

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

單根氧化鈮奈米線電子傳導特性之研究



Electronic Transport Measurements
in Single-Crystalline RuO₂ Nanowires

研究生：黃宗熙

指導教授：林志忠 教授

中華民國一百零一年七月

單根氧化鈮奈米線電子傳導特性之研究

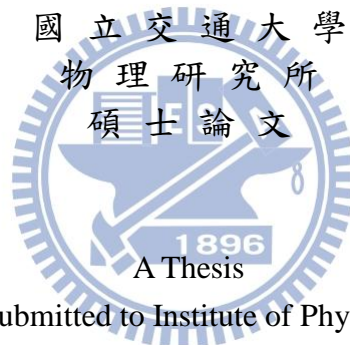
Electronic Transport Measurements in Single- Crystalline RuO₂ Nanowires

研究生：黃宗熙

Student : Zong-Si Huang

指導教授：林志忠

Advisor : Juhn-Jong Lin



Submitted to Institute of Physics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
Physics

July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

單根氧化鈮奈米線電子傳導特性之研究

學生：黃宗熙

指導教授：林志忠 教授

國立交通大學物理所碩士班

摘 要

由於現今奈米技術蓬勃發展，特別是在電子元件的製作上，都已邁入奈米尺度的挑戰，許多古典的理論已不適用，因此電子的傳輸性質必須加入量子力學的修正，而量子相位相干現象也是一個被注重的研究題目。文獻上已指出普適電導漲落屬於一種量子相位相干的現象，而且因其對雜質的移動很敏感，導致原子或次原子級的雜質移動可直接被觀察。

本篇論文針對 RuO_2 奈米線，在單根奈米線上製作四根電極，並利用四點量測技術避免掉接點電阻的影響，進一步確實量測材料本身的電性，然後利用液氮與液氦的特性，將樣品從室溫降至低溫($<4\text{ K}$)，觀察樣品電阻隨溫度下降而減少，與一般金屬反應一樣，因此我們可知此材料為少數具有導電性的氧化物。另外，我們低溫中探討其電子傳輸電性，並輸入大電流，嘗試將晶格重新排列，再利用先後的電阻與溫度之間的關係，判斷其缺陷減少，並觀察普適電導漲落的效應改變，以此推論普適電導漲落大小，與材料的缺陷多寡有關。

此實驗只是初步觀察到此現象，在電流的改變與材料本身的性質與尺度需如何搭配，才可以有效地改變缺陷，這方面還需要更多的實驗去歸納與討論。

Electronic Transport Measurements in Single-Crystalline RuO₂ Nanowires

Student: Zong-Si Huang

Advisor : Prof. Juhn-Jong Lin

Institute of Physics
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Recently, nanotechnology develops very fast, especially in electronic devices. The classical theory can not explain what we find in nano-devices. Electronic transport properties need to consider quantum correction. Quantum interference phenomenon like universal conductance fluctuation has been found to be very sensitive to mobile impurities in nano-structures.

We use the electron-beam lithography process to make four-probe contacts onto individual RuO₂ nanowires. By using four-probe measurement method, the contact resistances can be avoided. We use a standard ⁴He cryostat to cool the sample and measure the temperature-dependent resistance of the samples. The metallic behaviors of the RuO₂ nanowires are found. We also measure the time-dependent resistance at several temperatures. After the pristine run, we find that the sample resistance can be changed by applying a higher current density. The temperature- and time-dependent resistances of the sample are then measured again. The results are compared. It is found that both behaviors are very different before and after the change. It is conjectured that the impurity configuration inside the sample is modified. However, more investigations are needed to clarify the exact mechanism of the modification.

誌 謝

首先感謝林志忠教授讓我了解低溫實驗的奧妙，還有吳至原老師在我的口試與論文上給了許多指導，特別感謝林俊源老師，無論是口試還是修課都給了我了很多的問題，讓我知道我還有很多地方需要加強，還有許多東西要學習。

接著要感謝永翰學長、劭斌學長、勝玄學長、祐仁學長，在我遇到問題時，都可以給我許多的建議與幫忙，祝你們在低溫世界中發現更多有趣的物理。

感謝李瑞康在這兩年來陪我上課、跑步、鬼扯，另外也讓我學到很多有意義的事，希望你早日拿到博士學位，跟女友步入禮堂，然後做自己想做的事。

感謝俊哥為實驗室帶來許多歡樂，祝你早日找到穩定工作。感謝凱復和大秉在實驗技術上給了很多的教導。可惜不能跟你們一起當同學，但還是很開心認識你們。

感謝佩蓉(學姊)對我的笑話很彭場，感謝祖祥給我實驗分析很多建議與幫忙，酒少喝一點啊，感謝唯哲和我在實驗技術的討論，雖然有時候想扁你，感謝你們兩年來的陪伴，雖然大家實驗方法不同，但都可互相鼓勵與建議，恭喜我們一起畢業了!

感謝四個學弟的加入，籃英庭、黃廉育、徐惟明、姜智軒，幫我們分擔了很多事情，祝你們實驗室順利、如期畢業。

感謝物理所所辦，陳小姐與許小姐每天都辛苦地幫我們處理一堆複雜的文件。

感謝我的家人這幾年來的支持，讓我順利的完成我的學業，謝謝我的可愛女友小婷，包容我一切並幫我分擔許多煩惱。

感謝哲瑞、昱彰、敏剛、巧芝、采澄、賴打、閔鴻、嘉偉、文婷、芳結、昭瑞、義承、白阿姨、輔導主任、建揚老師、家銘老師、泓毓、小豬、庭瑛、坤隆、雅菁、雅筠、明怡、婁祥麟教授、曲均、老胡、楊申、玉雲、佳慧、元思、謝富...等一路上幫助與陪伴我的所有人。

目 錄

中文提要	i
英文提要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	v
圖目錄	vi
一、	緒論	1
二、	基本理論	4
2-1	Debye model 的能態密度	4
2-2	Einstein model 的能態密度	5
2-3	金屬中的電導漲落	6
2-3-1	普適電導漲落	6
2-3-1(a)	單一雜質的移動對電導的影響	7
2-3-1(b)	比例 p 的可移動雜質對電導造成的雜訊和飽和效應	10
2-4	RuO_2 奈米線的電性傳輸	12
三、	樣品製作與低溫量測方法	15
3-1	樣品製作	15
3-1-1	樣品製作程序	17
3-1-2	掃描式電子顯微鏡	20
3-1-3	熱蒸鍍機操作	21
3-2	樣品與低溫系統連結	24
3-3	量測方法與雜訊防護	26
3-3-1	量測方法	26
3-3-2	雜訊隔離	27
3-3-3	接點等效長度	28
3-4	低溫量測系統	30
3-5	溫度計	32
四、	實驗結果與分析	34
4-1	電性分析	36
4-2	低溫中加大電流改變缺陷排列	38
五、	結論	44
參考文獻	45

表 目 錄

表 3-5-1	各種溫度計特性表	32
表 4-1	所有樣品的實驗數據	35
表 4-2	所有樣品分析所得到的參數	38
表 4-3	R1112b1 與 R1112b2 參數比較	39



圖 目 錄

圖 2-1	奈米線與奈米環隨磁場變化的普適電導漲落	6
圖 2-2	在不同極限下 $\alpha(x)$ 有以下關係: $\begin{cases} \alpha \approx x^2 \text{ for } x \ll 1 \\ \alpha \approx 1 \text{ for } x \gg 1 \end{cases}$	8
圖 2-3	巨觀系統下單一雜質移動造成的漲落大小	10
圖 2-4	巨觀系統下比例 p 的雜質移動造成的漲落大小	11
圖 3-1-1	Si/SiO ₂ 基板 灰色圖塊為 Ti/Au 電極	15
圖 3-1-2	委託奈米中心將矽基板表面氧化 550nm	17
圖 3-1-3	委託奈米中心利用光微影製程, 製作 5 微米以上電極	17
圖 3-1-4	利用凡德瓦力將奈米線附著至基板上	17
圖 3-1-5	旋轉塗佈機工作方式與轉速對時間之關係	18
圖 3-1-6	利用旋轉塗佈機, 塗上電子阻劑(PMMA)	18
圖 3-1-7	利用電子束微影系統, 將連接大電極與奈米線之圖塊曝光	18
圖 3-1-8	浸泡入顯影液一分鐘, 將曝光之區塊 PMMA 侵蝕	19
圖 3-1-9	放入蒸鍍機, 鍍上金屬薄膜	19
圖 3-1-10	將蒸鍍後的樣品放入丙酮溶液中, 將 PMMA 舉離, 此時 PMMA 會將多餘金膜帶走。	19
圖 3-1-11	樣品完成虛擬圖	20
圖 3-1-12	蒸鍍機示意	23
圖 3-1-13	真空系統示意圖	23
圖 3-2-1	(a)基板放置載台, 並連接訊號線 (b)銅線附著系基板上	25
圖 3-2-2	將銀膠把銅線與電極連接	25
圖 3-3-1	兩點量測示意圖	26
圖 3-3-2	四點量測示意圖	26
圖 3-3-3	四點量測示意圖, L_{mid} 為電極中點之間距離, L_{min} 為電極中點之間距離, W_{el} 為電極寬度	28
圖 3-3-4	有效長度測試樣品 SEM 圖	29
圖 3-3-5	釐米尺寸測試之圖	29
圖 3-4-1	⁴ He 低溫致冷器 cryostat	31
圖 3-5-1	二極體溫度計 silicon diode DT-670-CU-13 外觀與裝置使用示意圖	33
圖 3-5-2	外加電流為 10 μ A 時, 二極體溫度計量測電壓與溫度的關係圖	33
圖 3-5-3	Cernox 溫度計的溫度與敏感度關係圖	33
圖 4-1	RuO ₂ 的晶格結構	34
圖 4-2	RuO ₂ 奈米線剖面圖	34
圖 4-3	所有樣品之 SEM 圖	35
圖 4-1-1	所有樣品之 ρ/ρ_{300} 隨溫度變化圖	37
圖 4-1-2	樣品 new07 實驗與理論之擬合圖	37

圖 4-2-1	將樣品輸入 300nA 的電流，等待一段時間後，樣品電阻的變化	40
圖 4-2-2	紅色曲線為樣品變化前(R1112b1)之 R-T， 黑色曲線為樣品變化後(R1112b2)之 R-T	40
圖 4-2-3	溫度在 1.9 K，樣品前後變化電阻對時間之關係	41
圖 4-2-4	溫度在 5 K，樣品前後變化電阻對時間之關係	41
圖 4-2-5	溫度在 10 K，樣品前後變化電阻對時間之關係	42
圖 4-2-6	溫度在 20 K，樣品前後變化電阻對時間之關係	42
圖 4-2-7	此為 R1112b1，在不同溫度電阻隨時間變化	43
圖 4-2-8	此為 R1112b2，在不同溫度電阻隨時間變化	43



一、緒論

近年來奈米科技的興起，無論在科學領域探討或是在工業應用都被廣為討論，在科學的研究上也提供了維度以及空間等獨特的系統。而在許多奈米結構中，又以準一維之金屬奈米線受到許多關注。例如奈米分子碳管，此奈米結構的特性是在如此精細的結構中可以承受很大的電流密度。除此之外，現今也有許多實驗室利用不同的條件長出準一維之奈米結構，且此結構還有良好的導電性質，在如此特殊的結構中，有著許多大尺度無法觀察之性質，因此我們將進一步探討在此結構下之電性傳輸與巨觀尺度下的性質有何異同。

氧化鈦(RuO_2)是少數過渡金屬氧化物，擁有良好的電性質的材料之一，氧化鈦還有極佳的熱穩定性、表面活性穩定等優點，可在許多領域上被探討與應用。例如在低溫學上 RuO_2 可以用來當作電阻式溫度計；在工業上可以用來當作電化學電容器等用途。但在應用此材料之前，我們必須了解其基本的導電性質。

電子導電的傳輸行為，早期是被視為一種電子氣，假設系統中的晶格是完美的，電子在系統中是可以自由運動的。這就是所謂的自由電子氣模型(free electron gas model)。在此系統之中，電子與晶格中的聲子碰撞就反映出我們所觀察的電阻，當系統處在低溫狀態，聲子數室溫變小，此時電子在由負電位傳輸到正電位的途中，與聲子碰撞的機會就會相對減少，因此電阻就會隨溫度下降而趨近零。但大多導體中會有許多缺陷或是不純的雜質，即為不完美的晶格，週期性的結構被破壞，這些缺陷與雜質會和電子散射。因此在低溫時，電子與晶格之間所反映的電阻雖是趨近於零，但電阻仍會趨近一個殘餘電阻值，此電阻就是因為系統的無序所造成的。

另外當系統的無序程度偏高時，在達到殘餘電阻值的溫度之後，此時電阻值會隨著溫度下降而增加。造成此現象的物理機制主要有弱局域效應、電子-電子相互作用、近藤效應等。

本論文所討論的 RuO₂ 奈米線材料，此材料的導電電子主要是由 Ru 原子的 d 軌域電子所提供，電子的傳輸可以用半古典的波茲曼傳輸理論描述，在 300 K 至 100 K 的溫度範圍，電阻主要由電子與聲子的散射所造成，又因為 RuO₂ 的晶格是由兩種原子所組成，對於某一方向聲子的偏振模式， ω 對 K 的色散關係會發展出兩種支線：聲頻支與光頻支，因此電子與聲子的散射需分別考慮這兩種支線的聲子。

聲頻支的聲子行為我們以 Debye model 描述，聲頻支聲子與電子的彈性與非彈性碰撞對電阻的貢獻，由 Bloch-Grüneisen 可得電阻率隨溫度的變化為

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

其中 β_{BG} 為跟材料有關的參數， θ_D 為 Debye 溫度。

另外由 Einstein model 近似，可以得到電子與光頻支聲子的散射所造成的電阻率對溫度的變化為

$$\rho_E(T) = \beta_E T \left[\frac{\theta_E/2T}{\sinh(\theta_E/2T)} \right] \quad (2)$$

其中 β_E 為跟材料有關的參數， θ_E 為 Einstein 溫度，相當於單一光頻支聲子的能量。

最後還有電子-電子相互作用所造成的電阻影響，此作用所貢獻的電阻率對溫度關係為

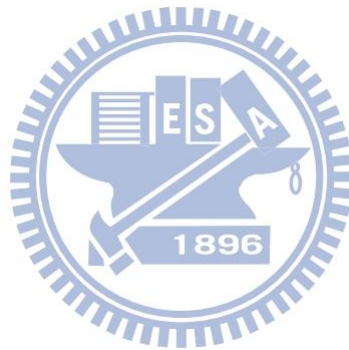
$$\rho_{ee}(T) = A_{ee} T^2 \quad (3)$$

其中 A_{ee} 在過度金屬中，其值約為 $10^{-5} K^{-2} \mu\Omega cm$ ，故如果溫度沒有太高， ρ_{ee} 則會遠小於

電子-聲子散射所造成的影響，所以可以忽略不計。

總和以上各作用，根據 Matthiessen's rule 我們須再加上由電子與雜質散射所造成的殘餘電阻率 ρ_0 ，則 RuO_2 總電阻率與溫度的關係為

$$\rho = \rho_0 + \rho_{BG}(T) + \rho_E(T) \quad (4)$$



二、基本理論

2-1 Debye model 的能態密度

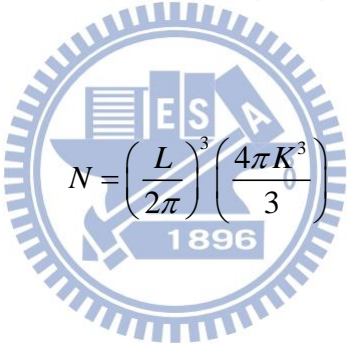
在 Debye model 的近似之下，無論何種偏振類型，其聲速皆為常數 v ，故其色散關係可表示成

$$\omega = vK \quad (5)$$

其能態密度則會表示成

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3} \quad (6)$$

首先假設樣品中的 primitive cell 有 N 個，則聲頻聲子的總數目為 N ，截止頻率 ω_D 則可利用下式導出


$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \left(\frac{4\pi K^3}{3}\right) \quad (7)$$

則截止頻率 ω_D 為

$$\omega_D^3 = \frac{6\pi^2v^3N}{V} \quad (8)$$

將 Eq.(2.1) 改寫成

$$\omega_D = vK_D \quad (9)$$

此時 ω_D 的截止波向量 K_D 為

$$K_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(\frac{6\pi^2N}{V}\right)^{1/3} \quad (10)$$

