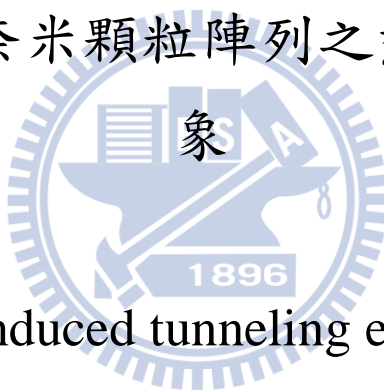


國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

探討硒化鉛奈米顆粒陣列之熱擾動穿隧現



Fluctuation induced tunneling effects in PbSe
nanoparticle arrays

研究生：張加欣

指導教授：簡紋濱 教授

中華民國一百年七月

探討硒化鉛奈米顆粒陣列之熱擾穿隧現象

學生：張加欣

指導教授：簡紋濱

國立交通大學電子物理研究所碩士班

摘要

由於奈米晶體在合成的過程中，為了使晶體能夠穩定的成長而不互相影響，在晶體的外圍通常有一層絕緣的有機包覆層，這層包覆層會嚴重影響奈米晶體的電性。而本次實驗的目的主要是探討包覆層對硒化鉛奈米晶體電荷傳輸行為的影響。

本實驗中所使用的硒化鉛奈米晶體是利用化學方法合成，形狀為八面體、直徑約為 80 nm，外面有一層包覆層材料為 TOP，使得材料的電性呈現一絕緣體，元件室溫電阻約 10 GΩ 以上，我們將材料藉由真空熱處理的方式來去除絕緣包覆層使晶體靠近可降低元件的電阻，並藉由控制熱處理的溫度與時間可以調控顆粒間距，發現在不同的間距下硒化鉛的電荷傳導行為並不相同。在此我們引入熱擾動導致穿隧傳輸理論(fluctuation-induced tunneling, FIT)來解釋大場下以及小場下硒化鉛奈米晶體的傳輸行為，在小場下其電阻率與溫度的關係式為 $\rho = \rho_0 \exp(T_1/T + T_0)$ ， ρ 為電阻率、 T 為溫度，其中 $\frac{T_1}{T_0} \sim w$ ， w 為顆粒平均的間距，從實驗數據我們知道硒化鉛奈米晶體的電阻率與顆粒間距成一指數關係 $\rho \propto \exp(w)$ ；在大場下 FIT 解釋了電流與電壓的關係，且擬合得到的參數與小場下所得到的結果一致。然而，最後當顆粒間距足夠接近的時候，我們發現元件的電荷傳輸行為會從半導體的特性變成為金屬的特性。

*Fluctuation induced tunneling effects in PbSe
nanoparticle arrays*

Student: Jia-Sin Jhang

Advisor: Prof. Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics National Chiao Tung University

Abstract

The electrical transport of PbSe nanocrystal solids (nanostructured bulks) with different inter-particle distances have been studied by systematic analysis of I - V and R - T data. To fine tune the inter-particle distance, we employ the thermal and chemical treatments. It is found that the thermal treatment is more reproducible and easier to control the inter-particle distance. In the as-deposited sample, the nanocrystal solid is an insulator. After annealing at 225 °C and 250 °C, the R - T relation exhibits a semiconductor-like behavior and, at low temperature, a clear asymptotic behavior is observed. Fluctuation induced tunneling (FIT) model is used to explain the low-field and high-field behaviors quantitatively. In low-field region, R - T relation can be well fitted by the relation, $\rho = \rho_0 \exp(T_1/T + T_0)$. Through analyzing the fitting parameters, the inter-particle distances were estimated and it was in good agreement with the experimental configuration. The distribution of the resistivity of the samples can be explained by the inter-particle distance variation which had a relation of $\rho \propto \exp(w)$ and it is consistent with the theoretical prediction. Additionally, the high-field behavior can be fitted well by the FIT model as well, and the fitting parameters are in agreement with those extracted from the low-field results. Furthermore, as the

inter-particle distance become shorter, the samples make a transition to a metallic behavior. An insulator-to-metal transition is observed.



致謝

短短兩年的碩士生涯轉眼已過，回憶起當時剛踏進實驗室的自己，那時候的我們什麼都不懂，對什麼事物都覺得新奇，學習起來也特別的勤奮，在實驗的過程中也經過不少的失敗與犯下了許多錯誤，就在這種不斷的磨練過程中我們逐漸成長，而現在我們已經要畢業了。

在這短暫的兩年內，首先要感謝我的父母，他們辛勞的工作讓我能夠來完成這個碩士學位，謝謝你們。接著要感謝的是簡文濱老師，無論是在課業或實驗上都非常的關心我們，他也以他豐富的經驗教導了我們許多事情，在我們遇到困難的時候也給了我們很大的建議與幫忙；接著，要謝謝帶領我做實驗的學長邱博，指導我學習新的事物、給與我實驗的方向、一起面對所遇到困難，沒有學長的架勢更像是朋友般的親切，依稀還記得一年多前他放我鴿子在肯德基的景象。此外也要感謝另一個學長彥甫，謝謝他忍受了我做錯了這麼多事情，還有耐心的指導我給我意見，我從他身上看到了很多值得我學習的做事方法與態度；接著，感謝我實驗室的同學們：有很 nice 的光華、很熱心的戊靖、愛買東西的雅琪、喜歡半夜做實驗的明洵、很愛跟我吵架的聖聰、以及前無古人後無來者的昶廷，在這兩年內，我有很多的不足他們幫忙了我許多，雖然我們沒有相同的興趣，這是唯一的遺憾！還有實驗室的各位學弟妹，在許多瑣碎的事情上有你們幫忙，讓我們省下不少的時間，謝謝你們的付出。最後要感謝的是從高中、大學、研究所一路走來一直都在我身邊的戰友們：很愛罵人的郭老、很愛無故消失去把妹的喬幃、網路很爛的施施、不敢衝卻不介紹的 jjj、以及很愛搶我錢的銘暘，這幾年有你們的陪伴，讓我晚上都不無聊。最後一提，在畫圖上銘暘以及戊靖幫助了我很多，有你們的教導我也進步了不少。

現在我要畢業了，爽拉！

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
致謝	IV
目錄	V
圖目錄	VII
表目錄	X
第一章 緒論	1
1.1 奈米材料	1
1.2 奈米顆粒的應用	2
1.2.1 太陽能電池	2
1.2.2 電子元件	4
參考文獻	5
第二章 文獻回顧與動機	6
2.1 硒化鉛基本特性	6
2.2 硒化鉛奈米晶體合成	7
2.3 硒化鉛奈米顆粒之電性研究	9
2.3.1 包覆層對硒化鉛奈米晶體的影響	9
2.3.2 硒化鉛奈米晶體的電荷傳導機制	14
2.4 研究動機	17
參考文獻	18
第三章 原理	19
3.1 熱擾動所導致的界面壓差	20
3.2 單一穿隧界面(Single-junction)之特性	22
3.2.1 與電場相依之穿隧電流	24
3.2.2 熱擾動導致的穿隧導電率	30
3.2.3 拋物線穿隧位障	32
3.3 多個穿隧界面且隨機分佈	34
參考文獻	36
第四章 實驗	38
4.1 錳摻雜硒化鉛奈米顆粒的製備	38
4.2 製程儀器與技術	40
4.2.1 掃描式電子顯微鏡	40
4.2.2 電子束微影技術	41
4.2.3 熱蒸鍍系統	42
4.3 奈米元件制備方法	43
4.3.1 電子束微影製程流程	43
4.3.2 侷限錳摻雜硒化鉛奈米顆粒於電極之間	46

4.3.3 熱處理	46
4.3.4 化學處理	47
4.4 量測系統.....	47
4.4.1 閉路式循環變溫致冷系統(closed cycle variable temperature refrigerator cryostat)	47
4.4.2 插入式低溫致冷器(cryostat)	48
4.4.3 電性量測系統.....	49
參考文獻	51
第五章 結果與討論	52
5.1 背景訊號量測	52
5.2 硒化鉛奈米顆粒形貌.....	53
5.3 樣品幾何形貌	53
5.4 熱處理與化學處理對室溫電阻的影響.....	55
5.4.1 熱處理	55
5.4.2 化學處理	57
5.4.3 上述兩種方法之比較	58
5.5 硒化鉛奈米顆粒電荷傳輸行為	59
5.5.1 不同熱處理溫度下的電性	59
5.5.2 不同熱處理溫度下的電荷傳導特性	60
5.5.3 金屬性硒化鉛奈米晶體的轉變	66
參考文獻	68
第六章 結論.....	69

圖目錄

圖 1.1 分別在塊材、量子井、量子線、量子點的電子態密度 $D(E)$ 。.....	1
圖 1.2 PbSe、PbS 奈米晶體光子能量對於轉換效率的作圖[8]。.....	3
圖 1.3 對激子太陽能電池照射 100 mW/cm ² AM1.5 的光，在不同尺寸下 PbSe 奈米晶體電流密度與電壓的關係圖[9]。.....	3
圖 1.4 (a)不同汲極電壓，汲極電流與閘極電壓的關係圖；(b)電容與閘極電壓的關係圖；(c)紅線為載子濃度與閘極電壓的關係圖、藍線為電子遷移率與閘極電壓的關係圖。.....	4
圖 2.1 硒化鉛晶格結構示意圖。.....	6
圖 2.2 直徑 8 nm 的 PbSe 奈米晶體 TEM 影像[6]。.....	7
圖 2.3 Pb _{1-x} MnxSe 奈米晶體 (a)不同形貌的 SEM 影像；(b) [110]面投影的 TEM 影像；(c)電子繞射圖譜[7]。.....	8
圖 2.4 (a) PbSe 奈米晶體薄 TEM 影像；(b)元件浸泡聯氨 12 小時後的 SEM 影像；(c)元件電導率隨聯氨浸泡時間的變化；(d)聯氨處理前後的 GISAXS 反射圖譜[4]。.....	10
圖 2.5 (a)聯氨處理後元件傳導特性為 n-type；(b)真空加熱 100 °C 後元件傳導特性為 ambipolar；(c)繼續加熱元件傳導特性為 p-type[4]。.....	11
圖 2.6 (a)薄膜隨著加熱溫度不同的 SEM 影像；(b)薄膜隨著加熱溫度不同的電流電壓關係圖[8]。.....	12
圖 2.7 (a)薄膜浸泡不同化學藥劑的 SEM 影像；(b)薄膜浸泡不同化學藥劑的 FTIR 光譜，% 意義為 C-H 鍵的訊號強度[8]。.....	13
圖 2.8 (a)化學分子長度與 6.1 nm 奈米晶體薄膜遷移率的關係圖；(b)不同尺寸的奈米晶體薄膜與載子遷移率的關係圖[9]。.....	14
圖 2.9 虛線為 PbSe 奈米晶體薄膜在不同溫度下電流電壓特性、實線為集體傳輸理論的擬合[10]。.....	15
圖 2.10 PbSe 奈米晶體薄膜在熱處理溫度為(a) 473 K 與(b) 523 K 下的電流電壓關係圖以及電導率與溫度倒數的關係圖[10]。.....	15
圖 2.11 (a)上圖為改變不同外加電壓下(由上而下依序為 10V、7.5V、3V、1V、200mV、10 mV)電流與溫度的關係，下圖為電場與熱活化能的關係圖；(b)上圖為不同閘極電壓下電流與溫度的關係，下圖為閘極電壓與活化能的關係[13]。.....	16
圖 3.1 (a)兩個非常靠近的導電區塊與電子穿隧發生的位置(粗體線處)；(b)穿隧接面的電路近似圖[8]。.....	20
圖 3.2 穿隧界面之等效電路示意圖[8]。.....	21
圖 3.3 (a)無電場作用下的位障；(b)受到電場影響之位能障示意圖；其中虛線表示未受到假想力之位障，實線為式 (3-9) 計算得到，其中 $\lambda = 0.05$ [8]。.....	24
圖 3.4 ϵ_0 與 λ 之關係圖[8]。.....	25
圖 3.5 函數 $-T_1\phi(\alpha_T)/T_0$ 與 $-T_1\alpha_T^2/T$ 在給定參數後作圖結果[8]。.....	30

圖 3.6 歸一化後熱擾動導致穿隧電阻率 $\ln(\rho/\rho_0)$ 在固定 $T_0 = 5K$ 與 $T_1 = 50K$ ，不同形狀位能障下，對 $1/T$ 關係圖 [8]。.....	32
圖 3.7 式(3-39)計算得到的對數正態(log-normal)分布，其中 $\mu = 1.6$ [8]。.....	35
圖 4.1 錳摻雜硒化鉛奈米顆粒的製備流程	38
圖 4.2 單晶八面體的錳摻雜硒化鉛奈米晶體[1]。.....	39
圖 4.3 掃描式電子顯微鏡示意圖[2]。.....	41
圖 4.4 熱蒸鍍機示意圖。.....	42
圖 4.5 電子束微影製程流程圖。.....	43
圖 4.6 電極設計圖。.....	45
圖 4.7 光阻劑被去除後，剩下奈米顆粒佈滿於電極之間。.....	46
圖 4.8 奈米元件放置於高溫爐管示意圖。.....	47
圖 4.9 閉路式循環變溫系統示意圖[3]。.....	48
圖 4.10 插入式低溫致冷器示意圖。.....	49
圖 5.1 未滴置奈米顆粒前的空電極之電壓電流關係圖。.....	52
圖 5.2 左圖為硒化鉛奈米顆粒 SEM 影像；右圖為顆粒示意圖與晶格結構。..	53
圖 5.3 奈米晶體薄膜 (a)顆粒並未被侷限 SEM 影像;(b)樣品被侷限 SEM 影像，右圖為左圖的局部放大;(c)AFM 影像。.....	54
圖 5.4 奈米陣列熱處理前後對照圖：(a-c) 為熱處理前奈米陣列之掃描式電子顯微鏡影像；(d-f) 為熱處理溫度為 500°C 、 400°C 、 300°C 後影像，比例尺皆為 500 nm [3]。.....	55
圖 5.5 電壓電流關係圖:(a) 熱處理時間間隔為 6 小時但加熱溫度為 150°C 與 200°C ；(b)熱處理時間間隔為 15 分鐘、加熱溫度為 225°C 。.....	56
圖 5.6 (a)奈米元件進行不同時間的化學處理之電流電壓關係圖；(b)奈米元件浸泡 0.5 M 的 N_2H_4 溶液五分鐘的 SEM 影像。.....	57
圖 5.7 硒化鉛奈米薄膜於熱處理(a) 225°C 與 (b) 250°C 、持續時間為 10 分鐘的電流電壓關係。.....	59
圖 5.8 硒化鉛奈米薄膜於熱處理(a) 225°C 與 (b) 250°C 、不同加熱時間下電阻與溫度倒數關係。.....	60
圖 5.9 熱擾動導致穿隧理論模型示意圖。.....	61
圖 5.10 實線為利用蒙地卡羅(Monte Carlo)法對硒化鉛奈米薄膜進行 FIT 理論擬合。.....	62
圖 5.11 300 K 電阻率與穿隧位障寬度關係圖。.....	64
圖 5.12 黑點為 100 K 下量測的 IV 關係，紅線為 FIT 大場下理論的擬合	65
圖 5.13 硒化鉛奈米薄膜於熱處理 275°C 、加熱時間為 1 小時(a)電流電壓關係左上角為局部放大圖;(b)不同熱處理溫度下電阻與溫度關係；(c)SEM 影像，框框內顯示奈米晶體熔化的情形。.....	66

圖 6.1 位障寬度 w 、電阻、溫度的關係圖。..... 70



表目錄

表 2.1 常見半導體材料的激子波爾半徑[1]。	13
表 5.1 表格內容包括各個元件擬合參數與 300 K 電阻、電阻率、位障寬度 w 接面面積 A 。	64



第一章 緒論

1.1 奈米材料

隨著人們需求的提高，為了生產高密度、低功率及低成本的产品以滿足現代人的生活，材料的尺寸逐漸減小，當材料其中一個空間維度小到奈米尺寸，約 100 奈米以下，我們稱為奈米材料。此時材料的光學、導電...等物理特性會與塊材有很大不同，這種隨著尺寸縮小而材料特性隨著改變的現象稱為量子尺寸效應 (quantum size effect)。

一般而言，電子的能階在塊材中幾乎為連續的，當材料尺寸縮小時，電子會開始受到侷限而形成駐波，這個現象稱為量子侷限效應 (quantum confinement effect)，此時電子能階不再為連續而開始分裂，隨著尺寸縮小能隙會逐漸變大 [1,2]。根據材料幾何形狀的不同，可分為 (a) 電子受到一個維度的侷限的量子井 [3]；(b) 電子受到兩個維度侷限的量子線 [4]；(c) 電子在各個方向都被侷限的量子點 [5]。

塊材的電子態密度一般為與能量的平方根有關，而上述的三種結構，其電子態密度因電子被侷限而出現很大的不同 [6]，如圖 1.1。態密度與材料的物理特性有很大的關係，如量子點的態密度呈現 delta function，量子點在某些能量光吸收很強，而其他能量則很弱，可應用於雷射相關領域 [5]。

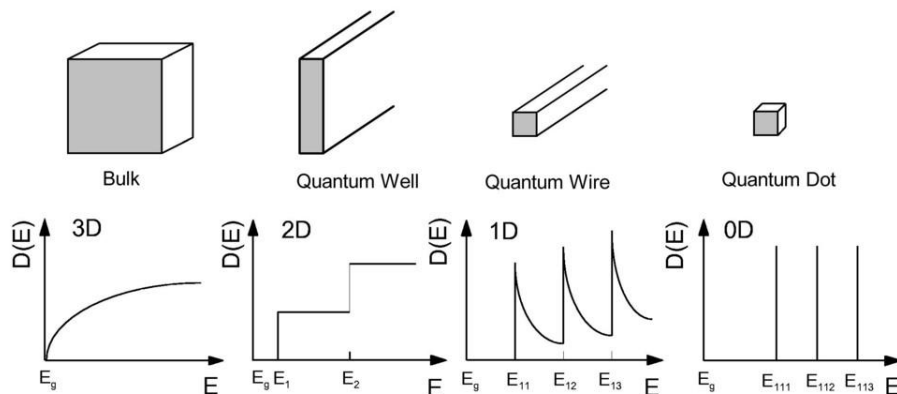


圖 1.1 分別在塊材、量子井、量子線、量子點的電子態密度 $D(E)$ 。

1.2 奈米顆粒的應用

由 1.1 小節我們知道，當材料的尺寸縮小至奈米等級時，其材料的特性會發生很大的變化，我們將在此介紹這些材料可以運用於哪些領域，首先我們將介紹奈米材料的多重激子產生(Multiple Exciton Generation, MEG)現象，且應用於太陽能電池上面；接著再介紹 II-VI 族的奈米晶體材料，其導電率與遷移率有良好的表現，更利用這些特性製作出高載子密度、高載子遷移率及低操作電壓的薄膜電晶體。

1.2.1 太陽能電池

由於社會的進步與人口不斷增加，造成一個能源危機的時代，人們在日常生活中不斷消耗石油等不可再生的資源，不只是造成極大的污染與溫室效應，且總有一天這些資源將會耗盡，尋找一種乾淨且可取之不盡用之不竭的能源勢在必行，而太陽能電池正是其中一種很有潛力的技術，而太陽能電池受限於轉換效率低的緣故，導致發電成本過高，一直是限制其發展的主因。

在西元 1994 年 Jürgen H. Werner 等人[7]，提出一種在奈米材料中發生的多重激子產生(Multiple Exciton Generation, MEG)的效應，也就是說當材料照射一個光子會產生不只一個的電子電洞對(excitation)，有效率利用原本以熱散逸的能量，一般而言當光子的能量大於材料的能隙，光子會被吸收而產生能量，但是而這能量的差值就會以熱的方式損耗，而這個效應正是利用這差值的能量產生更多的電子電洞對，增加能量的轉換效率。

如圖 1.2[8]，Richard D. Schaller 等人，對 PbSe、PbS 奈米晶體陣列照射光，當照射約 7.8 倍能隙能量的光，PbSe 奈米晶體陣列會產生 7 個電子電洞對，這其中只約損失 10% 的能量，但若是沒這個效應的材料，只會產生一個電子電洞對，其他的能量則是以熱能的方式損耗，約損失了 90% 的能量，由於這前後的差異，這類材料將有效提升太陽能電池的轉換效率。

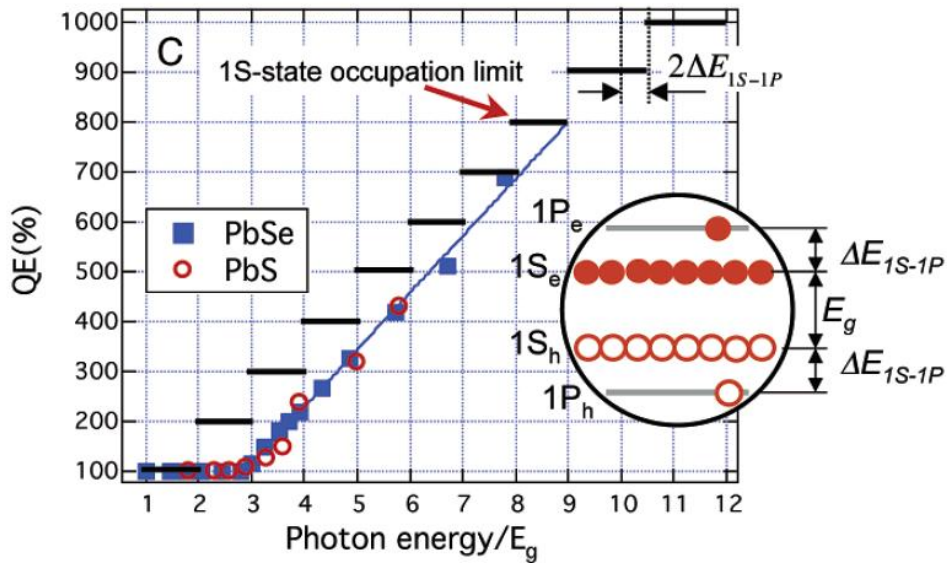


圖 1.2 PbSe、PbS 奈米晶體光子能量對於轉換效率的作圖[8]。

西元 2009 年 Joshua J. Choi 等人利用 PbSe 奈米晶體的薄膜製作出激子太陽能電池(excitonic solar cell)，如圖 1.3 所示[9]，他們所製作出來的太陽能電池，發現其轉換效率與奈米晶體的尺寸有關，在 PbSe 奈米晶體為 1.8 nm 時，有最大的光電轉換效率約 3.4%，跟市面上的矽太陽能電池轉換效率 18% 相比，仍然有很大的進步空間。

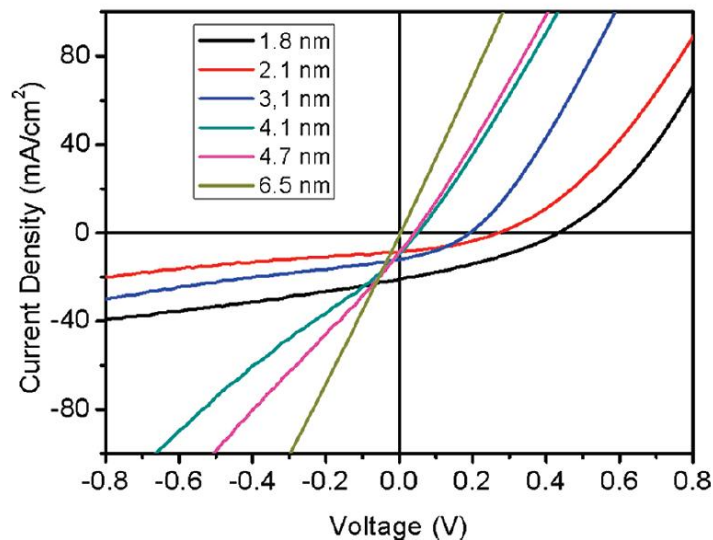


圖 1.3 對激子太陽能電池照射 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ AM1.5 的光，在不同尺寸下 PbSe 奈米晶體電流密度與電壓的關係圖[9]。

1.2.2 電子元件

因為 PbSe 奈米晶體載子遷移率與導電率有良好的特性[10,11]，且可藉由調控晶體尺寸來控制載子濃度與遷移率等電性[12]，以及藉由化學處理與熱處理方式可以改變 PbSe 奈米晶體場效的特性，在 p-type 與 n-type 間可重複變換[10]，藉由這些特性可以製作出特定的電子元件。Moon Sung Kang 等人於西元 2009 年利用 PbSe 奈米晶體製作出高載子密度、高載子遷移率及低操作電壓的雙極性薄膜電晶體(ambipolar thin-film transistor)，如圖 1.4(a)所示，改變不同的汲極(drain)電壓，汲極電流與閘極(gate)電壓 V_G 的關係圖，呈現一個 V 字型，也就是雙極性的行為，且閘極電壓在 2.5 V 以下就可以操作；圖 1.4(b)為電容與閘極電壓的關係圖，可以計算出電子($V_G = 2.5V$)與電洞($V_G = -1.5V$)的密度分別為 $1.6 \times 10^{14} \text{ carriers/cm}^2$ 以及 $1.1 \times 10^{14} \text{ carriers/cm}^2$ ，圖 1.4(c)的紅線為載子濃度與 V_G 的關係；再利用載子濃度可以計算出電子遷移率與 V_G 的關係，如圖圖 1.4(c)的藍線。

