

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

單晶鎳矽化物奈米線之合成與特性分析

Single-Crystalline Nickel Silicide Nanowires :

Synthesis and Their Properties

研究生：邱文禮

指導教授：吳文偉 博士

中華民國一百零一年七月

單晶鎳矽化物奈米線之合成與特性分析

Single-Crystalline Nickel Silicide Nanowires : Synthesis and Their Properties

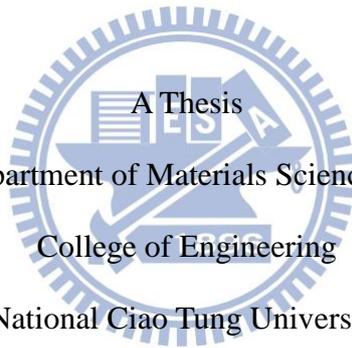
研究生：邱文禮 Student：Wen-Li Chiu

指導教授：吳文偉 Advisor：Wen-Wei Wu

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文



Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

In

Materials Science and Engineering

July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

單晶鎳矽化物奈米線之合成與特性分析

研究生：邱文禮

指導教授：吳文偉 博士

國立交通大學

材料科學與工程學系

摘要

由於半導體產業當中電子元件的尺寸日益縮小，為了克服奈米尺度下的特殊性質變化，低維度奈米材料如奈米管、奈米線等，因為具有特殊物理以及化學性質，而逐漸受到重視。本研究採用熱蒸鍍法，使用氯化鎳作為前驅物，並控制水平三區加熱式爐管中的各項參數如溫度、腔體壓力、成長時間與載流氣體流量等，合成單晶鎳矽化物奈米線。藉由改變試片所在溫區(750°C、800°C與850°C)，成功合成出相對應 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 、 Ni_3Si 、 Ni_2Si 等相，並探討各個不同參數下所成長鎳化矽奈米線所展現的表面形貌，找出最適成長參數。並根據上述結果，討論鎳化矽奈米線的成長機制，是藉由 V-S(Vapor-Solid)機制所成長。三種不同相之奈米線進行電子、磁性與場發射性質的量測，在電性量測結果顯示， $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 與 Ni_2Si 奈米線相對應的電阻率為 $61\mu\Omega\text{cm}$ 與 $130\mu\Omega\text{cm}$ 。場發特性量測結果顯示 Ni_2Si 、 Ni_3Si 與 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 相的奈米線為高度場發射特性的材料，增強因子(enhancement factor, β)分別可達 1132、951 與 1172，起始電場分別為 $4.2\text{ V}/\mu\text{m}$ 、 $4.12\text{ V}/\mu\text{m}$ 與 $3.39\text{ V}/\mu\text{m}$ 。最後，在磁性量測結果當中，三者皆展示出了典型鐵磁性材料的特性， Ni_2Si 、 Ni_3Si 、 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 奈米線分別經由計算後，低溫下(2K)單位體積飽和率可分別高達 $2.28\text{ emu}/\text{cm}^3$ 、 $3.68\text{ emu}/\text{cm}^3$ 與 $12.8\text{ emu}/\text{cm}^3$ ，矯頑磁場分別為 409 oe、

1015 oe 與 169.5 oe。Ni₃Si 擁有最大矯頑場，是由於其不同晶格結構所造成磁性空間異相性(magnetic anisotropy)。立方晶系的 Ni₃Si 磁軸方向向量與外加磁場方向(垂直基板)最為接近，因此擁有最高矯頑磁場。Ni₃₁Si₁₂ 擁有三者之中最大飽和磁化率，推測是由於晶格結構與單位晶格當中鎳原子所占百分比不同，造成單位體積飽和磁化率的差異。



Single-Crystalline Nickel Silicide Nanowires :

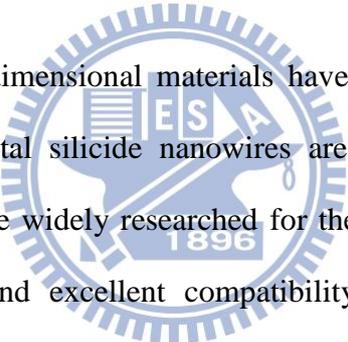
Synthesis and Their properties

Student: Wen-Li, Chiu

Advisor: Dr. Wen-Wei, Wu

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

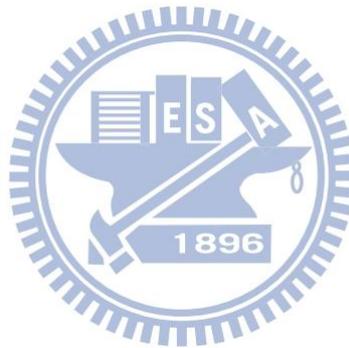


Nano-scaled and one-dimensional materials have been widely studied for the past decades. Transition-metal silicide nanowires are the extremely broad set of refractory materials and were widely researched for their unique physical properties including low resistivity, and excellent compatibility with contemporary silicon device processing. Here, we report the synthesis of single-crystalline nickel silicide nanowires (NWs) with high-yield and high aspect ratio (~100) by chemical vapor deposition (CVD) methods. By altering growth parameters such as temperature and chamber pressure, we can synthesize the phase Ni₂Si, Ni₃Si and Ni₃₁Si₁₂ NWs under 750°C, 800°C and 850°C, respectively. By altering various parameters such as pressure, time and carrier gas flow, we can control the morphology of the NWs. The plausible growth mechanism of the Ni₂Si NWs has been also discussed in this work.

Furthermore, the resistivity of Ni₃₁Si₁₂ and Ni₂Si NWs are 61 μΩcm and 130 μΩcm, respectively. In field emission property measurements, we found that Ni₂Si, Ni₃Si and Ni₃₁Si₁₂ NWs were suitable materials for field emission which with high enhancement factors of 1132, 1172 and 951, and small values of turn-on field of

4.2V/ μm , 3.39 V/ μm and 4.12V/ μm , respectively.

The SQUID measurements were demonstrated at 300K and 2K and all three phases showed classic ferromagnetism property. Due to the magnetic anisotropy, Ni₃Si (cubic system) represented a larger coercivity (H_c, oe) than the other two phases (hexagonal system). While Ni₃₁Si₁₂ NWs showed biggest magnetization per unit volume (M_s, emu/cm³) among the three phases and this might be caused by the two reasons: (1) configurations (cubic and hexagonal) and (2) higher Ni atoms ratios in the unit cell compared to Ni₂Si.



致謝

兩年的時間，一下子就飛也似的溜走。

感謝我的恩師吳文偉教授，在我實驗進度一無所獲的時候，全力支持並且給了我許多建議。這些建議不僅僅幫助了我度過每個憂心如焚的晝夜，也將成為我未來人生當中，一段寶貴的經驗。實驗室的大學長俊文以及阿原，感謝你們不厭其煩的一直指點我，幫助我成長，這份關懷，我一直暗暗感激。沒有你們的指點教導，我想我可能無法順利畢業，衷心希望你們在未來的人生路途上，也能夠順順利利。已經畢業的學長姐鈺潔、育馨、阿金、高賽、指甲、善淳還有遠在美國的小毛，謝謝你們的指導與關心，給我們一些過來人的建議，也給了我們信心。跟你們相處的過程相當的輕鬆、開心，祝福各位學長姐不論是踏入職場之後或是繼續深造都能夠順順利利，常保一顆赤子之心，謝謝你們！

肉哥、大頭還有宇廷三位跟我一起入學的選博戰將，謝謝你們在我人生地不熟的交大，給予我無論是課業上或是實驗上的幫助，使我能夠順利渡過課業繁重的碩一以及焦頭爛額趕實驗進度的碩二。衷心期盼你們接下來的期刊發表能夠圓滿順利，早日達到老師標準！

兩年的戰友，心酸，謝謝你在各方面的 cover，當我數據方面有疑慮，你常常也主動過來幫忙。甚至還有許多我沒注意到的小細節，也是你提醒了我。很開心能與你一起爆肝處理煩人數據。期盼你能夠快快樂樂做自己真正想做的事情，開開心心的開始一段新的生活。加油！

碩一升碩二的學弟妹廖伯、育翠還有大嘴，謝謝你們在最後的階段的陪伴與照料，讓我們能夠無後顧之憂。看著你們漸漸能夠獨當一面真的很感到高興。希望你們趁著阿原有空的時候能夠多多跟他學習，然後把這些經驗傳給下一屆學弟妹。預祝你們可以順利畢業！

一直以來，身邊總是有個人，用無比的耐心與愛心關懷我、陪伴我。無法想像沒有妳的陪伴，我該怎麼承受這繁重的壓力、面對這黑暗時期，如今，你我都將順利的結束這段求學生涯，很开心有妳一起經歷這些。琬瑤，謝謝妳！

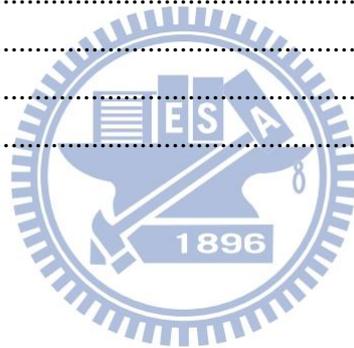
感謝所有曾經在大學、研究所幫助過我的人，這六年待在新竹的日子，從期中考、懷幼社、系籃、迎新宿營、材科營、系學會，每個活動都有你們陪伴，與我一起成長。天下沒有不散的筵席，如今是真的要離開這個被我嘴巴上討厭，卻是真心喜歡的地方。不管是還待在新竹繼續打拼或者已經離開這塊擁有你我美好回憶地方的朋友，我都希望各位往自己設定的目標，努力邁開步伐。希望在未來的日子裡，能夠有一天，再度相聚，一起回憶這些日子的酸甜苦辣。

最後，感謝爸媽養育之恩並教育我長大成人。回首過去，父母親總在背後默默支持鼓勵，如今要脫離學生身分了，期許自己能夠有更寬厚的肩膀、更廣闊的心胸，承擔更多的責任。謝謝你們！

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	III
致謝.....	V
目錄.....	VI
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	IX
List of Acronyms and Abbreviations	X
1 導論.....	1
1-1 前言	1
1-2 奈米線合成方法.....	2
1-2-1 雷射消融法(Laser Ablation Method)	2
1-2-2 碳熱還原法(Carbothermal Reduction Method)	3
1-2-3 熱蒸鍍法(Thermal Evaporation Method).....	3
1-2-4 水熱法(Hydrothermal Method)	4
1-3 矽化物奈米線簡介.....	4
1-3-1 金屬矽化物奈米線.....	4
1-3-2 鎳矽化物奈米線.....	5
1-4 研究動機	7
2 實驗方法與步驟.....	18
2-1 實驗流程	18
2-1-1 矽化鎳奈米線合成.....	18
2-2 儀器設備介紹.....	18
2-2-1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope , SEM)	18
2-2-2 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)	19
2-2-3 X-光繞射儀 (X-ray Diffractometry , XRD)	20
2-2-4 聚焦離子束顯微鏡(Focused Ion Beam , FIB).....	20
2-2-5 能量能譜散佈光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer , EDS).....	20
2-2-6 超導量子干涉儀(Superconducting Quantum Interference Device , SQUID).....	21

2-2-7 場發量測系統(Field Emission Measurement)	21
2-3 鎳化矽奈米線特性量測與元件製備	22
3 結果與討論.....	29
3-1 成長參數之改變與結構分析.....	29
3-1-1 成長溫度.....	29
3-1-2 成長壓力.....	30
3-1-3 成長時間.....	31
3-1-4 載流氣體流量.....	31
3-1-5 生長機制討論.....	32
3-2 電子性質量測.....	33
3-3 場發射性質量測.....	33
3-4 磁性量測.....	34
4. 結論與未來展望.....	49
4-1 結論.....	49
4-2 未來展望.....	50
參考文獻.....	51



圖目錄

圖 1-1 雷射消融法合成奈米線示意圖	10
圖 1-2 雷射消融法成長奈米線機制示意圖	10
圖 1-3 碳熱還原法成長氧化鋅奈米線示意圖	10
圖 1-4 熱蒸鍍法合成 Ni_2Si 奈米線示意圖	11
圖 1-5 利用固態反應合成 NiSi 單晶奈米線	11
圖 1-6 利用矽化物異質結構合成 SBFET 示意圖	12
圖 1-7 NiSi 奈米線應用至內連線奈米元件示意圖	12
圖 1-8 利用點接觸擴散合成鎳矽化物奈米線示意圖	13
圖 1-9 合成週期性 NiSi/Si 異質結構示意圖	14
圖 1-10 利用 MIG 方式成長 NiSi 單晶奈米橋示意圖	14
圖 1-11 介電泳法量測雙邊與單邊導通 Ni_3Si_2 奈米線電性示意圖	15
圖 1-12 利用 CVD 方式合成 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 奈米線陣列	15
圖 1-13 反應鍍覆磊晶成長自組裝單晶 NiSi_2 奈米線	16
圖 1-14 鐵磁性鎳矽化物奈米線結合官能基分離細胞示意圖	16
圖 1-15 應用 NiSi 奈米線作為 EFM 探針針頭示意圖	17
圖 1-16 奈米帶與奈米片應用在高能密度鋰電池陽極材料示意圖	17
圖 2-1 實驗流程圖	23
圖 2-2 水平三區加熱式爐管設置圖	23
圖 2-3 掃描式電子顯微鏡結構示意圖	24
圖 2-4 穿透式電子顯微鏡結構示意圖	25
圖 2-5 布拉格繞射定理示意圖	26
圖 2-6 聚焦離子束顯微鏡工作原理示意圖	26
圖 2-7 SQUID 結構示意圖	27
圖 2-8 電性量測試片製備流程圖	28
圖 3-1 不同溫度下成長之鎳矽化物奈米線之 TEM 與 SEM 影像	37
圖 3-2 Ni-Si 二元相圖	37
圖 3-3 不同壓力對奈米線表面形貌影響	38
圖 3-4 不同持溫時間成長之奈米線 SEM 圖	39
圖 3-5 不同持溫時間成長之奈米線 XRD 分析結果	39
圖 3-6 850°C 下，持溫 30 分鐘、9torr 成長所獲得 Ni_2Si 奈米線	40
圖 3-7 水平三區加熱式爐管升溫速率關係圖	40
圖 3-8 不同載流氣體流量成長所得奈米線	41
圖 3-9 不同載流氣體流量成長奈米線 XRD 分析結果	41
圖 3-10 NiSi 相薄膜與 Ni_2Si 相奈米線成長機制示意圖	42
圖 3-11 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 奈米線所量得電流-電壓曲線圖	43
圖 3-12 Ni_2Si 奈米線所量得電流-電壓曲線圖	43

圖 3-13 Ni ₂ Si 奈米線場發射特性電流-電壓曲線圖	44
圖 3-14 Ni ₃ Si 奈米線場發射特性電流-電壓曲線圖	44
圖 3-15 Ni ₃₁ Si ₁₂ 場發射特性電流-電壓曲線圖.....	45
圖 3-16 Ni ₂ Si 奈米線在低溫(2K)與高溫(300K)量測之磁滯曲線圖	46
圖 3-17 Ni ₃ Si 奈米線在低溫(2K)與高溫(300K)量測之磁滯曲線圖	46
圖 3-18 Ni ₃₁ Si ₁₂ 奈米線低溫(2K)與高溫(300K)量測之磁滯曲線圖	47
圖 3-19 晶格結構與空間異向性影響矯頑場大小示意圖	47

表目錄

表 1-1 目前已合成鎳矽化物奈米線之方法與其電阻率一覽表	9
表 3-1 固定溫度與時間，不同壓力與不同流量成長奈米線 SEM 圖 ..	36
表 3-2 固定溫度與載流氣體流量，不同壓力與不同時間下成長所得奈米線 SEM	36
表 3-3 各相奈米線 SQUID 量測結果與單位體積最大飽和磁化量	48



List of Acronyms and Abbreviations

VLS.....	Vapor-Liquid-Solid(氣-液-固生長機制)
VS.....	Vapor-Solid(氣-固生長機制)
CVD.....	Chemical Vapor Deposition(化學氣相沉積法)
CMOS.....	Complementary Metal-Oxide-Semiconductor(互補式金屬氧化物半導體)
FET.....	Field-Effect-Transistor(場效電晶體)
MIG.....	Metal-Induced-Growth(金屬誘發成長)
PECVD.....	Plasma Enhancement CVD(電漿增強化學氣相沉積)
CVT.....	Chemical Vapor Transport(化學氣相傳輸法)
RDE.....	Reactive Deposition Epitaxy(反應鍍覆磊晶)
EFM.....	Electric Force Microscopy(電子力顯微鏡)
IC.....	Integrated Circuit(積體電路)
SEM.....	Scanning Electron Microscope(掃描式電子顯微鏡)
TEM.....	Transmission Electron Microscope(穿透式電子顯微鏡)
EDS.....	Energy Dispersive Spectrometer(能量散佈光譜儀)
WDS.....	Wavelength dispersive spectrometer(X 光波長散佈光譜儀)
EELS.....	Electron Energy Loss Spectrometer(電子能量散失能譜儀)
XRD.....	X-ray Diffractometry(X-光繞射儀)
FIB.....	Focused Ion Beam(聚焦離子數顯微鏡)
SQUID.....	Superconducting Quantum Interference Device(超導量子干涉儀)
SCCM.....	Standard Cubic Centimeter per Minute(每分鐘標準流量)
H _c	Coercivity Field(矯頑磁場)
M _s	Saturation Magnetization(飽和磁化率)

1 導論

1-1 前言

摩爾定律(Moores' Law)，1965年由美國一家半導體公司(快捷，Fairchild)部門主管摩爾所提出，對於整個半導體產業的趨勢與看法。此定律最初內容為積體電路內容納電晶體數量每年會增加為兩倍，效能也上升至兩倍。而在1975年摩爾對這項內容做了修正，將加倍時間更動為兩年一次。業界在實際情形下，加倍的時間約為18個月。

奈米科技是現在主要引領整個半導體產業的技術，包含積體電路的設計、建構與應用，都有奈米科技的蹤跡。根據摩爾定律，過去數十年間電子元件的尺寸已經由過去的微米(10^{-6})縮減成今天的奈米(10^{-9})。許多傳統製程上不曾遇到過的問題，也都一一浮現。傳統積體電路製程包含微影、蝕刻、沉積等步驟去進行電路設計與製造，在尺寸不斷縮小的情形下，微影技術(photolithography)逐漸逼近其極限，例如過去電晶體中金屬電極接觸的部分，準確率隨著尺寸縮小而逐漸下降。但是開發新的製程，購置新的設備，都會使製程成本上升。一旦獲利連帶縮減之下，整個產業將很難再去支持新的技術開發。也因此，相較過去傳統的微影製程方法(top-down)，直接使用物理或者化學方式合成奈米結構的方法(bottom-up)，製備成本較為低廉，過去十數年間逐漸受到重視。相較於過去塊狀薄膜材料，低維度的奈米結構展現了比以往更優質的物理、化學與生物特點，但是進入了奈米範疇，材料將有機會產生量子侷限效應、表面效應、以及尺寸效應等相關問題。更進一步影響材料本身的材料光學、電學、熱學、以及力學等性質改變，值得深入去研究與探討。現今，許許多多的團隊投入奈米材料的研究與製備，包括奈米線(nanowires)、奈米管(nanotubes)、奈米柱(nanorods)、奈米帶(nanobelts)、奈米片(nanosheets)以及奈米陣列(arrays)等奈米構造，各個奈米結構都具有其特殊性質，本文往後章節將會著重在奈米線部分做介紹。

1-2 奈米線合成方法

因為其特殊的物理以及電子性質，金屬矽化物常被使用於電子元件中的歐姆接觸 (ohmic contact)、蕭特基能障接觸(Schottky barrier contact)、閘極電極材料 (gate electrodes material)、或是內接式元件(interconnects)。有鑑於 Moores' Law，電子元件的尺寸日益縮小，許多舊有的技術或是設計已經不合時宜，必須進行改良或是找尋新的材料替代。Top-down 以及 bottom-up 是兩種常見的技術，但是前者是使用傳統的微影技術進行電路設計，後者是直接以物理與化學方式合成奈米結構，且成本較為低廉，而逐漸獲得大家重視。一維奈米材料如奈米碳管、奈米柱、或是奈米帶的成長方式與機制，都已經被開發與研究。大部分的奈米結構，成長機制大多包含成核(nucleation)與成長(growth)兩個主要的步驟。其中，奈米線主要為基板上晶粒成核區過飽和析出後，晶粒成長而得到奈米結構。目前主要有數種常見的奈米線合成方式：(1)雷射消融法、(2)碳熱還原法、(3)熱蒸鍍法、(4)水熱法。以下就這幾種方法一一做簡單的介紹：

1-2-1 雷射消融法(Laser Ablation Method)^[1-3]

雷射消融法主要使用高能雷射脈衝，轟擊塊狀靶材，再通入惰性氣體把產生的反應物蒸氣，帶至爐管後端冷卻並在基板上團聚(clustering)，形成奈米顆粒，隨即經由 vapor-liquid-solid(VLS)機制成長出奈米線(圖 1-1、1-2)。此機制最早是由 R. S. Wagner 與 W. C. Ellis 在 1964 提出^[1]。前驅物氣相分子與金屬催化劑形成合金相，在共晶溫度的條件下，合金相內前驅物濃度達到過飽和後，析出並成核成長。

Charles M. Lieber 團隊是目前已知首次再 1998 年利用此方法合成半導體奈米線，包括矽奈米線以及鍺奈米線^[2]，而此矽奈米線後續又應用到鎳矽化物奈米線合成，後面會深入討論該成果。另外，具有高熔點成分的奈米線如碳化矽奈米線亦可使用此方法合成^[3]。

1-2-2 碳熱還原法(Carbothermal Reduction Method)^[4-6]

此方法主要是利用碳粉作為還原劑將氧化物還原成金屬元素或是次氧化物(suboxide)後，再與碳粉和通入的氣體個別進行反應，實驗裝置與熱蒸鍍法相同，都是以高溫爐管作為基礎設備去進行合成，不同之處在於反應物中多添加了碳當作還原劑。圖 1-3 為 Z. R, Dai et al.使用氧化鋅與碳粉，藉由碳熱還原法成長氧化鋅奈米線之示意圖^[4]。X. C, Wu et al. 利用此方法成功合成出 α -Si₃N₄ 和 β -SiC 等氮化物與碳化矽奈米線：利用碳先將二氧化矽還原後得到次氧化物一氧化矽(SiO)，而一氧化矽再與通入的氮氣以及碳反應形成 α -Si₃N₄ 和 β -SiC 之兩種不同相之奈米柱^[5]。另外，由 Park et al.在 2005 年發表的成果當中，便採用了碳熱還原法合成氧化鋅的奈米結構，並透過控制氧氣分壓去合成出不同形貌的奈米結構，包含奈米線、奈米柱以及奈米薄片^[6]。

