

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

單根氧化鋅及鎵摻雜氧化鋅奈米線之電性傳輸研究

Electrical transport properties of
individual ZnO and Ga-doped ZnO nanowires

研究生：蔡林宗

指導教授：林志忠 教授

中華民國九十九年七月

單根氧化鋅及鎵摻雜氧化鋅奈米線之電性傳輸研究

Electrical transport properties of
individual ZnO and Ga-doped ZnO nanowires

研究生：蔡林宗

Student：Lin-Tzung Tsai

指導教授：林志忠

Advisor：Juhn-Jong Lin

國立交通大學

物理研究所



Submitted to Institute of Physics
College of Science

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the requirements

for the Degree of

Master

In

Physics

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

單根氧化鋅及鎵摻雜氧化鋅奈米線之電性傳輸研究

學生：蔡林宗

指導教授：林志忠教授

國立交通大學物理研究所

摘 要

對於奈米尺度下的氧化鋅材料，其導電機制一直是重要且被關注的研究課題，在本篇論文中，我們觀察了兩種不同雜質摻雜的氧化鋅奈米線，藉由量測室溫到液態氦溫度範圍的電阻率隨溫度變化關係，以及加入磁場後對電阻的影響，來探討氧化鋅奈米線的導電機制。

我們用四點量測法量測了一系列原生摻雜的氧化鋅奈米線的電阻值，觀察室溫電阻率對應到的載子濃度，發現這三個樣品都很靠近金屬-絕緣體轉變點，在低溫下也有電阻率飽和的情形。我們也由電阻率跟溫度的關係知道原生摻雜氧化鋅奈米線並無變程跳躍的導電機制出現，而是由熱激發和近鄰跳躍這兩種導電機制主導。

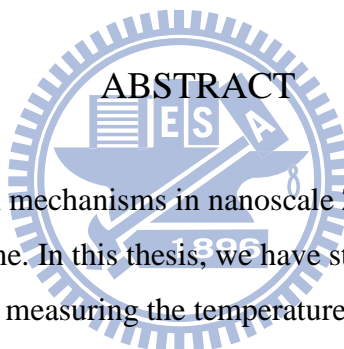
另外我們也量測了鎵摻雜氧化鋅奈米線之磁電阻，探討量子干涉效應對電阻值的影響，確定樣品呈現三維的弱局域效應。我們又從溫度的變化關係知道在較高溫時是由電子-聲子散射主導電子的相位相干長度，電子-電子散射的影響則太小可忽略。

Electrical transport properties of individual ZnO and Ga-doped ZnO nanowires

Student : Lin-Tzung Tsai

Advisor : Prof. Juhn-Jong Lin

Institute of Physics
National Chiao Tung University



The electrical conduction mechanisms in nanoscale ZnO materials are an important and noticeable topic all the time. In this thesis, we have studied natively doped and Ga-doped ZnO nanowires. By measuring the temperature behavior of resistivities from 300 K down to liquid-helium temperatures and the magnetoresistances in low magnetic fields, we address the electrical conduction mechanisms in these nanowires.

We performed four-probe measurements on a series of natively doped ZnO nanowires. We found that our nanowires fell very close to the metal-insulator transition. Saturation of resistivity at the very low temperature region was observed. We found no appearance of variable-range hopping conduction. Instead, the combined thermal activation and nearest-neighbor hopping mechanisms dominated the overall temperature behavior of electrical resistivities.

In addition, we have measured the quantum-interference magnetoresistances of Ga-doped ZnO nanowires. We found that our nanowires were three-dimensional with regard to the weak-localization effect. The electron dephasing lengths were extracted. We found that, at temperatures above a few degrees Kelvin, the electron-phonon scattering dominated the dephasing, while the electron-electron scattering was negligibly small.

誌 謝

首先誠摯的感謝林志忠老師帶領我進入低溫物理的研究領域，並給予我一個很好的研究環境，在這兩年之間老師除了跟我討論實驗數據，也會適時的指點我正確的方向及觀念，使我能順利的完成這份論文研究。

感謝口試委員孟心飛老師及許鈺宗老師對我的指導，讓我知道論文有更多需要改進的地方，使我的研究更加完備。

感謝邱劭斌學長、賴祐仁學長在我的研究生活裡，不時的給我幫助及教導，從實驗技術到數據分析，兩位學長都不吝惜的把畢生所學傾授給我，特別感謝邱劭斌學長，不管我在實驗遇到什麼問題，他都很有耐心的陪我一一解決。也特別感謝 Vu Thanh Tra 學長不時為實驗室帶來歡笑，是我兩年研究生活裡的開心果。

感謝耀文、健期同學這兩年和我一起肩並肩的走過這兩年研究生活，也不時的和我討論研究結果，讓我的思路更加清晰。

感謝秉諭、凱復、朝俊、佩蓉四位學弟妹為實驗室帶來滿滿的活力，並且在我忙碌時能幫忙分擔一些事情，讓我可以更專心在實驗研究上，以後實驗室就換你們當家啦，各位要加油囉！

最後我要感謝我的媽媽、爸爸、小妹，因為有你們默默在背後的支持，我才能無後顧之憂的完成我的碩士學業，非常高興在人生旅途上有你們做我的家人，謝謝你們，也謝謝大家。

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vii
一、	緒論.....	1
1-1	氧化鋅基本性質.....	1
1-2	鎵摻雜氧化鋅奈米線.....	3
二、	基本理論.....	5
2-1	低摻雜半導體雜質理論.....	5
2-1-1	<i>N</i> 型半導體.....	5
2-1-2	淺層施體雜質.....	6
2-1-3	半導體的雜質能帶結構.....	7
2-2	金屬-絕緣體轉換 (metal-insulator transition).....	10
2-2-1	局域化狀態.....	10
2-2-2	Mott 轉換 (Mott Transition).....	11
2-2-3	Anderson 轉換 (Anderson Transition).....	13
2-3	跳躍電導 (hopping conduction).....	17
2-3-1	近鄰跳躍 (nearest-neighbor hopping).....	17
2-3-2	變程跳躍 (variable-range hopping).....	18
2-4	弱局域效應.....	22
2-4-1	電子傳輸行為.....	22
2-4-2	量子觀點對機率之修正.....	23
2-4-3	同調長度 (coherent length).....	25
2-5	相位破壞機制.....	26
2-5-1	外加磁場對電子相位的影響.....	26
2-5-2	電子-聲子散射.....	28
2-5-3	電子-電子散射.....	29
2-5-4	自旋-軌道散射.....	29
2-5-5	磁電阻在不同維度之修正.....	31
三、	實驗方法.....	33
3-1	樣品的製作.....	33
3-1-1	光微影技術.....	33

3-1-2	聚焦離子束技術 (Focused Ion Beam).....	35
3-2	量測方法與溫度計.....	36
3-2-1	四點量測 (four-wire method measurements)	36
3-2-2	靜電防護.....	37
3-2-3	溫度計 (thermometer)	38
3-3	⁴ He 低溫系統 (⁴ He cryostat).....	41
3-3-1	降溫前的準備程序.....	41
3-3-2	降溫原理及流程.....	43
3-4	³ He 低溫系統 (HelioxVL).....	45
3-4-1	降溫前的準備程序.....	48
3-4-2	降溫原理及流程.....	48
四、	實驗結果與分析.....	51
4-1	氧化鋅奈米線.....	51
4-1-1	原始實驗數據.....	51
4-1-2	實驗數據分析與討論.....	52
4-2	鎵摻雜氧化鋅奈米線.....	59
4-2-1	$\rho(T)$ 的實驗數據.....	59
4-2-2	外加磁場 $\rho(T)$ 的低溫分析.....	60
4-2-3	磁電阻(magnetoresistance)實驗數據	61
4-2-4	磁電阻數據分析.....	64
4-2-4a	弱局域效應的維度定量確定.....	64
4-2-4b	定量確定自旋-軌道散射長度 L_{SO}	67
4-2-4c	同調長度 L_{ϕ} 大小的定量分析	67
4-2-5	電阻漲落(fluctuation)隨時間的變化.....	75
4-2-6	同調長度 L_{ϕ} 對溫度關係之分析	76
五、	結論.....	80
參考文獻	81

表 目 錄

表 1-1	氧化鋅參數表.....	2
表 3-1	各種溫度計特性表.....	38
表 4-1	氧化鋅奈米線的樣品資訊.....	51
表 4-2	三個樣品擬合的參數結果.....	58
表 4-3	鎳摻雜氧化鋅奈米線的樣品資訊.....	60
表 4-4	樣品 GZO-1 (a)、GZO-2 (b)磁電阻資料以不同維度理論式擬合後之 L_{ϕ} 參數值	67
表 4-5	(a)樣品 GZO-1、(b)GZO-2 在不同溫度下擬合磁電阻得到之 L_{SO} 參數值.....	68
表 4-6	兩個樣品擬合磁電阻所得到的 L_{ϕ} 參數值	73
表 4-7	樣品 GZO-1 選擇溫度範圍 6 K-20 K，固定 C 為零去擬合電子-聲子散射的各參數值.....	77
表 4-8	樣品 GZO-1 擬合常數項加上電子-聲子散射的各參數值.....	78



圖 目 錄

圖 1-1	氧化鋅的三種晶格結構	1
圖 2-1	氧化鋅摻雜鎵的二維示意圖	5
圖 2-2	施體電子躍升至導電帶示意圖	6
圖 2-3	各帶電雜質的電位圖， μ 為費米能階	8
圖 2-4	(a)低補償($K \ll 1$) (b)高補償($K \rightarrow 1$)的半導體能階示意圖	9
圖 2-5	<i>N</i> -type 半導體的狀態密度和能量關係圖	9
圖 2-6	能帶隨雜質濃度變化示意圖	12
圖 2-7	不同深度的週期性位能井	14
圖 2-8	(a)兩個不同深度位能井的能階位移 (b)兩個同深度位能井的能階分裂	15
圖 2-9	電子濃度對無序程度的示意圖， W 代表無序程度的量級， a_B 設為常數	16
圖 2-10	不同雜質濃度的鍍樣品的電阻率對溫度關係圖	18
圖 2-11	NNH 與 VRH 兩種跳躍傳導機制示意圖	18
圖 2-12	(a) Mott VRH 的示意圖 (b) ES VRH 的示意圖	21
圖 2-13	不同無序程度下的電子傳輸行為	23
圖 2-14	電子從 A 點傳導到 B 點有多種可能的路徑，其中 3 號路徑會形成迴圈	24
圖 2-15	加入弱局域效應的干涉項後，電子在空間的機率分佈圖	24
圖 2-16	在兩次非彈性碰撞中，發生許多次的彈性碰撞，我們稱在兩次非彈性碰撞間所行走的長度為 L_ϕ	25
圖 2-17	<i>Aharonov-Bohm experiment</i> 的示意圖	26
圖 2-18	隨著磁場增大，可以形成迴路之周長 L_ϕ 值會逐漸變小	27
圖 2-19	子從原點出發後在空間機率的分布圖，令電子出發一段時間後回到原點的機率為 1，加入弱局域效應修正會使機率增為 2，但存在自旋-軌道散射則機率將減為 0.5	31
圖 3-1	光微影流程	34
圖 3-2	矽基板上的 Ti/Au 大電極示意圖	34
圖 3-3	利用聚焦離子束技術沉積鉑示意圖	35
圖 3-4	成功跨接四條鉑電極的氧化鋅奈米線 SEM 圖	36
圖 3-5	四點量測接法示意圖	37
圖 3-6	silicon diode DT-670-CU 的外觀與構造示意圖	39
圖 3-7	外加電流 $10 \mu\text{A}$ 下，DT-670-CU 量測電壓與溫度的關係圖	39
圖 3-8	二極體溫度計在 ^4He 低溫系統裡的位置示意圖	40

圖 3-9	^3He 低溫系統的各溫度計位置示意圖	40
圖 3-10	^4He 低溫系統之構造圖	42
圖 3-11	低溫量測的儀器連結線路圖	43
圖 3-12	^4He 低溫系統的抽氣降溫示意圖	44
圖 3-13	^4He 與 ^3He 蒸氣壓與溫度之關係圖	45
圖 3-14	(a) HelioxVL 的主要外觀結構 (b) IVC 的內部構造	46
圖 3-15	HelioxVL 上端構造的俯視圖	47
圖 3-16	放置樣品於 HelioxVL 的樣品座上之示意圖	47
圖 3-17	HelioxVL 插入液氮桶的剖面示意圖	49
圖 3-18	^3He 封閉循環構造的冷卻機制圖	50
圖 4-1	氧化鋅奈米線樣品的 ρ -T 圖	52
圖 4-2	氧化鋅奈米線樣品的 ρ - T^{-1} 圖	54
圖 4-3	Z-1 原始數據和擬合(4.4)式的結果，實線為擬合後的曲線	55
圖 4-4	Z-1 原始數據和 σ_3 、 E_3 設為零再擬合(4.4)式的結果，實線為擬合後的曲線	55
圖 4-5	Z-2 原始數據和擬合(4.4)式的結果，實線為擬合後的曲線	56
圖 4-6	Z-3 原始數據和擬合(4.4)式的結果，實線為擬合後的曲線	56
圖 4-7	空心點為平移過的原始數據，實線為擬合後的曲線，虛線為 Z-3 擬合得到的值帶回理論式各項的結果	57
圖 4-8	鎵摻雜氧化鋅奈米線的樣品 ρ -T 圖	59
圖 4-9	樣品 GZO-1 電阻值在不同磁場下對溫度的關係圖	61
圖 4-10	樣品 GZO-1 在不同溫度下電阻率對零磁場電阻率的變化圖	62
圖 4-11	平移樣品 GZO-1 幾個低溫磁電阻的示意圖	62
圖 4-12	樣品 GZO-2 在不同溫度下電阻率對零磁場電阻率的變化圖	63
圖 4-13	平移樣品 GZO-2 幾個低溫磁電阻的示意圖	63
圖 4-14	樣品 GZO-1 以三維和一維的磁電阻理論式擬合各溫度磁電阻資料的結果，實線為各維度擬合後的曲線	65
圖 4-15	樣品 GZO-2 以三維和一維的磁電阻理論式擬合各溫度磁電阻資料的結果，實線為各維度擬合後的曲線	66
圖 4-16	取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-1 在溫度為 0.26 K 的磁電阻的結果	68
圖 4-17	取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-1 在溫度為 1 K 的磁電阻的結果	69
圖 4-18	取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-1 在溫度為 2 K 的磁電阻的結果	69
圖 4-19	取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-1 在溫度為 5 K 的磁電阻的結果	70

圖 4-20	取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-1 在溫度為 15 K 的磁電阻的結果.....	70
圖 4-21	取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-2 在溫度為 0.26 K 的磁電阻的結果.....	71
圖 4-22	取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-2 在溫度為 1 K 的磁電阻的結果.....	71
圖 4-23	取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-2 在溫度為 2 K 的磁電阻的結果.....	72
圖 4-24	取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-2 在溫度為 5 K 的磁電阻的結果.....	72
圖 4-25	樣品 GZO-1 擬合磁電阻得到的 L_0 值對溫度作圖的結果，虛線為樣品 GZO-1 的奈米線直徑.....	74
圖 4-26	樣品 GZO-2 擬合磁電阻得到的 L_0 值對溫度作圖的結果，虛線為樣品 GZO-2 的奈米線直徑.....	74
圖 4-27	各溫度下的電阻值隨時間做漲落變化的示意圖.....	75
圖 4-28	樣品 GZO-1 以 6 K-20 K 範圍的 L_0 值擬合電子-聲子散射的結果...	77
圖 4-29	樣品 GZO-1 設 p 為自由參數或固定值($p = 2.28$)擬合常數項加上電子-聲子散射的結果.....	78



第一章、緒論

1-1 氧化鋅基本性質

氧化鋅(Zinc Oxide, ZnO)是一種II-VI族金屬氧化物，具有原生 n 型半導體的性質。氧化鋅在室溫下難溶於水(1.6×10^{-5} g/L)，但溶於酸鹼，呈現白色固體狀，具有極高的熔點(1975°C)和熱穩定性，密度為 5.6 g/cm^3 。晶體結構有分為閃鋅礦(zinc-blende)、纖維鋅礦(wurtzite)和岩鹽(rocksalt)這三種結構[1]，其中以 wurtzite 為常溫常壓環境下最常見的結構(圖 1-1)。wurtzite 的鋅原子和氧原子是以六方最密堆積(hexagonal closed-packed)方式形成晶格結構：晶格常數 $a=0.325 \text{ nm}$ ， $c=0.521 \text{ nm}$ ， c/a 的比值為 1.603，很接近 hexagonal 結構的理想值($c/a=1.633$)。wurtzite 晶格結構如圖 1-1 所示，每個鋅(氧)原子旁邊都有四個氧(鋅)原子圍繞。

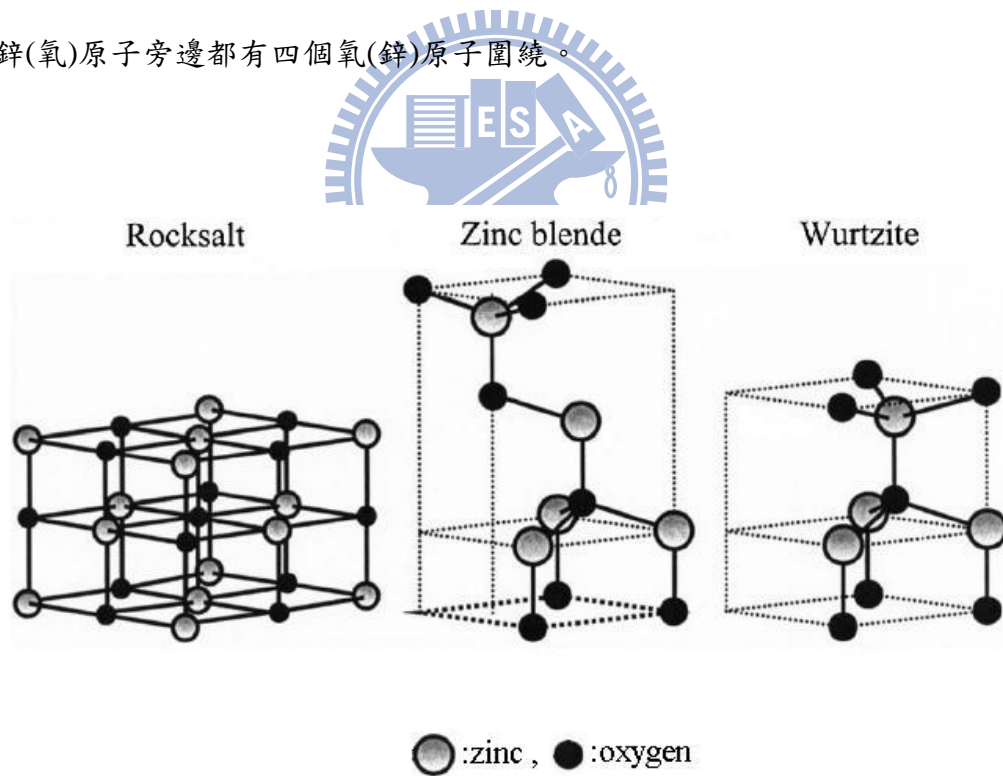


圖 1-1 氧化鋅的三種晶格結構

氧化鋅擁有極寬大的直接能隙($E_g = 3.4 \text{ eV}$)，比非直接能隙半導體產生的有效量光子多，且被廣泛應用在綠光、紫外光的一些光電元件上，如光電二極管(photodiodes)

或光偵測器(photodetectors)[2,3]。此外，氧化鋅也具有很高的電子-電洞對(exciton)束縛能(~60 meV)，比室溫下的熱能($k_B T = 25$ meV)大了 2 倍以上，所以在室溫或更高溫度下也能穩定的發光。

氧化鋅的本徵性缺陷(intrinsic defects)：氧空缺或鋅格隙原子(interstitial zinc atoms)，讓氧化鋅成為了 *n*-type 的導電性質，而且透過摻雜其他元素如鎵[4]、鉛、銻，調整摻雜的濃度，可以讓氧化鋅轉變到金屬導電態。*N*-type 的氧化鋅也有極高的穿透率和導電率，在透明導電玻璃的應用上[5]，有極大的潛力。

更多的氧化鋅基本參數列於表 1-1[6]，不過此表還有一些不確定值，例如對於 *p*-type 的氧化鋅而言，電洞遷移率和有效質量仍存在著討論的空間。

表 1-1 氧化鋅參數表

Properties of wurtzite ZnO

Property	Value
Lattice parameters at 300 K	
a_0	0.324 95 nm
c_0	0.520 69 nm
a_0/c_0	1.602 (ideal hexagonal structure shows 1.633)
u	0.345
Density	5.606 g cm^{-3}
Stable phase at 300 K	Wurtzite
Melting point	$1975 \text{ }^\circ\text{C}$
Thermal conductivity	0.6, 1–1.2
Linear expansion coefficient (/C)	$a_0: 6.5 \times 10^{-6}$ $c_0: 3.0 \times 10^{-6}$
Static dielectric constant	8.656
Refractive index	2.008, 2.029
Energy gap	3.4 eV, direct
Intrinsic carrier concentration	$<10^6 \text{ cm}^{-3}$
Exciton binding energy	60 meV
Electron effective mass	0.24
Electron Hall mobility at 300 K for low <i>n</i> -type conductivity	$200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Hole effective mass	0.59
Hole Hall mobility at 300 K for low <i>p</i> -type conductivity	$5\text{--}50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

氧化鋅的傳導特性被認為是由於熱激發造成的電子由雜質能帶躍遷至導電帶的傳輸行為，其電阻率隨著溫度降低而升高，而且在極低溫下會更快速的加大，其電阻率與溫度的關係[7]為

$$\rho(T) \propto \rho_1 \exp\left(\frac{E_1}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

但是氧化鋅在不同的溫度範圍其傳導機制也不盡相同，在低溫區域時，導電電子被局限在雜質能帶，只能藉由吸收聲子的能量進行跳躍傳導，而跳躍傳導在近期的文獻中又出現近鄰跳躍(nearest-neighbor hopping)[8]和變程跳躍(variable-range hopping)[9]兩種

種導電機制，其中 Mott 提出的 $\sigma = \sigma_{M0} \exp\left(-\frac{T_M}{T}\right)^{1/(d+1)}$ 理論式，和 Efros and Shklovskii

在極低溫下修正為 $\sigma = \sigma_{ES0} \exp\left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2}$ 的理論式，都是變程跳躍中被廣泛應用的理論，

對於半導體在低溫下的研究有很重要的影響。不過氧化鋅材料的導電機制尚未被透徹的理解，尤其是在奈米等級的維度下，還有更深入的地方等著我們去探討。

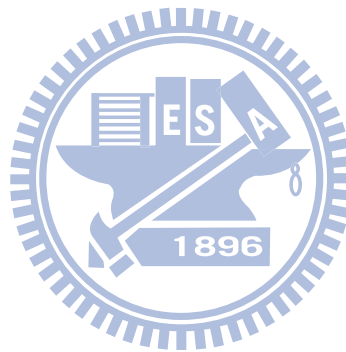
所以對於實驗的氧化鋅奈米線樣品，我們使用 FIB (focused ion beam) 技術去製作電極，再將接上電極的樣品放入低溫環境做電阻變化量測，我們使用四點量測法以求得正確的奈米線電阻值後，觀察樣品電阻率隨溫度變化的行為，再加以探討並研究隱含於其中的物理導電機制。

1-2 鎵摻雜氧化鋅奈米線

摻雜雜質後的氧化鋅材料，因為雜質原子不同而導致載子濃度的改變，會讓樣品的電阻率也產生變化，因為雜質能提供比原本半導體組成原子多餘的電子或電洞，這些被輕微束縛住的電子、電洞在材料導電能力上就有很大的幫助。我們的樣品是有摻雜鎵的氧化鋅奈米線，製作電極的過程與原生氧化鋅奈米線樣品的製備過程一樣，都是透過 FIB 技術將電極接上我們的奈米線，再放入低溫環境下做電性量測，不過在研

究的目標上就有些不同。

第一部分是電阻率的量測，我們一樣使用四點量測法量測樣品的電阻，觀察電阻率隨溫度下降而變化的情形。第二部分是做磁電阻的量測，我們知道摻雜雜質會提高材料的載子濃度，當載子濃度已經對應到金屬-絕緣體轉變的金屬態載子濃度時，一些電子的量子干涉現象在極低溫就會顯現出來，如弱局域效應[10]、電子-電子交互作用等，這些效應對樣品的影響就會表現於樣品的電阻行為中。我們的研究方法是施加一個垂直奈米線方向的磁場，透過改變磁場強度大小，觀察樣品磁電阻的變化行為，因為磁場會改變電子波函數的相位，量子干涉效應被破壞的結果就可以直接從電阻值觀察到，我們再從得到的磁電阻值資料，應用各種理論來分析之，就可以深入地探討摻雜鎵的氧化鋅奈米線在低溫下的一些物理導電性值。



第二章、基本理論

2-1 低摻雜半導體雜質理論

2-1-1 N 型半導體

半導體可以透過加入雜質或產生缺陷讓本體的電性發生改變，而半導體加入雜質的動作稱為摻雜(doping)。雜質可分為施體雜質(donor impurity atom)和受體雜質(acceptor impurity atom)，其分類的依據是由雜質在半導體中的行為來決定的，例如在半導體中施體雜質會提供施體電子，受體雜質則是提供電洞。

舉例來說，在半導體氧化鋅中摻雜Ⅲ族元素鎵(Ga)當作鋅(Zn)的替代原子，因為Ⅲ族元素帶有三個價電子，其中兩個會和氧形成共價鍵，另一個則會被鎵離子輕微的束縛住，我們稱這被輕微束縛的價電子為施體電子(donor electron)，如圖 2-1 所示。要將施體電子從施體能帶(donor level)提升到導電帶的能量，低於破壞共價鍵電子所需要的能量，所以只要提供一點熱能，施體電子就能被提升到導電帶，可以在晶體之中移動產生電流，而丟出施體電子的鎵離子則是被固定在晶格中，如圖 2-2 所示， E_d 是施體電子所處的能量狀態。這種增加導電帶的電子卻不增加價電帶的電洞的半導體材料，我們稱之為 *n* 型半導體[11]。而非刻意摻雜的氧化鋅，因為其本徵性就可能產生氧空缺或鋅格隙原子的缺陷，不用透過摻雜其他雜質，就能使氧化鋅成為 *n* 型半導體的材料。

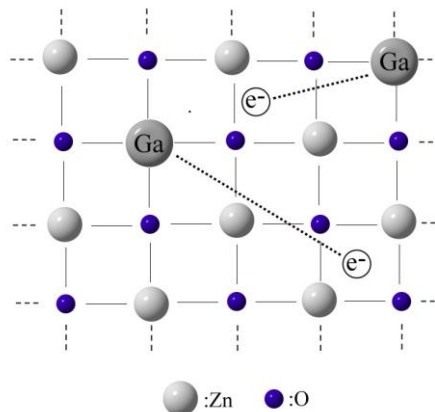


圖 2-1 氧化鋅摻雜鎵的二維示意圖

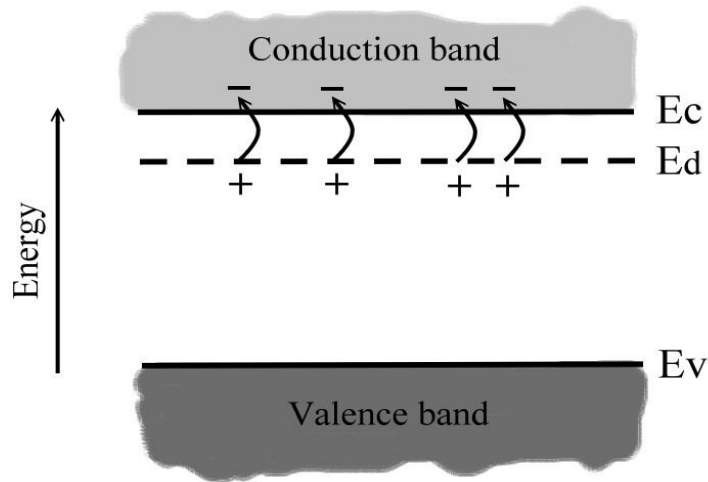


圖 2-2 施體電子躍升至導電帶示意圖

2-1-2 淺層施體雜質

在低溫的情況下，半導體的主要電性都是由雜質來決定，所以對於雜質的一些特性，是我們研究低溫半導體電性的重要課題。而在雜質的特性中，游離能(ionization energy)是一個特別重要的物理量，這代表需要多少能量才能讓一個施體電子躍升至導電帶，而且由游離能的能量大小，可以進而推算出雜質所處的能階位置。

為了計算施體原子的游離能，我們應用了波爾的氫原子理論：將施體原子視為最外層電子以內帶一個正電荷的離子核，和最外層帶一個負電荷的電子，我們可以得到施體電子和施體離子核的距離 r

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m^* e^2} = \epsilon_r \left(\frac{m_0}{m^*}\right) n^2 a_0, \quad \text{其中 } a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_0 e^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.1)$$

ϵ_r ：材料的相對介電常數， ϵ_0 ：真空介電係數， m^* ：電子有效質量， m_0 ：電子靜止質量， a_0 ：波爾半徑。

將得到的距離 r 帶入施體原子(施體離子核和施體電子的鍵結系統)的總能

$$E_n = K + U = -\frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)} \left(\frac{1}{r_n}\right) \quad (2.2)$$

我們就可以推得施體電子的游離能

$$E_d = \frac{e^4 m^*}{2(4\pi\epsilon_r \epsilon_0 n \hbar)^2} \quad (2.3)$$

由上述公式來看，游離能和電子有效質量及材料的介電常數有很大的關係，所以摻雜不同的雜質進入半導體中，其施體原子的游離能就不會相同，而且在低溫下是由雜質主導半導體的性質，不同的游離能會讓電性差別更加明顯。參考圖 2-2，當施體電子的游離能跟能隙(band gap)比起來相對很小時，表示施體雜質的能階位置很靠近傳導帶，我們就稱這種低游離能的雜質為淺層施體雜質(shallow impurity donor)。

回到氧化鋅的討論上，在非刻意摻雜的 n 型半導體氧化鋅中，雖然本徵性缺陷包含鋅格隙原子和氧空缺，但有研究顯示鋅格隙原子是氧化鋅主要的施體雜質，其施體電子的游離能大小約為 30-50 meV[12]。和氧化鋅的能隙大小(3.4 eV)比較起來，鋅格隙原子的游離能遠小於能隙，所以非刻意摻雜的氧化鋅缺陷就是屬於淺層施體雜質。

2-1-3 半導體的雜質能帶結構

對於一個低摻雜的 n 型半導體來說，不可能只存在施體(donor)而沒有受體(acceptor)，我們把這種同時存在施體雜質和受體雜質的半導體，稱為補償半導體(compensation semiconductor)。首先我們假設主要雜質都是淺層施體雜質，在低溫下，因為受體的電子能量都比施體的電子能量低，所以有 N_A 個受體都會從 N_A 個施體那裡各捕捉一個電子過去而帶負電荷，施體則是失去一個電子而帶正電荷。因此在 n 型半導體中不只有電中性的施體，也含有帶正電荷的施體和帶負電荷的受體，不過在施體能階分散的貢獻上，主要是來自隨機分佈的 $2 N_A$ 個帶電離子，這些帶電離子所造成的隨機電場會對每個施體能階做不等量的修正(圖 2-3)。