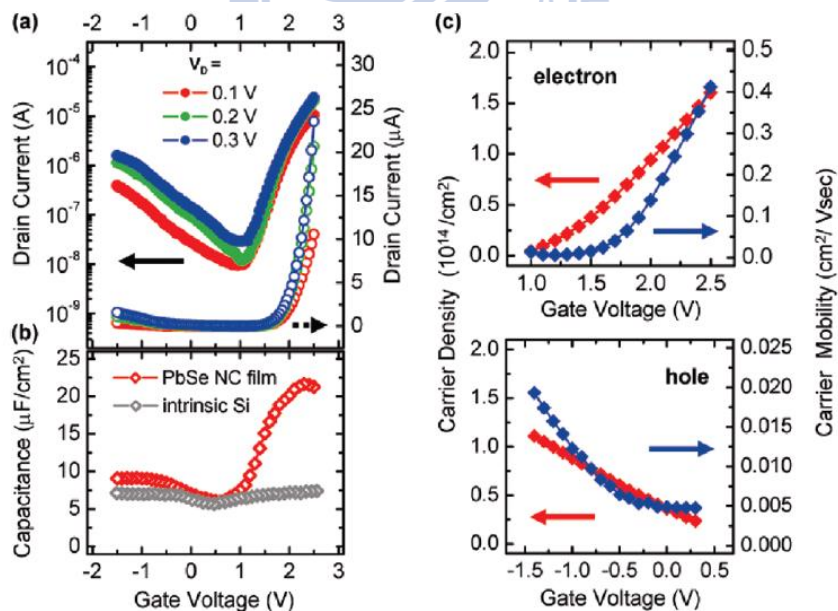
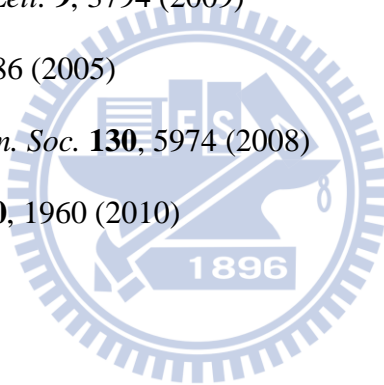


圖 1.4 (a)不同汲極電壓，汲極電流與閘極電壓的關係圖；(b)電容與閘極電壓的關係圖；(c)紅線為載子密度與閘極電壓的關係圖、藍線為電子遷移率與閘極電壓的關係圖。

參考文獻

- [1]. Al. L. Efros and A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 772 (1982)
- [2]. L. Brus, *J. Chem. Phys.* **79**, 5566 (1983)
- [3]. Shumei Liu, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 163301 (2011)
- [4]. San Hua Lim, *J. Appl. Phys.* **109**, 016108 (2011)
- [5]. Frank W. Wise, *Acc. Chem. Res.* **33**, 773 (2000)
- [6]. Y. Arakawa and H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 939 (1982)
- [7]. Jürgen H. Werner, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 24 (1982)
- [8]. Richard D. Schaller, *Nano Lett.* **6**, 424 (2006)
- [9]. Joshua J. Choi, *Nano Lett.* **9**, 3794 (2009)
- [10]. Talapin, *Science* **310**, 86 (2005)
- [11]. Matt Law, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5974 (2008)
- [12]. Yao Liu, *Nano Lett.* **10**, 1960 (2010)

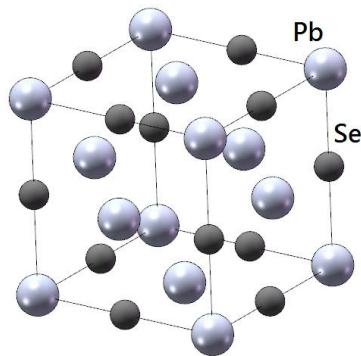


第二章 文獻回顧與動機

在這個章節裡面，首先將介紹我們所使用的硒化鉛奈米晶體材料的特性，以及如何利用化學方法合成奈米晶體，並且可以控制奈米晶體的尺寸形貌。在合成的過程中，為了使奈米晶體能夠穩定的成長，晶體的外圍會有一層絕緣的有機層包覆，而我們接著將介紹晶體外圍的包覆層對硒化鉛材料的影響；最後再簡單介紹硒化鉛奈米晶體的電荷傳導機制。

2.1 硒化鉛基本特性

硒化鉛為 IV-VI 族半導體材料，其晶格結構與氯化鈉結構相同為立方結構，如圖 2.1(a)，室溫下，硒化鉛塊材呈現灰色結晶，熔點為 1351 K、晶格常數 0.612 nm、密度 $8100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ；特別的是此種材料的激子波爾半徑為 46 nm (exciton Bohr radius)，比起 II-VI、III-V 等半導體都還要來的大，如表 2.1[1]，當半導體材料的尺寸小於激子波爾半徑會開始發生量子侷限效應，意味著硒化鉛比起同樣尺寸的材料其量子侷限效應更強。



material	exciton Bohr radius (nm)
CuCl	1
CdSe	6
PbS	20
InAs	34
PbSe	46
InSb	54

圖 2.1 硒化鉛晶格結構示意圖。 表 2.1 常見半導體材料的激子波爾半徑[1]。

硒化鉛也為一直接能隙的半導體材料，300 K 下其塊材能隙為 0.28 eV[2]，可應用於紅外光波段的光電元件，此外硒化鉛塊材有較大介電常數 $\epsilon_m = 23$ [3]，可預期其屏蔽電荷的能力較強。當材料隨著尺寸變小，其能隙與介電常數(直徑

9.5 nm 時能隙為 0.56 eV；直徑 12 nm 時 $\epsilon_m > 100$) 都隨之而增加[4,5]，這種可以藉由調控材料尺寸而改變的特性，於各個領域都有很大的應用。

2.2 硒化鉛奈米晶體合成

由前面敘述可知當材料尺寸變小時，其會發生量子侷限效應，對於材料會有很多不同於塊材的特性，利用這些特性在各個領域都有很大的應用價值，為了能夠進一步了解奈米晶體的特性，並且更進一步的應用，所以如何製備出組成成分均勻、晶體大小及形狀固定的奈米晶體，也是科學家所關心的事情，這個小節將介紹一些奈米晶體的合成方法。

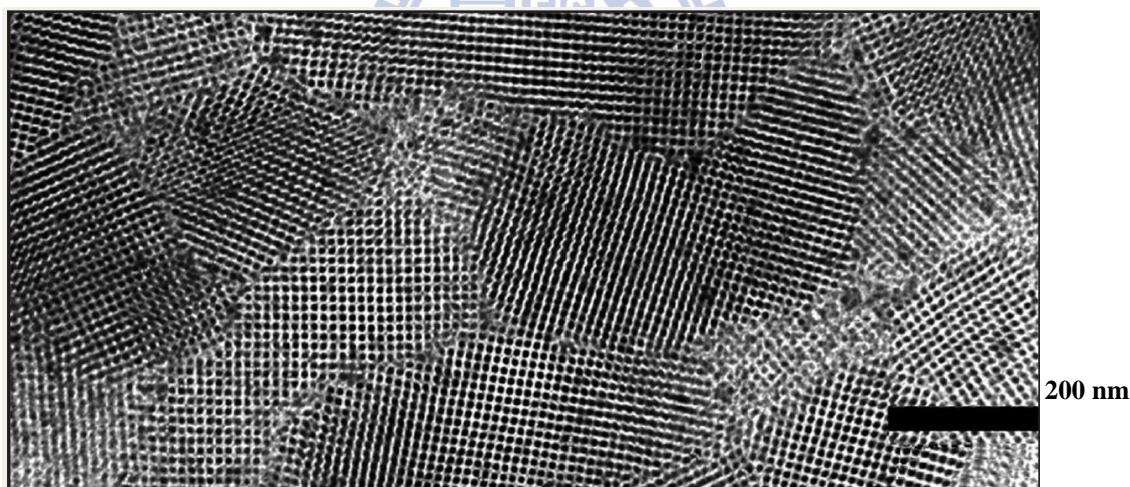


圖 2.2 直徑 8 nm 的 PbSe 奈米晶體 TEM 影像[6]。

西元 2001 年 C. B. Murray 等人[6]，成功的合成 PbSe 奈米晶體(量子點)，在室溫下他們將 Pb 的油酸鹽(lead oleate)溶液與 TOPSe(trioctylphosphine selenide) 溶解於 TOP(trioctylphosphine)中，再將此溶液加入至一快速攪拌且溫度為 150 °C 含有苯基醚(diphenylether)的溶液，此時 PbSe 開始成核(nucleate)，此外因加入的溶液使得溫度下降至 80 °C，在此他們繼續加熱且控制加熱的溫度於 90 °C-220 °C，藉此可以調控 PbSe 奈米晶體(量子點)的直徑從 3.5 -15 nm，之後等溫度開始

下降，外層將會有一層包覆層開始附著，接著就可以利用離心的方式取出顆粒，結果如圖 2.2 為直徑 8 nm 的 PbSe 奈米晶體 TEM 影像。

西元 2004 年 Weigang Lu 等人[7]，成功製備出不同 Mn 摻雜濃度的 $Pb_{1-x}Mn_xSe$ ($0.002 \leq x \leq 0.008$) 奈米晶體陣列，他們利用 $Mn_2(\mu-SeMe)_2(CO)_8$ 當前驅物 (precursor)，摻雜 Mn 原子取代 Pb 原子，成功合成正八面體的小單元的晶粒，並且可使這些小單元組成鏈狀的 $Pb_{1-x}Mn_xSe$ 奈米晶體，藉由控制合成溫度與成長時間可以合成出不同形貌與尺寸的奈米晶體如圖 2.3(a)所示，依小單元靠近程度可分為四種形貌 m_1 - m_4 ，再由 TEM 影像(圖 2.3(b))與電子繞射圖譜(圖 2.3(c))可以看得出來整個奈米晶體陣列為一單晶結構且晶格排列非常整齊。

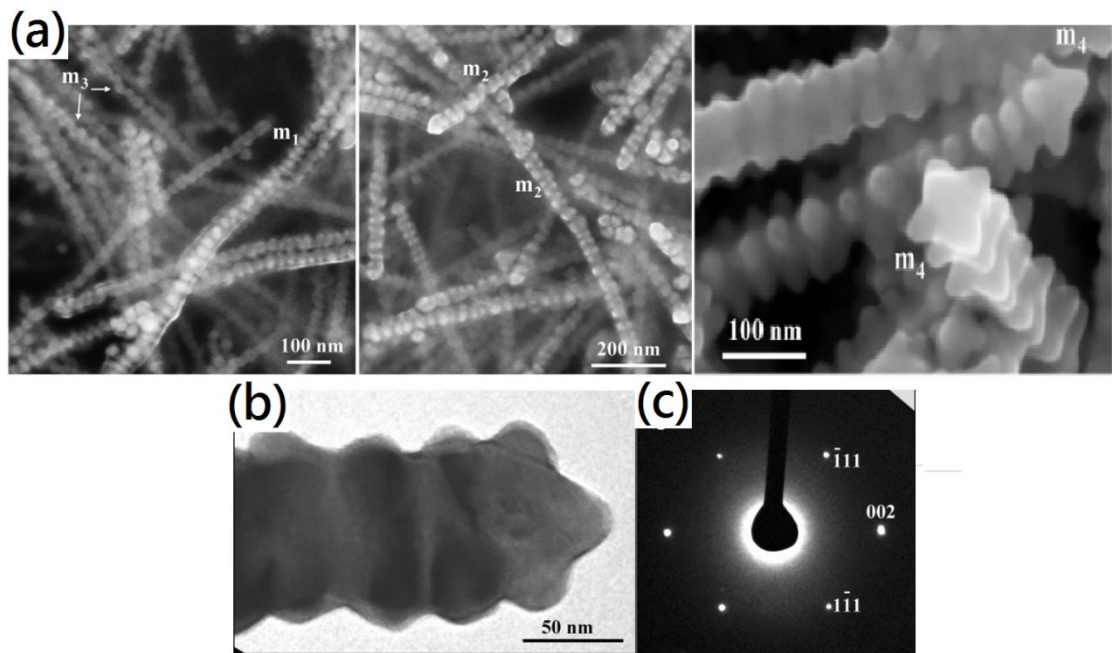


圖 2.3 $Pb_{1-x}Mn_xSe$ 奈米晶體 (a)不同形貌的 SEM 影像；(b) [110]面投影的 TEM 影像；(c)電子繞射圖譜[7]。

本實驗中所使用的硒化鉛奈米顆粒，即是從 Jiye Fang 實驗室所取得，顆粒形貌為正八面體，也就是前面所提到的小單元，他們藉由控制成長時間與合成溫度控制晶體尺寸且可以使得小單元不組成鏈狀結構而呈現顆粒狀，而我們使用的硒化鉛奈米顆粒直徑約為 80 nm。

2.3 硒化鉛奈米顆粒之電性研究

因硒化鉛奈米晶體外圍包覆一有機絕緣層，本節內容將先探討此有機層對硒化鉛奈米晶體電性的影響，在介紹文獻上對硒化鉛奈米晶體之本質電性的探討。

2.3.1 包覆層對硒化鉛奈米晶體的影響

由於先前所提到的奈米晶體在合成過程中，為了使材料能夠穩定的成長而不會相影響，在材料的外層通常有一絕緣的包覆層如油酸或 TOP...等，這使得材料的導電性非常的差接近絕緣體[10]，這限制了材料的應用性，如何去改善材料的導電特性是很大的議題。

西元 Dmitri V. Talapin 等人提出一種化學處理的方法[4]，他們利用滴落塗佈 (drop cast) 的方法在製作好電極的矽基板上製備出直徑 8nm 的 PbSe 奈米晶體薄膜，如 2.4 (a) 為奈米晶體薄膜完成的 TEM 影像；接著再浸泡於體積莫爾濃度為 1 M 的聯氨 (Hydrazine, N_2H_4) 溶液中，溶劑為乙腈 (Acetonitrile, C_2H_3N)，浸泡時間為 1 分鐘到 12 小時，圖 2.4(b) 為浸泡聯氨溶液 12 小時的 SEM 影像，可以知道聯氨溶液並沒有破壞晶體的形狀與結構；而圖 2.4(c) 則是去量測電導率隨浸泡聯氨溶液時間的變化，可以看得出來電導率隨著浸泡時間增加而電導率可以增加至 10 個數量級；再從圖 2.4(d) 低掠角 X 光散射 (Grazing-incidence small-angle X-ray scattering, GISAXS) 的圖譜，知道浸泡前與浸泡後散射角的變化，由於浸泡後的散射角度變大，經計算後可以知道其奈米晶體間距由 1.1 nm 減少至 0.3 nm。

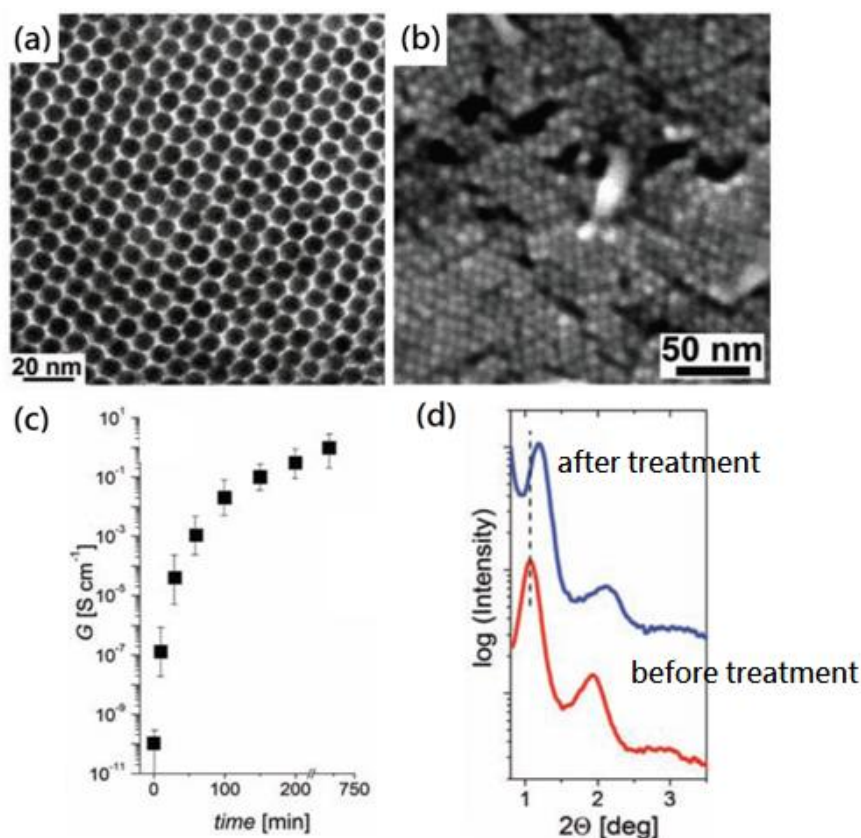


圖 2.4 (a) PbSe 奈米晶體薄 TEM 影像；(b) 元件浸泡聯氨 12 小時後的 SEM 影像；(c) 元件電導率隨聯氨浸泡時間的變化；(d) 聯氨處理前後的 GISAXS 反射圖譜 [4]。

此外，他們也對元件外加閘極電壓 V_g 量測其場效電晶體的特性，如圖 2.5(a)，奈米晶體受聯氨處理後一開始傳導特性為 n-type；之後對元件真空加熱 100 °C，使得樣品傳導特性變為雙極性(ambipolar)，如圖 2.5(b)；加熱時間繼續拉長，元件傳導特性轉變為 p-type，如圖 2.5 (c)。並且若再度將元件作聯氨的處理，可使得元件傳導特性又回復為 n-type。

由以上可知道，聯氨的化學處理法對奈米晶體造成的效應主要為，去除奈米晶體外面的包覆層使得間距的靠近；以及聯氨分子會與樣品結合，會改變其傳導特性，與摻雜的效果一樣。

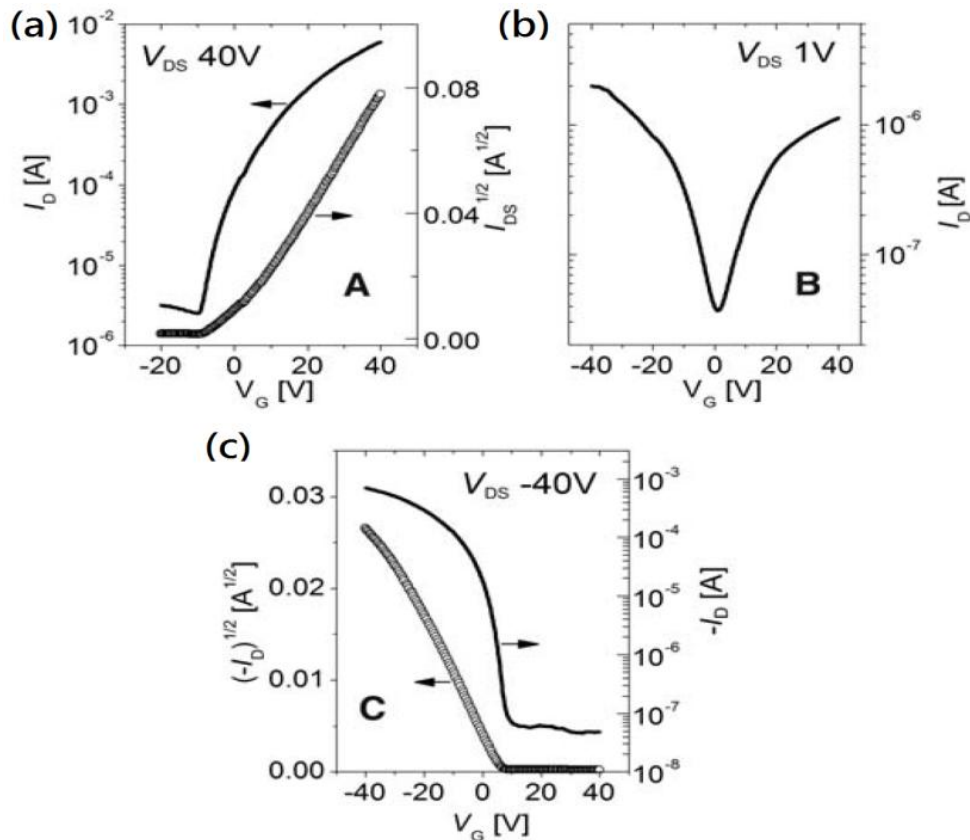


圖 2.5 (a)聯氨處理後元件傳導特性為 n-type；(b)真空加熱 100 °C 後元件傳導特性為 ambipolar；(c)繼續加熱元件傳導特性為 p-type[4]。

西元 2008 年 Matt Law 等人利用旋轉塗佈 (spin cast) 的方法製作 6.5 nm 的 PbSe 奈米晶體薄膜於矽基板上[8]，利用熱處理與浸泡數種胺類的化學處理，來觀察薄膜電性的變化。

首先，此團隊將製備好的奈米晶體薄膜，在充滿氮氣的手套箱內利用烤盤加熱，溫度分別為 200 °C、250 °C 以及 350 °C，加熱時間為一小時。如圖 2.6(a) 所示，薄膜於不同溫度的熱處理下的 SEM 影像，其包覆層隨著熱處理而去除，但是當溫度過高時，薄膜開始集結成塊狀，使得奈米晶體的形狀被破壞；而圖

2.6(b)則是去量測熱處理後的元件，發現樣品的導電率隨著加熱溫度增加，可以上升 10 個數量級。

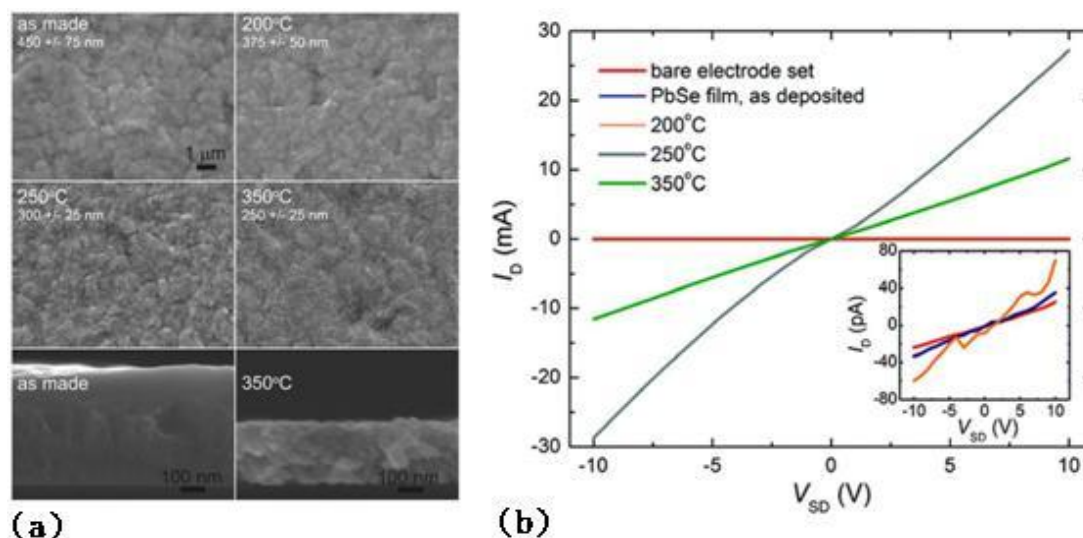


圖 2.6 (a)薄膜隨著加熱溫度不同的 SEM 影像；(b)薄膜隨著加熱溫度不同的電流電壓關係圖[8]。

此外，他們也將製備好的元件浸泡於溶質為聯氨(hydrazine, N_2H_4)、甲胺(methylamine, CH_3NH_2)、吡啶(pyridine, C_5H_5N)，溶劑為酒精(ethanol, C_2H_5OH)與乙腈 (Acetonitrile, C_2H_3N)，浸泡時間為 24 小時，如圖 2.7(a)為薄膜浸泡不同化學藥劑後的 SEM 影像，會有龜裂的痕跡；而圖 2.7(b)則是薄膜浸泡不同化學藥劑後的富氏紅外光譜(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)，藉由測量 C-H 鍵的訊號強度，而得知包覆層去除的程度，由圖中可以知道浸泡這些化學藥劑的樣品其 C-H 訊號都有或多或少的下降，其中以浸泡在純的吡啶溶液的元件其效果最為明顯，C-H 強度只剩下 6%。

