

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

探索準一維氧化鋅奈米線

電性傳輸

Quasi-one-dimensional electron transport  
in individual ZnO nanowires  
by field-induced depletion

研究生：陳昶廷

指導教授：簡紋濱 教授

中華民國一百年七月

探索準一維氧化鋅奈米線電性傳輸

Quasi-one-dimensional electron transport  
in individual ZnO nanowires  
by field-induced depletion

研究生：陳昶廷

Student: Chang-Ting Chen

指導教授：簡紋濱 教授

Advisor: Wen-Bin Jian



Submitted to Institute of Electrophysics  
College of Science  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
In  
Electrophysics

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

# 探索準一維氧化鋅奈米線電性傳輸

學生：陳昶廷

指導教授：簡紋濱 教授

國立交通大學電子物理研究所

## 摘要

熱蒸鍍鈦金電極時由於真空條件影響，鈦金接面處有氧化鈦產生，而氧化鈦為一種半導體材料，與金的功函數不匹配，所以此類元件接點為蕭特基接觸。然而蕭特基接面處具有一個空乏區，空乏區內的電場會壓縮氧化鋅奈米線通道，使得電性傳輸別於氧化鋅奈米線本質特性。

本實驗為了研究本質與電場壓縮下氧化鋅奈米線元件，我們製成三種元件：type I 元件電極為雙邊歐姆接觸，用來研究本質氧化鋅奈米線電性傳輸；type II 元件是在熱蒸鍍電極時，通入氧氣使接點為蕭特基接觸；type III 元件先製作一個歐姆接觸的氧化鋅奈米線元件，利用第二次製成在源極與汲極中間蓋上一個鉑電極，製成一個電場壓縮氧化鋅奈米線通道元件。利用 type I 元件確定本質氧化鋅奈米線電性傳輸，電性傳輸可以完全由熱活化傳輸與三維變程跳躍傳輸電導疊加模型解釋。利用 type II 元件與 type III 元件來確定電場壓縮奈米線通道的電性傳輸，此類電場壓縮奈米線通道元件電性傳輸遵循拉廷格液體理論特性：電阻與溫度、電流與電壓呈現冪次關係，即  $R \propto T^{-\alpha}$  與  $I \propto V^\beta$ ，以及實驗數據以  $I/T^{1+\alpha}$  與  $eV/k_B T$  作圖會崩潰至同一曲線上，即歸一曲線。分析此類電場壓縮奈米線通道元件的室溫電阻與拉廷格參數  $\alpha$ 、 $\beta$  與  $\gamma$  關係圖時，發現 type II 元件趨勢並不符合理論預測，因此我們推論電場壓縮下氧化鋅奈米線元件電性傳輸並非單純由拉廷格液體所貢獻，type II 元件電性傳輸由接點電阻串聯準一維奈米線主導。此外，type III 元件電性傳輸特性符合拉廷格液體理論，且藉由拉廷格液體所擬合參數與室溫電阻趨勢也符合理論預測，由此推論此類元件為準一維奈米線電性傳輸所主導。

# Quasi-one-dimensional electron transport in individual ZnO nanowires by field-induced depletion

Student : Chang-Ting Chen

Advisor : Prof. Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics

National Chiao Tung University

## Abstract

When a metal makes contact with a semiconductor, depletion is shall form spontaneously at this metal/semiconductor (M/S) interface, resulting in a Schottky barrier. In this study, we attempted to utilize M/S contact to build up an electrical field and to deplete the conducting channel in survey of quasi-one-dimensional electron transport in a single ZnO nanowire. High quality ZnO nanowires with a small deviation and an average diameter of ~50 nm are selected for fabrication of three type nanodevices. For Type I devices, the Ti electrodes make an Ohmic contact directly on the nanowire and these devices expose intrinsic nanowire behaviors. Electron transport of Type I devices exhibited thermally activated transport and three-dimensional Mott variable range hopping at high and low temperatures, respectively. For Type II devices, two-Schottky contacts of TiO<sub>x</sub>/Au electrodes are deposited on nanowires in formation of an electrical depletion field, compressing nanowire channel to form a quasi-one-dimensional conducting path. For Type III devices, two-Ohmic contacts are made at the end of individual ZnO nanowires, taken as source and drain electrodes. Pt electrode was then patterned in the middle of the nanowire, acting as a floating electrode. Due to the high work function of Pt, we expect to develop a Schottky contact which depletes the nanowire conducting channel. We have observed that, in both Type II and III devices, the resistance and the current-voltage characteristics follow the power law  $R(T) \propto T^{-\alpha}$  with  $\alpha \sim 2 - 6$  and  $I(V) \propto V^{\beta}$  with  $\beta \sim 3 - 7$ . Both  $R(T)$  and  $I(V)$  reveal the features of the Luttinger liquid system. Moreover, all  $I-V$  curves at different temperatures for Type II and III devices can collapse onto a single universal curve in the plot of  $I/T^{1+\alpha}$  versus  $eV/k_B T$ , coinciding with the prediction of transport in the one-dimensional Luttinger liquid system.

## 致謝

本論文能夠順利完成要感謝非常多的人，首先感謝指導老師簡紋濱教授，老師不僅具有物理的專業知識，時常提供我們寶貴經驗，也具備了像朋友般的親切，言談間會開開小玩笑，讓我碩士生涯過得如此順遂且充實。在短短的兩年中，經由林彥甫博士的指導下，在奈米元件製程方面獲得相當多寶貴經驗，由學長身上學到的不只是嚴謹的研究精神，也學到謙虛的美德，不僅如此，學長時常關心學弟妹的進度，擔心學弟妹太晚回家，擔心學弟妹是否餓著，學長就像巨人一樣，可以同時負荷相當多的研究領域，站在巨人肩膀上讓我看得到又高又遠，在此小弟心懷感激。感謝歐爺在表面領域及長線方面的細心指導，讓我可以一窺表面領域的奧妙，研究之餘也會互相切磋撞球，不論在研究專業上還是撞球領域中，歐爺都是我的重要表率。感謝邱博的寶貴意見，和他的言談中可以學習到很多平時容易忽略的事情，不只如此，邱博的籃球技巧也非常紮實，和他打球是一件非常愉快的事。

在碩士生涯中遇到了相當多的學習夥伴：首先感謝我的室友們，和我一樣AB型的王博，有冷靜的頭腦及判斷能力，可以面不改色的面對任何事情。光華有著和羅志祥一樣帥氣臉龐，和周杰倫一樣的歌喉，和陳冠希一樣的長處，在他身上看見了許多的不可能，每每想起都讓我佩服不已。感謝帥氣機車浪子小沙，你在機車上的知識讓我大為驚奇。此外，要感謝實驗室同學們：很久才見到一次的楊博，嗓門很大的加欣，和你吵嘴是件難忘的事，修女雅琪，從你那邊獲得相當多網拍資訊。感謝盡責的環安凱迪，感謝臉長得很誠懇卻帶點幽默的凱利，感謝非常帥氣熱情的s姐明明，感謝默默做實驗的佩晴，實驗室的未來靠你們了。

最後，我要感謝一路支持我的家人，感謝我的爸爸、媽媽、姐姐們、弟弟、以及所有親戚，在我人生各個階段給予我很大的動力，讓我可以無後顧之憂的學習。要感謝的人太多了，那只有感謝交大土地公了！

# 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
圖表目錄.....	VI
第一章 緒論.....	1
參考文獻：.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 氧化鋅基本特性與氧化鋅奈米線應用.....	3
2-1-1 氧化鋅基本特性.....	3
2-1-2 氧化鋅奈米線應用.....	4
2-2 奈米元件的電性傳輸研究.....	7
2-2-1 熱活化傳輸現象 (thermal activation transport).....	7
2-2-2 變程跳躍傳輸 (Variable-range-hopping).....	9
2-2-3 拉廷格液體 (Luttinger Liquid).....	10
參考文獻：.....	16
第三章 實驗理論.....	18
3-1 熱活化傳輸 (thermally activated transport).....	18
3-2 變程跳躍傳輸 (Variable Range Hopping).....	21
3-3 蕭特基接觸 (Schottky contact).....	24
3-4 拉廷格液體特性(Luttinger Liquid behaviour).....	26
參考文獻:.....	29
第四章 實驗.....	30

4-1 儀器介紹.....	30
4-1-1 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electrons microscope,SEM).....	30
4-1-2 高溫加熱爐系統 (annealing system) .....	32
4-1-3 電子束微影技術 (electron-beam lithography,EBL) .....	33
4-1-5 低溫致冷器 (cryostat) .....	36
4-2 實驗步驟.....	37
4-2-1 氧化鋅奈米線的製備.....	37
4-2-2 氧化鋅奈米線元件製成與量測.....	38
參考文獻: .....	43
第五章 結果與討論.....	44
5-1 研究動機與簡介.....	44
5-2 氧化鋅奈米線元件觀察.....	47
5-3 本質氧化鋅奈米線的電性傳輸行為.....	49
5-4 電場壓縮下氧化鋅奈米線的電性傳輸特性.....	51
5-4-1 電場壓縮氧化鋅奈米線通道的電性傳輸觀察.....	51
5-4-2 氧化鋅奈米線本質與電場壓縮下的電性傳輸差異分析.....	54
5-4-3 拉廷格液體特性分析.....	55
5-4-4 拉廷格液體參數分析.....	61
參考文獻: .....	65
第六章 結論.....	66

# 圖表目錄

圖 2.1 氧化鋅晶體結構 [1]。	3
圖 2.2 元件製成構造圖(a)撒上奈米線；(b)旋轉圖佈 PMMA；(c)電子束微影；(d)蓋上鈦金電極量測 [2]。	5
圖 2.3 元件量測圖(a)元件 EL 光譜圖；(b)元件 PL 光譜圖；(c)光學影像圖 [2]。	5
圖 2.4 氧化鋅奈米感測元件構造圖 [3]。	6
圖 2.5 元件量測示意圖(a)300 °C 下 1-200 ppm 乙醇感測；(b)氧化鋅感測機制 [3]。	7
圖 2.6 電性量測圖(a)電阻對溫度關係圖；(b)奈米線在不同環境量測的電流與電壓關係 [4]。	8
圖 2.7 電阻與溫度倒數關係圖 [5]。	8
圖 2.8 氧化鋅奈米線元件 SEM 圖 [6]。	9
圖 2.9 氧化鋅奈米線元件(a)電阻率與溫度關係圖；(b)溫度為 10K 時庫倫間隙結構圖 [6]。	10
圖 2.10 單壁奈米碳管(a)元件構造；(b)電導對閘極電壓關係圖(右上圖為電導對溫度關係圖) [10]。	11
圖 2.11 電導對溫度關係圖(a)bulk-contacted；(b)end-contacted。微分電導與電壓關係圖(a)bulk-contacted；(b)end-contacted [10]。	12
圖 2.12 $(dI/dV)/T^\alpha$ 與 $eV/kT$ 關係圖(a)bulk-contacted；(b)end-contacted [10]。	12
圖 2.13 $\alpha$ 值與閘極電壓關係(a)A 樣品；(b)B 樣品 [12]。	13
圖 2.14 (a)氧化銦場效電晶體於低偏壓與高偏壓能帶圖(b) $\log(dI_{sd}/dV_{sd})$ 與 $\log V_{sd}$ 關係圖，其中 $\alpha=0.33$ ，插圖為 $\log(dI_{sd}/dV_{sd})$ 與 $\log T$ 關係圖 [13]。	14
圖 2.15 PBTTT 場效電晶體 universal curve 圖 [14]。	15
圖 2.16 化學電鍍法的 PBTTT 拉廷格液體傳輸行為(a)量測 4K 至 240K 的 IV 曲線(b)電流與電壓曲線繪成 $I_{sd}/T^{1+\alpha}$ 與 $eV/k_B T$ 關係圖 [14]。	15



圖 2.17 外加電流源 100 nA 與 1 mA 的(a) $\log R$ 與 $T^{-\frac{1}{4}}$ 擬合關係圖;(b) $\log R$ 與 $\log T$ 擬合關係圖 [15]。.....	16
圖 3.1 (a)平均自由程 $l$ 的電子波函數圖;(b)定域化長度為 $\zeta$ 的電子波函數圖 [3]。.....	21
圖 3.2 安德森定域電子位能束縛圖(a)理想晶體;(b)無序系統 [3]。.....	21
圖 3.3 電子跳躍示意圖 [3]。.....	22
圖 3.4 金屬與 n 型半導體能階圖 (a)接觸前;(b)接觸後 [1]。.....	24
圖 3.5 金屬與 n 型半導體能階圖(a)逆向偏壓;(b)順向偏壓 [1]。.....	25
圖 3.6 費米液體模型示意圖 [4]。.....	27
圖 4.1 電子束與試片作用圖。.....	30
圖 4.2 掃描式電子顯微鏡構造圖 [1]。.....	31
表 4.1 電子源種類比較。.....	32
圖 4.3 高溫加熱爐系統。.....	33
圖 4.4 熱蒸鍍機系統構造。.....	35
圖 4.5 低溫致冷器構造圖 [2]。.....	36
圖 4.6 氧化鋅奈米線生成圖 [3]。.....	37
圖 4.7 高溫爐加熱過程 [3]。.....	38
圖 4.8 氧化鋅奈米元件製成流程圖。.....	38
圖 5.1 (a)三類接點元件擬合 $p$ 值與室溫電阻關係,根據室溫電阻可分為 A、B 與 C 三區;(b)不同接點對應 A、B 與 C 三種區域,接點示意圖 [2]。.....	45
表 5.1 材料功函數表 [3]。.....	45
圖 5.2 第三類元件較大 $p$ 值的電阻與溫度關係圖 [3]。.....	46
圖 5.3 氧化鋅奈米元件 type I (a)SEM 圖;(b)元件構造俯視示意圖;(c)元件構造側視示意圖,圖中圓圈標註為歐姆接觸。.....	47
圖 5.4 氧化鋅奈米元件 type II (a)SEM 圖;(b)元件構造俯視示意圖,圖中圓點代表氧化鈦;(c)元件構造側視示意圖,箭號為蕭特基接觸所產生電場,圖中圓圈標註處為準一維通道。.....	48

圖 5.5 氧化鋅奈米元件 type III (a)SEM 圖；(b)元件構造俯視示意圖，圖中鉑電極不通電流，只當作覆蓋層；(c)元件構造側視示意圖，箭號為蕭特基接觸所產生電場，圖中圓圈標註處為準一維通道。.....	48
圖 5.6 本質氧化鋅奈米線電性傳輸曲線， $p=1$ 實線為採用熱活化傳輸理論擬合曲線， $p=4$ 虛線為變程跳躍傳輸 [3]。.....	50
圖 5.7 電導疊加模型擬合電性曲線 [3]。.....	51
圖 5.8 元件電流與電壓量測關係圖(a)type II 元件；(b)type III 元件，中間鉑電極不通電流與電壓，只當作覆蓋層。.....	52
圖 5.9 type III 元件元件電流與電壓量測關係圖。.....	52
圖 5.10 元件電阻與溫度關係(a) type II 元件；(b) type III 元件。.....	53
圖 5.11 電阻與溫度關係圖，實線為電導疊加模型擬合曲線，右上角插圖為 $\log R$ 與 $\log T$ 關係圖(a) type I 元件；(b) type II 元件；(c) type III 元件。.....	54
圖 5.12 電阻與溫度冪次關係擬合圖，即 $R \propto T^\alpha$ (a) type I 元件；(b)type II 元件；(c)type III 元件。.....	56
圖 5.13 $\log I$ 與 $\log V$ 關係圖，標註的直線為 $I \propto V^\beta$ 擬合曲線 (a) type I 元件曲線，其中 $\beta=2.58$ ；(b) type II 元件曲線，其中 $\beta=2.09$ ；(c) type III 元件曲線，其中 $\beta=3.49$ 。.....	57
圖 5.14 $I/T^{1+\alpha}$ 與 $eV/kT$ 關係圖(a) type I 元件曲線；(b) type II 元件曲線，其中擬合出拉廷格參數 $\beta=5.72$ ；(c) type III 元件曲線，其中擬合拉廷格參數 $\beta=3.71$ 。.....	58
圖 5.15 type II 元件拉廷格液體參數與室溫電阻關係圖(a)參數 $\alpha$ ；(b)參數 $\beta$ ；(c)參數 $\gamma^{-1}$ 。.....	61
圖 5.16 type III 元件拉廷格液體參數與室溫電阻關係圖(a)參數 $\alpha$ ；(b)參數 $\beta$ ；(c)參數 $\gamma^{-1}$ 。.....	62
圖 5.17 電子系統示意圖，虛線處為電場壓縮氧化鋅奈米線通道區(a)type II 元件，其中界面處圓球為接點無序，而虛線剖面圖箭號為電場；(b)type III 元件，而虛線剖面圖箭號為電場。.....	63
圖 5.18 拉廷格液體參數與蕭特基功函數差值關係(a)參數 $\alpha$ ；(b)參數 $\beta$ ；(c)參數 $\gamma^{-1}$ 。.....	64

# 第一章 緒論

半導體的電導率介於導體與絕緣體之間，又可分為元素半導體與化合物半導體，前者是指元素周期表IV族材料，後者則是III-V族或II-VI族元素所合成的材料[1]。在眾多光電材料中，氧化鋅具有良好的光電特性，它是少有的直接能隙的化合物半導體，具有很寬的能隙(室溫能隙為 3.37 eV)，且擁有較高的激子束縛能約 60 meV，可在室溫激發出紫外光，此特性適合應用於雷射方面。此外氧化鋅也可摻雜一些金屬元素，使之成為一高導電率高穿透率的薄膜，可用來製作薄膜電晶體(thin-film transistor, TFT)，是被認為取代銦錫氧化物(ITO)的良好材料之一。氧化鋅所製作的元件常被應用於紫外光感測、氣體感測、場效電晶體(FET)與蕭特基二極體(Schottky diodes)，也因為氧化鋅製成上有著低成本、低汙染、製程所需溫度較低與良好的光電特性等優勢，使得氧化鋅一直為熱門的研究材料之一。

氧化鋅奈米線製成中，因為氧缺陷較多，自然形成 n-type 半導體，又可摻雜鋁或鎵等其他元素，增加其電子濃度；此外很多研究團隊改變奈米線的氧空缺濃度，研究其傳輸行為變異，利用熱退火處理[3]，來控制奈米線裡氧空缺濃度，並且量測電阻與溫度的變化，得知本質奈米線中電子傳輸理論，包括熱活化傳輸理論、變程跳躍傳輸理論...等。

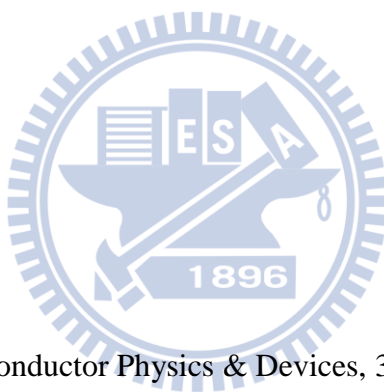
本論文主要目的為了探討一維度的電子系統，為了探討低維度系統我們使用奈米線電子元件來偵測低維度系統特性，由於奈米線元件的電極與奈米線之間的接觸面積約為  $10\text{ nm} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ ，比傳統場效電晶體小 100 倍到 1000 倍，使得接觸電阻顯得更重要，藉由製作較好的金屬性量子接點，使之成為歐姆接觸，但也有可能得到部分絕緣體與粒狀金屬構成的介面結構，可利用此種特性製造出一維無序的系統，並尋找拉廷格液體(Luttinger liquid)。

費米氣體理論是假設費米能階附近的能態並不會受庫倫作用力影響，但在一

維系統中，即使很弱的庫倫作用力都會造成很大的擾動，與二維與三維金屬不同，而這種系統就稱為拉廷格液體；1999 年 Marc Bockrath 等人是第一在奈米碳管元件觀察到拉廷格液體的特性，在低偏壓時，電導與溫度關係經由庫倫阻滯模型修正後會呈現指數行為，而在高偏壓時，發現微分電導與外加偏壓會有指數關係，2006 年 Fei Liu 等人也在  $\text{In}_2\text{O}_3$  奈米線元件中觀察到類似的特性，他們藉由控制閘極電壓調控電子濃度與電子間作用力，觀察在外加偏壓很大時微分電導與外加偏壓關係呈現指數關係[5]。

實驗上由於一維系統多半出現侷域(localization)效應而看不到拉廷格液體，所以實驗上研究成果相當少，因此我們積極研究氧化鋅奈米線的電子一維傳輸行為，討論拉廷格液體是否存在此系統，與其低溫下的電性變化和傳輸機制。

## 參考文獻：



- [1] D. A. Neamen, Semiconductor Physics & Devices, 3<sup>th</sup>; McGraw-Hill, New York (2003)
- [2] Y. F. Lin, W. B. Jian, Nano Lett. 8, 3146 (2008)
- [3] 陳姿涵,“接點電阻與不同退火條件下氧化鋅奈米元件電性研究”國立交通大學電子物理研究所碩士論文
- [4] M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Lu, A. G. Rinzler, R. E. Smally, L. Balents, P. L. McEuen, Nature. **397**, 598 (1999)
- [5] C. Li, B. Lei, C. Zhou, Appl. Phys. Letter. **86**, 213101 (2005)

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 氧化鋅基本特性與氧化鋅奈米線應用

#### 2-1-1 氧化鋅基本特性

氧化鋅是一種無機材料，從地表的紅鋅礦(zincite)中提煉，屬於II-VI族化合物半導體，室溫下為白色粉末，高溫時呈現淡黃色，不溶於水或乙醇，由於材料特性廣常被當作添加劑使用，例如：塑膠、玻璃、汽車輪胎、油漆塗料、顏料。

氧化鋅屬於六方最密堆積的黃銅礦晶格結構(Hexagonal wurtzite structure)如圖 2.1，晶格常數 a 軸為  $3.25\text{\AA}$ ，c 軸為  $5.12\text{\AA}$ ，晶體密度為  $5.605\text{ gcm}^{-3}$ ，熔點為  $1975\text{ }^{\circ}\text{C}$  [1]。

就物理特性而言，氧化鋅是II-VI族半導體中少數的直接能隙材料，室溫能隙約為  $3.37\text{ eV}$ ，且具有較大的激子束縛能(exciton binding energy)約為  $60\text{ meV}$ ，比室溫熱能  $25.8\text{ meV}$  大，因此激子在室溫很穩定，也比其它半導體大許多如氮化鎵  $25\text{ meV}$ 、硒化鋅  $22\text{ meV}$ 、氮化鎵  $25\text{ meV}$ ，此特性可在室溫激發出紫外光，可用於雷射方面。

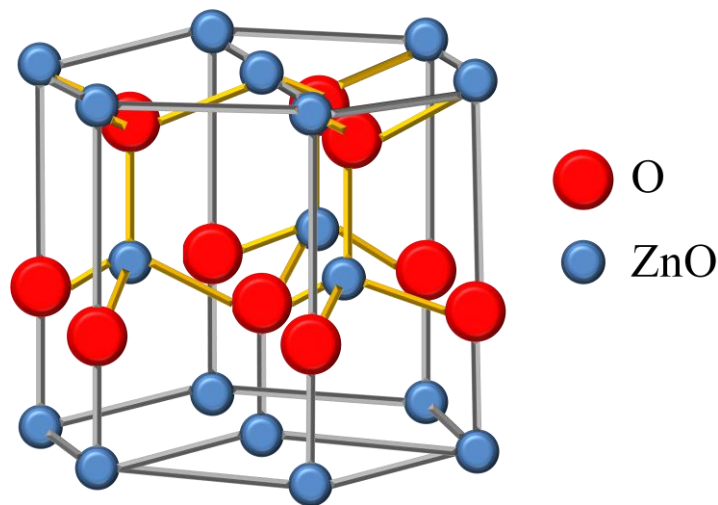


圖 2.1 氧化鋅晶體結構 [1]。

自然生成的氧化鋅一般為 n-type 半導體，原因是製造過程中會產生鋅間隙(zinc interstitials)和氧空缺(oxygen vacancies)，可把這兩者視為摻雜，若想提高氧化鋅的載子濃度，可再另行摻雜鋁、鎵、銦等 III 族元素，其原理是利用 III 族元素的三個價電子取代鋅的兩個價電子使整體電子濃度上升；若想生成 p-type 的氧化鋅的半導體，則可摻雜 V 族元素氮取代氧，但因為摻雜濃度有限，所以製成 p-type 的氧化鋅一直是許多團隊想研究的方向。

## 2-1-2 氧化鋅奈米線應用

氧化鋅薄膜研究成果相當豐碩，而氧化鋅奈米結構研究相對較少。三維與二維的電子系統在理論上與實驗上已經建立很多可信任結果，反觀一維與零維系統，雖然理論上預測與計算相當多，但由於實驗的困難，所以實驗成果較高維度系統少，以下將介紹氧化鋅奈米線的光電應用。

### (a) 光電上的應用

氧化鋅奈米線在室溫時因為電子間有很強的庫倫作用力，所以造成它有較大的束縛能約 60 meV，是氧化鋅主要紫外光譜的來源。在此章節將討論氧化鋅在發光二極體(light emitting diode)上的應用。

