

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

探索氧化鋅奈米線元件在不同電極尺度下  
的電性傳輸

Contact Electrode Influences on Electrical  
Properties of ZnO Nanowire Devices

研究生:謝凱力

指導教授:簡紋濱 教授

中華民國一零一年六月

# 探索氧化鋅奈米線元件在不同電極尺度下的電性傳輸

學生:謝凱力

指導教授:簡紋濱 教授

國立交通大學電子物理研究所

## 摘要

隨著元件尺度的縮小，介面所產生的接點電阻會逐漸主導元件的電性，本篇論文我們將探討當尺度更進一步縮小至奈米級時，蕭特基接觸有何改變，並與本質氧化鋅的傳輸做比較。

在本次實驗中我們設計兩種類型的元件來探討不同類型的傳輸模式，兩種元件皆使用直徑約為 70 nm 的氧化鋅奈米線，經過 450~550 °C 高溫退火 24 小時以增加其氧缺陷並提高導電率。第一種類型是直接將氧化鋅奈米線在矽基板上製成兩點量測之元件，並將此種元件稱為氧化鋅奈米元件，而第二種類型則是利用金奈米線作為電極去交疊氧化鋅奈米線，並在兩奈米線上外加電極製成元件，稱為金奈米線電極元件，此種元件的接觸面積可以縮減至約五千平方奈米的數量級，以達到我們想觀察小接面的電性傳輸行為的目的。兩種元件可分別探討氧化鋅奈米線的本質傳輸情形與奈米尺寸接點電阻之情形，量測各溫度的電流-電壓曲線，對兩者進行分析。

氧化鋅奈米線元件的傳輸行為，可以使用熱活化傳輸理論與變程跳躍傳輸理論電導並聯的模型來擬合，在高溫時由熱活化傳輸主導，低溫時由三維變程跳躍傳輸主導，若活化能越低則要在越低溫的狀態下才能觀察到三維變程跳躍主導的情形。

金奈米線電極元件，為一由蕭特基界面主導的之元件，可由各溫度的電流-電壓曲線以熱離子發射理論以及蕭特基效應擬合，進而觀測到其位障大小以及位障隨電壓增大而減小的蕭特基效應，所得到之位障約為 20 meV 再將所得到之位障大小對電壓作圖，再根據熱離子發射理論，可使用蒙地卡羅法求出其理想位障高度以及摻雜濃度。

# Contact Electrode Influences on Electrical Properties of ZnO Nanowire Devices

Student: Kai-Li Hsieh

Advisor: Prof. Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

The electron transport in ZnO nanowires and the nanoscale metal/semiconductor interface are studied from analyses of temperature-dependent current-voltage behaviors in the temperature range from 30 to 300 K. In this study, 70 nm-diameter ZnO nanowires were used for device fabrication. By using electron-beam lithography, we fabricated one kind of devices having two Ohmic-contact electrodes on ZnO nanowires to study electron transport. We found that the integrated models of thermal activation and three-dimensional variable range hopping fit our data properly. One of the two models dominates either at high or low temperature. On the other hand, Au nanowire instead of an electron-beam deposited metal electrode is used as another metal electrode on ZnO nanowire to study the interface effect on nanoscale. The nanoscale contact effect is similar to Schottky type contact and it can be explained by thermionic emission theory while, through our data analyses, it reveals an unexpectedly low Schottky barrier. The barrier height modulation at various applied voltages may be owing to the image-force correction. Through fitting to our data, the contact area between Au and ZnO nanowires, and the carrier concentration of ZnO nanowire can be evaluated. Moreover, we found that the effective barrier height decreases with a decrease of the nanoscale contact area.

# 致謝

碩士兩年來受到很多人的照顧，需要感謝的人很多，首先要感謝老師這兩年來的指導與照顧，也要感謝歐爺、楊博在碩一初期教導我實驗態度以及方法，再來要感謝王博願意陪我討論一些有的沒有的，以及總是能提供豐富背景知識以及補刀的彥甫，還有總是帶起實驗室討論的湯學姊，為我們實驗室注入很多的活力，最後要感謝在這一路下來一直給予我建議以及指導的邱博，謝謝你教會我很多做事的態度以及方法。

還有也要感謝已經畢業的學長姐，像是很帥很帥的光華，喜歡 DIY 的強者小沙，大聲公的張加欣，愛團購的李雅琪，很靦腆的包學長，前無古人後無來者的陳昶廷，以及實驗室新血的學弟妹們，沒有光華帥還是很帥的宥勳，碩一領導者的政杰，總是很慌張的 Mac，漸漸活潑的學妹真旭，戰神承芳，踐踐的阿峰，研究&電玩組的一軍跟威佐。

再來是一路陪我奮戰過來的碩二夥伴，人帥真好的古明明，熱愛網拍的珮晴，總是很有話可以講的凱迪，謝謝你們陪我一起奮鬥了這兩年，希望大家都可以因為這兩年的經歷而讓自己的人生過的更好。

最後要謝謝爸爸媽媽一路的支持，以及哥哥從小的照顧，以及從小照顧我到大的外公外婆，謝謝你們一路扶持我到現在，另外還有許多帶給我歡笑的朋友，不論是酒友、牌咖，一起看妹的夥伴，一起談八卦的友人，謝謝你們！

# 目錄

中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	II
致謝 .....	III
目錄 .....	IV
圖表目錄 .....	VI
第一章 緒論 .....	1
1-1 半導體材料 .....	1
1-2 研究動機 .....	2
第二章 文獻回顧 .....	3
2-1 氧化鋅基本特性 .....	3
2-1-1 氧化鋅基本特性 .....	3
2-2 氧化鋅材料的應用 .....	4
2-2-1 光電材料的應用 .....	4
2-2-2 感測元件的應用 .....	5
2-3 氧化鋅元件的電性傳輸研究 .....	5
2-3-1 熱活化傳輸現象(Thermal activation transport) .....	6
2-2-2 變程跳躍傳輸(Variable-range-hopping) .....	7
2-2-3 蕭特基接觸(Schottky contact) .....	10
2-2-4 奈米級蕭特基接觸(Nano Schottky contact) .....	11
第三章 實驗理論 .....	16
3-1 熱活化傳輸(Thermal activation transport) .....	16
3-2 變程跳躍傳輸(Variable range hopping) .....	17

3-3 蕭特基接觸(Schottky contact).....	20
第四章 實驗 .....	26
4-1 儀器介紹 .....	26
4-1-1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electrons Microscope , SEM) .....	26
4-1-2 電子束微影技術.....	29
4-1-3 熱蒸鍍機 ( Thermal evaporator ) .....	30
4-1-4 低溫致冷器 ( Cryostat ) .....	31
4-1-5 濺鍍機(Sputter).....	32
4-1-6 高溫加熱爐系統(Annealing system) .....	32
4-2 實驗步驟.....	33
4-2-1 氧化鋅奈米線的製備.....	33
4-2-2 氧化鋅奈米線元件製程.....	34
4-2-2 氧化鋅奈米線元件的量測.....	37
第五章 結果與討論 .....	38
5-1 氧化鋅奈米線元件觀察 .....	38
5-2 金屬電極對元件之影響 .....	40
5-3 氧化鋅奈米線元件之電流-電壓圖的比較 .....	42
5-4 本質氧化鋅奈米線分析 .....	44
5-5 蕭特基接觸分析 .....	47
第六章 結論 .....	51
參考文獻 .....	53

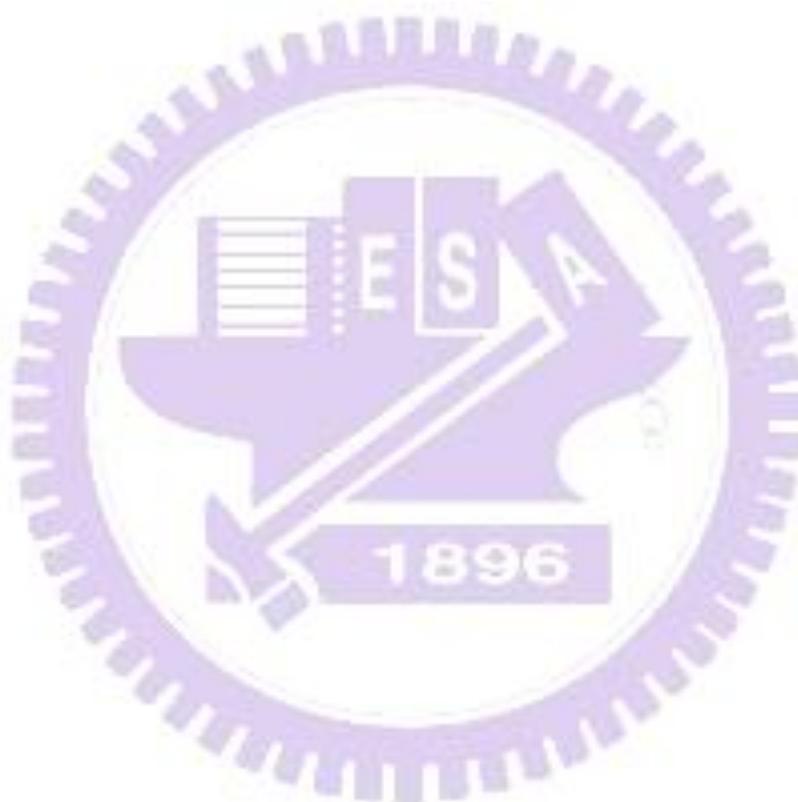
# 圖表目錄

圖 2-1 氧化鋅結構示意圖[9] .....	3
圖 2-2 (a)、(b)、(C)紫外光照射氧化鋅奈米線其電流反應的比較圖[4] .....	5
圖 2-3 氧化鋅奈米線元件電阻率與溫度倒數之關係圖[5] .....	6
圖 2-4 為氧化鋅元件在各氣體下的量測情形[5] .....	6
圖 2-5(a)氧化鋅奈米線元件在不同溫度下的電流-電壓圖，附圖為在更大電壓區間下的量測結果(b)以熱活化傳輸理論進行分析的圖形其活化能約為 100 meV。[15].....	7
圖 2-6 利用聚焦離子束鍍上鉑電極的氧化鋅元件 SEM 圖[6] .....	7
圖 2-7(a)電阻率對溫度的量測結果(b)熱活化傳輸模型的擬合情形(c)一維變程跳躍傳輸的擬合情形[6].....	8
圖 2-8(a) 氧化鋅奈米線元件在不同溫度下的電流-電壓圖，插圖為熱離子放射分析之圖形(b)以變程跳躍傳輸進行分析的零點電阻對溫度平方根倒數關係圖，其插圖為該團隊對樣品接觸面情形的推論。[15].....	9
圖 2-9(a) 氮化鎵奈米線在各溫度下的電流-電壓曲線(b)電流取自然對數對電壓開四次方根之倒數做圖。[7].....	10
圖 2-10(a)各固定電壓下熱離子放射傳輸分析圖 (b)等效位障高度對其對應的電壓圖[7] .....	11
圖 2-11 實線為在大尺度下位障的分布情形，虛線為利用波松方程解出的位障分布，利用不同的介電常數的絕緣層以及絕緣高度來可以分別得到(a)小尺度效應明顯的位障分布(b)小尺度效應小於靜電感應效應的位障分布。[8] .....	12
圖 2-12 (a)二極體大小對位障厚度的關係(b)二極體大小對位障分布的關係[16].....	13
圖 2-13(a)不同摻雜濃度下，穿隧效應與熱離子發射對電導的貢獻受尺度影響的情形(b)不同尺度的電極，其電流-電壓關係圖。[16] .....	13
圖 2-14(a)在大尺度下不同尺度(b)在小尺度下不同接觸面積的電流-電壓曲線[17] .....	14
圖 2-15 裸氧化鋅奈米線(a)量測結構示意圖(b)電流-電壓關係圖[18] .....	15
圖 2-16 金異質結構之氧化鋅奈米線(a)量測結構示意圖(b)電流-電壓關係圖 .....	15
圖 3.1 (a) 平均自由程 $l$ 的擴展態波函數；(b) 侷域化長度 $\xi$ 的侷域態波函數。[22].	18
圖 3.2 定域態間跳躍過程示意。 .....	19
圖 3.3 金屬與 n 型半導體的能態分布[19]。 .....	21

圖 3.4 金屬與 n 型半導體接觸後的理想能態分布[19]。 .....	21
圖 3.5 金屬與 n 型半導體接觸在逆向偏壓下理想的能態分布[19] .....	22
圖 3.6 金屬與 n 型半導體接觸在順向偏壓下理想的能態分布[19]。 .....	22
圖 3.7 對蕭特基效應修正後金屬與 n 型半導體於順向偏壓下的能態[25].....	23
圖 4.1 電子束撞擊樣品的反應關係圖 .....	26
圖 4.2 掃描式電子顯微鏡結構圖。 [26].....	27
圖 4.2 熱游離 (a) 與場發射;(b) 的電子槍結構圖。 [26].....	28
圖 4.4 甲基異丁基酮與異丙醇不同比例下解析度的情況。 [27].....	30
圖 4.5 熱蒸鍍機腔體結構。 [28].....	31
圖 4.6 低溫致冷器結構圖。 [28].....	31
圖 5.1(a)氧化鋅奈米線元件(b)金奈米線電極元件 SEM 圖 .....	38
圖 5-2 氧化鋅奈米線在(a)550 °C(b)500 °C溫度下退火後的形貌。 .....	39
圖 5-3 氧化鋅奈米線元件示意圖及其參數列表。 .....	39
圖 5-4(a)鉑電極(b)鈦/金電極 兩點與四點量測之比較 .....	40
圖 5-5 曝氧環境下電阻對時間的關係圖 .....	41
圖 5-6 曝大氣環境下電阻對時間的關係圖 .....	41
圖 5-7 各元件在不同溫度下的電流-電壓圖 .....	43
圖 5-8 氧化鋅奈米線元件與金奈米線電極元件之(a)不同溫度下的電流電壓圖與(b)零點 電阻對溫度倒數的關係圖 .....	43
圖 5-9 氧化鋅本質傳輸行為機制的示意圖[30] .....	44
圖 5-10 為氧化鋅本質傳輸行為之擬合結果 .....	45
圖 5-11 經由蒙地卡羅法所得到之參數列表 .....	45
圖 5-12 各組樣品(a)平均跳躍能量(b)活化能對溫度關係圖 .....	46
圖 5-13 各樣品在低溫強場下的分析圖 .....	46
圖 5-14 各樣品在低溫強場分析的參數表 .....	46
圖 5-15 蕭特基接觸電性曲線分析圖 .....	48
圖 5-16 外加偏壓所對應之等效位障高度 .....	48
圖 5-17 由擬合所得之蕭特基位障以及施子摻雜濃度 .....	49

圖 5-19 理想因子的分析圖 .....49

圖 5-20 氧化鋅奈米元件的電性曲線以熱離子放射理論驗證所得關係圖 .....50



# 第一章 緒論

## 1-1 半導體材料

隨著科技的發展，各式各樣的電子產品以創造更便利的生活的姿態出現在人們眼中，不論是平面顯示器、感測器、太陽能電池，發光二極體(light emitting diode, LED)等都看的見半導體的身影，有越來越多科學家投入對半導體的研究中，為了開發更優良的產品來滿足人們對科技的需求。

光電產業喜歡使用III-V族半導體作為材料，因為這種類型的半導體多為直接能隙(direct bandgap)，電子的躍升不需要藉由聲子，光電之間的轉換效率較高，而氧化鋅為少數在II-VI族中的直接能隙半導體，其具備寬能隙(約 3.37 eV)，適用紫外光的光電元件中，可見光區的透光率高，適用於太陽能面板；高激子束縛能(exciton binding energy)(約 60 meV)，在室溫下穩定，適合用於室溫短波長光電元件，而其製程溫度較低也使得可應用於其他基板上，更提高了其應用性。氧化鋅材料對於外在環境中的氧氣相當敏感，電性會隨之產生改變，又可以藉由照射紫外光脫氧，常被用於與此種特性相關之感測器，如紫外光感測器、真空感測器、酒精感測器等[1-4]。

許多研究團隊設計不同的實驗來探討，本質氧化鋅中的電子傳輸性質，常見理論有熱活化傳輸理論[5]，不同維度下的變程跳躍傳輸理論[6]，也有團隊將研究的重心放在氧化鋅與金屬間的界面性質，常見的理論為熱離子放射理論[7]、以及當蕭特基界面被縮至奈米級時的電子傳輸行為的改變[8]。

## 1-2 研究動機

近來年電子產品的微型化，使得產業對元件尺寸縮小的要求增高，然後元件尺寸的縮小勢必會提高其金屬與半導體接觸電阻隊元件的影響，為了能控制接觸所產生的影響，能更穩定製成出微小尺寸的元件，我們必須更加了解接觸面會對電性傳輸產生什麼改變，有相當多學者投入接觸面尺寸對電流-電壓特性影響之研究，利用在不同溫度下量測電流-電壓來分析其傳輸性質。

為了能更加瞭解氧化鋅之傳輸性質，本實驗將分為兩部分，一為使用圓柱形氧化鋅奈米線製成元件進行量測，藉以觀察其本質氧化鋅之傳輸性質，二為利用金奈米線作為一端電擊交疊氧化鋅奈米線，製作去奈米級接觸面積之元件，探討在小尺寸下的傳輸行為會產生何種變化，對照兩種類型的元件我們應該可以更加瞭解氧化鋅奈米線的傳輸性質。

## 第二章 文獻回顧

本章節介紹論文中所提及的氧化鋅基本特性以及其應用，專注在其電性量測的傳輸做介紹，並對其相關的理論作介紹，最後在我們感興趣的奈米級的接觸上做討論。

### 2-1 氧化鋅基本特性

氧化鋅因其材料特性而在光電產業中備受青睞，本節將介紹其基本特性，並在下一章節以其應用作為接續。

#### 2-1-1 氧化鋅基本特性

氧化鋅為無機材料，屬於II-VI族化合物半導體，不溶於水，但可溶於酸鹼溶液，室溫下為白色，高溫時則呈現為淡黃色且有極佳的熱穩定性，熔點為 $1975\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，除了半導體的應用外，也作為添加劑於塑膠、陶瓷、顏料、藥品中。

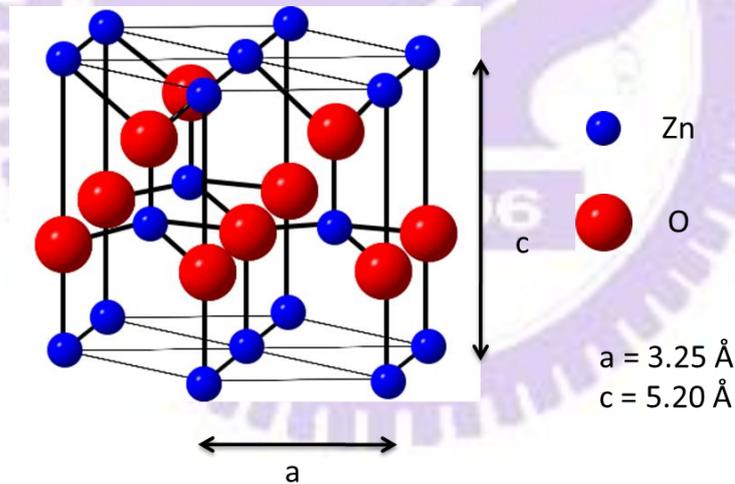


圖 2-1 氧化鋅結構示意圖[9]

