

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

矽化鈦奈米線之電性研究

Electrical Measurements on TiSi Nanowires



研究生：陳朝俊

指導教授：林志忠 教授

中華民國一百年七月

矽化鈦奈米線之電性傳輸研究  
Electrical Measurements on TiSi Nanowires

研究生：陳朝俊

Student：Chao-Chun Chen

指導教授：林志忠

Advisor：Juhn-Jong Lin

國立交通大學

物理研究所

碩士論文



Submitted to Institute of Physics

College of Science

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the requirements

for the Degree of

Master

In

Physics

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一〇一年七月

# 矽化鈦奈米線之電性研究

學生：陳朝俊

指導教授：林志忠教授

國立交通大學物理研究所碩士班

## 摘 要

奈米科技近年來蓬勃發展製程已邁向 22 奈米，有些材料其塊材性質和奈米線性質有些差異，因此研究這些材料的奈米結構性質是個重要的課題。

本篇論文是研究 TiSi 奈米線的基本性質以及電性傳輸，Ti 和 Si 的各種化合物大多具有低電阻率、高熔點、高抗氧化力的特色。而 TiSi 奈米線是由交大應化裘性天實驗室首先成長成功，研究後也符合上述特性。

我們使用聚焦離子束技術(Focus Ion Beam(FIB)) 製作奈米線的連接電極，在二種不同的沉積條件下，量測到截然不同的二種電性傳輸性質。證明了 FIB 會完全破壞奈米線，而量測到非奈米線本身性質。我們也使用電子束微影技術製作電極來印證我們的推論。

# Electrical Measurements on TiSi Nanowires

Student : Chao-Chun Chen

Advisor : Prof. Juhn-Jong Lin

Institute of Physics  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

Applications of nanostructures in semiconductor industry in recent years has been towards the 22 nm manufacturing process, some materials properties of bulk and properties of nanowire are some differences, the study of nano-structural properties of these materials is an important issue.

We study the basic properties and electrical transmission of TiSi nanowires, the most compounds of Ti and Si are low resistivity, high melting point and high antioxidant characteristics. The TiSi nanowires manufactured by Chiulab, Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University. It is the first successful production of TiSi.

We used focused ion beam technology to produce nano-wire connection electrodes in two different deposition conditions, the measured two kinds of different electrical transport properties. I proved that FIB completely destroyed nanowires, and measured non-nanowire itself. We also use electron beam lithography to create electrodes confirms our inference.

## 誌 謝

感謝林志忠老師這二年來的指導，讓我進入了低溫與介觀物理領域。在完善的設備下我除了學到這方面的實驗技術與知識外，我還學習如何做好研究。

感謝林永翰學長在自己研究之餘還抽空指導我技術以及知識，每次實驗上遇到問題學長都能用他的經驗很快的幫我解決，並且給我很多他以前的經驗給我參考

感謝邱劭彬學長、賴祐仁學長在 Labview 程式上遇到問題能幫我即時修改，使我量測省下不少時間。

貴儀中心的劉悅恩小姐和侯德謙學長，感謝妳們在操作儀器上的協助，並且給予我適當的建議使我實驗上更順利。

大秉、小游在這碩士兩年一起同甘共苦，一起修課熬夜準備考試。如今卻要各奔東西，希望以後還有機會一起工作。

感謝碩一的學弟們進來後幫我們分擔了一些實驗室上的雜務，使我們有更多的時間去做研究。

最後要感謝我的家人支持，使我沒有負擔的讀完碩士二年。

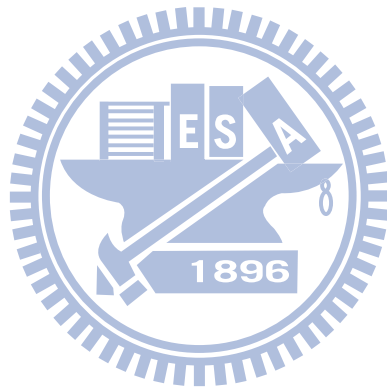


# 目 錄

中文摘要	.....	i
英文摘要	.....	ii
誌謝	.....	iii
目錄	.....	iv
表目錄	.....	v
圖目錄	.....	vi
一、	緒論.....	1
1-1	矽化鈦基本性質.....	1
1-2	矽化鈦奈米線.....	2
二、	基本理論.....	3
2-1	單原子晶體震盪.....	3
2-2	群速.....	4
2-3	雙原子基本基底.....	5
2-4	Debye model.....	7
2-5	TiSi 的電性傳輸.....	8
三、	實驗方法.....	10
3-1	TiSi 奈米線的製作.....	10
3-2	電極製作.....	11
3-3	量測方法—四點量測.....	13
3-4	$^4\text{He}$ 低溫系統 ( $^4\text{He}$ cryostat).....	14
3-5	降溫流程.....	15
3-6	溫度計.....	18
3-7	熱蒸鍍機.....	21
四、	實驗結果.....	23
4-1	樣品資訊.....	23
4-2	FIB 測試.....	27
4-2-1	Pt 電極性質.....	27
4-2-2	擴散問題.....	28
4-2-3	侵蝕問題.....	31
4-2-4	總結.....	33
4-3	電性分析.....	33
五、	結論.....	37
參考文獻	.....	38

## 表 目 錄

表 1-1	常見矽化鈦化合物基本性質·····	1
表 3-1	各種溫度計特性表·····	18
表 4-1	Ga 薄膜導電測試表·····	31
表 4-2	樣品基本資訊·····	33



## 圖 目 錄

圖 3-1	CVD 製作 TiSi 奈米線示意圖.....	10
圖 3-2	微影技術示意圖.....	11
圖 3-3	基本電極示意圖.....	12
圖 3-4	聚焦離子束沉積技術示意圖.....	12
圖 3-5	四點量測示意圖.....	13
圖 3-6	<sup>4</sup> He 低溫系統構造圖.....	14
圖 3-7	無氧銅座 & 針腳示意圖.....	15
圖 3-8	silicon diode DT-670-CU 的外觀與構造示意圖.....	19
圖 3-9	外加電流 10 $\mu$ A 下，DT-670-CU 量測電壓與溫度的關係圖.....	19
圖 3-10	二極體溫度計在 <sup>4</sup> He 低溫系統裡的位置示意圖.....	20
圖 3-11	<sup>3</sup> He 低溫系統的各溫度計位置示意圖.....	21
圖 4-1	(a) 微影技術製作電極之樣品 O 奈米線 SEM 影像 (b) 兩點量測 $\rho$ -T 圖.....	23
圖 4-2	(a) FIB 製作電極之樣品 AW 奈米線 SEM 影像 (b) 四點量測 $\rho$ -T 圖.....	24
圖 4-3	樣品 O 奈米線 中間沉積 Pt.....	25
圖 4-4	(a) 沒有蝕刻下，沉積 Pt 示意圖 (b) 有蝕刻下，沉積 Pt 示意圖.....	26
圖 4-5	樣品 O 奈米線 Pt 沉積前後 R-T 比較圖.....	26
圖 4-6	Pt 導線 $\rho$ -T 圖.....	27
圖 4-7	Pt 電極成份分析.....	28
圖 4-8	Ga Pt 碰撞示意圖.....	28
圖 4-9	FIB 擴散圖.....	30
圖 4-10	Ga 薄膜導電測試圖.....	30
圖 4-11	FIB 侵蝕示意圖.....	32
圖 4-12	FIB 侵蝕測試圖.....	32
圖 4-13	樣品 BI Pt 沉積電極圖.....	34
圖 4-14	Bloch-Grüneisen Model 擬合結果.....	34
圖 4-15	(a) Pt 沉積破壞奈米線示意圖 (b) 等效電路圖.....	35



# 第一章 緒論

## 1-1 矽化鈦基本性質

金屬矽化物常見的有鈦、鉻、鐵、鈷、鎳等矽化物。因為它們單一的物理化學特性，所以常常在現代科技應用中發現它們的存在。而其中鈦和矽的各種比例化合物，表現出高耐熱性、低電阻率、低功函數、低密度等特性。由於這些特性，矽化鈦可以當作，增強電場發射源、離子化源、奈米電子元件、太陽能催化水解等應用[1]。

對於鈦和矽化合物，可以控制合成條件來改變矽鈦比例及其晶相。而矽化鈦有六種發現的相態：C54-TiSi<sub>2</sub>、C49-TiSi<sub>2</sub>、TiSi、Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 Ti<sub>3</sub>Si。其中 C54-TiSi<sub>2</sub> 是最常被拿來研究應用在微電子元件，特性為低電阻率(10-28μΩcm)，高熔點 1773K。Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 熔點是六相態中最高 2403K 以及高抗氧化能力，可以應用在耐火鍍膜保護。剩下三相態 TiSi、Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> 和 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 很少見，主要是因為很難備製其純相態，例如 Ti<sub>3</sub>Si 容易在過程中氧化。它們的特性是熔點高 1843K，低電阻率 60μΩcm，所有矽化鈦化合物中最高機械硬度 (18) [2]。

表 1-1 常見矽化鈦化合物基本性質

類型	熔點 (K)	電阻率 (μΩcm)
C54-TiSi <sub>2</sub>	1773	10~28
C49-TiSi <sub>2</sub>	1773	10~28
TiSi	1843	-
Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	2193	-
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	2403	-
Ti <sub>3</sub> Si	1442	60

## 1-2 矽化鈦 (TiSi) 奈米線

矽化鈦各種化合物中最常見的化合型態是矽和鈦的原子比例 1:2。交大應化系裘性天實驗室成功成長出原子比例 1:1 的 TiSi 奈米線，剛成長的 TiSi 奈米線表層沒有氧化層[3]，經過約 10 個月左右緩慢的氧化表面。這層氧化層厚度大約在 10%直徑左右形成密緻的氧化層，保護內層奈米線不再持續氧化。工業上的應用可以在成長後馬上加工製成原件，接著在加入催化劑使表層加速氧化使整個元件性質穩定。在應用之前我們要先徹底了解 TiSi 奈米線的電子傳輸特性。

本實驗分成三個部分，第一個部分是樣品製作。因為還不熟悉 TiSi 奈米線，導致沒有做好抗氧化保護，發現有氧化層問題時已經太遲。所以我們選用有侵蝕性的聚焦離子束沉積技術 (Focus Ion Beam deposition) [4]來製作連接電極。

第二部分是電性量測，我們利用四點量測的方式量測單純 TiSi 奈米線電阻值。接著再放入低溫量測系統，得到電阻隨溫度變化的 R-T 圖，藉此辨別 TiSi 奈米線是金屬性質還是半導體性質。

最後的部分就是數據分析，找尋現有的理論逐一分析比對，使用電腦軟體擬合找到最適用的理論。

## 第二章 基本理論

### 2-1 單原子晶體振盪

從單原子的晶體彈性震盪，而得知彈性波的頻率若在 primitive cell 內可經由波動的波向量和彈性常數。

波可能沿著立方體的邊、面對角線以及體對角線這些方向傳播，但是不論其位移方向，其晶體內部原子平面都會是往同一個方向移動。首先考慮一維情形，並使用座標  $u_s$  來代表平面  $s$  離開平衡點的距離，波向量有三個模式其中一個是縱向偏振，而另外兩個則是橫向偏振。

接著我們假設晶體彈性反應與力的關係是成線性關係，即假設晶體內彈性能量是兩個點相對位移的平方關係，能量的一次方項在平衡點時為零，而在三次項或更高次項在小彈性變形下則可省略。

當平面  $s+p$  有一個位移時，平面  $s$  受到一個作用力，假設僅有最鄰近平面有作用力，即  $p = \pm 1$ ，且這個作用力又和二平面的位移差  $u_{s+p} - u_s$  成正比，故平面  $s$  會受到來自平面  $s \pm 1$  的作用力，其大小為

$$F_s = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s) \quad (2.1)$$

而這個方程式與位移成線性關係符合虎克定律。常數  $C$  為相鄰平面的作用力常數，而且  $C$  的值會因縱波和橫波而有所不同，將  $C$  定義為平面上一個原子的作用，也就是  $F_s$  為在平面  $s$  上的一個原子之作用力。平面  $s$  的運動方程式為

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad (2.2)$$

其中  $M$  是一個原子的質量，為了求此方程式的解，故假設位移有一個與時間有關的項  $\exp(-i\omega t)$ ，所以  $\frac{d^2 u_s}{dt^2} = -\omega^2 u_s$  而 Eq.(2.2) 也變成

$$-M\omega^2 u_s = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad (2.3)$$

此為一個位移  $u$  的微分方程式，而方程式的解是行進波的形式

$$u_{s\pm 1} = u \exp(isKa) \exp(\pm iKa) \quad (2.4)$$

其中  $a$  為平面間的距離， $K$  為波向量，而所使用  $a$  值與  $K$  的方向有關，再利用 Eq.(2.4)，則 Eq.(2.3) 就變成

$$-\omega^2 M u \exp(isKa) = C u \{ \exp[i(s+1)Ka] + \exp[i(s-1)Ka] - 2 \exp(isKa) \} \quad (2.5)$$