1-2-3 熱蒸鍍法(Thermal Evaporation Method)^[7-10]

高溫爐管經由加熱產生一溫度梯度，反應物在高溫區分解並被載流氣體帶至基板，並藉由化學氣相沉積(Cheical Vapor Deposition, CVD)或是化學氣相傳遞(Cheical Vapor Transport, CVT)前驅物蒸氣與腔體內反應氣體或是基板產生反應，合成出所需奈米結構。除奈米線外，還包含奈米柱、奈米帶、奈米樹枝狀(nanodendrites)結構等，此即為熱蒸鍍法^{[7][8][9][10]}。

目前絕大多數的金屬矽化物奈米線都是用此方式進行合成。矽的來源可以是單晶矽基板或是通入矽烷(SiH₄)，而金屬的來源目前多是以金屬的鹵化物為前驅物，再利用熱蒸鍍法進行合成奈米線。此法優點是成本低且安全性較高，且藉由有效控制金屬鹵化物前驅物以及矽蒸氣在腔體中的濃度，可以獲得高度結晶性之奈米結構。圖 1-4 為 Song et al.在 2007 年利用熱蒸鍍法合成特長 Ni₂Si 奈米線示意圖^[10]。

1-2-4 水熱法(Hydrothermal Method)^[11-15]

水熱法是優勢在於實驗所需門檻相較其他製程低，溫度範圍也相對低，搭配上金屬或是氧化物的催化劑，在適當的溶劑以及溫度下，即可製備出大面積且高密度的奈米線。因此，水熱法也廣泛應用在製備氧化物(如氧化鋅^[11]、二氧化鈦^[12])跟部分金屬奈米線(如鍺^[13]、銅^[14]、銀^[15]等)。以氧化鋅為例，在硝酸鋅($\text{Zn}(\text{NH}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)與六甲基四胺(HMTA, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)混和溶液中，在 90°C 下持溫數個小時，即可獲得氧化鋅奈米線^[11]。另外，Pei et al.便成功以水熱法製備出鍺奈米線。利用銅箔為基板，鍺粉與二氧化鍺粉末為前驅物，並以重量比 1:1 均勻混合放置入盛有去離子水的壓力閥中，設定溫度與壓力分別為 350°C 與 6.4-6.8MPa，持溫過程使用攪拌器以保持溶液均勻並持續 24 小時，即可成功製備出單晶鍺奈米線^[13]。

1-3 矽化物奈米線簡介

1-3-1 金屬矽化物奈米線^[16-19]

矽屬於地球藏量相當豐富的元素，屬於元素周期表中IV族，更由於其成本低、特殊導電與物理性質，而被大量使用於半導體產業。受限於未來日益減縮的元件尺寸，各式各樣的矽化物奈米結構即被開發與研究。不同的金屬矽化物奈米線，多半具有結晶性良好、低缺陷密度(defect density)等，少部分矽化物甚至各自具有特殊的物理或者化學性質。其中又以過渡金屬元素與稀土元素矽化物最被廣泛的研究。像是 TiSi_2 、 Ti_5Si_3 便是兩種矽化鈦奈米線穩定相，皆具有良好的場發特性：起始電壓不高，分別為 $8\text{V}/\mu\text{m}$ 以及 $5.4\text{V}/\mu\text{m}$ ，也各自具有相當良好的增強因子(enhancement factor)，約為 500 ^[16]以及 800 ^[17]。 TiSi_2 是以鈦粉末為反應物並藉由氣相沉積法，與矽基板反應合成。 Ti_5Si_3 則是以 TiCl_4 為前驅物並搭配氣相沉積法合成。

Schmitt et al.在 2006 年發表，利用氯化物製備的矽化鐵奈米線，具備了鐵磁性，並且是過渡金屬矽化物中唯一的 Kondo 絕緣體，電阻率隨溫度增加下降^[18]。

同團隊在 2008 年發表，利用 $\text{Fe}(\text{SiCl}_3)_2(\text{CO}_4)$ 以及 $\text{Co}(\text{SiCl}_3)(\text{CO}_4)$ 混合之均質前驅物，配合 CVD 製程製備出 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 奈米線。所得產物具有鐵磁性並且有巨磁阻效應，卻不具有 CoSi 之反鐵磁性或是 FeSi 之順磁性。作者也暗示此材料所具有特性可能有發展潛力可應用在未來奈米自旋電子元件上^[19]。

1-3-2 鎳矽化物奈米線^[20-34]

鎳矽化物相較其他金屬矽化物，擁有以下優點：具有低電阻率、低接觸電阻、反應生成溫度無需太高且矽消耗量不高，因此過去便受到重視而有許多團隊深入研究與探討。鎳矽化物在半導體產業中具有舉足輕重的地位：在過去，鎳矽化物也因為歐姆接觸被大量應用在互補式金屬氧化物半導體 (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor, CMOS) 中的閘極，源極和汲極材料，或是應用於 fully silicided (FUSI) gate 之中來調整其元件功函數 (work function)^{[20][21]}。鎳矽化物奈米線亦是屬於過渡金屬中，電阻率較低的一種奈米線，且鎳矽化物奈米線本身具有高熔點、高化學穩定性與良好場發特性^{[22][23]}等優點，因此許多不同相的鎳矽化物奈米線過去也被廣泛地研究以及成功合成出來，(表 2-1)。2004 年由 Wu et al. 首次以單晶矽奈米線表面鍍覆鎳金屬層並經由原子擴散與固態反應的方式合成出金屬性單晶鎳矽化物 (NiSi) 奈米線，並更進一步量測出其電阻率僅僅為 $9.5\mu\Omega\text{cm}$ ，相當接近文獻中 NiSi crystal 的 $10\mu\Omega\times\text{cm}$ ^[24]。此外，該篇文獻亦探討了 $\text{NiSi}/\text{Si}/\text{NiSi}$ 之異質結構所組成奈米結構在場效電晶體 (field-effect-transistor, FET) 的應用，量測結果顯示由於其鎳矽化物與矽之間原子級平整 (atomically sharp) 的介面，此異質結構展現出良好的空間與電子特性^[25] (圖 1-5)。Weber. et al. 亦藉由控制在蕭特基能障場效電晶體 (SBFET) 中退火時間，可以間接控制電極鎳原子的擴散至矽奈米線中的距離，可以縮減通道長度。以此矽化物/矽/矽化物異質結構組成的蕭特基能障場效電晶體，其持續電流密度 (sustained current density) 可高達 $0.5\text{MA}/\text{cm}^2$ ，導通/斷路電流比 (on/off current ratio) 更可以高達 10^7 左右，同時擁有相當良好的電子與空間元件特性^[26] (圖 1-6)。2005 年，Dong et al. 利用 CVD

製程，通入 SiH_4 並在 Ni 試片表面沉積矽，成長 NiSi 相奈米線，並進一步將此奈米線引進到 interconnect 的奈米元件當中。介電泳法(dielectrophoretic method)被使用來調整奈米線放置在白金電極的位置與數量，幫助研究了該相奈米線的電子特性^[27](圖 1-7)。此外，Lu et al.^[28]在 2007 提出透過以鎳奈米線以及矽奈米線之間，點接觸(point contact)的固態反應與原子擴散，反應形成 NiSi 相奈米線(圖 1-8)，該研究團隊在 2010 年簡化了繁雜的步驟合成出規則排列的 NiSi/Si/NiSi 異質結構，並藉由鎳金屬原子擴散進矽奈米線進行矽化反應的流量較矽原子擴散進鎳金屬層流量多，導致接觸面積上的鎳原子數量會減少，最終會與矽奈米線接觸面斷裂而達到限制供給目的，即可控制此週期性結構的形成(圖 1-9)^[29]。除了固態反應之外，亦有其他團隊利用其他方式成長出鎳矽化物奈米線，例如 Decker et al. 於 2004 年發表的成果，利用 Metal Induced Growth(MIG)方式製備出矽化物奈米線：在矽基板表面先披覆一層二氧化矽的氧化層，再鍍覆一層厚約 10-100nm 的鎳金屬，最後藉由通入矽烷(SiH_4)蒸鍍一層矽，並放置到內含石英管的爐管當中，進行熱蒸鍍反應。製程反應溫度相對較低，約設置在 370-420°C，壓力設置在 0.8-400torr，對成長的奈米線進行結構分析之後，可製備出 NiSi、Ni₂Si 和 Ni₃Si₂ 等三種相的奈米線，其電子性質亦被量測與分析^[30]。同樣，Kim et al. 也利用 MIG 方式，Ni 催化 Si 成長出 NiSi 單晶奈米橋(nano bridges)，直徑約在 30-80nm，長度可達數微米，作者並暗示此種奈米結構由於奈米線與電極一體成型，接觸電阻極低，可以用於未來微小 IC 電路設計當中^[31](圖 1-10)。隨後，在 2008 年由 Kibum. et al. 提出以 CVD 方式，在試片上鍍覆 NiO_x/Ni 之晶種層並通入矽烷(SiH_4)與之反應，即可自發性的成長出單晶鎳矽化物奈米線^[32]。此外，Kim et al. 成功利用雷射增強化學氣相沉積法(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)方式，通入 SiH_4 與事先鍍覆的鎳金屬層反應，成功製備出單晶 Ni₃Si₂ 奈米線，並使用介電泳法，控制奈米線放置在 Pt 電極上的數量與位置，量測其單邊導通與雙邊導通之奈米線的電阻率^[33](圖 1-11)。另外，Lee et al. 在 2008 年使用矽粉末與鎳薄片並利用熱蒸鍍法，成功製備出具有低電阻率(52μΩcm)以及高場發增強因

子($\beta=3000$)之 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 陣列奈米線^[22] (圖 1-12), 並在 2009 年延續此成果, 多放置一個氯化物 NiCl_2 作為前驅物在爐管前端參與反應, 獲得 NiSi_2 奈米線, 並進一步量測其電阻率為 $30\mu\Omega\text{cm}$ ^[23]。Song *et al.* 則是採用了化學氣相傳輸法(Cheical Vapor Transport, CVT)將 Ni_2Si 粉末作為直接的反應物, 與通入的碘蒸氣(I_4)反應, 再載流至後方矽基板進行蒸鍍與反應, 成功合成出長寬比良好的 Ni_2Si 單晶奈米線^[10](圖 2-4), 該奈米線所具有的低電阻率($21\mu\Omega\text{cm}$)足以負荷高乘載電流密度避免元件損壞。該團隊另外也採用了相同方法直接合成出 $\beta\text{-Ni}_3\text{Si}$ 的奈米線, 反應前驅物是改採用更高熔點的 TiSi_2 粉末, 矽基板上則是放置了 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 鹽類反應物以提供基板上奈米線孕核位置, 載流氣體同樣使用碘蒸氣。該奈米線的電子特性量測結果為電阻率為 $72\mu\Omega\text{cm}$ 以及 $1.7\times 10^7 \text{ A/cm}^2$ 的負載電流密度^[7]。另外, Chen *et al.* 在 2006 年發表, 利用反應鍍覆磊晶成長(reactive deposition epitaxy, RDE), 成功製備出具有良好自我組裝性的 NiSi_2 單晶奈米線^[34](圖 1-13)。

1-4 研究動機^[36-38]

在鎳-矽反應系統當中, 常溫下穩定相便有 NiSi 、 Ni_3Si 、 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 、 Ni_2Si 、 NiSi_2 等相^[35], 每個相所具有的特性都大不相同: NiSi 與 Ni_2Si 分別為 orthorhombic 與 hexagonal 晶體結構, 而部分 NiSi 、 Ni_3Si 、 NiSi_2 為 cubic 結構。少部分鎳矽化物奈米線還具有特殊磁性, 而在 2012 年 Kim *et al.* 使用 NiSi 相的奈米線搭配嵌合上去的特殊官能基, 可以捕捉特定的細胞抗體, 並且由於 NiSi 具有特殊鐵磁性, 可以應用在生物醫學科技來分離細胞, 提前檢測特定或是標記的官能基, 預防部分疾病, 過程中可以保持細胞的活性, 提高檢測的準確性^[36](圖 1-14)此外, 具有良好導電率的 NiSi 相鎳化矽奈米線亦被應用至電子力顯微鏡(Electric Force Microscopy, EFM)技術的針尖上, 在量測極性薄膜試片表面影像方面有優質表現^[37](圖 1-15)。而除了奈米線之外, 特殊形貌的鎳矽化物亦有特殊應用, 例如在 2008 年, Zhang *et al.* 所提出的研究成果當中, 成功利用 CVD 的方式合成出奈米帶與奈米片。鍍覆鎳金屬的試片上, 通入 SiHCl_3 與 H_2 氣體參與反應, 製備出

Ni_3Si 相的奈米帶與 Ni_3Si 、 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 的奈米片，並進一步探討奈米片在高能量密度鋰離子電池的陽極材料中的潛在應用情形，極具發展潛力^[38] (圖 1-16)。

綜觀以上，鎳矽化物奈米線相較其他金屬矽化物，具有較低電阻率、低接觸電阻以及良好物理性質與化學穩定性，現今積體電路板塊(Integrated Circuit, IC)設計已經趨近二維極限，未來設計將會偏向以三維方式建構。鎳矽化物奈米線所具有的種種優質特性不僅僅可以迎合未來科技的發展趨勢，更具有多元的發展應用，將是一個值得深入研究的材料與結構。



表 1-1 目前已合成鎳矽化物奈米線之方法與其電阻率一覽表

Phase	Group	Methods	Resistivity	Length Width
Ni ₃ Si	Y.P. Song et al. ^[7]	Chemical Vapor Transport	72μΩ-cm	Several micrometers ~40–80 nm
Ni ₂ Si	Y.P. Song et al. ^[10]	Chemical Vapor Transport	21μΩ-cm	Tens of micrometers ~30-80 nm
Ni ₃₁ Si ₁₂	C.Y. Lee et al. ^[22]	Thermal Vapor Phase Deposition	51μΩ-cm	Several micrometers ~50-80 nm
NiSi	Y. Wu et al. ^[25]	Solid State Reaction	10μΩ-cm	~tens of μm ~20nm
Ni ₃ Si ₂	Kim et al. ^[33]	PECVD	108μΩ-cm	

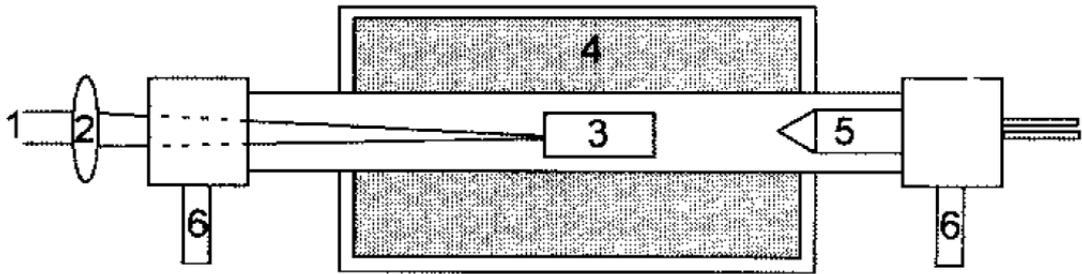


圖 1-1 雷射消融法合成奈米線示意圖^[2]

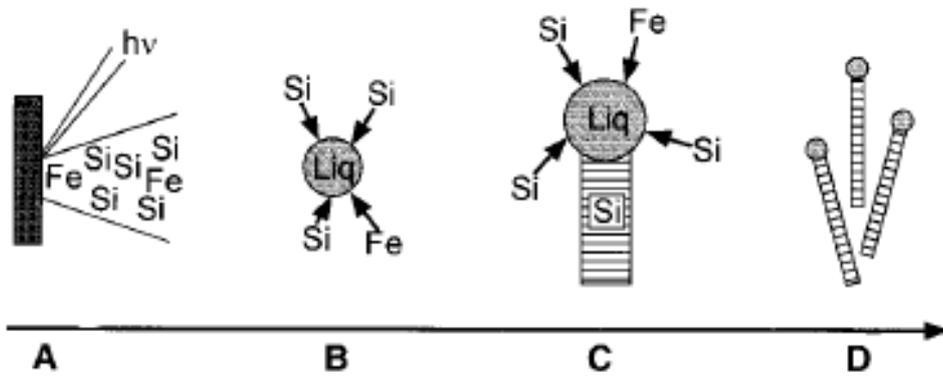


圖 1-2 雷射消融法成長奈米線機制示意圖^[2]

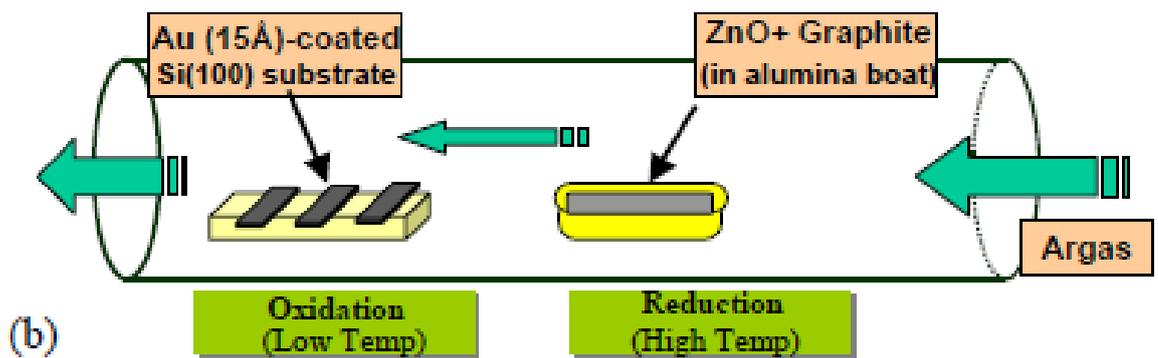


圖 1-3 碳熱還原法成長氧化鋅奈米線示意圖^[4]

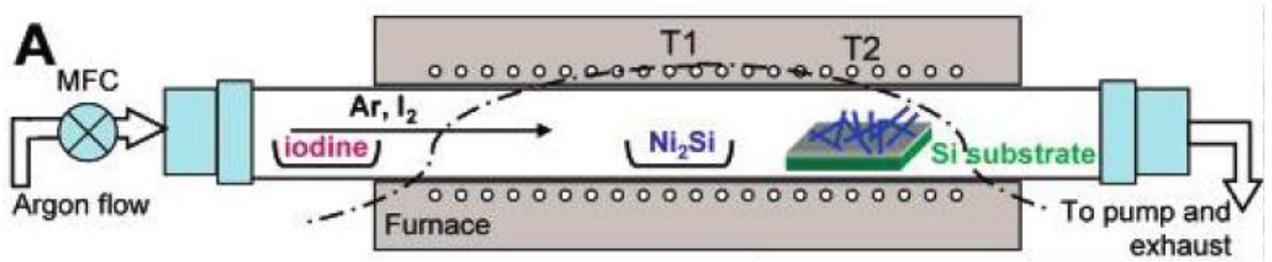


圖 1-4 熱蒸鍍法合成 Ni_2Si 奈米線示意圖^[10]

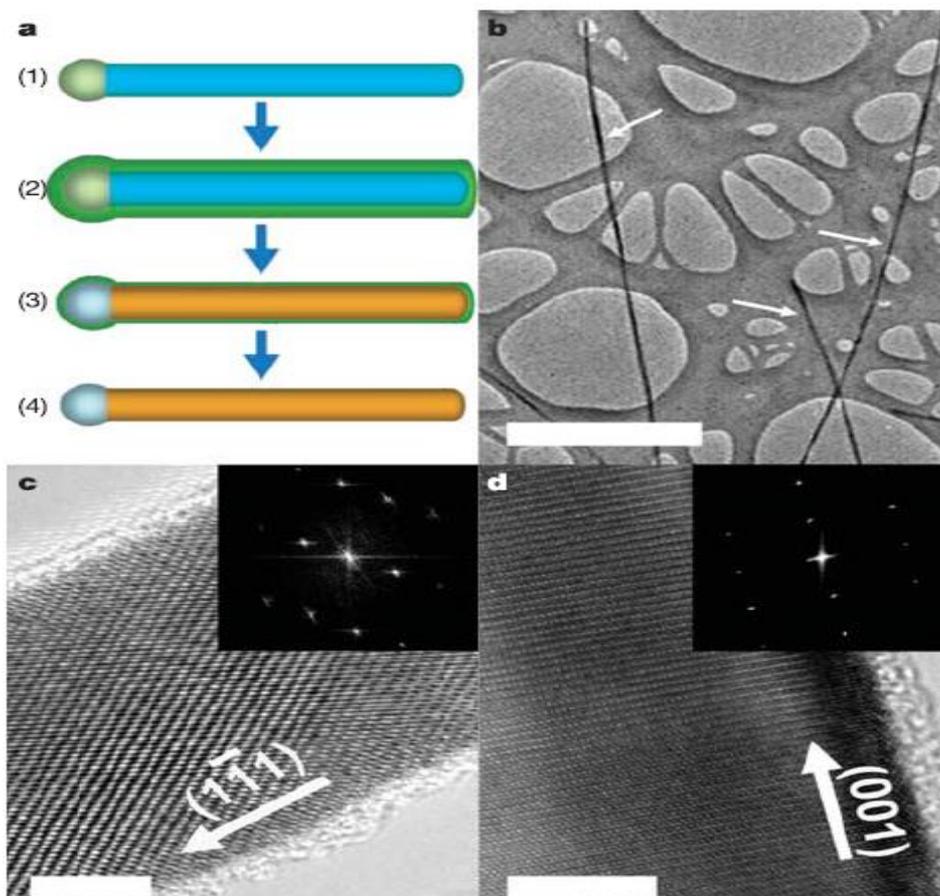


圖 1-5 利用固態反應合成 NiSi 單晶奈米線^[25]