又因為在 Debye model 情況之下波向量必須小於截止波向量 K_D ，因此在單原子的晶格中，小於截止波向量的 K 將會佔盡所有的自由度。

再來我們假設聲子速度與偏振方向無關，所以將 Eq.(2.7) 乘上 3 之後可得到總能量為

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} = \frac{3Vk_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (11)$$

接著令

$$x \equiv \frac{\hbar\omega}{\tau} \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (12)$$

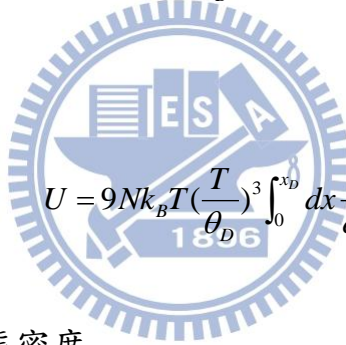
$$x_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\theta_D}{T} \quad (13)$$

最後，我們將定義 Debye 溫度 θ 為

$$\theta_D = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (14)$$

且聲子的總能量 U 為

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (15)$$



2-2 Einstein model 的態密度

Einstein model 主要考慮在一維空間，若空間中有 N 個振子以相同的頻率在振盪，則此時 Einstein model 的態密度為

$$D(\omega) = N\delta(\omega - \omega_0) \quad (16)$$

其中 δ 為脈衝函數，並且以 ω_0 為中心。而系統能量為

$$U = N \langle n \rangle \hbar\omega = \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \quad (17)$$

2-3 金屬中的電導漲落

2-3-1 普適電導漲落

當系統中含有大量的雜質並且處在極低溫的狀態，此時 $L \ll L_\phi$ ，我們稱此狀態為無序金屬(dirty metal regime)， L 為任一維度的長度， L_ϕ 為相干長度而電子傳輸為擴散運動，必須把電子波函數的相干性也一併考慮進去。

1985年Patrick A.Lee與A.D.Strone[5]的理論指出。在任何金屬樣品在絕對零度時，電導隨磁場 B 或化學位能 μ 有一個普適的大小變化

$$\langle \delta G \rangle = C e^2 / h \quad (18)$$

其中 C 是與系統維度有關的常數(一維:0.73，二維:0.76，三維:1.09)，此變化與樣品的尺寸和無序程度無關。在溫度高於絕對零度時，漲落大小會開始與溫度相關，隨著溫度上升而變的不明顯。此理論的提出解釋了當時在奈米線與奈米環(圖2-1)等奈米尺度的結構在低溫下的磁電阻量測中得到的複雜漲落現象[6]，這類的漲落現象多出現在極低溫的奈米結構中，此漲落現象雖然沒有規則性，但通常具有重複性，而漲落圖案是因樣品的內部雜質結構而所影響，因此不同的樣品行為也會因結構而有不同，因此又被稱為magnetofingerprint。這些特殊的漲落現象後來被稱為普適電導漲落。

1986年S.Feng、Patrick A.Lee與A.D.Stone[7]提出在相位相干的系統中，少量的雜質的移動亦會造成巨大的隨時變普適電導漲落(time dependent universal conductance fluctuation, TDU CF)。

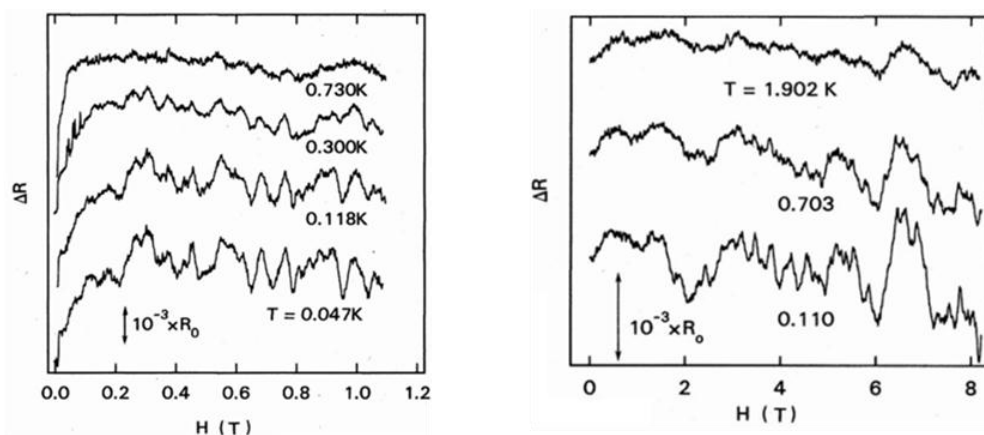


圖 2-1 奈米線與奈米環隨磁場變化的普適電導漲落。[6]

2-3-1 (a) 單一雜質的移動對電導的影響

首先我們考慮單一個雜質移動對電導產生的影響，我們先把系統簡化在介觀尺度下，即 $l \ll \max(L_x, L_y, L_z) \ll L_\phi$ 。

從一較簡單的物理論點來看，我們可以先以 Eq.(2.15) 來趨近我們所要的結果，由 Landauer 的理論，電導可表示為 Landauer formula

$$G = \frac{e^2}{h} \sum_{i,j=1}^N |t_{ij}|^2 \quad (19)$$

其中 t_{ij} 微電子經由某一傳輸通道的穿透機率(transmission probability)，Eq.(2.16) 表示電子流經樣品可以分解為多個費曼路徑(Feynman path)的疊加，電導會與費曼路徑穿透機率的總和成正比，在無序的系統之下，費曼路徑可被視為以 mean free path l 為單一步距的隨機移動(random walk)，因此我們可知系統中的雜質位置將會對點導造成某些影響，Eq.(2.15) 的結果可視為系統中所的雜質對所有的電子傳輸路徑所造成的擾動，假設只有一個雜質移動，將有 $(L/l)^{(2-d)}$ 比例的費曼路徑遭遇到被移動的雜質，因此我們可以簡單地歸納出單一個雜質移動所造成的擾動大小為[7]

$$\delta G_1 \approx \frac{e^2}{h} \left(\frac{L}{l} \right)^{(2-d)/2} \quad (20)$$

雖然此式我們已假設受移動雜質影響的費曼路徑與其他路徑為互相獨立的，但實際上不同的費曼路徑還是會有相互干涉的，較嚴密的理論計算為[8]

(1) Quasi-1D case: $l \ll L_x \sim L_y \ll L_z \ll L_\phi$

$$\delta G_1^2 = 0.88 \frac{e^4}{h^2} \frac{\alpha(k_F \delta R)}{(k_F l)^2} \frac{l L_z}{L_x L_y} \quad (21)$$

(2) Quasi-2D case: $l \ll L_x \ll L_y = L_z \ll L_\phi$

$$\delta G_1^2 = 0.96 \frac{e^4}{h^2} \frac{\alpha(k_F \delta R)}{(k_F l)^2} \frac{l}{L_x} \quad (22)$$

(3) Quasi-3D case: $l \ll L_x = L_y = L_z \ll L_\phi$

$$\delta G_1^2 = 0.96 \frac{e^4}{h^2} \frac{\alpha(k_F \delta R) l}{(k_F l)^2 L} \quad (23)$$

其中

$$\alpha(k_F \delta R) = 1 - \frac{\sin^2(k_F \delta R / 2)}{(k_F \delta R / 2)^2} \quad (24)$$

Eq.(2.21) δR 代表雜質在系統中動的距離，由圖 2-2 可知，當雜質移動的距離夠長 ($\delta R > \text{several } \text{\AA}$)，則 $\alpha(k_F \delta R) \sim 1$ 。從 Eq.(2-18)-Eq.(2-20) 我們可知，在介觀系統中，當移動的雜質數目減少到只有一個，電導的漲落並不會趨近於零，而是會依固定比例的大小乘上所有雜質均移動時所造成的漲落，表示在量子干涉效應的作用之下，雜質位置的改變會相當顯著的反應在電導上。

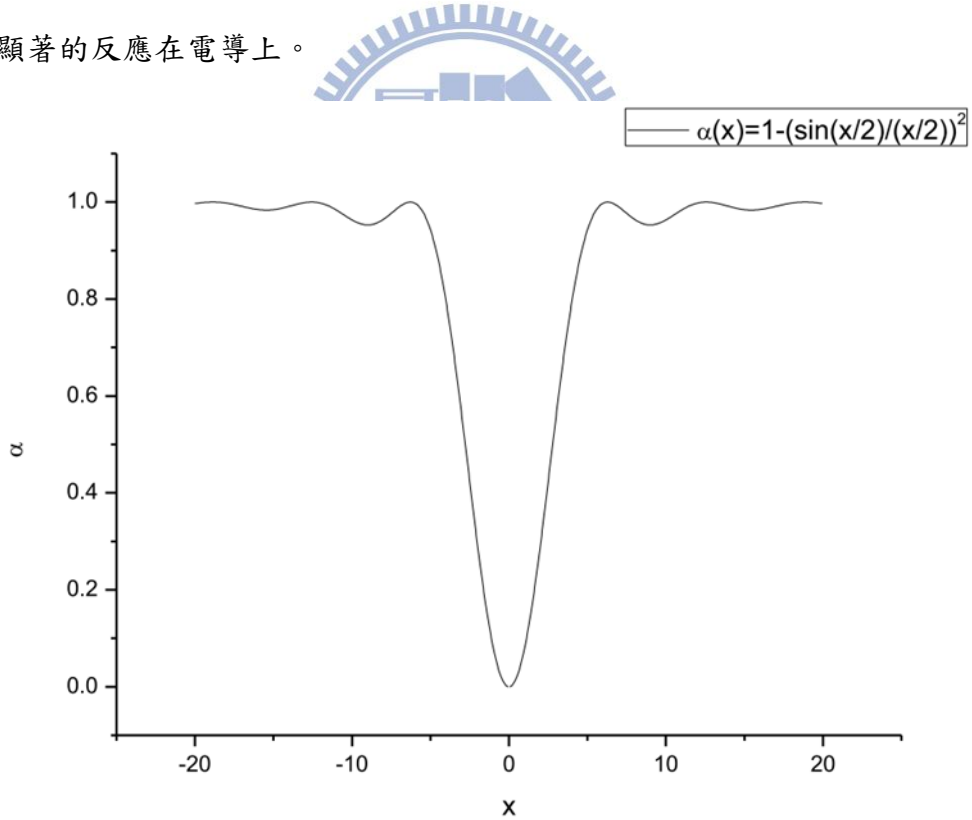


圖 2-2 在不同極限下 $\alpha(x)$ 有以下關係: $\begin{cases} \alpha \approx x^2 & \text{for } x \ll 1 \\ \alpha \approx 1 & \text{for } x \gg 1 \end{cases}$

$$x = k_F \delta R = \frac{\delta R}{\lambda_F}$$

由介觀系統所得到的理論結果，我們可進一步延伸到巨觀系統，此時條件為 $L \gg L_\phi$ ，

理論計算的結果如下[8]：

(1) Quasi-1D case: $l \ll L_x \sim L_y \ll L_z \ll L_\phi$

$$\delta G_1^2 = 72 \frac{e^4}{h^2} \frac{\alpha(k_F \delta R)}{(k_F l)^2} \frac{l L_\phi}{L_x L_y} \frac{L_\phi^4}{L_z^4} \quad (25)$$

(2) Quasi-2D case: $l \ll L_x \ll L_\phi \ll L_y = L_z$

$$\delta G_1^2 = 48 \frac{e^4}{h^2} \frac{\alpha(k_F \delta R)}{(k_F l)^2} \frac{l}{L_x} \frac{L_\phi^4}{L_z^4} \quad (26)$$

(4) Quasi-3D case (cube) $l \ll L_\phi \ll L_x = L_y = L_z \equiv L$

$$\delta G_1^2 = 8 \frac{e^4}{h^2} \frac{\alpha(k_F \delta R)}{(k_F l)^2} \frac{l}{L_x} \frac{L_\phi^4}{L_z^4} \quad (27)$$

將 Eq.(2-22)-Eq.(2-24)前面的常數忽略，則可寫成

$$\delta G_1^2(L_z) \approx \delta G_1^2(L_\phi) \frac{L_\phi^4}{L_z^4} \quad (28)$$

其中 $\delta G_1^2(L_\phi)$ 為介觀系統中單一雜質移動所造成的漲落大小。

我們可利用圖 2-3 來理解，把巨觀系統視為許多邊長為 L_ϕ 的單位系統組成，每個單位系統都會有各自的電導漲落，因為量子干涉效應在 L_ϕ 內發生，因此我們可以用古典的方式處理每個單位。由 network theory 我們得知

$$\delta G_1^2(L_z) = \frac{1}{V^4} \sum_i v_i^4 \delta G_1^2(L_\phi) \quad (29)$$

其中 V 為整個系統的平均壓降， V_i 為第 i 個單位系統的壓降。若整個系統只有一個移動雜質表示只有一個單位系統具有電導的漲落，Summation 內僅剩一項，再以

$v_i/V \sim (L_\phi/L_z)$ 的近似帶入，即可得到 Eq.(2.25)。

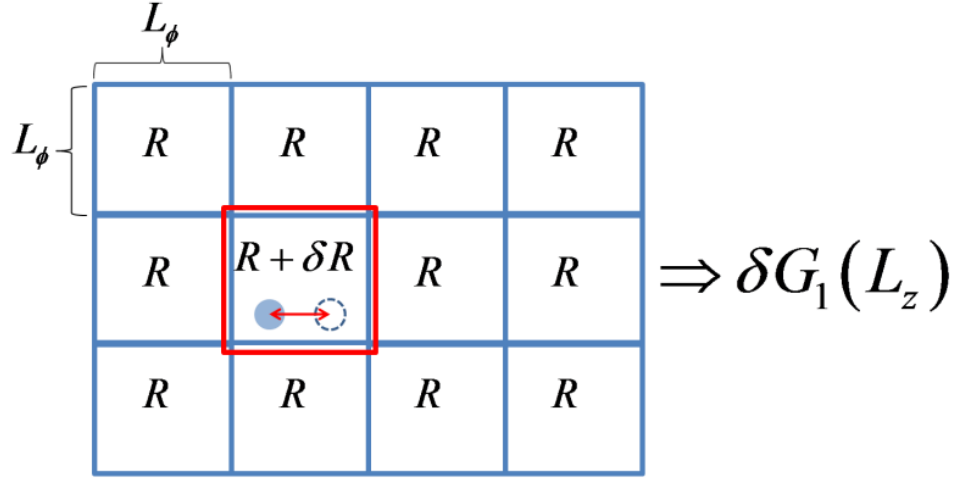


圖 2-3 巨觀系統下單一雜質移動造成的漲落大小

2-3-1(b) 比例 p 的可移動雜質對電導造成的雜訊和飽和效應

在介觀 ($L \ll L_\phi$) 的系統中，由系統一比例 p 的雜質移動所造成的電導漲落可寫成

$$\delta G_p^2 = p N_i \delta G_1^2 \quad (30)$$

其中 δG_1 為介觀中單一雜質移動所造成的漲落， N_i 為系統中總雜質數，但是隨著 p 增加 δG_p 不會無限的增加，由 Eq. (2.25) 可知介觀系統中所有雜質對所有費曼路徑造成影響為 $\delta G_1^2 \sim e^4 / h^2$ ，因此 Eq. (2.15) 視為一個飽和的上限，其飽和的條件為 $p \sim l^2 / L_z^2$ 。

當 $p > l^2 / L_z^2$ 時，電導漲落會趨近飽和

$$\delta G_p^2 \approx \delta G_{UCF}^2 \approx e^4 / h^2 \quad (31)$$

若考慮巨觀系統中一比例 p 的雜質移動造成的漲落，此時的飽和條件則為

$p \sim (l / L_\phi)^2$ ，理論計算的結果如下[8]:

(a) Unsaturated regime: $p \ll (l / L_\phi)^2$

(1) Quasi-1D case: $l \ll L_x \sim L_y \ll L_\phi \ll L_z$

$$\frac{\delta G_p^2}{G^2} = 27\pi^2 p \bar{\alpha} \frac{1}{k_F^4 l^4} \frac{L_\phi^4}{L_x^2 L_y^2} \frac{L_\phi}{L_z} \quad (32)$$

(2) Quasi-2D case: $l \ll L_x \ll L_\phi \ll L_y = L_z$

$$\frac{\delta G_p^2}{G^2} = 18\pi p \bar{\alpha} \frac{1}{k_F^4 l^4} \frac{L_\phi^4}{L_x^2 L_y L_z} \quad (33)$$

