

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

探索二維氧化鋅奈米結構傳輸機制  
與其狀態密度

Probing Transport Mechanism and Density of States  
in Two-Dimensional ZnO Nanosheet

研究生：古明明

指導教授：簡紋濱 教授

中華民國一百零一年六月

探索二維氧化鋅奈米結構傳輸機制與其狀態密度

Probing Transport Mechanism and Density of States

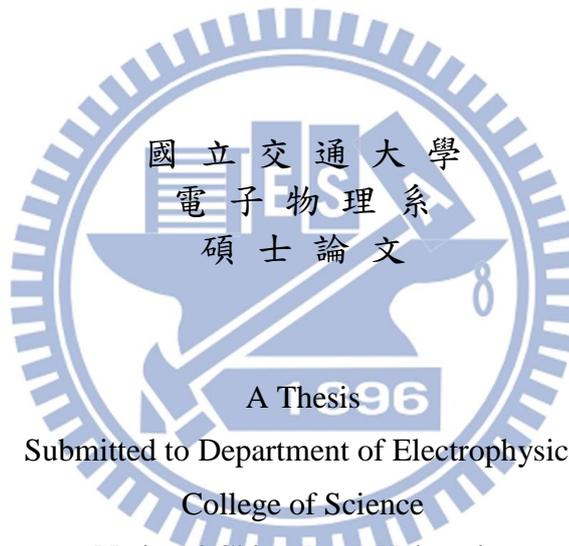
in Two-Dimensional ZnO Nanosheet

研究生：古明明

Student : Ming-Ming Ku

指導教授：簡紋濱

Advisor : Wen-Bin Jian



Submitted to Department of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Department of Electrophysics

June 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年六月

# 探索二維氧化鋅奈米結構傳輸機制與其狀態密度

學生：古明明

指導教授：簡紋濱 教授

國立交通大學電子物理系碩士班

## 摘要

本實驗中，我們對二維結構的氧化鋅奈米片(ZnO nanosheets)做電性傳輸與外觀特性的討論，利用電子束微影技術與熱蒸鍍技術，製成兩種不同結構的氧化鋅奈米片元件，各別用於揭露氧化鋅奈米片本質電性傳輸行為與探索氧化鋅奈米片之能態密度。實驗中，我們使用兩點量測的電極結構探索氧化鋅奈米片的變溫電性，利用送電流訊號量測電壓訊號的方式估計其電阻值的大小，而未退火前的氧化鋅奈米片室溫電阻值過高，造成量測氧化鋅奈米片本質電性的困難，為了獲得較低的電阻率，因此進一步地採用高真空熱退火 550 °C 持續 24 小時，使氧化鋅奈米片的載子濃度提高，其室溫電阻率相較於未退火處理前的樣品下降二至三個數量級。觀察熱退火後的氧化鋅奈米片樣品電阻率隨溫度的變化關係中，我們發現隨著溫度的降低，氧化鋅奈米片電性傳輸行為在 300 至 30 K 的廣溫度範圍內，嚴格的遵守二維 Mott 變程式跳躍傳輸機制，透過實驗我們可以得知退火處理後的氧化鋅奈米片具有相當高的平均能態密度約  $eV^{-1} cm^{-2}$ 。更進一步地，藉由變程跳躍傳輸擬和，其室溫下的跳躍能量與跳躍長度分別被揭露為 100 meV 與 40 nm。另一方面，透過氧化鋅奈米片穿隧結元件微分電導的觀察，我們發現該二維氧化鋅奈米片有別於一般三維半導體氧化鋅材料，並沒有觀察到能隙結構(energy gap)的存在；更有趣的是，我們發現穿隧電流對電壓的微分電導值呈現階梯式的變化趨勢，推測其成因來自於電子在氧化鋅奈米片厚度的維度中傳導受限所致，在有限小的厚度中，電子的波動效應增強，只有某些特定的特徵能量可以存在於氧化鋅奈米片之中；而階梯狀微分電導的電壓值對應了特徵能量的數值，代表電子只可存在於某些特定的特徵能量中，若氧化鋅奈米片的厚度有些微的變化，會使臺階產生相當明顯的變化。

# **Probing Transport Mechanism and Density of States in Two-Dimensional ZnO Nanosheet**

Student :Ming-Ming Ku

Advisor : Prof. Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## **Abstract**

In this study, electron transport properties and density of states of ZnO nanosheet have been investigated by two-probe and tunneling junction measurements, respectively. ZnO nanosheets with an average thickness 17 nm were taken as a two-dimensional material from the viewpoint of electron microscopes and their Fermi wavelength. Prior to the device fabrication, ZnO nanosheets were subjected to thermal annealing at 550 °C for 24 hours in a high vacuum to raise their carrier concentrations so as to reduce their resistivities by two orders of magnitude. Then, by using electron-beam lithography and thermal evaporation techniques, we made two types of nanodevices. Devices having Ti/Au electrodes making a direct Ohmic contact on ZnO nanosheets were categorized as Type I. Type I devices reveal a variation in room-temperature (RT) resistivity from  $10^6$  to  $10^8 \Omega$  and expose intrinsic electron transport in ZnO nanosheets. For Type II devices, we deposit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film between ZnO nanosheet and one Ti/Au electrode to make a tunneling junction structure for probing density of states in ZnO nanosheets. Data of Type I devices can be well-described by two-dimensional Mott's variable range hopping at temperatures ranging from 300 K to 30 K. These devices have hopping energy and hopping distance of 100 meV and 40 nm at RT, and have a high average density of states  $7.50 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . On the other hand, Type II devices show data of  $dI/dV$  spectrum to examine the density of states. Surprisingly, the semiconductor bandgap structure of the ZnO nanosheets was not obtained, whereas a metallic feature of stair-like density of states was observed. The stair-like density of state could come from electron quantization in the vertical direction of ZnO nanosheets.

# 致謝

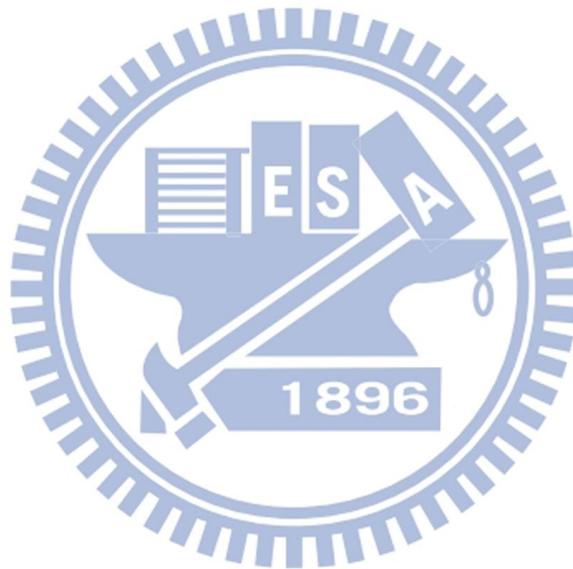
回想起從剛開始著手寫論文到最後寫致謝的這一刻，只覺得時光飛逝，轉眼間即將為碩士生涯畫上句點。在充實的碩士生涯期間，遇到了很多不同的人事物，也受到許多人的幫助及教導，這些就像是完成碩士學業蜿蜒道路上的小明燈，在路途各處指引著我，並且使我在這路途中觀賞到更多難忘的小小風景。

首先要感謝我的指導教授，簡紋濱教授，提供了一個資源充足的研究環境讓我們可以專注於我們的實驗，另外教授會不時的關心學生的近況，並且在言談中流露出一些出其不意的小幽默，實在令我難忘。在我碩論研究的道路上，彥甫學長可說是在前方拿著聚光燈指引著我，尤其在碩士生活的後半年更是感觸良多，希望我的駑鈍沒有太為難著學長，在他身上除了學到許多實驗的技巧、研究的方法、還有認真負責的態度，學長一肩扛起實驗室許多大小問題。感謝秀靜學姊，這半年從隔壁座位看我嘆了不少的氣，並且在我撰寫論文時給了我許多意見及幫助。感謝娃娃車司機紹謙學長，多虧了你讓實驗室的大家可以時常歡樂的聚餐，另外學長的見識甚廣，在和學長的對談間讓我增長了不少知識。感謝凡事淡定的聖聰學長，總是不厭其煩的回答我的問題，並且時常扮演小惡魔的角色來攻擊我的實驗數據以及論文故事，這都使我的研究更加完備。感謝已畢業學長姐的傳承，讓我能更快的熟悉碩士生的生活。

感謝實驗室同屆的夥伴們，大家互相的幫忙、打氣、吐槽，讓實驗室生活也沒這麼無趣了；珮晴總是默默地皺著眉頭目睹我做出一些怪異舉動，還會貼心的提醒我們還有什麼待辦事項；熱心的凱力快把實驗室的儀器都破關了！因此在實驗上幫助了相當多人；風趣的凱迪在傍晚會開啟烏克麗麗的獨奏會，是你才可以的唷！除此之外，實驗室的學弟妹們也相當的乖巧認真，碩一頭兒政杰、吃麥當勞一定要約的 MAC、總是不辭辛勞去找女朋友的宥勳、碩一即擁有 Data 海的阿峰、非常害羞的學妹真旭、少數在交大也會打扮的承芳、很給力的週末班底奕鈞和威佐，感謝你們讓實驗室更熱鬧有趣。

除此之外，很感謝隔壁友好邦交的實驗室以及同學們，豐富了我的研究生生活；很感謝電物系女籃的各位，除了練球比賽之外還不斷的吃吃喝喝，都是很愉快的回憶。更

要感謝我的爸媽和姊姊，在我念書的路上支持著我，給了我一個不用煩惱生活的念書環境，謝謝你們。當然在念書的途中，有很多人的陪伴和幫助，難以一一言謝，但這些都是我寶貴的經歷和回憶，謝謝各位。



# 目錄

摘要 .....	I
致謝 .....	III
目錄 .....	V
圖目錄 .....	VI
表目錄 .....	VII
第一章 緒論 .....	1
第二章 文獻回顧 .....	4
2-1 氧化鋅的基本性質與應用 .....	4
2-1-1 氧化鋅的結構與特性 .....	4
2-1-2 氧化鋅的應用 .....	5
2-2 氧化鋅的電性傳輸 .....	8
2-3 氧化鋅的能態密度 .....	12
參考文獻 .....	16
第三章 理論 .....	18
3-1 變程式跳躍傳輸 (Variable Range Hopping, VRH) .....	18
3-2 量子穿隧效應 (Tunneling Effect) .....	21
3-2-1 穿隧效應 .....	21
3-2-2 電流-電壓特徵曲線之物理意義 .....	22
參考文獻: .....	25
第四章 實驗 .....	26
4-1 製程儀器介紹 .....	26
4-1-1 高溫加熱爐系統 (Annealing Furnace) .....	26
4-1-2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) .....	27
4-1-3 電子束微影系統 (Electron-Beam Lithography, EBL) .....	28
4-1-4 熱蒸鍍系統 (Thermal Evaporation) .....	28
4-1-5 低溫致冷器 (Cryostat) .....	29
4-2 實驗步驟 .....	29
4-2-1 氧化鋅奈米片的製備 .....	29
4-2-2 氧化鋅奈米片元件的製程及量測 .....	29
第五章 結果與討論 .....	34
5-1 氧化鋅奈米片的觀測 .....	34
5-2 製作氧化鋅奈米片元件與基本量測 .....	36
5-3 本質氧化鋅奈米片在變溫系統下的電性傳輸 .....	40
5-4 氧化鋅奈米片之能態密度 .....	47

參考文獻 .....	52
第六章 結論 .....	53

## 圖目錄

圖 2.1 氧化鋅 wurtzite 結構 .....	4
圖 2.2(a)氧化鋅奈米線照射紫外光後，導電率的變化 (b)隨著紫外光入射功率的改變，光響應電流也隨之改變 .....	6
圖 2.3 固定量測電壓為 1 V，切換紫外光的開關電流的變化 .....	7
圖 2.4 在氫氣加熱後的氧化鋅奈米線，在 25 °C 時，不同環境下的電流-電壓曲線 .....	7
圖 2.5(a)單一氧化鋅奈米線在不同溫度下的電流-電壓特徵曲線。(b)溫度對電阻對數作圖 .....	8
圖 2.6 (a)白金電極與氧化鋅奈米線之 SEM 圖 (b)兩點量測氧化鋅奈米線之溫度與電阻率作圖 .....	9
圖 2.7 (a) 模擬一維變程式跳躍傳輸 (b) 模擬熱活化傳輸理論 .....	9
圖 2.8 將 I-V 微分顯示庫倫間隙的結構 .....	10
圖 2.9(a)本質氧化鋅電流-電壓曲線，變溫下呈現向上彎曲。(b)電阻隨溫度變化關係圖 .....	11
圖 2.10(a)接點電阻主導氧化鋅奈米線電阻值。(b)電阻隨溫度變化關係圖 .....	12
圖 2.11(a)氫離子佈植前後，穿隧電流隨能量變化圖 (b)不同區域的狀態密度圖(經過平移) .....	13
圖 2.12(a) STM 觀測熱退火之前氧化鋅薄膜的形貌圖。(b)STM 觀測熱退火之前氧化鋅薄膜的形貌圖 .....	13
圖 2.13(a)由 SPS 所得到的穿隧電流。(b)將穿隧電流對電壓作微分，和樣品偏壓作圖 .....	14
圖 2.14 氧化鋅奈米棒之(a) SEM 拍攝圖 (b)(c) STM 表面地貌圖 .....	14
圖 2.15 以 SPS 技術探測穿隧電流與偏壓關係圖 .....	15
圖 3.1 (a)擴展態的電子波函數 (b)侷域態的電子波函數 .....	18
圖 3.2 安德森侷域的電子位能束縛圖 .....	19
圖 3.3 費米-狄拉克分布函數圖 .....	22
圖 4.1 高溫加熱爐之示意圖 .....	26
圖 4.2 電子束與試片表面作用圖 .....	27
圖 4.4(a)將氧化鋅奈米片一端製作金電極。(b)在另一端氧化鋅奈米片上覆蓋氧化層。(c)在氧化層上製作金電極 .....	32
圖 5.1 (a)氧化鋅奈米片的外觀照片。(b)使用 SEM 以低倍率觀測氧化鋅奈米片之 SEM 影	

像。(c)以高倍率觀測氧化鋅奈米片之 SEM 影像。 .....	34
圖 5.2 (a)使用 TEM 以低倍率觀測氧化鋅奈米片之形貌。(b)以電子繞射觀測氧化鋅奈米片之晶格排列。 .....	35
圖 5.3 (a)從 SPIP 軟體中選取橫跨單一氧化鋅奈米片之線段，可得到鑲嵌之剖面圖以計算厚度。(b)氧化鋅奈米片之厚度統計分布圖。 .....	35
圖 5.4 (a)氧化鋅奈米片 SEM 圖。(b)氧化鋅奈米片元件電極結構示意圖。(c)氧化鋅奈米片電極 SEM 圖。 .....	37
圖 5.5 氧化鋅奈米片進行高溫熱退火之後的電阻差異。 .....	37
圖 5.6 (a)量測氧化鋅奈米片元件，電壓隨溫度變化圖。(b)氧化鋅奈米片電阻隨溫度變化關係圖。 .....	38
圖 5.7 氧化鋅奈米片 $I/T^2$ 與溫度倒數關係圖，鑲嵌圖為 $I-V^{1/4}$ 關係圖。 .....	39
圖 5.8 (a)-(d) 以 JFET 量測氧化鋅奈米片元件的閘極效應。 .....	40
圖 5.8 電阻率隨著溫度變化關係圖。 .....	41
圖 5.9 (a)電阻率與 $T^{-1/3}$ 搭配蒙地卡羅擬合參數作圖。(b)300 K 到 50 K 的環境下，電阻率與 $T^{-1/3}$ 關係圖。 .....	43
圖 5.10 (a) $T_0 - \rho$ 取標準差作圖。(b)大電場下量測的電流取對數，斜率趨近一漸進線。 .....	44
圖 5.11 電阻率與侷域長度關係圖。 .....	45
圖 5.12 (a)跳躍距離與室溫電阻關係圖。(b)跳躍能量與室溫電阻關係圖。 .....	46
圖 5.13 (a)特徵能量對溫度變化及室溫電阻率變化作圖。(b)特徵能量對溫度變化及室溫電阻率變化作圖。 .....	47
圖 5.14(a)氧化鋅奈米片穿隧結元件示意圖。(b)覆蓋一隻金電極於氧化鋅奈米片上之 SEM 圖像。(c)覆蓋氧化鋁於氧化鋅奈米片上之 SEM 圖像。(d)覆蓋第二隻金電極於氧化鋁上之 SEM 圖。 .....	48
圖 5.15 由點繪製成的 $I-V$ 特徵曲線及實線繪製的 $dI/dV-V$ 合併作圖。 .....	49
圖 5.16 圖中最上方為理論計算之特徵能量圖形，其餘各組為量測到的 $dI/dV-V$ 數據。 .....	50

## 表目錄

表 1 樣品編號與參數一覽表。 .....	41
表 2 大場量測之樣品電阻率與狀態密度一覽表。 .....	45
表 3 不同厚度的氧化鋅奈米片所對應到的特徵能量理論值。 .....	51

# 第一章 緒論

隨著奈米科技以及半導體技術的進步，在多種奈米材料問世之後，隨即能以各種製程技術將其製作成半導體元件，量測各種奈米材料所具有之獨特的特性；氧化鋅奈米材料為少數具有直接能隙的 II-VI 族半導體，是一種寬能帶半導體材料，室溫下的直接能帶為 3.37 eV [1]，然而因為寬能帶的結構，使氧化鋅被大量的研究於各種光電元件中，可用來製作太陽能電池、發光元件、氣體和化學偵測器、壓電材料、抗紫外光薄膜 [2-5] 等。因此，如果要將氧化鋅的應用發揮到最好的條件，那麼要先了解氧化鋅的電子傳輸機制，才可將氧化鋅在不同的元件中做最好的應用。另一方面，氧化鋅在生成過程中，容易因為其本身的缺陷而自然形成  $n$  型半導體，而這種缺陷可能來自於氧缺陷或是鋅間隙 [8]，另外可以藉由真空下熱退火等方式增加缺陷，或是摻雜其他元素如鋁或是鎵，提升載子濃度使電阻率降低，藉此研究氧化鋅電性傳輸機制。而氧化鋅奈米線的傳輸性質已經被大量的研究 [6-7]，經由許多不同團隊的研究說明，氧化鋅的傳輸理論包括了熱活化傳輸理論、變程式跳躍傳輸理論等。

在 2004 年以前，二維結構的材料對於科學家而言，是尚未達到的夢想，由於二維結構的材料存在著製作上的困難，當時只能靠異質結構將樣品中的電子侷域，形成二維電子氣(two-dimensional electron gas, 2DEG)的結構來研究二維系統的傳輸；2004 年，Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 以石墨烯(Graphene)實現了過去只存在在理論上的二維結構，從此二維結構的材料開始被大量的探討，也引發了我們研究二維材料的動機，希望藉由研究二維結構的氧化鋅奈米片，來研究二維結構下的電子傳輸機制；希望找出氧化鋅奈米片其獨特的性質，作為將來可供應用的材料。

本實驗中，我們將取得的氧化鋅奈米片做多方面的研究，從觀察氧化鋅奈米片的外觀開始，探討氧化鋅奈米片的維度；接著利用熱退火系統將氧化鋅奈米片製造出缺陷，再進一步的量測變溫環境下氧化鋅奈米片的電流-電壓曲線，藉由傳輸機制的擬合，發現氧化鋅奈米片符合二維變程式跳躍傳輸的理論，在擬合的過程中，發現氧化鋅奈米片

有著相當高的能態密度，而進一步的使用穿隧電流效應來檢測氧化鋅奈米片的能態密度與能隙結構，以檢視氧化鋅奈米片是屬於半導體材料或是金屬性材料。



## 參考文獻：

- [1] Michael H. Huang, Samuel Mao, Henning Feick, Haoquan Yan, Yiying Wu, Hannes Kind, Eicke Weber, Richard Russo, Peidong Yang, *Science* **292**, 1897 (2001).
- [2] H. Cao, J. Y. Xu, D. Z. Zhang, S.-H. Chang S. T. Ho, E. W. Seelig, X. Liu, and R. P. H. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5584 (2000).
- [3] J. Muller and S. W. Fresenius. *J. Anal. Chem.* **349**, 380 (1994).
- [4] C. S. Lee, H. Lee, and R. M. Westervelt. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3308 (2001).
- [5] E. A. Meulenkaamp. *J. Phys. Chem. B* **102**, 5566 (1998).
- [6] Shao-Pin Chiu, Yong-Han Lin and Juhn-Jong Lin, *Nanotechnology* **20** 015203 (2009).
- [7] Schlenker E, Bakin A, Weimann T, Hinze P, Weber D H, Gölzhäuser A, Wehmann H H and Waag A, *Nanotechnology* **19** 365707 (2008).
- [8] Heo Y W, Tien L C, Norton D P, Kang B S, Ren F, Gila B P and Pearton S J *Appl. Phys. Lett.* **85** 2002 (2004).