氧化鋅一般為六方晶系的黃銅礦結構(hexagonal wurtzite structure)，晶格結構如圖 2.1，a 軸為  $3.25\text{ \AA}$ ，c 軸為  $5.20\text{ \AA}$ ，密度為  $5.605\text{ gcm}^{-3}$ ，就物理特性而言，氧化鋅為II-VI族中少數的直接能隙材料，室溫下能隙約為  $3.37\text{ eV}$ [10]，高能隙的特性引起高度的注意，將其應用在藍光、紫外光之光電元件上，激子束縛能(exciton binding energy)約  $60\text{ meV}$ [3]相較室溫熱能  $25.8\text{ meV}$  大，所以激子在室溫環境下相當穩定，激子狀態

的穩定，讓氧化鋅可以在高溫下仍維持高效能的激子發射。

而氧化鋅在生成的過程中會產生鋅間隙(zinc interstitials)以及氧空缺(oxygen vacancies)根據其缺陷所在之能階不同，鋅間隙為淺層施體(shallow donor)[11]，而氧缺陷為深層施體(deep donor)[12]，氧化鋅通常為 n 型半導體，如果想進一步提高載子濃度可以鋁、鎵、銦等 III 族元素取代鋅原子，另外若在氧化鋅中以氮代替氧原子，則可以產生 p 型半導體，但是摻雜的效率不佳，使得所產生的電洞不足以顯現 p 型半導體的傳輸特性。[1]

## 2-2 氧化鋅材料的應用

氧化鋅的高直接能隙與高激子束縛能，以及其製程上成本相較低廉，應用廣，所以在光電產業上備受青睞，以下就以光電材料以及感測元件為主做介紹。

### 2-2-1 光電材料的應用

氧化鋅本身擁有相當優良的光性，為直接能隙，電子躍升時不需要吸收或放出聲子，且為高能隙(3.37 eV)，所具備的高激子束縛能(60 meV)，使得在室溫時激子發射的機制較氮化鎵(24 meV)更有效率，相當適合被應用在雷射二極體或是紫外光發光元件上，而就製程上而言氧化鋅薄膜可以在 500 °C 以下進行成長，這使得他在成長的機板上多了玻璃、塑膠等等選擇，除了降低了製作成本、塑膠基板也提供了製成可撓性元件的可能性。[1, 2]

透明導電薄膜在光電產業上扮演很重要的腳色，良好的透明導電薄膜需具備在可見光下有高透光率以及低電阻率等條件，氧化鋅的高能隙可以使得可見光不容易不吸收而有著高透光率，而氧化鋅本身為 n 型半導體具備優良的導電性，而在 2003 年 R.L. Hoffman 等人的研究中，製作出的薄膜電晶體(thin-film transistor)有約略 75 % 的透光率，而此種電晶體在可見光下不會產生電子的躍遷影響電晶體的洩極電流(drain current)，具備這些優點，可應用於液晶顯示器上中的顯示元件[13]。

## 2-2-2 感測元件的應用

在 2002 年 H. Kind 等人所發表的論文[4]中表示，氧化鋅對於紫外光(365 nm)有當敏銳的電性反應，他們將氧化鋅奈米線製成做一四點量測的元件後進行實驗，並比較元件在有無照射紫外光下的電性區別如圖 2-2(a)，照光的時候導電率提高好幾個數量級，然後在奈米線的兩段加上一固定偏壓(1V)也使用 Nd:YAG 雷射(532 nm)與紫外光(365 nm)作比較如圖 2-2(b)，發現氧化鋅奈米線只對紫外光產生反應，而照射 Nd:YAG 雷射與無照光時的導電率相差無幾，而 2-2(c)則是一邊控制紫外光的開關，一邊進行量測，可以看出氧化鋅奈米線對紫外光相當敏感。

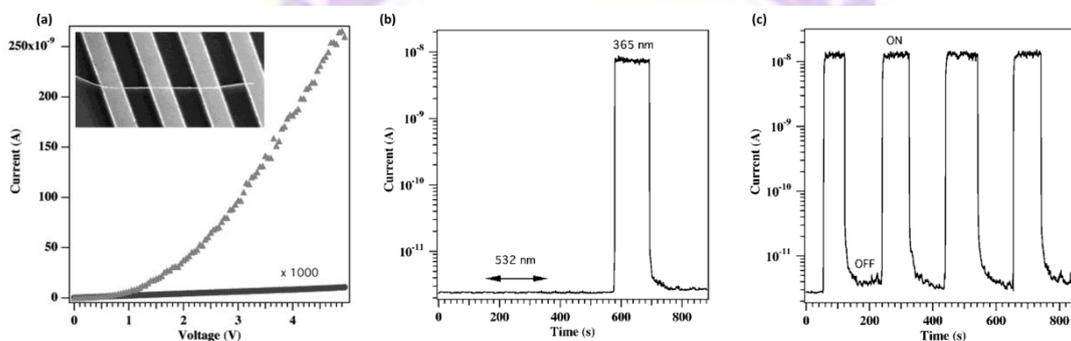


圖 2-2 (a)、(b)、(c)紫外光照射氧化鋅奈米線其電流反應的比較圖[4]

H. Kind 等人也對導電度上升這點做出推論，他們認為氧化鋅在大氣環境下，環境中的氧氣會捕捉奈米線上的電子而在表面形成導電度差的空乏區，使得電阻提高，而紫外光的光子會促使氧化鋅中電子電洞對產生，電洞跟表面的氧離子產生復合，使表面的空乏區消失，而電子則會增加奈米線的導電度，兩者相加使得導電度大幅增加，利用氧化鋅會吸附氧氣的機制，也可以用於偵測酒精[14]上。

## 2-3 氧化鋅元件的電性傳輸研究

氧化鋅在不同外在條件下有著不同的傳輸行為，一般較常見的為熱活化傳輸、與變程跳躍傳輸，以及蕭特基接觸的熱離子發射模型。

## 2-3-1 熱活化傳輸現象(Thermal activation transport)

熱活化傳輸理論常用於說明經摻雜過的半導體的傳輸行為，在 2002 年 Y. W. Heo 等人[5]利用分子束磊晶(molecular beam epitaxy)的方法，在鍍金的氧化鋁基板上成長出直徑約 130 nm 的氧化鋅奈米柱，並利用電子束微影的方式在奈米柱兩端鍍上鋁/鈾/金膜作為電極，並進行量測，然而此種成長方式所得之奈米柱電阻相當高，於是將元件放置於氫氣中做 400°C 的退火處理以增加導電性，並畫出其電阻對溫度導數的關係圖，如圖 2-3，其溫度區間為 25~150 °C

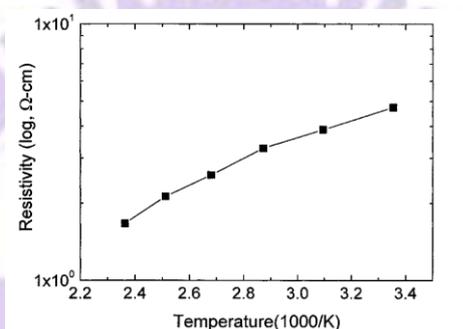


圖 2-3 氧化鋅奈米線元件電阻率與溫度倒數之關係圖[5]

由圖中可發現電阻率與溫度之倒數約為一直線，符合熱活化傳輸之形式(如式 3.7 所示)，由圖求出之活化能約為 89 meV，這結果與一般摻雜生成或氧缺陷所造成之活化能(60 meV)不同，該團隊推論這是因為氫氣的退火使得表面狀況改變，也使得氧化鋅奈米柱元件對於外在環境不再敏感，圖 2-4 為其在不同環境下的量測情形，可看出經過退火處理後的氧化鋅的電性傳輸性質不受外在環境所影響。

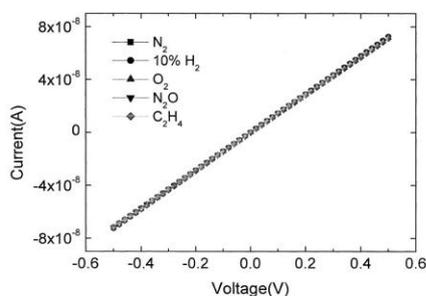


圖 2-4 為氧化鋅元件在各氣體下的量測情形[5]

而在 2007 年 Y. F. Lin 等人[15]將直徑約 40 nm 寬的單晶氧化鋅奈米線撒在長有 400 nm 氧化矽的矽基板上，再藉由電子束微影技術與熱蒸鍍系統在奈米線兩端鍍上鈦/金電極製作成一兩點量測元件，他們發現所製作出的元件可依室溫電阻大小分為兩種類型，其中在室溫下電阻值小( $15\text{ k}\Omega$ )的元件可用熱活化傳輸理論分析，文中該團隊藉由進行不同溫度(300 K~160 K)的電流-電壓量測的結果如圖 2-5(a)去分析其電子傳輸性質，利用將零點電阻對溫度的倒數座圖如圖 2-5(b)中，可觀察出該傳輸行為符合熱活化傳輸的特性(如式 3.7 所示)。

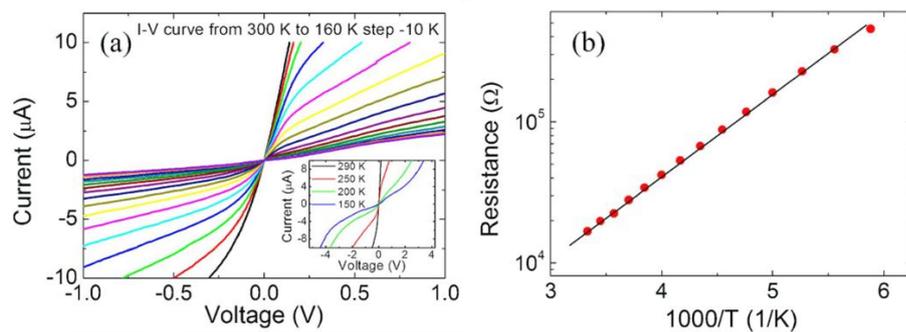


圖 2-5(a)氧化鋅奈米線元件在不同溫度下的電流-電壓圖，附圖為在更大電壓區間下的量測結果(b)以熱活化傳輸理論進行分析的圖形其活化能約為 100 meV。[15]

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

在 2005 年時 Y. J. Ma 等人[6]將利用化學氣相沉積法(chemical vapour deposition, CVD)成長出直徑約 150 nm 的氧化鋅奈米線，並利用聚焦離子束(focus ion beam, FIB)在兩端鍍上鉑電極製成元件圖如 2-6，

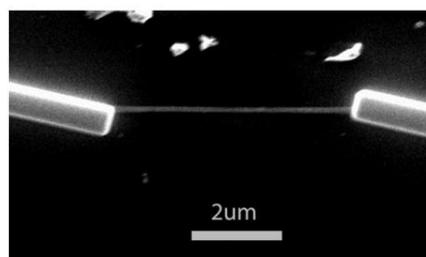


圖 2-6 利用聚焦離子束鍍上鉑電極的氧化鋅元件 SEM 圖[6]

量測在不同溫度下電阻的情形，其量測的範圍從 300 K~6 K，並將其電阻率對溫度作

圖，如圖 2-7(a)，其團隊試圖先以熱活化傳輸理論的模型(如式 3.7 所示)去討論其結果，將電阻率取自然對數並對溫度的倒數做圖得圖 2-7(b)，發現並非如熱活化傳輸理論般成正比關係，低溫區段明顯有所彎曲，與理論不符，而改採用變程跳躍傳輸理論去分析，其模型為  $\rho(T) = \rho_0 \exp(T_0/T)^{\frac{1}{p}}$ ，其中  $T_0$ 、 $p$  為一物質常數，不受溫度改變而影響， $p=d+1$ ， $d$  為電性傳輸的維度，而  $T_0$  會受  $p$  影響，這篇論文中採用一維變程跳躍傳輸理論去分析其電性，將  $p=2$  代入，將電阻率取自然對數對溫度開根號之倒數做圖，如圖 2-7(c)，其圖形約呈現正比關係，其團隊認為在此量測的溫度範圍內，一維變程跳躍傳輸理論相較熱活化傳輸理論更適合描述其傳輸的情形。

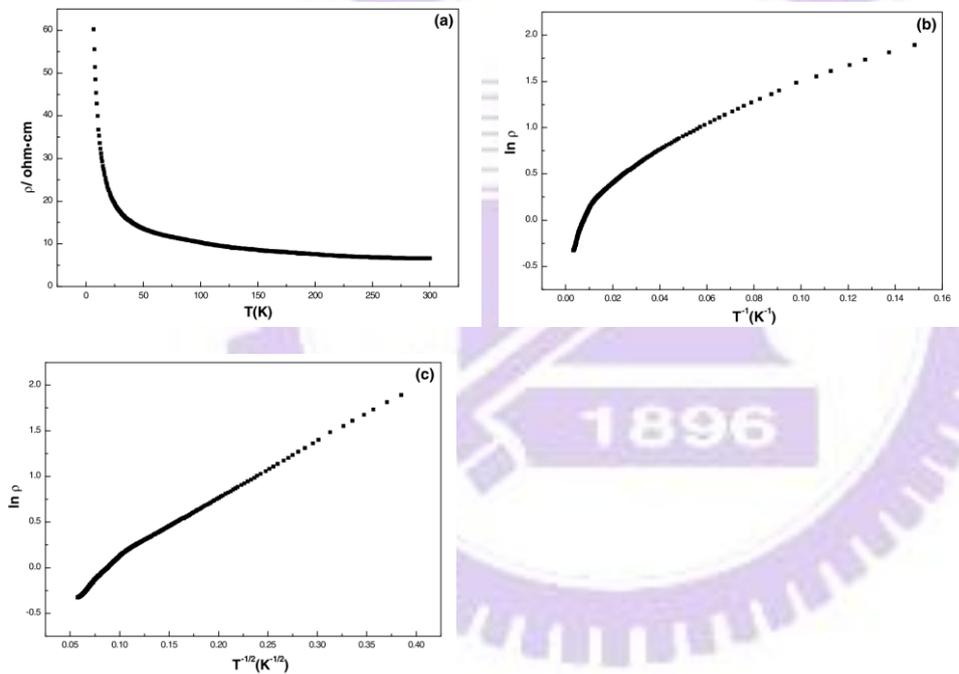


圖 2-7(a)電阻率對溫度的量測結果(b)熱活化傳輸模型的擬合情形(c)一維變程跳躍傳輸的擬合情形[6]

而在 2007 年 Y. F. Lin 等人[15]所製作出的氧化鋅奈米線元件中，發現該團隊根據室溫電阻大小分類為高電阻值(350 k $\Omega$ )元件，其傳輸行為可以變程跳躍傳輸來解釋其傳輸情形，藉由進行不同溫度(300 K~160 K)的電流-電壓量測的結果如圖 2-7(a)去分析其電子傳輸性質，而在 2-8(a)中我們可以觀察初期電流-電壓關係為一非對稱曲線，該團隊以熱離子放射理論對此現象進行分析，發現數據相當符合，並將此元

件特性看成一背對背蕭特基接觸(back-to-back Schottky contact)的模式其等效位障高度約為 100 meV，將零點電阻對溫度平方根的倒數作圖如圖 2-8(b)中，可觀察出該傳輸行為符合變程跳躍傳輸的形式( $R = A \exp(BT^{-1/2})$ )。在論文中推論該元件變程跳躍的傳輸行為，是因為在鈦/金電極以及非單晶排列的氧化鋅表面之間有一不導電層如圖 2-8(b)插圖所示，而電子藉由在此層中進行跳躍傳輸而造成。

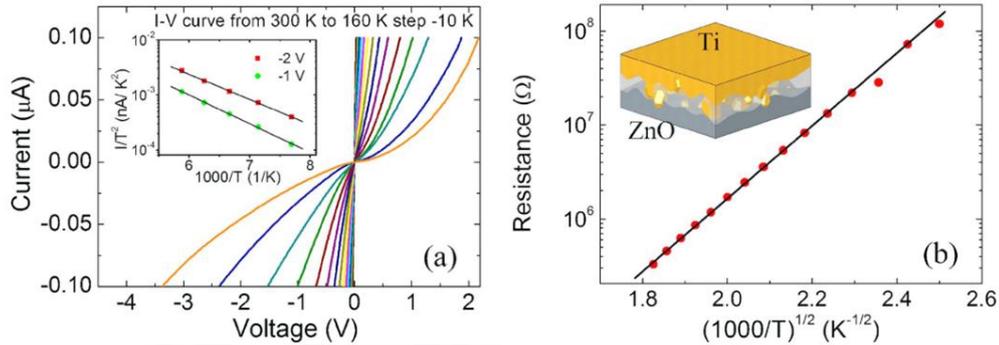


圖 2-8(a) 氧化鋅奈米線元件在不同溫度下的電流-電壓圖，插圖為熱離子放射分析之圖形(b)以變程跳躍傳輸進行分析的零點電阻對溫度平方根倒數關係圖，其插圖為該團隊對樣品接觸面情形的推論。[15]

### 2-2-3 蕭特基接觸(Schottky contact)

2005年 C. Y. Nam 等人[7]利用  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  與  $\text{NH}_3$  的熱反應並以 Au/Pd 為催化劑在氧化鋅基板上成長氮化鎵奈米線，並利用聚焦離子束(focus ion beam, FIB)在兩端鍍上鉑電極製作成元件，在 40~300 K 中間各溫度下做電流-電壓的量測，將其電流對電壓做成圖 2-9(a)，並將其電流取自然對數對電壓開四次方根之倒數做圖，如圖 2-9(b)，發現其圖形為線性，符合熱離子發射的理論模型。

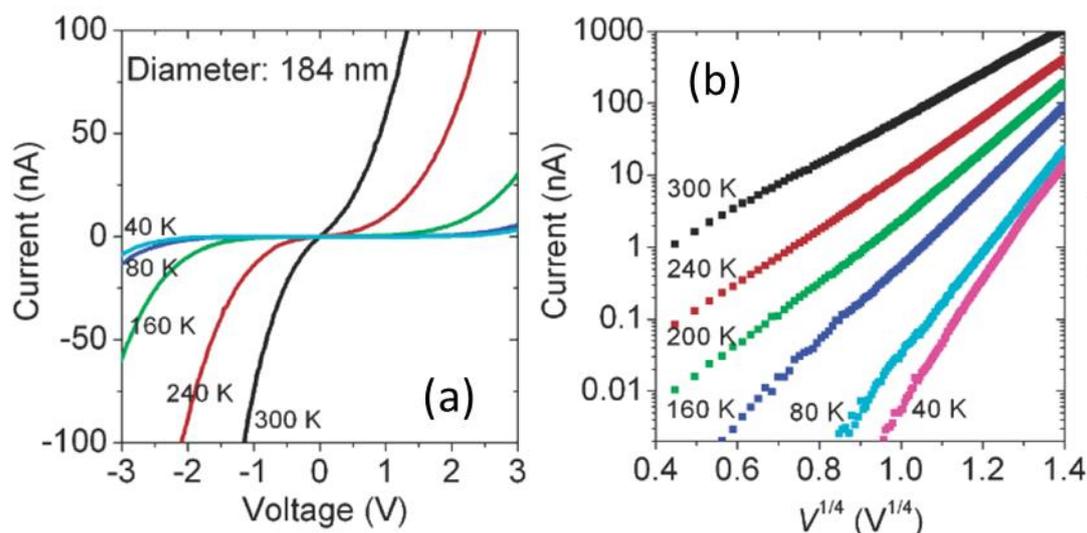


圖 2-9(a) 氮化鎵奈米線在各溫度下的電流-電壓曲線(b)電流取自然對數對電壓開四次方根之倒數做圖。[7]