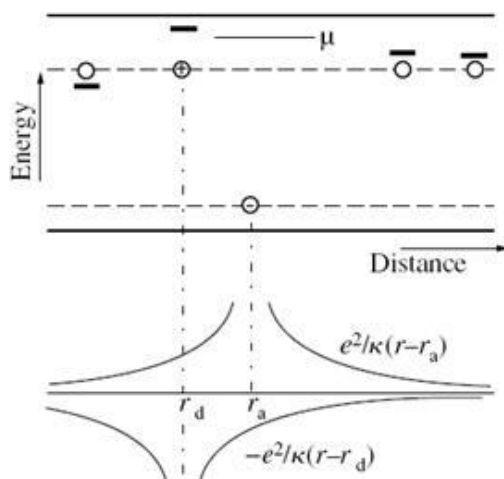


圖 2-3 各帶電雜質的電位圖， μ 為費米能階

用 $\Delta\varepsilon_i$ 表示一個因為隨機分佈的離子而讓施體 i 電子狀態改變的能量修正， E_0 代表未受電場影響的孤立施體能量，則施體的能量 ε_i 可以表示為

$$\varepsilon_i = E_0 + \Delta\varepsilon_i, \quad \Delta\varepsilon_i = \frac{e^2}{K} \left[\sum_a^{acc} \frac{1}{|r_i - r_a|} - \sum_{d \neq i}^{don} \frac{1}{|r_i - r_d|} \right] \quad (2.4)$$

第一項集合是所有的受體對施體 i 的修正，第二項集合則是除了施體 i 的所有施體對施體 i 的修正。因為這些能量修正項的關係，每個施體能階的位置都不相同，散步再施體能階附近，所以我們對於這些修正後的能階集合，就以雜質能帶(impurity band)來表示。

考慮雜質施體和受體的數量，我們可以討論在兩種極端情況下的雜質能帶結構，一種是受體數量遠小於施體數量 ($N_A \ll N_D$)，一種則是受體數量趨近於施體數量 ($N_A \approx N_D$)，我們引進 K 這個參數來表示受體和施體的數量比，定義為

$$K = \frac{N_A}{N_D}, \quad 0 \leq K \leq 1 \quad (2.5)$$

在半導體是低補償 ($K \ll 1$) 的情形下，幾乎所有的施體都還束縛其施體電子，所以費米能階 (μ) 的位置會在雜質能帶的上半部分，和孤立施體能量 E_0 比較起來費米能量是

一個正值。相反的在高補償($K \rightarrow 1$)情況時，大部分的施體電子都會被受體捕捉過去，只有深層的施體才能留住其施體電子，所以費米能階位置會在雜質能帶的下半部，和 E_0 比較會是一個負值(圖 2-4)。

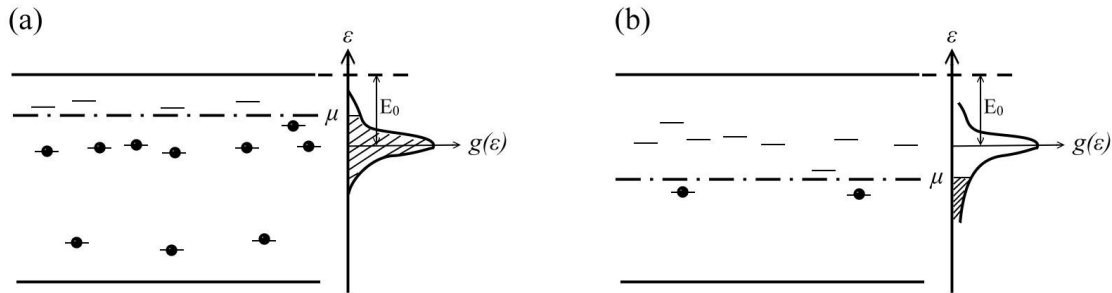


圖 2-4 (a)低補償($K \ll 1$) (b)高補償($K \rightarrow 1$)的半導體能階示意圖

另外，在低補償($K < 0.2$)的半導體中還多了一種雜質能帶結構-上層雜質能階 (D⁻ band)[13]，顯示出半導體的雜質濃度已夠高，接近金屬絕緣體轉變的雜質濃度極限，這個上層雜質能階會提供半導體多一種導電機制，因為能階位置介於導電帶 (conduction band)和下層雜質能階(lower impurity band)之間，所以電子經由熱激發到上層雜質能階的能量也介於兩者之間，如圖 2-5。雜質能帶分裂成上下兩個小能帶的現象，通常出現在無序的系統中，和下層雜質能帶相比有較高的遷移率和較大的狀態半徑，和導電帶相比又比較靠近費米能階，所以在中間的溫度區間競爭材料的導電機制時，會由 D⁻ band 來主導。

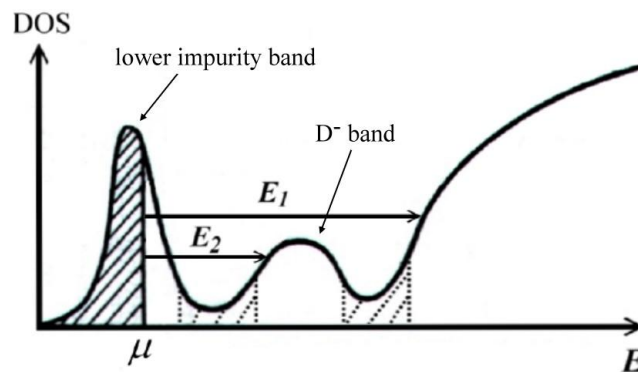


圖 2-5 N-type 半導體的狀態密度和能量關係圖

2-2 金屬-絕緣體轉換 (Metal-Insulator Transition)

金屬和絕緣體之間最基本的差別在於兩者費米能階附近的電子狀態，金屬的電子是可以自由移動的，而絕緣體的電子則是被局域住的，兩者的物理性質主要可以從導電率來分辨。但是在溫度 $T \neq 0$ 時，絕緣體還是可以靠跳躍傳導的機制導電，所以要分辨材料是金屬或是絕緣體，只有在 $T = 0$ 情況下才能確切的決定。影響金屬-絕緣體轉換[14]的主要因素有無序(disorder)和電子-電子交互作用，發生在一個沒有電子交互作用的無序系統中稱為 Anderson 轉換，而發生在電子交互作用的系統中稱為 Mott 轉換[15]，但是現實中兩種因素都會同時存在，所以金屬-絕緣體轉換更貼切的說法應該是 Anderson-Mott 轉換。以下我們就分三個重點理論來描述金屬-絕緣體轉換。

2-2-1 局域化狀態

在半導體中雜質的施體電子，因為被施體原子輕微的束縛住，不像導體中的自由電子一樣可以自由移動，這些施體電子的波函數會被局限在某個區域中，隨著時間進行也不會拓展至其他的雜質原子而構成典型的晶體能帶，所以在 2-1-3 節中提到的雜質能帶是指「雜質能階的集合」。我們把電子波函數被局限於某個區域的狀態稱為局域化狀態(localized states)，而離開這個區域的電子波函數則會呈指數遞減

$$\psi \rightarrow f(r)e^{-r/\xi} \quad \text{as } r \rightarrow \infty \quad (2.6)$$

ξ 稱為局域化半徑或局域化長度。因此在一個井寬為 a 的三維位能井

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r > a \\ -U_0, & r \leq a \end{cases} \quad (2.7)$$

在無窮遠時的電子波函數會遞減為

$$\psi \propto \frac{1}{r} e^{-r/\xi}, \quad \xi = \frac{\hbar}{\sqrt{2m|E|}} \quad (2.8)$$

E 是距離位能井上緣的電子能階位置。

在一個由單位電荷 e 造的庫倫位能 $U = -(e^2/r)$ 中，我們特別稱局域化長度為波爾半徑(Bohr radius) $a_B = \hbar^2 / me^2$ ，在波爾的氫原子理論中，我們知道能階 E_n 和電子波函數 ψ_n 會和主量子數 n 有關

$$\begin{cases} E_n = E_1 / n^2 \\ \psi_n = C(n)r^{n-1}e^{-r/na_B}, r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.9)$$

$C(n)$ 是一個常數，由(2.9)式和(2.6)式比較，我們可以知道局域化長度和主量子數的關係 $\xi_n = na_B$ 。回到雜質原子的討論，我們應用波爾氫原子的理論，以類氫原子的模型來模擬淺層雜質原子的波爾半徑

$$a_B^* = \epsilon \hbar^2 / m^* e^2 \quad (2.10)$$

代入 $\xi_n^* = na_B^*$ ，就可以得到雜質原子的局域化長度，所以通常雜質原子基態($n=1$)的局域化長度，我們都會設為 a_B^* 。

局域化狀態在低溫的狀態下，對半導體材料的導電能力有很大的影響，被局域住的電子不像自由電子氣體一樣可以任意移動，必須經由從被佔據的狀態(state)跳到未被佔據的狀態來作電子傳輸，我們稱這種傳輸行為是跳躍傳導(hopping conduction)，關於跳躍傳導的理論，在第 2-3 章節會有更詳細的介紹。

2-2-2 Mott 轉換 (Mott Transition)

考慮一個施體雜質的系統，其中的電子波函數都是處於局域化狀態，波爾半徑為 $a_B^* = \epsilon \hbar^2 / m^* e^2$ ，我們將這波爾半徑和描述自由載子的屏蔽半徑 r_e 做比較

$$r_e = \left(\frac{4me^2 n^{1/3}}{\epsilon \hbar^2} \right)^{-1/2} = \frac{1}{2} (a_B n^{-1/3})^{1/2} \quad (2.11)$$

也就是說，如果電子是被局域住的話，就用 a_B^* 來描述施體雜質系統；如果電子是自由移動的，就用 r_e 來描述。假使 $r_e > a_B^*$ ，屏蔽效應就不那麼重要了，每個電子都會被局域在自己的施體原子附近，讓材料呈現絕緣體性質。假使 $r_e < a_B^*$ ，絕緣體狀態就不再那麼穩定，因為如果電子離開其施體原子的話，因為屏蔽效應的關係電子就很難再回到原本的施體原子中，而成為自由移動的電子。所以發生金屬-絕緣體轉換的情形就是在 $r_e = a_B^*$ 的時候

$$\frac{1}{2}(a_B n_c^{-1/3})^{1/2} = a_B, \quad a_B n_c^{1/3} = 0.25 \quad (2.12)$$

其中 n_c 是發生轉換時的臨界雜質濃度，我們稱此種金屬-絕緣體轉換為 Mott 轉換。以下我們用更正式的说法來解釋 Mott 轉換發生的機制。

由包立不相容原理(Pauli principle)得知，兩個自旋不同的電子才能在同一個能階上存在，而且當施體原子上已經佔有一個電子時，其他的電子要進入這個原子就必須克服電子間的排斥力，所以第二顆電子的能階會較第一顆電子高出一個能量

$U \approx e^2 / \epsilon a_B$ ，我們稱此能量為 Hubbard 能量。假使雜質濃度 n 不為零的話，因為波函數重疊的關係，兩個不同能量的電子能階都會分裂成細小能帶(minibands)，每個細小能帶都有 nV (V 為體積)個能階。因為電子的濃度和雜質的濃度都為 n ，所以在下面細小能帶的 n 個能階都會被電子填滿，而在上面細小能帶的 nV 個能階則是空態，在費米能階形成一個能隙，所以材料呈現出絕緣體的性質(圖 2-6)。

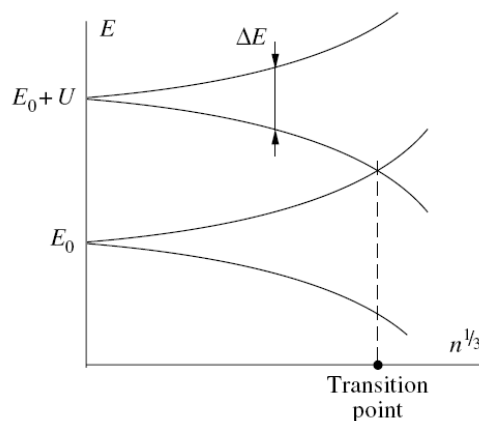


圖 2-6 能帶隨雜質濃度變化示意圖

細小能帶的能帶寬度 ΔE 可以由轉換積分 J (transfer integral) 表示

$$\Delta E \approx 2J \approx 2 \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d^3 r \quad (2.13)$$

當 $i=j$ 時，即 $J = \int \psi_j^* \hat{H} \psi_j d^3 r$ ，代表一個沒有微擾的能階 E_0 。當 ψ_j^* 被 ψ_i^* 取代時，則不管雜質位置在哪裡， J 都不會為零，其值以 $\exp(-r_{ij}/a_B)$ 作指數衰減

$$\Delta E \approx 2 \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d^3 r \approx 2E_0 \exp\left(\frac{-r_{ij}}{a_B}\right) \approx 2E_0 \exp\left(\frac{-1}{a_B n^{1/3}}\right) \quad (2.14)$$

所以隨著雜質濃度增加達到臨界值 n_c ，能帶就會合併在一起，即細小能帶的能帶寬度和 Hubbard 能量值一樣時，就是 Mott 轉換發生的時間點

$$U \approx \Delta E \approx 2E_0 \exp\left(\frac{-1}{a_B n_c^{1/3}}\right) \quad (2.15)$$

而且從 2.12 式得知 $a_B n^{1/3} = 0.25$ ，帶入 2.15 式可以得知 $U \approx E_0$ 。

2-2-3 Anderson 轉換 (Anderson Transition)

Anderson 考慮一個有著不同深度的週期性晶格位能井，假設在這些位能井裡的能階都是介於 W 能量間隔之中，而且在此間隔的狀態密度是一個定值(圖 2-7)，我們就可以得到

$$\frac{\partial N}{\partial \varepsilon} = \begin{cases} N/W & \text{at } |\varepsilon| \leq W/2 \\ 0 & \text{at } |\varepsilon| > W/2 \end{cases} \quad (2.16)$$

因為波函數有 $\exp(-r/a_B)$ 項，所以我們知道電子的波函數是被局域住的，如果兩個相鄰位能井的距離 r_{12} 小於波爾半徑 a_B ，即 $r_{12} \gg a_B$ ，則轉換積分 J (transfer integral) 會有一個很小的值

$$J = \int \psi_1^* \hat{H} \psi_2 d^3 r \propto \exp(-r_{12}/a_B) \quad (2.17)$$

考慮三維的情況，Anderson 得到了基態波函數的對稱性是決定於無序程度上的結論，在這結論中決定性的參數是能量比值 J/W ，假使滿足

$$\frac{J}{W} \geq \left(\frac{J}{W} \right)_{critical} \quad (2.18)$$

這個情況，開始會有一些非局域化的狀態出現在能帶中間 ($\varepsilon=0$)，則金屬導電性就會存在，而且隨著 J/W 值的增加，非局域化狀態的階層也會變的越來越寬。

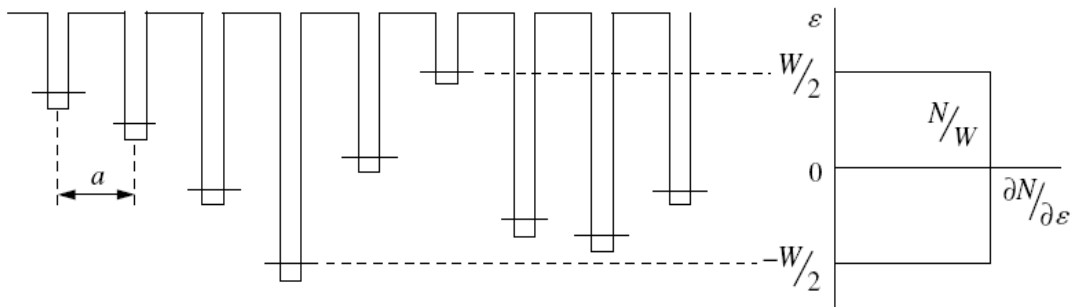


圖 2-7 不同深度的週期性位能井

J/W 比例在 Anderson 轉換中的意義，我們可以進一步用量子力學來作解釋。在第一階微擾理論裡，兩個在不同井深的波函數 φ_1 、 φ_2 的有限重疊，會造成波函數微小的修正

$$\begin{cases} \psi_1 = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \\ \psi_2 = -c_2 \varphi_1 + c_1 \varphi_2 \end{cases}, c_2 = J/(E_{10} - E_{20}) \quad (2.19)$$

當 $c_2 \ll c_1 \approx 1$ 時，所有的電子都會被局域在自己原本的位能井中。但是假使兩個位能井是相等的，能階 E_0 會分裂成兩個能階 $E_{1,2} \cong E_0 \pm J$ ，其中 $E_0 = E_{10} = E_{20}$ (圖 2-8)，則

兩個狀態的波函數會均勻的分布在兩個位能井之間

$$\psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 \pm \varphi_2) \quad (2.20)$$

(2.19)和(2.20)兩式不只在波函數結構上不相同，能階的位移量也不同。對於兩個不同井深的位能井，各是對方位能井中的電子的微擾項，譬如能階 E_{10} 的位移量

$$\Delta_1 E \equiv E_1 - E_{10} \cong \int \varphi_1^* \hat{H}_2 \varphi_1 d^3 r \propto \exp(-2r_{12}/a_B) \quad (2.21)$$

而對於兩個相等的位能井

$$\Delta E \sim J \propto \exp(-r_{12}/a_B) \quad (2.22)$$

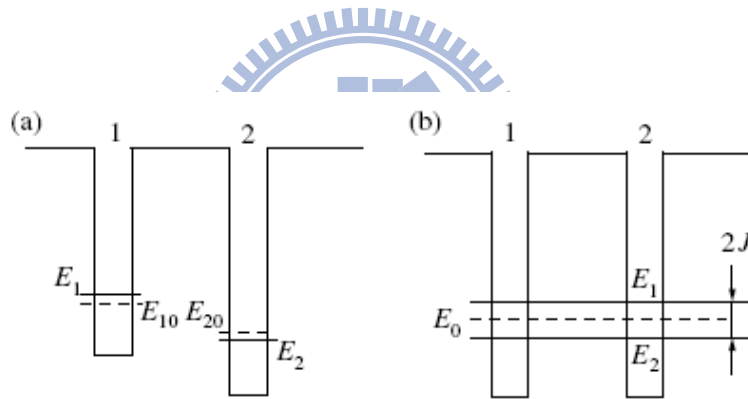


圖 2-8 (a)兩個不同深度位能井的能階位移 (b)兩個同深度位能井的能階分裂

所以我們可以知道 J/W 是相等的位能井的一個部分，而極值 $(J/W)_{\text{critical}}$ 就可被預測為一個非局域化波函數的門檻，即如果 J/W 小於其極值的時候，在費米能階附近的波函數會是被局域住的狀態，這種材料我們稱為 Anderson 絕緣體。和能帶絕緣體 (band insulator) 不同的是，Anderson 絕緣體在費米能階的狀態密度是有限的，而能帶絕緣體的費米能階因為是在禁止能帶中，所以狀態密度是零。我們把開始變成非局域化狀態的能階稱為遷移邊界 (mobility edge)，等同於扮演導電帶最低位置的角色，當費米能

階和遷移邊界一致時，就是材料發生金屬-絕緣體轉變的時候，所以可以靠調整 J/W 參數或費米能階的位置，讓材料產生 Anderson 轉換。

在上一章節 2-3-2 我們提到了 Mott 轉換，我們就在此和 Anderson 轉換做個比較。Mott 轉換主要是考慮電子離子間的庫倫作用力對導電性的改變，材料的無序程度相對來說就不是那麼重要，而 Anderson 轉換就是考慮材料無序程度的影響，以單一電子的系統來做近似的結果(圖 2-9)。我們稍微改寫一下 Mott 轉換的(2.15)式

$$a_B n^{1/3} = - \left(\ln \frac{c_m U}{E_0} \right)^{-1} \quad (2.23)$$

Anderson 轉換的(2.18)式也可以寫成這種形式

$$a_B n^{1/3} = - \left(\ln \frac{c_a W}{E_0} \right)^{-1}, \quad c_a = \left(\frac{J}{W} \right)_{critical} \quad (2.24)$$

我們可以從這兩式看出對這兩種金屬-絕緣體轉換來說， $a_B n^{1/3}$ 的估計幾乎差不多。

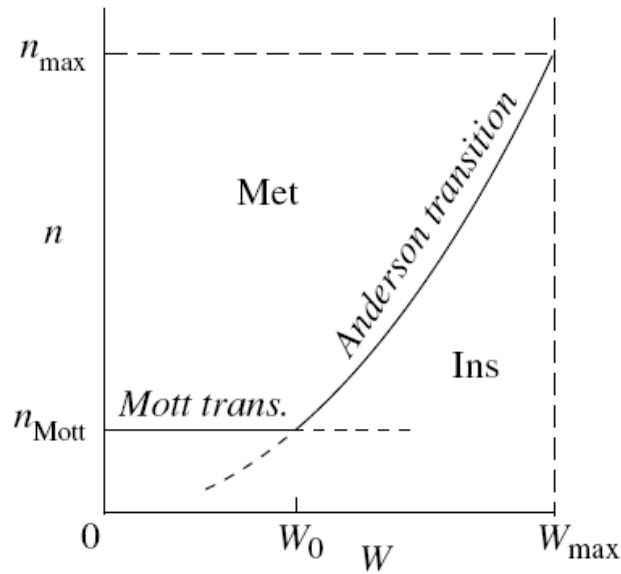


圖 2-9 電子濃度對無序程度的示意圖， W 代表無序程度的量級， a_B 設為常數

2-3 跳躍電導 (hopping conduction)

2-3-1 近鄰跳躍 (nearest-neighbor hopping)

當半導體材料在低溫的情況下，環境提供的熱能已經不夠讓電子躍升至導電帶，相對的電子在雜質能帶的兩個局域態做跳躍，因為所需能量不多，就變成了低溫下材料主要的導電機制。其中跳躍傳導最簡單的形式就是在兩個距離最相近能階間的傳導現象，稱為近鄰傳導，發生的機制是終點端一定是空狀態，電子才能從一個狀態跳至另一個狀態，而終點端是否為空狀態的機率決定於其能量和費米能階的差距，正比於 $\exp(-|\mu - E_D|/T)$ ， E_D 為孤立施體的游離能。而參與跳躍傳導的聲子數量是由 $\exp(-\Delta_{ij}/T)$ 來決定，因為 $\Delta_{ij} = \varepsilon_i - \varepsilon_j \ll |\mu - E_D|$ ，所以可以知道參與的聲子數量很多。

舉例來說，圖 2-10 是一系列不同雜質濃度的鍺(Ge)樣品的電阻率對溫度關係圖，儘管電阻率隨著摻雜濃度的不同，樣品之間的電阻率會有極大差別，但是每個樣品都存在兩種不同的斜率，我們就假設有兩種不同的導電機制，對應到不同的溫度指數係數

$$\sigma = \sigma_b + \sigma_h = \sigma_{b0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_b}{T}\right) + \sigma_{h0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_h}{T}\right) \quad (2.25)$$

其中 $\varepsilon_b \gg \varepsilon_h$ 、 $\sigma_{b0} \gg \sigma_{h0}$ 。 σ_b 代表淺層雜質半導體常見的能帶導電項，是由熱能提供能量讓電子從雜質能階躍至導電帶，主要是控制材料在較高溫區的導電性質。隨著溫度的降低，因為熱能不夠，近鄰跳躍傳導項 σ_h 逐漸佔據優勢，電阻率就不再快速地上升，這兩種導電機制的分界線，從圖 2-10 可以看出隨著雜質濃度的增加，分界線的溫度就會越來越高。回到圖 2-10，我們更可以確信(2.26)式的 $\ln(\rho/\rho_0) \propto (1/T)$ 關係是正確的：在圖的右邊，不管任何雜質濃度的樣品，都可以看到有明顯的直線區域。

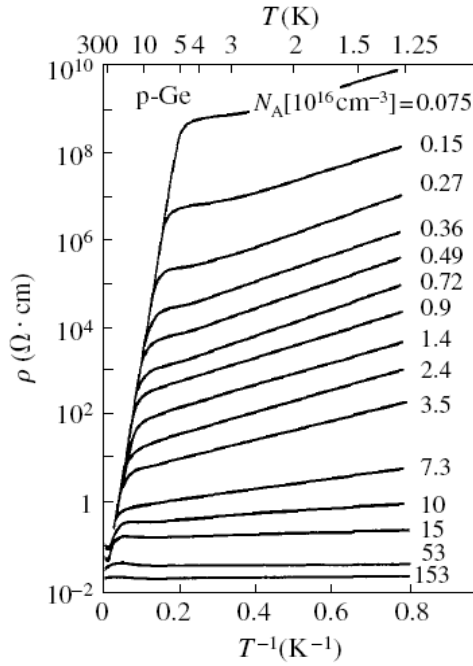


圖 2-10 不同雜質濃度的鍺樣品的電阻率對溫度關係圖

2-3-2 變程跳躍 (variable-range hopping)

當環境繼續降至更低的溫度，會讓在近鄰雜質之間的空態數量急遽減少，導致近鄰跳躍的傳導機制因為溫度過低而停止。Mott 首先提出電子在局域態跳躍的距離會隨著溫度降低而增加[16]，如圖 2-11，假設存在兩個位於費米能階附近且能量相差極小的局域態，電子在這兩個狀態做跳躍的機制就越來越重要。

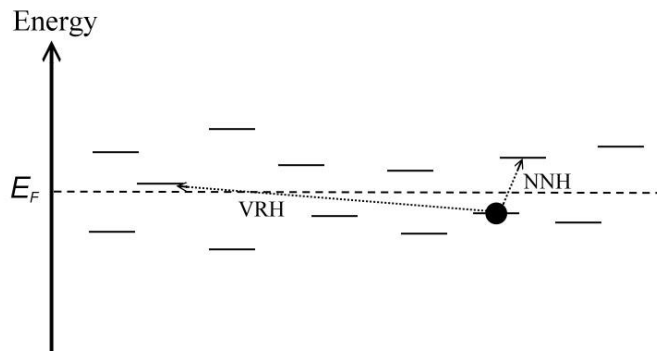


圖 2-11 NNH 與 VRH 兩種跳躍傳導機制示意圖

考慮一個電子從能量 E_i 位於座標 R_i 的初態，跳躍至能量 E_j 位於座標 R_j 的末態，所以跳躍距離為 $R = |R_i - R_j|$ ，能量差為 $\Delta E = E_j - E_i$ ，Mott 假設費米能階附近的狀態密度函數是一個固定常數(圖 2-12(a))，所以在費米能階附近的單位能量狀態數目與兩狀態的能量差分別為(2.26)式與(2.27)式

$$\left(\frac{4\pi}{3}\right)R^3 g(E_F) \quad (2.26)$$

$$\Delta E = 1/\left[(4\pi/3)R^3 g(E_F)\right] \quad (2.27)$$

假設兩個狀態的局域化長度幾乎相同，因為兩態的波函數交疊可以決定初態跳躍至末態的機率，跳躍機率就會正比於 $\exp(-2R/\xi)$ 。但實際上的跳躍傳導機制伴隨著電子吸收與放射聲子，在溫度很低的情況下($k_B T \ll \Delta E$)，跳躍機率由波茲曼因子 $\exp(-\Delta E/k_B T)$ 決定，所以考量上面兩個的因素影響，總躍遷機率 P 將會是

$$P \propto \exp\left(-\frac{2R}{\xi} - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.28)$$

我們將(2.27)式帶入(2.28)式，並令 $\frac{d}{dR} P = 0$ 可以得到機率的極大值，對應到的躍遷距離 R 為

$$R = \left[\frac{9\xi}{8\pi g(E_F)k_B T}\right]^{1/4} \quad (2.29)$$

由(2.29)式可以得知跳躍距離會隨著溫度作變化，所以稱這種跳躍機制為變程跳躍(variable-range hopping)。將(2.29)式帶回(2.28)式可以得到躍遷機率，因為電導率 σ 和電子的躍遷機率成正比，所以電導率可以表示為

$$\sigma = \sigma_{M0} \exp\left(-\frac{T_M}{T}\right)^{1/4}, \quad T_M = \left[\frac{18}{k_B g(E_F)\xi^3}\right] \quad (2.30)$$

我們可以將 R 和 ΔE 表示成 T_M 的函數，分別代表平均跳躍距離和平均跳躍能量

$$R = \frac{3}{8} \xi \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4} = \bar{R}_{hop, Mott} \quad (2.31)$$

$$\Delta E = \frac{1}{4} k_B T \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4} = \bar{W}_{hop, Mott} \quad (2.32)$$

對於維度為二維或一維的系統，推導電導率對溫度的關係式過程都很類似，分別對應到(2.30)式之指數項為 $1/3$ 和 $1/2$ ，如果以 d 代表系統的維度，則電導率可以改寫為

$$\sigma = \sigma_{M0} \exp\left(-\frac{T_M}{T}\right)^{1/(d+1)} \quad (2.33)$$

在 Mott 提出(2.33)式後沒隔幾年，Efros 和 Shklovskii 接著提出進一步的觀點，他們認為庫倫交互作用會影響費米能階附近的狀態密度函數，和能量形成一個拋物線的關係

$$g(\varepsilon) \propto \left(\frac{\kappa}{e^2} \right)^d |\varepsilon|^{d-1} g(0) = 0 \quad (2.34)$$

ε 是從費米能階算起的能量大小。因為庫倫交互作用，會導致電子從狀態 i 跳躍至狀態 j 的能量要多一個修正項 ($e^2 / \kappa R_{ij}$)，這個修正項代表一個電子-電洞對的庫倫交互作用能量，而兩個狀態間的最短距離為 $R_{min} \approx e^2 / \kappa \varepsilon$ 。在以費米能階為中心的能量範圍 $\Delta \varepsilon$ 中，局域態電子的狀態濃度 n 不大於 $R_{min}^{-3} \approx \frac{\kappa^3 \Delta \varepsilon^3}{e^6}$ ，則 $g(\varepsilon) = \frac{\delta n}{\delta \varepsilon}$ 不超過 $\frac{3\kappa^3 \Delta \varepsilon^2}{e^6}$ ，可以看出狀態密度函數會隨著能量範圍減小而變小，最後在費米能階位置的狀態密度會變小為零(圖 2-12(b))。

因此 Efros 和 Shklovskii 認為在溫度極低的情況下，因為狀態密度改變而使得電導率跟溫度的關係和(2.33)式不同，在三維系統下為

$$\sigma = \sigma_{ES0} \exp\left(-\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2}, T_{ES} = \frac{\beta_1 e^2}{\kappa \xi k_B} \quad (2.35)$$

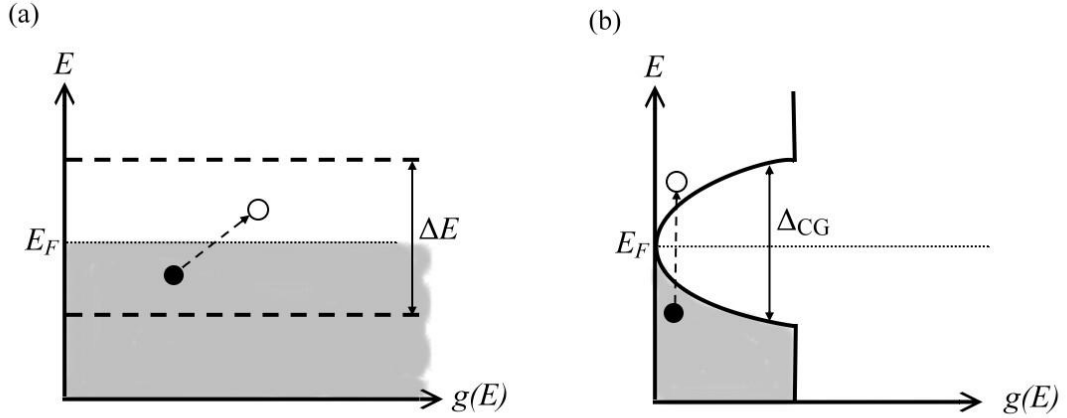


圖 2-12 (a) Mott VRH 的示意圖，費米能階附近的狀態密度函數為固定常數，

(b) ES VRH 的示意圖，費米能階附近的狀態密度函數為拋物線函數，其

中 Δ_{CG} 為庫倫能隙大小

β_1 為數值係數，電腦模擬計算得到的值約為 2.8。同樣可以將平均跳躍距離和平均跳躍能量表示為

$$\bar{R}_{hop,ES} = \frac{1}{4} \xi \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \quad (2.36)$$

$$\bar{W}_{hop,ES} = \frac{1}{2} k_B T \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \quad (2.37)$$