(3) 3D case (cube) $l \ll L_\phi \ll L_x = L_y = L_z = L$

$$\frac{\delta G_p^2}{G^2} = \frac{9\pi}{2} p \bar{\alpha} \frac{1}{k_F^4 l^4} \frac{L^4}{L^3} \quad (34)$$

Eq.(2-29)-Eq.(2-31)中 $\bar{\alpha}$ 來自 $\alpha(k_F \delta R)$ 對所有移動雜質的平均。

(a) Saturated regime: $p \gg (l/L_\phi)^2$

(1) Quasi-1D case: $l \ll L_x \sim L_y \ll L_\phi \ll L_z$

$$\frac{\delta G_p^2}{G^2} = 177.7 \frac{1}{k_F^4 l^2 L_\phi^2} \frac{L_\phi^4}{L_x^2 L_y^2} \frac{L_\phi}{L_z} \quad (35)$$

(2) Quasi-2D case: $l \ll L_x \ll L_\phi \ll L_y = L_z$

$$\frac{\delta G_p^2}{G^2} = 18 \frac{1}{k_F^4 l^2 L_x^2} \frac{L_\phi^2}{L_x L_y} \quad (36)$$

(3) 3D case (cube) $l \ll L_\phi \ll L_x = L_y = L_z = L$

$$\frac{\delta G_p^2}{G^2} = 28.2 \frac{1}{k_F^4 l^2 L_\phi^2} \frac{L_\phi^3}{L^3} \quad (37)$$

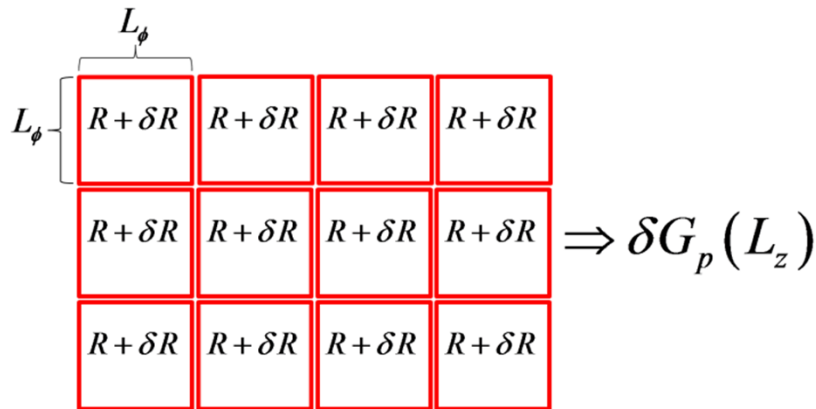


圖 2-4 巨觀系統下比例 p 的雜質移動造成的漲落大小

2-4 RuO₂ 奈米線的電性傳輸

有關 RuO₂ 基本特性論在理論上或是實驗上都已經有相當長一段時間的研究，例如光學特性、電子結構或是 Boltzmann transport 特性等，特別是關於單晶和無序薄膜的 RuO₂ 之電阻率在 0.3 K 到 1000 K 的溫度區間有非常完整的了解。而在單晶的 RuO₂ 無論是其晶格方向為何，電阻率都會和溫度相關，寶石結構的 RuO₂ 之電導特性也可以從 first-principles electronic-structure 計算來確定，並且符合 Boltzmann transport equation，在這實驗上也可以得到很好的論證。

寶石結構的 RuO₂ 之電阻率和溫度的關係可利用 two-band model 來做解釋。其中，two-band model 是用來描述在過度金屬的 s 軌域和 d 軌域中電子-聲子的散射，這個模型電子是藉由聲頻聲子從高流動性且高帶質量的 Fermi sheet 散射到低流動性且低帶質量的 Fermi sheet。根據 first-principles electronic-structure 計算。Glassford 和 Chelikowsky 指出 RuO₂ 的 Fermi sheets 之間有高度的轉換，相反的，他們將 RuO₂ 的電阻率對溫度的關係做了描述，包括了帶有光頻支線聲子的散射電子的額外貢獻。而實驗上也已經做出來了。

理論上，電阻率可以被表示成

$$\rho = \frac{4\pi}{\Omega_p^2 \tau} \quad (38)$$

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

$$\frac{1}{\tau} \propto \int_0^\infty \left(\frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \left[\frac{\hbar\omega/2k_B T}{\sinh(\hbar\omega/2k_B T)} \right]^2 \right) \quad (39)$$

其中， ω 為聲子的頻率， α^2 是電子-聲子耦合之有效頻率的參數，而 $F(\omega)$ 則是聲子的態密度，這可由中子的散射數據來得知。然而， $\alpha^2 F(\omega)$ 不論是從理論上或是實驗

上卻很難單獨得知，通常都是當作一個整體來考慮的。

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

$$\alpha^2 F(\omega) \propto \lambda_{BG} \left(\frac{\omega}{\omega_D}\right)^4 \theta(\omega_D - \omega) \quad (40)$$

其中 θ 為階梯函數， ω_D 為 Debye 頻率(即為聲子的最大頻率)，而 λ_{BG} 為 Bloch-Grüneisen model 中的傳輸電子-聲子耦合參數。再將 Eq.(2.37)代入 Eq.(2.36)，並設 $x = \hbar\omega/k_B T$ ，則從 Eq.(2.35)可得

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

其中 β_{BG} 為跟材料有關之參數，且 β_{BG} 會與 Ω_p 和 λ_{BG} 有關， θ_D 為 Debye 溫度，而 Debye 溫度相當於聲子在用 Debye 近似的聲子譜中的最大能量。在較高溫時，由 Eq.(2.38)可以得知 ρ_{BG} 會正比於 T ，另外在較低溫的區域 ρ_{BG} 則會與 T^5 成正比。

對於過度金屬的氧化物而言，因為此材料會包含許多種的原子基底，而導致帶有光頻支線聲子的散射電子造成，因而產生額外的晶格震盪支線，實際上， RuO_2 一共有 15 個光頻支線。由於這個散射過程的貢獻可以藉由 Einstein 近似中的方程式取代 $\alpha^2 F(\omega)$ 來獲得

$$\alpha^2 F(\omega) \propto \lambda_E \omega_E \delta(\omega - \omega_E) \quad (41)$$

其中 $F(\omega)$ 為脈衝函數， ω_E 其中心的 Einstein 頻率， δ 為脈衝函數， λ_E 為 Einstein model 中的傳輸電子-聲子耦合參數。將 Eq.(2.39)代入 Eq.(2.36)，由 Eq.(2.35)可得

$$\rho_E(T) = \beta_E T \left[\frac{\theta_E / 2T}{\sinh(\theta_E / 2T)} \right]^2 \quad (2)$$

其中 β_E 為跟材料有關之參數，且 β_E 會與 Ω_p 和 λ_E 有關， θ_E 為 Einstein 溫度，其代表單一聲子在用 Einstein 近似的聲子譜中的能量。

除了電子-聲子散射外，還有額外的項會對溫度與電阻率的關係造成貢獻，通常都是由電子-電子散射提供，並使電阻率和 T^2 成正比，故可將其表示成

$$\rho_{ee}(T) = A_{ee} T^2 \quad (3)$$

再根據 Matthiessen's 規則，Eq.(2-38)-Eq.(2-41)是互相獨立的，而且可以將這三項加在一起，故總電阻率應為這三項再加上殘餘電阻率

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{BG}(T) + \rho_E(T) + \rho_{ee}(T) \quad (42)$$

而量測到的電阻率可以利用 Eq.(2.41)來做 fitting，其中這總共有 ρ_0 、 θ_D 、 β_{BG} 、 θ_E 、 β_E 以及 A_{ee} 這些參數。

然而，若要一次對這麼多參數做 fitting 的話，有可能會得到粗略的結果。不過，在溫度區間不是很高的地方(溫度在 300 K 以下)，可以忽略由電子-電子散射所造成的電阻率，這是因為實際上在過度金屬中 A_{ee} 的大小差不多只有 $10^{-5} K^{-2} \mu\Omega cm$ [9]，這也就是說[10]在 fitting 單晶 RuO_2 的實驗數據時，可以不用考慮 $A_{ee} T^2$ 這一項，只要考慮其餘三項，故剩下 ρ_0 、 θ_D 、 β_{BG} 、 θ_E 和 β_E 這些參數需要做 fitting。這個結果也可以用在其他的過度金屬上[11]。

另一方面，從之前的研究[10,13]可以得知 β_{BG} / β_E 的值大約為 2，這能讓我們在分析中進一步的減少需要改變的參數，並且獲得較可靠的結果。

總和以上的結果，我們會用以下的方程式來 fitting 我們量測到 RuO_2 奈米線的電阻率

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{BG}(T) + \rho_E(T) \quad (4)$$

其中只有 ρ_0 、 θ_D 、 β_{BG} 和 θ_E 這些參數需要調整。

三、 樣品製作與低溫量測方法

3-1 樣品製作

首先我們先委託奈米中心，在矽基板表面利用濕式氧化法長 500nm 的二氧化矽氧化層(圖 3-1-2)，以確保良好的絕緣性，並利用 AutoCAD 設計光罩圖案，委託奈米中心利用雷射圖形產生系統製作成光罩，最後利用光微影製程技術，將光罩圖案顯影在氧化層上，蒸鍍上 10nm 的鈦與 60nm 的金，由於鈦的附著能力較強，所以利用鈦在二氧化矽與金之間當作附著層(buffer layer)，接著再利用丙酮舉離，最後切割成我們所需要的單位大小(圖 3-1-1)，因為光微影製程可大範圍的製程出許多電極圖案，但奈米中心的雷射圖形產生系統，最佳準確值為 5 微米，所以我們先利用其優點製作出許多同圖案的基板，再利用相對精確的電子束微影做出小 5 微米的電極。

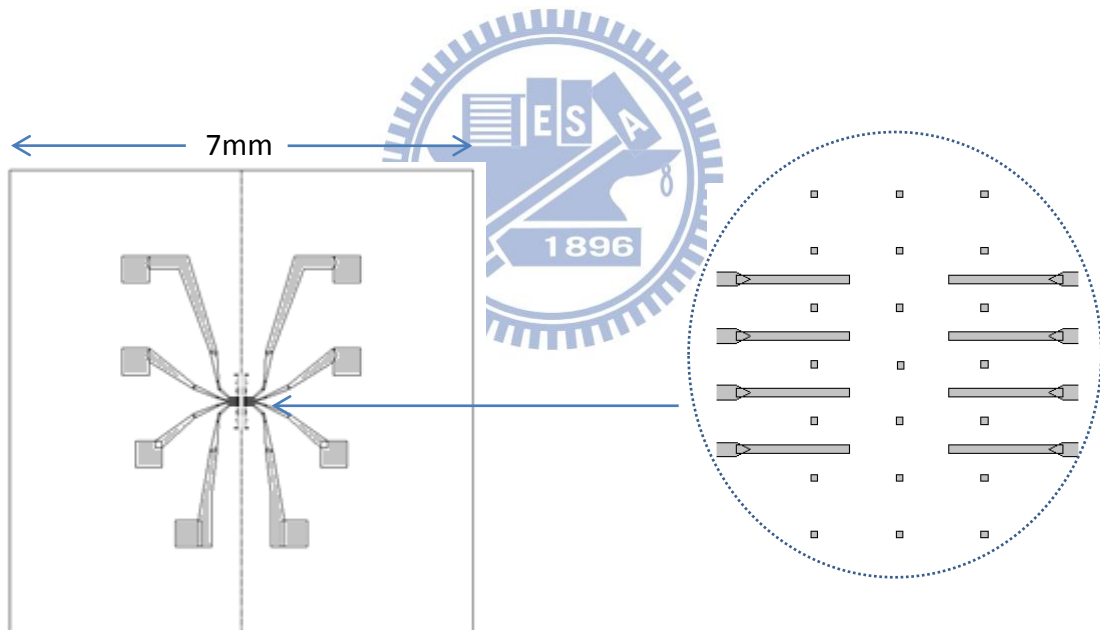


圖 3-1-1 Si/SiO₂ 基板 灰色圖塊為 Ti/Au 電極

接著我們將已長有 RuO₂ 奈米線的基板，覆蓋至光微影製程後的二氧化矽基板上，因為曝光時間會與曝光面積成正比，故我們希望奈米線離中間八根電極不要太遠，因此我們盡量在中間位置輕壓，則奈米線會因凡德瓦力附著至二氧化矽基板上，在此步驟必

須注意壓基板的力道大小，力道太小則奈米不易附著至基板上，反之，如力道太大，則有可能會將光微影所鍍上的金膜損壞。

然後我們要利用場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)，尋找奈米線所掉落的位置並以 1800 倍率掃描出圖檔，我們尋找的奈米線大小約為直徑 40 奈米至 150 奈米，長度約為 3 微米至 8 微米，然後我們利用 Glass2k 的軟體，此軟體是可將電腦視窗半透明化的工具，因此我們將電子顯微鏡所掃描的 AutoCAD 半透明化，再利用 AutoCAD 軟體將奈米線所在位置畫出來，然後我們利用 AutoCAD 畫出光微影所製造的電極與奈米線之間的連接電極，再利用電子束微影軟體將 AutoCAD 檔案轉出電子束奈米微影系統軟體可接受之檔案。

以旋轉塗佈機在基板上塗上一層電子阻劑聚甲基丙烯酸甲酯(950WM PMMA A5)，此材料是由感光劑、樹脂及溶劑所構成，旋轉塗佈機的旋轉速度我們將設定兩階段，首先 1500 轉/秒，轉 15 秒，此步驟是為了甩掉基板上過多的電子阻劑，接著 5500 轉/秒，轉 35 秒(圖 3-1-5)，此步驟目的是要塗佈出想要的厚度 250nm 到 300nm 左右，之後我們將圖上電子阻劑之基板放置加熱板上加熱 180 度一分鐘，此過程為軟烤，其目的是為了將電子阻劑中的溶劑蒸發，經軟烤後原為液態之阻劑將成為固態的薄膜，且可加強阻劑基板的附著力。(圖 3-1-6)

接著我們將利用電子束微影系統，將我們所繪製的電極圖案曝光在電子阻劑上，電子束微影軟體會依照光微影所製作上的方塊定位，並依照檔案指令移動至我們欲曝光之位置，然後電子束會依照圖塊放射固定電流曝光(圖 3-1-7)，接著我們將基板放置顯影劑中一分鐘，我們使用的顯影劑為甲基異丁酮(MIBK)與異丙醇(IPA)1:3 調配，顯影劑會與曝光後的電子阻劑產生化學反應，之後再將基板泡至純異丙醇中 30 秒，此目的是將曝光圖塊顯影後的電子阻劑清洗掉，此時基板上的電子阻劑會留下我們欲鍍金膜的圖塊，(圖 3-1-8)而電子阻劑邊緣會有 under cut 的效果產生，如果此效果明顯會使最後在舉離時的丙酮較易滲透進電子阻劑，且較不會有金膜翹邊的的形成。

此時，我利用熱蒸鍍機鍍上金屬電極，此為物理氣相沉積法(PVD)的一種，首先我先將我們欲蒸鍍的材料放置鎢舟上，將基板朝下放置鎢舟正上方，將蒸鍍機腔體抽至

$2 \times 10^{-6} \text{ torr}$ ，蒸鍍上 10nm 的鉻與 90nm 的金(圖 3-1-9)，鉻的功用與光微影的鈦相同，接著再將樣品泡入丙酮裡 12 小時，丙酮會將金屬膜與二氧化矽基板之間的電子阻劑溶解，並將非電極以外的金膜分離(圖 3-1-10)，樣品也製作完成(圖 3-1-11)。