再將 Eq.(2.5) 的兩邊消去  $u \exp(isKa)$  項可得到

$$\omega^2 M = -C [\exp(iKa) + \exp(-iKa) - 2] \quad (2.6)$$

之後，利用恆等式  $2\cos Ka = \exp(iKa) + \exp(-iKa)$ ，即可得到  $\omega$  和  $K$  的關係，就是所謂的色散關係

$$\omega^2 = \left(\frac{2C}{M}\right) (1 - \cos Ka) \quad (2.7)$$

由三角恆等式，則 Eq.(2.7) 可表示成

$$\omega^2 = \left(\frac{4C}{M}\right) \sin^2\left(\frac{1}{2}Ka\right)$$

$$\omega = \left(\frac{4C}{M}\right)^{1/2} \left| \sin\left(\frac{1}{2}Ka\right) \right| \quad (2.8)$$

## 2-2 群速

群速是一個波包的傳送速度

$$v_g = \frac{d\omega}{dK} \quad (2.9)$$

$$v_g = \text{grad}_K \omega(K)$$

即為頻率對  $K$  的梯度，而其中群速代表的意義是能量在介質中傳遞的速度。

再從 Eq.(2.8) 可以得知群速是

$$v_g = \left(\frac{ca^2}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\left(\frac{1}{2}Ka\right) \quad (2.11)$$

而在 Brillouin zone 的邊界  $K = \pi/a$ ，由 Eq. (2.9) 可得知群速為零，即為駐波的形式，能量傳遞的速度為零。

## 2-3 雙原子基本基底

考慮 primitive cell 內有兩個或兩個以上的原子時，其聲子的色散關係會表現出不一樣的特性，假設 primitive cell 內有兩個原子，在某一個傳播方向上的偏振模式下， $\omega$  對  $K$  的色散關係都會發展出兩條支頻，分別是聲頻支以及光頻支。所以也就有所謂的縱向聲頻和橫向聲頻模式。

假設 primitive cell 內有  $p$  個原子時，則色散關係總共有  $3p$  個支頻，其中有 3 個聲頻支以及  $3p-3$  個光頻支。例如，每個 primitive cell 內有兩個原子，就會有六個支線，分別是一條縱向聲頻、一條縱向光頻、兩條橫向聲頻以及兩條橫向光頻支線。

分支的數目是因為原子自由度數目所造成的，假設 primitive cell 內有  $p$  個原子，若有  $N$  個 primitive cell，則一共會有  $pN$  個自由度，又因為每個原子有三個自由度 ( $x$ 、 $y$ 、 $z$  三個方向)，所以整個晶體總共有  $3pN$  個自由度。

而在 Brillouin zone 內，單一支所允許的  $K$  值數目恰好有  $N$  個，所以一條縱向聲頻和兩條橫向聲頻分支總共有  $3N$  個模式，因此可以解釋為總自由度有  $3N$  個，剩下的  $(3p-3)N$  個自由度則是由光學分支所引起的。

若考慮一個立方晶體，質量  $M_1$  的原子位於一組平面上，而質量為  $M_2$  的原子則位於另外一組平面上，並且與第一組平面相互間隔排列，其中， $M_1$  與  $M_2$  的質量也不一定要一樣，又如果這兩組原子分別在不對等的位置上，則其力常數以及質量就會有所不同。假設  $a$  為相異晶格平面之間的垂直距離，且只考慮一個對稱方向傳播的波，即為僅包含單一類型離子的平面方向。這時再假設每一個平面只和最鄰近的平面有所作用，而且每一個鄰近的平面之作用力常數都一樣，

則可寫出其運動方程式為

$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} &= C(v_s + v_{s-1} + 2u_s) \\ M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} &= C(u_{s+1} + u_s - 2v_s) \end{aligned} \quad (2.13)$$

在相鄰平面上，振幅  $u$ 、 $v$  不同的行進波形式之解為

$$\begin{aligned} u_s &= u \exp(isKa) \exp(-i\omega t) \\ v_s &= v \exp(isKa) \exp(-i\omega t) \end{aligned} \quad (2.14)$$

其中  $a$  為最近的相同原子等平面之距離，並不是最近平面之距離，如圖 2-2。

再利用 Eq.(2.14)，代入 Eq.(2.13)則可得到

$$\begin{aligned} -\omega^2 M_1 u &= Cv[1 + \exp(-iKa)] - 2Cu \\ -\omega^2 M_2 v &= Cu[1 + \exp(iKa)] - 2Cv \end{aligned} \quad (2.15)$$

由於 Eq.(2.15)為齊次線性方程式組，故  $u$ 、 $v$  的係數行列式必須為零，才能讓  $u$ 、 $v$  有非零解，因此可得到

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos Ka) = 0 \quad (2.16)$$

再由極限的形式  $Ka \ll 1$  以及邊界  $Ka = \pm\pi$  這兩個地方來觀察，即可以解出  $\omega^2$

$$\omega^2 \approx 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad \text{光支頻} \quad (2.17)$$

$$\omega^2 \approx \frac{\frac{1}{2}C}{M_1 + M_2} K^2 a^2 \quad \text{聲支頻} \quad (2.18)$$

又因為第一 Brillouin zone 的範圍是在  $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$ ，而  $a$  為晶格間之距離，在  $K_{max} = \pm\pi/a$  時，其解為

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{2C}{M_1} \\ \omega^2 &= \frac{2C}{M_2} \end{aligned} \quad (2.19)$$

支可由 Eq.(2.17)代入 Eq.(2.15)可得

$$\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1} \quad (2.20)$$

當兩個原子相對振盪，而質心卻固定不動。這時兩個原子所帶的電荷又剛好相反，則可用一光波的電場來激發這種模式的運動，故稱這為光頻支。另外，當兩個原子(和其質心)一起振動，就像是長波長的聲音振盪，則稱此為聲頻支。

## 2-4 Debye model

在 Debye model 的近似下，不論是那一種的偏振類型其聲速皆為常數，就像是古典中的彈性連續波一樣，故其色散關係可表示成

$$\omega = vK \quad (2.21)$$

其中  $v$  為聲速，且為一常數，而其能態密度則可表示成

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3} \quad (2.22)$$

假如樣品中有  $N$  個 primitive cell，則聲頻聲子的總模式數目為  $N$ ，截止頻率  $\omega_D$  可利用下式來決定

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \left(\frac{4\pi K^3}{3}\right) \quad (2.23)$$

故截止頻率  $\omega_D$  為

$$\omega_D^3 = \frac{6\pi^2v^3N}{V} \quad (2.24)$$

相對於此截止頻率  $\omega_D$  的截止波向量  $K_D$  為

$$K_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(\frac{6\pi^2N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.25)$$

由於 Debye model 不允許波向量大於  $K_D$  的模式，因此在單原子的晶格中， $K \leq K_D$  之模式的數目將會佔盡了全部自由度的數目。

而對每一個偏振方向的熱能為

$$U = \int d\omega D(\omega) \langle n(\omega) \rangle \hbar\omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \left( \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3} \right) \left( \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \right) \quad (2.26)$$

再來假設聲子的速度與偏振的方向沒有關係，所以 Eq. (2.26) 要乘上 3 之後可以得到總能為

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} = \frac{3Vk_B^4 T^4}{2\pi^2v^3\hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (2.27)$$

再令

$$x \equiv \frac{\hbar\omega}{\tau} \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (2.28)$$

$$x \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\Theta_D}{T} \quad (2.29)$$

由 Eq.(2.24) 所定義的截止頻率  $\omega_D$  來定義 Debye 溫度  $\Theta_D$ ，故  $\Theta_D$  可以表示成

$$\Theta_D = \frac{\hbar v}{k_B} \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.30)$$

所以聲子的總能量可寫成

$$U = 9Nk_B T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (2.31)$$

其中  $N$  為樣品的原子數，而  $x_D = \Theta_D/T$ 。

## 2-5 TiSi 奈米線的電性傳輸

總和以上的理論後，接著再考慮 TiSi 奈米線的電性傳輸。理論上，電阻率可以被表示成

$$\rho = \frac{4\pi}{\Omega_p^2 \tau} \quad (2.32)$$

其中  $\Omega_p$  是電漿的頻率， $1/\tau$  則是電子的散射速率。 $\Omega_p$  可以藉由材料電子結構之理論上的計算或是光學及傳輸上的量測來得知，所以只要考慮電子-聲子散射，電子的散射速率  $1/\tau$  就可以表示成

$$\frac{1}{\tau} \propto \int_0^\infty \left( \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \left[ \frac{\hbar\omega/2k_B T}{\sinh(\hbar\omega/2k_B T)} \right]^2 \right) \quad (2.33)$$



其中， $\omega$ 為聲子的頻率， $\alpha^2$ 是電子-聲子耦合之有效頻率的參數，而  $F(\omega)$ 則是聲子的能態密度，這可由中子的散射數據來得知。然而， $\alpha^2 F(\omega)$ 不論是從理論上或是實驗上卻很難單獨得知，通常都是作為一個整體來考慮的。

對於部分金屬而言都會遵守 Bloch-Grüneisen model[5,6]，其中，這個模型可以用帶有聲頻支線聲子的散射電子來解釋。這個模型可以利用 Debye近似中的方程式取代 $\alpha^2 F(\omega)$ 來獲得

$$\alpha^2 F(\omega) \propto \lambda_{BG} \left( \frac{\omega}{\omega_D} \right)^4 \theta(\omega_D - \omega) \quad (2.34)$$

其中  $\theta$  為階梯函數， $\omega_D$ 為 Debye 頻率(即為聲子的最大頻率)，而 $\lambda_{BG}$ 為 Bloch-Grüneisen model 中的傳輸電子-聲子耦合參數。再將 Eq.(2.34)代入 Eq.(2.34)，並設 $x = \hbar\omega/k_B T$ ，則從 Eq.(2.32)可得

$$\rho_{BG}(T) = \beta_{BG} T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (2.35)$$

其中 $\beta_{BG}$ 為跟材料有關的參數，且 $\beta_{BG}$ 會跟 $\lambda_{BG}$ 和 $\Omega_p$ 有關， $\Theta_D$ 為 Debye 溫度，而 Debye 溫度相當於聲子在用 Debye 近似的聲子譜中的最大能量。在較高溫時，由 Eq.(2.35)可以得知 $\rho_{BG}$ 會正比於  $T$ ，而在低溫時， $\rho_{BG}$ 則會跟 $T^5$ 成正比。

而彈性電子散射和電子-聲子散射會提供不小的電阻率，不純的導體這種偏差特別明顯。這種所謂的電子-聲子-雜質干擾的效果可以符合 Bloch-Grüneisen 項，尤其是在溫度低於  $0.1\Theta_D$ 時。所以量測無序金屬的電阻率應寫成

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{int}(T) + \rho_{BG}(T) \quad (2.36)$$

$\rho_{int}$ 就是電子-聲子-雜質干擾所造成的電阻率[7, 8]。

$$\rho_{int}(T) = BT^2 \rho_0 \left( \frac{6}{\pi^2} \right) \int_0^{\Theta_D/T} \left[ \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} - \frac{x}{e^x - 1} \right] dx \quad (2.37)$$

$$B = \left[ 2 \left( \frac{u_l}{u_t} \right) \beta_t + \left( \frac{\pi^2}{16} - 1 \right) \beta_l \right] \frac{2\pi^2 k_B^2}{3E_F p_F u_l} \quad (2.38)$$

其中 $\beta_{l,t}$ 是縱向和橫向聲子的耦合常數， $E_F$ 和 $p_F$ 分別是費米能量和動量。

## 第三章、實驗方法

### 3-1 TiSi 奈米線的製作

我所測量的 TiSi 奈米線是由交大應化系裘性天教授實驗室製作，採用化學氣相沉積法 (CVD)。使用水平熱壁石英管和三相爐來加熱，Si (n-type。0.7 cm × 1.5 cm × 0.525 mm) 以 RCA 標準清洗流程先清洗乾淨防止汙染，之後放在區域 2，粉狀 Ti (n-type。0.7 cm × 1.5 cm × 0.525 mm) 放置於區域 1 石英鎊舟。

在開始之前為了減少氧氣和水氣的含量，先通入氬氣將壓力控制在 0.4Pa 左右。在區域 1 加熱至 1173K；區域 2 達到 1073K 之後，將 298K 的 TiCl<sub>4</sub> 氣化進入反應腔體。使用低流量供給針閥控制壓力在 2.67Pa，時間依經驗而定最多 6 小時。其消耗率約 0.42 mL/h，假設氣化率是常數則 TiCl<sub>4</sub> 氣流率約 12mg/min。氣化蒸鍍完後反應腔體就可以降至室溫。可以先觀察樣本晶片是否從灰色變黑色，若是黑色即可放入電子顯微鏡觀察 TiSi 奈米線是否成長完成[1]。