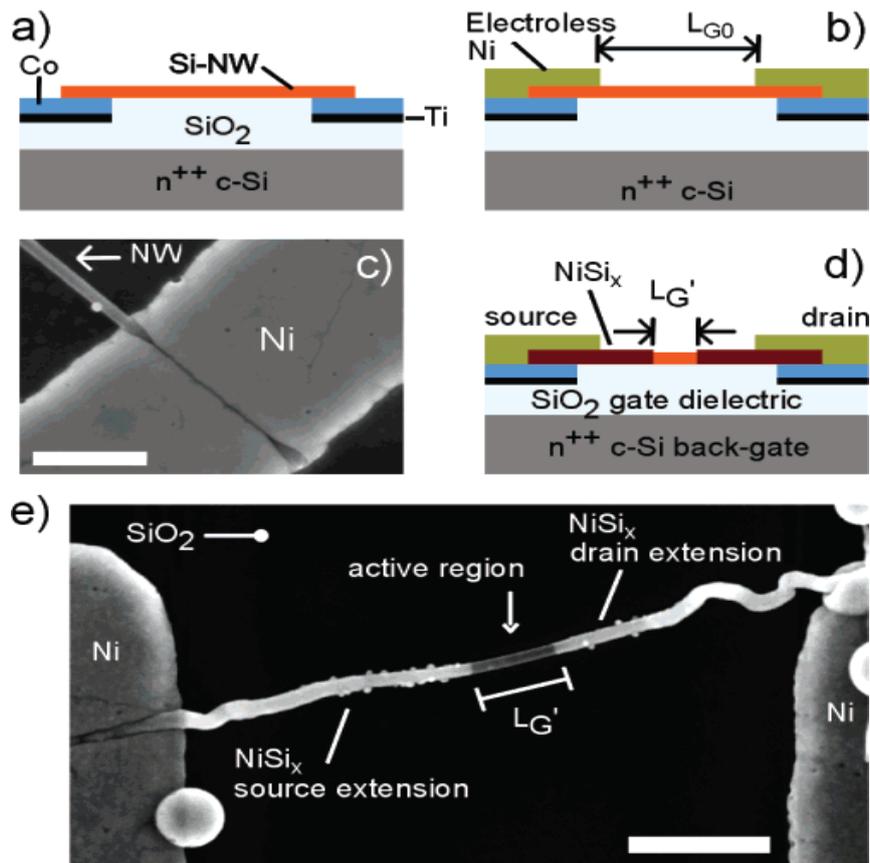


圖 1-6 利用矽化物異質結構合成 SBFET 示意圖^[26]

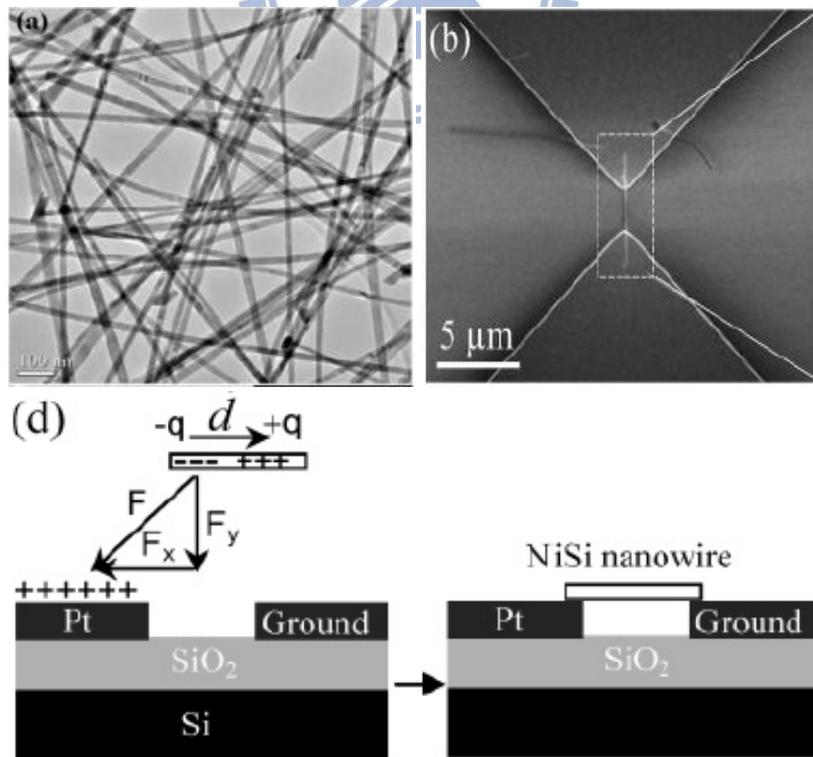


圖 1-7 NiSi 奈米線應用至內連線奈米元件示意圖^[27]

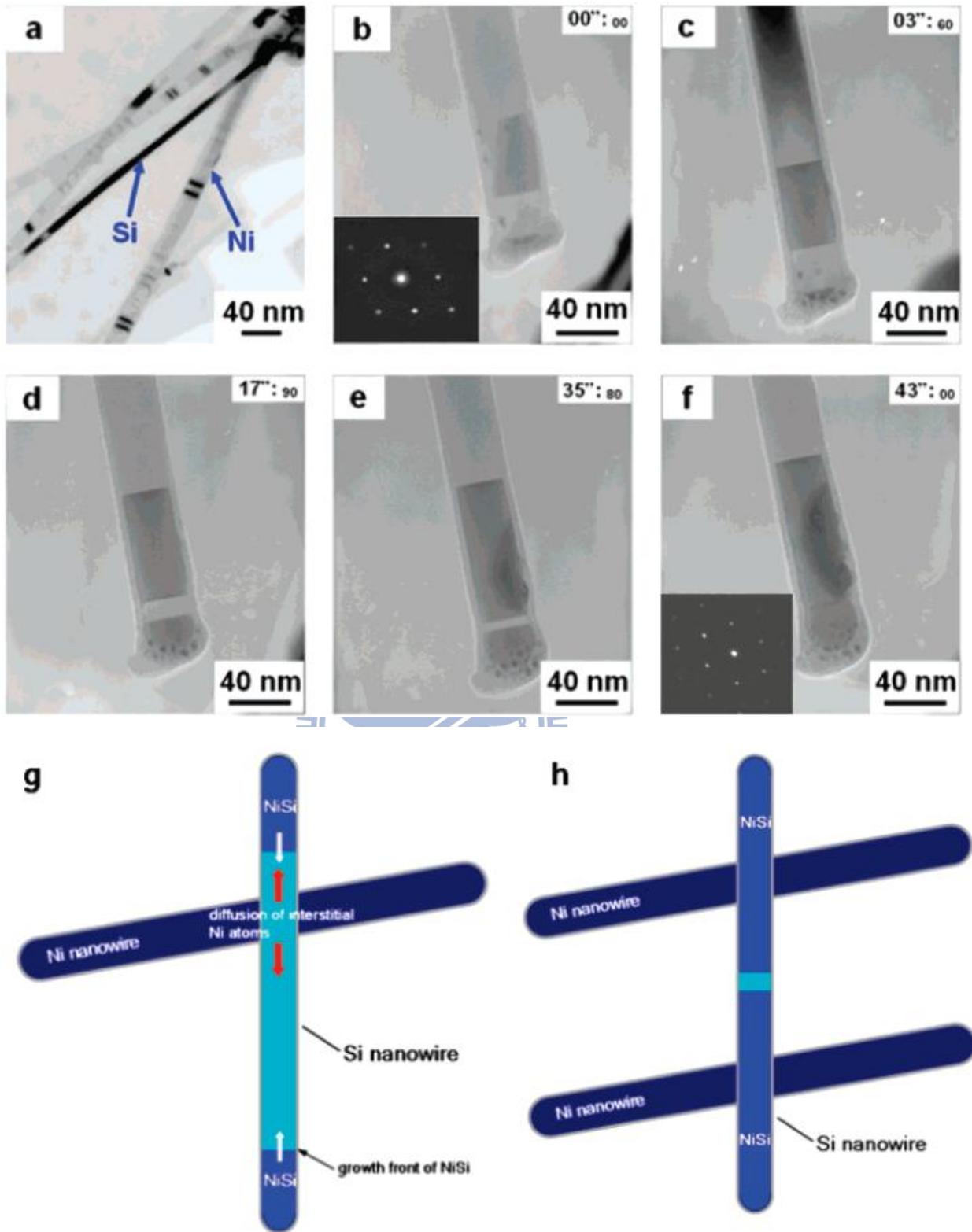


圖 1-8 利用點接觸擴散合成鎳矽化物奈米線示意圖^[28]

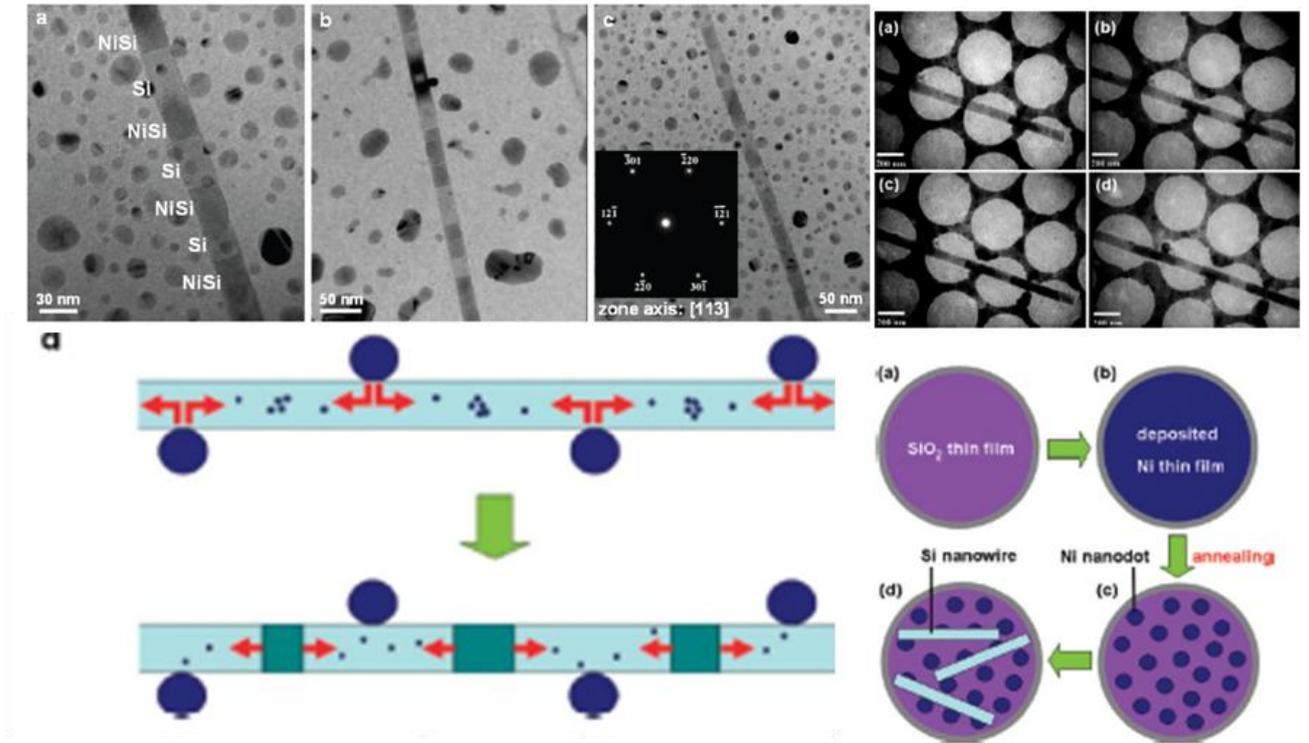


圖 1-9 合成週期性 NiSi/Si 異質結構示意圖 [29]

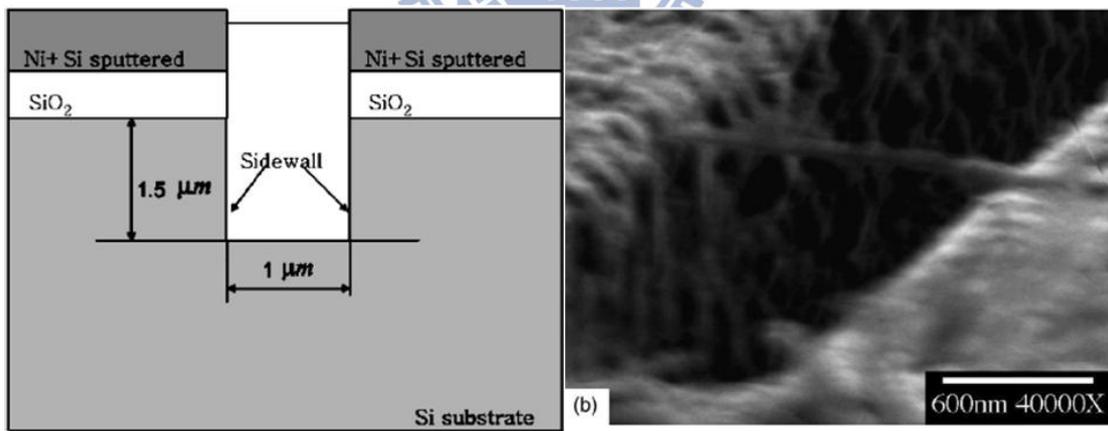


圖 1-10 利用 MIG 方式成長 NiSi 單晶奈米橋示意圖 [31]

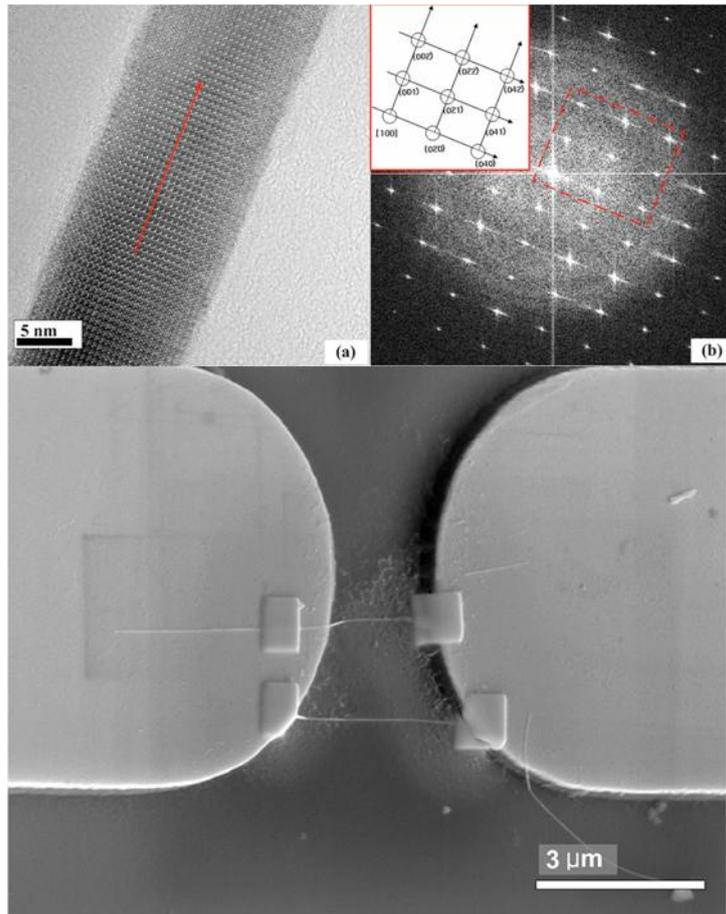


圖 1-11 介電泳法量測雙邊與單邊導通 Ni_3Si_2 奈米線電性示意圖^[33]

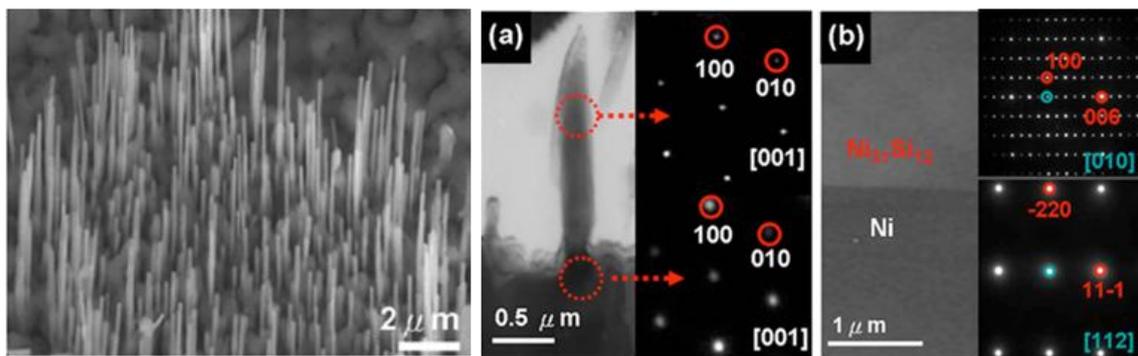


圖 1-12 利用 CVD 方式合成 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 奈米線陣列^[22]

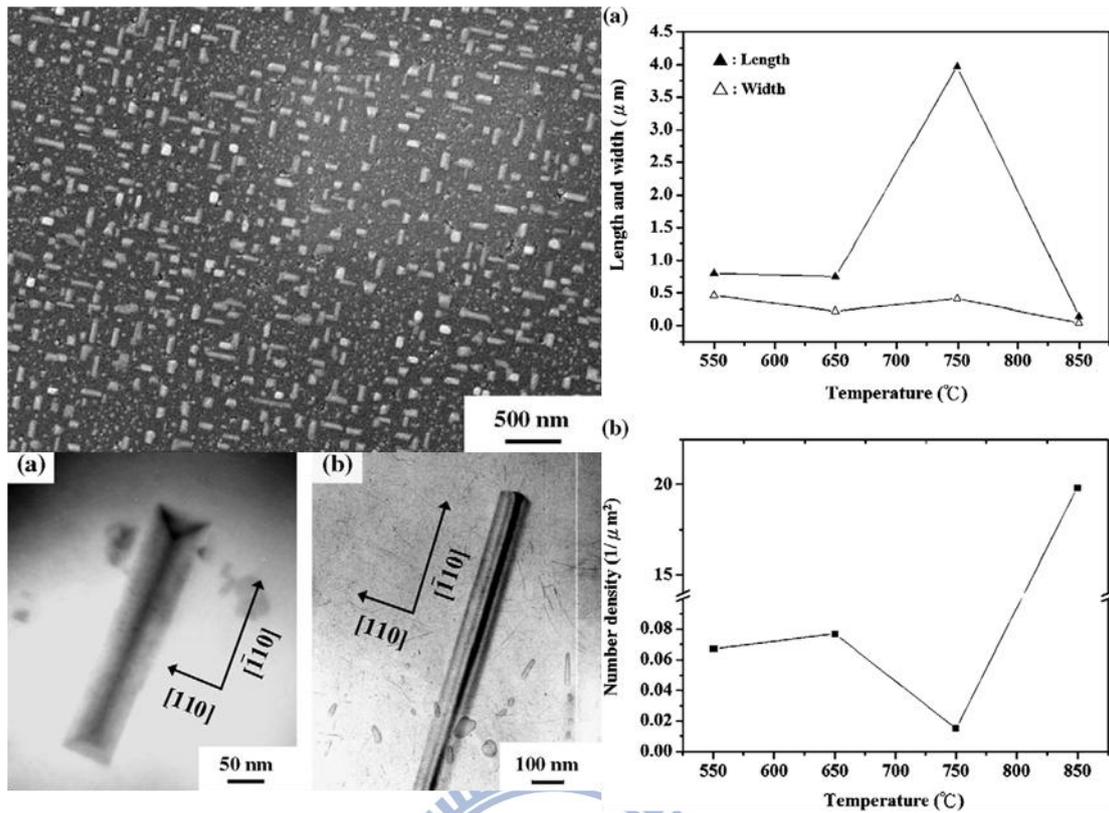


圖 1-13 反應鍍覆磊晶成長自組裝單晶 NiSi_2 奈米線^[34]

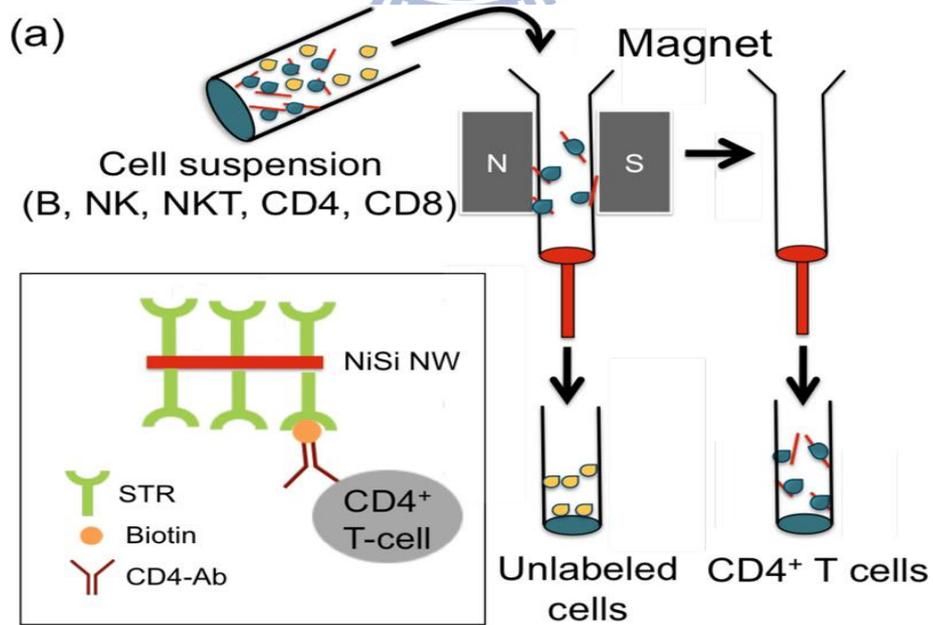


圖 1-14 鐵磁性鎳矽化物奈米線結合官能基分離細胞示意圖^[36]