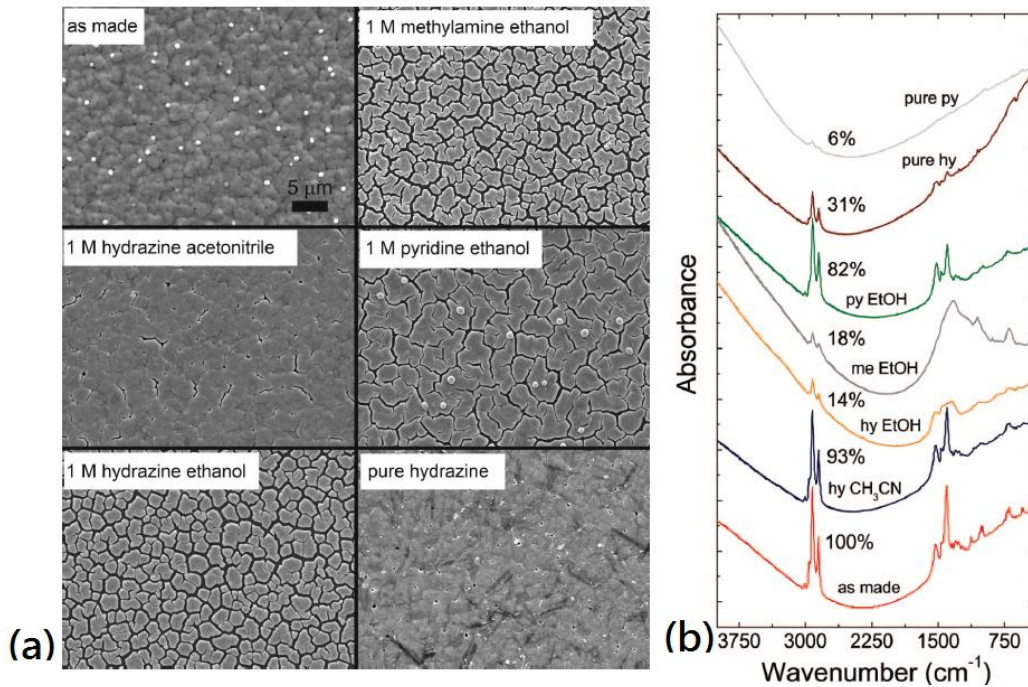


圖 2.7 (a) 薄膜浸泡不同化學藥劑的 SEM 影像；(b) 薄膜浸泡不同化學藥劑的 FTIR 光譜，% 意義為 C-H 鍵的訊號強度[8]。

西元 2010 年 Yao Liu 等人[9]，製作出 PbSe 奈米晶體薄膜，浸泡於 EDT(1,2-ethanedithiol)、PDT(1,3-ethanedithiol)、BuDT(1,4-ethanedithiol)、PenDT(1,5-ethanedithiol) 以及 HDT(1,6-ethanedithiol) 化學藥劑中，這些化學藥劑的分子會取代奈米晶體外層的有機包覆層，使得奈米晶體外層的長鍵分子變成較短的分 子，發現晶體外層分子的長度與薄膜的能隙、載子遷移率、耦合能量(coupling energy, $h\Gamma$, h 為普郎克常數、 Γ 為奈米晶體間載子的穿隧速率)有關，如圖 2.8(a) 顯示 6.1 nm 晶體薄膜，當化學分子長度愈長，薄膜的載子遷移率與耦合能量會隨之下降；而薄膜能隙則隨分子長度增加而增加；此外，此團隊同時改變了奈米晶體薄膜的尺寸，發現晶體直徑與薄膜的遷移率有很大的關係，如圖 2.8(b) 所示。

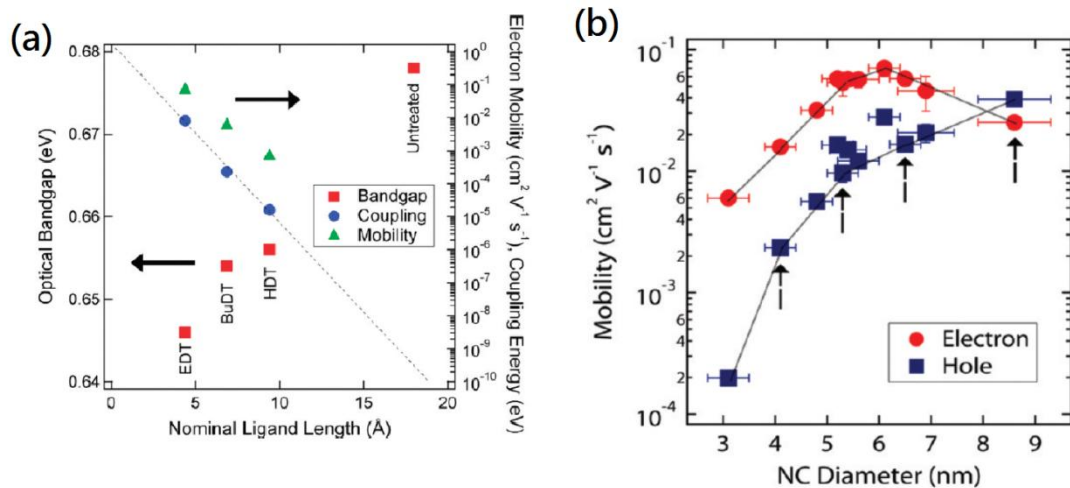


圖 2.8 (a)化學分子長度與 6.1 nm 奈米晶體薄膜遷移率的關係圖；(b)不同尺寸的奈米晶體薄膜與載子遷移率的關係圖[9]。

2.3.2 硒化鉛奈米晶體的電荷傳導機制

西元 2005 年 Hugo E. Romero 等人[10]，利用滴落塗佈的方法製作出直徑 5.5 nm 的 PbSe 奈米晶體薄膜，討論晶體間耦合強度與其電荷傳輸特性的影響。由於剛製作好的元件，其電阻大於 20 TΩ，幾乎無法量測，所以他們於真空中對樣品做熱處理，去除奈米晶體外層的包覆層，藉此增加晶體間的耦合，使得元件的導電特性由絕緣體轉變為半導體。

首先，他們對進行 373 K 熱處理的 PbSe 奈米晶體薄膜進行量測，圖 2.9 虛線顯示不同溫度下其電流電壓關係，很清楚可以看得出來存在一個臨界電壓 V_{th} (threshold voltage)，當外加電壓小於 V_{th} 時，電流趨近於零，為庫倫阻滯(coulomb blockade)的特性。可以用 Middleton 與 Wingreen 所提的集體電荷傳輸的機制來解釋[11]，電流電壓的關係式為 $I = I_0(V - V_{th})^\xi$ ，圖中實線則為這個函數的擬合。

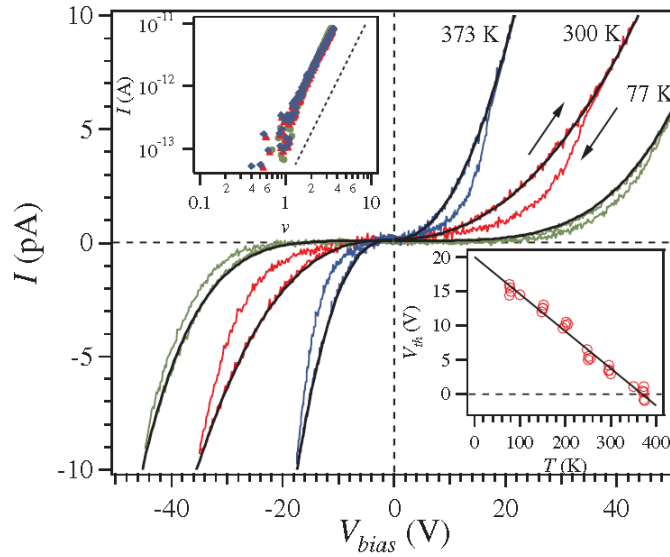


圖 2.9 虛線為 PbSe 奈米晶體薄膜在不同溫度下電流電壓特性、實線為集體傳輸理論的擬合[10]。

接著，當熱處理溫度繼續增加時，其電導率隨之下降，而且庫倫阻滯的現象則隨之消失，圖 2.9(a)與圖 2.9(b) 熱處理溫度分別為 473 K 與 523 K 的電流電壓關係圖以及電導率與溫度倒數的關係圖，他們利用電子跳躍傳輸理論去解釋電導率與溫度的關係，在高溫區傳輸機制為 NNH(nearest neighbor hopping) [12]，而在低溫時則為 ES-VRH (Efros-Shklovskii variable range hopping)[12]。此以上可知奈米晶體間耦合強度的不同會大大影響其電荷傳輸行為。

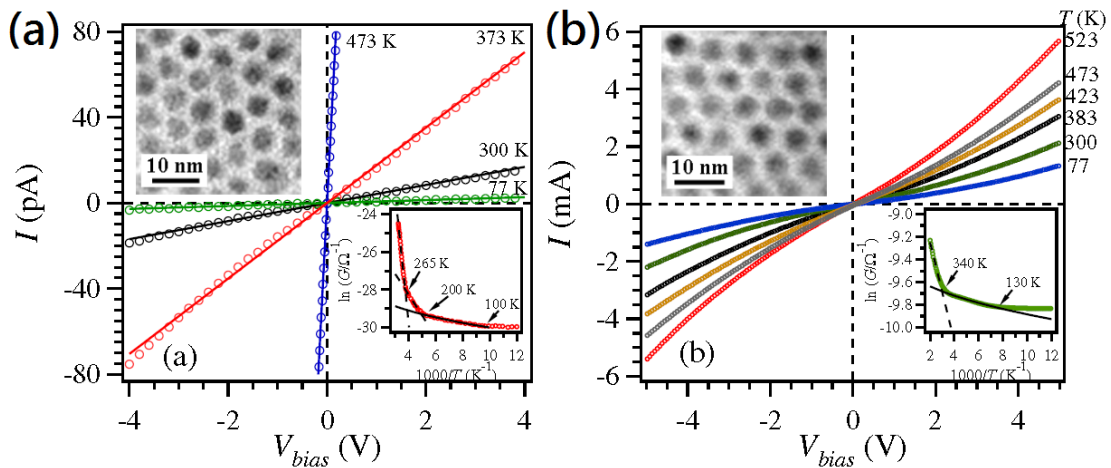


圖 2.10 PbSe 奈米晶體薄膜在熱處理溫度為(a) 473 K 與(b) 523 K 下的電流電壓關係圖以及電導率與溫度倒數的關係圖[10]。

西元 2008 年 T. S. Mentzel 等人利用滴落塗佈法在氮氣的環境下製備直徑 6.2 nm 的 PbSe 奈米晶體薄膜[13]，接著在真空環境下做溫度為 400K 的熱處理，經過約 35 分鐘後，薄膜電導值上升至飽和，藉由觀察 GISAXS 繞射圖譜可知道晶體外圍絕緣層從 2 nm 減小至 1 nm。

首先，他們量測薄膜的電導率與溫度的關係，溫度區間為 30 K-295 K，並且利用 NNH(nearest neighbor hopping)來擬合解釋，即 $G = G_0 \exp[-E_A/k_B T]$ ，G 為電導率、T 為溫度、 E_A 熱活化能(activation energy)，圖 2.11(a)顯示薄膜在不同外加電壓 V_{ds} 下的電流隨溫度變化關係，亦即在不同外加電場下電導隨溫度的關係，可以得到熱活化能隨著外加場的增大而減小；接著，如圖 2.11(b)他們對薄膜外加一個固定電壓 $V_{ds} = 6$ V，並施與不同的閘極電壓 V_g ，量測其電流隨溫度倒數的變化，發現其熱活化能隨著閘極電壓(正端)增加而增加。

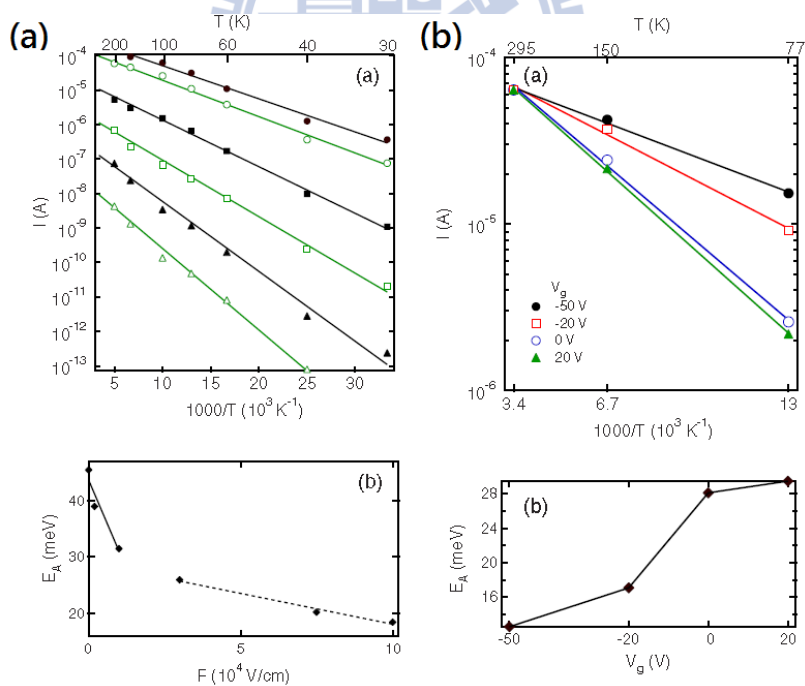


圖 2.11 (a)上圖為改變不同外加電壓下(由上而下依序為 10V、7.5V、3V、1V、200mV、10 mV)電流與溫度的關係，下圖為電場與熱活化能的關係圖；(b)上圖為不同閘極電壓下電流與溫度的關係，下圖為閘極電壓與活化能的關係[13]。

2.4 研究動機

如 1.1、1.2 小節所提，奈米晶體有很多良好的特性，可應用於電晶體、太陽電池...等領域，尤其是四六族半導體如 PbSe 的奈米材料，這種材料比起一般三五族、二六族半導體有更好的導電性[4]與較容易達到量子侷限效應(激子波爾半徑約 46 nm)[1]的特性，對於這類材料應用更是廣泛。

在 2.2 小節中提到，製作奈米晶體過程中，為了使奈米晶體能夠穩定的成長而不互相影響，在晶體的表面通常會有一包覆層[7]，在 2.3 小節中更是說明了這個包覆層正是影響材料導電特性的一個很大的因素，當有包覆層時，材料接近於絕緣體，這對於應用上會有很大的阻礙。因此，很多人嘗試把包覆層去除，提出化學處理[4]與熱處理[14]等方法，藉此改善其導電特性。

而在此我們將針對 PbSe 奈米顆粒陣列的材料，利用熱處理與化學處理方法去除顆粒外圍的包覆層並且控制顆粒的間距，再利用量測材料電阻與溫度的關係，藉此研究這種材料的傳導機制為何，當顆粒間距不同時對於電荷傳輸會造成什麼樣的影響。

參考文獻

- [1]. Frnak W. Wise, *Acc. Chem. Res.* **33**, 773 (2000)
- [2]. Landolt-Bornstein, *Semiconductors: Physics of Nontetrahedrally Bonded Binary Compounds II* (1983)
- [3]. G. Allen, *Phys. Rev. B* **70**, 245321 (2004)
- [4]. Dmitri V. Talapin, C. B. Murray, *Science* **310**, 86 (2005)
- [5]. Johnathan S. Steckel, *Adv. Matt.* **15**, 21 (2003)
- [6]. C. B. Murray, *IBM J. RES. & DEV.* **45**, 1 (2001)
- [7]. Weigang Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14816 (2004)
- [8]. Matt Law, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5974 (2008)
- [9]. Yao Liu, *Nano Lett.* **10**, 1960 (2010)
- [10]. Hugo E. Romero, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 156801 (2005)
- [11]. A. A. Middleton, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3198 (1993)
- [12]. B. I. Shkolovskii, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (1984)
- [13]. T. S. Mentzel, *Phys. Rev. B* **77**, 075316 (2008)
- [14]. Marija Drndić, M. V. Jarosz, N. Y. Morgan and M. A. Kastner, M. G. Bawendi, J. Appl. Phys Soc. **92**, 12 (2002)

第三章 原理

近年來，由於在非晶質(amorphous)的半導體($\alpha = \frac{1}{4}$)[1]與濺鍍粒狀金屬顆粒薄膜($\alpha = \frac{1}{2}$)[2]觀察到電導率與溫度的關係式為 $\exp(-\text{const}/T^\alpha)$ 的形式，電子在侷限域(localized site)的跳躍傳輸理論(hopping transport)被用來解釋這些傳導機制。然而在導體與絕緣體複合物(conductor-insulator composite)[3]、無序半導體(disordered semiconductor)[4]、摻雜的有機半導體(doped organic semiconductor) ... 等無序材料[5,6]，其傳導電子並沒有受到侷限，而能自由移動的距離遠大於原子的尺寸。在這種隨機的系統之中，電導率是主要是受到導電區塊電子傳輸的主導，而不是電子的跳躍傳輸，在熱擾動導致穿隧理論(Fluctuation-Induced Tunneling)被提出以前並未有明確的理論可以解釋這種系統。

西元 1978 年，Ping Sheng 團隊首先提出熱擾動導致穿隧理論(Fluctuation-Induced Tunneling)成功解釋碳與聚氯乙烯(Carbon-Polyvinylchloride)複合物[7]，之後也成功解釋高摻雜 GaAs 半導體以及摻雜聚氯乙烯 $(CH)_x$ 導電區塊的導電行為[8]。這個理論主要考慮在兩個導電區塊中有一絕緣層時，由於電子傾向選擇兩導電區塊中最近的路徑穿隧絕緣層位障，而這個穿隧接面的面積通常很小，因此電子的穿隧效應會直接受到由熱擾動所導致的界面壓差影響，藉此模型去解釋這些無序材料的電荷傳輸行為。

接下來的小節中，首先我們先介紹何謂熱擾動所導致的壓差，接著討論在單一穿隧界面時，電子的穿隧機率受到熱擾動與穿隧位障的影響，推導出電導率與溫度的關係式，最後說明當有無數個穿隧界面時，利用等效介質理論(effective-medium theory)證明此電導率的形式與單一界面的行為相同[8,9,10]。

3.1 熱擾動所導致的介面壓差

考慮兩個相當靠近的導電區塊，中間為絕緣體，如圖 3.1(a) [8]，因為電子穿隧機率與絕緣體的厚度成一指數關係，可預期電子穿隧都發生在導電區塊最鄰近且表面積最小的區域(如圖 3.1(a)粗體線處)。我們可以將此穿隧介面近似於平行板電容，穿隧介面電容 $C = A/4\pi W$ ， A 為平行板面積、 w 為平行板距離，如圖 3.1(a)，其中 $R/2$ 為導電區塊連接穿隧接面的電阻大小，當然 C 只是兩個導電區塊的整體電容 C_0 的一小部分。因為導電區塊面積很大， C_0 因此很大，所以當一個電子從一中性導電區塊傳導至鄰近區塊所需要的充電能量(charging energy)為 $e^2/2C_0$ 幾乎是可以忽略的，有別於小體積的金屬顆粒的電荷傳輸行為，其行為由充電能量所主導[2]。

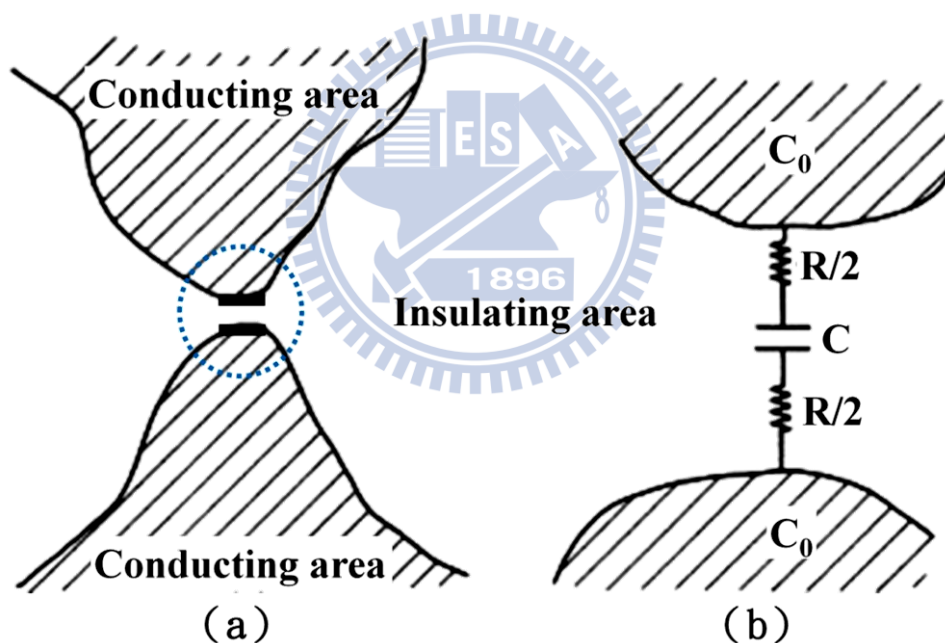


圖 3.1 (a)兩個非常靠近的導電區塊與電子穿隧發生的位置(粗體線處)；(b)穿隧接面的電路近似圖[8]。

由於熱能的影響，在導電區塊與穿隧介面之間電子會隨機的傳導，造成穿隧介面瞬間有過多或過少的電荷分佈，因此產生一個電壓差的擾動。為了去計算這個由熱擾動產生的壓差，將圖 3.1(b)轉變為圖 3.2 的等效電路[8]，利用強生擾動理論(Johnson noise voltage generator) [11,12]，定義擾動壓差 $\langle V_f^2 \rangle = 4kTRdf$ ， V_f 是

電阻在小頻率區間 df 的擾動壓差， $\langle \rangle$ 為熱平均的符號， k 為波茲曼常數，所以在穿隧接面由熱擾動產生的壓差，其平方的平均可以表示為：

$$\langle V_T^2 \rangle = \int_0^\infty \frac{4kTRdf}{(2\pi fCR)^2 + \left(1 + \frac{C}{C_0}\right)^2} \quad (3-1a)$$

由於 $C \ll C_0$ ，因此 $\frac{C}{C_0}$ 這項可以省略，由(3-1a)可得：

$$\langle V_T^2 \rangle = kT/C \quad (3-1b)$$

從(3-1b)可知， $\langle V_T^2 \rangle$ 與接面電容成反比，因為一般在無序材料中穿隧接面的面積通常很小，這造成很大的熱擾動壓降在這個接面，預期此壓降對電子穿隧現象有絕對的影響性。

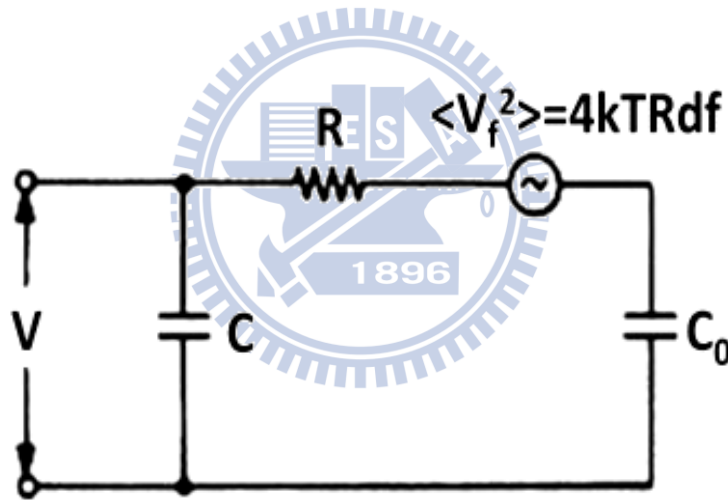


圖 3.2 穿隧接面之等效電路示意圖[8]。

另一方面，我們可以假設系統為一維自由度的系統，並利用能量均分定理 (equipartition theorem)[13]:

$$\frac{1}{2}C \langle V_T^2 \rangle = \frac{1}{2}kT \quad (3-2)$$

因為能量均分定理是由波茲曼分佈(Boltzmann distribution)所推導出來的結果，所以我們可以猜測熱擾動的機率正比於 $\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$ ，其中 ΔE 是系統離開平衡態

所需要的能量。一般而言，考慮一個電容外加偏壓 V_A ，並考慮熱擾動造成的偏壓 $\pm V_T$ ，可得：

$$\Delta E = \frac{1}{2}C(V_A \pm V_T)^2 - \frac{1}{2}CV_A^2 \mp CV_TV_A \quad (3-3a)$$

式(3-3a)中的前兩項為電容電位能的改變，而最後一項則為外加偏壓所貢獻，展開後可得 $\Delta E = \frac{1}{2}CV_T^2$ ，藉此可得到熱擾動機率函數為[14]：

$$P(V_T) = \left(\frac{2C}{\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}CV_T^2 / kT \right) \quad (3-3b)$$

式(3-3b)中指數項前為將 $P(V_T)$ 在 $0 \leq V_T < \infty$ 區間積分歸一化(Normalization)所得，利用熱擾動機率可計算得到 $\langle V_T^2 \rangle$ ：

$$\langle V_T^2 \rangle = \int_0^{\infty} V_T^2 P(V_T) dV_T = kT/C \quad (3-4)$$

這結果與式(3-1b)所推導的不謀而合。

3.2 單一穿隧接面 (Single-junction) 之特性

由 3.1 小節所討論的結果可知，造成電荷穿隧接面的電場來源有兩個部分，一是熱擾動電場 ε_T (fluctuating field)；另一為外加電場 ε_A (applied field)。需要注意的是，這裡的外加電場與巨觀下外加的平均電場有所不同，因其排除了導電區塊的電場與電荷濃度差所造成的電場，預期(1) ε_A 將大於巨觀下外加的平均電場 M 倍，而 M 可以由導電區塊的平均尺寸與穿隧接面的平均寬度粗估；(2)此外 ε_A 的方向平行於電荷穿隧與熱擾動電場 ε_T 的方向，而不是巨觀下電場的方向。

由於熱擾動所產生的電場方向與外加電場 ε_A 同向或反向，因此接面所感受到的全部電場為： $\varepsilon_A + \varepsilon_T$ 或 $\varepsilon_A - \varepsilon_T$ ，若是 $\varepsilon_A \ll |\varepsilon_T|$ 則電場所產生的穿隧電流密度為 $\frac{1}{2}j(\varepsilon_A + \varepsilon_T)$ 與 $\frac{1}{2}j(\varepsilon_A - \varepsilon_T)$ 且方向相反(因為 ε_T 與 ε_A 同向或反向的機率相同，