而熱離子發射理論分析不同外加偏壓下等效位障的高度，可利用式 3-24 將取得的電流電壓數據利用作圖的方式得到其等效位障高度，先取其各溫度在固定電壓下的電流，將電流除以溫度的平方取自然對數後對溫度的倒數乘上 1000 做圖，如圖 2-10(a)，其圖形應為一直線，斜率為  $m = -\left(\frac{e\phi_{Bn}}{1000k}\right)$ ，經轉換後可得到個外加電壓下的等效位障高度，並

將其作圖 2-10(b)，可以利用  $\Phi_{BE} \cong \Phi_{B0} - \sqrt{\frac{eN_D}{4\pi\epsilon_s} \left( V + \Phi_{B0} - \frac{k_B T}{q} \right)}$  與蒙地卡羅法求出摻雜濃

度  $N_D$  與理想位障高度  $\Phi_{B0}$ 。

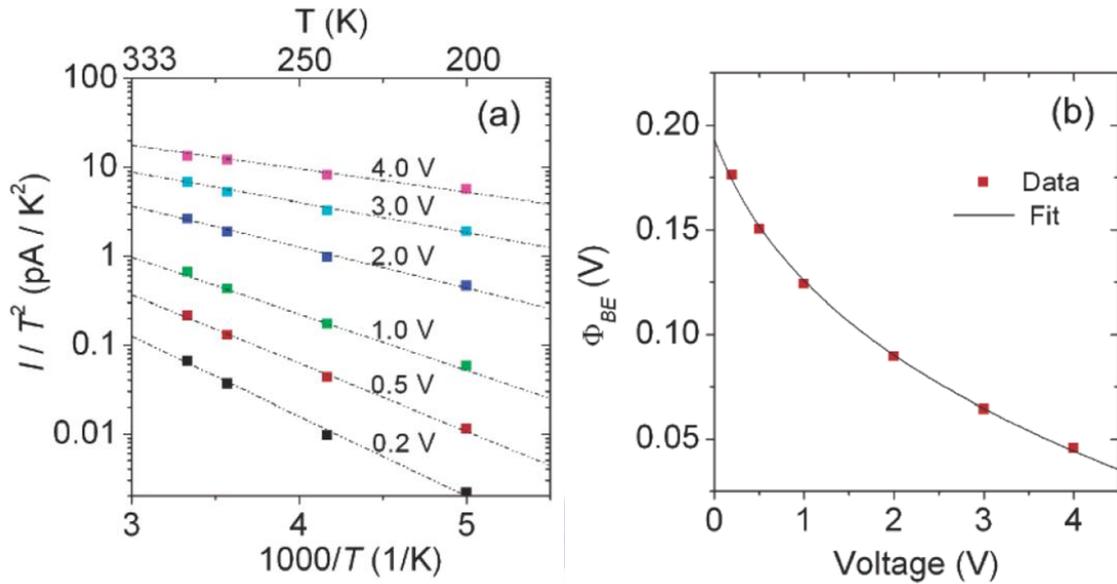


圖 2-10(a)各固定電壓下熱離子放射傳輸分析圖 (b)等效位障高度對其對應的電壓圖[7]

而文章的最後指出位障之所以遠小於理想蕭特基位障高度，是因為表面結構產生改變進而產生費米能階鎖定效應(Fermi-level pinning)造成位障的下降。

### 2-2-4 奈米級蕭特基接觸(Nano Schottky contact)

在奈米級尺度下，電性的傳輸會因邊界條件的影響下而產生改變，奈米尺度下的接觸引起多方的興趣，不論是半導體業製程尺度越來越小的需求，或是想探索在奈米尺度下傳輸性質的改變，於是許多科學家開始投入研究，2002年 G. D. J. Smit 等人[8]試圖從理論上去推導傳輸性質在尺度變化下的改變，他們利用金屬-絕緣層-半導體(metal-insulator-semiconductor)的結構來近似蕭特基二極體的電子分布狀態，如圖 2-11 並指出當接觸面積的尺度在 100 nm 時，尺度效應就會對位障產生影響，並以一維的波松方程(Poisson equation)去解出位障的分布情形。

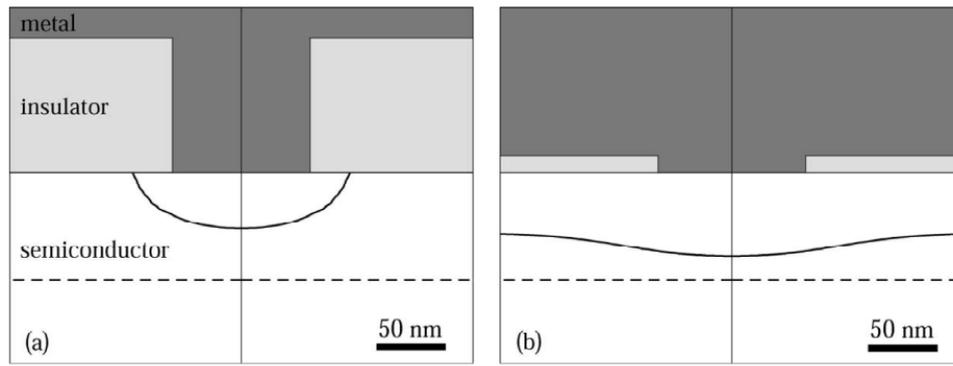


圖 2-11 實線為在大尺度下位障的分布情形，虛線為利用波松方程解出的位障分布，利用不同的介電常數的絕緣層以及絕緣高度來可以分別得到(a)小尺度效應明顯的位障分布(b)小尺度效應小於靜電感應效應的位障分布。[8]

然而在這篇文章中我們無法確切得知位障分布的改變在何種尺度下才會發生，這個問題在 G. D. J. Smit 等人的另一篇文章[16]中得到了解答，其團隊更進一步討論如何定義所謂的小尺度，文中指出電極的大小應與金半接面的特徵長度  $l_c$  (characteristic length)

$$l_c = \sqrt{\frac{2\epsilon_s V_S}{eN_d}}, \text{ 其中 } V_S = (\phi_B - \phi_S) / e - V, \text{ 為空乏區中下降的總電壓。}$$

利用波松方程求解畫出圖 2-12(a)，圖中  $x_{1/2}$  表示其位障厚度的半高寬(full width at half maximum, FWHM)，圖中的插圖則表示摻雜濃度(doping level)對於特徵長度之影響，摻雜的濃度越高則特徵長度越短，另一插圖表示將一金屬球鑲嵌進半導體中，其球徑大小正比於接觸面大小。

圖 2-12(b)則為將溫度、摻雜濃度、理想位障高度等實際參數帶入其推導之模型中，此處特徵長度約為 750 nm，實線表示隨著不同的接觸尺度下位障的半高寬，虛線則表示在最小的三個尺度下位障半高寬的輪廓，插圖為利用金屬盤以及一半導體薄片來控制接觸的尺度的設計。

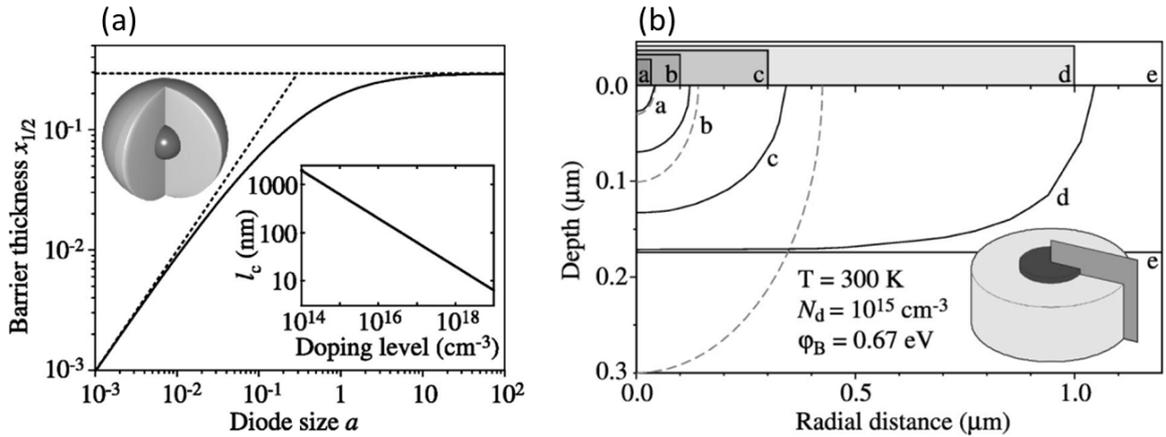


圖 2-12 (a)二極體大小對位障厚度的關係(b)二極體大小對位障分布的關係[16]

然而位障變薄會導致傳輸狀況的不同，穿隧電流會隨位障變薄而提高，圖 2-13(a) 顯示不同濃度摻雜下，穿隧電流與熱離子發射對零點電壓處電導的貢獻，圖中的箭頭符號標示其特徵長度的大小，圖 2-13(b)則表示當尺度變小，其電流-電壓關係將產生改變，其非對稱性因為穿隧電流的提高降低。

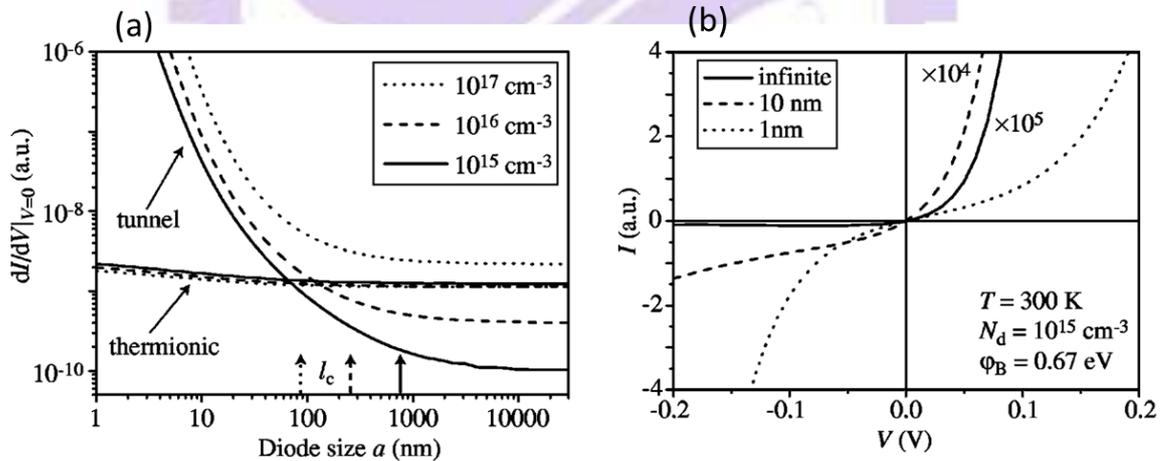


圖 2-13(a)不同摻雜濃度下，穿隧效應與熱離子發射對電導的貢獻受尺度影響的情形(b)不同尺度的電極，其電流-電壓關係圖。[16]

而 G. D. J. Smit 團隊藉由 STM 對  $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$  表面進行量測[17]，驗證尺度對電性傳輸之影響是否如理論所預期，他們先利用電化法在  $\text{Si}(111)$  基板上生長  $\text{CoSi}_2$  島嶼狀薄膜(islands)的方式來製作奈米尺度的金半接面，而基板摻雜濃度的不同則可用來控制

$L_D$  (Debye length), 可將其關係式寫成  $L_D = \sqrt{\epsilon_S kT / (e^2 N_d)}$ , 文中有提出所謂尺度大小是取決於二極體的大小  $L_D$  以及二極體大小的相對關係, 由圖可看出大尺寸與小尺寸下的電性特性有很大的不同, 大尺寸由熱離子電流主導、而小尺寸由穿隧電流主導, 而尺寸對零點電阻大小的影響也不同, 被定義為大尺寸之接面零點電阻隨尺寸縮小而提高, 而小尺寸電阻之零點電阻則隨尺寸縮小而減小。

在這兩篇的文章中, 定義尺寸大小的基準尺度不同卻相關, 如  $l_c = L_D \sqrt{2eV_S / kT}$  所示, 兩者在定義上的性質相似, 都是跟摻雜濃度直接相關, 應以實際上電性傳輸的行為作為基準會更加可信。

圖 2-14 為不同尺度影響下的結果圖(a)為大尺度下之電流-電壓圖, 其零點電阻之隨尺度越小而提高, 傳輸性質為熱離子電流所主導, 而(b)零點電阻隨尺度越小而減小, 為穿隧電流所主導, 可驗證理論中位障會隨尺度變小而變薄的說法。

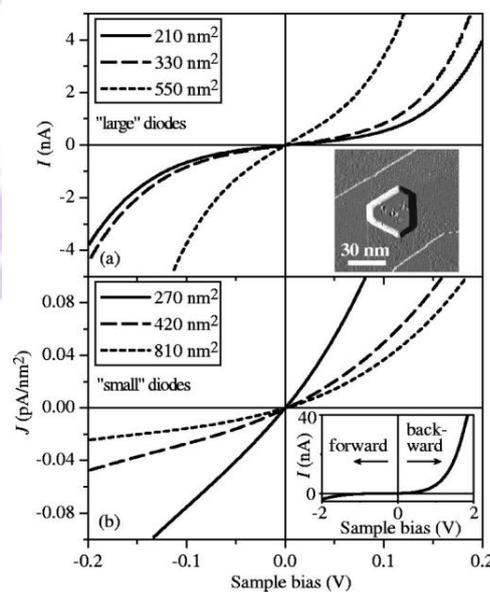


圖 2-14(a)在大尺度下不同尺度(b)在小尺度下不同接觸面積的電流-電壓曲線[17]

2003 年 W. I. Park 等人[18]也進行了尺度對傳輸狀況影響的實驗, 利用原子力顯微鏡(AFM)測量氧化鋅奈米柱陣列(nanorod arrays)之電性, 利用鍍上金的探針進行電壓-電流量測, 而其中又分為裸氧化鋅奈米柱以及金與氧化鋅產生異質結構的奈

米柱，而會產生此異質結構是因為氧化鋅在成長時會以金顆粒作為媒介，如圖 2-15、2-16 可見

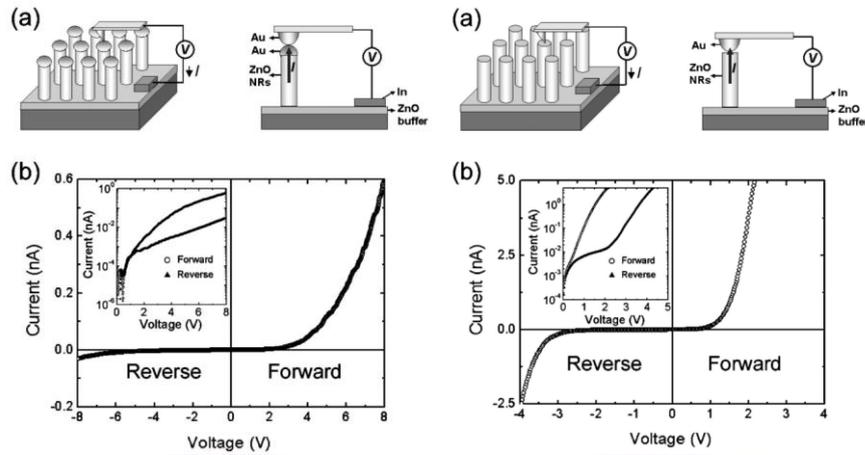


圖 2-15 裸氧化鋅奈米線(a)量測結構示意圖(b)電流-電壓關係圖[18]

圖 2-16 金異質結構之氧化鋅奈米線(a)量測結構示意圖(b)電流-電壓關係圖

比較兩者，在裸氧化鋅奈米柱的電性因其接觸面積小，由前面 G. D. J. Smit 等人的研究可知，其位障會因此變薄，而穿隧電流會增大，而金與氧化鋅異質結構的奈米柱其接觸面接則為大接觸面積，所以電性傳輸為熱離子發射主導，與實驗結果相符。

氧化鋅本身的材料特性相當適於於光電元件的製作，尺寸的縮小是我們需要認真面對的課題，藉由製作利用金奈米線與氧化鋅奈米線相交的小接觸面積的元件，並進行其電性傳輸的分析，我們可以更清楚在尺度的縮小對於物理特性的影響，而這種元件可以令我們在沒有 STM 或 AFM 等機台的狀況下，仍能對這個議題進行研究。

## 第三章 實驗理論

本章將介紹分析實驗數據所需的理論:活化能傳輸、變程跳躍傳輸、蕭特基接觸，我們試圖分析氧化鋅奈米線本質的傳輸行為與當接觸面積為奈米尺度時接點電阻的傳輸行為做討論。

### 3-1 熱活化傳輸(Thermal activation transport)

半導體根據其摻雜的原子不同而分為 n 型、p 型，摻雜其中的施子或受子會受熱擾動影響而游離，這些游離離子會影響傳輸的自由電子、電動的數量進而對傳輸行為產生貢獻，這也是討論熱活化傳輸觀念的出發點。[19-21]

在本次實驗中氧化鋅的主要參雜的氧缺陷為施子，因此我們將以施子為例依序推導其關係式，先假設摻雜的施體濃度為  $N_d$ ，因吸收熱能而解離成正離子的濃度為  $N_d^+$ ，二濃度的關係如下式子[19]

$$N_d^+ = \frac{N_d}{1 + g_D e^{\frac{E_F - E_d}{kT}}} \quad (\text{式 3.1})$$

$g_D$  稱為施體的基態簡併數 (ground-state degeneracy)。在 n 形半導體下，對電子而言，每一個施體能階可接受二個不同的自旋方向，則有兩種不同的量子狀態，因此以  $g_D=2$  代入。

由於半導體為電中性，則  $n + N_a^- = p + N_d^+$ ，在 n 型半導體的假設下，摻雜的受體濃度  $N_a$  為零，所以  $N_a^-$  也為零[19]

$$n = p + N_d^+ \cong N_d^+ \quad (\text{式 3.2})$$

我們可以結合上式而可得到

$$n = N_c e^{\frac{-(E_c - E_F)}{kT}} \cong \frac{N_d}{1 + 2e^{\frac{-(E_d - E_F)}{kT}}} \quad (\text{式 3.3})$$

在波茲曼近似下 ( $E_d - E_F \gg kT$ ) 可再將  $n$  寫成下式[19]

$$n \simeq \sqrt{\frac{N_c N_d}{2}} e^{-\frac{(E_d - E_F)}{kT}} = \sqrt{\frac{N_c N_d}{2}} e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (\text{式 3.4})$$

其中  $E_A$  為活化能。

半導體外加電場下，電荷因電場而產生漂移電流 (drift current) [19]

$$J_{drift} = e(\mu_n n + \mu_p p)E \quad (\text{式 3.5})$$

而 n 型半導體中電洞的濃度遠小於電子濃度，可再將式子簡化

$$J_{drift} = e\mu_n nE = \sigma E = \frac{E}{\rho} \quad (\text{式 3.6})$$

其中  $e$  是電子的電荷量， $E$  是電場， $\rho$  與  $\sigma$  分別代表電阻率及電導率， $\mu_n$  為電子遷移率，在此我們假設  $\mu_n$  在小溫度區間內為一定值。