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 氧化鋅的基本性質與應用

#### 2-1-1 氧化鋅的結構與特性

氧化鋅在室溫下是白色粉末，高溫時因為氧原子散出而呈現淡黃色，回溫之後變回白色，難溶於水，但可溶於酸鹼溶液，具有高熔點(1975 °C)及熱穩定性。氧化鋅晶體有三種結構：六方最密堆積的纖鋅礦結構(wurtzite)、立方堆積的閃鋅礦結構(zinc-blende)，以及八面體結構的岩鹽結構(rocksalt) [1]。其中最常見的是纖鋅礦結構，也是在常溫常壓下最為穩定的結構，晶格常數  $a=3.25 \text{ \AA}$ ， $c=5.20 \text{ \AA}$ ， $c/a$  的比值為 1.60，很接近六方堆積的理想值 1.633，纖鋅礦結構，如圖 2.1 所示。而鋅、氧原子多以離子鍵結合，氧離子及鋅離子沿著  $c$  軸交替堆積，形成中心軸不對稱的四面體結構，因此纖鋅礦結構具有壓電特性(piezoelectricity)以及焦電特性(pyroelectricity)。

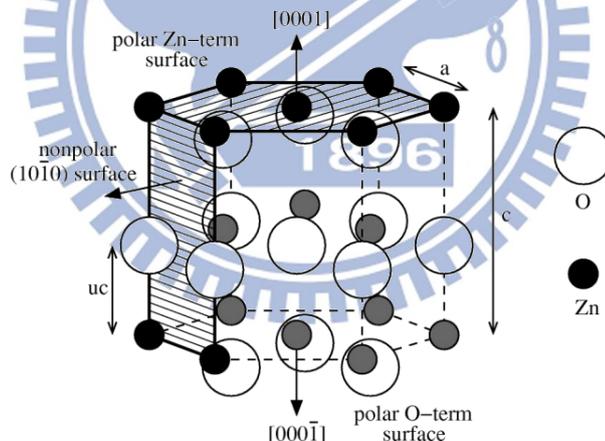


圖 2.1 氧化鋅 wurtzite 結構 [2]。

氧化鋅是 II-VI 族半導體，擁有極寬的直接能隙 3.37 eV [3]，相對於其他半導體，具有較大的激子束縛能(exciton binding energy)約 60 meV，大於室溫熱能 25.9 meV，因此激子在室溫中很穩定並可激發出穩定的紫外光，故氧化鋅被廣泛的應用在雷射 [4]、太陽能電池技術 [5]、壓敏電阻(varistor) [6,7]等光電元件中。

氧化鋅的生成常伴隨著本質缺陷(intrinsic defect)，包括氧空缺(oxygen vacancies)及鋅間隙(zinc interstitial) [8]，這種缺陷有著類似摻雜的效果，氧空缺可視為深層施體(deep

donor)，鋅間隙視為淺層施體(shallow donor)，使氧化鋅有  $n$  型半導體的導電性質。若要提高氧化鋅半導體的載子濃度，可透過摻雜 III 族元素如鋁、鎵、銻等帶有三個價電子的原子，將帶有五個價電子的鋅原子取代，使整體載子濃度上升；同理若使用 V 族元素取代氧原子，理應可製成電子空缺的  $p$  型半導體，但因為摻雜難度高，無法提高摻雜濃度，目前還未實現理想的  $p$  型半導體。

## 2-1-2 氧化鋅的應用

氧化鋅半導體的直接能帶特性以及其獨特的壓電性質，可應用在許多方面，如：氣體偵測、表面聲波裝置、壓敏電阻、透明導電薄膜電晶體等。另外因為氧化鋅成長方式的不同，使氧化鋅有不同的幾何結構可以用來研究量子效應。

### (i) 光電元件的應用

2002 年，H. Kind 等人 [9] 試著製造對紫外光有著高度敏感度的氧化鋅奈米線，並討論氧化鋅奈米線照射紫外光後的反應。在實驗中，他們使用氣相沉積來製造氧化鋅奈米線 [10]，奈米線直徑約 50 nm 至 300 nm，並且使用電子束微影技術，將氧化鋅奈米線接上電極，使用四點量測法在多種環境中進行量測。

照射紫外光之前，氧化鋅奈米線電阻率約 3.5 M $\Omega$  cm，接著使用波長 365 nm，功率 0.3 mW cm 的紫外光照射，這時電阻率下降四到六個數量級，如圖 2.2(a)。固定量測電壓及入射波波長時，改變紫外光的照射功率，光響應電流(photoresponse)會隨之改變，如圖 2.2(b)。除了照射功率以外，氧化鋅奈米線對入射光的波長有選擇性，其波長必須小於紫外光的波長，光響應電流才會跟著改變，其截止波長為 370 nm，對應了氧化鋅的能隙為 3.37 eV。

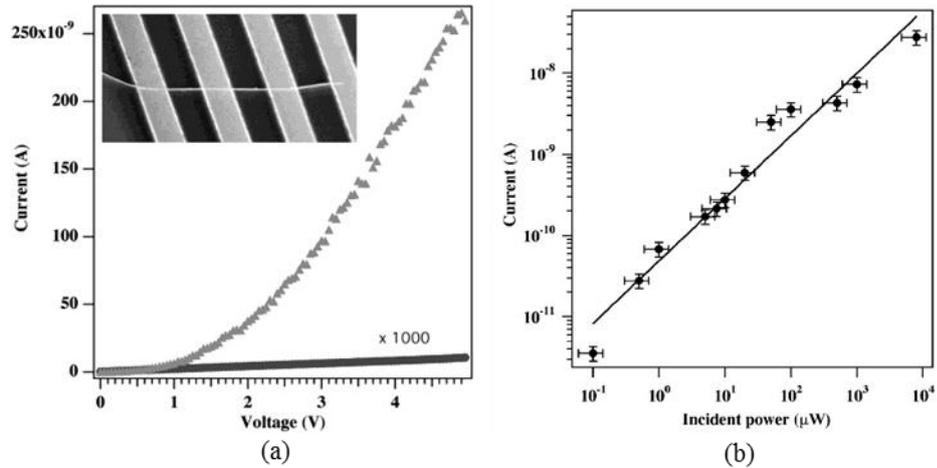


圖 2.2(a)氧化鋅奈米線照射紫外光後，導電率的變化 (b)隨著紫外光入射功率的改變，光響應電流也隨之改變 [9]。

H. Kind 等人推測，氧化鋅奈米線的光敏機制和氧化鋅的塊材和薄膜相同，利用氧的化學吸收來調節光敏機制。未照射紫外光時，氧化鋅奈米線的表面吸附氧分子，負電荷離子被自由電子捕捉，使奈米線表面形成低導電的空乏區；照射紫外光時，因光子而生成的電洞遷移，電子電洞復合使氧離子還原成氧原子，同時將電子釋出使導電率上升。

氧化鋅奈米線對光源的敏感度極高，即使在一個複雜光源中，也可感應到紫外光的存在，可應用在光感測元件上。而氧化鋅奈米線照射紫外光的電流變化是個可逆的反應，如圖 2.3，可以作為一個開關元件；未照射紫外光時，低電導率對應到開關元件中的 OFF，照射紫外光時，電導率的明顯上升可對應到開關元件中的 ON。但是此光響應電流效應，和環境有著密切的關係，若在真空或是氮氣下量測時，電阻率的回復時間最高到數分鐘，在空氣中的回復時間卻小於一秒。

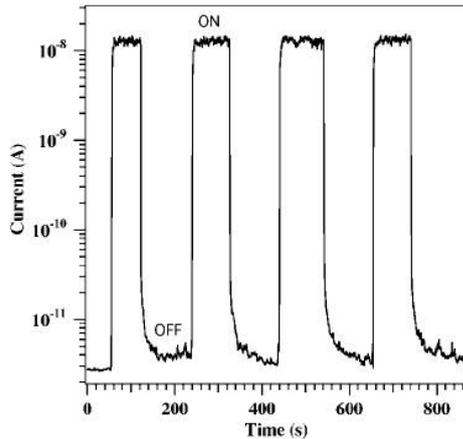


圖 2.3 固定量測電壓為 1 V，切換紫外光的開關電流的變化 [9]。

## (ii) 氣體偵測器的應用

2004 年，Y. W. Heo 等人 [11] 使用分子束磊晶技術製作了長度約 2 至 10  $\mu\text{m}$ ，直徑約 30 至 150 nm 的氧化鋅奈米線 [12]，使用電子束微影技術製作間距約 3.7  $\mu\text{m}$  的電極，在溫度 25 至 150  $^{\circ}\text{C}$  以及不同氣體環境下進行量測。

元件製作完成後使用兩點量測，這時候可測得的電流值相當小 ( $<10^{-10}$  A)，但實驗中他們嘗試了  $\text{N}_2$ 、10%  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$  等環境，此時電流-電壓特徵曲線，對於環境氣體的改變相當敏感，預計可使用在氣體量測的應用中。但是將元件放入氫氣中進行 400  $^{\circ}\text{C}$  熱退火，這時氧化鋅奈米線對環境的反應則會大幅降低，呈現同樣的電流-電壓特徵曲線，此時量測得到的電流值也增加 [11]，如圖 2.4。

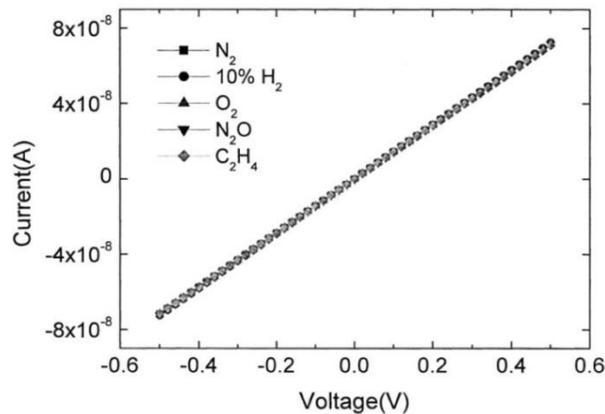


圖 2.4 在氫氣加熱後的氧化鋅奈米線，在 25  $^{\circ}\text{C}$  時，不同環境下的電流-電壓曲線 [11]。

## 2-2 氧化鋅的電性傳輸

氧化鋅奈米元件的電性傳輸已被大量的探討，但是隨著生成方式或是結構的不同、量測環境的變化，即會得到不同的傳輸機制，其中熱活化傳輸理論以及變程式跳躍傳輸已被廣泛的使用。

在上一小節的氣體偵測器的應用中，提到 Y. W. Heo 等人 [11] 在 2004 年製作了氧化鋅奈米線並量測，將製作完成的氧化鋅奈米線元件放入氫氣中熱退火，相同電壓下，熱退火之後的奈米線可以得到較高的電流值。他們猜測是因為氫氣增加，使氧化鋅奈米線有了  $n$  型半導體的特性 [13]，使導電率有明顯的提升，同時他們也將氧化鋅奈米線元件做 25 °C 至 150 °C 的量測，得到電流-電壓隨溫度變化，如圖 2.5(a)，發現電阻隨著溫度上升而降低，並遵守熱活化傳輸的形式  $I=I_0 \exp(-E_a/kT)$ ，其中  $I_0$  為常數， $E_a$  是活化能 (activation energy)， $k$  是波茲曼常數， $T$  是量測時的絕對溫標。將電流-電壓曲線做阿瑞尼士形式(Arrhenius form)的轉換，如圖 2.5(b)，可擬合出熱活化能的大小約為  $0.089 \pm 0.020$  eV。他們預測這樣的傳輸機制是來自於他們檢測氧化鋅奈米線的光反應時，將氧化鋅奈米線照射紫外光所產生的表面效應，並非來自於典型的摻雜或是缺陷的離子能 (ionization energies) [12]。

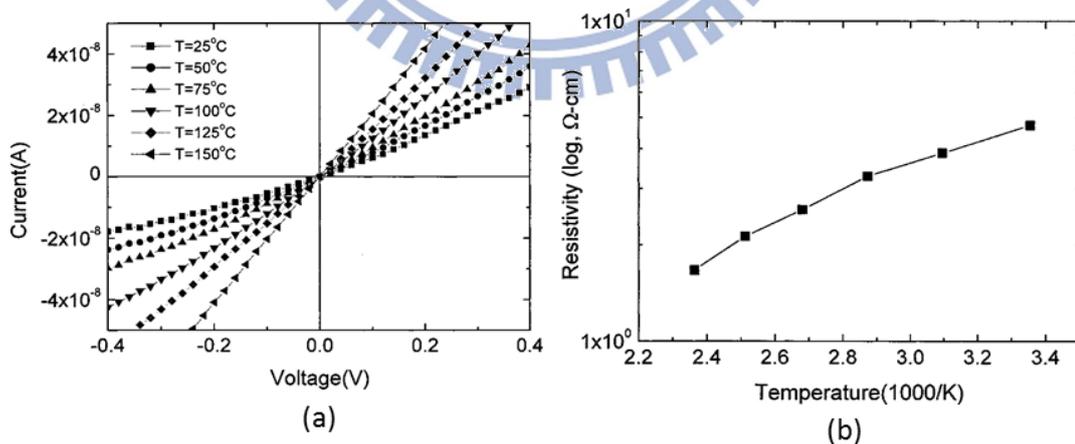


圖 2.5(a)單一氧化鋅奈米線在不同溫度下的電流-電壓特徵曲線。(b)溫度對電阻對數作圖 [11]。

2005 年，Y. J. Ma 等人 [14] 利用化學氣相沉積的方式在矽基板上製作出直徑約 150 nm 的氧化鋅奈米線，將基板放入超音波震盪機內，將氧化鋅奈米線震入酒精溶劑中，

再放置於二氧化矽基板上，利用離子束聚焦系統(Focused ion beam, FIB)將白金沉積作為電極，如圖 2.6(a)，將氧化鋅奈米線作兩點量測，量測溫度從 300 K 至 6 K，如圖 2.6(b)。

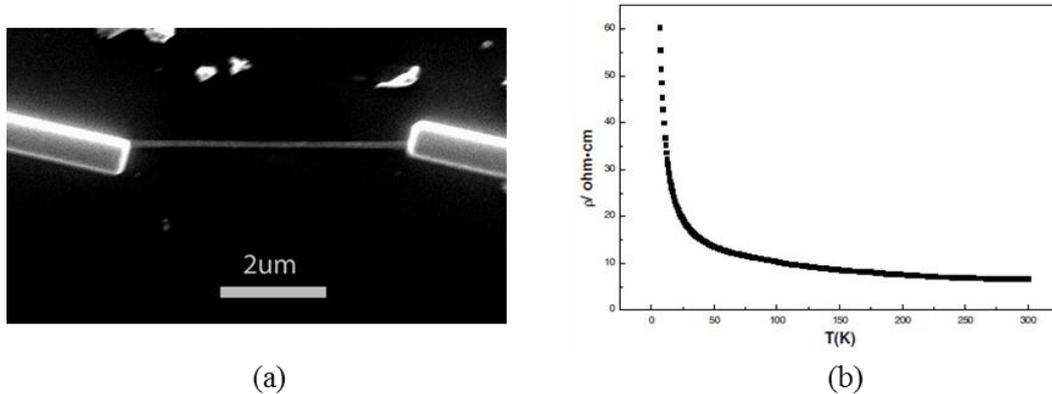


圖 2.6 (a)白金電極與氧化鋅奈米線之 SEM 圖 (b)兩點量測氧化鋅奈米線之溫度與電阻率作圖 [14]。

他們嘗試用不同理論來擬合從實驗得到的電阻率隨溫度變化的數據。其一是 Mott 提出無序系統下的變程式跳躍傳輸，關係式為  $\rho(T) = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/p}$ ，其中  $\rho_0$  和  $T_0$  表示為和溫度無關的材料參數，而  $p$  代表材料的系統維度，一維時  $p=2$ ，二維時  $p=3$ ，三維時  $p=4$ ，將關係式中的  $p=2$  代入，再將關係式取對數，以溫度的倒數和電阻率作圖可得圖 2.7(a)。另一種模型為熱活化理論，電阻率和溫度關係式為  $\rho(T) = \rho_0 \exp(\Delta E/k_B T)$ ， $k_B$  是波茲曼常數， $\Delta E$  是活化能，同樣將關係式取對數，以溫度的倒數和電阻率作圖可得 2.7(b)。由圖可知，在 6 K 到 100 K 的區間，一維的 Mott 變程式跳躍傳輸似乎較符合數據的分析。

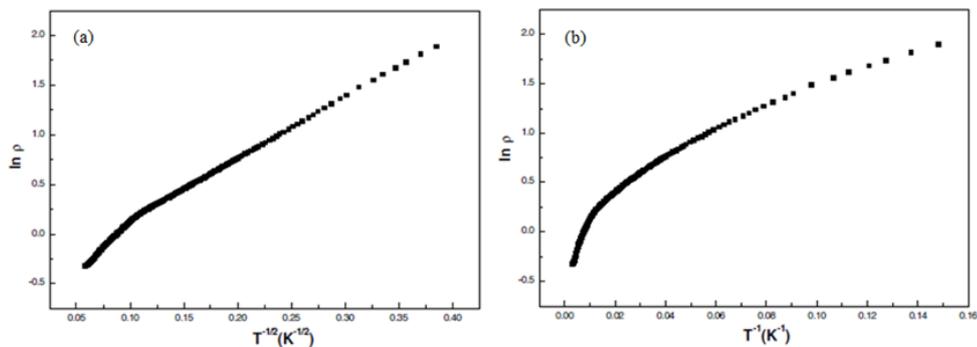


圖 2.7 (a) 模擬一維變程式跳躍傳輸 (b) 模擬熱活化傳輸理論 [14]。

然而，Mott 的變程式跳躍傳輸主張藉由聲子(phono)的協助，讓載子穿越奈米能階

(Fermi level)附近的侷域態(localized state)。通常載子跳躍的距離和溫度相關，且低溫時跳躍距離(hopping distance)比侷域長度(localization length)長得很多，但 Y-J Ma 等人無法找出切確的證據指出跳躍的距離會大於奈米線的直徑，所以他們不採用 Mott-VRH 來解釋他們的數據。

他們提出 Efros-Shklovskii(ES) law，在不同侷域態的電子的長程交互作用下，侷域態的狀態密度間會出現庫倫間隙(Coulomb gap)，這個庫倫間隙的存在即伴隨特徵值  $p=2$  的存在，意指關係式與維度無關。所以他們將電流-電壓曲線去作分析，得到圖 2.8，發現零偏壓附近有一異常的曲折，他們推測這是電子交互作用所產生 [15]，因此認定電子與電子的交互作用主導了電子的傳輸效應，所以他們認為以 ES-VRH 解釋他們製作的氧化鋅奈米線的電性傳輸機制較為合適。