3-1-1 樣品製作程序

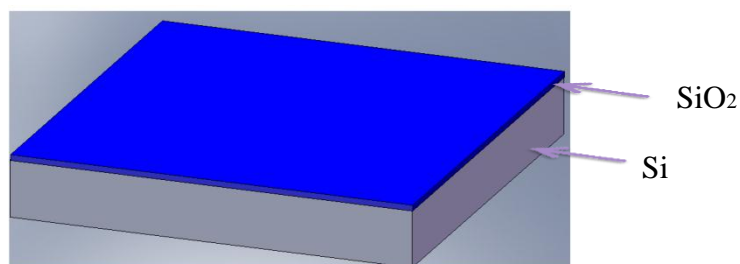


圖 3-1-2 委託奈米中心將矽基板表面氧化 550nm

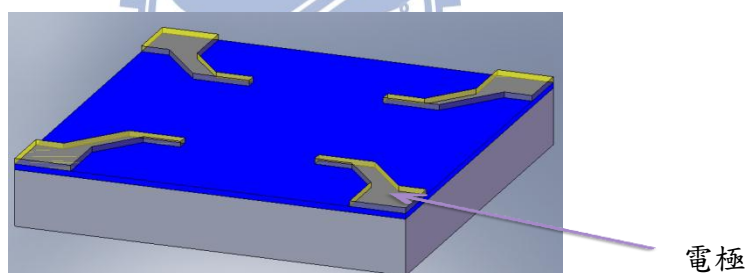


圖 3-1-3 委託奈米中心利用光微影製程，製作 5 微米以上電極

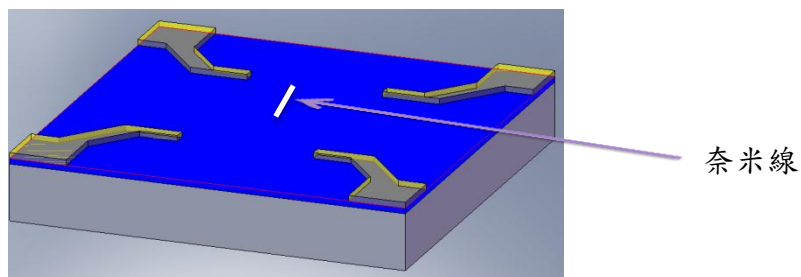


圖 3-1-4 利用凡德瓦力將奈米線附著至基板上

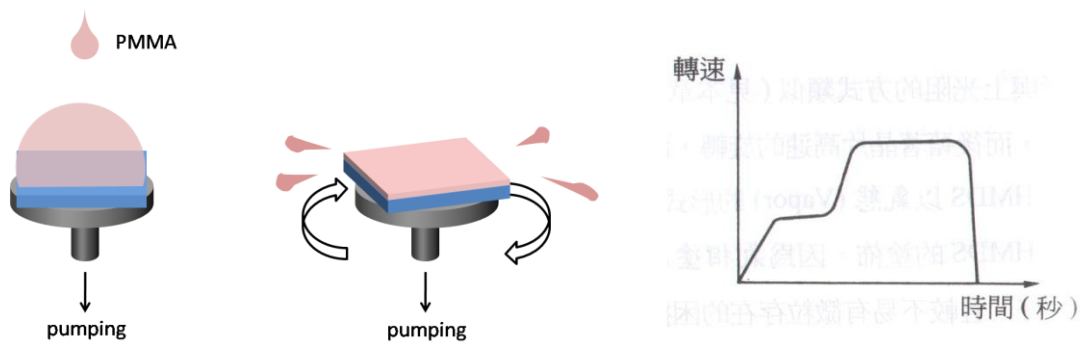


圖 3-1-5 旋轉塗佈機工作方式與轉速對時間之關係

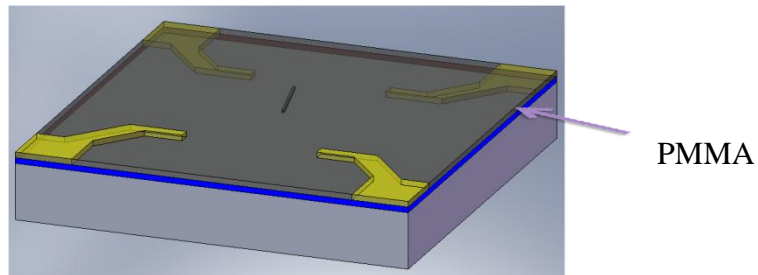


圖 3-1-6 利用旋轉塗佈機，塗上電子阻劑(PMMA)

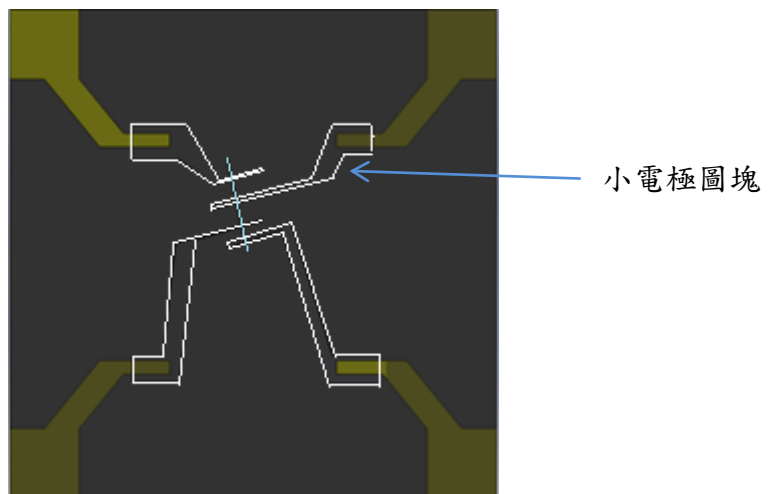
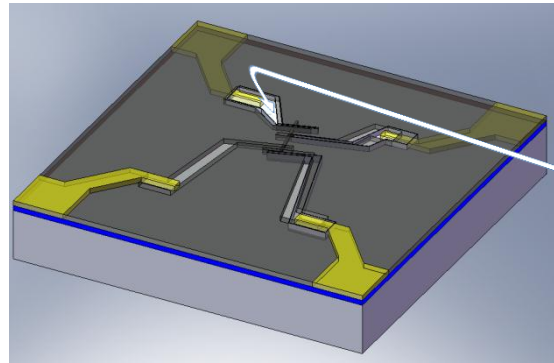
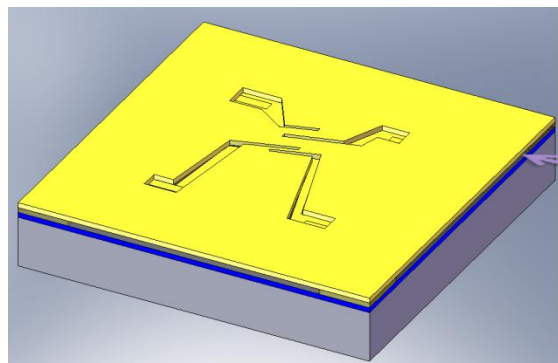


圖 3-1-7 利用電子束微影系統，將連接大電極與奈米線之圖塊曝光



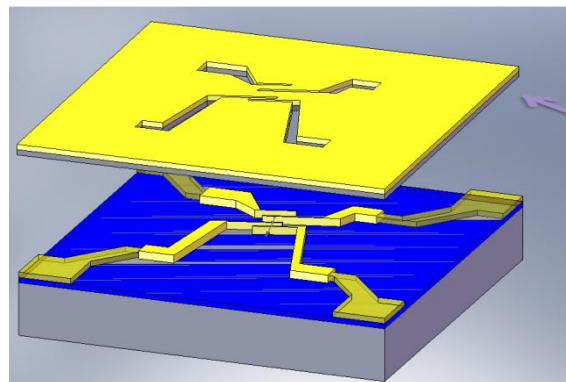
PMMA 侵蝕後之凹陷

圖 3-1-8 浸泡入顯影液一分鐘，將曝光之區塊 PMMA 侵蝕



依序為金屬膜、PMMA、SiO₂

圖 3-1-9 放入蒸鍍機，鍍上金屬薄膜



PMMA 與其上方之金膜

圖 3-1-10 將蒸鍍後的樣品放入丙酮溶液中，將 PMMA 舉離，

此時 PMMA 會將多餘金膜帶走。

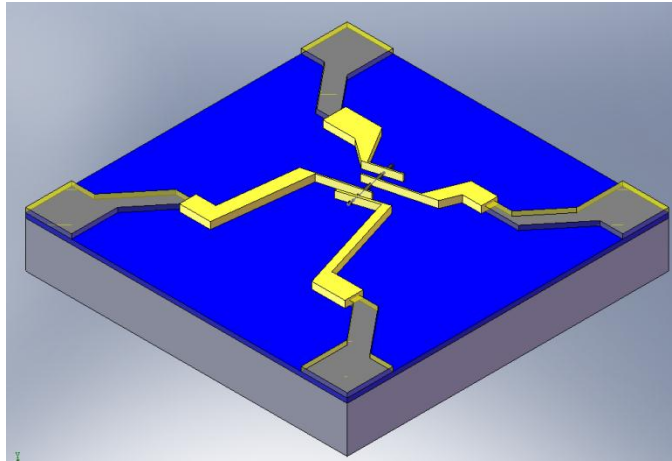


圖 3-1-11 樣品完成虛擬圖

3-1-2 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡主要是由電子槍、電子鏡柱、真空系統、腔體偵測系統、顯示及紀錄系統所組成。

- 電子槍

利用高電壓或熱游離史登斯在真空中放射出電子，放出的電子強度及為主要光源。電子槍的必要特性是高亮度以及散佈範圍小的電子能量。而我們實驗室中有兩種形式的顯微鏡，一為型號 JSM-7000 的場發射式，另外一台為型號 JSM-6380 此型號是屬於熱游離式。

- 電子鏡柱

電子槍發散出來的電子由兩組透鏡聚焦，另外也可以用來控制電子束的尺寸，掃描線圈的作用在偏折電子束使其能在試片的表面做二維的掃描工作。電子束經過物鏡就如同光學顯微鏡原理一樣，但此時是調整相圈所造成的磁場來控制電子束做最後的對焦動作，完成對焦之後，即可進行最後的轟擊試片表面。

- 真空系統

為了電子束在發射出時不受干擾，所以保持整個系統的真空狀態長時間處於高真空度，是很基本的要求。由迴轉幫浦及真空擴散幫浦組成，此配備可使真空度達到 10^{-6} torr。此系統清潔與否會直接造成整個系統的真空度好壞影響，所以除了定期維護保養，平常操作中任何可能減低真空度的物質也要避免放入腔體中。

- 偵測系統

樣品台有外控之水平、垂直、旋轉、高低之調整鈕。這裡可以增加偵測器或其他特殊功能之組件如 EDS、EWDS、CL、E-Beam writer。電子束照射樣品所造成之反應訊號，可裝置不同偵測器檢收，我們常用的是二次電子偵測器，被像散射電子偵測器。

- 顯示及紀錄系統

電子顯微鏡之顯示系統是利用陰極射線管(CRT)偵測系統在樣品上做二維的掃描並且此動作與 CRT 上的掃描動作同步。電子被偵測後，經過訊號處理放大後送到 CRT，表面的形貌與特徵可藉由此種同步成像的方式顯現出來。



3-1-3 熱蒸鍍機操作

熱蒸鍍機(圖 3-1-12)是將欲蒸鍍之材料放置熔點較高之鎢舟上，為了避免蒸鍍環境有太多不必要的汙染，且確保材料源到基板途中與空氣粒子有過多碰撞，因此蒸鍍過程必須在高真空的環境之中加熱，使材料蒸發或是昇華並以球狀分佈到基板上。

蒸鍍前，我們必須先利用酒精和丙酮將蒸鍍腔體擦拭，清除顆粒較大之粒子。接著放上鎢舟，此時須保持鎢舟之水平，如果鎢舟傾斜有可能會導致蒸鍍結果失敗，放欲蒸鍍之材料於鎢舟中間，以確保加熱均勻。最後將基板放置支架上，擺放支架需檢查基板是否於蒸鍍源之正上方，最後要確認擋板開關位置是否有到位。以上準備步驟完成後，並關上腔體進行抽真空。

真空系統如圖 3-1-13，在準備步驟時，我們可先將機械幫浦(MP)與 1 號氣動閥(V1)打開，等渦輪分子幫浦(TB)內部壓力小於 10^{-2} torr 時，我們即可打開 TB 熱機。接著，

在完成準備工作後，我們須先關掉 V1 在打開 V2，利用 MP 抽處於一大氣壓下的腔體，再抽大腔體之時，必須隨時注意 TB 的壓力是否小於 10^{-2} torr，如果小於此值，必須切換為 V1 抽 TB 真空，等腔體真空度小於 5×10^{-2} torr時，則須開 V1 與 V3 進行抽高真空階段，此狀態持續約 3~4 小時後(依腔體內部乾淨而有所不同)，等真空度達到 3×10^{-6} torr以下，則可以進行蒸鍍。

蒸鍍時，需緩慢的加大鎢舟電極的電壓，每個蒸鍍材料會因其熔點或昇華溫度與使用的鎢舟大小，而需不同功率，加大電壓同時須觀察膜厚計是否有速率，如有動靜，表示蒸鍍材料以達到蒸鍍溫度，此時只需微調電壓至欲蒸鍍速率即可打開擋板開始蒸鍍，蒸鍍到預期之厚度，則需先關擋板再降電壓。

蒸鍍完成之後，需先關掉 V3 與 TB，使 TB 之轉速在 10^{-2} torr的真空度下自然減速，此時樣品也須等待一個小時冷卻之後再取出，並放入丙酮舉離，為了避免舉離失敗，我們會將樣品放置丙酮裡浸泡十二小時，確保丙酮完全滲透進電子阻劑裡，並將金膜完全分離，如果在最後還是有金膜殘留並將電極連接，我們將會使用超音波震盪機將多餘金膜震掉，此方法較為劇烈，所以只需幾秒鐘的時間，時間過久，可能也會將原本想留下來的金膜也震掉。

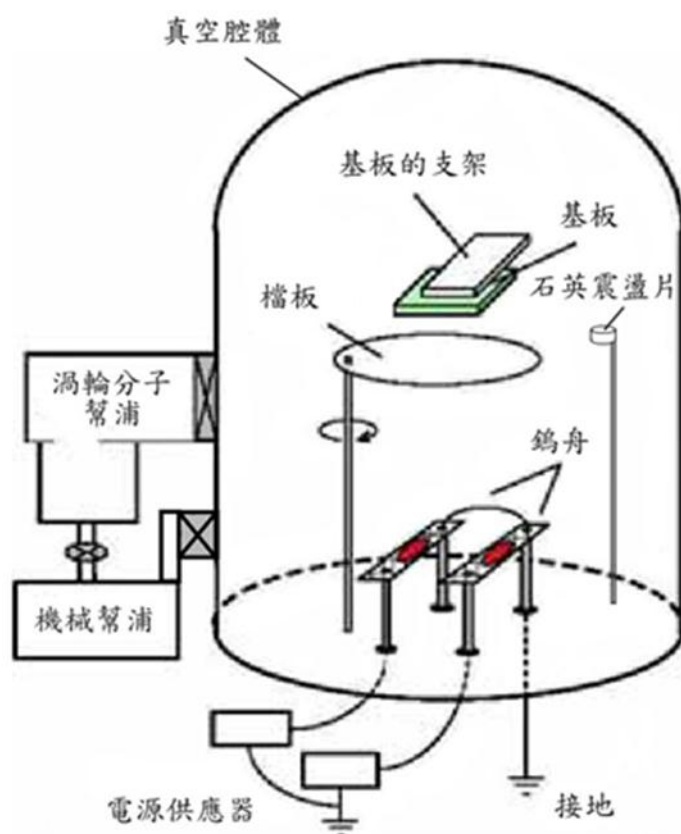


圖 3-1-12 蒸鍍機示意圖

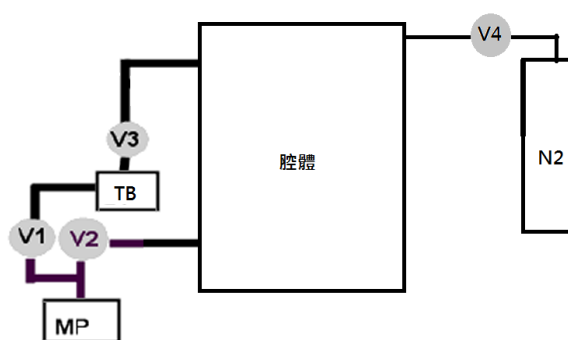


圖 3-1-13 真空系統示意圖

3-2 樣品與低溫系統連結

本實驗室原本放置樣品的準備過程是先將樣品透過銀膠連上銅線之後，等銀膠水分揮發後，再利用纏繞的方法將銅線與低溫冷卻系統樣品座的訊號線連結，最後再將整隻長達約 1.5 公尺的樣品座放入真空夾層。