2006 年 Jiming BaO 等人製作出第一個單根氧化鋅奈米線的發光二極體[2]，在 p 型的矽基板上撒上氧化鋅奈米線如圖 2.2(a)，之後旋轉塗佈 120 nm 厚的 PMMA，不同的是他們調控 PMMA 的劑量使得它可以被當作負電子阻劑使用，之後做電子束微影步驟如圖 2.2(b)，再用丙酮當作顯影液浸泡五分鐘，使得奈米線上端的阻劑可被去除如圖 2.2(c)，利用氧電漿去除奈米線表面上方的有機物，再次旋轉塗佈正阻劑於負阻劑上方，以聚焦式離子顯微鏡(Focused ion beam, FIB)做二次曝寫動作，原因是上方電極必須很精準的蓋在阻劑上方，而 FIB 具有可同時觀察及微影的功能，很有利於此元件之製成，再以熱蒸鍍完成上方的鈦金電極即完成元件如圖 2.2(d)。

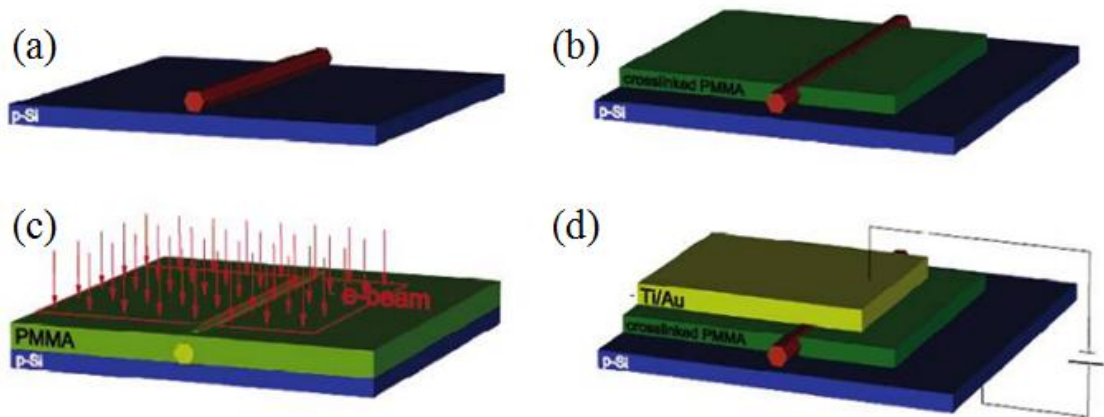


圖 2.2 元件製成構造圖(a)撒上奈米線；(b)旋轉圖佈 PMMA；(c)電子束微影；(d)蓋上鈦金電極量測 [2]。

利用外加電壓 7 V 至元件鈦金電極上與 p 型矽基板，由圖 2.3(c)光學影像可觀察四個發光亮點，其中中間開放的區域亮度最高。利用氬鎘雷射使元件光激發光(Photoluminescence, PL)，觀察只有單根氧化鋅奈米線的光譜如圖 2.3 (b)，光譜中心為 556 nm 與半高寬約為 170 nm；利用光學顯微鏡物鏡與偵測器測量 pn 接面電激發光(Electroluminescence, EL)如圖 2.3(a)，可觀察到於 380 nm 有一極大值光譜訊號，之後又繼續加大元件上的電壓可發現 EL 光譜有往低波長方向移動，此團隊解釋這是氧缺陷和表面能階所造成。這是一個新的製成方法用來製作單根氧化鋅奈米線的發光二極體，對於光電產業方面又是一項很大的突破。

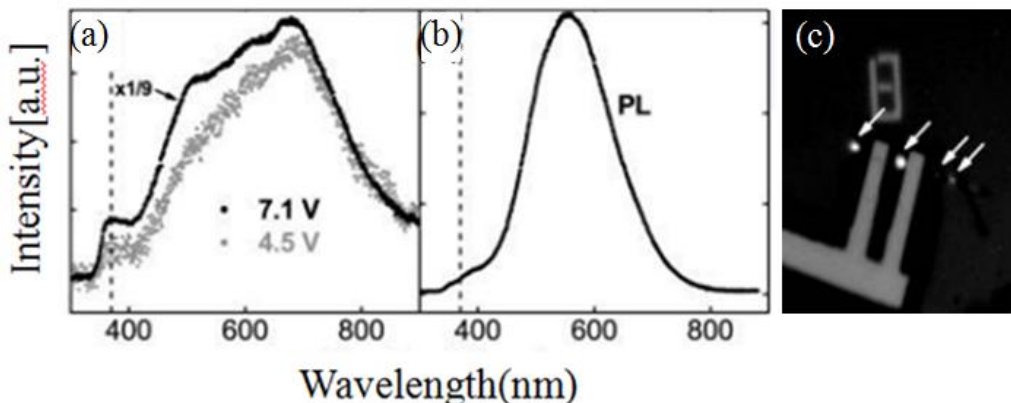


圖 2.3 元件量測圖(a)元件 EL 光譜圖；(b)元件 PL 光譜圖；(c)光學影像圖 [2]。

## (b)感測元件

利用奈米線表面氧氣吸附使得電阻改變的機制來感測，可用在氣體感測、化學感測、真空感測方面等應用。2004 年 Q. Wan 等人利用微電子機械系統 (microelectromechanical system) 技術製成氧化鋅奈米線感測元件如圖 2.4[3]，把鉑加熱線與溫度感測器濺鍍於已有氮化矽、氧化矽與矽的基板上，以電漿加強化學氣相沉積法沉積氮氧化矽做為絕緣層，之後在絕緣層上方濺鍍交叉式電極，以氫氧化鉀從背後蝕刻矽基板後，再把氧化鋅奈米線溶在酒精裡放入超音波震盪器三十分鐘，以旋轉塗佈機塗佈奈米線於電極上，利用加熱 400 °C 一小時使溶劑揮發即完成樣品。

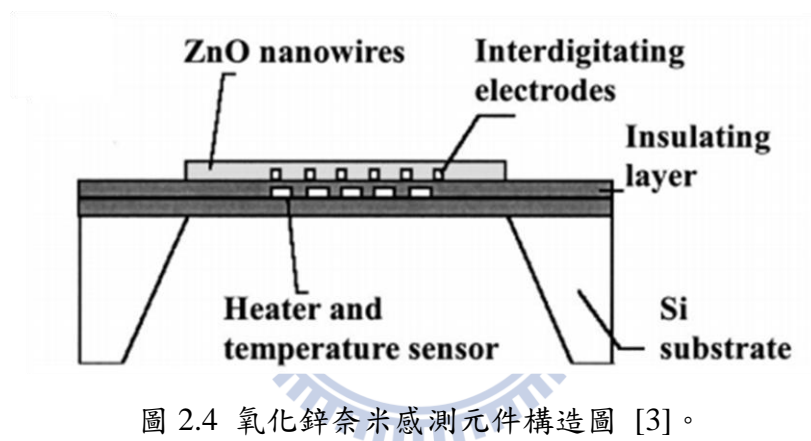


圖 2.4 氧化鋅奈米感測元件構造圖 [3]。

把做好的元件分別暴露於 1、5、50、100、200 ppm 的乙醇蒸氣中，以 75 mW 的加熱功率維持 300 °C 進行感測，再分別量測暴露時間與奈米線電阻關係如圖 2.5(a)，由圖 2.5(b)可知當充滿氧氣的環境中，奈米線表面的氧會束縛電子成為氧離子，使得整體電阻上升，放入充滿乙醇蒸氣的環境中表面氧離子會與乙醇產生化學變化生成二氧化碳，使得奈米線導電提升，藉由電阻的下降來感測器體，利用氧化鋅奈米線有高感測度與感測時間短等優點，對於感測元件上是一種不錯的材料。



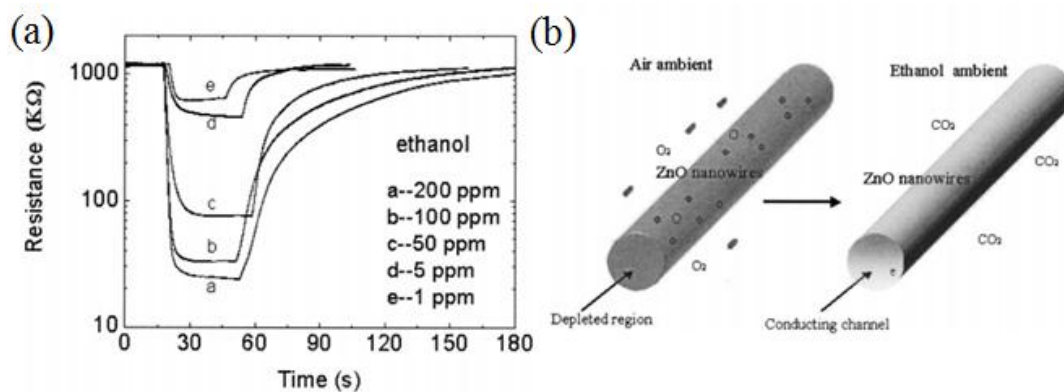


圖 2.5 元件量測示意圖(a)300 °C 下 1-200 ppm 乙醇感測;(b)氧化鋅感測機制 [3]。

## 2-2 奈米元件的電性傳輸研究

### 2-2-1 熱活化傳輸現象 (thermal activation transport)

單根氧化鋅奈米線元件的電性傳輸機制一直是許多團隊感興趣的研究，2004 年 Y. W. Heo 等人利用分子束磊晶(molecular beam epitaxy,MBE)生成 30-150 nm 線徑的氧化鋅奈米線，把奈米線混入酒精裡利用超音波震散，滴入有氧化矽的矽基板上，再利用電子束微影技術製成鋁/鈷/金電極使之成為歐姆接觸的奈米元件，由上述 2-1-2(b)章節可知氧化鋅奈米線表面上容易和環境反應使電阻產生變化，所以此團隊利用在氫氣下熱退火去除奈米線表面上的氧離子使其更穩定，之後量測 25 到 150 °C 的電阻如圖 2.6(a)，由圖可發現電流遵循  $I = I_0 \exp(-E_a / k_B T)$  關係式，此式為熱活化傳輸機制， $E_a$  為熱活化能， $k_B$  為波茲曼常數，而根據上式擬合出的  $E_a$  約為 89 meV，為了確保經由氫氣熱退火的奈米線量測時不會與環境產生變化，此團隊又量測在不同環境下相同溫度的電壓電流曲線如圖 2.6(b)。

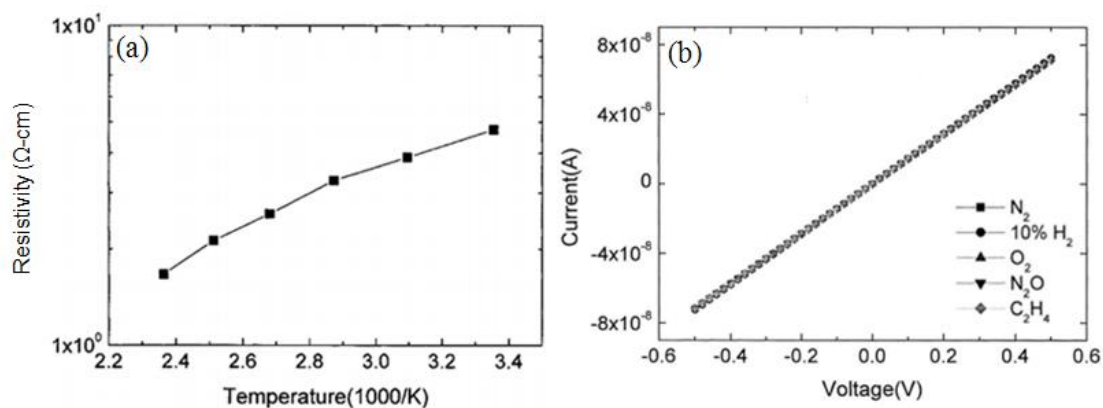


圖 2.6 電性量測圖(a)電阻對溫度關係圖；(b)奈米線在不同環境量測的電流與電壓關係 [4]。

2007 年 Yen-Fu Lin 等人在有 400 nm 厚氧化矽的矽基板上，撒上利用物理氣相傳輸法所生成的氧化鋅奈米線，線徑約 40 nm，再以電子束微影技術製成鈦金電極。以兩點量測法量測其低溫下電性傳輸行為如圖 2.7，由圖可以發現電子傳輸遵循  $R = R_0 \exp(E_a / k_B T)$ ，而擬合出的  $E_a$  值約為 100 meV，為了確保所量測的電阻為奈米線的本質電阻而非接點電阻，此團隊接著以四點量測法量測六組低室溫電阻的樣品，發現其兩點量測與四點量測的電阻率相差幾  $m\Omega\text{-cm}$ ，由此可知低室溫電阻的樣品其接點電阻影響不大。

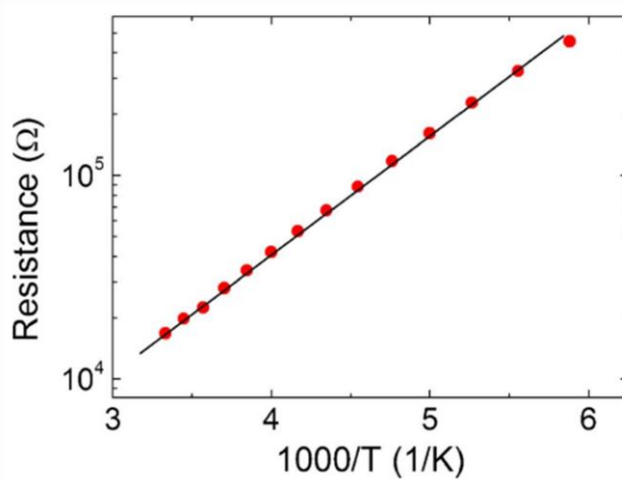


圖 2.7 電阻與溫度倒數關係圖 [5]。

### 2-2-2 變程跳躍傳輸 (Variable-range-hopping)

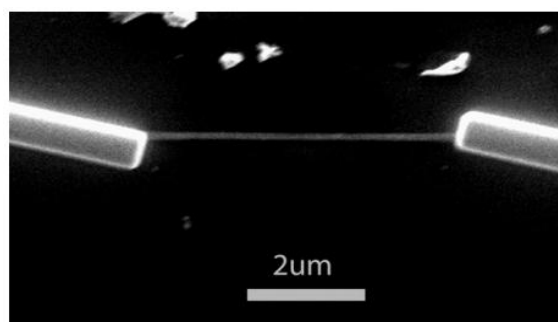


圖 2.8 氧化鋅奈米線元件 SEM 圖 [6]。

2005 年 Yong-Jun Ma 等人利用化學氣相沉積(chemical vapour deposition)製備約 150 nm 線徑之氧化鋅奈米線，把奈米線溶入酒精裡放入超音波震盪器震勻，之後滴於氧化矽基板上，以聚焦式離子顯微鏡製作寬與厚皆為 2.5 μm 鉑電極如圖 2.8，藉由 Physical Property Measurement system from Quantum Design 量測電阻與  $IV$  曲線圖[6]。

測量室溫至 10 K 的電阻率，由於鉑電極的電阻遠比奈米線小故可忽略不計，發現電阻率與溫度關係不符合熱活化傳輸理論，而在 6 K 至 100 K 溫度區間符合一維的變程跳躍傳輸理論如圖 2.9(a)。Mott 的 VRH 理論是載子藉由晶格震動而可以在兩個靠近費米能階附近的侷域態間穿隧，其主要特色是它不會影響在費米能階附近的侷域態密度  $N(E)$ ，可忽略掉電子間的作用力，但由圖 2.9(b)可發現  $dI/dV$  與  $V$  關係中有庫倫能隙，此為電子間長程作用力所造成，稱為 Efros-Shklovskii 定律，故此團隊認為電子在此元件裡的傳輸遵循 ES-VRH 理論。

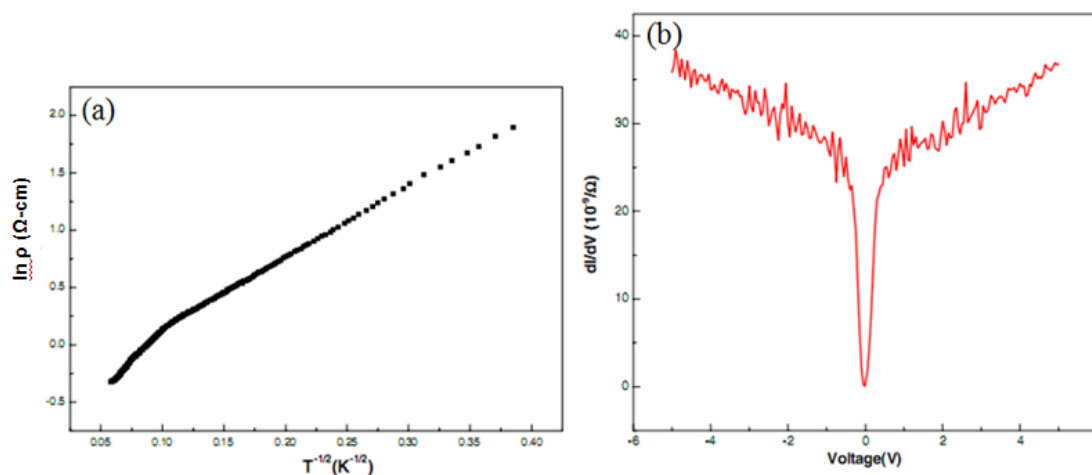


圖 2.9 氧化鋅奈米線元件(a)電阻率與溫度關係圖；(b)溫度為 10K 時庫倫間隙結構圖 [6]。

### 2-2-3 拉廷格液體 (Luttinger Liquid)

自從 1963 年 J. M. Luttinger[7]提出一維多體費米子模型理論，探討是否在費米能階附近存在一個明確的費米面，之後開始有很多理論計算文章，1974 年 D. C. Mattis[8]提出當此系統內之粒子間有排斥力，在溫度降至 0 K 時會變成絕緣體。1992 年 Kane 等人[9]提出一維電子系統即使粒子間排斥力很小，在 0 K 時也會變成絕緣體，而電導與溫度、電流與電壓有幕次法則上升的現象，直到 1999 年才有實驗的報導，Marc Bockrath 等人是第一個在奈米材料中觀察到拉廷格液體現象的團隊，他們利用懸浮於二氯乙烷的單壁奈米碳管(single-walled carbon nanotube, SWCN)線徑約 1 至 10 nm，利用電子束微影技術製成兩種奈米碳管元件，一是先沉積奈米碳管於矽基板並在其上方鍍上電極，稱之為 end-contacted 如圖 2.10(a)；二是先鍍好電極後於電極上方沉積奈米碳管，稱之為 bulk-contacted，如圖 2.10(b)。圖 2.10(b)為 bulk-contacted 元件的電導與閘極電壓關係，由圖中可發現溫度為 1.3 K 時具有庫倫阻滯效應，計算出閘極電壓波峰與波峰之間電能約為  $U$  為 1.9 meV，這表示電子被儲存在半導體的量子點內，這些電子將在粒子外建立一個電容，阻止額外電子穿隧進入此粒子內，而在圖右上方為電導與溫度關係圖，可以發現溫度接近 0 K 時電導約為零，這和庫倫阻滯效應相符合，由於庫

倫阻滯能量使得粒子周圍電流降低，使得溫度接近 0 K 時整體呈現絕緣體。

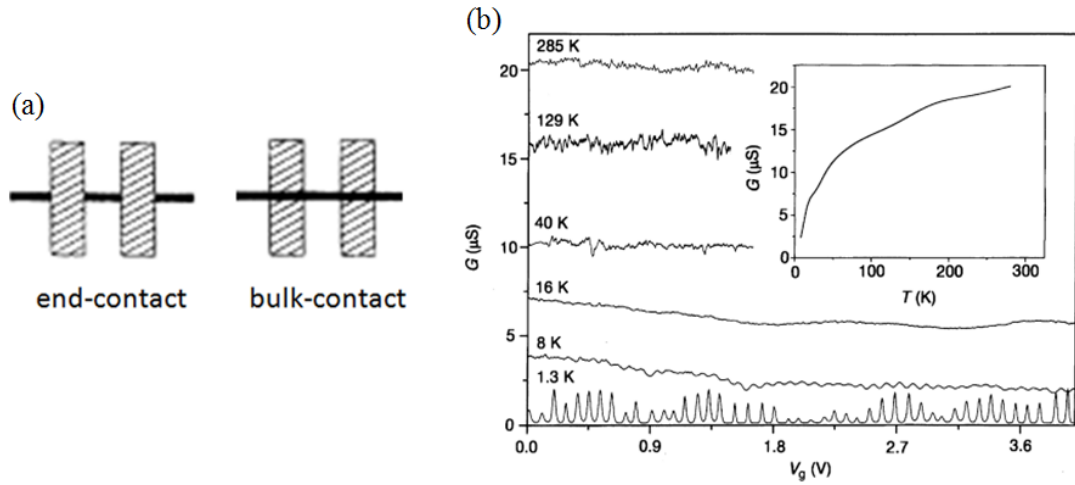


圖 2.10 單壁奈米碳管(a)元件構造；(b)電導對閘極電壓關係圖(右上圖為電導對溫度關係圖) [10]。

另一方面，兩種元件在低偏壓時 ( $eV \ll kT$ )，溫度為 100 K 至 10 K 電導與溫度關係呈現指數變化如圖 2.11(a)、(b)所示，實線表示未修正曲線，虛線表示利用庫倫阻滯模型修正曲線，由圖可知兩種元件於低溫時都呈現  $G \propto T^\alpha$  關係，bulk-contacted 的  $\alpha$  值約為 0.3，而 end-contacted 的  $\alpha$  值約為 0.6。圖 2.11(c)標示直線表示溫度 1.6 K 曲線在電壓範圍 1mV 至 100 mV 為冪次關係，圖 2.11(d)標示直線為溫度 20 K 曲線在 10 mV 至 30 mV 為冪次關係，在低偏壓時微分電導為一常數，當在高偏壓時 ( $eV \gg kT$ ) 會遵循  $dI/dV \propto V^\alpha$ ，bulk-contacted 的  $\alpha$  值約為 0.36，而 end-contacted 在 9 mV 到 32 mV 範圍的  $\alpha$  值約為 0.87。由上述可知在  $eV \ll kT$  與  $eV \gg kT$  的情況下都符合拉廷格液體所預測的電性關係式，所以此團隊在以下又使用 universal curve 對量測數據進行擬合。

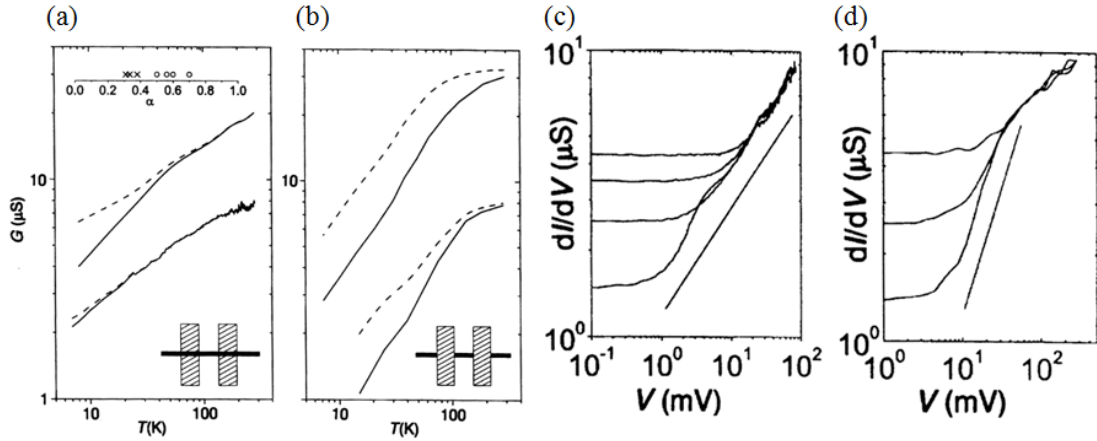


圖 2.11 電導對溫度關係圖(a)bulk-contacted；(b)end-contacted。微分電導與電壓關係圖(a)bulk-contacted；(b)end-contacted [10]。

拉廷格液體對於一維電子交互作用系統由(式 2.1)描述，式中  $\Gamma(x)$  為 Gamma function，作者把元件接點假設成兩個穿隧接面， $\gamma$  為電壓分於兩接面的比例， $A$  為任意常數，而此團隊也將不同溫度量測到的訊號對  $(dI/dV)/T^\alpha$  與  $eV/kT$  作圖，如圖 2.12 所示，可發現當  $eV/kT$  很小時 Y 軸為一常數，當  $eV/kT$  大於 1 時，Y 軸上升很快，圖中實線部分為利用(式 2.1)擬合曲線，對於 bulk-contacted 而言非常擬合， $\gamma$  約為 0.5，而 end-contacted 在低溫部分則會有分離的現象， $\gamma$  約為 0.6。