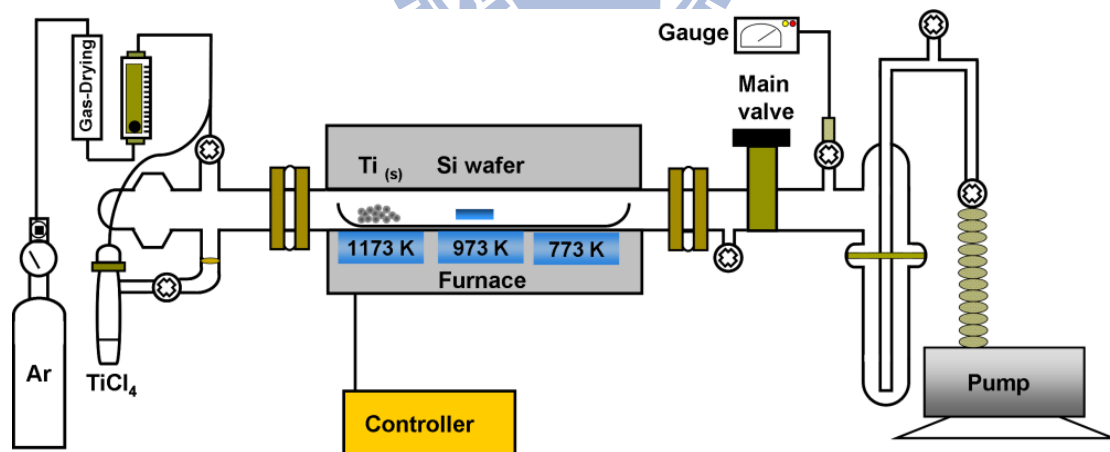


圖 3-1 CVD 製作 TiSi 奈米線示意圖

### 3-2 電極製作

由於奈米線非常的小，不能用一般方式接上電表測量。我們使用電子束微影技術 (e-beam lithography (EBL)) 和聚焦離子束沉積技術 (Focus Ion Beam deposition) 來連接奈米線和電表，微影技術是利用光或是電子束透過奈米光罩或是電磁透鏡，達到奈米等級解析度的反應範圍和反應阻劑 (PMMA) 產生反應。之後浸泡在顯影液 (MIBK) 中，會將反應後的區域蝕刻出凹槽如圖。再放入蒸鍍機鍍上電極 (Cr 和 Au 或是 Ti 和 Au)。最後放入丙酮溶液舉離，使用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 確認電極是否完整[9]。

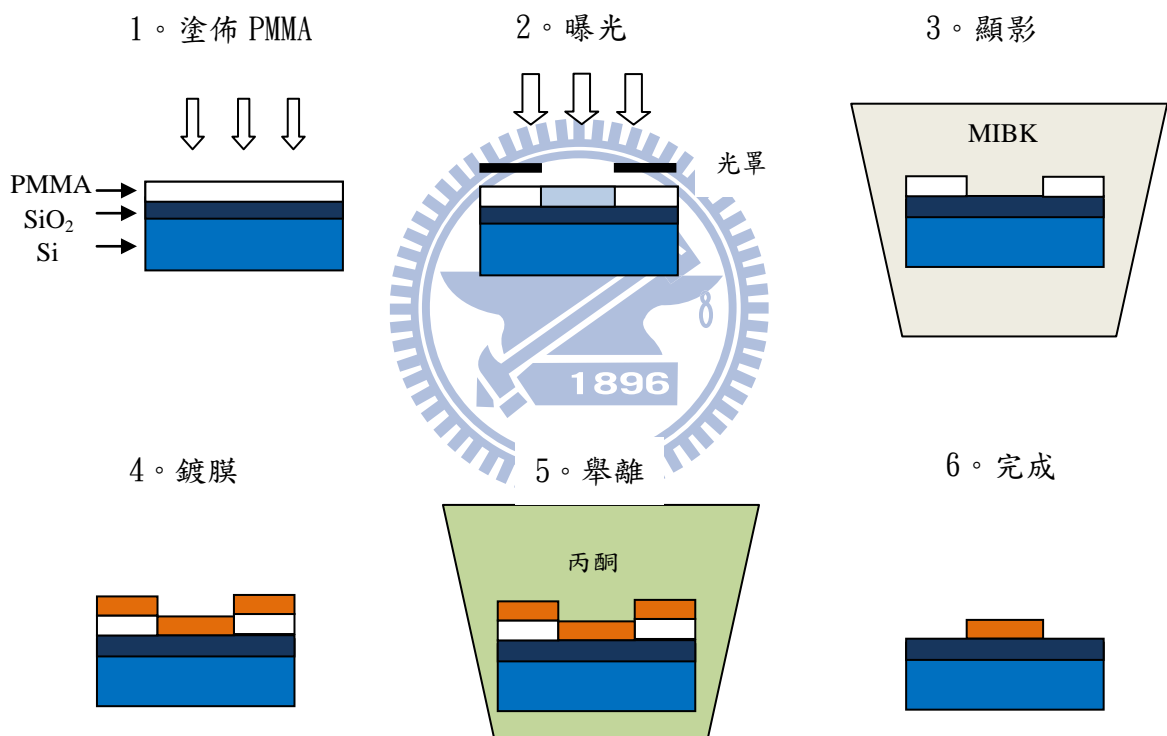


圖 3-2 微影技術示意圖

我們先使用微影技術在 4 吋晶圓片上做好很多 7x7mm 的基本電極，之後切開成一小片。接著把奈米線灑上去，放入 SEM 選定要測量的奈米線後，再用一次微影技術把奈米線連接至基本電極。由於每次灑上奈米線的位置我們不能控制，

所以不能利用光罩黃光顯影的方式製作電極。這裡我們採用的是電子束微影技術，使用 XENOS 公司所出品的 ECP 電子束微影控制器。先在 AUTOCAD 軟體上畫好連接至奈米線的電極圖，再轉檔配合 JEOL-6360 電子顯微鏡即可曝光。

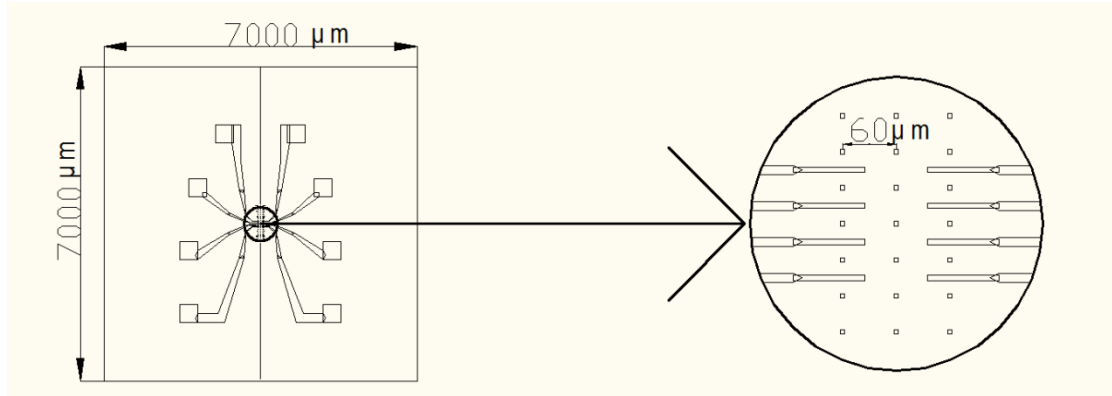


圖 3-3 基本電極示意圖

除了用電子束微影技術外，還可以使用聚焦離子束沉積技術。其原理為在 SEM 加裝 Ga 離子束，在想要連接電極的部分用針狀閥門噴出  $(\text{CH}_3)\text{Pt}(\text{C}_p\text{CH}_3)$  氣體，高動能的 Ga 離子撞擊  $(\text{CH}_3)\text{Pt}(\text{C}_p\text{CH}_3)$  氣體打斷鍵結使 Pt 沉積。我們使用的是交通大學貴重儀器中心所有的 FEI NOVA 200 型號的雙槍聚焦離子系統。

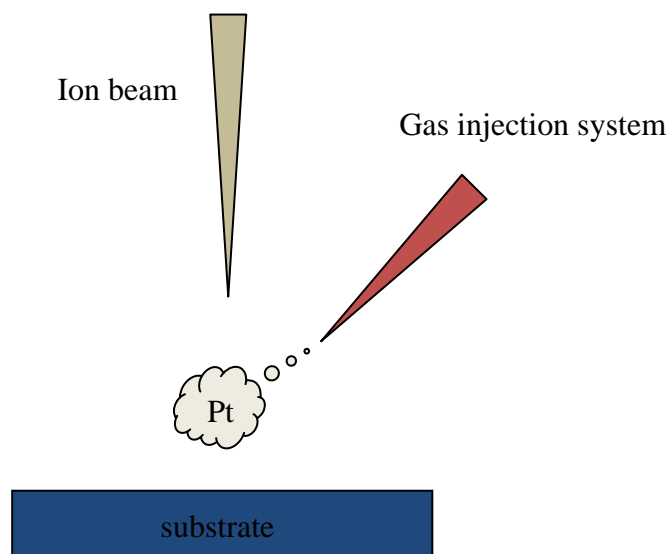


圖 3-4 聚焦離子束沉積技術示意圖

### 3-3 量測方法—四點量測 (Four-probe method measurements)

一般單純接二點量測電阻的方法，除了量測出目標電阻值外還會量到導線電阻和接點電阻，一般情況下影響誤差可以接受。但是我們量測低溫時電阻的變化，接點電阻在低溫通常會變得很大，所以我們採用四點量測的方法來避免量到接點和導線的電阻影響[10]。

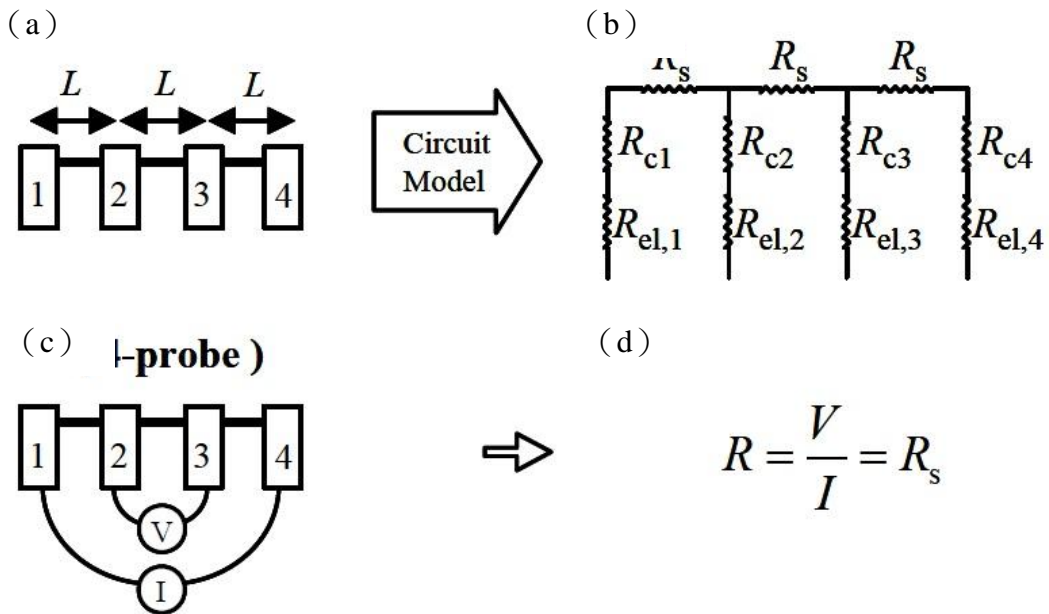


圖 3-5 四點量測示意圖

(a) 四個電極連接一條奈米線 (b) 等效電路圖 (c) 送電流量電壓圖

(d) 最後量測電阻

如圖 3-5 (a)，一條奈米線被四個電極連接，其等效電路圖 3-5 (b)， $R_s$  為奈米線電阻； $R_{c1}$  為 1 號接點電阻； $R_{el,1}$  為從電表出發到 1 號接點為止的導線電阻，其他依此類推。如圖 3-5 (c)，在外側 1、4 號送電流；在內側 2、3 量測電壓，由圖 3-5 (b) 可知電流沒有通過接點電阻  $R_{c2}$ 、 $R_{c3}$ ，所以只會量測到中間的  $R_s$ 。

### 3-4 $^4\text{He}$ 低溫系統 ( $^4\text{He}$ cryostat)

奈米線接上四點電極也在室溫測試完成，接下來就是要量測其電阻隨溫度的變化情形。要控制溫度必須要同時有熱源和冷源，熱源通常是利用電阻加熱，而冷源通常是使用液態氣體 (Liquid air)。而溫度夠低存量也多的就是 helium-4，在 1atm 下的沸點為 4.2K 常拿來當作冷源。但是為了節省經費，通常我們先使用液態氮做第一階段冷卻至 90K 左右，接著才放入液態氦。

若是我們想得到小於 4.2K 溫度的電阻，可以利用減壓降溫的方式達到更低溫。為了達到這些目的，我們使用 Oxford 公司所出品的制冷器 (Cryostat)，其構造各有其重要功能。

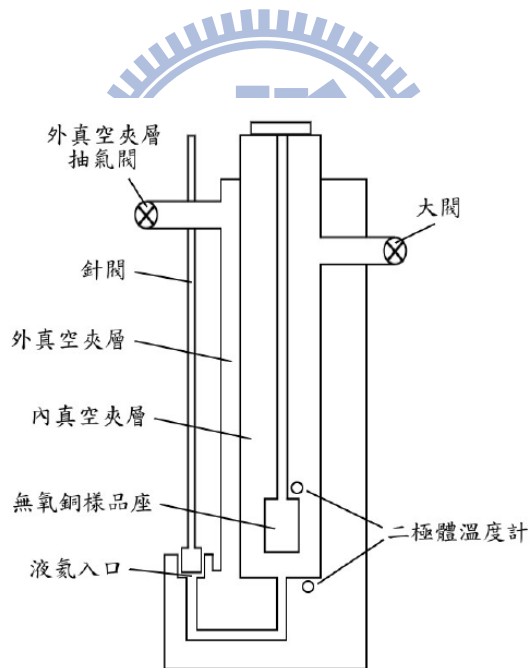


圖 3-6  $^4\text{He}$  低溫系統構造圖

外真空夾層可以使制冷器剛放入液態氦時，冷源提供的降溫速度不會太快。在低於 4.2K 時減壓降溫時外面的液態氦反而成熱源，此時可以減低其影響。密閉的樣品空間可以利用幫浦抽氣和氣球灌氦氣來使腔體充滿氦氣，因為降溫至 4.2K 除了氦氣外其他氣體都會凝結成固體影響實驗數據。最重要的就是針閥，

