

國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

單一摻鈷氧化鋅奈米柱之電子傳輸行為研究

Electrical transport properties of Single Co:ZnO Nanorod

研究生：蔡孟勳

指導教授：孫建文 博士

中華民國一百年九月

單一摻鈷氧化鋅奈米柱之電子傳輸行為研究

Electrical transport properties of Single Co:ZnO

Nanorod

研 究 生：蔡孟勳

Student : Meng-Hsun Tsai

指導教授：孫建文 博士

Advisor : Dr. Kien-Wen Sun

國 立 交 通 大 學

應用化學系碩士班

碩 士 論 文

A Thesis Submitted to M.S. program, Department of Applied Chemistry

College of Science National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

In

Applied Chemistry

September 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 一 百 年 九 月

單一摻鈷氧化鋅奈米柱之電子傳輸行為研究

學生：蔡孟勳

指導教授：孫建文 教授

國立交通大學應用化學系碩士班

摘要

在本篇論文利用「介電泳動法」將不同濃度的單根摻鈷氧化鋅奈米柱跨接在電極上，並且結合電子束微影技術及聚焦離子束顯微鏡技術製作出單根的電性量測元件，得知在不同摻雜比例的單一摻鈷氧化鋅奈柱之完整電學性質。

從兩點式的電性量測結果可以發現，隨著鈷之參雜濃度提升，奈米柱磁性與電阻也隨之上升，且可以用 BMP 模型獲得一個合理的解釋，接著爲了瞭解此種接觸方法對真實電阻之影響，儘可能避除掉接觸電阻的影響，於是製作出四點式的電性量測元件，利用三種不同的電性量測與計算方式得知單根摻鈷氧化鋅電阻率，由結果得知可製作出良好電極，接觸電阻近乎可忽略。

接下來爲了得之奈米柱之活化能和其在低溫下的電子傳輸行為，對元件進行變溫電性量測，在高溫下，電子的行為將由熱活化傳輸所

主導，且求得奈米柱之活化能約為33.67~27.26meV，且發現在升溫通電流的情形下奈米柱會因為無法承受太高的電流而燒毀或部分結構損毀，隨著溫度下降，電子處在高雜質環境下，容易被許多雜質所束縛住，而改利用Hopping的機制進行電子傳導，由電阻率跟溫度的關係可得知在低溫中並無變程跳躍的導電機制出現，而是由文獻得知是因在低溫中因環境熱能不足而只傳導到D band所造成。

最後，發現氧化鋅奈米柱放置在空氣中經過長時間會造成電阻率升高，其原因來自於奈米柱表面之氧吸附，將原件置入真空中有助於氧之脫附造成電阻率之下降，未來可將奈米柱之表面進行一些修飾，使得奈米柱獲得穩定且長久的電性。



Electrical transport properties of Single Co:ZnO Nanorod

Student: Meng-Hsun Tsai

Advisor: Dr. Kien-wen Sun

M.S. program, Department of Applied Chemistry
National Chiao-Tung University

Abstract

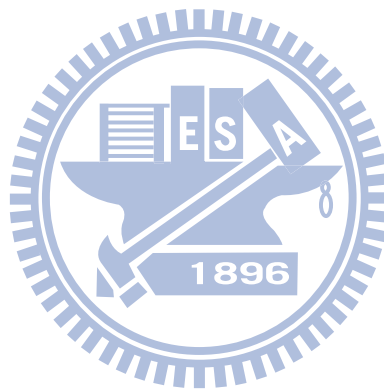
In this thesis, by using e-beam lithography, dielectrophoresis and focused ion beam techniques, we demonstrate methods to manipulate, align and make electrical contacts with a single Co:ZnO nanorod on metal pads. With this technique, we can measure the entire electric properties for ZnO nanorods doped with various ratio of cobalt.

To eliminate the influence of contact resistance and to accurately determine the resistivity of a single nanorod, we devised a four-point-probe contact device. The electrical measurements were analyzed with three different measuring methods to determine the resistivity of the single Co:ZnO nanorod.

In order to investigate the activity energy and electron transport properties at low temperatures, temperature dependent resistivity measurements were carried out room temperature to 80K. At high temperature, the electron transport properties are dominated by thermally

activated mechanism. The activity energy is determined to be 33.67~27.26meV. At low temperature, electrons are localized by the impurities and the nearest-neighbor hopping mechanism dominates the carrier transport at low temperature.

When the ZnO nanorods were exposed under air for long time, the resistivity of ZnO nanorods was found to increase due to the oxygen absorption on surface.



致 謝

碩班生活兩年一下就過去了，這兩年中遭遇各種難題和挫折，但在各位實驗室的同人幫忙下，將難題一一克服，也在解決問題當中，我也獲得成長。

首先先感謝指導教授孫建文老師，給予我題目的方向跟碰到問題時的提醒，也耐心的等候我們實驗，不刁難而默默給予幫助;感謝玉麟學長教導和幫助我很多，不管事實驗上、GGC、電腦…各方面都給我全力的協助;感謝老科學長，近乎像技術員了，E-beam的擔保人帶wet bench、鍍E-gun、長CVD…太多了吧!整個是個好人，感謝昭凱學長，不厭其煩的幫我FIB，感謝政元學長給我題目的方向，平時也為我解答我所不懂的地方，也熱心的幫我搬家，接著當然感謝同屆的夥伴，林新欽在碩一時跟我一起詐騙彭詩翔的錢，功課上也經常靠他，雖然碩二他就單飛，然後還超早走，彭詩翔則是身上學到GGC，電動電動在電動，但靠他朋友對我的實驗有莫大的幫助，所以學術上還是幫到一點忙XD我的碩班生活若沒有各位的幫忙，我想我無法度過這麼多的難關和順利的畢業了，很開心我當初選擇了這裡，帶給我這麼多開心的回憶。最後感謝我的家人，給予我精神上與經濟上的全力支持，平時也很關心我，也感謝我全部的朋友，新認識的或是老朋友，陪我度過了這一切，感謝大家，讓我度過這愉快的兩年。

目 錄

	頁次
中文摘要	I
英文摘要	III
致謝.....	V
目錄	VI
圖目錄	VIII
表目錄	X

內容

第一章 緒論.....	1
1-1 氧化鋅的結構與基本性質.....	1
1-1-1 寬能帶隙半導體特性.....	1
1-2 稀磁半導體.....	3
1-2-1 稀磁半導體簡介.....	3
1-2-2 自旋電子學與稀磁半導體	4
1-2-3 居里溫度的預測	5
1-2-4 磁性來源	6
1-2-5 Co 摻雜 ZnO	7
1-3 接觸與電性傳輸之性質.....	8
1-3-1 半導體和金屬間的接觸行為(Contact).....	8
1-3-2 熱活化傳輸理論.....	9
1-4 研究動機.....	14

參考文獻.....	20
第二章 研究設備與原理.....	22
2-1 半導體微影技術.....	22
2-2 電子束微影物理機制與現象.....	25
2-3 電子束微影系統.....	27
2-4 金屬鍍膜.....	30
2-4-2 電子束蒸鍍法.....	31
參考文獻.....	37
第三章 研究方法與樣品製備.....	38
3-1 樣品.....	38
3-2 氧化鋅參雜鈷奈米柱之電性量測元件製作.....	40
3-2-1 金屬電極設計.....	40
3-2-2 定位電極設計.....	41
3-2-3 基板準備與清洗.....	41
3-2-4 電子阻劑的塗佈.....	42
3-2-5 電子束微影及顯影.....	42
3-2-6 金屬電極的蒸鍍.....	43
3-3 介電泳動法(Dielectrophoresis)-奈米操控術[3.2].....	44
3-3-1 介電泳動(Dielectrophoresis).....	44
3-3-2 介電泳動法在奈米操控上的應用.....	45
3-3-3 分散摻鈷氧化鋅奈米柱.....	46
3-3-4 利用介電泳動來操控摻鈷氧化鋅奈米柱.....	46
3-4 樣品電性量測技術.....	47
3-4-1 定位.....	47
3-4-2 聚焦離子顯微鏡(FIB)用於量測單根摻鈷氧化鋅奈米柱.....	48
3-4-3 變溫系統搭配兩點探針電性量測系統(KEITHLEY 6430).....	49
參考文獻.....	61



第四章 實驗結果與討論.....	62
4-1 兩點式電極之電性量測.....	63
4-1-1 兩點式電極之電性數據分析.....	64
4-2 四點式電極之電性量測.....	66
4-2-1 四點點探量測結果.....	66
4-2-2 四點點探計算結果.....	67
4-3 變溫電性量測及探討.....	69
4-3-1 降低溫之電性量測.....	69
4-3-2 升溫之電性量測.....	72
4-4 探討氧化鋅奈米柱表面之氧吸附及脫附.....	73
參考文獻:.....	92
第五章 結論.....	93



圖 1-1 纖維鋅礦的六角結構.....	15
圖 1-2 激子束縛能隨著能帶增加的分佈.....	16
圖 1-3 多種材料由 Dietl 理論計算所得的居里溫度.....	16
圖 1-4 磁性半導體、稀磁半導體、非磁性半導體之比較.....	17
圖 1-5 束縛磁極化子模型示意圖.....	17
圖 1-6 (左)蕭基能障高 (右)歐姆接觸.....	18
圖 1-7 電子在擁有足夠的動能下從一侷域態跳躍到最近的侷域態....	18
圖 1-8 在更低溫下，電子長距離跳躍至另一侷域態.....	18
圖 1-9 NNH 與 VRH 兩種跳躍傳導機制比較圖.....	19
圖 1-10 (a) Mott VRH 的示意圖，費米能階附近的狀態密度函數為固定常數， (b) ES VRH 的示意圖，費米能階附近的狀態密度函數為拋物線函數，其中 Δ_{CG} 為庫倫能隙大小.....	19
圖 2-1 各類曝光技術未來實際應用的可能性.....	33
圖 2-2 正負光阻曝光顯影後之差別.....	34
圖 2-3 受曝阻劑的分子鏈斷裂，減少分子量.....	34
圖 2-4 電子束激發之光與粒子.....	35
圖 2-5 蒙地卡羅計算電子曝光軌跡.....	35
圖 2-6 電子光學柱內部構造.....	36

圖 2-7 電子束聚焦原理	36
圖 2-8 以耐火金屬線圈及加熱源做鋁的蒸鍍	37
圖 2-9 電子束蒸鍍系統	37
圖 3-1(a)ZnO 和樣品 A、B、C、D 的 M-H 圖。	50
(b)樣品 A、B、C 和 D 磁滯部分的放大圖。	50
(c)樣品 A、B、C 和 D 摻雜量對飽和磁化率做圖	50
圖 3-2 兩點電極設計圖-1.....	51
圖 3-3 兩點電極設計圖-2.....	51
圖 3-4 四點電極設計圖	52
圖 3-5 定位用 crossmark.....	52
圖 3-6 絕緣層電性測試	53
圖 3-7 Els 7500 EX.....	53
圖 3-8 電子槍蒸鍍系統	54
圖 3-9 電極-1 完成.....	54
圖 3-10 電極-2 完成.....	55
圖 3-11 蒸鍍、舉離等電極製程	56
圖 3-12 應用「介電泳動」現象的一個簡單裝置。在此側視圖中，一旦 外加 偏壓跨接於兩電極上，不均勻的電場就會形成，如同圖中代 表電力 線的曲線組所示。於是基板表面上的液滴(未畫於圖內)裡面， 就會 發生各個懸浮微粒的介電泳動。	57
圖 3-13(a)單一電偶於非均勻電場中々(b)介電常數為 ϵ_2 的對稱球體於非 均勻電場中。其中假設外加非均勻電場的尺度遠大於球體半徑..	57
圖 3-15 Agilent 33220A Function/Arbitrary Waveform Generator	58
圖 3-16 聚焦離子顯微鏡系統	59
圖 3-17 奈米柱 FIB 前後之 SEM 圖	59
圖 3-18 KEITHLEY 6430 Sub-Femtoamp Remote Source Meter	60
圖 3-19 Linkam THMS600 Heating andFreezing Stage	60
圖 3-20 Cryogenics Probe Station- CG-196 低溫電性量測系統.....	61
圖 4-1 樣品元件示意圖	62
圖 4-2 Pure 之 SEM 圖.....	75
圖 4-3 Pure 之 I-V Curve	75
圖 4-4 樣品 A 之 SEM 圖.....	76
圖 4-5 樣品 A 之 I-V Curve	76
圖 4-6 樣品 B 之 SEM 圖.....	77
圖 4-7 樣品 B 之 I-V Curve	77
圖 4-8 樣品 c 之 SEM 圖	78
圖 4-9 樣品 C 之 I-V Curve	78
圖 4-10 單根 ZnO 奈米柱之四點式點探電性量測示意圖.....	79

圖 4-11 兩點量測與四點量測之電流電壓曲線	79
圖 4-12 點探量測時的電壓與電阻情形	80
圖 4-13 利用四點式電極量測單根奈米線	80
圖 4-14 四點式單根 ZnO 奈米線量測元件之電極編號.....	81
圖 4-15 降溫量測的樣品 A.....	82
圖 4-16 樣品 A 之降溫電流電壓特性曲線圖.....	82
圖 4-17 樣品 A 之 $\ln R$ 對 $1/T$ 作圖	83
圖 4-18 樣品 A 兩段活化能之比較.....	83
圖 4-19 降溫量測的樣品 B.....	84
圖 4-20 樣品 B 之降溫電流電壓特性曲線圖.....	84
圖 4-21 樣品 B 之 $\ln R$ 對 $1/T$ 作圖	85
圖 4-22 樣品 B 兩段活化能之比較.....	85
圖 4-23 降溫量測的樣品 C.....	86
圖 4-24 樣品 C 之降溫電流電壓特性曲線圖.....	86
圖 4-25 樣品 C 之 $\ln R$ 對 $1/T$ 作圖	87
圖 4-26 樣品 C 兩段活化能之比較.....	87
圖 4-27 電子 DOS 圖， μ 為費米能階， E_1 為電子從費米能階(μ_F)由熱激發的方式激發至導電帶所需的能量， E_2 為電子由費米能階熱激發至較高的雜質(D)能帶所需的能量， μ 與較低的雜質能階 D 非常靠近，所以沒有畫出(E_3).....	88
圖 4-28 通氮氣變溫電性量測情形	88
圖 4-29 樣品 A 之升溫電流-電壓特性曲線圖與活化能圖.....	89
圖 4-30 樣品 A 之升溫冷卻後之電流電壓特性曲線圖.....	89
圖 4-31 樣品 C 燒毀之 SEM.....	90
圖 4-32 樣品 C 放置三禮拜後的電性比較圖	90
圖 4-33 真空對樣品 C 之電性影響	91
圖 4-34 Zn-rich 和 oxygen-rich 示意圖	91

表目錄

表1-1 第一列過渡元素氧化物的晶場穩定能.....	8
表2.1 各微影技術比較.....	25
表3-1 感應耦合電漿質譜分析儀得到的元素組成.....	39
表 4-1.....	65
表4-2.....	72

第一章 緒論

1-1 氧化鋅的結構與基本性質

氧化鋅(Zinc Oxide, ZnO)是近年來被廣泛研究的材料之一。為II-VI族金屬氧化物，氧化鋅的本徵性缺陷(intrinsic defects)為氧空位和鋅格隙原子(interstitial zinc atoms)，讓氧化鋅成為n-type 的導電性質，二種缺陷所造成的能階有所不同，如鋅晶隙為淺層施體 (shallow donor) [1.1]，氧空位為深層施體 (deep donor) [1.2]。在室溫下難溶於水或乙醇裡(1.6×10^{-5} g/L)，但溶於酸、氫氧化鈉、氯化銨等溶液中，呈現白色固體狀，具有極高的熔點(1975°C)和熱穩定性，密度為 5.6 g/cm^3 ，為wurtzite結構(圖1-1)[1.3]，其相堆疊的層狀以O原子，ABABA...重複，為hexagonal close packed (hcp)基礎結構，晶格常數 $a=0.325 \text{ nm}$ ， $c=0.521 \text{ nm}$ ， c/a 的比值為1.603。每個鋅(氧)原子旁邊都有四個氧(鋅)原子圍繞，此結構具有很好的化學和機械方面的穩定性，和良好的熱傳導性，而且可以很低的溫度成長較便宜的基板上(如玻璃)。

1-1-1 寬能帶隙半導體特性

在固態物理學中，半導體晶體結構的電子由於受到晶格週期性位勢(periodic potential)散射，部份波段因破壞性干涉形成能隙(energy gap)，

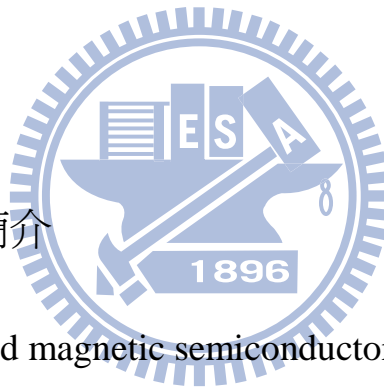
導致電子的色散關係(dispersion relation)呈帶狀分佈，此即電子能帶結構 (electronic band structures)。半導體的價帶 (valence band) 頂端至傳導帶 (conduction band) 底端的能量差，就稱能帶隙 (energy band gap)。而寬能帶隙 (Wide energy band gap) 半導體材料，顧名思義，其能帶隙較一般傳統半導體更大。這類寬能帶隙半導體材料具有獨特的電學與光學特性，使其成為新穎的光電元件材料之一。此類材料在電子電洞對 (electron-holepairs) 下產生的熱能較矽材料少許多，足以到數個數量級 (order) 的差別，這特性有助於P型或N型半導體元件，在高溫下仍能維持材料本有的特性，不因溫度變化而破壞元件。例如發光二極體 (Light-emitting Diodes, LEDs) 就有利用氧化鋅或氮化鎵這類材料 (直接能隙特性) 去製造，利用直接能隙的特性還能確保其充沛的發光效率。

而氧化鋅擁有極寬大的直接能隙($E_g = 3.4 \text{ eV}$)，比非直接能隙半導體產生的有效量光子多，因此被廣泛應用在綠光、紫外光的一些光電元件上，如光電二極管(photodiodes) 或光偵測器(photodetectors)[1.4]。ZnO擁有特別的性質而到受矚目的原因。另一個吸引人的優點，是這類寬能隙半導體在室溫下激子的效應，如激子在窄能隙半導體砷化鎵中，束縛能只有約4 meV(圖1-2)[1.5]，這樣的激子束縛能比室溫熱能 ($k_B T \sim 26 \text{ meV}$) 要低許多，為解決這樣的問題，需要做出量子井

GaAs/Al_xGa_{1-x}As去限制激子行爲以達到更高的激子束縛能，氧化鋅激子束縛能（exciton binding energy）約爲60 meV，所以在室溫或更高溫度下也能穩定的發光。且在室溫下可激發出紫外光，同時也有極高的穿透率和導電率，加上擁有良好的光性、電性與壓電性質，且材料在最近的研究發展，不論是背景導電率的控制或者是p-type doping 都有很大的突破，也因此被期待應用於紫外光發光源，透明高功率電子元件，表面聲波元件，和自旋功能性元件，有極大的潛力。

1-2 稀磁半導體

1-2-1 稀磁半導體簡介



稀磁半導體（Diluted magnetic semiconductors，DMS）是種非磁性半導體中的原子被過渡金屬元素（transition metals，TM）部分取代後形成的帶有磁性半導體，且過渡金屬元素均勻分散於基材中且沒有團簇(clusters)或析出(precipitate)的現象，半導體將被賦予磁性，整體呈現類似稀薄溶液的狀態，故稱爲稀磁半導體，這類稀磁半導體在光性、電性跟磁性具有非常獨特的性質，例如增強磁光效應、反常霍爾效應和巨負磁電阻效應...等。Co/ZnO同時也稀磁半導體材料。同時具有半導體和磁性的性質，在一種材料中同時應用電子電荷和自旋兩種自

由度，因而引起學者們的廣泛關注。目前對稀磁半導體是否具有鐵磁性有了一定的共識，可從載子的角度把DMS 分為三個區，載子濃度較大在金屬區時具有室溫鐵磁性，且磁性與載子濃度有關，屬於載子誘導模型；載子濃度較小屬於絕緣區時也具有室溫鐵磁性，磁性與氧空位濃度有關，符合束縛磁極化子(BMP)模型；載子濃度處於中間區時則無磁性因為有磁性原子進入半導體中。

1-2-2 自旋電子學與稀磁半導體

自旋電子學(spintronic)具有電子的自旋與電荷，也就是磁與電之兩大特性，且研究與應用已經成為目前科學發展研究的主流領域之一，自旋電子元件當初發展之目的，期望可在單一電子元件之中，同時操控電子的自旋態及電荷態，藉以提升自旋電子元件的應用程度。而稀磁半導體則是目前研究的材料之中最熱門的自旋電子元件材料之一。當傳導電子通過稀磁性半導體時，會和稀磁性半導體內磁性原子之外層電子產生交互作用，使得通過的傳導電子能擁有相同的自旋極化方向，使得稀磁性半導體擁有高的電子自旋極化率(spín polarization)，此為稀磁半導體的一大優勢。另外，稀磁半導體也具有十足的潛力將自旋電子元件和半導體製程做整合，再加上目前有許多關於稀磁半導體的物理機制尚未完全理解，因此近年來吸引了眾多研究團隊加入稀

磁半導體的研究行列。

1-2-3 居里溫度的預測

在稀磁半導體中，居里溫度的提升一直是研究上重要的議題。所謂的居里溫度，就是磁性材料中鐵磁態與順磁態的轉換溫度點，也就是說磁性物質在到達一定溫度後會失去磁性，該點溫度稱之為居里溫度。當溫度超過居里溫度時為順磁(paramagnetic state)。反之，當溫度低於居里溫度時為鐵磁(ferromagnetic state)。且稀磁半導體的居里溫度必須高於室溫才有其真正的應用價值。不過一開始發現的稀磁半導體材料居里溫度(T_c)都不高，大多在50K以下。因此研究的方向大多在提高其 T_c 。隨著越來越多科學家們投入這塊領域，許多高 T_c 的稀磁半導體也逐漸被發現。在2000年時，由Dietl等人利用平均場理論來預測具有高居里溫度潛力稀磁半導體材料，所謂「平均場理論」即是指在計算平均此材料中載子所貢獻的磁場與電場，把載子多體的理論計算，經由統計方法轉變為單體的理論計算，來預測許多材料之居里溫度，理論模型的基礎假設在居里溫度範圍內之磁導量和溫度之關係(圖1-3)[1.6]。可以看出摻雜Mn的GaN是具有潛力成為高居里溫度的稀磁半導體。其中對GaAs的預測與當時實驗結果相符，而氧化鋅則是被預測有機會將居里溫度提升至室溫以上的半導體基材，此篇報導使得

近年來氧化鋅稀磁性半導體的研究相當熱門。

1-2-4 磁性來源

氧化鋅摻雜其他過渡元素之鐵磁性的來源一般而言可分為兩大派理論，一是認為其鐵磁性來自載子的交換(carrier-mediated exchange)，代表的有雙交換理論；另一派則認為鐵磁性是透過缺陷來調節，以形成束縛磁極化子(bound magnetic polarons，BMPs)為其代表。雙交換理論一般而言，是以氧為中間媒介，兩個不同價態的過渡金屬離子之間的交換。而載子調節的雙交換理論是由Sato 團隊提出[1.7]，將氧換成了自由載子(電洞或電子)當做中間媒介，磁性離子和載子做交換，電子可以到達過渡金屬的d 軌域上，相鄰的磁性離子透過載子的調節，使得軌域上的電子處在相同的自狀態而有較低能量，處在穩定的狀態下。這理論的優點在於可以同時解釋n 型和p 型稀磁半導體鐵磁性的來源，不過這理論強調較高的載子和摻雜濃度，對於低濃度摻雜的氧化鋅還無法給出一個完善的解釋。而束縛磁極化子便是Coey 團隊針對低濃度摻雜所提出的理論[1.8]。結構上的缺陷，將電子束縛在特定的區域中，並且和此區域的磁性離子產生交互作用而行成束縛磁極化子，這種作用會在極化子周圍產生磁場使得週遭磁性離子的自旋朝同一方向排列，成為一整個磁極化子團簇，而出現鐵磁性性質(圖1-4、

5)。這個理論強調缺陷濃度的重要性，需要一定的缺陷濃度才會形成磁極化子，出現鐵磁性。但這兩種理論目前都只有部份經由實驗證實，仍然有許多解釋不了的地方，哪一種理論適合解釋ZnO 稀磁半導體的鐵磁性的來源，還有需要更多的實驗和研究來佐證。

1-2-5 Co摻雜ZnO

摻雜過度元素的ZnO有希望成為高居里溫度的稀磁半導體。然而ZnO中Zn的四配位環境並不一定適合每種正二價的過渡元素，大部分過度元素比較傾向於處在六配位環境，因其擁有較大的晶場穩定能(Crystal field stabilization energies, CFSE)，表1-2為第一列過渡元素氧化物的晶場穩定能[1.9]。以Co為例，六配位的CFSE比四配位來的大，CoO就是在六配位環境。另外，Co₃O₄也是常見的Co氧化物，而當中六配位和四配位環境都存在，六配位上多得到的CFSE可以用來穩定四配位環境的Co。上面兩個例子看來，Co的確較偏向在六配位環境中。從此可看出要讓Co摻雜進ZnO四配位是件不容易的事情，也有可能使氧化物雜質產生。雖然困難，過渡元素摻雜ZnO依然吸引許多科學家投入研究的行列。如何判定Co 是否有摻雜進氧化鋅中，有下列幾個方法：1.XRD:在[002]方向會隨摻雜比例的上升，而有明顯的下降。2.顏色：六配位的鈷為粉紅色，四配位的鈷為綠色，且摻雜比例

愈高愈綠[1.10]。3.PL 光譜：鈷會造成d-d transition 故會在紅光區產生訊號。

表1-1 第一列過渡元素氧化物的 晶場穩定能(kJmol ⁻¹) 39 ion	Octahedral stabilization		tetrahedral stabilization
	d	Energy (kJmol ⁻¹)	Energy (kJmol ⁻¹)
Ti ³⁺	d1	87.4	58.5
V ³⁺	d2	160.1	106.6
Cr ³⁺	d3	224.5	66.9
Mn ³⁺	d4	135.4	40.1
Fe ³⁺	d5	0	0
Mn ²⁺	d5	0	0
Fe ²⁺	d6	49.7	33.0
Co ²⁺	d7	92.8	61.9
Ni ²⁺	d8	122.1	35.9
Cu ²⁺	d9	90.3	26.8

1-3 接觸與電性傳輸之性質

1-3-1 半導體和金屬間的接觸行為(Contact)

在研究半導體電性時，半導體與電極金屬之間的接觸contact有著非常重要的角色。為了瞭解半導體的本質的特性(intrinsic properties)，例如電性，那麼歐姆接觸(ohmic contact)會是比较好的接觸(contact)。一

般而言半導體與金屬電極之間形成的接觸(contact)有分為兩種(1) 歐姆接觸(ohmic contact) (2) 蕭基接觸(Schottkycontact)；這兩種接觸的分別取決於多數載子的種類(例如：電子或電洞)，及金屬電極、半導體奈米柱之間功函數work-function (ψ) 的差異。例如以一個p 型半導體來說，其功函數(work-function) (ψ_p)，假設比金屬電極之功函數(work-function) (ψ_M)大，意即(ψ_p)> (ψ_M)，那麼所形成的接觸(contact)便稱之為蕭基接觸(Schottky contact)；反之，若(ψ_p)< (ψ_M)，所形成的接觸(contact)稱之為歐姆接觸(ohmiccontact)。圖1-6 為說明蕭基能障(Schottky barrier)和歐姆接觸(ohmic contact)[1.11]。



1-3-2 熱活化傳輸理論

在摻雜過本質半導體中，電子在高溫及室溫的傳輸經常使用熱活化傳輸理論來分析說明[1.12]，由熱激發造成的電子由雜質能帶躍遷至導電帶的傳輸行為，半導體之中摻雜入施體或受體雜質原子將會改變材料之中電子與電洞的分佈。由於費米能階與分佈函數之間是相關連的，因此摻入雜質原子時，費米能階也將改變。以n型半導體為例，傳導帶之中電子的能量分佈可藉由以下方程式來表示

$$n(E) = g_c(E) f_F(E) \quad (1)$$

$g_c(E)$ 為允許的量子狀態密度， $f_F(E)$ 則是狀態被電子所佔據的機率，由

費米-德芮克機率函數表示。

在波茲曼近似下 ($E_c - E_F \gg kT$)， $f_E(E)$ 可被近似如下

$$f_F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_F)}{kT}}} \cong e^{\frac{-(E-E_F)}{kT}} \quad (2)$$

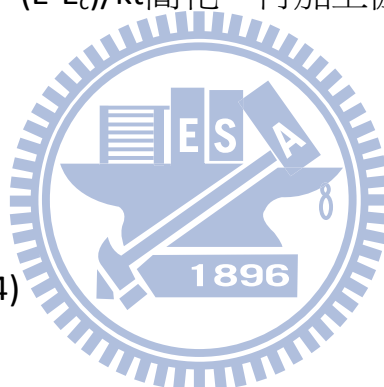
在傳導帶中的電子濃度將由電子能量分佈積分得到，

$$n = \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) f_F(E) dE = \int_{E_c}^{\infty} \frac{4\pi(2m_n^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{E - E_c} e^{\frac{-(E-E_c)}{kT}} dE \quad (3)$$

此時利用變數變換令 $\eta=(E-E_c)/kT$ 簡化，再加上伽瑪函數 (gamma function)

$$\int_0^{\infty} \eta^{\frac{1}{2}} e^{-\eta} d\eta = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

(4)



可將式子 (3) 整理為

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-(E_c - E_F)}{kT}} = N_c e^{\frac{-(E_c - E_F)}{kT}} \quad (5)$$

其中 N_c 為傳導帶等效狀態密度函數。

假設摻雜的施體濃度為 N_d ，因吸收熱能而解離成正離子的濃度為 N_d^+ ，

二濃度的關係如下式子

$$N_d^+ = \frac{N_d}{1 + g_D e^{\frac{E_F - E_d}{kT}}} \quad (6)$$

g_D 稱為施體的基態簡併數 (ground-state degeneracy)。在 n 形半導

體下，對電子而言，每一個施體能階可接受二個不同的自旋方向，則有兩種不同的量子狀態，因此在這gD 用二帶入。

由半導體為電中性，則 $n+N_a^- = p+N_d^+$ ，在n 型半導體的假設下，摻雜的受體濃度 N_a 為零，而 N_a^- 也為零

$$n = p + N_d^+ \cong N_d^+ \quad (7)$$

綜合 (.5)、(6) 和上述方程式則可得到

$$n = N_c e^{\frac{-(E_c - E_F)}{kT}} \cong \frac{N_d}{1 + 2e^{\frac{-(E_d - E_F)}{kT}}} \quad (8)$$