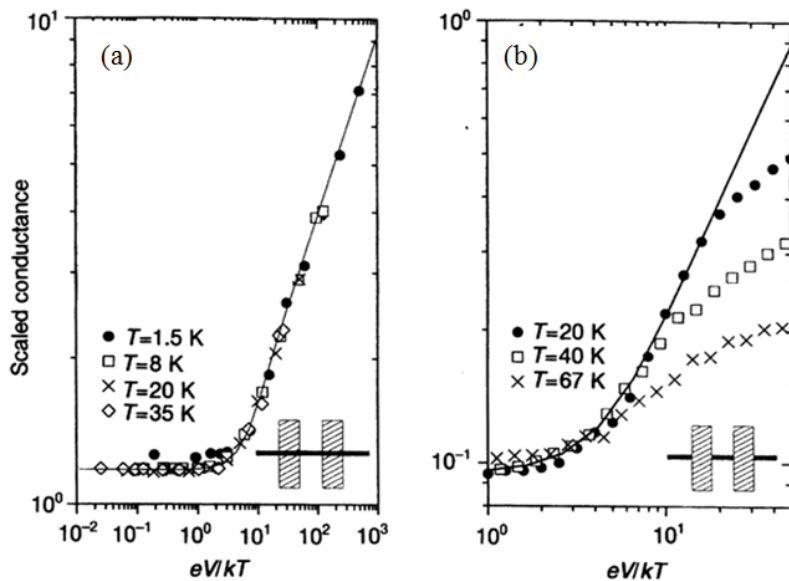


圖 2.12  $(dI/dV)/T^\alpha$  與  $eV/kT$  關係圖(a)bulk-contacted；(b)end-contacted [10]

$$\frac{dI}{dV} = AT^\alpha \cosh\left(\gamma \frac{eV}{kT}\right) \left| \Gamma\left(\frac{1+\alpha}{2} + \gamma \frac{ieV}{2\pi k_B T}\right) \right|^2 \quad (\text{式 2.1})$$

2004 年 Akinobu Kanda 等人在多層奈米碳管(MWCNs)中[12]，發現微分電導與電極兩端電壓有幕次關係  $dI/dV \propto V^\alpha$ ，且電導與溫度也有幕次關係  $G \propto T^\alpha$ ，而他們發現  $\alpha$  會隨著閘極電壓變動如圖 2.13，由圖中可知震盪波峰間閘極偏壓大約為幾個伏特，而他們利用拉廷格液體模型[11]計算出  $\Delta V_g$  為 100 V，與實驗不合，所以他們認為就算出現幕次關係，也不一定為拉廷格液體。

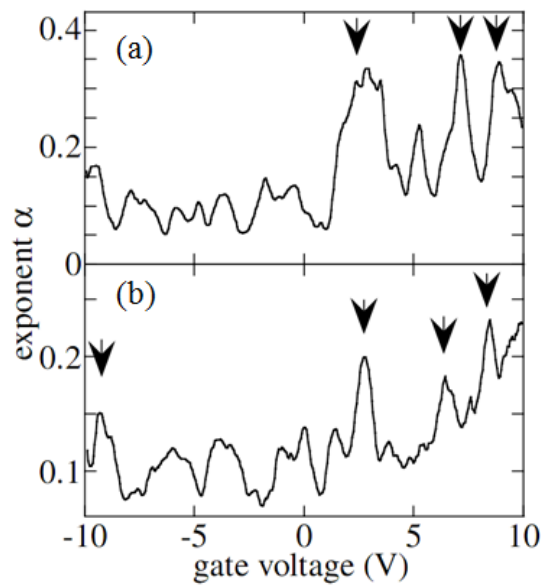


圖 2.13  $\alpha$  值與閘極電壓關係(a)A 樣品；(b)B 樣品 [12]。

2006 年 Fei Liu 等人也在單晶  $\text{In}_2\text{O}_3$  奈米線元件中觀察到類似的特性[13]，鈦金電極與氧化銻奈米線形成蕭特基接觸如圖 2.14(a)，他們藉由控制閘極電壓調控電子濃度與電子間作用力，在低閘極電壓時氧化銻奈米線能態密度接近零，所以電流與微分電導接近零；閘極電壓加大時，奈米線的導帶往下移動至費米能階附近，並介於兩金屬費米能階之中，能帶密度相對提高。在外加閘極偏壓很大時 ( $V_g = 12\text{ V}$ ) 微分電導與外加偏壓關係呈現幕次關係，即  $dI/dV_{ds} \propto V_{ds}^\alpha$  如圖 2.14(b)，微分電導與溫度也呈現幕次關係如圖 2.14(b)插圖，而它們觀察到  $\alpha$  值與閘極電壓有關係。

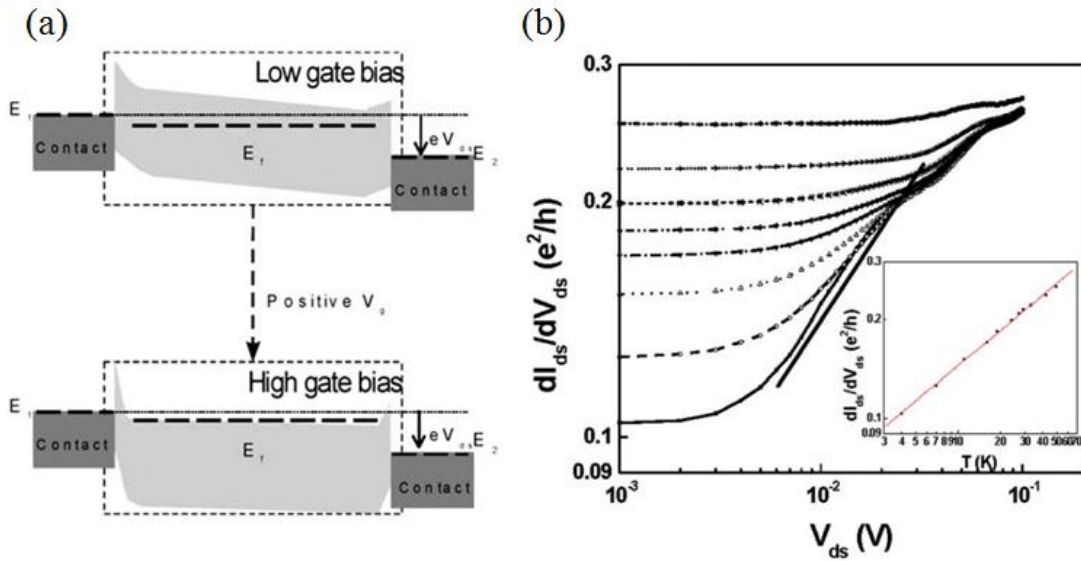


圖 2.14 (a)氧化銦場效電晶體於低偏壓與高偏壓能帶圖(b)  $\log(dI_{sd} / dV_{sd})$  與  $\log V_{sd}$  關係圖，其中  $\alpha=0.33$ ，插圖為  $\log(dI_{sd} / dV_{sd})$  與  $\log T$  關係圖 [13]。

2009 年 Jonathan D. Yuen 等人也在 nature 期刊上報導相關文章[14]，他們在 PBTTT 聚合物中觀察到相似的現象，此團隊利用外加閘極電壓-150 V，使得電子被侷限於靠近氧化層的 1 nm 通道中，圖 2.15 以氧化矽為氧化層的 PBTTT 場效電晶體，利用 He-3 系統量測 300 K 至 0.25 K 的  $IV$  曲線後繪成  $I_{sd} / T^{1+\alpha}$  與  $eV_{sd} / k_B T$  關係，實線為(式 2.2)擬合曲線，擬合出  $\alpha = 5.43$ 、 $\beta = 6.46$  與  $\gamma^{-1} = 2500$ ， $\gamma^{-1}$  參數為載子路徑上所穿隧的位障數，其中  $I_0$ 、 $\beta$  與  $\gamma$  在擬合時為未知參數，由圖可發現溫度低於 200 K 後量測點會崩潰於同一直線上，而溫度高於 200 K 則偏離擬合曲線，而圖 2.15 中右下圖為不同外加偏壓的電導與溫度關係圖，當溫度高於 200 K 曲線斜率皆會改變。他們利用電化學摻雜提高載子濃度，再量測其  $IV$  曲線如圖 2.16(a)，200 K 以上為線性，而隨著溫度下降電流電壓曲線從線性過渡至指數曲線，於低偏壓利用  $\sigma \sim T^\alpha$  擬合出  $\alpha = 1.3$ ，而於  $T=4$  K 利用  $I \sim V^\beta$  擬合  $\beta = 2.05$ ，圖 2.16(b)為  $I_{sd} / T^{1+\alpha}$  與  $eV / k_B T$  關係圖，利用(式 2.2)擬合出  $\beta = 2.16$  與  $\gamma^{-1} = 600$ 。此團隊量測不同載子濃度的 PBTTT，從  $10^{19}$  (FETs) 至  $10^{21}$  (化學電鍍法)，皆符合拉廷格液體擬合。



$$I = I_0 T^{1+\alpha} \sinh(\gamma eV / k_B T) \times \left| \Gamma \left( \frac{\beta+1}{2} + \frac{i\gamma eV}{\pi k_B T} \right) \right| \quad (\text{式 2.2})$$

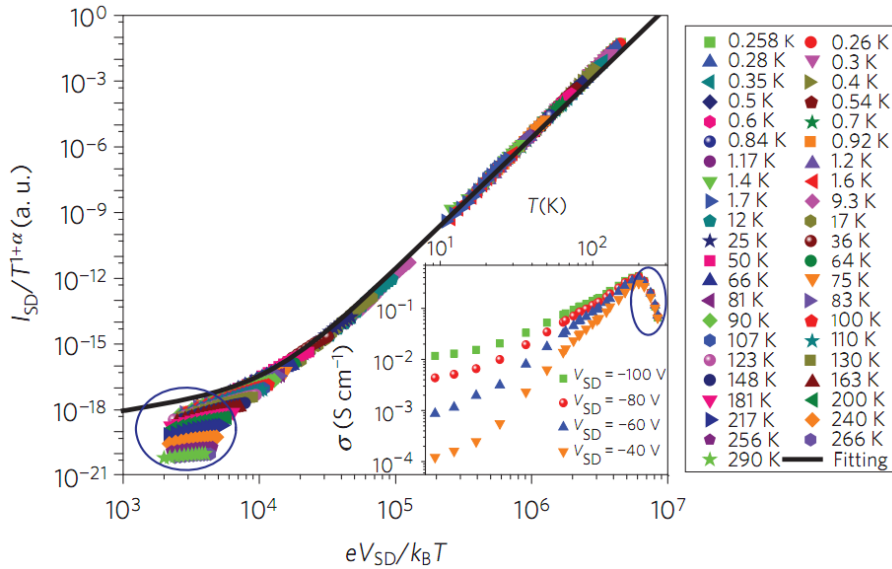


圖 2.15 PBTBT 場效電晶體 universal curve 圖 [14]。

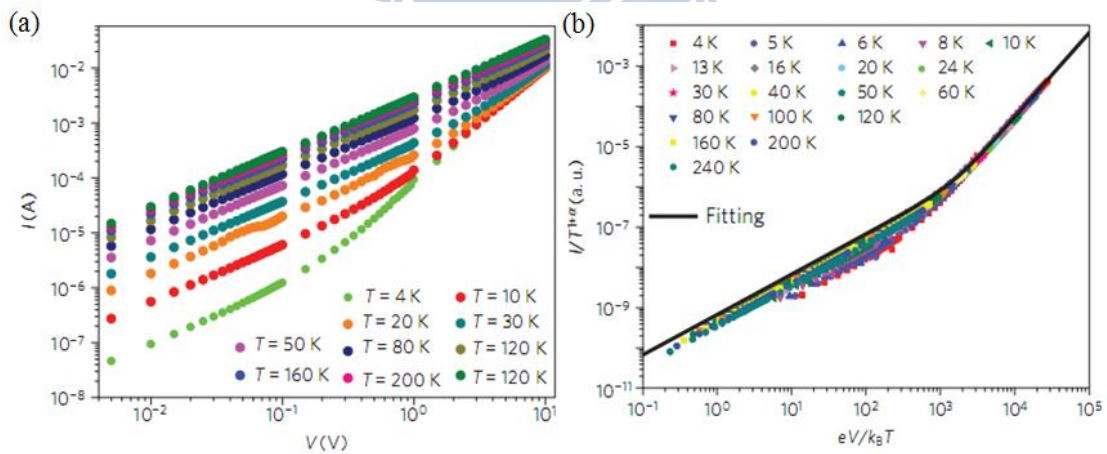


圖 2.16 化學電鍍法的 PBTBT 拉廷格液體傳輸行為(a)量測 4K 至 240K 的 IV 曲線(b)電流與電壓曲線繪成  $I_{sd} / T^{1+\alpha}$  與  $eV / k_B T$  關係圖 [14]。

另外一方面，2010 年 Atikur Rahman 等人在聚吡咯(Polypyrrole)奈米線薄膜中觀察到電阻率與電壓相關[15]，溫度在 30 K 以上溫區，外加電流源加大，傳輸行為從三維變程跳躍傳輸過渡至冪次關係，當外加電流為 100 nA 電阻與溫度關係符合 3D-VRH 理論如圖 2.17(a)，而電流為 1 mA 電阻與溫度關係較符合冪次

關係如圖 2.17(b)。自從第一篇拉廷格液體相關實驗在 1999 年被報導出來後，很多團隊對一維電子氣系統更加好奇，陸陸續續投入研究並報導，但由於實驗的困難，所以實驗成果較高維度系統少的許多。

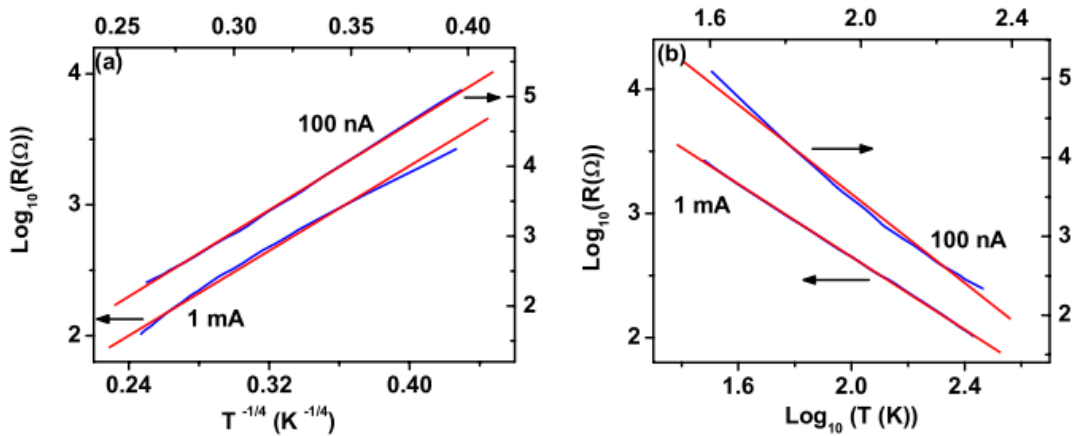


圖 2.17 外加電流源 100 nA 與 1 mA 的(a)  $\log R$  與  $T^{-1/4}$  擬合關係圖；(b)  $\log R$  與  $\log T$  擬合關係圖 [15]。



## 參考文獻：

- [1] S. M. Sze, K. K. NG, Physics of semiconductor Devices, 3<sup>th</sup>; John Wiley & Sons Edison, New York (2005)
- [2] J. Bao, M. A. Zimmler, F. Capasso, X. Wang, Z. F. Ren, Nano Lett. **6**, 1719 (2006)
- [3] Q. Wan, H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, C.L. Lin, Appl. Phys. Lett. **84**, 3654 (2004)
- [4] Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, B. S. Lang, F. Ren, B. P. Gila, S. J. Pearton, Appl. Phys. Lett. **85**, 2002 (2004)

- [5] Y. F. Lin, W. B. Jian, C. P. Wang, Y. W. Suen, Z. Y. Wu, F. R. Chen, J. J. Kai, J. J. Lin, Appl. Phys. Lett. **90**, 223117 (2007)
- [6] Y. J. Ma, Z. Zhang, F. Zhou, L. Lu, A. Jin, C. Gu, Nanotechnology **16**, 746 (2005)
- [8] M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Lu, A. G. Richard, E. Smalley, L. Balents, P. L. McEuen, Nature **397**, 598 (1999)
- [7] J. M. Luttinger, J. Math. Phys. **4**, 1154 (1963)
- [8] D. C. Mattis, J. Math. Phys. **15**, 609 (1974)
- [9] C. L. Kane, M. P. A. Fisher, Phys. Rev. Lett. **68**, 1220 (1992)
- [11] R. Egger, Phys. Rev. Lett. **83**, 5547 (1999)
- [12] A. Kanda, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, Y. Ootuka, Phys. Rev. Lett. **92**, 036801 (2004)
- [13] F. Liu, M. Bao, K. L. Wang, C. Li, B. Lei, C. Zhou, Appl. Phys. Lett. **86**, 213101 (2005)
- [14] J. D. Yuen, R. Menon, N. E. Coates, E. B. Namdas, S. Cho, S. T. Hannahs, D. Moses, A. Heeger, Nature **461**, 571 (2009)
- [15] A. Rahman, M. K. Sanyal, J. Phys. **22**, 175301 (2010)

## 第三章 實驗理論

本章分為四節介紹實驗數據所應用到的理論：熱活化傳輸理論、變程式跳躍傳輸、蕭特基接觸與拉廷格液體特性，我們試圖了解氧化鋅奈米線一維傳輸行為與三維傳輸行為的差異，採用熱活化傳輸理論與變程跳躍傳輸理論解釋本質奈米線的傳輸行為，而利用拉廷格液體特性解釋電場壓縮下奈米線的傳輸行為。

### 3-1 熱活化傳輸 (thermally activated transport)

氧化鋅奈米線中因為氧空缺產生使得整體呈現 n-type 半導體，n 型半導體中摻雜濃度會影響費米能階與雜質能階的位置，而對於電子於導帶的分佈函數可由式 3.1 表示[1]：

$$n(E) = g_c(E) f_F(E) \quad (\text{式 3.1})$$

其中  $f_F(E)$  是費米-迪拉克(Fermi-Dirac)分佈函數，而  $g_c(E)$  是電子於導帶上的能態密度。當費米-迪拉克函數於  $E - E_c \gg kT$  條件下可用波茲曼函數近似如下

$$f_F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) \quad (\text{式 3.2})$$

三維能態密度可由下列推導，在  $k_x$  空間的兩量子態距離為  $\pi/a$ ，對於單一量子態  $k$  空間的體積  $V_k$  為

$$V_k = \left(\frac{\pi}{a}\right)^3 \quad (\text{式 3.3})$$

對於  $k$  空間微分體積為  $4\pi k^2$ ，所以  $k$  空間的微分量子態密度可以寫為

$$g(k) dk = 2 \left(\frac{1}{8}\right) \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{\pi}{a}\right)^3} = \frac{\pi k^2 dk}{\pi^3} a^3 \quad (\text{式 3.4})$$

其中 2 為自旋量子態， $k$  空間三個維度皆為正故乘 1/8，又  $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ ，故

$$dk = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} d. \quad (\text{式 3.5})$$

利用上式所以(式 3.4)可以改寫成

$$g(E)dE = \frac{\pi a^3}{\pi^3} \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right) \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} dE \quad (\text{式 3.6})$$

由上式可知  $g(E)$  可表示為

$$g(E) = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E} \quad (\text{式 3.7})$$

而電子於導帶上的能態密度  $g_c(E)$  可由上式改寫為

$$g_c(E) = \frac{4\pi(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_c} \quad (\text{式 3.8})$$

其中  $m_n^*$  為電子的等效質量， $E_c$  為導帶能階。當熱平衡時導帶上電子濃度為

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_c}^{\infty} \frac{4\pi(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_c} \exp\left[-\frac{(E - E_F)}{kT}\right] dE \\ &= 2 \left( \frac{2\pi m_n^* k T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{(E_c - E_F)}{kT}\right] \\ &= N_c \exp\left[-\frac{(E_c - E_F)}{kT}\right] \end{aligned} \quad (\text{式 3.9})$$

其中  $N_c$  為導帶上等效能態密度函數，而電子於施子能階的分佈函數與費米-迪拉克只有些微不同

$$n_d = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{g} \exp\left[\frac{E_d - E_F}{kT}\right]} \quad (\text{式 3.10})$$

其中  $n_d$  是佔據施子能階的電子密度， $N_d$  為摻雜施子濃度， $g$  為自旋態，也因為電子自旋方向有兩種所以  $g$  取 2。

其中  $n_d$  又可寫為

$$n_d = N_d - N_d^+ \quad (\text{式 3.11})$$

其中  $N_d^+$  為施子的正離子濃度，由(式 3.10)與(式 3.11)可知

$$N_d^+ = \frac{N_d}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_F - E_d}{kT}\right)} \quad (\text{式 3.12})$$

又由於電量必須守恆  $n + N_a^- = p + N_d^+$ ，而對於 n 型半導體  $N_a^-$  為零且  $p$  相對很小，

故  $n \approx N_d^+$ ，由(式 3.9)與(式 3.12)可知

$$n = N_c \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] \approx \frac{N_d}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_F - E_d}{kT}\right)} \quad (\text{式 3.13})$$

當  $N_d > N_a \gg \frac{1}{2} N_c \exp\left(\frac{-(E_c - E_d)}{kT}\right)$  時，(式 3.13)可近似為[2]

$$n \cong \left(\frac{N_d - N_a}{2N_a}\right) N_c \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad (\text{式 3.14})$$

其中  $E_A = E_c - E_d$ ， $E_A$  稱為熱活化能。半導體於外加電場下的漂移電流可以歐姆定律與霍爾效應表示

$$J = \sigma E = q(\mu_n n - \mu_p p) E \quad (\text{式 3.15})$$

其中  $\sigma$  為電導率，可寫為

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q(\mu_n n - \mu_p p) \quad (\text{式 3.16})$$

$\rho$  為電阻率。當為 n 型半導體時  $n \gg p$  則

$$\rho = \frac{1}{q\mu_n n} \quad (\text{式 3.17})$$

由上式可知  $\rho$  反比於  $n$ ，所以由(式 3.14)可知電阻可寫為

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right) \quad (\text{式 3.18})$$

其中  $k$  為波茲曼常數， $R_0$  為物質電阻常數，此式表示電子於 n 型半導體中因為施子受熱而解離，使得傳輸行為與溫度呈現指數關係。

### 3-2 變程跳躍傳輸 (Variable Range Hopping)

在氧化鋅奈米線中氧空缺對於電子傳輸行為扮演重要角色，所以在此實驗必須考慮無序。對於長程有序的理想晶體而言，電子以平面波形式傳播，而其波長是擴展的如圖 3.1(a)，少量的雜質缺陷使得電子受到散射，而無序的增強使得電子平均自由程變短，波函數可以被定域，其包絡線呈現指數衰減如圖 3.1(b)[3]。

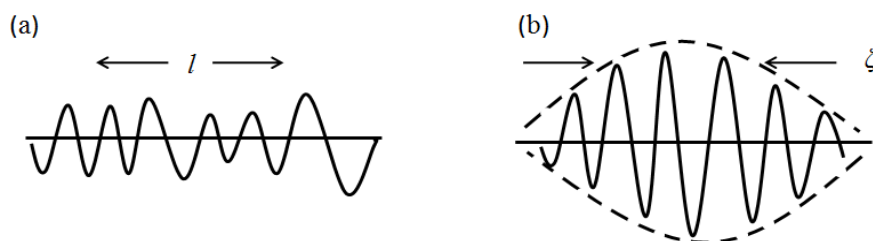


圖 3.1 (a)平均自由程  $l$  的電子波函數圖；(b)定域化長度為  $\zeta$  的電子波函數圖 [3]。

其中  $\zeta$  稱為定域化長度(localization length)，其觀念由安德森於 1958 年最早提出，假設有序晶體為一週期性方形位能井如圖 3.2(a)，圖中每個位能井表示只有一價電子，其中  $\varepsilon$  為電子束縛能階，每個能階的波函數交疊使得能帶拓展成  $B$  寬度，而安德森以原子位置固定於晶格點上觀念引入無序觀念，而有不同位能井深度，所以束縛能階  $\varepsilon_i$  在每一位能井裡有不同變化，使得能帶寬度拓展成  $W$  寬度。

當系統尺寸  $L$  遠大於定域化長度( $L \gg \zeta$ )，系統為強定域區，電子皆為定域態，能量分佈於很廣的範圍如圖 3.3 所示。

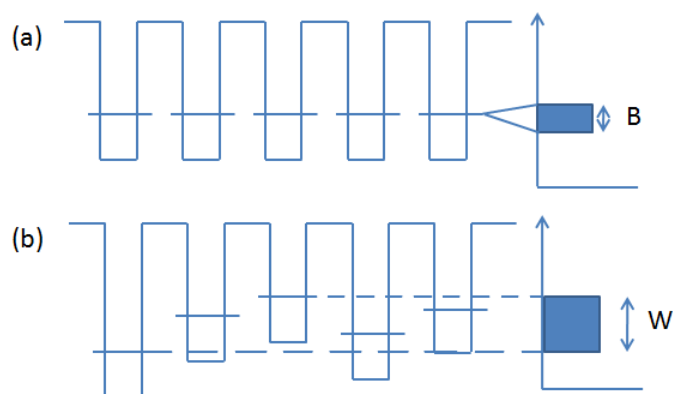


圖 3.2 安德森定域電子位能束縛圖(a)理想晶體；(b)無序系統 [3]。

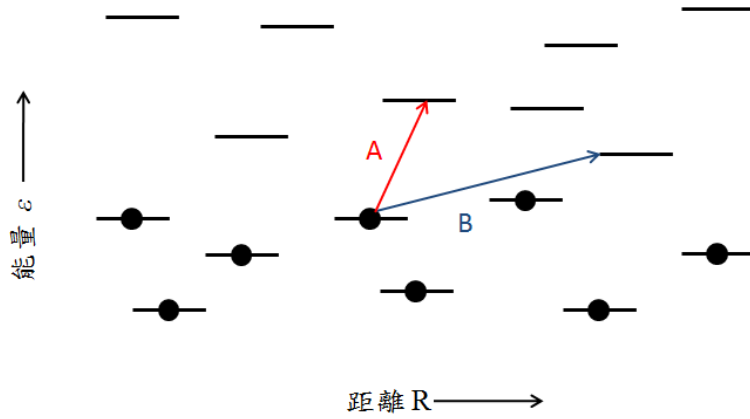


圖 3.3 電子跳躍示意圖 [3]。

當溫度接近 0 K 時，系統呈現絕緣狀態，若溫度升高，則電子因為熱能可從原本定域的位置跳躍至另外一個位置，此行為稱為跳躍傳輸。若考慮兩個定域位置  $R_i$  和  $R_j$ ，能量分別為  $\varepsilon_i$  與  $\varepsilon_j$ ，跳躍距離為  $R = |R_i - R_j|$ ，對於定域化而言，交疊的波函數可以表示成  $\varphi \propto \exp(-R/\zeta)$ ，若考慮簡單模型假設兩個定域化長度相同，則穿隧機率為  $\exp(-2R/\zeta)$ ，由於兩個定域位置能量不同  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_j - \varepsilon_i$ ，根據能量守恆定律，電子在跳躍過程中必有聲子的吸收( $\Delta\varepsilon > 0$ )或放出( $\Delta\varepsilon < 0$ )，而跳躍機率決定於能量  $\Delta\varepsilon$  的熱平衡聲子數目，當  $\Delta\varepsilon \gg k_B T$ ，機率可由  $\exp(-\Delta\varepsilon/k_B T)$  因子決定，而考慮上述兩個定域態距離與能量因素，跳躍機率可寫為兩因子相乘，若只討論  $\Delta\varepsilon > 0$  狀況，跳躍機率  $P$  可寫成

$$P \propto \exp\left(-\frac{2R}{\zeta} - \frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (\text{式 3.19})$$