顧名思義就指孔徑和針孔差不多的閥門，功能是控制液態氦進入樣品腔體的量以及腔體壓力。

無氧銅樣品座可以有良好的導熱性的樣品座，旁邊附有連接至外部的訊號針腳。放置二個溫度計，一個靠近樣本當作是樣本溫度，另一個靠近針閥入口可以知道液態氦流動情況。

### 3-5 降溫流程

#### (a) 放入液態氦前準備

將做好的樣本先利用導電銀膠把銅導線黏上，接著等待約 12 小時確保導電銀膠已經乾燥，也可以利用放入真空腔體加速乾燥。接著將樣品放在制冷器上的無氧銅座，為了使讀到的溫度值接近溫度計，無氧銅座上先塗上一層導熱膠 N-grease。銅線可以選擇用綁緊的方式固定在樣品座上的針腳，也可以使用低熔點的 wood's metal 焊上去。前者優點是不容易產生靜電或是漏電，缺點是可能綁不緊或是因為熱脹冷縮而鬆脫。

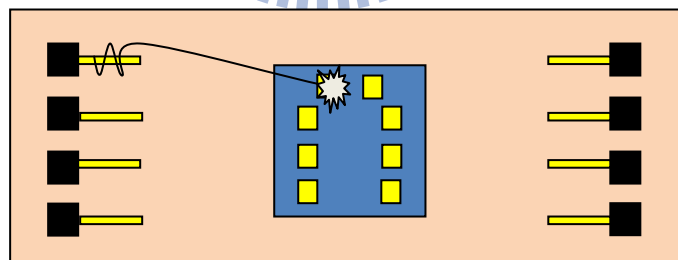


圖 3-7 無氧銅座 & 針腳 示意圖

在綁銅線同時，樣品座可以從制冷器抽出，外層真空夾層先用擴散幫浦抽真空至  $5 \times 10^{-5}$  torr 以下。盡量在此時抽真空，避免機械幫浦漏電流損害樣品。樣品和真空夾層準備好後，就可以將其組合，開始純化樣品腔體。將針閥關緊大閥接上機械幫浦後打開抽真空，五分鐘後大閥關緊換上充滿氦氣的氣球。再開大閥接



著再開 4 圈針閥，氦氣慢慢從針閥流出純化樣品腔體的每一個部分。重複上述流程三次，第四次裝上氣球後即完成純化，準備進行下個步驟。注意裝氣球時，必須先灌滿氣球再用手捏使氣體排出後捏緊出口。接著再灌第二次使氣球內氦氣比率提高，而裝上大閥前要噴出一些氦氣沖淡大閥前管路的空氣。

### (b) 300K~100K

在前述純化動作時，可以將導線接至電表先測試是否和之前測試合得到的值一樣。接著將線路整理好，Labview 程式參數設定好，就可以準備放入液態氦。放入時掛著氦氣球針閥轉開約四分之一圈，使氦氣從針閥流出避免水氣在針閥凍結堵住管路，插入液態氦桶後針閥可以稍微轉至小於八分之一圈。由於我是採用直流電控溫量測，溫度計的 PID 參數就顯得很重要。

$$\text{Power} = k \times \left[ P \times (T - T_{\text{set}}) + \frac{C}{I} \int p(t) dt - D \frac{dT}{dt} \right]$$

P : gain coefficient

T : temperature now

T<sub>set</sub> : setting temperature

C & k : constant

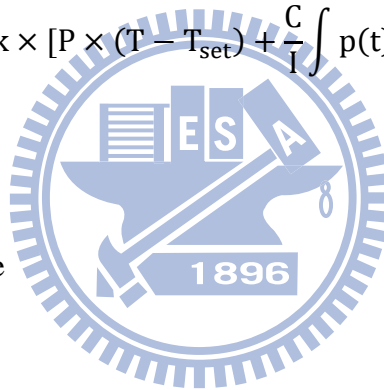
I : integral coefficient

p ( t ) : power output of the controller from over the last I seconds

D : differential coefficient

致冷器的加熱電阻其輸出功率公式如上，P 參數和溫差有關，I 參數和單位時間輸出功率有關，D 參數和溫度變化速率有關。再加上比熱容隨著溫度變化，所以我是採用經驗法則去調整 PID 參數。大致上是 300K~100K，PID= ( 150，30，0 ) ；100K~10K，PID= ( 100，30，0 ) ；10K~1K，PID= ( 10，10，0 )。

真空夾層剛抽好真空度夠低，剛放入液態氦時加熱電阻約 30% 功率即可將溫度控制在 295K。功率越小越好因為加熱電阻緊臨溫度計，但是距離樣本還有約 2cm 的距離。溫度會隨距離遞減，所以而外加的熱能越高樣本實際溫度和溫度計





的差越大，此現象在低溫更明顯。

### (c) 100K~4K

液態氦沸點 77K，當溫度越接近 77K 降溫速度會越慢。一般情況約 90K 就幾乎停止，此時就可以換液態氦。從液態氦桶拔出之前先確認氦氣球是否充足，將針閥轉至約四分之一圈處，增加氣體流出率避免針閥堵塞。液態氦桶就定位，制冷器連接線路整理好不至於卡住，迅速的將致冷器從液態氦桶換至液態氦桶。

固定好致冷器馬上檢查針閥是否暢通，先將針閥關緊再把大閥關緊。把氦氣球拿下接上機械幫浦開始對樣本腔體抽氣。先將大閥打開觀察壓力計慢慢降至低壓，接著慢慢轉開針閥觀察壓力計是否壓力有升高。有升高代表有抽到氦氣針閥沒堵塞可以繼續下一步，壓力沒明顯上升針閥可能堵住了重做。

在液態氦桶內溫度控制比在液態氮桶內困難多，冷源除了外層真空夾層傳導外，還多了控制針閥使液態氦流入，控制大閥和針閥調整樣本腔體的壓力而改變溫度。在此溫度區間可以單純的大閥全開針閥慢慢轉開，使液態氦流入樣本腔體的量來控制冷源。

### (d) 4K~1.5K

當溫度接近 4K 時差不多到了針閥控溫的極限，接下來要利用減壓降溫的方式來控溫。首先將針閥打開四圈約 10 秒，抽入大量液態氦至樣品腔體。接著慢慢關緊針閥，因為大閥接著機械幫浦抽氣所以慢慢關緊針閥會使樣品腔體壓力變小。根據理想氣體方程式  $PV = nRT$ ， $V$ 、 $R$  固定，當  $P$  下降  $n$ 、 $T$  也會跟著下降。而剛剛抽入樣品腔體的液態氦不斷的蒸發補充被抽走的  $n$ ，所以  $T$  會快速下降。

之前有提到若是用加熱電阻加熱，會造成溫度計讀到的溫度和實際上樣品溫度有差異。在這個溫度時更加明顯，所以不適合額外加熱源。建議使用關緊針閥控制大閥來調整壓力控溫。當針閥關緊大閥全開，此時會降到致冷器最低溫，外層真空夾層真空度好時可以低於 1.2K。由於搭配的溫度計只能量測到 1.2K，所以建議從 1.25K 開始控制大閥往 4K 量。

### 3-6 溫度計 (Thermometer)

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

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

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

表 3-1 各種溫度計特性表

$^4\text{He}$  低溫系統所搭配的溫度計為兩個二極體溫度計 (silicon diode DT-670-CU)，溫度計詳細資訊如圖 3-16、3-17 所示，一個未校正的位在較靠近針閥管路與樣品空間的连接處，另一個有校正 1.4 ~ 325 K 的位在靠近無氧銅樣品座的地方 (圖 3-18)。

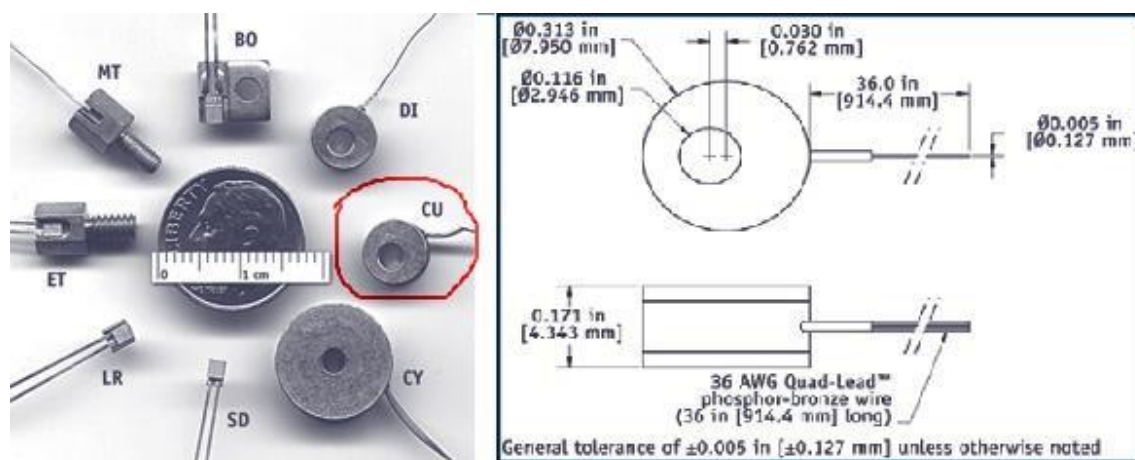


圖 3-8 silicon diode DT-670-CU 的外觀與構造示意圖

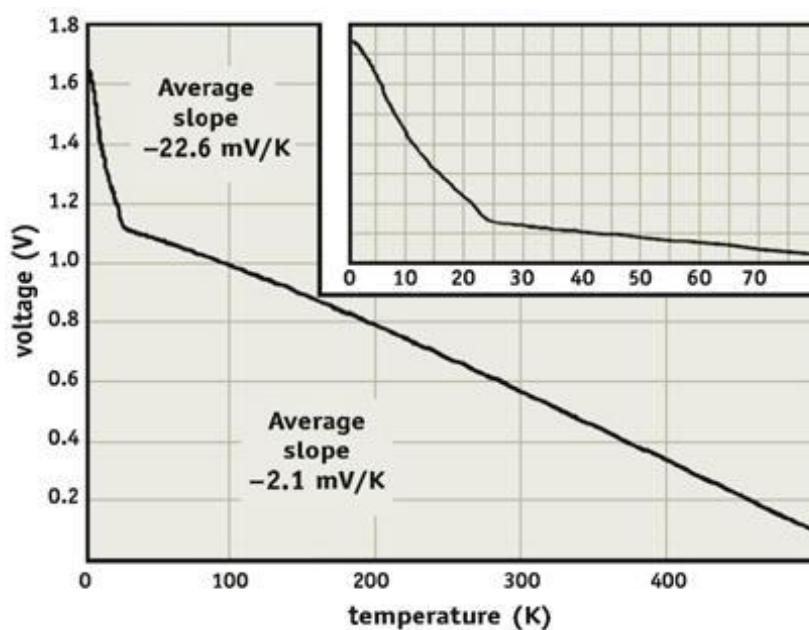


圖 3-9 外加電流  $10\ \mu\text{A}$  下，DT-670-CU 量測電壓與溫度的關係圖

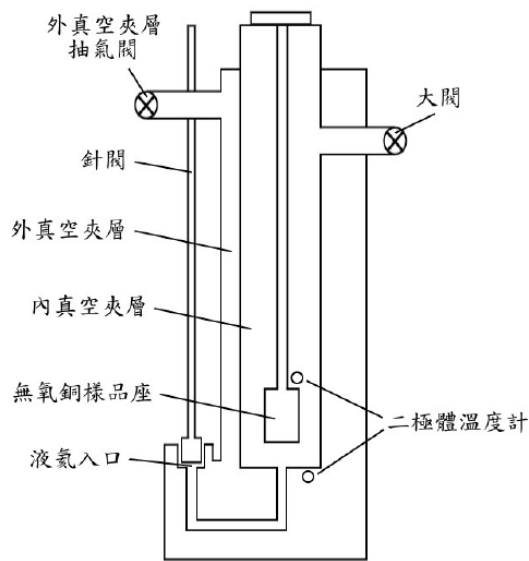


圖 3-10 二極體溫度計在  $^4\text{He}$  低溫系統裡的位置示意圖

而  $^3\text{He}$  低溫系統主要搭配有三種溫度計，一種是 Allen-Bradley 的碳溫度計，位於  $^3\text{He}$  sorb 的位置，是一個溫度範圍較大的溫度計。一種是 Ruthenium oxide ( $\text{RuO}_2$ ) 溫度計，在 1K plate 和  $^3\text{He}$  pot 都有放置，校正範圍為 20 mK ~ 7K，主要是作較低溫度的量測。第三種為 Cernox 溫度計，因為  $\text{RuO}_2$  溫度計不適用在高溫範圍，在 2 K 以上須選用適當的溫度計，所以我們在  $^3\text{He}$  pot 加裝一個 Cernox 溫度計，量測的溫度範圍可從 2K 到室溫。三種溫度計的位置如圖 3-10 所示。

