

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

單晶鍺奈米線合成及其特性量測

Synthesis and Properties of Single Crystalline Ge Nanowires

研究生：蔡政佑

指導教授：吳文偉 博士

中華民國一百年七月

單晶鍺奈米線合成及其特性量測

Synthesis and Properties of Single Crystalline Ge Nanowires

研究生：蔡政佑

Student : Cheng-Yu Tsai

指導教授：吳文偉

Advisor : Wen-Wei Wu

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Materials Science and Engineering

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

# 單晶鍺奈米線合成及其特性量測

研究生:蔡政佑

指導教授:吳文偉 博士

國立交通大學

材料科學與工程學系碩士班

## 摘要

本研究利用熱蒸鍍法配合氣液固(Vapor-Liquid-Solid, VLS)機制進行單晶鍺奈米線的合成,討論載流氣體、基板溫度、腔體壓力及矽基板方位的改變對鍺奈米線成長的影響。另外,本研究也成功利用低溫熱蒸鍍法,在大幅降低熱預算的情況下,有效進行單晶鍺奈米線及奈米串珠結構的合成。本研究利用 X 光繞射分析儀(X-ray diffractometer, XRD)及高解析穿透式電子顯微鏡(High Resolution transmission Electron Microscope, HRTEM)進行奈米線及奈米串珠的結構鑑定,由 XRD 量測可觀察到鑽石立方結構的鍺,由 HRTEM 影像及傅立葉轉換繞射圖形確定鍺奈米線為單晶無缺陷且沿[111]方向成長。

本研究將鍺奈米線散佈於電性量測基板,利用電子束微影進行電路的定位,在完成鍍的沉積及光阻的去除後即完成元件製備。並利用快速退火系統對元件進行加熱,使其反應成為鍺化物/鍺/鍺化物的異質結構,異質接面的形成能有效的降低接觸電阻,並形成良好的歐姆接觸;另外我們利用統計的方式,對不同直徑奈米線做 I-V 量測,觀察到鍺奈米線的電阻率與直徑有正相關的趨勢。由 HRTEM 影像及傅立葉轉換繞射圖形確定鍺化物為斜方晶結構的  $\text{Ni}_2\text{Ge}$ , 且觀察到 Ge 與  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  的磊晶關係為  $\text{Ge}[110]//\text{Ni}_2\text{Ge}[110]$  及  $\text{Ge}(\bar{1}1\bar{1})//\text{Ni}_2\text{Ge}(1\bar{1}\bar{2})$ 。另外本研究也對此異質界面進行臨場加熱觀察,在  $500^\circ\text{C}$  的加熱溫度下,觀察到  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  以  $1.29\text{ nm/s}$  的速率進行成長。我們再對鍺化物/鍺/鍺化物的異

質結構奈米線進行場效電晶體特性量測，觀察到本研究合成的本質銻奈米線具有 P 型半導體特性，且其場效電洞遷移率可達  $44.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ 。由發光特性量測得知銻奈米線表面存在許多氧缺陷，進而引發銻奈米線的光感測特性，並在光感測特性的量測觀察到兩階段的電流釋放。





# Synthesis and Properties of Single crystalline Ge nanowires

Student: Cheng-Yu, Tsai

Advisor: Dr. Wen-Wei, Wu

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

## Abstract

Intrinsic single-crystalline Ge nanowires and nanosphere chains have been synthesized on Au-coated Si substrates through thermal evaporation and vapor–liquid–solid mechanism. The influence of different growth parameters on Ge nanowires was systematically studied. The size, morphology and density of Ge NWs can be controlled by adjusting carrier gas, growth temperature, and chamber pressure. Single-crystalline Ge nanowire and nanosphere chains grown along [111] were determined by HRTEM and FFT diffraction pattern. Diamond-cubic crystal structure of Ge was also observed from XRD spectrum.

Global back-gate intrinsic Ge nanowire field-effect transistors on the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dielectric were fabricated through successive steps of e-beam lithography, nickel deposition and lift off. After RTA process,  $\text{Ni}_2\text{Ge}/\text{Ge}/\text{Ni}_2\text{Ge}$  heterostructure was formed. The electrical transport property was effectively improved by the heterojunction. Orthorhombic  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  was determined by HRTEM and FFT. The epitaxial relationship between Ge and  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  were  $\text{Ge}[110]//\text{Ni}_2\text{Ge}[110]$  and  $\text{Ge}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})//\text{Ni}_2\text{Ge}(1\bar{1}\bar{2})$ . The formation process of  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  was observed through in situ TEM.  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  grew at a speed of 1.29 nm/s at 550 °C. The linear growth behavior of the  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  nanowire along the Ge nanowire indicated that the growth may be interface reaction controlled.

From electrical transport properties measurement, we found that the resistivity exhibited a linear relationship with diameter of nanowire. The resistivity of Ge nanowire was much lower than bulk Ge material. From FET property measurement, intrinsic Ge NW showed p-type behavior and field effect hole mobility of  $44.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ . Room temperature photoluminescence spectra of Ge nanowires possessed a broad blue emission around 462 nm, which was attributed to the oxide related defect states. Due to the existence of oxide defects, Ge nanowires were able to detect visible light.



## 誌謝

這份論文的完成首先必須感謝我的指導教授吳文偉老師，對學生的研究完全的支持，提供了完整的研究資源，並且適時給予學生指引與方向，並建立學生正確的研究態度。另外還要感謝口試委員李勝偉教授及葉炳宏教授的建議與指教，使學生的研究能更為完整。

另外感謝實驗室的學長姐們，正倫學長、俊文學長、阿原學長、小毛學姊、鈺潔學姊、育馨學姊、肉圓學長、宇廷學姊，在實驗的規畫、實行及最後的碩論撰寫都給與許多的幫助與建議；以及一起打拼兩年的高賽、阿金、善淳，看到這些同學的積極與優秀的表現，更提醒我在研究的路上不能懈怠，終於一起在六月完成了碩士學位口試；還有感謝實驗室的學弟們，邱吵、大頭、心酸，為我的碩二生活帶來許多歡笑與樂趣。

最感謝的還是辛苦的老爸、老媽，一直以來給予我精神上及生活上的支持，使我可以無後顧之憂的專心於學業及研究的進行，沒有你們的支持，就沒有今天的成果。最後由衷感謝碩班生活中給予我幫助與鼓勵的朋友們，因為有你們，我的生活才是完整的。



# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	III
誌謝.....	V
目錄.....	VI
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XIII
縮寫表.....	XIV
第一章 文獻回顧與研究動機.....	1
1-1. 一維奈米元件發展介紹.....	1
1-2. 鍺特性介紹.....	2
1-3. 鍺奈米線合成方法介紹.....	3
1-3-1. 雷射消融法.....	3
1-3-2. 熱蒸鍍法.....	4
1-3-3. 化學氣相沉積.....	4
1-3-4. 超臨界流體-液-固合成法.....	4
1-3-5. 水熱法.....	5
1-4. 鍺奈米線元件發展.....	6
1-4-1. PN 界面.....	6
1-4-2. 能源儲存元件.....	6
1-4-3. 場效電晶體.....	7
1-4-4. 光感測元件.....	7
1-4-5. 異質界面.....	8
1-5. 研究動機.....	9
第二章 實驗流程.....	21

2-1. 實驗步驟.....	21
2-1-1. 鍺奈米線合成.....	21
2-1-2. 鍺奈米線形貌觀察及結構鑑定.....	22
2-1-3. 電性量測元件製備.....	22
2-1-4. 氮化矽薄膜窗口製備.....	23
2-1-5. 特性量測.....	23
2-2. 儀器介紹.....	23
2-2-1. 形貌觀察及結構鑑定.....	24
2-2-1-1. 掃描式電子顯微鏡.....	24
2-2-1-2. 穿透式電子顯微鏡.....	24
2-2-1-3. X 光繞射分析儀.....	24
2-2-2. 元件製備及特性量測.....	25
2-2-2-1. 電子束微影系統.....	25
2-2-2-2. 電子槍蒸鍍系統.....	25
2-2-2-3. 快速退火系統.....	25
2-2-2-4. 光激發螢光光譜儀.....	26
第三章 結果與討論.....	32
3-1. 鍺奈米線合成及其參數討論.....	32
3-1-1. 氫氣對奈米線合成的影響.....	32
3-1-2. 基板溫度對奈米線合成的影響.....	33
3-1-3. 腔體壓力對奈米線合成的影響.....	33
3-1-4. 流量大小對奈米線合成的影響.....	33
3-1-5. 不同方位基板對奈米線合成的影響.....	34
3-1-6. 溫度梯度對奈米線合成的影響.....	34
3-2. 鍺奈米結構鑑定.....	35
3-2-1. 奈米線.....	35

3-2-2. 奈米串珠.....	35
3-3. 快速退火處理對電性的影響.....	36
3-3-1. 銻化物/銻/銻化物異質結構電性量測.....	36
3-3-2. 銻化物相鑑定及其動力學研究.....	37
3-3-2-1. TEM 試片製備.....	37
3-3-2-2. 銻化物相鑑定.....	37
3-3-2-3. 銻化物動力學研究.....	38
3-3-3. 多次快速退火對電性的影響.....	38
3-4. 銻化物/銻/銻化物異質結構奈米線場效電晶體特性量測.....	39
3-4-1. 銻奈米線場效電晶體簡介.....	39
3-4-2. 場效電晶體特性量測及載子遷移率計算.....	39
3-5. 光感測特性量測.....	40
第四章 結論與未來展望.....	56
4-1. 結論.....	56
4-2. 未來展望.....	57
參考文獻.....	58
Publication list.....	65

## 圖目錄

圖 1-1. 一維奈米結構型態示意圖.....	10
圖 1-2. 利用奈米線的交疊進行邏輯閘的製備及量測.....	10
圖 1-3. 以 AFM 進行氧化鋅壓電特性量測.....	11
圖 1-4. 軸向 PN 接面奈米線光伏元件.....	11
圖 1-5. 徑向 PN 接面奈米線光伏元件.....	11
圖 1-6. 以矽奈米線進行表面處理後做為化學感測器.....	12
圖 1-7. 以矽奈米線進行 DNA 感測示意圖及量測圖.....	12
圖 1-8. 雷射消融法合成示意圖.....	13
圖 1-9. 氣液固機制合成奈米線示意圖.....	14
圖 1-10. 以熱蒸鍍法進行奈米線合成設備示意圖.....	14
圖 1-11. 以化學氣相沉積進行奈米線合成示意圖.....	14
圖 1-12. 以超臨界流體液固合成法進行奈米線合成設備示意圖.....	15
圖 1-13. 以溶液-液-固機制進行奈米線合成示意圖.....	15
圖 1-14. 氧化物輔助成長機制與氣液固成長機制比較.....	15
圖 1-15. 以水熱法合成所得鍺奈米線形貌.....	16
圖 1-16. 以多階段成長進行表面摻雜以合成奈米線 PN 接面示意圖.....	16
圖 1-17. 以多階段成長形成鍺奈米線的軸向 PN 接面.....	16
圖 1-18. 以薄膜、顆粒及奈米線進行鋰電池陽極製備示意圖.....	17
圖 1-19. 鍺奈米線應用於鋰電池陽極示意圖及量測.....	17
圖 1-20. 鍺奈米線背向閘極結構場效電晶體示意圖.....	17
圖 1-21. 鍺奈米線上閘極結構場效電晶體.....	18
圖 1-22. 徑向異質結構合成示意圖及電子顯微鏡影像.....	18
圖 1-23. 鍺奈米線環繞閘極結構場效電晶體.....	18
圖 1-24. 光強度的改變對(a)導電率及(c)光導增益的影響、(b)光激發載子示意圖、(d)光偏	

振感測特性的測量.....	19
圖 1-25. 單根鍺奈米線光感測特性量測示意圖.....	19
圖 1-26. 單根鍺奈米線及網狀結構奈米線光感測特性比較.....	19
圖 1-27. 鍺化銅/鍺異質界面能帶關係圖.....	20
圖 1-28. 鍺化銅/鍺/鍺化銅異質界面.....	20
圖 2-1. 實驗流程圖.....	27
圖 2-2. (a)高溫爐示意圖及(b)溫控程式設定圖.....	27
圖 2-3. (a)高溫爐示意圖及(b)溫控程式設定圖.....	28
圖 2-4. 電性量測元件製備流程圖.....	28
圖 2-5. 氮化矽薄膜窗口試片製備流程圖.....	29
圖 2-6. 掃描式電子顯微鏡結構示意圖.....	29
圖 2-7. 穿透式電子顯微鏡結構示意圖.....	30
圖 2-8. (a)X 光繞射分析儀工作原理示意圖 (b)X 光對晶體繞射示意圖.....	30
圖 2-9. 電子槍蒸鍍系統工作示意圖.....	31
圖 2-10. 光激發螢光光譜儀設備示意圖.....	31
圖 3-1. 固定基板溫度為 550 °C、腔體壓力為 9 torr、載流氣體總流量為 40 sccm (a)在氫氣氣氛下 (b)在氫氣及氫氣混和氣體氣氛下進行鍺奈米線成長.....	42
圖 3-2. 固定載流氣體總流量 50 sccm，為氫氣 95%、氫氣 5%的混合氣體，腔體壓力為 9 torr，基板溫度分別設定為(a)560 °C、(b)590 °C、(c)610 °C.....	42
圖 3-3. 金鍺二元合金相圖.....	42
圖 3-4. 固定基板溫度為 550 °C，載流氣體總流量 50 sccm，為氫氣 95%、氫氣 5%的混合氣體，調控腔體壓力為(a)4.8、(b)6.7、(c)8.3 torr.....	43
圖 3-5. 固定基板溫度為 550°C，腔體壓力為 6.8 torr，載流氣體為氫氣 95%、氫氣 5%的混合氣體，載流氣體流量(a)50 sccm、(b)75 sccm、(c)130 sccm.....	43
圖 3-6. <111>方向在(a)(111)及(b)(100)平面上投影。以(c)Si(111)及(d)Si(100)成長鍺奈米線.....	43



圖 3-7. 溫度梯度對鍺奈米線成長影響實驗示意圖.....	44
圖 3-8. (a)試片擺放位置示意圖,串珠結構(b)低倍 SEM 影像及(c)高倍 SEM 影像.....	44
圖 3-9. 矽奈米串珠結構成長示意圖.....	44
圖 3-10. (a)試片擺放位置對應圖(b)試片高倍及低倍顯微影像.....	45
圖 3-11. 鍺奈米線 HRTEM 影像及 FFT 繞射圖形.....	45
圖 3-12. 鍺奈米線 X 光繞射分析.....	46
圖 3-13. 鍺奈米串珠結構 HRTEM 影像及 FFT 繞射圖形.....	46
圖 3-14. 鍺化物/鍺/鍺化物異質界面示意圖.....	47
圖 3-15. 鍺化物/鍺/鍺化物異質界面 SEM 影像.....	47
圖 3-16. 退火前後進行 I-V 量測.....	47
圖 3-17. 鍺奈米線電阻率與直徑關係圖.....	48
圖 3-18. 鍺化二鎳/鍺異質界面 HRTEM 影像及 FFT 繞射圖形.....	48
圖 3-19. 鍺化二鎳/鍺異質界面 HRTEM 影像.....	49
圖 3-20. 鍺化二鎳/鍺異質界面能帶示意圖.....	49
圖 3-21. 鍺化二鎳奈米線成長臨場觀察.....	50
圖 3-22. 鍺化二鎳成長距離與加熱時間關係圖.....	50
圖 3-23. 多次退火形成不同長度的鍺奈米線通道.....	51
圖 3-24. 在不同退火次數下進行電性量測.....	51
圖 3-25. 量測所得電阻與鍺奈米線通道長度關係圖.....	52
圖 3-26. 鍺化物反應未完成示意圖.....	52
圖 3-27. 異質結構奈米線場效電晶體示意圖.....	52
圖 3-28. 異質結構奈米線場效電晶體 $I_d$ - $V_d$ 量測圖.....	53
圖 3-29. 表面態能捕捉電子造成電洞在表面積累示意圖.....	53
圖 3-30. 閘極電壓來回掃動所得的 $I_d$ - $V_g$ 圖.....	53
圖 3-31. 能帶隨閘極偏壓變動示意圖.....	54
圖 3-32. 異質結構奈米線場效電晶體 $I_d$ - $V_g$ 量測圖.....	54

圖 3-33. 鍺奈米線電容估算(a)實際情況與(b)假設情況.....54

圖 3-34. 鍺奈米線發光特性量測,可觀察到波峰位於 462 nm 的大範圍峰值.....55

圖 3-35. 在無光源照射下及光源照射下進行 I-V 量測.....55

圖 3-36. 在偏壓為 0.1V 的條件下進行 I-t 量測.....55



## 表目錄

表 1. 鍺與矽塊材性質比較表.....	13
表 2. 鍺奈米線合成方法及其前驅物比較.....	13



## 縮寫表

Buffer Oxide Etcher(緩衝氧化矽蝕刻液).....	BOE
Fast Fourier Transform(傅立葉轉換) .....	FFT
High Resolution transmission electron microscope(高解析電子顯微鏡).....	HRTEM
Low Pressure Chemical Vapor Deposition(低壓化學氣相沉積系統).....	LPCVD
Reactive Ion Etching(反應性離子蝕刻).....	RIE
Rapid Thermal Annealing(快速退火反應系統).....	RTA
Scanning Electron Microscope(掃描式電子顯微鏡).....	SEM
Standard Cubic Centimeter per Minute(每分鐘標準氣體流量).....	SCCM
Vapor-Liquid-Solid(氣液固機制).....	VLS
X-ray Diffractometer(X 光繞射分析儀).....	XRD



## 第一章 文獻回顧與研究動機

1965 年美國快捷半導體公司(Fairchild)研發部門主管葛登摩爾(Gordon Moore)，發表他個人對產業趨勢的看法，葛登摩爾預估積體電路內能容納的電晶體數量約每 12 個月增加一倍，同時效能也上升一倍，葛登摩爾在 1975 年對此說法提出修正，把加倍的時間表改為 24 個月一次，實際上業界約為每 18 個月加倍，這就是有名的摩爾定律(Moore's Law)。

傳統積體電路的製程經過微影、蝕刻、沉積等技術進行電路的設計與製造，由於光微影技術(photolithography)存在繞射極限問題，隨著電路遵循摩爾定律不斷微縮，開發新製程所需設備成本亦隨之提升，將面臨獲利不足以支付開發新製程所需成本的狀況；相較於由上而下(top-down)的製程，即利用傳統微影技術進行電路設計，由下而上(bottom-up)的製程，即利用物理或化學方法進行奈米結構合成的方法，所需設備成本較為低廉，因而漸漸受到重視。

另外，隨著電路的微縮，在材料進入奈米尺寸以後，由於比表面積相對於塊材提升了許多，以及奈米尺度下有機會引發量子侷限效應，可能會引發材料光學、熱學、電學、磁學、力學以及化學方面的性質的改變，傳統知識將不再完全適用，因此，對於材料在奈米尺寸下的特性值得深入研究討論。

奈米材料根據其結構可簡單區分為零維、一維、二維奈米材料，舉例來說，一維奈米材料如奈米線、奈米柱、奈米管等，如圖 1-1 所示，代表在空間的三個維度中，有一個維度不侷限於奈米尺度下，同理可知，零維奈米材料的結構為三個維度都受限制的奈米顆粒或奈米點，而二維奈米材料則為奈米尺寸的薄膜結構。

### 1-1. 一維奈米元件發展介紹

由於積體電路的尺寸微小化，以及大量學者投入研究一維奈米材料的合成、性質與應用，一維奈米線極有可能大大的改變傳統積體電路的演化。以下簡單介紹一維奈米結

構元件的發展，包括奈米線的邏輯電路元件、能源轉換元件、光電元件、感測器元件。

在 2001 年 Charles M. Lieber 團隊發表了奈米線於邏輯閘的應用，利用 P 型矽奈米線與 N 型氮化鎵奈米線製作出邏輯電路，證明了奈米線應用於電路設計的可行性，如圖 1-2 所示[1]；Zhong Lin Wang 團隊在 2006 年發表了陣列氧化鋅奈米線做為奈米發電機的研究，利用金為催化劑在石英基板上成長氧化鋅奈米線陣列，並利用原子力顯微鏡在接觸模式下進行氧化鋅奈米陣列的壓電特性量測，如圖 1-3 所示[2]；在太陽能轉換元件方面，Kuiqing Peng 團隊在 2005 年利用無電鍍蝕刻在 P 型矽晶圓上製備出矽奈米線陣列，接著進行矽奈米線的參雜使其改質為 N 型奈米線，製造出 P 型矽基板與 N 型矽奈米線的 PN 接面，如圖 1-4 所示[3]。Charles M. Lieber 團隊利用單根奈米線的徑向異質結構製作光伏元件，如圖 1-5 所示，相較於奈米線陣列的軸向 PN 接面而言，徑向異質結構具備較大的 PN 接面，提供更大的空乏區(depletion region)面積進行載子的激發，提供了一個更為理想的奈米線光伏元件結構[4]；奈米結構的大小與許多生物或化學種類相近，適合用於生物感測器與化學感測器的製作。以場效電晶體做為生物感測器的概念數十年前就有了，利用被感測物種帶電的特性與電晶體通道結合後改變導電率的特性進而達到感測的效果。跟傳統平面場效電晶體比較起來，奈米線場效電晶體具備了較高的比表面積，可提高感測能力。Charles M. Lieber 團隊在 2001 年利用矽奈米線場效電晶體進行化學及生物感測的研究，發現導電率隨著 PH 值改變有規律的變化[5]，如圖 1-6 所示。該團隊在 2004 年同樣利用矽奈米線進行 DNA 感測的研究，由圖 1-7 可觀察到隨著溶液內 DNA 濃度上升，導電率的改變量隨之上升，達到 DNA 感測的效果[6]。

## 1-2. 鍺特性介紹

在一維奈米材料中，IV 族半導體材料如矽、鍺具有與傳統矽基科技做整合的潛力，由塊材的性質比較可以知道鍺較矽有較高的電子及電洞遷移率，又鍺具有較大的波爾半徑(Bohr radius)較容易引發量子侷限效應[7]，如表 1 所示，相較之下鍺較矽更適合做為電晶體通道的材料。

第一顆電晶體所使用的半導體材料其實就是鍺，但由於鍺的氧化物穩定性及緻密度

較差，無法像矽一樣藉由高溫氧化得到穩定的氧化層作為介電材料，因此鍺被矽完全取代。近年來有許多對鍺奈米線表面鈍化處理的研究，藉由表面鈍化的處理可有效避免氧化鍺對元件產生的影響[8-15]。另外，由於高介電材料沉積的技術的進步，可藉由高介電材料的沉積，完成閘極介電層的製備，因此，鍺重新受到了重視。

近年來鍺奈米線成功的藉由多種方法合成並進行特性量測，觀察到鍺奈米線在機械、熱電、場發、光電特性上都有良好的表現。John J. Boland 團隊在 2006 年利用原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)對鍺奈米線進行機械強度測試，研究結果顯示鍺奈米線的楊氏係數(Young's modulus)與塊材鍺的表現十分接近，在奈米尺度下仍具有高強度，具有作為奈米電子電機元件的建構基材的潛力[16]；Mark L. Brongersma 團隊在 2009 年對鍺奈米線進行吸收光譜的研究，發現吸收光譜可藉由控制奈米線的尺寸大小、形貌及方位進行調變，進而提高鍺奈米線的吸收效率或改變光譜的吸收波段，具有潛力進行奈米光電元件如光感測器及太陽能電池的製備[17]；Pierre N. Martin 團隊在 2010 年進行鍺奈米線粗糙化與熱導率的研究，熱電靈敏度即 ZT 值可表示為式(1)，其中  $\kappa$  表示熱導率，該團隊發現藉由控制鍺奈米線的尺寸及粗糙度可有效的降低熱導率，進而提升 ZT 值，顯示出鍺奈米線有效進行熱電能源轉換的潛力[18]；Chi-Young Lee 團隊在 2010 年進行鍺奈米結構場發特性及電子傳輸特性量測，該研究發現鍺奈米線具有良好的場發特性，可達到起始電壓  $4.6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  及增強因子 1242 的表現，在電性方面也量測到了較塊材低兩個數量級的電阻率，該研究結果顯示鍺奈米結構具有良好的電性及場發特性，具有作為電子及光電奈米元件的潛力[19]。

$$ZT=(S^2\sigma/\kappa)T \quad (1)$$

### 1-3. 鍺奈米線合成方法介紹

近年來，鍺奈米線成功的藉由多種方法合成，將較常見的合成方法依成長環境做分類如表 2 所示，這邊將簡單對各合成方法做介紹。

#### 1-3-1. 雷射消融法(Laser ablation)



Charles M. Lieber 團隊在 1998 年首次以雷射消融法成功合成矽奈米線與鍺奈米線 [20]，雷射消融法設備示意圖如圖 1-8 所示，利用聚焦透鏡將 Nd-yttrium-aluminum-garnet 所產生波長為 532 nm 的雷射聚焦後打在靶材上，靶材由欲成長之材料及金屬催化劑製成，當雷射轟擊靶材後，靶材受熱形成氣體分子，藉由載流氣體將靶材產生的蒸氣帶至低溫區後配合氣液固(VLS)機制進行奈米線的合成[21]。

氣液固(VLS)機制為 R. S. Wagner 與 W. C. Ellis 在 1964 年提出，如圖 1-9 所示，在高於共晶溫度的條件下，前驅物氣體分子與金屬催化劑反應，形成合金相，隨著氣體分子不斷融入合金內，當合金內前驅物濃度達到過飽和後將驅使其成核並析出成長。