所以在兩方向的電流密度各乘上1/2)。所以沿著外加電場方向的總穿隧電流密度可以表示為:

$$\Delta j = \frac{1}{2} [j(\varepsilon_T + \varepsilon_A) - j(\varepsilon_T - \varepsilon_A)] \quad (3-5)$$

由式(3-5)定義出部分電導率(partial conductivity) $\sum(\varepsilon_T)$:

$$\sum(\varepsilon_T) = \lim_{\varepsilon_A \rightarrow 0} \frac{\Delta j}{\varepsilon_A} = \frac{dj(\varepsilon_T)}{d\varepsilon_T} \quad (3-6)$$

藉由式(3-6)可得熱擾動穿隧電導率 σ :

$$\sigma = \int_0^\infty P(\varepsilon_T) \sum(\varepsilon_T) d\varepsilon_T = \int_0^\infty P(\varepsilon_T) \frac{dj(\varepsilon_T)}{d\varepsilon_T} d\varepsilon_T \quad (3-7)$$

當外加一個很大的電場，穿隧接面的電導可以預期呈現一個非歐姆式(non-ohmic)的現象，藉由忽略與外加電場反向的微小電子流與熱平均的同向電流，且與外加電場同向電流密度為 $\frac{1}{2} j(\varepsilon_A + \varepsilon_T)$ 與 $\frac{1}{2} j(\varepsilon_A - \varepsilon_T)$ ，因此在大的外加電場下，電流密度可以表示成:

$$j_H = \frac{1}{2} \left[\int_0^\infty j(\varepsilon_A + \varepsilon_T) P(\varepsilon_T) d\varepsilon_T + \int_0^{\varepsilon_A} j(\varepsilon_A - \varepsilon_T) \times P(\varepsilon_T) d\varepsilon_T \right] \quad (3-8)$$

除了修正穿隧機率之外，擾動電壓會對熱活化平行傳導機制(parallel conduction mechanism of thermal activation)的位障有直接的影響。然而，熱活化的現象在低溫時可以被忽略，且其行為在高溫時與熱擾動導致穿隧效應的行為是不可區分的，因此，只考慮熱擾動導致穿隧就足以解釋穿隧接面的電荷傳導特性。

為了探討穿隧電導與電場及溫度的關係，找到電流密度與電場的關係式是必須的，在接下來的小節中，我們推導計算出式(3-7)與式(3-8)的值。

3.2.1 與電場相依之穿隧電流

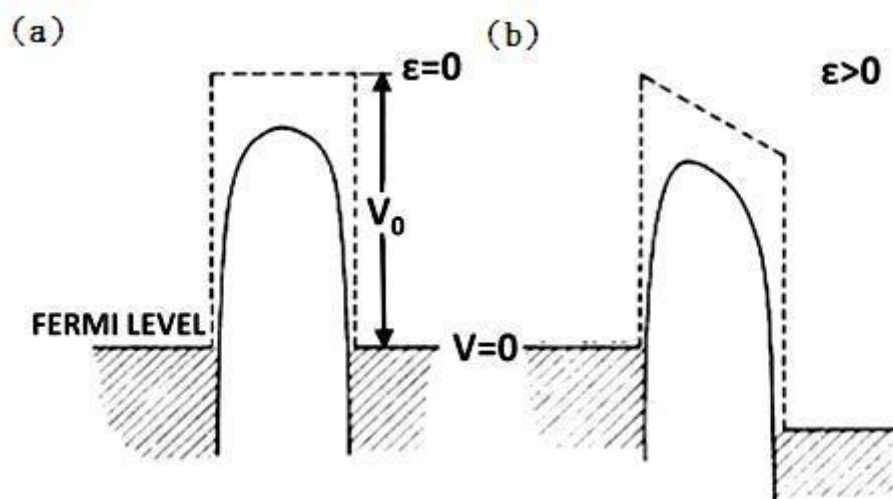


圖 3.3 (a) 無電場作用下的位障；(b) 受到電場影響之位能障示意圖；其中虛線表示未受到假想力之位障，實線為式 (3-9) 計算得到，其中 $\lambda = 0.05$ [8]。

我們從考慮一個假想力修正(image force corrected)的方形位障[15-18]開始計算穿隧電流，如圖 3.3 所示[8]，假想力修正去除發散場的效應，也就是位障並不會呈現方形的形狀，會有一個平滑的改變。假想力修正可以使得位障做很大的改變，從方型變化至拋物線的形狀，可以依照電壓擾動來選擇不同的形狀。當外加電場存在時，穿隧位障可以表示為[19]:

$$V(u, \bar{\epsilon}) = V_0 \left[1 - \lambda/u(1-u) - \bar{\epsilon}u \right] \quad (3-9)$$

在式(3-9)中，定義導電區塊的費米能階為 $V = 0$ ， V_0 為沒有假想力修正的位障高度、 $u = x/w$ 為空間變數， x 為與左邊接面的距離、 w 為位障的寬度、電場 $\bar{\epsilon} = \epsilon ew/V_0$ 以 $\epsilon_v = V_0/ew$ 為單位表示。

在這個位障的表示式中，引進一個無單位的參數:

$$\lambda = 0.7 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 K V} \quad (3-10)$$

藉由這個參數，用來調變位障的形狀，其中 e 為電子電荷量、 K 為絕緣體位障的介電常數。

$V(u, \bar{\varepsilon})$ 是一個以 u 為變數的峰值函數(peak function)，其最大值為 $V_m = V(u^*, \bar{\varepsilon})$ ， u^* 滿足 $(\partial V / \partial u)_u = 0$ ，為一個以 $\bar{\varepsilon}$ 為遞減的函數。給定 λ 值後， $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_0$ 時 $V_m = 0$ ，由圖 3.4 可知 $\bar{\varepsilon}_0$ 與 λ 的關係[8]，當 $\lambda = \frac{1}{4}$ 、 $\bar{\varepsilon} = 0$ ， $V_m = 0$ ；即使在沒有外加電場的情況下 $V_m \leq 0$ ，這樣的穿隧位障是沒有意義的，所以 λ 最大值為 $\frac{1}{4}$ 。

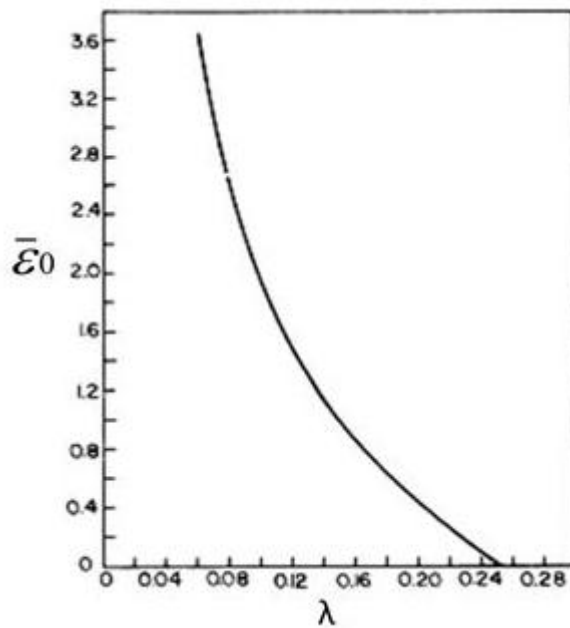


圖 3.4 $\bar{\varepsilon}_0$ 與 λ 之關係圖[8]。

在此為了方便區別 $V_m \geq 0$ 及 $V_m \leq 0$ ，定義一個新的參數 $\alpha = \bar{\varepsilon} / \bar{\varepsilon}_0$ ，當 $\alpha = 1$ ， $V_m = 0$ ，接下來我們將說明當 $\alpha \geq 1$ 及 $\alpha \leq 1$ ，有什麼明顯不同。

在穿隧接面的電流密度可以表示成[20]:

$$j(\varepsilon) = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E, \alpha) \int \frac{d^2 k_{\parallel}}{(2\pi)^2} \left[f(E + E_{\parallel}) - f(E + E_{\parallel} + e\alpha\varepsilon_0 w) \right] \quad (3-11)$$

其中 \hbar 為普朗克常數(Planck's constant)、 E 為在穿隧方向電子的能量、 k_{\parallel} 是波向

量平行於穿隧界面、 $E_{\parallel} = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m}$ (m 為電子的有效質量)、 $\varepsilon_0 = \bar{\varepsilon}_0 \varepsilon_v$ 、

$f(E) = \frac{1}{1 + \exp(E/kT)}$ 為費米分佈，利用 WKB 近似，位障傳輸因子 $D(E, \alpha)$ 可以

表示為[21-23]:

$$D(E, \alpha) = \left\{ 1 + \exp[F(E, \alpha)] \right\}^{-1}, \quad E \leq V_m \quad (3-12)$$

其中

$$F(E, \alpha) = 2\chi w \int_{u_1}^{u_2} \left(\frac{V(u, \alpha) - E}{V_0} \right)^{1/2} du \quad (3-13)$$

$\chi = (2mV_0/\hbar^2)^{1/2}$ 為穿隧常數、 u_1 與 $u_2 (\geq u_1)$ 為被積函數的零點。當 $E \geq V_m$ ，WKB

近似也提供了一個傳輸因子[21-23]，可以平滑的聯結式(3-12)，當 E 值極大，

$D(E, \alpha)$ 會趨近於 1，然而 $D(E, \alpha)$ 也可以改寫成以下形式[24]:

$$D(E, \alpha) = \begin{cases} \exp[-F(E, \alpha)] & E \leq V_m \\ 1 & E > V_m \end{cases} \quad (3-14)$$

因為式(3-14)在數學上的計算較容易，且誤差與 WKB 近似的結果很小，因此接下來計算中都採用這個式子做計算。

對式 (3-11) 的 $k_{||}$ 做積分，可得下式：

$$j(\alpha) = \frac{me}{8\pi^2\hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E, \alpha) \left[kT \ln \left(\frac{1 + \exp(-E/kT)}{1 + \exp[-(E + e\alpha\varepsilon_0 w)/kT]} \right) \right] \quad (3-15)$$

式(3-15)中， $kT \ln [1 + \exp(-E/kT)]$ 是一個隨溫度遞增的函數，而 $D(E, \alpha)$ 為一個

以 E 為變數的指數型增加函數，電子受到熱活化的影響由 $E < 0$ 至 $E > 0$ 的過程

中，穿隧機率將被大幅增加；然而在低溫時，費米能階會出現尖銳的形狀(sharp

Fermi level)，可近似為[25]:

$$kT \ln [1 + \exp(-E/kT)] \cong \begin{cases} 0 & E > 0 \\ -E & E < 0 \end{cases} \quad (3-16)$$

用同樣的方法近似 $kT \{1 + \exp[-(E + e\alpha\varepsilon_0 w)/kT]\}$ 這個項，則式(3-15)可以改寫成:

$$j(\alpha) = \frac{me}{8\pi^2\hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E, \alpha) \Theta(E) \quad (3-17a)$$

$$\Theta(E) = \begin{cases} 0 & E > 0 \\ -E & -e\alpha\varepsilon_0 w < E < 0 \\ e\alpha\varepsilon_0 w & E < -e\alpha\varepsilon_0 w \end{cases} \quad (3-17b)$$

當 $V_m > 0$ ($\alpha < 1$)、 $E < 0$ ，可以觀察到障穿隧機率會迅速地降低，因此大部分的穿隧行為發生在 $E = 0$ 的位置，所以我們利用冪級數在 $E = 0$ 處對 $F(E, \alpha)$ 展開，取前兩項作近似可得到：

$$F(E, \alpha) \cong 2\chi w \xi(\alpha) - \frac{2\chi w}{V_0} \eta_0(\alpha) E \quad (3-18a)$$

$$\xi(\alpha) = \int_{u_3}^{u_4} \left(1 - \frac{\lambda}{u(1-u)} - \alpha \bar{\varepsilon}_0 u \right)^{1/2} du \quad (3-18b)$$

$$\eta_0(\alpha) = \frac{1}{2} \int_{u_3}^{u_4} \frac{du}{\left(1 - \frac{\lambda}{u(1-u)} - \alpha \bar{\varepsilon}_0 u \right)^{1/2}} \quad (3-18c)$$

其中 u_3 與 u_4 ($> u_3$) 為 $V(u, \alpha)$ 的零點，而 $\eta_0(\alpha)$ 則是藉由 $\partial F(E, \alpha) / \partial E|_{E=0}$ 所求得。將式 (3-18) 與式 (3-14) 帶入式 (3-17) 可得：

$$j(\alpha) = \frac{me}{8\pi^2\hbar^3} \exp[-2\chi w \xi(\alpha)] \times \int_{-\infty}^0 dE \Theta(E) \exp\left[\frac{2\chi w}{V_0} \eta_0(\alpha) E\right], \quad \varepsilon < 1 \quad (3-19)$$

式(3-19)中，由於 $\exp[2\chi w \eta_0(\alpha) E / V_0]$ 這個項的存在，使得 $\Theta(E)$ 只有在 $E \cong 0$ 處變化較大，因此，我們在 $-\infty < E < 0$ 的區間，令 $\Theta(E) \cong -E$ ，而不會發生太大的錯誤。則式 (3-19) 的積分結果為：

$$j(\alpha) = \frac{me}{8\pi^2\hbar^3} \left(\frac{V_0}{2\chi w \eta_0(\alpha)} \right)^2 \exp[-2\chi w \xi(\alpha)], \quad \alpha < 1 \quad (3-20)$$

當 $V_m < 0$ ($\alpha > 1$) 時，式 (3-17) 可以寫成：

$$j(\alpha) = \frac{me}{8\pi^2\hbar^3} \left[\int_{-\infty}^{V_m} dE \exp[-F(E, \alpha)] \Theta(E) + \int_{V_m}^0 dE \Theta(E) \right] \quad (3-21)$$

將式(3-21)的 $F(E, \alpha)$ 這個項對 V_m 以冪級數展開，可得：

$$F(E, \alpha) \cong -\frac{2\chi w}{V_0} \eta_1(\alpha)(E - V_m) \quad (3-22a)$$

其中

$$\eta_1(\alpha) = -\frac{V_0}{2\chi w} \frac{\partial F(E, \alpha)}{\partial E} \Big|_{E=V_m} = \frac{\pi}{2(\alpha\bar{\varepsilon}_0)^{1/2}} \left(\frac{u^*(1-u^*)(1-2u^*)}{1-3u^*(1-u^*)} \right)^{1/2} \quad (3-22b)$$

u^* 為位障最大值時的位置，其滿足：

$$0 = \frac{\partial V(u, \alpha)}{\partial u} \Big|_{u=u^*} = \frac{1-2u^*}{(u^*)^2(1-u^*)^2} - \frac{\alpha\bar{\varepsilon}_0}{\lambda} \quad (3-23)$$

由於 $|V_m| < e\alpha\varepsilon_0 w$ 在 $V_m < 0$ 時恆成立(由式 3-25 可知)，因此我們將 $\Theta(E)$ 代入式

(3-21) 在 $-e\alpha\varepsilon_0 w < E < 0$ 的區間，由式 (3-21) 可得：

$$\begin{aligned} j(\alpha) &= \frac{me}{8\pi^2\hbar^3} \left[\frac{V_m^2}{2} + \int_{-\infty}^{V_m} dE \exp\left(\frac{2\chi w}{V_0} \eta_1(\alpha)(E - V_m)\right) (-E) \right] \\ &= \frac{me}{8\pi^2\hbar^3} \left[\frac{V_m^2}{2} + \left(\frac{V_0}{2\chi w \eta_1(\alpha)}\right)^2 \left(1 - \frac{2\chi w}{V_0} \eta_1(\alpha) V_m\right) \right], \quad \alpha > 1 \end{aligned} \quad (3-24)$$

此外，藉由數值分析結果，在 $V_m < 0$ 時， V_m 可近似為：

$$V_m \cong 2.2\lambda V_0 \bar{\varepsilon}_0 (1 - \alpha) \quad (3-25)$$

將式 (3-25) 代入式 (3-24) 中，並且結合在 $\alpha > 1$ 與 $\alpha < 1$ 時， $j(\alpha)$ 的結果，可得：

$$j(\alpha) = \begin{cases} j_0(\alpha) \exp[-2\chi w \xi(\alpha)] & \alpha \leq 1 \\ j_1(\alpha) & \alpha > 1 \end{cases} \quad (3-26a)$$

$$j_0(\alpha) = \frac{j_{00}}{\eta_0^2(\alpha)}, \quad \alpha \leq 1 \quad (3-26b)$$

$$j_1(\alpha) = j_{00} \left(\frac{1}{\eta_1^2(\alpha)} + 9.68(\lambda\chi w \bar{\varepsilon}_0)^2 (1-\varepsilon)^2 - 4.4(\lambda\chi w \bar{\varepsilon}_0) \frac{1-\varepsilon}{\eta_1(\varepsilon)} \right), \quad \alpha > 1 \quad (3-26c)$$

$$j_{00} = \frac{\pi m e V_0^2}{4 \chi^2 w^2 h^3} \quad (3-26d)$$

其中 $h = 2\pi\hbar$ ；由於 η_0 與 η_1 的定義， $\eta_0(1) = \eta_1(1)$ ，所以 $j(\alpha)$ 在 $\alpha = 1$ 處連續。由

$j(\alpha)$ 我們也可得到 $\sum(\alpha)$ 的表示方法：

$$\sum(\alpha) = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{dj(\alpha)}{d\alpha} = \begin{cases} \sum_0(\alpha) \exp[-2\chi w \xi(\alpha)] \\ \sum_1(\alpha) \end{cases}, \quad j(\alpha) \quad (3-27a)$$

其中

$$\sum_0(\alpha) = -\sum_{00} \frac{1}{\eta_0^2(\alpha)} \left[\frac{1}{\eta_0(\alpha)} \frac{d\eta_0(\alpha)}{d\alpha} + \chi w \frac{d\xi(\alpha)}{d\alpha} \right], \quad \alpha \leq 1 \quad (3-27b)$$

$$\sum_1(\alpha) = \sum_{00} \left[\frac{2.2\lambda\chi w \bar{\varepsilon}_0}{\eta_1(\alpha)} - \frac{1}{\eta_1^3(\alpha)} \frac{d\eta_1(\alpha)}{d\alpha} + \left(\frac{2.2\lambda\chi w \bar{\varepsilon}_0}{\eta_1^2(\alpha)} - 9.68(\lambda\chi w \bar{\varepsilon}_0)^2 (1-\varepsilon) \right) \right], \quad \alpha > 1 \quad (3-27c)$$

$$\sum_{00} 2j_{00}/\varepsilon_0 \quad (3-27d)$$

$\sum_0(\alpha)$ 和 $\sum_1(\alpha)$ 是以 α 為變數的函數，其變化程度相當緩慢。因此，從式(3-27a)

可以知道，當 $\alpha \leq 1$ ，接面電導率是以指數函數遞增；只有當 $\alpha > 1$ 時，其變化率為緩慢的改變。

3.2.2 熱擾動導致的穿隧導電率

得到熱平均的 $\sum(\alpha)$ 後，可以從式(3-7)計算出界面電導。

$$\sigma = \left(\frac{4T_1}{\pi T}\right)^{1/2} \left[\int_0^1 d\alpha_T \sum_0(\alpha_T) \exp\left(-\frac{T_1}{T} \alpha_T^2 - \frac{T_1}{T_0} \phi(\alpha_T)\right) + \int_1^\infty d\alpha_T \sum_1(\alpha_T) \exp\left(-\frac{T_1}{T} \alpha_T^2\right) \right] \quad (3-28a)$$

在此定義出新的參數 T_0 與 T_1 以及函數 $\phi(\alpha)$ ：

$$T_1 = a\varepsilon_0^2/k \quad (3-28b)$$

$$T_0 = T_1/2\chi w\xi(0) \quad (3-28c)$$

$$\phi(\alpha) = \xi(\alpha)/\xi(0) \quad (3-28d)$$

其中， $\phi(0)=1$ 、 $\phi(1)=0$ 。

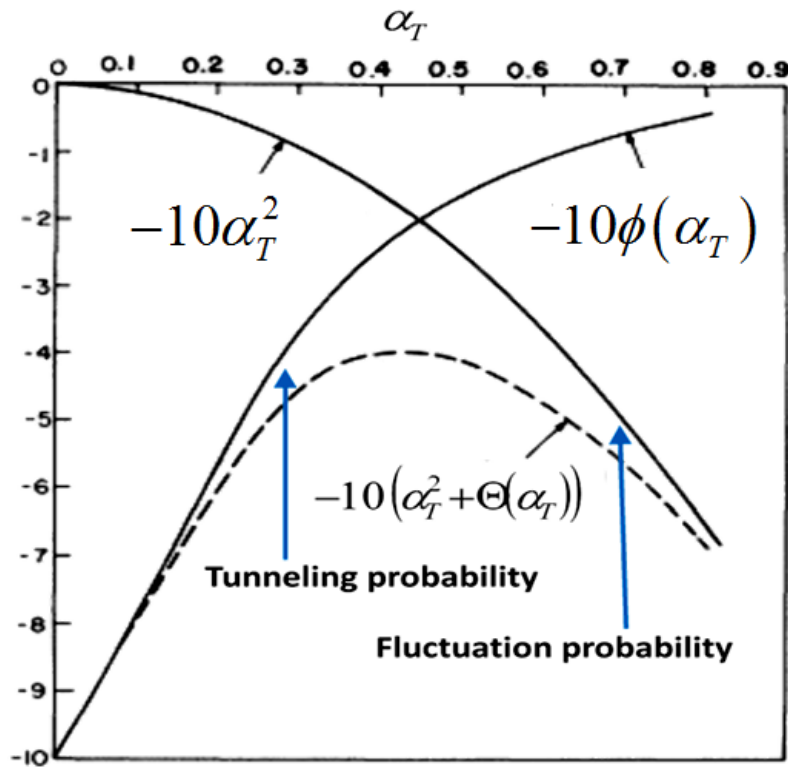


圖 3.5 函數 $-T_1\phi(\alpha_T)/T_0$ 與 $-T_1\alpha_T^2/T$ 在給定參數後作圖結果[8]。

圖 3.5 繪製函數 $-T_1\phi(\alpha_T)/T_0$ 與 $-T_1\alpha_T^2/T$ [8]，由圖中可知，當 α_T 值較小時，穿隧機率隨著場的增大迅速增加，而擾動機率則隨著場的增大而降低；當 α_T 值較大時，兩者的行為則剛好相反。如圖中的虛線所示，將兩個影響的因子疊加後，函數會隨著場的增大而增加，之後在 $\alpha_T = \alpha^*$ 時會有最大值出現後，再逐漸減小。由於在指數函數中存在有最大值，這代表式 (3-28a) 中的第一個積分項會有峰值產生，可預料與溫度相依的 σ 將受到 α^* 所支配，因此將式(3-28a)重寫成：

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{T_1}{T}(\alpha^*)^2 - \frac{T_1}{T_0}\phi(\alpha^*)\right] \quad (3-29)$$

$$\sigma_0 = \exp\left[\frac{T_1}{T}(\alpha^*)^2 + \frac{T_1}{T_0}\phi(\alpha^*)\right] \left(\frac{4T_1}{\pi T}\right)^{1/2} \times \left[\int_0^1 d\alpha_T \sum_0(\alpha_T) \exp\left(-\frac{T_1}{T}\alpha_T^2 - \frac{T_1}{T_0}\phi(\alpha_T)\right) + \int_0^\infty d\alpha_T \sum_1(\alpha_T) \exp\left(-\frac{T_1}{T}\alpha_T^2\right)\right] \quad (3-30)$$

當 $-\left[\frac{T_1}{T}\alpha^2 + \frac{T_1}{T_0}\phi(\alpha)\right]$ 有最大值時， $\alpha = \alpha^*$ 且在 $0 \leq \alpha \leq 1$ 區間中。 σ_0 為一以 T 為變數相較於指數函數變化相當緩慢的函數，因此，我們可以視其為一常數。

在高溫與低溫情況下， σ 的行為可由式 (3-29) 推論得知。由於 α^* 隨著溫度降低而減少，可知在低溫時 α^* 的值極小，因此可得 $-\phi(\alpha) \cong S_\alpha$ ，其中 S 為 $\phi(\alpha)$ 在 $\alpha = 0$ 處的斜率。當 T 趨近於 0 時， $\alpha^* = (S/2T_0)T$ 且 $-(T_1/T)(\alpha^*)^2 \rightarrow 0$ 。結論可得，在溫度很低的情況下， σ 與溫度無關，因此預期可簡化為

$\sigma_0 \exp[-2\chi w \zeta(0)]$ ，呈現簡單彈性穿隧行為；隨著溫度升高， α^* 亦隨之增加，直到其值為 1。然而由於 α^* 定義位於 0 到 1 的區間中，因此當溫度再繼續上升，其值將飽和於 1 處。因此在高溫的情況下，其行為為熱活化現象，形式為 $\sigma_0 \exp[-T_1/T]$ 。

圖 3.6 為電阻率 $\ln(\rho/\rho_0)$ 與 $1/T$ 關係圖[8]，其中 $\rho=1/\sigma$ ，給定 $T_1=50K$ 、 $T_0=5K$ 。由圖可知，隨著 λ 值的改變，也就是意味著調位障形狀的改變，因此可以在高溫熱活化傳輸與低溫不隨溫度改變的穿隧現象中，有明顯不同變化的結果。一般而言，當位障形狀上較接近方形也就是 λ 值較小時，其 $\ln(\rho/\rho_0)$ 值在低溫漸進的行為與位障較為圓滑時(λ 較大)的行為相比，變化較為緩慢。