依據歐姆定義  $R = \rho \frac{L}{A}$  與方程式 (式 3.4) 和 (式 3.6) 可整理出電阻與溫度的關係式[19]

$$R = R_0 e^{\frac{E_A}{kT}} \quad (\text{式 3.7})$$

其中  $R_0$  為物質的電阻常數。式 3.7 表示當施體電子因吸收熱能活化而解離，變為電子跳躍至傳導帶，半導體的電阻將與溫度的倒數成指數關係。

### 3-2 變程跳躍傳輸 (Variable range hopping)

本次實驗在討論本質氧化鋅奈米線電性傳輸的部分，其氧空缺主導其傳輸情形，而當一晶體因為帶有雜質、缺陷等原因，結構不再呈有序週期性排列，此時我們稱此晶體為一無序(disorder)體，無序體中電子波函數將不再是理想狀態的延展波形式，而當無序的情況加大時電子將被侷域化(localized)，此時將重新考量其電性傳輸行為，進而帶出變程跳躍傳輸的觀念。[22]

電子在無序晶體中受到少量雜質的存在影響而產生散射，則電子會在能量相同本徵態之間跳躍，使得平均自由程  $l$  及相位有無序的改變，此時電子波函數雖然受到樣品邊界的限制，仍以平面波的方式傳遞如圖 3.1 (a)，若無序的情況增強，使得平均自由程變短，波函數會被侷域化而變成一包絡面形式並隨著距離增加而指數衰減，如圖 3.1 (b)

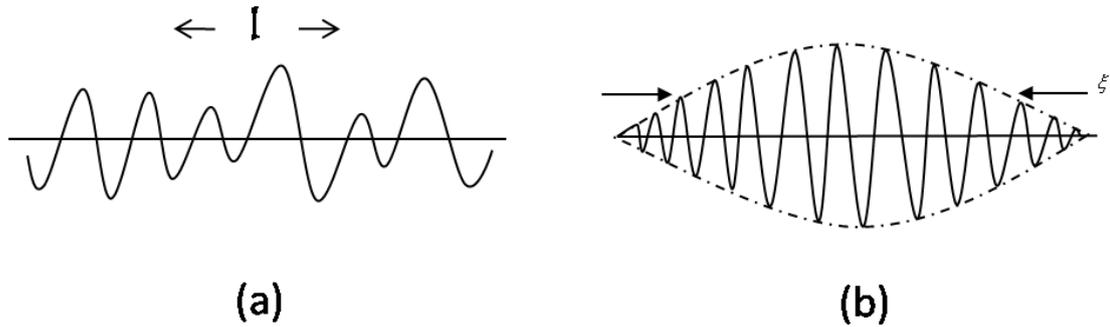


圖 3.1 (a) 平均自由程  $l$  的擴展態波函數；(b) 侷域化長度  $\xi$  的侷域態波函數。[22]

被侷域的電子波函數可表示成

$$|\phi(\vec{r})| \propto e^{-\frac{|\vec{r}-\vec{r}_0|}{\xi}} \quad (\text{式 3.8})$$

其中  $\xi$  為侷域化長度 (localization length)。

當系統尺寸  $L$  遠大於侷域化長度  $\xi$ ，電子均為侷域態，能量分佈範圍變寬，因此即使是鄰近侷域態能階也不相同，當  $T \neq 0K$  時，電子吸收熱能，在侷域態間發生跳躍時，就會對傳輸產生貢獻，而產生跳躍電導 (hopping conduction)。

如圖 3.2 電子在不同的侷域態間跳躍，將情況考慮在二侷域態分別位於  $\vec{R}_i$  與  $\vec{R}_j$ ，而能量分別為  $\epsilon_i$  與  $\epsilon_j$ ，侷域態間距為  $R$ ， $R = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ ，而兩態之間的穿隧機率取決於二波函數的重疊範圍。根據 (式 3.8)，假設二侷域態的侷域化長度  $\xi$  相同，因此穿隧機率比例為

$$e^{-\frac{R}{\xi}} \times e^{-\frac{R}{\xi}} = e^{-\frac{2R}{\xi}} \quad (\text{式 3.9})$$

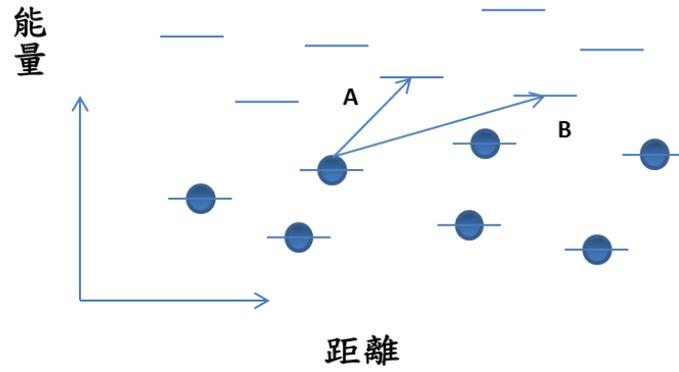


圖 3.2 定域態間跳躍過程示意。

而二侷域態的能量不同，其能量差 $\Delta\varepsilon = \varepsilon_j - \varepsilon_i$ ，因此在穿隧的過程中，吸收或是釋放聲子的跳躍必然會發生，而當 $k_B T \ll \Delta\varepsilon$ 時，其跳躍機率可由波茲曼近似表示。所以躍遷機率  $P$  可寫成正比於穿隧機率與波茲曼近似的乘積[22]

$$P \propto e^{\left(\frac{-2R}{\xi} + \frac{-\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)} \quad (\text{式 3.10})$$

我們考慮在一個侷限態的態密度為一定值的系統，並定義其在單位體積及單位能量下之態密度為  $g(\varepsilon)$ ，如此我們可以將兩侷限態間的能量差  $\Delta\varepsilon$  寫為

$$\Delta\varepsilon \sim \frac{1}{g(\varepsilon)R^d} \quad (\text{式 3.11})$$

$d$  代表傳輸的維度，我們將  $\Delta\varepsilon$  代回式 3.10 並對其微分

$$\frac{d}{dR} \left( \frac{2R}{\xi} + \frac{1}{g(\varepsilon)R^d k_B T} \right) = 0 \quad (\text{式 3.12})$$

可得到最大機率的跳躍距離  $R_0$

$$R_0 = \left[ \frac{\xi d}{2g(\varepsilon)k_B T} \right]^{\frac{1}{d+1}} \quad (\text{式 3.13})$$

我們再將  $R_0$  寫成溫度相關的函數

$$R_0 = \left[ \frac{T_0}{T} \right]^{d+1} \quad (\text{式 3.14})$$

其中  $T_0 = \frac{\xi d}{2g(\varepsilon)k_B}$  在不同維度傳輸情況下會有所變更，由式 3.14 可看出，當溫度越低時  $R_0$  越大，反之則  $R_0$  越小，而根據式 3.11 我們可得知兩侷限態間的距離  $R$  越遠，其能量差  $\Delta\varepsilon$  越低，從物理的觀點去解釋，當溫度高時，電子會選擇距離近而能量差高的侷限態進行跳躍，而溫度低時，則會選擇距離遠而能量差低的侷限態進行跳躍，此種跳躍形式會隨溫度不同而選擇不同的路徑進行跳躍，故稱變程跳躍傳輸。

而  $T_0$  為一與變程跳躍傳輸相關的參數可將其帶入式 5-2 中求出平均跳躍能量 (mean hopping energy)。[23]

$$\overline{\Delta}_{hop,Mott} = \frac{1}{4} k_B T (T_{Mott} / T)^{1/4} \quad (\text{式 3-15})$$

由擬合出來的  $T_0$  我們可以藉由 Dan Shahar 等人論文中針對強場下的分析去求出侷域長度的大小 ( $\xi$ )，在文中認為可以藉由低溫下電流對強場的關係式如式 3-16 推導出  $F_0$  再藉由式 3-17 去推算出侷域長度的大小。[24]

$$\ln I \sim -(F_0 / F)^{1/4} \text{ (in 3D)} \quad (\text{式 3-16})$$

$$F_0 \sim k_B T_0 / e\xi \quad (\text{式 3-17})$$

其中  $F$  為外加奈米線上的電場， $F_0$  為一與電場特徵係數， $\xi$  為侷域長度大小。

### 3-3 蕭特基接觸(Schottky contact)

蕭特基接觸是由金屬與半導體接觸而產生，最早的金半二極體是 1900 前期藉由將金屬鬚線壓在半導體上而製作出來，故又稱為點接觸二極體(point contact diode)，因製程不易而在 1950 年代被 pn junction 所取代，由於現代製程已相當精良，所以金

半界面再度受到探討。[19-21]

我們 n 型半導體為例介紹，如圖 3.3 顯示金屬與半導體的能態分布[19]

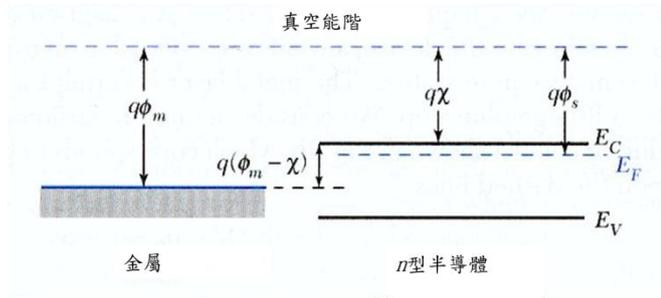


圖 3.3 金屬與 n 型半導體的能態分布[19]。

$\phi_m$  為金屬的功函數(work function)， $\phi_s$  為半導體的功函數， $\chi$  為半導體之電子親和力 (electron affinity)，當金屬與半導體接觸時，其費米能階需要達成一致而形成熱平衡，此時半導體中的電子會流入金屬中而在半導體上形成一空乏區，而能態分布也因此產生變化，如圖 3.4[19]

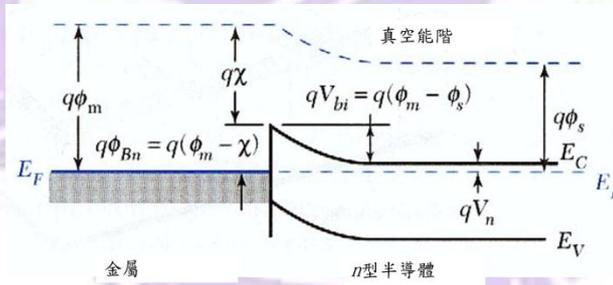


圖 3.4 金屬與 n 型半導體接觸後的理想能態分布[19]。

$\phi_{Bn}$  為由金屬看向半導體所看到之位障，又稱為蕭特基位障， $V_{bi}$  是由半導體看向金屬所看到之位障，稱為內建位障(build-in potential barrier)，其中  $V_n$  為[19]

$$V_n = \frac{E_c - E_F}{e} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{N_c}{N_d}\right) \quad (\text{式 3.18})$$

$N_c$  為傳導帶之等效狀態密度函數(effective density of states function in the conduction band)， $N_d$  為施體的摻雜濃度，而其空乏區的長度  $W$  可由泊松方程式(Poisson equation)

推導，得  $W$  為

$$W = \left[ \frac{2\epsilon_s (V_{bi} + V_R)}{eN_d} \right]^{1/2} \quad (\text{式 3.19})$$

其中  $V_R$  為外加逆向偏壓(reverse bias)，若外加電壓為順向偏壓則  $V_R$  為負值。

如圖 3.5 在金半介面的兩端外加電壓會改變其能態，若是在半導體端外加一正電壓則由半導體看向金屬之位障會增加，而由金屬看向半導體之位障不變，故稱為逆向偏壓，根據式 3.16 空乏區長度增加。

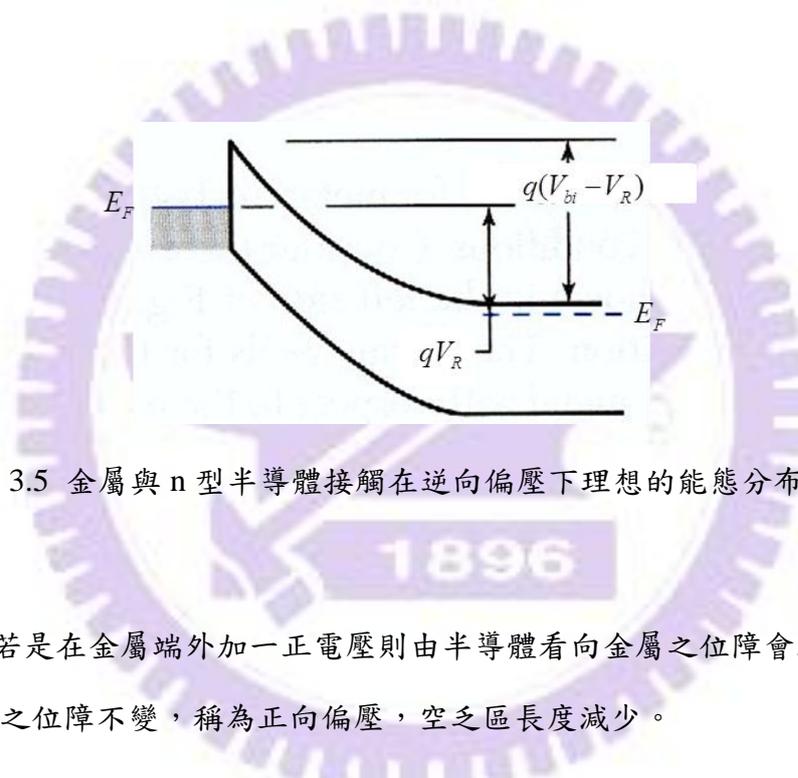


圖 3.5 金屬與 n 型半導體接觸在逆向偏壓下理想的能態分布[19]

如圖 3.6 若是在金屬端外加一正電壓則由半導體看向金屬之位障會減少，而由金屬看向半導體之位障不變，稱為正向偏壓，空乏區長度減少。

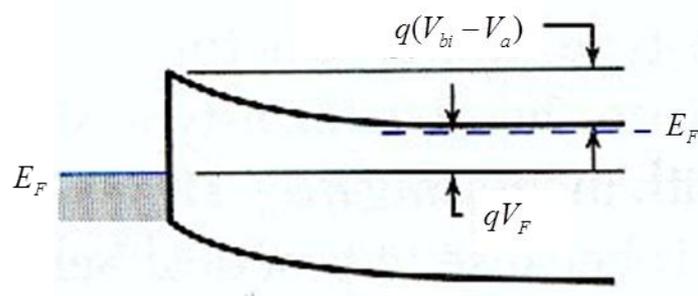


圖 3.6 金屬與 n 型半導體接觸在順向偏壓下理想的能態分布[19]。

然而先前的討論都是在不討論蕭特基效應(Schottky effect)以及界面層的理想狀況，由

於我們無法對界面層做出評估其能態關係，所以我們只對蕭特基效應所造成的效應對能態圖做修正，其影響為

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_s}} \quad (\text{式 3.20})$$

$\Delta\phi$  為蕭特基位障的降低量，考慮蕭特基效應的修正後我們可以得到圖 3.7。

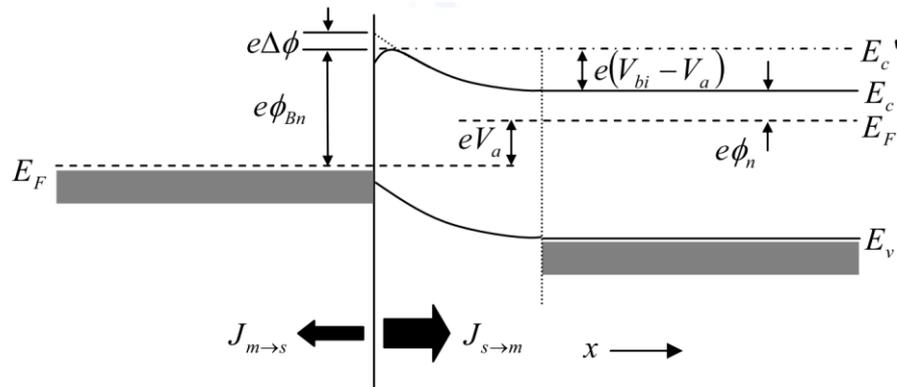


圖 3.7 對蕭特基效應修正後金屬與  $n$  型半導體於順向偏壓下的能態[25]

圖中  $J_{m \to s}$  表示由金屬到半導體的電流密度， $J_{s \to m}$  則表示半導體至金屬的電流密度，下標則是表示電子流動的方向。

我們試著將蕭特基界面以及 pn 接面的傳輸做比較，發現 pn 界面是由少數載子 (minority carrier) 主導電流傳輸的行為，而蕭特基界面則是由多數載子主導，以金屬與  $n$  型半導體為例，是由電子經半導體跨越位障到達金屬區形成傳導，我們稱這個過程為熱離子放射 (thermionic emission)。

$J_{s \to m}$  我們可以藉由對載子濃度以及傳輸方向的速度積分再乘以帶電量求出，而在積分的對象則考慮有足夠跨越位障能量的電子，所以可將計算過程寫為

$$J_{s \to m} = e \int_{E_c'}^{\infty} v_x dn \quad (\text{式 3.21})$$

$E_c'$  為跨越位障需要的最低能量， $v_x$  為載子的傳輸方向， $e$  為電子帶電量， $dn$  稱為電子的微增量可寫為

$$dn = g_c(E)f_F(E)dE \quad (\text{式 3.22})$$

$g_c(E)$  為傳導帶中的狀態密度， $f_F(E)$  為電子的機率函數，在熱離子放射的例子中， $kT$  遠小於位障高度，所以在此可採用波茲曼近似，代入後得

$$dn = \frac{4\pi(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_c} \exp\left[-\frac{(E - E_c)}{kT}\right] dE \quad (\text{式 3.23})$$

我們假設傳導帶上電子扣除  $E_c$  位能外其餘能量皆為動能，則

$$\frac{1}{2} m_n^* v^2 = E - E_c \quad (\text{式 3.24})$$

為了更容易積分我們將速度分為三個方向  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ ，再利用座標軸轉換可以將

$dv = \frac{dv_x dv_y dv_z}{4\pi v^2}$  帶回積分式中，而在式改寫為

$$\begin{aligned} J_{s \rightarrow m} &= 2e \left(\frac{m^*}{h}\right)^3 \exp\left(-\frac{e\phi_n}{kT}\right) \int_{v_{0x}}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^* v_x}{2kT}\right) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^* v_y}{2kT}\right) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^* v_z}{2kT}\right) dv_z \\ &= \left(\frac{4\pi e m^* k^2}{h^3}\right) T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_n}{kT}\right) \exp\left(-\frac{m^* v_{0x}^2}{2kT}\right) \end{aligned} \quad (\text{式 3.25})$$

$v_{x0}$  為傳導方向的最低速率，可由位障的能差推導出  $v_{0x} = \sqrt{\frac{2e(V_{bi} - V_a)}{m^*}}$  帶回式 3.22

可得

$$J_{s \rightarrow m} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{Bn}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{eV_a}{kT}\right) \quad (\text{式 3.26})$$