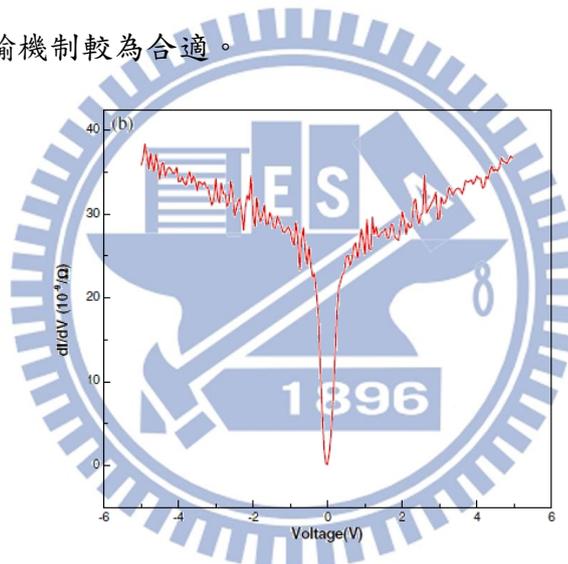


圖 2.8 將 I-V 微分顯示庫倫間隙的結構 [14]。

同樣地在 2007 年，Y. F. Lin 等人 [16]利用氣相傳輸方法製作了一維結構的氧化鋅奈米線，將氧化鋅奈米線散佈在氧化層為 400 nm 的矽基板上，使用電子束微影技術製作間距為 1  $\mu\text{m}$  的電極以進行兩點量測，製作出的樣品依照兩點量測的結果可分為兩種類型，一種是在室溫中有較低電阻的樣品，使用可忽略接點電阻的樣品來決定氧化鋅奈米線的本質電阻，其電阻值和四點量測所得到的電阻相同；另一種類型的樣品在室溫中有著較高的電阻，可利用此類樣品研究接點電阻的電性特徵。

第一類樣品在室溫下電阻值約為 10 k $\Omega$ ，在  $\pm 1$  V 的區間內，電流會隨著電壓的增高而增高，形成向下彎曲的變溫曲線，溫度越低彎曲得更明顯，如圖 2.9(a)所示；另一方

面，他們發現電阻為溫度的函數， $\ln R$  和  $1/T$  呈現線性關係，如圖 2.9(b)，遵循著熱活化理論的形式  $R = R_0 \exp(E_a / k_B T)$ ，其中  $k_B$  是波茲曼常數、 $E_a$  是活化能，由六組本質氧化鋅奈米線的量測可以得到，平均電阻率約為  $\text{m}\Omega \text{ cm}$  的數量級，平均活化能  $E_a \approx 100 \text{ meV}$ ，是淺層摻雜的表徵。

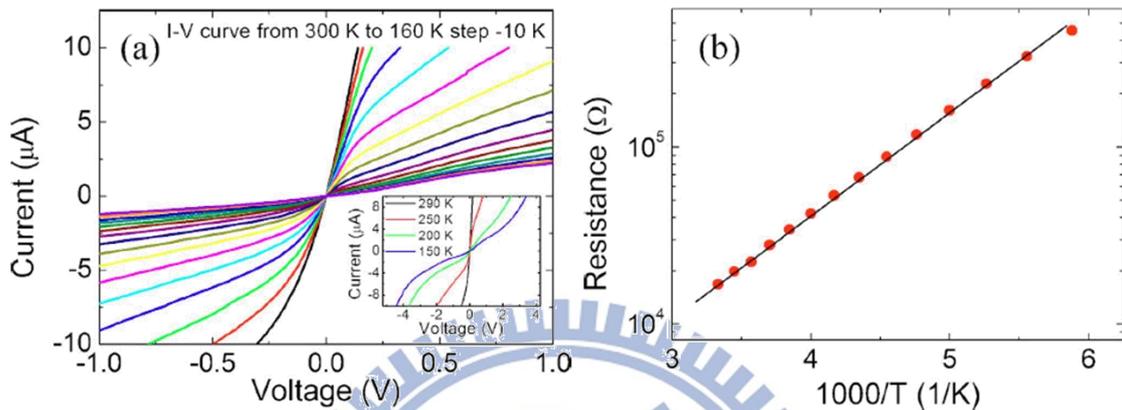


圖 2.9(a)本質氧化鋅電流-電壓曲線，變溫下呈現向上彎曲。(b)電阻隨溫度變化關係圖 [16]。

第二類樣品在室溫的電阻值約為  $350 \text{ k}\Omega$ ，比第一類樣品的室溫電阻高了一個數量級以上，而在變溫環境下，整段電流-電壓曲線形成向上彎曲的趨勢，如圖 2.10(a)所示；另外由圖 2.10(a)中的鑲嵌圖可以得知，逆向偏壓下的電流-電壓曲線符合熱離子放射理論(Thermionic emission theory)，表示這類型樣品的電阻變化是由接點電阻主導，可以由背對背之蕭特基接點模型來解釋這六組數據。而此類型樣品的溫度和電阻的關係可由變程式跳躍傳輸機制來解釋，如圖 2.10(b)，關係式為  $R = A \exp(BT^{-1/2})$ ，其中  $A$  和  $B$  為常數，他們認為氧化鋅奈米線和電極間形成了一個非導體層，如圖 2.10(b)中的鑲嵌圖所示，而這個非導體層會主導著電子的跳躍(hopping)行為。

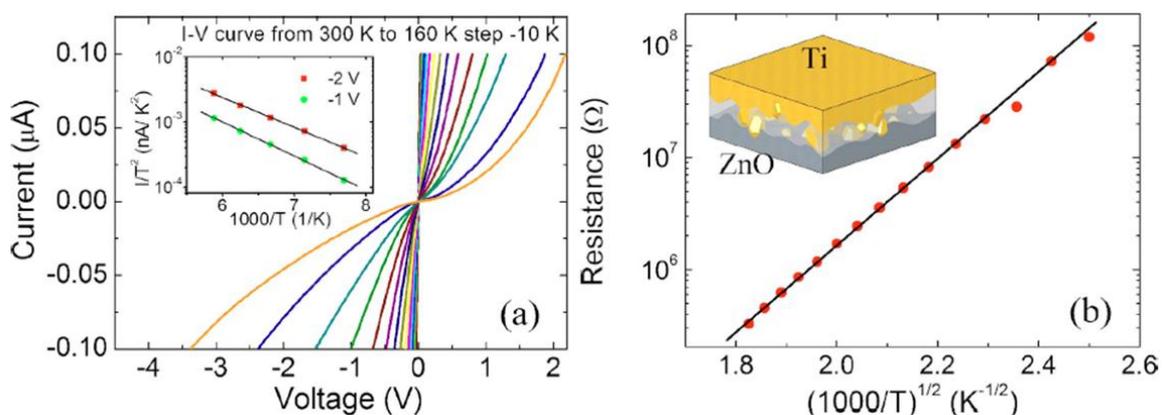


圖 2.10(a)接點電阻主導氧化鋅奈米線電阻值。(b)電阻隨溫度變化關係圖 [16]。

## 2-3 氧化鋅的能態密度

為了瞭解材料的能態密度，可以使用穿隧電子顯微鏡或是製作穿隧結結構的樣品，量測穿隧電流以觀察微分電導的行為，而微分電導會和樣品的能態密度成正比。而在過去的研究中，大部分的研究團隊選擇使用掃描穿隧頻譜的方式觀測材料的能態密度。

1998 年，M. Wolovelsky 等人 [17]將氧化鋅在高真空下進行離子佈植，使氧化鋅得到較高的電導率，再使用掃描穿隧電子顯微鏡(Scanning Tunneling Microscopy, STM)探索氧化鋅的表面，可以發現進行離子佈植與未進行離子佈植的氧化鋅表面有著不同的能態密度。他們準備了 $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ 的六角結構氧化鋅，然後在 $(000\bar{1})$ 的多氧層(oxide rich)進行實驗，將 200 eV 的氫離子撞擊氧化鋅表面，使氫離子滲透進表面約 20 Å 的厚度內，使氧化鋅的導電度從  $10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  提升到  $10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ，然後在室溫下使用 STM 探測氧化鋅的表面，發現離子佈植過後的表面能態有明顯的變化，如圖 2.11(a)。由於在負的針尖電壓時，曲線平滑無變化，所以將正值取微分， $dI/dV$  對  $V$  作圖顯示如圖 2.11(b)，可以看到樣品表面有不同的能態變化，最下面一條曲線是未經過離子佈植，上面三條是在氧化鋅的不同區域所得到的曲線，他們解釋是因為離子佈植不均造成峰值有所變化。

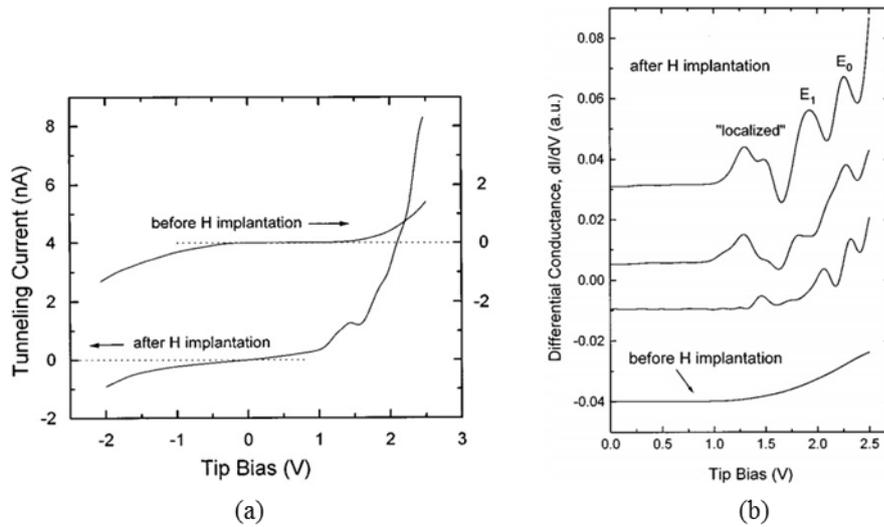


圖 2.11(a)氫離子佈植前後，穿隧電流隨能量變化圖 (b)不同區域的狀態密度圖(經過平移) [17]。

2000 年，Y. F. Lu 等人 [18]利用脈衝雷射蒸鍍系統製作出高品質的氧化鋅薄膜，他們將氧化鋅薄膜進行氧氣中的熱退火，溫度 600°C 持續 30 分鐘，熱退火造成氧化鋅中的氧比例提高，也造成氧化鋅薄膜的電阻率上升。再使用多種方法分析熱退火之前以及熱退火之後的氧化鋅薄膜，其中，他們使用 STM 觀測氧化鋅薄膜的表面形貌，以及使用掃描穿隧能譜(Scanning Tunneling Spectroscopy, STS)技術探索氧化鋅薄膜的能態密度。將氧化鋅薄膜進行熱退火之前，如圖 2.12(a)，表面呈現多晶狀態，晶粒的平均尺寸大約為 60 nm，而熱退火之後的氧化鋅薄膜表面如圖 2.12(b)，熱退火造成晶粒結合在一起，使晶粒尺寸增加。

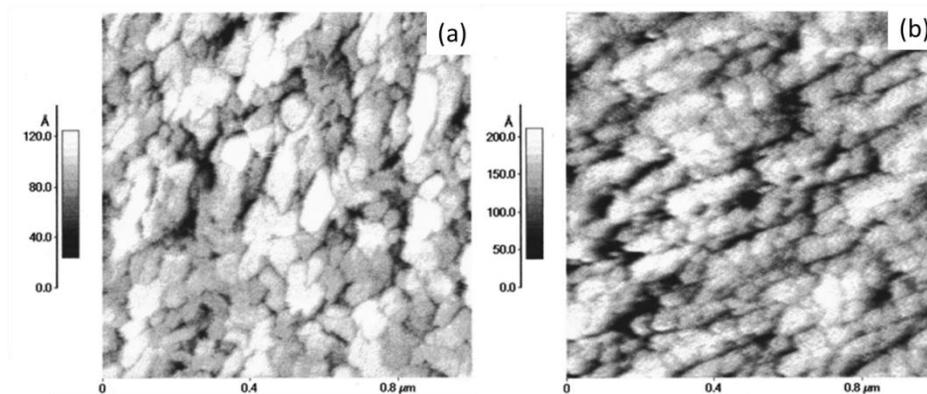


圖 2.12(a) STM 觀測熱退火之前氧化鋅薄膜的形貌圖。(b)STM 觀測熱退火之前氧化鋅薄膜的形貌圖[18]。

將樣品放置在真空環境中，在室溫條件下使用 STS 量測氧化鋅表面的穿隧電流，量測結果如圖 2.13(a)，將圖 2.13(a)中的穿隧電流對量測偏壓作微分，重新繪製圖形  $dI/dV-V$ ，如圖 2.13(b)，無法在圖中的兩條曲線找出在費米能階以上的非佔據態(empty state)，比對兩種條件，顯示未進行熱退火的氧化鋅表面態的能隙，會大於氧化鋅的能隙 3.3 eV，表示熱退火會增加氧化鋅薄膜的能隙，而在負偏壓中出現的不連續的特徵狀態，是由淺層摻雜產生氧化鋅表面的佔據態(filled state)。

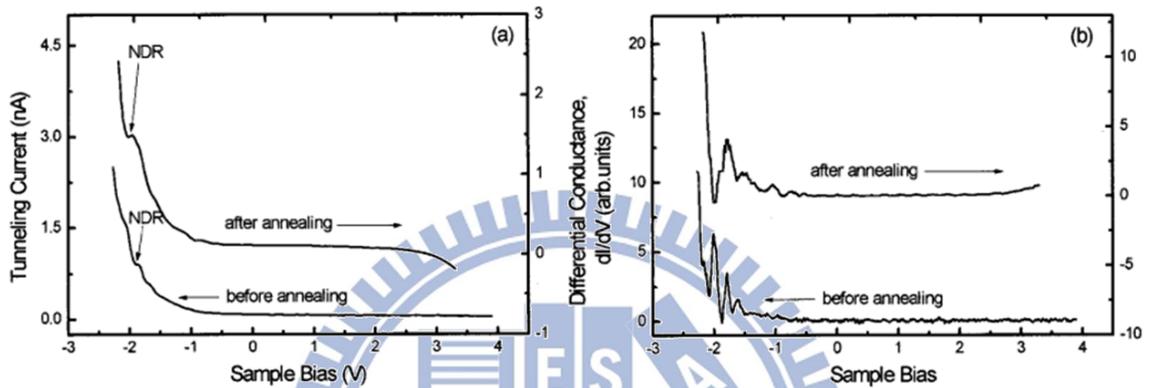


圖 2.13(a)由 SPS 所得到的穿隧電流。(b)將穿隧電流對電壓作微分，和樣品偏壓作圖 [18]。

2005 年，M. Herrera-Zaldívar 等人 [19]利用 STM 以及 STS 技術探索氧化鋅奈米棒 (nanorod)的形貌及其電性特徵，他們使用氫的熱調解方法製作出氧化鋅奈米棒，如圖 2.14(a)，而各個氧化鋅奈米棒生成的表面有些許的不同，有的表面平整如梯田狀，而有的顆粒感較重如圖 2.14(b)(c)。

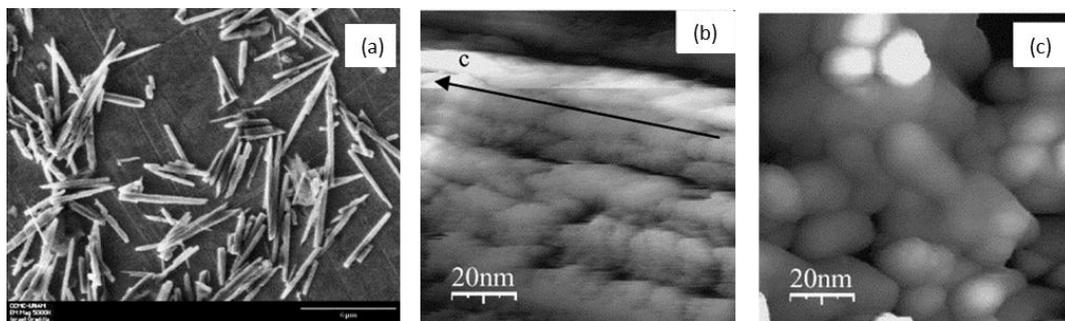


圖 2.14 氧化鋅奈米棒之(a) SEM 拍攝圖 (b)(c) STM 表面地貌圖 [19]。

將兩種不同地貌的氧化鋅奈米線放入 STM，以 STS 技術掃描表面平整的氧化鋅奈米線的穿隧電流如圖 2.15(a)，他們指出 STS 可以發現氧化鋅奈米棒表面的能帶 3.5 eV，

同時也可發現因為氧缺陷造成的深層能階(deep level)2.5 eV。表面顆粒較明顯的奈米棒穿隧電流與偏壓關係圖如 2.15(b)，他們指出當表面不平整時，深層能階的現象更為明顯。

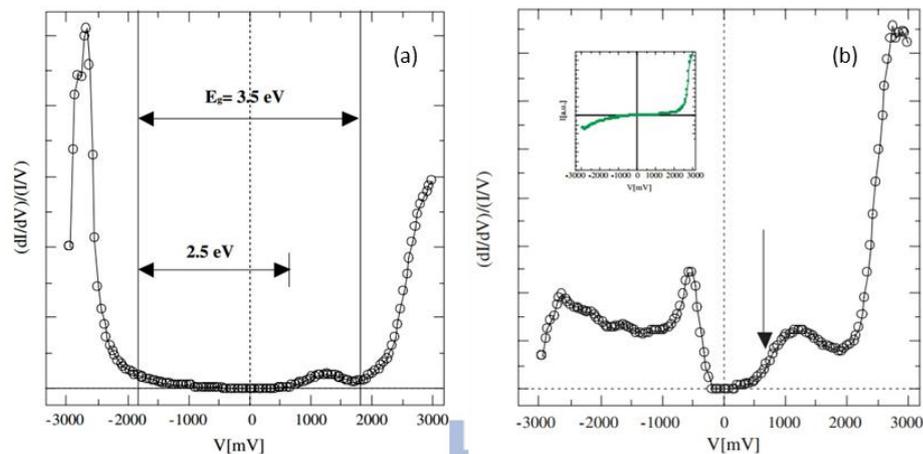


圖 2.15 以 SPS 技術探測穿隧電流與偏壓關係圖 [19]。

在過往的研究中，不同結構的氧化鋅奈米材料已經被大量的探討，不論是奈米線或是奈米棒的電性，已經可使用熱活化理論或是變程式跳躍傳輸理論來解釋；許多研究團隊已使用 STM 來探討材料的能態密度，其中氧化鋅奈米棒以及奈米薄膜的能態密度已被不同的團隊所研究。而氧化鋅奈米片的電性傳輸以及能態密度卻尚未被討論，因此我們試著對氧化鋅奈米片做電性傳輸的研究，以及使用穿隧結構來討論氧化鋅奈米片的能態密度，希望藉此對奈米材料的研究做一點貢獻。

## 參考文獻

- [1] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [2] B. Meyer and Dominik Marx, *Phys. Rev. B*, **67**, 035403 (2003).
- [3] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2230 (1997).
- [4] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3270 (1998).
- [5] Chopra K L and Das S R (ed) 1983 *Thin Film Solar Cells* (New York: Plenum) p 607.
- [6] Sato K and Takada Y, *J. Appl. Phys.* **53** 8819 (1982).
- [7] Lin F C, Takao Y, Shimizu Y and Egashira M, *Sensors Actuators B* **24/25** 843 (1995).
- [8] Park K C, Ma D Y and Kim K H, *Thin Solid Films* **305** 201 (1997).
- [9] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, and P. Yang, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **14**, 158 (2002).
- [10] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science*, **292**, 1897 (2001).
- [11] Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, B. S. Kang, F. Ren, B. P. Gila and S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2002 (2004).
- [12] Y. W. Heo, V. Varadarjan, M. Kaufman, K. Kim, D. P. Norton, F. Ren, and P. H. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3046 (2002).
- [13] K. Ip, M. E. Overberg, Y. W. Heo, D. P. Norton, S. J. Pearton, C. E. Stutz, B. Luo, F. Ren, D. C. Look, and J. M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 385(2003).
- [14] Yong-Jun Ma, Ze Zhang, Feng Zhou, Li Lu, Aizi Jin and Changzhi Gu, *Nanotechnology* **16** 746 (2005).