電子在跳躍過程中會經過不同的  $R$  與  $\Delta\varepsilon$ ，若考慮某一溫度  $T$ ，跳躍長度為  $R$ ，系統  $d$  維態密度為  $g(\varepsilon)$ ，則  $\Delta\varepsilon$  可表示成

$$\Delta\varepsilon \sim \frac{1}{R^d g(\varepsilon)} \quad (\text{式 3.20})$$

則  $P$  可表示成

$$P \propto \exp\left(-\frac{2R}{\zeta} - \frac{1}{k_B T R^d g(\varepsilon)}\right) \quad (\text{式 3.21})$$



將 (式 3.21)對位置取其微分，求其機率極大值

$$\frac{d}{dR} \left[ \frac{2R}{\zeta} + \frac{1}{k_B T R^d g(\varepsilon)} \right] = 0 \quad (\text{式 3.22})$$

將上式經過計算後可得

$$R_0 \sim \left[ \frac{\zeta}{g(\varepsilon) k_B T} \right]^{\frac{1}{d+1}} \quad (\text{式 3.23})$$

計算出的 $R_0$ 為發生跳躍的機率最大值，將 $R_0$ 帶入(式 3.21)，由於跳躍電導正比於跳躍機率，故可算出跳躍電導率

$$P \propto \sigma \propto \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{d+1}} \right] \quad (\text{式 3.24})$$

其中 C 為一與溫度無關的常數，而  $d$  為維度，由(式 3.19)可發現當溫度較高時 ( $\Delta\varepsilon \ll k_B T$ ) 如圖 3.3 的 B 情況，跳躍長度較短，通常  $\Delta\varepsilon$  會較大，而聲子也可提供較多的熱能。當溫度較低時 ( $\Delta\varepsilon \gg k_B T$ ) 如圖 3.3 的 B 情況，跳躍長度較長，跳躍長度較長， $\Delta\varepsilon$  較小。

### 3-3 蕭斯基接觸 (Schottky contact)

金半二極體是第一個被做出來的半導體元件，它是把金屬細鬚壓於露出的半導體表面製成元件，此種構造型件稱為點接觸二極體，但因為金半二極體製成不易與機械性質可靠度等原因，於 1950 年漸漸被 pn 接面取代。

圖 3.4(a)為特定金屬與 n 型半導體在接觸之前的理想能階圖，其中  $\Phi_m > \Phi_s$ ，真空能階為參考能階， $\Phi_m$  為金屬的功函數， $\Phi_s$  為半導體的功函數， $\chi$  為半導體的電子親和力 (electron affinity)，在接觸之前金屬與 n 型半導體的費米能階不同，而接觸之後費米能階必須相同，所以接觸之後半導體的費米能階會下至降與金屬費米能階等高如圖 3.4(b)。若從金屬看至半導體可發現一位障  $\Phi_{B0}$  稱為理想的蕭斯基位障，也可用 (式 3.25) 表示，而從半導體看至金屬則可看到  $V_{bi}$  位障，稱為內建位障 (build-in potential barrier)，可以用 (式 3.26) 表示。

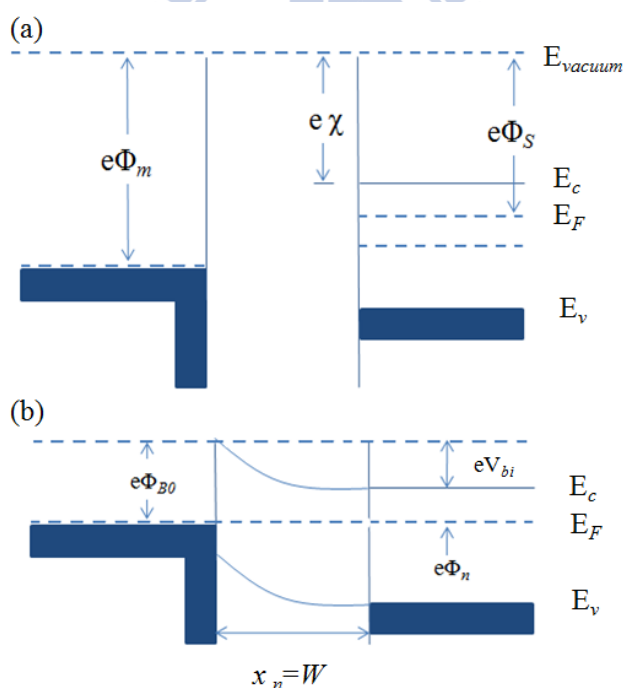


圖 3.4 金屬與 n 型半導體能階圖 (a)接觸前；(b)接觸後 [1]。

$$\Phi_{B0} = (\Phi_m - \chi) \quad (\text{式 3.25})$$

$$V_{bi} = \Phi_{B0} - \Phi_n \quad (\text{式 3.26})$$

如果我們在半導體端外加一正電壓  $V_R$ ，稱為逆向偏壓，對於 n 型半導體而言電子從金屬流向半導體，半導體看至金屬的位障則會增加如圖 3.5(a)所示，而  $\Phi_{B0}$  保持定值，而空乏區  $W$  也會隨之增加如(式 3.27)，對於電流而言有整流的效果。

$$W = x_n = \left[ \frac{2\epsilon_s (V_{bi} + V_R)}{eN_d} \right]^{1/2} \quad (\text{式 3.27})$$

而在金屬端外加一正電壓  $V_a$ ，稱為順向偏壓，則電子從半導體流向金屬，從半導體看向金屬的位障則會減少，如圖 3.5(b)所示，會產生一電流與電壓關係。

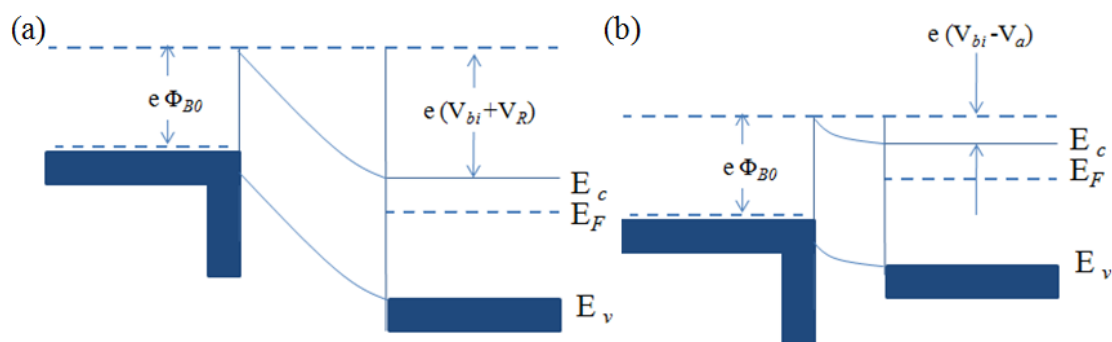


圖 3.5 金屬與 n 型半導體能階圖(a)逆向偏壓；(b)順向偏壓 [1]。

我們藉由改變製程方法(見第四章 2-2)，試圖製造出準一維的電子傳輸通道；不同的材料具有不同功函數，由(式 3.27)可知不同功函數可產生不同的空乏區，電子在空乏區傳輸過程中受電場影響，使得傳輸通道受到限制，因此可製造出低維度電子系統。

### 3-4 拉廷格液體特性(Luttinger Liquid behaviour)

拉廷格液體是凝態領域所探討的一種物理性質，而凝態物理是一門研究物質的宏觀物理性質的學問，是指由大量的粒子所構成的系統，且粒子與粒子間具有很大的交互作用力，舉例來說物質基本上又可分為氣體、液體與固體，後兩者即為凝態。

本實驗中利用物理氣相傳輸法所生成的氧化鋅奈米線屬於 n-type，所以大部分傳輸行為由電子主導，電子為費米子，費米子是遵循費米-迪拉克統計，自旋量子數為半奇數，遵從泡利不相容原理。若不考慮電子間交互作用力的系統，稱為自由電子氣，在處於熱平衡系統裡，電子的能量分佈是由費米-迪拉克統計所決定。若將此系電子間交互作用力打開，就必須用到凝態物理的觀念。在介紹拉廷格液體之前，我們必須要先了解凝態物理的重要觀念—Landau 的費米液體 (Fermi liquid) 模型，費米液體是遵循費米-迪拉克統計的粒子所構成的液體，實際的例子如  $^3\text{He}$  原子，它是由兩個電子、兩個質子與一個中子共五個費米子所構成，而複合的粒子仍是費米子，故  $^3\text{He}$  的量子液體也是費米液體。費米液體較重要的概念是它在溫度低與交互作用力較弱時，可以和自由費米系統的低能態間有一個對一個的對應關係[4]，此觀念可以由以下的敘述簡單說明，假設交互作用力較弱的一個費米液體系統在低溫時，系統的電子分佈函數與自由電子氣的分佈函數差不多，系統處於基態並填滿整個費米球面，如果此時放入一個電子到費米球面附近時如圖 3.6，除了電子動能外，還要在加上位於費米球面上的其它電子造成的擾動，所以整個系統並不是只有多了一個電子，而是多了一個和原先電子擁有相同量子數的準粒子(quasi-particle)。而費米液體理論較重要的觀點是一個類似於電子的準粒子存在，使得費米液體與自由電子氣沒有太大差異，但並非適用於任何情況。

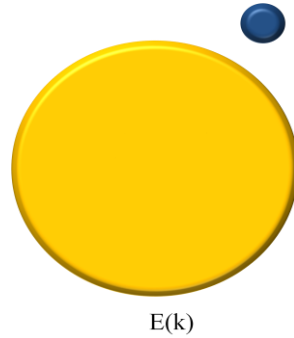


圖 3.6 費米液體模型示意圖 [4]。

一維費米氣體在理論上已顯現不同於三維系統的量子效應，由於維度縮小使得電子態呈現不連續的量子化能階分佈，在許多小尺寸的金屬結構裡都可能觀察到此現象。電子與電子交互作用在一維系統中顯得更重要，一維電子系統若考慮電子間的排斥作用力，它會抑制與減少此一維系統在費米能階附近的電子態，使得此一維系統表現出不同於一維費米電子氣體，一般稱此系統為拉廷格液體電子系統。

在此我們僅對拉廷格液體的特性簡單介紹：靠近費米能階附近的電子態數目降低為零，且電子態的能譜無明顯類似半導體或絕緣體的能隙，靠近費米能階附近的電子態  $\nu(\varepsilon)$  呈現幕次關係[5]， $\nu(\varepsilon) \propto |\varepsilon - \varepsilon_F|^\alpha$ ，造成零偏壓下穿隧進入此拉廷格液體系統的電流降低，且電導與溫度呈現幕次關係，此電流也會跟電壓呈現幕次關係，上述特性與費米液體有很大差異。這種一維電子系統所呈現的幕次關係很容易受到雜質或無序等因素破壞，因此很少實驗系統觀察到。

拉廷格液體的電性傳輸行為被表示成與電子間作用力相關的幕次行為[6]，當  $eV \ll kT$  時，電阻與溫度關係為：

$$R \propto T^{-\alpha} \quad (\text{式 3.28})$$

其中  $\alpha$  是一個與電子間作用力有關的參數[7]，它和系統的幾何形狀[8,9]、穿隧位置有關係[10]，也和系統內平行傳輸的通道數目有關[11]。而  $eV \gg kT$  時，電流與電壓呈現關係為：

$$I \propto V^\beta \quad (\text{式 3.29})$$

其中  $\beta = \alpha + 1$ ；根據拉廷格液體理論所預測，不同溫度所量測到的  $IV$  曲線，把  $I/T^{1+\alpha}$  與  $eV/kT$  作圖可發現不同溫度的  $IV$  曲線將崩潰至同一曲線上，可由(式 3.30)表示：

$$I = I_0 T^{+\alpha} s i(\gamma h) e_B V \left[ \Gamma \left[ \frac{(\beta + 1)}{2} + \frac{i\gamma e V}{\pi k_B T} \right] \right] \quad (\text{式 3.30})$$

其中  $k_B$  是波茲曼常數， $e$  是電子電荷， $I_0$  與  $\gamma$  是一個和溫度、電壓無關的常數，而  $\gamma^{-1}$  被解釋為拉廷格液體傳輸路徑上所包含的位障數[6]，可示意為單一通道裡多個拉廷格液體串聯，而兩相間格的拉廷格液體中間的接面數目[11]， $\Gamma(x)$  是 gamma function。在第五章節中我們將利用上述的式子，分析準一維氧化鋅奈米線的電性行為。



## 參考文獻:

- [1] D. A. Neamen, Semiconductor Physics & Devices, 3<sup>th</sup>; McGraw-Hill, New York (2003).
- [2] S. M. Sze, K. K. NG, Physics of semiconductor Devices, 3<sup>th</sup>; John Wiley & Sons Edison, New York (2005).
- [3] 閻守勝 編著,倪澤恩 校訂,五南出版社” 固態物理概論” .
- [4] 林秀豪, 物理雙月刊 (廿四卷五期) 2002 年 10 月.
- [5] H. Shima, S. Ono, H. Yoshioka, Eur. Phys. J. B **78**, 481 (2010)
- [6] J. D. Yuen, R. Menon, N. E. Coates, E. B. Namdas, S. Cho, S. T. Hannahs, D. Moses, A. Heeger, Nature **8**, 571 (2009).
- [7] J. Voit, Rep. Prog. Phys. **58**, 977 (1955)
- [8] H. Shima, H. Yoshioka, J. Onoe, Phys. Rev. B **79**, R201401 (2009)
- [9] H. Shima, H. Yoshioka, J. Onoe, Physica E **42**, 1151 (2010)
- [10] M. Fabrizio, A. O. Gogolin, Phys. Rev. B **51**, 17827 (1995)
- [11] M. Monteverde, G. Garbarino, M. Nunez-Regueiro, J. Souletie, C. Acha, X. Jing, L. Lu, Z. W. Pan, S. S. Xie, R. Egger, Phys. Rev. Lett. **97**, 176401 (2006)

## 第四章 實驗

在本章節中將分成兩個部分介紹，第一部分介紹元件製成步驟中使用到的儀器與相關原理(見 4.1 節)；第二部分介紹關於氧化鋅奈米線元件的製成步驟，從氧化鋅奈米線的製備、電子束微影、電極熱蒸鍍到完成元件及量測步驟詳細介紹(見 4.2 節)。

### 4-1 儀器介紹

#### 4-1-1 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electrons microscope,SEM)

肉眼能分辨的大小大約 1 毫米，而光學顯微鏡大概約為 1 微米，而無法分辨奈米尺度元件。掃描式電子顯微鏡的解析度決定於電子的物質波波長與加速電壓，且比光學顯微鏡有較大景深，立體感較強，對於觀察奈米尺度的材料更加容易。掃描式電子顯微鏡由加有大電壓的電子槍發射出電子束，經由數個電磁透鏡聚焦，藉由遮蔽孔徑選擇要觀察的電子束尺寸，透過掃描線圈打至樣品上，產生出二次電子、背向散射電子、歐傑電子、X-ray...等樣品資訊如圖 4.1；而掃描式電子顯微鏡主要接收二次電子資訊，由閃爍器將電訊號轉成光訊號，再經由光電倍增管之後轉換成電場，再由電腦軟體計算出樣品形貌。

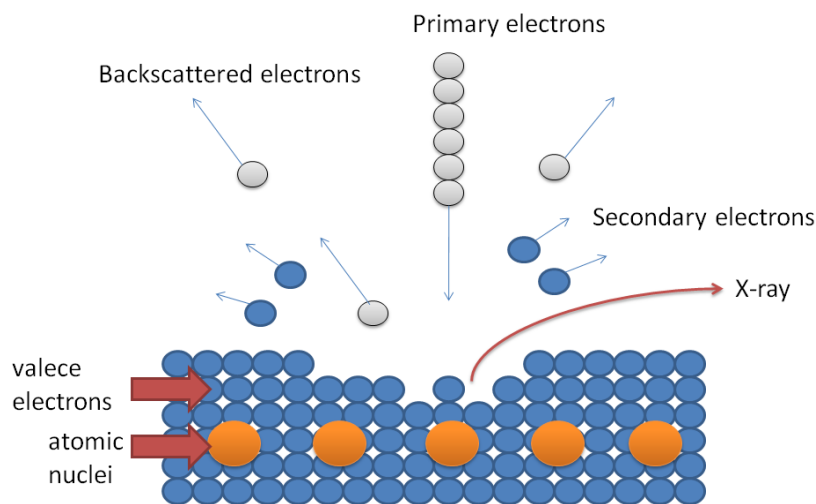


圖 4.1 電子束與試片作用圖。



掃描式構造如圖 4.2，由電子槍發射出的電子束能量約為 5~30 keV，打到樣品產生出能量相近的背向散射電子，樣品的價電子經由帶高能量電子碰撞後產生的二次電子，其能量約為 50 eV，較背向散射電子能量低，接收的二次電子會受地貌的高低、形狀及角度而有變化，因此試片的導電性必須夠好才偵測得到二次電子，如果想要看導電性較差的材料，可以在表面上鍍上一層 Pt 或 Au，即可觀察地貌。

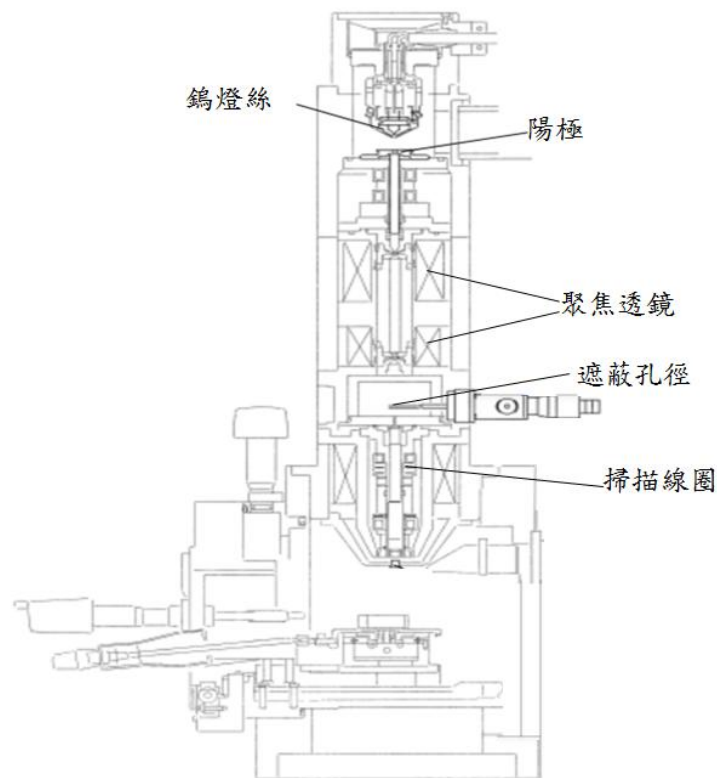


圖 4.2 掃描式電子顯微鏡構造圖 [1]。

電子槍必須具備有亮度高、能量分布集中特性，目前常用電子槍種類有鎢絲、六硼化鏷與場發射三種如表 4.1，前兩種為熱游離方式電子槍，此種電子槍是利用高溫克服金屬功函數而逃離能障，金屬會因為高溫而揮發，鎢的功函數為 4.5 eV，操作溫度為 2700 K，六硼化鏷的功函數為 2.4 eV，操作溫度為 1500 K，要使電子槍發射出兩同的電流密度，六硼化鏷可以保持較低操作溫度及較低功函數等優勢，因此有較長的壽命，但價錢較高且必須在較高真空下操作。

場發射電子槍原理為金屬在真空中受一大電場作用，大電場使金屬的位障

高度變低且寬度變窄，因此會有大量電子穿隧(tunneling)過能障發射出來。藉有場發射出的電子能量分佈較熱游離出的電子集中，且亮度為熱游離式的百倍，但由於場發射金屬尖端必須不受汙染，故須維持超高真空，因此儀器費用遠高於熱游離式掃描電子顯微鏡，且抽氣時間較熱游離式更長。

本實驗擁有一台熱游離式(JSM-6380)與一台場發射式(JSM-7000F)電子顯微鏡，熱游離式的電子源是鎢絲，兩台電子顯微鏡操作電壓為 30 kV，根據其解析度與方便性分別應用在不同元件製成步驟上，場發射解析度較高，應用在定位奈米線位置、奈米線表面的線徑與製作完的奈米元件觀察，而熱游離式則應用於電子束微影上，由於曝寫時解析度不用很高，所以利用熱游離式電子顯微鏡來做樣品的曝寫即可。

電子源	Life time (hrs)	操作溫度 (K)	所需真空 (Torr)	發射電流 ( $\mu$ A)
鎢絲	50~100	2700	$10^{-5}$	10
六硼化鏷	300~500	1500	$10^{-6}$	50
FEG	>1 year	300	$10^{-8}$	50~100

表 4.1 電子源種類比較。

#### 4-1-2 高溫加熱爐系統 (annealing system)

在本實驗奈米元件製成中，利用高溫加熱爐系統進行熱退火(annealing)如圖 4.3，其目的有兩個，其一是為了增加氧化鋅奈米線中的氧空缺，使電子濃度增加，其條件是升溫至 500 °C 後持溫小時；其二是元件製作完成後，為了使奈米線與鈦金電極接點更好，減少接點電阻，升溫條件是加熱至 400 °C 後持溫 1 分鐘。此高溫加熱爐操作步驟是：先利用清洗三步驟把石英管清洗乾淨，之後把樣品放入石英載台上推入石英管中，石英管另一端接真空系統，利用 O ring 防止漏氣，利用機械幫浦把壓力抽至  $3 \times 10^{-2}$  mbar，再利用渦輪幫浦把壓力抽至  $3 \times 10^{-5}$  mbar，打開加熱爐操控面板操作升溫速率，設定持溫時間，使加熱線圈

通以電流，石棉功用是使溫度均勻散熱。

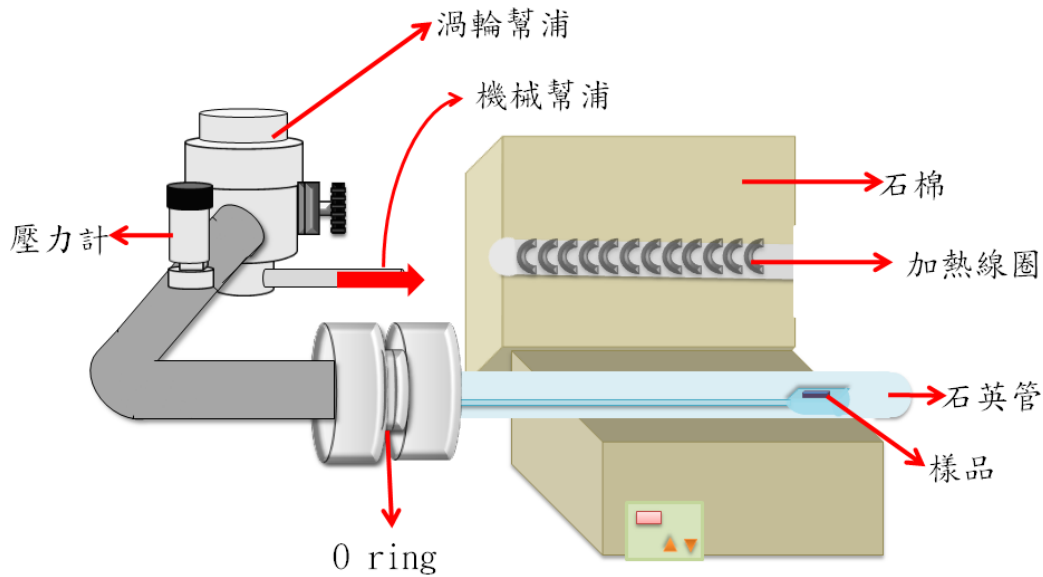


圖 4.3 高溫加熱爐系統。

### 4-1-3 電子束微影技術 (electron-beam lithography,EBL)

微影技術是指在晶圓表面上製圖的技術，光微影技術是利用光源穿透過一光罩，光罩上面已有已經設計過的元件圖形，透過光罩照射在晶圓上的阻劑，由於此步驟操作時間較電子束微影短，所以應用在大量製造上；電子束微影是利用電子束不經由光罩直接對阻劑進行照射，兩者的阻劑皆會產生主鏈斷鏈或主鏈交結的化學作用，經由顯影液的作用使得光罩圖形轉移到晶圓上，此特定圖形可做後續製成如金屬蒸鍍、離子佈值...等。