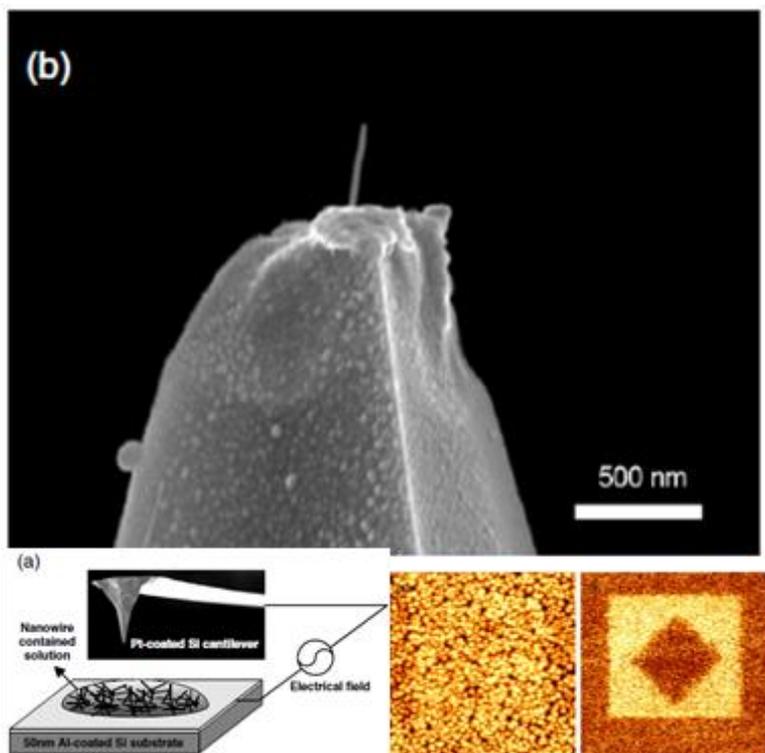


圖 1-15 應用 NiSi 奈米線作為 EFM 探針針頭示意圖^[37]

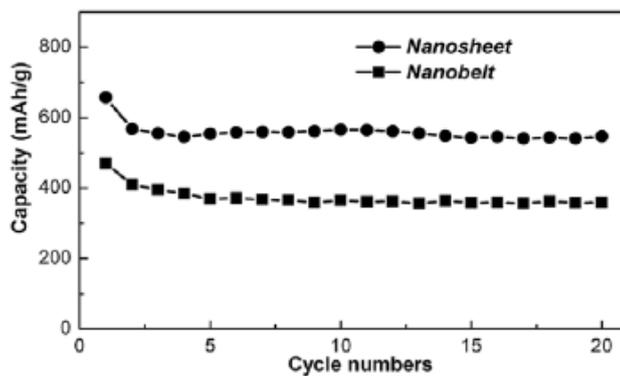
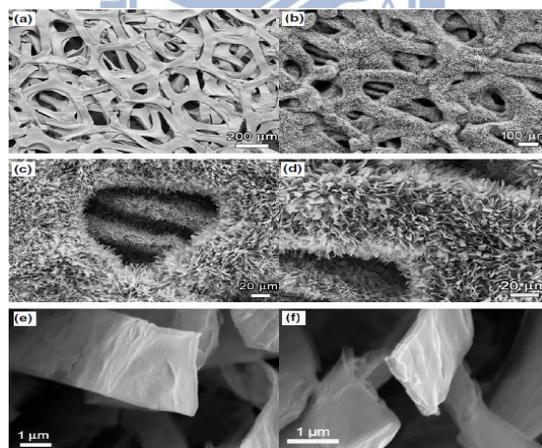


圖 1-16 奈米帶與奈米片應用在高能密度鋰電池陽極材料示意圖^[38]

2 實驗方法與步驟

2-1 實驗流程

本實驗將觀察在不同壓力下、不同持溫成長時間以及不同反應溫度下，所生成的矽化鎳奈米線的形貌改變，並進一步使用 SEM、TEM 與 X-ray 作結構鑑定與成分分析，並進一步將成長所得奈米線製備成電性量測與場發特性量測元件，進行電阻率與場發特性的量測。最後會使用超導量子干涉儀(SQUID)，對奈米線進行磁性量測。實驗流程圖如 2-1 所示。

2-1-1 矽化鎳奈米線合成

實驗採用的基板為 Silicon(111)晶圓，並將矽晶圓裁切成大小約為 1cm^2 大小的試片。試片使用丙酮經超音波震盪，去除表面有機質，再利用稀釋過的 BOE 侵蝕掉試片表面自生氧化物，再使用去離子水洗淨並用氮氣槍吹乾。

清潔過的試片隨即利用坩堝載舟裝載，並放置到水平三區加熱爐管後端，準備進行 CVD 升溫以及持溫的步驟。前驅物採用 0.2g 的氯化鎳六水合物(Nickel Chloride Hexahydrate, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)並放置於爐管前端。前端溫區固定為 600°C ，後端溫區設定為 750°C 、 800°C 以及 850°C 。單一載流氣體 Ar 的通量 30 sccm，目的在於將前驅物受熱分解而產生的反應物氣體(氯化鎳)，帶至後端與矽基板產生蒸鍍與化學反應，進一步成長得到矽化鎳奈米線。裝置設置如圖 2-2 所示。

2-2 儀器設備介紹

2-2-1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

本實驗主要使用的設備為熱場發射掃描式電子顯微鏡(Thermal Field Emission Scanning Electron Microscope)，在正常操作電壓(15KV)下，解析度可到 1.5nm，非常適合進行試片微觀結構觀察與試片定性及半定量成分分析。進行觀察之前，依照需求選擇橫截面(cross section)或是俯視角(plane view)載台，橫截面

載台可側視奈米線之線長。將試片以銅膠固定於載台，抽至真空後進行觀測。此外，如果觀測的物質為非導電材料，則可另外使用鍍金機或者鍍碳機進行鍍膜而使試片表層導電，方便觀測。

掃描式電子顯微鏡(結構示意圖如圖 2-3)可用來觀察試片表面形貌，其工作原理為：電子經由電子槍發射之後，透過電壓加速，再經由聚束鏡(condenser lens)縮小發射之電子束，孔徑(aperture)可控制電子束入射之大小，最後由物鏡聚焦在試片表面。由於入射電子束具有高動能，衝擊試片表面將會引發一系列與原子表層電子交互作用後產生的訊號，有分兩種：二次電子、背向散射電子。透過訊號接收器並轉換，即可透過螢幕觀察試片表面樣貌^[39]。

2-2-2 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)

穿透式電子顯微鏡的電子束可經由外加磁場的改變，折射匯聚至預先準備的特殊試片上，包含以碳膜包覆的銅網、木網或是氮化矽薄膜窗口(membrane)試片。透過電子束會與材料內部交互作用，將產生穿透電子、散射電子與激發電子等電子訊號以及電磁波訊號，透過訊號收集器收集這些電子並加以成像(圖 2-4)^[39]。高解析度穿透式電子顯微鏡(High Resolution TEM)利用提高電子加速電壓，高能電子(短波長)可以觀察更細微影像，解析度最低可至 2 埃(Å)。由高解析原子影像可以進一步取得繞射圖形(diffraction pattern)並分析材料之結構、結晶性、原子間距、成長方向與內部缺陷。穿透式電子顯微鏡是最直接且有力進行材料的鑑定與分析的方法，並且可外加許多分析裝置幫助進行材料的成分分析，例如能量散佈光譜儀(Energy Dispersive spectrometer, EDS)、X 光波長散佈光譜儀(wavelength dispersive spectrometer, WDS)、電子能量散失能譜儀(electron energy loss spectrometer, EELS)等設備，其中，電子能量散失能譜儀可進行元素周期表中輕元素偵測例如氫與氦。進行 TEM 觀測之前，將長在基板上的奈米線，經由超音波震盪儀給震到鍍碳銅網或是木網上，即完成 TEM 試片製備。本實驗主要是以 JEOL JSM-2100F 場發射穿透式電子顯微鏡進行高解析度影像擷取。

2-2-3 X-光繞射儀 (X-ray Diffractometry, XRD)

X-光繞射儀透過高電壓、低電流燈絲產生高能電子撞擊靶材，激發內層電子後，使高能階電子有一定機率落入低能階，釋放出特徵波長 X-ray，且不同材料具有不同的繞射峰值，藉由 JCPD 卡比對繞射峰的對應的角度，得知材料的成分與結構^[40]。本實驗主要由 D2 phaser 進行量測。其作用原理為布拉格繞設定理 (Brag's Law): $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}=n\lambda$ ，其中 d_{hkl} 為晶格常數， θ_{hkl} 為入射 X-ray 與平面夾角， n 為整數， λ 為 X-ray 波長(圖 2-5)。在特定入射角度下，相鄰晶面繞射的波相位相同，波程差為波長整數倍，即可得到建設性干涉。而相對入射光位置 $2\theta_{hkl}$ 處可接收到繞射光。

2-2-4 聚焦離子束顯微鏡(Focused Ion Beam, FIB)

FIB 是半導體產業當中相當重要的儀器之一，廣泛應用於截面試片的製作，後續還可進行 SEM 觀察與 TEM 試片製作。工作原理主要是利用電場加速離子束並用靜電透鏡聚焦，將高能離子束撞擊試片表面，並配合數種不同反應氣體，以達到蒸鍍與蝕刻目的。FIB 採用鎵金屬為液相金屬離子源，原因是鎵具有低熔點、低蒸氣壓與良好抗氧化能力。在適當的加速電壓、電流與機台情況下，FIB 的解析度可以達到 10nm 左右，最低可至 4nm。(圖 2-6)

2-2-5 能量能譜散佈光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

此設備主要以電子束所激發之特性 X-光分析，一般稱為電子束微分析法。根據分析方法與技術，可分成能量散佈分析儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)與波長散佈分析儀(Wavelength Dispersive Spectrometer, WDS)。在近期學術研究上，穿透式電子顯微鏡與掃描式電子顯微鏡附加 X 射線能量散佈儀逐漸成為相當重要的成分分析儀器。在觀察顯微組織的同時，可以利用外加能量源(如：X-ray、離子束、電子束)將原子內層電子擊飛原本位置，引發外層電子掉落入空層電子，機制與歐傑電子類似。不同元素能階差皆不相同，則外層電子掉落過程即會放出不同的特徵 X-ray(光子)，並藉由能量散失光譜儀的接收器接收訊號，

可以統計出各種光子的數量，透過數據處理系統計算出材料中的成分比。因此，此設備的優點在於根據所接收的 X-ray 能量或波長即可鑑定試片的組成元素，進行相對快速的半定量分析，並且一次電子束不會傷及試片表面，空間解析度也佳。缺點則有能量解析度較差、對輕元素(如氫、氮)偵測能力差^[39]。

2-2-6 超導量子干涉儀(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID)

該儀器是目前所知最敏感的磁通量偵測器。本實驗主要使用設備型號為 MPMS-XL。外加磁場最多可達±7 Tesla，量測的磁化率靈敏度可達 10^{-8} emu，主要用來量測為小磁化率變化的儀器。因為其獨特的磁通與電壓週期特性，在微小物理量如磁場、磁場梯度、電流、電壓、電阻與電感等均有不錯的量測成效。生物醫學上更可以利用 SQUID 應用至心磁波與腦磁波等掃瞄臨床診斷儀器。甚至可做為非破壞性檢測如橋梁鋼骨結構、飛機結構偵測。作用原理為將經過特殊包覆處理過的試片，放置於約瑟夫森接面元件(Josephson junction)超導線圈內，約瑟夫森元件是由兩邊超導體中間夾一絕緣層所組成的超導元件。改變電壓使得周遭磁場產生細微變化，更進一步量測超導線圈產生之感應電流，由感應電流變化量計算出樣品磁特性^[41]。(圖 2-7)

2-2-7 場發量測系統(Field Emission Measurement)

量測系統包含了 Keithley-237 與真空腔體，搭配上 Labview 量測軟體。陽極部分採用鍍有 ITO 之玻璃，陰極接在生長有矽化鎳奈米線之試片表面，陽極與陰極用載玻片隔開並在高真空下(5×10^{-6} torr)通與外加電壓+1000V，量測產生的電流。經由福勒-諾罕關係方程式(Fowler-Norhelm relationship)可以計算出場發射增強因子(enhancement factor)。

2-3 鍍化矽奈米線特性量測與元件製備

2-3-1 電子束微影系統(e-beam lithography)

電子束微影系統是利用電子束聚焦在試片的方式，在光阻上產生曝光與不曝光之區域，可以產生極精細之圖形。傳統光罩製程所使用的波長較長，相對的解析度便不如短波長之電子束微影。且電子束微影系統無須光罩的製作，對於繞射的極限也較傳統製程小，因此本實驗主要採用此技術為待量測電路基板之設計。

2-3-2 電子槍蒸鍍系統(e-beam evaporator)

電子槍蒸鍍系統透過燈絲施以高電壓並產生熱游離電子，游離電子受到電場吸引加速。受加速電子可藉由磁場與電場控制電子束打在蒸鍍源位置與大小。電子束動能轉化熱能，並加熱蒸鍍源至熔點產生蒸鍍源蒸氣。當真空值達到 10^{-7} torr，即打開遮板開始蒸鍍。石英震盪器可用來偵測膜厚，原理是鍍覆物的附著厚度間接影響石英震盪器震動頻率。本實驗主要利用電子槍蒸鍍系統進行電性試片元件的電極蒸鍍。

2-3-3 電性量測(Electrical Measurement)

將有奈米線的矽基板反轉覆蓋在電性基板上，並透過超音波震盪儀使得奈米線脫落於基板上，搭配旋轉塗佈機旋上光阻。使用 Autocade 2012 繪圖軟體與電子束微影系統定義出電極位置，透過顯影(photo exposure)洗去待鍍電極位置之光阻。緊接著浸泡基板在稀釋氫氟酸(HF)中，去除奈米線表層氧化物。最後，使用電子槍蒸鍍系統進行電極蒸鍍，電極採用 30nm 的鈦與 120nm 的金複合電極。最後再利用丙酮去除殘留光阻，即完成電性量測元件製備，流程圖如圖 2-8 所示。

量測步驟為將探針下在對應的電極上，透過電極在奈米線兩端施以電壓並量測其電流，根據 I-V curve 所得斜率求出該段奈米線電阻值 R，再透過 $R = \rho \frac{L}{A}$ 之公式，計算出電阻率大小。

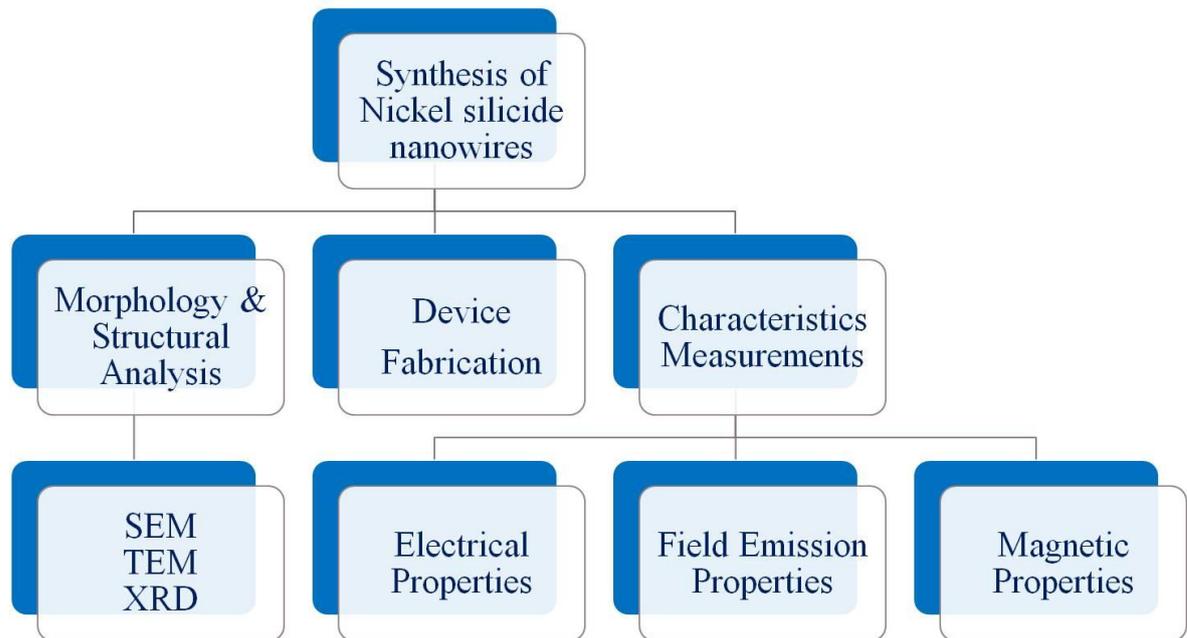


圖 2-1 實驗流程圖

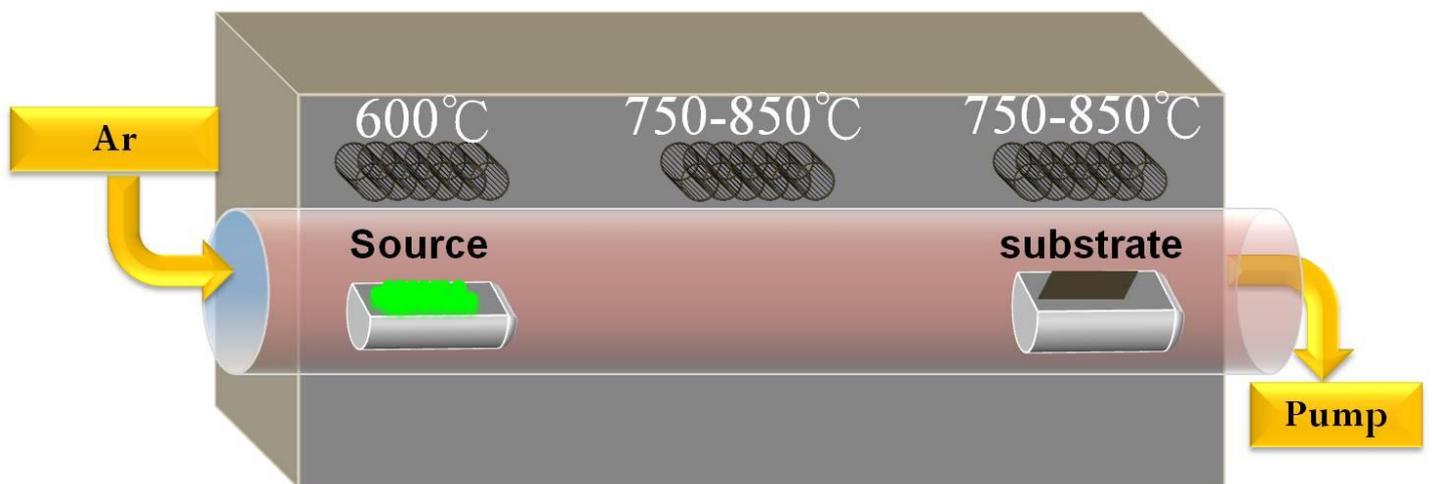


圖 2-2 水平三區加熱式爐管設置圖

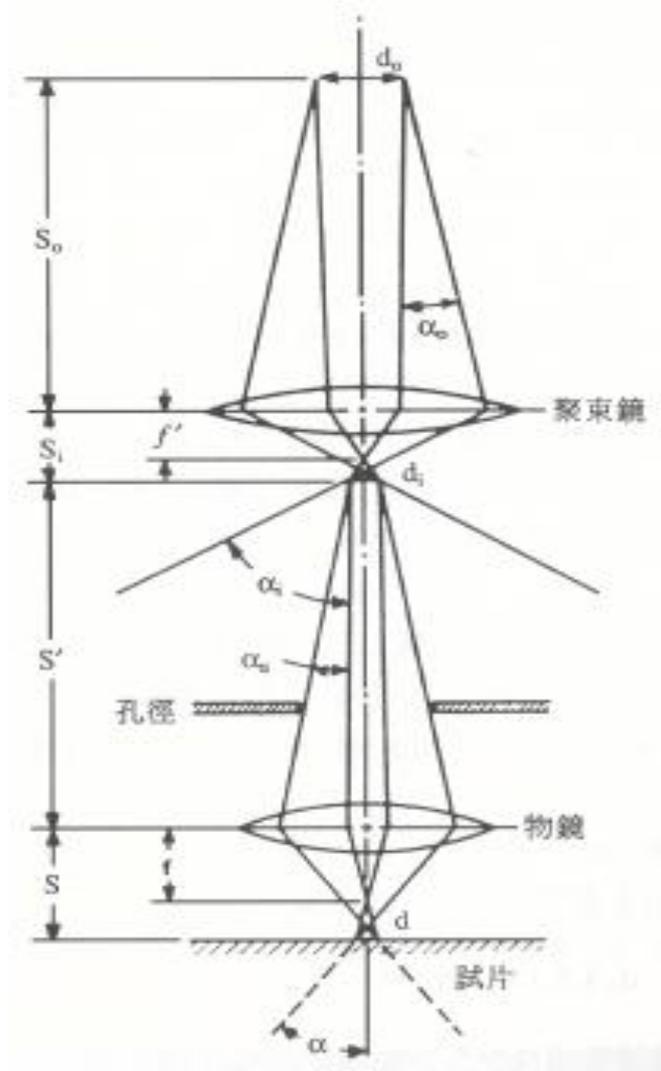


圖 2-3 掃描式電子顯微鏡結構示意圖^[39]

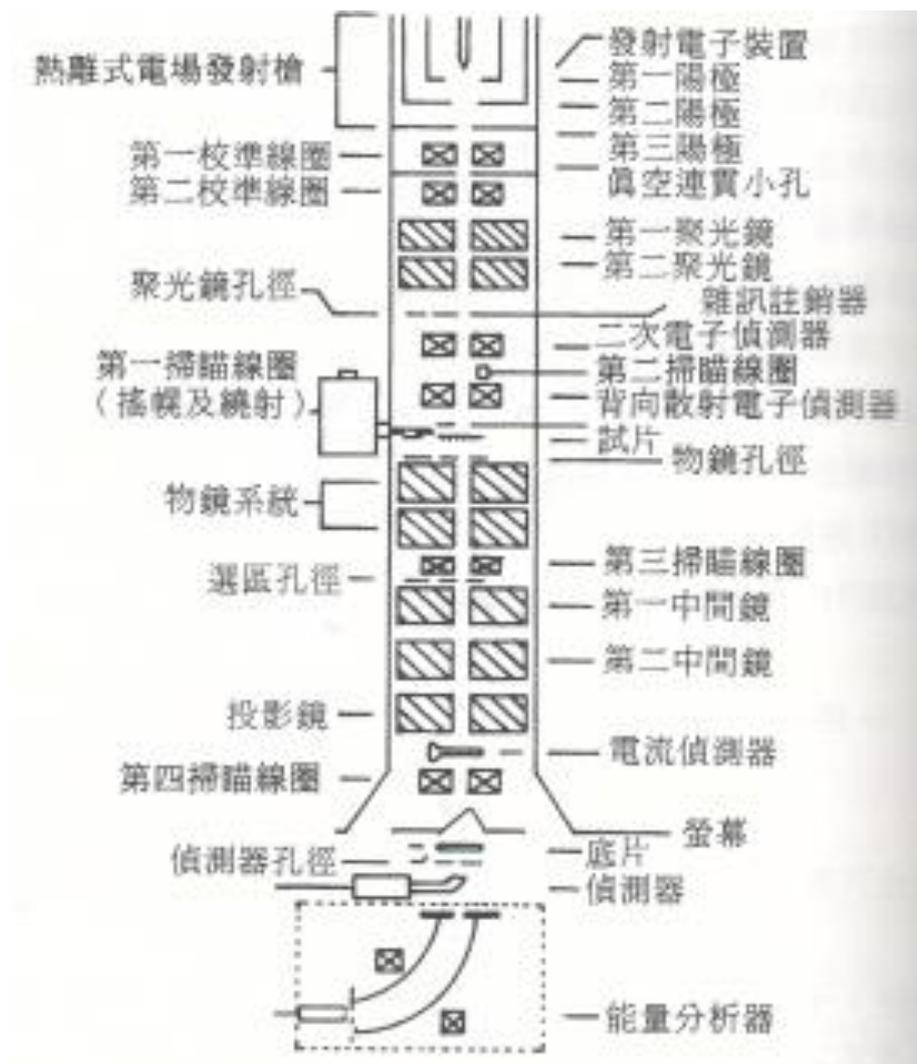


圖 2-4 穿透式電子顯微鏡結構示意圖^[39]