另外，我們預期在某一個溫度 T_{cross} 時，導電機制會由 Mott VRH 過渡到 ES VRH [17]，

所以當 $\bar{W}_{hop,Mott}$ 等於 $\bar{W}_{hop,ES}$ 時，可以求得 T_{cross}

$$T_{cross} = 16 \left(\frac{T_{ES}^2}{T_M} \right) \quad (2.38)$$

2-4 弱局域效應

2-4-1 電子傳輸行為

我們知道 $k_F = 2\pi/\lambda_F$ ， k_F 值越小代表波長越長，也代表電子的波動性越強越明顯，同樣的道理 l (或 l_{elastic}) 所代表的是電子彈性碰撞的平均自由路徑，此物理的模型中是將電子視為一顆一顆的古典剛體粒子，也就是自由電子氣模型，故 l 越大代表物質的粒子性越強。因為 $k_F l$ 的單位維度為 0，所以我們可藉由計算 $k_F l$ 的值，來討論此物質所呈現的是粒子性明顯或波動性，當 $k_F l$ 值越大代表粒子性越強，當 $k_F l$ 值越小代表波動性越強。

當 $k_F l \gg 1$ ，代表材料的無序程度很小，電子彈性碰撞的距離 l 甚大於電子波長 λ_F ，亦即電子與雜質或邊界的碰撞次數甚少，也就是所謂的彈道式傳輸，在整個空間中電子的傳輸行為可用延展態來描述，位於某個位置的不確定性為無窮大 $\Delta x \rightarrow \infty$ ，這在完美晶格中較容易發生。當 $k_F l \ll 1$ ，代表材料的無序程度很強，相較之下電子彈性碰撞的距離 l 甚短，可想像成電子不斷的遇到碰撞就幾乎被局域在某個空間，我們稱此電子為處於局域態，位於某個位置的不確定性 Δx 為有限值，電子波函數的干涉效應較明顯[18]，這在絕緣體中容易發生。存在這兩種極端情形之間的是 $k_F l \geq 1$ ，電子的碰撞事件之間不能再視為獨立的個別事件，電子波函數之間的干涉效應就不能再被忽略，此時我們將電子的狀態稱為弱局域狀態，而對應到的系統為弱無序系統，我們認為電子所做的運動為擴散式運動，亦即隨機無規則行走，因為所遭受的碰撞是無規則的，如圖 2-13 所示。

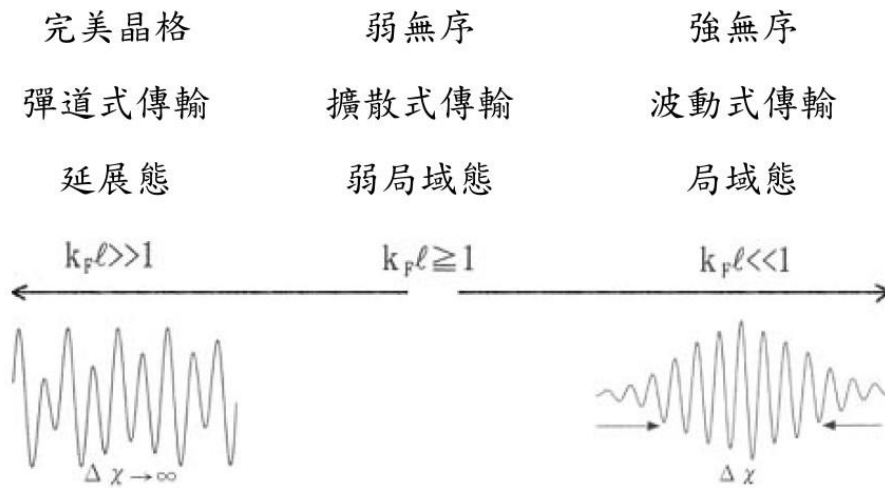


圖 2-13 不同無序程度下的電子傳輸行為

2-4-2 量子觀點對機率之修正

電子於空間中的某個 A 點傳導到 B 點時，有很多種可能性，如圖 2-14 所示，因為我們要討論的範圍在弱無序系統的弱局域態，即表示電子有多次散射機會做擴散運動，因此電子從 A 點到 B 點的過程中有較高的散射機率，就很有可能形成圖 2-14 中的 3 號路徑，於 A 到 B 的過程中形成一個迴圈(loop)。

當有 3 號路徑形成時，電子可選擇走 3' 方向，或是 3'' 方向，所以電子走 3 號路徑的機率變為原本的兩倍，電子在 O 點的機率增加，也就是電子從 A 點到 B 點的機率變小，代表電子傳導出去的機率變小，因此整個傳導空間的電阻上升。如果進一步的從微觀觀點來看，可看成路徑為 3 號的波函數碰到迴圈形成兩個波函數，於迴圈中有不同方向，在繞行完迴圈後，因所走的總路徑相同且過程皆為彈性碰撞，所以兩個波函數相位相同，在 O 點就產生所謂的建設性干涉。

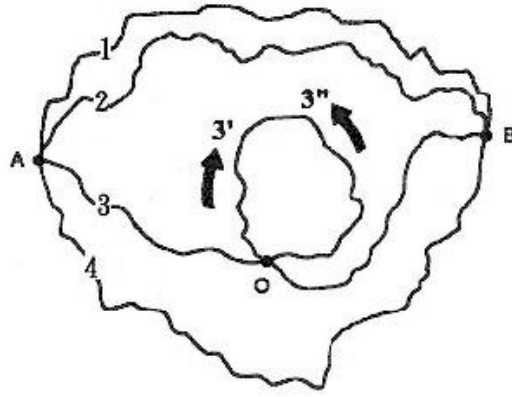


圖 2-14 電子從 A 點傳導到 B 點有多種可能的路徑，其中 3 號路徑會形成迴圈

電子在迴圈交叉處產生建設性干涉，我們可以寫下從迴圈起始點(O 點)，繞行一圈後到迴圈終點(O 點)的機率大小

$$\begin{aligned}
 |P(O, O)|^2 &= \sum_m |\psi_m e^{i\theta_m}|^2 + \sum_{m, m'} \psi_m \psi_{m'}^* e^{i\theta_m} e^{-i\theta_{m'}} \\
 &= \sum_m |\psi_m|^2 + \sum_{m, m'} \psi_m \psi_{m'}^* = 2 \sum_m |\psi_m|^2
 \end{aligned} \tag{2.39}$$

m 為不同路徑， m 和 m' 相同迴圈卻不同方向，其中 $\psi_m = \psi_{m'}$ 。由(2-39)式可得到在迴圈的交叉點處，電子的機率為古典不考慮干涉效應的兩倍。電子在整個空間的機率分佈如圖 2-15 所示，在 O 點機率為原來的兩倍。因弱局域效應所加進的干涉項對電子從 O 點回到 O 點的機率變化大小，則和古典機率相等，即 $|P_{cla}(O, O)|^2 = |P_{int}(O, O)|^2$

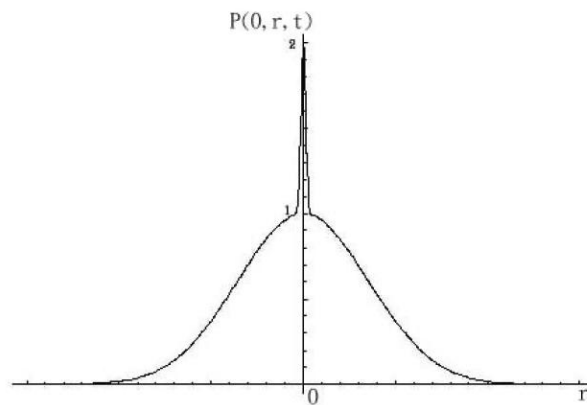


圖 2-15 加入弱局域效應的干涉項後，電子在空間的機率分佈圖

2-4-3 同調長度 (coherent length)

我們假設發生弱局域效應的情況，是當電子彈性碰撞的平均自由路徑 $<$ 同調長度時，也就是 $l < L_\phi$ 時，或是說只要電子發生彈性碰撞的時間($\tau_{elastic}$)比發生非彈性碰撞的時間(τ_ϕ)還要來的快或短，就可能發生弱局域效應， L_ϕ 與 τ_ϕ 的關係可用擴散方程式來表示

$$L_\phi = \sqrt{D\tau_\phi} \quad (2.40)$$

其中 D 為擴散常數。我們習慣上稱平均非彈性自由路徑為同調長度 L_ϕ (coherent length)，因為我們可以確定此單一電子在行走 L_ϕ 長度的過程中，因為電子都是發生彈性碰撞，電子的能量並沒有改變且是維持同調性的。但是假使電子所總行走的距離大於 L_ϕ ，發生過非彈性碰撞後，則能量和發生非彈性碰撞前的能量即不相同，便不再有同調性，上述我們所謂的弱局域效應將不會發生。

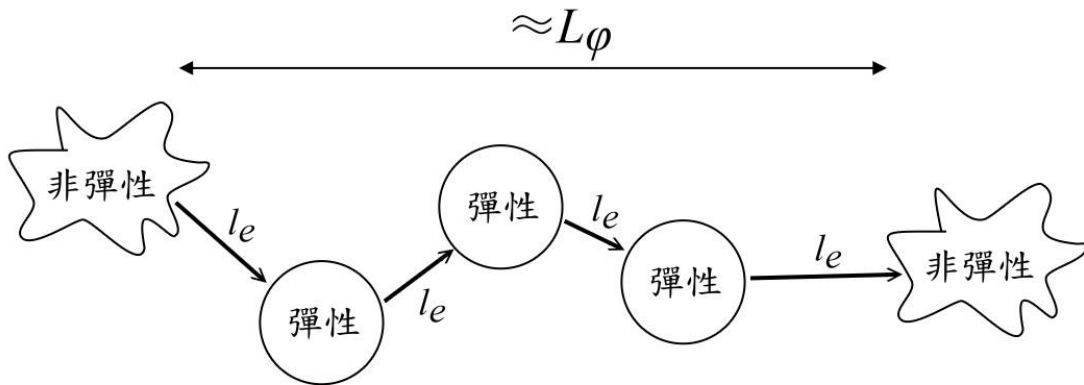


圖 2-16 在兩次非彈性碰撞中，發生許多次的彈性碰撞，我們稱在兩次非彈性碰撞間所行走的長度為 L_ϕ

2-5 相位破壞機制

某些物理機制和電子散射的情形會破壞電子波函數相位的相干，一旦電子的相位被破壞，因為無法產生建設性干涉，可由形成迴圈軌跡的波函數和相反方向的波函數的干涉效應，所造成的弱局域現象便會瓦解。我們令電子-聲子散射的週期為 τ_{ep} 、電子-電子散射的週期為 τ_{ee} 、自旋-軌道散射的週期為 τ_{so} ... 等，其中電子-聲子散射和電子-電子散射是兩種非彈性散射，將這些機制的時間週期取倒數後相加，即為每秒所有破壞相位事件的合，將此合再取為倒數則為兩次相位破壞的時間間隔，我們稱為相位同調時間 τ_ϕ ， τ_ϕ 可表示為[19]

$$\tau_\phi^{-1} = \tau_{ep}^{-1} + \tau_{ee}^{-1} + \tau_{so}^{-1} + \dots \quad (2.41)$$

2-5-1 外加磁場對電子相位的影響

對於外加磁場對電子相位的影響，我們可以從 *Aharonov-Bohm experiment* 得到的結果有所解釋，如圖 2-17 所示，電子傳導的系統為一個金屬環結構，加一均勻傳出金屬環平面方向的磁場。我們先寫下走上下兩半圓的電子波函數 $\psi_1 = \psi e^{i\phi_1}$ 、 $\psi_2 = \psi e^{i\phi_2}$ ，而電流會正比於電子波函數機率振幅的平方

$$I \propto |\psi_1 + \psi_2|^2 = 2\psi^2 [1 + \cos(\phi_1 - \phi_2)] \quad (2.42)$$

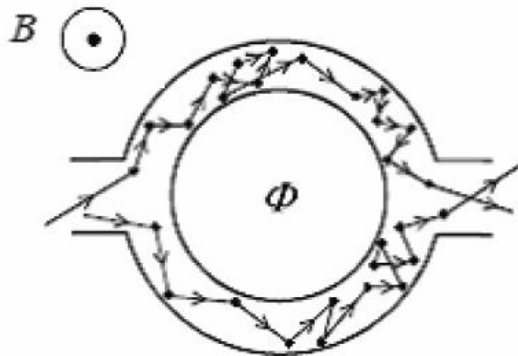


圖 2-17 Aharonov-Bohm experiment 的示意圖

若只遵循古典歐姆定律，則因相位之間的隨機分佈 $I \propto 2\psi^2$ 。此時引進磁場，則相位的變化量為

$$\delta\varphi_1 = \frac{e}{\hbar} \int_1 A \cdot dl, \quad \delta\varphi_2 = \frac{e}{\hbar} \int_2 A \cdot dl \quad (2.43)$$

下標 1、2 分別代表上、下半圓的路徑。由古典電磁學我們知道

$$\oint_l \vec{A} \cdot d\vec{l} = \int \nabla \times \vec{B} \cdot d\vec{S} = \Phi \quad (2.44)$$

Φ 為磁通量，因此兩個波函數相位變化量的差值可寫為

$$\Delta\varphi = \delta\varphi_1 - \delta\varphi_2 = \frac{e}{\hbar} \oint_l A \cdot dl = 2\pi \frac{\Phi_B}{\Phi_0} \quad (2.45)$$

其中 $\Phi_0 = h/e$ ，磁通量 Φ_B 即為相位變化量差值的變數。當積分的周長為 L_φ 時

$$\Phi_B = B_\varphi A \sim B_\varphi \pi r^2 \sim B_\varphi L_\varphi^2 \sim B_\varphi D\tau_\varphi \quad (2.46)$$

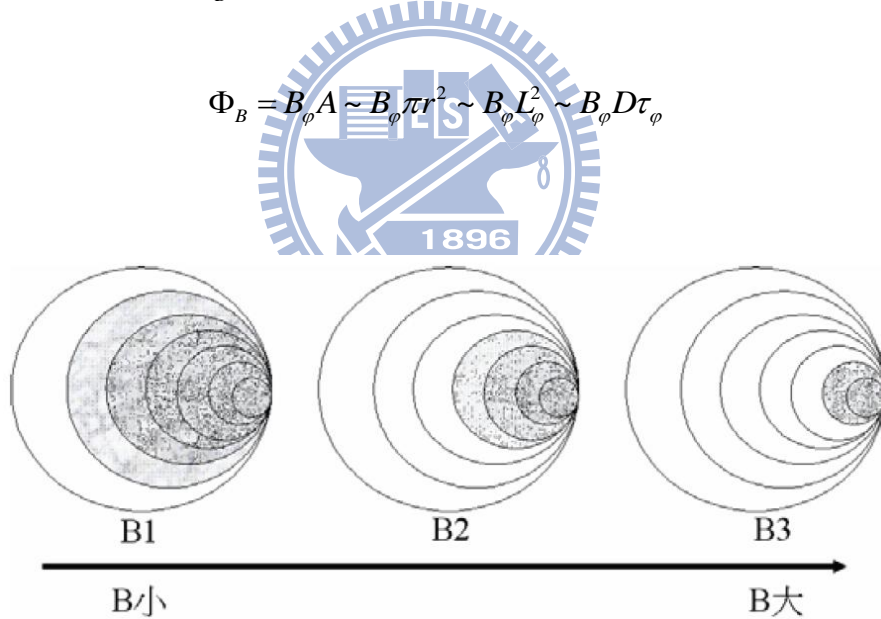


圖 2-18 隨著磁場增大，可以形成迴路之周長 L_φ 值會逐漸變小[20]

由 $2\pi \frac{\Phi_B}{\Phi_0}$ 可以知道相位會隨磁場做週期性變化，代表磁電阻也會隨磁場做週期性變化，但是當系統為二為會三維的弱局域系統時，考慮統計平均的結果，磁電阻隨磁場做週期性的變化就並不明顯。不過只要有弱局域效應發生的系統，因為相位改變的量正比於磁場大小和電子所走路徑的長短，隨著磁場加大，在弱局域效應中就有越多

迴圈無法造成相位相干，因此磁場所造成的相位混亂對弱局域效應整體而言是減弱的效果，弱局域效應變小電阻也會跟著變小，我們可由測量磁場和電阻的關係，得到負的磁電阻。

2-5-2 電子-聲子散射

當存在非彈性散射時，因為電子相位變化量不再相同，即無法產生建設性干涉，只要溫度不在絕對零度，晶格中的離子受熱擾動而發生震盪情形就會存在，將此震盪的波量子化即為聲子(phonon)[21]，電子和聲子的散射，在高溫區域對電阻有很大的貢獻。令聲子震盪的頻率為 ω 且波向量為 \vec{q} ，和能量為 E_{k_i} 且波向量為 \vec{k}_i 的電子發生散射，散射後的電子的波向量和能量為

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \pm \vec{q} + \vec{g}, \quad E_{k_f} = E_{k_i} \pm \hbar\omega \quad (2.47)$$

因為波向量改變了，所以這一定是一種非彈性的碰撞過程，其中 \vec{g} 為符合能量守恆而寫下的位能，此散射發生於週期性晶格時稱為 umklapp scattering，若發生在無序系統則稱為 pseudo-umklapp scattering。

電子-聲子散射的週期我們記為 τ_{ep} ，在完美晶格中已有一致且公認的結果，當溫度 $T \ll \theta_D$ 時，在費米能階上電子-聲子散射率和溫度的關係式為 $\tau_{ep}^{-1} \propto T^3$ [22]，但是在無序的系統都還沒有公認明確的結果。1973 年 *Takayama* 表示雜質對電子-聲子散射率的貢獻，在 $T \ll \theta_D$ 應修正為

$$\frac{1}{\tau_{ep}} = \frac{2\pi^2 C (k_B T)^2}{k_F l \hbar^2 \omega_D} \propto T^2 l^{-1} \quad (2.48)$$

然而對於非完美週期性晶格系統的 τ_{ep} 值仍是眾說紛紜，在此僅列出 *Takayama* 的理論觀點作為參考，目前對 τ_{ep} 與溫度的關係已有的共識為 $\tau_{ep}^{-1} \propto T^p$ 且 $p \geq 2$ ，但正確的 p 值與無序程度的關係，就需要我們繼續的研究與探討。

2-5-3 電子-電子散射

在毫無缺陷的金屬中，電子-電子散射的週期 τ_{ee} 和溫度的關係為 $\tau_{ee}^{-1} \propto T^2$ [22]。但是在無序系統中，三維下的電子-電子散射率為

$$\frac{1}{\tau_{ee}} = \frac{\pi(k_B T)^2}{8\hbar E_F} + \frac{\sqrt{3}(k_B T / k_F l)^{3/2}}{2\hbar \sqrt{E_F}} \quad (2.49)$$

當系統接近完美晶格時由第一項所主導，當接近強無序系統時由第二項主導，即

$\tau_{ee}^{-1} \propto T^{3/2}$ 。考慮二維無序系統則是 $\tau_{ee}^{-1} \propto T \ln T$ ，考慮一維無序系統則是 $\tau_{ee}^{-1} \propto T^{2/3}$ 。

2-5-4 自旋-軌道散射

我們知道電子的自旋量包含在波函數的相位裡面，當傳導電子進入正離子軌域時，在軌道中繞行的帶負電電子將產生一磁矩，如果轉換座標系來看，電子感受到的是正離子繞行電子而產生磁矩，此磁矩對電子而言相當於一磁場，電子本身帶有的自旋將會受到磁場的影響，我們把電子繞行軌道的磁矩和電子自旋的磁矩這兩磁矩的交互作用，稱為自旋-軌道散射(spin-orbit scattering)。傳導中的電子在短時間內所佔據的軌道通常為最外層軌道，電子繞行越外層的軌道所產生的磁矩越大，又正離子的原子量越大，外層的軌域越多，傳導電子則會暫時佔據更加外層的軌域產生更大的磁矩，因此，在系統中若存在較重的原子，則此系統就存在較大的自旋-軌道耦合效應。

電子的相位和其能量有關，我們令 $\vec{\mu}_1 = \vec{\sigma}_z$ 為電子自旋的磁矩， $\vec{\mu}_2 \propto \vec{k} \times \vec{k}'$ 為電子繞行軌道所產生的磁矩，則兩磁矩的交互作用的能量大小正比於 $\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2$ ，即

$$\vec{\sigma}_z \cdot (\vec{k} \times \vec{k}') = \vec{k} \cdot (\vec{k}' \times \vec{\sigma}_z) = \vec{k}' \cdot (\vec{\sigma}_z \times \vec{k}) \quad (2.50)$$

所以我們可以從 $|\vec{\sigma}_z \times \vec{k}|$ 的大小，來討論電子波函數的相位變化。相位干涉的兩波函數，

自旋方向有上下兩種可能性，當兩波函數自旋方向相同，在不同時間點遇到同一自旋軌道散射點時，兩事件波向量方向相差一負號，即兩事件的 $|\vec{\sigma}_z \times \vec{k}|$ 值相差一負號，兩波函數回到原點的相位因此改變。若兩波函數的自旋方向相反，在不同時間點遇到同一自旋軌道散射點時，兩事件的 $|\vec{\sigma}_z \times \vec{k}|$ 值即相等，回到原點的兩波函數相位還是維持一樣。

我們將兩電子看成一個系統，波函數形式可寫為 $\psi = \phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)\chi$ ，其中 $\phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ 為空間波函數， χ 為與自旋相關的波函數，可由三態和單態的自旋波函數來表示

$$\chi = \begin{cases} \phi_{11} = \uparrow\uparrow \\ \phi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \\ \phi_{1-1} = \downarrow\downarrow \\ \phi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) \end{cases} \quad (2.51)$$

所以考慮上述電子自旋的影響，機率應修正為

$$I = \frac{1}{2} (|\phi_{11}|^2 + |\phi_{10}|^2 + |\phi_{1-1}|^2 - |\phi_{00}|^2) \quad (2.52)$$

然而在弱局域效應中，當電子的自旋態為對稱時，電子回到原點的相位改變就無法再有建設性干涉，因此 $|\phi_{11}|^2 = |\phi_{10}|^2 = |\phi_{1-1}|^2 \approx 0$ ，而 $|\phi_{00}|^2$ 則能保留住，所以機率為

$$I = -\frac{1}{2} |\phi_{00}|^2 \quad (2.53)$$

因為電子在原點的機率大小為古典機率的一半，造成系統電阻較古典預測電阻值來的小，如圖 2-19 所示。因為考慮自旋-軌道散射所造成電阻下降的現象，與弱局域效應造成系統電阻上升的現象相反，所以在弱局域效應系統中，我們稱自旋-軌道散射為反弱局域效應。

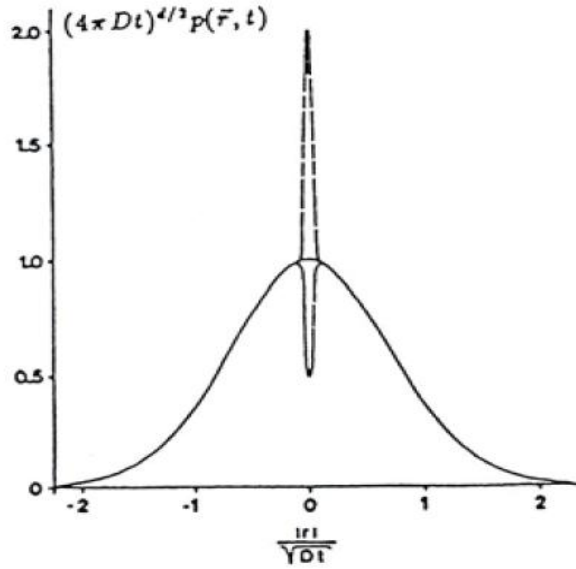


圖 2-19 電子從原點出發後在空間機率的分佈圖，令電子出發一段時間後回到原點的機率為 1，加入弱局域效應修正會使機率增為 2，但存在自旋-軌道散射則機率將減為 0.5

Abrikosov and Gor'kov [23] 首次提出電子-自旋軌道散射時間 τ_{so} 為

$$\tau_{so} = \frac{\tau_e}{(\alpha Z_i)^4} + \frac{\tau_e}{(\alpha Z)^4} \quad (2.54)$$

Z_i 和 Z 分別是雜質和主要元素的原子序， α 為精細常數， τ_e 為電子平均彈性散射時間，且因為角動量守恆的關係，所以自旋-軌道散射與溫度高低無關。

2-5-5 磁電阻在不同維度之修正

電阻和磁場的關係，會隨著材料的系統維度不同而有所不同。考慮一個沒有超導效應且非磁性的三維系統，其磁電阻修正公式為

$$\frac{\Delta\rho(B)}{\rho^2(0)} = -\frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \sqrt{\frac{eB}{\hbar}} \left\{ \frac{3}{2} f_3\left(\frac{B}{B_2}\right) - \left(\frac{1}{2} + \beta\right) f_3\left(\frac{B}{B_\phi}\right) \right\} \quad (2.55)$$

其中 $f_3(z) \approx 2 \left[\sqrt{2 + \frac{1}{z}} - \sqrt{\frac{1}{z}} \right] - \left[\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{z} \right)^{-1/2} + \left(\frac{3}{2} + \frac{1}{z} \right)^{-1/2} \right] + \frac{1}{48} \left(2.03 + \frac{1}{z} \right)^{-3/2}$ [24] ,

$B_\phi = \hbar / 4eD\tau_\phi$, $B_2 = \hbar / 4eD\tau_2 = \hbar(\tau_\phi^{-1} + 4\tau_{SO}^{-1}/3) / 4eD$, 我們可以從 B_ϕ 得到散射時間 τ_ϕ ,

再由 B_2 得到 τ_{so} , 進而求得同調長度 L_ϕ 和自旋-軌道散射長度 L_{SO} 。

而在一維的系統下，磁電阻修正公式為[25]

$$\frac{\Delta\rho(B)}{\rho^2(0)} = \frac{e^2}{2\pi\hbar L} \left\{ 3 \left[\left(L_\phi^{-2} + \frac{4}{3L_{so}^2} + \frac{1}{12} \left(\frac{W}{L_B} \right)^2 \right)^{-1/2} - \left(L_\phi^{-2} + \frac{4}{3L_{so}^2} \right)^{-1/2} \right] - \left[\left(L_\phi^{-2} + \frac{1}{12} \left(\frac{W}{L_B} \right)^2 \right)^{-1/2} - L_\phi \right] \right\} \quad (2.56)$$

其中 $L_B = \sqrt{\hbar / 2eB}$, L 為樣品的長度， W 為樣品的寬度，所以從公式中我們可以直接得到同調長度 L_ϕ 和自旋-軌道散射長度 L_{SO} 。

第三章、實驗方法

我們實驗主要是氧化鋅(ZnO)奈米線的電性量測，而我們的氧化鋅奈米線樣品有分為原生摻雜和摻雜鎵(Ga)的，我們對這兩種奈米線樣品在低溫環境下，做了不同的電性傳輸行為探討與研究。

3-1 樣品的製作

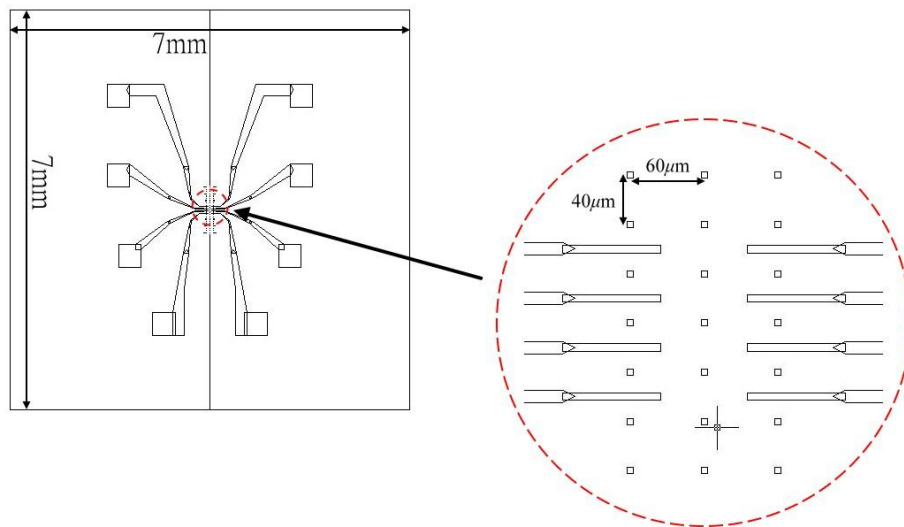
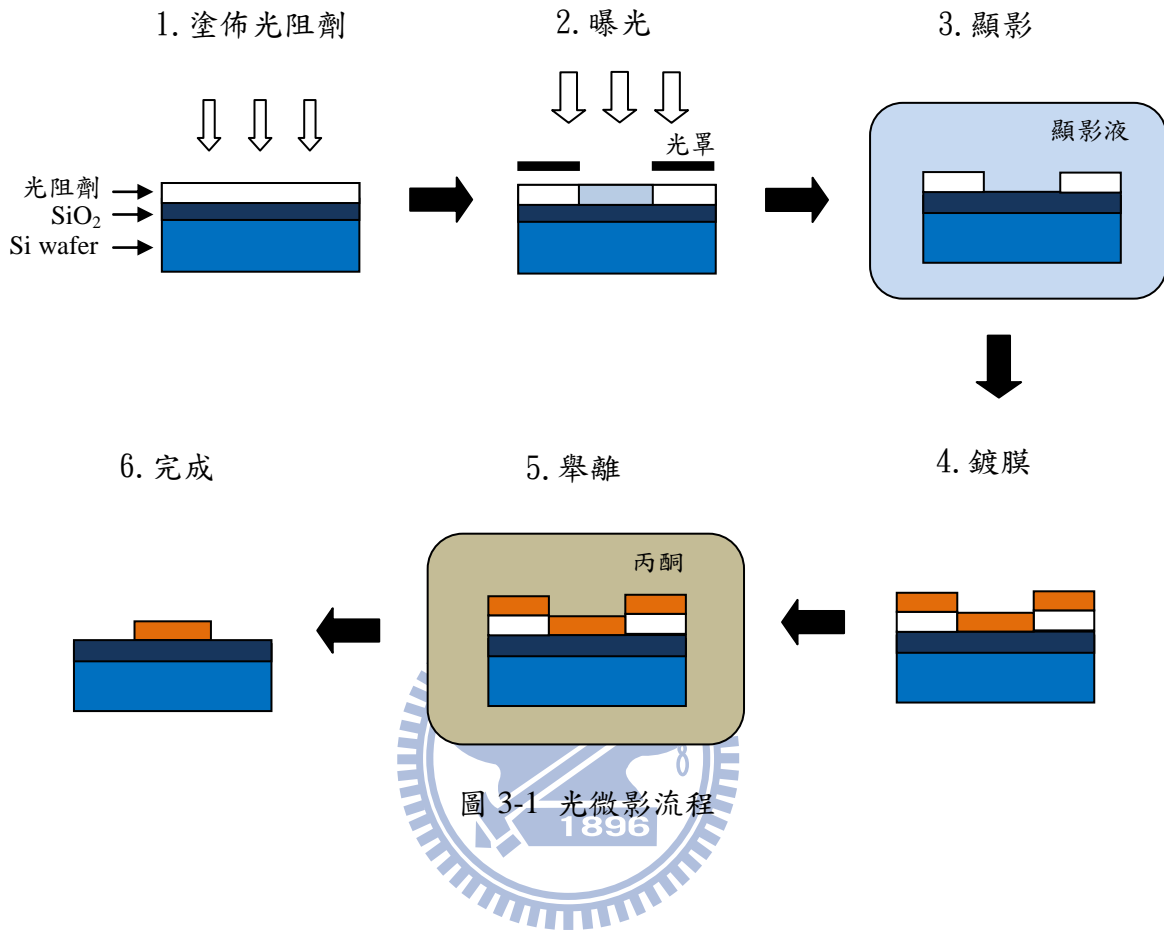
氧化鋅奈米線是由美國南加州大學物理與天文系盧嘉教授所提供，根據他們所發表的期刊文章[26]描述，將等量的氧化鋅粉末和碳粉末均勻攪拌後，和一片沉積上5nm厚的錫薄膜之矽基板一同放置於一石英管中，將石英管放入化學氣相沉積系統內，加熱溫度至950°C，在基板位置的成長溫度則達350°C。氧化鋅奈米線是透過碳的還原作用產生鋅、一氧化碳及水，接著循著氣體-液體-固體的構成機制，在較少熱擾動的較低成長溫度下長成氧化鋅奈米線，選用錫為催化劑即是幫助降低成長溫度的目的之一。