當在 $N_d > N_a \gg \frac{1}{2} N_c \exp\left(\frac{-(E_c - E_d)}{kT}\right)$

$$n \cong \left(\frac{N_d - N_a}{2N_a}\right) N_c e^{\frac{-(E_c - E_d)}{kT}} = \left(\frac{N_d - N_a}{2N_a}\right) N_c e^{\frac{-(E_A)}{kT}} \quad (9)$$

其中 $E_A = E_c - E_d$ ， E_A 稱為活化能。

半導體外加電場下，電荷因電場而產生漂移電流 (drift current)，

$$J_{drift} = e(\mu_n n + \mu_p p) E \quad (10)$$

因為是 n 型半導體，因此上式可簡化如下

$$J_{drift} = e\mu_n n E = \sigma E = \frac{E}{\rho} \quad (11)$$

其中e是電子的電荷量，E是電場， ρ 與 σ 分別代表電阻率及導電率，

而 μ_n 稱為電子遷移率，在此推導下我們假設 μ_n 為一個定值。

依據歐姆定義 與方程式 (9) 和 (11) 可整理出電阻與溫度的關係式

$$R = R_0 \exp(E_A/kT)$$

其中 R_0 為物質的電阻常數。上述方程式表示施體電子因吸收熱能活化而解離，電子跳躍至傳導帶，使得半導體的電阻將與溫度的倒數成指數關係。

1-3-3跳躍電導 (hopping conduction)

在低摻雜半導體中，少量雜質的缺陷會使得雜質電子波函數處於侷域化狀態，而當在低溫的情況下，環境所提供的熱能已經不足以讓電子躍升至導電帶，相對的電子在雜質能帶的兩個局域態做跳躍所需較少的能量，藉由吸收聲子的能量進行傳導，從導帶導電(band conduction) 機制轉換成雜質能帶中的跳躍傳導(hopping conduction)，跳躍傳導又可以分成近鄰跳躍(NNH)、Mott 變程跳躍(Mott VRH)[1.13]和 Efros-Shklovskii 變程跳躍(ES VRH)[1.14]

(a) 近鄰跳躍(nearest-neighbor hopping NNH)

近鄰傳導為跳躍傳導最簡單的形式，就是在兩個距離最相近能階間的傳導現象(圖1-7)，發生的機制是終點端一定是空狀態，電子才能從一個狀態跳至另一個狀態，而終點端是否為空狀態的機率決定於其能量和費米能階的差距，對應到不同的溫度指數係數:

$$\sigma = \sigma_b + \sigma_h = \sigma_{b0} \exp\left(-\frac{\epsilon_b}{T}\right) + \sigma_{h0} \exp\left(-\frac{\epsilon_h}{T}\right)$$

其中 $\epsilon_b \gg \epsilon_h$ 、 $\sigma_{b0} \gg \sigma_{h0}$ 。 σ_b 代表淺層雜質半導體常見的能帶導電項，是由熱能提供能量讓電子從雜質能階躍至導電帶，主要是控制材料在較高溫區的導電性質。隨著溫度的降低，因為熱能不夠，近鄰跳躍傳導項逐漸佔據優勢，電阻率就不再快速地上升，這兩種導電機制的分界線，其關係式可之 $\ln(\sigma)$ 與 $\frac{1}{T}$ 成正比。

(b) 變程跳躍(variable-range hopping VRH)

當環境的溫度降至更低時，會讓在近鄰雜質之間的空態數量急遽變少，導致近鄰跳躍的傳導機制因為溫度過低而停止。1984年Mott首先提出電子在侷域態跳躍的距離會隨著溫度降低而增加(圖1-8)[16]，假設存在兩個位於費米能階附近且能量相差極小的局域態，電子在這兩個狀態做跳躍的機制就越來重要(圖1-9)。

Mott所提出的Mott 變程跳躍(Mott VRH) 電導率可以表示為:

$$\sigma = \sigma_{M0} \exp\left(-\frac{T_M}{T}\right)^{1/4} \quad T_M = \frac{1}{k_B g(\epsilon) \xi^d}$$

T_0 為一參考值，且 $T \ll T_0$ ，Mott所考慮的三維系統，其電導率與溫度的四分之一次方成正比，因此又被稱作為 Mott's $T^{1/4}$ law，若改成維度為二維或一維的系統時，公式依然很接近，以 d 代表系統的維度，則電導率可以改寫為:

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

在 Mott 提出後沒隔幾年，Efros 和Shklovskii 接著提出進一步的觀點，他們認為庫倫交互作用會影響費米能階附近的狀態密度函數，和能量形成一個拋物線的關係(圖1-10)，因此 Efros 和Shklovskii 認為在溫度極低的情況下，因為狀態密度改變而使得電導率跟溫度的關係和Mott的不同：

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

1-4 研究動機

氧化鋅 (ZnO) 為一種金屬氧化物型的材料，在室溫下是具有極寬能隙的直接能隙半導體，且具有較高的激子束縛能，比其他半導體材料高出許多，因此在室溫下發光效率比其他材料高出許多。而摻鈷氧化鋅為一稀磁半導體，有著增強磁光效應、反常霍爾效應和巨負磁電，氧化鋅的一維奈米結構近年也被大量的研究，不論是在磁、光、電性質上都有大料的研究。稀磁性半導體之鐵磁材料在室溫下具有很大的發展潛力，且之前已有許多文獻做過塊材氧化鋅之性質研究，而想了解，用簡單且便宜的水熱法生長出的Co:ZnO奈米柱，其一維奈米結構之電學性質與其他方式生長或與塊材有無差別，在現今的各種元件裡，許多都運用到磁性作為記憶元件，如硬碟內讀寫的0、1輸出入，甚至微波元件都是運用磁性材料。若能控制摻雜雜質濃度、

樣品之穩定品質或其他參數，去調變其材料之發光等特性，將使其具有更廣泛的應用性。在未來，可將半導體元件與磁性元件做一結合，則將成為磁性元件奈米材料的一大利器。

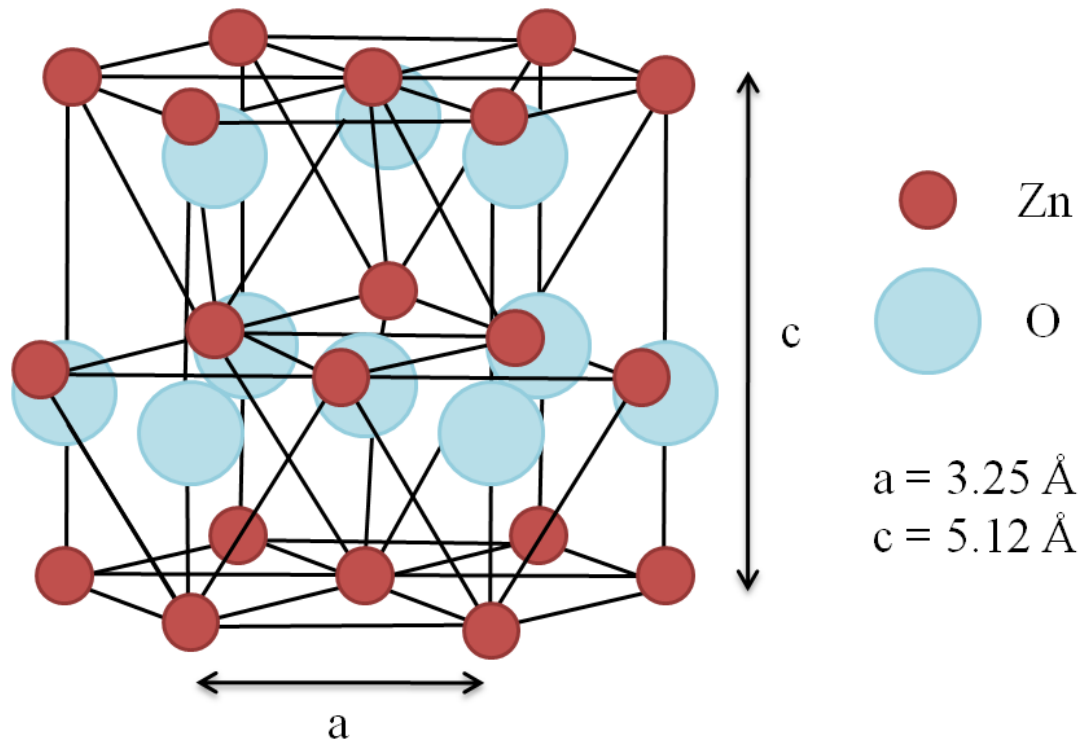


圖1-1纖維鋅礦的六角結構

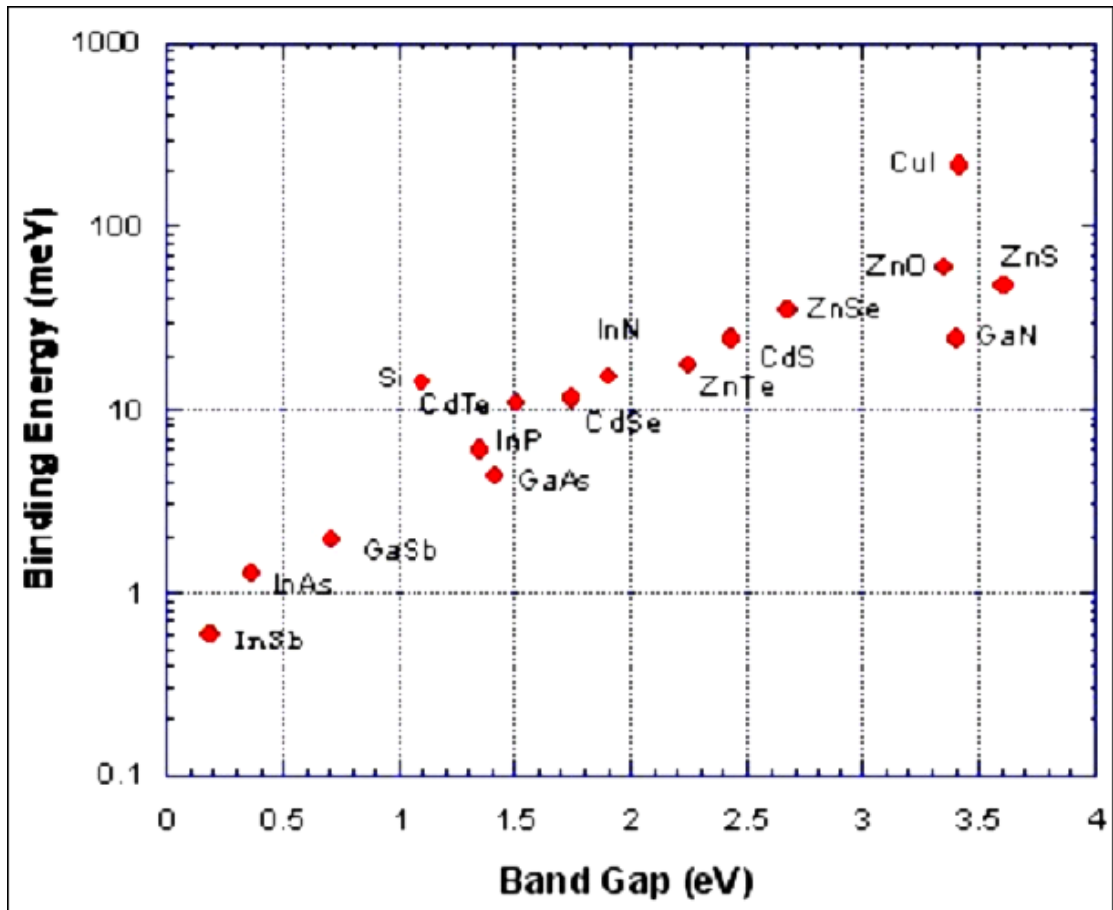


圖1-2 激子束縛能隨著能帶增加的分佈

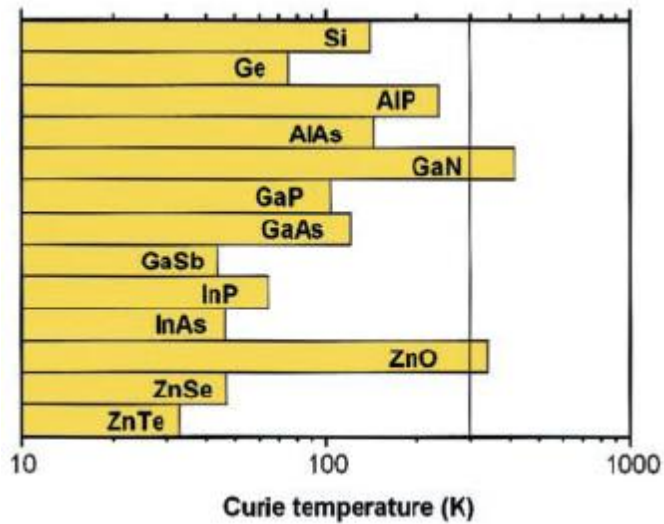


圖1-3 多種材料由Dietl 理論計算所得的居里溫度

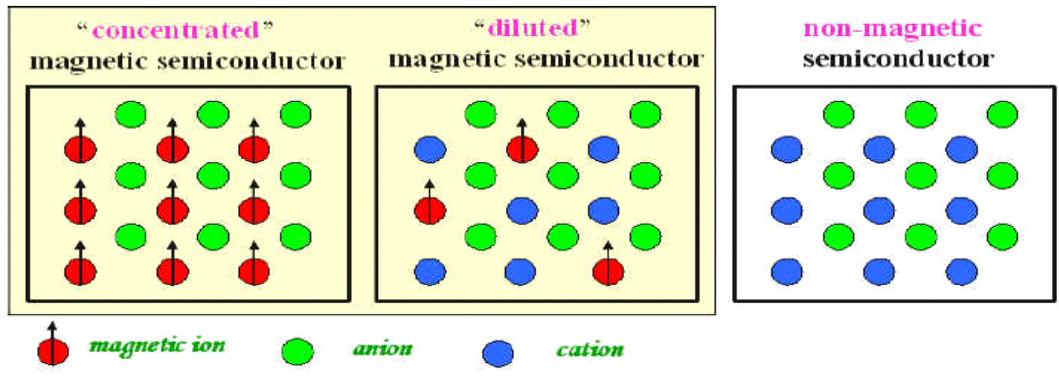


圖1-4 磁性半導體、稀磁半導體、非磁性半導體之比較

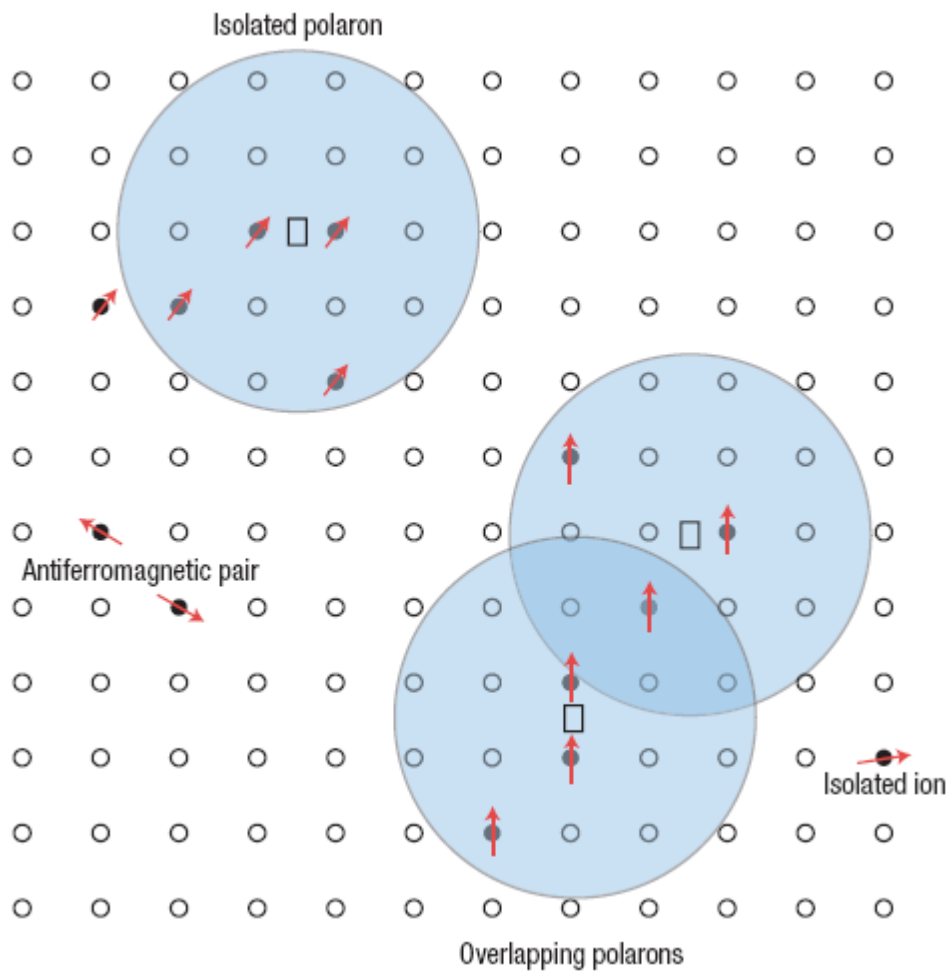


圖1-5 束縛磁極化子模型示意圖

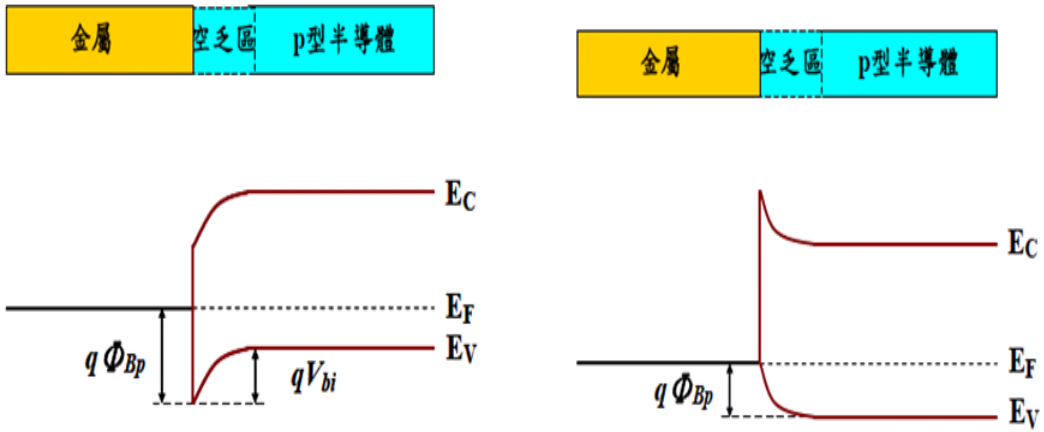


圖1-6 (左)蕭基能障高 (右)歐姆接觸

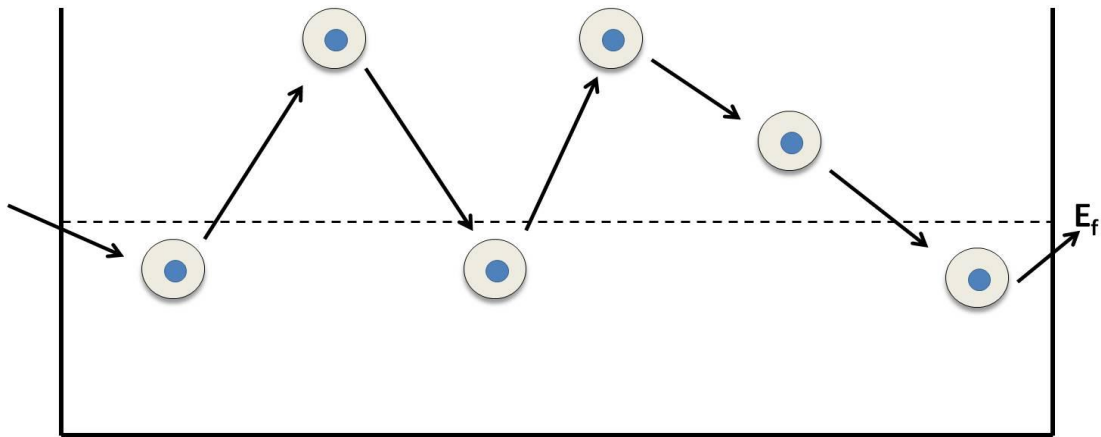


圖 1-7 電子在擁有足夠的動能下從一侷域態跳躍到最近的侷域態

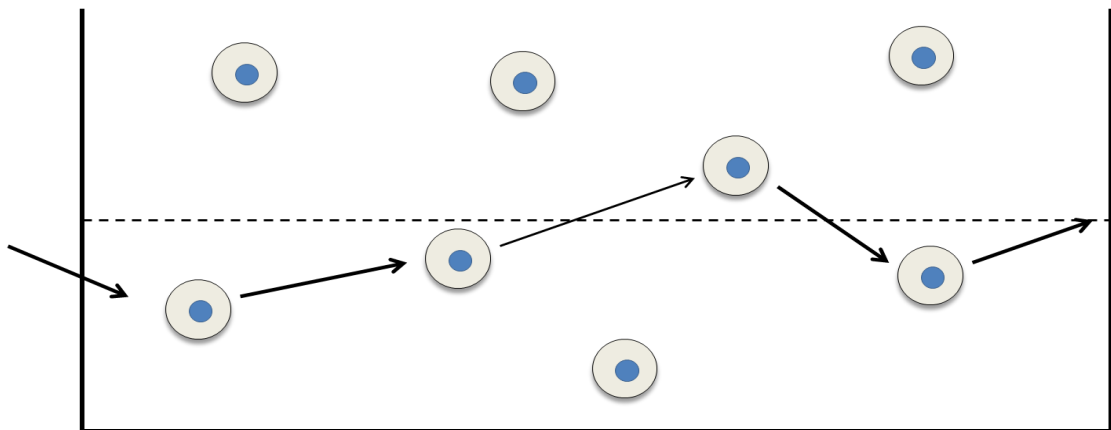


圖1-8 在更低溫下，電子長距離跳躍至另一侷域態

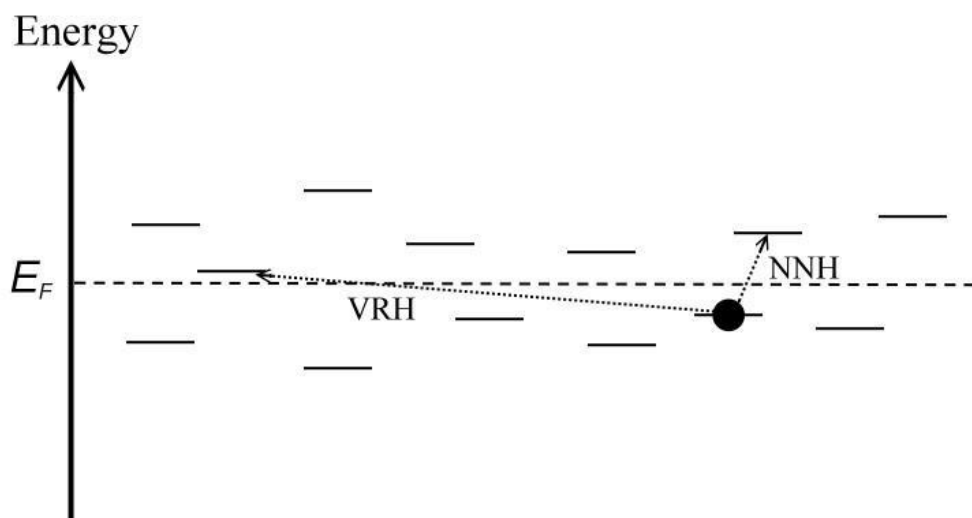


圖1-9 NNH 與VRH 兩種跳躍傳導機制比較圖

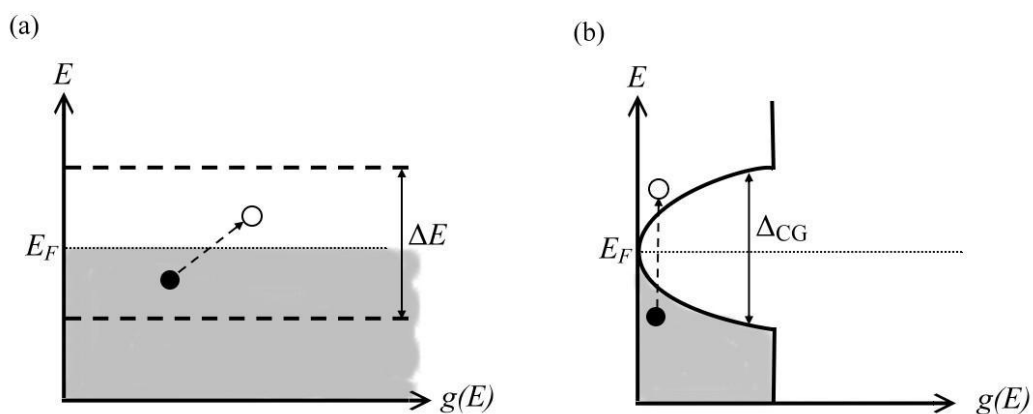


圖1-10 (a) Mott VRH 的示意圖，費米能階附近的狀態密度函數為固定常數， (b) ES VRH 的示意圖，費米能階附近的狀態密度函數為拋物線函數，其中 Δ_{CG} 為庫倫能隙大小

參考文獻

- [1.1] A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 122102 (2005)
- [1.2] *D.C. Look : Materials Science and Engineering B80* (2001)
383–387
- [1.3] ” Growth Mechanism and Characterizations of ZnO Nanowires “曹福君 國立中央大學
- [1.4] Jeong, Kim, and Im, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 14, 6 October 2003
- [1.5] ”A planar violet electroabsorption modulator and modeling of electric effects on zinc oxide excitons”, Zhang, Xiyao, North Carolina State University., 179, 2006.
- [1.6] T. Dietl, *et al.*, *Science* **287**, 1019 (2000)
- [1.7] Kazunori Sato, Hiroshi Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, pp.L555-L558, 2000.
- [1.8] J. M. D. COEY*, M. VENKATESAN AND C. B. FITZGERALD, *nature materials* | VOL 4 | FEBRUARY 2005
- [1.9] Anthony R. West, “*Basic Solid State Chemistry, 2nd*“, John Wiley & Sons, p108, 2000.
- [1.10] 王韋翔,” Co/ZnO 與PbX (X=Se,Te)奈米材料合成、特性分析與在太陽能電池上的應用” ,國立交通大學應用化學所
- [1.11] 顏瑞成,” 氮化鎵基材電晶體製作與分析” , 國立中央大學電

機工程研究所

[1.12] Y-J Ma *et al* ,Nanotechnology **16** (2005) 746–749

[1.13] B. I. Shklovskii, A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*(Springer, 1984)

[1.14] R. Rosenbaum, *Phys. Rev. B* 44, 3599–3603 (1991)



第二章 研究設備與原理

2-1 半導體微影技術

在半導體元件的製程上，包含幾種主要的單元製程，分別是氧化(Oxidation)、微影(Lithography)、蝕刻(Etching)、擴散(Difussion)、沉積(Deposition)，其中微影製程在半導體製程上，佔有了重要的地位。如何能在有限的晶元大小，縮小線寬以寫下更多的圖形(Pattern)，以提高元件的密度，進而提高產能產值，一直都是每家半導體公司努力的目標，所以微影技術的提升將影響整個半導體產業發展。

一般而言，IC的密度越高，操作速度越快、平均成本越低，因此半導體廠商無不竭盡所能將半導體的線寬縮小，以便在晶圓上製做更多電晶體。然而，光學微影術所能製作的最小線寬與光源的波長成正比，因此要得到更小的線寬，半導體製程不得不改用波長更短的光源。

根據雷利準則(Rayleigh criterion)，光學系統所能夠分辨出的最小寬度(相當於解析度)，與光的波長(λ)成正比，而與數值孔徑(NA)成反比，亦即：

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

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

然而，還有其他因素也必須納入考量。根據雷利準則的另一關係式，

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

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

一般來說，半導體業者會先嘗試調整NA來改善解析度，直到聚焦深度無法符合量產條件時，才會想要轉換波長更短的光源。這是因為每換一種曝光源，相關的設備如曝光機台、光阻劑等都必須要做其相應的調整，會牽涉到大量的人力、物力及時間，困難度很高，所耗費的資金亦是可想而知。有鑑於此，在進入更小線寬的微影技術領域前，如何善用目前的微影技術(含設備及材料)，又能進入奈米尺度，成爲一個相當重要的議題。

光源的波長已從G-line(436nm)、I-line(365nm)、KrF(248nm)、ArF(193nm)、F2(157nm)發展至Ar2(126nm)，不過ArF的光源搭配上台積電於2004年底啓用的「浸潤式微影」機台，在製程設備不需要大幅

更換下，此技術的突破使得線寬解析度到達65nm世代，甚至進入45nm的世代。但是由於使用光源的波長限制，使得傳統光學微影技術即將到達極限，所以必須開發新的微影技術來接替傳統光學微影技術，例如：極紫外光(Extreme ultraviolet, EUV)微影、X光微影、電子束(Electron beam)微影、聚焦離子束(Focus Ion beam, FIB)微影、奈米壓印(Nanoimprint)微影等技術，如表2-1。圖2-1顯示這些技術在未來應用的可能性，須注意圖中這些技術的適用性已經過排序。

而下節我們要介紹的電子束微影，就是一種電子束當曝光源的一種技術；根據de Broglie的物質波公式， $\lambda_e = h / P = h / (2qmV)^{1/2} = 1.22 / (V)^{1/2} \text{ (nm)}$ ，我們可以發現如果選用電子束來當作光源的話，當電子加速電壓在10kv時其物質波波長將會只有0.012nm，將會得與傳統光學系統所無法比擬的高解析度。但相對的，雖然可以做到比光學微影更好的解析度，卻往往無法達成在業界上要求有產能大、良率高，至成本較低的優勢。但隨著新機型，例如胞元投影式(cell projection)的問世，已經將這個缺點大大的改善。因此，電子束微影技術未來在半導體工業上將扮演著非常重要的角色。

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

表2.1 各微影技術比較

2-2 電子束微影物理機制與現象

以微影物理機制來說，電子束微影的目的是以電子束對一光阻進行曝光，並使用顯影液將曝光區域的高分子阻劑薄膜移除或留下(圖2-2)。假如照射的阻劑為正型，則阻劑的分子鏈將會斷裂(圖2-3)，使得曝光區域內的高分子平均分子量減少，使平均分子量的減少將使得高分子對顯影液溶解度(或稱為蝕刻率)的增加。且物理理論是建構在高分子阻劑的三維分子量分佈的計算上，因此，我們對於造成分子鏈斷裂的快速電子和阻劑分子交互作用必須有所了解，由於這過程相當複雜，所以必須將之適當地簡化，如假設分子鏈斷裂所需吸收的能量為一定值。而就一般電子阻劑的敏感度都約在 $10^5\text{C}/\text{cm}^2$ 這個數量級左右，