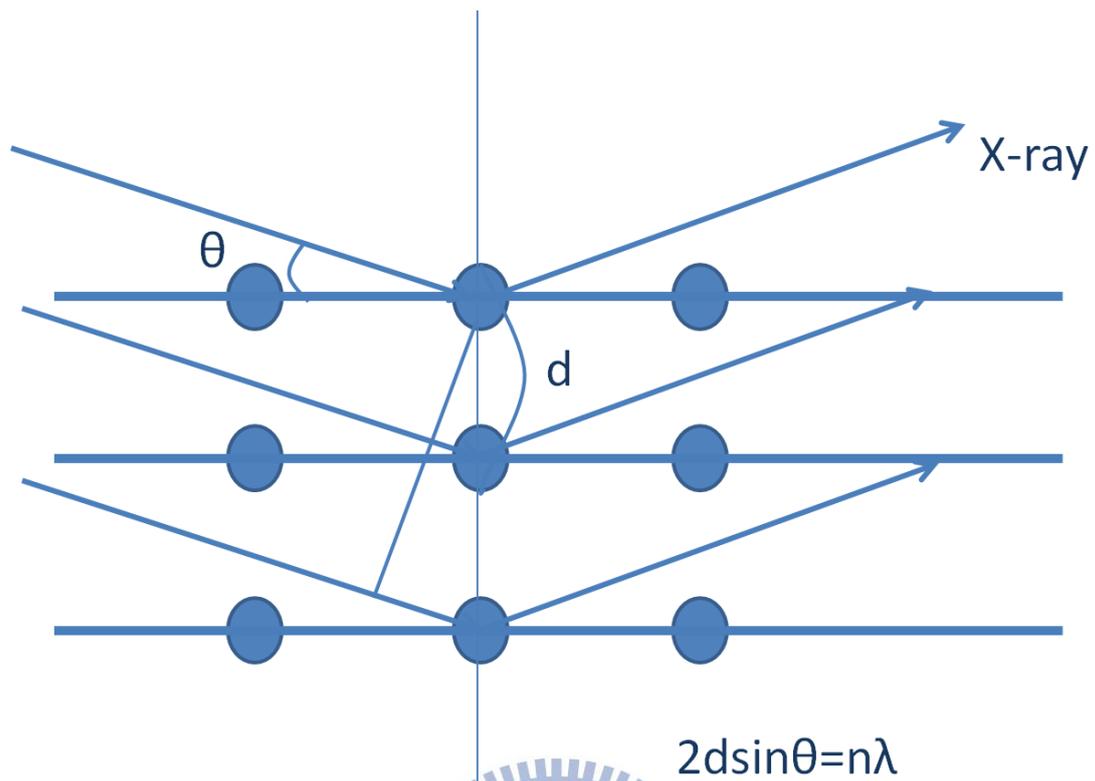


圖 2-5 布拉格繞射定理示意圖

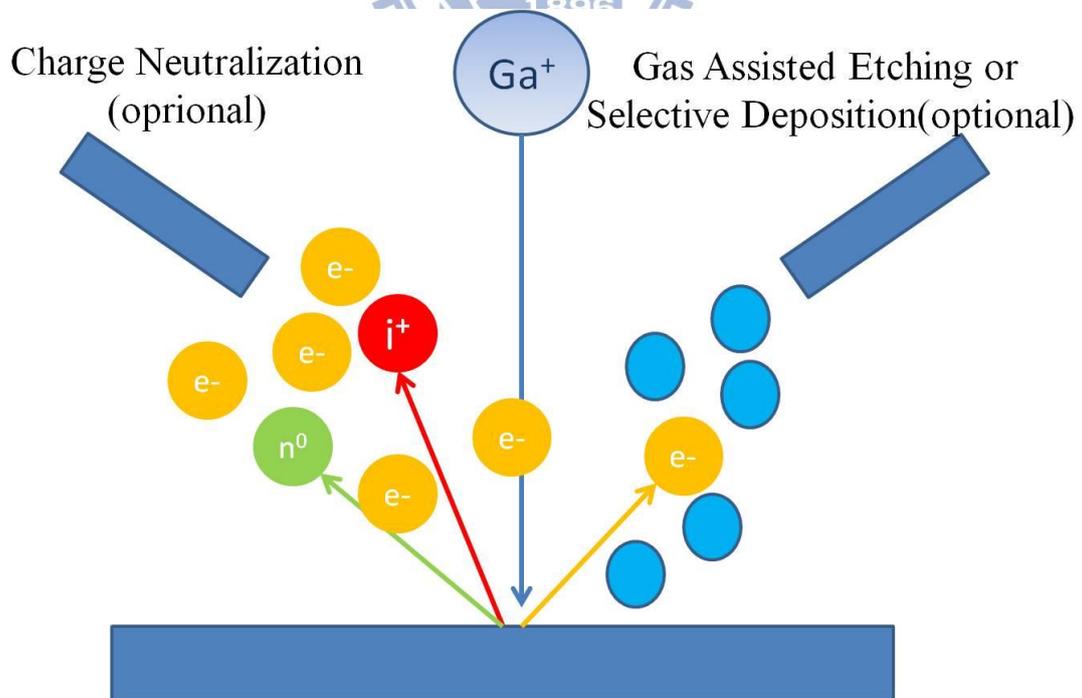


圖 2-6 聚焦離子束顯微鏡工作原理示意圖

Schematic of dc SQUID Electronics

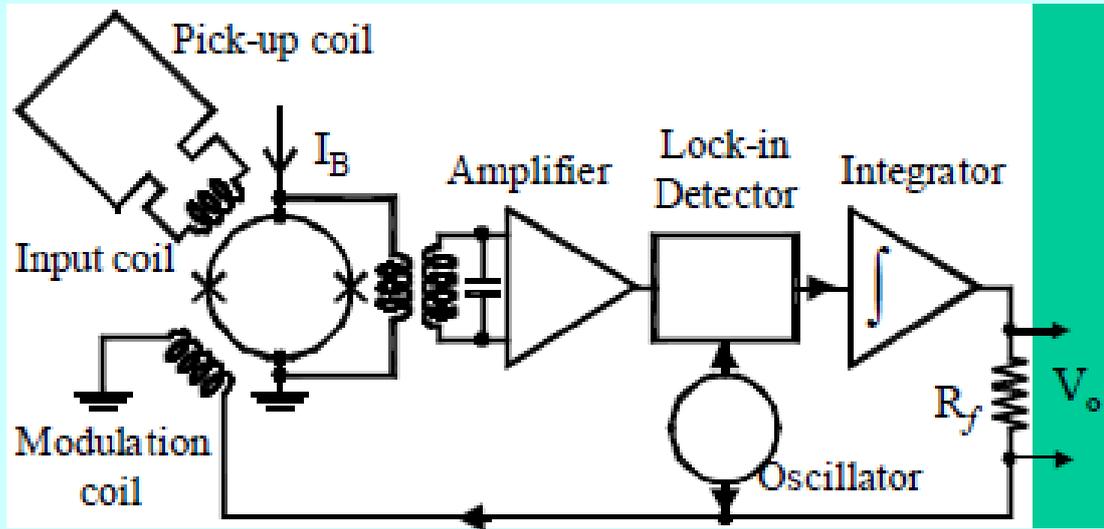


圖 2-7 SQUID 結構示意圖



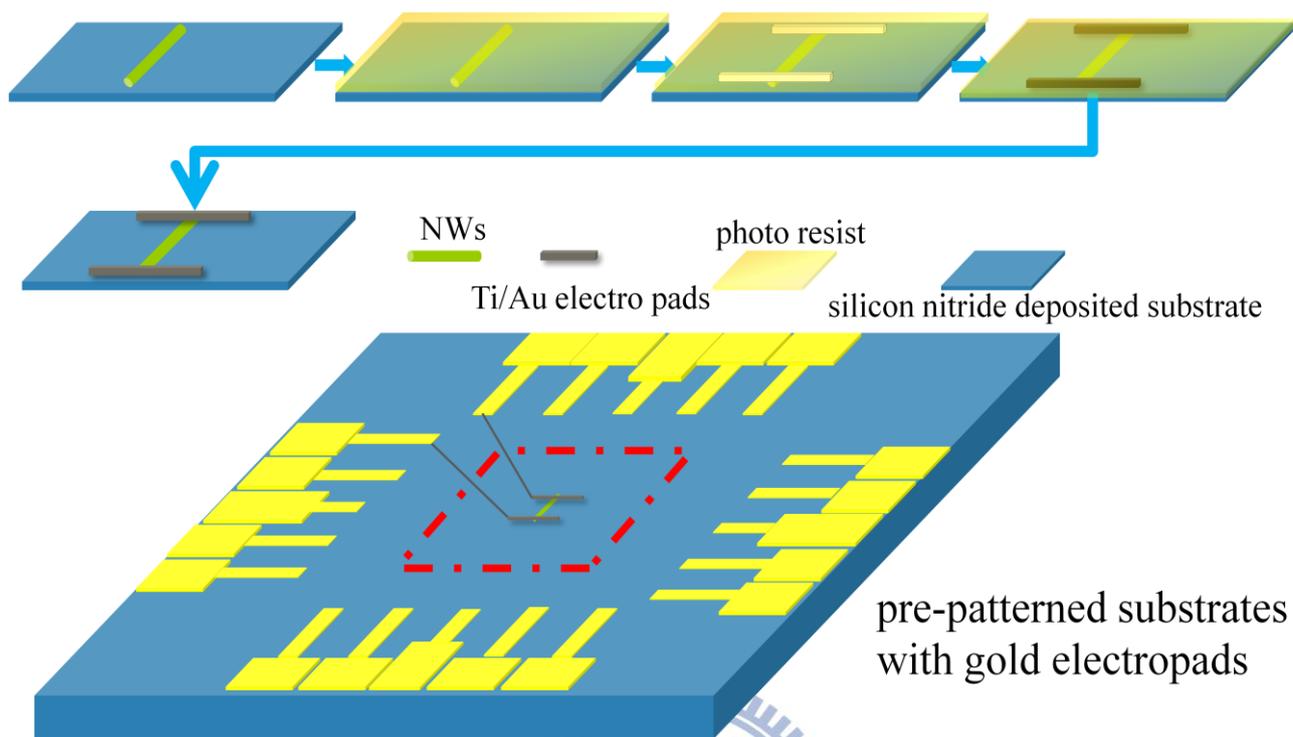


圖 2-8 電性量測試片製備流程圖



3 結果與討論

3-1 成長參數之改變與結構分析

熱蒸鍍法被應用於本實驗進行單晶鎳化矽奈米線之合成。氯化鎳粉末與(111)單晶矽基板分別放置於水平三區加熱爐管前後區段，固定前端加熱溫區的溫度為 600°C ，並通入 Ar 作為載流氣體。實驗設置如圖 2-2 所示。分別探討不同實驗參數下的奈米線表面形貌，主要變動的參數有(一)成長溫度(二)壓力(三)時間(四)載流氣體流量，以下會就這些參數之改變，配合使用 SEM、TEM、和 XRD 等儀器，分別進行表面形貌觀察與結構鑑定，分析參數的改變對鎳化矽奈米線表面形貌變化情形，並討論其生長機制。

3-1-1 成長溫度

本節主要討論成長溫度對奈米線形貌的影響，設計三個不同成長溫度 750°C 、 800°C 、 850°C ，腔體壓力為 9 torr，載流氣體 Ar 通入流量為 30sccm，持溫生長時間設定在 30 分鐘。圖 3-1 為不同溫度下所成長奈米線之 TEM 與相對應的 SEM 影像，根據 TEM 的影像，進行 FFT 處理取得繞射圖形之後，查詢 JCPDF 卡資料庫，分別對應到 3-1 圖中(a)、(b)、(c)成長出的相為 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ (Hexagonal, P321)、 Ni_3Si (Cubic, Pm3m) 以及 Ni_2Si (Hexagonal, $\text{P6}_3/\text{mmc}$)之矽化鎳奈米線。根據 Ni-Si 二元相圖(圖 3-2)，在 800°C 下，Si atomic percentage 為 0.25 時，所形成的穩定相(L12_FCC#1)經過槓桿定理(lever rule)的計算過後， Ni_3Si 是其中莫爾分量佔最大、最穩定的相，同時，此溫度所生成的相也吻合文獻上所記載的 Ni_3Si 生成溫度區間^[5]。至於 750°C 下，成長所得的奈米線，經過 TEM 繞射圖形對照鑑定為 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ，與文獻上記載，在該溫度下，使用相似方法 (CVT) 所得的相是相同的^[7]。至於 $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 奈米線，則有可能是由特定的磊晶方式作為成長，在 3-1-5 章節會詳細討論。根據 HRTEM 影像，製備所得的奈米線皆具有高度結晶性。從 SEM 的影像也可以得知，所生成的奈米線具有相當好的長寬比。因此，在固定

成長參數(包含壓力、持溫時間、載流氣體流量)下更改試片加熱溫區的溫度，直接影響了鎳矽化物奈米線生成的相。針對 850°C 下，持溫 30 分鐘，不同壓力與不同載流氣體流量所成長的奈米線，整理如表 3-1。可以由表中發現，9-12torr 具有最好長寬比的奈米線。因此固定壓力在 9-12torr 下，進一步改變持溫時間(15min、30min)，奈米線的表面樣貌變化整理如表 3-2。改變參數對奈米線的影響與趨勢將在後續幾小節當中，做詳細討論。

3-1-2 成長壓力

進一步觀察在不同壓力下，Ar=30sccm、850°C、持溫時間 30 分所成長鎳矽化物奈米線成長的情形(圖 3-3)，可以發現，在低壓力(6torr)下，氯化鎳氣體分子與矽基板撞擊機率較低，成長的奈米線便較為稀疏。逐漸提高腔體壓力(9torr)，我們可以發現一旦反應物氣體分子與基板撞擊的程度提高，有助於基板上更多的晶粒位置孕核產生。當腔體壓力繼續提高至 12torr 後，奈米線在基板上的密度與數量下降，相對的反應生成的奈米線線徑較低壓力所成長所得奈米線線徑較為粗，推測這是因為腔體內反應物氣體分子濃度直接影響了反應物分子與基板碰撞的頻率，此時過多的反應物氣體分子反而造成過量孕核點，而產物與產物間團聚的趨勢逐漸增大，減緩了基板上鎳矽化物奈米線成長的速機率。但是，成功孕核成長的晶粒在此時會因為反應物供給的濃度提升，而造成除了軸向以外的橫向生長，這也是此時較高壓力下所成長奈米線線徑會較低壓下成長所得奈米線粗的原因，由 SEM 圖可得知此時的奈米線長度與線徑均有顯著提升。隨著壓力繼續提高，奈米線形貌已經逐漸消失，取而代之的是鎳化矽團塊，可以由 SEM 圖 3-3(d)中清楚看到。推測生成原因是因為過高的分子碰撞頻率，會導致前驅物氣體分子團聚而非軸向成長，根據熱力學公式 $dG=-RT\ln P_i$ ，分壓升高會造成自由能下降，而團聚球體具有較低表面能，因此在此狀況下會生成眾多數量的鎳化矽團塊。綜合以上，逐漸升高壓力並固定其餘參數，會影響奈米線表面形貌，由少部分孕核成長到全數變成團聚球體，並且在少部分範圍當中 (9-12torr) 可以控制其奈米線

的線徑，由 50 nm-80 nm 提升至 90 nm- 120 nm。

3-1-3 成長時間

分別控制成長時間在 15min、30min，將試片放置爐管第三溫區控制在 850 度下，載流氣體流量控制在 Ar=30 sccm。可以由低倍 SEM 影像(圖 3-4)發現，試片表面所成長的奈米線密度在持溫 15 分鐘下，明顯比成長 30 分鐘的試片要來的稀疏，推測此情形主要形成的原因為前驅物氣體分子單位時間內被載流氣體帶至該溫區與矽基板進行反應的量是固定的。時間越長，載流氣體所攜帶的前驅物分子數量越多，影響了鎳矽化物成長孕核的數量。但由於 Ni-Si 反應系統為一反應相當快速的系統，儘管反應的時間相對來說較短，部分區塊依然成功成長出奈米線，只是相對分佈不均勻且較為稀疏。隨後，將成長的兩種不同時間參數的試片進行 XRD 分析 (圖 3-5)，發現持溫 15 分鐘下的試片與持溫 30 分鐘的試片產生了不同相的峰值，分別為 NiSi 相 (orthorhombic) 與 δ -Ni₂Si 相(orthorhombic)。進一步將試片上所生成的鎳化矽奈米線，進一步使用 TEM 來取得 HRTEM (圖 3-6) 影像，並取得 FFT 繞射圖形(圖 3-6 組圖)。繞射圖形經過對照，確認該奈米線的相為 θ -Ni₂Si，晶格結構為 hexagonal structure，space group 是屬於 *P63/mmc*，JCPDF 資料庫編號為 80-2283，Zone axis 為 [10-1]，生長方向為 [010]。詳細成長機制將在 3-1-5 節討論。

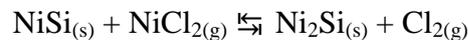
3-1-4 載流氣體流量

固定 850°C、10torrs 與持溫 30min，並改變載流氣體流量(30sccm、60sccm) 成長所得奈米線進行 SEM(圖 3-8)與 XRD(圖 3-9)分析，發現在 Ar 30sccm 下所成長奈米線具有相當良好長寬比，且表面較為光滑，沒有異物突起。將載流氣體流量提高至 60sccm 後，可以明顯由圖 3-8 上清楚觀察到奈米線的表面出現許多樹枝狀(dendrite)的次結構，產生此次結構的原因，根據文獻上^[42]所提及，是因為相對高的載流氣體在相同的持溫時間內承載了更多的前驅物分子至後方基板進行

反應，產生了過高的反應物飽和濃度，而過飽和濃度會引發樹枝狀結構。至於過飽和濃度導致樹枝狀結構孕核成長之間的確切發生的情形，以及其運作的機制，目前依然是未知情形。

3-1-5 生長機制討論

根據持溫時間的改變，在 850°C 下所成長一系列的奈米線 XRD 分析結果，前驅物 NiCl₂ 被載流氣體 Argon 帶至爐管後方溫區與基板反應，根據文獻所提及，在 thin-film 的 Ni-Si 二元反應系統中，在低溫（約 200-300°C）會藉由擴散所控制之機制(diffusion-controlled kinetic)，首先形成 δ-Ni₂Si 相之薄膜。隨著溫度升高至 300-400°C，原始 Ni₂Si 便會藉由相同的擴散機制形成同樣具有相同 orthorhombic 結構之 NiSi 相且該 NiSi 相僅可穩定存在 500°C 下^{[43][44][45]}。因此 Ni₂Si 相與 NiSi 相的 XRD 峰值出現，是可以預期的。至於 θ-Ni₂Si 與 hexagonal 結構的 NiSi 相的形成，根據文獻記載，則有可能發生在以下條件成立時：(1)反應鎳金屬層厚度低於 40 nm 以下，以及(2)Si(111)基板為矽的反應來源，所生成 NiSi/Si 結構相當穩定因為兩者之間磊晶能量相當低^{[43][46]}。因此，θ-Ni₂Si 的可能生成途徑推測是藉由 Ni 原子沉積在 hexagonal 結構之 NiSi 相薄膜上，經過擴散與過飽和析出 θ-Ni₂Si 相的晶粒，並進一步成長出單晶 θ-Ni₂Si 奈米線。由圖 3-10 中 SEM 圖可以清楚看到奈米線是由團塊所成長。以下是 θ-Ni₂Si 相奈米線可能的反應方程式^{[10][47][48]}：



根據勒沙特略平衡方程式，當腔體蒸氣壓總量上升到一定的量，便會造成反應方程式反應方向偏向右方，也就是形成 Ni₂Si 方向為主，造成過多 θ-Ni₂Si 成核點產生的情形，亦會迫使表面奈米結構團聚成塊狀物而非奈米線。由圖 3-10 之 SEM 圖可以清楚看到奈米線尖端並沒有催化物的顆粒，也可以排除是由異質催化物所催化成長。由此可見，本實驗前驅物氯化鎳蒸氣壓扮演相當重要的角色，

過多或過少的蒸氣壓均會無法製備出良好長寬比之矽化鎳奈米線。

3-2 電子性質量測

將所成長的 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 奈米線與 Ni_2Si 奈米線進行電子性質量測與計算，發現 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 相奈米線(線徑約 50nm，電極之間量測間距約為 670nm)電阻率為 $\rho = 61 \pm 1\mu\Omega\text{cm}$ (圖 3-11)，高於文獻中提及之 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 電阻率(四點與兩點量測結果為 $51\mu\Omega\text{cm}$ 與 $83\mu\Omega\text{cm}$)^[22]。推測有可能是在金/鈦電極與 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 相奈米線接觸面有殘餘氧化層(SiO_2)，造成兩者接面能障上升，也因此電阻率上升。或是兩點探針的量測方法在奈米尺度下，會因為接觸面積縮小，而產生巨大接觸電阻，這也是可能產生的原因之一。改善方法可以藉由四點探針的量測方法經由計算扣除接觸電阻產生的影響。 Ni_2Si 所量到電阻率($\rho = 130\mu\Omega\text{cm}$,圖 3-12)遠超過文獻上所記載之四點與兩點量測結果 $57\mu\Omega\text{cm}$ 與 $21\mu\Omega\text{cm}$ ^[10]。