- [15] Aharony A, Zhang Y Z and Sarachik M P, Phys. Rev. Lett. **68** 3900 (1992).
- [16] Yen-Fu Lin and Wen-Bin Jian, C. P. Wang and Yuen-Wuu Suen, Zhong-Yi Wu, Fu-Rong Chen, and Ji-Jung Kai, Juhn-Jong Lin, Appl. Phys. Lett., **90**, 223117 (2007).
- [17] M. Wolovelsky, Y. Goldstein, and O. Millo, Phys. Rev. B, **57**,6274 (1998).
- [18] Y. F. Lu, H. Q. Ni, Z. H. Mai, and Z. M. Ren, J. Appl. Phys. **88**, 498 (2000).
- [19] M. Herrera-Zaldívar , J. Valenzuela-Benavides, and U. Pal, Optical Materials, **27**, 1276 (2005).



# 第三章 理論

實驗中，我們試圖探討氧化鋅奈米片的電性傳輸機制及其狀態密度。根據實驗數據，電阻隨著溫度降低而升高，我們可以以二維變程式跳躍傳輸原理來分析載子傳輸行為；另一方面應用電子穿隧效應來探討氧化鋅奈米片的狀態密度。在此章節中，會對結果與討論及研究方法需使用到的原理做個說明。

## 3-1 變程式跳躍傳輸 (Variable Range Hopping, VRH)

在晶格的組成中，依照原子排列的週期性有無分為有序(order)以及無序(disorder)。若是有序列的原子形成週期性排列，稱為有序系統，電子在其中會以平面波的形式傳導並擴展到整個晶格空間，稱之為擴展態；但若原子組成並非週期性排列時，稱為無序系統，這時在晶格內的電子波函數會因為遇到雜質或是缺陷而散射，電子隨著距離增加而指數衰減形成一個包絡區域，這時電子被侷域在晶格空間的某一範圍內，稱為侷域態，如圖 3.1(b)所示，其中  $\zeta$  為侷域長度(localization length)。

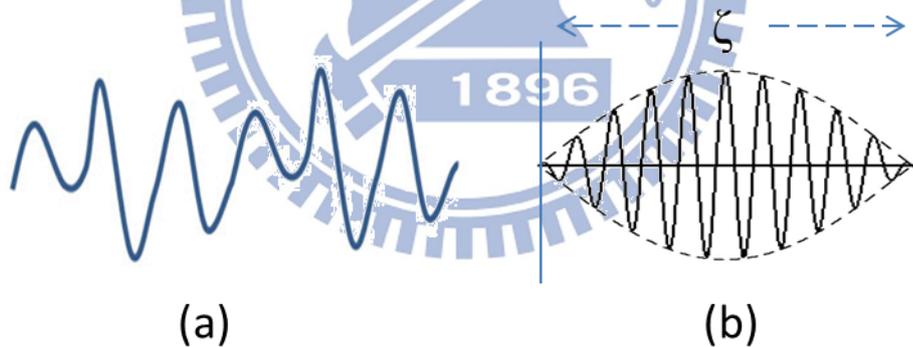


圖 3.1 (a)擴展態的電子波函數 (b)侷域態的電子波函數。

若晶格為週期性的排列，位能如圖 3.2(a)，每個原子帶有一個價電子以位能井表示，而原子佔據於以短線表示的束縛能階上。由於原子間的靠近使得電子波函數疊加，造成能階形成一個寬度為  $B$  的能帶。但若晶格呈現無序的狀況，可能使位能井有不同的深度，其中的原子佔據在不同的束縛能階上，如圖 3.2(b)所示，波函數疊加使能階形成一個寬度為  $W$  的能帶。

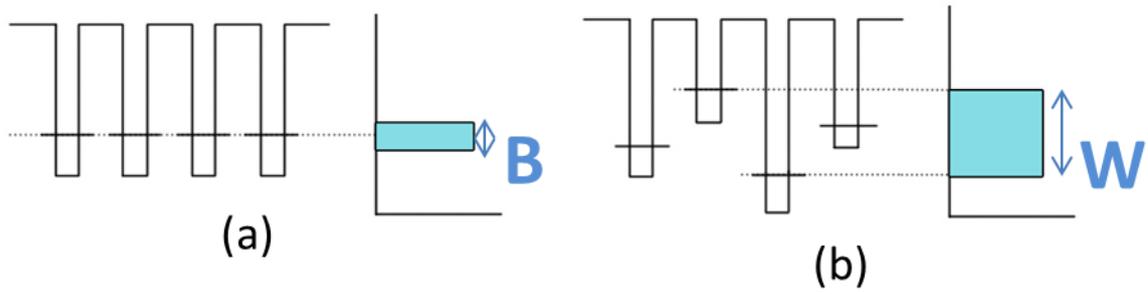


圖 3.2 安德森侷域的電子位能束縛圖。

這種電子侷域化的觀念，最早在 1958 年由安德森(P. W. Anderson)提出，在弱無序系統中，電子因為晶體內部少量雜質發生散射，散射波互相干涉使波函數侷域化，意指電子只能存在於特定範圍內，限制了電子的傳輸行為，這種侷域行為稱為安德森侷域化 (Anderson localization) [1]。隨著無序程度提高，電子自由徑變短、侷域化程度提高，就像把電子困在一個有限的區域中，導電程度降低。當侷域長度  $\zeta$  遠小於材料尺度  $L$  時 ( $\zeta \ll L$ )，電子皆為侷域態，此時能量分布範圍較大，鄰近侷域態的能量也大不相同。

當溫度  $\rightarrow 0$  K 時，系統的電導率  $\sigma = 0$ ，此時材料為絕緣體。當溫度升高時，電子吸收熱能從某一侷域範圍跳躍至另外一個侷域範圍，此行為稱為跳躍傳輸。根據能量守恆原理，電子在跳躍過程中必須有聲子的吸收或放出，故可將跳躍傳輸的行為解釋成，藉由聲子幫助電子進行量子的穿隧行為。

假設有兩個侷域態位於  $R_i$  和  $R_j$ ，能量分別為  $\varepsilon_i$  和  $\varepsilon_j$ ，兩侷域態的距離為  $\bar{R}$ ， $\bar{R} = |R_i - R_j|$ ，則電子波函數可表示成  $e^{\frac{-R}{\xi}}$ ，再假設兩侷域態的侷域化長度相同，穿隧機率為  $e^{\frac{-R}{\xi}} \times e^{\frac{-R}{\xi}} = e^{\frac{-2R}{\xi}}$ 。且兩侷域態的能量差為  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_j - \varepsilon_i$ ，跳躍機率決定於能量差  $\Delta\varepsilon$  的熱平衡聲子數目；當  $\Delta\varepsilon \gg k_B T$  時，穿隧機率表示為  $e^{\frac{-\Delta\varepsilon}{k_B T}}$ ， $k_B$  為波茲曼常數。實際上，一個侷域態跳到另一個侷域態的跳躍不只一次， $\bar{R}$  和  $\Delta\varepsilon$  並非定值，這種複合式的導電過程稱為變程式跳躍(variable range hopping)。

在此先假設電子的平均跳躍距離為  $\bar{R}$ ，無序系統中單位體積的態密度為  $g(\varepsilon)$ ，以下將系統設定為二維來進行公式的推導。若同時考慮侷域態跳躍距離與環境熱能因素，

跳躍機率可寫成 [2]

$$P \propto \exp\left(-\frac{2\bar{R}}{\xi}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (\text{式 3.1})$$

其中平均跳躍距離 $\bar{R}$ 及 $\Delta\varepsilon$ 的平均值可估計為

$$\bar{R} = \frac{\int_0^R 2\pi r^2 dr}{\int_0^R 2\pi r dr} = \frac{\frac{1}{3}R^3}{\frac{1}{2}R^2} = \frac{2R}{3} \quad (\text{式 3.2})$$

$$\Delta\varepsilon = \frac{1}{g(\varepsilon)\pi R^2} \quad (\text{式 3.3})$$

將(式 3.2)及(式 3.3)帶入式(3.1)並微分， $\frac{dP}{dR} = 0$  求機率極大值

$$\frac{-4}{3\xi} = \frac{-2}{g(\varepsilon)\pi R^3 k_B T} \quad (\text{式 3.4})$$

整理可得

$$R = \left(\frac{3\xi}{2\pi g(\varepsilon)k_B T}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{式 3.5})$$

將(式 3.5)代入(式 3.3)

$$\Delta\varepsilon = \left(\frac{4k_B^2 T^2}{9\pi g(\varepsilon)\xi^2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{式 3.6})$$

將(式 3.6)和(式 3.5)代回(式 3.1)中，其中 $R$ 代入 $\bar{R}$

$$\begin{aligned} P &\propto \exp\left[-\frac{2}{\xi}\left(\frac{3\xi}{2\pi g(\varepsilon)k_B T}\right)^{\frac{1}{3}}\right] \exp\left[-\frac{1}{k_B T}\left(\frac{4k_B^2 T^2}{9\pi g(\varepsilon)\xi^2}\right)^{\frac{1}{3}}\right] \\ &= \exp\left(-\frac{112}{9\pi g(\varepsilon)k_B T \xi^2}\right)^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \quad (\text{式 3.7})$$

除了溫度以外的參數令為 $T_0$

$$T_0 \approx \frac{3}{k_B g(\varepsilon)\xi^2} \quad (\text{式 3.8})$$

跳躍機率和電導率 $\sigma$ 成正比，可將二維變程式跳躍傳輸的電導率 $\sigma$ 整理成

$$\sigma \propto e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{3}}} \quad (\text{式 3.9})$$

將(式 3.5)簡化成 $T_0$ 的形式

$$R \approx \frac{1}{2} \zeta \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{式 3.10})$$

平均跳躍距離(hopping distance)  $\bar{R} = \frac{2}{3} R$ ，定義侷域長度 $\zeta$ 為 $L_C$

$$\bar{R} \approx \frac{1}{3} L_C \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{式 3.11})$$

同樣的將  $\Delta\varepsilon$  簡化成  $T_0$  的形式

$$\Delta\varepsilon \approx \frac{1}{3} k_B T \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{式 3.12})$$

## 3-2 量子穿隧效應 (Tunneling Effect)

### 3-2-1 穿隧效應

在古典力學中，一個能量  $E$  的運動粒子遇到一個能量較高的位能  $U$  時( $U > E$ )，此粒子穿越此位能障的機率為 0。1924 年，德布羅伊(de Broglie)提出了物質波(Matter wave)的假設，他提議波能表現出粒子的行為，那麼粒子也能表現出波的性質，這假設就是波動—粒子二重性(wave-particle duality principle)。

光子的動量為 [3]

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (\text{式 3.13})$$

其中  $\lambda$  為光波波長， $h$  為普朗克常數。而德布羅伊假設的物質波波長為

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{式 3.14})$$

1925 年，薛丁格(Schrödinger)提出薛丁格波動方程式，用以描述粒子的波動行為，薛丁格波動方程式為

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r,t) + U(r,t) \Psi(r,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r,t) \quad (\text{式 3.15})$$

其中  $\Psi(r,t)$  為粒子的波函數， $U(r,t)$  為位能， $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ， $m$  為電子質量。

考慮一維且不隨時變的狀況下，加入粒子若遇到較高位能障的邊界條件，可求出方程式的解，在電子能量  $E$  小於位障  $U$  時，位障區亦存在波向量，電子仍有穿隧的機率，稱之為穿隧效應(tunneling effect)。而穿隧時產生的電流稱為穿隧電流(tunneling current)，穿隧電流大小

$$I \propto e^{-2K\Delta z} \quad (\text{式 3.16})$$

其中  $K$  是位障區中的波向量

$$K = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar} \quad (\text{式 3.17})$$

### 3-2-2 電流-電壓特徵曲線之物理意義

實驗中，我們會建構一個金屬-絕緣層-金屬(Metal-Insulator-Metal, MIM)的穿隧結構，其中電子會從電極的佔據態(filled state)穿隧至空乏態(empty state)，我們在佔據態找到電子的機率可由費米-狄拉克分布函數(Fermi-Dirac distribution)決定，如圖 3.3 所示

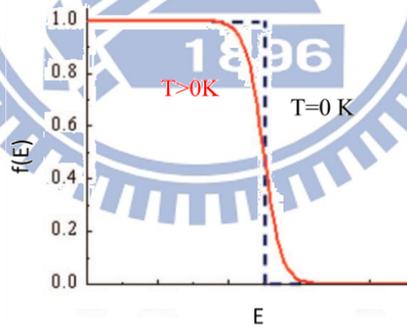


圖 3.3 費米-狄拉克分布函數圖。

數學關係式則可由(式 3.18)所描述，其中  $\mu$  為化學位能(chemical potential)

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-\mu)/k_B T}} \quad (\text{式 3.18})$$

當  $T=0$  K 時，分布函數會成為步階函數，這時  $\mu$  為佔據態中能量最高的一個(也稱為費米能階  $E_F$ )。假設有兩個完全相同的電極，擁有同樣的能量  $E$ ，則穿隧的機率可看成在兩個態皆可存在的機率  $f(E) \times [1 - f(E)]$ 。

1960年，Bardeen [4]將穿隧系統視為兩個子系統，這兩個子系統可以各別用一個不隨時變的薛丁格方程式來求出電子態(electron state)。現在考慮外加偏壓  $V_B$  時，將穿隧前的態假設令為  $|i\rangle$ ，穿隧後的態假設為  $\langle f|$ 。跳躍機率  $T$  可以用費米黃金定則(Fermi golden rule)來計算

$$T_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|M|i\rangle|^2 \rho_f \quad (\text{式 3.19})$$

$M'$  為不隨時變的一階微擾穿隧矩陣， $\rho$  為狀態密度。當兩個電極能量皆為  $E$  的時候，穿隧速率可以表示成

$$\Gamma_{i \rightarrow f}(E) = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E) \rho(E + eV_b) |T_{i \rightarrow j}|^2 f(E) [1 - f(E + eV_b)] \quad (\text{式 3.20})$$

其中常數 2 代表的是電子自旋的簡併，將能量積分可得到由  $i$  至  $j$  的穿隧速率

$$\Gamma_{i \rightarrow f}(E) = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \int_0^{+\infty} \rho(E) \rho(E + eV_b) |T_{i \rightarrow j}|^2 f(E) [1 - f(E + eV_b)] dE \quad (\text{式 3.21})$$

同理能得到  $j$  到  $i$  的穿隧速率

$$\Gamma_{j \rightarrow i}(E) = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \int_0^{+\infty} \rho(E) \rho(E + eV_b) |T_{i \rightarrow j}|^2 [1 - f(E)] f(E + eV_b) dE \quad (\text{式 3.22})$$

將兩式相減，可得到整個系統的速率淨值

$$\Gamma = \Gamma_{i \rightarrow j} - \Gamma_{j \rightarrow i}$$

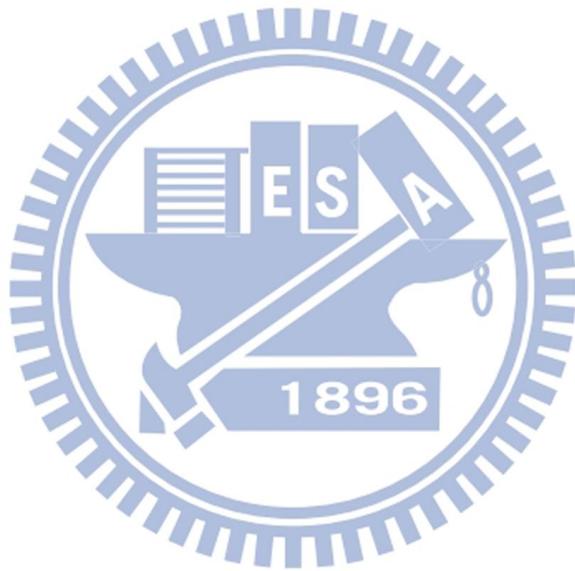
流經兩個電極的穿隧電流為  $I = e\Gamma$ 。考慮在  $k_B T \ll eV_B$  的狀況下，費米-狄拉克分布函數可以近似成步階函數，再考慮  $|T_{i \rightarrow j}|$  變動不明顯的狀況下，將  $|T_{i \rightarrow j}|$  視為常數，則穿隧電流

$$I \propto \int_0^{eV_B} \rho_i(E) \rho_f(E + eV_B) dE \quad (\text{式 3.23})$$

若將穿隧電流對電壓微分

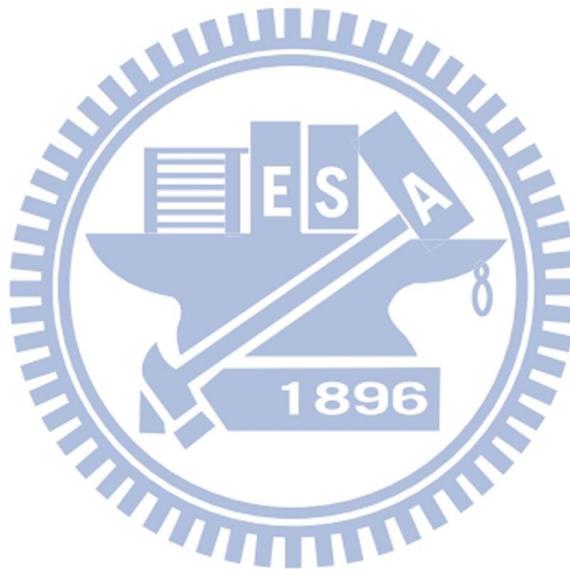
$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_i(E) \rho_f(E + eV_B) \quad (\text{式 3.24})$$

所以當量測穿隧結構時，量測其電流-電壓(I-V)曲線，繪製  $\frac{dI}{dV} - V$  圖形，可以看出樣品中的能隙(band gap)大小。



## 參考文獻:

- [1] Tal Schwartz, Guy Bartal, Shmuel Fishman and Mordechai Segev, *Nature*, **446**, 52, (2007)
- [2] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3270 (1998).
- [3] Stephen Gasiorowicz, *Quantum Physics*, (2003).
- [4] C. Julian Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, 48, (2008).