### 1-3-2. 熱蒸鍍法(Thermal evaporation)[22-28]

Gu 團隊在 2001 年首次利用熱蒸鍍法合成出鍺奈米線[23]，熱蒸鍍法設備示意圖如圖 1-10 所示，以鍺固體粉末做為熱蒸鍍源，其熔點為 938 °C，利用水平管狀高溫爐進行加熱至其熔點以上使其融化產生鍺蒸氣，利用惰性氣體將揮發出來的鍺蒸氣帶至低溫區，使蒸氣與基板上的金屬催化劑進行反應，配合氣液固(VLS)機制進行奈米線的合成。本研究選用熱蒸鍍法進行鍺奈米線合成，相對於其他合成方法，熱蒸鍍法具有設備低廉及前驅物安全的優點。

### 1-3-3. 化學氣相沉積(Cheical vapor deposition)[29-31]

Dunwei Wang 與 Hongjie Dai 在 2002 年首次利用低溫化學氣相沉積成功合成鍺奈米線[30]，化學氣相沉積設備示意圖如圖 1-11 所示，以鍺烷做為反應氣體通入腔體，在高溫下使其與基板上的金屬催化劑進行反應，分解為鍺與氫氣，配合氣液固(VLS)機制，成長奈米線。

### 1-3-4. 超臨界流體-液-固(Supercritical-fluid-liquid-solid)[32-34]

超臨界流體-液-固合成法設備示意圖如圖 1-12 所示，將反應的前驅物如 DPG(diphenylgermane), TEG(tetraethylgermane)與金屬催化劑及溶劑如甲苯、正己烷等以



一定比例混合後，由連接去離子水的高壓液相層析儀(HPLC, High Pressure Liquid Chromatography)推動活塞，對混合的溶液施以一定的壓力後，將其注入加熱鈦反應爐內，在其條件達到高於臨界壓力與臨界溫度時，達到超臨界流體的狀態，配合溶液-液-固(SLS)的機制進行奈米線的合成。

超臨界流體是指物質在高於臨界壓力與臨界溫度時的狀態，超臨界流體為一均勻相，其密度、粘度、擴散能力及表面張力均處於液體與氣體中間。超臨界流體的合成溫度較一般液相高，滿足共價鍵相結合的奈米結構的合成條件；超臨界流體的密度較一般的氣體高，因而提高了反應的溶解性，易於使反應物與溶劑發生作用。

溶液-液-固(SLS)的成長機制示意圖如圖 1-13 所示，前驅物在超臨界流體中受熱分解後與金屬催化劑反應成合金相，類似氣液固(VLS)機制的成長方法，當合金內前驅物濃度達到過飽和後將驅使其成核並析出成長。

### 1-3-5. 水熱法(hydrothermal method)[35-37]

L.Z. Pei 團隊利用水熱法成功合成出鍺奈米線[35]，其團隊以銅箔做為基板，以鍺粉與二氧化鍺粉末做為前驅物，兩者以重量比 1:1 與蒸餾水均勻混合後放置於壓力鍋中，將壓力鍋密封後溫度設定為 350 °C，壓力為 6.4-6.8 MPa，攪拌器以 100 rpm 的轉速持續轉動以均勻混合溶液，保持此實驗條件 24 小時後即完成奈米線合成。

在水熱法中，奈米線藉由金屬化合物輔助成長的方法合成出來，此成長機制與氧化物輔助成長(OAG, oxide assisted growth)類似，Shuit-Tong Lee 團隊在 2003 年提出以氧化物輔助成長的機制進行矽奈米線的合成[38]，其成長機制示意圖如圖 1-14 所示，在此機制下矽奈米線的成長不需金屬催化劑，而是由半液相的氧化矽( $\text{SiO}_x$ )輔助生長而成，因此不會有金屬催化劑污染的問題。在水熱法中使用的金屬化合物輔助成長機制同樣不需要金屬催化劑，而是藉由反應過程中產生的氧化銅鍺( $\text{CuGeO}_3$ )輔助生長，氧化銅鍺( $\text{CuGeO}_3$ )藉由銅箔表層的氧化銅( $\text{CuO}$ )與前驅物所提供的二氧化鍺( $\text{GeO}_2$ )進行反應而得。由圖 1-15 可觀察到，由水熱法合成的鍺奈米線末端並無金屬催化劑的存在。

#### 1-4. 鍺奈米線的元素發展

由於鍺奈米線具有許多良好的特性，且具備與傳統積體電路整合的潛力，許多研究團隊致力於鍺奈米線元件的開發，如鍺奈米線的摻雜、PN 接面的製作、鋰電池陽極、場效電晶體的製備、光感測器元件製作、異質接面的合成等等。下面將對鍺奈米線元件發展詳細介紹。

##### 1-4-1. PN 接面(PN junction)

傳統利用離子佈植的方法進行摻雜，雖可以達到均勻摻雜的效果，但同時也會對被摻雜的本體造成損傷，在奈米線的成長過程中加入合適的前驅物就可以得到均勻的摻雜效果，且可以避免離子佈植所造成的損傷。

Supratik Guha 團隊在 2006 年發表了鍺奈米線 PN 接面的製作及電性量測，其 PN 接面合成步驟如圖 1-16 所示，第一階段通以鍺烷及氫化磷( $\text{PH}_3$ )氣體，進行 N 型鍺奈米線合成，第二階段只通以鍺烷進行本質鍺奈米線的成長，第三階段同時通以鍺烷及氫化硼( $\text{B}_2\text{H}_6$ )進行鍺奈米線的表面摻雜後即完成 PN 接面的製作[39]。

Son T. Le 團隊在 2010 年發表了 PN 接面的製作及整流特性量測，其合成步驟如圖 1-17 所示，第一階段在  $360^\circ\text{C}$  進行奈米線的成核，第二階段溫度降至  $280^\circ\text{C}$  並同時通以鍺烷及氫化硼( $\text{B}_2\text{H}_6$ )進行 P 型鍺奈米線的成長，第三階段通以鍺烷及及氫化磷( $\text{PH}_3$ )進行 N 型鍺奈米線的成長，進而完成鍺奈米線軸向 PN 接面的製作[40]。

##### 1-4-2. 能源儲存元件

在能源儲存方面，奈米線可做為鋰電池陽極的材料，如圖 1-18 所示[41]，跟其他形貌的材料相比，以奈米顆粒做為電極具有高比表面積的優點，可提高反應活性；而以薄膜做為電極的情況下，薄膜厚度越小，對於鋰電池充電與放電時造成的膨脹與收縮的容忍度越高，降低薄膜崩解的機會，進而達到更高的載子儲存量，而以奈米線做為電極可同時具備兩者的優點，高比表面積以及對膨脹與收縮的高容忍度，為一理想的電極結構。

Yi Cui 團隊利用不銹鋼基板做為鍺奈米線成長的基板及電流收集器，如圖 1-19 所示，利

用化學氣相沉積進行奈米線的合成，奈米線合成結束後即可利用其不銹鋼基板進行量測，此陽極結構可達到高電容及高循環次數的表現，具有取代傳統石墨陽極的材料的潛力[42]。

### 1-4-3. 場效電晶體(field effect transistor)

Hongjie Dai 團隊在 2004 年發表了 P 型及 N 型銻奈米線的合成及背向閘極與上閘極的場效電晶體特性比較。該團隊利用銻烷與氫化硼( $B_2H_6$ )做為前驅物合成 P 型銻奈米線，利用銻烷與氫化磷( $PH_3$ )做為前驅物合成 N 型銻奈米線。在沉積有二氧化矽的重摻雜矽基板上散佈奈米線，以電子束微影定義電路並進行金屬沉積及光阻移除，即完成背向閘極場效電晶體的製備，如圖 1-20 所示；在奈米線上方利用原子層沉積系統(ALD)進行  $HfO_2$  沉積做為介電層後，再進行上電極的沉積，即完成上閘極場效電晶體的製備，如圖 1-21 所示。並利用雙閘極的方式進行通道的控制進而達到更好的元件表現[9]。

該團隊在 2006 年發表環繞閘極的本質銻奈米線場效電晶體，利用化學氣相沉積進行銻奈米線的合成，接著在矽烷、氫、氫氣的氣氛下進行退火 10 分鐘以形成氮化矽做為蝕刻阻障層，接著利用原子層沉積系統(ALD)進行 4 nm 氧化鋁的沉積以做為介電層，接著利用磁控濺鍍的方式在奈米線最外層包覆上 15 nm 的鋁做為電極，如圖 1-22 所示。接著利用微影製程定義出電極的位置，利用氫氧化鉀進行氧化鋁的蝕刻後，進行源極、汲極電路的金屬沉積，接著一樣使用微影製程定義閘極電路後鍍上白金做為電極即完成元件製作，如圖 1-23 所示。量測得到電洞載子遷移率高達  $197 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，相較於背向閘極以及上閘極的結構，在環繞閘極的結構下通道得到更完全的閘極控制，而得到更好的場效電晶體特性[43]。

### 1-4-4. 光感測元件

Jiwoong Park 團隊在 2007 年利用背向閘極結構的場效電晶體進行銻奈米線的光感測性質研究。以波長 532 nm 的可見光雷射做為光源進行實驗，如圖 1-24 所示。由研究可知銻奈米線在較低的光強度下具有較高的光導增益(photoconductive gain)，且銻奈米線

具有偵測光源偏振的能力，除了做為可見光感測器以外，也可做為可見光源偏振感測元件[44]。

Moon-Ho Jo 團隊在 2010 年對鍺奈米線光感測器進行研究，探討光導電率與直徑的關係。該團隊使用電子束微影在單一奈米線上定義數個電極以完成元件的製備，如圖 1-25 所示。觀察到奈米線的光導電率與奈米線的直徑有反比的驅勢，由於鍺奈米線與其表面的氧化物界面會存在許多表面態，這些態會進行電子的捕捉，光源照射下將激發電子電洞對，其中的電子會被表面態捕捉，主要移動的載子即為電洞，而表面態的多寡與直徑大小有直接關係，直徑越小造成表面電荷積累量改變值越大，進而得到更高的光導電率[45]。

Pooi See Lee 團隊利用奈米線的網狀結構有效改善可見光感測器的反應時間。該團隊利用微影技術定義出電極後，將奈米線散布於基板，使其跨接於兩電極上並進行光感測器的量測，如圖 1-26 所示。研究發現單根奈米線的反應時間高於 70 秒，而奈米線網狀結構的元件的反應時間可縮短至 1 秒以內，這是由於奈米線與奈米線的接點具有一能障，在光源照射下導致載子數量激增，此效應引發能障寬度縮小，提高載子進行穿隧的機率，在光源關閉後載子數量下降，進行穿隧效應的載子數量也驟降，進而達到迅速反應的效果[46]。

#### 1-4-5. 異質界面

在電極與奈米線的界面，由於金屬與半導體界面蕭特基能障的效應[47, 48]，造成接觸電阻的產生。A. Lugstein 團隊在 2009 年利用退火產生電極與奈米線的固態反應，產生鍺化銅/鍺的異質界面，可有效降低蕭特基能障，如圖 1-27 所示，並產生良好的歐姆接觸[49]。該團隊利用化學氣相沉積進行奈米線的成長後，將奈米線散布於電性基板上，利用電子束微影進行電極的定位，電極沉積完成、光阻去除後即完成元件的製作。該團隊利用可加熱的載台在 SEM 下進行臨場退火的觀察，藉由退火形成使銅與鍺產生反應形成鍺化銅，藉由加熱時間的控制即可控制鍺線通道的大小，如圖 1-28 所示。為了進行形成異質界面後的蕭特基能障大小計算，該團隊在不同溫度下進行電流的量測，並計



算出能障大小為 218 meV，與理論值的 270 meV 十分接近。該團隊同時利用背向閘極的場效電晶體結構進行載子遷移率的計算，計算得到遷移率大小為  $264 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，到目前為止，此數值為本質銻奈米線電晶體研究中所得到的最高數據。

### 1-5. 研究動機

在一維奈米材料中，IV 族半導體材料如矽、銻同為鑽石立方結構，且矽與銻的晶格不匹配僅 4%，因此銻奈米材料具有與傳統矽基科技進行整合的潛力。由塊材的性質比較可知銻較矽有較高的電子及電洞遷移率，又銻具有較大的波爾半徑(Bohr radius)較容易引發量子侷限效應，相較之下，銻比矽更適合做為電晶體通道的材料。但由於氧化銻的穩定性較差，銻奈米結構並不像矽奈米結構被廣為研究，近年來許多團隊利用表面鈍化及高介電材料沉積的技術，成功克服了氧化銻帶來的影響，銻奈米材料的研究漸漸受到重視。

由文獻可知，銻奈米線具備優異的機械性質，可做為奈米電子電機元件建構基材；另外，銻奈米線的吸收光譜可藉由控制奈米線的尺寸大小、形貌及方位進行調變，具有潛力應用於奈米光電元件開發；藉由銻奈米線尺寸及粗糙度的控制可有效的降低熱導率，進而提升 ZT 值，顯示出銻奈米線應用於熱電能源轉換的潛力；銻奈米線具有良好的場發特性，具有作為電子及光電奈米元件的潛力。

目前成長銻奈米線的方法有雷射消融法、化學氣相沉積、熱蒸鍍法、超臨界流體液固法、水熱法等方式。本研究選用熱蒸鍍法進行銻奈米線合成，相較於其他製程而言，熱蒸鍍法具有製程容易、設備低廉及前驅物安定的優點，並討論參數的調變對銻奈米線合成的影響，另外還使用了低溫熱蒸鍍法進行銻奈米線及奈米串珠結構的合成，相較於一般熱蒸鍍法，操作溫度可降低兩百度，大幅降低熱預算。本研究並進行銻奈米線的元件製備，利用電子束微影及電子槍蒸鍍進行銻奈米線場效電晶體的製作，本研究選用鎳做為電極，利用快速退火進行鎳與銻的固態反應，使其產生銻化物/銻/銻化物的異質結構，討論異質接面對電子傳輸特性的影響。另外，本研究也進行銻奈米線光感測特性的量測，並進行反應時間的討論。

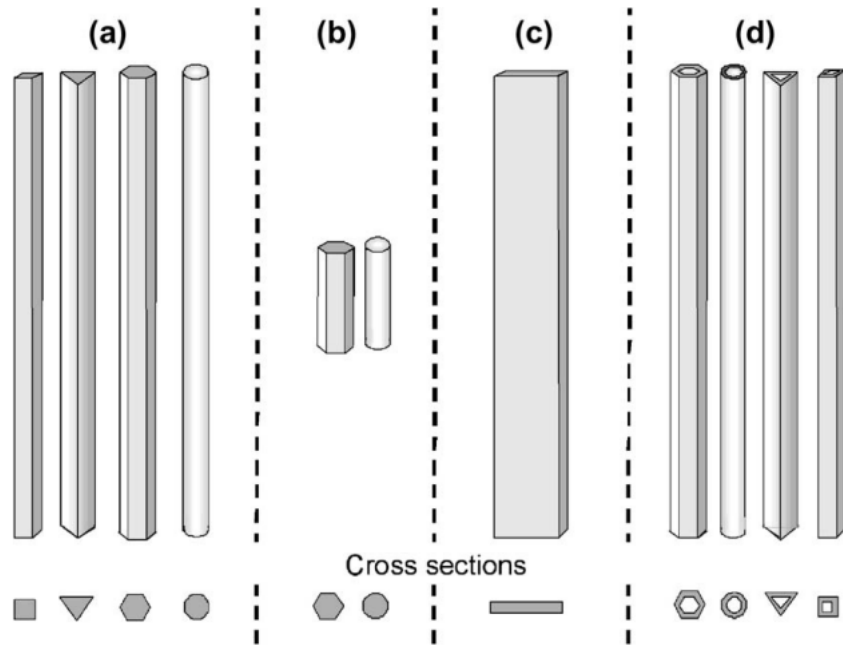


圖 1-1. 一維奈米結構型態示意圖[50]。

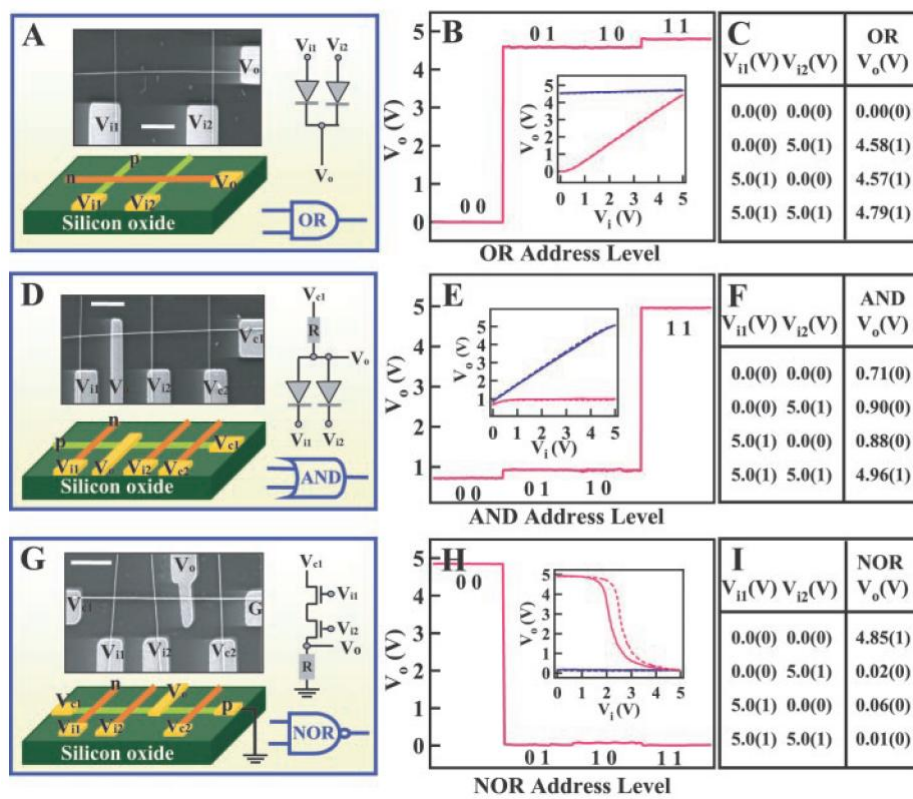


圖 1-2. 利用奈米線的交疊進行邏輯閘的製備及量測[1]。

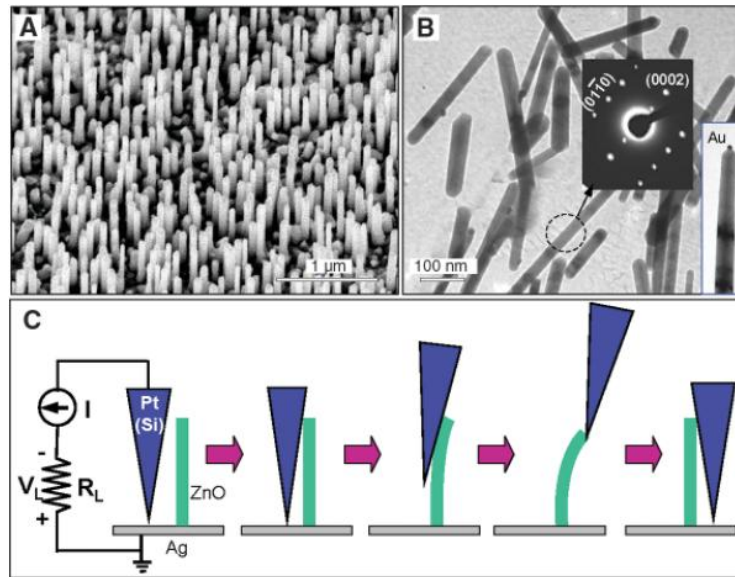


圖 1-3. 以 AFM 進行氧化鋅壓電特性量測[2]。

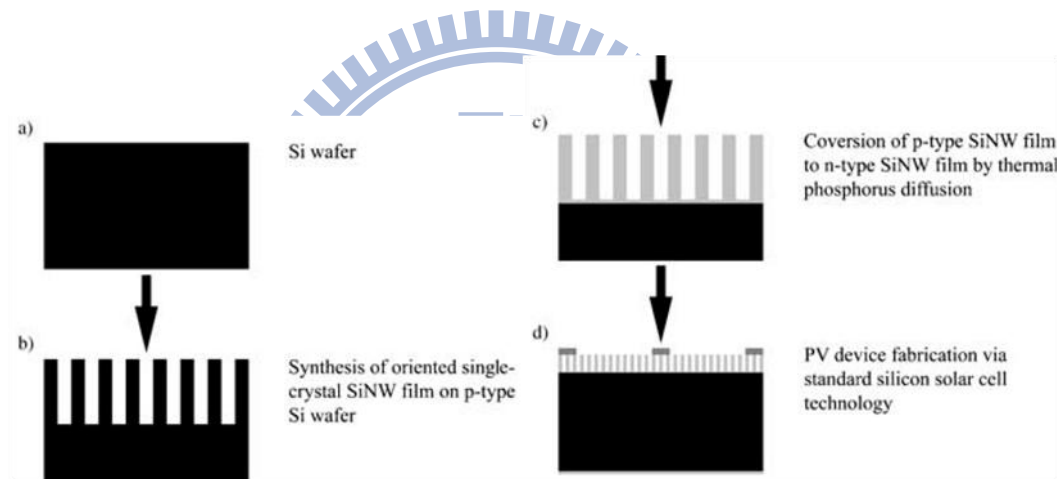


圖 1-4. 軸向 PN 接面奈米線光伏元件[3]。

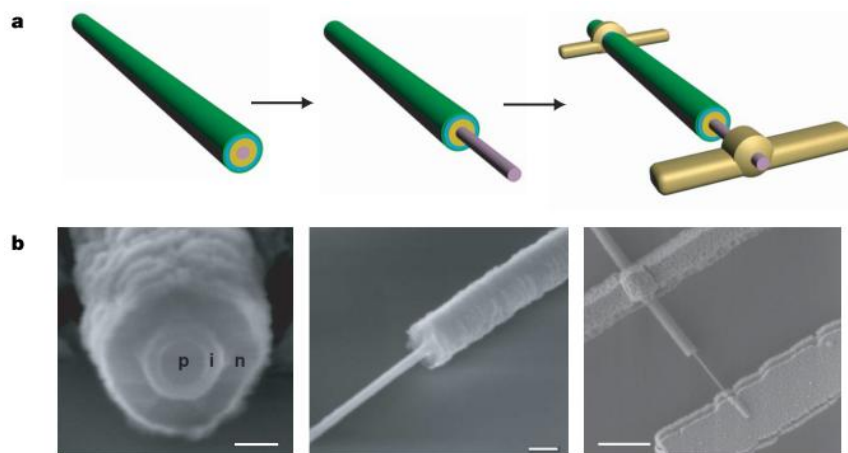


圖 1-5. 徑向 PN 接面奈米線光伏元件[4]。

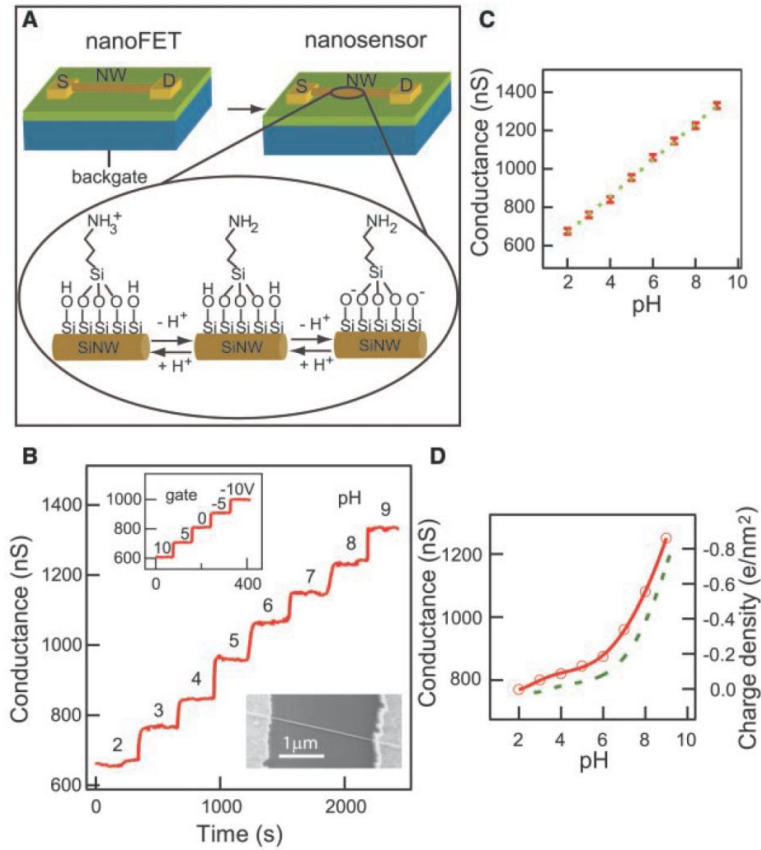


圖 1-6. 以矽奈米線進行表面處理後做為化學感測器[5]。

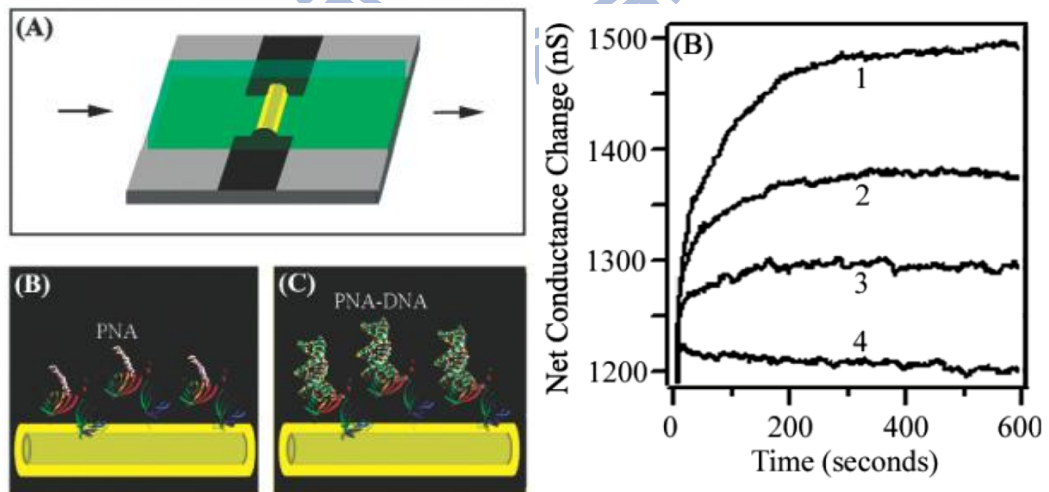


圖 1-7. 以矽奈米線進行 DNA 感測示意圖及量測圖，(1)~(4)分別代表濃度為 100 fM, 30 fM, 10 fM, 1 fM 的 DNA 溶液[6]。