3-3 場發射性質量測

將富含 Ni_2Si 、 Ni_3Si 與 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 等三相奈米線之試片，放置於真空真空值可達 5×10^{-6} 之腔體當中，並進行場發射性質量測。在所得的電流-電壓曲線圖當中，首先必須定義出起始電場(turn-on field)，該數值物理定義為產生 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 所需的電場。陽極與發射面(emission surface)距離經過測量後，約為 $250\mu\text{m}$ ，之後由 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 做一水平直線並由與電流-電壓曲線圖交點向下做垂直線段求出起始電場。由圖 3-13(Ni_2Si)、圖 3-14(Ni_3Si)與圖 3-15($\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$)三者場發射量測結果的電流-電壓曲線圖可以對照出三者到場發起始電場分別為： $4.2\text{V}/\mu\text{m}$ 、 $4.12\text{V}/\mu\text{m}$ 和 $3.39\text{V}/\mu\text{m}$ 。根據 Fowler-Nordheim(F-N)方程式： $J = \left(\frac{A\beta^2 E^2}{\phi}\right) \exp\left(\frac{-B\phi^2}{\beta E}\right)$ ，其中， J 為電流密度， E 為外加電場， A 與 B 皆為常數，分別為 $1.56 \times 10^{-10}(\text{AV}^{-2}\text{eV})$ 與 $6830(\text{eV}^{-3/2}\mu\text{m}^{-1})$ 。經過數學方法整理，原本 F-N 方程式可以寫為：

$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = -\frac{B}{\beta}\phi^2 \times \frac{1}{E} - \ln\frac{\phi}{A\beta^2}$ ，因此為了方便求出場發射增強因子 β ，習慣上會將電流密度 J 除以外加電場 E 的平方後取自然對數($\ln(J/E^2)$)作為 y 軸，將電場倒數

($1/E$)作為 x 軸，即可得到一線性的 F-N 圖形(圖 3-13、3-14 與 3-15 左上角小圖)。由所得 F-N 線性圖中斜率，可以換算場發射增強因子 β 。根據文獻上所提及， Ni_2Si 、 Ni_3Si 與 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 等含鎳量較高百分比的矽化物，三者功函數 ψ 都很接近 4.8eV ^[49]。因此，將上列 A、B 兩個常數與功函數 $\psi=4.8\text{eV}$ 帶入方程式當中，經過運算後， Ni_2Si 、 Ni_3Si 與 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 三者的場發射增強因子 β 最高分別為 1132、951 與 1172。 β 所代表的意義為，場發射材料尖端半徑與曲率的函數 β 值越高，代表其場發特性越好。因此，在本研究當中，此三種鎳矽化物奈米線均具有低的起始電壓與相當大的增強因子，相當適合來做場發射源材料。

3-4 磁性量測

選擇表面富含鎳矽化物奈米線的試片，裁成約略 0.3cm^2 大小並經過特殊包覆後，利用超導量子干涉儀，分別在低溫(2K)以及室溫(300K)下進行磁性量測，可得磁化率 M 對外加磁場 H 磁滯曲線圖，如圖 3-16、3-17 與 3-18 所示，分別對應 Ni_2Si 、 Ni_3Si 與 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 三種不同的相。在常溫下因為其三者皆展現了典型的鐵磁性材料特性(ferromagnetism signature)，三者所具有的矯頑磁場(coercivity, H_c)皆相當接近，約為 150~180 厄斯特(Oe)之間。飽和磁化率(saturation magnetization, M_s)也都分別落在 0.34、0.41 與 0.51 memu。當溫度降到 2K 以下，可以清楚發現三者的飽和磁化率皆有提升，這是因為常溫下的晶格原子熱擾動減緩材料因為磁場而產生的極化(polarization)，更進一步影響磁化率。一但將溫度下降至接近絕對零度(0K)，熱擾動的影響便會隨之減低。因此在低溫下，可以很清楚看到磁滯曲線的趨勢加大。 Ni_2Si 相的奈米線，飽和磁化率上升為約 1.88 倍左右(0.34→0.64 memu)，矯頑磁場提升約 2.25 倍(181→409 oe)。 Ni_3Si 相奈米線飽和磁化率提升為 1.65 倍(0.41→0.68 memu)，矯頑磁場卻提升為約 6.8 倍(151 oe→1030 oe)。 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 相奈米線矯頑磁場沒有顯著提升，飽和磁化率提升達到 3.43 倍(0.51→1.75 memu)左右，飽和磁化率提升幅度遠大於其餘兩者。為了排除基板上奈米線的成長密度或是長度差異造成的影響，我們利用 SEM 側視與俯

視圖對於進行量測的試片進行了奈米線的線徑、長度與密度的估算， $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 奈米線長度平均 $4\mu\text{m}$ 、線徑約 $60\text{-}80\text{nm}$ ，利用 SEM 估算每平方微米的奈米線數目約為 $170\text{-}200$ 根左右，該量測試片大小為 0.04 平方公分，經過計算，該試片上 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 奈米線所貢獻的總體積為 1.36×10^{-4} 立方公分(cm^3)。利用相同計算方式， Ni_3Si 奈米線長度平均 $8\text{-}12\mu\text{m}$ ，線徑約 $50\text{-}80\text{nm}$ ，奈米線貢獻總體積為 1.848×10^{-4} 立方公分(cm^3)。 Ni_2Si 平均長度 $10\text{-}15\mu\text{m}$ ，線徑約 $70\text{-}100\text{nm}$ ，奈米線貢獻總體積為 2.28×10^{-4} 立方公分(cm^3)。再將最大飽和磁化量除以貢獻總體積。經過計算， Ni_2Si ， Ni_3Si 與 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 在 2K 下所量測所得單位體積飽和磁化率為 2.28 ， 3.68 與 $12.8(\text{emu}/\text{cm}^3)$ 。以上量測與計算結果如表 3-3 所列。

針對計算的結果， Ni_3Si 在低溫(2K)下相較其他兩者所展現出的高矯頑磁場，可以歸因於其晶格結構為立方晶體結構，不會有磁學上所謂的空間異向性(magnetic anisotropy)(示意圖如圖 3-19)，加上測量的外加磁場垂直於基板方向，因此容易磁化該結構之奈米線材料，造成相對較高矯頑場。一般典型鐵磁性材料外加磁場到達矯頑場大小時，飽和磁化率會急速上升，也可以由圖 3-17 看出 Ni_3Si 奈米線之磁滯曲線便較其餘兩者之磁滯曲線較為符合典型鐵磁性質材料特性。另外 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 與 Ni_2Si 皆為六方晶體結構，磁軸極化方向與外加磁場並不平行，推測這正是該方向產生的矯頑場有所減緩的原因。另外， $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 之單位體積最大飽和磁化率高於相同晶體結構的 Ni_2Si 將近 4 到 5 倍，原因推測是因為單位晶格當中的鎳原子比例較 Ni_2Si 高所造成。鎳原子的單位體積(立方公分)所造成的磁化率為 484emu ，因此少量鎳原子即造成單位體積磁化率的提高。

表 3-1 固定溫度與時間，不同壓力與不同流量成長奈米線 SEM 圖

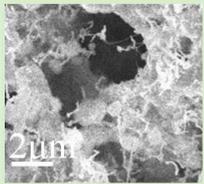
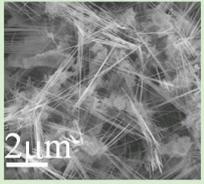
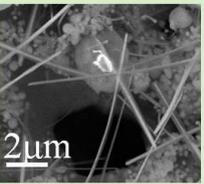
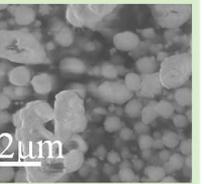
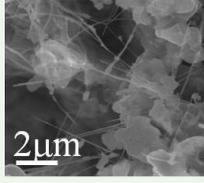
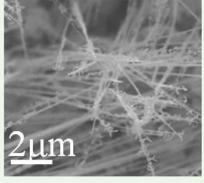
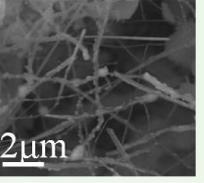
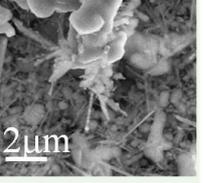
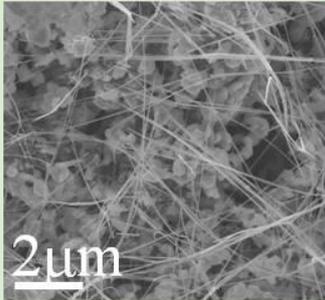
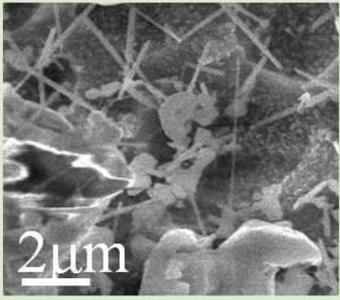
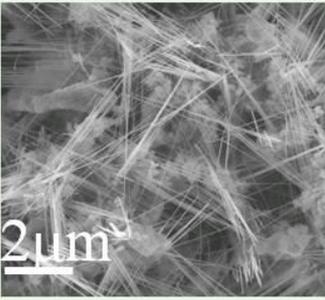
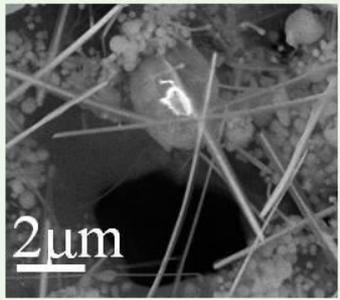
850°C, 30min	6torr	9torr	12torr	15torr
Ar=30 sccm				
Ar=60sccm				

表 3-2 固定溫度與載流氣體流量，不同壓力與不同時間下成長所得奈米線 SEM

850°C, Ar=30 sccm	9torr	12torr
15min		
30min		

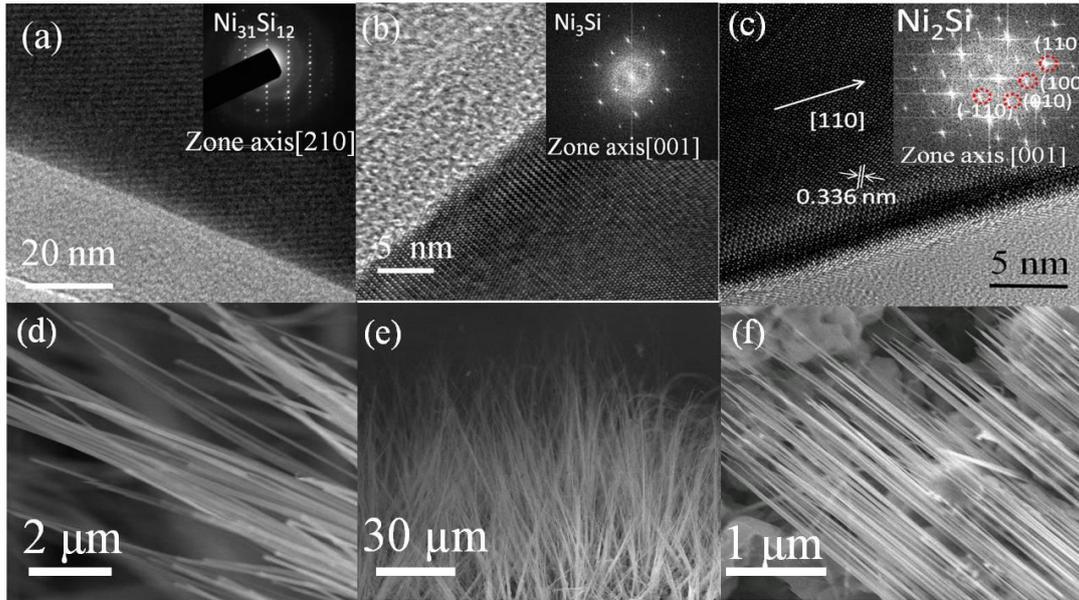


圖 3-1 不同溫度下成長之鎳矽化物奈米線之 TEM 與 SEM 影像

(a)750°C, $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ (b)800°C, Ni_3Si (c)850°C, Ni_2Si 之 TEM 影像，與下方對應
(d)750°C (e)800°C (f)850°C 之 SEM 影像