## 第四章 實驗

本實驗為氧化鋅奈米元件之電性量測，元件製程中會使用到半導體製程技術，再使用高解析量測系統做量測，在本章節中會分為兩段說明；第一部分將介紹製程技術所需的儀器置於 4-1 節，第二部分說明元件製成的步驟及量測置於 4-2 節。

### 4-1 製程儀器介紹

#### 4-1-1 高溫加熱爐系統 (Annealing Furnace)

本實驗中採用 Lindberg 公司出產的高溫加熱爐來進行熱退火(annealing)，高溫加熱爐需搭配石英載台、石英管、及真空系統使用，如圖 4.1 所示。實驗中進行熱退火有兩種目的：一是為了增加氧化鋅奈米片中的氧缺陷，以增加載子濃度，二是元件製作完成以後，將元件快速熱退火，以增加氧化鋅奈米片和鈦金電極與基板間之接觸，減少接點電阻。

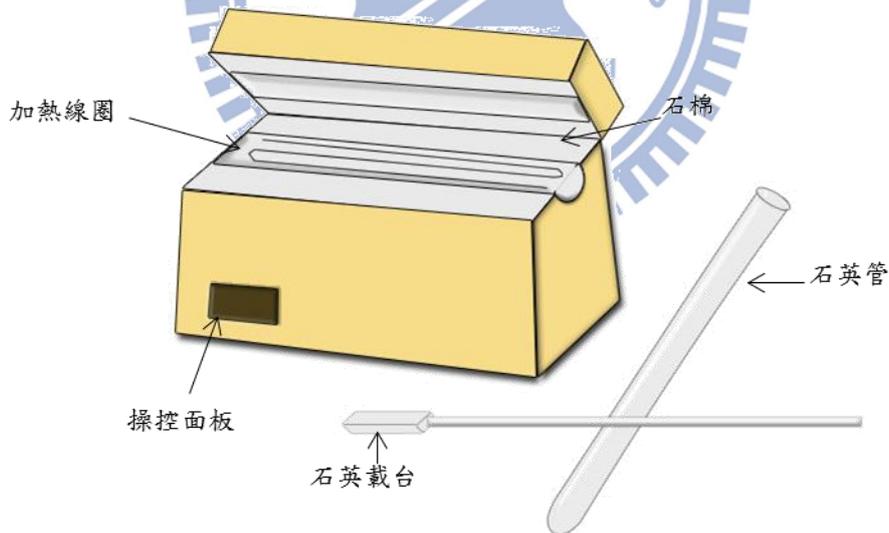


圖 4.1 高溫加熱爐之示意圖

在使用之前，將石英載台、石英管，依序加入丙酮、酒精、去離子水放入石英震盪器中震洗，之後將樣品放置於石英載台上推入石英管中，再由機械幫浦及渦輪幫浦所組成真空系統抽氣。加熱爐上的操控面板可以設定升降溫速率、目標溫度及持溫時間，達

到目標壓力之後執行升溫，埋在石棉中的加熱線圈即通過電流而升溫，最高溫度可達 1100°C，石棉的功能為使溫度均勻分布，使石英管平均受熱。

#### 4-1-2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope , SEM)

對於奈米尺度下的觀測，一般的光學顯微鏡因為波長繞射的限制而無法達成，欲提高解析能力，可採用單一波長的電子顯微鏡。掃描式電子顯微鏡的主要構造分別為電子槍、電磁透鏡系統、掃描線圈與偵測系統數個部分。而成像原理是由電子槍產生高能電子束，經由電磁透鏡中的聚光透鏡聚光，經過選擇電子束尺寸的遮蔽孔徑，再由物鏡聚焦到欲觀測之試片上，再經由掃描系統中的掃描線圈作用在偏折電子束上，對試片做二度空間掃描，在電子束與試片作用時，會產生各種不同的訊號，如二次電子、背向散射電子、X-Ray、歐傑電子、...(如圖 4.2)，其中在試片表面下 5~50nm 的二次電子，挾帶有地表形貌的資訊，經二次電子偵測器接受後，由閃爍器將電訊號轉換成光訊號，光子經由光電倍增管放大之後轉成電場，即可由電腦計算處理後在螢幕顯示成像。

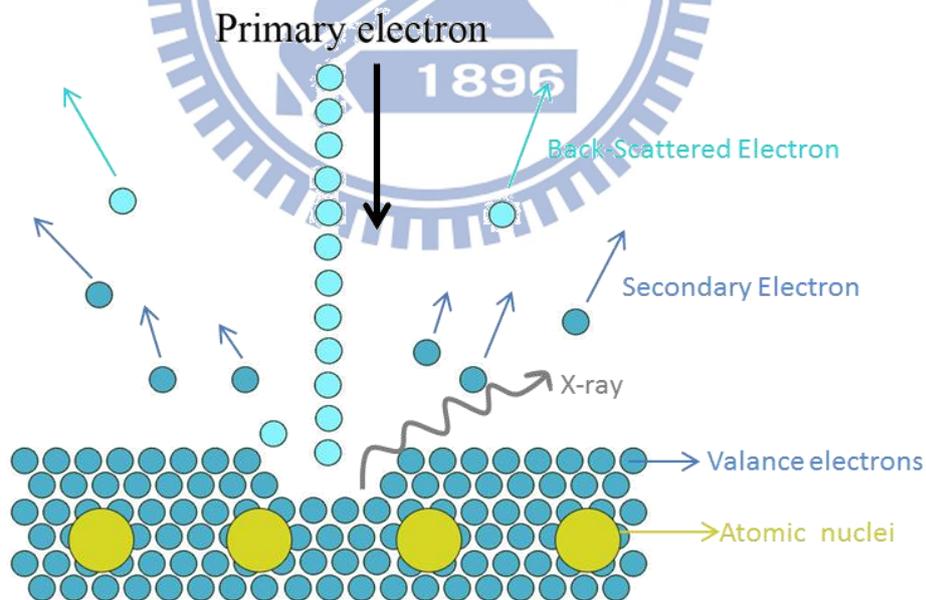


圖 4.2 電子束與試片表面作用圖

依照電子槍產生電子束的原理不同，可將 SEM 分為兩類：場發射式(Field Emission)和熱游離式(Thermionic Emission)。場發射式電子槍原理為金屬在真空中受一大電場作

用，大電場降低了金屬的位障，電子可以更容易越過能障發射出來(Tunneling)，而得到高電流密度的電子束；熱游離式電子槍原理是利用加熱燈絲，提供高溫使電子克服金屬功函數而游離發射，常用的金屬為 W 及 LaB<sub>6</sub>。在實驗中，使用解析較細膩的場發射式電子顯微鏡(JSM-7000F)作奈米材料的定位及元件的觀測，而將熱游離式電子顯微鏡(JSM-6380)應用在電子束微影技術上。

### 4-1-3 電子束微影系統 (Electron-Beam Lithography, EBL)

簡略來說，微影技術的主要目的是將目標圖形轉印至晶片上，隨著技術的發展，半導體製造商無不試著將微影技術推向更細微的尺度，目前最常見的是光微影技術以及電子束微影技術。在業界，除了希望尺度越小越好，同時產率也是一大考量，所以半導體工業通常選用曝光時間較短，以利提高產能的光微影技術；而在實驗室中製作的元件遠小於市售的電子元件，相較於一般光微影中的光源，電子有較短的波長可避免繞射現象，所以一般實驗室較常選用解析度高的電子束微影技術。

本實驗中是採用熱游離式掃描電子顯微鏡(JSM-6380)做為電子源，再搭配 XENOS 公司出版的 Expose Control Program (ECP) 編輯欲曝寫的圖形，以及外加電壓以屏蔽電子束的平行屏蔽板(Beam Blanker)，將圖形曝寫至塗佈電子阻劑的試片上。

### 4-1-4 熱蒸鍍系統 (Thermal Evaporation)

熱蒸鍍的原理是將金屬加熱，使金屬粒子經由物理的相變轉換(固態轉變為氣態)，最後沉積在基板上形成薄膜。熱蒸發蒸鍍法又可因為加熱原理不同而分為電子槍加熱、電阻加熱及雷射加熱等；本實驗室採用電阻加熱式的熱蒸鍍方法，將待鍍金屬放置在鎢舟(W boat)上，而鎢舟以螺絲固定在銅柱上，在蒸鍍時以大電流通過鎢舟，此時鎢舟因為電阻消耗電能而有熱能的產生，在鎢舟表面形成高溫，此時待鍍金屬會得到熱能而產生相變為氣體分子，隨著腔體往上飄移碰觸到試片表面時，因溫度較低而冷凝在試片表面形成薄膜。

## 4-1-5 低溫致冷器 (Cryostat)

本實驗採用 Cryo Industries of America 公司所生產的 He 4 Cryostat，裝置的功能是擺放樣品使其能降至低溫，並測量其電性。Cryostat 外層有一絕熱夾層，可利用機器幫浦和擴散幫浦抽至高真空（約  $2 \times 10^{-5}$  torr），以避免樣品與外界發生熱傳導，樣品放置在 Cryostat 內層的樣品室，同時在內層充滿氦氣，避免水氣附著而在低溫環境下結冰；量測時會搭配杜瓦瓶(Dewar flask)和 Lake Shore Cryotronics Inc.出產的溫控器(LakeShore 340)，杜瓦瓶的內部注入液態氮，溫度約為 77 K，而溫控器內有片電阻加熱器能提供熱源，透過調控熱源以平衡溫度，待溫度穩定後即可開始量測。

## 4-2 實驗步驟

### 4-2-1 氧化鋅奈米片的製備

氧化鋅奈米片是由上海理工大學材料科學與工程學院的 Dunliang Jian 所提供，同時提供 TEM 影像，如圖 4.3 所示，由圖 4.3(a)可以得知，氧化鋅奈米片的外觀看似扁平狀，由圖 4.3(b)可以得知，氧化鋅奈米片的晶格排列相當有序，為單晶結構，Z 軸生長軸向為(0001)方向。

### 4-2-2 氧化鋅奈米片元件的製程及量測

實驗中因為量測目的不同，需要製作兩種不同結構的氧化鋅奈米片元件。量測氧化鋅奈米片本質電性時，會設計兩隻電極來覆蓋樣品；測量氧化鋅奈米片的狀態密度時，會在其中一隻電極和樣品之間覆蓋一層氧化層，所以會有兩種不同的製程。但大致上樣品的製作流程可分為 12 個步驟：(1)清洗基板(2)壓印氧化鋅(3)熱退火(4)定位(5)塗佈電子阻劑(6)電子束微影(7)顯影(8)熱蒸鍍(9)舉離(10)快速熱退火(11)點銀膠(12)量測，以下將每個步驟逐一詳細解說。

### (1) 清洗基板：

實驗中，我們採用已完成基礎金電極的 $1 \times 1 \text{ cm}^2$  矽晶片 (Silicon Wafer)作為基板，將基板取出置於燒杯中，依序以丙酮(Acetone,ACE)、乙醇(Ethanol)和去離子水(De-ionized water, DI water)放入超音波震盪器中清洗，每一步驟各震洗 10 分鐘，清洗完畢後以氮氣吹乾基板，即完成清洗動作。

### (2) 壓印氧化鋅

將矽基板的金電極面覆蓋在裝有氧化鋅奈米片的矽基板上，使用鎢鋼筆在基板背後輕敲，使氧化鋅奈米片掉落在清洗過後的矽基板上，當掉落的氧化鋅奈米片重疊時，放進加入去離子水的燒杯中，使多層堆疊的氧化鋅脫落，盡量維持在單層的狀況，再以光學顯微鏡觀察是否有足夠的氧化鋅在工作區域內。

### (3) 熱退火

由於原始狀態的氧化鋅奈米片載子濃度並不高，在室溫時造成量測困難，所以利用熱退火  $550^\circ\text{C}$  持溫 24 小時來增加氧化鋅奈米片中的氧缺陷，使雜質濃度提高以提高導電性。熱退火之前，會將石英管和石英載台依序以丙酮、乙醇和去離子水震洗乾淨，並使用無塵紙(Kimwipes)將石英管壁和石英載台的殘留水擦乾，將乘載矽基板的石英載台裝入石英管，放置在加熱爐的正中心，外層的石英管接上 O-ring 後連結真空系統：機械幫浦和渦輪幫浦。將真空系統保持在  $2 \times 10^{-5}$  torr 以下，即可以每分鐘  $10^\circ\text{C}$  的速率執行熱退火。

### (4) 定位

將熱退火過後的矽基板，放入高解析的場發射式電子顯微鏡(JSM-7000F)中，將鄰近電極之工作區域逐一掃瞄，儲存成圖檔(Jpg 檔)，之後利用程式 Photoshop 將歪斜的圖形轉正，挑選外觀完整且單層的氧化鋅奈米片，將既有的電極及氧化鋅奈米片的絕對位置紀錄在程式 AutoCAD 的 dxf 檔，並設計元件之電極連接到既有的電極上，而元件的電極固定為  $1 \mu\text{m}$ 。

## (5) 塗佈電子阻劑

在進行電子束微影之前，需在基板表面塗佈一層電子阻劑，在此實驗中選用正阻劑 (PMMA A4)，成分為聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethylmethacrylate)；當電子束打在正阻劑上時，被電子束照射到的光阻分子化學鍵結會斷裂，在顯影時會溶解於顯影液中。

塗佈電子阻劑時，先將基板放置在旋轉塗佈機(Spin Coater)之旋轉軸上，利用機械幫浦抽氣的壓力差吸住基板，將阻劑滴到基板上並設定旋轉參數，第一階段：1500 rpm，15 秒，第二階段：5500 rpm，35 秒，使電子阻劑均勻塗佈於基板上；塗佈完成後厚度約為 300 nm，再將基板置放於加熱器(Hot Plate)上方，軟烤 180 °C，60 秒；軟烤的目的是將光阻層中的溶劑驅除，使光阻由原來的液態變成固態的薄膜，提升光阻和基板表面的附着力，降低光阻的內應力以提升顯影時的對比度。

## (6) 電子束微影

將塗佈好電子阻劑的樣品放入熱游離式掃描電子顯微鏡中，另一個控制介面將定位好的 AutoCAD dxf 檔以 XENOS 公司之微影軟體 Expose Control Program (ECP) 開啟，轉換成曝寫控制檔；利用載台上的法拉第杯(Faraday Cup)匯聚電子束電流，調整遮蔽孔徑控制電流大小，配合曝寫時間將電子束劑量調整為  $195 \text{ A/m}^2\text{s}$ ，再搭配 DEBEN 公司的屏蔽檔板(Beam Blanker)，將電子束偏移即可開始將設計之電極曝寫至基板上。

## (7) 顯影

由於受電子束轟擊過的電子阻劑分子鍵結遭受到破壞，在顯影液中的融解速率差異甚大，而顯影會隨著顯影液比例、顯影時間、顯影溫度、水分影響，故在顯影前要注意環境溫度以及顯影用燒杯有無水分殘留，實驗中採用甲基異丁基酮 (Methy isobutyl ketone, MIBK)：異丙醇(Isopropyl alcohol, IPA)=1：3，在環境溫度 25 °C 下顯影時間 55 秒。

## (8) 熱蒸鍍

將鎢舟及適量的鈦顆粒、金錠以丙酮、乙醇、去離子水震洗過後，放入蒸鍍機腔體

內，樣品以銅膠背向黏貼在載台上，固定在腔體的正上方；為了避免鍍上不必要的金屬汙染電極，會將銅柱的部分以檔板蓋住，以免影響電極的導電度。

將蒸鍍金屬、載台、石英振盪片和檔板擺放就緒後，使用機械幫浦和渦輪幫浦將真空控制在 $2 \times 10^{-6}$  torr 以下即可開始蒸鍍。蒸鍍的順序為：空鍍、鈦、金。空鍍使用的材料為鈦，目的是為了覆蓋住腔體內的雜質，使真空度提升；鍍鈦的功能是為了要做金和矽基板間的接合劑，提高金在樣品上的附著力，穩定時鍍率會維持在 0.5 nm/sec，厚度約 20 nm；金電極的蒸鍍很直接的影響到元件的品質，通常會等金熔化至沸騰，穩定時鍍率為 1 nm/sec 以上，厚度大於 100 nm，蒸鍍金屬的總厚度要大於樣品或是電極的高度，以免快速熱退火時金電極無法包覆而降低導電力。

#### (9) 舉離

將蒸鍍完成的矽基板放入裝有丙酮溶液的燒杯中，浸泡 3 小時以上，使剩餘的電子阻劑被丙酮溶解，而電子阻劑上方的鈦金電極也隨之脫落。所以舉離完成後，只會在基板上留下已設計過的電極。

製作測量氧化鋅奈米片狀態密度的元件時，由於材料尺度較小，會將各步驟分開進行，以降低電子束微影的偏移。當氧化鋅奈米片壓印至矽基板之後，第一步會在樣品上覆蓋一隻金電極，如圖 4.4(a)，第二步在未被金電極覆蓋的氧化鋅奈米片上覆蓋一層氧化層，如圖 4.4(b)，第三步在氧化層上再覆蓋一隻金電極，如圖 4.3(c)，因此在製作這類元件的時候，需重複製程(4)~(9)三次，然後可直接進入步驟(12)進行量測。

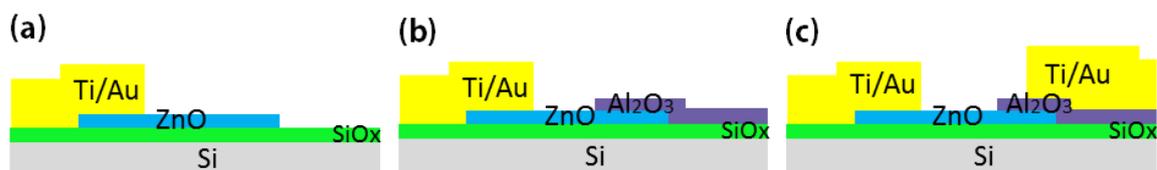


圖 4.4(a)將氧化鋅奈米片一端製作金電極。(b)在另一端氧化鋅奈米片上覆蓋氧化層。(c)在氧化層上製作金電極。

## (10)快速熱退火

快速熱退火的操作方式和步驟(3)相同,但程式參數改為升溫至400 °C持溫10分鐘。此步驟的目的是利用高溫將蒸鍍上去的金屬重新排列,在緩慢降溫的過程中讓金屬排列更緊密,降低接點電阻,以利分析氧化鋅奈米片的本質電性。

## (11)點銀膠

在量測之前,必須將樣品組成一個利於量測的元件。組成方式為將樣品黏貼於陶瓷基板上,將樣品的側邊塗上 Ge-vanish 絕緣,以避免除了氧化鋅奈米片的電極外,另有區域連結構成電荷導通;再以純度 99.99 %、線徑 0.075 mm 的銅線搭配銀膠(MS-5000, 葛雷蒙公司出品),沾黏至金電極上方,銀膠凝固後即完成元件。

## (12)電性量測

變溫量測使用 KEITHLEY 電表(型號:6430),量測另一類元件的穿隧效應時,使用 KEITHLEY 電表(型號:6517),兩者皆搭配以 LabVIEW 做為介面的量測程式,可以設定電流-電壓的量測區間以及變溫系統需設定的溫度區間。

變溫時需使用真空系統將低溫致冷器的絕熱夾層抽氣至 $2 \times 10^5$  torr 以下,將完成的元件固定於低溫致冷器的樣品座上,纏繞元件上的銅導線至量測盒所對應的腳位(pin),放入低溫致冷器的主體中,使用機械幫浦將內層空氣抽出改充填氦氣進入,循環數次使樣品室內部充滿氦氣,以氦氣凝固點較低(4.2 K)之優勢,使測量系統中維持氣態流通狀態。將低溫致冷器置入充填液態氮的杜瓦瓶內,使樣品載台部份浸泡在液態氮中,連結溫控器使溫度穩定後即可將樣品做 300 K - 100 K 之間的變溫量測。

## 第五章 結果與討論

由於氧化鋅奈米片對我們而言是一種極新穎的奈米材料，有著許多的未知條件，所以我們從觀測氧化鋅奈米片的外觀出發，使用電子顯微鏡探索氧化鋅奈米片的幾何，再量測氧化鋅奈米片的電性行為，討論其電性傳輸機制，最後討論二維結構之能態密度。

### 5-1 氧化鋅奈米片的觀測

氧化鋅奈米片是由上海理工大學材料科學與工程學院的 Dunliang Jian 所提供，氧化鋅奈米片生長在矽基板上，取得的樣品外觀如圖 5.1(a)所示，其中基板上的白色區域皆為氧化鋅奈米片的堆積。為了清楚的觀測氧化鋅奈米片的外觀，將乘載氧化鋅奈米片的矽基板放入場發射式電子顯微鏡(JSM-7000F)中，可以清楚的觀測到氧化鋅奈米片的外觀呈現扁平狀，均勻的分佈在矽基板上，如圖 5.1(b)，寬度大約為  $2\ \mu\text{m}$ ，厚度遠小於微米尺度，猶如紙片狀，如圖 5.1(c)。