表 1. 鍺與矽塊材性質比較表[7]。

Key Electrical Properties of Germanium Versus Silicon		
Electrical property	Germanium	Silicon
<i>Mobility(bulk)</i>		
Electron	3900 cm <sup>2</sup> /V s	1500 cm <sup>2</sup> /V s
Hole	1900 cm <sup>2</sup> /V s	450 cm <sup>2</sup> /V s
<i>Band gap(bulk)</i>		
Direct	~0.8 eV	
Indirect	~0.66 eV	~1.1 eV
Bohr radius	24.3 nm	4.7 nm

表 2. 鍺奈米線合成方法及其前驅物比較

	Synthesis technology	Precursor
Gas Environment	Laser ablation	Ge target
	Thermal evaporation	Ge powder
	Chemical vapor deposition	Germane
Liquid Environment	Supercritical-fluid-liquid-solid	DPG, TEG
	Hydrothermal method	Ge, GeO <sub>2</sub>

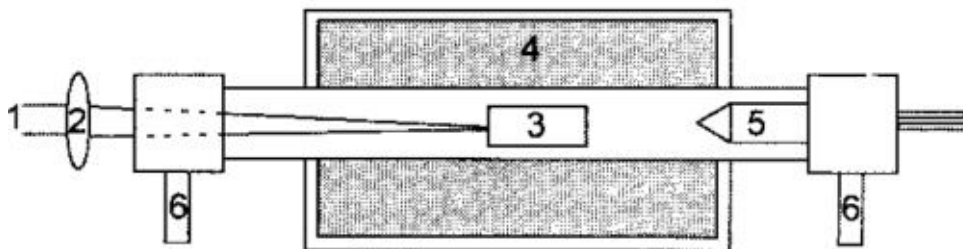


圖 1-8. 雷射消融法合成示意圖[20]。

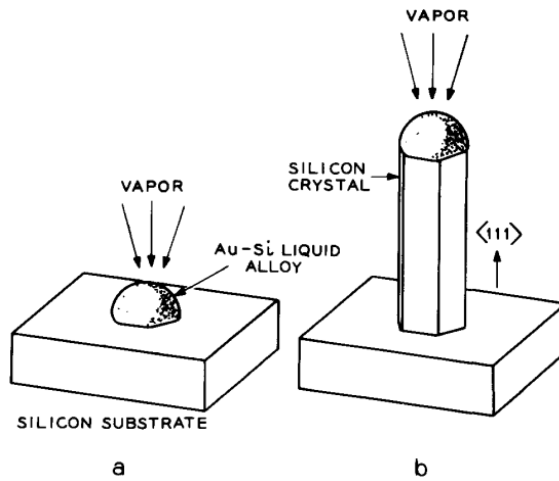


圖 1-9. 氣液固機制合成奈米線示意圖[21]。

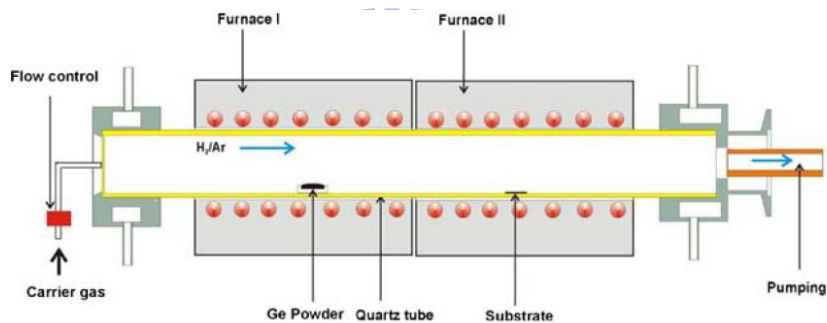


圖 1-10. 以熱蒸鍍法進行奈米線合成設備示意圖[7]。

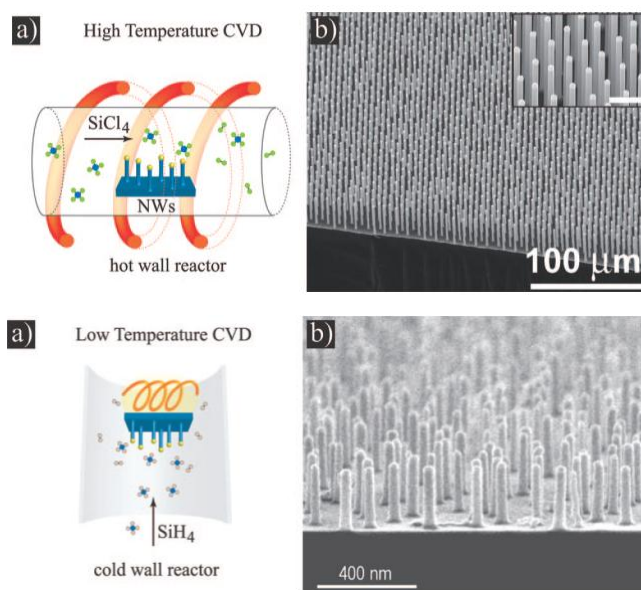


圖 1-11. 以化學氣相沉積進行奈米線合成示意圖[51]。

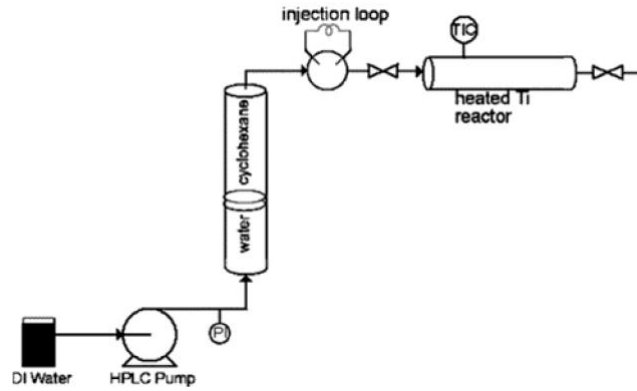


圖 1-12. 以超臨界流體液固合成法進行奈米線合成設備示意圖[32]。

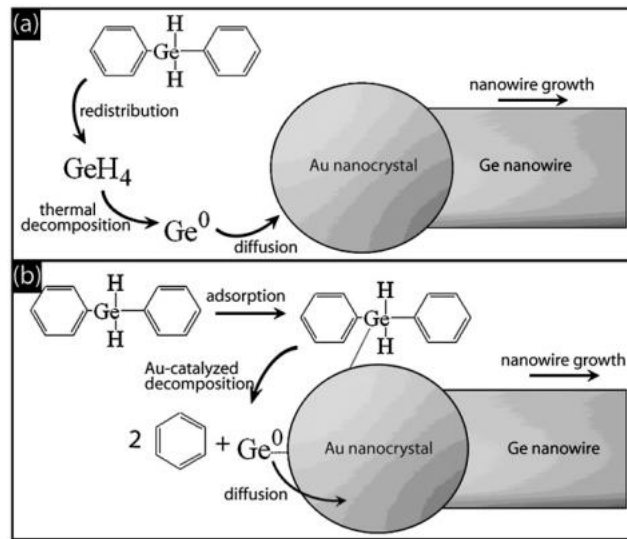


圖 1-13. 以溶液-液-固機制進行奈米線合成示意圖[34]。

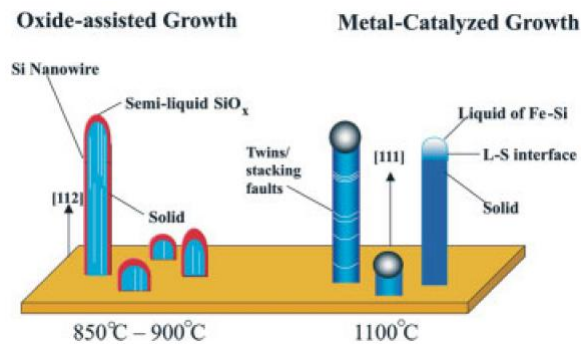


圖 1-14. 氧化物輔助成長機制與氣液固成長機制比較[38]。

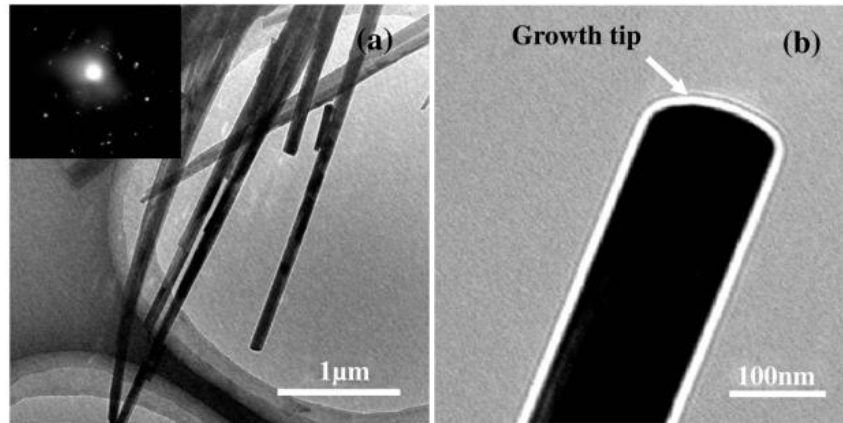


圖 1-15. 以水熱法合成所得鍺奈米線形貌[35]。

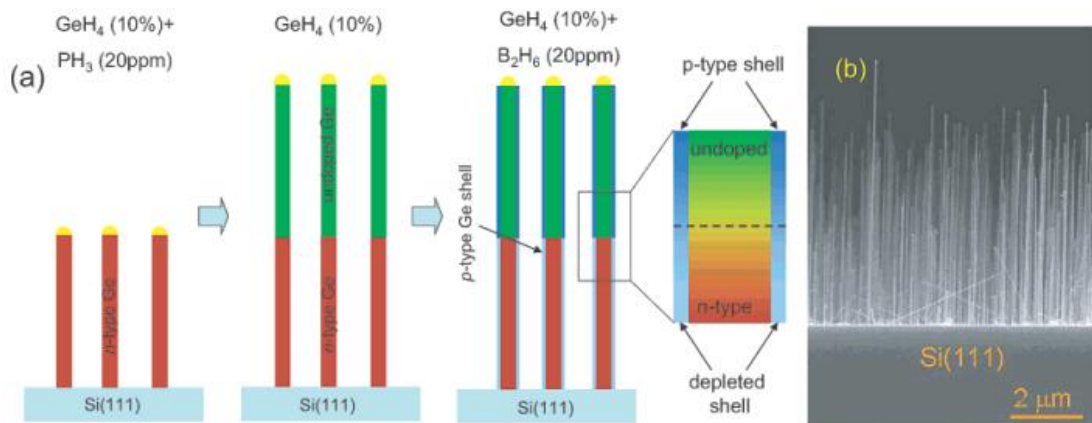


圖 1-16. 以多階段成長進行表面摻雜以合成奈米線 PN 接面示意圖[39]。

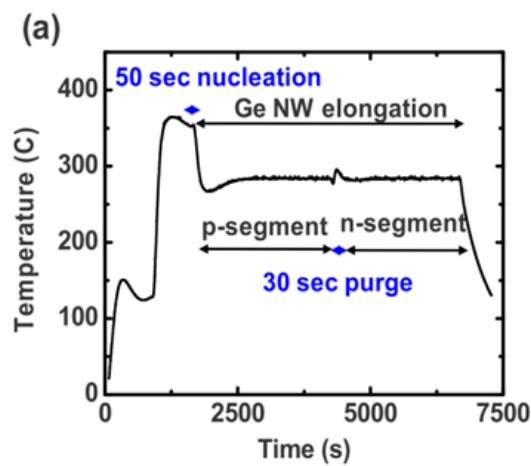


圖 1-17. 以多階段成長形成鍺奈米線的軸向 PN 接面[40]。

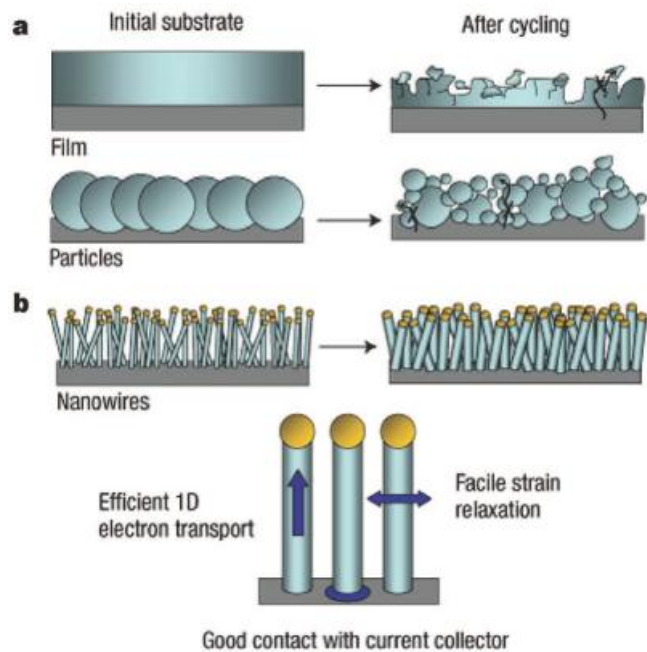


圖 1-18. 以薄膜、顆粒及奈米線進行鋰電池陽極製備示意圖[41]。

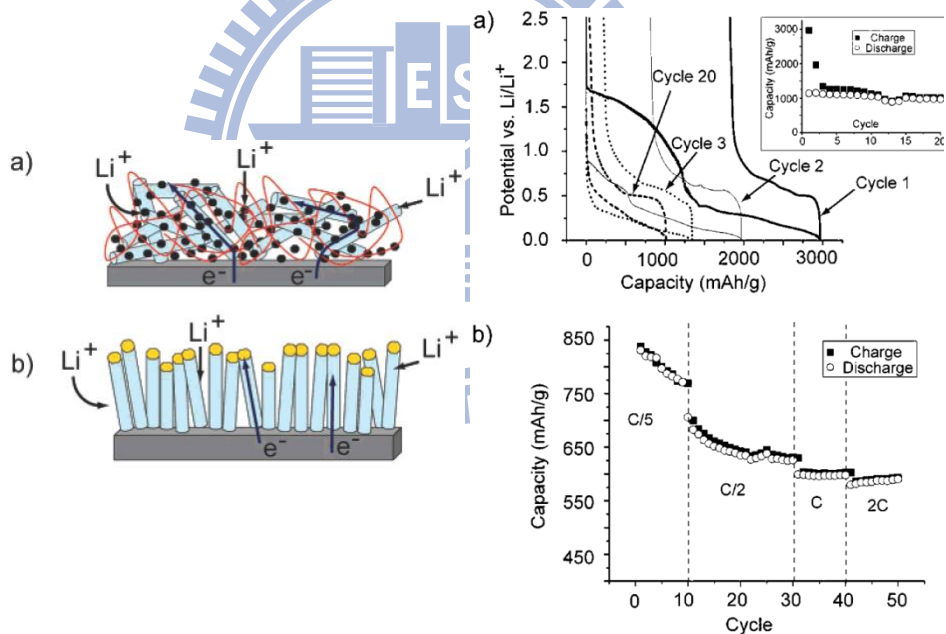


圖 1-19. 鍺奈米線應用於鋰電池陽極示意圖及量測[42]。

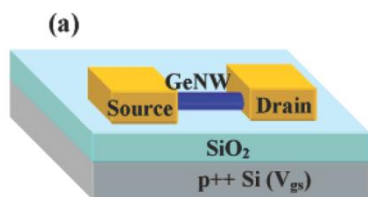


圖 1-20. 鍺奈米線背向閘極結構場效電晶體示意圖[52]。

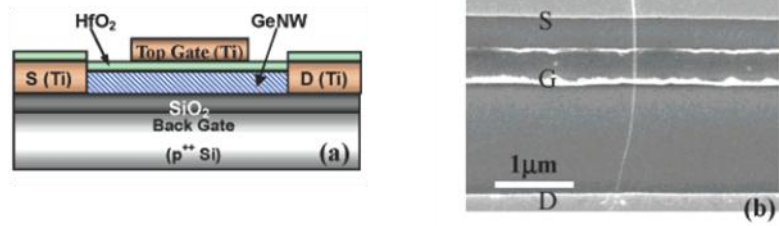


圖 1-21. 鍺奈米線上閘極結構場效電晶體[9]。

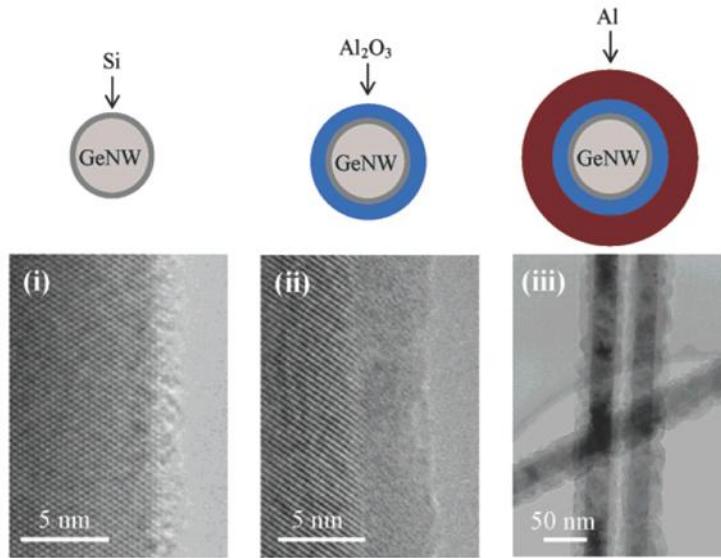


圖 1-22. 徑向異質結構合成示意圖及電子顯微鏡影像[43]。

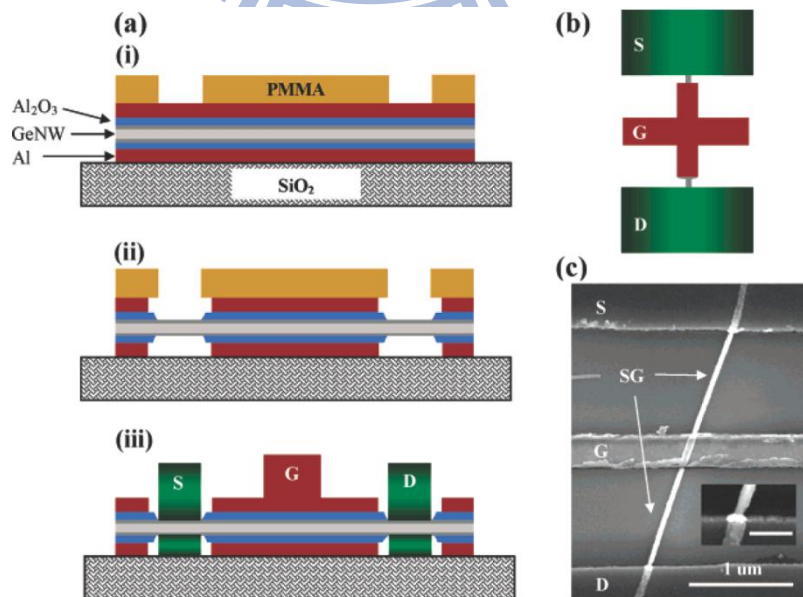


圖 1-23. 鍺奈米線環繞閘極結構場效電晶體[43]。



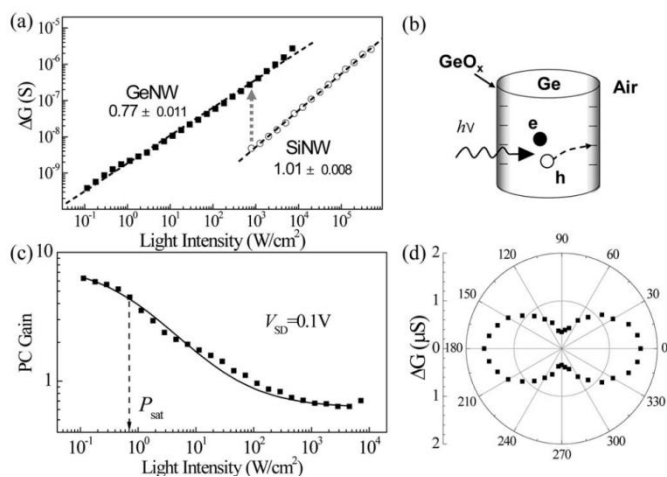


圖 1-24. 光強度改變對(a)導電率及(c)光導增益的影響，(d)光偏振感測特性的測量[44]。

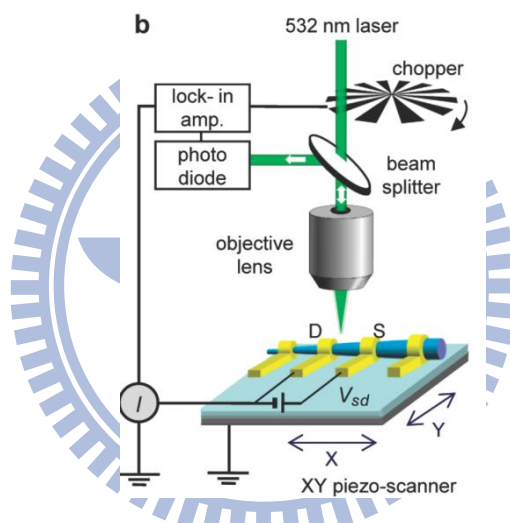


圖 1-25. 單根鍺奈米線光感測特性量測示意圖[45]。

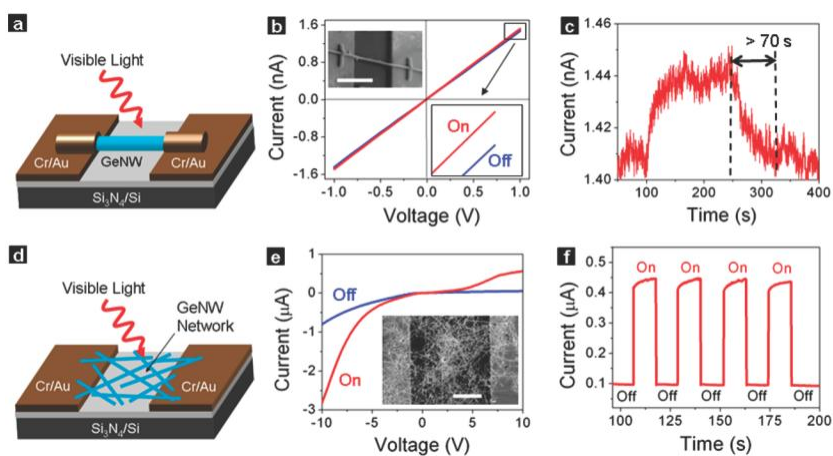


圖 1-26. 單根鍺奈米線及網狀結構奈米線的光感測特性比較[46]。

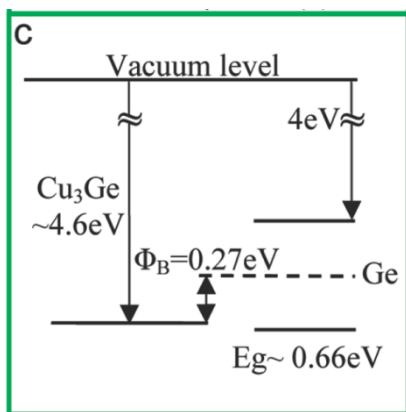


圖 1-27. 鍺化銅/鍺異質界面能帶關係圖[49]。

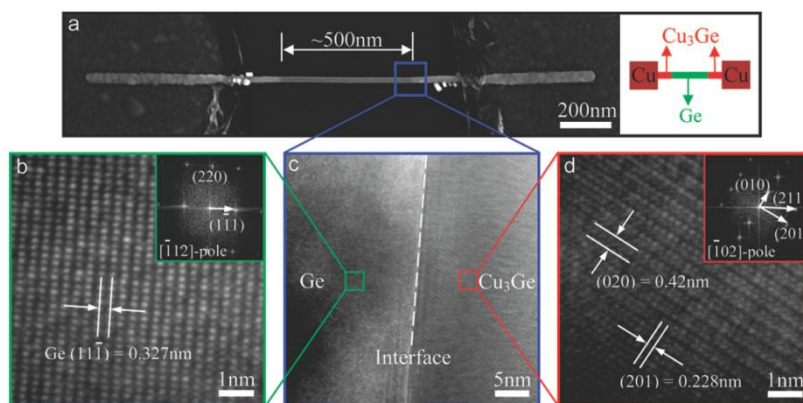


圖 1-28. 鍺化銅/鍺/鍺化銅異質界面[49]。



## 第二章 實驗流程

### 2-1. 實驗步驟

實驗流程如圖 2-1 所示，利用三溫區水平管狀高溫爐進行銻奈米線的合成，再利用掃描式電子顯微鏡進行奈米線的形貌觀察，X 光繞射分析儀及穿透式電子顯微鏡用來進行奈米線的結構及成長方向鑑定；在做完形貌觀察及結構鑑定後，將銻奈米線利用電子束微影系統、電子槍蒸鍍系統、快速退火系統，進行奈米元件的製備；最後對元件進行特性量測與分析，包括快速退火製程對銻奈米線電子傳輸特性的影響、光感測特性以及場效電晶體特性量測。