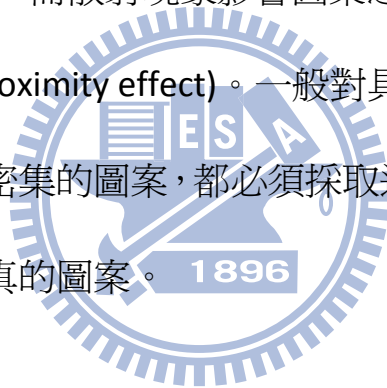
單調電子束的電子能量約是10~30keV，碳水化合物的高分子中，自由徑則是10 μm ，而一般阻劑的厚度約小於1 μm ，所以可知電子束中的電子在整個曝光過程的行進路徑中，可以很容易地穿過阻劑到達基板材料，並在基板中被散射，經過基板散射一部分的電子將會返回阻劑層，並再次使阻劑曝光，少許的電子在入射至阻劑時，便會被反射離開阻劑，在電子入射的過程中，二次電子、光和X光也同時發生(圖2-4)，以上各種效應都將影響入射至阻劑中之電子所產生的三維能量分佈。

所以一個更方便的方法，是基於平均自由徑的長度，假如散射截面積已知，則電子軌跡可相對較容易地利用統計的蒙地卡羅方法來獲得其模型(圖2-5)。也因此可以得準確性的能量沉積密度分佈，曝光參數和電子束參數、不同層材料參數之間的關連。一般來說，電子束微影電子束入射的直徑在到達阻劑底部時變得較大，有下經驗公式供計算有效直徑。[2.1]

$$d_f = 0.9(R_t/V_b)^{1.5}$$

其中，有效直徑為 d_f ， R_t 為阻劑的厚度(nm)， V_b 為電子束的加速電壓(kV)；經驗式可知，影響前進散射的範圍的因素之一為電子束的加速電壓，加速電壓愈高，則散射的影響愈小；另外，阻劑的厚度對前進散射也有影響，阻劑愈薄則散射的現象同樣可以降低，因此，單就

定義具微小特徵尺寸的圖案來說，採用高加速電壓和薄阻劑是相當洽當的，在基板的種類也是一個重要的因素，主因於當電子穿過阻劑層進到基板，一部分的電子會經歷大角度的散射，稱為背向散射 (backscattering)，部分背向散射電子有機會因此返回阻劑層，導致曝光區域的曝光劑量受到來自鄰近曝光區域之背向散射電子的影響，此一現象稱為鄰近效應。當基材材料不同，就會有著不同的影響效果，。當電子束的散射影響圖案本身的曝光時，稱為圖案內鄰近效應 (intra-proximity effect)，而散射現象影響圖案之間的曝光時，稱為圖案間鄰近效應(inter-proximity effect)。一般對具極微小特徵尺寸、尺寸差異較大或分佈較密集的圖案，都必須採取適當的方法修正鄰近效應，獲得正確、不失真的圖案。



2-3 電子束微影系統

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

(一) 電子光學柱(Electron Optical Column)

電子光學柱為高真空狀態(圖2-6)，主要功能為產生均勻分布的電子束，經由適當的成像系統控制電子束大小及定位後，投射至底部的照

射位置。結構上大致上包含電子槍 (Electron Gun)、電子束偏導裝置 (Blanking)、聚焦透鏡 (Condense Lens)、像差校正器 (Stigmator)、物鏡 (Objective Lens)、偏折器 (Deflector)、電子偵測器 (Electron Detector) 及移動平台 (Stage Driver)。

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

由電子槍發射出來的電子束可由開關決定是否通過電子光學柱，隨後經由電磁線圈所組成的聚焦透鏡來將電子束的聚焦，其聚焦原理可由 Lorentz Force Equation 來解釋 (圖 2-7)。電子束藉著繞中心軸旋轉並收斂於中心軸來聚焦，再由像差校正器校正像差，接著由電磁線圈所組成的物鏡來收集電子束並更進一步聚焦，最後由偏折器控制電子束而入射到欲曝光的位置。

位於電子光學柱下方的偏折儀 (Deflector)，控制電子束在曝光時的定位，主要分成兩個部分：一部分是利用電磁 (electromagnetic) 方式控制主偏折器，其偏折的範圍較大，另一為利用靜電 (electrostatic) 方

式控制電子束偏折，可進行快速定位，其偏折的範圍較小，然而偏折器控制電子束偏折範圍有限，若要針對較大面積的曝光，則需要再配合平台的移動。

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

(二) 腔體(Chamber)

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

(三) 操作系統與控制系統

操作系統主要是透過滑鼠與鍵盤在Windows視窗下的圖形使用者介面(Graphic User Interface, GUI)下操作，包含功能的選擇及參數



的設定，並藉由操作系統來將行程檔傳送到控制系統。控制系統主要是整合和控制曝光系統的機械設備，以及轉換圖形資料到電子束偏折系統，並且管理電子光學柱的繪製速率（Modulation Rate）。

在本篇研究中，我使用的是國立交通大學奈米科技中心的電子束微影系統(Electron Beam Lithography System)，型號為ELS-7500 EX，是由日本ELIONIX Inc.製造，搭載的電子槍為氧化鋯/鎢(ZrO/W)蕭基場發射源，加速電壓最大可達50kV，最小線寬為10nm。

2-4 金屬鍍膜

鍍膜技術的精進，主要是由於1930年代真空技術的發展，給各種鍍膜的製程設備提供了先決條件，本次研究所要探討的鍍膜技術，即為一種真空鍍膜技術。

鍍膜技術上有很多種類，例如熱蒸發蒸鍍、電漿濺鍍、離子濺鍍、化學氣相沈積...等，而金屬鍍膜為一種物理鍍膜(Physical Vapor Deposition；PVD)，需在真空下進行，可分為蒸鍍(evaporation)與濺鍍(sputtering)兩種，蒸鍍環境約在 $10^{-6}\sim 10^{-7}$ Torr。


2-4-1 熱蒸鍍

最早的蒸鍍系統是用幾種耐高溫金屬（refractory metal）製成的電阻絲，纏繞在一起，給予電流加熱。欲鍍的金屬是線狀，繞在電阻

絲上(圖2-8)，當金屬被加熱，欲鍍金屬熔化並蒸發。加熱材料（即電阻絲）必須比欲蒸渡源材料的熔點高，而且兩者不可變為合金。

隨著技術演進，改以陶瓷覆蓋的船（boat）或陶瓷的大型水冷坩堝（crucible），此時便有射頻感應加熱式蒸鍍。再者有些材料在蒸鍍溫度非常容易反應，如矽，它甚至會溶坩堝，因而造成污染。因此就對坩堝含蒸鍍物的中央部份以電子槍加熱，這就是電子束蒸鍍，根據加熱方式差異，可分為電阻式(thermal coater)與電子槍式(E-gun evaporator)兩類，而本實驗所使用的是電子槍式。

2-4-2 電子束蒸鍍法



電子束蒸鍍被應用於 MOS 製程，最早是人們發現它可以提供無鈉的鋁層，電子束蒸鍍系統主要以執行真空蒸鍍的蒸鍍室(evaporation chamber)，及用以提供蒸鍍所需真空度的真空系統所組合而成的。在蒸鍍室內，欲蒸鍍的材料稱為蒸鍍源 (source)，利用電子束進行加熱，熔融蒸發的金屬顆粒全擺在石墨或鎢質坩堝(crucible)中。其蒸發能力來自於蒸鍍室處於真空之關係，待金屬蒸氣壓超過臨界限度，這些被蒸發出來的蒸鍍源分子就會在在離蒸鍍源上方不遠處的基材表面上沉積。

電子束由電子槍系統產生。簡單地講，電子槍由陰極(鎢絲)、聚焦極及陽極所構成。當陰極燈絲被施以低壓電流而達到白熱化時，電子

將從燈絲表面釋出而向四方發射，且隨燈絲溫度提升而增加其釋放量，此為熱電子。對於非射向正前方的電子則會受接負電位的燈絲被擋板排斥而反彈向前，然後再與原本射向前方之電子一起被接地電位的陽極所吸引而加速。電子槍以磁場使電子束轉彎270°，陰極靠近蒸鍍源但偏離，以避免被蒸發的金屬轟擊而污染，蒸鍍源放在一個水冷的坩堝或爐床(圖2-9)。而熱電子的放射電流密度可以 Richardson方程式表示，

$$J=AT^2\exp(-e\psi /KT)$$

其中J為電流密度，A為Richardson常數，T為溫度 (K)，e為電子電荷， ψ 為功函數，而k 則是Boltzmann常數。由上式可知，當燈絲材料選定，則功函數便被確定，此時熱電子之電流密度就隨溫度之增加而快速增大，這種現象主要出現在相對低溫時，被稱為放射限制區域 (emission limit region)；而在相對高溫時，指數項的影響漸減，放射電流密度隨溫度增加之幅度漸趨於零，此區稱為空間電荷限制區域 (space charge limit region)，此時電流密度大小是受陰陽極間距及供應電壓的控制，可以 Langmuir-Child 方程式描述之，

$$J=BV^{3/2}/d^2$$

其中V 為供應電壓，d 為陰陽極間距，B 為常數(2.335×10^{-6})安培/單位面積。

電子束蒸鍍的優點是蒸鍍速率快、無污染(如Na⁺)、可精密控制、高熱效率，和可能沉積許多新的和奇異的材料。合金即使成份元素的蒸氣壓差100 倍，也可以用電子束蒸鍍。厚度也比較不受限制，同時可以改善Step Coverage，但若電子束及電子流控制不當會引起材料分解或游離，前者會造成吸收而後者會造成基板累積電荷而造成膜面放電損傷。

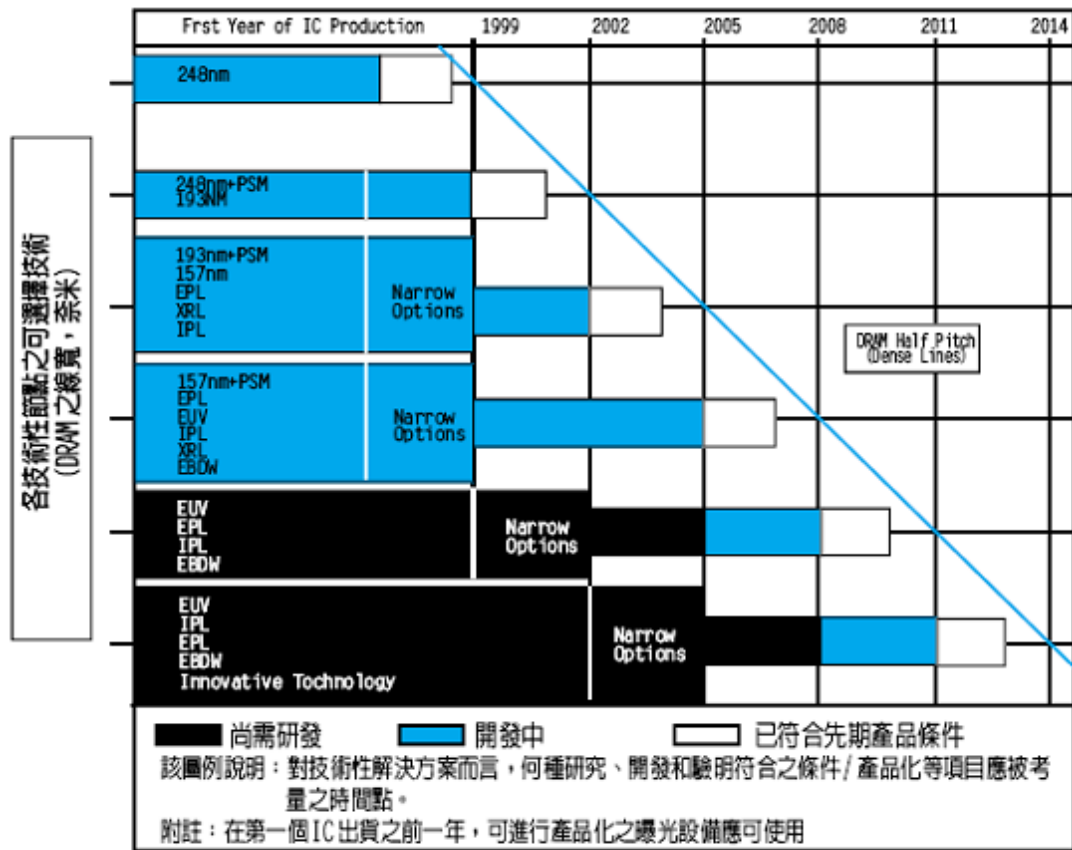


圖2-1 各類曝光技術未來實際應用的可能性

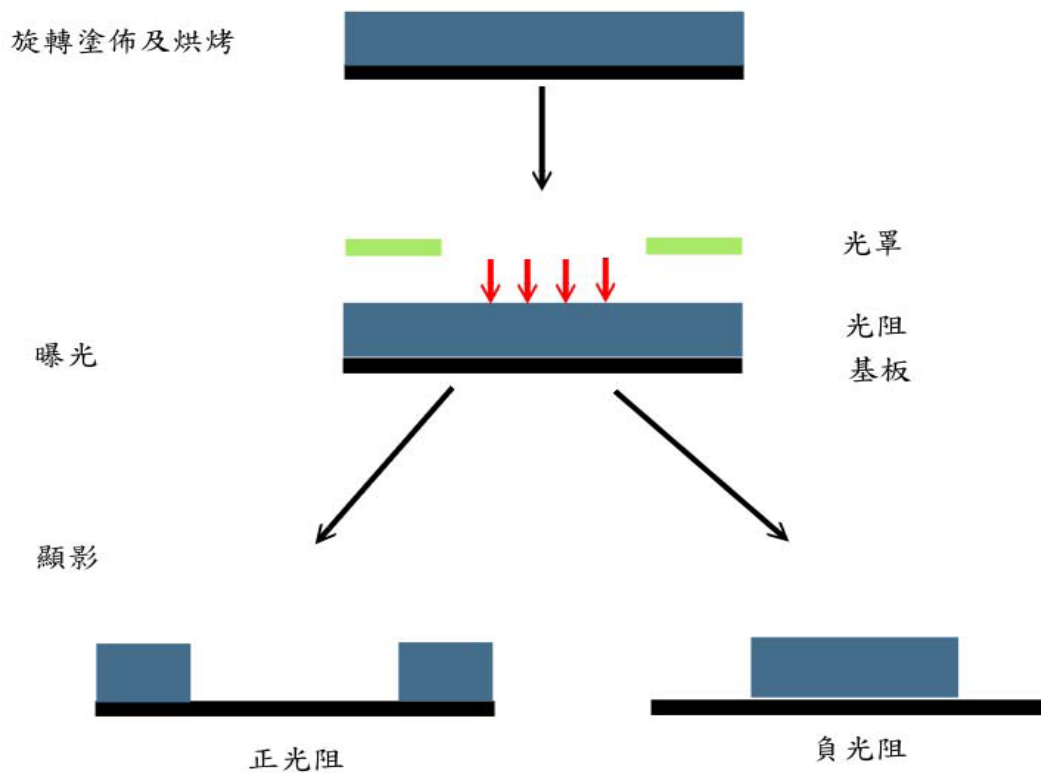


圖2-2 正負光阻曝光顯影後之差別

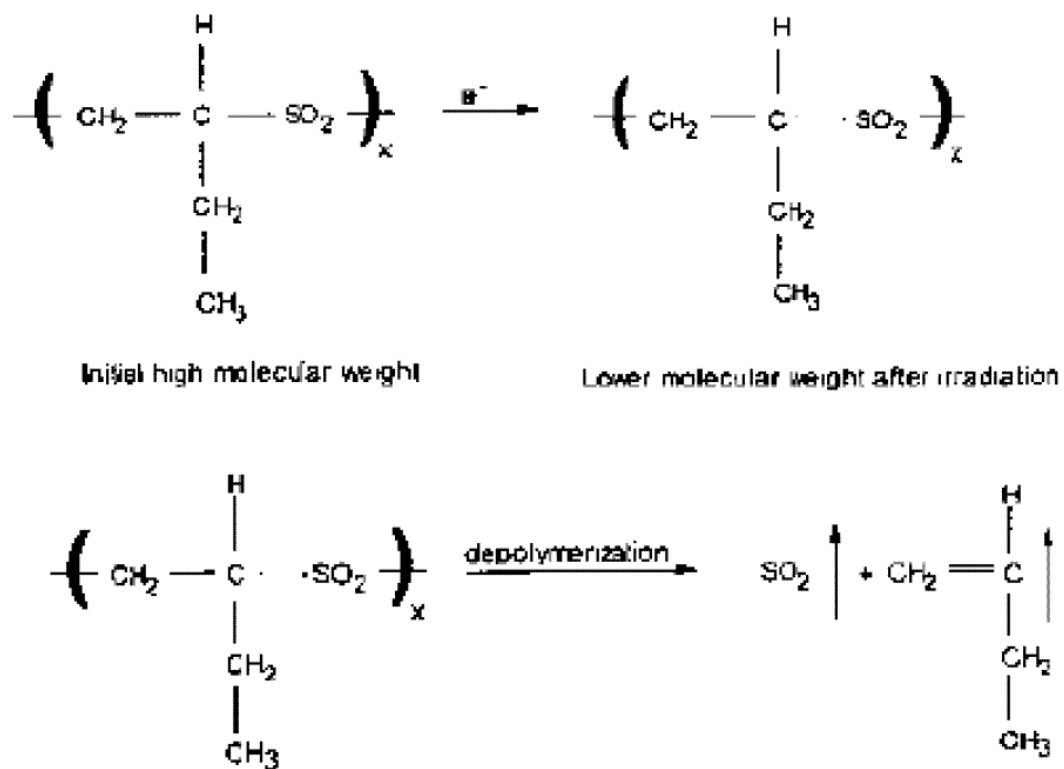


圖2-3受曝阻劑的分子鏈斷裂，減少分子量

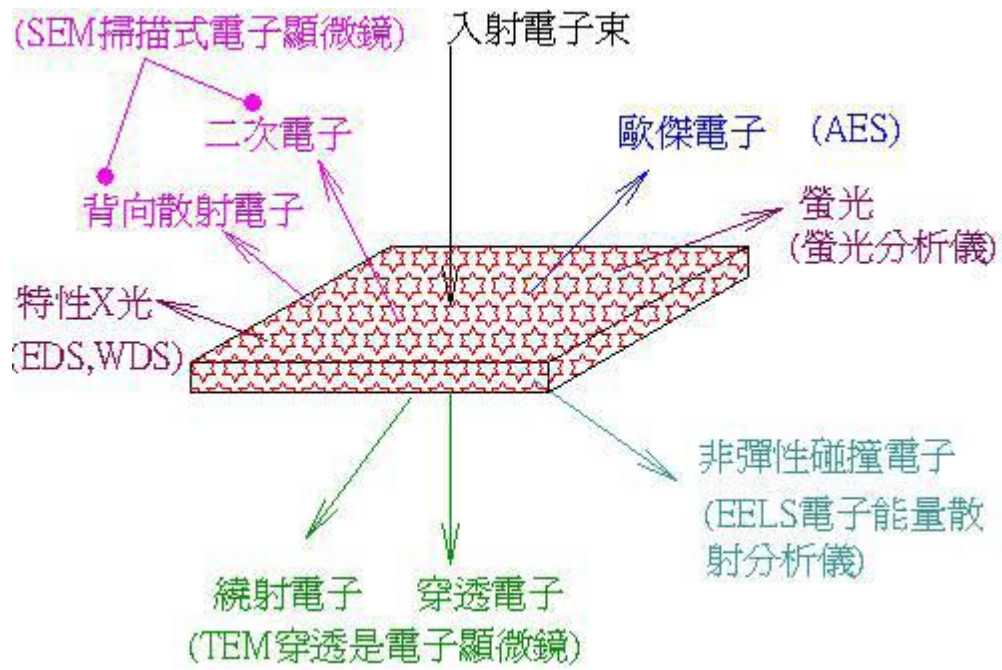


圖2-4 電子束激發之光與粒子

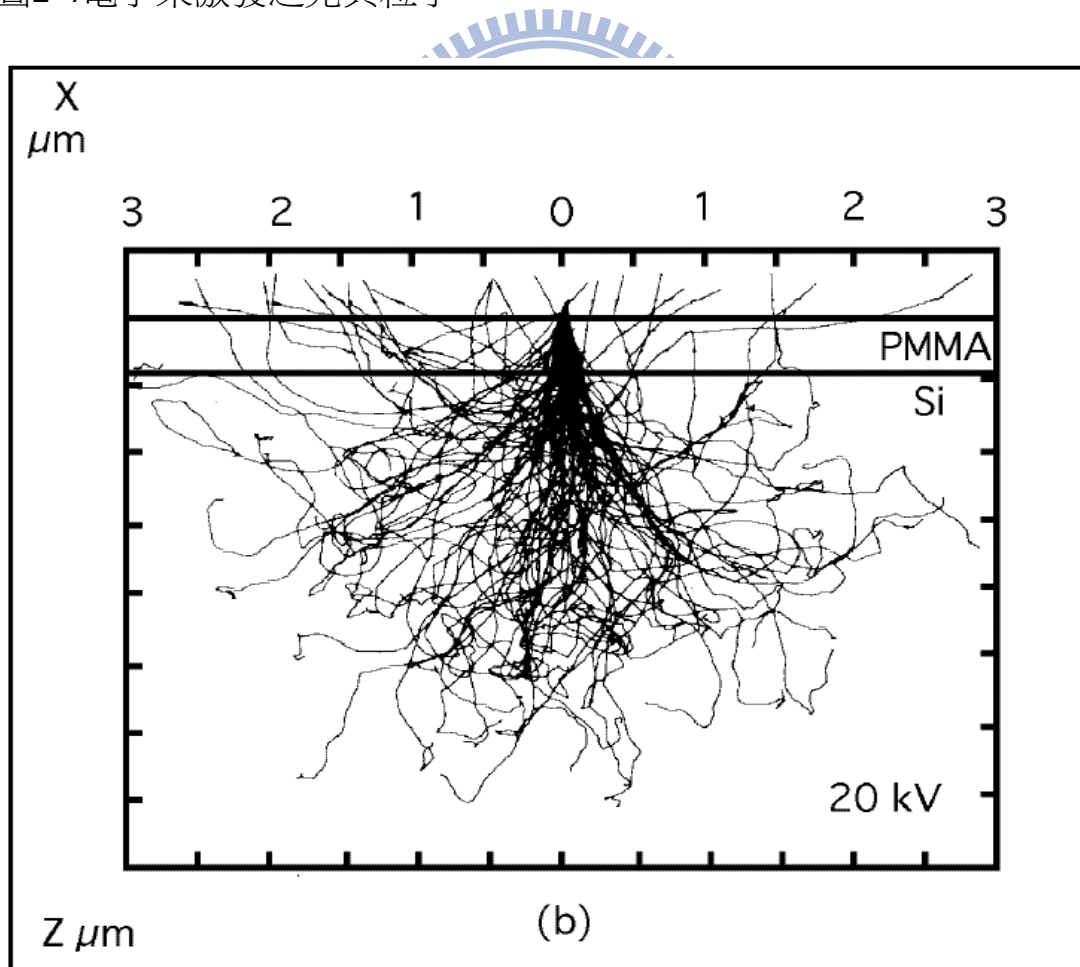


圖2-5 蒙地卡羅計算電子曝光軌跡

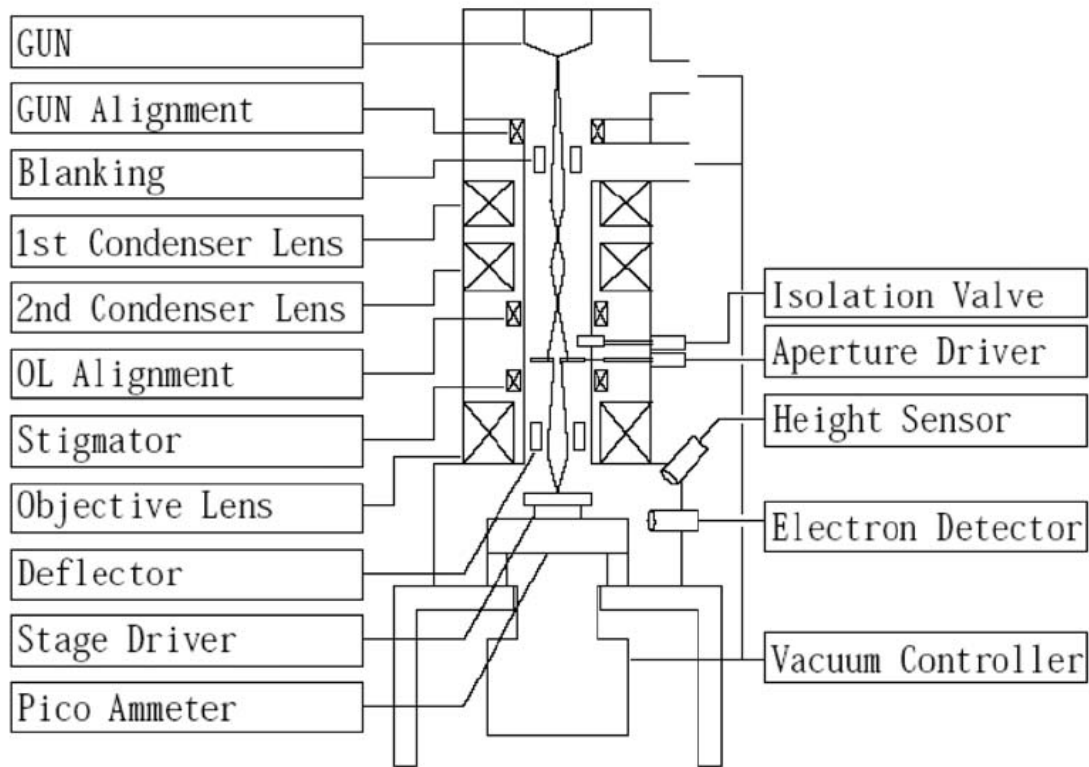


圖2-6 電子光學柱內部構造

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

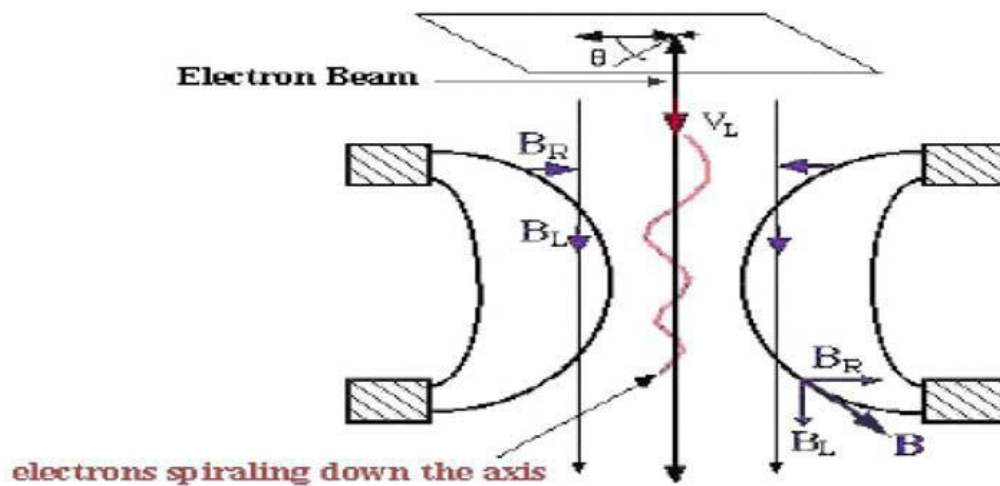


圖2-7 電子束聚焦原理

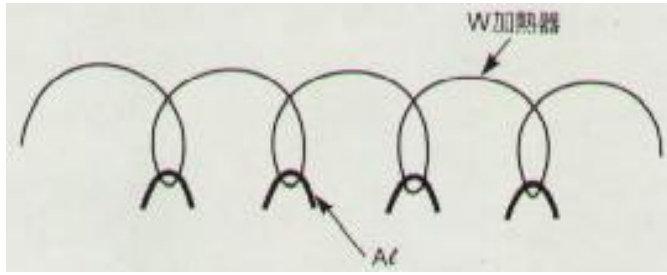


圖2-8 以耐火金屬線圈及加熱源做鋁的蒸鍍

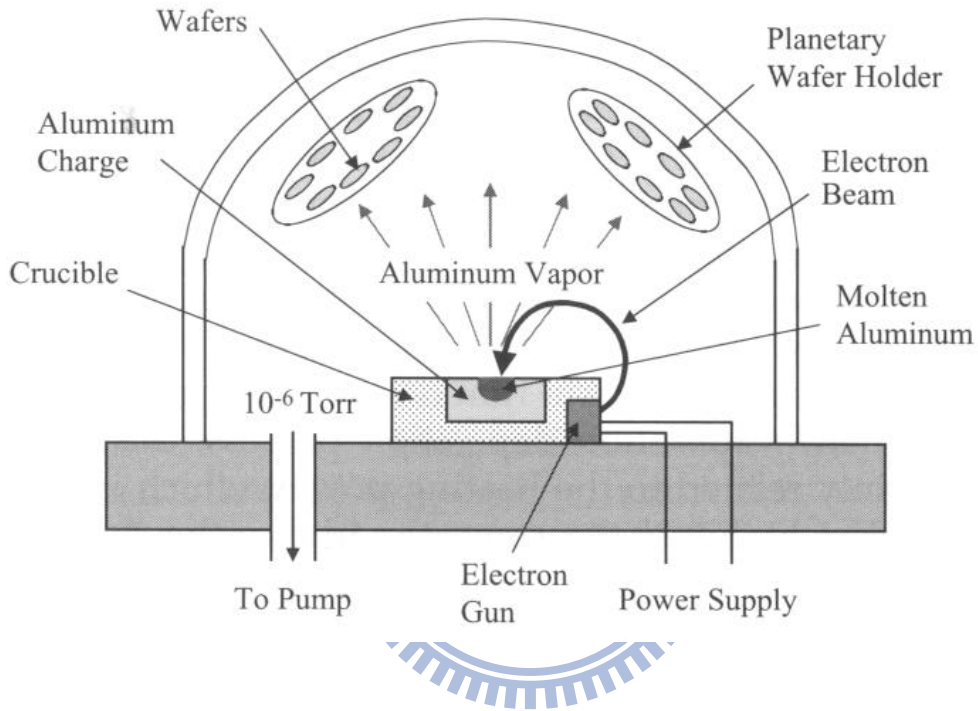


圖2-9 電子束蒸鍍系統

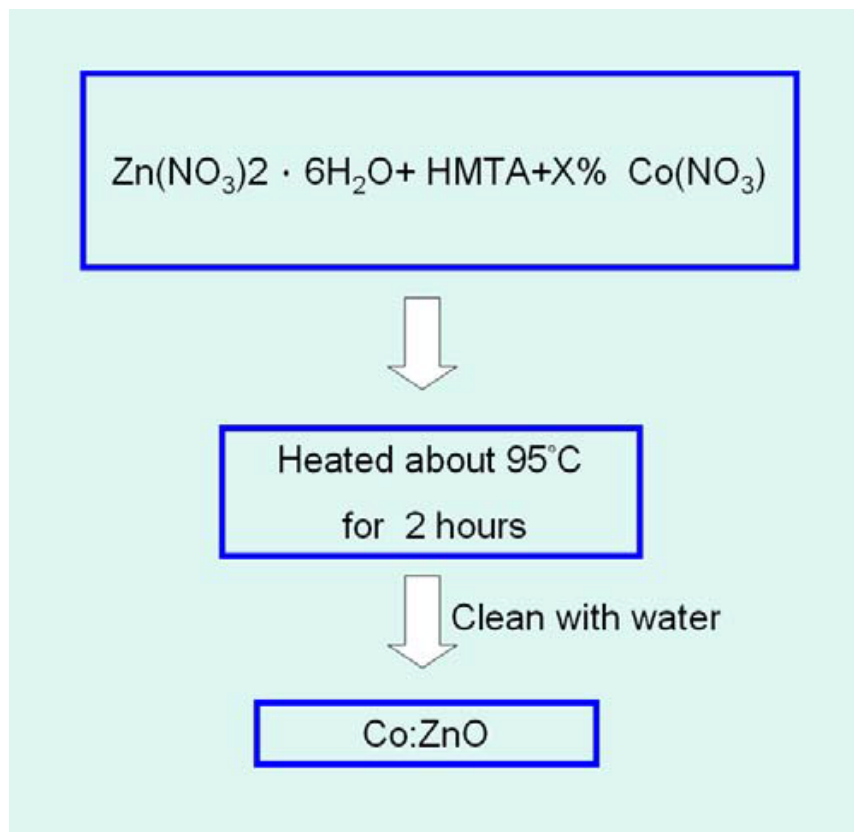
參考文獻

[2.1] 電子束微影技術簡介 林熙翔 工研院機械所

第三章 研究方法與樣品製備

3-1 樣品

實驗樣品是請交通大學應化所李積琛老師實驗室王偉翔同學製作，用水熱法（Hydrothermal Method）的方式成長，製造出奈米級的柱狀氧化鋅與氧化鋅摻鈷氧化物，製作的簡要過程如下圖：