為了要量測單一 ZnO 奈米線的導電性質，我們必須在奈米線接上四個電極，因為此批氧化鋅奈米線的長度只有約5到10 μm 之間，所以我們必須利用一些微影技術在這麼小的尺度下製做電極，而我們用到了光微影與聚焦離子束這兩項技術。

3-1-1 光微影技術

首先，應用光微影製程在矽基板上製做較大的電極，我們以 AutoCAD 繪圖軟體編輯光罩圖形，委託交通大學奈米中心透過雷射圖形產生器製做出需要的光罩。接著，我們使用上面已長了300 nm厚的氧化層(二氧化矽)的矽基板，透過標準的光微影製程(圖3-1)依序鍍上100 nm的鈦和600 nm的金，其中鈦是幫助金附著在二氧化矽上的黏著層，再經舉離、切割後，我們就可以得到做好大電極的矽基板(圖3-2)。之後要將氧化鋅奈米線灑上已做好光微影大電極的矽基板上，我們把上面長滿奈米線的基板垂直面對矽基板，以直接加壓法輕壓數次即可，壓的時候要注意力道和方向的控制，

一方面控制灑上矽基板的奈米線數量，一方面避免刮傷已做好的金屬電極。



3-1-2 聚焦離子束技術 (Focused Ion Beam)

要將奈米線連接到我們已做好的大電極上，需要更為精準細小的電極，我們就進一步利用聚焦離子束技術來達成。我們使用的機台是貴重儀器中心的聚焦離子束與電子束顯微系統(FEI Dual-Beam NOVA 200)，可以同時使用兩種粒子束來做電極的製做與觀察，其中的離子束是利用高電壓游離出來的鎩離子經過一系列的電磁透鏡聚焦所形成。注入含有鉑成分的攜帶氣體($(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_p\text{CH}_3)$)至樣品上方，再以加速至 30 kV、10 pA 的離子束，調整轟擊的位置，就可以利用離子束帶有的能量分解攜帶氣體進而沉積鉑在樣品上，形成我們所需要連接奈米線和大電極之間的小電極，如圖 3-3 所示。

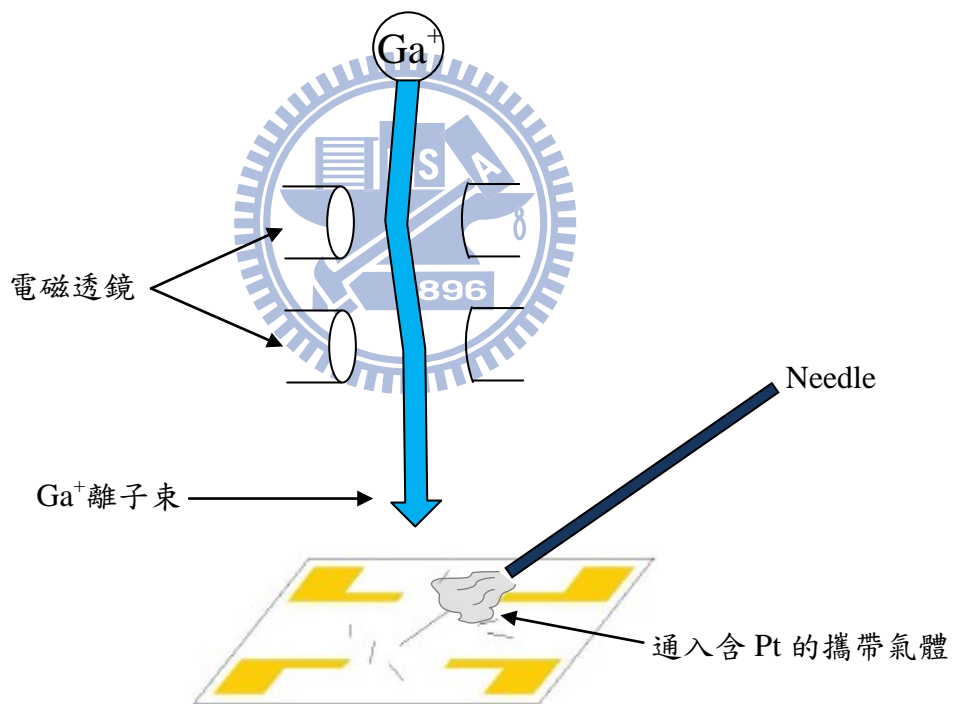


圖 3-3 利用聚焦離子束技術沉積鉑示意圖

我們設定鉑電極的厚度和寬度各為 100 nm 與 80 nm，但是實際沉積下來的鉑寬度約 300 nm 左右，比預設的還要來的大。因為電極寬度的不確定性，所以要使用聚焦離子束來製做電極的奈米線不能短於 $4\ \mu\text{m}$ ，否則很容易讓兩兩電極接在一起。最後以電子顯微鏡檢查電極是否完整以及奈米線是否成功的跨接四個電極(圖 3-4)。

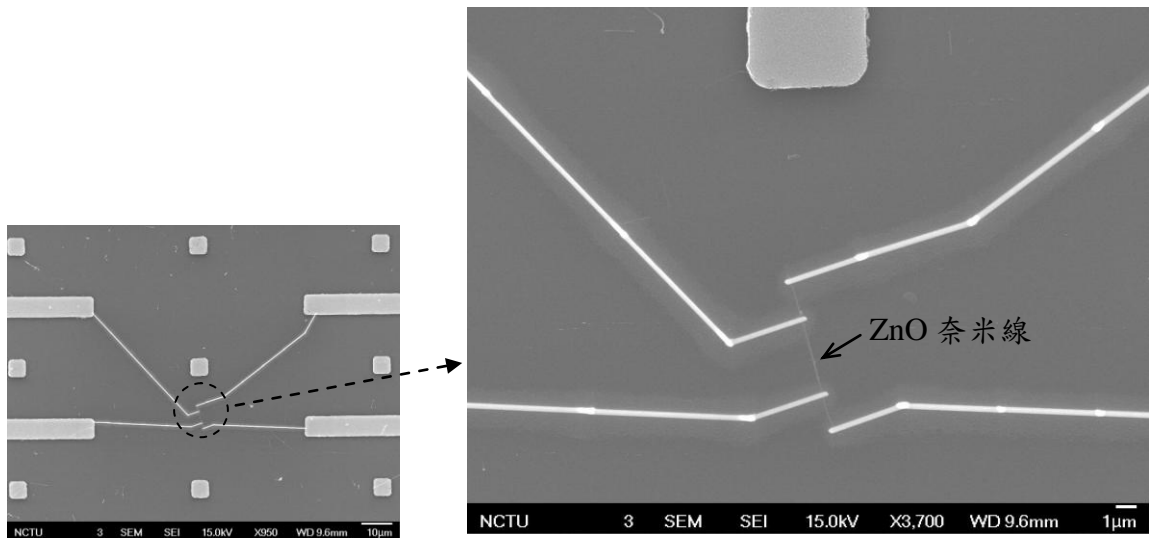


圖 3-4 成功跨接四條鉑電極的氧化鋅奈米線 SEM 圖

3-2 量測方法與溫度計

氧化鋅為一種擁有半導體性質的物質，隨著溫度的下降，電阻率上升的速度會越來越快，因此當我們需要做低溫量測時，就需要一台有高阻抗的電錶來作電壓及電流的量測，所以我們選用阻抗大於 $100\text{ T}\Omega$ ($10^{14}\ \Omega$) 的 Keithley 2635A 作為量測用的電錶。

3-2-1 四點量測 (Four-wire method measurements)

在一個量測的電路中，不光只有奈米線的電阻，也包含了導線的電阻、不同材質間的接點電阻…等，在低溫下又以接點電阻的影響最大，隨著溫度降低，接點電阻也會急遽上升，有些樣品的接點電阻甚至可達 $\text{M}\Omega$ 等級。接點電阻的來源可能來自鉑電極與氧化鋅奈米線的接觸，為了避免接點電阻影響到我們量測的奈米線電阻值，我們就採用四點量測(圖 3-5)的方法來避開，相信透過這樣的量測方法，就能準確得到奈米線真正的電阻值。

應用四點量測的方式，我們在外側送兩個正負號相反的極小電流到奈米線，對應到內側兩個不同的電壓值，再以 I 對 V 做圖算出兩點之間的斜率，即為奈米線的電阻

值。但是為了確保那兩點之間是呈線性關係，我們每隔一小段溫度區間，就會在那兩個正負號相反的電流間詳細的掃過一次 I 對 V 關係，如此一來才能保證每個溫度下量到的都是正確的電阻值。

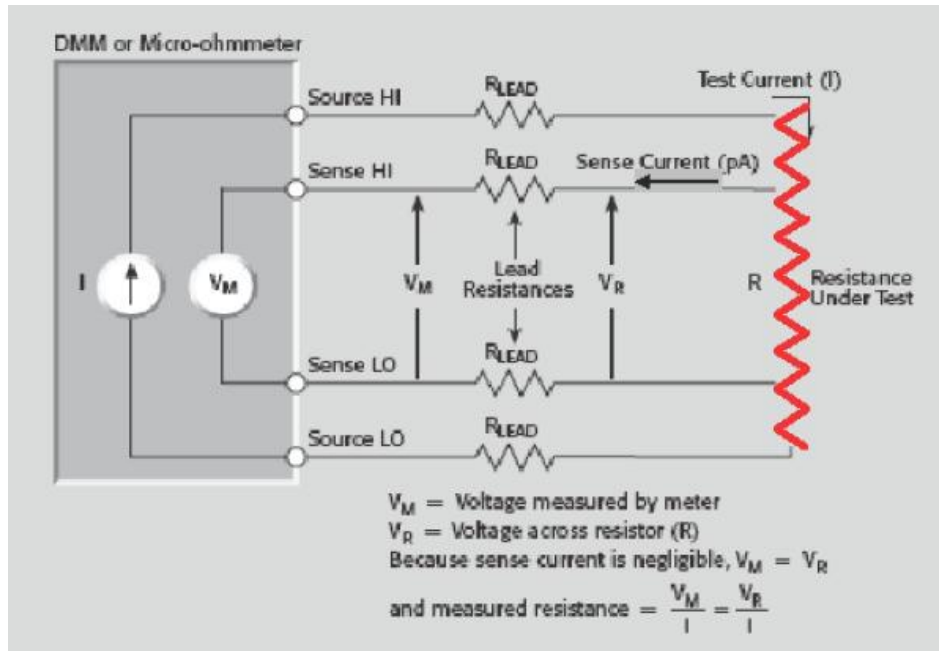


圖 3-5 四點量測接法示意圖

3-2-2 靜電防護

對於我們量測的氧化鋅奈米線，由於奈米線尺度極小，只要在兩端有一點微小的電壓差，就會產生很大的電流密度，進而破壞奈米線甚至於燒斷。所以在以聚焦離子束技術接上鉑電極至奈米線後，我們就必須防範任何的靜電來源對樣品造成損壞，因此我們必須針對靜電做出一些預防措施：

- (1) 已接好鉑電極的樣品置於可導電的樣品盒內。
- (2) 樣品在接上電錶前，先開啟電錶電源，以免開關的突波毀損樣品。
- (3) 在量測過程中戴上防靜電手環，隨時讓身上不帶靜電。
- (4) 放入樣品後的低溫恆溫器要做接地。

3-2-3 溫度計 (Thermometer)

溫度計依制訂溫度的方式，可以分為原始溫度計(primary thermometer)和從屬溫度計(secondary thermometer)兩種。原始溫度計指可用來制訂溫度用的溫度計，依據熱力學相關定律來制訂出物理環境，只要架設好後是不需校正的。

大部分實驗室或一般量測用的則是從屬溫度計，有方便使用、敏捷感受溫度變化、可覆線性的特性，但必須經過原始溫度計的校正。一般實驗室用的從屬溫度計以熱電偶溫度計和電阻式溫度計居多，其中電阻式溫度計有以下幾種：鉑溫度計、二極體溫度計．．．等，如表 3-1 所示。

表 3-1 各種溫度計特性表

Thermometers	Temperature Range	Standard Curve	Below 1 K	Can be used in radiation	Performance in magnetic field
Diodes					
Silicon	1.4 K to 500 K	×			Fair above 60 K
Positive Temperature Coefficient RTDs					
Platinum	14 K to 873 K	×		×	Fair above 30 K
Negative Temperature Coefficient RTDs					
Cernox	0.10 K to 325 K		×	×	Excellent above 1 K
Germanium	0.05 K to 100 K		×	×	Not recommended
Carbon	1.4 K to 300 K				Good
Carbon-Glass	1.4 K to 325 K			×	Good
Ruthenium oxide	0.01 K to 40 K	×	×	×	Good below 1 K
Other					
Thermocouples	1.2 K to 1543 K	×			Fair

^4He 低溫系統所搭配的溫度計為兩個二極體溫度計(silicon diode DT-670-CU)，溫度計詳細資訊如圖 3-7、3-8 所示，一個未校正的位在較靠近針閥管路與樣品空間的連接處，另一個有校正 1.4 ~ 325 K 的位在靠近無氧銅樣品座的地方(圖 3-9)。

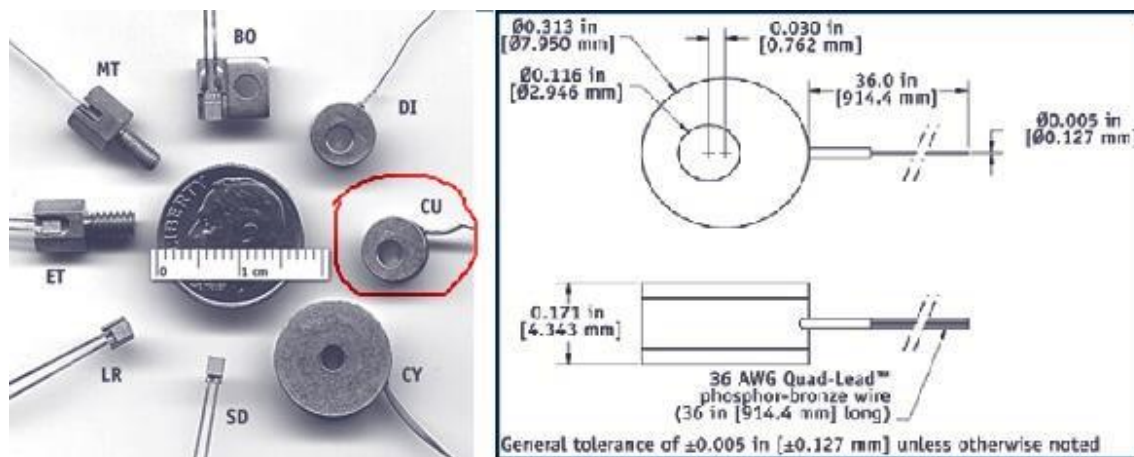


圖 3-6 silicon diode DT-670-CU 的外觀與構造示意圖

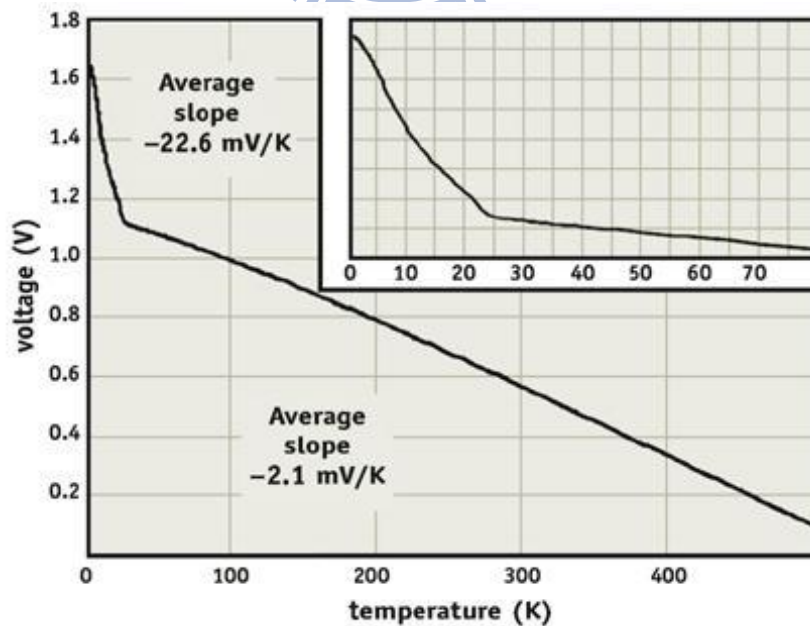


圖 3-7 外加電流 $10\ \mu\text{A}$ 下，DT-670-CU 量測電壓與溫度的關係圖

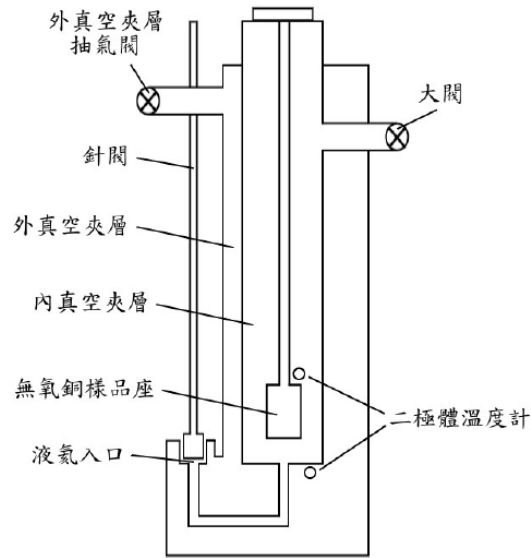


圖 3-8 二極體溫度計在 ^4He 低溫系統裡的位置示意圖

而 ^3He 低溫系統主要搭配有三種溫度計，一種是 Allen-Bradley 的碳溫度計，位於 ^3He sorb 的位置，是一個溫度範圍較大的溫度計。一種是 Ruthenium oxide (RuO_2) 溫度計，在 1K plate 和 ^3He pot 都有放置，校正範圍為 20 mK ~ 7K，主要是作較低溫度的量測。第三種為 Cernox 溫度計，因為 RuO_2 溫度計不適用在高溫範圍，在 2 K 以上須選用適當的溫度計，所以我們在 ^3He pot 加裝一個 Cernox 溫度計，量測的溫度範圍可從 2K 到室溫。三種溫度計的位置如圖 3-10 所示。

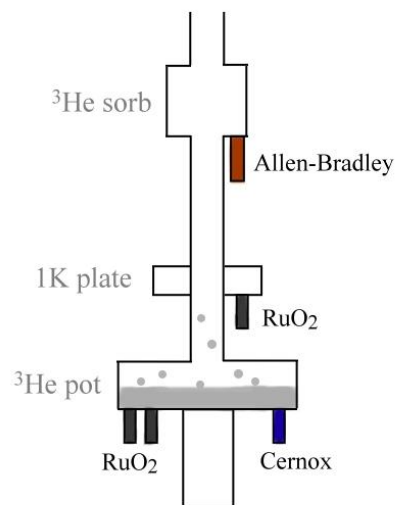


圖 3-9 ^3He 低溫系統的各溫度計位置示意圖

3-3 ^4He 低溫系統 (^4He cryostat)

在實驗中用來降溫的儀器一般我們統稱為致冷器，可以將待測樣品所處的環境降溫到我們所希望的溫度，讓我們在此溫度下做量測的工作。設計不同的致冷器，能達到的最低溫度也不相同，有 ^3He 循環系統的致冷器，也有 ^4He 的致冷器，因此我們根據所需的量測溫度區間，來決定實驗最適當的致冷器。

我們實驗所用的 ^4He 低溫量測系統(圖 3-9)，在量測過程中使用液氮或液氦來提供冷源，以及 ^4He 低溫量測系統(cryostat)上的電阻式加熱器提供熱源，來控制我們量測時的溫度。Cryostat 有一個真空夾層的設計，他隔絕了樣品環境和外界環境的一些熱傳導機制，能幫助我們在更低溫的環境下穩定控制住溫度。cryostat 還有一個特殊的針閥設計，可以控制機械幫浦抽進氦氣的量，在利用液氮降溫的過程中佔了很重要的一環。



3-3-1 降溫前的準備程序

我們先以銀膠黏接銅線到我們基板的電極上，靜置 12 小時確保銀膠已完全凝固，銅線不會輕易掉落，接著，我們用導熱良好的 N-grease 將基板固定在 cryostat 的樣品座上，再以低熔點的 wood's metal 銲接銅線至樣品座上的針腳。過程中因為考量到靜電的關係，每次以銲槍碰觸銅線前都要先把和槍電源關掉且做接地動作，確保銲槍不帶任何靜電。另一方面，隔絕外界與樣品空間的真空夾層需要有一定的高真空度，所以每次量測前我們都會以擴散幫浦將真空夾層的壓力抽至 5×10^{-5} torr 以下。在我們將樣品放入樣品空間後，還需對樣品空間做淨化(purge)的動作：先以機械幫浦抽至低真空度，再以充滿高純度氦氣的氣球將氦氣灌入樣品空間，開一點點的針閥讓氦氣從樣品空間流出，如此過程重複 3 次，最後，在樣品空間灌滿氦氣，這流程是為了將樣品空間的水氣或其他氣體盡量去除，避免針閥在低溫時會凍住而不能抽氦氣降溫。Purge 的過程中，cryostat 可以先接上 Keithley 2635A 和溫控器(LakeShore 331) 在室溫下測

試樣品電阻值，接法如圖 3-10 所示，如果電阻值不隨電壓電流改變而變化，就可以準備開始降溫量測。

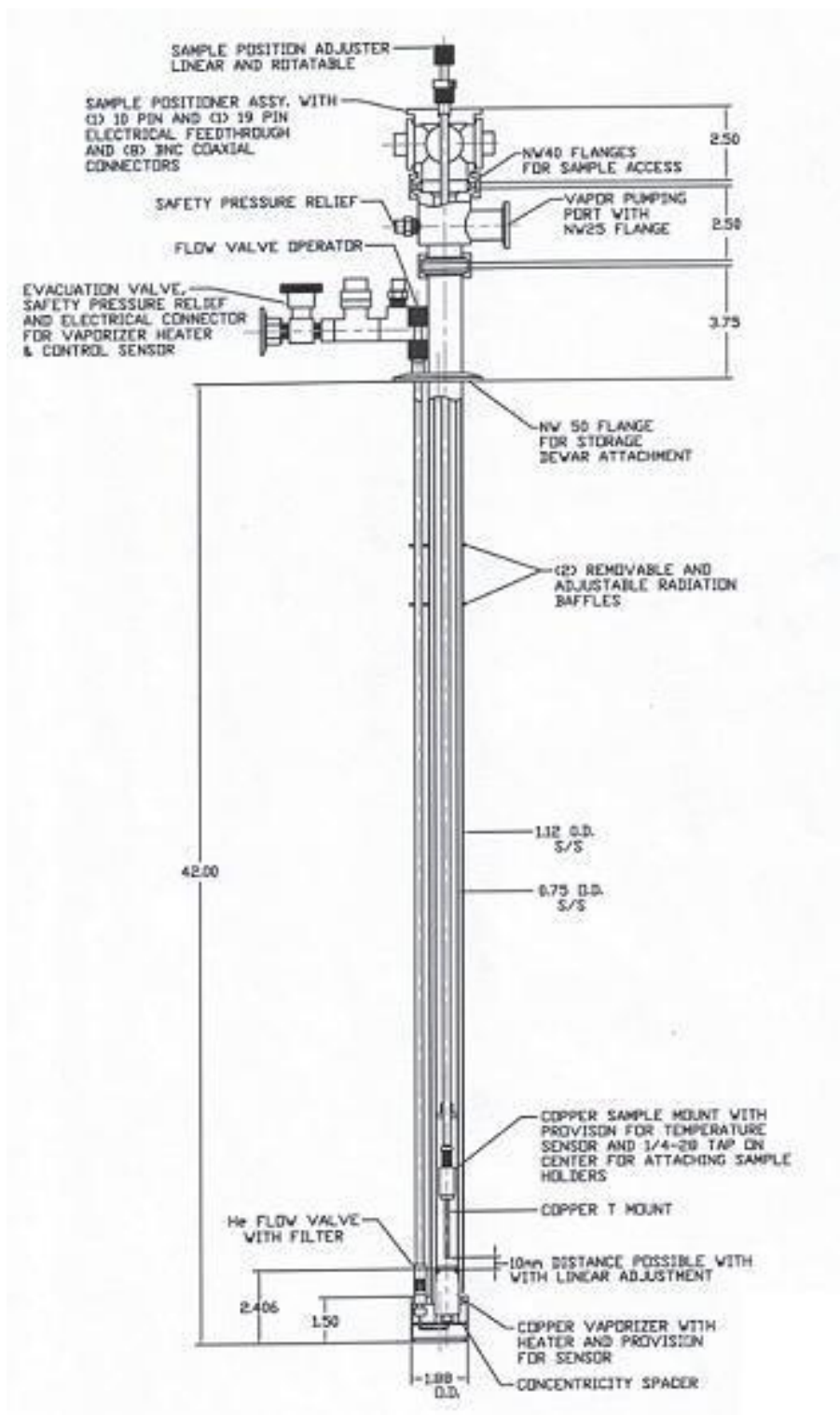


圖 3-10 ^4He 低溫系統之構造圖

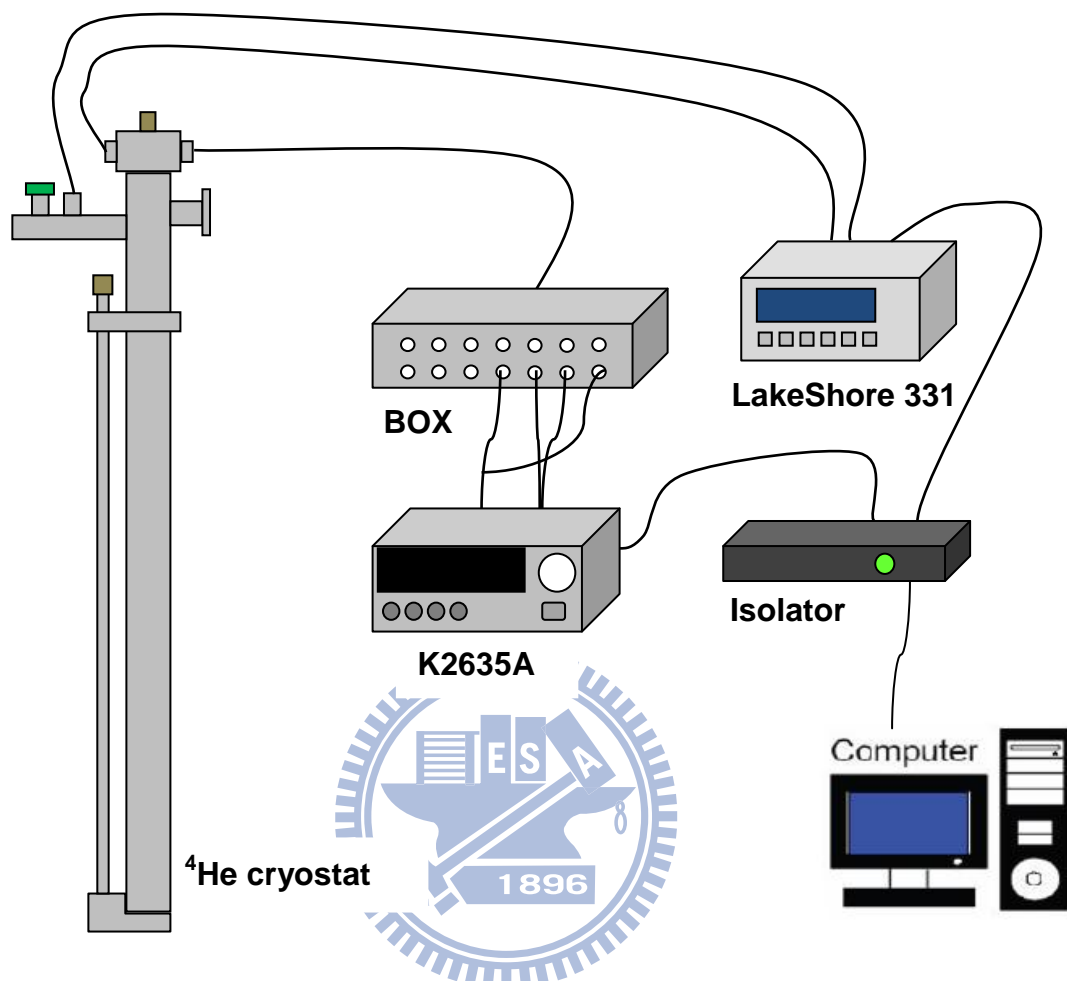


圖 3-11 低溫量測的儀器連結線路圖

3-3-2 降溫原理及流程

(a) 300 K ~ 78 K

這個溫度區間我們選擇液態氮來作冷源，因為液態氮較液態氦便宜許多，而且液態氮的潛熱 160 kJ/l 遠大於液態氦的潛熱 2.5 kJ/l ，所以用液態氮降溫能省下很多液態氦。放入液態氮桶前，我們裝上氮氣氣球並開一點針閥，讓氮氣持續從針閥流出，避免週遭水氣凝結在針閥上，接著就可以將 cryostat 放入液態氮中了。我們將 cryostat 大部分浸泡在液態氮中，用液態氮當作冷源降低樣品空間的溫度，雖然 cryostat 有真