#### 2-1-1. 銻奈米線合成

本實驗使用三溫區水平管狀高溫爐進行銻奈米線合成，奈米線合成的討論可分為兩部分，第一部分討論載流氣體、基板溫度、腔體壓力及基板的改變對銻奈米線成長的影響，實驗設置如圖 2-2(a)所示，取銻粉及碳粉各 0.2 克作為前驅物，均勻混合後放置於氧化鋁晶舟內、將 Si(100)及 Si(111)晶圓經過 BOE 清洗，去除氧化層，再以電子槍蒸鍍系統，以 0.1 A/s 的鍍率鍍覆 3 nm 的金薄膜，切下適當大小的基板，放置於氧化鋁晶舟上，最後將含前驅物的氧化鋁晶舟置於第一溫區，設定溫度為 950 °C，第二溫區設定為 700 °C，將含鍍金矽晶圓試片的晶舟放置於第三溫區，並設定第三溫區為 560 °C，利用機械幫浦將爐管內抽真空，並通入氫氣和氮氣之混合氣體做為載流氣體，將銻蒸氣送至基板成長奈米線，待調控好壓力時，將各區加熱至最高溫度，並持溫一個小時，持溫完畢後，使試片爐冷至室溫，溫度程式設置圖如圖 2-2(b)所示。

第二部分的實驗將討論溫度梯度對奈米線成長的影響，示意圖如圖 2-3(a)所示，以第一部分的實驗設置的基礎下，進行幾個參數改變，以銻粉做為前驅物，將第一溫區的設定溫度由 950 °C 降至 750 °C，將含鍍金矽晶圓試片的晶舟放置於第三溫區及其前後，三個溫區在不同的升溫速率下進行加熱，在同時間達到最高溫度，並持溫一小時，持溫

完畢後，使試片爐冷至室溫，溫度程式設置圖如圖 2-3(b)所示。

## 2-1-2. 奈米線形貌觀察及結構鑑定

### 掃描式電子顯微鏡

將長有奈米線的基板切成適當大小以銅膠固定於載台上，即可進入掃描式電子顯微鏡進行觀察，掃描式電子顯微鏡配有兩種載台，可進行基板上視圖及橫截圖的拍攝。

### X 光繞射分析儀

將長有奈米線的基板切成適當大小平放於載台上，量測參數設定完成後即可進行 X 光繞射分析的鑑定，最後利用 JCPD 卡進行資料比對以確定結構。

### 穿透式電子顯微鏡

使用穿透式電子顯微鏡進行鑑定前，需先進行試片的製備，本研究利用銅網覆蓋於長有奈米線的基板上後進行固定，將固定好的銅網與試片放入空燒杯內利用超音波震盪器進行數分鐘的震盪，使試片上的奈米線脫離基板附著至銅網後，即完成試片準備。

## 2-1-3. 電性量測元件製備

使用低壓化學氣相沉積系統(LPCVD)在重摻雜的矽基板( $0.001-0.005 \Omega\text{-cm}$ )長上 300 nm 的氮化矽( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )後，利用黃光製程將光罩上電極圖案轉印至長有氮化矽的矽基板上，以電子槍蒸鍍系統鍍上 20 nm 的鈦及 40 nm 的金，並以丙酮去除光阻後即完成電性基板製備。本實驗選用重摻雜矽基板作為場效電晶體量測的背向閘極使用，以氮化矽作為場效電晶體的介電層，也做為元件製備過程中的抗腐蝕層。

元件製備流程如圖 2-4 所示，將長有奈米線的基板切成適當大小後置於容量 5 毫升的樣品瓶中，加入少量乙醇使試片沒入乙醇液面，接著將樣品瓶置入超音波震盪器進行震盪，使奈米線與基板分離並散布於乙醇中，利用微量滴管吸取溶有奈米線的乙醇並滴於電性量測基板上，當乙醇揮發後即留下奈米線散布於基板，接著將 PMMA 旋塗於基

板，使用電子束微影系統進行電路的定位後將基板浸泡於 BOE 中 60 秒，對定位區域奈米線的氧化層進行移除，接著使用電子槍蒸鍍系統在定義的區域進行鎳的沉積，在去除光阻後即完成元件的製備。

#### 2-1-4. 氮化矽薄膜窗口試片製備

氮化矽薄膜窗口試片製備流程如圖 2-5 所示，將雙拋減薄的(100)矽晶圓利用低壓化學氣相沉積系統(LPCVD)進行氧化矽( $\text{SiO}_2$ )及氮化矽( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )的沉積，並利用黃光製程進行試片圖案的定義，接著使用反應式離子蝕刻機(RIE)將黃光定義區域的氮化矽及氧化矽移除，再以丙酮進行光阻的移除，最後以氫氧化鉀(KOH)進行矽的蝕刻後即完成氮化矽薄膜窗口的製備。

接著與電性量測元件製作過程相同，利用微量滴管吸取溶有奈米線的乙醇並滴在氮化矽薄膜窗口上，當乙醇揮發後即留下奈米線散布於氮化矽窗口，使用電子束微影系統及電子槍蒸鍍系統進行電極的定義及鍍覆，最後將光阻移除即完成試片製備。

#### 2-1-5. 特性量測

本研究利用快速退火系統對電性量測元件進行加熱，使其反應成鍺化物/鍺/鍺化物的異質結構，並藉由多次加熱以控制奈米線通道長度；將製備完成的元件以半導體電性分析儀 HP4156B 進行奈米線電性的量測，使用前需先進行儀器的校正，校正完成後進行參數設定並量測，本研究設定分析儀施以-1 V~1 V 的偏壓並進行電流值的記錄；本研究使用半導體元件分析儀 Agilent B1500A 進行場效電晶體及光感測特性的量測，對場效電晶體進行  $I_d$ - $V_d$  及  $I_d$ - $V_g$  的量測，在  $I_d$ - $V_d$  的量測部分，固定  $V_d$  為-1 V~1 V， $V_g$  以-5 V/step 從 5 V 至-25 V 進行量測。在  $I_d$ - $V_g$  的量測部分，固定  $V_g$  為-40 V~0 V， $V_d$  以 0.1 V/step 從 0.05 V~0.45 V 進行量測。光感測特性在 0.1 V 的偏壓下進行  $I$ - $t$ (電流-時間)的量測，設定每 0.05 秒取一電流值，實驗開始後等待數十秒確定電流值穩定再開啓雷射光源照射奈米元件，在電流值達到飽和後持續照射數十秒後關閉光源，並觀察電流釋放的情形。

## 2-2. 實驗儀器介紹

### 2-2-1 形貌觀察及結構鑑定

#### 2-2-1-1. 掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)[53]

掃描式電子顯微鏡結構示意圖如圖 2-6 所示，電子槍藉由場發射或熱游離產生電子束，由電磁透鏡進行電子束的聚焦後將電子束打在試片上，電子束與試片作用後會產生二次電子、反射電子、吸收電子、歐傑電子、特性 X 光、陰極發光等訊號。其中二次電子為試片受到電子束轟擊後產生弱鍵結的電子，其能量低於 50 eV，接近表面產生的二次電子才有機會逃離試片表面，因此二次電子產生的數量受到試片表面起伏而影響，掃描式電子顯微鏡利用偵測器進行二次電子訊號的接收並成像。

掃描式電子顯微鏡具有大景深的特點，其景深大小可達光學顯微鏡的數百倍，為十分有力的表面形貌觀察儀器。本研究在 JEOL SEM 6700 進行奈米結構觀察，在工作電壓 15 KV、工作距離 8 mm 下操作。

#### 2-2-1-2. 穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM)[53]

穿透式電子顯微鏡設備示意圖如圖 2-7 所示，穿透式電子顯微鏡利用電磁透鏡進行高能量電子束的聚焦後打在試片上，以中間鏡進行倍率的調整，最後由投影鏡將顯微影像投影於螢光幕上。由於穿透式電子顯微鏡利用電子束穿透試片後進行觀察，相較於掃描式電子顯微鏡只能對試片的表面形貌進行觀察而言，穿透式電子顯微鏡可藉由電子束與試片作用產生的訊號得到許多材料內部的訊息，包括晶體結構、微細組織、化學鍵結等等。本研究利用 JEOL TEM 2100F 進行奈米線結構的鑑定，在 200 KV 的操作電壓下進行高解析顯微影像及繞射圖形的拍攝。

#### 2-2-1-3. X 光繞射分析儀 (X-ray Diffractometer, XRD)[53]

X 光繞射分析儀工作原理示意圖如圖 2-8(a)所示，此儀器偵測原理為布拉格繞射定律，如圖 2-8(b)所示，即  $2d\sin\theta=n\lambda$ ， $d$  為晶體面間距， $\theta$  為晶面相對於 X 光入射方向的傾斜角度， $\lambda$  為入射光波長。在特定入射角度下，從相鄰晶面繞射的波相位相同，光程

差為波長的整數倍，此時產生建設性干涉，偵測器在相對於 X 光入射方向  $2\theta$  的位置可接收到繞射光線，藉由已知的 X 光波長與偵測器接收到訊號的夾角可反推  $d$  值，即面間距大小，利用 JCPD 卡進行數據比對，進而確定試片的成分。本研究使用 D2 phaser 進行 X 光繞射分析鑑定。

## 2-2-2. 元件製備及特性量測

### 2-2-2-1. 電子束微影系統 (e-beam lithography)

電子束微影技術利用電子束聚焦直寫的方式在光阻上產生精細的圖案，相較於傳統光微影技術，電子束微影不需光罩的製作，電子束波長也遠比一般光微影技術的波長要小得多，因此也克服了一般光學微影繞射極限的問題。本研究利用 DC2000LT 進行元件電路的設計，再利用電子束微影系統在元件上進行電路的定義。

### 2-2-2-2. 電子槍蒸鍍系統 (e-beam evaporator)[54]

電子槍蒸鍍系統工作示意圖如圖 2-9 所示，對燈絲通以電壓以產生熱游離電子，電子受到電場吸引而加速，藉由電場及磁場的改變即可控制電子束打在蒸鍍源的位置及大小，電子束的動能將轉為熱能傳遞給蒸鍍源，當到達其熔點後即產生蒸氣。本實驗使用的電子槍蒸鍍設備，真空值可達  $10^{-7}$  torr，本設備利用石英震盪器進行膜厚的測定，進行蒸鍍時，石英震盪器上的鍍覆物會改變其震盪頻率，藉由其震盪頻率的改變可推算出膜厚大小。本研究利用電子槍蒸鍍系統進行鍺奈米線合成所需金催化劑的鍍覆，及奈米元件電極的鍍覆。

### 2-2-2-3. 快速退火系統 (rapid thermal annealing, RTA)

本研究使用之快速退火系統升溫速率最高可達  $30\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ，加熱載台為  $2\text{ cm}\times 5\text{ cm}$  的石英座，最高可加熱至  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，快速退火系統配有真空幫浦，腔體真空可達  $1\times 10^{-2}$  torr，腔體外接管線連接至氮氣、氬氣、氧氣高壓鋼瓶，氣體流量大小可由浮球流量控制器調整，本實驗利用快速退火系統進行鍳與鍺的固態反應，以  $3\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  的升溫速率加熱至  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$



進行快速退火，使鎳與鍺反應生成鍺化鎳。

#### 2-2-2-4. 光激發螢光光譜儀 (photoluminescence spectrum scope)[55]

當雷射光束打在試片上時，經由價帶電子吸收後，躍遷至傳導帶，進而產生電子電洞對，當電子電洞對進行再結合會產生輻射放射，此外，雜質與缺陷也會在能帶中形成各種能階，提供了載子激發與再結合的其他路徑，光激發螢光光譜儀為一檢測光特性有力且無破壞性的技術，藉由偵測其螢光光譜可判別材料的能帶大小以及雜質種類等等，設備示意圖如圖 2-10 所示，本研究使用波長為 325 nm 的氬-鎘雷射進行光激發螢光光譜量測。