電子束微影(EBL)是提供幾萬伏特電壓的電子束作為曝光源，受高電壓的電子束的波長比大部分的光源波長來得短，根據雷利準則 (Rayleigh criterion) 如式 4.1，因此可提供較高解析度，也因為電子束微影不需透過光罩完成，所以圖形定義時間會比光微影來得久，所以目前 EBL 只用在學術上的研究。

$$R \propto \frac{K_1 \lambda}{NA} \quad R: \text{解析度}, NA: \text{數值孔径} \quad (\text{式 4.1})$$

$$D \propto \frac{K_2 \lambda}{(NA)^2} \quad D: \text{聚焦深度}, \lambda: \text{光源波長} \quad (\text{式 4.2})$$

對於元件製程而言，IC 的密度愈高元件速度愈快與製成成本愈低，所以各家半導體廠積極縮小元件線寬，由(式 4.1)可得知若要得到較小的解析度必須提升數值孔徑或減少光源波長，但勢必會使聚焦深度變小如(式 4.2)，然而聚焦深度愈小較不利於生產，對於半導體製造是一個很大挑戰。本實驗是採用電子束微影製作樣品，利用電子顯微鏡 JSM-6380 作為電子束來源，再搭配微影軟體 (XENOS 公司出版 expose control program, ECP)以及電子束平行屏蔽板(beam blanker, DEBEN 公司製造的機型 PCD 2.02)，製成步驟為：利用旋轉塗佈機把晶圓均勻塗佈光阻，之後將樣品放入掃描式電子顯微鏡裡，將已經定義好的電極圖檔放入 ECP 程式做轉換，再把電子束移至固定位置就可開始曝寫，曝寫完的樣品會再做顯影動作使定義區域的光阻溶解，以下我們將探討本實驗所用到的電子阻劑與顯影液。

#### (a) 電子阻劑:

電子阻劑可分為正阻劑與負阻劑兩種，正阻劑照射後會有鏈結切斷化學作用，而負阻劑照射後則有鏈結加強化學作用；本實驗使用正阻劑-聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)，其解析度較高於負阻劑，可在室溫保存，製成上使用 950 PMMA A5 型號的電子阻劑，此溶液表示 PMMA 溶於苯甲醚 (Anisole)之溶劑產生 5%溶液，再以旋轉塗佈機以兩段式旋轉塗佈於晶圓上，旋轉速率會影響阻劑厚度與均勻度：第一段速率為 1500 RPM 與第二段速率為 5500 RPM 所塗佈薄膜厚度約為 200~400 nm，塗佈好的樣品會再經由加熱板(hot plate)加熱至 180 °C 後持溫十分鐘，就可以進行電子束微影。

#### (b) 顯影液 (developer) :

顯影液的目的是在於使經電子束曝寫完的樣品電極圖案顯現，本實驗所用到的顯影液成份為甲基異丁基酮(methyl isobutyl ketone, MIBK)與異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)做比例調配，經過本實驗室測試 MIBK 與 IPA 的比例，當 MIBK 比例愈大時解析度愈大、所需時間愈短，在此實驗採用 MIBK : IPA=1 : 1 的溶液做為顯影液，顯影時間為 10 秒。

#### 4-1-4 熱蒸鍍機 (thermal evaporator)

熱蒸鍍機在此實驗扮演鍍膜的角色，而常用的氣相鍍膜技術又可分為兩類，第一類為化學氣相沉積(chemical vapor deposition,CVD)，原理是粒子經過化學反應而沉積在基板上，如常壓化學氣相沉積(atmospheric CVD)、低壓化學氣相沉積(low pressure CVD)、電漿輔助化學氣相沉積(plasma enhance CVD)...等；第二類是物理氣相沉積(physical vapor deposition,PVD)，原理是粒子經由物理的三相轉換沉積在基板上，如熱蒸鍍、電子束蒸鍍(e-beam heated evaporator)、電漿濺鍍(sputtering)...等。

本實驗是利用熱蒸鍍來製作電極如圖 4.4，利用機械幫浦與渦輪幫浦把腔體真空度抽至  $3 \times 10^{-6}$  Torr，確保腔體內蒸鍍純度，之後把放有鈦與金的鎢舟分別通以大電流，第一個放有鈦的鎢舟目的為空鍍，空鍍有清潔腔體的功用，會提升腔體內的真空鍍；因為金與氧化鈦附著力很差，所以鍍上金之前會先鍍一層鈦當作金與氧化鈦的附著層，目的是為了防止舉離時金的脫離。

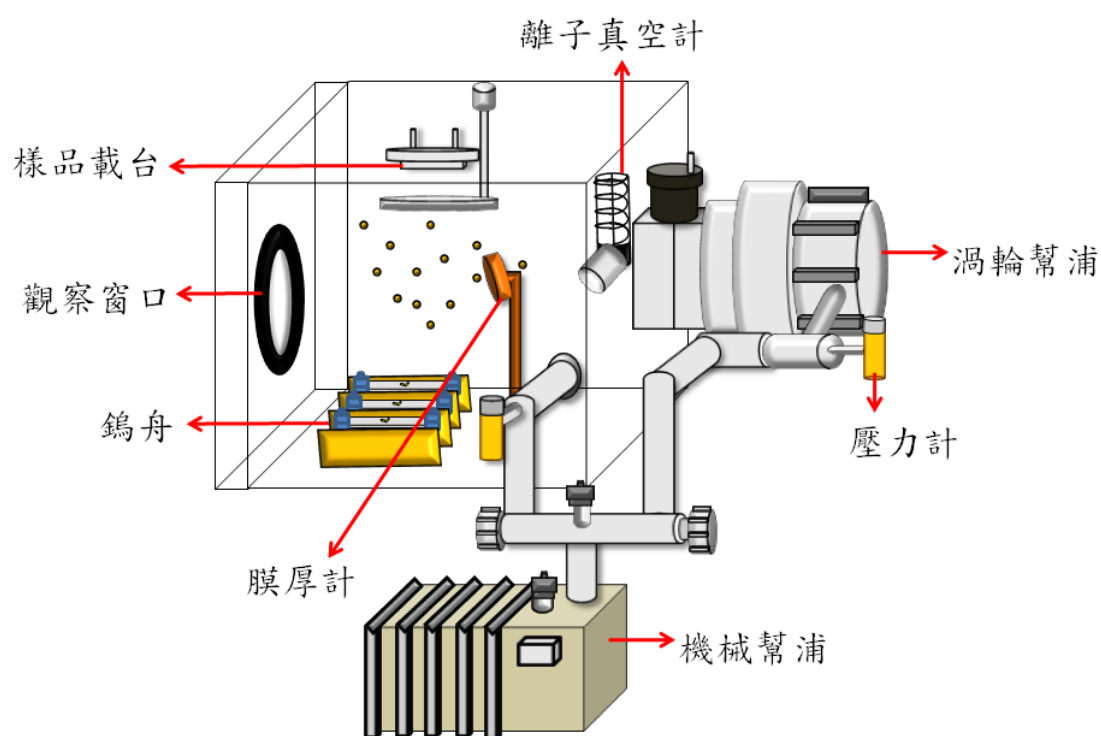


圖 4.4 熱蒸鍍機系統構造。

#### 4-1-5 低溫致冷器 (cryostat)

低溫致冷器的功能主要做為樣品低溫的量測，把樣品放入載台上如圖 4.5，樣品載台上有一矽二極體溫度感測計偵測溫度，使用片電阻加熱器控制樣品溫度。利用機械幫浦與渦輪幫浦把外層真空層抽至  $5 \times 10^{-5}$  Torr，目的是讓樣品不經腔體金屬降溫，而是藉由內層的氦氣進行降溫，之後把低溫致冷器放入充滿液態氮的杜瓦瓶內，並利用內部加熱器搭配控溫器(LakeShore 340)，控制輸出功率達到熱平衡進行控溫，降溫並量測至約 80 K 之後進行更低溫量測，把低溫致冷器的針閥關閉、冷源由液態氮改成液態氦，利用機械幫浦把冷源抽進樣品室，並且控制針閥調控液態氦流量讓，搭配控溫器調控加熱器輸出功率使樣品達到熱平衡，可降溫並量測至 1.5 K。由構造圖中可觀察到樣品載台放大圖，實驗上會把樣品利用銀膠黏在 1.5 mm 厚的陶瓷基板上，並且在無氧銅的載台上塗上一層薄的 Ge-vanish，再覆蓋一層捲菸紙，再把陶瓷基板放上載台，此兩個步驟是為了防止樣品漏電也不會影響導熱性。

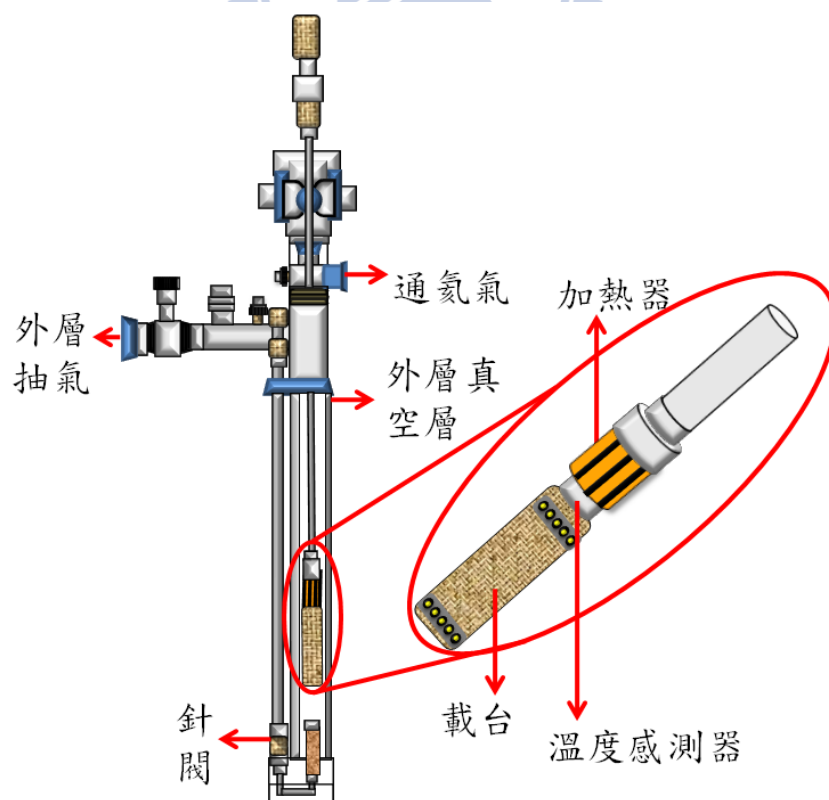


圖 4.5 低溫致冷器構造圖 [2]。

## 4-2 實驗步驟

### 4-2-1 氧化鋅奈米線的製備

本實驗所使用的氧化鋅奈米線是由清大工科吳忠益學長與交大電物所曾祥一學長所利用氣液固態機制(Vapor-Liquid-Solid Mechanism, VLS)成長線徑均勻的奈米線如圖 4.6，在此非常感謝學長們的熱心提供使得實驗可如此順利。利用物理氣相傳輸法把氧化鋅粉末傳輸至基板上，通以高溫使得金屬催化劑與成長氣體形成合金液體，前提是催化劑必須與反應物可以互溶而形成合金，之後慢慢析出產生奈米線。

成長步驟是先將滴有金顆粒液體的基板低溫烘烤乾，使金顆粒佈滿石英基板上，再將裝有氧化鋅粉末的坩鍋與滴有金顆粒的石英基板分別放於石英管，由於兩者所需要的工作溫度不同，所以擺放位置會影響成長品質，氧化鋅粉末放於加熱爐正中間溫度為  $950^{\circ}\text{C}$  至  $1000^{\circ}\text{C}$ ，而石英金板的成長溫度約  $500^{\circ}\text{C}$ 。再將石英爐管抽真空至  $20\text{ Pa}$ ，並設定加熱面板控制加熱速率如圖 4.7，升溫速率為每分鐘  $20^{\circ}\text{C}$  至目標溫度  $500^{\circ}\text{C}$ ，持溫 10 分鐘後開始通入高純度的氫氣，使壓力從  $20\text{ Pa}$  至  $200\text{ Pa}$ ，再以一樣的升溫速率至  $950^{\circ}\text{C}$  後持溫 12 小時。

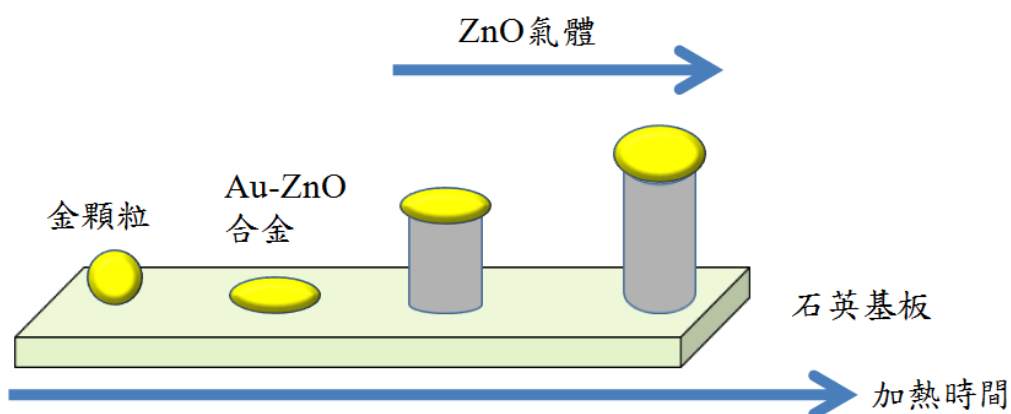


圖 4.6 氧化鋅奈米線生成圖 [3]。

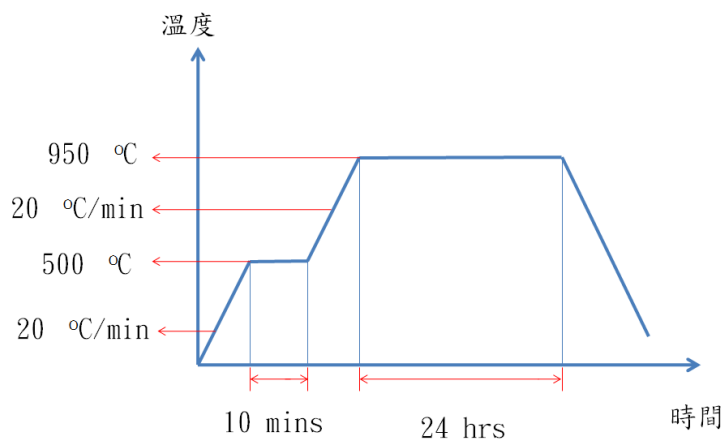


圖 4.7 高溫爐加溫過程 [3]。

### 4-2-2 氧化鋅奈米線元件製成與量測

在本節中將介紹氧化鋅元件如何製作與量測，其完整流程如圖 4.8 所示，後面將會分別對每個步驟詳加說明。

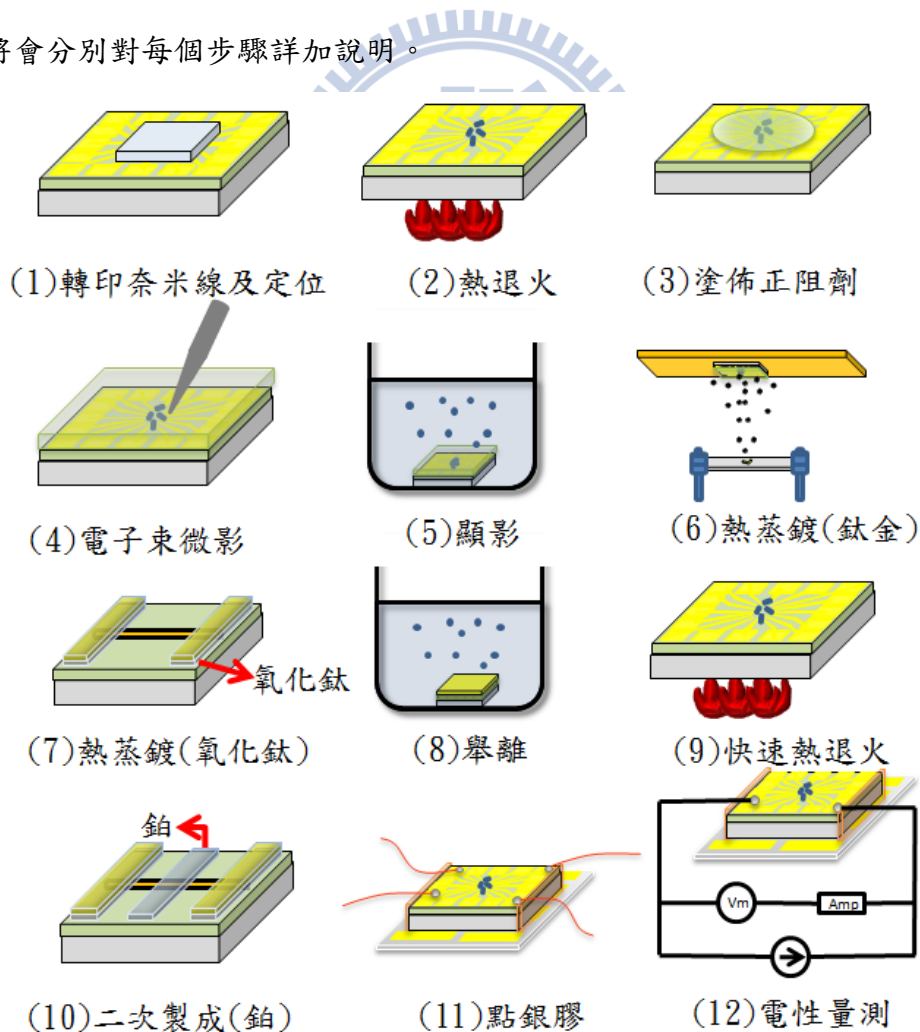


圖 4.8 氧化鋅奈米元件製成流程圖。



在本實驗會分別製作兩種不同的氧化鋅奈米元件，所以也會用到不同的製作流程，第一種元件是以氧化鈦取代鈦做為電極，之後再覆蓋一層金，製作順序為：(1)→(2)→(3)→(4)→(5)→(7)→(8)→(9)→(11)→(12)；第二種元件是電極一樣蒸鍍鈦金，但完成元件後再利用二次製成於源極與汲極中間製作白金層，其順序為：(1)→(2)→(3)→(4)→(5)→(6)→(8)→(9)→(10)→(11)→(12)。此兩種元件的製作目的是為了讓電子在傳輸過程中製造一蕭特基位障，第一種元件是氧化鈦與金所製造，第二種元件是氧化鋅與白金所製造，使電子在傳導時受到電場影響，而觀察電場對氧化鋅奈米線元件的影響。

### 以下將個別介紹製成步驟與方法：

#### (1) 轉印奈米線及定位：

將上面已經印有鈦金大電極的矽基板分別用丙酮、酒精、去離子水浸泡並放於超音波震盪器裡震洗十分鐘，之後利用氮氣吹乾避免基板上殘留溶液。拿出上面長有均一尺寸的氧化鋅奈米線石英基板覆蓋於矽基板上，利用鎢鋼筆在石英基板上輕壓三下使得奈米線撒落於矽基板上，再利用光學顯微鏡觀察是否有足夠奈米線。

壓印有奈米線的基板放入場發射式電子顯微鏡(JSM-7000F)中並掃描其奈米線位置，之後利用軟體 Photoimpact(友力公司出版)與 Autocad (autodesk 出版)定位並設計電極，兩電極隔 0.8  $\mu\text{m}$  與 3  $\mu\text{m}$  分別用於兩種元件，設計好的電極圖案之後放入 ECP 軟體中轉檔。

#### (2) 熱退火：

由於利用物理氣相傳輸機制所製作的氧化鋅奈米線電子濃度不高，對於低溫測量測上有些困難，所以利用 500  $^{\circ}\text{C}$  持溫 24 小時來增加氧化鋅奈米線的氧空缺席，使得雜質濃度提高並提高導電性，步驟是：把印有奈米線的矽基板放入清洗好的石英爐管中央，並利用真空系統抽氣至  $3 \times 10^{-5}$  Torr，之後以每分鐘 10  $^{\circ}\text{C}$  的升溫速率升至 500  $^{\circ}\text{C}$  並持溫 24 小時。

### (3) 塗佈正阻劑：

此步驟是電子束微影的前置步驟，把熱退火完的基板置於旋轉塗佈機上，利用真空幫浦吸住基板並在上面滴上正電子阻劑(PMMA A5)，設定旋轉參數與秒數分別為：初轉速 1500 rpm 持續 15 秒、末轉速 5500 rpm 持續 35 秒，塗佈完厚度約為 300 nm，之後將基板放置於加熱平板上軟考 180 °C 持續 1 分鐘，使電子阻劑裡的溶劑可快速蒸發，如果沒做此步驟，電子微影後電極邊緣會有暈開的現象。

### (4) 電子束微影：

將轉成 ECP 軟體副檔開啟，把樣品至於熱燈絲掃描式電子顯微鏡(JSM-6380)中，設定電子束劑量為 200 A/m<sup>2</sup>s，利用載台上的法拉第杯匯集電子束電流，並調控遮蔽孔徑使得電流至所需值，之後調控實驗所需的電子劑量。然後找到基板上所定義的圓點並聚焦及調整相差，再把電子束平行檔板的電壓升高，即可開始進行曝寫動作。

### (5) 顯影：

此步驟目的是將曝照過電子束的電子阻劑溶解於顯影液裡，顯影液的溫度、時間與比例都會影響溶解速率，先將乾淨的燒杯倒有顯影液，控制顯影液溫度約為 25 °C，並將樣品放置燒杯裡使溶液蓋過樣品，約 10~15 秒即可使用異丙酮清洗基板，之後利用氮氣槍將殘餘在樣品表面的溶液吹乾，再以光學顯微鏡觀察圖案是否顯現。

### (6) 熱蒸鍍鈦金：

先利用丙酮將熱蒸鍍機的腔體擦拭乾淨，取適量金錠與剪碎的鈦線，再利用清洗三步驟清洗蒸鍍材料、鎢舟、擋板與樣品載台，之後將樣品用銅膠黏於樣品載台上，並把載台倒反，測試其牢固性，再把材料與鎢舟及擋板置於腔體內並利用機械幫浦抽真空至  $3 \times 10^{-2}$  Torr，並開啟渦輪幫浦抽至  $3 \times 10^{-6}$  Torr 後開始蒸鍍，一開始會先空鍍鈦，不鍍在樣品上，讓腔體內真空更好再開始以 3~5 Å/sec 蒸鍍鈦，鍍率穩定後再開檔板，利用膜厚計觀察鈦的厚度到達約 30 nm，

即可關閉檔板，等壓力穩定後即可以開始以鍍率 5~10 Å/sec 蒸鍍金電極，剛開始為了使鈦與金接面更加穩定會以 5 Å/sec 蒸鍍，等厚度到達 10 nm 後就可加大鍍率至 10 Å/sec，而鈦與金的厚度必須超奈米線線徑，如此以來在快速熱退火時才不至於裂開，所以選擇金的總厚度為 150 nm，等到到達所需的厚度後慢慢將電流調小，即完成蒸鍍電極步驟。

#### (7) 熱蒸鍍氧化鈦：

此步驟和步驟(5)只有些許不同，前置準備材料和清洗步驟都相同，差別在蒸鍍鈦電極時分成數層蒸鍍，在此分成兩種條件，一是鈦厚度分成四層，每一層為 10 nm 總共 40 nm，二是鈦厚度分成七層，每一層 5 nm 共 35 nm；以條件一來看，一開始鍍完第一層 10 nm 厚的鈦，會先等待 5 分鐘使錫舟冷卻，再關掉離子真空計，之後通入氧氣使得腔體壓力到  $3 \times 10^{-3}$  Torr 後，維持 10 分鐘使得鈦氧化，再把氧氣閥門關閉，等壓力穩定後再開離子真空計，之後重複上述步驟總共四次，在此步驟必須準備夠多的鈦線，因為每一次鍍膜時間太短，使得鈦的耗損太快。

#### (8) 舉離：

把蒸鍍完電極的矽基板擺入裝有丙酮溶液的燒杯裡，靜置 3 小時，此目的是為了將金屬層與基板中間的電子阻劑溶解，這樣一來未照電子束的阻劑將會和其上方的鈦金一起脫離，而照過電子束的地方因為已經經過顯影溶解阻劑，所以舉離完只會剩下有定義電極的地方有鈦金。

#### (9) 快速熱退火：

將舉離完的樣品放入熱退火爐管中，利用真空幫浦系統抽至  $3 \times 10^{-5}$  Torr，之後升溫至 400 °C 持溫 10 分鐘，即完成此步驟。此步驟是利用高溫讓電極上的金屬重新排列，使接點電阻下降，如此一來可以更精準的量測到本質奈米線的電性。在此步驟必須注意持溫 10 分鐘後降溫必須很緩慢，約為 1 分鐘降 10 °C，使金屬排列可以更加緊密。

#### (10) 二次製成：

此步驟是用於已經熱蒸鍍完鈦金電極的樣品上，利用電子束微影的製程步驟在汲極與源極中間定義出一區域如圖 4.8 (10)所示，經顯影後放置濺鍍機 JFC-1600(JEOL 公司所製造)中濺鍍約 100 nm 厚的鉑，即完成二次製成。

#### (11) 點銀膠：

此步驟是在樣品進行電性量測前不可或缺的步驟，先將樣品利用銅膠黏於陶瓷基板上，將矽基板周圍塗上 Ge-vanish 以防止漏電，再利用乾淨的圓棒沾取適量的銀膠(格雷蒙公司所製造 MS-5000)點至樣品的金平面上，再以純度 99.99%的銅線放置於銀膠上，等待約一天時間後即可進行電性量測。

#### (12) 電性量測：

將樣品上的銅線利用焊錫焊於室溫樣品和裡，再以電壓計(KEITHLEY 2000)串聯一放大器與電流源(KEITHLEY 6220)進行室溫量測，其線路接法如圖 4.8(12)所示。確認過室溫電阻的樣品再進行低溫量測，將樣品的銅線繞於低溫致冷器的樣品座上後放入低溫致冷器的腔體裡，再把 CRYO 外層利用機械幫浦與渦輪幫浦抽真空至  $5 \times 10^{-5}$  Torr，壓力較小這會使得導熱較差，溫度控制較容易。以機械幫浦抽內層至  $3 \times 10^{-1}$  Torr，之後以氦氣球清潔內部腔體，重複此步驟 3 次，使得腔體內部保有較高純度的氦氣，這可使水氣或空氣中雜質較不易附著在樣品上。

完成上述前置步驟後即可將內部放置樣品的 CRYO 插入充滿液氮的杜瓦瓶裡，利用溫控器(LakeShore 340)調控回饋參數(PID)來控制溫度，再以軟體(Labview)來控制所需要量測的參數：電流大小，電壓量測範圍、等待時間...等，待量測溫度到達 80 K 後，關閉針閥使得樣品室與冷源隔絕，再把 CRYO 先拔出杜瓦瓶，即完成液氮低溫量測。為了使溫度降到更低溫，把冷源由液氮換成液氦，並將內層接上機械幫浦抽氣，此目的為了將較冷的氦氣抽進樣品室，再將 CRYO 插入液氦裡，之後就可打開針閥，藉由針閥調控冷源的流量，如此一來就可以控制降溫速率，待量測至 15 K 即完成液氦低溫量測。

## 參考文獻：

- [1] JEOL 公司 JSM-6380 操作說明書.
- [2] CRYO Industries of American,Inc.使用手冊.
- [3] 曾祥一,“不同退火環境對氧化鋅摻鈷奈米線的影響”國立交通大學物理研究所碩士論文 (2009).