由於我們所量測的 RuO_2 奈米線電阻非常小，且樣品尺寸也很小，所以當我們將樣品接上銅線之後，此樣品就有非常大的機率因靜電流過而導致奈米線燒毀，雖然使用以上所說的連接方法，也可將樣品成功放入，但其實以過去量測奈米線的學長經驗，成功是非常低的，就我個人的經驗成功率甚至不到一成，因為此過程充滿了許多可能性會造成樣品毀壞，例如，在纏繞銅線是非常耗時的步驟，且此時是人體與樣品長時間碰觸，所以隨時會有人體產生的靜電流入的可能性，另外，在當纏繞銅線之後，要把長達 1.5 公尺的樣品座放入真空夾層時，銅線與訊號線之間的接點，隨時有因樣品座傾斜而與內真空夾層的管壁摩擦而造成樣品毀損，所以我選用的方法是在樣品放置最終量測位置之前都先不要接上任何導線，以降低因準備過程導致樣品損壞。

由於本實驗室接奈米線電極的方法有兩種，一為上面所提過的電子束微影成像，另一種是聚焦離子束系統(Focus Ion Beam)，而電子束微影的優點是鉻/金電極電阻率遠小於聚焦離子束系統的白金電極，所以在量測時雜訊會相對小許多，但白金電極的缺點也成為保護奈米線的優點，在多次實驗測試下，我們觀察出聚焦離子束所製成的樣品，不易遭受靜電毀損，因此我想了一個利用大電阻保護電子束微影製程的樣品，但又不能使此大電阻影響我們量測。

首先我們先將銅線沾銀膠附著至電極附近再將另外一端利用 Wood's metal 焊在低溫製冷系統的樣品台上的電極(圖 3-2-1)，此時預備工作完成。

由於銀膠為一種銀顆粒與附有黏性不導電的溶劑混和而成的溶液，當銀膠還處於液態時電阻率較大，須等 12 小時之後才可以溶劑揮發，導電性才會良好。所以我們利用此特性，在低溫量測系統放置真空夾層之前，將銀膠點至基板電極與銅線處，此時表示奈米線已與整個低溫量測系統連結(圖 3-2-2)，所以低溫量測系統如有靜電流過將有機率

是奈米線毀損，但也因此時銀膠處於未乾狀態，所以在樣品尚有未乾銀膠的大電阻保護樣品，以避免靜電流過，我們藉由此時銀膠保護將樣品放入真空夾層，並接上訊號線，將所有可能會導致樣品燒毀的動作結束，放 12 小時之後，等銀膠溶劑揮發之後，整個量測系統也處於低電阻的狀態，則不會影響我們量測的訊號。

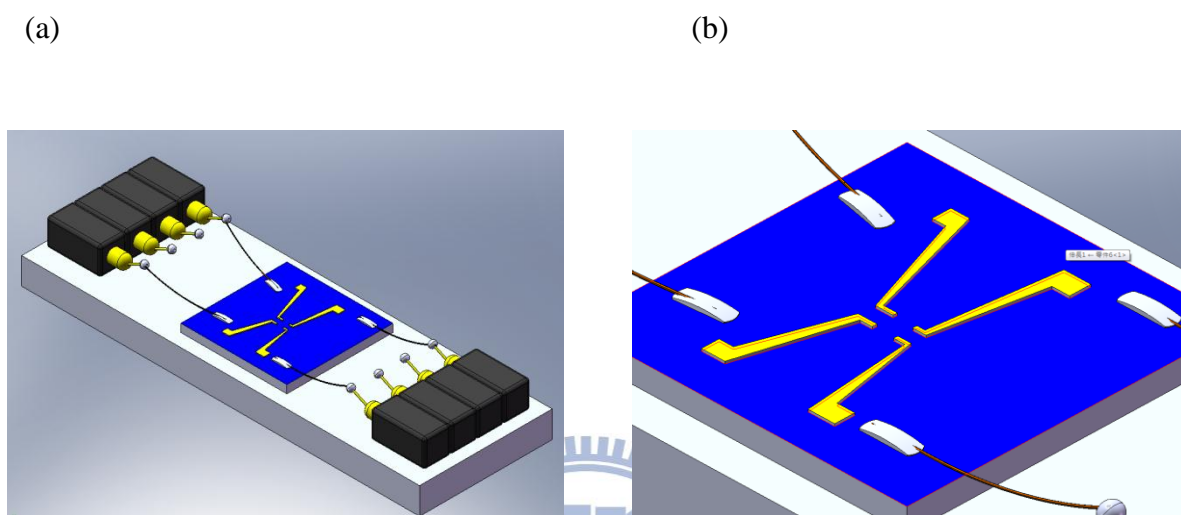


圖 3-2-1 (a)基板放置載台，並連接訊號線 (b)銅線附著系基板上

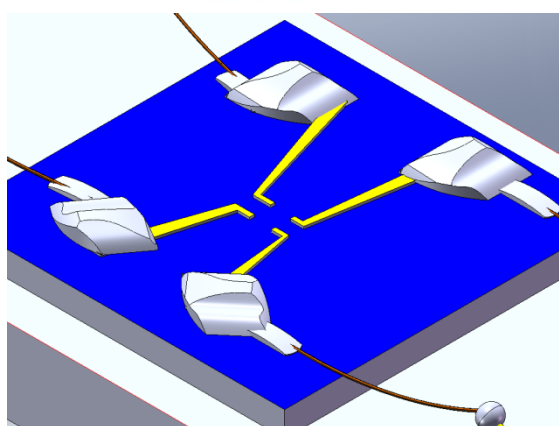


圖 3-2-2 將銀膠把銅線與電極連接

3-3 量測方法與雜訊防護

3-3-1 量測方法

當樣品放置工作完成之後，首先我們要利用 Keithley 6430 電流/電壓源之電錶，以兩點量測，檢查樣品與接線是否穩定，一般使用兩點量測(圖 3-4-1)量電阻時，除了奈米線本身的電阻以外，還會量到訊號線與接點的電阻，而兩點量測所得電阻值須小於 10 K 歐姆，才可以進行四點量測，因為兩點量測電阻大於 10 KΩ 有兩種情況，一種是奈米線損毀，則整個電路會呈現斷路狀況，因此無法進行進一步得測量。另外一種是接點電阻過大，雖然利用四點量測可以將接點電阻避免掉，但如果接點電阻如果過大，則在進行四點量測時，會有較大的電阻雜訊出現，在分析上會有較大誤差，所以通常也會避免進行此狀況樣品量測。當兩點檢查無問題之後，我們將使用 LR-700 交流(16Hz)電阻式量測系統做四點量測(圖 3-4-2)。四點量測可以更單純的量測到樣品的電阻，以確保我們所量到的訊號是奈米線本身的效應。因為 LR-700 在開關時，會產生瞬間大電流而導致樣品燒毀，所以我們會先將 LR-700 短路再接上樣品，然後在開路量測樣品訊號，另外，當量測中如需中斷實驗，則必須重複短路 LR-700，並將所有訊號接線拔除，以確保樣品不接觸任何電錶，而導致在開關其他電器用品之影響毀損樣品。

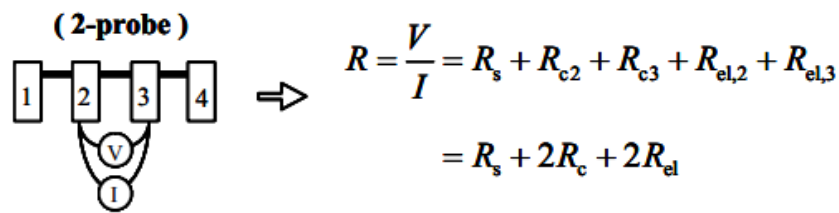


圖 3-3-1 兩點量測示意圖



圖 3-3-2 四點量測示意圖

3-3-2 雜訊隔離

由於我們樣品尺寸非常的小，所以我們所輸入的電流也不可過大，以免造成樣品無法負荷，因此我們所得到的訊號也會相對的比較小，此時外界的雜訊和訊號比較，是必須被注意的，我們必須把外界的雜訊去除，才可以確保我們所量測的訊號是我們樣品所反應的。以下介紹雜訊的造成，以及如何有效的屏障雜訊。

1. 量測儀器所接的電源需透過獨立的不斷電系統(Uninterruptible Power Supply, UPS)其電源波形和原先電力公司所輸送的有所不同，且不斷電系統有濾波的功能，相對於電力公司，不斷電系統會提供很穩定的電源。然而不斷電系統平常為開啟充電的狀態，但是在實驗過程中，此電池會成為一個強大的雜訊來源，因此我們在實驗過程中，會將不斷電系統改成不充電狀態。

2. 實驗室中的量測系統會共同使用相同的接地，此時會在地下形成一個迴路，造成每個儀器之間互相干擾，尤其是在儀器剛開啟時所造成的突波更為明顯。其中頻率相近的電錶也開啟時，對訊號也有一定程度的干擾，因此在量測的過程中，必須注意這些儀器所造成的影響。

3. 使用雜訊隔離器(Isolator):

本實驗室在量測電錶與電腦之間的連接會透過一個雜訊隔離器 ISO488，此配備是利用光學訊號來代替電錶與電腦之間傳遞的訊號，此方法可以防止電腦的電子訊號對電路有所干擾，消除接地迴路的產生與濾掉較高頻的雜訊來源。

4. 低溫冷卻系統接地:

因為我們樣品是放入內真空夾層之間，因此會有兩層的屏障隔絕外界的雜訊來源，但因為低溫冷卻系統為獨立系統，沒有跟共同接地連接，所以我們會在低溫冷卻系統的外層連接接地至共同接地，使量測的訊號更穩定。

3-3-3 接點等效長度

過去幾年來，由於奈米線長度之限制，我們在樣品尺寸之定義上有著不明確的定義，如圖(3-3-3)，之前我們都樣品長度設為 L_{mid} ，而當在分析時，在尺度上會造成很大誤差。因此，本實驗室邱劭斌學長做了一個測試，首先測試(圖 3-3-4)是同時蒸鍍金膜在氧化矽上，我們先利用左手邊的 a、b、c、d 四點量測做測量，由圖我們可知，其電極距離遠大於接點線寬，故量測出的電阻值誤差會極小。接著我們換算出此金膜之電阻率 ρ ，接著我們利用右手邊的 e、f、g、h、i 金膜做兩組四點測試，首先我們先將我們欲知之內側接點長度當作未知數 L_{eff} ，然後將我們所量測出的電阻值 R ，與左側所計算出的電阻率 ρ 與我們已知的截面積帶入，另外我們也做了較大尺度的測試(圖 3-3-5)，其測試方法與微米樣品一樣，最後利用電阻率與電阻的定義：

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (3-1)$$

此時我們可換算成

$$L = \frac{RA}{\rho} \quad (3-2)$$

最後我們得出一個初步的實驗值

$$L_{eff} = \frac{L_{mid} + L_{min}}{2} \quad (3-3)$$

由此結果得知，我們所量測的奈米線長度必須利用 eq.3-3 來計算會比較合理。

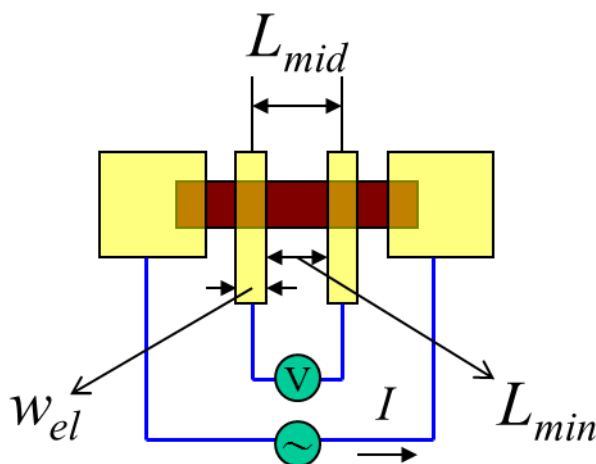


圖 3-3-3 四點量測示意圖， L_{mid} 為電極中點之間距離， L_{min} 為電極中點之間距離， W_{el} 為電極寬度

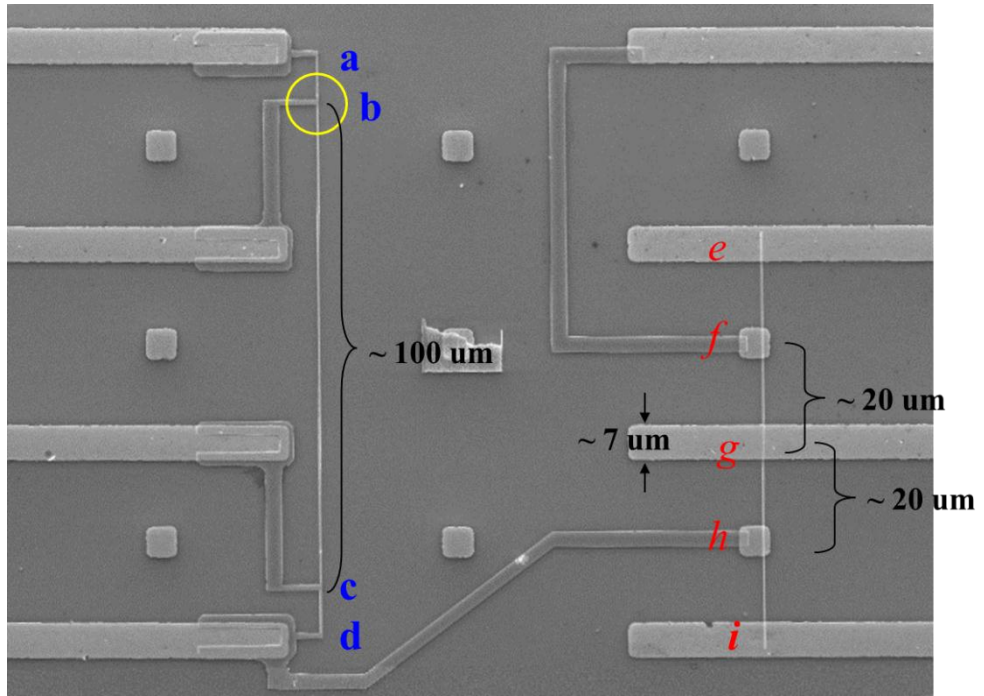


圖 3-3-4 有效長度測試樣品 SEM 圖

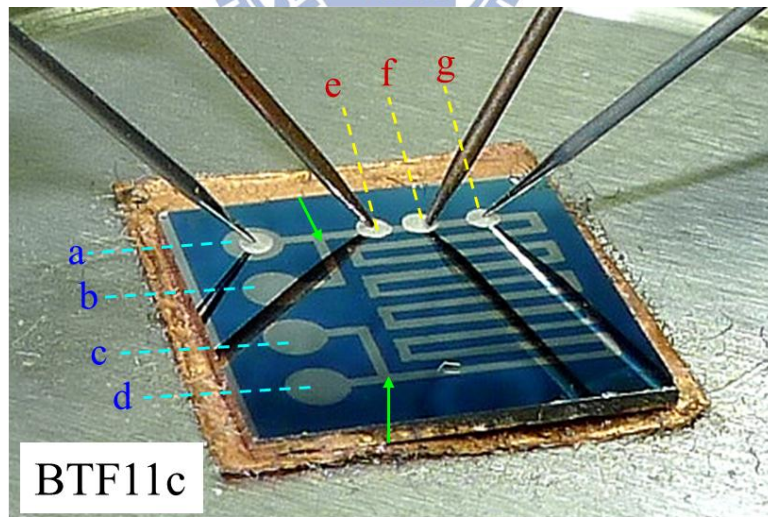


圖 3-3-5 釐米尺寸測試之圖

3-4 低溫量測系統

在低溫量測系統我主要利用 ^4He 低溫致冷器(cryostat)(圖 3-3-1)，在降溫過程中使用液氮或液氦來提供冷源，以及 ^4He 低溫致冷器內的電阻式加熱器提供熱源，以便我們在量測時可將溫度控制在某個特定溫度。

首先，我們先將 ^4He 低溫致冷器的外真空夾層利用擴散幫浦抽真空至 $5 \times 10^{-5} \text{ torr}$ 以下，以利我們在低溫控溫時，避免外界的熱源影響，接著，使用導熱性良好的 N-grease 將樣品基板固定至樣品座上，將樣品放入內真空夾層裡，然後利用機械幫浦由大閥將內真空夾層的空氣抽走，此時針閥為緊閉，再由大閥將高純度的氦氣灌入內真空夾層，將針閥轉開 3 至 4 圈，重複此步驟 3 次，此流程是為了使內真空夾層避免有過多水氣，導致在低溫時將針閥凍住而不能抽氦氣降溫。