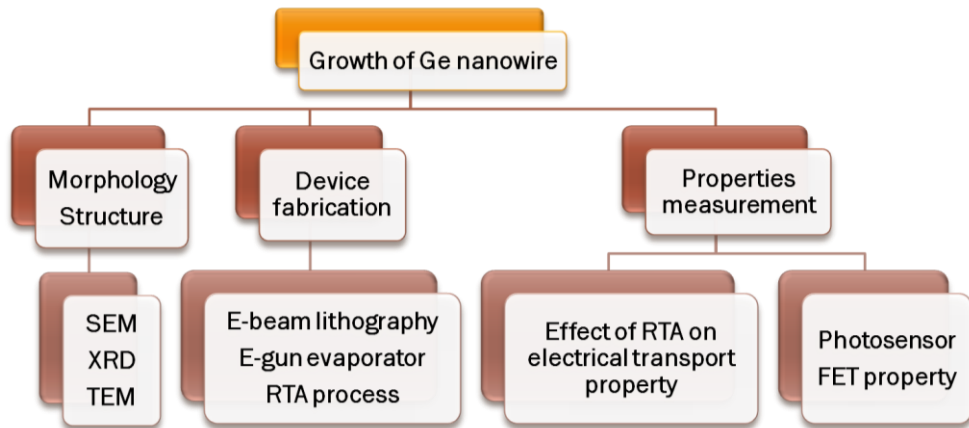


圖 2-1. 實驗流程圖。

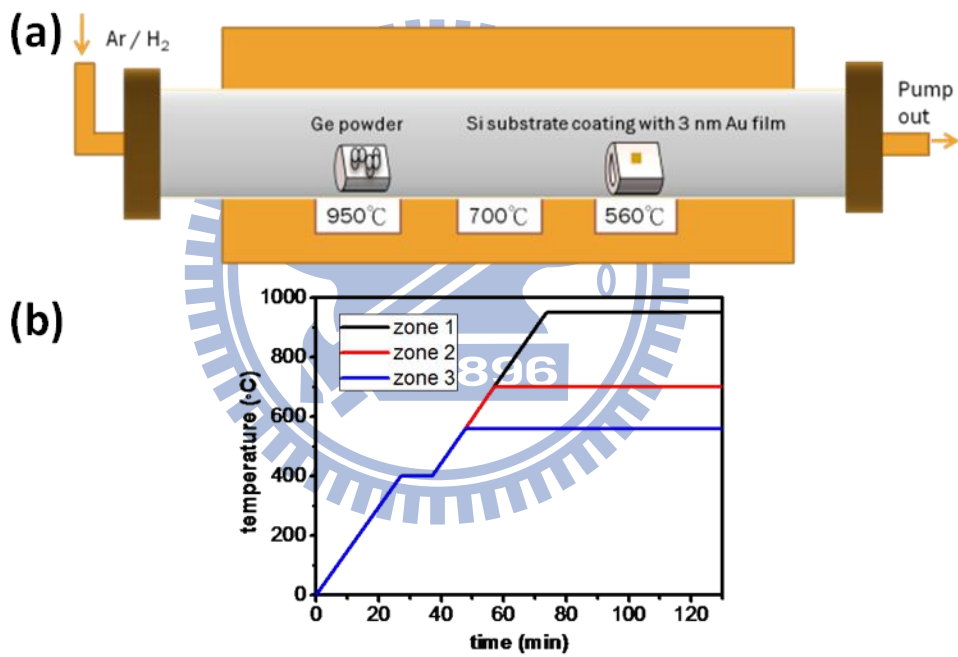


圖 2-2. (a)高溫爐示意圖及(b)溫控程式設定圖。

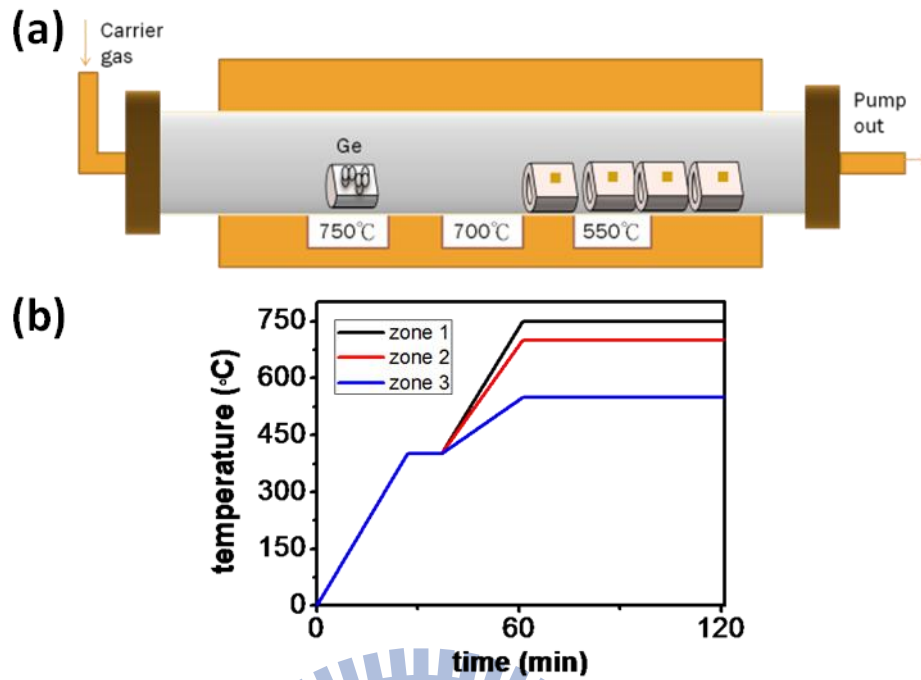


圖 2-3. (a)高溫爐示意圖及(b)溫控程式設定圖。

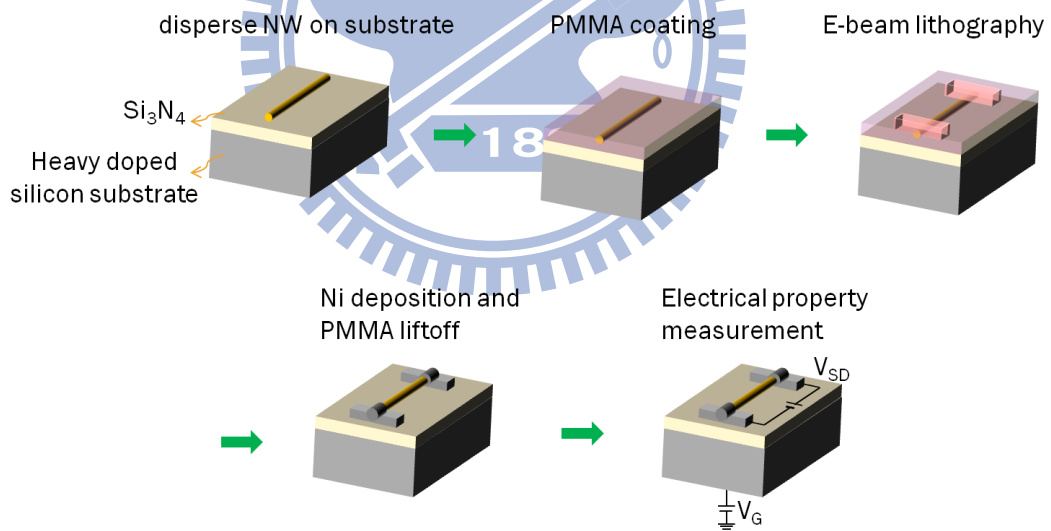


圖 2-4. 電性量測元件製備流程圖。



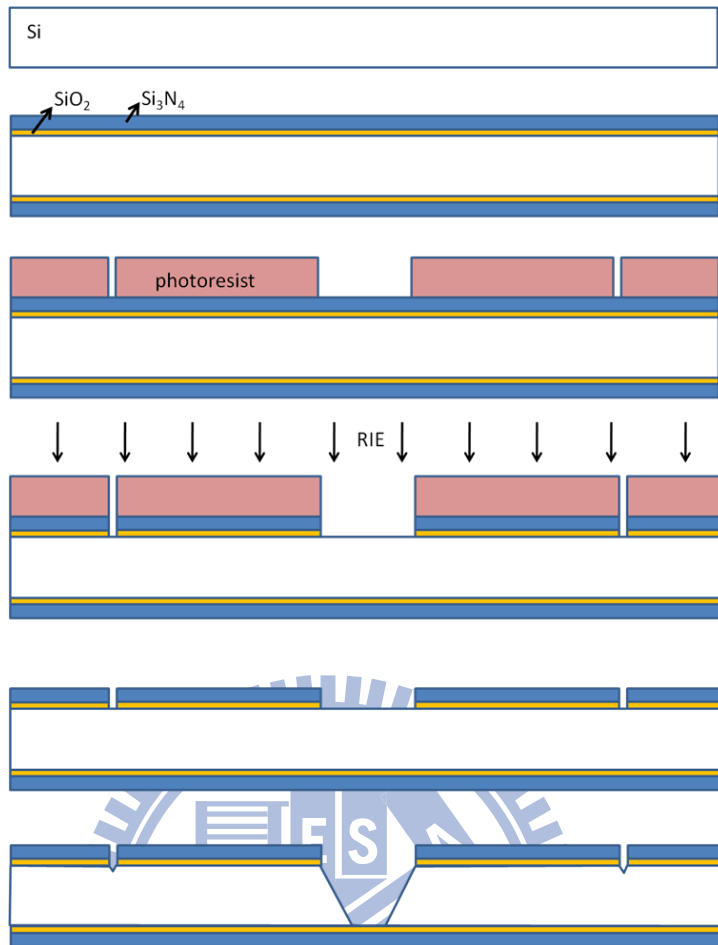


圖 2-5. 氮化矽薄膜窗口試片製備流程圖。

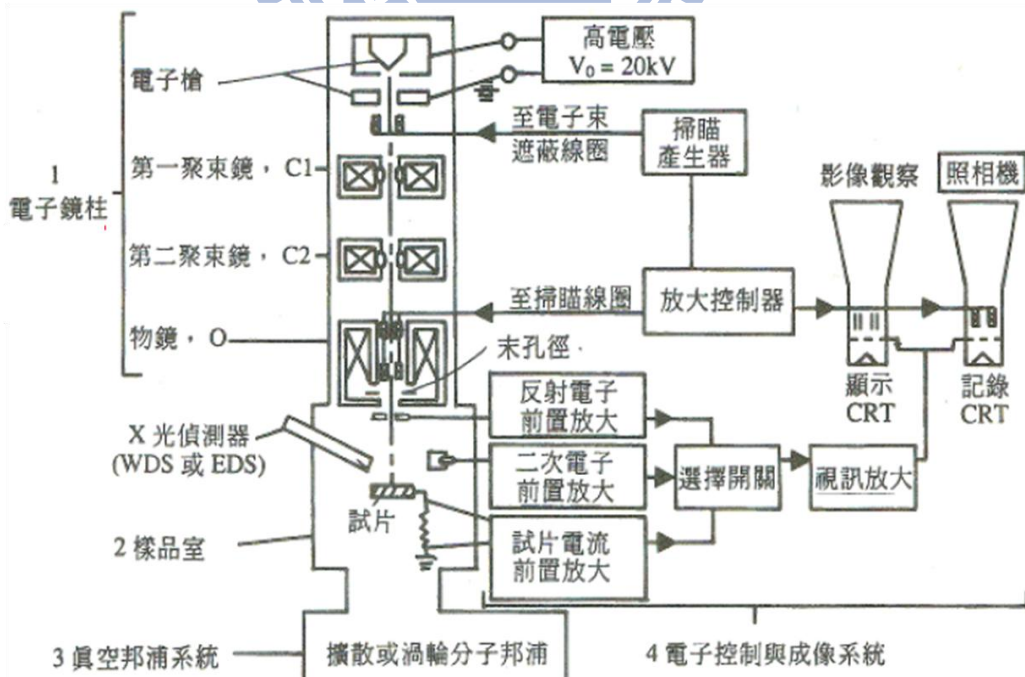


圖 2-6. 掃描式電子顯微鏡結構示意圖[53]。

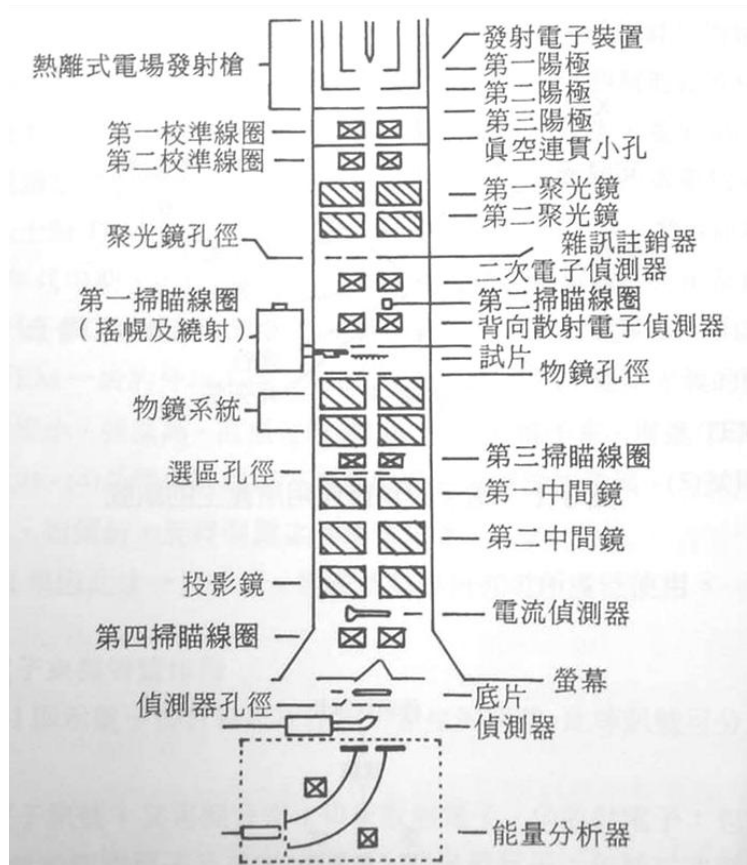


圖 2-7. 穿透式電子顯微鏡結構示意圖[53]。

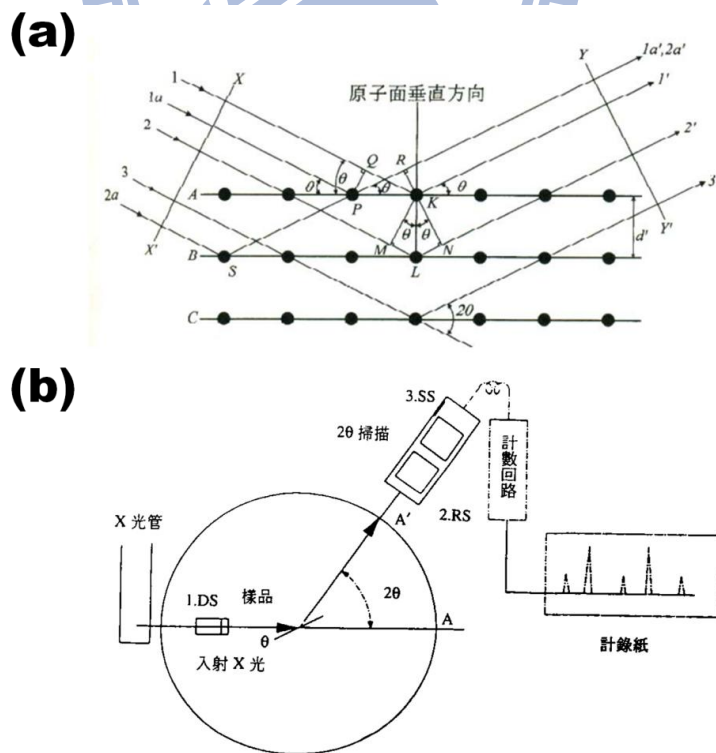


圖 2-8. (a)X 光繞射分析儀工作原理示意圖 (b)X 光對晶體繞射示意圖[53]。

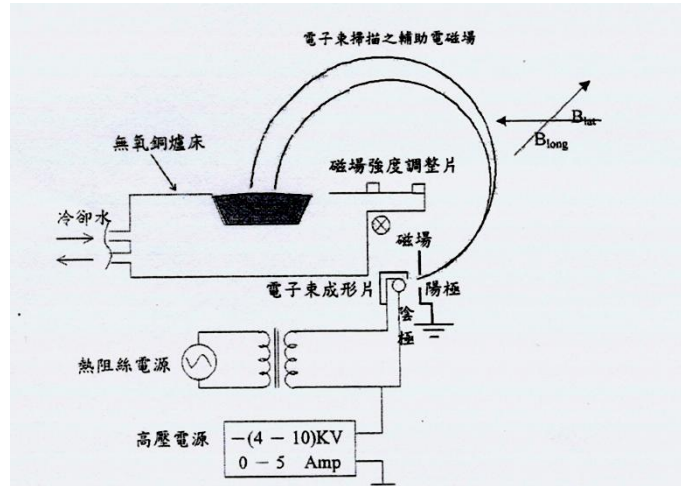


圖 2-9. 電子槍蒸鍍系統工作示意圖[54]。

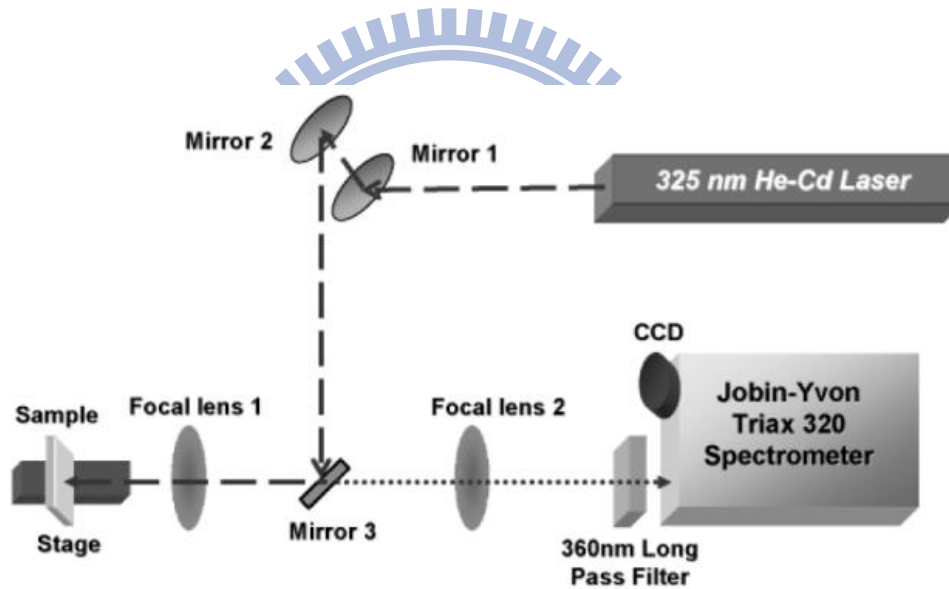


圖 2-10. 光激發螢光光譜儀設備示意圖[55]。

## 第三章 結果與討論

### 3-1. 鍺奈米線合成及其參數討論

本研究使用三溫區水平管狀高溫爐進行鍺奈米線合成，利用熱蒸鍍法配合 VLS 機制進行單晶鍺奈米線成長。奈米線合成的討論可分為兩部分，第一部分討論載流氣體、基板溫度、腔體壓力及矽基板方位的改變對鍺奈米線成長的影響，取鍺粉及碳粉各 0.2 克均勻混合作為前驅物，以鍍覆 3 nm 金薄膜的矽基板進行奈米線成長，實驗設置及溫度設定示意圖如圖 2-2 所示。

鍺的熔點為 938 °C，因此在高溫區設置 950 °C，使鍺達到熔點進而產生鍺蒸氣。由於鍺粉接觸空氣後會在表面生成氧化鍺，因此我們加入碳粉可對氧化鍺進行還原，另一方面，碳粉可增加鍺粉受熱面積使鍺粉能充分受熱以得到更完整的利用[24]。由文獻可知，鍺粉跟碳粉在本研究所設置的溫度下十分穩定，不會產生碳鍺化合物[24]。本研究使用金進行奈米線的催化成長。

第二部份將討論溫度梯度對鍺奈米線成長的影響，以鍺粉為前驅物，將其加熱溫度設定為 750 °C，並於低溫區間擺放含鍍金矽晶圓試片的晶舟，觀察基板擺放位置對成長的影響，實驗設置及溫度設定示意圖如圖 2-3 所示。

#### 3-1-1. 氫氣對奈米線成長的影響

在固定基板溫度為 550 °C、腔體壓力為 9 torr、載流氣體氫氣流量為 40 sccm 時，可以得到密度較高、直徑較大的奈米線，如圖 3-1(a)所示，在基板溫度、腔體壓力、流量大小固定下，載流氣體改變為氫氣、氫氣混合氣體時(氫氣 95%、氫氣 5%)，則可得到密度較低但直徑較細的奈米線，如圖 3-1(b)所示。

當載流氣體為氫氣時，在成長過程中，腔體內殘留的氧氣會導致鍺奈米線外層生成大量氧化物，當載流氣體加入氫氣後，在升溫的過程中，氫氣可消耗掉部份高溫爐中殘餘氧氣，如式(2)，防止氣相及固相的鍺進行氧化，同時也可進行鍺氧化物的還原[24]，

減少奈米線外層氧化物形成，因此可得到直徑較小的奈米線。由於希望得到高長寬比的奈米線，因此成長過程中，氫氣的添加是不可或缺的。



### 3-1-2. 基板溫度對奈米線成長的影響

固定載流氣體總流量 50 sccm，為氫氣 95%、氫氣 5% 的混合氣體，腔體壓力為 9 torr，基板鍍覆 3 nm 金薄膜的 Si(100)，基板溫度分別設定為 560 °C、590 °C、610 °C，觀察基板溫度對成長的影響。由圖 3-2 可觀察到，隨著溫度升高，奈米線的密度有下降的趨勢。由於奈米線以 VLS 機制成長，由圖 3-3 可知，隨著基板溫度上升，金鍍合金需達到較高的鍍濃度才會達到過飽和析出，因此隨著溫度上升，奈米線成長漸趨困難，造成密度下降，由圖 3-2 比較可得知較佳的成長溫度為 560 °C。

### 3-1-3. 腔體壓力對奈米線成長的影響

固定基板溫度為 550 °C，載流氣體總流量 50 sccm，為氫氣 95%、氫氣 5% 的混合氣體，使用鍍上 3 nm 金薄膜的 Si(100) 基板，調控腔體壓力為 4.8、6.7、8.3 torr 時，觀察壓力大小對成長的影響。由圖 3-4 可觀察到，當腔體壓力由 4.8 torr 上升至 8.3 torr 時，奈米線的密度與直徑隨之上升，這是因為本研究奈米線以 VLS 機制進行成長，固定其它參數下，藉由旋調連接到機械幫浦的蝴蝶閥以調控抽氣速率，抽氣速率下降即造成腔體壓力上升，由前驅物揮發出來的鍍蒸氣，可以有較長的時間停留在腔體內，提高跟催化劑反應的機會。因此，提高壓力後，奈米線密度與直徑皆隨之上升。

### 3-1-4. 流量大小對奈米線合成的影響

固定基板溫度為 550 °C，腔體壓力為 6.8 torr，載流氣體為氫氣 95%、氫氣 5% 的混合氣體，使用鍍上 3 nm 金薄膜的 Si(100) 基板，改變載流氣體總流量在 50-130 sccm 時，觀察流量大小對成長的影響。由圖 3-5 可觀察到，隨著流量大小的提升，奈米線的密度其長度均隨之下降，如同先前探討腔體壓力對成長的影響，載流氣體總流量上升和腔體



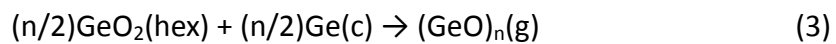
壓力下降會有一樣的效果。載流氣體流量上升，為了固定腔體壓力大小，抽氣閥門開口需加大，抽氣速率的上升，造成腔體中的銻蒸氣停留的時間下降，銻蒸氣跟催化劑反應的機會也隨之減少，造成奈米線密度以及長度的下降。

### 3-1-5. 不同方位基板對奈米線合成的影響

在實驗設計的參數中我們又選用了 Si(100)和 Si(111)兩種基板做成長的比較，發現在這兩種基板上的成長情形皆有特定的方向性，一般以熱蒸鍍法成長，銻線大多數沿<111>方向成長[23-28]，極少出現<110>方向，因此這裡以<111>方向在 Si(111)以及 Si(100)面做投影，得到如圖 3-6(a), (b)的關係[56-59]，投影於(100)面的<111>方向相互夾角為 90°，投影於(111)面的<111>方向相互夾角為 120° 或 60°，對照圖 3-6(c), (d)，在 Si(111)成長的奈米線，可明顯觀察到沿三個方向成長，且奈米線相互夾角約為 120° 或是 60°，在 Si(100)上成長的奈米線為縱橫交錯，奈米線相互夾角約為 90°，由圖 3-6 可推測奈米線跟 Si(111)及 Si(100)的基板都具有異質磊晶的關係，由奈米線相互夾角也可初步推測，奈米線的成長大多沿<111>方向。

### 3-1-6. 溫度梯度對奈米線合成的影響

參考文獻資料進行實驗參數改變，以銻粉做為前驅物，並將前驅物溫度由 950 °C 降至 750 °C，在遠低於銻熔點的加熱溫度下，仍然可觀察到銻奈米線成長，這是由於銻粉內存在的二氧化銻與銻粉進行反應生成一氧化銻，如式(3)所示，並以一氧化銻作為反應氣體進行銻奈米線的成長[28]。



實驗設置圖如圖 3-7 所示，由於奈米線的形貌差異，分為兩部份進行討論。在第一個氧化鋁晶舟上的試片上可觀察到奈米串珠結構，串珠部分直徑約為 41 nm，串珠接點部分直徑約為 15 nm，平均長度約為 4 μm，如圖 3-8 所示。此類似結構在矽奈米線上也有研究發現過，由文獻資料可知，柱狀奈米線並非穩定的形貌，因此在相對高溫時，為了降低能量，奈米線會自發性的形成奈米串珠結構，如圖 3-9 所示[60]。

在第二個到第四個氧化鋁晶舟上的試片上可觀察到平直的奈米線，如圖 3-10 所示，可觀察到奈米線的直徑分布隨著試片擺放位置而改變，第二個氧化鋁晶舟上的試片可觀察到直徑大小 55~105 nm 的奈米線、第三個氧化鋁晶舟上的試片可觀察到直徑大小 21~47 nm 的奈米線、第三個氧化鋁晶舟上的試片可觀察到直徑大小 15~26 nm 的奈米線，推測奈米線直徑大小逐漸改變的原因為溫度梯度所造成，第二個氧化鋁晶舟位於第三溫區加熱器中間，由於溫度梯度的原因，越接近爐管下游的試片溫度越低，矽基板上的金薄膜加熱時，為了降低表面能會團聚形成顆粒狀，隨著溫度下降金薄膜團聚形成之顆粒越小，間接影響到後續奈米線成長的線徑大小，因此越靠近下游的試片得到的奈米線直徑越小。

### 3-2. 鍺奈米結構鑑定

#### 3-2-1. 奈米線

將本研究製備出的平直奈米線利用 HRTEM 做結構鑑定，由圖 3-11 可觀察到，奈米線中心部分為單晶，外圍包覆一層非晶的氧化物，單晶部分直徑約 30 nm，外圍非晶氧化物厚度約 5 nm，中心單晶部分垂直成長方向的面間距為 0.32 nm，符合鍺的(111)面間距，另外由傅立葉轉換(Fast Fourier Transform, FFT)也可確定奈米線沿<111>方向成長，並且確定單晶部分為鍺的晶體結構。圖 3-12 為本研究所製備奈米線之 XRD 分析，可觀察到其中確實有立方晶系的鍺存在，另外也觀察到了六方晶系的二氧化鍺存在，由圖 3-11 可知，鍺奈米線外層的氧化物並非為結晶相，可確定二氧化鍺的訊號並非由奈米線外層的氧化物貢獻，推測訊號來源為部分鍺元素沉積於基板上，在持溫過程中形成具結晶性的二氧化鍺。

#### 3-2-2. 奈米串珠

將本研究製備出的奈米串珠結構利用 HRTEM 做結構鑑定，由圖 3-13 的高解析穿透式電子顯微鏡影像可觀察到奈米串珠結構中心部分為單晶，單晶串珠部分直徑約 30 nm，串珠接點部份直徑約 9 nm，外圍包覆一層厚度約 3 nm 的非晶氧化物，中心單晶部分垂

直成長方向的面間距為 0.32 nm，符合鎳的(111)面間距，由傅立葉轉換繞射圖形(Fast Fourier Transform, FFT)可確定奈米串珠為鑽石立方晶結構的單晶鎳，且沿[111]方向成長，和平直鎳奈米線的成長方向一致。

### 3-3. 快速退火處理對電性的影響

由於金屬與半導體界面蕭特基能障的效應[47, 48]，造成接觸電阻的產生，如何降低此界面的能障為一重要的議題，金屬與矽或鎳進行固態反應形成低電阻率金屬矽化物或金屬鎳化物，可有效降低接觸電阻，形成良好的歐姆接觸，可使元件達到低耗能的目標[61]。Walter M. Weber 團隊在 2006 年將此概念引入奈米線元件中，利用鎳與矽奈米線進行反應產生矽化鎳/矽/矽化鎳的異質界面[62]；A. Lugstein 團隊在 2009 年發表以銅與鎳奈米線進行固態反應形成鎳化銅/鎳/鎳化銅的異質界面[49]。藉由固態反應的方式形成奈米線異質界面，除了可以有效降低接觸電阻以外，由於奈米線對晶格不匹配的容忍度較薄膜高，具有較高的機會反應生成原子級平整異質界面，原子級平整的異質界面可避免載子傳輸時與界面缺陷產生散射造成能量損耗。

#### 3-3-1. 鎳化物/鎳/鎳化物異質結構電性量測

本研究選用鎳作為電極，利用快速退火系統(rapid thermal annealing, RTA)對量測元件進行加熱，使鎳與鎳奈米線進行固態反應，使元件產生鎳化物/鎳/鎳化物的異質結構，以改善電子傳輸性質，如圖 3-14 所示。由於鎳化物與鎳的導電性差異，利用掃描式電子顯微鏡進行觀察時可藉由導電性不同所造成的對比清楚判別界面位置，如圖 3-15 所示。

由 I-V 量測結果可知，鎳化物/鎳的異質界面可有效降低蕭特基能障並產生良好的歐姆接觸，如圖 3-16 所示，經過退火處理的奈米元件電阻大小約比退火前的數值低了一個數量級。對經過退火處理的元件進行量測，計算奈米線的電阻率並對奈米線直徑作圖，可觀察到電阻率與直徑有正相關的趨勢，如圖 3-17 所示，此趨勢歸因於鎳奈米線表層



的氧化鍺，奈米線表層的氧化鍺具有捕捉電子的能力，進而造成表面電洞積累的現象，由式(4)可知，奈米線的導電率與奈米線的載子濃度成正比，又奈米線的載子濃度可分為本質載子濃度及奈米線表層所貢獻的表面載子濃度，而表面載子濃度又與奈米線直徑成反比，因此可知奈米線的導電率會與直徑成反比，也就是奈米線的電阻率會與直徑成正比[63]。

$$\sigma_{nw} = \left( n_0 + \frac{4n_s}{d} \right) q\mu_h \quad (4)$$

### 3-3-2. 鍺化物相鑑定及其動力學研究

#### 3-3-2-1. TEM 試片製備

為了進行鍺化物的相鑑定，本研究進行氮化矽薄膜窗口試片的製作，在氮化矽薄膜窗口試片的製作完成後，將奈米線散佈於氮化矽薄膜窗口上，利用電子束微影進行電極的定義後，進行鎳的沉積及光阻的移除，最後利用快速退火設備對氮化矽薄膜窗口試片進行退火，使其產生鍺化物/鍺/鍺化物的異質結構後進入電子顯微鏡對鍺化鎳進行相鑑定以及觀察鍺化物/鍺的界面磊晶關係。

#### 3-3-2-2. 鍺化物相鑑定

在鎳與鍺反應生成鍺化物的過程中，由於體積膨脹的原故，可觀察到鍺化物產生扭曲，如圖 3-18 所示，另外可觀察到平整的鎳化物/鍺異質界面，由鎳化物的高解析電子顯微鏡影像及傅立葉轉換繞射圖形(fast Fourier transform, FFT)可確定鍺化物為斜方晶結構的鍺化二鎳  $Ni_2Ge$ ，另外也可觀察到鍺化二鎳/鍺異質界面具有磊晶關係，其磊晶關係為  $Ge[110]//Ni_2Ge[110]$  及  $Ge(\bar{1}1\bar{1})//Ni_2Ge(1\bar{1}\bar{2})$ ，由磊晶面進行晶格不匹配計算可知道，鍺的  $(\bar{1}1\bar{1})$  面與鍺化二鎳的  $(1\bar{1}\bar{2})$  面磊晶所造成的晶格不匹配高達 25%，由圖 3-19 也可觀察到由於晶格不匹配所造成的差排。

由文獻可知鍺化二鎳的功函數大小為 4.86 eV，較鍺的價帶位置低了 0.2 eV，如圖 3-20 所示[64]，符合本研究量測所得歐姆接觸的結果。

### 3-3-2-3. 銻化物動力學研究

本研究利用穿透式電子顯微鏡對氮化矽薄膜窗口試片進行臨場加熱觀察，在加熱電流為 0.4 安培，對應溫度約為攝氏 550 度下進行觀察，由臨場觀察得到的影片可觀察到銻化鎳平整的進行奈米線軸向成長，另外也會觀察到小顆粒在奈米線上產生，如圖 3-21 所示，由銻化二鎳與銻的磊晶關係可知晶格不匹配高達 25%，推測由於晶格不匹配引發的高應變，促使銻化物在奈米線表面以顆粒狀析出[64]。由銻化二鎳成長的長度與反應時間進行作圖，可計算出銻化二鎳奈米線的成長速率約為 1.29 nm/s，如圖 3-22 所示。

### 3-3-3. 多次快速退火對電性的影響

本研究對單根奈米線進行多次退火以控制通道大小並進行電性量測，由圖 3-23 可看到元件經由退火處理之後，通道長度由 4.46  $\mu\text{m}$  縮短至 3.42  $\mu\text{m}$ ，退火參數皆設定為 3  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的升溫速率下，在 350  $^{\circ}\text{C}$  下進行持溫，四次退火持溫時間分別設定為 5 min, 4 min, 2 min, 2.5 min。

在每次退火處理後對元件進行電性量測，如圖 3-24 所示，量測所得結果皆為良好的歐姆接觸，利用其電阻值對通道長度作圖，如圖 3-25 所示，可觀察到第二次到第四次的數據具有線性的關係，符合式(5)，由此線性關係外插至 4.46  $\mu\text{m}$  的通道大小，即第一次退火處理後的通道長度，所得到的電阻值為 18.86 M $\Omega$ ，而在通道大小為 4.46  $\mu\text{m}$  時所量測到的電阻大小為 73.75 M $\Omega$ ，比外插所得到的數據大了 4 倍左右，但相對於進行退火處理前的電阻值 672 M $\Omega$ ，已成功降低一個數量級。推測在第一次退火時，奈米線的截面只有部分反應成銻化二鎳，如圖 3-26 所示，由於載子入射面積受限，因此量測所得的數據除了奈米線的電阻以外，還存在部分接觸電阻。En-Shao Liu 團隊在 2010 年發表相關研究，利用鎳作為電極進行銻奈米線電子傳輸特性量測，該團隊為避免因銻化物生成造成蕭特基能障的變動，選擇在 100  $^{\circ}\text{C}$  下退火，進行鎳的擴散，隨著鎳擴散進入銻奈米線時間越長，載子入射面積增加，可有效改善電子傳輸特性[65]。

由第二次到第四次退火得到的數據進行電阻率的計算，可得到此奈米線電阻率為

0.579  $\Omega\text{-cm}$ ，而塊材鎘的電阻率為 47  $\Omega\text{-cm}$ ，相較之下奈米線電阻率大小較塊材小了兩個數量級左右。

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (5)$$

### 3-4. 鎘化物/鎘/鎘化物異質結構奈米線場效電晶體特性量測

#### 3-4-1. 鎘奈米線場效電晶體簡介

由於鎘具備了優異的載子遷移率，以及與傳統矽積體電路的相容性，許多團隊對鎘奈米線場效電晶體進行研究，為了得到良好的閘極控制能力，許多閘極結構如背向閘極、上閘極、 $\Omega$  形狀閘極、環繞閘極等陸續受到開發[9, 43, 66]。本研究選用背向閘極場效電晶體結構進行製備，相較於其他閘極結構的製備需進行多次微影製程，背向閘極具有製程簡易的優點。

#### 3-4-2. 場效電晶體特性量測及載子遷移率計算

本研究使用背向閘極場效電晶體結構進行場效電晶體特性量測，如圖 3-27 所示。由  $I_d\text{-}V_d$  的量測可觀察到 P 型半導體特性，如圖 3-28 所示，本研究合成的鎘奈米線並無進行摻雜，由文獻可知鎘奈米線的 P 型半導體特性來自奈米線表層所貢獻[10]，如圖 3-29 所示，由於奈米線中心的鎘與表層氧化鎘界面存在表面能態，此能態具有捕捉電子的能力，使得奈米線表層的電洞濃度上升，進而引發鎘奈米線的 P 型半導體特性。

由閘極電壓來回掃動所得的  $I_d\text{-}V_g$  圖，如圖 3-30 所示，會觀察到曲線無法重合的現象，由文獻可知，在對鎘奈米線施以負閘極偏壓時，在表面所積累的電洞會與高能階表面能態所捕捉的電子中和，當施以正閘極偏壓時，在低能階的表面能態會進行電子的填充，如圖 3-31 所示，由於電子的捕捉與釋放受到一能障影響，因此隨著閘極偏壓的變動，載子進行重新分布需要一定時間，造成遲滯曲線的產生。

為了進行場效電晶體載子遷移率的計算，本研究進行了  $I_d\text{-}V_g$  量測，如圖 3-32 所示。由式(6)計算可得電容值大小，其中  $C_{\text{nitride}}$  為氮化矽介電層的電容值、 $\epsilon_{\text{nitride}}=7.5$  為氮化矽

介電常數、 $\epsilon_0=8.85 \times 10^{-12}$  F/m、 $L$  為通道長度、 $r$  為奈米線半徑、 $t$  為介電層厚度。由  $I_d$ - $V_g$  的量測可得到轉移電導  $g_m$ (transconductance)，轉移電導為  $I_d$ - $V_g$  圖中線性區域汲極電流對閘極電壓的微分值，將由  $I_d$ - $V_g$  圖得到的轉移電導帶入式(7)進行場效電洞遷移率的計算， $\mu$  為載子遷移率、 $L$  為通道長度、 $V_{ds}$  為源極所加偏壓，可得到載子遷移率為  $44.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，其數值大小與 Jianshi Tang 團隊在 2010 年發表的數值相近[64]。

$$C_{\text{nitride}} = \frac{2\pi\epsilon_{\text{nitride}}\epsilon_0 L}{\cosh^{-1}\left(\frac{r+t_{\text{nitride}}}{r}\right)} \quad (6)$$

$$\mu = \frac{g_m L^2}{V_{ds} C_{\text{nitride}}} \quad (7)$$

在電容數值的計算部分，採用 cylinder on plate model，此模型是假設奈米線鑲嵌於介電層內的情況下進行電容估算，如圖 3-33 所示，但實際上奈米線並未鑲嵌於介電層內，而是在介電層上方，因此奈米線感受到的電場大小與理論上有所差異，需做電容值的修正，由文獻可知，若以二氧化矽做為介電層，實際量測所得電容大小較公式所得低了將近兩倍，也就是實際的載子遷移率需往上修正約兩倍[67]。