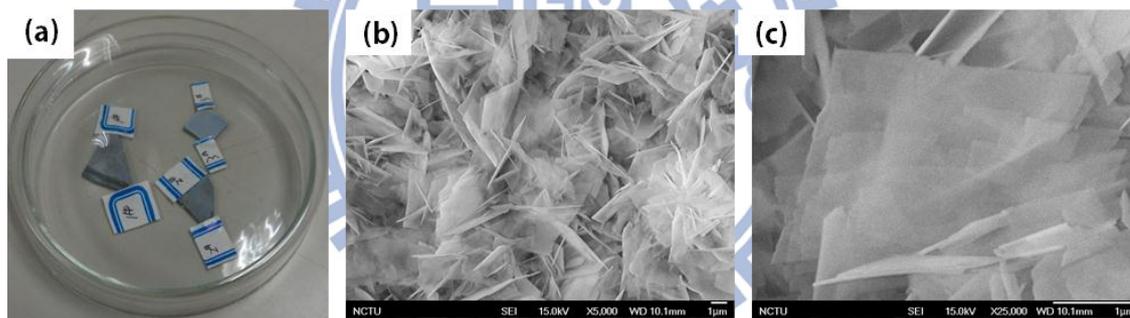


圖 5.1 (a)氧化鋅奈米片的外觀照片。(b)使用 SEM 以低倍率觀測氧化鋅奈米片之 SEM 影像。(c)以高倍率觀測氧化鋅奈米片之 SEM 影像。

接著以穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)觀測氧化鋅奈米片，在低倍率下可以看出氧化鋅奈米片的形貌，長與寬的尺度大約在微米的數量級內，如圖 5.2(a)，藉由電子繞射的觀測，可以得知氧化鋅奈米片的晶格排列相當有序，為單晶結構，Z 軸生長軸向為(0001)方向，如圖 5.2(b)。

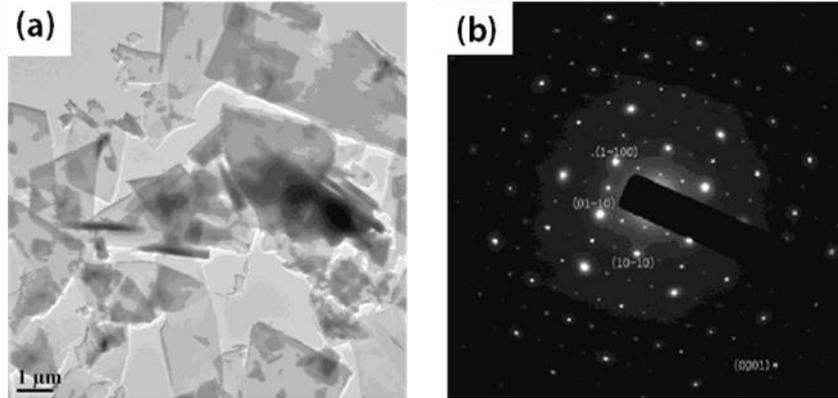


圖 5.2 (a)使用 TEM 以低倍率觀測氧化鋅奈米片之形貌。(b)以電子繞射觀測氧化鋅奈米片之晶格排列。

為了將個別的氧化鋅奈米片做更清楚的觀測，我們將氧化鋅奈米片壓印至空的矽基板上，使用原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)掃描樣品表面，以觀測氧化鋅奈米片的厚度，以 AFM 掃描出的圖形如圖 5.3(a)，將 AFM 掃描圖以圖像分析軟體 SPIP 開啟，尋找單一且無堆疊之氧化鋅奈米片，選取欲計算厚度的樣品，在軟體內拉出一條橫跨樣品的線，可計算出氧化鋅奈米片剖面之高度，一共選取可解析且非破碎狀態的樣本數約五十個，可以得知氧化鋅奈米片的厚度分布約 13 nm 至 23 nm 不等，其中約有四分之一的樣品厚度為 17 nm，將厚度統計後可以得到一個分佈圖，如圖 5.3(b)，利用高斯方程擬和分佈，可以得到平均厚度為 17.08 nm，其標準差為 1.43 nm，誤差僅有 8%，表示氧化鋅奈米片的厚度均勻性相當高。

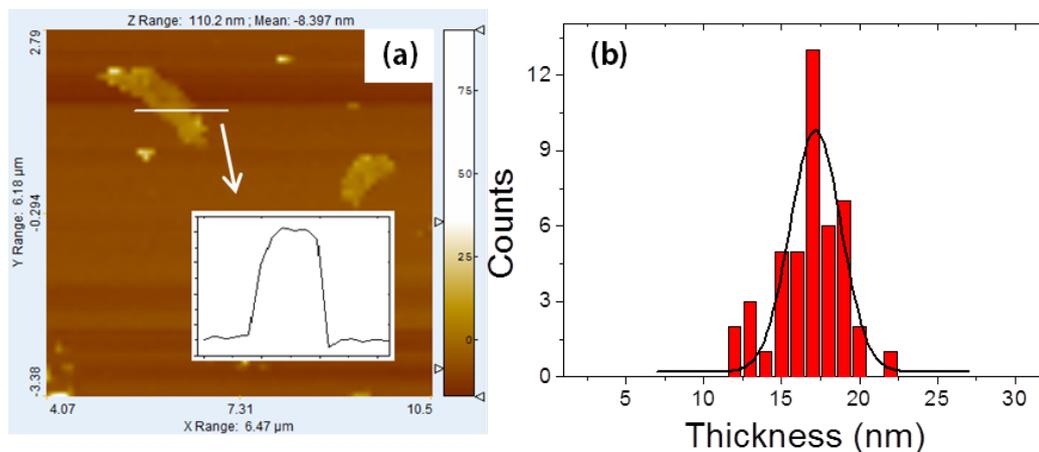


圖 5.3 (a)從 SPIP 軟體中選取橫跨單一氧化鋅奈米片之線段，可得到鑲嵌之剖面圖以計算厚度。(b)氧化鋅奈米片之厚度統計分布圖。

知道樣品的外觀與幾何後，我們想知道在這種結構裡面，電子的傳輸是符合二維系統或是三維系統的機制，因此接下來我們要討論氧化鋅奈米片的特徵長度，以特徵長度和樣品幾何長度相互比較，藉此分析氧化鋅奈米片中的電子有幾維的自由度。我們已知電子同時具有粒子性與波動性，電子的特性取決於費米波長，若今天某一材料有一維度的尺寸小於材料的費米波長時，此時材料中的電子只能在另外兩個維度所構成的二維空間中自由運動，而費米波長是指在費米面(Fermi surface)附近的粒子物質波波長 $\lambda_F$ 。引入費米動量 $p_F$ ，關係式為 $p_F = m^* v_F = \frac{h}{\lambda_F}$ ，其中 $m^*$ 為等效質量(effective mass)、 $v_F$ 是費米速度、 $h$ 是普朗克常數，其中費米速度可寫成 $v_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \times (\frac{\hbar}{m^*})$ ，將費米速度代入費米動量關係式，可以得到 $\lambda_F = 2\pi \times (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$ ；一般來說，未經離子摻雜的氧化鋅奈米線的載子濃度約為 $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [1]，假設 $n$ 以 $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 代入，可算出費米波長為20 nm。從費米波長的長度來對比氧化鋅奈米片的幾何，發現費米波長20 nm大於氧化鋅奈米片的厚度17 nm，可以推測出電子在厚度的維度中傳導受到限制，因此我們可以推論氧化鋅奈米片是二維結構的材料。

## 5-2 製作氧化鋅奈米片元件與基本量測

觀測完氧化鋅奈米片的形貌之後，為了瞭解更多氧化鋅奈米片的特性，需要將氧化鋅奈米片做成元件以進行電性量測。我們將氧化鋅奈米片壓印至附有金電極的矽基板上，在此實驗中，我們採用氧化層為400 nm的矽基板，基板上面有使用黃光微影技術所製作的金電極以及定位點，金電極的功能是為了外接量測系統，定位點是電子束微影定位時需使用的標記點；將氧化鋅奈米片以電子束微影系統及熱蒸鍍系統製作鈦/金電極，將樣品端電極連結至矽基板上的金電極上，如圖 5.4(a)，而鈦金電極覆蓋氧化鋅奈米片兩端，結構示意圖如圖 5.4(b)，兩隻金電極之間的距離，設計電極時固定間距為1  $\mu\text{m}$ ，金電極與氧化鋅奈米片的結構如圖 5.4(c)。接著將製作完鈦金電極的氧化鋅奈米片元件進行快速熱退火，溫度400  $^{\circ}\text{C}$ 持續10分鐘，目的是增加鈦金電極與氧化鋅之間的接點接

觸，完成熱退火後，即完成可進行兩點量測之氧化鋅奈米片元件。

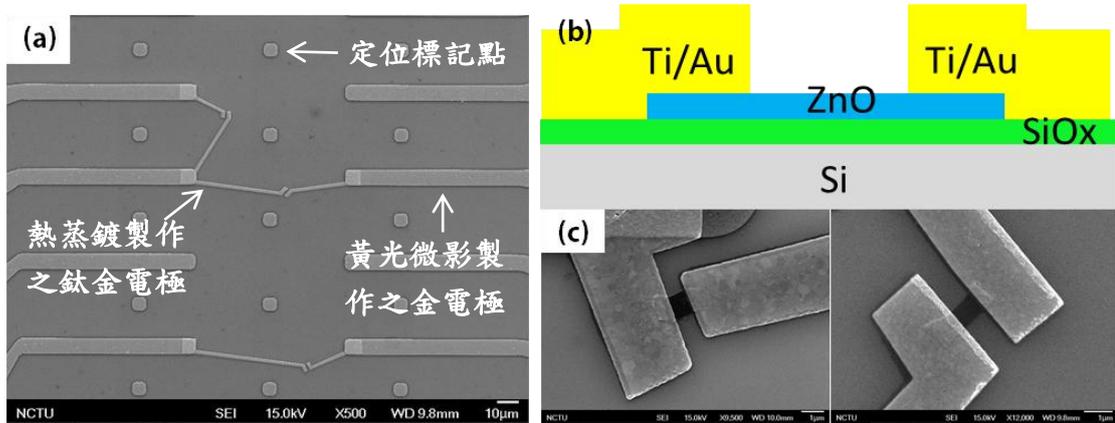


圖 5.4 (a)氧化鋅奈米片 SEM 圖。(b)氧化鋅奈米片元件電極結構示意圖。(c)氧化鋅奈米片電極 SEM 圖。

氧化鋅奈米片元件製作完成之後，即可進行電性量測，量測方式為送電流訊號至製作完成的氧化鋅奈米片元件，量測其電壓訊號以估計電阻值大小，但是得到的電阻值估計大於  $10\text{ G}\Omega$ ，在電表 KEITHLEY 6220 搭配 KEITHLEY 2000 的解析範圍以外，我們猜測是因為氧化鋅的低摻雜使氧化鋅奈米片的導電度極低，為了提升氧化鋅奈米片的導電率，我們將氧化鋅奈米片元件放入熱退火系統中，在高真空系統中進行熱退火  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  持續 24 小時，試著增加氧化鋅奈米片中的缺陷，提高載子濃度以得到降低的電阻值。在熱退火  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  持續 24 小時之後，我們發現氧化鋅奈米片的電阻值有明顯的下降，如圖 5.5，平均電阻從熱退火之前的  $10\text{ G}\Omega$  驟降之熱退火之後的  $5\text{ M}\Omega$ ，平均室溫電阻約有三個數量級的變化，高溫熱退火成功的使氧化鋅奈米片產生缺陷，藉此增加了載子濃度而使導電率上升。

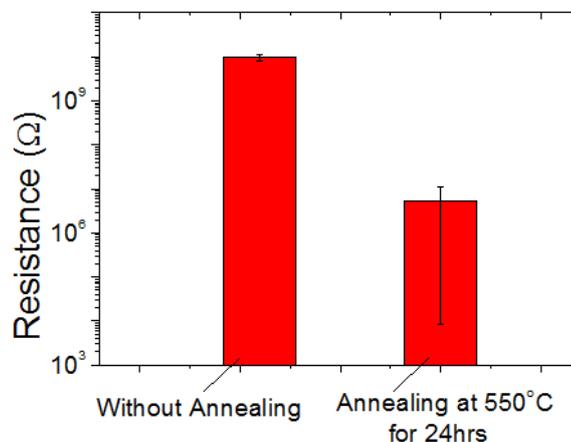


圖 5.5 氧化鋅奈米片進行高溫熱退火之後的電阻差異。

在得到了較低電阻的氧化鋅奈米片元件之後，取其中一組氧化鋅奈米片元件作初步的電性量測，使用送電流訊號量測電壓訊號的方式，來測量 300 K 到 80 K 的電阻值，將取得的電流-電壓曲線作圖，如圖 5.6(a)，固定電流的大小，隨著溫度降低可以得到更高的電壓值，發現電阻值隨著溫度的降低有上升的趨勢。接著將電阻隨著溫度的變化作紀錄，將 300 K 至 80 K 的電阻變化整理成圖，如圖 5.6(b)，高溫部分的電阻變化較小，在 200 K 以上電阻變化並不明顯，低於 200 K 之後每 5 K 量測一次電阻值，發現在 150 K 以下的電阻是急遽的上升。

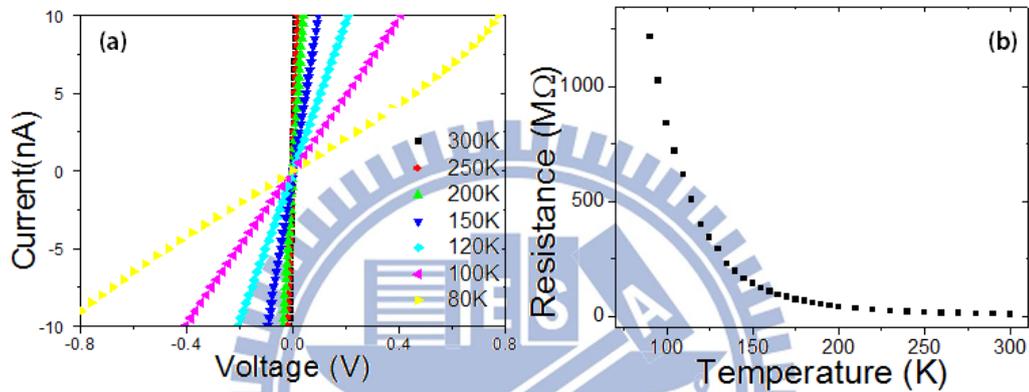


圖 5.6 (a)量測氧化鋅奈米片元件，電壓隨溫度變化圖。(b)氧化鋅奈米片電阻隨溫度變化關係圖。

因為我們測量氧化鋅奈米片元件的方法是使用兩點量測法，因此存在著接點電阻的問題，為了確定我們量測到的電阻值是由氧化鋅奈米片本質的貢獻，我們在量測時刻意做大電場之下的電流量測，要驗證此電阻變化是否由蕭特基奈米接點(Schottky contact)主導；若由蕭特基接點主導的元件，電流具有熱離子放射形式會符合以下的方程式

$$I = aA^*T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{Bn}}{kT}\right) \quad [2],$$

其中  $a$  為接觸面積、 $A^*$  為等效理查遜常數(effective Richardson constant)、 $\phi_{Bn}$  為蕭特基障礙位能、 $T$  為溫度、 $e$  為電子電荷，將方程式取自然對數形式，

$$\ln\left(\frac{I}{T^2}\right) = \ln(aA^*) - \left(\frac{e\phi_{Bn}}{k}\right) \frac{1}{T},$$

所以當電性由蕭特基接點主導時，在固定偏壓  $V$  下，元件的電流  $\ln\left(\frac{I}{T^2}\right)$  會和  $\frac{1}{T}$  成正比關係；或是蕭特基效應  $\Delta\phi$  與逆偏壓  $V_R$  存在一

$$\text{關係式為 } \Delta\phi \propto V_R^{\frac{1}{4}} \quad [2],$$

若偏壓越大時，蕭特基效應  $\Delta\phi$  會隨著  $V_R^{\frac{1}{4}}$  而增大，電流通常也會隨著蕭特基效應增大而增大，所以電流和電壓的四分之一次方也會成正比，由圖 5.7

可以發現，在固定電壓 3 V 的狀態下，元件的電流  $\ln\left(\frac{I}{T^2}\right)$  會隨著溫度的倒數改變而變動，趨勢猶如一指數形勢，而電流和電壓的四分之一作圖會呈現兩段斜率的折線圖，並非單一斜率的線性關係，因此我們可以忽略接點電阻在我們量測數據中產生的貢獻，認定由兩點量測的電流-電壓曲線是由氧化鋅奈米片的本質電性所主導。

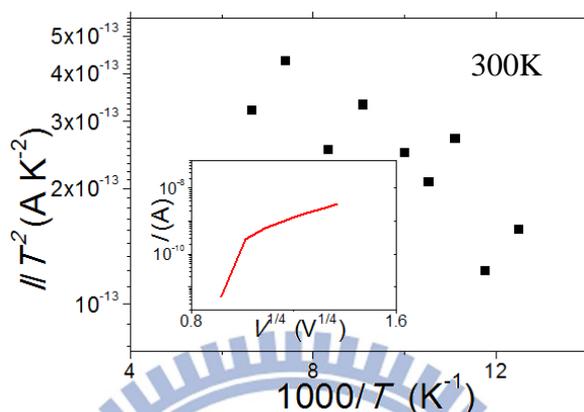


圖 5.7 氧化鋅奈米片  $I/T^2$  與溫度倒數關係圖，鑲嵌圖為  $I-V^{1/4}$  關係圖。

由於確定了量測氧化鋅奈米片元件時，電性傳輸主要來自於經過熱退火後的氧化鋅奈米片，熱退火造成氧化鋅奈米片中載子濃度提高，為了計算氧化鋅奈米片中的載子濃度，我們將採用外加背向閘極偏壓的方式來量測閘極電壓對電流的影響，進一步了解氧化鋅奈米片的載子濃度以及載子遷移率。我們使用接面場效電晶體(Junction Field Effect Transistor, JFET)的方法來測量氧化鋅奈米片的特性，外加偏壓改變空乏區的寬度，觀測電流有何變化，實驗結果如圖 5.8(a)-(d)所示，當外加背向電場 20 V 以上時，量測到的電流變化極小，電流變化約在數個 nA 至數十個 nA 的變化中，幾乎和背景雜訊同個數量級，電流沒有明顯變化，我們無法測量到可以解析的閘極效應(Gate effect)。在一般的情況下，只要不是適度的摻雜，都無法測量到閘極效應，當摻雜濃度過高時，半導體的傳輸性質偏向於金屬性質，使閘極效應不明顯；或是摻雜濃度過低時，空乏層寬度過大，使載子無法通過，也無法量測到閘極效應。