接著分成三個階段降溫，首先將 CRYO 泡置液氮液體裡，藉由傳導使得溫度可以緩慢下降，此時外真空夾層的真空度就會影響降溫的速率，但我們希望樣品的溫度變化與溫度計的讀值同步，所以真空度須高才不會使溫度下降過快。等溫度下降至 80 K，再將 CRYO 泡至液氦裡，利用機械幫浦從大閥端抽取冷氦氣，此時針閥需開半圈沖刷幾分鐘，以確保針閥沒有被凍住，再調控針閥大小使溫度穩定下降至 4.2 K，液態氦的沸點為 4.2 K，此時我必須利用減壓降溫的方法，將針閥關小，使腔體內的壓力降低，而因為維持飽和蒸氣壓，所以會一直蒸發來保持平衡，熱源將會不斷被帶走，而使溫度降至 1.4 K。

量測過程中，須將溫度控制在某些溫度時，以避免溫度變化所導致的變因，首先我們所採取的方法是將針閥大小微開，使溫度降至欲控制之溫度之下，再利用電阻式加熱器給予固定熱源，使溫度平衡在特定溫度。

^4He cryostat

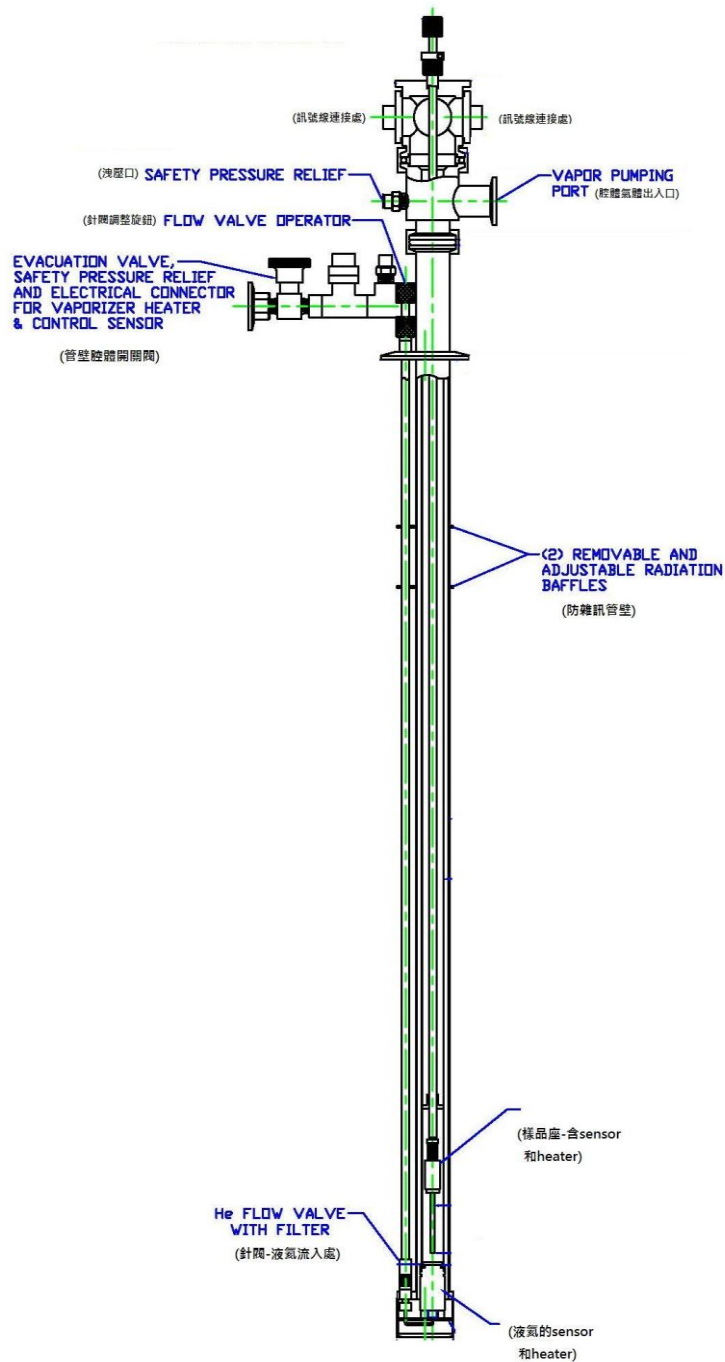


圖 3-4-1 ^4He 低溫致冷器 cryostat

3-5 溫度計

溫度計依制定溫度的協定，可分為兩種溫度計：原始溫度計(primary thermometer)與從屬溫度計(secondary thermometer)。

原始溫度計是指可用來制定溫度用的溫度計，且依據熱力學相關的理論式，來訂出溫度的物理環境，故只要架設好是不需要經過校正的。

從屬溫度計是指大部分實驗室或一般量測溫度時所用的溫度計。此溫度計有方便使用、可複現性、更敏捷感受溫度變化的特性，故從屬溫度計有大熱導、小熱容、優良的熱接觸等特性，但最好必須經過原始溫度計的校正。一般實驗室所用的從屬溫度計是以熱流的方式及電阻式溫度計居多。其中電阻式溫度計主要是以送電流量電壓或是送電壓量電流的方式來量測電阻，有以下幾種：

鉑溫度計、二極體溫度計、鎳溫度計、碳溫度計、碳玻璃溫度計、Cernox 溫度計、RuO₂ 溫度計。特性如下表所列

表 3-5-1 各種溫度計特性表

thermometers Overview	Temperature Range	Standard Curve	Below 1 K	Can be used in radiation	Performance in magnetic field
Positive Temperature Coefficient RTDs					
<i>Platinum</i>	14 K to 873 K	<i>o</i>		<i>o</i>	<i>Fair above 30 K</i>
Diodes					
<i>Silicon</i>	1.4 K to 500 K	<i>o</i>			<i>Fair above 60 K</i>
Negative Temperature Coefficient RTDs					
<i>Germanium</i>	0.05 K to 100 K		<i>o</i>	<i>o</i>	<i>Not recommended</i>
<i>Carbon</i>	1.4K to 300K(A-B) 0.28 to 6.2K(S)				<i>Good</i>
<i>Carbon-Glass</i>	1.4 K to 325 K			<i>o</i>	<i>Good</i>
<i>Cernox™</i>	0.10 K to 325 K		<i>o</i>	<i>o</i>	<i>Excellent above 1 K</i>
<i>Ruthenium oxide*</i>	0.01 K to 40 K	<i>o</i>	<i>o</i>	<i>o</i>	<i>Good below 1 K</i>
Other					
<i>Thermocouples</i>	1.2 K to 1543 K	<i>o</i>			<i>Fair</i>

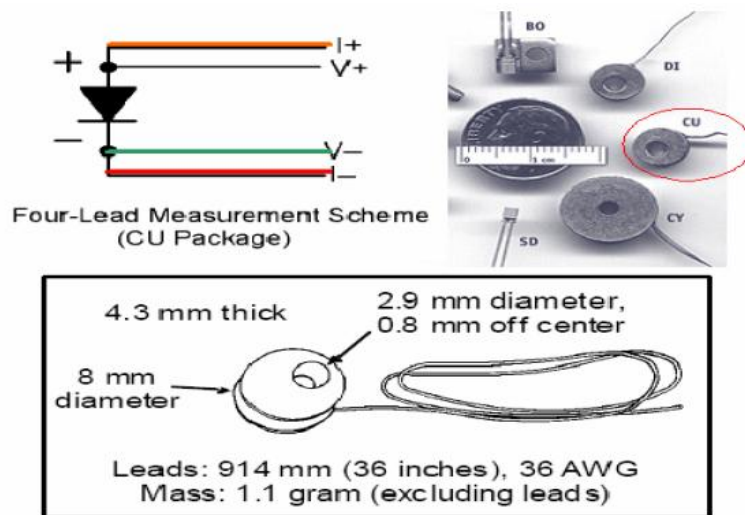


圖 3-5-1 二極體溫度計 silicon diode DT-670-CU-13 外觀與裝置使用示意圖

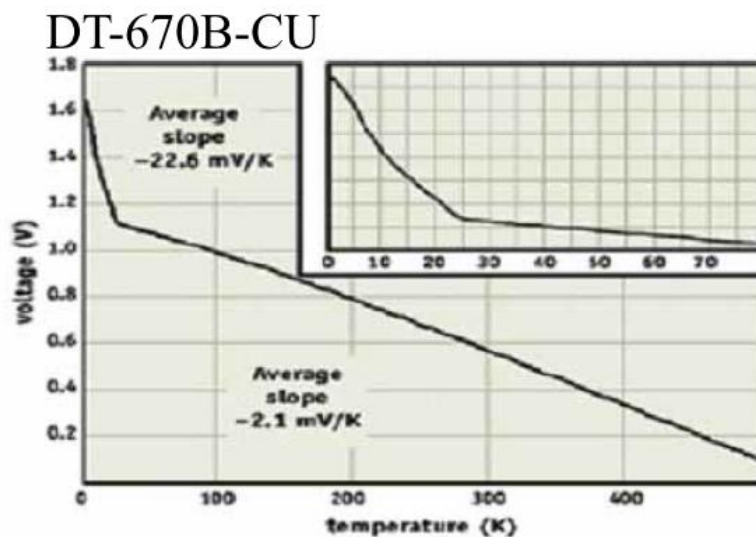


圖 3-5-2 外加電流為 $10\mu\text{A}$ 時，二極體溫度計量測電壓與溫度的關係圖



圖 3-5-3 Cernox 溫度計的溫度與敏感度關係圖

四、 實驗結果與分析

我們所量測的 RuO_2 奈米線是由清華大學工程與系統科學所的陳福榮教授與開執中教授的實驗室成長出來的。此奈米線之長度會與其寬度大小成正比關係，結構為寶石結構(圖 4-1)，礙於電極製作的極限與精準度，我們所選用奈米線的長度，必需大於 3 微米，所以其寬度大約為 40 奈米以上。圖 4-2 為奈米線剖面圖。另外，樣品 NEW 07 為台灣科技大學李俊毅教授實驗室所長成的，其奈米線的截面積與長度比，因為成長條件不一樣，所以，以相同長度來講，與清華大學所長成的奈米線比較，會有較小的截面積。

我一共量了五組樣品(圖 4-3)，其樣品相關數據在表 4-1，我們利用 SEM 所拍攝下的照片去估計其半徑與長度，由於 RuO_2 奈米線的剖面為四方形，所以我們取上方寬度為其半徑，長度之估計，因為我們無法得知電流所流出及流入之位置，因此我們統一以電極中間當標準，而電極寬度當作其誤差值，其中 R1112b1 與 R1112b2 為同一根奈米線。

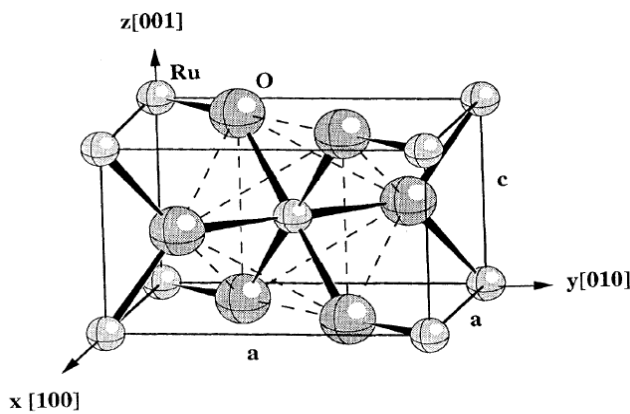


圖 4-1 RuO_2 的晶格結構

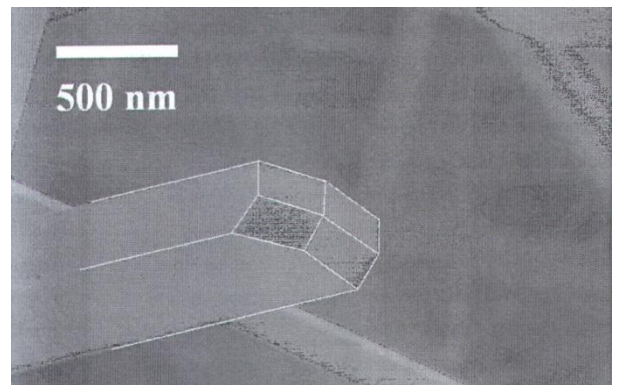
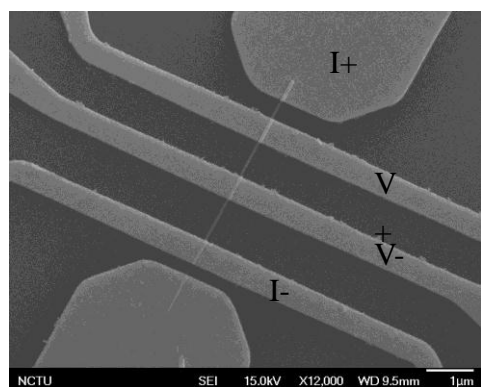


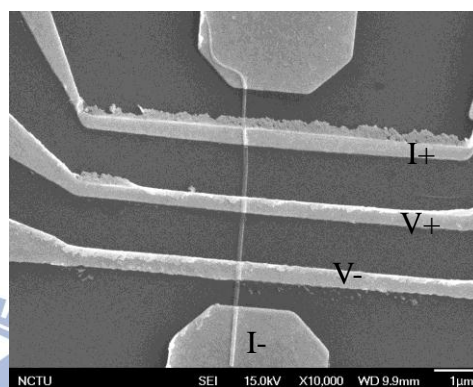
圖 4-2 RuO_2 奈米線剖面圖

表 4-1 所有樣品的實驗數據

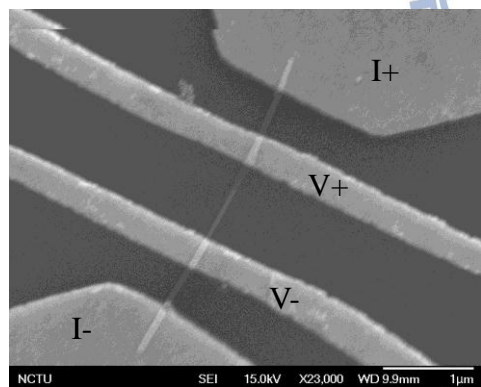
Sample	Diameter (nm)	Length (μm)	ρ_{300} ($\mu\Omega \text{ cm}$)	T_{min} (K)	$\rho_{300}/\rho_{\text{min}}$	低溫下的關係
R1112f	46	1.36 ± 0.55	224.0 ± 65	$\sim 9 \text{ K}$	1.57	
R1112h	120	1.71 ± 0.41	331.3 ± 64	$< 30 \text{ K}$	2.40	剩殘餘電阻率
R1112k	65	1.31 ± 0.35	180.6 ± 38	$< 22 \text{ K}$	2.59	剩殘餘電阻率
R1112b1	130	1.18 ± 0.44	920 ± 245	$\sim 40 \text{ K}$	1.62	
R1112b2	130	1.18 ± 0.44	882 ± 240	$< 24 \text{ K}$	1.79	剩殘餘電阻率
NEW 07	15	1.26 ± 0.49	146 ± 38	$< 20 \text{ K}$	2.20	剩殘餘電阻率