此修正因子依介電層材料不同而有所差異，本研究使用氮化矽做為介電層，雖然無文獻進行氮化矽介電層修正因子的研究，但可確定以 cylinder on plate model 進行載子遷移率計算，所得數值需往上修正。

### 3-5. 光感測特性量測

利用光激發螢光光譜儀(photoluminescence spectrum, PL)對鍺奈米線做發光性質量測，如圖 3-34 所示，在可見光波段觀察到一個大範圍的峰值，由文獻可知，此峰值由鍺奈米線外層的氧化物所貢獻，由於氧化物的形成，在氧化物內，以及氧化物與鍺線的介面上會形成鍺或氧的空孔、或是鍺跟氧的空孔對，數個缺陷峰值疊加起來而得到所量測到大範圍的峰值[35, 37, 68-71]。

由光激發螢光光譜儀的量測結果，本研究選用波長 532 nm 的綠光雷射做為光源，進行光感測器的實驗，由前述可知，利用快速退火進行鎳與鍺的固態反應形成鍺化物可有效降低接觸電阻，在光感測器的元件同樣經過退火形成鍺化物/鍺/鍺化物異質界面後，

進行光感測器的量測。由圖 3-35 可知，在形成異質界面後可達到良好的歐姆接觸的效果，同樣的元件在光源照射下進行 I-V 量測可觀察到導電率的大幅上升，由未照光時的 3.19 nS 上升至 28.32 nS，這是由於光源照射下載子受到激發，載子濃度激增造成電流值的上升。

圖 3-36 為固定偏壓為 0.1 伏特下進行電流對時間的量測，施加偏壓後，等待數十秒確定其電流值穩定後將光源打開，在光源照射下約 25 s 可達到飽和，在飽和時持續進行照射 20 s 後關閉光源，可觀察到電流分為兩階段下降，第一階段電流約 20 s 內可達到 80 % 的下降，第二階段約需 90 s 才會下降至穩定態。推測電流進行兩階段釋放是由於奈米線表層的兩種能態所造成，快速能態及緩慢能態 (fast state, slow state)，快速能態是指在光源關閉後，由光激發的電子電洞對進行再結合 (recombination)，緩慢能態是指在光源激發時，部分由光源激發的載子經由奈米線表面能態所捕捉，光源關閉後表面能態進行載子的釋放需要較長的時間，約數十秒至數分鐘 [10]。

由於鍺奈米線的直接能隙大小為 0.8 eV、間接能隙大小為 0.66 eV，鍺可當作近紅外光波段的光感測器，由本研究可知道鍺於可見光波段也具有好的感測特性。



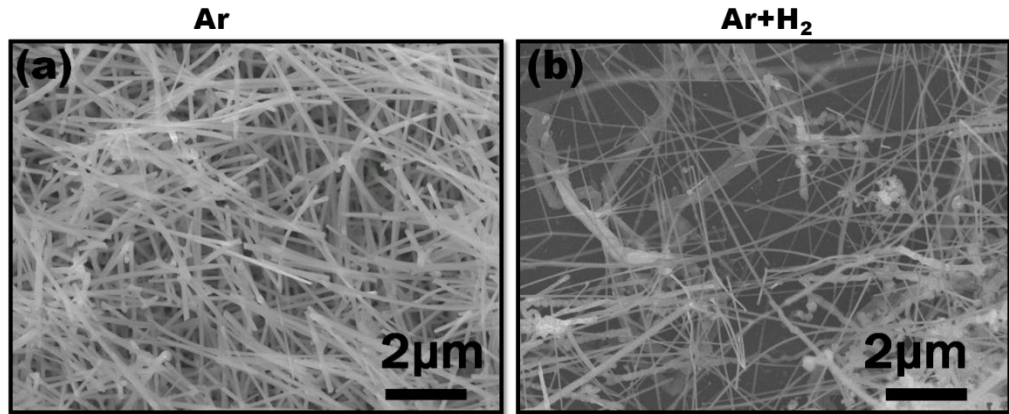


圖 3-1. 固定基板溫度為 550 °C、腔體壓力為 9 torr、載流氣體總流量為 40 sccm (a)在氬氣氣氛下 (b)在氬氣及氫氣混和氣體氣氛下進行鍺奈米線成長。

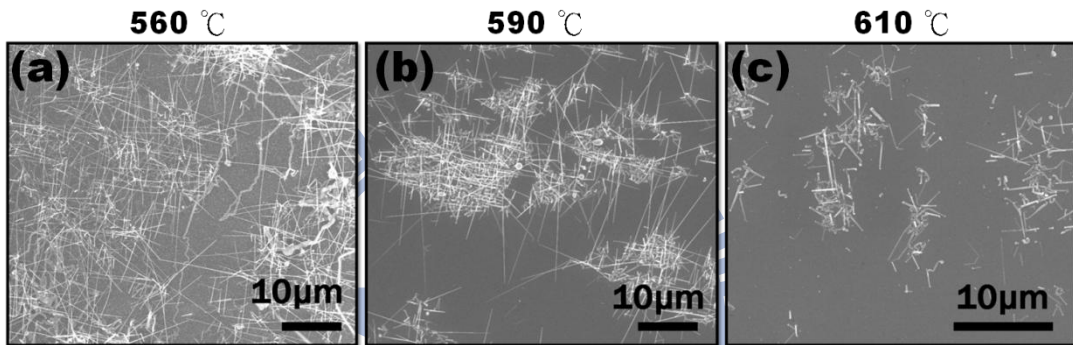


圖 3-2. 固定載流氣體總流量 50 sccm，為氬氣 95%、氫氣 5%的混合氣體，腔體壓力為 9 torr，基板溫度分別設定為(a)560 °C、(b)590 °C、(c)610 °C。

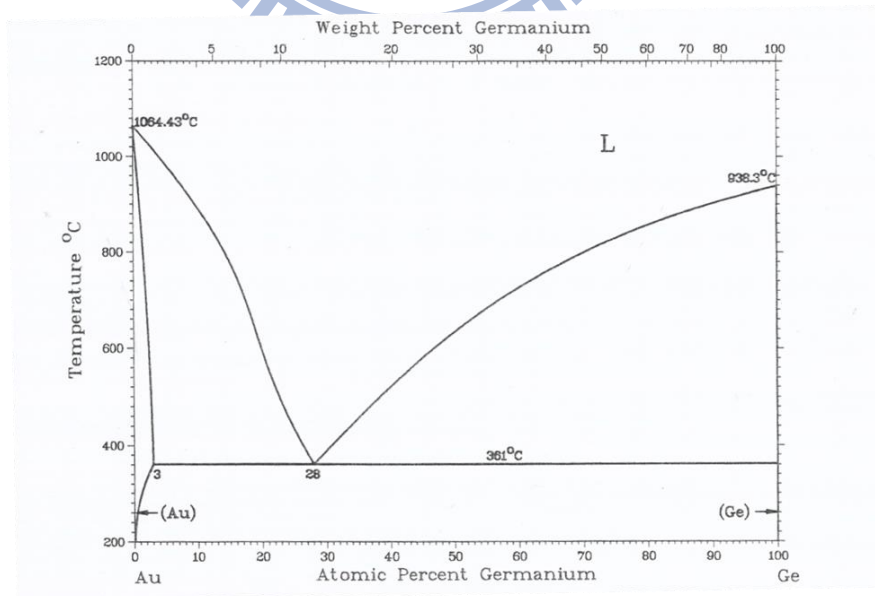


圖 3-3. 金鍺二元合金相圖[72]。

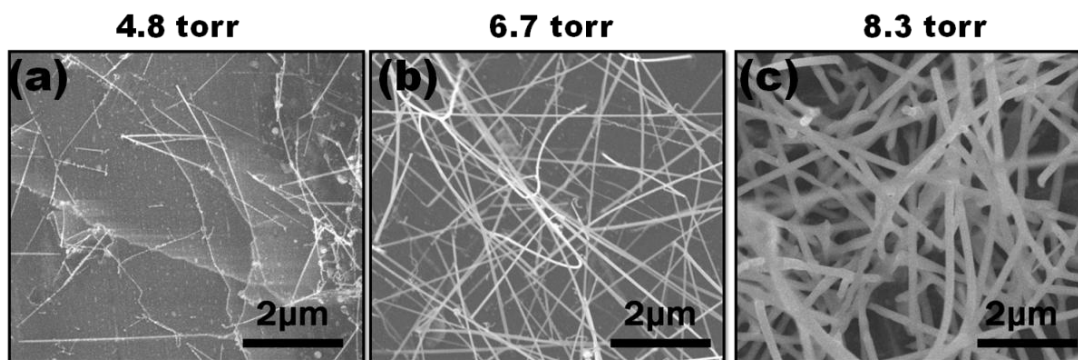


圖 3-4. 固定基板溫度為 550 °C，載流氣體總流量 50 sccm，為氫氣 95%、氧氣 5% 的混合氣體，調控腔體壓力為(a)4.8、(b)6.7、(c)8.3 torr。

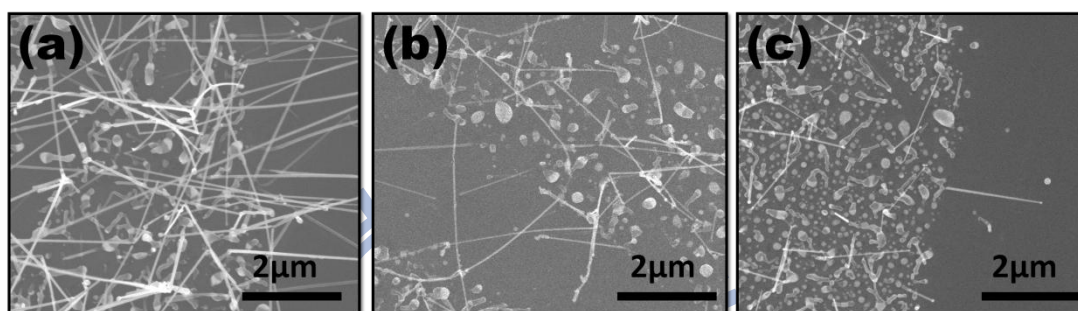


圖 3-5. 固定基板溫度為 550 °C，腔體壓力為 6.8 torr，載流氣體為氫氣 95%、氧氣 5% 的混合氣體，載流氣體流量(a)50 sccm、(b)75 sccm、(c)130 sccm。