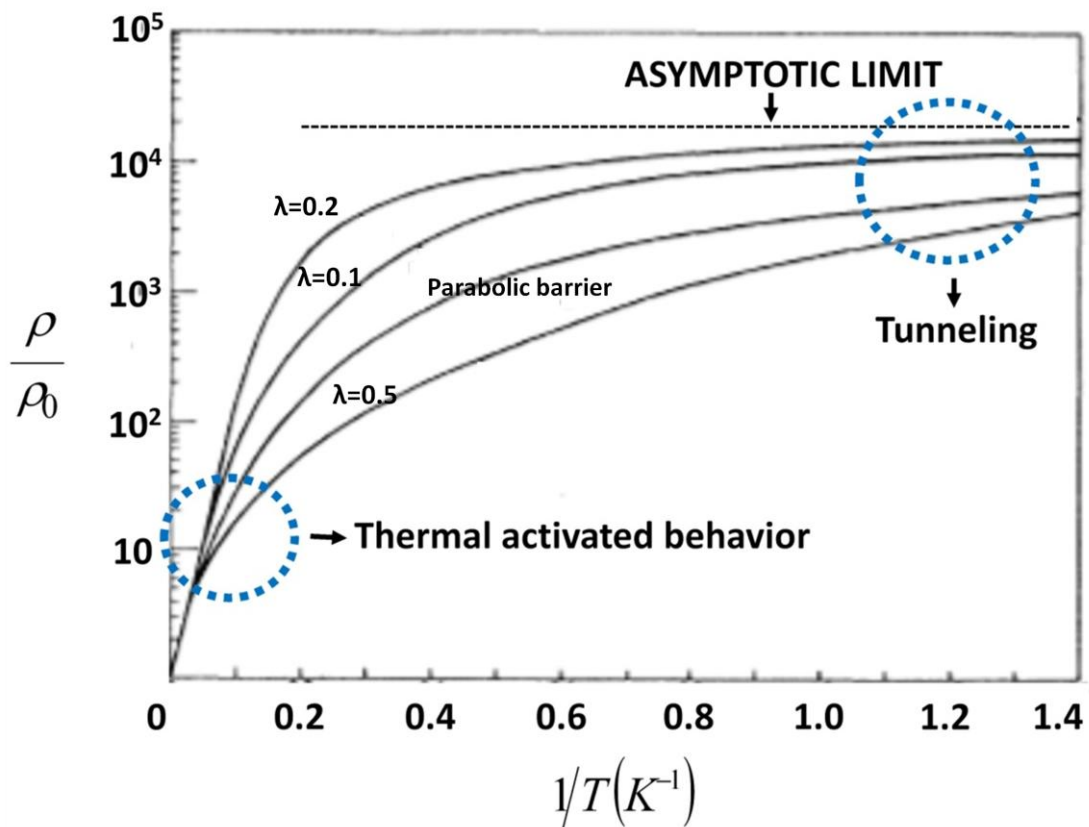


圖 3.6 歸一化後熱擾動導致穿隧電阻率 $\ln(\rho/\rho_0)$ 在固定 $T_0=5K$ 與 $T_1=50K$ ，不同形狀位能障下，對 $1/T$ 關係圖 [8]。

3.2.3 拋物線穿隧位障

拋物線形式的位障，定義為：

$$V_p(u, \alpha) = V_0 [u(1-u) - \alpha \bar{\epsilon}_0 u] \quad (3-31)$$

式(3-31)為方形位障在假想力修正下的拋物線位障[16,26]，此近似結果與式(3-9)代入 $\lambda=0.07$ 的值，兩者誤差最小。

在式(3-29)中，只有 $\phi(\alpha)$ 函數與位障有關，所以對於拋物線形式的位障可以表示成：

$$\phi(\alpha) = \frac{\int_0^{1-\alpha} [u(1-u) - \alpha u]^{1/2} du}{\int_0^1 [u(1-u)]^{1/2} du} = (1-\alpha)^2 \quad (3-32)$$

其中對於此位障，對其計算得 $\bar{\varepsilon}_0 = 1$ ，且分母的被積函數的零點為0與 $1-\alpha$ ，將式(3-32)代入 $-\left[(T_1/T)\alpha^2 + (T_1/T_0)\phi(\alpha)\right]$ 計算可得：

$$\alpha^* = T/(T+T_0) \quad (3-33)$$

將式(3-32)與式(3-33)代入式(3-29)，最後可以得到電導率：

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_1}{T+T_0}\right) \quad (3-34)$$

利用式(3-34)，我們可以知道電阻率 $\rho (=1/\sigma)$ 的行為變化繪製圖 3.6。

藉由式(3-34)我們可以更清楚的了解 T_0 的物理意義與熱擾動對穿隧位障的影響。 T_0 可視為一個轉折溫度，當溫度大於 T_0 時，熱擾動效應開始變得重要。當 $T \ll T_0$ 或 $T \rightarrow \infty$ ，式(3-34)可以近似為 $\sigma \cong \sigma_0 \exp(-\pi\chi w/4)$ ，此時電導率與溫度無關且只與穿隧位障的結構有關，可視為簡單的穿隧行為。當溫度從 $T \ll T_0$ 增加至 $T \cong T_0$ ， $\frac{T_1}{T+T_0}$ 逐漸變小，意味著電子所要穿隧的位障高度受到熱擾動所造成的壓差影響而降低。此外，此函數為指數函數，亦可知當 T 與 T_0 的數量級相同時，穿隧位障的變化將最為迅速。

3.3 多個穿隧界面且隨機分佈

一個無序的材料，必定包含無數個穿隧界面，且為隨機分佈，因此我們必須將前面所推導的單一穿隧界面特性延伸至多個穿隧界面時的情形。在上一個小節中，我們推導出單一界面的電導率，而在無序材料中，每個界面都有不同電導，其皆可用不同的 T_0 與 T_1 表示，而每個穿隧界面交叉的地方，將形成新的導電路徑，藉此連結每個穿隧界面。

在這樣的系統，整體的電導率可以由 Kirkpatrick 與 Bernasconi 提出的自洽等效介質理論(self-consistent effective medium theory)計算得到[8,9,10]，在這個理論中，將這些穿隧界面的電導率看做一個固定的值 σ_m ，所以材料整體的電導率只要乘上一個常數就可以表示，而 σ_m 這個值可以由式(3-35)來決定，

$$\int d\bar{\sigma} \frac{D(\bar{\sigma})}{\bar{\sigma} + \left(\frac{1}{2}z-1\right)\sigma_m} = \frac{2}{z\sigma_m} \quad (3-35)$$

其中 $\bar{\sigma} = \sigma / \sigma_0$ 、 $\bar{\sigma}_m = \sigma_m / \sigma_0$ ， σ_0 是一個倍率的常數， $D(\bar{\sigma})$ 是這些電導率的分布函數， z 為穿隧界面的平均數目，最後這個積分範圍為電導率的所有可能值。

在固定的溫度 T ， $\bar{\sigma}$ 與 T_1 以及 T_0 有直接關係，所以我們可以寫下：

$$D(\bar{\sigma})d\bar{\sigma} = \left[\int_0^\infty dT_1 D(T_1) D(T_0(\bar{\sigma}, T_1)) \left| \frac{\partial T_0}{\partial \bar{\sigma}} \right| \right] d\bar{\sigma} \quad (3-36)$$

$D(T_1)$ 、 $D(T_0)$ 分為 T_1 以及 T_0 的分布函數，其中我們將 T_0 視為與 $\bar{\sigma}$ 以及 T_1 的函數，

將式(3-36)中 $\bar{\sigma}$ 變數變換為 T_0 的函數，使得

$$\int D(\bar{\sigma})d\bar{\sigma} \rightarrow \int_0^\infty \int_0^\infty dT_1 dT_0 D(T_1)D(T_0) \quad (3-37)$$

藉由式(3-37)可以改寫式(3-35)為：

$$\int_0^\infty \int_0^\infty dT_1 dT_0 \frac{D(T_1)D(T_0)}{\bar{\sigma} + \left(\frac{1}{2}z-1\right)\bar{\sigma}_m} = \frac{2}{z\bar{\sigma}_m} \quad (3-38)$$

為了求得 $\bar{\sigma}_m$ ，將 $D(T_1)$ 、 $D(T_0)$ 以對數正態(log-normal)分布表示[27]:

$$D(y) = \frac{1}{2\pi \ln \mu} \frac{1}{y} \exp\left[-\frac{(\ln y)^2}{2(\ln \mu)^2}\right] \quad (3-39)$$

其中 $y = T_1/T_1^m$ 或 T_0/T_0^m ， T_1^m 、 T_0^m 分別為 $D(T_1)$ 、 $D(T_0)$ 分布函數的中間數(median values)，而 μ 則是控制這個分布函數寬度的參數。如圖 3.7[8]， $D(y)$ 為 y 的峰值函數，當 $y \rightarrow 0$ 以及 $y \rightarrow \infty$ ， $D(y) \rightarrow 0$ ；且當 $\mu \rightarrow 1$ 時，此時 $D(y)$ 為一 delta function，在這種情形下從式(3-38)可以證明出：

$$\bar{\sigma}_m = \bar{\sigma}(T_1^m, T_0^m) \quad (3-39)$$

也就是說，材料整體電導率的形式與單一穿隧接面時的電導率形式相同，可以利用 T_1 與 T_0 來描述，其中這兩個值代表著一個平均的結果。

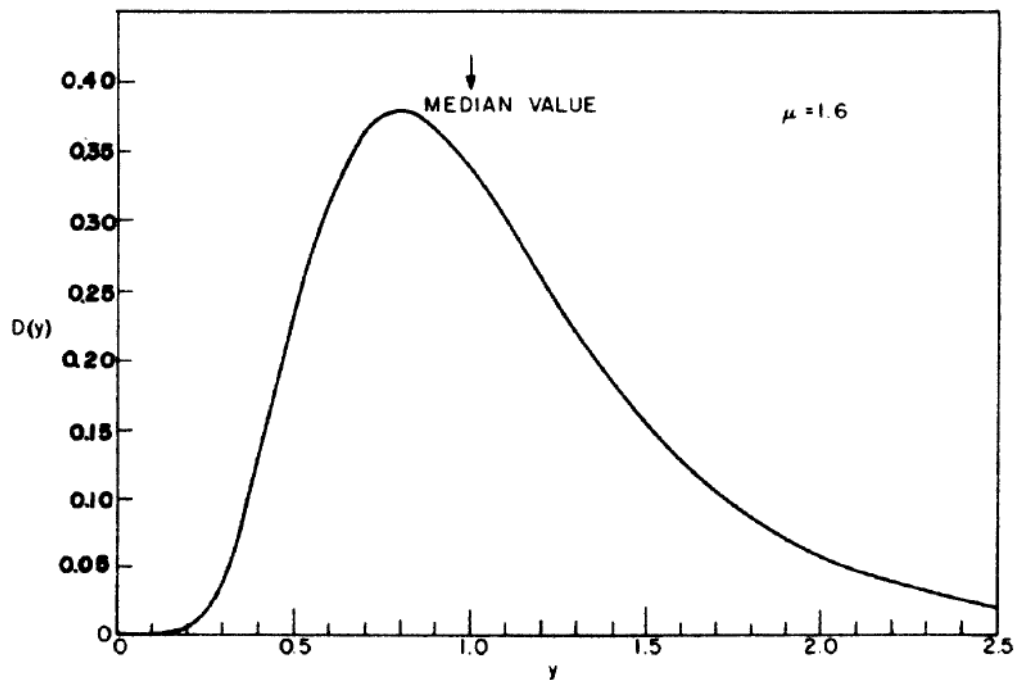


圖 3.7 式(3-39)計算得到的對數正態(log-normal)分布，其中 $\mu = 1.6$ [8]。

參考文獻

- [1]. N. F. Mott, *Philos. Mag.* **19**, 835 (1969)
- [2]. P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44 (1973)
- [3]. P. Sheng, E. K. Sichel, J. I. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1197 (1978)
- [4]. D. Redfield, *Adv. Phys.* **24**, 463 (1975)
- [5]. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977)
- [6]. K. Seeger, W. D. Gill, T. C. Clarke, G. B. Street, *Solid State Commun.* **28**, 873 (1978)
- [7]. P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 18 (1978)
- [8]. P. Sheng, *Phys. Rev. B* **21**, 2180 (1980)
- [9]. S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574 (1973)
- [10]. J. Bernasconi, *Phys. Rev. B* **7**, 2252 (1973)
- [11]. J. Johnson, *Phys. Rev.* **32**, 97 (1928)
- [12]. H. Nyquist, *Phys. Rev.* **32**, 110 (1928)
- [13]. R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. L. Sands, *Feynman Lectures on Physics*, **I**, Chap. 41. (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1963)
- [14]. N. G. van Kampen, *Physica (Utrecht)*, **26**, 585 (1960)
- [15]. W. Schottky, *Z. Phys.* **14**, 63 (1923)
- [16]. A. Sommerfeld, H. Bethe, *Handbuch der Physik*, (Springer, Berlin, 1933)
- [17]. R. H. Fowler, L. W. Nordheim, *Proc. R. Soc. Sect. A* **119**, 173 (1928)
- [18]. W. R. Smythe, *Static and Dynamic Electricity*, Chap. IV. (McGraw-Hill, New York, 1950)
- [19]. J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963)
- [20]. C. B. Duke, *Tunneling in Solids*, Chap. IV. (Academic, New York, 1969)

- [21].E. C. Kemble, *Fundamental Principles of Quantum Mechanics*, Chap. III.
(McGraw-Hill, New York, 1937)
- [22].L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics Non-Relativistic Theory*, Sec.
50. (Addison-Wesley, Reading, Mass, 1958)
- [23].S. C. Miller, Jr., R. H. Good, Jr., *Phys. Rev.* **91**, 174 (1953)
- [24].E. L. Murphy, R. H. Good, Jr., *Phys. Rev.* **102**, 1464 (1956)
- [25].R. H. Good, Jr., E. W. Muller, *Handbuch der Physik*, **21**, 176 (Springer, Berlin,
1956)
- [26].R. Holm, B. Kirschstein, *Z. Tech. Phys.* **16**, 488 (1935)
- [27].C.G. Granqvist and R.A Buhrman, *J. Appl. Phys.* **47**, 2200(1976)



第四章 實驗

本實驗主要是對硒化鉛奈米顆粒陣列 (PbSe nanoparticle arrays) 元件之電性與包覆層之關係探討與研究。然而為了瞭解此材料之特性，實驗當中引進許多儀器與奈米元件製備之技術，因此本章節將先針對製作元件所需的儀器與技術做簡介，最後對於實驗步驟與量測系統進行闡述。

4.1 錳摻雜硒化鉛奈米顆粒的製備

實驗中所使用的錳摻雜硒化鉛奈米顆粒，來自於美國紐奧良大學 Jiye Fang 研究團隊的實驗室，其團隊在 2004 年發表的期刊中[1]，提出如何製作大尺度、可控制形狀的合成方法，如圖 4.1 所示，利用 $\text{Mn}_2(\mu\text{-SeMn})_2(\text{CO})_8$ 為前驅物，成功將 Mn 摻雜進硒化鉛奈米晶體中。他們藉由控制溫度與時間與材料的混合，成功的製作出單晶八面體的錳摻雜硒化鉛奈米晶體，如圖 4.2[1]。

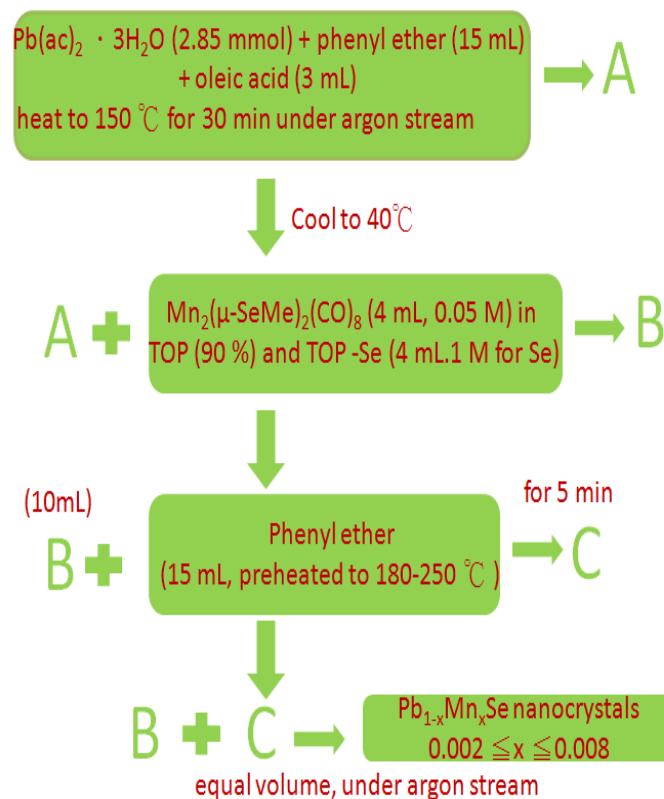


圖 4.1 錳摻雜硒化鉛奈米顆粒的製備流程

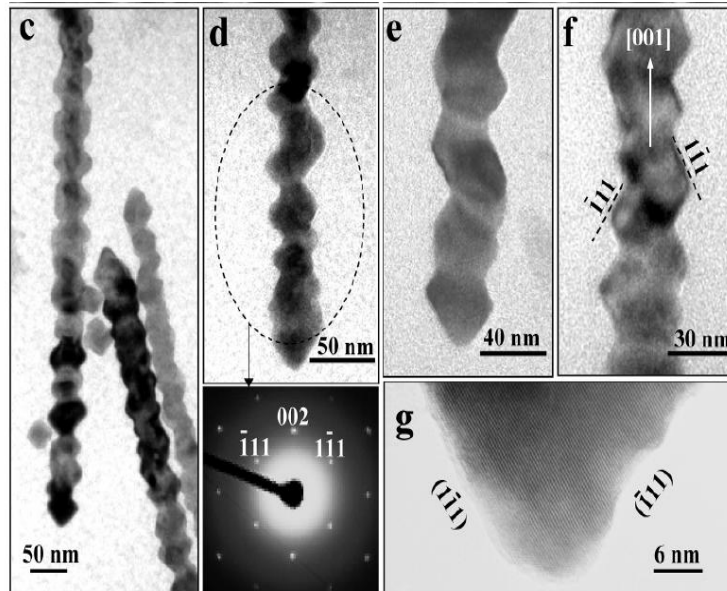
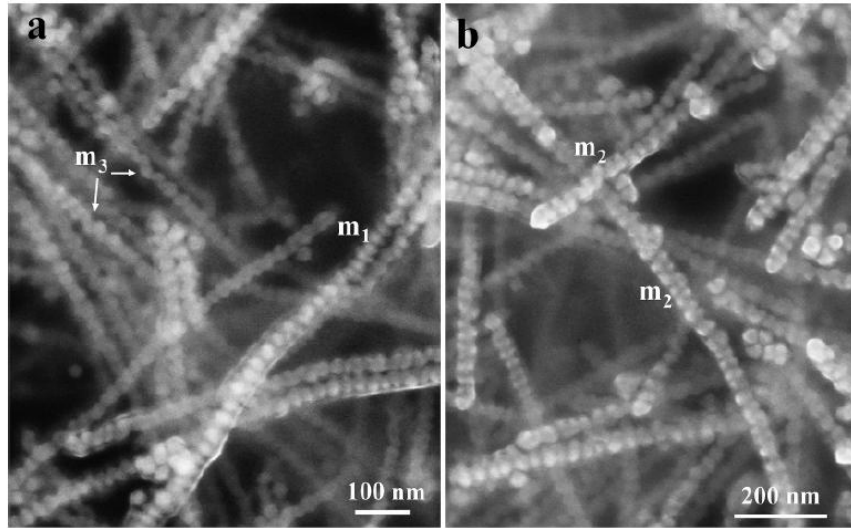


圖 4.2 單晶八面體的錳摻雜硒化鉛奈米晶體[1]。

4.2 製程儀器與技術

為了製作一硒化鉛奈米顆粒元件，我們主要利用的製程技術包含有：電子束微影技術(electron-beam lithography, EBL)、熱蒸鍍系統(thermal evaporation)、熱退火裝置(annealing setup)，利用電子束微影技術去做出我們想要的電極形狀，再藉由熱蒸鍍系統鍍上我們想要的金屬後，將奈米顆粒侷限於電極中間，最後再利用高溫加熱爐進行熱退火或化學處理。

4.2.1 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡主體主要包括電子槍、電磁透鏡、樣品室、電子成像系統與控制系統以及真空幫浦系統所組成，因電子槍曝光源頭不同可以分為兩種熱燈絲式與場發射式，熱燈絲式主要原理為給定一個電流去加熱燈絲，使得燈絲表面的電子獲得足夠的能量，使得電子能量大於燈絲的功函數進而脫離表面；而場發射式則是以強大的電場降低針尖電位障，使得電子可以藉由穿隧效應脫離表面，最後這些電子再經過外加的加速電壓(5~30 keV)形成電子束，因其動量很高，所以物質波波長非常短，解析對非常的高；實驗中由於場發射式電子顯微鏡解析度較好，我們利用來觀測樣品結構；電子束微影的圖形則由熱燈絲電子顯微鏡完成。

兩種掃描式電子顯微鏡，雖然電子槍原理不同，但其成像原理卻為相同，如圖 4.3 所示，利用電磁透鏡與孔徑控制電子束聚焦，使得電子束聚焦於樣品上，當電子撞擊樣品時，主要會射散出背向散射電子(backscattered electrons)、二次電子(secondary electrons)、歐傑電子(Auger electrons)、X-ray 等，我們利用偵測背向散射電子與二次電子來觀察影像，而背向散射電子主要利用來觀察不同原子序的樣品，因背向散射電子的散射的機率與樣品的原子序有關，所以可以利用來觀察樣品原子序的差異性；若是一般成像，則偵測二次電子當作影像的來源。

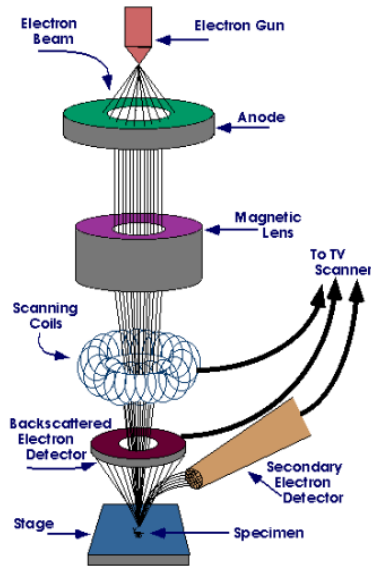


圖 4.3 掃描式電子顯微鏡示意圖[2]。

4.2.2 電子束微影技術

實驗中所使用基板為高摻雜 P 型 Si 基板，上面有黃光微影電極，其是利用設計好的圖形製作成光罩，接著放置於塗滿光阻的基板之上，藉由曝光、顯影過程完成圖形的製作，最後再蒸鍍上金屬當作電極，實驗中所用為 Au/Ti 電極。

而電子束微影技術，則是利用電子束當作曝光源，因光學繞射極限的緣故，黃光微影的技術解析度受限於光的波長不夠短，而解析度無法提高，但是利用高電壓加速的電子束具有高能量，物質波波長非常短，所以解析度可以非常的好。實驗中，在基板上塗滿正光阻後，利用電子束曝寫所需要的圖形，正光阻的鍵結被電子束破壞後，可溶於顯影液中(成分為甲基異丁基酮(methyl isobutyl ketone, MIKB):異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)=1:3)，因解析度極高，所以我們可以完成數十奈米至數百奈米線寬的圖形。但是電子束微影的缺點是曝光的區域較小，所以需要較長的曝寫時間，只適合來製作奈米等級的電極，而微影等級的電極還是得利用黃光微影技術來完成。

電子束微影技術要注意的是，當電子束打進光阻時，會發生散射現象，會導致曝光區域比所設計的圖形還大，若要完成極小線寬的圖形時，會因此而導致圖形的失真。我們可以利用低濃度的顯影液、控制曝光時間與顯影時間，來改善這個現象，以完成我們所需要的電極，實驗中可以完成約 20 nm 的線寬。

4.2.3 熱蒸鍍系統

薄膜的製作方式主要分成化學氣相沉積(Chemical vapor deposition, CVD)與物理氣相沉積(Physical vapor deposition, PVD)兩類，而我們實驗中所使用的技術為熱蒸鍍系統是 PVD 的一種，如圖 4.4 主要原理為樣品與所要蒸鍍的靶材放置於真空腔體，靶材放置於鎢舟上，通以一個電流加熱，待靶材熔化後蒸發成氣體分子團後，這些分子團碰到基板後會凝結而成薄膜，藉由控制電流大小而改變蒸鍍薄膜的速率。

進行蒸鍍之前，需先將蒸鍍腔體抽至真空 $\sim 3 \times 10^{-6}$ Torr 以下，使得蒸鍍的分子團減少與空氣中分子碰撞的機會，增加薄膜的品質；而蒸鍍過程主要分為三次，首先，先空鍍 Ti 金屬，此次 Ti 並沒有鍍到樣品上，主要目的為減少雜質使得真空度變得更好；接下來才真的將 Ti 蒸鍍至 Si 基板上當作附著層(因為 Au 與 Si 基板附著不佳)，；最後才將 Au 蒸鍍上去，就完成薄膜蒸鍍的動作了。