其中  $A^* \equiv \left(\frac{4\pi e m^* k^2}{h^3}\right)$ ，稱為等效理查遜常數(effective Richardson constant)，同理我們可以

由另一個方向推導出  $J_{m \rightarrow s} = -A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{Bn}}{kT}\right)$ ，總結兩個方向的電流可得

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{Bn}}{kT}\right) \left[\exp\left(-\frac{eV_a}{kT}\right) - 1\right] = J_{sT} \left[\exp\left(-\frac{eV_a}{kT}\right) - 1\right] \quad (\text{式 3.27})$$

其中  $J_{sT} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{Bn}}{kT}\right)$  稱為逆向飽和電流(reverse-saturation current)。

在本節的前面我們有討論蕭特基效應會影響位障，在這邊我們可以看出逆向飽和電流與位障之間的關係，將  $J_{sT}$  改寫為

$$J_{sT} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{B0}}{kT}\right) \exp\left(\frac{e\Delta\phi}{kT}\right) \quad (\text{式 3.28})$$

當外加逆向偏壓增加時，蕭特基效應產生的改變量也會隨之增加。

為了分析分析其位障大小，將式 3.20 帶入式 3.28 可整理為。

$$I = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{B0}}{kT}\right) \exp\left(\frac{e}{kT} \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_s}}\right) \quad (\text{式 3-29})$$

其中  $E = \sqrt{\frac{2qN_D}{\epsilon_s} \left(V + V_{bi} - \frac{k_B T}{q}\right)}$ ， $A$  為接觸面積， $A^*$  為等效理查遜常數(effective

Richardson constant)， $e\phi_{BE}$  為等效位障高度(effective barrier height)， $e\phi_{B0}$  為理想位障高度(ideal barrier height)， $N_D$  為氮化鎵之摻雜濃度， $V_{bi}$  為內建電壓(built-in potential)。

而  $\phi_{bi} = \phi_{B0} - k_B T \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \approx \phi_{B0}$ ，其中  $N_C$  為等效導電帶的態密度，如此我們可以將等效位障高度寫為式 3-28 的形式，以便於在取得各外加偏壓的等效位障高度後，去計算出理想位障高度  $\phi_{B0}$  與摻雜濃度  $N_D$  的數值

$$\phi_{BE} \cong \phi_{B0} - \sqrt{\frac{eN_D}{4\pi\epsilon_s} \left(V + \phi_{B0} - \frac{k_B T}{q}\right)} \quad (\text{式 3-30})$$

再來我們對蕭特基接觸的傳輸情形去作分析，在熱離子發射理論的公式(式 3-31)中，有一理想因子  $n$ (ideality factor)， $n$  會根據其電子傳輸方式的不同而介於 1~2 之間， $n=1$  時，電子傳輸是以擴散的方式傳導，若  $n=2$  時，電子傳輸則是以電子電洞對復合的方式傳導，藉由  $n$  我們可以判別實際的傳輸狀態。

$$I = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{Bn}}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right] \quad (\text{式 3-31})$$

## 第四章 實驗

### 4-1 儀器介紹

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

隨著學術研究的發展，為了觀察奈米尺度下的微觀世界。對於顯微鏡的放大倍率以及解析有更高的需求，然而光學顯微鏡受制於光源波長的限制，在得到電子具波動的特性後，利用其性質去研究更高階的顯微鏡，電子的波長與加速電壓有關，可大幅提高放大倍率以及解析度。

掃描式電子顯微鏡是由電子槍(electron gun)發射電子束，利用電壓加速經過第一、第二電磁透鏡(condenser lens)進行聚焦，再透過控制電子束的掃描線圈、物鏡聚焦後打至樣品上，電子束打至樣品時會產生大量的二次電子(secondary electrons)、背向散射電子(backscattered electrons)、歐傑電子(Auger electrons)、X-ray....等，如圖 4.1 所示。

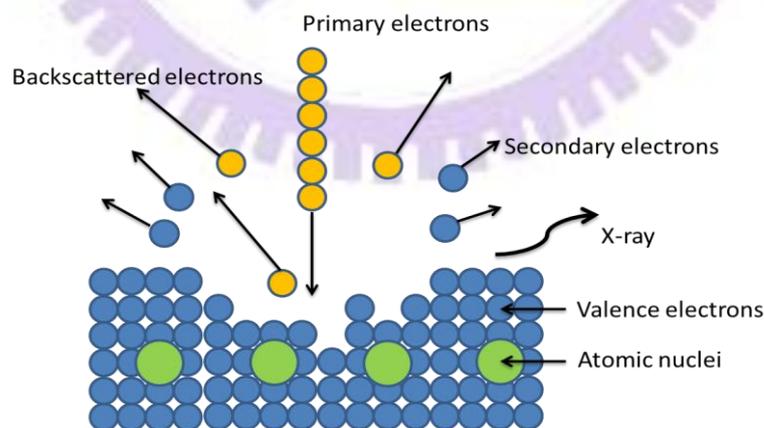


圖 4.1 電子束撞擊樣品的反應關係圖

接收器接收集二次電子，再透過放大器和精密電子儀器計算出樣品表面的形貌，大致的掃描式電子顯微鏡的結構如圖 4.2 所示。

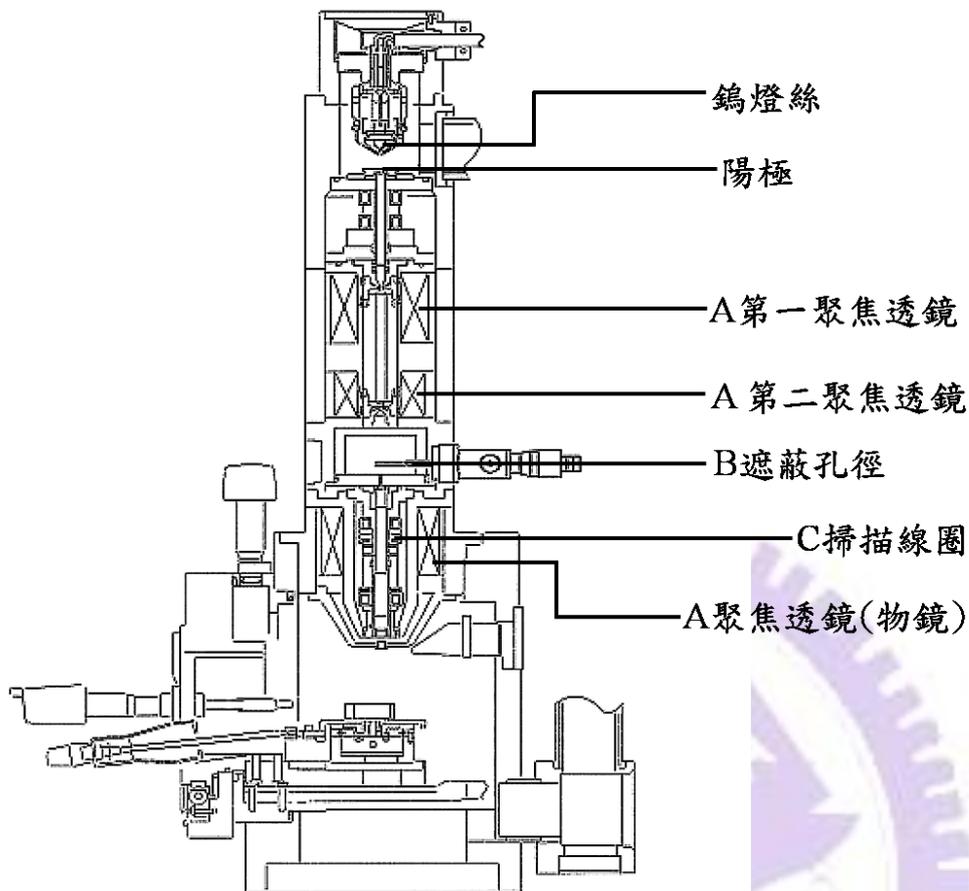


圖 4.2 掃描式電子顯微鏡結構圖。[26]

其中電磁透鏡是藉由線圈產生強磁場，將通過的電子束進行聚焦，達到如玻璃透鏡可將光線聚焦的功能。當電子束打至樣品上，產生的電子能量分佈廣泛，而二次電子為電子束將傳導帶上的電子擊出的產物，其能量約小於 50 eV，屬於低能量電子，並且二次電子的數量會取決於樣品表面起伏的狀況，因此收集並且計算二次電子的數量可推演出樣品的形貌，因此掃描式電子顯微鏡採用此種電子來觀察樣品表面的形貌。

根據電子槍發射出電子束原理的不同可分為熱游離及場發射二大類其結構如圖 4.2 所示。

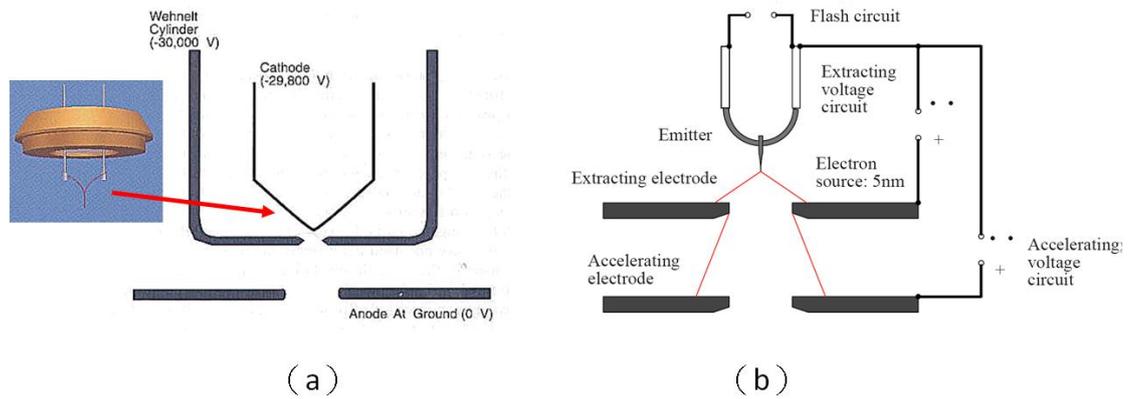


圖 4.2 熱游離 (a) 與場發射；(b) 的電子槍結構圖。[26]

熱游離電子槍的發射原理是利用加熱燈絲，高溫使得電子擁有足夠的能量克服材料功函數（work function）能障，而釋放出熱電子。燈絲外圍以陽極的金屬帽蓋住，因此產生的熱電子會受到陽極吸引，在外加電壓的加速下，被加速的熱電子會由陽極底端的開孔射出，形成電子束。電子槍運作時希望以最低溫度來使用，以減少材料的損耗，所以燈絲材料會採用低功函數的材料來提高發射電流密度。目前有鎢燈絲（W）及六硼化鏷(LaB<sub>6</sub>)二種材料的電子槍，以鎢燈絲價錢較為便宜所以較為普遍。

場發射電子槍的發射原理為金屬置於高電場中，外加電場使得材料上電子的能障寬度變窄，高度變低，電子可較易穿隧通過能障脫離金屬表面，形成自由電子，再經過加速電壓形成電子束。電子是由很尖銳的陰極針尖發射出來，所以其電子束極細且電流密度高，其亮度可達熱游離式的百倍甚至千倍。金屬材料需要承受高電場加諸在陰極尖端的高機器應力，比較後鎢金屬就成為較佳的選擇。要從極細的鎢針尖場發射電子，鎢針金屬表面必須完全乾淨，因此場發射電子槍必需維持超高真空度來保持其潔淨。

本實驗室有二台掃描式電子顯微鏡，分別為熱游離式的 JSM-6380 以及場發射式 JSM-7000F。根據二台機器在解析度及操作方式而有不同的運用；JSM-7000F 為場發射式解析度較高，用於拍攝奈米線在基板上的位置、並對奈米線線徑、長度以

及奈米元件表面進行觀察；JSM-6380 則是運用在電子束微影技術，作為曝寫電子阻劑的電子束來源。

#### 4-1-2 電子束微影技術

半導體製程過程中，微影技術為重要的一環，微影技術是用於將設計的圖形轉至移光阻的技術，一般而言會使光源照射在光罩，而光線透過光罩將圖案轉印在光阻上，再經過顯影、鍍膜等製程步驟，就可得到設計好的電路。光微影的優點在於大量製造所以在半導體產業中普遍被使用，舉凡使用光作為構成圖像的實驗步驟都必須考量到雷利準則的限制

$$\text{Resolution} \propto \frac{\lambda}{(NA)^2}$$

圖像的解析度與光波波長有著正比關係，受到微影光源波長的限制，因此若想微影更高解析度的圖案可改選擇電子束當成曝光光源。電子的波長僅與加速電壓有關，調整不同的加速電壓可得到不同波長的電子，可大大提高解析度，而本實驗採用掃描式電子顯微鏡 JSM-6380 提供電子束，在配合微影軟體(XENOS 公司出版 expose control program，ECP) 以及電子束開關平板(beam blanker)控制電子曝光在光阻上的區域，來完成微影。

在曝寫圖案時，曝寫的時間、劑量與電子束電流大小、光阻劑和顯影時間息息相關，而這些實驗的劑量需找到互相配合的參數，才能得到品質較好的曝寫圖案。光阻可分為正光阻劑與負光阻劑，正光阻劑受到電子束轟擊後，光阻劑上的分子鍵結斷裂，而可溶於顯影液中，所設計圖案上的光阻將被去除；而負光阻劑受到轟擊時，光阻劑分子變更堅固，顯影液會將沒曝光的部份溶出。本實驗室用的光阻劑為電子阻劑 950 PMMA A5 成分為聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)，是具高解析度(20 nm)的正電子阻劑、對白光反應差且室溫下存放很久。其搭配的顯影液(developer)成分為甲基異丁基酮(methyl isobutyl ketone, MIBK) 與異丙醇

(isopropyl alcohol, IPA)依照一定的比例調整成的混合液。不同甲基異丁基酮和異丙醇比例會得到不同的解析度，如下圖 4.3 所示，則可得知 MIBK：IPA = 1：3 的比例將會有最高解析度，因此我們採用此種比例的顯影劑，來得到較高解析度。

Composition MIBK:IPA	Resolution	Sensitivity/throughput
1:1	High	High
1:2	Higher	Medium
1:3	Very high	Low
MIBK	Low	High

圖 4.4 甲基異丁基酮與異丙醇不同比例下解析度的情況。[27]

#### 4-1-3 熱蒸鍍機 (Thermal evaporator)

熱蒸鍍機一般可依其加熱的方式不同而分為電阻加熱式、電子束加熱式以及雷射加熱式等，本實驗採用電阻加熱式的熱蒸發蒸鍍法進行鍍膜，是利用對鎢舟(boat)通以高電流直流電，使其升溫而將欲鍍膜的材料融化進而附著在樣品上形成薄膜的製程，考量到材料在高溫下容易產生氧化反應，需備置一高真空系統，本實驗室採用機械幫浦(mechanical pump)以及渦輪幫浦(turbo pump)作為真空系統，先利用機械幫浦粗將腔體抽至低真空(約  $1 \times 10^{-2}$  mbar)後，再以渦輪幫浦抽至高真空(約  $2 \times 10^{-6}$  mbar)後再進行加熱鎢舟的動作，則真空度由內建的氣壓計以及離子真空計進行觀測。

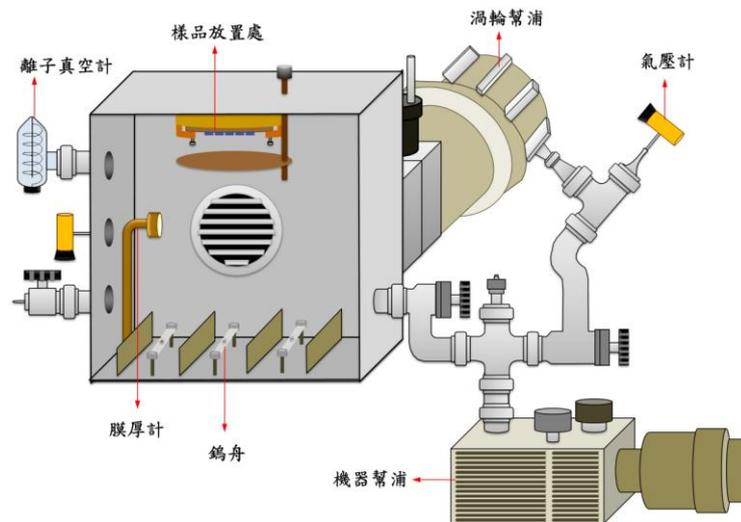


圖 4.5 熱蒸鍍機腔體結構。[28]

本實驗蒸鍍的材料為鈦、金來做為樣品上的電極，因為金對矽基板的二氧化矽層附著力不佳，所以先鍍鈦作為中間的媒介，此外在進行蒸鍍之前一般會先空鍍鈦來清潔腔體，空鍍鈦就是在不打開擋板的情況下鍍鈦，利用鈦將腔體中的其他粒子黏著至腔壁上，達到更好的真空度，當真空度良好且蒸鍍速率恰當時，才能移開擋板進行蒸鍍，由膜厚計控制所沉積的時間。

#### 4-1-4 低溫致冷器 (Cryostat)

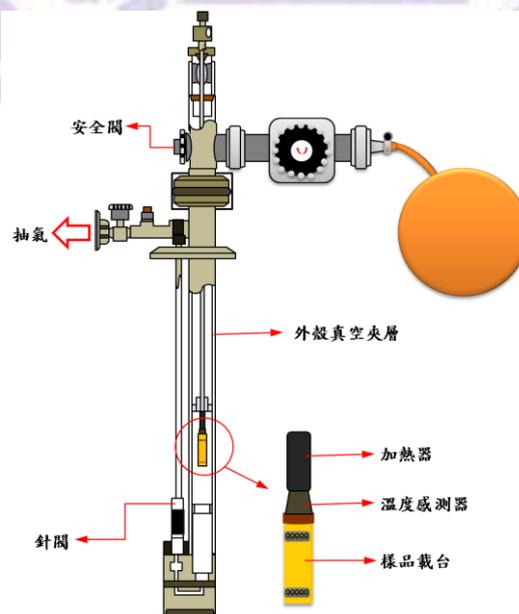


圖 4.6 低溫致冷器結構圖。[28]

藉由量測低溫下各溫度的電阻變化來觀測氧化鋅的電性，為了達到這個目的，使用的低溫致冷器如圖 4.6 所示，低溫致冷氣主要提供輸送訊號以及量測的路徑已經控溫系統，再將致冷器插入裝有液態氮(77 K)的杜瓦瓶以降溫，而在將致冷器插入液態氮之間會反覆抽取內層的真空並注入氬氣去除內層的水氣以防樣品結冰，並保持內層充滿氬氣的狀態進行下低溫的動作。

降低溫度主要是靠致冷器與液態氮之間的傳導，將致冷器至於低溫環境中由外層環境與內層加熱器達到熱平衡來完成控溫，為了讓溫度更穩定被控制，會將外層的真空度抽至( $2 \times 10^{-5}$  torr)可以使傳導的效率減低，而關於溫度的控制，可使用溫度控制器 (LakeShore430) 來調節加熱器的功率以控溫。