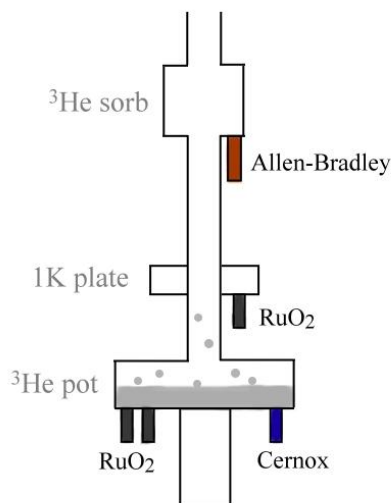


圖 3-11  $^3\text{He}$  低溫系統的各溫度計位置示意圖

### 3-7 熱蒸鍍機

熱蒸鍍為物理氣象沉積 (physical vapor deposition) 的一種，是薄膜製程中常用的技術，圖3-6為蒸鍍機的示意圖。工作原理是在高真空 ( $2 \times 10^{-6}$  torr 以下) 的環境中將我們要鍍的靶材放在鎢舟上，而我們樣品放在上方，再通電流加熱鎢舟使靶材蒸發，被蒸發的金屬會往上沉積在我們的基板上。

由於在蒸鍍的過程中，整個腔體是在很高溫的環境，為了防止有其他的東西被蒸發沉積進我們的電極中，除了在高真空的環境下工作，內部所有的組件在蒸鍍前都會先以丙酮酒精擦拭，並且腔體內的四周會加裝鋁板，實驗室中欲鍍不同的金屬就會放進不同的鋁板，如此才能確保蒸鍍時不會交互感染。

在蒸鍍機腔體內有一石英膜厚偵測器，其原理為石英原始的震盪頻率為6M Hz，當金屬被鍍上去的時候會改變它的震盪頻率，因此我們可以依照頻率的改變，並配合一些參數設定來得之現有的膜厚，並且也可以算出目前蒸鍍的速率。當通過鎢舟的電流越大時，蒸發上去的氣體就有越高的動能，蒸鍍的速率也會越快，不同的速率也會影響到薄膜的無序性。在開始蒸鍍之前，靶材和樣品之間有一個檔板 (shutter)，依照不同的需求，調整到不同的蒸鍍速率之後，就可以把檔板打開開始蒸鍍，當膜厚到達我們的要求時，關閉檔板，阻止氣體繼續沉積，蒸鍍

結束。接下來還不能馬上通入氣體破真空，因為腔體內部還是很高溫，必須過一小時冷卻後，在通入氮氣，取出樣品。

值得注意的是，由於蒸鍍時的蒸氣有方向性，所以與薄膜製程不同的是我們還必須注意蒸鍍的方向，因為有奈米線在上面，所以金屬會沉積在一端，造成另一端沒有鍍到，形成斷路，一個基板通常有兩條奈米線可以設計電極，所以在用AutoCAD設計圖案時，要讓兩組電極可以用同一個方向鍍[11]。



## 第四章 實驗結果與分析

### 4-1 樣品資訊

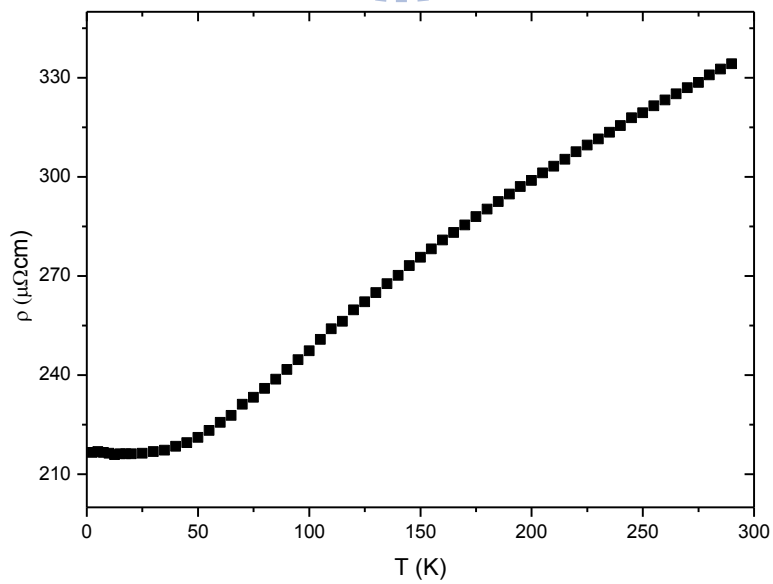
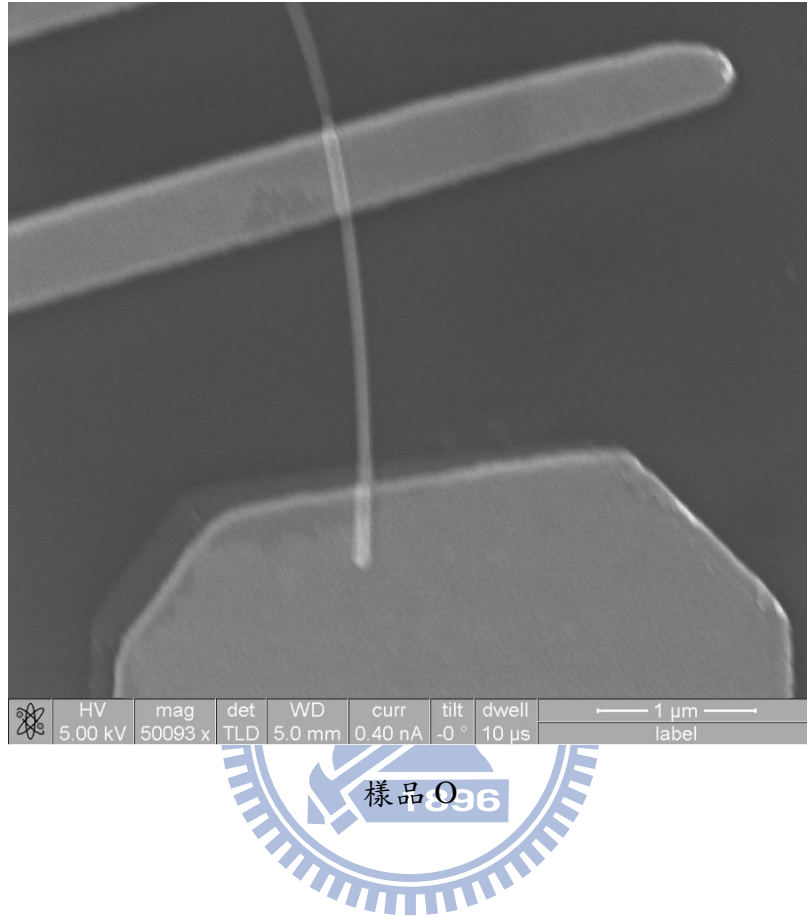


圖 4-1 (a) 微影技術製作電極之樣品 O 奈米線 SEM 影像 (b) 兩點量測  $\rho$ - $T$  圖



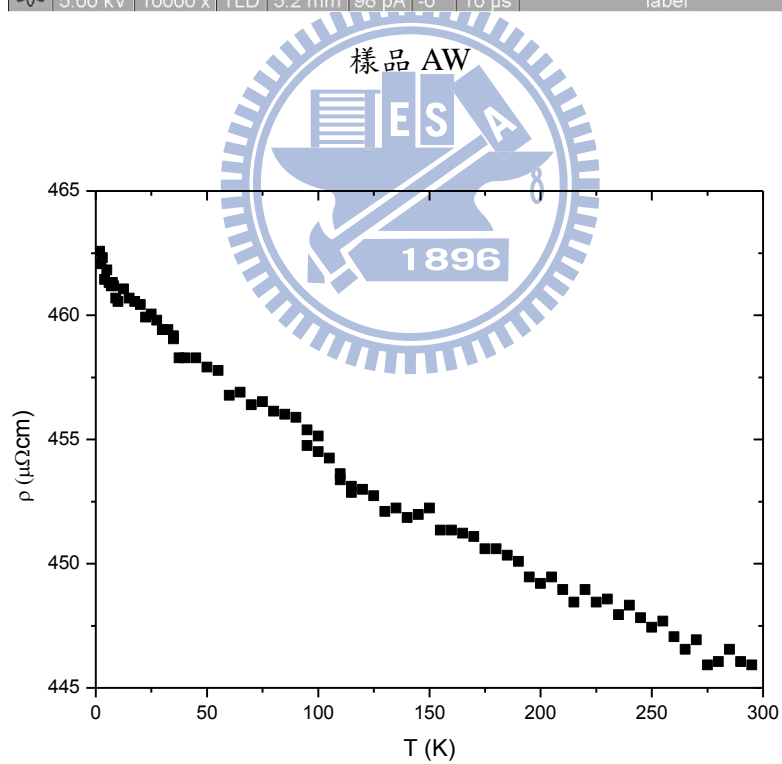
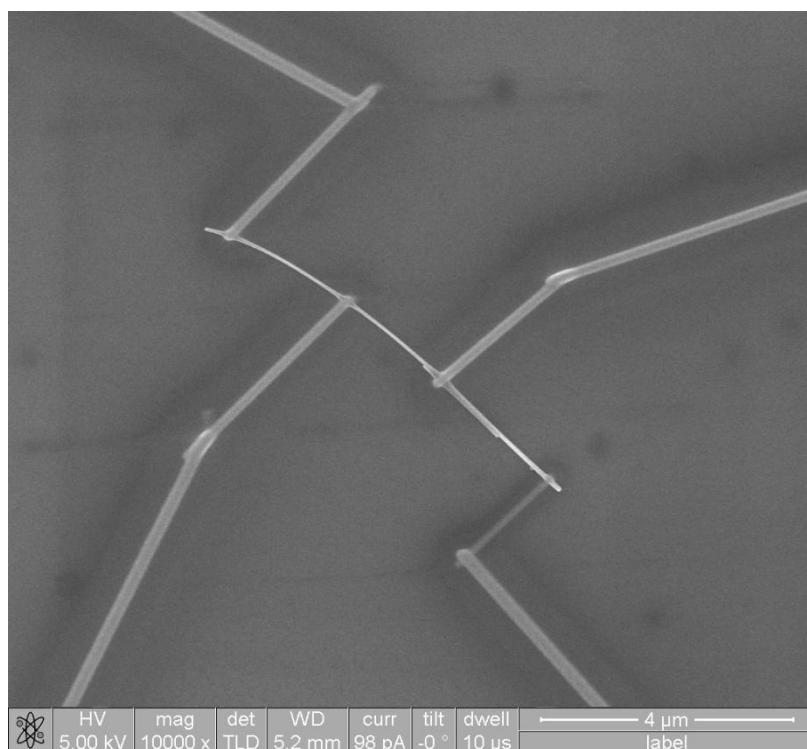


圖 4-2 (a) FIB 製作電極之 樣品 AW 奈米線 SEM 影像 (b) 四點量測  $\rho$ - $T$  圖



使用微影技術製作電極的樣品 O，隨溫度下降電阻也下降。雖然有包含一些接點電阻影響，但是主導電阻變化應該是奈米線本身。可以推測 TiSi 為金屬性，但是使用 FIB 製作四點電極量測的結果竟然是隨溫度下降而上升。

推測可能是 FIB 會沉積時打斷奈米線，所以我在樣品 O 中間沉積了一條截面積  $100\text{nm} \times 100\text{nm}$  的 Pt 電極，如圖 4-3。