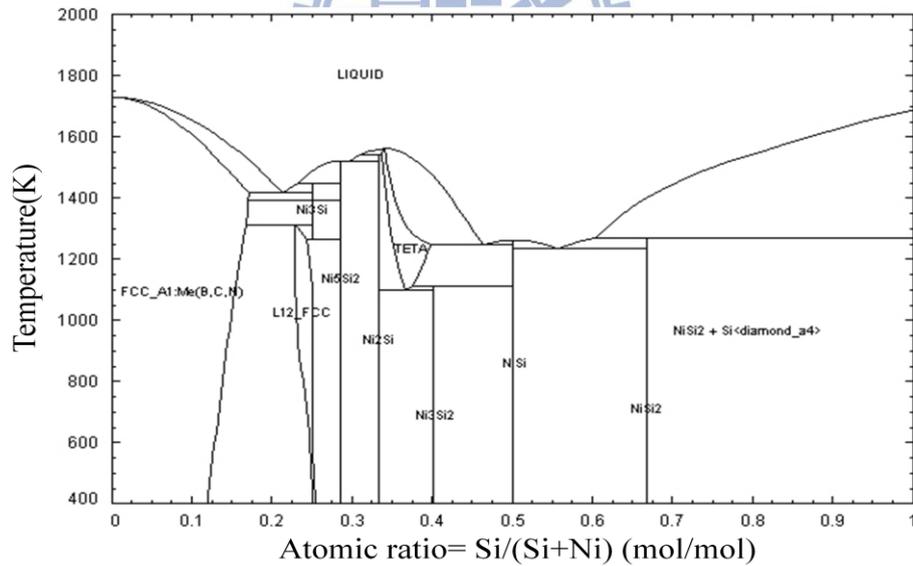


圖 3-2 Ni-Si 二元相圖

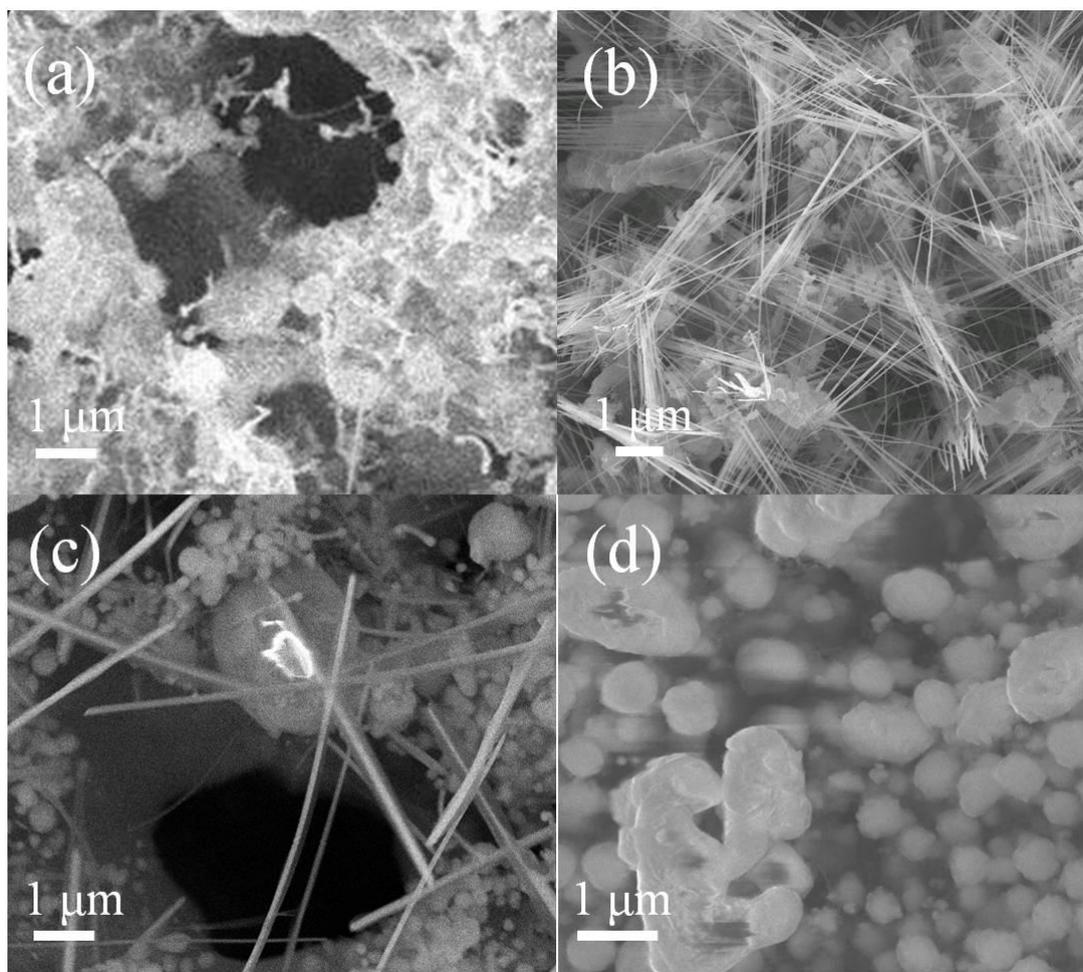


圖 3-3 不同壓力對奈米線表面形貌影響

(850°C、成長時間 1hr，Ar=30sccm)壓力變化依序為

(a)6torr(b)9torr(c)12torr(d)15torr。

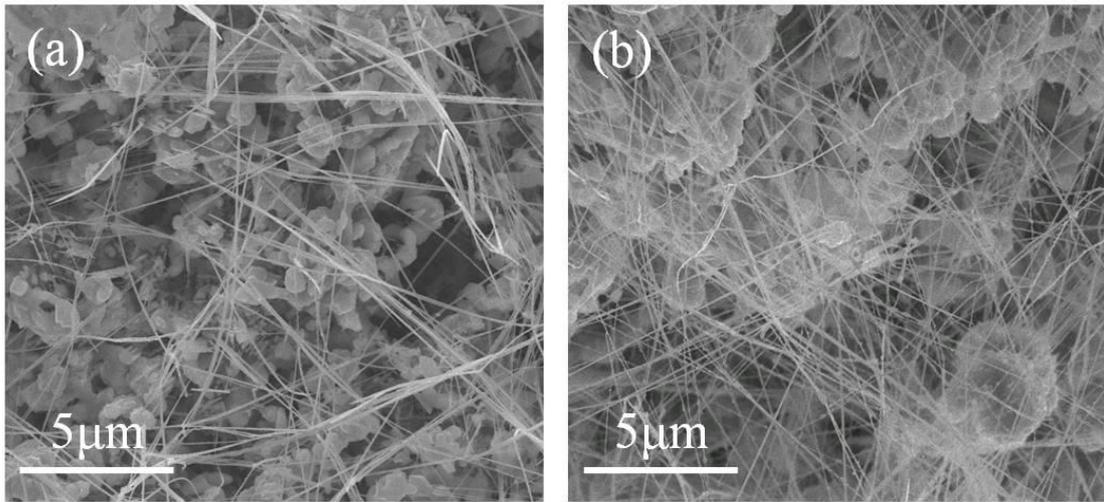


圖 3-4 不同持溫時間成長之奈米線 SEM 圖

(a)15 分鐘(b)30 分鐘(850°C下，Ar30sccm，腔體壓力 10torr)。

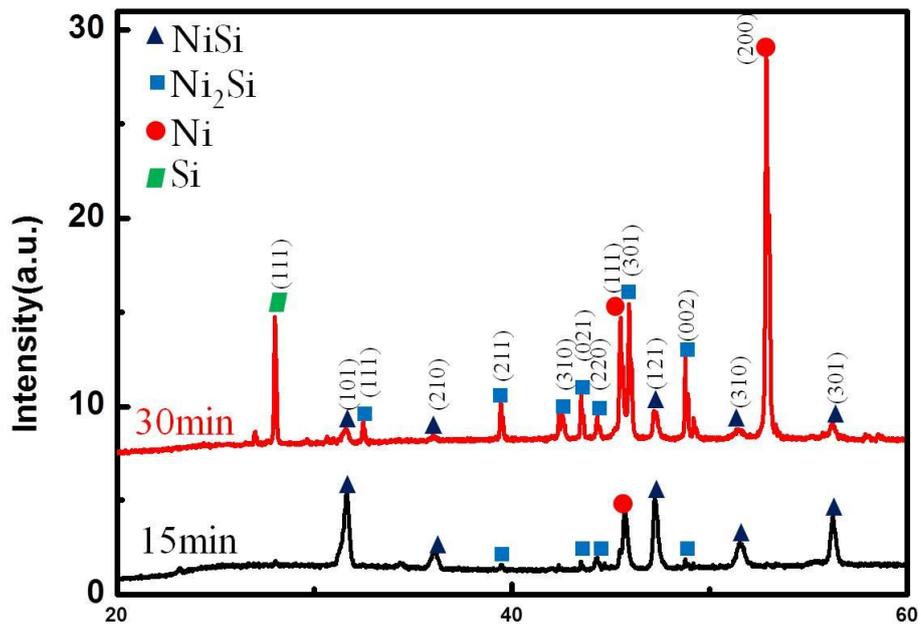


圖 3-5 不同持溫時間成長之奈米線 XRD 分析結果

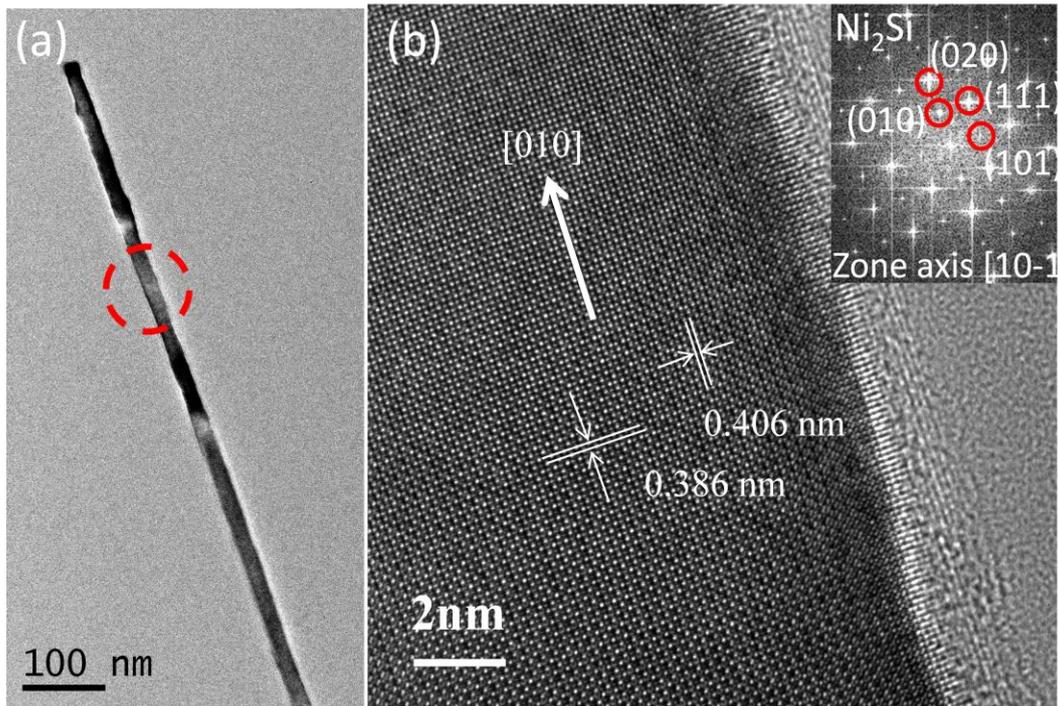


圖 3-6 850°C 下，持溫 30 分鐘、9torr 成長所獲得 Ni₂Si 奈米線

(a)低倍明視野影像(b)HRTEM 與 FFT 繞射圖，Zone axis[10-1]，沿[010]方向成長。

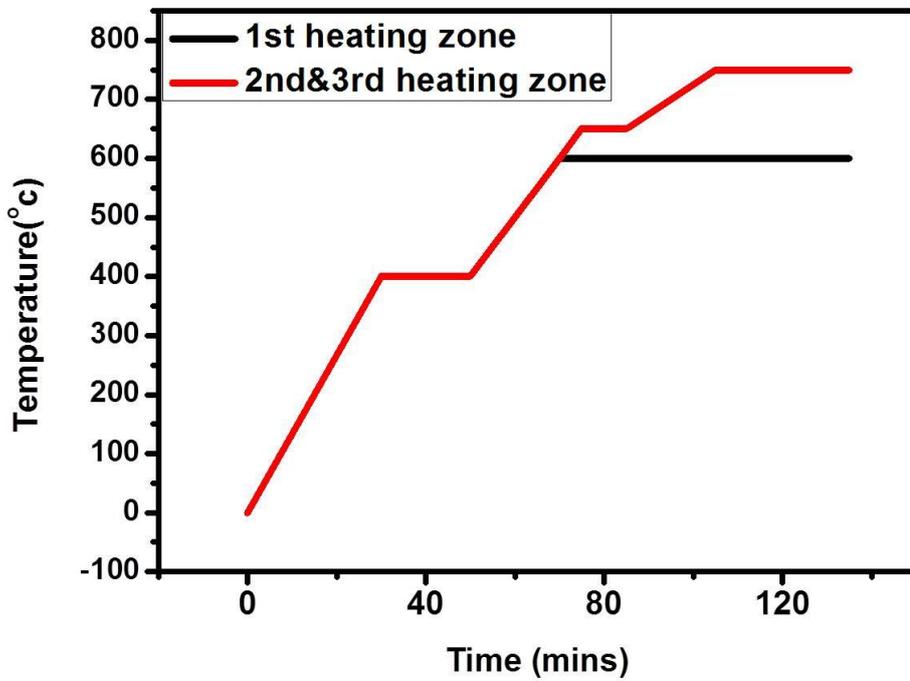


圖 3-7 水平三區加熱式爐管升溫速率關係圖

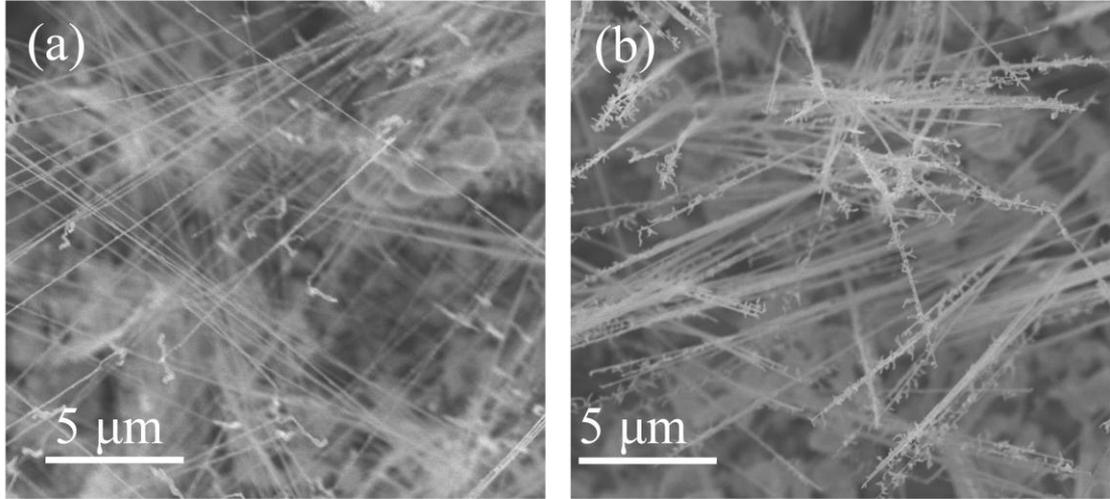


圖 3-8 不同載流氣體流量成長所得奈米線

(a)30 sccm(b)60 sccm。溫度設定 850°C，持溫時間 30 分鐘，腔體壓力控制在 9 torrs 下。

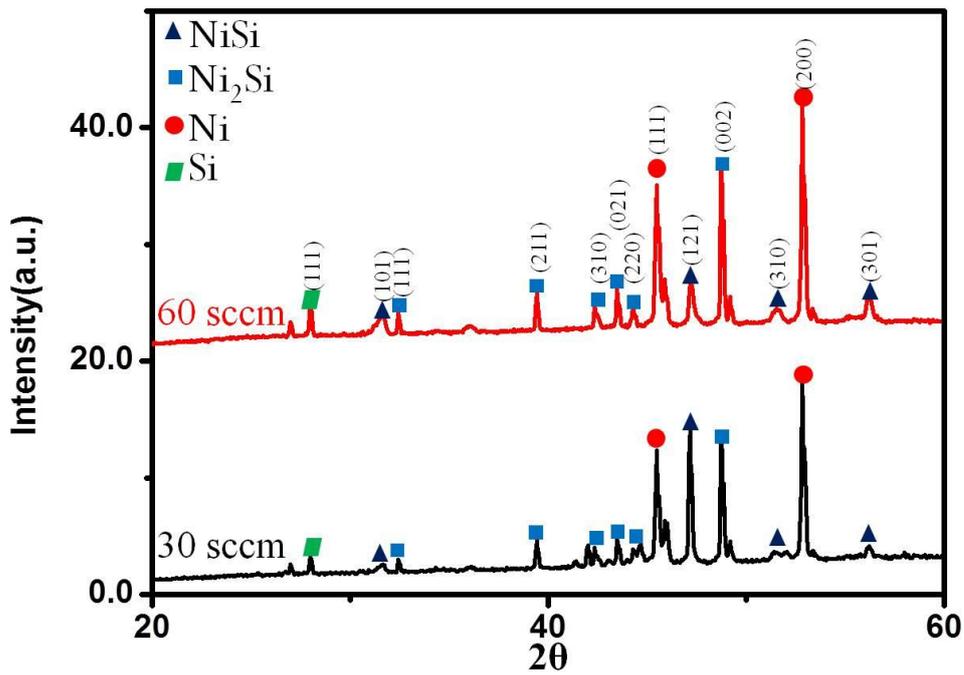
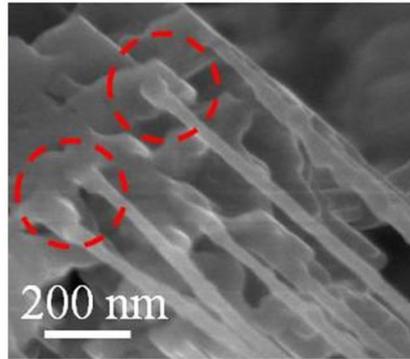
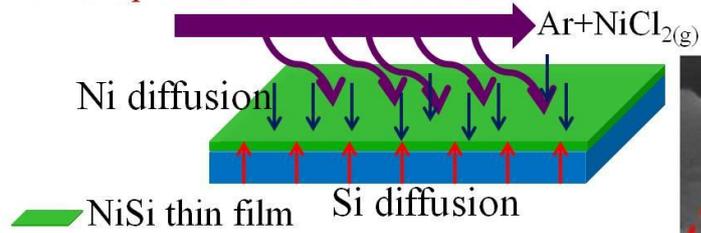
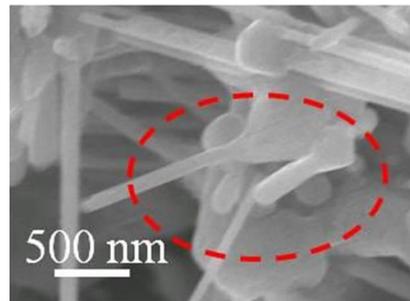
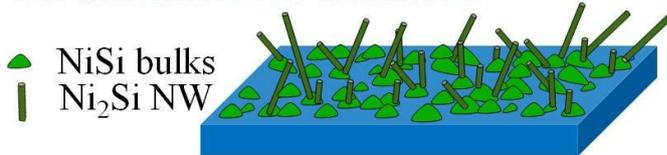


圖 3-9 不同載流氣體流量成長奈米線 XRD 分析結果

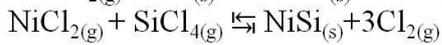
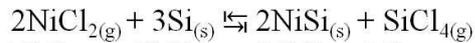
1. Transportation and diffusion



2. Bulks and NWs formation



3. NiSi thin film & bulks formation:



4. Ni₂Si NWs formation :

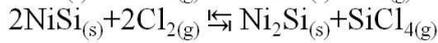
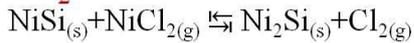