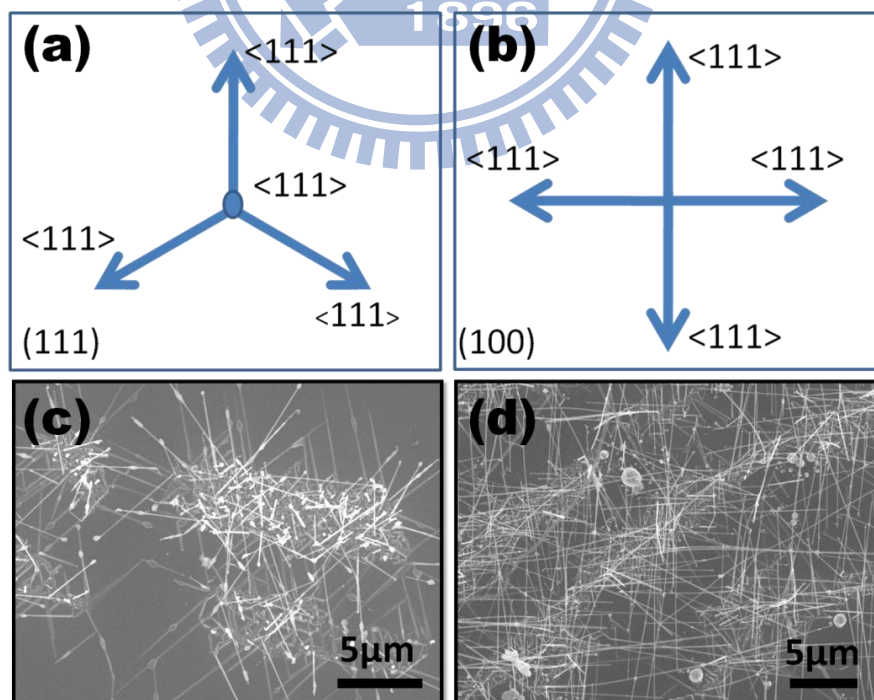


圖 3-6. <111>方向在(a)(111)及(b)(100)平面上投影。以(c)Si(111)及(d)Si(100)成長鋅奈米線。



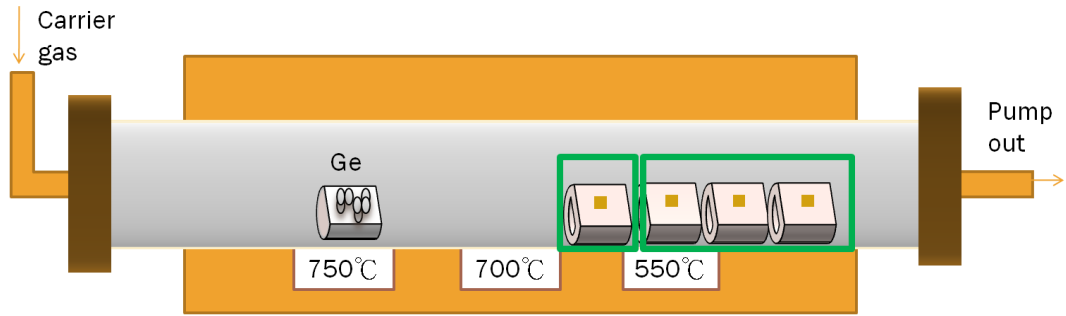


圖 3-7. 溫度梯度對鍺奈米線成長影響實驗示意圖。

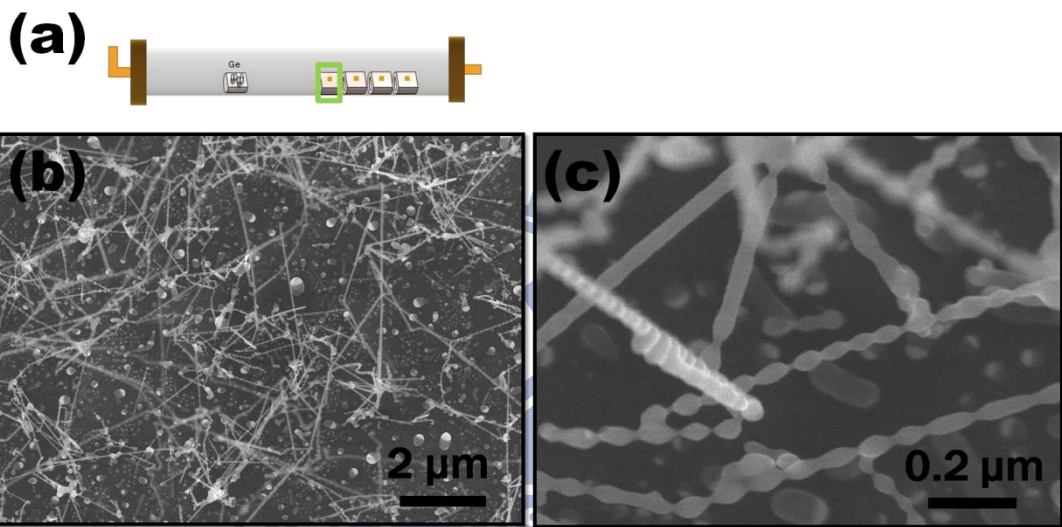


圖 3-8. (a)試片擺放位置示意圖，(b)串珠結構低倍 SEM 影像(c)串珠結構高倍 SEM 影像。

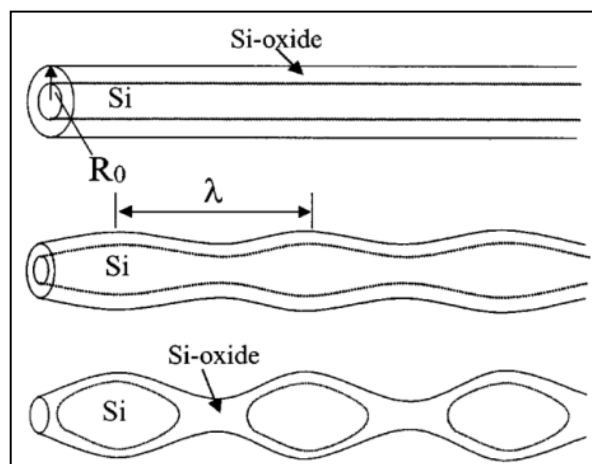


圖 3-9. 矽奈米串珠結構成長示意圖[60]。

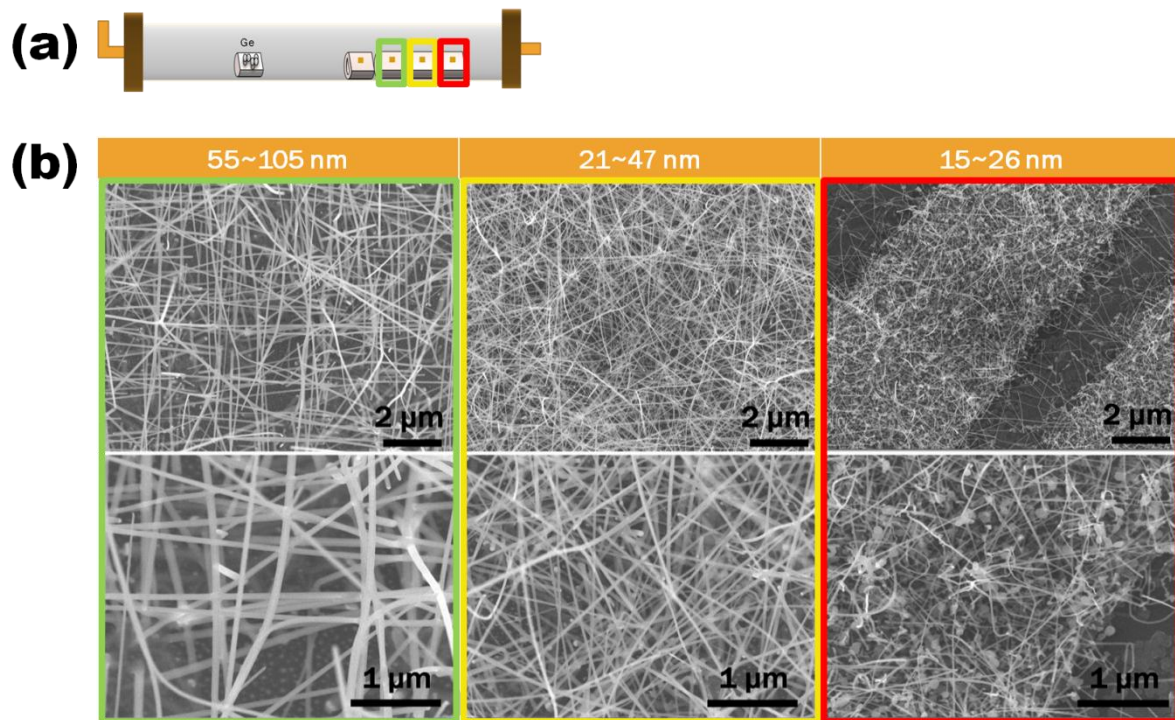


圖 3-10. 基板擺放位置與成長關係(a)試片擺放位置對應圖(b)試片高倍及低倍顯微影像

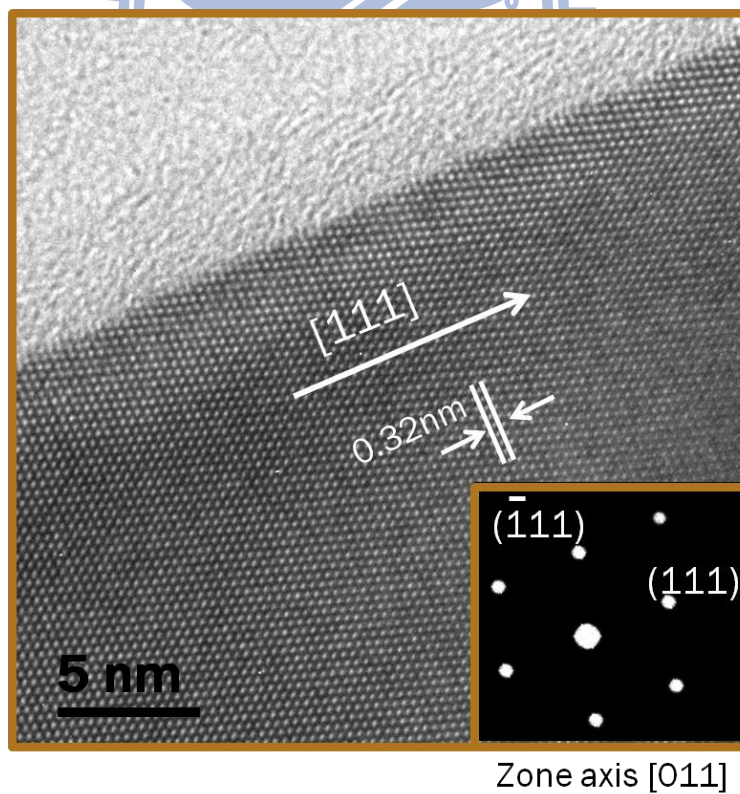


圖 3-11. 鋅奈米線 HRTEM 影像及 FFT 繞射圖形。

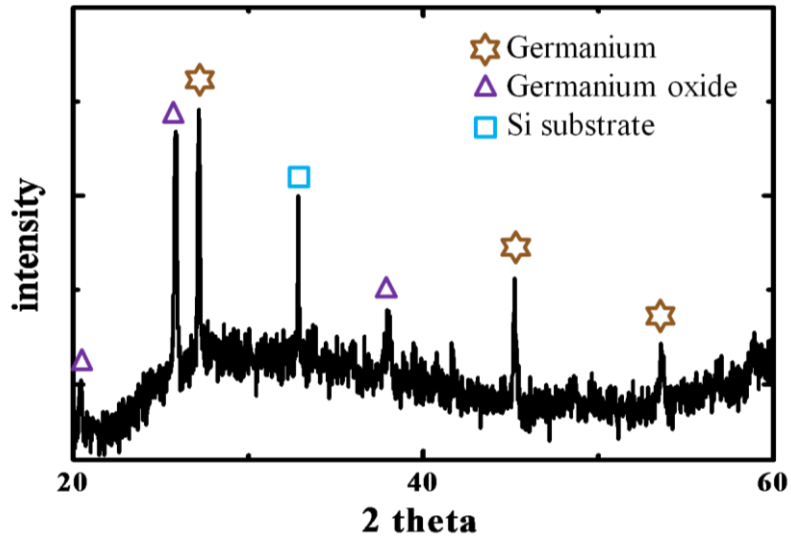


圖 3-12. 鍺奈米線 X 光繞射分析。

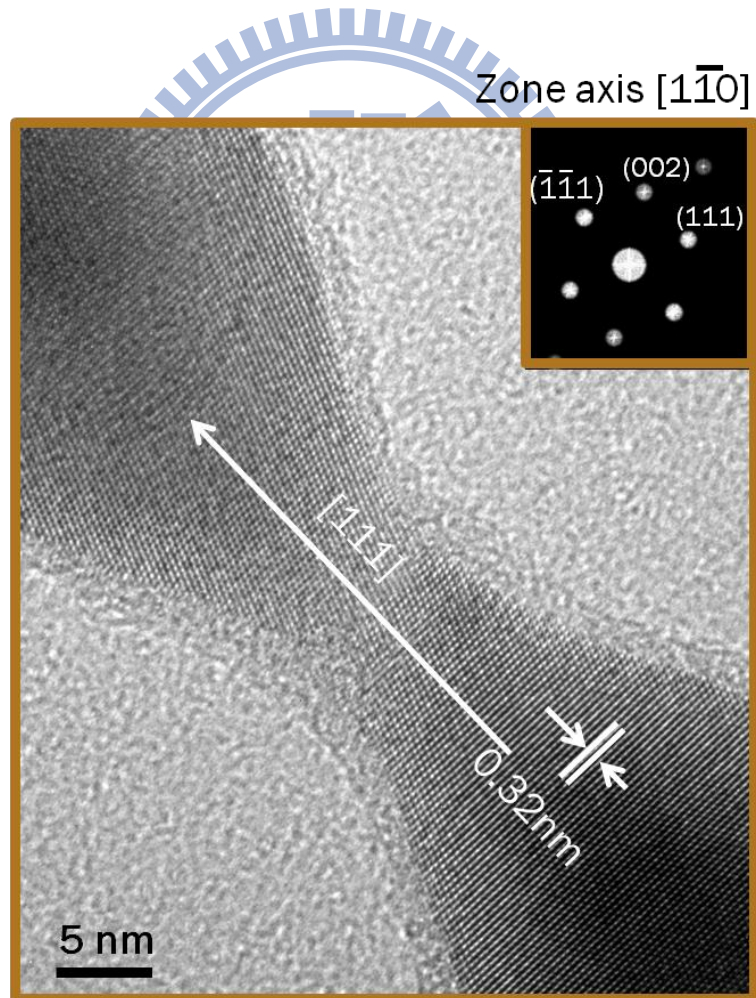


圖 3-13. 鍺奈米串珠結構 HRTEM 影像及 FFT 繞射圖形。

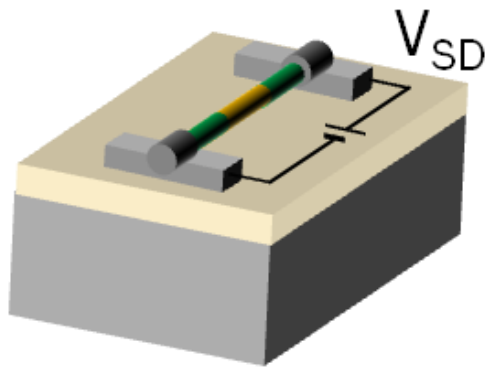


圖 3-14. 銻化物/銻/銻化物異質界面示意圖。

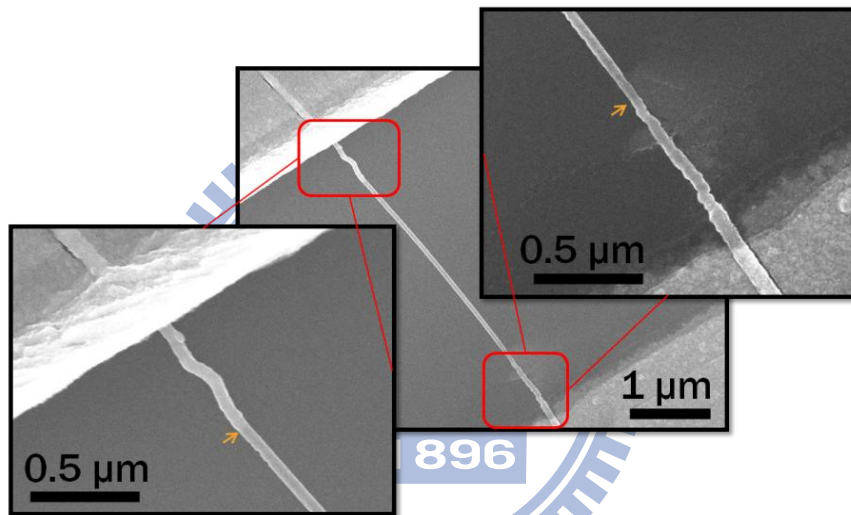


圖 3-15. 銻化物/銻/銻化物異質界面 SEM 影像。

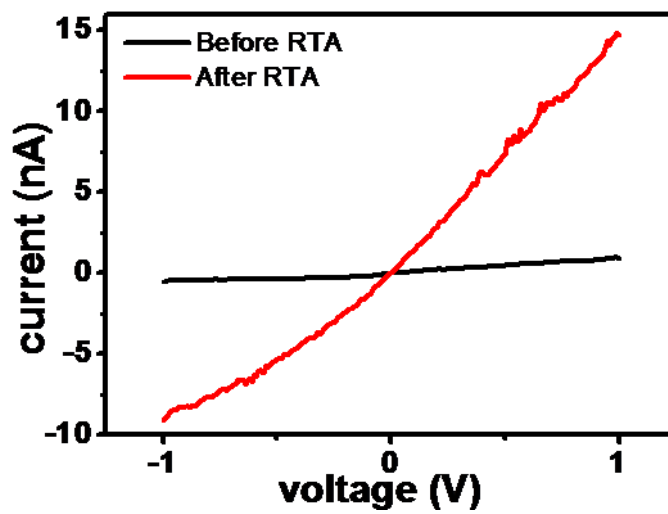


圖 3-16. 退火前後進行 I-V 量測。



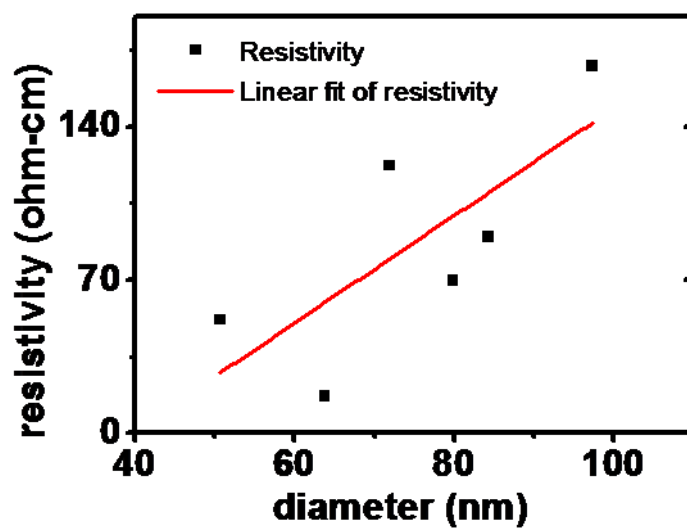


圖 3-17. 鍺奈米線電阻率與直徑關係圖。

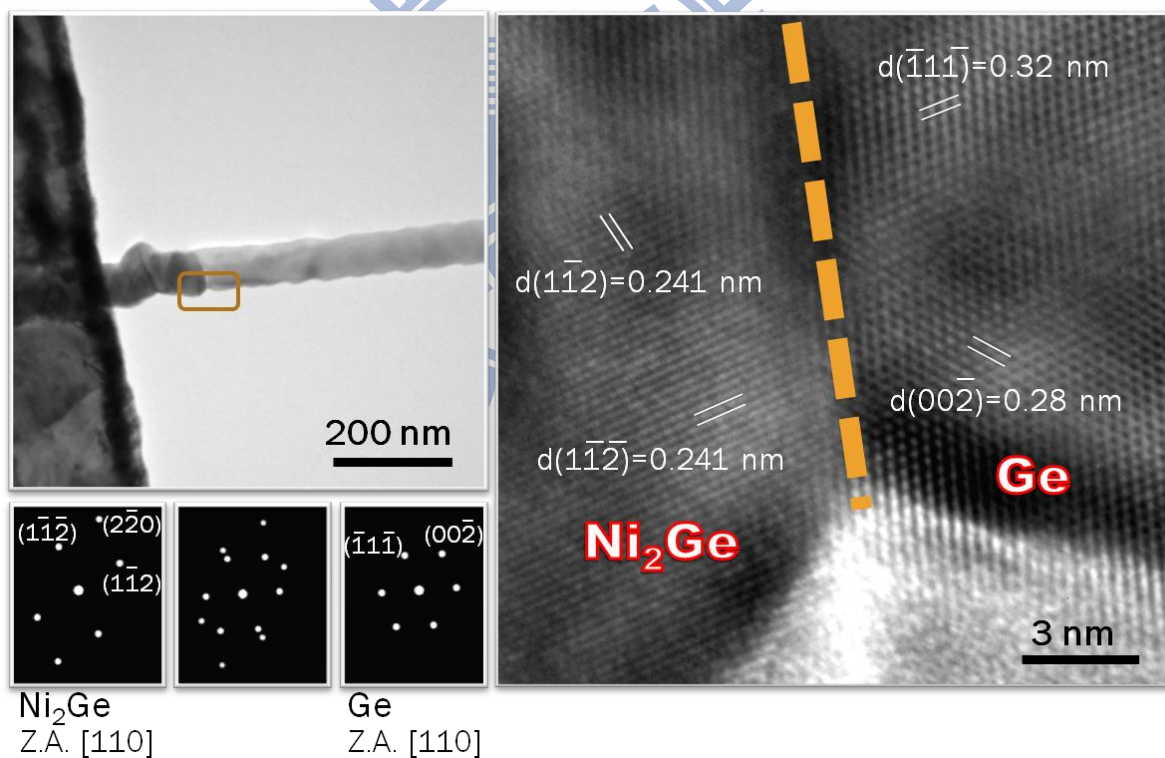


圖 3-18. 鍺化二鎳/鍺異質界面 HRTEM 影像及 FFT 繞射圖形。

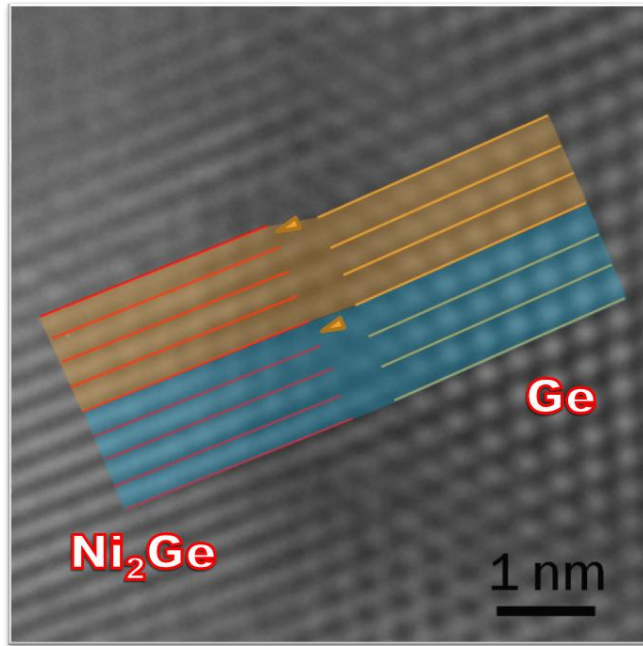


圖 3-19. 鍺化二鎳/鍺異質界面 HRTEM 影像。

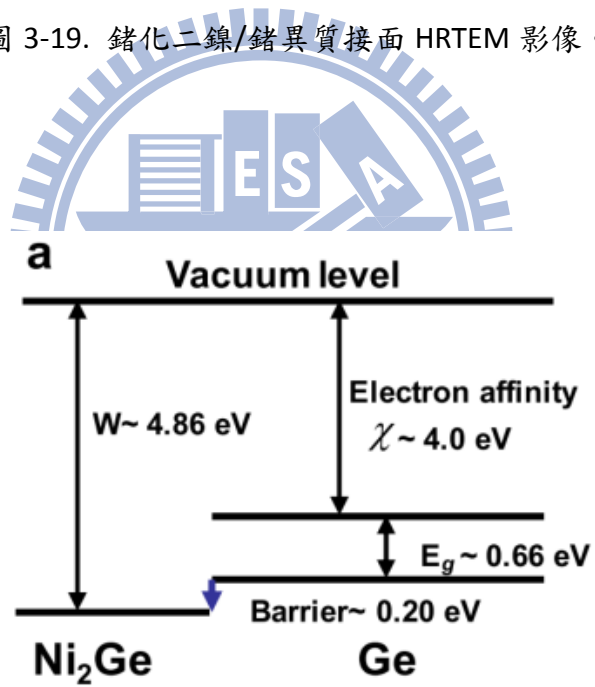


圖 3-20. 鍺化二鎳/鍺異質界面能帶示意圖[64]。



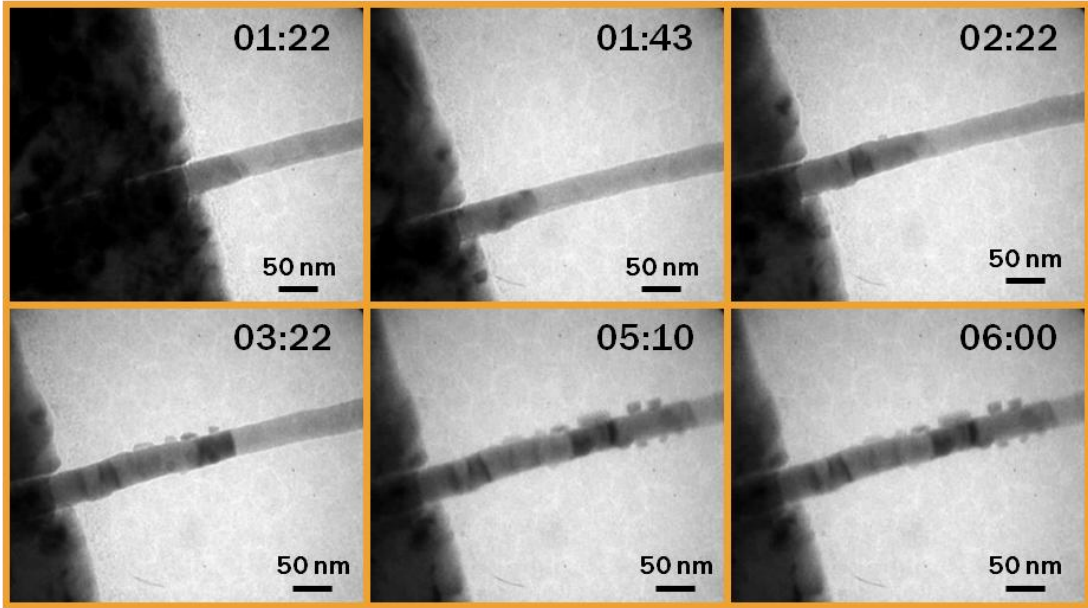


圖 3-21. 鍍化二鎳奈米線成長臨場觀察。

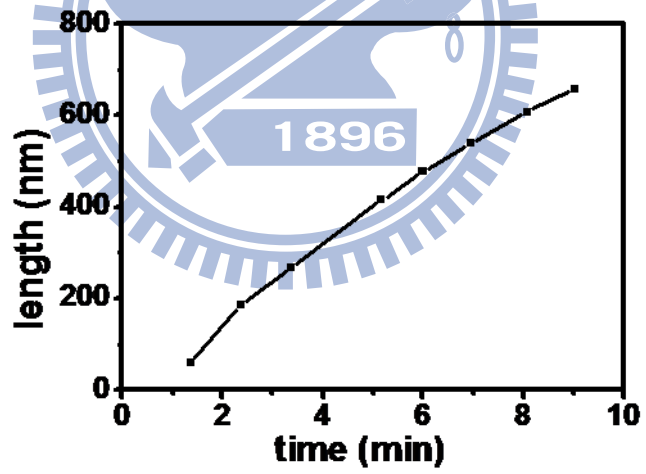


圖 3-22. 鍍化二鎳成長距離與加熱時間關係圖。

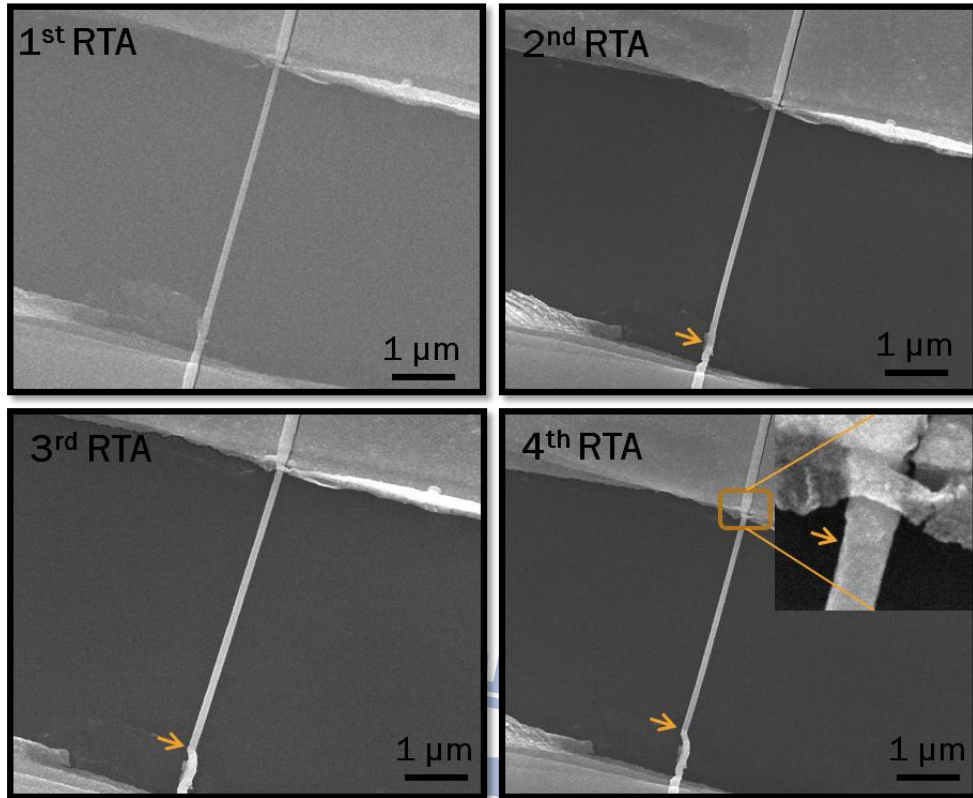


圖 3-23. 多次退火形成不同長度的錯奈米線通道。

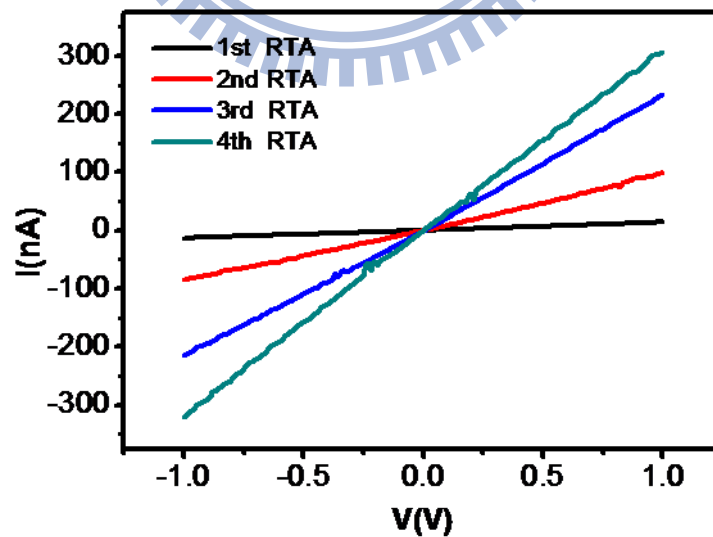


圖 3-24. 在不同退火次數下進行電性量測。

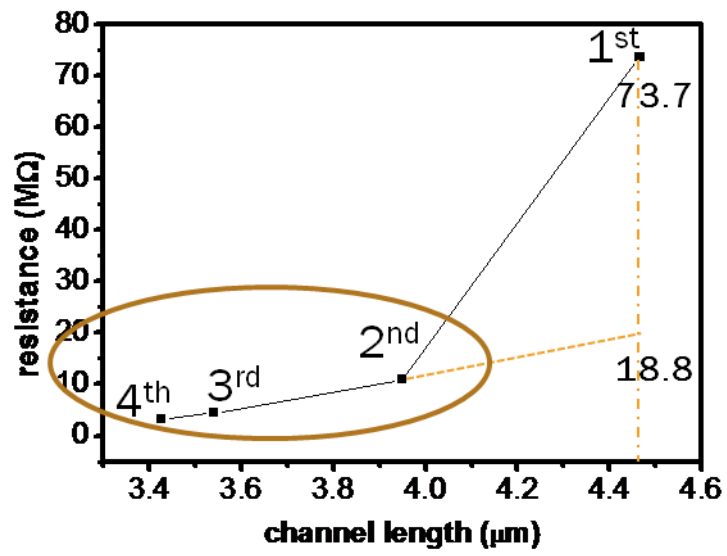


圖 3-25. 量測所得電阻與鍺奈米線通道長度關係圖。



圖 3-26. 鍺化物反應未完成示意圖。

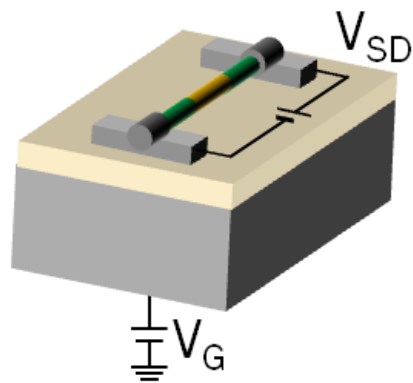


圖 3-27. 異質結構奈米線場效電晶體示意圖。

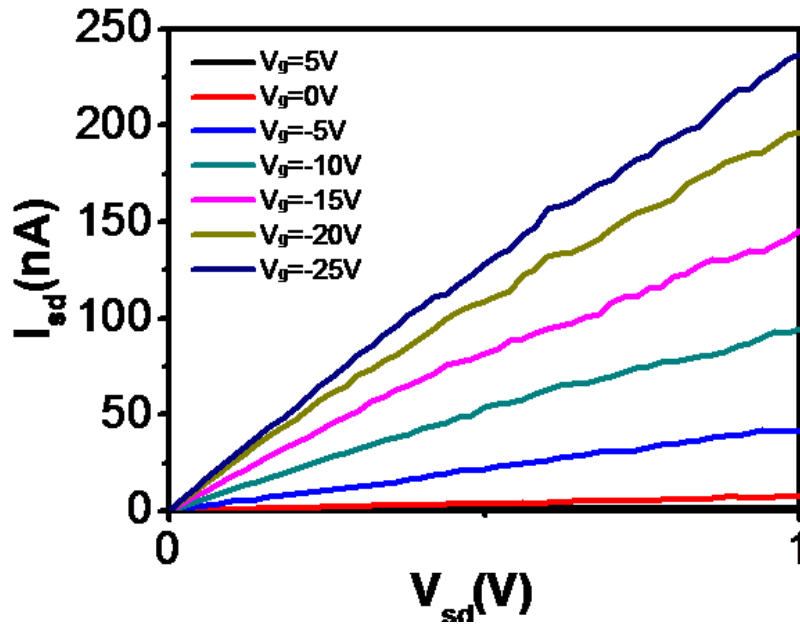


圖 3-28. 異質結構奈米線場效電晶體 Id-Vd 量測圖。

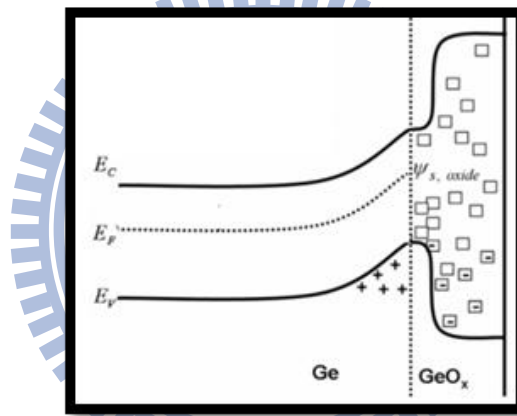


圖 3-29. 表面態捕捉電子造成電洞在表面積累示意圖[10]。

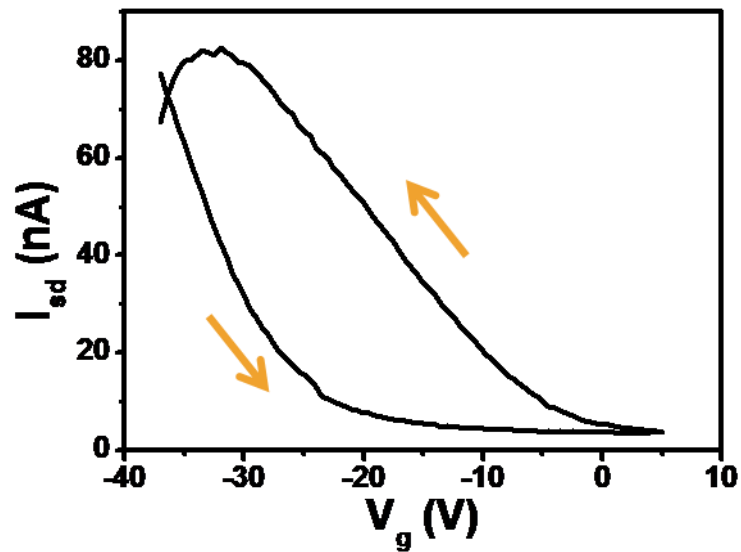


圖 3-30. 閘極電壓來回掃動所得的 Id-Vg 圖。

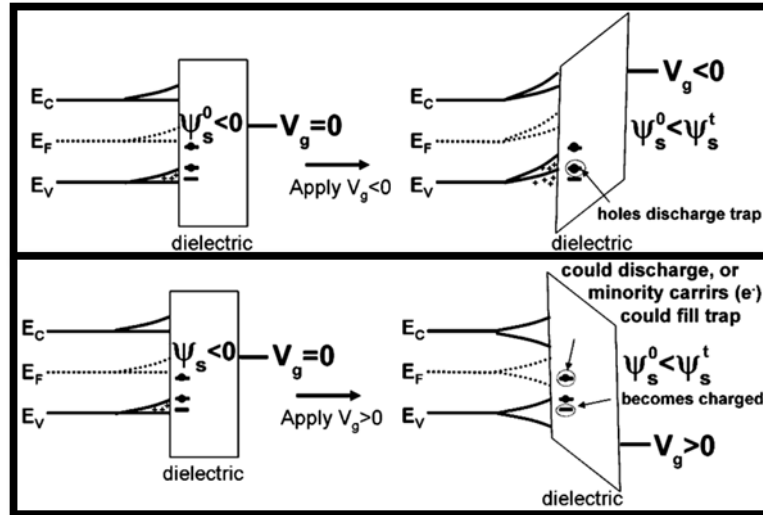


圖 3-31. 能帶隨閘極偏壓變動示意圖[10]。

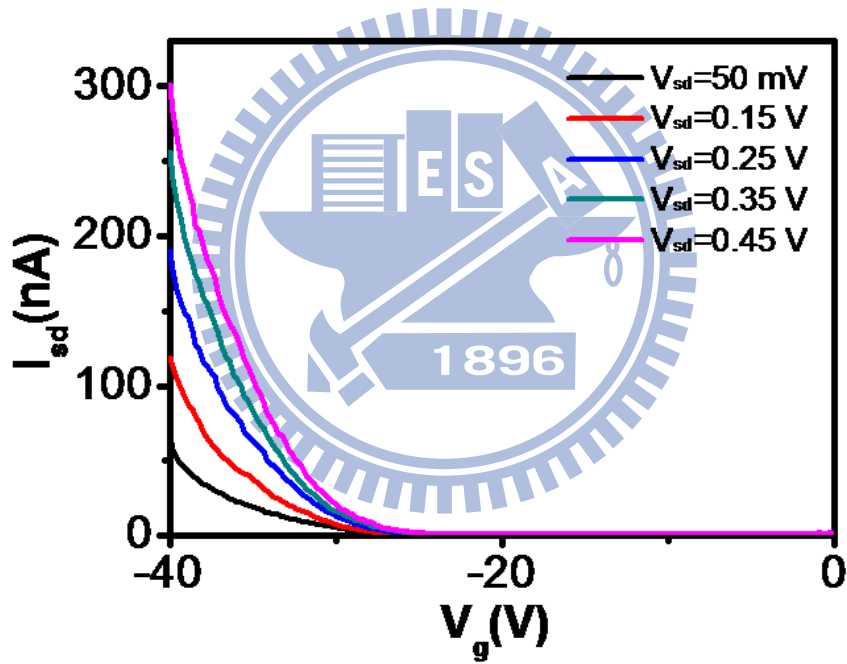


圖 3-32. 異質結構奈米線場效電晶體  $I_d$ - $V_g$  量測圖。

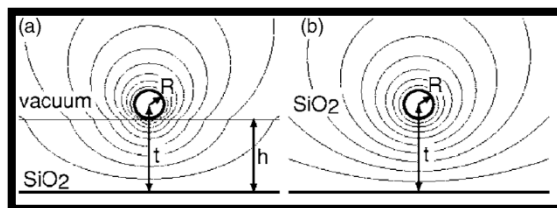


圖 3-33. 鍺奈米線電容估算(a)實際情況與(b)假設情況[67]。

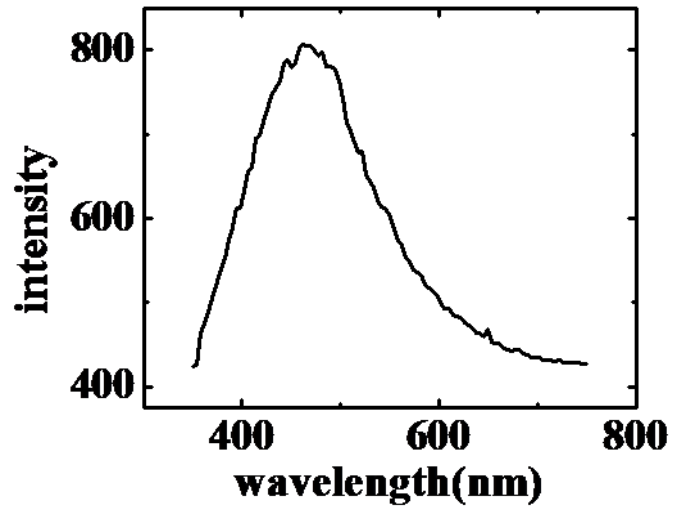


圖 3-34. 鋅奈米線發光特性量測，可觀察到波峰位於 462 nm 的大範圍峰值。

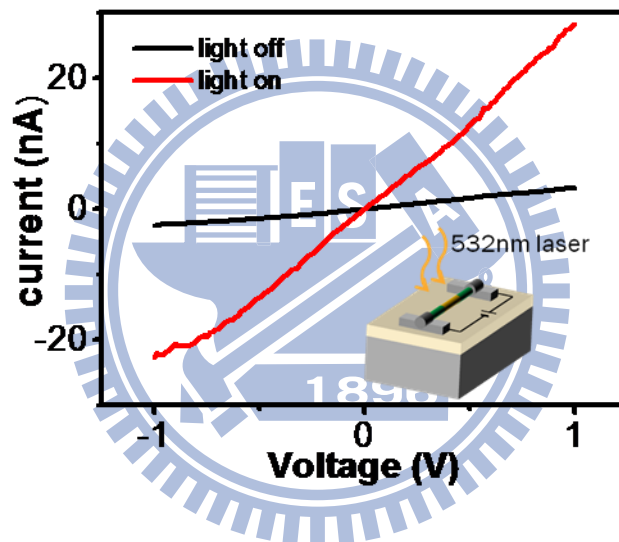


圖 3-35. 在無光源照射下及光源照射下進行 I-V 量測。

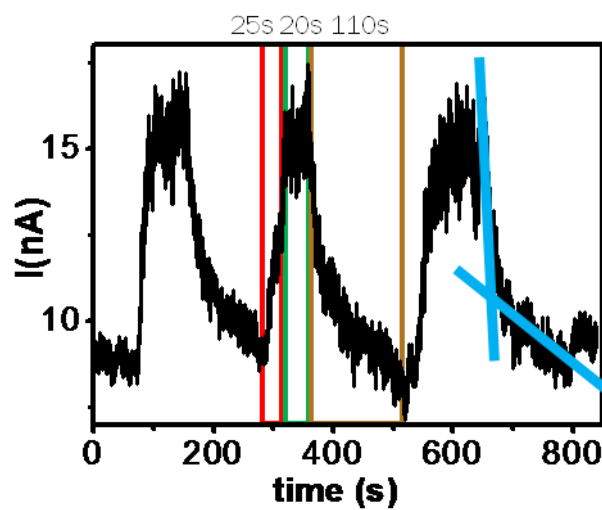


圖 3-36. 在偏壓為 0.1V 的條件下進行 I-t 量測。



## 第四章 結論與未來展望

### 4-1. 結論

本研究利用熱蒸鍍法配合 VLS 機制進行銻奈米線合成，並討論基板溫度、腔體壓力、載流氣體流量及基板方位的改變對銻奈米線成長的影響。另外，本研究也成功了利用低溫熱蒸鍍法合成出銻奈米線及銻奈米串珠結構。由高解析電子顯微鏡影像及傅立葉轉換繞射圖形，可確定奈米線及奈米串珠結構皆為鑽石立方結構的單晶銻，且沿<111>方向成長。

隨著基板溫度上升，金銻合金需達到較高的銻濃度才會達到過飽和析出，因此溫度越高，奈米線成長漸趨困難，造成密度下降；當腔體壓力上升，由前驅物揮發出來的銻蒸氣，可以有較長的時間停留在腔體內，提高跟催化劑反應的機會，造成奈米線密度與直徑的增加；載流氣體流量上升，腔體中的銻蒸氣停留的時間便會下降，銻蒸氣跟催化劑反應的機會也減少，造成奈米線密度以及長度的下降；在 Si(111)成長的奈米線，可明顯觀察到沿三個方向成長，且奈米線相互夾角約為  $120^\circ$  或是  $60^\circ$ ，在 Si(100)上成長的奈米線為縱橫交錯，奈米線相互夾角約為  $90^\circ$ ，可推測奈米線跟 Si(111)及 Si(100)的基板具有異質磊晶的關係，由奈米線相互夾角也可初步推測，奈米線的成長大多沿<111>方向。

在低溫熱蒸鍍法的研究中，觀察到隨著奈米線形貌會受到基板擺放位置影響，本研究在高溫爐低溫區放置四個載有矽基板的氧化鋁晶舟，在第一個氧化鋁晶舟上的試片上可觀察到奈米串珠結構，由於柱狀奈米線並非穩定的形貌，因此在相對高溫時，為了降低能量，奈米線會自發性的形成奈米串珠結構。在第二個到第四個氧化鋁晶舟上的試片上可觀察到平直的奈米線，由於溫度梯度的原因，越接近爐管下游的試片溫度越低，矽基板上的金薄膜加熱時，為了降低表面能會團聚形成顆粒狀，隨著溫度下降金薄膜團聚形成之顆粒越小，間接影響到後續奈米線成長的線徑大小，因此越靠近下游的試片得到的奈米線直徑越小。

本研究並利用鍺奈米線進行背向閘極場效電晶體的製備，利用快速退火系統進行鎳電極與鍺奈米線的固態反應，使元件形成鍺化物/鍺/鍺化物的異質結構，鍺化物/鍺的異質界面能有效的改善電子傳輸特性，並形成良好的歐姆接觸。另外也觀察到鍺奈米線電阻率與直徑正相關的趨勢，此現象歸因於鍺奈米線表面載子濃度與直徑成反比。由高解析電子顯微鏡影像及傅立葉轉換繞射圖形，可確定鍺化物為斜方晶結構的鍺化二鎳  $\text{Ni}_2\text{Ge}$ ，另外也可觀察到鍺化二鎳/鍺異質界面具有磊晶關係，其磊晶關係為  $\text{Ge}[110]//\text{Ni}_2\text{Ge}[110]$  及  $\text{Ge}(\bar{1}1\bar{1})//\text{Ni}_2\text{Ge}(1\bar{1}\bar{2})$ 。由穿透式電子顯微鏡的臨場加熱觀察，可得到  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  在  $550^\circ\text{C}$  的成長速率約為  $1.29\text{ nm/s}$ 。由場效電晶體特性量測可得知，本研究所合成的鍺奈米線具有 P 型半導體特性，場效電洞遷移率可達  $44.3\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。由奈米線的發光特性量測，可觀察到由氧缺陷所貢獻的大範圍峰值，由於氧缺陷的存在使奈米線具有可見光感測的特性。

#### 4-2. 未來展望

本研究利用熱蒸鍍法進行本質鍺奈米線及鍺奈米串珠結構的合成，並進行鍺奈米線元件製備，利用快速退火進行固態反應，使做為電極的鎳與鍺反應成鍺化鎳/鍺/鍺化鎳的異質結構，對異質結構奈米線進行電子傳輸特性及光感測特性的研究。

未來可進行鍺奈米串珠結構的電子傳輸特性研究，並選用其他金屬進行固態反應，產生不同的鍺化物後進行異質界面的觀察與電性量測；也可藉由摻雜或核殼結構的合成進行能帶的調變，以改善鍺奈米線的電子傳輸特性；利用表面鈍化處理，減少表面能態，藉以改善光感測的反應時間及轉移電導；藉由施加閘極偏壓，進行光感測反應時間改善的研究。

## 參考文獻

1. Y. Huang, X.F. Duan, Y. Cui, L.J. Lauhon, K.H. Kim, and C.M. Lieber, "Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks," *Science*, **294**, 1313-1317 (2001).
2. Z.L. Wang and J.H. Song, "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays," *Science*, **312**, 242-246 (2006).
3. K.Q. Peng, Y. Xu, Y. Wu, Y.J. Yan, S.T. Lee, and J. Zhu, "Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications," *Small*, **1**, 1062-1067 (2005).
4. C.M. Lieber, B.Z. Tian, X.L. Zheng, T.J. Kempa, Y. Fang, N.F. Yu, G.H. Yu, and J.L. Huang, "Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources," *Nature*, **449**, 885-890 (2007).
5. Y. Cui, Q.Q. Wei, H.K. Park, and C.M. Lieber, "Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species," *Science*, **293**, 1289-1292 (2001).
6. J. Hahn and C.M. Lieber, "Direct ultrasensitive electrical detection of DNA and DNA sequence variations using nanowire nanosensors," *Nano Lett.* , **4**, 51-54 (2004).
7. B. Yu, X.H. Sun, G.A. Calebotta, G.R. Dholakia, and M. Meyyappan, "One-dimensional germanium nanowires for future electronics," *J. Clust. Sci.* , **17**, 579-597 (2006).
8. T. Hanrath and B.A. Korgel, "Chemical surface passivation of Ge nanowires," *J. Am. Chem. Soc.* , **126**, 15466-15472 (2004).
9. D.W. Wang, Y.L. Chang, Q. Wang, J. Cao, D.B. Farmer, R.G. Gordon, and H.J. Dai, "Surface chemistry and electrical properties of germanium nanowires," *J. Am. Chem. Soc.* , **126**, 11602-11611 (2004).
10. T. Hanrath and B.A. Korgel, "Influence of surface states on electron transport through

- intrinsic Ge nanowires," J. Phys. Chem. B **109**, 5518-5524 (2005).
11. D.W. Wang, Y.L. Chang, Z. Liu, and H.J. Dai, "Oxidation resistant germanium nanowires: Bulk synthesis, long chain alkanethiol functionalization, and Langmuir-Blodgett assembly," J. Am. Chem. Soc. , **127**, 11871-11875 (2005).
  12. D. Wang and H. Dai, "Germanium nanowires: from synthesis, surface chemistry, and assembly to devices," Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process. , **85**, 217-225 (2006).
  13. P. Ardalan, C.B. Musgrave, and S.F. Bent, "Formation of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers at Halide-Terminated Ge Surfaces," Langmuir, **25**, 2013-2025 (2009).
  14. G. Collins, P. Fleming, S. Barth, C. O'Dwyer, J.J. Boland, M.A. Morris, and J.D. Holmes, "Alkane and Alkanethiol Passivation of Halogenated Ge Nanowires," Chem. Mat. , **22**, 6370-6377 (2010).
  15. V.C. Holmberg, M.R. Rasch, and B.A. Korgel, "PEGylation of Carboxylic Acid-Functionalized Germanium Nanowires," Langmuir, **26**, 14241-14246 (2010).
  16. J.J. Boland, L.T. Ngo, D. Almecija, J.E. Sader, B. Daly, N. Petkov, J.D. Holmes, and D. Erts, "Ultimate-strength germanium nanowires," Nano Lett., **6**, 2964-2968 (2006).
  17. M.L. Brongersma, L.Y. Cao, J.S. White, J.S. Park, J.A. Schuller, and B.M. Clemens, "Engineering light absorption in semiconductor nanowire devices," Nat. Mater., **8**, 643-647 (2009).
  18. P.N. Martin, Z. Aksamija, E. Pop, and U. Ravaioli, "Reduced Thermal Conductivity in Nanoengineered Rough Ge and GaAs Nanowires," Nano Lett., **10**, 1120-1124 (2010).
  19. H.C. Wu, T.C. Hou, Y.L. Chueh, L.J. Chen, H.T. Chiu, and C.Y. Lee, "One-dimensional germanium nanostructures-formation and their electron field emission properties," Nanotechnology, **21**, 455601-1-5 (2010).
  20. A.M. Morales and C.M. Lieber, "A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires," Science, **279**, 208-211 (1998).
  21. R.S. Wagner and W.C. Ellis, "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth,"

- Appl. Phys. Lett., **4**, 89-90 (1964).
22. Y.Y. Wu and P.D. Yang, "Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth," J. Am. Chem. Soc. , **123**, 3165-3166 (2001).
  23. G. Gu, M. Burghard, G.T. Kim, G.S. Dusberg, P.W. Chiu, V. Krstic, S. Roth, and W.Q. Han, "Growth and electrical transport of germanium nanowires," J. Appl. Phys. , **90**, 5747-5751 (2001).
  24. P. Nguyen, H.T. Ng, and M. Meyyappan, "Growth of individual vertical germanium nanowires," Adv. Mater., **17**, 549-553 (2005).
  25. Z.W. Pan, S. Dai, and D.H. Lowndes, "Straight single-crystalline germanium nanowires and their patterns grown on sol-gel prepared gold/silica substrates," Solid State Commun. , **134**, 251-255 (2005).
  26. X.H. Sun, C. Didychuk, T.K. Sham, and N.B. Wong, "Germanium nanowires: synthesis, morphology and local structure studies," Nanotechnology, **17**, 2925-2930 (2006).
  27. X. Chen, M.H. Kim, X. Zhang, C. Larson, D. Yu, A.M. Wodtke, and M. Moskovits, "Oriented growth of Ge nanowires with diameters below the Bohr radius," J. Phys. Chem. C **112**, 13797-13800 (2008).