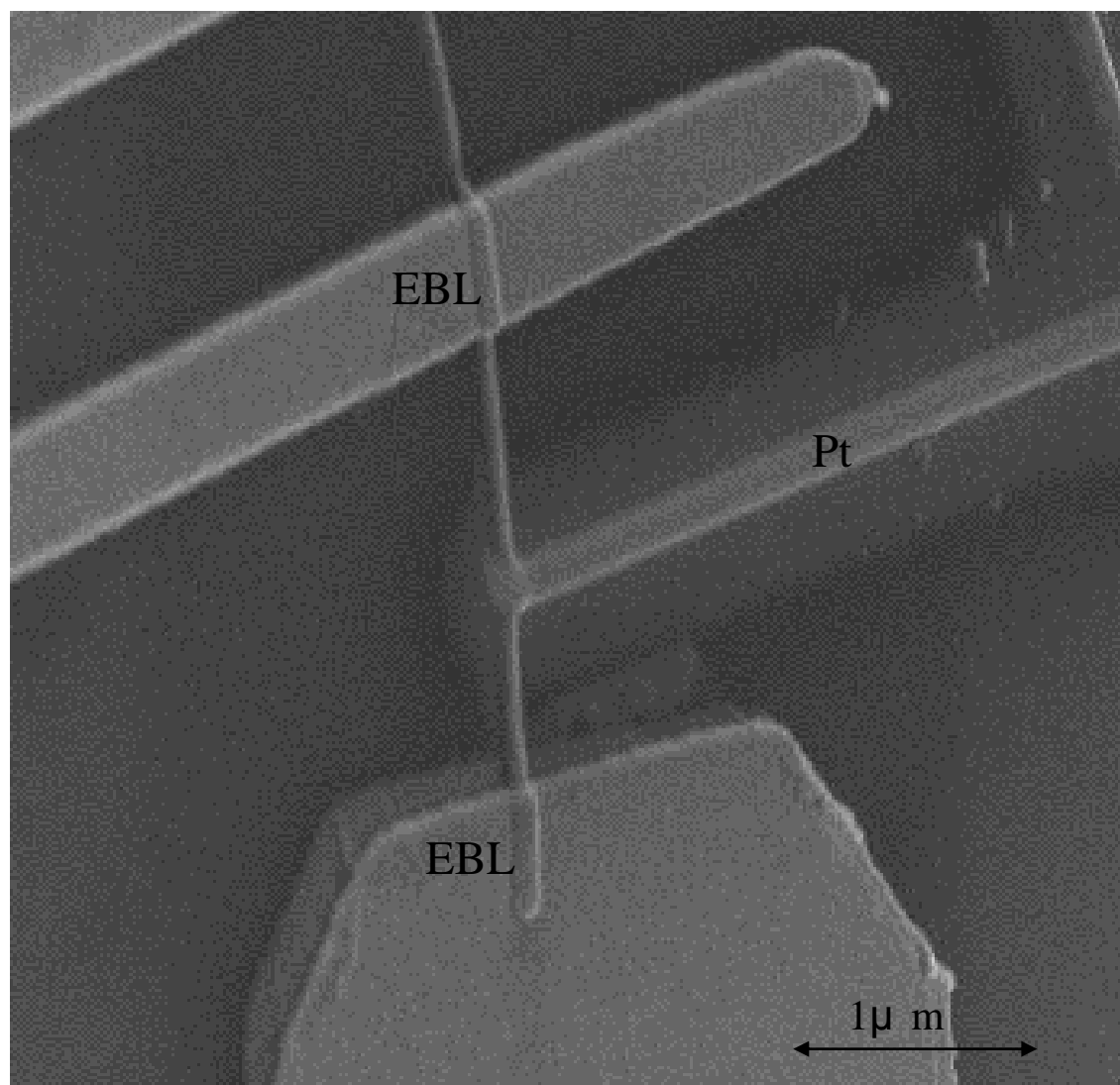


圖 4-3 TiSi-O 奈米線 中間沉積 Pt

若是 Pt 沉積過程沒有任何侵蝕性，樣品 O 電阻應該沒有任何變化，如圖 4-4 (a)。實際上在室溫電阻從  $1466\Omega$  上升至  $2763\Omega$ ，很明顯的使用 FIB 沉積會對奈米線產生破壞，如圖 4-4 (b)。

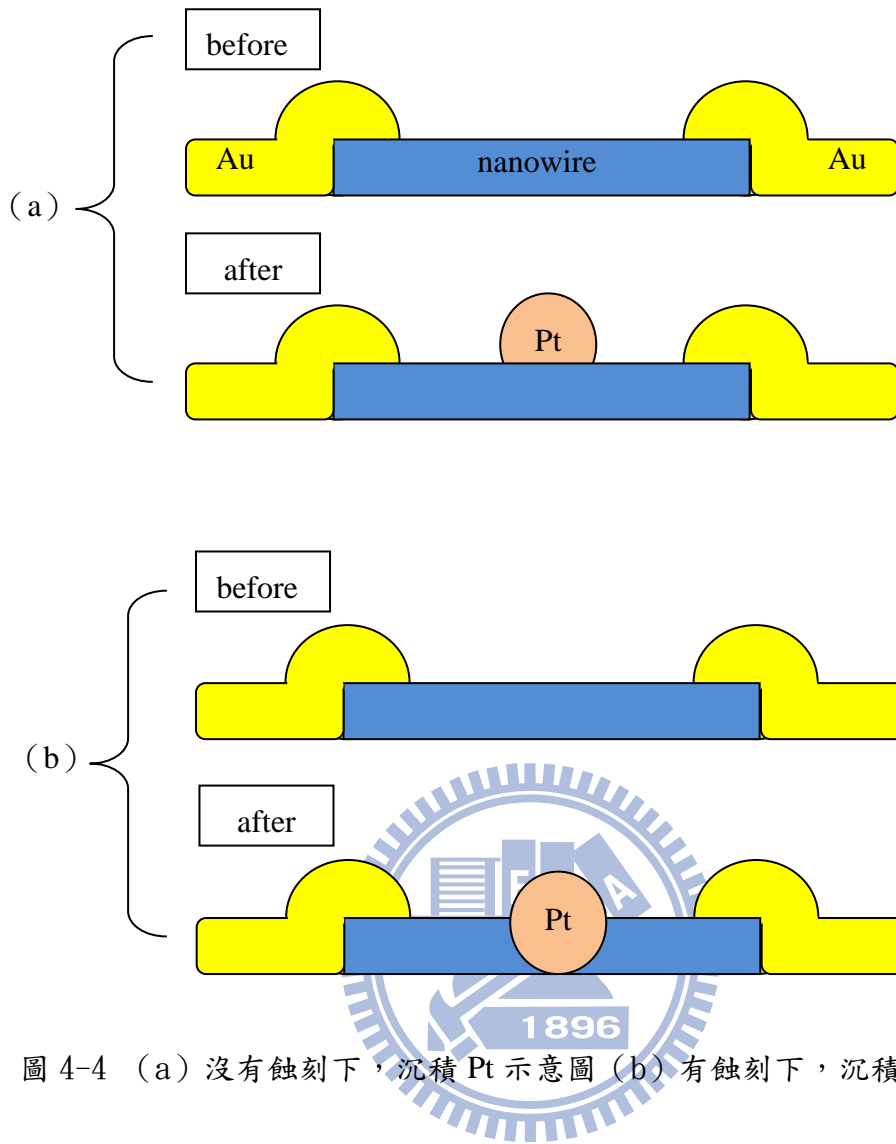


圖 4-4 (a) 沒有蝕刻下，沉積 Pt 示意圖 (b) 有蝕刻下，沉積 Pt 示意圖

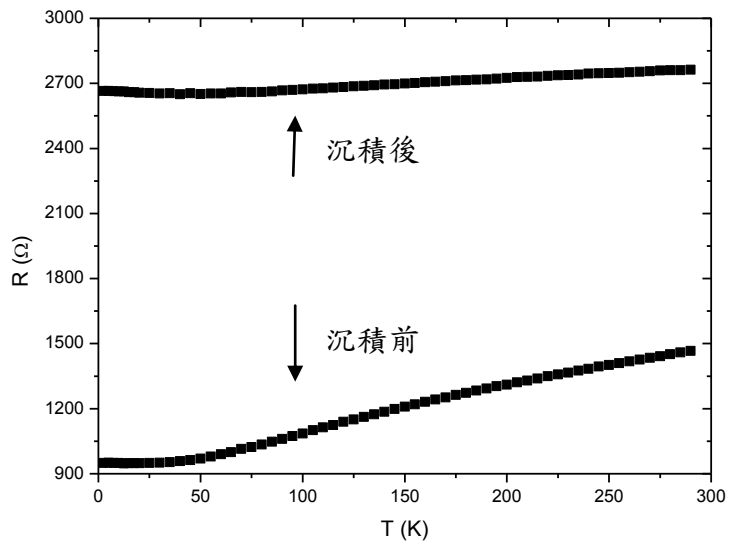


圖 4-5 樣品 O 奈米線 Pt 沉積前後 R-T 比較圖

## 4-2 FIB 測試

FIB 製作電極雖然相較於微影技術速度快很多，但是實際使用上有些限制。所以對於 FIB 我做了一些測試，來釐清其功能。

### 4-2-1 Pt 電極性質

為了使 Pt 容易加熱汽化，在 Gas injection system 裡面放入的不是純 Pt 而是  $(\text{CH}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 。所以沉積出來的導線 Pt 約佔 17%，其他成分大部分是碳和少量 Ga。而其電阻率隨溫度的變化如圖 4-6。降到接近 0 K 時 Pt 電阻上升約 1.8 倍，可以用來估計兩點間電阻在最低溫會達到多少，藉此來選擇適合的電表以及電壓電流範圍。

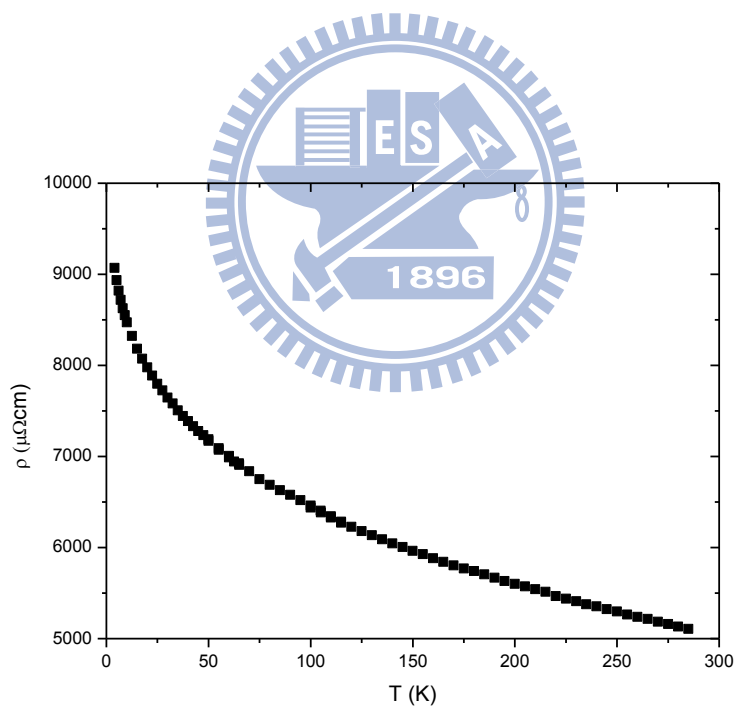
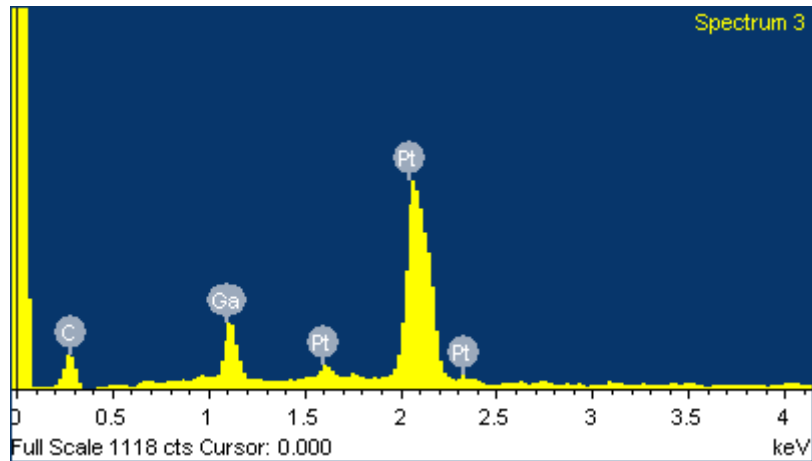


圖 4-6 Pt 導線  $\rho$ - $T$  圖



Element	Weight%	Atomic%
C K	18.67	74.8
Ga L	11.04	7.64
Pt M	70.30	17.38
Totals	100.00	

圖 4-7 Pt 電極成份分析

#### 4-2-2 擴散問題

在沉積過程中 Ga 離子和  $(\text{CH}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  氣體碰撞後會往旁邊擴散，最後沉積範圍會比預期的大一些。Pt 原子量 195 半徑 139pm，Ga 原子量 69 半徑 136pm。如圖 4-8，設 Ga 重  $m_1$  碰撞後速度  $V_1$  與原先夾角  $\theta_1$ ，Pt 重  $m_2$  碰撞後速度  $V_2$  與原先夾角  $\theta_2$ 。

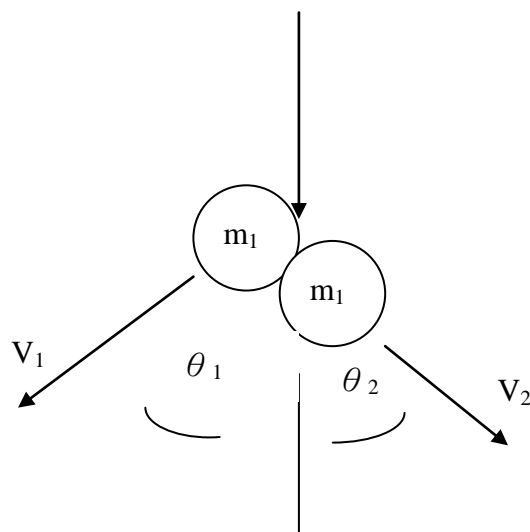


圖 4-8 Ga Pt 碰撞示意圖

由水平方向動量守恆。

$$m_1 V_1 \sin \theta_1 = m_2 V_2 \sin \theta_2$$

Pt 原子量大約是 Ga 原子量的三倍，大小差不多假設速率相等。

$$\text{令 } m_2 = 3m_1, V_1 = V_2$$

$$\Rightarrow \sin \theta_1 = 3 \sin \theta_2$$

$$\Rightarrow \theta_1 > \theta_2$$

Ga 離子散射角比較大 Pt 散射角比較小，所以 Ga 離子擴散範圍大 Pt 小。如圖 4-9，黃色箭頭範圍是 Ga 粒子沉積，黑色箭頭範圍是 Pt 沉積。在沉積時設定範圍寬 100nm，實際上會沉積 300nm 寬。Ga 電導率約是 Cu 的十分之一，沉積薄膜估計約 10nm。