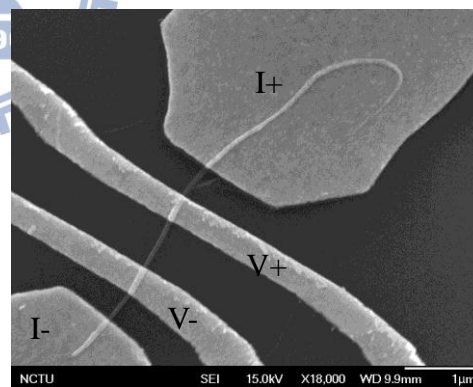
R1112f



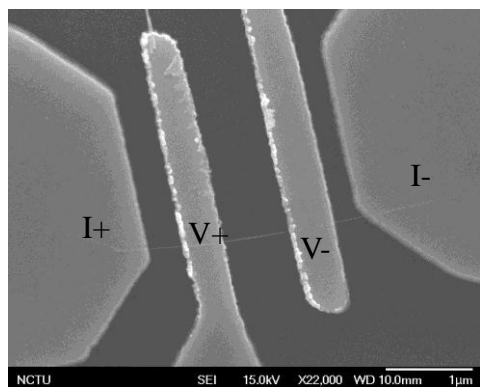
R1112h



R1112k



R1112b1、R1112b2



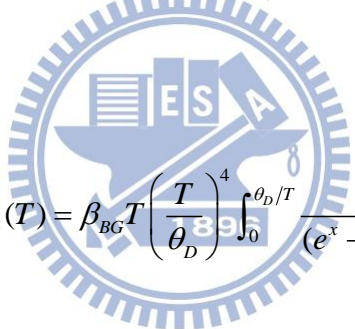
NEW07

圖 4-3 所有樣品之 SEM 圖
I+ 為電流輸入電極
V+ 為電壓量測電極

4-1 電性分析

首先，我們會先利用 Keithley 6430 source meter 進行每段樣品的兩點測量，其測量會包含兩個接點與樣品的電阻，如果其值在 $10\text{K}\Omega$ 以下，就表示樣品的狀態正常，當每段兩點樣品測試都正常，我們將利用 LR700 交流電阻橋進行四點量測與 LS331 溫度計量測 $R-T$ ，我們所量的 RuO_2 奈米線的雖然是氧化的金屬，但其電阻特性卻與一般金屬一樣會隨的溫度下降而變小。當電阻隨溫度下降達到對低點時，我們稱此時電阻率為殘餘電阻率(ρ_{min})，而當電阻率達到最低點的溫度我們稱為 T_{min} 。當電阻率達到最低點時，此時溫度如果繼續往下降溫，其電阻會有兩種趨勢走向，一是電阻率保持在殘餘電阻率，另外一種是隨著溫度下降而上升，而後者現象我們猜測可能是因為 weak-localization、electron-electron interaction effects 或是 two-level system 所造成的影響。

首先我們先探討電阻率一直維持在殘餘電阻率的狀況，我們先固定 ρ_{min} ，將實驗數據帶入


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

和

$$\rho_E(T) = \beta_E T \left[\frac{\theta_E/2T}{\sinh(\theta_E/2T)} \right] \quad (2)$$

以及

$$\rho = \rho_0 + \rho_{BG}(T) + \rho_E(T) \quad (4)$$

然後，我們會對 ρ_{min} 微調，因而找出最小平方差的值，則可得到 ρ_0 、 θ_D 、 β_{BG} 、 θ_E 這四個參數， ρ_0 是 ρ_{min} 微調到最小平方差值所得到的殘餘電阻率理論值， θ_D 為 Debye 溫度， θ_E 為 Einstein 溫度。表 4-2 使我們將所有量測的樣品做分析，所得到的所有參數。此數據與先前做過相同材料的學長們，所分析出來的數據都差不多，因此我們可確認此

材料因本身已是氧化物，所以可以放置空氣中，也不會影響其性質，是一個非常穩定的金屬性氧化物。

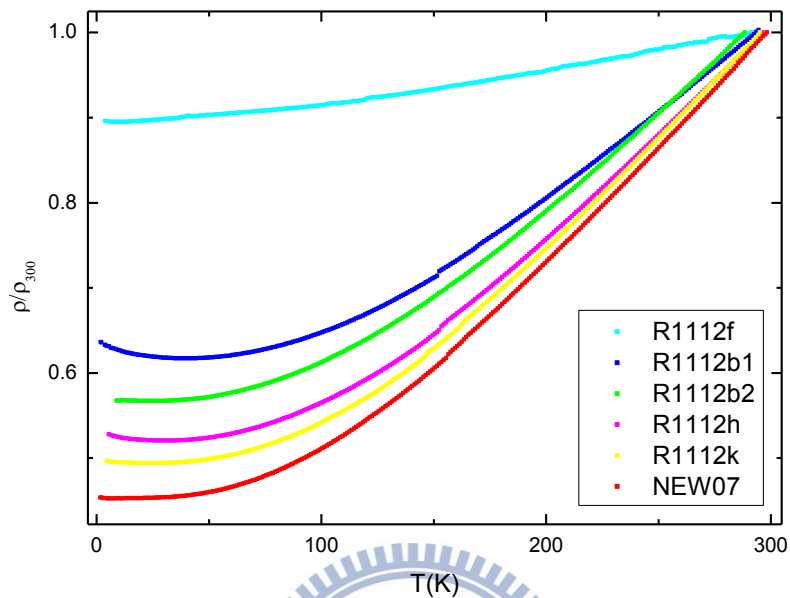


圖 4-1-1 所有樣品之 ρ/ρ_{300} 隨溫度變化圖

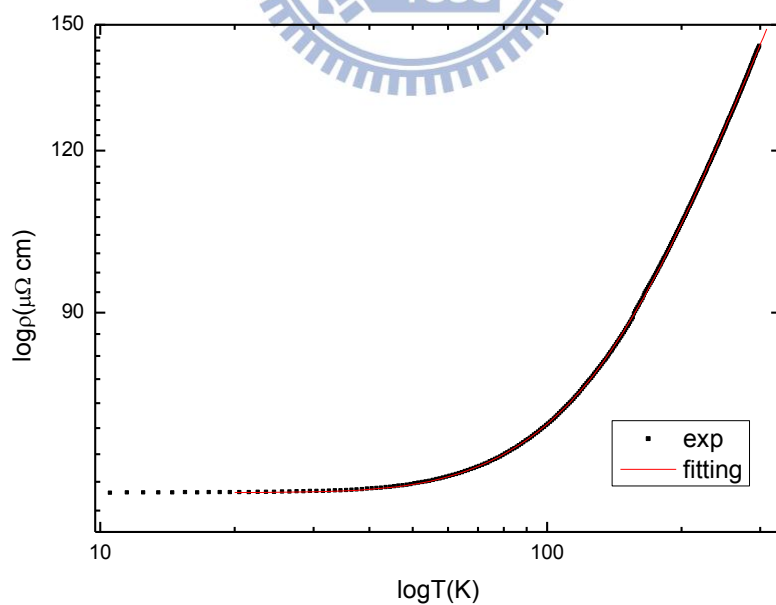


圖 4-1-2 樣品 new07 實驗與理論之擬合圖

表 4-2 所有樣品的分析所得到的參數

sample	$\theta_D(K)$	$\theta_E(K)$	$\rho_0(\mu\Omega cm)$	$\beta_{BG}(\frac{\mu\Omega cm}{K})$	$\beta_E(\frac{\mu\Omega cm}{K})$
R1112f	86	620	199.97	0.05	0.17
R1112h	422	760	170.67	0.42	1.24
R1112k	501	886	88.19	0.18	1.01
R1112b1	428	695	567.04	1.12	2.14
R1112b2	432	900	491.70	0.97	3.77
NEW 07	367	715	65.39	0.20	0.59

4-2 低溫中加大電流改變缺陷排列

接著我們觀察 R1112b1 與 R1112b2，之所以會有兩種命名是因為當我們第一次量測此樣品在不同溫度隨時間變化的 R(time)之後，觀察不到之前連安劭學長所看到的 UCF，所以我們在低溫(1.9 K)時，將電流加大至 300nA，原本是想觀察改變電流大小，雜訊範圍是否會跟著減小，進而使得 UCF 效果顯現出來，但當我們量測進行 300nA 隨時間變化的量測中，其電阻突然由 407 Ω (此時我們稱其為 R1112b1)降至 343 Ω (此時我們稱其為 R1112b2)(圖 4-2-1)，此時我們將電流調回 100nA，並且重新量測 R1112b2R(time)，我們觀察到很明顯的 UCF 的現象(圖 4-2-8)，於是我們將 R1112b1 所量過的 R(t)每個溫度，在相近的對 R1112b2 也做一系列的 R(time)量測，之後也將 R1112b2 之 R(T)量一次，並把其前後之 R(T)圖放置一起觀察(圖 4-2-3, 圖 4-2-4, 圖 4-2-5, 圖 4-2-6)，因此我們整理出表 4-2，由此表我們初步可看出室溫電阻率下降且殘餘電阻率比上升。

從電阻率的角度，我們以缺陷最少的單晶為參考，單晶 RuO₂ 塊材的室溫電阻率約為 85 \pm 35 $\mu\Omega cm$ ，而我們所量測的 RuO₂ 奈米線電阻率都略大於單晶 RuO₂ 塊材[10,14]，因此，我們知道電阻率會因材料本身缺陷增多而變大。另外，以殘餘電阻率的角度來看，我們所量測的 RuO₂ 奈米線，殘餘電阻率比約為 1.5~2.5 之間，而單晶 RuO₂ 塊材的殘餘

電阻率比約在 100~1000[10,14]左右，所以我們可知殘餘電阻率比會因材料本身之缺陷增多而變大。

以上兩個判斷成立之下，我們觀察 R1112b1 與 R1112b2 的室溫電阻率與殘餘電阻率比(RRR)，我們猜測晶格排列較不整齊的 R1112b1，使得電子在系統中傳輸，有較大的碰撞機率，使得電阻較高，在長時間通過 300nA 的大電流，此時樣品單位體積所受到的能量會較大，使得整體的移動較激烈，因而造成奈米線本身晶格重新排列，以至於其缺陷變少(R1112b2)，反應在電阻值上會相對較低。最後我們觀察兩個樣品在同溫度的隨時變化變化 R(time)，我們可看出(圖 4-2-7、圖 4-2-8)在前後變化的 TDUCF，電阻雜訊隨著溫度下降反而增加的現象依舊不變，但如果在同一個溫度觀察，我們可看出(圖 4-2-3、圖 4-2-4、圖 4-2-5、圖 4-2-6)雜訊頻寬變小，但跳動的頻率變高，且跳動的範圍也變大。

綜合以上我們提出幾個結果：

1. 前後變化的 Time-dependent universal conductance fluctuation 現象依舊可驗證。
2. R1112b1 相對於 R1112b2 在同一個溫度其雜訊寬度較大，此現象由於缺陷較多而影響。
3. R1112b1 相對於 R1112b2 其整體頻寬跳動較小，且機率較低，此點與我們所認知的缺陷較多的情況會有較明顯的跳動有衝突，此點為目前無法解釋的現象。

表 4-3 R1112b1 與 R1112b2 參數比較

Sample	Diameter(nm)	Length (μm)	ρ_{300} ($\mu\Omega\text{cm}$)	T_{min} (K)	$\rho_{300}/\rho_{\text{min}}$
R1112b1	130	1.18±0.44	920±245	~40 K	1.62
R1112b2	130	1.18±0.44	882±240	<24 K	1.79