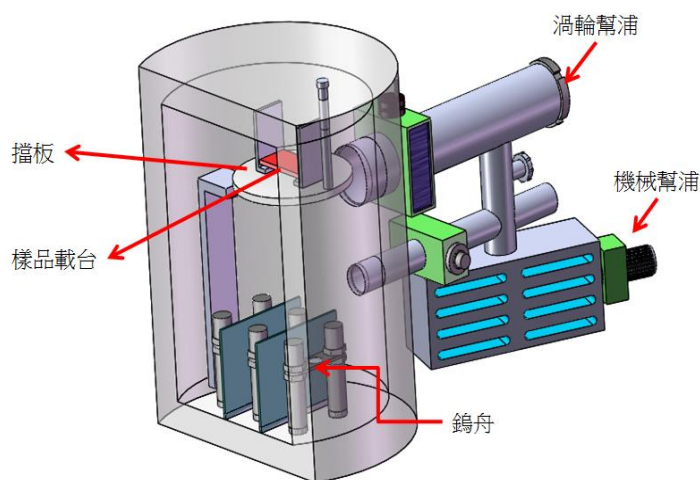


圖 4.4 熱蒸鍍機示意圖。

4.3 奈米元件制備方法

4.3.1 電子束微影製程流程

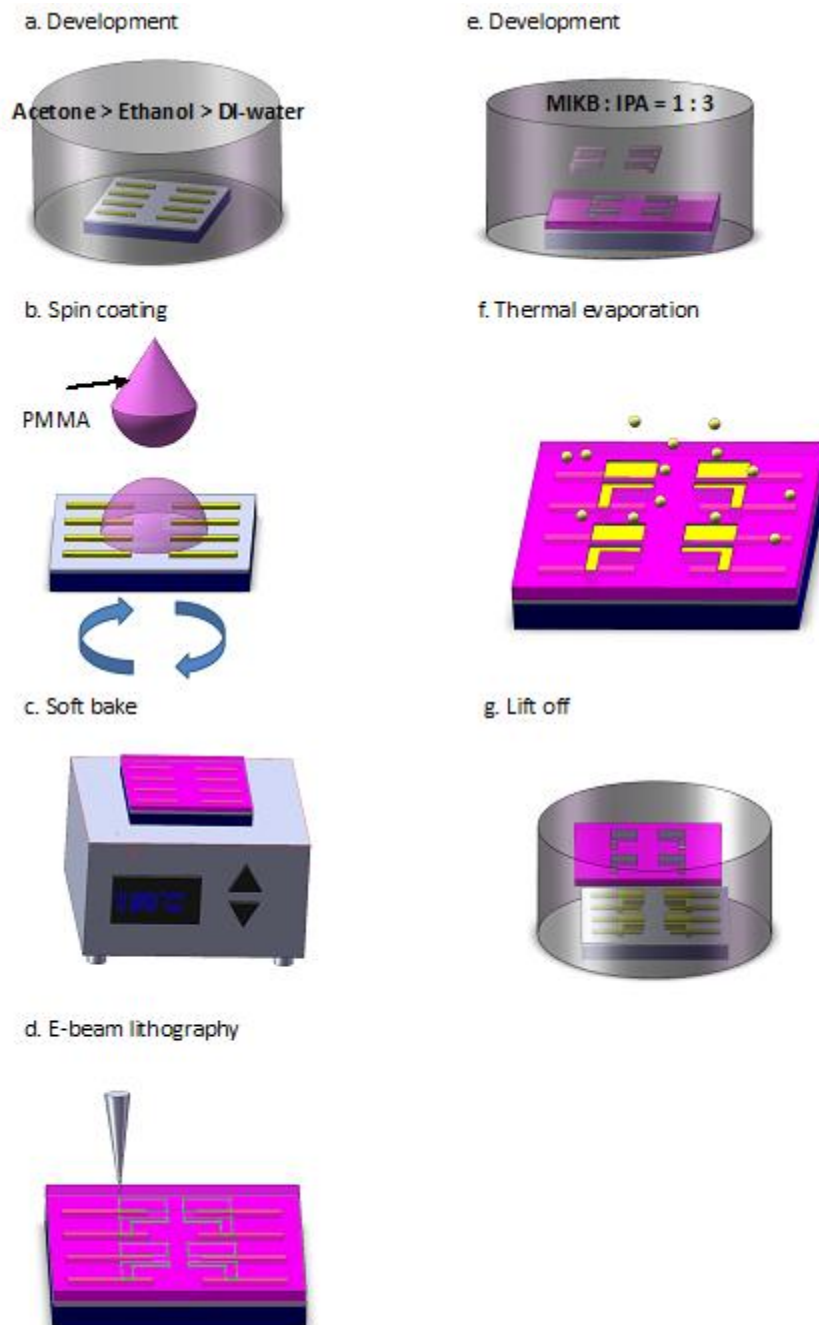


圖 4.5 電子束微影製程流程圖。

(a) 清洗基板 (Cleaning)

將黃光微影完成的矽基板放置燒杯中，利用丙酮(Acetone)、酒精(ethanol)、去離子水(DI-water)溶液序加入，在超音波震洗機中各震盪 10 分鐘，藉此清洗機板上的污染物，最後利用高壓氮氣吹乾基板。

(b) 光阻塗佈 (Spin coating)

將清洗完成的基板，放置旋轉塗佈機上，用滴管吸取光阻劑(Polymethyl methacrylate, PMMA, 型號 950A5)滴於基板上，設定轉數第一階段轉數為 1500rpm、15 秒，目的是使得光阻得以均勻分布；第二階段轉數為 5500rpm、35 秒，目的則是控制光阻厚度(約 400 nm)。

(c) 軟烤 (Soft baking)

將塗佈滿光阻的基板，放置於加熱盤上，溫度為 180 °C，持續時間為 90 秒，主要目的是藉由加熱去除光阻中多餘的溶劑，否則會造成曝光顯影後圖形的失真。

(d) 電子束微影 (Electron beam lithography)

首先要先利用 AutoCAD 設計好所需要的電極圖形，我們實驗中所設計的圖形如圖 4.6，再將軟烤後基板放入掃描式電子顯微鏡中(型號 JSM-6380)，藉由偵測載台上法拉第杯的電流大小與曝光的時間以及每幾個圖素點(pixel)曝光一次，去控制曝光的劑量(dose, $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)，接著利用 Expose Control Program (ECP) 這個軟體，將圖形轉檔為曝光控制檔，再決定曝光的原點與 mark 點的位置，之後就可以開始曝光，程式會藉由控制 Beam Blanker(為一平行板上面會施加一個偏壓)來決定電子束的偏移以曝寫至光阻上，認完 mark 點後，就會開始曝寫我們所需要的圖形。

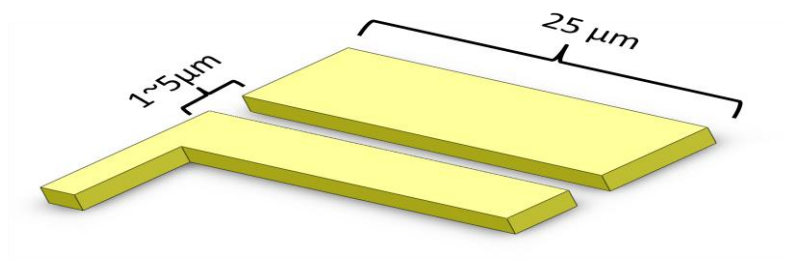


圖 4.6 電極設計圖。

(e)顯影(Development)

將曝光完成的基板浸泡於顯影液中(成分為甲基異丁基酮(methyl isobutyl ketone, MIKB):異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)=1:3)，顯影時間為 60 秒，之後利用異丙醇沖洗殘留的溶劑，最後以高壓氮氣將基板吹乾。光阻劑依感光物質可分為正光阻與負光阻兩種，本實驗中所使用的 PMMA(Polymethyl methacrylate, PMMA, 型號 950A5)為正光阻，被電子曝光區域的光阻鍵結會被破壞，藉由顯影液可將之溶解；而負光阻則會剛好相反，沒被曝光的區域會被顯影液給溶解。

(f)熱蒸鍍(Thermal evaporation)

首先清洗所要蒸鍍的 Ti 線、金錠和鎢舟，清洗步驟與步驟(a) 相同，將基板黏至樣品載台上，面朝下，固定於腔體中，用擋板擋住；將欲蒸鍍靶材放置鎢舟中，固定於腔體中通電流的銅柱上。

使用機械幫浦為前級幫浦將腔體抽至 3×10^{-2} torr，再利用渦輪幫浦將腔體壓力抽至 3×10^{-6} torr，就可以開始蒸鍍。蒸鍍主要分成三次，空鍍 Ti 金屬、蒸鍍 Ti、蒸鍍 Au，我們會將蒸鍍 Ti 與 Au 的速率分別為 $0.5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 、 $1 \text{ \AA}/\text{sec}$ ，速率過快的時候會導致薄膜品質較差，最後蒸鍍完成的厚度分別為 15 nm、150 nm。

(g) 舉離(Lift off)

將蒸鍍好的基板，浸泡於丙酮溶液中，時間約為兩個小時，由於丙酮會溶解光阻，所以浸泡過程將光阻去除的同時，也會使 Ti/Au 薄膜脫離，最後再使用丙酮沖洗，再以高壓氮氣吹乾。

4.3.2 侷限錳摻雜硒化鉛奈米顆粒於電極之間

將完成的電極再做一次電子束微影的流程，但是這次並不需要蒸鍍金屬，只需要將電極與電極之間的光阻去除，如圖 4.7，這一道製程目的是使得滴上奈米顆粒後，只有電極與電極之間佈滿奈米顆粒，控制顆粒的面積，而非整個基板全部都是顆粒，達到侷限的目的。

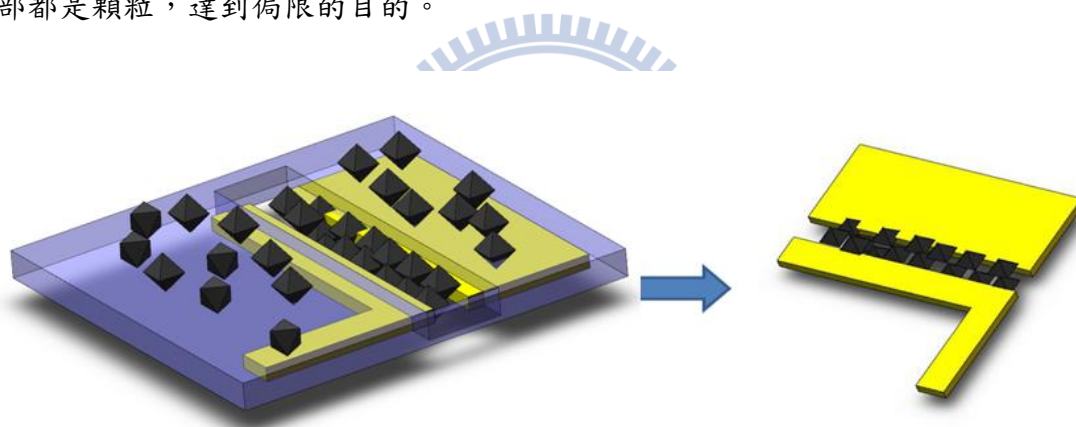


圖 4.7 光阻劑被去除後，剩下奈米顆粒佈滿於電極之間。

4.3.3 熱處理

我們所使用的高溫加熱爐為 Lindgerg 公司所出產的儀器，主要由加熱線圈、石棉、溫度感測器所構成，如圖 4.8。我們將製作好的元件放置於石英載台上，推進石英管中，再將石英管抽至真空為 10^{-6} torr，接著設定加熱爐的目標溫度、溫度上升速率、持續加熱時間，結束後，等待溫度回至室溫，就可以將元件取出。



圖 4.8 奈米元件放置於高溫爐管示意圖。

4.3.4 化學處理

將製作好的奈米元件，浸泡於體積莫爾濃度為 0.5 M 的聯氨(Hydrazine, N_2H_4) 溶液中，溶劑為乙腈 (Acetonitrile, C_2H_3N)，依據實驗需求浸泡不同的時間；浸泡完成後，將樣品拿出以丙酮沖洗，最後再以氮氣吹乾元件。

4.4 量測系統

4.4.1 閉路式循環變溫致冷系統(closed cycle variable temperature refrigerator cryostat)

閉路式循環變溫製冷系統，目的是利用來將樣品降溫，並且利用溫度控制器 (型號為 Lakeshore 340) 控制加熱器使溫度控制在我們設定的目標溫度，再進行電性量測。

閉路式循環變溫製冷系統主要由壓縮機、冷凝頭、樣品載台組成，如圖 4.9，原理主要是利用壓縮機壓縮高純度氮氣(99.999%)，壓縮過後的氮氣經過冷凍管路到達冷凝頭，氮氣會膨脹而吸走熱量，然後再由管路回至壓縮機，不斷的循環，

藉此降低腔體的溫度，同時為了避免環境中的熱量藉由傳導進入腔體以及降溫過程中造成水氣凝結而影響量測，我們會將腔體抽至真空 1×10^{-3} torr 以下

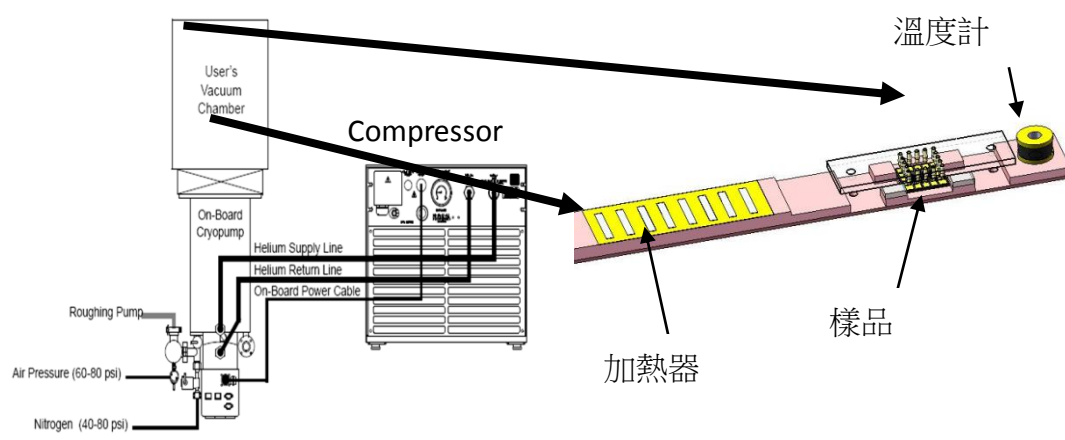


圖 4.9 閉路式循環變溫系統示意圖[3]。

4.4.2 插入式低溫致冷器(cryostat)

低溫致冷器主要是用來控制樣品溫度於低溫，並且進行量測的儀器。結構如圖 4.10，由加熱器、樣品載台、樣品室、真空外層、針閥所構成，降溫的原理主要是利用環境溫度來降溫，實驗中會將低溫致冷器的外層抽至真空約 1×10^{-5} torr，並將內層抽至真空約 10^{-2} torr 後，再利用氣球不斷的通入氦氣，此時針閥會打開讓氦氣流出，確保樣品室都是充滿著氦氣的；接著插入液態氮(溫度約為 77 K) 或液態氦(溫度約為 4 K) 中，目的是使得環境的冷源藉由熱輻射的方式傳入內層，利用內層的氦氣導熱，再利用溫度控制器(型號為 Lakeshore 340)控制加熱器，使樣品溫度固定在我們設定的目標溫度，溫度達到熱平衡後，再進行電性的量測。

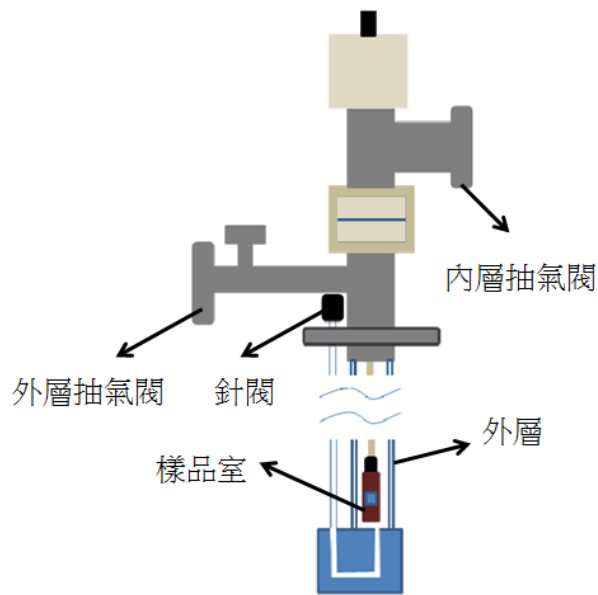


圖 4.10 插入式低溫致冷器示意圖。

4.4.3 電性量測系統

電性量測的操作方式主要有兩種，送電流量測電壓、送電壓量測電流，而我們的量測系統主要有三套，如下列所示，根據元件電阻大小的不同，選擇不同的量測系統。

當我們電阻約為 $10^8 \Omega$ 以上，我們會選用送電壓量測電流的方式，因為電阻大的元件，送電流去量測電壓的時候，會有一個充電的時間，通常電阻愈大這個充電的時間愈長，有時會造成我們樣品的破壞，所以我們會選擇用 Keithley 6517 或 Keithley 6430 來進行量測；而電阻 $10^5 \Omega$ 以下的樣品我們會使用送電流量測電壓的方式，因為電壓源的輸出解析度不夠小，會造成量測電流過大，對我們樣品產生破壞，所以我們會選擇用 Keithley 6220+ Keithley 2000 或 Keithley 6430 來進行量測。

A. Keithley 6220 + Keithley 2000

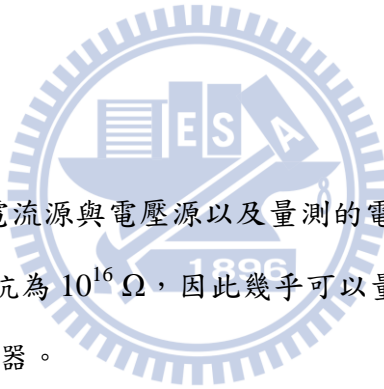
Keithley 6220 為一電流源的電錶，最小輸出電流可以到 0.1 pA；而 Keithley 2000 為量測電錶，用來量測電壓，其阻抗為 $10^{10} \Omega$ ，此外在 Keithley 2000 外加一個高阻抗($10^{16} \Omega$)的放大器，可以將號放大 10、100、1000 倍，主要目的是增加電錶的阻抗，排除因元件電阻過大而造成量測上的錯誤。

B. Keithley 6517

Keithley 6517 為一電壓源與量測電錶，可以同時送出電壓與量測電流，阻抗為 $10^{15} \Omega$ ，其電壓最小可以只能輸出 5 mV，當量測小電阻樣品時($<10^5 \Omega$)，因為電壓源解析度不夠高，會使得量測的電流過大，所以我們通常利用它來測量漏電流。

C. Keithley 6430

Keithley 6430 則包含電流源與電壓源以及量測的電錶，最小輸出電壓 5 μV 與最小輸出電流 50 pA，阻抗為 $10^{16} \Omega$ ，因此幾乎可以量測我們所有樣品電阻的範圍，為我們主要的量測儀器。



參考文獻

- [1]. W. Lu, P. Gao, W. B. Jian, Z. L. Wang, J. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14816 (2004)
- [2]. <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>
- [3]. 謝文佳, *Charge transport and tunneling in PbI₂-XMnXSe nanoarray with weak and strong inter-chain coupling*, (國立交通大學, 碩士論文, 2010)



第五章 結果與討論

在此小節中，我們成功利用了熱處理來去除硒化鉛奈米晶體外圍，並且改變加熱的時間與溫度來調控顆粒的間距，並且引入了熱擾動導致穿隧效應，來解釋實驗中所量測到的電阻與溫度的關係，藉由擬合的參數我們可以計算出晶體的間距，並且發現晶體間距與電阻率呈一指數關係，且當顆粒足夠靠近時，其傳導特性會由半導體的特性轉變為金屬的特性。

5.1 背景訊號量測

實驗中，為了確保訊號的來源為材料本身，所以會先確認電極間是否會因為間距過小而產生太大的漏電流，造成量測上的訊號不只是來自於樣品本身也來自於電極，這樣會造成數據難以分析，因此我們會將空電極利用 Keithley 6517 送電壓去量測對應的電流，如圖 5.1，確定電阻大於 $10\text{ G}\Omega$ 以上我們才會使用。

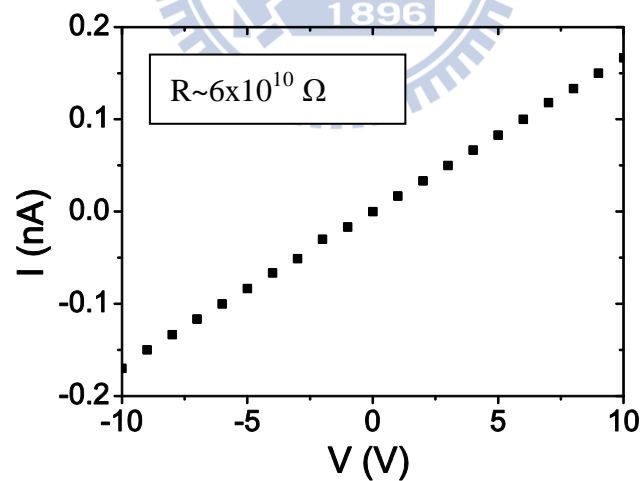


圖 5.1 未滴置奈米顆粒前的空電極之電壓電流關係圖。

5.2 硒化鉛奈米顆粒形貌

本實驗中所使用的硒化鉛奈米顆粒，來自於美國紐奧良大學 Jiye Fang 研究團隊的實驗室[1]，如圖 5.2，形狀為正八面體，直徑約 80 nm，在化學製備過程中，會在顆粒外圍包覆一層由三辛基磷化氫(Trioctylphosphine, TOP)與油酸(oleic acid)所組成的包覆層，目的是使得顆粒能夠穩定的成長而不互相影響。顆粒一般以甲苯(Toluene)溶液作為溶劑，以玻璃罐裝放置防潮箱中保存，但是由於元件製程中會於光阻上面滴顆粒，而甲苯溶液會溶解光阻，而造成侷限顆粒的失敗，所以用正己烷(n-Hexane)取代甲苯當作溶劑，當溶液乾燥後，可觀察到奈米顆粒呈現黑色粉末狀。

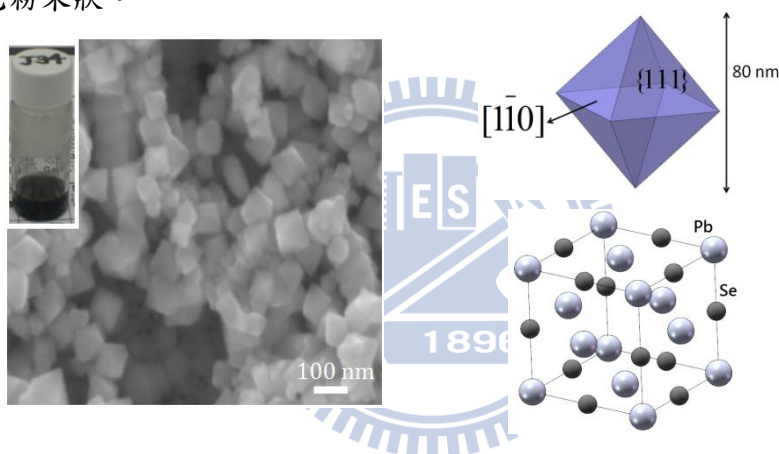


圖 5.2 左圖為硒化鉛奈米顆粒 SEM 影像；右圖為顆粒示意圖與晶格結構。

5.3 樣品幾何形貌

實驗中，我們利用電子束微影技術製作出空電極，一般製程都是直接用滴管吸取帶有顆粒的溶液，然後直接滴至基板上，但是我們希望控制電極之間佈滿顆粒，所以會用顆粒較濃的溶液，但是這樣會使得整面基板都是顆粒，如圖 5.3(a)，因為我們會計算樣品的電阻率，所以希望能夠控制顆粒的面積，若顆粒佈滿基板我們將很難知道量測訊號所貢獻的區域面積，為了避免這個狀況發生，所以我們做了第二次的電子束微影製程，只把電極中間的光阻去除，之後再滴顆粒，目的是侷限顆粒於電極之間而非整個基板，如圖 5.3(b)，我們只需要藉由設計電極的

間距與長度就可以得知面積，再配合原子力顯微鏡(Atomic force microscopy, AFM)來得知樣品厚度，如圖 5.3(c)顯示，從影像中看得出來樣品有一個傾斜的角度 θ (若直接利用程式使得兩端平坦而沒有夾角，則會因樣品高度落差太大而使得高度失真)，所以得到的 ΔZ 不是真實的樣品厚度，利用 $\Delta Z \cos \theta$ 扣掉傾斜部分的高度 $\times \cos \theta$ ，計算出厚度約為 $1.2 \mu\text{m}$ ，之後就可以計算出材料的電阻率了。