為了確認這層 Ga 薄膜對於量測的影響，我直接沉積二個 L 形狀的 Pt 電極來模擬連接時的情況，如圖 4-10。



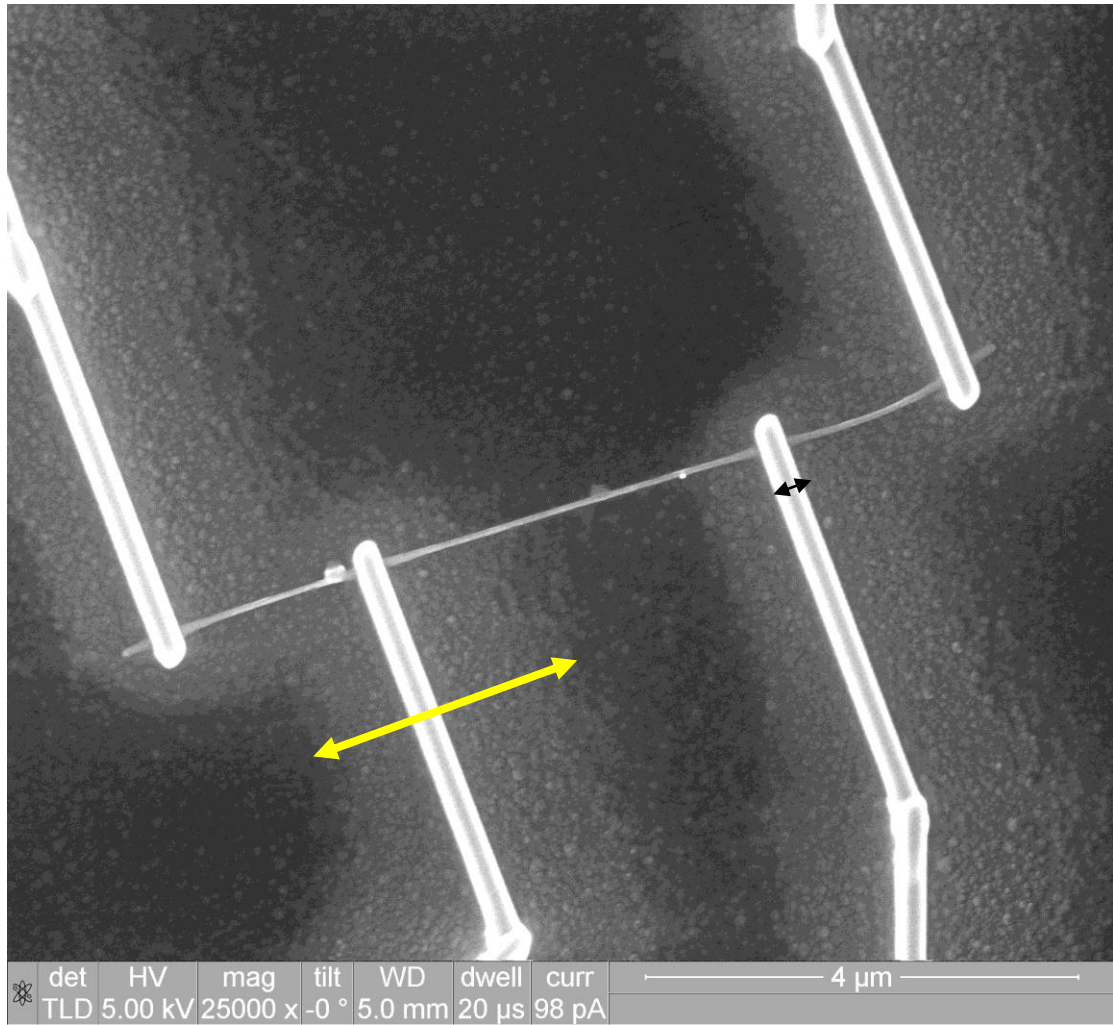


圖 4-9 FIB 擴散圖

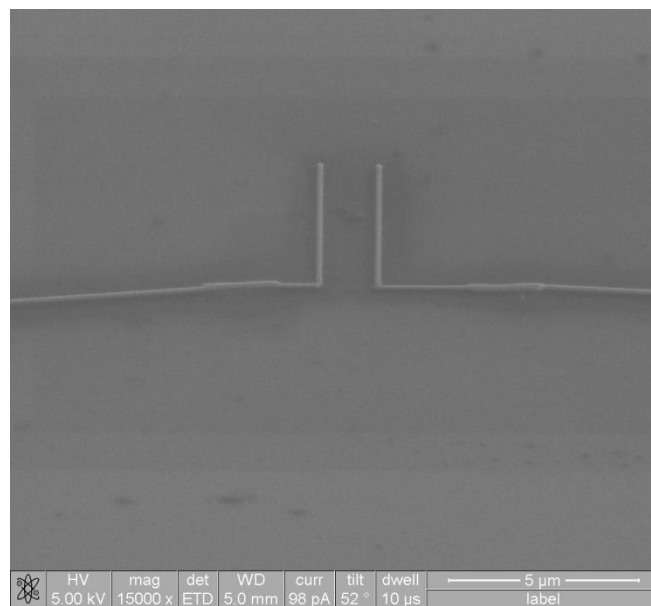


圖 4-10 Ga 薄膜導電測試圖

間距 ( $\mu\text{m}$ )	電阻值 ( $\Omega$ )
2.1	> 20G
1.66	> 20G
1.37	> 20G
0.79	209M
0.31	122k

表 4-1 Ga 薄膜導電測試表

沉積條件：加速電壓 30kV、離子束電流 10pA、截面積  $100\text{nm} \times 100\text{nm}$ 。如表 4-1 所示，間距大於  $1.37\mu\text{m}$  時可以視作斷路。間距  $0.79\mu\text{m}$  可以量測到 200M  $\Omega$  的電阻，對於四點量測已經有一些影響。我把間距  $0.31\mu\text{m}$  電阻值 122k  $\Omega$  的樣品放入致冷器測量溫度變化，在 65K 時電阻值已經上升至 1.6M  $\Omega$ 。所以這種擴散薄膜在越低溫其並聯效應的影響越小。

#### 4-2-3 侵蝕問題

Focus Ion Beam 的原理就是將 Scanning Electron Microscope 中的噴射出的電子換成 Ga 離子。在欲沉積的地方以 15Hz 的頻率由左至右掃描一條水平線，接著再往下移動一樣掃描一條水平線。最後全部線疊加起來就是一個面，這個面就是我們要沉積的圖案。

FIB 使用 30KeV 能量加速的 Ga 離子撞向  $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  氣體，部分碰撞後散射的 Ga 離子以及剩下沒碰撞的 Ga 離子，撞擊在奈米線上造成侵蝕 (etching)。如圖 4-11, 4-12, FEI NOVA 200 設定上前幾秒  $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  氣體濃度低，約 5 秒後才達到最大值。所以我設定沉積二個區域各 3 秒選擇串連模式共 6 秒，很明顯的奈米線被侵蝕。

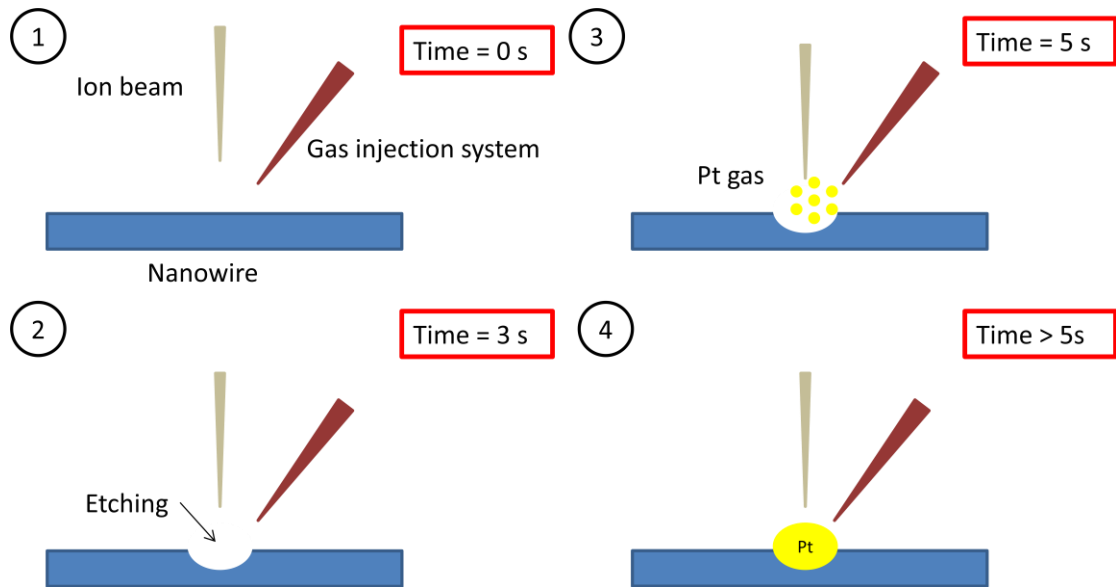


圖 4-11 FIB 侵蝕示意圖

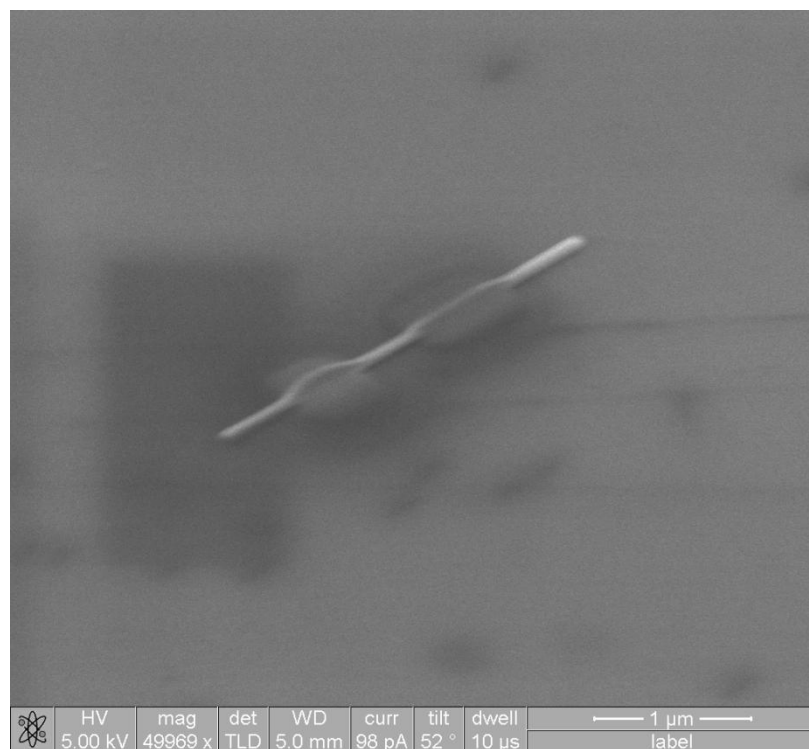


圖 4-12 FIB 侵蝕測試圖

其破壞程度在固定電流加速電壓下，隨奈米線材質直徑變化。最嚴重情況奈米線會被切斷，主要測量到 Pt 的電阻。絕大部分電阻隨著溫度下降而上升，所以才造成使用微影技術和 FIB 二種不同方法製作電極測量出來完全相反的結果。



#### 4-2-4 總結

綜合上述對於 FIB 沉積 Pt 電極的測試，以 FIB 做接線時最理想的加工方式是首先選擇最少  $4\ \mu\text{m}$  長的奈米線，避免 Ga 擴散薄膜電阻太小。接著將放大倍率調整至整個畫面略占滿整根奈米線，Pt 沉積範圍不能超過奈米線寬度一半，避免跨過奈米線使得奈米線被切斷。在遠離奈米線的 Pt 電極可以選擇高電流大截面積，使線電阻盡可能小。

#### 4-3 電性分析

樣品	直徑 (nm)	長度 ( $\mu\text{m}$ )	R (300K) ( $\Omega$ )	$\rho$ (300K) ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	$\rho$ (1.5K) ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	溫度下 降變化
O	$89 \pm 3$	$2.21 \pm 0.5$	$1466 \pm 2$	$412 \pm 99$	$267 \pm 64$	下降
AD	$61 \pm 2$	$1.32 \pm 0.16$	$2117 \pm 10$	$468 \pm 79$	$491 \pm 80$	上升
AW	$57 \pm 2$	$1.95 \pm 0.14$	$3536 \pm 12$	$462 \pm 63$	$476 \pm 62$	上升
BI	$228 \pm 7$	$1.29 \pm 0.21$	$104 \pm 5$	$330 \pm 83$	$193 \pm 51$	下降
BM	$112 \pm 4$	$1.56 \pm 0.23$	$730 \pm 7$	$460 \pm 91$	$450 \pm 89$	下降