若想進一步達到更低的溫度，可將液態氮替換成液態氦(4.2 K)，利用機械幫浦將杜瓦瓶中的液態氦由針閥抽入內層中，將機械幫浦與針閥打開，使載台內部通入液態氦，並且控制液氦流量，讓低溫的液氦與內部加熱器達成動態平衡，達到控溫。

#### 4-1-5 濺鍍機(Sputter)

濺鍍機的原理是在一個真空腔體內通入氬氣(Argon),並對其施加大電壓,此時氬氣將發生弧光放電而變成電漿狀態。電漿中的氬氣離子( $Ar^+$ )會以高速衝向陰極,將放置在陰極的鈹材原子撞出,材料原子因氬離子撞擊而飛向正極的基板,然後在基板上沉積成膜,氬離子相對於鈹材原子的顆粒而言是重量很重的粒子,在高速的衝擊下,將可使得鈹材粒子獲得充分的動能,鈹材粒子也高速衝向基板,重重的嵌入基板中,因此沉積的薄膜有很好的附著力。它的薄膜細密度甚至比蒸鍍還好。

#### 4-1-6 高溫加熱爐系統(Annealing system)

高溫加熱爐主要是進行高溫熱退火的製程步驟，而進行退火時需要真空的環境，先將欲退火的樣品置於石英管中，石英管與真空系統連接，真空系統由機械幫浦與渦輪幫浦所組成，先利用機械幫浦粗將系統抽至低真空（約  $1 \times 10^{-2}$  mbar）後，再以渦輪

幫浦抽至高真空（約  $1 \times 10^{-5}$  mbar）才可進行加熱的動作。高溫加熱爐的結構如圖 4.3 所示，將熱線圈至於石綿中，通電流至線圈而使熱線圈加熱，藉由溫度感測器以及控制電流量來調控加熱溫度及速率，而石棉具有絕熱的功能，能有效穩定加熱爐的溫度，經由電子介面版設定升降溫速率、溫度和時間，則可組成退火系統。本實驗所用的高溫加熱爐最高可加至  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，依據不同實驗用途而設定不同的溫度及時間。

## 4-2 實驗步驟

### 4-2-1 氧化鋅奈米線的製備

本實驗使用由交大材料所的吳文偉教授團隊所提供的氧化鋅奈米線為材料去進行元件的製作，在此介紹其奈米線成長的製作流程。[29]

以矽晶圓做為成長氧化鋅奈米線的基板，依序以丙酮、酒精、去離子水於超音波震盪器中震洗後，以氮氣吹乾，由於奈米線成長需要以金作為催化劑，所以先使用電子束蒸鍍機在基板上鍍上 3 奈米的金，完成成長基板的製備。

用來成長的材料來源則是將氧化鋅粉與石墨粉混合，放置氧化鋁晶舟中，混合的重量比為 2:1，將晶舟放在高溫的區段，在爐管溫度的設置上分為三區，以每分鐘上升  $10^{\circ}\text{C}$  的升溫速率分別在溫度控制在  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  以及  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，持溫 1.5 個小時作為反應時間，同時通入氫氣與氧氣混合氣體，氫氣作為傳送氣化的鋅原子，而氧氣則是提供氧原子進行反映。

圖 4-7(a)為氧化鋅奈米線的 SEM 圖，而(b)、(c)則是分別使用 X 光繞射儀(X-ray diffractometer, XRD)以及穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)的分析圖形，在圖(b)中，藉由產生峰值的角度與資料卡對照可得知其為 wurtzite 晶體結構，再由圖(c)TEM 影像可看出氧化鋅的內部並無缺陷，具有良好的結晶性，其原子間距分別為  $0.52\text{ nm}$  與  $0.28\text{ nm}$ ，對應到(0001)以及  $(10\bar{1}0)$  面，兩晶面垂直，

而由選區繞射圖中齊極軸(zone axis)為 $\bar{1}210$ 則能幫助我們再一次確認其為氧化鋅奈米線，且沿著 $[0001]$ 方向成長，其晶格常數  $a=0.324\text{nm}$  與  $c=0.519\text{nm}$ 。

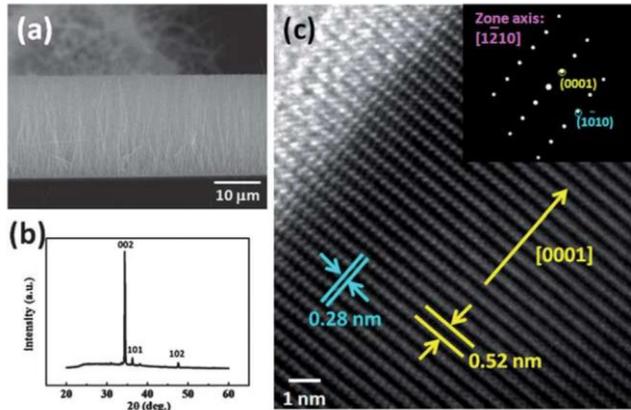


圖 4-7 (a)氧化鋅的 SEM 圖形(b)XRD 圖形(c)TEM 圖形，插圖為對應的繞射圖形

#### 4-2-2 氧化鋅奈米線元件製程

本次氧化鋅奈米線元件有兩種種類，為了使接觸面積縮至原子級，我們採用金奈米線作為電極使用，其製程有所區別，我們先以分別用鈦、鈦/金作為電極的元件的製成流程做介紹，再講解兩種元件的製程差異。

本實驗所使用的基板為矽基板，並於其上沉積 300 nm 的氧化矽，鍍上鈦、金作為外接電極。

##### (1)清洗基板

將基板浸於清洗溶劑中，放置超音波震盪機震洗五分鐘，清洗溶劑依序為丙酮、酒精、去離子水，分別去除無機物、有機物、以及粉塵顆粒，震洗後立刻以氮氣吹乾，以免溶劑殘留。

##### (2)轉印材料:

將長滿氧化鋅奈米線的矽基板與使用的量測用基板交疊，使用鎢鋼筆於上方施力，使奈米線轉印至量測用基板上，施力須垂直以免使基板移動而產生刮痕，可再

滴上丙酮使奈米線與基板更為緊密。

### (3)影像定位:

定位是為了製作微影的圖形檔案，讓電腦去控制電子束的移動，將基板至於 SEM 中，由基板上的圖形作為基準在工作區域進行拍攝，再使用 photoimpact 以及 AutoCAD 完成電極的設計，並用 ECP 軟體進行轉檔，完成定位。

### (4)高溫退火:

將樣品至於石英爐管中，抽至  $2 \times 10^{-5}$  torr 的真空環境下，以每分鐘  $10^\circ\text{C}$  的速率進行加熱，於  $500^\circ\text{C}$  持續加熱 24 小時。

### (5)塗佈正阻劑:

在進行電子束微影前，先將基板至於塗佈機上，滴上正電子阻劑(PMMA A5)，轉速分兩階段，先以每秒 1500 轉 15 秒後，加至每秒 5500 轉旋轉 35 秒，如此可以控制厚度為 300 nm，再使用加熱平台以  $180^\circ\text{C}$  烤一分鐘使電子阻劑凝固，若未加熱則顯影後圖形邊緣會有暈開的現象。

### (6)電子束微影:

將樣品至於熱燈絲掃描式電子顯微鏡(JSM6380)，先將電子束移到法拉第杯上調控電流為 14 pA，再移至樣品上的基準圖形上，調整好焦距以及像差，就可以調高平行檔板的電壓使電子束偏移，將 ECP 軟體中轉檔的檔案打開，設定電子束劑量、以及原點位置後，即可開始曝寫。

### (7)顯影:

顯影的目的是為了將受電子束撞擊而改變結構的電子阻劑溶於顯影液中，效果受到顯影液的濃度、溫度以及浸泡的時間有關。

將樣品至於顯影液(MIBK:IPA=1:3)中浸泡一分鐘，再以 IPA 將顯影液沖洗掉，

再使用氮氣槍吹乾，以光學顯微鏡確認顯影狀況，如有顯影不足可再多顯影 5~10 秒。

#### (8) 薄膜製程：

在本次實驗中，我們分別使用了熱蒸鍍機與濺鍍機來沉積薄膜，以下分別介紹其實驗步驟。

蒸鍍機藉由膜厚計來控制鍍率、時間、以及膜厚，使用膜厚計時需根據塊材不同而設定其密度、電阻率等參數，將樣品至於腔體內，並使用檔板隔絕塊材與樣品間，依序使用機械幫浦與渦輪幫浦將真空度抽至  $2 \times 10^{-6}$  mbar 後再進行鍍膜，利用升高電流使鎢舟加熱，先不打開檔板的狀況下鍍鈦，利用鈦將腔體內的粒子黏著在腔壁上提高真空度，再依序鍍上 15 nm 的鈦，110 nm 的金，完成鈦/金薄膜的製程。

濺鍍機主要是皆由控制電流大小與濺鍍時間來控制鉑的膜厚。其步驟是先以丙酮清潔腔體後，將樣品至於濺鍍機(JFC-1600)中，控制好氬氣的通量後，將電流設定為 40 mA，等待真空度抽至 3 Pa 以下後開始濺鍍，時間控制為 300 秒，量測出厚度約為 100 nm。

#### (9) 舉離：

將濺鍍完成的樣品至於丙酮中，浸泡三小時使丙酮溶解基板上的電子阻劑，如此可使原本覆蓋在電子阻劑上的鉑隨著電子阻劑脫離基板，留下有經過電子束微影的電極圖形的部分，若是舉離情形不理想可以使用超音波震盪機震 5~10 秒，震盪具一定風險將電極震壞。

#### (10) 金奈米線電極元件製成：

在氧化鋅奈米線完成高溫退火後，在樣品上滴上金奈米線溶液，溶液先以超音波震盪器震 5 分鐘後，用滴管滴定，這個步驟是為了製造出氧化鋅奈米線與金奈米線的交叉情形，從光學顯微鏡下觀察出有交叉的行為後，再送回 SEM 中定位，依

序完成電子束微影、顯影、蒸鍍鈦/金、舉離後，完成以金奈米線為電極的氧化鋅奈米線元件。

#### 4-2-2 氧化鋅奈米線元件的量測

將完成的樣品放至於量測系統中如圖，再連接電壓源兼電流計(KEITHLEY 6430)進行量測，確認過室溫電阻後，以機械幫浦以及渦輪幫浦依序抽真空至  $2 \times 10^{-5}$  torr 後，先打開溫控器(LakeShore 340)，設置好控溫程式(labview)的參數後，如電壓大小、電流的量測範圍、等待時間以及溫度區間後，開啟內循環式致冷器，記錄各溫度的電壓電流曲線，完成量測。



## 第五章 結果與討論

在本次實驗中我們想分別探討氧化鋅奈米線的本質傳輸行為與當接觸面積極小時，蕭特基接點的電性傳輸行為。先藉由 SEM 影像來觀察接觸面積的大小，以及氧化鋅奈米線的完整度。為了去除掉其他接點的因素，先利用四點量測來判別不同電極接點電阻的大小，再藉由曝氣實驗來觀察電極接點隨環境而惡化的情形。在電性量測的部份，我們量測不同溫度下的電流-電壓，而兩種元件隨著溫度將低，電流-電壓圖的變化以及零點電阻上升的趨勢大小的不同，這代表著兩種元件有著不同的傳輸性質，本質奈米線元件的傳輸原理可使用熱活化傳輸以及三維變程跳躍傳輸原理擬合，而金奈米線電極元件則可以用熱離子發射原理去擬合，並發現位障隨著接觸面積而變低。

### 5-1 氧化鋅奈米線元件觀察

如圖 5.1(a)為氧化鋅奈米線元件，在氧化鋅奈米線上鍍上鈦/金(15 nm/110 nm)電極，接觸面積大小約在幾微米乘上幾十奈米的尺度，為了將接觸面積的尺度進一步縮小，分別在同一片矽基板上撒下氧化鋅奈米線與金奈米線，再將兩線相交的兩端鍍上鈦/金電極就完成了如圖 5.1(b)的元件，此種元件的接觸面積大小約為一百奈米乘幾十奈米的尺度。

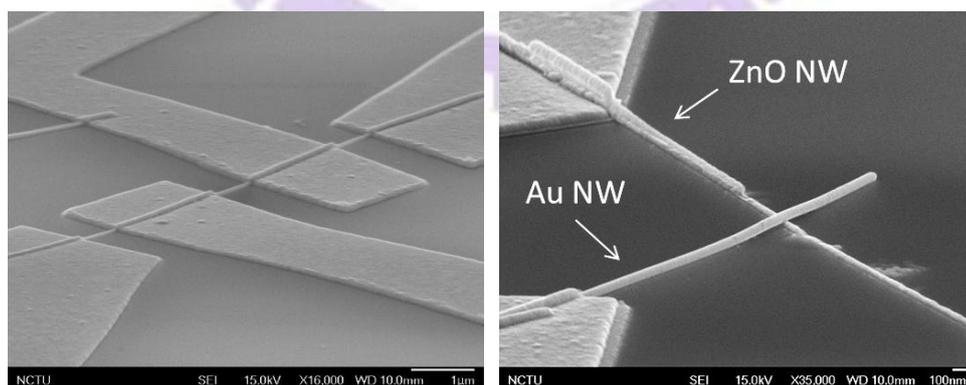


圖 5.1(a)氧化鋅奈米線元件(b)金奈米線電極元件 SEM 圖

在第四章的實驗步驟中，我們會先對氧化鋅奈米線進行高溫(450~550 °C)且長時間(24 hr)的退火，這個動作的目的是為了藉由退火將氧化鋅奈米線中的氧缺陷濃度提

高，使得元件電導率增加，實驗中也藉由不同退火溫度來觀察其對電阻的影響，而氧化鋅奈米線的外貌會受溫度過高而產生塌陷形變，我們推論這可能是因為氧缺陷濃度太高造成結構的破壞，如圖 5-2，在 550 °C 時發現氧化鋅出現形變的情形。

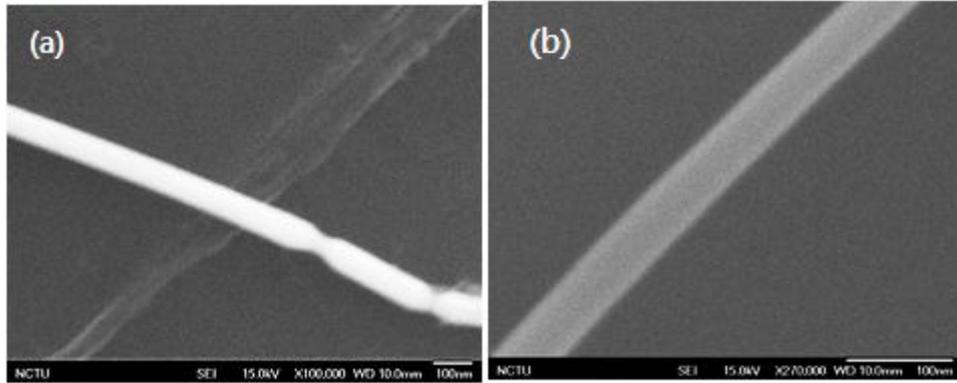
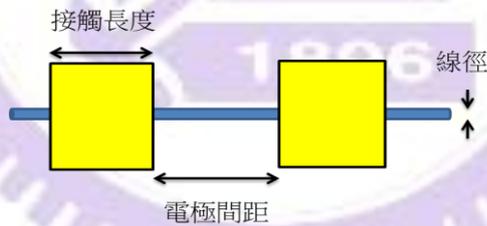


圖 5-2 氧化鋅奈米線在(a)550 °C (b)500 °C 溫度下退火後的形貌。

將本次實驗元件的參數列表為圖 5-3，包括退火環境的溫度，接觸寬度表示電極與奈米線所接觸的長度，線徑為所量測之氧化鋅的直徑長度，氧化鋅奈米線上兩電極間的間距則表示所量測奈米線之長度。



樣品名	退火溫度 (°C)	接觸長度		線徑 (nm)	電極間距 (nm)
		1 (nm)	2 (nm)		
ZNW-550-Pt/Pt-1	550	276	188	76.5	1889
ZNW-550-Pt/Ti-2	550	404	2801	89.3	1532
ZNW-550-Pt/Pt-3	550	2300	1538	70	6259
ZNW-550-NW/Pt-1	550	77.8	4884	67.2	4720
ZNW-500-NW/Ti-2	500	457	159	55.6	962
ZNW-450-NW/Ti-3	450	87.1	7475	50.4	3221

圖 5-3 氧化鋅奈米線元件示意圖及其參數列表。

## 5-2 金屬電極對元件之影響

單根奈米線元件的電阻會由本質奈米線電阻以及接點電阻以串聯形式貢獻，然而當接點電阻遠大於本質電阻，電性傳輸的性質會由接點電阻主導，如圖 5-1(b)所示，金奈米線電極元件有三處接面，分別為鈦/金電極與氧化鋅奈米線的接面、氧化鋅奈米線與金奈米線的接面，以及金奈米線與鈦/金電極的接面，如圖本實驗主要是探討兩奈米線交疊所產生的奈米級接觸，因而須先令電極與奈米線的接點處為歐姆接觸(ohmic contact)，使得在電性傳輸只有一接點電阻主導，而我們在進行量測時發現，接點電阻會隨著暴露在環境下的時間而惡化，因此也對此種狀況進行實驗與討論。

為了判別接面是否有接點電阻的貢獻，我們分別以四點量測與兩點量測對同一區段的奈米線做量測，四點量測是由外部的兩支電極送電流，內部的兩支電極量測電壓的方式，避免接點電阻的貢獻的量測方式。分別以鉑電極與鈦/金電極製成四點量測之元件去進行量測，如圖 5-4 所示，發現四點量測與兩點量測的結果約略相同，可推論兩種金屬電極都不會對氧化鋅元件產生影響奈米線本質電阻的接點電阻，白金電極元件的零點電阻約為  $1.7 \text{ M}\Omega$ ，而鈦金電極元件的零點電阻約為  $14 \text{ M}\Omega$ 。

而關於接點惡化的問題，我們發現鈦/金電極的元件無法在大氣下久放，其電阻值會隨製作完成的時間而升高進到無法量測的數量級，因此我們在針對電極以及其在不同曝氣環境下所放置的時間做測試，分別以鉑、鈦/金作為電極的元件進行試驗，將元件暴露純氧中以及大氣中隨時間進行量測並記錄其對應關係，如圖 5-5、5-6。

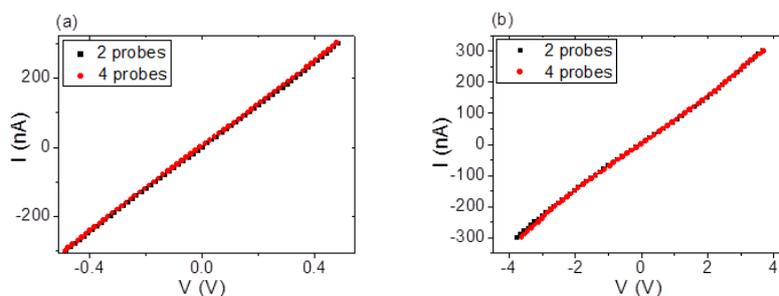


圖 5-4(a)鉑電極(b)鈦/金電極 兩點與四點量測之比較

由圖 5-5 我們可以觀察到可以看出將元件暴露在純氧的環境下，其電阻會在前 10 小時會迅速的升高，而隨著時間拉長，可以看到電阻上升的狀況趨近飽和，總電阻值上升的幅度約為 10%，而圖 5-6 則為暴露在大氣的環境下的量測結果，可觀察到元件的電阻也隨著暴露的時間而升高，除了兩邊皆為鉑電極的元件，其電阻值沒有明顯的改變外，其餘的電阻皆上升到約原本四倍的電阻值，比較圖 5-5 以及圖 5-6 可看出大氣環境對於元件電阻升高的影響遠大於在氧氣環境下的影響，而且鉑電極在大氣環境下幾乎不受影響。