其中HMTA為Hexamethylenetetramine或Hexamine，與含水硝酸鋅和硝酸鈷都可溶於水。HMTA的作用在於作為奈米線氧化鋅的晶核，從硝酸鋅得到正二價鋅離子，成長出六角形的纖維鋅礦結構，在成長的同時若有硝酸鈷提供正二價鈷離子，則形成摻鈷氧化鋅。藉由硝酸鈷

比例X %的不同，可改變鈷金屬在氧化鋅裡的濃度，製作出純氧化鋅或不同濃度的摻鈷氧化鋅。

此種磁性材料可經由超導量子干涉儀 (SQUID, Superconducting Quantum Interference Devices) 得知其磁性強度(圖3-1)。SQUID 是由兩個約瑟芬元件(Josephson Junctions)以並聯方式組成，具獨特的磁通與電壓的週期特性，用以探測磁通量量子(Magnetic Flux Quantum)，可精密測量微弱的物理量如磁場、磁化率等。由圖3-1的M-H曲線看出樣品的殘磁量 (Remanence Permanent Magnet) 只有 10^{-3} emu/g，展現的磁性非常微弱[3.1]。

而樣品的摻雜比例可由感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-MS, Inductively coupled plasma mass spectroscopy) 分析，得知摻雜進去的濃度，見圖表3-1。感應耦合電漿質譜分析儀是利用ICP將樣品原子化和游離化，再經過四極質譜儀(Quadrupole Mass Spectrometer) 分離篩選出離子，最後以電子倍增器 (Electron Multiplier) 偵測離子並放大訊號。由圖表3-1可知摻雜進去的鈷金屬濃度微量。

表3-1：感應耦合電漿質譜分析儀得到的元素組成

sample label	adding Co ²⁺ ratio	Co ²⁺ doped ratio(%)
A	1:0.1	0.02
B	1:0.6	0.1
C	1:0.9	0.2

3-2 氧化鋅參雜鈷奈米柱之電性量測元件製作

爲了量測準確單根Co:ZnO奈米柱的電性，必須要想辦法製作出合適的電極，且要想辦法只讓單一一根的奈米柱橫跨在電極上，想辦法讓電極的金屬和半導體之間有良好的接觸(contact)...等，因此我們設計了一套製程成功的做出良好的元件以量出真實的電學性質。

3-2-1 金屬電極設計

在電極圖形的設計上，爲了得到最大的操控改變自由度，所以選擇了電子束微影系統(E-beam lithography system)來定義、設計我的電極圖形。

在兩點電極圖形設計上，基本上針對不同摻雜比例的樣品，會對應到不同線寬的圖形，但也都以梳狀電極爲出發點做其變化設計。基本上分成兩種，1.純ZnO及樣品A爲同類，因爲他們的長度皆大於5 μm ，故我設計爲線寬爲1 μm ，兩根電極之間的距離爲1.5 μm 有三組電極(圖3-2)。2.爲樣品B和C長度約爲3 μm ，故我設計爲線寬爲1 μm ，兩根電極之間相距爲0.8 μm ，有三組電極。而兩個Pad爲200*200 μm 的方型(圖3-3)。

因爲兩點式電性量測出來的電阻，可能受到接觸電阻(contact

resistance)的影響，所以如果想要量出更準確的電阻，文獻中大多使用四點式電極來做量測。於是在兩點式電性量測元件的製作技術逐漸熟練之後，便試著設計四點式的電極，四點電極的部分，設計的線寬為0.8um，每根電極間距為0.8um，而四個Pad為150*150um的方型(圖3-4)。

3-2-2 定位電極設計


因為這個圖形的目的只是做為定位而已，故設計一十字型的crossmark，長600um，每條線寬為20um(圖3-5)。

3-2-3 基板準備與清洗

基板使用上，選擇N型的heavily doped四吋矽晶圓，Resist $\Omega\text{cm}=0.01\sim 0.02$ 。為了避免之後電性量測上有漏電流(Leakage Current)問題，造成誤差，故先使用爐管成長了120nm厚度的氧化層(Silicon oxide, SiO_2)作為絕緣層。絕緣層製做完後有先量測其絕緣性，漏電流(Leakage Current)大小都在pA，有很好的絕緣性(圖3-6)，再利用鑽石刀，將其切為2*2cm的破片，以方便接下來的製程。因為基板表面會附著的微粒子和汙染源，故在塗佈電子阻劑前，必須把破片清洗一番，把破片表面附著的微粒子和汙染源去除，避免電子阻劑塗佈會不

均勻。清洗基板有三個步驟。1.將基板浸入裝有丙酮(acetone)溶液之燒杯中，利用超音波震盪器震盪5分鐘，目的在於清洗表面的有機物質及微小粒子。2.將基板浸入裝有異丙醇(isopropyl alcohol，IPA)的之燒杯中，利用超音波震盪器震盪5分鐘，目的在於將破片表面殘留的丙酮洗淨。3.將基板用去離子水(deionized water，DI water)沖洗至乾淨，目的在於將殘留的異丙醇帶走。最後再用氮氣槍將基板上的殘留之水分去除，即完成清洗基板的工作。

3-2-4 電子阻劑的塗佈



在完成清洗基板的工作後，接下來就是電子阻劑的塗佈。這裡我們使用的電子阻劑為正光阻PMMA，在旋轉塗佈機的參數設定上，轉速設定分為兩階段，先慢轉再快轉，慢轉轉速為500rpm持續10sec，目的是為了先讓阻劑佈滿破片表面，快轉轉速為2000rpm持續60sec，目的是藉由控制轉速來調控電子阻劑的厚度。使用上述參數塗佈出電子阻劑的厚度大約是500nm。之後再用加熱板(hot plate)在180°C下軟烤2分鐘。

3-2-5 電子束微影及顯影

利用電子束(Els 7500 EX)來定義圖形時(圖3-7)，設定的電子加速電

壓為50kV，電流大小為600pA，每個點的照射時間(dose time)為0.63 μ s。電子束照射完成後，將基板浸入專用的顯影劑MIBK/IPA顯影劑中4分鐘，再用IPA 及DI Water 清洗，最後用氮氣槍吹乾，即完成電子束微影的製程。

3-2-6 金屬電極的蒸鍍

使用電子束微影將我們所期望的電極圖案轉移到基板上後，下一步即是金屬電極的蒸鍍、舉離(Lift-off)的製程。我使用來製作金屬電極的是國立交通大學奈米科技中心的電子槍蒸鍍系統(E-Gun Evaporator)，廠牌及型號(ULVAC)，(EBX-8C)(圖3-8)。可蒸鍍金屬源金(Au)，鎳(Ni)，鋁(Al)，鍺(Ge)，鈦(Ti)，鉑(Pt)。在蒸鍍金屬種類上我常見的電極選用的金屬鈦(Ti)/金(Au)。

因為Silicon Oxide和金(Au)並不是一個很穩固的介面，所以我先在試片上(Silicon Oxide上)鍍一層厚度5nm的鈦(Ti)，接著才鍍上95nm的金(Au)。完成金屬的蒸鍍後，接著把試片放入丙酮(Acetone)中24小時進行金屬的舉離(Lift-off)程序(圖3-11)，之後取出試片用異丙醇(IPA)、去離子水(DI Water)來清洗，最後再藉由氮氣(N₂)槍來吹乾試片，即完成金屬電極的製作(圖3-9、10)。

3-3 介電泳動法(Dielectrophoresis)-奈米操控術[3.2]

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

3-3-1 介電泳動(Dielectrophoresis)

介電泳動法(dielectrophoresis)的前身，當然就是眾所周知的「電泳」現象，亦即帶電荷的微粒在電場的作用之下，於靜止的液體中所進行的運動。如果我們進一步調配液體的種類或濃度，或添加一些摻雜其間的纖維等物，或甚至改變液體的形態而以凝膠取代之，我們就得以操控游動其中的帶電微粒和這些「介質 (matrix)」之間的交互作用，使得不同的帶電粒子依照某些特性（譬如長度、分子量等）而在游動過程中分離開來。所以電泳現象基本前提是懸浮微粒必須帶電，然而對於許多無法有效帶電的材質，難道就束手無策了，我們知道任何材質都會有一定的介電特性，也就是在外加電場之下，它們會受到不同程度的（電偶）極化，並因此傾向於順著外加電場的方向來排列。進一步而言，如果外加電場的空間分佈是不均勻的，那麼這些被極化了

的微粒就會受到一份淨力(即「介電泳動力 (dielectrophoretic force)」)，進而造成不同程度的漂移運動。相對於電泳現象所討論的場合，這種可極化(polarizable)的微粒在不均勻(non-uniform)的外加電場中所發生的運動，便稱為「介電泳動」(圖3-12、13)。

應用「介電泳動」這項新技術時，我們除了必須提供不均勻(non-uniform)的外加電場，通常也都會利用交流的偏壓來形成交流電場，頻率則多在射頻 (Radio frequency, RF)或微波(microwave) 的範圍。所以我們又多了調控頻率的自由度，同時也免除了直流版本中所可能導致的不效應(譬如：淨電荷聚積於某一電極，或發生某些電解反應等副作用) [3.3]



3-3-2 介電泳動法在奈米操控上的應用

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

縱。

3-3-3 分散摻鈷氧化鋅奈米柱

在本篇研究中，我選用乙醇當作奈米柱之分散容溶液。選擇乙醇一方面是因為乙醇取得容易，另一方面是因為乙醇揮發快，滴在基板上時可以很快的乾掉，以提升實驗的效率。先取適當份量的粉末，再溶於乙醇之中，在取用之前，先用超音波震盪器震約15min。樣品並沒有因多次震盪或是單次震盪過久而產生斷裂的情形。

3-3-4 利用介電泳動來操控摻鈷氧化鋅奈米柱

在上述之超音波震盪後之溶液中，奈米柱已經非常均勻的散步在懸浮液裡，接著利用微量吸管吸取約3 μ l含有Co:ZnO奈米柱之溶液，滴在梳狀電極之間，之後在電極之間施加一交流的偏壓(10MHz，6V peak to peak)來產生交流電場使得該區域內形成電場梯度，使用的是Agilent 33220A Function/Arbitrary Waveform Generator (圖3-15)。使得原本不帶電的Co:ZnO奈米柱因受外加電場影響下，而(電偶)極化，並因此傾向於順著外加電場的方向來排列。如果外加電場的空間分佈是不均勻的，那麼這些被(電偶)極化了的奈米線就會受到一份淨力，稱之為「介電泳動力(dielectrophoretic force)」，進而造成不同程度的

漂移運動。而當一根奈米線正好飄移到梳狀電極上方且跟電極的距離夠近時，假設這個瞬間我們給金屬電極的是正電荷，靠近偏壓的那一端就會被極化生成帶負電，會跟電極互相吸引，一端被極化生成帶正電，另一端就會跟著生成負電，進而極化接地端電極表面生成帶正電，又是互相吸引，造成奈米線跨接在電極兩端的情形(圖3-14)。

爲了使電極之間剛好跨接單根Co:ZnO奈米柱，有兩個重要的參數必須去調控，1.我們必須把含有Co:ZnO奈米柱之乙醇溶液配得極爲稀疏，2.再去調控交流偏壓大小及作用時間。若太過稀釋成功率會很低，而濃度太高則會有一大堆奈米線同時橫跨電極。所以最適濃度要適中，根據每次滴線的情形去做調整，調配到最適稀薄程度。而偏壓的大小及作用時間則是會影響跨接上的奈米線是否會因流過電流太大而燒斷。太大的電壓會造成過大電流，太小的電壓則無法形成足夠的電場效果。

3-4 樣品電性量測技術

3-4-1 定位

當使用奈米操控術之後，便要利用SEM來檢視是否有成功，並非每一次都會成功，而且還要剛好跨接在兩電極之間，有一定的機會無法

成功。當成功之後，便記錄下成功之電極編號，以便接下來的製程。

3-4-2 聚焦離子顯微鏡(FIB)用於量測單根摻鈷氧化鋅奈米柱


聚焦離子束顯微鏡(圖3-16)，是一種利用電磁透鏡達到離子束(Gallium, Ga)聚焦的工具。因為鎵元素具有低熔點、低蒸氣壓、及良好的抗氧化力，常用於奈米層級結構的切割。就儀器功能而言，可概分為四種 1. 定點切割(Precisional Cutting)-利用粒子的物理碰撞來達到切割之目的. 2. 選擇性的材料蒸鍍(Selective Deposition)-以離子束的能量分解有機金屬蒸氣或氣相絕緣材料，在局部區域作導體或非導體的沉積，常見的金屬沉積有鉑(Platinum, Pt)和鎢(Tungsten, W)二種 3. 強化性蝕刻或選擇性蝕刻(Enhanced Etching-Iodine/Selective Etching-XeF₂)-輔以腐蝕性氣體，加速切割的效率或作選擇性的材料去除 4. 蝕刻終點偵測(End Point Detection)-偵測二次離子的訊號，藉以了解切割或蝕刻的進行狀況。

在這裡我所使用到聚焦式離子束顯微鏡是交通大學奈米中心的 Dual beam (focused ion beam & electron beam) System (FIB/SEM)，廠牌及型號為FEI Nova 200，主要利用的是它「材料蒸鍍」的功能。用電子顯微鏡尋找有單根ZnO奈米柱跨接的電極，再利用聚焦式離子束

顯微鏡鍍上白金金屬(Pt)於ZnO奈米柱兩端，也就是說ZnO奈米柱下層是金(Au)上層是白金(Pt)，而為了減少鋪上Pt之時間，若將鍍Pt之時間拉長，可能使得樣品受到擴散出去之Pt所污染或者太長時間電子束的轟擊時得樣品所毀，而影響樣品之真實電性，故只選擇將Pt鍍在樣品之邊緣而非360°包覆著(圖3-17)，在量測所得到的結果也可發現依然有相當好的接觸表現。

3-4-3 變溫系統搭配兩點探針電性量測系統(KEITHLEY

6430)



由於我想量測變溫(Temperature-dependent)下單根ZnO奈米柱電性特性，變溫的部分分兩種，升溫及降溫.在升溫系統上是使用Linkam THMS600 Heating and Freezing Stage和Linkam TP94 Temperature Programmer(圖3-19)。藉由這套儀器的加熱載台來加熱試片，進而間接加熱樣品，因為是間接加熱，所以當升溫達到欲量測溫度時，必須停留等待一段時間，待基板和樣品達熱平衡，再進行電性量測。

降溫電性量測方式是將試片放在Cryogenics Probe Station- CG-196 低溫電性量測系統(圖3-20)，此系統最大真空度約為0.02torr，藉由液態氮與載台之間的加熱達到控之所需溫度的效果，當到達預期溫度時，

也須停留一段時間，但基板與樣品之熱平衡，在進行電性量測量測製程元件的電性曲線（電流-電壓值），是透過本實驗室的 KEITHLEY 6430 Sub-Femtoamp Remote Source Meter(圖3-18)來進行量測，使用兩點及四點的探針(Probe)去點探電極，也可配合變溫系統進行量測。其最小電流敏感度可到sub-femtoamp，量取後再藉由 Origin-Pro軟體來滙整所有數據，並繪製電流電壓特性曲線(I-V curve)。