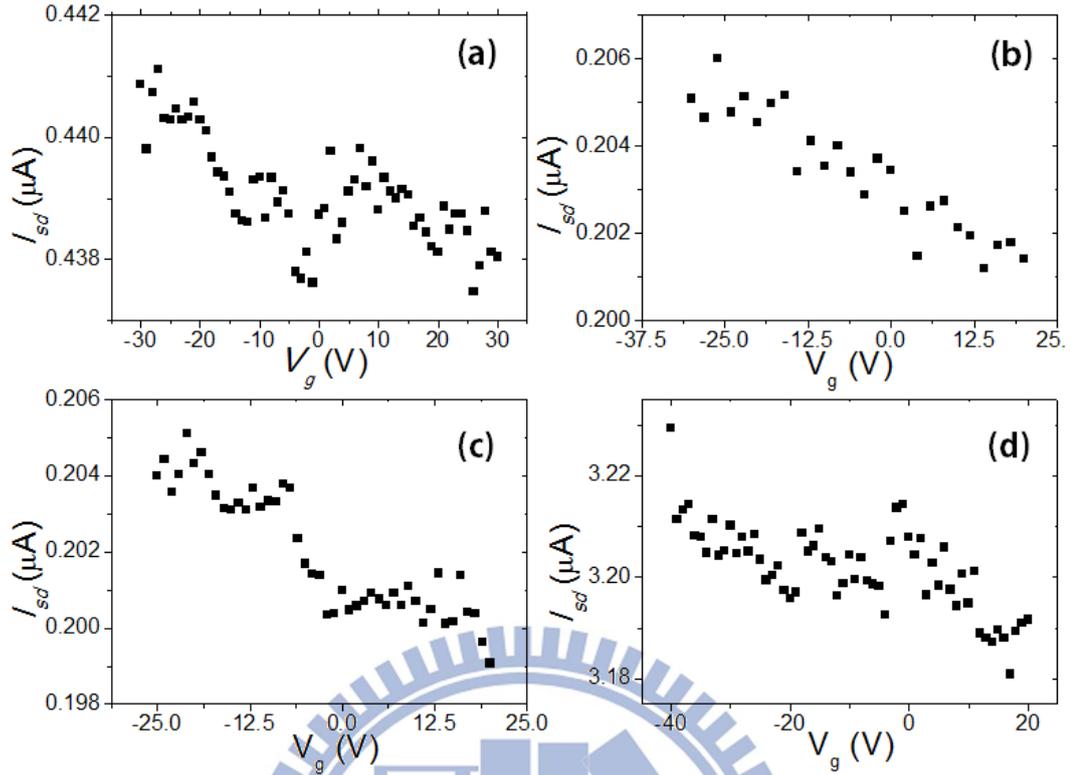


圖 5.8 (a)-(d) 以 JFET 量測氧化鋅奈米片元件的閘極效應。

### 5-3 本質氧化鋅奈米片在變溫系統下的電性傳輸

為了探討氧化鋅奈米片元件在變溫環境下的電性傳輸特性，我們製作了多組氧化鋅奈米片元件進行變溫下的量測，再將電阻率對溫度作圖。而電阻  $R$  和電阻率  $\rho$  的關係式原為  $R = \rho \frac{\text{Length}}{\text{Width} * \text{High}}$ ，但是在此我們考慮到厚度的尺度小於費米波長，忽略厚度而考慮二維的狀況，電阻和電阻率的關係式改寫為  $R = \rho \frac{L}{W}$ ，將十一組數據繪製在同一圖表，如圖 5.8，在室溫條件下，電阻率隨著不同的樣品有著兩個數量級的差異，坐落在  $10^8 \sim 10^0 \Omega$  的區間，但是隨著溫度的降低，電阻率逐步的上升，而電阻率的上升趨勢並非像多項式的線性關係，從 300 K 到 80 K 的電阻率大約有兩個數量級的上升，即使是在不同組氧化鋅奈米片元件中的量測，大多遵守同樣的變化趨勢以及大約為兩個數量級的電阻率變化。

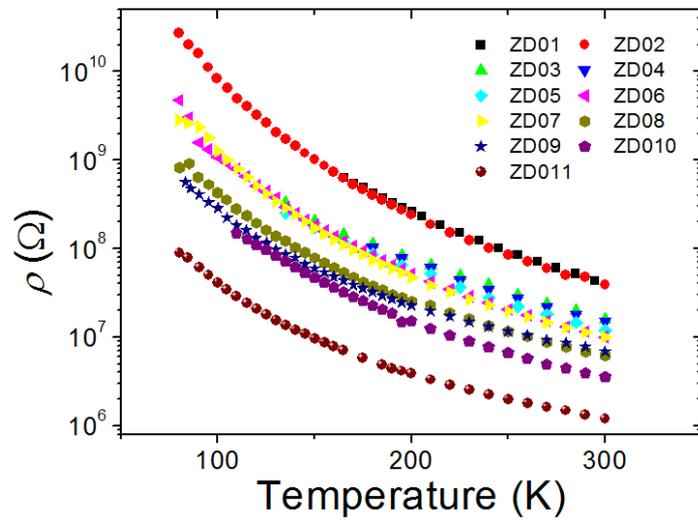


圖 5.8 電阻率隨著溫度變化關係圖。

	RT $\rho$ ( $\Omega$ )	Width/Length	$T_0$ (K)
ZD01	4.313E7	1.472	5.66E5
ZD02	3.933E7	1.168	4.86E5
ZD03	1.585E7	0.591	5.01E5
ZD04	1.495E7	0.624	4.01E5
ZD05	1.199E7	0.522	4.75E5
ZD06	1.009E7	1.290	3.55E5
ZD07	9.976E6	1.345	3.93E5
ZD08	8.895E6	1.825	2.98E5
ZD09	6.870E6	0.995	3.01E5
ZD10	3.561E6	0.731	2.78E5
ZD11	1.198E6	1.011	1.54E5

表 1 樣品編號與參數一覽表。

氧化鋅奈米片元件從一開始極大的電阻率，到現在歸納出相對小的電阻率，主要的原因來自於高溫熱退火 550 °C 持續 24 小時，我們推測是由於高溫熱退火造成氧化鋅晶

格中產生氧缺陷或是鋅間隙，使原本有序的晶格產生了缺陷，因此增加了載子濃度而使電阻率下降 [3]，以安德森的侷域化模型來看，這些無序的晶格會使氧化鋅奈米片中的電子被侷域在某一特定區間中，產生了所謂的侷域態，而電子要在侷域態中傳輸，必須

遵循跳躍傳輸方程式  $\rho \propto \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^p$  [4]，其中  $\rho_0$  和  $T_0$  是和溫度無關的參數， $p$  代表系

統的維度， $p=2、3、4$  分別代表一維、二維、三維系統，在此氧化鋅奈米片為二維系統，故使用  $p=3$  代入來擬合我們的參數，此時方程式為

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{式 5.1})$$

將溫度及電阻率的數據以 LabVIEW 程式讀取，試著藉由蒙地卡羅數值方法來計算二維變程式跳躍傳輸中的參數數值，蒙地卡羅數值方法是藉由給定一區間的數，亂數取值代入方程式做計算，藉由多次取樣可以得到最符合趨勢的擬合方程式，將電阻率及溫度的三分之一一次方的倒數作圖，加上以蒙地卡羅計算出的擬合方程式，可得到圖 5.9。

將 5.1 式取自然對數後的形式為  $\ln \rho = \ln \rho_0 + \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{3}}$ ，若滿足二維變程式跳躍傳輸的關係式，將電阻率取自然對數會和溫度的三分之一一次方的倒數成正比，斜率則為  $T_0$ 。由圖 5.9(a)

中可以發現，無論在高溫或是低溫的環境下，圖形的斜率皆固定，代表整段數據皆符合二維變程式跳躍傳輸的機制，而且在不同組數據中，室溫下電阻率較高的樣品，在低溫

時電阻率的改變也較大，斜率較高代表有著較高的  $T_0$ 。另一方面，我們取樣品 ZD12 做

更低溫下的量測，實驗結果如圖 5.9(b)，圖形中可以發現，從 300 K 到 50 K 的環境下，電阻率對溫度的負三分之一一次方作圖，斜率皆固定，代表從室溫到 50 K 的環境下，氧化鋅奈米片元件依然遵守跳躍傳輸方程式。

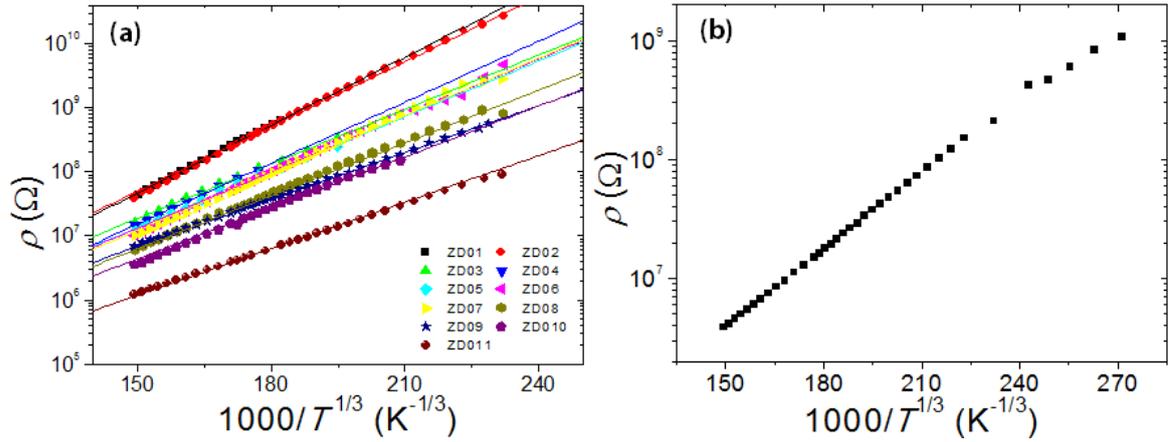


圖 5.9 (a)電阻率與 $T^{-1/3}$  搭配蒙地卡羅擬合參數作圖。(b)300 K 到 50 K 的環境下，電阻率與 $T^{-1/3}$  關係圖。

由圖 5.9(a)中可以觀察到，電阻率越大的樣品擁有較大的 $T_0$ ，將 $\rho$ 和 $T_0$ 做個關係圖，如圖 5.10(a)，隨著電阻率的上升， $T_0$ 會跟著上升。在第三章的原理中，我們知道樣品中晶格的無序會使樣品中出現許多侷域態，無序程度越高、侷域化程度提高、電子侷域長度縮短使導電度降低，代表侷域長度會和電阻率成反比，而在第三章的原理中，我們也可以知道侷域長度 $L_C$ 和 $T_0$ 存在一個關係式

$$T_0 = \frac{3}{k_B g(\varepsilon) L_C^2} \quad (\text{式 5.2})$$

其中 $k_B$ 是波茲曼常數， $g(\varepsilon)$ 是樣品中單位體積的態密度，在此我們還無法確認態密度 $g(\varepsilon)$ 的數值，但是每片氧化鋅奈米片在製作成元件之前，都會以高溫熱退火 $550^\circ\text{C}$ 持續 24 小時，因此我們預期每一片氧化鋅奈米片元件都會有差不多的載子濃度，但在有未知數的狀況下也無法確認 $L_C$ 的數值，所以我們引入二維變程式跳躍傳輸在高場下須遵守的公式 [5]，藉此來計算 $L_C$ 的數值。

$$I = I_0 \exp\left(\frac{F_*}{F}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{式 5.3})$$

其中 $I_0$ 是常數， $F$ 是電場， $F_*$ 稱作特徵場(characteristic field)，將 5.3 式中的電場乘上電

極的間距  $L$ ，取自然對數後可改寫為  $\ln I = \ln I_0 + \left(\frac{F_* L}{FL}\right)^{\frac{1}{3}}$ ，若將此方程式取差值，我們可以知道  $\ln I$  與  $V^{-\frac{1}{3}}$  作圖的斜率為  $(F_* L)^{\frac{1}{3}}$ 。此方程式在大電場下才吻合，因此我們取樣品 ZD09 在溫度 150 K 至 80 K 的範圍中，量測大電場下的電流-電壓曲線，可以得到結果如圖 5.10(b)，由圖中可以驗證，當施加越大的電場時， $\ln I$  與  $V^{-\frac{1}{3}}$  作圖最後會傾向同一條漸進線，此漸進線的斜率較小場時的漸進線更陡峭，同時在越低溫的條件下，回歸至同一斜率的漸進線的趨勢也更加明顯。

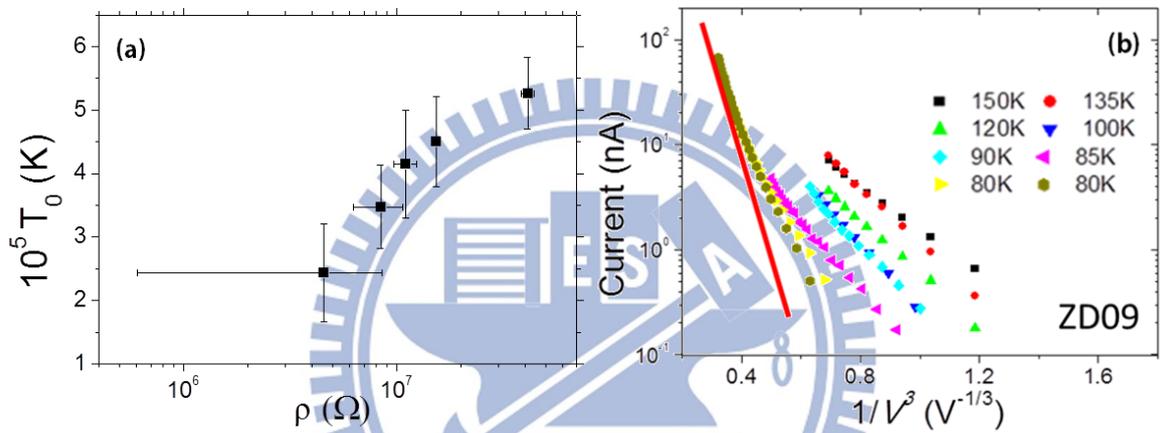


圖 5.10 (a)  $T_0 - \rho$  取標準差作圖。(b) 大電場下量測的電流取對數，斜率趨近一漸進線。

將  $\ln I$  與  $V^{-\frac{1}{3}}$  作圖，斜率的值為  $(F_* L)^{\frac{1}{3}}$ ，另外我們可以知道  $F_* \sim \frac{k_B T_*}{e L_C}$  [6]，因此我們

將圖中漸進線的斜率求出之後，即可由關係式得知該組的樣品  $L_C$ 。接著將此量測以及  $L_C$  的計算重複在另外兩組樣品 ZD03、ZD05 中，一共可得到三組  $L_C$ ，將此三組  $L_C$  代入式 5.2 中，可以求得三組能態密度  $g(\epsilon)$ ，整理如表 2，由表格中可以發現，在不同組樣品的量測下，我們依然可以得到同一個數量級的能態密度，大小約為  $10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 。另一方面，因為每片氧化鋅奈米片在製作成元件之前，都會以高溫熱退火  $550^\circ\text{C}$  持續 24 小時，因此我們預期每一片氧化鋅奈米片元件都會有差不多的載子濃度，而實驗結果也驗證每組氧化鋅奈米片元件皆有同個數量級的能態密度，因此我們將能態密度取平均值  $7.50 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ，將能態密度的值確定，即可代回式 5.2 得到  $L_C$ ，再由式 5.2 的關係

式可以將圖 5.10(a)的  $T_0 - \rho$  轉換成  $L_c - \rho$ ，如圖 5.11 所示，隨著電阻率的上升，侷域長度會降低，符合二維變程式跳躍傳輸的理論。

	RT $\rho$ ( $\Omega$ )	$g(\epsilon)$ ( $eV^{-1} cm^{-2}$ )
<b>ZD09</b>	6.870E6	6.02E10
<b>ZD03</b>	1.585E7	7.77E10
<b>ZD05</b>	1.199E7	8.70E10

表 2 大場量測之樣品電阻率與狀態密度一覽表。

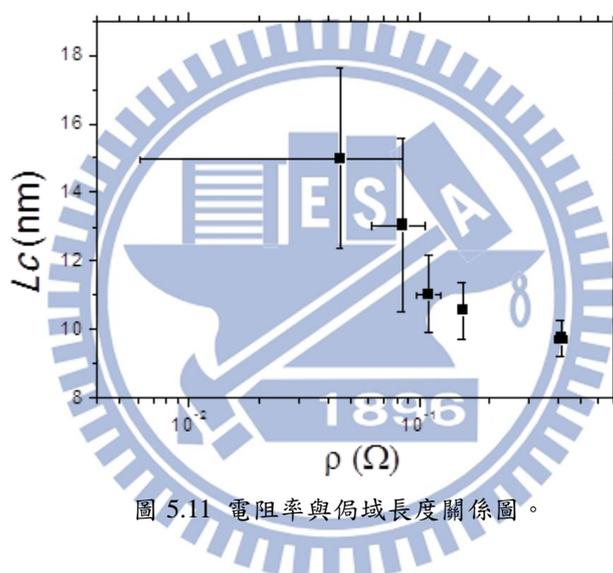


圖 5.11 電阻率與侷域長度關係圖。

接下來，我們進一步討論更多二維變程式跳躍傳輸的參數，以驗證氧化鋅奈米片元件是否皆遵守著二維變程式跳躍傳輸的規範，若滿足二維變程式跳躍傳輸的傳導行為，符合兩個要件，其一為跳躍距離需大於侷域程度  $\frac{R_{VRH}}{L_c} > 1$ 、其二為跳躍能量需大於量測時系統的熱能  $\frac{W_{VRH}}{k_B T} > 1$ 。從第三章的原理中，我們可以知道平均跳躍距離有著一個關係式為  $R_{VRH} = \frac{1}{3} L_c \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{3}}$ ，以室溫 300 K 為例，將上述計算所得到的  $T_0$  及  $L_c$  代入平均跳躍距離，整理並繪製成圖形可以得到圖 5.12(a)，不同組樣品的平均跳躍距離皆大於圖 5.11 中的侷域長度  $L_c$ ，代表氧化鋅奈米片內的電子可以跳脫侷域態，在不同侷域態之間互相

跳躍(hopping)；而另外一個需要考慮的重點，特徵能量  $w$  需大於量測環境的熱能  $k_B T$ ，在第三章的原理中，我們討論到兩個不同侷域態間的跳躍存在一個能量差  $w$ ，此能量差稱作跳躍能量(hopping energy)，而跳躍能量  $w$  有一個關係式  $w = \frac{1}{3} k_B T \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{3}}$ ，以室溫 300 K 的條件下，將  $T_0$  代入可以整理得到圖 5.12(b)，不同  $T_0$  的樣品在室溫條件下的跳躍能量皆大於環境熱能的 26meV，符合了二維變程式跳躍傳輸的規範；以平均跳躍距離及跳躍能量的觀點來看，氧化鋅奈米片皆符合二維變程式跳躍傳輸的理論。

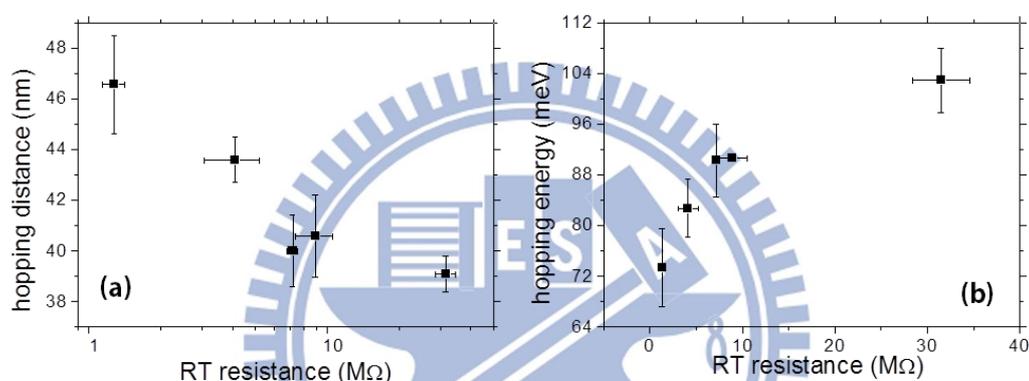


圖 5.12 (a)跳躍距離與室溫電阻關係圖。(b)跳躍能量與室溫電阻關係圖。

而在變溫的情況下，跳躍距離以及跳躍能量會隨著溫度和  $T_0$  而改變，其中  $T_0$  會隨著電阻率的不同而有差異，接下來我們將跳躍距離及跳躍能量以溫度和電阻率作為變數來作圖，我們依照  $T_0$  的大小將電阻率分作三個區塊，溫度從 300 K 至 100 K 分作 21 個區塊；將跳躍距離和溫度與電阻率變化作圖如圖 5.13(a)，跳躍距離有 40 nm 到 67 nm 的變化，在室溫條件下，跳躍距離隨著電阻率的不同有 40 nm 到 50 nm 的變化，電阻率越高的樣品跳躍距離越短，在變溫條件下，跳躍距離約有 20 nm 的變化；將跳躍能量和溫度與電阻率變化作圖如圖 5.13(b)，跳躍能量有著 38 meV 到 100 meV 的變化，在室溫條件下，跳躍能量隨著電阻率的不同有 70 meV 到 100 nm 的變化，較大電阻率的樣品需伴隨著較高的跳躍能量才可發生跳躍，在變溫條件下，跳躍能量約有 40 meV 的變化。