空夾層，但是液態氦的冷卻能力很強，所以在此溫度區間最主要還是靠熱傳導來降溫。而且因為真空夾層的高真空度關係，我們可以用加熱器穩定控制住溫度，如果真空夾層的真空度太低，溫度會因為液態氦過強的冷卻能力而無法控住，我們就無法確定量測到的數值是在哪個溫度下的電阻值。

(b) 78 K ~ 4.3 K

一大氣壓下氦的沸點為 77.3 K，而且因為熱傳導的效果，我們利用液態氦大約只能降溫到 80 K 左右，要再繼續降溫就必須換至液態氦中。在從液態氦拿出 cryostat 放入液態氦前，一樣在 cryostat 裝上氦氣氣球，開啟一點針閥，避免在拿出液態氦的過程中因為周遭水氣凝結而凍住針閥。Cryostat 在放入液態氦後，氣球拿掉換接上抽氦氣管路及機械幫浦，利用抽蒸發的冷氦氣來降溫(圖 3-11)，而降溫的速率我們可以靠調整針閥、大閥或 cryostat 離液態氦液面的高度來控制。

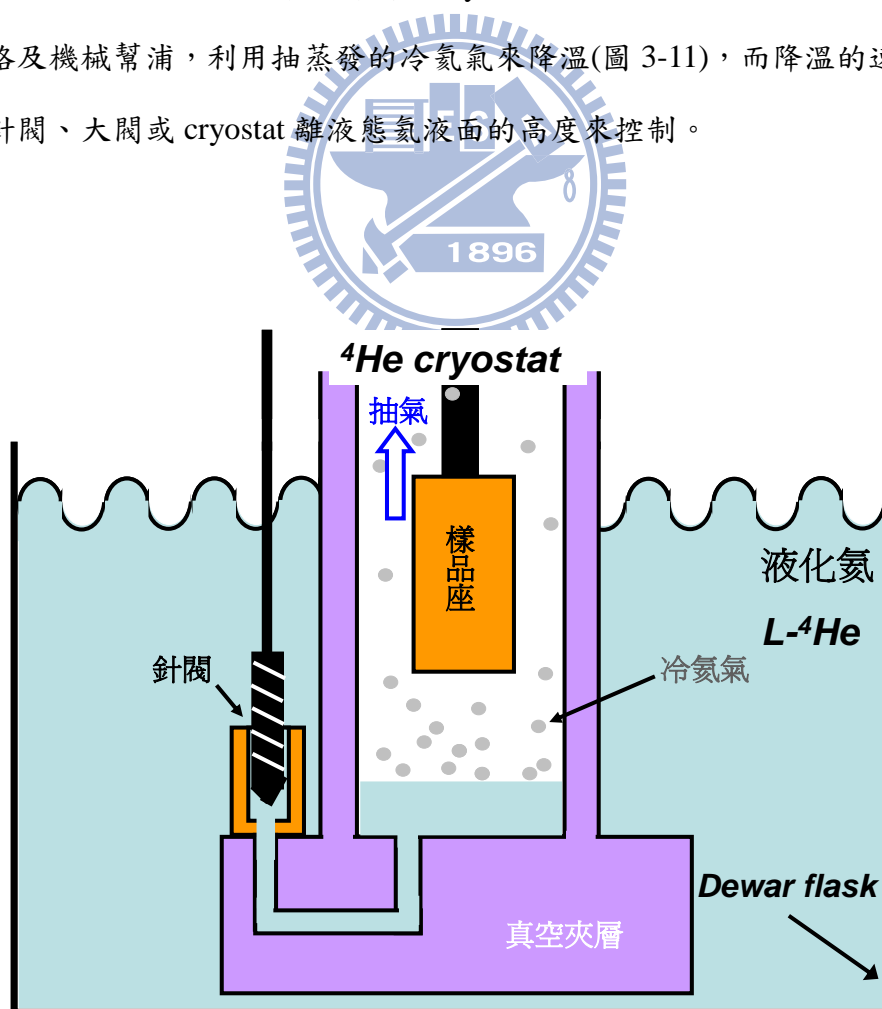


圖 3-12 ^4He 低溫系統的抽氣降溫示意圖

(c) 4.3 K ~ 1.4 K

利用冷氦氣將樣品附近的熱帶走，這樣的降溫方法只能讓溫度到達 4.3 K 左右，因為一大氣壓下氦的沸點約為 4.2 K，要達到比液態氦沸點更低的溫度，我們就使用減壓降溫的方式。我們知道液態氦的沸點與飽和蒸汽壓有關，壓力越低，沸點越低，如圖 3-12。要讓樣品空間的壓力降低，我們就開大或全關針閥並讓機械幫浦持續抽氣，此時因為壓力降低的關係，在樣品空間蒸發的冷氦氣溫度就會低於 4.2 K，再利用冷氦氣和樣品座作熱交換，就可以繼續降溫至 1.4 K。

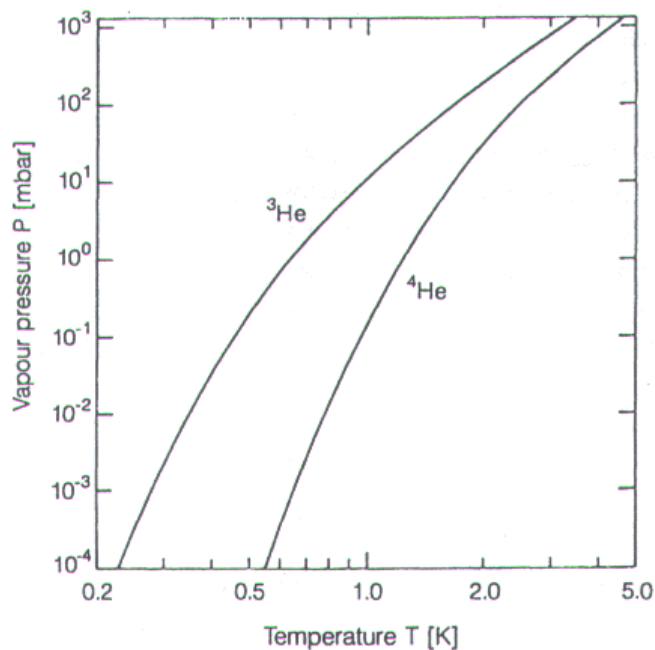


圖 3-13 ⁴He 與 ³He 蒸氣壓與溫度之關係圖

3-4 ³He 低溫系統 (HelioxVL)

我們另一個所使用的低溫量測系統為 ³He 低溫系統，是由 Oxford 公司所提供，名稱為 HelioxVL，主要外觀如圖 3-13、3-14 所示，透過液態氦、液態氦以及 ³He 低溫系統內部儲存的 ³He 等降溫媒介，系統最低的溫度可以達到 0.25 K。另外系統可掛載超導磁鐵，產生 0 至 4 Tesla 的磁場於樣品上。

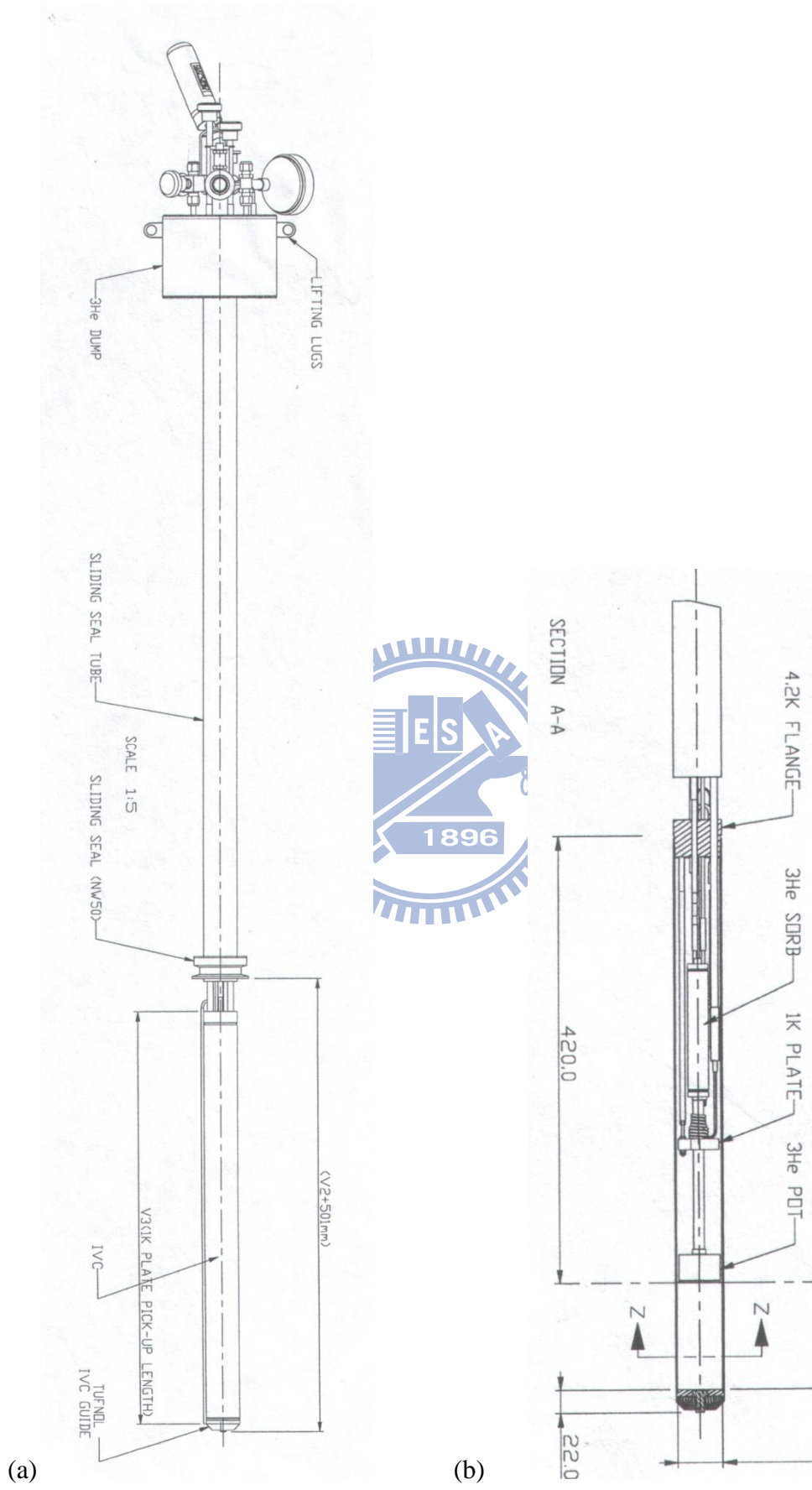


圖 3-14 (a) HelioxVL 的主要外觀結構 (b) IVC 的內部構造

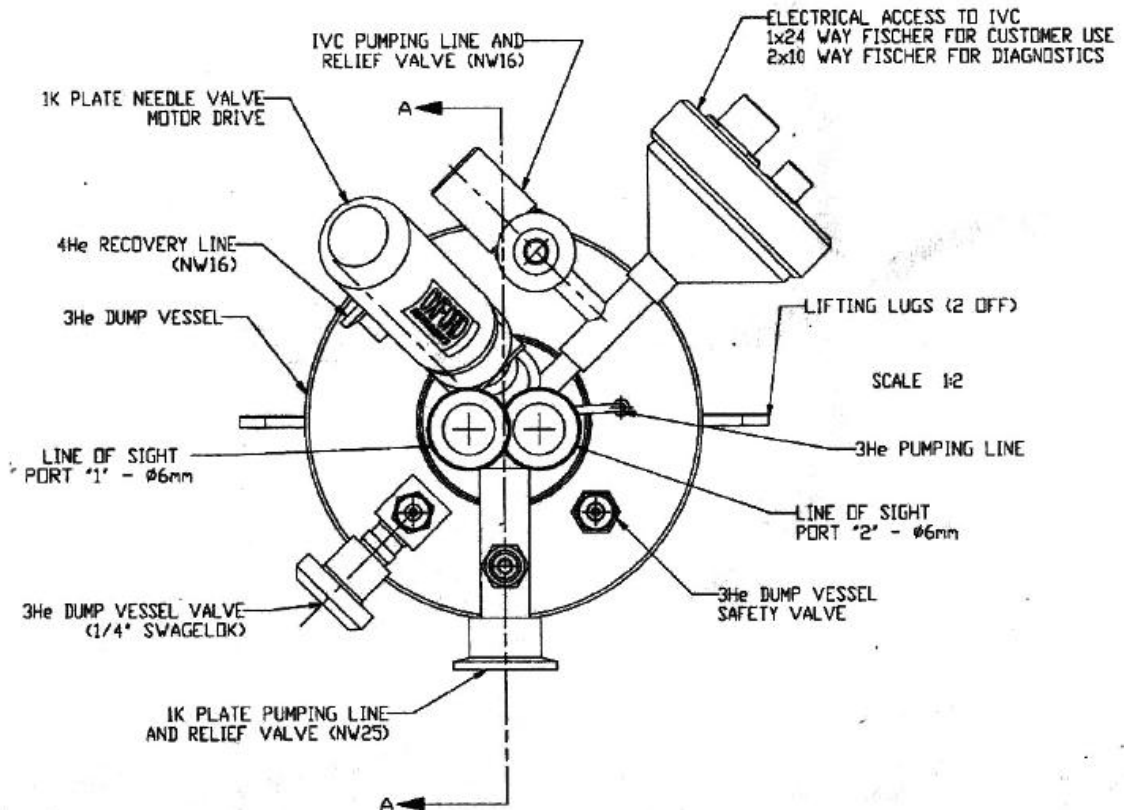


圖 3-15 HelioxVL 上端構造的俯視圖

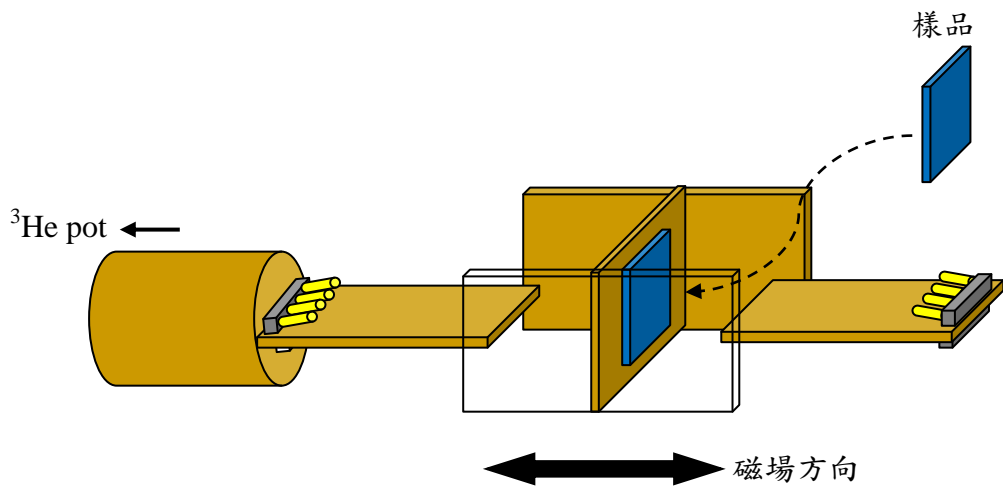


圖 3-16 放置樣品於 HelioxVL 的樣品座上之示意圖

3-4-1 降溫前的準備程序

樣品的準備工作和用 ^4He 低溫系統量測時一樣，以銀膠黏接銅線到基板的電極上，靜置 12 小時等待銀膠完全凝固，確保銅線不會輕易掉落，再用 N-grease 將基板固定在 HelioxVL 的樣品座上，其中樣品座有分為平行磁場和垂直磁場的兩種擺放位置，我們是選擇垂直磁場方向的位置，接著，再用錒錫錒接銅線至樣品座上的針腳，如圖 3-15。

從圖 3-13 我們知道 HelioxVL 的樣品座是位於 IVC(inner vacuum chamber)中，因為在溫度 4.2 K 以下的環境，液態氮相當於一個熱源，所以 IVC 在下低溫前需要做抽真空的動作，IVC 內部最低溫才能降至 0.25 K。我們會在 IVC 裡放入活性碳，因為活性碳在低溫下會吸附氣體分子，幫助 IVC 內部保持高真空的狀態，所以活性碳會先以攝氏 150°C 烤兩小時以上，烤至封 IVC 前再放入，使其釋放出內部吸附的氣體，才能在低溫下有很好的吸附氣體能力。

放入活性碳後，我們就可以開始將 IVC 抽真空，首先在 IVC 與 HelioxVL 兩邊的交接處均勻塗上真空膠，緩緩地推上 IVC 直到兩處碰觸在一起，再利用機械幫浦將 IVC 內部的空氣抽走，直到達到我們需要的真空度。不過在將 HelioxVL 放入液氮降溫前，我們會在 IVC 灌入微量的 ^4He 氣體作為熱交換氣體，可以讓 HelioxVL 在高溫區域時有更快的降溫速率，而且在低溫區域時，因為活性碳會開始吸附氣體，所以也不至於對 IVC 的真空度造成太大的影響。

在室溫時，我們就先接好各線路儀表，試量一下其電阻值，確定樣品狀況一切正常後，HelioxVL 就可以開始做降溫過程。

3-4-2 降溫原理及流程

由室溫至最低溫的 HelioxVL 降溫過程，我們根據溫度區間分為數個階段。第一個階段為使用液態氮做預冷(pre-cooling)，我們將 HelioxVL 插入裝有液態氮的杜瓦爾容器中，利用其沸點為 77 K 的溫度達到初步降溫的功用。第二階段當溫度降至液態

氦沸點附近時，就必須使用沸點更低的液態氦來繼續降溫，我們將 HelioxVL 從液氮桶拉出，並快速的放入液氮桶內，如圖 3-16 所示，利用極低溫的液態氦與 HelioxVL 達到熱平衡，可以使 IVC 溫度降至 5~7 K。

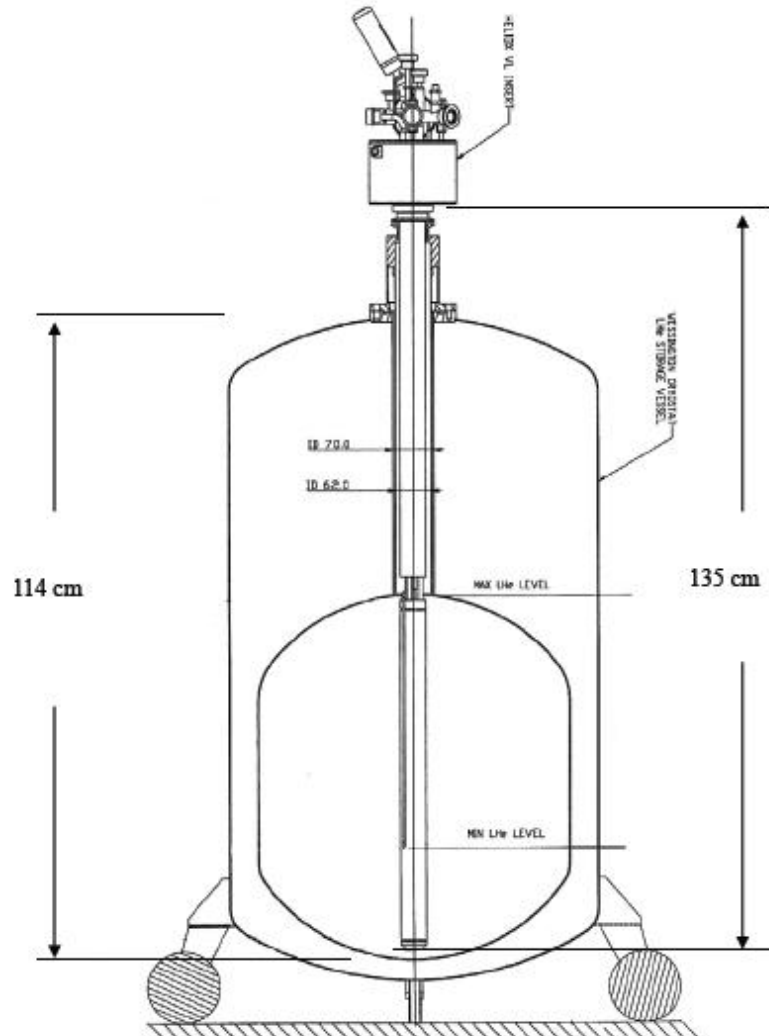


圖 3-17 HelioxVL 插入液氮桶的剖面示意圖

要降到液態氦平衡溫度以下，我們接著就必須使用減壓降溫的方法，參考圖 3-12，我們知道 ^4He 的沸點隨蒸氣壓降低而降低，所以我們利用機械幫浦把液態氦抽入 HelioxVL 的液氮管路中，管路會經過 1K plate、 ^3He pot 等構造，當液氮流進針閥後因為壓力降低，液氮因此會快速蒸發而把管路周圍的熱給帶走，可以讓 1K plate 降溫

至 1K 左右。

我們知道壓力越低代表降溫效率也越低，因此利用 ^4He 減壓降溫的方法只能使樣品的溫度降低至 1.2 K 左右，要進一步降溫至 0.25 K，我們就需要使用到 HelioxVL 特殊的 ^3He 封閉循環構造，如圖 3-17 所示。比較圖 3-12 的 ^3He 和 ^4He 曲線，我們看到在同樣大小的蒸氣壓下 ^3He 的沸點較 ^4He 更低，也就是說再加上使用 ^3He 做減壓降溫，我們可以將系統降至更低的溫度。HelioxVL 的 ^3He 封閉循環構造有 ^3He pot 和 ^3He sorb 兩個主要部分，在 ^3He sorb 的部分有一活性碳置於其內部，在溫度高於 20 K 時會放出氣體，溫度低於 20 K 時則會大量吸附氣體，相當於一個小型幫浦的功用。我們先將 ^3He sorb 加熱至 25 K 的溫度，活性碳會開始釋放 ^3He 氣體至封閉循環的空間中，因為同時 ^3He pot 的溫度約為 2 K，所以釋放出來的 ^3He 氣體會逐漸凝結於 ^3He pot。當 ^3He 大部分都凝結於 ^3He pot 後，我們再關掉 ^3He sorb 的加熱器使其開始降溫，隨著溫度慢慢降低，活性碳開始回復吸附氣體的能力，密閉空間的壓力也隨著減低，就可以達到利用 ^3He 減壓降溫的效果，最低溫可以降至 0.25 K。

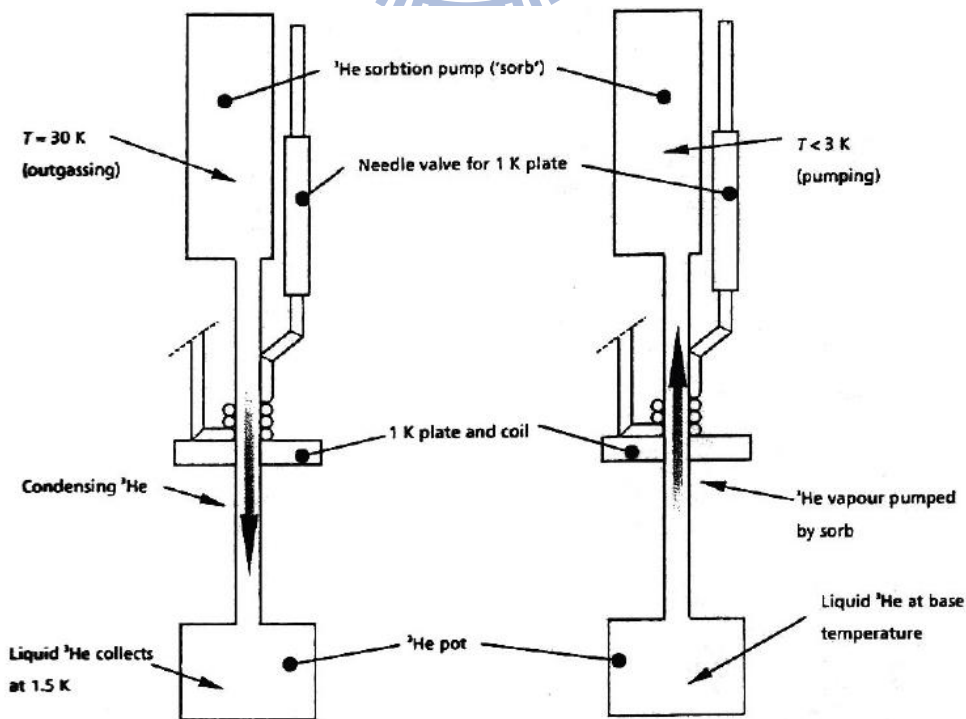


圖 3-18 ^3He 封閉循環構造的冷卻機制圖

四、實驗結果與分析

我們實驗的氧化鋅奈米線樣品，有分為無刻意摻雜和鎵摻雜 (Ga-doped) 的兩種氧化鋅奈米線，皆由南加州大學盧嘉教授所提供，而鎵摻雜氧化鋅奈米線中鎵原子跟鋅原子的比例約為 (0.008):1。對於無刻意摻雜氧化鋅奈米線，主要是探討在不同溫度區間下的導電機制，而對於鎵摻雜氧化鋅奈米線，因為載子濃度提高而使樣品較接近金屬態，所以我們可以觀察到弱局域效應的現象，並藉由量測磁電阻以探討各種量子干涉現象的影響。

4-1 氧化鋅奈米線

4-1-1 原始實驗數據

氧化鋅是一種 n 型半導體，電阻會隨著溫度降低而逐漸升高，和金屬材料的電阻會隨溫度降低而下降的性質有很明顯的差別，而且氧化鋅在極低溫下，電阻上升的幅度會更為劇烈，所以在室溫到極低溫的電阻量測過程中，我們要注意量測線路的阻抗值是否仍大於樣品的電阻，確保量測到正確的氧化鋅奈米線電阻值。表 4-1 是我們實驗量測的 3 條氧化鋅奈米線的樣品資訊，我們在開始做降溫量測時，先在室溫量測其電阻值進而算出室溫電阻率。

表 4-1 氧化鋅奈米線的樣品資訊

樣品名稱	長度 (μm)	直徑 (nm)	R (300K) (k Ω)	ρ (300K) (Ω cm)
Z-1	3.9	60 ± 3	420	0.031
Z-2	2.1	105 ± 5	88	0.037
Z-3	1.5	95 ± 5	95	0.047

我們電阻值從 300 K 量測至 1.5 K，如圖 4-1 所示，圖上的每一點都是在零偏壓附近取 I-V 曲線呈線性區多次平均得來的，而且應用四點量測的方法來求得電阻值，所以我們確信數據都是準確且可靠的。

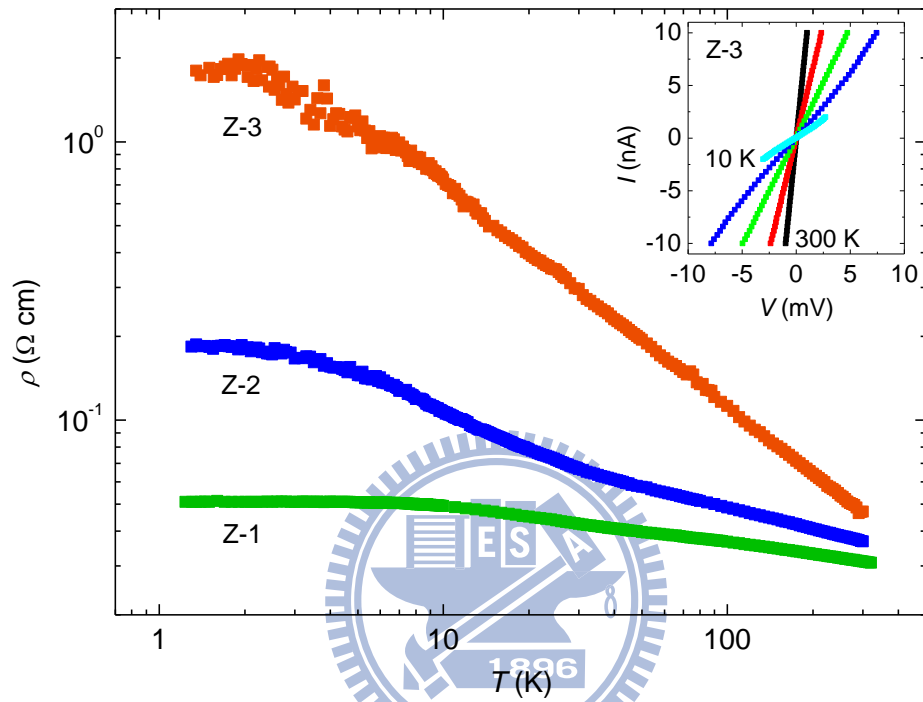


圖 4-1 氧化鋅奈米線樣品的 ρ -T 圖

4-1-2 實驗數據分析與討論

從圖 4-1 可以看得出來電阻並不是一直穩定上升的，隨著溫度下降，我們可以觀察到不同的電阻上升速度。我們知道在低摻雜半導體中，少量雜質的缺陷會讓雜質電子波函數處於局域化狀態，在低溫的環境下會從導帶導電(band conduction)機制轉換成雜質能帶中的跳躍傳導(hopping conduction)，跳躍傳導又可以分成近鄰跳躍(NNH)、Mott 變程跳躍(Mott VRH)和 Efros-Shklovskii 變程跳躍(ES VRH)，因為每一種跳躍傳導機制分別對應到不同的理論電導率公式，所以我們就去分析圖 4-1，探討數據是否

有符合理論公式的溫度區段，就可以進而推斷出樣品在哪個溫度區間是對應到何種導電機制。

假使樣品是在 NNH 導電機制的溫度區段，我們知道電導率公式為

$$\sigma_h(T) = \sigma_{h0} \exp\left(\frac{-\varepsilon_h}{T}\right) \quad (4.1)$$

將電導率 σ 換成電阻率 ρ 表示，我們可以得到 $\ln \rho(T)$ 正比於 T^{-1} 的關係式，也就是說以 $\rho(T)$ 取對數當縱軸，溫度倒數 T^{-1} 當橫軸作圖，我們可以在圖上的數據點看到一段直線的區域。

假使是在 Mott VRH 導電機制的溫度區段，電導率公式為

$$\sigma_M(T) = \sigma_{M0} \exp\left(\frac{-T_M}{T}\right)^{1/(d+1)} \quad (4.2)$$

d 代表樣品傳導電子的維度，對應到不同的維度， $\ln \rho(T)$ 會正比於 $T^{-1/(d+1)}$ ，我們一樣用 $\rho(T)$ 取對數對 $T^{-1/(d+1)}$ 作圖，觀察圖形是否有直線區段，也可以進而推斷出樣品的維度 d 為何。

假使是在 ES VRH 導電機制的溫度區段，不管樣品是哪一種維度，電導率公式都對應到

$$\sigma_{ES0}(T) = \sigma_{ES0} \exp\left(\frac{-T_{ES}}{T}\right)^{1/2} \quad (4.3)$$

即 $\ln \rho(T)$ 會正比於 $T^{-1/2}$ ， $\rho(T)$ 取對數對 $T^{-1/2}$ 作圖會有直線區段。

所以我們就針對不同的理論公式去作圖，觀察在哪個圖形中有明顯的直線區段，發現不管是 Mott VRH 還是 ES VRH 的導電機制，在圖中都沒有觀察到，即代表 $\ln \rho(T)$ 對 $T^{-1/(d+1)}$ ($d \geq 1$) 作圖都沒有明顯直線的區段。我們改試著以熱激發和 NNH 導電機制來解釋圖形，因為熱激發和 NNH 兩者導電機制的物理式，其 $\ln \rho(T)$ 都會和 T^{-1} 成