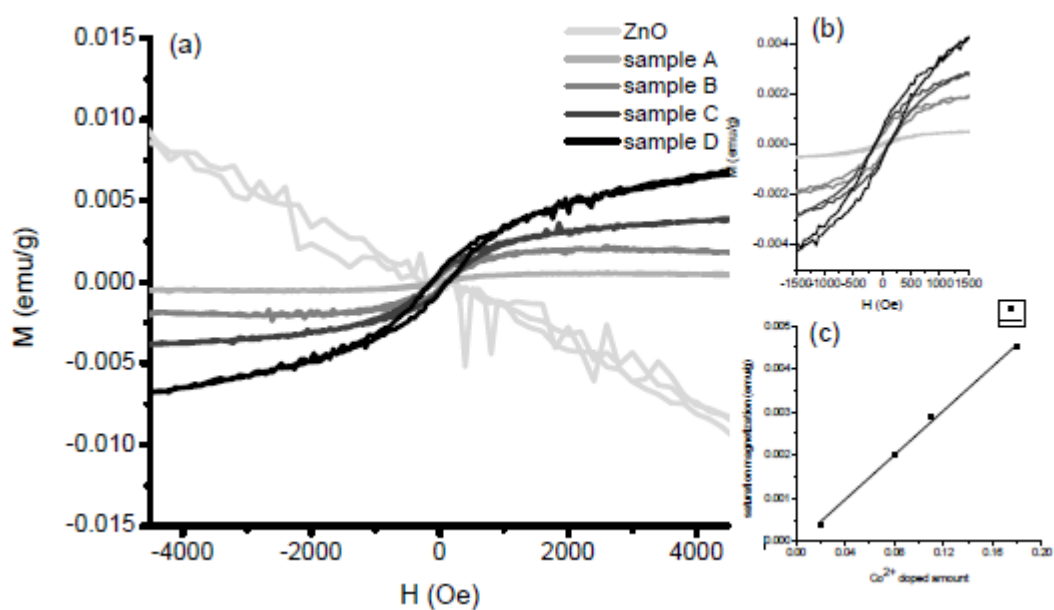


圖3-1(a)ZnO和樣品A、B、C、D的M-H圖。

(b)樣品A、B、C和D磁滯部分的放大圖。

(c)樣品A、B、C和D摻雜量對飽和磁化率做圖

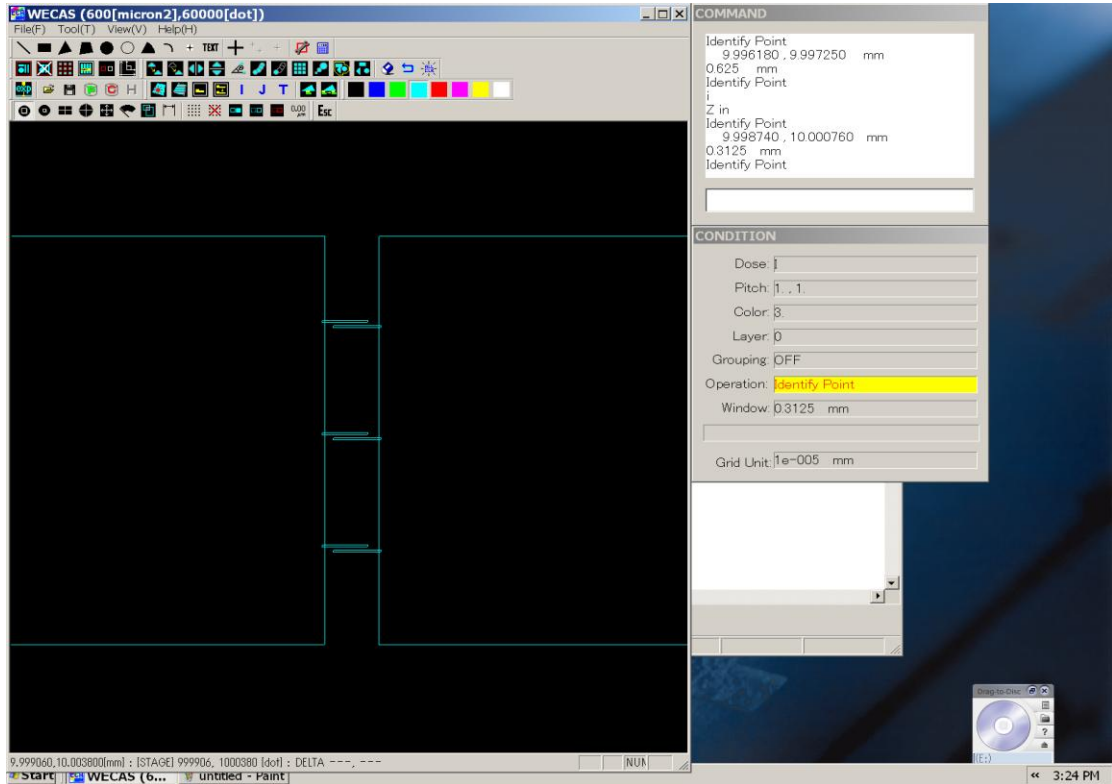


圖3-2 兩點電極設計圖-1

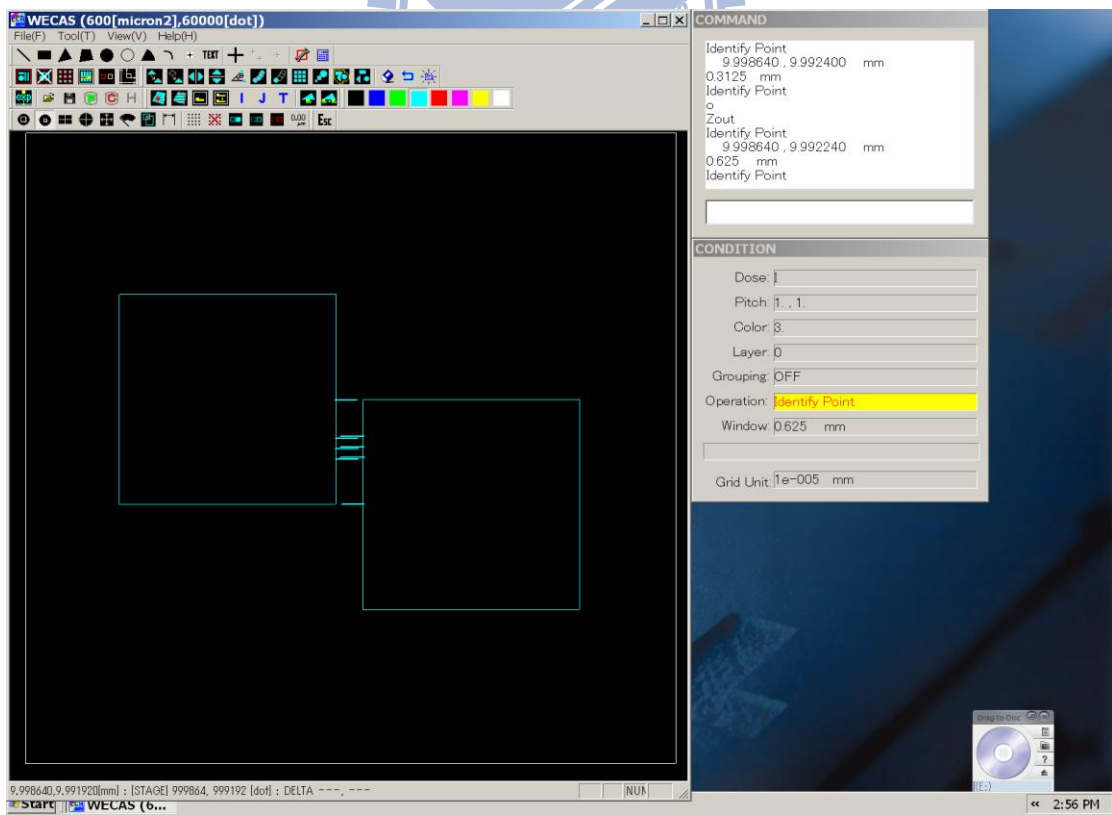


圖3-3 兩點電極設計圖-2

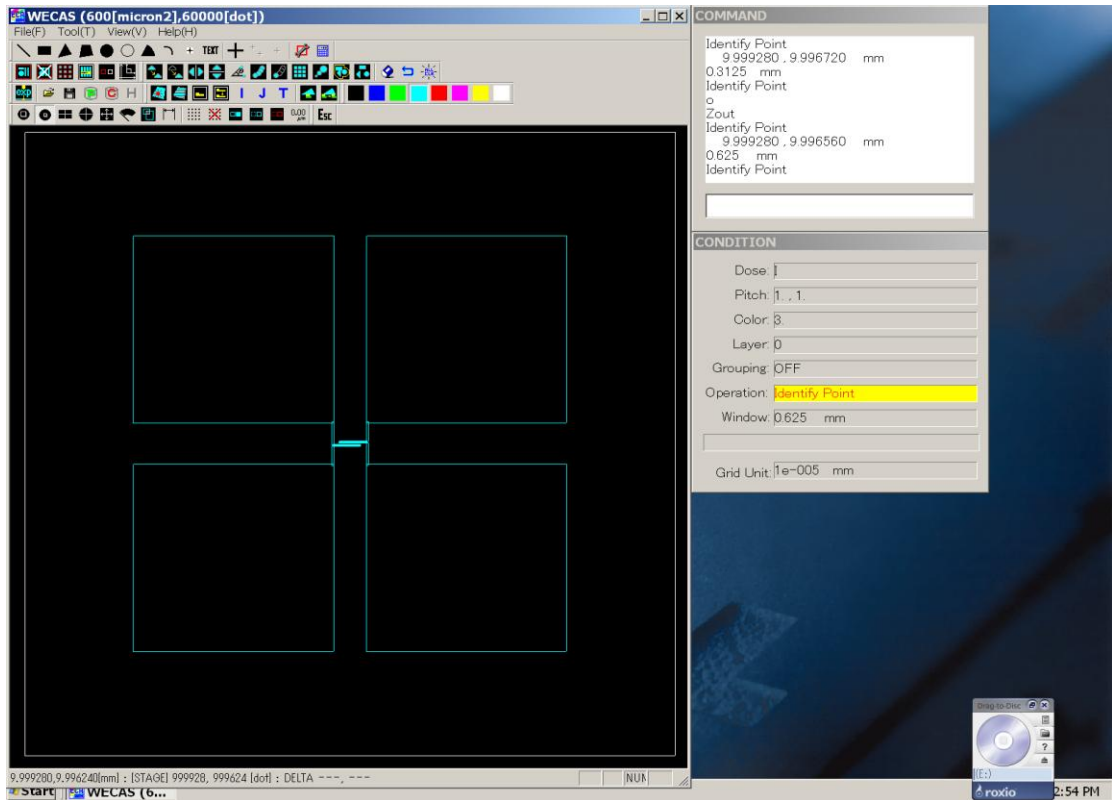


圖3-4 四點電極設計圖

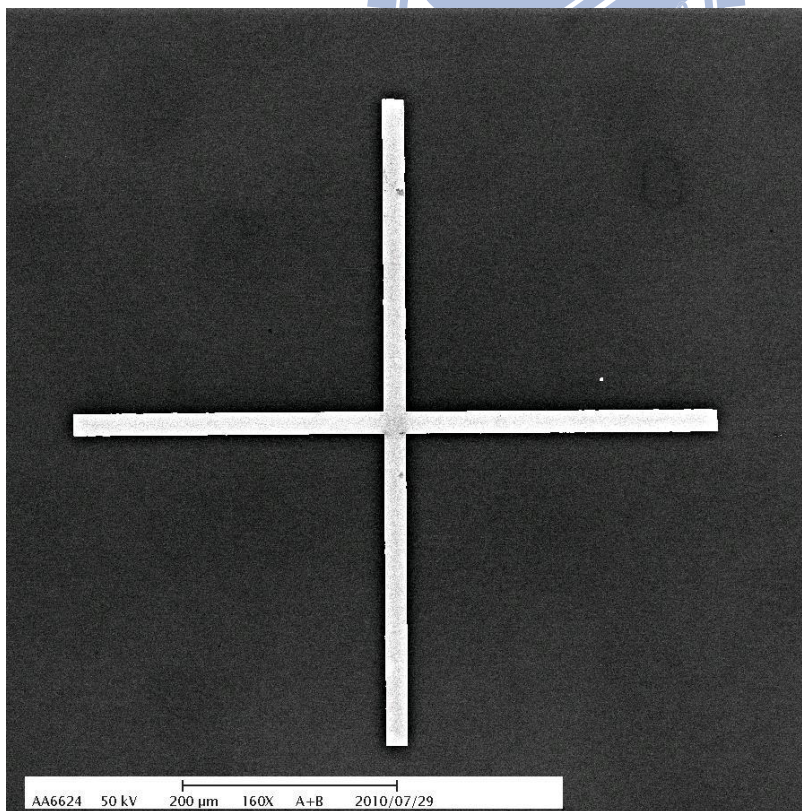


圖3-5 定位用crossmark

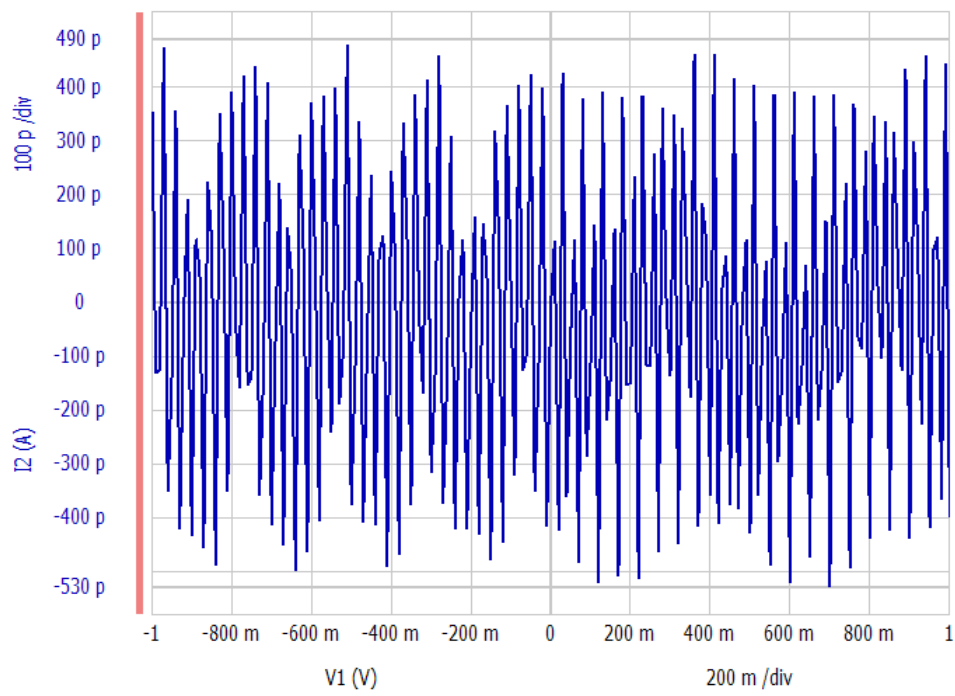


圖3-6 絕緣層電性測試



圖3-7 Els 7500 EX



圖3-8 電子槍蒸鍍系統

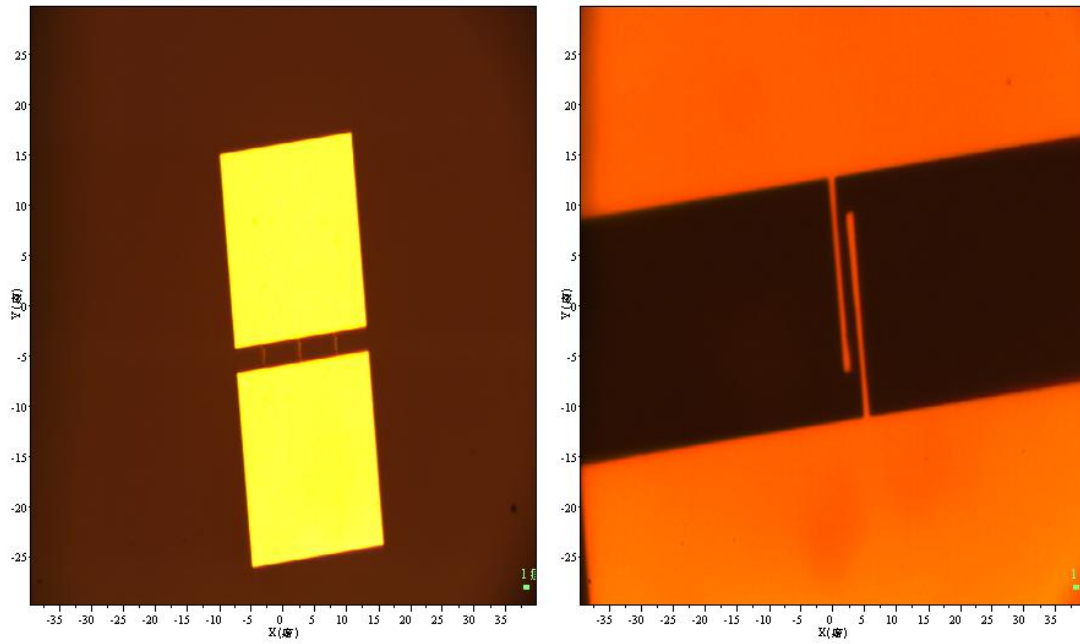


圖3-9 電極-1完成

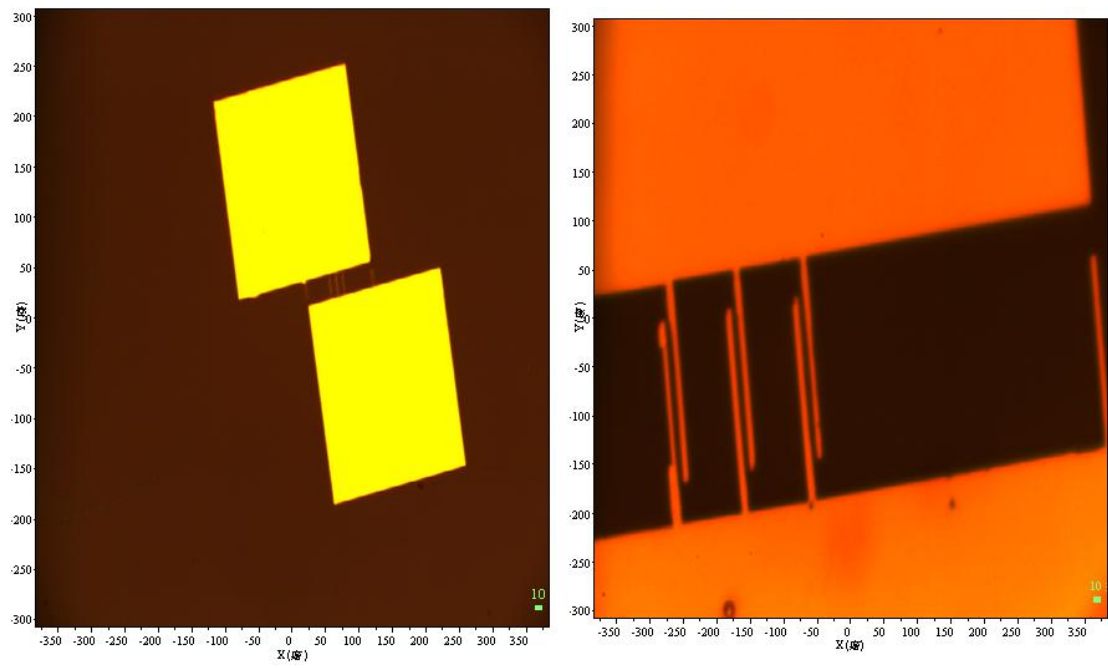
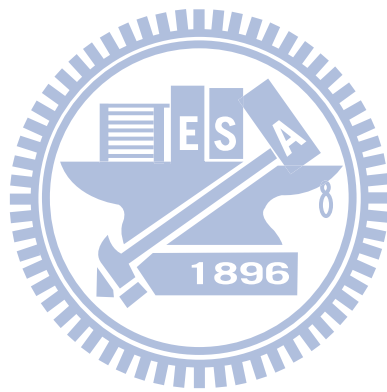


圖3-10電極-2完成



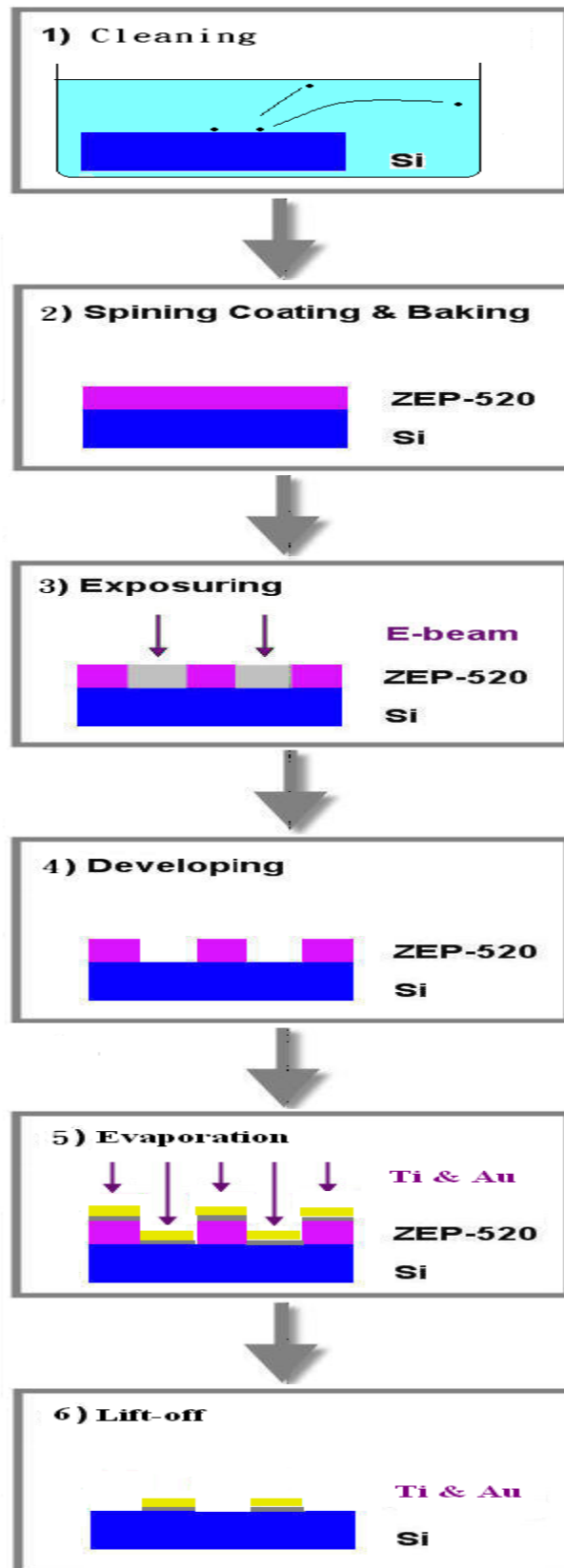


圖3-11 蒸鍍、舉離等電極製程

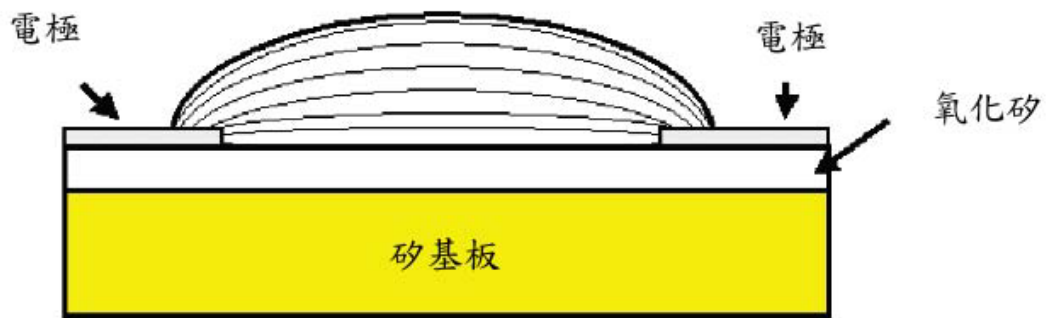


圖3-12 應用「介電泳動」現象的一個簡單裝置。在此側視圖中，一旦外加 偏壓跨接於兩電極上，不均勻的電場就會形成，如同圖中代表電力 線的曲線組所示。於是基板表面上的液滴(未畫於圖內)裡面，就會 發生各個懸浮微粒的介電泳動。

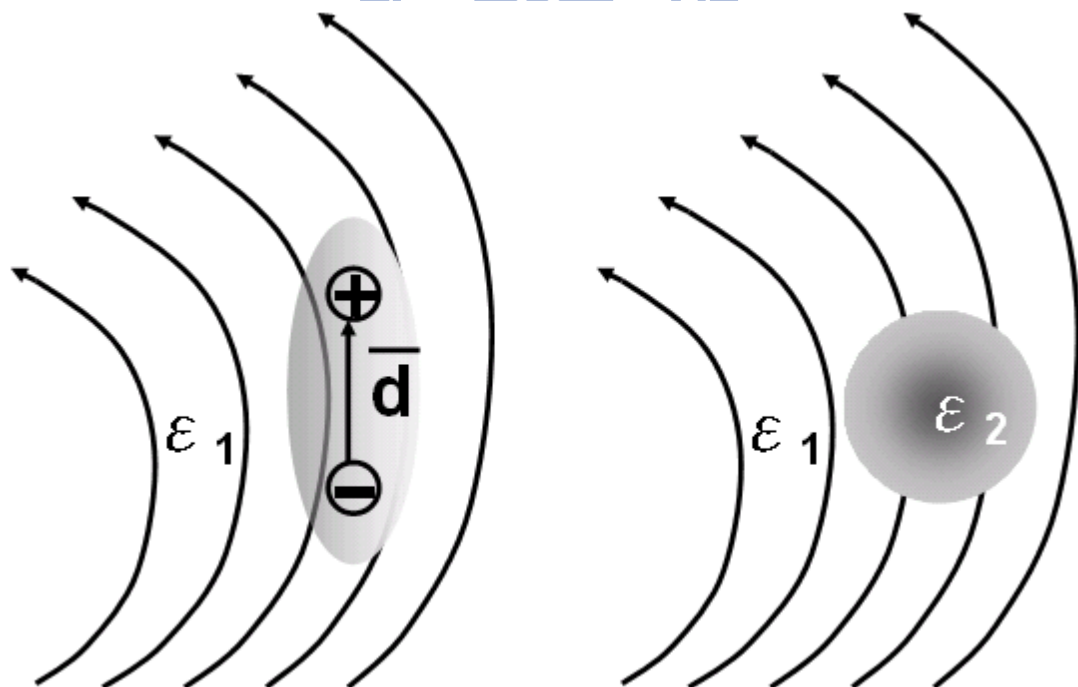


圖3-13(a)單一電偶於非均勻電場中 (b)介電常數為 ϵ_2 的對稱球體於非均勻電場中。其中假設外加非均勻電場的尺度遠大於球體半徑。

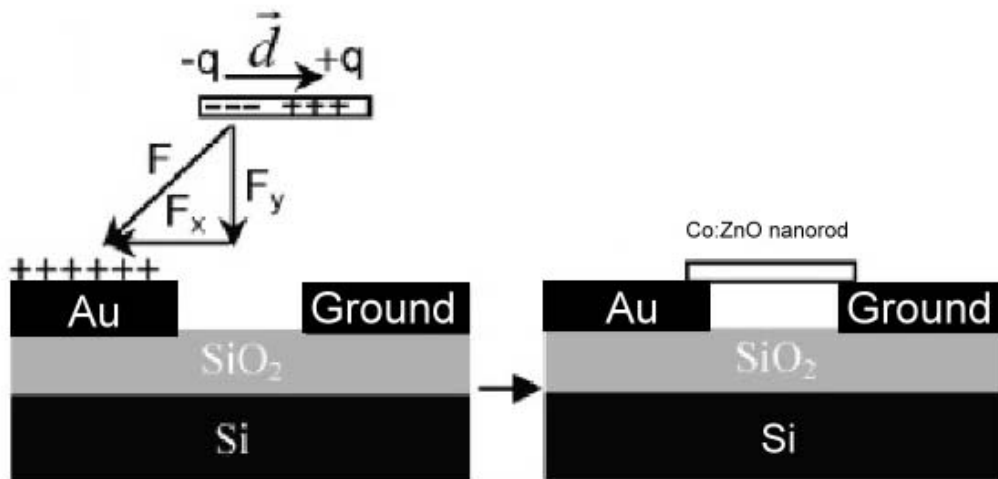


圖3-14 利用介電泳動技術排列摻鈷氧化鋅奈米柱示意圖



圖3-15 Agilent 33220A Function/Arbitrary Waveform Generator

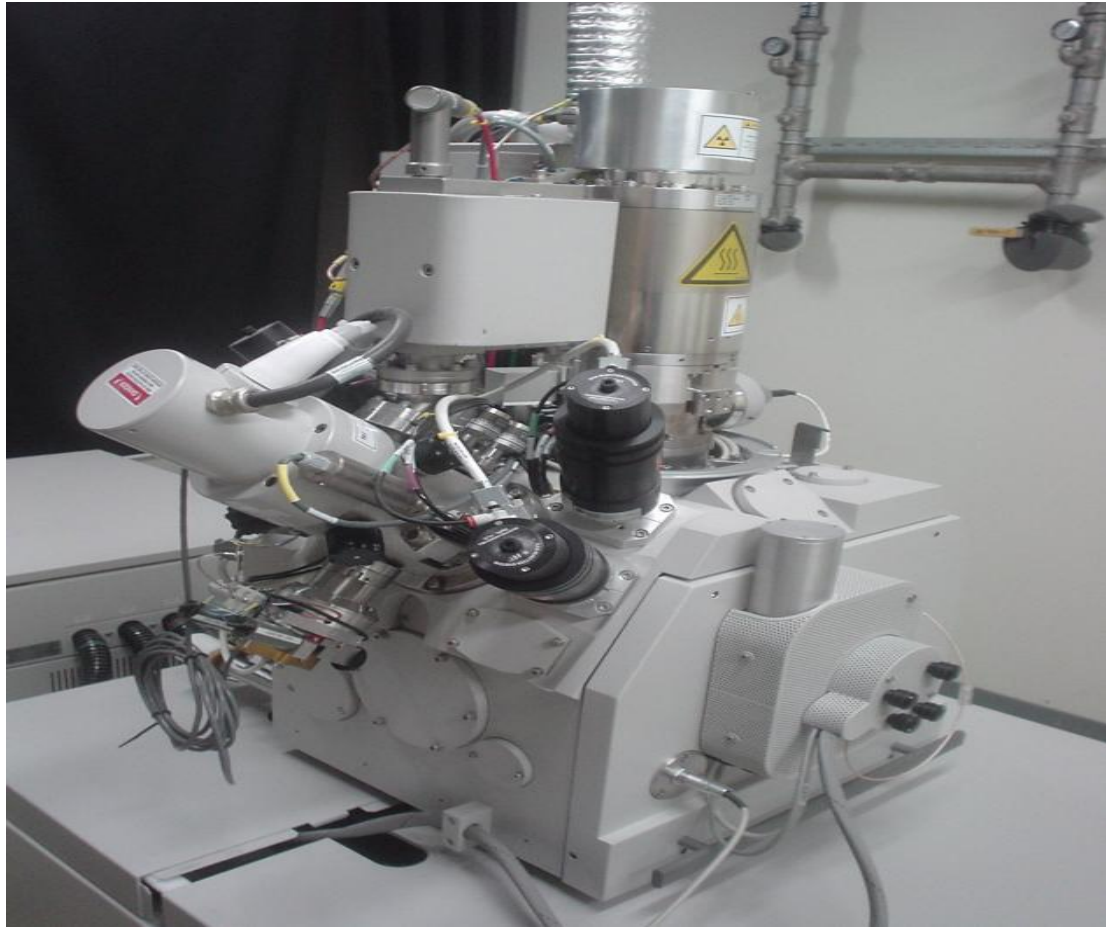


圖3-16 聚焦離子顯微鏡系統

1896

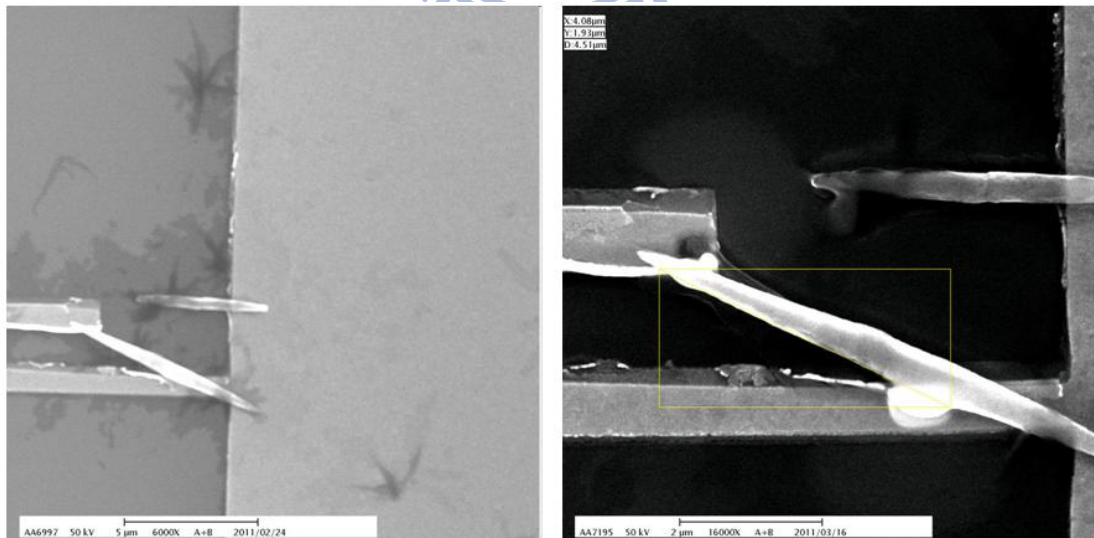


圖3-17 奈米柱FIB前後之SEM圖



圖3-18 KEITHLEY 6430 Sub-Femtoamp Remote Source Meter



圖3-19 Linkam THMS600 Heating and Freezing Stage

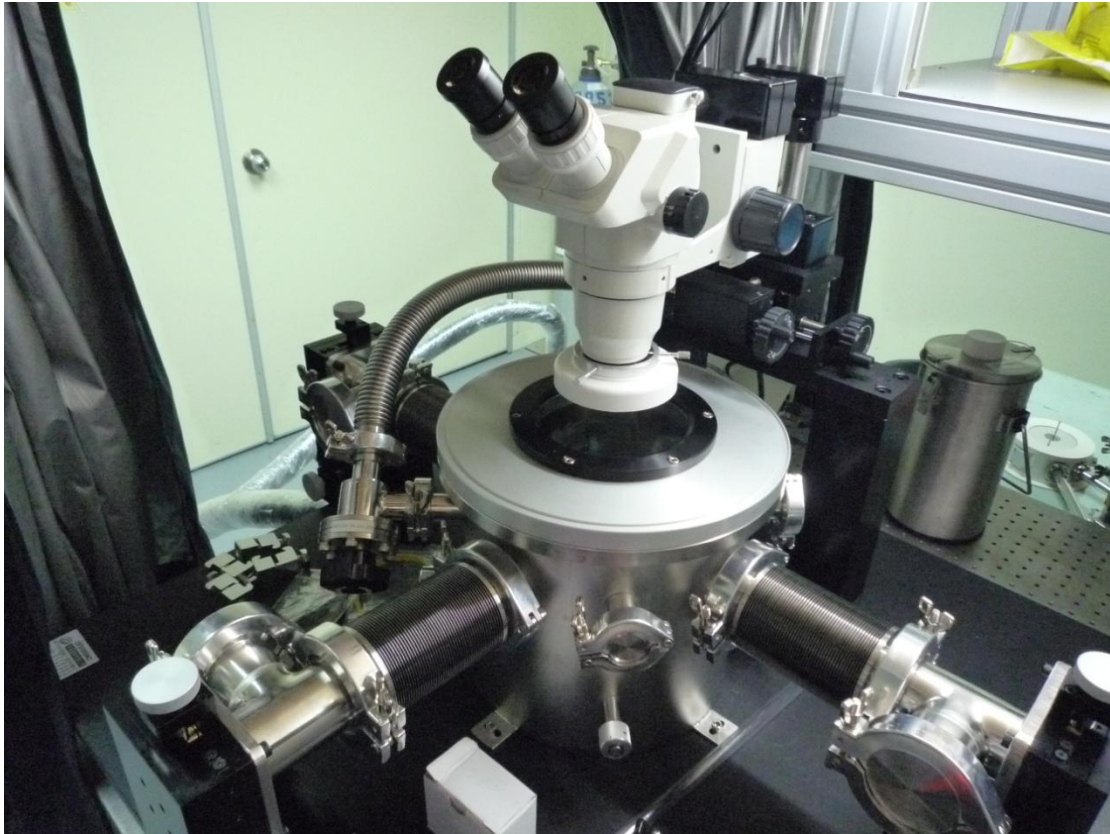


圖3-20 Cryogenics Probe Station- CG-196低溫電性量測系統

參考文獻

[3.1] J. Appl. Phys., Vol. 93, No. 1, 1 January 2003

[3.2] 粘正勳、邱聞鋒，「介電泳動—承先啓後的奈米操縱術」，物理雙月刊，廿三卷，六期，2004年6月

[3.3] J.-B. Lee et al. / Thin Solid Films 398 –399 (2001) 641–646

第四章 實驗結果與討論

本章結主要針對單一 Co:ZnO 奈米柱不同參雜濃度的電學性質量測，在由量測結果進行分析和討論。接著爲了得到更精確真實的單根 Co:ZnO 奈米柱電阻值，儘可能避除掉接觸電阻的影響，而製作出四點式的電性量測元件，並利用三種不同的電阻計算方式來討論分析，接著爲了得知溫度對電性的影響，進行了變溫電流-電壓 (Temperature-dependent I-V) 之量測，也可從中了解電子的傳輸行爲，在最後的部分，探討奈米柱表面在空氣中對氧的吸附與在真空中的脫附進行探討。

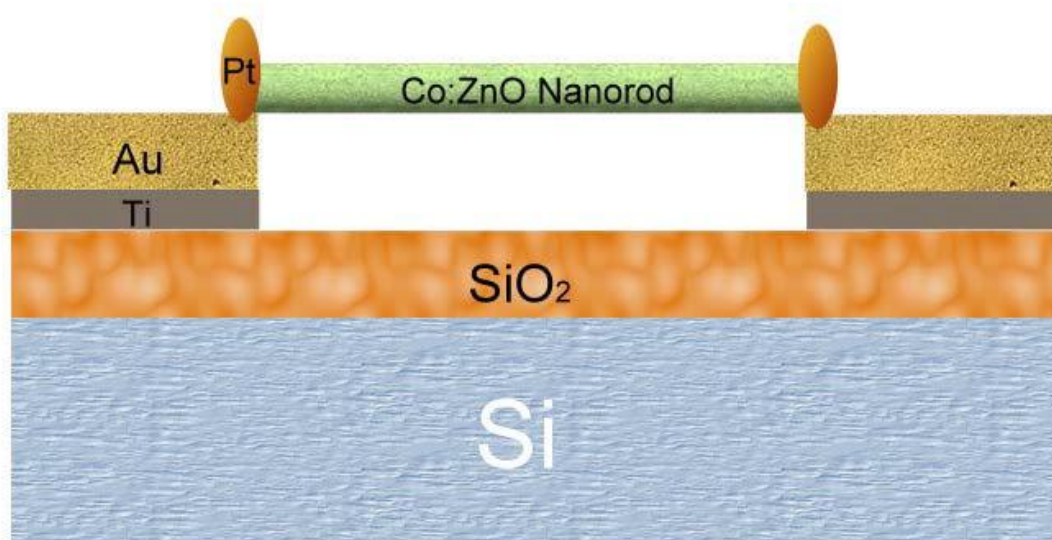


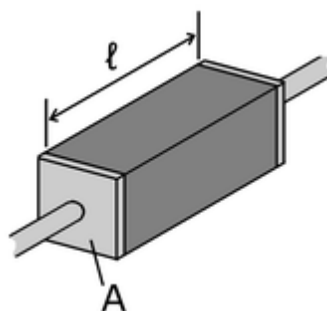
圖4-1 樣品元件示意圖

4-1 兩點式電極之電性量測

一共有四種不同的樣品，分別摻雜 Co 之濃度為 0、0.02、0.1、0.2% (以下代號為 Pure、樣品 A、樣品 B、樣品 C)，電性的量測是經電性量測系統 KEITHLEY 6430，量測方式是使用兩點探針 (probe) 去點探電極，給予電壓並量測電流值，也就是 SWEEP VOLTAGE 的方式，從 -1V ~ +1V，step 為 0.01V，去量測其電流值，以電壓為橫軸、電流位縱軸做圖，繪出電流-電壓曲線圖。

首先第一組 Pure，其長 4.5 μm ，直徑 500nm，電阻約 0.016M Ω ，電阻率為 0.1 $\Omega\text{ cm}$ (圖 4-2、3)，第二組樣品為樣品 A，其長 2.2 μm ，直徑 400nm，電阻約 0.02M Ω ，電阻率為 0.126 $\Omega\text{ cm}$ (圖 4-4、5)，第三組樣品 B，其長 1.8 μm ，直徑 350nm，電阻約 3.27M Ω ，電阻率為 25 $\Omega\text{ cm}$ (圖 4-6、7)，第四組樣品 C，其長 1.6 μm ，直徑 510nm，電阻約 1.17M Ω ，電阻率為 15.52 $\Omega\text{ cm}$ (圖 4-8、9)，電阻率 (resistivity)、導電率 (conductivity)，關係式為：

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



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

ρ is the static resistivity (Ω -cm);

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

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

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

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

4-1-1 兩點式電極之電性數據分析

上一節皆為各樣品所量測到的最佳電性，而且我們的電性與他人用水熱法生長之氧化鋅所量測到的最佳電性可相提並論[4.1]，值得一提的是，PURE 的電性範圍約在 $0.636\sim 0.1\Omega\text{ cm}$ ，樣品 A 電性範圍約在 $0.6\sim 0.126\Omega\text{ cm}$ ，樣品 B 電性範圍約在 $25\sim 63\Omega\text{ cm}$ ，樣品 C 電性範圍約在 $15.52\sim 150\Omega\text{ cm}$ ，每個樣品的電性落點都約在同一級數(oder)，而造成同樣品的電性差距歸咎於 ZnO 本身結構上的缺陷濃度的不同，如 oxygen vacancies 和 Zn interstitials，而造成載子濃度的改變，雖然最佳的電性樣品 C 看似比樣品 B 量測到的更好，但由於樣品 C 成功量測到歐姆接觸(Ohmic contact)比樣品 B 還多(樣品數 C:樣品 B 為 10:5)所以樣品 C 有更好的機會去量測到最佳的電性，但樣品 B 與樣品 C 電性都在同一級數，電性也應該是差不多的，而樣品 PURE 與樣品 A 也被

歸類於同一級數，由此可發現，當 Co 摻雜濃度上升，電阻率也隨之上升，這是因為摻雜鈷會使得載子局限於缺陷當中而產生磁性(BMP model)[4.2]，造成載子濃度下降而電阻率上升，我們也可以從磁性上來證明這件事，由 SQUID 量測我們可以發現， 樣品 A、B、C 的飽和磁化強度分別為 5.0×10^{-4} 、 2.0×10^{-3} 和 2.9×10^{-3} 和 emu/g，矯頑力分別約為 50、125 和 125 Oe，我們可以看到，樣品 A 的磁性非常的稀薄，所以對電性的影響近乎可以忽略，而樣品 B 與 C 隨著參雜濃度的提高而造成磁性的上升，兩樣品飽和磁化強度及矯頑力幾乎沒有分別，也在此證明了隨著鈷的參雜濃度上升，載子因而被束縛在特定區域當中，因而產生磁性而造成電阻率上升。

小結論: pure 單根氧化鋅奈米柱電性為，而當鈷參雜濃度到達 0.1~0.2% 時，隨著樣品的磁性上升，也造成電阻率之上升(表 4-1)

表 4-1

樣品名	Co 摻雜濃度	電性範圍	飽和磁化強度	矯頑力
PURE	0%	0.636~0.1Ω cm	0	0
樣品 A	0.02%	0.6~0.126Ω cm	5.0×10^{-4} emu/g	50 Oe
樣品 B	0.1%	25~63Ω cm	2.0×10^{-3} emu/g	125 Oe
樣品 C	0.2%	15.52~150Ω cm	2.9×10^{-3} emu/g	125 Oe

4-2 四點式電極之電性量測

上一節雖然成功製作出歐姆接觸(Ohmic contact)的兩點式電性量測元件，但是利用兩點探針(probe)去點探電極的量測方式，還是沒辦法避除掉接觸電阻的影響，所以如果想要得到更準確的電阻值，勢必要製作出四點式的電性量測元件，因此設計出介電泳動專用的四點式電極，並成功橫跨在四個電極上，也順利製作出單根氧化鋅四點式的電性量測元件，但由於長度的限制，只製作了無參雜的氧化鋅奈米柱，來了解此種接觸方法對真實電阻值之影響。接下來，在這個小節裡面利用四點式電性量測元件，進行不同的電阻量測計算方法，並比較量測出來的結果。


4-2-1 四點點探量測結果

四點探針量測的量測原理與方法是針對一根同時與四個不同電極接觸的奈米線，我們利用外圍的兩個電極給予電流，裡面的兩個電極量測電壓差，等於是Sweep Current的方式量測。電流從KEITHLEY 6430流到電極1，流過氧化鋅之後，再經由電極4流回KEITHLEY 6430，過程中當電流流經電極2和電極3之間的奈米線時，此時KEITHLEY

6430可視為一個電阻無限大的電壓計，可以量取電極2.3之間的電壓差，又不會讓電流因為分流流過電壓計造成電流的損失.所以我們量到的是電極2.3之間這一段氧化鋅的電流-電壓特性曲線圖(圖4-10)。

二點探針點探量測的結果，電阻值是 $54\text{K}\Omega$ ，電阻率是 $0.636\Omega\text{cm}$ ，而四點探針點探量測的結果，電阻值是 $52.5\text{K}\Omega$ ，電阻率是 $0.618\Omega\text{cm}$ (圖4-11)，在此發現，兩點量測所測得的電阻只比四點量測的大3%，差距很小，比樣品本身的誤差小到可以忽略。

4-2-2 四點點探計算結果



一樣是利用四點式電極，還有另一種電阻量測方式，就是2006年由Wenhua Gu等人提出的Universal approach to accurate resistivity measurement for a single nanowire方法[4.3]，是一種利用計算的方式，完全去除掉接觸電阻，直接算出電阻率的方法.以[圖4-12]為例，一般我們利用兩點探針量測L13這一段的電阻時，量到的不只是L13這一段待測物的電阻 R_{L13} ，而是包括待測物質與金屬電極間的接觸電阻 R_{c1} 、 R_{c3} 再加上 R_{L13} .