## 第五章 結果與討論

本章將分為：研究動機與簡介、氧化鋅奈米線元件觀察、本質氧化鋅奈米線電性傳輸、電場壓縮下氧化鋅奈米線電性傳輸...等，分別討論。

### 5-1 研究動機與簡介

由先前實驗室研究成果可知[1,2]，隨著電極接觸面積逐漸縮小，元件接觸電阻貢獻更不可忽視，藉由固定電極距離來量測氧化鋅奈米線元件 *IV* 曲線，可將元件歸類成三類接點：contact I 元件室溫電阻小於 100 kΩ，由 *IV* 曲線呈現歐姆線性關係，以及電阻與溫度關係符合本質氧化鋅奈米線傳輸行為，高溫區 100 K 至 300 K 呈現熱活化傳輸(見 5-3 節)，推論此元件為雙邊歐姆接觸元件；contact II 元件室溫電阻介於 100 kΩ 至 10 MΩ 間，具有整流的 *IV* 曲線特性推論此元件為單邊蕭特基接觸，另一邊則為歐姆接觸；contact III 元件室溫電阻大於 10 MΩ，其 *IV* 曲線符合熱離子放射理論故推論電極雙邊皆為蕭特基接觸；為了分析其電阻與溫度關係，由前面 3-1 節知道熱活化傳輸電阻與溫度關係可寫為：

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right) \quad (\text{式 5.1})$$

而由 3-2 節知道變程跳躍傳輸電阻與溫度關係可寫為：

$$R = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{p}} \quad (\text{式 5.2})$$

其中參數  $p$  與維度  $d$  關係為  $p = d + 1$ ，所以  $p$  只能為 2、3 或 4；由上面(式 5.1) 與(式 5.2)不難看出兩式間關係，如果將變程跳躍傳輸理論的  $p$  值代入 1 即可與熱活化傳輸理論互相轉換，有此關係  $T_0 = \frac{E_A}{k}$ ，由上述討論可以將(式 5.2)中  $p$  代入 1 表示為熱活化傳輸理論，而  $p = 2、3$  或 4 則代表 1 維、2 維或 3 維變程跳躍傳輸，有了以上認知後，我們便可以討論上述三類元件利用變程跳躍傳輸理論擬合得出  $p$  值與室溫電阻關係如圖 5.1 所示。

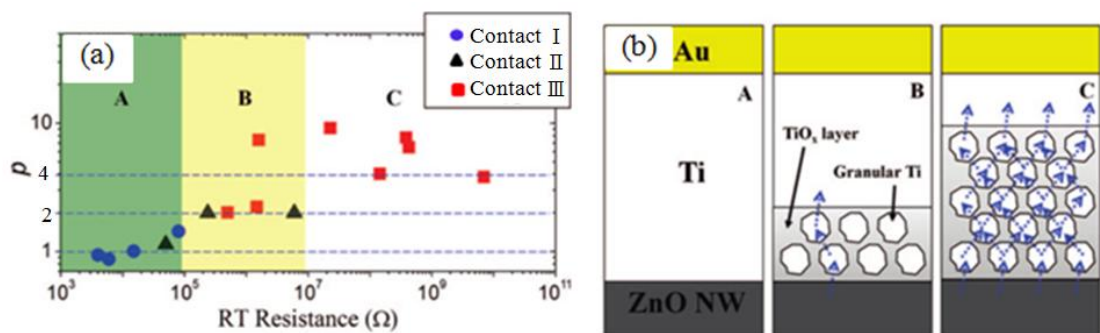


圖 5.1 (a)三類接點元件擬合  $p$  值與室溫電阻關係，根據室溫電阻可分為 A、B 與 C 三區；(b)不同接點對應 A、B 與 C 三種區域，接點示意圖 [2]。

由圖 5.1(a)可得知  $p$  值為 1、2 和大於 3 可分為 A、B 與 C 三個區域，contact I 元件都集中在 A 區，雙邊電極皆為歐姆接觸，符合  $p=1$  的熱活化傳輸理論；contact II 元件符合  $p=2$  的一維變程跳躍傳輸理論；contact III 元件符合  $p=3、4$  的二維或三維變程跳躍傳輸理論；而圖 5.1(b)為三類接觸模型示意圖，由於鈦與氧化鋅功函數匹配，鈦與氧化鋅功函數相同如表 5.1，接觸後應該為歐姆接觸而呈現 A 區電性傳輸，然而有許多樣品分佈於 B 區和 C 區  $p$  值相對較大，由此推測熱蒸鍍電極時由於真空度影響，使得鈦金電極接面有氧化鈦產生，而我們相信由於此氧化鈦層夠薄，使得 B 區元件呈現一維變程跳躍傳輸，當氧化層厚度夠厚時，所有通道混合成二維或三維變程跳躍傳輸如 C 區域。在分析接點主導的元件時發現有四組  $p$  值接近 10，分佈在 B 與 C 兩區域，由於熱活化傳輸理論與變程跳躍傳輸理論並不能合理解釋  $p > 4$  傳輸行為，為了瞭解其中差異，我們將此些元件分開討論於圖 5.2 所示。

材料	功函數 (eV)
Pt	5.65
Ti	4.3
ZnO	4.3
Au	5.3
TiO <sub>x</sub>	4.3

表 5.1 材料功函數表 [3]。

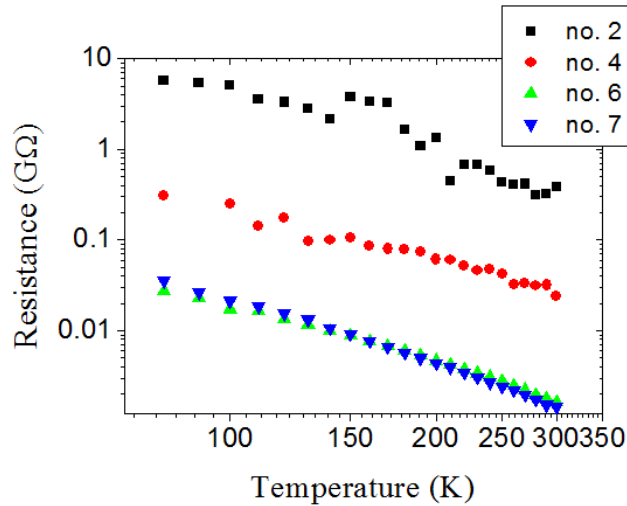


圖 5.2 第三類元件較大  $p$  值的電阻與溫度關係圖 [3]。

由上圖發現其電阻與溫度呈現冪次關係，即  $R \propto T^{-\alpha}$ ，而我們也利用此冪次關係重新擬合其他  $p$  值介於 1 到 4 的樣品，並不符合此關係；根據先前研究成果指出 [3]，無序程度增強會使得相對應的  $p$  值增大，所以我們推測此  $p$  值較大的四組元件在熱蒸鍍鈦電極時，真空度的影響使得鈦金接面處可能產生氧化鈦，氧化鈦是一種半導體材料，由於氧化鈦與金的功函數不匹配，如果在接面處產生氧化鈦，則金與氧化鈦接面會產生蕭特基接觸(理論見 3-3 節)。

由於蕭特基接面處具有一個空乏區  $W$ ，空乏區內的電場很有可能會壓縮電極下方氧化鋅奈米線，使得電子在傳輸過程中受到電場影響呈現特殊的冪次關係，即  $R \propto T^{-\alpha}$ ，為了可以更詳細了解此冪次關係起因，在後面我們製作三種不同結構的元件(元件結構見 5-2 節)，試圖在電子通道上製造電場，造成奈米線通道被電場壓縮而影響電性傳輸行為。本論文利用此三種元件研究氧化鋅奈米線本質與電場壓縮下的電性傳輸差異，在後面章節中將討論電場壓縮奈米線下，電性傳輸呈現準一維電子系統特性-拉廷格液體。



## 5-2 氧化鋅奈米線元件觀察

本實驗所用到的氧化鋅奈米線是利用固液氣相機制所成長的氧化鋅奈米線 [4]，其平均線徑約 50 nm，長度約數個微米，本實驗使用 1 cm×1 cm 的高摻雜 *p* 型矽基板，氧化層採用 400 nm 的氧化矽。

在此將介紹三種類型的元件構造，type I 元件目的是為了量測本質氧化鋅奈米線的電性傳輸，構造如圖 5.3(c)，由前面 5-1 節討論可發現鈦與氧化鋅鈦金接點必須為歐姆接觸才可忽略接點電阻，整體電性為氧化鋅奈線主導。

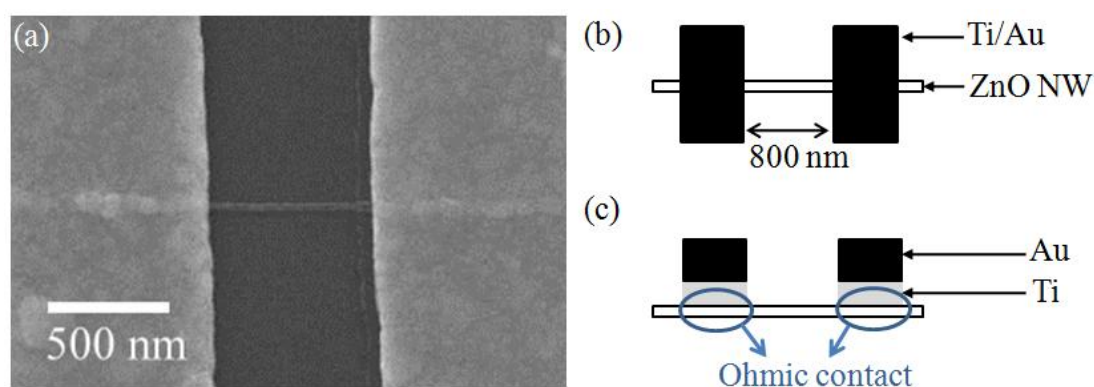


圖 5.3 氧化鋅奈米元件 type I (a)SEM 圖；(b) 元件構造俯視示意圖；(c) 元件構造側視示意圖，圖中圓圈標註為歐姆接觸。

由前面 5-1 小節討論知道，由於鈦金電極接點處電場影響使得電阻與溫度呈現冪次關係，因此我們熱蒸鍍鈦電極時通入氧氣，使得鈦金電極接面處氧化更完全，此種元件我們稱為 type II 元件，與 type I 構造相同，只有製成步驟些許不同 (製成步驟見 4-2-2 小節)，構造如圖 5.4(c)，利用氧化鈦與金形成蕭特基接觸產生電場如圖中箭號，壓縮電極底下的奈米線通道，呈現準一維電子系統。

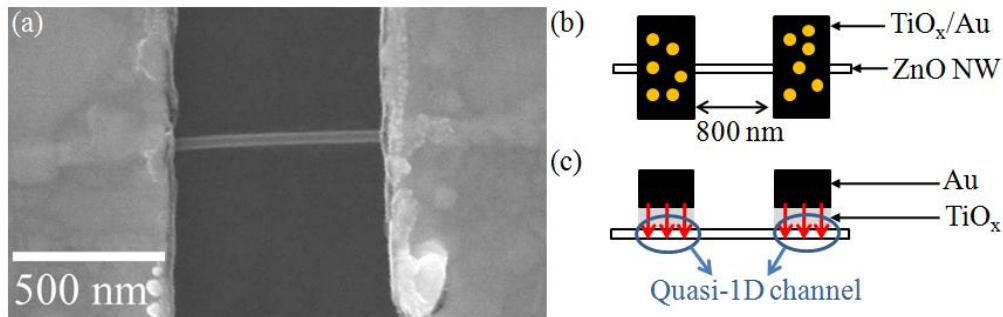


圖 5.4 氧化鋅奈米元件 type II (a)SEM 圖； (b)元件構造俯視示意圖，圖中圓點代表氧化鈦；(c)元件構造側視示意圖，箭號為蕭特基接觸所產生電場，圖中圓圈標註處為準一維通道。

由於接點內無序的影響，在量測 type II 元件時，我們很難區分接點電阻和電場壓縮奈米線通道的電性傳輸。又因為 type II 元件室溫電阻約為  $0.1 \text{ G}\Omega$  至  $1 \text{ G}\Omega$  分佈，氧化鋅奈米線元件從室溫  $300 \text{ K}$  量測至  $100 \text{ K}$  電阻值會上升數個數量級，此外我們的量測系統內建電阻阻抗為  $10^{11} \Omega$ ，因此到低溫時很難辨別是系統漏電還是樣品訊號，僅有少部分樣品可以測量至  $100 \text{ K}$ 。所以我們也利用另外一種方式來壓縮電子通道稱為 type III 元件如圖 5.5(c)，製成方法是源極與汲極中間蓋上鉑，鉑電極不通電流只當作覆蓋層，由於鉑與氧化鋅功函數關係(如表 5.1)，接觸後也會產生蕭特基接觸，又因為鈦與氧化鋅為歐姆接觸，所以量測時可以不用考慮接點電阻，對於觀察電場壓縮氧化鋅奈米線通道下的傳輸機制相對容易。

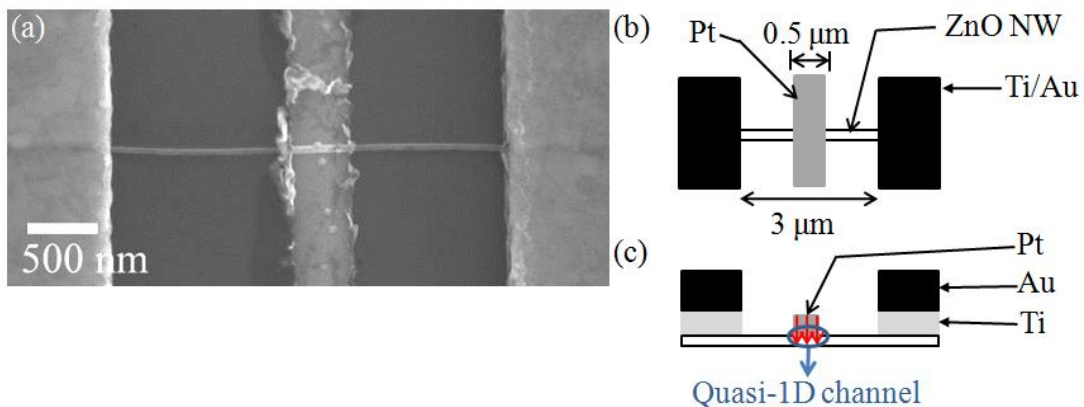


圖 5.5 氧化鋅奈米元件 type III (a)SEM 圖； (b)元件構造俯視示意圖，圖中鉑電極不通電流，只當作覆蓋層；(c)元件構造側視示意圖，箭號為蕭特基接觸所產生電場，圖中圓圈標註處為準一維通道。

我們可由 type I 元件量測本質氧化鋅奈米線電性傳輸行為，利用 type II 和 type III 量測電場壓縮氧化鋅奈米線通道的電性傳輸行為，在後面章節將會討論此兩者電性傳輸行為間的差異與個別的特性。

### 5-3 本質氧化鋅奈米線的電性傳輸行為

此章節我們將介紹由 type I (元件構造如圖 5.3) 所量測到的本質氧化鋅奈米線電性傳輸，我們使用液氮與液氦降溫量測 300 K 至 100 K 溫區與 100 K 至 20 K 溫區的 IV 曲線(量測方法見 4-2-2 小節)，藉由此 IV 曲線取出特定溫度下的電阻。我們統一送入電流量測電壓，由於當電流加大時所對應的電子結構也跟著變動，而我們只想知道沒有電場影響下的電子傳輸行為，所以三種 type 元件統一選取零偏壓下的電阻。

將量測到的數據整理成  $1/T$  與  $\ln R$  關係圖，在此我們選取一組典型樣品進行分析如圖 5.6，當溫度較高  $\ln R$  與  $1/T$  呈現線性，隨著溫度下降曲線逐漸彎曲，我們推測高溫區與低溫區分別由不同電性傳輸所主導，高溫區採用熱活化傳輸擬合，低溫區採用三維變程跳躍傳輸擬合，由 5-1 討論可知熱活化傳輸理論能以  $p=1$  的變程跳躍傳輸形式表示：

$$R = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right), \text{ 其中 } T_0 = \frac{E_A}{k} \quad (\text{式 5.3})$$

其擬合曲線如圖 5.6 中的實線，擬合的溫區大約在 300 K 到 100 K 之間；而低溫區使用三維的變程跳躍傳輸進行擬合

$$R = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{pT}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{式 5.4})$$

以  $p=4$  表示擬合曲線，擬合溫區約為 30 K 至 6 K，在此我們使用蒙地卡羅法 (Monte Carlo Simulation) 寫成 LabView 程式進行擬合，首先我們先選取適當的  $R_0$  與  $T_0$  的範圍，再以每次操作選取範圍內一百萬個數值進行擬合，選取最小的方均跟值 (least square) 當最擬合依據，可從中得到較佳的  $R_0$  與  $T_0$  值；而藉由  $p=1$  曲線擬合出的熱活化能  $E_A$  平均為 60 meV，與文獻結果相符合 [3]。

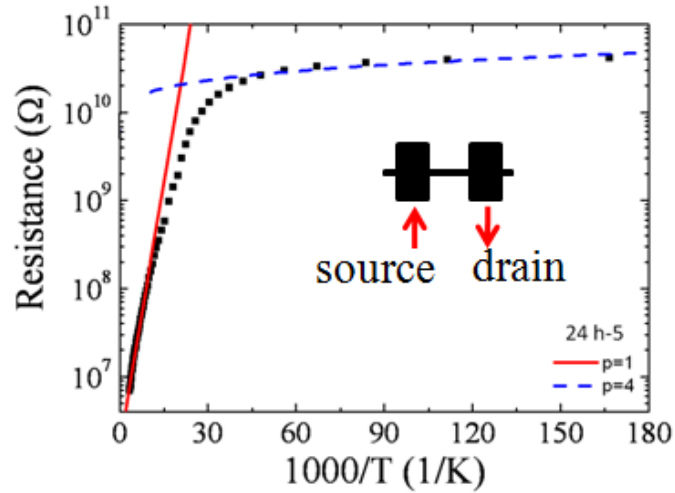


圖 5.6 本質氧化鋅奈米線電性傳輸曲線， $p=1$  實線為採用熱活化傳輸理論擬合曲線， $p=4$  虛線為變程跳躍傳輸 [3]。

上述僅採用熱活化傳輸擬合高溫區，三維變程跳躍傳輸擬合低溫區，如果全溫區兩種傳輸機制皆考慮下，整體電子傳輸機率可由熱活化傳輸機制機率與三維變程跳躍傳輸機率相加，如(式 5.5)所示：

$$P_{total} = P_{thermal} + P_{3D-VRH} \quad (式 5.5)$$

由於電子傳輸機率與電流成正比，因此我們可以將此兩種傳輸機制的電導綜合疊加，使之成為本質氧化鋅奈米線的總電導：

$$G_{total} = G_{thermal} + G_{3D-VRH} \quad (式 5.6)$$

其中  $G_{thermal}$  為熱活化傳輸電導， $G_{3D-VRH}$  為變程跳躍傳輸電導，利用(式 5.6)擬合同一組電性數據如圖 5.7 所示，其中  $G = R^{-1}$ 。

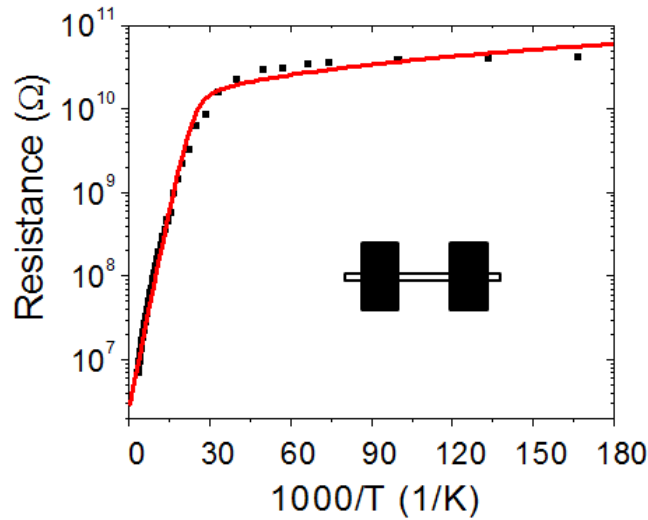


圖 5.7 電導疊加模型擬合電性曲線 [3]。

實線表示電導平行疊加擬合曲線，由上圖可知本質氧化鋅奈米線符合平行電導疊加模型。由此我們推論，在溫度很高時熱活化電導遠大於三維變程跳躍傳輸，所以整體電性傳輸由熱活化傳輸所主導，隨著溫度下降，三維變程跳躍傳輸顯得重要，曲線隨著溫度彎曲，到了溫度很低時，整體電性傳輸由三維變程跳躍所主導。藉由此小節了解本質氧化鋅奈米線的電性傳輸特性，在後面章節我們可以利用此特性分析氧化鋅奈米線本質與電場壓縮通道的電性傳輸差異。

## 5-4 電場壓縮下氧化鋅奈米線的電性傳輸特性

此章節分為：電場壓縮氧化鋅奈米線通道的電性傳輸觀察、氧化鋅奈米線本質與電場壓縮下的電性傳輸差異分析、拉廷格液體特性分析...等，分別探討。

### 5-4-1 電場壓縮氧化鋅奈米線通道的電性傳輸觀察

此章節將觀察由 type II 與 type III 元件所量測到的電場壓縮氧化鋅奈米線通道的電性傳輸特性，type II 元件室溫電阻分佈於  $10^8 \Omega$ ，type III 元件室溫電阻分佈於  $10^6 \Omega$  至  $10^8 \Omega$ ，我們推測 type II 元件源極、汲極與氧化鋅奈米線界面由於無序影響，以至於室溫電阻較 type III 元件大。圖 5.8(a) 為典型 type II 元件量測 IV 曲線，室溫電阻為  $1.36 \times 10^8 \Omega$ ，由圖可知隨著溫度下降至 140 K，IV 曲線開始由線性變

為非線性。圖 5.8(b)為典型 type III 元件的電流與電壓關係，室溫電阻為  $6.27 \times 10^6 \Omega$ ，溫度 300 K 至 100 K，IV 曲線皆為線性曲線。