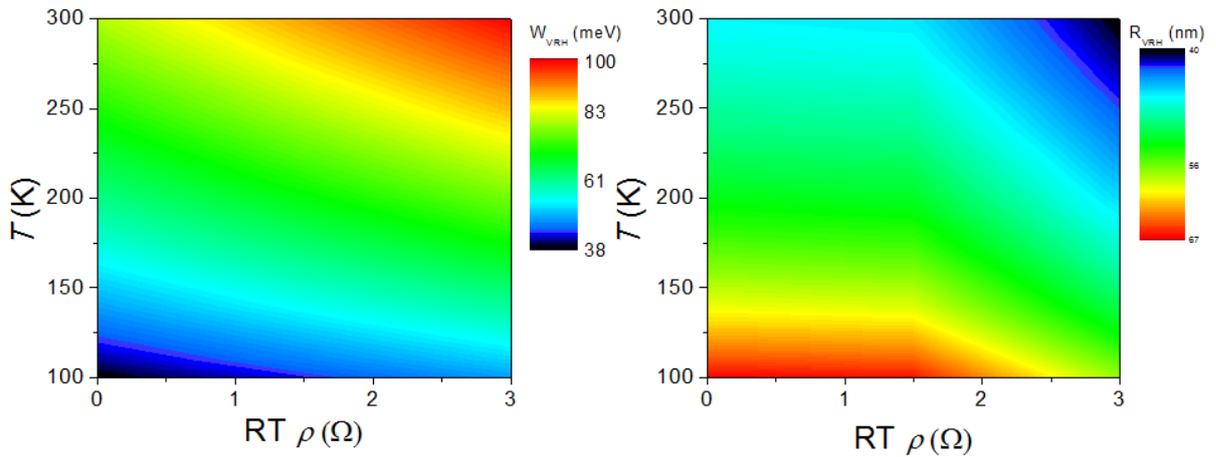


圖 5.13 (a)特徵能量對溫度變化及室溫電阻率變化作圖。(b)特徵能量對溫度變化及室溫電阻率變化作圖。

在此小節中，我們確定氧化鋅奈米片元件遵守著二維變程式跳躍傳輸的規範。第一小節中，我們觀測了氧化鋅奈米片的外觀與幾何，認定氧化鋅奈米片是二維結構的材料；第二小節中，我們發現氧化鋅奈米片元件在經過高溫熱退火的處理後，增加氧化鋅奈米片中的氧缺陷才可以進行電性量測，而在計算二維變程式跳躍傳輸的參數的過程中，我們也得知經過高溫熱退火處理的氧化鋅奈米片有著相當高的能態密度，大小約在 $10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 的數量級，但是在這麼大的能態密度中卻無法量測到閘極效應，所以我們將使用電流穿隧效應來驗證氧化鋅奈米片中是否有能隙結構(band gap)的存在，藉由電流穿隧效應探討氧化鋅奈米片是無能隙結構的金屬性材料，或是可量測到能隙結構的半導體材料。

## 5-4 氧化鋅奈米片之能態密度

為了要測量氧化鋅奈米片的能隙結構是否存在，我們將氧化鋅奈米片製作成穿隧結構，和原本兩點量測的氧化鋅奈米元件不同的地方在於，在其中一支電極與氧化鋅奈米片之間鍍一層絕緣層，結構如圖 5.14(a)，而形成穿隧結構，利用穿隧結構量測元件穿隧電流大小，來探測其狀態密度。製作穿隧結構前，同樣地將氧化鋅奈米片壓印至矽基板中，矽基板上附有黃光微影製作的金電極，再使用電子束微影系統搭配熱蒸鍍系統製作穿隧結構。第一個步驟，先製作單根電極，電極直接覆蓋在氧化鋅奈米片上，

製作成如圖 5.14(b)；第二個步驟，將絕緣的氧化鋁覆蓋在未被鈦金電極覆蓋的氧化鋅奈米片之上，厚度約 7-8 nm，如圖 5.14(c)；第三個步驟，將第二隻金電極覆蓋在氧化鋁之上，形成結構圖如 5.14(d)，氧化鋅奈米片的穿隧結構即製作完成。

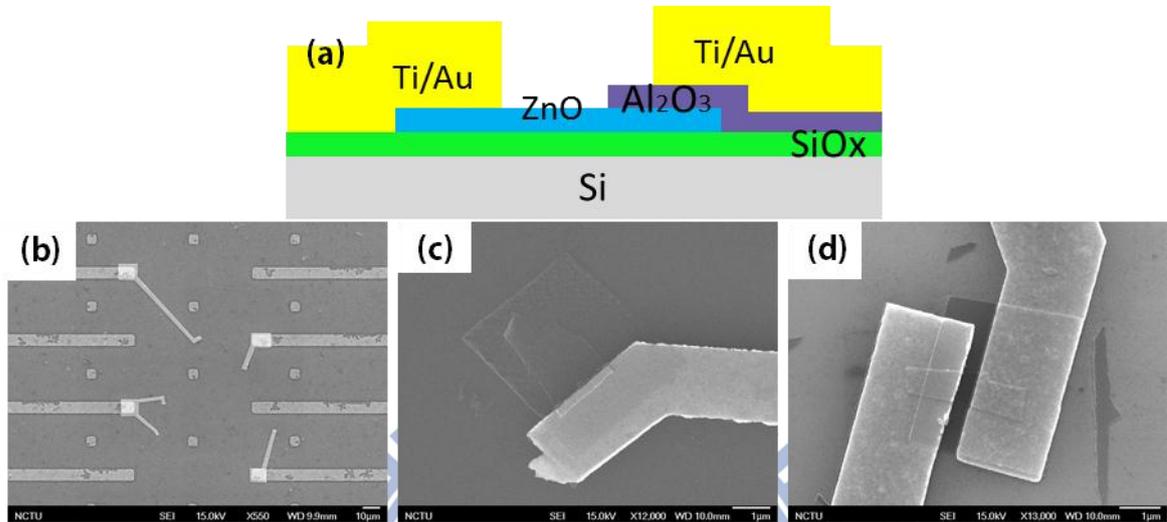


圖 5.14(a)氧化鋅奈米片穿隧結元件示意圖。(b)覆蓋一隻金電極於氧化鋅奈米片上之 SEM 圖像。(c)覆蓋氧化鋁於氧化鋅奈米片上之 SEM 圖像。(d)覆蓋第二隻金電極於氧化鋁上之 SEM 圖。

製作完穿隧結結構之後，為了取得穿隧電流的資訊，將元件使用送電壓量測其電流的方式，量測其電流  $I$ -電壓  $V$  特徵曲線，第三章原理中有提到，將電流-電壓特徵曲線取微分，可以看出樣品的能態密度與能隙大小  $\frac{dI}{dV} \propto \rho_i(E)\rho_f(E+eV_B)$ ，其中  $\rho$  為狀態密度、 $V_B$  為外加的偏壓。將量測到的電流-電壓特徵曲線及電流對電壓微分  $\frac{dI}{dV}$  和電壓  $V$  作圖繪製在同一張圖中，可以得到圖 5.15，圖中上方非線性的曲線為電流-電壓特徵曲線、圖中下方弧形帶有階梯狀的曲線為電流對電壓微分  $\frac{dI}{dV}$  和電壓  $V$  作圖，在 300 K 下掃描  $\pm 3$  V 所得到的電流-電壓特徵曲線為非線性的曲線，將電流對電壓作微分  $\frac{dI}{dV}$  和電壓  $V$  作圖，會呈現部分階梯狀的弧形，但在零偏壓附近的微分值並非為零，並無量測到氧化鋅半導體應有的 3.37 eV 能隙結構，推測是因為將氧化鋅奈米片進行熱退火，熱退火使氧化鋅奈米片造成缺陷，提高了氧化鋅奈米片的載子濃度，高載子濃度使我們無法量測到氧化鋅奈米片的半導體能隙結構，而這些載子被侷域在氧化鋅奈米片的厚度維度，

產生了量子化的特徵能量，形成不連續的階梯狀，呼應了二維結構所應擁有的階梯狀態密度 [7]。

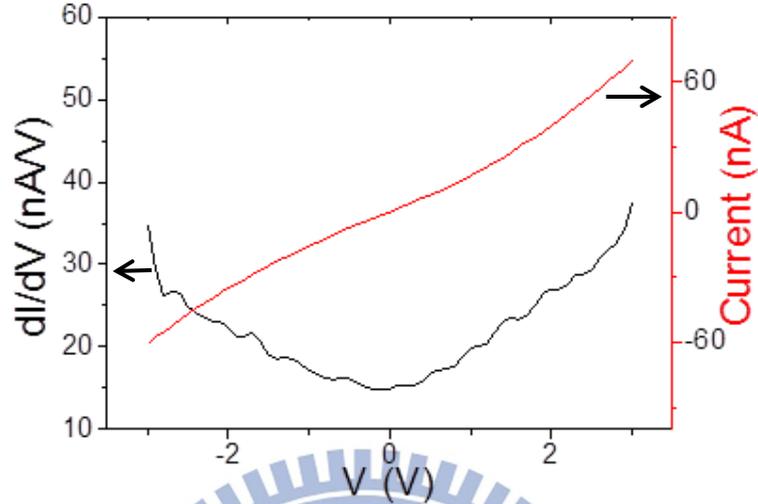


圖 5.15 由點繪製成的  $I$ - $V$  特徵曲線及實線繪製的  $dI/dV$ - $V$  合併作圖。

為了驗證數據的真實性，我們製作多組穿隧結構之樣品，並量測其穿隧電流，將五組樣品取電流對電壓微分  $\frac{dI}{dV}$  與電壓  $V$  作圖繪製在同一張圖形，如圖 5.16，發現這種不連續的階梯狀在實驗數據中會重複地出現，我們推測是和氧化鋅奈米片中的量子化特徵能量有關。從量子力學中我們可以知道，當一個電子被邊界條件侷域在一個位能井的時候，這個電子在此位能井中會有駐波的形式，只有某些允許態才可出現在此位能井中，也只有部分的能量被允許存在在此位能井中，形成能量量子化的概念。引入量子力學中

特徵能量的公式  $E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m^* L_z^2}$ ，其中  $m^*$  是等效質量、 $L_z$  為侷域長度、 $n$  是主量子數，而

在氧化鋅奈米片的系統中，厚度為受侷域的維度，將侷域長度以氧化鋅的平均厚度 17 nm 代入、氧化鋅的等效質量以  $m^* = 0.27m_e$  代入、再將主量子數  $n$  以自然數代入，得到的理論值如圖 5.16 中上方第一組趨勢線，而  $n=1, 2, 3, \dots$  等自然數代入而得到的特徵能量，其值用虛線對應到橫軸的電壓，代表在這些能量中，會有允許的態存在。

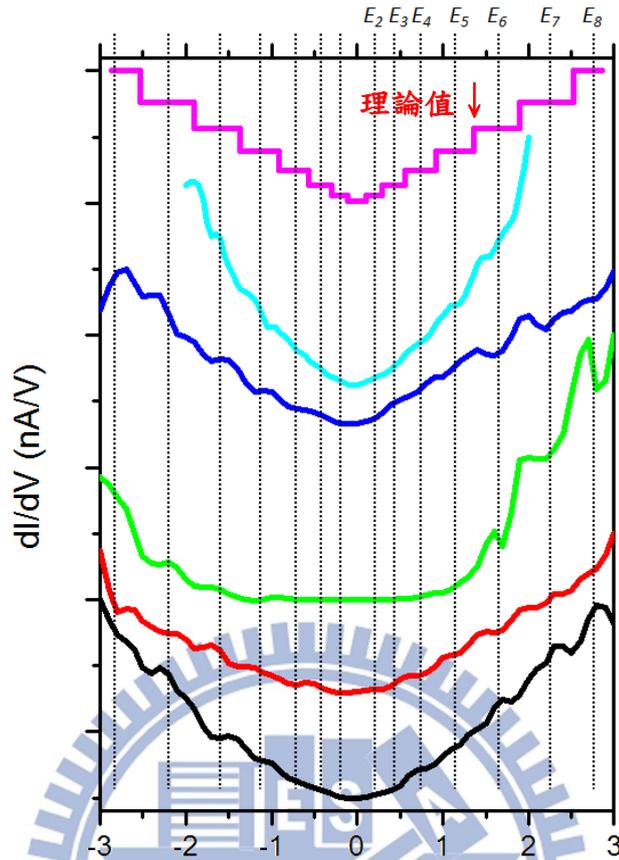


圖 5.16 圖中最上方為理論計算之特徵能量圖形，其餘各組為量測到的  $dI/dV$ - $V$  數據。

從圖 5.16 中可以發現，圖中五組曲線皆有不連續的臺階產生，而臺階出現的電壓值也很靠近由特徵能量所算出的理論值，因此我們推論量測到的臺階為氧化鋅的能態密度，而臺階產生的區域即為允許的能態。然而有些臺階並不存在於特徵能量的理論值上，會有些許的偏移或是根本不存在明顯的臺階，推測其可能的原因為氧化鋅奈米片的厚度並不均勻，從 AFM 的測量中可以發現，每片氧化鋅奈米片的個體厚度不盡相同，即使是同一片氧化鋅奈米片，其表面也不是平整得為單一厚度。而氧化鋅奈米片厚度的些許變化，即有可能造成氧化鋅能態密度的改變，表 3 中列出當厚度為 10nm、17 nm 以及 20 nm 時主量子數  $n=1\sim 9$  的特徵能量大小，當  $n=1$  時，若厚度由 17 nm 增加至 20 nm，厚度只有 3 nm 的差異下，特徵能量即有 29% 的變化，代表厚度的改變和能階位置的變化相關性極高。因此我們可以推測出結論，由於氧化鋅奈米片厚度的均勻性相當高，所以在特徵能量所對應到的電壓值會有能態的臺階出現，不過氧化鋅奈米片的厚度依然有著 8% 的標準差，所以當氧化鋅奈米片的厚度改變時，即會造成臺階所在的電壓值和特徵能量

值產生偏移。

$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m^* L^2}$	$L=10$ nm	$L=17$ nm (氧化鋅奈米片平均厚度)	$L=20$ nm
$E_1$ (eV)	0.129	0.045	0.032
$E_2$ (eV)	0.517	0.179	0.129
$E_3$ (eV)	1.164	0.403	0.291
$E_4$ (eV)	2.069	0.716	0.517
$E_5$ (eV)	3.233	1.119	0.808
$E_6$ (eV)	4.656	1.611	1.164
$E_7$ (eV)	6.337	2.193	1.584
$E_8$ (eV)	8.277	2.864	2.069
$E_9$ (eV)	10.457	3.625	2.619

表 3 不同厚度的氧化鋅奈米片所對應到的特徵能量理論值。

在此小節中，我們製作了氧化鋅奈米片穿隧結構的樣品，希望能藉此探測氧化鋅奈米片的能態密度。而在實驗中，我們製作了多組樣品以量測電流-電壓特徵曲線，將電流對電壓微分  $\frac{dI}{dV}$  與電壓  $V$  作圖，可以看出二維材料階梯狀的能態密度，此外在零點電壓附近持續地可以量測到穿隧電流，並沒有發現氧化鋅能隙結構 3.37 eV 的現象，而階梯狀的能態密度和量子力學中受限制的位能井特徵能量有數值上的對應，因此我們推論對氧化鋅奈米片進行熱退火，會使氧化鋅奈米片造成缺陷，此缺陷使載子濃度提升，使氧化鋅奈米片的傳輸機制為一個金屬性質的傳導，藉此可以往前回推氧化鋅奈米片的電性傳輸，應是符合金屬性的二維變程式跳躍傳輸機制。

## 參考文獻

- [1] Shao-Pin Chiu, Yong-Han Lin and Juhn-Jong Lin, *Nanotechnology*, 20, 015203 (2009)
- [2] Y. W. Heo, L.C. Tien, D. P. Norton, B. S. Kang, F. Ren, B. P. Gila, S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2002 (2004)
- [3] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2230 (1997).
- [4] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3270 (1998).
- [5] Chopra K L and Das S R (ed) 1983 Thin Film Solar Cells (New York: Plenum) p607.
- [6] Sato K and Takada Y, *J. Appl. Phys.* **53** 8819 (1982).
- [7] Alexander Weber, Optische Untersuchungen *von Intersubniveau-Übergängen* in Selbstorgan-*isierten InGaAs/GaAs*-Quantenpunkten, Berlin, Technische Universität, Fakultät II, Diss, (2005).

## 第六章 結論

本實驗中，我們探討了氧化鋅奈米片的外觀幾何以及電性傳輸，首先我們使用 SEM 以及 TEM 觀測氧化鋅奈米片的外觀，可以從 SEM 的圖像中計算氧化鋅奈米片的長度和寬度，從 TEM 的電子繞射圖中可以發現，氧化鋅奈米片的結構是有序的單晶結構；接著使用 AFM 統計氧化鋅奈米片的厚度，並使用費米波長討論出氧化鋅奈米片的電子傳輸是二維系統下的電性傳輸行為。

使用電子束微影技術將氧化鋅奈米片連接鈦金電極，利用鈦金電極對氧化鋅奈米片進行兩點量測，發現樣品未經過熱退火處理的室溫電阻值約為 10 G $\Omega$ ，但是將樣品進行高溫熱退火 550 $^{\circ}\text{C}$  持續 24 小時後，氧化鋅奈米片產生了缺陷，載子濃度升高使室溫電阻值驟降為 5 M $\Omega$ ，平均室溫電阻約有三個數量級的變化，此後皆使用熱退火處理後的氧化鋅奈米片元件進行實驗。為了進一步了解氧化鋅奈米片的電性傳輸，將氧化鋅奈米片元件做 300 K 至 80 K 的電流-電壓量測，確定了電阻值是由氧化鋅奈米片本質的貢獻，並非由熱離子放射理論造成的接點電阻所主導之後，尋找符合氧化鋅奈米片電流-電壓曲線的電性傳輸理論，發現在變溫系統下量測的氧化鋅奈米片元件，其電性傳輸符合二維變程式跳躍傳輸，進一步的討論變程式跳躍傳輸中的參數，其參數也符合變程式跳躍傳輸的規範。

另一方面，我們對氧化鋅奈米片進行閘極效應的量測，由於無法量測到閘極效應而無法得到氧化鋅奈米片的載子濃度，加上我們由電性傳輸的實驗可以知道氧化鋅奈米片的能態密度相當高，平均能態密度為  $7.50 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ，因此我們希望能藉由穿隧電流效應來觀測氧化鋅奈米片的能態密度，進而了解電子在氧化鋅奈米片中的傳輸行為。我們製作了氧化鋅奈米片穿隧結構的元件，要藉由穿隧電流對電壓值的微分和電壓做圖，觀察出樣品的能態密度與能隙大小，而根據實驗的結果，我們可以發現電流的微分值和電壓做圖會產生許多不連續的臺階，推論為電子在厚度的維度中受到限制，猶如電子被侷域在一個位能井當中，使得此位能井中存在某些特徵能量，不連續的臺階則和這些特徵能量相關，而特徵能量的大小要由氧化鋅奈米片的厚度計算得到，氧化鋅奈米片的厚

度若有些微的差異，則會造成特徵能量值產生明顯的改變。而在零點偏壓的附近，由於氧化鋅奈米片中載子濃度過高，我們持續的可以量測到穿隧電流，使我們無法偵測到氧化鋅半導體應有的 3.37 eV 能隙結構。

概括以上結論，將氧化鋅奈米片進行高溫熱退火，會使氧化鋅奈米片中產生缺陷，缺陷使氧化鋅奈米片中產生許多侷域態，電子在侷域態之間的傳輸符合二維變程式跳躍傳輸的機制；而熱退火產生的缺陷使載子濃度升高，使氧化鋅奈米片失去能隙結構，因此推論電子在氧化鋅奈米片中的傳輸，符合金屬性的二維變程式跳躍傳輸。