也就是 $R_{13} = (R_{L13} + R_{c1} + R_{c3})$ (1)

四點式電極也一樣，如[圖4-13].

同理 $R_{14} = (R_{L14} + R_{c1} + R_{c4})$ (2)

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

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

(1)式減(2)式，

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

(4)式減(3)式，

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

若我們將(5)(6)兩式相加， $\Delta R = (R_{13} - R_{14}) + (R_{24} - R_{23})$ ，同時消掉 R_{c3} 及 R_{c4}

$$= (R_{L13} - R_{L14}) + (R_{L24} - R_{L23}) \quad (7)$$

則相對應 ΔR 的長度就是

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

這樣就可以避除掉所有接觸電阻，直接求出電阻率

$$\rho = S(\Delta R / \Delta L)$$

$$= S [(R_{L13} - R_{L14}) + (R_{L24} - R_{L23})] / (2 L_{24}) \quad (9)$$

where S is the cross-section area of the wire

所以我們只要兩兩電極去點探量測，測量出四個電阻值 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{24} 、 R_{23} 還有一段長度 L_{24} ，帶入(9)式就可求出扣除掉接觸電阻的真實電阻率。以我製作的這個ZnO元件為例[圖4-14]

我量到的 $R_{13} = 72951 \Omega$ ， $R_{14} = 2600 \Omega$ ，

$$R_{23} = 14496\Omega \quad , \quad R_{24} = 52534\Omega \quad ,$$

$$L_{24} = 2.4\mu\text{ m} = 2.4 \times 10^{-4}\text{ cm}$$

$$\text{直徑}D\text{爲}600\text{nm} \quad , \quad \text{所以}S = \pi D/4 = 28.26 \times 10^{-10}\text{ cm}^2$$

$$\rho = S(\Delta R/\Delta L)$$

$$= 0.638\Omega\text{cm}$$

用此方法所計算出來的結果比兩點量測的約大0.4% ，差距也是非常的小，由此可見，我們用此種製作電極的方法，其接觸非常的好(Ohmic contact) ，接觸電阻幾乎可以忽略。

4-3 變溫電性量測及探討

我們想要了解ZnO的導電性與溫度之間的關係，以求得不同參雜濃度奈米柱的活化能，一方面也可以探討電子在各溫度下的傳輸行爲，分成低溫(80-300K)的電性探討及升溫(300K以上)兩部分進行探討。

4-3-1降低溫之電性量測

降溫電性量測方式是將試片放在Cryogenics Probe Station- CG-196 低溫電性量測系統，同時將腔體保持在 2×10^{-2} torr以隔絕水氣預防結霜，藉由Cryogenics Probe Station- CG-196系統來控制溫度，再利用兩點式點探方式透過KEITHLEY 6430電性量測系統量測電流-電壓特性曲線。

樣品A及B變溫範圍為80~300K(圖4-15、16、19、20)，每20K量次一次，
 樣品C變溫範圍為80~240K，每15K量測一次(圖4-23、24)，以上量測到
 達每個溫度點先等其樣品溫度平衡五分鐘後量測，我們進一步探討
 溫度和電阻之間的關係(Temperature dependent Resistance)，由經驗式
 (Arrhenius relation)可算出因熱而產生電子-電洞對(electron-hole pairs)所
 需活化能(activation energy)大小.以ln R 對1/T作圖，符合thermally
 activated transport mechanism，其關係式: $R=R_0\exp(E_A/k_B T)$ ，其中 R_0 是 $T=\infty$
 時的電阻(Resistance)， E_a 是(thermal activation energy for conduction)， k
 是波茲曼常數(Boltzmann's constant)， T 為絕對溫度，然而我們發現，
 所有樣品在約160K左右時有個轉折點，導致斜率不只一條(圖4-17、21、
 25)，說明了導電機制可能不只一種，在尋找一些參考文獻後，發現
 這可能是hopping所造成的，在低溫中氧化鋅的hopping傳導機制裡有可
 能是近鄰跳躍(NNH)[4.4,4.5]、Mott 變程跳躍(Mott VRH)[4.6,4.7]
 Efros-Shklovskii 變程跳躍(ES VRH)[4.8]，若是NNH的導電機制:

$$R_h(T) = R_{h0} \exp\left(\frac{-E_h}{T}\right)$$

所以依然可以在ln(R)對1/T作圖，而得到線性之關係。

若是Mott VRH:

$$R_M(T) = R_{M0} \exp\left(\frac{-T_M}{T}\right)^{1/(d+1)}$$

d代表維度，在觀察文獻裡，多以三維為主，故用ln(R)對 $T^{-(1/4)}$ 可得到線

性關係。

若是ES VRH:

$$R_{ES^0}(T) = R_{ES^0} \exp\left(\frac{-T_{ES}}{T}\right)^{1/2}$$

用 $\ln(R)$ 對 $T^{-(1/2)}$ 可得到線性關係。

去做圖形的比較後，發現我們的樣品比較符合近鄰跳躍，根據參考文獻[4.5]我們可將公式寫為:

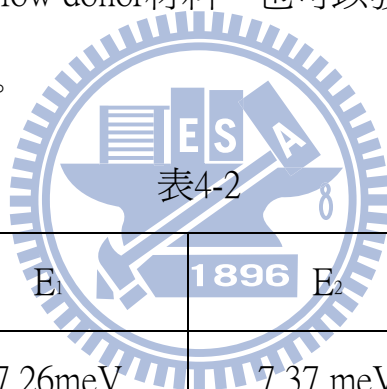
$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} e^{-E_1/kBT} + \rho_2^{-1} e^{-E_2/kBT} + \rho_3^{-1} e^{-E_3/kBT}$$

其中 ρ_i ($i = 1, 2, 3$) 為與溫度無關的電阻率參數， E_i ($i = 1, 2, 3$) 為在高溫、中溫區、低溫的熱活化能，且 $E_1 > E_2 > E_3$ 和 $\rho_1 < \rho_2 < \rho_3$ ，因為熱激發至導電帶的能量比熱激發至較高雜質能帶的能量要來的大，而熱激發的能量又比hopping的能量大， E_1 為電子從費米能階(μ_F)由熱激發的方式激發至導電帶所需的能量， E_2 為電子由費米能階熱激發至較高的雜質(D)能帶所需的能量， E_3 代表電子在較低的雜質(D)能帶作NNH導電所需的能量。

由於氧化鋅本身擁有的一些基本缺陷，就像天然的摻雜一般，compensating acceptors和ionized donors使得隨機庫倫場提高，造成施子能階分散進雜質能帶，接著雜質能帶在分裂為較高的雜質(D)能帶和較低的雜質(D)能帶(圖4-27)，前者由neutral donors生成，而後者由singly charged donors生成，而造就了氧化鋅在不同溫度下有不同的傳導能

量。

但由於受限於機台之可到達之最低溫，我們無法看到第三段斜率之存在(E_3)，且在更低溫，或許會改變其傳導機制，有此可知，在低溫中其傳導之複雜和不可預測性，我們所量測到的樣品A： $E_1=27.26\text{meV}$ ， $E_2=7.37\text{meV}$ (圖4-18)，樣品B： $E_1=33.67$ ， $E_2=10.7\text{meV}$ (圖4-22)，樣品C： $E_1=32.6\text{meV}$ ， $E_2=13\text{meV}$ (圖4-26)，量測到的 E_1 比 E_2 大(表4-2)，符合公式之設定，且我們量測到的活化能與許多文獻符合[4.5,4.6,4.9]，合預期的一樣，氧化鋅是shallow donor材料，也可以發現，參雜鈷之多寡並不造成活化能之變化。



樣品名	E_1	E_2	轉變溫度點
A	27.26meV	7.37 meV	160K
B	33.67 meV	10.7 meV	140K
C	32.6 meV	13 meV	140K

4-3-2升溫之電性量測

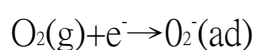
升溫電性量測方式是將試片放在Linkam THMS600 Heating and Freezing Stage控溫載台上，藉由Linkam TP94 Temperature Programmer

系統來控制溫度，再利用兩點式點探方式透過KEITHLEY 6430電性量測系統量測電流-電壓特性曲線。為了排除空氣及環境中其他可能的影響因素，在氮氣環境下做的升溫電性量測(圖-28)，溫度由300K開始，每15K量測一次(圖4-29)，所使用的樣品為上敘降溫量測的樣品A，然而當溫度上升到405K之後，發現電阻急遽上升，不再和溫度有關，電阻從405K的 $0.31\text{M}\Omega$ 升到 $0.69\text{M}\Omega$ (圖4-30)，此電阻比樣品一開始的 $0.37\text{M}\Omega$ 大上許多，之前文志昇學長作升溫溫度到達360K時就會使樣品燒斷，但是在樣品的製作過程當中RTA的溫度高達523K維持55秒，證明樣品本身是可以承受高溫，氧化鋅本身的熔點也高達 1975°C ，這有可能是因為當到達那溫度時，電流的大小已經超奈米柱本身可乘載之最大電流，造成樣品燒毀或者是部分結構損毀(圖4-31)，造成斷路的電性或者是電阻急遽的上升，所以燒毀應與溫度無關，而是與各個樣品所能承載的對大電流有關，但是可以發現升溫所用thermally activated transport mechanism所量得的活化能為 22.62meV ，和低溫所量到的 27.26meV 相差不遠，表示活化能實驗具有再現性，且在160k以上確實是以熱活化傳輸，因此只做一組樣品。

4-4 探討氧化鋅奈米柱表面之氧吸附及脫附

我發現，當樣品一做完製程坐第一次量測後，放置約莫過兩三個禮

拜，電阻會慢慢的上升，於是我們做了一個實驗，我們將4-1所提到的樣品C放置在空氣中約過三個禮拜再次量測，發現電阻率由15.52上升到116 Ω cm，在多放置一天後，發現電阻率又上升到126 Ω cm(圖4-32)，這有可能奈米柱表面的氧吸附之關係，氧化鋅奈米柱表面可能同時保有Zn-rich和Oxygen-rich的表面(圖4-34)，而這些Zn-rich的表面會去吸附空氣中的氧，而造成了奈米柱表面位能上升，也使得電阻一併的上升，同時，由我們的元件示意圖(圖4-1)可發現，整跟奈米柱與空氣接觸的表面積非常之大，若樣品表面Zn-rich為多數時，那在吸附氧之後，電性也會因此造成很大的變化，為了證明此事，我們將樣品C進行真空中的量測，在剛抽到0.025torr時作量測，我們發現電阻率下降到110 Ω cm，然而使樣品C保持在0.02torr半小時後，電阻率更下降到78 Ω cm(圖4-33)，證實了抽了真空後可使原本吸附在表面的氧氣脫附，而使表面位能降低電阻率下降[4.10]，但發現此做法無法將樣品完全回復到最初的電性，表示純屬將樣品放入真空中無法將表面修飾回原本狀態，些許的氧分子會與電子結合而被束縛在奈米柱之表面，造成氧分子無法脫附之情形[4.11,4.12]：