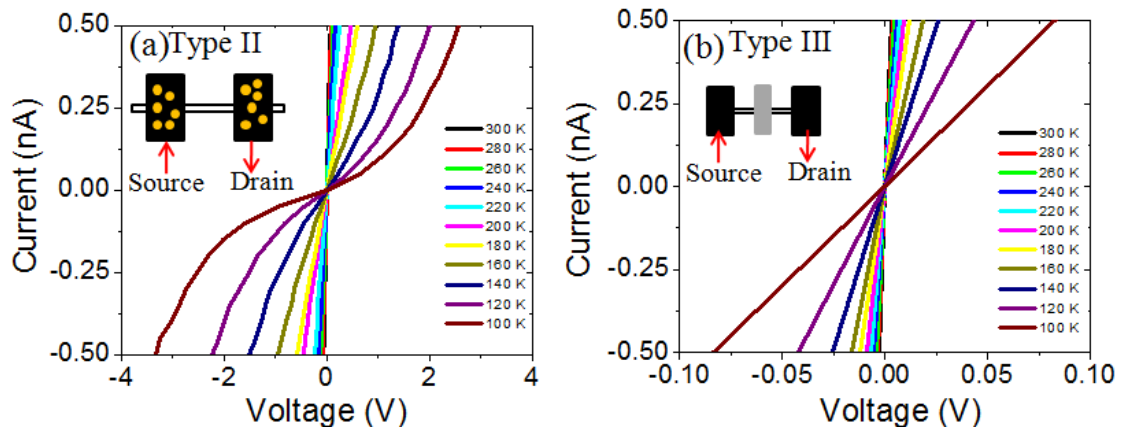


圖 5.8 元件電流與電壓量測關係圖(a)type II 元件；(b)type III 元件，中間鉑電極不通電流與電壓，只當作覆蓋層。

type II 元件溫度至 100 K 時電阻為  $1.60 \times 10^{10} \Omega$ ，而量測系統內電阻為  $10^{11} \Omega$ ，所以溫度在 100 K 以下量測到的電性數據很難區分為量測系統漏電還是樣品訊號，然而 type III 元件室溫電阻較 type II 小數個數量級，量測至 100 K 時電阻為  $1.64 \times 10^8 \Omega$ ，為了比較本質氧化鋅奈米線(type I 元件)與電場壓縮下氧化鋅奈米線(type II 與 type III 元件)液氮溫區電性傳差異，所以將 type III 元件量測至液氮溫區。圖 5.9 為 type III 元件於液氮溫區 IV 曲線量測圖，由圖可知當溫度降至 60 K 時，曲線由線性變為非線性。

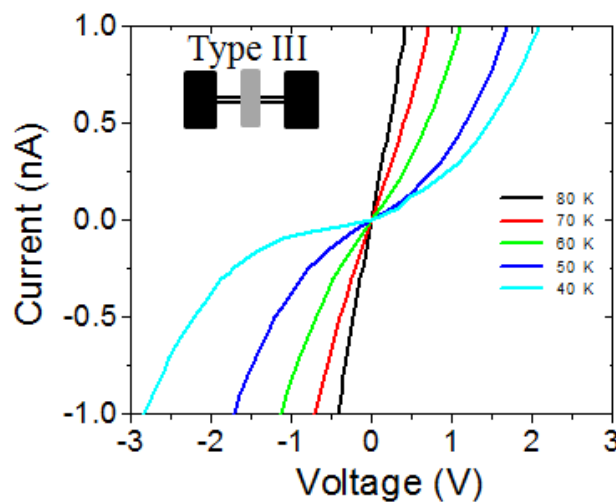


圖 5.9 type III 元件電流與電壓量測關係圖。

我們從每個溫度的 *IV* 曲線圖取出零偏壓下所對應的電阻值，再將電阻與溫度關係作圖。圖 5.10(a) 是由 *IV* 曲線取出零偏壓下的電阻，室溫電阻為  $1.36 \times 10^8 \Omega$ ，隨著溫度下降將電阻逐漸上升，量測至 100 K 時電阻為  $1.60 \times 10^{10} \Omega$ 。而圖 5.10(b) 是由 *IV* 曲線取出零偏壓下電阻，室溫電阻為  $6.27 \times 10^6 \Omega$ ，隨著溫度下降電阻逐漸上升，量測至 100 K 時電阻為  $1.64 \times 10^8 \Omega$ ，量測至 35 K 時電阻為  $1.75 \times 10^{10} \Omega$  如圖 5.10 內嵌圖所示。

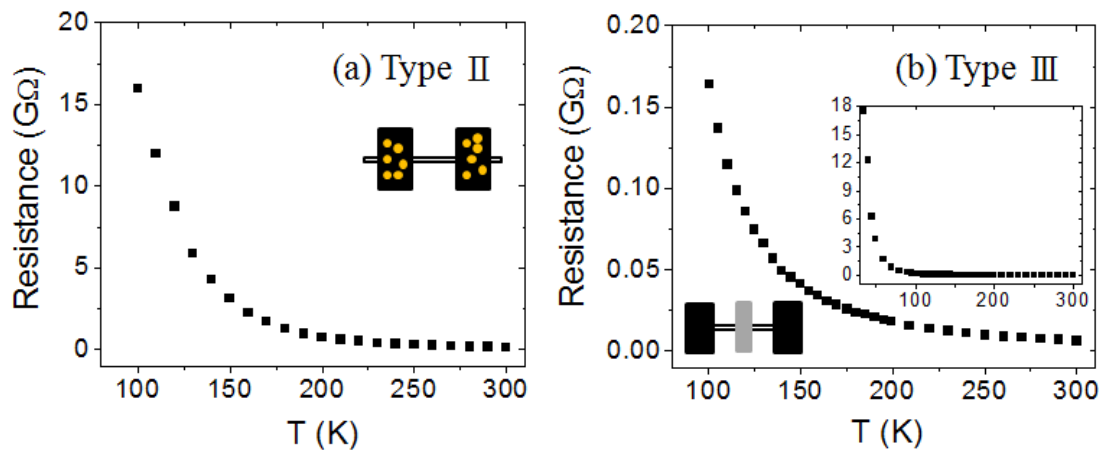


圖 5.10 元件電阻與溫度關係(a) type II 元件；(b) type III 元件。

在 5-4-2 節中，我們將利用本質氧化鋅的電導疊加模型探討上述電性傳輸關係。

### 5-4-2 氧化鋅奈米線本質與電場壓縮下的電性傳輸差異分析

在本小節中將探討本質與電場壓縮下氧化鋅奈米線電性傳輸差異，由 5-4-1 節知道電場壓縮奈米線通道元件的電阻與溫度關係圖，我們把三類元件的電阻與溫度作圖並討論如下。

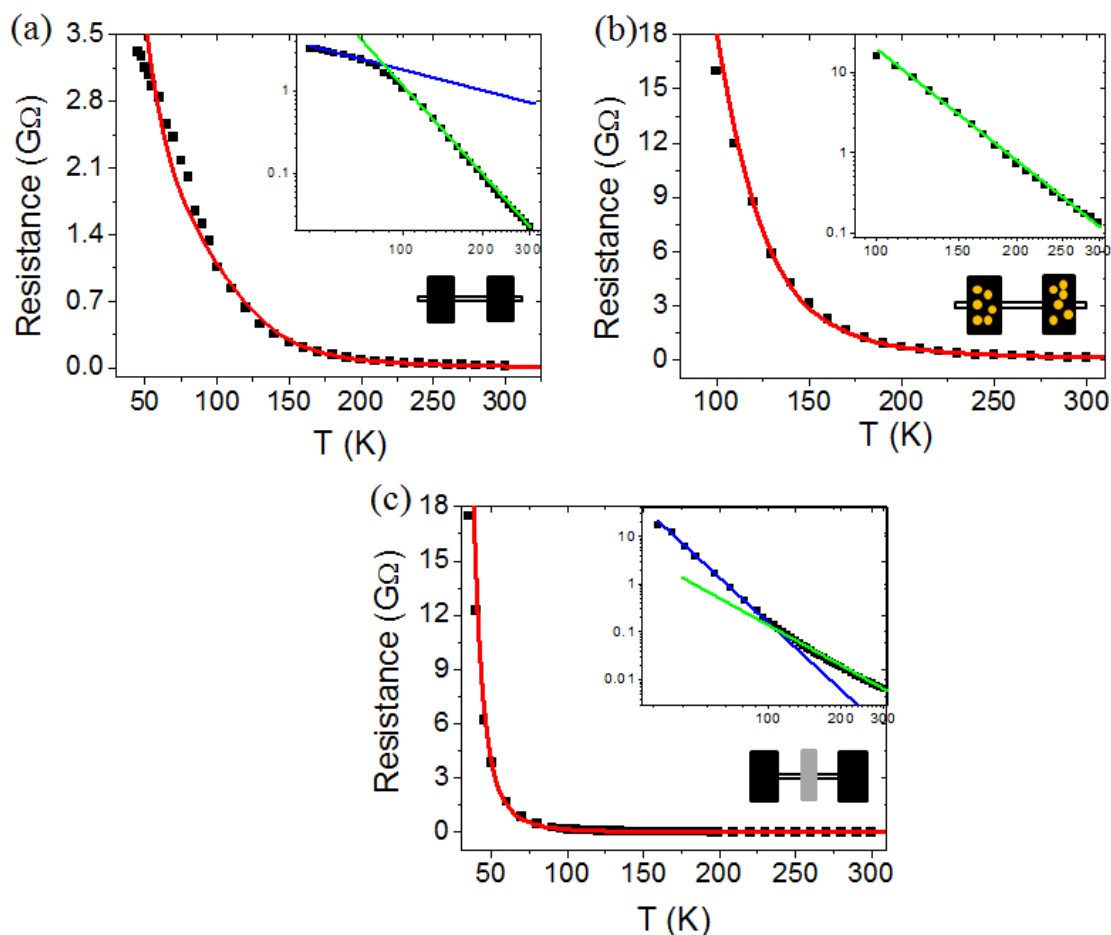


圖 5.11 電阻與溫度關係圖，實線為電導疊加模型擬合曲線，右上角插圖為  $\log R$  與  $\log T$  關係圖(a) type I 元件；(b) type II 元件；(c) type III 元件。

由 5-3 節討論中知道本質氧化鋅奈米線符合電導疊加模型，因此我們試圖由電導疊加模型擬合來判別三種元件電性傳輸差別，由圖 5.11 發現三類元件利用電導疊加模型擬合很難從中分辨其中差別。我們將三類元件的  $RT$  曲線換成  $\log R$  與  $\log T$  關係觀察，由圖 5.11 右上插圖可看出氧化鋅本質與電場壓縮通道的傳輸差異，type I 元件在  $\log R$  與  $\log T$  關係下，電阻以溫度接近 80 K 可分為兩段線性區，高溫區斜率較低溫區大，兩段線性區交點在曲線正上方，觀察多組 type I 元件，



皆呈現此種關係；type II 元件由於室溫電阻過高以及量測系統內電阻接近 100 K 電阻值，導致無法分辨樣品或系統訊號，所以無法得知液氮溫區量測數據，而液氮溫區內電阻與溫度呈現冪次關係，即  $R \propto T^{-\alpha}$ ；type III 元件溫度以接近 90 K 分為兩段線性區，但與 type I 不同的是高溫區斜率較低溫區小，而兩段線性區交點則是在曲線正下方，觀察多組 type III 元件都可以發現此現象。我們相信由於蕭特基接觸影響，空乏區內所產生的電場壓縮奈米線通道，使電性傳輸別於本質氧化鋅奈米線，呈現準一維電子系統特性，在特定溫區下電阻與溫度呈現特殊冪次關係，因此推測此系統為為準一維電子系統-拉廷格液體；而 5-4-3 節將進一步利用拉廷格液體的特性分析氧化鋅奈米線電場壓縮通道的電性傳輸，並利用拉廷格液體特性比較本質與電場壓縮下氧化鋅奈米線間的差異。

### 5-4-3 拉廷格液體特性分析

由於蕭特基接觸關係，空乏區內所產生的電場可能壓縮奈米線通道，因此我們相信電極與氧化鋅奈米線界面處為準一電子系統，由於電子交互作用力在一維費米系統顯得非常重要，而拉廷格液體理論是以一維系統裡存在交互作用力粒子為理論基礎，因此我們利用拉廷格液體分析此類電場壓縮奈米線通道的元件；而拉廷格液體特性由 3-4 節知道，當  $eV \ll kT$  時有以下關係：

$$R \propto T^{-\alpha} \quad (\text{式 5.7})$$

其中  $\alpha$  與系統內平行通道數目有關[5]；而我們也利用(式 5.7)擬合三類元件，擬合範圍皆選取液氮溫區，觀察一組典型 type I 元件，於 300 K 至 110 K 溫區呈現  $R \propto T^{-3.61}$  關係如圖 5.12(a)所示，觀察多組 type I 元件， $\alpha$  分佈於 2.53 至 3.61 之間；觀察一組典型 type II 元件於 300 K 至 110 K，呈現  $R \propto T^{-4.59}$  關係如圖 5.12(b)，觀察多組 type II 元件， $\alpha$  分佈於 4.05 至 5.29 之間；觀察一組典型 type III 元件於 300 K 至 110 K，呈現  $R \propto T^{-2.77}$  關係如圖 5.12(c)，觀察多組 type III 元件， $\alpha$  分佈於 2.55 至 5.05 之間。

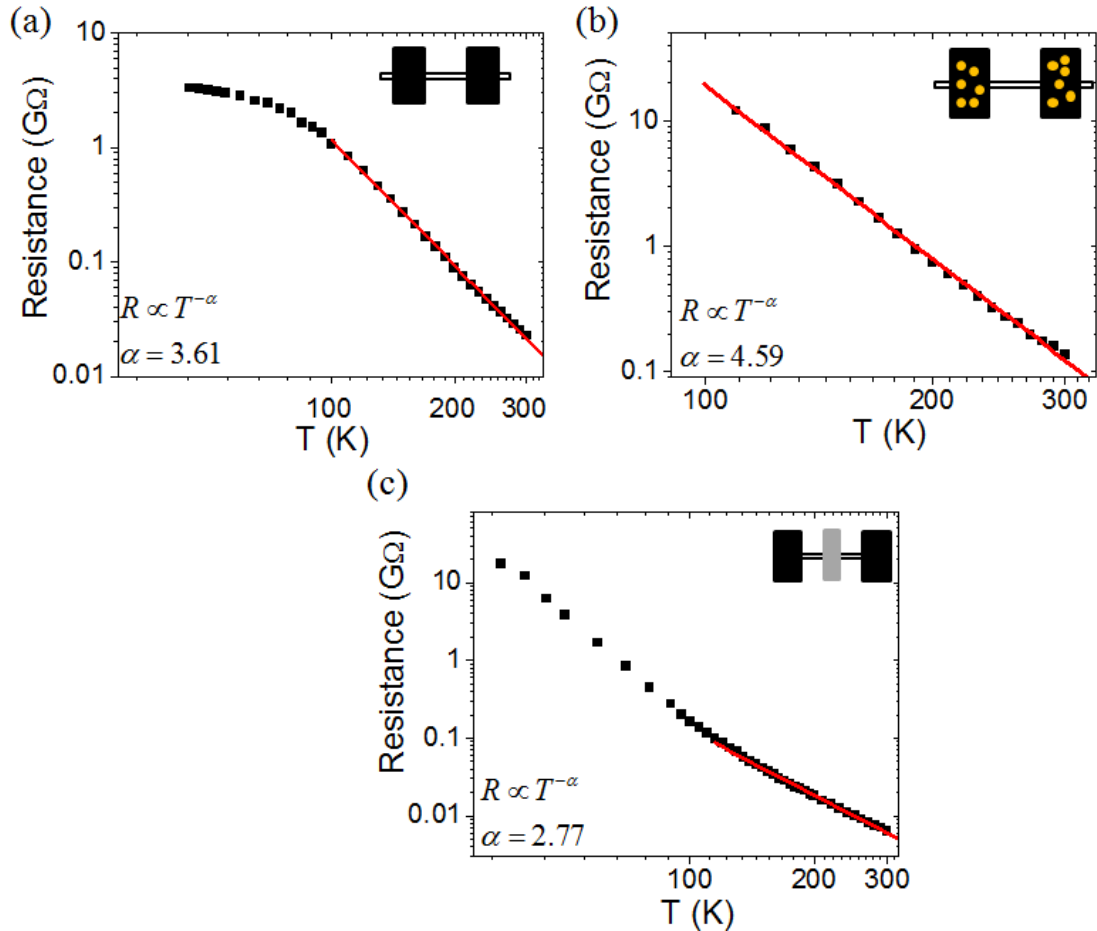


圖 5.12 電阻與溫度冪次關係擬合圖，即  $R \propto T^{-\alpha}$  (a) type I 元件；(b) type II 元件；(c) type III 元件。

許多報導指出電阻與溫度符合特殊冪次關係並不能判定此電子系統為拉廷格液體，其他理論也具有相同的冪次關係，如 Wigner crystal[6]、charge density wave[6]、nonconventional Coulomb blockade[7]...等，所以必須再驗證拉廷格液體的其他特性： $IV$  曲線呈現冪次關係，即  $I \propto V^\beta$ ，以及實驗數據以  $I/T^{1+\alpha}$  與  $eV/kT$  作圖會崩潰至同一曲線上，即歸一曲線(universal curve)。上述拉廷格特性由 3-4 節可知，當  $eV \gg kT$  時會有以下關係：

$$I \propto V^\beta \quad (\text{式 5.8})$$

利用(式 5.8)擬合  $IV$  圖中最低溫的曲線，選擇大偏壓部分如圖 5.13 標註實線所示，觀察一組典型 type I 元件於溫度 20 K 時，電性特性呈現  $I \propto V^{2.58}$ ；觀察一組典型 type II 元件於溫度 120 K 時，電性特性呈現  $I \propto V^{2.09}$ ；觀察一組典型 type III 元

件於 20 K 時，電性特性呈現  $I \propto V^{3.46}$ 。

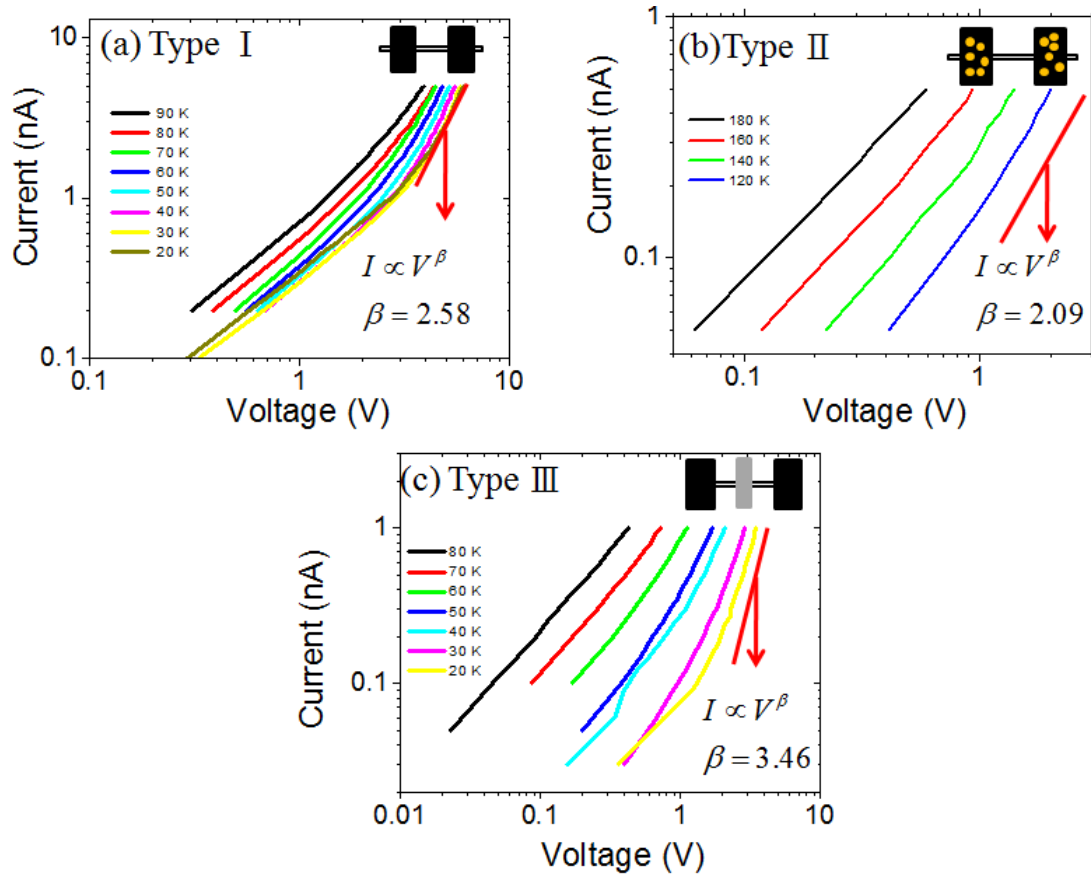


圖 5.13  $\log I$  與  $\log V$  關係圖，標註的直線為  $I \propto V^\beta$  擬合曲線 (a) type I 元件曲線，其中  $\beta=2.58$ ；(b) type II 元件曲線，其中  $\beta=2.09$ ；(c) type III 元件曲線，其中  $\beta=3.49$ 。

Type I 元件選取 20 K 的  $IV$  曲線擬合冪次關係  $\beta=2.58$ ，由圖 5.12(a)知道 type I 元件利用電阻與溫度關係擬合出的  $\alpha=3.16$ ，由於拉廷格液體理論  $\alpha$  與  $\beta$  關係為  $\beta=\alpha+1$ (見 3-4 節)，所以 type I 元件實驗數據與拉廷格液體理論有所出入；由於 type II 元件只能量測至液氮溫區，選取 120 K 的  $IV$  曲線擬合得到  $\beta=2.09$ ，由圖 5.12(b)知道 type II 元件利用電阻與溫度關係擬合出的  $\alpha=4.56$ ，由於 type II 元件無法量至液氮溫區，因此我們無法得知較低溫時的  $\beta$  參數；type III 選取 20 K 的  $IV$  曲線擬合出  $\beta=3.46$ ，由圖 5.12(c)電阻與溫度關係擬合出  $\alpha=2.77$ ，對於三類元件而言 type III 較符合拉廷格液體特性  $\beta=\alpha+1$  關係。

由上述拉廷格液體的兩種冪次關係可以擬合出  $\alpha$ 、 $\beta$ ，藉由此兩個參數關係即  $\beta = \alpha + 1$ ，可以明確區分出氧化鋅奈米線本質與電場壓縮下的電性傳輸。此外我們可以再利用歸一曲線分析其中差異，利用前面電阻與溫度關係擬合出的  $\alpha$  值並帶入電性線數據中，將  $IV$  曲線改寫成  $I/T^{1+\alpha}$  與  $eV/kT$ ，所以每個溫度都會有一條相對應的曲線，再將所有溫度對應的曲線以  $I/T^{1+\alpha}$  為 Y 軸與  $eV/kT$  為 X 軸作圖，如圖 5.14 所示。

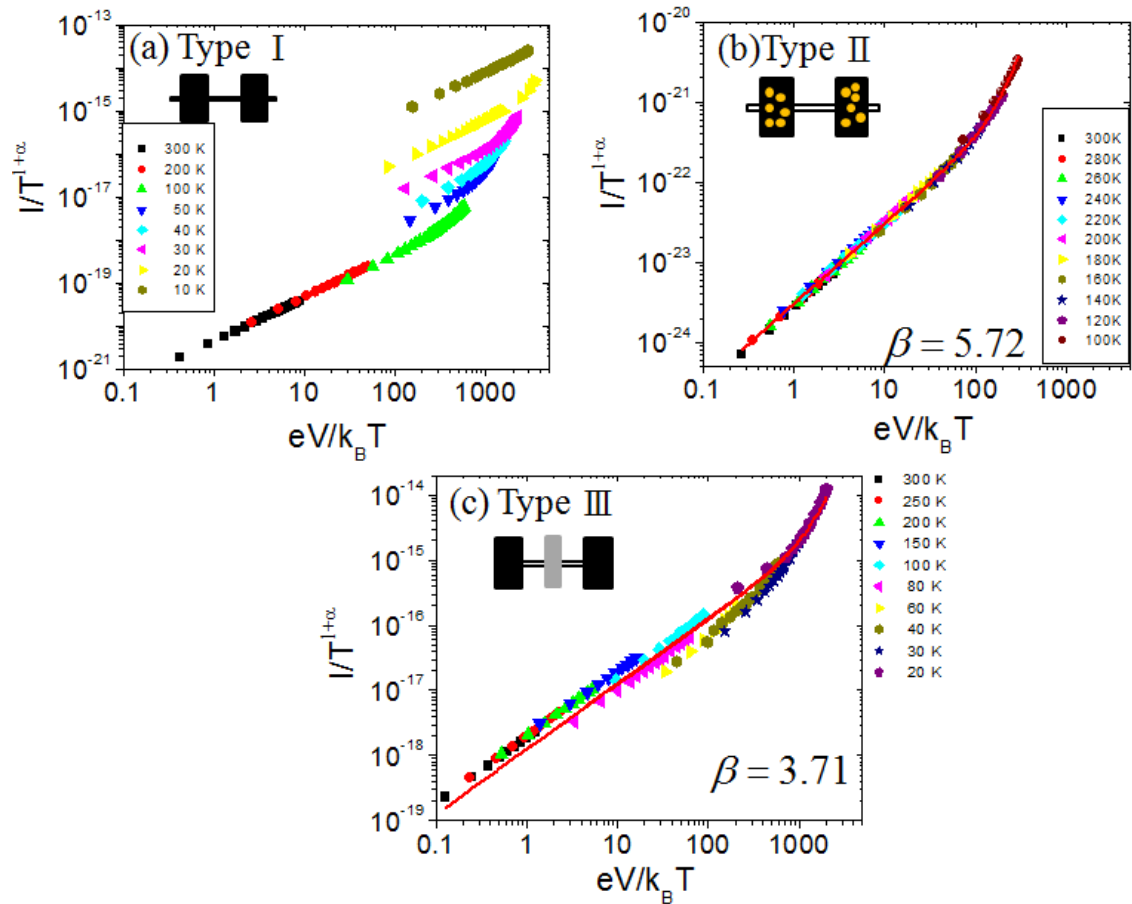


圖 5.14  $I/T^{1+\alpha}$  與  $eV/kT$  關係圖 (a) type I 元件曲線；(b) type II 元件曲線，其中擬合出拉廷格參數  $\beta=5.72$ ；(c) type III 元件曲線，其中擬合拉廷格參數  $\beta=3.71$ 。