  28. E. Sutter, B. Ozturk, and P. Sutter, "Selective growth of Ge nanowires by low-temperature thermal evaporation," Nanotechnology, **19**, 435607-1-6 (2008).
  29. Y.Y. Wu and P.D. Yang, "Germanium nanowire growth via simple vapor transport," Chem. Mat. , **12**, 605-607 (2000).
  30. D.W. Wang and H.J. Dai, "Low-temperature synthesis of single-crystal germanium nanowires by chemical vapor deposition," Angew. Chem.-Int. Edit. , **41**, 4783-4786 (2002).
  31. S. Mathur, H. Shen, V. Sivakov, and U. Werner, "Germanium nanowires and core-shell nanostructures by chemical vapor deposition of  $[\text{Ge}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ," Chem. Mat. , **16**, 2449-2456 (2004).

32. T. Hanrath and B.A. Korgel, "Nucleation and growth of germanium nanowires seeded by organic monolayer-coated gold nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.* , **124**, 1424-1429 (2002).
33. A.D. Schricker, S.V. Joshi, T. Hanrath, S.K. Banerjee, and B.A. Korgel, "Temperature dependence of the field effect mobility of solution-grown germanium nanowires," *J. Phys. Chem. B* **110**, 6816-6823 (2006).
34. A.M. Chockla and B.A. Korgel, "Seeded germanium nanowire synthesis in solution," *J. Mater. Chem.* , **19**, 996-1001 (2009).
35. L.Z. Pei, H.S. Zhao, W. Tan, H.Y. Yu, Y.W. Chen, C.G. Fan, and Q.F. Zhang, "Smooth germanium nanowires prepared by a hydrothermal deposition process," *Mater. Charact.* , **60**, 1400-1405 (2009).
36. L.Z. Pei, H.S. Zhao, W. Tan, H.Y. Yu, Y.W. Chen, J.F. Wang, C.G. Fan, J. Chen, and Q.F. Zhang, "Low temperature growth of single crystalline germanium nanowires," *Mater. Res. Bull.* , **45**, 153-158 (2010).
37. L.W. Lin, Y.H. Tang, C.S. Chen, and H.F. Xu, "Self-assembled single crystal germanium nanowires arrays under supercritical hydrothermal conditions," *Crystengcomm* **12**, 2975-2981 (2010).
38. R.Q. Zhang, Y. Lifshitz, and S.T. Lee, "Oxide-assisted growth of semiconducting nanowires," *Adv. Mater.*, **15**, 635-640 (2003).
39. E. Tutuc, J. Appenzeller, M.C. Reuter, and S. Guha, "Realization of a Linear Germanium Nanowire p-n Junction," *Nano Lett.* , **6**, 2070-2074 (2006).
40. S. T. Le, P. Jannaty, A. Zaslavsky, S.A. Dayeh, and S.T. Picraux, "Growth, electrical rectification, and gate control in axial in situ doped p-n junction germanium nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 262102-1-3 (2010).
41. A.I. Hochbaum and P.D. Yang, "Semiconductor Nanowires for Energy Conversion," *Chem. Rev.*, **110**, 527-546 (2010).



42. C.K. Chan, X.F. Zhang, and Y. Cui, "High capacity Li ion battery anodes using Ge nanowires," *Nano Lett.* , **8**, 307-309 (2008).
43. L. Zhang, R. Tu, and H. Dai, "Parallel Core-shell Metal-Dielectric-Semiconductor Germanium Nanowires for High-Current Surround-Gate Field-Effect Transistors," *Nano Lett.* , **6**, 2785-2789 (2006).
44. Y.H. Ahn and J. Park, "Efficient visible light detection using individual germanium nanowire field effect transistors," *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 162102-1-3 (2007).
45. C.J. Kim, H.S. Lee, Y.J. Cho, K. Kang, and M.H. Jo, "Diameter-Dependent Internal Gain in Ohmic Ge Nanowire Photodetectors," *Nano Lett.* , **10**, 2043-2048 (2010).
46. C. Yan, N. Singh, H. Cai, C.L. Gan, and P.S. Lee, "Network-Enhanced Photoresponse Time of Ge Nanowire Photodetectors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 1794-1797 (2010).
47. K. Yamane, K. Hamaya, Y. Ando, Y. Enomoto, K. Yamamoto, T. Sadoh, and M. Miyao, "Effect of atomically controlled interfaces on Fermi-level pinning at metal/Ge interfaces," *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 162104-1-3 (2010).
48. Y. Zhou, W. Han, Y. Wang, F. Xiu, J. Zou, R.K. Kawakami, and K.L. Wang, "Investigating the origin of Fermi level pinning in Ge Schottky junctions using epitaxially grown ultrathin MgO films," *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 102103-1-3 (2010).
49. T. Burchhart, A. Lugstein, Y.J. Hyun, G. Hochleitner, and E. Bertagnolli, "Atomic Scale Alignment of Copper-Germanide Contacts for Ge Nanowire Metal Oxide Field Effect Transistors," *Nano Lett.* , **9**, 3739-3742 (2009).
50. S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J.D. Holmes, and A. Romano-Rodriguez, "Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors," *Prog. Mater. Sci.* , **55**, 563-627 (2010).
51. V. Schmidt, J.V. Wittemann, and U. Gosele, "Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires," *Chem. Rev.*, **110**, 361-388 (2010).

52. A.B. Greytak, L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, and C.M. Lieber, "Growth and transport properties of complementary germanium nanowire field-effect transistors," *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4176-4178 (2004).
53. 汪建民, "材料分析," 中國材料科學學會,
54. 李正中, "薄膜光學與鍍膜技術," **10**, 292-293 (1999).
55. 謝嘉民, "光激發螢光量測的原理、架構及應用," 奈米通訊, **12**, 2-28-39
56. J.W. Dailey, J. Taraci, T. Clement, D.J. Smith, J. Drucker, and S.T. Picraux, "Vapor-liquid-solid growth of germanium nanostructures on silicon," *J. Appl. Phys.*, **96**, 7556-7567 (2004).
57. H. Jagannathan, M. Deal, Y. Nishi, J. Woodruff, C. Chidsey, and P.C. McIntyre, "Nature of germanium nanowire heteroepitaxy on silicon substrates," *J. Appl. Phys.*, **100**, 024318-1-10 (2006).
58. H. Adhikari, A.F. Marshall, C.E.D. Chidsey, and P.C. McIntyre, "Germanium nanowire epitaxy: Shape and orientation control," *Nano Lett.*, **6**, 318-323 (2006).
59. S.A. Fortuna and X.L. Li, "Metal-catalyzed semiconductor nanowires: a review on the control of growth directions," *Semicond. Sci. Technol.*, **25**, 024005-1-16 (2010).
60. H.Y. Peng, N. Wang, W.S. Shi, Y.F. Zhang, C.S. Lee, and S.T. Lee, "Bulk-quantity Si nanosphere chains prepared from semi-infinite length Si nanowires," *J. Appl. Phys.*, **89**, 727-731 (2001).
61. J.A. Kittl, K. Opsomer, C. Torregiani, C. Demeurisse, S. Mertens, D.P. Brunco, M.J.H. Van Dal, and A. Lauwers, "Silicides and germanides for nano-CMOS applications," *Mater. Sci. Eng. B-Adv. Funct. Solid-State Mater.*, **154**, 144-154 (2008).
62. W.M. Weber, L. Geelhaar, A.P. Graham, E. Unger, G.S. Duesberg, M. Liebau, W. Pamler, C. Cheze, H. Riechert, P. Lugli, and F. Kreupl, "Silicon-nanowire transistors with intruded nickel-silicide contacts," *Nano Lett.*, **6**, 2660-2666 (2006).
63. J.S. Jie, W.J. Zhang, K.Q. Peng, G.D. Yuan, C.S. Lee, and S.T. Lee, "Surface-Dominated

- Transport Properties of Silicon Nanowires," *Adv. Funct. Mater.* , **18**, 3251-3257 (2008).
64. J.S. Tang, C.Y. Wang, F.X. Xiu, A.J. Hong, S.Y. Chen, M.S. Wang, C.F. Zeng, H.J. Yang, H.Y. Tuan, C.J. Tsai, L.J. Chen, and K.L. Wang, "Single-crystalline Ni<sub>2</sub>Ge/Ge/Ni<sub>2</sub>Ge nanowire heterostructure transistors," *Nanotechnology*, **21**, 505704-1-7 (2010).
65. E.S. Liu, N. Jain, K.M. Varahramyan, J. Nah, S.K. Banerjee, and E. Tutuc, "Role of Metal-Semiconductor Contact in Nanowire Field-Effect Transistors," *IEEE Trans. Nanotechnol.* , **9**, 237-242 (2010).
66. T. Burchhart, C. Zeiner, Y.J. Hyun, A. Lugstein, G. Hochleitner, and E. Bertagnolli, "High performance Omega-gated Ge nanowire MOSFET with quasi-metallic source/drain contacts," *Nanotechnology*, **21**, 435704-1-5 (2010).
67. O. Wunnicke, "Gate capacitance of back-gated nanowire field-effect transistors," *Appl. Phys. Lett.* , **89**, 083102-1-3 (2006).
68. Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu, and Y. Masumoto, "Visible Photoluminescence of Ge Microcrystals Embedded in SiO<sub>2</sub> Glassy Matrices," *Appl. Phys. Lett.* , **59**, 3168-3170 (1991).
69. S. Sato, S. Nozaki, H. Morisaki, and M. Iwase, "Tetragonal germanium films deposited by the cluster-beam evaporation technique," *Appl. Phys. Lett.* , **66**, 3176-3178 (1995).
70. K. Das, A.K. Chakraborty, M.L. NandaGoswami, R.K. Shingha, A. Dhar, K.S. Coleman, and S.K. Ray, "Temperature dependent shape transformation of Ge nanostructures by the vapor-liquid-solid method," *J. Appl. Phys.* , **101**, 074307-1-4 (2007).
71. J.H. Warner and R.D. Tilley, "Synthesis of water-soluble photoluminescent germanium nanocrystals," *Nanotechnology*, **17**, 3745-3749 (2006).
72. T.B. Massalski, "Binary alloy phase diagrams," **1**, 374 (1990).

## Publications List

### International Conference:

C. Y. Tsai, C. W. Huang, C. W. Wang, P. H. Yeh, **W. W. Wu** “*Single-Crystal Ge Nanowires and Their Electrical Transport Properties*” MRS Spring Meeting, San Francisco, CA, USA. (2011)

### Domestic Conference:

C. Y. Tsai, C. W. Wang, C. W. Huang, **W. W. Wu**, and P. H. Yeh “*Synthesis of Germanium Nanowire through Thermal Evaporation,*” CSMS Annual Meeting, Kaohsiung, Taiwan, P-224-08-0719. (2010)