或許在未來可將奈米柱之表面進行一些修飾，使得奈米柱獲得穩定且可保持長久的電性。

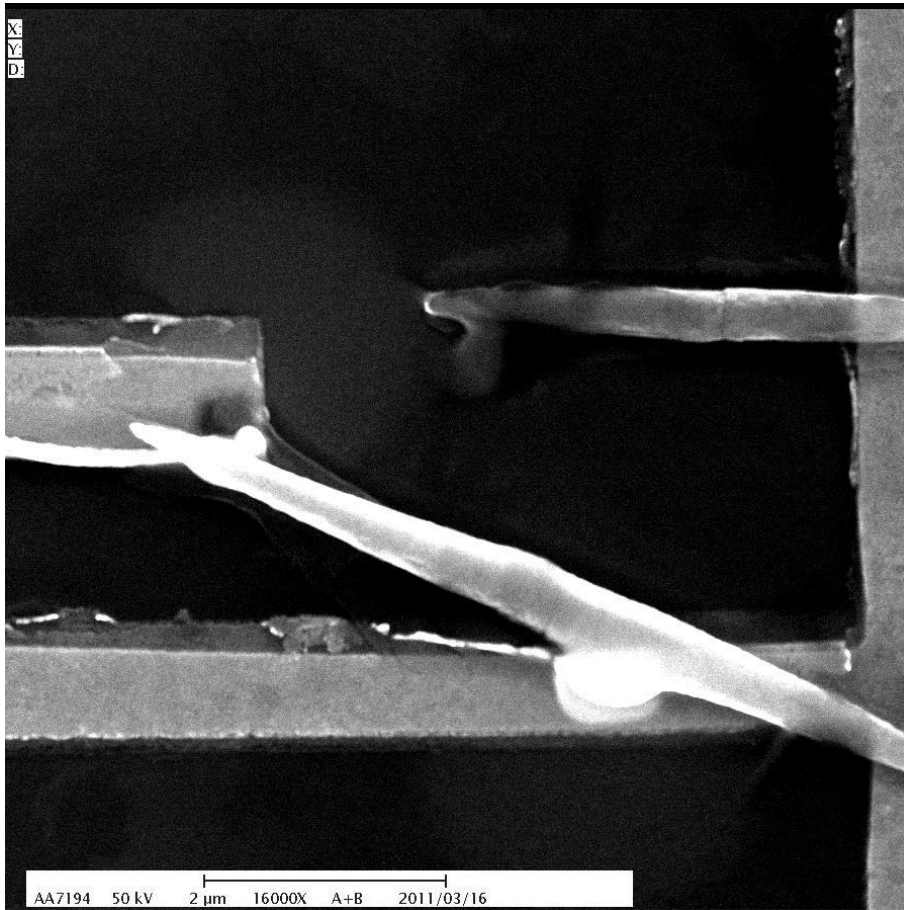


圖4-2 Pure 之SEM 圖

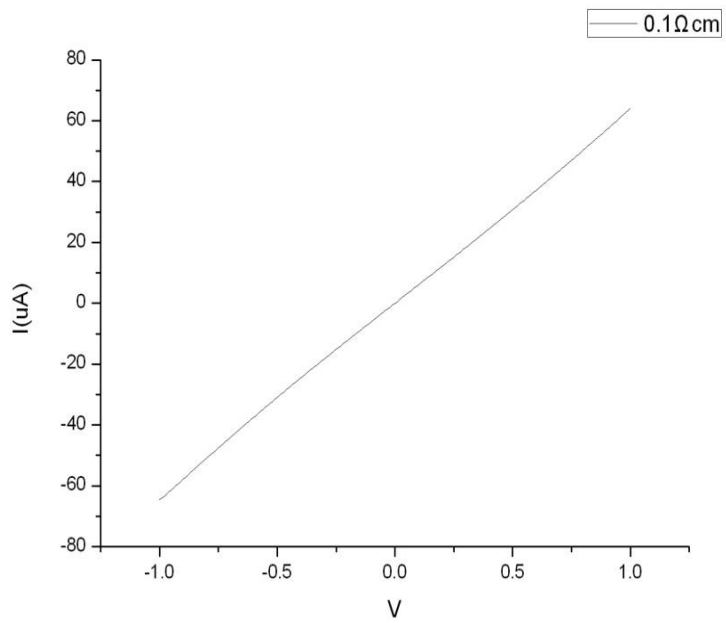


圖4-3 Pure 之I-V Curve

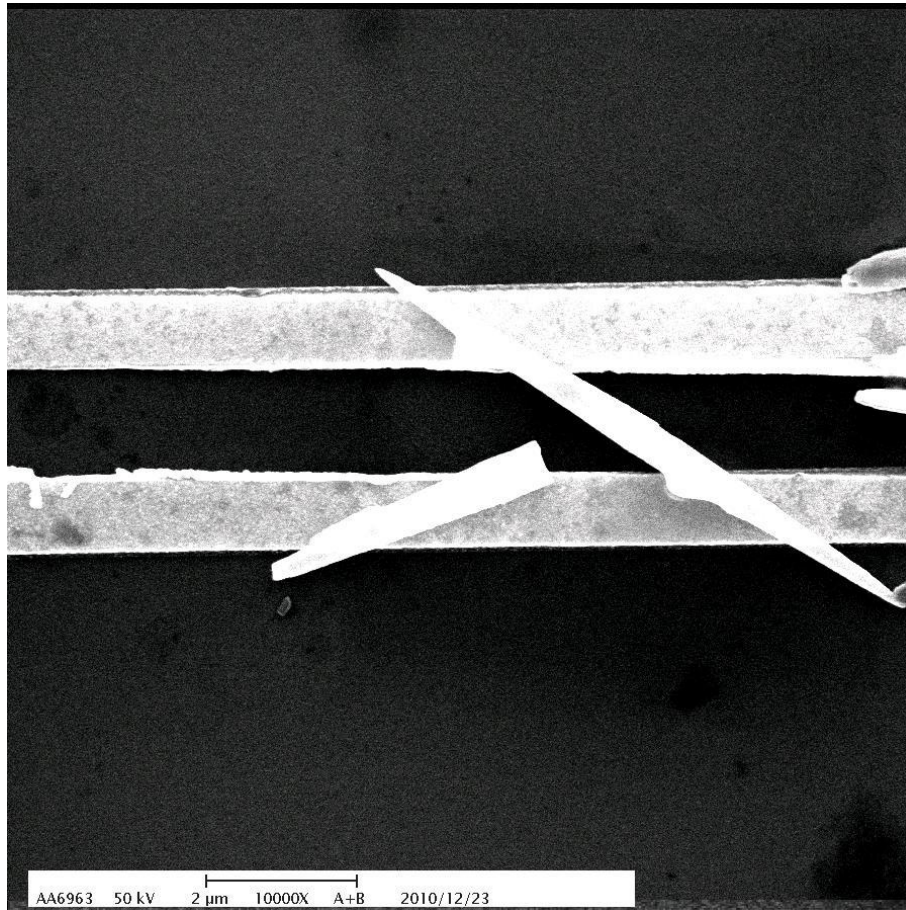


圖4-4 樣品A 之SEM 圖

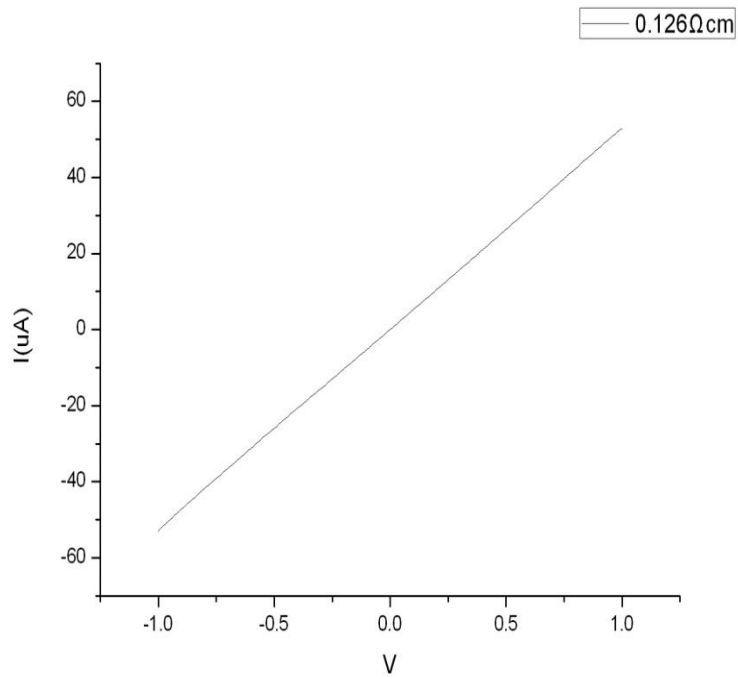


圖4-5 樣品A 之I-V Curve

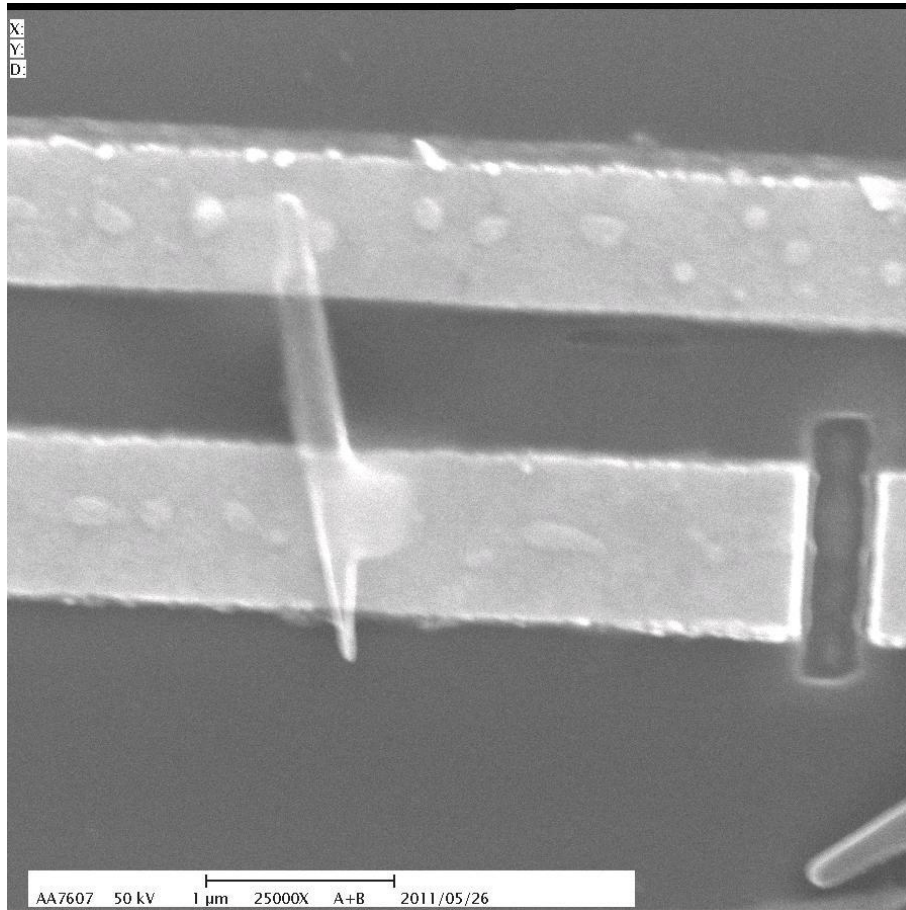


圖4-6 樣品B 之SEM 圖

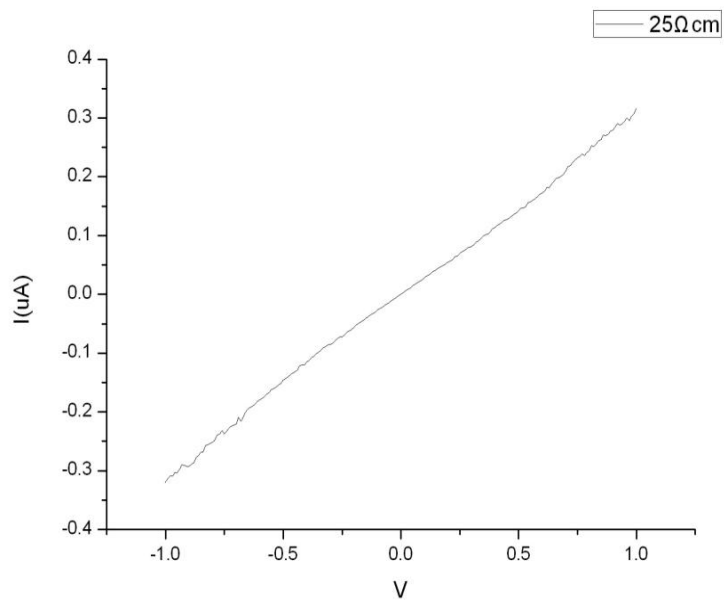


圖4-7 樣品B 之I-V Curve

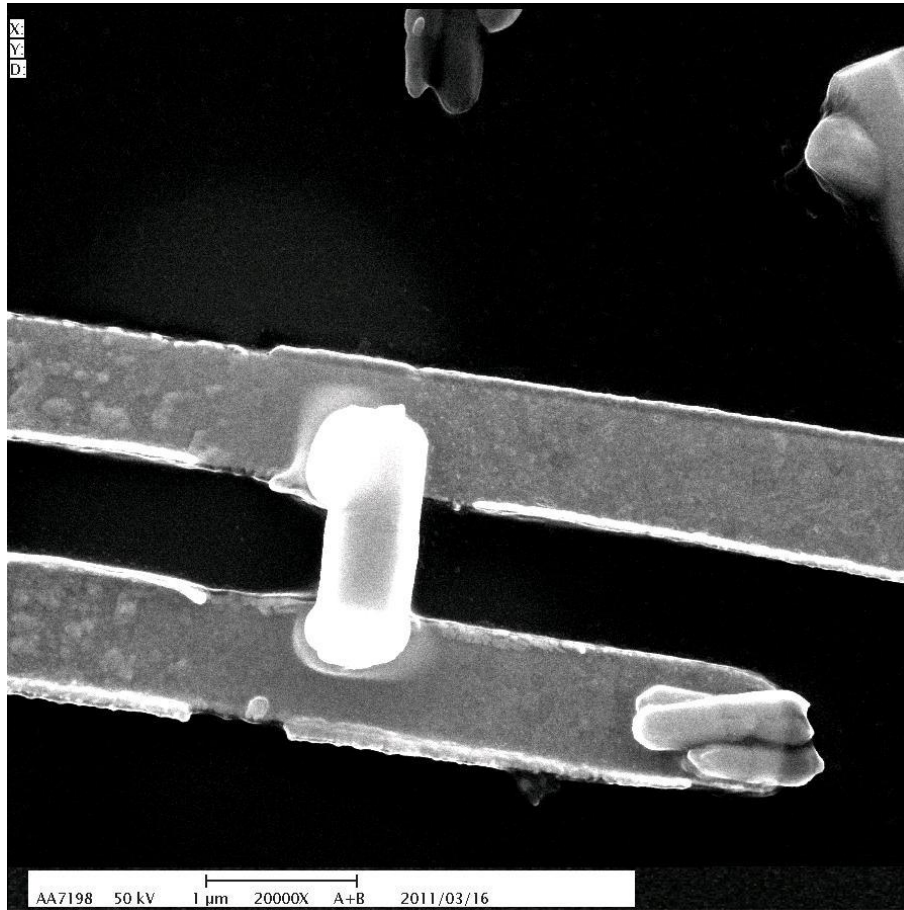


圖4-8 樣品C 之SEM 圖

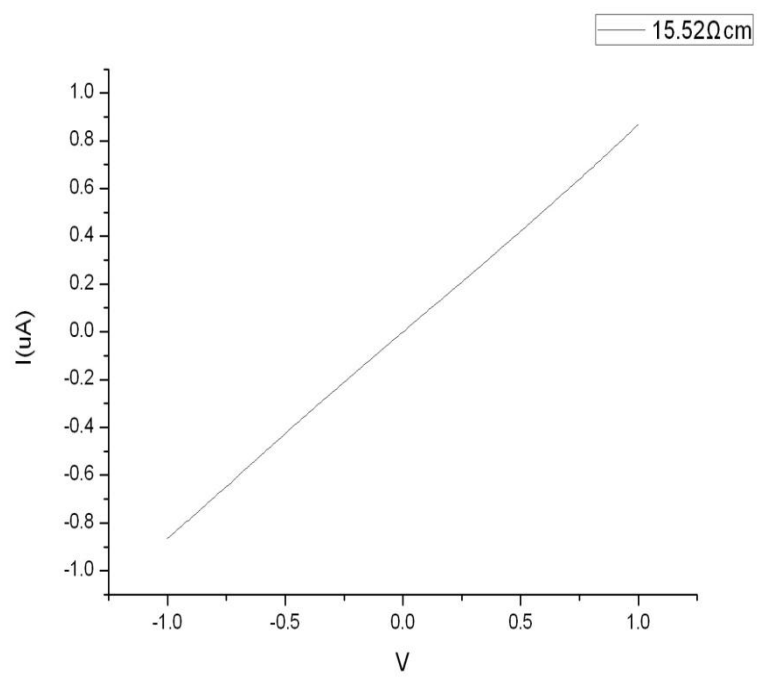


圖4-9 樣品C 之I-V Curve

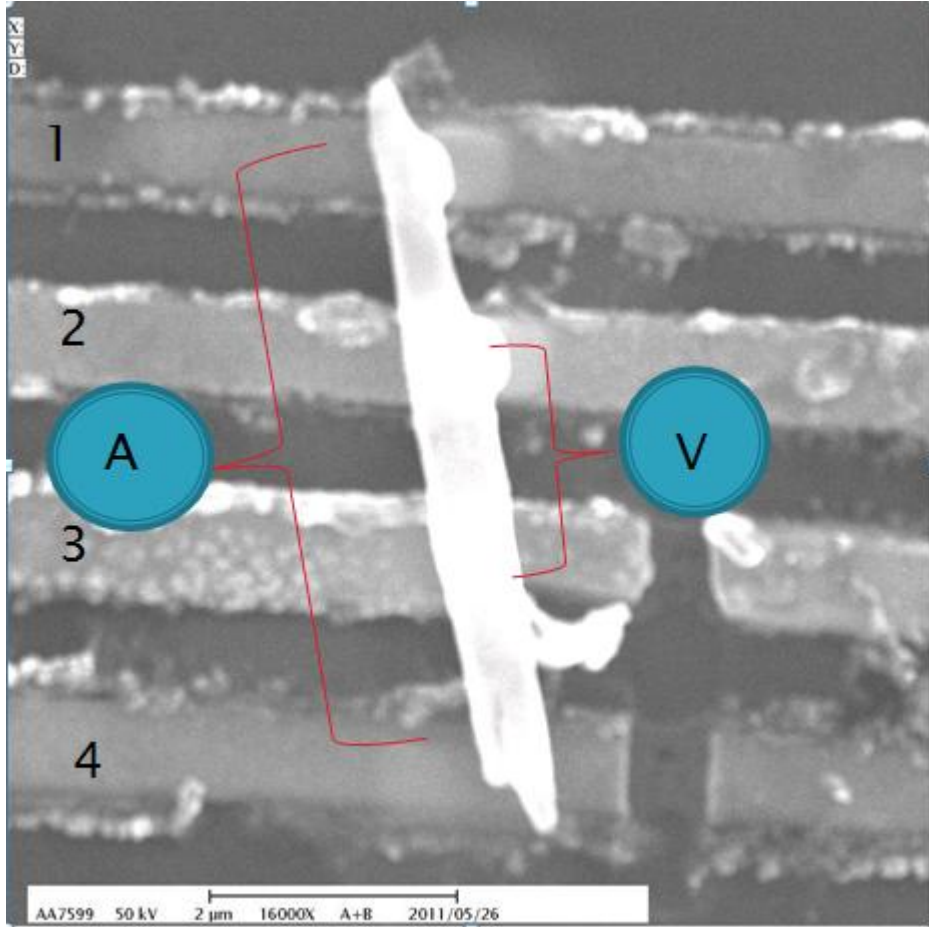


圖4-10單根ZnO奈米柱之四點式點探電性量測示意圖

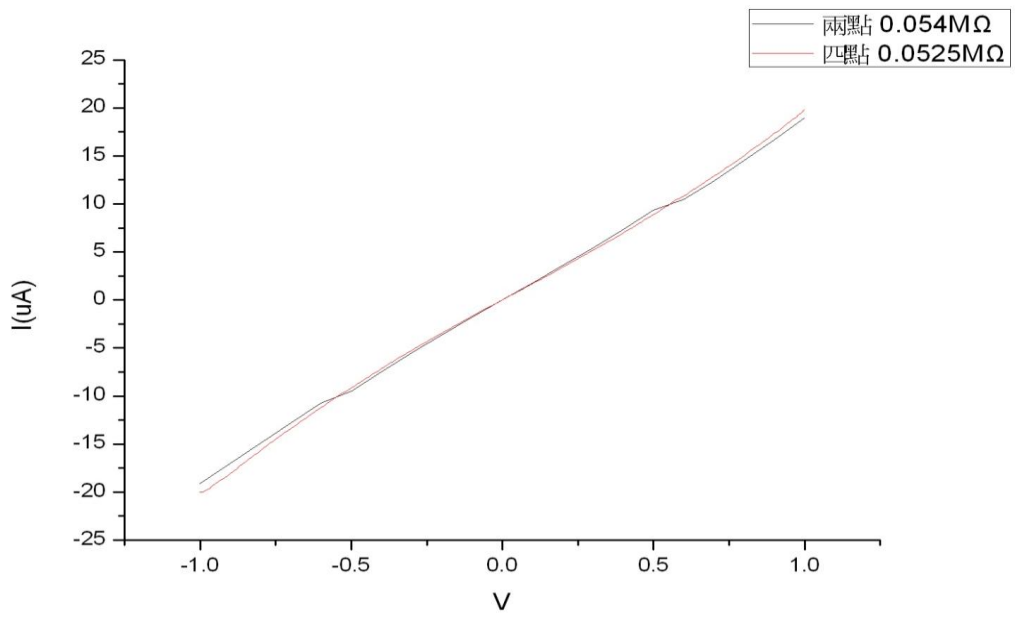


圖4-11 兩點量測與四點量測之電流電壓曲線

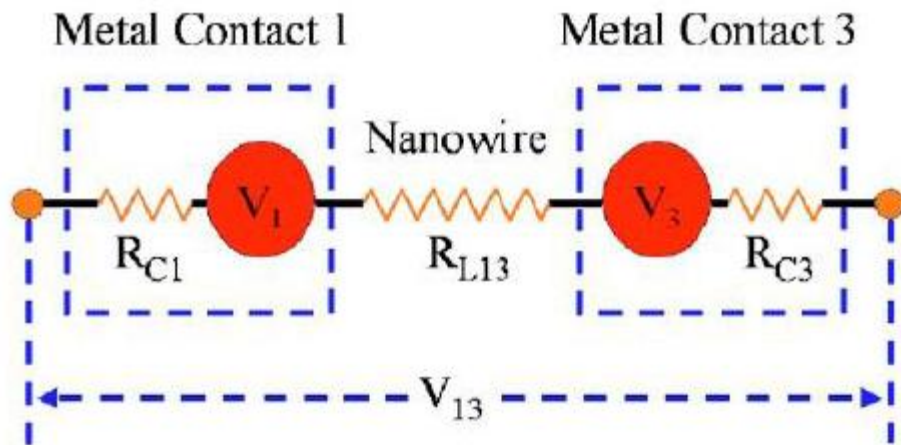


圖4-12 點探量測時的電壓與電阻情形

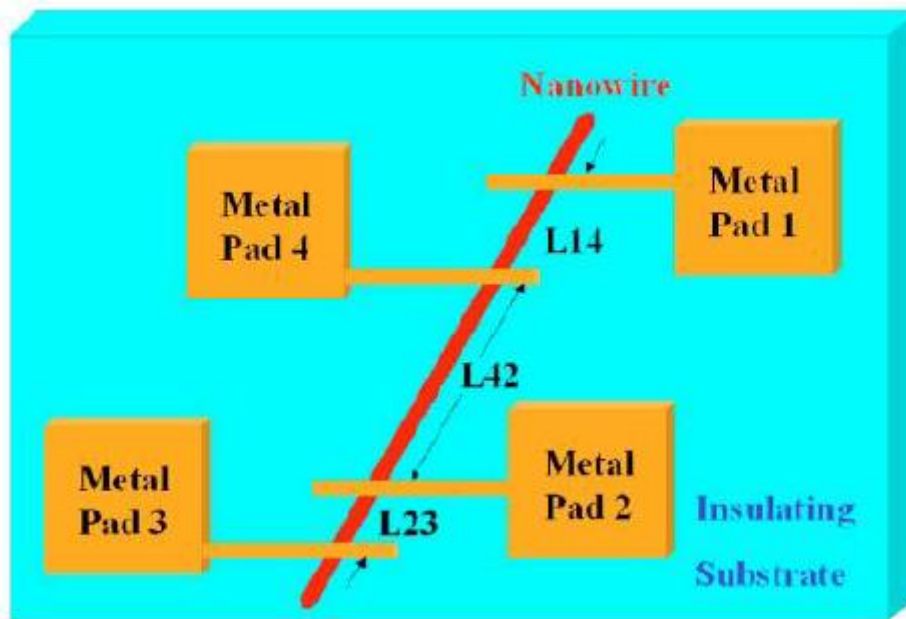


圖4-13 利用四點式電極量測單根奈米線

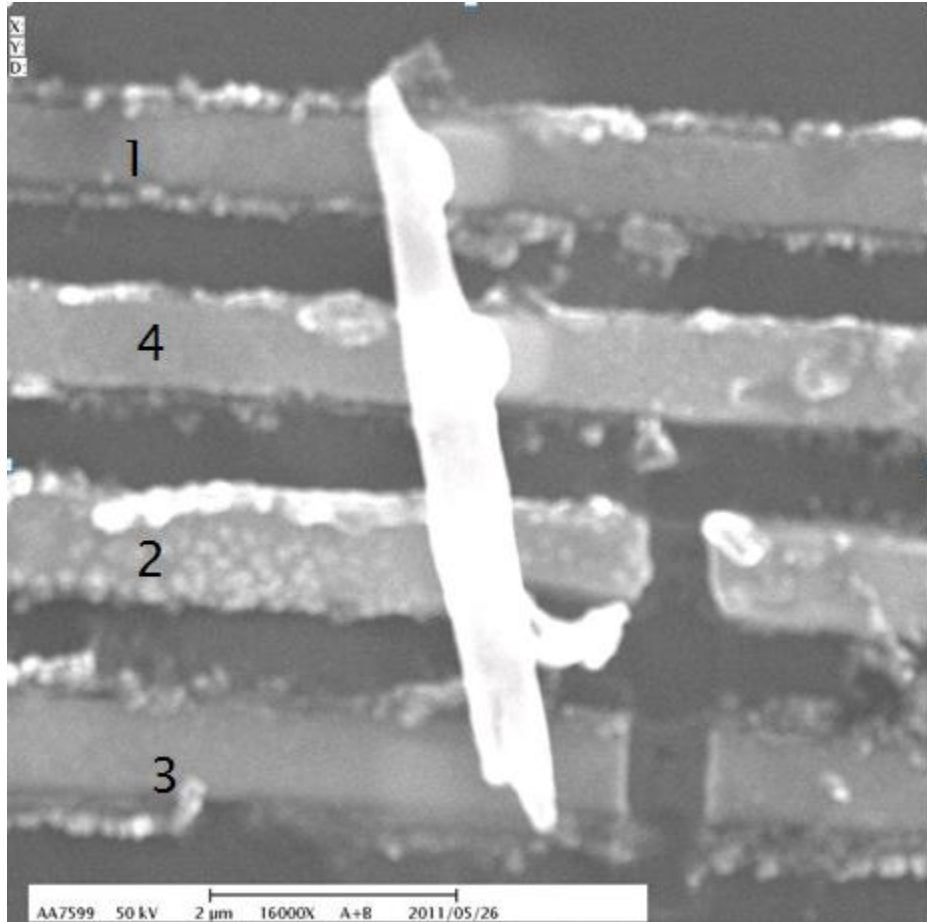


圖4-14 四點式單根ZnO奈米線量測元件之電極編號

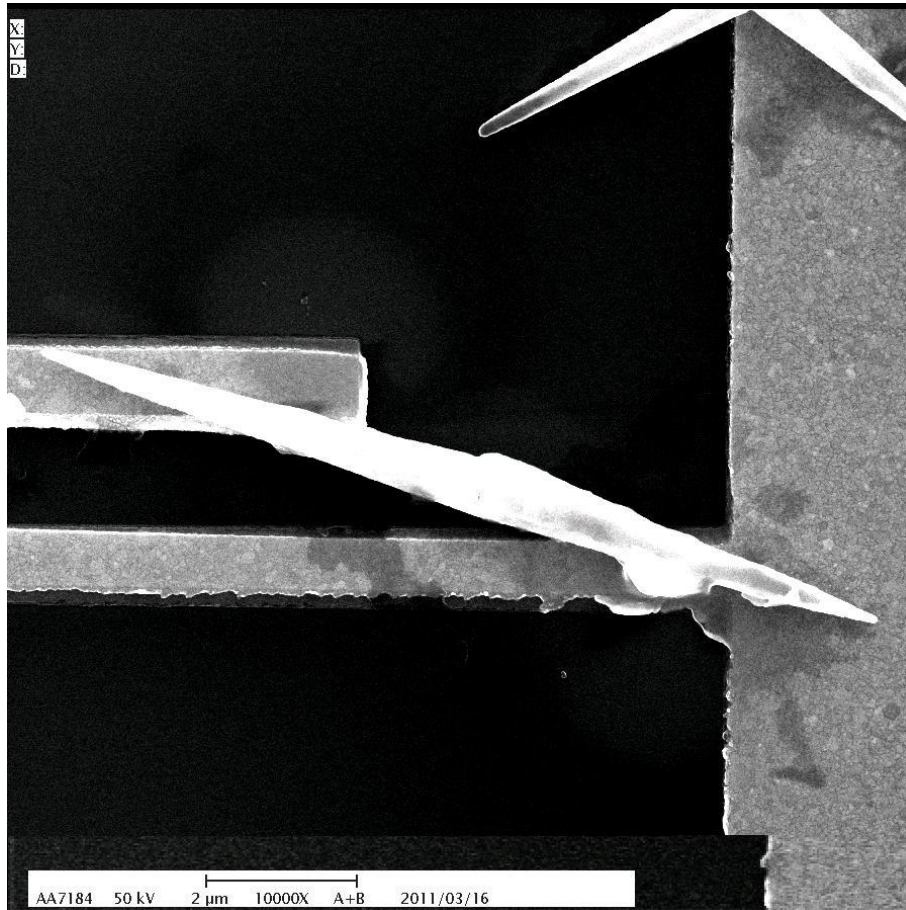


圖4-15 降溫量測的樣品A

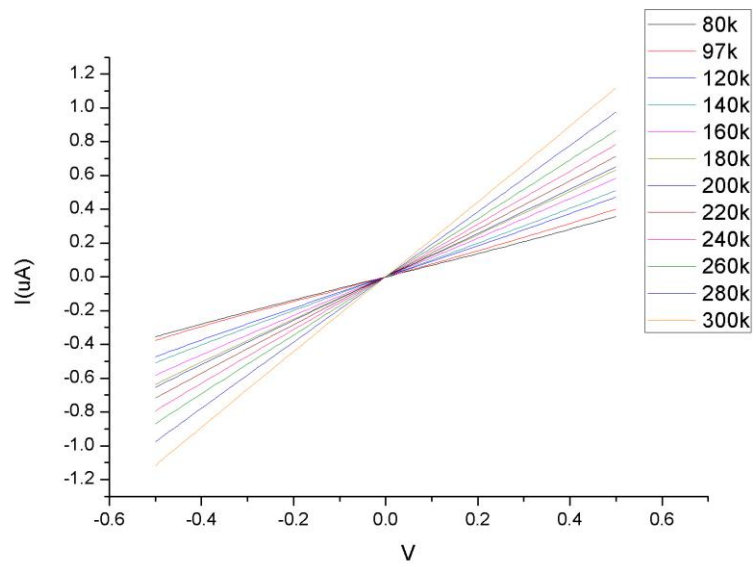


圖4-16 樣品A之降溫電流電壓特性曲線圖

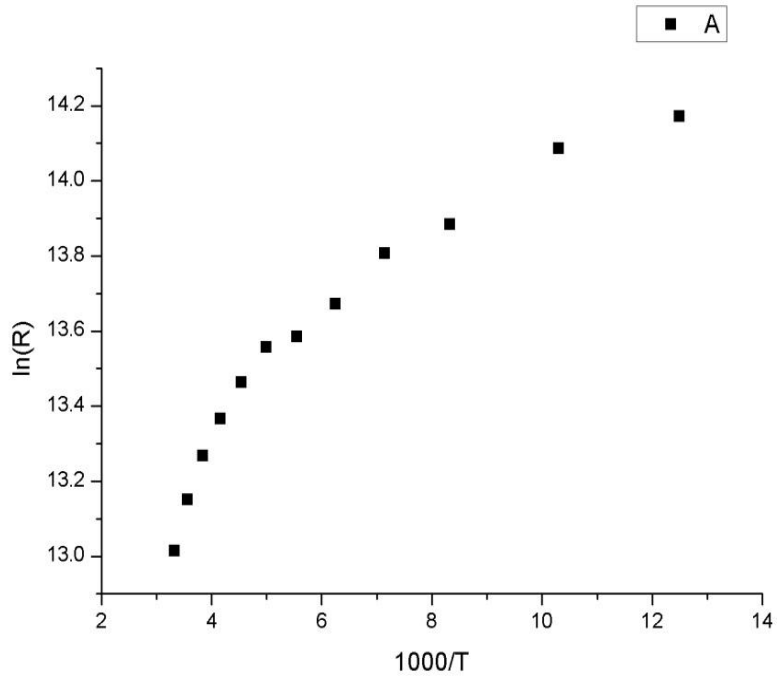


圖4-17 樣品A之lnR對1/T作圖

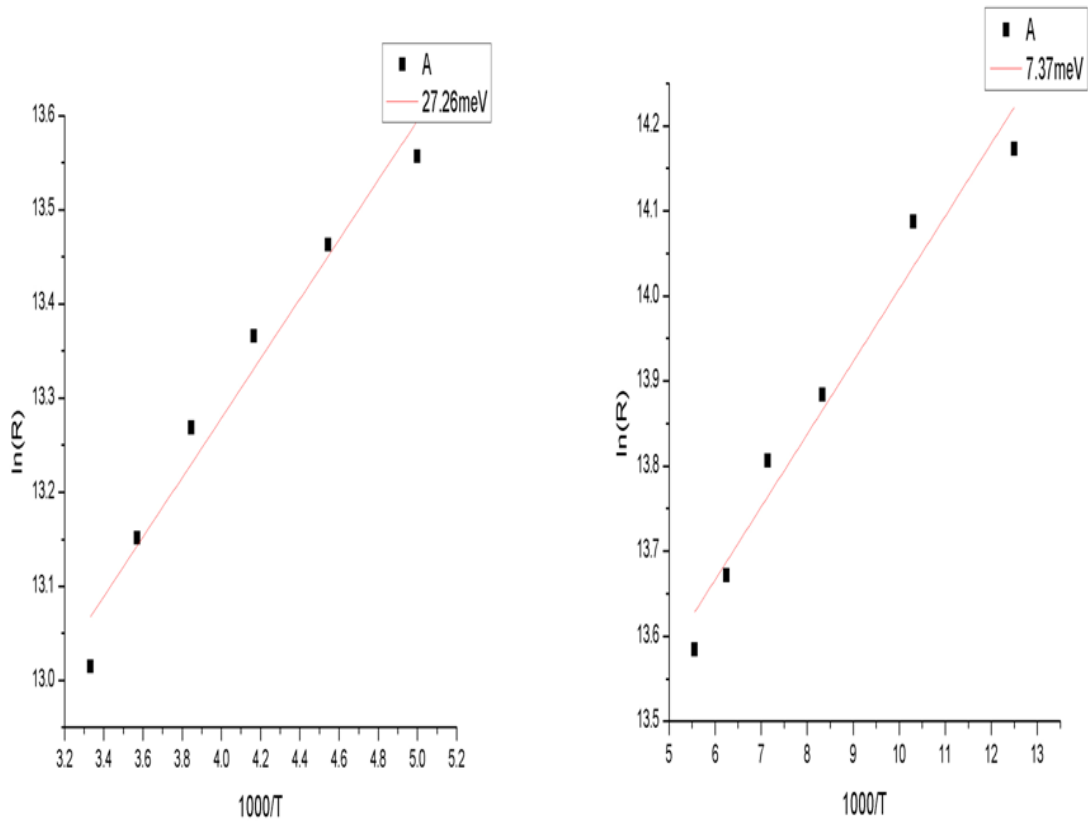


圖4-18 樣品A兩段活化能之比較

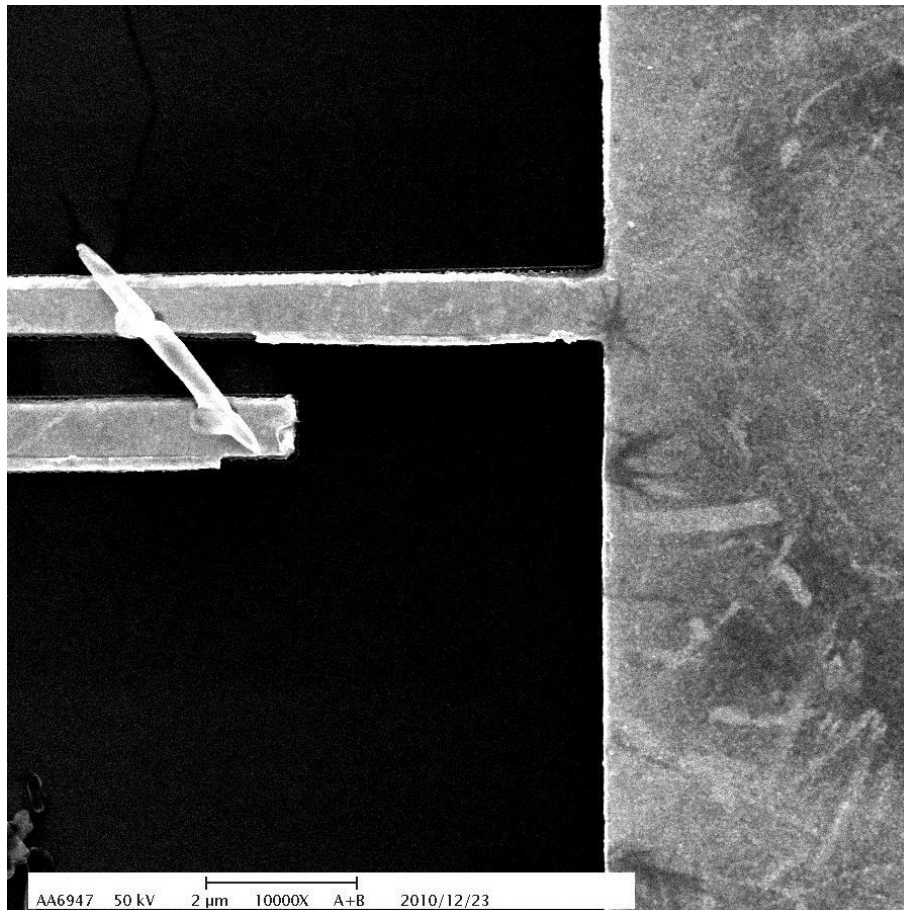


圖4-19 降溫量測的樣品B

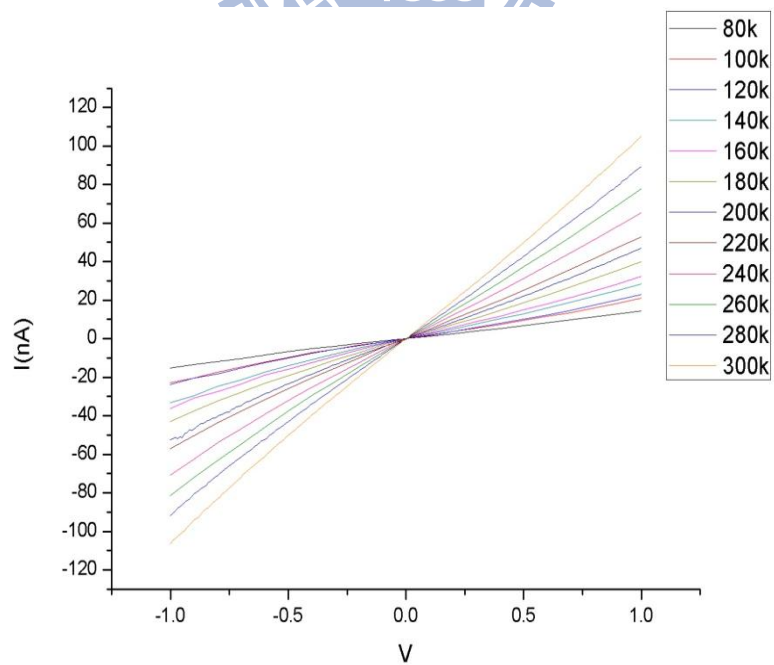


圖4-20 樣品B之降溫電流電壓特性曲線圖

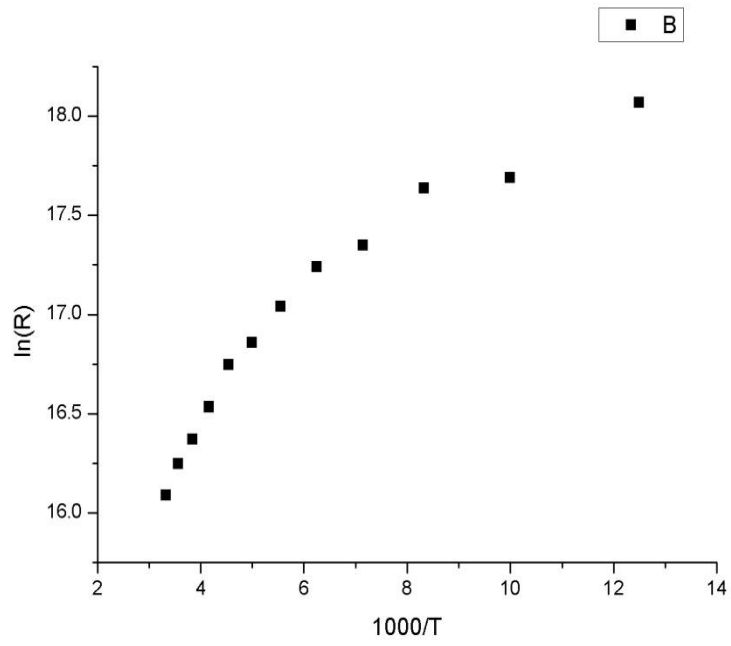


圖4-21 樣品B之lnR對1/T作圖

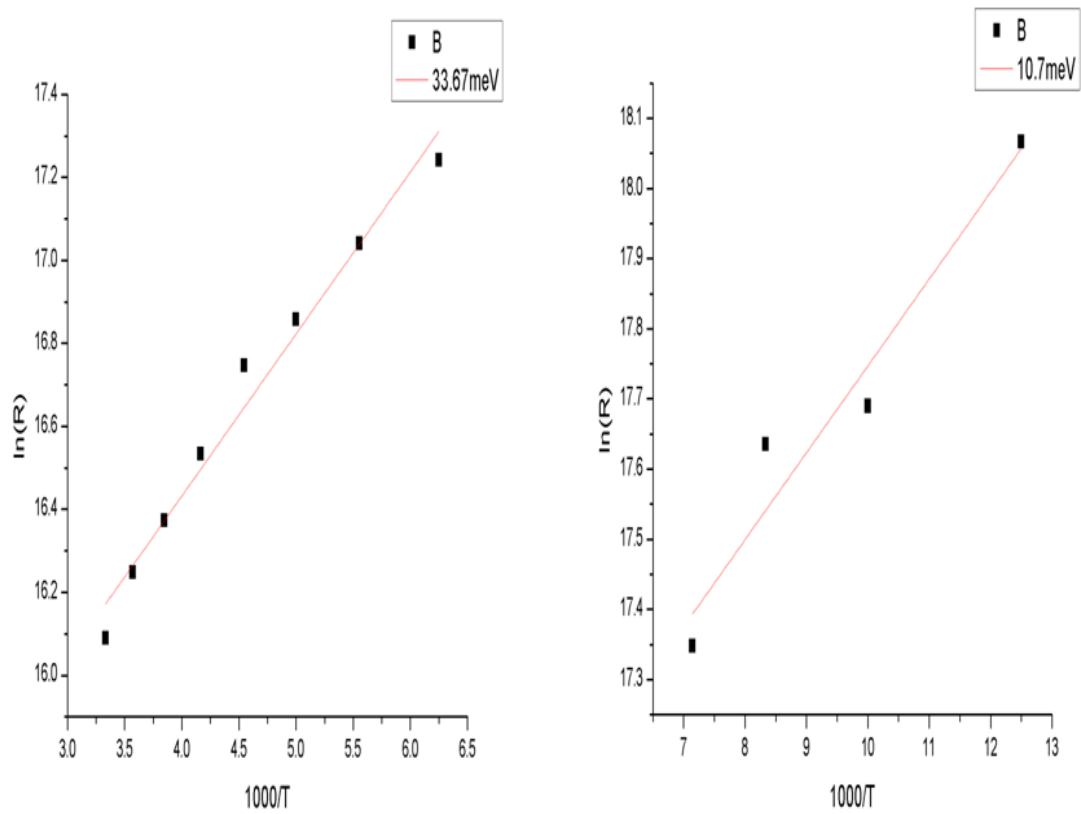


圖4-22 樣品B兩段活化能之比較

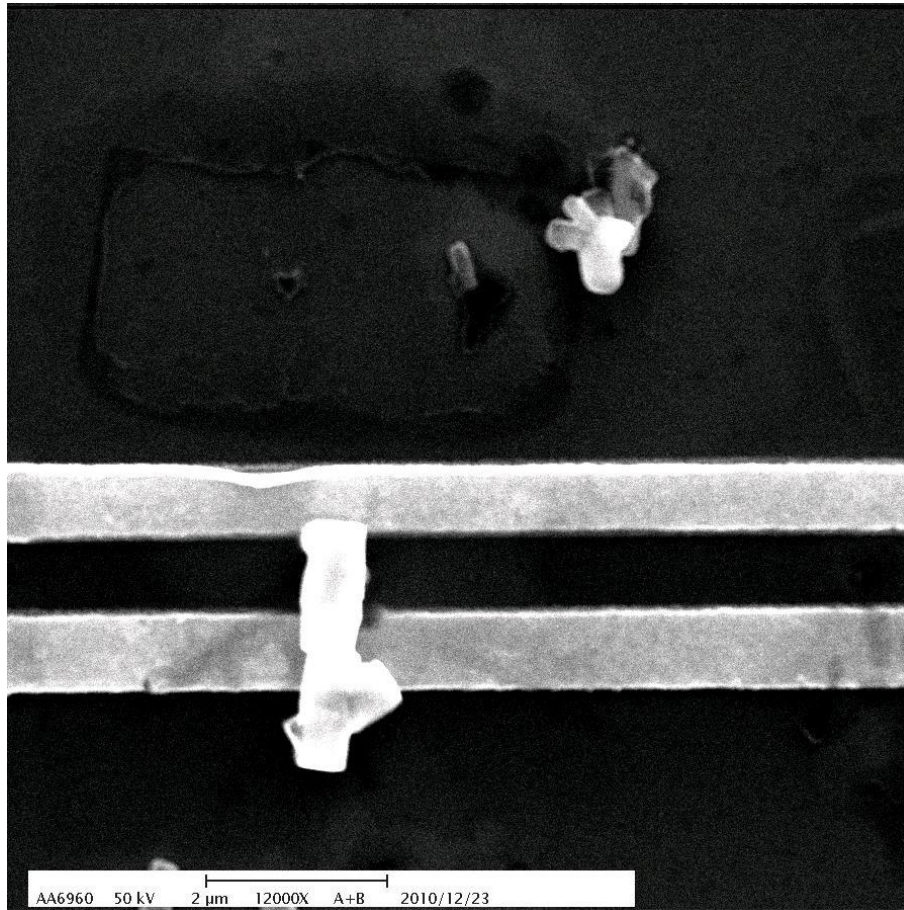


圖4-23 降溫量測的樣品C

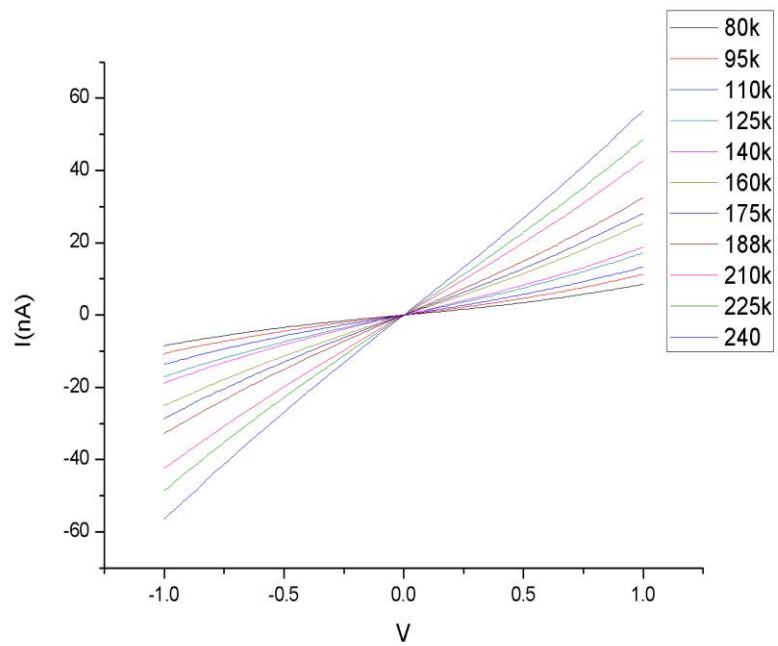
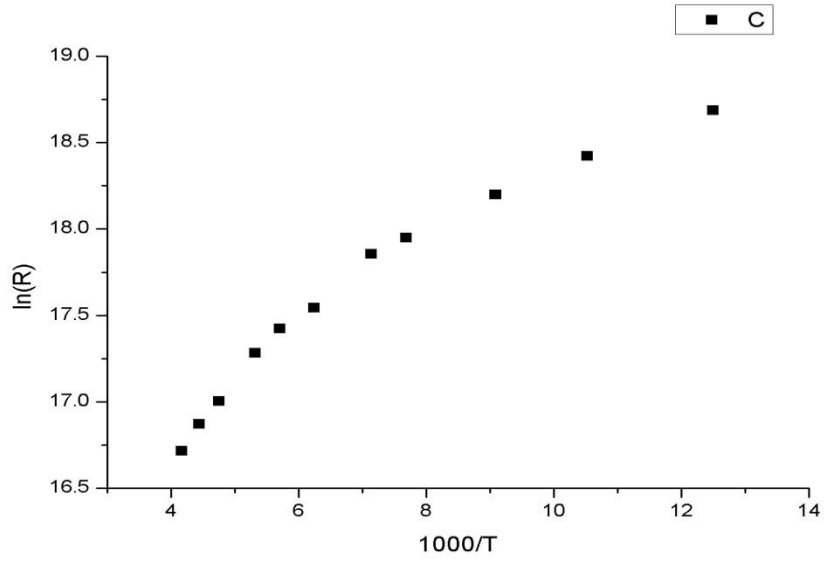


圖4-24 樣品C之降溫電流電壓特性曲線圖

圖4-25 樣品C之



lnR

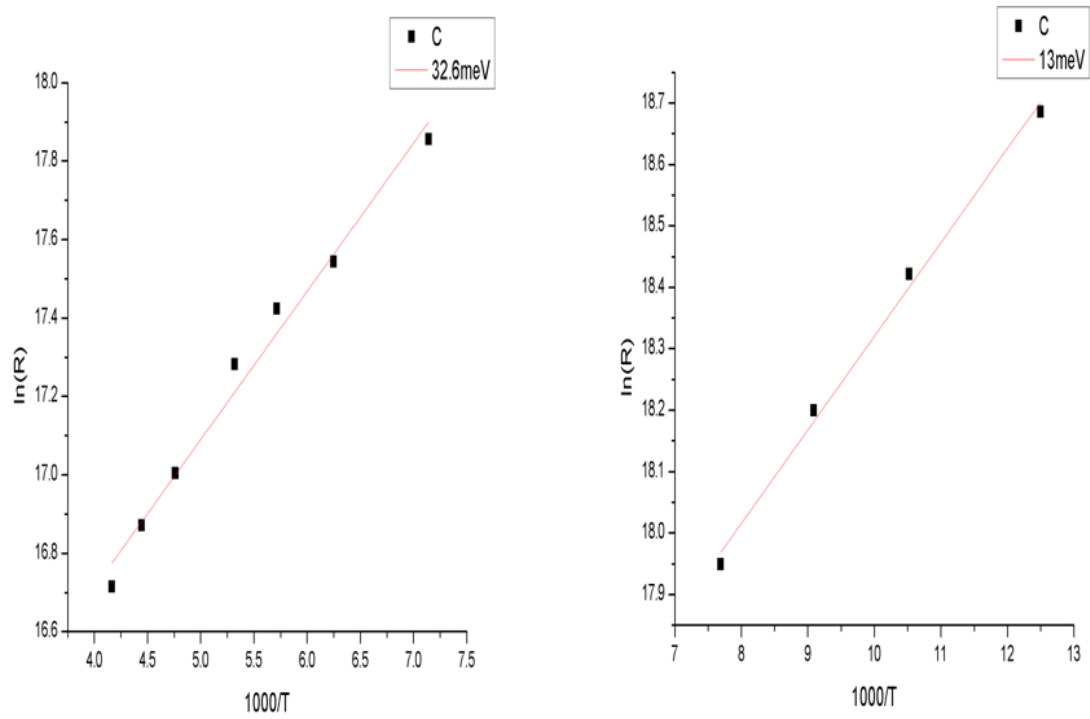


圖4-26 樣品C兩段活化能之比較

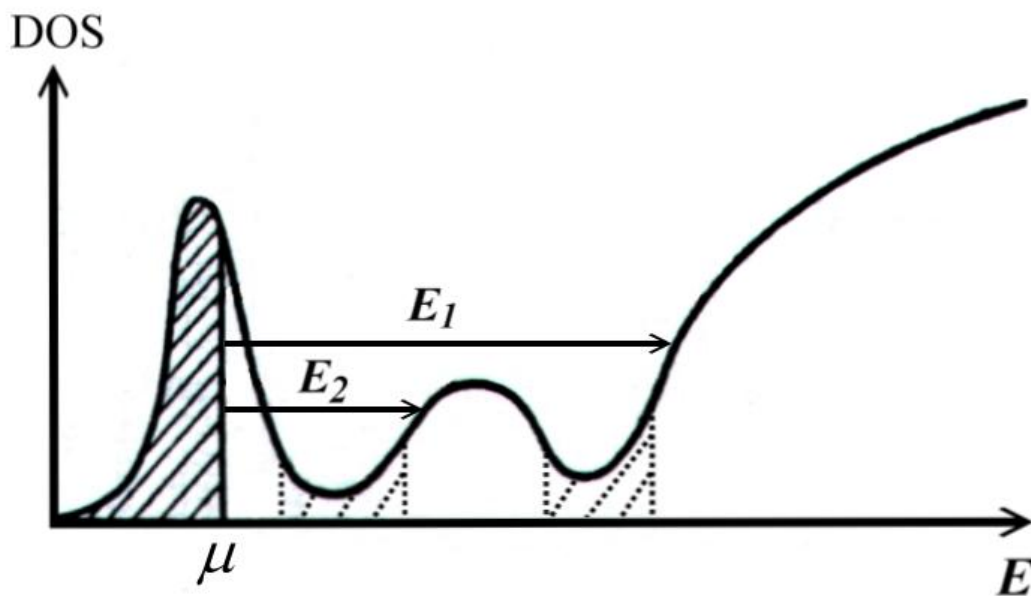


圖4-27 電子DOS圖， μ 為費米能階， E_1 為電子從費米能階(μ_f)由熱激發的方式激發至導電帶所需的能量， E_2 為電子由費米能階熱激發至較高的雜質(D)能帶所需的能量， μ 與較低的雜質能階D非常靠近，所以沒有畫出(E_3)

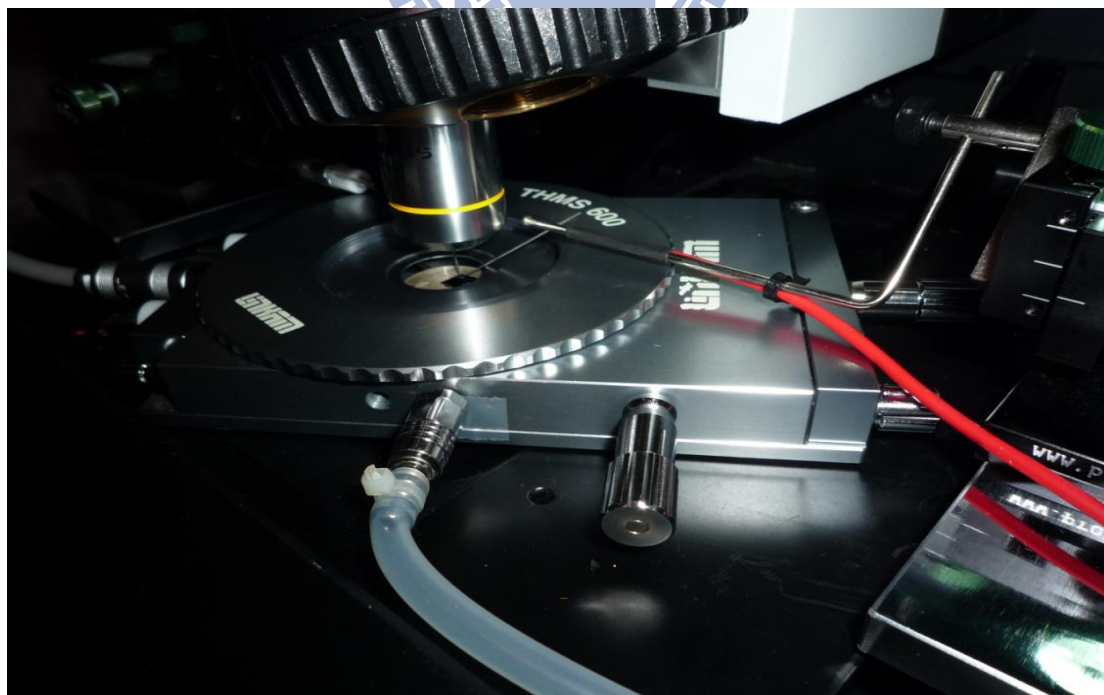


圖4-28 通氮氣變溫電性量測情形

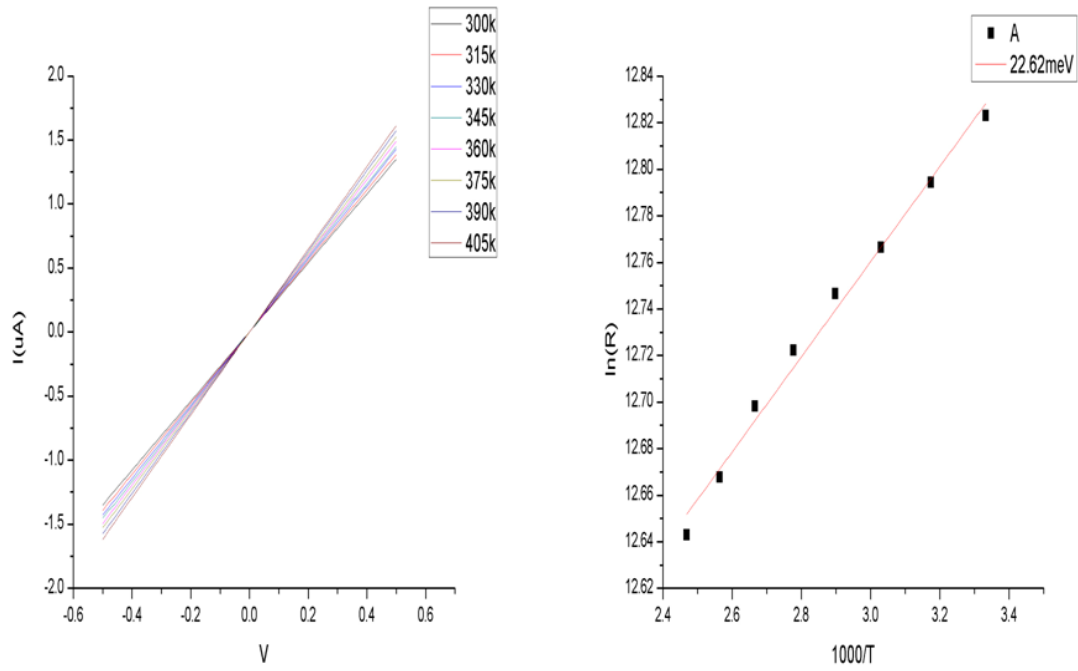


圖4-29樣品A之升溫電流-電壓特性曲線圖與活化能圖

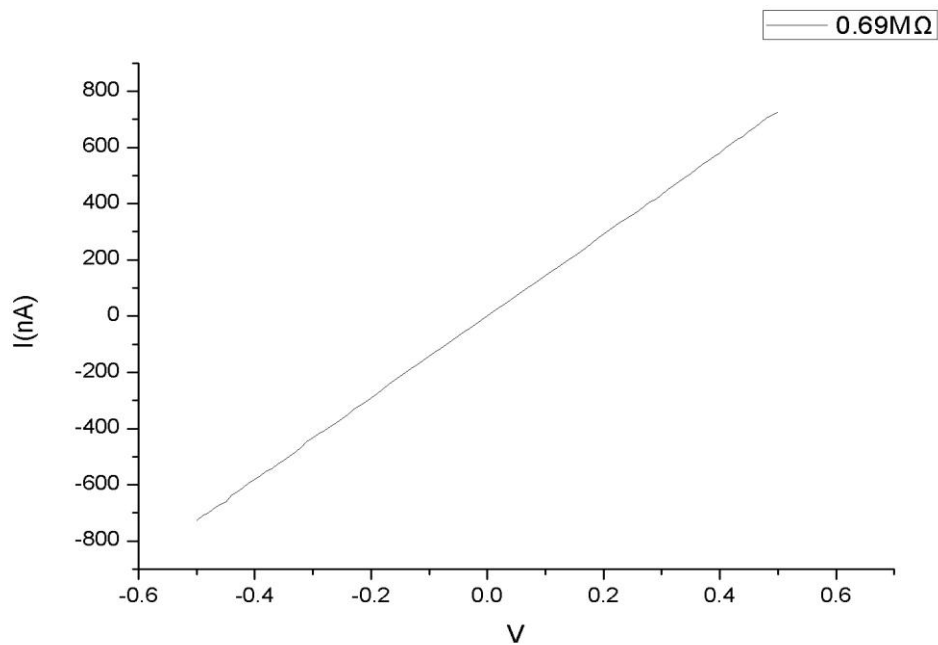


圖4-30 樣品A之升溫冷卻後之電流電壓特性曲線圖

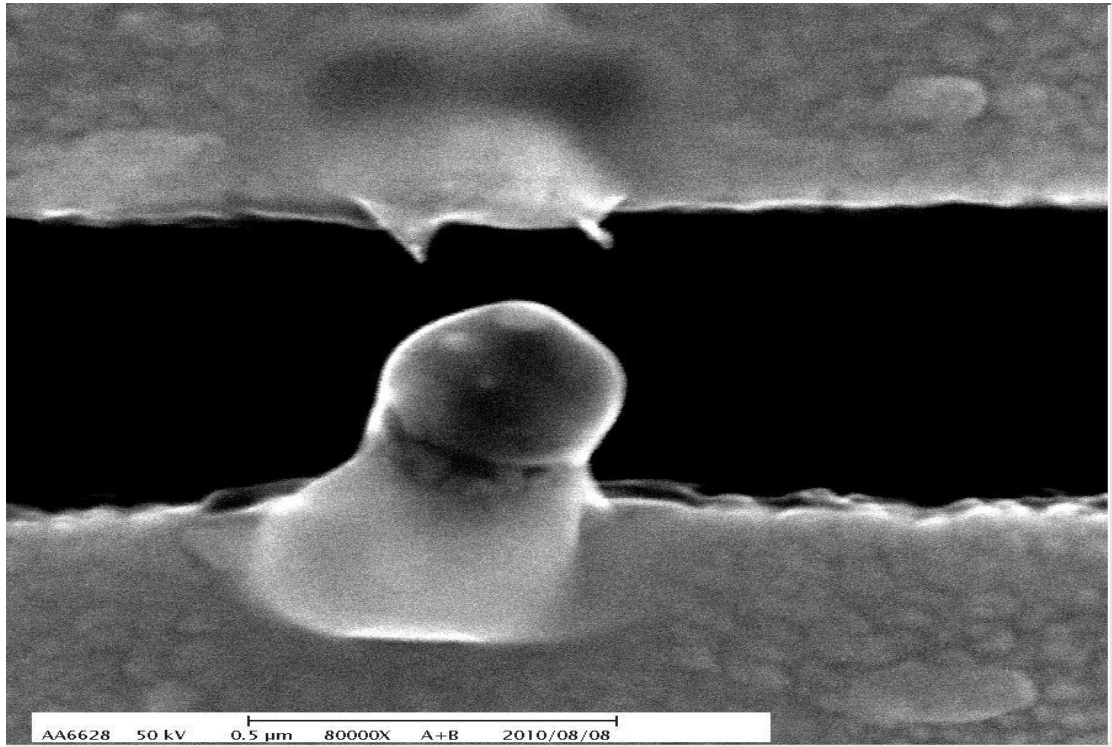


圖4-31 樣品C燒毀之SEM

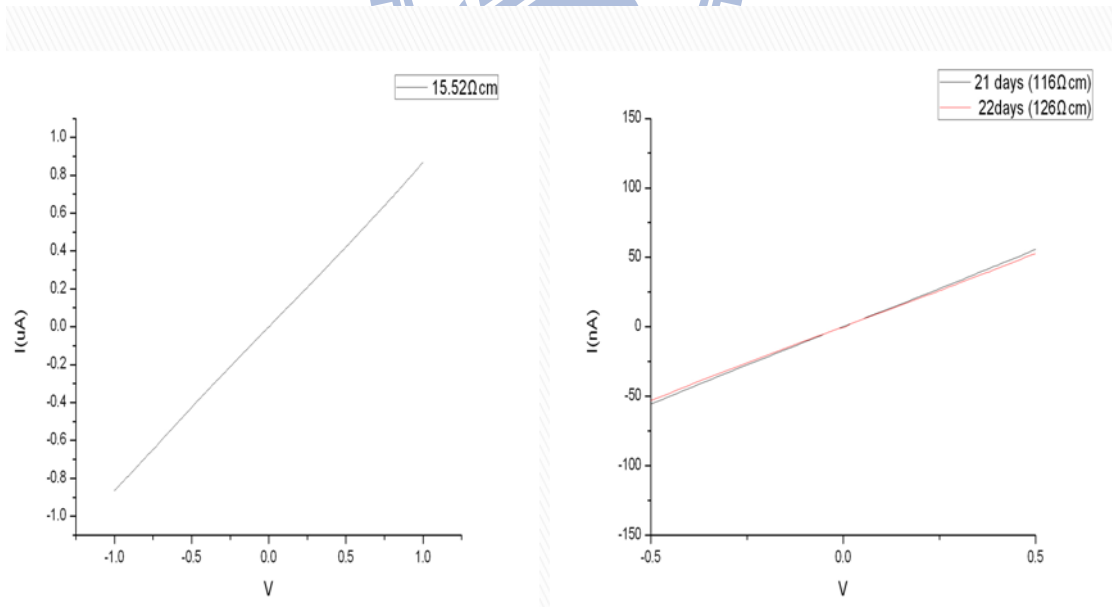


圖4-32 樣品C放置三禮拜後的電性比較圖

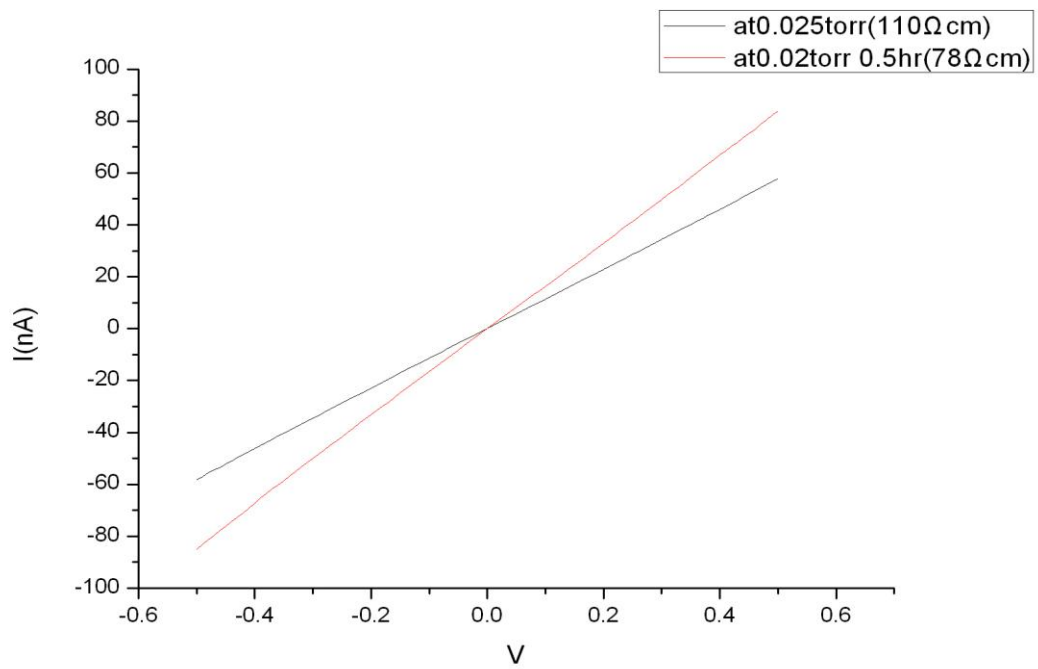


圖4-33 真空對樣品C之電性影響

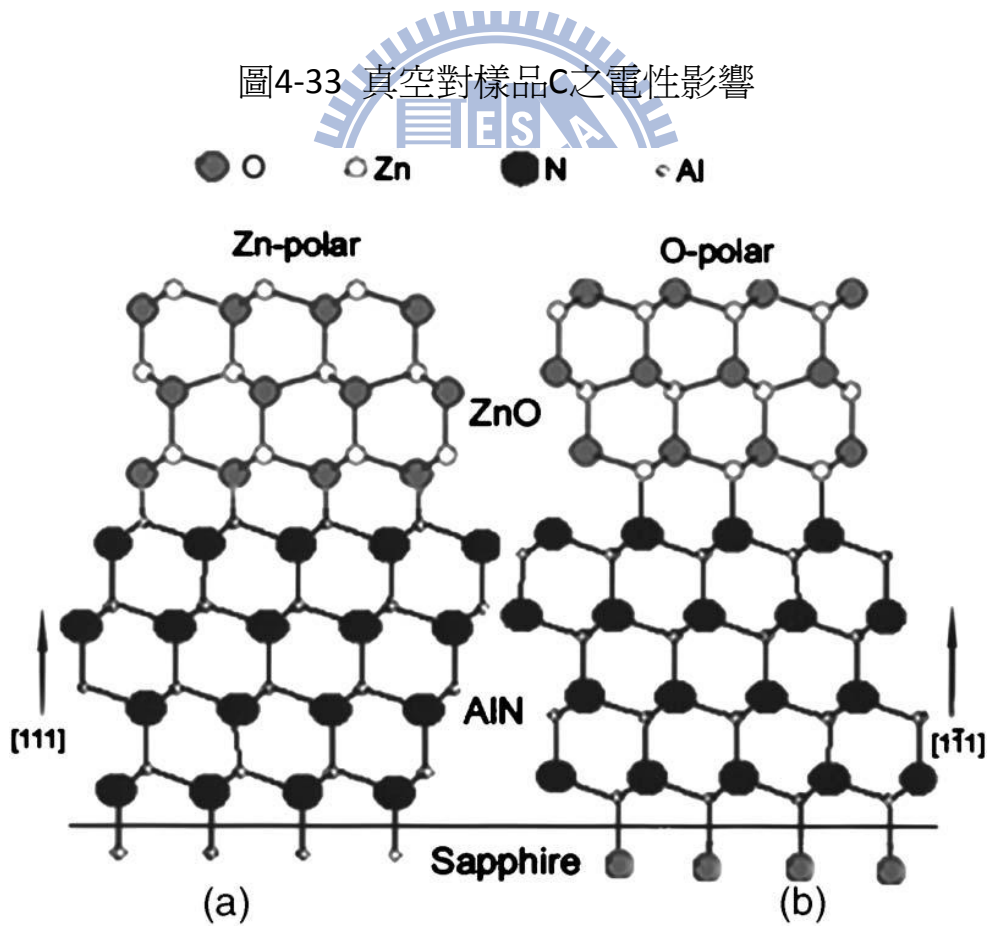


