O_5 nanowires and nanotips grown by thermal deposition", Journal of Applied Physics, 102, 084307, 2007.
- 【14】 J. Park, I.H. Oh, E. Lee, K.W. Lee, et al. "Structure and magnetism in VO_2 nanorods", Appl. Phys. Lett., 91, 153112, 2007.
- 【15】 J. Muster, G.T.Kim, V.Krstic, et al. "Electrical Transport Through Individual Vanadium Pentoxide Nanowires", Adv. Mater., 12, No.6, 2000.
- 【16】 邱燦賓、施敏，「電子束微影技術」，科學發展月刊，93年。
- 【17】 M.C. Wu, C.S. Lee, "Field Emission of Vertically Aligned V_2O_5 Nanowires on an ITO Surface Prepared with Gaseous Transport", J. Solid State Chem., 182, 2285–2289, 2009.
- 【18】 粘正勳、邱聞鋒，「介電泳動—承先啟後的奈米操縱術」，物理雙月刊，廿三卷，六期，2004年6月。
- 【19】 T.B.Jones, "Basic theory of dielectrophoresis and electrorotation", IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine, Nov/Dec, 33-42, 2003.
- 【20】 T.B.Jones, Electromechanics of particles, Cambridge University Press, New York, 1995.
- 【21】 J.Liu, X.Wang, Q.Peng, et al. "Vanadium Pentoxide Nanobelts: Highly Selective and Stable Ethanol Sensor Materials", Adv. Mater., 17, 6, 2005.
- 【22】 W.Gu, H.Choi, K.Kima, "Universal Approach to Accurate Resistivity Measurement for a Single Nanowire Theory and Application",

Appl.Phys.Lett., 89, 253102, 2006.

- 【23】 N.F. Mott, “*Conduction in Glasses Containing Transition Metal Ions*”, Journal of Non-crystalline Solids., I , 1-17, 1968.
- 【24】 A.P. Tyutyunnik, V.N. Krasil’nikov, V.G. Zubkov, et al.” *Synthesis, Structure, and Properties of $V_2O_3(XO_4)_2$ ($X = S, Se$)*”, Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol.55, No.4, pp.501-507, 2010.
- 【25】 J.F. Mammone, S.K. Sharma,”*Raman Spectra of Methanol and Ethanol at Pressures up to 100 kbar*”, J. Phys. Chem., 84, 3130-3134, 1980.
- 【26】 C. Piccirillo, R. Binions, I. P. Parkin,” *Synthesis and Functional Properties of Vanadium Oxides: V_2O_3 , VO_2 , and V_2O_5 Deposited on Glass by Aerosol-Assisted CVD*”, Chemical Vapor Deposition, Vol3, 4, 145-151, 2007.