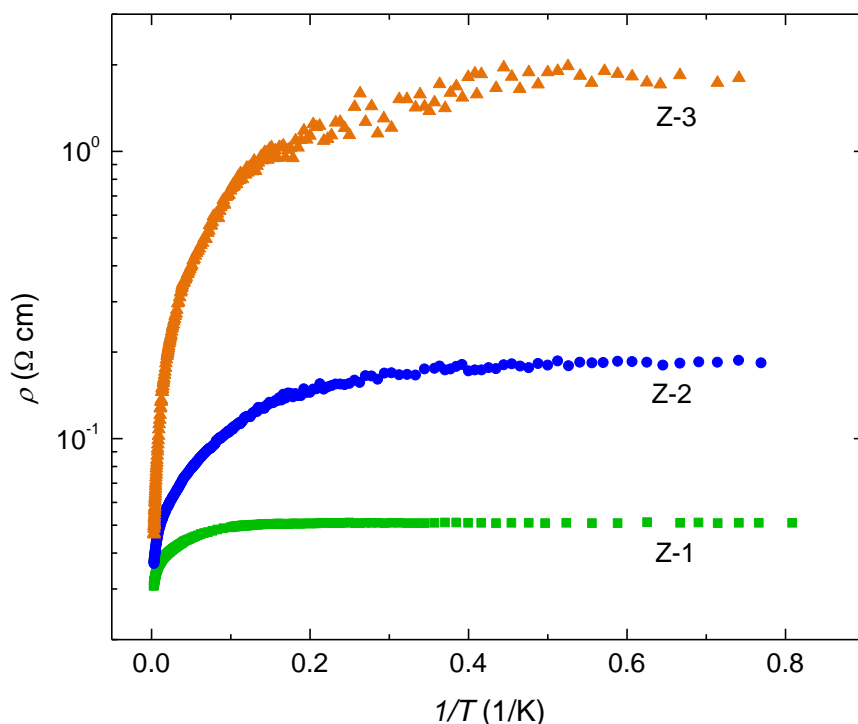


圖 4-2 氧化鋅奈米線樣品的 $\rho-T^{-1}$ 圖

正比，所以我們可以把公式表示為[27]

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} e^{-E_1/k_B T} + \rho_2^{-1} e^{-E_2/k_B T} + \rho_3^{-1} e^{-E_3/k_B T} + \rho_0^{-1} \quad (4.4)$$

$\rho_i (i = 1, 2, 3)$ 為跟溫度無關的電阻率參數， $E_i (i = 1, 2, 3)$ 分別為高溫區、中間溫區、低溫區的熱激發能量， E_1 代表電子從費米能階(μ_F)熱激發至導電帶(conduction band)所需的能量， E_2 代表電子從費米能階熱激發至較高的雜質(D⁺)能帶所需的能量， E_3 代表電子在較低的雜質(D)能帶作 NNH 導電所需的能量。我們用(4.4)式去對圖 4-2 作擬合(fitting)，發現都能完整地描述三條氧化鋅奈米線的電阻隨溫度變化關係(圖 4-7)，所以我們知道可以用這三種導電機制來解釋一條奈米線從高溫到低溫的電阻值變化，其中為了分析數據的方便，圖 4-7 中的圖形有經過平移修改過，但不影響到擬合的結果，其結果如表 4-2。從表 4-2 的擬合結果，可以看出三個樣品都有滿足 $E_1 > E_2 > E_3$ 和 $\rho_1 < \rho_2 < \rho_3$ 這兩個理論的前提條件，因為熱激發至導電帶的能量比熱激發至較高雜質能帶的能量要來的大，而熱激發的能量又比 hopping 的能量大，電阻率隨溫度下降而增

大也恰當地說明 $\rho_1 < \rho_2 < \rho_3$ 的條件限制。

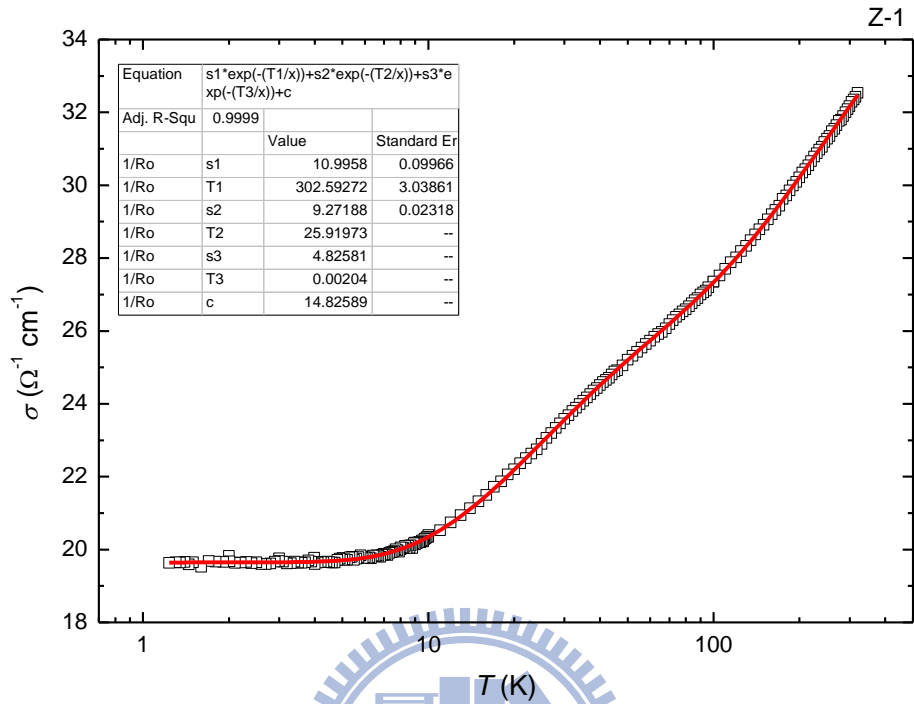


圖 4-3 Z-1 原始數據和擬合(4.4)式的結果，實線為擬合後的曲線。

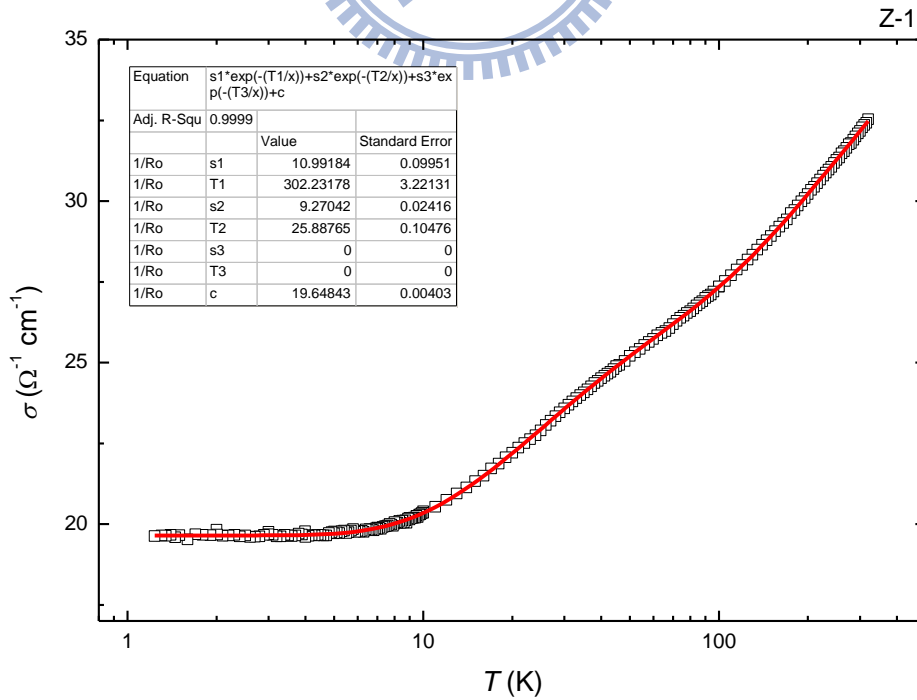


圖 4-4 Z-1 原始數據和 σ_3 、 E_3 設為零再擬合(4.4)式的結果，實線為擬合後的曲線。

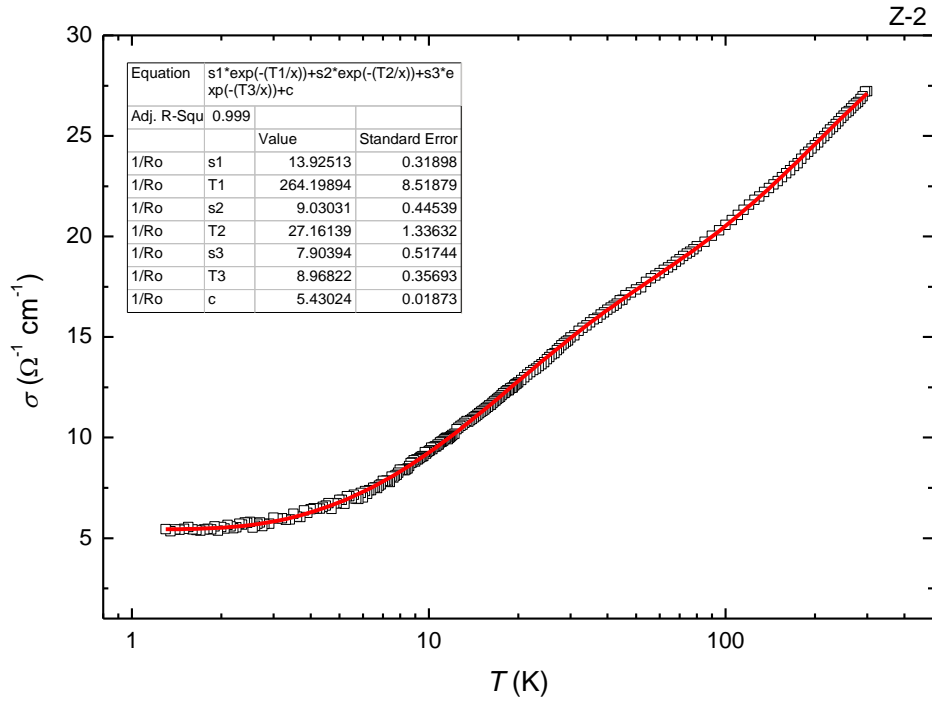


圖 4-5 Z-2 原始數據和擬合(4.4)式的結果，實線為擬合後的曲線。

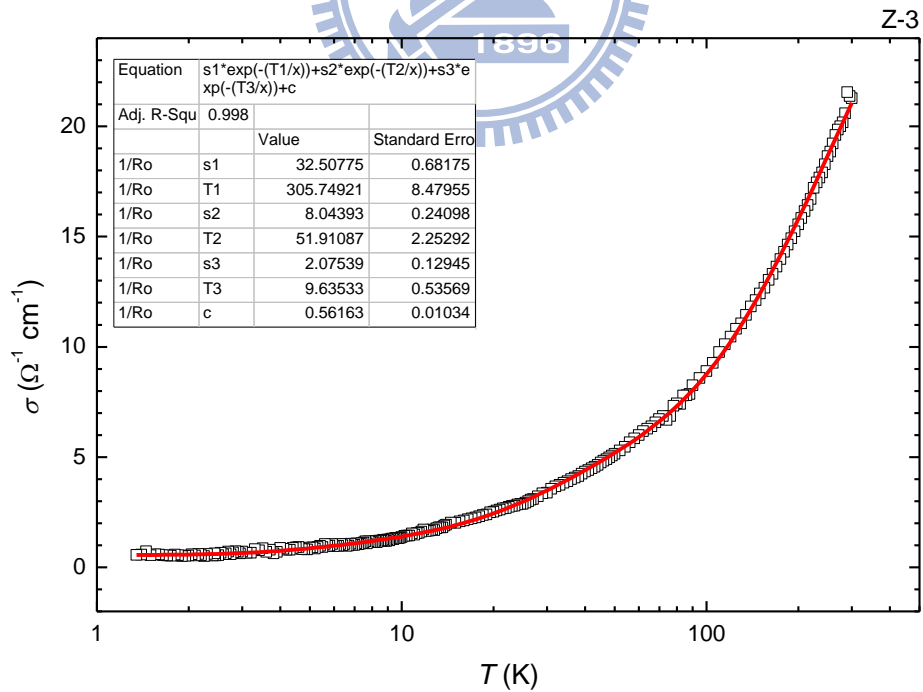


圖 4-6 Z-3 原始數據和擬合(4.4)式的結果，實線為擬合後的曲線。

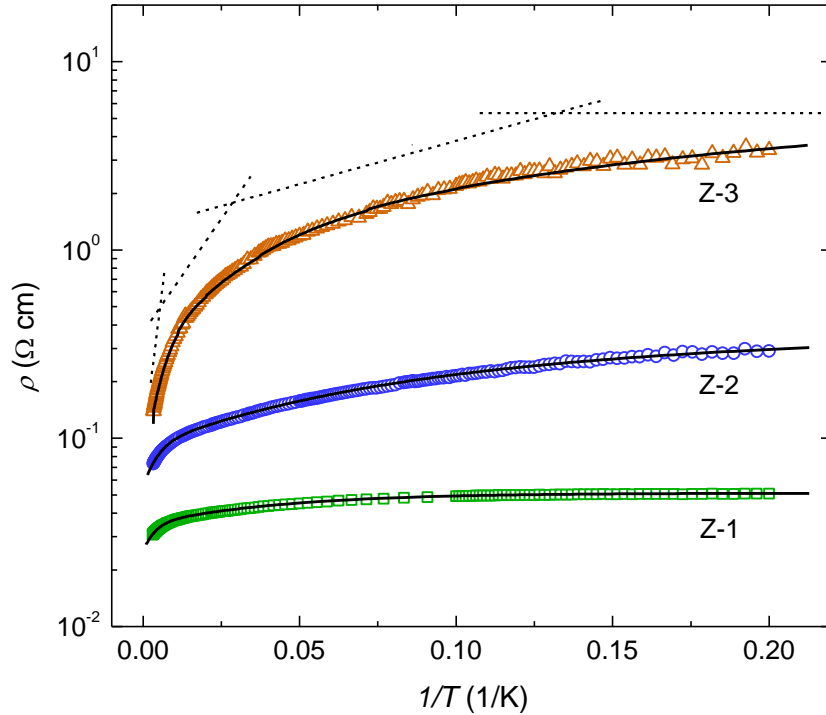


圖 4-7 空心點為平移過的原始數據，實線為擬合後的曲線，虛線為 Z-3 擬合得到的值帶回理論式各項的結果。

圖 4-7 的四條虛線，分別對應到(4.4)式四項對 Z-3 電阻率的貢獻， E_1 的大小約 23-26 meV，在其他的氧化鋅材料文獻中的 E_1 (~20-45 meV) 之中是算較低的， E_2 的大小約 2-5 meV， E_3 的大小 ≤ 1 meV，都在之前文獻[28]提出的合理範圍之中，而 E_1 、 E_2 、 E_3 三個電導機制主導的溫度區間，我們以圖上的各虛線交叉點判斷，分別為 ~180-320K、~35-180K、~7-35K。

值得注意的是，從文獻[29]得知氧化鋅發生金屬-絕緣體轉變時的載子濃度(n_c)為 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，我們將室溫下三個樣品的電阻率參考文獻[30]的載子濃度與電阻率關係圖，推算出樣品的載子濃度約為 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，可以知道樣品已非常接近金屬態(metallic state)，所以我們在(4.4)式加上一個與溫度無關的 ρ_0^{-1} 項，代表樣品在 $T \rightarrow 0$ 時和金屬類似的電導率飽和現象。

表 4-2 三個樣品擬合的參數結果

樣品	直徑 (nm)	$\rho(300\text{K})$ ($\Omega\text{ cm}$)	ρ_1 ($\Omega\text{ cm}$)	E_1 (meV)	ρ_2 ($\Omega\text{ cm}$)	E_2 (meV)
Z-1	60 ± 3	0.031	0.090	26.1 ± 0.3	0.11	2.23 ± 0.10
Z-1 ^a	60 ± 3	0.031	0.091	26.0 ± 0.3	0.11	2.23 ± 0.01
Z-2	105 ± 5	0.037	0.072	22.8 ± 0.7	0.11	2.34 ± 0.12
Z-3	95 ± 5	0.047	0.031	22.8 ± 0.7	0.11	4.47 ± 0.19

樣品	ρ_3 ($\Omega\text{ cm}$)	E_3 (meV)	ρ_0 ($\Omega\text{ cm}$)
Z-1	0.21	≈ 0.00017	0.067
Z-1 ^a			0.051
Z-2	0.13	0.77 ± 0.03	0.184
Z-3	0.48	0.83 ± 0.02	1.78

我們在對 Z-1 做擬合的時候，發現省略第三個指數項，用兩個指數項加上一個常數項也可以很好地描述 Z-1 的數據圖形，而且和用四項擬合出來的值幾乎一樣，如表 4-2 的 Z-1^a，所以我們推論 Z-1 並沒有出現 NNH 的導電機制，因為 Z-1 的常溫電阻率很接近氧化鋅金屬態的電阻率，下層雜質能帶已近似能帶導電機制下的價電帶 (valence band)，電子傳輸只經由熱激發下層雜質能帶的電子至導電帶和上層雜質能帶，而不在下層雜質能帶做跳躍傳導。不過對於 Z-2、Z-3 兩個樣品，無法只用兩個指數項加一個常數項擬合得很好，因為較高的電阻率即對應到較小的載子濃度，樣品仍處於絕緣體態，依然存在下層雜質能帶的跳躍傳導，所以 E_3 、 ρ_3 的值不為零。

4-2 鎵摻雜氧化鋅奈米線

對於同一種半導體材料，有摻雜雜質的樣品在電性上會有很大的差異，因為雜質原子不同於半導體原本的原子，雜質原子的多寡會影響材料的載子濃度、電導率等，進而可以觀察到一些量子干涉現象，如弱局域效應(weak localization effect)、電子-聲子散射(electron-phonon scattering)、自旋-軌道耦合作用(spin-orbit coupling)等。我們實驗的樣品是摻雜鎵的氧化鋅奈米線，由盧嘉教授所提供，鎵跟鋅的比例約 (0.008):1。

4-2-1 $\rho(T)$ 的實驗數據

鎵摻雜氧化鋅奈米線仍然是一種半導體材料，我們知道半導體的電阻會隨溫度下降而上升，但是對於我們的樣品，摻雜雜質讓樣品的載子濃度較無摻雜的氧化鋅奈米線高，因為載子濃度提高能幫助導電，所以樣品的電阻率相對較低(圖 4-8)。表 4-3 列出我們實驗的兩個樣品資訊，其中 GZO-1 是一條彎曲的奈米線而且半徑不是均勻大小，所以我們分成四個小區段來計算其長度和平均半徑，而 n 為根據文獻[30]估算出室溫電阻率對應到的載子濃度。

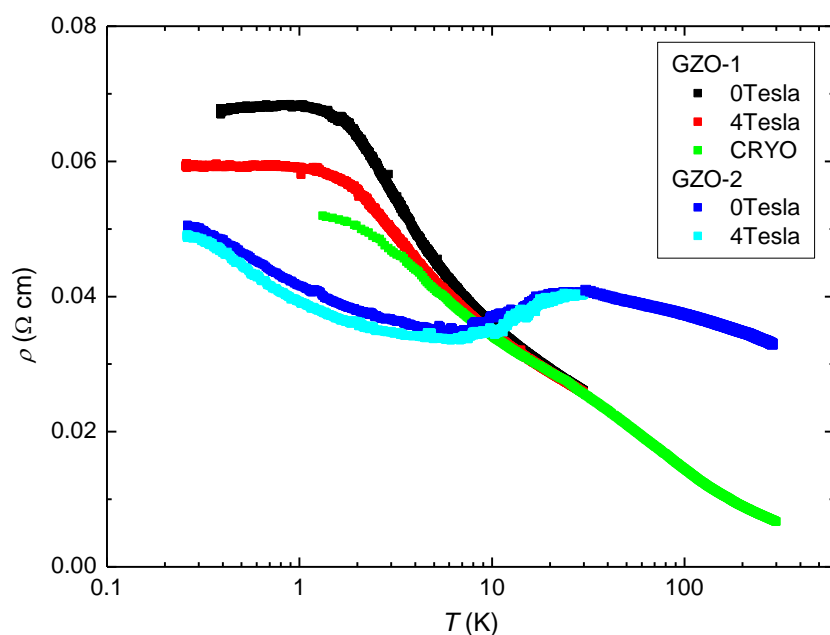


圖 4-8 鎵摻雜氧化鋅奈米線的樣品 ρ -T 圖

表 4-3 鎵摻雜氧化鋅奈米線的樣品資訊

樣品	直徑 (nm)	長度 (μm)	R(300K) (k Ω)	ρ (300K) ($\Omega\text{ cm}$)	ρ (0.26K) ($\Omega\text{ cm}$)	n (cm^{-3})
GZO-1	$60 < d < 95$ ave. $d \sim 72$	~ 3.44	56.6	0.0067	0.07	$\sim 1.7 \times 10^{19}$
GZO-2	77	~ 2.2	158	0.033	0.05	$\sim 2.4 \times 10^{18}$

4-2-2 外加磁場 $\rho(T)$ 的低溫分析

在量測樣品 GZO-1 的電阻對溫度的變化時，我們發現電阻值在無外加磁場且溫度約於 1 K 時有極大值，溫度繼續降低於 1 K 以下電阻值慢慢降低了，但是在外加磁場(4 Tesla)之後，卻沒有觀察到電阻有極大值的現象，所以我們針對 2 K 至 0.26 K 溫度區間樣品在不同磁場下的電阻值，做了一系列詳細的量測，如圖 4-9。隨著外加磁場慢慢的加大，樣品 GZO-1 的電阻值有極大值的現象慢慢消失，電阻極大值和溫度為 0.26K 時的電阻值差異越來越小，一直到磁場強度增為 4 Tesla 時，電阻有極大值的現象完全消失，電阻不再隨溫度變化而變化。

樣品 GZO-1 在溫度低於 1 K 電阻值會下降的現象，如圖 4-9，不同於弱局域效應讓樣品電阻值在極低溫持續上升的理論預測，必定有其他的因素影響電阻值隨溫度變化的趨勢，其中自旋-軌道散射是一個最為合理的解釋，考慮自旋-軌道散射的現象可以稱為反弱局域效應，相對弱局域效應讓電子停在原點的機率增為兩倍，自旋-軌道散射讓電子停留在原點的機率卻變小為一半，所以造成系統的電阻值下降，和弱局域效應造成系統電阻值上升現象是完全相反的。在低溫下，自旋-軌道散射有其對應的自旋-軌道散射長度 L_{SO} ，弱局域效應也有其對應的同調長度(coherent length) L_{ϕ} ，這兩個效應會互相競爭，樣品的行為將由長度較短的那一個效應所主導，所以參考圖 4-9，我們知道在溫度 1 K 以上時 $L_{\phi} < L_{SO}$ ，GZO-1 的電阻主要是受弱局域效應影響隨溫度下降而上升， L_{ϕ} 也隨著溫度下降而上升，但是當溫度低於 1 K 時 L_{ϕ} 不再小於 L_{SO}

($L_{\varphi} > L_{SO}$)，改由自旋-軌道散射主導樣品的電性行為，所以我們可以看到電阻在 1 K 達到一個極大值，低於 1 K 之後電阻就開始降低。

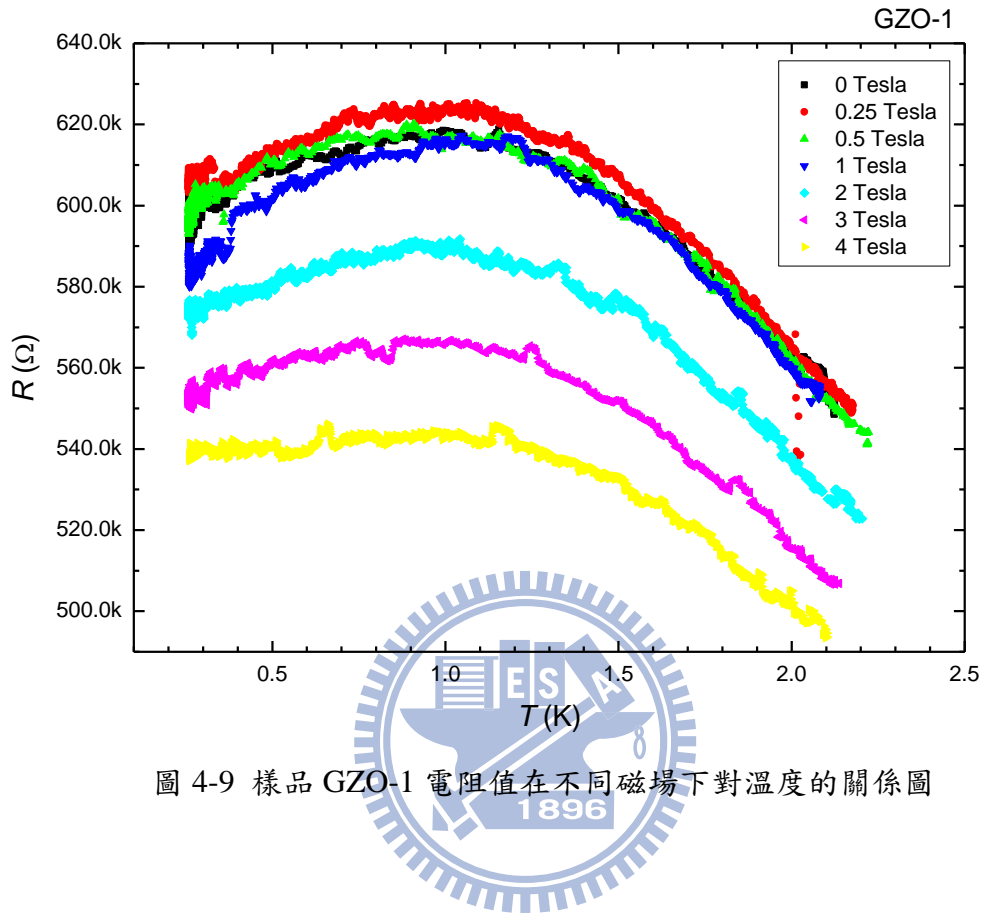


圖 4-9 樣品 GZO-1 電阻值在不同磁場下對溫度的關係圖

4-2-3 磁電阻(magnetoresistance)實驗數據

對於樣品的弱局域效應研究，無序程度、溫度是兩個很重要的影響因素，樣品的無序程度越大，弱局域效應的現象就越為明顯，除此之外，在較高溫的環境下會有其他量子干涉效應的干擾，如電子-聲子散射，所以要排除掉其他因素的影響，探討弱局域效應的現象必須在低溫的環境下才能成立。有許多方法可以破壞弱局域效應，我們實驗的方法是外加一個垂直磁場在樣品上，並逐漸改變磁場的強度大小，當磁場加大時，因弱局域效應產生的額外電阻值將逐漸消失，即樣品的電阻值會隨著磁場增大而不斷減小，所以我們可以看到負的磁電阻現象(如圖 4-9、4-11)。負磁電阻的現象會一直持續到弱局域效應完全被外加磁場破壞後才會消失，即電阻值在高磁場下不再隨磁場變化而改變，而是趨近於一個定值。