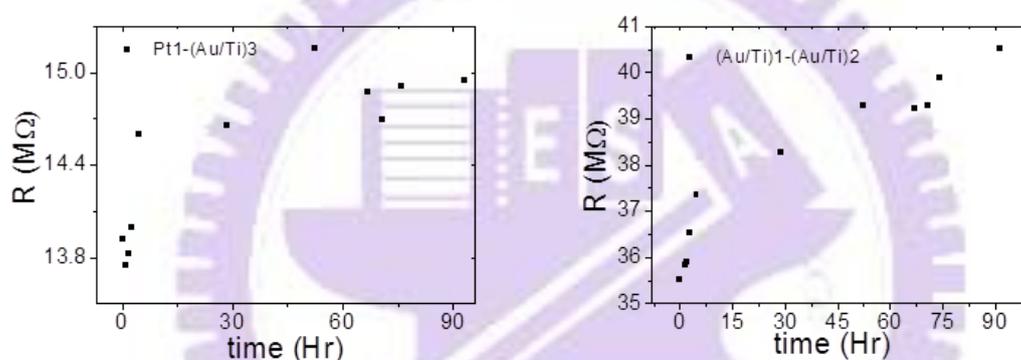


圖 5-5 曝氧環境下電阻對時間的關係圖

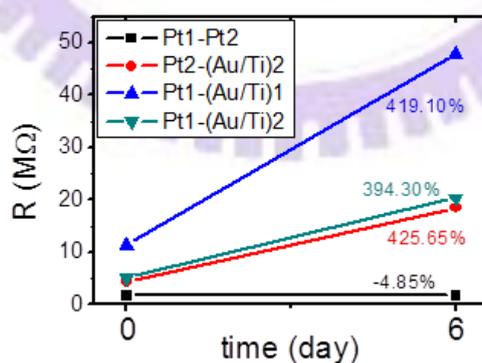


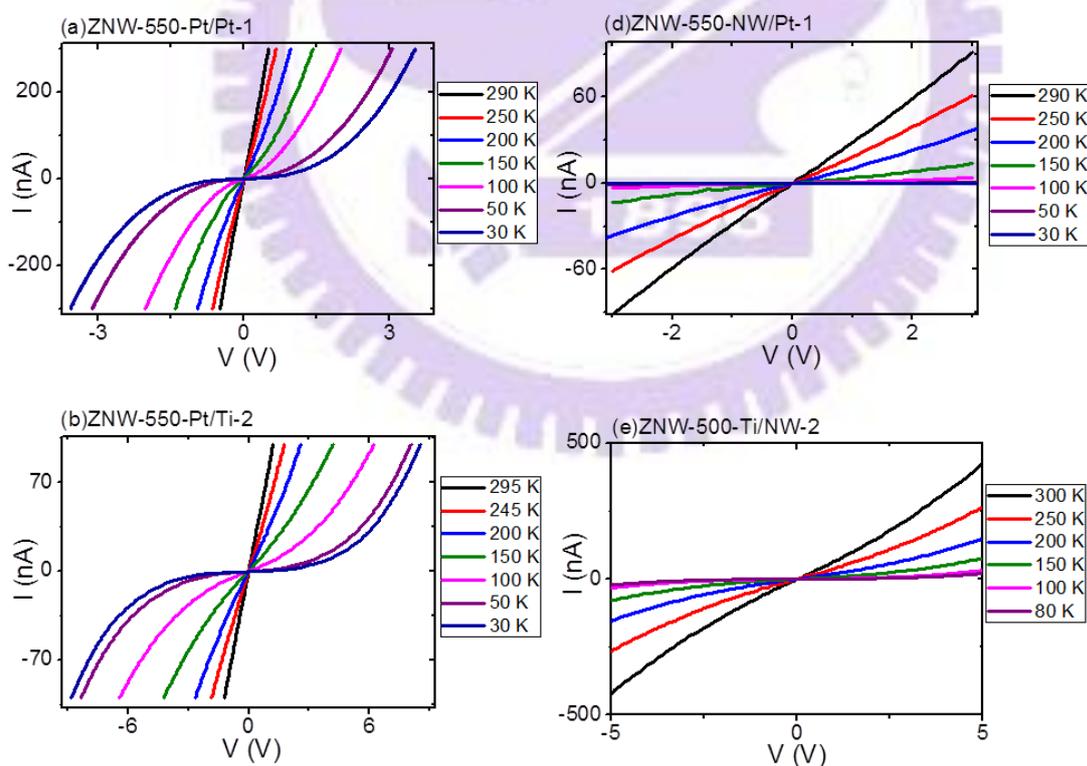
圖 5-6 曝大氣環境下電阻對時間的關係圖

圖 5-5、5-6 分別表示電阻在曝氧、曝大氣環境下隨時間惡化的情形。

### 5-3 氧化鋅奈米線元件之電流-電壓圖的比較

本次實驗中，我們分別從數據中觀察出氧化鋅奈米線元件具有本質氧化鋅奈米線的傳輸行為，而金奈米線電極元件則表現出小接觸面積的蕭特基接觸的傳輸行為，在本節中，我們先比較兩者電流-電壓圖的區別，以及零點電阻對溫度關係變化的不同後，再依序介紹本質傳輸行為以及蕭特基接觸的分析過程。

從電流-電壓圖上可以觀察出兩者傳輸性質不同的端倪，圖 5-7(a)(b)(c)為氧化鋅奈米線元件在各溫度下的電流-電壓圖，由圖我們可以觀察到隨著溫度的降低，零點電阻隨著提高而電流-電壓曲線也隨著外加偏壓的增加而逐漸變為非線性。圖 5-7(d)(e)(f)則為金奈米線電極元件，零點電阻也隨著溫度降低而提高，但是電流-電壓曲線並沒有隨溫度而變為更加非線性的趨勢。



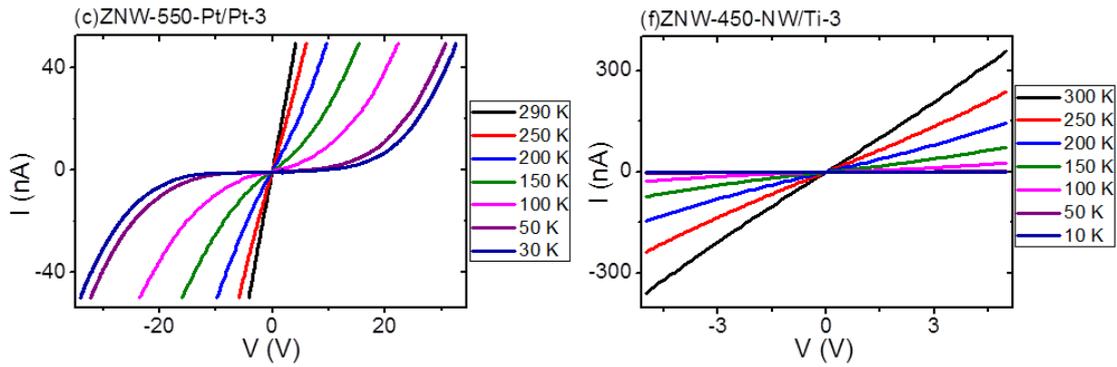


圖 5-7 各元件在不同溫度下的電流-電壓圖

為了方便比較，我們將在兩種元件各取一組在溫室下零點電阻相近的樣品做比較，如圖 5-8(a)中我們可以看到屬於本質氧化鋅傳輸的電流-電壓曲線隨著溫度下降，而越趨向非線性，與屬於接觸傳輸的直線曲線有明顯的不同。而圖 5-8(b)中我們將電阻對溫度的倒數作圖，可以看出本質氧化鋅傳輸的電阻一開始隨著溫度降低而上升，隨著溫度再降低上升速率趨近平緩，而接觸傳輸的零點電阻則隨著溫度降低而一直上升，最後可以看到在相同的溫度區間內，接觸傳輸的零點電阻約比本質傳輸多上升約兩個數量級，再介紹完本質氧化鋅的傳輸性質以及蕭特基接觸的傳輸性質後，會再以理論的觀點來說明圖 5-8(b)。

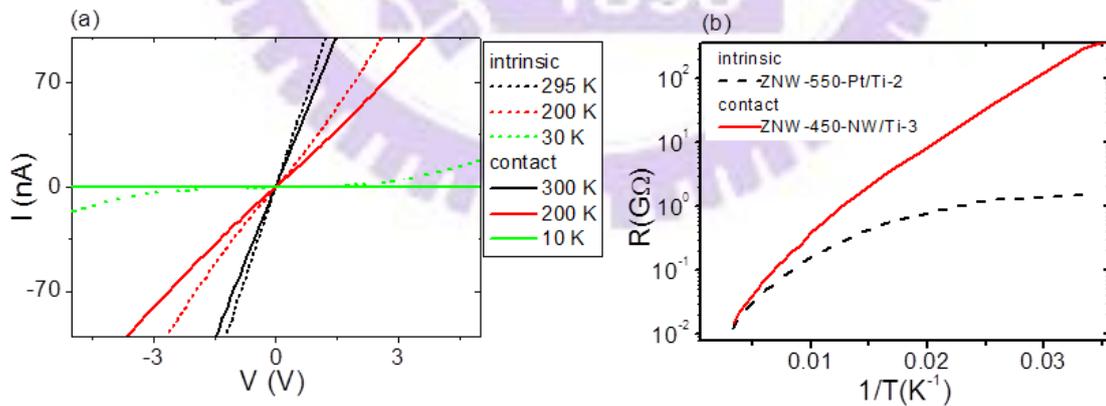


圖 5-8 氧化鋅奈米線元件與金奈米線電極元件之(a)不同溫度下的電流電壓圖與(b)零點電阻對溫度倒數的關係圖

## 5-4 本質氧化鋅奈米線分析

關於氧化鋅的本質傳輸行為，一般認為摻雜的施子會在費米能量(Fermi Energy)附近產生侷域態如圖 5-9 所示，圖中電子有兩種傳輸的路徑可供傳導，一是接受外在熱能由侷域態跳躍至傳導帶形成傳導，我們將此種傳導方式稱為熱活化傳輸，二是在侷域態間進行跳躍形成傳導，稱為變程跳躍傳輸，所以我們利用兩者傳輸行為對電導關係式的並聯如式 5-1 去進行分析，

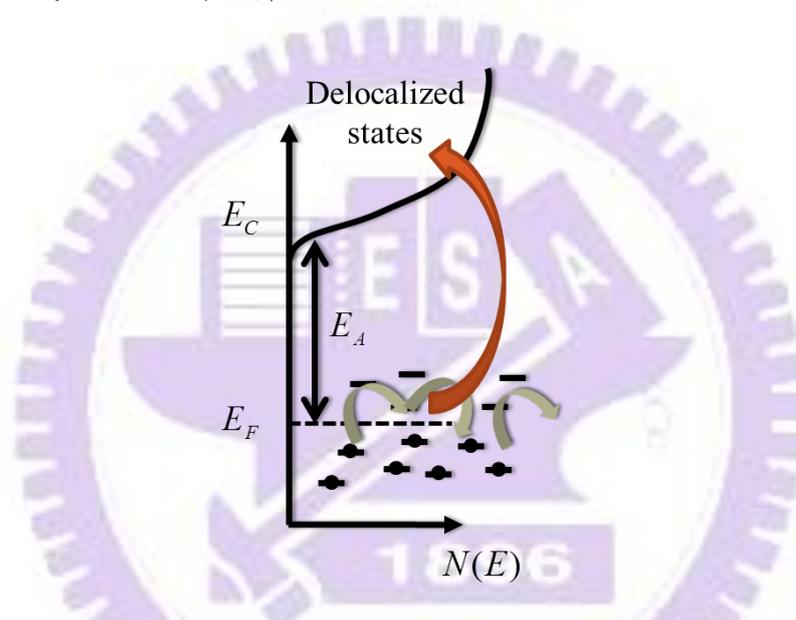


圖 5-9 氧化鋅本質傳輸行為機制的示意圖[30]

$$G_{total} = G_{thermal} + G_{VRH} = G_{th0} e^{-\frac{E_A}{k_B T}} + G_{V0} e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}} \quad (式 5-1)$$

我們將各溫度所對應的電導數據代入可進行蒙地卡羅法的 labview 程式中進行擬合，蒙地卡羅法是藉由設定擬合參數的區間，再利用最小平方法於區間內大量抽樣比較直到得到理想的擬合曲線，如圖 5-10 為擬合的結果，以數據點與擬合曲線呈現，藍色為本次實驗數據，紅色為先前陳姿涵學姊的數據作為對照組。[28]

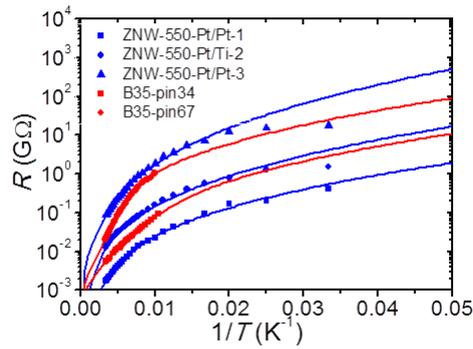


圖 5-10 為氧化鋅本質傳輸行為之擬合結果

在圖 5-10 中，將擬合出的曲線與所量測到的數據點一同標示，並將先前陳姿涵學姊的數據加入並以粗斜體標記，將得到的數據列表如圖 5-11[28]，由圖中可以看出我們的活化能( $E_A$ )較先前的高，由於兩次實驗的樣品為不同批產出之氧化鋅奈米線故無法對此數據進行進一步分析，而我們可以藉由 $T_0$ 進行變程跳躍傳輸的分析，

樣品編號	$G_{th0}(1/\Omega)$	$E_A(mV)$	$G_{V0}(1/\Omega)$	$T_0(K)$
ZNW-550-Pt/Pt-1	4.12E-6	67.08	2.30E-4	5.68E+5
ZNW-550-Pt/Ti-2	5.36E-6	152.86	9.61E-5	8.29E+5
ZNW-550-Pt/Pt-3	1.42E-7	92.33	4.94E-5	1.68E+6
<b><i>B35-pin34</i></b>	<b><i>5.51E-07</i></b>	<b><i>41.29</i></b>	<b><i>7.73E-05</i></b>	<b><i>6.91E+05</i></b>
<b><i>B35-pin67</i></b>	<b><i>9.27E-07</i></b>	<b><i>81.47</i></b>	<b><i>6.18E-06</i></b>	<b><i>6.08E+05</i></b>

圖 5-11 經由蒙地卡羅法所得到之參數列表

$T_0$  為一與變程跳躍傳輸相關的參數可將其帶入式 5-2 中推導出平均跳躍能量 (mean hopping energy)[23]。將求出的平均跳躍能量對溫度的關係圖如圖 5-13(a)，並將熱能(以黑線表示)也放入比較，可以看出隨著溫度越來越低，熱能與平均跳躍能量間的差距被縮減，而在熱活化傳輸中熱能與活化能的差距則會越來越大如圖 5-13(b)，電導在高溫時由熱活化傳輸主導，而隨著溫度繼續降低而轉為由變成跳躍傳輸主導，這也就解釋了為何在電阻對溫度的倒數做圖時，電阻在某個溫度中轉折的現象。

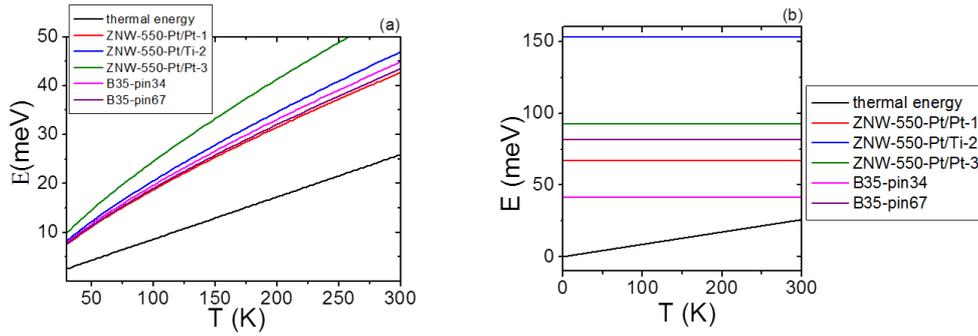


圖 5-12 各組樣品(a)平均跳躍能量(b)活化能對溫度關係圖

由擬合出來的  $T_0$  我們可以藉由 D. Shahar 等人論文中對與強場下的分析去求出侷域長度的大小 ( $\xi$ )，在文中認為可以藉由低溫下電流對高場的關係式如式 5-3 推導出  $F_0$  再藉由式 5-4 去推算出侷域長度的大小[24]。將推算出來的侷域長度列表為圖 5-14，我們發現所推算出之侷域長度為約為 1 nm 的尺度，

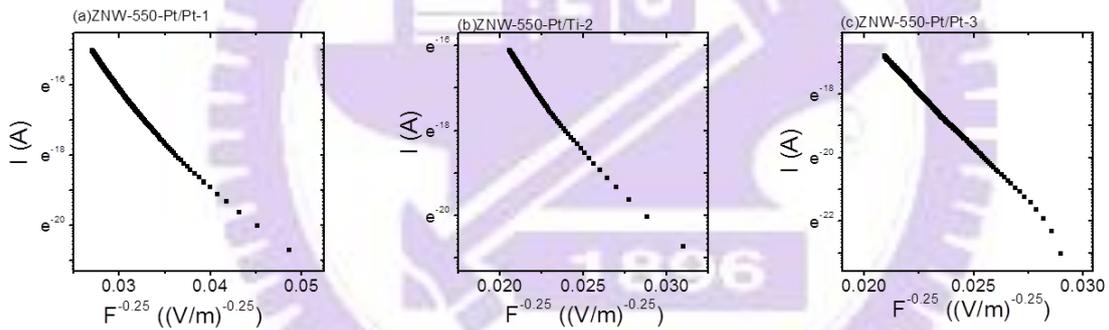


圖 5-13 各樣品在低溫強場下的分析圖

	$F_0$ (volt/m)	$T_0$ (K)	$\xi$ (nm)
ZNW-550-Pt/Pt-1	2.090E+10	5.68E+05	2.35
ZNW-550-Pt/Ti-2	1.456E+11	8.29E+05	0.491
ZNW-550-Pt/Pt-3	2.784E+11	1.68E+06	0.521

圖 5-14 各樣品在低溫強場分析的參數表

## 5-5 蕭特基接觸分析

一般認為由金屬與半導體的界面處，會因金屬的功函數與半導體的電子親和力不同而導致形成一位障，稱為蕭特基位障(Schottky barrier)，而電子藉由跨越蕭特基位障而形成傳導之行為，我們稱之為熱離子放射(thermionic emission)，接著我們將試著去驗證金奈米線電極元件是否為蕭特基接觸，我們採用第三章所提到的熱離子放射理論所推導出的逆向飽和電流去驗證實驗數據是否符合蕭特基接觸的特性。