表 4-2 樣品基本資訊

由表 4-2 可知，這五個樣品隨溫度下降有二種行為，除了樣品 O 使用微影技術外其他樣品使用 FIB 製作電極。其中樣品 BI 和樣品 BM 沉積 Pt 時刻意不橫跨過奈米線，如圖 4-12 (a)。而樣品 AD 和樣品 AW 沉積 Pt 有橫跨過奈米線，仔細看交界處奈米線有被破壞的痕跡，如圖 4-2 (a)。

理想上的四點量測不會量到接點或其他電阻，僅單純量測到奈米線。但是在這種被破壞的情形下，會額外量到接點電阻以及 Pt 的電阻，如圖 4-13 (a)。比較五個樣品在室溫的電阻率樣品 AD 和樣品 AW 以及樣品 BM 明顯比較大，前二者隨溫度下降而上升。雖然樣品 BM 隨溫度下降而下降但是幅度很小，推測這三條奈米線被破壞的程度 樣品 AD = 樣品 AW > 樣品 BM。

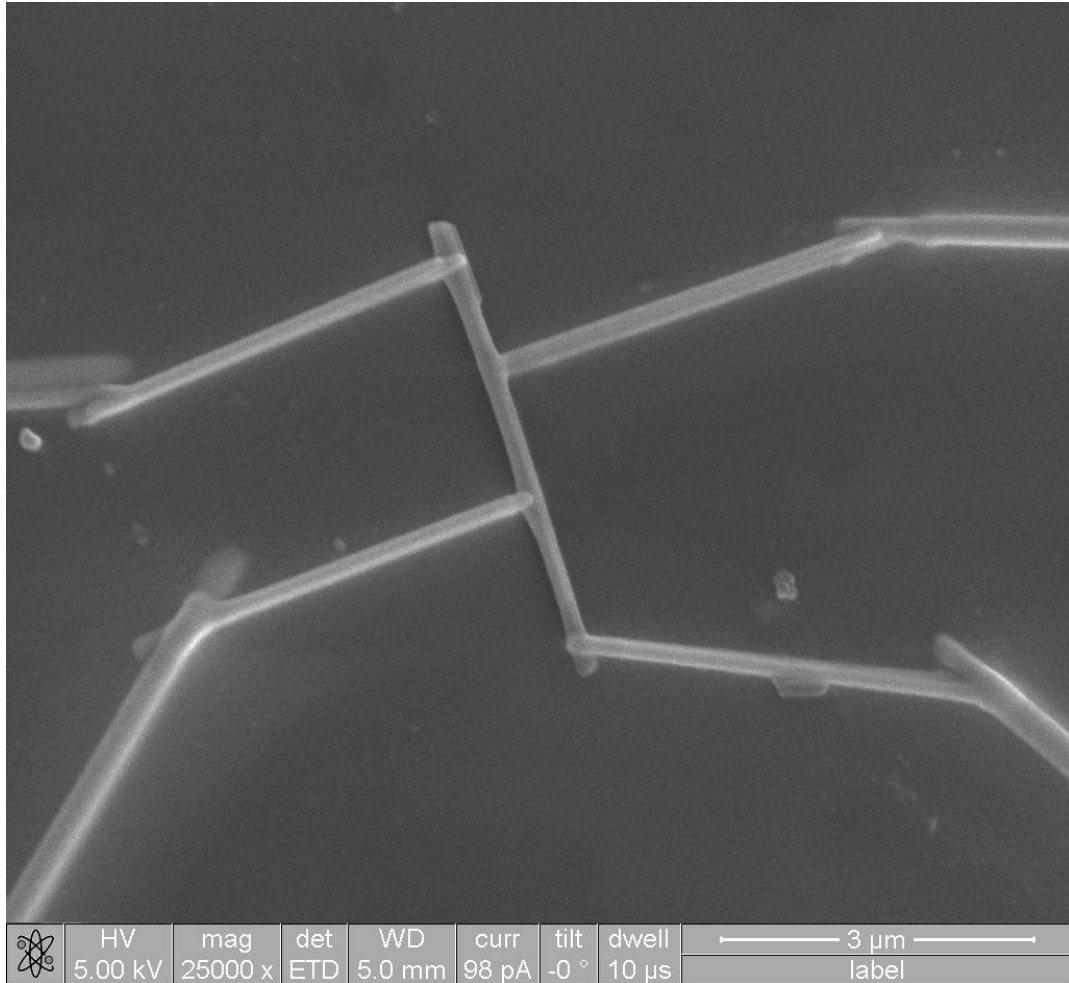


圖 4-13 TiSi-BI Pt 沉積電極圖

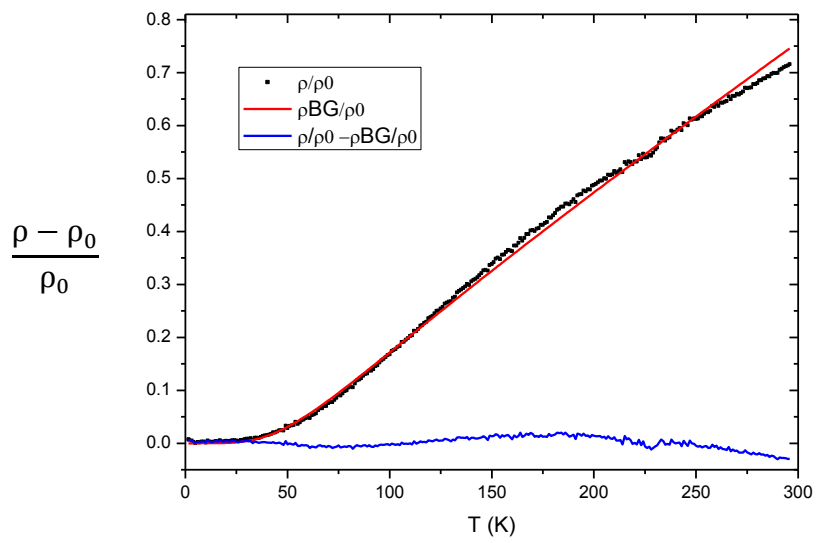


圖 4-14 Bloch-Grüneisen Model 擬合結果

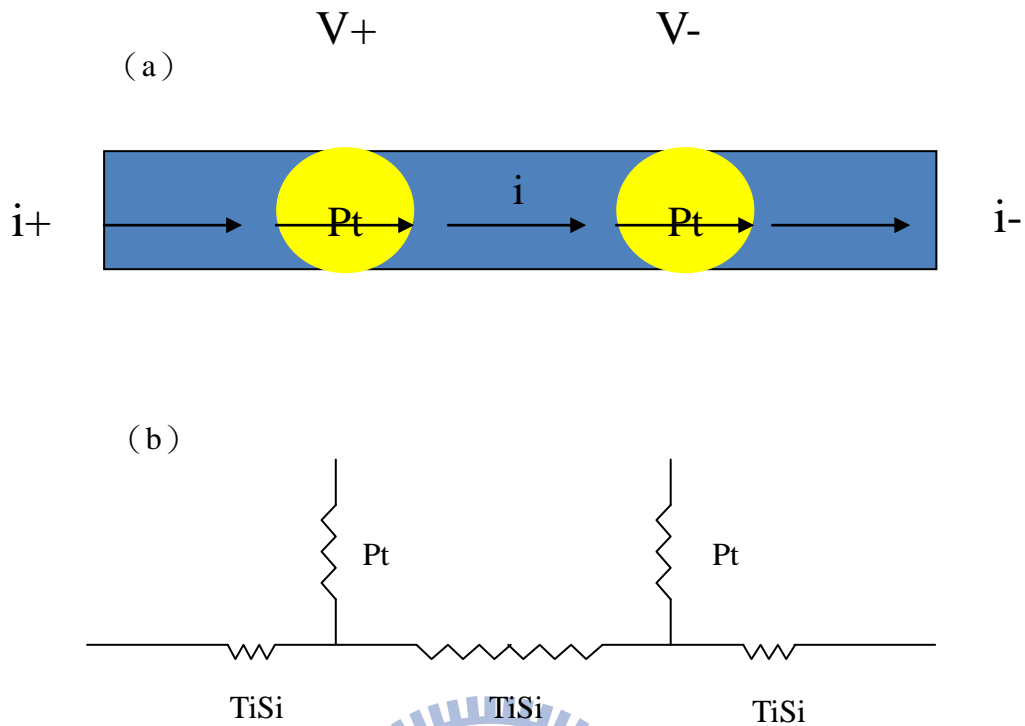


圖 4-15 (a) Pt 沉積破壞奈米線示意圖 (b) 等效電路圖

而樣品 BI 和樣品 O 的室溫電阻率在五個樣品中排名最小和次小。但樣品 O 使用微影技術的電極且只有二點量測的結果，其電阻值除了奈米線外還有接點電阻和導線電阻，所以實際奈米線電阻率會比  $412\mu \Omega\text{cm}$  小。因此我相信樣品 BI 的室溫電阻率  $330\mu \Omega\text{cm}$  接近單純奈米線的電阻率。

所以我選擇樣品 BI 這條奈米線做分析，圖 4-12 (b) 是利用 Bloch-Grüneisen Model 擬合結果，其公式如下

$$\rho_{BG}(T) = \beta_{BG} T \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}$$

$$\beta_{BG} = \frac{\pi \beta_l \tau k_B^5}{2 \hbar p_F^4 u_l^4} \rho_0 \theta_D^4$$

Bloch 假設金屬原子的類位能 (pseudopotential) 是一個常數，晶格震盪遵守 Debye model 且忽視聲子的倒逆散射，最後就得到上面的公式。因係數  $\beta_{BG}$  包含

電子與縱向聲子的耦合常數 $\beta_l$ 和縱向聲子聲速 $u_l$ ，與系統的無序程度有一個正向關係，暗示著無序程度越大，電子-聲子作用越強。 $\theta_D$ 為 Debye 溫度，代表聲子在用 Debye 近似的聲子譜中的最大能量。 $p_F$ 為費米面電子的動量。

使用 mathematica 這套軟體來擬合，將上述公式輸入到軟體裡手動調整殘餘電阻率 $\rho_0$ 。電腦會用最小平方法擬合出在這個參數下最相似的曲線，再比較其標準差以及二線重合程度選擇最相近的一條。擬合後可以得到 $\beta_{BG}$ 和 $\theta_D$ 。



## 第五章 結論

矽化鈦存在各種相態，其中以 C54-TiSi<sub>2</sub> 最常見的化合型態。而交大應化裘性天實驗室第一個長出 TiSi 的奈米線，對於它的各種性質我們都不甚了解。在我的研究下得到了初步的性質，隨著溫度下降電阻率也下降，20K 左右以下 RT 圖斜率近似 0 也就是殘餘電阻率。可以使用 Boltzmann transport 理論來解釋所量測到電阻對溫度的關係，符合標準的金屬性奈米線的行為。

除了本身的金屬性奈米線行為，在實驗過程中也發現奈米線表面有一層密緻的氧化層。70nm 的奈米線氧化層約 6nm，推測可能是 SiO<sub>2</sub> 電阻大於 20G 以上。由於這層氧化層密緻且電阻大，所以選擇利用 FIB 本身就有侵蝕性的來製作連接的電極較方便快速。

使用 FIB 製作連接電極會使導線電阻大和增加雜訊以及將低解析度，未來可以嘗試使用硫酸浸泡、反應式離子蝕刻機、鎵離子蝕刻法…等方法，先將氧化層去除後再使用微影技術蒸鍍鉻金電極。



## 參考文獻

- [1] H.K Lin, Growth and Characterization of Titanium Silicide Nanostructures, PhD.thesis, National Chiao Tung University(2010).
- [2] J. Du, P. Du, P. Hao, Y. Huang, Z. Reu, G. Hau, W. Weng and G. Zhao, Growth Mechanism of TiSi Nanopins on  $Ti_5Si_3$  by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition, *Phys. Chem.C* **111**, 10814(2007).
- [3] H.K Lin, Y.F Tzeng, C.H. Wang, N.H. Tai, I.N Lin, C.Y Lee, H.T. Chiu, *Chem. Mater.* **20**, 2429(2008).
- [4] J.F. Lin, Transport in Pt/C nanowires and nanowire devices fabricated by focused-beam deposition techniques, PhD. thesis, Arizona state University(2004).
- [5] C.C. Wang, Electronic Transport in Individual  $RuO_2$  Nanowires, M.S. thesis, National Chiao Tung University(2008).
- [6] G. T. Meaden, Electrical resistance of metals (1965).
- [7] S.S Yeh and J.J Lin, National Chiao Tung University, X. Jing and D. Zhang, Chinese Academy of Sciences, Electron-phonon-impurity interference effect in disordered  $Au_{56}Pd_{44}$  and  $IrO_2$  thick films, *Phys. Rev. B* **72**,024204(2005).
- [8] J.F. Lin and J.P. Bird, Arizona State University, L. Rotkina, University of Illinois, A.Sergeev and V. Mitin, State University of New York, Large effects due to electron-phonon-impurity interference in the resistivity of Pt/C-Ga composite nanowires, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 3828(2004).
- [9] L.T. Tsai, Electrical transport properties of individual ZnO and Ga-doped ZnO nanowires, M.S. thesis, National Chiao Tung University(2010).
- [10] Y.H Lin, Electronic Transport in Conducting Metal Oxide Nanowires and through Their Nanowire Contacts, PhD thesis, National Chiao Tung University(2007).
- [11] Y.W Hsu, Quantum-interference transport in individual indium tin oxide nanowires, Master thesis, National Chiao Tung University(2010).