上圖中實線為拉廷格液體歸一擬合曲線，可由下式表示：

$$\frac{I}{T^{1+\alpha}} = I_0 \sin\left(\hbar \frac{eV_B}{k_B T}\right) \left[ \frac{(\beta+1)}{2} + \frac{\psi e V}{\pi k_B T} \right] \quad (式 5.9)$$

其中  $\gamma^{-1}$  被解釋為單一通道裡多個拉廷格液體串聯，而兩相間格的拉廷格液體中間的接面數目[5]；我們把(式 5.9)利用蒙地卡羅法(Monte Carlo Simulation)撰寫成

LabVIEW 程式進行擬合，其中  $\alpha$  值可由電阻與溫度關係利用冪次關係擬合得知。

為了擬合程式需要會將 Gamma 函數利用 Laplace 近似改寫成下式[8,9]：

$$\Gamma(x) \sim \sqrt{\frac{2\pi}{z}} \left(\frac{z}{e}\right)^z \left(1 + \frac{1}{12z} + \frac{1}{288z^2} - \frac{139}{51840z^3} - \frac{571}{2488320z^4} + O^5(z)\right) \quad (\text{式 5.10})$$

其中  $z$  為複數，為了簡化擬合方程式，可將(式 5.7)寫為下式：

$$Y(x) = A \sinh(Bx) \times \left| \Gamma\left(\left(\frac{C+1}{2}\right) + i \frac{B}{\pi} x\right) \right| \quad (\text{式 5.11})$$

我們將  $A$ 、 $B$  與  $C$  三個參數限制在合理範圍裡， $A$  參數根據  $I/T^{1+\alpha}$  值限制合理範圍； $B$  參數代表  $\gamma$  值，因為  $\gamma^{-1}$  為通道數，所以  $B$  必須小於 1； $C$  為  $\beta$  值，根據文獻[10]找出  $\beta$  極大值與極小值，所以將  $C$  的範圍限制在 0 至 20 之間；選取  $A$ 、 $B$  與  $C$  三個參數範圍後，以每次操作為  $10^6$  次進行擬合，以 Least square 值較小的曲線為依據，可擬合出  $\beta$  與  $\gamma$  值，我們將三類元件利用歸一曲線擬合如圖 5.14 中實線所示。

由圖 5.14(a)可看出 type I 元件溫度於 300 K 至 100 K 溫區中，曲線幾乎呈現為一直線，溫度降至 50 K 以下曲線會逐漸分離。type II 元件在 300 K 至 100 K 溫區符合歸一曲線，由圖 5.8(a)知道 type II 元件 IV 曲線降溫至 140 K 時曲線開始由線性變為非線性，而由圖 5.14(b)也可發現溫度降至 140 K 時曲線開彎曲，由此我們推測歸一曲線的彎曲和 IV 曲線非線性電性傳輸行為有關；type III 元件在 300 K 至 20 K 溫區內符合歸一曲線，溫度接近 60 K 時，曲線開始出現彎曲行為如圖 5.14(c)，而由圖 5.9 我們也可以發現 IV 曲線也在 60 K 時開始呈現非線性，此行為和上述推測相符。然而雖然前面推測 type II 元件可能會因為接面無序影響，使得電場壓縮奈米線效應會不明顯，然而由實驗結果知道，電阻與溫度呈現冪次關係以及歸一擬合曲線可擬合，由此推論 type II 元件電性傳輸由接點電阻與電場壓縮下氧化鋅奈米線所主導。從圖中可以很輕易分辨 type I 元件與 type III 元件，溫度在 50 K 時出現差別，type I 元件會脫離歸一曲線，type III 元件則開始呈現彎曲電性傳輸行為。藉由  $\alpha$  與  $\beta$  關係、歸一曲線的擬合，我們可以明確分辨氧化

鋅奈米線本質與電場壓縮下的電性傳輸。



### 5-4-4 拉廷格液體參數分析

此小節將分析 type II 元件與 type III 元件藉由拉廷格特性擬合的參數  $\alpha$ 、 $\beta$  與  $\gamma$ ，了解這些參數與室溫電阻、功函數間關係，其中  $\alpha$  由電阻與溫度曲線藉由冪次擬合得到， $\beta$  與  $\gamma$  則由 5-4-3 節中歸一曲線擬合得到，其中  $\beta \approx \alpha + 1$ 。由於  $\alpha$  被解釋為系統內平行通道數[5]，而  $\gamma^{-1}$  被解釋為單一通道裡的位障數目，可示意為單一通道裡多個拉廷格液體串聯，兩相間格的拉廷格液體中間的接面數目[5]，理論而言， $\alpha$  值上升代表平行通道數增多，電阻理論應該隨之下降，而  $\gamma^{-1}$  值上升代表通道上位障增多，理論上電子傳輸機率應該變小，電阻應該隨之上升。

由圖 5.15 可知 type II 元件  $\alpha$ 、 $\beta$  與  $\gamma^{-1}$  和室溫電阻關係，其室溫電阻分佈至  $10^8 \Omega$ ， $\alpha$  分佈於 4 至 6 之間， $\beta$  分佈於 5 至 7，隨著室溫電阻上升， $\gamma^{-1}$  分佈於 26 至 100 之間，由圖可知隨著室溫電阻上升， $\alpha$ 、 $\beta$  與  $\gamma^{-1}$  無呈現無規則分佈。

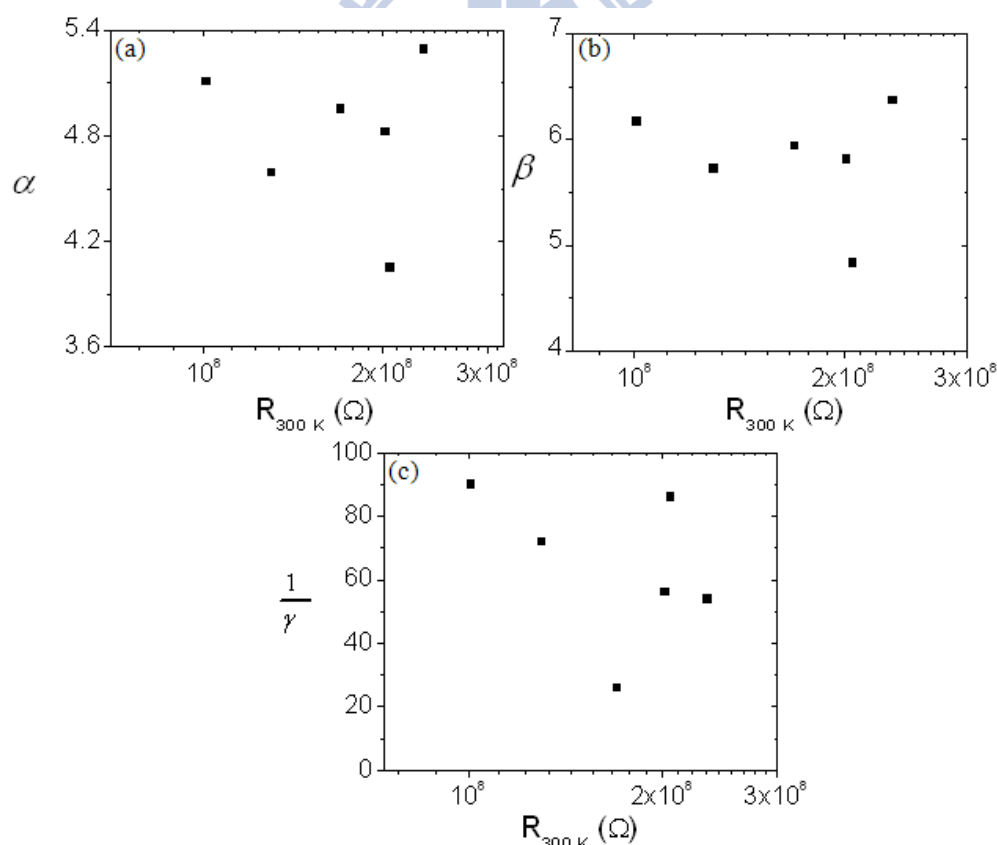


圖 5.15 type II 元件拉廷格液體參數與室溫電阻關係圖(a)參數  $\alpha$ ；(b)參數  $\beta$ ；(c)參數  $\gamma^{-1}$ 。

圖 5.16 為 type III 元件  $\alpha$ 、 $\beta$  與  $\gamma^{-1}$  和室溫電阻關係，室溫電阻分佈為  $10^6 \Omega$  至  $10^7 \Omega$ ， $\alpha$  分佈於 2 至 3 之間， $\beta$  分佈於 3 至 4， $\gamma^{-1}$  分佈範圍於 26 至 100 之間，隨著室溫電阻上升， $\alpha$  與  $\beta$  逐漸下降， $\gamma^{-1}$  則是逐漸上升，符合理論預測趨勢。

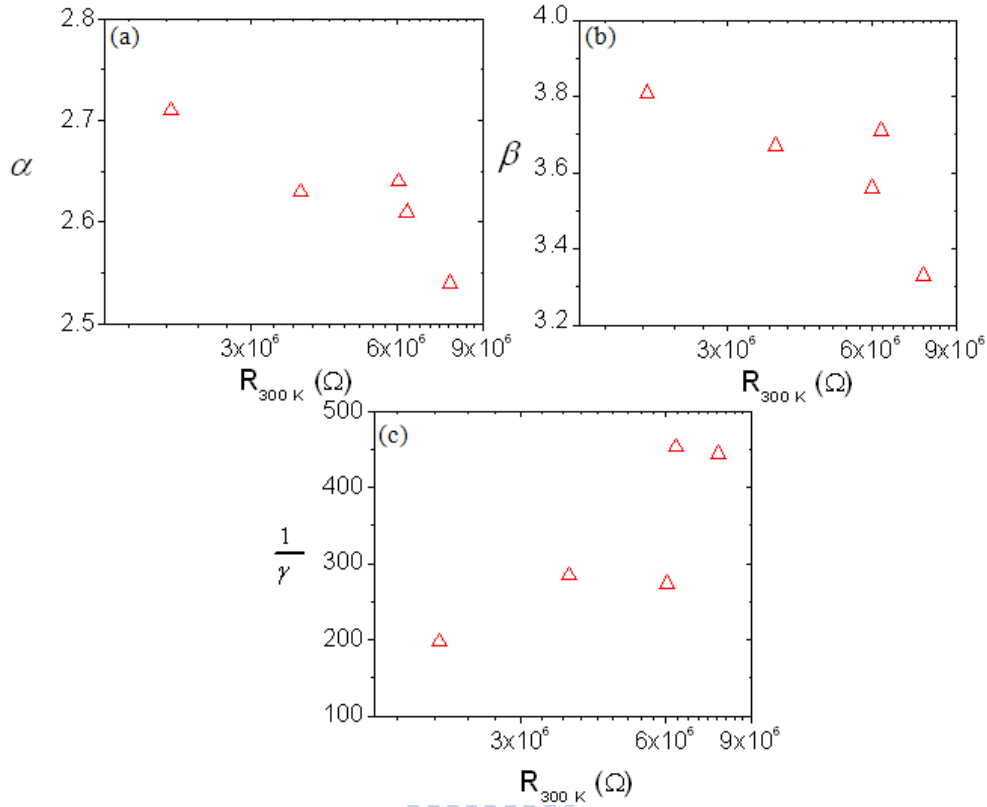


圖 5.16 type III 元件拉廷格液體參數與室溫電阻關係圖(a)參數  $\alpha$ ；(b)參數  $\beta$ ；(c)參數  $\gamma^{-1}$ 。

我們由上述觀察結果可知 type II 元件  $\alpha$  與  $\gamma^{-1}$  參數與室溫電阻趨勢與理論有所出入，由此推測 type II 元件電性傳輸並非單純由拉廷格液體所貢獻。而 type III 元件  $\alpha$  與  $\gamma^{-1}$  參數與室溫電阻趨勢與理論預測相符，由此推測 type III 元件電性傳輸為準一維通道所主導。而我們利用簡單示意圖描述我們所推測的 type II 元件與 type III 元件裡構成的電子系統，如圖 5.17 所示。

圖 5.17(a) 為 type II 元件示意圖，由於源極、汲極與氧化鈦奈米線界面處為蕭特基接觸，使得在源極與汲極下方的奈米線通道受到電場限制，呈現準一維通道，如 5.17(a) 虛線放大圖所示，圖中箭號代表空乏區裡的電場，中間的圓球代表接



點的無序，由於本質氧化鋅奈米線室溫電阻分佈於 $10^6$ 至 $10^7 \Omega$ ，而接元件內接點室溫電阻分佈於 $10^9 \Omega$ 以下，接點電阻特性較本質奈米線特性影響較巨大，然而 type II 元件拉廷格液體參數  $\alpha$ 、 $\beta$  與  $\gamma$  三個參數與室溫電阻關係呈現無規則變化，有此推測由於接點電阻影響使得電性傳輸不完全遵循準一維通道特性。另一方面，圖 5.17(b)為 type III 元件示意圖，虛線放大圖所示箭號代表空乏區電場，由於源極、汲極為鈦與金為直接接觸，所以此接點為歐姆接觸，但中間的鉑電極與氧化鋅奈米線為蕭特基接觸，因此鉑電極下方的奈米線通道會受到空乏區內電場影響，呈現準一維通道特性。

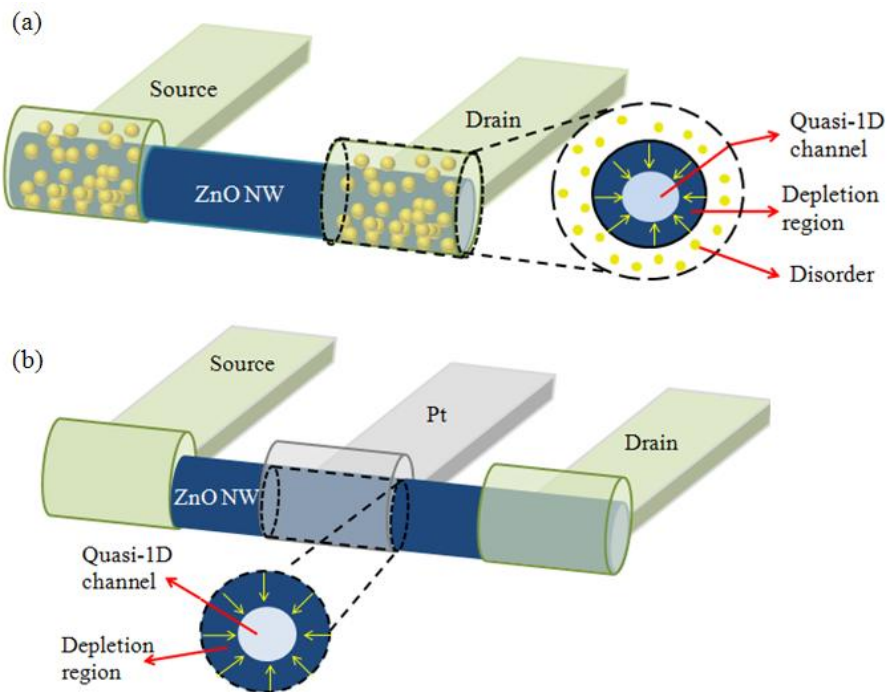


圖 5.17 電子系統示意圖，虛線處為電場壓縮氧化鋅奈米線通道區(a)type II 元件，其中接面處圓球為接點無序，而虛線剖面圖箭號為電場；(b)type III 元件，而虛線剖面圖箭號為電場。

另一方面，由 3-3 節可知蕭特基接觸的空乏區和材料功函數有關，我們試圖藉由分析金屬與半導體的功函數差了解電子穿隧難易度與拉廷格參數的關係；type II 元件蕭特基接觸是由氧化鈦與金電極所構成，由表 5-1 可知兩者的功函數差值為 1 eV，而 type III 元件蕭特基接觸是由鉑與氧化鋅構成，兩者功函數差值

為 1.35 eV; 由圖 5.18(a)、(b) 可知隨著功函數差值增大則元件  $\alpha$  與  $\beta$  平均值漸小，此外，由圖 5.18(c) 可知隨著功函數漸大則  $\gamma^{-1}$  平均值隨之變大。

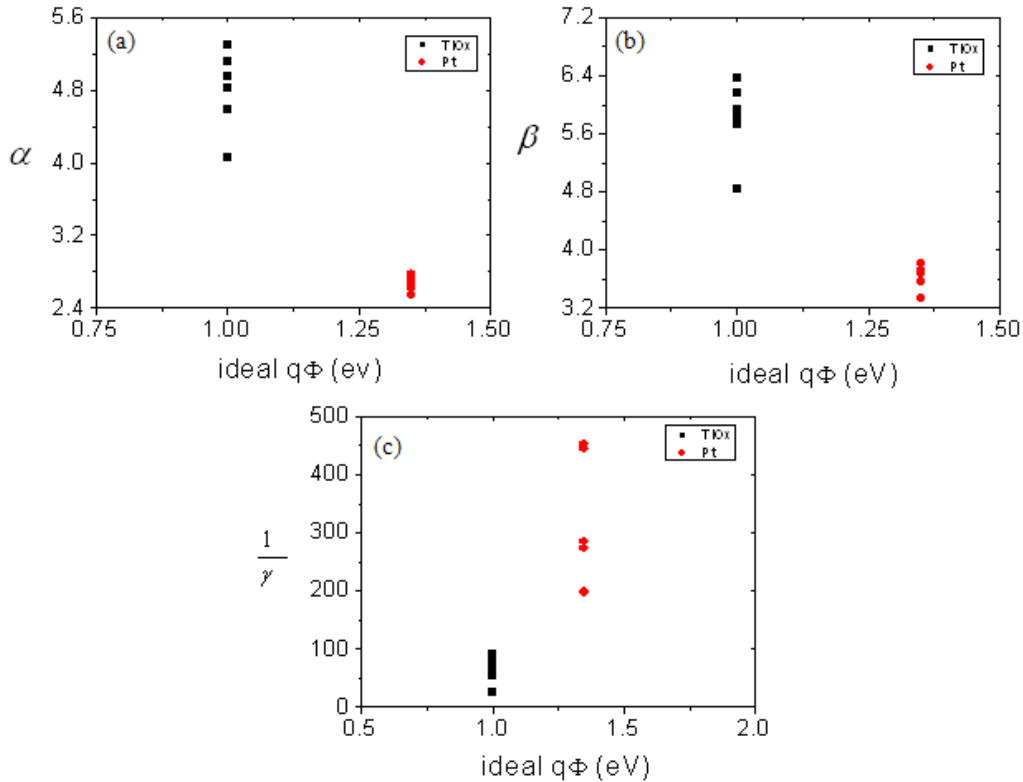


圖 5.18 拉廷格液體參數與蕭特基功函數差值關係(a)參數  $\alpha$  ; (b)參數  $\beta$  ; (c) 參數  $\gamma^{-1}$ 。

藉由本實驗討論知道氧化鋅奈米線的本質與電場壓縮下的電性傳輸，其中本質氧化鋅奈米線符合熱活化傳輸、三維變程跳躍傳輸的電導疊加模型，高溫區可由熱活化傳輸主導，低溫區由三維變程跳躍傳輸主導。分析電場壓縮氧化鋅奈米線元件時發現其電性傳輸遵循拉廷格液體理論，即電阻與溫度、電流與電壓呈現冪次關係，以及實驗數據以  $I/T^{1+\alpha}$  與  $eV/k_B T$  作圖會崩潰至同一曲線上，即歸一曲線。另外一方面，藉由拉廷格液體特性： $\alpha$  與  $\beta$  關係以及歸一曲線，可以明確分辨氧化鋅奈米線本質與電場壓縮下的電性傳輸；然而分析 type II 元件的拉廷格參數與室溫電阻關係圖發現趨勢與理論有所出入，我們推論出此電場壓縮下氧化鋅奈米線元件並非單純拉廷格液體，此類元件電性傳輸由接點電阻串聯準一維奈米

線主導。此外，type III 元件電性傳輸特性符合拉廷格液體理論，且藉由拉廷格液體所擬合參數與室溫電阻趨勢也符合理論預測，由此推論此類元件為準一維奈米通道電性傳輸所主導。

## 參考文獻：

- [1] Y. F. Lin, W. B. Jian, C. P. Wang, Y. W. Suen, Z. Y. Wu, F. R. Chen, J. J. Kai, J. J. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 223117 (2007)
- [2] Y. F. Lin, W. B. Jian, *Nano Lett.* **8**, 3146 (2008)
- [3] 陳姿涵, “接點電阻與不同退火條件下氧化鋅奈米元件電性研究”國立交通大學電子物理研究所碩士論文 (2010)
- [4] 曾祥一, “不同退火環境對氧化鋅摻鈷奈米線的影響”國立交通大學物理研究所碩士論文 (2009)
- [5] M. Monteverde, G. Garbarino, M. Nunez-Regueiro, J. Souletie, C. Acha, X. Jing, L. Lu, Z. W. Pan, S. S. Xie, R. Egger, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 176401 (2006)
- [6] A. Rahman, M. K. Sanyal, *Phys. Rev. B* **76**, 045110 (2007)
- [7] A. Kanda, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, Y. Ootuka, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 036801 (2004)
- [8] G. B. Arfken, H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, 6<sup>th</sup>; Elsevier, Oxford, (2005)
- [9] G. Nemes, *Arch. Math.* **95**, 161 (2010)
- [10] J. D. Yuen, R. Menon, N. E. Coates, E. B. Namdas, S. Cho, S. T. Hannahs, D. Moses, A. Heeger, *Nature* **8**, 571 (2009)

## 第六章 結論

本實驗製程成功利用蕭特基接觸中產生的電場來壓縮氧化鋅奈米線通道，此類電場壓縮奈米線元件電性傳輸別於本質氧化鋅奈米線元件，呈現準一維電性傳輸特性，藉由拉廷格液體理論分析可了解元件內電子傳輸行為。

由先前實驗成果指出，藉由量測 *IV* 曲線可以將元件接點歸類成三類，分為雙邊歐姆接觸、單邊歐姆接觸單變蕭特基接觸或雙邊蕭特基接觸，在分析接點元件時，發現少部分樣品不符合此三類接點元件電性傳輸，即熱活化傳輸與變程跳躍傳輸理論，此少部分元件電阻與溫度呈現特殊的冪次關係，我們推測金與氧化鈦接面處構成蕭特基接觸，由於空乏區內的電場會壓縮奈米線通道，使此系統呈現準一維電子系統特性。

為了研究此類電場壓縮奈米線通道的問題，本實驗製作三種元件：type I 元件電極為雙邊歐姆接觸，所以接點電阻可以忽略，整體電性由本質氧化鋅奈米線所貢獻；type II 元件是延續上述接點元件而製成，藉由熱蒸鍍時通入氧氣，使接點處鈦氧化更完全形成蕭特基接觸，然而 type II 元件可能因為接點無序問題導致室溫電阻過大，使得低溫時無法區分量測系統漏電或樣品訊號；而 type III 元件的製作是為了單純化接點處，先製作一個歐姆接觸的氧化鋅奈米線元件，利用第二次製程在源極與汲極中間蓋上一個鉑電極，使奈米線通道中間處產生一個蕭特基接觸，如此一來接點既不產生無序，又能利用蕭特基接觸空乏區的電場壓縮奈米線通道。

本實驗利用 type I 元件確定本質氧化鋅奈米線電性傳輸，室溫電阻分佈於  $10^6$  至  $10^7 \Omega$ ，高溫區為熱活化傳輸理論主導，低溫區可用為三維變程跳躍傳輸理論主導，type I 元件電性傳輸可以完全由上述兩種理論的電導疊加模型解釋。利用 type II 元件與 type III 元件來確定電場壓縮奈米線通道的電性傳輸，type II 元件室溫電阻分佈於  $10^8 \Omega$ ，type III 元件室溫電阻分佈於  $10^6$  至  $10^8 \Omega$ ，此類電場壓縮奈

米線通道元件電性傳輸遵循拉廷格液體理論，即電阻與溫度、電流與電壓呈現冪次關係，即  $R \propto T^{-\alpha}$  與  $I \propto V^\beta$ ，以及實驗數據以  $I/T^{1+\alpha}$  與  $eV/k_B T$  作圖會崩潰至同一曲線上，即歸一曲線。然而，分析此類電場壓縮奈米線通道元件的室溫電阻與拉廷格參數  $\alpha$ 、 $\beta$  與  $\gamma$  關係圖時，發現 type II 元件趨勢並不符合理論預測，因此我們推論電場壓縮下氧化鋅奈米線元件電性傳輸並非單純由拉廷格液體所貢獻，type II 元件電性傳輸由接點電阻串聯準一維奈米線主導。此外，type III 元件電性傳輸特性符合拉廷格液體理論，且藉由拉廷格液體所擬合參數與室溫電阻趨勢也符合理論預測，由此推論此類元件為準一維奈米線電性傳輸所主導。