元件特性是否由蕭特基接觸主導，可將  $\frac{I}{T^2}$  對  $\frac{1}{T}$  作圖並對  $\frac{I}{T^2}$  取自然對數後是否為一直線看出，在圖 5-16(a)(b)(c)中我們可以看出其傳輸行為符合熱離子放射的理論，為一蕭特基接觸，我們可以看到圖中斜率隨著電壓升高而降低，這是因為蕭特基效應所造成位障降低的現象，而由斜率  $m = -\left(\frac{e\phi_{B0}}{k}\right)$  做換算後，可取得不同外加偏壓下確切的蕭特基位障高度並將其列表為圖 5-17，並將其等效位障對電壓作圖，如圖 5-16(d)(e)(f)有一變化趨勢，所求出之等效位障高度遠小於，我們藉由前面 2-2-3 節 C. Y. Nam 等人對於位障的分析方法，以蒙地卡羅法擬合出摻雜濃度  $N_D$  與理想位障高度  $\Phi_{B0}$ ，將擬合曲線以黑線放入圖中，可看出擬合的曲線相當貼近數據點，分析結果列表為圖 5-18，我們覺得得到的摻雜濃度數量級合理，不過無法進一步去作分析確認。

接下來回到我們一開始想探討的主題，進行接觸面積的尺度對位障的影響的討論，從圖 5-16(a)(b)(c)的分析中，可由所得截距大小  $(\ln(AA^*))$  去推算出接觸面積的大小，將接觸面積的大小  $A$  在將其與蕭特基位障  $\phi_{B0}$  作圖 5-18，由圖 5-18 中可以看出隨著接觸面積越小，其理想蕭特基位障的高度也越小，有別於先前的研究，我們發現接觸面積的大小也會對理想位障高度產生改變。

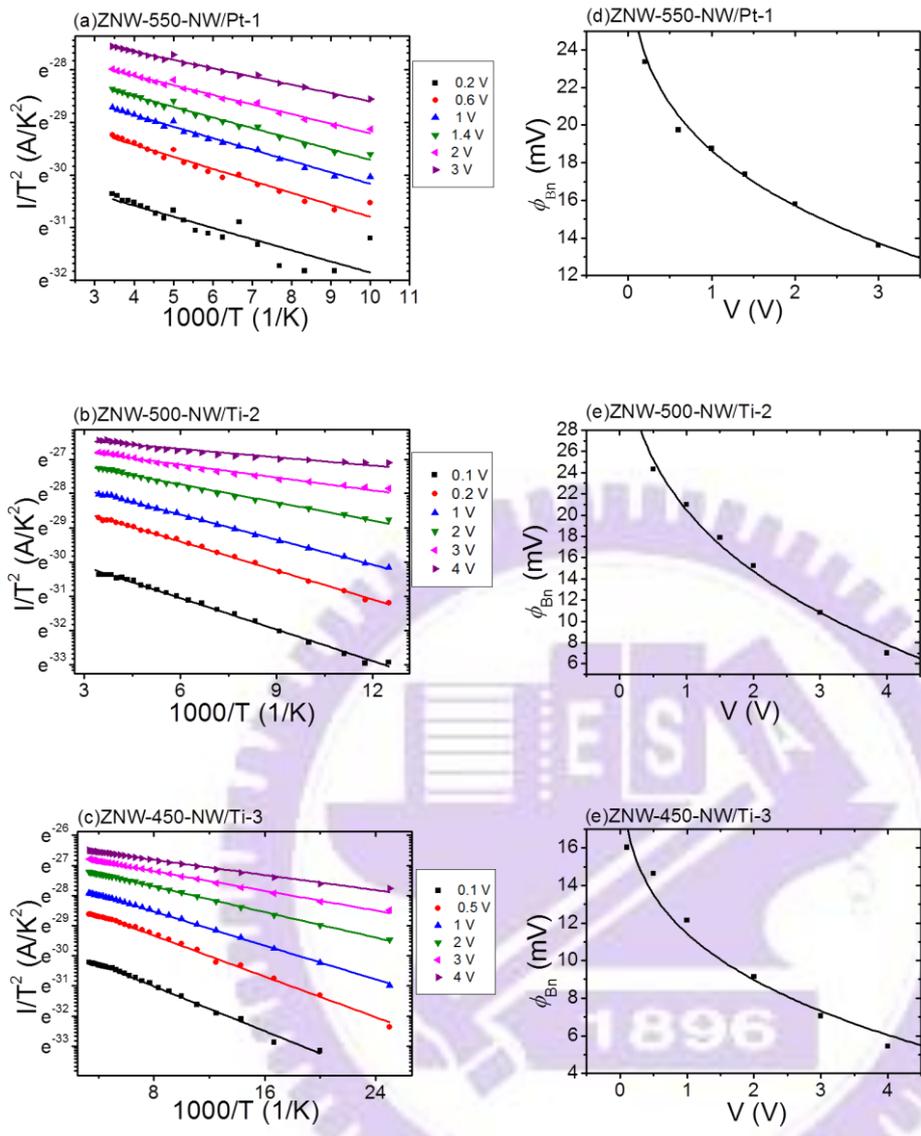


圖 5-15 蕭特基接觸電性曲線分析圖

ZNW-550-NW/Pt-1	V(V)	0.2	0.4	0.6	1	1.4	2	3
	$\phi_{Bn}$ (mV)	23.37	22.86	19.74	18.75	17.39	15.8	13.6
ZNW-500-Ti/NW-2	V(V)	0.5	1	1.5	2	3	4	
	$\phi_{Bn}$ (mV)	24.32	21	17.88	15.22	10.82	7.02	
ZNW-450-NW/Ti-3	V(V)	0.1	0.5	1	2	3	4	
	$\phi_{Bn}$ (mV)	16.03	14.64	12.15	9.14	7.05	5.44	

圖 5-16 外加偏壓所對應之等效位障高度

樣品編號	$e\phi_{B0}$ (V)	$N_d$ (cm <sup>-3</sup> )
ZNW-550-NW/Pt-1	$3.32 e^{-2}$	$4.11152 e^{14}$
ZNW-500-NW/Pt-2	$4.36 e^{-2}$	$3.18234 e^{15}$
ZNW-450-NW/Ti-3	$2.45 e^{-2}$	$2.49385 e^{14}$

圖 5-17 由擬合所得之蕭特基位障以及施子摻雜濃度

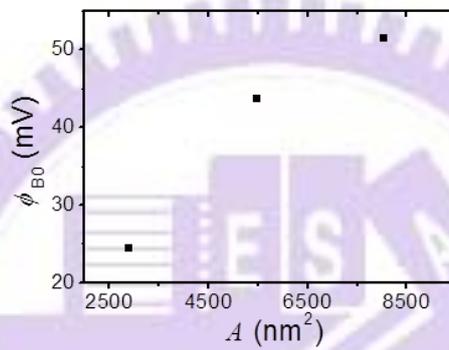


圖 5-18 理想蕭特基位障高度與接觸面積的關係圖

再來我們對蕭特基接觸的傳輸情形去作分析，在 3-3 節中所提到的熱離子放射理論的公式(式 3-28)中，我們可以藉由  $n$  判別實際的傳輸狀態，藉由將  $\ln[1 - \exp(-\frac{qV}{kT})]$  對電壓作圖，並取之斜率  $m = \frac{q}{nkT}$ ，如圖 5-19 可以求出此處的理想因子  $n = 1.01$  表示其傳輸行為以擴散的方式傳導，為一理想的蕭特基接觸。

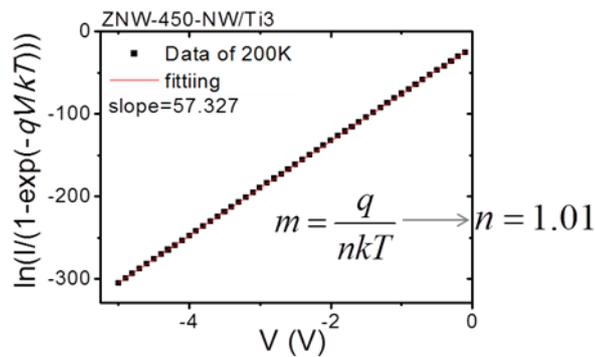


圖 5-19 理想因子的分析圖

最後為了驗證本質氧化鋅奈米線的特性不為蕭特基接觸，我們也將其帶入熱離子放射的理論中驗證，如圖 5-20 所表示，可以清楚的看出本質氧化鋅奈米線元件並不符合蕭特基接觸的電性傳輸性質。

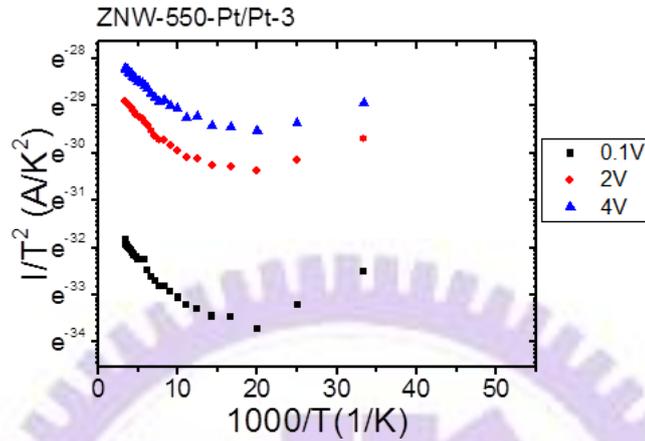


圖 5-20 氧化鋅奈米元件的電性曲線以熱離子放射理論驗證所得關係圖

圖 5-10(b)的電阻對溫度倒數關係圖可由其傳輸行為來解釋，本質氧化鋅的傳輸行為是由熱活化傳輸與變程跳躍傳輸解釋，而隨著溫度降低，傳輸行為將由熱活化傳輸主導轉變為變程跳躍傳輸主導，因此我們可以在圖中看出其轉變行為所造成的轉折，而接觸傳輸行為則由熱離子放射原理解釋，因此沒有如本質傳輸般的轉折趨勢，零點電阻隨著溫度降低而持續升高。

## 第六章 結論

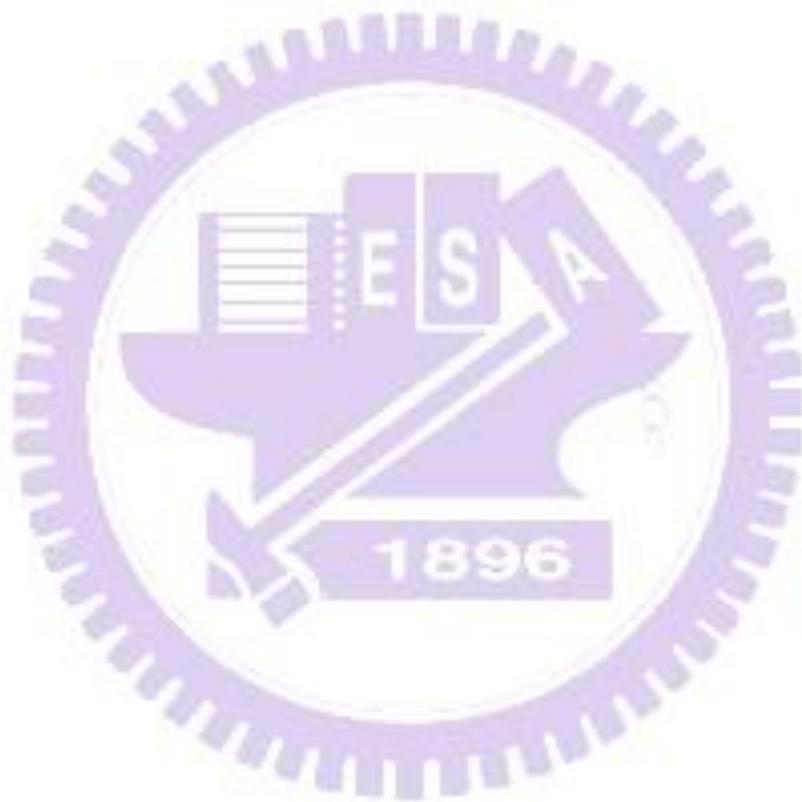
當元件尺度越小，材料間的接觸面積也會隨之縮小，在原本的理論上接點電阻會隨接觸面積越小而越大，然而當接觸面積的尺度小於特徵長度時，依舊如此嗎？我們將直徑約 70nm 的氧化鋅奈米線灑落在長有 300nm 氧化層的矽基板上，先使用 450~550°C 的溫度退火 24 小時，以增加氧化鋅奈米線中的氧空缺，提高導電性，再利用電子束微影的技術、以及熱蒸鍍技術將其製成元件並在 300K~30K 間進行電流-電壓的量測，以及電阻-溫度的量測，以觀察氧化鋅奈米線在大尺度的接觸下的傳輸性質，而利用金奈米線與氧化鋅奈米線相交，並在兩端外加鈦/金薄膜電極，完成小尺寸接觸面積的元件，也對其進行在 300K~30K 間進行電流-電壓的量測，以及電阻-溫度的量測。

氧化鋅奈米線的電性傳輸性質，我們使用熱活化傳輸與變程跳躍傳輸電導對溫度關係的兩種模型並聯來分析，在高溫區時電性的傳輸有熱活化傳輸主導，而在低溫時，因熱能下降而轉為由變成跳躍傳輸主導，若活化能越低則須再更低溫的狀態才能觀察到變程跳躍主導的現象，藉由將實驗數據帶入兩理論電導對溫度關係式的並聯式中，以蒙地卡羅法擬合出最為接近的曲線。

而金奈米線電極的傳輸性質則是由接點電阻主導，可以藉由與氧化鋅奈米線元件量測結果的對比看出其差異性，我們使用熱離子發射的理論以及蕭特基效應去進行分析，當電壓越高時則蕭特基效應越顯著，並求出其低電壓時的接面位障約在 20mV 附近，遠小於理論上金的功函數與氧化鋅的電子親和力所相差的 1V，我們推論是因為接觸面積的尺度，影響其空乏區的邊界導致奈米級蕭特基效應的產生，造成接面位障產生形變，我們也藉由熱離子發射的理論去分析接面面積之大小與其施子的摻雜濃度，發現與利用 SEM 圖所估算之面積相差無幾，透過此實驗我們可以發現當接觸面積縮小至奈米尺度下時，金屬半導體界面的位障的確會產生形變，此研究應有助於在元件尺度的縮小時所考量之金屬與半導體材料的選擇，而應也可以利

用此蕭特基接觸的特性來進行以單根金奈米線對奈米材料進行摻雜濃度的測試。

我們發現金奈米線接點的電極可以降低等效位障的高度,有效的提高了導電率,或許我們可以利用數個小接點的並聯來更進一步增加通過的電流,進而減低金半接面蕭特基接觸的影響,達到近似歐姆接觸的傳輸行為,使元件的製作上有更多個可能性。



## 參考文獻

- [1] 黃榮俊，許華書，物理雙月刊(廿六卷四期)，(2004年8月)。
- [2] 張守進，楊勝州，成大研發快訊(第一卷第八期)，(2007年10月)。
- [3] X. Zhang, I. Suemune, H. Kumano, Z. Yao, S. Huang, Room temperature ultraviolet lasing action in high-quality ZnO thin films, *Journal of Luminescence* 122 (2007) 828-830.
- [4] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, P. Yang, Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches, *Advanced Materials* 14 (2002) 158.
- [5] Y. Heo, L. Tien, D. Norton, B. Kang, F. Ren, B. Gila, S. Pearton, Electrical transport properties of single ZnO nanorods, *Applied Physics Letters* 85 (2004) 2002.
- [6] Y. J. Ma, Z. Zhang, F. Zhou, L. Lu, A. Jin, C. Gu, Hopping conduction in single ZnO nanowires, *Nanotechnology* 16 (2005) 746.
- [7] C. Nam, D. Tham, J. Fischer, Disorder effects in focused-ion-beam-deposited Pt contacts on GaN nanowires, *Nano Letters* 5 (2005) 2029-2033.
- [8] G. Smit, M. Flokstra, S. Rogge, T. Klapwijk, Scaling of micro-fabricated nanometer-sized Schottky diodes, *Microelectronic Engineering* 64 (2002) 429-433.
- [9] S. P. C. Jagadish, *Zinc Oxide - thin film and Nanostructures*.
- [10] D. Bagnall, Y. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Goto, Optically pumped lasing of ZnO at room temperature, *Applied Physics Letters* 70 (1997) 2230.
- [11] D. Look, Recent advances in ZnO materials and devices, *Materials Science and Engineering: B* 80 (2001) 383-387.
- [12] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Oxygen vacancies in ZnO, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 122102.
- [13] R. Hoffman, B. J. Norris, J. Wager, ZnO-based transparent thin-film transistors, *Applied Physics Letters* 82 (2003) 733.
- [14] Q. Wan, Q. Li, Y. Chen, T. Wang, X. He, J. Li, C. Lin, Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors, *Applied Physics Letters* 84 (2004) 3654.
- [15] Y. F. Lin, W. B. Jian, C. Wang, Y. W. Suen, Z. Y. Wu, F. R. Chen, J. J. Kai, J. J. Lin, Contact to ZnO and intrinsic resistances of individual ZnO nanowires with a circular cross section, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 223117-223117-223113.

- [16] G. Smit, S. Rogge, T. Klapwijk, Scaling of nano-Schottky-diodes, Applied Physics Letters 81 (2002) 3852.
- [17] G. Smit, S. Rogge, T. Klapwijk, Enhanced tunneling across nanometer-scale metal–semiconductor interfaces, Applied Physics Letters 80 (2002) 2568.
- [18] W. Park, G.C. Yi, J.W. Kim, S.M. Park, Schottky nanocontacts on ZnO nanorod arrays, Applied Physics Letters 82 (2003) 4358.
- [19] Neamen D. A., Semiconductor Physics & Devices.
- [20] S. M. Sze, K. K. Ng, Physics of Semiconductor Devices. 3rd ed. New York:Wiley.
- [21] S. M. Sze, Semiconductor Devices Physics and technology 2nd ed.
- [22] 閻守勝編著，倪澤恩校定，固態物理導論，五南出版社 (2006).
- [23] R. Rosenbaum, Crossover from Mott to Efros-Shklovskii variable-range-hopping conductivity in  $\text{In}_x\text{O}_y$  films, Physical Review B 44 (1991) 3599.
- [24] D. Shahar, Z. Ovadyahu, Dimensional crossover in the hopping regime induced by an electric field, Physical Review Letters 64 (1990) 2293-2296.
- [25] 邱奕正，氧化鋅奈米線電子元件之奈米接點電性研究，國立交通大學電子物理研究所碩士論文 (2008).
- [26] JEOL 公司 JSM-6380 操作說明書。
- [27] MICROCHEM 公司資料。
- [28] 陳姿涵，接點電阻與不同退火條件下氧化鋅奈米元件電性研究，國立交通大學電子物理研究所碩士論文 (2010).
- [29] 朱釜萱，成長單一方向氧化鋅奈米線及其光學、場發射、電子傳輸與光催化特性之分析，國立交通大學材料科學與工程學系碩士論文 (2011).
- [30] Y. F. Lin, T. H. Chen, F. R. Chen, J. J. Kai, W. B. Jian, Electron transport near Anderson localized transition in ZnO nanowires : Modulation of oxygen deficiency, unpublished paper.