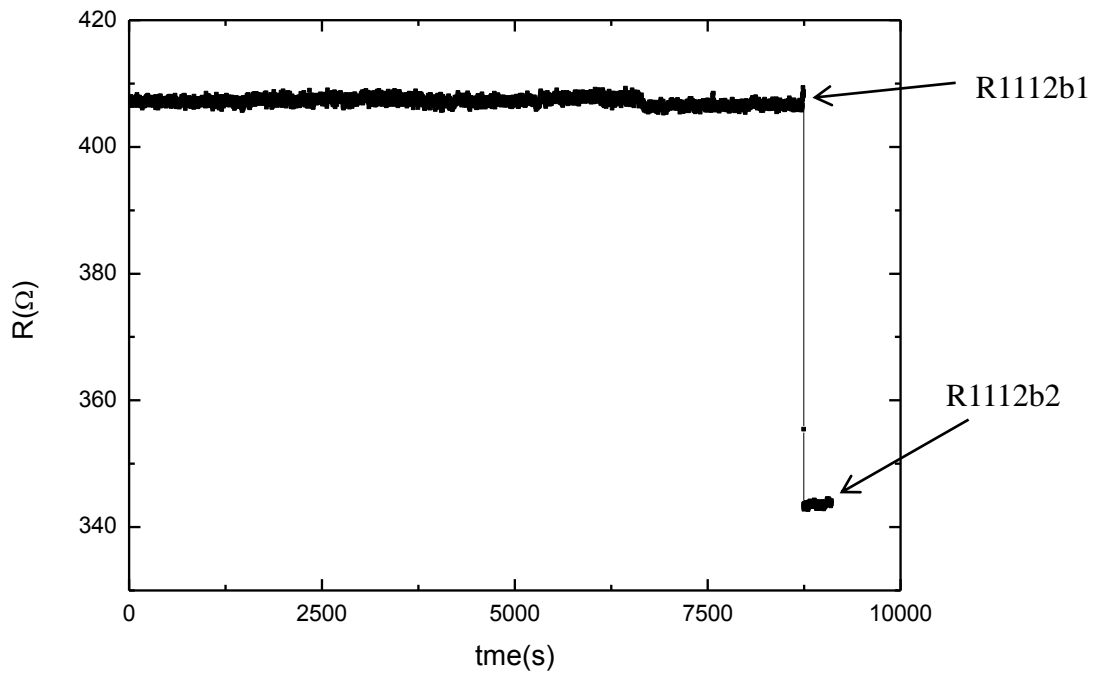


圖 4-2-1 將樣品輸入 300nA 的電流，等待一段時間後，樣品電阻的變化

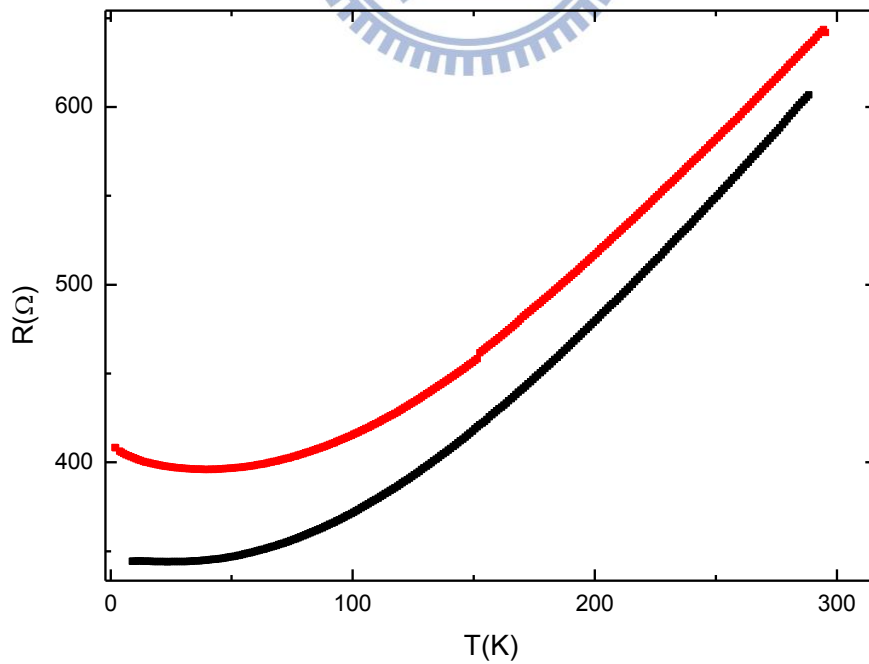


圖 4-2-2 紅色曲線為樣品變化前(R1112b1)之 R-T，黑色曲線為樣品變化後(R1112b2)之 R-T

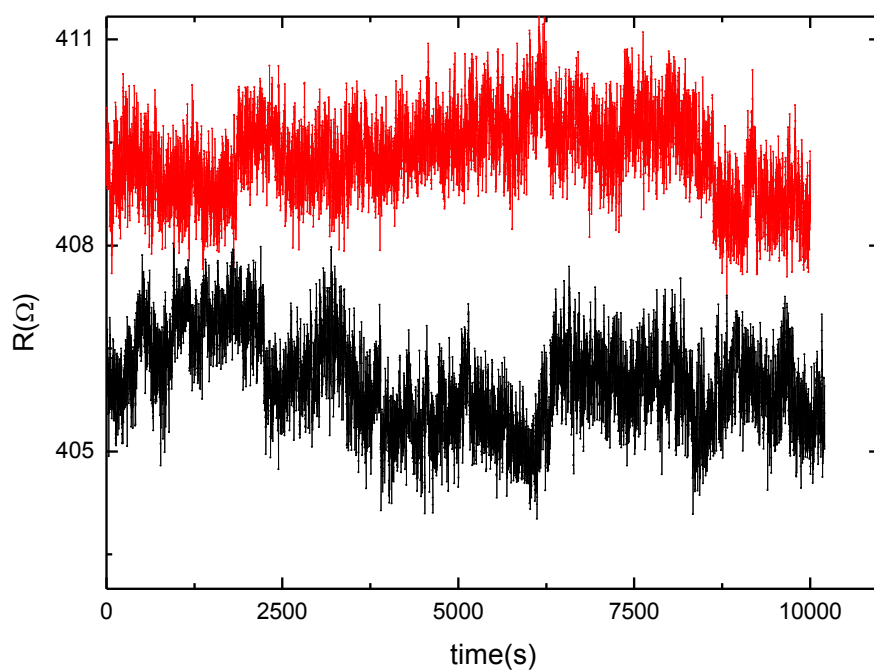


圖 4-2-3 溫度在 1.9 K，樣品前後變化電阻對時間之關係

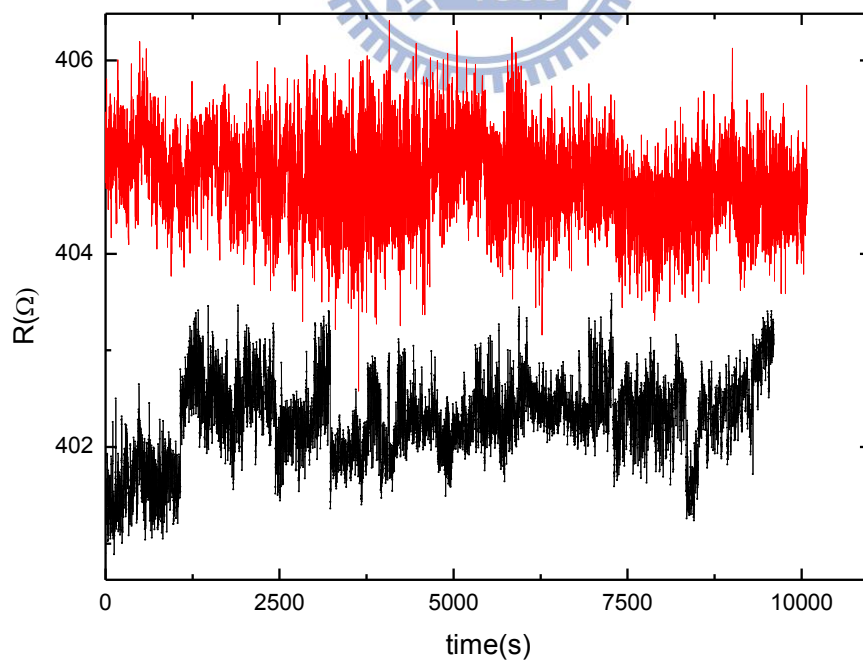
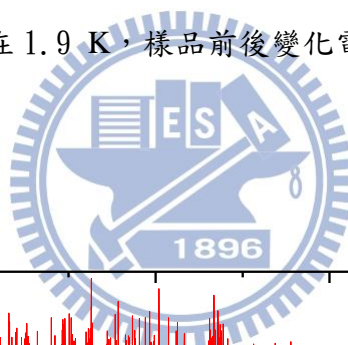


圖 4-2-4 溫度在 5 K，樣品前後變化電阻對時間之關係

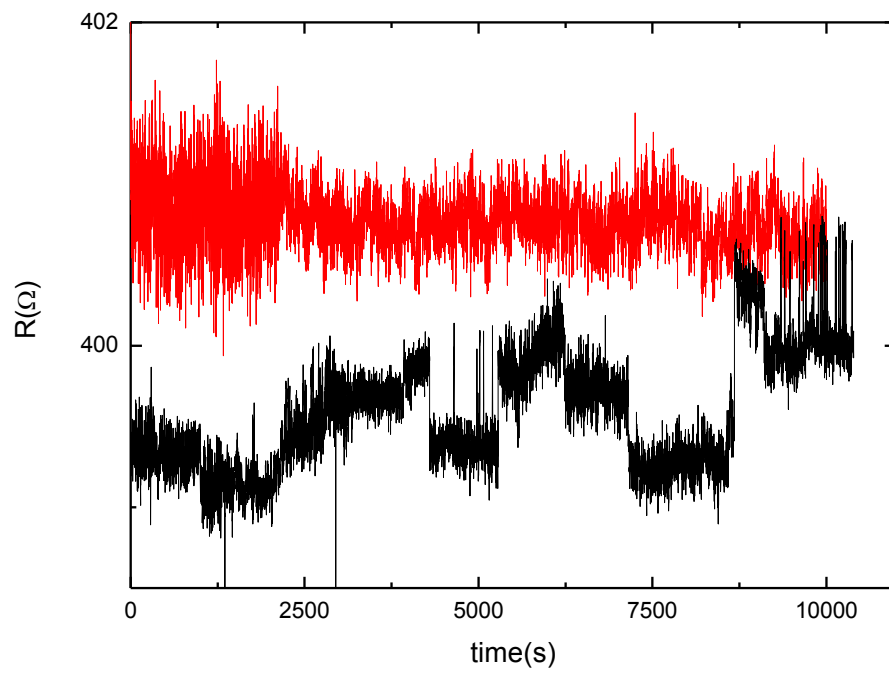


圖 4-2-5 溫度在 10 K，樣品前後變化電阻對時間之關係

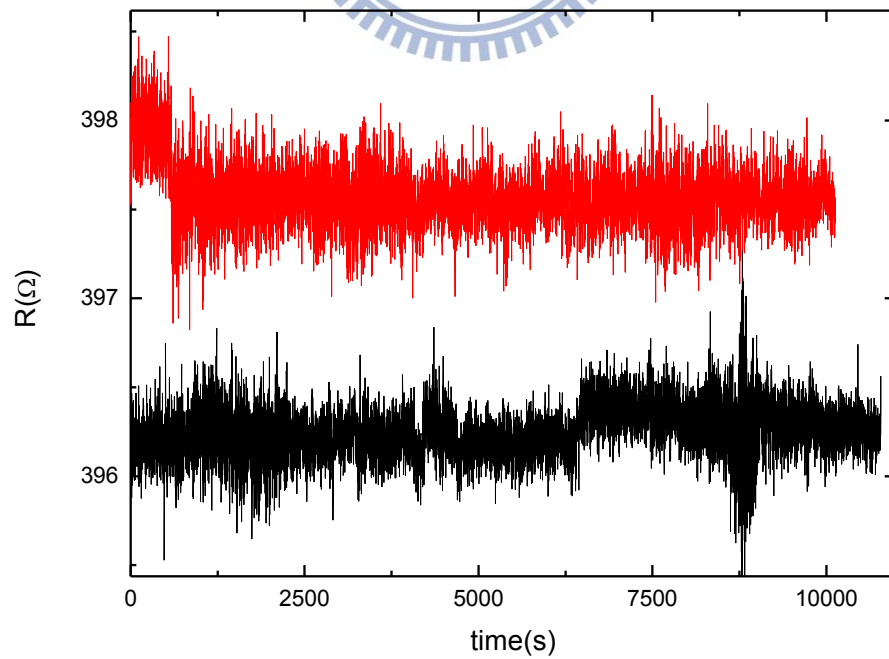


圖 4-2-6 溫度在 20 K，樣品前後變化電阻對時間之關係

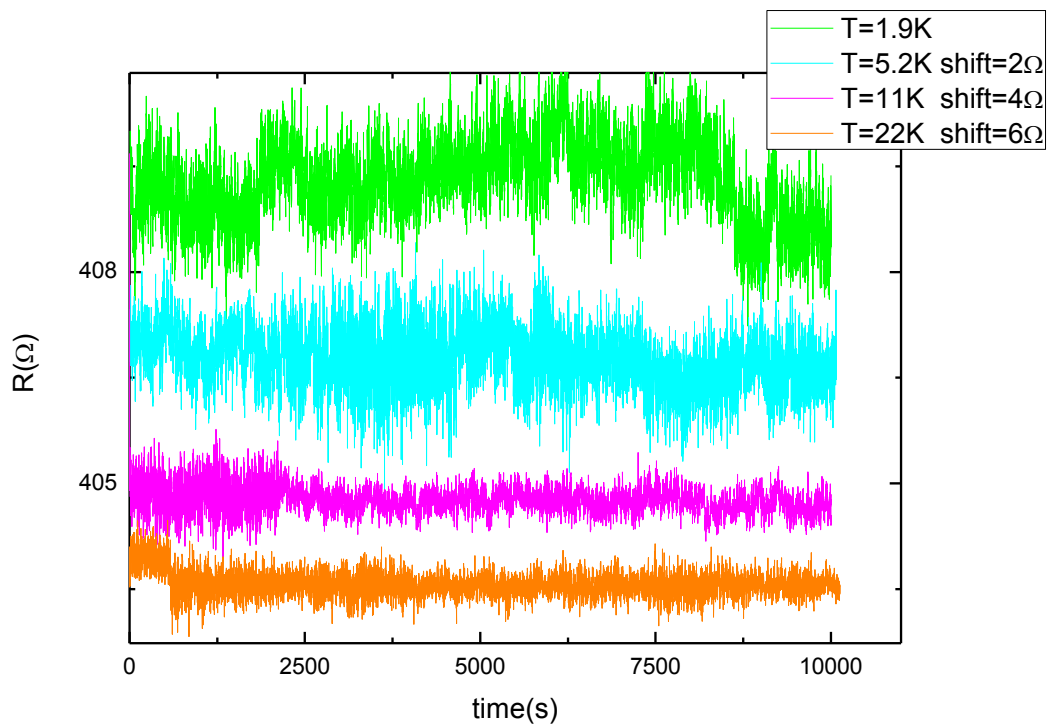


圖 4-2-7 此為 R1112b1，在不同溫度電阻隨時間變化

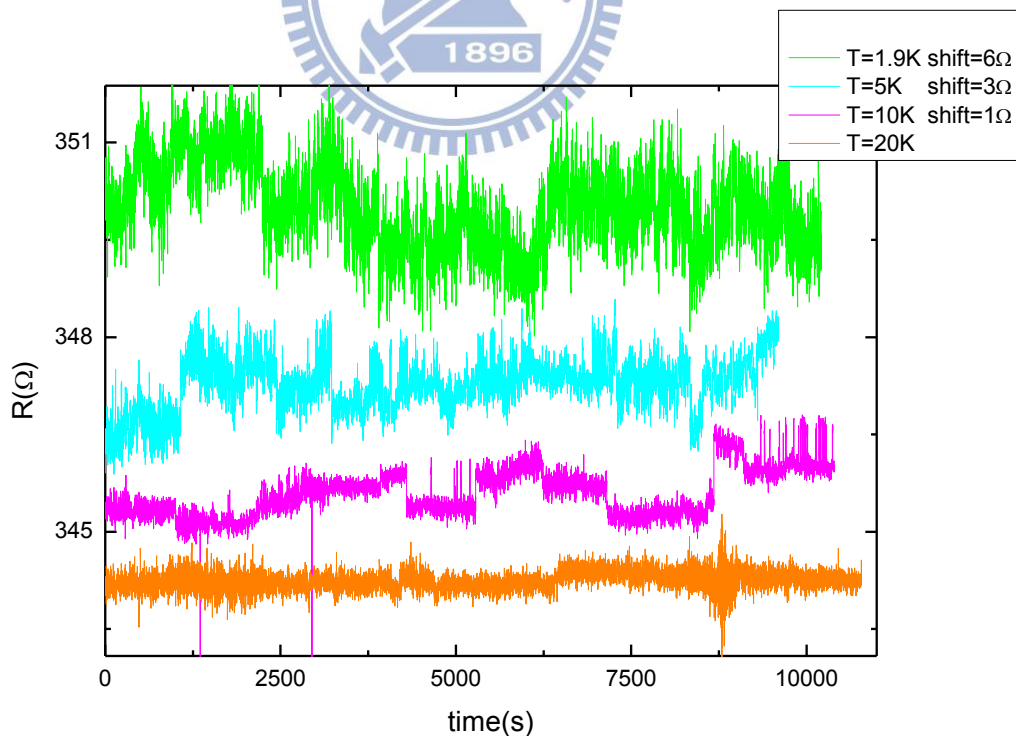


圖 4-2-8 此為 R1112b2，在不同溫度電阻隨時間變化

五、 結論

首先，當我們要探討任何未知的材料，在放入低溫致冷機之前，都必需在室溫做初步的電性量測，了解材料本身的電性，並分析接點的電阻，並考慮使用何種電錶最量測適當，另外，在放樣品的方法，由於每個材料的大小與本身的電阻率會使得電阻有所不同，如果電阻偏小，會容易使得樣品較易被靜電流破壞，所以我建議在樣品放入低溫致冷機前，都先不要連上銅線，等樣品放置樣品台之後，並將訊號線與樣品本身之間點上銀膠，利用銀膠溶劑所造成的大電阻，當作保護機制，增加樣品成功放入低溫致冷機的機率，此方法並非是很完善的方法，但在日後可以沿用此概念，探討出更理想的保護機制。

接著是氧化鈮奈米線的電性，雖然此奈米線是在同一塊基板上所取下，但每次所量測的電性還是會因本身缺陷與尺度有些微不同，而且在低溫狀態時，電阻會與材料本身的缺陷排列結構，而有某種規律性的跳動，之前楊秉諭學長有嘗試過同一個樣品，利用降溫再回到室溫的方法，將樣品內部的雜質與缺陷結構改變，而改變 UCF 的漲落圖案，而我是利用在低溫狀態下，直接輸入一個較大的電流，導致材料累積大量的熱能，進一步將材料的缺陷結構重新排列，因為我們只有成功將一個樣品量測前後變化比較，所以其原因也只是初步的猜測，其變化機制是否與奈米線本身缺陷多寡有著更直接關係，還需累積較多的數據才可進一步的確認

最後台灣科技大學所提供的奈米，因為時間關係，我們只有成功量測一條，初步判定其寬度不僅比較細，而且其電阻隨時間和溫度變化的結果看來，此批奈米線的缺陷相對較少，可以考慮加磁場觀測其他物理性質。

參考文獻

- [1] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics(John Wiley & Sons,2005).
- [2] 黃植正,「氧化鈦奈米線之合成與電性研究」,國立清華大學,碩士論文,民國 91 年。
- [3] 王兆祈,「氧化鈦奈米線的電性傳輸」,國立交通大學,碩士論文,民國 97 年。
- [4] 連安劭,「單晶氧化鈦奈米線的普適電導漲落」,國立交通大學,碩士論文,民國 98 年。
- [5] P.A. Lee, and A.D. Stone, Phys. Rev. Lett. 55,1622(1985)
- [6] C.P. Umach, S. Washburn, R.B. Laibowitz, and R.A. Webb,Phys Rev. B 30,4048(1984).
- [7] Shechao Feng, Patrick A. Lee, and A. Douglas Stone, Phys. Rev. Lett. 56, 1960 - 1963 (1986)
- [8] Shechao Feng, in Mesoscopic Phenomena in Solids, edited by B. L. Altshuler, P.A. Lee, and R. A. Webb (Elsevier, New York, 1991).
- [9] J. S. Dugdale, The Electrical Properties of Metals and Alloys (Edward Arnold, London, 1977).
- [10] J. J. Lin, S. M. Huang, Y. H. Lin, T. C. Lee, H. Liu, X. X. Zhang, R. S. Chen, and Y. S. Huang, J. Phys.: Condens. Matter 16, 8035 (2004).
- [11] D. B. Poker and C. E. Klabunde, Phys. Rev. B 26, 7012 (1982).
- [12] K. M. Glassford and J. R. Chelikowsky, Phys. Rev. B 47, 1732 (1993).
- [13] K. M. Glassford and J. R. Chelikowsky, Phys. Rev. B 49, 7107 (1994).
- [14] W. D. Ryden, A. W. Laeson, and C.C.Sartain, Phys. Rev. B. 1, 1494 (1970).
- [15] Sheng-Shiuan Yeh, and Juhn-Jong Lin, Phys. Rev. B 79,012411(2009).
- [16] An-Shao Lien, L. Y. Wang,C. S. Chu, and Juhn-Jong Lin, Phys. Rev. B 84,155432(2011)
- [17] Electron-electron interaction in disordered system, edited by A. L. Efros and M. Pollak.
- [18] S. Y. Mar, C. S. Chen, Y. S. Huang, K.K. Tiong, Appl. Surf. Sci. 90, 497 (1995)

[19] F. Pobell, *Matter and Methods at Low Temperatures* (Springer, 1996).

[20] J.J. Lin, W. Xu, Y. L. Zhong, J. H. Huang, and Y. S. Huang, *Phys. Rev. B* **59**, 344 (1999).

[21] S. P. Chiu, Y. H. Lin, and J. J. Lin, *Nanotechnology* **20**, 015203 (2009).