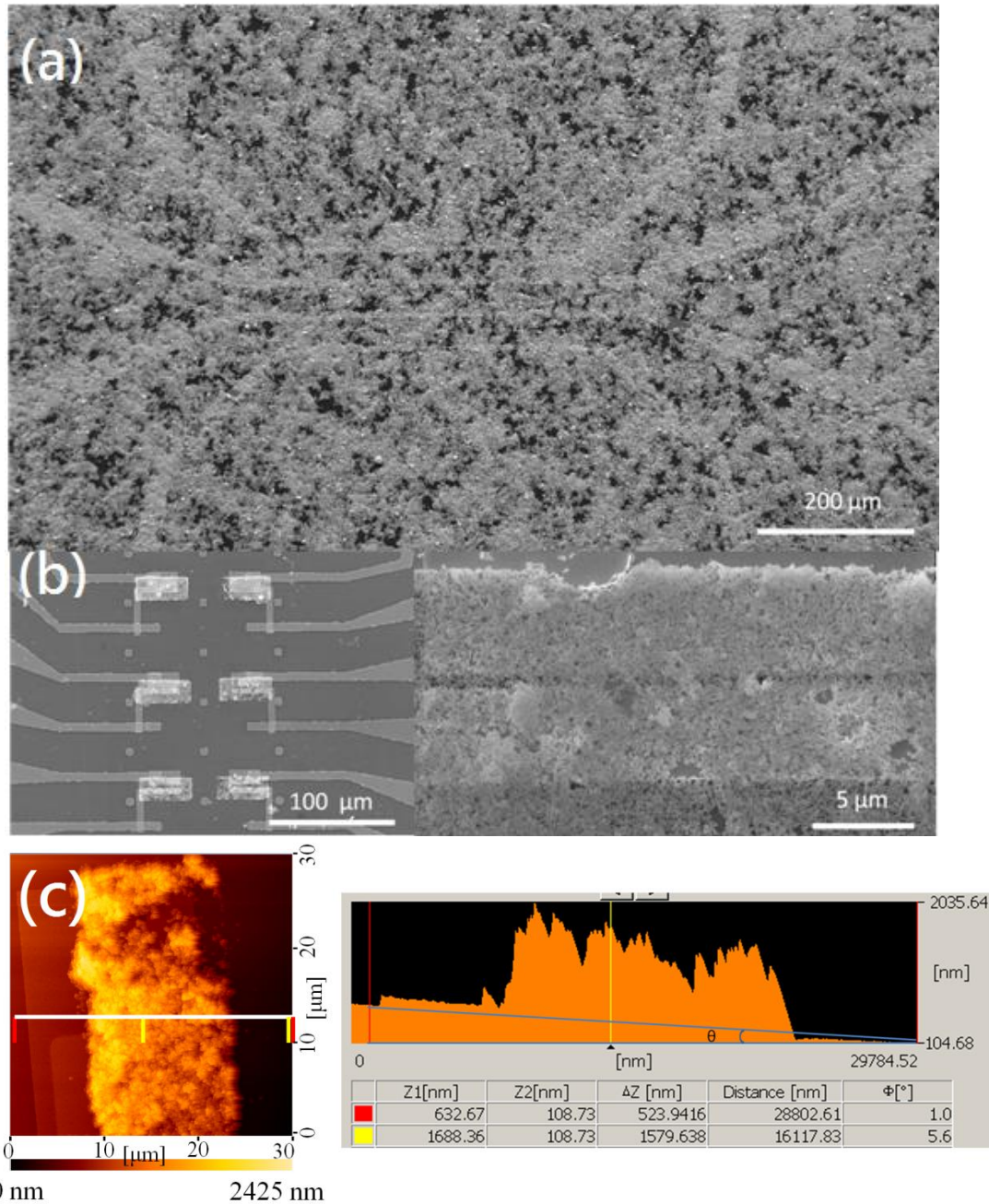


圖 5.3 奈米晶體薄膜 (a)顆粒並未被侷限 SEM 影像;(b)樣品被侷限 SEM 影像，右圖為左圖的局部放大;(c)AFM 影像。

5.4 熱處理與化學處理對室溫電阻的影響

我們將製作完成的奈米元件，未經過任何處理，直接進行測量，我們發現元件的室溫電阻非常的大，約 50 GΩ 以上，而我們系統的阻抗約 100 GΩ 左右，這樣的量測訊號是不可相信的。而樣品之所以有這麼大的電阻，我們認為是來自於材料外面有一層絕緣的有機層包覆所造成的，因此我們的目標是藉由去除包覆層改善晶體與晶體間的耦合，來降低電阻，以下我們利用熱退火與化學處理兩種方法來達成此目標。

5.4.1 熱處理

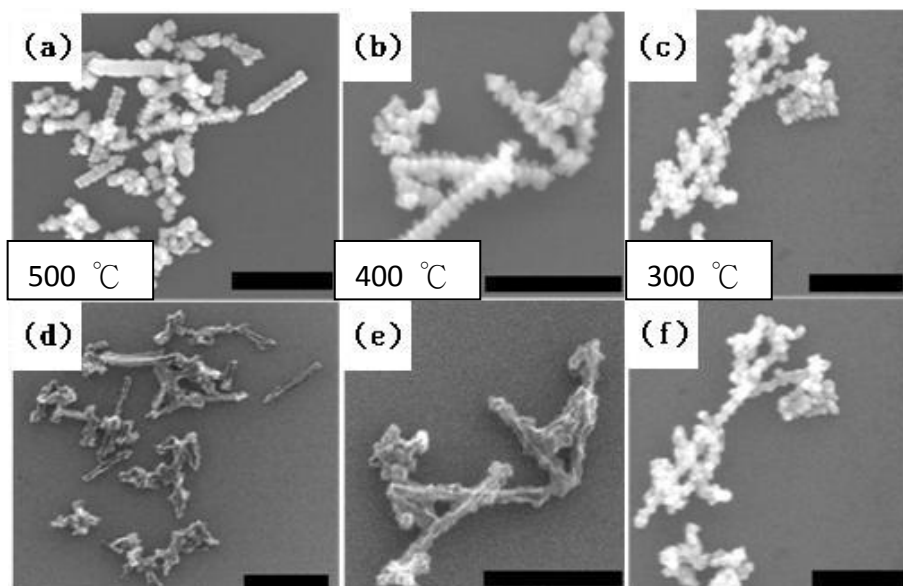


圖 5.4 奈米陣列熱處理前後對照圖：(a-c) 為熱處理前奈米陣列之掃描式電子顯微鏡影像；(d-f) 為熱處理溫度為 500 °C、400 °C、300 °C 後影像，比例尺皆為 500 nm [3]。

Marija Drndić 等人於西元 2002 年提出熱退火對 CdSe 奈米陣列的影響[2]，他們利用 TEM 影像觀察熱退火處理前後的 CdSe 奈米陣列，發現奈米陣列間距的減小，熱處理的目的，主要是藉由去除顆粒外面的有機包覆層以減少顆粒間間距，藉此降低電阻。實驗中，我們將樣品放置於真空為 $\sim 10^{-6}$ torr 的環境中，利

用加熱爐加熱至某一固定溫度，持續加熱一段時間，由於當溫度過高時，會使得材料被熔化而破壞。熱處理的溫度與硒化鉛奈米材料的關係，由本實驗室洪祥智學長所做的測試[3]，其將樣品控制在不同的溫度持下續加熱 30 分鐘，發現當熱處理的溫度高於 300 °C 時，樣品結構因受熱而開始改變形貌，因此我們實驗中使用的熱處理溫度都低於 300 °C。

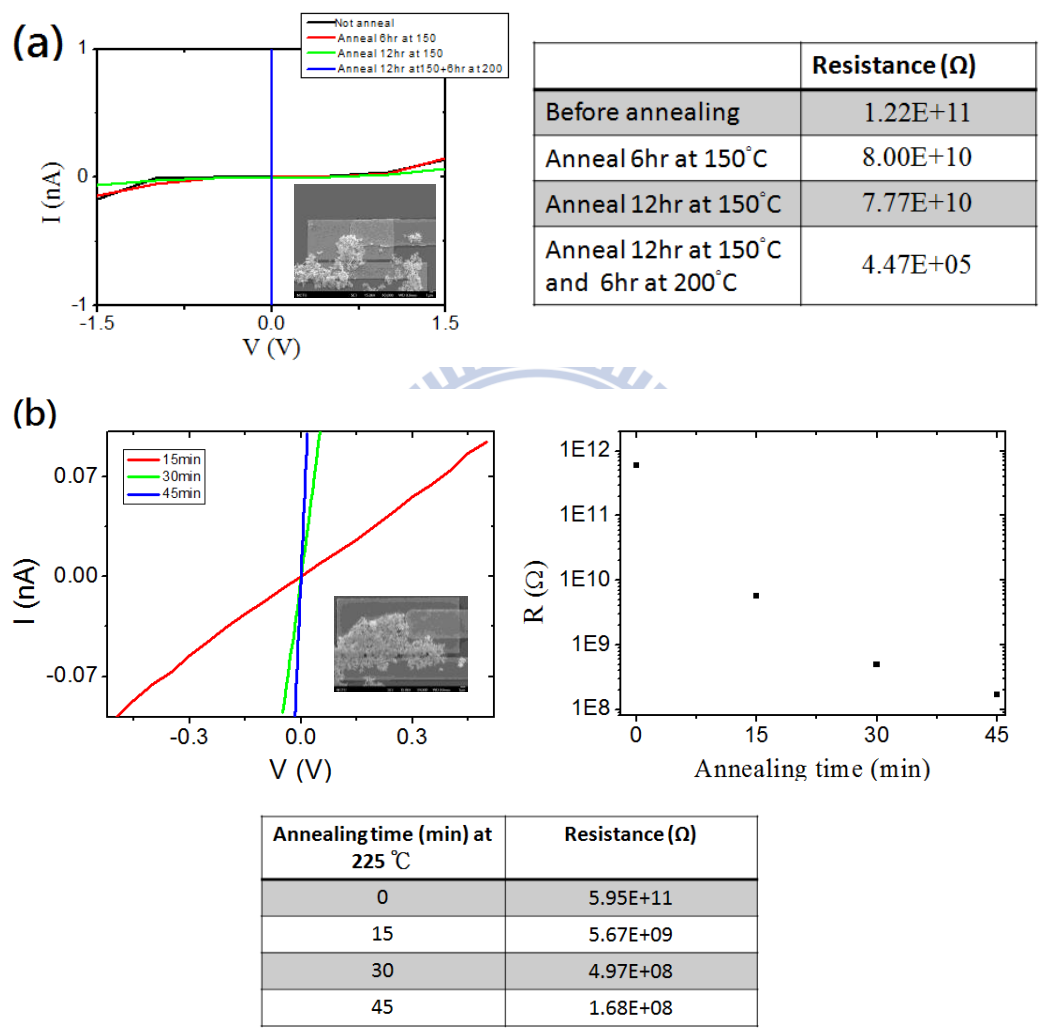


圖 5.5 電壓電流關係圖:(a) 熱處理時間間隔為 6 小時但加熱溫度為 150 °C 與 200 °C；(b)熱處理時間間隔為 15 分鐘、加熱溫度為 225 °C。

如圖 5.5 (a)，我們量測未做任何處理的硒化鉛奈米顆粒元件，電阻為 $10^{11} \Omega$ ，接下來我們將元件用 150 °C 進行熱處理 6 小時與 12 小時，發現電阻並未有什麼改變，接著我們將熱處理的溫度增加至 200 °C，一樣加熱 6 小時，此時電阻有

下降了約6個數量級，我們認為溫度過低時候，包覆層並未因為熱的作用而去除，所以電阻並未有太大的變化；但是溫度增加時，包覆層逐漸受到溫度的影響而被去除，如圖 5.5 (b)，我們將溫度增加至 225 °C，加熱時間 15 分鐘為一個間隔，熱處理完成後，馬上進行量測，重複 3 次，發現元件的電阻隨加熱時間的增加而逐漸下降。依據這些數據，我們認為溫度的高低對去除包覆層的影響非常的大，而非加熱的時間。後面的數據顯示，當熱處理的溫度達到 250 °C 時，此時加熱時間只需 10 分鐘就可以將電阻下降 6 個數量級，若加熱時間增加至 6 小時，電阻下降的程度與 10 分鐘效果相近。

5.4.2 化學處理

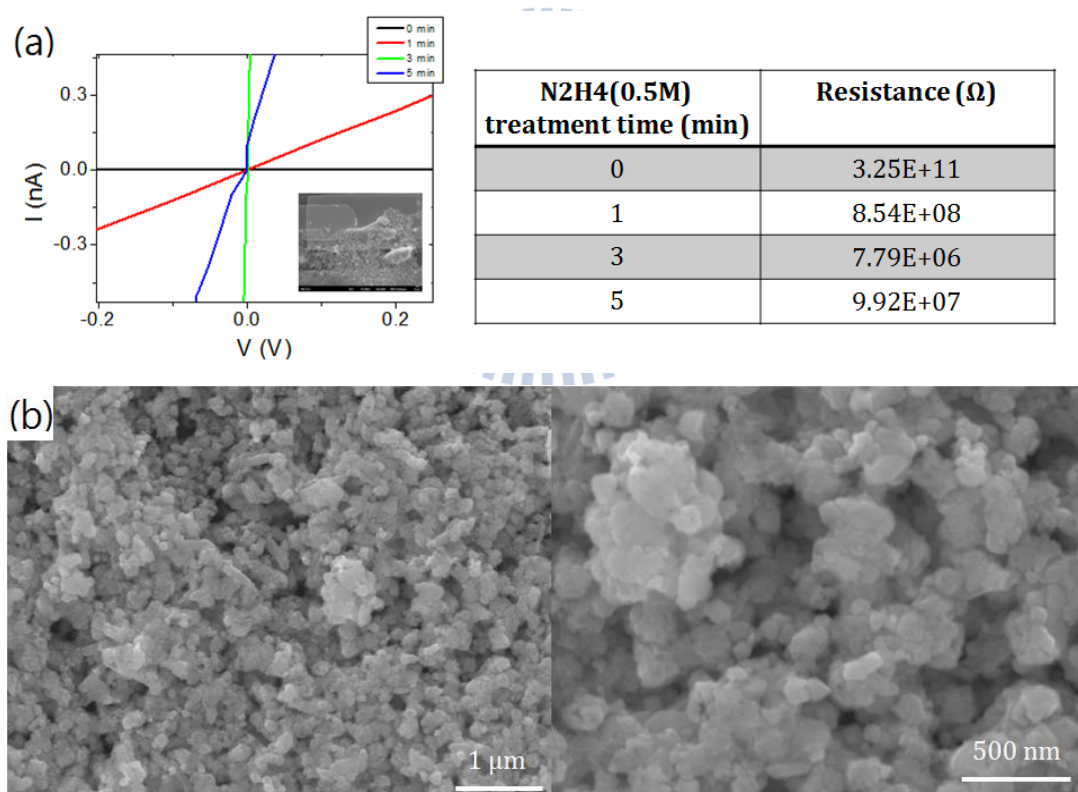


圖 5.6 (a)奈米元件進行不同時間的化學處理之電流電壓關係圖；(b)奈米元件浸泡 0.5 M 的 N_2H_4 溶液五分鐘的 SEM 影像。

西元 2005 年 C.B. Murray 團隊提出一種化學處理的方法[4]，他們將 8 nm 的硒化鉛奈米顆粒拿去浸泡於以聯氨(Hydrazine, N_2H_4)為溶質、乙腈 (Acetonitrile, C_2H_3N)作為溶劑的溶液中，隨著浸泡時間的增加，樣品的電導率可以增加 10 個數量級左右，他們認為聯氨可以置換與去除奈米顆粒表面的油酸包覆層配體，可以減少顆粒間距；此外，聯氨可以提供很多孤立電子(lone pairs of electrons)，可以與奈米顆粒表面的懸鍵(dangling bonds)鍵結，他們預期顆粒的間距會趨近聯氨分子的長度 ~ 0.2 nm[5]；同時，聯氨也是還原劑，可以防止顆粒表面氧化，也可以修復已氧化的顆粒表面，增加樣品的導電性。

實驗中，我們配置體積莫爾濃度為 0.5 M 的 N_2H_4 溶液，將我們的奈米元件浸泡於其中，浸泡時間為 1~5 分鐘，之後對其量測，如圖 5.6 (a)，我們發現元件電阻確實隨浸泡 N_2H_4 溶液的時增加而電阻隨之下降，但之後卻又上升。所以我們將浸泡五分鐘後的元件用 SEM 觀察，發現顆粒有變形扭曲的現象，我們推測此時 N_2H_4 溶液已經完全將奈米顆粒外圍的包覆層去除，且開始侵蝕硒化鉛奈米晶體本身，對顆粒造成破壞，而使得元件電阻開始上升。

5.4.3 上述兩種方法之比較

在實驗上，我們利用上述的兩個方法都成功的降低奈米元件的電阻，而可降低電阻的數量級並不會差異太大，但是在化學處理的過程中，從 SEM 影像中看出這個過程很容易使得奈米顆粒的結構被化學藥劑給破壞掉；相較在熱處理的過程中，我們只要控制溫度低於 $300^\circ C$ 以下，即使時間拉長，也不會對樣品產生破壞，只會使得奈米顆粒外圍的包覆層逐漸減少，而顆粒與顆粒的間距逐漸靠近，使得電阻逐漸變小，而趨近一個電阻值。因此，在接下來的實驗中，我們都是藉由熱處理的方式，來降低我們奈米元件的電阻，再進行量測。

實驗中，我們也試著將熱處理過後的元件，再拿去做化學處理，最後進行量測，發現元件的電阻並沒有太大下降，我們推測是，熱處理與化學處理都是去除

包覆層，所以當經過熱處後的奈米顆粒其包覆層含量已經大量減少，所以聯氨對其效果降低。

5.5 硒化鉛奈米顆粒電荷傳輸行為

在此小節中，我們主要探討硒化鉛奈米晶體在不同熱處理溫度下電荷傳輸的行為，因熱處理造成顆粒間距的改變，材料的室溫電阻率因此而不同，更進一步地觀察其電阻與溫度關係，並且利用熱擾動導致穿隧效應(fluctuation-induced tunneling)來解釋奈米晶體在不同的位障寬度下其電荷傳輸行為有何改變。

5.5.1 不同熱處理溫度下的電性

首先，我們對硒化鉛奈米顆粒元件進行熱處理，控制溫度控制為 225 °C 以及 250 °C，改變不同的加熱時間，去量測不同溫度下的電流電壓關係，如圖 5.7(a)、(b)所示，加熱時間皆為 10 分鐘。可以看得出來熱處理 225 °C 的元件其電流電壓關係隨溫度下降，呈現出非線性的行為，表示電荷傳輸過程中有一個位障的存在，而這個位障就是由晶體外圍包覆層所造成；而熱處理 250 °C 的元件電流電壓關係則都呈現線性的行為，而不隨溫度有非線性的變化。因此我們認為熱處理為 250 °C 時，其位能障已經大大被減小了。

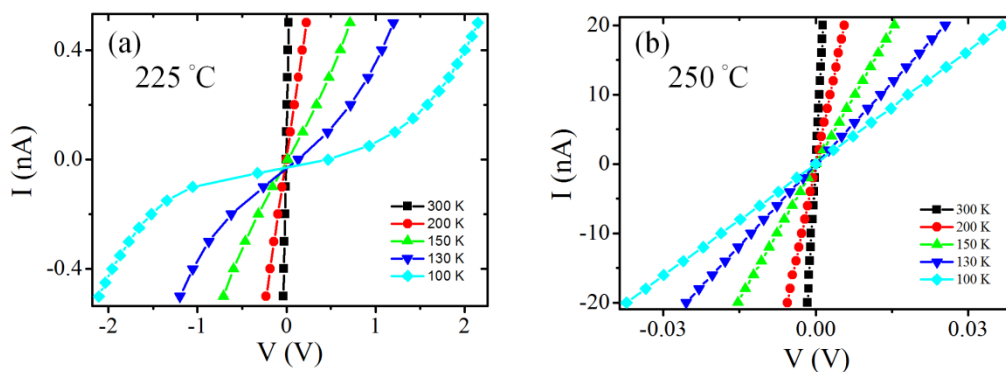


圖 5.7 硒化鉛奈米薄膜於熱處理(a)225 °C 與(b)250 °C、持續時間為 10 分鐘的電流電壓關係。

接著我們對量測的電流電壓關係取零偏壓附近電阻值，將電阻與溫度倒數作圖，如圖 5.8(a)、(b)分別為熱處理 225 °C、250 °C、不同加熱時間下電阻與溫度關係，範圍為 100-300 K。可以看得出來的是，所有曲線都呈現半導體的特性，也就是電阻的溫度係數(temperature coefficient of resistance)小於零時，並且可以發現電阻隨著溫度增加的程度並不相同，在熱處理 225 °C 的元件其電阻變化的幅度較大，其 R_{150k}/R_{300k} 變化率約在 10-70，而熱處理溫度 250 K 的元件 R_{150k}/R_{300k} 變化率則只有約在 5-10，由此可知存在於晶體間的位障大小對其電荷傳導特性有很大的影響。

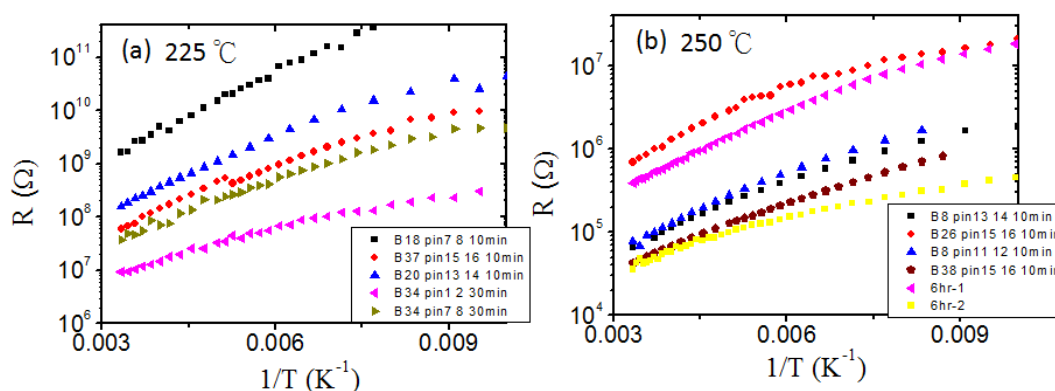


圖 5.8 碲化鉛奈米薄膜於熱處理(a)225 °C與(b)250 °C、不同加熱時間下電阻與溫度倒數關係。

5.5.2 不同熱處理溫度下的電荷傳導特性

在此，我們利用熱擾動導致穿隧效應(fluctuation-induced tunneling, FIT)來解釋碲化鉛奈米晶體元件的載子傳導機制，原因其所提出的傳輸模行為，兩個金屬區塊中間存在一個位能障，由於材料的接面很小，所以熱擾動產生的壓差變得不可以忽略，而這個壓差會降低導電塊間的位能障，影響電子穿隧位能障的機率；這對應我們材料的結構非常穩合，碲化鉛本身可視為導體，而外圍包覆層對應位能障。

在 FIT 理論模型中，除了考慮外加偏壓所造成的場，更要將熱擾動所產生的場給考慮進來，因為 $\langle V_T^2 \rangle = kT/C$ ， C 為接面的電容、 V_T 為熱擾動導致的壓差，（見 3.1 小節，式 3-1b），我們利用平行板電容的計算方式估算材料的電容值，因為材料的界面很小（穿隧界面應遠小於八面體的一個面的面積： $1.39 \times 10^3 \text{ nm}^2$ ），我們先計算整體電容 C_0 為 $1.54 \times 10^{-5} \text{ pF}$ (TOP 的介電常數 2.5、間距 2 nm) [9-11]，

$$\sqrt{\frac{kT}{C_0}} \approx 16.4 \text{ mV}，\text{ 然而穿隧界面的電容應遠小於 } C_0，\text{ 所以得到的 } V_T \gg 16.4 \text{ mV}，$$

以致於變得不可以忽略，因此在溫度較高的時候 V_T 會造成穿隧位障降低使得電子穿隧機率較高，如圖 5.9 所示，隨著溫度變低時，因熱擾動電場而被壓縮的位障逐漸變大。如圖 5.7(a)所示，熱處理 225 °C 的硒化鉛元件在量測溫度降低時 IV 曲線逐漸呈現非線性的行為；而 5.7(b)顯示 IV 曲線皆為線性行為，我們推測經過 250 °C 熱處理的元件其位能障非常的小，需要更低的溫度或者量測更大的偏壓下才能見到其非線性的行為。