圖4-34 Zn-rich和oxygen-rich示意圖

參考文獻:

- [4.1] P. Hari and D. Spencer: Surface morphology of zinc oxide nanorods- Phys. Status Solidi C 6, No. S1 (2009)
- [4.2] Judith L. MacManus-Driscoll,* Neeraj Khare, Yinglin Liu, and Mary E. Vickers- Adv. Mater. 2007, 19, 2925–2929
- [4.3] W. Gu, H. Choi, and K. Kim- Appl. Phys. Lett. 89, 253102 _2006_
- [4.4] Han et al.- Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 1, 6 January 2003
- [4.5] S-P Chiu et al- Nanotechnology 20 (2009) 015203
- [4.6] P.-C. Chang and J. G. Lu- Appl. Phys. Lett. 92, 212113 _2008_
- [4.7] Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 10928–10932
- [4.8] Y-J Ma et al- Nanotechnology 16 (2005) 746–749
- [4.9] Wenjie Liang, Benjamin D. Yuhas, and Peidong Yang- Nano Lett., Vol. 9, No. 2, 2009
- [4.10] G. D. Yuan, W. J. Zhang, J. S. Jie, X. Fan., J. A. Zapien, Y. H. Leung, L. B. Luo, P. F. Wang, C. S. Lee,† and S. T. Lee,- Nano Lett., Vol. 8, No. 8, 2008
- [4.11] Jiming Bao¹, Ilan Shalish², Zhihua Su¹, Ron Gurwitz, Federico Capasso, Xiaowei Wang and Zhifeng Ren- Nanoscale Research Letters 2011, 6:404
- [4.12] Hannes Kind, Haoquan Yan, Benjamin Messer, Matthew Law, and Peidong Yang- Adv. Mater. 2002, 14, No. 2, January 16

第五章 結論

本論文成功以水熱法合成出鈷摻雜氧化鋅的奈米柱，並利用 KEITHLEY6430 量測其電學特性。

1. 利用兩點式電極點探量測單根氧化鋅奈米柱的電性，並比較不同參雜濃度下之奈米柱，以了解鈷之參雜對電性的影響，發現隨著樣品磁性之上升，樣品的電阻也隨之的上升，見接的證明了 BMP 模型。
2. 利用四點式電極點探量測，避除掉接觸電阻的影響，計算接觸電阻對電性的真實影響，發現四點量測的電性只比兩點量測的電阻小 3%，而用 Wenhua Gu 等人提出的 Universal approach to accurate resistivity measurement for a single nanowire 方法去計算電阻比兩點量測的大 0.4%，由此可見，接觸電阻近乎可以忽略，用此種方法做的電極依然可以獲得很好的接觸效果。
3. 針對單根的 Co:ZnO 奈米柱，分別進行變溫電性量測，分成升溫及降溫兩部分
(A) 降溫部分，以 $\ln R$ 對 $1/T$ 作圖，發現約在 160K 左右會有一個轉折點，由文獻得知是因在低溫中因環境熱能不足而只傳導到 D band 所造成，由公式:

$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} e^{-E1/kBT} + \rho_2^{-1} e^{-E2/kBT} + \rho_3^{-1} e^{-E3/kBT}$ 可完全符合所看到的結果，但由於機台之限制，無法看到三段不同之斜率，無法更切確的知道在更低溫下的傳導機制，而各樣品之活化能在約160K後以thermally activated transport mechanism求得。

(B)在升溫電性中，發現電性約莫會在380K~405K的地方斷路或者是電性急遽的下降，但由於製成的過程中溫度遠遠超過這些溫度，所以推斷為樣品超過本身可成載之最高電流而燒毀，而相同樣品在升溫所測得之活化能可和低溫中的量測相符合，證實所測得活化能之準確性，也確定在160K以上後電子確實是用熱活化傳輸。

4. 將樣品放置於空氣中，約莫過兩三個禮拜後會發現，電阻會有所上升，此歸咎於氧化鋅之Zn-rich之表面吸附空氣中的氧氣而造成表面位能上升，電阻也為之上升，而將樣品放入真空中有助於氧的脫附而造成電阻有效的下降，在未來可以做一些設計將奈米柱作一些表面修飾 而是得元件可穩定且長久的存在。