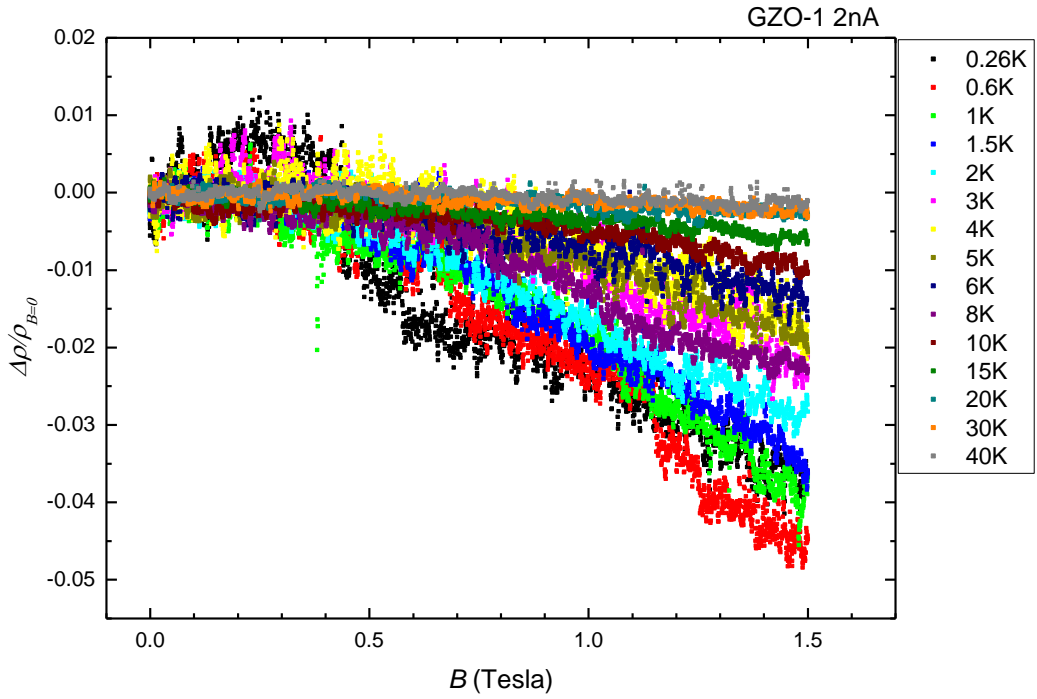


圖 4-10 樣品 GZO-1 在不同溫度下電阻率對零磁場電阻率的變化圖

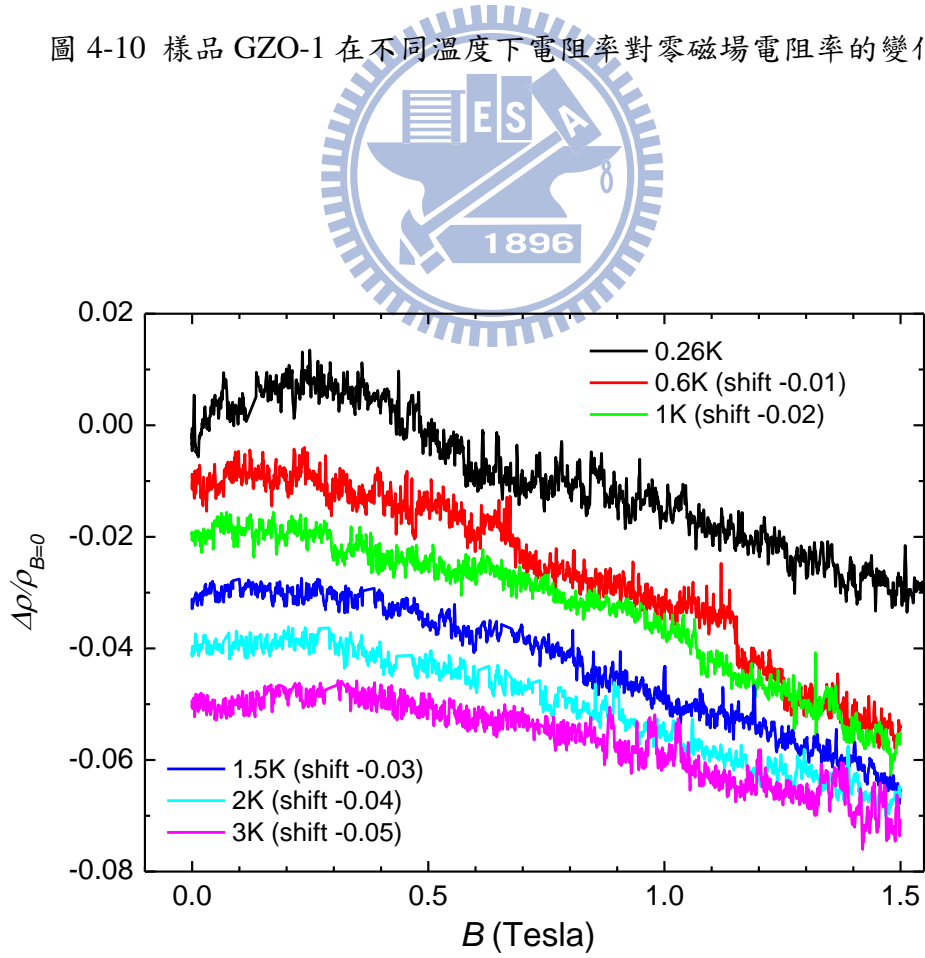


圖 4-11 平移樣品 GZO-1 幾個低溫磁電阻的示意圖

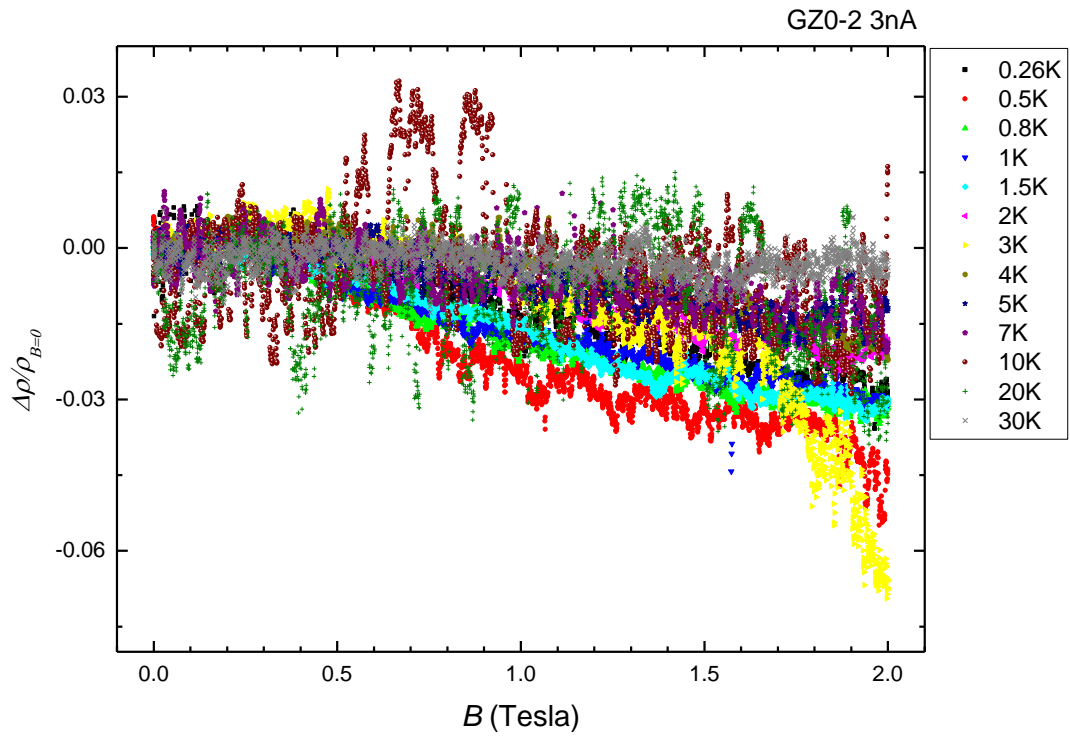


圖 4-12 樣品 GZO-2 在不同溫度下電阻率對零磁場電阻率的變化圖

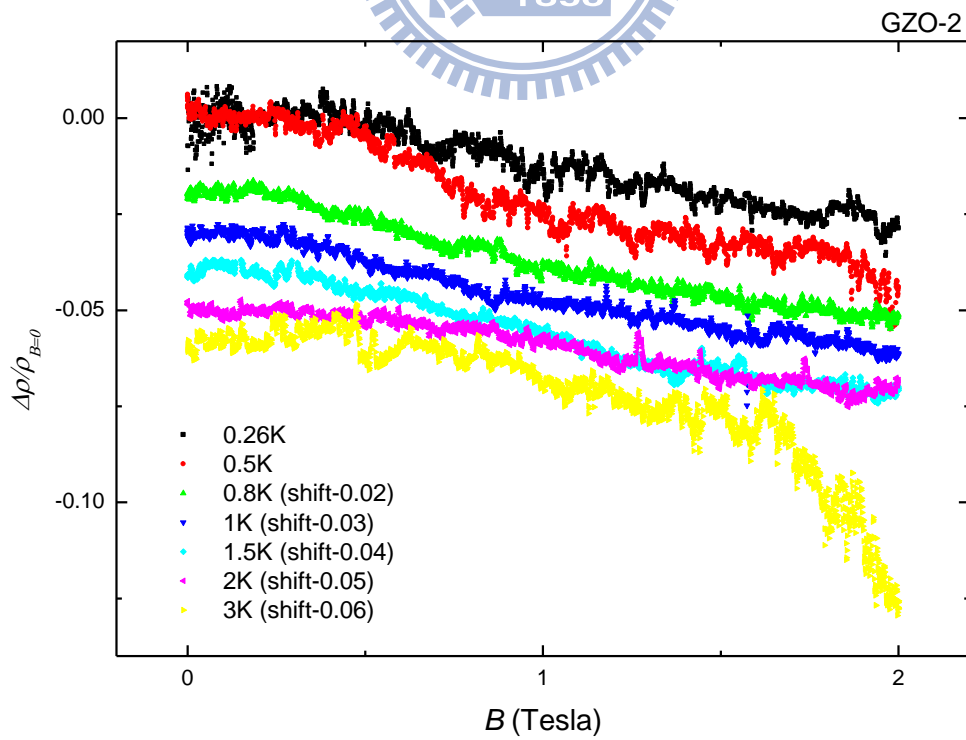


圖 4-13 平移樣品 GZO-2 幾個低溫磁電阻的示意圖

4-2-4 磁電阻數據分析

4-2-4a 弱局域效應的維度定量確定

考慮樣品奈米線的半徑大小，我們知道在奈米線的二維截面上是奈米尺度的等級，和薄膜只有在厚度的一維方向上可以是奈米尺度的等級有所不同，所以我們假設我們的奈米線樣品為三維導電系統或一維導電系統。我們量測所得到各溫度的磁電阻，包含了樣品在不同磁場下的量子干涉效應資訊，我們可以從這些磁電阻的資料分析同調長度(coherent length) L_ϕ 和自旋軌道散射長度 L_{SO} 的關係，然後再從分析出的同調長度 L_ϕ 去判斷樣品的維度。我們知道磁電阻在三維和一維系統下的關係式為

$$3D: \quad \frac{\Delta\rho(B)}{\rho^2(0)} = -\frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \sqrt{\frac{eB}{\hbar}} \left\{ \frac{3}{2} f_3\left(\frac{B}{B_2}\right) - \left(\frac{1}{2} + \beta\right) f_3\left(\frac{B}{B_\phi}\right) \right\} \quad (4.5)$$

$$1D: \quad \frac{\Delta\rho(B)}{\rho^2(0)} = \frac{e^2}{2\pi\hbar L} \left\{ 3 \left[\left(L_\phi^{-2} + \frac{4}{3L_{so}^2} + \frac{1}{12} \left(\frac{W}{L_B^2} \right)^2 \right)^{-1/2} - \left(L_\phi^{-2} + \frac{4}{3L_{so}^2} \right)^{-1/2} \right] - \left[\left(L_\phi^{-2} + \frac{1}{12} \left(\frac{W}{L_B^2} \right) \right)^{-1/2} - L_\phi \right] \right\} \quad (4.6)$$

接著，我們分別以不同維度下的方程式去擬合兩個樣品的磁電阻，其中樣品 GZO-1 我們挑選溫度為 0.6 K、2 K、6 K、10 K 的磁電阻資料做分析，而樣品 GZO-2 挑選溫度為 0.26 K、0.8 K、2 K、5 K 的磁電阻資料做分析，如圖 4-13、4-14 所示，而 L_ϕ 的擬合結果列於表 4-4。在低溫時，一維系統理論式的曲線在低磁場能擬合原始資料，但從表 4-4 的結果來看，擬合得到的 L_ϕ 值都小於其奈米線的直徑，和一維系統的理論不一致，而在高溫區時雖然能擬合原始資料到更大的磁場強度，擬合得到的 L_ϕ 值仍然小於其奈米線的直徑，所以不管在任何溫度之下，一維系統的理論和擬合的結果都沒有達到很好的一致性。再從三維系統理論式的曲線來看，低磁場下都可以適當地

擬合原始資料，得到的 L_{ϕ} 值也都小於奈米線的直徑，所以擬合結果和三維系統的理論有很好的的一致性。綜合以上擬合結果的討論，我們確認三維系統的方程式最能貼切描述這兩個樣品的磁電阻資料，所以之後擬合兩個樣品的磁電阻資料時，不再考慮以一維的理論來解釋，我們都將以三維系統的理論式來做討論。

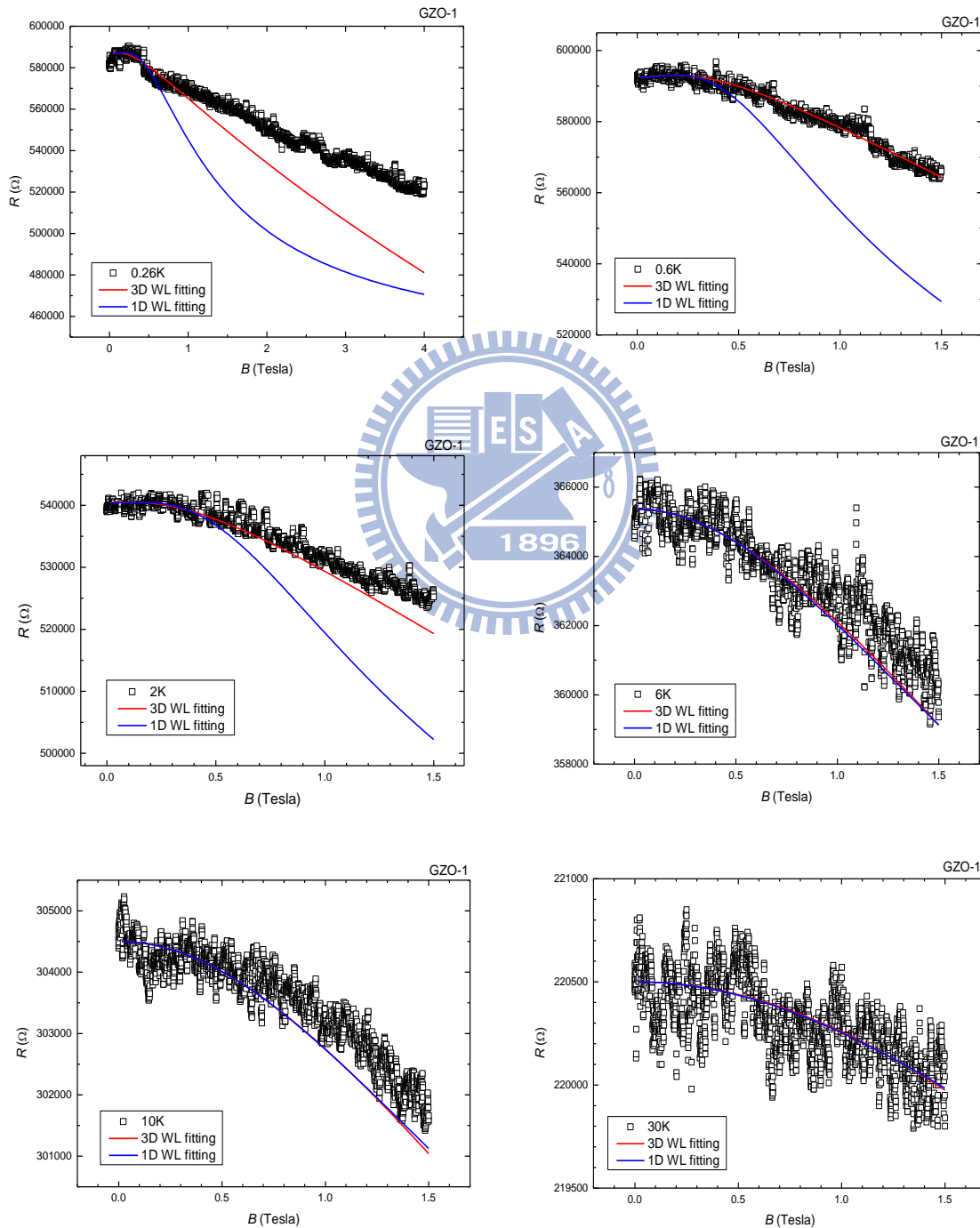


圖 4-14 樣品 GZO-1 以三維和一維的磁電阻理論式擬合各溫度磁電阻資料

的結果，實線為各維度擬合後的曲線。

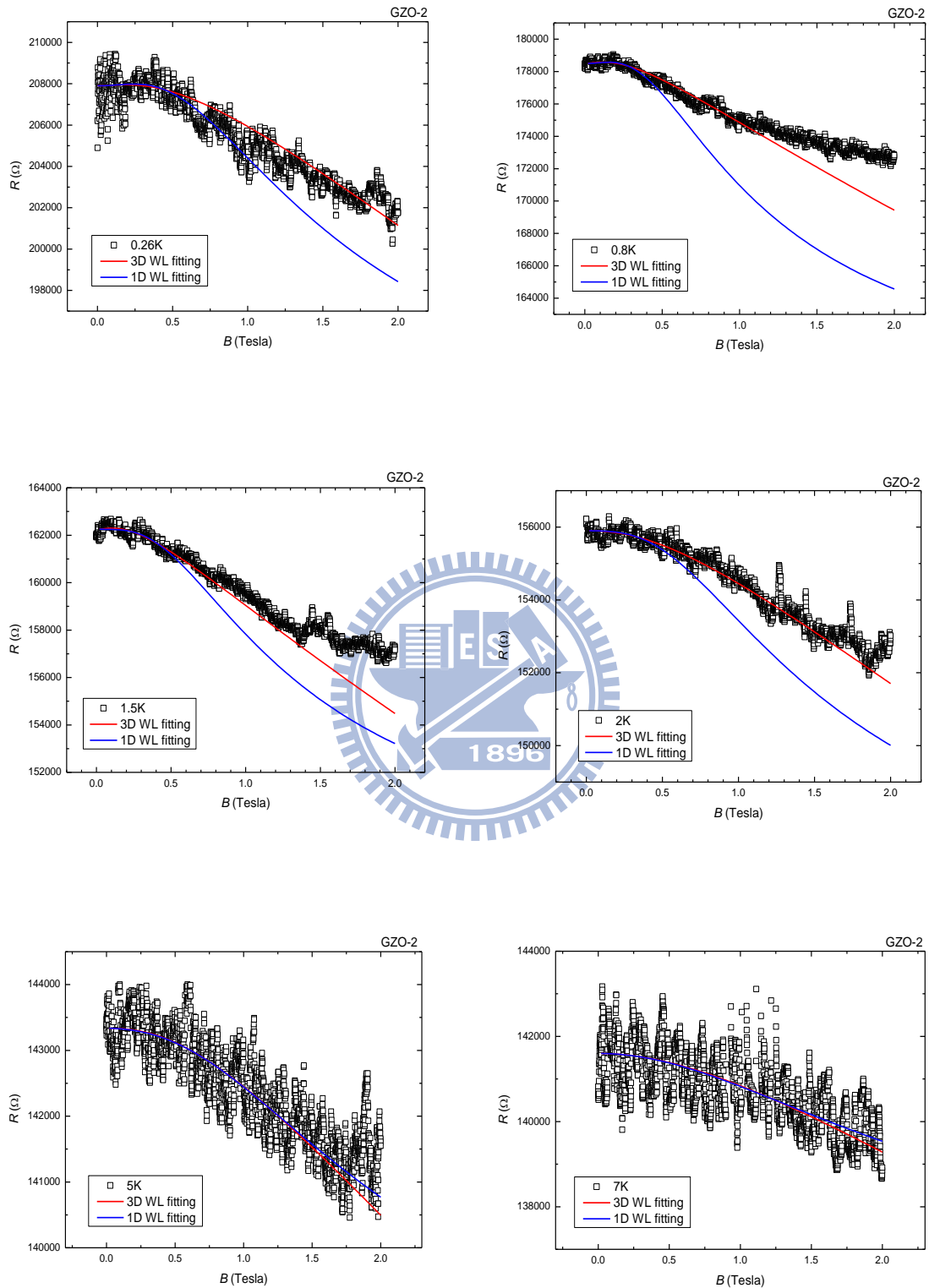


圖 4-15 樣品 GZO-2 以三維和一維的磁電阻理論式擬合各溫度磁電阻資料

的結果，實線為各維度擬合後的曲線。

表 4-4 (a)樣品 GZO-1、(b)GZO-2 磁電阻資料以不同維度理論式擬合

後之 L_ϕ 參數值

(a) 溫度	0.26 K	0.6 K	2 K	6 K	10 K	30 K
三維擬合 L_ϕ (nm)	69.3	54.8	43.2	19.7	17.9	10.0
一維擬合 L_ϕ (nm)	40.0	37.0	30.7	9.8	9.5	5.5

(b) 溫度	0.26 K	0.8 K	1.5 K	2 K	5 K	7 K
三維擬合 L_ϕ (nm)	40.2	65.3	64.7	31.6	29.4	16.8
一維擬合 L_ϕ (nm)	27.2	40.2	32.3	25.6	16.0	9.1

4-2-4b 定量確定自旋-軌道散射長度 L_{SO}

在確定分析磁電阻資料都使用三維系統的理論式之後，我們就可以開始對各溫度的磁電阻做分析，不過從理論得知，自旋-軌道散射長度 L_{SO} 不會隨溫度變化，所以在對各溫度的原始磁電阻資料做擬合得到同調長度 L_ϕ 之前，必須先固定住自旋軌道-散射長度，再帶回三維磁電阻理論式擬合出各溫度下正確的同調長度。我們知道樣品在極低溫時自旋-軌道散射時間小於同調時間，即 $\frac{1}{\tau_{so}} > \frac{1}{\tau_\phi}$ ，自旋-軌道散射的效應相對弱局域效應較為明顯，在溫度約 2 K 以下會讓磁電阻在低磁場時有些微上升的現象。所以我們選取兩個樣品在低磁場有正磁阻現象的溫度，設定 L_ϕ 和 L_{SO} 為自由參數去擬合磁電阻資料，再將這些溫度下擬合得到的 L_{SO} 取平均值，即為我們將帶回理論式的 L_{SO} 固定值，如表 4-5。

4-2-4c 同調長度 L_ϕ 大小的定量分析

樣品 GZO-1 的 L_{SO} 平均值為 45.8 nm，樣品 GZO-2 的 L_{SO} 平均值為 53.6 nm，我們將這兩個平均值帶回三維磁電阻理論式固定住，只設定 L_ϕ 為自由參數，再去擬合

表 4-5 樣品 GZO-1 (a)、GZO-2 (b)在不同溫度下擬合磁電阻得到之 L_{SO} 參數值

(a) 溫度	0.6 K	1 K	1.5 K	2 K	平均值
L_{SO} (nm)	49.8	52.6	42.4	38.5	45.8

(b) 溫度	0.5 K	0.8 K	1 K	1.5 K	平均值
L_{SO} (nm)	48.4	56.1	54.6	55.5	53.6

兩個樣品各溫度的磁電阻資料，得到的 L_{ϕ} 值列於表 4-6。因為樣品 GZO-2 因為在溫度大於 7 K 時所量測的磁電阻，並無明顯隨磁場加大而下降，即沒有負磁電阻的現象，所以我們無法用三維磁電阻理論式去擬合得到 L_{ϕ} 參數值，能用理論式擬合的只有在溫度低於 7 K 的磁電阻資料。

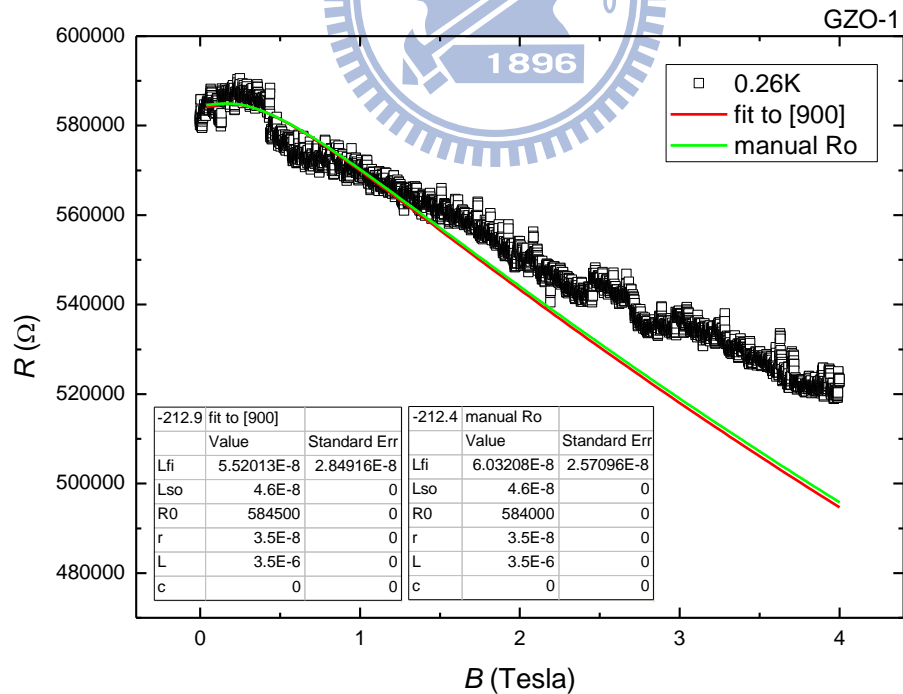


圖 4-16 取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-1 在溫度為 0.26 K 的磁電阻的結果

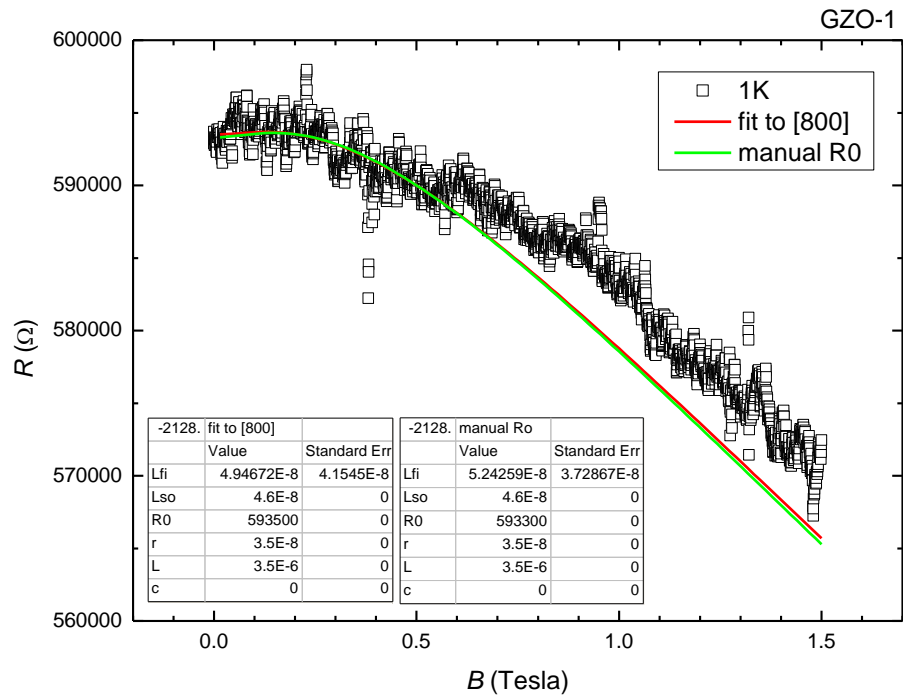


圖 4-17 取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-1 在溫度為 1 K 的磁電阻的結果

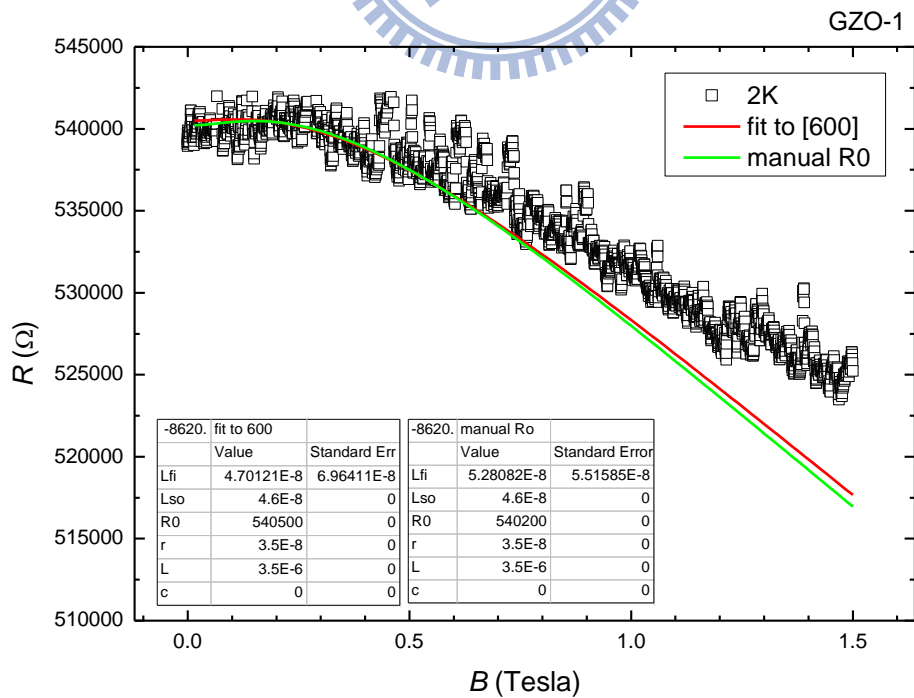


圖 4-18 取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-1 在溫度為 2 K 的磁電阻的結果

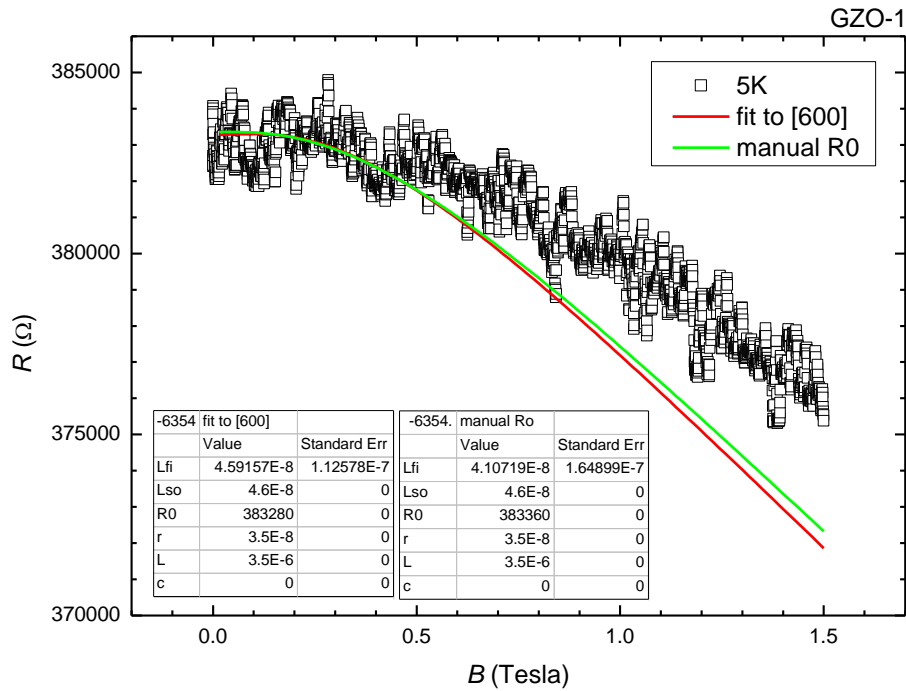


圖 4-19 取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-1 在溫度為 5 K 的磁電阻的結果

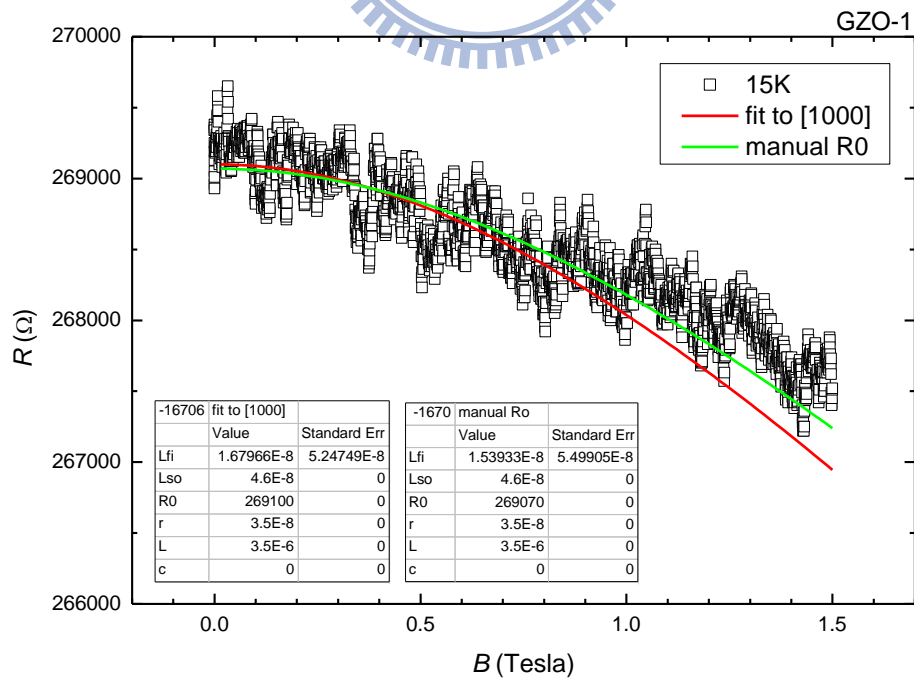


圖 4-20 取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-1 在溫度為 15 K 的磁電阻的結果