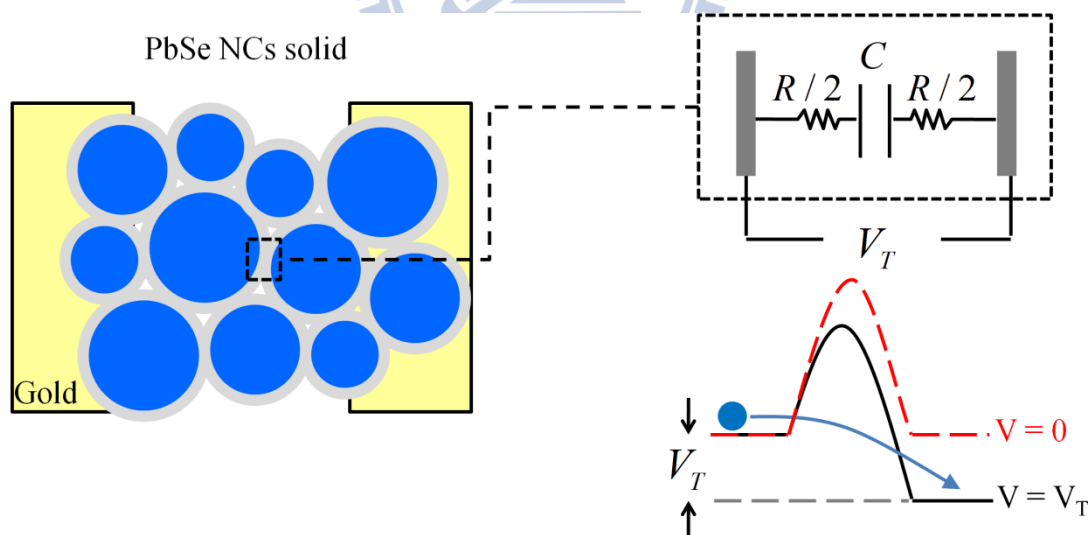


圖 5.9 熱擾動導致穿隧理論模型示意圖。

由於在我們的元件中，其穿隧的界面不只單一個，是由無數個奈米晶體互相堆疊排列，因此載子穿隧的過程中，會包含無數個穿隧界面，藉由 Kirkpatrick 與 Bernasconi 提出的自洽等效介質理論(self-consistent effective medium theory)，

在無序材料組成的穿隧接面網路中(network)，整體的電荷傳輸行為可以由單一接面的形式表示(見 3.3 小節)。

根據 FIT 的理論[6,7]，考慮單一穿隧接面的電荷傳輸(小場下)，電阻與溫度的關係式可以表示為：

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{T_1}{T_0 + T}\right) \quad (5-1)$$

其中 R_0 為一與溫度弱相關的參數，而 T_1 與 T_0 可以寫成：

$$T_1 = \frac{8\varepsilon\varepsilon_0}{e^2k_B} \left(\frac{AV_0^2}{w}\right) \quad (5-2)$$

$$T_0 = \frac{16\varepsilon\varepsilon_0\hbar}{\pi(2m)^{1/2}e^2k_B} \left(\frac{AV_0^{3/2}}{w^2}\right) \quad (5-3)$$

式 (5-2) 與式 (5-3) 中， A 為穿隧接面面積 (Junction area)，其最大值將不大於碲化鉛奈米陣列組裝單元所共用的結晶平面面積； ε 為材料介電常數； V_0 為穿隧位障高度； w 為穿隧位障寬度； $2\pi\hbar$ 為普朗克常數、 m 為電子有效質量、 e 為電子電量。

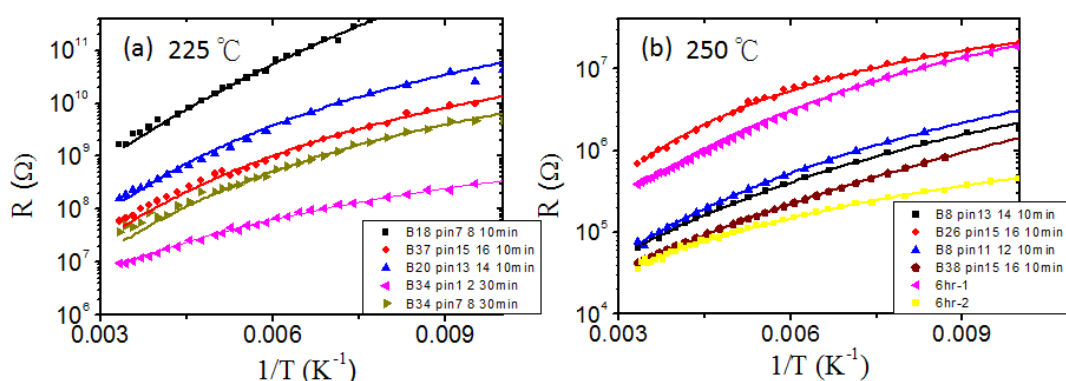


圖 5.10 實線為利用蒙地卡羅(Monte Carlo)法對碲化鉛奈米薄膜進行 FIT 理論擬合。

為我們利用蒙地卡羅法對實驗中量測到的電阻與溫度的關係對式 5-1 進行擬合，如圖 5.10 所示，實驗的結果與理論推導的公式非常穩合，我們更進一步的

去檢視擬合所得到的參數，其中所代表的物理意義是否合理。從擬合的結果我們得到了 T_1 與 T_0 的參數，由式 5-2 與 5-3 可得 $\frac{T_1}{T_0} = \frac{\pi w}{2 \xi}$ ，其中 $\xi = (\sqrt{2mV_0}/\hbar)$ 為穿隧常數(tunneling constant)，藉由此關係我們可以計算得到位障的寬度 w ，如表 5.1 所示，在這個計算中，我們將位障高度代入 PbSe 的電子親和力(electron affinity, 導電帶與真空能階的能量差) $V_0 = 4.2$ eV[8]，代入電子有效質量為電子的靜止質量 $m = m_0$ 。

我們為了屏除元件結構(長、寬、厚度)所造成的電阻差異，因此計算了元件的電阻率，由表 5.1 中清楚可見元件電阻率較大時其 T_1/T_0 值也較大，其中包含位障的寬度與高度兩個參數，而這兩個參數正是決定電子穿隧機率的重要因子，因此我們認為元件電阻率隨著電子穿隧機率增加而減小。如圖 5.11 我們對元件 300 K 電阻率與穿隧位障寬度作半對數圖，結果為一個線性的關係，也就是說硒化鉛奈米晶體的電阻率與位障寬度成一指數關係： $\rho \propto \exp(w)$ ，由這些數據顯示位障寬度 w 隨著熱處理溫度或時間增加會逐漸減小，約介於 2-0.5 nm，而我們認為硒化鉛顆粒間距一開始應該是接近於包覆層分子的長度，也就是 TOP 的長度 2 nm[10-11]，之後隨著熱處理的作用使得包覆層被去除，而顆粒間距隨之下降。然而從圖中可以看出位障寬度 1 nm 的改變就會影響材料電阻率達 3 個數量級的化，因此絕緣的包覆層，在奈米晶體的電荷傳輸中為一個影響甚巨的因素，若能夠控制位障寬度我們將可以控制電荷傳輸的行為；此外，我們也利用推算出來了位障寬度 w ，再代回 T_1 與 T_0 ，可以求得電子穿隧接面的面積約為 $0.4-4.6 \text{ \AA}^2$ ，確實遠小於我們正八面體一個面的面積。

Anneal at 225°C for		T ₁ (K)	T ₀ (K)	T ₁ /T ₀	R ₃₀₀ (Ω)	ρ ₃₀₀ (Ω-m)	w(nm)	A(Å ²)
B18p7	10min	2.46E+03	71.4	34.5	1.63E+09	2.04E+04	2.02	2.2
B37p15	10min	4.95E+3	226	21.9	5.94E+07	1.49E+03	1.33	2.91
B20p13	10min	5.29E+3	228	23.2	1.59E+08	3.98E+03	1.41	3.3
B34pin1	30min	2.49E+3	182	13.6	9.37E+06	2.34E+02	0.80	0.88
B34pin7	30min	5.047E+3	234	21.6	3.69E+07	4.61E+02	1.26	2.81

Anneal at 250°C for		T ₁ (K)	T ₀ (K)	T ₁ /T ₀	R ₃₀₀ (Ω)	ρ ₃₀₀ (Ω-m)	w(nm)	A(Å ²)
B8P13	10 min	1.77E+3	134	13.2	6.41E+04	1.602	0.77	0.6
B8P11	10 min	2.29E+3	163	14.1	7.72E+04	0.6431	0.83	0.84
B26P15	10min	1.00E+4	570	17.6	6.89E+05	17.225	1.03	4.55
B38 pin 15	10min	3.84E+3	277	13.9	4.26E+04	1.065	0.84	1.43
6hr-2	6 hr	1.56E+3	172	9.07	3.54E+04	0.8861	0.53	0.37
6hr-1	6 hr	2.82E+3	188	15	3.88E+05	9.693	0.88	1.1

表 5.1 表格內容包括各個元件擬合參數與 300 K 電阻、電阻率、位障寬度 w、
 接面面積 A。

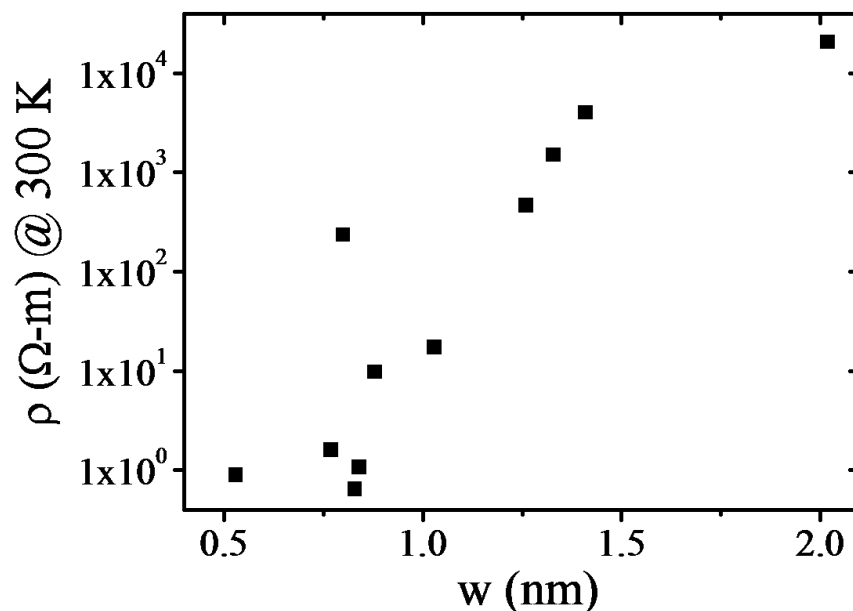


圖 5.11 300 K 電阻率與穿隧位障寬度關係圖。

在 FIT 理論中，也考慮大場下的電流密度 j_H 與外加場的關係，其關係式如式(5-3)[6,7]:

$$j_H = j_0 \exp\{-a(T)[(\frac{\epsilon_A}{\epsilon_0}) - 1]^2\}, \epsilon_A > \epsilon_0 \quad (5-4)$$

$$a(T) = \frac{T_1}{T_0 + T} \quad (5-5)$$

其中 $\epsilon_0 = \frac{4V_0}{ew}$ (V_0 、 w 分別為位障高度與寬度)、 ϵ_A 為外加電場。

我們將式 5-4 改寫為:

$$I_H = I_0 \exp\{-a(T)[(\frac{V_A}{w\epsilon_0}) - 1]^2\} \quad (5-6)$$

其中 V_A 為外加的電壓、 I_H 為大場下的電流。

在此，因為在量測過程中，並沒有太多大場下的數據(元件容易因量測壞掉)，因此只取一組相對大場的數據來做一個簡單的比較，如圖 5.12 中黑點為溫度 100 K 下量測的 IV 關係，紅線為利用式 5-6 去做擬合，大場下的區域結果也非常符合，而小場的下的數據則因為熱擾動電壓 V_T 仍然有貢獻所以無法擬合，其中我們利用小場下的擬合參數 T_1 與 T_0 代回式 5-5 中，我們得到 $a(T) = 15.18$ ，與擬合的 $a(T) = 14.83$ 相比較也非常的符合，因此我們認為在此實驗中，利用 FIT 理論來解釋硒化鉛奈米晶體的電荷傳輸是非常穩合的。

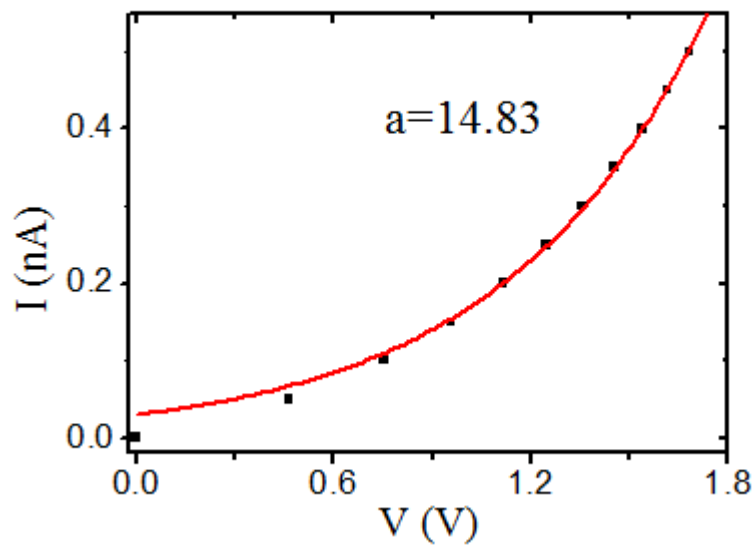


圖 5.12 黑點為 100 K 下量測的 IV 關係，紅線為 FIT 大場下理論的擬合

5.5.3 金屬性硒化鉛奈米晶體的轉變

最後，我們將製備好的元件，提高熱處理溫度至 275 °C、加熱時間為 1 小時，對其量測電流電壓關係，如圖 5.13(a)，不同溫度的電流電壓關係都為線性的行為，我們認為應該是沒有任何位障存在；接著取零偏壓附近電阻與溫度變化作圖，如圖 5.13(b)，元件電阻值都下降至 1000 Ω 以下，發現此時元件已經不再是半導體的特性了，而為金屬特性，也就是電阻的溫度係數(temperature coefficient of resistance)大於零時，我們認為此時硒化奈米晶體外的包覆層，已經幾乎不存在了，在沒有包覆層的情形下，晶體與晶體間距幾乎沒有距離甚至有點熔化，如圖 5.13(c)。

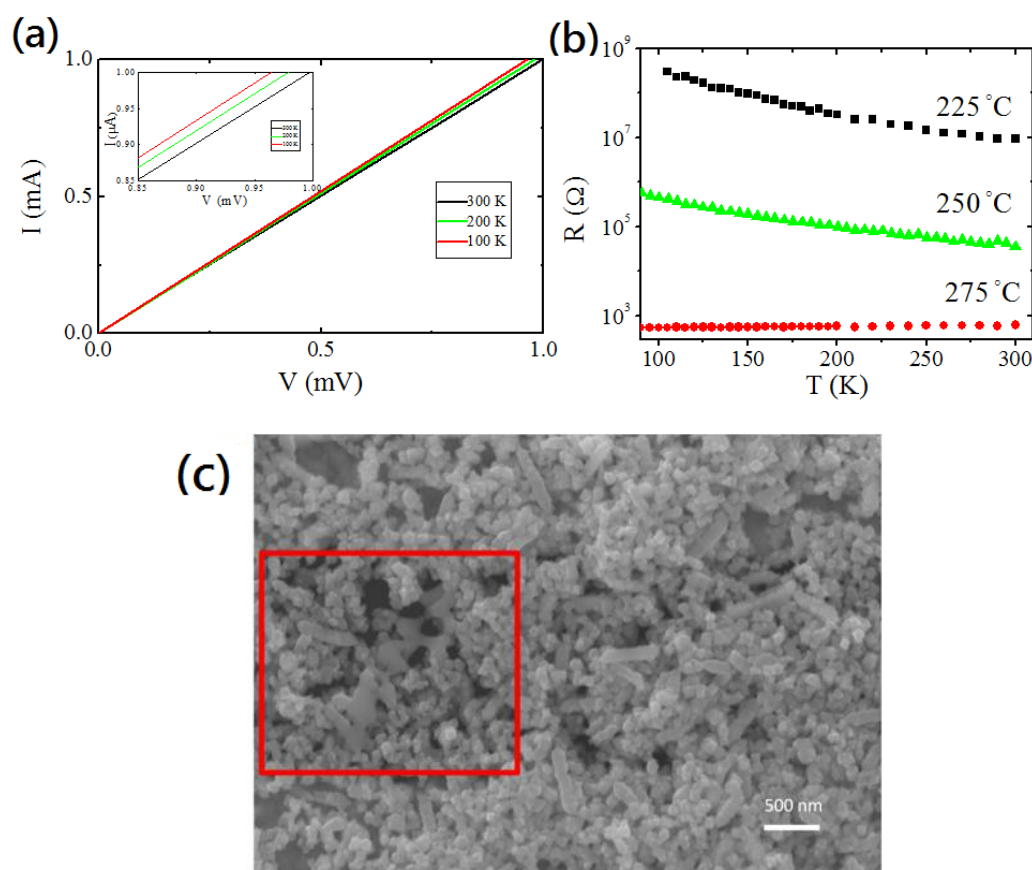


圖 5.13 硒化鉛奈米薄膜於熱處理 275 °C、加熱時間為 1 小時(a)電流電壓關係左上角為局部放大圖;(b)不同熱處理溫度下電阻與溫度關係;(c)SEM 影像，框框內顯示奈米晶體熔化的情形。

綜合前面不同熱處理溫度的數據，一開始硒化鉛奈米晶體的導電特性為一絕緣體，幾乎無法進行量測，隨著熱處理的效果，材料逐漸變成半導體，從圖 5.8(a)、(b)可以清楚看的出來，在熱處理溫度為 225 °C 與 250 °C 時，其電阻隨著溫度下降而上升，並且觀察其不同溫度下的 IV 關係，發現在低溫時熱處理 225 °C 的元件其 IV 關係呈現非線性的現象，表示在高溫時熱能會降低材料的位能障，而隨著溫度降低逐漸失去影響，電子逐漸看見位能障的效應；但是在熱處理 250 °C 的元件中，其 IV 關係都呈現線性行為，我們認為這表示熱處理 250 °C 的元件其材料的位能障已經被大幅度降低，需要在更低溫時才能見到其位能障的效應。更進一步地我們去分析其電阻與溫度的關係，首先發現不同熱處理溫度與加熱時間下，其電阻隨溫度的變化並不相同，隨著熱處理溫度與加熱時間增加而逐漸變緩，我們接著利用 FIT 的理論來解釋我們的量測結果，而圖 5.10(a)、(b)顯示我們擬合的結果非常符合 FIT 模型，從擬合的參數中，如表 5.1 所示，藉由 $\frac{T_1}{T_0} = \frac{\pi w}{2 \xi}$ 我們可以計算知道位障寬度 w 隨著熱處理溫度與加熱時間的上升而逐漸下降，這意味著奈米晶體外圍的包覆層因熱處理而被去除的結果。此外，我們對元件 300 K 電阻率與穿隧位障寬度作半對數圖，圖 5.11 的結果顯示我們材料的電阻率與位障寬度為一指數關係 $\rho \propto \exp(w)$ 。然而當熱處理溫度上升至 275 °C，此時材料的電阻下降至 1000 Ω 以下，觀察其電阻率與溫度的關係，更發現其傳導特性轉變成金屬的特性，我們認為此時奈米晶體外層包覆層已經幾乎被去除而有熔化的痕跡，如圖 5.13(c)所示，電子此時已經不再需要穿隧傳輸了。藉由這三種熱處理溫度，控制包覆層被去除的程度，電子穿隧不同大小的位障時，因穿隧的機率不同，導致電荷傳輸的行為有很大的不同，如圖 5.13(b)，清楚看的出來其電阻率與溫度關係，有一個逐漸的變化。

參考文獻

- [1]. W. Lu, P. Gao, W. B. Jian, Z. L. Wang, J. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14816 (2004)
- [2]. Marija Drndić, M. V. Jarosz, N. Y. Morgan and M. A. Kastner, M. G. Bawendi, J. *J. Appl. Phys.* **92**, 12 (2002)
- [3]. 洪祥智, *Electrical Transport Property of PbMnSe Quantum-dot Array*, (國立交通大學, 碩士論文, 2008)
- [4]. D. V. Talapin, C. B. Murray, *Science* **310**, 86 (2005)
- [5]. <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrazine>
- [6]. P. Sheng, E. K. Sichel, J. I. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1197 (1978)
- [7]. P. Sheng, *Phys. Rev. B* **21**, 2180 (1980)
- [8]. Hyeson Jung, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 153106 (2010)
- [9]. Todd D. Krauss and Louis E. Brus, *J. Phys. Chem. B* **104**, 11939 (2000)
- [10]. Hugo E. Romero, *Phys Rev. Lett.* **95**, 156801 (2005)
- [11]. T. S. Mentzel, *Phys Rev. B* **77**, 075316 (2008)

第六章 結論

在製作奈米晶體過程中，為了使奈米晶體能夠穩定的成長而不互相影響，在晶體的表面通常會有一包覆層，這個包覆層正是影響材料導電特性的一個很大的因素，當有包覆層時，材料接近於絕緣體，這對於應用上會有很大的阻礙。因此，對於如何去除包覆層來改善電性，將是一件非常重要的工作。在此次實驗中，我們利用熱處理與化學處理兩種方法，來去除硒化鉛奈米顆粒的包覆層(TOP)，而兩種方法都成功的降低了材料的電阻，使得材料不再是絕緣體的特性，但是化學處理的方法，非常容易破壞材料本身造成變形扭曲等現象，使得電阻再度上升，因此在本實驗中主要採用熱處理的方法使得顆粒間距更加靠近增加其導電性。

我們將製備完成的元件放置於真空度 1×10^{-6} torr 環境下，主要控制熱處理的溫度於 225 與 250 °C 兩種溫度並改變不同的加熱時間，我們發現熱處理的溫度對於元件電阻的影響非常劇烈，當熱處理溫度為 225 °C、加熱時間為 30 分鐘可以使元件電阻下降 3-4 個數量級；然而在熱處理溫度為 250 °C 時、加熱時間為 10 分鐘與 6 小時的結果顯示元件電阻皆已達到飽和，約為下降 6-7 個數量級。此外我們主要關心不只是元件電阻的改善，而是熱處理的過程中，藉由不同的加熱溫度與加熱時間，研究元件因為顆粒間距的改變，對其電荷傳輸行為的影響性。

綜合前面不同熱處理溫度的數據，一開始硒化鉛奈米晶體的導電特性為一絕緣體，幾乎無法進行量測，隨著熱處理的效果，材料逐漸變成半導體，在熱處理溫度為 225 °C 與 250 °C 時，其電阻隨著溫度下降而上升，並且觀察其不同溫度下的 IV 關係，發現在低溫時熱處理 225 °C 的元件其 IV 呈現非線性的現象，表示在高溫時熱能會降低材料的位能障，而隨著溫度降低逐漸失去影響，電子逐漸看見位能障的效應；但是在熱處理 250 °C 的元件中，其 IV 關係都呈現線性行為，我們認為這表示熱處理 250 °C 的元件其材料的位能障已經被大幅度降低，需要在更低溫時才能見到其位能障的效應。更進一步地我們去分析其電阻與溫度的關係，首先發現不同熱處理溫度與加熱時間下，其電阻隨溫度的變化並不相同，隨

著熱處理溫度與加熱時間增加而其變化逐漸變緩，我們接著利用 FIT 的理論來解釋我們的量測結果，擬合的結果顯示我們的數據非常符合 FIT 模型，從擬合的參數中，藉由 $\frac{T_1}{T_0} = \frac{\pi w}{2 \xi}$ 我們可以計算知道位障寬度 w 隨著熱處理溫度與加熱時間的上升而逐漸下降，這意味著奈米晶體外圍的包覆層因熱處理而被去除使得間距靠近的結果。此外，我們對元件 300 K 電阻率與穿隧位障寬度作半對數圖，結果顯示我們材料的電阻率與位障寬度為一指數關係 $\rho \propto \exp(w)$ ，而圖 6.1 更顯示了在不同溫度下其電阻也與位障寬度 w 成一指數關係。然而當熱處理溫度上升至 275 °C，此時材料的電阻下降至 1000 Ω 以下，觀察其電阻率與溫度的關係，更發現其傳導特性轉變成金屬的特性，我們認為此時奈米晶體外圍包覆層已經幾乎被去除，從 SEM 影像中更可以看得出硒化鉛晶體熔化的痕跡，電子此時已經不再需要藉由穿隧傳輸了。

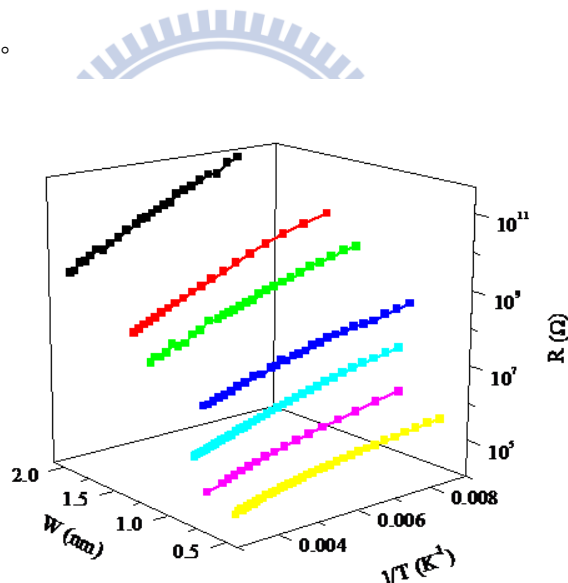


圖 6.1 位障寬度 w 、電阻、溫度的關係。

藉由這三種熱處理溫度，我們控制了硒化鉛奈米晶體間的距離，在不同的間距下，電子傳輸時要穿隧不同大小的位障，而位障的大小會影響電子穿隧的機率，導致電荷傳輸的行為有很大的不同，如圖 6.1，因此我們藉由改變晶體間距就可以操控奈米晶體半導體的傳導行為，甚至可以使得元件變成金屬性的行為。