圖 3-10 NiSi 相薄膜與 Ni₂Si 相奈米線成長機制示意圖



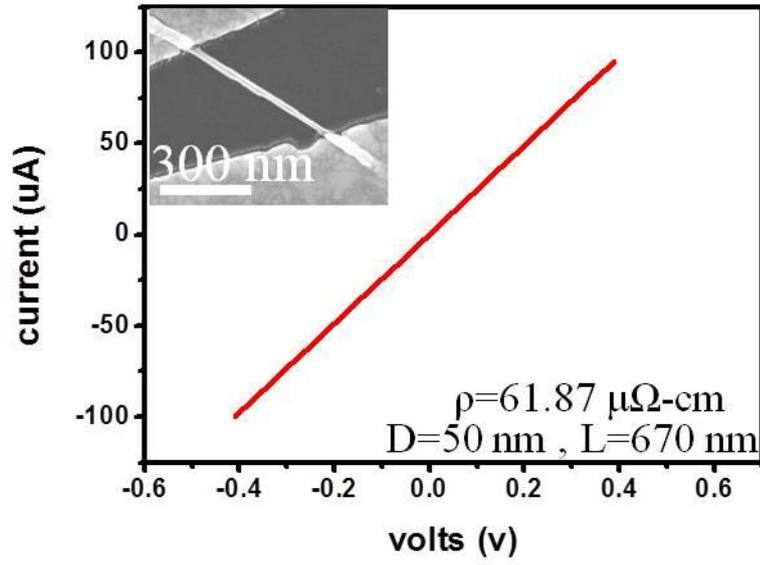


圖 3-11 $\text{Ni}_{31}\text{S}_{12}$ 奈米線所量得電流-電壓曲線圖

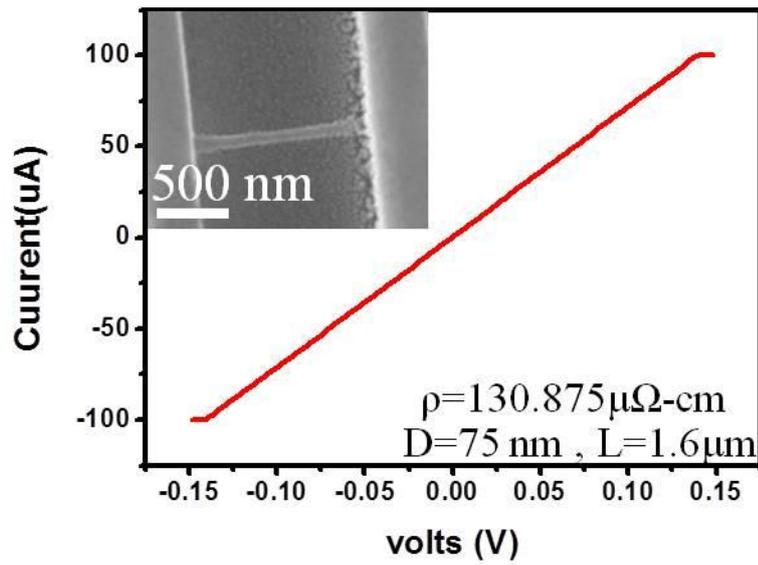


圖 3-12 Ni_2Si 奈米線所量得電流-電壓曲線圖

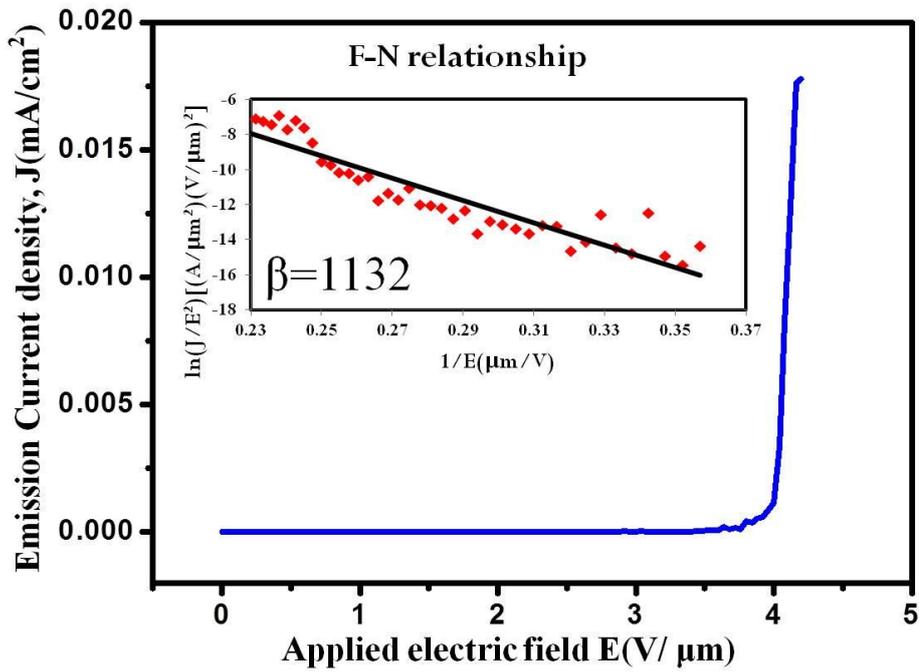


圖 3-13 Ni₂Si 奈米線場發射特性電流-電壓曲線圖

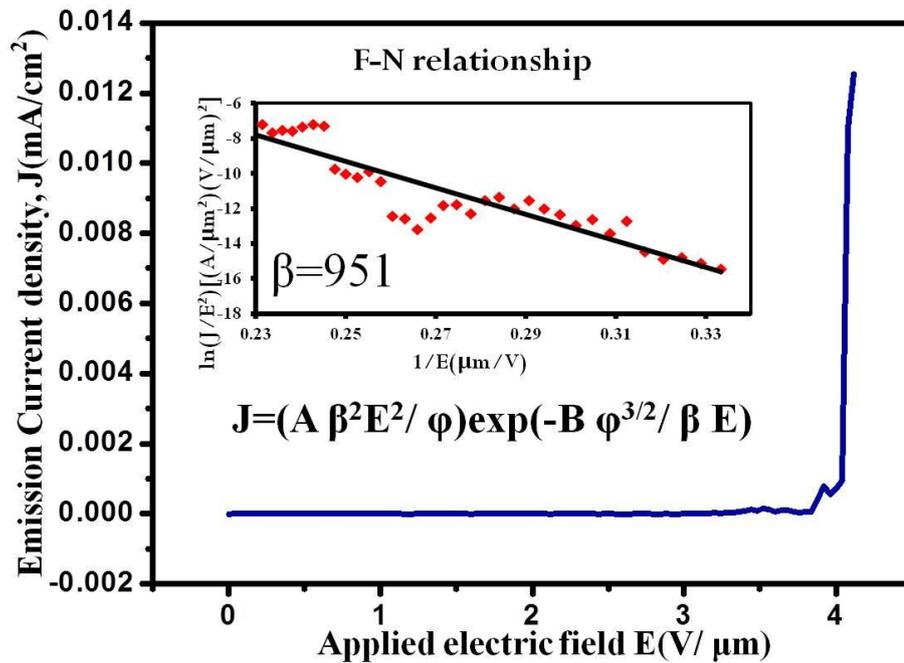


圖 3-14 Ni₃Si 奈米線場發射特性電流-電壓曲線圖

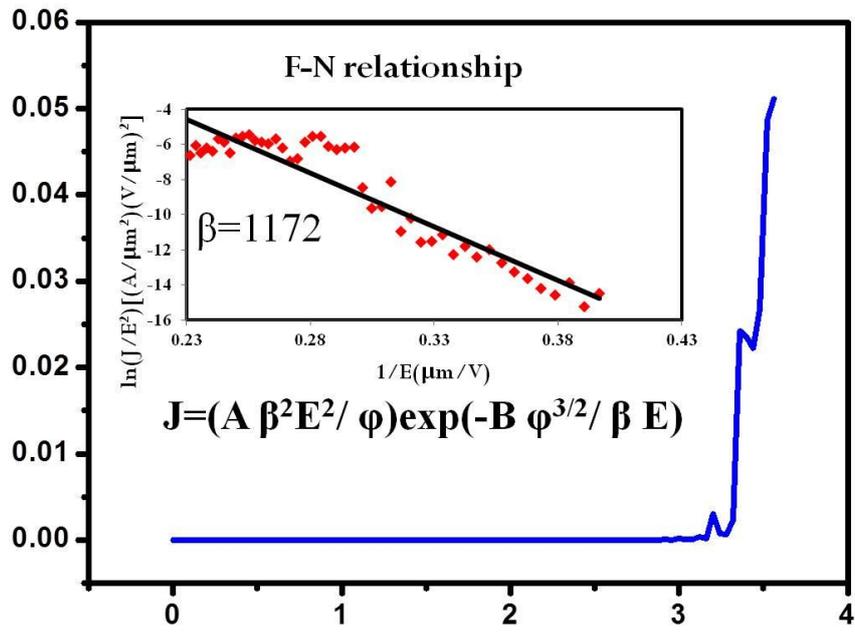


圖 3-15 Ni₃₁Si₁₂ 場發射特性電流-電壓曲線圖



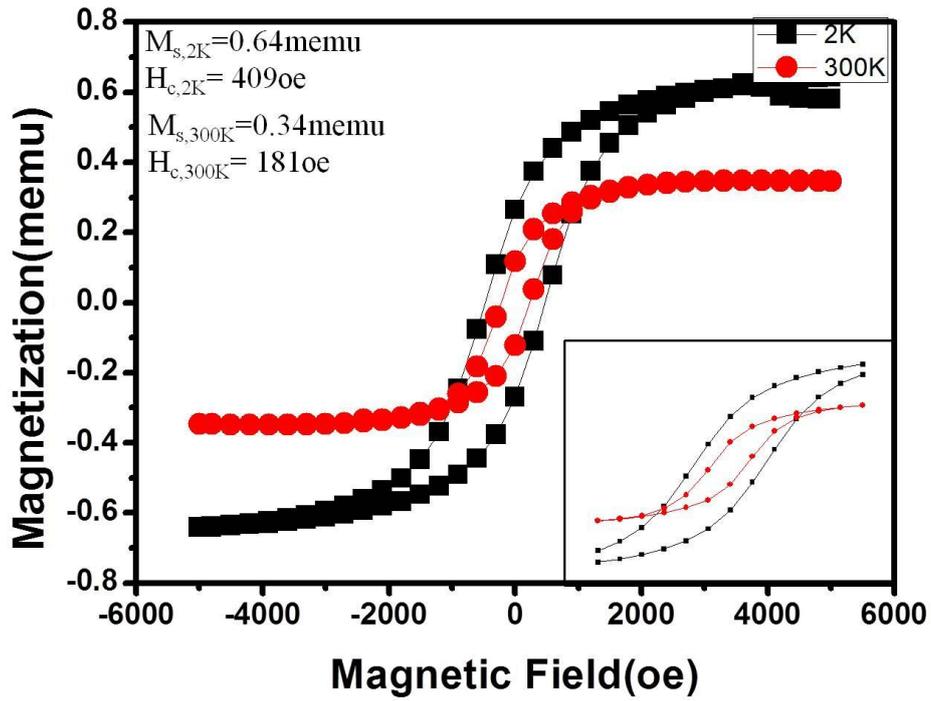


圖 3-16 Ni₂Si 奈米線在低溫(2K)與高溫(300K)量測之磁滯曲線圖

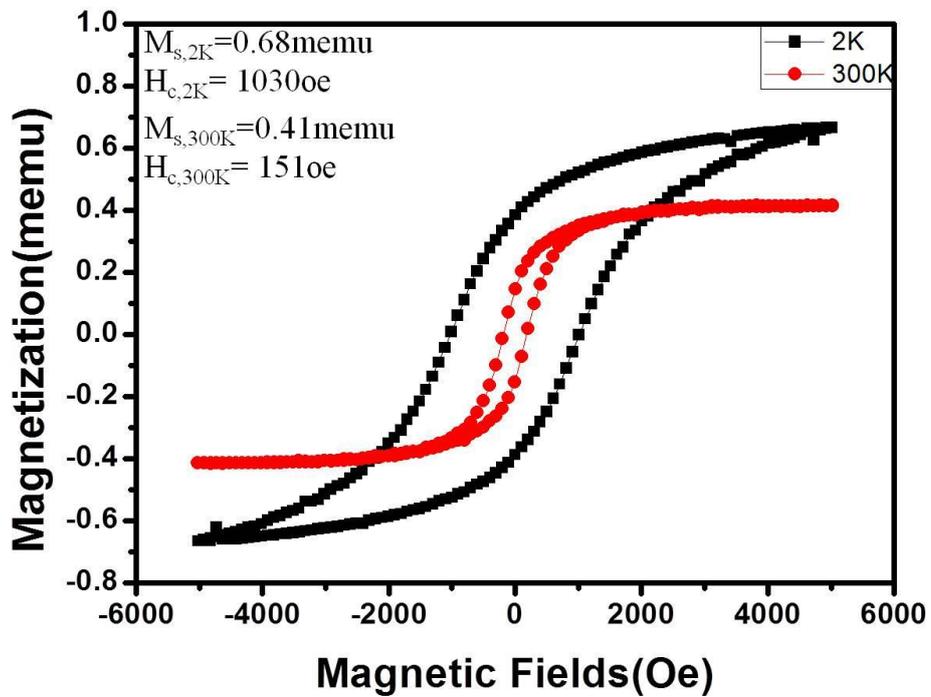


圖 3-17 Ni₃Si 奈米線在低溫(2K)與高溫(300K)量測之磁滯曲線圖

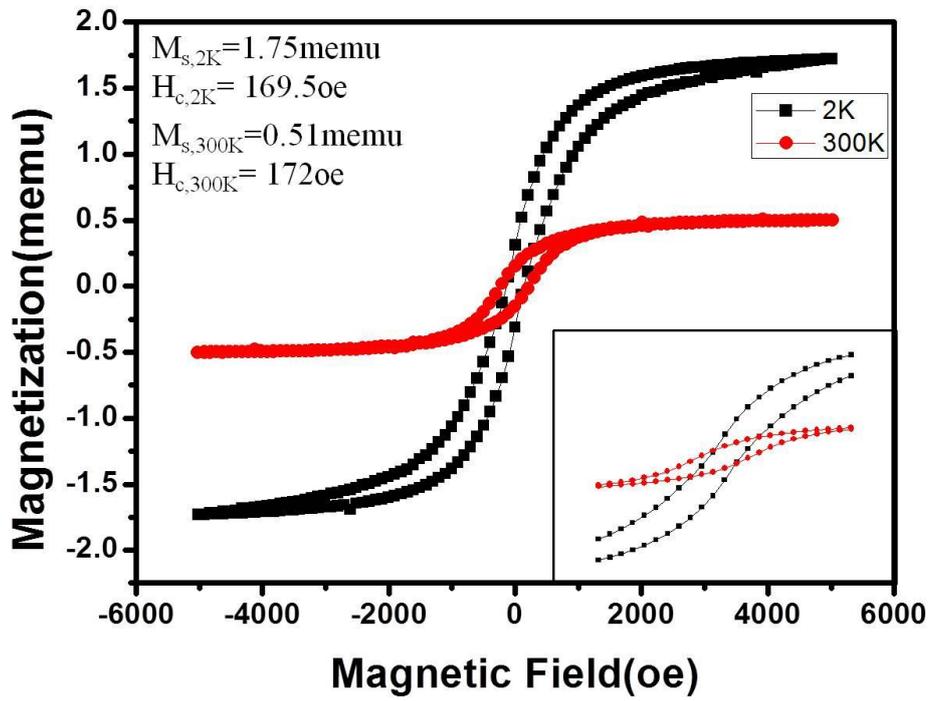


圖 3-18 $\text{Ni}_{31}\text{S}_{12}$ 奈米線低溫(2K)與高溫(300K)量測之磁滯曲線圖

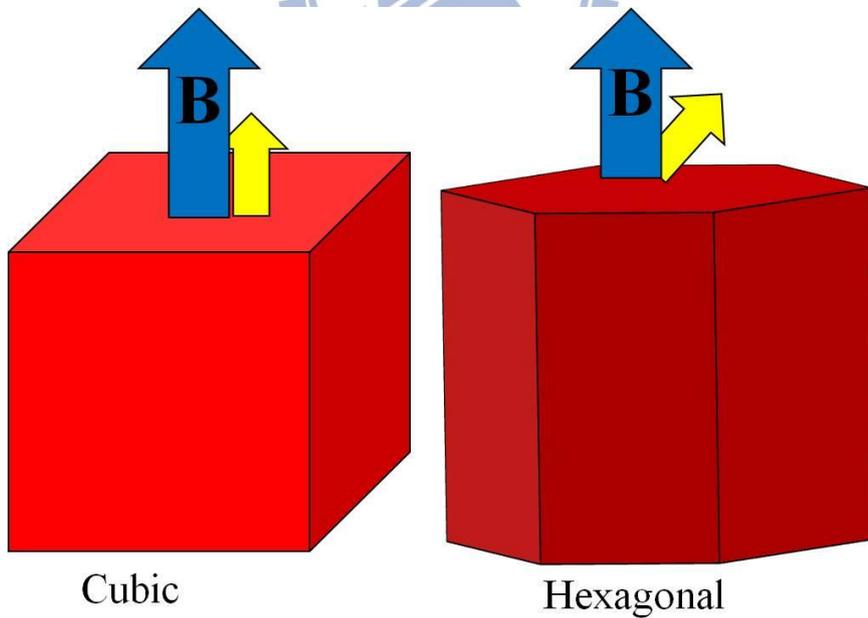


圖 3-19 晶格結構與空間異向性影響矯頑場大小示意圖

表 3-3 各相奈米線 SQUID 量測結果與單位體積最大飽和磁化量

	$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$	Ni_3Si	Ni_2Si
M_s at 2K(memu)	1.75	0.68	0.64
H_c at 2k(oe)	169.5	1015	409
M_s at 300K(memu)	0.51	0.41	0.34
H_c at 300k(oe)	172	172	181
Max M_s per unit volum(emu/cm^3)	12.8	3.68	2.28

*Ni:484 emu/cm^3



4. 結論與未來展望

4-1 結論

藉由載流氣體(Ar)將前驅物(氯化鎳)以 CVD 的方式傳遞到水平三區加熱式爐管後方基板放置處反應，成功製備出單晶鎳矽化物奈米線(Ni_2Si 、 Ni_3Si 、 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$)。改變試片區加熱溫度，奈米線的穩定相也隨之改變。藉由改變壓力、持溫時間與載流氣體的參數大小，探討了奈米線成長的機制與表面形貌之改變。隨著溫度的升高，先在基板形成了 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 相的薄膜。隨著溫度升高至 300-400°C 區間，穩定相藉由擴散的方式，逐漸由 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 轉變為 NiSi (orthorhombic)。隨後，在試片表面反應鎳金屬層厚度不足的地方，由 $\text{Si}(111)$ 上反應成長出 hexagonal 結構之 NiSi 薄膜與團塊，並在特定的腔體壓力範圍下(9-12torr)， Ni 擴散進入該團塊或薄膜，與 NiSi 進行反應形成 Ni_2Si 晶粒並達到過飽和析出，自催化成長出良好長寬比之單晶 $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 奈米線。過高的腔體壓力則會造成反應物氣體分子與基板碰撞頻率過高，在表面易聚成顆粒或是團塊物而非奈米線的型態。由可能的反應方程式來看，過高的壓力也會造成方程式趨向反應生成 $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 之路徑，同樣會產生過多孕核點。改變載流氣體流量的實驗當中，發現了由於矽化物成長速度在相同溫度下為定值，因此便會在與奈米線成長的垂直方向，有矽化物過飽和析出成長，產生樹枝狀結構。改變不同的持溫時間則導致了奈米線在試片表面的密度：持溫時間短，奈米線生成面積小、密度低；持溫時間拉長，則基板上奈米線密度較高。

電性量測方面， Ni_3Si 與 Ni_2Si 具有相對低的電阻率。三者鎳矽化物在場發射特性方面均有相當大的場發射增強因子，是良好的場發射材料。磁性量測方面，三者均展現了典型的鐵磁性材料特性。但由於晶格結構不同與磁學異向性，造成了立方晶體結構的 Ni_3Si 有相當高的矯頑磁場。至於六方晶體的 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 與 Ni_2Si ，則因為 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 在單位晶格中含有相對較高鎳原子比例，因此單位體積磁化率方面較 Ni_2Si 高。

4-2 未來展望

延伸本研究，藉由改變前驅物含量或者實驗參數製備出鎳矽化物其餘各種穩定相如電阻率目前已知最低的 NiSi 與其他相如 Ni₅Si₂ 和 Ni₃Si₂ 等。並探討磁性與場發射等性質方面，是否優於本研究中所探討的三相。

近年來，三元以上穩定存在的奈米線如 Fe_{1-x}Co_xSi 已被發現具有相當高的巨磁阻效應^[19]。此外，矽化鈷奈米線中摻雜鍍金屬摻雜濃度改變對磁性的影響也被開發與探討^[50]。因此，嘗試在鎳矽化物當中摻雜其餘帶磁性之元素如 Fe、Co 與 Ge 等，並改變其前驅物混合比例，以達到不同摻雜濃度並針對其磁性與電性改變，作深入的探討。此外，同軸成長(co-axial)與核心-外層(core-shell)不同元素或者相的奈米結構，也是近年來興起的熱門奈米材料^[51]。單一奈米線包含多種不同相所組成也已經被研究與開發。如果能由相對的簡易製程例如 CVD 成功製備，勢必將提升該異相結構之應用的廣度與深度。



參考文獻

1. Wagner, R. S. a. E., W.C., Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4*(5), 89-90.
2. Morales, A. M.; Lieber, C. M., A Laser Ablation Method for The Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires. *Science* **1998**, *279* (5348), 208-211.
3. Shi, W. S.; Zheng, Y. F.; Peng, H. Y.; Wang, N.; Lee, C. S.; Lee, S. T., Laser Ablation Synthesis and Optical Characterization of Silicon Carbide Nanowires. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83* (12), 3228-3230.
4. Dai, Z. R.; Pan, Z. W.; Wang, Z. L., Novel Nanostructures of Functional Oxides Synthesized by Thermal Evaporation. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13* (1), 9-24.
5. Wu, X. C.; Song, W. H.; Huang, W. D.; Pu, M. H.; Zhao, B.; Sun, Y. P.; Du, J. J., Simultaneous Growth of Alpha-Si₃N₄ and Beta-SiC Nanorods. *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36* (5-6), 847-852.
6. Park, J. H.; Choi, Y. J.; Park, J. G., Synthesis of ZnO Nanowires and Nanosheets by an O₂-Assisted Carbothermal Reduction Process. *Journal of Crystal Growth* **2005**, *280* (1-2), 161-167.
7. Song, Y. P.; Jin, S., Synthesis and Properties of Single-Crystal Beta(3)-Ni₃Si Nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (17), 173122.
8. Seo, K.; Varadwaj, K. S. K.; Mohanty, P.; Lee, S.; Jo, Y.; Jung, M.-H.; Kim, J.; Kim, B., Magnetic Properties of Single-Crystalline CoSi Nanowires. *Nano Lett.* **2007**, *7* (5), 1240-1245.
9. Ham, M.-H.; Lee, J.-W.; Moon, K.-J.; Choi, J.-H.; Myoung, J.-M., Single-Crystalline Ferromagnetic Mn₄Si₇ Nanowires. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (19), 8143-8146.
10. Song, Y.; Schmitt, A. L.; Jin, S., Ultralong Single-Crystal Metallic Ni₂Si Nanowires with Low Resistivity. *Nano Lett.* **2007**, *7* (4), 965-969.
11. Ashfold, M. N. R.; Ye, S.; Ndifor-Angwafor, N. G.; Riley, D. J., Synthesis and Photoluminescence of Ultra-thin ZnO Nanowire/Nanotube Arrays Formed by Hydrothermal Growth. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *431* (4-6), 352-357.
12. Zhang, Y. X.; Li, G. H.; Jin, Y. X.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Zhang, L. D., Hydrothermal Synthesis and Photoluminescence of TiO₂ Nanowires. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *365* (3-4), 300-304.
13. Pei, L. Z.; Zhao, H. S.; Tan, W.; Yu, H. Y.; Chen, Y. W.; Fan, C. G.; Zhang, Q.-F., Smooth Germanium Nanowires Prepared by a Hydrothermal Deposition Process. *Materials Characterization* **2009**, *60* (11), 1400-1405.

14. Liu, Z. P.; Yang, Y.; Liang, J. B.; Hu, Z. K.; Li, S.; Peng, S.; Qian, Y. T., Synthesis of Copper Nanowires via A Complex-Surfactant-Assisted Hydrothermal Reduction Process. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (46), 12658-12661.
15. Wang, Z. H.; Liu, J. W.; Chen, X. Y.; Wan, J. X.; Qian, Y. T., A Simple Hydrothermal Route to Large-scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires. *Chemistry-a European Journal* **2004**, *11* (1), 160-163.
16. Xiang, B.; Wang, Q. X.; Wang, Z.; Zhang, X. Z.; Liu, L. Q.; Xu, J.; Yu, D. P., Synthesis and Field Emission Properties of TiSi₂ Nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (24), 243103.
17. Lin, H. K.; Tzeng, Y. F.; Wang, C. H.; Tai, N. H.; Lin, I. N.; Lee, C. Y.; Chiu, H. T., Ti₅Si₃ Nanowire and Its Field Emission Property. *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (7), 2429-2431.
18. Schmitt, A. L.; Bierman, M. J.; Schmeisser, D.; Himpsel, F. J.; Jin, S., Synthesis and Properties of Single-Crystal FeSi Nanowires. *Nano Lett.* **2006**, *6* (8), 1617-1621.
19. Schmitt, A. L.; Higgins, J. M.; Jin, S., Chemical Synthesis and Magnetotransport of Magnetic Semiconducting Fe_(1-x)Co_(x)Si Alloy Nanowires. *Nano Lett.* **2008**, *8* (3), 810-815.
20. Lavoie, C.; d'Heurle, F. M.; Detavernier, C.; Cabral, C., Towards Implementation of A Nickel Silicide Process For CMOS Technologies. *Microelectron. Eng.* **2003**, *70* (2-4), 144-157.
21. Maszara, W. P., Fully Silicided Metal Gates for High-performance CMOS Technology: A review. *Journal of the Electrochemical Society* **2005**, *152* (7), G550-G555.
22. Lee, C. Y.; Lu, M. P.; Liao, K. F.; Wu, W. W.; Chen, L. J., Vertically Well-Aligned Epitaxial Ni₃₁Si₁₂ Nanowire Arrays with Excellent Field Emission Properties. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93* (11), 113109.
23. Lee, C. Y.; Lu, M. P.; Liao, K. F.; Lee, W. F.; Huang, C. T.; Chen, S. Y.; Chen, L. J., Free-Standing Single-Crystal NiSi₂ Nanowires with Excellent Electrical Transport and Field Emission Properties. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (6), 2286-2289.
24. Meyer, B.; Gottlieb, U.; Laborde, O.; Yang, H. S.; Lasjaunias, J. C.; Sulpice, A.; Madar, R., Intrinsic Properties of NiSi. *Journal of Alloys and Compounds* **1997**, *262*, 235-237.
25. Wu, Y.; Xiang, J.; Yang, C.; Lu, W.; Lieber, C. M., Single-Crystal Metallic Nanowires and Metal/Semiconductor Nanowire Heterostructures. *Nature* **2004**, *430* (6995), 61-65.
26. Weber, W. M.; Geelhaar, L.; Graham, A. P.; Unger, E.; Duesberg, G. S.; Liebau, M.; Pamler, W.; Cheze, C.; Riechert, H.; Lugli, P.; Kreupl, F., Silicon-Nanowire

Transistors with Intruded Nickel-Silicide Contacts. *Nano Lett.* **2006**, *6* (12), 2660-2666.

27. Dong, L. F.; Bush, J.; Chirayos, V.; Solanki, R.; Jiao, J.; Ono, Y.; Conley, J. F.; Ulrich, B. D., Dielectrophoretically Controlled Fabrication of Single-Crystal Nickel Silicide Nanowire Interconnects. *Nano Lett.* **2005**, *5* (10), 2112-2115.

28. Lu, K. C.; Wu, W. W.; Wu, H. W.; Tanner, C. M.; Chang, J. P.; Chen, L. J.; Tu, K. N., *in-situ* Control of Atomic-Scale Si Layer with Huge Strain in The Nanoheterostructure NiSi/Si/NiSi through Point Contact Reaction. *Nano Lett.* **2007**, *7* (8), 2389-2394.

29. Wu, W. W.; Lu, K. C.; Wang, C. W.; Hsieh, H. Y.; Chen, S. Y.; Chou, Y. C.; Yu, S. Y.; Chen, L. J.; Tu, K. N., Growth of Multiple Metal/Semiconductor Nanoheterostructures through Point and Line Contact Reactions. *Nano Lett.* **2010**, *10* (10), 3984-3989.

30. Decker, C. A.; Solanki, R.; Freeouf, J. L.; Carruthers, J. R.; Evans, D. R., Directed Growth of Nickel Silicide Nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (8), 1389-1391.

31. Joondong, K.; Anderson, W. A.; Young-Joo, S.; Gi Bum, K., Self-Assembled Nanobridge Formation and Spontaneous Growth of Metal-induced Nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (25), 253101.

32. Kang, K.; Kim, S. K.; Kim, C. J.; Jo, M. H., The Role of NiOx Overlayers on Spontaneous Growth of NiSix Nanowires from Ni Seed Layers. *Nano Lett.* **2008**, *8* (2), 431-436.

33. Kim, J.; Shin, D. H.; Lee, E. S.; Han, C. S.; Park, Y. C., Electrical Characteristics of Single and Doubly Connected Ni Silicide Nanowire Grown by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (25), 253103.

34. Chen, S. Y.; Chen, L. J., Self-assembled Epitaxial NiSi₂ Nanowires on Si(001) by Reactive Deposition Epitaxy. *Thin Solid Films* **2006**, *508* (1-2), 222-225.

35. Rahman, M. A.; Osipowicz, T.; Chi, D. Z.; Wang, W. D., Observation of A New Kinetics to Form Ni₃Si₂ and Ni₃₁Si₁₂ Silicides At Low Temperature (200 degrees °C). *Journal of the Electrochemical Society* **2005**, *152* (12), G900-G902.

36. Dong-Joo, K.; Jin-Kyeong, S.; Mi-Ri, L.; Jung-Hwan, H.; Gil-Sung, K.; Ohgai, T.; Sang-Kwon, L., Ferromagnetic Nickel Silicide Nanowires for Isolating Primary CD4⁺T Lymphocytes. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100* (16), 163703.

37. Kim, J.; Shin, Y. H.; Yun, J. H.; Han, C. S.; Hyun, M. S.; Anderson, W. A., A Nickel Silicide Nanowire Microscopy Tip Obtains Nanoscale Information. *Nanotechnology* **2008**, *19* (48), 485713.

38. Zhang, H. L.; Li, F.; Liu, C.; Cheng, H. M., The Facile Synthesis of Nickel Silicide Nanobelts and Nanosheets and Their Application in Electrochemical Energy

- Storage. *Nanotechnology* **2008**, *19* (16), 165606.
39. 汪建民, 材料分析. 中國材料科學學會, 新竹市 **1998**.
40. 許樹恩、吳泰伯, X光繞射原理與材料結構分析. 中國材料科學學會, 新竹市.
41. 楊鴻昌 "超導量子干涉儀" 科儀新知 第 62 期(第 12 卷第 6 期), 72-79 頁, 1991
42. Han-Wei, W., Synthesis and Characterization of Si-Based and Nickel Silicide Nanostructure. *Thesis of Doctor of National Ting Hua University* **2007**, P.51-62.
43. d'Heurle, F.; Petersson, C. S.; Baglin, J. E. E.; Laplaca, S. J.; Wong, C. Y., Formation of Thin-films of NiSi - Metastable Structure, Diffusion Mechanisms in Intermetallic Compounds. *J. Appl. Phys.* **1984**, *55* (12), 4208-4218.
44. Gulians, E. A.; Anderson, W. A.; Guo, L. P.; Gulians, V. V., Transmission electron microscopy study of Ni silicides formed during metal-induced silicon growth. *Thin Solid Films* **2001**, *385* (1-2), 74-80.
45. Toman, K., The Structure of NiSi. *Acta Cryst.* **1951**, *4*, 462-464.
46. Foll, H.; Ho, P. S.; Tu, K. N., Transmission Electron-Microscopy of The Formation of Nickel Silicides. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties* **1982**, *45* (1), 31-47.
47. Seo, K.; Lee, S.; Yoon, H.; In, J.; Varadwaj, K. S. K.; Jo, Y.; Jung, M.-H.; Kim, J.; Kim, B., Composition-Tuned ConSi Nanowires: Location-Selective Simultaneous Growth along Temperature Gradient. *Acs Nano* **2009**, *3* (5), 1145-1150.
48. Zhang, Z.; Lu, J.; Hellstrom, P. E.; Ostling, M.; Zhang, S. L., Ni₂Si nanowires of extraordinarily low resistivity. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (21).
49. Kittl, J. A.; Pawlak, M. A.; Lauwers, A.; Demeurisse, C.; Opsomer, K.; Anil, K. G.; Vrancken, C.; van Dal, M. J. H.; Veloso, A.; Kubicek, S.; Absil, P.; Maex, K.; Biesemans, S., Work Function of Ni Silicide Phases on HfSiO_N and SiO₂: NiSi, Ni₂Si, Ni₃₁Si₁₂, and Ni₃Si Fully Silicided Gates. *Ieee Electron Device Letters* **2006**, *27* (1), 34-36.
50. Tsai, C.-I.; Yeh, P.-H.; Wang, C.-Y.; Wu, H.-W.; Chen, U.-S.; Lu, M.-Y.; Wu, W.-W.; Chen, L.-J.; Wang, Z.-L., Cobalt Silicide Nanostructures: Synthesis, Electron Transport, and Field Emission Properties. *Crystal Growth & Design* **2009**, *9* (10), 4514-4518.
51. Lin, Y.-C.; Chen, Y.; Xu, D.; Huang, Y., Growth of Nickel Silicides in Si and Si/SiO_x Core/Shell Nanowires. *Nano Lett.* **2010**, *10* (11), 4721-4726.