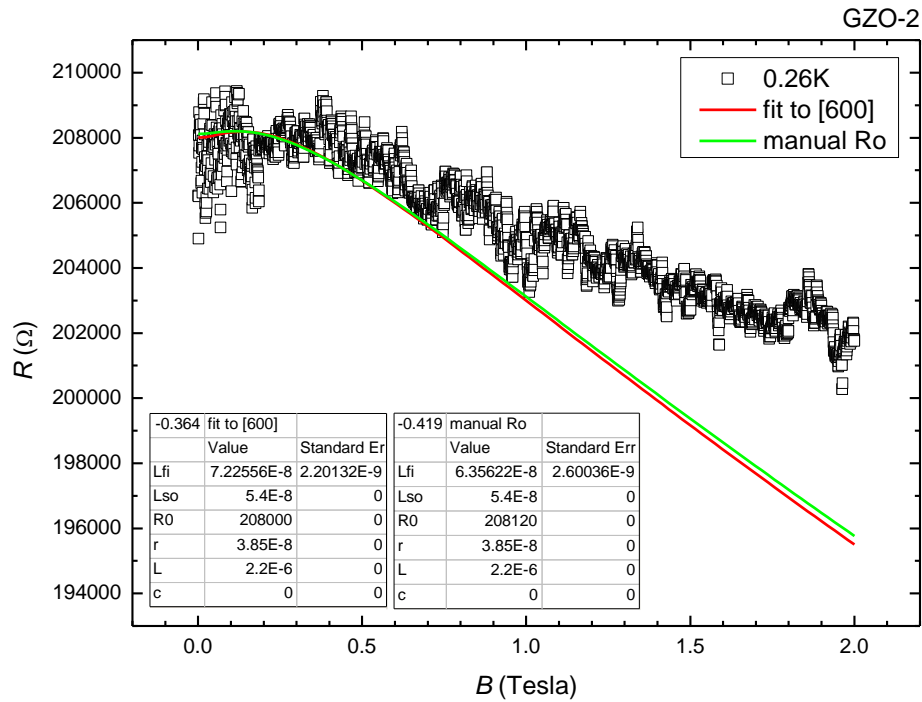


圖 4-21 取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-2 在溫度為 0.26 K 的磁電阻的結果

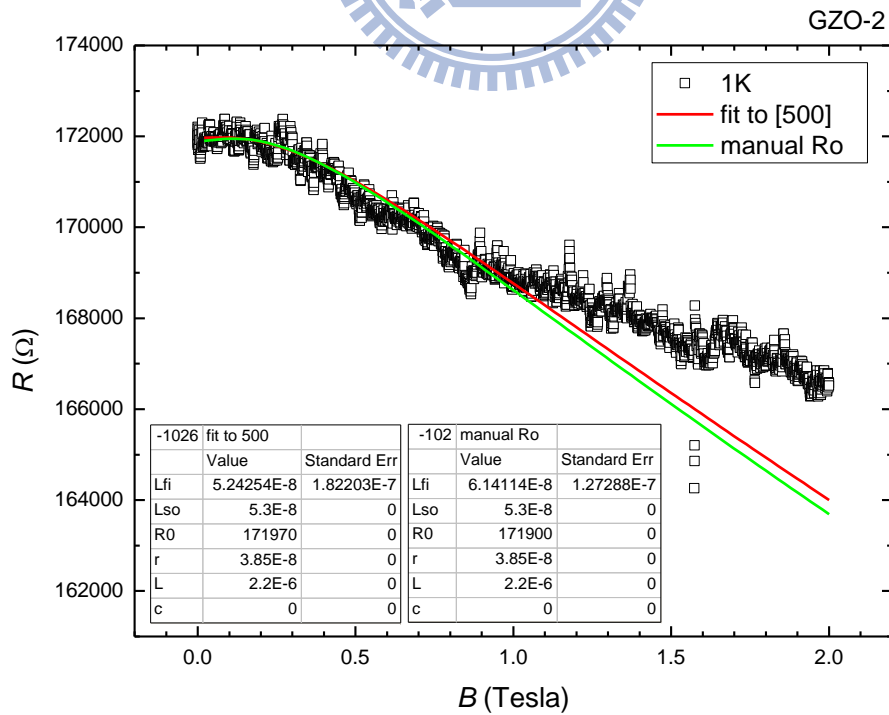


圖 4-22 取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-2 在溫度為 1 K 的磁電阻的結果

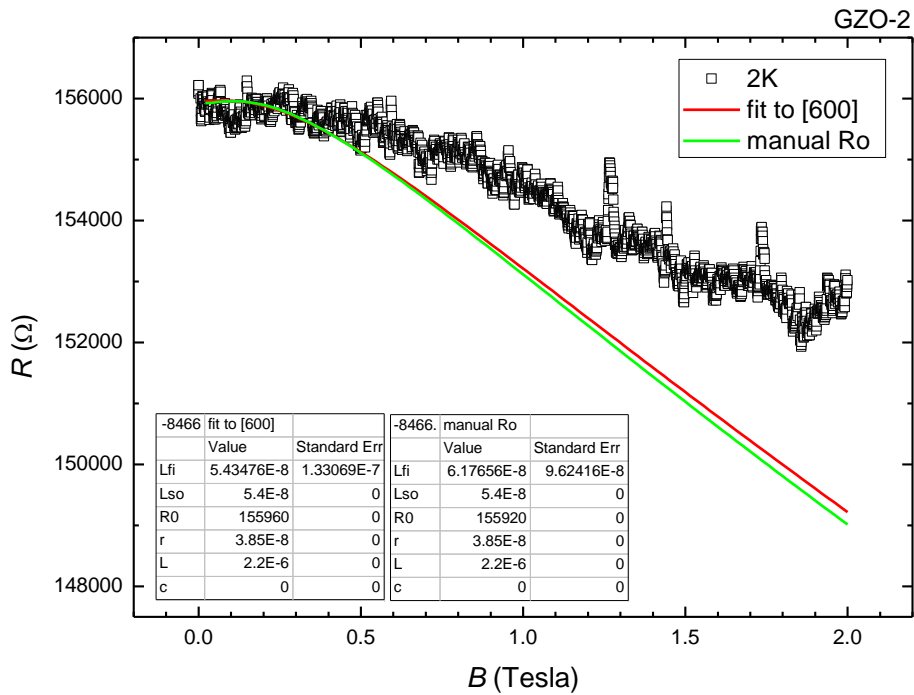


圖 4-23 取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-2 在溫度為 2 K 的磁電阻的結果

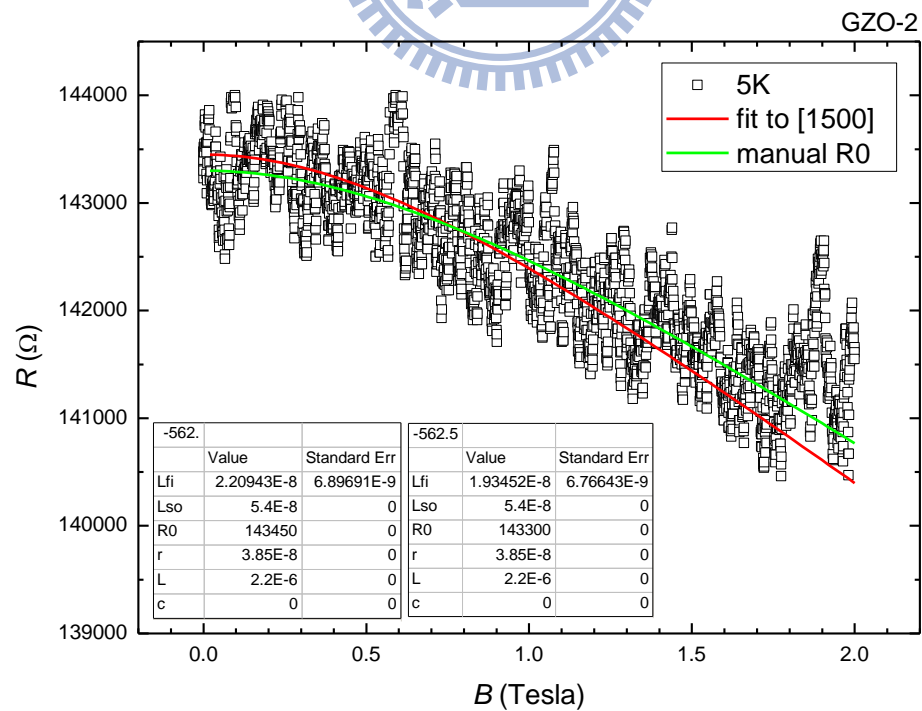


圖 4-24 取當磁場為零的兩種適當電阻值參數，去擬合樣品 GZO-2 在溫度為 5 K 的磁電阻的結果

表 4-6 兩個樣品擬合磁電阻所得到的 L_ϕ 參數值

GZO-1			GZO-2		
T (K)	L_ϕ (nm)	τ_ϕ (s)	T (K)	L_ϕ (nm)	τ_ϕ (s)
0.26	57.8 ± 2.6	9.20×10^{-8}	0.26	68.0 ± 4.4	2.70×10^{-7}
0.6	54.3 ± 1.5	8.12×10^{-8}	0.5	62.0 ± 4.7	2.25×10^{-7}
1	51.0 ± 1.5	7.17×10^{-8}	0.8	56.8 ± 4.2	1.89×10^{-7}
1.5	50.6 ± 2.4	7.05×10^{-8}	1	56.9 ± 4.5	1.89×10^{-7}
2	49.9 ± 2.9	6.61×10^{-8}	1.5	57.6 ± 7.4	1.94×10^{-7}
3	47.1 ± 1.1	6.11×10^{-8}	2	58.1 ± 3.8	1.97×10^{-7}
4	45.5 ± 2.2	5.70×10^{-8}	3	55.5 ± 3.7	1.80×10^{-7}
5	43.5 ± 2.4	5.21×10^{-8}	4	56.7 ± 5.9	1.88×10^{-7}
6	42.3 ± 1.5	4.93×10^{-8}	5	20.7 ± 1.4	2.51×10^{-8}
8	32.9 ± 0.4	2.98×10^{-8}	7	19.2 ± 1.8	2.16×10^{-8}
10	23.3 ± 1.5	1.50×10^{-8}			
15	16.6 ± 1.2	7.59×10^{-9}			
20	11.3 ± 0.25	3.52×10^{-9}			

兩個樣品個別的同調時間 τ_ϕ 可經由 $L_\phi = \sqrt{D\tau_\phi}$ 得到，其中擴散常數 D 可表示為

$$D = \frac{1}{3} v_F l \quad (4.7)$$

其中 v_F 為費米速度， l 為電子平均彈性碰撞長度。樣品 GZO-1 的電子平均彈性散射長度 l_1 為 0.028 nm，GZO-2 的電子平均彈性散射長度 l_2 為 0.031 nm，分別帶入 4.7 式後，可以得到 GZO-1 的擴散常數 D 為 $3.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，GZO-2 的擴散常數 D 為 $1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。

而從圖 4-25、4-26 我們可以看到兩條摻雜鎵的氧化鋅奈米線，在任何溫度下擬合得到的 L_ϕ 值都小於其奈米線的直徑，更可以直接證明兩個樣品都是屬於三維的半導體材料。

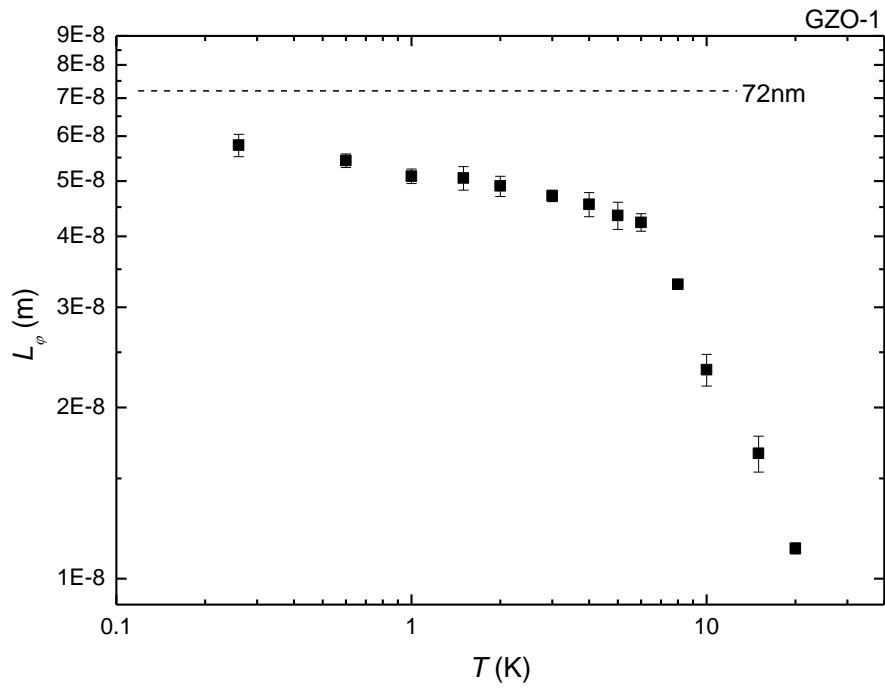


圖 4-25 樣品 GZO-1 擬合磁電阻得到的 L_ϕ 值對溫度作圖的結果，虛線為
樣品 GZO-1 的奈米線直徑

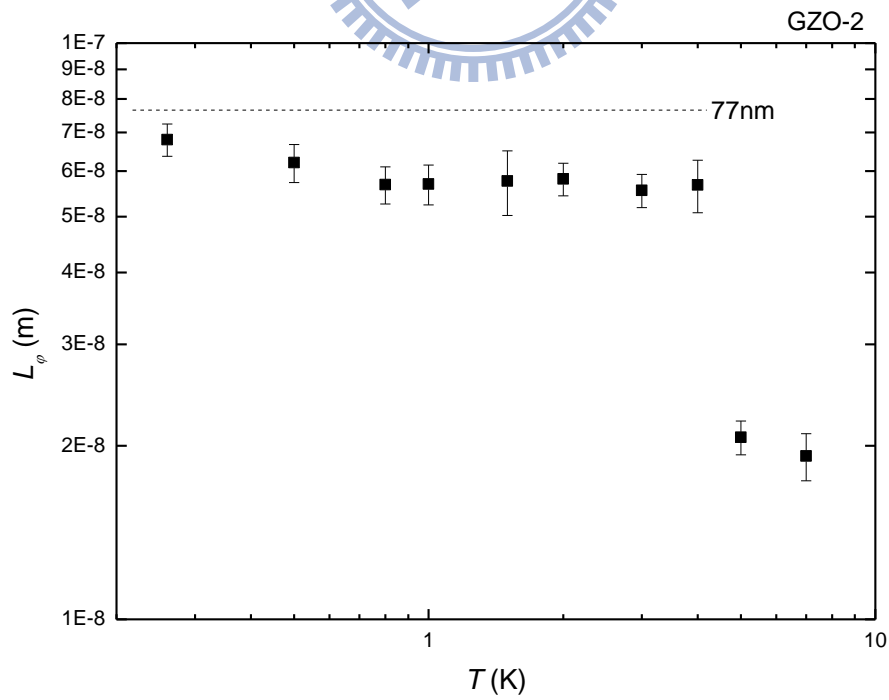


圖 4-26 樣品 GZO-2 擬合磁電阻得到的 L_ϕ 值對溫度作圖的結果，虛線為
樣品 GZO-2 的奈米線直徑

4-2-5 電阻漲落(fluctuation)隨時間的變化

樣品 GZO-2 在量測磁電阻時，我們碰到很大的雜訊干擾，在溫度 0.26 K 至 7 K 因雜訊干擾產生的電阻漲落(fluctuation)約 7 k Ω 左右，不過在這溫度範圍的磁電阻隨磁場加大而下降的幅度極為明顯，所以我們還是能從磁電阻的圖形去擬合出 L_{ϕ} 值，只是 L_{ϕ} 的誤差值相對樣品 GZO-1 來說就大了許多。在 7 K 以上的溫度，雖然電阻擾動隨著溫度升高而減小，但是相對弱局域效應在高溫區域已不顯著，磁電阻下降幅度變小，這時候雜訊就很可能蓋過磁場破壞弱局域效應的結果，所以對於樣品 GZO-2 的 L_{ϕ} 擬合結果，因為高溫的資料不齊全且誤差太大，所以我們只能定性的分析樣品 GZO-2 為一個三維的系統，不能再做更進一步的探討。

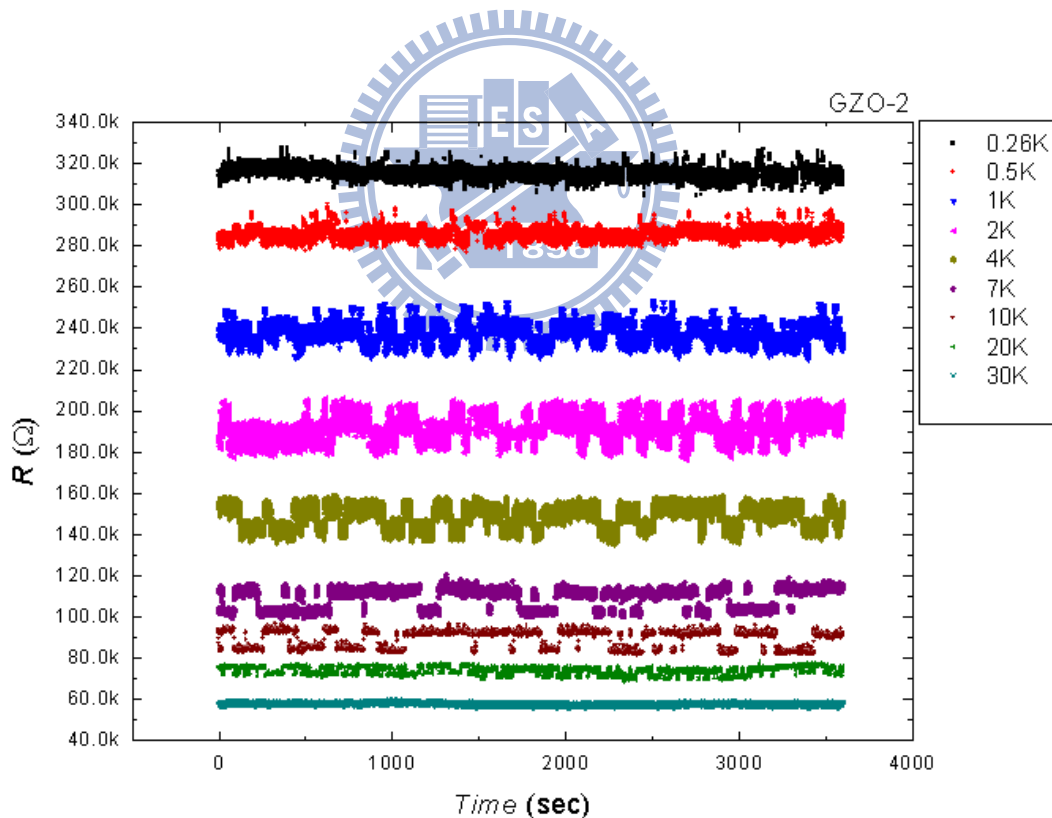


圖 4-27 各溫度下的電阻值隨時間做漲落變化的示意圖

4-2-6 同調長度 L_ϕ 對溫度關係之分析

我們已知同調長度 L_ϕ 和電子相位破壞時間之間的關係式為 $L_\phi = \sqrt{D\tau_\phi}$ ， D 為擴散常數，而 τ_ϕ 則可以寫成多項與溫度有關的量子效應的貢獻

$$\frac{1}{\tau_\phi(T)} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_{ee}(T)} + \frac{1}{\tau_{ep}(T)} \quad (4.8)$$

τ_0 是與溫度無關的常數項， $1/\tau_{ee}$ 是電子-電子交互作用的鬆弛速率，可以表示為

$\tau_{ee}^{-1} = A_{ee}T^n$ ， $1/\tau_{ep}$ 是電子-聲子交互作用的鬆弛速率，可以表示為 $\tau_{ep}^{-1} = A_{ep}T^p$ ，所以將

(4.7)式代入 $L_\phi = \sqrt{D\tau_\phi}$ ，我們可以得到 L_ϕ 對溫度的關係式

$$L_\phi = \sqrt{\frac{D}{C + A_{ee}T^n + A_{ep}T^p}} \quad (4.9)$$


電子-電子交互作用的效應在一維($n=2/3$)和二維($n=1$)的系統較為明顯，但是在三維的系統則以電子-聲子散射主導樣品的特性，電子-電子交互作用的影響極小幾乎可被忽略[19]，即 $A_{ee}=0$ ，所以 (4.8)式在三維系統下可以修改為

$$L_\phi = \sqrt{\frac{D}{C + A_{ep}T^p}} \quad (4.10)$$

因為電子-聲子散射主要是發生於較高的溫度，所以我們選擇適當的高溫範圍，設常數 C 為零，以 (4.9)式擬合出 p 值，如圖 4-28。

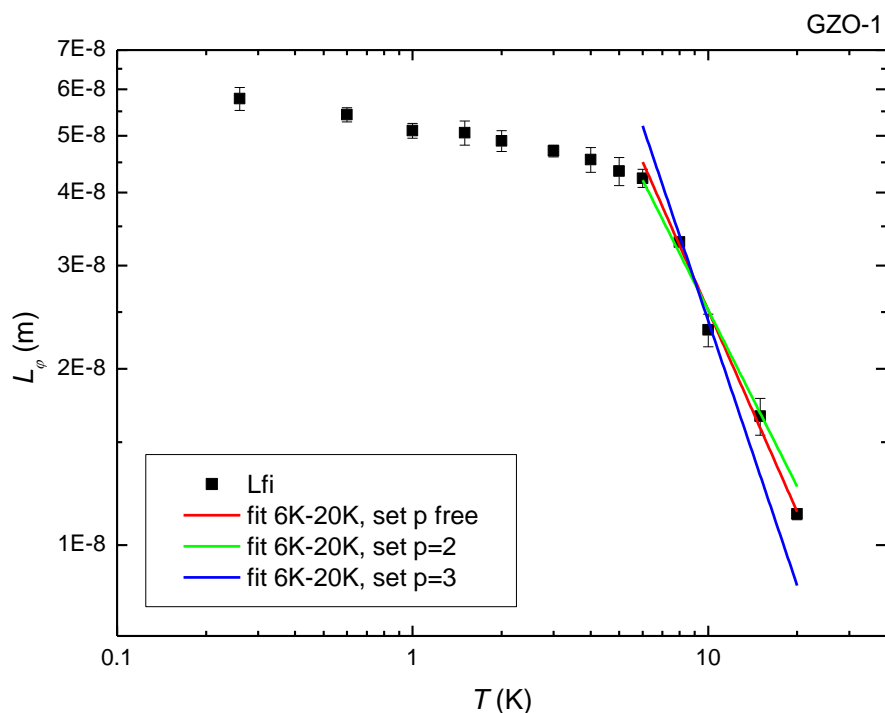


圖 4-28 樣品 GZO-1 以 6 K-20 K 範圍的 L_ϕ 值擬合電子-聲子散射的結果

表 4-7 樣品 GZO-1 選擇溫度範圍 6 K-20 K，固定 C 為零去擬合電子-聲子散射的各參數值

D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	A_{ep} ($\text{K}^{-p} \text{s}^{-1}$)	p
3.6×10^{-4}	2.95×10^9	2.28
3.6×10^{-4}	5.67×10^9	2
3.6×10^{-4}	6.18×10^8	3

從圖 4-28 可以看到，我們擬合出來的 p 值介於 2 至 3 之間，符合三維系統下的理論值範圍 $4 \geq p \geq 2$ [31]，代表電子-聲子散射是在三維系統裡主要的非彈性碰撞 [32,33]， p 值的大小除了樣品無序程度的影響，也會因為較重的雜質形成的靜止位能井所改變。我們以表 4-8 的 p 值，或將 p 和常數 C 都設為自由參數，去擬合全部的溫度範圍，如圖 4-29。

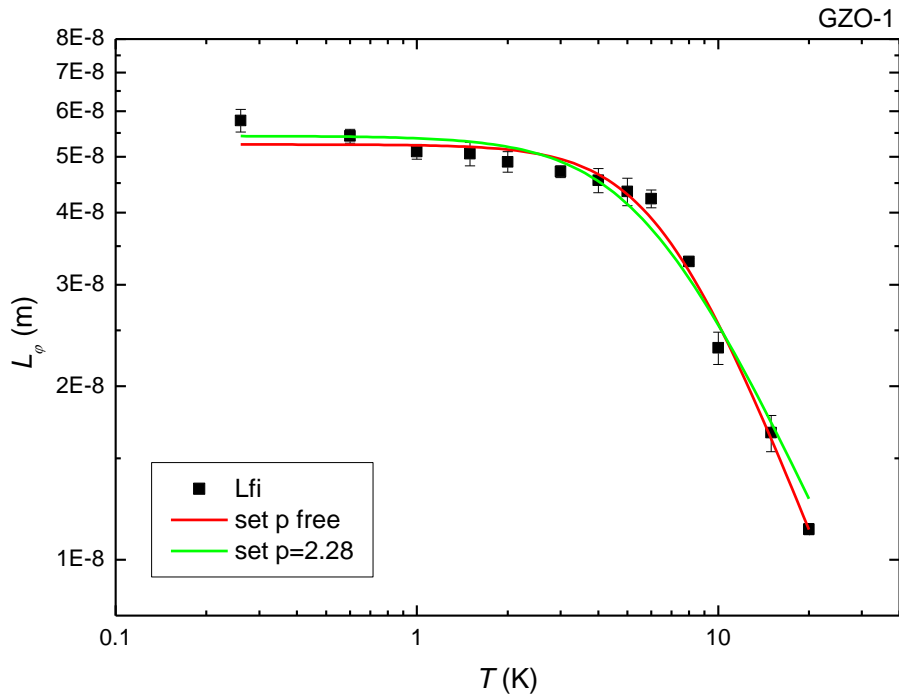


圖 4-29 樣品 GZO-1 設 p 為自由參數或固定值($p = 2.28$)擬合常數項加上電子-聲子散射的結果

表 4-8 樣品 GZO-1 擬合常數項加上電子-聲子散射的各參數值

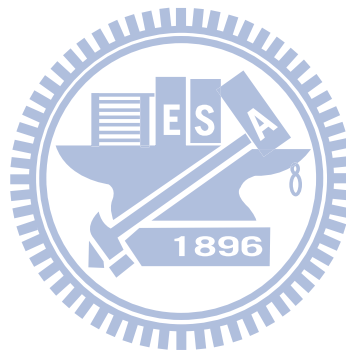
	C (s^{-1})	A_{ep} ($K^{-p} s^{-1}$)	p	τ_0 (ps)
不固定 p 值	1.31×10^{11}	8.37×10^8	2.70	7.66
固定 p 值	1.22×10^{11}	2.26×10^9	2.28	8.20

從常數設為零或不為零的兩種擬合結果來看， p 值都必定會大於 2，所以我們確定這是來自於電子-聲子散射的貢獻。我們也嘗試過加入電子-電子交互作用項，因為在三維系統下，電子-電子交互作用項的指數 n 值為 $3/2$ ，所以(4.8)式可改寫為

$$L_{\phi} = \sqrt{\frac{D}{C + A_{ee}T^{3/2} + A_{ep}T^p}} \quad (4.11)$$

但是以(4.10)式去擬合 $L_{\phi}(T)$ 的數據資料，都無法得到合理的擬合結果，不是 A_{ee} 得到負值，就是電子-聲子散射項得到的 p 值($p = 3.4$)與擬合高溫部分得到的 p 值($p = 2.28$)差異很大，所以我們不在理論式中加入電子-電子散射項討論，即在三維系統下排除電子-電子散射的貢獻，這與之前文獻得到的結果[19]有很好的的一致性。

這裡我們對鎵摻雜氧化鋅奈米線做一個小結論，從磁電阻的擬合結果我們確定了樣品是屬於三維的系統，而在分析樣品同調長度對溫度的關係時，發現三維系統下電子-電子散射的貢獻可被排除，即 $L_{\phi}(T)$ 在高溫區的行為主要是由電子-聲子散射所主導。



五、結論

我們以聚焦離子束技術製作兩種氧化鋅奈米線樣品的電極，且為了避免兩點量測受到接點電阻(contact resistance)的影響，我們使用四點量測法量測出奈米線真正的電阻值。在氧化鋅奈米線中，我們於低溫下並無觀察到明顯的變程跳躍(VRH)導電機制，但是以熱激發和近鄰跳躍(NNH)導電機制來解釋樣品電阻率隨溫度變化的關係時，卻能得到非常好的結果，而擬合得到的能量、電阻率係數，也都符合理論的大小順序及範圍，綜合之前實驗室學長不同製程[34]的氧化鋅奈米線樣品的量測分析結果[28]，我們對氧化鋅奈米線的導電機制提出的總結為，在高溫區段是電子經由熱激發傳導至導電帶(conduction band)，在中間溫度區段是電子經由熱激發至上層雜質能階(D⁻ band)，在低溫區段則是電子在下層雜質能階做近鄰跳躍的三階段導電機制。

在鎘摻雜氧化鋅奈米線樣品中，我們量測了其磁電阻，探討各種量子效應對電阻值的影響。我們用不同維度的磁電阻修正公式去擬合磁電阻，確定樣品的維度為三維的系統。接著我們以三維磁電阻修正公式擬合不同溫度下的磁電阻，可以得到樣品的同調長度(coherent length)對溫度之關係，再分析其關係得到高溫區的溫度指數，我們認為同調長度在高溫區隨溫度的變化主要是由電子-聲子散射所影響，電子-電子散射的影響則可忽略。

參考文獻

- [1] Ü. Özgür *et al.*, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005)
- [2] I. S. Jeong, J. H. Kim, and S. Im, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2946 (2003)
- [3] S. E. Nikitin *et al.*, *Semiconductors* **37**, 1329 (2003)
- [4] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, T. Yao, *J. Cryst. Growth* **237–239**, 538 (2002)
- [5] R. L. Hoffman *et al.*, *App. Phys. Lett.* **82**, 733 (2003)
- [6] S. J. Pearton *et al.*, *Superlattices and Microstructure* **34**, 3-32 (2003)
- [7] Y. J. Ma *et al.*, *Nanotechnology* **16**, 746-749 (2005)
- [8] J. Han, M. Shen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 67 (2003)
- [9] G. K. Paul, S. Bandyopadhyay, R. Roy, S. K. Sen, *Mater. Chem. Phys.* **74**, 83 (2002)
- [10] E. M. Likovich *et al.*, *Phys. Rev. B* **80**, 245318 (2009)
- [11] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices* (McGraw-Hill, 3rd, 2002)
- [12] D. C. Look, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2552 (1999)
- [13] H. Nishimura, *Phys. Rev.* **A138**, 815 (1965)
- [14] V. F. Ghantmakher, *Electrons and Disorder in Solids* (Oxford, 2005)
- [15] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions* (Taylor and Francis, 1974)
- [16] B. I. Shklovskii, A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer, 1984)
- [17] R. Rosenbaum, *Phys. Rev. B* **44**, 3599–3603 (1991)
- [18] N. Giordano, W. Gilson, D. E. Prober, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 725 (1979)
- [19] J. J. Lin, J. P. Bird, *J. Phys: Condens. Matter* **14**, R501 (2002)
- [20] 閻守勝, 甘子釗, “介觀物理” (北京大學出版社, 1995)
- [21] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, 8th, 2005)
- [22] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, 1976)
- [23] A. A. Abrikosov, L. P. Gor'kov, *Sov. Phys. JETP* **15**, 1088 (1962)
- [24] D. V. Baxter *et al.*, *J. Phys. (France)* **50**, 1673 (1989)
- [25] A. Trionfi *et al.*, *Phys. Rev. B* **72**, 035407 (2005)
- [26] P. C. Chang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 113101 (2007)
- [27] N. F. Mott, E. A. Davis, *Philosophical Magazine* **17**, 1269 (1968)
- [28] S. P. Chiu, Y. H. Lin, J. J. Lin, *Nanotechnology* **20**, 015203 (2009)
- [29] Tampo H. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4412 (2004)

- [30] Ellmer K., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 3097 (2001)
- [31] Sergeev A, Mitin V., *Phys. Rev. B* **61**, 6041 (2000)
- [32] Rammer J., Schmid A., *Phys. Rev. B* **34**, 1352 (1986)
- [33] Gershenson M. E., *Ann. Phys., Berlin* **8**, 559 (1999)
- [34] Y. F. Lin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 223117 (2007)

